(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0113292
(43) 공개일자 2022년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0014909
(22) 출원일자 2022년02월04일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2021-017119 2021년02월05일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
야마자키 슌페이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
요시타니 유스케
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 22 항

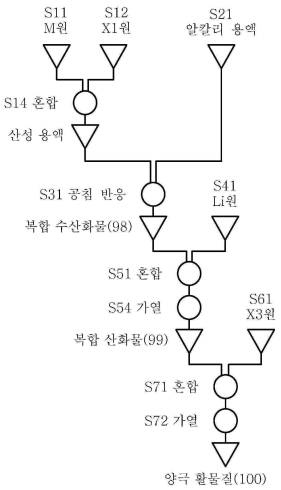
(54) 발명의 명칭 **양극 활물질의 제작 방법, 이차 전지, 및 차량**

(57) 요 약

본 발명은 신규 양극 활물질의 제작 방법을 제공한다.

니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 제 1 첨가 원소를 포함하는 수용액을 혼합하여 산성 용액을 제작하고, 상기 산성 용액과 알칼리 용액을 반응시켜 니켈, 코발트, 망가니즈, 및 제 1 첨가 원소를 포함하는 복합 수산화물을 형성하고, 복합 수산화물과 리튬원을 혼합하고 제 1 가열을 수행하여 복합 산화물을 형성하고, 복합 산화물과 제 2 첨가 원소원을 혼합하고 제 2 가열을 수행하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 제 1 첨가 원소는 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중에서 선택되는 적어도 하나이고, 제 2 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중에서 선택되는 적어도 하나인 양극 활물질의 제작 방법이다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/04 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
히라하라 다카시
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
스즈키 구니히코
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
아베 간타
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 활물질의 제작 방법으로서,

니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 복합 수산화물을 형성하는 단계;

상기 복합 수산화물, 리튬원, 및 제 1 첨가 원소원을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

복합 산화물을 형성하기 위하여 상기 혼합물을 가열하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소원은 제 1 첨가 원소를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소는 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중 적어도 하나인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 첨가 원소는 갈륨이고,

상기 제 1 첨가 원소원은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물을 가열하는 단계는 400℃ 이상 700℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 복합 산화물을 가열하는 단계를 더 포함하고,

상기 복합 산화물을 가열하는 단계는 700℃ 초과 1050℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 5

이차 전지로서,

제 1 항에 따른 방법으로 제작된 상기 양극 활물질을 포함하는, 이차 전지.

청구항 6

차량으로서,

제 5 항에 따른 이차 전지; 및

모터, 브레이크, 및 제어 회로 중 적어도 하나를 포함하는, 차량.

청구항 7

양극 활물질의 제작 방법으로서,

니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 복합 수산화물을 형성하는 단계;

상기 복합 수산화물 및 리튬원을 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계;

복합 산화물을 형성하기 위하여 상기 제 1 혼합물을 가열하는 단계;

상기 복합 산화물 및 제 1 첨가 원소원을 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 제 2 혼합물을 가열하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소원은 제 1 첨가 원소를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중 적어도 하나인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 혼합물을 가열하는 단계는 750℃ 초과 850℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물을 가열하는 단계는 400℃ 이상 700℃ 이하의 온도에서 수행되고 나서 700℃ 초과 1050℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 첨가 원소는 갈륨이고,

상기 제 1 첨가 원소를 포함하는 화합물은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 11

이차 전지로서,

제 7 항에 따른 방법으로 제작된 상기 양극 활물질을 포함하는, 이차 전지.

청구항 12

차량으로서,

제 11 항에 따른 이차 전지; 및

모터, 브레이크, 및 제어 회로 중 적어도 하나를 포함하는, 차량.

청구항 13

양극 활물질의 제작 방법으로서,

니켈, 코발트, 망가니즈, 및 제 1 첨가 원소를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 망가니즈, 및 상기 제 1 첨가 원소를 포함하는 복합 수산화물을 형성하는 단계;

상기 복합 수산화물 및 리튬원을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

복합 산화물을 형성하기 위하여 상기 혼합물을 가열하는 단계; 및

상기 복합 산화물을 가열하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중 적어도 하나인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 혼합물을 가열하는 단계는 400℃ 이상 700℃ 이하의 온도에서 수행되고,

상기 복합 산화물을 가열하는 단계는 700℃ 초과 1050℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 15

이차 전지로서,

제 13 항에 따른 방법으로 제작된 상기 양극 활물질을 포함하는, 이차 전지.

청구항 16

차량으로서,

제 15 항에 따른 이차 전지; 및

모터, 브레이크, 및 제어 회로 중 적어도 하나를 포함하는, 차량.

청구항 17

양극 활물질의 제작 방법으로서,

니켈, 코발트, 망가니즈, 및 제 1 첨가 원소를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 망가니즈, 및 상기 제 1 첨가 원소를 포함하는 복합 수산화물을 형성하는 단계;

상기 복합 수산화물 및 리튬원을 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계;

복합 산화물을 형성하기 위하여 상기 제 1 혼합물을 가열하는 단계;

상기 복합 산화물 및 제 2 첨가 원소원을 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 제 2 혼합물을 가열하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 첨가 원소는 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중 적어도 하나이고,

상기 제 2 첨가 원소원은 제 2 첨가 원소를 포함하고,

상기 제 2 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중 적어도 하나인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 제 2 혼합물을 가열하는 단계는 750℃ 초과 850℃ 이하의 온도에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 첨가 원소는 갈륨이고,

제 1 첨가 원소원은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염이고,

상기 제 2 첨가 원소는 칼슘이고,

상기 제 2 첨가 원소원은 탄산 칼슘 또는 플루오린화 칼슘인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 제 1 첨가 원소는 알루미늄이고,

상기 제 2 첨가 원소는 칼슘인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 21

이차 전지로서,

제 17 항에 따른 방법으로 제작된 상기 양극 활물질을 포함하는, 이차 전지.

청구항 22

차량으로서,

제 21 항에 따른 이차 전지; 및

모터, 브레이크, 및 제어 회로 중 적어도 하나를 포함하는, 차량.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 또는 전자 기기, 혹은 이들의 제작 방법에 관한 것이다. 특히 본 발명의 일 형태는 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 고출력, 고용량인 리튬 이온 이차 전지의 수요가 급속히 확대되고 있고, 반복적으로 이용 가능한 에너지원으로서 리튬 이온 이차 전지는 현대 사회에 있어서 불가결한 것이 되었다.

[0003] 특히 휴대 가능한 전자 기기용 리튬 이온 이차 전지로서는, 중량당 방전 용량이 크고 충방전 특성이 우수한 것이 요구되고 있다. 이러한 요구에 응하기 위하여, 리튬 이온 이차 전지에 포함되는 양극 활물질의 개량이 활발하다. 예를 들어 특허문헌 1에는 충방전 특성이 우수한 양극 활물질이 개시(開示)되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 리튬 이온 이차 전지 및 이에 사용되는 양극 활물질은 용량, 사이클 특성, 충방전 특성, 신뢰성, 안전성, 또는 비용과 같은 다양한 면에서 개선이 요구되고 있다.

[0005] 상기를 고려하여, 본 발명의 일 형태는 열화가 적은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 비용이 낮은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 전이 금속으로서의 니켈의 비율이 높은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 충방전 특성이 높은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 안전성이 높은 이차 전지 및 그 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 신규 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0006] 또한 상기 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터 상기 과제 외의 과제를 추출할 수 있다. 그리고 본 발명의 일 형태는 상기 과제 모두를 해결할 필요는 없으며, 적어도 어느 하나의 과제를 해결하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 형태에서는 첨가 원소를 포함하는 양극 활물질을 제작하기로 하였다. 첨가 원소는 양극 활물질의 전구체가 되는 복합 수산화물을 제작할 때 첨가하여도 좋다. 또한 전구체와 리튬원을 혼합할 때 첨가하여도 좋다. 또한 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물을 제작한 후에, 첨가 원소를 첨가하여도 좋다. 또한 이들 단계 중 복수의 단계에서 첨가 원소를 첨가하여도 좋다.

[0008] 본 발명의 일 형태는 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 복합 수산화물을 형성하고, 복합 수산화물과, 리튬원과, 제 1 첨가 원소원을 혼합하고 가열하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 제 1 첨가 원소는 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린

중에서 선택되는 적어도 하나인 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0009] 상기에서, 제 1 첨가 원소는 갈륨이고, 제 1 첨가 원소원은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염인 것이 바람직하다.

[0010] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 알칼리 용액을 반응시켜, 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 복합 수산화물을 형성하고, 복합 수산화물과 리튬원을 혼합하고 제 1 가열을 수행하여 복합 산화물을 형성하고, 복합 산화물과 제 1 첨가 원소원을 혼합하고 제 2 가열을 수행하는 양극 활물질의 제조 방법이고, 제 1 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중에서 선택되는 적어도 하나인 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0011] 상기에서, 제 2 가열은 750℃ 초과 850℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0012] 또한 상기에서, 제 1 첨가 원소는 갈륨이고, 제 1 첨가 원소를 포함하는 화합물은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염인 것이 바람직하다.

[0013] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 포함하는 수용액과, 제 1 첨가 원소를 포함하는 수용액을 혼합하여 산성 용액을 제작하고, 산성 용액과 알칼리 용액을 반응시켜 니켈, 코발트, 망가니즈, 및 제 1 첨가 원소를 포함하는 복합 수산화물을 형성하고, 복합 수산화물과 리튬원을 혼합하고 제 1 가열을 수행하여 복합 산화물을 형성하고, 복합 산화물과 제 2 첨가 원소원을 혼합하고 제 2 가열을 수행하는 양극 활물질의 제조 방법이고, 제 1 첨가 원소는 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중에서 선택되는 적어도 하나이고, 제 2 첨가 원소는 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 및 플루오린 중에서 선택되는 적어도 하나인 양극 활물질의 제작 방법이다.

[0014] 상기에서, 제 2 가열은 750℃ 초과 850℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0015] 또한 상기에서, 제 1 첨가 원소는 갈륨이고, 제 1 첨가 원소원은 수산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 또는 갈륨의 유기산염이고, 제 2 첨가 원소는 칼슘이고, 제 2 첨가 원소원은 탄산 칼슘 또는 플루오린화 칼슘인 것이 바람직하다.

[0016] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 상기 방법으로 제작한 양극 활물질을 포함하는 이차 전지이다.

[0017] 또한 본 발명의 다른 일 형태는 상기 방법으로 제작한 양극 활물질을 포함하는 이차 전지와, 모터, 브레이크, 제어 회로 중 적어도 하나를 가지는 차량이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일 형태에 의하여, 열화가 적은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는 본 발명의 일 형태에 의하여, 비용이 낮은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는 본 발명의 일 형태에 의하여, 전이 금속으로서의 니켈의 비율이 높은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는 본 발명의 일 형태에 의하여, 충방전 특성이 높은 양극 활물질 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는 본 발명의 일 형태에 의하여, 안전성이 높은 이차 전지 및 그 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는 본 발명의 일 형태에 의하여, 신규 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0019] 또한 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한 이들 외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재에서 이들 외의 효과가 추출될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 2는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 3은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 4는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 5는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 6은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 7은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 8은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 9는 공침법을 이용하는 합성 장치를 설명하는 도면이다.

도 10은 공침법을 이용하는 합성 장치를 설명하는 도면이다.

도 11은 계산에 사용한 모델을 설명하는 도면이다.

도 12는 계산 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13의 (A) 내지 (D)는 계산에 사용한 모델을 설명하는 도면이다.

도 14의 (A) 및 (B)는 계산 결과를 설명하는 도면이다.

도 15의 (A)는 코인형 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 15의 (B)는 코인형 이차 전지의 사시도이고, 도 15의 (C)는 코인형 이차 전지의 단면 사시도이다.

도 16의 (A) 및 (B)는 원통형 이차 전지의 예를 나타낸 것이고, 도 16의 (C)는 복수의 원통형 이차 전지의 예를 나타낸 것이고, 도 16의 (D)는 복수의 원통형 이차 전지를 가지는 축전 시스템의 예를 나타낸 것이다.

도 17의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이고, 도 17의 (C)는 이차 전지의 내부의 상태를 나타낸 도면이다.

도 18의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 19의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.

도 20의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 21의 (A) 내지 (C)는 전지 팩의 구성예를 나타낸 도면이다.

도 22의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 23의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 24의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 25의 (A)는 전지 팩의 사시도이고, 도 25의 (B)는 전지 팩의 블록도이고, 도 25의 (C)는 전지 팩과 모터를 가지는 차량의 블록도이다.

도 26의 (A) 내지 (D)는 수송용 차량의 일례를 설명하는 도면이다.

도 27의 (A) 및 (B)는 축전 장치를 설명하는 도면이다.

도 28의 (A)는 전동 자전거를 나타낸 도면이고, 도 28의 (B)는 전동 자전거의 이차 전지를 나타낸 도면이고, 도 28의 (C)는 전동 오토바이를 설명하는 도면이다.

도 29의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 30의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 것이고, 도 30의 (B)는 손목시계형 디바이스의 사시도이고, 도 30의 (C)는 손목시계형 디바이스의 측면을 설명하는 도면이고, 도 30의 (D)는 와이어리스 이어폰의 예를 설명하는 도면이다.

도 31의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 SEM 이미지이다.

도 32의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 SEM 이미지이다.

도 33의 (A)는 충방전 사이클과 방전 용량의 그래프이고, 도 33의 (B)는 충방전 사이클과 방전 용량 유지율의 그래프이다.

도 34의 (A)는 충방전 사이클과 방전 용량의 그래프이고, 도 34의 (B)는 충방전 사이클과 방전 용량 유지율의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자라면 용이하게 이해된다. 또한 본 발명은 이하에 기재된 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0022] 이차 전지는 예를 들어 양극 및 음극을 가진다. 양극을 구성하는 재료로서 양극 활물질이 있다. 양극 활물질은 예를 들어 충방전 용량에 기여하는 반응을 일으키는 물질이다. 또한 양극 활물질은 그 일부에 충방전 용량에 기여하지 않는 물질을 포함하여도 좋다.

[0023] 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 양극 재료, 이차 전지용 양극재, 또는 복합 산화물 등이라고 표현되는 경우가 있다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화합물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 조성물을 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 복합체를 가지는 것이 바람직하다.

[0024] 본 명세서에서 크랙이란, 양극 활물질의 제작 공정에서 생긴 것에 한정되지 않고, 그 후의 가압 및 충방전 등에 의하여 생긴 것을 포함하는 것으로 한다.

[0025] 본 명세서 등에서 활물질 등의 입자의 표층부란, 예를 들어 표면으로부터 내부를 향하여 50nm 이내, 더 바람직하게는 35nm 이내, 더 바람직하게는 20nm 이내, 가장 바람직하게는 10nm 이내의 영역이다. 크랙(금이라고도 할 수 있음)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 할 수 있다. 또한 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 한다. 이때 활물질 등의 입자는 1차 입자이어도 2차 입자이어도 좋다.

[0026] 본 명세서 등에서 입자란 구형(단면 형상이 원형인 것)만을 가리키는 것이 아니라, 각 입자의 단면 형상으로서 타원형, 직사각형, 사다리꼴, 삼각형, 모서리가 둥근 사각형, 비대칭 형상 등을 들 수 있으며, 각 입자는 부정형이어도 좋다.

[0027] 본 명세서 등에서 어떤 수치 A 근방의 값이란, 0.9×A 이상 1.1×A 이하의 값을 가리키는 것으로 한다.

[0028] (실시형태 1)

[0029] 본 실시형태에서는 도 1 내지 도 8을 사용하여 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 제작 방법의 예에 대하여 설명한다.

[0030] 또한 도 1 내지 도 8에 나타낸 흐름도는 선으로 이어진 요소의 순서를 나타내는 것이다. 선으로 직접 이어져 있지 않은 요소들의 타이밍을 나타내는 것은 아니다. 예를 들어 도 1에서의 단계 S11과 단계 S21은 도면에서 같은 높이의 위치에 기재되었지만 반드시 동시에 수행될 필요는 없다.

[0031] [제작 방법 1]

[0032] 우선 도 1 및 도 2를 사용하여, 양극 활물질(100)의 전구체가 되는 복합 수산화물(98)을 제작할 때 첨가 원소(X1)를 첨가하는 방법에 대하여 설명한다.

[0033] <단계 S11>

[0034] 도 1 및 도 2의 단계 S11에서 우선 전이 금속(M)원을 준비한다.

[0035] 전이 금속(M)으로서는 예를 들어 니켈, 코발트, 망가니즈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어 전이 금속(M)으로서, 니켈만 사용하는 경우, 코발트와 망가니즈의 2종류를 사용하는 경우, 니켈과 코발트의 2종류를 사용하는 경우, 또는 니켈, 코발트, 망가니즈의 3종류를 사용하는 경우가 있다.

[0036] 니켈, 코발트, 망가니즈 중 적어도 하나를 사용하는 경우, 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위의 니켈, 코발트, 망가니즈의 혼합비로 하는 것이 바람직하다.

[0037] 특히, 양극 활물질(100)이 포함하는 전이 금속(M)으로서 다량의 니켈을 포함하면 다량의 코발트를 포함하는 경우와 비교하여 원료가 저렴해지는 경우가 있고, 중량당 충방전 용량이 증가하는 경우가 있어 바람직하다. 예를 들어 전이 금속(M) 중에서 니켈은 25atomic%를 초과하는 것이 바람직하고, 60atomic% 이상이 더 바람직하고, 80atomic% 이상이 더욱 바람직하다. 그러나 니켈이 차지하는 비율이 지나치게 높으면 화학 안정성 및 내열성이 저하될 우려가 있다. 그러므로 전이 금속(M) 중에서 니켈은 95atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0038] 전이 금속(M)으로서 코발트를 포함하면 평균 방전 전압이 높으며 코발트가 층상 암염형 결정 구조의 안정화에 기여하기 때문에, 신뢰성이 높은 이차 전지로 할 수 있어 바람직하다. 그러나 코발트는 가격이 니켈 및 망가니

즈보다 비싸고 불안정하기 때문에, 코발트가 차지하는 비율이 지나치게 높으면 이차 전지 제조 비용이 증대될 우려가 있다. 그러므로 예를 들어 전이 금속(M) 중에서 코발트는 2.5atomic% 이상 34atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0039] 또한 전이 금속(M)으로서 코발트를 반드시 포함할 필요는 없다.

[0040] 전이 금속(M)으로서 망가니즈를 포함하면 내열성 및 화학 안정성이 향상되기 때문에 바람직하다. 그러나 망가니즈가 차지하는 비율이 지나치게 높으면, 방전 전압 및 방전 용량이 저하되는 경향이 있다. 그러므로 예를 들어 전이 금속(M) 중에서 망가니즈는 2.5atomic% 이상 34atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 또한 전이 금속(M)으로서 망가니즈를 반드시 포함할 필요는 없다.

[0042] 전이 금속(M)원은 전이 금속(M)을 포함하는 수용액으로서 준비한다. 니켈원으로서는 니켈염의 수용액을 사용할 수 있다. 니켈염으로서는 예를 들어 황산 니켈, 염화 니켈, 질산 니켈, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 니켈을 비롯한 니켈의 유기산염 또는 이들의 수화물을 사용할 수도 있다. 또한 니켈원으로서는 니켈 알콕사이드의 수용액 또는 유기 니켈 착체의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 유기산염이란, 아세트산, 시트르산, 옥살산, 폼산, 뷰티르산 등의 유기산과 금속의 화합물을 말한다.

[0043] 마찬가지로, 코발트원으로서는 코발트염의 수용액을 사용할 수 있다. 코발트염으로서는 예를 들어 황산 코발트, 염화 코발트, 질산 코발트, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 코발트를 비롯한 코발트의 유기산염 또는 이들의 수화물을 사용할 수도 있다. 또한 코발트원으로서 코발트 알콕사이드, 유기 코발트 착체의 수용액을 사용할 수 있다.

[0044] 마찬가지로, 망가니즈원으로서는 망가니즈염의 수용액을 사용할 수 있다. 망가니즈염으로서는 예를 들어 황산 망가니즈, 염화 망가니즈, 질산 망가니즈, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 망가니즈를 비롯한 망가니즈의 유기산염 또는 이들의 수화물을 사용할 수도 있다. 또한 망가니즈원으로서 망가니즈 알콕사이드 또는 유기 망가니즈 착체의 수용액을 사용할 수 있다.

[0045] 본 실시형태에서는 전이 금속(M)원으로서 황산 니켈, 황산 코발트, 및 황산 망가니즈를 순수에 용해시킨 수용액을 준비한다. 이때 니켈, 코발트, 및 망가니즈의 원자수비는 Ni:Co:Mn=8:1:1 또는 이 근방으로 한다. 상기 수용액은 산성을 나타낸다.

[0046] <단계 S12>

[0047] 또한 도 1 및 도 2의 단계 S12에서 첨가 원소(X1)원을 준비한다.

[0048] 첨가 원소(X1)로서는 예를 들어 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 플루오린, 마그네슘, 타이타늄, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 란타넘, 및 하프늄 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소(X1)로서 갈륨만 사용하는 경우, 갈륨과 알루미늄의 2종류를 사용하는 경우, 갈륨, 붕소, 알루미늄의 3종류를 사용하는 경우 등이 있다.

[0049] 첨가 원소(X1)원도 첨가 원소(X1)를 포함하는 수용액으로서 준비한다. 갈륨원으로서는 예를 들어 수산화 갈륨 또는 갈륨염의 수용액을 사용할 수 있다. 갈륨염으로서 황산 갈륨, 아세트산 갈륨, 또는 질산 갈륨 등을 들 수 있다.

[0050] 붕소원으로서는 예를 들어 붕산 또는 붕산염의 수용액을 사용할 수 있다.

[0051] 알루미늄원으로서는 예를 들어 수산화 알루미늄 또는 알루미늄염의 수용액을 사용할 수 있다. 알루미늄염으로서는 황산 알루미늄, 아세트산 알루미늄, 또는 질산 알루미늄 등을 들 수 있다.

[0052] 인듐원으로서는 예를 들어 수산화 인듐 또는 인듐염의 수용액을 사용할 수 있다. 인듐염으로서는 황산 인듐, 아세트산 인듐, 또는 질산 인듐 등을 들 수 있다.

[0053] 플루오린원으로서는 예를 들어 플루오린화 갈륨, 플루오린화 붕소, 플루오린화 알루미늄, 또는 플루오린화 마그네슘의 수용액을 사용할 수 있다.

[0054] 마그네슘원으로서는 예를 들어 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘, 또는 플루오린화 마그네슘의 수용액을 사용할 수 있다.

[0055] 본 실시형태에서는 첨가 원소(X1)로서 갈륨을 사용하고, 첨가 원소(X1)원으로서 황산 갈륨을 순수에 용해시킨

수용액을 준비한다.

[0056] <단계 S13>

[0057] 또한 도 2의 단계 S13에 나타낸 바와 같이 킬레이트제를 준비하여도 좋다. 킬레이트제로서는 예를 들어 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-머캅토벤조싸이아졸, 또는 EDTA(에틸렌다이아민테트라아세트산)가 있다. 또한 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-머캅토벤조싸이아졸, 및 EDTA 중에서 선택된 복수 종류를 사용하여도 좋다. 이들 중 적어도 하나를 순수에 용해시켜 킬레이트 수용액으로서 사용한다. 킬레이트제는 킬레이트 화합물을 형성하는 착화제이고, 일반적인 착화제보다 바람직하다. 물론 킬레이트제 외의 착화제를 사용하여도 좋고, 착화제로서 암모니아수를 사용할 수 있다.

[0058] 킬레이트 수용액을 사용함으로써 결정핵이 불필요하게 발생하는 것을 억제하고, 결정 성장을 촉진할 수 있기 때문에 바람직하다. 불필요한 결정핵의 발생이 억제되면 미립자의 생성이 억제되기 때문에 입도 분포가 양호한 복합 수산화물을 얻을 수 있다. 또한 킬레이트 수용액을 사용함으로써 산염기 반응을 늦출 수 있어, 반응이 서서히 진행되기 때문에 구상에 가까운 이차 입자를 얻을 수 있다. 글라이신은 9.0 이상 10.0 이하 및 그 근방의 pH에서 그 pH 값을 일정하게 유지하는 작용이 있고, 킬레이트 수용액으로서 글라이신 수용액을 사용함으로써 상기 복합 수산화물(98)을 얻을 때의 반응조의 pH를 제어하기 쉬워져 바람직하다. 또한 글라이신 수용액의 글라이신 농도는 0.05mol/L 이상 0.5mol/L 이하가 바람직하고, 0.1mol/L 이상 0.2mol/L 이하가 더 바람직하다.

[0059] <단계 S14>

[0060] 다음으로 도 1의 단계 S14에서 전이 금속(M)원과 첨가 원소(X1)원을 혼합하여 산성 용액을 제작한다. 도 2에 나타낸 바와 같이 킬레이트제를 더 혼합하여도 좋다.

[0061] 이때 전이 금속(M)에 대한 첨가 원소(X1)의 비율이 지나치게 낮으면 양극 활물질(100)의 열화를 억제하는 효과 또는 충방전 특성을 향상시키는 효과를 충분히 얻을 수 없다. 한편, 첨가 원소(X1)의 비율이 지나치게 높으면 양극 활물질(100)의 충방전 용량이 저하되거나, 비용이 상승되는 등의 단점이 생길 수 있다. 그러므로, 예를 들어 모든 전이 금속(M)과 첨가 원소(X1)의 합에 대하여, 첨가 원소(X1)의 합이 10atomic% 이하가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다. 또한 1atomic% 이상 4atomic% 이하가 되도록 혼합하는 것이 더 바람직하다. 즉, 원자수비가 (M+X1):X1=1:A일 때 $A \leq 0.1$인 것이 바람직하고, $0.01 \leq A \leq 0.04$인 것이 더 바람직하다.

[0062] 본 실시형태에서는 니켈, 코발트, 망가니즈, 및 갈륨의 원자수비가 Ni:Co:Mn:Ga=80:10:(10-x):x일 때 $1 \leq x \leq 4$가 되도록 혼합하는 것으로 한다.

[0063] <단계 S21>

[0064] 다음으로 도 1 및 도 2의 단계 S21에서 알칼리 용액을 준비한다. 알칼리 용액으로서는 예를 들어 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 수산화 리튬, 또는 암모니아를 포함하는 수용액을 사용할 수 있다. 이들을 순수를 사용하여 용해시킨 수용액을 사용할 수 있다. 또한 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 수산화 리튬, 및 암모니아 중에서 선택된 복수 종류를 순수에 용해시킨 수용액이어도 좋다.

[0065] 상기 전이 금속(M)원, 첨가 원소(X1)원, 및 알칼리 용액에 사용하는 것이 바람직한 순수란, 비저항이 1MΩ·cm 이상인 물이고, 바람직하게는 비저항이 10MΩ·cm 이상인 물이고, 더 바람직하게는 비저항이 15MΩ·cm 이상인 물이다. 상기 비저항을 만족시키는 물은 순도가 높고, 함유된 불순물이 매우 적다.

[0066] <단계 S22>

[0067] 또한 도 2의 단계 S22에 나타낸 바와 같이, 물을 반응조에 준비하는 것이 바람직하다. 이 물은 순수이어도 좋지만 킬레이트제의 수용액인 것이 더 바람직하다. 그러므로 이 물은 킬레이트 수용액, 반응조의 충전(充塡)액, 또는 조정액이라고 할 수 있다. 킬레이트 수용액인 경우, 단계 S13의 기재를 참작할 수 있다.

[0068] <단계 S31>

[0069] 다음으로 도 1 및 도 2의 단계 S31에서, 산성 용액과 알칼리 용액을 혼합하고 반응시킨다. 상기 반응은 공침 반응, 중화 반응, 또는 산 염기 반응이라고 할 수 있다.

[0070] 단계 S31의 공침 반응 중에는, 반응계의 pH를 9.0 이상 11.0 이하가 되도록 하는 것이 바람직하고, 9.8 이상 10.3 이하가 되도록 하는 것이 더 바람직하다.

[0071] 예를 들어 알칼리 용액을 반응조에 넣고 산성 용액을 반응조에 적하하는 경우, 반응조의 수용액의 pH는 상기 조

건의 범위 내에서 유지하면 좋다. 또한 산성 용액을 반응조에 넣은 상태로 알칼리 용액을 적하하는 경우에도 미찬가지이다. 산성 용액 또는 알칼리 용액의 적하 속도는 반응조의 용액이 200mL 이상 350mL 이하인 경우, 0.01mL/분 이상 1mL/분 이하, 바람직하게는 0.1mL/분 이상 0.8mL/분 이하로 하면 pH 조건을 제어하기 쉽기 때문에 바람직하다. 반응조는 반응 용기 등을 가진다.

[0072] 반응조에서는 교반 수단을 사용하여 수용액을 교반하면 좋다. 교반 수단으로서는 교반기 또는 임펠러 등을 가진다. 임펠러는 2개 이상 6개 이하로 제공할 수 있고, 예를 들어 4개의 임펠러를 가지는 경우, 위쪽으로부터 보았을 때 십자 모양으로 배치하면 좋다. 교반 수단의 회전수는 800rpm 이상 1200rpm 이하로 하면 좋다.

[0073] 반응조의 온도는 50℃ 이상 90℃ 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 알칼리 용액 또는 산성 용액의 적하는 상기 온도가 된 후에 시작하면 좋다.

[0074] 또한 반응조 내는 불활성 분위기로 하면 좋다. 이 경우의 불활성 분위기에는 질소 또는 아르곤을 사용할 수 있다. 질소 분위기로 하는 경우, 질소 가스를 0.5L/분 이상 2L/분 이하의 유량으로 도입하면 좋다.

[0075] 또한 반응조에는 환류 냉각기를 배치하면 좋다. 환류 냉각기에 의하여, 질소 가스를 반응조에서 방출시킬 수 있고, 물을 반응조에 다시 돌려보낼 수 있다.

[0076] 상기 공침 반응에 의하여, 전이 금속(M) 및 첨가 원소(X1)를 포함하는 복합 수산화물(98)이 침전된다.

[0077] <단계 S32>

[0078] 복합 수산화물(98)을 회수하기 위하여, 도 2의 단계 S32에 나타낸 바와 같이 여과하는 것이 바람직하다. 여과는 흡인 여과가 바람직하다. 상기 여과는 반응조에 침전된 반응 생성물을 순수로 세정한 후에 끓는점이 낮은 유기 용매(예를 들어 아세톤 등)를 첨가하고 나서 수행하는 것이 바람직하다.

[0079] <단계 S33>

[0080] 도 2의 단계 S33에 나타낸 바와 같이, 여과한 후의 복합 수산화물(98)은 건조시키면 좋다. 예를 들어 60℃ 이상 90℃ 이하의 진공하에서 0.5시간 이상 3시간 이하 건조시킨다. 이와 같이 하여 복합 수산화물(98)을 얻을 수 있다.

[0081] 이와 같이 하여 전이 금속(M) 및 첨가 원소(X1)를 포함하는 복합 수산화물(98)을 얻을 수 있다. 본 명세서 등에서 복합 수산화물(98)이란, 복수 종류의 금속의 수산화물을 말하는 것으로 한다. 복합 수산화물(98)은 양극 활물질(100)의 전구체라고 할 수 있다.

[0082] 복합 수산화물(98)은 일차 입자가 응집된 이차 입자로서 얻어진다. 또한 본 명세서에서 일차 입자란, SEM(주사 전자 현미경) 등으로 예를 들어 5000배로 관찰한 경우에 내부에 입계를 가지지 않는 최소 단위의 입자(덩어리)를 말한다. 즉, 일차 입자는 이차 입자의 입계로 둘러싸인 최소 단위의 입자를 말한다. 이차 입자란, 상기 일차 입자가 상기 이차 입자의 입계(일차 입자의 외주 등)의 일부를 공유하도록 응집되어 있고 용이하게 분리되지 않는 입자(다른 입자에서 독립된 입자)를 말한다. 즉, 이차 입자는 입계를 가지는 경우가 있다.

[0083] <단계 S41>

[0084] 다음으로 도 1 및 도 2의 단계 S41에서 리튬원을 준비한다. 리튬원으로서는 예를 들어 수산화 리튬, 탄산 리튬, 또는 질산 리튬을 사용할 수 있다. 특히 수산화 리튬(융점 462℃) 등, 리튬 화합물 중에서 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 니켈의 비율이 높은 양극 활물질은 코발트산 리튬 등과 비교하여 양이온 혼합(cation mixing)이 일어나기 쉽기 때문에, 단계 S54 등의 가열을 저온에서 수행할 필요가 있다. 그러므로 융점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0085] 상기 리튬원에는 고순도의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 재료의 순도는 4N(99.99%) 이상, 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더 바람직하게는 5N(99.999%) 이상이다. 고순도의 재료를 사용함으로써 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0086] <단계 S51>

[0087] 다음으로 도 1 및 도 2의 단계 S51에서 복합 수산화물(98)과 리튬원을 혼합한다. 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀(ball mill), 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 볼밀 또는 비드밀 등을 사용하는 경우, 미디어 또는 재료로부터의 오염을 억제하기 위하여, 주변 속도를 100mm/s 이상 2000mm/s 이하로

하는 것이 바람직하다. 혼합과 동시에 코발트 화합물 및 리튬 화합물은 분쇄되는 경우가 있다.

[0088] <단계 S52 내지 단계 S55>

[0089] 다음으로 복합 수산화물(98)과 리튬원의 혼합물을 가열한다. 가열은 도 1의 단계 S54에 나타낸 바와 같이 한 번이어도 좋지만, 도 2의 단계 S52 및 단계 S54에 나타낸 바와 같이 두 번 수행하는 것이 더 바람직하다. 도시하지 않았지만 세 번 이상 가열하여도 좋다.

[0090] 다른 가열 공정과 구별하기 위하여, 도 2에서는 단계 S52를 제 1 가열이라고 하고, 단계 S54를 제 2 가열이라고 하는 경우가 있다.

[0091] 이들 가열을 수행하는 소성 장치로서는, 전기로 또는 로터리 킬른을 사용할 수 있다. 가열 시에 사용하는 도가니, 내화갑, 세터 등의 용기는 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 바람직하다. 예를 들어 순도가 99.9%인 산화 알루미늄의 도가니를 사용하면 좋다. 양산하는 경우에는 예를 들어 멀라이트·코디어라이트($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot MgO$)의 내화갑을 사용하면 좋다. 또한 이들 용기에 뚜껑을 덮은 상태로 가열하는 것이 바람직하다.

[0092] 도 2와 같이 단계 S52의 가열을 수행하는 경우, 가열 온도는 400℃ 이상 700℃ 이하가 바람직하다. 또한 단계 S52의 가열 시간은 1시간 이상 10시간 이하가 바람직하다. 단계 S52의 가열은 나중에 수행하는 단계 S54의 가열보다 낮은 온도 및/또는 짧은 시간으로 수행하는 것이 바람직하다.

[0093] 가열 분위기는 산소를 포함하는 분위기, 또는 소위 건조 공기이며 물이 적은 산소 함유 분위기(예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하, 더 바람직하게는 이슬점이 -80℃ 이하)인 것이 바람직하다.

[0094] 예를 들어 850℃에서 2시간 동안 가열하는 경우, 승온 속도는 150℃/시간 이상 250℃/시간 이하로 하면 좋다. 또한 건조 분위기를 구성하는 건조 공기의 유량은 8L/분 이상 15L/분 이하로 하는 것이 바람직하다. 강온(降溫) 시간은 규정 온도에서 실온이 될 때까지 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 강온 속도는 강온 시간 등에서 계산할 수 있다.

[0095] 단계 S52의 가열에 의하여, 복합 수산화물(98) 및 리튬원 중의 기체 성분이 방출되는 것이 기대되고, 상기 복합 수산화물(98) 및 리튬원을 사용함으로써 불순물이 적은 복합 산화물을 얻을 수 있다.

[0096] 또한 도 2의 단계 S53 및 단계 S55에 나타낸 바와 같이, 가열 후에 해쇄 공정을 가지는 것이 바람직하다. 해쇄는 예를 들어 막자사발로 수행할 수 있다. 또한 체를 사용하여 분급하여도 좋다. 해쇄 공정을 가짐으로써, 양극 활물질(100)의 입경 및/또는 형상을 더 균일화할 수 있다.

[0097] 도 1 및 도 2에 나타낸 단계 S54의 가열은 700℃ 초과 1050℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 바람직하고, 800℃ 이상 1000℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 800℃ 이상 950℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 적어도 각 원료가 용융하는 온도에서 가열하는 것이 본 가열 처리를 거쳐 양극 활물질(100)을 제조하는 데 있어 중요하다.

[0098] 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하로 할 수 있고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0099] 가열 분위기, 승온 속도, 강온 시간 등은 단계 S52의 기재를 참작할 수 있다.

[0100] 또한 가열이 끝난 재료를 회수할 때는 도가나에서 막자사발로 이동시킨 후에 회수하면 재료에 불순물이 혼입되지 않아 바람직하다. 또한 상기 막자사발도 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 바람직하고, 구체적으로는 순도가 90% 이상, 바람직하게는 순도가 99% 이상인 산화 알루미늄의 막자사발을 사용하면 좋다.

[0101] 상기 공정을 거쳐 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다.

[0102] 상기 양극 활물질(100)은 불순물이 적기 때문에 바람직하다. 다만, 전이 금속(M)원 등의 출발 재료로서 황화물을 사용하는 경우에는 상기 양극 활물질(100)에서 황이 검출되는 경우가 있다. GD-MS(glow discharge mass spectrometry), ICP-MS(inductively coupled plasma mass spectrometry) 등을 사용하여 양극 활물질(100)의 입자 전체의 원소 분석을 수행함으로써 황의 농도를 측정할 수 있다.

[0103] [제작 방법 2]

[0104] 다음으로 복합 수산화물(98)과 리튬원을 혼합할 때 첨가 원소(X2)를 첨가하는 방법에 대하여 도 3 및 도 4를 사용하여 설명한다. 도 1 및 도 2와 다른 공정에 대하여 주로 설명하고, 그 외의 공정에 대해서는 도 1 및 도 2

의 기재를 참작할 수 있다.

[0105] <단계 S11 내지 단계 S41>

[0106] 첨가 원소(X1)를 사용하지 않는 것 외에는 도 1 및 도 2의 단계 S11 내지 단계 S31과 같은 공정으로 전이 금속(M)을 포함하는 복합 수산화물(98)을 얻는다. 또한 도 1 및 도 2의 단계 S41과 마찬가지로 리튬원을 준비한다.

[0107] <단계 S42>

[0108] 다음으로 도 3 및 도 4의 단계 S42에서 첨가 원소(X2)원을 준비한다.

[0109] 첨가 원소(X2)로서는 예를 들어 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 플루오린, 마그네슘, 타이타늄, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 란타넘, 및 하프늄 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소(X2)로서 갈륨만 사용하는 경우, 갈륨과 알루미늄의 2종류를 사용하는 경우, 갈륨, 붕소, 알루미늄의 3종류를 사용하는 경우 등이 있다. 첨가 원소(X2)원은 반드시 수용액일 필요는 없다.

[0110] 갈륨원으로서는 예를 들어 산화 갈륨, 옥시수산화 갈륨, 수산화 갈륨, 또는 갈륨염을 사용할 수 있다. 갈륨원으로서 황산 갈륨, 아세트산 갈륨, 또는 질산 갈륨 등을 들 수 있다. 갈륨 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0111] 붕소원으로서는 예를 들어 붕산 또는 붕산염을 사용할 수 있다.

[0112] 알루미늄원으로서는 예를 들어 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 또는 알루미늄염을 사용할 수 있다. 알루미늄염으로서는 황산 알루미늄, 아세트산 알루미늄, 또는 질산 알루미늄 등을 들 수 있다. 알루미늄 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0113] 인듐원으로서는 예를 들어 산화 인듐, 황산 인듐, 아세트산 인듐, 또는 질산 인듐을 사용할 수 있다. 인듐 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0114] 플루오린원으로서는 예를 들어 플루오린화 갈륨, 플루오린화 붕소, 플루오린화 알루미늄, 플루오린화 마그네슘을 사용할 수 있다.

[0115] 마그네슘원으로서는 예를 들어 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘, 플루오린화 마그네슘을 사용할 수 있다. 마그네슘 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0116] 본 실시형태에서는 첨가 원소(X2)로서 갈륨을 사용하고, 첨가 원소(X2)원으로서 옥시수산화 갈륨을 준비한다.

[0117] <단계 S51 내지 단계 S55>

[0118] 그 후, 도 1 및 도 2의 단계 S51 내지 단계 S55와 마찬가지로 가열 등을 수행함으로써 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다.

[0119] [제작 방법 3]

[0120] 다음으로 리튬과 전이 금속(M)을 포함하는 복합 산화물(99)을 제작한 후에 첨가 원소(X3)를 첨가하는 방법에 대하여 도 5 및 도 6을 사용하여 설명한다. 도 1 내지 도 4와 다른 공정에 대하여 주로 설명하고, 그 외의 공정에 대해서는 도 1 내지 도 4의 기재를 참작할 수 있다.

[0121] <단계 S11 내지 단계 S55>

[0122] 도 3 및 도 4의 단계 S11 내지 단계 S33과 같은 공정으로 전이 금속(M)을 포함하는 복합 수산화물(98)을 얻는다. 그 후에 도 1 및 도 2의 단계 S41 내지 단계 S54와 같은 공정으로 복합 수산화물(98) 및 리튬원에 대하여 가열 등을 수행한다. 도 2의 단계 S55에 나타낸 바와 같이 가열 후에 해쇄하는 것이 더 바람직하다.

[0123] 이상의 공정을 거쳐 제작된 것을 도 5 및 도 6에 나타낸 바와 같이 본 제작 방법에서는 복합 산화물(99)이라고 한다.

[0124] <단계 S61>

[0125] 다음으로 도 5 및 도 6의 단계 S61에서 첨가 원소(X3)원을 준비한다.

[0126] 첨가 원소(X3)로서는 예를 들어 칼슘, 갈륨, 붕소, 알루미늄, 인듐, 플루오린, 마그네슘, 타이타늄, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 란타넘, 및 하프늄 중에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소(X3)로서 칼슘만 사용하는 경우, 갈륨만 사용하는 경우, 알루미늄만 사용하는 경우, 칼슘과 갈륨의 2종류를 사용하는 경우, 칼슘과 알루미늄의 2종류를 사용하는 경우, 칼슘, 갈륨, 알루미늄의 3종류를 사용하는 경우 등이

있다.

[0127] 첨가 원소(X3)원은 물을 포함하지 않거나, 또는 첨가 원소(X1)원보다 물을 적게 포함하는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 복합 산화물(99)과 물의 반응을 피하기 위해서다.

[0128] 예를 들어 칼슘원으로서 산화 칼슘, 수산화 칼슘, 또는 칼슘염을 사용할 수 있다. 칼슘염으로서는 탄산 칼슘, 플루오린화 칼슘 등이 있다.

[0129] 예를 들어 타이타늄원으로서는 산화 타이타늄 또는 타이타늄염을 사용할 수 있다. 타이타늄염으로서는 플루오린화 타이타늄, 황산 타이타늄, 아세트산 타이타늄, 또는 질산 타이타늄 등을 들 수 있다. 타이타늄 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0130] 예를 들어 지르코늄원으로서 산화 지르코늄 또는 지르코늄염을 사용할 수 있다. 지르코늄염으로서는 예를 들어 플루오린화 지르코늄, 황산 지르코늄, 아세트산 지르코늄, 또는 질산 지르코늄 등이 있다. 지르코늄 알콕사이드를 사용하여도 좋다.

[0131] 갈륨원, 붕소원, 알루미늄원, 인듐원, 플루오린원, 및 마그네슘원으로서는 첨가 원소(X2)와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0132] <단계 S71>

[0133] 다음으로 도 5 및 도 6의 단계 S71에서 복합 산화물(99)과 첨가 원소(X3)원을 혼합한다. 상기 혼합은 단계 S51과 마찬가지로 수행할 수 있다.

[0134] <단계 S72>

[0135] 다음으로 도 5 및 도 6의 단계 S72에서 복합 산화물(99)과 첨가 원소(X3)원의 혼합물을 가열한다.

[0136] 단계 S72의 가열은 700℃ 이상 1050℃ 미만의 온도에서 수행하는 것이 바람직하고, 750℃ 이상 850℃ 이하의 온도에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하로 할 수 있고, 2시간 이상 10시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 단계 S72의 가열은 단계 S54의 가열보다 낮은 온도 및/또는 짧은 가열 시간으로 수행하는 것이 바람직하다.

[0137] 가열 분위기, 승온 속도, 강온 시간 등, 기타 조건은 단계 S54의 기재를 참작할 수 있다.

[0138] <단계 S73>

[0139] 도 6의 단계 S73에 나타낸 바와 같이, 가열 후에 해쇄 공정을 가지는 것이 바람직하다. 해쇄는 단계 S53 및 단계 S55와 마찬가지로 수행할 수 있다.

[0140] 상기 공정을 거쳐 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다.

[0141] 도 5 및 도 6의 제작 방법과 같이 복합 산화물(99)을 제작하고 나서 첨가 원소(X3)원을 혼합하고 가열함으로써, 양극 활물질(100)에 포함되는 원소의 깊이 방향의 농도 프로파일을 변경할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어 양극 활물질(100) 내부보다 표층부의 첨가 원소(X3)의 농도를 높일 수 있다. 그러므로 표층부의 안정화에 기여하는 첨가 원소의 효과를 높일 수 있다.

[0142] [제작 방법 4]

[0143] 도 1 내지 도 6에서 하나의 단계로 첨가 원소를 첨가하는 제작 방법에 대하여 설명하였지만 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않고, 도 1 내지 도 6의 공정을 적절히 조합할 수 있다. 도 7을 사용하여 2단계에 걸쳐 첨가 원소를 첨가하는 방법에 대하여 설명하고, 도 8을 사용하여 3단계에 걸쳐 첨가 원소를 첨가하는 방법에 대하여 설명한다.

[0144] 도 7의 제작 방법에서는, 우선 도 1의 단계 S11 내지 단계 S33과 같은 공정으로 전이 금속(M)과 첨가 원소(X1)를 포함하는 복합 수산화물(98)을 얻는다. 다음으로 도 5의 단계 S41 내지 단계 S73과 같은 공정으로 첨가 원소(X3)원을 혼합하고 가열하여 양극 활물질(100)을 얻는다.

[0145] 도 8의 제작 방법에서는, 우선 도 2의 단계 S11 내지 단계 S33과 같은 공정으로 전이 금속(M)과 첨가 원소(X1)를 포함하는 복합 수산화물(98)을 얻는다. 다음으로 도 4의 단계 S41 내지 단계 S55와 같은 공정을 거쳐 첨가 원소(X2)원을 첨가하여 전이 금속(M), 첨가 원소(X1), 및 첨가 원소(X2)원을 포함하는 복합 산화물(99)을 얻는다. 또한 도 6의 단계 S61 내지 단계 S73과 같은 공정을 거쳐 양극 활물질(100)을 얻는다.

[0146] 또한 도시하지 않았지만, 첨가 원소는 첨가 원소(X1)원과 첨가 원소(X2)원의 2단계에 걸쳐 첨가하여도 좋고, 첨가 원소(X2)원과 첨가 원소(X3)원의 2단계에 걸쳐 첨가하여도 좋다. 또한 상기 외의 공정에서 첨가 원소를 첨가하여도 좋다.

[0147] 이와 같이, 복수의 첨가 원소를 도입하는 공정을 나눔으로써, 각 원소의 깊이 방향의 프로파일을 변경할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어 양극 활물질(100)의 내부보다 표층부에서 특정의 첨가 원소의 농도를 높일 수 있다. 또한 전이 금속(M)의 원자수를 기준으로 하여, 상기 기준에 대한 특정의 첨가 원소의 원자수의 비율을 내부보다 표층부에서 더 높일 수 있다.

[0148] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.

[0149] (실시형태 2)

[0150] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질의 제작에 사용할 수 있는 공침법을 이용하는 합성 장치에 대하여 도 9 및 도 10을 사용하여 설명한다.

[0151] 도 9에 나타낸 공침법을 이용하는 합성 장치(170)는 반응조(171)를 가지고, 반응조(171)는 반응 용기를 가진다. 상기 반응 용기의 하부에는 분리형 플라스크(separable flask)를 사용하고, 상부에는 분리형 커버를 사용하면 좋다. 분리형 플라스크는 원통형이어도 좋고 원형이어도 좋다. 원통형인 경우, 분리형 플라스크의 밑면은 평평하다. 또한 분리형 커버의 적어도 일부의 도입구를 사용하여 반응조(171) 내의 분위기를 제어할 수 있다. 예를 들어 상기 분위기는 불활성 분위기가 바람직하고, 예를 들어 질소를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 질소 플로(flow)를 실시하는 것이 바람직하다. 또한 질소를 반응조(171) 내의 물(192)에서 버블링시키는 것이 바람직하다. 공침법을 이용하는 합성 장치(170)는 도 10에 나타낸 바와 같이 분리형 커버의 적어도 일부의 도입구에 접속된 환류 냉각기(191)를 가져도 좋고, 이 환류 냉각기(191)에 의하여 반응조(171) 내의 분위기 가스, 예를 들어 질소를 배출시켜 물을 반응조(171)에 다시 돌려보낼 수 있다. 반응조(171) 내의 분위기로서는, 열처리에 기인하는 열분해 반응으로 인하여 발생하는 가스를 배출하는 데 필요한 양의 기류가 흐르고 있으면 된다.

[0152] 우선 반응조(171)에 물(192)을 넣은 다음에 산성 용액과 알칼리 용액을 반응조(171)에 적하한다. 또한 반응조(171)에 넣는 물(192)은 충전액이라고 나타내는 경우가 있다. 충전액은 조정액이라고 나타내는 경우가 있고, 반응 전의 수용액, 즉 초기 상태의 수용액을 가리키는 경우가 있다.

[0153] 도 9 및 도 10에 나타낸 공침법을 이용하는 합성 장치(170)의 기타 구성에 대하여 설명한다. 공침법을 이용하는 합성 장치(170)는 교반부(172), 교반 모터(173), 온도계(174), 탱크(175), 관(176), 펌프(177), 탱크(180), 관(181), 펌프(182), 탱크(186), 관(187), 펌프(188), 및 제어 장치(190) 등을 가진다.

[0154] 교반부(172)에 의하여 반응조(171) 내의 물(192)을 교반할 수 있고, 교반부(172)는 이를 회전시키기 위한 동력원으로서 교반 모터(173)를 가진다. 교반부(172)는 패들형 임펠러(패들형 날개라고 나타냄)를 가지고, 패들형 날개는 2개 이상 6개 이하의 날개를 가지고, 상기 날개는 40° 이상 70° 이하의 경사를 가져도 좋다.

[0155] 온도계(174)는 물(192)의 온도를 측정할 수 있다. 반응조(171)의 온도는 물(192)의 온도가 일정하게 유지되도록 히터 및 냉각용 열전 소자 등을 사용하여 제어할 수 있다. 냉각용 열전 소자로서는 예를 들어 펠티에 소자가 있다. 도시하지 않았지만 pH 측정계도 반응조(171) 내에 배치되어 있어 물(192)의 pH를 측정할 수 있다.

[0156] 각 탱크는 상이한 원료 수용액을 저장할 수 있다. 예를 들어 각 탱크는 전이 금속(M)원 또는 산성 용액, 및 알칼리 용액으로 채울 수 있다. 충전액으로서 기능하는 물로 채운 탱크를 준비하여도 좋다. 각 탱크에는 펌프가 제공되고, 상기 펌프를 사용함으로써 관을 통하여 반응조(171)에 원료 수용액을 적하할 수 있다. 각 펌프를 사용하여 원료 수용액의 적하량, 즉 원료 수용액의 송출량을 제어할 수 있다. 펌프 대신에, 관(176)에 밸브를 제공하여 원료 수용액의 적하량, 즉 원료 수용액의 송출량을 제어하여도 좋다.

[0157] 제어 장치(190)는 교반 모터(173), 온도계(174), 펌프(177), 펌프(182), 및 펌프(188)에 전기적으로 접속되어 있고, 교반부(172)의 회전수, 물(192)의 온도, 각 원료 수용액의 적하량 등을 제어할 수 있다.

[0158] 교반부(172)의 회전수, 구체적으로는 패들형 날개의 회전수는 예를 들어 800rpm 이상 1200rpm 이하로 하면 좋다. 또한 물(192)을 50℃ 이상 90℃ 이하에서 유지하면서 상기 교반을 수행하면 좋다. 이때, 반응조(171)에 일정한 속도로 산성 용액 등을 적하하면 좋다. 물론 패들형 날개의 회전수는 특정한 회전수에 한정되지 않고 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어 반응조(171) 내의 액체량에 따라 회전수를 변화시킬 수 있다. 또한 산성 용액 등의 적하 속도도 조절할 수 있다. 반응조(171)의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 상기 적하 속도를 조절하면 좋다. 또한 산성 용액 등을 적하하면서, 원하는 pH의 값에서 변동한 경우에 알칼리 용액의 적하를 수행하

도록 적하 속도를 제어하여도 좋다. 상기 pH의 값은 9.0 이상 11.0 이하, 바람직하게는 9.8 이상 10.3 이하의 범위 내로 하면 좋다.

[0159] 상기 공정을 거치면 반응조(171)에 반응 생성물이 침전된다. 반응 생성물은 복합 수산화물(98)을 가진다. 상기 반응을 공침전 또는 공침이라고 할 수 있고, 상기 공정을 공침 공정이라고 나타내는 경우가 있다.

[0160] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.

[0161] (실시형태 3)

[0162] 본 실시형태에서는 도 11 내지 도 14를 사용하여 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)에 대하여 설명한다.

[0163] 양극 활물질(100)은 일차 입자가 응집된 이차 입자를 가진다. 양극 활물질(100)은 내부에 공극을 가져도 좋다.

[0164] <함유 원소>

[0165] 양극 활물질(100)은 첨가 원소(X) 중 적어도 하나와, 리튬과, 전이 금속(M)과, 산소를 포함한다. 또한 본 명세서 등에서는 첨가 원소(X1), 첨가 원소(X2), 및 첨가 원소(X3)를 통틀어 첨가 원소(X)라고 한다.

[0166] 양극 활물질(100)은 $LiMO_2$라고 표기하는 복합 산화물에 첨가 원소(X)가 첨가된 것이라고 하여도 좋다. 다만 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 $LiMO_2$라고 표기하는 리튬 복합 산화물의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성이 Li:M:O=1:1:2에 엄밀히 한정되는 것이 아니다.

[0167] 양극 활물질(100)에 포함되는 전이 금속(M), 첨가 원소(X), 및 이들의 바람직한 비율에 대해서는 실시형태 1의 기재를 참작할 수 있다.

[0168] <원소의 분포>

[0169] 양극 활물질(100) 내의 첨가 원소(X)는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 특히 첨가 원소(X3)는 복합 산화물(99)의 제작 후에 첨가되기 때문에 농도 구배를 가지기 쉽다. 예를 들어 양극 활물질(100)은 표층부와 내부를 가지고, 표층부는 내부보다 첨가 원소(X3)의 농도가 높은 것이 바람직하다.

[0170] 입자 표면은 결정 내부와 달리 결합이 절단된 상태일뿐더러 충전 시에는 표면으로부터 리튬이 빠져나가기 때문에, 내부보다 리튬 농도가 낮아지기 쉬운 부분이다. 그러므로 표층부는 불안정해지기 쉬워 결정 구조가 붕괴되기 쉬운 부분이다. 따라서 $LiMO_2$라고 표기하는 리튬 복합 산화물보다 화학적, 구조적으로 안정적인 첨가 원소(X) 또는 화합물(예를 들어 첨가 원소(X)의 산화물)을 표층부에 포함하면 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 표층부의 첨가 원소(X3)의 농도가 높으면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것도 기대할 수 있다.

[0171] 다만 표층부에 첨가 원소(X)와 산소만으로 이루어지는 화합물을 포함하는 경우, 리튬의 삽입 이탈 경로를 막을 우려가 있다. 그러므로 표층부는 적어도 전이 금속(M)을 포함하고, 방전 상태에서는 리튬도 포함하고, 리튬의 삽입 이탈 경로를 가질 필요가 있다. 또한 표층부는 각 첨가 원소(X)보다 전이 금속(M)의 농도가 높은 것이 바람직하다.

[0172] 첨가 원소(X)가 상술한 바와 같이 분포됨으로써 충방전을 거쳐도 양극 활물질(100)의 열화를 저감할 수 있다. 즉, 이차 전지의 열화를 억제할 수 있다. 또한 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.

[0173] 또한 전이 금속(M), 특히 코발트 및 니켈은 양극 활물질(100)의 전체에 균일하게 고용되어 있는 것이 바람직하다.

[0174] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 양극 활물질(100)의 적어도 일부를 덮는 피복층을 가지는 양극 활물질 복합체로 하여도 좋다. 피복층으로서 예를 들어 유리, 산화물, 및 $LiM2PO_4$(M2는 Fe, Ni, Co, 및 Mn에서 선택되는 하나 이상) 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0175] 양극 활물질 복합체의 피복층이 가지는 유리에는 비정질부를 가지는 재료를 사용할 수 있다. 비정질부를 가지는 재료로서 예를 들어 SiO_2, SiO, Al_2O_3, TiO_2, Li_4SiO_4, Li_3PO_4, Li_2S, SiS_2, B_2S_3, GeS_4, AgI, Ag_2O, Li_2O, P_2O_5, B_2O_3, 및 V_2O_5 등에서 선택되는 하나 이상을 가지는 재료, $Li_7P_3S_{11}$, 또는 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0<x<2$, $0<y<3$) 등을 사용할 수 있다. 비정질부를 가지는 재료는 전체가 비정질인 상태로 사용하거나, 또는 일부가 결정화된 결정화 유리(유리 세라믹이라고도 함)의 상태로 사용할 수 있다. 유리는 리튬 이온 전도성을 가지는 것이 바람직

하다. '리튬 이온 전도성을 가진다'란 '리튬 이온 확산성 및 리튬 이온 관통성을 가진다'라고 할 수도 있다. 또한 유리는 융점이 800℃ 이하인 것이 바람직하고, 500℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한 유리가 전자 전도성을 가지는 것이 바람직하다. 또한 유리는 연화점이 800℃ 이하인 것이 바람직하고, 예를 들어 Li_2O-B_2O_3-SiO_2계 유리를 사용할 수 있다.

[0176] 양극 활물질 복합체의 피복층이 가지는 산화물의 예로서, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 산화 하프늄, 및 산화 나이오븀 등이 있다. 또한 양극 활물질 복합체의 피복층이 가지는 $LiM2PO_4$(M2는 Fe, Ni, Co, 및 Mn에서 선택되는 하나 이상)의 예로서 $LiFePO_4$, $LiNiPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiMnPO_4$, $LiFe_aNi_bPO_4$, $LiFe_aCo_bPO_4$, $LiFe_aMn_bPO_4$, $LiNi_aCo_bPO_4$, $LiNi_aMn_bPO_4$(a+b는 1 이하, 0<a<1, 0<b<1), $LiFe_cNi_dCo_ePO_4$, $LiFe_cNi_dMn_ePO_4$, $LiNi_cCo_dMn_ePO_4$(c+d+e는 1 이하, 0<c<1, 0<d<1, 0<e<1), $LiFe_fNi_gCo_hMn_iPO_4$(f+g+h+i는 1 이하, 0<f<1, 0<g<1, 0<h<1, 0<i<1) 등이 있다.

[0177] 양극 활물질 복합체의 피복층의 제작에는 복합화 처리를 사용할 수 있다. 복합화 처리로서는 예를 들어 메커노케미컬(mechanochemical)법, 메커노퓨전(mechanofusion)법, 및 볼밀법 등의 기계적 에너지에 의한 복합화 처리, 공침법, 수열법, 및 졸 겔법 등의 액상 반응에 의한 복합화 처리, 그리고 배럴 스퍼터링(barrel sputtering)법, ALD(Atomic Layer Deposition)법, 증착법, 및 CVD(Chemical Vapor Deposition)법 등의 기상 반응에 의한 복합화 처리 중 어느 하나 이상의 복합화 처리를 사용할 수 있다. 또한 기계적 에너지에 의한 복합화 처리로서 예를 들어 HOSOKAWA MICRON CORPORATION 제조의 Picobond를 사용할 수 있다. 또한 복합화 처리에서 한 번 또는 여러 번의 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0178] <각 첨가 원소(X)의 니켈 자리에 대한 치환 용이성>

[0179] 이하에서 첨가 원소(X) 중 붕소, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 타이타늄, 갈륨, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 란타넘, 및 하프늄이 $LiMO_2$라고 표기하는 층상 암염형 리튬 복합 산화물의 니켈 자리에 안정적으로 존재할 수 있는지를 계산한 결과에 대하여 설명한다. 비교를 위하여 코발트 및 망가니즈의 결과도 함께 나타낸다.

[0180] 본 실시형태에서는 전이 금속(M)으로서 니켈, 코발트, 및 망가니즈를 가지고, 니켈이 차지하는 비율이 가장 높은 $LiMO_2$를 모델로 하여 계 전체의 안정화 에너지를 바탕으로 평가하였다.

[0181] 도 11에 계산에 사용한 모델을 나타내었다. 모델 중앙에 나타낸 치환 부분(110)의 니켈을 다른 금속 원소로 치환한 경우의 에너지 변화를 산출하였다. 에너지가 안정화될수록 니켈 자리에 존재하기 쉬운 원소라고 할 수 있다.

[0182] 계산 조건을 표 1에 나타내었다.

[0183] [표 1]

소프트웨어	VASP
범함수	GGA+U(DFT-D2)
의사 퍼텐셜	PAW
컷오프 에너지(eV)	600
원자수	Li 48개, Ni 35개, Co 6개, Mn 6개, O 96개, 도핑 원소 1개
k-points	1×1×1
계산 대상	격자와 원자 위치를 최적화

[0184]

[0185] 계산 결과를 도 12에 나타내었다. 도면 중의 LS는 저스핀을 의미한다. 붕소, 알루미늄, 타이타늄, 갈륨, 이트륨, 지르코늄, 나이오븀, 란타넘, 및 하프늄 중 어느 것으로 치환된 경우에는, 비치환인 경우, 혹은 코발트 또는 망가니즈로 치환된 경우보다 안정화되어 있었다.

[0186] <표면 구조 변화의 첨가 원소(X)에 의한 억제 효과>

[0187] 다음으로 첨가 원소(X) 중 갈륨, 알루미늄, 마그네슘, 및 칼슘을 사용한 경우의 구조 변화를 억제하는 효과를 계산한 결과에 대하여 설명한다.

[0188] 니켈이 차지하는 비율이 높은 $LiMO_2$는 충방전을 반복하면 니켈이 리튬 자리로 이동하는 양이온 혼합이 발생하기 쉬워 표면이 NiO(산화 니켈)로 구조 변화되는 것으로 생각된다. 산화 니켈은 전지 반응에 대하여 불활성을 나타낸다. 그러므로 열화 억제를 위해서는 $LiMO_2$ 표면의 NiO의 구조 변화를 억제하는 것이 중요하다.

[0189] 본 실시형태에서는 니켈이 리튬 자리로 이동하는 치환 전의 모델을 초기 상태로 하여 계산을 시작하였다. 또한 니켈을 많이 포함하는 $LiMO_2$를 상정하여 $LiNiO_2$ 모델을 초기 상태로 하였다. 이 상태를 도 13의 (A)에 나타내었다. 여기서는 모든 리튬 및 니켈이 팔면체 자리(108)를 점유한다.

[0190] 초기 상태 이후에 리튬층의 사면체 자리(104)에 니켈이 이동한 구조를 중간 상태로 하였다. 이 상태를 도 13의 (B)에 나타내었다.

[0191] 상기 니켈이 팔면체 자리(108)를 점유한 구조를 최종 상태로 하였다. 이 상태를 도 13의 (C)에 나타내었다.

[0192] 또한 사면체 자리(104)는 4개의 산소 원자와 이온 결합된 자리이고, 팔면체 자리(108)는 6개의 산소 원자와 이온 결합된 자리이다.

[0193] 본 실시형태에서는 첨가 원소(X)로 니켈 자리를 치환한 경우에 초기 상태에서 중간 상태로의 구조 변화가 일어나기 어려워질지에 대하여 검토하였다. 도 13의 (D)는 파선으로 나타낸 니켈 자리를 갈륨으로 치환한 예를 나타낸 것이다.

[0194] 계산 조건을 표 2에 나타내었다. 계산 결과로서 얻은, 첨가 원소(X)를 갈륨으로 한 경우의 초기 상태와 중간 상태의 구조를 도 14의 (A) 및 (B)에 나타내었다.

[0195] [표 2]

[0196]

소프트웨어	VASP	
범함수	GGA+U(DFT-D2)	
의사 퍼텐셜	PAW	
컷오프 에너지(eV)	600	
U 퍼텐셜	Ni	5.26
원자수	Li 1개, Ni 47개, O 96개, 도핑 원소 1개	
k-points	1×1×1	
계산 대상	격자와 원자 위치를 최적화	

[0197] 도 14의 (A)의 초기 상태와 도 14의 (B)의 중간 상태의 구조에서, 치환된 갈륨 주변에 큰 변형은 발생하지 않았으므로 갈륨이 니켈 자리에 안정적으로 들어간 것을 알 수 있었다.

[0198] 다음으로 첨가 원소(X)의 유무에 따른 초기 상태와 중간 상태의 에너지 차이를 비교한 결과를 표 3에 나타내었다.

[0199] [표 3]

[0200]

	Ni (비치환)	Ca	Ga	Al	Mg
사면체 형성 에너지[eV]	1.20	1.65	1.88	1.91	1.92

[0201] 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 비치환인 경우와 비교하여 칼슘, 갈륨, 알루미늄, 및 마그네슘과 같은 첨가 원소(X)를 포함하면 니켈과 리튬의 교환이 일어나기 어렵다. 이 효과는 갈륨, 알루미늄, 및 마그네슘에서 더 현저하였다.

[0202] 상술한 결과로부터, 첨가 원소(X)로서 갈륨, 알루미늄, 또는 마그네슘을 포함함으로써 양이온 혼합이 억제되어 양극 활물질(100)의 열화가 억제되므로 용량 유지율이 향상될 가능성이 시사되었다.

[0203] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.

[0204] (실시형태 4)

[0205] 본 실시형태에서는 위의 실시형태에서 설명한 제작 방법에 의하여 제작된 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 복수 종류의 형상의 예에 대하여 설명한다.

[0206] [코인형 이차 전지]

[0207] 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 15의 (A)는 코인형(단층 편평형)의 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 15의 (B)는 외관도이고, 도 15의 (C)는 이의 단면도이다. 코인형 이차 전지는 주로 소형 전자 기기에 사용된다. 본 명세서 등에서, 코인형 전지는 버튼형 전지를 포함한다.

[0208] 도 15의 (A)는, 이해하기 쉽게 하기 위하여 부재의 중첩(상하 관계 및 위치 관계)을 나타낸 모식도로 하였다. 따라서, 도 15의 (A)와 (B)는 완전히 일치하는 대응도가 아니다.

[0209] 도 15의 (A)에서는 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 스페이서(322), 와셔(312)를 중첩시켰다. 이들을 음극 캔(302)과 양극 캔(301)으로 밀봉하였다. 또한 도 15의 (A)에서 밀봉을 위한 개스킷은 도시하지 않았다. 스페이서(322) 및 와셔(312)는 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착할 때, 내부를 보호 또는 캔 내의 위치를 고정하기 위하여 사용된다. 스페이서(322) 및 와셔(312)에는 스테인리스 또는 절연 재료를 사용한다.

[0210] 양극(304)은 양극 집전체(305) 위에 양극 활물질층(306)이 형성된 적층 구조이다.

[0211] 양극과 음극의 단락을 방지하기 위하여, 세퍼레이터(310)와 링 형상의 절연체(313)는 양극(304)의 측면 및 상면을 덮도록 각각 배치한다. 세퍼레이터(310)의 평면의 면적은 양극(304)의 평면의 면적보다 넓다.

[0212] 도 15의 (B)는 완성된 코인형 이차 전지의 사시도이다.

[0213] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 적층 구조에 한정되지 않고, 리튬 금속박 또는 리튬과 알루미늄의 합금박을 사용하여도 좋다.

[0214] 또한 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)은 각각 한쪽 면에만 활물질층이 형성되면 좋다.

[0215] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해질에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 이들의 합금, 또는 이들 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해질 등에 의한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0216] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해액에 침지하고, 도 15의 (C)에 나타낸 바와 같이 양극 캔(301)을 맨 아래에 배치한 상태로 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 사이에 두고 압착하여 코인형 이차 전지(300)를 제조한다.

[0217] 상기 구성을 가짐으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다. 또한 음극(307)과 양극(304) 사이에 고체 전해질층을 가지는 이차 전지로 하는 경우에는 세퍼레이터(310)가 필요하지 않게 할 수도 있다.

[0218] [원통형 이차 전지]

[0219] 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 16의 (A)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(616)는 도 16의 (A)에 나타낸 바와 같이 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡(601)과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.

[0220] 도 16의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 16의 (B)에 나타낸 원통형 이차 전지는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡(601)과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연되어 있다.

[0221] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 끼워 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 중심축을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)

은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 이들의 합금, 또는 이들 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액에 의한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 의하여 끼워진다. 또한 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부는 비수 전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.

[0222] 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체의 양면에 형성하는 것이 바람직하다. 또한 도 16의 (A) 내지 (D)에서는 원통의 직경보다 원통의 높이가 큰 이차 전지(616)를 도시하였지만 이에 한정되지 않는다. 원통의 직경이 원통의 높이보다 큰 이차 전지로 하여도 좋다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 예를 들어 이차 전지의 소형화를 도모할 수 있다.

[0223] 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(604)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(616)로 할 수 있다.

[0224] 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)의 양쪽에 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(613)에 저항 용접되고, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(613)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)에 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(613)는 전지의 내압의 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 절단한다. 또한 PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지한다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨($BaTiO_3$)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0225] 도 16의 (C)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가진다. 각 이차 전지의 양극은 절연체(625)로 분리된 도전체(624)에 접촉되고, 전기적으로 접속되어 있다. 도전체(624)는 배선(623)을 통하여 제어 회로(620)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 각 이차 전지의 음극은 배선(626)을 통하여 제어 회로(620)에 전기적으로 접속되어 있다. 제어 회로(620)로서, 과충전 또는 과방전을 방지하는 보호 회로 등을 적용할 수 있다.

[0226] 도 16의 (D)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가지고, 복수의 이차 전지(616)는 도전판(628) 및 도전판(614) 사이에 끼워진다. 복수의 이차 전지(616)는 배선(627)에 의하여 도전판(628) 및 도전판(614)에 전기적으로 접속된다. 복수의 이차 전지(616)는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬 접속된 후에 직렬 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(616)를 가지는 축전 시스템(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 출력할 수 있다.

[0227] 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속된 후 다시 직렬로 접속되어도 좋다.

[0228] 복수의 이차 전지(616) 사이에 온도 제어 장치를 가져도 좋다. 이차 전지(616)가 과열되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 냉각시키고, 이차 전지(616)가 지나치게 냉각되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 축전 시스템(615)의 성능이 외부 기온의 영향을 받기 어려워진다.

[0229] 또한 도 16의 (D)에서, 축전 시스템(615)은 제어 회로(620)에 배선(621) 및 배선(622)을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 배선(621)은 도전판(628)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 양극에 전기적으로 접속되고, 배선(622)은 도전판(614)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 음극에 전기적으로 접속된다.

[0230] [이차 전지의 다른 구조예]

[0231] 이차 전지의 구조예에 대하여 도 17 및 도 18을 사용하여 설명한다.

[0232] 도 17의 (A)에 나타낸 이차 전지(913)는 하우징(930)의 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930)의 내부에서 전해액에 침지된다. 단자(952)는 하우징(930)에 접하고, 단자(951)는 절연재 등을 사용하기 때문에 하우징(930)에 접하지 않는다. 또한 도 17의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리하여 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930)의 외부로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0233] 또한 도 17의 (B)에 나타낸 바와 같이 도 17의 (A)에 나타낸 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 17의 (B)에 나타낸 이차 전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 구성이고, 하우징(930a) 및 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0234] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등, 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)로 인한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a)의 내부에 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0235] 또한 권회체(950)의 구조를 도 17의 (C)에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 가진다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 사이에 두고 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 복수로 더 중첩시켜도 좋다.

[0236] 또한 도 18의 (A) 내지 (C)에 나타낸 권회체(950a)를 가지는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 18의 (A)에 나타낸 권회체(950a)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 가진다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 가진다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 가진다.

[0237] 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(932)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0238] 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 넓은 폭을 가지고, 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)과 중첩하도록 권회되어 있다. 또한 안전성의 관점에서, 양극 활물질층(932a)보다 음극 활물질층(931a)의 폭이 넓은 것이 바람직하다. 또한 이와 같은 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높으므로 바람직하다.

[0239] 도 18의 (B)에 나타낸 바와 같이 음극(931)은 단자(951)에 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)에 전기적으로 접속된다. 또한 양극(932)은 단자(952)에 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자(911b)에 전기적으로 접속된다.

[0240] 도 18의 (C)에 나타낸 바와 같이 하우징(930)에 의하여 권회체(950a) 및 전해액이 덮여, 이차 전지(913)가 된다. 하우징(930)에는 안전 밸브, 과전류 보호 소자 등을 제공하는 것이 바람직하다. 안전 밸브는 전지 파열을 방지하기 위하여, 하우징(930)의 내부가 소정의 내압이 되었을 때 개방되는 밸브이다.

[0241] 도 18의 (B)에 나타낸 바와 같이 이차 전지(913)는 복수의 권회체(950a)를 가져도 좋다. 복수의 권회체(950a)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(913)로 할 수 있다. 도 18의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)의 다른 요소에 대해서는 도 17의 (A) 내지 (C)에 나타낸 이차 전지(913)의 기재를 참작할 수 있다.

[0242] <래미네이트형 이차 전지>

[0243] 다음으로 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여, 외관도의 일례를 도 19의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 도 19의 (A) 및 (B)는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.

[0244] 도 20의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 나타낸 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 가지고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하, 탭 영역이라고 함)을 가진다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 가지고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉 탭 영역을 가진다. 양극 및 음극이 가지는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 20의 (A)에 나타낸 예에 한정되지 않는다.

[0245] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>

[0246] 여기서 도 19의 (A)에 외관도를 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 20의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0247] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 20의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 나타내었다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용한 예를 나타내었다. 이는 음극, 세퍼레이터, 및 양극으로 이루어지는 적층체라고도 할 수 있다. 다음으로 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합

하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하면 좋다. 마찬가지로 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0248] 다음으로 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.

[0249] 다음으로 도 20의 (C)에 나타낸 바와 같이 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착 등을 사용하면 좋다. 이때 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 변)에 접합되지 않는 영역(이하, 도입구라고 함)을 제공한다.

[0250] 다음으로 외장체(509)에 제공된 도입구에서, 전해액(508)(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 전해액(508)의 도입은 감압 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고 마지막으로 도입구를 접합한다. 이로써 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0251] 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(503)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.

[0252] [전지 팩의 예]

[0253] 안테나를 사용하여 무선 충전을 할 수 있는 본 발명의 일 형태의 이차 전지 팩의 예에 대하여 도 21의 (A) 내지 (C)를 사용하여 설명한다.

[0254] 도 21의 (A)는 이차 전지 팩(531)의 외관을 나타낸 도면이고, 두께가 얇은 직방체 형상(두께를 가지는 평판 형상이라고도 할 수 있음)이다. 도 21의 (B)는 이차 전지 팩(531)의 구성을 설명하는 도면이다. 이차 전지 팩(531)은 회로 기판(540)과 이차 전지(513)를 가진다. 이차 전지(513)에는 라벨(529)이 부착되어 있다. 회로 기판(540)은 실재(515)에 의하여 고정되어 있다. 또한 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)를 가진다.

[0255] 이차 전지(513)의 내부는 권회체를 가지는 구조로 하여도 좋고, 적층체를 가지는 구조로 하여도 좋다.

[0256] 이차 전지 팩(531)에서, 예를 들어 도 21의 (B)에 나타낸 바와 같이 회로 기판(540) 위에 제어 회로(590)를 가진다. 또한 회로 기판(540)은 단자(514)에 전기적으로 접속된다. 또한 회로 기판(540)은 안테나(517), 이차 전지(513)의 양극 리드 및 음극 리드 중 한쪽(551), 양극 리드 및 음극 리드 중 다른 쪽(552)에 전기적으로 접속된다.

[0257] 또는 도 21의 (C)에 나타낸 바와 같이 회로 기판(540) 위에 제공되는 회로 시스템(590a)과, 단자(514)를 통하여 회로 기판(540)에 전기적으로 접속되는 회로 시스템(590b)을 가져도 좋다.

[0258] 또한 안테나(517)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선 형상, 판 형상이어도 좋다. 또한 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는 안테나(517)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용 도체의 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 콘덴서가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서 안테나(517)를 기능시켜도 좋다. 이에 의하여, 전자기장, 자기장뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하다.

[0259] 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)와 이차 전지(513) 사이에 층(519)을 가진다. 층(519)은 예를 들어 이차 전지(513)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(519)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.

[0260] [양극]

[0261] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 가진다. 양극 활물질층은 양극 활물질을 가지고, 도전재 및 바인더를 가져도 좋다. 양극 활물질에는 위의 실시형태에서 설명한 제작 방법을 사용하여 제작한 양극 활물질을 사용한다.

[0262] 또한 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질과, 그 외의 양극 활물질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0263] 그 외의 양극 활물질로서는 예를 들어 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 또는 스피넬형 결정 구조를 가지는 복합 산화물 등이 있다. 예를 들어 $LiFePO_4$, $LiFeO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, V_2O_5, Cr_2O_5, MnO_2 등의 화합물이 있다.

[0264] 또한 다른 양극 활물질로서 $LiMn_2O_4$ 등, 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에 니

켈산 리튬($LiNiO_2$ 또는 $LiNi_{1-x}M_xO_2$(0<x<1)(M=Co, Al 등))을 혼합시키는 것이 바람직하다. 이 구성으로 함으로써 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0265] 또한 다른 양극 활물질로서, 조성식 $Li_aMn_bM_cO_d$로 나타낼 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M으로서는 리튬 및 망가니즈 외에서 선택된 금속 원소, 실리콘, 또는 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈을 사용하는 것이 더 바람직하다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에 0<a/(b+c)<2, c>0, 및 0.26≤(b+c)/d<0.5를 만족하는 것이 바람직하다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 및 인 등의 조성은 예를 들어 ICP-MS(유도 결합 플라스마 질량 분석계)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 산소의 조성은 예를 들어 EDX(에너지 분산형 X선 분석법)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 ICP-MS 분석과 병용하여, 융해 가스 분석(fusion gas analysis), XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 가수(valence) 평가를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물이란 적어도 리튬과 망가니즈를 포함하는 산화물을 말하고, 크로뮴, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 마그네슘, 몰리브데넘, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 및 인 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원소가 포함되어도 좋다.

[0266] <도전재>

[0267] 도전재는 도전 조제, 도전 부여제라고도 불리며, 탄소 재료가 사용된다. 복수의 활물질 사이에 도전 조제를 부착시킴으로써 복수의 활물질들이 서로 전기적으로 접속되고, 도전성이 높아진다. 또한 '부착'이란, 활물질과 도전 조제가 물리적으로 밀착되는 것만을 가리키는 것이 아니며, 공유 결합이 생기는 경우, 판데르발스 힘에 의하여 결합되는 경우, 활물질의 표면의 일부를 도전 조제가 덮는 경우, 활물질의 표면 요철에 도전 조제가 들어가는 경우, 서로 접하지 않아도 전기적으로 접속되는 경우 등을 포함하는 개념인 것으로 한다.

[0268] 도전재로서 사용되는 탄소 재료로서 대표적인 것으로 카본 블랙(퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 등)이 있다.

[0269] 또한 도전재로서 그래핀 또는 그래핀 화합물을 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0270] 본 명세서 등에서, 그래핀 화합물이란 다층 그래핀, 멀티 그래핀, 산화 그래핀, 다층 산화 그래핀, 멀티 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 환원된 다층 산화 그래핀, 환원된 멀티 산화 그래핀, 그래핀 퀀텀닷(quantum dot) 등을 포함한다. 그래핀 화합물이란 탄소를 가지고, 평판 형상, 시트 형상 등의 형상을 가지고, 탄소 6원자 고리로 형성된 이차원적 구조를 가지는 것을 말한다. 이 탄소 6원자 고리로 형성된 이차원적 구조는 탄소 시트라고 하여도 좋다. 그래핀 화합물은 관능기를 가져도 좋다. 또한 그래핀 화합물은 굴곡된 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물은 동그래지고 카본 나노 섬유와 같이 되어 있어도 좋다.

[0271] 본 명세서 등에서 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 가지고, 시트 형상을 가지고, 관능기, 특히 에폭시기, 카복시기, 또는 하이드록시기를 가지는 것을 말한다.

[0272] 본 명세서 등에서 환원된 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 가지고, 시트 형상을 가지고, 탄소 6원자 고리로 형성된 이차원적 구조를 가지는 것을 말한다. 탄소 시트라고 하여도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 1개로도 기능하지만 복수가 적층되어 있어도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 탄소 농도가 80atomic%보다 높고, 산소 농도가 2atomic% 이상 15atomic% 이하인 부분을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 탄소 농도 및 산소 농도로 함으로써, 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다. 또한 환원된 산화 그래핀은 라만 스펙트럼에서의 G 밴드와 D 밴드의 강도비(G/D)가 1 이상인 것이 바람직하다. 이러한 강도비인 환원된 산화 그래핀은 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다.

[0273] 그래핀 및 그래핀 화합물은 도전성이 높다는 우수한 전기 특성과, 유연성 및 기계적 강도가 높다는 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한 그래핀 및 그래핀 화합물은 시트 형상을 가진다. 그래핀 및 그래핀 화합물은 만곡면을 가지는 경우가 있고, 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한 얇더라도 도전성이 매우 높은 경우가 있어, 소량으로 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 따라서 도전재로서 그래핀 또는 그래핀 화합물을 사용함으로써 활물질과 도전재의 접촉 면적을 크게 할 수 있다. 그래핀 또는 그래핀 화합물은 활물질의 면적 중 80% 이상을 덮는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도 일부에 달라붙어 있는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도 일부에 겹치는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물의 형상이 활물질 입자의 형상의 적어도 일부와 일치하는 것이 바람직하다. 상기 활물질 입자의 형상이란, 예를 들어 단일의 활물질 입자가 가지는 요철, 또는 복수의 활물질 입자로 형성되는 요철을 말한다. 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도

일부를 둘러싸는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물에는 구멍(개구)이 있어도 좋다.

[0274] 입경이 작은 활물질 입자, 예를 들어 1㎛ 이하의 활물질 입자를 사용하는 경우에는, 활물질 입자의 비표면적이 크기 때문에 활물질 입자들을 연결하는 도전 경로가 더 많이 필요하다. 이와 같은 경우에는, 적은 양으로도 효율적으로 도전 경로를 형성할 수 있는 그래핀 또는 그래핀 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0275] 상술한 성질을 가지기 때문에, 급속 충전 및 급속 방전이 요구되는 이차 전지에는 그래핀 화합물을 도전재로서 사용하는 것이 특히 유효하다. 예를 들어 이륜 또는 사륜 차량용 이차 전지, 드론용 이차 전지 등은 급속 충전 및 급속 방전 특성이 요구되는 경우가 있다. 또한 모바일 전자 기기 등에서는 급속 충전 특성이 요구되는 경우가 있다. 급속 충전 및 급속 방전은 높은 레이트의 충전 및 높은 레이트의 방전이라고 하여도 좋다. 급속 충전 및 급속 방전이란, 예를 들어 1C, 2C, 또는 5C 이상의 충전 및 방전을 말하는 것으로 한다.

[0276] 또한 그래핀 또는 그래핀 화합물과 함께, 그래핀 또는 그래핀 화합물을 형성할 때 사용하는 재료를 혼합하여 활물질층(200)에 사용하여도 좋다. 예를 들어 그래핀 또는 그래핀 화합물을 형성할 때의 촉매로서 사용하는 입자를 그래핀 또는 그래핀 화합물과 함께 혼합하여도 좋다. 그래핀 또는 그래핀 화합물을 형성할 때의 촉매로서는 예를 들어 산화 실리콘(SiO_2, SiO_x(x<2)), 산화 알루미늄, 철, 니켈, 루테늄, 이리듐, 백금, 구리, 저마늄 등을 가지는 입자가 있다. 상기 입자는 중위 직경(D50)이 1㎛ 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0277] <바인더>

[0278] 바인더로서는 예를 들어 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0279] 또한 바인더로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어 다당류 등이 사용될 수 있다. 다당류로서는, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 및 녹말 등을 사용할 수 있다. 또한 이들 수용성 고분자를 상술한 고무 재료와 병용하여 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0280] 또는 바인더로서는, 폴리스타이렌, 폴리아크릴산 메틸, 폴리메타크릴산 메틸(폴리메틸메타크릴레이트, PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0281] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0282] 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와, 그 외의 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어 고무 재료 등은 접착력 및 탄성력이 우수한 반면, 용매에 혼합한 경우에 점도 조정이 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와 혼합하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하면 좋다. 또한 점도 조정 효과가 특히 우수한 수용성 고분자로서는, 상술한 다당류, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 및 녹말을 사용할 수 있다.

[0283] 또한 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스의 소듐염 및 암모늄염 등의 염으로 함으로써 용해도가 상승되므로, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써 전극의 슬러리를 제작할 때 활물질 및 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서 등에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.

[0284] 수용성 고분자는 물에 용해시킴으로써 점도를 안정화시키며, 활물질 및 바인더로서 조합하는 다른 재료, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등을 수용액 내에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한 관능기를 가지기 때문에, 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬운 것으로 기대된다. 또한 예를 들어 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는, 예를 들어 수산기 및 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자들이 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것으로 기대된다.

[0285] 활물질 표면을 덮는, 또는 표면에 접하는 바인더가 막을 형성하는 경우에는 부동태(不動態)막으로서의 역할을

함으로써 전해액 분해를 억제하는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 부동태막이 형성되어 있으면 전지 반응 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 또한 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있으면 더 바람직하다.

[0286] <양극 집전체>

[0287] 양극 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한 집전체로서 사용하는 재료는 양극 전위로 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또한 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등, 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 양극 집전체에는 박 형상, 판 형상, 시트 형상, 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 양극 집전체는 두께가 5㎛ 이상 30㎛ 이하인 것을 사용하면 좋다.

[0288] [음극]

[0289] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한 음극 활물질층은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.

[0290] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료, 탄소계 재료, 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0291] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소에 비하여 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 높다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 가지는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO, Mg_2Si, Mg_2Ge, SnO, SnO_2, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb, SbSn 등이 있다. 여기서는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 가지는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.

[0292] 본 명세서 등에서, SiO란 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는 SiO는 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서 x는 1 또는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어 x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.

[0293] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.

[0294] 흑연으로서는 인조 흑연 및 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서는 예를 들어 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상의 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어 MCMB는 구상의 형상을 가지는 경우가 있어 바람직하다. 또한 MCMB는 그 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉬워, 바람직한 경우가 있다. 천연 흑연으로서는 예를 들어 인편상 흑연(flake graphite), 구상화 천연 흑연 등이 있다.

[0295] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 층간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이 때문에 흑연을 사용한 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 체적당 충방전 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.

[0296] 또한 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), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0297] 또한 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li_3N형 구조를 가지는 $Li_{3-x}M_xN$(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$은 충방전 용량이 크기 때문에(900mAh/g, 1890mAh/cm^3) 바람직하다.

[0298] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서

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

[0299] 또한 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등, 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는 Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2, Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, CuS 등의 황화물, Zn_3N_2, Cu_3N, Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2, FeP_2, CoP_3 등의 인화물, FeF_3, BiF_3 등의 플루오린화물도 들 수 있다.

[0300] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0301] 또한 음극 집전체로서는, 양극 집전체와 같은 재료에 더하여 구리 등도 사용할 수 있다. 또한 음극 집전체에는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0302] [전해액]

[0303] 전해질의 하나의 형태로서, 용매와 용매에 용해된 전해질을 가지는 전해액을 사용할 수 있다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설포레인, 및 설톤 등 중에서 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0304] 또한 전해액의 용매로서, 난연성 및 난휘발성인 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 축전 장치의 내부 단락 또는 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도 축전 장치의 파열 및 발화 등을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어지며 유기 양이온과 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온, 퍼플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0305] 또한 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는 예를 들어 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬비스(옥살레이트)보레이트($Li(C_2O_4)_2$, LiBOB) 등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0306] 축전 장치에 사용하는 전해액으로서는 입자상의 먼지 또는 전해액의 구성 원소 외의 원소(이하 단순히 '불순물'이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 전해액에 대한 불순물의 중량비를 바람직하게는 1% 이하, 더 바람직하게는 0.1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.

[0307] 또한 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설톤(PS), tert-뷰틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가제의 농도는 예를 들어 전해질이 용해된 용매에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다.

[0308] 또한 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0309] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.

[0310] 겔화된 폴리머로서는 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴, 및 이들을 포함하는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한 형성되는 폴리머가 다공질 형상을 가져도 좋다.

[0311] [세퍼레이터]

[0312] 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이를 비롯한 셀룰로스를 포함한 섬유, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.

[0313] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등으로 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 또한 세라믹계 재료로서 유리 상태의 재료를 사용할 수도 있지만 전극에서 사용하는 유리와 달리 전자 전도성이 낮은 것이 바람직하다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.

[0314] 세라믹계 재료로 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에 고전압으로의 충전 시의 세퍼레이터의 열화를 억제하여, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 플루오린계 재료로 코팅하면 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0315] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면을, 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하여도 좋다. 또한 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하고, 음극과 접하는 면을 플루오린계 재료로 코팅하여도 좋다.

[0316] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 자유로이 조합할 수 있다.

[0317] (실시형태 5)

[0318] 본 실시형태에서는 상기 실시형태에서 얻은 양극 활물질(100)을 사용하여 전고체 전지를 제작하는 예를 나타낸다.

[0319] 도 22의 (A)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 가진다.

[0320] 양극(410)은 양극 집전체(413) 및 양극 활물질층(414)을 가진다. 양극 활물질층(414)은 양극 활물질(411) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 양극 활물질(411)에는 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용한다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.

[0321] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 가진다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411)도 음극 활물질(431)도 가지지 않는 영역이다.

[0322] 음극(430)은 음극 집전체(433) 및 음극 활물질층(434)을 가진다. 음극 활물질층(434)은 음극 활물질(431) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 또한 음극 활물질층(434)은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다. 또한 음극 활물질(431)로서 금속 리튬을 사용하는 경우에는 입자로 할 필요가 없기 때문에 도 22의 (B)와 같이 고체 전해질(421)을 가지지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0323] 고체 전해질층(420)이 가지는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.

[0324] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘(thio-LISICON)계($Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 등), 황화물 유리($70Li_2S \cdot 30P_2S_5$, $30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$, $63Li_2S \cdot 36SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$, $57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$, $50Li_2S \cdot 50GeS_2$ 등), 황화물 결정화 유리($Li_7P_3S_{11}$, $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은, 일부의 재료의 전도도가 높은 점, 낮은 온도에서의 합성이 가능한 점, 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거쳐도 도전 경로가 유지되

기 쉬운 점 등의 이점을 가진다.

[0325] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{1-Y}Al_YTi_{2-Y}(PO_4)_3$ 등), 가닛형 결정 구조를 가지는 재료($Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 등), LLZO($Li_7La_3Zr_2O_{12}$), 산화물 유리(Li_3PO_4-Li_4SiO_4, $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 등), 산화물 결정화 유리($Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$, $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.

[0326] 할로젠화물계 고체 전해질에는 $LiAlCl_4$, Li_3InBr_6, LiF, LiCl, LiBr, LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充塡)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.

[0327] 또한 각각 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0328] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$($0<x<1$)(이하 LATP)는, 알루미늄과 타이타늄이라는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)에 사용하는 양극 활물질이 가져도 좋은 원소를 포함하기 때문에, 사이클 특성 향상에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서, NASICON형 결정 구조란 $M_2(XO_4)_3$(M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이며, 정점을 공유하는 MO_6 팔면체와 XO_4 사면체가 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

[0329] <외장체와 이차 전지의 형상>

[0330] 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)의 외장체에는 다양한 재료 및 형상을 사용할 수 있지만, 양극, 고체 전해질층, 및 음극을 가압하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.

[0331] 예를 들어 도 23은 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.

[0332] 도 23의 (A)는 평가 셀의 단면 모식도이고, 평가 셀은 하부 부재(761)와, 상부 부재(762)와, 이들을 고정하는 고정 나사 또는 나비 너트(764)를 가지고, 누르기용 나사(763)를 회전시킴으로써 전극용 판(753)을 눌러 평가 재료를 고정하고 있다. 스테인리스 재료로 구성된 하부 부재(761)와 상부 부재(762) 사이에는 절연체(766)가 제공되어 있다. 또한 상부 부재(762)와 누르기용 나사(763) 사이에는 밀폐를 위한 O링(765)이 제공되어 있다.

[0333] 평가 재료는 전극용 판(751)에 얹히고 주위를 절연관(752)으로 둘러싸여 상방으로부터 전극용 판(753)에 눌린 상태가 되어 있다. 이 평가 재료와 주변을 확대한 사시도가 도 23의 (B)이다.

[0334] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층을 예시하였고, 단면도를 도 23의 (C)에 나타내었다. 또한 도 23의 (A) 내지 (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.

[0335] 양극(750a)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(751) 및 하부 부재(761)는 양극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 음극(750c)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(753) 및 상부 부재(762)는 음극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 전극용 판(751) 및 전극용 판(753)을 개재(介在)하여 평가 재료를 누르면서 전기 저항 등을 측정할 수 있다.

[0336] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성(airtightness)이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기하, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0337] 도 24의 (A)에, 도 23과 다른 외장체 및 형상을 가지는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 나타내었다. 도 24의 (A)의 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 가지고, 복수의 패키지 부재를 가지는 외장체로 밀봉되어 있다.

[0338] 도 24의 (A) 중의 일점파선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 24의 (B)에 나타내었다. 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 및 음극(750c)을 가지는 적층체는, 평판에 전극층(773a)이 제공된 패키지 부재(770a)와, 프레임 형상의 패키지 부재(770b)와, 평판에 전극층(773b)이 제공된 패키지 부재(770c)로 둘러싸여 밀봉된 구조를 가진다. 패키지 부재(770a, 770b, 770c)에는 절연 재료, 예를 들어 수지 재료 및 세라믹을 사용할 수 있다.

[0339] 외부 전극(771)은 전극층(773a)을 통하여 양극(750a)과 전기적으로 접속되고 양극 단자로서 기능한다. 또한 외

부 전극(772)은 전극층(773b)을 통하여 음극(750c)과 전기적으로 접속되고 음극 단자로서 기능한다.

[0340] 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며, 양호한 출력 특성을 가지는 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0341] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0342] (실시형태 6)

[0343] 본 실시형태에서는 원통형 이차 전지인 도 16의 (D)와는 다른 이차 전지의 예에 대하여 설명한다. 도 25의 (C)를 사용하여 이차 전지를 전기 자동차(EV)에 적용하는 예에 대하여 설명한다.

[0344] 전기 자동차에는 메인 구동용 이차 전지로서의 제 1 배터리(1301a, 1301b)와, 모터(1304)를 시동시키는 인버터(1312)에 전력을 공급하는 제 2 배터리(1311)가 설치되어 있다. 제 2 배터리(1311)는 크랭킹 배터리(스타터 배터리라고도 함)이다. 제 2 배터리(1311)는 고출력이면 되고, 제 2 배터리(1311)의 용량은 그다지 클 필요는 없고 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 용량에 비하여 작다.

[0345] 제 1 배터리(1301a)의 내부 구조는 도 17의 (A) 또는 도 18의 (C)에 나타낸 권회형이어도 좋고, 도 19의 (A) 또는 (B)에 나타낸 적층형이어도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)는 실시형태 4의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 1 배터리(1301a)에 실시형태 4의 전고체 전지를 사용함으로써, 고용량, 고안전성, 소형화, 및 경량화가 가능해진다.

[0346] 본 실시형태에서는, 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 2개 병렬로 접속시키는 예를 나타내었지만 3개 이상 병렬로 접속시켜도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)로 충분한 전력을 저장할 수 있는 경우에는 제 1 배터리(1301b)는 제공하지 않아도 된다. 복수의 이차 전지를 가지는 전지 팩을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다. 복수의 이차 전지는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬 접속된 후에 다시 직렬 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지를 조전지라고 부른다.

[0347] 또한 차량 탑재용 이차 전지에서, 복수의 이차 전지로부터의 전력을 차단하기 위하여 공구를 사용하지 않고 고전압을 차단할 수 있는 서비스 플러그 또는 서킷 브레이커가 제 1 배터리(1301a)에 제공된다.

[0348] 또한 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 전력은 주로 모터(1304)를 회전시키기 위하여 사용되고, DCDC 회로(1306)를 통하여 42V계 차량 탑재 부품(전동 파워 스티어링(1307), 히터(1308), 디포거(1309) 등)에 공급된다. 뒷바퀴에 리어 모터(1317)를 가지는 경우에도 제 1 배터리(1301a)는 리어 모터(1317)를 회전시키기 위하여 사용된다.

[0349] 또한 제 2 배터리(1311)는 DCDC 회로(1310)를 통하여 14V계 차량 탑재 부품(오디오(1313), 파워 윈도(1314), 램프류(1315) 등)에 전력을 공급한다.

[0350] 또한 제 1 배터리(1301a)에 대하여 도 25의 (A)를 사용하여 설명한다.

[0351] 도 25의 (A)에서는 9개의 각형 이차 전지(1300)로 하나의 전지 팩(1415)을 형성하는 예를 나타내었다. 또한 9개의 각형 이차 전지(1300)를 직렬 접속하고, 한쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1413)로 고정하고, 다른 쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1414)로 고정하였다. 본 실시형태에서는 고정부(1413, 1414)로 고정하는 예를 나타내었지만 전지 수용 박스(하우징이라고도 함)에 수납시키는 구성으로 하여도 좋다. 차량은 외부(노면 등)로부터 진동 또는 흔들림이 가해지는 것이 상정되기 때문에, 고정부(1413, 1414) 및 전지 수용 박스 등으로 복수의 이차 전지를 고정하는 것이 바람직하다. 또한 한쪽 전극은 배선(1421)을 통하여 제어 회로부(1320)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 다른 쪽 전극은 배선(1422)을 통하여 제어 회로부(1320)에 전기적으로 접속되어 있다.

[0352] 또한 제어 회로부(1320)에는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용하여도 좋다. 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 가지는 충전 제어 회로 또는 전지 제어 시스템을 BTOS(Battery operating system 또는 Battery oxide semiconductor)라고 부르는 경우가 있다.

[0353] 산화물 반도체로서 기능하는 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 산화물로서 In-M-Zn 산화물(원소 M은 알루미늄, 갈륨, 이트륨, 구리, 바나듐, 베릴륨, 붕소, 타이타늄, 철, 니켈, 저마늄, 지르코늄, 몰리브데넘, 란타넘, 세륨, 네오디뮴, 하프늄, 탄탈럼, 텅스텐, 및 마그네슘에서 선택된 1종류 또는 복수 종류) 등의 금속 산화물을 사용하는 것이 좋다. 특히, 산화물로서 적용할 수 있는 In-M-Zn 산화물은 CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor), CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)인 것이 바람직하다. 또한 산화물로서 In-Ga 산화물, In-Zn 산화물을 사용하여도 좋다. CAAC-OS는 복수의 결정 영역을 가

지고, 상기 복수의 결정 영역은 c축이 특정 방향으로 배향되는 산화물 반도체이다. 또한 특정 방향이란, CAAC-OS막의 두께 방향, CAAC-OS막의 피형성면의 법선 방향, 또는 CAAC-OS막의 표면의 법선 방향을 말한다. 또한 결정 영역이란, 원자 배열에 주기성을 가지는 영역이다. 또한 원자 배열을 격자 배열로 간주하면, 결정 영역은 격자 배열이 정렬된 영역이기도 하다. 또한 CAAC-OS는 a-b면 방향에서 복수의 결정 영역이 연결되는 영역을 가지고, 상기 영역은 변형을 가지는 경우가 있다. 또한 변형이란, 복수의 결정 영역이 연결되는 영역에서, 격자 배열이 정렬된 영역과 격자 배열이 정렬된 다른 영역 사이에서 격자 배열의 방향이 변화되는 부분을 가리킨다. 즉, CAAC-OS는 c축 배향을 가지고, a-b면 방향으로는 명확한 배향을 가지지 않는 산화물 반도체이다. 또한 CAC-OS란, 예를 들어 금속 산화물을 구성하는 원소가 0.5nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 편재한 재료의 한 구성이다. 또한 이하에서는 금속 산화물에서 하나 또는 복수의 금속 원소가 편재하고, 상기 금속 원소를 포함한 영역이 0.5nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 혼합된 상태를 모자이크 패턴 또는 패치 패턴이라고도 한다.

[0354] 또한 CAC-OS란, 재료가 제 1 영역과 제 2 영역으로 분리하여 모자이크 패턴을 형성하고, 상기 제 1 영역이 막 내에 분포된 구성(이하, 클라우드상이라고도 함)이다. 즉, CAC-OS는 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역이 혼합된 구성을 가지는 복합 금속 산화물이다.

[0355] 여기서, In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS를 구성하는 금속 원소에 대한 In, Ga, 및 Zn의 원자수비를 각각 [In], [Ga], 및 [Zn]이라고 표기한다. 예를 들어 In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에서, 제 1 영역은 [In]이 CAC-OS막의 조성에서의 [In]보다 큰 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 CAC-OS막의 조성에서의 [Ga]보다 큰 영역이다. 또는 예를 들어 제 1 영역은 [In]이 제 2 영역에서의 [In]보다 크며, [Ga]가 제 2 영역에서의 [Ga]보다 작은 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 제 1 영역에서의 [Ga]보다 크며, [In]이 제 1 영역에서의 [In]보다 작은 영역이다.

[0356] 구체적으로는, 상기 제 1 영역은 인듐 산화물, 인듐 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 또한 상기 제 2 영역은 갈륨 산화물, 갈륨 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 즉, 상기 제 1 영역을 In을 주성분으로 하는 영역이라고 바꿔 말할 수 있다. 또한 상기 제 2 영역을 Ga를 주성분으로 하는 영역이라고 바꿔 말할 수 있다.

[0357] 또한 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 명확한 경계를 관찰할 수 없는 경우가 있다.

[0358] 예를 들어 In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에서는, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하여 취득한 EDX 매핑에 의하여, In을 주성분으로 하는 영역(제 1 영역)과 Ga를 주성분으로 하는 영역(제 2 영역)이 편재하고 혼합된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0359] CAC-OS를 트랜지스터에 사용하는 경우에는, 제 1 영역에 기인하는 도전성과 제 2 영역에 기인하는 절연성이 상보적으로 작용함으로써, 스위칭 기능(On/Off 기능)을 CAC-OS에 부여할 수 있다. 즉, CAC-OS는 재료의 일부에서는 도전성의 기능을 가지고, 재료의 다른 일부에서는 절연성의 기능을 가지고, 재료의 전체에서는 반도체로서의 기능을 가진다. 도전성의 기능과 절연성의 기능을 분리함으로써, 양쪽의 기능을 최대한 높일 수 있다. 따라서 CAC-OS를 트랜지스터에 사용함으로써, 높은 온 전류(I_{on}), 높은 전계 효과 이동도(μ), 및 양호한 스위칭 동작을 실현할 수 있다.

[0360] 산화물 반도체는 다양한 구조를 가지고, 각각이 상이한 특성을 가진다. 본 발명의 일 형태의 산화물 반도체는 비정질 산화물 반도체, 다결정 산화물 반도체, a-like OS, CAC-OS, nc-OS, CAAC-OS 중 2종류 이상을 가져도 좋다.

[0361] 또한 고온 환경하에서 사용할 수 있기 때문에, 제어 회로부(1320)는 산화물 반도체를 사용하는 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다. 프로세스를 간략하게 하기 위하여, 제어 회로부(1320)는 단극성의 트랜지스터를 사용하여 형성하여도 좋다. 반도체층에 산화물 반도체가 사용된 트랜지스터는 동작 주위 온도가 단결정 Si 트랜지스터보다 넓은 -40℃ 이상 150℃ 이하이기 때문에, 이차 전지가 가열되어도 특성 변화가 단결정 Si 트랜지스터에 비하여 작다. 산화물 반도체를 사용하는 트랜지스터의 오프 전류는 150℃에서도 측정 하한 이하이지만, 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류 특성은 온도 의존성이 크다. 예를 들어 150℃에서는 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류가 상승되고, 전류의 온 오프 비는 충분히 커질 수 없다. 제어 회로부(1320)는 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있다.

[0362] 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용한 제어 회로부(1320)는 마이크로 단락 등, 불안정성의 원인을 해소하기 위하여 이차 전지의 자동 제어 장치로서 기능시킬 수도 있다. 불안정성의 원인을

해소하는 기능으로서는, 과충전 방지, 과전류 방지, 충전 시 과열 제어, 조전지에서의 셀 밸런스, 과방전 방지, 잔량계, 온도에 따른 충전 전압 및 전류량 자동 제어, 열화도에 따른 충전 전류량 제어, 마이크로 단락 이상 거동 검지, 마이크로 단락에 관한 이상 예측 등이 있고, 이들 중 적어도 하나의 기능을 제어 회로부(1320)가 가진다. 또한 이차 전지의 자동 제어 장치의 초소형화가 가능하다.

[0363] 또한 마이크로 단락이란, 이차 전지의 내부의 미소한 단락을 가리키고, 이차 전지의 양극과 음극이 단락되어 충방전이 불가능한 상태가 될 정도는 아니지만 미소한 단락부에서 약간의 단락 전류가 흐르는 현상을 가리킨다. 마이크로 단락이 비교적 짧은 시간에 미소한 영역에서 발생하여도 큰 전압 변화가 일어나기 때문에, 그 이상이 있는 전압값이 나중의 이차 전지의 충방전 상태 등의 추정에 영향을 미칠 우려가 있다.

[0364] 마이크로 단락은, 충방전이 여러 번 수행됨으로써 양극 활물질이 불균일하게 분포되어, 양극의 일부와 음극의 일부에서 국소적인 전류 집중이 생겨, 세퍼레이터의 일부가 기능하지 않게 되는 부분이 발생하거나, 또는 부반응으로 인하여 부반응물이 발생하여 미소한 단락이 발생하는 것이 원인 중 하나라고 생각되고 있다.

[0365] 또한 마이크로 단락의 검지뿐만 아니라, 제어 회로부(1320)는 이차 전지의 단자 전압을 검지하고, 이차 전지의 충방전 상태를 관리한다고도 할 수 있다. 예를 들어 과충전을 방지하기 위하여, 충전 회로의 출력 트랜지스터와 차단용 스위치 양쪽을 대략 동시에 오프 상태로 할 수 있다.

[0366] 또한 도 25의 (A)에 나타낸 전지 팩(1415)의 블록도의 일례를 도 25의 (B)에 나타내었다.

[0367] 제어 회로부(1320)는 적어도 과충전을 방지하는 스위치와, 과방전을 방지하는 스위치를 포함하는 스위치부(1324)와, 스위치부(1324)를 제어하는 제어 회로(1322)와, 제 1 배터리(1301a)의 전압 측정부를 가진다. 제어 회로부(1320)에는 사용하는 이차 전지의 상한 전압과 하한 전압이 설정되어 있고, 외부로부터의 전류 상한 및 외부로의 출력 전류의 상한 등을 제한한다. 이차 전지의 하한 전압 이상 상한 전압 이하의 범위 내는 사용이 권장되는 전압 범위 내이고, 이 범위를 벗어나면 스위치부(1324)가 작동되고 보호 회로로서 기능한다. 또한 제어 회로부(1320)는 스위치부(1324)를 제어하여 과방전 및 과충전을 방지하기 때문에 보호 회로라고도 할 수 있다. 예를 들어 과충전이 될 수 있는 전압을 제어 회로(1322)에서 검지한 경우에 스위치부(1324)의 스위치를 오프 상태로 함으로써 전류를 차단한다. 또한 충방전 경로 중에 PTC 소자를 제공하여 온도의 상승에 따라 전류를 차단하는 기능을 제공하여도 좋다. 또한 제어 회로부(1320)는 외부 단자(1325)(+IN)와 외부 단자(1326)(-IN)를 가진다.

[0368] 스위치부(1324)는 n채널형 트랜지스터 및 p채널형 트랜지스터를 조합하여 구성할 수 있다. 스위치부(1324)는 단결정 실리콘을 사용하는 Si 트랜지스터를 가지는 스위치에 한정되지 않고, 예를 들어 Ge(저마늄), SiGe(실리콘 저마늄), GaAs(갈륨 비소), GaAlAs(갈륨 알루미늄 비소), InP(인화 인듐), SiC(실리콘 카바이드), ZnSe(셀레늄화 아연), GaN(질화 갈륨), GaO_x(산화 갈륨; x는 0보다 큰 실수) 등을 가지는 파워 트랜지스터로 형성되어도 좋다. 또한 OS 트랜지스터를 사용한 기억 소자는 Si 트랜지스터를 사용한 회로상 등에 적층함으로써 자유로이 배치할 수 있기 때문에, 집적화를 용이하게 수행할 수 있다. 또한 OS 트랜지스터는 Si 트랜지스터와 같은 제조 장치를 사용하여 제작할 수 있으므로 저비용으로 제작할 수 있다. 즉, 스위치부(1324) 위에 OS 트랜지스터를 사용한 제어 회로부(1320)를 적층하여 집적화함으로써 칩을 하나로 할 수도 있다. 제어 회로부(1320)의 점유 체적을 작게 할 수 있기 때문에 소형화가 가능하게 된다.

[0369] 제 1 배터리(1301a, 1301b)는 주로 42V계(고전압계)의 차량 탑재 기기에 전력을 공급하고, 제 2 배터리(1311)는 14V계(저전압계)의 차량 탑재 기기에 전력을 공급한다.

[0370] 본 실시형태에서는 제 1 배터리(1301a)와 제 2 배터리(1311) 양쪽에 리튬 이온 이차 전지를 사용하는 일례를 나타내었다. 제 2 배터리(1311)에는 납 축전지, 전고체 전지, 또는 전기 이중층 커패시터를 사용하여도 좋다. 예를 들어 실시형태 4의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 2 배터리(1311)에 실시형태 4의 전고체 전지를 사용함으로써, 고용량, 소형화 및 경량화가 가능해진다.

[0371] 또한 타이어(1316)의 회전에 의한 회생 에너지는 기어(1305)를 통하여 모터(1304)로 전달되고, 모터 컨트롤러(1303) 및 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1321)를 통하여 제 2 배터리(1311)에 충전된다. 또는 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a)에 충전된다. 또는 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301b)에 충전된다. 회생 에너지를 효율적으로 충전하기 위해서는 제 1 배터리(1301a, 1301b)가 급속 충전을 할 수 있는 것이 바람직하다.

[0372] 배터리 컨트롤러(1302)는 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 충전 전압 및 충전 전류 등을 설정할 수 있다. 배터리

컨트롤러(1302)는 사용하는 이차 전지의 충전 특성에 맞추어 충전 조건을 설정하여 급속 충전할 수 있다.

[0373] 또한 도시하지 않았지만, 전기 자동차를 외부의 충전기와 접속시키는 경우, 충전기의 콘센트 또는 충전기의 접속 케이블은 배터리 컨트롤러(1302)에 전기적으로 접속된다. 외부의 충전기로부터 공급된 전력은 배터리 컨트롤러(1302)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)에 충전된다. 또한 충전기에 따라서는 제어 회로가 제공되어 있어 배터리 컨트롤러(1302)의 기능을 사용하지 않는 경우도 있지만, 과충전을 방지하기 위하여 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 충전하는 것이 바람직하다. 또한 충전기의 콘센트 또는 충전기의 접속 케이블에 제어 회로를 가지는 경우도 있다. 제어 회로부(1320)는 ECU(Electronic Control Unit)라고 불리는 경우도 있다. ECU는 전동 차량에 제공된 CAN(Controller Area Network)에 접속된다. CAN은 차량 내 LAN으로서 사용되는 직렬 통신 규격의 하나이다. 또한 ECU는 마이크로 컴퓨터를 포함한다. 또한 ECU에는 CPU 또는 GPU를 사용한다.

[0374] 충전 스탠드 등에 설치되는 외부의 충전기는 100V 콘센트, 200V 콘센트, 및 3상 200V이며 50kW의 콘센트 등이 있다. 또한 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수도 있다.

[0375] 급속 충전을 하는 경우, 짧은 시간 내에 충전을 하기 위하여 고전압 충전에 견딜 수 있는 이차 전지가 요구된다.

[0376] 또한 상술한 본 실시형태의 이차 전지에는 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용한다. 또한 도전재로서 그래핀을 사용하여 전극층을 두껍게 함으로써 담지량을 높이면서 용량 저하를 억제하는 것과, 고용량을 유지하는 것의 시너지 효과에 의하여, 큰 폭으로 전기 특성이 향상된 이차 전지를 실현할 수 있다. 특히 차량에 사용되는 이차 전지에 유효하고, 차량 전체의 중량에 대한 이차 전지의 중량의 비율을 증가시키지 않고, 항속 거리가 긴, 구체적으로는 한 번의 충전에 의한 주행 거리가 500km 이상인 차량을 제공할 수 있다.

[0377] 특히 상술한 본 실시형태의 이차 전지에는 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용함으로써 이차 전지의 동작 전압을 높일 수 있어, 충전 전압의 증가에 따라 사용할 수 있는 용량을 증가시킬 수 있다. 또한 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용함으로써 사이클 특성이 우수한 차량용 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0378] 다음으로 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량, 대표적으로는 수송용 차량에 실장하는 예에 대하여 설명한다.

[0379] 또한 도 16의 (D), 도 18의 (C), 및 도 25의 (A) 중 어느 하나에 나타낸 이차 전지를 차량에 탑재하면, 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차를 실현할 수 있다. 또한 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함하는 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 고정익 항공기 및 회전익 항공기 등의 항공기, 로켓, 인공위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 우주선 등의 수송용 차량에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량의 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 소형화 및 경량화에 적합하고, 수송용 차량에 적합하게 사용할 수 있다.

[0380] 도 26의 (A) 내지 (D)에, 본 발명의 일 형태를 사용한 이동체의 일례로서 수송용 차량을 나타내었다. 도 26의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 이차 전지를 차량에 탑재하는 경우, 실시형태 3에 나타낸 이차 전지의 일례를 한 군데 또는 여러 군데에 설치한다. 도 26의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 전지 팩(2200)을 가지고, 전지 팩은 복수의 이차 전지를 접속시킨 이차 전지 모듈을 가진다. 또한 이차 전지 모듈에 전기적으로 접속되는 충전 제어 장치를 가지는 것이 바람직하다.

[0381] 또한 자동차(2001)는, 자동차(2001)가 가지는 이차 전지에 플러그인 방식 및 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수 있다. 충전 시의 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보 등 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 충전 설비는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술을 사용함으로써, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(2001)에 탑재된 축전 장치를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.

[0382] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는, 도로 또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써 정차 시에 한정되지 않고 주행 중에도 충전할 수 있다. 또한 이러한 비접촉 급전 방식을 이용하여 2대의 차량 사이에서 전력을 송수신하여도 좋다. 또한 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여 정차 시 및 주행 시에 이차 전지를 충전

하여도 좋다. 이와 같은 비접촉 전력 공급에는 전자 유도 방식 또는 자기장 공명 방식을 사용할 수 있다.

[0383] 도 26의 (B)는 수송용 차량의 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송차(2002)를 나타낸 것이다. 수송차(2002)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지 4개로 하나의 셀 유닛이 형성되고, 48셀을 직렬로 접속한 170V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2201)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 다르다는 점 외에는 도 26의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0384] 도 26의 (C)는 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송 차량(2003)을 나타낸 것이다. 수송 차량(2003)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지를 100개 이상 직렬로 접속한 600V를 최대 전압으로 한다. 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지를 사용함으로써, 레이트 특성 및 충방전 사이클 특성이 양호한 이차 전지를 제조할 수 있어 수송 차량(2003)의 고성능화 및 장수명화에 기여할 수 있다. 또한 전지 팩(2202)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 다르다는 점 외에는 도 26의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0385] 도 26의 (D)는 일례로서 연료를 연소하는 엔진을 가지는 항공기(2004)를 나타낸 것이다. 도 26의 (D)에 나타낸 항공기(2004)는 이착륙용 차륜을 가지기 때문에 수송 차량 중 하나라고도 할 수 있고, 복수의 이차 전지를 접속시켜 이차 전지 모듈을 구성하고, 이차 전지 모듈과 충전 제어 장치를 포함하는 전지 팩(2203)을 가진다.

[0386] 항공기(2004)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 4V의 이차 전지를 8개 직렬로 접속한 32V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2203)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 다르다는 점 외에는 도 26의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0387] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0388] (실시형태 7)

[0389] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 건축물에 실장하는 예에 대하여 도 27의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.

[0390] 도 27의 (A)에 나타낸 주택은 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가지는 축전 장치(2612)와, 태양광 패널(2610)을 가진다. 축전 장치(2612)는 태양광 패널(2610)과 배선(2611) 등을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 또한 축전 장치(2612)와 지상 설치형 충전 장치(2604)가 전기적으로 접속되어도 좋다. 태양광 패널(2610)에서 얻은 전력은 축전 장치(2612)에 충전할 수 있다. 또한 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 충전 장치(2604)를 통하여 차량(2603)이 가지는 이차 전지에 충전할 수 있다. 축전 장치(2612)는 바닥 아래의 공간에 설치되는 것이 바람직하다. 바닥 아래의 공간에 설치함으로써, 바닥 위의 공간을 유효하게 이용할 수 있다. 또는 축전 장치(2612)는 바닥 위에 설치되어도 좋다.

[0391] 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 주택 내의 다른 전자 기기에도 전력을 공급할 수 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력이 공급되지 않는 경우에도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(2612)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전자 기기를 이용할 수 있다.

[0392] 도 27의 (B)에 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치의 일례를 나타내었다. 도 27의 (B)에 나타낸 바와 같이, 건물(799)의 바닥 아래의 공간(796)에는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(791)가 설치되어 있다. 또한 축전 장치(791)에 실시형태 5에서 설명한 제어 회로를 제공하여도 좋고, 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지를 축전 장치(791)에 사용함으로써 수명이 긴 축전 장치(791)로 할 수 있다.

[0393] 축전 장치(791)에는 제어 장치(790)가 설치되어 있고, 제어 장치(790)는 배선을 통하여 분전반(703), 축전 컨트롤러(705)(제어 장치라고도 함), 표시기(706), 및 라우터(709)에 전기적으로 접속되어 있다.

[0394] 상용 전원(701)으로부터 인입선 장착부(710)를 통하여 전력이 분전반(703)으로 송신된다. 또한 분전반(703)에는 축전 장치(791) 및 상용 전원(701)으로부터 전력이 송신되고, 분전반(703)은 송신된 전력을 콘센트(도시하지 않았음)를 통하여 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 공급한다.

[0395] 일반 부하(707)는 예를 들어 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기이고, 축전계 부하(708)는 예를 들어 전자 레인지, 냉장고, 에어컨디셔너 등의 전자 기기이다.

[0396] 축전 컨트롤러(705)는 계측부(711)와, 예측부(712)와, 계획부(713)를 가진다. 계측부(711)는 하루(예를 들어 0시부터 24시까지)에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량을 계측하는 기능을 가진다. 또한 계측부(711)는 축전 장치(791)의 전력량과 상용 전원(701)으로부터 공급된 전력량을 계측하는 기능을 가져

도 좋다. 또한 예측부(712)는 하루에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량에 의거하여, 다음날에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비되는 수요 전력량을 예측하는 기능을 가진다. 또한 계획부(713)는 예측부(712)가 예측한 수요 전력량에 의거하여, 축전 장치(791)의 충방전 계획을 세우는 기능을 가진다.

[0397] 계측부(711)로 계측된, 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량은 표시기(706)를 사용하여 확인할 수 있다. 또한 라우터(709)를 통하여 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기에서 확인할 수도 있다. 또한 라우터(709)를 통하여 스마트폰 및 태블릿 등의 휴대 전자 단말기로도 확인할 수 있다. 또한 표시기(706), 전자 기기, 휴대 전자 단말기로, 예측부(712)가 예측한 시간대별(또는 1시간당) 수요 전력량 등도 확인할 수 있다.

[0398] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0399] (실시형태 8)

[0400] 본 실시형태에서는 이륜차, 자전거에 본 발명의 일 형태인 축전 장치를 탑재하는 예를 나타낸다.

[0401] 또한 도 28의 (A)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 전동 자전거의 일례이다. 도 28의 (A)에 나타낸 전동 자전거(8700)에 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 적용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 축전 장치는 예를 들어 복수의 축전지와 보호 회로를 가진다.

[0402] 전동 자전거(8700)는 축전 장치(8702)를 가진다. 축전 장치(8702)는 운전자를 어시스트하는 모터에 전기를 공급할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 들고 다닐 수 있으며, 도 28의 (B)에 자전거로부터 분리된 상태를 나타내었다. 또한 축전 장치(8702)에는 본 발명의 일 형태의 축전 장치가 가지는 축전지(8701)가 복수 내장되어 있고, 그 배터리 잔량 등을 표시부(8703)에 표시할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 실시형태 5에서 일례를 나타낸 이차 전지의 충전 제어 또는 이상 검지가 가능한 제어 회로(8704)를 가진다. 제어 회로(8704)는 축전지(8701)의 양극 및 음극에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 제어 회로(8704)에 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제공하여도 좋다. 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제어 회로(8704)에 제공함으로써, 제어 회로(8704)가 가지는 메모리 회로의 데이터를 장시간 유지하기 위하여 전력을 공급할 수도 있다. 또한 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지 및 제어 회로(8704)는 이차 전지로 인한 화재 등의 사고 방지에 크게 기여할 수 있다.

[0403] 또한 도 28의 (C)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 이륜차의 일례이다. 도 28의 (C)에 나타낸 전동 오토바이(8600)는 축전 장치(8602), 사이드 미러(8601), 및 방향 지시등(8603)을 가진다. 축전 장치(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다. 또한 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지가 복수 수납된 축전 장치(8602)는 용량을 크게 할 수 있어, 소형화에 기여할 수 있다.

[0404] 또한 도 28의 (C)에 나타낸 전동 오토바이(8600)는 좌석 아래 수납 공간(8604)에 축전 장치(8602)를 수납할 수 있다. 축전 장치(8602)는 좌석 아래 수납 공간(8604)이 작아도 좌석 아래 수납 공간(8604)에 수납할 수 있다.

[0405] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0406] (실시형태 9)

[0407] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다. 이차 전지를 실장하는 전자 기기로서, 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다. 휴대 정보 단말기로서는 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 태블릿형 단말기, 전자책 단말기, 휴대 전화기 등이 있다.

[0408] 도 29의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(2100)는 하우징(2101)에 제공된 표시부(2102) 외에 조작 버튼(2103), 외부 접속 포트(2104), 스피커(2105), 마이크로폰(2106) 등을 가진다. 또한 휴대 전화기(2100)는 이차 전지(2107)를 가진다. 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지(2107)를 가짐으로써 용량을 크게 할 수 있어, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0409] 휴대 전화기(2100)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등, 다

양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0410] 조작 버튼(2103)은 시각 설정 외에, 전원의 온, 오프 동작, 무선 통신의 온, 오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 절전 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 전화기(2100)에 제공된 운영 체계에 의하여, 조작 버튼(2103)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.

[0411] 또한 휴대 전화기(2100)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드셋과 상호 통신함으로써, 핸즈프리로 통화할 수도 있다.

[0412] 또한 휴대 전화기(2100)는 외부 접속 포트(2104)를 가지고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 데이터를 직접 주고받을 수 있다. 또한 외부 접속 포트(2104)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 외부 접속 포트(2104)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.

[0413] 휴대 전화기(2100)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.

[0414] 도 29의 (B)는 복수의 로터(2302)를 가지는 무인 항공기(2300)이다. 무인 항공기(2300)는 드론이라고 불리는 경우도 있다. 무인 항공기(2300)는 본 발명의 일 형태인 이차 전지(2301)와, 카메라(2303)와, 안테나(도시하지 않았음)를 가진다. 무인 항공기(2300)는 안테나를 통하여 원격 조작할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간의 안전한 사용이 가능하므로, 무인 항공기(2300)에 탑재하는 이차 전지로서 적합하다.

[0415] 도 29의 (C)는 로봇의 일례를 나타낸 것이다. 도 29의 (C)에 나타낸 로봇(6400)은 이차 전지(6409), 조도 센서(6401), 마이크로폰(6402), 상부 카메라(6403), 스피커(6404), 표시부(6405), 하부 카메라(6406), 장애물 센서(6407), 이동 기구(6408), 및 연산 장치 등을 가진다.

[0416] 마이크로폰(6402)은 사용자의 목소리 및 환경음 등을 검지하는 기능을 가진다. 또한 스피커(6404)는 음성을 출력하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 마이크로폰(6402) 및 스피커(6404)를 사용하여 사용자와 의사소통을 할 수 있다.

[0417] 표시부(6405)는 각종 정보의 표시를 수행하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 사용자가 원하는 정보를 표시부(6405)에 표시시킬 수 있다. 표시부(6405)에는 터치 패널을 탑재하여도 좋다. 또한 표시부(6405)는 탈착 가능한 정보 단말기이어도 좋고, 로봇(6400)의 정위치에 설치하면 충전 및 데이터의 수수를 할 수 있다.

[0418] 상부 카메라(6403) 및 하부 카메라(6406)는 로봇(6400)의 주위를 촬상하는 기능을 가진다. 또한 장애물 센서(6407)는 이동 기구(6408)를 사용하여 로봇(6400)이 전진할 때의 진행 방향에서의 장애물의 유무를 감지할 수 있다. 로봇(6400)은 상부 카메라(6403), 하부 카메라(6406), 및 장애물 센서(6407)를 사용하여 주위의 환경을 인식함으로써 안전하게 이동할 수 있다.

[0419] 로봇(6400)은 이의 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간의 안전한 사용이 가능하므로, 로봇(6400)에 탑재하는 이차 전지(6409)로서 적합하다.

[0420] 도 29의 (D)는 로봇 청소기의 일례를 나타낸 것이다. 로봇 청소기(6300)는 하우징(6301) 상면에 배치된 표시부(6302), 측면에 배치된 복수의 카메라(6303), 브러시(6304), 조작 버튼(6305), 이차 전지(6306), 각종 센서 등을 가진다. 도시되지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는 타이어, 흡인구 등이 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자주식이고, 먼지(6310)를 검지하고 저면에 제공된 흡인구로부터 먼지를 흡인할 수 있다.

[0421] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하고, 벽, 가구, 또는 단차 등의 장애물의 유무를 판단할 수 있다. 또한 화상 해석에 의하여 배선 등, 브러시(6304)에 얽히기 쉬운 물체를 검지한 경우에는 브러시(6304)의 회전을 멈출 수 있다. 로봇 청소기(6300)는 이의 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간의 안전한 사용이 가능하므로, 로봇 청소기(6300)에 탑재하는 이차 전지(6306)로서 적합하다.

[0422] 도 30의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로서 이차 전지를 사용한다. 또한 사용자가 일상 생활에서 사용하거나 옥외에서 사용하는 데에 있어 방말(防沫) 성능, 내수 성능, 또는

방진 성능을 높이기 위하여, 접속되는 커넥터 부분이 노출된 유선 충전뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 웨어러블 디바이스가 요구되고 있다.

[0423] 예를 들어 도 30의 (A)에 나타낸 바와 같은 안경형 디바이스(4000)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 안경형 디바이스(4000)는 프레임(4000a)과 표시부(4000b)를 가진다. 만곡된 형상을 가지는 프레임(4000a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 계속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(4000)로 할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0424] 또한 헤드셋형 디바이스(4001)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 헤드셋형 디바이스(4001)는 적어도 마이크로폰부(4001a)와, 플렉시블 파이프(4001b)와, 이어폰부(4001c)를 가진다. 플렉시블 파이프(4001b) 내 또는 이어폰부(4001c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0425] 또한 몸에 직접 장착할 수 있는 디바이스(4002)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4002)의 박형 하우징(4002a) 내에, 이차 전지(4002b)를 제공할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0426] 또한 옷에 장착할 수 있는 디바이스(4003)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4003)의 박형 하우징(4003a) 내에, 이차 전지(4003b)를 제공할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0427] 또한 벨트형 디바이스(4006)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 벨트형 디바이스(4006)는 벨트부(4006a) 및 와이어리스 급전 수전부(4006b)를 가지고, 벨트부(4006a)의 내부 영역에 이차 전지를 탑재할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0428] 또한 손목시계형 디바이스(4005)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 손목시계형 디바이스(4005)는 표시부(4005a) 및 벨트부(4005b)를 가지고, 표시부(4005a) 또는 벨트부(4005b)에 이차 전지를 제공할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0429] 표시부(4005a)에는, 시각뿐만 아니라 메일 및 전화의 착신 등, 다양한 정보를 표시할 수 있다.

[0430] 또한 손목시계형 디바이스(4005)는 팔에 직접 감는 형태의 웨어러블 디바이스이기 때문에, 사용자의 맥박, 혈압 등을 측정하는 센서를 탑재하여도 좋다. 사용자의 운동량 및 건강에 관한 데이터를 축적하여 건강을 관리할 수 있다.

[0431] 도 30의 (B)에 팔에서 푼 손목시계형 디바이스(4005)의 사시도를 나타내었다.

[0432] 또한 측면도를 도 30의 (C)에 나타내었다. 도 30의 (C)에는, 내부 영역에 이차 전지(913)가 포함된 상태를 나타내었다. 이차 전지(913)는 실시형태 3에 나타낸 이차 전지이다. 이차 전지(913)는 표시부(4005a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있고, 고밀도 및 대용량으로 할 수 있고, 소형이며 경량이다.

[0433] 손목시계형 디바이스(4005)에서는, 소형이며 경량인 것이 요구되기 때문에, 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 이차 전지(913)의 양극에 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 소형인 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0434] 도 30의 (D)는 와이어리스 이어폰의 예를 나타낸 것이다. 여기서는 한 쌍의 본체(4100a) 및 본체(4100b)를 가지는 와이어리스 이어폰을 도시하였지만, 반드시한 쌍일 필요는 없다.

[0435] 본체(4100a) 및 본체(4100b)는 드라이버 유닛(4101), 안테나(4102), 및 이차 전지(4103)를 가진다. 표시부(4104)를 가져도 좋다. 또한 무선용 IC 등의 회로가 제공된 기판, 충전용 단자 등을 가지는 것이 바람직하다. 또한 마이크로폰을 가져도 좋다.

[0436] 케이스(4110)는 이차 전지(4111)를 가진다. 또한 무선용 IC, 충전 제어 IC 등의 회로가 제공된 기판, 충전용

단자를 가지는 것이 바람직하다. 또한 표시부 및 버튼 등을 가져도 좋다.

[0437] 본체(4100a) 및 본체(4100b)는 스마트폰 등의 다른 전자 기기와 무선으로 통신할 수 있다. 이로써, 다른 전자 기기로부터 송신된 음성 데이터 등을 본체(4100a) 및 본체(4100b)로 재생할 수 있다. 또한 본체(4100a) 및 본체(4100b)가 마이크로폰을 가지면, 마이크로폰으로 취득한 음성을 다른 전자 기기로 송신하고, 상기 전자 기기에 의하여 처리를 한 후의 음성 데이터를 다시 본체(4100a) 및 본체(4100b)로 송신하여 재생할 수 있다. 이로써, 예를 들어 번역기로서 사용할 수도 있다.

[0438] 또한 케이스(4110)가 가지는 이차 전지(4111)에 의하여, 본체(4100a)가 가지는 이차 전지(4103)를 충전할 수 있다. 이차 전지(4111) 및 이차 전지(4103)로서는 위의 실시형태의 코인형 이차 전지 또는 원통형 이차 전지 등을 사용할 수 있다. 상기 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 이차 전지(4103) 및 이차 전지(4111)에 사용함으로써 와이어리스 이어폰의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0439] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0440] (실시예)

[0441] 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 제작하고, 그 사이클 특성을 평가하였다.

[0442] 우선 도 1 내지 도 8을 참조하여 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 설명한다.

[0443] <시료 1>

[0444] 니켈원으로서 황산 니켈(II), 코발트원으로서 황산 코발트(II), 망가니즈원으로서 황산 망가니즈(II)를 사용하고, Ni:Co:Mn=8:1:1(몰비)이 되도록 칭량하고 나서 물에 용해시켜 2M의 용액을 얻었다. 이에 킬레이트제로서 0.075M의 글라이신을 첨가하여 산성 용액을 제작하였다.

[0445] 알칼리 용액으로서 5M 수산화 소듐 수용액을 사용하였다.

[0446] 충전액으로서 0.075M 글라이신 수용액을 사용하였다. 충전액에는 질소를 버블링하고, 질소 유량은 1L/분으로 하였다.

[0447] 충전액을 1000rpm으로 교반하면서 산성 용액을 적하하였다. 적하량은 0.40mL/분부터 시작하고 0.93mL/분까지 증가시켰다. 알칼리 용액을 적절히 적하하여 충전액을 pH 10.3으로 유지하였다. 또한 충전액의 온도를 70℃에서 유지하였다. 이와 같은 공침 반응에는 OptiMax(Mettler-Toledo International Inc. 제조)를 사용하였다.

[0448] 상기 공침 반응에 의하여 생성된 침전물을 순수와 아세톤을 사용하여 여과하고 건조시킴으로써 복합 수산화물을 얻었다.

[0449] 리튬원으로서 수산화 리튬 일수화물을 사용하고, 상기와 같이 하여 얻은 복합 수산화물과 혼합하였다. 혼합비는 니켈, 코발트, 망가니즈의 합을 1로 하였을 때 리튬을 1.01(몰비)로 하였다.

[0450] 산화 알루미늄의 도가니를 사용하여 500℃에서 10시간 동안 산소 분위기에 있어서 머플로로 상기 혼합물을 가열하였다. 산소 유량은 5L/분으로 하였다. 실온까지 냉각시키고 해쇄함으로써 복합 산화물을 얻었다.

[0451] 상술한 바와 같이 하여 얻은 복합 산화물을 800℃에서 10시간 동안 마찬가지로 가열하였다. 이와 같이 첨가 원소를 사용하지 않고 제작한 비교예를 시료 1로 하였다.

[0452] <시료 2>

[0453] 단계 S12에서 시료 2에 갈륨을 첨가하였다. 구체적으로는 갈륨원으로서 황산 갈륨(III)을 사용하고, Ni:Co:Mn:Ga=80:10:9:1(몰비)이 되도록 칭량하고 나서 물에 용해시켜 2M의 용액을 얻은 다음에, 글라이신을 첨가하여 산성 용액을 제작하였다. 산성 용액의 혼합량은 0.20mL/분부터 시작하고 0.47mL/분까지 증가시켰다. 나머지는 시료 1과 마찬가지로 제작하였다. 즉, 리튬원을 첨가하고 500℃에서 10시간 동안 가열한 후, 800℃에서 10시간 동안 가열하였다.

[0454] <시료 3>

[0455] 시료 3에는 시료 1과 같은 복합 수산화물을 사용하고, 단계 S41에서 갈륨을 첨가하였다. 구체적으로는 갈륨원으로서 옥시수산화 갈륨을 사용하고, 리튬원과 함께, 시료 1과 마찬가지로 제작한 복합 수산화물에 혼합시켰다. 혼합비는 니켈, 코발트, 망가니즈의 합을 1로 하였을 때 갈륨을 0.01(몰비)로 하였다. 나머지는 시료 1과 마찬

가지로 제작하였다. 즉, 리튬원과 갈륨원을 첨가하고 500℃에서 10시간 동안 가열한 후, 800℃에서 10시간 동안 가열하였다.

[0456] <시료 4>

[0457] 시료 4에는 시료 1과 같은 복합 수산화물을 사용하고, 단계 S61에서 갈륨을 첨가하였다. 구체적으로는 갈륨원으로서 옥시수산화 갈륨을 사용하고, 리튬원과 함께, 시료 1과 마찬가지로 제작한 복합 산화물에 혼합시켰다. 혼합비는 니켈, 코발트, 망가니즈의 합을 1로 하였을 때 갈륨을 0.01(몰비)로 하였다. 구체적으로는, 리튬원을 첨가하고 500℃에서 10시간 동안 가열한 후, 800℃에서 10시간 동안 가열하였다. 이에 더하여, 갈륨원을 첨가하고 800℃에서 2시간 동안 가열하였다. 나머지는 시료 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0458] <시료 11>

[0459] 시료 11은 시료 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0460] <시료 12>

[0461] 단계 S12에서 시료 12에 알루미늄을 첨가하였다. 구체적으로는 알루미늄원으로서 황산 알루미늄을 사용하고, Ni:Co:Mn:Al=79:10:10:1(몰비)이 되도록 칭량하고 나서 물에 용해시켜 2M의 용액을 얻은 다음에, 글라이신을 첨가하여 산성 용액을 제작하였다. 산성 용액의 적하량은 0.8L/분으로 하였다. 나머지는 시료 2와 마찬가지로 제작하였다.

[0462] <시료 13>

[0463] 시료 13에는 시료 11과 같은 복합 수산화물을 사용하고, 단계 S41에서 알루미늄을 첨가하였다. 구체적으로는 알루미늄원으로서 수산화 알루미늄을 사용하고, 리튬원과 함께, 시료 1과 마찬가지로 제작한 복합 수산화물에 혼합시켰다. 혼합비는 니켈, 코발트, 망가니즈의 합을 1로 하였을 때 알루미늄을 0.01(몰비)로 하였다. 나머지는 시료 3과 마찬가지로 제작하였다.

[0464] <시료 14>

[0465] 시료 14에는 시료 11과 같은 복합 수산화물을 사용하고, 단계 S61에서 알루미늄을 첨가하였다. 구체적으로는 알루미늄원으로서 수산화 알루미늄을 사용하고, 시료 1과 마찬가지로 제작한 복합 산화물에 혼합시켰다. 혼합비는 니켈, 코발트, 망가니즈의 합을 1로 하였을 때 알루미늄을 0.01(몰비)로 하였다. 나머지는 시료 4와 마찬가지로 제작하였다.

[0466] 시료 1 내지 시료 4 및 시료 11 내지 시료 14의 제작 조건을 표 4에 나타내었다.

[0467] [표 4]

[0468]

	첨가 원소	첨가 타이밍	최대 방전 용량 (mAh/g)
시료 1	없음	-	219.5
시료 2	Ga	S12	214.5
시료 3	Ga	S42	213.9
시료 4	Ga	S61	210.5
시료 11	없음	-	214.0
시료 12	Al	S12	216.5
시료 13	Al	S42	218.9
시료 14	Al	S61	217.2

[0469] <SEM>

[0470] 도 31의 (A)에 시료 1의 SEM 이미지를 나타내고, 도 31의 (B)에 시료 2의 SEM 이미지를 나타내고, 도 32의 (A)에 시료 3의 SEM 이미지를 나타내고, 도 32의 (B)에 시료 4의 SEM 이미지를 나타내었다. 양극 활물질은 모두 이차 입자이었다.

[0471] <사이클 특성>

[0472] 상기에서 제작한 양극 활물질을 사용하여 이하와 같이 하프 셀을 조립하였다.

[0473] 도전재로서 아세틸렌 블랙(AB)을 준비하고, 결착제로서 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 준비하였다. 양극 활물질:AB:PVDF=95:3:2(중량비)로 혼합하여 슬러리를 제작하고, 상기 슬러리로 알루미늄의 집전체를 코팅하였다. 슬러리의 용매로서 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)를 사용하였다.

[0474] 집전체를 슬러리로 코팅한 후, 용매를 휘발시키고 프레스를 수행하였다. 상술한 공정을 거쳐 양극을 얻었다. 양극의 활물질 담지량은 약 7mg/cm^2로 하였다.

[0475] 전해액으로서는 에틸렌카보네이트(EC)와 다이에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합하고, 이에 첨가제로서 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt% 첨가한 것을 사용하고, 상기 전해액이 가지는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하였다. 세퍼레이터로서는 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0476] 상대 전극으로서 리튬 금속을 준비하고, 상기 양극 등을 가지는 코인형 하프 셀을 제작하고 충방전 사이클 특성을 측정하였다.

[0477] 충전은 CC/CV(100mA/g, 4.5V, 10mA/g cut), 방전은 CC(100mA/g, 2.7V cut)로 하였다. 충전과 방전 사이에서 10분 동안 휴지하였다. 측정 온도는 모두 45℃로 하였다.

[0478] 도 33의 (A)에 시료 1 내지 시료 4의 방전 용량을 나타내고, 도 33의 (B)에 방전 용량 유지율을 나타내었다. 또한 도 34의 (A)에 시료 11 내지 시료 14의 방전 용량을 나타내고, 도 34의 (B)에 방전 용량 유지율을 나타내었다. 최대 방전 용량을 표 4에 함께 나타내었다.

[0479] 도 33 및 도 34에 나타낸 바와 같이, 45℃라는 비교적 높은 측정 온도에서도 시료 2 내지 시료 4 및 시료 12 내지 시료 14는 양호한 사이클 특성을 나타내었다. 특히 단계 S61에서 첨가 원소를 혼합한 시료가 방전 용량 유지율에서 가장 양호하였다. 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 시료 4가 94.6%고, 시료 14가 94.0%이었다.

부호의 설명

[0480] 98: 복합 수산화물

99: 복합 산화물

100: 양극 활물질

104: 사면체 자리

108: 팔면체 자리

110: 치환 부분

170: 공침법을 이용하는 합성 장치

171: 반응조

172: 교반부

173: 교반 모터

174: 온도계

175: 탱크

176: 관

177: 펌프

180: 탱크

181: 관

182: 펌프

186: 탱크

187: 관

188: 펌프

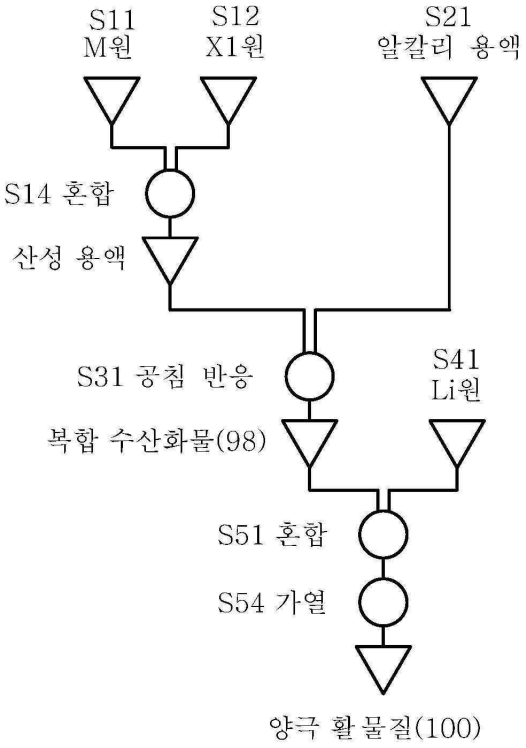
190: 제어 장치

191: 환류 냉각기

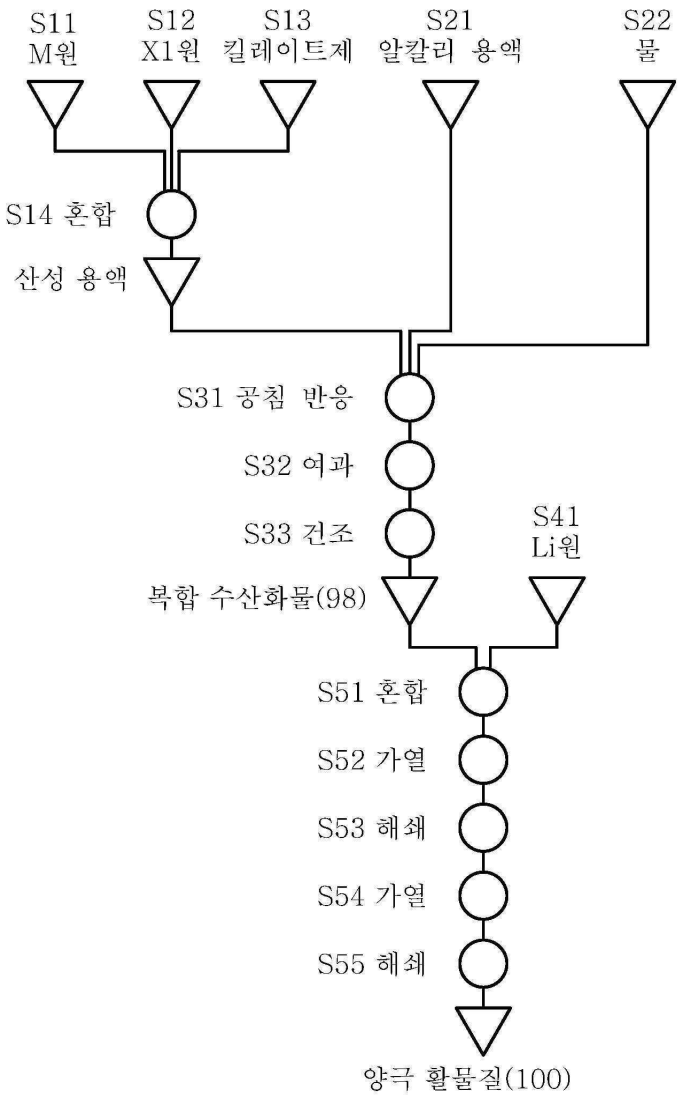
192: 물

도면

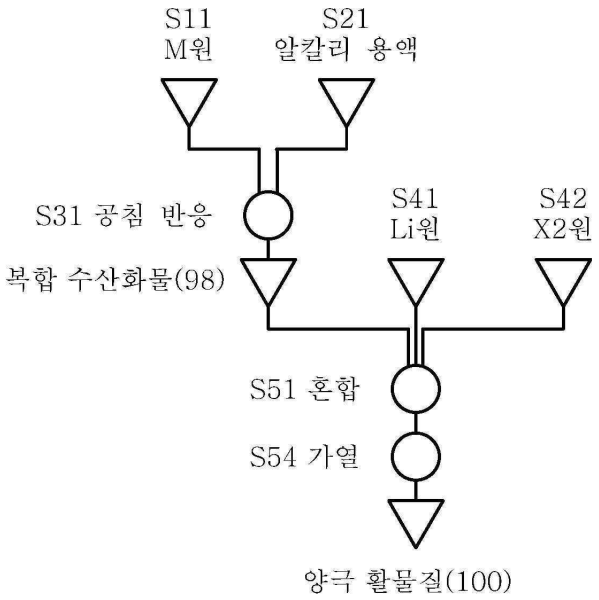
도면1



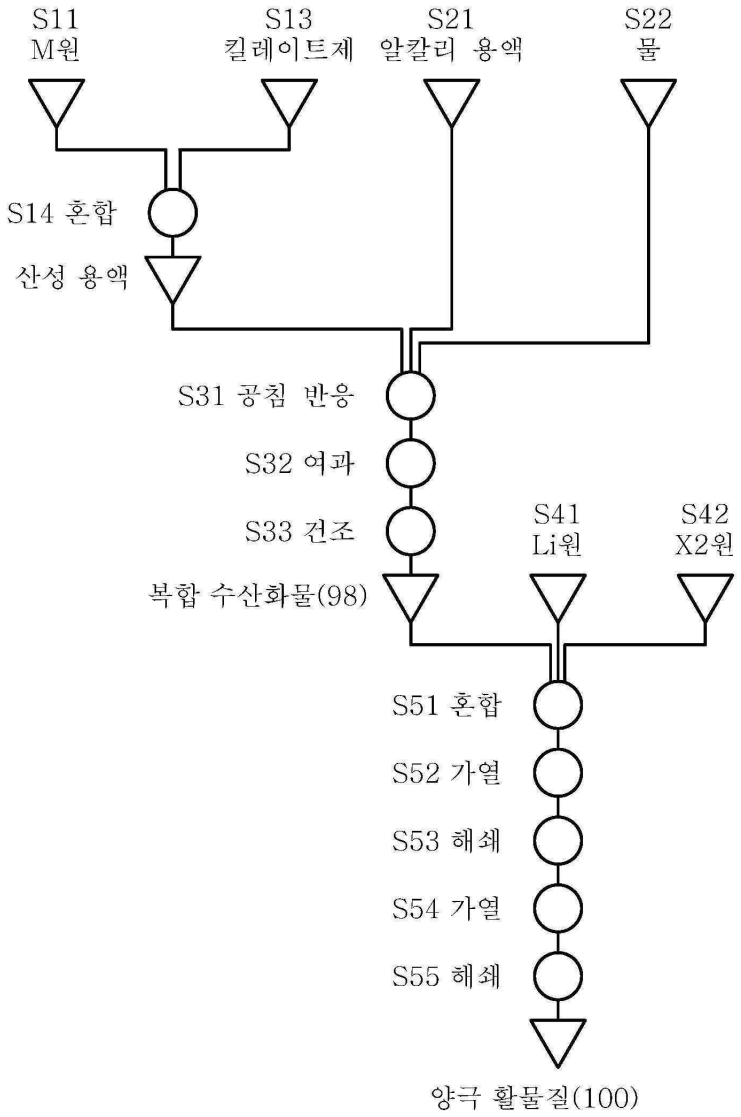
도면2


S11
M원
S12
X1원
S13
킬레이트제
S21
알칼리 용액
S22
물
S14 혼합
산성 용액
S31 공침 반응
S32 여과
S33 건조
S41
Li원
복합 수산화물(98)
S51 혼합
S52 가열
S53 해쇄
S54 가열
S55 해쇄
양극 활물질(100)

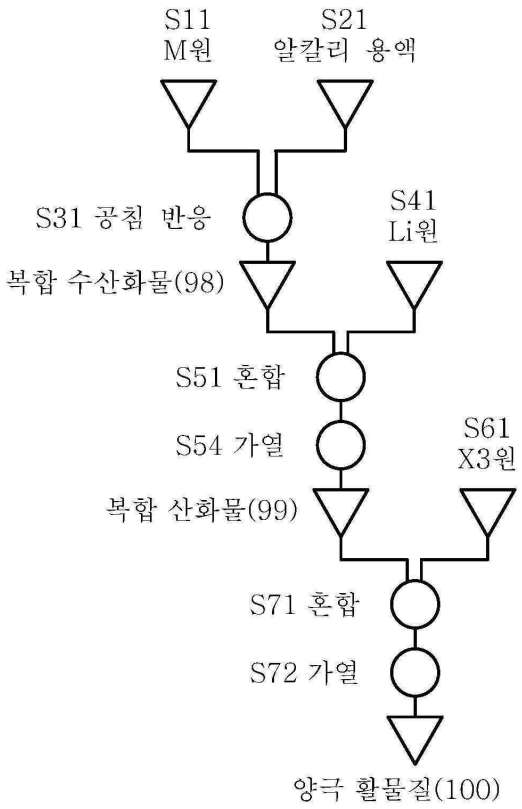
도면3


S11
M원
S21
알칼리 용액
S31 공침 반응
복합 수산화물(98)
S41
Li원
S42
X2원
S51 혼합
S54 가열
양극 활물질(100)

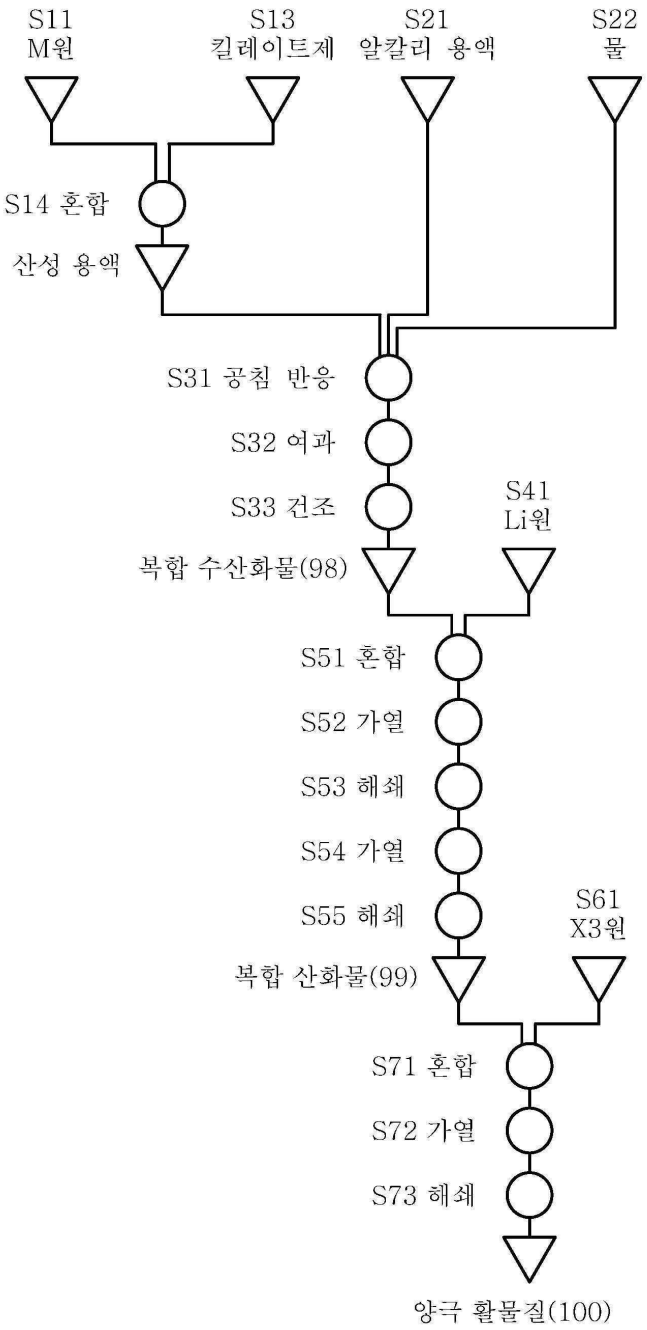
도면4


S11
M원
S13
킬레이트제
S21
알칼리 용액
S22
물
S14 혼합
산성 용액
S31 공침 반응
S32 여과
S33 건조
복합 수산화물(98)
S41
Li원
S42
X2원
S51 혼합
S52 가열
S53 해쇄
S54 가열
S55 해쇄
양극 활물질(100)

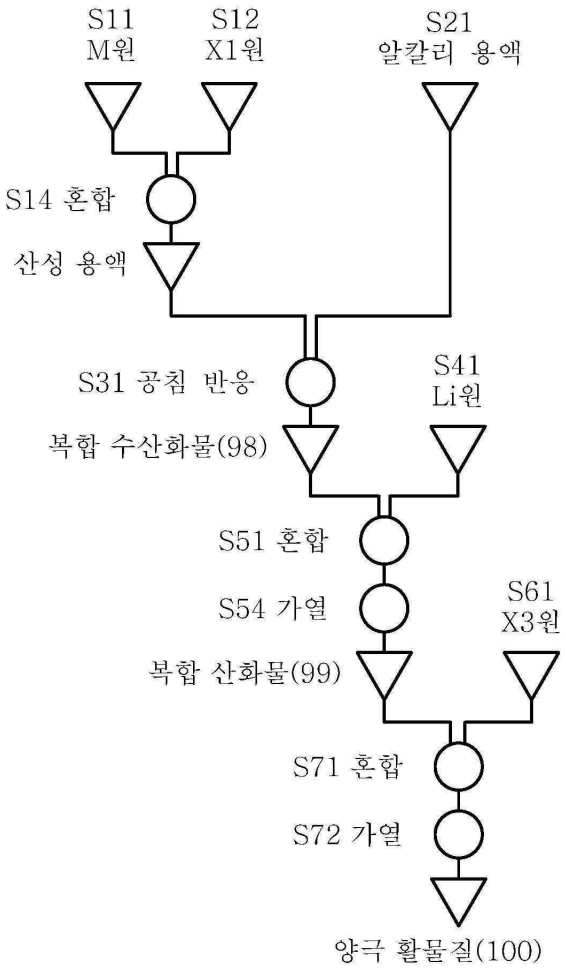
도면5


S11
M원
S21
알칼리 용액
S31 공침 반응
S41
Li원
복합 수산화물(98)
S51 혼합
S54 가열
S61
X3원
복합 산화물(99)
S71 혼합
S72 가열
양극 활물질(100)

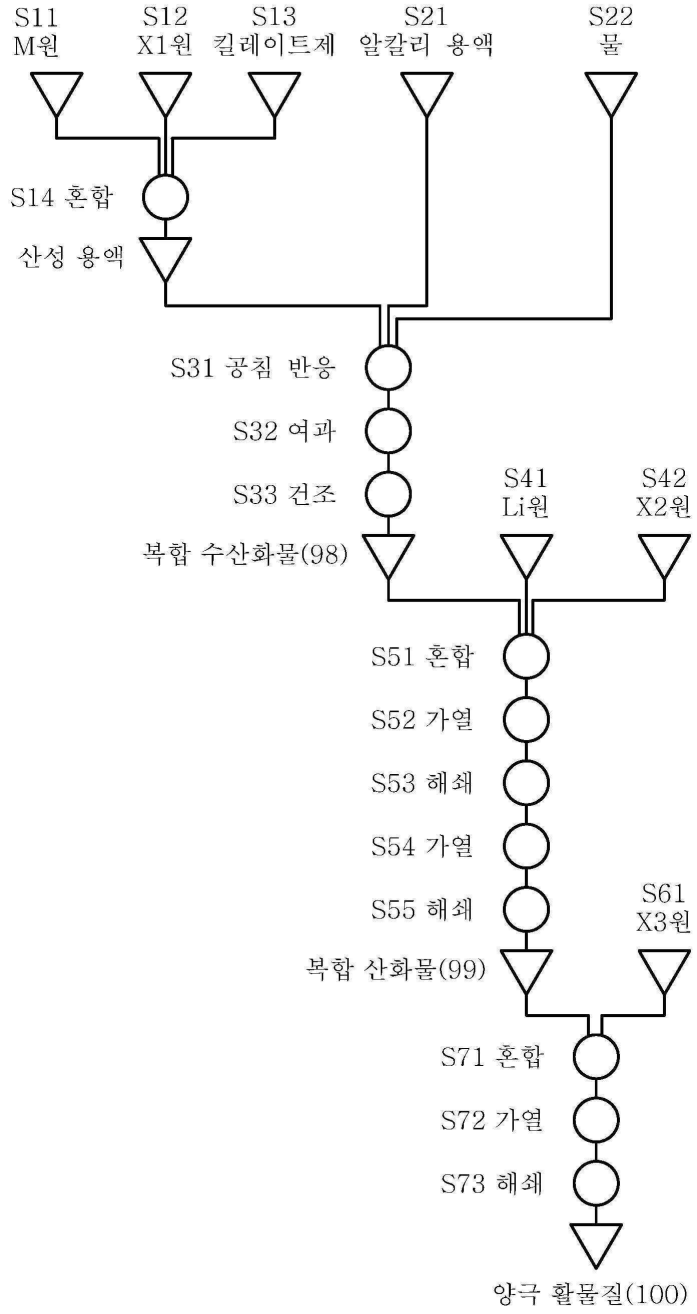
도면6


S11
M원
S13
킬레이트제
S21
알칼리 용액
S22
물
S14 혼합
산성 용액
S31 공침 반응
S32 여과
S33 건조
S41
Li원
복합 수산화물(98)
S51 혼합
S52 가열
S53 해쇄
S54 가열
S55 해쇄
S61
X3원
복합 산화물(99)
S71 혼합
S72 가열
S73 해쇄
양극 활물질(100)

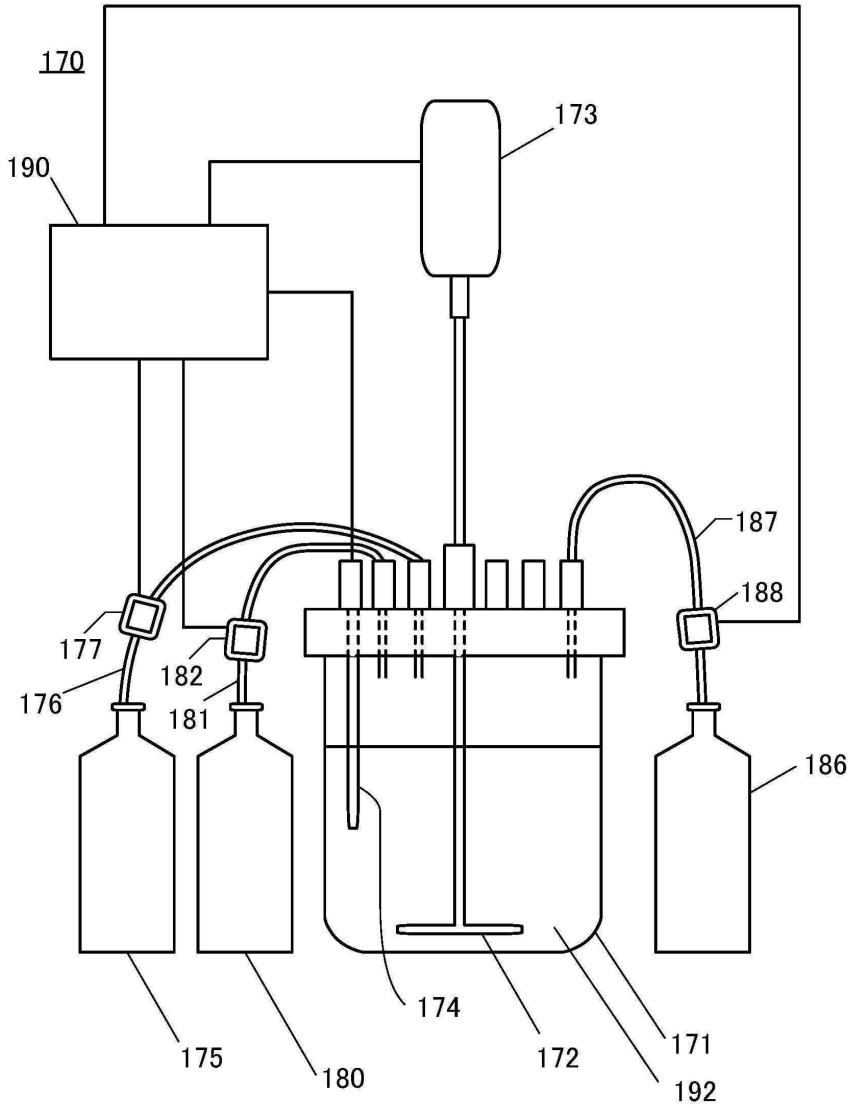
도면7


S11
M원
S12
X1원
S21
알칼리 용액
S14 혼합
산성 용액
S31 공침 반응
S41
Li원
복합 수산화물(98)
S51 혼합
S54 가열
S61
X3원
복합 산화물(99)
S71 혼합
S72 가열
양극 활물질(100)

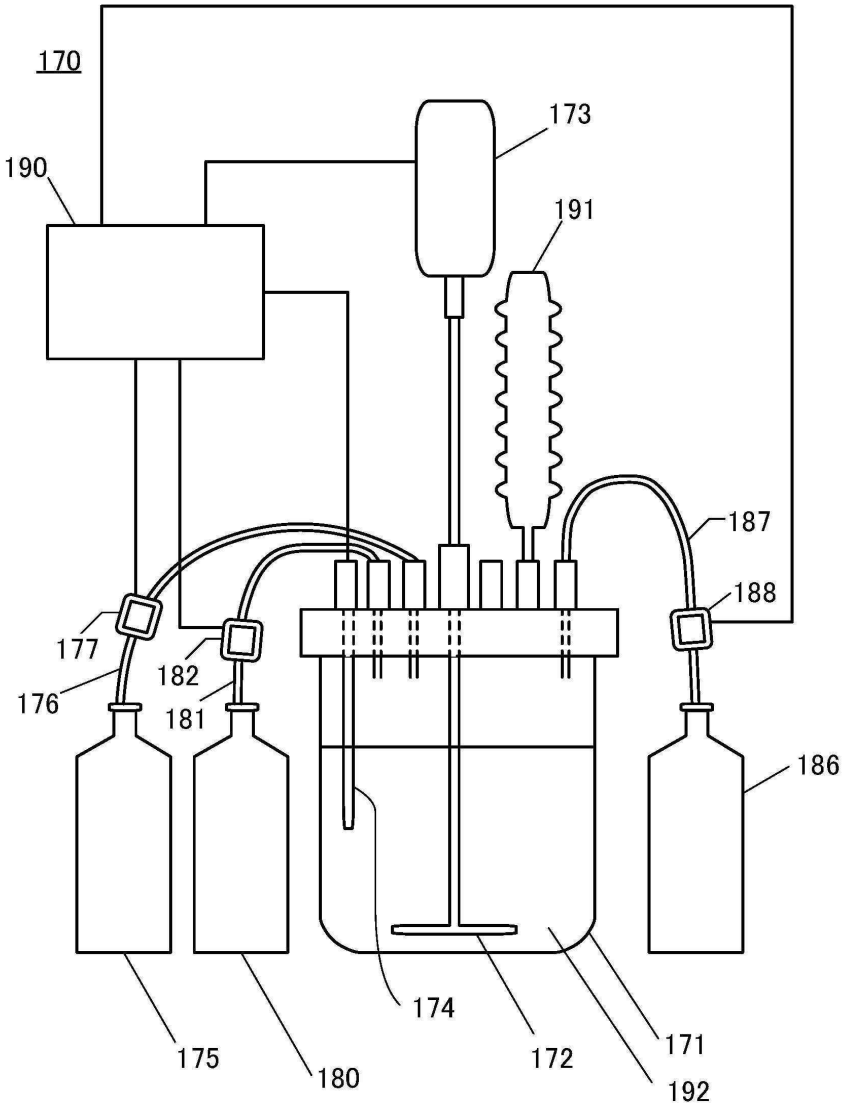
도면8


S11
M원
S12
X1원
S13
킬레이트제
S21
알칼리 용액
S22
물
S14 혼합
산성 용액
S31 공침 반응
S32 여과
S33 건조
복합 수산화물(98)
S41
Li원
S42
X2원
S51 혼합
S52 가열
S53 해쇄
S54 가열
S55 해쇄
복합 산화물(99)
S61
X3원
S71 혼합
S72 가열
S73 해쇄
양극 활물질(100)

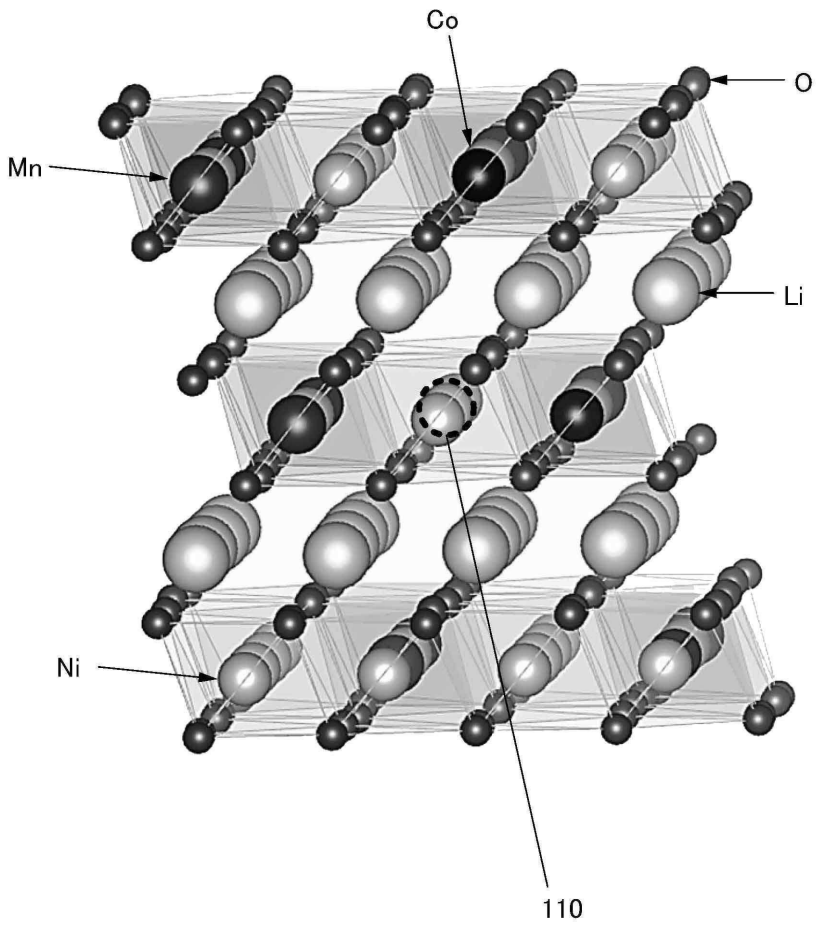
도면9



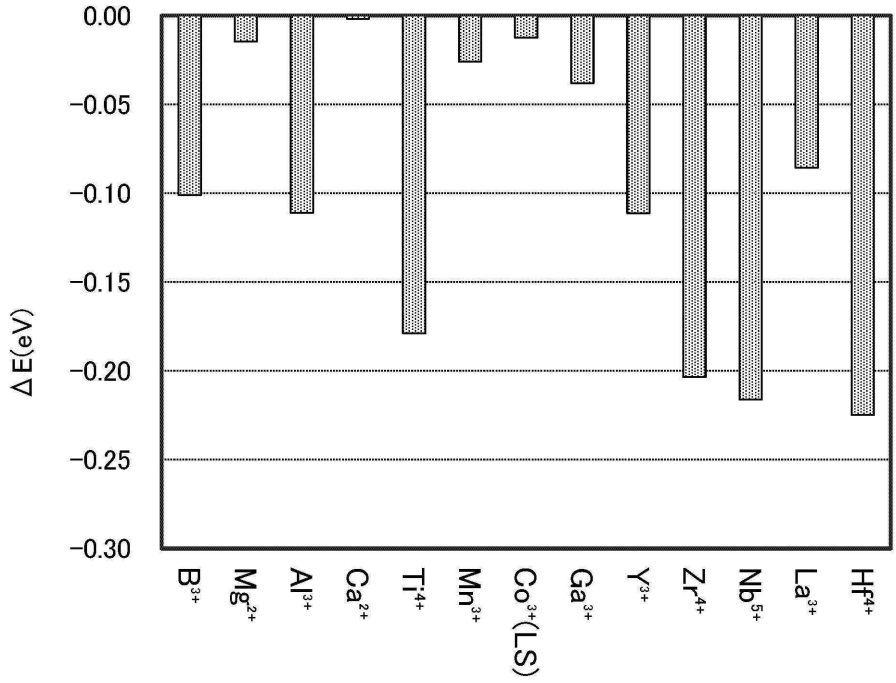
도면10


170
173
190
191
187
188
177
182
176
181
186
174
175
180
172
171
192

도면11

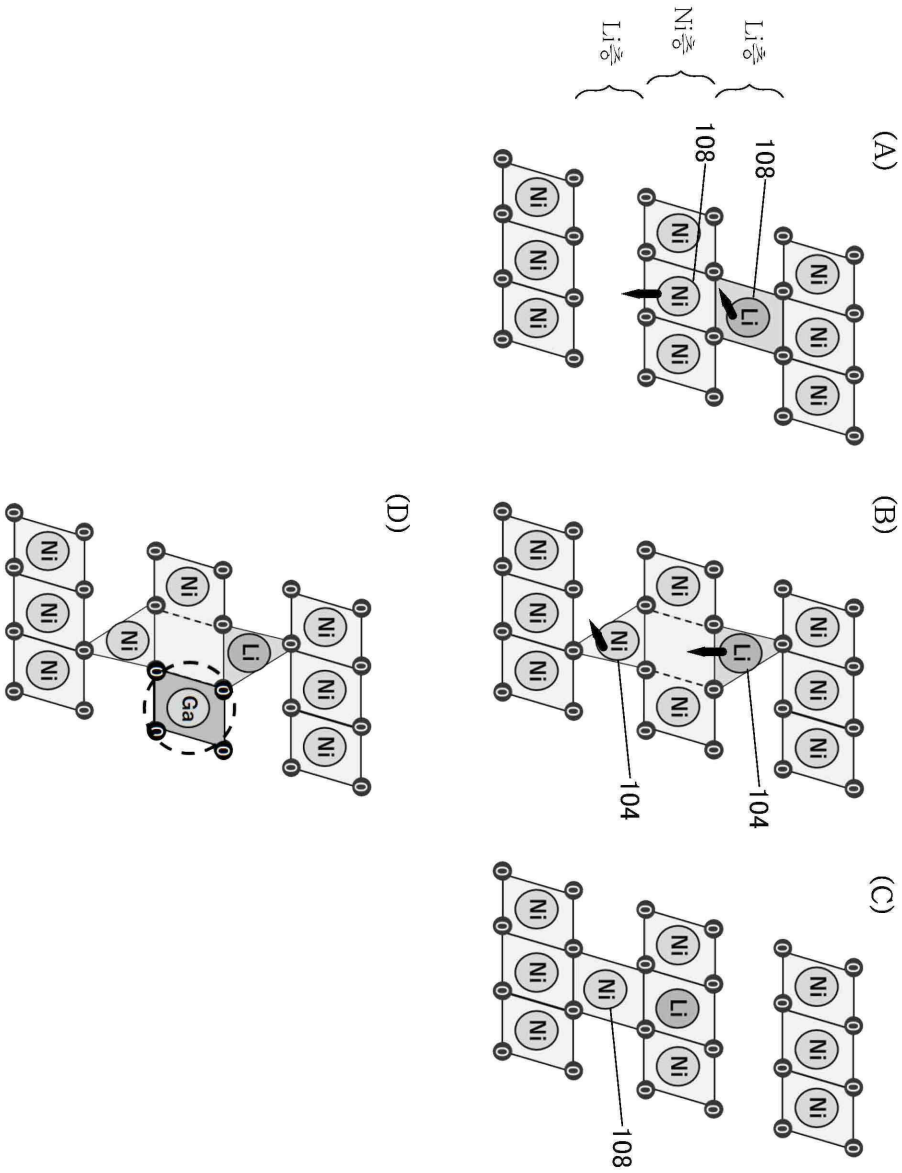


도면12


0.00
−0.05
−0.10
−0.15
−0.20
−0.25
−0.30
ΔE(eV)
B3+
Mg2+
Al3+
Ca2+
Ti4+
Mn3+
Co3+(LS)
Ga3+
Y3+
Zr4+
Nb5+
La3+
Hf4+

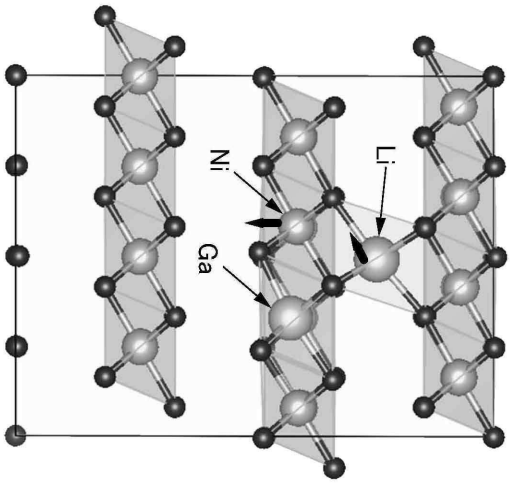
치환 원소

도면13

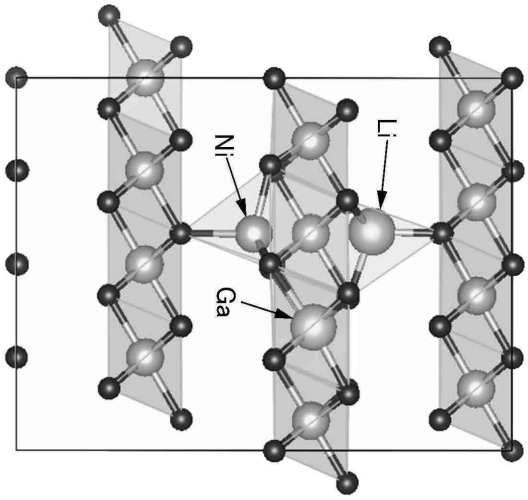


도면14

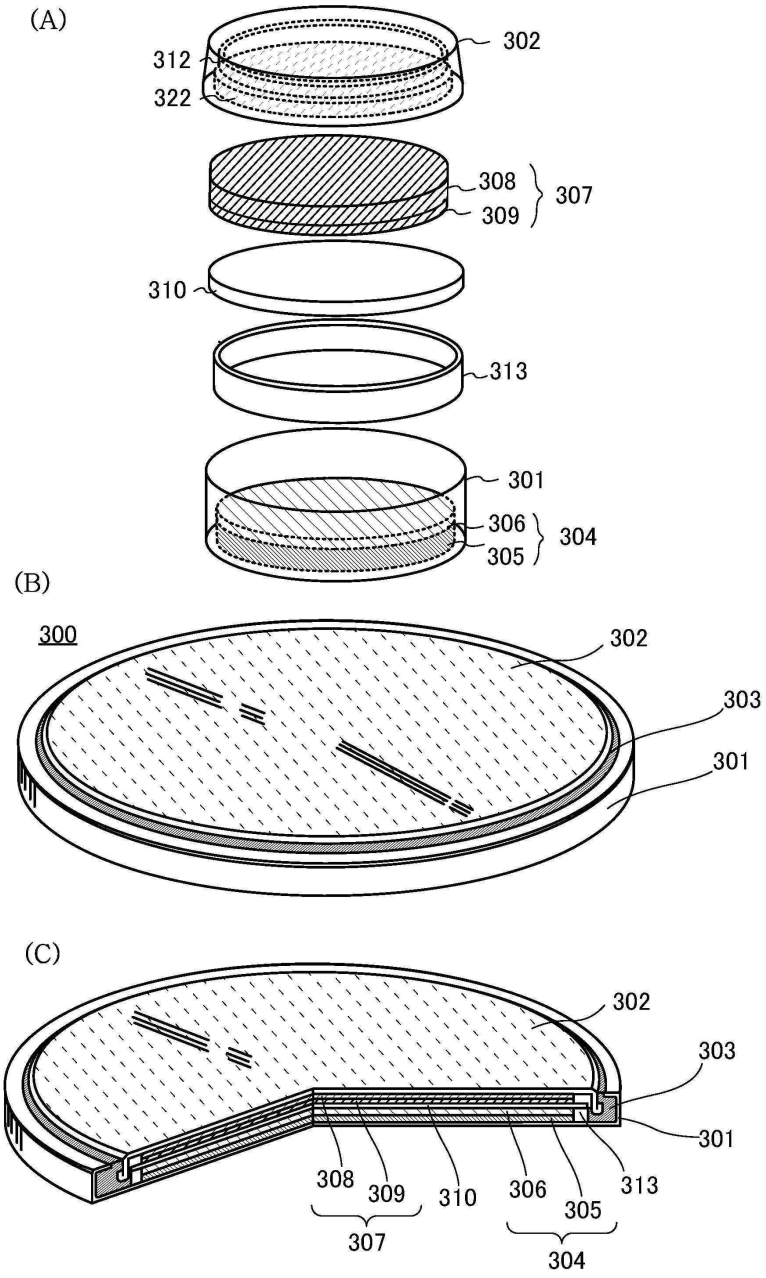
(A)



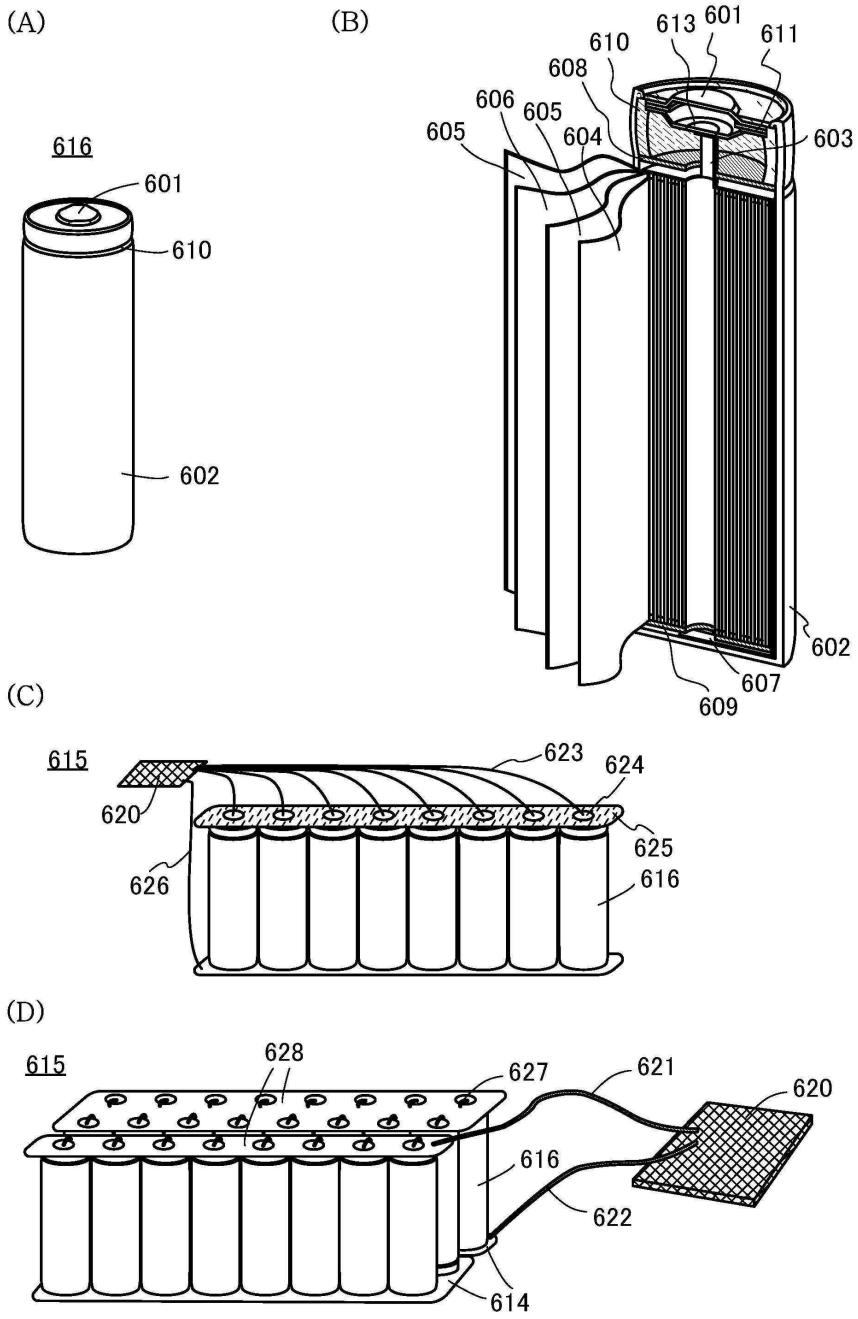
(B)



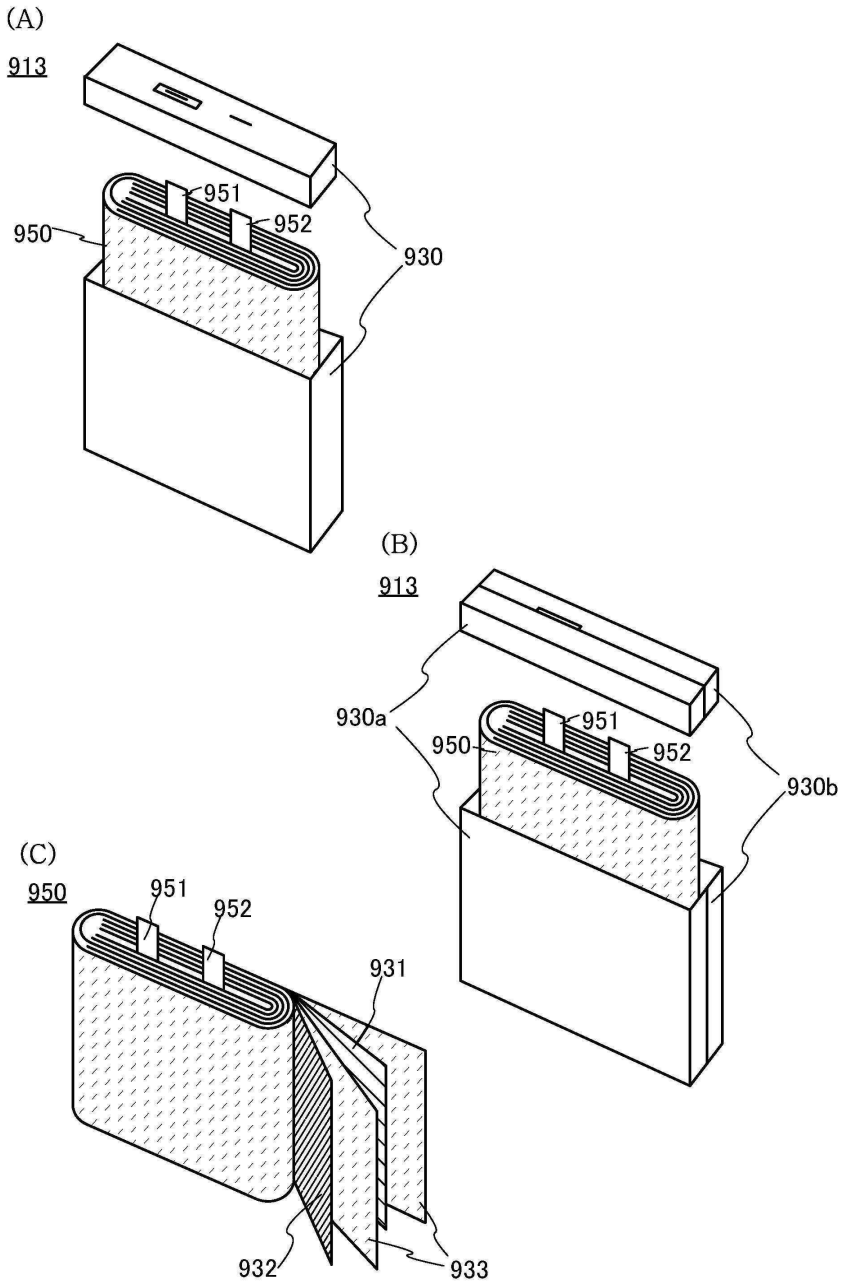
도면15


(A)
312
322
302
308
309
307
310
313
301
306
305
304
(B)
300
302
303
301
(C)
302
303
301
308
309
310
306
305
313
307
304

도면16

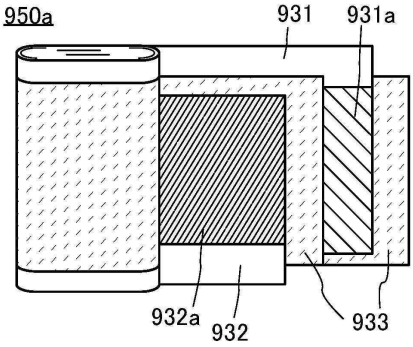

(A)
616
601
610
602
(B)
613
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609
(C)
615
623
624
620
625
626
616
(D)
615
628
627
621
620
616
622
614

도면17

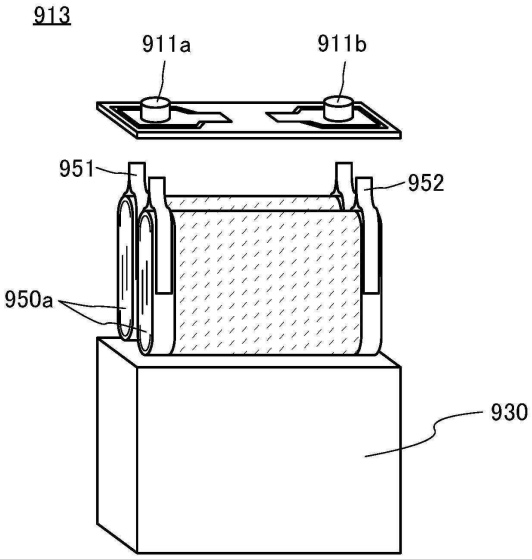

(A)
913
951
952
950
930
(B)
913
930a
951
950
952
930b
(C)
950
951
952
931
932
933

도면18

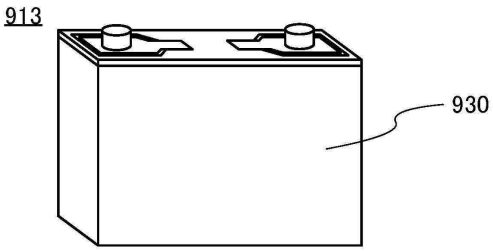
(A)


950a
931
931a
932a
932
933

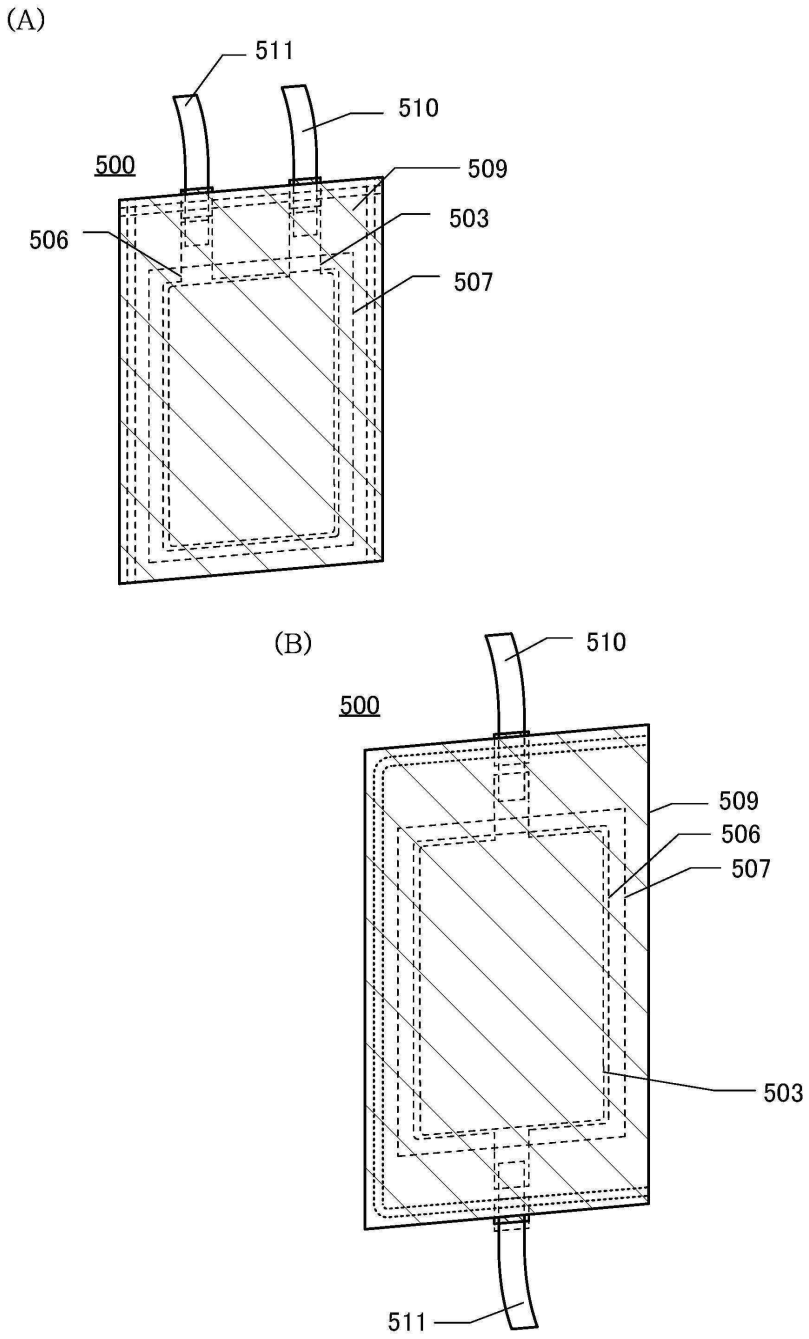
(B)


913
911a
911b
951
952
950a
930

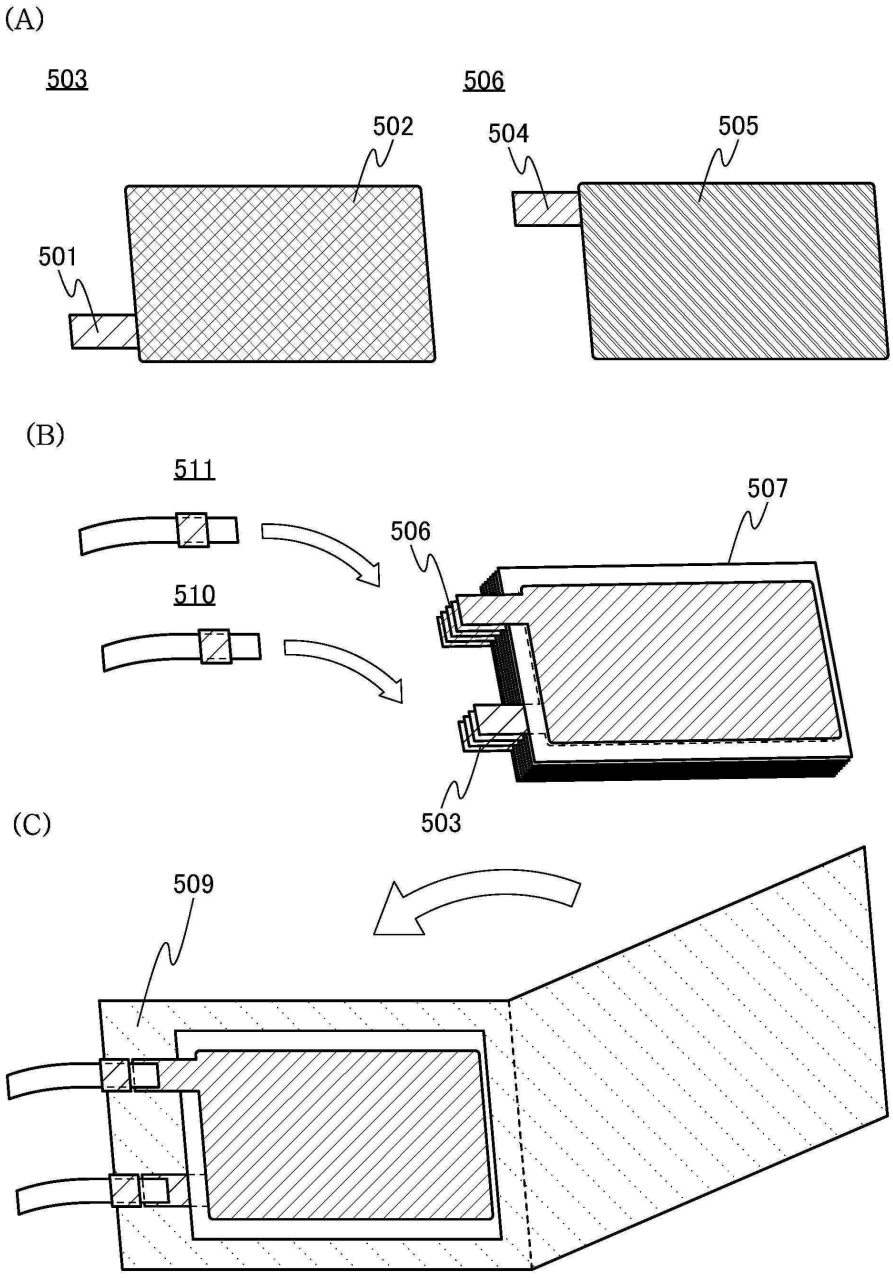
(C)


913
930

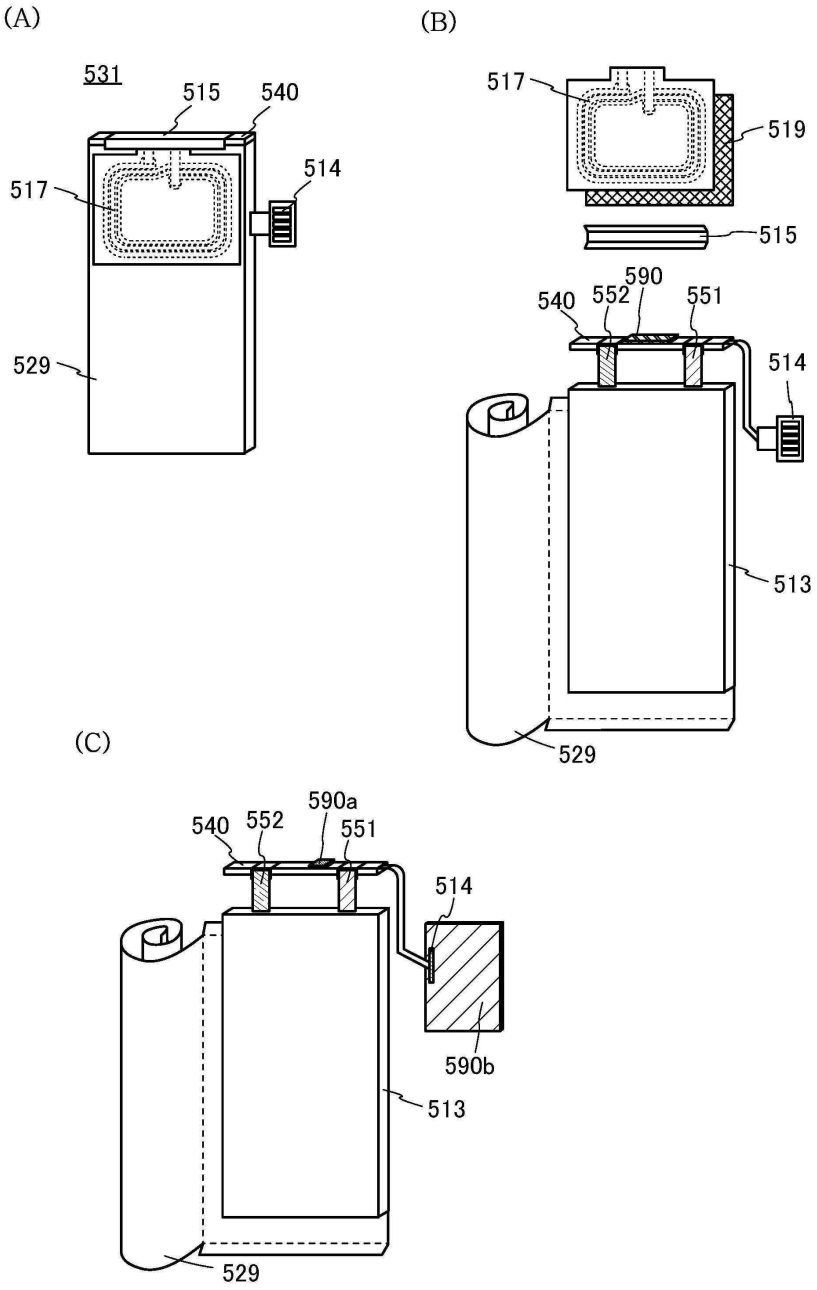
도면19



도면20

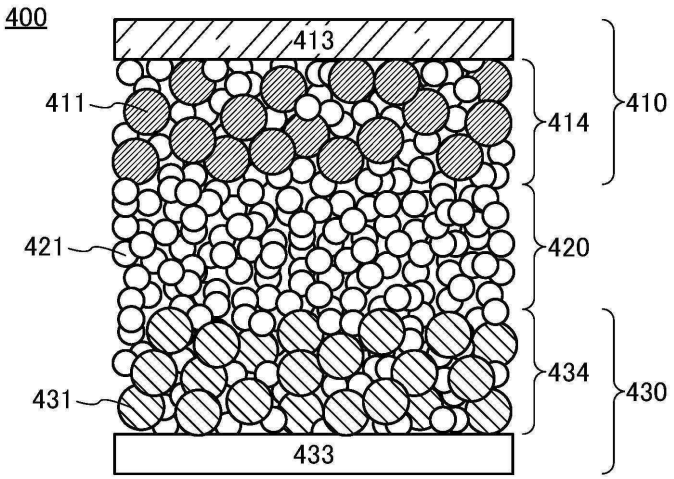


도면21

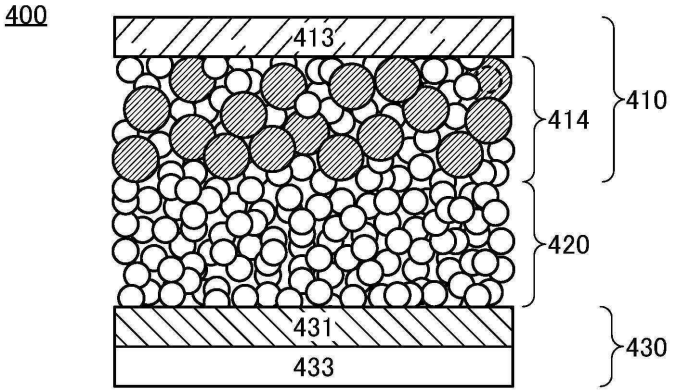

(A)
531
515
540
514
517
529
(B)
517
519
515
590
540
552
551
514
513
529
(C)
590a
540
552
551
514
590b
513
529

도면22

(A)

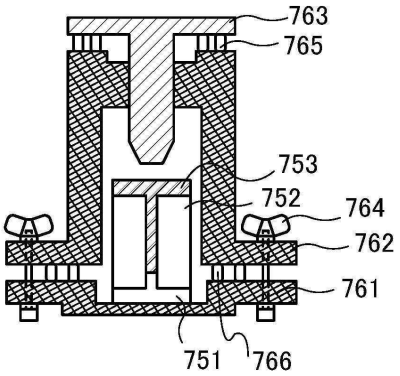

400
413
411
414
410
421
420
431
434
430
433

(B)

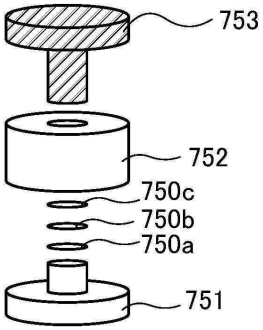

400
413
414
410
420
431
433
430

도면23

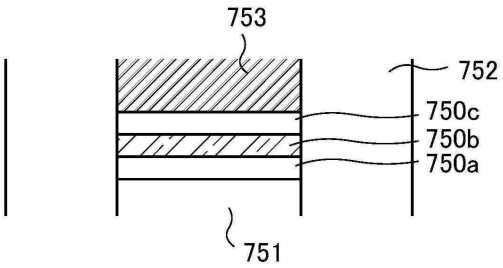
(A)


763
765
753
752
764
762
761
751
766

(B)

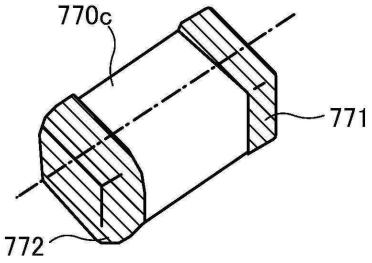

753
752
750c
750b
750a
751

(C)

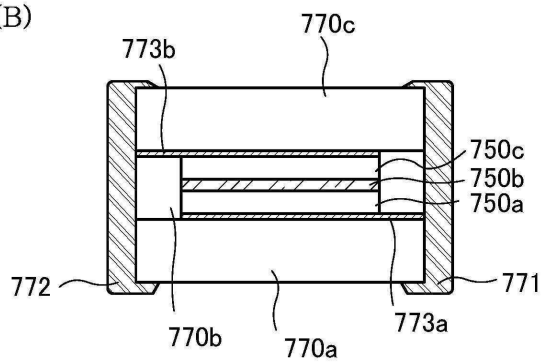

753
752
750c
750b
750a
751

도면24

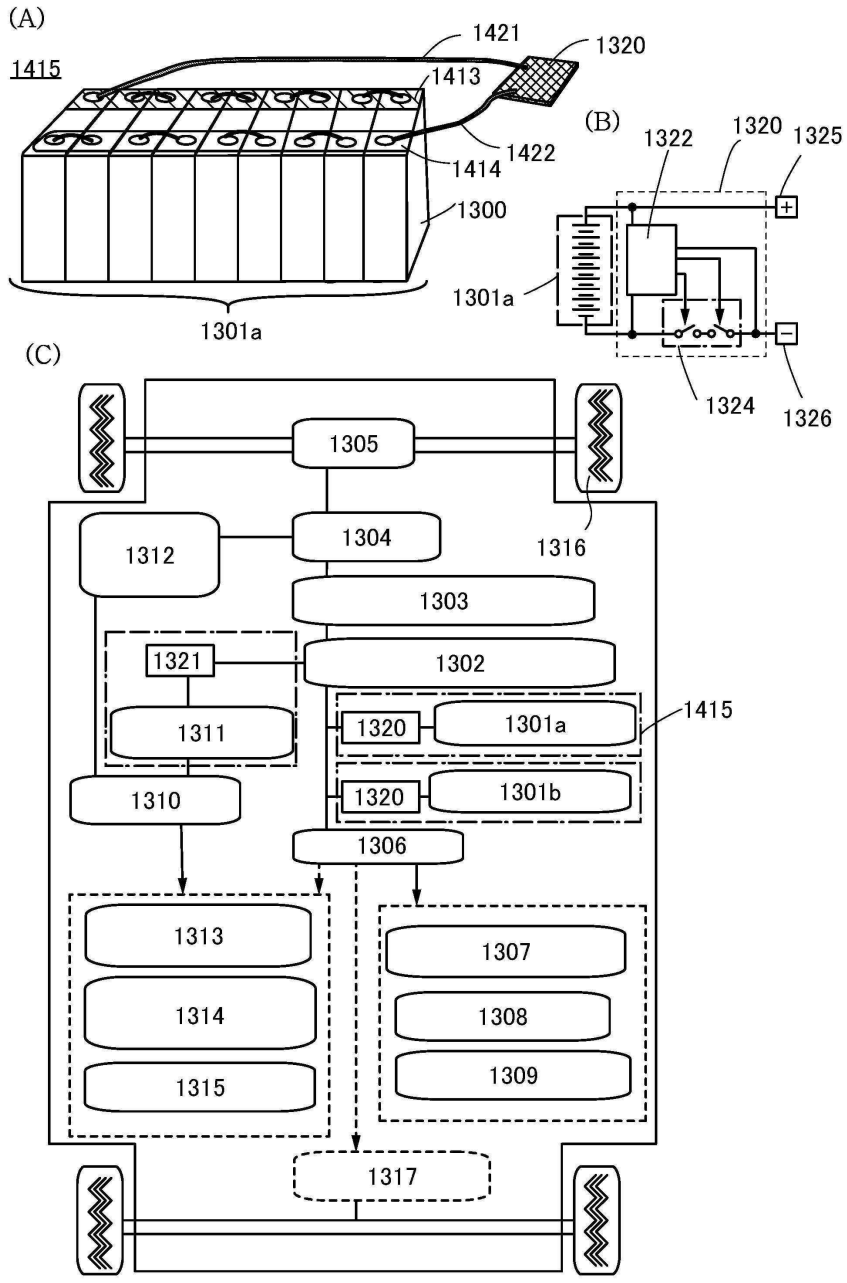
(A)



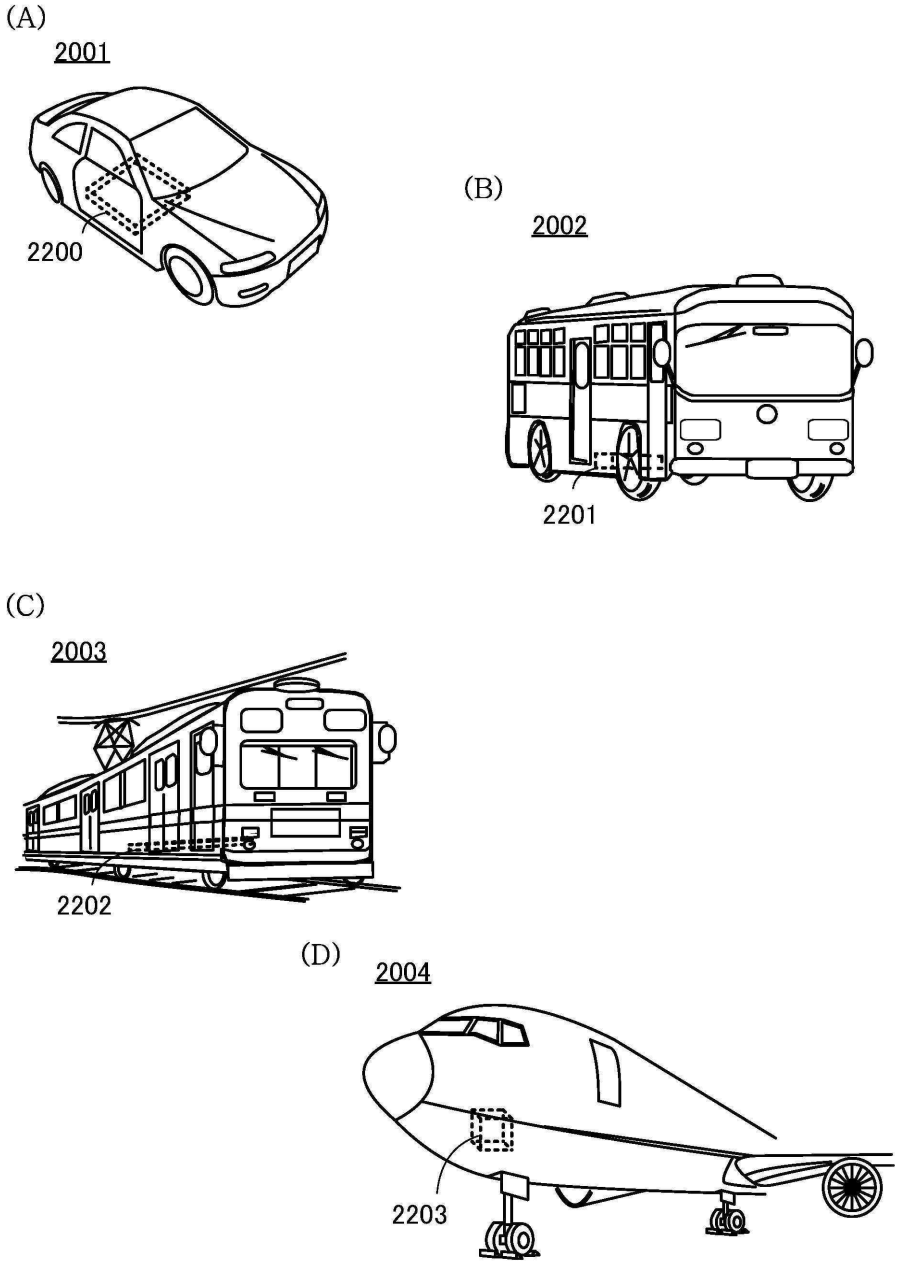
(B)



도면25

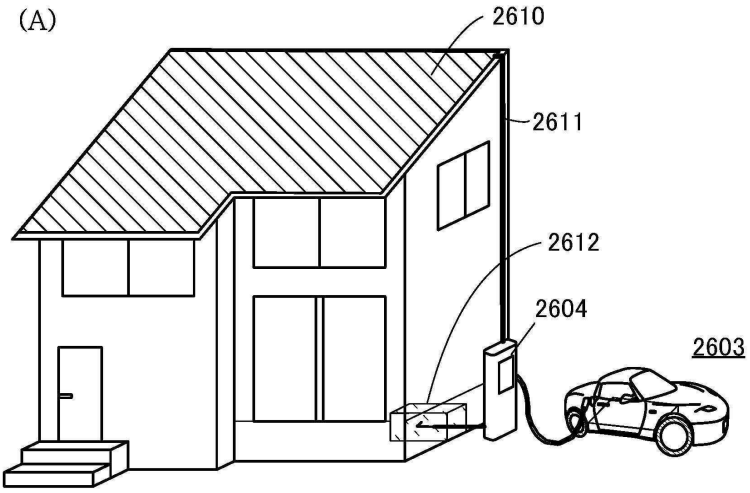

(A)
1415
1421
1320
1413
1422
1414
1300
1301a
(B)
1322
1320
1325
1301a
1324
1326
(C)
1305
1304
1316
1312
1303
1321
1302
1311
1320
1301a
1415
1310
1320
1301b
1306
1313
1314
1315
1307
1308
1309
1317

도면26

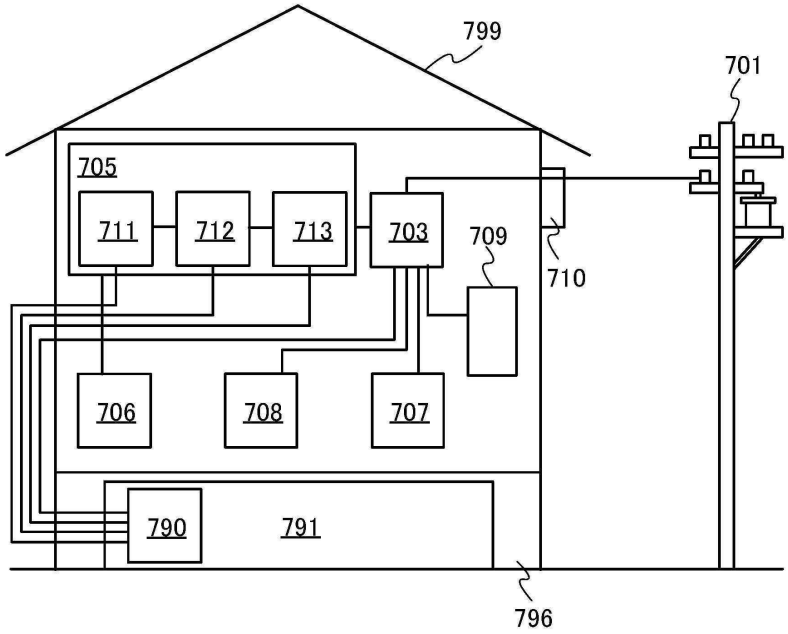


도면27

(A)

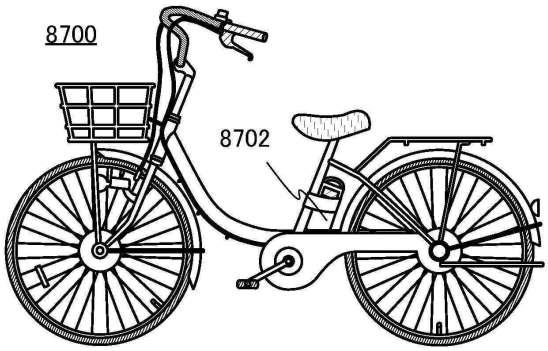

2610
2611
2612
2604
2603

(B)

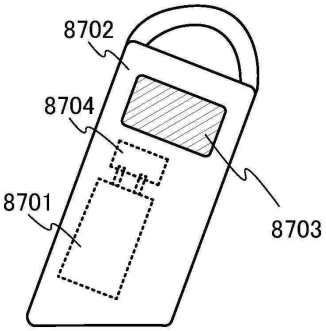

799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

도면28

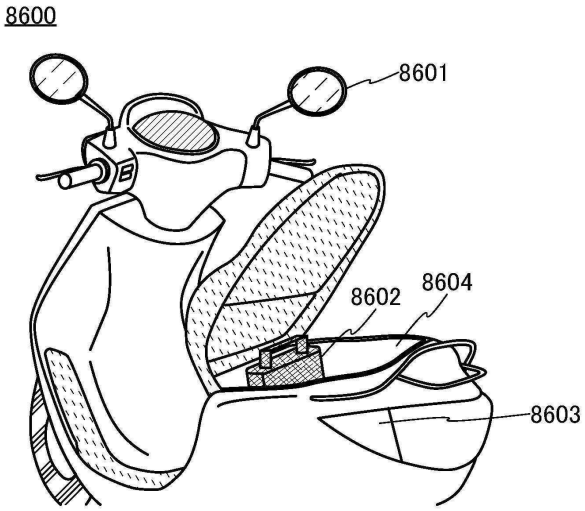
(A)



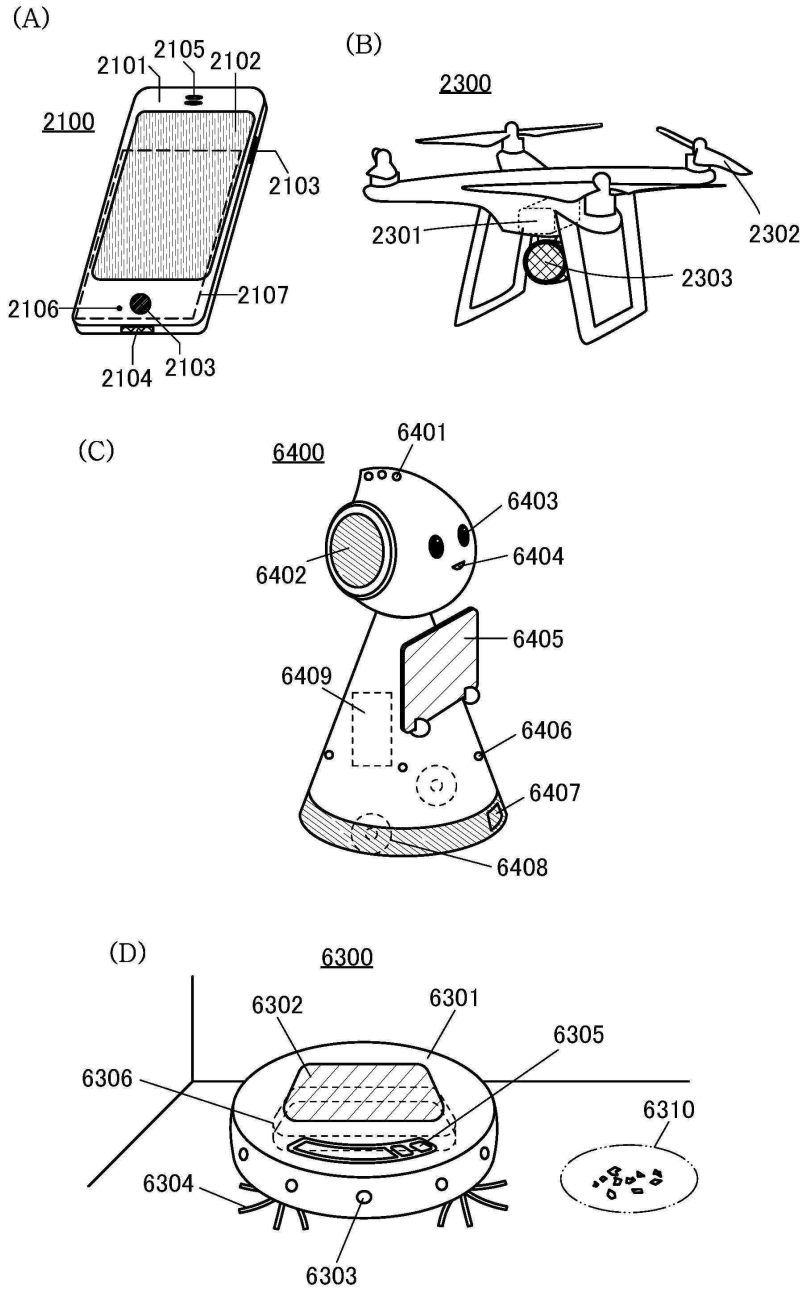
(B)



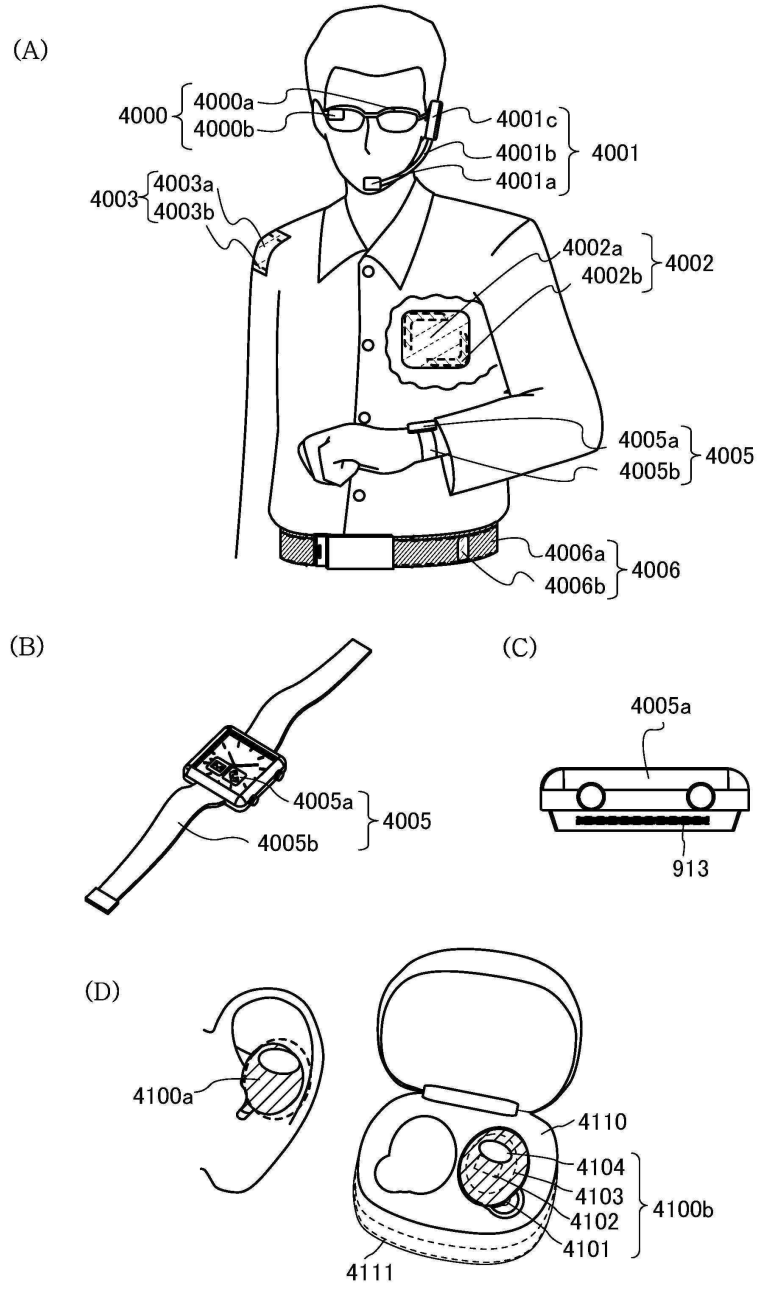
(C)



도면29

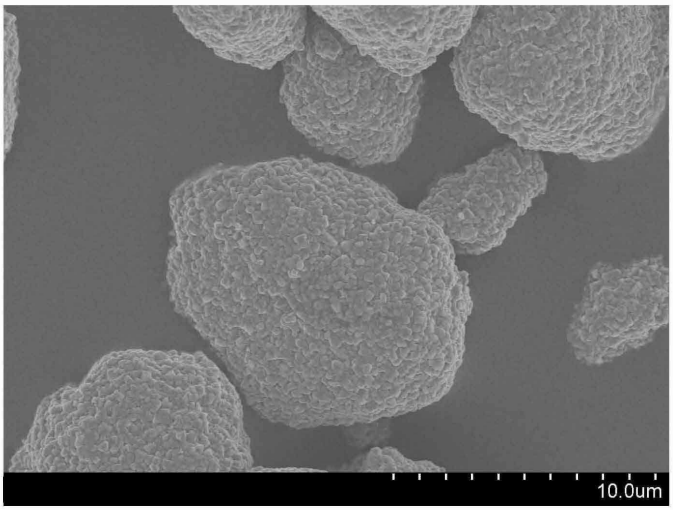

(A)
2101
2105
2102
2100
2103
2106
2107
2104
2103
(B)
2300
2301
2302
2303
(C)
6400
6401
6403
6402
6404
6405
6409
6406
6407
6408
(D)
6300
6302
6301
6305
6306
6310
6304
6303

도면30

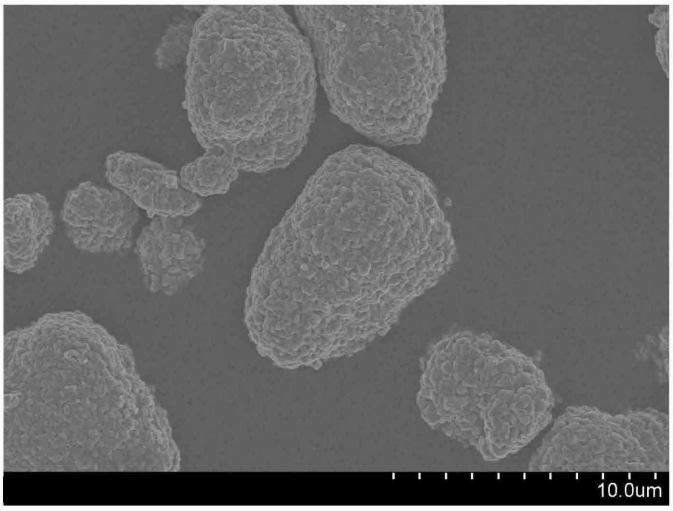

(A)
4000
4000a
4000b
4001c
4001b
4001a
4001
4003
4003a
4003b
4002a
4002b
4002
4005a
4005b
4005
4006a
4006b
4006
(B)
4005a
4005
4005b
(C)
4005a
913
(D)
4100a
4110
4104
4103
4102
4101
4100b
4111

도면31

(A)

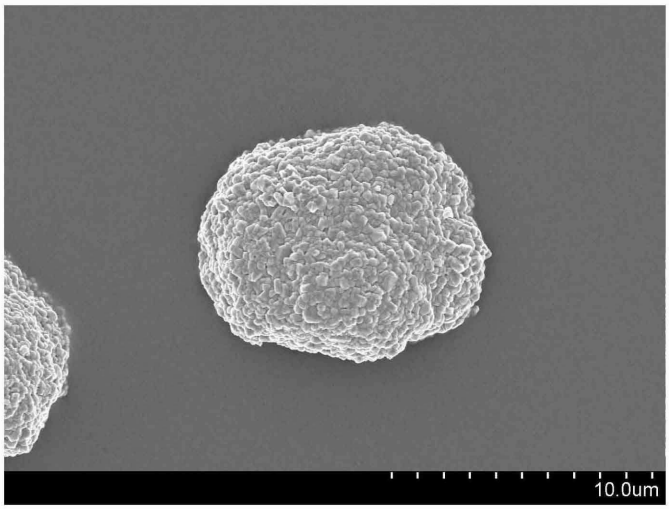


(B)

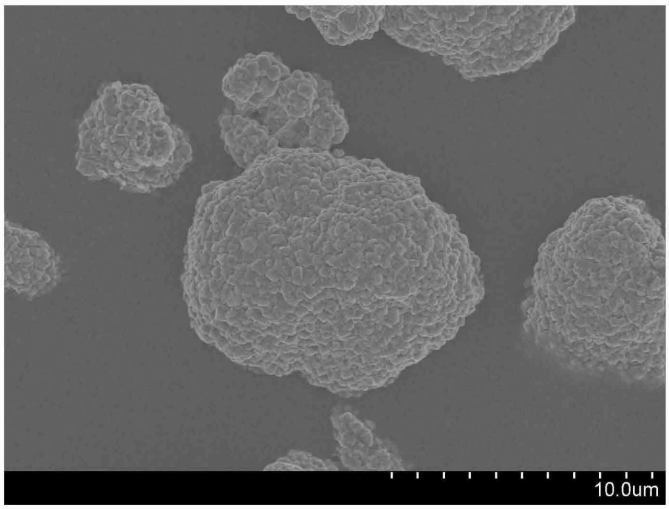


도면32

(A)

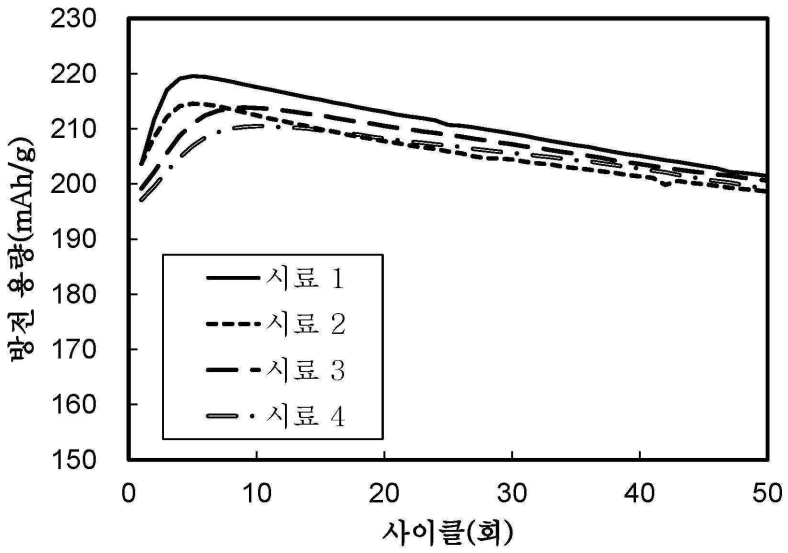


(B)

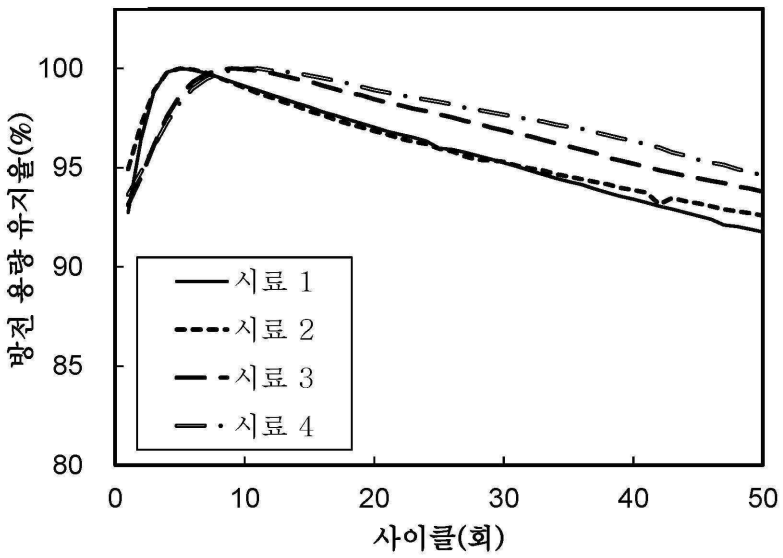


도면33

(A)

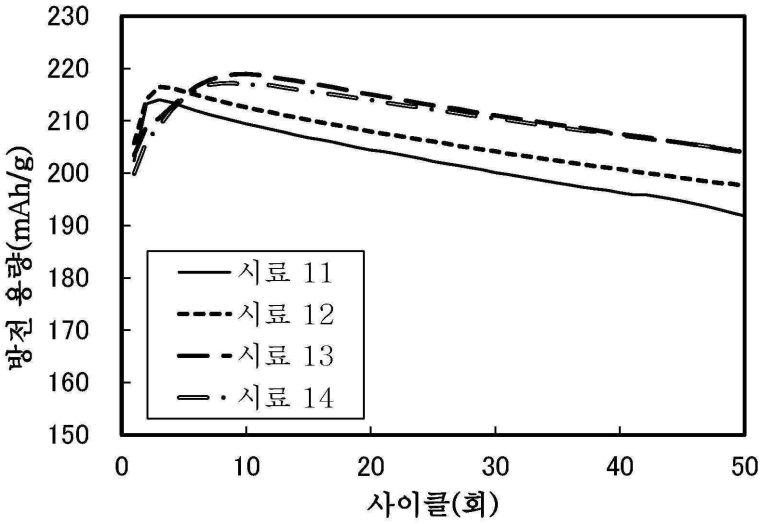

230
220
210
200
190
180
170
160
150
방전 용량(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
사이클(회)
시료 1
시료 2
시료 3
시료 4

(B)

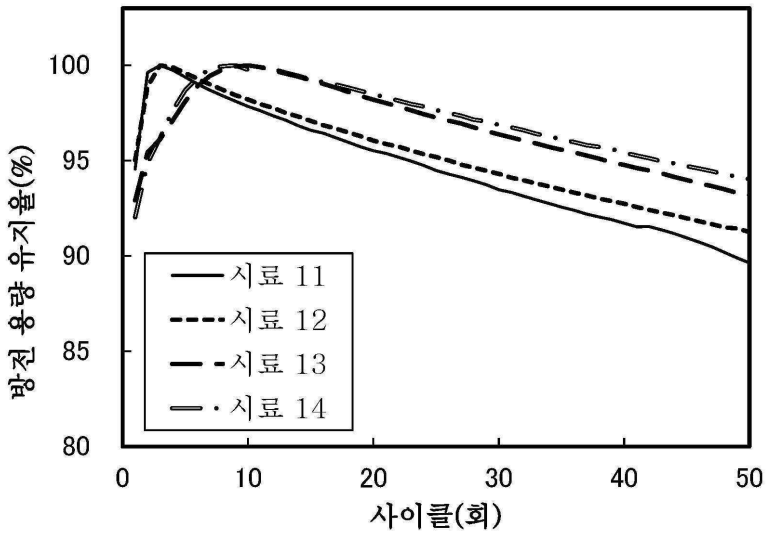

100
95
90
85
80
방전 용량 유지율(%)
0
10
20
30
40
50
사이클(회)
시료 1
시료 2
시료 3
시료 4

도면34

(A)


230
220
210
200
190
180
170
160
150
방전 용량(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
사이클(회)
시료 11
시료 12
시료 13
시료 14

(B)


100
95
90
85
80
방전 용량 유지율(%)
0
10
20
30
40
50
사이클(회)
시료 11
시료 12
시료 13
시료 14