



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142836
(43) 공개일자 2023년10월11일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7030152</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년02월01일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년09월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/050839</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/172123
국제공개일자 2022년08월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-020922 2021년02월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시카이가이사 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398</p> <p>(72) 발명자
요시타니 유스케
일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시카이가이사 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
히라하라 다카시
일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시카이가이사 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장훈</p> |
|---|---|

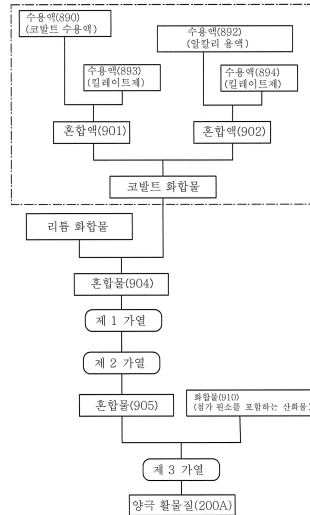
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질의 제작 방법 및 이차전지, 및 차량

(57) 요약

충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공한다. 또는 신규 양극 활물질을 제공한다. 공침법을 사용하여 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 코발트 화합물(전구체라고도 불림)을 얻은 후, 리튬 화합물과 코발트 화합물을 혼합한 혼합물을 제 1 온도에서 가열하고, 혼합물을 분쇄 또는 해쇄한 후, 제 1 온도보다 높은 온도인 제 2 온도에서 더 가열하고, 첨가물을 혼합한 후에 제 3 가열 처리를 수행하여 양극 활물질을 제작한다. 제 1 온도의 범위는 400℃ 이상 700℃ 이하의 범위로 한다. 제 2 온도의 범위는 700℃보다 높고 1050℃ 이하의 범위로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

미야이리 노리코

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

하야카와 마사히코

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

몸마 요헤이

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질의 제작 방법으로서,

반응조에 니켈의 수용성 염, 코발트의 수용성 염, 및 망가니즈의 수용성 염을 용해시킨 수용액과, 알칼리 용액을 공급하고, 상기 반응조의 내부에서 혼합하여 코발트 화합물을 석출시키고,

상기 코발트 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 제 1 혼합물을 제 1 온도에서 가열하고,

상기 가열한 제 1 혼합물을 해쇄 또는 분쇄한 후,

상기 제 1 온도보다 높은 온도인 제 2 온도에서 더 가열하고,

상기 제 1 혼합물과 알루미늄 화합물을 혼합하여 얻어진 제 2 혼합물을 제 3 온도에서 가열하여 양극 활물질을 제작하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 3 온도는 상기 제 1 온도보다 높은, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응조에 마그네슘을 포함하는 수용액을 더 공급하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 반응조에 칼슘을 포함하는 수용액을 더 공급하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 용액은 수산화 소듐을 포함하는 수용액인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용액과 상기 알칼리 용액을 혼합하여 얻어진 혼합액의 pH가 9 이상 11 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용액과 상기 알칼리 용액을 혼합하여 상기 코발트 화합물을 석출시킬 때, 글라이신을 포함하는 수용액을 첨가하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 온도의 범위는 400℃ 이상 700℃ 이하이고, 상기 제 2 온도의 범위는 700℃보다 높고 1050℃ 이하의

범위인, 양극 활물질의 제작 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 양극 활물질, 이차 전지 및 그 제작 방법에 관한 것이다. 또는 이차 전지를 가지는 휴대 정보 단말기, 차량에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명의 일 형태는 물건 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 전자 기기, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0003] 또한 본 명세서에서 반도체 장치란, 반도체 특성을 이용함으로써 기능할 수 있는 장치 전반을 가리키며, 전기 광학 장치, 반도체 회로, 및 전자 기기는 모두 반도체 장치이다.
- [0004] 또한 본 명세서 중에서 축전 장치란, 축전 기능을 가지는 소자 및 장치 전반을 가리키는 것이다. 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지 등의 축전 장치(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터를 포함한다.

배경 기술

- [0005] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지, 또는 다양한 축전 장치가 활발히 개발되고 있다. 특히 고출력이고 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화기, 스마트폰, 또는 노트북형 컴퓨터로 대표되는 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 혹은 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV)로 대표되는 차세대 클린 에너지 자동차 등, 반도체 산업의 발전과 함께 그 수요가 급속하게 확대되어, 충전을 반복적으로 수행할 수 있는 에너지 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.
- [0006] 특허문헌 1에는 고용량이고 충방전 사이클이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질이 개시(開示)된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제공개공보 W02020/099978호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 형태는 충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 충방전 전압이 높은 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 열화되기 어려운 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 신규 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 충방전 용량이 큰 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 충방전 전압이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 열화되기 어려운 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 수명이 긴 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 신규 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0009] 또한 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0010] 또한 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 과제 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한 명세서, 도면, 청구항의 기재에서 이들 외의 과제가 추출될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 명세서에서 개시하는 방법에 관한 발명의 구성에서는 공침법을 사용하여 니켈, 코발트 및 망가니즈를 포함하는 코발트 화합물(전구체라고도 불림)을 얻은 후, 상기 코발트 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 혼합물을 제 1 온도에서 가열하고, 가열된 혼합물을 분쇄 또는 해체한 후, 제 1 온도보다 높은 온도인 제 2 온도에서 더 가열하여 양극 활물질을 제작한다.
- [0012] 제 1 온도에서의 가열에 의하여 수분을 탈리시킨 후에 제 1 온도보다 높은 제 2 온도에서 가열하여 총 2번의 가열 처리를 함으로써 혼합물의 혼합 상태가 개선되어 이차 전지를 제작한 경우에 이차 입자 내의 공극을 적게 할 수 있다. 또한, 총 2번의 가열 처리를 함으로써 결정성을 향상시킬 수 있다.
- [0013] 제 1 온도의 범위는 400℃ 이상 700℃ 이하의 범위로 한다.
- [0014] 제 2 온도의 범위는 700℃보다 높고 1050℃ 이하의 범위로 한다.
- [0015] 혼합물에 알루미늄을 첨가 원소로서 첨가하는 경우, 제 1 온도에서의 열처리 전에 리튬 화합물을 첨가하고, 2번의 가열 처리 후에 알루미늄 화합물을 첨가하고, 제 3 열처리를 수행한다.
- [0016] 양극 활물질을 제작하는 방법이며, 반응조에 니켈의 수용성 염, 코발트의 수용성 염, 및 망가니즈의 수용성 염을 용해시킨 수용액과, 알칼리 용액을 공급하고, 상기 반응조의 내부에서 혼합하여 코발트 화합물을 석출시키고, 코발트 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 제 1 혼합물을 제 1 온도에서 가열하고, 제 1 혼합물을 해체 또는 분쇄한 후, 제 1 온도보다 높은 온도인 제 2 온도에서 더 가열하고, 제 1 혼합물과 알루미늄 화합물을 혼합하여 얻어진 제 2 혼합물을 제 3 온도에서 가열하여 양극 활물질을 제작하는 양극 활물질의 제작 방법이다.
- [0017] 상기 코발트 화합물을 석출시키는 공침법은 반응조에 니켈의 수용성 염, 코발트의 수용성 염, 및 망가니즈의 수용성 염을 용해시킨 수용액과, 알칼리 용액을 공급하고, 반응조의 내부에서 혼합하여 코발트 화합물(코발트, 망가니즈, 및 니켈을 포함하는 수산화물)을 석출시킨다. 상기 반응은 중화 반응, 산염기 반응, 또는 공침 반응이라고 기재하는 경우가 있고, 적어도 니켈, 코발트, 망가니즈를 포함하는 상기 화합물은 코발트의 함유량이 많아도 적어도 코발트 화합물, 또는 코발트산 리튬의 전구체라고 기재하는 경우가 있다. 공침 반응으로 얻어지는 코발트 화합물(코발트, 망가니즈, 및 니켈을 포함하는 수산화물)은 전구체라고 부르는 경우가 있다. 그 후, 코발트 화합물과 리튬 화합물을 혼합한 혼합물을 얻는다.
- [0018] 니켈의 수용성 염을 용해시킨 수용액으로서는 황산 니켈 수용액 또는 질산 니켈 수용액을 사용할 수 있다.
- [0019] 코발트의 수용성 염을 용해시킨 수용액으로서는 황산 코발트 수용액 또는 질산 코발트 수용액을 사용할 수 있다.
- [0020] 망가니즈의 수용성 염을 용해시킨 수용액으로서는 황산 망가니즈 수용액 또는 질산 망가니즈 수용액을 사용할 수 있다.
- [0021] 혼합물에 함유시키는 첨가 원소로서 알루미늄을 더 첨가하는 경우에는 반응조에 알루미늄을 포함하는 수용액을 더 공급한다. 또한, 혼합물에 함유시키는 첨가 원소로서 마그네슘을 첨가하는 경우에는 반응조에 마그네슘을 포함하는 수용액을 더 공급한다. 또한, 혼합물에 함유시키는 첨가 원소로서 칼슘을 첨가하는 경우에는 반응조에 칼슘을 포함하는 수용액을 더 공급한다.
- [0022] 또한, 반응조 내부의 pH로서 바람직하게는 9.0 이상 11.0 이하, 더 바람직하게는 10.0 이상 10.5 이하로 하는 것이 좋다.
- [0023] 수용액과 알칼리 용액을 혼합하여 코발트 화합물을 석출시킬 때, 킬레이트제를 첨가한다. 킬레이트제로서 예를 들어 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-머캅토벤조싸이아졸, 또는 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산)가 있다. 또한, 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 또는 2-머캅토벤조싸이아졸에서 선택된 복수 종류를 사용하여도 좋다. 또한 킬레이트제를 순수에 용해시켜 킬레이트 수용액으로서 사용한다. 킬레이트제는 킬레이트 화합물을 만드는 착화제이며 일반적인 착화제보다 바람직하다. 물론 킬레이트제가 아니라 착화제를 사용하여도 좋고, 일반적인 착화제, 예를 들어 암모니아 수용액을 사용할 수 있다.
- [0024] 킬레이트 수용액을 사용함으로써 코발트 화합물을 얻을 때의 반응조의 pH를 제어하기 쉬워져 바람직하다. 또한 킬레이트 수용액을 사용함으로써 결정의 핵의 불필요한 발생을 억제하고 성장을 촉진할 수 있어 바람직하다. 불필요한 핵의 발생이 억제되면 미립자의 생성이 억제되기 때문에, 입도 분포가 양호한 수산화물을 얻을 수 있다. 또한, 킬레이트 수용액을 사용함으로써 산염기 반응을 늦출 수 있어, 반응이 서서히 진행됨으로써 구(球)

상에 가까운 이차 입자를 얻을 수 있다. 글라이신은 9.0 이상 10.0 이하 및 그 부근의 pH에서 상기 pH값을 일정하게 유지하는 작용이 있어, 킬레이트 수용액으로서 글라이신 수용액을 사용함으로써 상기 코발트 화합물을 얻을 때의 반응조의 pH를 제어하기 쉬워져 바람직하다. 또한, 글라이신 수용액의 글라이신 농도는 전이 금속염을 용해시킨 수용액에서 0.05mol/L 이상 0.09mol/L 이하로 하면 좋다.

[0025] 상기 방법으로 얻어지는 양극 활물질은 육방정의 층상 구조를 가지는 결정을 가지며, 결정은 단결정(결정자라고도 함)에 한정되지 않고, 다결정인 경우에는 몇 개의 결정자가 모여 일차 입자를 형성한다. 일차 입자란 SEM 관찰 시에 하나의 알갱이로 인식되는 입자를 뜻한다. 또한, 이차 입자란 일차 입자가 응집된 덩어리를 가리킨다. 일차 입자의 응집에는 복수의 일차 입자 사이에 작용하는 결합력은 불문한다. 공유 결합, 이온 결합, 소수성 상호 작용, 판데르발스력, 그 외의 분자 간 상호 작용 중 어느 것이어도 좋고, 복수의 결합력이 작용하여도 좋다.

[0026] 공침법을 사용하는 경우에는 이차 입자가 형성되는 경우가 있다.

[0027] 상기 육방정의 층상 구조를 가지는 결정은 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 가진다. 구체적으로는 제 1 전이 금속은 니켈이고, 제 2 전이 금속은 코발트이고, 제 3 전이 금속은 망가니즈이고, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x>0, y>0, z>0, 0.8<x+y+z<1.2$)로 나타내어지는 NiCoMn계(NCM이라고도 함)를 사용할 수 있다. 구체적으로는 예를 들어 $0.1x<y<8x$ 이며 $0.1x<z<8x$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=5:2:3$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=6:2:2$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=1:4:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 상기 방법으로 얻어지는 양극 활물질에는 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 외에 필요에 따라 Al, Mg, Ca, Zr, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Nb, Mo, Sn, Ba, La로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 복수가 포함되어도 좋다. 상기 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 충방전 사이클 후의 용량 유지율을 높이는 관점에서 Al, Mg, Ca, 또는 Zr을 포함시키는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 상기 양극 활물질을 사용한 이차 전지도 본 명세서에서 개시하는 구성의 하나이다. 이차 전지는 양극 활물질을 가지는 양극과 음극 활물질을 가지는 음극을 가진다. 또한, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 가진다. 세퍼레이터는 단락 방지를 위하여 사용되어, 안정성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0030] 양극 활물질에 알루미늄을 첨가 원소로서 첨가하는 경우, 상술한 방법을 첫 번째 방법으로 하면 다른 방법도 있다. 2번째 방법은 제 1 가열 처리를 하기 전에 알루미늄을 산화물로서 첨가하는 방법이다. 3번째 방법은 공침법에 사용하는 수용액의 하나로써 알루미늄을 포함하는 수용액을 사용하는 방법이다.

[0031] 이와 같이 양극 활물질에 알루미늄을 첨가 원소로서 첨가하는 방법에는 상술한 3가지 방법이 있다. 따라서 양극 활물질에 알루미늄을 첨가 원소로서 첨가하는 경우, 상술한 3가지 방법 중 어느 하나 또는 복수를 조합하여 사용할 수도 있다. 예를 들어 알루미늄을 많이 첨가하는 경우에는 알루미늄을 포함하는 수용액을 사용하여 공침법의 단계에서 알루미늄을 포함시킨 후, 리튬 및 알루미늄을 첨가하여 혼합하고, 제 1 온도에서의 가열로 수분을 탈리시킨 후에 제 1 온도보다 높은 제 2 온도에서의 가열을 하고, 제 2 가열 후에 알루미늄을 더 첨가하여 제 3 가열을 할 수도 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 형태에 의하여 2번의 가열 처리를 함으로써 혼합물의 혼합 상태가 개선되어 이차 전지를 제작한 경우에 이차 입자 내의 공극을 적게 할 수 있다. 또한, 알루미늄을 첨가하기 전에 2번, 첨가 후에 1번의 총 3번의 가열 처리를 하면 결정성을 향상시킬 수 있다. 따라서 고용량의 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는 충방전을 반복하여도 비교적 안정적인 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는, 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0033] 또한 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한 이들 외의 효과는 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항의 기재에서 이들 외의 효과가 추출될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034]

- 도 1은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 흐름의 일례를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 흐름의 일례를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 형태에서 사용하는 반응조를 나타낸 단면도이다.
- 도 4의 (A)는 코인형 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 4의 (B)는 코인형 이차 전지의 사시도이고, 도 4의 (C)는 그 단면 사시도이다.
- 도 5의 (A)는 원통형 이차 전지의 예를 나타낸 것이다. 도 5의 (B)는 원통형 이차 전지의 예를 나타낸 것이다. 도 5의 (C)는 복수의 원통형 이차 전지의 예를 나타낸 것이다. 도 5의 (D)는 복수의 원통형 이차 전지를 가지는 축전 시스템의 예를 나타낸 것이다.
- 도 6의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 나타낸 도면이고, 도 6의 (C)는 이차 전지의 내부 상태를 나타낸 도면이다.
- 도 7의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 8의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.
- 도 9의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 10의 (A) 내지 (C)는 전지 팩의 구성예를 나타낸 도면이다.
- 도 11의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 12의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 13의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 14의 (A)는 본 발명의 일 형태의 전지 팩의 사시도이고, 도 14의 (B)는 전지 팩의 블록도이고, 도 14의 (C)는 모터를 가지는 차량의 블록도이다.
- 도 15의 (A) 내지 (D)는 수송용 차량의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 16의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 설명하는 도면이다.
- 도 17의 (A)는 전동 자전거를 나타낸 도면이고, 도 17의 (B)는 전동 자전거의 이차 전지를 나타낸 도면이고, 도 17의 (C)는 전동 오토바이를 설명하는 도면이다.
- 도 18의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 19는 양극의 단면 관찰 사진이다.
- 도 20은 양극의 일부를 확대한 단면 관찰 사진이다.
- 도 21의 (A) 및 (B)는 25℃에서의 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이다.
- 도 22의 (A) 및 (B)는 45℃에서의 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035]

이하에서 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자라면 용이하게 이해된다. 또한 본 발명은 이하에 기재된 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0036]

(실시형태 1)

[0037]

본 실시형태에서는 공침법으로 얻어지는 코발트 화합물에 첨가 원소를 첨가한 양극 활물질(200A)의 제작 방법의 일례에 대하여 도 1을 사용하여 설명한다. 또한, 도 1에 나타난 흐름도는 선으로 이어진 요소의 순서를 나타내는 것이다. 선으로 직접 이어지지 않은 요소끼리의 시간적인 타이밍을 나타내는 것은 아니다. 예를 들어 도 1에서의 혼합액(901)과 혼합액(902)의 제작은 도면 중에서 같은 높이에 기재되어 있지만 반드시 동시에 수행하지 않아도 된다.

- [0038] 본 실시형태에서는 공침법으로 한 입자 중에 Co, Ni 또는 Mn을 존재시킨 전구체(공침 전구체라고도 부름)를 제작해 놓고, 공침 전구체에 Li염을 혼합한 후, 2번 가열하고, 그 후에 알루미늄을 첨가하는 공정을 사용한다.
- [0039] 도 1에 나타낸 바와 같이 수용액(890)으로서 코발트 수용액을 준비하고, 수용액(892)으로서 알칼리 용액을 준비한다. 수용액(890)과 수용액(893)을 혼합하여 혼합액(901)을 준비한다. 또한 수용액(892)과 수용액(894)을 혼합하여 혼합액(902)을 준비한다. 이들 혼합액(901, 902)을 반응시켜 코발트 화합물을 제조한다. 상기 반응은 중화 반응, 산염기 반응, 또는 공침 반응이라고 기재하는 경우가 있고, 상기 코발트 화합물은 코발트산 리튬의 전구체라고 기재하는 경우가 있다. 또한, 도 1 중의 섹션으로 둘러싼 처리를 수행함으로써 일어나는 반응을 공침 반응이라고 부를 수도 있다.
- [0040] <코발트 수용액>
- [0041] 코발트 수용액으로서 황산 코발트(예를 들어 CoSO_4), 염화 코발트(예를 들어 CoCl_2), 질산 코발트(예를 들어 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 아세트산 코발트(예를 들어 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$), 코발트 알콕사이드, 유기 코발트 착체, 또는 이들의 수화물을 가지는 수용액을 들 수 있다. 또한, 코발트 수용액 대신에 아세트산 코발트를 비롯한 코발트의 유기산, 또는 이들의 수화물을 사용하여도 좋다. 또한, 본 명세서에서 유기산은 아세트산 외에 시트르산, 옥살산, 폼산, 또는 뷰티르산을 포함한다.
- [0042] 예를 들어 순수를 사용하여 이들을 용해시킨 수용액을 사용할 수 있다. 코발트 수용액은 산성을 나타내기 때문에 산 수용액이라고 기재할 수 있다. 또한 코발트 수용액은 양극 활물질의 제조 공정에서 코발트원이라고 기재할 수 있다.
- [0043] <니켈 수용액>
- [0044] 니켈 수용액으로서 황산 니켈, 염화 니켈, 질산 니켈, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 니켈을 비롯한 니켈의 유기산염, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 니켈 알콕사이드 또는 유기 니켈 착체의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 니켈 수용액은 양극 활물질의 제조 공정에서 니켈 원이라고 기재할 수 있다.
- [0045] <망가니즈 수용액>
- [0046] 망가니즈 수용액으로서 망가니즈 염, 예를 들어 황산 망가니즈, 염화 망가니즈, 질산 망가니즈, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 망가니즈를 비롯한 망가니즈의 유기산염, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 망가니즈 알콕사이드 또는 유기 망가니즈 착체의 수용액을 사용할 수 있다.
- [0047] 상술한 코발트 수용액, 니켈 수용액, 망가니즈 수용액을 각각 준비한 후, 혼합함으로써 수용액(890)을 제작하여도 좋고, 예를 들어 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망가니즈를 혼합한 후, 물과 혼합시켜 수용액(890)을 제작하여도 좋다.
- [0048] 본 실시형태에서는 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망가니즈를 각각 원하는 분량이 되도록 칭량하고, 혼합한다. 이들을 혼합한 수용액(890)을 수용액(893)과 혼합하여 혼합액(901)을 준비하고, 알칼리 용액인 수용액(892)과 수용액(894)의 혼합액(902)을 준비한다. 수용액(893), 수용액(894)은 킬레이트제로서 기능하는 수용액을 사용하지만, 특별히 한정되지 않고, 순수이어도 좋다. 또한 망가니즈 수용액은 양극 활물질의 제조 공정에서 망가니즈원이라고 기재할 수 있다.
- [0049] <알칼리 용액>
- [0050] 알칼리 용액으로서 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 수산화 리튬 또는 암모니아를 가지는 수용액을 들 수 있다. 예를 들어 순수를 사용하여 이들을 용해시킨 수용액을 사용할 수 있다. 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 또는 수산화 리튬에서 선택된 복수 종류를 순수에 용해시킨 수용액이어도 좋다.
- [0051] <반응 조건>
- [0052] 공침법에 따라 수용액(890) 및 수용액(892)을 반응시키는 경우, 반응계의 pH는 9.0 이상 11.0 이하, 바람직하게는 pH를 9.8 이상 10.3 이하가 되도록 한다. 예를 들어 수용액(892)을 반응조에 넣고 수용액(890)을 반응조에 적하하는 경우, 반응조 내의 수용액의 pH를 상기 조건의 범위에 유지하면 좋다. 또한, 수용액(890)을 반응조에 넣고 수용액(892)을 적하하는 경우에도 마찬가지이다. 수용액(890) 또는 수용액(892)의 적하 속도는 0.1mL/분 이상 0.8mL/분 이하로 하면 좋고, pH 조건을 제어하기 쉬워 바람직하다. 반응조는 반응 용기를 가진다.

- [0053] 반응조에서는 교반 수단을 사용하여 수용액을 교반해 두면 좋다. 교반 수단은 교반기 또는 교반 날개를 가진다. 교반 날개는 2장 이상 6장 이하 제공할 수 있으며, 예를 들어 4장의 교반 날개로 하는 경우, 위쪽에서 봤을 때 십자의 형상으로 배치하면 좋다. 교반 수단의 회전수는 800rpm 이상 1200rpm 이하로 하면 좋다.
- [0054] 반응조의 온도는 50℃ 이상 90℃ 이하가 되도록 조정한다. 수용액(892) 또는 수용액(890)의 적하는 상기 온도가 된 후에 시작하면 좋다.
- [0055] 또한 반응조 내는 불활성 분위기로 하면 좋다. 예를 들어 질소 분위기로 하는 경우, 질소 가스를 0.5L/분 이상 2L/분의 유량으로 도입하면 좋다.
- [0056] 또한, 반응조에는 환류 냉각기를 배치하면 좋다. 환류 냉각기에 의하여 질소 가스를 반응조에서 방출시킬 수 있고, 물은 반응조로 되돌릴 수 있다.
- [0057] 상기 반응을 거치면 반응조에 코발트 화합물이 침전된다. 상기 코발트 화합물을 회수하기 위하여 여과를 수행한다. 여과를 수행할 때 반응조에 침전된 반응 생성물을 순수로 세정한 후에 끓는점이 낮은 유기 용매(예를 들어 아세톤)를 첨가한 다음 상기 여과를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0058] 여과 후의 코발트 화합물은 더 건조시키면 좋다. 예를 들어 60℃ 이상 90℃ 이하의 진공하에서 0.5시간 이상 3시간 이하로 건조시킨다. 이러한 식으로 코발트 화합물을 얻을 수 있다.
- [0059] 상기 반응으로 얻을 수 있는 코발트 화합물은 수산화 코발트(예를 들어 $\text{Co}(\text{OH})_2$)를 가진다. 여과 후의 수산화 코발트는 일차 입자가 응집된 이차 입자로서 얻을 수 있다. 또한, 본 명세서에서 일차 입자란 SEM(주사 전자 현미경)에 의하여 예를 들어 5000배로 관찰하였을 때 입계를 가지지 않는 최소 단위의 입자(덩어리)를 가리킨다. 즉 일차 입자는 입계로 둘러싸인 최소 단위의 입자를 가리킨다. 이차 입자란 상기 일차 입자가 상기 입계(일차 입자의 외주)의 일부를 공유하도록 응집하여 쉽게 분리되지 않는 입자(다른 입자에서 독립된 입자)를 가리킨다. 즉 이차 입자는 입계를 가지는 경우가 있다.
- [0060] 다음으로 리튬 화합물을 준비한다.
- [0061] <리튬 화합물>
- [0062] 리튬 화합물로서 Li염, 예를 들어 수산화 리튬(예를 들어 LiOH), 탄산 리튬(예를 들어 Li_2CO_3), 또는 질산 리튬(예를 들어 LiNO_3)을 들 수 있다. 특히 수산화 리튬(융점 462℃)과 같이 리튬 화합물 중에서는 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 니켈의 비율이 높은 양극 활물질은 코발트산 리튬과 비교하여 양이온 혼합이 생기기 쉽기 때문에 제 1 가열을 낮은 온도에서 수행할 필요가 있다. 그러므로 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 본 실시형태에서는 코발트 화합물과 리튬 화합물을 각각 원하는 분량이 되도록 칭량하고, 혼합하여 혼합물(904)을 얻는다. 혼합은 막자사발 또는 교반 혼합기를 사용한다.
- [0064] 다음으로 제 1 가열을 수행한다. 제 1 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.
- [0065] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 회수한다. 또한, 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 본 실시형태에서는 순도가 99.9%인 산화 알루미늄(알루미나라고도 부름)의 도가니를 사용하기로 한다. 또한, 가열이 종료된 재료를 회수할 때, 도가니에서 막자사발로 이동시킨 후에 회수를 하면 재료에 불순물이 혼입되지 않기 때문에 바람직하다. 또한 상기 막자사발도, 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 적합하다. 구체적으로는, 순도가 90% 이상, 바람직하게는 순도가 99% 이상인 알루미나 막자사발을 사용하면 적합하다.
- [0066] 다음으로, 제 2 가열을 수행한다. 제 2 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.
- [0067] 제 2 온도는 적어도 제 1 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하가 바람직하다. 또한 제 2 가열 시간은 1시간 이상 20시간 이하가 바람직하다. 제 2 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 유량은 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한, 구체적으로는 혼합물(904)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0068] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 회수한다. 또한,

체를 사용하여 분급하여도 좋다.

- [0069] 그리고, 얻어진 혼합물(905)과, 화합물(910)을 혼합한다.
- [0070] <화합물(910)>
- [0071] 첨가 원소원으로서 알루미늄염, 마그네슘염, 칼슘염에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용한다. 또한, 화합물(910)은 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 염기성 탄산 마그네슘 ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), 산화 칼슘, 탄산 칼슘, 수산화 칼슘에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용한다. 본 실시형태에서는 첨가 원소원으로서 알루미늄염을 사용하고, 화합물(910)로서 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)을 사용한다. 첨가 원소원에 사용하는 화합물(910)의 양은 실시자가 적절히 원하는 양이 포함되도록 칭량하고, 코발트 화합물에 대하여 0.5atm% 이상 3atm% 이하의 범위에서 알루미늄, 마그네슘, 또는 칼슘을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 여기서의 첨가 원소의 농도는 이차 입자의 제조 시의 첨가량에 의거한 값이며 실제의 분석 농도와는 일치하지 않는 경우가 있다.
- [0072] 그 후, 제 3 가열을 수행한다. 제 3 온도는 적어도 제 1 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하가 바람직하다. 또한, 제 3 가열 시간은 제 2 가열보다 짧고, 1시간 이상 20시간 이하가 바람직하다. 제 3 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 유량은 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한, 구체적으로는 혼합물(905)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0073] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 회수한다. 또한, 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 해쇄 공정을 가짐으로써, 양극 활물질(200A)의 입경 및/또는 형상을 더 균일화할 수 있다.
- [0074] 상기 공정을 통하여 양극 활물질(200A)을 제작할 수 있다. 상기 공정에서 얻어진 양극 활물질(200A)은 Al이 첨가된 NCM이기 때문에, NCMA라고 불리는 경우도 있다.
- [0075] (실시형태 2)
- [0076] 또한, 본 발명의 일 형태는 도 1의 공정 흐름에 한정되지 않는다. 본 실시형태에서는 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망가니즈를 각각 원하는 분량이 되도록 칭량하고, 혼합한다. 이들을 수용액(893)과 혼합한 혼합액(901)과, 알칼리 용액인 수용액(892)과 수용액(894)의 혼합액(902)과, 첨가 원소를 포함하는 수용액(896)과 수용액(895)을 혼합한 혼합액(906)을 준비한다. 수용액(893), 수용액(894), 수용액(895)은 킬레이트제로서 기능하는 수용액을 사용하지만, 특별히 한정되지 않고, 순수이어도 좋다.
- [0077] 도 2는 공침법으로 코발트 화합물을 제작하는 재료로서 첨가 원소를 포함하는 수용액(896)을 더 사용한다. 첨가 원소로서 알루미늄을 첨가하는 경우에는 반응조에 알루미늄의 수용액을 더 공급한다. 또한, 혼합물에 함유시키는 첨가 원소로서 마그네슘을 첨가하는 경우에는 반응조에 마그네슘의 수용액을 더 공급한다. 또한, 혼합물에 함유시키는 첨가 원소로서 칼슘을 첨가하는 경우에는 반응조에 칼슘의 수용액을 더 공급한다.
- [0078] 또한, 반응조 내부의 pH는 바람직하게는 9.0 이상 11.0 이하, 더 바람직하게는 10.0 이상 10.5 이하로 하는 것이 좋다.
- [0079] 다음으로 리튬 화합물과 첨가 원소를 포함하는 산화물로서 화합물(910)을 준비한다.
- [0080] 도 2에 나타난 바와 같이 공침법으로 얻어진 코발트 화합물과 리튬 화합물을 혼합시켜 혼합물(908)을 얻는다.
- [0081] 혼합물(908)을 얻은 후에는 제 1 가열을 수행한다. 제 1 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.
- [0082] 다음으로, 제 2 가열을 수행한다. 제 2 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.
- [0083] 제 2 온도는 적어도 제 1 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하가 바람직하다. 또한 제 2 가열 시간은 1시간 이상 20시간 이하가 바람직하다. 제 2 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 유량은 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한, 구체적으로는 혼합물(908)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태에서 가열하는 것이 바람직하다.
- [0084] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 회수한다. 또한,

체를 사용하여 분급하여도 좋다.

- [0085] 그리고, 얻어진 혼합물(909)과, 화합물(910)을 혼합한다.
- [0086] 그 후, 제 3 가열을 수행한다. 제 3 온도는 적어도 제 1 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하가 바람직하다. 또한 제 3 가열 시간은 1시간 이상 20시간 이하가 바람직하다. 제 3 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 유량은 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한, 구체적으로는 혼합물(909)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태에서 가열하는 것이 바람직하다.
- [0087] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 회수한다. 또한, 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 해쇄 공정을 가짐으로써, 양극 활물질(200B)의 입경 및/또는 형상을 더 균일화할 수 있다.
- [0088] 상기 공정을 통하여 양극 활물질(200B)을 제작할 수 있다. 또한, 도 1에서 얻어지는 양극 활물질(200A)과는 공정이 일부 다르기 때문에 도 2의 제작 흐름과 도 1의 제작 흐름에서는 최종적으로 얻어지는 조성이 동일하게 되지 않는 경우가 있다.
- [0089] 도 2에서는 3번의 첨가 원소의 혼합을 수행하는 예를 나타내었지만 특별히 한정되지 않고 어느 하나 또는 복수의 첨가 원소의 혼합을 수행하는 공정으로 하여도 좋다. 또한, 다른 종류의 첨가 원소를 조합하여도 좋다. 도 2의 제작 흐름을 사용하면 양극 활물질(200B)에 다른 3가지의 첨가 원소를 첨가할 수도 있다.
- [0090] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.
- [0091] (실시형태 3)
- [0092] 본 실시형태에서는 실시형태 1 내지 3의 제작 방법에 있어서 공침법을 수행하는 공침 장치를 이하에 설명한다.
- [0093] 도 3에 나타난 공침법 합성 장치(170)는 반응조(171)를 가지고, 반응조(171)는 반응 용기를 가진다. 상기 반응 용기의 하부에는 세퍼러블 플라스크를 사용하고 상부에는 세퍼러블 커버를 사용하면 좋다. 세퍼러블 플라스크는 원통형이어도, 원형이어도 좋다. 원통형인 경우, 세퍼러블 플라스크의 밑면은 평평하다. 또한, 세퍼러블 커버의 적어도 하나의 도입구를 사용하여, 반응조(171) 내의 분위기를 제어할 수 있다. 예를 들어 상기 분위기는 질소를 가지는 것이 바람직하다. 그 경우, 반응조(171) 내에 질소를 플로시키는 것이 바람직하다. 또한, 질소를 반응조(171) 내의 수용액(192) 중에서 버블링시키는 것이 바람직하다. 공침법 합성 장치(170)는 세퍼러블 커버의 적어도 하나의 도입구에 접속된 환류 냉각기를 가져도 좋고, 이 환류 냉각기에 의하여 반응조(171) 내의 분위기 가스, 예를 들어 질소를 배출시키고, 물을 반응조(171)로 되돌릴 수 있다. 반응조(171) 내의 분위기에 열처리에 기인하는 열분해 반응으로 발생하는 가스를 배출하기 위하여 필요한 양의 기류가 흐르면 좋다.
- [0094] 또한, 도 1 및 도 3을 사용하여, 도 1 중의 쇄선으로 둘러싼 공침법의 순서를 설명한다.
- [0095] 우선 반응조(171)에 수용액(894)(킬레이트제)을 넣어 두고, 다음으로 혼합액(901)과 수용액(892)(알칼리 용액)을 반응조(171)에 적하한다. 도 3에서의 수용액(192)은 적하가 시작된 상태의 것을 나타내었다. 또한, 수용액(894)은 충전액이라고 기재하는 경우가 있다. 충전액은 조정액이라고 기재하는 경우가 있고, 반응 전의 수용액, 즉 초기 상태의 수용액을 가리키는 경우가 있다.
- [0096] 도 3에 나타난 공침법 합성 장치(170)의 그 외의 구성을 설명한다. 공침법 합성 장치(170)는 교반부(172), 교반 모터(173), 온도계(174), 탱크(175), 관(176), 펌프(177), 탱크(180), 관(181), 펌프(182), 탱크(186), 관(187), 펌프(188), 및 제어 장치(190)를 가진다.
- [0097] 교반부(172)는 반응조(171) 내의 수용액(192)을 교반할 수 있고, 또한 교반부(172)를 회전시키기 위한 동력원으로써 교반 모터(173)를 가진다. 교반부(172)는 패들형의 교반 날개(패들 날개라고 기재함)를 가지고, 패들 날개는 2장 이상 6장 이하의 날개를 가지고 상기 날개는 40℃ 이상 70℃ 이하의 경사를 가져도 좋다.
- [0098] 온도계(174)는 수용액(192)의 온도를 측정할 수 있다. 반응조(171)의 온도는 수용액(192)의 온도가 일정하게 되도록 열전 소자를 사용하여 제어할 수 있다. 열전 소자로서는 예를 들어 피에조 소자를 들 수 있다. 도시하지 않았지만 pH 측정계도 반응조(171) 내에 배치되어 수용액(192)의 pH를 측정할 수 있다.
- [0099] 각 탱크는 다른 원료 수용액을 저류할 수 있다. 예를 들어 각 탱크에는 혼합액(901) 및 수용액(892)을 채울 수 있다. 충전액으로서 기능하는 수용액(894)으로 채워진 탱크를 준비하여도 좋다. 각 탱크에는 펌프가 제공되고

상기 펌프를 사용함으로써 관을 통하여 반응조(171)에 원료 수용액을 적하할 수 있다. 각 펌프에 의하여 원료 수용액의 적하량, 즉 송액량을 제어할 수 있다. 펌프 이외에 관(176)에 밸브를 제공하여 원료 수용액의 적하량 즉 송액량을 제어하여도 좋다.

- [0100] 제어 장치(190)는 교반 모터(173), 온도계(174), 펌프(177), 펌프(182), 및 펌프(188)에 전기적으로 접속되어 있고, 교반부(172)의 회전수, 수용액(192)의 온도, 각 원료 수용액의 적하량을 제어할 수 있다.
- [0101] 교반부(172)의 회전수, 구체적으로는 패들 날개의 회전수는 예를 들어 800 rpm 이상 1200 rpm 이하로 하면 좋다. 또한, 수용액(192)을 50℃ 이상 90℃ 이하로 가열하면서 상기 교반을 수행하면 좋다. 그때, 반응조(171)에 혼합액(901)을 일정한 속도로 적하하면 좋다. 물론 패들 날개의 회전수는 일정하게 한정되지 않고 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어 반응조(171) 내의 액량에 따라 회전수를 변화시킬 수 있다. 또한, 혼합액(901)의 적하 속도도 조절이 가능하다. 반응조(171)의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 상기 적하 속도를 조절하면 좋다. 또한, 혼합액(901)을 적하하여, 원하는 pH값에서 변동하였을 때 수용액(892)의 적하를 수행하도록 적하 속도를 제어하여도 좋다. 상기 pH값은 9.0 이상 11.0 이하, 바람직하게는 9.8 이상 10.3 이하의 범위 내로 하면 좋다.
- [0102] 상기 공정을 거치면 반응조(171)에 반응 생성물이 침전된다. 반응 생성물은 코발트 화합물을 가진다. 상기 반응을 공침전 또는 공침이라고 기재할 수 있고, 상기 공정을 공침 공정이라고 기재하는 경우가 있다.
- [0103] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.
- [0104] (실시형태 4)
- [0105] 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 4의 (A)는 코인형(단층 편평(扁平)형) 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 4의 (B)는 외관도이고, 도 4의 (C)는 그 단면도이다. 코인형 이차 전지는 주로 소형 전자 기기에 사용된다. 본 명세서에서 코인형 전지는 단추형 전지를 포함한다.
- [0106] 도 4의 (A)는 이해하기 쉽게 하기 위하여 부재의 중첩(상하 관계 및 위치 관계)을 알 수 있도록 모식도로 하였다. 따라서 도 4의 (A)와 (B)는 완전히 일치하지는 않는다.
- [0107] 도 4의 (A)에서는 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 스페이서(322), 와셔(312)를 중첩시켰다. 이들을 음극 캔(302)과 양극 캔(301)으로 밀봉하였다. 또한 도 4의 (A)에는, 밀봉을 위한 개스킷을 도시하지 않았다. 스페이서(322) 및 와셔(312)는 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착할 때, 내부를 보호 또는 캔 내의 위치를 고정하기 위하여 사용된다. 스페이서(322) 및 와셔(312)에는 스테인리스 또는 절연 재료를 사용한다.
- [0108] 양극(304)은 양극 집전체(305) 위에 양극 활물질층(306)이 형성된 적층 구조이다.
- [0109] 양극과 음극의 단락을 방지하기 위하여, 세퍼레이터(310)와 링 형상의 절연체(313)는 양극(304)의 측면 및 상면을 덮도록 각각 배치한다. 세퍼레이터(310)의 평면의 면적은 양극(304)의 평면의 면적보다 넓다.
- [0110] 도 4의 (B)는 완성된 코인형 이차 전지의 사시도이다.
- [0111] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 적층 구조에 한정되지 않고, 리튬 금속박 또는 리튬과 알루미늄의 합금박을 사용하여도 좋다.
- [0112] 또한 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)에는, 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면 좋다.
- [0113] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 액체상의 전해질에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄의 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또한 액체상의 전해질로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.
- [0114] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 액체상의 전해질에 함침(含浸)시키고, 도 4의 (C)에 나타낸 바와 같이 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재(介在)하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)

를 제작한다.

- [0115] 상기 구성을 가짐으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다. 또한 음극(307)과 양극(304) 사이에 고체 전해질층을 가지는 이차 전지로 하는 경우에는 세퍼레이터(310)가 필요하지 않게 할 수도 있다.
- [0116] [원통형 이차 전지]
- [0117] 원통형 이차 전지의 예를 도 5의 (A)를 참조하여 설명한다. 도 5의 (A)에 나타난 바와 같이, 원통형 이차 전지(616)는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡(601)과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.
- [0118] 도 5의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 5의 (B)에 나타난 원통형 이차 전지는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.
- [0119] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는, 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 개재하여 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 중심축을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 액체상의 전해질에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄으로 대표되는 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또한 액체상의 전해질로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608), 절연판(609)에 의하여 끼워진다. 또한 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수 전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0120] 원통형 축전지에 사용하는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 집전체의 양면에 활물질을 형성하는 것이 바람직하다. 또한 도 5의 (A) 내지 (D)에서는 원통의 직경보다 원통의 높이가 큰 이차 전지(616)를 도시하였지만 이에 한정되지 않는다. 원통의 직경이 원통의 높이보다 큰 이차 전지로 하여도 좋다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 예를 들어 이차 전지의 소형화를 도모할 수 있다.
- [0121] 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 양극(604)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(616)로 할 수 있다.
- [0122] 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 각각 알루미늄의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(613)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(613)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)에 전기적으로 접속되어 있다. 안전 밸브 기구(613)는 전지의 내압 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한 PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 의하여 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO₃)계 반도체 세라믹을 사용할 수 있다.
- [0123] 도 5의 (C)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가진다. 각 이차 전지의 양극은 절연체(625)로 분리된 도전체(624)에 접촉하고 전기적으로 접속되어 있다. 도전체(624)는 배선(623)을 통하여 제어 회로(620)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 각 이차 전지의 음극은 배선(626)을 통하여 제어 회로(620)에 전기적으로 접속되어 있다. 제어 회로(620)로서, 과충전 또는 과방전을 방지하는 보호 회로를 적용할 수 있다.
- [0124] 도 5의 (D)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가지고, 복수의 이차 전지(616)는 도전판(628)과 도전판(614) 사이에 끼워져 있다. 복수의 이차 전지(616)는 배선(627)에 의하여 도전판(628) 및 도전판(614)에 전기적으로 접속된다. 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 복수의 이차 전지(616)가 직렬로 더 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(616)를 가지는 축전 시스템(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.
- [0125] 병렬로 접속된 복수의 이차 전지(616)가 직렬로 더 접속되어도 좋다.

- [0126] 복수의 이차 전지(616) 사이에 온도 제어 장치를 가져도 좋다. 이차 전지(616)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치에 의하여 냉각하고, 이차 전지(616)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 축전 시스템(615)의 성능이 외기 온도의 영향을 받기 어려워진다.
- [0127] 또한 도 5의 (D)에서 축전 시스템(615)은 배선(621) 및 배선(622)을 통하여 제어 회로(620)에 전기적으로 접속된다. 배선(621)은 도전판(628)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 양극에 전기적으로 접속되고, 배선(622)은 도전판(614)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 음극에 전기적으로 접속된다.
- [0128] [이차 전지의 다른 구조예]
- [0129] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 6 및 도 7을 사용하여 설명한다.
- [0130] 도 6의 (A)에 나타난 이차 전지(913)는 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 액체상의 전해질에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)에 접하고, 단자(951)는 절연체에 의하여 하우징(930)에 접하지 않는다. 또한 도 6의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리하여 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930)의 외측으로 연장되어 있다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.
- [0131] 또한 도 6의 (B)에 나타난 바와 같이, 도 6의 (A)에 나타난 하우징(930)을 복수의 재료로 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 6의 (B)에 나타난 이차 전지(913)에서는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합되고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.
- [0132] 하우징(930a)으로서는 유기 수지의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히 안테나가 형성되는 면에 유기 수지를 사용함으로써, 이차 전지(913)로 인한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한 하우징(930a)으로 인한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a) 내부에 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.
- [0133] 또한 권회체(950)의 구조에 대하여 도 6의 (C)에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 가진다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 사이에 두고 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 복수로 더 중첩시켜도 좋다.
- [0134] 또한 도 7의 (A) 내지 (C)에 나타난 바와 같은 권회체(950a)를 가지는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 7의 (A)에 나타난 권회체(950a)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 가진다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 가진다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 가진다.
- [0135] 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 양극(932)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.
- [0136] 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 넓은 폭을 가지고, 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)과 중첩되도록 권회되어 있다. 또한 안전성의 관점에서, 양극 활물질층(932a)보다 음극 활물질층(931a)의 폭이 넓은 것이 바람직하다. 또한 이와 같은 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높으므로 바람직하다.
- [0137] 도 7의 (B)에 나타난 바와 같이, 음극(931)은 단자(951)와 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)에 전기적으로 접속된다. 또한 양극(932)은 단자(952)에 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자(911b)에 전기적으로 접속된다.
- [0138] 도 7의 (C)에 나타난 바와 같이 하우징(930)에 의하여 권회체(950a) 및 액체상의 전해질이 덮여, 이차 전지(913)가 된다. 하우징(930)에는 안전 밸브, 과전류 보호 소자를 제공하는 것이 바람직하다. 안전 밸브는 전기 과열을 방지하기 위하여, 하우징(930)의 내부가 소정의 내압이 되었을 때 개방되는 밸브이다.
- [0139] 도 7의 (B)에 나타난 바와 같이 이차 전지(913)는 복수의 권회체(950a)를 가져도 좋다. 복수의 권회체(950a)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(913)로 할 수 있다. 도 7의 (A) 및 (B)에 나타난 이차 전지(913)의 다른 요소는 도 6의 (A) 내지 (C)에 나타난 이차 전지(913)의 기재를 참조할 수 있다.
- [0140] <래미네이트형 이차 전지>

- [0141] 다음으로 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여 외관도의 일례를 도 8의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 도 8의 (A) 및 (B)는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.
- [0142] 도 9의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 가지고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하 탭(tab) 영역이라고 함)을 가진다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 가지고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉 탭 영역을 가진다. 양극 및 음극이 가지는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 9의 (A)에 나타난 예에 한정되지 않는다.
- [0143] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>
- [0144] 여기서, 도 8의 (A)에 외관도를 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 9의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0145] 먼저, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 9의 (B)는 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 도시한 것이다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용하는 예를 나타내었다. 음극과, 세퍼레이터와, 양극으로 이루어지는 적층체라고도 할 수 있다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접을 사용하면 좋다. 마찬가지로 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.
- [0146] 다음으로 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.
- [0147] 다음으로, 도 9의 (C)에 나타난 바와 같이, 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착을 사용하면 좋다. 이때, 나중에 액체상의 전해질을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 번)에 접합되지 않는 영역(이하, 도입구라고 함)을 제공한다.
- [0148] 다음으로 외장체(509)에 제공된 도입구에서 액체상의 전해질(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 액체상의 전해질의 도입은, 감압 분위기하 또는 불활성 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고 마지막으로 도입구를 접합한다. 이로써 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.
- [0149] 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 양극(503)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.
- [0150] [전지 팩의 예]
- [0151] 안테나를 사용하여 무선 충전을 할 수 있는 본 발명의 일 형태의 이차 전지 팩의 예에 대하여 도 10의 (A) 내지 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0152] 도 10의 (A)는 이차 전지 팩(531)의 외관을 나타낸 도면이고, 두께가 얇은 직방체 형상(두께를 가지는 평판 형상이라고도 할 수 있음)이다. 도 10의 (B)는 이차 전지 팩(531)의 구성을 설명하는 도면이다. 이차 전지 팩(531)은 회로 기관(540)과 이차 전지(513)를 가진다. 이차 전지(513)에는 라벨(529)이 붙어 있다. 회로 기관(540)은 실(seal)(515)에 의하여 고정되어 있다. 또한 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)를 가진다.
- [0153] 이차 전지(513)의 내부는 권회체를 가지는 구조로 하여도 좋고, 적층체를 가지는 구조로 하여도 좋다.
- [0154] 이차 전지 팩(531)에서는, 예를 들어 도 10의 (B)에 나타난 바와 같이, 회로 기관(540) 위에 제어 회로(590)를 가진다. 또한 회로 기관(540)은 단자(514)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 회로 기관(540)은 안테나(517), 이차 전지(513)의 양극 리드 및 음극 리드 중 한쪽(551), 양극 리드 및 음극 리드 중 다른 쪽(552)에 전기적으로 접속된다.
- [0155] 또는 도 10의 (C)에 나타난 바와 같이, 회로 기관(540) 위에 제공되는 회로 시스템(590a)과, 단자(514)를 통하여 회로 기관(540)에 전기적으로 접속되는 회로 시스템(590b)을 가져도 좋다.
- [0156] 또한 안테나(517)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 판형이어도 좋다. 또한 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자계 안테나, 유전체 안테나로 대표되는 안테나를 사용하여도 좋다. 또는 안테나(517)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉 콘텐서가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서, 안테나(517)를 기능시켜도 좋다. 이에 의하여, 전

자계, 자계뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하게 된다.

- [0157] 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)와 이차 전지(513) 사이에 층(519)을 가진다. 층(519)은 예를 들어 이차 전지(513)에 의한 전자계를 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(519)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0158] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 자유로이 조합할 수 있다.
- [0159] (실시형태 5)
- [0160] 본 실시형태에서는 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 사용하여 전고체 전지를 제작하는 예에 대하여 설명한다.
- [0161] 도 11의 (A)에 나타난 바와 같이 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 가진다.
- [0162] 양극(410)은 양극 집전체(413) 및 양극 활물질층(414)을 가진다. 양극 활물질층(414)은 양극 활물질(411) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 양극 활물질(411)에는 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 사용하였다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0163] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 가진다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411)도 음극 활물질(431)도 포함되지 않는 영역이다.
- [0164] 음극(430)은 음극 집전체(433) 및 음극 활물질층(434)을 가진다. 음극 활물질층(434)은 음극 활물질(431) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 또한 음극 활물질층(434)은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다. 또한 음극 활물질(431)로서 금속 리튬을 사용하는 경우에는 입자로 할 필요가 없으므로, 도 11의 (B)에 나타난 바와 같이 고체 전해질(421)을 가지지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 또한, 도 11의 (B)에서는 음극 활물질(431)을 스퍼터링법을 사용하여 성막하는 예를 나타내었다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0165] 고체 전해질층(420)이 가지는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질을 사용할 수 있다.
- [0166] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘계($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$), 황화물 유리($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$, $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$), 황화물 결정화 유리($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 높은 전도도를 가지는 재료가 있고, 낮은 온도에서의 합성이 가능하고, 또한 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거쳐도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 이점이 있다.
- [0167] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_{1-y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$), 가넷형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$), LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), 산화물 유리($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$), 산화물 결정화 유리($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.
- [0168] 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl_4 , Li_3InBr_6 , LiF , LiCl , LiBr , LiI 가 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0169] 또한 상이한 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0170] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3(0[x[1]$ (이하 LATP)는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)에 사용하는 양극 활물질에 포함되어도 좋은 알루미늄과 타이타늄이라는 원소를 포함하기 때문에, 사이클 특성 향상에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서, NASICON형 결정 구조란, $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, 또는 W)으로 나타내어지는 화합물이고, MO_6 8면체와 XO_4 4면체가 정점을 공유하여 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

- [0171] [외장체와 이차 전지의 형상]
- [0172] 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)의 외장체에는 다양한 재료 및 형상을 사용할 수 있지만, 양극, 고체 전해질층, 및 음극을 가압하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0173] 예를 들어 도 12는 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.
- [0174] 도 12의 (A)는 평가 셀의 단면 모식도이고, 평가 셀은 하부 부재(761)와, 상부 부재(762)와, 이들을 고정하는 고정 나사 또는 나비 너트(764)를 가지고, 누르기용 나사(763)를 회전시킴으로써 전극용 판(753)을 눌러 평가 재료를 고정하고 있다. 스테인리스 재료로 구성된 하부 부재(761)와 상부 부재(762) 사이에는 절연체(766)가 제공되어 있다. 또한 상부 부재(762)와 누르기용 나사(763) 사이에는 밀폐를 위한 O링(765)이 제공되어 있다.
- [0175] 평가 재료는 전극용 판(751)에 얹히고 주위가 절연판(752)으로 둘러싸이고 상방으로부터 전극용 판(753)에 눌린 상태가 되어 있다. 이 평가 재료와 주변을 확대한 사시도가 도 12의 (B)이다.
- [0176] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층을 예시하였고, 단면도를 도 12의 (C)에 나타내었다. 또한 도 12의 (A) 내지 (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.
- [0177] 양극(750a)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(751) 및 하부 부재(761)는 양극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 음극(750c)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(753) 및 상부 부재(762)는 음극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 전극용 판(751) 및 전극용 판(753)을 통하여 평가 재료를 누르면서 전기 저항을 측정할 수 있다.
- [0178] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0179] 도 13의 (A)에, 도 12와는 다른 외장체 및 형상을 가지는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 나타내었다. 도 13의 (A)의 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 가지고, 복수의 패키지 부재를 가지는 외장체로 밀봉되어 있다.
- [0180] 도 13의 (A) 중의 일점과선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 13의 (B)에 나타내었다. 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 및 음극(750c)을 가지는 적층체는, 평판에 전극층(773a)이 제공된 패키지 부재(770a)와, 프레임 형상의 패키지 부재(770b)와, 평판에 전극층(773b)이 제공된 패키지 부재(770c)로 둘러싸여 밀봉된 구조를 가진다. 패키지 부재(770a, 770b, 770c)에는 절연 재료, 예를 들어 수지 재료 및 세라믹을 사용할 수 있다.
- [0181] 외부 전극(771)은 전극층(773a)을 통하여 양극(750a)에 전기적으로 접속되고 양극 단자로서 기능한다. 또한 외부 전극(772)은 전극층(773b)을 통하여 음극(750c)에 전기적으로 접속되고 음극 단자로서 기능한다.
- [0182] 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.
- [0183] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.
- [0184] (실시형태 6)
- [0185] 본 실시형태에서는, 도 5의 (D)의 원통형 이차 전지와는 다른 예에 대하여 설명한다. 도 14의 (C)를 사용하여 전기 자동차(EV)에 적용하는 예를 나타낸다.
- [0186] 전기 자동차에는 메인 구동용 이차 전지로서의 제 1 배터리(1301a, 1301b)와, 모터(1304)를 시동시키는 인버터(1312)에 전력을 공급하는 제 2 배터리(1311)가 설치되어 있다. 제 2 배터리(1311)는 크랭킹 배터리(또는 스타터 배터리)라고도 불린다. 제 2 배터리(1311)는 고출력이면 되고, 제 2 배터리(1311)의 용량은 그다지 클 필요는 없고 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 용량에 비하여 작다.
- [0187] 제 1 배터리(1301a)의 내부 구조는 도 6의 (A) 또는 도 7의 (C)에 나타난 권회형이어도 좋고, 도 8의 (A) 또는 (B)에 나타난 적층형이어도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)는 실시형태 5의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 1 배터리(1301a)에 실시형태 5의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 안전성 향상, 소형화, 및 경량화가 가능해진다.
- [0188] 본 실시형태에서는 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 2개 병렬로 접속시키는 예를 나타내었지만, 3개 이상 병렬로 접속시켜도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)로 충분한 전력을 저장할 수 있는 경우에는 제 1 배터리(1301b)는

없어도 된다. 복수의 이차 전지를 가지는 전지 팩을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다. 복수의 이차 전지는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬 접속된 후 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지를 조전지라고도 부른다.

- [0189] 또한 차량 탑재용 이차 전지에서, 복수의 이차 전지로부터의 전력을 차단하기 위하여 공구를 사용하지 않고 고전압을 차단할 수 있는 서비스 플러그 또는 서킷 브레이커가 제 1 배터리(1301a)에 제공된다.
- [0190] 또한 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 전력은 주로 모터(1304)를 회전시키기 위하여 사용되고, DCDC(1306)를 통하여 42V계 차량 탑재 부품(전동 파워 스티어링(1307), 히터(1308), 디포거(1309))에 공급된다. 뒷바퀴에 리어 모터(1317)를 가지는 경우에도 제 1 배터리(1301a)는 리어 모터(1317)를 회전시키기 위하여 사용된다.
- [0191] 또한 제 2 배터리(1311)는 DCDC(1310)를 통하여 14V계 차량 탑재 부품(오디오(1313), 파워 윈도우(1314), 램프류(1315))에 전력을 공급한다.
- [0192] 또한 제 1 배터리(1301a)에 대하여 도 14의 (A)를 사용하여 설명한다.
- [0193] 도 14의 (A)에서는 9개의 각형 이차 전지(1300)를 하나의 전지 팩(1415)으로 한 예를 나타내었다. 또한 9개의 각형 이차 전지(1300)를 직렬 접속하고, 한쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1413)로 고정하고, 다른 쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1414)로 고정하였다. 본 실시형태에서는 고정부(1413, 1414)로 고정하는 예를 나타내었지만 전지 수용 박스(하우징이라고도 함)에 수납시키는 구성으로 하여도 좋다. 차량에는 외부(노면)로부터 진동 또는 흔들림이 가해지는 것이 상정되므로 고정부(1413, 1414) 및 전지 수용 박스로 복수의 이차 전지를 고정하는 것이 바람직하다. 또한 한쪽 전극은 배선(1421)을 통하여 제어 회로부(1320)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 다른 쪽 전극은 배선(1422)을 통하여 제어 회로부(1320)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0194] 또한 도 14의 (A)에 나타낸 전지 팩(1415)의 블록도의 일례를 도 14의 (B)에 나타내었다.
- [0195] 제어 회로부(1320)는 적어도 과충전을 방지하는 스위치와 과방전을 방지하는 스위치를 포함하는 스위치부(1324), 스위치부(1324)를 제어하는 제어 회로(1322), 및 제 1 배터리(1301a)의 전압 측정부를 가진다. 제어 회로부(1320)에는 사용하는 이차 전지의 상한 전압과 하한 전압이 설정되어 있고, 외부로부터의 전류 상한, 및 외부로의 출력 전류의 상한을 제한한다. 이차 전지의 하한 전압 이상 상한 전압 이하의 범위 내는 사용이 권장되는 전압 범위 내이고, 이 범위를 벗어나면 스위치부(1324)가 작동되고 보호 회로로서 기능한다. 또한 제어 회로부(1320)는 스위치부(1324)를 제어하여 과방전 및 과충전을 방지하기 때문에 보호 회로라고도 할 수 있다. 예를 들어 과충전이 될 수 있는 전압을 제어 회로(1322)에서 검지한 경우에 스위치부(1324)의 스위치를 오프 상태로 함으로써 전류를 차단한다. 또한 충방전 경로 중에 PTC 소자를 제공하여 온도의 상승에 따라 전류를 차단하는 기능을 제공하여도 좋다. 또한 제어 회로부(1320)는 외부 단자(1325)(+IN)와 외부 단자(1326)(-IN)를 가진다.
- [0196] 스위치부(1324)는 n채널형 트랜지스터와 p채널형 트랜지스터를 조합하여 구성할 수 있다. 스위치부(1324)는 단결정 실리콘을 사용하는 Si 트랜지스터를 가지는 스위치에 한정되지 않고, 예를 들어 Ge(저마늄), SiGe(실리콘 저마늄), GaAs(갈륨 비소), GaAlAs(갈륨 알루미늄 비소), InP(인화 인듐), SiC(실리콘 카바이드), ZnSe(셀레늄 화 아연), GaN(질화 갈륨), GaO_x(산화 갈륨; x는 0보다 큰 실수)을 가지는 파워 트랜지스터로 형성되어도 좋다.
- [0197] 제 1 배터리(1301a, 1301b)는 주로 42V계(고전압계)의 차량 탑재용 기기에 전력을 공급하고, 제 2 배터리(1311)는 14V계(저전압계)의 차량 탑재용 기기에 전력을 공급한다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지가 비용 면에서 유리하기 때문에 자주 채용된다. 납축전지는 리튬 이온 이차 전지에 비하여 자기 방전이 커, 셀페이션이라고 불리는 현상으로 인하여 열화되기 쉽다는 결점이 있다. 제 2 배터리(1311)를 리튬 이온 이차 전지로 함으로써 메인터넌스가 불필요하게 된다는 장점이 있지만, 장기간의 사용, 예를 들어 3년 이상이 되면 제조 시에는 판별할 수 없는 이상이 발생할 우려가 있다. 특히 인버터를 기동하는 제 2 배터리(1311)가 동작 불능이 되었을 때 제 1 배터리(1301a, 1301b)에 잔용량이 있어도 모터를 기동시킬 수 없게 되는 것을 방지하기 위하여, 제 2 배터리(1311)가 납축전지인 경우에는 제 1 배터리로부터 제 2 배터리에 전력을 공급하여 항상 충전이 완료된 상태가 유지되도록 충전되어 있다.
- [0198] 본 실시형태에서는 제 1 배터리(1301a)와 제 2 배터리(1311) 양쪽에 리튬 이온 이차 전지를 사용하는 일례를 나타내었다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지, 전고체 전지, 또는 전기 이중층 커패시터를 사용하여도 좋다. 예를 들어 실시형태 3의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 2 배터리(1311)에 실시형태 3의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 소형화, 및 경량화가 가능해진다.

- [0199] 또한 바퀴(1316)의 회전에 의한 회생 에너지는 기어(1305)를 통하여 모터(1304)로 전달되고, 모터 컨트롤러(1303) 및 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1321)를 통하여 제 2 배터리(1311)에 충전된다. 또는 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a)에 충전된다. 또는 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301b)에 충전된다. 회생 에너지를 효율적으로 충전하기 위해서는 제 1 배터리(1301a, 1301b)가 급속 충전을 할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0200] 배터리 컨트롤러(1302)는 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 충전 전압 및 충전 전류를 설정할 수 있다. 배터리 컨트롤러(1302)는 사용하는 이차 전지의 충전 특성에 맞추어 충전 조건을 설정하여 급속 충전할 수 있다.
- [0201] 또한 도시하지 않았지만, 외부의 충전기와 접속시키는 경우, 충전기의 콘센트 또는 충전기의 접속 케이블은 배터리 컨트롤러(1302)에 전기적으로 접속된다. 외부의 충전기로부터 공급된 전력은 배터리 컨트롤러(1302)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)에 충전된다. 또한 충전기에 따라서는 제어 회로가 제공되어 있어 배터리 컨트롤러(1302)의 기능을 사용하지 않는 경우도 있지만, 과충전을 방지하기 위하여 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 충전하는 것이 바람직하다. 또한 접속 케이블 또는 충전기의 접속 케이블에 제어 회로를 가지는 경우도 있다. 제어 회로부(1320)는 ECU(Electronic Control Unit)라고 불리는 경우도 있다. ECU는 전동 차량에 제공된 CAN(Controller Area Network)에 접속된다. CAN은 차량 내 LAN으로서 사용되는 직렬 통신 규격의 하나이다. 또한 ECU는 마이크로 컴퓨터를 포함한다. 또한 ECU에는 CPU 또는 GPU를 사용한다.
- [0202] 충전 스탠드에 설치되어 있는 외부의 충전기는 100V 콘센트, 200V 콘센트, 3상 200V 50kW가 있다. 또한 비접촉 급전 방식에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수도 있다.
- [0203] 급속 충전을 하는 경우, 짧은 시간 내에 충전을 하기 위하여 고전압 충전에 견딜 수 있는 이차 전지가 요구된다.
- [0204] 또한 상술한 본 실시형태의 이차 전지는 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 사용한다. 또한 도전 조제로서 그래핀을 사용하여 전극층을 두껍게 함으로써 담지량을 높이면서 용량 저하를 억제하는 것과, 고용량을 유지하는 것이 시너지 효과를 이루어, 큰 폭으로 전기 특성이 향상된 이차 전지를 실현할 수 있다. 특히 차량에 사용되는 이차 전지에 유효하고, 차량 전체의 중량에 대한 이차 전지의 중량의 비율을 증가시키지 않고, 항속 거리가 긴, 구체적으로는 한 번의 충전에 의한 주행 거리가 500km 이상인 차량을 제공할 수 있다.
- [0205] 특히 상술한 본 실시형태의 이차 전지에는 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 사용함으로써 이차 전지의 동작 전압을 높일 수 있어, 충전 전압의 증가에 따라 사용할 수 있는 용량을 늘릴 수 있다. 또한 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용함으로써 사이클 특성이 우수한 차량용 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0206] 다음으로 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량, 대표적으로는 수송용 차량에 실장하는 예에 대하여 설명한다.
- [0207] 또한 도 5의 (D), 도 7의 (C), 도 14의 (A) 중 어느 하나에 나타낸 이차 전지를 차량에 탑재하면, 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV)로 대표되는 차세대 클린에너지 자동차를 실현할 수 있다. 또한 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함하는 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 고정익 항공기 및 회전익 항공기의 항공기, 로켓, 인공위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 우주선의 수송용 차량에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량의 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 소형화 및 경량화에 적합하고, 수송용 차량에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0208] 도 15의 (A) 내지 (D)에 본 발명의 일 형태를 사용한 수송용 차량을 예시하였다. 도 15의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 이차 전지를 차량에 탑재하는 경우, 실시형태 4에서 예시한 이차 전지를 한 군데 또는 여러 군데에 설치한다. 도 15의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 전지 팩(2200)을 가지고, 전지 팩은 복수의 이차 전지를 접속시킨 이차 전지 모듈을 가진다. 또한 이차 전지 모듈에 전기적으로 접속되는 충전 제어 장치를 가지는 것이 바람직하다.
- [0209] 또한 자동차(2001)는, 자동차(2001)가 가지는 이차 전지에 플러그인 방식 또는 비접촉 급전 방식에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력 공급을 받아 충전할 수 있다. 충전 시의 충전 방법 및 커넥터의 규격은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 충전 장치는 상업 시설에 설치된 충전 스테이션이

어도 좋고, 또한 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술을 사용함으로써, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(2001)에 탑재된 축전 장치를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터로 대표되는 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환함으로써 수행될 수 있다.

- [0210] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하고, 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로 또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써 정차 시뿐만 아니라 주행 중에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 2대의 차량 사이에서 전력을 주고 받아도 좋다. 또한 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시 및 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 또는 자계 공명 방식을 이용할 수 있다.
- [0211] 도 15의 (B)는 수송용 차량의 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송차(2002)를 나타낸 것이다. 수송차(2002)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지 4개를 셀 유닛으로 하고, 48셀을 직렬로 접속한 170V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2201)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수가 상이하다는 점 이외에는 도 15의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.
- [0212] 도 15의 (C)는 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송 차량(2003)을 나타낸 것이다. 수송 차량(2003)의 이차 전지 모듈은 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지를 100개 이상 직렬로 접속한 600V를 최대 전압으로 한다. 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지를 사용함으로써, 레이트 특성 및 충방전 사이클 특성이 양호한 이차 전지를 제조할 수 있어, 수송 차량(2003)의 고성능화 및 장수명화에 기여할 수 있다. 또한 전지 팩(2202)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수가 상이하다는 점 이외에는 도 15의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.
- [0213] 도 15의 (D)는 일례로서 연료를 연소하는 엔진을 가지는 항공기(2004)를 나타낸 것이다. 도 15의 (D)에 나타낸 항공기(2004)는 이착륙용 차륜을 가지기 때문에, 수송 차량 중 하나라고도 할 수 있고, 복수의 이차 전지를 접속시켜 이차 전지 모듈을 구성하고, 이차 전지 모듈과 충전 제어 장치를 포함하는 전지 팩(2203)을 가진다.
- [0214] 항공기(2004)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 4V의 이차 전지를 8개 직렬로 접속한 32V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2203)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수가 상이하다는 점 이외에는 도 15의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.
- [0215] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.
- [0216] (실시형태 7)
- [0217] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 건축물에 실장하는 예에 대하여 도 16의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.
- [0218] 도 16의 (A)에 나타낸 주택은 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가지는 축전 장치(2612)와, 태양광 패널(2610)을 가진다. 축전 장치(2612)는 태양광 패널(2610)과 배선(2611)을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 또한 축전 장치(2612)와 지상 설치형 충전 장치(2604)가 전기적으로 접속되어도 좋다. 태양광 패널(2610)에서 얻은 전력은 축전 장치(2612)에 충전할 수 있다. 또한 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 충전 장치(2604)를 통하여 차량(2603)이 가지는 이차 전지에 충전할 수 있다. 축전 장치(2612)는 바닥 아래 공간부에 설치되는 것이 바람직하다. 바닥 아래 공간부에 설치함으로써, 바닥 위의 공간을 유효하게 이용할 수 있다. 또는 축전 장치(2612)는 바닥 위에 설치되어도 좋다.
- [0219] 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 주택 내의 다른 전자 기기에도 전력을 공급할 수 있다. 따라서 정전으로 인하여 상용 전원으로부터 전력이 공급되지 않는 경우에도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(2612)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전자 기기를 이용할 수 있다.
- [0220] 도 16의 (B)에 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치의 일례를 나타내었다. 도 16의 (B)에 나타낸 바와 같이, 건물(799)의 바닥 아래 공간부(796)에는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(791)가 설치되어 있다. 또한 축전 장치(791)에 실시형태 6에서 설명한 제어 회로를 제공하여도 좋고, 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지를 축전 장치(791)에 사용함으로써 수명이 긴 축전 장치(791)로 할 수 있다.
- [0221] 축전 장치(791)에는 제어 장치(790)가 설치되어 있고, 제어 장치(790)는 배선을 통하여 분전반(703)과, 축전 컨

트롤러(705)(제어 장치라고도 함)와, 표시기(706)와, 공유기(709)에 전기적으로 접속되어 있다.

- [0222] 상용 전원(701)으로부터 인입선 장착부(710)를 통하여 전력이 분전반(703)으로 송신된다. 또한 분전반(703)에는 축전 장치(791)와 상용 전원(701)으로부터 전력이 송신되고, 분전반(703)은 송신된 전력을 콘센트(도시하지 않았음)를 통하여 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 공급한다.
- [0223] 일반 부하(707)는 예를 들어 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터로 대표되는 전기 기기이고, 축전계 부하(708)는 예를 들어 전자 레인지, 냉장고, 에어컨디셔너로 대표되는 전기 기기이다.
- [0224] 축전 컨트롤러(705)는 계측부(711)와, 예측부(712)와, 계획부(713)를 가진다. 계측부(711)는 하루(예를 들어 0시부터 24시까지)에 일반 부하(707), 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량을 계측하는 기능을 가진다. 또한 계측부(711)는 축전 장치(791)의 전력량과 상용 전원(701)으로부터 공급된 전력량을 계측하는 기능을 가져도 좋다. 또한 예측부(712)는 하루에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량에 의거하여, 다음날에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비되는 수요 전력량을 예측하는 기능을 가진다. 또한 계획부(713)는 예측부(712)가 예측한 수요 전력량에 의거하여, 축전 장치(791)의 충방전 계획을 세우는 기능을 가진다.
- [0225] 계측부(711)로 계측된, 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량은 표시기(706)를 사용하여 확인할 수 있다. 또한 공유기(709)를 통하여 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터로 대표되는 전기 기기에서 확인할 수도 있다. 또한 공유기(709)를 통하여 스마트폰 및 태블릿으로 대표되는 휴대 전자 단말기로도 확인할 수 있다. 또한 표시기(706), 전기 기기, 휴대 전자 단말기로, 예측부(712)가 예측한 시간대별(또는 1시간당) 수요 전력량 등도 확인할 수 있다.
- [0226] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.
- [0227] (실시형태 8)
- [0228] 본 실시형태에서는 이륜차, 자전거에 본 발명의 일 형태인 축전 장치를 탑재하는 예에 대하여 설명한다.
- [0229] 또한 도 17의 (A)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 전동 자전거의 일례를 나타낸 도면이다. 도 17의 (A)에 나타낸 전동 자전거(8700)에 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 적용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 축전 장치는 예를 들어 복수의 축전지와, 보호 회로를 가진다.
- [0230] 전동 자전거(8700)는 축전 장치(8702)를 가진다. 축전 장치(8702)는 운전자를 어시스트하는 모터에 전기를 공급할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 들고 다닐 수 있고, 도 17의 (B)에 자전거로부터 분리된 상태를 나타내었다. 또한 축전 장치(8702)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치가 가지는 축전지(8701)가 복수 내장되어 있고, 그 배터리 잔량을 표시부(8703)에 표시할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 실시형태 6에서 예시한 이차 전지의 충전 제어 또는 이상 검지가 가능한 제어 회로(8704)를 가진다. 제어 회로(8704)는 축전지(8701)의 양극 및 음극에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 제어 회로(8704)에 도 13의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제공하여도 좋다. 도 13의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제어 회로(8704)에 제공함으로써 제어 회로(8704)가 가지는 메모리 회로의 데이터를 장시간 유지하기 위하여 전력을 공급할 수도 있다. 또한 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있다.
- [0231] 또한 도 17의 (C)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 이륜차의 일례를 나타낸 것이다. 도 17의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 축전 장치(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 가진다. 축전 장치(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지가 복수 수납된 축전 장치(8602)는 용량을 크게 할 수 있어, 소형화에 기여할 수 있다.
- [0232] 또한 도 17의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납 공간(8604)에 축전 장치(8602)를 수납할 수 있다. 축전 장치(8602)는 좌석 아래 수납 공간(8604)이 작아도 좌석 아래 수납 공간(8604)에 수납될 수 있다.
- [0233] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.
- [0234] (실시형태 9)
- [0235] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다. 이차 전지를 실장하는 전자 기기로서는 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용의

모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 과친코기로 대표되는 대형 게임기가 있다. 휴대 정보 단말기로서는 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 태블릿형 단말기, 전자책 단말기, 또는 휴대 전화기가 있다.

- [0236] 도 18의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(2100)는 하우징(2101)에 제공된 표시부(2102) 외에 조작 버튼(2103), 외부 접속 포트(2104), 스피커(2105), 또는 마이크로폰(2106)을 가진다. 또한 휴대 전화기(2100)는 이차 전지(2107)를 가진다. 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지(2107)를 가짐으로써 용량을 크게 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0237] 휴대 전화기(2100)는 이동 전화, 전자 메일, 문자 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임으로 대표되는 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0238] 조작 버튼(2103)은 시각 설정 외에, 전원의 온/오프 동작, 무선 통신의 온/오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 절전 모드의 실행 및 해제로 대표되는 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 전화기(2100)에 제공된 운영 체제에 의하여 조작 버튼(2103)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.
- [0239] 또한 휴대 전화기(2100)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드셋과 상호 통신함으로써 핸즈프리로 통화할 수도 있다.
- [0240] 또한 휴대 전화기(2100)는 외부 접속 포트(2104)를 가지고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 데이터를 직접 주고받을 수 있다. 또한 외부 접속 포트(2104)를 통하여 충전할 수도 있다. 또한 충전 동작은 외부 접속 포트(2104)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0241] 휴대 전화기(2100)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서는 예를 들어 지문 센서, 또는 맥박 센서, 체온 센서로 대표되는 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 또는 가속도 센서가 탑재되는 것이 바람직하다.
- [0242] 도 18의 (B)는 복수의 로터(2302)를 가지는 무인 항공기(2300)를 도시한 것이다. 무인 항공기(2300)는 드론이라고 불리는 경우도 있다. 무인 항공기(2300)는 본 발명의 일 형태인 이차 전지(2301)와, 카메라(2303)와, 안테나(도시하지 않았음)를 가진다. 무인 항공기(2300)는 안테나를 통하여 원격 조작할 수 있다. 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 무인 항공기(2300)에 탑재하는 이차 전지로서 적합하다.
- [0243] 도 18의 (C)는 로봇의 일례를 나타낸 것이다. 도 18의 (C)에 나타낸 로봇(6400)은 이차 전지(6409), 조도 센서(6401), 마이크로폰(6402), 상부 카메라(6403), 스피커(6404), 표시부(6405), 하부 카메라(6406), 장애물 센서(6407), 이동 기구(6408), 및 연산 장치를 가진다.
- [0244] 마이크로폰(6402)은 사용자의 목소리 및 환경음을 검지하는 기능을 가진다. 또한 스피커(6404)는 음성을 발하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 마이크로폰(6402) 및 스피커(6404)를 사용하여 사용자와의 의사소통을 할 수 있다.
- [0245] 표시부(6405)는 각종 정보의 표시를 수행하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 사용자가 원하는 정보를 표시부(6405)에 표시할 수 있다. 표시부(6405)에는 터치 패널을 탑재하여도 좋다. 또한 표시부(6405)는 탈착 가능한 정보 단말기이어도 좋고, 로봇(6400)의 정위치에 설치함으로써 충전 및 데이터의 수수를 할 수 있다.
- [0246] 상부 카메라(6403) 및 하부 카메라(6406)는 로봇(6400)의 주위를 촬상하는 기능을 가진다. 또한 장애물 센서(6407)는 이동 기구(6408)를 사용하여 로봇(6400)이 앞으로 갈 때의 진행 방향에서의 장애물 유무를 검지할 수 있다. 로봇(6400)은 상부 카메라(6403), 하부 카메라(6406), 및 장애물 센서(6407)를 사용하여 주위의 환경을 인식하여 안전하게 이동할 수 있다.
- [0247] 로봇(6400)은 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타낸 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇(6400)에 탑재하는 이차 전지(6409)로서 적합하다.
- [0248] 도 18의 (D)는 로봇 청소기의 일례를 나타낸 것이다. 로봇 청소기(6300)는 하우징(6301) 상면에 배치된 표시부(6302), 측면에 배치된 복수의 카메라(6303), 브러시(6304), 조작 버튼(6305), 이차 전지(6306), 또는 각종 센

서를 가진다. 도시하지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는 바퀴, 또는 흡입구가 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자율 주행하고, 먼지(6310)를 검지하고, 하면에 제공된 흡입구로부터 먼지를 흡입할 수 있다.

[0249] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하여 벽, 가구, 또는 단차 등의 장애물의 유무를 판단할 수 있다. 또한 화상 해석에 의하여, 배선으로 대표되는 브러시(6304)에 얽히기 쉬운 물체를 검지한 경우에는 브러시(6304)의 회전을 멈출 수 있다. 로봇 청소기(6300)는 그 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 실시형태 1에서 나타난 양극 활물질(200A) 또는 실시형태 2에서 나타난 양극 활물질(200B)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇 청소기(6300)에 탑재하는 이차 전지(6306)로서 적합하다.

[0250] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0251] (실시예)

[0252] 본 실시예에서는 실시형태 1에 따라 공침법을 사용하여, 니켈, 코발트, 및 망가니즈의 원소 비율이 Ni:Co:Mn=8:1:1인 코발트 화합물을 얻은 후, 리튬과 알루미늄을 첨가한다. 리튬을 첨가하여 혼합한 후, 제 1 가열 처리로서 500℃, 10시간의 열처리를 수행한 후, 실온으로 낮추고 해쇄를 수행하고, 그 후, 제 2 가열 처리로서 800℃, 10시간의 열처리를 수행하였다. 그 후 알루미늄을 첨가하여 제 3 가열 처리로서 800℃, 2시간의 열처리를 수행하였다. 또한, 니켈, 망가니즈, 코발트, 및 산소의 합계에 대하여 1atm%가 되도록 Al을 첨가한 NCMA를 얻었다.

[0253] 비교예로서 실시형태 1에 따라 공침법을 사용하여 니켈, 코발트, 및 망가니즈의 원소 비율이 Ni:Co:Mn=8:1:1인 코발트 화합물을 얻은 후, 리튬을 첨가하여 혼합한 후, 가열 처리로서 800℃, 10시간의 열처리를 수행하여 NCM을 얻었다. 비교예(NCM)의 평균 입경은 11 μm이다.

[0254] 한편, 본 실시예(NCMA)의 평균 입경은 9.6 μm이다.

[0255] 본 실시예의 양극 활물질(NCMA)을 사용하여 코인형 전지 셀을 복수 제작하고, 이들의 사이클 특성을 평가하였다.

[0256] 각각의 샘플의 양극 활물질로서는, 실시형태 1에 나타난 방법으로 얻어지는 양극 활물질을 사용하였다. 도전 조제로서는 아세틸렌 블랙을 사용하고, 혼합하여 슬러리를 제작하고, 상기 슬러리로 알루미늄의 집전체를 코팅하였다.

[0257] 집전체를 슬러리로 코팅한 후, 용매를 휘발시켰다. 그 후, 210kN/m으로 가압한 후, 1467kN/m으로 더 가압하였다. 상술한 공정에 의하여 양극을 얻었다. 양극의 담지량은 약 7mg/cm²로 하였다. 또한, 양극의 일부의 단면 관찰 사진을 도 19에 나타내었다. 또한, 그 일부를 확대한 도면을 도 20에 나타내었다.

[0258] 제작한 양극을 사용하여, CR2032형(직경 20mm, 높이 3.2mm)의 코인형 전지 셀을 제작하였다.

[0259] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.

[0260] 샘플의 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF₆)을 사용하고, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합하였다. 또한, 첨가제로서 바이닐렌카보네이트(VC)를 상기 혼합한 용매 전체에 대하여 2wt% 첨가하였다.

[0261] 세퍼레이터에는 두께 25 μm의 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0262] 양극 캔 및 음극 캔으로서는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용하였다.

[0263] 사이클 특성의 평가에서 충전 전압은 4.5V로 하고, 하프 셀을 배치한 항온기의 온도를 45℃로 하였다. 충전은 정전류(CC)/정전압(CV), 레이트 0.5C(1C는 200mA/g), 레이트가 0.05C가 될 때 종료되었다. 방전은 정전류(CC), 레이트 0.5C(1C는 200mA/g), 전압이 2.5V일 때 종료되었다. 방전과 다음 충전과의 사이에 휴지 시간을 두어도 좋고, 본 실시예에서는 10분의 휴지 시간을 두었다. 사이클 특성을 평가하는 사이클 시험으로서 상기 충전과 상기 방전을 100번 반복하였다.

[0264] 도 21의 (A) 및 (B)에 측정 온도가 25℃인 경우의 각각의 사이클 특성을 나타내었다. 도 21의 (A)는 세로축을 방전 용량으로 하고, 도 21의 (B)는 세로축을 방전 용량 유지율로 하였다.

[0265] 도 22의 (A) 및 (B)에 측정 온도가 45℃인 경우의 각각의 사이클 특성을 나타내었다. 도 22의 (A)는 세로축을 방전 용량으로 하고, 도 22의 (B)는 세로축을 방전 용량 유지율로 하였다.

[0266] 또한, 도 22의 (A) 및 (B) 중 비교예는 니켈, 코발트, 및 망가니즈의 원소 비율이 Ni:Co:Mn=8:1:1인 NCM이다.

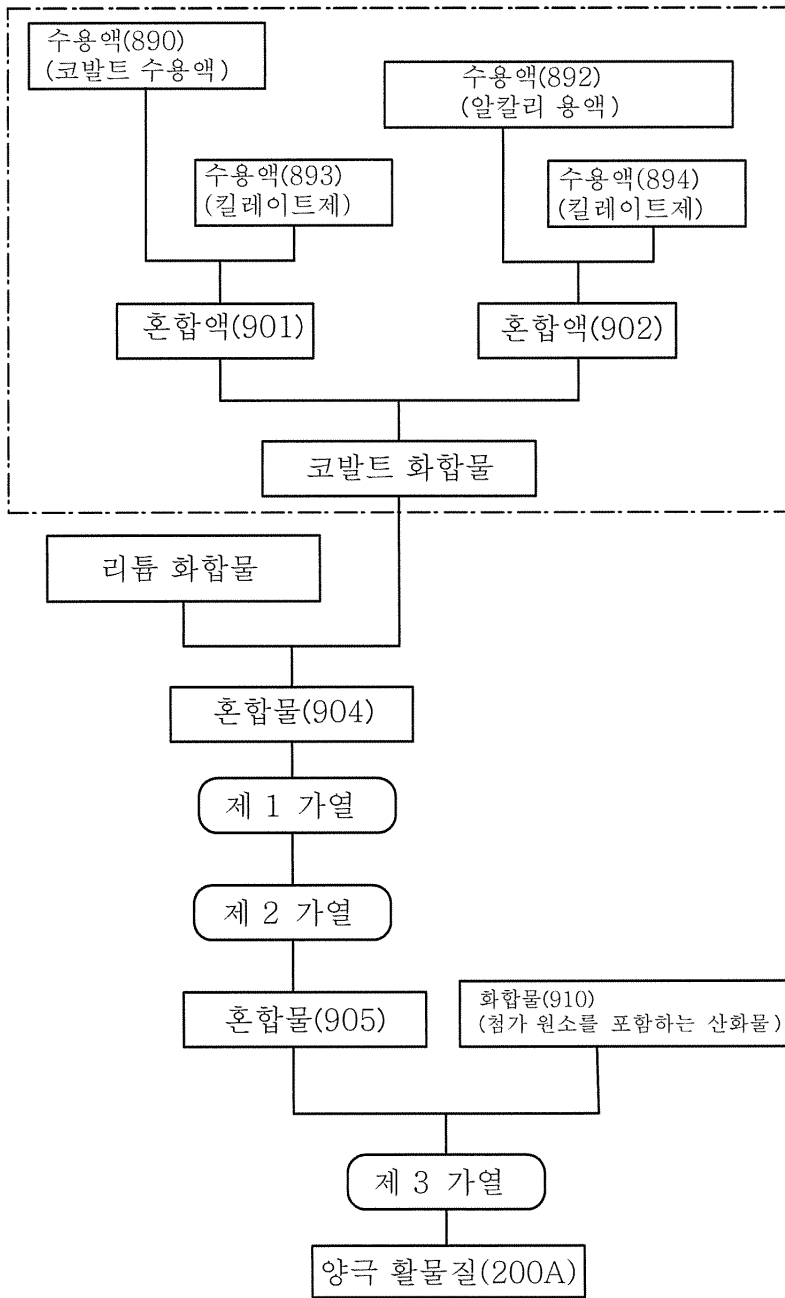
[0267] 도 21의 (B)의 결과에서, 비교예의 NCM에 비하여 양극 활물질의 압괴 강도(crushing strength)가 높은 NCMA는 충전 사이클 시의 용량 유지율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

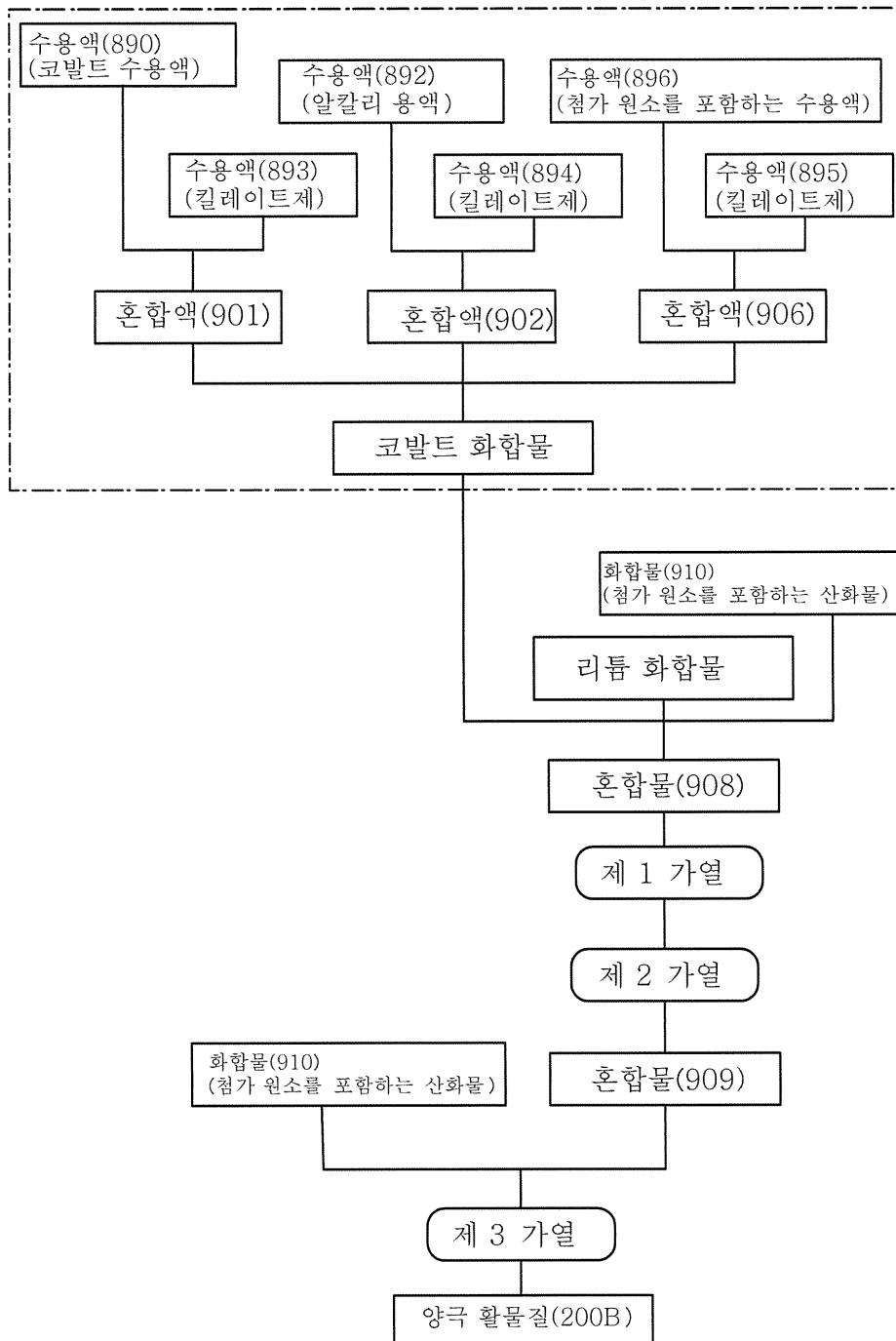
[0268] 170: 공침법 합성 장치, 171: 반응조, 172: 교반부, 173: 교반 모터, 174: 온도계, 175: 탱크, 176: 관, 177: 펌프, 180: 탱크, 181: 관, 182: 펌프, 186: 탱크, 187: 관, 188: 펌프, 190: 제어 장치, 192: 수용액, 200A: 양극 활물질, 200B: 양극 활물질, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 312: 와셔, 313: 링 형상의 절연체, 322: 스페이서, 400: 이차 전지, 410: 양극, 411: 양극 활물질, 413: 양극 집전체, 414: 양극 활물질층, 420: 고체 전해질층, 421: 고체 전해질, 430: 음극, 431: 음극 활물질, 433: 음극 집전체, 434: 음극 활물질층, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 513: 이차 전지, 514: 단자, 515: 실, 517: 안테나, 519: 층, 529: 라벨, 531: 이차 전지 팩, 540: 회로 기판, 551: 한쪽, 552: 다른 쪽, 590: 제어 회로, 590a: 회로 시스템, 590b: 회로 시스템, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 611: PTC 소자, 613: 안전 밸브 기구, 614: 도전판, 615: 축전시스템, 616: 이차 전지, 620: 제어 회로, 621: 배선, 622: 배선, 623: 배선, 624: 도전체, 625: 절연체, 626: 배선, 627: 배선, 628: 도전판, 701: 상용 전원, 703: 분전반, 705: 축전 컨트롤러, 706: 표시기, 707: 일반 부하, 708: 축전계 부하, 709: 공유기, 710: 인입선 장착부, 711: 계측부, 712: 예측부, 713: 계획부, 750a: 양극, 750b: 고체 전해질층, 750c: 음극, 751: 전극용 판, 752: 절연판, 753: 전극용 판, 761: 하부 부재, 762: 상부 부재, 764: 나비 너트, 765: O링, 766: 절연체, 770a: 패키지 부재, 770b: 패키지 부재, 770c: 패키지 부재, 771: 외부 전극, 772: 외부 전극, 773a: 전극층, 773b: 전극층, 790: 제어 장치, 791: 축전 장치, 796: 바닥 아래 공간부, 799: 건물, 890: 수용액, 892: 수용액, 893: 수용액, 894: 수용액, 895: 수용액, 896: 수용액, 901: 혼합액, 902: 혼합액, 904: 혼합물, 905: 혼합물, 906: 혼합액, 908: 혼합물, 909: 혼합물, 910: 화합물, 911a: 단자, 911b: 단자, 913: 이차 전지, 930: 하우징, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 931: 음극, 931a: 음극 활물질층, 932: 양극, 932a: 양극 활물질층, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체, 950a: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 1300: 각형 이차 전지, 1301a: 배터리, 1301b: 배터리, 1302: 배터리 컨트롤러, 1303: 모터 컨트롤러, 1304: 모터, 1305: 기어, 1306: DCDC, 1307: 전동 파워 스티어링, 1308: 히터, 1309: 디포거, 1310: DCDC, 1311: 배터리, 1312: 인버터, 1313: 오디오, 1314: 파워 윈도우, 1315: 램프류, 1316: 바퀴, 1317: 리어 모터, 1320: 제어 회로부, 1321: 제어 회로부, 1322: 제어 회로, 1324: 스위치부, 1325: 외부 단자, 1326: 외부 단자, 1413: 고정부, 1414: 고정부, 1415: 전지 팩, 1421: 배선, 1422: 배선, 2001: 자동차, 2002: 수송차, 2003: 수송 차량, 2004: 항공기, 2100: 휴대 전화기, 2101: 하우징, 2102: 표시부, 2103: 조작 버튼, 2104: 외부 접속 포트, 2105: 스피커, 2106: 마이크, 2107: 이차 전지, 2200: 전지 팩, 2201: 전지 팩, 2202: 전지 팩, 2203: 전지 팩, 2300: 무인 항공기, 2301: 이차 전지, 2302: 로터, 2303: 카메라, 2603: 차량, 2604: 충전 장치, 2610: 태양광 패널, 2611: 배선, 2612: 축전 장치, 6300: 로봇 청소기, 6301: 하우징, 6302: 표시부, 6303: 카메라, 6304: 브러시, 6305: 조작 버튼, 6306: 이차 전지, 6310: 먼지, 6400: 로봇, 6401: 조도 센서, 6402: 마이크, 6403: 상부 카메라, 6404: 스피커, 6405: 표시부, 6406: 하부 카메라, 6407: 장애물 센서, 6408: 이동 기구, 6409: 이차 전지, 8600: 스쿠터, 8601: 사이드 미러, 8602: 축전 장치, 8603: 방향 지시등, 8604: 좌석 아래 수납 공간, 8700: 전동 자전거, 8701: 축전지, 8702: 축전 장치, 8703: 표시부, 8704: 제어 회로

도면

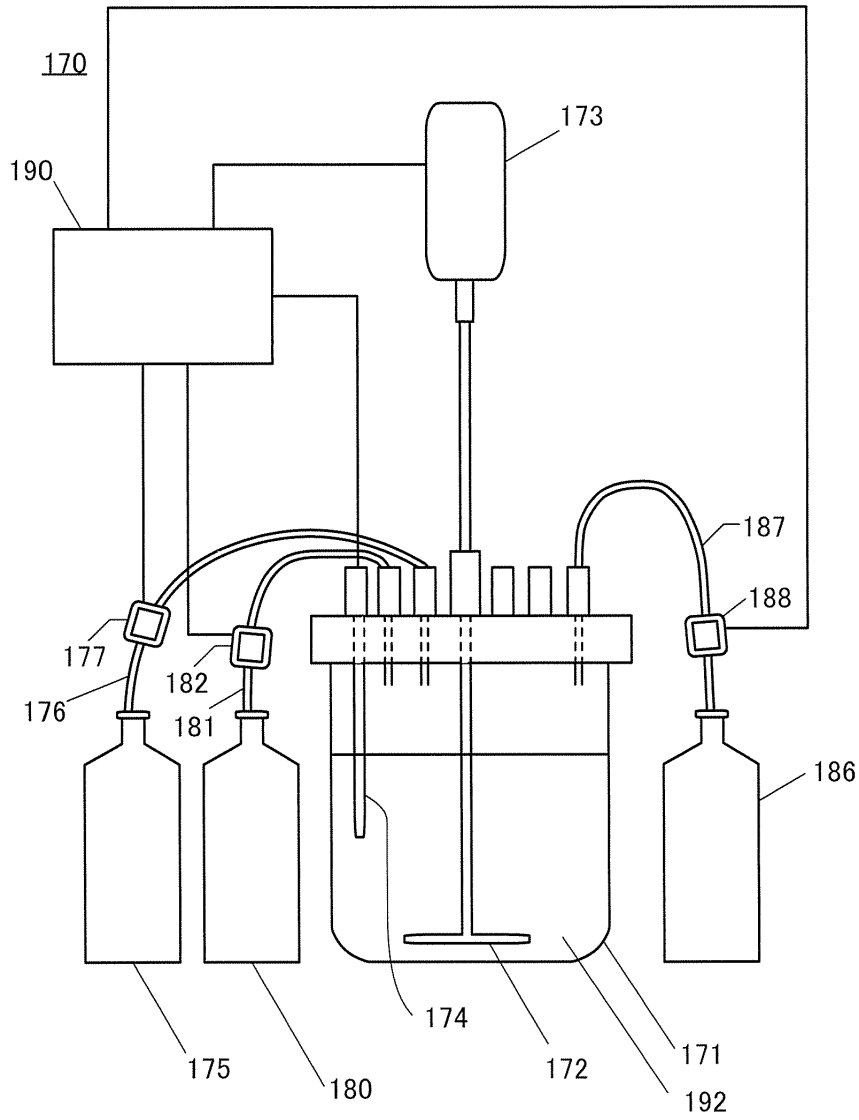
도면1



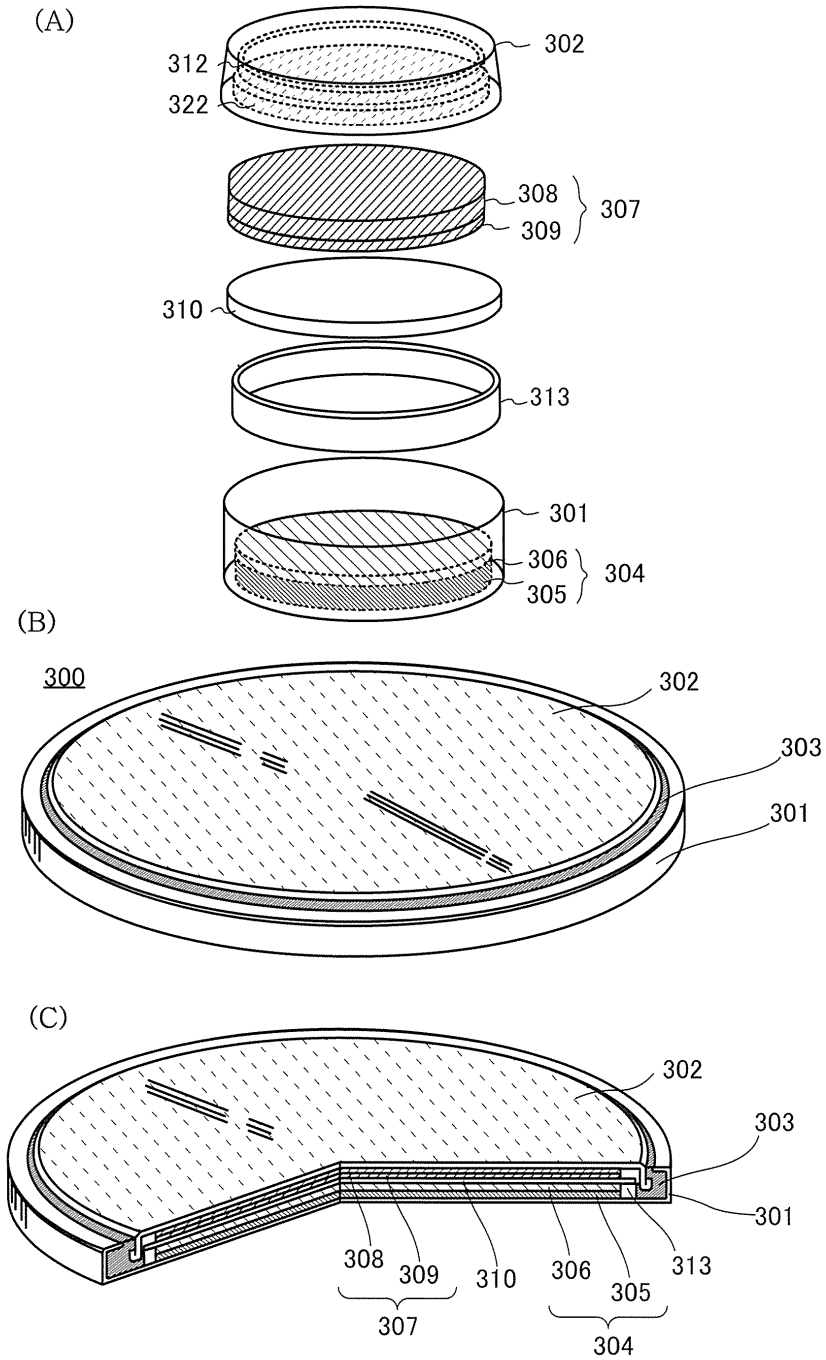
도면2



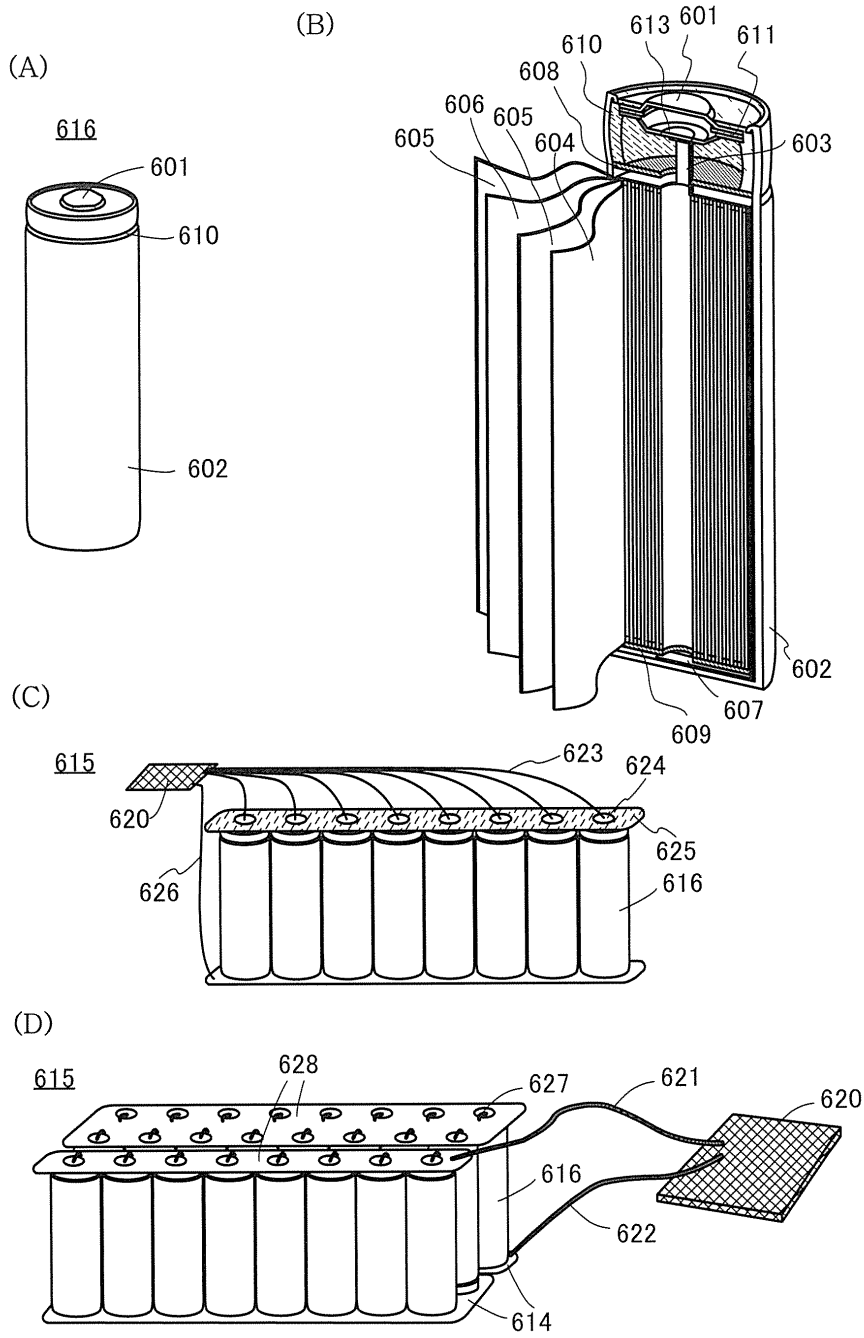
도면3



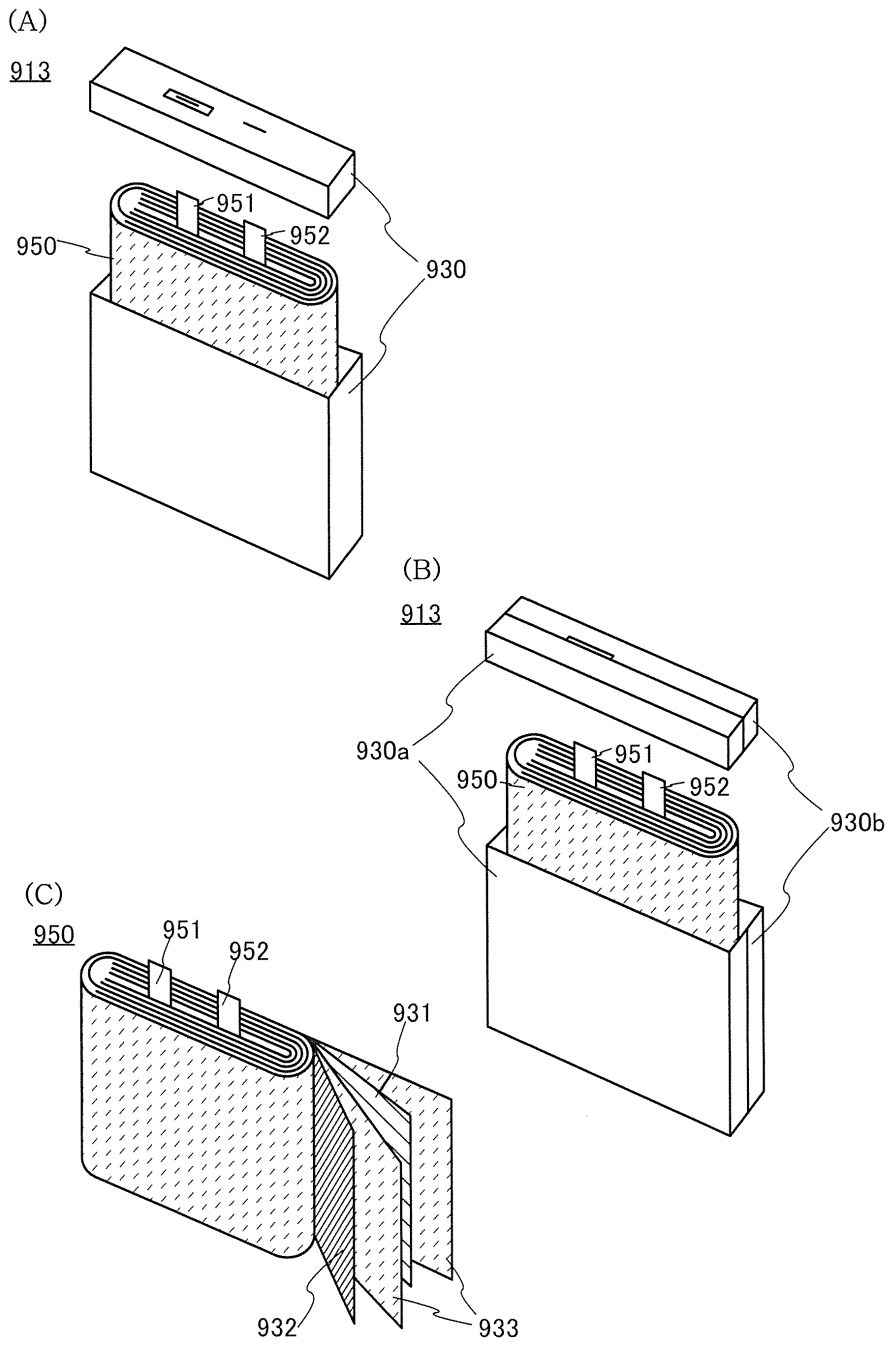
도면4



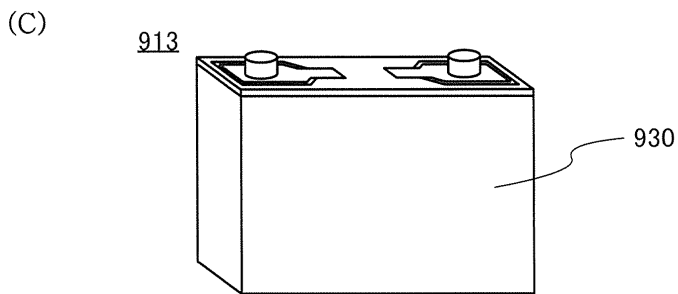
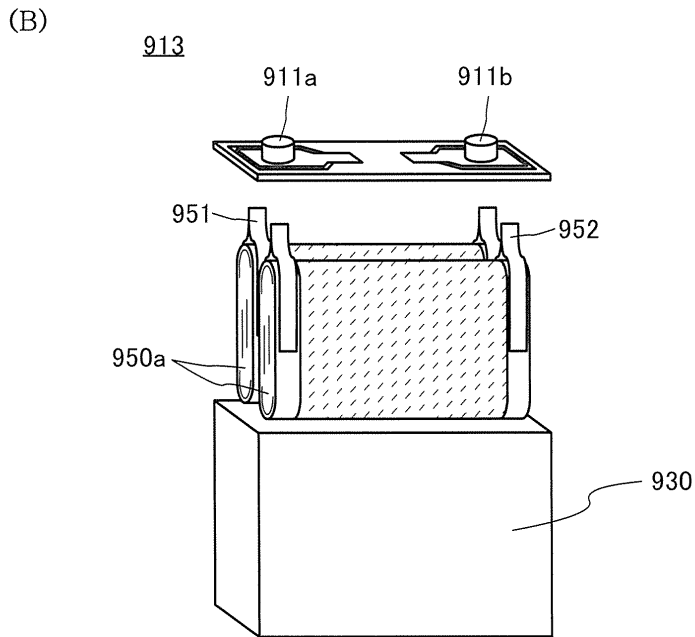
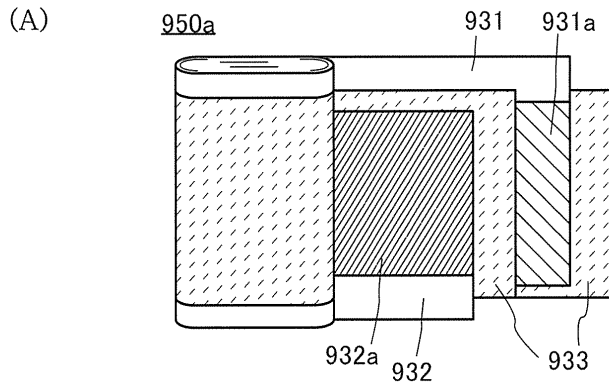
도면5



도면6

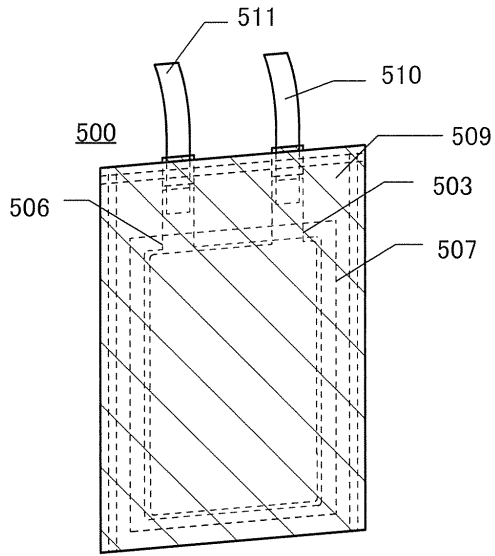


도면7

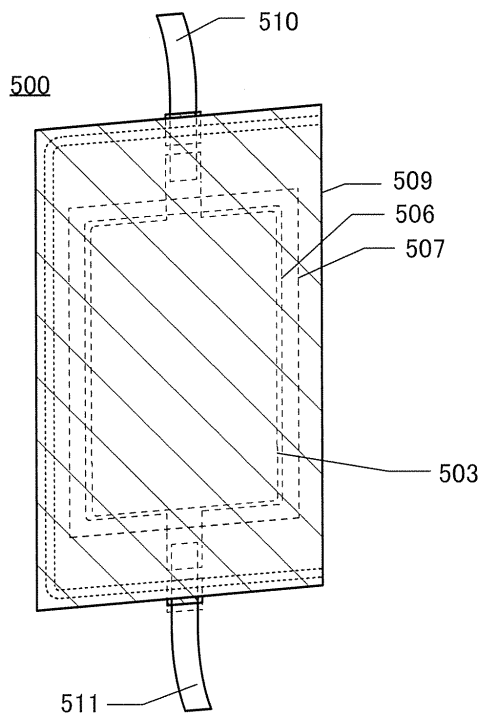


도면8

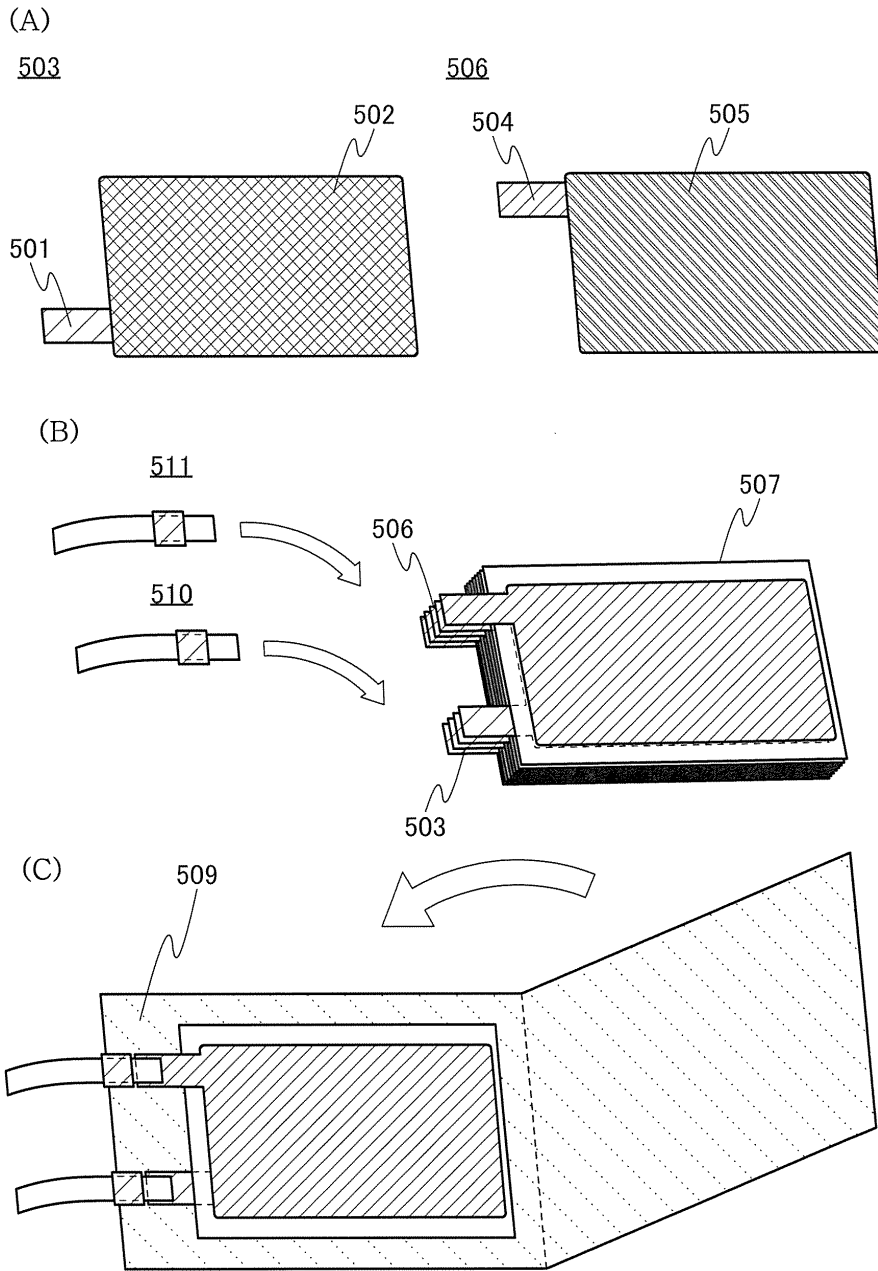
(A)



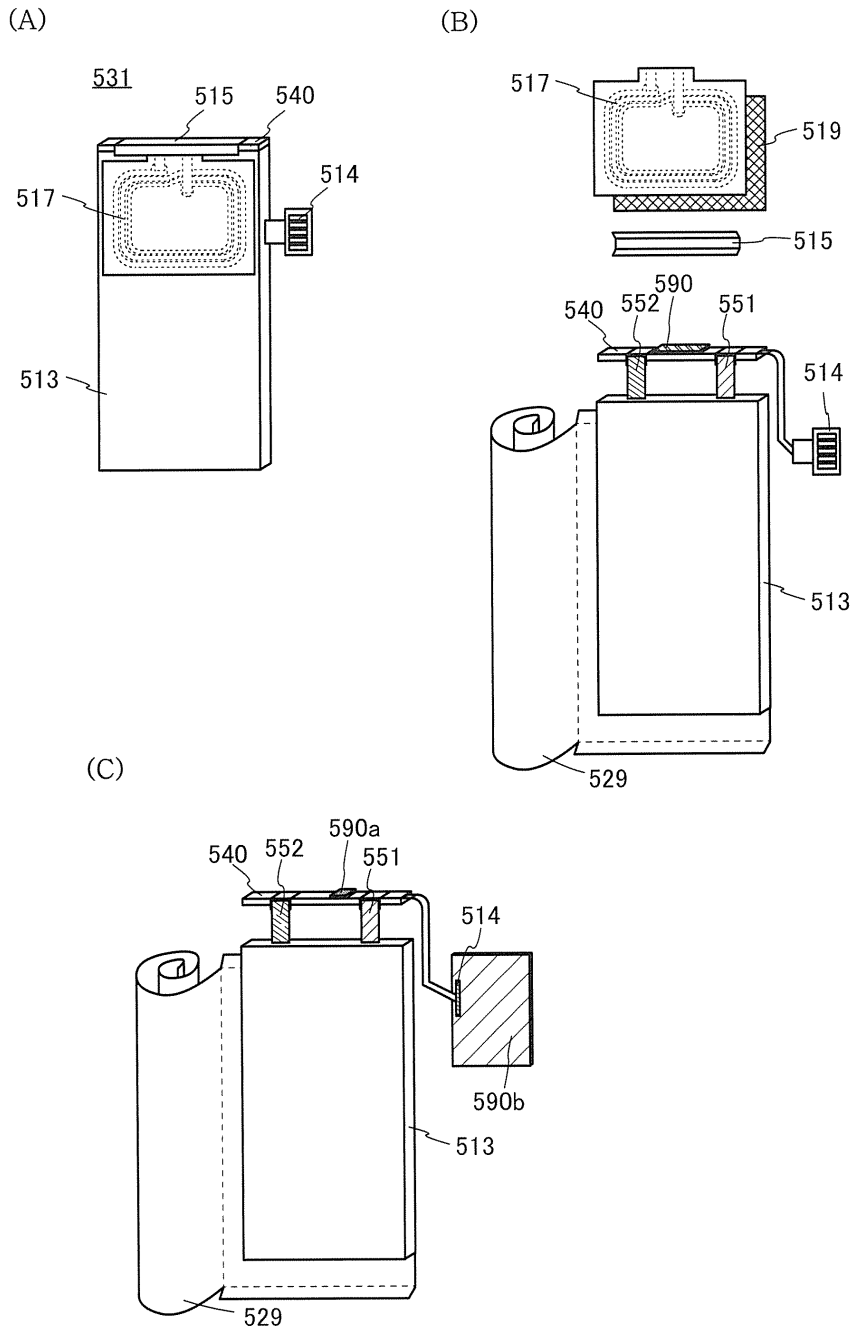
(B)



도면9

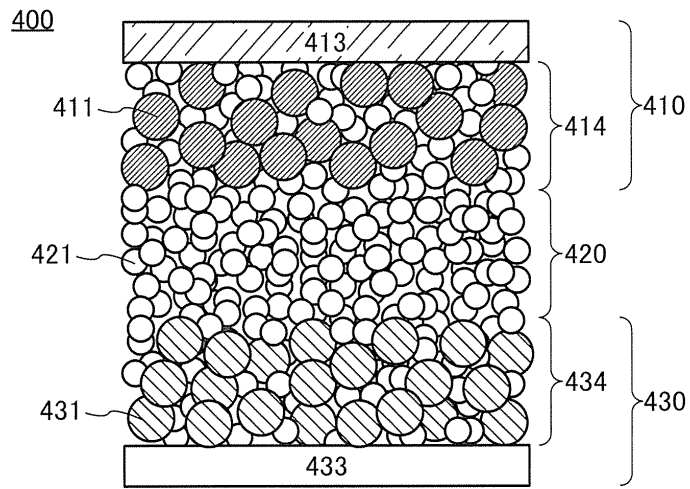


도면10

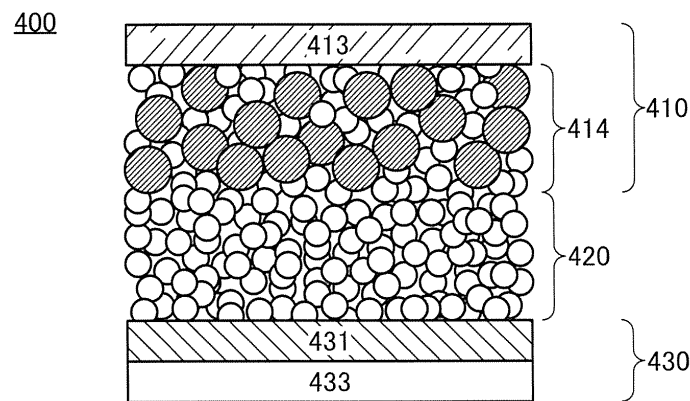


도면11

(A)

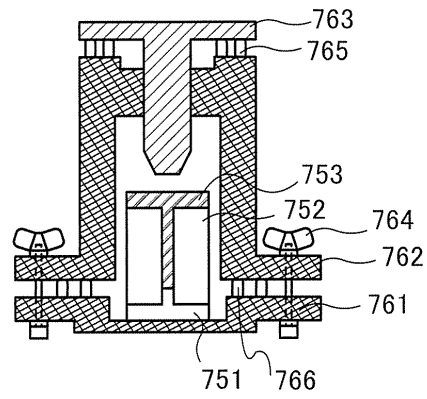


(B)

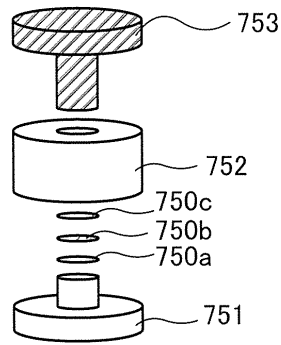


도면12

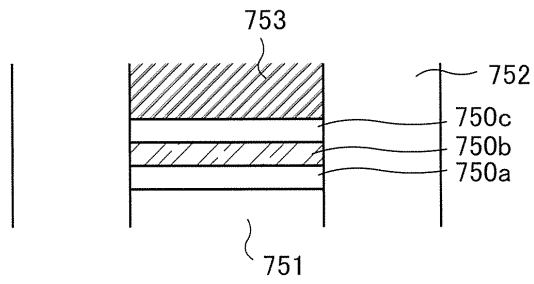
(A)



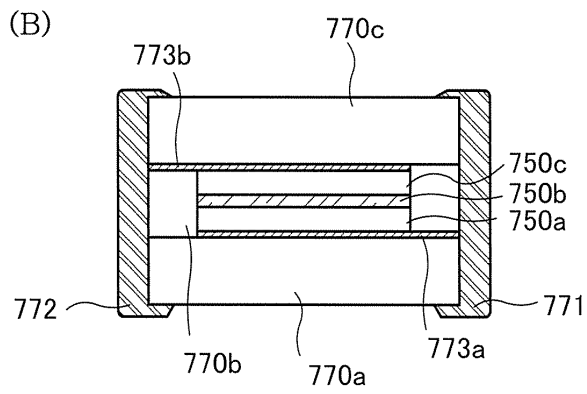
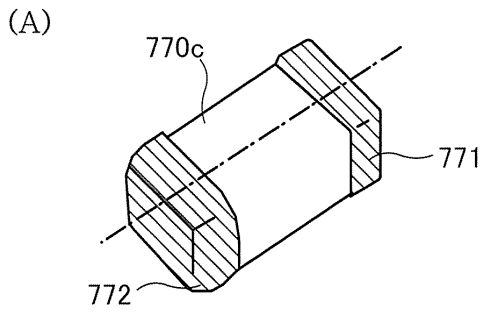
(B)



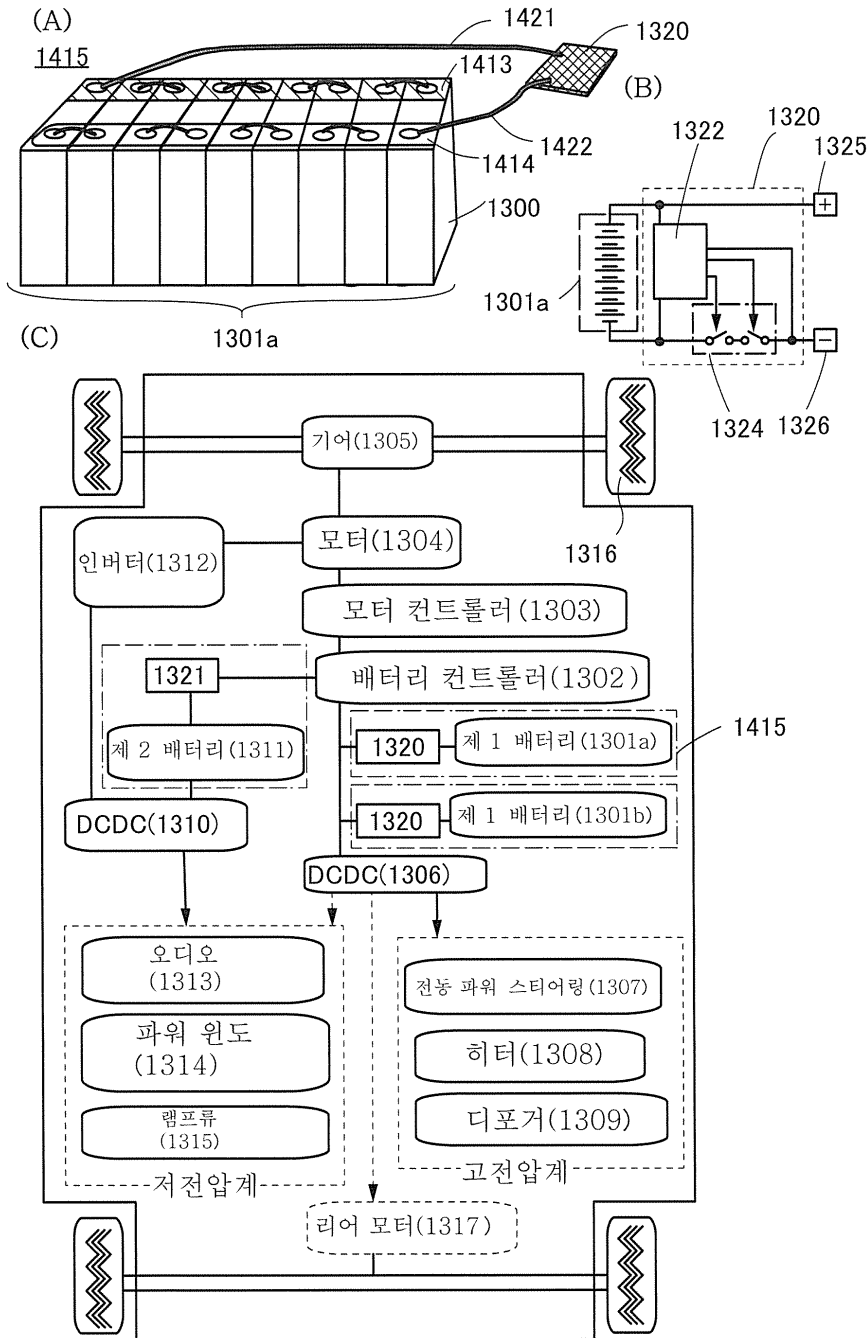
(C)



도면13

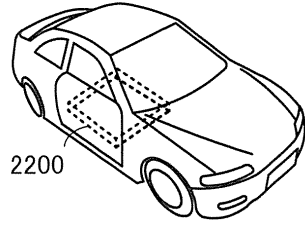


도면14

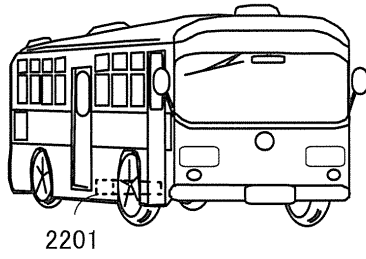


도면15

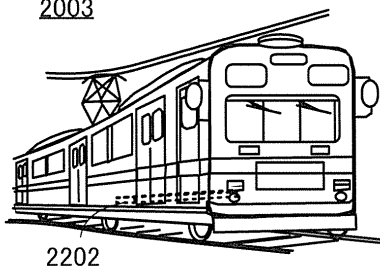
(A) 2001



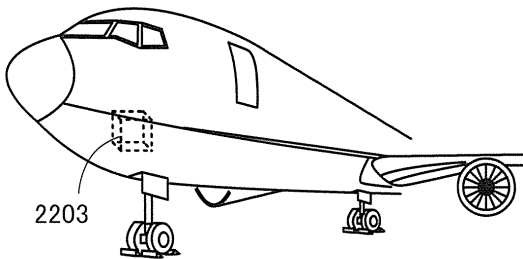
(B) 2002



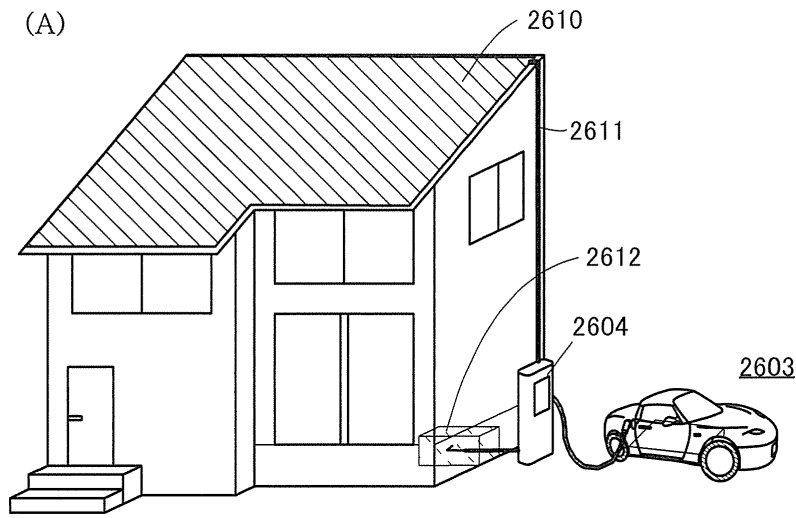
(C) 2003



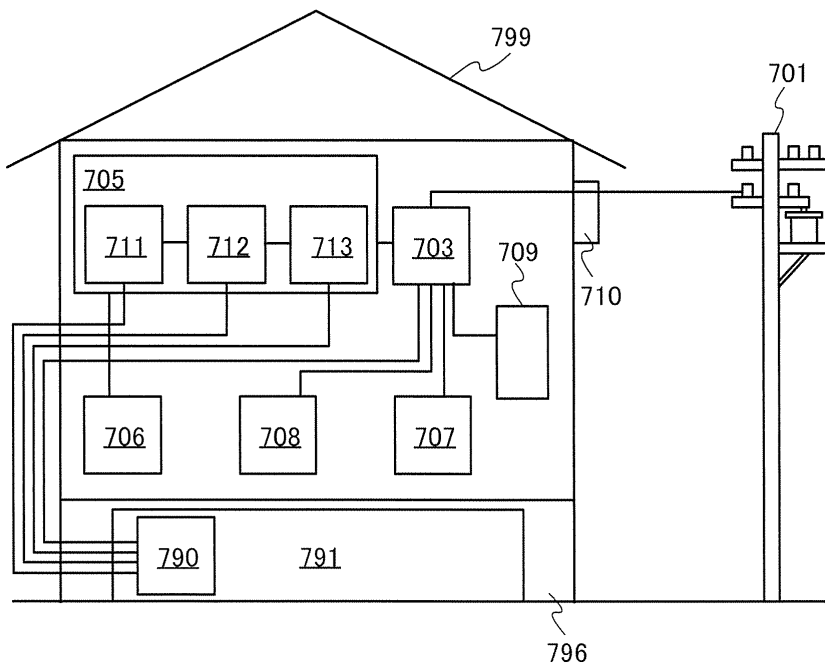
(D) 2004



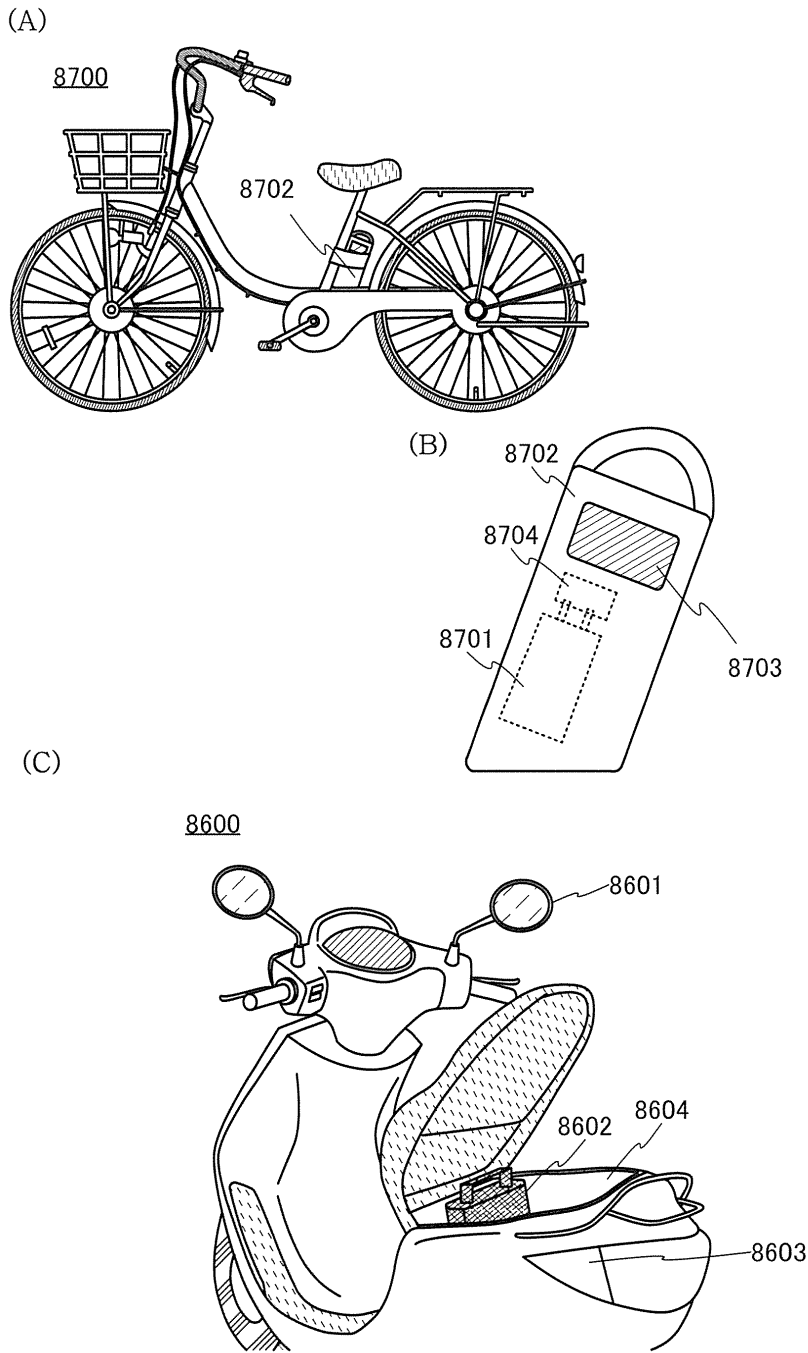
도면16



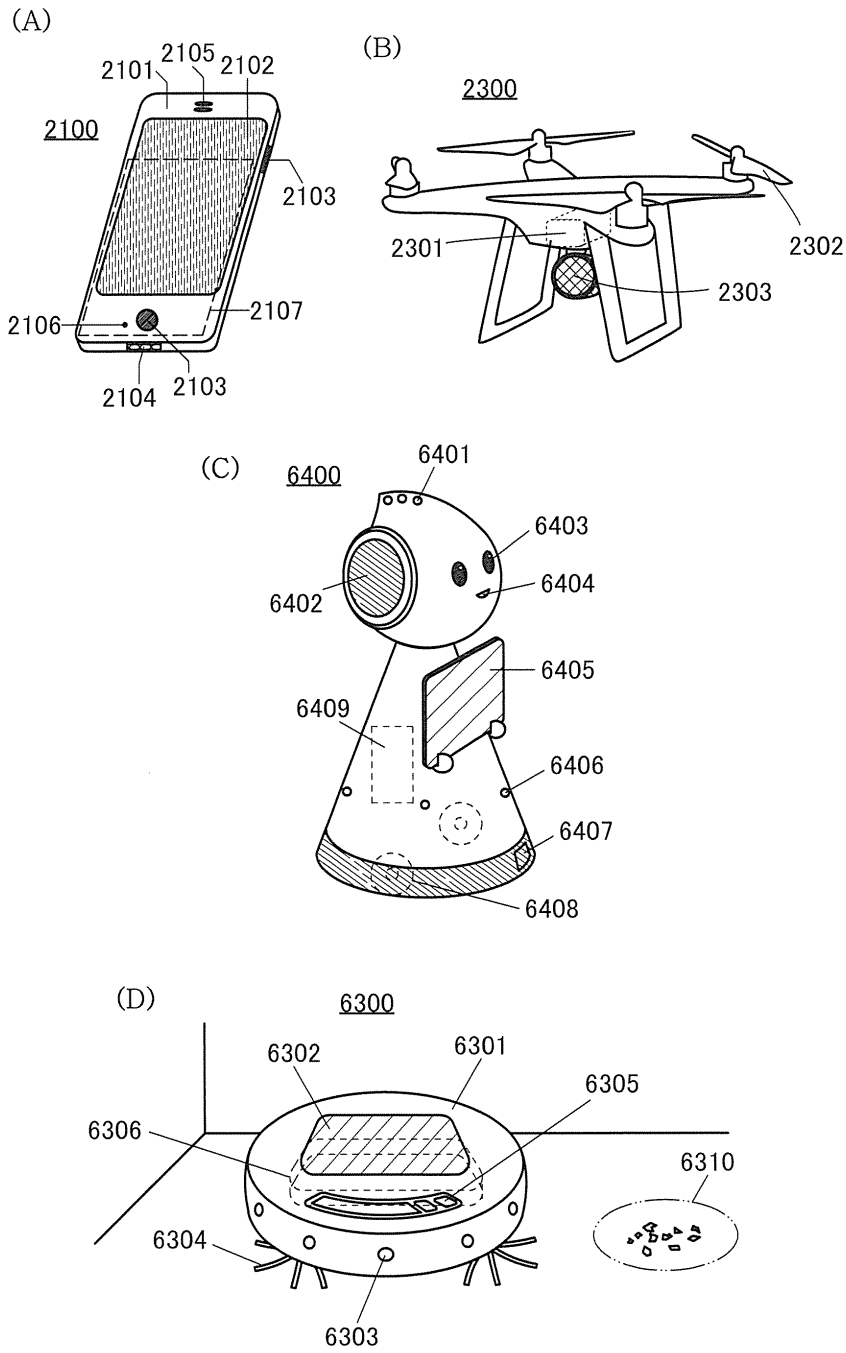
(B)



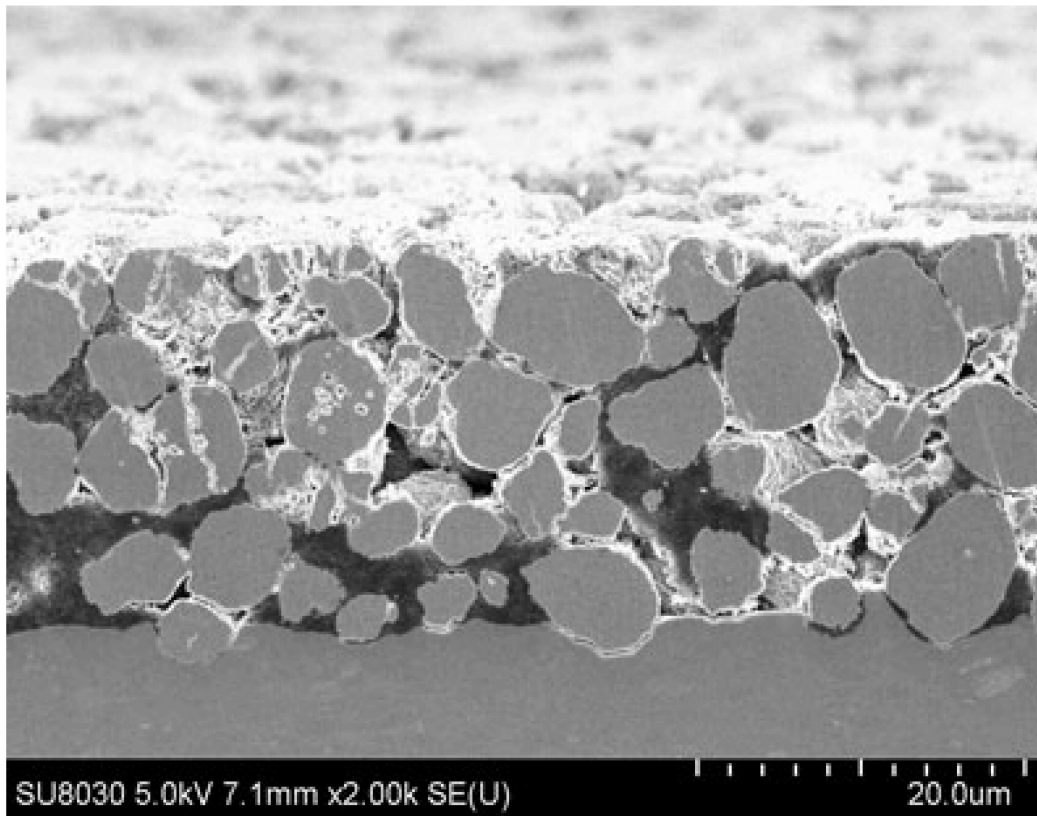
도면17



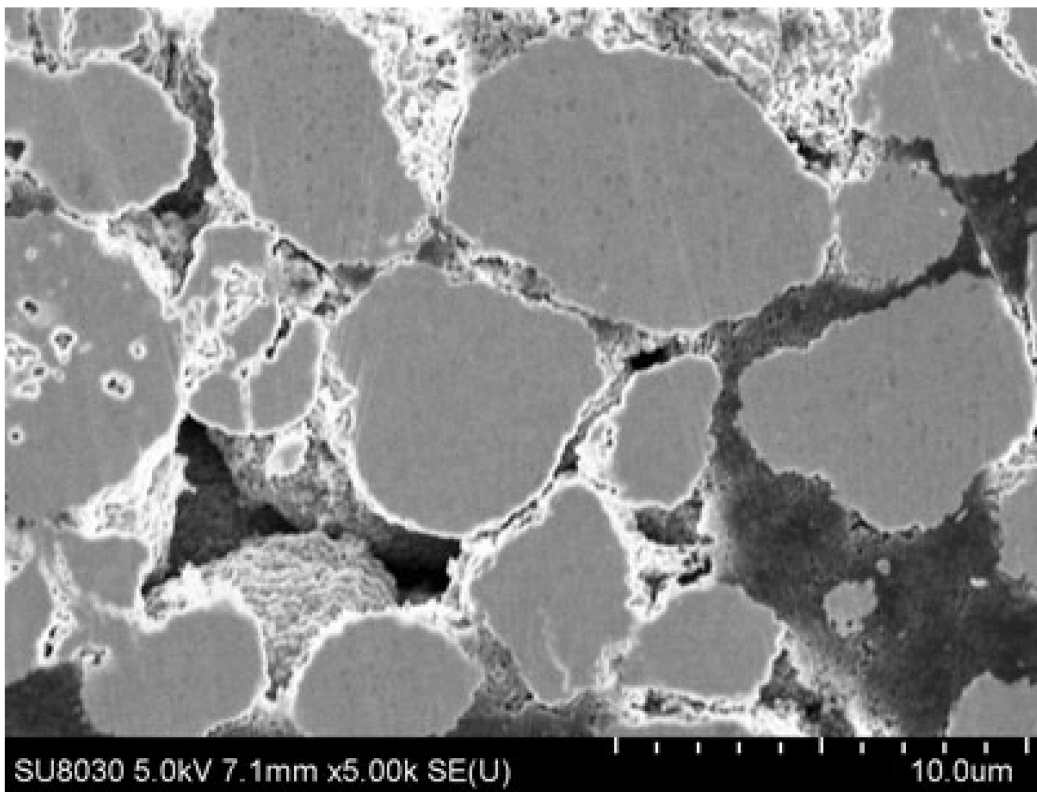
도면18



도면19

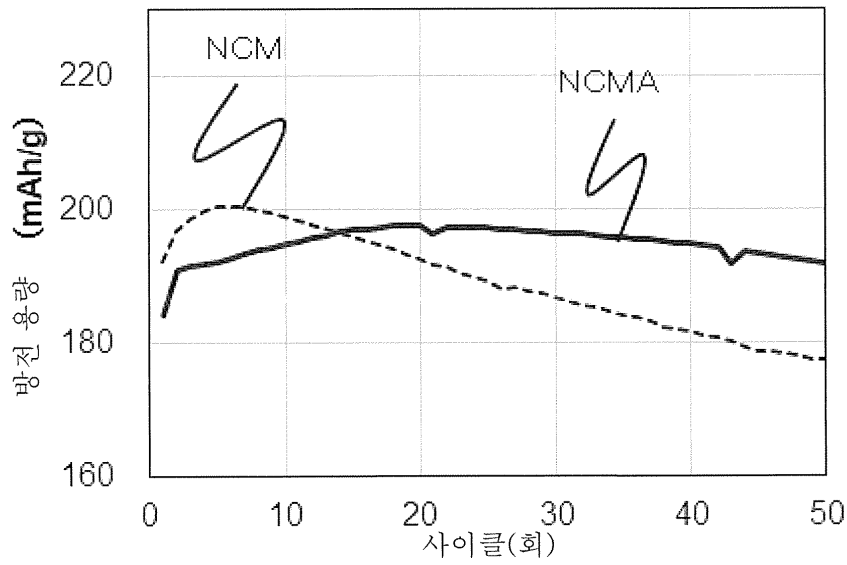


도면20

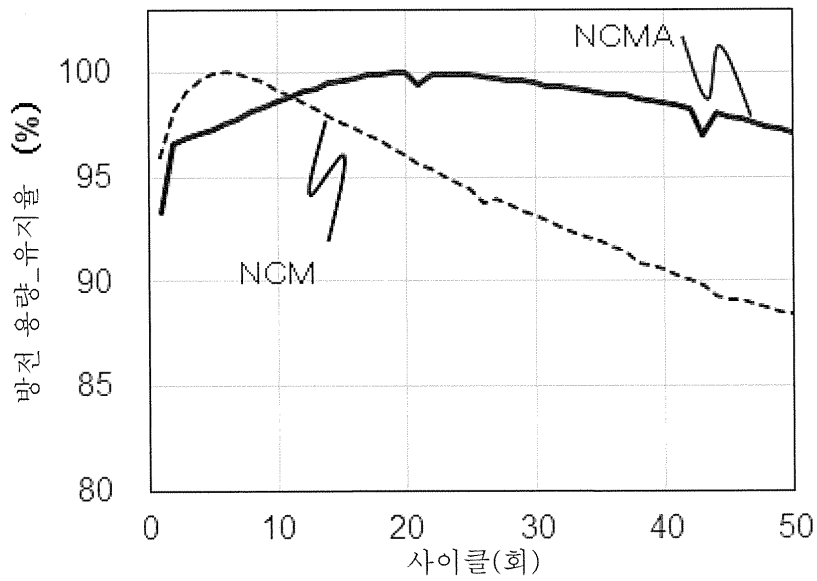


도면21

(A)

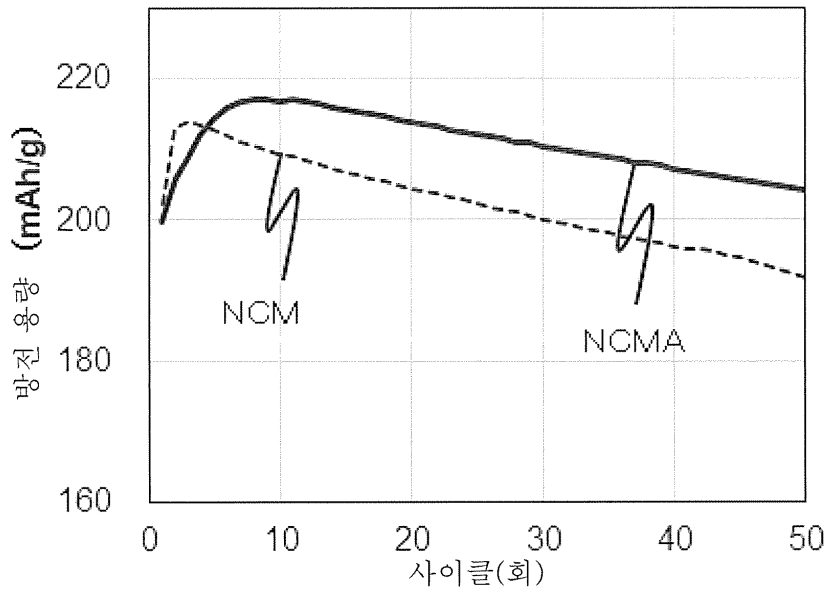


(B)



도면22

(A)



(B)

