(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월04일
(11) 등록번호 10-2529616
(24) 등록일자 2023년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 51/42 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7028651(분할)
(22) 출원일자(국제) 2018년06월14일
심사청구일자 2021년02월04일
(85) 번역문제출일자 2020년10월06일
(65) 공개번호 10-2020-0118246
(43) 공개일자 2020년10월14일
(62) 원출원 특허 10-2020-7002071
원출원일자(국제) 2018년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/054351
(87) 국제공개번호 WO 2019/003025
국제공개일자 2019년01월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-124100 2017년06월26일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP11233150 A
US20090068562 A1
KR101007504 B1
US20160276659 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
다카하시 마사히로
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
미카미 마유미
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 강민구

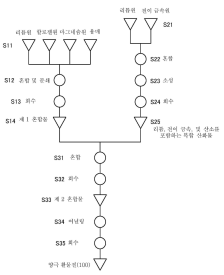
(54) 발명의 명칭 **양극 활물질의 제작 방법 및 이차 전지**

(57) 요 약

양극 활물질은 충전 상태와 방전 상태 사이에서의 결정 구조의 차이가 작다. 예를 들어, 방전 상태에서 층상 암염 결정 구조를 가지고, 4.6V 정도의 고전압에서의 충전 상태에서 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질의 결정 구조 및 체적은, 기지의 양극 활물질과 비교하여 충방전에 의하여 변화되기 어렵다. 충전 상태에서 의

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질을 형성하기 위해서는, 플루오린 등의 할로젠원, 그리고 마그네슘원을 미리 합성된 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물의 입자와 혼합하고 나서, 이 혼합물을 적절한 온도에서 적절한 시간 가열하는 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2002/32 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
C01P 2002/76 (2013.01)
C01P 2004/04 (2013.01)
C01P 2004/40 (2013.01)
C01P 2004/51 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)

(72) 발명자
몸마 요헤이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
오치아이 데루아키
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
사이토우 쇼
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

(30) 우선권주장
JP-P-2017-199061 2017년10월13일 일본(JP)
JP-P-2018-007052 2018년01월19일 일본(JP)
JP-P-2018-072924 2018년04월05일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬과, 코발트와, 니켈과, 산소를 갖는 복합 산화물을 갖는 양극 활물질을 구비하고,

상기 양극 활물질이 갖는 코발트와 니켈의 원자수의 합에서 차지하는, 니켈의 원자수의 비율 Ni/(Co+Ni)가 0.1 미만이고,

상기 양극 활물질은 방전 상태에 있어서 O3형의 결정 구조를 가지며, 충전 상태에 있어서 의사 스피넬 결정 구조를 갖는 성질을 갖고,

상기 양극 활물질은, 표면으로부터 10nm 이하의 범위에, 리튬을 삽입 및 추출시키는 경로를 가지며, 또한, 코발트가 전해질에 용출되는 것을 억제하는 기능을 갖는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

코발트산 리튬을 갖는 양극 활물질을 구비하고,

상기 양극 활물질은 니켈을 더 갖고,

상기 양극 활물질이 갖는 코발트와 니켈의 원자수의 합에서 차지하는, 니켈의 원자수의 비율 Ni/(Co+Ni)가 0.1 미만이고,

상기 양극 활물질은 방전 상태에 있어서, O3형의 결정 구조를 갖고,

상기 양극 활물질은, 표면으로부터 10nm 이하의 범위에, 리튬을 삽입 및 추출시키는 경로를 가지며, 또한, 코발트가 전해질에 용출되는 것을 억제하는 기능을 갖는 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질은 충전 상태에 있어서 CuKα1선에 의한 분말 X선 회절로 분석하였을 때, XRD 패턴이 적어도 2Θ=19.30±0.20° 및 2Θ=45.55±0.10°에 회절 피크를 갖는 성질을 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 XRD 패턴은, 상기 양극 활물질을 갖는 양극과, 리튬 금속을 갖는 음극을 갖는 전지를 25℃ 환경 하에서 4.6V까지 충전하였을 때에 측정되는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질이 갖는 코발트와 니켈의 원자수의 합에서 차지하는, 니켈의 원자수의 비율 Ni/(Co+Ni)가 0.075 이하인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 충전 상태는 충전 심도가 0.8 이상 0.83 이하의 상태이고,

상기 방전 상태는 충전 심도가 0.06 이하의 상태인, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제작 방법에 관한 것이다. 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 전자 기기, 또는 그 제작 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 형태는 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질, 이차 전지, 및 이차 전지를 포함하는 전자 기기에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서에서의 축전 장치란, 축전 기능을 가지는 소자 및/또는 장치 전반을 말한다. 예를 들어, 축전 장치의 범주에는 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터가 포함된다.

[0003] 또한, 본 명세서에서 전자 기기란, 축전 장치를 포함하는 모든 장치를 의미하고, 축전 장치를 포함하는 전기 광학 장치 및 축전 장치를 포함하는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

배 경 기 술

[0004] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 및 공기 전지 등의 다양한 축전 장치가 활발히 개발되고 있다. 특히, 휴대 전화, 스마트폰, 태블릿, 및 노트북 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 및 하이브리드 전기 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 및 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차 등을 위한, 고출력 및 고에너지 밀도의 리튬 이온 이차 전지에 대한 수요가 반도체 산업의 발전과 함께 급격히 확대되고 있다. 리튬 이온 이차 전지는 현대의 정보화 사회에 있어 재충전 가능한 에너지 공급원으로서 필수적이다.

[0005] 리튬 이온 이차 전지에 요구되는 성능에는, 예를 들어 높아진 에너지 밀도, 향상된 사이클 특성, 다양한 환경하에서의 안전한 작동, 및 더 장기적인 신뢰성이 포함된다.

[0006] 따라서, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 높이며 용량을 증가시키기 위하여 양극 활물질의 개량이 검토되고 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2). 양극 활물질의 결정 구조도 연구되고 있다(비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3).

[0007] X선 회절(XRD)은 양극 활물질의 결정 구조의 분석에 사용되는 방법 중 하나이다. 비특허문헌 5에서 설명되는 ICSD(inorganic crystal structure database)를 사용함으로써, XRD 데이터를 분석할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2002-216760호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2006-261132호

비특허문헌

[0009] (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, 22, 2012, pp. 17340-17348.

(비특허문헌 0002) T. Motohashi, et al., "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system LixCoO2 (0.0≤x≤1.0)", Physical Review B, 80 (16); 165114.

(비특허문헌 0003) Zhaohui Chen, et al., "Staging Phase Transitions in LixCoO2", Journal of The Electrochemical Society, 149 (12), 2002, A1604-A1609.

(비특허문헌 0004) W. E. Counts, et al., 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

[0010] 본 발명의 일 형태의 과제는 더 고용량이며, 충방전 사이클 특성이 우수한, 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질, 및 그 제작 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 생산성이 높은 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 리튬 이온 이차 전지에 포함되는 경우에 충방전 사이클에 기인하는 용량의 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 고용량의 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 고전압으로 충전되는 상태를 장시간 유지하는 경우에도 코발트 등의 전이 금속의 용해가 억제된 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 신규 물질, 신규 활물질 입자, 신규 축전 장치, 또는 그 제작 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또한 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하지 않는다. 본 발명의 일 형태에서는, 상기 과제 모두를 달성할 필요는 없다. 명세서, 도면, 및 청구항의 기재로부터 다른 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 충전 상태와 방전 상태 사이에서의 결정 구조의 변화가 작다. 예를 들어, 방전 상태에서 층상 암염 결정 구조를 가지고, 4.6V 정도의 고전압에서의 충전 상태에서 의사 스피넬(pseudo-spinel) 결정 구조를 가지는 양극 활물질의 결정 구조 및 체적은, 기지의 양극 활물질과 비교하여 충방전에 의하여 변화되기 어렵다.

[0014] 충전 상태에서 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질을 형성하기 위해서는, 플루오린원 또는 염소원 등의 할로젠원, 그리고 마그네슘원을 미리 합성된 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물의 입자와 혼합하고 나서, 이 혼합물을 적절한 온도에서 적절한 시간 가열하는 것이 바람직하다.

[0015] 할로젠 및 마그네슘은 층상 암염 결정 구조에게는 불순물이다. 그러므로, 불순물이 적은 복합 산화물 입자를 먼저 합성함으로써, 결함이 적은 층상 암염 결정 구조를 가지는 입자를 얻을 수 있다. 다음으로, 플루오린원 또는 염소원 등의 할로젠원, 그리고 마그네슘원을 재료에 첨가하여 적절한 온도에서 적절한 시간 가열함으로써, 결함이 적고 충전 상태에서 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질을 형성할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 형태는, 리튬원과 플루오린원과 마그네슘원을 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 제 1 혼합물과 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 단계, 그리고 제 2 혼합물을 가열하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 형성 방법이다.

[0017] 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물에서, 글로 방전 질량 분석법(glow discharge mass spectroscopy)에 의하여 분석을 수행하는 경우, 리튬, 전이 금속, 또는 산소 외의 원소의 농도는 5000ppm wt 이하인 것이 바람직하다.

[0018] 상기에서, 제 1 혼합물은 리튬원 및 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기에서, 제 1 혼합물은, 플루오린원 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘(MgF_2)을 포함하는 것이 바람직하고, 플루오린화 리튬(LiF) 대 플루오린화 마그네슘(MgF_2)의 몰비(molar ratio)는 x:1($0.1 \leq x \leq 0.5$)인 것이 바람직하다.

[0020] 상기에서, 제 2 혼합물에서의 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물의 전이 금속 TM 대 제 1 혼합물 Mix1에서의 마그네슘 Mg_{Mix1}의 원자수비는 1:y($0.001 \leq y \leq 0.01$)인 것이 바람직하다.

[0021] 상기에서, 제 2 혼합물의 가열 단계에서의 가열 온도는 600℃ 이상 950℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0022] 상기에서, 제 2 혼합물의 가열 단계에서의 가열 시간은 2시간 이상인 것이 바람직하고, 60시간 이상인 것이 더

바람직하다.

[0023] 본 발명의 다른 일 형태는 상기 방법에 의하여 형성된 양극 활물질을 포함하는 양극과, 음극을 포함하는 이차 전지이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 형태에 따르면, 더 고용량이며, 충방전 사이클 특성이 우수한, 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질, 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 생산성이 높은 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 리튬 이온 이차 전지에 포함되는 경우에 충방전 사이클에 기인하는 용량의 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 고용량의 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제에 따르면, 고전압으로 충전되는 상태를 장시간 유지하는 경우에도 코발트 등의 전이 금속의 용해가 억제된 양극 활물질. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 신규 물질, 신규 활물질 입자, 신규 축전 장치, 또는 그 제작 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 형성 방법의 예를 나타낸 것이다;

도 2는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 형성 방법의 다른 예를 나타낸 것이다;

도 3은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 충전 심도 및 결정 구조를 도시한 것이다;

도 4는 종래의 양극 활물질의 충전 심도 및 결정 구조를 도시한 것이다;

도 5는 결정 구조로부터 산출되는 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 6의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 결정 구조 및 자기성을 나타낸 것이다;

도 7의 (A) 및 (B)는 종래의 양극 활물질의 결정 구조 및 자기성을 나타낸 것이다;

도 8의 (A) 및 (B)는 도전 조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층의 단면도이다;

도 9의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 충전 방법을 나타낸 것이다;

도 10의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 충전 방법을 나타낸 것이다;

도 11은 이차 전지의 방전 방법을 나타낸 것이다;

도 12의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 도시한 것이다;

도 13의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 도시한 것이다;

도 14의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 도시한 것이다;

도 15의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2)는 각각 이차 전지의 예를 도시한 것이다;

도 16의 (A) 및 (B)는 각각 이차 전지의 예를 도시한 것이다;

도 17은 이차 전지의 예를 도시한 것이다;

도 18의 (A) 내지 (C)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것이다;

도 19의 (A) 및 (B)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것이다;

도 20은 이차 전지의 외관도이다;

도 21은 이차 전지의 외관도이다;

도 22의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 도시한 것이다;

도 23의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것이다;

도 24의 (A) 및 (B)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것이다;

도 25의 (A) 내지 (H)는 전자 기기의 예를 도시한 것이다;

도 26의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 예를 도시한 것이다;

도 27은 전자 기기의 예를 도시한 것이다;

도 28의 (A) 내지 (C)는 각각 차량의 예를 도시한 것이다;

도 29는 실시예 1에서의 LiF, MgF_2, 및 제 1 혼합물의 입자 크기 분포를 나타낸 그래프이다;

도 30의 (A)는 실시예 1에서의 양극 활물질의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이고, 도 30의 (B1) 및 (B2)는 입자를 도시한 것이다;

도 31은 실시예 1에서의 양극 활물질의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다;

도 32의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), 및 (D2)는 각각 실시예 1에서의 양극 활물질의 STEM 이미지이다;

도 33은 실시예 1에서의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 34는 실시예 1에서의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 35는 실시예 1에서의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 36은 실시예 1에서의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 37은 실시예 1에서의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 38의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다;

도 39의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다;

도 40의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다;

도 41의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다;

도 42의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 레이트 특성을 나타낸 그래프이다;

도 43의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 레이트 특성을 나타낸 그래프이다;

도 44는 실시예 1에서의 시료 1 및 시료 15의 충전 용량 및 전압을 나타낸 그래프이다;

도 45의 (A) 및 (B)는 실시예 1에서의 시료 1 및 시료 15의 dQ/dVvsV를 나타낸 그래프이다;

도 46은 실시예 1에서의 시료 1의 dQ/dVvsV를 나타낸 그래프이다;

도 47은 실시예 1에서의 시료 1의 dQ/dVvsV를 나타낸 그래프이다;

도 48의 (A) 및 (B)는 실시예 1에서의 시료 1 및 시료 4의 방전 용량 및 전압을 나타낸 그래프이다;

도 49의 (A) 및 (B)는 실시예 1에서의 시료 1 및 시료 4의 dQ/dVvsV를 나타낸 그래프이다;

도 50은 실시예 2에서의 시료 21 및 시료 22의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 51의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 2에서의 시료 21 및 시료 22의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 52는 실시예 2에서의 시료 23 및 시료 24의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 53은 실시예 2에서의 시료 25 및 시료 26의 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 54의 (A) 및 (B)는 각각 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프이다;

도 55의 (A) 및 (B)는 각각 DSC 측정의 결과를 나타낸 것이다;

도 56은 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 57은 XRD 패턴을 나타낸 것이다;

도 58의 (A) 및 (B)는 각각 충방전 사이클 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 참조하여 자세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자에 의하여 쉽게 이해된다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태의 설명에 한정하여 해석되지 말아야 한다.

[0027] 본 명세서 등에서, 결정면 및 배향은 밀러 지수(Miller index)에 의하여 나타내어진다. 결정학에서는, 결정면 및 배향의 표기에서 바를 숫자 위에 배치하지만, 본 명세서 등에서는 특허의 표기의 제한 때문에 숫자 위에 바를 배치하는 대신에 숫자 앞에 마이너스 기호(-)를 배치함으로써 결정면 및 배향을 나타내는 경우가 있다. 또한, 결정 내의 배향을 나타내는 각 방향은 "[]"로 나타내고, 모든 등가 배향을 나타내는 집합 방향은 "<>"로 나타내고, 결정면을 나타내는 각 면은 "()"로 나타내고, 등가 대칭성을 가지는 집합면은 "{}"로 나타낸다.

[0028] 본 명세서 등에서, 편석이란 복수의 원소(예를 들어, A, B, 및 C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어, B)가 공간적으로 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.

[0029] 본 명세서 등에서, 활물질 등의 입자의 표면부는 표면으로부터 깊이 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 크랙에 의하여 발생한 면도 표면이라고 하여도 좋다. 위치가 표면부보다 깊은 영역은 내부라고 한다.

[0030] 본 명세서 등에서, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 층상 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교대로 배열되는 암염 이온 배열을 포함하고, 리튬과 전이 금속이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬이 2차원적으로 확산될 수 있는 결정 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 존재하여도 좋다. 층상 암염 결정 구조에서는, 엄밀하게 말하자면 암염 결정의 격자가 변형되어 있는 경우가 있다.

[0031] 본 명세서 등에서, 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교대로 배열되는 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손이 존재하여도 좋다.

[0032] 본 명세서 등에서, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 의사 스피넬 결정 구조란 공간군 R-3m을 말하고, 이는 스피넬 결정 구조가 아니지만 산소 원자가 코발트 및 마그네슘 등의 이온에 6배위 결합하고, 양이온 배열이 스피넬 결정 구조와 비슷한 대칭성을 가지는 결정 구조이다. 또한, 의사 스피넬 결정 구조에서는 산소 원자가 리튬 등의 경원소에 4배위 결합하는 경우가 있다. 이 경우에도, 이온 배열은 스피넬 결정 구조와 같은 대칭성을 가진다.

[0033] 의사 스피넬 결정 구조는, 층들 사이에 Li를 무작위로 포함하고 $CdCl_2$ 결정 구조와 비슷한 결정 구조로 간주할 수 있다. 이 $CdCl_2$ 결정 구조와 비슷한 결정 구조는, 충전 심도가 0.94에 도달할 때까지 충전한 니켈산 리튬($Li_{0.06}NiO_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염 양극 활물질은 보통 이러한 결정 구조를 가지지 않는 것으로 알려져 있다.

[0034] 층상 암염 결정의 음이온 및 암염 결정의 음이온은, 각각 입방 밀집 구조(cubic close-packed structure)(면심 입방 격자 구조)를 형성한다. 의사 스피넬 결정의 음이온도 입방 밀집 구조를 형성하는 것으로 추정된다. 의사 스피넬 결정이 층상 암염 결정 및 암염 결정과 접촉할 때, 음이온으로 형성되는 입방 밀집 구조의 방향이 서로 일치하는 결정면이 있다. 층상 암염 결정 및 의사 스피넬 결정 각각의 공간군은 R-3m이고, 이는 일반적인 암염 결정의 공간군 Fm-3m 및 가장 단순한 대칭성을 가지는 암염 결정의 공간군 Fd-3m과 상이하기 때문에, 층상 암염 결정 및 의사 스피넬 결정에서 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 암염 결정과는 상이하다. 본 명세서에서는, 층상 암염 결정, 의사 스피넬 결정, 및 암염 결정에서 음이온으로 형성되는 입방 밀집 구조의 방향이 서로 일치하는 상태를, 결정 배향이 서로 대략 일치하는 상태라고 하는 경우가 있다.

[0035] 2개의 영역의 결정 배향이 서로 대략 일치할지 여부는, TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지, 및 ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등으로부터 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 및 중성자 회절 등도 판단에 사용할 수 있다. TEM 이미지 등에서는, 양이온과 음이온의 배열이 밝은 선과 어두운 선의 반복으로서 관찰할 수 있다. 층상 암염 결정과 암염 결정의 입방 밀집 구조의 배향이 서로 일치하면, 층상 암염 결정의 밝은 선과 어두운 선의 반복과, 암염 결정의 밝은 선과 어두운 선의 반복 사이의 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰된다. 또한, TEM 이미지 등에서는 산소 또는 플루오린 등의 경원소가

명확하게 관찰되지 않는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0036] 본 명세서 등에서 양극 활물질의 이론 용량이란, 양극 활물질에 삽입되고 양극 활물질로부터 추출될 수 있는 리튬이 모두 추출된 경우에 얻어지는 전기량을 말한다. 예를 들어, $LiCoO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiNiO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiMn_2O_4$의 이론 용량은 148mAh/g이다.

[0037] 본 명세서 등에서, 양극 활물질에 삽입되고 양극 활물질로부터 추출될 수 있는 리튬이 모두 삽입된 경우에 얻어지는 충전 심도는 0이고, 양극 활물질에 삽입되고 양극 활물질로부터 추출될 수 있는 리튬이 모두 추출된 경우에 얻어지는 충전 심도는 1이다.

[0038] 본 명세서 등에서 충전이란, 전지 내에서 양극으로부터 음극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 음극으로부터 양극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질의 충전이란, 리튬 이온을 추출시키는 것을 말한다. 충전 심도가 0.74 이상 0.9 이하, 구체적으로는 0.8 이상 0.83 이하의 양극 활물질을 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 한다. 따라서, 예를 들어 219.2mAh/g 이상까지 충전된 $LiCoO_2$는 고전압으로 충전된 양극 활물질이다. 또한, 25℃에서 4.525V 이상 4.65V 이하로(리튬을 상대 전극에 사용하는 경우) 정전류 충전을 실시하고 나서, 전류값이 0.01C, 혹은 정전류 충전 시의 전류값의 1/5 내지 1/100이 될 때까지 정전압 충전을 실시한 $LiCoO_2$도 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 한다.

[0039] 마찬가지로 방전이란, 전지 내에서 음극으로부터 양극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 양극으로부터 음극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질의 방전이란, 리튬 이온을 삽입시키는 것을 말한다. 충전 심도가 0.06 이하의 양극 활물질, 또는 양극 활물질이 고전압으로 충전된 상태로부터 충전 용량의 90% 이상을 방전한 양극 활물질을, 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다. 예를 들어, 충전 용량이 219.2mAh/g의 $LiCoO_2$는 고전압으로 충전된 양극 활물질이고, 충전 용량의 90%인 197.3mAh/g 이상을 방전한 양극 활물질은 충분히 방전된 양극 활물질이다. 또한 25℃에서 전지 전압이 3V 이하가 될 때까지(리튬을 상대 전극에 사용하는 경우) 정전류 방전을 실시한 $LiCoO_2$도 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다.

[0040] 본 명세서 등에서, 불균형한 상변화란, 물리량에서의 비선형 변화를 일으키는 현상을 말한다. 예를 들어, 불균형한 상변화는 용량(Q)을 전압(V)으로 미분(dQ/dV)함으로써 얻어지는 dQ/dV 곡선의 피크 주변에서 일어날 수 있어, 결정 구조가 크게 변화한다고 생각된다.

[0041] (실시형태 1)

[0042] [양극 활물질의 형성 방법]

[0043] 우선, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 형성 방법의 예에 대하여 도 1을 참조하여 설명한다. 도 2는 상기 형성 방법의 다른 구체적인 예를 나타낸 것이다.

[0044] <단계 S11>

[0045] 도 1의 단계 S11에 나타낸 바와 같이, 플루오린원 또는 염소원 등의 할로젠원, 및 마그네슘원을 제 1 혼합물의 재료로서 준비한다. 또한 리튬원을 준비하는 것이 바람직하다.

[0046] 플루오린원으로서는, 예를 들어 플루오린화 리튬 또는 플루오린화 마그네슘 등을 사용할 수 있다. 그 중에서, 848℃로 융점이 비교적 낮은 플루오린화 리튬은 나중에 설명하는 어닐링 공정에서 쉽게 융해되기 때문에, 이를 사용하는 것이 바람직하다. 염소원으로서는, 예를 들어 리튬염 또는 마그네슘염 등을 사용할 수 있다. 마그네슘원으로서는, 예를 들어 플루오린화 마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 또는 탄산 마그네슘 등을 사용할 수 있다. 리튬원으로서는, 예를 들어 플루오린화 리튬 또는 탄산 리튬 등을 사용할 수 있다. 즉, 플루오린화 리튬은 리튬원 및 플루오린원의 양쪽으로서 사용할 수 있다. 또한 플루오린화 마그네슘은 플루오린원 및 마그네슘원의 양쪽으로서 사용할 수 있다.

[0047] 본 실시형태에서는, 플루오린원 및 리튬원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 준비하고, 플루오린원 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘(MgF_2)을 준비한다(도 2의 단계 S11). 플루오린화 리튬(LiF) 및 플루오린화 마그네슘(MgF_2)을 65:35 정도의 몰비로 혼합한 경우, 융점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다(비특허문헌 4). 플루오린화 리튬의 비율이 높아지면, 플루오린화 리튬의 양이 지나치게 많아지기 때문에 사이클 특성이 악화될 수

있다. 그러므로, 플루오린화 리튬(LiF) 대 플루오린화 마그네슘(MgF_2)의 몰비는 x:1($0 \leq x \leq 1.9$)인 것이 바람직하고, x:1($0.1 \leq x \leq 0.5$)인 것이 더 바람직하고, x:1(x=0.33 또는 그 근방)인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에서 "근방"이란, 특정한 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값을 의미한다.

[0048] 이하의 혼합 및 분쇄 단계를 습식법에 의하여 수행하는 경우, 용매를 준비한다. 용매로서는, 아세톤 등의 케톤, 에탄올 또는 아이소프로판올 등의 알코올, 에터, 다이옥세인, 아세토나이트릴, 또는 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다. 리튬과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에서는, 아세톤을 사용한다(도 2의 단계 S11).

[0049] <단계 S12>

[0050] 다음으로, 제 1 혼합물의 재료를 혼합 및 분쇄한다(도 1 및 도 2의 단계 S12). 혼합은 건식법 및 습식법의 어느 한쪽에 의해서도 수행할 수 있지만, 습식법은 재료를 더 작은 크기로 분쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 혼합에는 볼밀 또는 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우, 예를 들어 매체로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합 및 분쇄 단계를 충분히 수행하여 제 1 혼합물을 미분쇄하는 것이 바람직하다.

[0051] <단계 S13, 단계 S14>

[0052] 상술한 식으로 혼합 및 분쇄한 재료를 회수함으로써(도 1 및 도 2의 단계 S13), 제 1 혼합물이 얻어진다(도 1 및 도 2의 단계 S14).

[0053] 제 1 혼합물은 평균 입경(D50, 중앙 입경이라고도 함)이 600nm 이상 20μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이상 10μm 이하인 것이 더 바람직하다. 이러한 작은 크기까지 미분쇄된 제 1 혼합물은 나중의 단계에서 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물과 혼합하였을 때, 복합 산화물 입자의 표면에 균일하게 부착되기 쉽다. 제 1 혼합물이 복합 산화물 입자의 표면에 균일하게 부착되면, 가열 후에 복합 산화물 입자의 표면부에 할로젠 및 마그네슘을 분포시키기 쉽기 때문에 바람직하다. 표면부에 할로젠 또는 마그네슘을 포함하지 않는 영역이 있으면, 양극 활물질은 충전 상태에서, 나중에 설명하는 의사 스피넬 결정 구조를 가지기 어려울 수 있다.

[0054] <단계 S21>

[0055] 다음으로, 도 1의 단계 S21에 나타낸 바와 같이, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물의 재료로서 리튬원 및 전이 금속원을 준비한다.

[0056] 리튬원으로서는, 예를 들어 탄산 리튬 또는 플루오린화 리튬 등을 사용할 수 있다.

[0057] 전이 금속으로서는, 코발트, 망가니즈, 및 니켈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물은 층상 암염 결정 구조를 가지는 것이 바람직하기 때문에, 복합 산화물이 층상 암염 결정 구조를 가질 수 있는 비율로 코발트, 망가니즈, 및 니켈을 혼합시키는 것이 바람직하다. 또한, 복합 산화물이 층상 암염 결정 구조를 가질 수 있기만 하면 전이 금속에 알루미늄을 첨가하여도 좋다.

[0058] 전이 금속원으로서는, 상기 전이 금속의 산화물 또는 상기 전이 금속의 수산화물 등을 사용할 수 있다. 코발트원으로서는, 예를 들어 산화 코발트 또는 수산화 코발트 등을 사용할 수 있다. 망가니즈원으로서는, 산화 망가니즈 또는 수산화 망가니즈 등을 사용할 수 있다. 니켈원으로서는, 산화 니켈 또는 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다. 알루미늄원으로서는, 산화 알루미늄 또는 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

[0059] <단계 S22>

[0060] 다음으로, 리튬원과 전이 금속원을 혼합한다(도 1의 단계 S22). 혼합은 건식법 또는 습식법에 의하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 혼합에는 볼밀 또는 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우, 예를 들어 매체로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] <단계 S23>

[0062] 다음으로, 상술한 식으로 혼합시킨 재료를 가열한다. 나중에 수행되는 가열 단계와 이 단계를 구별하기 위하여, 이 단계를 소성 또는 제 1 가열이라고 할 수 있다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 미만에서 수행되는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하가 더 바람직하고, 950℃ 정도가 더욱 바람직하다. 온도가 지나치게 낮으면, 출발 재료의 분해 및 융해가 불충분해질 수 있다. 한편, 온도가 지나치게 높으면, 전이 금속의 과도한 환원 및 리튬의 증발 등이 일어나, 예를 들어 코발트가 2가라는 결함으로 이어질 수 있다.

[0063] 가열 시간은 2시간 이상 20시간 이하인 것이 바람직하다. 소성은, 건조 공기 등의 수분이 적은 분위기하(예를 들어, 이슬점이 -50℃ 이하, 더 바람직하게는 -100℃ 이하)에서 수행되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 가열을 1000℃에서 10시간 동안 수행하고, 승온 속도를 200℃/h로 하고, 건조 분위기의 유량을 10L/min으로 하는 것이 바람직하다. 그 후, 가열된 재료를 실온까지 냉각할 수 있다. 예를 들어, 지정된 온도부터 실온까지의 강온(降溫) 시간은 10시간 이상 50시간 이하인 것이 바람직하다.

[0064] 또한 단계 S23에서 냉각은 반드시 실온까지 수행될 필요는 없다. 단계 S24, 단계 S25, 및 단계 S31 내지 단계 S34를 아무 문제 없이 수행할 수 있기만 하면, 냉각을 실온보다 높은 온도까지로 하여도 좋다.

[0065] <단계 S24, 단계 S25>

[0066] 상술한 식으로 소성된 재료를 회수함으로써(도 1의 단계 S24), 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물이 얻어진다(도 1의 단계 S25). 구체적으로는, 코발트산 리튬, 망가니즈산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 또는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬이 얻어진다.

[0067] 또는 단계 S25에서는, 미리 합성된, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 사용할 수 있다(도 2 참조). 이 경우, 단계 S21 내지 단계 S24를 생략할 수 있다.

[0068] 미리 합성된, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 사용하는 경우, 불순물이 적은 복합 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서 등에서는, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물, 그리고 양극 활물질의 주성분으로서, 리튬, 코발트, 니켈, 망가니즈, 알루미늄, 및 산소를 사용하고, 상기 주성분 외의 원소를 불순물로 간주한다. 예를 들어, 글로 방전 질량 분석법을 수행하는 경우, 불순물 농도의 합계는 10000ppm wt 이하인 것이 바람직하고, 5000ppm wt 이하인 것이 더 바람직하다. 특히, 타이타늄 및 비소 등의 전이 금속의 불순물 농도의 합계는 3000ppm wt 이하인 것이 바람직하고, 1500ppm wt인 것이 더 바람직하다.

[0069] 예를 들어, 미리 합성된 코발트산 리튬으로서는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬 입자(CELLSEED C-10N)를 사용할 수 있다. 이는, 평균 입경(D50)이 12㎛ 정도이고, 글로 방전 질량 분석법(GD-MS)에 의한 불순물 분석에서, 마그네슘 및 플루오린의 농도가 50ppm wt 이하이고, 칼슘, 알루미늄, 및 실리콘의 농도가 100ppm wt 이하이고, 니켈의 농도가 150ppm wt 이하이고, 황의 농도가 500ppm wt 이하이고, 비소의 농도가 1100ppm wt 이하이고, 리튬, 코발트, 또는 산소 외의 원소의 농도가 150ppm wt 이하인 코발트산 리튬이다.

[0070] 또는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬 입자(CELLSEED C-5H)를 사용할 수 있다. 이는, 평균 입경(D50)이 6.5㎛ 정도이고, GD-MS에 의한 불순물 분석에서, 리튬, 코발트, 또는 산소 외의 원소의 농도가 C-10N의 농도와 거의 같거나, 또는 그보다 낮은 코발트산 리튬이다.

[0071] 본 실시형태에서는, 코발트를 전이 금속으로서 사용하고, 코발트산 리튬 입자(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-10N)를 사용한다(도 2 참조).

[0072] 단계 S25에서 사용되는 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물은 결함 및 변형이 적은 층상 암염 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로, 복합 산화물은 불순물을 적게 포함하는 것이 바람직하다. 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물이 불순물을 많이 포함하는 경우, 결함 및 변형이 많은 결정 구조가 되기 매우 쉽다.

[0073] <단계 S31>

[0074] 다음으로, 제 1 혼합물과, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 혼합한다(도 1 및 도 2의 단계 S31). 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물에 포함되는 전이 금속 TM 대 제 1 혼합물 Mix1에 포함되는 마그네슘 Mg_{Mix1}의 원자수비는 1:y($0.0005 \leq y \leq 0.03$)인 것이 바람직하고, 1:y($0.001 \leq y \leq 0.01$)인 것이 더 바람직하고, 1:0.005 정도인 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 단계 S31의 혼합은, 복합 산화물의 입자를 손상시키지 않도록 단계 S12의 혼합보다 완만한 조건하에서 수행되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 단계 S12의 혼합보다 회전 속도가 더 느리거나, 시간이 더 짧은 조건이 바람직하다. 건식법이 습식법보다 완만한 조건을 가진다고 할 수 있다. 예를 들어, 혼합에는 볼밀 또는 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우, 예를 들어 매체로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0076] <단계 S32, 단계 S33>

[0077] 상술한 식으로 혼합시킨 재료를 회수함으로써(도 1 및 도 2의 단계 S32), 제 2 혼합물이 얻어진다(도 1 및 도 2

의 단계 S33).

[0078] 본 실시형태는, 불순물이 적은 코발트산 리튬에 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 혼합물을 첨가하는 방법에 대하여 설명하지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 코발트산 리튬의 출발 재료에 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가한 후에 소성함으로써 얻어진 혼합물은, 단계 S33의 제 2 혼합물 대신에 사용할 수 있다. 이 경우, 단계 S11 내지 단계 S14와, 단계 S21 내지 단계 S25를 나눌 필요가 없어, 단순하고 생산적인 공정으로 할 수 있다.

[0079] 또는, 마그네슘 및 플루오린을 미리 첨가한 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 마그네슘 및 플루오린을 첨가한 코발트산 리튬을 사용하면, 단계 S32 이전의 단계를 생략할 수 있기 때문에 공정을 단순화할 수 있다.

[0080] 또한, 마그네슘 및 플루오린을 미리 첨가한 코발트산 리튬에 마그네슘원 및 플루오린원을 더 첨가하여도 좋다.

[0081] <단계 S34>

[0082] 다음으로, 제 2 혼합물을 가열한다. 앞에서 수행된 가열 단계와 이 단계를 구별하기 위하여, 이 단계를 어닐링 또는 제 2 가열이라고 할 수 있다.

[0083] 어닐링은 적절한 온도에서 적절한 시간 수행되는 것이 바람직하다. 적절한 온도 및 시간은, 단계 S25에서 얻어진 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물의 입자 크기 및 조성 등의 조건에 의존한다. 입자 크기가 작은 경우, 입자 크기가 큰 경우보다 더 낮은 온도에서 또는 더 짧은 시간 어닐링이 수행되는 것이 바람직한 경우가 있다.

[0084] 단계 S25의 입자의 평균 입경(D50)이 12㎛ 정도인 경우, 어닐링은 예를 들어 600℃ 이상 950℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하다. 어닐링은 예를 들어 3시간 이상 수행되는 것이 바람직하고, 10시간 이상이 더 바람직하고, 60시간 이상이 더욱 바람직하다.

[0085] 한편, 단계 S25의 입자의 평균 입경(D50)이 5㎛ 정도인 경우, 어닐링은 예를 들어 600℃ 이상 950℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하다. 어닐링은 예를 들어 1시간 이상 10시간 이하 수행되는 것이 바람직하고, 2시간 정도가 더 바람직하다.

[0086] 어닐링 후의 강온 시간은 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하가 바람직하다.

[0087] 제 2 혼합물을 어닐링하면, 제 1 혼합물 중의 융점이 낮은 재료(예를 들어 융점이 848℃인 플루오린화 리튬)가 먼저 융해되고, 복합 산화물 입자의 표면부에 분포된다고 생각된다. 다음으로, 이 융해된 재료에 의하여, 다른 재료의 융점이 저하되어, 다른 재료가 융해된다고 생각된다. 예를 들어, 플루오린화 마그네슘(융점: 1263℃)이 융해되고, 복합 산화물 입자의 표면부에 분포된다.

[0088] 그리고, 표면부에 분포한 제 1 혼합물에 포함되는 원소는 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물 중에 고용체를 형성한다고 생각된다.

[0089] 제 1 혼합물에 포함되는 원소는, 복합 산화물 입자 내부보다 표면부, 및 입계 근방에서 빠르게 확산된다. 그러므로, 표면부, 및 입계 근방의 마그네슘 및 할로젠의 농도는 복합 산화물 입자 내부의 마그네슘 및 할로젠의 농도보다 높다. 후술하는 바와 같이, 표면부, 및 입계 근방의 마그네슘 농도가 높을수록, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[0090] <단계 S35>

[0091] 상술한 식으로 어닐링된 재료를 회수함으로써, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 얻어진다.

[0092] 도 1 및 도 2에 나타낸 식으로, 고전압 충전 후에 결함이 적은 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질을 얻을 수 있다. 릿펠트 분석(Rietveld analysis)으로 분석한 경우에 의사 스피넬 결정 구조가 50% 이상을 차지하는 양극 활물질은 사이클 특성 및 레이트 특성이 우수하다.

[0093] 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질은, 양극 활물질이 마그네슘 및 플루오린을 포함하고, 적절한 온도에서 적절한 시간 어닐링됨으로써 형성되는 경우에 효과적으로 형성된다. 마그네슘원 및 플루오린원은 복합 산화물의 출발 재료에 첨가하여도 좋다. 그러나, 마그네슘원 및 플루오린원의 융점이 소성 온도보다 높으면, 복합 산화물의 출발 재료에 첨가된 마그네슘원 및 플루오린원이 융해되지 않아, 불충분하게 확산될 수 있다. 이 경우, 결함 또는 변형이 많은 층상 암염 결정 구조가 될 가능성이 높다. 결과적으로, 고전압 충전 후의 의사 스피넬 결정 구조도 결함 또는 변형을 가질 우려가 있다.

[0094] 따라서 우선, 불순물, 결함, 및 변형이 적은 층상 암염 결정 구조를 가지는 복합 산화물을 얻는 것이 바람직하다. 다음으로, 나중의 단계에서 복합 산화물, 마그네슘원, 및 플루오린원을 혼합시키고 어닐링하여, 복합 산화물의 표면부에 마그네슘 및 플루오린의 고용체를 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 식으로, 고전압 충전 후에 결함 및 변형이 적은 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질을 형성할 수 있다.

[0095] 상기 단계를 거쳐 형성된 양극 활물질(100)을 다른 재료로 덮어도 좋다. 또한, 가열을 더 수행하여도 좋다.

[0096] 예를 들어, 양극 활물질(100)과, 인산을 포함하는 화합물을 혼합하고, 혼합 후에 가열할 수 있다. 인산을 포함하는 화합물을 혼합시킴으로써, 고전압으로 충전되는 상태를 장시간 유지한 경우에도, 양극 활물질(100) 내의 코발트 등의 전이 금속의 용해를 억제할 수 있다. 혼합 후에 가열함으로써, 인산으로 더 균일하게 덮을 수 있다.

[0097] 인산을 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 인산 리튬, 인산 이수소 암모늄을 사용할 수 있다. 혼합은, 예를 들어 고상법에 의하여 수행할 수 있다. 가열은, 예를 들어 800℃ 이상에서 2시간 수행할 수 있다.

[0098] [양극 활물질의 구조]

[0099] 다음으로, 상술한 식으로 형성할 수 있는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100) 및 종래의 양극 활물질에 대하여, 도 3 및 도 4를 참조하여 설명하고 나서, 이 물질들 사이의 차이에 대하여 설명한다. 도 3 및 도 4에서는, 양극 활물질에 포함되는 전이 금속으로서 코발트를 사용하는 경우에 대하여 설명한다. 또한, 도 4에서 설명한 종래의 양극 활물질은, 리튬, 코발트, 또는 산소 외의 원소를 내부에 첨가하지도 않고, 표면부에 도포하지도 않은, 단순한 코발트산 리튬($LiCoO_2$)이다.

[0100] <종래의 양극 활물질>

[0101] 비특허문헌 1 및 비특허문헌 2 등에서 설명한 바와 같이, 종래의 양극 활물질 중 하나인 코발트산 리튬 $LiCoO_2$의 결정 구조는, 충전 심도에 따라 변화한다. 도 4는 코발트산 리튬의 대표적인 결정 구조를 도시한 것이다.

[0102] 도 4에 도시된 바와 같이, 충전 심도가 0인(방전 상태에서의) 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 가지는 영역을 포함하고, 유닛 셀 중에 3개의 CoO_2층을 포함한다. 따라서, 이 결정 구조를 O3형 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 CoO_2층은, 코발트에 6배위 결합한 산소 원자를 가지는 팔면체 형상이 모서리 공유 상태에서 평면에 연속하는 구조를 가진다.

[0103] 또한, 충전 심도가 1인 $LiCoO_2$는 공간군 P-3m1의 결정 구조를 가지고, 유닛 셀 중에 CoO_2층을 하나 포함한다. 따라서, 이 결정 구조를 O1형 구조라고 하는 경우가 있다.

[0104] 또한, 충전 심도가 0.88 정도인 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 가진다. 이 구조는, P-3m1(O1) 등의 CoO_2 구조 및 R-3m(O3) 등의 $LiCoO_2$ 구조가 교대로 적층된 구조로 간주할 수도 있다. 따라서, 이 결정 구조를 H1-3형 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 실제의 H1-3형 구조에서의 유닛 셀당 코발트 원자의 수는 다른 구조에서의 유닛 셀당 코발트 원자의 수의 2배이다. 그러나, 도 4를 포함하는 본 명세서에서는, 다른 구조와 쉽게 비교하기 위하여, H1-3형 구조의 c축은 유닛 셀의 c축의 2분의 1이다.

[0105] 충전 심도가 약 0.88 이상인 고전압 충전, 및 방전을 반복하면, 코발트산 리튬의 결정 구조는 H1-3형 구조와, 방전 상태에서의 R-3m(O3) 구조 사이에서 변화(즉, 불균형한 상변화)를 반복한다.

[0106] 그러나, 이들 2개의 결정 구조 사이에서는 CoO_2층의 위치의 어긋남이 크다. 도 4에 점선 및 화살표로 나타낸 바와 같이, H1-3형 구조에서의 CoO_2층은 R-3m(O3) 구조로부터 크게 움직인다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 줄 수 있다.

[0107] 체적의 차이도 크다. 같은 수의 코발트 원자를 포함하는, H1-3형 구조 및 방전 상태에서의 O3형 구조는 체적 차이가 3.5% 이상이다.

[0108] 또한 H1-3형 구조에 포함되는, P-3m1(O1) 등 CoO_2층이 연속적으로 배열되는 구조는 불안정해지기 매우 쉽다.

[0109] 따라서, 고전압 충방전을 반복함으로써, 코발트산 리튬의 결정 구조가 서서히 파괴된다. 파괴된 결정 구조에 의하여 사이클 특성이 악화된다. 이는, 파괴된 결정 구조에 의하여, 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리의 수가 감소하고, 리튬의 삽입 및 추출이 어려워지기 때문이라고 생각된다.

[0110] <본 발명의 일 형태의 양극 활물질>

[0111] <<내부>>

[0112] 한편, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은, 충분히 방전된 상태와 고전압으로 충전된 상태 사이에서의, 결정 구조, 그리고 같은 수의 전이 금속 원자와 비교한 체적의 변화가 크지 않다.

[0113] 도 3은, 충방전 전 및 충방전 후의 양극 활물질(100)의 결정 구조를 도시한 것이다. 양극 활물질(100)은 리튬, 코발트, 및 산소를 포함하는 복합 산화물이다. 상기 원소에 더하여, 양극 활물질(100)은 마그네슘, 및 플루오린 또는 염소 등의 할로젠을 포함하는 것이 바람직하다.

[0114] 도 3에서의 충전 심도가 0인(방전 상태에서의) 결정 구조는, 도 4와 같은 R-3m(O3)이다. 한편, 충분히 충전되고 충전 심도가 0.88 정도인, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은, 도 4의 결정 구조와 상이한 결정 구조를 가진다. 공간군 R-3m의 결정 구조를 본 명세서 등에서는 의사 스피넬 결정 구조라고 한다. 도 3의 의사 스피넬 결정 구조에서는, 코발트 원자의 대칭성 및 산소 원자의 대칭성을 보여 주기 위하여, 리튬은 도시하지 않았지만, 실제로는 CoO_2층들 사이에, 코발트에 대하여 12atomic% 정도의 리튬이 존재한다. O3형 구조 및 의사 스피넬 결정 구조의 양쪽에서, CoO_2층들 사이, 즉 리튬 자리에 소량의 마그네슘이 존재하는 것이 바람직하다. 또한 산소 자리에 플루오린 등의 할로젠이 무작위로 소량 존재하는 것이 바람직하다.

[0115] 양극 활물질(100)에서는, 고전압 충전 시에 대량의 리튬이 추출됨으로써 발생하는 결정 구조의 변화가 종래의 $LiCoO_2$와 비교하여 저감된다. 예를 들어 도 3에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이 결정 구조들 사이에서는 CoO_2층의 위치의 어긋남이 작다.

[0116] 양극 활물질(100)에서는, 충전 심도가 0인 O3형 구조와 충전 심도가 0.88인 의사 스피넬 결정 구조 사이의 유닛 셀당 체적의 차이는 2.5% 이하이고, 구체적으로는 2.2% 이하이다.

[0117] 따라서, 고전압 충방전을 반복하여도 결정 구조가 파괴되기 어렵다.

[0118] 또한 의사 스피넬 결정 구조의 유닛 셀에서는, $0.20 \leq x \leq 0.25$의 범위 내에서 코발트의 좌표를 (0, 0, 0.5)로, 산소의 좌표를 (0, 0, x)로 나타낼 수 있다.

[0119] CoO_2층들 사이, 즉 리튬 자리에 무작위로 존재하는 소량의 마그네슘에 의하여, CoO_2층의 위치의 어긋남을 저감할 수 있다. 따라서, CoO_2층들 사이의 마그네슘에 의하여, 의사 스피넬 결정 구조를 얻기 쉬워진다. 그러므로, 마그네슘은 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포하는 것이 바람직하다. 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위하여, 양극 활물질(100)의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0120] 그러나, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 양이온 혼합(cation mixing)이 발생하므로, 마그네슘이 코발트 자리에 들어가기 매우 쉽다. 코발트 자리에서의 마그네슘에 의하여, R-3m 구조를 유지하는 효과를 잃는다. 또한, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면, 예를 들어 코발트가 환원되어 2가가 되거나, 또는 리튬이 증발될 수 있다.

[0121] 상기 관점에서, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 플루오린 화합물 등의 할로젠 화합물을 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 할로젠 화합물을 첨가함으로써, 코발트산 리튬의 융점이 저하된다. 융점이 저하됨으로써, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 쉬워진다. 또한 플루오린 화합물에 의하여, 전해액이 분해되어 발생한 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 높아진다고 생각된다.

[0122] 또한 여기까지 양극 활물질(100)이 리튬, 코발트, 및 산소를 포함하는 복합 산화물인 경우에 대하여 설명하였지만, 코발트에 더하여 니켈을 포함하여도 좋다. 이 경우, 코발트 원자와 니켈 원자의 합(Co+Ni)에 대한 니켈 원자(Ni)의 비율인, 비율 Ni/(Co+Ni)는 0.1 미만인 것이 바람직하고, 0.075 이하인 것이 더 바람직하다.

[0123] 고전압으로 충전되는 상태를 장시간 유지하면, 양극 활물질 내의 전이 금속이 전해액에 용해되고 결정 구조가 파괴될 수 있다. 그러나, 상기 비율로 니켈을 포함하는 경우, 양극 활물질(100)로부터의 전이 금속의 용해를 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0124] 니켈을 첨가하면, 충방전 전압이 저하되기 때문에, 같은 용량인 경우, 더 낮은 전압에서 충방전을 수행할 수 있다. 결과적으로, 전이 금속의 용해 및 전해액의 분해가 억제될 수 있다. 여기서, 충방전 전압은 예를 들어,

충전 심도 0부터 소정의 충전 심도까지의 범위 내의 전압이다.

[0125] <<표면부>>

[0126] 마그네슘은 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포하는 것이 바람직하고, 입자의 표면부에서의 마그네슘 농도가 입자 전체에서의 평균 마그네슘 농도보다 높은 것이 더 바람직하다. 바꿔 말하면, XPS 등으로 측정되는 입자의 표면부에서의 마그네슘 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체에서의 평균 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다. 입자의 표면 전체는 일종의 결정 결함이고, 충전 시에 표면으로부터 리튬이 추출되기 때문에, 입자의 표면에서의 리튬 농도가 입자 내부보다 낮아지는 경향이 있다. 그러므로, 입자의 표면은 불안정한 경향이 있고, 그 결정 구조는 파괴되기 쉽다. 표면부에서의 마그네슘 농도가 높을수록, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 저감시킬 수 있다. 또한, 표면부에서의 마그네슘 농도가 높으면 전해액의 분해에 의하여 발생한 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 높아지는 것이 기대된다.

[0127] 또한 양극 활물질(100)의 표면부에서의 플루오린 등의 할로젠 농도는 입자 전체에서의 평균 농도보다 높은 것이 바람직하다. 전해액에 접촉하는 표면부에 할로젠이 존재하면, 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 효과적으로 높일 수 있다.

[0128] 상술한 바와 같이, 양극 활물질(100)의 표면부는 내부와 조성이 상이한 것, 즉 마그네슘 및 플루오린의 농도가 내부보다 높은 것이 바람직하다. 이 조성은 상온에서 안정적인 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 따라서, 표면부는 내부와 상이한 결정 구조를 가져도 좋다. 예를 들어, 양극 활물질(100)의 표면부의 적어도 일부는 암염 결정 구조를 가져도 좋다. 또한 표면부 및 내부가 상이한 결정 구조를 가지는 경우, 표면부 및 내부에서의 결정 배향이 서로 대략 일치하는 것이 바람직하다.

[0129] 그러나, MgO만 포함되거나, 또는 MgO 및 CoO(II)가 고용체를 형성하는 표면부에서는, 리튬을 삽입 및 추출하는 것이 어렵다. 따라서, 표면부는 적어도 코발트를 포함하고 방전 상태에서 리튬도 포함하여, 리튬이 삽입 및 추출되는 경로를 가져야 한다. 코발트 농도는 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0130] <<입계>>

[0131] 양극 활물질(100)에 포함되는 소량의 마그네슘 또는 할로젠은 내부에 무작위로 존재하여도 좋지만, 이들 원소의 일부는 입계에 편석되는 것이 바람직하다.

[0132] 바꿔 말하면, 양극 활물질(100)의 결정립계 및 그 근방에서의 마그네슘 농도는, 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다. 결정립계 및 그 근방에서의 할로젠 농도도 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다.

[0133] 입자의 표면과 같이, 결정립계는 면 결함이기 때문에 불안정하고 결정 구조의 변화가 시작되는 경향이 있다. 그러므로, 결정립계 및 그 근방에서의 마그네슘 농도가 높을수록, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 저감시킬 수 있다.

[0134] 양극 활물질(100)의 입자의 결정립계를 따라 크랙이 발생하는 경우에도, 결정립계 및 그 근방에서의 마그네슘 및 할로젠의 농도가 높으면, 크랙에 의하여 발생된 표면 근방에서의 마그네슘 및 할로젠의 농도가 높아진다. 따라서, 크랙을 포함하는 양극 활물질도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.

[0135] 또한 본 명세서 등에서, 결정립계의 근방이란, 입계로부터 10nm 정도의 영역을 말한다.

[0136] <<입자 크기>>

[0137] 양극 활물질(100)의 입자 크기가 지나치게 크면, 리튬의 확산이 어려워지는 것, 및 집전체에 도포하는 경우에 활물질층의 표면이 거칠어지는 등의 문제가 일어난다. 한편, 입자 크기가 지나치게 작으면, 집전체에 도포하는 경우에 활물질층을 지지하는 것이 어려워지는 것, 및 전해액과의 과잉 반응 등의 문제가 일어난다. 그러므로, D50은 1㎛ 이상 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 2㎛ 이상 40㎛ 이하인 것이 더 바람직하고, 5㎛ 이상 30㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0138] <분석 방법>

[0139] 양극 활물질이, 고전압으로 충전된 경우에 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판정하기 위하여, 고전압으로 충전된 양극을 XRD, 전자 회절, 중성자 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 또는 핵자기 공명(NMR) 등에 의하여 분석한다. XRD는, 예를 들어 양극 활물질에서의 코발트 등의 전이 금속의 대칭성을 고분해능으로 분석할 수 있고, 결정성의 수준을 서로 비교할 수 있고, 결정 배향을 서로 비교

할 수 있고, 격자 배열의 변형 및 결정자 크기를 분석할 수 있고, 이차 전지를 분해하기만 함으로써 얻어진 양극을 충분한 정확도로 측정할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0140] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로 충전된 상태와, 방전 상태 사이에서 결정 구조의 변화가 작다. 고전압으로 충전된 상태와, 방전 상태 사이에서 50% 이상의 결정 구조가 크게 변화하는 재료는, 고전압 충방전을 견딜 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 불순물 원소를 첨가하는 것만으로는 목적의 결정 구조는 얻어지지 않는 경우가 있다는 것에 주의하여야 한다. 예를 들어, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬인 양극 활물질은 고전압으로 충전된 경우에, 의사 스피넬 결정 구조를 60wt% 이상 가지는 경우가 있고, H1-3형 구조를 50wt% 이상 가지는 경우가 있다. 소정의 전압에서는 양극 활물질이 의사 스피넬 결정 구조를 거의 100wt% 가지고, 그 소정의 전압보다 높은 전압에서는 양극 활물질이 H1-3형 구조를 가지는 경우가 있다. 따라서, 양극 활물질이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판정하기 위해서는, 예를 들어 XRD에 의하여 결정 구조를 분석하여야 한다.

[0141] 그러나, 고전압으로 충전된 상태 또는 방전 상태에서의 양극 활물질은 대기에 노출되면, 결정 구조가 변화하는 경우가 있다. 예를 들어, 의사 스피넬 결정 구조는 H1-3형 구조로 변화하는 경우가 있다. 따라서, 시료는 모두, 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기에서 취급되는 것이 바람직하다.

[0142] <<충전 방법>>

[0143] 복합 산화물이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판정하기 위한 고전압 충전은, 상대 전극에 리튬을 사용하는 CR2032 코인 셀(직경 20mm 및 높이 3.2mm)에 대하여 수행될 수 있다.

[0144] 더 구체적으로는, 양극 활물질, 도전 조제, 및 바인더를 혼합한 슬러리를 알루미늄박으로 만들어진 양극 집전체에 도포함으로써, 양극을 형성할 수 있다.

[0145] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용할 수 있다. 또한 리튬 금속 외의 재료를 사용하여 상대 전극을 형성하는 경우, 이차 전지의 전위는 양극의 전위와 상이하다. 따로 명시되지 않는 한, 본 명세서 등에서의 전압 및 전위는 양극의 전위를 말한다.

[0146] 전해액에 포함되는 전해질로서는, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용할 수 있다. 전해액으로서는, 체적비가 3:7의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 다이에틸 카보네이트(DEC)와, 2wt%의 바이닐렌 카보네이트(VC)를 혼합한 용액을 사용할 수 있다.

[0147] 세퍼레이터로서, 두께 25㎛의 폴리프로필렌을 사용할 수 있다.

[0148] 양극 캔 및 음극 캔에 스테인리스강(SUS)을 사용할 수 있다.

[0149] 상기 조건하에서 형성된 코인 셀에, 4.6V 및 0.5C에서 정전류 충전을 수행한 다음, 전류값이 0.01C에 도달할 때까지 정전압 충전을 수행한다. 여기서, 1C를 137mA/g로 설정하고 온도를 25℃로 설정한다. 이러한 식으로 충전이 수행된 후에, 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인 셀을 분해하여 양극을 꺼냄으로써, 고전압으로 충전된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 나중에 각종 분석을 수행하는 경우에, 외부 환경의 성분과 반응하는 것을 억제하기 위하여, 꺼낸 양극 활물질은 아르곤 분위기에서 밀봉하는 것이 바람직하다. 예를 들어, XRD는 아르곤 분위기의 밀폐 용기에 봉입된 양극 활물질에 수행할 수 있다.

[0150] <<XRD>>

[0151] 도 5에는, 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3형 구조의 모델로부터 산출되는 CuKα1선에 의한 이상적인 분말 XRD 패턴을 나타내었다. 비교를 위하여, 도 5에는 충전 심도가 0인 $LiCoO_2$(03)의 결정 구조 및 충전 심도가 1인 CoO_2(01)의 결정 구조로부터 산출되는 이상적인 XRD 패턴도 나타내었다. 또한 $LiCoO_2$(03) 및 CoO_2(01)의 패턴은 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)(비특허문헌 5 참조)로부터 얻어진 결정 구조의 데이터로부터, Materials Studio(BIOVIA)의 모듈인 Reflex Powder Diffraction에 의하여 만들어진다. 2θ의 범위는 15° 내지 75° 이고, 스텝 사이즈는 0.01이고, 파장 $\lambda 1$은 1.540562×10^{-10}m이고, 파장 $\lambda 2$는 설정하지 않고, 싱글 모노크로메이터를 사용한다. H1-3형 구조의 패턴은 상기 조건하에서 비특허문헌 3에 개시(開示)된 결정 구조의 데이터로부터 만들어진다. 의사 스피넬 결정 구조는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴으로부터 추정되고, 결정 구조는 TOPAS Version 3(Bruker Corporation 제조의 결정 구조 분석 소프트웨어)으로 피팅되고, 의사 스피넬 결정 구조의 XRD 패턴은 다른 구조와 마찬가지로 만들어진다.

[0152] 도 5에 나타낸 바와 같이, 의사 스피넬 결정 구조는 2θ가 19.30±0.20°(19.10° 이상 19.50° 이하)이고, 2θ가 45.55±0.10°(45.45° 이상 45.65° 이하)일 때 회절 피크를 가진다. 더 구체적으로는, 의사 스피넬 결정 구조는 2θ가 19.30±0.10°(19.20° 이상 19.40° 이하)이고, 2θ가 45.55±0.05°(45.50° 이상 45.60° 이하)일 때 날카로운 회절 피크를 가진다. 그러나, H1-3형 구조 및 CoO_2(P-3m1, 01)는 이들 위치에 피크를 가지지 않는다. 따라서, 고전압으로 충전된 상태에서의 2θ가 19.30±0.20°이고 2θ가 45.55±0.10°일 때의 피크는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징일 수 있다.

[0153] 충전 심도가 0인 결정 구조에서 XRD에 의하여 관찰되는 피크의 위치는 고전압으로 충전된 상태에서의 피크의 위치에 가깝다고 할 수 있다. 더 구체적으로는, 결정 구조들 사이의 주된 회절 피크 중 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 위치의 차이가 2θ=0.7 이하인 것이 바람직하고, 2θ=0.5 이하인 것이 더 바람직하다.

[0154] 본 발명의 일 형태의 고전압으로 충전된 양극 활물질(100)은 의사 스피넬 결정 구조를 가지지만, 반드시 모든 입자가 의사 스피넬 결정 구조를 가질 필요는 없다. 일부 입자는 다른 결정 구조를 가져도 좋고, 비정질이어도 좋다. 또한 릿펠트 분석에 의하여 XRD 패턴을 분석하는 경우, 의사 스피넬 결정 구조는 양극 활물질 중에서 50wt% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 60wt% 이상이고, 더욱 바람직하게는 66wt% 이상이다. 의사 스피넬 결정 구조가 50wt% 이상, 바람직하게는 60wt% 이상, 더 바람직하게는 66wt% 이상을 차지하는 양극 활물질은 충분히 양호한 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0155] 또한 100사이클 이상의 충방전 후에도, 릿펠트 분석에서 의사 스피넬 결정 구조는 35wt% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 40wt% 이상이고, 더욱 바람직하게는 43wt% 이상이다.

[0156] 양극 활물질 입자의 의사 스피넬 구조의 결정자 크기는 방전 상태에서의 $LiCoO_2$(03)의 최대 1/10 정도까지 축소된다. 따라서, 충방전 전의 양극과 같은 XRD 측정 조건하에서도, 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조의 피크를 명확히 관찰할 수 있다. 한편 단순한 $LiCoO_2$는, 의사 스피넬 결정 구조와 비슷한 구조를 부분적으로 가질 수 있지만, 결정자 크기는 작고, 넓고 작은 피크를 가진다. 결정자 크기는 XRD 피크의 반치폭으로부터 산출할 수 있다.

[0157] XRD 패턴으로부터 추정할 수 있는, 방전 상태에서의 양극 활물질의 입자의 층상 암염 결정 구조는 c축의 격자 상수가 작은 것이 바람직하다. c축의 격자 상수는, 예를 들어 리튬 자리에 이질 원소가 치환되거나, 또는 산소 4배위 자리(자리 A)에 코발트가 들어가는 경우에 증가한다. 이러한 이유로, 이질 원소 치환 및 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4 등의 결함이 적은 층상 암염 결정 구조를 가지는 복합 산화물을 형성하고, 마그네슘원 및 플루오린원을 이 복합 산화물과 혼합하고, 그 후에 리튬 자리에 마그네슘을 삽입하는 식으로, 사이클 특성이 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다고 생각된다.

[0158] 어닐링 전의 방전 상태에서의 양극 활물질의 결정 구조에서의 c축의 격자 상수는 14.060×10^{-10}m 이하인 것이 바람직하고, 14.055×10^{-10}m 이하인 것이 더 바람직하고, 14.051×10^{-10}m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 어닐링 후의 c축의 격자 상수는 14.060×10^{-10}m 이하인 것이 바람직하다.

[0159] c축의 격자 상수를 상기 범위 내로 하기 위하여, 불순물의 양은 가능한 한 적은 것이 바람직하다. 특히, 코발트, 망가니즈, 또는 니켈 외의 전이 금속의 첨가량은 가능한 한 적은 것이 바람직하고, 구체적으로는 3000ppm wt 이하이고, 더 바람직하게는 1500ppm wt 이하이다. 또한 리튬과 코발트, 망가니즈, 및 니켈 사이에서의 양이온 혼합은 일어나기 어려운 것이 바람직하다.

[0160] 또한 XRD 패턴으로부터 명백해지는 특성은 양극 활물질의 내부의 구조의 특성이다. 평균 직경(D50)이 1㎛ 내지 100㎛ 정도의 양극 활물질에서는, 내부와 비교하여 표면부의 체적은 매우 작기 때문에, 양극 활물질(100)에서 표면부가 내부와 상이한 결정 구조를 가지는 경우에도 XRD 패턴에 나타날 가능성이 낮다.

[0161] <<ESR>>

[0162] 여기서, 의사 스피넬 결정 구조와 다른 결정 구조 사이의 차이를 ESR를 사용하여 판정하는 경우에 대하여, 도 6의 (A) 및 (B), 그리고 도 7의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다. 의사 스피넬 결정 구조에서는, 도 3 및 도 6의 (A)에 도시된 바와 같이, 산소 6배위 자리에 코발트가 존재한다. 도 6의 (B)에 나타낸 바와 같이, 산소 6배위 자리의 코발트에서는, 3d 궤도는 e_g 궤도 및 t_{2g} 궤도로 분열되고, 산소가 존재하는 방향에서 떨어져 위치하

는 t_{2g} 궤도의 에너지가 낮다. 산소 6배위 자리의 코발트의 일부는, t_{2g} 궤도 전체가 채워진 반자성의 Co^{3+}이다. 산소 6배위 자리의 코발트의 다른 일부는, 상자성의 Co^{2+} 또는 Co^{4+}이어도 좋다. Co^{2+} 및 Co^{4+}의 양쪽이 하나의 홀전자를 가지기 때문에 ESR로는 서로 구별할 수 없지만, 상자성의 코발트는 주변의 원소의 원자가에 따라 Co^{2+} 및 Co^{4+} 중 어느 쪽이어도 좋다.

[0163] 일부의 과거의 문헌에 따르면, 양극 활물질은, 충전 상태에서 표면부에 리튬을 포함하지 않는 스피넬 결정 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 양극 활물질은 도 7의 (A)에 도시된 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4를 포함한다.

[0164] 스피넬을 일반식 $A[B_2]O_4$로 나타내는 경우, 원소 A는 산소 4배위 자리에 존재하고 원소 B는 산소 6배위 자리에 존재한다. 본 명세서 등에서는, 산소 4배위 자리를 자리 A라고 하고, 산소 6배위 자리를 자리 B라고 하는 경우가 있다.

[0165] 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4에서는, 코발트는 산소 6배위 자리 B뿐만 아니라, 산소 4배위 자리 A에도 존재한다. 도 7의 (B)에 나타낸 바와 같이, 산소 4배위 자리의 코발트에서, e_g 궤도의 에너지는 t_{2g} 궤도의 에너지보다 낮다. 따라서, 산소 4배위 자리의 Co^{2+}, Co^{3+}, 및 Co^{4+} 각각은 홀전자를 포함하므로 상자성이다. 그러므로, 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4를 충분히 포함하는 입자를 ESR 등에 의하여 분석하면, 산소 4배위 자리에서 Co^{2+}, Co^{3+}, 또는 Co^{4+}인 상자성의 코발트에 기인하는 피크가 관찰될 것이다.

[0166] 그러나, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서, 산소 4배위 자리에서의 상자성의 코발트에 기인하는 피크는 수가 지나치게 적어 관찰할 수 없다. 이는, 스피넬 결정 구조와 달리, 본 명세서 등에서의 의사 스피넬 결정 구조가, ESR에 의하여 검출될 정도로 충분한 양의 산소 4배위 자리에서의 코발트를 포함하지 않는다는 것을 의미한다. 즉, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, ESR 등에 의하여 분석할 수 있는 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4에 기인하는 피크는, 종래의 양극 활물질의 피크보다 낮거나, 수가 지나치게 적어 관찰할 수 없는 경우가 있다. 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4는 충방전 반응에 기여하지 않기 때문에, 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4의 양은 가능한 한 적은 것이 바람직하다. ESR 분석 결과로부터, 양극 활물질(100)은 종래의 양극 활물질과 상이하다는 것을 판정할 수 있다.

[0167] <<XPS>>

[0168] 표면으로부터 깊이 2nm 내지 8nm 정도(보통, 5nm 정도)까지의 영역을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의하여 분석할 수 있기 때문에, 표면부의 약 절반에서의 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 원소의 결합 상태를 내로 스캐닝(narrow scanning)에 의하여 분석할 수 있다. 또한, XPS의 정량적 정확도는 ±1atomic% 정도인 경우가 많다. 검출 하한은 1atomic% 정도이지만, 원소에 따른다.

[0169] 양극 활물질(100)을 XPS에 의하여 분석하고 코발트 농도를 1로 설정하는 경우, 마그네슘 농도의 상댓값은 0.4 이상 1.5 이하인 것이 바람직하고, 0.45 이상 1.00 미만인 것이 더 바람직하다. 또한 플루오린 등의 할로젠 농도의 상댓값은 0.05 이상 1.5 이하인 것이 바람직하고, 0.3 이상 1.00 이하인 것이 더 바람직하다.

[0170] 또한, XPS에 의하여 양극 활물질(100)을 분석하는 경우, 플루오린과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 682eV 이상 685eV 미만인 것이 바람직하고, 684.3eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이 결합 에너지는 플루오린화 리튬의 결합 에너지(685eV) 및 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지(686eV)와 상이하다. 즉, 플루오린을 포함하는 양극 활물질(100)은 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘 외의 결합 상태에 있는 것이 바람직하다.

[0171] 또한, XPS에 의하여 양극 활물질(100)을 분석하는 경우, 마그네슘과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 1302eV 이상 1304eV 미만인 것이 바람직하고, 1303eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이 결합 에너지는 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지(1305eV)와 상이하고, 산화 마그네슘의 결합 에너지에 가깝다. 즉, 마그네슘을 포함하는 양극 활물질(100)은 플루오린화 마그네슘 외의 결합 상태에 있는 것이 바람직하다.

[0172] <<EDX>>

[0173] EDX 측정에서는, 영역을 주사하여 2차원적으로 측정하는 측정을 EDX 표면 분석이라고 하는 경우가 있다. 선형 영역의 데이터를 EDX 표면 분석으로부터 추출하여, 양극 활물질 입자에서의 원자 농도의 분포를 측정하는 측정

을 선형 분석이라고 하는 경우가 있다.

[0174] 내부, 표면부, 및 결정립계의 근방에서의 마그네슘 및 플루오린의 농도를 EDX 표면 분석(예를 들어 원소 매핑)에 의하여 정량적으로 분석할 수 있다. 또한 마그네슘 및 플루오린의 농도의 피크는 EDX 선형 분석에 의하여 분석할 수 있다.

[0175] 양극 활물질(100)에 EDX 선형 분석을 실시하는 경우, 표면부에서의 마그네슘 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지의 영역에서 관찰되는 것이 바람직하고, 깊이 1nm가 더 바람직하고, 깊이 0.5nm가 더욱 바람직하다.

[0176] 양극 활물질(100)의 플루오린의 분포는 마그네슘의 분포와 중첩되는 것이 바람직하다. 따라서 EDX 선형 분석에서는, 표면부에서의 플루오린 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지의 영역에서 관찰되는 것이 바람직하고, 깊이 1nm가 더 바람직하고, 깊이 0.5nm가 더욱 바람직하다.

[0177] 양극 활물질(100)에 선형 분석 또는 표면 분석을 실시하는 경우, 결정립계 근방에서의 마그네슘 대 코발트의 원자수비(Mg/Co)는 0.020 이상 0.50 이하가 바람직하고, 0.025 이상 0.30 이하가 더 바람직하고, 0.030 이상 0.20 이하가 더욱 바람직하다.

[0178] <<dQ/dVvsV 곡선>>

[0179] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압 충전 후에 0.2C 이하 등의 낮은 레이트에서 방전하면, 방전이 끝나기 직전에 특징적인 전압 변화가 나타나는 경우가 있다. 이 변화는, 방전 곡선으로부터 산출된 dQ/dVvsV 곡선에서 3.5V 내지 3.9V의 범위 내에서 적어도 하나의 피크가 나타나는 경우에 명확히 관찰될 수 있다.

[0180] (실시형태 2)

[0181] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지에 사용될 수 있는 재료의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는, 양극, 음극, 및 전해액이 외장체로 감싸여 있는 이차 전지를 예로서 설명한다.

[0182] [양극]

[0183] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 포함한다.

[0184] <양극 활물질층>

[0185] 양극 활물질층은 적어도 양극 활물질을 포함한다. 양극 활물질층은 양극 활물질에 더하여, 활물질 표면의 피막, 도전 조제, 및 바인더 등의 다른 물질을 포함하여도 좋다.

[0186] 양극 활물질로서는, 상술한 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용할 수 있다. 상술한 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 용량을 크게 하고 사이클 특성을 우수하게 할 수 있다.

[0187] 도전 조제의 예에는, 탄소 재료, 금속 재료, 및 도전성 세라믹 재료가 포함된다. 또는, 도전 조제로서 섬유 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층에서의 도전 조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하가 더 바람직하다.

[0188] 도전 조제에 의하여, 활물질층에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전 조제에 의하여, 양극 활물질 입자들 사이의 전기 전도의 경로를 유지할 수도 있다. 활물질층에 도전 조제를 첨가하면, 활물질층의 전기 전도성이 높아진다.

[0189] 도전 조제의 예에는, 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연, 및 탄소 섬유가 포함된다. 탄소 섬유의 예에는, 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유, 카본 나노 섬유, 및 카본 나노 튜브가 포함된다. 카본 나노 튜브는, 예를 들어 기상 증착법(vapor deposition method)에 의하여 형성할 수 있다. 도전 조제의 다른 예에는 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙(AB)), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 및 풀러렌 등의 탄소 재료가 포함된다. 또는, 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 또는 금 등의 금속 분말 또는 금속 섬유, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다.

[0190] 또는, 도전 조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.

[0191] 그래핀 화합물은 도전성이 높은 우수한 전기 특성과, 유연성이 높고 기계적 강도가 높은 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한, 그래핀 화합물은 평면 형상을 가진다. 그래핀 화합물은 저항이 낮은 면접촉을 가능

하게 한다. 또한, 그래핀 화합물은 두께가 얇아도 도전성이 매우 높은 경우가 있기 때문에, 소량이어도 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 따라서, 도전 조제로서 그래핀 화합물을 사용하면, 활물질과 도전 조제가 서로 접촉하는 면적을 크게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 활물질의 표면 전체를 덮기 위한 피막으로서, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 도전 조제로서 기능하는 그래핀 화합물을 형성하면, 전기 저항을 저감시킬 수 있는 경우가 있어 바람직하다. 여기서는, 예를 들어 그래핀, 다층 그래핀, 또는 RGO를 그래핀 화합물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, RGO란, 예를 들어 산화 그래핀(GO: graphene oxide)을 환원함으로써 얻어지는 화합물을 말한다.

[0192] 입경이 작은 활물질(예를 들어, 1㎛ 이하)을 사용하는 경우에는, 활물질의 비표면적이 크기 때문에 활물질 입자들을 위한 더 많은 도전 경로가 필요하다. 그러므로, 도전 조제의 양이 많아지는 경향이 있고, 활물질의 담지량 담지량이 상대적으로 감소되는 경향이 있다. 활물질의 담지량 담지량이 감소되면, 이차 전지의 용량도 감소된다. 이러한 경우, 소량이어도 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있는 그래핀 화합물을 도전 조제로서 사용하면, 활물질의 담지량이 감소되지 않으므로 특히 바람직하다.

[0193] 이하에서는, 도전 조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층(200)의 단면 구조예에 대하여 설명한다.

[0194] 도 8의 (A)는 활물질층(200)의 종단면도이다. 활물질층(200)은 양극 활물질(100)의 입자, 도전 조제로서 기능하는 그래핀 화합물(201), 및 바인더(미도시)를 포함한다. 여기서는, 그래핀 화합물(201)로서 예를 들어, 그래핀 또는 다층 그래핀을 사용하면 좋다. 그래핀 화합물(201)은 시트 형상을 가지는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)은, 부분적으로 서로 중첩된 다층 그래핀의 복수의 시트 및/또는 그래핀의 복수의 시트로 형성된 시트 형상을 가져도 좋다.

[0195] 도 8의 (B)의 활물질층(200)의 종단면도는, 시트 형상의 그래핀 화합물(201)이 활물질층(200)에 대략 균일하게 분산되어 있음을 나타낸 것이다. 도 8의 (B)에서는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 다층의 두께에 상당하는 두께를 각각 가지는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(201)은, 양극 활물질(100)의 복수의 입자를 부분적으로 덮도록, 또는 그의 표면에 접착되도록 형성되기 때문에, 그래핀 화합물(201)은 양극 활물질(100)의 입자와 면접촉한다.

[0196] 여기서, 복수의 그래핀 화합물이 서로 결합되어 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하, 그래핀 화합물 네트 또는 그래핀 네트라고 함)가 형성된다. 활물질을 덮는 그래핀 네트는 활물질을 결합하는 바인더로서 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 바인더를 사용하지 않아도 된다. 이에 의하여, 전극의 체적 또는 중량에서의 활물질의 비율을 높일 수 있다. 바꿔 말하면, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0197] 여기서, 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)로서 사용하고 활물질과 혼합하는 식으로 활물질층(200)이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 극성 용매에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)의 형성에 사용하는 경우, 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200)에 대략 균일하게 분산시킬 수 있다. 산화 그래핀이 균일하게 분산된 분산매로부터 휘발에 의하여 용매를 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층(200)에 남는 그래핀 화합물(201)이 서로 부분적으로 중첩되고 면접촉하도록 분산됨으로써, 3차원적인 도전 경로가 형성된다. 또한, 산화 그래핀은 예를 들어, 가열 처리에 의해서도, 환원제의 사용에 의해서도 환원될 수 있다.

[0198] 아세틸렌 블랙 등, 활물질과 점접촉하는 도전 조제의 입자와 달리, 그래핀 화합물(201)은 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 일반적인 도전 조제보다 소량의 그래핀 화합물(201)에 의하여, 양극 활물질(100)의 입자와 그래핀 화합물(201) 사이의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 활물질층(200)에서의 양극 활물질(100)의 비율이 증가되어, 이차 전지의 방전 용량이 증가될 수 있다.

[0199] 미리, 스프레이 드라이 장치를 사용함으로써, 활물질의 표면 전체를 덮도록, 도전 조제로서 기능하는 그래핀 화합물을 피막으로서 형성하고, 그래핀 화합물을 사용하여 활물질들 사이의 도전 경로를 형성할 수 있다.

[0200] 바인더로서는, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌 아이소프렌 스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 또는 에틸렌 프로필렌 다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용할 수 있다. 또는, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0201] 바인더에는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 폴리머로서는 예를 들어 다당류를 사용할 수 있다. 다당류로서는 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분(starch)을 사용할 수 있다. 이러한 수용성 폴리머를 상기 고무 재료 중 임의의 것과 조합하여 사용하는 것이 더

바람직하다.

[0202] 또는, 바인더로서는 폴리스타이렌, 폴리(아크릴산 메틸), 폴리(메타크릴산 메틸)(PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리 염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌-프로필렌-다이엔 폴리머, 폴리아세트산바이닐, 또는 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0203] 상기 복수의 재료를 조합하여 바인더에 사용하여도 좋다.

[0204] 예를 들어, 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 다른 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어, 고무 재료 등은 접착력 또는 탄력성이 높지만, 용매에 혼합시킨 경우에 점도 조정이 어려울 수 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 고무 재료 등을 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 혼합시키는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 아주 큰 재료로서는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 아주 큰 수용성 폴리머의 예로서는 상술한 다당류가 있으며, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분을 사용할 수 있다.

[0205] 또한, 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는 카복시메틸 셀룰로스의 소듐염 또는 암모늄염 등의 염으로 바뀌면 용해도가 높아져, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아지면, 전극의 슬러리를 형성할 때 활물질 및 다른 구성 요소의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서, 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체는 그 염을 포함한다.

[0206] 수용성 폴리머는 물에 용해됨으로써 점도를 안정화시키고, 활물질, 및 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등 바인더로서 조합되는 다른 재료를 수용액에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 수용성 폴리머는 관능기를 가지기 때문에 활물질 표면에 쉽게, 그리고 안정적으로 흡착될 것으로 기대된다. 카복시메틸 셀룰로스 등의 많은 셀룰로스 유도체는 수산기 및 카복실기 등의 관능기를 가진다. 관능기 때문에, 폴리머들이 상호 작용하여 활물질 표면을 크게 덮을 것으로 기대된다.

[0207] 활물질 표면을 덮거나 그와 접촉하는 바인더가 막을 형성하는 경우, 이 막은 패시베이션막으로서 기능하여 전해액의 분해를 억제할 것으로 기대된다. 여기서, 패시베이션막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 패시베이션막이 형성된 경우에는 전지 반응이 일어나는 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 패시베이션막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있는 것이 바람직하다.

[0208] <양극 집전체>

[0209] 양극 집전체는, 스테인리스강, 금, 백금, 알루미늄, 또는 타이타늄과 같은 금속, 또는 그 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 양극 집전체에 사용하는 재료는 양극의 전위에서 용해되지 않는 것이 바람직하다. 또는, 양극 집전체는 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 또는 몰리브데넘 등 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용하여 형성될 수 있다. 또는, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소를 사용하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소의 예에는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 및 니켈이 포함된다. 집전체는 박(foil) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 또는 강망(expanded-metal) 형상 등을 적절히 가질 수 있다. 집전체는 두께가 5㎛ 이상 30㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0210] [음극]

[0211] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 포함한다. 음극 활물질층은 도전 조제 및 바인더를 포함하여도 좋다.

[0212] <음극 활물질>

[0213] 음극 활물질로서는, 예를 들어 합금계 재료 또는 탄소계 재료를 사용할 수 있다.

[0214] 음극 활물질에는, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어, 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소보다 용량이 크다. 특히, 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 크다. 이러한 이유로, 실리콘을 음극 활물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 또는, 상기

원소 중 임의의 것을 포함하는 화합물을 사용하여도 좋다. 상기 화합물의 예에는 SiO, Mg_2Si, Mg_2Ge, SnO, SnO_2, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb, 및 SbSn이 포함된다. 여기서, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 상기 원소를 포함하는 화합물 등을 합금계 재료라고 할 수 있다.

[0215] 본 명세서 등에서, SiO란 예를 들어, 일산화 실리콘을 말한다. 또한 SiO는 대신에 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서, x는 1 정도의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.

[0216] 탄소계 재료로서는, 흑연, 흑연화 탄소(소프트 카본), 비흑연화 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 및 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.

[0217] 흑연의 예에는 인조 흑연 및 천연 흑연이 포함된다. 인조 흑연의 예에는 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 및 피치계 인조 흑연이 포함된다. 인조 흑연으로서는, 구상형(spherical shape)을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어, MCMB는 구상형을 가질 수 있기 때문에 적합하게 사용된다. 또한, MCMB는 표면적을 비교적 쉽게 작게 할 수 있기 때문에 적합하게 사용할 수 있다. 천연 흑연의 예에는 인편상 흑연(flake graphite) 및 구상 천연 흑연이 포함된다.

[0218] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬 흑연 층간 화합물이 형성되었을 때), 리튬 금속과 대략 같은 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이러한 이유로, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 크고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속보다 안전성이 높은 등의 장점이 있어 바람직하다.

[0219] 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$), 리튬 흑연 층간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 이산화 텅스텐(WO_2), 또는 이산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0220] 또는, 음극 활물질에, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물인 Li_3N 구조의 $Li_{3-x}M_xN$(M=Co, Ni, 또는 Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$은 충방전 용량이 크기(900mAh/g 및 1890mAh/cm^3) 때문에 바람직하다.

[0221] 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 사용하면, 음극 활물질에 리튬 이온이 포함되기 때문에, V_2O_5 또는 Cr_3O_8 등 리튬 이온을 포함하지 않는 양극 활물질용 재료와 조합하여 음극 활물질을 사용할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에는, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 추출함으로써, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 음극 활물질에 사용할 수 있다.

[0222] 또는, 컨버전(conversion) 반응을 일으키는 재료를 음극 활물질에 사용할 수 있으며, 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 및 산화 철(FeO) 등, 리튬과의 합금을 형성하지 않는 전이 금속 산화물을 사용하여도 좋다. 컨버전 반응을 일으키는 재료의 다른 예에는, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2, 및 Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, 및 CuS 등의 황화물, Zn_3N_2, Cu_3N, 및 Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2, FeP_2, 및 CoP_3 등의 인화물, 및 FeF_3 및 BiF_3 등의 플루오린화물이 포함된다.

[0223] 음극 활물질층에 포함될 수 있는 도전 조제 및 바인더에는, 양극 활물질층에 포함될 수 있는 도전 조제 및 바인더와 비슷한 재료를 사용할 수 있다.

[0224] <음극 집전체>

[0225] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 비슷한 재료를 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체에는, 리튬 등 캐리어 이온과 합금화하지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0226] [전해액]

[0227] 전해액은 용매 및 전해질을 포함한다. 전해액의 용매로서는, 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 뷰틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 바이닐렌 카보네이트, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산

에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸 설폭사이드, 다이에틸 에터, 메틸 다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설폴레인, 및 설톤 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 용매 중 2종류 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0228] 또는, 전해액의 용매로서 인화 및 휘발되기 어려운 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 이상 사용하면, 이차 전지가 내부 단락되거나, 과충전 등에 의하여 내부 온도가 상승되더라도, 이차 전지가 폭발되거나 발화되는 것을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온, 구체적으로는 유기 양이온 및 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온의 예에는 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 및 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온이 포함된다. 전해액에 사용하는 음이온의 예에는 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온, 퍼플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로붕산 음이온, 퍼플루오로알킬붕산 음이온, 헥사플루오로인산염 음이온, 및 퍼플루오로알킬인산 음이온이 포함된다.

[0229] 상술한 용매에 용해되는 전해질로서는 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, 및 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 등의 리튬염 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 리튬염 중 2개 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0230] 이차 전지에 사용하는 전해액은, 고순도화되고, 먼지 입자, 및 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하에서, 단순히 불순물이라고도 함)의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액에 대한 불순물의 중량비가 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하이다.

[0231] 또한, 바이닐렌 카보네이트, 프로페인 설톤(PS), *tert*-뷰틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 리튬비스(옥사레이토)보레이트(LiBOB), 또는 석시노나이트릴 또는 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 전해액에 첨가하여도 좋다. 용매 전체에 첨가되는 재료의 농도는 예를 들어 0.1wt% 이상 5wt% 이하이다.

[0232] 또는, 폴리머를 전해액으로 팽윤시켜 얻어진 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0233] 폴리머 겔 전해질을 사용하면, 액체 누설 등에 대한 안전성이 향상된다. 또한, 이차 전지를 더 얇고 더 가볍게 할 수 있다.

[0234] 겔화되는 폴리머로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌 옥사이드계 겔, 폴리프로필렌 옥사이드계 겔, 또는 플루오린계 폴리머 겔 등을 사용할 수 있다.

[0235] 또는 폴리머의 예에는, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌 옥사이드 구조를 가지는 폴리머; PVDF; 폴리아크릴로나이트릴; 및 이들 중 임의의 것을 포함하는 공중합체가 포함된다. 예를 들어, PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 형성된 폴리머는 다공성(多孔性)이어도 좋다.

[0236] 전해액 대신에, 황화물계 무기 재료 또는 산화물계 무기 재료 등의 무기 재료를 포함하는 고체 전해질, 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)계 고분자 재료 등의 고분자 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용하여도 좋다. 고체 전해질을 사용하는 경우, 세퍼레이터 및 스페이서가 불필요하다. 또한, 전지를 전체적으로 고체화할 수 있기 때문에, 액체 누설의 가능성이 없으므로 전지의 안전성이 극적으로 높아진다.

[0237] [세퍼레이터]

[0238] 이차 전지는 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어, 종이; 부직포; 유리 섬유; 세라믹; 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 또는 폴리우레탄을 포함하는 합성 섬유를 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상을 가지도록 형성되어, 양극 및 음극 중 한쪽을 감싸는 것이 바람직하다.

[0239] 세퍼레이터는 다층 구조를 가져도 좋다. 예를 들어, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 그 혼합물 등으로 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을 피복할 수 있다. 세라믹계 재료의 예에는 산화 알루미늄 입자 및 산화 실리콘 입자가 포함된다. 플루오린계 재료의 예에는 PVDF 및 폴리테트라플루오로에틸렌이 포함된다. 폴리아마이드계 재료의 예에는 나일론 및 아라미드(메타계 아라미드 및 파라계 아라미드)가 포함된다.

[0240] 세퍼레이터를 세라믹계 재료로 피복하면 내산화성이 향상되기 때문에, 고전압에서의 충방전 시에 세퍼레이터가 열화되는 것을 억제할 수 있어, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 세퍼레이터를 플루오린계 재료로 피복하면, 세퍼레이터는 전극과 밀착하기 쉬워지기 때문에, 출력 특성이 높아진다. 세퍼레이터를 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 피복하면, 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성이 향상된다.

[0241] 예를 들어, 폴리프로필렌 필름의 양쪽 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하여도 좋다. 또는, 폴리프로필렌 필름 중 양극과 접촉하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하고, 폴리프로필렌 필름 중 음극과 접촉하는 면을 플루오린계 재료로 피복하여도 좋다.

[0242] 다층 구조를 가지는 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터의 총두께가 얇더라도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 증가시킬 수 있다.

[0243] [외장체]

[0244] 이차 전지에 포함되는 외장체에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름 형상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드계 수지 또는 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 가지는 필름을 사용할 수 있다.

[0245] [충방전의 방법]

[0246] 이차 전지는 예를 들어, 다음 식으로 충방전될 수 있다.

[0247] <<CC 충전>>

[0248] 우선, 충전 방법 중 하나인 CC 충전에 대하여 설명한다. CC 충전은 충전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지에 흘리고, 전압이 소정의 전압에 도달되었을 때 충전을 종료하는 충전 방법이다. 도 9의 (A)에 도시된 바와 같이, 내부 저항 R 및 이차 전지 용량 C와 이차 전지가 등가 회로인 것으로 가정한다. 이 경우, 이차 전지 전압 V_B는, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R와 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C의 합이다.

[0249] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 9의 (A)에 도시된 바와 같이 스위치가 온이 되어 일정한 전류 I가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류 I가 일정하기 때문에, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압 V_B는 시간이 흐르면 상승된다.

[0250] 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V에 도달되었을 때, 충전을 종료한다. CC 충전을 종료하면, 도 9의 (B)에 도시된 바와 같이 스위치가 오프가 되어 전류 I가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 0V가 된다. 이 결과, 이차 전지 전압 V_B가 저하된다.

[0251] 도 9의 (C)는 CC 충전을 수행하는 기간 중, 그리고 CC 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압 V_B 및 충전 전류의 예를 나타낸 것이다. 이차 전지 전압 V_B는 CC 충전을 수행하는 동안 상승되고, CC 충전을 종료한 후에 약간 저하된다.

[0252] <<CCCV 충전>>

[0253] 다음으로, 상술한 방법과는 상이한 충전 방법인 CCCV 충전에 대하여 설명한다. CCCV 충전은, 전압이 소정의 전압에 도달될 때까지 CC 충전을 수행한 다음, 흐르는 전류량이 적어질 때까지, 구체적으로는 종료 전류값이 될 때까지 정전압(CV) 충전을 수행하는 충전 방법이다.

[0254] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 10의 (A)에 도시된 바와 같이 정전류 전원의 스위치가 온이 되고 정전압 전원의 스위치가 오프가 되어 일정한 전류 I가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류 I가 일정하기 때문에, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압 V_B는 시간이 흐르면 상승된다.

[0255] 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V에 도달되었을 때, CC 충전으로부터 CV 충전으로 전환한다.

CV 충전을 수행하는 동안에는, 도 10의 (B)에 도시된 바와 같이 정전압 전원의 스위치가 온이 되고 정전류 전원의 스위치가 오프가 되기 때문에, 이차 전지 전압 V_B가 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. $V_B=V_R+V_C$를 만족시키기 때문에, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R는 시간이 흐르면 저하된다. 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 저하될수록, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 이차 전지를 흐르는 전류 I도 저하된다.

[0256] 이차 전지를 흐르는 전류 I가 소정의 전류, 예를 들어 0.01C 정도가 되었을 때, 충전을 종료한다. CCCV 충전을 종료하면, 도 10의 (C)에 도시된 바와 같이 모든 스위치가 오프가 되어 전류 I가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 0V가 된다. 그러나, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 CV 충전에 의하여 충분히 작아지기 때문에, 내부 저항 R에서의 전압 강하가 더 이상 일어나지 않더라도 이차 전지 전압 V_B는 거의 저하되지 않는다.

[0257] 도 10의 (D)는 CCCV 충전을 수행하는 동안, 그리고 CCCV 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압 V_B 및 충전 전류의 예를 나타낸 것이다. CCCV 충전을 종료한 후에도, 이차 전지 전압 V_B는 거의 저하되지 않는다.

[0258] <<CC 방전>>

[0259] 다음으로, 방전 방법 중 하나인 CC 방전에 대하여 설명한다. CC 방전은 방전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지로부터 흘리고, 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 2.5V에 도달되었을 때 방전을 종료하는 방전 방법이다.

[0260] 도 11은 CC 방전을 수행하는 동안의 이차 전지 전압 V_B 및 방전 전류의 예를 나타낸 것이다. 방전이 진행될수록, 이차 전지 전압 V_B는 저하된다.

[0261] 다음으로, 방전율 및 충전율에 대하여 설명한다. 방전율이란, 전지 용량에 대한 방전 전류의 상대적인 비율을 말하고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 X(Ah)의 전지에서 1C 정도의 전류는 X(A)이다. $2X$(A)의 전류에서 방전을 수행하는 경우는 방전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 방전을 $X/5$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 방전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 마찬가지로, 충전을 $2X$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말하고, 충전을 $X/5$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다.

[0262] (실시형태 3)

[0263] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용하는 재료에 대해서는, 상기 실시형태의 설명을 참조한다.

[0264] [코인형 이차 전지]

[0265] 우선, 코인형 이차 전지의 예에 대하여 설명한다. 도 12의 (A)는 코인형(단층 편평형(flat type)) 이차 전지의 외관도이고, 도 12의 (B)는 그 단면도이다.

[0266] 코인형 이차 전지(300)에서는, 양극 단자로서의 기능을 겸하는 양극 캔(301)과 음극 단자로서의 기능을 겸하는 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 이루어진 개스킷(303)에 의하여 서로 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305), 및 양극 집전체(305)와 접촉하여 제공된 양극 활물질층(306)을 포함한다. 음극(307)은 음극 집전체(308), 및 음극 집전체(308)와 접촉하여 제공된 음극 활물질층(309)을 포함한다.

[0267] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용하는 양극(304) 및 음극(307) 각각의 한쪽 면에만 활물질층을 제공한다.

[0268] 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)에는, 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내식성을 가지는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)은 각각 양극(304) 및 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0269] 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해액에 담근다. 그리고, 도 12의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)이 밑에 위치한 상태로 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 및 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하

고, 개스킷(303)을 개재(介在)하여 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착한다. 이러한 식으로 코인형 이차 전지(300)를 제작할 수 있다.

[0270] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(304)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)를 얻을 수 있다.

[0271] 여기서, 도 12의 (C)를 참조하여 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 폐회로로 간주할 때, 리튬 이온의 이동과 전류의 흐름은 동일한 방향이 된다. 또한, 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전과 방전에서 애노드와 캐소드가 바뀌고, 산화 반응과 환원 반응이 대응하는 쪽에서 일어나기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 이러한 이유로, 본 명세서에서는 충전을 수행하는 경우, 방전을 수행하는 경우, 역 펄스 전류를 공급하는 경우, 및 충전 전류를 공급하는 경우의 모든 경우에서, 양극을 "양극" 또는 "플러스극"이라고 하고, 음극을 "음극" 또는 "마이너스극"이라고 한다. 애노드와 캐소드는 충전 및 방전 시에 바뀌기 때문에, 산화 반응 및 환원 반응과 관련하여 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하면 혼란을 초래할 수 있다. 그러므로, 본 명세서에서는 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하지 않는다. 만약에 "애노드" 또는 "캐소드"라는 용어를 사용하는 경우에는, 애노드 또는 캐소드가 충전 시의 것인지 또는 방전 시의 것인지, 그리고 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는지를 언급하여야 한다.

[0272] 도 12의 (C)에서의 2개의 단자는 충전기와 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행될수록, 전극들 사이의 전위차가 커진다.

[0273] [원통형 이차 전지]

[0274] 다음으로, 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 13의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 도 13의 (A)는 이차 전지(600)의 외관도를 도시한 것이다. 도 13의 (B)는 원통형 이차 전지(600)의 단면 모식도이다. 원통형 이차 전지(600)는 도 13의 (B)에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을, 그리고 측면 및 저면에 전지 캔(외부 캔)(602)을 포함한다. 양극 캡 및 전지 캔(외부 캔)(602)은 개스킷(절연 개스킷)(610)에 의하여 서로 절연되어 있다.

[0275] 중공 원통형의 전지 캔(602) 내에는, 스트립(strip) 형상의 양극(604) 및 스트립 형상의 음극(606)이 스트립 형상의 세퍼레이터(605)를 개재하여 감긴 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 감긴다. 전지 캔(602)의 한쪽 끝은 닫혀 있고, 그 다른 쪽 끝은 열려 있다. 전지 캔(602)에는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내식성을 가지는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 전지 캔(602)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 전지 캔(602) 내에는, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 감긴 전지 소자가, 마주 보는 한 쌍의 절연판(608 및 609) 사이에 제공되어 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602) 내에 비수 전해액(미도시)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는, 상기 코인형 이차 전지와 비슷한 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0276] 원통형 축전지의 양극 및 음극은 감기기 때문에, 집전체의 양측에 활물질이 형성되는 것이 바람직하다. 양극(604)에 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)는 각각 안전 밸브 기구(612) 및 전지 캔(602) 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(positive temperature coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)에 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내부 압력이 소정의 문턱 값을 넘었을 때 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 차단한다. 온도가 상승될 때 저항이 커지는 서미스터(thermally sensitive resistor)로서 기능하는 PTC 소자(611)는, 저항을 크게 함으로써 전류량을 제한하여 비정상적인 발열을 방지한다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨($BaTiO_3$)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0277] 또는, 도 13의 (C)에 도시된 바와 같이, 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 복수의 이차 전지(600)를 제공하여 모듈(615)을 형성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 또는 병렬로 접속된 후에 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 포함하는 모듈(615)에 의하여, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0278] 도 13의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면의 명료화를 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 13의 (D)에 도시된 바와 같이, 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 서로 전기적으로 접속시키는 배선(616)을 포

함하여도 좋다. 배선(616) 위에 도전판을 서로 중첩하도록 제공할 수 있다. 또한, 복수의 이차 전지들(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 제공하여도 좋다. 이차 전지(600)가 과열된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각될 수 있고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열될 수 있다. 그러므로, 모듈(615)의 성능이 외부 온도에 영향을 받기 어렵다. 온도 제어 장치(617)에 포함되는 가열 매체는 절연성 및 불연성을 가지는 것이 바람직하다.

[0279] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(604)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)를 얻을 수 있다.

[0280] [이차 전지의 구조예]

[0281] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 14의 (A) 및 (B), 도 15의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2), 도 16의 (A) 및 (B), 도 17, 그리고 도 18의 (A) 내지 (C)를 참조하여 설명한다.

[0282] 도 14의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관도이다. 이차 전지(913)는 회로 기판(900)을 개재하여 안테나(914) 및 안테나(915)에 접속된다. 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 붙여 있다. 또한 도 14의 (B)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)는 단자(951) 및 단자(952)에 접속된다.

[0283] 회로 기판(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 포함한다. 단자(911)는 단자(951 및 952), 안테나(914 및 915), 및 회로(912)와 접속된다. 또한, 제어 신호 입력 단자 및 전원 단자 등으로서 기능하는 복수의 단자(911)를 제공하여도 좋다.

[0284] 회로(912)는 회로 기판(900) 배후면에 제공되어도 좋다. 또한 각 안테나(914 및 915)의 형상은 코일 형상에 한정되지 않으며, 선 형상 또는 판 형상이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 또는 유전체 안테나 등을 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 도체이어도 좋다. 이 평판 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 용량 소자의 2개의 도체 중 한쪽으로서 기능할 수 있다. 따라서, 전자기장 또는 자기장뿐만 아니라 전계에 의해서도 전력을 송수신할 수 있다.

[0285] 안테나(914)의 선폭은 안테나(915)보다 큰 것이 바람직하다. 이에 의하여 안테나(914)에 의하여 수신되는 전력량을 증가시킬 수 있다.

[0286] 이차 전지(913)와 안테나(914 및 915) 사이에 층(916)이 제공된다. 층(916)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 가진다. 층(916)으로서는 예를 들어, 자성체(magnetic body)를 사용할 수 있다.

[0287] 또한, 이차 전지의 구조는 도 14의 (A) 및 (B)에 도시된 것에 한정되지 않는다.

[0288] 예를 들어, 도 15의 (A-1) 및 (A-2)에 나타낸 바와 같이, 도 14의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에서 마주 보는 2개의 표면에 안테나를 각각 제공하여도 좋다. 도 15의 (A-1)은 이 마주 보는 표면들 중 한쪽을 도시한 외관도이고, 도 15의 (A-2)는 이 마주 보는 표면들 중 다른 쪽을 도시한 외관도이다. 도 14의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 대해서는 도 14의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조한다.

[0289] 도 15의 (A-1)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 표면들 중 한쪽에 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 15의 (A-2)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 표면들 중 다른 쪽에 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 가진다. 층(917)으로서는 예를 들어, 자성체를 사용할 수 있다.

[0290] 상기 구조에 의하여, 안테나(914 및 918) 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어, 외부 장치와 데이터 통신을 하는 기능을 가진다. 안테나(918)로서는 예를 들어, 안테나(914)에 사용할 수 있는 형태를 가지는 안테나를 사용할 수 있다. 안테나(918)를 사용한, 이차 전지와 다른 장치 사이의 통신 시스템으로서는, NFC(near field communication) 등, 이차 전지와 다른 장치 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식을 채용할 수 있다.

[0291] 또는, 도 15의 (B-1)에 도시된 바와 같이, 도 14의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에 표시 장치(920)가 제공되어도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한 표시 장치(920)가 제공되는 부분에는 라벨(910)을 반드시 제공할 필요는 없다. 도 14의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 대해서는 도 14의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조한다.

[0292] 표시 장치(920)는 예를 들어, 충전이 수행되는 중인지 여부를 나타내는 화상 또는 축전량을 나타내는 화상 등을 표시할 수 있다. 표시 장치(920)로서는 전자 종이, 액정 표시 장치, 또는 EL(electroluminescent) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용하면 표시 장치(920)의 소비전력을 저감시킬 수 있다.

[0293] 또는, 도 15의 (B-2)에 도시된 바와 같이, 도 14의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 센서(921)가 제공되어도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 도 14의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 대해서는 도 14의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조한다.

[0294] 센서(921)는, 예를 들어 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 소리, 시간, 경도(硬度), 전계, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정하는 기능을 가진다. 센서(921)에 의하여, 예를 들어, 이차 전지가 놓여 있는 환경(예를 들어, 온도)에 관한 데이터를 취득하고 회로(912) 내의 메모리에 저장할 수 있다.

[0295] 또한, 이차 전지(913)의 구조예에 대하여 도 16의 (A) 및 (B), 그리고 도 17을 참조하여 설명한다.

[0296] 도 16의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는 단자(951 및 952)가 제공된 권회체(wound body)(950)를 하우징(930) 내에 포함한다. 권회체(950)는 하우징(930) 내에서 전해액에 담긴다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉한다. 절연체 등에 의하여 단자(951)와 하우징(930) 사이의 접촉을 억제한다. 또한, 도 16의 (A)에는 편의상 2개로 분리된 하우징(930)을 도시하였지만, 실제의 구조에서는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮여 있고, 단자(951 및 952)가 하우징(930) 외부로 연장되어 있다. 하우징(930)에는, 금속 재료(예를 들어 알루미늄) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0297] 또한, 도 16의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 16의 (A)의 하우징(930)을 복수의 재료를 사용하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 16의 (B)의 이차 전지(913)에서는, 하우징(930a)과 하우징(930b)이 서로 접합되고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0298] 하우징(930a)에는 유기 수지 등의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 측에 유기 수지 등의 재료를 사용하면, 이차 전지(913)로부터의 전계의 차단을 억제할 수 있다. 하우징(930a)에 의하여 전계가 크게 차단되지 않는 경우에는, 안테나(914 및 915) 등의 안테나를 하우징(930a) 내에 제공하여도 좋다. 하우징(930b)에는, 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0299] 도 17은 권회체(950)의 구조를 도시한 것이다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 포함한다. 권회체(950)는, 음극(931)이 세퍼레이터(933)를 개재하여 양극(932)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다. 또한, 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 각각 포함하는 복수의 적층을 적층하여도 좋다.

[0300] 음극(931)은 단자(951 및 952) 중 한쪽을 통하여 도 14의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다. 양극(932)은 단자(951 및 952) 중 다른 쪽을 통하여 도 14의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다.

[0301] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(932)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)를 얻을 수 있다.

[0302] [래미네이트 이차 전지]

[0303] 다음으로, 래미네이트 이차 전지의 예에 대하여 도 18의 (A) 내지 (C), 도 19의 (A) 및 (B), 도 20, 도 21, 도 22의 (A) 내지 (C), 도 23의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 24의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지가 가요성을 가지고, 적어도 일부에 가요성을 가지는 전자 기기에 사용되는 경우에는, 전자 기기가 구부러짐에 따라 이차 전지를 구부릴 수 있다.

[0304] 도 18의 (A) 내지 (C)를 참조하여 래미네이트 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지(980)는 도 18의 (A)에 도시된 권회체(993)를 포함한다. 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 포함한다. 권회체(993)는, 도 17에 도시된 권회체(950)와 같이, 음극(994)이 세퍼레이터(996)를 개재하여 양극(995)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다.

[0305] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 각각 포함하는 적층수는, 필요한 용량 및 소자 체적에 따라 적절히 결정될 수 있다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(미도시)와 접속된다. 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(미도시)와 접속된다.

[0306] 도 18의 (B)에 도시된 바와 같이, 외장체로서 기능하는 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 권회체(993)를 쌈으로써, 도 18의 (C)에 도시된 이차 전지(980)를 형성할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 포함하고, 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)으로 둘러싸인 공간 내에서 전해액에 담긴다.

[0307] 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)에 수지 재료를 사용하면, 외력이 가해졌을 때 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성 축전지를 제작할 수 있다.

[0308] 도 18의 (B) 및 (C)는 2개의 필름에 의하여 공간이 형성되는 예를 도시한 것이지만, 하나의 필름을 구부려서 형성된 공간에 권회체(993)를 배치하여도 좋다.

[0309] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(995)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(980)를 얻을 수 있다.

[0310] 도 18의 (A) 내지 (C)에서는, 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 이차 전지(980)가 권회체를 포함하는 예를 설명하였지만, 도 19의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이 예를 들어, 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 이차 전지가 복수의 스트립 형상의 양극, 복수의 스트립 형상의 세퍼레이터, 및 복수의 스트립 형상의 음극을 포함하여도 좋다.

[0311] 도 19의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 포함하는 양극(503), 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 포함하는 음극(506), 세퍼레이터(507), 전해액(508), 및 외장체(509)를 포함한다. 세퍼레이터(507)는 외장체(509) 내의 양극(503)과 음극(506) 사이에 제공된다. 외장체(509)는 전해액(508)으로 채워져 있다. 실시형태 2에서 설명한 전해액을 전해액(508)에 사용할 수 있다.

[0312] 도 19의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와의 전기적인 접촉을 위한 단자로서도 기능한다. 이러한 이유로, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는, 양극 집전체(501)의 일부 및 음극 집전체(504)의 일부가 외장체(509)의 외측에 노출되도록 배열되어도 좋다. 또는, 리드 전극과 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 용접에 의하여 서로 접합하여도 좋고, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504) 대신에 리드 전극을 외장체(509)의 외측에 노출시켜도 좋다.

[0313] 래미네이트 이차 전지(500)에서 외장체(509)로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등의 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드 수지 또는 폴리에스터 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 가지는 래미네이트 필름을 사용할 수 있다.

[0314] 도 19의 (B)는 래미네이트 이차 전지(500)의 단면 구조의 예를 도시한 것이다. 도 19의 (A)에는 간략화를 위하여 2개의 집전체만을 포함하는 예를 도시하였지만, 실제의 전지는 도 19의 (B)에 도시된 바와 같이 복수의 전극층을 포함한다.

[0315] 도 19의 (B)의 예는 16개의 전극층을 포함한다. 래미네이트 이차 전지(500)는 16개의 전극층을 포함하지만 가요성을 가진다. 도 19의 (B)에는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층, 즉 총 16층을 포함하는 구조를 도시하였다. 또한, 도 19의 (B)는 음극의 리드 부분의 단면을 도시한 것이고, 8개의 음극 집전체(504)가 초음파 용접에 의하여 서로 접합되어 있다. 전극층의 개수가 16개에 한정되지 않는 것은 말할 나위 없고, 16개보다 많아도 좋고 16개보다 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많으면, 용량이 큰 이차 전지로 할 수 있다. 한편, 전극층의 개수가 적으면, 두께가 얇고 가요성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.

[0316] 도 20 및 도 21은 각각 래미네이트 이차 전지(500)의 외관도의 예를 도시한 것이다. 도 20 및 도 21에서는, 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)이 포함된다.

[0317] 도 22의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시한 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 포함하고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501) 표면에 형성되어 있다. 양극(503)은 양극 집전체(501)가 부분적으로 노출된 영역(이하, 탭 영역(tab region)이라고 함)도 포함한다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 포함하고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504) 표면에 형성되어 있다. 음극(506)은 음극 집전체(504)가 부분적으로 노출된 영역, 즉 탭 영역도 포함한다. 양극 및 음극에 포함되는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 22의 (A)에 도시된 것에 한정되지 않는다.

[0318] [래미네이트 이차 전지의 제작 방법]

[0319] 여기서, 도 20에 외관도가 도시된 래미네이트 이차 전지의 제작 방법의 예에 대하여 도 22의 (B) 및 (C)를 참조하여 설명한다.

[0320] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 22의 (B)는 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 포함하는 적층을 도시한 것이다. 여기서 예시하는 이차 전지는 5개의 음극과 4개의 양극을 포함한다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 양극의 탭 영역과 양극 리드 전극(510)을 서로 접합한다. 접합은, 예를 들어 초음파 용접에 의하여 수행될 수 있다. 마찬가지로, 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 음극의 탭 영역과 음극 리드 전극(511)을 서로 접합한다.

[0321] 그 후, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 외장체(509) 위에 배치한다.

[0322] 이어서, 도 22의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선을 따라 접는다. 그리고, 외장체(509)의 외측 단부를 서로 접합한다. 접합은 예를 들어, 열 압착에 의하여 수행될 수 있다. 이때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록 외장체(509)의 일부(또는 한 변)를 접합되지 않은 상태로 한다(주입구를 제공함).

[0323] 다음으로, 외장체(509)의 주입구로부터 외장체(509) 내로 전해액(508)(미도시)을 도입한다. 전해액(508)은 감압 분위기 또는 불활성 분위기에서 도입되는 것이 바람직하다. 마지막으로, 주입구를 접합에 의하여 밀봉한다. 상술한 식으로, 래미네이트 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0324] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(503)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)를 얻을 수 있다.

[0325] [구부릴 수 있는 이차 전지]

[0326] 다음으로, 구부릴 수 있는 이차 전지의 예에 대하여 도 23의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 24의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다.

[0327] 도 23의 (A)는 구부릴 수 있는 이차 전지(250)의 상면 모식도이다. 도 23의 (B1), (B2), 및 (C)는 각각 도 23의 (A)의 절단선 C1-C2, 절단선 C3-C4, 및 절단선 A1-A2를 따라 취한 단면 모식도이다. 이차 전지(250)는 외장체(251), 및 외장체(251) 내부에 수용된 양극(211a) 및 음극(211b)을 포함한다. 양극(211a)과 전기적으로 접속되는 리드(212a) 및 음극(211b)과 전기적으로 접속되는 리드(212b)는 외장체(251)의 외측으로 연장된다. 외장체(251)로 둘러싸인 영역에는, 양극(211a) 및 음극(211b)에 더하여 전해액(미도시)이 봉입되어 있다.

[0328] 도 24의 (A) 및 (B)는 이차 전지(250)에 포함되는 양극(211a) 및 음극(211b)을 도시한 것이다. 도 24의 (A)는 양극(211a), 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)의 적층 순서를 도시한 사시도이다. 도 24의 (B)는 양극(211a) 및 음극(211b)에 더하여 리드(212a) 및 리드(212b)를 도시한 사시도이다.

[0329] 도 24의 (A)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(250)는 복수의 스트립 형상의 양극(211a), 복수의 스트립 형상의 음극(211b), 및 복수의 세퍼레이터(214)를 포함한다. 양극(211a) 및 음극(211b)은 각각 돌출된 탭부(tab portion) 및 탭부 이외의 부분을 포함한다. 양극 활물질층은 양극(211a)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성되고, 음극 활물질층은 음극(211b)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성된다.

[0330] 양극(211a) 중 양극 활물질이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하고, 음극(211b) 중 음극 활물질이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하도록, 양극(211a)과 음극(211b)이 적층된다.

[0331] 또한, 양극(211a) 중 양극 활물질이 형성된 면과, 음극(211b) 중 음극 활물질이 형성된 면 사이에 세퍼레이터(214)가 제공된다. 도 24의 (A)에서는, 보기 쉽게 세퍼레이터(214)를 점선으로 나타내었다.

[0332] 또한, 도 24의 (B)에 도시된 바와 같이, 복수의 양극(211a)은 접합부(215a)에서 리드(212a)와 전기적으로 접속되어 있다. 복수의 음극(211b)은 접합부(215b)에서 리드(212b)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0333] 다음으로, 외장체(251)에 대하여 도 23의 (B1), (B2), (C), 및 (D)를 참조하여 설명한다.

[0334] 외장체(251)는 필름 형상을 가지고, 양극(211a)과 음극(211b)을 외장체(251)의 마주 보는 부분들 사이에 개재하여 반으로 접혀 있다. 외장체(251)는 접힌 부분(261), 한 쌍의 밀봉부(262), 및 밀봉부(263)를 포함한다. 한 쌍의 밀봉부(262)는 양극(211a) 및 음극(211b)을 개재하여 제공되기 때문에, 사이드 실(side seal)이라고 할 수도 있다. 밀봉부(263)는 리드(212a) 및 리드(212b)와 중첩되는 부분을 포함하고, 톱 실(top seal)이라고 할 수

도 있다.

[0335] 외장체(251)에서 양극(211a) 및 음극(211b)과 중첩되는 부분은, 능선(271)과 골짜기선(272)이 교대로 배치된 물결 형상을 가지는 것이 바람직하다. 외장체(251)의 밀봉부(262) 및 밀봉부(263)는 평평한 것이 바람직하다.

[0336] 도 23의 (B1)은 능선(271)과 중첩되는 부분을 따르는 단면을 나타낸 것이다. 도 23의 (B2)는 골짜기선(272)과 중첩되는 부분을 따르는 단면을 나타낸 것이다. 도 23의 (B1) 및 (B2)는 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 폭 방향의 단면에 대응한다.

[0337] 여기서 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭 방향의 단부와 밀봉부(262) 사이의 거리, 즉 양극(211a) 및 음극(211b)의 단부와 밀봉부(262) 사이의 거리를 거리 *La*라고 한다. 이차 전지(250)가 변형될 때, 예를 들어 구부러질 때, 후술하는 바와 같이 양극(211a) 및 음극(211b)은 그 위치가 길이 방향으로 서로 움직이도록 변형된다. 이때, 거리 *La*가 지나치게 짧으면, 외장체(251)와 양극(211a) 및 음극(211b)이 서로 강하게 마찰되어, 외장체(251)가 손상되는 경우가 있다. 특히, 외장체(251)의 금속 필름이 노출되면, 상기 금속 필름이 전해액에 의하여 부식될 우려가 있다. 그러므로, 거리 *La*는 가능한 한 길게 설정되는 것이 바람직하다. 그러나, 거리 *La*가 지나치게 길면, 이차 전지(250)의 체적이 커진다.

[0338] 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)의 총두께가 두꺼울수록, 양극(211a) 및 음극(211b)과 밀봉부(262) 사이의 거리 *La*가 길어지는 것이 바람직하다.

[0339] 구체적으로는, 적층된 양극(211a), 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)(미도시)의 총두께를 두께 *t*라고 하였을 때, 거리 *La*는 두께 *t*의 0.8배 이상 3.0배 이하가 바람직하고, 0.9배 이상 2.5배 이하가 더 바람직하고, 1.0배 이상 2.0배 이하가 더욱 바람직하다. 거리 *La*를 상기 범위 내로 하면, 구부러짐에 대한 신뢰성이 높은 소형의 전지를 얻을 수 있다.

[0340] 또한, 한 쌍의 밀봉부(262) 사이의 거리를 거리 *Lb*라고 하였을 때, 거리 *Lb*를 양극(211a)과 음극(211b)의 폭(여기서는 음극(211b)의 폭 *Wb*)보다 충분히 길게 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 반복적으로 구부러지는 등 이차 전지(250)가 변형되어 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)와 접촉되더라도, 양극(211a) 및 음극(211b)의 일부의 위치가 폭 방향으로 움직일 수 있기 때문에, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 서로 마찰되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0341] 예를 들어, 거리 *Lb*(즉, 한 쌍의 밀봉부(262) 사이의 거리)와 음극(211b)의 폭 *Wb*의 차이는, 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께 *t*의 1.6배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.8배 이상 5.0배 이하가 더 바람직하고, 2.0배 이상 4.0배 이하가 더욱 바람직하다.

[0342] 바꿔 말하면, 거리 *Lb*, 폭 *Wb*, 및 두께 *t*는 이하의 수학식 1의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0343] [수학식 1]

[0344] $$\frac{Lb-Wb}{2t} \geq a \qquad \text{(수학식 1)}$$

[0345] 상기 수학식에서, *a*는 0.8 이상 3.0 이하, 바람직하게는 0.9 이상 2.5 이하, 더 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하이다.

[0346] 도 23의 (C)는 리드(212a)를 포함하는 단면을 도시한 것이고, 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 길이 방향의 단면에 대응한다. 도 23의 (C)에 도시된 바와 같이, 접힌 부분(261)에서, 양극(211a) 및 음극(211b)의 길이 방향의 단부와, 외장체(251) 사이에 공간(273)을 제공하는 것이 바람직하다.

[0347] 도 23의 (D)는 구부러진 상태의 이차 전지(250)의 단면 모식도이다. 도 23의 (D)는 도 23의 (A)의 절단선 B1-B2를 따르는 단면에 대응한다.

[0348] 이차 전지(250)를 구부리면, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는 펴지고, 내측에 위치하는 다른 일부는 줄어들도록 변형된다. 더 구체적으로는, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는, 파진폭이 작아지고 파도 주기의 길이가 길어지도록 변형된다. 한편, 내측에 위치하는 외장체(251)의 일부는, 파진폭이 커지고 파도 주기의 길이가 짧아지도록 변형된다. 이러한 식으로 외장체(251)가 변형되면, 구부림으로 인하여 외장체(251)에 가해지는 응력이 완화되기 때문에, 외장체(251)의 재료 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 따라서, 외장체(251)에 대한 손상 없이 약한 힘으로 이차 전지(250)를 구부릴 수 있다.

[0349] 또한, 도 23의 (D)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(250)를 구부리면, 양극(211a) 및 음극(211b)의 위치가 상대적으로 움직인다. 이때, 밀봉부(263) 측에 있는, 적층된 양극들(211a) 및 음극들(211b)의 단부가 고정 부재(217)에 의하여 고정되어 있다. 따라서, 복수의 양극(211a) 및 복수의 음극(211b)은 위치가 접힌 부분(261)에 가까워질수록 더 움직인다. 따라서, 양극(211a) 및 음극(211b)에 가해지는 응력이 완화되고, 양극(211a) 및 음극(211b) 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 이에 의하여, 양극(211a) 및 음극(211b)에 대한 손상 없이 이차 전지(250)를 구부릴 수 있다.

[0350] 또한, 양극(211a) 및 음극(211b)과, 외장체(251) 사이에 공간(273)을 제공함으로써, 이차 전지(250)를 구부렸을 때 내측에 위치하는 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)와 접촉하지 않고, 양극(211a) 및 음극(211b)의 상대적인 위치가 움직일 수 있다.

[0351] 도 23의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 24의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(250)에서는, 이차 전지(250)를 반복적으로 구부렸다가 폈다가 하여도 외장체, 양극(211a), 및 음극(211b)이 손상되기 어렵고, 전지의 특성이 저하되기 어렵다. 이차 전지(250)에 포함되는 양극(211a)에 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용하면, 사이클 특성이 더 우수한 전지를 얻을 수 있다.

[0352] (실시형태 4)

[0353] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에 대하여 설명한다.

[0354] 우선, 실시형태 3에서 설명한 구부릴 수 있는 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예를 도 25의 (A) 내지 (G)에 나타내었다. 구부릴 수 있는 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에는, 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터 등의 모니터, 디지털 카메라 및 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화(휴대 전화기 또는 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대 게임기, 휴대 정보 단말기, 오디오 재생 장치, 및 파친코기 등의 대형 게임기가 포함된다.

[0355] 또한, 가요성 이차 전지는 가옥 또는 빌딩의 만곡된 내벽/외벽의 표면, 또는 자동차의 만곡된 내장/외장의 표면을 따라 포함될 수 있다.

[0356] 도 25의 (A)는 휴대 전화의 예를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400)에는, 하우징(7401)에 포함된 표시부(7402), 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 및 마이크로폰(7406) 등이 제공되어 있다. 또한, 휴대 전화(7400)는 이차 전지(7407)를 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 이차 전지(7407)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 전화를 제공할 수 있다.

[0357] 도 25의 (B)는 구부러진 휴대 전화(7400)를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400) 전체가 외력에 의하여 구부러지면, 휴대 전화(7400)에 포함되는 이차 전지(7407)도 구부러진다. 도 25의 (C)는 만곡된 이차 전지(7407)를 도시한 것이다. 이차 전지(7407)는 박형 축전지이다. 이차 전지(7407)는 구부러진 상태로 고정된다. 또한, 이차 전지(7407)는 집전체와 전기적으로 접속된 리드 전극을 포함한다. 집전체는 예를 들어 구리박이고, 갈륨과 부분적으로 합금화되어 있기 때문에, 집전체와, 집전체와 접촉하는 활물질층과의 밀착성이 향상되고, 이차 전지(7407)는 구부러진 상태에서도 높은 신뢰성을 가질 수 있다.

[0358] 도 25의 (D)는 뱅글형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 휴대용 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 포함한다. 도 25의 (E)는 만곡된 이차 전지(7104)를 도시한 것이다. 이차 전지(7104)가 구부러진 상태로 표시 장치가 사용자의 팔에 장착되었을 때, 하우징이 변형되고 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 어느 지점에서의 곡선의 곡률 반경이란, 그 지점에서의 곡선에 가장 근사한 원호의 반경을 말한다. 곡률 반경의 역수는 곡률이다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40㎜ 내지 150㎜의 범위에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주된 표면의 곡률 반경이 40㎜ 이상 150㎜ 이하이면, 신뢰성을 높게 유지할 수 있다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 이차 전지(7104)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대용 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0359] 도 25의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 예를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 및 입출력 단자(7206) 등을 포함한다.

[0360] 휴대 정보 단말기(7200)는 휴대 전화 통화, 전자 메일, 문장 열람 및 편집, 음악 재생, 인터넷 통신, 및 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0361] 표시부(7202)의 표시면은 만곡되어 있고, 만곡된 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치

센서를 포함하고, 손가락 또는 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.

[0362] 조작 버튼(7205)에 의하여, 시각 설정, 전원의 온/오프, 무선 통신의 온/오프, 매너 모드의 설정 및 해제, 및 절전 모드의 설정 및 해제 등 다양한 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말기(7200)에 포함된 운영 체계를 설정함으로써, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수 있다.

[0363] 휴대 정보 단말기(7200)는 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신을 채용할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 무선 통신이 가능한 헤드셋과 휴대 정보 단말기(7200) 간의 상호 통신을 수행할 수 있어 핸즈프리로 통화할 수 있다.

[0364] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0365] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 만곡된 상태에 있는 도 25의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 하우징(7201)에 제공할 수 있다. 또는, 도 25의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 만곡시킬 수 있도록 밴드(7203)에 제공할 수 있다.

[0366] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 포함하는 것이 바람직하다. 센서로서는, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 또는 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 또는 가속도 센서가 탑재되는 것이 바람직하다.

[0367] 도 25의 (G)는 완장형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)와, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 포함할 수 있고, 휴대 정보 단말기로서 기능할 수 있다.

[0368] 표시부(7304)의 표시면은 만곡되어 있고, 만곡된 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 표시 장치(7300)의 표시 상태는 예를 들어, 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신에 의하여 변경할 수 있다.

[0369] 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0370] 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 표시 장치(7300)에 포함되는 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0371] 또한, 상기 실시형태에서 설명한 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에 대하여, 도 25의 (H), 도 26의 (A) 내지 (C), 그리고 도 27을 참조하여 설명한다.

[0372] 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 일용 전자 기기의 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 제품을 제공할 수 있다. 일용 전자 기기의 예에는, 전동 칫솔, 전기 면도기, 및 전동 미용 기기가 포함된다. 이들 제품의 이차 전지로서는, 사용자의 들기 쉬움을 고려하여, 작고, 가벼우며, 용량이 큰 막대기 형상의 이차 전지가 요구되고 있다.

[0373] 도 25의 (H)는 베이퍼라이저(vaporizer)(전자 담배)라고 불리는 장치의 사시도이다. 도 25의 (H)에서 전자 담배(7500)는, 가열 소자를 포함하는 애터마이저(7501), 애터마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504), 및 액체 공급 보틀 및 센서 등을 포함하는 카트리지(7502)를 포함한다. 안전성을 향상시키기 위하여, 이차 전지(7504)의 과충전 및 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)에 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 25의 (H)의 이차 전지(7504)는 충전기와 접속하기 위한 외부 단자를 포함한다. 사용자가 전자 담배(7500)를 들었을 때, 이차 전지(7504)는 선단 부분이 되기 때문에, 이차 전지(7504)는 총길이가 짧고 가벼운 것이 바람직하다. 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 의하여, 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는 작고 가벼운 전자 담배(7500)를 제공할 수 있다.

[0374] 다음으로, 도 26의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿 단말의 예를 도시하였다. 도 26의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿 단말(9600)은 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징들(9630a 및 9630b)을 접속시키는 가동부(9640), 표시부(9631a) 및 표시부(9631b)를 포함하는 표시부(9631), 스위치(9625 내지 9627), 잠금 장치(9629), 및 조작 스위치(9628)를 포함한다. 플렉시블 패널을 표시부(9631)에 사용함으로써, 더 큰 표시부를 가

지는 태블릿 단말을 제공할 수 있다. 도 26의 (A)는 펼쳐진 태블릿 단말(9600)을 도시한 것이고, 도 26의 (B)는 닫힌 태블릿 단말(9600)을 도시한 것이다.

[0375] 태블릿 단말(9600)은 하우징(9630a 및 9630b)의 내부에 축전 유닛(9635)을 포함한다. 축전 유닛(9635)은 가동부(9640)를 통하여 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공된다.

[0376] 표시부(9631)의 일부 또는 전체를 터치 패널 영역으로 할 수 있고, 이 영역에 표시되는 문자, 입력 폼, 및 아이콘을 포함하는 화상 등을 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 예를 들어, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a) 전체에 키보드 버튼을 표시시키고, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 문자 또는 화상 등의 데이터를 표시시킬 수 있다.

[0377] 또한, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 키보드를 표시시키고, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)에 문자 또는 화상 등의 데이터를 표시시킬 수 있다. 또한, 터치 패널의 키보드를 표시하거나 숨기는 전환 버튼을 표시부(9631)에 표시시키고, 버튼을 손가락 또는 스타일러스 등으로 터치하여 표시부(9631)에 키보드 버튼을 표시시킬 수 있다.

[0378] 또한, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)의 터치 패널 영역과, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 터치 패널 영역에서 동시에 터치 입력을 수행할 수 있다.

[0379] 스위치(9625 내지 9627)는, 태블릿 단말(9600)을 조작하기 위한 인터페이스뿐만 아니라, 다양한 기능을 전환할 수 있는 인터페이스로서도 기능하여도 좋다. 예를 들어 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나는 태블릿 단말(9600)의 온/오프를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 다른 예로서는, 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나는 세로 모드와 가로 모드 사이에서 표시를 전환하는 기능, 그리고 흑백 표시와 컬러 표시 사이에서 표시를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 다른 예로서, 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나는 표시부(9631)의 휘도를 조정하는 기능을 가져도 좋다. 표시부(9631)의 표시 휘도는, 태블릿 단말(9600)에 포함되는 광학 센서에 의하여 검출되는, 태블릿 단말(9600) 사용 시의 외광의 양에 따라, 제어될 수 있다. 또한 광학 센서에 더하여, 자이로스코프 센서 또는 가속도 센서 등, 기울기를 측정하는 센서를 포함하는 다른 검지 장치가 태블릿 단말에 포함되어도 좋다.

[0380] 도 26의 (A)에서 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a) 및 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)는 표시 면적이 대략 같지만, 표시부(9631a 및 9631b)의 표시 면적은 특별히 한정되지 않고, 표시부는 면적이 상이하여도 좋고 표시 품질이 상이하여도 좋다. 예를 들어, 표시부(9631a 및 9631b) 중 한쪽에, 다른 쪽보다 선명도가 높은 화상을 표시하여도 좋다.

[0381] 도 26의 (B)에서 태블릿 단말(9600)은 반으로 접혀 있다. 태블릿 단말(9600)은 하우징(9630), 태양 전지(9633), 및 DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 포함한다. 본 발명의 일 형태의 축전 유닛을 축전 유닛(9635)으로서 사용한다.

[0382] 상술한 바와 같이, 태블릿 단말(9600)은 사용하지 않을 때, 하우징(9630a)과 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 반으로 접을 수 있다. 이로써, 표시부(9631)를 보호할 수 있어, 태블릿 단말(9600)의 내구성이 높아진다. 용량이 크고 사이클 특성이 우수한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함하는 축전 유닛(9635)에 의하여, 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는 태블릿 단말(9600)을 제공할 수 있다.

[0383] 도 26의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿 단말(9600)은 다양한 종류의 데이터(예를 들어, 정지 화상, 동영상, 및 텍스트 화상)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 데이터를 터치 입력에 의하여 조작 또는 편집하는 터치 입력 기능, 및 다양한 종류의 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수도 있다.

[0384] 태블릿 단말(9600)의 표면에 부착된 태양 전지(9633)는 터치 패널, 표시부, 및 비디오 신호 처리부 등에 전력을 공급한다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공될 수 있고, 축전 유닛(9635)을 효율적으로 충전할 수 있다. 축전 유닛(9635)으로서 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화 등의 장점이 있다.

[0385] 도 26의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구조 및 동작에 대하여 도 26의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 26의 (C)에는 태양 전지(9633), 축전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1 내지 SW3), 및 표시부(9631)를 도시하였고, 축전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 및 스위치(SW1 내지 SW3)는 도 26의 (B)에서의 충방전 제어 회로(9634)에 대응한다.

[0386] 우선, 외광을 사용하여 태양 전지(9633)에 의하여 전력이 발생되는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지에 의하여 발생된 전력의 전압은, 축전 유닛(9635)을 충전하기 위한 전압까지 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 상승 또는 강하된다. 표시부(9631)가 태양 전지(9633)로부터의 전력으로 동작될 때, 스위치(SW1)를 온으로 하고, 전력의 전압을 표시부(9631)를 동작시키는 데 필요한 전압까지 컨버터(9637)에 의하여 상승 또는 강하시킨다. 표시부(9631)에서의 표시를 하지 않을 때는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 스위치(SW2)를 온으로 하여 축전 유닛(9635)을 충전할 수 있다.

[0387] 또한, 태양 전지(9633)에 대하여 발전 유닛의 예로서 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이 예에 한정되지 않는다. 축전 유닛(9635)은 압전 소자 또는 열전 변환 소자(펠티에 소자) 등 다른 발전 유닛을 사용하여 충전되어도 좋다. 예를 들어, 무선으로(접촉 없이) 전력을 송수신하는 무접점 전력 전송 모듈에 의하여, 또는 다른 충전 유닛과 조합하여 축전 유닛(9635)을 충전하여도 좋다.

[0388] 도 27은 전자 기기의 다른 예를 도시한 것이다. 도 27에서, 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)를 사용하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 및 이차 전지(8004) 등을 포함한다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)는 하우징(8001)에 제공된다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 수신할 수 있다. 또는, 표시 장치(8000)는 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때도, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 동작시킬 수 있다.

[0389] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 각 화소에 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 제공된 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(digital micromirror device), PDP(plasma display panel), 또는 FED(field emission display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0390] 또한, 표시 장치는, TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용 및 광고 표시용 등 모든 정보 표시 장치를 그 범주에 포함한다.

[0391] 도 27에서, 설치형 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 및 이차 전지(8103) 등을 포함한다. 도 27에는 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104)에 이차 전지(8103)가 제공되는 경우를 도시하였지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101)에 제공되어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 조명 장치(8100)는 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용하여 조명 장치(8100)를 동작시킬 수 있다.

[0392] 또한, 도 27에는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 벽(8105), 바닥(8106), 또는 창문(8107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수 있다. 또는, 이차 전지를 탁상 조명 장치 등에 사용할 수 있다.

[0393] 광원(8102)으로서는, 전력을 이용하여 광을 인공적으로 방출하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열등, 형광등 등의 방전등, 및 LED 및 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 예로서 든다.

[0394] 도 27에서, 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 포함하는 에어컨은 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8203)를 사용하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로는, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 및 이차 전지(8203) 등을 포함한다. 도 27은, 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 도시한 것이지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는, 이차 전지(8203)는 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 제공되어도 좋다. 에어컨은 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 에어컨은 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 특히 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용하여 에어컨을 동작시킬 수 있다.

[0395] 또한, 도 27에는 실내기 및 실외기를 포함하는 스플릿형(split-type) 에어컨을 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 실내기의 기능과 실외기의 기능이 하나의 하우징에 통합된 에어컨에 사용될 수 있다.

[0396] 도 27에 있어서, 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 예이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장고용 도어(8302), 냉동고용 도어(8303),

및 이차 전지(8304) 등을 포함한다. 도 27에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301) 내에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 전기 냉동 냉장고(8300)는 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용하여 전기 냉동 냉장고(8300)를 동작시킬 수 있다.

[0397] 또한, 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 기기 및 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 높은 전력을 필요로 한다. 상용 전원에 의해서는 충분히 공급하지 못하는 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 차단기가 작동되는 것을 방지할 수 있다.

[0398] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원 공급원으로부터 공급 가능한 총전력량에 대한 실제로 사용되는 전력량의 비율(이러한 비율을 전력의 사용률이라고 함)이 낮을 때, 이차 전지에 전력을 저장할 수 있기 때문에, 전자 기기가 사용되는 시간대에서 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우에는, 기온이 낮고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장할 수 있다. 한편, 기온이 높고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다.

[0399] 본 발명의 일 형태에 따르면, 이차 전지는 우수한 사이클 특성을 가지고 신뢰성이 향상될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따르면, 용량이 큰 이차 전지를 얻을 수 있기 때문에, 이차 전지의 특성이 향상된 결과, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 본 실시형태에서 설명하는 전자 기기에 사용함으로써, 수명이 더 길고 더 가벼운 전자 기기를 얻을 수 있다. 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합될 수 있다.

[0400] (실시형태 5)

[0401] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 각각 포함하는 차량의 예에 대하여 설명한다.

[0402] 이차 전지를 차량에 사용하면, 하이브리드 전기 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 및 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 등 차세대 클린 에너지 차량을 생산할 수 있다.

[0403] 도 28의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한 차량의 예를 각각 도시한 것이다. 도 28의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 전기 모터의 동력으로 달리는 전기 자동차이다. 또는, 자동차(8400)는 전기 모터 및 엔진 중 어느 한쪽을 적절히 사용하여 구동될 수 있는 하이브리드 전기 자동차이다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 연비가 좋은 차량을 제작할 수 있다. 자동차(8400)는 이차 전지를 포함한다. 이차 전지로서는, 도 13의 (C) 및 (D)에 도시된 이차 전지의 모듈을 자동차의 바닥 부분에 배열하여 사용할 수 있다. 또는, 도 16의 (A) 및 (B)에 도시된 복수의 이차 전지 각각을 조합한 전지 팩을 자동차의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는 전기 모터(8406)를 구동할 뿐만 아니라, 전조등(8401) 또는 실내 전등(미도시) 등의 발광 장치에 전력을 공급하기 위해서도 사용된다.

[0404] 이차 전지는 속도계 또는 태코미터 등, 자동차(8400)에 포함되는 표시 장치에 전력을 공급할 수도 있다. 또한, 이차 전지는 내비게이션 시스템 등, 자동차(8400)에 포함되는 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.

[0405] 도 28의 (B)는 이차 전지를 포함하는 자동차(8500)를 도시한 것이다. 플러그인 시스템 또는 비접촉 급전 시스템 등에 의하여 외부의 충전 설비를 통하여 이차 전지에 전력이 공급될 때, 자동차(8500)가 충전될 수 있다. 도 28의 (B)에서는, 케이블(8022)을 통하여 지상 충전 기기(8021)를 사용하여 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024)가 충전된다. 충전에는, 충전 방법 또는 커넥터의 규격 등으로서 CHAdeMO(등록 상표) 또는 Combined Charging System 등의 소정의 방법을 적절히 채용할 수 있다. 지상 충전 기기(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션 또는 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술을 이용하여, 외부로부터 전력이 공급됨으로써 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 컨버터를 통하여 AC 전력을 DC 전력으로 변환함으로써 수행할 수 있다.

[0406] 또한, 도시하지 않았지만, 상기 차량은, 지상 송전 장치로부터 전력을 비접촉 방식으로 공급받아 충전될 수 있도록 수전 장치를 포함하여도 좋다. 비접촉 급전 시스템의 경우, 도로 또는 외벽에 송전 장치를 설치함으로써 차량이 멈출 때뿐만 아니라 움직일 때도 충전을 수행할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 시스템은 차량들 사이에서 전력의 송수신을 수행하는 데 이용되어도 좋다. 또한 차량의 외장에 태양 전지를 제공하여, 차량이 멈출

때 또는 움직일 때, 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 방식으로 전력을 공급하기 위해서는 전자기 유도 방식 또는 자기 공명 방식을 이용할 수 있다.

[0407] 도 28의 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한 오토바이의 예를 나타낸 것이다. 도 28의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 및 방향 지시등(8603)을 포함한다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전력을 공급할 수 있다.

[0408] 또한, 도 28의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)에서는, 이차 전지(8602)를 시트 아래의 수납 부분(8604)에서 보관할 수 있다. 시트 아래의 수납 부분(8604)이 소형이어도 이차 전지(8602)를 보관할 수 있다. 이차 전지(8602)는 떼어낼 수 있기 때문에, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 실내로 옮기고, 모터스쿠터를 운전하기 전에 수납한다.

[0409] 본 발명의 일 형태에 따르면, 사이클 특성이 향상된 이차 전지로 할 수 있고, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 이 소형이고 가벼운 이차 전지는 차량의 경량화에 기여하기 때문에, 주행 거리가 증가된다. 또한, 차량에 포함되는 이차 전지를 차량 이외의 제품에 전력을 공급하는 전력 공급원으로서 사용할 수 있다. 이러한 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원의 사용을 피하면, 에너지 절약 및 이산화탄소 배출의 삭감에 기여할 수 있다. 또한, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 장기간 사용할 수 있기 때문에, 코발트 등의 희금속의 사용량을 줄일 수 있다.

[0410] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합될 수 있다.

[0411] (실시예 1)

[0412] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질 및 비교 양극 활물질을 형성하고, XPS, SEM, 및 XRD에 의하여 이들의 특성을 분석하였다. 또한 고전압 충전 시의 사이클 특성을 측정하였다.

[0413] [양극 활물질의 형성]

[0414] <<시료 1>>

[0415] 시료 1로서는, 도 2를 참조하여 실시형태 1에서 설명한 형성 방법에 의하여 전이 금속으로서 코발트를 포함하는 양극 활물질을 형성하였다. 우선, LiF 및 MgF_2를 몰비가 1:3이 되도록 칭량하고, 용매로서 아세톤을 첨가하고, 습식법에 의하여 재료를 혼합 및 분쇄하였다. 지르코니아 볼을 사용한 볼밀에서, 150rpm에서 1시간 혼합 및 분쇄를 수행하였다. 다음으로, 처리 후의 재료를 제 1 혼합물로서 회수하였다(도 2의 단계 S11 내지 단계 S14).

[0416] 도 29는 혼합 전의 LiF 및 MgF_2의 입자 크기 분포, 그리고 혼합 후의 제 1 혼합물의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 입자 크기 분포는 레이저 회절 입자 크기 분석기(Shimadzu Corporation 제조의 SALD-2200)를 사용하여 측정하였다. 제 1 혼합물은 D50이 3.561μm이고 모드 직경이 4.008μm이었다. 도 29 및 이들 결과로부터, 제 1 혼합물이 충분히 미분쇄된 것이 확인되었다.

[0417] 시료 1에서는, 미리 합성된 코발트산 리튬으로서 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-10N을 사용하였다(도 2의 단계 S25). 실시형태 1에서 설명한 바와 같이, CELLSEED C-10N은 D50이 12μm 정도이고 불순물이 적은 코발트산 리튬이다.

[0418] 다음으로, 코발트산 리튬의 분자량에 대하여 제 1 혼합물에 포함되는 마그네슘의 원자량이 0.5atomic%가 되도록 제 1 혼합물을 칭량하고, 제 1 혼합물 및 코발트산 리튬을 건식법에 의하여 혼합하였다. 지르코니아 볼을 사용한 볼밀에서 150rpm에서 1시간 혼합하였다. 다음으로, 처리 후의 재료를 제 2 혼합물로서 회수하였다(도 2의 단계 S31 내지 단계 S33).

[0419] 다음으로, 제 2 혼합물을 알루미나 도가니에 넣고, 머플로를 사용하여 산소 분위기에 있어서 850℃에서 60시간 어닐링하였다. 어닐링 시, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮었다. 산소 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다. 가열 처리 후의 재료를 시료 1의 양극 활물질로서 회수하였다(도 2의 단계 S34 및 단계 S35).

[0420] <<시료 2>>

[0421] 도 2의 단계 S34에서 2시간 어닐링을 수행한 것을 제외하여 시료 1과 같은 식으로 시료 2(비교예)를 형성하였다.

[0422] <<시료 3>>

[0423] 도 2의 단계 S34에서 어닐링을 수행하지 않은 것을 제외하여 시료 1과 같은 식으로 시료 3(비교예)을 형성하였다.

[0424] <<시료 4>>

[0425] 어떤 처리도 실시하지 않은(도 2의 단계 S31 내지 단계 S35를 수행하지 않은) 코발트산 리튬(CELLSEED C-10N)을 시료 4(비교예)로서 준비하였다.

[0426] <<시료 5>>

[0427] 시료 5에서는, 미리 합성된 코발트산 리튬으로서 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-5H를 사용하였다(도 2의 단계 S25). 또한, 도 2의 단계 S34에서 어닐링을 900℃에서 2시간 수행하였다. 그 외에는, 시료 1의 형성 방법을 참조할 수 있다.

[0428] <<시료 6>>

[0429] 어떤 처리도 실시하지 않은(단계 S31 내지 단계 S35를 수행하지 않은) 코발트산 리튬(CELLSEED C-5H)을 시료 6(비교예)으로서 준비하였다.

[0430] <<시료 7>>

[0431] 시료 7에서는, 마그네슘원 및 플루오린원을 코발트산 리튬의 출발 재료에 첨가하고 소성을 수행하여, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬을 합성하였다. 그 후, 어닐링을 수행하였다.

[0432] 구체적으로는, 탄산 리튬, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 및 플루오린화 리튬을 각각 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원으로서 사용하였다. 다음으로, 이들 원소를 원자수비가 $LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_{1.98}F_{0.02}$가 되도록 칭량하고, 볼밀에서 혼합하였다.

[0433] 다음으로, 혼합물을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 머플로를 사용하여 건조 공기 분위기에 있어서 950℃에서 10시간 소성을 수행하였다. 건조 공기의 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다. 가열 처리 후의 재료를 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬으로서 회수하였다.

[0434] 다음으로, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 머플로를 사용하여 산소 분위기에 있어서 800℃에서 2시간 어닐링을 수행하였다. 산소 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다. 가열 처리 후의 재료를 시료 7로서 회수하였다.

[0435] <<시료 8>>

[0436] 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 시판용 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-20F)을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 머플로를 사용하여 산소 분위기에 있어서 800℃에서 2시간 어닐링을 수행하였다. 산소 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다. 가열 처리 후의 재료를 시료 8로서 회수하였다.

[0437] <<시료 9>>

[0438] 어떤 처리도 수행하지 않은(단계 S31 내지 단계 S35를 수행하지 않은) 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-20F)을 시료 9(비교예)로서 준비하였다.

[0439] <<시료 10>>

[0440] 시료 10에서는, D50이 11μm 정도인, Sigma-Aldrich Co. LLC 제조의 코발트산 리튬(카탈로그 No. 442704)을 미리 합성된 코발트산 리튬으로서 사용하였다(도 2의 단계 S25). 또한, 도 2의 단계 S34에서 어닐링을 850℃에서 20시간 수행하였다. 그 외에는, 시료 1의 형성 방법을 참조할 수 있다.

[0441] <<시료 11>>

[0442] 어떤 처리도 실시하지 않은(단계 S31 내지 단계 S35를 수행하지 않은) 코발트산 리튬(Sigma-Aldrich Co. LLC 제조의 No. 442704)을 시료 11(비교예)로서 준비하였다.

[0443] <<시료 12>>

[0444] 시료 12에서는, 미리 합성된 코발트산 리튬으로서 NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-5hV(D50이 6㎛ 정도)를 사용하였다(도 2의 단계 S25). 이 코발트산 리튬은 불순물로서 타이타늄을 5100ppm wt 정도 포함하였다. 또한, 도 2의 단계 S34에서 어닐링을 800℃에서 2시간 수행하였다. 그 외에는, 시료 1의 형성 방법을 참조할 수 있다.

[0445] <<시료 13>>

[0446] 시료 13은, 도 2의 단계 S34에서 850℃에서 60시간 어닐링을 수행한 것을 제외하여 시료 12와 같은 식으로 형성하였다.

[0447] <<시료 14>>

[0448] 시료 14에서는, 어떤 처리도 실시하지 않은(단계 S31 내지 단계 S35를 수행하지 않은) 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-5hV)을 시료 14(비교예)로서 준비하였다.

[0449] <<시료 15>>

[0450] 시료 15(비교예)에서는, 미리 합성된 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-5H)의 표면에 졸 겔법에 의하여 알루미늄을 포함하는 층을 형성한 다음에, 500℃에서 2시간 어닐링을 수행하였다.

[0451] 구체적으로는, 알루미늄 아이소프로폭사이드와 2-프로판올을 혼합하고, 코발트산 리튬(C-5H)을 이에 첨가하였다. 이때, 알루미늄 아이소프로폭사이드의 중량은 코발트산 리튬의 0.0092배로 설정하였다. 상대 습도가 90%의 항온조에서 혼합물을 8시간 교반하여, 분위기 내의 알루미늄 아이소프로폭사이드와 H_2O를 서로 반응하게 함으로써, 알루미늄을 포함하는 층을 코발트산 리튬의 표면에 형성하였다. 그 후, 코발트산 리튬을 여과에 의하여 회수하고, 감압하에 있어서 70℃에서 1시간 건조시켰다.

[0452] 표면에 알루미늄을 포함하는 층을 가지는, 건조시킨 코발트산 리튬을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 어닐링을 수행하였다. 어닐링은, 온도를 500℃(승온 속도 200℃/h)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하고, 산소 유량을 10L/min으로 하는 조건하에서 수행하였다. 그 후, 코발트산 리튬을 10시간 이상 15시간 이하로 실온까지 냉각시키고, 시료 15로서 회수하였다.

[0453] 표 1은 시료 1 내지 시료 15의 형성 조건을 나타낸 것이다.

[0454] [표 1]

	형성 조건	
	첨가물	어닐링
시료 1	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(12μm)와 혼합함	850℃, 60시간
시료 2(비교예)	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(12μm)와 혼합함	850℃, 2시간
시료 3(비교예)	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(12μm)와 혼합함	수행하지 않음
시료 4(비교예)	$LiCoO_2$(12μm)만	수행하지 않음
시료 5	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(5μm)에 첨가함	900℃, 2시간
시료 6(비교예)	$LiCoO_2$(5μm)만	수행하지 않음
시료 7	Mg원 및 F원을 출발 재료와 혼합하고 소성을 수행함	800℃, 2시간
시료 8	Mg 및 F를 포함하는 $LiCoO_2$(20μm)만	800℃, 2시간
시료 9(비교예)	Mg 및 F를 포함하는 $LiCoO_2$(20μm)만	수행하지 않음
시료 10	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(11μm)와 혼합함	850℃, 20시간
시료 11(비교예)	$LiCoO_2$(11μm)만	수행하지 않음
시료 12(비교예)	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(6μm)와 혼합함	800℃, 2시간
시료 13(비교예)	Mg원 및 F원을 $LiCoO_2$(6μm)와 혼합함	850℃, 60시간
시료 14(비교예)	$LiCoO_2$(6μm)만	수행하지 않음
시료 15(비교예)	$LiCoO_2$(12μm)의 표면에 졸 겔법에 의하여 Al을 포함하는 층을 형성함	500℃, 2시간

[0455]

[0456] [XPS]

[0457] 상술한 식으로 형성된 시료 1 내지 시료 4의 표면을 XPS에 의하여 분석하였다. 표 2는 주요 원소의 농도(atomic%)를 나타낸 것이다.

[0458] [표 2]

	Li	Co	O	Mg	F	C	Ca	Na	S	Si
시료 1	11.1	11.2	44.7	5.7	5.0	14.2	2.2	3.3	2.1	0.5
시료 2	13.5	14.5	47.5	0.6	5.4	16.1	1.4	0.0	1.0	0.0
시료 3	15.1	15.0	48.7	0.2	2.6	16.5	0.4	0.5	1.0	0.0
시료 4	14.9	15.7	52.0	0.0	1.0	15.1	0.5	0.0	0.8	0.0

[0459]

[0460] 도 30의 (A)는, 표 2로부터 마그네슘 및 플루오린에 대한 데이터를 추출함으로써 얻어진 그래프이다. 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 첨가하지 않고 얻어진 시료 4에서는, 플루오린 및 마그네슘의 농도는 낮았다. 미립자화된 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 첨가하였지만 어닐링하지 않고 얻어진 시료 3에서는, 플루오린 및 마그네슘의 농도는 그다지 높지 않았다. 이는, 도 30의 (B1)에 도시된 바와 같이 특정 원소를 포함하지 않는 입자(1001)의 표면 상에, 고농도로 특정 원소를 포함하는 미립자(1002)가 부착되는 경우에는, 도 30의 (B2)에 도시된 바와 같이 입자(1001)가 검출 영역(1010)에 더 넓은 면적의 특정 원소를 포함하는 영역(1003)을 가지는 경우와 비교하여, XPS 표면 분석에서 특정 원소가 검출 영역(1010)으로부터 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다.

[0461] 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 첨가한 후에 2시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 2에서는, 플루오린 농도가 크게 증가하였다. 또한, 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 첨가한 후에 60시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 1에서는, 마그네슘 농도도 크게 증가하였다.

[0462] 시료 1 및 시료 2의 비교 결과로부터, 어닐링을 수행하면, 우선 융점이 낮은 플루오린화 리튬(융점: 848℃)이 융해되고, 코발트산 리튬 입자의 표면부에 분포되는 것이 추정되었다. 또한 어닐링 시간을 길게 하면 융해된 플루오린화 리튬에 의하여 플루오린화 마그네슘(융점: 1263℃)의 융점이 저하되고, 플루오린화 마그네슘이 융해되고 나서, 코발트산 리튬 입자의 표면부에 분포되었다.

[0463] 다음으로, 도 31은 탄소의 결합 상태를 나타내는 영역에서의 XPS에 의한 내로 스캔 분석(narrow scanning analysis)의 결과를 나타낸 것이다. 어닐링하지 않고 얻어진 시료 3은 CO_3 결합의 피크가 높았다. 한편, 2시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 2에서는 CO_3 결합이 감소하고, 60시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 1에서는 CO_3 결합이 더 감소하였다. 코발트산 리튬 입자의 표면부에서의 CO_3 결합은 탄산 리튬(Li_2Co_3)인 가능성이 높기 때문에, 리튬이 어닐링에 의하여 과잉이 되는 것을 방지한다고 생각되어, 우수한 코발트산 리튬을 형성할 수 있었다.

[0464] [SEM 관찰]

[0465] 다음으로, 시료 1 내지 시료 4의 SEM 이미지를 도 32의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), 및 (D2)에 나타내었다. 도 32의 (A1)은 시료 1의 SEM 이미지이고, 도 32의 (A2)는 그 확대도이다. 도 32의 (B1)은 시료 2의 SEM 이미지이고, 도 32의 (B2)는 그 확대도이다. 도 32의 (C1)은 시료 3의 SEM 이미지이고, 도 32의 (C2)는 그 확대도이다. 도 32의 (D1)은 시료 4의 SEM 이미지이고, 도 32의 (D2)는 그 확대도이다.

[0466] 어떤 처리도 수행하지 않은 코발트산 리튬인 시료 4에서는, 표면에 볼록부 및 오목부가 많이 관찰되었다. 시료 3에서는, 표면 상에 부착된 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘으로 생각되는 미립자가 관찰되었다.

[0467] 한편, 어닐링함으로써 얻어진 시료 1 및 시료 2의 표면은 매끄럽고, 요철이 저감되어 있었다. 시료 2보다 장시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 1은 요철이 적은 경향이 있었다.

[0468] [이차 전지의 제작]

[0469] 다음으로, 상술한 식으로 형성한 시료 1, 시료 2, 및 시료 4 내지 시료 15의 양극 활물질을 사용하여 CR2032 코인형 이차 전지(직경 20mm 및 높이 3.2mm)를 제작하였다.

[0470] 상술한 식으로 형성된 양극 활물질, 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 중량비 95:3:2에서 혼합한 슬러리를 집전체에 도포함으로써 형성한 양극을 사용하였다.

[0471] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.

[0472] 각 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하고, 전해액으로서는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 다이에틸 카보네이트(DEC)가 체적비 3:7, 그리고 바이닐렌 카보네이트(VC)가 2wt%에서 혼합된 용액을 사용하였다.

[0473] 세퍼레이터로서, 두께 25μm의 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0474] 양극 캔 및 음극 캔은 스테인리스강(SUS)으로 형성하였다.

[0475] 시료 7을 사용한 이차 전지의 양극은 210kN에서 가압하였다. 다른 시료를 사용한 이차 전지의 양극은 가압하지 않았다.

[0476] [충전 전의 XRD로부터의 격자 상수의 산출]

[0477] 시료 1, 시료 4, 시료 5 내지 시료 12, 및 시료 14를 사용한 충전 전의 양극을 CuKα1선을 사용한 분말 XRD에 의하여 분석하였다. XRD는 대기 중에서 수행되고, 각 전극은 이들의 평탄성을 유지하기 위하여 유리판에 부착되었다. XRD 장치를 분말 시료용으로 설정하였지만, 시료의 높이는 장치가 필요로 하는 측정 표면에 따라 설정하였다.

[0478] 얻어진 XRD 패턴에, DIFFRAC. EVA(Bruker Corporation 제조의 XRD 데이터 분석 소프트웨어)를 사용하여 배경 제거 및 Kα2 제거를 수행하였다. 이에 의하여, 도전 조제, 바인더, 및 밀폐 용기 등에서 유래하는 신호도 제거되었다.

[0479] 그 후, TOPAS를 사용하여 격자 상수를 산출하였다. 이때, 원자 위치 등은 최적화하지 않고 격자 상수만 피팅하였다. 표 3에는 GOF(good of fitness), 추정되는 결정자 크기, 그리고 a축 및 c축의 격자 상수를 나타내었다.

[0480] [표 3]

	어닐링	GOF	결정자 크기(Å)	격자 상수만 변동 가능 a축(Å)	c축(Å)
시료 1	수행함	1.20	801	2.816	14.054
시료 4(비교예)	수행하지 않음	1.24	778	2.816	14.051
시료 5	수행함	1.18	604	2.816	14.053
시료 6(비교예)	수행하지 않음	1.16	625	2.816	14.050
시료 7	수행함	1.26	277.6	2.816	14.056
시료 8	수행함	1.23	873	2.816	14.053
시료 9(비교예)	수행하지 않음	1.21	835	2.817	14.054
시료 10	수행함	1.39	493.5	2.816	14.053
시료 11(비교예)	수행하지 않음	1.32	602.5	2.816	14.052
시료 12(비교예)	수행함	1.22	214.2	2.816	14.065
시료 14(비교예)	수행하지 않음	1.21	191.7	2.816	14.065

[0481]

[0482] 불순물로서 타이타늄을 5100ppm wt 정도 포함하는 시료 12 및 시료 14는 각각, 다른 것보다 c축의 격자 상수가 커지는 경향이 있었다.

[0483] [첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD 결과]

[0484] 시료 1, 시료 2, 시료 7, 및 시료 9를 사용하는 이차 전지에, 4.6V에서 CCCV 충전을 수행하였다. 구체적으로는, 정전류 충전을 전압이 4.6V에 도달될 때까지 0.5C에서 수행한 후, 전류값이 0.01C에 도달될 때까지 정전압 충전을 수행하였다. 또한 1C를 137mA/g로 설정하였다. 다음으로, 충전 상태의 이차 전지를 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 분해하여 양극을 꺼내고, 이 양극을 다이메틸 카보네이트(DMC)를 사용하여 세정하여 전해액을 제거하였다. 양극은 아르곤 분위기의 밀폐 용기에 봉입되고 XRD에 의하여 분석되었다.

[0485] 도 33은, 4.6V에서 충전된 후의, 시료 1, 시료 2, 시료 7, 및 시료 9를 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3형 구조의 패턴도 나타내었다.

[0486] 4.6V에서 충전된 후의 시료 1 및 시료 7은 의사 스피넬 결정 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다. 마그네슘원 및 플루오린원을 코발트산 리튬과 혼합한 시료 1은, 출발 재료에 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가한 시료 7보다 패턴이 날카로워, 결정성이 더 높다는 것이 추정되었다.

[0487] 한편, 충분히 어닐링하지 않고 얻어진 시료 2 및 어닐링하지 않고 얻어진 시료 9는, 4.6V에서 충전된 후에 H1-3형 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다. 또한, 시료 2는 그 패턴에서 시료 1보다 피크가 분명히 넓어, 시료 2는 결정성이 낮다는 것이 시사되었다.

[0488] [충전 심도별 첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD 결과]

[0489] 다음으로, 시료 1 및 시료 2의 양극 활물질을 사용하는 이차 전지를, 4.5V부터 4.65V까지 충전 전압을 미세하게 변화시켜 충전하고, 충전 상태를 XRD에 의하여 분석하였다.

[0490] 도 34는, 4.5V, 4.525V, 4.55V, 4.575V, 4.6V, 및 4.65V에서 CCCV 충전을 한 번 수행한 후의, 시료 1의 양극 활물질을 사용한 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, 및 충전 심도가 0.65인 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조(공간군 R-3m, O3)의 패턴도 나타내었다.

[0491] 도 34에 의하여, 시료 1의 양극 활물질은 4.5V 및 4.525V에서 충전된 경우에 $Li_{0.35}CoO_2$(O3)의 결정 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다.

[0492] 또한 4.55V에서 충전을 수행한 경우, $Li_{0.35}CoO_2$(O3)의 결정 구조 및 의사 스피넬 결정 구조의 피크가 관찰되어, 4.55V에서 충전된 시료 1의 양극 활물질에 2개의 결정 구조가 공존한다는 것이 시사되었다.

[0493] 4.575V에서 충전을 수행한 경우, 의사 스피넬 결정 구조의 피크가 관찰되었다.

[0494] 또한 4.6V에서 충전을 수행한 경우, 의사 스피넬 결정 구조의 피크에 더하여 H1-3형 구조의 작은 피크가 관찰되

어, 4.6V에서 충전된 시료 1의 양극 활물질에 2개의 결정 구조가 공존한다는 것이 시사되었다.

[0495] 4.65V에서 충전을 수행한 경우, H1-3형 구조의 피크가 주로 관찰되었다. 상기 피크는 넓어, 결정성이 저하되었다는 것이 시사되었다.

[0496] 상술한 바와 같이, 충분히 어닐링함으로써 얻어진 시료 1에서는, 충전 전압 4.55V 정도에서 상이 $Li_{0.35}CoO_2(03)$의 결정 구조로부터 의사 스피넬 결정 구조로 변화되고, 충전 전압 4.6V 정도에서 의사 스피넬 결정 구조가 유지되었다. 상은 충전 전압 4.65V 정도에서 H1-3형 구조로 변화하였다.

[0497] 도 35는, 4.5V, 4.55V, 4.6V, 및 4.65V에서 CCCV 충전을 수행한 후의, 시료 2의 양극 활물질을 사용한 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, $Li_{0.35}CoO_2(03)$의 결정 구조, $CoO_2(01)$의 결정 구조의 패턴도 나타내었다.

[0498] 도 35에 의하여, 시료 2의 양극 활물질은 4.5V에서 충전된 경우에 시료 1과 마찬가지로 $Li_{0.35}CoO_2(03)$의 결정 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다.

[0499] 그러나, 4.55V에서 충전을 수행한 경우, 시료 1의 경우와 달리 $Li_{0.35}CoO_2(03)$의 결정 구조 및 H1-3형 구조의 양쪽의 피크가 관찰되었다.

[0500] 또한 4.6V에서 충전을 수행한 경우, 시료 1의 경우와 달리 H1-3형 구조의 피크가 주로 관찰되었다.

[0501] 4.65V에서 충전을 수행한 경우, H1-3형 구조의 피크에 더하여 $CoO_2(01)$의 결정 구조의 피크가 관찰되었다. 상기 피크는 매우 넓어, 결정성이 크게 저하되었다는 것이 시사되었다.

[0502] 상술한 바와 같이, 충분히 어닐링하지 않고 얻어진 시료 2에서는, 충전 전압 4.55V 정도에서 이미 상이 $Li_{0.35}CoO_2(03)$의 결정 구조로부터 H1-3형 구조로 변화되었다.

[0503] 실시형태 1에서 설명한 바와 같이, H1-3형 구조는 방전 상태의 결정 구조로부터 CoO_2층이 크게 움직인 구조를 가지며 체적이 크게 상이하기 때문에, H1-3형 구조로의 상 변화를 반복함으로써 결정 구조가 파괴된다고 생각된다. 그러므로, 실용화할 때는, 상이 H1-3형 구조로 변화하지 않도록 충전 전압의 상한을 결정할 필요가 있다.

[0504] 따라서, 시료 2와 같이, 충전 전압 4.55V 정도에서 H1-3형 구조로 상이 변화되는 양극 활물질의 경우, 충전 전압의 상한을 4.55V 미만, 예를 들어 4.5V로 설정한다.

[0505] 시료 1과 같이, 충전 전압 4.6V 정도에서도 의사 스피넬 결정 구조를 유지하는 양극 활물질의 경우, 충전 전압의 상한을 4.6V로 설정할 수 있다. 충전 전압을 높일 수 있으면, 양극 활물질의 중량당 용량을 높일 수 있어, 고용량 이차 전지로 할 수 있다.

[0506] [10번의 충방전 후에(방전 상태에서) 얻어진 XRD 결과]

[0507] 다음으로, 시료 1 및 시료 2를 사용한 이차 전지를 고전압으로 10번 충방전하였다. 구체적으로는, CCCV 충전(4.6V)을 수행하고 나서, CC 방전(2.5V)을 수행하는 충방전을 10번 반복한 후에, 방전 상태의 이차 전지를 분해하여 양극을 꺼내고, 이 양극을 XRD에 의하여 분석하였다.

[0508] 도 36은, 10번의 충방전 후의 시료 1 및 시료 2를 사용한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 코발트산 리튬의 이상적인 결정 구조의 패턴도 나타내었다.

[0509] 충분히 어닐링하지 않고 얻어지고 고전압 충전에서 H1-3형 구조를 가지는 시료 2는, 충분히 어닐링함으로써 얻어지고 고전압 충전에서 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 시료 1과 비교하여, 그 패턴에서 피크가 분명히 넓었다. 이에 의하여, 시료 2의 결정성이 시료 1의 결정성보다 낮다는 것이 시사되었다.

[0510] [100번의 충방전 후에(충전 상태에서) 얻어진 XRD 결과]

[0511] 다음으로, 시료 1 및 시료 2를 사용한 이차 전지에, CCCV 충전(4.45V)을 수행하고 나서 CC 방전(2.5V)을 수행하는 충방전을 100번 수행하였다. 그리고, 이차 전지를 4.6V에서 충전하고, 충전 상태의 이차 전지를 분해하여 양극을 꺼내고, 이 양극을 XRD에 의하여 분석하였다.

[0512] 도 37은, 100번의 충방전 후에 고전압으로 충전된, 시료 1 및 시료 2를 사용한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3형 구조의 패턴도 나타내었다.

[0513] 도 37에 나타낸 바와 같이, 시료 1의 양극 활물질은, 100사이클의 충방전 후에도 의사 스피넬 결정 구조를 가졌다. 릿펠트 분석에 의하여, 의사 스피넬 결정 구조의 비율이 43.6wt%이고, H1-3형 구조의 비율이 56.4wt%인 것이 밝혀졌다.

[0514] 한편, 시료 2의 거의 모든 양극 활물질이 H1-3형 구조를 가졌다. 피크는 매우 넓어, 결정성이 크게 저하되었다는 것이 시사되었다.

[0515] [사이클 특성]

[0516] 도 38의 (A) 및 (B), 그리고 도 39의 (A) 및 (B)는, 시료 1, 시료 2, 시료 4, 시료 5, 시료 7, 시료 10, 시료 12, 및 시료 13을 사용한 이차 전지의 사이클 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다. 또한 측정된 이차 전지 각각에서, 양극 활물질층의 담지량은 7mg/cm^2 이상 8mg/cm^2 이하이었다.

[0517] 도 38의 (A) 및 (B)는, 25℃에서의 CCCV 충전(0.5C, 4.6V, 종료 전류 0.01C)과 CC 방전(0.5C, 2.5V)의 충방전을 50사이클 수행한 시료 1, 시료 2, 시료 4, 시료 10, 시료 12, 및 시료 13의 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 38의 (A)는 방전 용량을 나타낸 것이고, 도 38의 (B)는 방전 용량 유지율(維持率)을 나타낸 것이다. 또한 도 38의 (A) 및 (B)에서, 1C를 137mA/g로 설정하고, 이는 양극 활물질의 중량당 전류값이었다.

[0518] 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조를 가지는, 60시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 1은, 매우 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 96.1%이었다.

[0519] 한편, 어떤 처리도 수행하지 않은 시료 4, 그리고 고전압 충전 후에 H1-3형 구조를 가지는, 2시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 2는 크게 열화되었다. 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 양쪽 시료에서 60% 이하이었다.

[0520] 미리 합성된 코발트산 리튬으로서 사용한 Sigma-Aldrich Corporation 제조의 코발트산 리튬(No. 442704)과, 마그네슘원 및 플루오린원을 혼합한 후에 어닐링함으로써 얻어진 시료 10은, 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 79.8%이었다.

[0521] 한편, 불순물로서 타이타늄을 5100ppm wt 정도 포함하는 코발트산 리튬을 사용한 시료 12 및 시료 13은, 코발트산 리튬을 마그네슘원 및 플루오린원과 혼합한 후에 어닐링을 수행하였지만 크게 열화되었다. 짧게 어릴링함으로써 얻어진 시료 12 및 길게 어닐링함으로써 얻어진 시료 13은 결과가 비슷하였다.

[0522] 도 39의 (A) 및 (B)는, 45℃에서 100사이클의 충방전을 수행한 시료 1, 시료 5, 및 시료 7의 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 39의 (A)는 방전 용량을 나타낸 것이고, 도 39의 (B)는 방전 용량 유지율을 나타낸 것이다. 도 39의 (A) 및 (B)에서, 1C를 160mA/g로 설정하고, 이는 양극 활물질의 중량당 전류값이었다. 측정 조건으로서, CCCV 충전(1.0C, 4.55V, 종료 전류 0.05C) 및 CC 방전(1.0C, 3.0V)을 수행하였다.

[0523] 45℃에서 측정한 경우, 시료 1은 매우 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 100사이클 후의 방전 용량 유지율은 93.3%이었다. 입자 크기가 작은 코발트산 리튬을 사용하고, 어닐링을 2시간 수행한 것을 제외하여, 시료 1과 같은 식으로 형성된 시료 5도 매우 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

[0524] 또한, 출발 재료에 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가하고 소성한 후에 어닐링함으로써 얻어진 시료 7은 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

[0525] 도 40의 (A) 및 (B), 그리고 도 41의 (A) 및 (B)는, 양극 활물질층의 담지량, 전해액, 및 충전 전압을 도 38의 (A) 및 (B), 그리고 도 39의 (A) 및 (B)로부터 변경함으로써 얻어진 시료 1 및 시료 4의 사이클 특성을 나타낸 것이다.

[0526] 측정된 이차 전지 각각에서, 양극 활물질층의 담지량은 20mg/cm^2 이상으로 설정하였다. 또한, 체적비 3:7에서 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이에틸 카보네이트(DEC)가 혼합된 것과, 이 용액에 2wt%의 바이닐렌 카보네이트(VC)가 더 첨가된 것의 2종류의 전해액을 사용하였다. 충전 전압은 4.5V 또는 4.6V로 설정하였다.

[0527] 도 40의 (A) 및 (B)는, EC와 DEC가 체적비 3:7에서 혼합된 전해액을 사용한 시료 1 및 시료 4의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 도 40의 (A)는 충전 전압 4.5V에서의 사이클 특성을 나타낸 것이고, 도 40의 (B)는 충전 전압 4.6V에서의 사이클 특성을 나타낸 것이다.

[0528] 도 41의 (A) 및 (B)는, 체적비가 3:7의 용액에 2wt%의 바이닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가한 전해액을 사용한 시료 1 및 시료 4의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 도 41의 (A)는 충전 전압 4.5V에서의 사이클 특성을 나타낸

것이고, 도 41의 (B)는 충전 전압 4.6V에서의 사이클 특성을 나타낸 것이다.

[0529] 도 40의 (A) 및 (B), 그리고 도 41의 (A) 및 (B)로부터 명백해진 바와 같이, 양극 활물질층의 담지량, 전해액, 및 충전 전압을 변경한 경우에도, 시료 1은 매우 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

[0530] 상기 각종 분석 결과에 의하여, 4.6V의 고전압으로 충전된 경우에 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질이 매우 우수한 사이클 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 또한, 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조를 가지기 위해서는, 마그네슘과 플루오린을 포함하고 적절한 온도에서 적절한 시간 어닐링을 수행하는 것이 효과적인 것도 밝혀졌다. 적절한 어닐링 시간은 코발트산 리튬의 입자 크기 또는 조성에 따라 상이하다는 것이 시사되었다.

[0531] 또한, 출발 재료에 마그네슘 및 플루오린을 첨가하고 소성을 수행한 코발트산 리튬에 어닐링을 수행하여도 좋지만, 마그네슘 및 플루오린과 혼합시킨 후의 불순물의 양이 적은 코발트산 리튬에 어닐링을 수행하는 것이 더 효과적인 것이 발견되었다.

[0532] 또한, 격자 상수와 사이클 특성의 비교로부터, c축의 격자 상수가 14.060×10^{-10} m 이하인 코발트산 리튬을 사용하고, 이 코발트산 리튬을 마그네슘원 및 플루오린원과 혼합한 후에 어닐링을 수행하는 경우, 양극 활물질이 우수한 사이클 특성을 가지는 경향이 있다는 것이 밝혀졌다. 이에 의하여, 이질 원소 치환, 및 스피넬 결정 구조를 가지는 Co_3O_4가 적은, 층상 암염 결정 구조를 가지는 복합 산화물을 형성하고, 이 복합 산화물에 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가하고, 그 후에 리튬 위치에 마그네슘을 삽입하는 식으로, 사이클 특성이 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다는 것이 시사되었다.

[0533] [레이트 특성]

[0534] 다음으로, 도 42의 (A) 및 (B), 그리고 도 43의 (A) 및 (B)는, 매우 우수한 사이클 특성을 나타내는 시료 1, 그리고 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가하지 않고 얻어진 비교예인 시료 4를 사용한 이차 전지의 레이트 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0535] 레이트 특성 측정용 코인 셀은, 각 양극 활물질층의 담지량을 20.8mg/cm^2 이상 21.0mg/cm^2 이하로 설정하는 것을 제외하여, 상기 XRD 측정용 코인 셀과 같은 식으로 형성하였다. 첫 번째의 충전에서는, 상한 전압을 4.5V 또는 4.6V로 설정하고, CCCV 충전을 0.2C, 4.6V, 및 컷오프 전류 0.05C에서 수행하였다. 첫 번째의 CC 방전은 0.2C 및 컷오프 전압 3.0V에서 수행하였다. 여기서, 1C를 200mA/g로 설정하고, 이는 양극 활물질의 중량당 전류값이었다. 2번째의 충방전 후, 측정은 0.2C 충전/0.2C 방전, 0.2C 충전/0.5C 방전, 0.2C 충전/1.0C 방전, 및 0.2C 충전/2.0C 방전의 순서로 방전 레이트만 변경함으로써 수행하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다.

[0536] 도 42의 (A)에는 각 레이트의 충전 전압 4.5V에서의 시료 1의 방전 곡선을 나타내고, 도 42의 (B)에는 각 레이트의 충전 전압 4.6V에서의 시료 1의 방전 곡선을 나타내었다. 도 43의 (A)에는 각 레이트의 충전 전압 4.5V에서의 시료 4의 방전 곡선을 나타내고, 도 43의 (B)에는 각 레이트의 충전 전압 4.6V에서의 시료 4의 방전 곡선을 나타내었다.

[0537] 도 42의 (A) 및 (B), 그리고 도 43의 (A) 및 (B)로부터 명백해진 바와 같이, 시료 1을 사용한 이차 전지는 고전압으로 충전된 경우에, 시료 4를 사용한 이차 전지보다 더 우수한 레이트 특성을 나타내고, 이 경향은 레이트가 높아질수록 더 현저해졌다.

[0538] 또한 시료 1을 사용한 이차 전지를 0.2C 등의 낮은 레이트에서 방전한 경우, 방전이 끝나기 직전에 특징적인 전압 변화가 나타났다.

[0539] [충전 곡선 및 dQ/dVvsV 곡선]

[0540] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 시료 1, 및 알루미늄을 포함하는 층을 표면에 형성한 후에 500℃에서 2시간 어닐링함으로써 얻어진 시료 15를 사용한 이차 전지들 사이에서 충전 곡선 및 dQ/dVvsV 곡선을 비교한 결과를 나타낸다.

[0541] 도 44에는, 전압이 4.9V에 도달할 때까지 25℃ 및 10mAh/g에서 충전한 후의 시료 1 및 시료 15를 사용한 이차 전지의 충전 곡선을 나타내었다. 실선은 시료 1의 충전 곡선을 나타내고, 파선은 시료 15의 충전 곡선을 나타낸다. 또한 시료 1을 사용한 2개의 이차 전지 및 시료 15를 사용한 2개의 이차 전지를 측정하였다.

[0542] 도 45의 (A) 및 (B)에는, 도 44의 데이터로부터 산출된 충전 용량에 대한 전압의 변화량을 나타내는 dQ/dVvsV

곡선을 나타내었다. 도 45의 (A)에는 시료 1의 dQ/dVvsV 곡선을 나타내고, 도 45의 (B)에는 시료 15의 dQ/dVvsV 곡선을 나타내었다.

[0543] 도 45의 (A) 및 (B)로부터 명백해진 바와 같이, 시료 1 및 시료 15의 양쪽에서, 전압 4.06V 정도 및 4.18V 정도에서 피크가 관찰되고, 전압에 대한 용량의 변화가 비선형이었다. 이들 2개의 피크 사이에서, 시료 1 및 시료 15는 충전 심도가 0.5인 결정 구조(공간군 P2/m)를 가졌다고 생각된다. 충전 심도가 0.5인 공간군 P2/m에서는, 도 4에 도시된 바와 같이 리튬이 배열되었다. 이 리튬의 배열에 의하여 에너지가 소비되어, 전압에 대한 용량의 변화가 비선형이 되었다고 생각된다.

[0544] 시료 15(비교예)에서는, 4.54V 정도 및 4.61V 정도에서 큰 피크가 관찰되었다. 이들 2개의 피크 사이에서, 시료 15는 H1-3형 구조를 가졌다고 생각된다.

[0545] 한편, 매우 우수한 사이클 특성을 나타내는 시료 1에서는, 4.55V 정도에서 작은 피크가 관찰되었지만, 상기 전압 부근에서 명확한 피크는 나타나지 않았다. 여기서, 더 구체적인 측정 결과로부터 산출된 dQ/dVvsV 곡선을 도 46 및 도 47에 나타내었다. 도 47은 도 46의 확대도이다.

[0546] 도 47에 나타낸 바와 같이, 자세히 측정하면 4.55V 정도 및 4.63V 정도에서 피크가 관찰되었다. 이들 2개의 피크 사이에서, 시료 1은 의사 스피넬 결정 구조를 가졌다고 생각된다. 4.63V 정도에서의 피크와 4.64V 정도에서의 피크 사이에서, 시료 1은 H1-3형 구조를 가졌다고 생각된다.

[0547] 상술한 바와 같이, 시료 1의 dQ/dVvsV 곡선에서는, 일부 피크가 매우 넓거나, 또는 작은 경우가 있다. 이러한 경우, 2개의 결정 구조가 공존할 가능성이 있다. 예를 들어, O3상 및 의사 스피넬상이 공존하는 경우가 있거나, 또는 의사 스피넬상 및 H1-3상이 공존하는 경우가 있다.

[0548] [방전 곡선 및 dQ/dVvsV 곡선]

[0549] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 시료 1 및 비교예인 시료 4를 사용한 이차 전지들 사이에서 방전 곡선과 dQ/dVvsV 곡선을 비교한 결과에 대하여 나타낸다.

[0550] 도 48의 (A)에는 시료 1의 방전 곡선을 나타내고, 도 48의 (B)에는 시료 4의 방전 곡선을 나타내었다. 도 48의 (A) 및 (B)는 모두, 4.6V에서의 CCCV 충전 후에 방전을 수행함으로써 얻어진 방전 곡선을 나타낸 것이다. 방전으로서는, 전압이 2.5V에 도달할 때까지 CC 방전을 수행하였다. 방전 레이트는 0.05C(1C=200mA/g)이었다.

[0551] 도 48의 (A)에 나타낸 바와 같이, 시료 1에서는 방전이 끝나기 직전(도 48의 (A)에서 파선으로 둘러싸인 부분)에 특징적인 전압 변화가 관찰되었다. 이는, 도 40의 (A) 및 (B)에 나타낸 낮은 레이트에서 방전한 경우에 관찰된 것과 같은 전압 변화이다.

[0552] 도 49의 (A) 및 (B)에는, 도 48의 (A) 및 (B)의 데이터로부터 산출된 용량에 대한 전압의 변화량을 나타내는 dQ/dVvsV 곡선을 나타내었다. 도 49의 (A)에는 시료 1의 dQ/dVvsV 곡선을 나타내고, 도 49의 (B)에는 시료 4의 dQ/dVvsV 곡선을 나타내었다. 피크를 명확하게 하기 위하여, 그래프에는 전압이 3.5V 이상인 영역의 결과만을 나타내었다.

[0553] 도 49의 (B)에 나타낸 바와 같이, 마그네슘원 및 플루오리원을 첨가하지 않고 얻어진 시료 4에서는, 아래로 향하여 볼록한 형상을 가지는 2개의 큰 피크가 4.37V 정도 및 3.87V 정도에서 관찰되어, 시료 4의 방전 곡선이 2개의 변곡점을 가진다는 것이 명확하게 나타내어졌다.

[0554] 시료 1에서는, 도 49의 (A)로부터 명백해진 바와 같이, 아래로 향하여 볼록한 형상을 가지는 피크가 더 많이 관찰되었다. 가장 큰 피크는 3.9V 정도에서 나타났다. 그래프에 화살표로 나타낸 바와 같이, 3.5V 내지 3.9V의 범위에 적어도 하나의 피크가 나타났다. 이 화살표로 나타낸 피크는, 도 48의 (A)에서 파선으로 둘러싸인 부분에서의 전압의 변화를 나타낸 것이다.

[0555] 도 40의 (A) 및 (B), 도 48의 (A) 및 (B), 그리고 도 49의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 시료 1의 양극 활물질은, 고전압 충전 후에 0.2C 이하 등의 낮은 레이트에서 방전을 수행하면, 방전이 끝나기 직전에 특징적인 전압 변화를 나타내었다. 이 변화는, dQ/dVvsV 곡선에서 3.5V 내지 3.9V의 전압 범위에 적어도 하나의 피크가 나타나면 명확하게 확인될 수 있다.

[0556] (실시예 2)

[0557] 본 실시예에서는, 코발트 및 니켈을 전이 금속으로서 포함하는 양극 활물질을 형성하고 이들의 특성을 XRD에 의

하여 분석하였다.

[0558] [양극 활물질의 형성]

[0559] <<시료 21>>

[0560] 시료 21로서, 코발트 원자와 니켈 원자의 합(Co+Ni)에 대한 니켈 원자(Ni)의 비율인, 비율 Ni/(Co+Ni)가 0.01인 양극 활물질을, 도 1을 참조하여 실시형태 1에서 설명한 형성 방법에서 형성하였다.

[0561] 우선, 실시형태 1의 단계 S11 내지 단계 S14 및 실시예 1에서와 같이, LiF와 MgF_2를 몰비 1:3에서 혼합한 제 1 혼합물을 형성하였다.

[0562] 다음으로, 실시형태 1의 단계 S21 및 단계 S22에서와 같이, 원자수비가 Li:Ni:Co=1:0.01:0.99(Ni/(Co+Ni)=0.01)가 되도록 원료를 칭량하고 혼합하였다. 리튬원, 코발트원, 및 니켈원으로서 각각, 탄산 리튬, 산화 코발트, 및 수산화 니켈을 사용하였다. 혼합은 아세톤을 첨가한 후에 습식법에 의하여 300rpm에서 20시간 수행하였다.

[0563] 다음으로, 실시형태 1의 단계 S23 내지 단계 S25에서와 같이, 혼합물을 건조 공기 분위기의 머플로를 사용하여 900℃에서 10시간 소성한 후에 회수함으로써, 리튬, 코발트, 니켈, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 얻었다. 건조 공기의 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다.

[0564] 다음으로, 실시형태 1의 단계 S31 내지 단계 S33에서와 같이, 제 1 혼합물과, 리튬, 코발트, 니켈, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 혼합함으로써, 제 2 혼합물을 얻었다. 제 1 혼합물에 포함되는 마그네슘의 원자량이 코발트 원자와 니켈 원자의 합에 대하여 0.5atomic%가 되도록 제 1 혼합물과 복합 산화물을 혼합하였다.

[0565] 다음으로, 실시형태 1의 단계 S34 및 단계 S35에서와 같이, 제 2 혼합물을 머플로를 사용하여 산소 분위기에 있어서 850℃에서 2시간 어닐링한 후에 회수함으로써, 양극 활물질을 얻었다. 산소 유량은 10L/min으로 하였다. 승온 속도는 200℃/hr로 하고, 강온 시간은 10시간 이상으로 하였다. 상기 단계를 거쳐 얻어진 양극 활물질은 시료 21로서 사용하였다.

[0566] <<시료 22>>

[0567] 단계 S11에서 LiF 및 MgF_2를 첨가하지 않고 단계 S34에서 어닐링을 수행하지 않은 것을 제외하여, 시료 21과 같은 식으로 양극 활물질을 시료 22(비교예)로서 형성하였다.

[0568] <<시료 23>>

[0569] 단계 S21에서 원료를 Ni/(Co+Ni)=0.075를 만족하도록 칭량한 것을 제외하여, 시료 21과 같은 식으로 양극 활물질을 시료 23으로서 형성하였다.

[0570] <<시료 24>>

[0571] 단계 S11에서 LiF 및 MgF_2를 첨가하지 않고 단계 S34에서 어닐링을 수행하지 않은 것을 제외하여, 시료 23과 같은 식으로 양극 활물질을 시료 24(비교예)로서 형성하였다.

[0572] <<시료 25>>

[0573] 단계 S21에서 원료를 Ni/(Co+Ni)=0.1이 되도록 칭량한 것을 제외하여, 시료 21과 같은 식으로 양극 활물질을 시료 25로서 형성하였다.

[0574] <<시료 26>>

[0575] 단계 S11에서 LiF 및 MgF_2를 첨가하지 않고 단계 S34에서 어닐링을 수행하지 않은 것을 제외하여, 시료 25와 같은 식으로 양극 활물질을 시료 26(비교예)으로서 형성하였다.

[0576] 표 4는 시료 21 내지 시료 26의 형성 조건을 나타낸 것이다.

[0577] [표 4]

	형성 조건		
	Ni/(Co+Ni)	첨가물	어닐링
시료 21	0.01	LiF:MgF_2=1:3	850℃, 2시간
시료 22(비교예)	0.01	첨가물 없음	수행하지 않음
시료 23	0.75	LiF:MgF_2=1:3	850℃, 2시간
시료 24(비교예)	0.75	첨가물 없음	수행하지 않음
시료 25	0.1	LiF:MgF_2=1:3	850℃, 2시간
시료 26(비교예)	0.1	첨가물 없음	수행하지 않음

[0578]

[0579] [이차 전지의 형성]

[0580] 다음으로, 상술한 식으로 형성된 시료 21 내지 시료 26을 사용하여, 실시예 1의 전지와 마찬가지로 코인형 이차 전지를 형성하였다.

[0581] [첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD 결과]

[0582] 실시예 1로서, 시료 21 내지 시료 26을 사용한 이차 전지를 CCCV 및 4.6V에서 충전하고 양극을 꺼내고 나서, 이 양극을 XRD에 의하여 분석하였다.

[0583] 도 50, 그리고 도 51의 (A) 및 (B)는, 4.6V에서 충전된 후의, 시료 21 및 시료 22를 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 51의 (A)는, 2θ가 18° 내지 20°의 범위 내인 도 50의 확대 그래프이다. 도 51의 (B)는, 도 50에서 2θ가 43° 내지 46°의 범위 내인 도 50의 확대 그래프이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, 및 충전 심도가 0.65인 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 패턴도 나타내었다. 또한 본 실시예에 나타내어진 비교 패턴으로서 패턴을 산출한 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, 및 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조는, 전이 금속으로서는 코발트만 포함하고 니켈을 포함하지 않았다.

[0584] 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가한 후에 어닐링함으로써 얻어진 시료 21에서는, 의사 스피넬 결정 구조의 피크가 관찰되었다. H1-3형 구조 및 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 피크도 관찰되었다. 또한 일부 피크는 비교 패턴으로부터 시프트되고, 이는 니켈의 영향 때문이라고 생각되었다.

[0585] 한편, 마그네슘원 및 플루오린원의 첨가 및 어닐링을 하지 않고 얻어진 시료 22에서는, 의사 스피넬 결정 구조의 피크가 관찰되지 않았다. 그러나, H1-3형 구조 및 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 피크는 관찰되었다.

[0586] 도 52는, 4.6V에서 충전된 후의, 시료 23 및 시료 24를 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, 및 충전 심도가 0.65인 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 패턴도 나타내었다.

[0587] 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가한 후에 어닐링함으로써 얻어진 시료 23에서는, 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3형 구조의 피크가 관찰되었다. 의사 스피넬 결정 구조의 피크가 우세하였다.

[0588] 한편, 마그네슘원 및 플루오린원의 첨가 및 어닐링을 하지 않고 얻어진 시료 24에서는, H1-3형 구조 및 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 피크가 관찰되었다. 패턴은 노이즈가 많고 피크가 넓게 나타나, 결정성이 저하되었다는 것이 시사되었다.

[0589] 도 53은, 4.6V에서 충전된 후의, 시료 25 및 시료 26을 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 의사 스피넬 결정 구조, H1-3형 구조, 및 충전 심도가 0.65인 $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조의 패턴도 나타내었다.

[0590] Ni/(Co+Ni)가 0.1인 시료 25 및 시료 26에서는, 결정 구조에 현저한 차이는 관찰되지 않았다. 또한 결정 구조는 의사 스피넬 결정 구조도, H1-3형 구조도, $Li_{0.35}CoO_2$의 결정 구조도 아니라는 것이 시사되었다.

[0591] 도 50, 도 51의 (A) 및 (B), 도 52, 그리고 도 53으로부터, 코발트 및 니켈을 주된 전이 금속으로서 포함한, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 양극 활물질에서, Ni/(Co+Ni)는 0.1 미만, 구체적으로는 0.075 이하인 것이

바람직하다는 것이 밝혀졌다. 이는, Ni/(Co+Ni)가 상기 범위 내에 있으면, 마그네슘원 및 플루오린원을 첨가한 후에 어닐링함으로써 얻어진 양극 활물질은 4.6V에서 충전된 경우에 의사 스피넬 결정 구조를 가지기 때문이다. 상기 실시예에서 설명한 바와 같이, 4.6V에서 충전된 경우에 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질은 우수한 사이클 특성을 나타낸다.

[0592] (실시예 3)

[0593] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지를 형성하고 DSC(differential scanning calorimetry) 및 충전 내성 시험을 수행하였다.

[0594] <<시료 27>>

[0595] 인산 리튬을 지르코니아 막자사발에서 분쇄하였다.

[0596] 막자사발에서 분쇄한 인산 리튬을 상기 실시예에서 형성한 시료 1과 혼합하였다. 혼합된 인산 리튬의 양은 시료 1이 1mol인 것으로 가정하여 0.04mol이었다. 혼합은 지르코니아 볼을 사용하여 볼밀에서 150rpm에서 1시간 수행하였다. 혼합 후, 혼합물을 체눈의 크기가 300μmφ인 체로 치었다. 그 후, 혼합물을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 산소 분위기하에 있어서 850℃에서 2시간 어닐링을 수행하였다. 다음으로, 혼합물을 체눈의 크기가 53μmφ인 체로 침으로써, 시료 27을 얻었다.

[0597] <<시료 28>>

[0598] 우선, 인산 리튬을 분쇄하였다. 분쇄는 지르코니아 볼을 사용하여 볼밀에서 400rpm에서 60시간 수행하였다. 분쇄 후, 인산 리튬을 체눈의 크기가 300μmφ인 체로 치었다.

[0599] 막자사발에서 분쇄한 인산 리튬을 상기 실시예에서 형성한 시료 1에 혼합하였다. 혼합된 인산 리튬의 양은 시료 1이 1mol인 것으로 가정하여 0.06mol에 상당하였다. 혼합은 지르코니아 볼을 사용하여 볼밀에서 150rpm에서 1시간 수행하였다. 혼합 후, 혼합물을 체눈의 크기가 300μmφ인 체로 치었다. 그 후, 혼합물을 알루미나 도가니에 넣고, 알루미나 도가니를 뚜껑으로 덮고, 산소 분위기하에 있어서 750℃에서 20시간 어닐링을 수행하였다. 다음으로, 혼합물을 체눈의 크기가 53μmφ인 체로 침으로써, 시료 28을 얻었다.

[0600] [이차 전지의 형성]

[0601] 다음으로, 상술한 식으로 형성된 시료 27 및 시료 28과, 상기 실시예에서 설명한 시료 1을 사용하여 CR2032 코인형 이차 전지를 형성하였다.

[0602] 시료 1, 시료 27, 또는 시료 28을 사용한 활물질, AB, 및 PVDF를 중량비 95:3:2에서 혼합한 슬러리를 집전체에 도포함으로써 형성된 양극을 사용하였다.

[0603] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.

[0604] 전해액에 포함되는 전해질로서는, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용할 수 있다. 나중에 설명하는 충방전 특성이 측정된 이차 전지의 전해액으로서는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이에틸 카보네이트(DEC)가 체적비 3:7에서 혼합된 용액을 사용하였다. 나중에 설명하는 사이클 특성이 측정된 이차 전지의 전해액으로서는, 체적비가 3:7인 에틸렌 카보네이트(EC) 및 다이에틸 카보네이트(DEC)와, 2wt%의 바이닐렌 카보네이트(VC)가 혼합된 용액을 사용하였다.

[0605] 세퍼레이터로서, 두께 25μm의 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0606] 양극 캔 및 음극 캔은 스테인리스강(SUS)으로 형성하였다.

[0607] 이차 전지의 양극은 210kN/m에서 가압되고, 1467kN/m에서 더 가압되었다. 시료 1을 사용한 양극에서는, 담지량이 21mg/cm^2 정도이고, 전극 밀도가 3.9g/cm^3 정도이었다. 시료 28을 사용한 양극에서는, 담지량이 20mg/cm^2 정도이고, 전극 밀도가 3.7g/cm^3 정도이었다.

[0608] [충방전 특성]

[0609] 시료 1 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.05C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.005C) 및 CC 방전(0.5C, 2.5V)을 수행하였다. 표 5에는, 첫 번째의 사이클에서의 충전 용량, 방전 용량, 및 쿨롱 효율을 나타낸다. 쿨롱 효율은 방전 용량을 충전 용량으로 정규화함으로써 얻어지며 백분율로 나타내어진 값이다. 표 5

에 나타낸 바와 같이, 우수한 쿨롱 효율을 얻었다.

[0610] [표 5]

양극 재료	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	쿨롱 효율 (%)
시료 1, 4.5V에서 충전함	199	197	98.7
시료 28, 4.5V에서 충전함	188	186	98.7
시료 1, 4.6V에서 충전함	231	227	98.3
시료 28, 4.6V에서 충전함	219	215	98.1

[0611]

[0612] [사이클 특성]

[0613] 시료 1 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.05C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.005C) 및 CC 방전(0.05C, 2.5V)을 25℃에서 수행하고, 2사이클을 측정하였다.

[0614] 그 후, 시료 1 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.2C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.02C) 및 CC 방전(0.2C, 2.5V)을 반복적으로 수행하고 나서, 사이클 특성을 측정하였다. 25사이클 후의 시료 1의 용량 유지율은 충전 전압 4.5V에서 99.0%이고, 충전 전압 4.6V에서 96.1%이었다. 25사이클 후의 시료 28의 용량 유지율은 충전 전압 4.5V에서 99.0%이고, 충전 전압 4.6V에서 97.8%이었다. 50사이클 후의 시료 1의 용량 유지율은 충전 전압 4.5V에서 97.3%이고, 충전 전압 4.6V에서 80.0%이었다. 50사이클 후의 시료 28의 용량 유지율은 충전 전압 4.5V에서 96.6%이고, 충전 전압 4.6V에서 93.5%이었다. 도 54의 (A)에는 충전 전압 4.5V에서의 방전 용량의 변동을 나타내고, 도 54의 (B)에는 충전 전압 4.6V에서의 방전 용량의 변동을 나타내었다. 각 그래프에서, 가로축은 사이클 수를 나타내고, 세로축은 방전 용량을 나타낸다. 인산 리튬으로 덮인 시료 28에서는, 인산 리튬의 중량에 따라 충방전 용량이 감소하지만, 사이클 특성은 더 향상되었다. 이는, 인산 리튬으로 양극 활물질을 덮음으로써, 양극 활물질로부터 코발트 등의 금속의 이온이 확산되는 것이 억제되어, 전해액의 분해가 억제되었기 때문이라고 생각된다.

[0615] [시차 주사 열량 측정]

[0616] 시료 1, 시료 27, 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.05C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.005C) 및 CC 방전(0.05C, 2.5V)을 25℃에서 수행하고, 2사이클을 측정하였다.

[0617] 다음으로, 시료 1, 시료 27, 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.05C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.005C)을 수행하였다. 그 후, 충전 상태의 이차 전지를 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 분해하여 양극을 꺼내고, 이 양극을 다이메틸 카보네이트(DMC)를 사용하여 세정하여 전해액을 제거하였다. 다음으로, 양극을 직경이 3㎜φ가 되도록, 각각 타출하였다.

[0618] 타출한 양극에 전해액을 1μL 적하하고, 이 양극을 SUS로 만들어진 밀폐 용기에 넣었다. 각 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하고, 전해액으로서는 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이에틸 카보네이트(DEC)가 체적비 3:7에서 혼합된 용액을 사용하였다.

[0619] 다음으로, DSC 측정을 수행하였다. 측정에는, Rigaku Corporation 제조의 고감도 시차 주사 열량계인 Thermo plus EV02 DSC8231을 사용하였다. 측정 조건은, 온도 범위를 실온 내지 400℃로 하고 승온 속도를 5℃/min으로 하였다.

[0620] 도 55의 (A) 및 (B)는 DSC 측정의 결과를 나타낸 것이다. 각 그래프에서, 가로축은 온도를 나타내고, 세로축은 열류를 나타낸다. 도 55의 (A)에는 시료 1과 시료 27의 비교를 나타내고, 도 55의 (B)에는 시료 1과 시료 28의 비교를 나타내었다.

[0621] 도 55의 (A)에 나타낸 바와 같이, 시료 1에서는 171℃ 및 251℃ 근방에 피크가 관찰되고, 시료 27에서는 피크가 나타나는 온도가 188℃ 및 252℃ 근방까지 상승되고, 발열량을 나타내는 적분 강도가 저하되었다. 또한 도 55의 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 28에서는 피크가 나타나는 온도가 상승되고 적분 강도가 저하되었다. 특히,

적분 강도는 150℃ 내지 200℃의 범위에서 현저히 저하되었다. 상기 관점에서, 양극 활물질의 형성 공정에서 인산을 포함하는 화합물과 양극 활물질을 혼합함으로써 열 안정성이 향상된다는 것이 시사되었다.

[0622] [충전 내성 시험]

[0623] 시료 1 및 시료 28을 사용한 이차 전지에 대하여, CCCV 충전(0.05C, 4.5V 또는 4.6V, 종료 전류 0.005C) 및 CC 방전(0.05C, 2.5V)을 25℃에서 수행하고, 2사이클을 측정하였다.

[0624] 그 후, CCCV 충전(0.05C)을 60℃에서 수행하였다. 상한 전압을 4.55V 또는 4.65V로 설정하고, 상한 전압에서 0.01V를 뺌으로써 얻어진 값(예를 들어 상한 전압이 4.55V일 때 4.54V) 미만으로 이차 전지의 전압이 저하될 때까지의 시간을 측정하였다. 이차 전지의 전압이 상한 전압보다 낮아진 경우, 단락 등의 현상이 일어났을 수 있다. 또한 1C를 200mA/g로 설정하였다.

[0625] 표 6에는 각 이차 전지에서 측정된 시간을 나타내었다.

[0626] [표 6]

[0627]

	충전 전압	
	4.55V	4.65V
시료 1	29시간	14시간
시료 28	106시간	218시간

[0628] 시료 28에서, 이차 전지의 전압은 저하되는 데 긴 시간이 걸리므로, 양극 활물질의 형성 공정에서 인산을 포함하는 화합물과 양극 활물질을 혼합함으로써 충전에 대한 내성이 향상된다는 것이 시사되었다.

[0629] (실시예 4)

[0630] 본 실시예에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지를 형성하고, 원자 흡수 분광법에 의하여 금속의 용해를 측정하였다.

[0631] [이차 전지의 형성]

[0632] 우선, 상술한 바와 같이 형성된 시료 27 및 상기 실시예에서 설명한 시료 1을 사용하여 래미네이트 이차 전지를 형성하였다.

[0633] 시료 1 및 시료 27을 사용한 활물질, AB, 및 PVDF를 중량비 95:3:2에서 혼합한 슬러리를 집전체의 한쪽 면에 도포함으로써 형성된 양극을 사용하였다.

[0634] 흑연을 사용한 활물질, VGCF(등록 상표), CMC-Na, 및 SBR를 중량비 96:1:1:2에서 혼합하고, 점도를 순수로 조정한 슬러리를 집전체의 한쪽 면에 도포함으로써 형성하고 나서, 건조시켜 순수를 휘발시킨 음극을 사용하였다. 집전체로서, 두께가 18㎛의 구리박을 사용하였다. 음극의 담지량은 14mg/cm^2 정도이었다.

[0635] 각 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하고, 전해액으로서는 체적비 3:7의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 다이에틸 카보네이트(DEC)와, 2wt%의 바이닐렌 카보네이트(VC)를 혼합한 용액을 사용하였다.

[0636] 세퍼레이터로서, 두께 25㎛의 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0637] 형성된 이차 전지에는, 에이징을 목적으로 하여, 낮은 레이트에서 충방전을 여러 번 수행하여 가스를 빼는 공정을 실시하였다.

[0638] 시료 1 또는 시료 27을 포함하는 양극 및 흑연을 포함하는 음극을 사용하여 형성된 이차 전지에 대하여, 에이징 후에 CCCV 충전(0.05C, 4.4V, 종료 전류 0.005C) 및 CC 방전(0.05C, 2.5V)을 25℃에서 수행하였다. 여기서, 1C를 200mA/g 정도로 설정하였다.

[0639] 다음으로, CCCV 충전(0.05C, 4.45V, 종료 전류 0.005C)을 수행하였다. 그 후, 이차 전지를 60℃에서 14일 동안 저장하였다.

[0640] 다음으로, CC 방전(0.05C, 2.5V)을 25℃에서 수행하였다. 여기서, 1C를 200mA/g로 설정하였다.

[0641] [원자 흡수 분광법에 의한 측정]

[0642] 다음으로, 이차 전지를 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 분해하여 음극을 꺼내고, 이 음극을 다이메틸 카보네이트(DMC)를 사용하여 세정하여 전해액을 제거하였다. 그 후, 집전체를 제거하였다. 다음으로, 활물질층 내의 분말을 혼합하여 0.1mg 정도의 분말을 꺼낸 다음에, 원자 흡수 분광법에 의하여 이 분말을 측정하였다.

[0643] 퍼니스 원자 흡수 분광법(furnace atomic absorption spectroscopy)에 의하여 코발트의 양을 측정하였다. 이 측정에는, Analytik Jena AG 제조의 연속 광원 원자 흡수 분광기인 ContrAA 600을 사용하였다. 이 측정에서는, 코발트를 2500℃에서 원자화하고, 파장 235.8183nm의 광으로 조사하였다. 시료 1을 사용한 2개의 이차 전지 및 시료 27을 사용한 2개의 이차 전지를 형성하고, 각 셀에 측정을 20번 수행함으로써 평균값을 산출하였다.

[0644] 시료 1에서 얻어진 코발트의 양은 9722ppm이고, 시료 27에서 얻어진 코발트의 양은 5971ppm이었다. 코발트의 양은 양극 활물질층에 포함되는 코발트의 양에 의하여 정규화된 값이었다. 구체적으로는, 얻어진 측정값으로부터 이차 전지의 음극 전체에 포함되는 코발트의 양을 산출하고 나서, 이차 전지의 양극 전체에 포함되는 코발트의 양에 의하여 정규화하였다. 시료 27에서는 코발트의 양이 감소하였다. 이는, 양극 활물질의 형성 공정에서 인산을 포함하는 화합물과 양극 활물질을 혼합함으로써, 양극 활물질로부터의 코발트의 용해가 억제되어, 음극에 퇴적되는 코발트의 양이 감소되었기 때문이라고 생각된다.

[0645] (실시예 5)

[0646] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 형성하고 그 특성을 XRD에 의하여 분석하였다. 또한 고전압 충전 시의 사이클 특성을 측정하였다.

[0647] <<시료 51>>

[0648] 도 2의 단계 S34에서 8시간 어닐링을 수행한 것을 제외하여, 실시예 1에서 설명한 시료 1과 같은 식으로 시료 51을 형성하였다.

[0649] <<시료 52>>

[0650] 도 2의 단계 S34에서 30시간 어닐링을 수행한 것을 제외하여, 실시예 1에서 설명한 시료 1과 같은 식으로 시료 52를 형성하였다.

[0651] [첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD 결과]

[0652] 실시예 1에서와 같이, 시료 51 및 시료 52를 사용한 이차 전지를 형성하고, 첫 번째의 충전을 실시하고 나서, 첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD를 측정하였다.

[0653] 도 56은, 4.6V에서 충전된 후에 얻어진, 시료 51 및 시료 52를 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0654] 시료 52는 4.6V에서 충전된 후에 의사 스피넬 결정 구조를 가진다는 것이 밝혀졌다. 한편, 시료 51은 H1-3형 구조를 가진다는 것이 시사되었다. 이들 결과로부터, 어닐링을 8시간 수행한 경우와 비교하여, 어닐링을 30시간 수행한 경우에는 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있어, 어닐링은 8시간보다 길게 수행하는 것이 바람직하다는 것이 시사되었다.

[0655] [사이클 특성]

[0656] 실시예 1에서와 같이, 시료 51 및 시료 52를 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 측정하였다.

[0657] CCCV 충전(1C, 4.6V, 종료 전류 0.01C) 및 CC 방전(0.5C, 2.5V)을 25℃에서 수행하여 사이클 특성을 측정하였다. 여기서, 1C를 137mA/g 정도로 설정하였다. 40사이클의 충방전 후의 방전 용량 유지율은 시료 28에서는 47.8%이고, 시료 29에서는 98.4%이고, 실시예 1에서 형성한 시료 1에서는 97.6%이었다.

[0658] 다음으로, CCCV 충전(1C, 4.55V, 종료 전류 0.05C) 및 CC 방전(1C, 3.0V)을 45℃에서 수행하여 사이클 특성을 측정하였다. 여기서, 1C를 160mA/g 정도로 설정하였다. 100사이클의 충방전 후의 방전 용량 유지율은 시료 51에서는 39.4%이고, 시료 52에서는 78.4%이었다.

[0659] 시료 52는, 25℃ 및 45℃에서 충전된 경우에 우수한 사이클 특성을 가졌다. 이 결과로부터, 어닐링을 30시간 수행한 경우에 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다는 것이 시사되었다.

[0660] (실시예 6)

[0661] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 형성하고 그 특성을 XRD에 의하여 분석하였다. 또한 고전압 충전 시의 사이클 특성을 측정하였다.

[0662] <<시료 61>>

[0663] 도 2의 단계 S11에서 MgF_2를 첨가하지 않은 것을 제외하여, 실시예 1에서 설명한 시료 1과 같은 식으로 시료 61을 형성하였다. 코발트산 리튬의 분자량에 대하여 제 1 혼합물에 포함되는 리튬의 원자량이 1.17atomic%가 되도록 제 1 혼합물을 칭량하고, 제 1 혼합물 및 코발트산 리튬을 건식법에 의하여 혼합하였다.

[0664] <<시료 62>>

[0665] 도 2의 단계 S11에서 LiF 및 MgF_2 대신에 $Mg(OH)_2$를 첨가한 것을 제외하여, 실시예 1에서 설명한 시료 1과 같은 식으로 시료 62를 형성하였다. 코발트산 리튬의 분자량에 대하여 제 1 혼합물에 포함되는 마그네슘의 원자량이 0.5atomic%가 되도록 제 1 혼합물을 칭량하고, 제 1 혼합물 및 코발트산 리튬을 건식법에 의하여 혼합하였다.

[0666] [첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD 결과]

[0667] 실시예 1에서와 같이, 시료 61 및 시료 62를 사용한 이차 전지를 형성하고, 첫 번째의 충전을 실시하고 나서, 첫 번째의 충전 후에 얻어진 XRD를 측정하였다.

[0668] 도 57은, 4.6V에서 충전된 후에 얻어진, 시료 61 및 시료 62를 사용하는 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0669] 4.6V에서 충전된 후의 시료 61 및 시료 62의 양쪽이 의사 스피넬 결정 구조보다는 H1-3형 구조를 가졌다. 이 결과로부터, 리튬을 포함하는 화합물 및 플루오린을 포함하는 화합물을 단계 S11에서 사용한 경우에 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다는 것이 시사되었다.

[0670] [사이클 특성]

[0671] 실시예 1에서와 같이, 시료 61 및 시료 62를 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 측정하였다. 도 58의 (A)에는, 측정 온도가 25℃이고 충전 전압이 4.6V인 조건하에서의 사이클 측정의 결과를 나타내고, 도 58의 (B)에는, 측정 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.55V인 조건하에서의 사이클 측정의 결과를 나타내었다. 실시예 1에서 설명한 시료 1과 비교하여, 충방전 사이클의 수의 증가에 따른 용량의 감소가 시료 61 및 시료 62의 양쪽에서 현저하였다. 이는, 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조가 명확하게 관찰되지 않았기 때문이라고 생각된다.

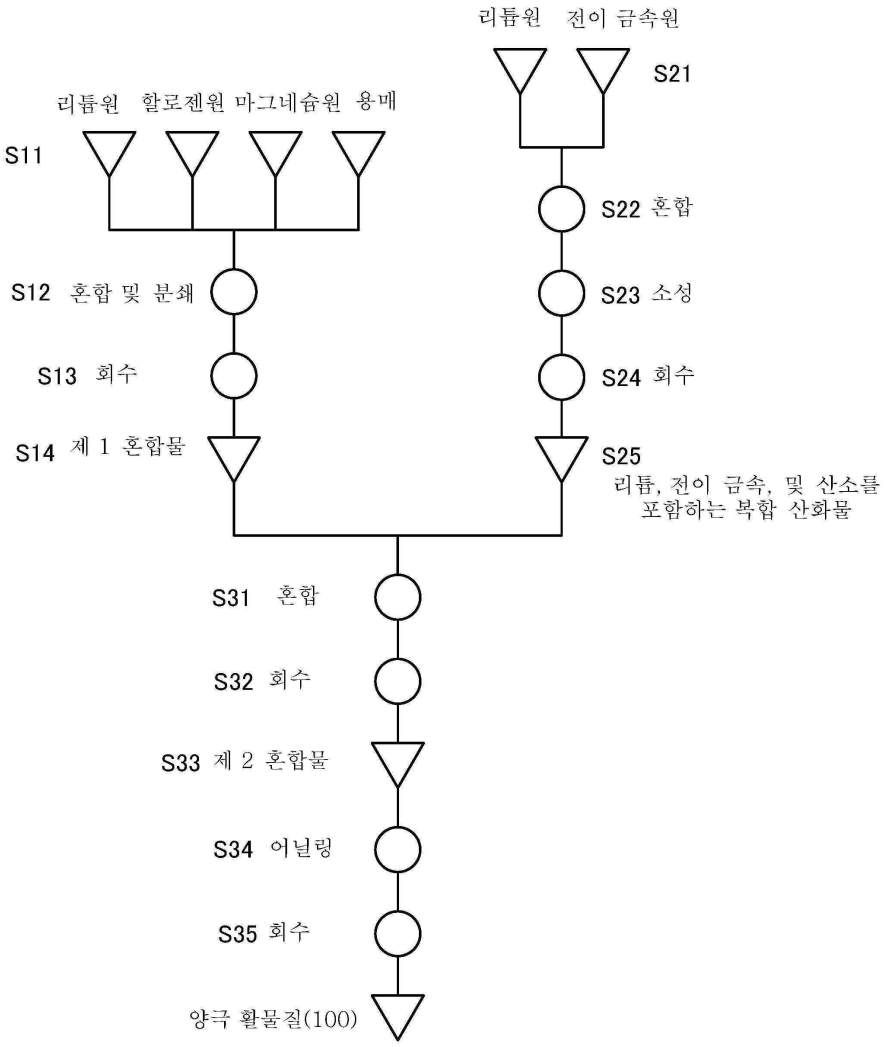
부호의 설명

[0672] 100: 양극 활물질, 1001: 입자, 1002: 미립자, 1003: 영역, 및 1010: 검출 영역.

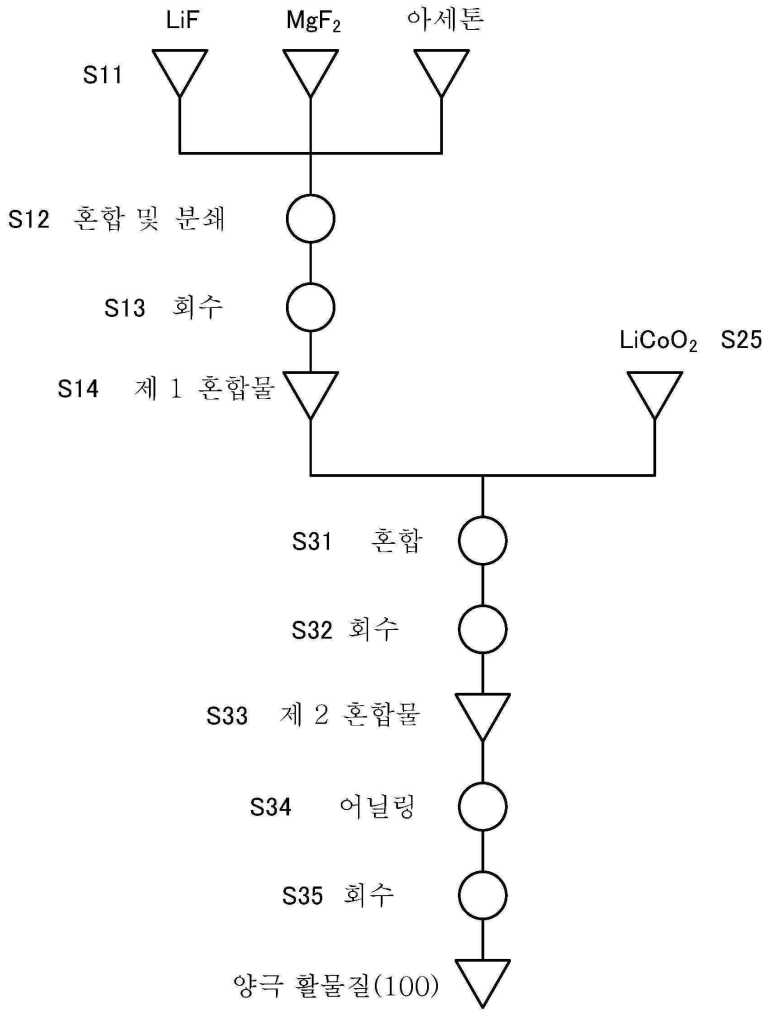
본 출원은 2017년 6월 26일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-124100의 일본 특허 출원, 2017년 10월 13일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-199061의 일본 특허 출원, 2018년 1월 19일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2018-007052의 일본 특허 출원, 및 2018년 4월 5일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2018-072924의 일본 특허 출원에 기초하고, 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합된다.

도면

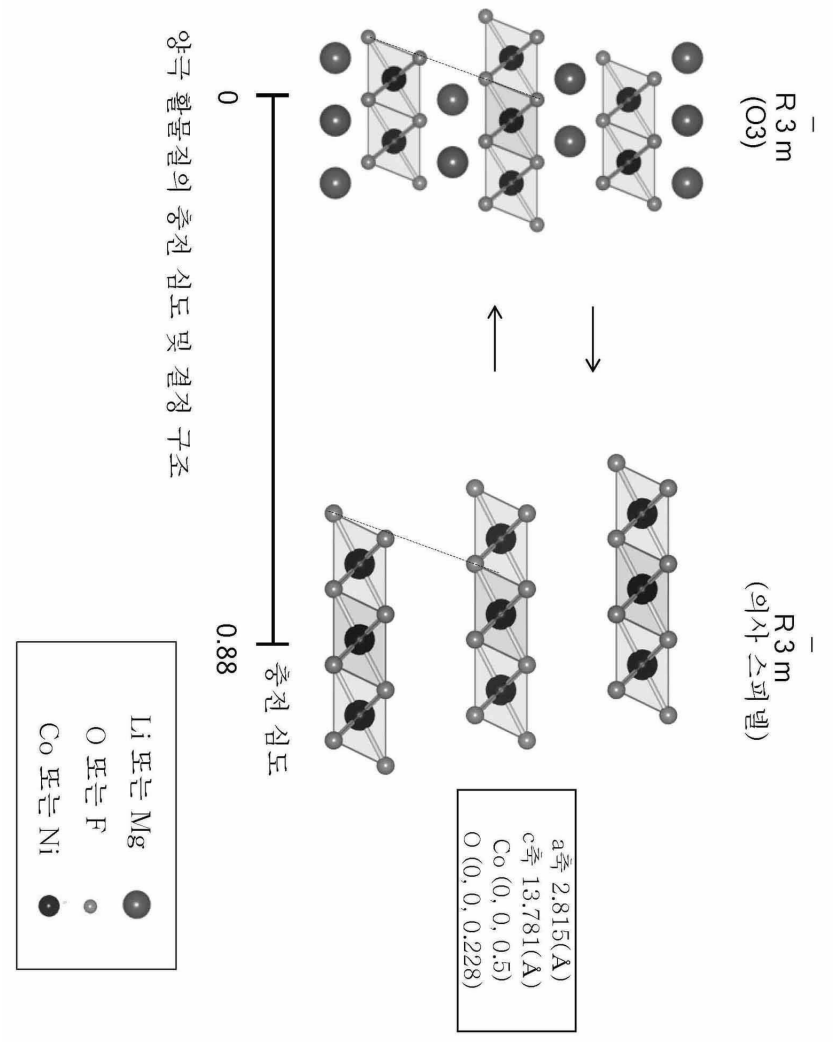
도면1


리튬원 전이 금속원
S21
리튬원 할로젠원 마그네슘원 용매
S11
S22 혼합
S12 혼합 및 분쇄
S23 소성
S13 회수
S24 회수
S14 제 1 혼합물
S25
리튬, 전이 금속, 및 산소를
포함하는 복합 산화물
S31 혼합
S32 회수
S33 제 2 혼합물
S34 어닐링
S35 회수
양극 활물질(100)

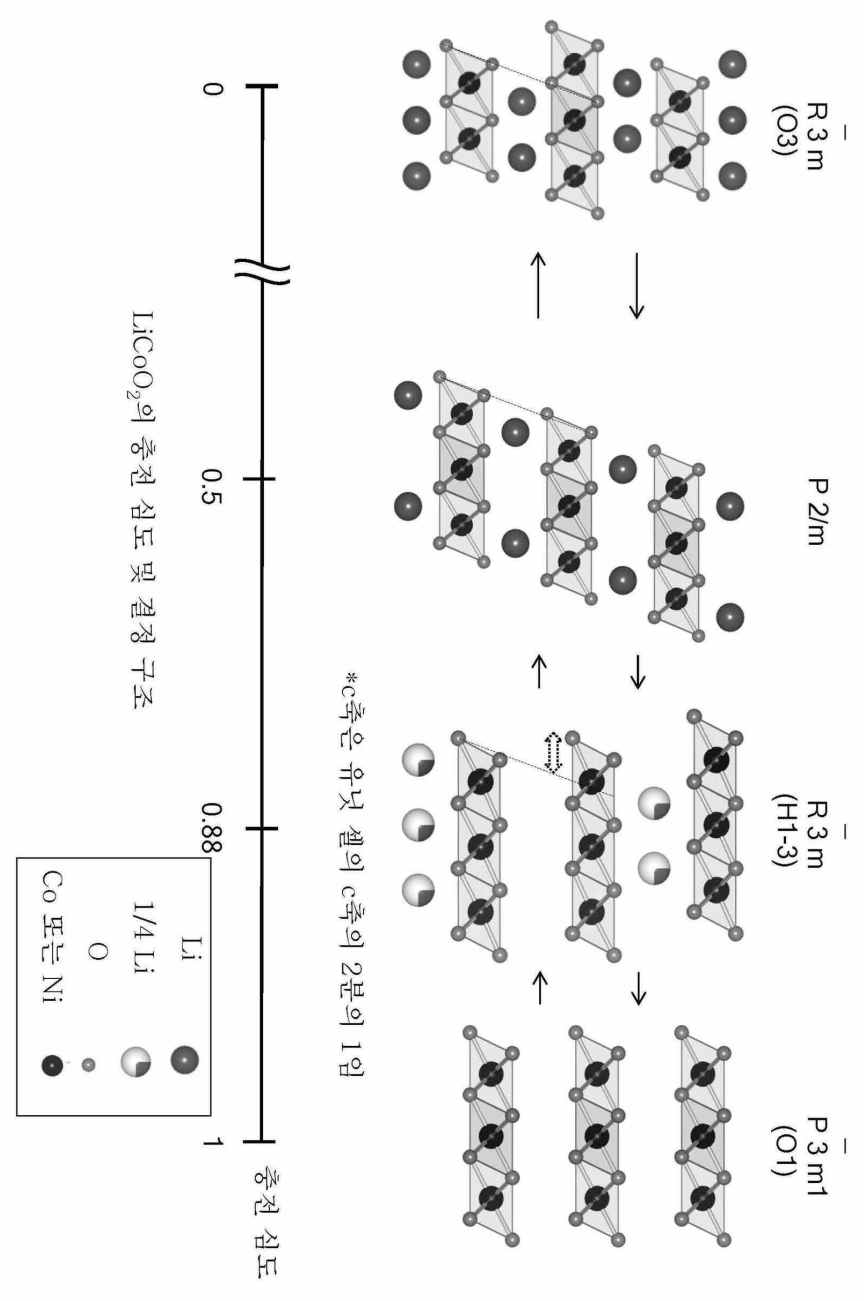
도면2


LiF
MgF_2
아세톤
S11
S12 혼합 및 분쇄
S13 회수
S14 제 1 혼합물
$LiCoO_2$ S25
S31 혼합
S32 회수
S33 제 2 혼합물
S34 어닐링
S35 회수
양극 활물질(100)

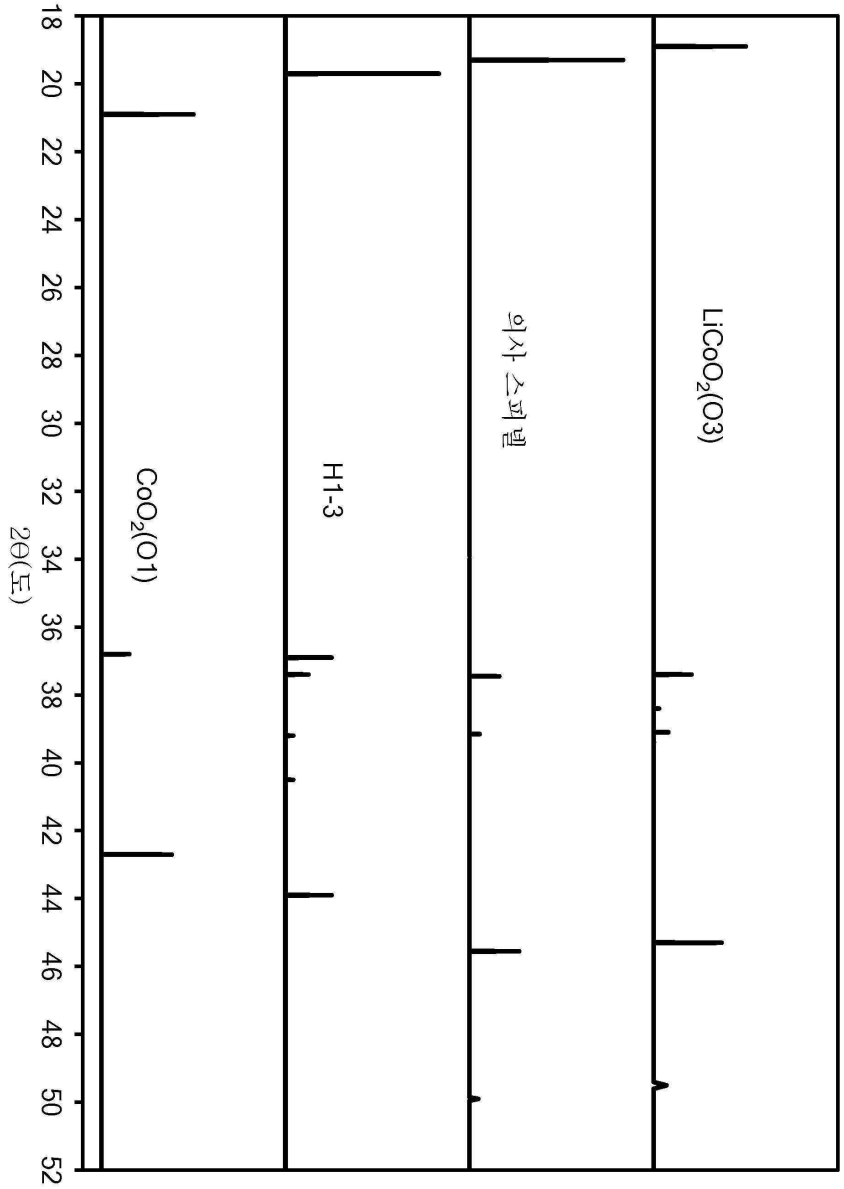
도면3


R 3 m
(O3)
R 3 m
(의사 스피넬)
a축 2.815(Å)
c축 13.781(Å)
Co (0, 0, 0.5)
O (0, 0, 0.228)
0
0.88
충전 심도
양극 활물질의 충전 심도 및 결정 구조
Li 또는 Mg
O 또는 F
Co 또는 Ni

도면4

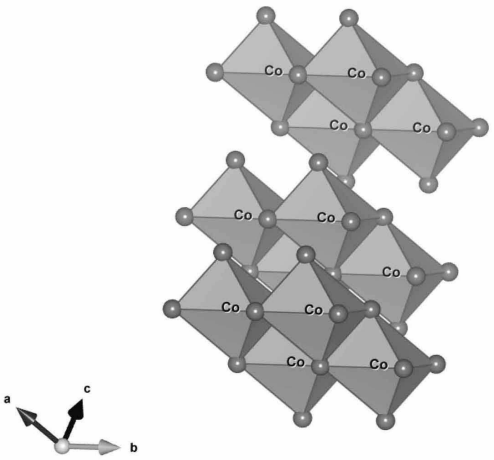

R 3 m
(O3)
P 2/m
R 3 m
(H1-3)
P 3 m1
(O1)
*c축은 유닛 셀의 c축의 2분의 1임
0
0.5
0.88
1
충전 심도
LiCoO2의 충전 심도 및 결정 구조
Li
1/4 Li
O
Co 또는 Ni

도면5


LiCoO2(O3)
의사 스피넬
H1-3
CoO2(O1)
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ(도)

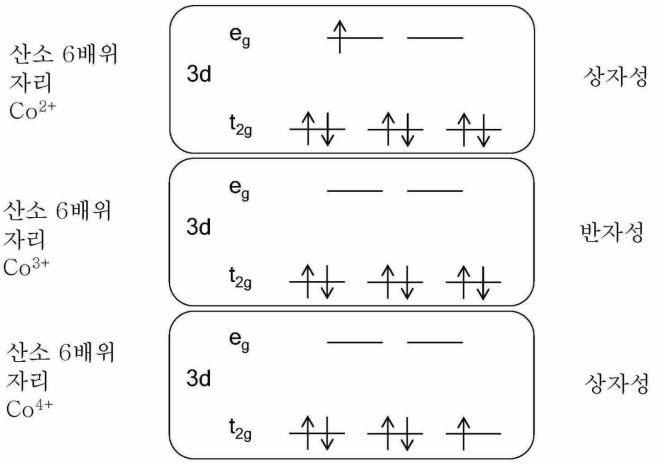
도면6

(A)



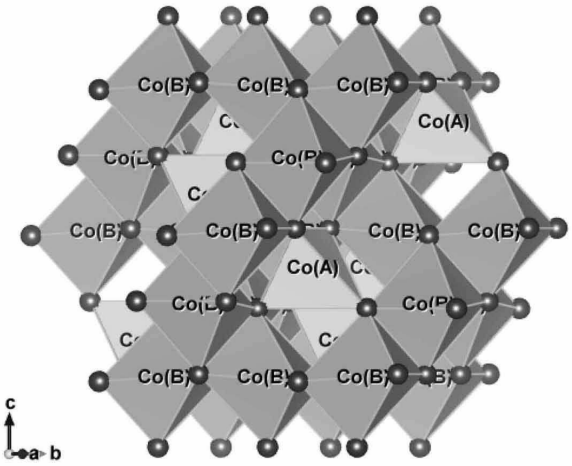
의사 스피넬
Co: 산소 6배위 자리

(B)



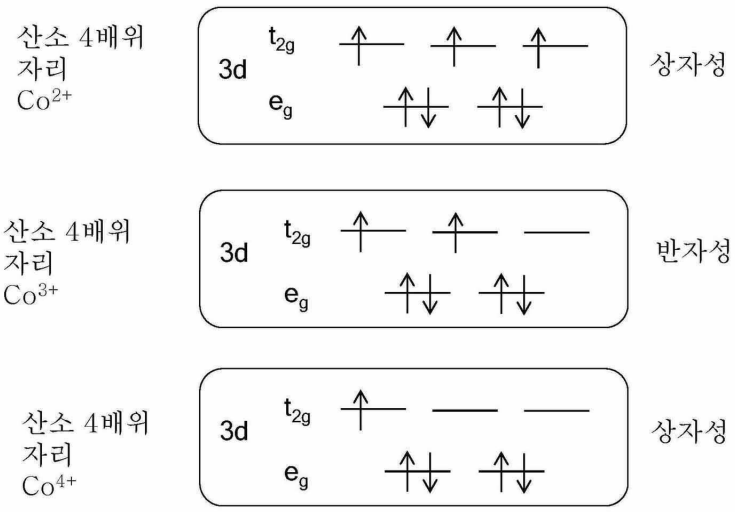
도면7

(A)



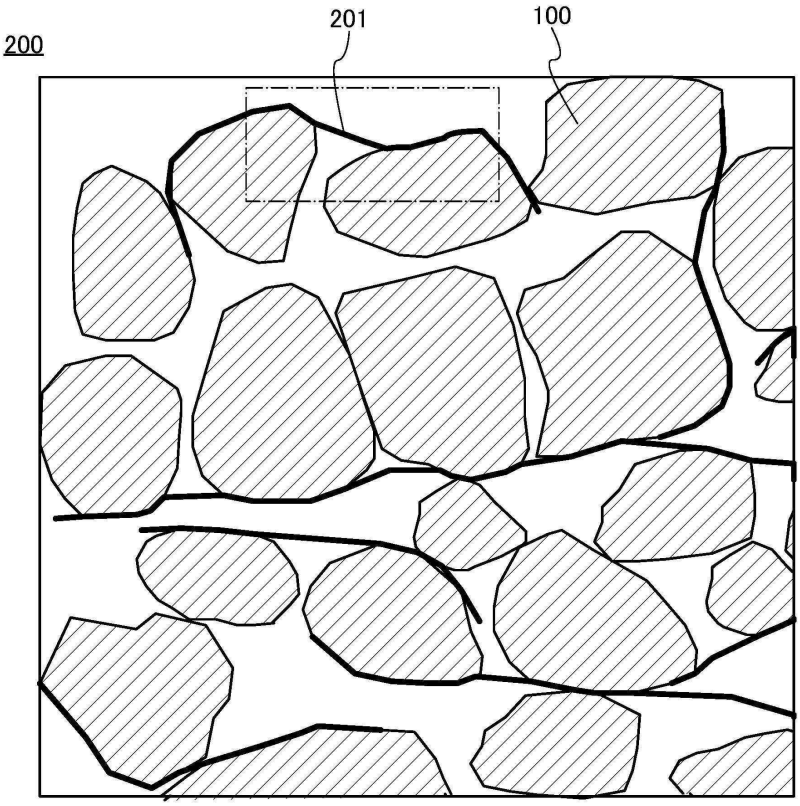
Co_3O_4 스피넬
Co(A): 자리 A, 산소 4배위 자리
Co(B): 자리 B, 산소 6배위 자리

(B)

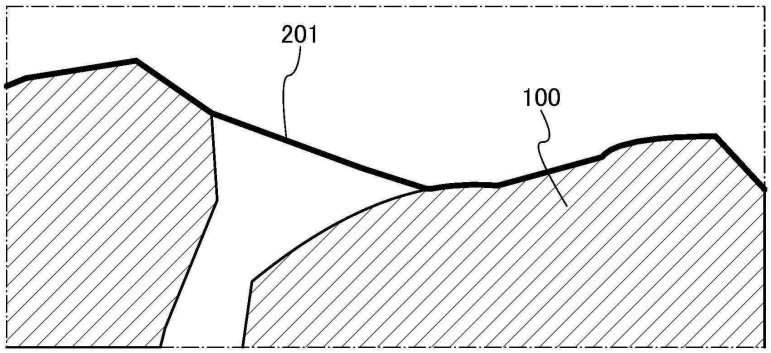


도면8

(A)

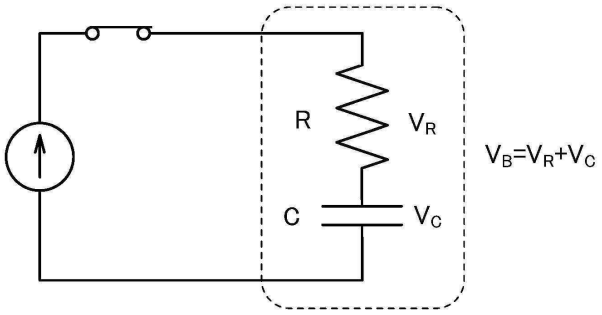


(B)

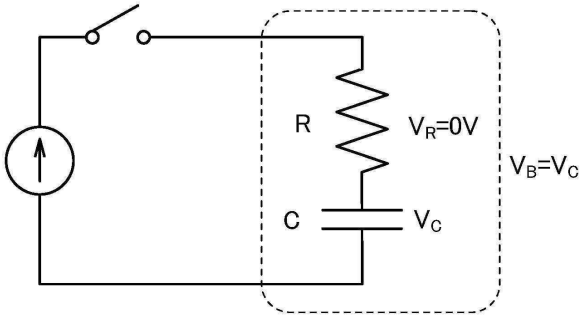


도면9

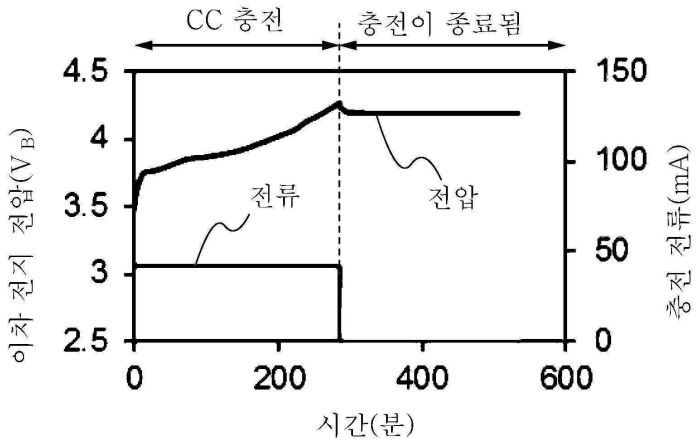
(A)


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

(B)

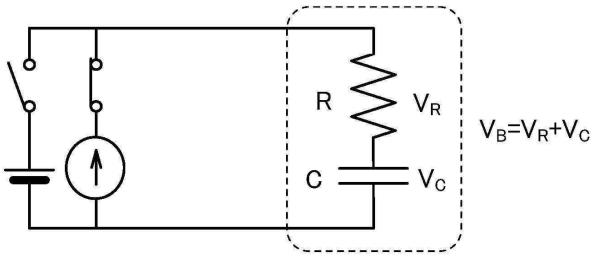

R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$

(C)

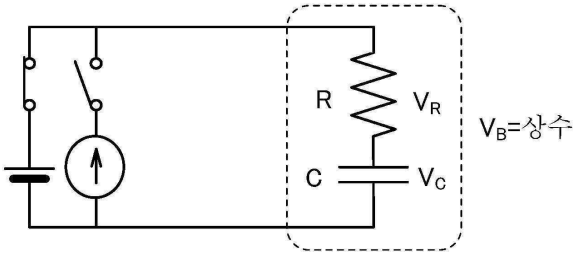

CC 충전
충전이 종료됨
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
전류
전압
이차 전지 전압(V_B)
충전 전류(mA)
시간(분)

도면10

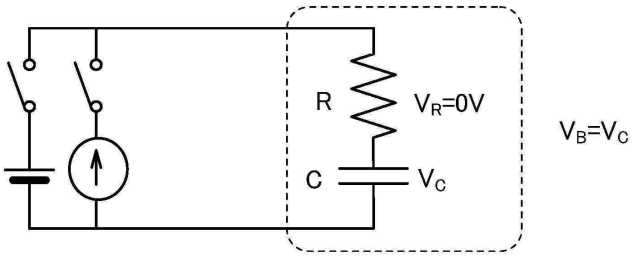
(A)


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

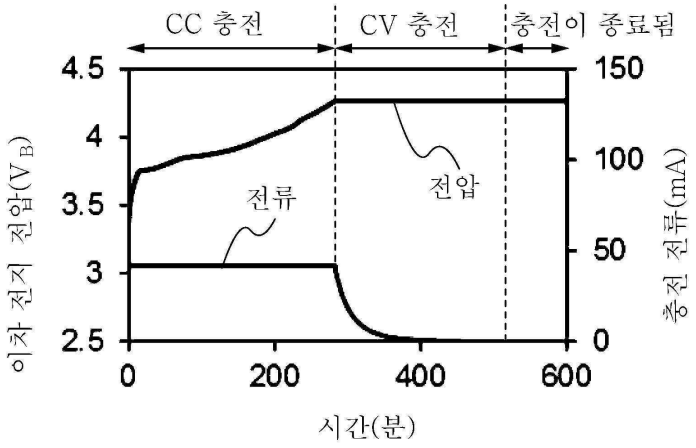
(B)


R
V_R
C
V_C
V_B=상수

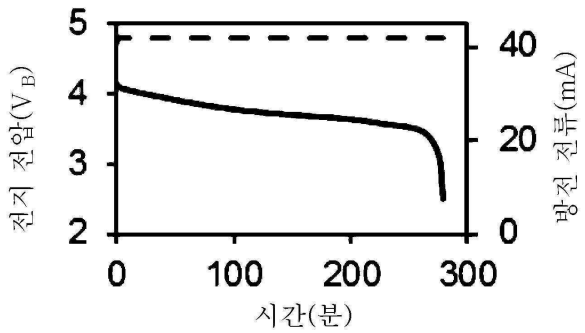
(C)


R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$

(D)

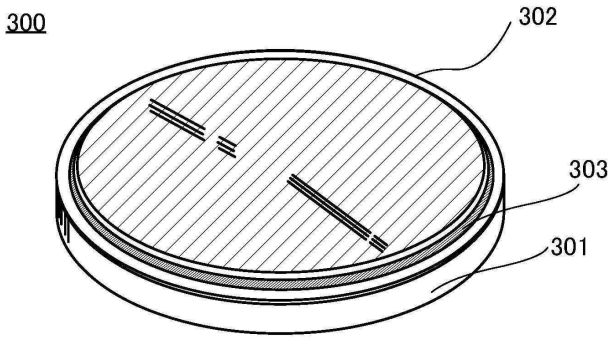

CC 충전
CV 충전
충전이 종료됨
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
전류
전압
이차 전지 전압(V_B)
충전 전류(mA)
시간(분)

도면11

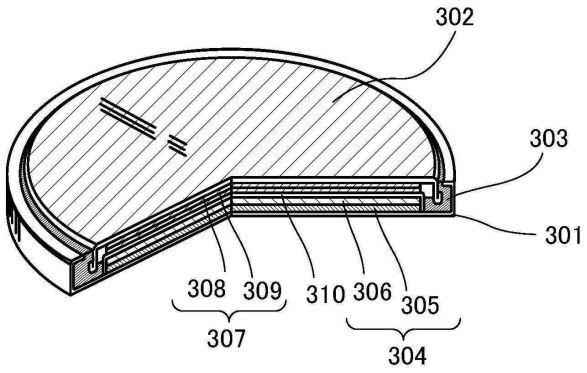


도면12

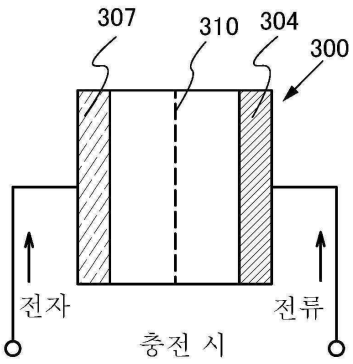
(A)



(B)

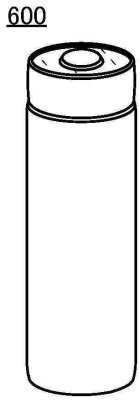


(C)

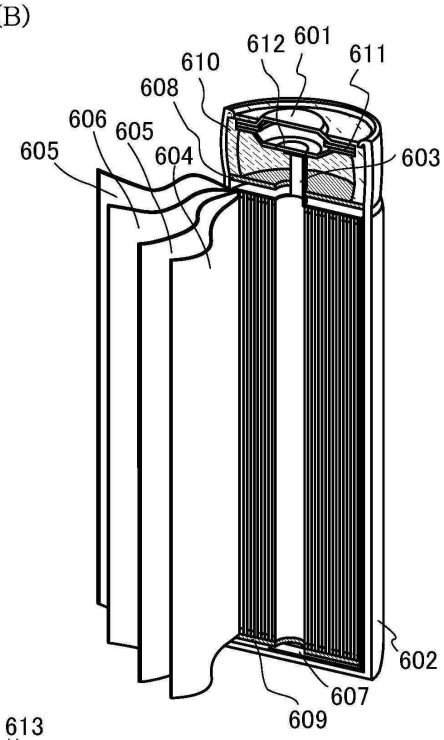


도면13

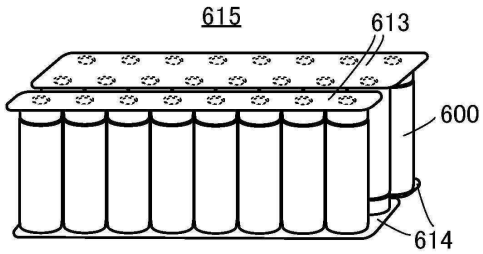
(A)


600

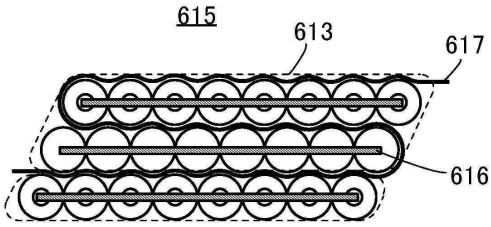
(B)


612
601
610
611
608
606
605
605
604
603
602
607
609

(C)

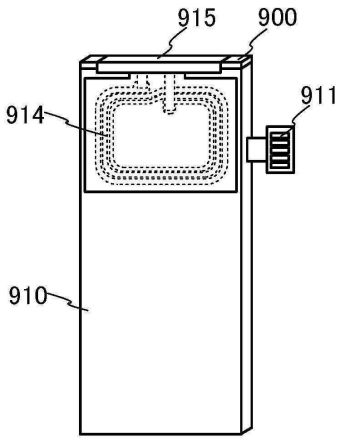

615
613
600
614

(D)

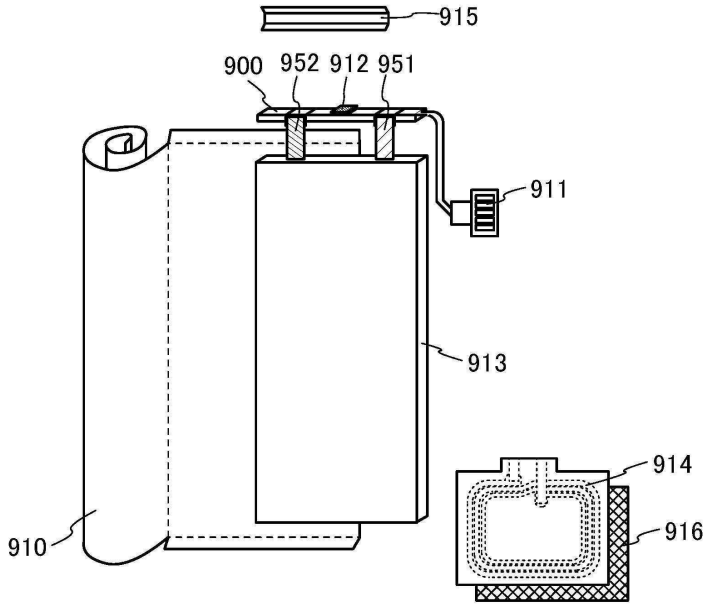

615
613
617
616

도면14

(A)

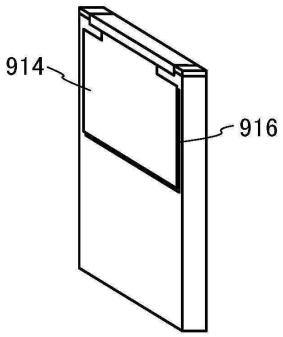


(B)

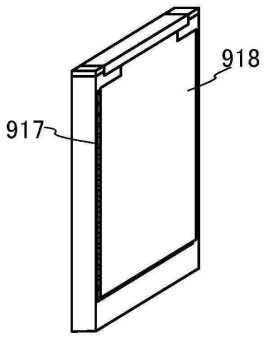


도면15

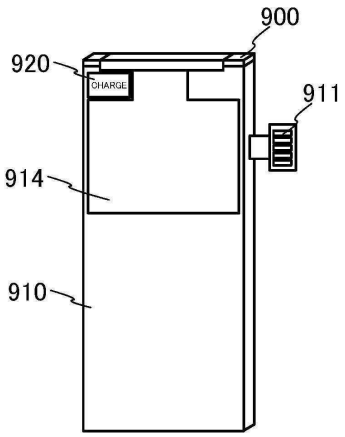
(A-1)



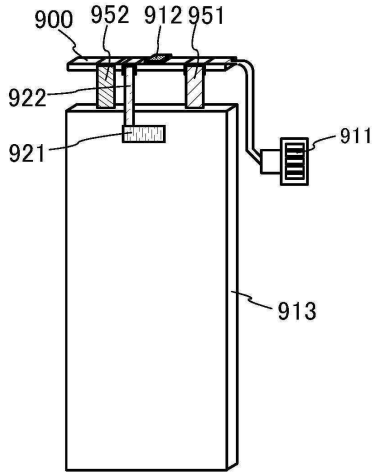
(A-2)



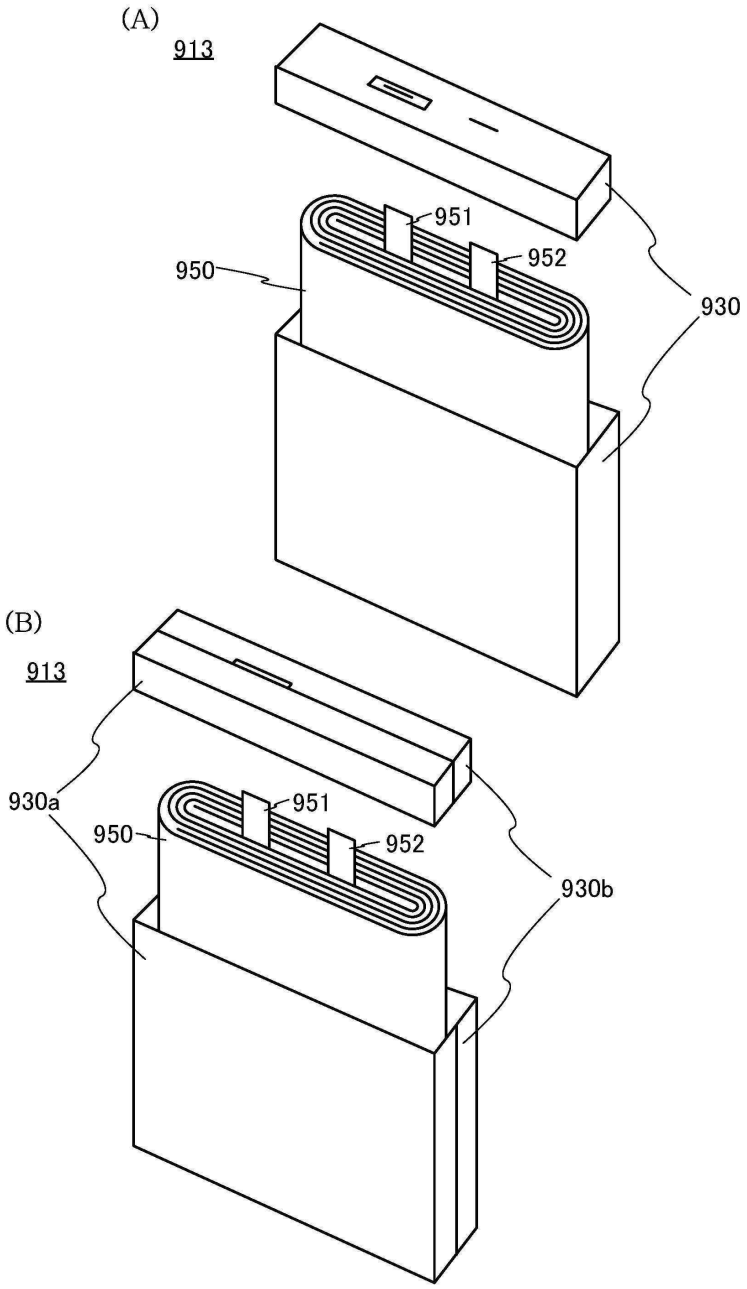
(B-1)



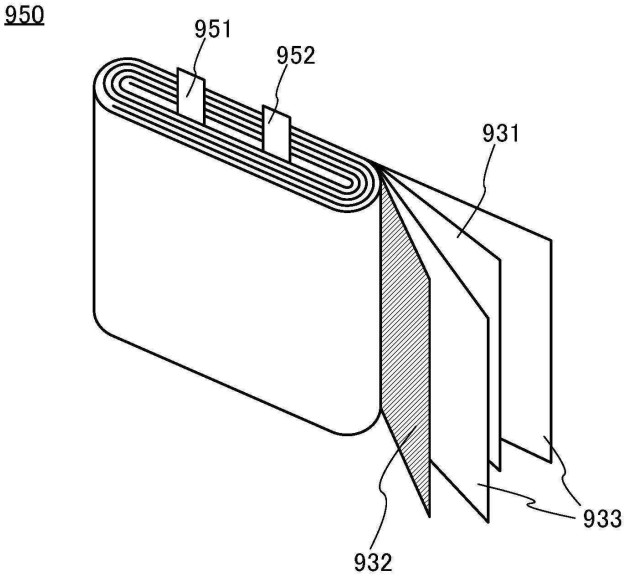
(B-2)



도면16

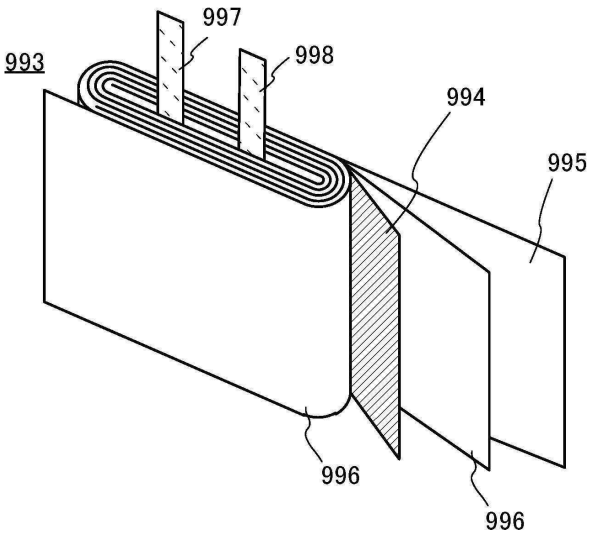


도면17

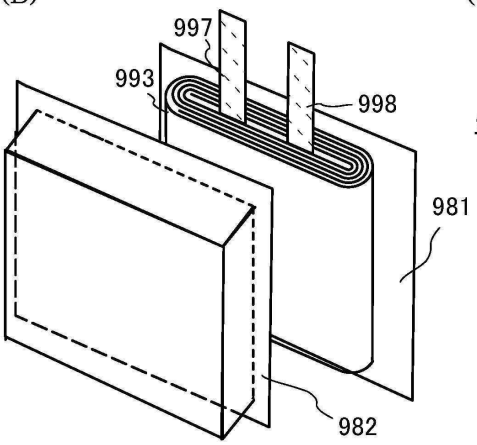


도면18

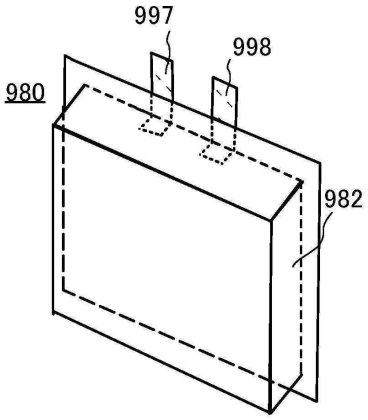
(A)



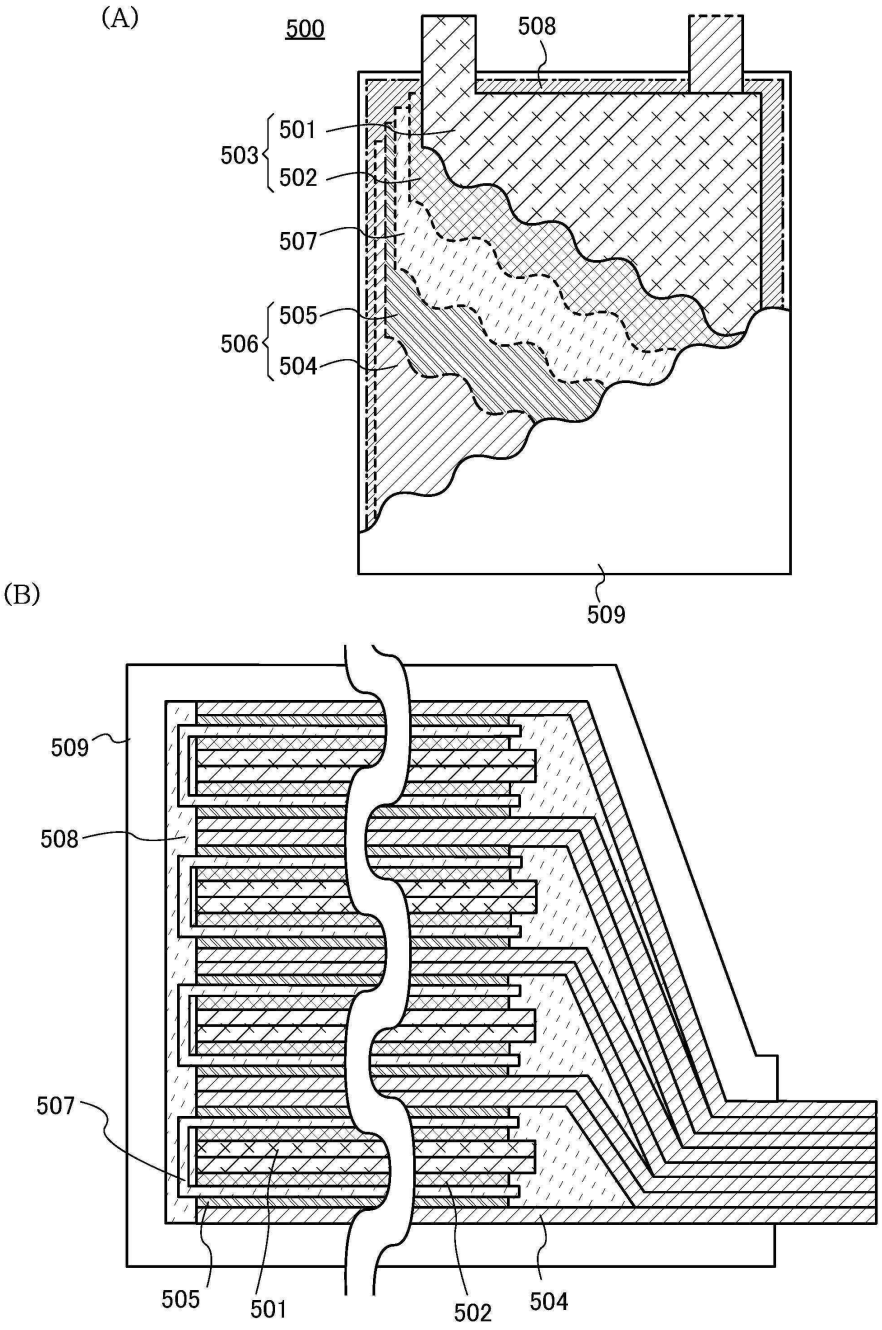
(B)



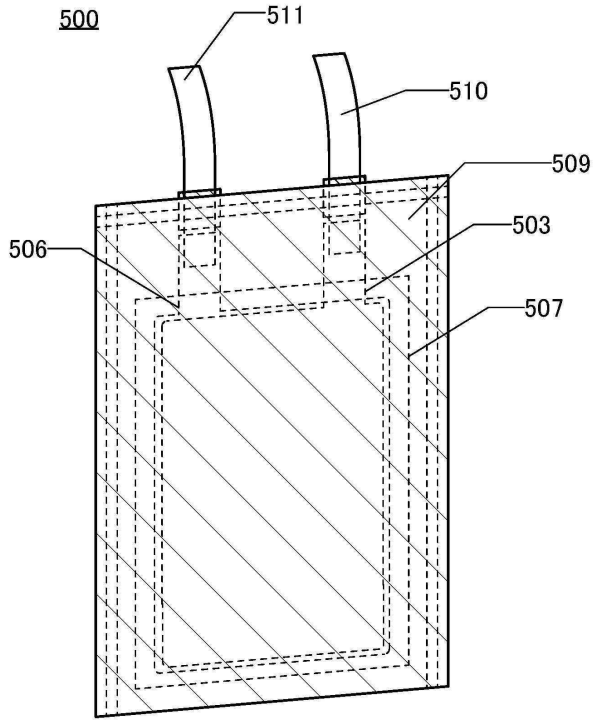
(C)



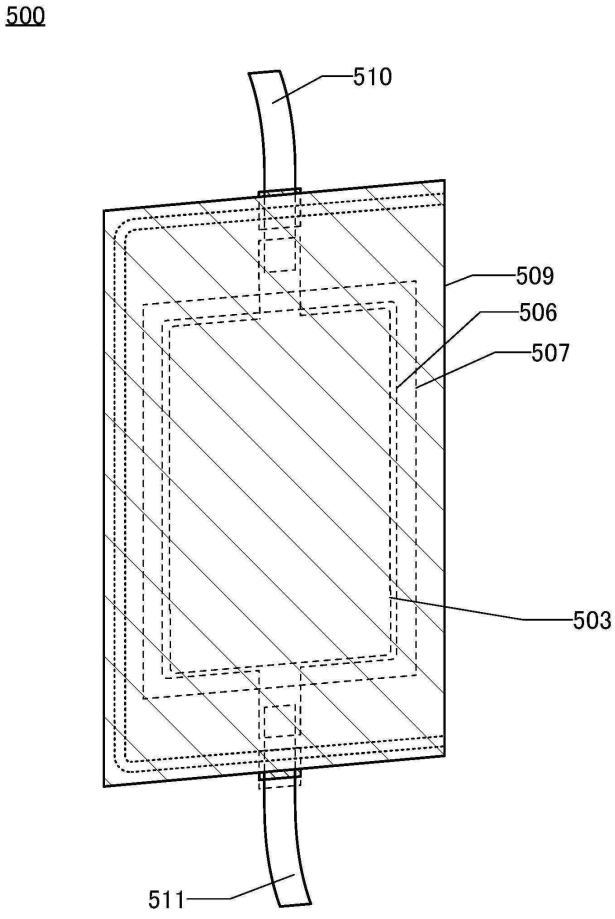
도면19


(A)
500
508
501
503
502
507
505
506
504
509
(B)
509
508
507
505
501
502
504

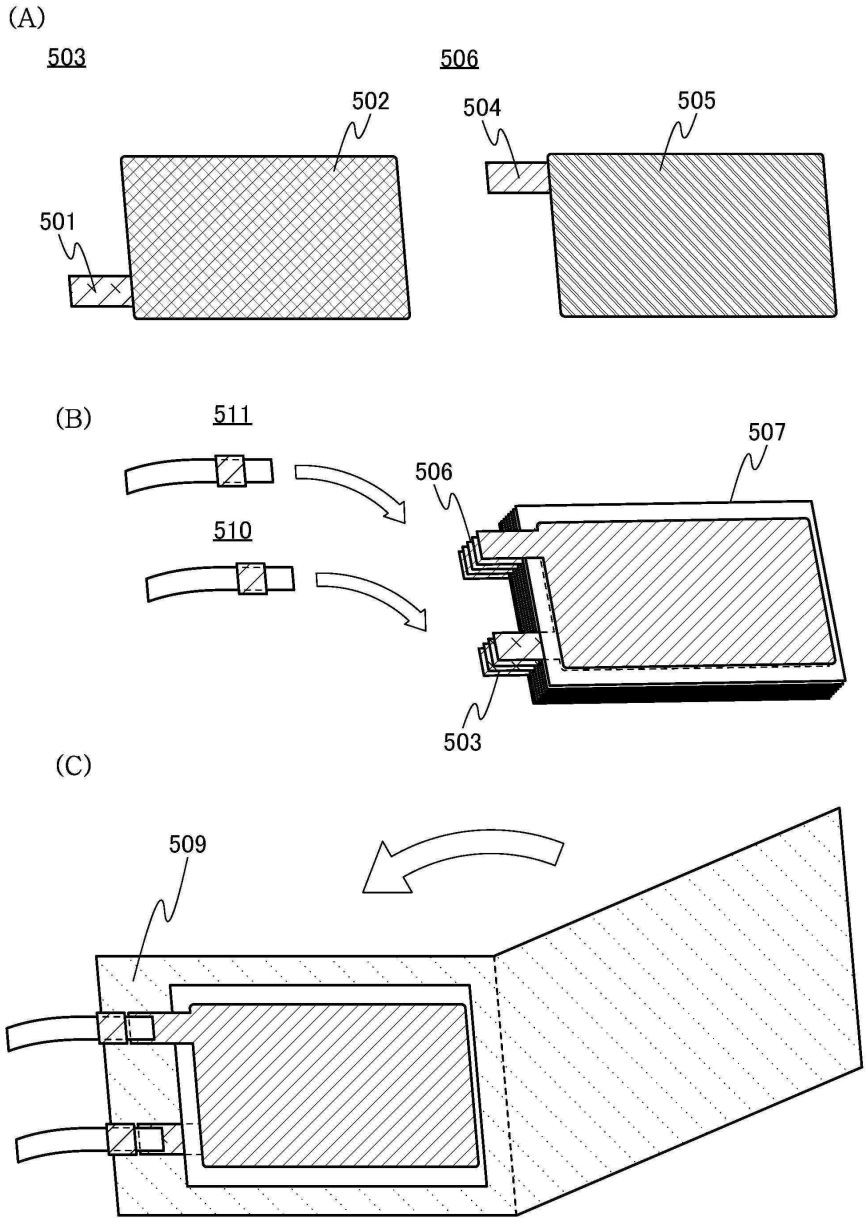
도면20



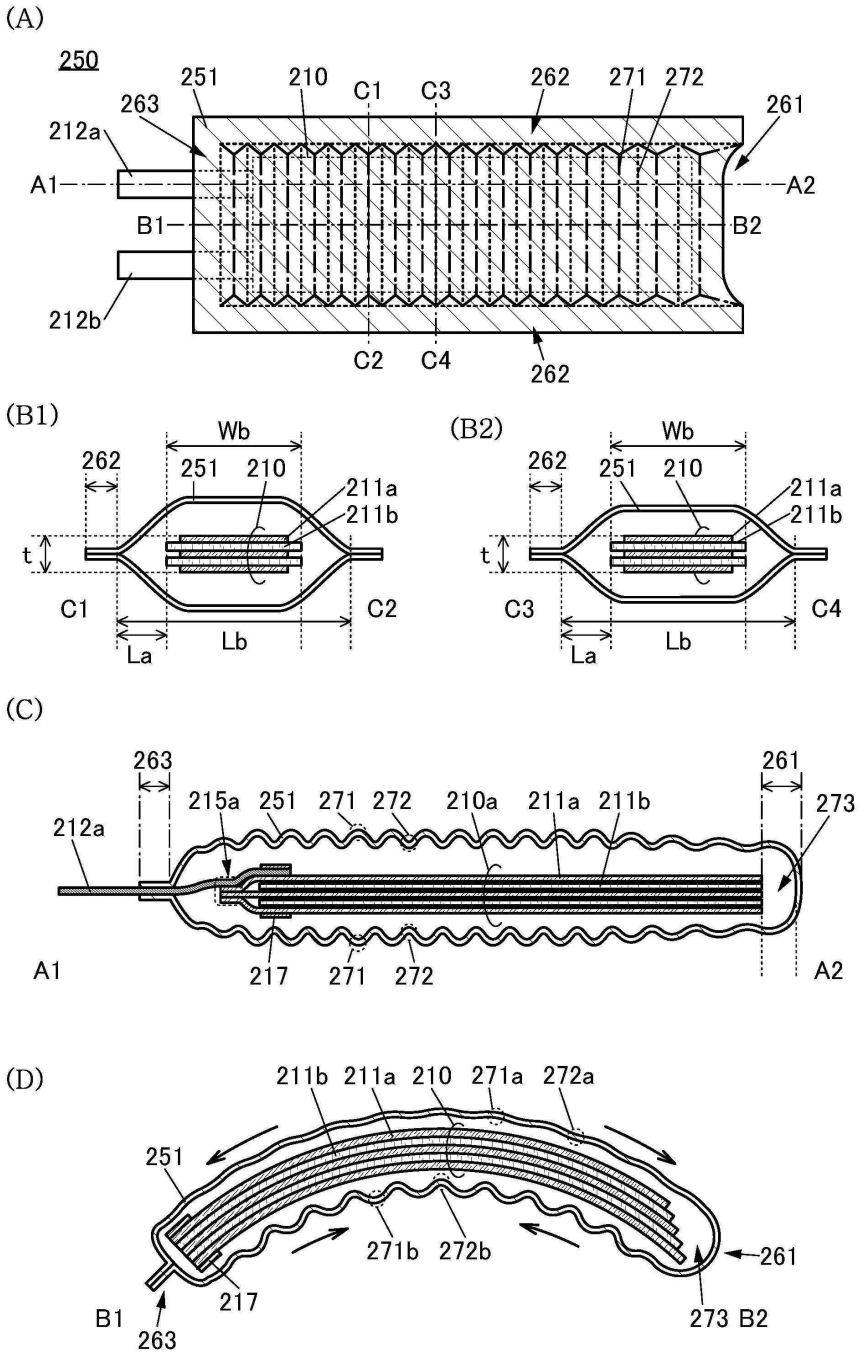
도면21



도면22

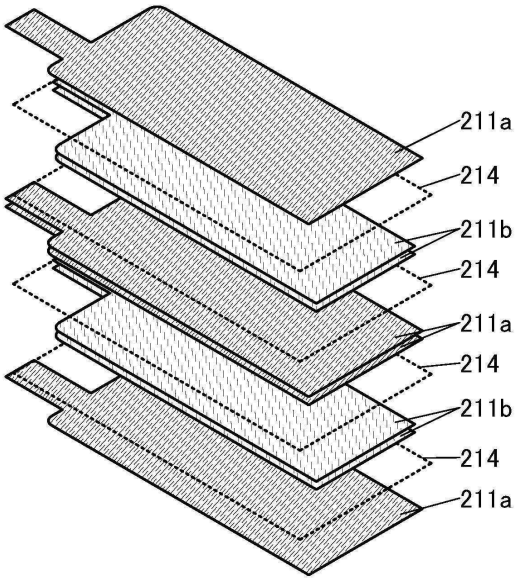


도면23

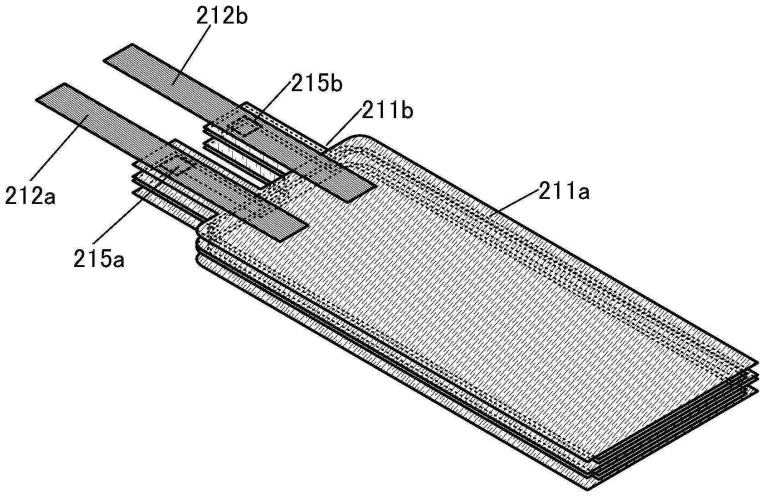

(A)
250
251
210
C1
C3
262
271
272
261
263
212a
A1
A2
B1
B2
212b
C2
C4
262
(B1)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C1
C2
La
Lb
(B2)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C3
C4
La
Lb
(C)
263
261
215a
251
271
272
210a
211a
211b
273
212a
A1
217
271
272
A2
(D)
211b
211a
210
271a
272a
251
271b
272b
261
217
B1
263
273
B2

도면24

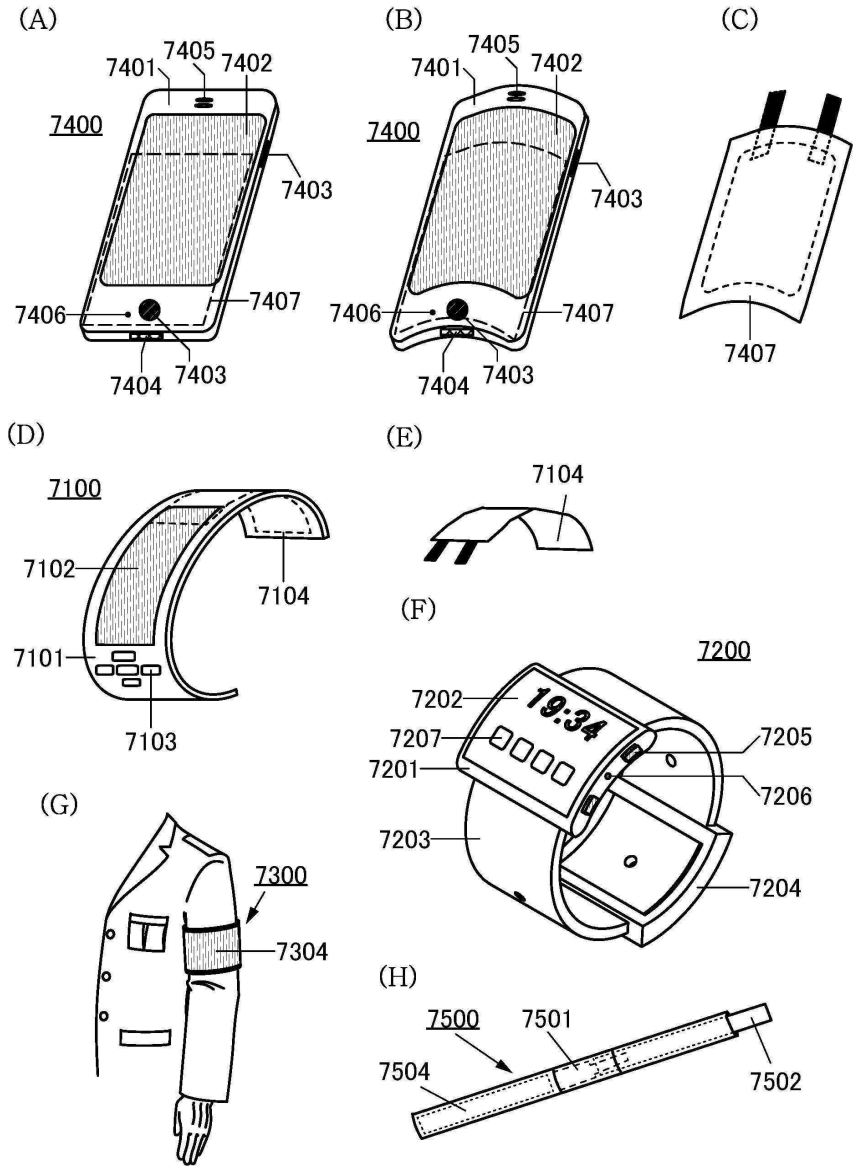
(A)


211a
214
211b
214
211a
214
211b
214
211a

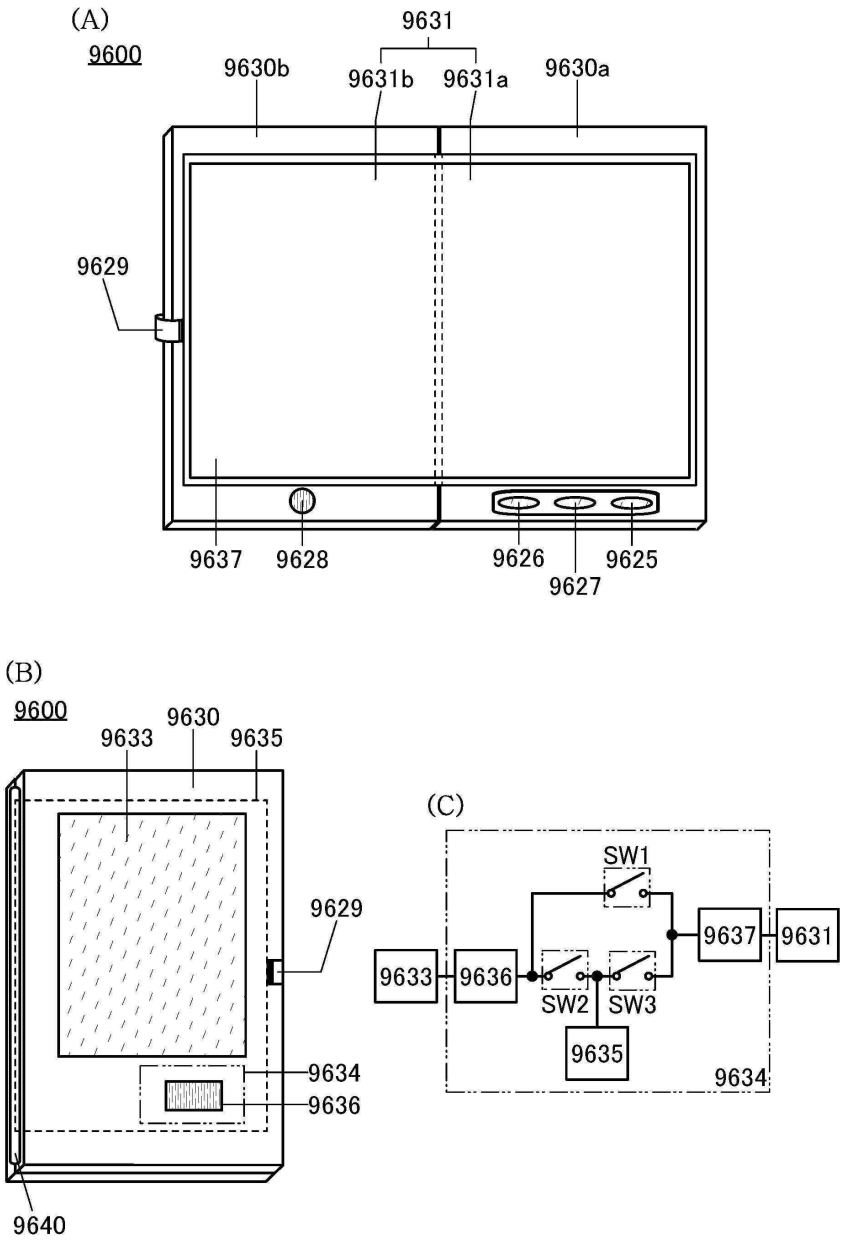
(B)


212b
215b
211b
212a
211a
215a

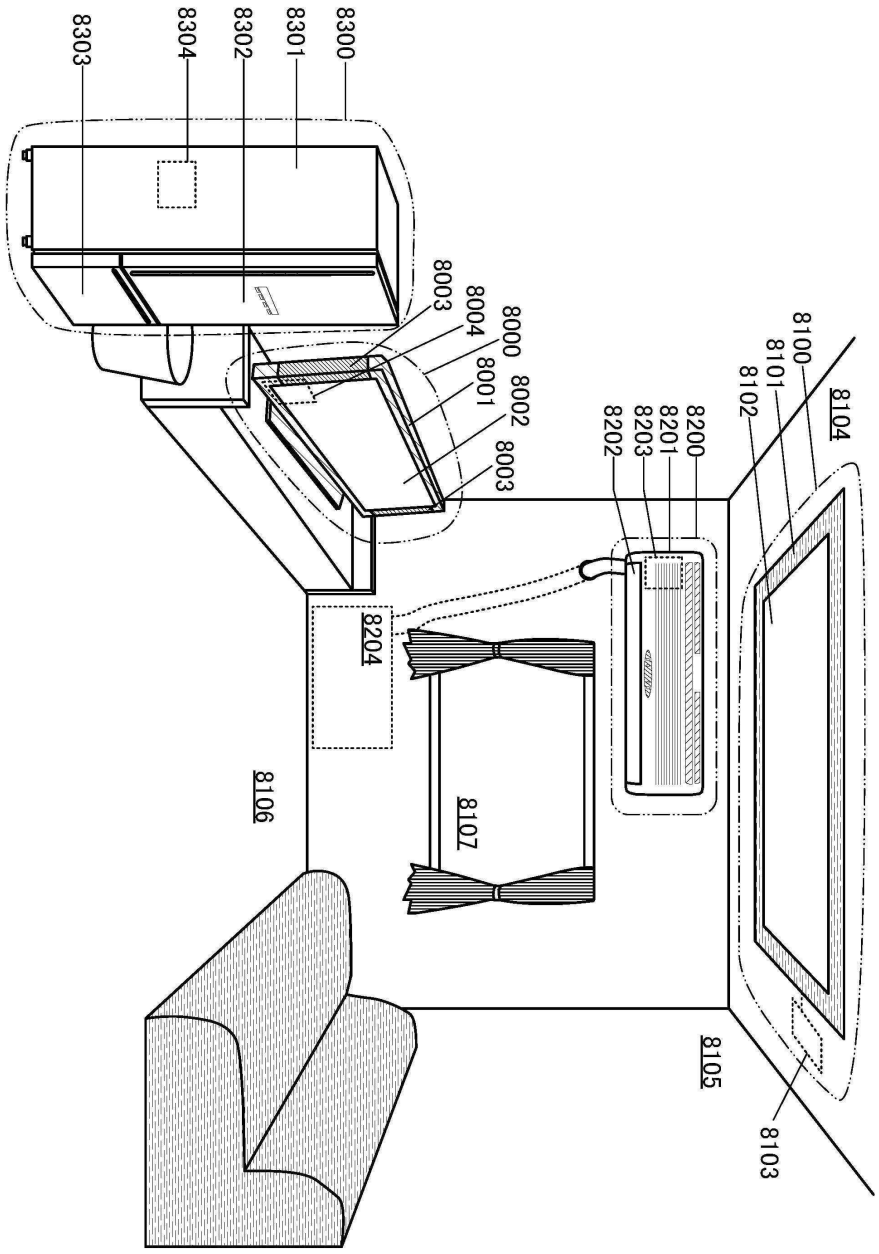
도면25


(A)
7401
7405
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(B)
7401
7405
7402
7400
7403
7406
7407
7404
7403
(C)
7407
(D)
7100
7102
7104
7101
7103
(E)
7104
(F)
7200
7202
19:34
7205
7207
7201
7206
7203
7204
(G)
7300
7304
(H)
7500
7501
7504
7502

도면26

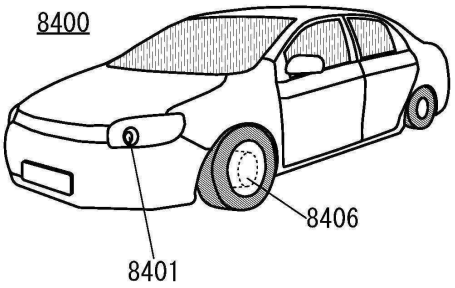

(A)
9600
9631
9630b
9631b
9631a
9630a
9629
9637
9628
9626
9625
9627
(B)
9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640
(C)
SW1
9637
9631
9633
9636
SW2
SW3
9635
9634

도면27

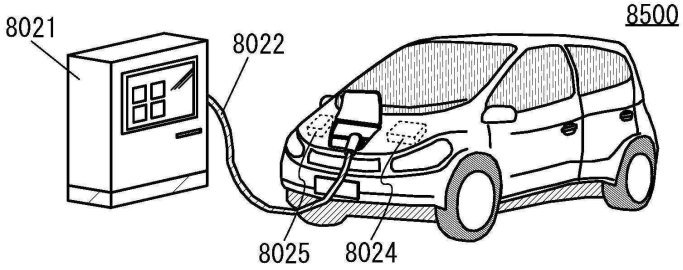

8303
8304
8302
8301
8300
8003
8004
8000
8001
8002
8003
8100
8101
8102
8104
8200
8201
8202
8203
8204
8106
8107
8105
8103

도면28

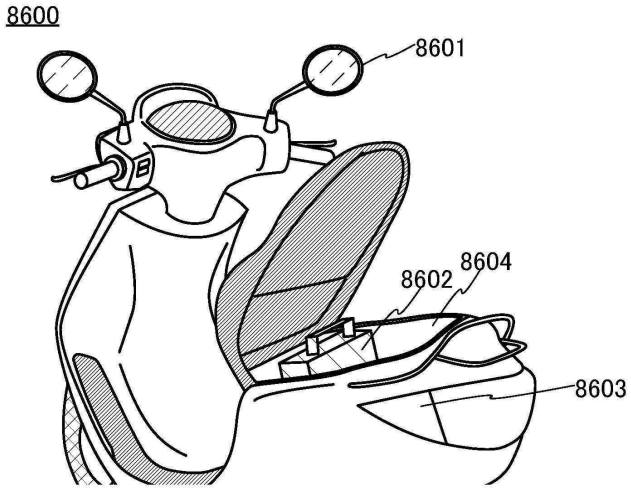
(A)


8400
8406
8401

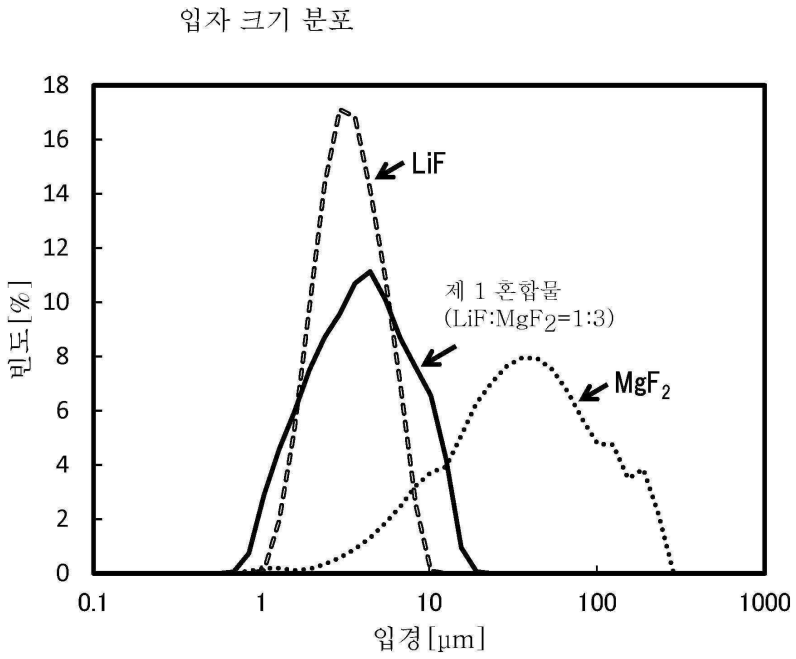
(B)


8021
8022
8500
8025
8024

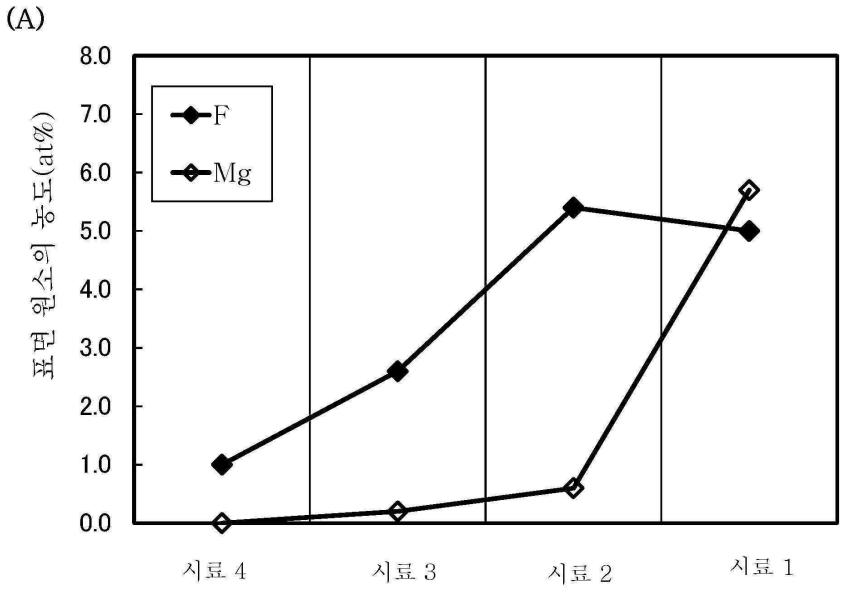
(C)

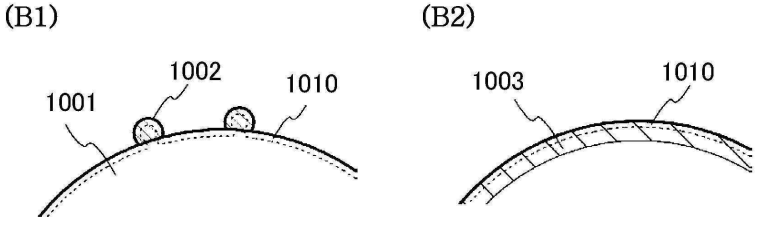

8600
8601
8604
8602
8603

도면29

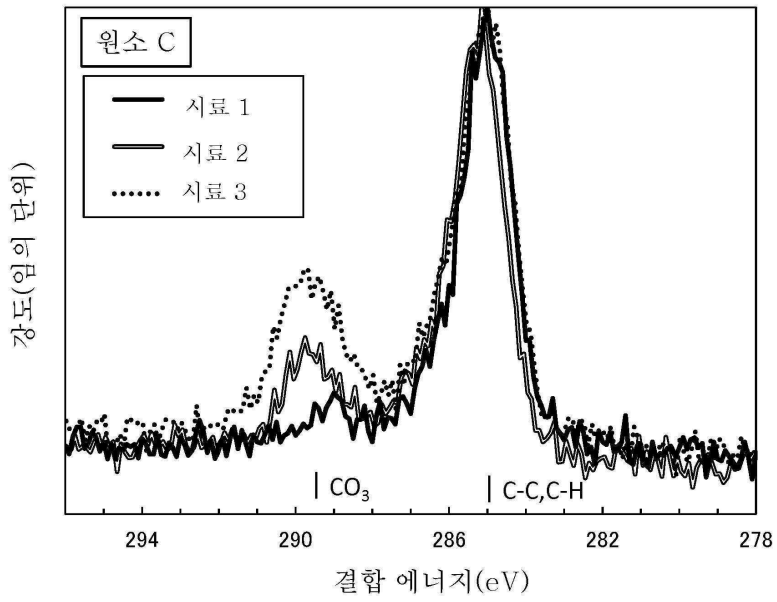

입자 크기 분포
빈도[%]
입경[μm]
LiF
제 1 혼합물
(LiF:MgF2=1:3)
MgF2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0.1
1
10
100
1000

도면30

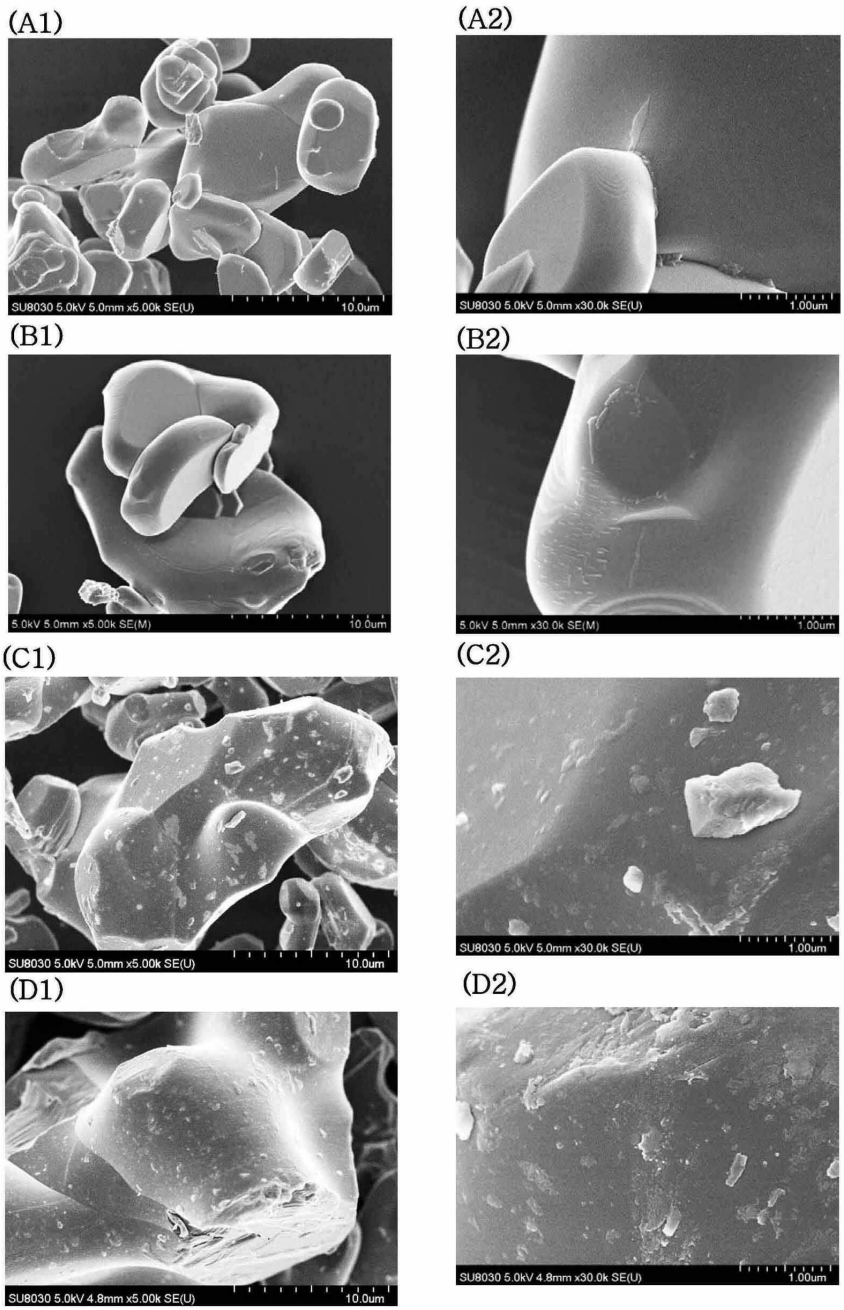

(A)
표면 원소의 농도(at%)
F
Mg
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
시료 4
시료 3
시료 2
시료 1


(B1)
1001
1002
1010
(B2)
1003
1010

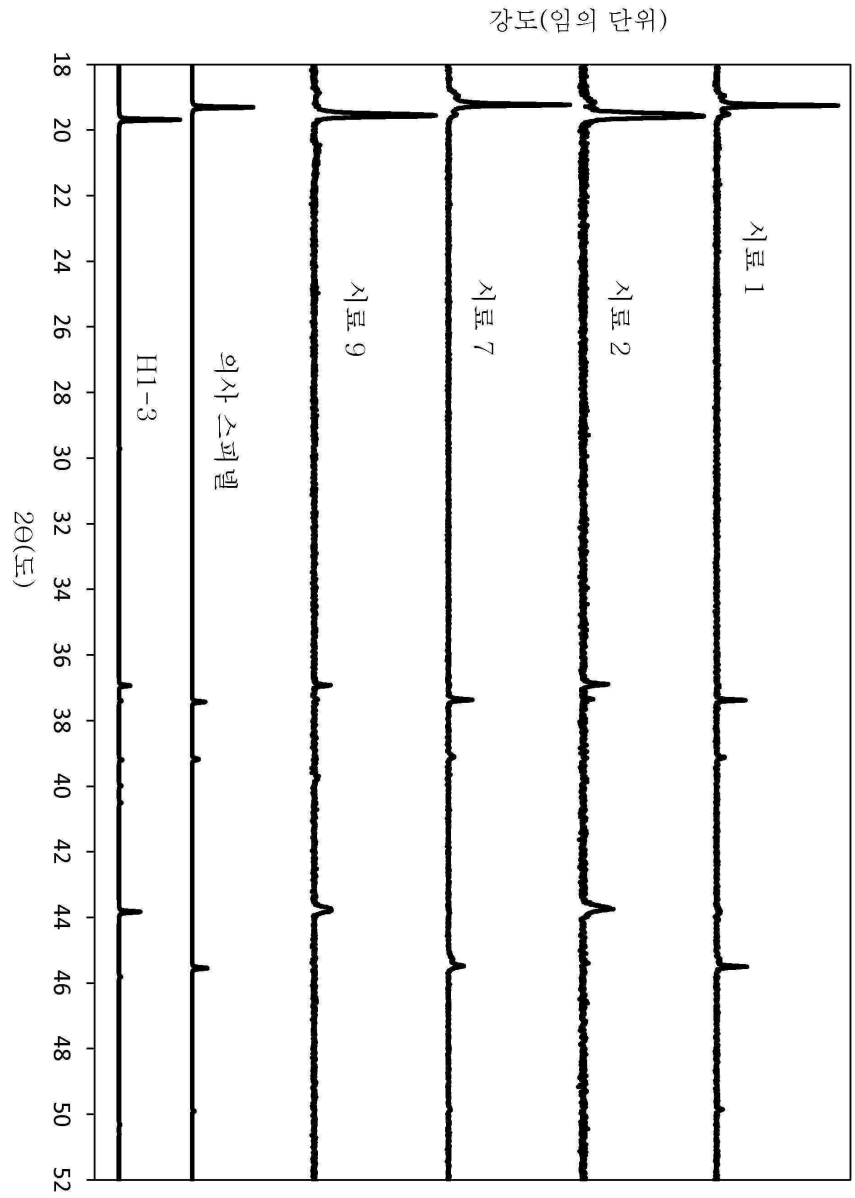
도면31



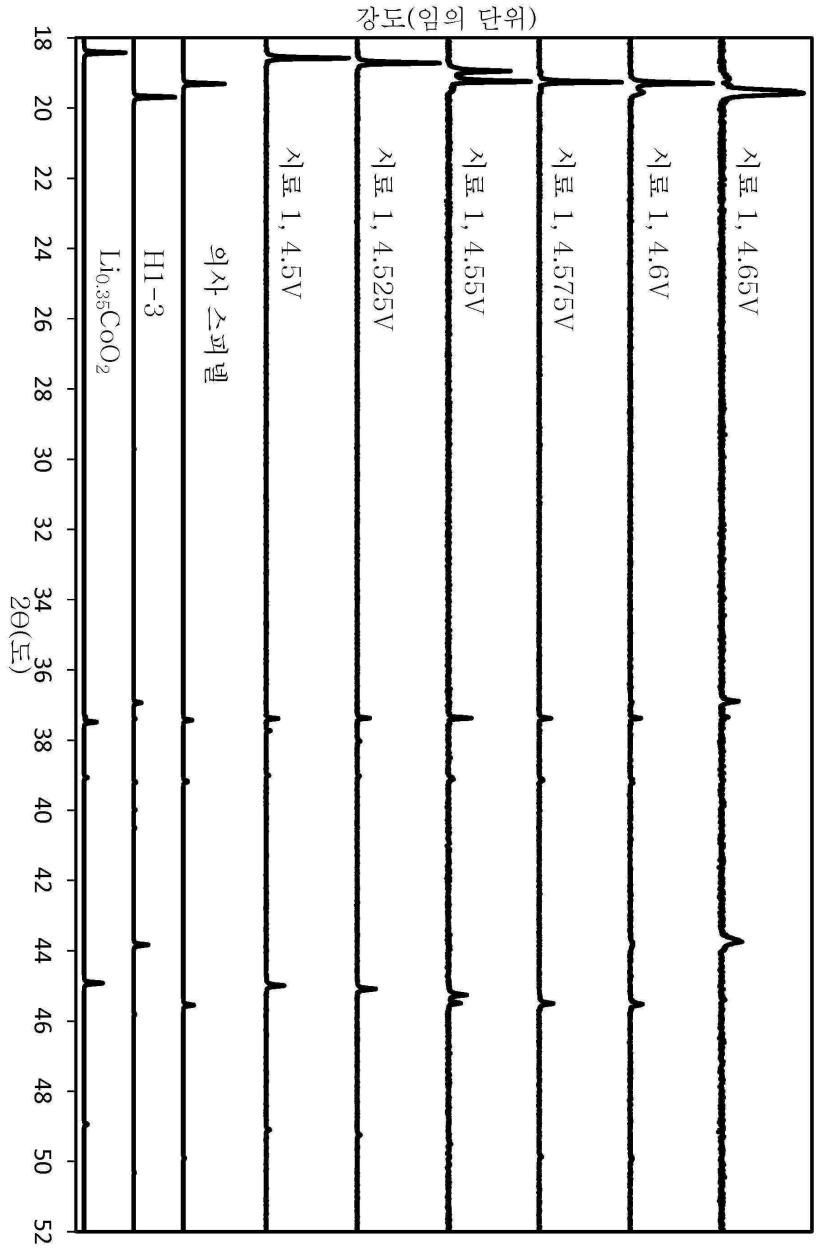
도면32


(A1)
SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um
(A2)
SU8030 5.0kV 5.0mm x30.0k SE(U)
1.00um
(B1)
5.0kV 5.0mm x5.00k SE(M)
10.0um
(B2)
5.0kV 5.0mm x30.0k SE(M)
1.00um
(C1)
SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um
(C2)
SU8030 5.0kV 5.0mm x30.0k SE(U)
1.00um
(D1)
SU8030 5.0kV 4.8mm x5.00k SE(U)
10.0um
(D2)
SU8030 5.0kV 4.8mm x30.0k SE(U)
1.00um

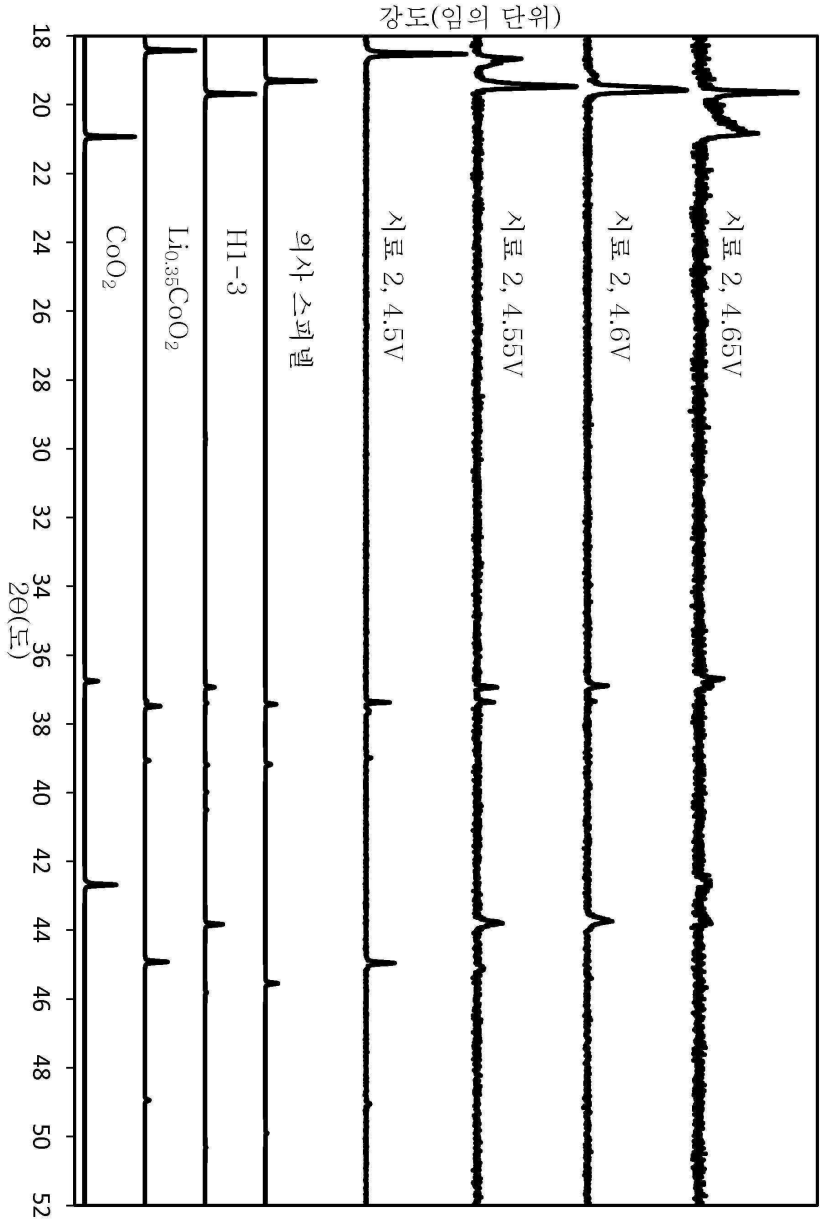
도면33


강도(임의 단위)
시료 1
시료 2
시료 7
시료 9
의사 스퍼넬
H1-3
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ(도)

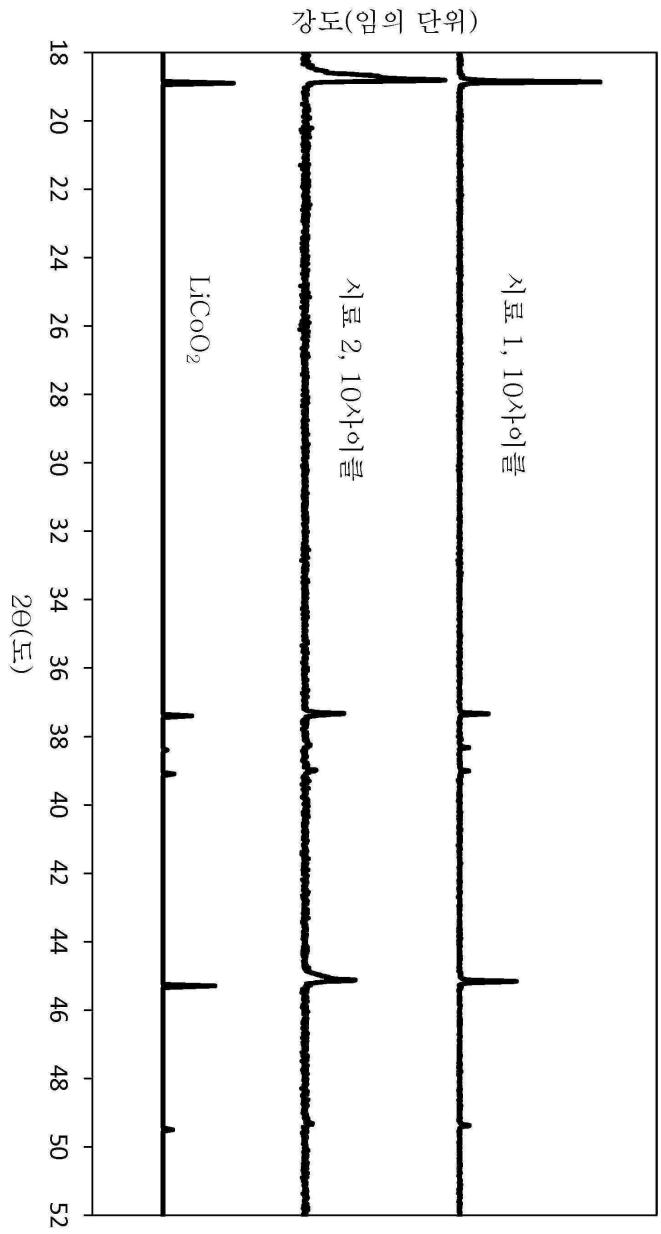
도면34


강도(임의 단위)
시료 1, 4.65V
시료 1, 4.6V
시료 1, 4.575V
시료 1, 4.55V
시료 1, 4.525V
시료 1, 4.5V
의사 스피넬
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2Θ(도)

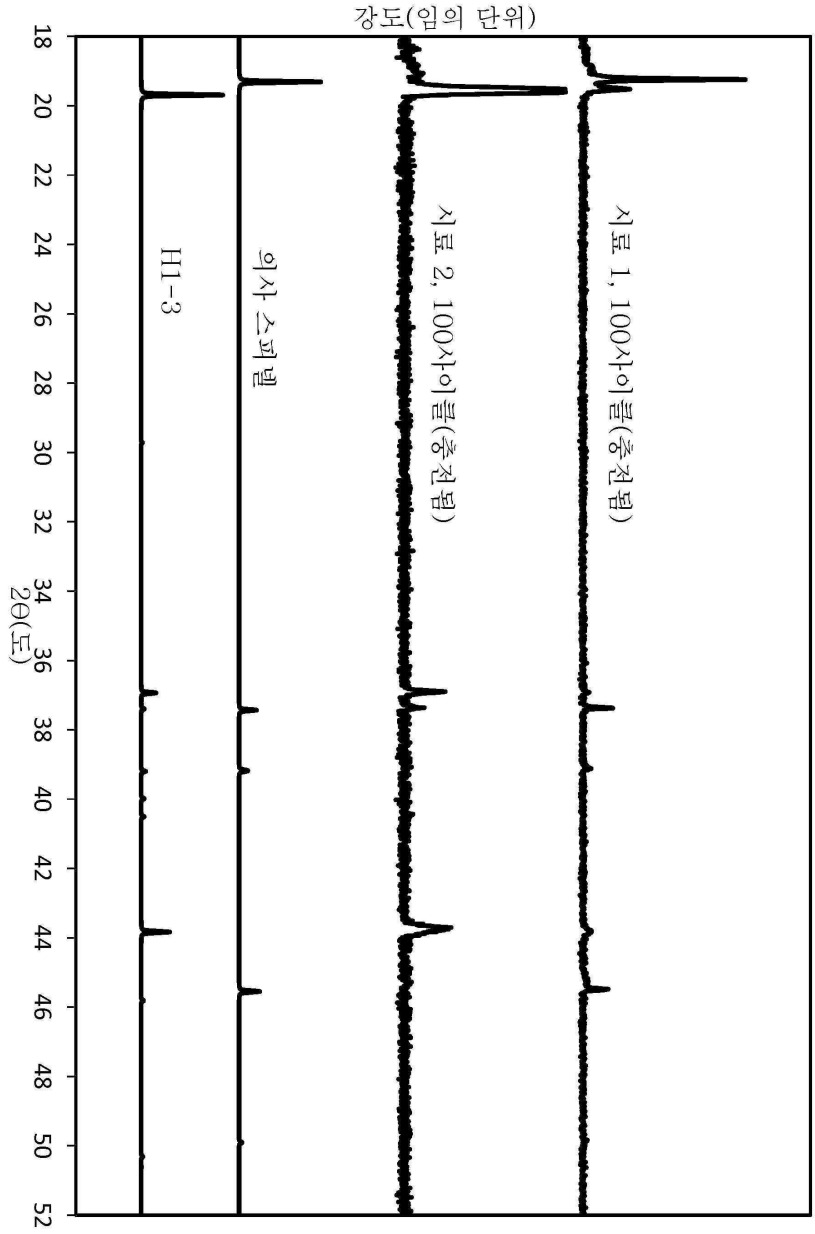
도면35


강도(임의 단위)
2θ(도)
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
CoO2
Li0.35CoO2
H1-3
의사 스피넬
시료 2, 4.5V
시료 2, 4.55V
시료 2, 4.6V
시료 2, 4.65V

도면36

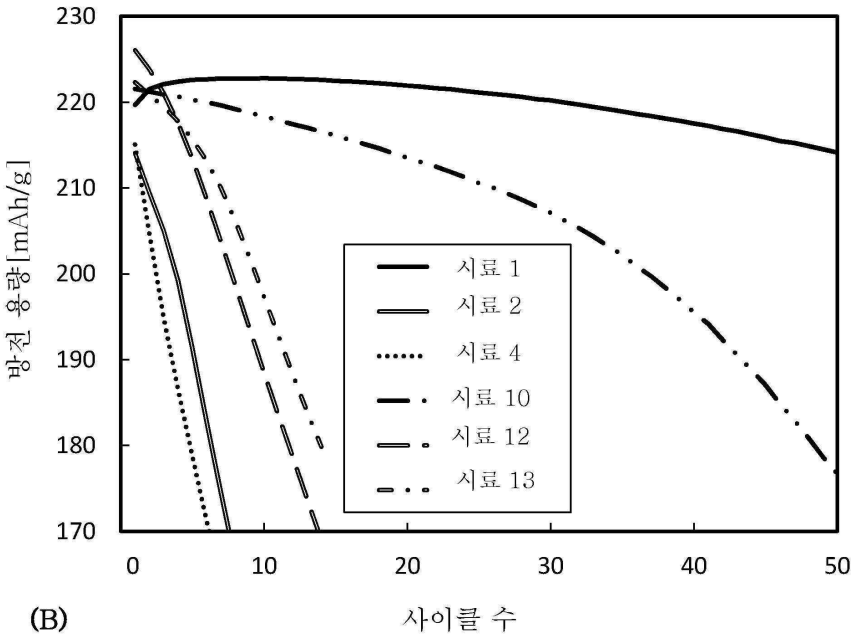

강도(임의 단위)
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ(도)
LiCoO2
시료 2, 10사이클
시료 1, 10사이클

도면37

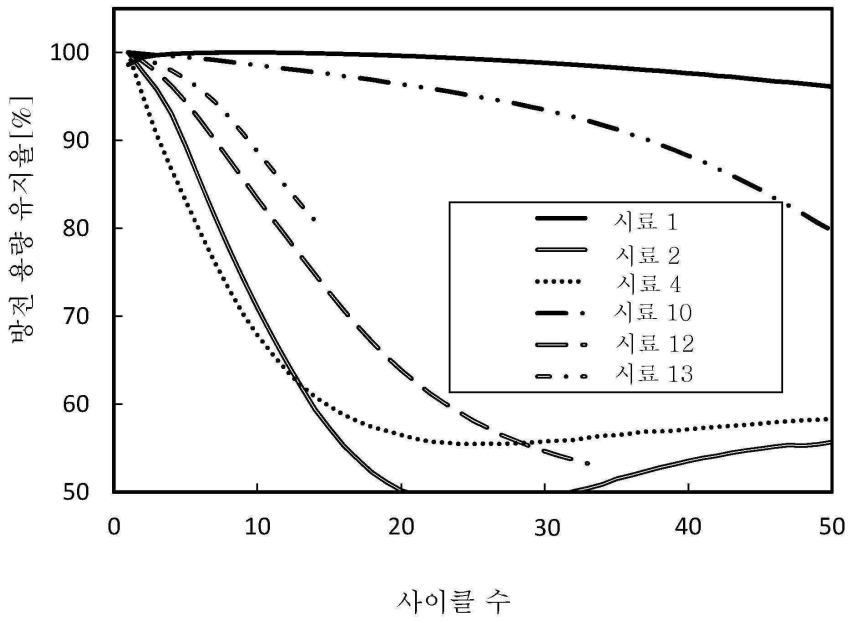

강도(임의 단위)
시료 1, 100사이클(충전됨)
시료 2, 100사이클(충전됨)
의사 스피넬
H1-3
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
2θ(도)

도면38

(A)

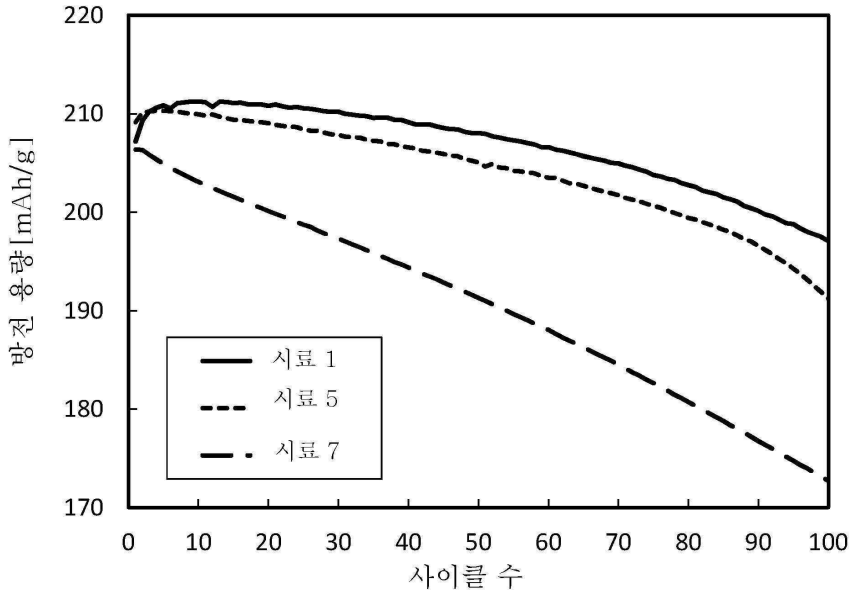

230
220
210
200
190
180
170
방전 용량[mAh/g]
0
10
20
30
40
50
사이클 수
시료 1
시료 2
시료 4
시료 10
시료 12
시료 13

(B)

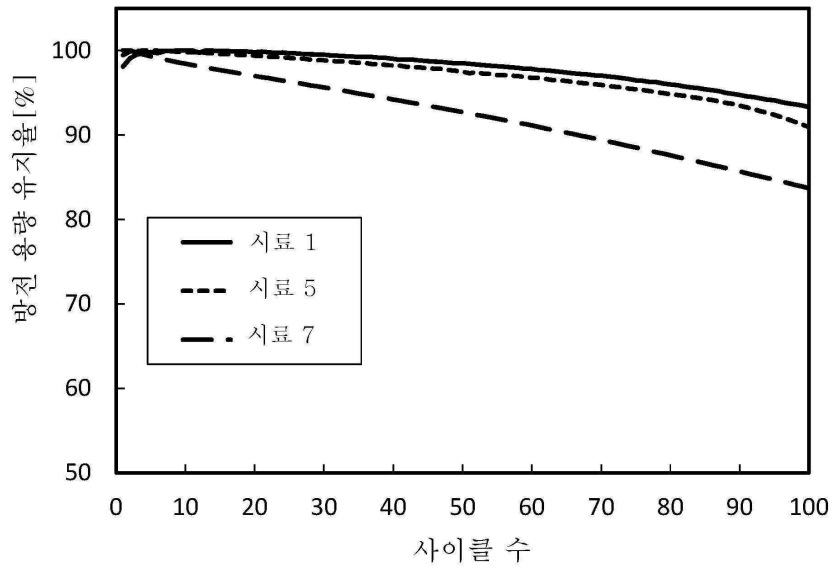

100
90
80
70
60
50
방전 용량 유지율[%]
0
10
20
30
40
50
사이클 수
시료 1
시료 2
시료 4
시료 10
시료 12
시료 13

도면39

(A)

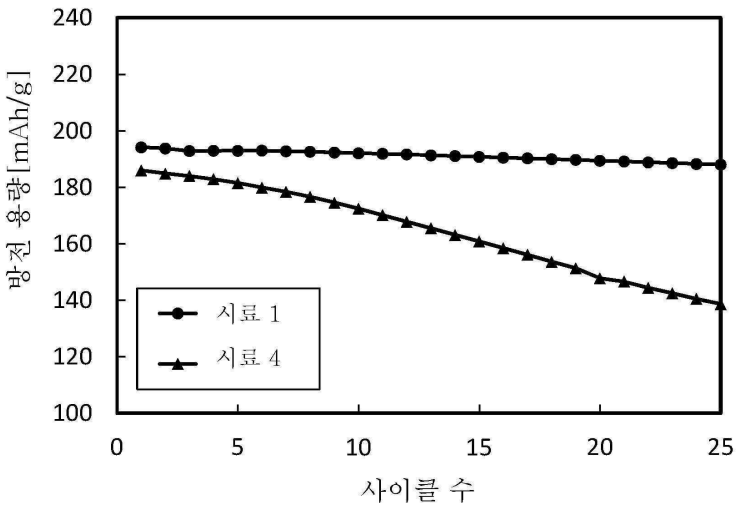

220
210
200
190
180
170
방전 용량[mAh/g]
시료 1
시료 5
시료 7
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클 수

(B)

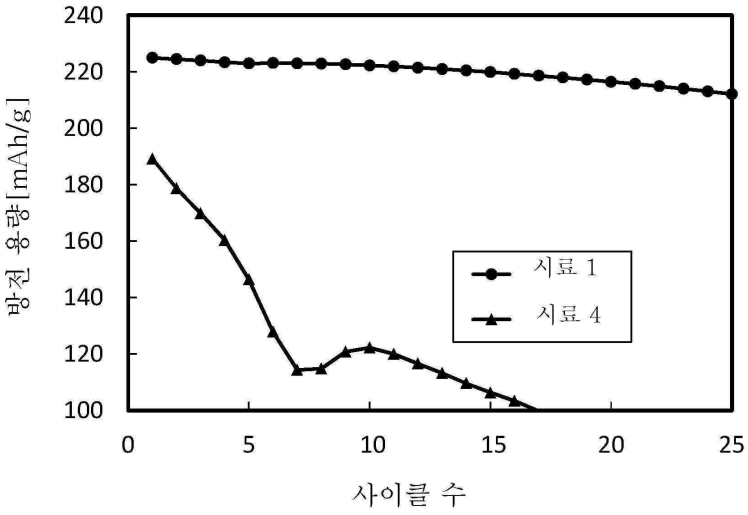

100
90
80
70
60
50
방전 용량 유지율[%]
시료 1
시료 5
시료 7
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클 수

도면40

(A)

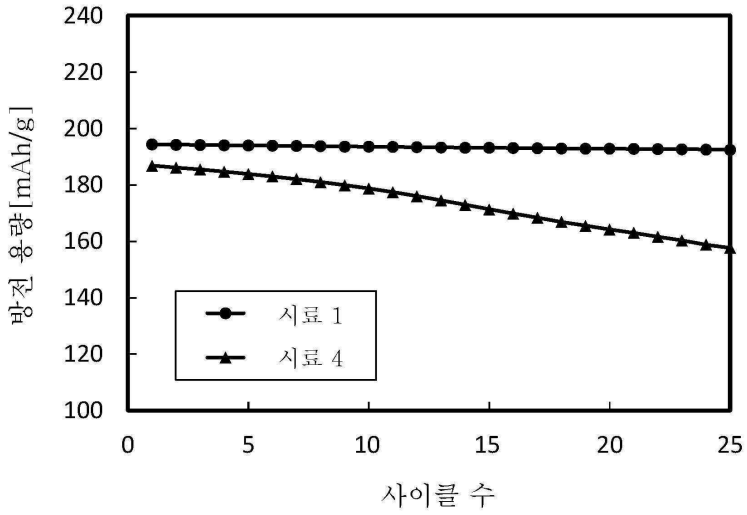

240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
0
5
10
15
20
25
사이클 수
시료 1
시료 4

(B)

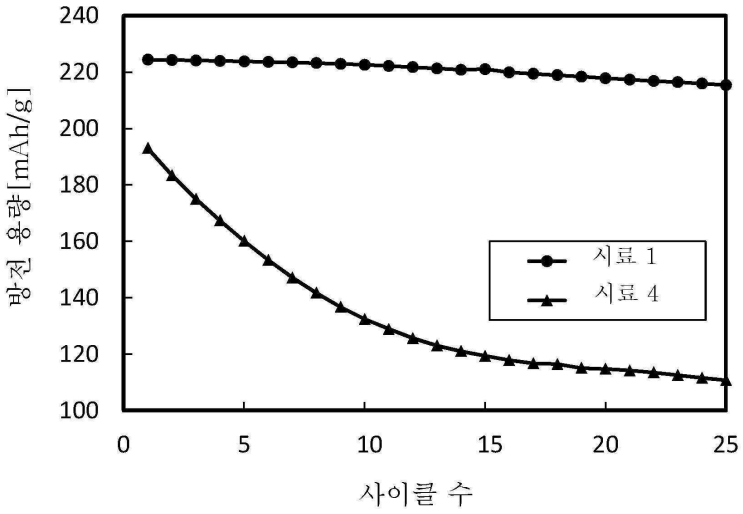

240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
0
5
10
15
20
25
사이클 수
시료 1
시료 4

도면41

(A)

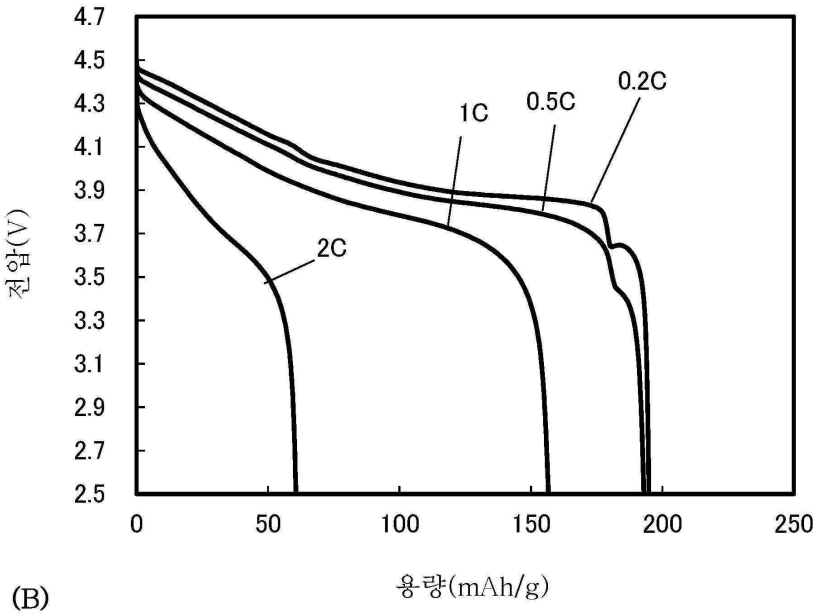

240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
시료 1
시료 4
0
5
10
15
20
25
사이클 수

(B)

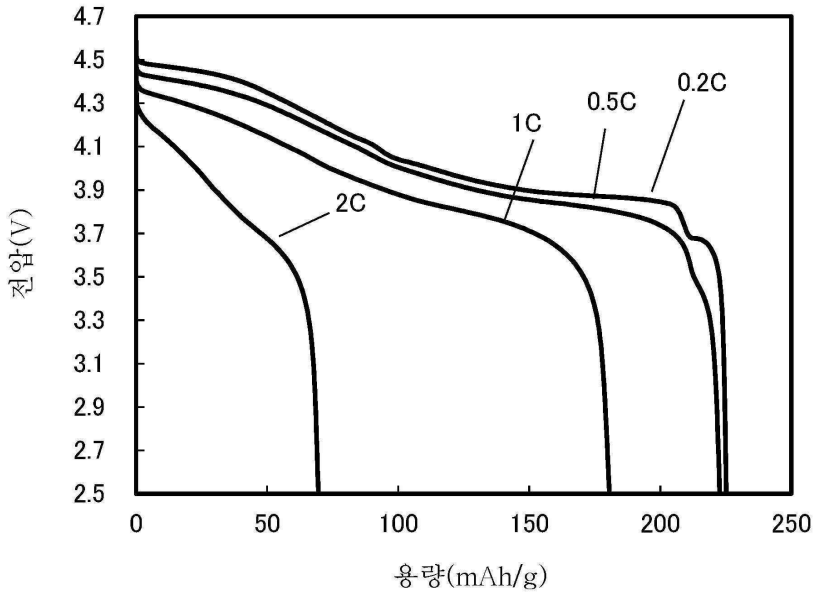

240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
시료 1
시료 4
0
5
10
15
20
25
사이클 수

도면42

(A)

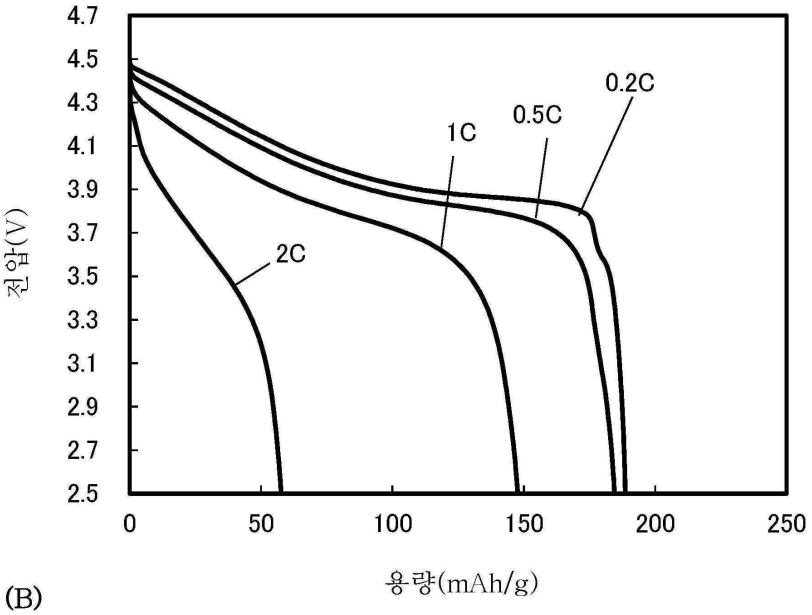

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0
50
100
150
200
250
용량(mAh/g)
1C
0.5C
0.2C
2C

(B)

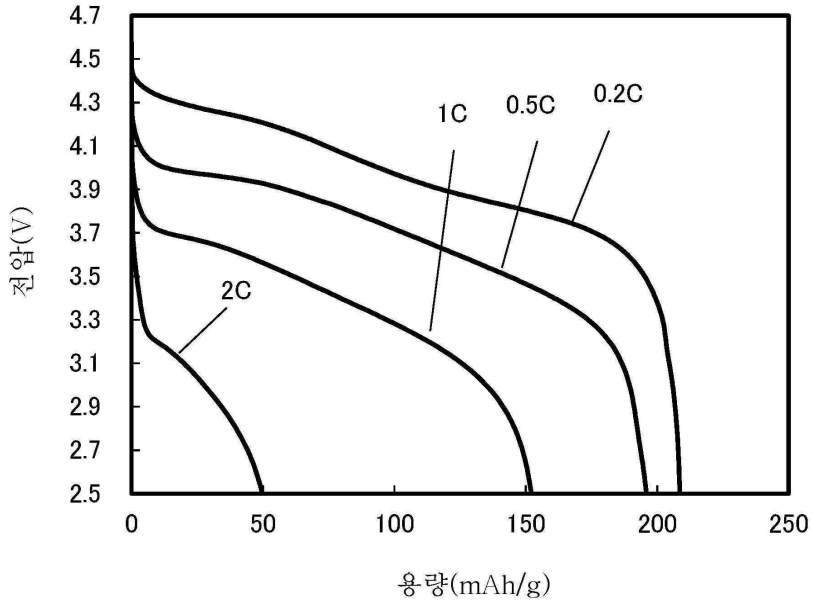

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0
50
100
150
200
250
용량(mAh/g)
1C
0.5C
0.2C
2C

도면43

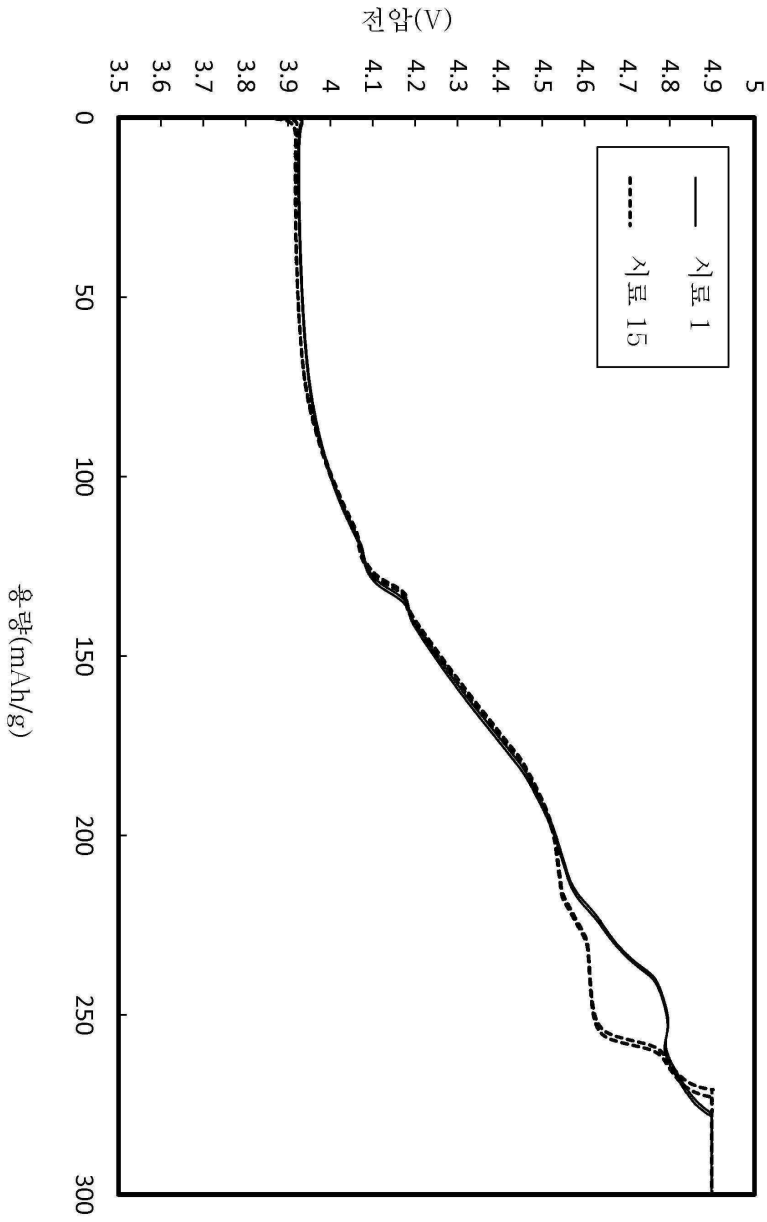
(A)


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0
50
100
150
200
250
용량(mAh/g)
0.2C
0.5C
1C
2C

(B)

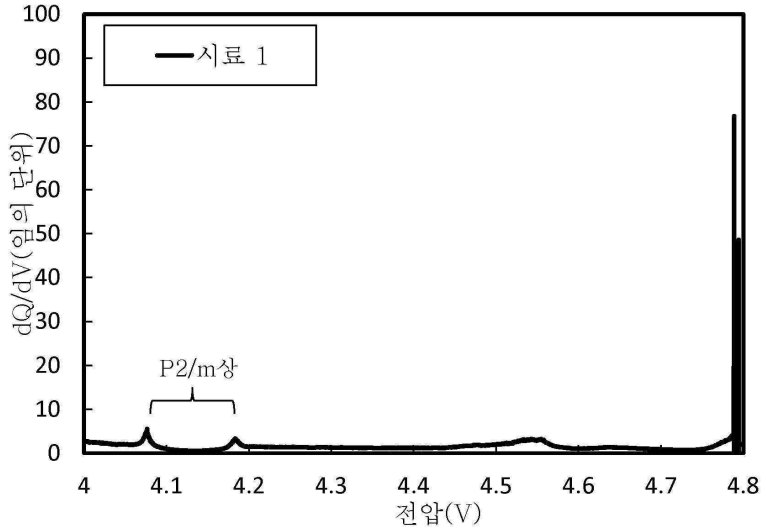

4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0
50
100
150
200
250
용량(mAh/g)
1C
0.5C
0.2C
2C

도면44

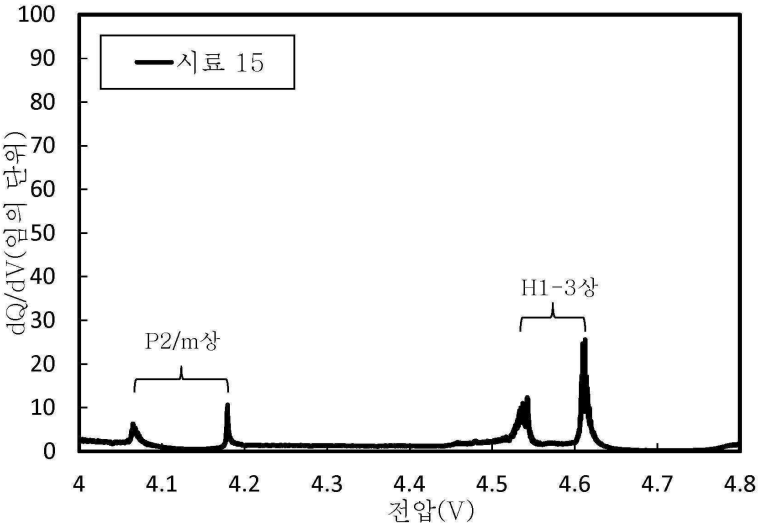

전압(V)
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5
0
50
100
150
200
250
300
용량(mAh/g)
시료 1
시료 15

도면45

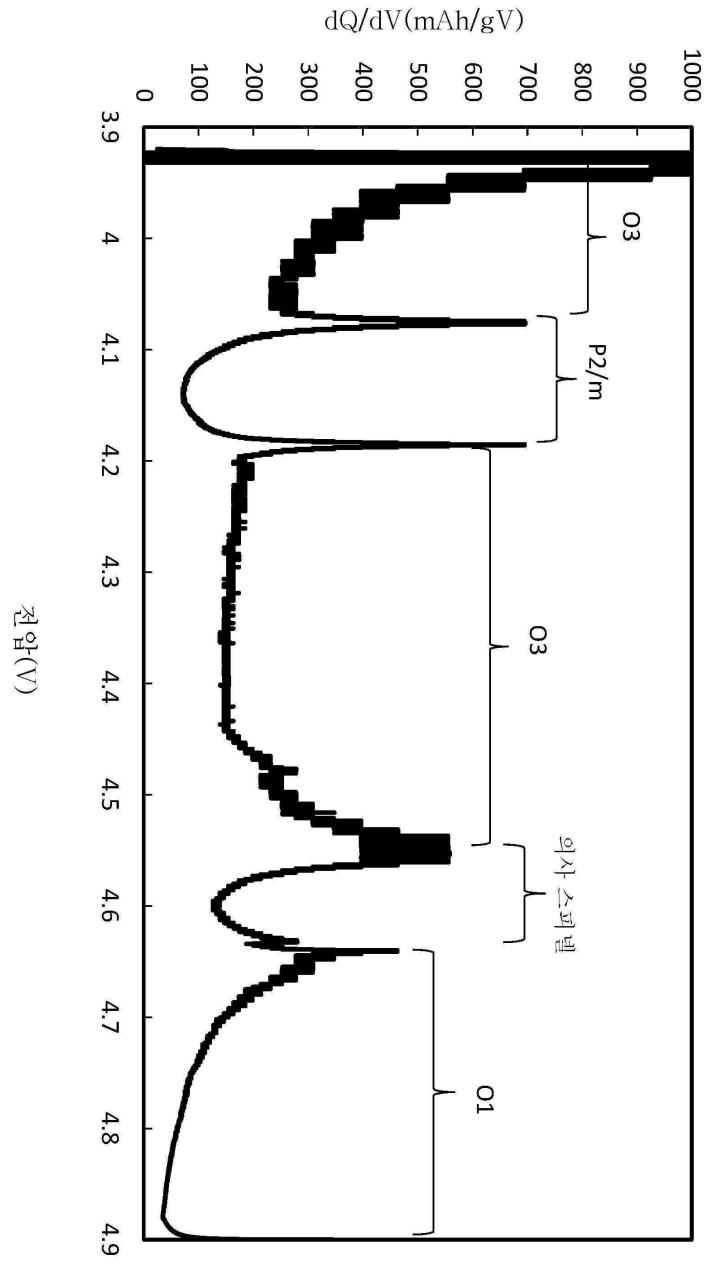
(A)



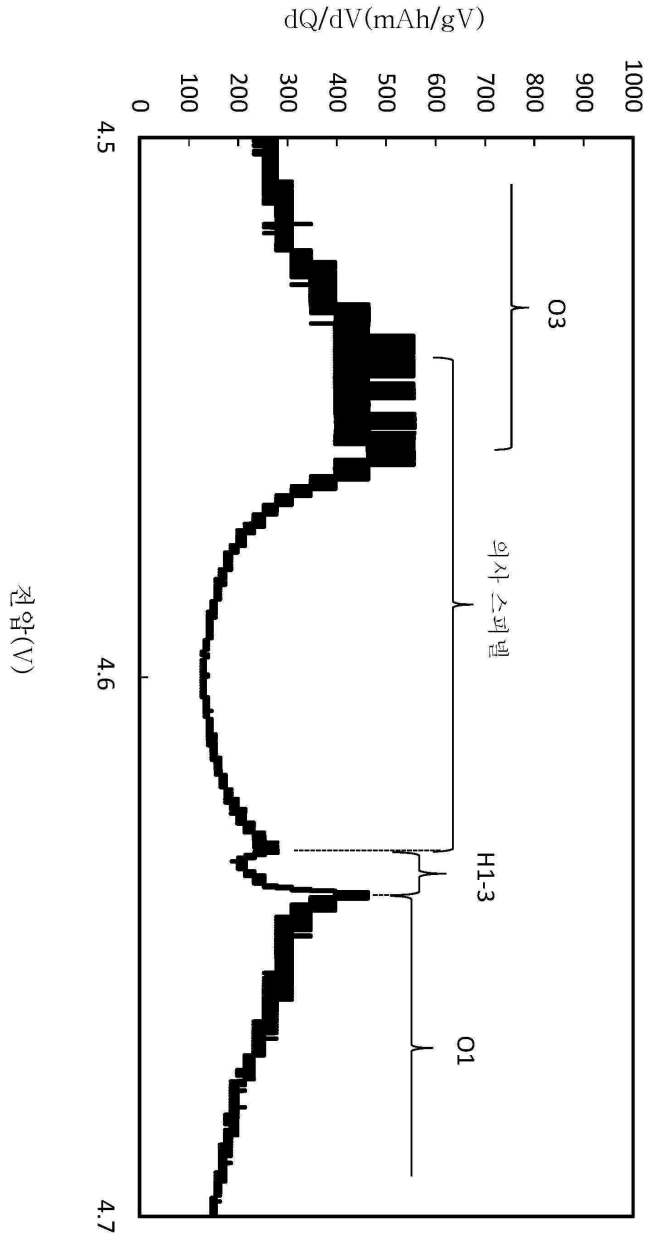
(B)



도면46

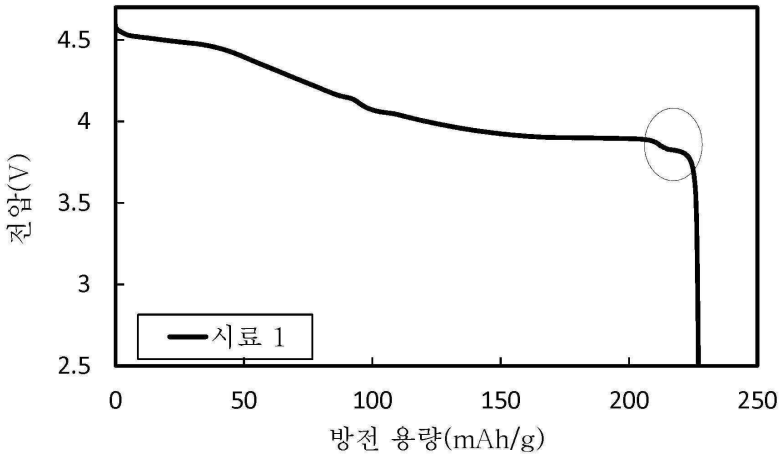

dQ/dV(mAh/gV)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
3.9
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
전압(V)
O3
P2/m
O3
상 스피넬
O1

도면47

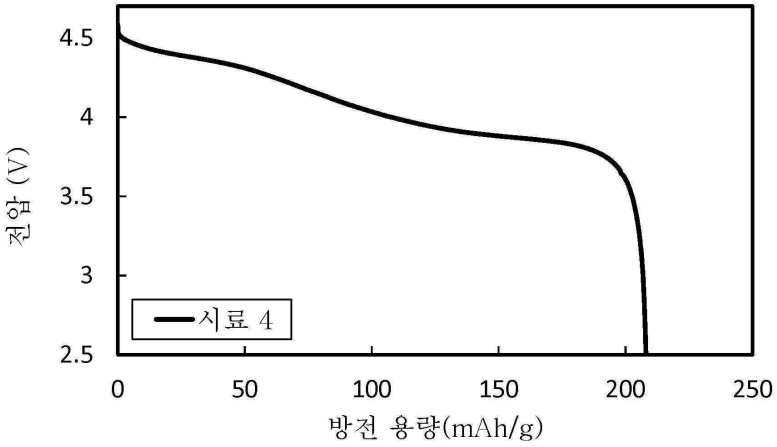

dQ/dV(mAh/gV)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
4.5
4.6
4.7
전압(V)
O3
의사 스피넬
H1-3
O1

도면48

(A)

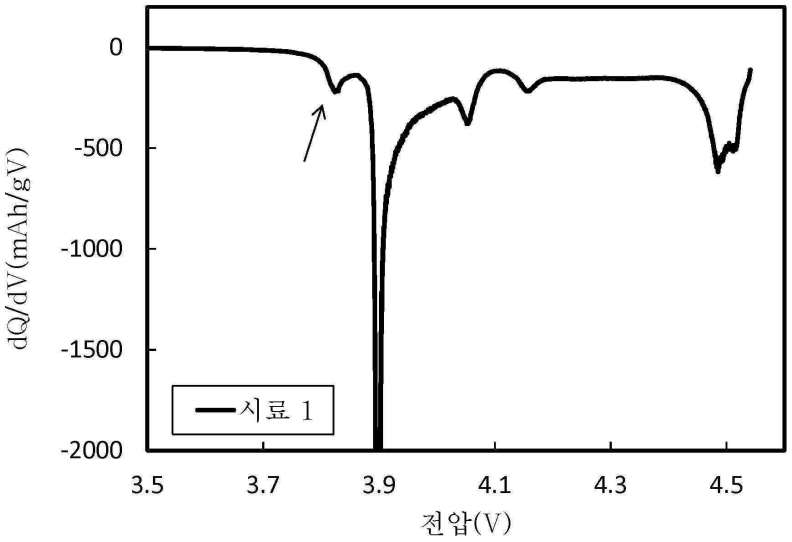

4.5
4
3.5
3
2.5
전압(V)
시료 1
0
50
100
150
200
250
방전 용량(mAh/g)

(B)

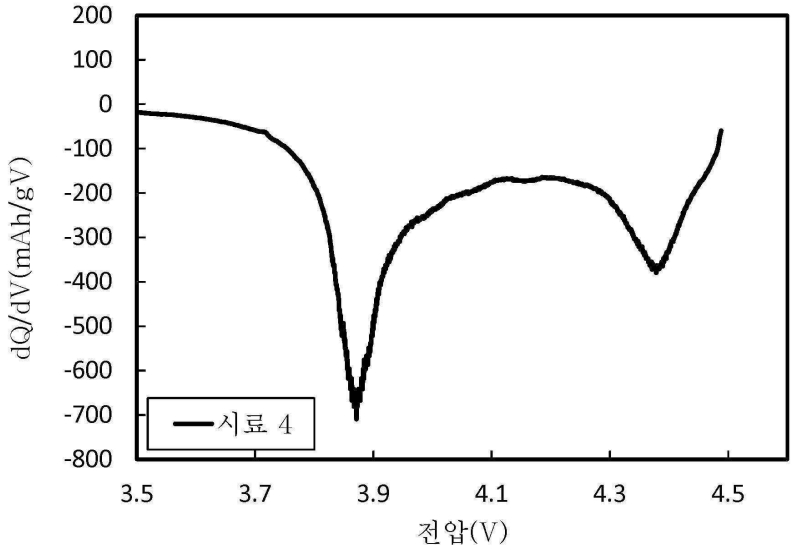

4.5
4
3.5
3
2.5
전압 (V)
시료 4
0
50
100
150
200
250
방전 용량(mAh/g)

도면49

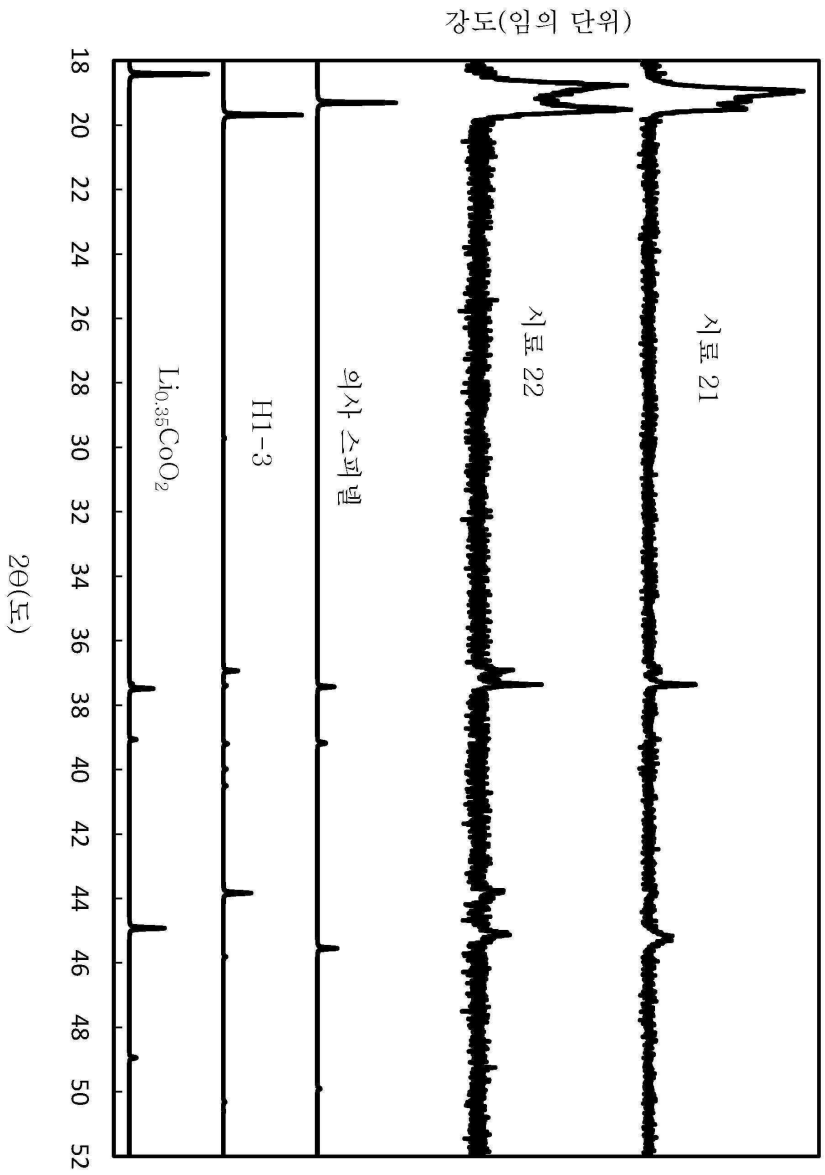
(A)


0
-500
-1000
-1500
-2000
dQ/dV(mAh/gV)
시료 1
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
4.5
전압(V)

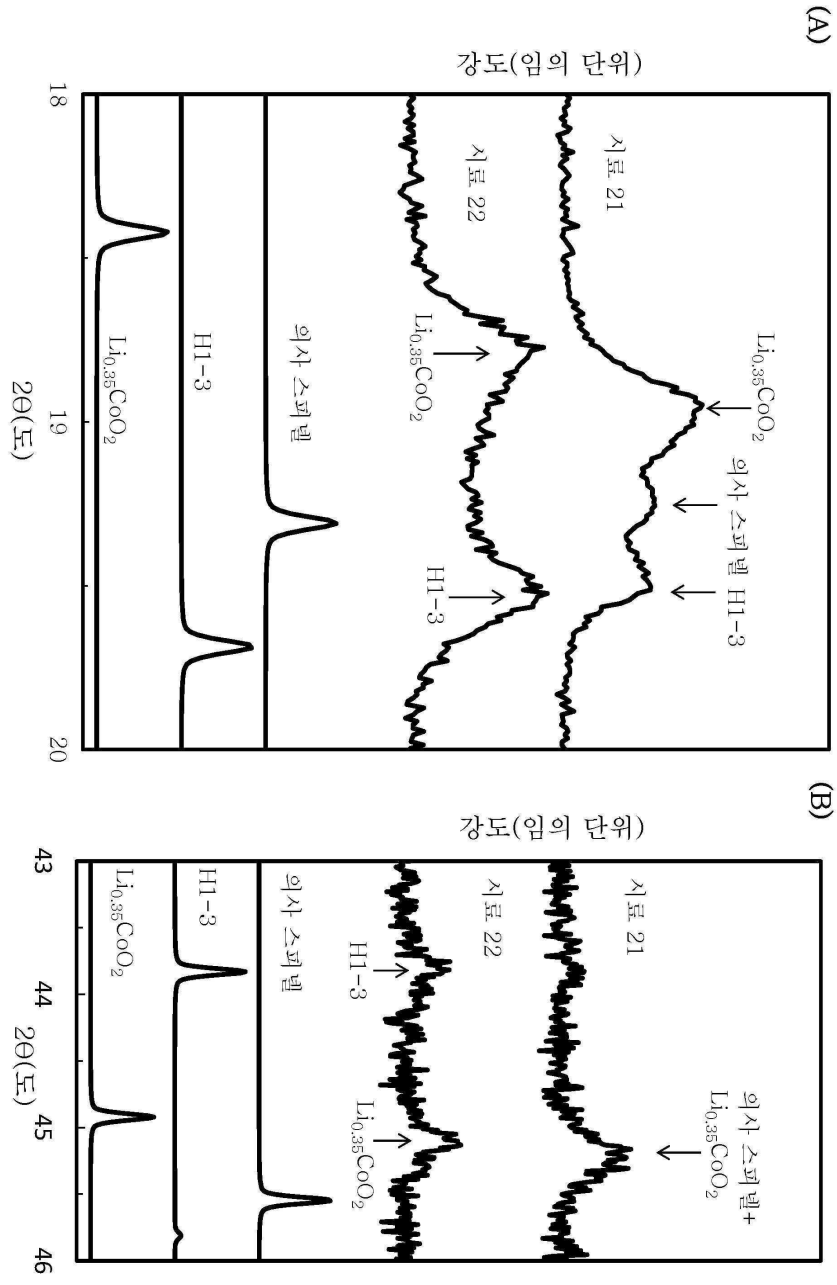
(B)


200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-800
dQ/dV(mAh/gV)
시료 4
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
4.5
전압(V)

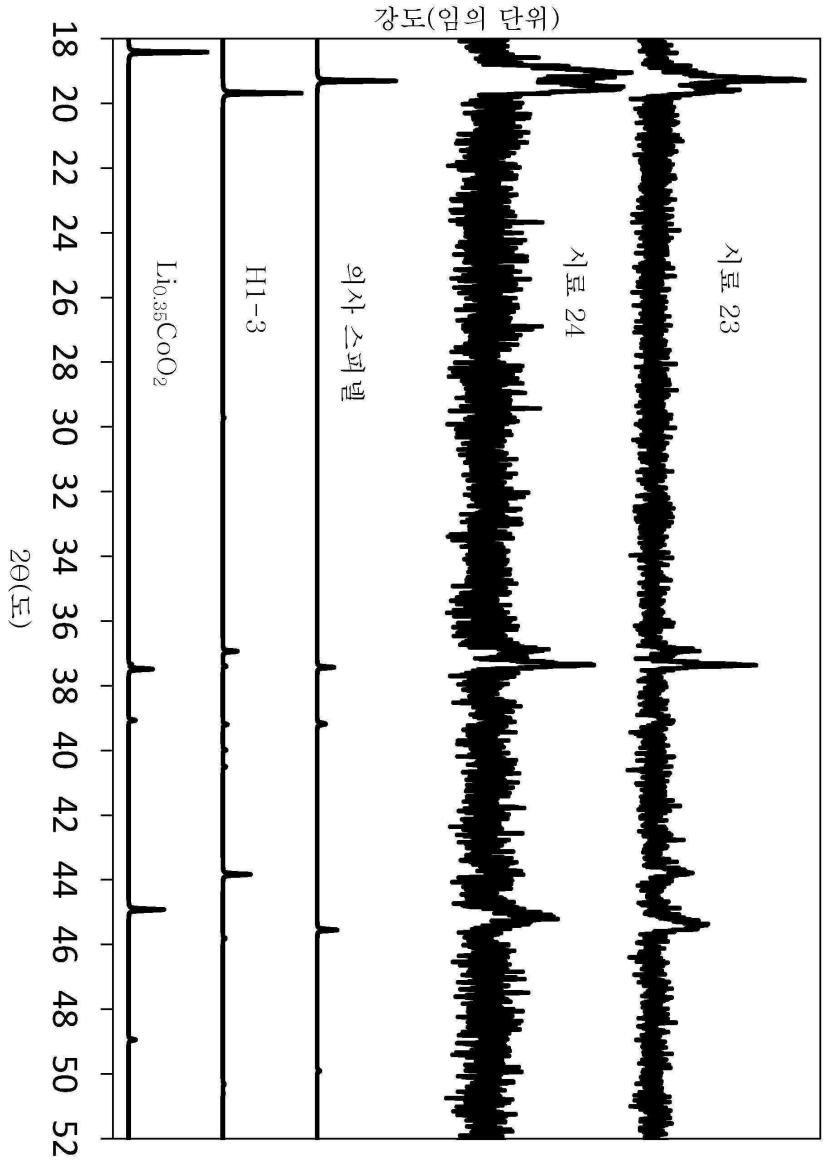
도면50


강도(임의 단위)
시료 21
시료 22
의사 스피넬
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ(도)

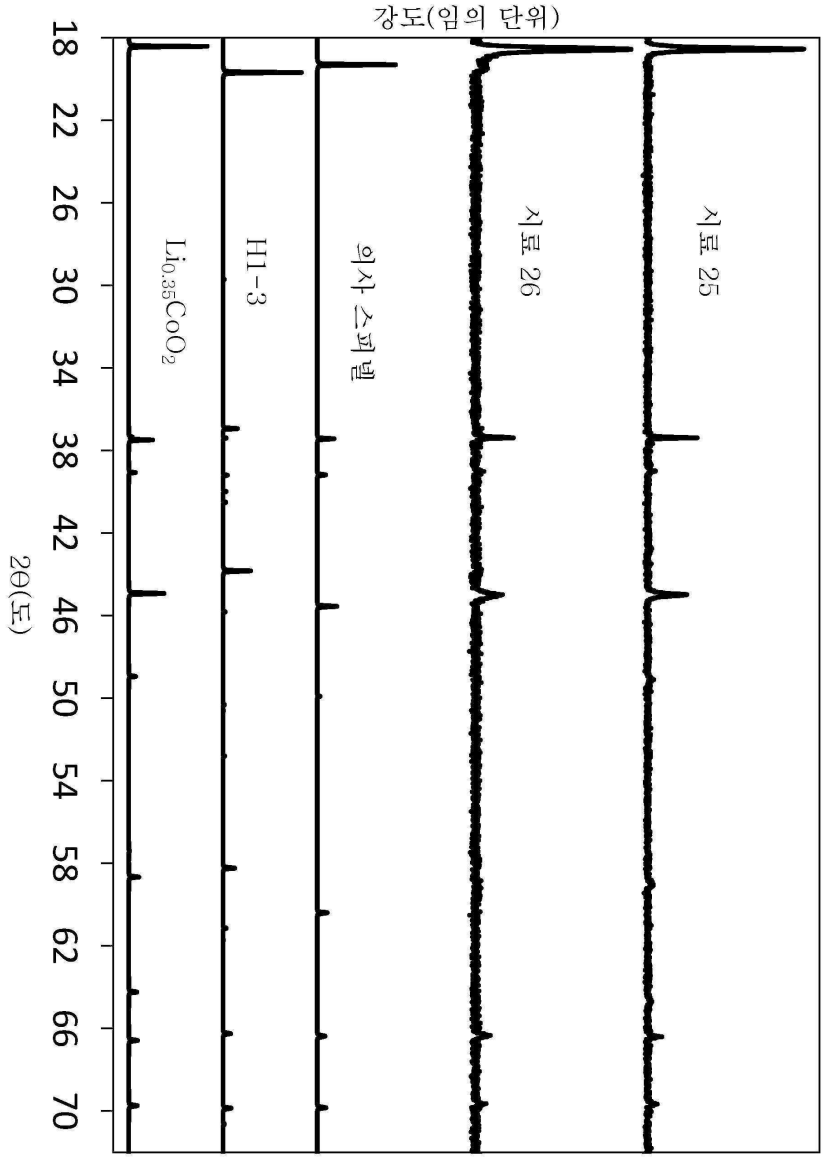
도면51


(A)
강도(임의 단위)
시료 21
시료 22
$Li_{0.35}CoO_2$
의사 스펙트럼 H1-3
H1-3
의사 스펙트럼
18
19
20
2θ(도)
(B)
강도(임의 단위)
시료 21
시료 22
의사 스펙트럼+
$Li_{0.35}CoO_2$
H1-3
의사 스펙트럼
43
44
45
46
2θ(도)

도면52

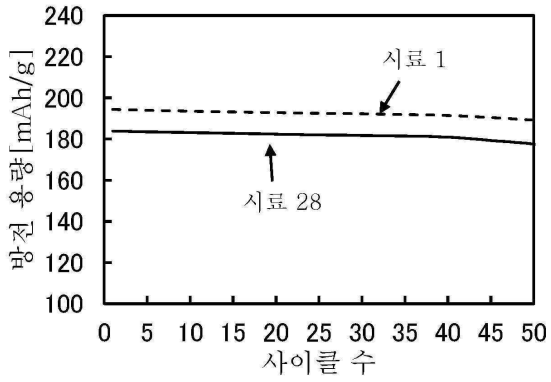

강도(임의 단위)
시료 23
시료 24
의사 스펙트럼
H1-3
$Li_{0.35}CoO_2$
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52
2θ(도)

도면53

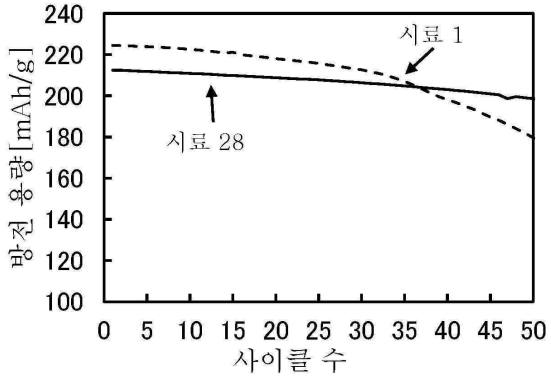

강도(임의 단위)
18
22
26
30
34
38
42
46
50
54
58
62
66
70
2θ(도)
$Li_{0.35}CoO_2$
H1-3
의사 스피넬
시료 26
시료 25

도면54

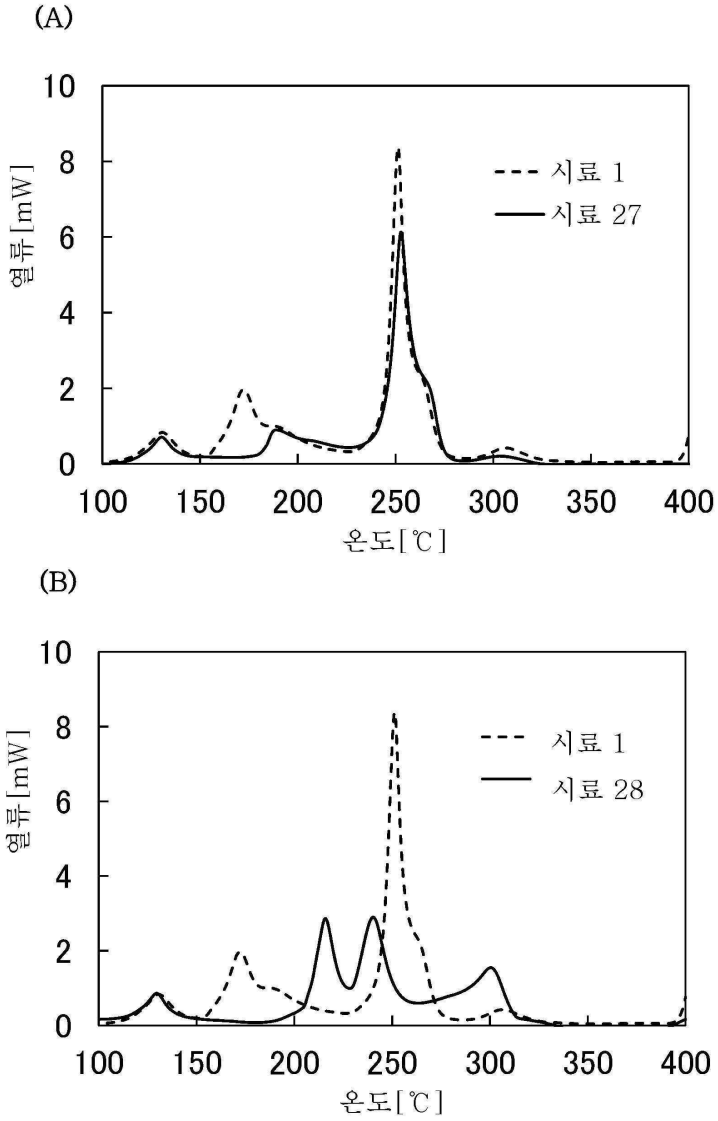
(A)


240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
시료 1
시료 28
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
사이클 수

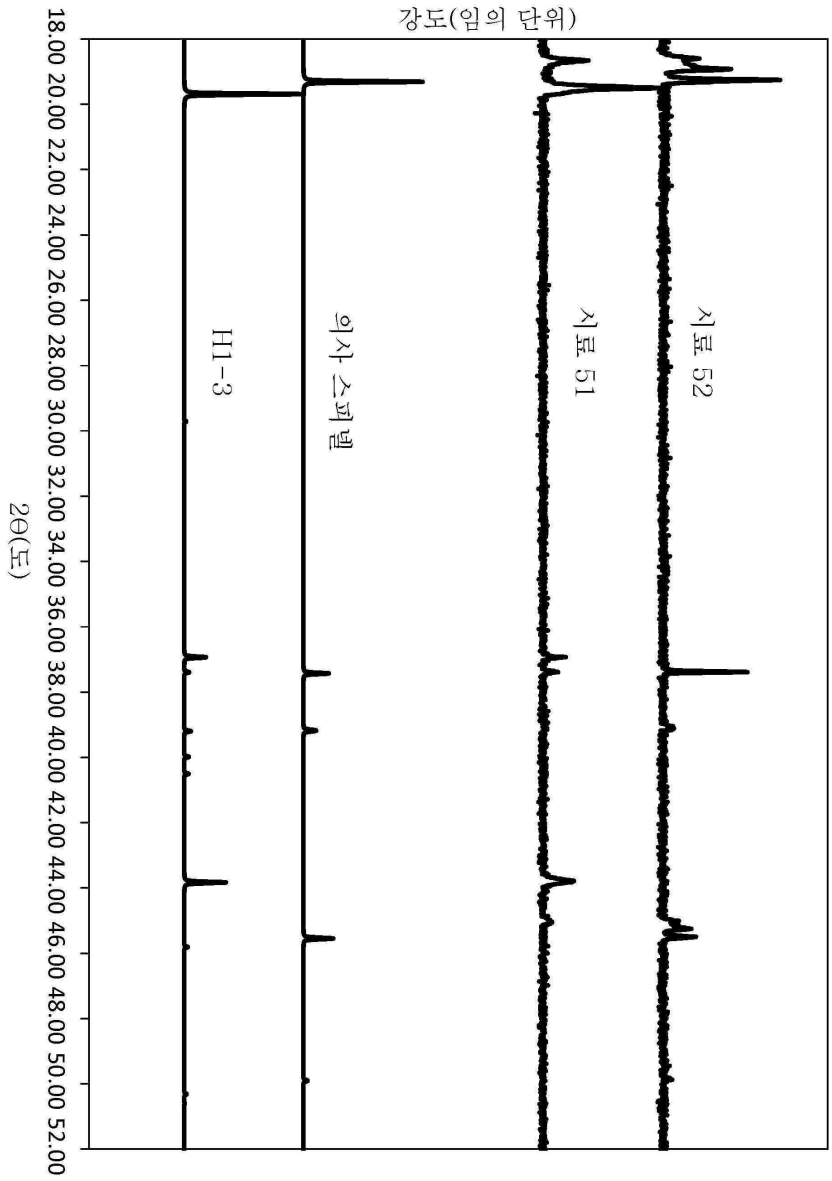
(B)


240
220
200
180
160
140
120
100
방전 용량[mAh/g]
시료 1
시료 28
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
사이클 수

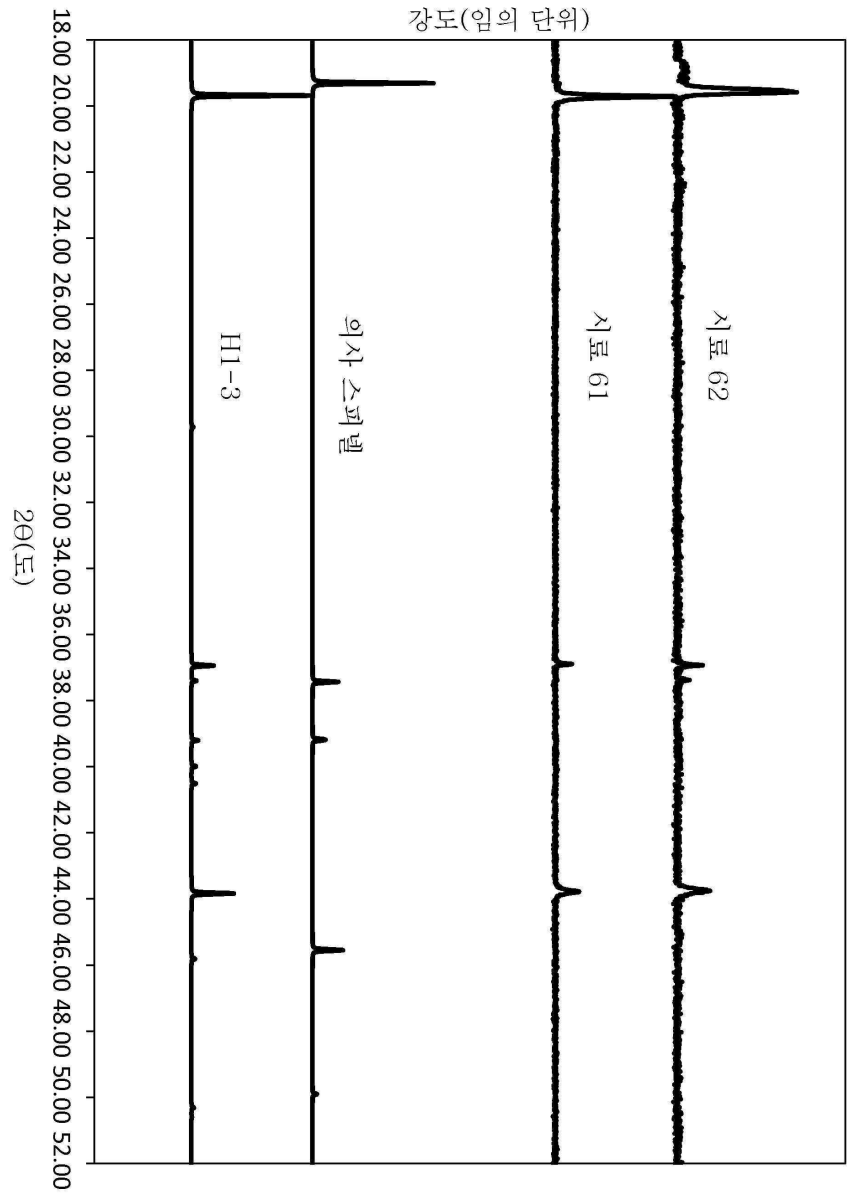
도면55


(A)
10
8
6
4
2
0
열류[mW]
100
150
200
250
300
350
400
온도[℃]
시료 1
시료 27
(B)
10
8
6
4
2
0
열류[mW]
100
150
200
250
300
350
400
온도[℃]
시료 1
시료 28

도면56

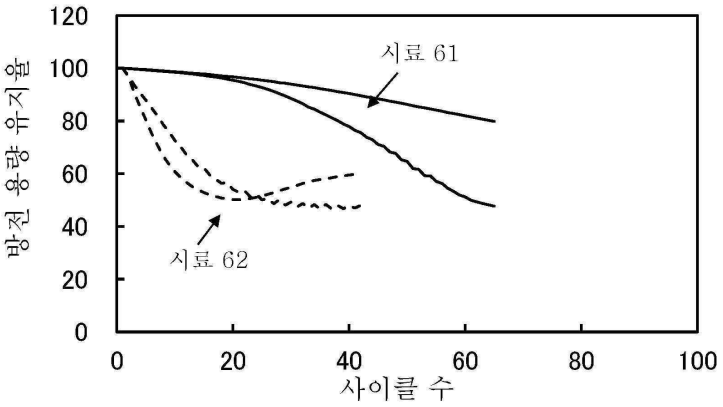

강도(임의 단위)
18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00 42.00 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00
2θ(도)
H1-3
의사 스펙트럼
시료 51
시료 52

도면57

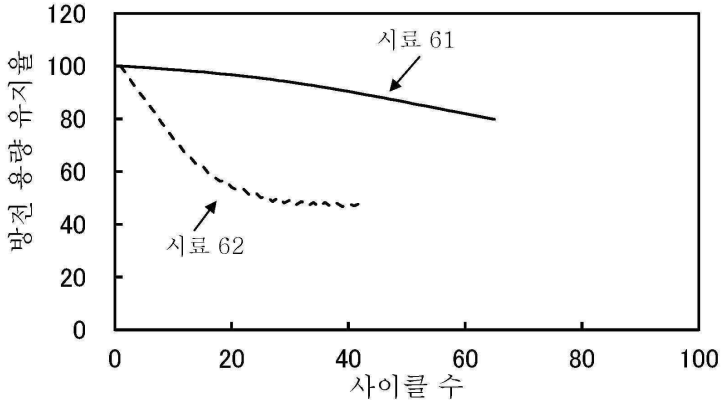

강도(임의 단위)
18.00 20.00 22.00 24.00 26.00 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00 42.00 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00
2θ(도)
H1-3
의사 스피넬
시료 61
시료 62

도면58

(A)


120
100
80
60
40
20
0
방전 용량 유지율
시료 61
시료 62
0
20
40
60
80
100
사이클 수

(B)


120
100
80
60
40
20
0
방전 용량 유지율
시료 61
시료 62
0
20
40
60
80
100
사이클 수