



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0151153  
(43) 공개일자 2021년12월13일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 4/36 (2006.01) C01G 51/00 (2006.01)<br/>H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)<br/>H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)<br/>H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 4/366 (2013.01)<br/>C01G 51/42 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7036455</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2020년03월30일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2021년11월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2020/052989</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2020/208459<br/>국제공개일자 2020년10월15일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2019-076181 2019년04월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼<br/>일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398</p> <p>(72) 발명자<br/>멈마 요헤이<br/>일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398<br/>가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내<br/>오치아이 테루아키<br/>일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398<br/>가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>장훈</p> |
|---|---|

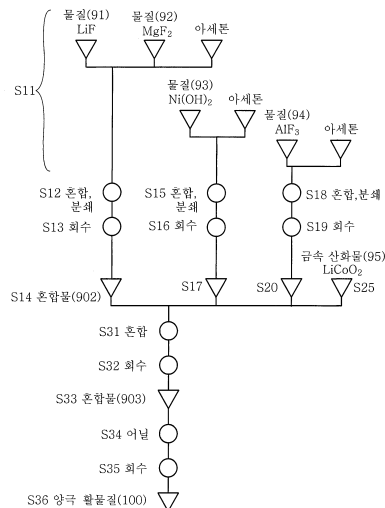
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질의 제작 방법

(57) 요약

리튬 이온 이차 전지에 사용되는 양극 활물질로서, 레이트나 출력 내성 등과 같은 부하 내성의 향상을 도모하면서 분체 물성을 개선시키고, 또한 생성 사이클 타임이 짧으며 비용이 낮은 양극 활물질을 제공한다. 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 및 바륨 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 가지는 화합물과, 할로젠 및 알칼리 금속을 가지는 화합물과, 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 가지는 플루오린화물을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와, 700℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계에 의하여 제작되는 양극 활물질이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*C01P 2004/80* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

(72) 발명자

**미카미 마유미**

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가  
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

**마치가와 카즈히토**

일본국 254-0804 가나가와켄 히라츠카시 사이와이  
초 2-8

**사이토 조**

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가  
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양극 활물질의 제작 방법으로서,

원소 X를 가지는 화합물과, 할로젠 및 알칼리 금속을 가지는 화합물과, 금속 플루오린화물을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와,

700℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고,

상기 원소 X는 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 및 바륨 중에서 선택되는 하나 이상이고,

상기 금속 플루오린화물은 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상을 가지고,

상기 금속 산화물은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

얻어지는 상기 양극 활물질의 평균 입경은 1μm 이상 100μm 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 코발트산 리튬인, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 5

양극 활물질의 제작 방법으로서,

플루오린화 마그네슘과, 플루오린화 리튬과, 플루오린화 알루미늄을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와,

700℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고,

상기 금속 산화물은 금속 M을 가지고,

상기 금속 M은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 하나 이상인, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물에서의 상기 플루오린화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 원자수는 상기 금속 산화물이 가지는 상기 금속 M의 원자수의 0.005배 이상 0.05배 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

#### 청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물에서, 상기 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수는 상기 금속 산화물이 가지는 상기 금속 M의 원자수와 상기 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수의 합의 0.0005배 이상 0.02배 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 8**

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 평균 입경은 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 9**

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 코발트산 리튬인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 11**

양극 활물질의 제작 방법으로서,

플루오린화 마그네슘과, 플루오린화 리튬과, 니켈 화합물과, 플루오린화 알루미늄을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와,

700 $^{\circ}$ C 이상 950 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고,

상기 금속 산화물은 금속 M을 가지고, 상기 금속 M은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 하나 이상인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 니켈 화합물은 수산화 니켈인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 13**

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물에서, 상기 플루오린화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 원자수는 상기 금속 산화물이 가지는 상기 금속 M의 원자수의 0.005배 이상 0.05배 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 14**

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물에서, 상기 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수는 상기 금속 산화물이 가지는 상기 금속 M의 원자수와 상기 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수의 합의 0.0005배 이상 0.02배 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 15**

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

얻어지는 상기 양극 활물질의 평균 입경은 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 16**

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는, 양극 활물질의 제작 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 코발트산 리튬인, 양극 활물질의 제작 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [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, 전자 기기, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 특히 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질, 이차 전지, 및 이차 전지를 가지는 전자 기기에 관한 것이다.
- [0002] 또한 본 명세서 중에서, 축전 장치란 축전 기능을 가지는 소자 및 장치 전반을 말하는 것이다. 예를 들어 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터 등을 포함한다.
- [0003] 또한 본 명세서 중에서, 전자 기기란 축전 장치를 가지는 장치 전반을 말하는 것이고, 축전 장치를 가지는 전기 광학 장치, 축전 장치를 가지는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

**배경 기술**

- [0004] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지 등 여러 가지 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 효율적이며 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿, 또는 노트북형 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 차세대 클린 에너지 자동차(하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등) 등, 반도체 산업의 발전과 함께 급속히 그 수요가 확대되고 있으며, 충전이 가능한 에너지 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.
- [0005] 리튬 이온 이차 전지에 요구되는 특성으로서는, 에너지 밀도의 향상, 사이클 특성의 향상, 및 다양한 동작 환경에서의 안전성, 장기 신뢰성의 향상 등이 있다.
- [0006] 그러므로 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성의 향상 및 고용량화를 목표로 한 양극 활물질의 개량이 검토되고 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2). 또한 양극 활물질의 결정 구조에 관한 연구도 진행되고 있다(비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3).
- [0007] 비특허문헌 4에는 금속 플루오린화물의 물성에 대하여 기재되어 있다.
- [0008] X선 회절(XRD)은 양극 활물질의 결정 구조 해석에 사용되는 기법 중 하나이다. 비특허문헌 5에서 소개된 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)를 사용함으로써 XRD 데이터의 해석을 수행할 수 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2002-216760호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2006-261132호

**비특허문헌**

- [0010] (비특허문헌 0001) Toyoki Okumura et al, "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3- and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation",

Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p.17340-17348

(비특허문헌 0002) Motohashi, T. et al, "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system  $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.0 \leq x \leq 1.0)$ ", Physical Review B, 80(16); 165114

(비특허문헌 0003) Zhaohui Chen et al, "Staging Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12) A1604-A1609

(비특허문헌 0004) W. E. Counts et al, "Fluoride Model Systems: II, The Binary Systems  $\text{CaF}_2\text{-BeF}_2$ ,  $\text{MgF}_2\text{-BeF}_2$ , and  $\text{LiF-MgF}_2$ " Journal of the American Ceramic Society,(1953) 36[1] 12-17. Fig.01471

(비특허문헌 0005) Belsky, A. et al., "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD): accessibility in support of materials research and design", Acta Cryst., (2002) B58 364-369

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 형태는 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질, 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 생산성이 높은 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써, 충방전 사이클에서의 용량 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 고용량의 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 고전압으로 충전한 상태를 장시간 유지한 경우에도 코발트 등의 전이 금속의 용출이 억제된 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0012] 또는 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질 입자, 충전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0013] 또한 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것이 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 과제 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터 이들 외의 과제를 추출할 수 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 형태는 원소 X를 가지는 화합물과, 할로젠 및 알칼리 금속을 가지는 화합물과, 금속 플루오린화물을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와, 700℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고, 원소 X는 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 및 바륨 중에서 선택되는 하나 이상이고, 금속 플루오린화물은 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상을 가지고, 금속 산화물은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0015] 또한 상기 구성에 있어서, 얻어지는 양극 활물질의 평균 입경은 1 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 코발트산 리튬인 것이 바람직하다.

[0016] 또는 본 발명의 일 형태는 플루오린화 마그네슘과, 플루오린화 리튬과, 플루오린화 알루미늄을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와, 700℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고, 금속 산화물은 금속 M을 가지고, 금속 M은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0017] 또한 상기 구성에 있어서, 제 1 혼합물에서 플루오린화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 원자수는 금속 산화물이 가지는 금속 M의 원자수의 0.005배 이상 0.05배 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 제 1 혼합

물에서 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수는 금속 산화물이 가지는 금속 M의 원자수와 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수의 합의 0.0005배 이상 0.02배 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 얻어지는 양극 활물질의 평균 입경은 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 코발트산 리튬인 것이 바람직하다.

[0018] 또는 본 발명의 일 형태는 플루오린화 마그네슘과, 플루오린화 리튬과, 니켈 화합물과, 플루오린화 알루미늄을 각각 미분쇄한 후에 금속 산화물의 분말과 혼합하여 제 1 혼합물을 제작하는 제 1 단계와, 700 $^{\circ}$ C 이상 950 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 가열하는 제 2 단계를 가지고, 금속 산화물은 금속 M을 가지고, 금속 M은 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중에서 선택되는 하나 이상인 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0019] 또한 상기 구성에 있어서, 니켈 화합물은 수산화 니켈인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 제 1 혼합물에서 플루오린화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 원자수는 금속 산화물이 가지는 금속 M의 원자수의 0.005배 이상 0.05배 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 제 1 혼합물에서 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수는 금속 산화물이 가지는 금속 M의 원자수와 플루오린화 알루미늄이 가지는 알루미늄의 원자수의 합의 0.0005배 이상 0.02배 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 얻어지는 양극 활물질의 평균 입경은 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는 것이 바람직하다. 또한 상기 구성에 있어서, 금속 산화물은 코발트산 리튬인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 일 형태에 의하여 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질, 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또한 생산성이 높은 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또한 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써, 충방전 사이클에서의 용량 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또한 고용량의 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한 고전압으로 충전한 상태를 장시간 유지한 경우에도 코발트 등의 전이 금속의 용출이 억제된 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또한 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한 신규 물질, 활물질 입자, 충전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1의 (A)는 물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다. 도 1의 (B)는 물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.  
 도 2의 (A)는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다. 도 2의 (B)는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.  
 도 3은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.  
 도 4는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.  
 도 5의 (A)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 5의 (B)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 5의 (C)는 이차 전지의 충전을 설명하는 도면이다.  
 도 6의 (A)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 6의 (B)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 6의 (C)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 6의 (D)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다.  
 도 7의 (A)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다. 도 7의 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.  
 도 8의 (A)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다. 도 8의 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다. 도 8의 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다. 도 8의 (D)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.  
 도 9의 (A)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다. 도 9의 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.  
 도 10은 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.  
 도 11의 (A)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 11의 (B)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 11의 (C)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.  
 도 12의 (A)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 12의 (B)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하

는 도면이다.

도 13은 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.

도 14는 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.

도 15의 (A)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 15의 (B)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 15의 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 16의 (A)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 16의 (B)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 16의 (C)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 16의 (D)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 16의 (E)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 17의 (A)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 17의 (B)는 휠 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 18의 (A)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (B)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (C)는 이차 전지의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (E)는 이차 전지의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (F)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (G)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 18의 (H)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 19의 (A)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 19의 (B)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 19의 (C)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 20은 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 21의 (A)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다. 도 21의 (B)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다. 도 21의 (C)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다.

도 22의 (A)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 22의 (B)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다. 도 22의 (C)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 23은 DSC를 나타낸 도면이다.

도 24는 DSC를 나타낸 도면이다.

도 25는 DSC를 나타낸 도면이다.

도 26의 (A)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 도면이다. 도 26의 (B)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

도 27의 (A)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 도면이다. 도 27의 (B)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 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.

[0023] 또한 본 명세서 등에서 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.

[0024] 본 명세서 등에서 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.

[0025] 본 명세서 등에서 활물질 등의 입자의 표층부란 표면으로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 금이나 크랙(crack)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 한다.

[0026] 본 명세서 등에서 리튬과 전이 금속을 포함한 복합 산화물이 가지는 층상 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온

이 교대로 배열된 암염형 이온 배열을 가지고 전이 금속과 리튬이 규칙적으로 배열되어 이차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬의 이차원적인 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.

- [0027] 또한 본 명세서 등에서 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 교대로 배열된 구조를 말한다. 또한 양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.
- [0028] 또한 본 명세서 등에서 리튬과 전이 금속을 포함한 복합 산화물이 가지는 의사 스피넬형 결정 구조란, 공간군 R-3m이고, 스피넬형 결정 구조가 아니지만 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 가지는 결정 구조를 말한다. 또한 의사 스피넬형 결정 구조에서는 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있고, 이 경우에도 이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 가진다.
- [0029] 또한 의사 스피넬형 결정 구조는 층 간에 랜덤하게 Li를 가지지만 CdCl<sub>2</sub>형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 CdCl<sub>2</sub>형과 유사한 결정 구조는, 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때(Li<sub>0.06</sub>NiO<sub>2</sub>)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 취하지 않는 것으로 알려져 있다.
- [0030] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 취한다. 의사 스피넬형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 취한다고 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만 층상 암염형 결정 및 의사 스피넬형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 가지는 암염형 결정의 공간군)과는 다르기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 의사 스피넬형 결정과, 암염형 결정 사이에서 다르다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, 의사 스피넬형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 상태를, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.
- [0031] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지는 TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope) 이미지, ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등에서 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 중성자 회절 등도 판단의 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 이루는 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 일치 여부를 판단할 수 있다.
- [0032] 또한 본 명세서 등에서 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 가지는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 LiCoO<sub>2</sub>의 이론 용량은 274mAh/g이고, LiNiO<sub>2</sub>의 이론 용량은 274mAh/g이고, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이론 용량은 148mAh/g이다.
- [0033] 또한 본 명세서 등에서 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도를 0으로 하고, 양극 활물질이 가지는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 충전 심도를 1로 한다.
- [0034] 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 이탈시키는 것을 충전이라고 한다. 또한 충전 심도가 0.7 이상 0.9 이하인 양극 활물질을 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 부르는 경우가 있다.
- [0035] 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.
- [0036] 또한 본 명세서 등에서 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 변화되는 것으로 생각된다.

- [0037] 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.
- [0038] 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 양극 재료 또는 이차 전지용 양극재 등이라고 표현되는 경우가 있다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화합물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 조성물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 복합체를 가지는 것이 바람직하다.
- [0039] 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.
- [0040] 정전류 충전이란, 예를 들어 충전 레이트를 일정하게 하여 충전을 하는 방법을 가리킨다. 정전압 충전이란, 예를 들어 충전이 상한 전압에 도달하였을 때, 전압을 일정하게 하여 충전을 하는 방법을 가리킨다. 정전류 방전이란, 예를 들어 방전 레이트를 일정하게 하여 방전을 하는 방법을 가리킨다.
- [0041] (실시형태 1)
- [0042] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질과, 그 제작 방법에 대하여 설명한다.
- [0043] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 금속 A, 전이 금속 Mt, 원소 X, 금속 M(2), 및 산소를 가진다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 금속 M(1)을 가져도 좋다.
- [0044] 금속 A는 알칼리 금속이다. 또는 금속 A로서 알칼리 토금속을 사용하여도 좋다.
- [0045] 전이 금속 Mt는 예를 들어 코발트, 망가니즈, 니켈, 및 철 중 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 원소 X는 예를 들어 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 및 바륨 중에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0047] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 X를 가짐으로써, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지에 있어서, 예를 들어 충전 전압이 높은 경우에도 양극 활물질의 구조 안정성을 높일 수 있다. 충전 전압을 높임으로써 방전 용량 및 에너지 밀도를 높일 수 있다. 또한 구조 안정성이 높아지면 사이클 특성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 금속 M(2)는 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상이고, 특히 니켈 및 알루미늄 중 하나 이상인 것이 바람직하고, 알루미늄인 것이 더 바람직하다. 금속 M(1)은 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상이고 또한 금속 M(2)과 다른 금속인 것이 바람직하다.
- [0049] 전이 금속 Mt는 금속 M(2)와 다른 금속인 것이 바람직하다. 또한 전이 금속 Mt는 금속 M(1) 및 금속 M(2)와 다른 금속인 것이 더 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 X에 더하여 금속 M(2)를 가짐으로써, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지에 있어서 예를 들어 안전성이 높아지는 경우가 있다. 또한 높은 충전 전압에서 양극 활물질의 구조 안정성을 더 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 충전 전압을 더 높일 수 있는 경우가 있다.
- [0051] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 X 및 금속 M(2)에 더하여 금속 M(1)을 가짐으로써, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지에 있어서, 예를 들어 충전 전압이 높은 경우에 양극 활물질의 구조 안정성을 더 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 방전 용량이 더 증대하는 경우가 있다.
- [0052] <양극 활물질의 제작 방법 1>
- [0053] 이하에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 도 1의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.
- [0054] 도 1의 (A)에 나타낸 제작 흐름에서는, 금속 A 및 전이 금속 Mt를 가지는 금속 산화물(이하, 금속 산화물(95))

과 복수의 물질(이하, 물질(91), 물질(92), 물질(93), 및 물질(94))을 혼합하고, 어닐을 수행하여(단계 S34), 양극 활물질(100)을 얻는다(단계 S36). 여기서는 복수의 물질로서 4개의 물질을 예시하였지만, 복수의 물질은 3개 이하이어도 좋고 5개 이상이어도 좋다. 예를 들어 복수의 물질은 물질(91), 물질(92), 및 물질(94)의 3개 이어도 좋다.

- [0055] 도 1의 (B)에 나타낸 제작 흐름에서는, 물질(91) 내지 물질(94)을 준비하고, 단계 S12에서 혼합 및 분쇄를 수행하여 혼합물(902)을 제작하고(단계 S14), 혼합물(902)과 금속 산화물(95)을 혼합하고, 어닐을 수행하여(단계 S34), 양극 활물질(100)을 얻는다(단계 S36).
- [0056] 물질(91) 내지 물질(94)을 미리 분쇄함으로써, 단계 S34의 어닐 공정에서 금속 산화물(95)의 표면에 물질(91) 내지 물질(94)이 부착되기 쉬운 경우가 있다. 또한 금속 산화물(95)과 물질(91) 내지 물질(94)의 접촉 면적이 증대하는 경우가 있다. 따라서, 금속 산화물(95)에 물질(91) 내지 물질(94)이 가지는 원소 중 하나 이상을 첨가하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0057] 또한 도 1의 (B)에서는 물질(91) 내지 물질(94)과 함께 용매를 준비하고 습식으로 혼합을 수행하는 예를 나타내었지만, 건식으로 혼합을 수행하는 경우에는 용매를 준비하지 않아도 된다.
- [0058] 금속 산화물(95)은 입자인 것이 바람직하다.
- [0059] 또는 금속 산화물(95)은 CVD(Chemical vapor deposition)법, 스퍼터링법, 증착법 등을 사용하여 형성되는 박막 이어도 좋다. 박막은 예를 들어 기판 위에 형성된다. 기판으로서는 예를 들어, 후술하는 집전체에 사용할 수 있는 재료의 박(箔)이나, 유리 기판, 수지 기판 등 다양한 형태의 기판을 사용할 수 있다.
- [0060] 금속 산화물(95)로서 예를 들어, 층상 암염형 결정 구조를 가지는 산화물을 사용할 수 있다. 또는 예를 들어 스피넬형 결정 구조를 가지는 산화물을 사용할 수 있다. 또는 예를 들어 금속 산화물(95)로서 인산 화합물, 규산 화합물 등을 사용하여도 좋다.
- [0061] 금속 산화물(95)이 층상 암염형 결정 구조를 가지는 산화물인 경우에는, 전이 금속 Mt로서 예를 들어 코발트, 망가니즈, 니켈, 알루미늄 등을 사용하면 좋다. 이러한 전이 금속 Mt를 가지는 재료로서는 예를 들어 코발트산 리튬, 망가니즈산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 또는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬을 들 수 있다.
- [0062] 금속 산화물(95)로서 예를 들어 공간군 R-3m으로 나타내어지는 구조를 가지는 산화물을 사용하면 좋다.
- [0063] 금속 산화물(95)이 스피넬형 결정 구조를 가지는 산화물인 경우에는, 전이 금속 Mt로서 예를 들어 망가니즈, 니켈 등을 사용하면 좋다.
- [0064] 물질(91) 내지 물질(94)이 가지는 원소의 일부는 상기 혼합 및 어닐에 의하여 금속 산화물(95)의 표면 및 표면 근방의 영역, 또는 내부에 첨가되는 것이 바람직하다. 또한 상기 혼합 및 어닐에 의하여, 금속 산화물(95)이 가지는 원소의 일부가, 물질(91) 내지 물질(94)이 가지는 원소의 일부와 치환되는 경우가 있다.
- [0065] 물질(91) 내지 물질(94)이 가지는 원소의 일부가 금속 산화물(95)에 첨가됨으로써, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지에 있어서 예를 들어 용량 향상, 에너지 밀도 향상, 사이클 특성 향상, 신뢰성 향상, 또는 안전성 향상 등을 실현할 수 있다.
- [0066] 물질(91)로서, 금속 A를 가지는 할로젠 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 금속 A로서 리튬을 사용하는 경우, 물질(91)로서는 예를 들어 플루오린화 리튬, 염화 리튬 등을 사용할 수 있다. 특히 플루오린화 리튬은 후술하는 어닐 공정에서 용융되기 쉽기 때문에 바람직하다. 금속 A로서 소듐을 사용하는 경우, 물질(91)로서는 예를 들어 플루오린화 소듐, 염화 소듐 등을 사용할 수 있다. 금속 A로서 포타슘을 사용하는 경우, 물질(91)로서는 예를 들어 플루오린화 포타슘 등을 사용할 수 있다. 금속 A로서 칼슘을 사용하는 경우, 물질(91)로서는 예를 들어 염화 칼슘 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 물질(92)은 원소 X를 가지는 화합물이다.
- [0069] 원소 X로서 마그네슘을 사용하는 경우, 물질(92)로서는 예를 들어 플루오린화 마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘, 염화 마그네슘 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 상술한 원소 X를 가지는 화합물과 금속 A를 가지는 할로젠 화합물의 혼합물에 대하여 어닐을 수행함으로써 공용 반응이 일어나, 원소 X를 가지는 화합물의 용점보다 낮은 온도에서 상기 혼합물의 적어도 일부의 영역에서 용융

을 일으킬 수 있다.

- [0071] 원소 X가 양극 활물질의 충방전 반응에 기여하지 않는 원소인 경우에는, 그 첨가량을 지나치게 증가하면, 얻어지는 방전 용량이 현저히 저하될 우려가 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법을 사용함으로써, 금속 산화물(95)에서 표면 및 표면 근방의 원소 X의 농도를 내부의 농도보다 높게 할 수 있다. 금속 산화물(95)에서 원소 X의 농도 구배를 일으키고 표면 및 표면 근방의 농도를 더 높임으로써, 양극 활물질 전체에 첨가되는 원소 X의 양이 적어도 효과를 효율적으로 얻을 수 있는 경우가 있다.
- [0072] 예를 들어, 표면으로부터의 거리가 20nm 이상 200nm 이하인 제 1 영역에서의 원소 X의 원자수(Ax1)와 전이 금속 Mt의 원자수(Am1)의 비율의 값{(Ax1)/(Am1)}은 표면으로부터의 거리가 1μm 이상 3μm 이하인 제 2 영역에서의 원소 X의 원자수(Ax2)와 전이 금속 Mt의 원자수(Am2)의 비율의 값{(Ax2)/(Am2)}보다 높다.
- [0073] 물질(91)과 물질(92)을 혼합하고 어닐을 수행함으로써 공용 반응이 일어나는 것이 바람직하다. 또는 공용점이 저하되는 것이 바람직하다. 또는 공용 결정화 반응(eutectic crystallization reaction)이 일어나는 것이 바람직하다. 또는 공용 결정화점이 저하되는 것이 바람직하다. 이하, 물질(91)과 물질(92)의 공용 반응에 대하여 설명하는 경우에는, 그 기재를 공용점의 저하, 공용 결정화 반응, 공용 결정화점의 저하에 적용시켜도 좋다.
- [0074] 물질(91)과 물질(92)을 혼합하고 어닐을 수행하는 경우, 물질(91)과 물질(92) 사이에 공용 반응이 일어남으로써, 물질(91)과 물질(92)의 용점보다 낮은 온도에서 물질(91)과 물질(92)의 혼합물의 용융이 일어나, 물질(91)과 물질(92)이 가지는 원소 중 하나 이상이 금속 산화물(95)에 첨가되기 쉬워진다.
- [0075] 물질(93)은 금속 M(1)을 가지는 화합물이다. 물질(94)은 금속 M(2)를 가지는 화합물이다. 물질(93) 및 물질(94)은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작에 있어서 금속원으로서 기능하는 것이 바람직하다.
- [0076] 금속 산화물(95)에서 금속 M(2)의 농도 구배를 일으키고 표면 및 표면 근방의 농도를 더 높임으로써, 양극 활물질 전체에 첨가되는 금속 M(2)의 양이 적어도 효과를 효율적으로 얻을 수 있는 경우가 있다.
- [0077] 예를 들어, 표면으로부터의 거리가 20nm 이상 200nm 이하인 제 1 영역에서의 금속 M(2)의 원자수(Amb1)와 전이 금속 Mt의 원자수(Am1)의 비율의 값{(Amb1)/(Am1)}은 표면으로부터의 거리가 1μm 이상 3μm 이하인 제 2 영역에서의 원소 X의 원자수(Amb2)와 전이 금속 Mt의 원자수(Am2)의 비율의 값{(Amb2)/(Am2)}보다 높다.
- [0078] 물질(93) 및 물질(94) 중 한쪽 또는 양쪽이 물질(91)과 물질(92)의 공용 반응을 현저히 저해하는 경우에는, 도 2의 (A) 및 (B)에 나타난 바와 같이 어닐을 두 번으로 나누어도 좋다. 더 구체적으로는, 공용 반응을 저해하는 물질 외의 물질을 혼합하고, 어닐을 수행하고(단계 S34), 물질(91) 및 물질(92) 중 적어도 한쪽이 가지는 원소 중 하나 이상을 금속 산화물(95)에 첨가한 후에, 공용 반응을 저해하는 물질을 첨가하여 혼합하고, 어닐을 수행하여(단계 S55), 양극 활물질(100)을 얻는다(단계 S36).
- [0079] 도 2의 (A)에서는 물질(91), 물질(92), 및 금속 산화물(95)을 혼합하고, 어닐을 수행하고(단계 S34), 물질(93), 물질(94), 및 어닐링된 혼합물을 혼합하고, 어닐을 수행하여(단계 S55), 양극 활물질(100)을 얻는다(단계 S36). 도 2의 (B)에서는 물질(91), 물질(92), 물질(93), 및 금속 산화물(95)을 혼합하고, 어닐을 수행하고(단계 S34), 물질(94) 및 어닐링된 혼합물을 혼합하고, 어닐을 수행하여(단계 S55), 양극 활물질(100)을 얻는다(단계 S36).
- [0080] 예를 들어 물질(94)로 인한 공용 반응의 저해가 현저한 경우에는 도 2의 (A) 또는 (B)의 공정을 사용하면 좋다. 또한 예를 들어 물질(93) 및 물질(94)의 양쪽이 공용 반응을 현저히 저해하는 경우에는 도 2의 (A)의 공정을 사용하면 좋다.
- [0081] 어닐을 두 번 수행하면, 생산성이 저하되고 비용의 상승을 초래하기 때문에, 도 1의 (A)에 나타난 바와 같이 어닐 공정을 한 번 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 물질(93) 및 물질(94)은 물질(91)과 물질(92)의 공용 반응을 가능한 한 저해하지 않는 것이 바람직하다. 더 구체적으로는 예를 들어 물질(93) 및 물질(94)은 물질(91)과 물질(92)의 공용 반응이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 안정성이 높은 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 공용 반응이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 원소 X와의 반응성이 낮은 것이 바람직하다.
- [0082] 한편, 물질(93) 및 물질(94)은 안정성이 지나치게 높으면, 어닐 공정에서 금속 산화물(95)에 첨가되기 어려운 경우가 있다. 따라서, 물질(93) 및 물질(94)의 용점은 어닐 공정의 온도보다 지나치게 높지 않은 것이 바람직하다. 예를 들어, 물질(93) 및 물질(94)의 용점이 어닐 공정의 온도보다 높은 경우에는, 어닐 공정의 온도와 용점의 차이는 바람직하게는 500℃ 이하, 더 바람직하게는 400℃ 이하, 더욱 바람직하게는 300℃ 이하이다. 또한 물질(91)과 물질(92)에 더하여 물질(93) 및 물질(94) 중 어느 한쪽 또는 양쪽이 공용 반응을 일으켜도 좋다.

- [0083] 공용 반응은 예를 들어 DSC(시차 주사 열량 측정: Differential scanning calorimetry)를 사용하여 평가할 수 있다.
- [0084] <DSC>
- [0085] DSC에서는 측정 온도를 주사하고 열량의 변화를 관측한다. 이 열량의 변화는 예를 들어 용해 등의 흡열 반응이나, 결정화 등의 발열 반응에 의하여 일어난다.
- [0086] 물질(91)과 물질(92) 사이에 공용 반응이 일어나면, 반응 온도 및 그 근방에서 예를 들어 흡열 반응을 시사하는 열량의 변화가 관측된다.
- [0087] 이하에서, 원소 X로서 마그네슘을 사용하고 금속 M(2)로서 알루미늄을 사용하는 경우의 물질(91), 물질(92), 및 물질(94)의 일례와 DSC에 의한 평가 결과를 도 23, 도 24, 및 도 25에 나타낸다. 도 23, 도 24, 및 도 25의 가로축은 온도(Temperature)를 나타내고 세로축은 열류(Heat Flow)를 나타낸다.
- [0088] 도 23에는 물질(91)과 물질(92)의 혼합물의 DSC의 일례를 나타내었다. 여기서는 물질(91)로서 플루오린화 리튬을 사용하고, 물질(92)로서 플루오린화 마그네슘을 사용한다.
- [0089] 도 24에는 물질(91), 물질(92), 및 물질(94)의 혼합물의 DSC의 일례를 나타내었다. 여기서는 물질(91)로서 플루오린화 리튬을 사용하고, 물질(92)로서 플루오린화 마그네슘을 사용하고, 물질(94)로서 수산화 알루미늄을 사용한다.
- [0090] 도 25에는 물질(91), 물질(92), 및 물질(94)의 혼합물의 DSC의 일례를 나타내었다. 여기서는 물질(91)로서 플루오린화 리튬을 사용하고, 물질(92)로서 플루오린화 마그네슘을 사용하고, 물질(94)로서 플루오린화 알루미늄을 사용한다.
- [0091] 표 1에는 도 23, 도 24, 및 도 25와 대응하는 물질(91), 물질(92), 및 물질(94)을 나타낸다.
- [0092] [표 1]

	물질(91)	물질(92)	물질(94)
도 23	플루오린화 리튬	플루오린화 마그네슘	-
도 24	플루오린화 리튬	플루오린화 마그네슘	수산화 알루미늄
도 25	플루오린화 리튬	플루오린화 마그네슘	플루오린화 알루미늄

- [0093]
- [0094] 먼저, 도 23을 보면, 약 735℃에 흡열 반응을 시사하는 피크가 관측되었다. 플루오린화 리튬의 융점은 848℃이고, 플루오린화 마그네슘의 융점은 1263℃이다. 약 735℃에 관측된 피크는 공용 반응에 의한 플루오린화 리튬의 융점 저하 등을 시사하는 것으로 생각된다.
- [0095] 다음으로, 도 24를 보면, 약 727℃에 흡열 반응을 시사하는 피크가 약간 관측되었지만, 도 23에서 관측된 약 735℃의 피크와 비교하여 피크가 현저히 작다. 즉, 상기 온도에서의 에너지 변화가 적다. 이 결과로부터, 수산화 알루미늄을 첨가하면, 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 공용 반응이 저해되는 것으로 시사된다. 한편, 약 490℃에 발열 반응을 시사하는 피크가 관측된 것으로부터, 플루오린화 마그네슘에 포함되는 마그네슘은 수산화 알루미늄에 포함되는 알루미늄과 결합되어 있는 것으로 시사된다. 따라서, 수산화 알루미늄이 존재하면, 플루오린화 리튬과 공용 반응하는 플루오린화 마그네슘이 부족하여, 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 공용 반응이 저해되는 것으로 생각된다.
- [0096] 다음으로, 도 25를 보면, 약 752℃에 흡열 반응을 시사하는 피크가 관측되고, 도 23과 비교하여 피크 강도의 현저한 저하는 보이지 않았다. 이 결과로부터, 플루오린화 알루미늄은 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 공용 반응에 미치는 영향이 작고, 물질(94)로서 적합한 것을 알 수 있다.
- [0097] 도 25에 나타낸 특성을 플루오린화 알루미늄이 나타내는 이유로서, 예를 들어 플루오린화 알루미늄은 물질(91)

과 물질(92)의 공유 반응, 여기서는 예를 들어 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 공유 반응이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 안정성이 높고, 플루오린화 마그네슘에 포함되는 마그네슘과 반응되기 어려운 것이 생각된다.

- [0098] 도 23, 도 24, 및 도 25에 나타낸 DSC에서의 측정 온도의 주사 속도는 20℃/min로 하였다.
- [0099] 도 23, 도 24, 및 도 25에 나타낸 DSC로부터, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법에 있어서, 금속 M(2)를 가지는 화합물로서, 금속 A를 가지는 할로젠 화합물과 원소 X를 가지는 화합물의 공유 반응이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 안정성이 높은 플루오린화 알루미늄을 사용하는 것이 적합하다.
- [0100] <양극 활물질의 제작 방법 2>
- [0101] 이하에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례에 대하여 도 3을 사용하여 설명한다.
- [0102] <단계 S11>
- [0103] 먼저, 혼합물(902)의 재료를 준비한다.
- [0104] 물질(91)로서 플루오린을 가지는 화합물을 사용하는 경우에는, 예를 들어 플루오린화 리튬, 플루오린화 마그네슘 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 플루오린화 리튬을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0105] 물질(92)로서 마그네슘을 가지는 화합물을 사용하는 경우에는, 예를 들어 플루오린화 마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘 등을 사용할 수 있다. 리튬원으로서는 예를 들어 플루오린화 리튬, 탄산 리튬을 사용할 수 있다.
- [0106] 본 실시형태에서는 물질(91)로서 플루오린화 리튬(LiF)을 준비하고, 물질(92)로서 플루오린화 마그네슘(MgF<sub>2</sub>)을 준비한다(도 3의 단계 S11).
- [0107] 플루오린화 리튬(LiF)과 플루오린화 마그네슘(MgF<sub>2</sub>)은 LiF:MgF<sub>2</sub>=65:35(몰비) 정도로 혼합하면 용점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다(비특허문헌 4). 한편으로, 플루오린화 리튬이 많아지면 리튬이 지나치게 많아져 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 그러므로 플루오린화 리튬(LiF)과 플루오린화 마그네슘(MgF<sub>2</sub>)의 몰비는 LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(0≤x≤1.9)인 것이 바람직하고, LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(0.1≤x≤0.5)인 것이 더 바람직하고, LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(x=0.33 근방)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0108] 또한 다음의 혼합 및 분쇄 공정을 습식으로 수행하는 경우에는 용매를 준비한다. 용매로서는, 아세톤 등의 케톤, 에탄올 및 아이소프로판올 등의 알코올, 에터, 다이옥세인, 아세토나이트릴, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다. 리튬과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 더 바람직하다. 본 실시형태에서는 아세톤을 사용한다(도 3의 단계 S11 참조).
- [0109] <단계 S12>
- [0110] 다음으로, 상기 혼합물(902)의 재료를 혼합 및 분쇄한다(도 3의 단계 S12). 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있지만 습식은 더 작게 분쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 혼합에는 예를 들어 볼밀(ball mill), 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 이 혼합 및 분쇄 공정을 충분히 수행함으로써, 추후 공정에서 미분쇄된 혼합물(902)을 얻을 수 있다.
- [0111] 혼합 수단으로서 블렌더, 믹서기, 볼밀을 사용한 혼합이 적합하다.
- [0112] <단계 S13, 단계 S14>
- [0113] 위에서 혼합 및 분쇄한 재료를 회수하여(도 3의 단계 S13), 혼합물(902)을 얻는다(도 3의 단계 S14).
- [0114] 혼합물(902)은 예를 들어 평균 입경(D50)이 600nm 이상 20μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이상 10μm 이하인 것이 더 바람직하다. 이와 같이 미분쇄된 혼합물(902)은, 추후 공정에서 금속 산화물(95)과 혼합한 경우에 금속 산화물(95)의 입자의 표면에 균일하게 부착시키기 쉽다. 금속 산화물(95)의 입자의 표면에 혼합물(902)이 균일하게 부착되면, 가열 후에 금속 산화물(95)의 입자의 표층부에 할로젠 및 마그네슘을 빠짐없이 분포시키기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0115] <단계 S15, 단계 S16, 단계 S17>

- [0116] 또한 단계 S31에서 혼합하기 위하여 물질(93)을 준비한다. 여기서는 물질(93)로서 미분쇄된 수산화 니켈을 준비한다. 수산화 니켈과 아세톤을 혼합 및 분쇄하고(단계 S15), 회수하여(단계 S16), 미분쇄된 수산화 니켈이 얻어진다(단계 S17).
- [0117] <단계 S18, 단계 S19, 단계 S20>
- [0118] 또한 단계 S31에서 혼합하기 위하여 물질(94)을 준비한다. 물질(94)로서 미분쇄된 플루오린화 알루미늄을 준비한다. 플루오린화 알루미늄과 아세톤을 혼합 및 분쇄하고(단계 S18), 회수하여(단계 S19), 미분쇄된 플루오린화 알루미늄이 얻어진다(단계 S20).
- [0119] 플루오린화 알루미늄은 추후 단계 S34에서 어닐을 수행할 때 물질(91)과 물질(92)의 공용 반응에 미치는 영향이 매우 작아 물질(94)로서 적합하다.
- [0120] <단계 S25>
- [0121] 또한 단계 S31에서 혼합하기 위하여 단계 S25에 금속 산화물(95)을 준비한다.
- [0122] 금속 산화물(95)로서 불순물이 적은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서 등에서는, 금속 A 및 전이 금속 Mt를 가지는 금속 산화물(95)의 주성분을 금속 A, 전이 금속 Mt, 및 산소로 하고, 이들 주성분 이외의 원소를 불순물로 한다. 예를 들어 글로 방전 질량 분석법으로 분석하였을 때, 불순물 농도의 합계가 10,000ppm wt 이하인 것이 바람직하고, 5000ppm wt 이하인 것이 더 바람직하다. 특히 타이타늄 및 비소 등의 전이 금속의 불순물 농도의 합계가 3000ppm wt 이하인 것이 바람직하고, 1500ppm wt 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0123] 예를 들어 금속 산화물(95)로서 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬 입자(상품명: CELLSEED C-10N)를 사용할 수 있다. 이것은 평균 입경(D50)이 약 12 μm이고, 글로 방전 질량 분석법(GD-MS)에 의한 불순물 분석에서, 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 50ppm wt 이하이고, 칼슘 농도, 알루미늄 농도, 및 실리콘 농도가 100ppm wt 이하이고, 니켈 농도가 150ppm wt 이하이고, 황 농도가 500ppm wt 이하이고, 비소 농도가 1100ppm wt 이하이고, 그 외의 리튬, 코발트, 및 산소 이외의 원소의 농도가 150ppm wt 이하인 코발트산 리튬이다.
- [0124] 단계 S25의 금속 산화물(95)은 결합 및 변형이 적은 층상 압연형 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로, 불순물이 적은 금속 산화물인 것이 바람직하다. 금속 산화물(95)에 불순물이 많이 포함되면, 결합 또는 변형이 많은 결정 구조가 될 가능성이 높다.
- [0125] <단계 S31>
- [0126] 다음으로, 혼합물(902)과, 금속 산화물(95)과, 미분쇄된 플루오린화 알루미늄과, 미분쇄된 수산화 니켈을 혼합한다(도 3의 단계 S31).
- [0127] 금속 산화물(95)의 전이 금속 Mt의 원자수 TM과 혼합물(902)이 가지는 원소 X의 원자수 TX의 비율은 TM:TX=1:y(0.005≤y≤0.05)인 것이 바람직하고, TM:TX=1:y(0.007≤y≤0.04)인 것이 더 바람직하고, TM:TX=1:0.02 정도인 것이 더욱 바람직하다.
- [0128] 금속 산화물(95)의 전이 금속 Mt의 원자수를 TM으로 하고, 물질(94)이 가지는 금속 M(2)의 원자수를 T2로 한다. 단계 S31에서, (TM+T2):T2=1:z(0.0005≤z≤0.02)인 것이 바람직하고, (TM+T2):T2=1:z(0.001≤y≤0.015)인 것이 더 바람직하고, (TM+T2):T2=1:z(0.001≤y≤0.009)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0129] 금속 산화물(95)의 전이 금속 Mt의 원자수를 TM으로 하고, 물질(94)이 가지는 금속 M(1)의 원자수를 T1로 한다. 단계 S31에서, (TM+T1):T1=1:z(0.0005≤z≤0.02)인 것이 바람직하고, (TM+T1):T1=1:z(0.001≤y≤0.015)인 것이 더 바람직하고, (TM+T1):T1=1:z(0.001≤y≤0.009)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0130] 단계 S31의 혼합은, 복합 산화물 입자를 파괴하지 않도록, 단계 S12의 혼합보다 완만한 조건으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단계 S12의 혼합보다 회전수가 적거나, 또는 시간이 짧은 조건으로 하는 것이 바람직하다. 또한 습식보다 건식이 더 완만한 조건이라고 할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] <단계 S32, 단계 S33>
- [0132] 위에서 혼합한 재료를 회수하여(도 3의 단계 S32), 혼합물(903)을 얻는다(도 3의 단계 S33).

- [0133] <단계 S34>
- [0134] 다음으로, 혼합물(903)을 가열한다(도 3의 단계 S34). 본 공정은 어닐 또는 소성이라고 부르는 경우가 있다.
- [0135] 어닐은 적절한 온도 및 시간으로 수행하는 것이 바람직하다. 적절한 온도 및 시간은, 단계 S25의 금속 산화물(95) 입자의 크기 및 조성 등의 조건에 따라 변화된다. 입자가 작은 경우에는, 입자가 큰 경우보다 낮은 온도 또는 짧은 시간으로 하는 것이 더 바람직한 경우가 있다.
- [0136] 어닐 온도는 혼합물(902)이 용융하는 온도 이상인 것이 바람직하다. 혼합물(903)을 어닐링하면, 혼합물(902)이 용융하는 것으로 추측된다. 예를 들어,  $MgF_2$ (용점  $1263^\circ C$  및  $LiF$ (용점  $848^\circ C$ 의 혼합물이 용융하고, 복합 산화물 입자의 표층부에 분포되는 것으로 생각된다.  $MgF_2$ 이 용융하면,  $LiCoO_2$ 의 반응이 촉진되고,  $LiMO_2$ 이 생성되는 것으로 생각된다. 따라서, 플루오린화물과 마그네슘원은 공유 혼합물을 형성하는 조합인 것이 바람직하다.
- [0137] 또한 어닐 온도는 혼합물(903)이 용융하는 온도 이상인 것이 더 바람직하다. 플루오린화물(예를 들어  $LiF$ ), 마그네슘원(예를 들어  $MgF_2$ ), 및 리튬 산화물(예를 들어  $LiCoO_2$ )이 공유 혼합물을 형성함으로써,  $LiMO_2$ 의 생성이 촉진되는 것으로 생각된다.
- [0138] 어닐 온도는 도 23에 나타난 DSC에 의하여 흡열 피크가 관측되는 온도 이상, 예를 들어  $735^\circ C$  이상이 바람직하고,  $820^\circ C$  이상이 더 바람직하다. 또한  $LiCoO_2$ 의 분해 온도는 약  $1100^\circ C$  정도인데, 그 온도 근방에서는 미량이지만  $LiCoO_2$ 의 분해가 우려된다. 그러므로 어닐 온도로서는 예를 들어  $1050^\circ C$  이하가 바람직하고,  $1000^\circ C$  이하가 더 바람직하다.
- [0139] 따라서, 어닐 온도로서는  $735^\circ C$  이상  $1050^\circ C$  이하가 바람직하고,  $735^\circ C$  이상  $1000^\circ C$  이하가 더 바람직하다. 또한  $820^\circ C$  이상  $1050^\circ C$  이하가 바람직하고,  $820^\circ C$  이상  $1000^\circ C$  이하가 더 바람직하다.
- [0140] 어닐 시간은 예를 들어 3시간 이상이 바람직하고, 10시간 이상이 더 바람직하다.
- [0141] 어닐 후의 강온(降溫) 시간은 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0142] 이 혼합물(903)이 가지는 원소는 금속 산화물(95) 입자 내부보다 표층부 및 입계 근방에서 빠르게 확산된다. 그러므로, 마그네슘 및 할로젠은 표층부 및 입계 근방에서 내부보다 농도가 높아진다. 후술할 바와 같이, 표층부 및 입계 근방의 마그네슘 농도가 높을수록 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 입자의 표면이 매끄럽고, 표면 거칠기가 작은 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0143] <단계 S35, 단계 S36>
- [0144] 위에서 어닐링한 재료를 회수한다(도 3의 단계 S35). 또한 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 상기 공정에 의하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다(도 3의 단계 S36).
- [0145] <양극 활물질의 제작 방법 3>
- [0146] 이하에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례에 대하여 도 4를 사용하여 설명한다.
- [0147] 도 4에 나타난 제작 방법은 일부 이외는 도 3과 동일하기 때문에, 동일한 부분의 설명은 간략화를 위하여 생략하는 것으로 한다.
- [0148] <단계 S21>
- [0149] 도 4의 단계 S21에 나타난 바와 같이, 먼저 혼합물(904)의 재료로서 물질(91), 물질(92), 물질(93), 및 물질(94)을 준비한다.
- [0150] 본 실시형태에서는 물질(91)로서 플루오린화 리튬( $LiF$ )을 준비하고, 물질(92)로서 플루오린화 마그네슘( $MgF_2$ )을 준비하고, 물질(93)로서 수산화 니켈을 준비하고, 물질(94)로서 플루오린화 알루미늄을 준비한다(단계 S21).
- [0151] 플루오린화 알루미늄은 추후 단계 S34에서 어닐을 수행할 때, 물질(91)과 물질(92)의 공유 반응에 미치는 영향이 매우 작아 물질(94)로서 적합하다.
- [0152] 또한 공유 반응의 용이성은 어닐의 분위기, 압력, 및 어닐 장치의 처리실의 부피에 대한 어닐링되는 재료의 전체 분량에 따라 변화되는 경우가 있다. 특히, 어닐링되는 재료의 전체 분량이 많은 경우, 더 균일하게 처리를 수행하기 위해서는 물질(94)로서 플루오린화 알루미늄을 사용하는 것이 적합하다.

- [0153] 예를 들어, 분체의 전체 분량이 많은 경우에는, 분체의 표면이 어닐 분위기에 노출되기 어려워지는 경우가 있다. 이러한 경우에도 양극 활물질의 제작에서의 각 반응을 더 안정적으로 수행하기 위해서는 물질(94)로서 플루오린화 알루미늄을 사용하는 것이 적합하다.
- [0154] 또한 다음의 혼합 및 분쇄 공정을 습식으로 수행하는 용매를 준비한다. 용매로서는 아세톤을 사용한다.
- [0155] <단계 S22>
- [0156] 다음으로, 상기 재료를 혼합 및 분쇄한다(도 4의 단계 S22). 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있지만 습식은 더 작게 분쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 이 혼합 및 분쇄 공정을 충분히 수행하여 상기 재료를 미분쇄하는 것이 바람직하다.
- [0157] <단계 S23, 단계 S24>
- [0158] 위에서 혼합 및 분쇄한 재료를 회수하여(단계 S23), 혼합물(904)을 얻는다(단계 S24).
- [0159] <단계 S25>
- [0160] 또한 단계 S25에 금속 산화물(95)을 사용한다.
- [0161] <단계 S31>
- [0162] 다음으로, 혼합물(904)과 금속 산화물(95)을 혼합한다(단계 S31).
- [0163] 단계 S31 이후의 제작 절차는 도 3과 동일하므로, 자세한 설명은 생략하는 것으로 한다. 단계 S31 이후의 제작 절차에 따르면 단계 S36에서 양극 활물질이 얻어진다.
- [0164] 본 실시형태는 도 3에서의 단계 S15 내지 단계 S20을 생략할 수 있다.
- [0165] <양극 활물질>
- [0166] 다음으로, 양극 활물질의 구조의 일례에 대하여 설명한다.
- [0167] [양극 활물질의 구조 1]
- [0168] 양극 활물질은 캐리어 이온이 되는 금속(이하, 원소 A)을 가지는 것이 바람직하다. 원소 A로서 예를 들어 리튬, 소듐, 포타슘 등의 알칼리 금속, 및 칼슘, 베릴륨, 마그네슘 등의 2족의 원소를 사용할 수 있다.
- [0169] 양극 활물질에서, 충전에 따라 캐리어 이온이 양극 활물질로부터 이탈된다. 원소 A가 많이 이탈되는 경우, 이차 전지의 용량에 기여하는 이온이 많아 용량이 증대한다. 그러나, 원소 A가 많이 이탈되는 경우, 양극 활물질이 가지는 화합물의 결정 구조가 붕괴되기 쉬워진다. 양극 활물질의 결정 구조의 붕괴는 충방전 사이클에 따른 방전 용량의 저하를 초래하는 경우가 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 X를 가짐으로써, 이차 전지의 충전 시에 캐리어 이온이 이탈될 때 결정 구조가 붕괴되는 것이 억제되는 경우가 있다. 원소 X는 예를 들어 그 일부가 원소 A의 위치에 치환된다. 원소 X로서 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 바륨 등의 원소를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어 원소 X로서 구리, 포타슘, 소듐, 아연 등의 원소를 사용할 수 있다. 또한 원소 X로서 상술한 원소 중 2개 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0170] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 원소 X에 더하여 할로젠을 가지는 것이 바람직하다. 플루오린, 염소 등의 할로젠을 가지는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 상기 할로젠을 가지면, 원소 X가 원소 A의 위치에 치환되는 것이 촉진되는 경우가 있다.
- [0171] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 이차 전지의 충전 및 방전에 의하여 가수(價數)가 변화되는 금속(이하, 원소 Me)을 가진다. 원소 Me는 예를 들어 전이 금속이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 예를 들어 원소 Me로서 코발트, 니켈, 및 망가니즈 중 하나 이상을 가지고, 특히 코발트를 가진다. 또한 원소 Me의 위치에, 알루미늄 등 가수의 변화가 없고 또한 원소 Me와 같은 가수를 가질 수 있는 원소, 더 구체적으로는 예를 들어 3가의 전형 원소를 가져도 좋다. 상술한 원소 X는 예를 들어 원소 Me의 위치에 치환되어도 좋다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 산화물인 경우에는, 원소 X는 산소의 위치에 치환되어도 좋다.
- [0172] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질로서 예를 들어 층상 암염형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 더 구체적으로는 예를 들어 층상 암염형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물로서 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 니켈, 망가니즈, 및 코발트를 가지는 리튬 복합 산화물, 니켈, 코발트, 및 알루미늄을 가지

는 리튬 복합 산화물 등을 사용할 수 있다. 또한 이들 양극 활물질은 공간군 R-3m으로 나타내어지는 것이 바람직하다.

- [0173] 층상 암염형 결정 구조를 가지는 양극 활물질에 있어서, 충전 심도를 높이면 결정 구조의 붕괴가 발생할 경우가 있다. 여기서 결정 구조의 붕괴란 예를 들어 층의 어긋남이다. 결정 구조의 붕괴가 비가역적인 경우에는 충전과 방전의 반복에 따라 이차 전지의 용량의 저하가 일어날 경우가 있다.
- [0174] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 X를 가짐으로써 예를 들어 충전 심도가 깊어져도 상기 층의 어긋남이 억제된다. 어긋남을 억제함으로써, 충방전에서의 부피 변화를 작게 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압의 충전 상태에서 안정된 결정 구조를 취할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압의 충전 상태를 유지한 경우에, 단락이 발생되기 어려운 경우가 있다. 이와 같은 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0175] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 충분히 방전된 상태와, 고전압으로 충전된 상태에서 결정 구조의 변화 및 동수의 전이 금속 원자당으로 비교한 경우의 부피의 차이가 작다.
- [0176] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화학식  $AM_yO_z$  ( $y>0, z>0$ )로 나타내어지는 경우가 있다. 예를 들어 코발트산 리튬은  $LiCoO_2$ 로 나타내어지는 경우가 있다. 또한 예를 들어 니켈산 리튬은  $LiNiO_2$ 로 나타내어지는 경우가 있다.
- [0177] 원소 X를 가지는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는, 충전 심도가 0.8 이상인 경우, 공간군 R-3m으로 나타내어지고 스피넬형 결정 구조가 아니지만, 원소 Me(예를 들어 코발트), 원소 X(예를 들어 마그네슘) 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 가지는 경우가 있다. 본 구조를 본 명세서 등에서는 의사 스피넬형 결정 구조라고 부른다. 또한 의사 스피넬형 결정 구조에서는 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있고, 이 경우도 이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 가진다.
- [0178] 충전에 따른 캐리어 이온의 이탈로 인하여 양극 활물질의 구조는 불안정해진다. 의사 스피넬형 결정 구조는 캐리어 이온이 이탈되어도 높은 안정성을 유지할 수 있는 구조라고 할 수 있다.
- [0179] 본 발명의 충전 심도가 높은 경우, 의사 스피넬형 구조를 가지는 양극 활물질을 이차 전지에 사용함으로써, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.6V 정도의 전압에서, 더 바람직하게는 4.65V 내지 4.7V 정도의 전압에서 양극 활물질의 구조가 안정적이고, 충방전으로 인한 용량 저하를 억제할 수 있다. 또한 이차 전지에 있어서 예를 들어 음극 활물질로서 흑연을 사용하는 경우에는, 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.3V 이상 4.5V 이하, 더 바람직하게는 4.35V 이상 4.55V 이하일 때 양극 활물질의 구조가 안정적이고, 충방전으로 인한 용량 저하를 억제할 수 있다.
- [0180] 또한 의사 스피넬형 결정 구조는 층간에 랜덤하게 Li를 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( $Li_{0.06}NiO_2$ )의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 취하지 않는 것으로 알려져 있다.
- [0181] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 가진다. 의사 스피넬형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 가진다고 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만, 층상 암염형 결정 및 의사 스피넬형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 가지는 암염형 결정의 공간군)과 상이하기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 의사 스피넬형 결정과, 암염형 결정 사이에서 상이하다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, 의사 스피넬형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치할 때, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.
- [0182] 의사 스피넬형 결정 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를  $Co(0, 0, 0.5), O(0, 0, x), 0.20 \leq x \leq 0.25$ 의 범위 내로 나타낼 수 있다.
- [0183] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 있어서, 충전 심도 0의 부피에서의 단위 격자의 부피와, 충전 심도 0.82의

의사 스피넬형 결정 구조의 단위 격자당 부피의 차는 2.5% 이하가 바람직하고, 2.2% 이하가 더 바람직하다.

- [0184] 의사 스피넬형 결정 구조에서는  $2\theta=19.30\pm 0.20^\circ$  ( $19.10^\circ$  이상  $19.50^\circ$  이하) 및  $2\theta=45.55\pm 0.10^\circ$  ( $45.45^\circ$  이상  $45.65^\circ$  이하)에 회절 피크가 나타난다. 더 자세하게는  $2\theta=19.30\pm 0.10^\circ$  ( $19.20^\circ$  이상  $19.40^\circ$  이하) 및  $2\theta=45.55\pm 0.05^\circ$  ( $45.50^\circ$  이상  $45.60^\circ$  이하)에 날카로운 회절 피크가 나타난다.
- [0185] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압으로 충전하였을 때 의사 스피넬형 결정 구조를 가지지만, 반드시 모든 입자가 의사 스피넬형 결정 구조일 필요는 없다. 다른 결정 구조를 포함하여도 좋고, 일부가 비정질이어도 좋다. 다만 XRD 패턴에 대하여 리틀턴 해석을 수행하였을 때 의사 스피넬형 결정 구조가 50wt% 이상인 것이 바람직하고, 60wt% 이상인 것이 더 바람직하고, 66wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 의사 스피넬형 결정 구조가 50wt% 이상, 더 바람직하게는 60wt% 이상, 더욱 바람직하게는 66wt% 이상이면 사이클 특성이 충분히 우수한 양극 활물질로 할 수 있다.
- [0186] 원소 X의 원자수는 원소 Me의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하가 바람직하고, 0.01배보다 크고 0.04배 미만인 것이 바람직하고, 0.02배 정도가 더욱 바람직하다. 여기서 제시하는 원소 X의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석한 값이라도 좋고, 양극 활물질 제작 과정에서의 원료 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0187] 원소 Me로서 코발트 및 니켈을 가지는 경우에는, 코발트와 니켈의 원자수의 합(Co+Ni)에서 차지하는 니켈의 원자수(Ni)의 비율  $Ni/(Co+Ni)$ 이 0.1 미만인 것이 바람직하고, 0.075 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0188] <금속 산화물(95)>
- [0189] 다음으로, 금속 산화물(95)로서 사용할 수 있는 재료의 일례에 대하여 설명한다.
- [0190] 금속 산화물(95)로서 다양한 복합 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들어,  $LiFeO_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $Li_2MnO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $MnO_2$  등의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0191] 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어,  $LiMO_2$ 으로 나타내어지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 원소 M은 Co 및 Ni 중에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.  $LiCoO_2$ 은 용량이 크고, 대기 중에서 안정적이고, 열적으로 비교적 안정적이라는 등의 이점이 있기 때문에 바람직하다. 또한 원소 M으로서, Co 및 Ni 중에서 선택되는 하나 이상에 더하여, Al 및 Mn 중에서 선택되는 하나 이상을 가져도 좋다.
- [0192] 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어  $x=y=z=1/3$  또는 그 근방,  $w=2$  또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어  $x=0.8$  또는 그 근방,  $y=0.1$  또는 그 근방,  $z=0.1$  또는 그 근방,  $w=2$  또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어  $x=0.5$  또는 그 근방,  $y=0.3$  또는 그 근방,  $z=0.2$  또는 그 근방,  $w=2$  또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어  $x=0.6$  또는 그 근방,  $y=0.2$  또는 그 근방,  $z=0.2$  또는 그 근방,  $w=2$  또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어  $x=0.4$  또는 그 근방,  $y=0.4$  또는 그 근방,  $z=0.2$  또는 그 근방,  $w=2$  또는 그 근방)를 사용할 수 있다.
- [0193] 근방이란 예를 들어, 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값이다.
- [0194] 또한 금속 산화물(95)로서 예를 들어 복합 산화물을 복수 조합한 고용체를 사용할 수 있다. 예를 들어  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x,y,z>0, x+y+z=1)와  $Li_2MnO_3$ 의 고용체를 사용할 수 있다.
- [0195] 스피넬형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어  $LiM_2O_4$ 로 나타내어지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 원소 M으로서 Mn을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어  $LiMn_2O_4$ 을 사용할 수 있다. 또한 원소 M으로서, Mn에 더하여 Ni을 가짐으로써, 이차 전지의 방전 전압이 향상되어, 에너지 밀도가 향상되는 경우가 있어 바람직하다. 또한  $LiMn_2O_4$  등의 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에, 소량의 니켈산 리튬( $LiNiO_2$ 이나  $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M=Co, Al 등))을 혼합시킴으로써, 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0196] 금속 산화물(95)은 예를 들어 일차 입자의 평균 입경이 1nm 이상 100  $\mu m$  이하인 것이 바람직하고, 50nm 이상 50

$\mu\text{m}$  이하인 것이 더 바람직하고,  $1\mu\text{m}$  이상  $30\mu\text{m}$  이하인 것이 더 바람직하다. 또한 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $20\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 바람직하다. 또한 이차 입자의 평균 입경이  $5\mu\text{m}$  이상  $50\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 또한 평균 입경은 SEM(주사형 전자 현미경) 또는 TEM에 의한 관찰, 또는 레이저 회절 산란법을 사용한 입도 분포 계 등에 의하여 측정할 수 있다. 또한 비표면적은 가스 흡착법에 의하여 측정될 수 있다.

- [0197] 금속 산화물(95) 표면에 탄소층 등의 도전성 재료를 제공하여도 좋다. 탄소층 등의 도전성 재료를 제공함으로써, 전극의 도전성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물(95)로의 탄소층의 피복은, 금속 산화물(95) 소성 시에 글루코스 등 탄수화물을 혼합함으로써 형성할 수 있다. 또한 도전성 재료로서 그래핀, 멀티 그래핀, 산화 그래핀(GO: Graphene Oxide), 또는 RGO(Reduced Graphene Oxide)를 사용할 수 있다. 여기서 RGO는 예를 들어 산화 그래핀(GO)을 환원하여 얻어지는 화합물을 가리킨다.
- [0198] 금속 산화물(95)의 표면에 산화물 및 플루오린화물 중 하나 이상을 가지는 층을 제공하여도 좋다. 산화물은 금속 산화물(95)과 상이한 조성을 가져도 좋다. 또한 산화물은 금속 산화물(95)과 같은 조성을 가져도 좋다.
- [0199] 폴리 음이온계 재료로서 예를 들어 산소와, 원소 X와, 금속 A와, 금속 M을 가지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 금속 M은 Fe, Mn, Co, Ni, Ti, V, Nb 중 하나 이상이고, 금속 A는 Li, Na, Mg 중 하나 이상이고, 원소 X는 S, P, Mo, W, As, Si 중 하나 이상이다.
- [0200] 올리빈형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어 복합 재료(일반식  $\text{LiMPO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상))를 사용할 수 있다. 일반식  $\text{LiMPO}_4$ 의 대표적인 예로서는  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiFe}_2\text{Ni}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_2\text{Co}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_2\text{Mn}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_2\text{Co}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_2\text{Mn}_2\text{PO}_4$ ( $a+b$ 는 1 이하,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ),  $\text{LiFe}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_2\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_2\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{PO}_4$ ( $c+d+e$ 는 1 이하,  $0 < c < 1$ ,  $0 < d < 1$ ,  $0 < e < 1$ ),  $\text{LiFe}_2\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{PO}_4$ ( $f+g+h+i$ 는 1 이하,  $0 < f < 1$ ,  $0 < g < 1$ ,  $0 < h < 1$ ,  $0 < i < 1$ ) 등의 리튬 화합물을 사용할 수 있다.
- [0201] 올리빈형 결정 구조를 가지는 재료는 예를 들어 일차 입자의 평균 입경이  $1\text{nm}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $10\text{nm}$  이상  $5\mu\text{m}$  이하인 것이 더 바람직하고,  $50\text{nm}$  이상  $2\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $20\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 바람직하다. 또한 이차 입자의 평균 입경이  $5\mu\text{m}$  이상  $50\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다.
- [0202] 또한 일반식  $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상,  $0 \leq j \leq 2$ ) 등의 복합 재료를 사용할 수 있다. 일반식  $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 의 대표적인 예로서는  $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ( $k+l$ 은 1 이하,  $0 < k < 1$ ,  $0 < l < 1$ ),  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ( $m+n+q$ 는 1 이하,  $0 < m < 1$ ,  $0 < n < 1$ ,  $0 < q < 1$ ),  $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ( $r+s+t+u$ 는 1 이하,  $0 < r < 1$ ,  $0 < s < 1$ ,  $0 < t < 1$ ,  $0 < u < 1$ ) 등의 리튬 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.
- [0203] 또한  $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ( $A=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{Mo}, \text{W}, \text{As}, \text{Si}$ )의 일반식으로 나타내어지는 나시콘형 화합물을 사용할 수 있다. 나시콘형 화합물로서는  $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  등이 있다. 또한 금속 산화물(95)로서  $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{MO}_4$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ )의 일반식으로 나타내어지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0204] 또한 금속 산화물(95)로서  $\text{NaFeF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$  등의 페로브스카이트형 플루오린화물,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  등의 금속 칼코게나이드(황화물, 셀레늄화물, 텔루륨화물),  $\text{LiMVO}_4$  등의 역스피넬형 결정 구조를 가지는 산화물, 바나듐 산화물계( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  등), 망가니즈 산화물, 유기 황 화합물 등의 재료를 사용할 수 있다.
- [0205] 또한 금속 산화물(95)로서 일반식  $\text{LiMBO}_3$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II))으로 나타내어지는 봉산염계 양극 재료를 사용할 수 있다.
- [0206] 또한 금속 산화물(95)로서, 조성식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_4$ 로 나타내어질 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M은 리튬, 망가니즈 이외에서 선택된 금속 원소, 또는 실리콘, 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈인 것이 더 바람직하다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에

$0 < a/(b+c) < 2$ 이며  $c > 0$  또한  $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한 고용량을 발현시키기 위하여, 표층부와 중심부에서 결정 구조, 결정 방위, 또는 산소 함유량이 상이한 영역을 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다. 이러한 리튬 망가니즈 복합 산화물로 하기 위해서는, 예를 들어  $1.6 \leq a \leq 1.848$ ,  $0.19 \leq c/b \leq 0.935$ , 및  $2.5 \leq d \leq 3$ 으로 하는 것이 바람직하다.

[0207] 소듐을 가지는 재료로서 예를 들어  $\text{NaFeO}_2$ 나,  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{NaMPO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)),  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  등의 소듐 함유 산화물을 금속 산화물(95)로서 사용할 수 있다.

[0208] 또한 금속 산화물(95)로서 리튬 함유 금속 황화물을 사용할 수 있다. 예를 들어  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{NbS}_4$  등을 들 수 있다.

[0209] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0210] (실시형태 2)

[0211] 본 실시형태에서는, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 가지는 이차 전지에 사용할 수 있는 재료의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는 양극, 음극, 및 전해액이 외장체에 감싸여 있는 이차 전지를 예로 들어 설명한다.

[0212] [양극]

[0213] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 가진다.

[0214] <양극 활물질층>

[0215] 양극 활물질층은 적어도 양극 활물질을 가진다. 또한 양극 활물질층은 양극 활물질에 더하여, 활물질 표면의 피막, 도전 조제, 또는 바인더 등의 다른 물질을 포함하여도 좋다.

[0216] 양극 활물질로서는, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용할 수 있다. 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지로 할 수 있다.

[0217] 도전 조제로서는 탄소 재료, 금속 재료, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다. 또한 도전 조제로서 섬유상 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층의 총량에 대한 도전 조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하가 더 바람직하다.

[0218] 도전 조제에 의하여 활물질층 중에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전 조제에 의하여 양극 활물질들의 전기 전도의 경로를 유지할 수 있다. 활물질층 중에 도전 조제를 첨가함으로써 높은 전기 전도성을 가지는 활물질층을 실현할 수 있다.

[0219] 도전 조제로서는 예를 들어 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 탄소 섬유로서는 예를 들어 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유 등의 탄소 섬유를 사용할 수 있다. 또한 탄소 섬유로서 카본 나노 섬유나 카본 나노 튜브 등을 사용할 수 있다. 카본 나노 튜브는 예를 들어 기상 증착법 등으로 제작할 수 있다. 또한 도전 조제로서 예를 들어 카본 블랙(아세틸렌 블랙(AB) 등), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 풀러렌 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다. 또한 예를 들어 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 금 등의 금속 분말이나 금속 섬유, 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다.

[0220] 또한 도전 조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.

[0221] 그래핀 화합물은 도전성이 높다는 우수한 전기 특성과, 유연성 및 기계적 강도가 높다는 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한 그래핀 화합물은 평면적인 형상을 가진다. 그래핀 화합물은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한 얇더라도 도전성이 매우 높은 경우가 있어, 소량으로 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 따라서 도전 조제로서 그래핀 화합물을 사용함으로써 활물질과 도전 조제의 접촉 면적을 크게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 스프레이 드라이 장치를 사용함으로써 활물질의 표면 전체를 덮도록, 도전 조제인 그래핀 화합물을 피막으로서 형성하는 것이 바람직하다. 또한 전기적인 저항을 감소시킬 수 있는 경우가 있어 바람직하다. 여기서는 그래핀 화합물로서 예를 들어 그래핀, 멀티 그래핀, 또는 RGO를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 여기서 RGO란 예를 들어 산화 그래핀(graphene oxide: GO)을 환원함으로써 얻어지는 화합물을 가리킨다.

- [0222] 입경이 작은 활물질, 예를 들어 1 $\mu$ m 이하의 활물질을 사용하는 경우에는, 활물질의 비표면적이 크기 때문에 활물질들을 연결하는 도전 경로가 더 많이 필요하게 된다. 그러므로 도전 조제의 양이 많아지는 경향이 있어, 활물질의 담지(擔持)량이 상대적으로 감소되는 경향이 있다. 활물질의 담지량이 감소되면 이차 전지의 용량이 감소된다. 이러한 경우에 도전 조제로서 그래핀 화합물을 사용하면, 그래핀 화합물은 소량이어도 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있기 때문에 활물질의 담지량이 감소되지 않아 특히 바람직하다.
- [0223] 그래핀 화합물로서 예를 들어 그래핀 또는 멀티 그래핀을 사용하면 된다. 여기서, 그래핀 화합물은 시트 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물은 복수의 멀티 그래핀 또는(및) 복수의 그래핀이 부분적으로 중첩되어 시트 형상이 되어 있어도 좋다.
- [0224] 활물질층의 중단면에서는, 활물질층의 내부에서 시트상 그래핀 화합물이 실질적으로 균일하게 분산되는 것이 바람직하다. 복수의 그래핀 화합물은 복수의 입자상 양극 활물질을 부분적으로 덮도록, 또는 복수의 입자상 양극 활물질의 표면 위에 부착되도록 형성되고, 서로 면접촉되는 것이 바람직하다.
- [0225] 여기서, 복수의 그래핀 화합물끼리 결합함으로써 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하 그래핀 화합물 넷 또는 그래핀 넷이라고 함)를 형성할 수 있다. 활물질을 그래핀 넷이 피복하는 경우에 그래핀 넷은 활물질끼리 결합시키는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서 바인더의 양을 줄일 수 있거나 또는 사용하지 않게 할 수 있기 때문에, 전극 부피나 전극 중량에서 차지하는 활물질의 비율을 높일 수 있다. 즉, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0226] 여기서, 그래핀 화합물로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질과 혼합하여 활물질층이 되는 층을 형성 후, 환원하는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써, 그래핀 화합물을 활물질층 내부에서 실질적으로 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매로부터 용매를 휘발시켜 제거하여 산화 그래핀을 환원하므로, 활물질층에 잔류된 그래핀 화합물은 부분적으로 중첩되고, 서로 면접촉될 정도로 분산됨으로써, 삼차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한 산화 그래핀의 환원은 예를 들어 열처리에 의하여 수행되어도 좋고, 환원제를 사용하여 수행되어도 좋다.
- [0227] 따라서 활물질과 면접촉되는 아세틸렌 블랙 등의 입자상 도전 조제와 달리, 그래핀 화합물은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 보통의 도전 조제보다 소량으로 입자상 양극 활물질과 그래핀 화합물의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서 활물질층 내의 양극 활물질의 비율을 높일 수 있다. 이로써, 이차 전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0228] 또한 스프레이 드라이 장치를 이용하여 활물질의 표면 전체를 덮어 도전 조제인 그래핀 화합물을 피막으로서 미리 형성한 후, 활물질들 간에 그래핀 화합물로 도전 경로를 형성할 수도 있다.
- [0229] 바인더로서는 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌 아이소프렌 스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌 프로필렌 다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.
- [0230] 또한 바인더로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 디아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나 녹말 등을 사용할 수 있다. 또한 이들 수용성 고분자를, 상술한 고무 재료와 병용하면 더 바람직하다.
- [0231] 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, 폴리아이소부틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0232] 바인더에는 상기 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0233] 예를 들어, 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와 다른 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, 하이드록시프로

필셀룰로스 및 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나, 녹말을 사용할 수 있다.

- [0234] 또한 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스의 소듐염이나 암모늄염 등의 염으로 하면, 용해도가 높아져 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써, 전극의 슬러리를 제작할 때에 활물질이나 다른 구성요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.
- [0235] 수용성 고분자는 물에 용해됨으로써 점도를 안정화시키고, 또한 활물질이나, 바인더로서 조합되는 다른 재료, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등을 수용액 중에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한 관능기를 가지기 때문에 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬운 것으로 기대된다. 또한 예를 들어 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는, 예를 들어 수산기나 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자들이 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것으로 기대된다.
- [0236] 활물질 표면을 덮거나 또는 표면과 접촉하는 바인더가 막을 형성하는 경우에는, 부동태(不動態)막으로서의 역할을 함으로써 전해액의 분해를 억제하는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막이고, 예를 들어 활물질의 표면에 부동태막이 형성된 경우에는 전지 반응 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 또한 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있는 것이 더 바람직하다.
- [0237] <양극 집전체>
- [0238] 양극 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한 양극 집전체에 사용하는 재료는 양극 전위로 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또한 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등의 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 집전체에는 박 형상, 판 형상(시트상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 집전체는 두께가 5 $\mu\text{m}$  이상 30 $\mu\text{m}$  이하인 것을 사용하면 좋다.
- [0239] [음극]
- [0240] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한 음극 활물질층은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0241] <음극 활물질>
- [0242] 음극 활물질로서는 예를 들어, 합금계 재료나 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0243] 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 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 크다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 가지는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO, Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge, SnO, SnO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn, SnS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, FeSn<sub>2</sub>, CoSn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Ag<sub>3</sub>Sn, Ag<sub>3</sub>Sb, Ni<sub>2</sub>MnSb, CeSb<sub>3</sub>, LaSn<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>, CoSb<sub>3</sub>, 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.
- [0244] 본 명세서 등에서 SiO는 예를 들어 일산화 실리콘을 말한다. 또는 SiO는 SiO<sub>x</sub>로 표기할 수도 있다. 여기서 x는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 또는 x는 예를 들어 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.
- [0245] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.
- [0246] 흑연으로서의 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서의 예를 들어 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등을 들 수 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어 MCMB는 구상 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 등을 들 수 있다.

- [0247] 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.  $\text{Li/Li}^+$ ). 이 때문에 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 높고, 부피 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.
- [0248] 또한 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄( $\text{TiO}_2$ ), 리튬 타이타늄 산화물( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), 리튬-흑연 중간 화합물( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ), 오산화 나이오븀( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), 산화 텅스텐( $\text{WO}_2$ ), 산화 몰리브데넘( $\text{MoO}_2$ ) 등의 산화물을 사용할 수 있다.
- [0249] 또한 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인  $\text{Li}_3\text{N}$ 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  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 은 충방전 용량이 크기 때문에( $900\text{mAh/g}$ ,  $1890\text{mAh/cm}^3$ ) 바람직하다.
- [0250] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.
- [0251] 또한 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어 산화 코발트( $\text{CoO}$ ), 산화 니켈( $\text{NiO}$ ), 산화 철( $\text{FeO}$ ) 등, 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 산화물,  $\text{CoSO}_{0.89}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{CuS}$  등의 황화물,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  등의 질화물,  $\text{NiP}_2$ ,  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{CoP}_3$  등의 인화물,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$  등의 플루오린화물도 있다.
- [0252] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.
- [0253] <음극 집전체>
- [0254] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 같은 재료를 사용할 수 있다. 또한 음극 집전체에는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0255] [전해액]
- [0256] 전해액은 용매와 전해질을 가진다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매가 바람직하고, 예를 들어 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 부티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설펜올레인, 설펜 등 중에서 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.
- [0257] 또한 전해액의 용매로서 난연성 및 난휘발성인 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 이차 전지의 내부 단락이나 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도, 이차 전지의 과열이나 발화 등을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 이루어지며, 유기 양이온과 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온으로서, 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온이나, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아말이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설포닐산 음이온, 퍼플루오로알킬설포닐산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.
- [0258] 또한 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는 예를 들어  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사

용할 수 있다.

- [0259] 이차 전지에 사용하는 전해액으로서는 입자상 먼지나 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 '불순물'이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액에 대한 불순물의 중량비를 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0260] 또한 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설통(PS), tert-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 또는 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가하는 재료의 농도는, 예를 들어 용매 전체에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다.
- [0261] 또한 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0262] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.
- [0263] 겔화된 폴리머로서는 실리콘 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다.
- [0264] 폴리머로서는 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 그리고 이들을 포함하는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한 형성되는 폴리머는 다공질 형상을 가져도 좋다.
- [0265] 또한 전해액 대신에, 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 가지는 고체 전해질이나, PEO(폴리에틸렌 옥사이드)계 등의 고분자 재료를 가지는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터나 스페이서를 설치할 필요가 없다. 또한 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져 안전성이 비약적으로 향상된다.
- [0266] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 실리콘계(Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub> 등), 황화물 유리(70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 30Li<sub>2</sub>S·26B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·44LiI, 63Li<sub>2</sub>S·38SiS<sub>2</sub>·1Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 57Li<sub>2</sub>S·38SiS<sub>2</sub>·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 50Li<sub>2</sub>S·50GeS<sub>2</sub> 등), 황화물 결정화 유리(Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>3.25</sub>P<sub>0.95</sub>S<sub>4</sub> 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 높은 전도도를 가지는 재료가 있는 점, 낮은 온도에서 합성할 수 있는 점, 그리고 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거쳐도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 점 등의 이점이 있다.
- [0267] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료(La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등), 가닛형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>14</sub>ZnGe<sub>4</sub>O<sub>16</sub> 등), LLZO(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), 산화물 유리(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 50Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>·50Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 등), 산화물 결정화 유리(Li<sub>1.07</sub>Al<sub>0.69</sub>Ti<sub>1.46</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.
- [0268] 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>, LiF, LiCl, LiBr, LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 알루미늄이나 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0269] 또한 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0270] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0<x<1)(이하 LATP)는 알루미늄과 타이타늄 등 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 사용하는 양극 활물질이 가져도 좋은 원소를 포함하기 때문에, 사이클 특성에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 NASICON형 결정 구조란 M<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이며, MO<sub>6</sub> 팔면체와 XO<sub>4</sub> 사면체가 정점을 공유하여 삼차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.
- [0271] [세퍼레이터]
- [0272] 또한 이차 전지는 세퍼레이터를 가지는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이, 부직포, 유리 섬유

유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공하고, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치하는 것이 바람직하다.

[0273] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름에, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등을 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.

[0274] 세라믹계 재료를 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에, 고전압 충방전 시의 세퍼레이터의 열화를 억제하여, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 플루오린계 재료를 코팅하면, 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드를 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0275] 예를 들어, 폴리프로필렌 필름의 양면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하여도 좋다. 또한 폴리프로필렌 필름에서 양극과 접촉되는 면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하고, 음극과 접촉되는 면에 플루오린계 재료를 코팅하여도 좋다.

[0276] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 크게 할 수 있다.

[0277] [외장체]

[0278] 이차 전지가 가지는 외장체로서는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료나 수지 재료를 사용할 수 있다. 또한 필름 형태의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 또한 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다.

[0279] (실시형태 3)

[0280] 본 실시형태에서는 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 가지는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용되는 재료에 대해서는 앞의 실시형태의 기재를 참조할 수 있다.

[0281] [코인형 이차 전지]

[0282] 우선, 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 5의 (A)는 코인형(단층 편평형) 이차 전지의 외관도이고, 도 5의 (B)는 이의 단면도이다.

[0283] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305), 및 이와 접촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 음극 집전체(308), 및 이와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다.

[0284] 또한 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)에는, 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면 좋다.

[0285] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0286] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시키고, 도 5의 (B)에 나타낸 바와 같이, 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층시키고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재(介在)하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)를 제작한다.

- [0287] 양극(304)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다.
- [0288] 여기서, 도 5의 (C)를 사용하여 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 하나의 폐회로로 간주하였을 때, 리튬 이온의 움직임과 전류(78i)의 흐름은 같은 방향이 된다. 또한 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전과 방전에서 애노드(양극)와 캐소드(음극)가 교체되고, 산화 반응과 환원 반응이 교체되기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 하고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 한다. 따라서 본 명세서에서는 충전 중이어도, 방전 중이어도, 역 펄스 전류를 흘리는 경우에도, 충전 전류를 흘리는 경우에도, 양극은 '양극' 또는 '+극(플러스극)'이라고 하고, 음극은 '음극' 또는 '-극(마이너스극)'이라고 하기로 한다. 산화 반응이나 환원 반응에 관련된 애노드(양극)나 캐소드(음극)라는 용어를 사용하면, 충전 시와 방전 시에서 반대가 되어 혼란을 초래할 가능성이 있다. 따라서 애노드(양극)나 캐소드(음극)라는 용어는 본 명세서에서는 사용하지 않는 것으로 한다. 만약에 애노드(양극)나 캐소드(음극)라는 용어를 사용하는 경우에는, 충전 시인지 방전 시인지를 명기하고, 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는 것인지에 대해서도 명기하는 것으로 한다.
- [0289] 도 5의 (C)에 나타낸 2개의 단자에는 충전기가 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행되면, 전극 간의 전위차는 커진다.
- [0290] [원통형 이차 전지]
- [0291] 다음으로, 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 6을 참조하여 설명한다. 도 6의 (A)는 원통형 이차 전지(600)의 외관도이다. 도 6의 (B)는 원통형 이차 전지(600)의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 6의 (B)에 나타낸 바와 같이, 원통형 이차 전지(600)는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 밑면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연되어 있다.
- [0292] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는, 띠 모양의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 개재하여 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여, 니켈이나 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 끼워져 있다. 또한 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수전해액으로서는, 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0293] 원통형 축전지에 사용하는 양극 및 음극은 권회되기 때문에 집전체의 양면에 활물질을 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한 PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO<sub>3</sub>)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.
- [0294] 또한 도 6의 (C)와 같이, 복수의 이차 전지(600)를 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 끼워 모듈(615)을 구성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 가지는 모듈(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.
- [0295] 도 6의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면의 명료화를 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 6의 (D)에 나타낸 바와 같이 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 전기적으로 접속하는 도선(616)을 가져도 좋다. 도선(616) 위에 도전판을 중첩하여 제공할 수 있다. 또한 복수의 이차 전지(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 가져도 좋다. 이차 전지(600)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각하고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 모듈(615)의 성

능이 외기 온도의 영향을 받기 어려워진다. 온도 제어 장치(617)가 가지는 열 매체는 절연성과 불연성을 가지는 것이 바람직하다.

- [0296] 양극(604)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)로 할 수 있다.
- [0297] [이차 전지의 구조예]
- [0298] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 7 내지 도 11을 사용하여 설명한다.
- [0299] 도 7의 (A) 및 (B)는 전지 팩의 외관도를 나타낸 도면이다. 전지 팩은 회로 기관(900) 및 이차 전지(913)를 가진다. 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 붙어 있다. 또한 도 7의 (B)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(913)는 단자(951)와 단자(952)를 가진다. 또한 회로 기관(900)은 실란트(915)로 고정되어 있다.
- [0300] 회로 기관(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 가진다. 단자(911)는 회로 기관(900)을 통하여 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 및 회로(912)에 접속된다. 또한 단자(911)를 복수로 제공하고, 복수의 단자(911) 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.
- [0301] 회로(912)는 회로 기관(900)의 이면에 제공되어도 좋다. 또한 안테나(914)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 관형이어도 좋다. 또한 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는 안테나(914)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용 도체의 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 콘덴서가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서 안테나(914)를 기능시켜도 좋다. 이로써, 전자기장, 자기장뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하다.
- [0302] 전지 팩은 안테나(914)와 이차 전지(913) 사이에 층(916)을 가진다. 층(916)은 예를 들어 이차 전지(913)로 인한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(916)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0303] 또한 이차 전지의 구조는 도 7에 한정되지 않는다.
- [0304] 예를 들어 도 8의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에서 대향하는 한 쌍의 면에 각각 안테나를 제공하여도 좋다. 도 8의 (A)는 상기 한 쌍의 면 중 한쪽을 나타낸 외관도이고, 도 8의 (B)는 상기 한 쌍의 면 중 다른 쪽을 나타낸 외관도이다. 또한 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지에 대한 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0305] 도 8의 (A)에 나타낸 바와 같이 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 8의 (B)에 나타낸 바와 같이 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어 이차 전지(913)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(917)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0306] 상기 구조로 함으로써, 안테나(914) 및 안테나(918) 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어 외부 기기와의 데이터 통신을 수행할 수 있는 기능을 가진다. 안테나(918)에는 예를 들어 안테나(914)에 적용 가능한 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통한 이차 전지와 다른 기기 간의 통신 방식으로서는, NFC(근거리 무선 통신) 등 이차 전지와 다른 기기 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0307] 또는 도 8의 (C)에 나타낸 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에 표시 장치(920)를 제공하여도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한 표시 장치(920)가 제공되는 부분에 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 또한 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0308] 표시 장치(920)에는 예를 들어 충전 중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는 예를 들어 전자 종이, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네선스(EL이라고도 함) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용함으로써 표시 장치(920)의 소비 전력을 저감할 수 있다.
- [0309] 또는 도 8의 (D)에 나타낸 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.

- [0310] 센서(921)로서는 예를 들어 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정할 수 있는 기능을 가지면 좋다. 센서(921)를 제공함으로써, 예를 들어 이차 전지가 놓여 있는 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하고, 회로(912) 내의 메모리에 기억해 둘 수도 있다.
- [0311] 또한 이차 전지(913)의 구조에 대하여 도 9 및 도 10을 사용하여 설명한다.
- [0312] 도 9의 (A)에 나타난 이차 전지(913)는 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)에 접촉되고, 단자(951)는 절연재 등을 사용함으로써 하우징(930)에 접촉되지 않는다. 또한 도 9의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리시켜 나타내었지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.
- [0313] 또한 도 9의 (B)에 나타난 바와 같이, 도 9의 (A)에 나타난 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 9의 (B)에 나타난 이차 전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 것이고, 하우징(930a) 및 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공된다.
- [0314] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)에 의한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a) 내부에 안테나(914) 등의 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.
- [0315] 또한 권회체(950)의 구조에 대하여 도 10에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 가진다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 사이에 두고 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한 음극(931)과 양극(932)과 세퍼레이터(933)의 적층을 복수로 더욱 중첩하여도 좋다.
- [0316] 음극(931)은 단자(951) 및 단자(952) 중 한쪽을 통하여 도 7에 나타난 단자(911)에 접속된다. 양극(932)은 단자(951) 및 단자(952) 중 다른 쪽을 통하여 도 7에 나타난 단자(911)에 접속된다.
- [0317] 양극(932)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.
- [0318] [래미네이트형 이차 전지]
- [0319] 다음으로 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여 도 11 내지 도 17을 참조하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지는 가요성을 가지는 구성으로 하고 가요성을 가지는 부분을 적어도 일부 가지는 전자 기기에 실장하면, 전자 기기의 변형에 맞추어 이차 전지도 휘 수 있다.
- [0320] 도 11을 사용하여 래미네이트형 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지(980)는 도 11의 (A)에 나타난 권회체(993)를 가진다. 권회체(993)는 음극(994)과, 양극(995)과, 세퍼레이터(996)를 가진다. 권회체(993)는 도 10에 나타난 권회체(950)와 마찬가지로, 세퍼레이터(996)를 사이에 두고 음극(994)과 양극(995)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 것이다.
- [0321] 또한 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)로 이루어진 적층의 적층 수는 필요한 용량과 소자 부피에 따라 적절히 설계하면 좋다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(도시하지 않았음)와 접속되고, 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(도시하지 않았음)와 접속된다.
- [0322] 도 11의 (B)에 나타난 바와 같이, 외장체인 필름(981)과 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 상술한 권회체(993)를 수납함으로써, 도 11의 (C)에 나타난 바와 같이 이차 전지(980)를 제작할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 가지고, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)의 내부에서 전해액에 함침된다.
- [0323] 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)에는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료나 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)의 재료로서 수지 재료를 사용하면, 외부로부터 힘이 가해졌을 때에, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성을 가지는 축전지를 제작할 수 있다.

- [0324] 또한 도 11의 (B) 및 (C)에는 2장의 필름을 사용하는 예를 나타내었지만, 1장의 필름을 접어서 공간을 형성하고, 이 공간에 상술한 권회체(993)를 수납하여도 좋다.
- [0325] 양극(995)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질층을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(980)로 할 수 있다.
- [0326] 또한 도 11에서는 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 권회체를 가지는 이차 전지(980)의 예에 대하여 설명하였지만, 예를 들어 도 12와 같이, 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 복수의 직사각형의 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 가지는 이차 전지로 하여도 좋다.
- [0327] 도 12의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 가지는 양극(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 가지는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 가진다. 외장체(509) 내부에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 설치되어 있다. 또한 외장체(509) 내부는 전해액(508)으로 채워져 있다. 전해액(508)으로서는 실시형태 2에서 설명한 전해액을 사용할 수 있다.
- [0328] 도 12의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸한다. 그러므로 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)의 일부는, 외장체(509)로부터 외측으로 노출되도록 배치하여도 좋다. 또한 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)를 외장체(509)로부터 외측으로 노출시키지 않고, 리드 전극을 사용하여 이 리드 전극과 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켜 리드 전극이 외측으로 노출되도록 하여도 좋다.
- [0329] 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 외장체(509)에는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등 가요성이 우수한 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.
- [0330] 또한 래미네이트형 이차 전지(500)의 단면 구조의 일례를 도 12의 (B)에 나타내었다. 도 12의 (A)에서는 간략화를 위하여 2개의 집전체로 구성되는 예를 나타내었지만, 실제로는 도 12의 (B)에 나타낸 바와 같이 복수의 전극층으로 구성된다.
- [0331] 도 12의 (B)에서는 일례로서 전극층의 개수를 16개로 하였다. 또한 전극층의 개수를 16개로 하여도 이차 전지(500)는 가요성을 가진다. 도 12의 (B)에서는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층의 총 16층의 구조를 나타내었다. 또한 도 12의 (B)는 음극의 추출부의 단면을 나타낸 것이고, 8층의 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켰다. 물론, 전극층의 개수는 16개에 한정되지 않으며, 많아도 좋고 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많은 경우에는 더 큰 용량을 가지는 이차 전지로 할 수 있다. 또한 전극층의 개수가 적은 경우에는 박형화할 수 있어, 가요성이 뛰어난 이차 전지로 할 수 있다.
- [0332] 여기서 래미네이트형 이차 전지(500)의 외관도의 일례를 도 13 및 도 14에 나타내었다. 도 13 및 도 14는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.
- [0333] 도 15의 (A)에 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 나타내었다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 가지고, 양극 활물질층(502)이 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하 탭 영역(tab region)이라고 함)을 가진다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 가지고, 음극 활물질층(505)이 음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉 탭 영역을 가진다. 양극 및 음극이 가지는 탭 영역의 면적이나 형상은 도 15의 (A)에 나타낸 예에 한정되지 않는다.
- [0334] [래미네이트형 이차 전지의 제작 방법]
- [0335] 여기서, 도 13에 외관도를 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 15의 (B), (C)를 사용하여 설명한다.
- [0336] 우선 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 15의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 나타내었다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용한 예를 나타내었다. 다음으로 양극(503)의 탭 영역들의 접합과, 가장 바깥쪽에 위치하는 양극의 탭 영역에 대한 양극 리드 전극(510)의 접합을 수행한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하면 좋다. 마찬가지로, 음극(506)의 탭 영역들의 접합

과, 가장 바깥쪽에 위치하는 음극의 탭 영역에 대한 음극 리드 전극(511)의 접합을 수행한다.

- [0337] 다음으로 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.
- [0338] 다음으로, 도 15의 (C)에 나타낸 바와 같이, 파선으로 나타낸 부분에서 외장체(509)를 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착 등을 사용하면 좋다. 이때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 번)에 접합되지 않는 영역(아래에서는 도입구라고 함)을 제공한다.
- [0339] 다음으로, 외장체(509)에 제공된 도입구에서 전해액(508)(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측에 도입한다. 전해액(508)의 도입은 감압 분위기하, 또는 불활성 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고 마지막에 도입구를 접합한다. 이로써, 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.
- [0340] 양극(503)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 고용량이며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.
- [0341] [휠 수 있는 이차 전지]
- [0342] 다음으로, 휠 수 있는 이차 전지의 예에 대하여 도 16 및 도 17을 참조하여 설명한다.
- [0343] 도 16의 (A)는 휠 수 있는 이차 전지(250)의 상면 개략도이다. 도 16의 (B), (C), (D)는 각각 도 16의 (A) 중의 절단선 C1-C2, 절단선 C3-C4, 절단선 A1-A2에서의 단면 개략도이다. 이차 전지(250)는 외장체(251)와, 외장체(251) 내부에 수용된 전극 적층체(210)를 가진다. 전극 적층체(210)는 적어도 양극(211a) 및 음극(211b)을 가진다. 양극(211a)에 전기적으로 접속된 리드(212a) 및 음극(211b)에 전기적으로 접속된 리드(212b)는 외장체(251)의 외부로 연장된다. 또한 외장체(251)로 둘러싸인 영역에는, 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여 전해액(도시하지 않았음)이 봉입되어 있다.
- [0344] 이차 전지(250)가 가지는 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여 도 17을 사용하여 설명한다. 도 17의 (A)는 양극(211a), 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)의 적층 순서를 설명하는 사시도이다. 도 17의 (B)는 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여 리드(212a) 및 리드(212b)를 나타낸 사시도이다.
- [0345] 도 17의 (A)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(250)는 복수의 직사각형의 양극(211a), 복수의 직사각형의 음극(211b), 및 복수의 세퍼레이터(214)를 가진다. 양극(211a) 및 음극(211b)은 각각 돌출된 탭 부분(tab portion)과, 탭 이외의 부분을 가진다. 양극(211a)의 한쪽 면의 탭 이외의 부분에 양극 활물질층이 형성되고, 음극(211b)의 한쪽 면의 탭 이외의 부분에 음극 활물질층이 형성된다.
- [0346] 양극(211a)의 양극 활물질층이 형성되지 않은 면끼리 접촉되고, 음극(211b)의 음극 활물질층이 형성되지 않은 면끼리 접촉되도록, 양극(211a) 및 음극(211b)이 적층된다.
- [0347] 또한 양극(211a)의 양극 활물질층이 형성된 면과, 음극(211b)의 음극 활물질층이 형성된 면 사이에는 세퍼레이터(214)가 제공된다. 도 17의 (A)에서는 보기 쉽게 하기 위하여 세퍼레이터(214)를 점선으로 나타내었다.
- [0348] 또한 도 17의 (B)에 나타낸 바와 같이 복수의 양극(211a)과 리드(212a)는 접합부(215a)에서 전기적으로 접속된다. 또한 복수의 음극(211b)과 리드(212b)는 접합부(215b)에서 전기적으로 접속된다.
- [0349] 다음으로, 외장체(251)에 대하여 도 16의 (B), (C), (D), (E)를 사용하여 설명한다.
- [0350] 외장체(251)는 필름 형상을 가지고, 양극(211a) 및 음극(211b)을 사이에 두고 둘로 접혀 있다. 외장체(251)는 꺾음부(261), 한 쌍의 실부(seal portion)(262), 및 실부(263)를 가진다. 한 쌍의 실부(262)는 양극(211a) 및 음극(211b)을 사이에 두고 제공되고, 사이드 실이라고도 부를 수 있다. 또한 실부(263)는 리드(212a) 및 리드(212b)와 중첩되는 부분을 가지고, 톱 실이라고도 부를 수 있다.
- [0351] 외장체(251)는 양극(211a) 및 음극(211b)과 중첩되는 부분에, 능선(271)과 곡선(谷線)(272)이 교대로 배열된 물결 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한 외장체(251)의 실부(262) 및 실부(263)는 평탄한 것이 바람직하다.
- [0352] 도 16의 (B)는 능선(271)과 중첩되는 부분에서 절단한 단면이고, 도 16의 (C)는 곡선(272)과 중첩되는 부분에서 절단한 단면이다. 도 16의 (B), (C)는 모두 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 폭 방향의 단면에 대응한다.
- [0353] 여기서 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭 방향의 단부, 즉 양극(211a) 및 음극(211b)의 단부와 실부(262) 사이의 거리를 거리(La)로 한다. 이차 전지(250)에 휘는 등의 변형을 가하였을 때, 후술할 바와 같이 양극(211a) 및

음극(211b)이 길이 방향으로 서로 어긋나도록 변형된다. 이 경우, 거리(La)가 지나치게 짧으면, 외장체(251)와 양극(211a) 및 음극(211b)이 강하게 마찰되어 외장체(251)가 파손되는 경우가 있다. 특히 외장체(251)의 금속 필름이 노출되면 상기 금속 필름이 전해액에 의하여 부식될 우려가 있다. 따라서, 거리(La)를 가능한 한 길게 설정하는 것이 바람직하다. 한편으로, 거리(La)를 지나치게 길게 하면 이차 전지(250)의 부피가 증대한다.

- [0354] 또한 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께의 합계가 두꺼울수록, 양극(211a) 및 음극(211b)과 실부(262) 사이의 거리(La)를 길게 하는 것이 바람직하다.
- [0355] 보다 구체적으로는 적층된 양극(211a), 음극(211b), 및 도시하지 않은 세퍼레이터(214)의 두께의 합계를 두께(t)로 하였을 때, 거리(La)는 두께(t)의 0.8배 이상 3.0배 이하, 바람직하게는 0.9배 이상 2.5배 이하, 더 바람직하게는 1.0배 이상 2.0배 이하인 것이 바람직하다. 거리(La)를 이 범위로 함으로써 소형이며, 휘는 것에 대한 신뢰성이 높은 전지를 구현할 수 있다.
- [0356] 또한 한 쌍의 실부(262) 간의 거리를 거리(Lb)로 하였을 때, 거리(Lb)를 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭(여기서는 음극(211b)의 폭(Wb))보다 충분히 길게 하는 것이 바람직하다. 이로써, 이차 전지(250)에 반복적으로 휘는 등의 변형을 가하였을 때, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 접촉되어도, 양극(211a) 및 음극(211b)의 일부가 폭 방향으로 어긋날 수 있어, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 마찰되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0357] 예를 들어, 한 쌍의 실부(262) 간의 거리(Lb)와 음극(211b)의 폭(Wb)과의 차가 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께(t)의 1.6배 이상 6.0배 이하, 바람직하게는 1.8배 이상 5.0배 이하, 더 바람직하게는 2.0배 이상 4.0배 이하를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0358] 또한 도 16의 (D)는 리드(212a)를 포함하는 단면이고, 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 길이 방향의 단면에 대응한다. 도 16의 (D)에 나타난 바와 같이, 꺾음부(261)에서 양극(211a) 및 음극(211b)의 길이 방향의 단부와 외장체(251) 사이에 공간(273)을 가지는 것이 바람직하다.
- [0359] 도 16의 (E)에 이차 전지(250)를 휘었을 때의 단면 개략도를 나타내었다. 도 16의 (E)는 도 16의 (A) 중의 절단선 B1-B2에서의 단면에 상당한다.
- [0360] 이차 전지(250)를 휘면 굴곡의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는 신장되고, 내측에 위치하는 다른 일부는 수축되도록 변형된다. 보다 구체적으로는, 외장체(251)의 외측에 위치하는 부분은 물결의 진폭이 작게 되도록, 또한 물결의 주기가 크게 되도록 변형된다. 한편 외장체(251)의 내측에 위치하는 부분은 물결의 진폭이 크게 되도록, 또한 물결의 주기가 작게 되도록 변형된다. 이와 같이, 외장체(251)가 변형됨으로써, 휨에 따라 외장체(251)에 가해지는 응력이 완화되기 때문에 외장체(251)를 구성하는 재료 자체가 신축될 필요가 없다. 그 결과, 외장체(251)를 파손시키지 않고 작은 힘으로 이차 전지(250)를 휘 수 있다.
- [0361] 또한 도 16의 (E)에 나타난 바와 같이, 이차 전지(250)를 휘면 양극(211a) 및 음극(211b)이 각각 상대적으로 어긋난다. 이때, 복수의 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)은 실부(263) 측의 일단이 고정 부재(217)로 고정되어 있기 때문에, 꺾음부(261)에 가까울수록 어긋남의 정도가 크게 되도록 각각 어긋난다. 이로써 양극(211a) 및 음극(211b)에 가해지는 응력이 완화되어, 양극(211a) 및 음극(211b) 자체가 신축될 필요가 없다. 그 결과, 양극(211a) 및 음극(211b)을 파손시키지 않고 이차 전지(250)를 휘 수 있다.
- [0362] 또한 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251) 사이에 공간(273)을 가짐으로써, 휘었을 때 내측에 위치하는 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)에 접촉되지 않고 상대적으로 어긋날 수 있다.
- [0363] 도 16 및 도 17에서 예시한 이차 전지(250)는 반복적으로 휘었다 폄다 하여도 외장체의 파손, 양극(211a) 및 음극(211b)의 파손 등이 발생되기 어렵고, 전지 특성도 열화되기 어려운 전지이다. 이차 전지(250)가 가지는 양극(211a)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써 사이클 특성이 더 우수한 전지로 할 수 있다.
- [0364] (실시형태 4)
- [0365] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다.
- [0366] 우선, 실시형태 3의 일부에서 설명한, 휘 수 있는 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 18의 (A) 내지 (G)에 나타내었다. 휘 수 있는 이차 전지를 적용한 전자 기기로서는 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 포토

프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.

- [0367] 또한 플렉시블한 형태를 가지는 이차 전지를, 가옥이나 빌딩의 내벽 또는 외벽이나, 자동차의 내장 또는 외장의 곡면을 따라 제공할 수도 있다.
- [0368] 도 18의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 제공된 표시부(7402) 외에 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크로폰(7406) 등을 가진다. 또한 휴대 전화기(7400)는 이차 전지(7407)를 가진다. 이 이차 전지(7407)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이며 수명이 긴 휴대 전화기를 제공할 수 있다.
- [0369] 도 18의 (B)는 휴대 전화기(7400)를 만곡시킨 상태를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(7400)를 외부의 힘으로 변형시켜 전체를 만곡시키면, 그 내부에 제공된 이차 전지(7407)도 만곡된다. 또한 이때 만곡된 이차 전지(7407)의 상태를 도 18의 (C)에 나타내었다. 이차 전지(7407)는 박형 축전지이다. 이차 전지(7407)는 만곡된 상태로 고정되어 있다. 또한 이차 전지(7407)는 집전체에 전기적으로 접속된 리드 전극을 가진다. 예를 들어, 집전체는 구리박이며, 일부가 갈륨과 합금화되기 때문에 집전체와 접촉되는 활물질층과의 밀착성이 향상되고, 이차 전지(7407)가 만곡된 상태에서의 신뢰성이 높은 구성이 되어 있다.
- [0370] 도 18의 (D)는 팔찌형 표시 장치의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 가진다. 또한 도 18의 (E)에 휘어진 이차 전지(7104)의 상태를 나타내었다. 이차 전지(7104)는 휘어진 상태로 사용자의 팔에 장착될 때에, 하우징이 변형되어 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한 곡선의 임의의 점에서의 휘어진 정도를 이에 상당하는 원의 반경의 값으로 나타낸 것을 곡률 반경이라고 부르고, 곡률 반경의 역수를 곡률이라고 부른다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 이상 150mm 이하의 범위 내에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주표면에서의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하의 범위이면 높은 신뢰성을 유지할 수 있다. 상기 이차 전지(7104)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이며 수명이 긴 휴대 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0371] 도 18의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 입출력 단자(7206) 등을 가진다.
- [0372] 휴대 정보 단말기(7200)는 이동 전화, 전자 메일, 문자 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0373] 표시부(7202)는 그 표시면이 만곡되어 제공되며, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한 표시부(7202)는 터치 센서를 포함하고, 손가락이나 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.
- [0374] 조작 버튼(7205)은 시각 설정 외에, 전원의 온/오프 동작, 무선 통신의 온/오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등 다양한 기능을 가지게 할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말기(7200)에 제공된 운영 체제에 의하여 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.
- [0375] 또한 휴대 정보 단말기(7200)는 통신 규격된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신이 가능한 헤드셋과 상호 통신함으로써 핸즈프리 통화를 할 수도 있다.
- [0376] 또한 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 가지고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기와 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한 입출력 단자(7206)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0377] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)에는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 가진다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 수명이 긴 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어 도 18의 (E)에 나타낸 이차 전지(7104)를, 하우징(7201)의 내부에 만곡된 상태로, 또는 밴드(7203)의 내부에 만곡될 수 있는 상태로 제공할 수 있다.
- [0378] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 체온 센서 등의 인체 센서나, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.
- [0379] 도 18의 (G)는 완장형 표시 장치의 일례를 나타낸 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)를 가지고, 본 발명

의 일 형태의 이차 전지를 가진다. 또한 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 포함할 수도 있으며, 또한 휴대 정보 단말기로서 기능할 수도 있다.

- [0380] 표시부(7304)는 그 표시면이 만곡되어 있고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한 표시 장치(7300)는 통신 규격된 근거리 무선 통신 등에 의하여 표시 상황을 변경할 수 있다.
- [0381] 또한 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 가지고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기와 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한 입출력 단자를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 입출력 단자를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0382] 표시 장치(7300)가 가지는 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 수명이 긴 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0383] 또한 앞의 실시형태에서 설명한, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 18의 (H), 도 19, 및 도 20을 사용하여 설명한다.
- [0384] 일용 전자 기기의 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 수명이 긴 제품을 제공할 수 있다. 예를 들어 일용 전자 기기로서는 진동 칫솔, 전기 면도기, 진동 미용 기기 등이 있고, 이들 제품의 이차 전지로서는 사용자가 들기 쉽게 형상을 스틱 형상으로 하고 소형, 경량, 및 대용량인 이차 전지가 요구되고 있다.
- [0385] 도 18의 (H)는 담배 수용 흡연 장치(전자 담배)라고도 불리는 장치의 사시도이다. 도 18의 (H)에서 전자 담배(7500)는 가열 소자를 포함하는 애터마이저(7501)와, 애터마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504)와, 액체 공급 보틀이나 센서 등을 포함하는 카트리지(7502)로 구성되어 있다. 안전성을 높이기 위하여, 이차 전지(7504)의 과충전이나 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)에 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 18의 (H)에 나타낸 이차 전지(7504)는 충전 기기와 접속될 수 있도록 외부 단자를 가진다. 이차 전지(7504)는 들었을 때 선단 부분이 되기 때문에, 총길이가 짧으며 중량이 가벼운 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량이며 사이클 특성이 양호하기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는, 소형이며 경량의 전자 담배(7500)를 제공할 수 있다.
- [0386] 다음으로, 도 19의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿 단말기의 일례를 나타내었다. 도 19의 (A) 및 (B)에 나타낸 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징(9630a)과 하우징(9630b)을 접속하는 가동부(9640), 표시부(9631a)와 표시부(9631b)를 가지는 표시부(9631), 스위치(9625), 스위치(9626), 스위치(9627), 잠금부(9629), 및 조작 스위치(9628)를 가진다. 표시부(9631)에는 가요성을 가지는 패널을 사용함으로써, 보다 넓은 표시부를 가지는 태블릿 단말기로 할 수 있다. 도 19의 (A)는 태블릿 단말기(9600)를 펼친 상태를 나타낸 것이고, 도 19의 (B)는 태블릿 단말기(9600)를 닫은 상태를 나타낸 것이다.
- [0387] 또한 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)의 내부에 축전체(9635)를 가진다. 축전체(9635)는 가동부(9640)를 거쳐, 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공되어 있다.
- [0388] 표시부(9631)는 모든 영역 또는 일부의 영역을 터치 패널의 영역으로 할 수 있고, 또한 상기 영역에 표시된 아이콘을 포함하는 화상, 문자, 입력 폼(form) 등을 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 예를 들어, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)의 전체 면에 키보드 버튼을 표시시키고, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다.
- [0389] 또한 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 키보드를 표시시키고, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다. 또한 표시부(9631)에 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼을 표시하도록 하고, 상기 버튼을 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631)에 키보드를 표시하도록 하여도 좋다.
- [0390] 또한 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)의 터치 패널의 영역과 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 터치 패널의 영역에 대하여 동시에 터치 입력할 수도 있다.
- [0391] 또한 스위치(9625) 내지 스위치(9627)는 태블릿 단말기(9600)를 조작하기 위한 인터페이스뿐만 아니라, 다양한 기능의 전환을 수행할 수 있는 인터페이스로 하여도 좋다. 예를 들어, 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 태블릿 단말기(9600)의 전원의 온·오프를 전환하는 스위치로서 기능하여도 좋다. 또한 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 세로 표시 또는 가로 표시 등의 표시의 방향을 전환하는 기능, 또는 흑백 표시나 컬러 표시로 전환하는 기능을 가져도 좋다. 또한 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치

(9627) 중 적어도 하나는 표시부(9631)의 휘도를 조정하는 기능을 가져도 좋다. 또한 표시부(9631)의 휘도는 태블릿 단말기(9600)에 내장되어 있는 광 센서로 검출되는, 사용 시의 외광의 광량에 따라 최적화할 수 있다. 또한 태블릿 단말기에는 광 센서뿐만 아니라 자이로스코프, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등 다른 검출 장치가 내장되어도 좋다.

[0392] 또한 도 19의 (A)에서는 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)와 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 표시 면적이 대략 같은 예를 나타내었지만, 표시부(9631a) 및 표시부(9631b) 각각의 표시 면적은 특별히 한정되지 않고, 한 쪽 크기와 다른 쪽 크기가 상이하셔도 좋고, 표시의 품질도 상이하셔도 좋다. 예를 들어 한쪽이 다른 쪽보다 고정세(高精細)하게 표시할 수 있는 표시 패널로 하여도 좋다.

[0393] 도 19의 (B)는 태블릿 단말기(9600)를 반으로 접은 상태이고, 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630), 태양 전지(9633), DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 가진다. 또한 축전체(9635)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전체를 사용한다.

[0394] 또한 상술한 바와 같이 태블릿 단말기(9600)는 반으로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때에 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)이 중첩되도록 접을 수 있다. 접으면 표시부(9631)를 보호할 수 있기 때문에, 태블릿 단말기(9600)의 내구성을 높일 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 축전체(9635)는 고용량이며 사이클 특성이 양호하기 때문에, 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는 태블릿 단말기(9600)를 제공할 수 있다.

[0395] 또한 이 외에도 도 19의 (A) 및 (B)에 나타난 태블릿 단말기(9600)는 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 정보를 터치 입력으로 조작하거나 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.

[0396] 태블릿 단말기(9600)의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공할 수 있고, 축전체(9635)의 충전을 효율적으로 수행하는 구성으로 할 수 있다. 또한 축전체(9635)로서 리튬 이온 전지를 사용하면 소형화할 수 있다는 등의 이점이 있다.

[0397] 또한 도 19의 (B)에 나타난 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 19의 (C)에 나타난 블록도를 사용하여 설명한다. 도 19의 (C)에서는 태양 전지(9633), 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1, SW2, 및 SW3), 표시부(9631)를 나타내고, 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 19의 (B)에 나타난 충방전 제어 회로(9634)에 대응하는 부분이다.

[0398] 먼저, 외광에 의하여 태양 전지(9633)로 발전하는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지로 발전된 전력은 축전체(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)로 승압 또는 강압된다. 그리고 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때는 SW1을 온 상태로 하고, 컨버터(9637)에 의하여 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압한다. 또한 표시부(9631)에서 표시를 수행하지 않을 때는 SW1을 오프로 하고 SW2를 온으로 하여 축전체(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.

[0399] 또한 발전 수단의 일례로서 태양 전지(9633)를 나타내었지만, 특별히 한정되지 않고, 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펠티에 소자) 등, 다른 발전 수단에 의하여 축전체(9635)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무점점 전력 전송(傳送) 모듈이나, 다른 충전 수단을 조합하여 수행하는 구성으로 하여도 좋다.

[0400] 도 20에 다른 전자 기기의 예를 나타내었다. 도 20에서 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 이차 전지(8004) 등을 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)는 하우징(8001) 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 이용할 수 있게 된다.

[0401] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 포함한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

- [0402] 또한 표시 장치에는 TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.
- [0403] 도 20에서 설치형 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 일레이다. 구체적으로는 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 이차 전지(8103) 등을 가진다. 도 20에서는, 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104)의 내부에 이차 전지(8103)가 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101)의 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(8100)를 이용할 수 있게 된다.
- [0404] 또한 도 20에서는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 천장(8104) 외에, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.
- [0405] 또한 광원(8102)에는 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기 인공 광원의 일례로서 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 들 수 있다.
- [0406] 도 20에서 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 가지는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 사용한 전자 기기의 일레이다. 구체적으로는 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 이차 전지(8203) 등을 가진다. 도 20에서는 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어 있어도 좋다. 또는 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 특히, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 에어컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.
- [0407] 또한 도 20에서는 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 가지는 일체형 에어컨디셔너에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용할 수도 있다.
- [0408] 도 20에서, 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 일레이다. 구체적으로는, 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303), 이차 전지(8304) 등을 가진다. 도 20에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있게 된다.
- [0409] 또한 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 큰 전력이 필요하다. 따라서 상용 전원으로는 불충분한 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 차단기가 작동되는 것을 방지할 수 있다.
- [0410] 또한 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 함)이 낮은 시간대에 이차 전지에 전력을 저장해 둬으로써, 상기 시간대 외에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장한다. 그리고 기온이 높아지고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.
- [0411] 본 발명의 일 형태에 의하여 이차 전지의 사이클 특성이 양호하게 되고, 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태에 의하여 고용량의 이차 전지로 할 수 있고, 이로써 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있고, 이로써 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있다. 그러므로 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 본 실시형태에서 설명한 전자 기기에 탑재함으로써, 수명이 더 길고 더 가벼운 전자 기기로 할 수 있다.
- [0412] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0413] (실시형태 5)

- [0414] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량에 탑재하는 예에 대하여 설명한다.
- [0415] 이차 전지를 차량에 탑재하면 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV) 등 차세대 클린 에너지 자동차를 구현할 수 있다.
- [0416] 도 21에 있어서 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 차량을 예시하였다. 도 21의 (A)에 나타난 자동차(8400)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용함으로써, 항속 거리가 긴 차량을 실현할 수 있다. 또한 자동차(8400)는 이차 전지를 가진다. 이차 전지는 차량 내의 바닥 부분에, 도 6의 (C) 및 (D)에 나타난 이차 전지의 모듈을 배열하여 사용하면 좋다. 또한 도 9에 나타난 이차 전지를 복수 조합한 전지 팩을 자동차 내의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는, 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라, 전조등(8401)이나 실내등(도시하지 않았음) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0417] 또한 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 속도계, 태코미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0418] 도 21의 (B)에 나타난 자동차(8500)는, 자동차(8500)가 가지는 이차 전지에 플러그인 방식이나 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전될 수 있다. 도 21의 (B)에는 지상 설치형 충전 장치(8021)로부터 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)에 케이블(8022)을 통하여 충전을 수행하고 있는 상태를 나타내었다. 충전에서는 충전 방법이나 커넥터의 규격 등을 CHAdeMO(등록 상표)나 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 일반 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술로 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024) 및 이차 전지(8025)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.
- [0419] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하고 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로나 외벽에 송전 장치를 조합함으로써 정차 시뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 차량끼리 전력의 송수신을 수행하여도 좋다. 또한 차량 외장부에 태양 전지를 제공하여 정차 시나 주행 시에 이차 전지의 충전을 수행하여도 좋다. 이와 같은 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식이나 자기장 공명 방식을 이용할 수 있다.
- [0420] 또한 도 21의 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 이륜차의 일례이다. 도 21의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 포함한다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.
- [0421] 또한 도 21의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납(8604)에 이차 전지(8602)를 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 좌석 아래 수납(8604)이 소형이어도 좌석 아래 수납(8604)에 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 분리할 수 있고, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 옥내로 운반하고 충전하고, 주행하기 전에 수납하면 좋다.
- [0422] 본 발명의 일 형태에 따르면, 이차 전지의 사이클 특성이 양호해지고 이차 전지의 용량을 크게 할 수 있다. 따라서 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있다. 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있으면 차량의 경량화에 기여하기 때문에 항속 거리를 향상시킬 수 있다. 또한 차량에 탑재한 이차 전지를 차량 이외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에, 상용 전원의 사용을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원의 사용을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화 탄소 배출 삭감에 기여할 수 있다. 또한 사이클 특성이 양호하면 이차 전지를 장기간에 걸쳐 사용할 수 있기 때문에, 코발트를 비롯한 희소 금속의 사용량을 줄일 수 있다.
- [0423] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0424] (실시형태 6)
- [0425] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 가지는 이차 전지를 탑재할 수 있는 웨어러블 디바이스의 일례를 나타낸다.
- [0426] 도 22의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 도시한 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로서 이차 전지를 사용한다. 또한 사용자가 일상 생활 또는 옥외에서 사용하는 데에 있어, 물에 대한 내수성을 높이기 위하여, 접촉되

는 커넥터 부분이 노출된 유선으로의 충전뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 웨어러블 디바이스가 요구되고 있다.

- [0427] 예를 들어 도 22의 (A)에 나타난 바와 같은 안경형 디바이스(400)에 탑재할 수 있다. 안경형 디바이스(400)는 프레임(400a) 및 표시부(400b)를 가진다. 만곡을 가지는 프레임(400a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 지속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(400)로 할 수 있다.
- [0428] 또한 헤드셋형 디바이스(401)에 탑재할 수 있다. 헤드셋형 디바이스(401)는 적어도 마이크로폰부(401a), 플렉시블 파이프(401b), 및 이어폰부(401c)를 가진다. 플렉시블 파이프(401b) 내나 이어폰부(401c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0429] 또한 몸에 직접 장착할 수 있는 디바이스(402)에 탑재할 수 있다. 디바이스(402)의 박형하우징(402a) 내에 이차 전지(402b)를 제공할 수 있다.
- [0430] 또한 옷에 장착할 수 있는 디바이스(403)에 탑재할 수 있다. 디바이스(403)의 박형하우징(403a) 내에 이차 전지(403b)를 제공할 수 있다.
- [0431] 또한 벨트형 디바이스(406)에 탑재할 수 있다. 벨트형 디바이스(406)는 벨트부(406a) 및 와이어리스 급전 수전부(406b)를 가지고, 벨트부(406a)의 내부에 이차 전지를 탑재할 수 있다.
- [0432] 또한 손목시계형 디바이스(405)에 탑재할 수 있다. 손목시계형 디바이스(405)는 표시부(405a) 및 벨트부(405b)를 가지고, 표시부(405a) 또는 벨트부(405b)에 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0433] 표시부(405a)에는 시각뿐만 아니라, 메일이나 전화의 착신 등 다양한 정보를 표시시킬 수 있다.
- [0434] 또한 손목시계형 디바이스(405)는 팔에 직접 장착하는 형태의 웨어러블 디바이스이기 때문에, 사용자의 맥박 및 혈압 등을 측정하는 센서를 탑재하여도 좋다. 사용자의 운동량 및 건강에 관한 데이터를 축적하여 건강 유지에 활용할 수 있다.
- [0435] 도 22의 (A)에 나타난 손목시계형 디바이스(405)에 대하여 이하에서 자세히 설명한다.
- [0436] 도 22의 (B)에, 팔에서 폰 손목시계형 디바이스(405)의 사시도를 나타내었다.
- [0437] 또한 측면도를 도 22의 (C)에 나타내었다. 도 22의 (C)에는, 내부에 이차 전지(913)를 내장한 상태를 나타내었다. 이차 전지(913)는 표시부(405a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있고, 소형이며 경량이다.
- [0438] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0439] (실시에 1)
- [0440] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용하여 이차 전지를 제작하고 평가를 수행하였다.
- [0441] <양극 활물질의 제작>
- [0442] 도 3에 나타난 제작 흐름을 참조하여 양극 활물질인 Sample 1, Sample 2, Sample 3, 및 Sample 4를 제작하였다.
- [0443] 우선, 마그네슘 및 플루오린을 가지는 혼합물(902)을 제작하였다(단계 S11 내지 단계 S14). LiF과 MgF<sub>2</sub>의 몰비가 LiF:MgF<sub>2</sub>=1:3이 되도록 칭량하고, 용매로서 아세톤을 첨가하고 습식으로 혼합 및 분쇄하였다. 혼합 및 분쇄는 지르코니아 볼을 사용한 볼밀로 수행하고, 400rpm으로 12시간 수행하였다. 처리 후의 재료를 회수하여 혼합물(902)로 하였다.
- [0444] 다음으로, 금속원인 수산화 니켈과 아세톤을 혼합하고, 미분쇄된 수산화 니켈을 제작하였다(단계 S15 내지 단계 S17).
- [0445] 다음으로, Sample 1 및 Sample 2에서는, 금속원인 플루오린화 알루미늄과 아세톤을 혼합하고, 미분쇄된 플루오린화 알루미늄을 제작하였다(단계 S18 내지 단계 S20). 한편, Sample 3 및 Sample 4에서는, 금속원으로서 플루오린화 알루미늄을 사용하지 않고, 그 대신에 수산화 알루미늄을 사용하고, 미분쇄된 수산화 알루미늄을 제작하였다.
- [0446] 다음으로, 리튬 및 코발트를 가지는 복합 산화물로서 코발트산 리튬을 준비하였다. 더 구체적으로는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-10N을 준비하였다(단계 S25).

- [0447] 다음으로, 단계 S31에서 혼합물(902)과, 수산화 니켈과, 플루오린화 알루미늄 또는 수산화 알루미늄과, 코발트 산 리튬을 혼합하였다. 코발트산 리튬의 몰수에 대하여 혼합물(902)의 리튬의 몰수가 0.0033배, 수산화 니켈의 몰수가 0.005배, 플루오린화 알루미늄 또는 수산화 알루미늄의 몰수가 0.005배가 되도록 배합하였다. 혼합은 건식으로 수행하였다. 혼합은 지르코니아 볼을 사용한 볼밀로 수행하고, 150rpm으로 1시간 수행하였다.
- [0448] 다음으로, 처리 후의 재료를 회수하여 혼합물(903)을 얻었다(단계 S32 및 단계 S33).
- [0449] 다음으로, 혼합물(903)을 산화 알루미늄 도가니에 넣고, 산소 분위기의 머플로에서 900℃, 20시간 어닐링하였다(단계 S34).
- [0450] 어닐을 수행하는 혼합물(903)의 양은 Sample 1에서는 30g, Sample 2에서는 2.4g, Sample 3에서는 30g, Sample 4에서는 2.4g로 하였다.
- [0451] 어닐링할 때, 산화 알루미늄 도가니를 뚜껑으로 덮었다. 산소의 유량은 10L/min로 하였다. 승온 레이트는 200℃/hr로 하고, 강온은 10시간 이상 수행하였다. 가열 처리 후의 재료를 회수하고 채로 쳐(단계 S35), 양극 활물질인 Sample 1, Sample 2, Sample 3 및 Sample 4를 얻었다(단계 S36).
- [0452] <이차 전지의 제작>
- [0453] Sample 1, Sample 2, Sample 3 및 Sample 4를 양극 활물질로서 사용하고, CR2032 타입(직경 20mm, 높이 3.2mm)의 코인형 이차 전지를 제작하였다.
- [0454] 위에서 제작한 Sample 1, Sample 2, Sample 3 및 Sample 4를 각각 양극 활물질로서 사용하고, 상기 양극 활물질, 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리 플루오린화 바이닐리덴(PVDF)의 비율이 양극 활물질:AB:PVDF=95:3:2(중량비)가 되도록 혼합하여 슬러리를 제작하고, 집전체에 도공(塗工)하여 양극을 제작하였다.
- [0455] 대향 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.
- [0456] 전해액이 가지는 전해질에는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 사용하고, 전해액에는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트(VC)가 2wt%로 혼합된 것을 사용하였다.
- [0457] 세퍼레이터에는 두께 25 μm의 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0458] 양극 캔 및 음극 캔에는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용하였다.
- [0459] <사이클 특성>
- [0460] 제작한 이차 전지를 사용하여 25℃ 또는 45℃에서 충전을 CCCV(0.5C, 4.6V, 종지 전류 0.05C)로, 방전을 CC(0.5C, 2.5V)로 반복하여 충방전을 수행하고, 사이클 특성을 평가하였다. 도 26의 (A), (B), 도 27의 (A) 및 (B)에 결과를 나타내었다. 도 26의 (A), (B), 도 27의 (A) 및 (B)의 가로축은 사이클을 나타내고 세로축은 방전 용량을 나타낸다.
- [0461] 도 26의 (A) 및 (B)에는 Sample 1 및 Sample 2를 각각 양극 활물질로서 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타내었다. Sample 1을 실선으로 나타내고, Sample 2를 점선으로 나타내었다. 도 26의 (A)는 25℃에서의 사이클 특성의 결과를 나타낸 것이고, 도 26의 (B)는 45℃에서의 사이클 특성의 결과를 나타낸 것이다.
- [0462] 도 27의 (A) 및 (B)에는 Sample 3 및 Sample 4를 각각 양극 활물질로서 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타내었다. Sample 3을 실선으로 나타내고, Sample 4를 점선으로 나타내었다. 도 27의 (A)는 25℃에서의 사이클 특성의 결과를 나타낸 것이고, 도 27의 (B)는 45℃에서의 사이클 특성의 결과를 나타낸 것이다.
- [0463] 어닐에서의 혼합물(903)의 양이 2.4g인 경우에는, 알루미늄원으로서 플루오린화 알루미늄을 사용하는 경우와 수산화 알루미늄을 사용하는 경우의 양쪽에서 우수한 사이클 특성이 얻어졌다.
- [0464] 한편, 어닐에서의 혼합물(903)의 양이 30g인 경우의 사이클 특성을 비교하면, 플루오린화 알루미늄을 사용하는 경우에는, 수산화 알루미늄을 사용하는 경우와 비교하여 현저한 효과가 얻어졌다. 상술한 바와 같이 DSC의 결과로부터, 플루오린화 알루미늄은 플루오린화 알루미늄과 플루오린화 마그네슘의 공유 반응을 저해하기 어려운 것이 시사되어 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작에 있어서 플루오린화 알루미늄을 사용함으로써, 양극 활물질의 제작에서 반응을 바람직하게 제어할 수 있어 우수한 특성을 가지는 이차 전지가 얻어졌다.

**부호의 설명**

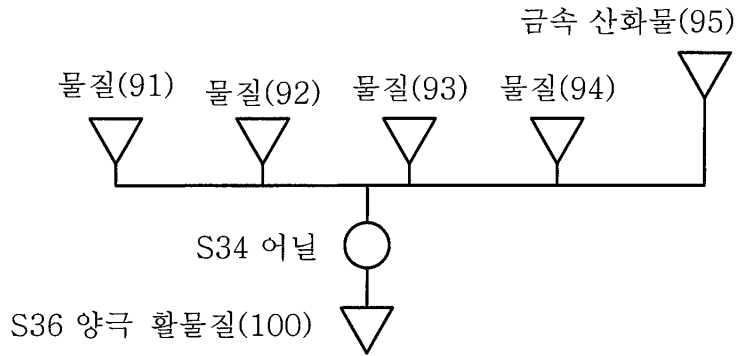
[0465]

SW1: 스위치, SW2: 스위치, SW3: 스위치, 78i: 전류, 91: 물질, 92: 물질, 93: 물질, 94: 물질, 95: 금속 산화물, 100: 양극 활물질, 210: 전극 적층체, 211a: 양극, 211b: 음극, 212a: 리드, 212b: 리드, 214: 세퍼레이터, 215a: 접합부, 215b: 접합부, 217: 고정 부재, 250: 이차 전지, 251: 외장체, 261: 꺾음부, 262: 실부, 263: 실부, 271: 능선, 272: 곡선, 273: 공간, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 400: 안경형 디바이스, 400a: 프레임, 400b: 표시부, 401: 헤드셋형 디바이스, 401a: 마이크로폰부, 401b: 플렉시블 파이프, 401c: 이어폰부, 402: 디바이스, 402a: 하우스징, 402b: 이차 전지, 403: 디바이스, 403a: 하우스징, 403b: 이차 전지, 405: 손목시계형 디바이스, 405a: 표시부, 405b: 벨트부, 406: 벨트형 디바이스, 406a: 벨트부, 406b: 와이어리스 급전 수전부, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 508: 전해액, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 600: 이차 전지, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 610: 개스킷, 611: PTC 소자, 612: 안전 밸브 기구, 613: 도전판, 614: 도전판, 615: 모듈, 616: 도전, 617: 온도 제어 장치, 900: 회로 기판, 902: 혼합물, 903: 혼합물, 904: 혼합물, 910: 라벨, 911: 단자, 912: 회로, 913: 이차 전지, 914: 안테나, 915: 실란트, 916: 층, 917: 층, 918: 안테나, 920: 표시 장치, 921: 센서, 922: 단자, 930: 하우스징, 930a: 하우스징, 930b: 하우스징, 931: 음극, 932: 양극, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 980: 이차 전지, 981: 필름, 982: 필름, 993: 권회체, 994: 음극, 995: 양극, 996: 세퍼레이터, 997: 리드 전극, 998: 리드 전극, 7100: 휴대 표시 장치, 7101: 하우스징, 7102: 표시부, 7103: 조작 버튼, 7104: 이차 전지, 7200: 휴대 정보 단말기, 7201: 하우스징, 7202: 표시부, 7203: 밴드, 7204: 버클, 7205: 조작 버튼, 7206: 입출력 단자, 7207: 아이콘, 7300: 표시 장치, 7304: 표시부, 7400: 휴대 전화기, 7401: 하우스징, 7402: 표시부, 7403: 조작 버튼, 7404: 외부 접속 포트, 7405: 스피커, 7406: 마이크로폰, 7407: 이차 전지, 7500: 전자 담배, 7501: 애터마이저, 7502: 카트리지, 7504: 이차 전지, 8000: 표시 장치, 8001: 하우스징, 8002: 표시부, 8003: 스피커부, 8004: 이차 전지, 8021: 충전 장치, 8022: 케이블, 8024: 이차 전지, 8025: 이차 전지, 8100: 조명 장치, 8101: 하우스징, 8102: 광원, 8103: 이차 전지, 8104: 천장, 8105: 측벽, 8106: 바닥, 8107: 창문, 8200: 실내기, 8201: 하우스징, 8202: 송풍구, 8203: 이차 전지, 8204: 실외기, 8300: 전기 냉동 냉장고, 8301: 하우스징, 8302: 냉장실용 문, 8303: 냉동실용 문, 8304: 이차 전지, 8400: 자동차, 8401: 전조등, 8406: 전기 모터, 8500: 자동차, 8600: 스쿠터, 8601: 사이드 미러, 8602: 이차 전지, 8603: 방향 지시등, 8604: 좌석 아래 수납, 9600: 태블릿 단말기, 9625: 스위치, 9626: 스위치, 9627: 스위치, 9628: 조작 스위치, 9629: 잠금부, 9630: 하우스징, 9630a: 하우스징, 9630b: 하우스징, 9631: 표시부, 9631a: 표시부, 9631b: 표시부, 9633: 태양 전지, 9634: 충전제 제어 회로, 9635: 축전체, 9636: DCDC 컨버터, 9637: 컨버터, 9640: 가동부

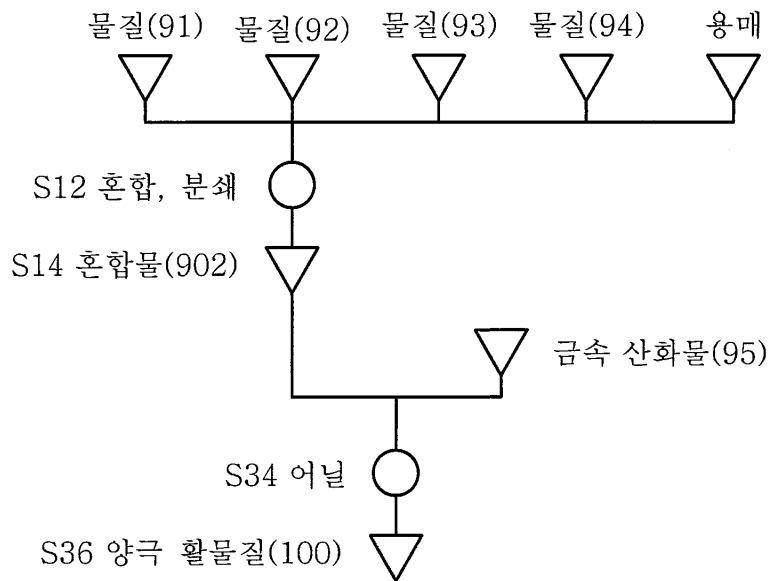
도면

도면1

(A)

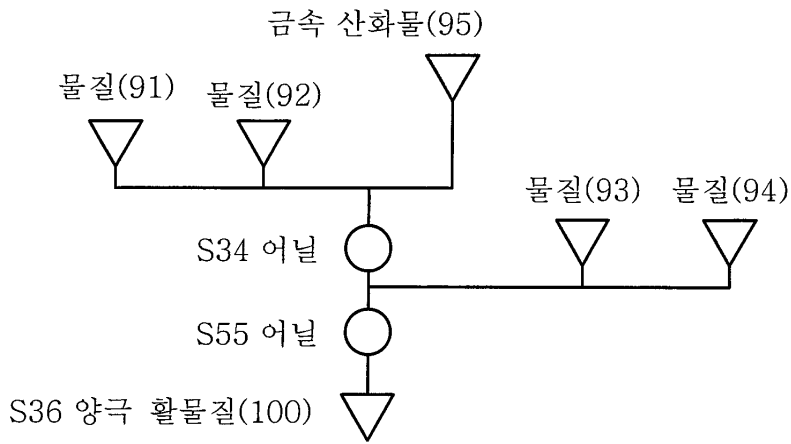


(B)

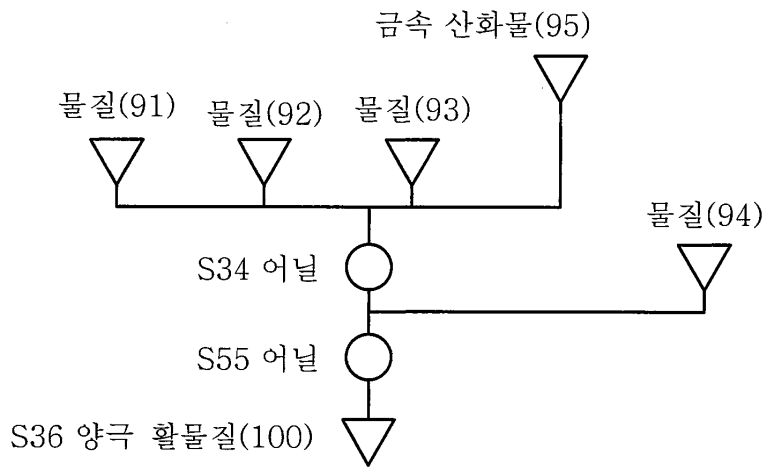


도면2

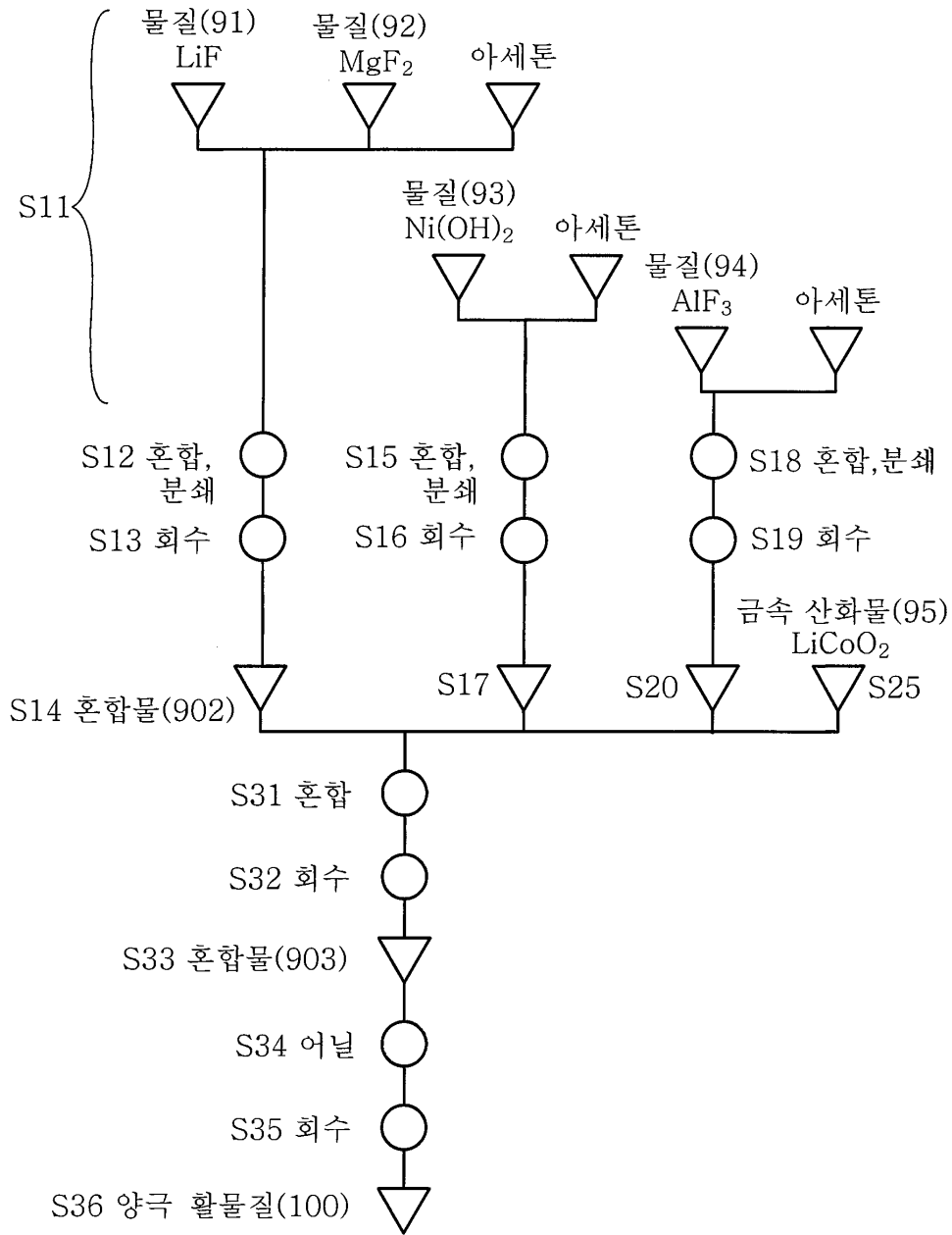
(A)



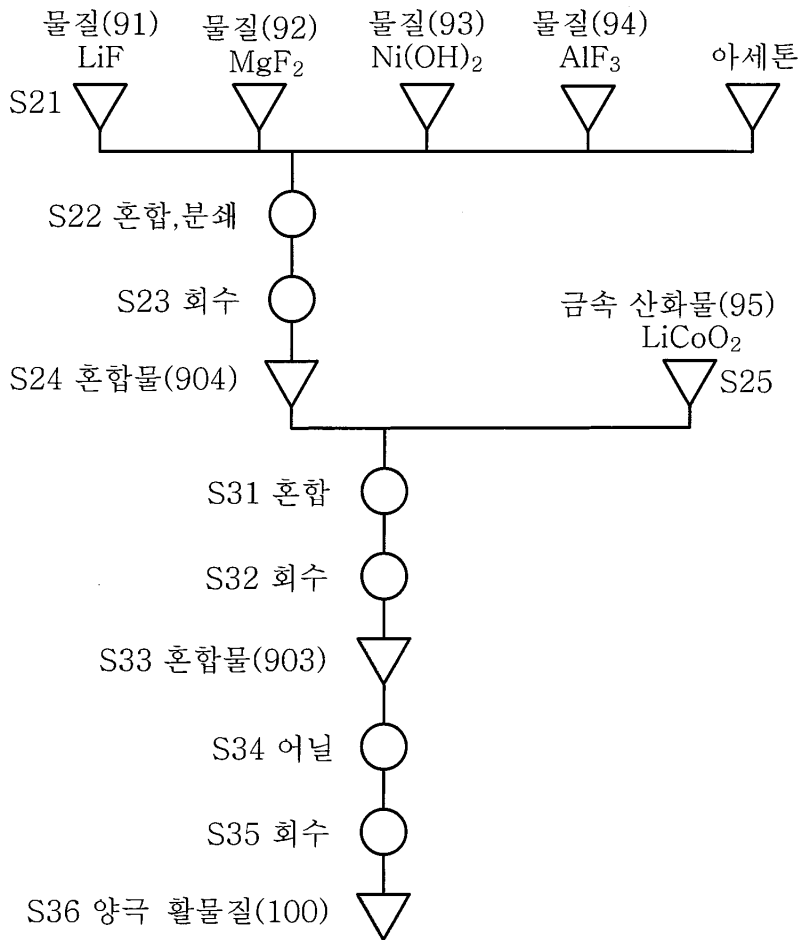
(B)



도면3

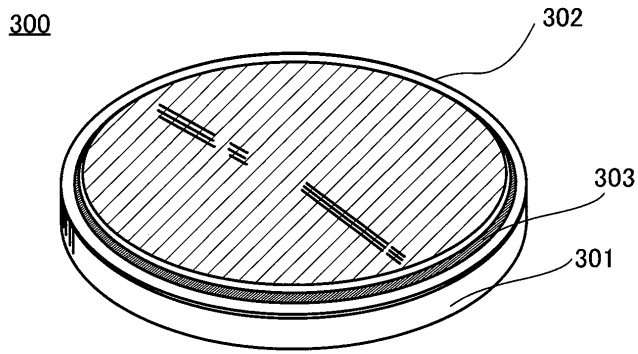


도면4

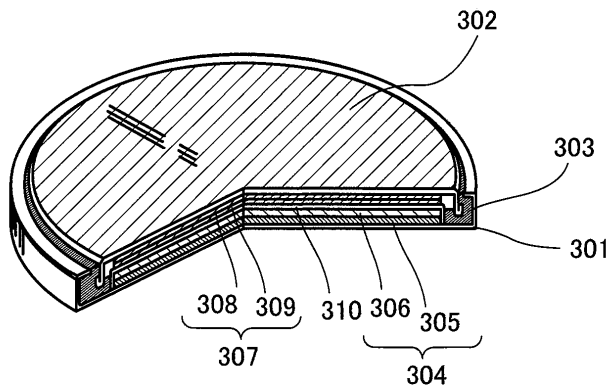


도면5

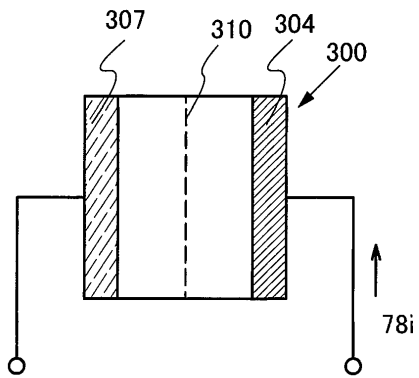
(A)



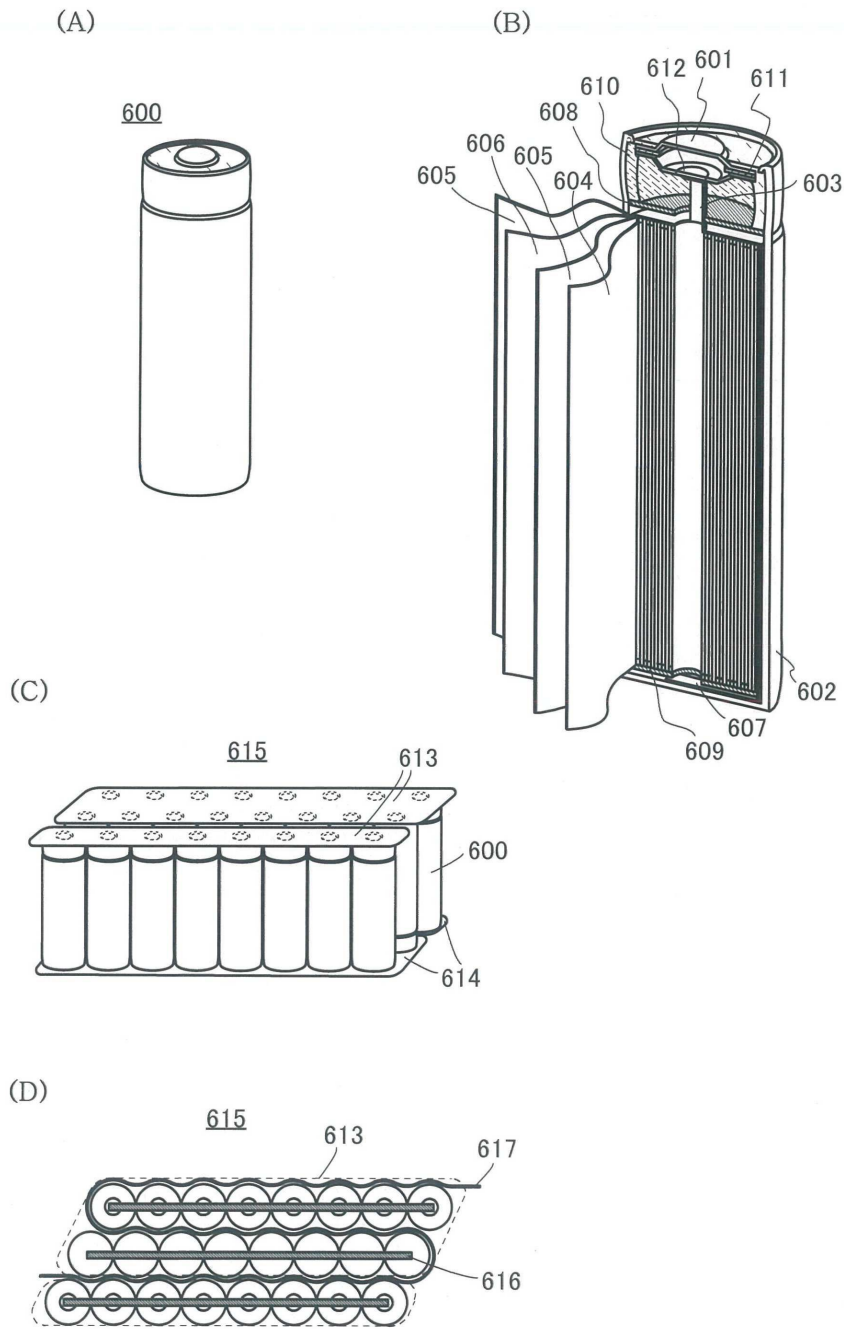
(B)



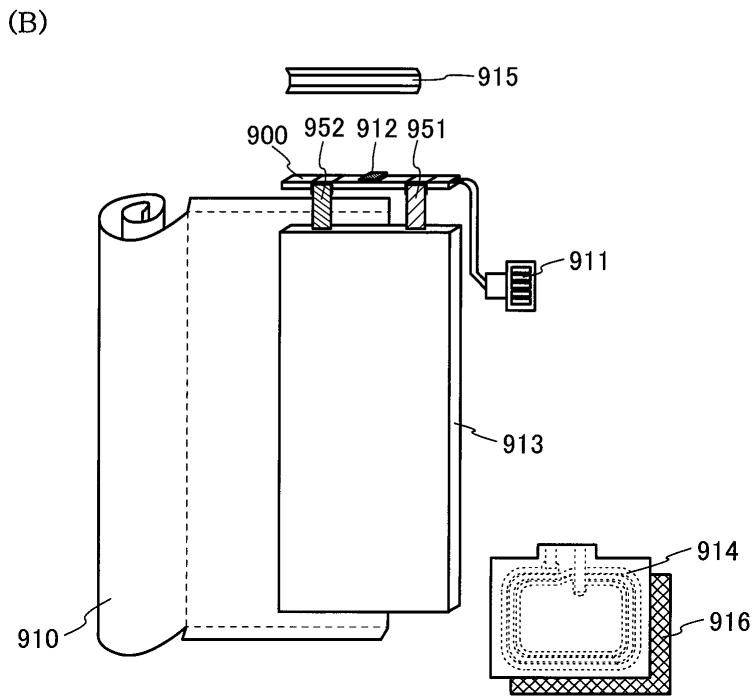
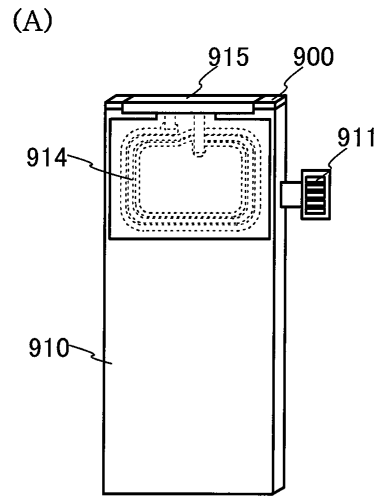
(C)



도면6

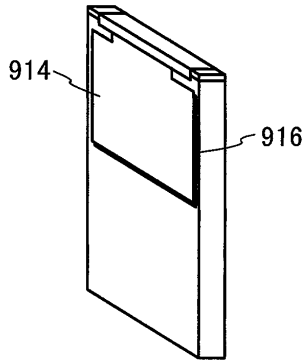


도면7

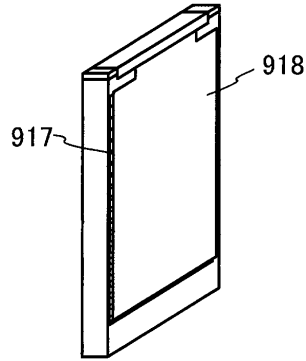


도면8

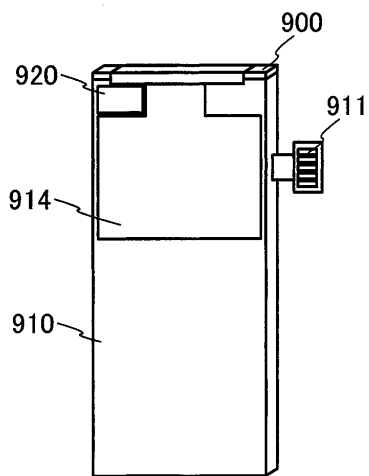
(A)



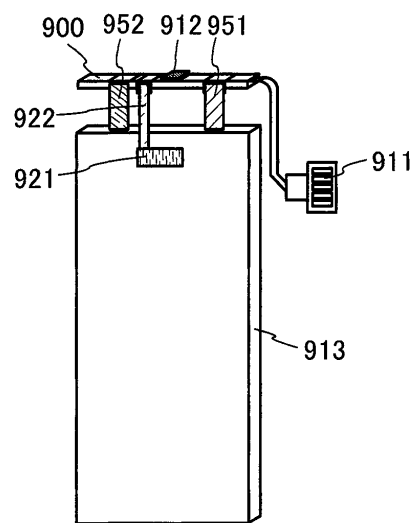
(A)



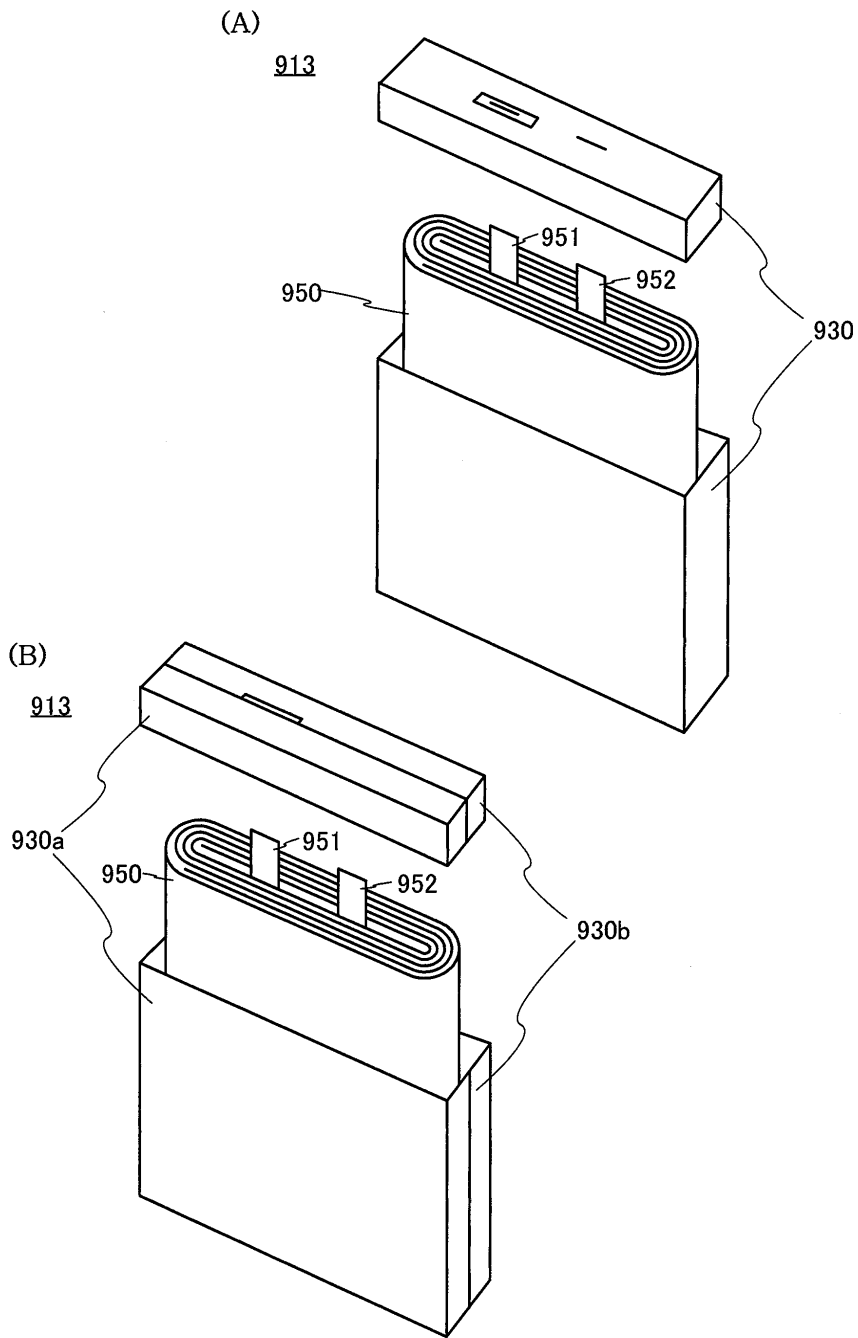
(C)



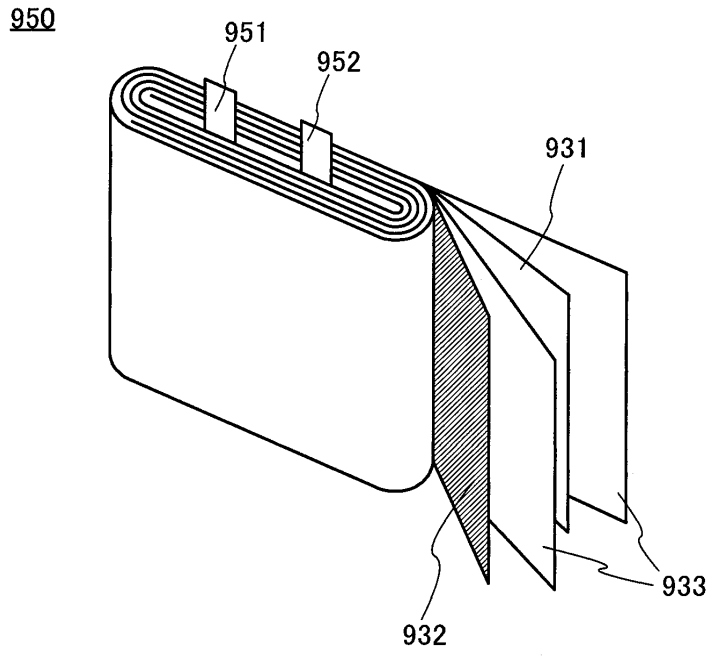
(D)



도면9

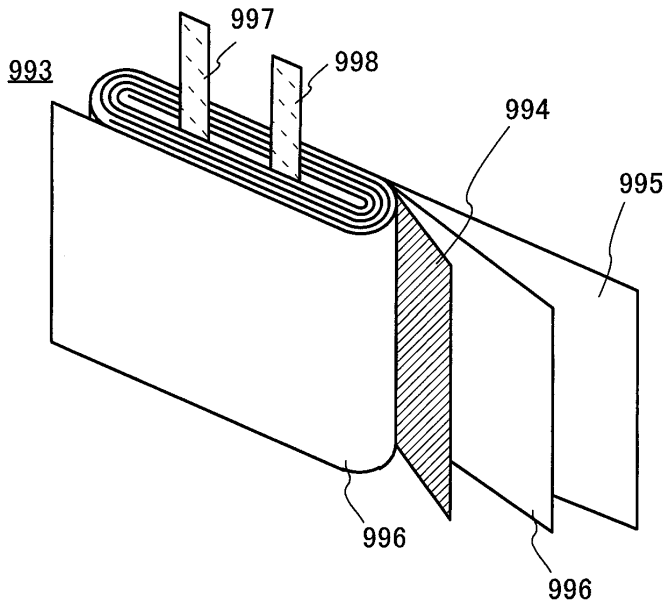


도면10

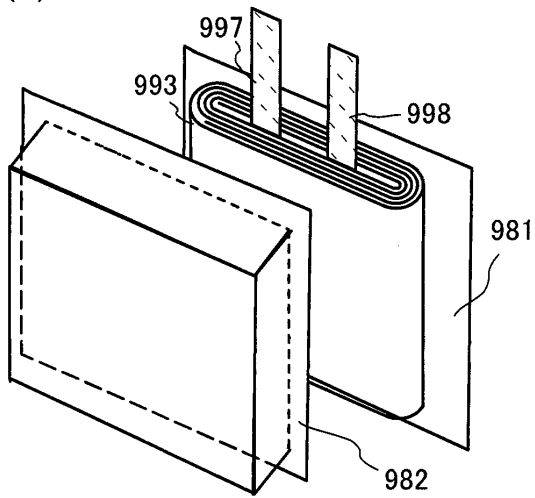


도면11

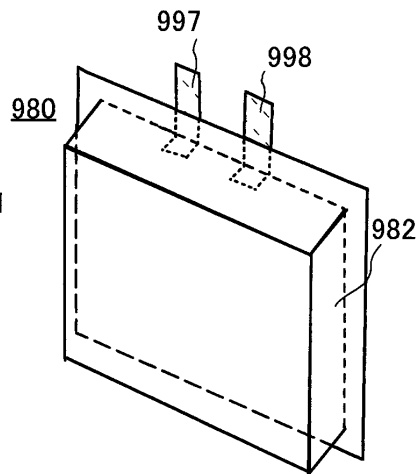
(A)



(B)

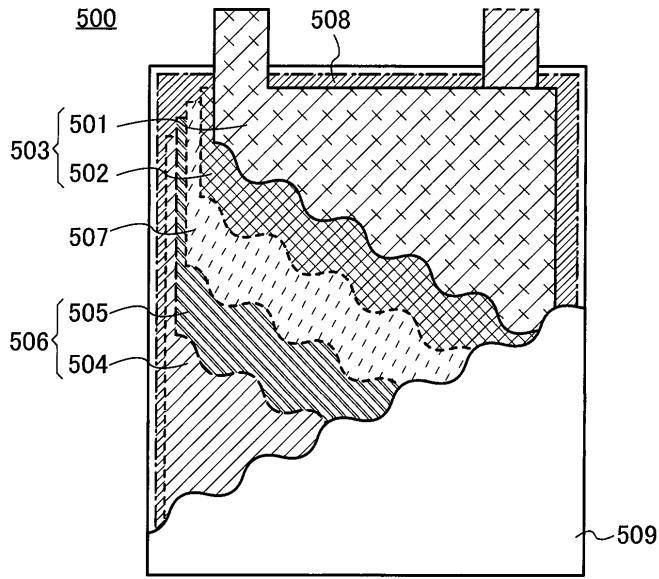


(C)

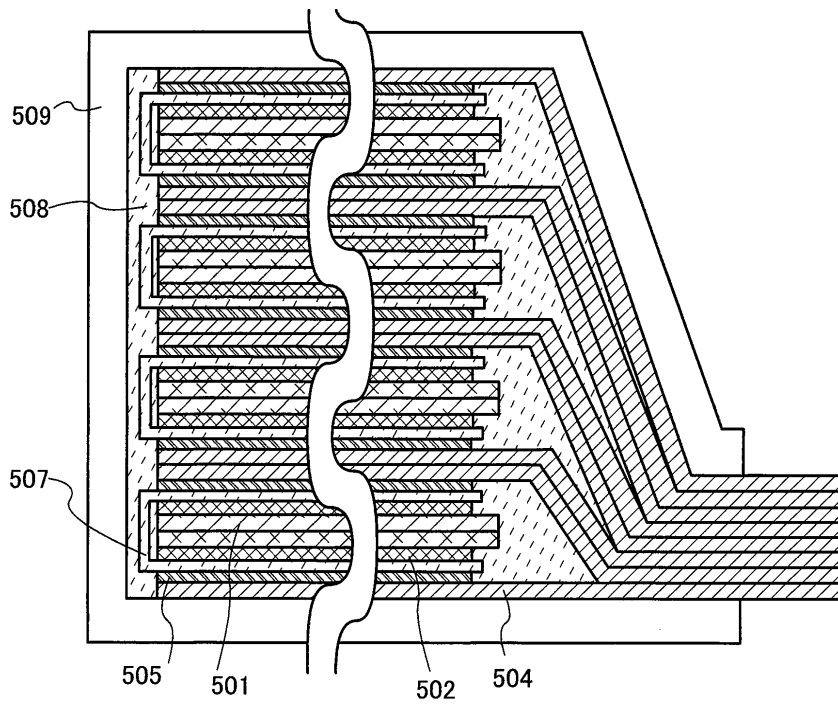


도면12

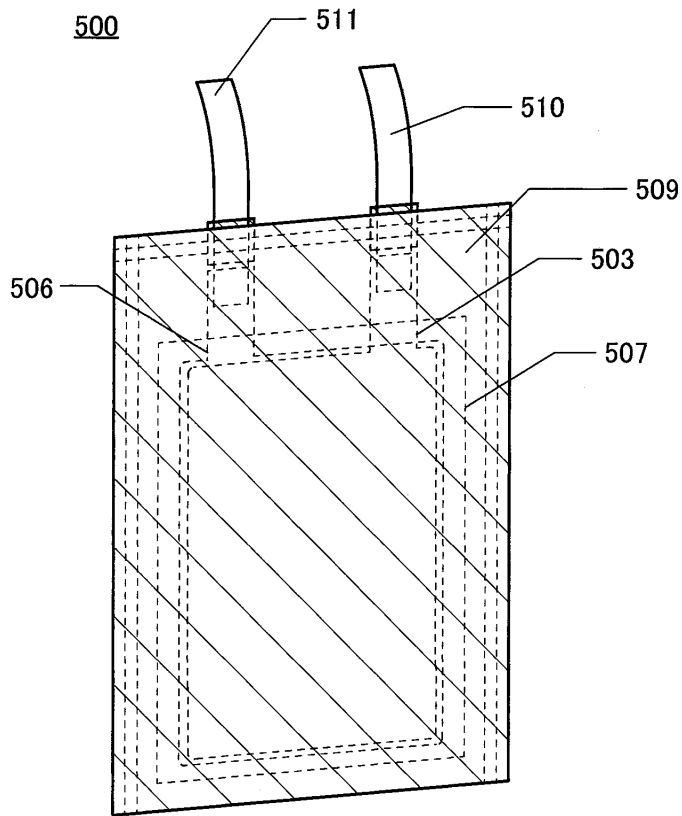
(A)



(B)

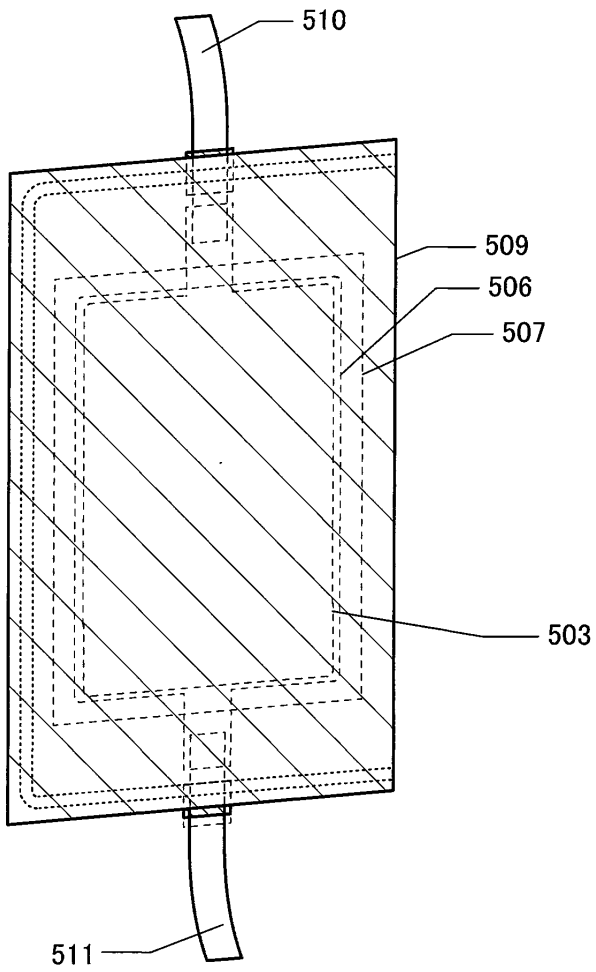


도면13



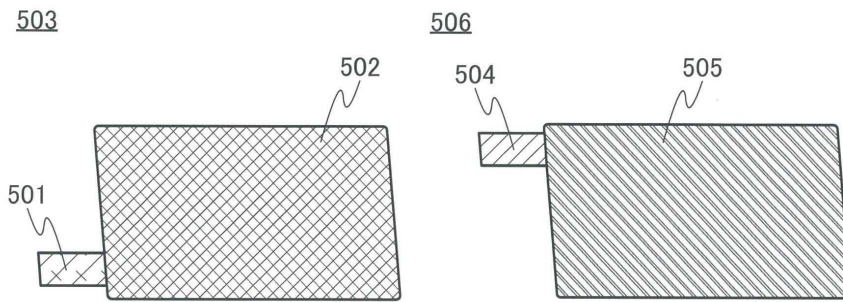
도면14

500

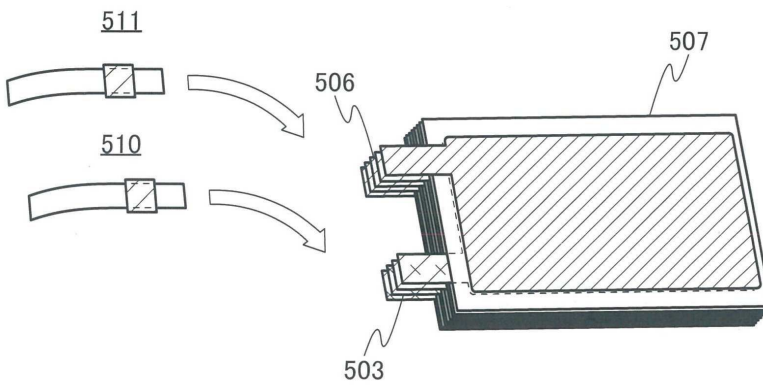


도면15

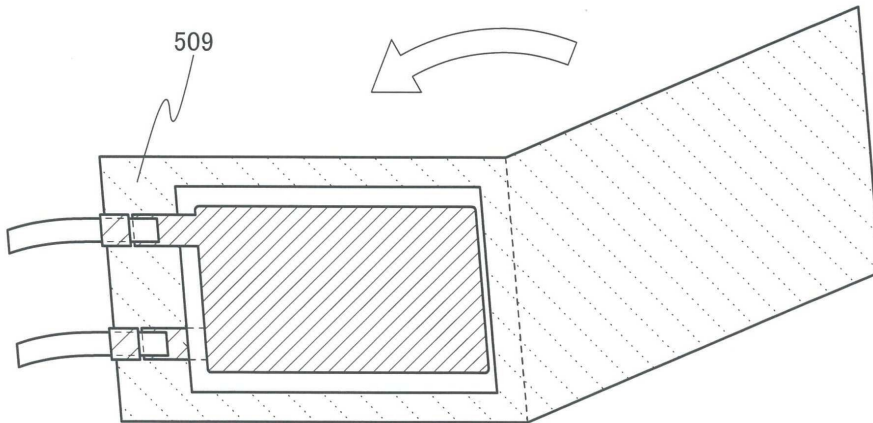
(A)



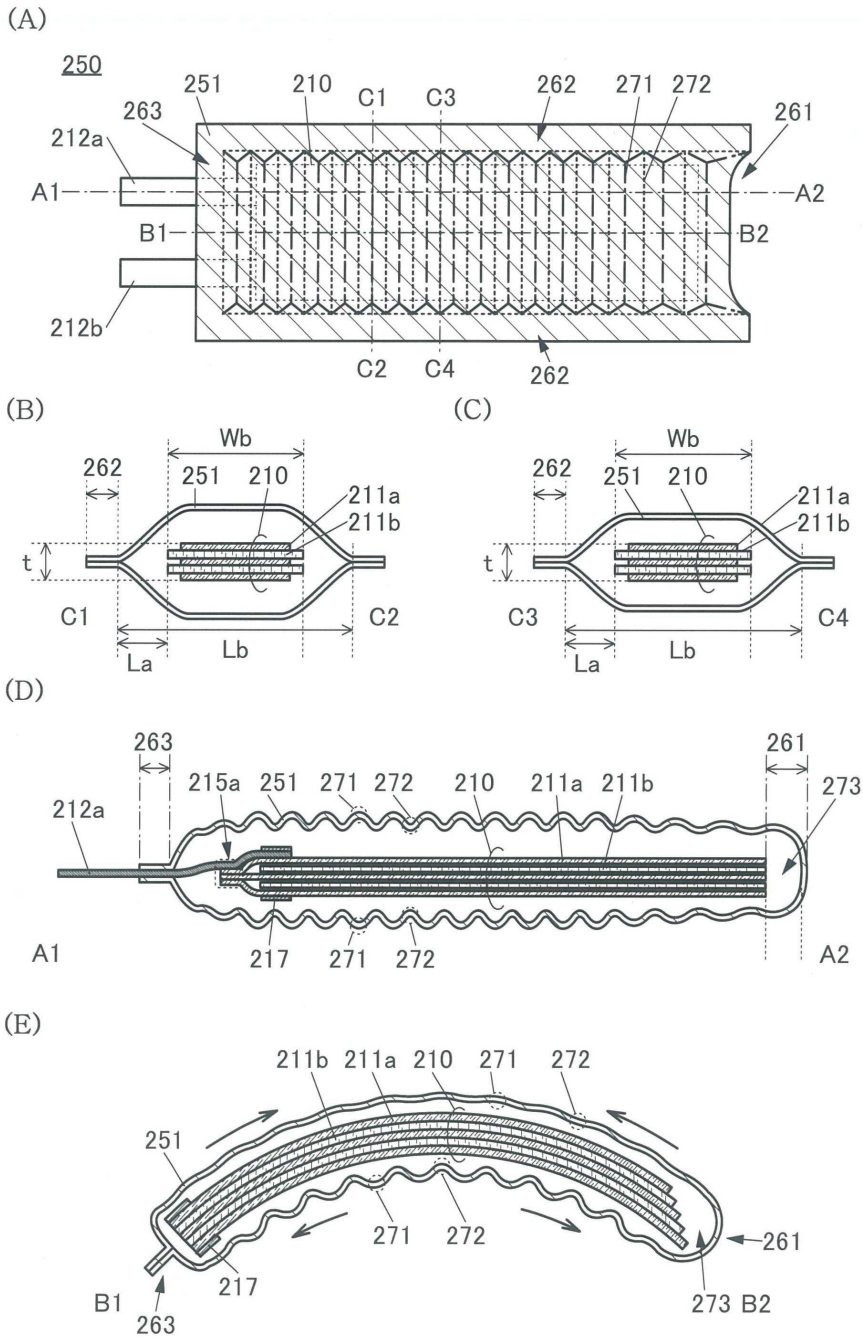
(B)



(C)

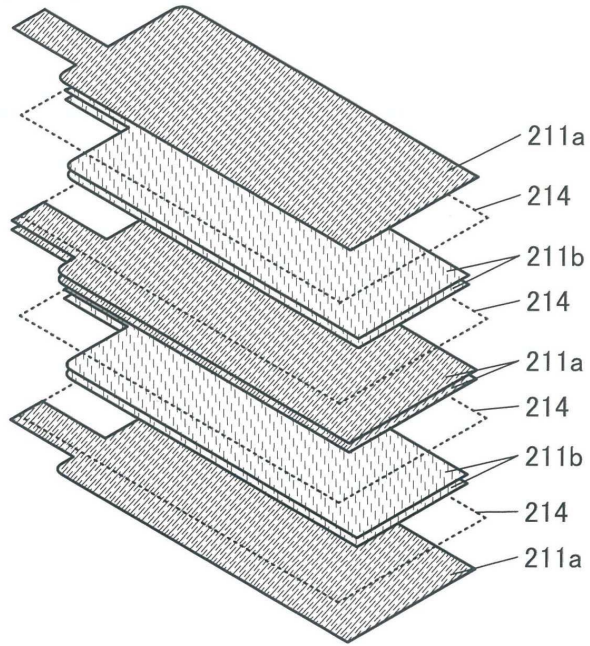


도면16

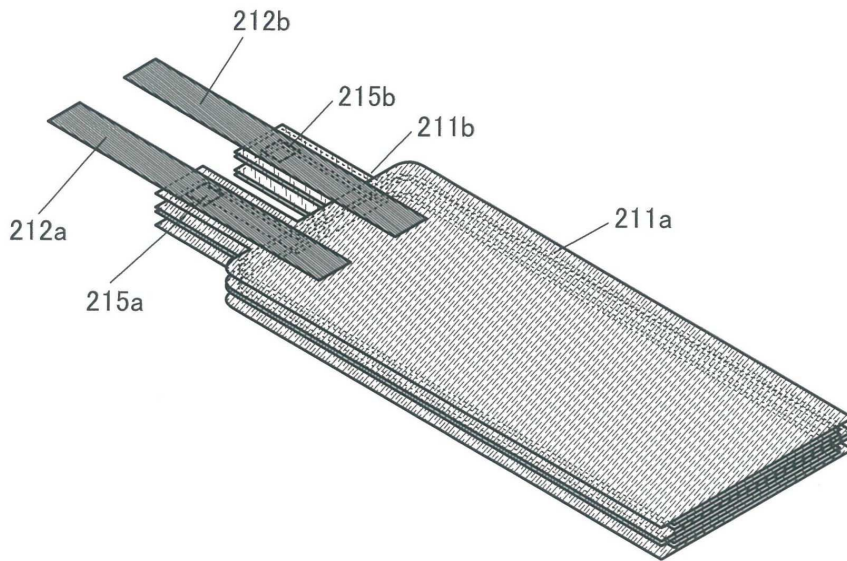


도면17

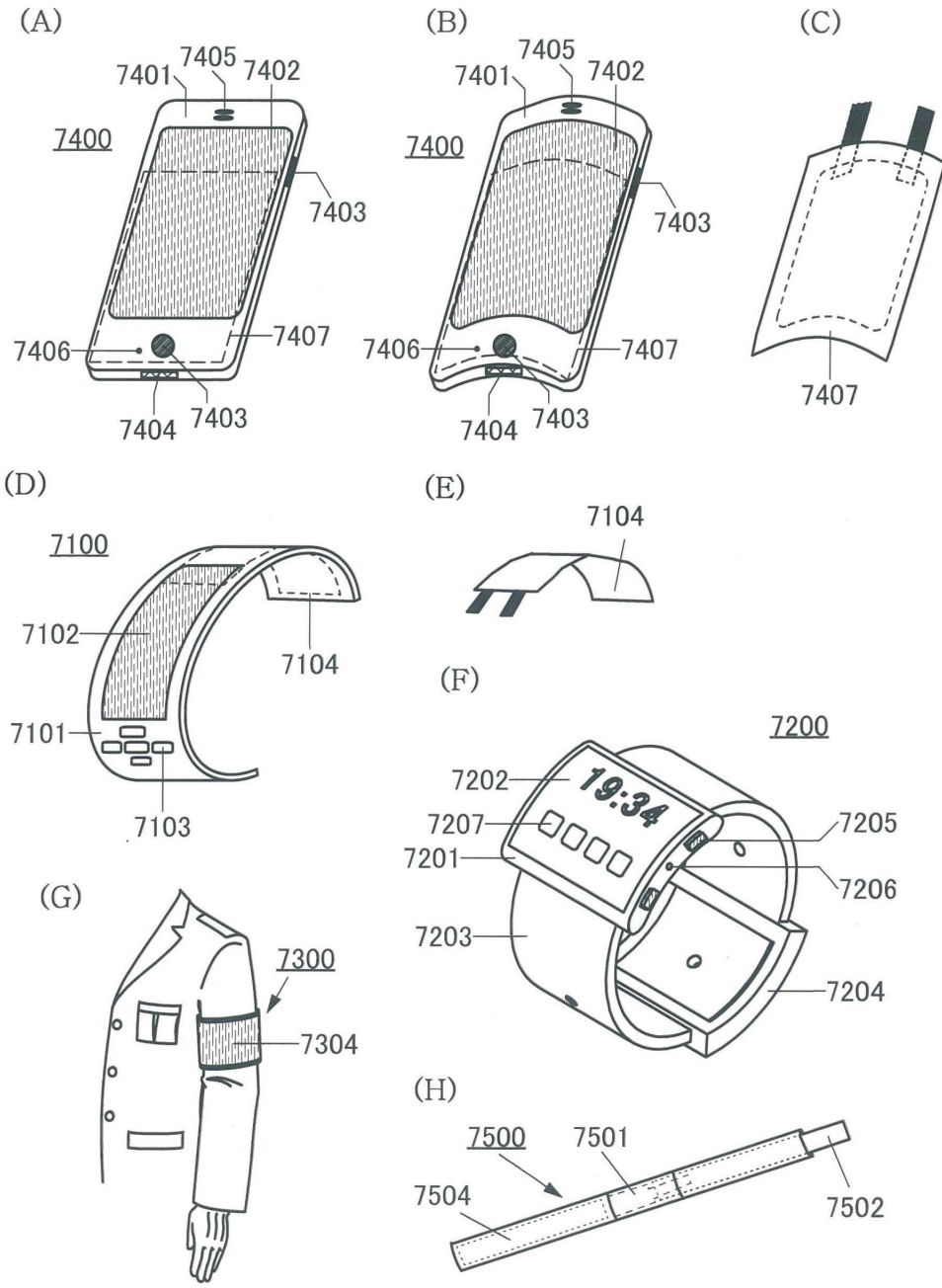
(A)



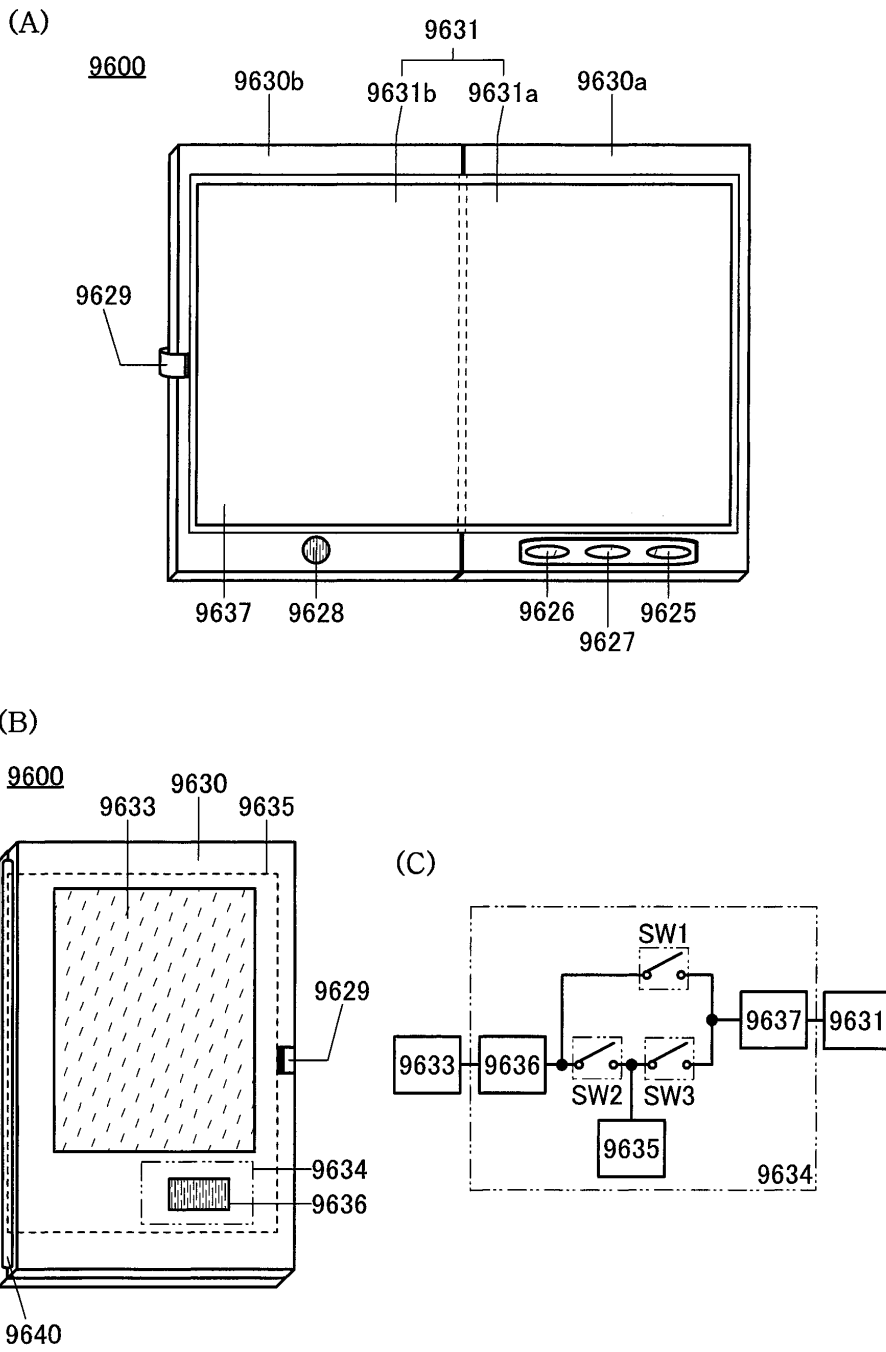
(B)



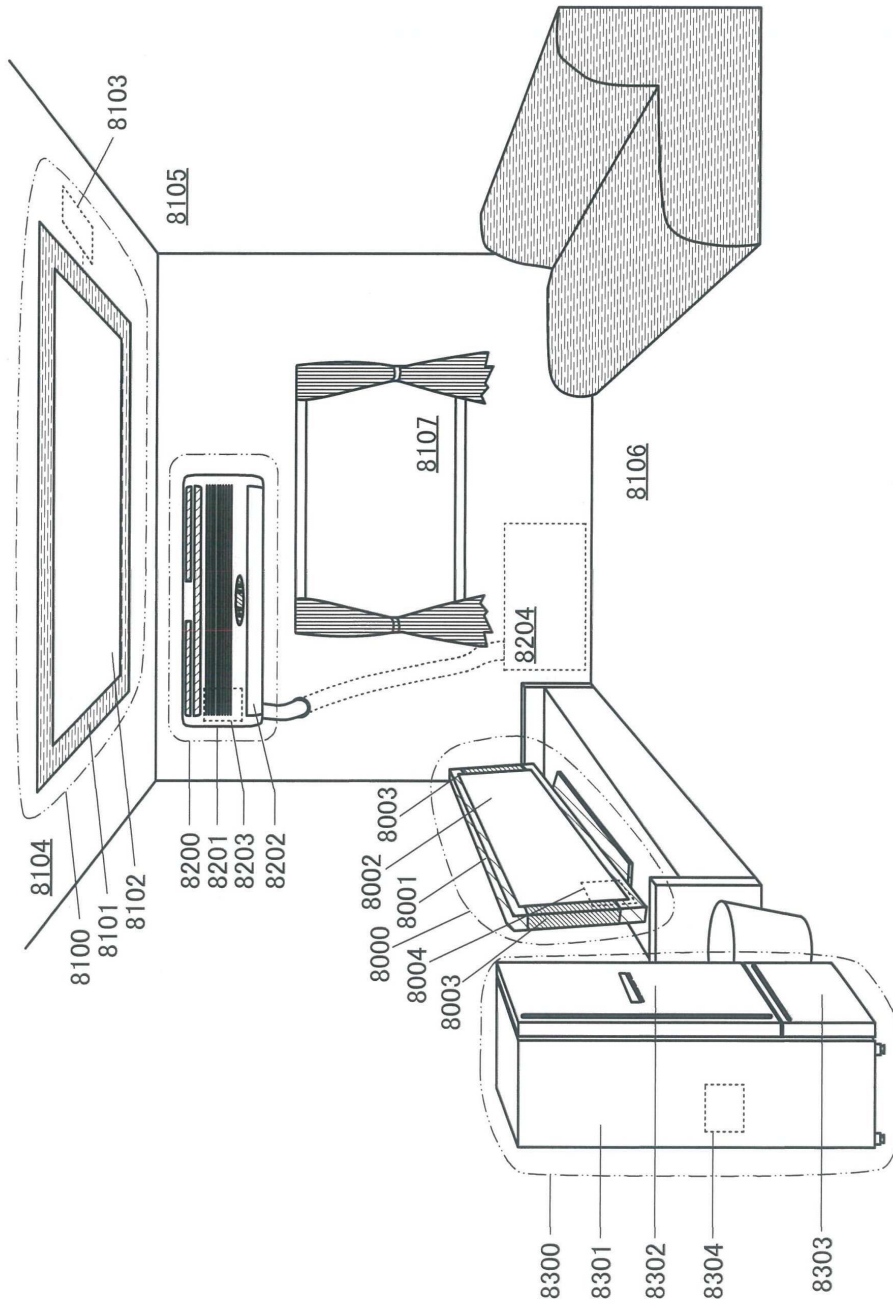
도면18



도면19

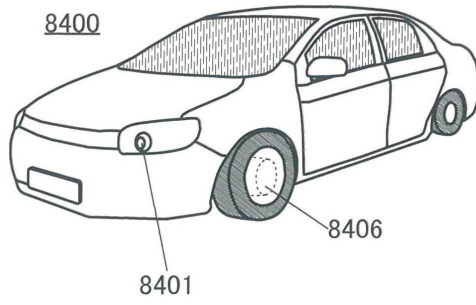


도면20

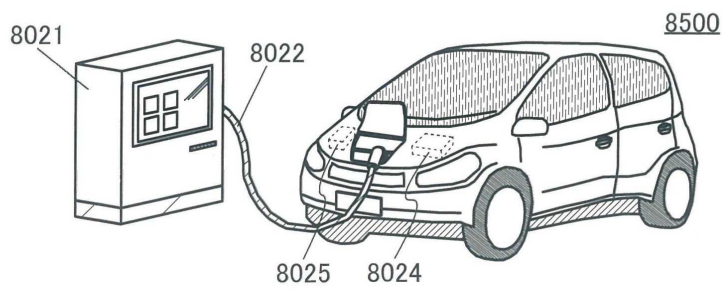


도면21

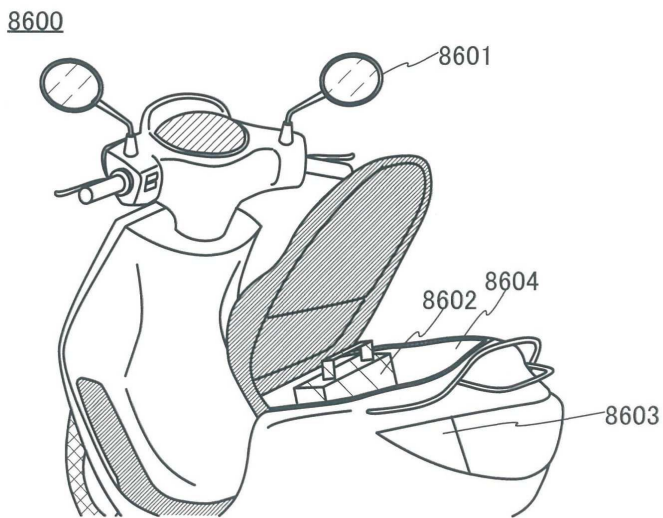
(A)



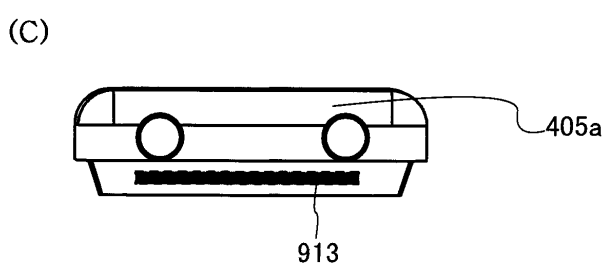
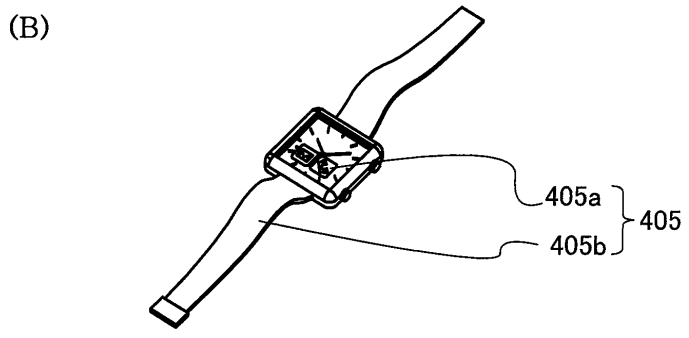
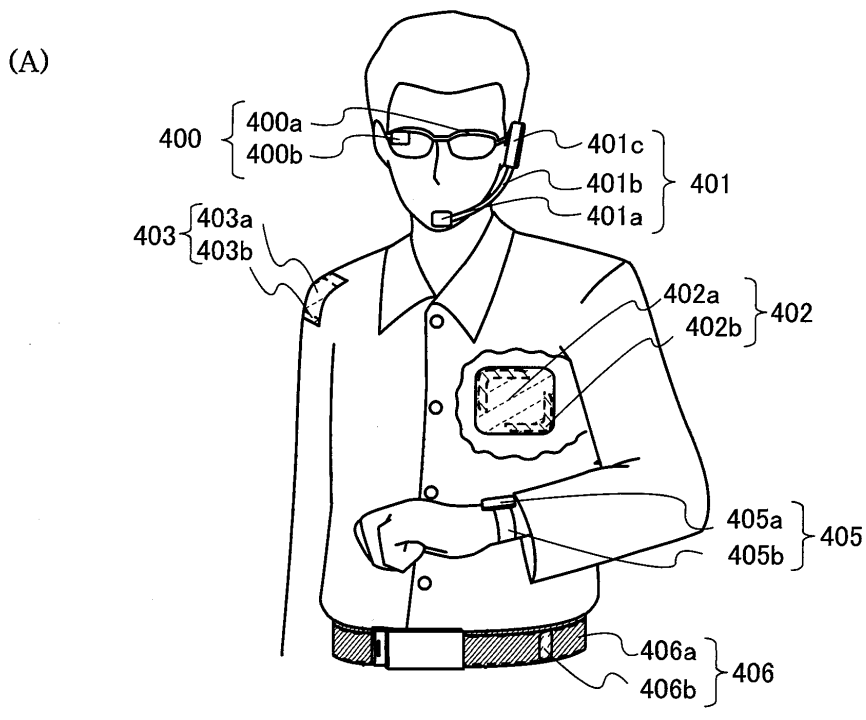
(B)



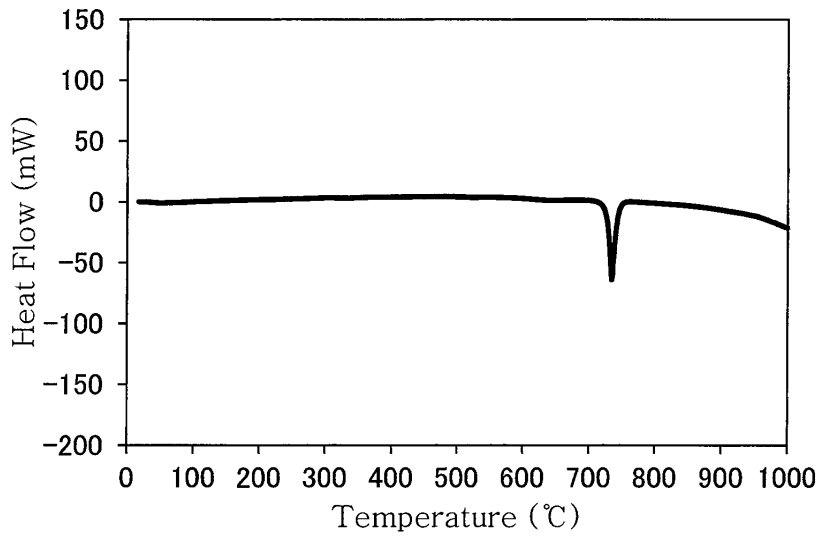
(C)



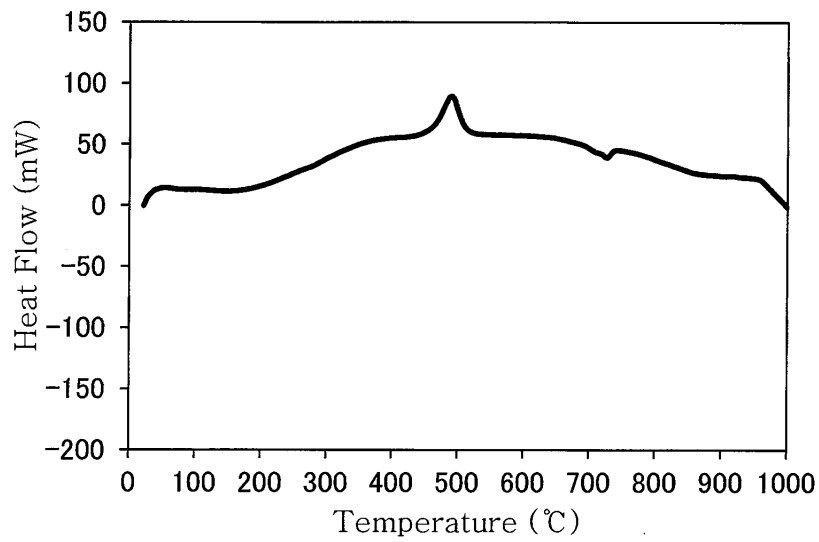
도면22



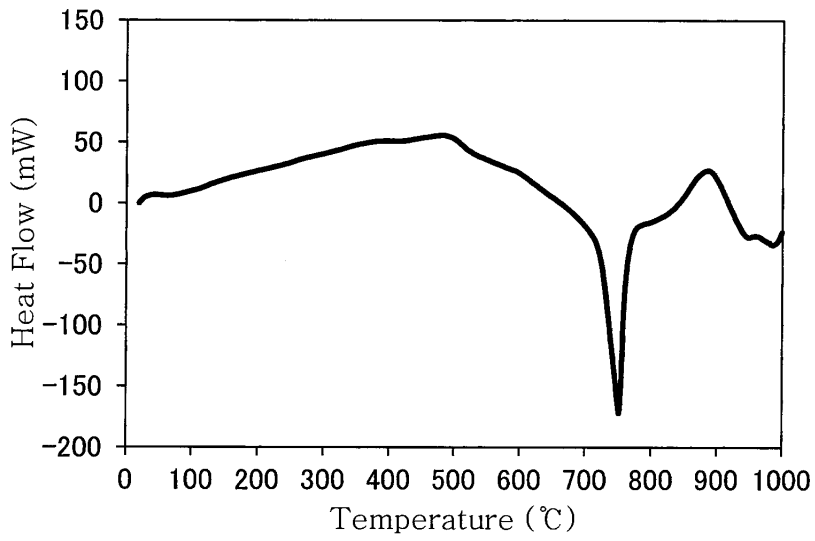
도면23



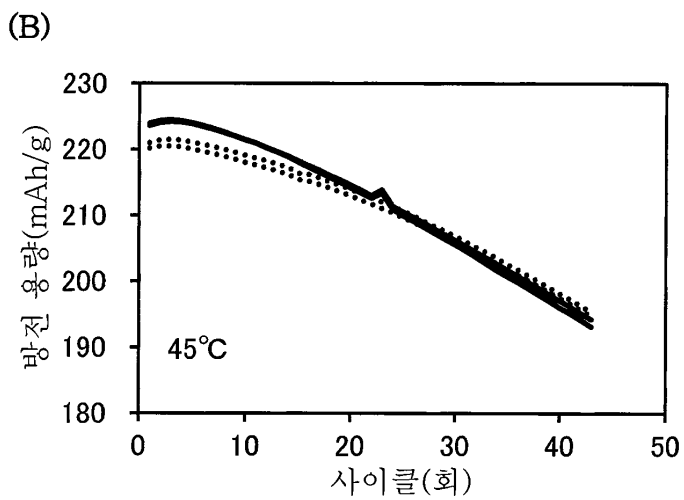
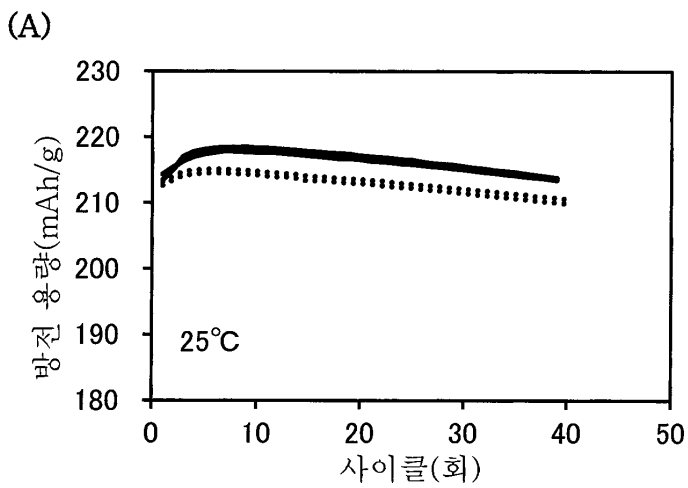
도면24



도면25



도면26



도면27

