(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0127385
(43) 공개일자 2024년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 50/105 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/0421 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023983
(22) 출원일자(국제) 2022년12월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/062346
(87) 국제공개번호 WO 2023/126750
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-215434 2021년12월29일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
쿠리키 카즈타카
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
사이토 세이야
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

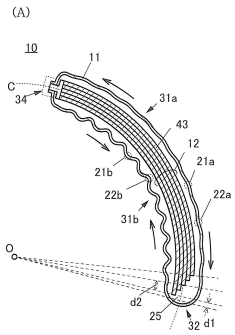
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지 및 전자 기기**

(57) 요 약

충전 중의 휨 또는 방전 중의 휨으로 인하여 양극의 상대 위치 또는 음극의 상대 위치가 어긋나고, 분포에 불균일이 생겨, 전위의 편차가 생긴다. 음극에 흑연을 사용하지 않고 리튬 금속막을 사용한다. 증착법 또는 스퍼터링법으로 음극 집전체의 편면 위에 리튬 금속막을 성막하고, 2개의 음극 집전체의 성막되지 않은 면들이 접촉하도록 적층체를 구성한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 50/105 (2021.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
오치아이 데루아키
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
아키모토 켄고
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 집전체, 세퍼레이터, 음극 집전체를 포함하는 적층체를 외장체로 둘러싼 이차 전지로서,

상기 이차 전지는 접을 수 있는 굴곡부를 갖고,

상기 양극 집전체 위에 양극 활물질층을 갖고,

상기 음극 집전체 위에 음극 활물질층을 갖고

상기 음극 활물질층은 리튬막을 갖는, 이차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 음극 활물질층은 증착법 또는 스퍼터링법으로 형성되는, 이차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 외장체는 교차하는 홈 또는 평행한 홈을 갖는, 엠보싱 가공된 필름인, 이차 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 적층체는 제 1 음극 집전체와, 상기 제 1 음극 집전체와 접촉하는 제 2 음극 집전체의 적층을 포함하는, 이차 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리튬막의 막 두께는 100㎚ 이상 10㎛ 이하인, 이차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬을 포함하는, 이차 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 갖는 양극 활물질의 입자를 포함하는, 이차 전지.

청구항 8

전자 기기로서,

제 1 항에 기재된 이차 전지를 갖는, 전자 기기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는 본 발명의 일 형태는 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, 또는 전자 기기, 혹은 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 특히 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질, 이차 전지, 이차 전지를 갖는 전자 기기, 및 이차 전지를 갖는 차량에 관한 것이다.

[0002] 또는 본 발명의 일 형태는 이차 전지 및 전지 제어 회로를 갖는 축전 시스템에 관한 것이다. 또는 본 발명의 일 형태는 축전 시스템을 갖는 전자 기기 및 차량에 관한 것이다.

[0003] 또한 본 명세서에 있어서 축전 장치란, 축전 기능을 갖는 소자 및 장치 전반을 가리킨다. 예를 들어 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터 등을 포함한다.

[0004] 또한 본 명세서에 있어서 전자 기기란, 축전 장치를 갖는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 갖는 전기 광학 장치, 축전 장치를 갖는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

배 경 기 술

[0005] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 또는 공기 전지로 대표되는 다양한 축전 장치의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 고출력이고 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화기, 스마트폰, 태블릿, 또는 노트북형 컴퓨터로 대표되는 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 차세대 클린 에너지 자동차(하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHV)) 등의 등, 반도체 산업의 발전과 함께 그 수요가 급속하게 확대되어, 충전을 수행할 수 있는 에너지 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.

[0006] 특허문헌 1에는 휘어지는 이차 전지가 개시(開示)되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2015-130650호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 사용자가 휴대하거나 장착하는 전자 기기가 활발하게 개발되고 있다.

[0009] 사용자가 휴대하거나 장착하는 전자 기기는, 전원으로서, 축전 장치의 일례인 일차 전지 또는 이차 전지를 사용하여 동작한다. 사용자가 휴대하는 전자 기기는 장시간 사용이 가능한 것이 바람직하고, 이를 실현하기 위해서는 대용량 이차 전지를 사용하는 것이 바람직하다. 전자 기기에 대용량 이차 전지를 내장시키면 대용량 이차 전지는 크기가 커서 중량 및 체적이 증가된다는 문제가 있다. 따라서 휴대하는 전자 기기에 내장할 수 있는 소형 또는 박형이며 대용량인 이차 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0010] 또한 휴대하는 전자 기기 중에는 소형화하기 위하여 접을 수 있는 것이 있다. 접을 수 있는 전자 기기에서는 힌지부로 대표되는 접는 영역을 경계로 하여 복수의 하우징을 제공하는 경우가 많다.

[0011] 종래에는 힌지부로 대표되는 접는 영역에는 이차 전지를 배치할 수 없기 때문에, 크기가 같은 전자 기기이어도, 접는 디바이스와 접지 않는 디바이스를 비교한 경우, 내장할 수 있는 이차 전지의 용량이 상이하다. 종래에는 반으로 접을 수 있는 디바이스는 접는 영역을 경계로 하여, 하나의 휘어지지 않는 이차 전지를 한쪽의 하우징에 제공하거나, 복수의 휘어지지 않는 이차 전지를 복수의 하우징에 각각 제공한다. 하나의 휘어지지 않는 이차 전지만을 한쪽의 하우징에 배치하는 경우, 용량을 크게 하기 어렵다. 또한 복수의 휘어지지 않는 이차 전지를 복수의 하우징에 각각 제공하는 경우, 부품 점수가 증가되고, 예를 들어 복수의 이차 전지들의 밸런스를 제어하기 위한 제어 회로, 또는 접속 회로를 내장시키려고 하면 소형화가 어려웠다.

[0012] 그러므로 접을 수 있거나 휠 수 있는 전자 기기에 적합한 휘어지는 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0013] 또한 본 발명의 일 형태는 충방전 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0014] 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 기재로부터 이들 이외의 과제가 추출될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 접는 전자 기기에서 사용자는 접은 상태에서 이차 전지의 충전을 수행하여도 좋고, 펼친 상태에서 사용함으로써 이차 전지의 방전을 수행하여도 좋다. 따라서 접는 전자 기기에 휘어지는 이차 전지를 탑재하는 것으로 가정하여, 적어도 휜 상태에서 충전할 수 있는 이차 전지를 제공한다.

[0016] 휘어지는 전지로 하기 위하여 엠보싱 가공을 실시한 외장 필름을 사용하여 내부에서 적층체들이 슬라이드하는 구성으로 한다. 바람직하게는 편면을 코팅한 집전체를 사용하고, 집전체의 코팅하지 않은 면들이 접촉하도록 적층함으로써, 휘었을 때에 적층체가 더 슬라이드하기 쉬워진다.

[0017] 또한 반복적으로 휠 수 있는 전지로 함으로써, 시트 형상의 집전체를 슬라이드시키는 구성으로 하기 때문에, 전극들이 전체적으로 옮겨지고 양극 활물질과 음극 활물질의 상대 위치가 어긋난다는 문제가 있다.

[0018] 도 17의 (A)는 이차 전지(110)의 구성의 일부를 간략화하여 나타낸 단면 개략도이다. 도 17의 (A)는 래미네이트형 이차 전지의 단면 모식도이고, 전극(143)의 적층체(112)가 외장체(111)에 수납되어 있다. 도 17의 (A)에는 음극 활물질에 흑연을 사용하고, 양면을 코팅한 음극 집전체 및 양면을 코팅한 양극 집전체를 사용하는 이차 전지(110)를 나타내었다. 음극 활물질에 흑연을 사용하는 경우, 충방전 시에 리튬 이온의 삽입 또는 이탈이 생겨, 응력이 변화된다. 도 17의 (B)를 사용하여 양극 활물질층(118a)과 음극 활물질층(119a)의 위치가 어긋나는 것에 기인하는 문제 중 하나에 대하여 설명한다. 도 17의 (B)에 나타낸 바와 같이, 제조 시에 음극의 면적이 양극의 면적보다 커지도록 설계하였다. 도 17의 (B)는 양면을 코팅한 집전체를 사용하는 예를 나타낸 것이다. 또한 간략화를 위하여 양극 활물질층(118b)에서는 양극 활물질의 입자의 도시를 생략하고, 음극 활물질층(119b)에서도 흑연의 입자의 도시를 생략하였다. 리튬 이온 이차 전지는 충방전의 과정에서 리튬 이온이 양극과 음극 사이를 도 17의 (C) 중의 화살표로 나타낸 바와 같이 직진적으로 이동하는 것으로 생각된다. 또한 양면을 코팅한 음극 집전체(166)와 양면을 코팅한 양극 집전체(164) 사이에는 세퍼레이터(65)가 있다.

[0019] 도 17의 (B)는 종래의 이차 전지의 단면 모식도이다. 흑연으로 대표되는 음극 활물질을 사용하여 리튬 이온이 방출되고 층상 구조를 갖는 양극 활물질로 직진적으로 이동한다. 또한 이차 전지(110)를 휨으로써 전극 전체가 슬라이드하고, 슬라이드하는 계면은 세퍼레이터(65)와 양극(도면에서는 양극 활물질층(118a)) 사이에 생긴다. 또한 슬라이드하는 계면은 세퍼레이터(65)와 음극(음극 활물질층(119a)) 사이에 생기는 경우가 있다. 또한 양면을 코팅한 집전체를 사용하는 이차 전지(110)를 휜 경우에는 양극이 슬라이드하고, 슬라이드한 부분에서는 방출된 리튬 이온이 원래의 장소(흑연에 수용된 리튬 이온이 이탈된 부분)로 이동하지 않거나 방출된 리튬 이온이 상이한 장소로 이동한다. 더 자세한 모델도를 도 17의 (C) 및 (D)에 나타내고, 도 17의 (C)에 슬라이드시키기 전의 충전 시의 리튬 이온이 이동하는 장소를 나타내고, 도 17의 (D)에 슬라이드시킨 후의 방전 시의 리튬 이온이 이동하는 장소를 나타내었다. 이상적으로는 충전 및 방전 양쪽에서 양극이 있는 장소와 음극이 있는 장소를 리튬 이온이 최단 거리가 되도록 직선적으로 오가는 것이 바람직하다. 도 17의 (C)에 나타낸 바와 같이 양극 활물질 1(P1)로부터 음극 활물질 1(N1)로, 양극 활물질 2(P2)로부터 음극 활물질 2(N2)로, 양극 활물질 3(P3)으로부터 음극 활물질 3(N3)으로 리튬 이온이 각각 이동한다. 그러나 충전 중의 휨 또는 방전 중의 휨으로 인하여 양극의 위치 또는 음극의 위치가 어긋남으로써 리튬 이온을 삽입하는 양 또는 리튬 이온이 이탈되는 양에 불균일이 생겨, 전위의 편차가 생긴다. 예를 들어 도 17의 (D)에 나타낸 바와 같이, 휨으로써 양극 활물질과 음극 활물질의 상대 위치가 슬라이드하면, 음극 활물질 1(N1)로부터 양극 활물질 2(P2)로, 음극 활물질 2(N2)로부터 양극 활물질 3(P3)으로, 음극 활물질 3(N3)으로부터 양극 활물질 4(P4)로 리튬 이온이 각각 이동하면, 리튬 이온이 양극 1에는 이동하지 않는 경우가 있다.

[0020] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 음극에 흑연을 사용하지 않고 리튬 금속막을 사용한다. 음극에 리튬 금속막을 사용하면, 음극의 전위(리튬 이온을 흡장하는 전위)는 항상 0V 근방이기 때문에, 전위의 편차는 생기지 않는다. 또한 음극에 리튬 금속막을 사용하면, 충전 시에 리튬이 흡장되는 양에 편차가 생겨도 방전할 때 원래의 위치에 있는 리튬을 방출함으로써 충방전이 안정된다. 또한 흑연을 사용하는 이차 전지에 비하여 양극과 음극의 전위

차가 0.1V 정도 상승되기 때문에, 에너지 밀도가 높아진다.

[0021] 또한 음극에 흑연을 사용하는 이차 전지의 경우, 흑연층들에 리튬 이온이 삽입되거나 흑연층들로부터 리튬 이온이 이탈됨으로써 충방전이 수행되지만, 음극에 리튬 금속막을 사용하는 경우에는 금속 리튬의 석출이 생긴다. 또한 음극에 리튬 금속막을 사용하는 경우, 리튬 이온의 양이 많기 때문에, 방전 시에 양극 활물질에 리튬 이온이 삽입되는 양이 균일해지기 쉽다. 따라서 충전 중의 휨 또는 방전 중의 휨으로 인하여 집전체가 슬라이드하여도 리튬 금속막이면 전위의 편차는 거의 생기지 않는다. 또한 흑연을 사용하는 경우에는 리튬 이온의 삽입·이탈 시에 응력이 발생하고 체적이 팽창되기 때문에 열화가 진행된다. 한편으로 음극에 리튬 금속막을 사용하는 경우에는 석출이 생기기 때문에 응력은 그다지 발생하지 않는다.

[0022] 증착법 또는 스퍼터링법으로 음극 집전체의 편면 위에 리튬 금속막을 성막하고, 2개의 음극 집전체의 성막되지 않은 면들이 접촉하도록 적층체를 구성한다.

[0023] 또한 양극과 음극 사이의 단락을 방지하기 위하여 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 제공하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 명세서에서 개시하는 발명의 구성은 양극 집전체, 세퍼레이터, 음극 집전체를 포함하는 적층체를 외장체로 둘러싼 이차 전지이고, 이차 전지는 접을 수 있는 굴곡부를 갖고, 음극 집전체 위에 음극 활물질층을 갖고, 음극 활물질층은 리튬막을 갖는 이차 전지이다. 또한 신뢰성을 향상시키기 위하여 이차 전지의 휠 수 있는 부분을 적게 하는 것이 바람직하고, 전체를 휘는 굴곡부보다 일부를 휘는 굴곡부를 갖는 것이 바람직하다. 또한 굴곡부의 개수는 하나에 한정되지 않고, 복수이어도 좋다. 이차 전지의 휠 수 있는 부분을 적게 하도록 하우징 또는 힌지부를 사용하여 특정한 부분(굴곡부)만이 휘어지도록 한다.

[0025] 음극 활물질층인 리튬막의 막 두께 범위는 100nm 이상 10㎛ 이하이다. 또한 음극에 도전 조제 및 바인더를 사용하지 않기 때문에, 흑연을 사용하는 경우에 비하여 얇게 할 수 있다. 음극에 흑연을 사용하고, 도전 조제 및 바인더를 사용하여 음극 활물질층을 형성하는 경우에는 집전체의 한쪽 면에 100㎛ 정도의 두께로 리튬막이 형성된다.

[0026] 또한 상기 각 구성에 있어서, 음극 활물질층을, 증착법 또는 스퍼터링법으로 형성되는 리튬 금속 박막으로 한다.

[0027] 또한 상기 각 구성에 있어서, 적층체는 제 1 음극 집전체와, 제 1 음극 집전체와 접촉하는 제 2 음극 집전체의 적층을 포함한다. 제 1 음극 집전체와 제 2 음극 집전체를 중첩시켜 일부를 초음파 접합에 의하여 고정하고, 그 일부에 리드 전극의 일부도 중첩시켜 고정하고, 이들을 도통시킨다.

[0028] 또한 상기 각 구성에 있어서, 양극 활물질층에 사용하는 양극 활물질의 재료는 특별히 한정되지 않는다. 양극 활물질의 재료로서는 리튬 코발트 산화물로 대표되는 LiM_xO_y(x>0이고 y>0이고, 더 구체적으로는 예를 들어 y=2이고 0.8<x<1.2임)로 나타내어지는 리튬 복합 산화물에 한정되지 않고, 본 발명의 일 형태에는 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$(0<x<1)로 나타내어지는 NiCo계, LiM_xO_y로 나타내어지는 리튬 복합 산화물로서 예를 들어 $LiNi_xMn_{1-x}O_2$(0<x<1)로 나타내어지는 NiMn계 등을 적용할 수도 있다. 또한 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$(x>0, y>0, 0.8<x+y+z<1.2)로 나타내어지는 NiCoMn계(NCM이라고도 함)에도 적용할 수 있다. 구체적으로는 예를 들어 0.1x<y<8x이고, 또한 0.1x<z<8x를 만족시키는 것이 바람직하다. 일례로서 x, y, 및 z는 x:y:z=1:1:1 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 x:y:z=5:2:3 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 x:y:z=8:1:1 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 x:y:z=6:2:2 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 x:y:z=1:4:1 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0029] NCM은 비가역 용량이 크기 때문에, 음극에 흑연을 사용하는 경우에 비하여 음극에 리튬막을 사용하는 것은 유용하다.

[0030] 또한 층상 암염형 결정 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 예를 들어 Li_2MnO_3, Li_2MnO_3-$LiMeO_2$(Me은 Co, Ni, Mn임) 등을 적용할 수도 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 형태에 의하여 접을 수 있는 전자 기기에 최적의 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0032] 또한 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모

두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한 이들 이외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 이외의 효과가 추출될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1의 (A)는 이차 전지를 휘었을 때의 이차 전지의 구성예를 나타낸 것이고, 도 1의 (B)는 그 이차 전지를 휘었을 때의 일부를 확대한 모델도이고, 도 1의 (C)는 이차 전지의 평면도이다.

도 2의 (A)는 이차 전지를 휘기 전의 이차 전지의 구성예를 나타낸 것이고, 도 2의 (B)는 양면에 리튬막을 증착한 집전체를 사용한 이차 전지를 휘었을 때의 일부를 확대한 모델도이다.

도 3의 (A)는 이차 전지를 휘기 전의 구성예를 나타낸 것이고, 도 3의 (B)는 이차 전지를 휜 후의 구성예를 나타낸 것이고, 도 3의 (C)는 이차 전지를 휘었을 때의 모델도이다.

도 4는 음극 측의 리드 전극(13a)과 접속되는 적층체의 일부를 나타낸 단면 구조를 나타낸 것이다.

도 5는 양극 측의 리드 전극(13b)과 접속되는 적층체의 일부를 나타낸 단면 구조를 나타낸 것이다.

도 6의 (A) 내지 (D)는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 7은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 8의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 9는 양극 활물질의 제작 흐름의 일례를 나타낸 도면이다.

도 10은 반응조를 나타낸 단면도이다.

도 11의 (A) 및 (B)는 필름의 가공 방법을 설명하는 도면이다.

도 12의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 13의 (A)는 전자 기기의 사시도의 일례를 나타낸 것이고, 도 13의 (B)는 전자 기기의 단면의 일부를 나타낸 모식도이다.

도 14의 (A)는 전자 기기의 사시도의 일례를 나타낸 것이고, 도 14의 (B)는 전자 기기의 단면의 일부를 나타낸 모식도이다.

도 15의 (A)는 본 발명의 일 형태를 나타낸 전자 기기의 일례를 나타낸 외관도이고, 도 15의 (B)는 다른 방향에서 본 외관도이고, 도 15의 (C)는 전자 기기에 내장된 이차 전지의 외관의 일례를 나타낸 도면이다.

도 16의 (A) 및 (B)는 우주용 기기의 일례를 나타낸 도면이다.

도 17의 (A)는 음극 활물질에 흑연을 사용하는 이차 전지의 비교 구성예를 나타낸 것이고, 도 17의 (B)는 음극 활물질에 흑연을 사용하고, 그 이차 전지를 휘었을 때의 일부를 확대한 비교 모델도이고, 도 17의 (C) 및 (D)는 자세한 대응 관계를 나타낸 모델도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 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 이해할 수 있다. 또한 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0035] 또한 본 명세서에 있어서 결정면 및 방향은 밀러 지수(Miller index)로 나타낸다. 결정학에서 결정면 및 방향의 표기는 숫자 위에 바를 덧붙이지만, 본 명세서에서는 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 갖는 집합면은 {}로 각각 표현한다.

[0036] 본 명세서에 있어서 편석(偏析)이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)로 이루어지는 고체에서, 어느 원소(예를 들어 B)가 공간적으로 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.

[0037] 본 명세서에 있어서 활물질의 입자의 표층부란 표면으로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 금(또는 크랙)에

의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 한다.

[0038] 본 명세서에 있어서 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 갖는 층상 암염형 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교대로 배열된 암염형 이온 배열을 갖고, 전이 금속과 리튬이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에 리튬의 2차원적인 확산이 가능한 결정 구조를 말한다. 또한 양이온 또는 음이온의 결손의 결함이 있어도 좋다. 또한 층상 암염형 결정 구조는, 엄밀히 말하자면 암염형 결정의 격자가 변형된 구조를 갖는 경우가 있다.

[0039] 또한 본 명세서에 있어서 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 교대로 배열된 구조를 말한다. 또한 양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.

[0040] 또한 본 명세서에 있어서 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 갖는 O3'형 결정 구조(의사 스피넬형 결정 구조라고도 함)란, 공간군 R-3m이고, 스피넬형 결정 구조가 아니지만, 코발트 또는 마그네슘의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는 결정 구조를 말한다. 또한 O3'형 결정 구조에서는 경원소(리튬 등)는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있고, 이 경우도 이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는다.

[0041] 또한 O3'형 결정 구조는 층간에 랜덤하게 Li을 갖지만, $CdCl_2$형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 $CdCl_2$형과 유사한 결정 구조는, 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때($Li_{0.06}NiO_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 갖지 않는 것이 알려져 있다.

[0042] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 갖는다. O3'형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 갖는다고 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 갖는 암염형 결정의 공간군)과 상이하기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과, 암염형 결정 사이에서 상이하다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, O3'형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 상태를, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.

[0043] 이차 전지는 예를 들어 양극 및 음극을 갖는다. 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.

[0044] 본 명세서에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 양극 재료 또는 이차 전지용 양극재라고 표현되는 경우가 있다. 또한 본 명세서에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화합물을 갖는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 복합체를 갖는 것이 바람직하다.

[0045] (실시형태 1)

[0046] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다.

[0047] 도 1의 (A)는 이차 전지(10)를 휘었을 때의 단면 모식도이고, 도 1의 (B)는 이차 전지(10)를 휘었을 때의 적층체(12)의 단부의 일부를 확대한 모델도이다. 또한 도 1의 (C)는 휘기 전의 이차 전지(10)의 평면도이다.

[0048] 도 2의 (A)는 이차 전지(10)를 휘기 전의 단면 모식도이다. 도 2의 (A)에 나타낸 바와 같이, 외장체(11) 내부에서 적층체(12)의 꺾음부(32) 측의 단부와 외장체(11)의 꺾음부(32) 측에 위치하는 내측의 표면 사이에는 공간(25)(틈, 공극이라고도 함)이 있다. 여기서 접합부(33)의 연장 방향에 평행한 방향(접합부(34)로부터 꺾음부(32)를 향하는 방향)에서의 공간(25)의 길이를 도 2의 (A)에 나타낸 바와 같이 거리 d0로 한다. 거리 d0를 적층체(12)의 꺾음부(32) 측의 단부와 외장체(11)의 꺾음부(32)에 위치하는 내측의 표면 사이의 거리라고 바꿔 말할 수도 있다.

[0049] 도 1의 (A)는 점 O를 중심으로 이차 전지(10)를 원호 형상으로 휘었을 때의 단면 개략도이다. 여기서는 부분(31a)이 외측이 되고, 부분(31b)이 내측이 되도록 이차 전지(10)를 휘는 것으로 한다. 외장체(11)는 필름 형상을 갖고, 적층체(12)를 끼우도록 반으로 접혀 있다. 적층체(12)는 적어도 복수의 전극(43)을 갖는다.

[0050] 도 1의 (A)에 나타낸 바와 같이, 외측에 위치하는 부분(31a)은 파형의 진폭이 작아지고, 또한 파형의 주기가 커지도록 변형된다. 단면에서 보면 파형을 홈이라고 부를 수도 있다. 즉 외측에 위치하는 부분(31a)에서, 능선(21a)들의 간격 및 곡선(22a)들의 간격은 넓어진다. 한편으로 내측에 위치하는 부분(31b)은 파형의 진폭이 커지고, 또한 파형의 주기가 작아지도록 변형된다. 즉 내측에 위치하는 부분(31b)에서, 휜 후의 능선(21b)들의 간격 및 휜 후의 곡선(22b)들의 간격은 좁아진다. 이와 같이 부분(31a) 및 부분(31b)이 변형됨으로써, 외장체(11)에 가해지는 응력이 완화되어, 외장체(11)를 파손시키지 않고 이차 전지(10)를 휠 수 있다.

[0051] 또한 도 1의 (A)에 나타낸 바와 같이, 복수의 전극(43)의 위치가 각각 상대적으로 어긋나도록 적층체(12)가 변형된다. 이로써 적층체(12)에 가해지는 응력이 완화되어, 적층체(12)를 파손시키지 않고 이차 전지(10)를 휠 수 있다. 전극(43)의 두께를 휘는 곡률 반경에 대하여 충분히 작게 함으로써, 각 전극(43) 자체에 가해지는 응력을 작게 할 수 있다.

[0052] 또한 도 3의 (A), (B), 및 (C)를 사용하여 중립면 C 및 곡률 반경에 대하여 설명한다. 도 3의 (A)에서 이차 전지(10)의 중립면을 중립면 C로 한다. 또한 도 3의 (A)는 도 2의 (A)와 방향이 상이한 점 이외는 같다. 여기서는 중립면 C는 적층체(12)가 갖는 복수의 전극(43) 중 중앙에 위치하는 전극(43)의 중립면과 일치하는 것으로 한다. 도 3의 (B)에서는 이차 전지(10)를 휘었기 때문에, 중립면은 곡면이다. 적층체(12)가 갖는 전극(43) 중 중립면 C보다 외측에 위치하는 전극(43)은 이차 전지(10)를 휜 경우, 그 단부가 접합부(34) 측으로 어긋난다.

[0053] 도 3의 (A)에 나타낸 이차 전지(10)를 접은 경우, 도 3의 (B)의 상태가 되고, 중립면 C보다 내측에 위치하는 전극(43)은 그 단부가 꺾음부(32) 측으로 어긋난다. 또한 도 3의 (B)는 도 1의 (A)와 같다. 여기서 가장 내측에 위치하는 전극(43)의 꺾음부(32) 측의 단부와 외장체(11)의 내측의 표면 사이의 거리는 거리 d0에서 거리 d1로 축소된다. 여기서 중립면 C와 일치하는 중립면을 갖는 전극(43)과 가장 내측에 위치하는 전극(43)의 상대적인 어긋남의 양을 거리 d2로 한다. 거리 d1은 거리 d0에서 거리 d2를 뺀 값과 일치한다.

[0054] 여기서 휘기 전의 상태의 거리 d0가 휜 후의 상대적인 어긋남의 양인 거리 d2보다 작은 경우에는 적층체(12)의 중립면 C보다 내측에 위치하는 전극(43)이 외장체(11)의 내측의 표면과 접촉한다. 그러므로 이하에서는 거리 d0가 어느 정도 필요할지를 생각한다.

[0055] 이하에서는 도 3의 (C)를 사용하여 설명한다. 도 3의 (C)에는 중립면 C에 대응하는 곡선(曲線)을 파선으로 나타내고, 적층체(12)의 가장 내측의 면에 대응하는 곡선을 곡선 B로서 실선으로 나타내었다.

[0056] 곡선 C는 반경 r_0의 원호이고, 곡선 B는 반경 r_1의 원호이다. 반경 r_0와 반경 r_1의 차이를 t로 한다. 여기서 t는 적층체(12)의 두께의 1/2배의 값과 일치한다. 또한 곡선 C와 곡선 B는 각각 원호의 길이가 같다. 곡선 C의 원호각을 Θ로 하고, 곡선 B의 원호각을 Θ+ΔΘ로 한다.

[0057] 이상의 관계에 의하여 곡선 C의 단부에 대한 곡선 B의 어긋남의 양인 거리 d2를 계산하면 이하와 같다.

[0058] [수학식 1]

$$d2 = r_1 \times \Delta\theta$$

[0059] $$= t \times \theta$$

[0060] 즉 거리 d2는 적층체(12)의 두께와 휘는 각도로 추산할 수 있고, 적층체(12)의 길이 또는 휠 때의 곡률 반경에는 의존하지 않는 것이 나타내어진다.

[0061] 상술한 바와 같이, 공간(25)의 거리 d0를 거리 d2 이상으로 함으로써, 이차 전지(10)를 휘었을 때 적층체(12)와 외장체(11)가 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 따라서 적층체(12)의 두께가 2t인 이차 전지(10)를 휘어 사용할 때 그 최대 각도를 각도 Θ로 하면, 공간(25)에서의 적층체(12)와 외장체(11)의 내측의 표면 사이의 거리 d0를 t×Θ 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다.

[0062] 예를 들어 전지를 30° 휘어 사용하는 경우에는 공간(25)의 거리 d0를 πt/6 이상으로 하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 60° 휘어 사용하는 경우에는 거리 d0를 πt/3 이상으로 하는 것이 바람직하고, 90° 휘어 사용하는 경우에는 거리 d0를 πt/2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 180° 휘어 사용하는 경우에는 거리 d0를 πt 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한 π는 원주율이다.

[0063] 예를 들어 이차 전지(10)를 감는 등의 용도에 사용하지 않으면, 상정되는 이차 전지(10)의 휘는 각도를 최대 180° 로 할 수 있다. 따라서 이러한 용도일 때 거리 d0를 πt 이상의 길이, 바람직하게는 πt보다 큰 길이로

하면, 다양한 기기에 사용할 수 있다. 예를 들어 이차 전지(10)를 반으로 접어 사용하는 경우, V자형 또는 U자형으로 이차 전지(10)를 휘어 사용하는 다양한 전자 기기에 제공할 수 있다.

[0064] 또한 예를 들어 이차 전지(10)를 원통 형상으로 한 바퀴 감은 형상으로 하는 경우에는 360° 휘는 것에 대응시키기 위하여 공간(25)의 거리 d0를 $2\pi t$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한 한 바퀴 넘게 감는 경우에는, 이에 따라 공간(25)의 거리 d0를 적절한 값으로 하는 것이 바람직하다. 또한 이차 전지(10)를 벨로스(bellows) 형상으로 변형시킬 때는 이차 전지(10)에서 휘는 부분의 방향 및 각도, 그리고 휘는 부분의 개수에 따라 공간(25)의 거리 d0를 적절한 값으로 하는 것이 바람직하다.

[0065] 도 1의 (B)에 이차 전지(10)를 휘었을 때의 적층체(12)의 단부의 일부를 확대한 모델도를 나타내고, 이차 전지(10)를 휘거나 펴면 백색 화살표가 나타낸 방향으로 슬라이드한 상태를 나타내었다. 또한 도 1의 (B)에서는 이해하기 쉽게 하기 위하여, 세퍼레이터(65)와 음극 활물질층(19a) 사이에 공간을 제공하여 나타내었지만, 실제로는 서로 접촉한다. 또한 세퍼레이터(65)와 양극 활물질층(18) 사이에 공간을 제공하여 나타내었지만, 실제로는 서로 접촉한다.

[0066] 도 1의 (B)에 나타낸 바와 같이 음극 집전체(66a)의 음극 활물질층(19a)으로서 증착법 또는 스퍼터링법으로 형성되는 리튬 금속 박막을 사용한다. 또한 도 1의 (B)에서는 인접한 음극 집전체(66b)에도 음극 활물질층(19b)이 제공되고, 음극 집전체(66a)와 음극 집전체(66b)가 슬라이드한 상태와, 세퍼레이터(65)와 양극 활물질층(18)이 슬라이드한 상태와, 양극 집전체(64a)와 양극 집전체(64b)가 슬라이드한 상태를 나타내었다.

[0067] 도 1의 (C)에서 이차 전지(10)는 외장체(11)와, 외장체(11) 내부에 수용된 적층체(12)와, 적층체(12)와 전기적으로 접속되고 외장체(11)의 외측으로 연장되는 리드 전극(13a) 및 리드 전극(13b)을 갖는다. 또한 외장체(11) 내부에는 적층체(12)에 더하여 전해질이 밀봉되어 있다.

[0068] 도 1의 (C)에서 외장체(11)는 적층체를 끼우는 한 쌍의 부분(31), 꺾음부(32), 한 쌍의 접합부(33), 접합부(34)를 갖는다. 한 쌍의 접합부(33)는 꺾음부(32)에 실질적으로 수직인 방향으로 연장되는 띠 형상의 부분이고, 부분(31)의 양측에 제공된다. 접합부(34)는 리드 전극(13a) 및 리드 전극(13b)과 중첩되는 띠 형상의 부분이다. 부분(31)은 꺾음부(32), 한 쌍의 접합부(33), 및 접합부(34)로 둘러싸인 영역이라고 할 수도 있다. 여기서 도 1의 (A)에는 접합부(34)가 리드 전극(13a) 및 리드 전극(13b)의 일부를 끼우는 예를 나타내었다.

[0069] 도 1의 (C)에서 외장체(11)의 적어도 부분(31)의 표면은 한 쌍의 접합부(33)가 연장되는 방향으로 요철이 반복되는 파형을 갖는다. 바꿔 말하면, 부분(31)은 능선(21)과 곡선(22)이 번갈아 반복되는 파형을 갖는다. 도 1의 (C)에서는 볼록부의 꼭대기 부분을 연결하는 능선(21)을 일점쇄선으로 나타내고, 골짜기부의 바닥 부분을 연결하는 곡선(22)을 파선으로 나타내었다.

[0070] 또한 평면에서 본 도면인 도 1의 (C)에서, 외장체(11)는 접합부(33)의 연장 방향의 길이가 접합부(34), 부분(31), 및 꺾음부(32)를 통과하는, 접합부(33)의 연장 방향에 평행한 방향의 길이보다 길다. 도 1의 (C)에 나타낸 바와 같이, 한 쌍의 접합부(33)의 꺾음부(32) 측의 단부를 연결하는 선에 대하여 꺾음부(32)의 접합부(34) 측에 위치하는 부분은 거리 L1만큼 접합부(34) 측에 위치한다.

[0071] 또한 도 2의 (B)에는 양면에 리튬막을 증착한 집전체를 사용하는 이차 전지(10)를 휘었을 때의 단면 모식도를 나타내었다. 도 2의 (B)는 적층체(12)의 구성만이 도 1의 (B)와 상이하기 때문에, 공통되는 부분에는 도 1과 같은 부호를 사용한다. 도 1의 (B)와 달리 하나의 양극 집전체(64a)의 양면을 코팅하고, 즉 한쪽의 면 측에 양극 활물질층(18)이 제공되고, 다른 쪽의 면 측에도 양극 활물질층(18)이 제공된다. 또한 하나의 음극 집전체(66a)의 양면에 리튬막을 증착하고, 즉 음극 활물질층(19a)과 음극 활물질층(19b)이 각각 제공되어 있다. 도 2의 (B)에 나타낸 바와 같이 휜 경우에는 음극 활물질층(19a)과 세퍼레이터(65), 또는 양극 활물질층(18)과 세퍼레이터(65)가 슬라이드한다.

[0072] 도 2의 (B)에서 음극 활물질층으로서 증착법 또는 스퍼터링법으로 형성되는 리튬 금속 박막을 사용한다. 양면에 리튬 금속 박막을 제공한 경우에도, 또는 충전 중의 휨 또는 방전 중의 휨으로 인하여 양극 또는 음극의 상대 위치가 어긋난 경우에도 전위의 편차를 억제할 수 있다.

[0073] 적층체(12)는 적어도 양극 및 음극이 번갈아 적층된 구성을 갖는다. 적층체(12)는 전극 적층체라고 바꿔 말할 수도 있다. 또한 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 가져도 좋다. 여기서 적층체(12)는 적층 수가 많을수록 이차 전지(10)의 용량을 증대시킬 수 있다. 도 1의 (B) 및 도 2의 (B)는 설명을 위하여 적층체(12)의 일부를 발췌하여 나타낸 것이고, 적층체(12) 전체를 나타낸 것이 아니다. 적층체(12)의 자세한 사항에 대해서는 도 4 및

도 5를 사용하여 후술한다.

[0074] 여기서 적층체(12)의 두께는 예를 들어 양극 집전체 15㎛, 양극 활물질층 80㎛, 세퍼레이터 20㎛, 음극 집전체 8㎛, 리튬막 100㎚를 한 세트로 하는 총 123㎛의 적층이고, 적층 수를 2로 하면 두께는 246㎛이다. 따라서 적층체(12)의 두께는 예를 들어 200㎛ 이상 9㎜ 이하이고, 400㎛ 이상 3㎜ 이하인 것이 바람직하고, 500㎛ 이상 2㎜ 이하인 것이 더 바람직하고, 대표적으로는 1.5㎜ 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0075] 도 4는 도 1의 (A)의 적층체(12)의 일부를 나타낸 것이고, 도 1의 (C)의 점선 A1-A2를 따라 자른 경우의 단면도의 일부를 나타낸 것이다. 또한 도 4에서 도 1의 (B)와 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다. 도 4에서는 4개의 음극 집전체(66a), 음극 집전체(66b), 음극 집전체(66c), 음극 집전체(66d)를 사용하였다. 도 4에서는 리드 전극(13a)과 음극 집전체(66a), 음극 집전체(66b), 음극 집전체(66c), 음극 집전체(66d)가 초음파 접합으로 고정되어 있다.

[0076] 또한 도 5는 적층체(12)의 다른 일부를 나타낸 것이고, 4개의 양극 집전체(64a), 양극 집전체(64b), 양극 집전체(64c), 양극 집전체(64d)를 사용한 것이다. 도 5에서는 리드 전극(13b)과 양극 집전체(64a), 양극 집전체(64b), 양극 집전체(64c), 양극 집전체(64d)가 초음파 접합으로 고정되어 있다.

[0077] 이차 전지를 휜 경우, 도 4 및 도 5에 나타낸 바와 같이 리드 전극(13a) 또는 리드 전극(13b)으로 고정되어 있는 부분은 거의 어긋나지 않는다. 이차 전지를 휜 경우, 양극 집전체(64a), 양극 집전체(64b), 양극 집전체(64c), 양극 집전체(64d)의 상대 위치가 어긋난다.

[0078] [제작 방법예]

[0079] 이하에서는 이차 전지(10)의 제작 방법의 일례에 대하여 설명한다. 우선 이차 전지(10)에 적용할 수 있는 음극의 제작 방법에 대하여 설명한다.

[0080] 음극으로서 사용하는 집전체 위에 증착법 또는 스퍼터링법으로 리튬 금속막을 성막한다. 집전체에는 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄, 구리, 마그네슘, 철, 코발트, 니켈, 아연, 저마늄, 인듐, 은, 또는 팔라듐의 금속, 및 이들의 합금을 사용할 수 있다.

[0081] 또한 메탈 마스크를 사용하여 집전체 위에 리튬 금속막을 형성할 수 있다. 또한 레지스트 마스크를 사용하여 드라이 에칭에 의하여 선택적으로 제거함으로써, 도전막을 패터닝하여도 좋다. 리튬 금속막은 산소, 질소, 또는 수분과 반응하기 때문에, 리튬 금속막의 성막 후에 아르곤 분위기에서 반송을 수행하고, 세퍼레이터 및 양극과 중첩시켜 리드 전극을 접합하고, 외장체에 의한 밀봉을 수행한다. 양극은 양극 집전체와 양극 활물질층을 포함하고, 양극 활물질에 대해서는 후술한다.

[0082] 다음으로 도 6의 (A) 내지 (D)를 사용하여 이차 전지(10)의 양극에 적용할 수 있는 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 설명한다.

[0083] <양극 활물질의 제작 방법예 1>

[0084] 우선 단계 S10으로서 출발 재료가 되는 코발트산 리튬을 준비한다. 출발 재료가 되는 코발트산 리튬으로서는 입경(엄밀하게는 중위 직경)이 10㎛ 이하(바람직하게는 8㎛ 이하)인 것을 사용할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서는 특별히 언급되지 않는 한, 입도 분포가 좌우 대칭인 경우에 중위 직경은 D50을 가리키는 것으로 한다. D50은 레이저 회절·산란법을 사용한 입도 분포계(Shimadzu Corporation 제조 SALD-2200)로 산출된 이차 입자의 누적 분포 50% 시의 입경을 가리킨다. 입자의 크기의 측정은 레이저 회절식 입도 분포 측정에 한정되지 않고, SEM 또는 TEM(Transmission Electron Microscope, 투과 전자 현미경) 등의 분석에 의하여 입자 단면의 긴지름을 측정하여도 좋다. 또한 SEM 또는 TEM 등의 분석으로부터 D50을 측정하는 방법으로서 예를 들어 20개 이상의 입자를 측정하고 적산 입자량 곡선을 작성하고, 그 적산량이 50%를 차지할 때의 입경을 D50으로 할 수 있다. 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬으로서는 공지 또는 공용(단적으로는 시판)의 코발트산 리튬을 사용하여도 좋고, 도 6의 (B)에 나타낸 단계 S11 내지 단계 S14를 거쳐 제작한 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 중위 직경이 10㎛ 이하인 시판의 코발트산 리튬의 대표적인 예로서는 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬(상품명: C-5H)을 들 수 있다. NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬(상품명: C-5H)은 중위 직경이 약 7㎛이다. 또한 단계 S11 내지 단계 S14를 거쳐 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬을 제작하는 방법에 대하여 이하에서 설명한다.

[0085] <단계 S11>

[0086] 도 6의 (B)에 나타낸 단계 S11에서는 출발 재료인 리튬 및 전이 금속의 재료로서 각각 리튬원(Li원) 및 코발트원(Co원)을 준비한다.

[0087] 리튬원으로서는 리튬을 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 탄산 리튬, 수산화 리튬, 질산 리튬, 또는 플루오린화 리튬 등을 사용할 수 있다. 리튬원은 순도가 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 순도가 99.99% 이상인 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0088] 코발트원으로서는 코발트를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 산화 코발트, 수산화 코발트를 사용할 수 있다. 코발트원은 순도가 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 순도가 3N(99.9%) 이상, 바람직하게는 4N(99.99%) 이상, 더 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더욱 바람직하게는 5N(99.999%) 이상인 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 순도가 높은 재료를 사용함으로써 양극 활물질의 불순물을 제어할 수 있다. 그 결과, 이차 전지의 용량이 증가되어 이차 전지의 신뢰성 향상이 이루어진다.

[0089] 이에 더하여, 코발트원의 결정성이 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 단결정립을 갖는 것이 바람직하다. 전이 금속원의 결정성을 평가하는 데 있어서는, TEM(투과 전자 현미경) 이미지, STEM(주사 투과 전자 현미경) 이미지, HAADF-STEM(고각 산란 환상 암시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지, ABF-STEM(환상 명시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지를 사용하여 판단하거나 X선 회절(XRD), 전자선 회절, 중성자선 회절 등을 사용하여 판단한다. 또한 상기 결정성 평가에 관한 방법은 전이 금속원뿐만 아니라, 그 이외의 결정성 평가에도 적용할 수 있다.

[0090] <단계 S12>

[0091] 다음으로 도 6의 (B)에 나타낸 단계 S12에서, 리튬원 및 코발트원을 분쇄 및 혼합하여, 혼합 재료를 제작한다. 분쇄 및 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있다. 분쇄 및 혼합을 습식법으로 수행하면, 더 작게 해쇄할 수 있기 때문에, 출발 재료로서 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬을 얻기 위해서는 바람직하다. 또한 습식으로 수행하는 경우에는 용매를 준비한다. 용매로서 아세톤 등의 케톤, 에탄올 및 아이소프로판올 등의 알코올, 에터, 다이옥세인, 아세토나이트릴, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있고, 리튬과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는 순도가 99.5% 이상인 탈수 아세톤을 사용하는 것으로 한다. 수분 함유량을 10ppm 이하까지 낮춘, 순도가 99.5% 이상인 탈수 아세톤에 리튬원 및 전이 금속원을 혼합하여 해쇄 및 혼합을 수행하는 것이 적합하다. 상기와 같은 순도의 탈수 아세톤을 사용함으로써 혼입될 수 있는 불순물을 저감할 수 있다.

[0092] 분쇄 및 혼합 등의 수단으로서는 볼밀(ball mill) 또는 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는, 분쇄 미디어로서 산화 알루미늄 볼 또는 산화 지르코늄 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 산화 지르코늄 볼은 불순물의 배출이 적어 바람직하다. 또한 볼밀 또는 비드밀 등을 사용하는 경우, 미디어로 인한 오염을 억제하기 위하여, 주변 속도를 100mm/s 이상 2000mm/s 이하로 하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는 주변 속도 838mm/s(회전수 400rpm, 볼밀의 직경 40mm)로 실시한다.

[0093] <단계 S13>

[0094] 다음으로 도 6의 (B)에 나타낸 단계 S13에서, 상기 혼합 재료를 가열한다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 950℃ 정도 1000℃ 이하에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 온도가 지나치게 낮으면, 리튬원 및 전이 금속원의 분해 및 용융이 불충분해질 우려가 있다. 한편으로 온도가 지나치게 높으면, 리튬원으로부터의 리튬의 증산 및/또는 코발트의 과잉 환원이 원인이 되어 결함이 생길 우려가 있다. 예를 들어 코발트가 3가로부터 2가로 변화되어, 산소 결함을 유발하는 경우가 있다.

[0095] 가열 시간은 지나치게 짧으면 코발트산 리튬이 합성되지 않지만, 지나치게 길면 생산성이 저하된다. 그러므로 가열 시간은 1시간 이상 100시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 더 바람직하고, 2시간 이상 10시간 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

[0096] 승온 레이트는, 가열 온도의 도달 온도에 따르지만 80℃/h 이상 250℃/h 이하가 좋다. 예를 들어 1000℃에서 10시간 동안 가열하는 경우, 승온 레이트를 200℃/h로 하는 것이 바람직하다.

[0097] 가열은 물이 적은 분위기, 예를 들어 건조 공기에서 수행하는 것이 바람직하고, 예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기가 바람직하고, -80℃ 이하인 분위기가 더 바람직하다. 본 실시형태에서는, 이슬점이 -93℃인 분위기에서 가열을 수행하는 것으로 한다. 또한 재료 내에 혼입될 수 있는 불순물을 억제하기 위해서는 가열 분위기

에서의 CH_4, CO, CO_2, 또는 H_2의 불순물 농도를 각각 5ppb(parts per billion) 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0098] 가열 분위기로서는 산소를 포함하는 분위기가 바람직하다. 예를 들어 반응실에 건조 공기를 연속적으로 도입하는 방법이 있다. 이 경우, 건조 공기의 유량은 10L/min로 하는 것이 바람직하다. 산소를 반응실에 연속적으로 도입하여, 산소가 반응실 내를 흐르도록 하는 방법을 플로(flow)라고 부른다.

[0099] 가열 분위기를 산소를 포함하는 분위기로 하는 경우에는, 플로는 수행하지 않아도 된다. 예를 들어 반응실을 감압하고 나서 산소를 충전하고, 상기 산소가 반응실에서 이동하지 않도록 하여도 좋고, 이를 퍼지라고 부른다. 예를 들어 반응실을 -970hPa까지 감압하고 나서 50hPa까지 산소를 충전하면 좋다.

[0100] 가열 후의 냉각은 자연 방랭이어도 되지만, 규정 온도에서 실온까지의 강온(降溫) 시간은 10시간 이상 50시간 이하인 것이 바람직하다. 다만 반드시 실온까지 냉각시킬 필요는 없고, 다음 단계에서 허용되는 온도까지 냉각시키면 좋다.

[0101] 본 공정에서의 가열에는 로터리 킬른 또는 롤러 하스 킬른(roller hearth kiln)을 사용하여도 좋다. 로터리 킬른을 사용하면 연속식 및 배치식 중 어느 방식에서도 교반하면서 가열할 수 있다.

[0102] 가열할 때에 사용하는 용기는 산화 알루미늄의 도가니, 또는 산화 알루미늄의 내화갑인 것이 바람직하다. 산화 알루미늄의 도가니는 불순물이 거의 혼입되지 않는 재질이다. 본 실시형태에서는 순도가 99.9%인 산화 알루미늄의 내화갑을 사용한다. 또한 도가니 또는 내화갑에 뚜껑을 덮고 가열을 수행하면 재료의 휘발을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0103] 가열이 끝난 후에 필요에 따라 분쇄하고 나서 체로 치어도 좋다. 가열 후의 재료는 도가니로부터 막자사발로 이동시킨 후에 회수하여도 좋다. 또한 이 막자사발로서, 산화 지르코늄 또는 마노의 막자사발을 사용하는 것이 적합하다. 또한 단계 S13 이외의 후술하는 가열 공정에서도 단계 S13과 동등한 가열 조건을 적용할 수 있다.

[0104] <단계 S14>

[0105] 상술한 공정에 의하여, 도 6의 (B)의 단계 S14에 나타낸 코발트산 리튬($LiCoO_2$)을 합성할 수 있다. 단계 S14에 나타낸 코발트산 리튬($LiCoO_2$)은 복수의 금속 원자를 구조 중에 포함하는 산화물이기 때문에 복합 산화물이라고 부를 수 있다. 본 명세서에 있어서, '복합 산화물'이란 구조 내에 복수의 금속 원자를 포함하는 산화물을 가리킨다. 또한 단계 S13 후, 분쇄 공정 및 분급 공정을 수행하여 입도 분포를 조정하고 나서 단계 S14에 나타낸 코발트산 리튬($LiCoO_2$)을 얻는 형태로 하여도 좋다.

[0106] 단계 S11 내지 단계 S14에서는 고상법으로 복합 산화물을 제작하는 예를 나타내었지만, 공침법으로 복합 산화물을 제작하여도 좋다. 또한 수열법으로 복합 산화물을 제작하여도 좋다.

[0107] 단계 S11 내지 단계 S14를 거쳐, 저온 환경하에서도 우수한 방전 특성을 갖는 리튬 이온 전지에 적용 가능한 양극 활물질을 얻기 위한 출발 재료가 되는 코발트산 리튬을 얻을 수 있다. 구체적으로는 출발 재료의 코발트산 리튬으로서 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬을 얻을 수 있다.

[0108] <단계 S15>

[0109] 다음으로 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S15에서 출발 재료의 코발트산 리튬을 가열한다. 단계 S15에서의 가열은 코발트산 리튬에 대하여 처음으로 실시되는 가열이기 때문에, 본 명세서 등에서는 이를 초기 가열이라고 부르는 경우가 있다. 또는 이하에 나타내는 단계 S31 전에 실시되는 가열이기 때문에 예비 가열 또는 전처리라고 부르는 경우가 있다.

[0110] 초기 가열에 의하여 코발트산 리튬의 표층부의 일부에서 리튬이 이탈된다. 또한 내부의 결정성을 높이는 효과를 기대할 수 있다. 또한 단계 S11에서 준비한 리튬원 및/또는 코발트원에는 불순물이 혼입되어 있는 경우가 있지만, 초기 가열에 의하여 출발 재료의 코발트산 리튬의 불순물을 저감할 수 있다. 또한 내부의 결정성을 높이는 효과란, 예를 들어 단계 S14에서 제작한 코발트산 리튬의 수축 차에서 유래하는 변형, 어긋남을 완화시키는 효과이다.

[0111] 또한 초기 가열이 수행되면, 코발트산 리튬의 표면이 매끈해진다. 본 명세서 등에 있어서, 표면이 '매끈하다'란 요철이 적고, 전체적으로 둥그스름하고, 모서리 부분도 둥그스름한 상태를 말한다. 또는 표면에 부착된 이물질이 적은 상태도 매끈하다고 한다. 이물질은 요철의 요인으로 생각되기 때문에, 표면에 부착되지 않는 것이 바람직하다.

[0112] 또한 이 초기 가열을 수행하는 데 있어서, 리튬 화합물원, 첨가 원소 A원, 또는 융제로서 기능하는 재료를 별도로 준비하지 않아도 된다.

[0113] 본 공정의 가열 시간은 지나치게 짧으면 충분한 효과를 얻을 수 없지만, 지나치게 길면 생산성이 저하된다. 적절한 가열 시간의 범위는 예를 들어 단계 S13에서 설명한 가열 조건에서 선택하여 실시할 수 있다. 또한 단계 S15의 가열 온도는 복합 산화물의 결정 구조를 유지하기 위하여 단계 S13의 가열 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 또한 단계 S15의 가열 시간은 복합 산화물의 결정 구조를 유지하기 위하여 단계 S13의 가열 시간보다 짧은 것이 바람직하다. 예를 들어 700℃ 이상 1000℃ 이하(더 바람직하게는 800℃ 이상 900℃ 이하)의 온도에서 1시간 이상 20시간 이하(더 바람직하게는 1시간 이상 5시간 이하)의 가열을 수행하는 것이 바람직하다.

[0114] 코발트산 리튬은 단계 S13의 가열에 의하여, 코발트산 리튬의 표면과 내부에서 온도 차이가 생기는 경우가 있다. 온도 차이가 생기면 수축 차가 유발되는 경우가 있다. 온도 차이에 의하여 표면과 내부의 유동성에 차이가 생기기 때문에 수축 차가 생기는 것으로 생각되기도 한다. 수축 차에 관련된 에너지에 의하여, 코발트산 리튬에서 내부 응력의 차이가 생긴다. 내부 응력의 차이는 변형이라고도 불리고, 상기 에너지를 변형 에너지라고 부르는 경우가 있다. 내부 응력은 단계 S15의 초기 가열에 의하여 제거되고, 바꿔 말하면 변형 에너지는 단계 S15의 초기 가열에 의하여 균일화된다고 생각된다. 변형 에너지가 균일화되면 코발트산 리튬의 변형이 완화된다. 이에 따라 코발트산 리튬의 표면이 매끈해진다. 또는 이를 표면이 개선되었다고 할 수도 있다. 즉 단계 S15를 거치면 코발트산 리튬에 생긴 수축 차가 완화되어, 복합 산화물의 표면을 매끈하게 할 수 있다.

[0115] 또한 수축 차는 코발트산 리튬에서의 아주 작은 어긋남, 예를 들어 결정의 어긋남을 발생시키는 경우가 있다. 이 어긋남을 저감하기 위해서도 단계 S15를 실시하는 것이 바람직하다. 단계 S15에 의하여, 복합 산화물의 어긋남을 균일화시키는 것(복합 산화물에 생긴 결정에 의한 어긋남을 완화시키는 것, 또는 결정립을 정렬시키는 것)이 가능하다. 그 결과, 복합 산화물의 표면이 매끈해진다.

[0116] 표면이 매끈한 코발트산 리튬을 양극 활물질로서 사용하면, 이차 전지로서 충방전하였을 때의 열화가 저감되어 양극 활물질이 깨지는 것을 방지할 수 있다.

[0117] 또한 상술한 바와 같이, 단계 S10에서, 미리 합성된, 중위 직경이 10㎛ 이하인 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 이 경우, 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다. 미리 합성된 코발트산 리튬에 대하여 단계 S15를 실시함으로써, 표면이 매끈한 코발트산 리튬을 얻을 수 있다.

[0118] 또한 단계 S15는 본 발명의 일 형태에서 필수적인 구성이 아니기 때문에 단계 S15를 생략한 형태도 본 발명의 일 형태에 포함된다.

[0119] <단계 S20>

[0120] 다음으로 A원으로서 첨가 원소 A를 준비하는 단계 S20의 자세한 사항에 대하여 도 6의 (C) 및 (D)를 사용하여 설명한다.

[0121] <단계 S21>

[0122] 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S20은 단계 S21 내지 단계 S23을 포함한다. 단계 S21에서는 첨가 원소 A를 준비한다. 첨가 원소 A의 구체적인 예로서는, 마그네슘, 플루오린, 니켈, 알루미늄, 타이타늄, 지르코늄, 바나듐, 철, 망가니즈, 크로뮴, 나이오븀, 비소, 아연, 실리콘, 황, 인, 및 붕소에서 선택된 하나 또는 2개 이상을 사용할 수 있다. 또는 브로민 및 베릴륨에서 선택된 하나 또는 2개 이상을 사용할 수도 있다. 도 6의 (C)에서는 마그네슘원(Mg원) 및 플루오린원(F원)을 준비한 경우를 예시하였다. 또한 단계 S21에서 첨가 원소 A에 더하여, 리튬원을 별도로 준비하여도 좋다.

[0123] 첨가 원소 A로서 마그네슘을 선택한 경우 첨가 원소 A원을 마그네슘원이라고 부를 수 있다. 마그네슘원으로서는 플루오린화 마그네슘(MgF_2), 산화 마그네슘(MgO), 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$), 또는 탄산 마그네슘($MgCO_3$)을 사용할 수 있다. 마그네슘원을 복수로 사용하여도 좋다.

[0124] 첨가 원소 A로서 플루오린을 선택한 경우 첨가 원소 A원은 플루오린원이라고 부를 수 있다. 플루오린원으로서는 예를 들어 플루오린화 리튬(LiF), 플루오린화 마그네슘(MgF_2), 플루오린화 알루미늄(AlF_3), 플루오린화 타이타늄(TiF_4), 플루오린화 코발트(CoF_2, CoF_3), 플루오린화 니켈(NiF_2), 플루오린화 지르코늄(ZrF_4), 플루오린화 바나듐(VF_5), 플루오린화 망가니즈, 플루오린화 철, 플루오린화 크로뮴, 플루오린화 나이오븀, 플루오린화 아연

(ZnF_2), 플루오린화 칼슘(CaF_2), 플루오린화 소듐(NaF), 플루오린화 포타슘(KF), 플루오린화 바륨(BaF_2), 플루오린화 세륨(CeF_3, CeF_4), 플루오린화 란타넘(LaF_3), 또는 육플루오린화 알루미늄소듐(Na_3AlF_6)을 사용할 수 있다. 그 중에서도 플루오린화 리튬은 융점이 848℃로 비교적 낮아, 후술하는 가열 공정에서 용융되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0125] 또한 플루오린화 마그네슘은 플루오린원으로서도 마그네슘원으로서도 사용할 수 있다. 또한 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도 사용할 수 있다. 단계 S21에서 사용되는 기타 리튬원으로서는 탄산 리튬을 들 수 있다.

[0126] 또한 플루오린원은 기체이어도 좋고, 플루오린(F_2), 플루오린화 탄소, 플루오린화 황, 또는 플루오린화 산소(OF_2, O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2, O_5F_2, O_6F_2, O_2F)를 사용하여, 후술하는 가열 공정에서 분위기 중에 혼합하여도 좋다. 플루오린원을 복수로 사용하여도 좋다.

[0127] 본 실시형태에서는 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 준비하고, 플루오린원 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘(MgF_2)을 준비한다. 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘은 $LiF:MgF_2$=65:35(몰비) 정도로 혼합하면 융점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다. 또한 플루오린화 리튬의 비율을 지나치게 크게 하면 리튬이 과잉이 되어 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 그러므로 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 몰비는 $LiF:MgF_2=x:1(0\leq x\leq 1.9)$인 것이 바람직하고, $LiF:MgF_2=x:1(0.1\leq x\leq 0.5)$인 것이 더 바람직하고, $LiF:MgF_2=x:1(x=0.33$ 근방)인 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서 근방이란 특별히 언급되지 않는 한, 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값을 의미한다.

[0128] <단계 S22>

[0129] 다음으로 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S22에서 마그네슘원 및 플루오린원을 분쇄 및 혼합한다. 본 공정은 단계 S12에서 설명한 분쇄 및 혼합의 조건에서 선택하여 실시할 수 있다.

[0130] <단계 S23>

[0131] 다음으로 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S23에서는, 상기에서 분쇄, 혼합한 재료를 회수하여 첨가 원소 A원(A원)을 얻을 수 있다. 또한 단계 S23에 나타낸 첨가 원소 A원은 복수의 출발 재료를 갖는 것이고, 혼합물이라고 부를 수도 있다.

[0132] 상기 혼합물의 입경은 중위 직경이 100nm 이상 10μm 이하인 것이 바람직하고, 300nm 이상 5μm 이하인 것이 더 바람직하다. 또한 첨가 원소 A원으로서 1종류의 재료를 사용한 경우에도 중위 직경이 100nm 이상 10μm 이하인 것이 바람직하고, 300nm 이상 5μm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0133] 단계 S22에 의하여 미분화(微粉化)된 혼합물(첨가 원소가 1종류인 경우도 포함함)은 나중의 공정에서 코발트산 리튬과 혼합할 때, 코발트산 리튬의 표면에 혼합물을 균일하게 부착시키기 쉽다. 코발트산 리튬의 표면에 혼합물이 균일하게 부착되어 있으면, 가열 후에 복합 산화물의 표층부에 첨가 원소가 균일하게 분포되거나 확산되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0134] <단계 S21>

[0135] 도 6의 (C)와 상이한 공정에 대하여 도 6의 (D)를 사용하여 설명한다. 도 6의 (D)에 나타낸 단계 S20은 단계 S21 내지 단계 S23을 포함한다.

[0136] 도 6의 (D)에 나타낸 단계 S21에서는 코발트산 리튬에 첨가하는 첨가 원소 A원을 4종류 준비한다. 즉 도 6의 (D)는 도 6의 (C)와 첨가 원소 A원의 종류가 상이하다. 또한 첨가 원소 A원에 더하여 리튬원을 별도로 준비하여도 좋다.

[0137] 4종류의 첨가 원소 A원으로서 마그네슘원(Mg원), 플루오린원(F원), 니켈원(Ni원), 및 알루미늄원(Al원)을 준비한다. 마그네슘원 및 플루오린원은 도 6의 (C)에서 설명한 화합물에서 선택할 수 있다. 니켈원으로서는 산화 니켈 또는 수산화 니켈을 사용할 수 있다. 알루미늄원으로서는 산화 알루미늄 또는 수산화 알루미늄을 사용할 수 있다.

[0138] <단계 S22 및 단계 S23>

[0139] 다음으로 도 6의 (D)에 나타낸 단계 S22 및 단계 S23은 도 6의 (C)에서 설명한 단계 S22 및 단계 S23과 마찬가

지이다.

[0140] <단계 S31>

[0141] 다음으로 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S31에서는 단계 S15(초기 가열)를 거친 코발트산 리튬과 첨가 원소 A원(Mg원)을 혼합한다. 여기서 단계 S15를 거친 코발트산 리튬 중의 코발트의 원자수 Co와 첨가 원소 A가 갖는 마그네슘의 원자수 Mg의 비는 Co:Mg=100:y(0.1≤y≤6)인 것이 바람직하고, Co:Mg=100:y(0.3≤y≤3)인 것이 더 바람직하다. 또한 초기 가열을 거친 코발트산 리튬에 첨가 원소 A를 첨가하면, 첨가 원소 A를 균일하게 첨가할 수 있다. 그러므로 첨가 원소 A를 첨가한 후에 초기 가열(단계 15)을 수행하는 것이 아니라, 초기 가열(단계 15) 후에 첨가 원소 A를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0142] 또한 첨가 원소 A로서 니켈을 선택한 경우, 니켈원이 갖는 니켈의 원자수가 단계 S15를 거친 코발트산 리튬이 갖는 코발트의 원자수에 대하여 0.05% 이상 4% 이하가 되도록 단계 S51의 혼합을 수행하는 것이 바람직하다. 또한 첨가 원소 A로서 알루미늄을 선택한 경우, 알루미늄원이 갖는 알루미늄의 원자수가 단계 S15를 거친 코발트산 리튬이 갖는 코발트의 원자수에 대하여 0.05% 이상 4% 이하가 되도록 단계 S51의 혼합을 수행하는 것이 바람직하다.

[0143] 단계 S31의 혼합은 코발트산 리튬의 형상을 파괴하지 않도록, 단계 S12의 분쇄·혼합보다 완만한 조건으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단계 S12의 혼합보다 회전수가 적거나, 시간이 짧은 조건으로 하는 것이 바람직하다. 또한 습식보다 건식이 완만한 조건이라고 할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀 또는 비드밀을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 산화 지르코늄 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0144] 본 실시형태에서는 직경 1mm의 산화 지르코늄 볼을 사용한 볼밀을 사용하여, 150rpm, 1시간, 건식으로 혼합을 수행하는 것으로 한다. 또한 상기 혼합은 이슬점이 -100℃ 이상 -10℃ 이하인 건조실에서 수행하는 것으로 한다.

[0145] <단계 S32>

[0146] 다음으로 도 6의 (A)의 단계 S32에서, 상기에서 혼합한 재료를 회수하여 혼합물(903)을 얻는다. 회수할 때, 필요에 따라 해쇄한 후에 체로 치어도 좋다.

[0147] <단계 S33>

[0148] 다음으로 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S33에서 혼합물(903)을 가열한다. 단계 S33에서의 가열은 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 800℃ 이상 950℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 850℃ 이상 900℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 또한 단계 S33에서의 가열 시간은 1시간 이상 100시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 1시간 이상 10시간 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 단계 S33의 가열 온도의 하한은 코발트산 리튬과 첨가 원소 A원의 반응이 진행되는 온도 이상일 필요가 있다. 반응이 진행되는 온도란, 코발트산 리튬과 첨가 원소 A원이 갖는 원소의 상호 확산이 일어나는 온도이면 좋고, 이들 재료의 용융 온도보다 낮아도 좋다. 산화물을 예로 들어 설명하면, 용융 온도(T_m)의 0.757배(탐만(Tamman) 온도(T_d))부터 고상 확산이 일어나기 때문에, 단계 S33에서의 가열 온도는 500℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0149] 또한 혼합물(903)에 포함되는 재료에서 선택된 하나 또는 2개 이상이 용융되는 온도 이상이면 반응이 더 진행되기 쉬워진다. 예를 들어 첨가 원소 A원으로서 LiF 및 MgF_2를 갖는 경우, LiF와 MgF_2의 공융점은 742℃ 부근이기 때문에 단계 S33의 온도를 공융점인 742℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0150] 또한 $LiCoO_2$:LiF:MgF_2=100:0.33:1(몰비)이 되도록 혼합하여 얻어진 혼합물(903)은 시차 주사 열량 측정(DSC 측정)에서 830℃ 부근에 흡열 피크가 관측된다. 따라서 가열 온도의 하한은 830℃ 이상인 것이 더 바람직하다.

[0151] 가열 온도가 높으면 반응이 진행되기 쉬워, 가열 시간이 짧아지고, 생산성이 높아지기 때문에 바람직하다.

[0152] 가열 온도의 상한은 코발트산 리튬의 분해 온도(1130℃) 미만으로 한다. 분해 온도 근방의 온도에서는 미량이지만 코발트산 리튬의 분해가 우려된다. 그러므로 1000℃ 이하인 것이 바람직하고, 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다.

[0153] 또한 혼합물(903)을 가열할 때, 플루오린원에 기인하는 플루오린화물의 분압을 적절한 범위로 제어하는 것이 바람직하다.

[0154] 본 실시형태에서 설명하는 제작 방법에서는, 일부의 재료, 예를 들어 플루오린원인 LiF과 융제로서 기능하는 경

우가 있다. 이 기능에 의하여 가열 온도를 코발트산 리튬의 분해 온도 미만, 예를 들어 742℃ 이상 950℃ 이하까지 저온화할 수 있고, 표층부에 마그네슘을 비롯한 첨가 원소를 분포시켜 특성이 양호한 양극 활물질을 제작할 수 있다.

[0155] 또한 LiF는 산소보다 기체 상태에서의 비중이 가볍기 때문에, 가열에 의하여 LiF가 휘발될 가능성이 있고, 휘발되면 혼합물(903) 내의 LiF가 감소된다. 이 경우, 융제로서의 기능이 약해진다. 따라서 LiF의 휘발을 억제하면서 가열하는 것이 바람직하다. 또한 플루오린원으로서 LiF를 사용하지 않은 경우에도, $LiCoO_2$ 표면의 Li와 플루오린원의 F가 반응하여 LiF가 발생하고 휘발될 가능성도 있다. 그러므로 LiF보다 융점이 높은 플루오린화물을 사용하더라도 마찬가지로 휘발을 억제할 필요가 있다.

[0156] 따라서 LiF를 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열하는 것, 즉 가열로 내의 LiF의 분압이 높은 상태에서 혼합물(903)을 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이 가열함으로써 혼합물(903) 내의 LiF의 휘발을 억제할 수 있다.

[0157] 또한 본 공정에서는 혼합물(903)들이 서로 고착되지 않도록 가열하는 것이 바람직하다. 가열 중에 혼합물(903)들이 서로 고착되면, 분위기 중의 산소와의 접촉 면적이 축소되며 첨가 원소(예를 들어 플루오린)가 확산되는 경로가 저해되기 때문에 표층부에 첨가 원소(예를 들어 마그네슘 및 플루오린)가 분포되기 어려워질 가능성이 있다.

[0158] 또한 첨가 원소(예를 들어 플루오린)가 표층부에 균일하게 분포되면 매끈하고 요철이 적은 양극 활물질을 얻을 수 있다. 그러므로 본 공정에서 단계 S15의 가열을 거친, 표면이 매끈한 상태를 유지하거나 한층 더 매끈하게 하기 위해서는 혼합물(903)들이 서로 고착하지 않는 것이 바람직하다.

[0159] 또한 로터리 킬른을 사용하여 가열하는 경우에는, 킬른 내의 산소를 포함하는 분위기의 유량을 제어하면서 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들어 산소를 포함하는 분위기의 유량을 줄이거나, 먼저 분위기를 퍼지하고 킬른 내에 산소 분위기를 도입한 후에는 분위기의 플로는 수행하지 않는 것이 바람직하다. 산소의 플로를 수행하면 플루오린원이 증산될 가능성이 있어, 표면의 매끈함을 유지하는 데 있어서는 바람직하지 않다.

[0160] 롤러 하스 킬른을 사용하여 가열하는 경우에는, 예를 들어 혼합물(903)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮음으로써, LiF를 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열할 수 있다.

[0161] <단계 S34>

[0162] 다음으로 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S34에서는, 가열한 재료를 회수하고 필요에 따라 해쇄하여 양극 활물질(100)을 얻는다. 이때, 회수된 양극 활물질(100)을 체로 치는 것이 바람직하다. 상술한 공정에 의하여 중위 직경이 12㎛ 이하(바람직하게는 10.5㎛ 이하, 더 바람직하게는 8㎛ 이하)인 양극 활물질(100)(복합 산화물)을 제작할 수 있다. 또한 양극 활물질(100)은 첨가 원소 A를 포함한다.

[0163] <양극 활물질의 제작 방법예 2>

[0164] 도 7 및 도 8을 사용하여 본 발명의 일 형태로서 이용 가능한 양극 활물질의 제작 방법의 다른 일례(양극 활물질의 제작 방법예 2)에 대하여 설명한다. 양극 활물질의 제작 방법예 2는 첨가 원소를 첨가하는 횟수 및 혼합 방법이 상술한 양극 활물질의 제작 방법예 1과 상이하지만, 이 이외의 기재에 대해서는 양극 활물질의 제작 방법예 1의 기재를 적용할 수 있다.

[0165] 도 7에서는, 도 6의 (A)와 마찬가지로 단계 S10 및 단계 S15를 실시하여, 초기 가열을 거친 코발트산 리튬을 준비한다. 또한 단계 S15는 본 발명의 일 형태에서 필수적인 구성이 아니기 때문에 단계 S15를 생략한 형태도 본 발명의 일 형태에 포함된다.

[0166] <단계 S20a>

[0167] 다음으로 단계 S20a에 나타낸 바와 같이 제 1 첨가 원소 A1원(A1원)을 준비한다. 단계 S20a의 자세한 사항에 대해서는 도 8의 (A)를 참조하면서 설명한다.

[0168] <단계 S21>

[0169] 도 8의 (A)에 나타낸 단계 S21에서는 제 1 첨가 원소 A1원(A1원)을 준비한다. A1원에는 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S21에서 설명한 첨가 원소 A에서 선택한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 A1로서는, 마그네슘, 플루오린, 및 칼슘에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 도 8의 (A)에서는 첨가 원소 A1로서

마그네슘원(Mg원) 및 플루오린원(F원)을 사용하는 경우에 대하여 예시하였다.

[0170] 도 8의 (A)에 나타낸 단계 S21 내지 단계 S23은 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S21 내지 단계 S23과 같은 조건에서 제작할 수 있다. 그 결과, 단계 S23에서 첨가 원소 A1원(A1원)을 얻을 수 있다.

[0171] 또한 도 7에 나타낸 단계 S31 내지 단계 S33은 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S31 내지 단계 S33과 같은 조건에서 제작할 수 있다.

[0172] <단계 S34a>

[0173] 다음으로 단계 S33에서 가열한 재료를 회수하여, 첨가 원소 A1을 갖는 코발트산 리튬을 얻는다. 여기서는 단계 S15를 거친 코발트산 리튬(제 1 복합 산화물)과 구별하기 위하여, 제 2 복합 산화물이라고도 부른다.

[0174] <단계 S40>

[0175] 도 7에 나타낸 단계 S40에서는 제 2 첨가 원소 A2원(A2원)을 준비한다. 단계 S40에 대해서는 도 8의 (B) 및 (C)도 참조하면서 설명한다.

[0176] <단계 S41>

[0177] 도 8의 (B)에 나타낸 단계 S40에서는 제 2 첨가 원소 A2원(A2원)을 준비한다. A2원에는 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S20에서 설명한 첨가 원소 A에서 선택한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 A2로서, 니켈, 타이타늄, 붕소, 지르코늄, 및 알루미늄에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 적합하게 사용할 수 있다. 도 8의 (B)에서는 첨가 원소 A2로서 니켈 및 알루미늄을 사용하는 경우에 대하여 예시하였다.

[0178] 도 8의 (B)에 나타낸 단계 S41 내지 단계 S43은 도 6의 (C)에 나타낸 단계 S21 내지 단계 S23과 같은 조건에서 제작할 수 있다. 그 결과, 단계 S43에서 첨가 원소 A2원(A2)을 얻을 수 있다.

[0179] 도 8의 (C)에 나타낸 단계 S41 내지 단계 S43은 도 8의 (B)의 변형예이다. 도 8의 (C)에 나타낸 단계 S41에서는 니켈원(Ni원) 및 알루미늄원(Al원)을 준비하고, 단계 S42a에서는 각각 독립적으로 분쇄한다. 그 결과, 단계 S43에서는 복수의 제 2 첨가 원소 A2원(A2원)을 준비하게 된다. 이와 같이 도 8의 (C)의 단계 S40은 단계 S42a에서 첨가 원소를 독립적으로 분쇄하는 점에서 도 8의 (B)의 단계 S40과 상이하다.

[0180] <단계 S51 내지 단계 S53>

[0181] 다음으로 도 7에 나타낸 단계 S51 내지 단계 S53은 도 6의 (A)에 나타낸 단계 S31 내지 단계 S34와 같은 조건에서 실시할 수 있다. 가열 공정에 관한 단계 S53의 조건은 도 7에 나타낸 단계 S33보다 낮은 온도 또는/및 짧은 시간이 바람직하다. 구체적으로는 가열은 800℃ 이상 950℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 820℃ 이상 870℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 850℃±10℃에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 또한 가열 시간은 0.5시간 이상 8시간 이하인 것이 바람직하고, 1시간 이상 5시간 이하인 것이 더 바람직하다.

[0182] 또한 첨가 원소 A2로서 니켈을 선택한 경우, 니켈원이 갖는 니켈의 원자수가 단계 S15를 거친 코발트산 리튬이 갖는 코발트의 원자수에 대하여 0.05% 이상 4% 이하가 되도록 단계 S51의 혼합을 수행하는 것이 바람직하다. 또한 첨가 원소 A2로서 알루미늄을 선택한 경우, 알루미늄원이 갖는 알루미늄의 원자수가 단계 S15를 거친 코발트산 리튬이 갖는 코발트의 원자수에 대하여 0.05% 이상 4% 이하가 되도록 단계 S51의 혼합을 수행하는 것이 바람직하다.

[0183] <단계 S54>

[0184] 다음으로 도 7에 나타낸 단계 S54에서는 가열한 재료를 회수하고, 필요에 따라 해쇄함으로써 양극 활물질(100)을 얻는다. 상술한 공정에 의하여 중위 직경이 12㎛ 이하(바람직하게는 10.5㎛ 이하, 더 바람직하게는 8㎛ 이하)인 양극 활물질(100)(복합 산화물)을 제작할 수 있다. 또는 저온 환경하에서도 우수한 방전 특성이 우수한 리튬 이온 전지에 적용 가능한 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 또한 양극 활물질(100)은 첨가 원소 A1 및 첨가 원소 A2를 포함한다.

[0185] 상술한 제작 방법예 2에서는 도 7 및 도 9에 나타낸 바와 같이 코발트산 리튬에 대한 첨가 원소를 제 1 첨가 원소 A1과 제 2 첨가 원소 A2로 나누어 도입한다. 나누어 도입함으로써, 각 첨가 원소의 깊이 방향의 프로파일을 상이하게 할 수 있다. 예를 들어 제 1 첨가 원소를 내부에 비하여 표층부에서 높은 농도가 되도록 프로파일하고, 제 2 첨가 원소를 표층부에 비하여 내부에서 높은 농도가 되도록 프로파일할 수 있다. 도 6의 (A) 및 (D)의 단계를 거쳐 제작하는 양극 활물질(100)은 복수 종류의 첨가 원소 A를 한번에 첨가하기 때문에 저비용으로

제작할 수 있다는 이점이 있다. 한편으로 도 7 및 도 8의 단계를 거쳐 제작하는 양극 활물질(100)은 복수 종류의 첨가 원소 A를 복수의 단계로 나누어 첨가하기 때문에 제작 비용이 상대적으로 높아지지만, 각 첨가 원소 A의 깊이 방향의 프로파일을 더 정확하게 제어할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0186] (실시형태 2)

[0187] 실시형태 1에서는 고상법을 사용하는 양극 활물질의 예에 대하여 설명하였지만, 본 실시형태에서는 공침법으로 얻어지는 코발트 화합물에 첨가 원소를 첨가한 양극 활물질(200A)의 제작 방법의 일례에 대하여 도 9를 사용하여 설명한다. 또한 도 9에 나타낸 흐름도는 선으로 이어진 요소의 순서를 나타내는 것이다. 선으로 직접 이어지지 않은 요소들의 시간적인 타이밍을 나타내는 것은 아니다. 예를 들어 도 9에서의 혼합액(901)과 혼합액(902)의 제작은 도면 중에서 같은 높이에 기재되어 있지만 반드시 동시에 수행하지 않아도 된다.

[0188] 본 실시형태에서는 공침법으로 하나의 입자 중에 Co, Ni, Mn을 존재시킨 공침 전구체를 제작하고, 공침 전구체에 Li염을 혼합한 후, 2번 가열하고, 그 후에 알루미늄을 첨가하는 공정을 사용한다. 또한 알루미늄을 첨가하지 않고 NCM을 양극 활물질로서 사용하려고 하는 경우에는 공침 전구체에 Li염을 혼합한 후, 2번 가열함으로써 제작할 수 있다.

[0189] 도 9에 나타낸 바와 같이 수용액(890)으로서 코발트 수용액을 준비하고, 수용액(892)으로서 알칼리 용액을 준비한다. 수용액(890)과 수용액(893)을 혼합하여 혼합액(901)을 준비한다. 또한 수용액(892)과 수용액(894)을 혼합하여 혼합액(902)을 준비한다. 이들 혼합액(901), 혼합액(902)을 반응시켜 코발트 화합물을 제조한다. 상기 반응은 중화 반응, 산염기 반응, 또는 공침 반응이라고 기재하는 경우가 있고, 상기 코발트 화합물은 코발트산 리튬의 전구체라고 기재하는 경우가 있다. 또한 도 9에서 쇄선으로 둘러싼 처리를 수행함으로써 일어나는 반응을 공침 반응이라고 부를 수도 있다.

[0190] <코발트 수용액>

[0191] 코발트 수용액으로서 황산 코발트(예를 들어 $CoSO_4$ 등), 염화 코발트(예를 들어 $CoCl_2$ 등), 질산 코발트(예를 들어 $Co(NO_3)_2$ 등), 아세트산 코발트(예를 들어 $C_4H_6CoO_4$ 등), 코발트 알콕사이드, 유기 코발트 착체, 또는 이들의 수화물을 갖는 수용액을 들 수 있다. 또한 아세트산 코발트를 비롯한 코발트의 유기산, 또는 이들의 수화물을 사용하여도 좋다. 또한 본 명세서 등에 있어서 유기산은 아세트산 이외에 시트르산, 옥살산, 폼산, 또는 뷰티르산 등을 포함한다.

[0192] 예를 들어 순수를 사용하여 이들을 용해시킨 수용액을 사용할 수 있다. 코발트 수용액은 산성을 나타내기 때문에 산 수용액이라고 기재할 수 있다. 또한 코발트 수용액은 양극 활물질의 제조 공정에서 코발트원이라고 기재할 수 있다.

[0193] <알칼리 용액>

[0194] 알칼리 용액으로서 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 수산화 리튬, 또는 암모니아를 갖는 수용액을 들 수 있다. 예를 들어 순수를 사용하여 이들을 용해시킨 수용액을 사용할 수 있다. 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 또는 수산화 리튬에서 선택된 복수 종류를 순수에 용해시킨 수용액이어도 좋다.

[0195] <반응 조건>

[0196] 공침법에 따라 수용액(890) 및 수용액(892)을 반응시키는 경우, 반응계의 pH는 9.0 이상 11.0 이하, 바람직하게는 pH를 9.8 이상 10.3 이하가 되도록 한다. 예를 들어 수용액(892)을 반응조에 넣고 수용액(890)을 반응조에 적하하는 경우, 반응조 내의 수용액의 pH를 상기 조건의 범위에 유지하는 것이 바람직하다. 또한 수용액(890)을 반응조에 넣고 수용액(892)을 적하하는 경우에도 마찬가지이다. 수용액(890) 또는 수용액(892)의 적하 속도는 0.1mL/분 이상 0.8mL/분 이하로 하는 것이 바람직하고, pH 조건을 제어하기 쉬워 바람직하다. 반응조는 적어도 반응 용기를 갖는다.

[0197] 반응조에서는 교반 수단을 사용하여 수용액을 교반하는 것이 바람직하다. 교반 수단으로서는 교반기 또는 교반 날개 등이 있다. 교반 날개를 2장 이상 6장 이하 제공할 수 있고, 예를 들어 4장의 교반 날개로 하는 경우, 위쪽으로부터 보았을 때 십자 형상으로 배치하는 것이 바람직하다. 교반 수단의 회전수를 800rpm 이상 1200rpm 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0198] 반응조의 온도를 50℃ 이상 90℃ 이하가 되도록 조정한다. 수용액(892) 또는 수용액(890)의 적하는 상기 온도에 도달한 후에 시작하는 것이 바람직하다.

[0199] 또한 반응조 내를 불활성 분위기로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 질소 분위기로 하는 경우, 질소 가스를 0.5L/분 이상 2L/분 이하의 유량으로 도입하는 것이 바람직하다.

[0200] 또한 반응조에는 환류 냉각기를 배치하는 것이 바람직하다. 환류 냉각기에 의하여 질소 가스를 반응조에서 방출시킬 수 있고, 물을 반응조로 되돌릴 수 있다.

[0201] 상기 반응을 거치면 반응조에 코발트 화합물이 침전한다. 상기 코발트 화합물을 회수하기 위하여 여과를 수행한다. 여과를 수행할 때 반응조에 침전한 반응 생성물을 순수로 세정한 후에 끓는점이 낮은 유기 용매(예를 들어 아세톤)를 첨가하고 나서, 상기 여과를 수행하는 것이 바람직하다.

[0202] 여과 후의 코발트 화합물을 더 건조시키는 것이 바람직하다. 예를 들어 60℃ 이상 90℃ 이하의 진공하에서 0.5시간 이상 3시간 이하 건조시킨다. 이러한 식으로 코발트 화합물을 얻을 수 있다.

[0203] 상기 반응으로 얻을 수 있는 코발트 화합물은 수산화 코발트(예를 들어 $Co(OH)_2$)를 갖는다. 여과 후의 수산화 코발트는 일차 입자가 응집된 이차 입자로서 얻을 수 있다. 또한 본 명세서에 있어서 일차 입자란 SEM(주사 전자 현미경) 등에 의하여 예를 들어 5000배로 관찰하였을 때 입계를 갖지 않는 최소 단위의 입자(덩어리)를 가리킨다. 즉 일차 입자는 입계로 둘러싸인 최소 단위의 입자를 가리킨다. 이차 입자란 상기 일차 입자가 상기 입계(일차 입자의 외주 등)의 일부를 공유하도록 응집되어 있고 쉽게 분리되지 않는 입자(다른 입자에서 독립된 입자)를 가리킨다. 즉 이차 입자는 입계를 갖는 경우가 있다.

[0204] 다음으로 리튬 화합물을 준비한다.

[0205] <리튬 화합물>

[0206] 리튬 화합물로서 수산화 리튬(예를 들어 LiOH 등), 탄산 리튬(예를 들어 Li_2CO_3), 또는 질산 리튬(예를 들어 $LiNO_3$ 등)을 들 수 있다. 특히 수산화 리튬(융점 462℃) 등 리튬 화합물 중에서는 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 니켈의 비율이 높은 양극 활물질은 코발트산 리튬 등에 비하여 양이온 혼합이 일어나기 쉽기 때문에 제 1 가열을 낮은 온도에서 수행할 필요가 있다. 그러므로 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0207] 본 실시형태에서는 코발트 화합물과 리튬 화합물을 각각 원하는 분량이 되도록 칭량하고 혼합하여 혼합물(904)을 얻는다. 혼합에는 막자사발 또는 교반 혼합기를 사용한다.

[0208] 다음으로 제 1 가열을 수행한다. 제 1 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.

[0209] 다음으로 이차 입자끼리가 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 분쇄 또는 해쇄한 혼합물을 회수한다. 또한 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 본 실시형태에서는 순도가 99.9%인 산화 알루미늄(알루미나라고도 부름)의 도가니를 사용하는 것으로 한다. 또한 가열이 종료된 재료를 회수할 때, 도가니에서 막자사발로 이동시킨 후에 회수를 수행하면 재료에 불순물이 혼입되지 않기 때문에 바람직하다. 또한 상기 막자사발도, 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 적합하다. 구체적으로는 순도가 90% 이상, 바람직하게는 순도가 99% 이상인 알루미나 막자사발을 사용하는 것이 적합하다.

[0210] 다음으로 제 2 가열을 수행한다. 제 2 가열을 수행하는 소성 장치로서는 전기로 또는 로터리 킬른로를 사용할 수 있다.

[0211] 제 2 가열 온도는 적어도 제 1 가열 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하인 것이 바람직하다. 또한 제 2 가열 시간은 1시간 이상 20시간 이하인 것이 바람직하다. 제 2 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한 구체적으로는 혼합물(904)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태로 가열하는 것이 바람직하다.

[0212] 다음으로 이차 입자들이 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 분쇄 또는 해쇄한 혼합물을 회수한다. 또한 체를 사용하여 분급하여도 좋다.

[0213] 그리고 얻어진 혼합물(905)과, 화합물(910)을 혼합한다.

[0214] <화합물(910)>

[0215] 첨가 원소원으로서는 알루미늄염, 마그네슘염, 칼슘염에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용한다. 또한 화합물

(910)은 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 염기성 탄산 마그네슘 $(MgCO_3)_3Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), 산화 칼슘, 탄산 칼슘, 수산화 칼슘에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용한다. 본 실시형태에서는 첨가 원소원으로서 알루미늄을 사용하고, 화합물(910)로서 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)을 사용한다. 첨가 원소원에 사용하는 화합물(910)의 양은 리튬 화합물의 조성 및 코발트 화합물의 조성을 고려하여 실시자가 적절히 원하는 양이 포함되도록 0.5atm% 이상 3atm% 이하의 범위에서 칭량하고 첨가하는 것이 바람직하다.

[0216] 그 후, 제 3 가열을 수행한다. 제 3 가열 온도는 적어도 제 1 가열 온도보다 높고, 700℃보다 높고 1050℃ 이하인 것이 바람직하다. 또한 제 3 가열 시간은 제 2 가열 시간보다 짧고, 1시간 이상 20시간 이하인 것이 바람직하다. 제 3 가열은 산소 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하고, 산소를 공급하면서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 예를 들어 로의 내용적 1L당 10L/분으로 한다. 또한 구체적으로는 혼합물(905)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮은 상태로 가열하는 것이 바람직하다.

[0217] 다음으로 이차 입자들이 굳어져 있는 것을 풀기 위하여 막자사발로 분쇄 또는 해쇄한 후, 분쇄 또는 해쇄한 혼합물을 회수한다. 또한 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 해쇄 공정을 가짐으로써, 양극 활물질(200A)의 입경 및/또는 형상을 더 균일화할 수 있다.

[0218] 상기 공정을 통하여 양극 활물질(200A)을 제작할 수 있다. 상기 공정에서 얻어진 양극 활물질(200A)은 Al이 첨가된 NCM이기 때문에, NCMA라고 불리는 경우도 있다.

[0219] 또한 도 9에 나타낸 흐름도에는 리튬 화합물과 혼합한 후에 첨가물인 알루미늄을 첨가하는 예를 나타내었지만, 특별히 한정되지 않고, 공침법으로 첨가물인 알루미늄을 첨가할 수도 있다. 공침법으로 첨가물인 알루미늄을 첨가하는 경우에는, 황산 알루미늄, 염화 알루미늄, 질산 알루미늄, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 공침법으로 첨가물인 마그네슘을 첨가하는 경우에는, 황산 마그네슘, 염화 마그네슘, 질산 마그네슘, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다.

[0220] 공침법을 수행하는 공침 장치에 대하여 이하에서 설명한다.

[0221] 도 10에 나타낸 공침법 합성 장치(170)는 반응조(171)를 갖고, 반응조(171)는 반응 용기를 갖는다. 상기 공침법 합성 장치(170)의 하부에는 세퍼러블 플라스크를 사용하고 상부에는 세퍼러블 커버를 사용하는 것이 바람직하다. 세퍼러블 플라스크는 원통형이어도, 원형이어도 좋다. 원통형인 경우, 세퍼러블 플라스크의 밑면은 평평하다. 또한 세퍼러블 커버의 적어도 하나의 도입구를 사용하여, 반응조(171) 내의 분위기를 제어할 수 있다. 예를 들어 상기 분위기는 질소를 갖는 것이 바람직하다. 그 경우, 반응조(171) 내에 질소를 플로시키는 것이 바람직하다. 또한 질소를 반응조(171) 내의 수용액(192) 중에서 버블링시키는 것이 바람직하다. 공침법 합성 장치(170)는 세퍼러블 커버의 적어도 하나의 도입구와 접속된 환류 냉각기를 가져도 좋고, 이 환류 냉각기에 의하여 반응조(171) 내의 분위기 가스, 예를 들어 질소를 배출시키고, 물을 반응조(171)로 되돌릴 수 있다. 반응조(171) 내의 분위기에는 열처리에 기인하는 열분해 반응으로 발생하는 가스를 배출하기 위하여 필요한 양의 기류가 흐르는 것이 바람직하다.

[0222] 또한 도 9 및 도 10을 사용하여, 도 9에서 쇄선으로 둘러싼 공침법의 순서에 대하여 설명한다.

[0223] 우선 반응조(171)에 수용액(894)(킬레이트제)을 넣고 나서, 혼합액(901)과 수용액(892)(알칼리 용액)을 반응조(171)에 적하한다. 도 3에서의 수용액(192)은 적하가 시작된 상태의 것을 나타내었다. 또한 수용액(894)은 충전액이라고 기재하는 경우가 있다. 충전액을 조정액이라고 기재하는 경우가 있고, 반응 전의 수용액, 즉 초기 상태의 수용액을 가리키는 경우가 있다.

[0224] 도 10에 나타낸 공침법 합성 장치(170)의 그 이외의 구성에 대하여 설명한다. 공침법 합성 장치(170)는 교반부(172), 교반 모터(173), 온도계(174), 탱크(175), 관(176), 펌프(177), 탱크(180), 관(181), 펌프(182), 탱크(186), 관(187), 펌프(188), 및 제어 장치(190) 등을 갖는다.

[0225] 교반부(172)는 반응조(171) 내의 수용액(192)을 교반할 수 있고, 또한 교반부(172)를 회전시키기 위한 동력원으로서 교반 모터(173)를 갖는다. 교반부(172)는 패들형의 교반 날개(패들 날개라고 기재함)를 갖고, 패들 날개는 2장 이상 6장 이하의 날개를 갖고 상기 날개는 40℃ 이상 70℃ 이하의 경사를 가져도 좋다.

[0226] 온도계(174)는 수용액(192)의 온도를 측정할 수 있다. 반응조(171)의 온도는 수용액(192)의 온도가 일정하게 되도록 열전 소자를 사용하여 제어할 수 있다. 열전 소자로서는 예를 들어 펠티에 소자가 있다. 나타내지 않았지만, pH 측정계도 반응조(171) 내에 배치되고 수용액(192)의 pH를 측정할 수 있다.

[0227] 각 탱크는 상이한 원료 수용액을 저류할 수 있다. 예를 들어 각 탱크에는 혼합액(901) 및 수용액(892)을 채울 수 있다. 충전액으로서 기능하는 수용액(894)으로 채워진 탱크를 준비하여도 좋다. 각 탱크에는 펌프가 제공되고 상기 펌프를 사용함으로써 관을 통하여 반응조(171)에 원료 수용액을 적하할 수 있다. 각 펌프에 의하여 원료 수용액의 적하량, 즉 송액량을 제어할 수 있다. 펌프 이외에 관(176)에 밸브를 제공하여 원료 수용액의 적하량, 즉 송액량을 제어하여도 좋다.

[0228] 제어 장치(190)는 교반 모터(173), 온도계(174), 펌프(177), 펌프(182), 및 펌프(188)와 전기적으로 접속되어 있고, 교반부(172)의 회전수, 수용액(192)의 온도, 각 원료 수용액의 적하량 등을 제어할 수 있다.

[0229] 교반부(172)의 회전수, 구체적으로는 패들 날개의 회전수는 예를 들어 800 rpm 이상 1200 rpm 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한 수용액(192)을 50℃ 이상 90℃ 이하로 가열하면서 상기 교반을 수행하는 것이 바람직하다. 그때 반응조(171)에 혼합액(901)을 일정한 속도로 적하하는 것이 바람직하다. 물론 패들 날개의 회전수는 특정한 회전수에 한정되지 않고 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어 반응조(171) 내의 액량에 따라 회전수를 변화시킬 수 있다. 또한 혼합액(901) 등의 적하 속도도 조절할 수 있다. 반응조(171)의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 상기 적하 속도를 조절하는 것이 바람직하다. 또한 혼합액(901)을 적하하여, 원하는 pH값에서 변동하였을 때 수용액(892)의 적하를 수행하도록 적하 속도를 제어하여도 좋다. 상기 pH값은 9.0 이상 11.0 이하, 바람직하게는 9.8 이상 10.3 이하의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0230] 상기 공정을 거치면 반응조(171)에 반응 생성물이 침전한다. 반응 생성물은 코발트 화합물을 갖는다. 상기 반응을 공침전 또는 공침이라고 기재할 수 있고, 상기 공정을 공침 공정이라고 기재하는 경우가 있다.

[0231] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합될 수 있다.

[0232] (실시형태 3)

[0233] 휠 수 있는 이차 전지의 제작예에 대하여 도 11, 도 12, 및 도 13을 참조하여 설명한다.

[0234] 도 11의 (A) 및 (B)는 필름인 외장체의 방향을 변경하여 엠보싱 형상의 가공을 2번 수행함으로써 얻어지는 교차 파형의 일례를 나타낸 조감도이다.

[0235] 구체적으로는 필름인 외장체에 대하여 제 1 방향에서 물결 모양 엠보싱 가공을 수행하고 나서, 외장체를 제 1 방향에서 90° 회전시킨 제 2 방향에서 물결 모양 엠보싱 가공을 수행함으로써 도 11의 (A) 및 (B)에 나타낸 엠보싱 형상(교차 파형이라고 부를 수 있음)을 갖는 필름(61)을 얻을 수 있다. 또한 도 11의 (A)에 나타낸 교차 파형을 갖는 필름(61)은, 1장의 필름(61)으로 이차 전지를 제작할 때 사용하는 외형을 나타내고, 파선부를 따라 반으로 접은 상태로 사용할 수 있다. 또한 도 11의 (B)에 나타낸 교차 파형을 갖는 복수의 필름(필름(62), 필름(63))은 2장의 필름(필름(62), 필름(63))으로 이차 전지를 제작할 때 사용하는 외형을 나타내고, 필름(62)과 필름(63)을 중첩시켜 사용할 수 있다.

[0236] 또한 외장체에 대하여 파형의 엠보싱 가공을 제 1 방향에서 1번만 수행함으로써 얻어지는 것이 도 1의 (C)의 외장체이다.

[0237] 엠보싱 롤을 사용하여 가공함으로써 장치를 소형화할 수 있다. 또한 필름을 절단하지 않은 상태로 가공할 수 있기 때문에, 양산성이 우수하다. 또한 엠보싱 롤을 사용한 가공에 한정되지 않고, 예를 들어 표면에 요철이 형성된 한 쌍의 엠보싱 플레이트를 필름에 프레스함으로써 필름을 가공하여도 좋다. 이때 엠보싱 플레이트의 한쪽은 평탄하여도 좋고, 여러 번으로 나누어 가공하여도 좋다.

[0238] 상술한 이차 전지의 구성예에서는, 이차 전지의 한쪽 면의 외장체와 다른 쪽 면의 외장체가 같은 엠보싱 형상을 갖는 예를 나타내었지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 구성은 이에 한정되지 않는다. 예를 들어 이차 전지의 한쪽 면의 외장체에 엠보싱 형상을 갖고 다른 쪽 면의 외장체에 엠보싱 형상을 갖지 않는 이차 전지로 할 수 있다. 또한 이차 전지의 한쪽 면의 외장체와 다른 쪽 면의 외장체가 상이한 엠보싱 형상을 가져도 좋다.

[0239] [이차 전지의 제작 방법예]

[0240] 이하에서는 이차 전지(10)로서 특히 이차 전지를 사용한 경우의 제작 방법의 일례에 대하여 설명한다. 또한 상술한 내용과 중복되는 부분에 대해서는 설명을 생략하는 경우가 있다.

[0241] 여기서는 필름 단면이 파형을 갖는 외장체(11)를 중앙에서 접어 2개의 단부를 중첩시키고 접착층으로 3변을 밀봉하는 방법을 사용한다.

[0242] 파형으로 가공된 외장체(11)를 접어 도 12의 (A)에 나타낸 상태로 한다.

[0243] 또한 도 12의 (B)에 나타낸 바와 같이 이차 전지를 구성하는 양극 집전체(72), 세퍼레이터(73), 음극 집전체(74)를 적층한 것을 준비한다. 또한 나타내지 않았지만, 양극 집전체(72)의 표면의 일부에는 양극 활물질층이 형성된다. 또한 음극 집전체(74)의 표면의 일부에는 음극 활물질층인 리튬 금속막이 형성된다. 또한 여기서는 설명의 간략화를 위하여, 양극 활물질층이 형성된 양극 집전체(72), 세퍼레이터(73), 음극 활물질층이 형성된 음극 집전체(74)를 조합한 하나의 적층을 외장체(외장체 필름이라고도 부름)로 구성되는 공간 내에 수납하는 예를 나타내었지만, 이차 전지의 용량을 크게 하기 위하여 복수의 조합을 중첩시킨 것을 외장체로 구성되는 공간 내에 수납한다.

[0244] 그리고 도 12의 (C)에 나타낸 밀봉층(75)을 갖는 리드 전극(76)을 2개 준비한다. 리드 전극(76)은 리드 단자, 탭이라고도 불리고, 이차 전지의 양극 또는 음극을 외장체의 외측으로 리드하기 위하여 제공된다. 리드 전극(76)으로서 예를 들어 양극 리드에는 알루미늄을 사용하고, 음극 리드에는 니켈 도금된 구리를 사용한다.

[0245] 그리고 양극 리드와, 양극 집전체(72)의 돌출부를 초음파 용접에 의하여 전기적으로 접속한다. 또한 음극 리드와, 음극 집전체(74)의 돌출부를 초음파 용접에 의하여 전기적으로 접속한다.

[0246] 그리고 전해액을 넣기 위한 1변을 남기고 외장체(11)의 2변에 대하여 상술한 방법을 사용하여 열 압착을 수행하여 접합부(33)를 형성한다. 그리고 감압하 또는 불활성 분위기하에서 원하는 양의 전해액을, 주머니 형상으로 된 외장체(11)의 내측에 적하한다. 그리고 마지막으로, 열 압착을 하지 않고 남아 있던 외장체의 주연에 대하여 열 압착을 수행하여, 접합부(34)를 형성한다. 열 압착할 때, 리드 전극에 제공된 밀봉층(75)도 녹아 리드 전극과 외장체(11) 사이가 고정된다.

[0247] 이러한 식으로 도 12의 (D)에 나타낸 이차 전지(10)를 제작할 수 있다.

[0248] (실시형태 4)

[0249] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 전자 기기에 대하여 도 13 및 도 14를 사용하여 설명한다.

[0250] 도 13의 (A)에 나타낸 전자 기기(6500)는 스마트폰으로서 사용할 수 있는 휴대 정보 단말기이다.

[0251] 전자 기기(6500)는 하우징(6501), 표시부(6502a), 전원 버튼(6503), 버튼(6504), 스피커(6505), 및 마이크로폰(6506)을 적어도 갖는다. 표시부(6502a)는 터치 패널 기능을 갖는다.

[0252] 또한 전자 기기(6500)는 힌지부(6519)에서 접을 수 있다. 따라서 표시부(6502a)의 일부(도 13의 (A)에 나타낸 점선 부분)가 표시부(6502a)의 굴곡부가 되고, 표시부(6502a)의 굴곡부와 중첩되는 제 1 배터리(6518a)의 굴곡부 또는 제 2 배터리(6518b)의 굴곡부와 중첩된다. 제 1 배터리(6518a) 및 제 2 배터리(6518b) 중 한쪽 또는 양쪽을 휘는 전지로 한 경우에 힌지부(6519)는 곡률 반경이 10mm 이상 60mm 이하인 범위에서 이차 전지의 휨을 제어할 수도 있다.

[0253] 도 13의 (B)는 하우징(6501)의 마이크로폰(6506) 측의 단부를 포함하는 단면 개략도이다.

[0254] 하우징(6501)의 표시면 측에는 투광성을 갖는 보호 부재(6510)가 제공되고, 하우징(6501)과 보호 부재(6510)로 둘러싸인 공간 내에 표시 패널(6511), 광학 부재(6512), 터치 센서 패널(6513), 인쇄 기판(6517), 제 1 배터리(6518a)가 배치된다.

[0255] 보호 부재(6510)에는 표시 패널(6511), 광학 부재(6512), 및 터치 센서 패널(6513)이 접착층(나타내지 않았음)에 의하여 고정되어 있다.

[0256] 표시부(6502a)보다 외측의 영역에서 표시 패널(6511)의 일부가 접히고, 이 접힌 부분에 FPC(6515)가 접속되어 있다. FPC(6515)에는 IC(6516)가 실장되어 있다. FPC(6515)는 인쇄 기판(6517)에 제공된 단자에 접속되어 있다.

[0257] 표시 패널(6511)에는 플렉시블 디스플레이를 적용할 수 있다. 플렉시블 디스플레이는 복수의 가요성을 갖는 필름을 사용하여 구성되고, 매트릭스상으로 배치된 복수의 발광 소자를 사용한다. 발광 소자로서는 OLED(Organic Light Emitting Diode), QLED(Quantum-dot Light Emitting Diode)로 대표되는 EL 소자(EL 디바이스라고도 함)를 사용하는 것이 바람직하다. EL 소자가 갖는 발광 물질로서는 형광을 방출하는 물질(형광 재료), 인광을 방출하는 물질(인광 재료), 무기 화합물(퀀텀닷(quantum dot) 재료), 열 활성화 지연 형광을 나타내는 물질(열 활성화 지연 형광(TADF 재료)을 들 수 있다. 또한 발광 소자로서 마이크로 LED 또는 미니 LED로 대표되는 LED를

사용할 수도 있다. LED에 특별한 한정은 없고, 예를 들어 양자 우물 접합을 갖는 마이크로 LED, 나노 칼럼을 사용한 LED를 사용하여도 좋다. LED의 광이 사출되는 영역의 면적은 $1mm^2$ 이하인 것이 바람직하고, $10000\mu m^2$ 이하인 것이 더 바람직하고, $3000\mu m^2$ 이하인 것이 더 바람직하고, $700\mu m^2$ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한 상기 영역의 면적은 $1\mu m^2$ 이상인 것이 바람직하고, $10\mu m^2$ 이상인 것이 더 바람직하고, $100\mu m^2$ 이상인 것이 더 바람직하다. 또한 본 명세서에 있어서, 광을 사출하는 영역의 면적이 $10000\mu m^2$ 이하인 LED를 마이크로 LED라고 기재하는 경우가 있다. 또한 광을 사출하는 영역의 면적이 $10000\mu m^2$보다 큰 LED를 미니 LED라고 기재하는 경우가 있다. 예를 들어 가요성을 갖는 기판에 복수의 발광 다이오드 칩을 등간격으로 나란히 배치하여 하나의 화소 영역을 구성한다. 또한 광학 필름을 별도로 제공하여도 좋다. 예를 들어 표시부에 사용하는 발광 다이오드 칩으로서 자외광을 발하는 발광 소자를 사용하는 경우에는, 색 변환층을 제공하여 풀 컬러 표시로 할 수 있다. 발광 방향의 광의 경로에 색 변환층을 제공하는 것이 바람직하고, 발광 방향을 2방향으로 하는 경우에는, 발광 다이오드 칩을 사이에 끼워 2개의 색 변환층(또는 색 변환 필름)을 제공한다. 위치 맞춤이 중요하기 때문에, 색 변환층(또는 색 변환 필름)을 가요성 기판(810)과 수지 사이에 제공하는 것이 바람직하다. 또한 백색 발광 다이오드 칩을 사용하여 컬러 필터를 제공함으로써 풀 컬러 표시로 하여도 좋다.

[0258] 플렉시블 디스플레이를 사용함으로써, 하우징(6501)의 내부 공간을 유효하게 이용하여 매우 가벼운 전자 기기를 실현할 수 있다. 또한 표시 패널(6511)이 매우 얇기 때문에 전자 기기의 두께를 늘리지 않고 대용량 제 1 배터리(6518a)를 탑재할 수도 있다.

[0259] 또한 전자 기기(6500)는 대용량 배터리를 사용하기 때문에 커버부(6520) 내부에 제 2 배터리(6518b)를 제공하는 구성으로 하고, 접속 부분은 나타내지 않았지만, 제 1 배터리(6518a)와 제 2 배터리(6518b)를 전기적으로 접속시킨다.

[0260] 또한 표시 패널(6511)의 일부를 접어 화소부의 이면 측에 FPC(6515)와의 접속부를 배치함으로써 슬림 베젤의 전자 기기를 실현할 수 있다.

[0261] 제 1 배터리(6518a) 및 제 2 배터리(6518b) 중 한쪽 또는 양쪽에 본 발명의 일 형태의 휘어지는 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기(6500)의 일부를 접어 소형화시킴으로써 휴대성이 우수한 전자 기기(6500)를 실현할 수 있다.

[0262] 도 14의 (A)는 도 13의 (A)의 도면에서 점선 부분을 접은 상태를 나타낸 사시도이다. 전자 기기(6500)는 반으로 접을 수 있고, 표시부(6502a) 및 제 2 배터리(6518b)를 반복적으로 접을 수 있다.

[0263] 또한 도 14의 (A)는 접을 때 커버부(6520)가 슬라이드된 부분에 제 2 표시부(6502b)를 갖는 구성을 나타내었다. 반으로 접은 상태이어도 사용자가 제 2 표시부(6502b)를 봄으로써, 간단한 시각 표시 또는 메일 수신의 연락 표시를 확인할 수도 있다.

[0264] 또한 도 14의 (B)는 전자 기기(6500)를 접은 상태에서의 커버부의 단면 상태를 모식적으로 나타낸 것이다. 도 14의 (B)에서는 간략화를 위하여 하우징(6501)의 내부는 나타내지 않았다.

[0265] 도 14의 (B)에서는 힌지부(6519)를 연결부라고 부를 수도 있고, 복수의 주상체가 연결된 구조의 예에 한정되지 않고 다양한 형태로 할 수 있다. 특히 표시부(6502a) 및 제 2 배터리(6518b)를 만곡시킬 수 있는 기구를 갖는 것이 바람직하다. 또한 힌지부(6519)가 표시부(6502a)의 굴곡부의 위치 및 제 2 배터리(6518b)의 굴곡부의 위치를 결정하여, 그 부분에서의 시뢰성의 저하가 문제가 될 우려가 있지만, 실시형태 1에 나타낸 이차 전지를 제 2 배터리(6518b)에 적용함으로써 신뢰성의 저하를 방지할 수 있다.

[0266] 또한 커버부(6520)의 내부에는 하나의 제 2 배터리(6518b)를 나타내었지만, 복수로 구성하여도 좋다. 또한 커버부(6520)의 내부에는 제 2 배터리(6518b)의 충전 제어 회로 또는 무선 충전 회로가 있어도 좋다.

[0267] 커버부(6520)는 하우징(6501)과 일부 고정하고 있고, 힌지부(6519)와 중첩되는 부분과 접을 때 슬라이드되는 제 2 표시부(6502b)와 중첩되는 부분과는 고정하지 않은 예로 한다.

[0268] 또한 커버부(6520)는 하우징(6501)에 고정하지 않아도 되고, 탈착할 수 있도록 하여도 좋다. 대용량을 필요하지 않은 경우에는 커버부(6520)를 탈착하여 제 1 배터리(6518a)를 사용함으로써, 전자 기기(6500)를 사용할 수 있다. 또한 탈착한 제 2 배터리(6518b)를 충전해 두면, 제 2 배터리(6518b)를 제 1 배터리(6518a)와 다시 접속시켰을 때, 제 1 배터리(6518a)를 보충할 수도 있다. 따라서 커버부(6520)를 모바일 배터리로서 사용할 수도

있다.

[0269] 또한 도 14의 (A) 및 (B)에서는 표시부(6502a)의 표시면이 내측이 되도록 반으로 접는 예를 나타내었지만, 특별히 한정되지 않고, 힌지부(6519)의 구성에 따라서는 외측이 되도록 반으로 접는 것도 가능하게 하여도 좋다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 음극에 리튬 금속막을 사용함으로써 반으로 접은 상태, 즉 이차 전지를 휜 상태에서 충방전을 수행하여도 전위의 편차를 저감할 수 있다.

[0270] 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 반복적인 변형에 대한 신뢰성이 높기 때문에 이러한 접을 수 있는(폴더블이라고도 함) 기기에 적합하게 사용할 수 있다.

[0271] 본 실시형태는 적어도 그 일부를 본 명세서에 기재하는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0272] (실시형태 5)

[0273] 실시형태 4에서는 스마트폰의 예에 대하여 설명하였지만, 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 일 형태의 전자 기기에 대하여 도 15를 사용하여 설명한다.

[0274] 도 15의 (A)는 본 명세서에 개시되는 이차 전지를 적어도 하나의 부품으로서 실장하여 제작된 폴더블 퍼스널 컴퓨터 또는 폴더블 태블릿 단말기를 나타낸 것이고, 외관의 일례를 나타낸 것이다.

[0275] 도 15의 (A)에는 제 1 하우징(3001a)과, 제 2 하우징(3001b)과, 제 1 하우징(3001a)과 제 2 하우징(3001b) 사이의 힌지부(3006)가 제공되고, 도면 중의 점선의 영역에서 접히고, 개폐 가능한 구조를 나타내었다. 또한 주변부(3002)는 표시부의 주변을 둘러싸도록 고무 부재를 사용하여 보호되어 있다.

[0276] 또한 주변부(3002)의 고무 부재는 개구를 갖고, 표시부의 개구와 센서부(3005)의 개구를 갖는다. 센서부(3005)에는 렌즈를 포함하는 광학계와 촬상 소자가 제공되고, 사용자의 화상을 촬상할 수 있다. 촬상 소자로서는, CCD 카메라 또는 CMOS 카메라를 사용할 수 있다. 또한 이들 카메라와 적외선 카메라를 조합하여 사용하여도 좋다. 적외선 카메라는 피사체의 온도가 높을수록 출력 레벨이 높아지기 때문에, 사람 또는 동물의 생체를 검지하거나 추출할 수 있다. 촬상 소자로서 거리 화상 센서를 제공하여도 좋고, 사용자를 촬상함으로써 생체 인증용 센서로서 사용할 수도 있다.

[0277] 사용자가 제 1 하우징(3001a)과 제 2 하우징(3001b) 사이의 거리를 변화시켜 개폐하는 경우에는 도면 중의 점선 부분에서 접히기 때문에, 표시부를 하나의 표시 영역으로서 사용하는 경우에는 복수의 가요성 필름을 사용하여 표시부가 구성되는 것이 바람직하다. 또한 필름은 유기 재료에 한정되지 않고, 예를 들어 가요성을 갖는 얇은 유리 기판을 사용하여도 좋다.

[0278] 표시부는 복수의 가요성 필름을 사용하여 구성되고, 매트릭스상으로 배치된 복수의 발광 소자를 사용한다.

[0279] 발광 소자로서는 OLED, QLED로 대표되는 EL 소자(EL 디바이스라고도 함)를 사용하는 것이 바람직하다. EL 소자가 갖는 발광 물질로서는 형광을 발하는 물질(형광 재료), 인광을 발하는 물질(인광 재료), 무기 화합물(퀀텀닷 재료), 열 활성화 지연 형광을 나타내는 물질(열 활성화 지연 형광(TADF 재료)을 들 수 있다. 또한 발광 소자로서 마이크로 LED로 대표되는 LED를 사용할 수도 있다.

[0280] 표시부를 3개의 표시 영역으로 나눌 수 있고, 제 1 하우징(3001a)과 중첩되는 표시 영역(3003a)과, 제 2 하우징(3001b)과 중첩되는 표시 영역(3003b)과, 힌지부(3006)와 중첩되는 표시 영역(3003c)을 갖는다.

[0281] 또한 표시부가 터치 입력 기능을 가져도 좋고, 도 15의 (A)에는 키보드의 표시 버튼(3004)을 표시시키는 예를 나타내었다.

[0282] 또한 수광 소자를 터치 센서로서 사용하는 경우, 수광 소자를 사용하여 대상물의 터치 조작을 검출할 수 있다.

[0283] 또한 표시부에 발광 소자와 수광 소자의 양쪽을 제공하여도 좋고, 수광 소자를 사용하여 화상을 촬상할 수 있다. 예를 들어 수광 소자를 이미지 센서로서 사용할 수 있다. 이미지 센서로서의 기능을 사용하여 지문, 장문으로 대표되는 생체 정보에 따른 데이터를 취득할 수 있다. 즉 표시부에 생체 인증용 센서를 내장시킬 수 있다. 표시부가 생체 인증용 센서를 내장함으로써, 표시부와는 별도로 생체 인증용 센서를 제공하는 경우에 비하여 전자 기기의 부품 점수를 적게 할 수 있기 때문에, 전자 기기의 소형화 및 경량화가 가능하다. 표시부가 생체 인증용 센서를 내장하는 경우에는, 도 15의 (A)에 나타낸 센서부(3005)는 제공하지 않아도 된다.

[0284] 수광 소자로서는 예를 들어 pn형 또는 pin형 포토다이오드를 사용할 수 있다. 수광 소자는 수광 소자에 입사하는 광을 검출하고 전하를 발생시키는 광전 변환 소자(광전 변환 디바이스라고도 함)로서 기능한다. 수광 소자

에 입사하는 광의 양에 따라 수광 소자로부터 발생하는 전하량이 결정된다.

[0285] 특히 수광 소자로서, 유기 화합물을 포함하는 층을 갖는 유기 포토다이오드를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 포토다이오드는 박형화, 경량화, 및 대면적화가 용이하고, 형상 및 디자인의 자유도가 높기 때문에, 다양한 장치에 적용할 수 있다.

[0286] 도 15의 (A)는 표시부가 제공되어 있는 측에서 본 외관도이고, 도 15의 (B)는 도 15의 (A)와 상이한 시선에서 본 외관도이다.

[0287] 도 15의 (B)에서는 제 1 하우징(3001a) 및 제 2 하우징(3001b)에 내장되어 있는 이차 전지(3007)를 점선으로 나타내었다.

[0288] 제 1 하우징(3001a)과 제 2 하우징(3001b)의 양쪽에 이차 전지(3007)를 내장시킴으로써 용량이 더 큰 이차 전지를 설치할 수 있다.

[0289] 도 15의 (C)는 내장되어 있는 가요성을 갖는 이차 전지(3007)의 외관의 일례를 나타낸 것이다. 본 실시형태에서는 적어도 일부, 구체적으로는 점선으로 나타낸 영역을 굴곡부로서 휠 수 있는 가요성을 갖는 이차 전지(3007)를 사용한다. 이차 전지(3007)의 굴곡부는 표시부의 일부인 표시 영역(3003b)과 중첩된다.

[0290] 가요성을 갖는 이차 전지(3007)로서는, 실시형태 1에서 설명한 휠 수 있는 전지(음극에 리튬 금속막을 사용하고 집전체가 슬라이드하는 구성)를 사용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 음극에 리튬 금속막을 사용함으로써 반으로 접은 상태, 즉 이차 전지를 휜 상태에서 충방전을 수행하여도 전위의 편차를 저감할 수 있다. 가요성을 갖는 이차 전지(3007)는 도 12에 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법에 따라 제작하고, 이차 전지의 제어 회로부와 전기적으로 접속하기 위한 탭부(3008), 탭부(3009)를 갖는다.

[0291] 또한 가요성을 갖는 이차 전지는 본 실시형태에 나타낸 폴더블 퍼스널 컴퓨터 또는 폴더블 태블릿 단말기에 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV)로 대표되는 차량용 이차 전지에 사용할 수도 있다. 또한 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함하는 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 선박, 잠수함, 항공기, 로켓, 인공위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 또는 우주선에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 장소를 불문하고 내장하는 공간에 맞추어 휘어지는 이차 전지를 설치할 수 있다. 예를 들어 인공위성의 내부에서 태양 전지의 패널을 폴더블 구조로 하는 경우, 접는 부분에 실시형태 1에서 설명한 휠 수 있는 전지를 사용할 수 있다.

[0292] 도 16의 (A)에는 우주용 기기의 일례로서 인공위성(6800)을 나타내었다. 인공위성(6800)은 기체(6801)와, 태양 전지판(6802)과, 안테나(6803)와, 이차 전지(6805)를 갖는다. 태양 전지판은 태양 전지 모듈이라고 불리는 경우가 있다.

[0293] 태양 전지판(6802)에 태양광이 조사됨으로써 인공위성(6800)이 동작하기 위하여 필요한 전력이 생성된다. 그러나 예를 들어 태양 전지판에 태양광이 조사되지 않는 상황, 또는 태양 전지판에 조사되는 태양광의 광량이 적은 상황에서는 생성되는 전력이 낮아진다. 따라서 인공위성(6800)이 동작하기 위하여 필요한 전력이 생성되지 않을 가능성이 있다. 생성되는 전력이 낮은 상황에서도 인공위성(6800)을 동작시키기 위하여, 인공위성(6800)에 이차 전지(6805)를 제공하는 것이 좋다.

[0294] 인공위성(6800)은 신호를 생성할 수 있다. 상기 신호는 안테나(6803)를 통하여 송신되고, 예를 들어 지상에 제공된 수신기 또는 다른 인공위성이 신호를 수신할 수 있다. 인공위성(6800)이 송신한 신호를 수신함으로써, 예를 들어 상기 신호를 수신한 수신기의 위치를 측정할 수 있다. 이러한 식으로 인공위성(6800)은 예를 들어 위성 측위 시스템을 구성할 수 있다.

[0295] 또는 인공위성(6800)은 센서를 갖는 구성으로 할 수 있다. 예를 들어 가시광 센서를 갖는 구성으로 함으로써, 인공위성(6800)은 지상에 제공된 물체에 맞아 반사된 태양광을 검출하는 기능을 가질 수 있다. 또는 열 적외 센서를 갖는 구성으로 함으로써, 인공위성(6800)은 지표로부터 방출되는 열 적외선을 검출하는 기능을 가질 수 있다. 이러한 식으로 인공위성(6800)은 예를 들어 지구 관측 위성으로서의 기능을 가질 수 있다.

[0296] 도 16의 (B)에는 우주용 기기의 일례로서 솔라 세일(solar sail)(태양 돛이라고도 함)을 갖는 탐사기(6900)를 나타내었다. 탐사기(6900)는 기체(6901)와, 솔라 세일(6902)과, 이차 전지(6905)를 갖는다. 태양으로부터 나온 광자들이 솔라 세일(6902)의 표면에 부딪히면 솔라 세일(6902)에 운동량이 전달된다. 그러므로 솔라 세일

(6902)의 표면은 반사율이 높은 박막을 갖는 것이 바람직하고, 태양의 방향에 면하는 것이 바람직하다.

[0297] 또한 솔라 세일(6902)은 대기권 밖으로 나갈 때까지 작게 접힌 상태이고, 지구의 대기권 밖(우주 공간)에서는 도 16의 (B)에 나타낸 바와 같이 큰 시트상으로 전개된다. 그러므로 솔라 세일(6902)에 탑재되는 이차 전지(6905)로서, 본 발명의 일 형태의 휠 수 있는 이차 전지를 사용하는 것이 바람직하다.

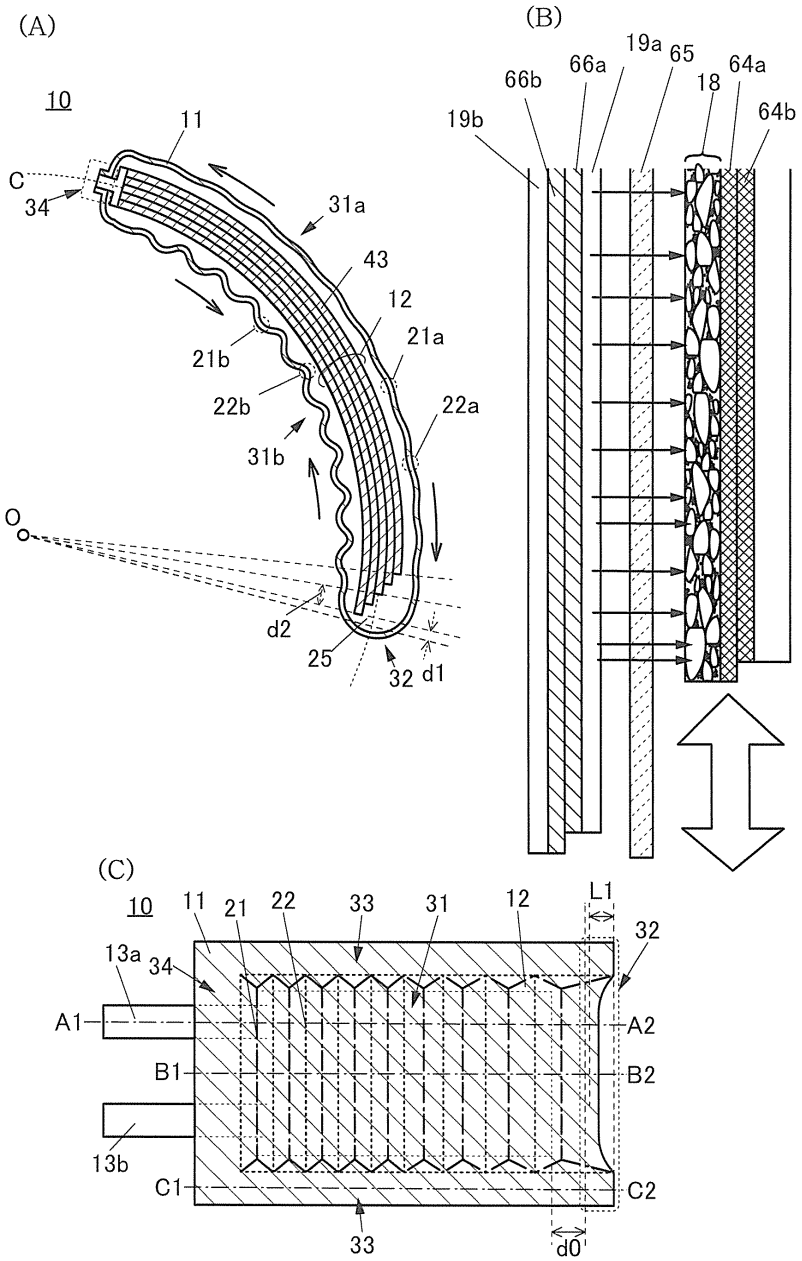
[0298] 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합될 수 있다.

부호의 설명

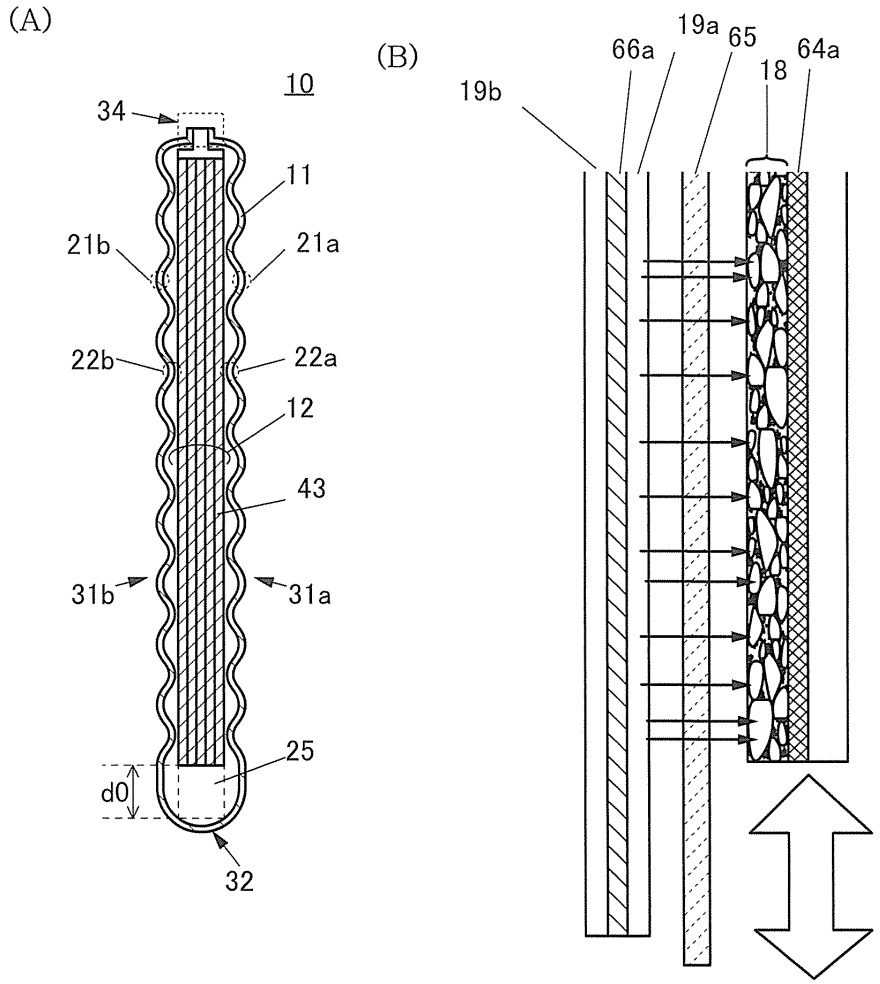
[0299] 10: 이차 전지, 11: 외장체, 12: 적층체, 13a: 리드 전극, 13b: 리드 전극, 18: 양극 활물질층, 19a: 음극 활물질층, 19b: 음극 활물질층, 21: 능선, 22: 곡선, 25: 공간, 31a: 부분, 31b: 부분, 31: 부분, 32: 꺾음부, 33: 접합부, 34: 접합부, 43: 전극, 61: 필름, 62: 필름, 63: 필름, 64a: 양극 집전체, 64b: 양극 집전체, 64c: 양극 집전체, 64d: 양극 집전체, 65: 세퍼레이터, 66a: 음극 집전체, 66b: 음극 집전체, 66c: 음극 집전체, 66d: 음극 집전체, 72: 양극 집전체, 73: 세퍼레이터, 74: 음극 집전체, 75: 밀봉층, 76: 리드 전극, 100: 양극 활물질, 110: 이차 전지, 111: 외장체, 112: 적층체, 118a: 양극 활물질층, 118b: 양극 활물질층, 119a: 음극 활물질층, 119b: 음극 활물질층, 143: 전극, 164: 양극 집전체, 166: 음극 집전체, 170: 공침법 합성 장치, 171: 반응조, 172: 교반부, 173: 교반 모터, 175: 탱크, 176: 관, 177: 펌프, 180: 탱크, 181: 관, 182: 펌프, 186: 탱크, 187: 관, 188: 펌프, 190: 제어 장치, 192: 수용액, 200A: 양극 활물질, 810: 기판, 890: 수용액, 892: 수용액, 893: 수용액, 894: 수용액, 901: 혼합액, 902: 혼합액, 903: 혼합물, 904: 혼합물, 905: 혼합물, 3001a: 제 1 하우징, 3001b: 제 2 하우징, 3002: 주변부, 3003a: 표시 영역, 3003b: 표시 영역, 3003c: 표시 영역, 3004: 표시 버튼, 3005: 센서부, 3006: 힌지부, 3007: 이차 전지, 3008: 탭부, 3009: 탭부, 6500: 전자 기기, 6501: 하우징, 6502a: 표시부, 6502b: 제 2 표시부, 6503: 전원 버튼, 6504: 버튼, 6505: 스피커, 6506: 마이크로폰, 6510: 보호 부재, 6511: 표시 패널, 6512: 광학 부재, 6513: 터치 센서 패널, 6515: FPC, 6516: IC, 6517: 인쇄 기판, 6518a: 제 1 배터리, 6518b: 제 2 배터리, 6519: 힌지부, 6520: 커버부, 6800: 인공위성, 6801: 기체, 6802: 태양 전지판, 6803: 안테나, 6805: 이차 전지, 6900: 탐사기, 6901: 기체, 6902: 솔라 세일, 6905: 이차 전지

도면

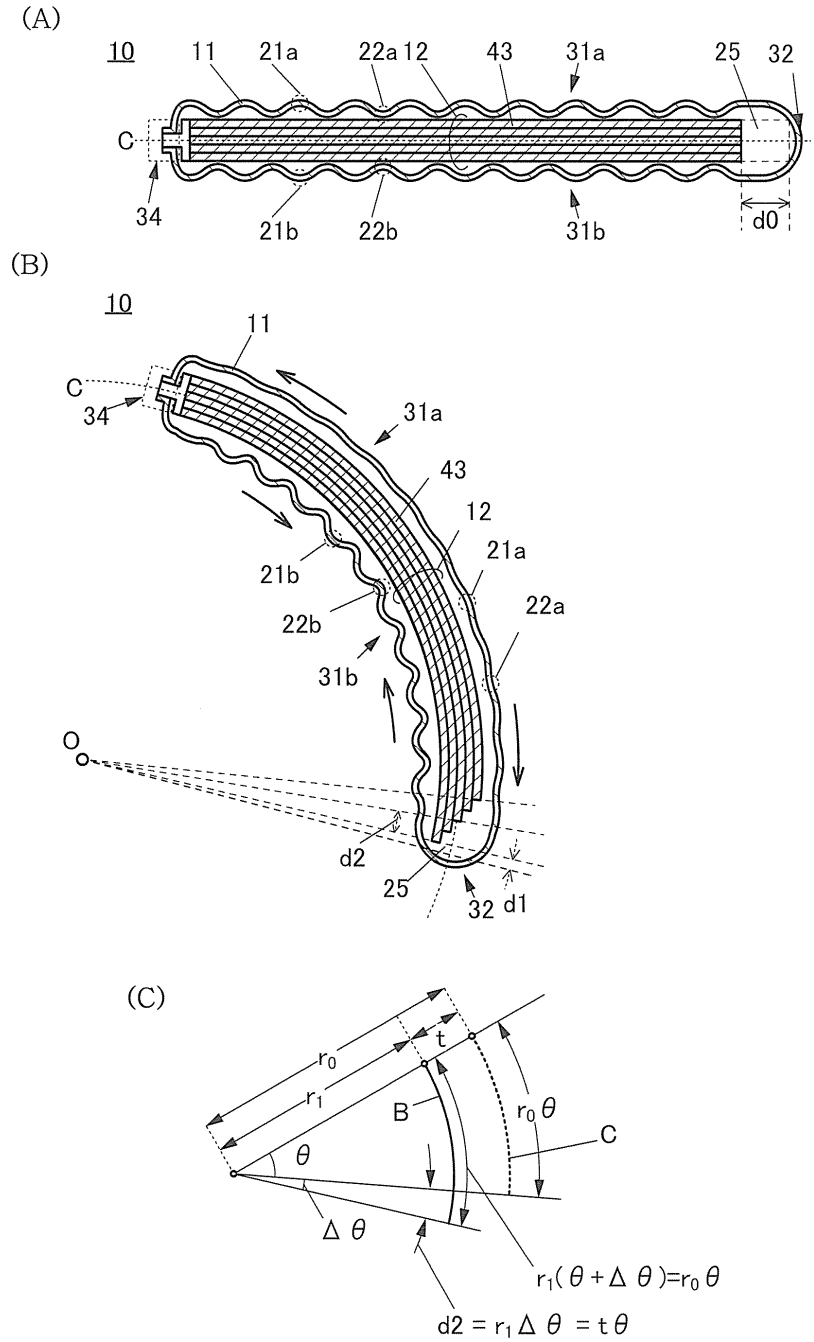
도면1


(A)
10
11
C
34
31a
43
12
21a
21b
22b
22a
31b
O
d2
25
32
d1
(B)
19a
65
66a
66b
18
64a
64b
19b
(C)
10
11
21
22
33
31
12
L1
32
13a
34
A1
A2
B1
B2
13b
C1
C2
33
d0

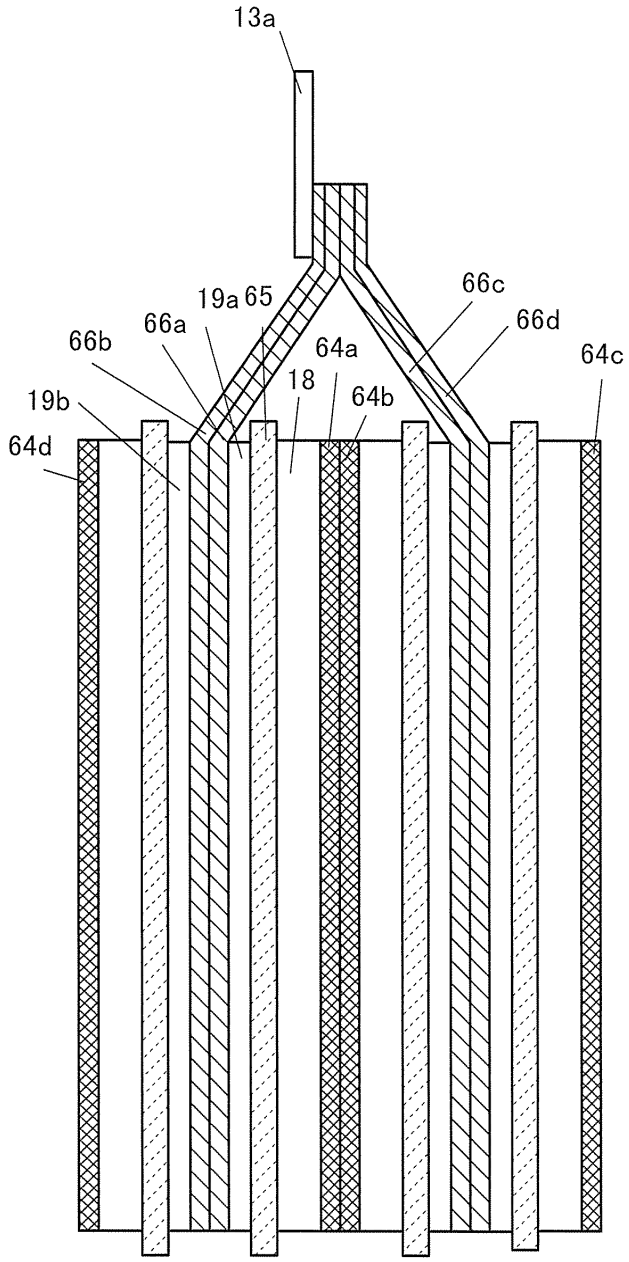
도면2


(A)
10
34
11
21b
21a
22b
22a
12
43
31b
31a
25
d0
32
(B)
19b
66a
19a
65
18
64a

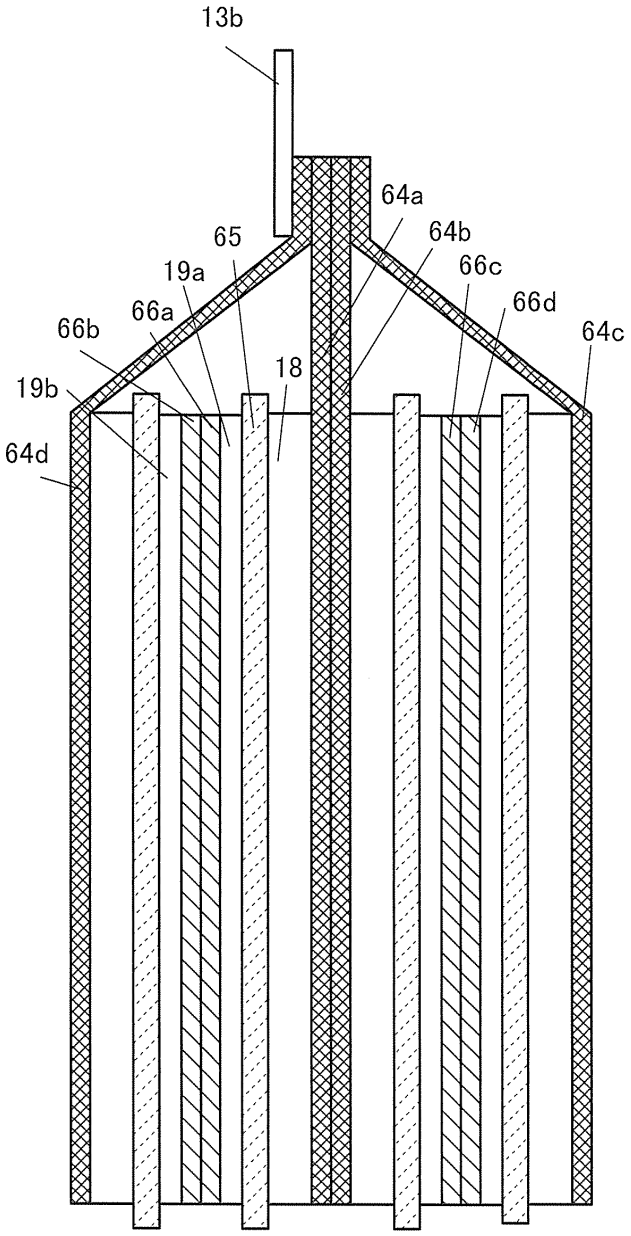
도면3


(A)
10
11
21a
22a
12
43
31a
25
32
C
34
21b
22b
31b
d0
(B)
10
11
C
34
31a
43
12
21a
21b
22a
22b
31b
O
d2
25
32
d1
(C)
r0
r1
t
B
r0 θ
C
θ
Δ θ
r1(θ + Δ θ)=r0 θ
d2 = r1 Δ θ = t θ

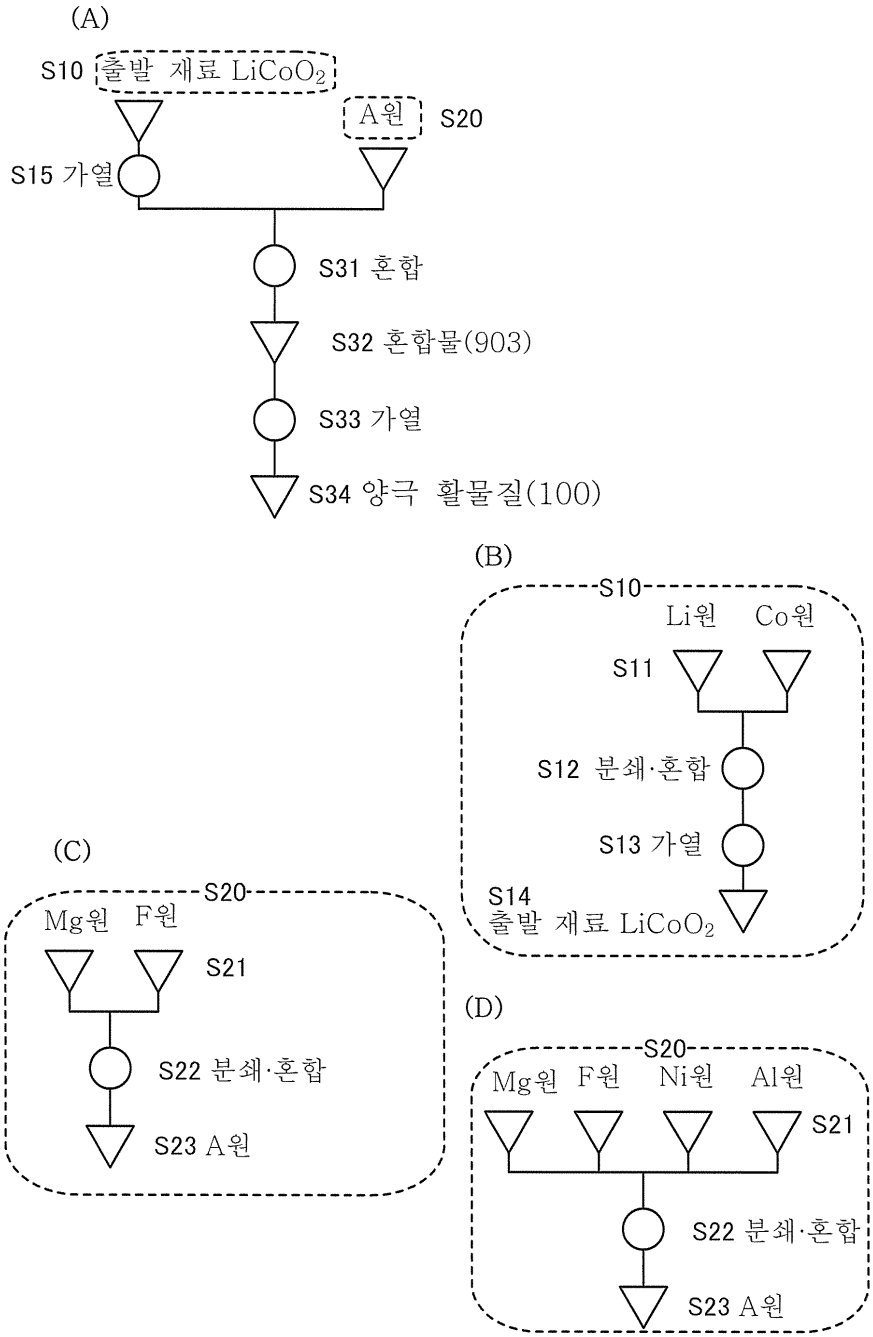
도면4



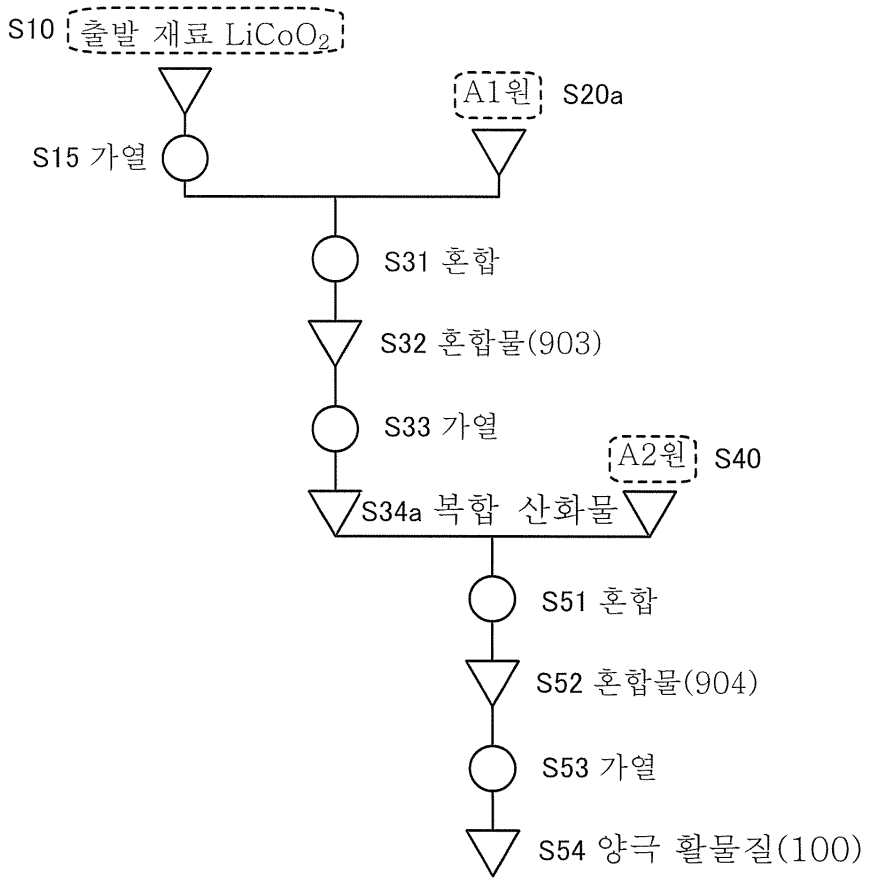
도면5



도면6

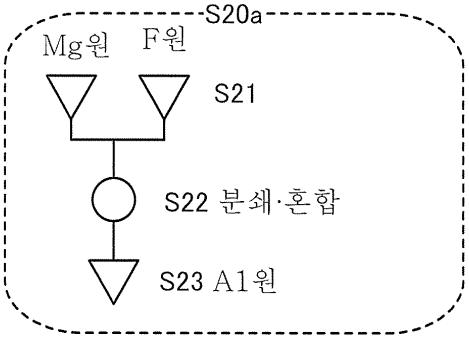

(A)
S10 출발 재료 $LiCoO_2$
A원
S20
S15 가열
S31 혼합
S32 혼합물(903)
S33 가열
S34 양극 활물질(100)
(B)
S10
Li원
Co원
S11
S12 분쇄·혼합
S13 가열
S14
출발 재료 $LiCoO_2$
(C)
S20
Mg원
F원
S21
S22 분쇄·혼합
S23 A원
(D)
S20
Mg원
F원
Ni원
Al원
S21
S22 분쇄·혼합
S23 A원

도면7

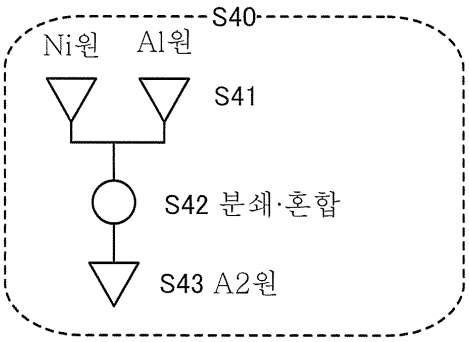

S10 출발 재료 $LiCoO_2$
A1원
S20a
S15 가열
S31 혼합
S32 혼합물(903)
S33 가열
A2원
S40
S34a 복합 산화물
S51 혼합
S52 혼합물(904)
S53 가열
S54 양극 활물질(100)

도면8

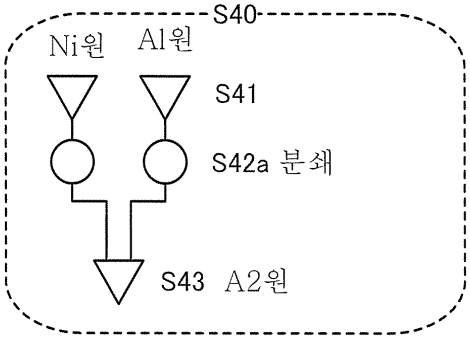
(A)


S20a
Mg원
F원
S21
S22 분쇄·혼합
S23 A1원

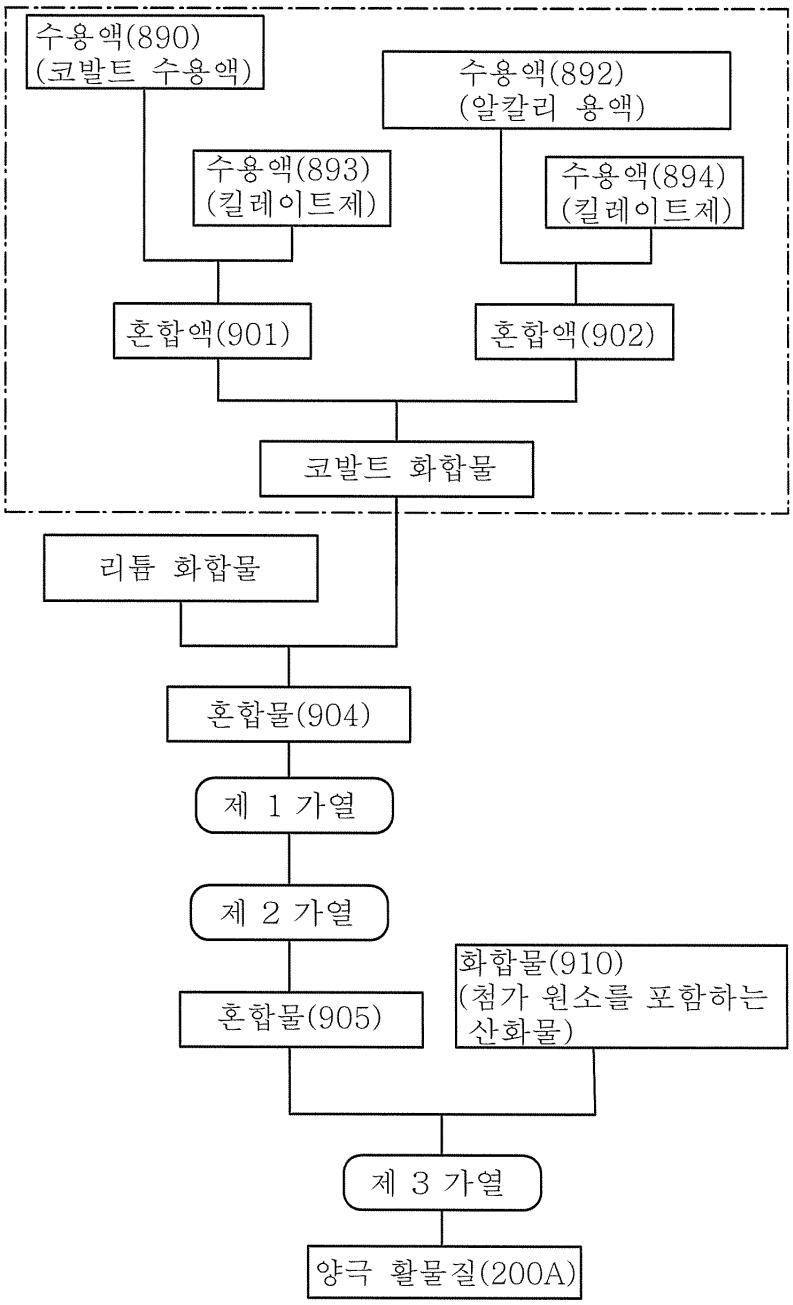
(B)


S40
Ni원
Al원
S41
S42 분쇄·혼합
S43 A2원

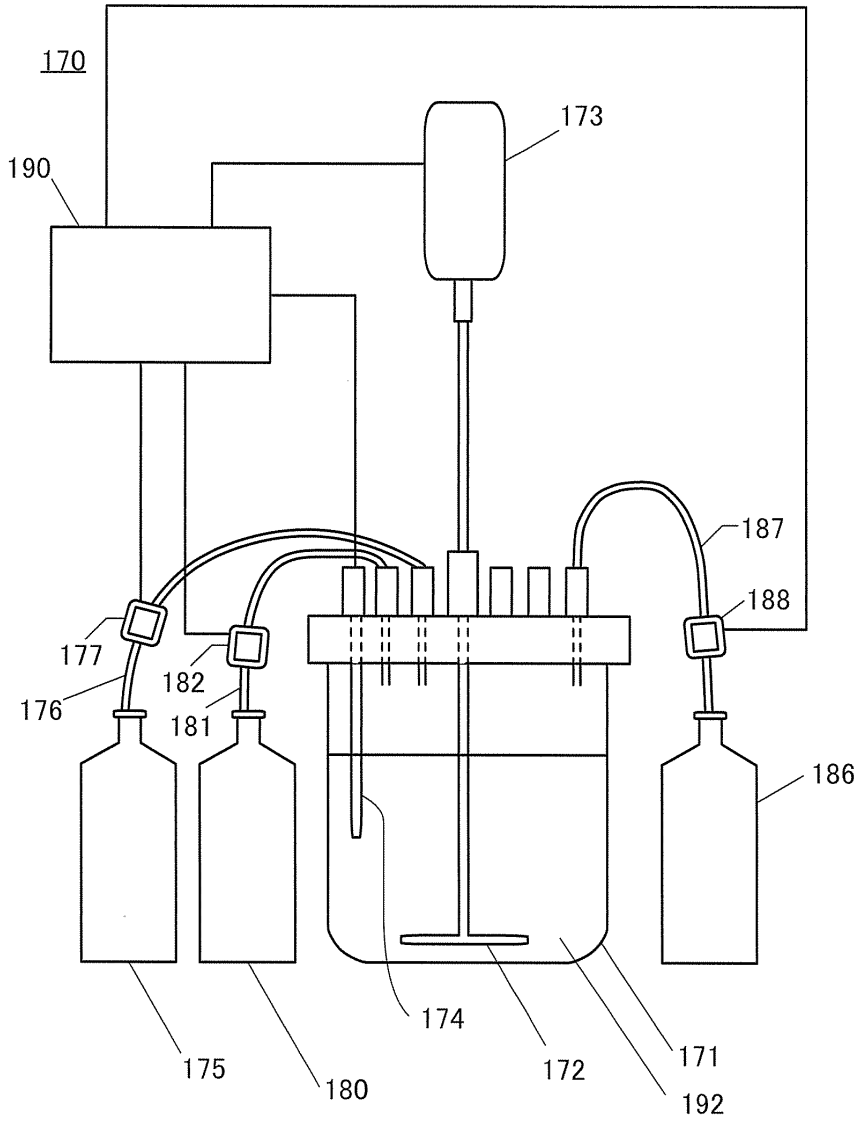
(C)


S40
Ni원
Al원
S41
S42a 분쇄
S43 A2원

도면9

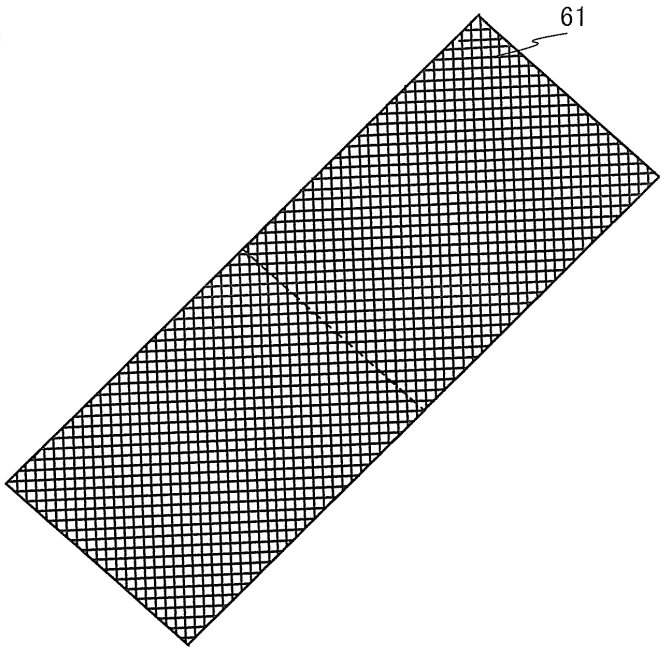

수용액(890)
(코발트 수용액)
수용액(892)
(알칼리 용액)
수용액(893)
(킬레이트제)
수용액(894)
(킬레이트제)
혼합액(901)
혼합액(902)
코발트 화합물
리튬 화합물
혼합물(904)
제 1 가열
제 2 가열
화합물(910)
(첨가 원소를 포함하는
산화물)
혼합물(905)
제 3 가열
양극 활물질(200A)

도면10

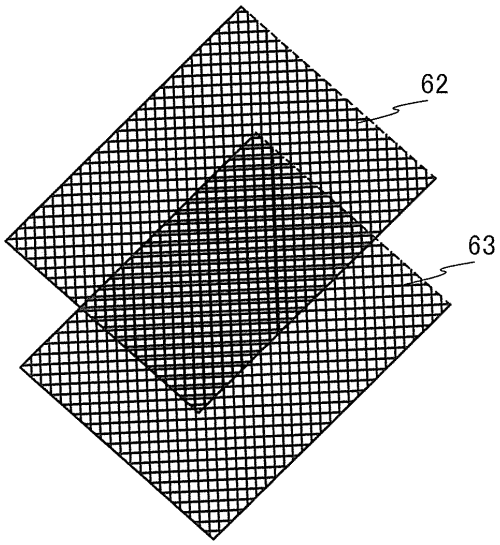


도면11

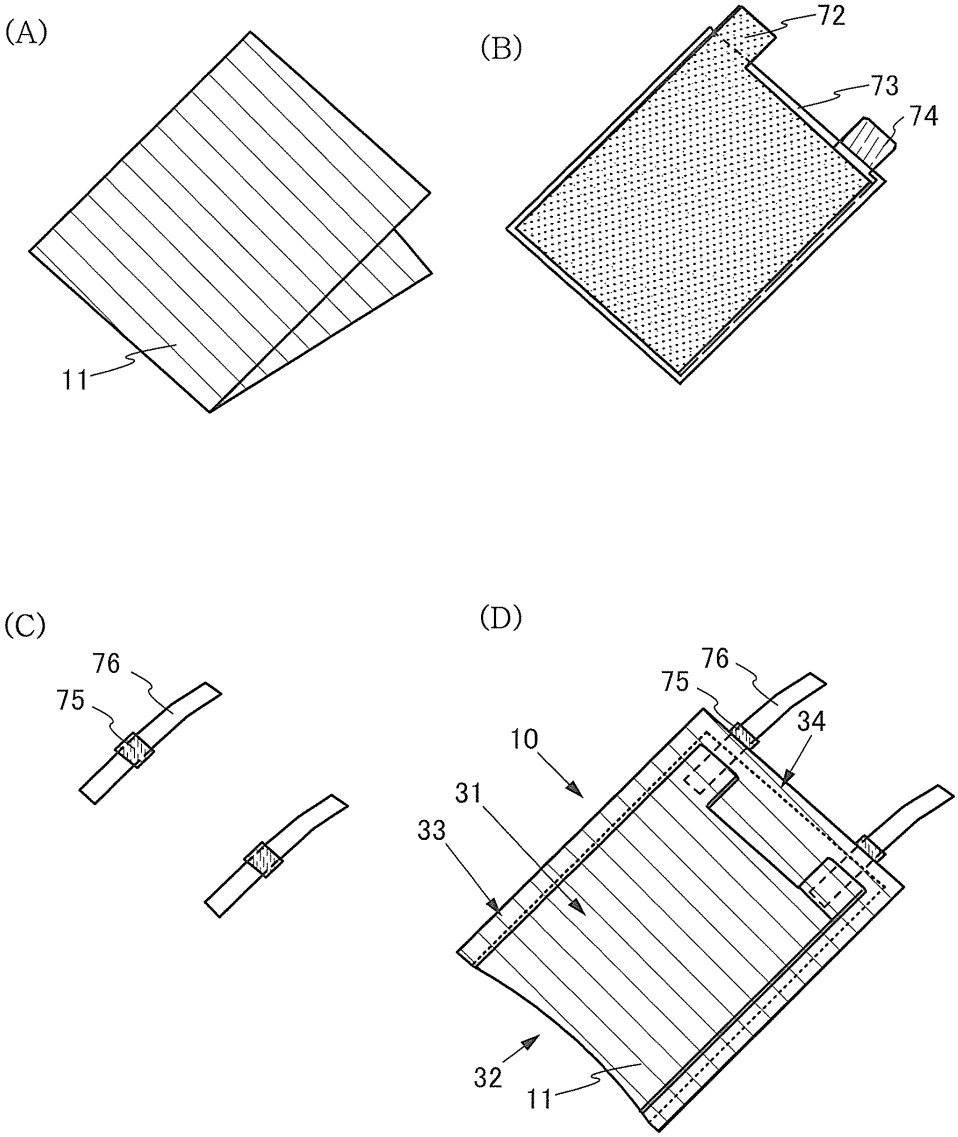
(A)



(B)

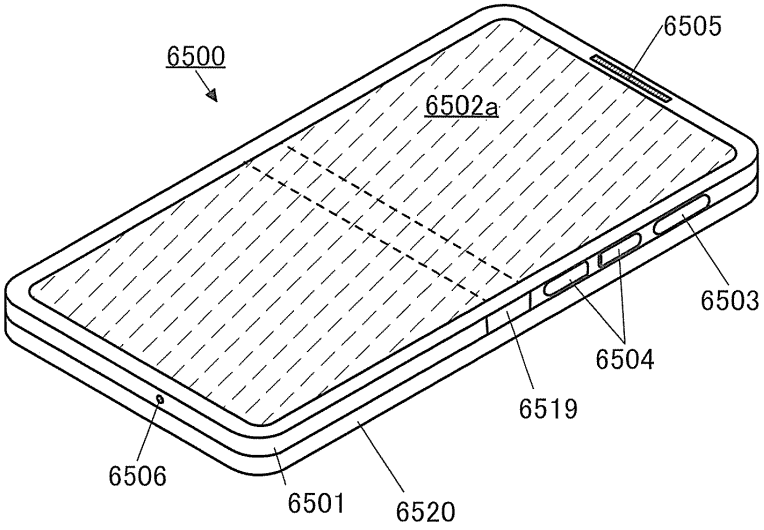


도면12

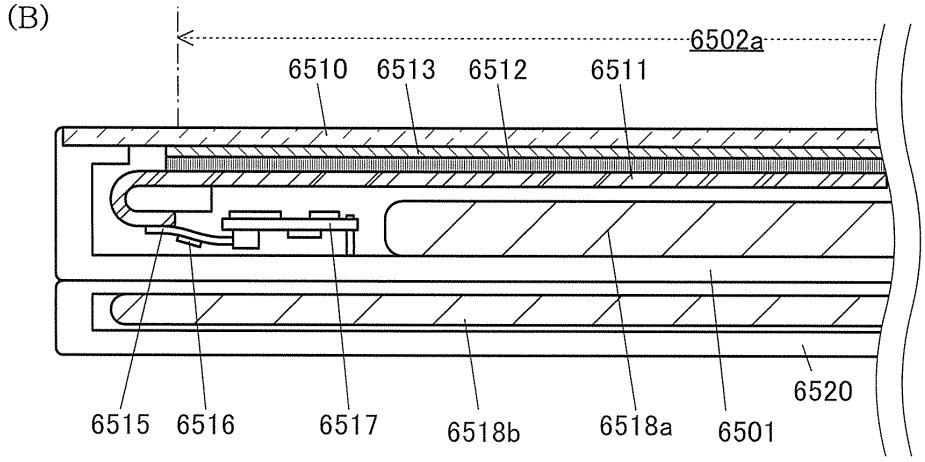


도면13

(A)

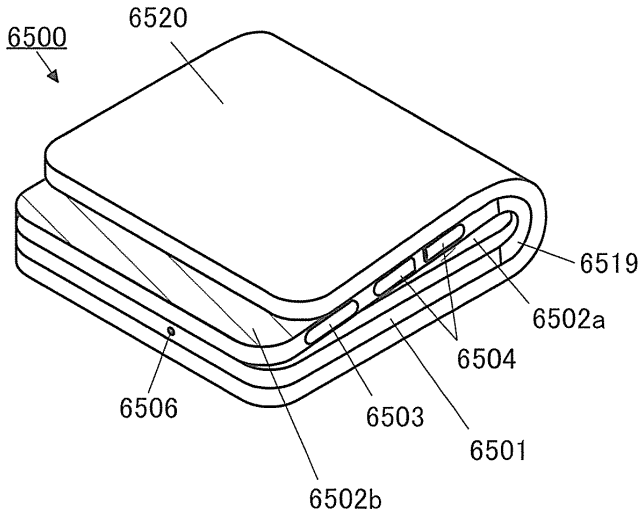

6500
6505
6502a
6503
6504
6519
6506
6501
6520

(B)

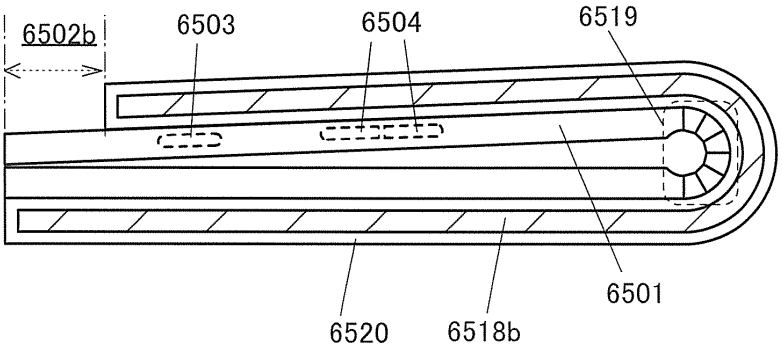

6502a
6510
6513
6512
6511
6515
6516
6517
6518b
6518a
6501
6520

도면14

(A)

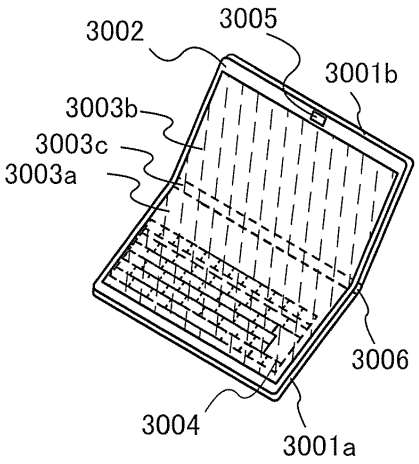

6500
6520
6519
6502a
6504
6506
6503
6501
6502b

(B)

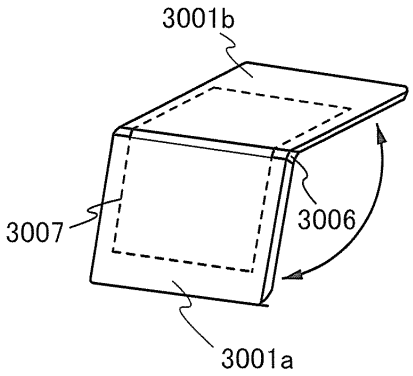

6502b
6503
6504
6519
6501
6520
6518b

도면15

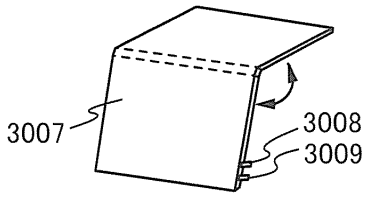
(A)


3002
3005
3001b
3003b
3003c
3003a
3006
3004
3001a

(B)

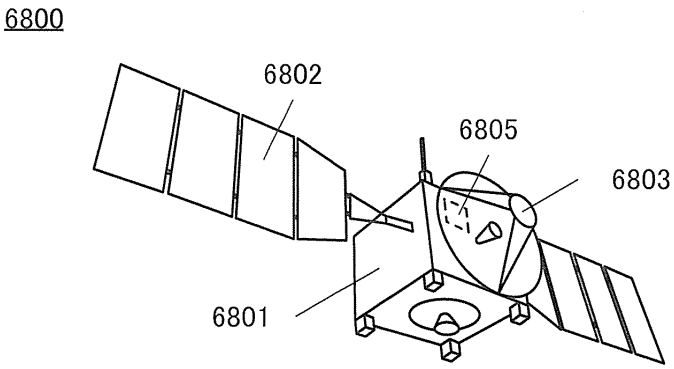

3001b
3007
3006
3001a

(C)

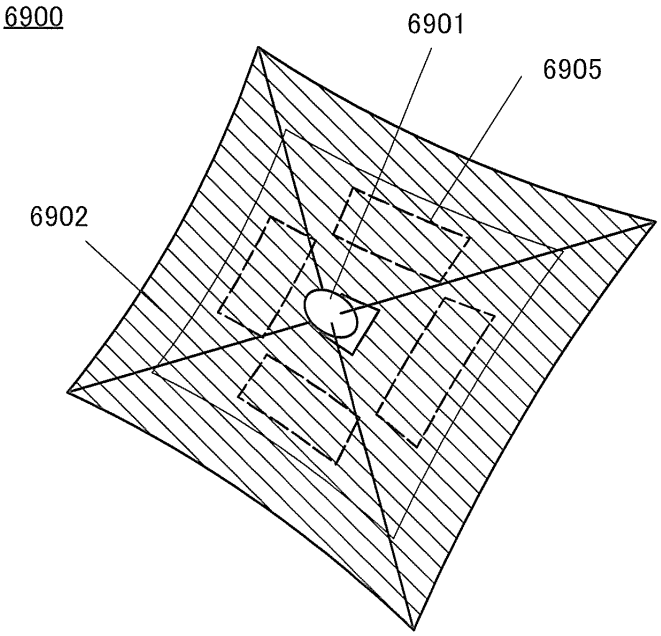

3007
3008
3009

도면16

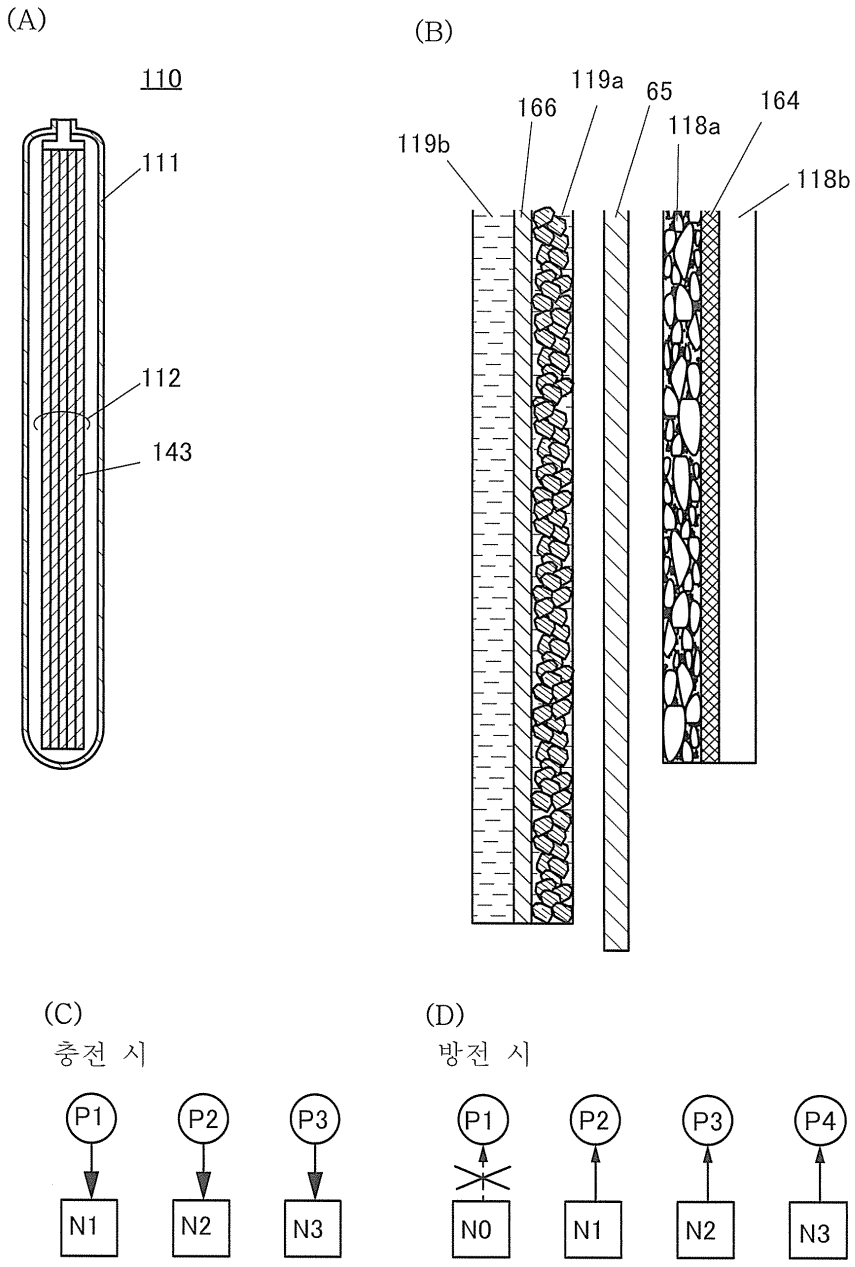
(A)



(B)



도면17


(A)
110
111
112
143
(B)
119a
65
164
166
118a
119b
118b
(C)
충전 시
P1
P2
P3
N1
N2
N3
(D)
방전 시
P1
P2
P3
P4
N0
N1
N2
N3