



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0154707
(43) 공개일자 2022년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7033619
(22) 출원일자(국제) 2021년03월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2021/051924
(87) 국제공개번호 WO 2021/186288
국제공개일자 2021년09월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-047990 2020년03월18일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
야마자키 슌페이
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
이와키 유지
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
(74) 대리인
황의만

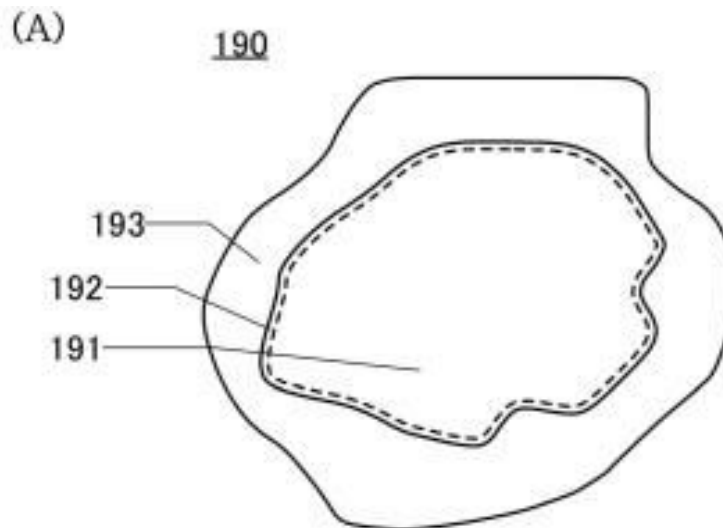
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지, 전자 기기, 및 차량

(57) 요약

충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공한다. 또는 충방전 전압이 높은 양극 활물질을 제공한다. 또는 열화가 적은 충전 장치를 제공한다. 또는 안전성이 높은 충전 장치를 제공한다. 또는 신규 충전 장치를 제공한다. 리튬과, 복수의 전이 금속과, 산소와, 불순물 원소를 포함하는 양극 활물질. 양극 활물질은 표층부를 포함하는 제 1 영역과, 내부에 제공되는 제 2 영역을 가지고, 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 전이 금속의 농도가 상이하다. 또한 제 1 영역과 제 2 영역 사이에 불순물층을 가진다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이차 전지로서,

양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 제 1 영역과, 상기 제 1 영역보다 내측에 제공되는 제 2 영역을 가지고,

상기 제 1 영역 및 상기 제 2 영역은 각각,

리튬과,

산소와,

제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 포함하고,

상기 제 1 전이 금속, 상기 제 2 전이 금속, 및 상기 제 3 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 상이한, 이차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 불순물 원소를 포함하는 불순물층을 가지고,

상기 불순물층은 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에 제공되는, 이차 전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 불순물층은 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역에 포함되는 원소의 상호 확산을 억제하는 기능을 가지는, 이차 전지.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 불순물 원소는 타이타늄, 플루오린, 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 칼슘, 갈륨, 나이오븀, 인, 붕소, 및 실리콘 중 적어도 하나인, 이차 전지.

청구항 5

이차 전지로서,

양극 활물질을 가지고,

상기 양극 활물질은,

제 1 영역과,

상기 제 1 영역보다 내측에 제공되는 제 2 영역과,

상기 제 1 영역보다 외측에 제공되는 제 1 불순물층과,

상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에 제공되는 제 2 불순물층을 가지고,

상기 제 1 영역 및 상기 제 2 영역은 각각,

리튬과,

산소와,

제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 가지고,

상기 제 1 전이 금속, 상기 제 2 전이 금속, 및 상기 제 3 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 상이하고,

상기 제 1 불순물층 및 상기 제 2 불순물층에 포함되는 불순물 원소는 타이타늄, 플루오린, 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 칼슘, 갈륨, 나이오븀, 인, 붕소, 및 실리콘 중 적어도 하나인, 이차 전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 불순물층은 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역에 포함되는 원소의 상호 확산을 억제하는 기능을 가지는, 이차 전지.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 전이 금속은 니켈이고, 상기 제 2 전이 금속은 코발트이고, 상기 제 3 전이 금속은 망가니즈이고,

상기 코발트의 농도는 상기 제 1 영역에서 상기 제 2 영역보다 더 높고,

상기 니켈 및 상기 망가니즈의 농도는 상기 제 1 영역에서 상기 제 2 영역보다 더 낮은, 이차 전지.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 영역은 충방전에 따른 상기 리튬의 확산을 촉진하고, 상기 양극 활물질의 안정화에 기여하는, 이차 전지.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차 전지는 탄소 재료를 가지고,

상기 탄소 재료는 섬유상 탄소, 그래핀, 및 입자상 탄소 중 적어도 하나인, 이차 전지.

청구항 10

전자 기기로서,

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지를 가지는, 전자 기기.

청구항 11

차량으로서,

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 이차 전지를 가지는, 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 양극 활물질을 사용하는 이차 전지 및 그 제작 방법에 관한 것이다. 또는 이차 전지를 가지는 휴대 정보 단말기, 차량 등에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제작 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 명세서 중에서 전자 기기란 축전 장치를 가지는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 가지는 전기 광학 장치, 축전 장치를 가지는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

[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 커패시터 등을 포함한다.

배경 기술

[0005] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지 등 여러 가지 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 고출력이고 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화기, 스마트폰, 또는 노트북형 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 또는 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린에너지 자동차 등, 반도체 산업의 발전과 함께 그 수요가 급속하게 확대되고 있으며, 반복적으로 충전할 수 있는 에너지 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 있어 불가결한 것이 되었다.

[0006] 그러므로 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성 향상 및 고용량화를 위하여 양극 활물질의 개량이 검토되고 있다 (예를 들어 특허문헌 1).

[0007] 또한 축전 장치에 요구되는 특성으로서는 다양한 동작 환경에서의 안전성, 장기 신뢰성의 향상 등이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2019-21456호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 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 열화가 적은 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 열화가 적은 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.

[0010] 또한 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0011] 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.

[0012] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지가 탑재되고, 항속 거리가 길고, 구체적으로는 1충전 주행 거리(충전 주행 거리)가 300km 이상, 바람직하게는 500km 이상인 차량을 제공하는 것도 과제 중 하나로 한다. 또한 1충전 주행 거리란, 충전소 등의 외부 전원에 의하여 차량 탑재용 이차 전지를 충전하고 나서 외부 전원을 사용하여 다시 충전할 때까지에 차량이 실제로 주행하는 주행 거리를 가리킨다. 즉, 1충전 주행 거리는, 외부 전원을 사용하여 이차 전지를 한 번 충전하여 만충전으로 한 상태에서 주행 가능한 최장 거리에 상당하고, 한 번 충전 시의 주행 거리라고 할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 형태는 양극 활물질을 가지는 이차 전지이고, 양극 활물질은 제 1 영역과, 제 1 영역보다 내측에

제공되는 제 2 영역을 가지고, 제 1 영역 및 상기 제 2 영역은 각각 리튬과, 산소와, 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 포함하고, 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 제 1 영역과 제 2 영역 사이에서 상이한 이차 전지이다.

[0014] 상기에서 양극 활물질은 불순물 원소를 포함하는 불순물층을 가지고, 불순물층은 제 1 영역과 제 2 영역 사이에 제공되는 것이 바람직하다.

[0015] 상기에서 불순물층은 제 1 영역과 제 2 영역에 포함되는 원소의 상호 확산을 억제하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.

[0016] 상기에서 불순물 원소는 타이타늄, 플루오린, 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 칼슘, 갈륨, 나이오븀, 인, 붕소, 및 실리콘 중 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0017] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 양극 활물질을 가지는 이차 전지이고, 양극 활물질은 제 1 영역과, 제 1 영역보다 내측에 제공되는 제 2 영역과, 제 1 영역보다 외측에 제공되는 제 1 불순물층과, 제 1 영역과 제 2 영역 사이에 제공되는 제 2 불순물층을 가지고, 제 1 영역 및 제 2 영역은 각각 리튬과, 산소와, 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 포함하고, 제 1 전이 금속, 제 2 전이 금속, 및 제 3 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 제 1 영역과 제 2 영역 사이에서 상이하고, 제 1 불순물층 및 제 2 불순물층에 포함되는 불순물 원소는 타이타늄, 플루오린, 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 칼슘, 갈륨, 나이오븀, 인, 붕소, 및 실리콘 중 적어도 하나인 이차 전지이다.

[0018] 또한 상기에서 불순물층은 제 1 영역과 제 2 영역에 포함되는 원소의 상호 확산을 억제하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.

[0019] 또한 상기에서 제 1 전이 금속은 니켈이고, 제 2 전이 금속은 코발트이고, 제 3 전이 금속은 망가니즈이고, 코발트의 농도는 제 1 영역에서 제 2 영역보다 더 높고, 니켈 및 망가니즈의 농도는 제 1 영역에서 제 2 영역보다 더 낮은 것이 바람직하다. 코발트는 자원이 한정되기 때문에, 코발트의 사용량을 줄이면 양극 활물질의 재료 가격을 절감할 수 있다. 니켈은 코발트에 비하여 자원이 풍부하고, 또한 친환경적인 전이 금속이라고 할 수 있고, 저가격의 이차 전지를 제작하는 경우에는 코발트보다 니켈을 많이 사용하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한 상기에서 제 1 영역은 충방전에 따른 리튬의 확산을 촉진하고, 양극 활물질의 안정화에 기여하는 것이 바람직하다.

[0021] 또한 상기에서 이차 전지는 탄소 재료를 포함하고, 탄소 재료는 섬유상 탄소, 그래핀, 및 입자상 탄소 중 적어도 하나인 것이 바람직하다. 이들 탄소 재료는 도전재(도전 부여제, 도전 조제라고도 불림)로서 사용된다. 복수의 활물질 사이에 도전재를 부착시킴으로써 복수의 활물질들이 서로 전기적으로 접촉되고, 도전성이 높아진다. 또한 '부착'이란, 활물질과 도전재가 물리적으로 밀착되는 것만을 가리키는 것이 아니며, 공유 결합이 생기는 경우, 반데르발스 힘에 의하여 결합되는 경우, 활물질의 표면의 일부를 도전재가 덮는 경우, 활물질의 표면 요철에 도전재가 들어가는 경우, 서로 접하지 않아도 전기적으로 접촉되는 경우 등을 포함하는 개념인 것으로 한다. 또한 섬유상 탄소는 카본 나노 튜브(CNT라고도 불림) 등을 가리킨다. 그래핀은 얇은 면상의 형상을 가지기 때문에, 다른 탄소 재료보다 소량으로 전도 패스를 효율적으로 형성할 수 있고, 활물질의 비율을 높게 할 수 있어, 전극의 부피당 용량이 향상된다. 이에 의하여 이차 전지의 소형화, 고용량화가 가능해진다. 또한 그래핀을 사용하면 급속 충방전으로 인한 용량 저하를 억제할 수 있다. 본 명세서 등에서 그래핀은 단층 뿐만 아니라 멀티 그래핀, 다층 그래핀을 포함한다. 다층 그래핀은 예를 들어 2층 이상 100층 이하의 탄소 시트를 가지는 것을 가리킨다. 또한 입자상 탄소는 카본 블랙(피네스 블랙, 아세틸렌 블랙(AB라고도 불림), 흑연 등)을 가리킨다. 또한 도전재는 그래핀을 포함하는 것이 바람직하다. 도전재로서 그래핀을 사용함으로써, 충방전에 따른 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있을 가능성이 있다. 예를 들어, 충방전 시에 양이온 혼합(cation mixing)의 영향으로 인하여 양극 활물질의 표층부로부터 열화되는 경우가 있다. 이 경우, 도전재가 그래핀을 포함함으로써 상기 열화를 억제할 수 있을 가능성이 있다.

[0022] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 상술한 이차 전지를 가지는 전자 기기이다.

[0023] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 상술한 이차 전지를 가지는 차량이다. 상기 양극 활물질을 사용하는 것은, 에너지 밀도가 높으며 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 실현할 수 있기 때문에, 복수의 이차 전지가 수납된 대형 전지가 탑재되는 차세대 클린 에너지 자동차, 예를 들어 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차 등에 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 형태에 의하여 에너지 밀도가 높으며 충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는 에너지 밀도가 높으며 충방전 전압이 높은 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는 열화가 적은 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는 신규 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는 충방전 용량이 큰 이차 전지를 제공할 수 있다. 또는 충방전 전압이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또는 열화가 적은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또는 수명이 긴 이차 전지를 제공할 수 있다. 또는 신규 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0025] 1충전 주행 거리를 늘리기 위하여 이차 전지의 개수를 증가시켜 용량을 늘리면, 차량의 총중량이 증가하여 차량을 이동시키는 에너지가 늘어나기 때문에, 1충전 주행 거리가 짧아질 우려가 있다. 본 발명의 일 형태에서 개시(開示)하는 에너지 밀도가 높은 이차 전지를 사용함으로써, 같은 중량의 이차 전지를 탑재하는 차량의 총중량을 거의 변화시키지 않고 1충전 주행 거리를 늘릴 수 있다.
- [0026] 따라서 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 축전 장치를 탑재한 차량을 제공할 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 물질, 활물질, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다.
- [0028] 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, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재에서 이들 외의 효과가 추출될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 단면도의 예이다.
- 도 2의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 단면도의 예이다.
- 도 3의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 단면도의 예이다.
- 도 4의 (A1), (B1), (C1), (D1), 및 (E1)은 양극 활물질의 사시도의 예이다. 도 4의 (A2), (B2), (C2), (D2), 및 (E2)는 양극 활물질의 단면도의 예이다.
- 도 5의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 제작 방법예를 설명하는 도면이다.
- 도 6은 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.
- 도 7은 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.
- 도 8의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 양극의 예를 설명하는 단면도이다.
- 도 9의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 10의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 11의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 12의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 13의 (A)는 이차 전지를 설명하는 상면도이고, 도 13의 (B)는 이차 전지를 설명하는 단면도이다.
- 도 14의 (A) 내지 (C)는 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 15의 (A) 내지 (C)는 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 16의 (A)는 본 발명의 일 형태를 나타낸 전지 팩의 사시도이고, 도 16의 (B)는 전지 팩의 블록도이고, 도 16의 (C)는 모터를 가지는 차량의 블록도이다.
- 도 17의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 설명하는 도면이다.
- 도 18의 (A) 및 (B)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이고, 도 18의 (C) 내지 (F)는 수송용 차량의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 19의 (A)는 전동 자전거를 나타낸 도면이고, 도 19의 (B)는 전동 자전거의 이차 전지를 나타낸 도면이고,

도 19의 (C)는 전동 바이크를 설명하는 도면이다.

도 20의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 도면이고, 도 20의 (B)는 손목시계형 디바이스의 사시도이고, 도 20의 (C)는 손목시계형 디바이스의 측면을 설명하는 도면이고, 도 20의 (D)는 헤드 마운트 디스플레이를 설명하는 사시도이다.

도 21은 입자(190)의 반지름을 1로 한 경우의 영역(191)의 반지름비와, 영역(191) 및 영역(193)의 부피비를 나타낸 그래프이다.

도 22의 (A)는 영역(191)에 NCM811을 사용하고 영역(193)에 LiCoO_2 를 사용한 경우의 영역(191)의 반지름과 중량당 방전 용량의 그래프이고, 도 22의 (B)는 영역(191)에 LiCoO_2 를 사용하고 영역(193)에 NCM811을 사용한 경우의 영역(191)의 반지름과 중량당 방전 용량의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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.
- [0031] 또한 본 명세서 등에 있어서 결정면 및 방향은 밀러 지수(Miller index)로 나타낸다. 결정학에서 결정면 및 방향의 표기는 숫자 위에 바를 덧붙이지만, 본 명세서 등에서는 출원 표기의 제약상 숫자 위에 바를 덧붙이는 대신 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 덧붙여 표현하는 경우가 있다. 또한 결정 내의 방향을 나타내는 개별 방위는 []로, 등가의 방향 모두를 나타내는 집합 방위는 <>로, 결정면을 나타내는 개별면은 ()로, 등가의 대칭성을 가지는 집합면은 {}로 각각 표현한다.
- [0032] 본 명세서 등에 있어서 편석이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어 B)가 공간적으로 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.
- [0033] 본 명세서 등에 있어서 활물질 등의 입자의 표층부는 예를 들어 표면으로부터 50nm 이내, 더 바람직하게는 35nm 이내, 더욱 바람직하게는 20nm 이내, 가장 바람직하게는 10nm 이내의 영역이다. 금 또는 크랙(crack)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 한다. 또한 본 명세서 등에서 입자란 구형(단면 형상이 원형인 것)만을 가리키는 것이 아니고, 각각의 입자의 단면 형상이 타원형, 장방형, 사다리꼴, 팔체, 모서리가 둥그스름한 사각형, 비대칭 형상 등을 들 수 있으며, 각 입자는 부정형이어도 좋다.
- [0034] 본 명세서 등에 있어서 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 가지는 층상 암염형 결정 구조란, 양이온과 음이온이 번갈아 배열되는 암염형 이온 배열을 가지고 전이 금속과 리튬이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에 리튬의 2차원적인 확산이 가능한 결정 구조를 말한다. 또한 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 있어도 좋다. 또한 층상 암염형 결정 구조는, 엄밀하게 말하자면 암염형 결정의 격자가 변형된 구조를 가지는 경우가 있다.
- [0035] 또한 본 명세서 등에 있어서 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 번갈아 배열된 구조를 말한다. 또한 양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.
- [0036] 또한 본 명세서 등에 있어서 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 가지는 03'형 결정 구조는 공간군 $R\bar{3}m$ 에 속하고, 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지한다. 또한 본 구조의 CoO_2 층의 대칭성은 03형과 같다. 따라서 본 구조를 본 명세서 등에서는 03'형 결정 구조라고 부른다. 또한 03'형 결정 구조에서는 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있을 수 있다.
- [0037] 또한 03'형 결정 구조는 층간에 리튬을 랜덤으로 가지지만 CdCl_2 형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 CdCl_2 형과 유사한 결정 구조는, 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 단순하며 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 가지지 않는 것이 알려져 있다.
- [0038] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 가진다. 03'형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 가지는 것으로 추정된다. 또한 본 명세서 등에서는 음이온이 ABCABC와 같이 3층이 서로 어긋나도록 적층되는 구조이면, 입방 최조밀 쌓임 구조라고 부른다. 그러므로 음이온은 엄밀한 입방 격자가 아니어도 된다. 동시에, 결정은 현실에서는 반드시 결함을 가지기 때문에 분석 결과가 반드시

시 이론과 같지 않아도 된다. 예를 들어 전자선 회절 또는 TEM 이미지 등의 FFT(고속 푸리에 변환)에서, 이론상의 위치와 약간 다른 위치에 스폿이 나타나도 좋다. 예를 들어 이론상의 위치와의 방위 차이가 5° 이하 또는 2.5° 이하이면 입방 최조밀 쌓임 구조를 가진다고 하여도 좋다.

[0039] 층상 암염형 결정과 암염형 결정이 접할 때, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 또는 상기 현상은 다음과 같이 설명할 수도 있다. 입방정의 결정 구조의 (111) 면에서의 음이온은 삼각형 배열을 가진다. 층상 암염형은 공간군 R-3m이고 능면체 구조이지만, 구조의 이해를 용이하게 하기 위하여 일반적으로 복합 육방 격자로 표현되고, 층상 암염형의 (0001) 면은 육각 격자를 가진다. 입방정 (111) 면의 삼각 격자는 층상 암염형의 (0001) 면의 육각 격자와 같은 원자 배열을 가진다. 양쪽의 격자가 정합성을 가진다는 것을 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치한다고 할 수 있다. 다만, 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m과 다르기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과 암염형 결정에서 다르다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, O3'형 결정, 및 암염형 결정에서 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치할 때, 결정의 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.

[0040] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지에 대해서는, TEM(Transmission Electron Microscope, 투과 전자 현미경) 이미지, STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, 주사 투과 전자 현미경) 이미지, HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM, 고각 산란 환상 암시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지, ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, 환상 명시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지 등으로부터 판단할 수 있다. XRD(X-ray Diffraction, X선 회절), 전자선 회절, 중성자선 회절 등도 판단 재료로 할 수 있다. TEM 이미지 등에서는 양이온과 음이온의 배열이 밝은 선과 어두운 선의 반복으로서 관찰될 수 있다. 층상 암염형 결정과 암염형 결정에서 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하면, 결정 간에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 형성하는 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰될 수 있다. 또한 TEM 이미지 등에서 산소, 플루오린을 비롯한 경원소는 명확하게 관찰될 수 없는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0041] 또한 본 명세서 등에 있어서 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 가지는 삽입·탈리 가능한 리튬이 모두 탈리되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 LiCoO_2 의 이론 용량은 274mAh/g 이고, LiNiO_2 의 이론 용량은 274mAh/g 이고, LiMn_2O_4 의 이론 용량은 148mAh/g 이다.

[0042] 또한 본 명세서 등에 있어서 삽입·탈리 가능한 리튬이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도를 0으로 하고, 양극 활물질이 가지는 삽입·탈리 가능한 리튬이 모두 탈리되었을 때의 충전 심도를 1로 한다.

[0043] 또한 본 명세서 등에 있어서 충전이란, 전지 내에서 양극으로부터 음극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 양극으로부터 음극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온을 탈리시키는 것을 충전이라고 한다. 또한 충전 심도가 0.7 이상 0.9 이하인 양극 활물질을 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 부르는 경우가 있다.

[0044] 마찬가지로 방전이란, 전지 내에서 음극으로부터 양극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 음극으로부터 양극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온을 삽입하는 것을 방전이라고 한다. 또한 충전 심도가 0.06 이하의 양극 활물질, 또는 고전압으로 충전된 상태에서부터 충전 용량의 90% 이상의 용량이 방전된 양극 활물질을 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다.

[0045] 또한 본 명세서 등에 있어서 불균형한 상변화란 물리량의 비선형 변화가 일어나는 현상을 말한다. 예를 들어 용량(Q)을 전압(V)으로 미분(dQ/dV)함으로써 얻어지는 dQ/dV 곡선에서의 피크 주변에서는 불균형한 상변화가 일어나 결정 구조가 크게 변화되어 있는 것으로 생각된다.

[0046] 이차 전지는 예를 들어 양극 및 음극을 가진다. 양극을 구성하는 재료로서 양극 활물질이 있다. 양극 활물질은 예를 들어 충방전 용량에 기여하는 반응을 일으키는 물질이다. 또한 양극 활물질은 그 일부에 충방전 용량에 기여하지 않는 물질을 포함하여도 좋다.

[0047] 본 명세서 등에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 양극 재료 또는 이차 전지용 양극재 등으로 표현되는 경우가 있다. 또한 본 명세서 등에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화합물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 조성물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 복합체를 가지는 것이 바람직하다.

- [0048] 방전 레이트란, 전지 용량에 대한 방전 시의 전류의 상대적인 비율이고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 $X(Ah)$ 의 전지에서 1C 상당의 전류는 $X(A)$ 이다. $2X(A)$ 의 전류로 방전시킨 경우에는 2C로 방전시켰다고 하고, $X/5(A)$ 의 전류로 방전시킨 경우에는 0.2C로 방전시켰다고 한다. 또한 충전 레이트도 마찬가지이고, $2X(A)$ 의 전류로 충전시킨 경우에는 2C로 충전시켰다고 하고, $X/5(A)$ 의 전류로 충전시킨 경우에는 0.2C로 충전시켰다고 한다.
- [0049] 정전류 충전이란 예를 들어, 충전 레이트를 일정하게 하여 충전을 수행하는 방법을 가리킨다. 정전압 충전이란 예를 들어 충전이 상한 전압에 도달하면, 전압을 일정하게 하여 충전을 수행하는 방법을 가리킨다. 정전류 방전이란 예를 들어, 방전 레이트를 일정하게 하여 방전을 수행하는 방법을 가리킨다.
- [0050] 또한 본 명세서 등에서 어떤 수치 A 근방의 값이란, 0.9A 이상 1.1A 이하의 값을 가리키는 것으로 한다.
- [0051] (실시형태 1)
- [0052] 본 발명의 일 형태의 입자는 이차 전지의 전극의 재료로서 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 입자는 활물질로서 기능한다. 활물질은 예를 들어 충방전 용량에 기여하는 반응을 일으키는 물질이다. 또한 활물질은 그 일부에 충방전 용량에 기여하지 않는 물질을 포함하여도 좋다.
- [0053] 또한 본 발명의 일 형태의 입자는 특히 이차 전지의 양극 재료로서 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 입자는 특히 양극 활물질로서 기능한다. 양극 활물질은 예를 들어 충방전 용량에 기여하는 반응을 하는 물질이며 양극의 재료로서 사용되는 물질이다. 또한 양극 활물질은 그 일부에 충방전 용량에 기여하지 않는 물질을 포함하여도 좋다. 적어도 리튬과 전이 금속과 산소를 포함하는 입자, 활물질, 양극 재료, 또는 양극 활물질을 복합 산화물이라고 하여도 좋다.
- [0054] 도 1의 (A)는 본 발명의 일 형태의 입자(190)의 단면의 일례이다. 도 1의 (A)에 나타난 입자(190)는 영역(191), 영역(192), 및 영역(193)을 가진다.
- [0055] 영역(191)은 영역(193)보다 내측에 제공된다. 또한 영역(192)은 영역(191)과 영역(193) 사이에 제공된다.
- [0056] 또한 영역(193)은 입자(190)의 표층부를 포함하는 영역이다. 영역(192)은 영역(193)의 내측에 위치하는 영역이다. 영역(191)은 영역(192)의 내측에 위치하는 영역이다. 영역(191)은 입자(190)의 내부이고, 예를 들어 입자의 중심을 포함하는 영역이다. 입자의 중심이란 입자의 무게 중심을 가리키고, 그 위치는 전자 현미경 등을 사용하여 특정할 수 있다. 예를 들어, 입자를 절단하여 단면을 관찰하였을 때, 단면적이 최대가 되는 단면, 또는 그것의 90% 이상의 단면적을 가지는 단면에 대하여 최소가 되는 외접원을 그리는 경우의 원의 중심을 가리킨다.
- [0057] 영역(192)은 예를 들어 영역(191)과 영역(193) 사이에 위치하는 영역이다.
- [0058] 영역(191)을 '코어'라고 부르고, 영역(193)을 '셸'이라고 부르는 경우가 있다.
- [0059] 또는 영역(191)과 영역(192)을 합쳐 '코어'라고 부르고, 영역(193)을 '셸'이라고 부르는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 영역(192)은 '코어'의 표층부라고 표현되는 경우가 있다. 또한 영역(192)은 불순물층이라고 표현되는 경우가 있다.
- [0060] 입자(190)가 코어-셸 구조(코어 셸형 구조라고도 부름)를 가진다고 표현하는 경우가 있다.
- [0061] 입자(190)의 평균 입경(메디안 지름, D50이라고도 함)은 $0.1\mu m$ 이상 $50\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $1\mu m$ 이상 $30\mu m$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0062] 영역(191)은 입자상의 형상을 가진다. 영역(191)은 입자(190)의 단면에서 차지하는 면적비 S_{191}/S_{190} 이 0.04% 이상 96.0% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이상 90% 이하인 것이 더 바람직하고, 64% 이상 90% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 도 2의 (A)에 나타난 바와 같이, 영역(191)의 면적은 S_{191} , 영역(192)의 면적은 S_{192} , 영역(193)의 면적은 S_{193} , 입자(190)의 단면적은 $S_{190}(S_{190}=S_{191}+S_{192}+S_{193})$ 으로 한다. 또한 입자(190)의 중심 O로부터 표면까지의 거리를 R_{190} 으로 한다. 입자(190)의 중심 O로부터 영역(191)의 입자상의 형상의 표면까지의 거리를 R_{191} 로 한다.
- [0063] 영역(192)은 영역(191)이 가지는 입자상의 형상의 표면에 적어도 일부가 접하는 것이 바람직하다. 또는 영역(191)이 가지는 입자상의 형상의 표면의 적어도 일부를 덮도록 제공되는 것이 바람직하다. 영역(192)은 입자(190)의 중심 O로부터의 거리가 영역(191)에 비하여 먼 위치에 적어도 일부가 배치되는 것이 바람직하다.

- [0064] 영역(192)은 영역(191)과 영역(193) 사이에 제공되는 것이 바람직하다. 영역(191)이 가지는 입자상의 형상의 표면의 적어도 일부를 덮는 층인 것이 바람직하다. 영역(192)은 예를 들어 두께 0.5nm 이상 100nm 이하의 층인 것이 바람직하고, 1nm 이상 30nm 이하의 층인 것이 더 바람직하다. 또한 영역(192)의 두께는 반드시 균일하지 않아도 된다.
- [0065] 영역(192)은 영역(191)과 영역(193)에 포함되는 원소의 합성 시의 상호 확산을 억제하는 기능을 가지는 것이 바람직하다. 또한 증방전 시의 리튬의 상호 확산을 저해하지 않거나 또는 리튬의 상호 확산을 촉진하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0066] 영역(193)은 입자(190)의 중심 0로부터의 거리가 영역(191) 및 영역(192)에 비하여 먼 위치에 적어도 일부가 배치되는 것이 바람직하다. 영역(193)은 영역(191) 및 영역(192) 중 적어도 하나와 중첩되는 것이 바람직하다. 영역(193)은 층상인 것이 바람직하다. 또는 영역(193)은 입자(190)의 단면에서 차지하는 면적비가 4% 이상 99.96% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이상 70% 이하인 것이 더 바람직하고, 10% 이상 36% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 영역(193)의 두께는 반드시 균일하지 않아도 된다.
- [0067] 영역(193)은 증방전에 따른 리튬의 확산을 촉진하고, 양극 활물질의 안정화에 기여하는 기능을 가지는 것이 바람직하다. 또한 영역(193)은 증방전에 따른 양극 활물질의 열화를 억제하는 기능을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, 증방전 시에 양이온 혼합의 영향으로 인하여 양극 활물질의 표층부로부터 열화되는 경우가 있다. 이 경우, 영역(193)은 상기 양이온 혼합의 영향을 받기 어려운 구성으로 하면 좋다. 또한 영역(193)은 하나의 영역에 한정되지 않고, 2개 이상의 복수의 영역을 가져도 좋다. 예를 들어 영역(193)이 가질 수 있는 2개의 복수의 영역으로서, 내측에 영역(193b)이 제공되고, 영역(193b)의 외측에 영역(193a)이 제공된다.
- [0068] 또한 도 1의 (B)에 나타난 바와 같이 입자(190)는 영역(194)을 가져도 좋다. 영역(194)은 영역(193)의 외측에 제공된다. 이 경우, 영역(193)과 영역(194)을 합쳐 '셸'이라고 부르는 경우가 있다. 또한 영역(194)은 '셸'의 표층부, 입자(190)의 표층부, 또는 입자(190)의 표면을 포함한다고 표현되는 경우가 있다. 또한 영역(194)은 불순물층 또는 불순물 영역이라고 표현되는 경우가 있다. 또한 도 2의 (B)에 나타난 바와 같이 영역(194)의 면적은 S_{194} 로 하고, 영역(194)을 가지는 경우의 입자(190)의 면적은 $S_{190}(S_{190}=S_{191}+S_{192}+S_{193}+S_{194})$ 으로 한다.
- [0069] 또한 영역(194)은 입자(190)의 중심 0로부터의 거리가 영역(193)에 비하여 먼 위치에 적어도 일부가 배치되는 것이 바람직하다. 영역(194)은 영역(191), 영역(192), 및 영역(193) 중 적어도 하나와 중첩되는 것이 바람직하다. 또한 영역(194)은 영역(193)과 적어도 일부가 중첩된다. 영역(194)은 예를 들어 두께 0.5nm 이상 100nm 이하의 층인 것이 바람직하고, 1nm 이상 30nm 이하의 층인 것이 더 바람직하다. 또한 영역(194)의 두께는 반드시 균일하지 않아도 된다.
- [0070] 영역(194)도 양이온 혼합의 영향을 받기 어려운 구성으로 하는 것이 바람직하다. 영역(194)을 가지는 경우, 영역(194)은 입자(190)의 가장 외측의 영역이기 때문에, 영역(194)의 양이온 혼합이 억제되어 결정 구조의 붕괴가 억제되면, 특히 증방전 특성 등의 열화를 억제하는 효과가 높을 가능성이 있다.
- [0071] 입자의 입경은 예를 들어 입도 분포계에 의하여 평가할 수 있다. 영역(191) 또는 영역(193) 등의 단면에서의 면적비는 가공으로 입자(190)의 단면을 노출시킨 후의 단면 관찰 및 각종 선 분석, 면 분석 등에 의하여 평가할 수 있다. 면적비를 평가하는 경우에는, 입자(190)의 내부 구조를 충분히 반영한 단면을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단면의 최대폭이 평균 입경(D50)의 80% 이상인 단면을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 각 영역의 두께 등도 마찬가지로, 가공으로 단면을 노출시킨 후의 단면 관찰 및 각종 선 분석, 면 분석 등에 의하여 평가할 수 있다.
- [0073] <복합 산화물>
- [0074] 영역(191) 및 영역(193)에는, 리튬 이온이 삽입 및 이탈될 수 있는 재료를 사용할 수 있다. 또한 캐리어 이온이 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온인 경우, 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어 소듐 또는 포타슘 등), 알칼리 토금속(예를 들어 칼슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨, 마그네슘 등)을 사용하여도 좋다. 영역(191) 및 영역(193)이 양극 활물질인 경우에는, 예를 들어 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 스피넬형 결정 구조 등을 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 층상 암염형 결정 구조를 가지는 화합물에는, 전이 금속에 대한 리튬의 원자수비가 1보다 큰, 소위 리튬 과잉계 화합물이 포함된다. 특히, 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 공간군 R-3m에 속하는 복합 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 영역(191) 및 영역(193)에 부여하고자 하는 기능에 따라서는 상기에 한정되지 않는다.

- [0075] 영역(191) 및 영역(193)은 각각 전이 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 코발트, 니켈, 및 망가니즈 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0076] 또한 영역(191) 및 영역(193)에 포함되는 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 영역(191)과 영역(193) 사이에서 상이한 것이 바람직하다.
- [0077] 또한 전이 금속으로서 2종류 이상을 사용하는 경우, 코발트와 망가니즈의 2종류, 코발트와 니켈의 2종류, 또는 니켈과 망가니즈의 2종류를 사용하여도 좋다. 또한 전이 금속으로서 코발트, 망가니즈, 및 니켈의 3종류를 사용하여도 좋다. 즉, 영역(191) 및 영역(193)은 각각 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등, 리튬과 전이 금속을 포함한 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0078] <입자의 예 1>
- [0079] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 LCN0(코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬)를 사용하고 셸에 LCO(코발트산 리튬)를 사용하는 예, 즉 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈의 2종류의 전이 금속을 사용한 Li-Co-Ni 산화물을 영역(191)에 사용하고, Li-Co 산화물을 영역(193)에 사용하는 예를 나타낸다.
- [0080] 영역(191)에 사용하는 Li-Co-Ni 산화물(LCN0)에서 각 금속 원소의 몰비를 Li:Co:Ni=1:1-x:x로 한 경우, x를 $0 < x < 1$, 바람직하게는 $0.3 < x < 0.75$, 더 바람직하게는 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 으로 하는 것이 좋다.
- [0081] 영역(193)에 사용하는 Li-Co 산화물(LCO)로서 예를 들어 LiCo_yO_z ($z=2$ 또는 그 근방의 값, 또한 $0.8 < y < 1.2$)로 나타내어지는 복합 산화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 영역(192)에 사용할 수 있는 복합 산화물의 예에 대해서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용할 수 있는 복합 산화물의 예에 대해서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.
- [0083] <입자의 예 2>
- [0084] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 제 1 LCN0를 사용하고 셸에 제 2 LCN0를 사용하는 예, 즉 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈의 2종류의 전이 금속을 사용한 Li-Co-Ni 산화물을 영역(191)에 사용하고, 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈의 2종류의 전이 금속을 사용한 Li-Co-Ni 산화물을 영역(193)에 사용하는 예를 나타낸다.
- [0085] 영역(191)에 사용하는 제 1 Li-Co-Ni 산화물에서 각 금속 원소의 몰비를 Li:Co:Ni=1:1-x:x로 하고, 영역(193)에 사용하는 제 2 Li-Co 산화물에서 각 금속 원소의 몰비를 Li:Co:Ni=1:1-w:w로 한 경우, x 및 w가 $0 < x < 1$, $0 < w < 1$ 이며 $w < x$ 를 만족시키는 것이 바람직하고, x 및 w가 $0.3 < x < 0.75$ 이며 $w < x$ 를 만족시키는 것이 더 바람직하고, x 및 w가 $0.3 < x < 0.75$ 이며 $w \leq 0.3$ 을 만족시키는 것이 더욱 바람직하고, x 및 w가 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 이며 $w < x$ 를 만족시키는 것이 더더욱 바람직하고, x 및 w가 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 이며 $w < 0.4$ 를 만족시키는 것이 나아가 더더욱 바람직하다. 이들 범위에 포함되면, 고온(예를 들어 45°C 이상)에서의 사이클 특성이 양호한 이차 전지로 할 수 있어 바람직하다.
- [0086] 층상 암염형 결정 구조를 가지는 복합 산화물에서는, 충전에 따른 리튬 이탈량이 많으면 산소 이탈 및 양이온 혼잡이 일어나기 쉬워지고, 결정 구조가 붕괴되기 쉬워지는 경향이 있다. 그러나, 이러한 구성의 입자(190)에서는, 셸인 영역(193)에 코발트가 많고 평균 방전 전압이 높기 때문에, 영역(193)에 리튬이 잔존하기 쉽다. 그러므로 영역(193) 및 입자(190) 전체에서의 결정 구조의 붕괴를 억제할 수 있다. 따라서 충방전을 반복하여도 표층부에 리튬이 삽입되기 어려운 상(예를 들어 양이온 혼잡으로 생긴 암염형 결정 구조를 가지는 NiO 도메인 등)이 생기기 어렵다. 따라서 방전 용량 및 방전 전압의 저하를 억제할 수 있다.
- [0087] 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.
- [0088] <입자의 예 3>
- [0089] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 NCM(니켈-망가니즈-코발트산 리튬)을 사용하고 셸에 LCO를 사용하는 예, 즉 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈, 제 3 전이 금속으로서 망가니즈의 3종류의 전이 금속을 사용한 리튬 복합 산화물을 영역(191)에 사용하고, Li-Co 산화물을 영역(193)에 사용하는 예를

나타낸다. 코어에 NCM을 사용하고 셀에 LCO를 사용하는 경우, 고가인 코발트의 함유량을 양극 활물질 전체로서 적게 할 수 있는 구성이 되기 때문에, LCO 단체의 양극 활물질에 비하여 양극 활물질 전체의 가격을 저렴하게 할 수 있다. 또한 코어에 NCM을 사용하고 셀에 LCO를 사용하는 경우, 4.2V 이상 4.6V 미만(vs. Li/Li^+)의 범위의 충전 전압에 대하여 충분한 방전 용량을 확보할 수 있다. 또한 코어에 NCM을 사용함으로써, LCO 단체의 양극 활물질에 비하여, 충방전을 반복하였을 때 또는 장기간 사용하였을 때의 안정성을 높일 수 있다.

[0090] 코발트, 니켈, 및 망가니즈를 사용한 리튬 복합 산화물로서 예를 들어 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x>0$, $y>0$, $z>0$, $0.8<x+y+z<1.2$)로 나타내어지는 NiCoMn계를 사용할 수 있다. 구체적으로는 예를 들어 $0.1x<y<8x$ 이며 $0.1x<z<8x$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=5:2:3$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=6:2:2$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:4:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0091] 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.

[0092] <입자의 예 4>

[0093] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 LCO를 사용하고 셀에 NCM을 사용하는 예, 즉 Li-Co 산화물을 영역(191)에 사용하고, 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈, 제 3 전이 금속으로서 망가니즈의 3종류의 전이 금속을 사용한 리튬 복합 산화물을 영역(193)에 사용하는 예를 나타낸다. 코어에 LCO를 사용하고 셀에 NCM을 사용하는 경우, 양극 활물질 전체로서 코발트 함유량을 적게 할 수 있는 구성이 되기 때문에, LCO 단체의 양극 활물질에 비하여, 양극 활물질 전체의 가격을 저렴하게 할 수 있다. 또한 코어에 LCO를 사용하고 셀에 NCM을 사용하는 경우, 4.5V 이상 4.8V 미만(vs. Li/Li^+)의 범위의 충전 전압에 대하여 충분한 방전 용량을 확보할 수 있다.

[0094] 코발트, 니켈, 및 망가니즈를 사용한 리튬 복합 산화물로서 예를 들어 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x>0$, $y>0$, $z>0$, $0.8<x+y+z<1.2$)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 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=5:2:3$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=6:2:2$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:4:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0095] 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.

[0096] 또한 영역(193)은 복수의 영역을 더 가져도 좋다. 예를 들어 도 1의 (C)에 나타낸 바와 같이 영역(193a) 및 영역(193b)을 가져도 좋다. 이때 영역(193a)과 영역(193b) 사이에서 전이 금속 중 적어도 하나의 농도가 상이한 것이 바람직하다.

[0097] 예를 들어 영역(193a)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키고, 영역(193b)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 영역(193a)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키고, 영역(193b)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0098] 또는 영역(193a)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키고, 영역(193b)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 더 바람직하다. 또는 영역(193a)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키고, 영역(193b)으로서 x , y , 및 z 는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 더 바람직하다.

[0099] 이때 도 2의 (C)에 나타낸 바와 같이 영역(193a)의 면적은 S_{193a} 로 하고, 영역(193b)의 면적은 S_{193b} 로 하고,

$S_{193}=S_{193a}+S_{193b}$ 로 한다.

- [0100] <입자의 예 5>
- [0101] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 LCO를 사용하고 셸에 LFP(인산 철 리튬)를 사용하는 예, 즉 영역(191)에 Li-Co 산화물을 사용하고, 영역(193)에 Li-인산 철(LiFePO₄)을 사용하는 예를 나타낸다.
- [0102] 또한 LiFePO₄에 한정되지 않고, 올리빈형 결정 구조를 가지는 다른 양극 재료를 영역(193)에 사용하여도 좋다. 올리빈형 결정 구조는 모든 리튬을 방출한 상태에서도 인과 산소로 이루어지는 폴리 음이온 골격이 안정적이기 때문에 결정 구조가 붕괴되기 어렵다. 따라서 올리빈형 결정 구조를 가지는 복합 산화물은 셸인 영역(193)에 적합하다. 그러나 영역(191)과 영역(193)에서 결정 구조가 상이한 복합 산화물을 적용하는 경우에는, 영역(192)은 버퍼층으로서의 기능을 가지고 리튬의 입계 확산을 촉진하는 기능을 가지는 것이 바람직하다. 또는 영역(192)은 영역(191)과 영역(193)의 물리적인 접합을 강화시키는 기능을 가지는 것이 바람직하다. 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.
- [0103] <입자의 예 6>
- [0104] 입자(190)의 구체적인 예로서, 코어에 제 1 NCM을 사용하고 셸에 제 2 NCM을 사용하는 예, 즉 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈, 제 3 전이 금속으로서 망가니즈의 3종류의 전이 금속을 사용한 리튬 복합 산화물을 영역(191)에 사용하고, 제 1 전이 금속으로서 코발트, 제 2 전이 금속으로서 니켈, 제 3 전이 금속으로서 망가니즈의 3종류의 전이 금속을 사용한 리튬 복합 산화물을 영역(193)에 사용하는 예를 나타낸다.
- [0105] 제 1 NCM으로서 $x:y:z=8:1:1$ 또는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 로 나타내어지는 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 복합 산화물을 사용하고, 제 2 NCM으로서 $x:y:z=1:1:1$ 로 나타내어지는 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 복합 산화물을 사용할 수 있다. 또한 제 2 NCM의 원자수비는 상기에 한정되지 않는다. 예를 들어, 제 1 NCM보다 니켈의 비율을 작게 함으로써 상기 원자수비와 같은 효과를 나타내는 경우가 있다.
- [0106] 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.
- [0107] <입자의 예 7>
- [0108] 입자(190)의 구체적인 예로서, 영역(191)에 리튬 과잉계 양극 재료를 사용하고, 영역(193)에 Li-Co 산화물을 사용하는 예를 나타낸다.
- [0109] 리튬 과잉계 재료로서는 예를 들어 Li_2MnO_2 , Li_2MnO_3 , $Li_4Mn_2O_5$, Li_3FeO_4 , Li_3NbO_4 , $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$, $Li_{1.16}Ni_{0.15}Co_{0.19}Mn_{0.50}O_2$, 또는 이들의 고용체를 사용할 수 있다. 이들 리튬 과잉계 재료는, 전이 금속당 및 중량당 방전 용량이 큰 점이 바람직하다. 그러나 이들 재료는 고전압으로 충전한 경우 또는 충전 심도가 큰 경우, 산소 방출, 전이 금속의 용출, 또는 양이온 혼잡이 발생하기 쉬워질 우려가 있다. 그러므로, 고전압으로 충전한 경우에도 결정 구조의 붕괴가 억제되는 재료를 셸로서 조합하여 사용하는 것이 더 바람직하다.
- [0110] 영역(192)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(191) 및 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다. 영역(194)에 사용하는 복합 산화물로서는 영역(193)에 관한 기재를 참조할 수 있다.
- [0111] 또한 영역(191)과 영역(192)은 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 영역(192)과 영역(193)은 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 영역(194)을 가지는 경우에는, 영역(193)과 영역(194)은 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 영역(193a) 및 영역(193b)을 가지는 경우에는, 영역(193a)과 영역(193b)은 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다.
- [0112] 결정의 배향이 실질적으로 일치하면, 리튬의 확산 경로가 양호하게 확보되고, 레이트 특성 또는 충방전 특성이 양호한 이차 전지로 할 수 있어 바람직하다. 영역(191)과 영역(193)의 복합 산화물 사이에서 이온 반지름의 차이 등이 어느 정도 있는 경우에는, 영역(192)은 버퍼층으로서의 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0113] 여기서, 충전이란 외부 회로에서 양극으로부터 음극으로 전자를 이동시키는 것을 가리킨다. 즉, 충전한 경우에 양극 활물질에서 리튬 이온이 이탈된다. 상술한 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물로 대표되는 층상 결정 구조를 가지는 양극 활물질에서는, 부피당 리튬 함유량이 많아 부피당 용량이 높은 이차 전지를 실현할 수

있는 경우가 있다. 이러한 양극 활물질에서는, 충전에 따른 부피당 리튬 이탈량도 많고, 충방전을 안정적으로 수행하기 위해서는 이탈된 후의 결정 구조의 안정화가 요구된다. 또한 충방전에서 결정 구조가 붕괴되면 고속 충전 및 고속 방전이 저해되는 경우가 있다. 또한 결정 구조가 붕괴되면 리튬의 삽입과 이탈을 정상적으로 수행할 수 있는 영역이 감소되어, 충전 용량 및 방전 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0114] 전이 금속으로서 코발트에 더하여 니켈을 포함하면, 코발트와 산소의 팔면체로 이루어지는 층상 구조의 어긋남이 억제되는 경우가 있다. 그러므로 특히 고온에서의 충전 상태에서, 결정 구조가 더 안정화되는 경우가 있어 바람직하다.

[0115] 전이 금속으로서 코발트에 더하여 니켈을 포함하는 경우, 니켈의 농도를 높게 함으로써, 리튬의 이탈에 따른 층상 구조의 어긋남을 억제할 수 있는 경우가 있다. 따라서, 보다 많은 리튬이 이탈되어도, 반복적인 충방전을 안정적으로 수행할 수 있는 경우가 있다. 즉 용량을 높일 수 있다.

[0116] 한편, 전이 금속으로서 코발트에 더하여 니켈을 포함하는 경우, 니켈의 농도를 높게 하면, 높은 충전 전압에서 결정 구조가 붕괴되기 쉬운 경우가 있다. 리튬 이온과 니켈 이온의 이온 반지름이 가까워, 니켈이 리튬 자리로 이동하는 양이온 혼잡이 발생하기 쉽기 때문이다. 즉, 높은 전압에서 충전을 수행하기 위해서는 니켈의 농도가 지나치게 높아지지 않는 것이 바람직하다.

[0117] <원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역>

[0118] 영역(192) 및 영역(194)은 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역인 것이 바람직하다. 원소 X 및 할로젠은 불순물 원소라고 표현되는 경우가 있다. 원소 X는 타이타늄, 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 나 이오븀, 코발트, 비소, 아연, 실리콘, 황, 인, 붕소, 칼슘, 갈륨, 및 실리콘 중에서 선택되는 하나 이상이다. 또한 원소 X는 마그네슘을 포함하는 하나 이상의 원소인 것이 바람직하다. 할로젠은 플루오린 및 염소 중 하나 이상인 것이 바람직하고, 특히 플루오린인 것이 바람직하다.

[0119] 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역으로서, LiMO_2 로 나타내어지는 복합 산화물에 원소 X 및 할로젠이 첨가된 영역을 사용할 수 있다. 여기서 복합 산화물은 LiMO_2 로 나타내어지는 복합 산화물의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성이 엄밀히 $\text{Li:M:O}=1:1:2$ 에 한정되는 것은 아니다.

[0120] LiMO_2 로 나타내어지는 복합 산화물이 원소 X 및 할로젠을 포함함으로써, 결정 구조가 더 안정화되는 경우가 있다.

[0121] 또한 원소 X로서 마그네슘을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한 할로젠으로서 플루오린을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역은 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘, 플루오린, 및 타이타늄이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트-알루미늄산 리튬, 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등을 포함하여도 좋다. 또한 본 명세서 등에서 첨가물 대신에 혼합물, 원료의 일부, 불순물 등이라고 하여도 좋다.

[0122] 또한 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역은 예를 들어 산소와 원소 X의 결합을 가지는 영역이어도 좋다. 산소와 원소 X의 결합에 대하여, 예를 들어 XPS 분석에 의한 해석을 수행할 수 있다. 또한 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역은 산화 마그네슘을 포함하여도 좋다.

[0123] 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역은 위에서 예시한 영역들 중 복수를 포함하여도 좋다. 또한 영역(192)과 영역(194)은 상이한 원소, 상이한 결정 구조, 상이한 결합 등을 가져도 좋다.

[0124] 입자(190)에서는, 캐리어 이온이 되는 금속이 충전에 의하여 복합 산화물에서 이탈되어도, 복합 산화물의 층상 구조가 붕괴되지 않도록 원소 X 및 할로젠을 포함하는 표층부, 즉 입자의 외주부인 영역(194), 및 복합 산화물을 포함한 영역(191)과 복합 산화물을 포함한 영역(193) 사이에 배치되는 영역(192)이 보장되고 있다.

[0125] 이하에서 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역으로서, LiMO_2 로 나타내어지는 복합 산화물에 원소 X 및 할로젠이 첨가된 영역을 사용하는 경우에 대하여 생각한다.

[0126] 원소 X 중 하나인 마그네슘은 2가(價)이며, 층상 압연형 결정 구조에서의 전이 금속 자리보다 리튬 자리에 존재하는 것이 더 안정적이기 때문에, 리튬 자리에 들어가기 쉽다. 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역의 리튬 자리

에 마그네슘이 적절한 농도로 존재함으로써 층상 암염형 결정 구조가 유지되기 쉽게 할 수 있다. 마그네슘은 적절한 농도로 포함되면 층방전에 따른 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미치지 않아 바람직하다. 그러나, 마그네슘이 과잉으로 포함되면, 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미칠 우려가 있다.

- [0127] 원소 X 중 하나인 알루미늄은 3가이며, 산소와의 결합력이 강하다. 그러므로, 첨가물로서 알루미늄을 포함하면, 리튬 자리에 들어갔을 때 결정 구조의 변화가 억제될 수 있다. 그러므로, 층방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 입자(190)로 할 수 있다.
- [0128] 타이타늄 산화물은 초친수성을 가지는 것이 알려져 있다. 그러므로, 원소 X 및 할로젠을 포함하는 영역에 타이타늄 산화물을 포함함으로써, 극성이 높은 용매에 대한 젖음성이 좋아질 가능성이 있다. 이차 전지로 하였을 때 입자(190)와 극성이 높은 전해액의 계면의 접촉이 양호해져 내부 저항의 상승을 억제할 수 있을 가능성이 있다. 또한 타이타늄 산화물은 리튬이 확산되기 쉽고, 층방전 시에 산소를 방출하기 어렵다. 이들 이유로 타이타늄은 원소 X로서 특히 적합하다.
- [0129] 이차 전지의 충전 전압의 상승에 따라, 양극의 전압은 일반적으로 상승된다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 높은 전압에서도 안정적인 결정 구조를 가진다. 충전 상태에서 양극 활물질의 결정 구조가 안정되면, 층방전의 반복에 따른 층방전 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0130] 또한 이차 전지의 단락은 이차 전지의 충전 동작 및 방전 동작에서의 문제를 일으킬 뿐만 아니라, 발열 및 발화를 초래할 우려가 있다. 안전한 이차 전지를 실현하기 위해서는 높은 충전 전압에서도 단락 전류가 억제되는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 높은 충전 전압에서도 단락 전류가 억제된다. 그러므로, 높은 층방전 용량과 안전성이 양립된 이차 전지로 할 수 있다.
- [0131] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지는 높은 층방전 용량, 우수한 층방전 사이클 특성, 및 안전성을 동시에 만족시킬 수 있는 것이 바람직하다.
- [0132] <입계 등>
- [0133] 본 발명의 일 형태의 입자(영역(191), 영역(192), 및 영역(193))는 영역(191), 영역(192), 및 영역(193)의 각각 또는 이들 중 하나가 다결정이어도 좋다. 본 발명의 일 형태의 입자(영역(191), 영역(192), 및 영역(193))에 포함되는 원소 X 또는 할로젠은 내부 영역에 랜덤으로 또한 희박하게 존재하여도 좋지만, 입계에 편재하는 것이 바람직하다. 또한 이 경우의 원소 X는 마그네슘 또는 타이타늄인 것이 바람직하다.
- [0134] 환언하면, 본 발명의 일 형태의 입자가 가지는 결정의 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 농도도 내부 영역의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다. 또한 결정립계 및 그 근방의 할로젠 농도도 내부 영역의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다.
- [0135] 결정립계는 면 결함 중 하나이다. 그러므로, 입자 표면과 마찬가지로 불안정해지기 쉬워 결정 구조의 변화가 시작되기 쉽다. 그러므로, 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 농도가 높으면, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0136] 또한 결정립계 및 그 근방의 원소 X 및 할로젠 농도가 높은 경우, 본 발명의 일 형태의 입자의 결정립계를 따라 크랙이 생긴 경우에도, 크랙에 의하여 생긴 표면 근방에서 원소 X 및 할로젠 농도가 높아진다. 그러므로, 크랙이 생긴 후의 양극 활물질에서도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.
- [0137] 또한 본 명세서 등에서, 결정립계의 근방이란 입계로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다.
- [0138] 또한 입자(190)는 입계 외에 결함, 크랙, 요철, 금 등을 가져도 좋다. 또한 영역(192), 영역(193), 및 영역(194)이 없는 부분이 있어도 좋다. 예를 들어 도 3의 (A) 및 (B)의 영역(196a)에 나타난 바와 같이 영역(193)이 없고 영역(192)이 표면에 나타나는 부분, 또는 영역(194)과 영역(192)이 접하는 부분을 가져도 좋다.
- [0139] 또한 도 3의 (A) 및 (B)의 영역(196b)에 나타난 바와 같이 영역(192)이 없고 영역(191)과 영역(193)이 접하는 부분을 가져도 좋다.
- [0140] 또한 도 3의 (A) 및 (B)의 영역(196c)에 나타난 바와 같이 영역(194), 영역(193), 및 영역(192)이 없고 영역(191)이 표면에 나타나는 부분을 가져도 좋다.
- [0141] 또한 도 3의 (A) 및 (B)의 영역(196d)에 나타난 바와 같이 결함, 크랙, 요철, 금, 입계 등에 나머지와 다른 조성의 영역(195)을 가져도 좋다. 영역(195)은 영역(191) 내지 영역(194)과 다른 원소를 가지는 영역, 다른 조성

을 가지는 영역, 또는 다른 결정 구조를 가지는 영역이다.

- [0142] 영역(195)을 가짐으로써, 과잉한 불순물 원소가 영역(195)에 편석하고, 영역(191) 내지 영역(194)에 포함되는 불순물 원소가 바람직한 범위로 유지되는 경우가 있다. 그러므로, 영역(195)을 가짐으로써 레이트 특성 또는 충방전 특성이 양호한 이차 전지로 할 수 있는 경우가 있다.
- [0143] 각종 분석 또는 이들의 조합에 의하여, 상술한 각 영역이 상이한 영역인 것을 판단할 수 있다. 분석으로서는 예를 들어 TEM, STEM, HAADF-STEM, ABF-STEM 등의 전자 현미경 이미지, SIMS, ToF-SIMS, X선 회절(XRD), 전자선 회절, 중성자선 회절 등의 회절 이미지, 전자선 마이크로 애널라이저(EPMA), 에너지 분산형 X선 분석(EDX) 등이 있다. 예를 들어 입자(190)의 단면 TEM 이미지 및 STEM 이미지에서는, 구성 원소의 차이가 이미지의 밝기 차이로 관찰되는 경우가 있다.
- [0144] 또한 상술한 각 영역의 경계는 명료하지 않은 경우가 있다. 인접한 영역 간에서 원소의 농도가 농도 구배를 가져도 좋다. 또한 원소의 농도가 연속적으로 변화되어 있어도 좋다. 또한 원소의 농도가 단계적으로 변화되어 있어도 좋다. 또는 원소의 농도가 그라데이션이 되어 있어도 좋다. 이들 경우의 각 영역의 경계는 예를 들어, 어느 한쪽 영역에 특유한 원소의 농도가 50%가 되는 부분으로 할 수 있다.
- [0145] <입자의 형상>
- [0146] 또한 입자(190)의 형상은 도 1 내지 도 3에 나타난 형상에 한정되지 않는다. 예를 들어 도 4의 (A1)은 입자(190)의 사시도이고, 도 4의 (A2)는 도 4의 (A1)의 단면도이다. 이와 같이 삼각 기둥 형상의 입자(190)이어도 좋다.
- [0147] 또한 도 4의 (B1)은 입자(190)의 사시도이고, 도 4의 (B2)는 도 4의 (B1)의 단면도이다. 이와 같이 입방체(주사위 형상) 또는 직방체 형상의 입자(190)이어도 좋다.
- [0148] 또한 도 4의 (C1)은 입자(190)의 사시도이고, 도 4의 (C2)는 도 4의 (C1)의 단면도이다. 이와 같이 육각 기둥 형상의 입자(190)이어도 좋다.
- [0149] 또한 도 4의 (D1)은 입자(190)의 사시도이고, 도 4의 (D2)는 도 4의 (D1)의 단면도이다. 이와 같이 팔면체 형상의 입자(190)이어도 좋다.
- [0150] 또한 도 4의 (E1)은 입자(190)의 사시도이고, 도 4의 (E2)는 도 4의 (E1)의 단면도이다. 이와 같이 입자(190)의 외측 형상과 영역(191) 및 영역(192)의 형상은 상이하여도 좋다.
- [0151] <제작 방법>
- [0152] 다음으로, 도 5의 (A)를 사용하여 영역(191) 내지 영역(193)을 가지는 입자(190)의 제작 방법예에 대하여 설명한다.
- [0153] 우선, 단계 S11로서 리튬원과 영역(191)에 포함되는 전이 금속 M_{191} 원을 준비한다.
- [0154] 다음으로, 단계 S12로서 리튬원과 영역(191)에 포함되는 전이 금속 M_{191} 원을 합성한다. 합성 방법으로는 예를 들어 리튬원과 영역(191)에 포함되는 전이 금속원을 고상법으로 혼합한 후에 가열하는 방법이 있다.
- [0155] 이와 같이 하여, 영역(191)에 포함되는 복합 산화물 C_{191} 을 제작한다(단계 S13).
- [0156] 다음으로, 단계 S21로서 영역(192)에 포함되는 X_{192} 원과 영역(192)에 포함되는 할로젠원을 준비한다.
- [0157] 이어서, 단계 S31로서 영역(191)에 포함되는 복합 산화물 C_{191} 과, 영역(192)에 포함되는 X_{192} 원과, 영역(192)에 포함되는 할로젠원을 합성한다. 합성 방법으로는 예를 들어 이들을 고상법으로 혼합한 후에 가열하는 방법이 있다.
- [0158] 이와 같이 하여, 영역(191) 및 영역(192)에 포함되는 복합 산화물 $C_{191+192}$ 를 제작한다(단계 S32).
- [0159] 다음으로, 단계 S41로서 리튬원과 영역(193)에 포함되는 전이 금속 M_{193} 원을 준비한다.
- [0160] 이어서, 단계 S71로서 영역(191) 및 영역(192)에 포함되는 복합 산화물 $C_{191+192}$ 와, 리튬원과, 영역(193)에 포함되는 전이 금속원 M_{193} 을 합성한다. 합성 방법으로는 예를 들어 이들을 고상법으로 혼합한 후에 가열하는 방

법이 있다.

- [0161] 이와 같이 하여 입자(190)를 제작한다(단계 S72).
- [0162] 또한 영역(191)에 포함되는 복합 산화물 C_{191} 은 영역(193)에 포함되는 복합 산화물 C_{193} 보다 용점이 높은 재료인 것이 바람직하다. 또는 영역(191)에 포함되는 복합 산화물 C_{191} 은 영역(193)에 포함되는 복합 산화물 C_{193} 보다 열적 안정성이 높은 재료인 것이 바람직하다. 이 용점 또는 열적 안정성의 차이에 의하여, 예를 들어 단계 S71의 합성의 가열을, 영역(191)에 포함되는 복합 산화물 C_{191} 이 안정된 상태를 유지하면서, 영역(193)에 포함되는 복합 산화물 C_{193} 이 충분히 상호 확산되는 온도 및 시간으로 설정할 수 있다.
- [0163] 또한 영역(192)에 포함되는 원소 X_{192} 의 양이온의 이온 반지름은 영역(191)에 포함되는 양이온의 이온 반지름보다 큰 것이 바람직하다. 이러한 이온 반지름의 차이에 의하여, 원소 X_{192} 가 영역(192)에 편재하기 쉬워진다. 또한 영역(192)이, 영역(191)과 영역(193)의 원소의 상호 확산을 억제하는 기능을 발휘하기 쉬워진다.
- [0164] 영역(191) 내지 영역(194)을 가지는 입자(190)는 예를 들어 도 5의 (B)에 나타낸 바와 같이 제작할 수 있다.
- [0165] 단계 S11 내지 단계 S41까지는 도 5의 (A)와 같은 식으로 제작할 수 있다.
- [0166] 다음으로, 단계 S51로서 영역(191) 및 영역(192)에 포함되는 복합 산화물 $C_{191+192}$ 와, 리튬원과, 영역(193)에 포함되는 전이 금속 M_{193} 원을 합성한다. 합성 방법으로는 예를 들어 이들을 고상법으로 혼합한 후에 가열하는 방법이 있다.
- [0167] 이와 같이 하여, 영역(191) 내지 영역(193)에 포함되는 복합 산화물 $C_{191+192+193}$ 을 제작한다(단계 S52).
- [0168] 다음으로, 단계 S61로서 영역(194)에 포함되는 X_{194} 원과 영역(194)에 포함되는 할로젠원을 준비한다.
- [0169] 이어서, 단계 S71로서 영역(191) 내지 영역(193)에 포함되는 복합 산화물 $C_{191+192+193}$ 과, 영역(194)에 포함되는 X_{194} 원과, 영역(194)에 포함되는 할로젠원을 합성한다. 합성 방법으로는 예를 들어 이들을 고상법으로 혼합한 후에 가열하는 방법이 있다.
- [0170] 이와 같이 하여 입자(190)를 제작한다(단계 S72).
- [0171] 또한 영역(194)에 포함되는 원소 X_{194} 의 양이온의 이온 반지름은 영역(193)에 포함되는 양이온의 이온 반지름보다 큰 것이 바람직하다. 이러한 이온 반지름의 차이에 의하여, 원소 X 가 영역(194)에 편재하기 쉬워진다.
- [0172] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0173] (실시형태 2)
- [0174] 본 실시형태에서는 도 1의 (A)에 나타낸 영역(191)(코어) 또는 영역(193)(셸)에 사용하는 재료의 일례에 대하여 설명한다. 영역(191) 또는 영역(193)에, 코발트산 리튬($LiCoO_2$) 등의 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료를 사용하면, 방전 용량이 높기 때문에 이차 전지의 양극 활물질로서 우수하여 바람직하다.
- [0175] 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어 $LiMO_2$ 로 나타내어지는 복합 산화물이 있다. 또한 본 명세서 등에서 $LiMO_2$ 로 나타내어지는 리튬 복합 산화물은 층상 암염형 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성은 엄밀히 $Li:M:O=1:1:2$ 에 한정되는 것은 아니다. 도 6에서는 양극 활물질에 포함되는 전이 금속 M 으로서 코발트를 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0176] 전이 금속 화합물에서의 얇-텔러 효과는 전이 금속의 d궤도의 전자수에 따라, 그 효과의 크기가 다른 것이 알려져 있다.
- [0177] 니켈을 포함하는 화합물에서는 얇-텔러 효과로 인하여 변형이 발생하기 쉬운 경우가 있다. 따라서 $LiNiO_2$ 에서 고전압 충방전을 수행한 경우, 변형에 기인하는 결정 구조의 붕괴가 발생할 우려가 있다. $LiCoO_2$ 에서는 얇-텔러 효과의 영향이 작은 것이 시사되므로 고전압으로 충전되었을 때의 내성이 더 우수한 경우가 있어 바람직하다.

- [0178] 도 6에 나타난 양극 활물질은 후술하는 제작 방법에서 할로젠 및 마그네슘이 첨가되지 않는 코발트산 리튬(LiCoO_2)이다. 도 6에 나타난 코발트산 리튬은 충전 심도에 따라 결정 구조가 변화된다.
- [0179] 도 6에 나타난 바와 같이 충전 심도가 0(방전 상태)인 코발트산 리튬은 공간군 $R-3m$ 의 결정 구조를 가지는 영역을 가지고, 단위 격자 내에 CoO_2 층이 3층 존재한다. 그러므로 이 결정 구조를 03형 결정 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 CoO_2 층이란 코발트에 산소가 6배위한 팔면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에 연속한 구조를 말한다.
- [0180] 또한 충전 심도가 1일 때는 공간군 $P-3m1$ 의 결정 구조를 가지고, 단위 격자 중에 CoO_2 층이 1층 존재한다. 그러므로 이 결정 구조를 01형 결정 구조라고 하는 경우가 있다.
- [0181] 또한 충전 심도가 0.88 정도일 때의 코발트산 리튬은 공간군 $R-3m$ 의 결정 구조를 가진다. 이 구조는, $P-3m1(01)$ 과 같은 CoO_2 구조와 $R-3m(03)$ 과 같은 LiCoO_2 구조가 번갈아 적층된 구조라고도 할 수 있다. 그러므로 이 결정 구조를 H1-3형 결정 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 실제로는 H1-3형 결정 구조는 단위 격자당 코발트 원자의 수가 다른 구조의 2배이다. 그러나 도 6을 비롯하여 본 명세서에서는 다른 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여, H1-3형 결정 구조의 c축을 단위 격자의 2분의 1로 한 도면으로 나타내었다.
- [0182] H1-3형 결정 구조는 일례로서, 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 $\text{Co}(0, 0, 0.42150 \pm 0.00016)$, $\text{O}_1(0, 0, 0.27671 \pm 0.00045)$, $\text{O}_2(0, 0, 0.11535 \pm 0.00045)$ 로 나타낼 수 있다. O_1 및 O_2 는 각각 산소 원자이다. 이와 같이, H1-3형 결정 구조는 하나의 코발트 및 2개의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다.
- [0183] 여기서는, 코어 또는 셀에 사용하는 재료의 일례로서 코발트산 리튬(LiCoO_2)을 제시하였지만 특별히 한정되지 않는다.
- [0184] 또한 도 1의 (B)에 나타난 영역(193) 및 영역(194)에 사용할 수 있는 재료의 일례를 나타낸다. 도 1의 (B)에 나타난 영역(191) 및 영역(192) 중 적어도 하나에 사용하는 재료로서, 리튬과, 전이 금속 M으로서 코발트와, 산소와, 마그네슘을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 영역(192) 및 영역(194)의 불순물로서 플루오린, 염소 등의 할로젠을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 충전 시에 03'형 결정 구조를 가지는 것이 더 바람직하다.
- [0185] 코발트산 리튬(LiCoO_2)에 마그네슘 및 플루오린을 첨가한 경우, 충전 심도 0(방전 상태)의 결정 구조는 $R-3m(03)$ 이지만, 충분히 충전된 충전 심도의 경우에는 H1-3형 결정 구조와는 다른 구조의 결정을 가진다. 본 구조는 공간군 $R-3m$ 에 속하고, 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지한다. 또한 본 구조의 CoO_2 층의 대칭성은 03형과 같다. 따라서 본 구조를 본 명세서 등에서는 03'형 결정 구조라고 부른다. 또한 03형 결정 구조 및 03'형 결정 구조는 둘 다, CoO_2 층들 사이, 즉 리튬 자리에 마그네슘이 희박하게 존재하는 것이 바람직하다. 또한 산소 자리에 플루오린이 랜덤으로 또한 희박하게 존재하는 것이 바람직하다.
- [0186] 03'형 결정 구조는 바람직하게는 하나의 코발트 및 하나의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 이는 03'구조의 경우와 H1-3형 결정 구조의 경우에서 코발트와 산소의 대칭성이 상이하고, 03'구조가 H1-3형 결정 구조와 비교하여 03 구조로부터의 변화가 작은 것을 나타낸다. 양극 활물질이 가지는 결정 구조를 나타내는 데 보다 바람직한 단위 격자는, 예를 들어 XRD의 릿펠트 해석(Rietveld analysis)에서 GOF(goodness of fit)의 값이 더 작아지도록 선택하면 좋다.
- [0187] 또한 양극 활물질이 가지는 결정 구조를 나타낸 도 7에서는 리튬이 모든 리튬 자리에 같은 확률로 존재하는 것처럼 나타내었지만, 03'구조는 이에 한정되지 않는다. 일부의 리튬 자리에 편재하여도 좋다. 예를 들어 공간군 $P2/m$ 에 속하는 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 와 마찬가지로, 정렬된 일부의 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 리튬의 분포는 예를 들어 중성자선 회절에 의하여 분석할 수 있다.
- [0188] 도 7에 나타난 03'형 결정 구조를 가지는 양극 활물질에서는, 고전압으로 충전되어 대량의 리튬이 이탈되었을 때의 결정 구조의 변화가 도 6의 양극 활물질보다 억제되어 있다. 예를 들어 도 7에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이 결정 구조들 사이에서는 CoO_2 층의 위치 어긋남이 거의 없다.
- [0189] 더 자세하게 설명하면, 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질은 충전 전압이 높은 경우에도 구조의 안정성이 높다. 예를 들어 도 7의 양극 활물질에서는 H1-3형 결정 구조가 되는 충전 전압, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여, 4.6V 정도의 전압에서도 $R-3m(03)$ 의 결정 구조를 유지할 수 있는 충전 전압의 영역이

존재하고, 충전 전압을 더 높은 영역, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.65V 내지 4.7V 정도의 전압에서도 03'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다. 충전 전압을 더욱 높이면 마침내 H1-3형 결정이 관측되는 경우가 있다. 또한 이차 전지에서, 예를 들어 음극 활물질로서 흑연을 사용하는 경우에는 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.3V 이상 4.5V 이하에서도 R-3m(03)의 결정 구조를 유지할 수 있는 충전 전압의 영역이 존재하고, 충전 전압을 더 높은 영역, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.35V 이상 4.55V 이하에서도 03'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다.

- [0190] 그러므로, 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질은 고전압으로 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어렵기 때문에 셀에 적합하다고 할 수 있다.
- [0191] 또한 03'형 결정 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 $\text{Co}(0, 0, 0.5)$, $\text{O}(0, 0, x)$, $0.20 \leq x \leq 0.25$ 의 범위 내로 나타낼 수 있다.
- [0192] CoO_2 층들 사이, 즉 리튬 자리에 랜덤으로 또한 희박하게 존재하는 첨가물, 예를 들어 마그네슘에는 고전압 충전 시에 CoO_2 층의 위치 어긋남을 억제하는 효과가 있다. 그러므로, CoO_2 층들 사이에 마그네슘이 존재하면, 03'형 결정 구조를 가지기 쉽다. 그러므로, 마그네슘은 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 또한 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위하여 양극 활물질의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0193] 그러나, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면, 양이온 혼합이 일어나 첨가물, 예를 들어 마그네슘이 코발트 자리에 들어갈 가능성이 높아진다. 코발트 자리에 존재하는 마그네슘에는 고전압 충전 시에 R-3m 구조를 유지하는 효과가 없다. 또한 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면, 코발트가 환원되어 2가가 되거나 리튬이 증발된다는 등의 악영향도 우려된다.
- [0194] 따라서, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 용제로서 기능하는 재료를 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 이로써, 용점 강하가 일어난다. 용점 강하가 일어나면, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키는 것이 용이해진다. 또한 용제로서 기능하는 재료가 플루오린을 포함하면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다.
- [0195] 또한 마그네슘 농도를 원하는 값 이상으로 높게 하면, 결정 구조의 안정화에 대한 효과가 감소되는 경우가 있다. 이는 마그네슘이 리튬 자리뿐만 아니라, 코발트 자리에도 들어가게 되기 때문이라고 생각된다. 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 가지는 마그네슘의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하인 것이 바람직하고, 0.01보다 크고 0.04 미만인 것이 더 바람직하고, 0.02 정도가 더욱 바람직하다. 또는 0.001배 이상 0.04 미만인 것이 바람직하다. 또는 0.01 이상 0.1 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 마그네슘의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0196] 코발트산 리튬에 코발트 이외의 금속(이하, 금속 Z)으로서 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 첨가하여도 좋고, 특히 니켈 및 알루미늄 중 하나 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴은 안정적으로 4가를 취하기 쉬운 경우가 있어, 구조 안정화에 크게 기여하는 경우가 있다. 금속 Z를 첨가함으로써 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질에서는 예를 들어 고전압 충전 상태에서 결정 구조가 더 안정되는 경우가 있다. 여기서 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질에서, 금속 Z는 코발트산 리튬의 결정성을 크게 바꾸지 않는 농도로 첨가되는 것이 바람직하다. 예를 들어 상술한 안-텔러 효과 등이 발현되지 않을 정도의 양인 것이 바람직하다.
- [0197] 도 7 중의 범례로 나타난 바와 같이, 니켈, 망가니즈를 비롯한 전이 금속 및 알루미늄은 코발트 자리에 존재하는 것이 바람직하지만, 일부가 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 또한 마그네슘은 리튬 자리에 존재하는 것이 바람직하다. 산소는 일부가 플루오린과 치환되어 있어도 좋다.
- [0198] 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질의 마그네슘 농도가 높아질수록 양극 활물질의 충방전 용량이 감소되는 경우가 있다. 그 요인으로서 예를 들어 리튬 자리에 마그네슘이 들어감으로써 충방전에 기여하는 리튬량이 감소될 가능성이 있다. 또한 과잉의 마그네슘이 충방전에 기여하지 않는 마그네슘 화합물을 생성하는 경우도 있다. 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 니켈을 포함함으로써, 중량당 및 부피당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 알루미늄을 포함함으로써, 중량당 및 부피당 충방전 용량을 높일 수

있는 경우가 있다. 또한 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 니켈 및 알루미늄을 포함함으로써, 중량당 및 부피당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다.

- [0199] 이하에서 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질에 포함되는 마그네슘, 금속 Z 등의 원소의 바람직한 농도를 원자수를 사용하여 나타낸다.
- [0200] 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질에 포함되는 니켈의 원자수는 코발트의 원자수의 0% 초과 7.5% 이하인 것이 바람직하고, 0.05% 이상 4% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는 0% 초과 4% 이하인 것이 바람직하다. 또는 0% 초과 2% 이하인 것이 바람직하다. 또는 0.05% 이상 7.5% 이하인 것이 바람직하다. 또는 0.05% 이상 2% 이하인 것이 바람직하다. 또는 0.1% 이상 7.5% 이하인 것이 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 니켈의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초한 것이어도 좋다.
- [0201] 상기 농도로 포함되는 니켈은 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질 전체에 균일하게 고용되기 쉽기 때문에, 특히 내부(100b)의 결정 구조의 안정화에 기여한다. 또한 내부(100b)에 2가의 니켈이 존재하면, 그 근방에서는 리튬 자리에 랜덤으로 또한 희박하게 존재하는 2가의 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘이 더 안정적으로 존재할 수 있을 가능성이 있다. 그러므로 고전압 충방전을 거처도 마그네슘의 용출이 억제될 수 있다. 따라서 충방전 사이클 특성이 향상될 수 있다. 이와 같이 내부(100b)에서의 니켈의 효과와 표층부(100a)에서의 마그네슘, 알루미늄, 타이타늄, 플루오린 등의 효과를 둘 다 가지면, 고전압 충전 시의 결정 구조의 안정화에 매우 효과적이다.
- [0202] 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질에 포함되는 알루미늄의 원자수는 코발트의 원자수의 0.05% 이상 4% 이하가 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하가 더 바람직하고, 0.3% 이상 1.5% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.05% 이상 2% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 알루미늄 농도는 예를 들어, GD-MS, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초한 것이어도 좋다.
- [0203] 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 원소 X에 더하여 마그네슘을 가지는 경우, 고전압 충전 상태에서의 안정성이 매우 높다. 원소 X가 인인 경우, 인의 원자수는 코발트의 원자수의 1% 이상 20% 이하가 바람직하고, 2% 이상 10% 이하가 더 바람직하고, 3% 이상 8% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 1% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 1% 이상 8% 이하가 바람직하다. 또는 2% 이상 20% 이하가 바람직하다. 또는 2% 이상 8% 이하가 바람직하다. 또는 3% 이상 20% 이하가 바람직하다. 또는 3% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또한 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.1% 이상 10% 이하가 바람직하고, 0.5% 이상 5% 이하가 더 바람직하고, 0.7% 이상 4% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.1% 이상 5% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하가 바람직하다. 또는 0.5% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 0.5% 이상 4% 이하가 바람직하다. 또는 0.7% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 0.7% 이상 5% 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 인 및 마그네슘의 농도는 예를 들어, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초한 것이어도 좋다.
- [0204] 고전압 충방전의 반복에 있어서 CoO₂층의 어긋남을 작게 할 수 있다. 또한 부피 변화를 작게 할 수 있다. 따라서 도 7에 나타난 결정 구조를 적어도 일부에 가지는 셀로 하면, 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 또한 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 셀로 하면, 고전압 충전 상태에서 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다. 따라서 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 셀로 하면, 고전압 충전 상태를 유지한 경우에 단락되기 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0205] 도 7에 나타난 결정 구조를 가지는 셀로 하면, 충분히 방전된 상태와 고전압으로 충전된 상태에서, 결정 구조의 변화 및 동수의 전이 금속 원자당으로 비교한 경우의 부피의 차이가 작다.
- [0206] 또한 결정 구조의 공간군은 XRD, 전자선 회절, 중성자선 회절 등으로 동정된다. 그러므로 본 명세서 등에서 "어떤 공간군에 속한다" 또는 "어떤 공간군이다"는 "어떤 공간군으로서 동정된다"라고 바꿔 말할 수 있다.
- [0207] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.
- [0208] (실시형태 3)
- [0209] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용하여 이차 전지를 제작하는 데 있어서, 양극의 예에 대하여 이하에서

설명한다. 이차 전지는 적어도 외장체, 집전체, 활물질(양극 활물질 또는 음극 활물질), 도전재, 및 바인더를 가진다. 또한 리튬염 등을 용해시킨 전해액을 가진다. 전해액을 사용하는 이차 전지의 경우, 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 세퍼레이터를 제공한다.

- [0210] 우선, 양극에 대하여 설명한다. 도 8의 (A)는 양극의 단면 모식도의 일례를 나타낸 것이다.
- [0211] 집전체(500)는 금속박이고, 금속박 위에 슬러리를 도포하고 건조시킴으로써 양극을 형성한다. 건조 후, 추가적으로 프레싱을 하는 경우도 있다. 양극은 집전체(500) 위에 활물질층을 형성한 것이다.
- [0212] 슬러리란, 집전체(500) 위에 활물질층을 형성하기 위하여 사용하는 재료액이고, 적어도 활물질과 바인더와 용매를 함유하고, 바람직하게는 도전재를 더 혼합시킨 것을 가리킨다. 슬러리는 전극용 슬러리 또는 활물질 슬러리라고 불리는 경우도 있고, 양극 활물질층을 형성하는 경우에는 양극용 슬러리를 사용하고, 음극 활물질층을 형성하는 경우에는 음극용 슬러리라고 불리는 경우도 있다.
- [0213] 도전재는 도전 부여제 또는 도전재라고도 불리며, 탄소 재료가 사용된다. 복수의 활물질 사이에 도전재를 부착시킴으로써 복수의 활물질들이 서로 전기적으로 접속되고, 도전성이 높아진다. 또한 '부착'이란, 활물질과 도전재가 물리적으로 밀착되는 것만을 가리키는 것이 아니며, 공유 결합이 생기는 경우, 반데르발스 힘에 의하여 결합되는 경우, 활물질의 표면의 일부를 도전재가 덮는 경우, 활물질의 표면 요철에 도전재가 들어가는 경우, 서로 접하지 않아도 전기적으로 접속되는 경우 등을 포함하는 개념인 것으로 한다.
- [0214] 도전재로서 사용되는 탄소 재료로서 대표적인 것으로 카본 블랙(페니스 블랙, 아세틸렌 블랙을 비롯한 입자상 탄소, 흑연 등)이 있다.
- [0215] 도 8의 (A)에서는 도전재로서 아세틸렌 블랙(503)을 도시하였다. 또한 도 8의 (A)에서는, 실시형태 1에서 설명한 입자(190)보다 입경이 작은 제 2 활물질(502)을 혼합한 예를 나타내었다. 크기가 상이한 입자를 혼합함으로써 고밀도의 양극을 얻을 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)는 도 8의 (A)의 활물질(501)에 상당한다.
- [0216] 이차 전지의 양극으로서, 금속박 등의 집전체(500)와 활물질을 고착시키기 위하여 바인더(수지)를 혼합한다. 바인더는 결합재라고도 불린다. 바인더는 고분자 재료이며, 바인더를 많이 포함시키면 양극에서의 활물질의 비율이 저하되어, 이차 전지의 방전 용량이 작아진다. 그러므로, 바인더의 혼합량은 최소한으로 하였다. 도 8의 (A)에서 활물질(501), 제 2 활물질(502), 아세틸렌 블랙(503)으로 채워져 있지 않은 영역은 공극 또는 바인더를 가리킨다.
- [0217] 또한 도 8의 (A)에서는 활물질(501)의 코어 영역과 셀 영역의 경계를 활물질(501)의 내부에 점선으로 나타낸다. 또한 도 8의 (A)에서는 활물질(501)을 구형으로 예시하였지만, 특별히 한정되지 않고, 다양한 형상을 가질 수 있다. 활물질(501)의 단면 형상은 타원형, 장방형, 사다리꼴, 별체, 모서리가 둥그스름한 사각형, 비대칭 형상이어도 좋다.
- [0218] 도 8의 (B)에서는 활물질(501)을 다양한 형상으로 도시하였다. 도 8의 (B)는 도 8의 (A)와는 다른 예를 나타낸 것이다.
- [0219] 또한 도 8의 (B)의 양극에서는 도전재로서 사용되는 탄소 재료로서 그래핀(504)을 사용한다.
- [0220] 그래핀은 전기적, 기계적, 또는 화학적으로 경이로운 특성을 가지기 때문에, 그래핀을 이용한 전계 효과 트랜지스터 또는 태양 전지 등 다양한 분야에서의 응용이 기대되는 탄소 재료이다.
- [0221] 도 8의 (B)에서는 집전체(500) 위에 활물질(501), 그래핀(504), 아세틸렌 블랙(503)을 가지는 양극 활물질층을 형성하였다. 그래핀(504)은 복수의 입자상 활물질(501)의 일부를 덮도록, 또는 복수의 입자상 활물질(501)의 표면 위에 부착되도록 형성되어 있기 때문에, 서로 면 접촉되어 있다. 또한 그래핀(504)이 활물질(501)의 적어도 일부에 달라붙어 있는 것이 바람직하다. 또한 그래핀(504)이 활물질(501)의 적어도 일부 위에 겹치는 것이 바람직하다. 또한 그래핀(504)의 형상이 활물질(501)의 형상의 적어도 일부와 일치하는 것이 바람직하다. 상기 활물질의 형상이란, 예를 들어 단일의 활물질 입자가 가지는 요철, 또는 복수의 활물질 입자로 형성되는 요철을 말한다. 또한 그래핀(504)이 활물질(501)의 적어도 일부를 둘러싸는 것이 바람직하다. 또한 그래핀(504)에는 구멍이 있어도 좋다.
- [0222] 또한 그래핀(504), 아세틸렌 블랙(503)을 혼합하여 전극 슬러리를 얻는 공정에서, 혼합하는 카본 블랙의 중량은 그래핀의 1.5배 이상 20배 이하, 바람직하게는 2배 이상 9.5배 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0223] 또한 그래핀(504)과 아세틸렌 블랙(503)의 혼합을 상기 범위로 하면, 슬러리를 제작할 때 아세틸렌 블랙(503)의 분산 안정성이 우수하여 응집부가 생기기 어렵다. 또한 그래핀(504)과 아세틸렌 블랙(503)의 혼합을 상기 범위로 하면, 아세틸렌 블랙(503)만을 도전재에 사용하는 양극보다 높은 전극 밀도로 할 수 있다. 전극 밀도를 높게 함으로써, 단위 중량당 용량을 크게 할 수 있다. 구체적으로는, 중량 측정에서 양극 활물질층의 밀도는 3.5g/cc보다 높게 할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용하고, 또한 그래핀(504)과 아세틸렌 블랙(503)의 혼합을 상기 범위로 하면, 이차 전지의 고용량화에 대하여 상승 효과를 기대할 수 있어 바람직하다.
- [0224] 또한 그래핀만을 도전재에 사용하는 양극보다는 전극 밀도가 낮지만, 제 1 탄소 재료(그래핀)와 제 2 탄소 재료(아세틸렌 블랙)의 혼합을 상기 범위로 하면 급속 충전에 대응할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용하고, 또한 그래핀(504)과 아세틸렌 블랙(503)의 혼합을 상기 범위로 하면, 이차 전지의 안정성이 더 높아지고, 급속 충전에 더 대응할 수 있는 것에 대하여 상승 효과를 기대할 수 있어 바람직하다.
- [0225] 이들 효과는 차량 탑재용 이차 전지로서 유효하다.
- [0226] 이차 전지의 개수를 늘려 차량의 중량이 증가하면, 이동에 필요한 에너지가 증가하기 때문에 항속 거리도 짧아진다. 고밀도의 이차 전지를 사용함으로써, 같은 중량의 이차 전지를 탑재하는 차량의 총 중량을 거의 변화시키지 않고 항속 거리를 유지할 수 있다.
- [0227] 또한 차량의 이차 전지가 고용량이면 충전하는 전력이 필요하기 때문에, 단시간에 충전을 종료시키는 것이 바람직하다. 또한 제동을 걸었을 때 일시적으로 발전시키고 충전하는, 소위 회생 충전에서는 높은 레이트 조건으로 충전이 수행되기 때문에, 양호한 레이트 특성이 차량용 이차 전지에 요구되고 있다.
- [0228] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이온 전도에 필요한 적절한 틈을 만드는 것과 전극의 고밀도화를 양립할 수 있게 되어, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 차량 탑재용 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0229] 또한 휴대 정보 단말기에서도 본 구성은 유효하고, 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이차 전지를 소형화하고 용량을 높일 수도 있다. 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써 휴대 정보 단말기의 급속 충전도 가능하다.
- [0230] 또한 도 8의 (B)에서 활물질(501)의 코어 영역과 셀 영역의 경계를 활물질(501)의 내부에 점선으로 나타내었다. 또한 도 8의 (B)에서 활물질(501), 그래핀(504), 아세틸렌 블랙(503)으로 채워지지 않은 영역은 공극 또는 바인더를 가리킨다. 공극은 전해액이 침투되는 데 필요하지만, 지나치게 많으면 전극 밀도가 저하되고, 지나치게 적으면 전해액이 침투되지 않고 이차 전지로 한 후에도 공극이 잔존하게 되면 효율이 저하된다.
- [0231] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이온 전도에 필요한 적절한 틈을 만드는 것과 전극의 고밀도화를 양립할 수 있게 되어, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0232] 도 8의 (C)에서는 그래핀 대신에 섬유상 탄소의 예로서 카본 나노 튜브(505)를 사용하는 양극을 예시하였다. 도 8의 (C)는 도 8의 (B)와 다른 예를 나타낸 것이다. 카본 나노 튜브(505)를 사용하면 아세틸렌 블랙(503) 등의 카본 블랙의 응집을 방지하고 분산성을 높일 수 있다.
- [0233] 또한 도 8의 (C)에서 활물질(501), 카본 나노 튜브(505), 아세틸렌 블랙(503)으로 채워지지 않은 영역은 공극 또는 바인더를 가리킨다.
- [0234] 또한 다른 양극의 예로서 도 8의 (D)를 도시하였다. 도 8의 (C)에서는 그래핀(504)에 더하여 카본 나노 튜브(505)를 사용하는 예를 나타내었다. 그래핀(504) 및 카본 나노 튜브(505)의 양쪽을 사용하면, 아세틸렌 블랙(503) 등의 카본 블랙의 응집을 방지하고 분산성을 더 높일 수 있다.
- [0235] 또한 도 8의 (D)에서 활물질(501), 카본 나노 튜브(505), 그래핀(504), 아세틸렌 블랙(503)으로 채워지지 않은 영역은 공극 또는 바인더를 가리킨다.
- [0236] 도 8의 (A), (B), (C), 및 (D) 중 어느 하나의 양극을 사용하고, 양극 위에 세퍼레이터를 중첩시키고, 세퍼레이터 위에 음극을 중첩시킨 적층체를 수용 용기(외장체, 금속 캔 등) 등에 넣고, 용기에 전해액을 충전시킴으로써 이차 전지를 제작할 수 있다.
- [0237] 또한 바인더로서는 예를 들어 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로나

이트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0238] 또한 바인더로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어 다당류 등이 사용될 수 있다. 다당류로서는 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나, 전분(澱粉) 등을 사용할 수 있다. 또한 이들 수용성 고분자를, 상술한 고무 재료와 병용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0239] 또는 바인더로서는 폴리스타이렌, 폴리아크릴산 메틸, 폴리메타크릴산 메틸(폴리메틸메타크릴레이트, PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세탄 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0240] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0241] 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와, 그 외의 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어 고무 재료 등은 접착력이나 탄성력이 우수한 반면, 용매에 혼합한 경우에 점도 조정이 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와 혼합하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하면 좋다. 또한 점도 조정 효과가 특히 우수한 수용성 고분자로서는 상술한 다당류, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나, 전분을 사용할 수 있다.

[0242] 또한 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스의 소듐염이나 암모늄염 등의 염으로 함으로써 용해도가 상승되므로, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써 전극의 슬러리를 제작할 때 활물질이나 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.

[0243] 수용성 고분자는 물에 용해시킴으로써 점도를 안정화시키며, 활물질이나 바인더로서 조합하는 다른 재료, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등을 수용액 내에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한 작용기를 가지기 때문에, 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬운 것으로 기대된다. 또한 예를 들어 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는, 예를 들어 수산기나 카복실기 등의 작용기를 가지는 재료가 많고, 작용기를 가지기 때문에 고분자들이 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것으로 기대된다.

[0244] 활물질 표면을 덮거나 또는 표면에 접촉되는 바인더가 막을 형성하는 경우에는 부동태(不動態)막으로서의 역할을 함으로써 전해질 분해를 억제하는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 부동태막이 형성되어 있으면 전기 반응 전위에서 전해질의 분해를 억제할 수 있다. 또한 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있으면 더 바람직하다.

[0245] 또한 상기 구성은 전해액을 사용하는 이차 전지의 예를 나타내었지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0246] 예를 들어, 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용하여 반고체 전지 또는 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[0247] 본 명세서 등에서 반고체 전지란, 전해질층, 양극, 및 음극 중 적어도 하나에 반고체 재료를 가지는 전지를 가리킨다. 여기서 반고체란, 고체 재료의 비율이 50%인 것을 의미하는 것이 아니다. 반고체란, 부피 변화가 작다는 고체의 성질을 가지면서도, 유연성을 가지는 등 액체에 가까운 성질도 일부 가지는 것을 의미한다. 이들 성질을 충족시키는 것이면, 단일의 재료이어도 좋고 복수의 재료이어도 좋다. 예를 들어, 액체의 재료를 다공질의 고체 재료에 침윤시킨 것이어도 좋다.

[0248] 또한 본 명세서 등에서, 폴리머 전해질 이차 전지란, 양극과 음극 사이의 전해질층에 폴리머를 가지는 이차 전지를 가리킨다. 폴리머 전해질 이차 전지는 드라이(또는 진성) 폴리머 전해질 전지 및 폴리머겔 전해질 전지를 포함한다. 또한 폴리머 전해질 이차 전지를 반고체 전지라고 불러도 좋다.

[0249] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용하여 반고체 전지를 제작한 경우, 반고체 전지는 충방전 용량이 큰 이차 전지가 된다. 또한 충방전 전압이 높은 반고체 전지로 할 수 있다. 혹은 안전성 또는 신뢰성이 높은 반고체 전지를 실현할 수 있다.

- [0250] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.
- [0251] (실시형태 4)
- [0252] 본 실시형태에서는 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용하여 전고체 전지를 제작하는 예에 대하여 설명한다.
- [0253] 도 9의 (A)에 나타난 바와 같이 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 가진다.
- [0254] 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 설명한 입자(190)를 사용하고, 코어 영역과 셸 영역의 경계를 점선으로 나타내었다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0255] 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.
- [0256] 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 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0257] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료나 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0258] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소에 비하여 충방전 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g으로 높다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 포함한 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO , Mg_2Si , Mg_2Ge , SnO , SnO_2 , Mg_2Sn , SnS_2 , V_2Sn_3 , FeSn_2 , CoSn_2 , Ni_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , Ag_3Sb , Ni_2MnSb , CeSb_3 , LaSn_3 , $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$, CoSb_3 , InSb , SbSn 등이 있다. 여기서는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 가지는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.
- [0259] 본 명세서 등에 있어서, SiO 란, 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는 SiO 는 SiO_x 라고 나타낼 수도 있다. 여기서 x 는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어 x 는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다. 또는 0.2 이상 1.2 이하가 바람직하다. 또는 0.3 이상 1.5 이하가 바람직하다.
- [0260] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.
- [0261] 흑연으로서의 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서의 예를 들어 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상의 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어 MCMB는 구상의 형상을 가지는 경우가 있어 바람직하다. 또한 MCMB는 그 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉬워 바람직한 경우가 있다. 천연 흑연으로서의 예를 들어 인편상 흑연(flake graphite), 구상화 천연 흑연 등이 있다.
- [0262] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이 때문에 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 부피당 충방전 용량이 비교적 높고, 부피 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.
- [0263] 또한 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.
- [0264] 또한 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li_3N 형 구조를 가지는 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)을 사용할 수 있다. 예를 들어 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 는 충방전 용량이 크기 때문에(900mAh/g, 1890mAh/cm³) 바람직하다.
- [0265] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서

리튬 이온을 포함하지 않는 V_2O_5 , Cr_3O_8 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 탈리시킴으로써, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.

[0266] 또한 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등, 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는 Fe_2O_3 , CuO, Cu_2O , RuO_2 , Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, CuS 등의 황화물, Zn_3N_2 , Cu_3N , Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2 , FeP_2 , CoP_3 등의 인화물, FeF_3 , BiF_3 등의 플루오린화물도 들 수 있다.

[0267] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0268] 또한 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면, 도 9의 (B)에 나타난 바와 같이 고체 전해질(421)을 가지지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0269] 고체 전해질층(420)이 가지는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.

[0270] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 실리콘계($Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 등), 황화물 유리($70Li_2S \cdot 30P_2S_5$, $30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$, $63Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$, $57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$, $50Li_2S \cdot 50GeS_2$ 등), 황화물 결정화 유리($Li_7P_3S_{11}$, $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 높은 전도도를 가지는 재료가 있고, 낮은 온도에서의 합성이 가능하고, 또한 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거처도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 등의 이점이 있다.

[0271] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{1-y}Al_yTi_{2-y}(PO_4)_3$ 등), 가닛형 결정 구조를 가지는 재료($Li_7La_3Zr_{20}O_{12}$ 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 등), LLZO($Li_7La_3Zr_{20}O_{12}$), 산화물 유리(Li_3PO_4 - Li_4SiO_4 , $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 등), 산화물 결정화 유리($Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$, $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.

[0272] 할로젠화물계 고체 전해질에는 $LiAlCl_4$, Li_3InBr_6 , LiF, LiCl, LiBr, LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.

[0273] 또한 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0274] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x < 1$)(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 상승 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서 등에 있어서, NASICON형 결정 구조란, $M_2(XO_4)_3$ (M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이고, MO_6 팔면체와 XO_4 사면체가 정점을 공유하여 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

[0275] [외장체와 이차 전지의 형상]

[0276] 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.

[0277] 예를 들어 도 10의 (A) 내지 (C)는 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.

[0278] 도 10의 (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.

- [0279] 평가 재료는 전극용 판(751)에 얹히고 주위를 절연판(752)으로 둘러싸여 상방으로부터 전극용 판(753)에 눌린 상태가 되어 있다. 이 평가 재료 주변을 확대한 사시도가 도 10의 (B)이다.
- [0280] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층의 예를 나타내고, 단면도를 도 10의 (C)에 나타내었다. 또한 도 10의 (A) 내지 (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.
- [0281] 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 말할 수 있다. 전극용 판(751) 및 전극용 판(753)을 통하여 평가 재료를 누르면서 전기 저항 등을 측정할 수 있다.
- [0282] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 및/또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0283] 도 11의 (A)는 도 10의 (A) 내지 (C)와 다른 외장체 및 형상을 가지는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 나타낸 것이다. 도 11의 (A)에 나타낸 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 가지고, 복수의 패키지 부재를 가지는 외장체로 밀봉되어 있다.
- [0284] 도 11의 (A)에서의 일점 파선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 11의 (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), 패키지 부재(770b), 패키지 부재(770c)에는 절연 재료, 예를 들어 수지 재료 및/또는 세라믹을 사용할 수 있다.
- [0285] 외부 전극(771)은 전극층(773a)을 통하여 양극(750a)과 전기적으로 접속되고 양극 단자로서 기능한다. 또한 외부 전극(772)은 전극층(773b)을 통하여 음극(750c)과 전기적으로 접속되고 음극 단자로서 기능한다.
- [0286] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.
- [0287] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0288] (실시형태 5)
- [0289] 본 실시형태에서는 앞의 실시형태에서 설명한 양극을 가지는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용되는 재료에 대해서는 앞의 실시형태의 기재 참조할 수 있다.
- [0290] [코인형 이차 전지]
- [0291] 우선, 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 12의 (A)는 코인형 (단층 편평(扁平)형) 이차 전지의 외관도이고, 도 12의 (B)는 그 단면도이다.
- [0292] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이, 폴리로필렌 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.
- [0293] 또한 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)에는, 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면 좋다.
- [0294] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 또는 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및/또는 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.
- [0295] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시키고, 도 12의 (B)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.

- [0296] 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극(304)에 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다.
- [0297] 여기서 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 도 12의 (C)를 사용하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 하나의 폐회로로 간주하였을 때, 리튬 이온의 움직임과 전류의 흐름은 동일한 방향이 된다. 또한 리튬을 사용한 이차 전지에서는 충전과 방전에서 애노드(양극)와 캐소드(음극)가 교체되고, 산화 반응과 환원 반응이 교체되게 되므로, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 따라서 본 명세서에서는 충전 중이든, 방전 중이든, 역 펄스 전류를 흘리는 경우든, 충전 전류를 흘리는 경우든, 양극은 '양극' 또는 '플러스극'이라고 부르고, 음극은 '음극' 또는 '마이너스극'이라고 부르기로 한다. 산화 반응 및 환원 반응에 관련된 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하면, 충전 시와 방전 시에서 반대가 되어 혼란을 일으킬 가능성이 있다. 따라서, 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어는 본 명세서에서는 사용하지 않는 것으로 한다. 만약에 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하는 경우에는, 충전 시인지 방전 시인지를 명기하고, 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는 것인지에 대해서도 병기하는 것으로 한다.
- [0298] 도 12의 (C)에 나타낸 2개의 단자에는 충전기가 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행되면, 전극 간의 전위차는 커진다.
- [0299] <적층형 이차 전지>
- [0300] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 도 13의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이 복수의 전극을 적층한 이차 전지(700)이어도 좋다. 또한 전극 및 외장체는 L자형에 한정되지 않고 직사각형이어도 좋다.
- [0301] 도 13의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(700)는 L자형의 양극 집전체(701) 및 양극 활물질층(702)을 가지는 양극(703)과, L자형의 음극 집전체(704) 및 음극 활물질층(705)을 가지는 음극(706)과, 전해질층(707)과, 외장체(709)를 가진다. 외장체(709) 내에 제공된 양극(703)과 음극(706) 사이에 전해질층(707)이 제공되어 있다.
- [0302] 도 13의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(700)에서, 양극 집전체(701) 및 음극 집전체(704)는, 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸한다. 그러므로 양극 집전체(701) 및 음극 집전체(704)의 일부는, 외장체(709)로부터 외측으로 노출되도록 배치되어도 좋다. 또한 양극 집전체(701) 및 음극 집전체(704)를 외장체(709)로부터 외측으로 노출시키지 않고, 리드 전극을 사용하여 이 리드 전극과 양극 집전체(701) 또는 음극 집전체(704)를 초음파 접합시켜 리드 전극이 외측으로 노출되도록 하여도 좋다.
- [0303] 래미네이트형 이차 전지에서, 외장체(709)로서는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 뛰어난 금속 박막을 제공하고, 이 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 래미네이트 필름을 사용할 수 있다.
- [0304] 또한 래미네이트형 이차 전지의 단면 구조의 일례를 도 13의 (B)에 나타내었다. 도 13의 (A)에서는 도면을 명료하게 하기 위하여 한 쌍의 전극과 1장의 전해질층을 발체하여 나타내었지만, 실제로는 도 13의 (B)에 나타낸 바와 같이 복수의 전극과 복수의 전해질층을 가지는 구성인 것이 바람직하다.
- [0305] 도 13의 (B)에서는 일례로서 전극의 개수를 16개로 하였다. 도 13의 (B)에서는 음극 집전체(704) 8층과 양극 집전체(701) 8층의 총 16층의 구조를 나타내었다. 또한 도 13의 (B)는 도 13의 (A)의 선택을 따른 양극 추출부의 단면을 나타낸 것이고, 8층의 음극 집전체(704)가 초음파 접합되어 있다. 물론, 전극층의 개수는 16개에 한정되지 않으며, 많아도 좋고 적어도 좋다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극 활물질층(702)에 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다. 전극층의 개수가 많은 경우에는 더 용량이 큰 이차 전지로 할 수 있다. 또한 전극층의 개수가 적은 경우에는 박형화할 수 있다.
- [0306] 도 14의 (A)에는 이차 전지(700)가 가지는 L자형의 양극 집전체(701) 및 양극 활물질층(702)을 가지는 양극을 나타내었다. 또한 양극은 양극 집전체(701)가 일부 노출된 영역(이하 탭 영역이라고 함)을 가진다. 또한 도 14의 (B)에는 이차 전지(700)가 가지는 L자형의 음극 집전체(704) 및 음극 활물질층(705)을 가지는 음극을 나타내었다. 음극은 음극 집전체(704)가 일부 노출된 영역, 즉 탭 영역을 가진다.
- [0307] 도 14의 (C)는 양극(703)을 4층, 음극(706)을 4층 각각 적층시킨 경우의 사시도이다. 또한 도 14의 (C)에서는

간략화를 위하여, 양극(703)과 음극(706) 사이에 제공되는 전해질층(707)은 점선으로 도시하였다.

- [0308] <권회형 이차 전지>
- [0309] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 도 15의 (A) 내지 (C)에 나타난 바와 같은 외장체(960) 내에 권회체(951)를 가지는 이차 전지(950)이어도 좋다. 도 15의 (A)에 나타난 권회체(951)는 음극(107)과, 양극(106)과, 전해질층(103)을 가진다. 음극(107)은 음극 활물질층(104) 및 음극 집전체(105)를 가진다. 양극(106)은 양극 활물질층(102) 및 양극 집전체(101)를 가진다. 전해질층(103)은 음극 활물질층(104) 및 양극 활물질층(102)보다 폭이 넓고, 음극 활물질층(104) 및 양극 활물질층(102)과 중첩되도록 권회되어 있다. 리튬 이온 도전성 폴리머와 리튬 염을 가지는 전해질층(103)은 유연성이 있기 때문에 이와 같이 권회할 수 있다. 또한 양극 활물질층(102)보다 음극 활물질층(104)의 폭이 넓은 것이 안전성의 관점에서 바람직하다. 또한 이러한 형상의 권회체(951)는 안전성 및 생산성이 양호하여 바람직하다.
- [0310] 도 15의 (B)에 나타난 바와 같이 음극(107)은 단자(961)와 전기적으로 접속된다. 단자(961)는 단자(963)와 전기적으로 접속된다. 또한 양극(106)은 단자(962)와 전기적으로 접속된다. 단자(962)는 단자(964)와 전기적으로 접속된다.
- [0311] 도 15의 (B)에 나타난 바와 같이 이차 전지(950)는 복수의 권회체(951)를 가져도 좋다. 복수의 권회체(951)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(950)로 할 수 있다.
- [0312] 양극(106)에 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(950)로 할 수 있다.
- [0313] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0314] (실시형태 6)
- [0315] 본 실시형태에서는 도 15의 (C)에 나타난 이차 전지를 전기 자동차(EV)에 적용하는 예에 대하여 설명한다.
- [0316] 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.
- [0317] 제 1 배터리(1301a)의 내부 구조는 도 15의 (A)에 나타난 권회형이어도 좋고, 도 13의 (A), (B), 도 14의 (A), (B), 또는 (C)에 나타난 적층형이어도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)는 실시형태 4의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 1 배터리(1301a)에 실시형태 4의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 안전성 향상, 소형화, 및 경량화가 가능해진다.
- [0318] 본 실시형태에서는, 제 1 배터리(1301a)(또는 제 1 배터리(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 후에 다시 직렬 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지를 조전지라고도 부른다.
- [0319] 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.
- [0320] 또한 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 전력은 주로 모터(1304)를 회전시키기 위하여 사용되고, DCDC 회로(1306)를 통하여 42V계 차량 탑재 부품(전동 파워 스티어링(1307), 히터(1308), 디포거(1309) 등)에 공급된다. 뒷바퀴에 리어 모터(1317)를 가지는 경우에도 제 1 배터리(1301a)는 리어 모터(1317)를 회전시키기 위하여 사용된다.
- [0321] 또한 제 2 배터리(1311)는 DCDC 회로(1310)를 통하여 14V계 차량 탑재 부품(오디오(1313), 파워 윈도우(1314), 램프류(1315) 등)에 전력을 공급한다.
- [0322] 또한 제 1 배터리(1301a)에 대하여 도 16의 (A)를 사용하여 설명한다.
- [0323] 도 16의 (A)에서는 9개의 각형 이차 전지(1300)로 하나의 전지 팩(1415)을 형성하는 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 고정하

는 예를 나타내었지만 전지 수용 박스(하우징이라고도 함)에 수납시키는 구성으로 하여도 좋다. 차량은 외부(노면 등)로부터 진동 또는 흔들림이 가해지는 것이 상정되기 때문에, 고정부(1413, 1414)나 전지 수용 박스 등으로 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.

[0324] 또한 제어 회로부(1320)에는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용하여도 좋다. 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 가지는 충전 제어 회로 또는 전지 제어 시스템을 BTOS(Battery operating system 또는 Battery oxide semiconductor)라고 부르는 경우가 있다.

[0325] 산화물 반도체로서 기능하는 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 산화물로서 In-M-Zn 산화물(원소 M은 알루미늄, 갈륨, 이트륨, 구리, 바나듐, 베릴륨, 붕소, 타이타늄, 철, 니켈, 저마늄, 지르코늄, 몰리브데넘, 란타넘, 세륨, 네오디뮴, 하프늄, 탄탈럼, 텅스텐, 및 마그네슘 등에서 선택된 1종류 또는 복수 종류) 등의 금속 산화물을 사용하는 것이 좋다. 특히, 산화물로서 적용할 수 있는 In-M-Zn 산화물은 CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor), CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)인 것이 바람직하다. 또한 산화물로서 In-Ga 산화물, In-Zn 산화물을 사용하여도 좋다. CAAC-OS는 복수의 결정 영역을 가지고, 상기 복수의 결정 영역은 c축이 특정 방향으로 배향되는 산화물 반도체이다. 또한 특정 방향이란, CAAC-OS막의 두께 방향, CAAC-OS막의 피형성면의 법선 방향, 또는 CAAC-OS막의 표면의 법선 방향을 말한다. 또한 결정 영역이란, 원자 배열에 주기성을 가지는 영역이다. 또한 원자 배열을 격자 배열로 간주하면, 결정 영역은 격자 배열이 정렬된 영역이기도 하다. 또한 CAAC-OS는 a-b면 방향에서 복수의 결정 영역이 연결되는 영역을 가지고, 상기 영역은 변형을 가지는 경우가 있다. 또한 변형이란, 복수의 결정 영역이 연결되는 영역에서, 격자 배열이 정렬된 영역과 격자 배열이 정렬된 다른 영역 사이에서 격자 배열의 방향이 변화되는 부분을 가리킨다. 즉, CAAC-OS는 c축 배향을 가지고, a-b면 방향으로서는 명확한 배향을 가지지 않는 산화물 반도체이다. 또한 CAC-OS란, 예를 들어 금속 산화물을 구성하는 원소가 0.5nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 편재한 재료의 한 구성이다. 또한 이하에서는 금속 산화물에서 하나 또는 복수의 금속 원소가 편재하고, 상기 금속 원소를 포함한 영역이 0.5nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 혼합된 상태를 모자이크 패턴 또는 패치 패턴이라고도 한다.

[0326] 또한 CAC-OS란, 재료가 제 1 영역과 제 2 영역으로 분리하여 모자이크 패턴을 형성하고, 상기 제 1 영역이 막 내에 분포된 구성(이하, 클라우드상이라고도 함)이다. 즉, CAC-OS는 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역이 혼합된 구성을 가지는 복합 금속 산화물이다.

[0327] 여기서, In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS를 구성하는 금속 원소에 대한 In, Ga, 및 Zn의 원자수비를 각각 [In], [Ga], 및 [Zn]이라고 표기한다. 예를 들어 In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에서, 제 1 영역은 [In]이 CAC-OS막의 조성에서의 [In]보다 큰 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 CAC-OS막의 조성에서의 [Ga]보다 큰 영역이다. 또는 예를 들어 제 1 영역은 [In]이 제 2 영역에서의 [In]보다 크며, [Ga]가 제 2 영역에서의 [Ga]보다 작은 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 제 1 영역에서의 [Ga]보다 크며, [In]이 제 1 영역에서의 [In]보다 작은 영역이다.

[0328] 구체적으로는, 상기 제 1 영역은 인듐 산화물, 인듐 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 또한 상기 제 2 영역은 갈륨 산화물, 갈륨 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 즉, 상기 제 1 영역을 In을 주성분으로 하는 영역이라고 바꿔 말할 수 있다. 또한 상기 제 2 영역을 Ga를 주성분으로 하는 영역이라고 바꿔 말할 수 있다.

[0329] 또한 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 명확한 경계를 관찰할 수 없는 경우가 있다.

[0330] 예를 들어 In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에서는, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하여 취득한 EDX 매핑에 의하여, In을 주성분으로 하는 영역(제 1 영역)과 Ga를 주성분으로 하는 영역(제 2 영역)이 편재하고 혼합된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0331] CAC-OS를 트랜지스터에 사용하는 경우에는, 제 1 영역에 기인하는 도전성과 제 2 영역에 기인하는 절연성이 상보적으로 작용함으로써, 스위칭 기능(On/Off 기능)을 CAC-OS에 부여할 수 있다. 즉, CAC-OS는 재료의 일부에서는 도전성의 기능을 가지고, 재료의 다른 일부에서는 절연성의 기능을 가지고, 재료의 전체에서는 반도체로서의 기능을 가진다. 도전성의 기능과 절연성의 기능을 분리함으로써, 양쪽의 기능을 최대한 높일 수 있다. 따라서 CAC-OS를 트랜지스터에 사용함으로써, 높은 온 전류(I_{on}), 높은 전계 효과 이동도(μ), 및 양호한 스위칭 동작을 실현할 수 있다.

- [0332] 산화물 반도체는 다양한 구조를 가지고, 각각이 상이한 특성을 가진다. 본 발명의 일 형태의 산화물 반도체는 비정질 산화물 반도체, 다결정 산화물 반도체, a-like OS, CAC-OS, nc-OS, CAAC-OS 중 2종류 이상을 가져도 좋다.
- [0333] 또한 고온 환경하에서 사용할 수 있기 때문에, 제어 회로부(1320)는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다. 프로세스를 간략하게 하기 위하여, 제어 회로부(1320)는 단극성의 트랜지스터를 사용하여 형성하여도 좋다. 반도체층에 산화물 반도체가 사용된 트랜지스터는 동작 주위 온도가 단결정 Si 트랜지스터보다 넓은 -40°C 이상 150°C 이하이기 때문에, 이차 전지가 가열되어도 특성 변화가 단결정 Si에 비하여 작다. 산화물 반도체를 사용하는 트랜지스터의 오프 전류는 온도에 따르지 않고 150°C 에서도 측정 하한 이하이지만, 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류 특성은 온도 의존성이 크다. 예를 들어 150°C 에서는 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류가 상승되고, 전류 온 오프 비는 충분히 커질 수 없다. 제어 회로부(1320)는 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 상승 효과를 얻을 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지 및 제어 회로부(1320)는 이차 전지로 인한 화재 등의 사고를 박멸하는 데 크게 기여할 수 있다.
- [0334] 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용한 제어 회로부(1320)는 마이크로 단락 등 10항목의 불안정성의 원인에 대한 이차 전지의 자동 제어 장치로서 기능시킬 수도 있다. 10항목의 불안정성의 원인을 해소하는 기능으로서, 과충전 방지, 과전류 방지, 충전 시 과열 제어, 조전지에서의 셀 밸런스, 과방전 방지, 잔량계, 온도에 따른 충전 전압 및 전류량 자동 제어, 열화도에 따른 충전 전류량 제어, 마이크로 단락 이상 거동 감지, 마이크로 단락에 관한 이상 예측 등을 들 수 있고, 이들 중 적어도 하나의 기능을 제어 회로부(1320)가 가진다. 또한 이차 전지의 자동 제어 장치의 초소형화가 가능하다.
- [0335] 또한 마이크로 단락이란, 이차 전지의 내부의 미소한 단락을 가리키고, 이차 전지의 양극과 음극이 단락되어 충방전이 불가능한 상태가 될 정도는 아니지만 미소한 단락부에서 약간의 단락 전류가 흐르는 현상을 가리킨다. 마이크로 단락이 비교적 짧은 시간에 미소한 영역에서 발생하여도 큰 전압 변화가 일어나기 때문에, 그 이상이 있는 전압값이 나중의 추정에 영향을 미칠 우려가 있다.
- [0336] 마이크로 단락은, 충방전이 여러 번 수행됨으로써 양극 활물질이 불균일하게 분포되어, 양극의 일부와 음극의 일부에서 국소적인 전류 집중이 생겨, 세퍼레이터의 일부에 기능하지 않게 되는 부분이 발생하거나, 또는 부반응으로 인하여 부반응물이 발생하여 미소한 단락이 발생하는 것이 원인 중 하나라고 생각되고 있다.
- [0337] 또한 마이크로 단락의 감지뿐만 아니라, 제어 회로부(1320)는 이차 전지의 단자 전압을 감지하고, 이차 전지의 충방전 상태를 관리한다고도 할 수 있다. 예를 들어 과충전을 방지하기 위하여, 충전 회로의 출력 트랜지스터와 차단용 스위치 양쪽을 대략 동시에 오프 상태로 할 수 있다.
- [0338] 또한 도 16의 (A)에 나타낸 전지 팩(1415)의 블록도의 일례를 도 16의 (B)에 나타내었다.
- [0339] 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 상한 등을 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 감지한 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.
- [0340] 스위치부(1324)는 n채널형 트랜지스터 및/또는 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(셀레늄화 아연), GaN(질화 갈륨), GaO_x (산화 갈륨; x는 0보다 큰 실수) 등을 가지는 파워 트랜지스터로 형성되어도 좋다. 또한 OS 트랜지스터를 사용한 기억 소자는 Si 트랜지스터를 사용한 회로상 등에 적층함으로써 자유로이 배치할 수 있기 때문에, 집적화를 용이하게 수행할 수 있다. 또한 OS 트랜지스터는 Si 트랜지스터와 같은 제조 장치를 사용하여 제작할 수 있으므로 저비용으로 제작할 수 있다. 즉, 스위치부(1324) 위에 OS 트랜

지스터를 사용한 제어 회로부(1320)를 적층하여 집적화함으로써 칩을 하나로 할 수도 있다. 제어 회로부(1320)의 점유 부피를 작게 할 수 있기 때문에 소형화가 가능하게 된다.

- [0341] 도 16의 (C)는 모터를 가지는 차량의 블록도이다. 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 공급하고 항상 만충전 상태가 유지되도록 충전되어 있다.
- [0342] 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 4의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 2 배터리(1311)에 실시형태 4의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 소형화, 및 경량화가 가능하다.
- [0343] 또한 타이어(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.
- [0344] 배터리 컨트롤러(1302)는 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 충전 전압 및 충전 전류 등을 설정할 수 있다. 배터리 컨트롤러(1302)는 사용하는 이차 전지의 충전 특성에 맞추어 충전 조건을 설정하여 급속 충전할 수 있다.
- [0345] 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 및/또는 GPU를 사용한다.
- [0346] 충전소 등에 설치되는 외부의 충전기는 100V 콘센트, 200V 콘센트, 및 3상 200V이며 50kW 등이 있다. 또한 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수도 있다.
- [0347] 급속 충전을 하는 경우, 짧은 시간 내에 충전을 하기 위하여 고전압 충전에 견딜 수 있는 이차 전지가 요구된다.
- [0348] 또한 상술한 본 실시형태의 이차 전지는 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용하여 고밀도의 양극을 가진다. 또한 도전재로서 그래핀을 사용하기 때문에, 전극층을 두껍게 하여 담지량을 높이더라도 용량 저하를 억제할 수 있다. 또한 고용량을 유지하는 상승 효과가 얻어져, 전기 특성이 크게 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.
- [0349] 특히 상술한 본 실시형태의 이차 전지에는 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 사용함으로써 이차 전지의 동작 전압을 높일 수 있어, 충전 전압의 증가에 따라 사용할 수 있는 용량을 늘릴 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용함으로써 사이클 특성이 우수한 차량용 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0350] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.
- [0351] (실시형태 7)
- [0352] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량, 건축물, 이동체, 또는 전자 기기 등에 실장하는 예

에 대하여 설명한다.

- [0353] 이차 전지를 적용한 전자 기기로서는 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.
- [0354] 또한 이동체, 대표적으로는 자동차에 이차 전지를 적용할 수 있다. 자동차로서는, 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV 또는 PHV라고도 함) 등의 차세대 클린 에너지 자동차를 들 수 있고, 자동차에 탑재되는 전원의 하나로서 이차 전지를 적용할 수 있다. 이동체는 자동차에 한정되지 않는다. 예를 들어 이동체로서는, 전철, 모노레일, 선박, 비행체(헬리콥터, 무인 항공기(드론), 비행기, 로켓), 전동 자전거, 전동 바이크 등을 들 수도 있고, 이들 이동체에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 적용할 수 있다.
- [0355] 또한 주택에 제공되는 지상 설치형 충전 장치, 및 상용 시설에 제공된 충전 스테이션에 본 실시형태의 이차 전지를 적용하여도 좋다.
- [0356] 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 건축물에 실장하는 예에 대하여 도 17의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.
- [0357] 도 17의 (A)에 나타난 주택은 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가지는 충전 장치(2612)와, 태양광 패널(2610)을 가진다. 충전 장치(2612)는 태양광 패널(2610)과 배선(2611) 등을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 또한 충전 장치(2612)와 지상 설치형 충전 장치(2604)가 전기적으로 접속되어도 좋다. 태양광 패널(2610)에서 얻은 전력은 충전 장치(2612)에 충전할 수 있다. 또한 충전 장치(2612)에 저장된 전력은 충전 장치(2604)를 통하여 차량(2603)이 가지는 이차 전지에 충전할 수 있다. 충전 장치(2612)는 바닥 아래 공간부에 설치되는 것이 바람직하다. 바닥 아래 공간부에 설치함으로써, 바닥 위의 공간을 유효하게 이용할 수 있다. 또는 충전 장치(2612)는 바닥 위에 설치되어도 좋다.
- [0358] 충전 장치(2612)에 저장된 전력은 주택 내의 다른 전자 기기에도 전력을 공급할 수 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원에서부터 전력이 공급되지 않는 경우에도, 본 발명의 일 형태에 따른 충전 장치(2612)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전자 기기를 이용할 수 있다.
- [0359] 도 17의 (B)에 본 발명의 일 형태에 따른 충전 장치(800)의 일례를 나타내었다. 도 17의 (B)에 나타난 바와 같이 건물(899)의 바닥 아래 공간부(896)에는 본 발명의 일 형태에 따른 충전 장치(891)가 설치되어 있다. 또한 충전 장치(891)에 실시형태 6에서 설명한 제어 회로를 제공하여도 좋고, 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 충전 장치(891)에 사용함으로써 안전성에 대한 상승 효과가 얻어진다. 실시형태 6에서 설명한 제어 회로 및 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지는 이차 전지를 가지는 충전 장치(891)로 인한 화재 등의 사고를 박멸하는 데 크게 기여할 수 있다.
- [0360] 충전 장치(891)에는 제어 장치(890)가 설치되어 있고, 제어 장치(890)는 배선을 통하여 분전반(803), 충전 컨트롤러(805)(제어 장치라고도 함), 표시기(806), 및 라우터(809)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0361] 상용 전원(801)으로부터 인입선 장착부(810)를 통하여 전력이 분전반(803)으로 송신된다. 또한 분전반(803)에는 충전 장치(891) 및 상용 전원(801)으로부터 전력이 송신되고, 분전반(803)은 송신된 전력을 콘센트(도시하지 않음)를 통하여 일반 부하(807) 및 충전계 부하(808)에 공급한다.
- [0362] 일반 부하(807)는 예를 들어 텔레비전 또는 퍼스널 컴퓨터 등의 전기 기기이고, 충전계 부하(808)는 예를 들어 전자 레인지, 냉장고, 에어컨디셔너 등의 전기 기기이다.
- [0363] 충전 컨트롤러(805)는 계측부(811)와, 예측부(812)와, 계획부(813)를 가진다. 계측부(811)는 하루(예를 들어 0시부터 24시까지)에 일반 부하(807) 및 충전계 부하(808)에 의하여 소비된 전력량을 계측하는 기능을 가진다. 또한 계측부(811)는 충전 장치(891)의 전력량과 상용 전원(801)으로부터 공급된 전력량을 계측하는 기능을 가져도 좋다. 또한 예측부(812)는 하루에 일반 부하(807) 및 충전계 부하(808)에 의하여 소비된 전력량에 의거하여, 다음날에 일반 부하(807) 및 충전계 부하(808)에 의하여 소비되는 수요 전력량을 예측하는 기능을 가진다. 또한 계획부(813)는 예측부(812)가 예측한 수요 전력량에 의거하여, 충전 장치(891)의 충방전 계획을 세우는 기능을 가진다.
- [0364] 계측부(811)로 계측된, 일반 부하(807) 및 충전계 부하(808)에 의하여 소비된 전력량은 표시기(806)를 사용하여 확인할 수 있다. 또한 라우터(809)를 통하여 텔레비전 또는 퍼스널 컴퓨터 등의 전기 기기에서 확인할 수도 있다. 또한 라우터(809)를 통하여 스마트폰 또는 태블릿 등의 휴대 전자 단말기로도 확인할 수 있다. 또한 표시

기(806), 전기 기기, 휴대 전자 단말기로, 예측부(812)가 예측한 시간대별(또는 1시간당) 수요 전력량 등도 확인할 수 있다.

- [0365] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 18의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 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), 마이크로폰(2106) 등을 가진다. 또한 휴대 전화기(2100)는 이차 전지(2107)를 가진다.
- [0366] 휴대 전화기(2100)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0367] 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 해제 등의 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 전화기(2100)에 제공된 운영 체제에 의하여 조작 버튼(2103)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.
- [0368] 또한 휴대 전화기(2100)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드셋과 상호 통신함으로써 핸드프리로 통화할 수도 있다.
- [0369] 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 수 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 외부 접속 포트(2104)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0370] 휴대 전화기(2100)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.
- [0371] 도 18의 (B)는 복수의 로터(2302)를 가지는 무인 항공기(2300)이다. 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 설명한 입자(190)를 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.
- [0372] 다음으로, 본 발명의 일 형태를 사용한 수송용 차량의 예를 도 18의 (C) 내지 (F)에 나타내었다. 도 18의 (C)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 5에서 예시한 이차 전지를 한 군데 또는 여러 군데에 설치한다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 사용함으로써 안전성에 대한 상승 효과가 얻어진다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지는 이차 전지로 인한 화재 등의 사고를 박멸하는 데 크게 기여할 수 있다. 도 18의 (C)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.
- [0373] 또한 자동차(2001)는, 자동차(2001)에 포함되는 이차 전지에 플러그인 방식 및/또는 비접촉 급전 방식 등으로 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받음으로써 충전될 수 있다. 충전 시에는, 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 및 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 이차 전지는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술에 의하여, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(2001)에 탑재된 충전 장치를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환함으로써 수행될 수 있다.
- [0374] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하고, 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로 및/또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써, 정차 시 뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 2대의 차량 사이에서 전력을 송수신하여도 좋다. 또한 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하고, 정차 시 및/또는 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 및/또는 자기장 공명 방식을 사용할 수 있다.
- [0375] 도 18의 (D)는 수송용 차량의 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송차(2002)를 나타낸 것이다. 수송차(2002)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 3.5V 이상 4.7V 이하의 이차 전지 4개를 셀 유닛으로 하고, 48셀을 직렬로 접속한 170V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2201)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전

지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 18의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

- [0376] 도 18의 (E)는 일례로서 전기에 의하여 제어되는 모터를 가지는 대형 수송 차량(2003)을 나타낸 것이다. 수송 차량(2003)의 이차 전지 모듈은 예를 들어 3.5V 이상 4.7V 이하의 이차 전지를 100개 이상 직렬로 접속한 600V를 최대 전압으로 한다. 따라서, 특성 편차가 작은 이차 전지가 요구된다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 사용함으로써 안전성이 높은 이차 전지를 제조할 수 있고, 또한 수율의 관점에서 저비용으로 대량 생산이 가능하다. 또한 전지 팩(2202)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 18의 (C)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.
- [0377] 도 18의 (F)는 일례로서 연료를 연소하는 엔진을 가지는 항공기(2004)를 나타낸 것이다. 도 18의 (F)에 나타난 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.
- [0378] 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 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 18의 (C)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.
- [0379] 본 실시형태에서는 이륜차, 자전거에 본 발명의 일 형태인 충전 장치를 탑재하는 예에 대하여 설명한다.
- [0380] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 적용한 전동 자전거의 예를 도 19의 (A)에 나타내었다. 도 19의 (A)에 나타난 전동 자전거(8700)에 본 발명의 일 형태의 충전 장치를 적용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 충전 장치는 예를 들어 복수의 충전지 및 보호 회로를 가진다.
- [0381] 전동 자전거(8700)는 충전 장치(8702)를 가진다. 충전 장치(8702)는 운전자를 어시스트하는 모터에 전기를 공급할 수 있다. 또한 충전 장치(8702)는 들고 다닐 수 있으며, 도 19의 (B)에 자전거로부터 분리된 상태를 나타내었다. 또한 충전 장치(8702)는 본 발명의 일 형태의 충전 장치가 가지는 충전지(8701)가 복수 내장되어 있고, 그 배터리 잔량 등을 표시부(8703)에 표시할 수 있다. 또한 충전 장치(8702)는 실시형태 6에서 예시한 이차 전지의 충전 제어 또는 이상 감지가 가능한 제어 회로(8704)를 가진다. 제어 회로(8704)는 충전지(8701)의 양극 및 음극에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 제어 회로(8704)에 도 11의 (A) 및 (B)에 나타난 소형 고체 이차 전지를 제공하여도 좋다. 도 11의 (A) 및 (B)에 나타난 소형 고체 이차 전지를 제어 회로(8704)에 제 공함으로써 제어 회로(8704)가 가지는 메모리 회로의 데이터를 장시간 유지하기 위하여 전력을 공급할 수도 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 상승 효과가 얻어진다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지 및 제어 회로(8704)는 이차 전지로 인한 화재 등의 사고를 박멸하는 데 크게 기여할 수 있다.
- [0382] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 적용한 이륜차의 예를 도 19의 (C)에 나타내었다. 도 19의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 충전 장치(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 가진다. 충전 장치(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.
- [0383] 또한 도 19의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납 공간(8604)에 충전 장치(8602)를 수납할 수 있다. 충전 장치(8602)는 좌석 아래 수납 공간(8604)이 작아도 좌석 아래 수납 공간(8604)에 수납될 수 있다.
- [0384] 도 20의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로서 이차 전지를 사용한다. 또한 웨어러블 디바이스는 사용자가 생활 속에서 사용하거나 옥외에서 사용하는 데에 있어, 방말(防沫) 성능, 내수 성능, 또는 방진 성능을 높이기 위하여, 접속되는 커넥터 부분이 노출된 유선으로 충전 가능한 뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 것이 요구되고 있다.
- [0385] 예를 들어, 도 20의 (A)에 나타난 바와 같은 안경형 디바이스(4000)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 안경형 디바이스(4000)는 프레임(4000a)과 표시부(4000b)를 가진다. 만곡을 가지는 프레임(4000a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 지속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(4000)로 할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0386] 또한 헤드셋형 디바이스(4001)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 헤드셋형 디바이스(4001)는 적어도 마이크로폰부(4001a)와, 플렉시블 파이프(4001b)와, 이어폰부(4001c)를 가진다. 플렉시블 파이프(4001b) 내 및/또는 이어폰부(4001c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에

대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

- [0387] 또한 몸체에 직접 장착할 수 있는 디바이스(4002)에 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4002)의 박형 하우징(4002a) 내에 이차 전지(4002b)를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0388] 또한 옷에 장착할 수 있는 디바이스(4003)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4003)의 박형 하우징(4003a) 내에 이차 전지(4003b)를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0389] 또한 벨트형 디바이스(4006)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 벨트형 디바이스(4006)는 벨트부(4006a) 및 와이어리스 급전 수전부(4006b)를 가지고, 벨트부(4006a)의 내부에 이차 전지를 탑재할 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0390] 또한 손목시계형 디바이스(4005)에 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 탑재할 수 있다. 손목시계형 디바이스(4005)는 표시부(4005a) 및 벨트부(4005b)를 가지고, 표시부(4005a) 또는 벨트부(4005b)에 이차 전지를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 양극에 사용한 이차 전지를 가짐으로써 고용량으로 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0391] 표시부(4005a)에는, 시각뿐만 아니라 메일 및 전화의 착신 등의 다양한 정보를 표시할 수 있다.
- [0392] 또한 손목시계형 디바이스(4005)는 팔에 직접 감는 형태의 웨어러블 디바이스이기 때문에, 사용자의 맥박, 혈압 등을 측정하는 센서를 탑재하여도 좋다. 사용자의 운동량 및 건강에 관한 데이터를 축적하여 건강을 관리할 수 있다.
- [0393] 도 20의 (B)에 팔에서 폰 손목시계형 디바이스(4005)의 사시도를 나타내었다.
- [0394] 또한 측면도를 도 20의 (C)에 나타내었다. 도 20의 (C)는 내부에 이차 전지(700)가 내장되어 있는 상태를 나타낸 것이다. 도 13의 이차 전지(700)와는 외부 형상이 다르지만, 내부 구조는 동일하기 때문에 같은 부호를 사용하였다. 이차 전지(700)는 표시부(4005a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있고, 소형이며 경량이다.
- [0395] 또한 도 20의 (D)에 나타낸 헤드 마운트 디스플레이(8300)는 하우징(8301)과, 표시부(8302)와, 밴드상 고정구(8304)와, 한 쌍의 렌즈(8305)와, 이차 전지(700)를 가진다. 또한 도 13의 이차 전지(700)와는 외부 형상이 다르지만, 내부 구조는 동일하기 때문에 같은 부호를 사용하였다. 또한 고정구(8304)에 설치하기 위하여, 직사각형 이차 전지(700)를 2개 제공하는 예로 하였다.
- [0396] 또한 도 20의 (D)에 나타낸 바와 같이, 헤드 마운트 디스플레이(8300)가 회로부(8306)와 촬상 장치(8307)를 가지는 것이 바람직하다.
- [0397] 헤드 마운트 디스플레이(8300)가 가지는 표시부(8302)에는 화상 데이터(이하, 화상 데이터(A1))가 공급된다. 화상 데이터(A1)는 헤드 마운트 디스플레이(8300)가 가지는 회로부(8306)에 의하여 생성되는 화상 데이터(이하, 화상 데이터(B1))와 정보 처리 장치가 생성하는 데이터(이하, 데이터(C1))를 사용하여 구성된다. 또는 화상 데이터(B1)는 헤드 마운트 디스플레이(8300)의 외부의 회로에 의하여 생성되어도 좋다. 데이터(C1)는 컨트롤러에 관한 정보이고, 사용자가 컨트롤러를 조작함으로써 때때로 갱신되는 데이터이다.
- [0398] 화상 데이터(B1)에 때때로, 갱신되는 데이터(C1)를 조합하여 화상 데이터(A1)를 생성하여 헤드 마운트 디스플레이(8300)가 가지는 표시부(8302)에 표시함으로써, 헤드 마운트 디스플레이(8300)를 VR(Virtual Reality)용 기기, AR(Augmented Reality)용 기기, 또는 MR(Mixed Reality)용 기기 등으로서 사용할 수 있다.
- [0399] 또한 헤드 마운트 디스플레이(8300)는 시선 입력 장치를 가져도 좋다. 정보 처리 장치는 화상 데이터(A1) 생성시에 화상 데이터(B1) 및 데이터(C1)뿐만 아니라 시선 입력 장치에 의하여 검지되는 신호를 사용하여도 좋다.
- [0400] 시선 입력 장치는 시선 검지를 수행할 수 있다. 시선 검지는 예를 들어 사람의 눈동자의 홍채 또는 동공을 검출함으로써 수행할 수 있다. 또한 안구 및 눈꺼풀의 움직임에 파악함으로써 시선을 검지할 수 있다. 또한 사용자에게 접촉되도록 전극을 제공하고, 안구의 움직임에 따라 상기 전극에 흐르는 전류를 검지함으로써 시선을 검

지할 수 있다.

- [0401] 화상 데이터(A1)와 음성 데이터를 합쳐 영상 데이터를 생성할 수 있다. 표시부(8302)는 상기 영상 데이터를 표시하는 기능을 가진다.
- [0402] 또한 헤드 마운트 디스플레이(8300)는 발광 소자로부터 방출되는 전자기파를 수신하는 기능을 가지는 센서 소자를 가지는 것이 바람직하다. 여기서는, 발광 소자로부터 방출되는 전자기파를 수신하는 기능을 가지는 센서 소자가 포함되는 구성으로서, 촬상 장치(8307)를 사용할 수 있다.
- [0403] 헤드 마운트 디스플레이(8300)는 소형이며 경량인 것이 요구되기 때문에, 실시형태 1에서 설명한 입자(190)를 이차 전지(700)의 양극에 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 소형인 이차 전지(700)로 할 수 있다.
- [0404] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0405] (실시예 1)
- [0406] 본 실시예에서는 입자(190)에서의 영역(191) 및 영역(193)의 부피, 면적, 및 반지름의 비와 충방전 용량을 계산한 결과에 대하여 설명한다.
- [0407] 계산을 간명하게 하기 위하여, 본 발명의 일 형태의 입자(190)는 도 2의 (A)에 나타난 입자(190)와 같이 구상인 것으로 가정하였다. 또한 영역(192)은 충방전 용량에 직접 관계되지 않기 때문에 본 실시예의 계산에서는 제외하였다.
- [0408] 도 21은 입자(190)의 반지름을 1로 한 경우의 영역(191)의 반지름비와, 영역(191) 및 영역(193)의 부피비를 나타낸 그래프이다. 도 21에 나타난 바와 같이 영역(191)의 반지름이 0.8일 때, 영역(191)과 영역(193)의 부피는 거의 동등하다.
- [0409] 또한 도시되지 않았지만, 반지름비를 제공하면 단면적비를 구할 수 있다. 예를 들어 영역(191)의 반지름비가 0.02일 때, 영역(191)의 면적은 S_{190} 의 0.04%이다. 영역(191)의 반지름비가 0.55일 때, 영역(191)의 면적은 S_{190} 의 약 30%이다. 영역(191)의 반지름비가 0.8일 때, 영역(191)의 면적은 S_{190} 의 약 64%이다. 영역(191)의 반지름비가 0.95일 때, 영역(191)의 면적은 S_{190} 의 약 90%이다. 영역(191)의 반지름비가 0.98일 때, 영역(191)의 면적은 S_{190} 의 약 96%이다.
- [0410] 실시형태에서도 설명한 바와 같이 영역(191) 또는 영역(193) 등의 단면적비는 가공으로 입자(190)의 단면을 노출시킨 후의 단면 관찰 및 각종 선 분석, 면 분석 등에 의하여 평가할 수 있다. 면적비를 평가하는 경우에는, 입자(190)의 내부 구조를 충분히 반영한 단면을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단면의 최대폭이 평균 입경(D50)의 80% 이상인 단면을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0411] 도 22의 (A)는 입자(190)의 반지름이 $5\mu\text{m}$ 이고, 코어인 영역(191)에 $\text{NCM811}(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, x:y:z=8:1:1)$ 을 사용하고 셸인 영역(193)에 LiCoO_2 를 사용한 경우의 영역(191)의 반지름과 중량당 방전 용량을 나타낸 그래프이다. 충전 전압이 4.2V, 4.4V, 4.6V, 4.7V인 경우에 대하여 각각 계산하였다.
- [0412] 도 22의 (A)에 나타난 바와 같이, 4.2V 내지 4.6V에서는 코어인 영역(191)의 반지름이 클수록 방전 용량이 증가하는 경향을 보였다. 이 경우, 영역(191)의 반지름이 $4\mu\text{m}$ 이상(입자(190)의 반지름의 0.8 이상)인 것이 바람직하고, $4.75\mu\text{m}$ 이상(입자(190)의 반지름의 0.95 이상)인 것이 더 바람직한 것이 시사되었다.
- [0413] 도 22의 (B)는 입자(190)의 반지름이 $5\mu\text{m}$ 이고, 코어인 영역(191)에 LiCoO_2 를 사용하고 셸인 영역(193)에 $\text{NCM811}(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, x:y:z=8:1:1)$ 을 사용한 경우의 영역(191)의 반지름과 중량당 방전 용량을 나타낸 그래프이다. 충전 전압이 4.2V, 4.4V, 4.6V, 4.7V인 경우에 대하여 각각 계산하였다.
- [0414] 도 22의 (B)에 나타난 바와 같이, 4.2V 내지 4.6V에서는 코어인 영역(191)의 반지름이 작을수록 방전 용량이 증가하는 경향을 보였다. 이 경우, 영역(191)의 반지름이 $3.5\mu\text{m}$ 이하(입자(190)의 반지름의 0.7 이하)인 것이 바람직하고, $3.0\mu\text{m}$ 이하(입자(190)의 반지름의 0.6 이하)인 것이 더 바람직한 것이 시사되었다.

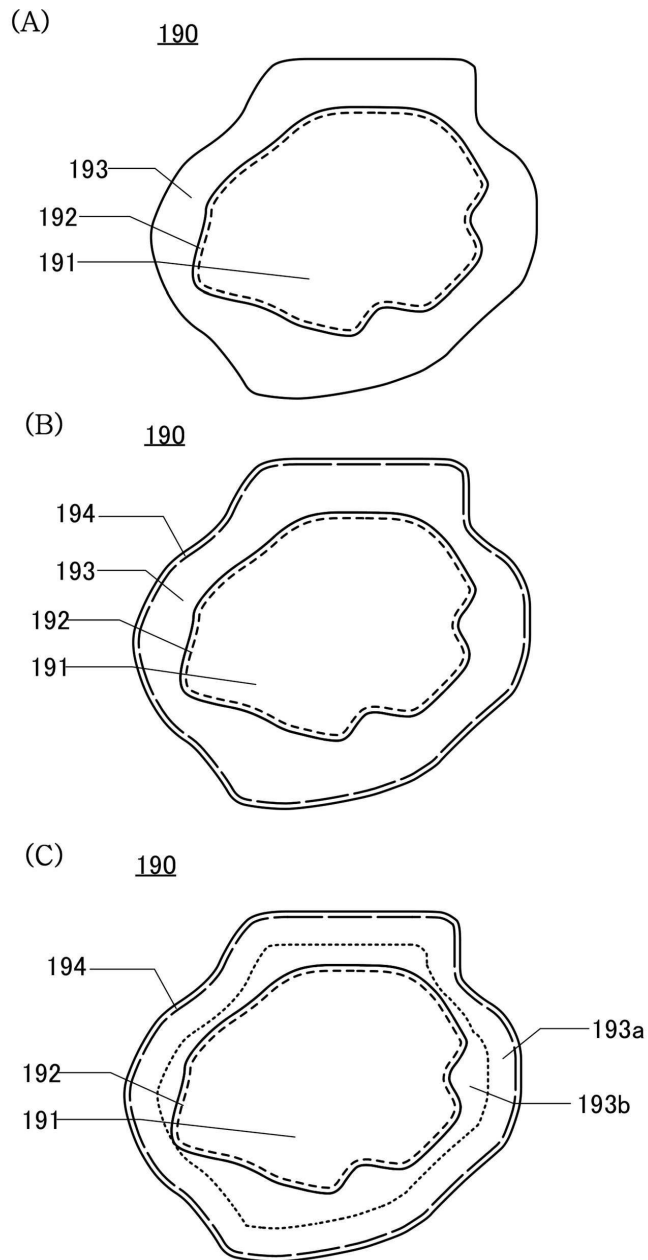
부호의 설명

- [0415] 100: 양극 활물질, 101: 양극 집전체, 102: 양극 활물질층, 103: 전해질층, 104: 음극 활물질층, 105: 음극 집전체, 106: 양극, 107: 음극, 190: 입자, 191: 영역, 192: 영역, 193: 영역, 193a: 영역, 193b: 영역, 194: 영

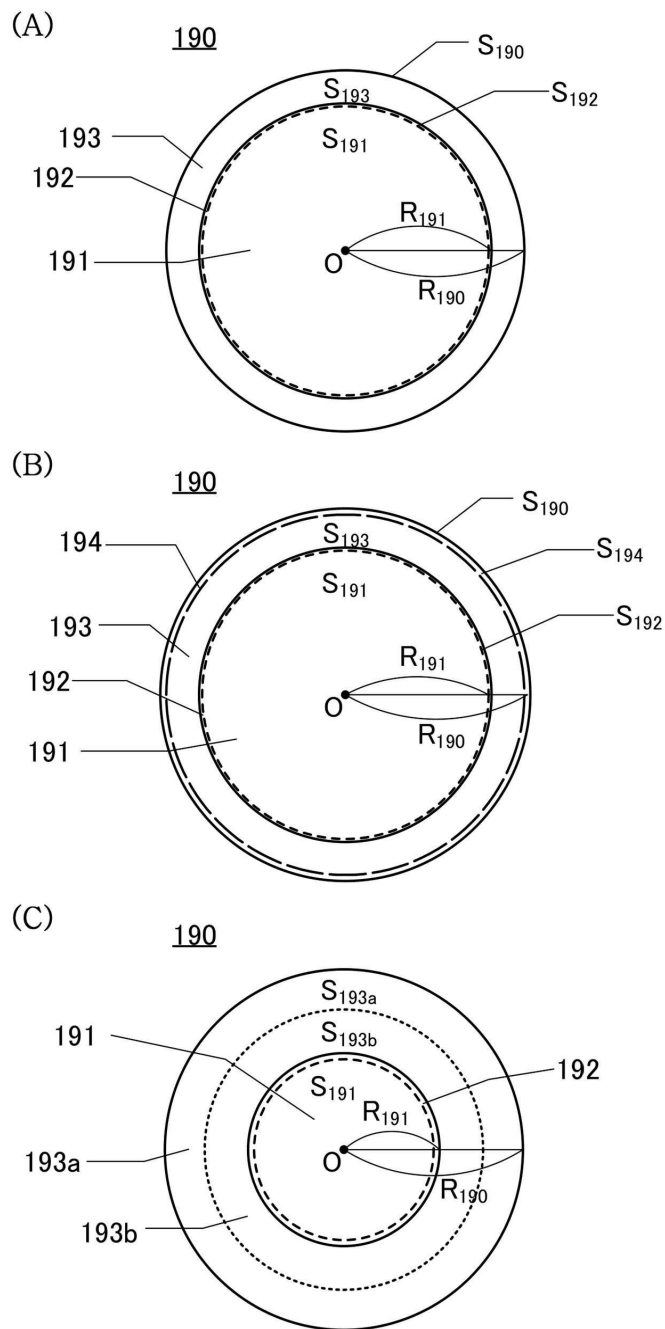
역, 195: 영역, 196a: 영역, 196b: 영역, 196c: 영역, 196d: 영역

도면

도면1

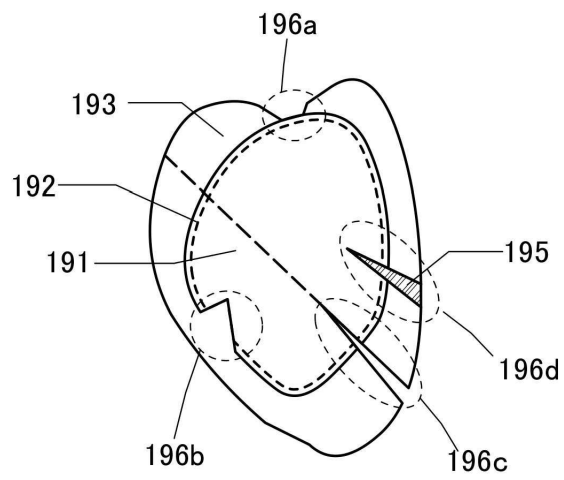


도면2

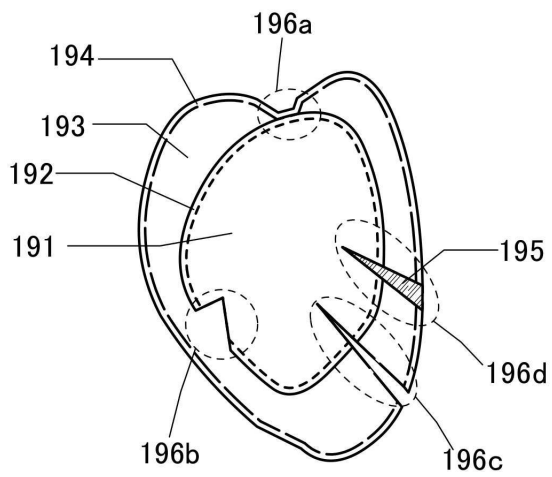


도면3

(A)

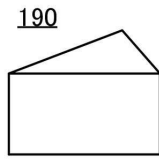


(B)

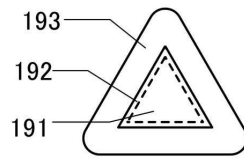


도면4

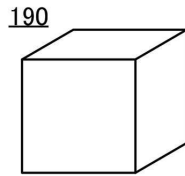
(A1)



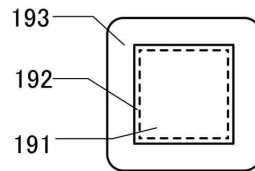
(A2)



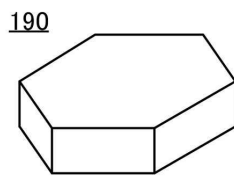
(B1)



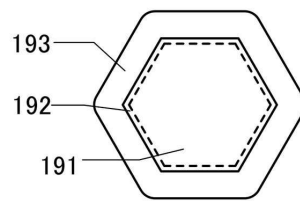
(B2)



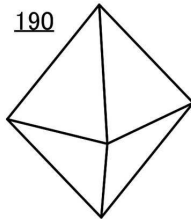
(C1)



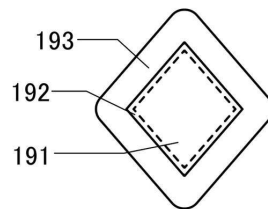
(C2)



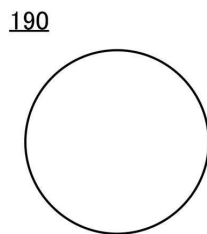
(D1)



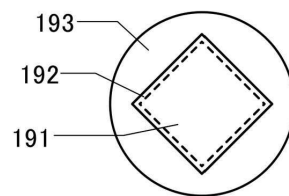
(D2)



(E1)

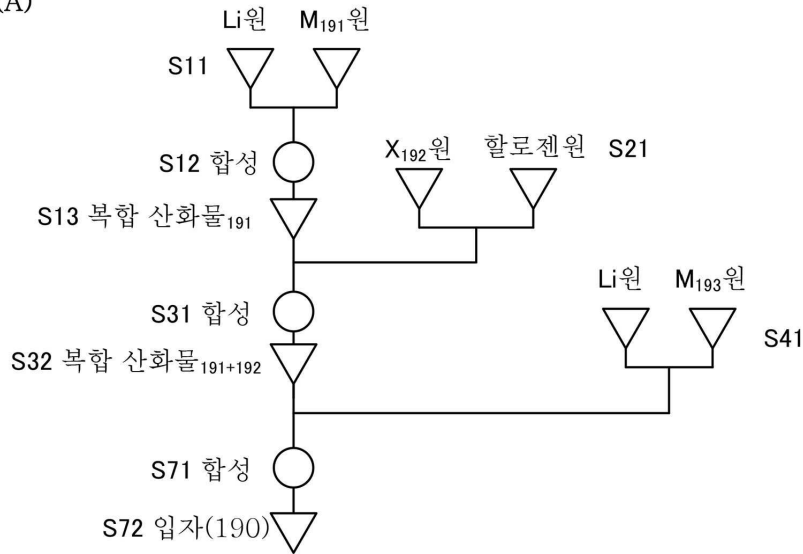


(E2)

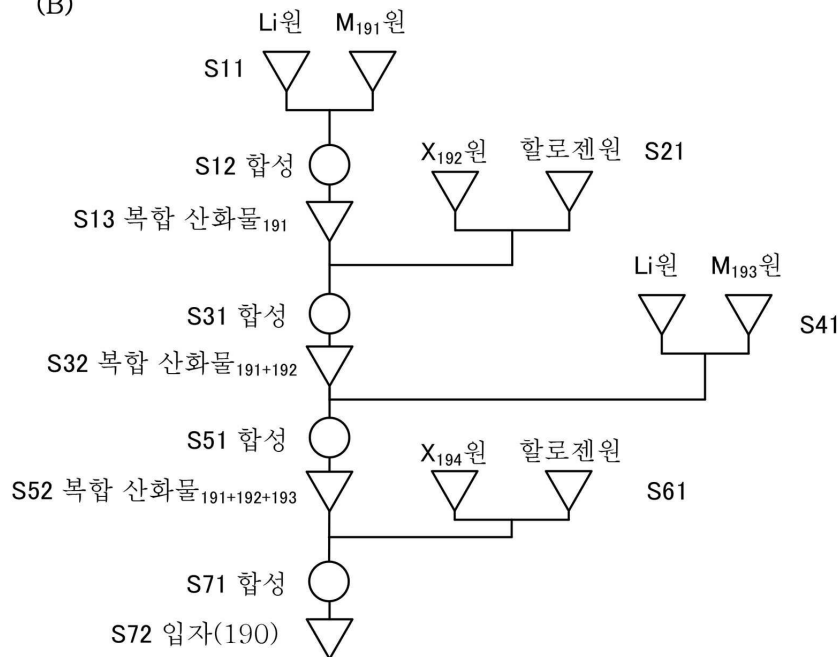


도면5

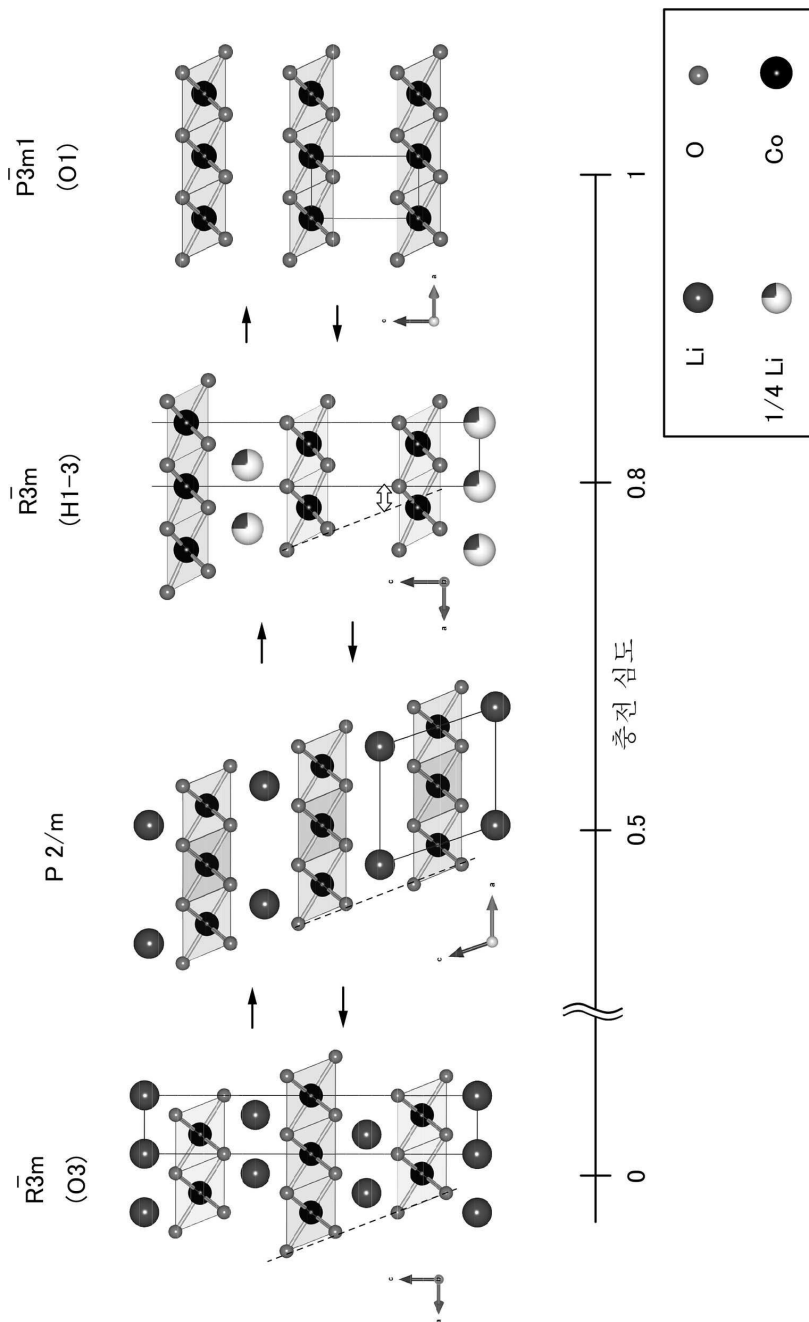
(A)



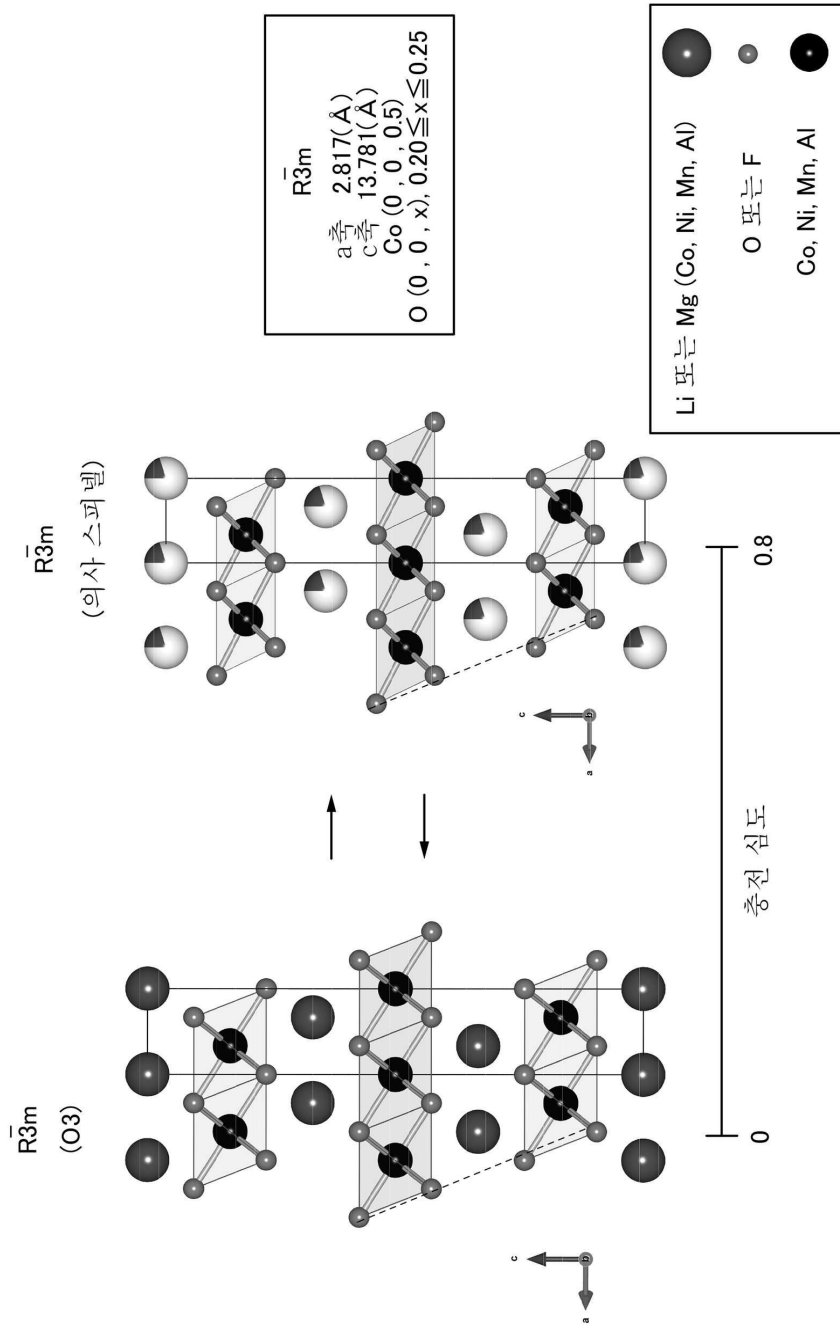
(B)



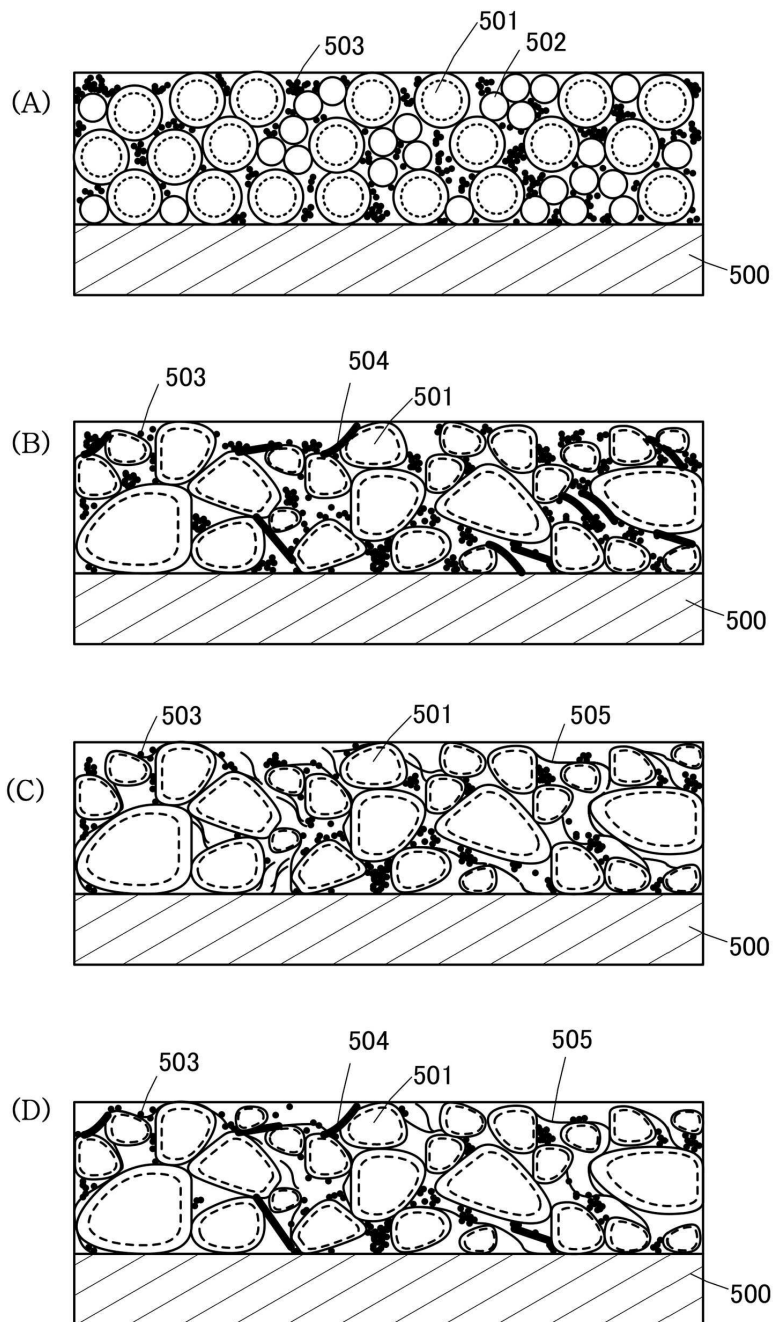
도면6



도면7

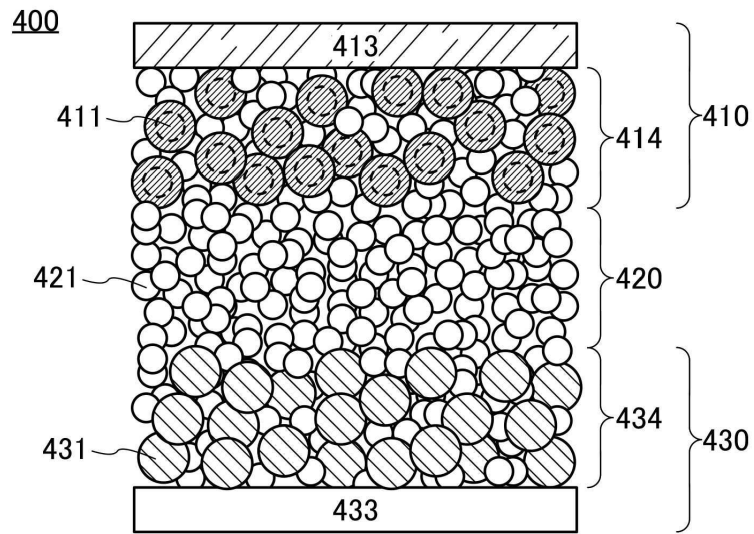


도면8

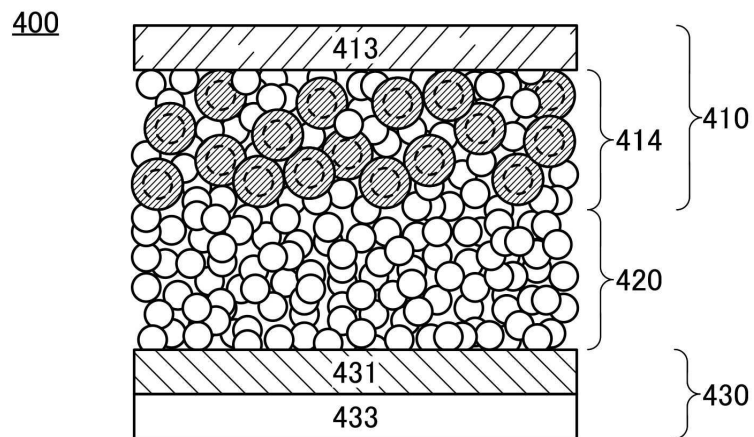


도면9

(A)

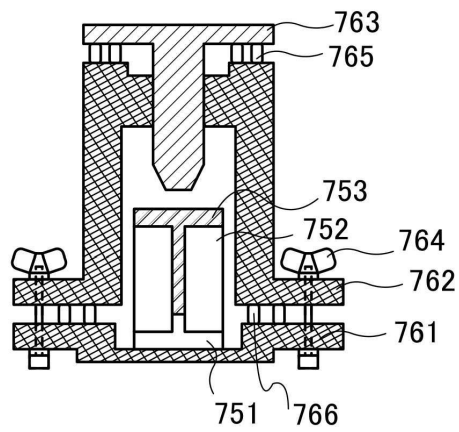


(B)

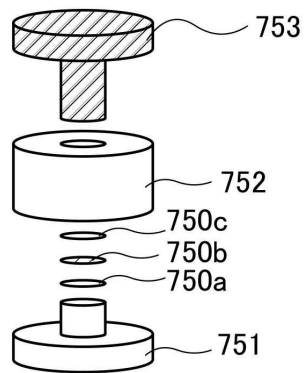


도면10

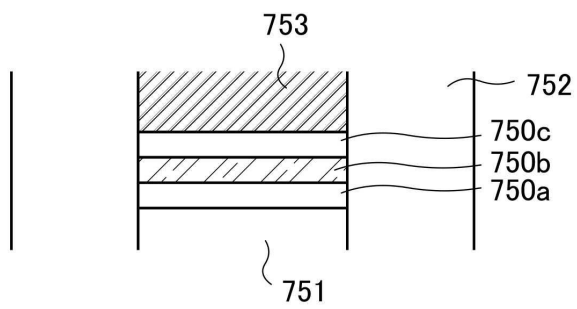
(A)



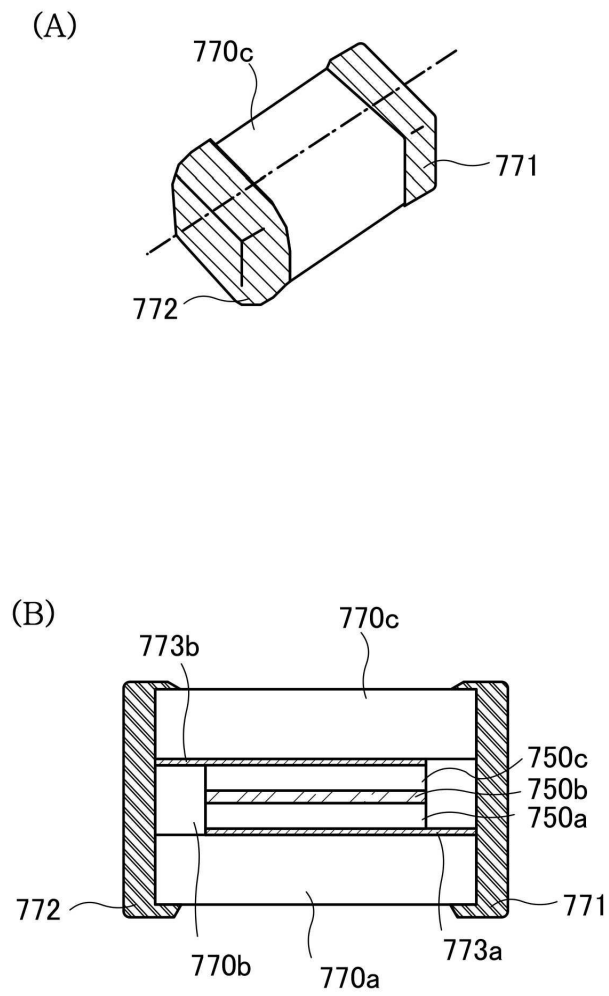
(B)



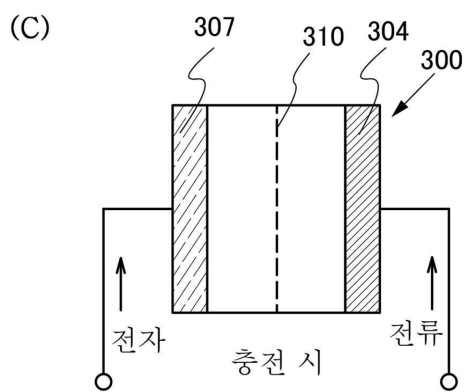
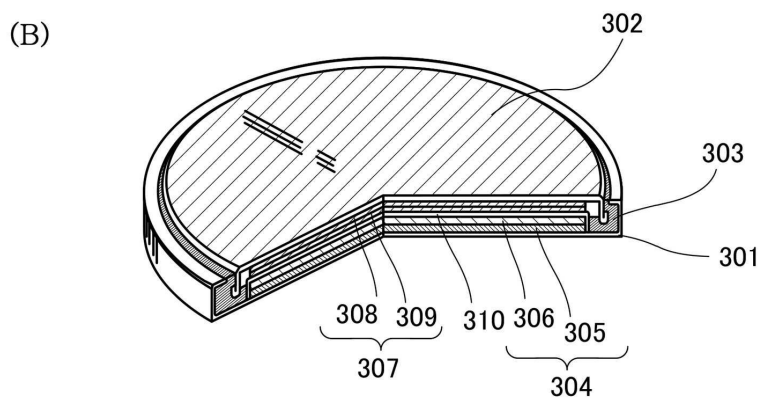
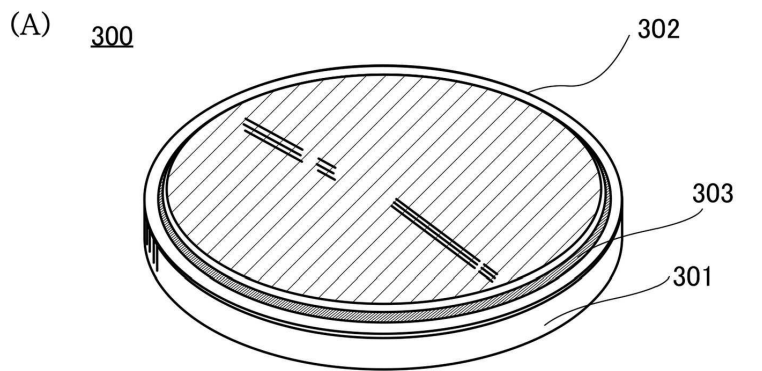
(C)



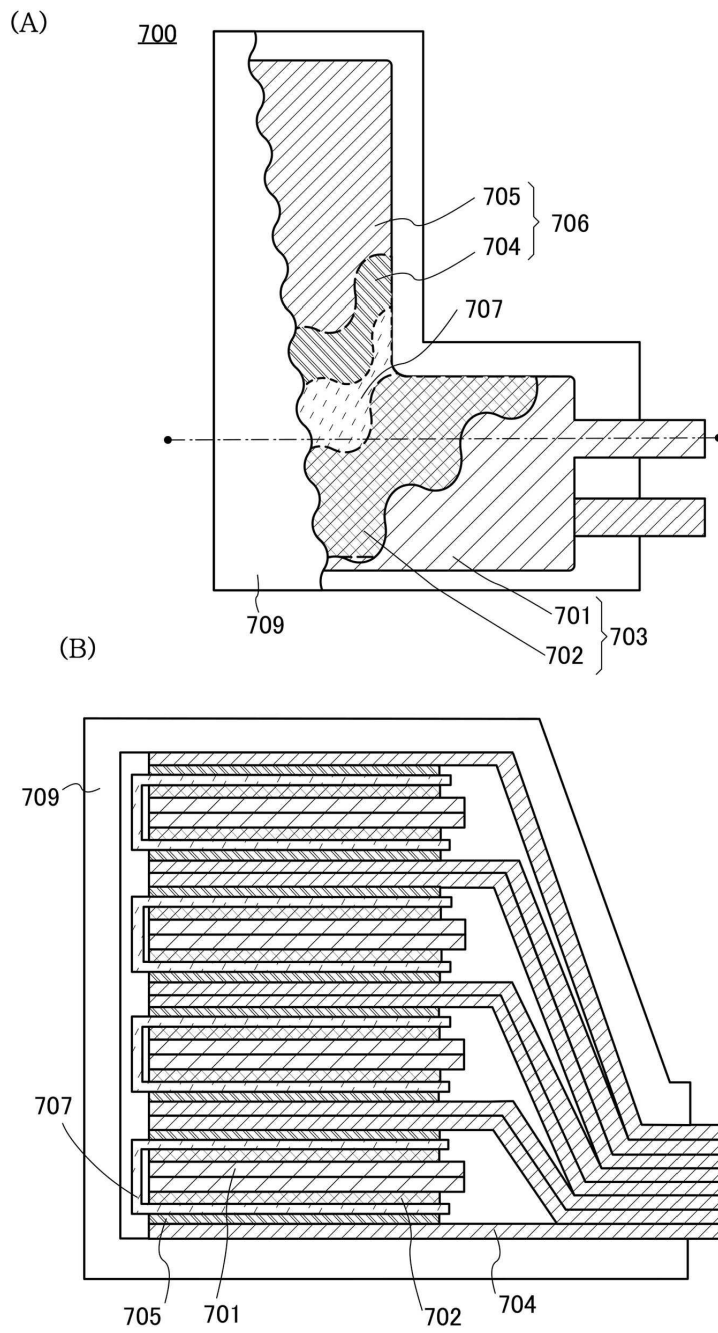
도면11



도면12

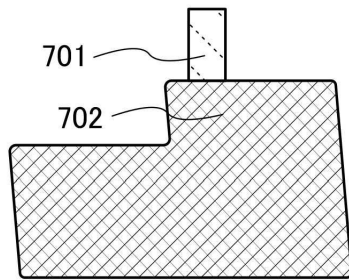


도면13

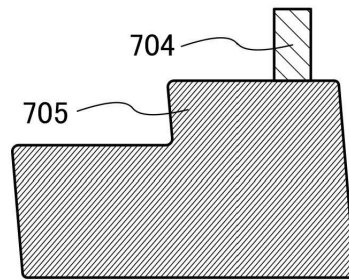


도면14

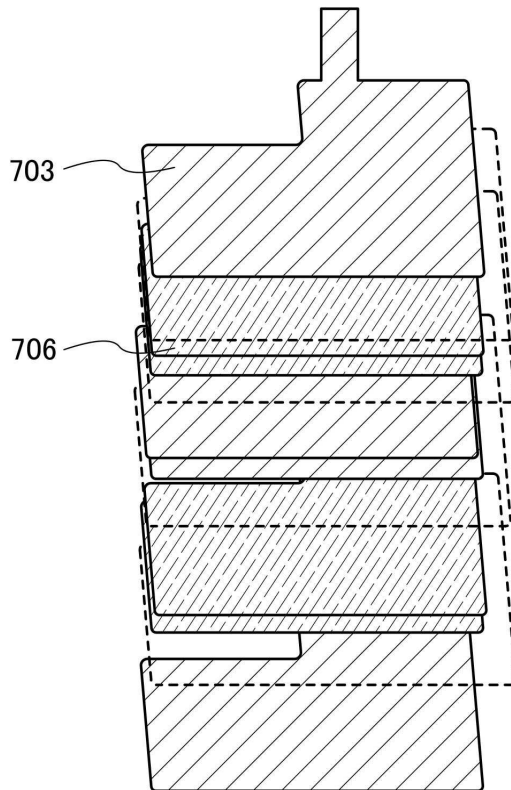
(A)



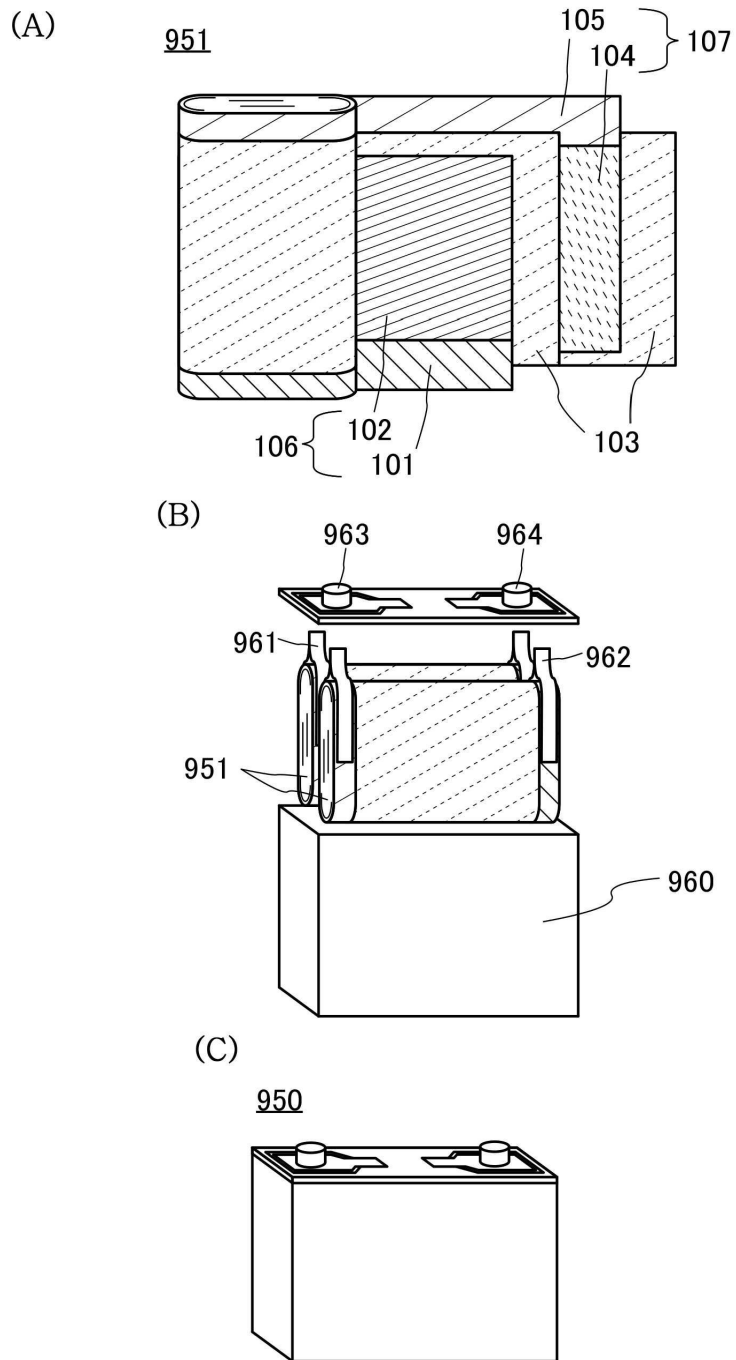
(B)



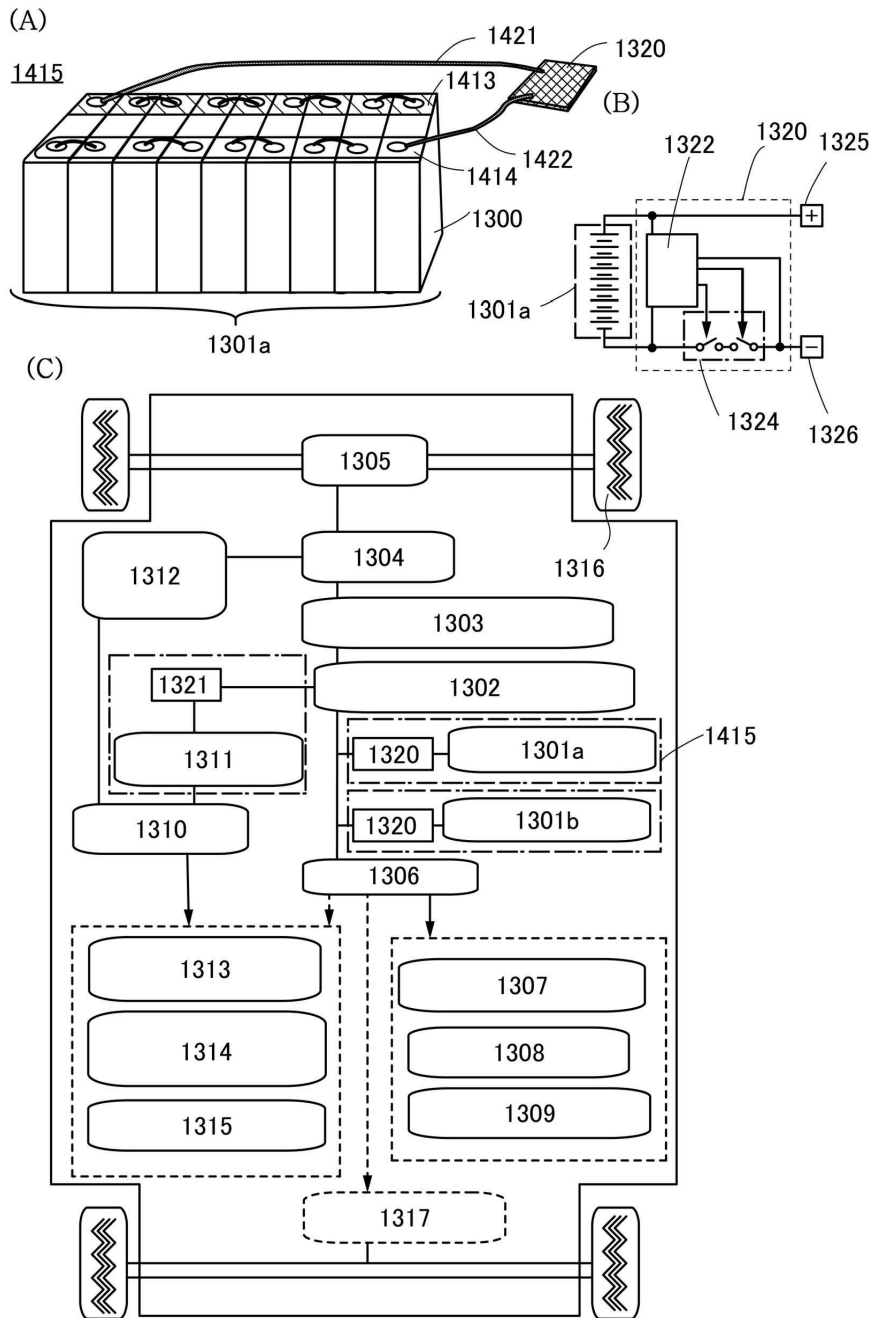
(C)



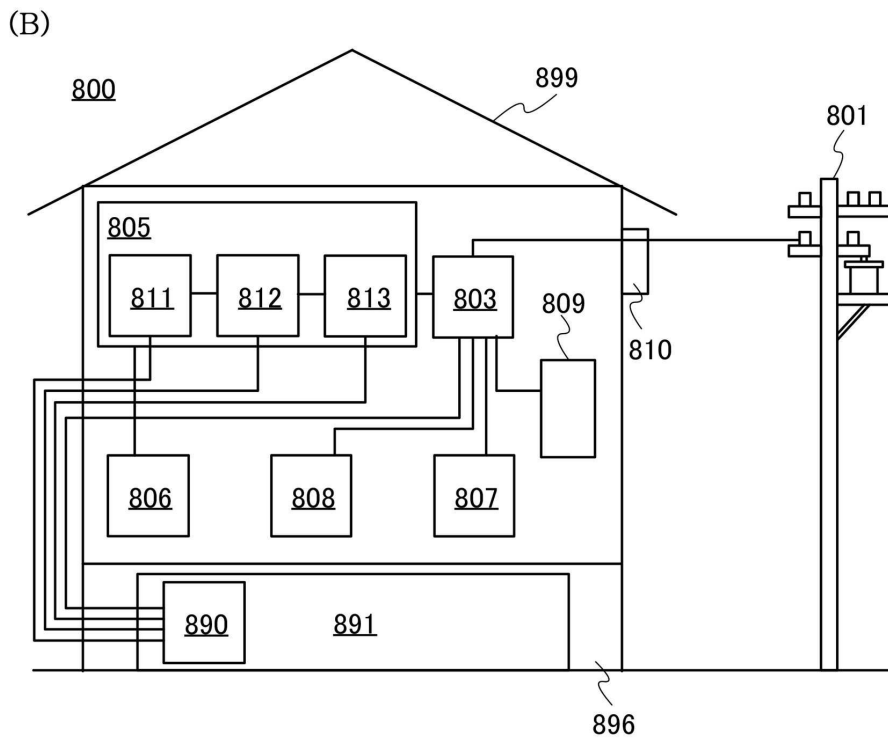
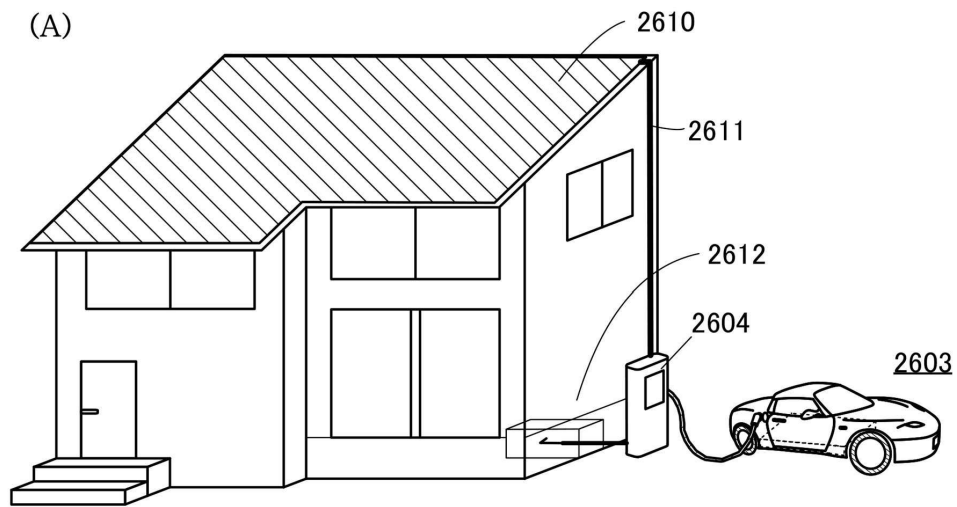
도면15



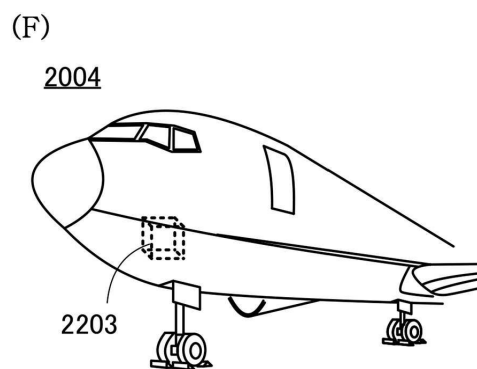
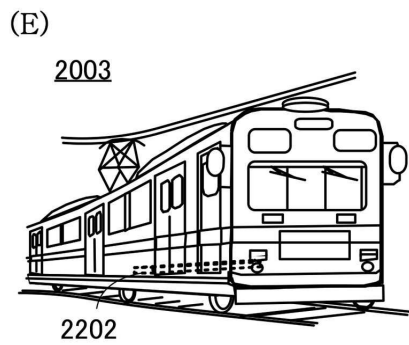
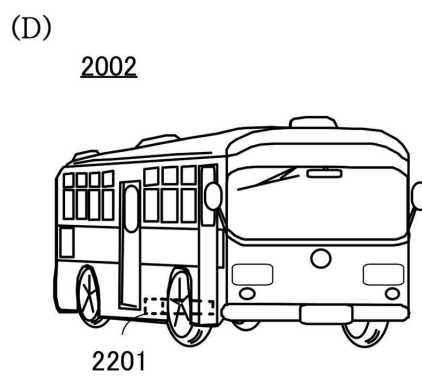
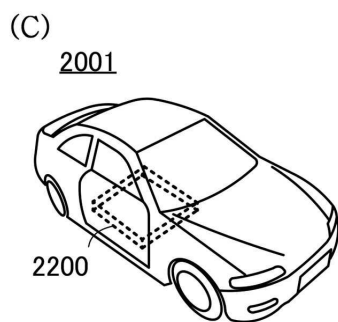
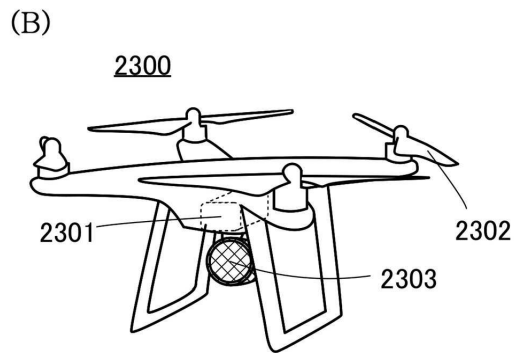
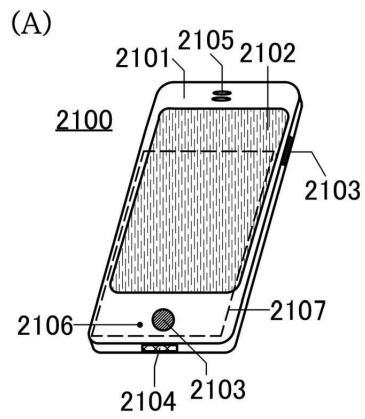
도면16



도면17

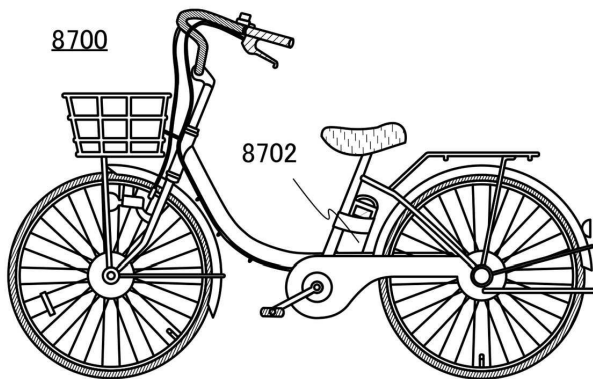


도면18

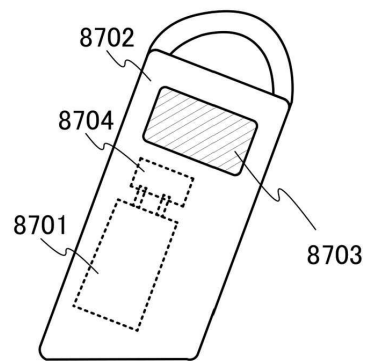


도면19

(A)

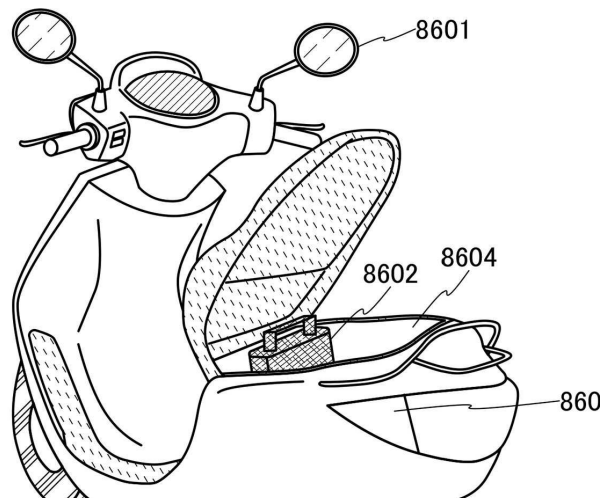


(B)

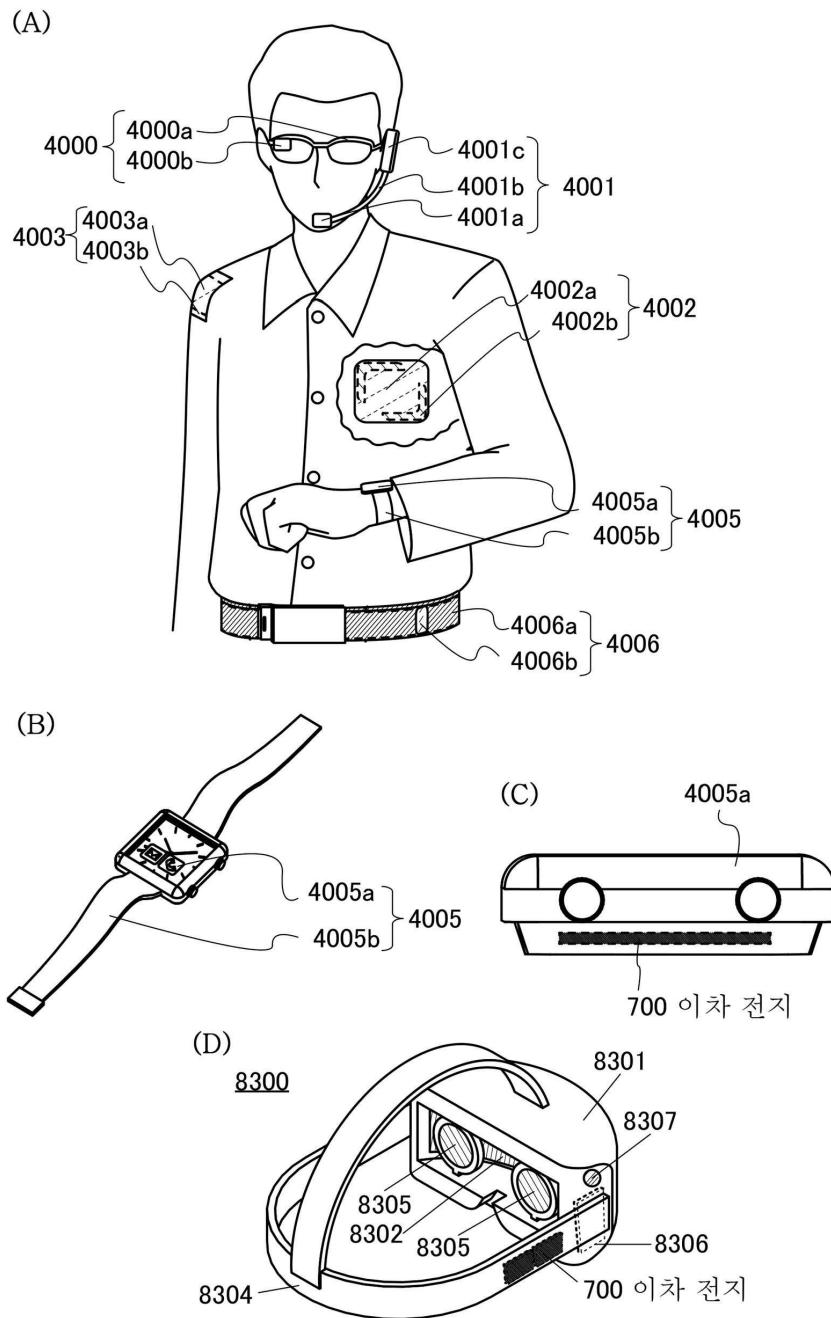


(C)

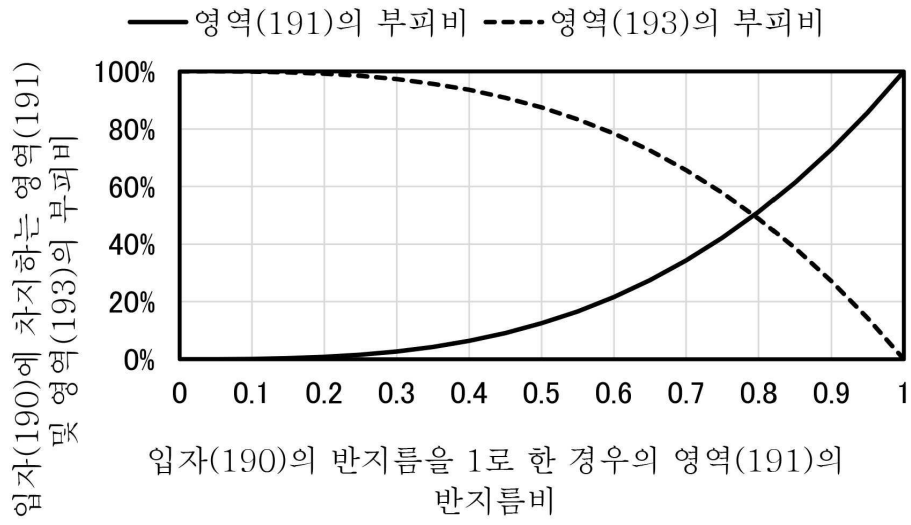
8600



도면20

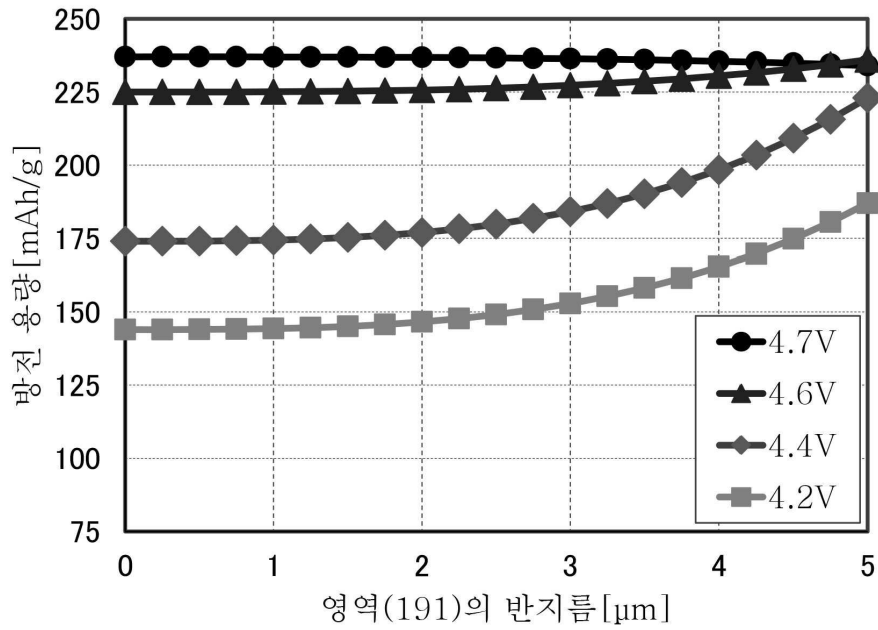


도면21



도면22

(A)



(B)

