



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0133190
(43) 공개일자 2022년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7024372
- (22) 출원일자(국제) 2022년01월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년07월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2021/050361
- (87) 국제공개번호 WO 2021/152417
국제공개일자 2021년08월05일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-014716 2020년01월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
- (72) 발명자
몸마, 요헤이
일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
오노, 토시카즈
일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 광장리앤코

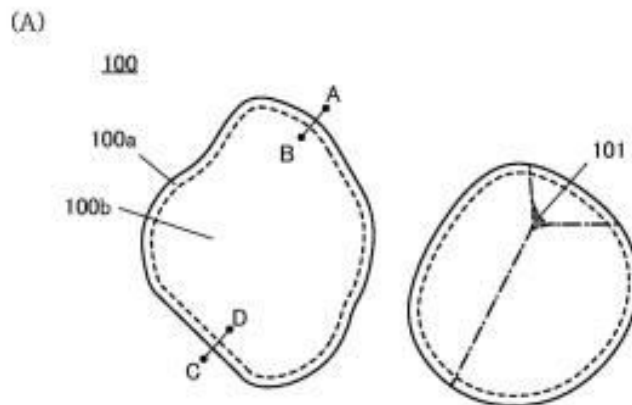
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 이차 전지, 전자 기기

(57) 요약

양극 활물질이 가압 또는 충방전의 반복 등으로 인하여 깨지거나, 또는 크랙이 생기면, 전이 금속의 용출, 과잉의 부반응 등이 일어나기 쉬워진다. 양극 활물질은 표면에 크랙, 요철, 단차, 거치름 등이 있으면, 응력이 일부에 집중되기 쉬워져, 깨지기 쉬워진다. 반대로, 표면이 매끄럽고 구형에 가까울수록 응력의 집중이 완화되어 깨지기 어려워진다. 따라서, 표면이 매끄럽고 요철이 적은 양극 활물질로 한다. 예를 들어 현미경 이미지를 사용하여 화상 해석을 수행하였을 때, 면적 포락도의 중앙값이 0.96 이상인 양극 활물질이다. 또는, 프랙탈 차원의 중앙값이 1.143 이하인 양극 활물질이다. 또는, 진원도의 중앙값이 0.7 이상인 양극 활물질이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

H01M 2220/30 (2013.01)

(72) 발명자

코마츠, 요시히로

일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

야마자키, 순페이

일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질로서,
리튬과 전이 금속을 갖고, 면적 포락도의 중앙값이 0.96 이상인, 양극 활물질.

청구항 2

양극 활물질로서,
리튬과 전이 금속을 갖고, 면적 포락도의 제 1 사분위와 제 3 사분위의 차이가 0.04 이하인, 양극 활물질.

청구항 3

양극 활물질로서,
리튬과 전이 금속을 갖고, 프랙탈 차원의 중앙값이 1.143 이하인, 양극 활물질.

청구항 4

양극 활물질로서,
리튬과 전이 금속을 갖고, 진원도의 중앙값이 0.7 이상인, 양극 활물질.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 할로젠을 갖는, 양극 활물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 할로젠은 플루오린인, 양극 활물질.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 마그네슘을 갖는, 양극 활물질.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 니켈 및 알루미늄을 갖는, 양극 활물질.

청구항 9

이차 전지로서,
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 양극 활물질을 갖는, 이차 전지.

청구항 10

전자 기기로서,
제 9 항에 기재된 이차 전지와,

회로 기관, 센서, 및 표시 장치 중 어느 하나를 갖는, 전자 기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 이차 전지, 축전 장치, 기억 장치, 전자 기기, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 이차 전지, 축전 장치, 기억 장치를 사용하는 차량, 또는 차량에 제공되는 차량용 전자 기기에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서 중에서 전자 기기란 축전 장치를 갖는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 갖는 전기 광학 장치, 축전 장치를 갖는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

배경 기술

[0003] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지, 전고체 전지 등, 다양한 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 고출력이며 고용량인 리튬 이온 이차 전지는 반도체 산업의 발전에 수반하여 그 수요가 급속히 확대되어, 충전 가능한 에너지의 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.

[0004] 그 중에서도 모바일 전자 기기용 이차 전지 등에서는, 중량당 방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지에 대한 수요가 높다. 이러한 수요에 대응하기 위하여 이차 전지의 양극이 갖는 양극 활물질의 개량이 활발히 진행되고 있다(예를 들어 특허문헌 1 내지 특허문헌 3). 또한, 양극 활물질의 결정 구조에 관한 연구도 진행되고 있다(비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3).

[0005] 또한, X선 회절(XRD)은 양극 활물질의 결정 구조를 해석하는 데 사용되는 방법 중 하나이다. 비특허문헌 4에서 소개된 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)를 사용함으로써, XRD 데이터를 해석할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개평8-236114호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2002-124262호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2002-358953호

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Toyoki Okumura et al., 'Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation', Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p.17340-17348
- (비특허문헌 0002) Motohashi, T. et al., 'Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system $LixCoO_2(0.0 \leq x \leq 1.0)$ ', Physical Review B, 80(16); 165114
- (비특허문헌 0003) Zhaohui Chen et al., 'Staging Phase Transitions in $LixCoO_2$ ', Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12), A1604-A1609
- (비특허문헌 0004) Belsky, A. et al., 'New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD): accessibility in support of materials research and design', Acta Cryst., (2002), B58, 364-369.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 리튬 이온 이차 전지 및 이에 사용되는 양극 활물질에는, 충방전 용량, 사이클 특성, 신뢰성, 안전성, 또는 비용 등의 다양한 면에서 개선의 여지가 남아 있다.
- [0009] 예를 들어 리튬 이온 이차 전지의 양극을 제작할 때, 일반적으로 양극 활물질층과 양극 집전체를 가압하는 것이 수행된다. 이는 양극 활물질층의 밀도를 높이거나, 또는 양극 집전체와 양극 활물질층을 밀착시킨다는 등의 효과가 있다. 한편으로, 상기 가압으로 인하여 양극 활물질이 깨지는 경우가 있다.
- [0010] 또한, 이차 전지의 충방전의 반복에 따라 양극 활물질에 크랙, 깨짐 등이 생기는 경우도 있다.
- [0011] 양극 활물질이 깨지거나, 또는 크랙이 생기면, 전이 금속의 용출, 과잉의 부반응 등이 일어나기 쉬워져, 충방전 용량, 사이클 특성, 신뢰성, 및 안전성 등의 점에서 바람직하지 않다.
- [0012] 따라서, 본 발명의 일 형태는 리튬 이온 전지에 사용함으로써, 가압 또는 충방전을 거처도 깨지기 어려운 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전 사이클에 따른 충방전 용량의 저하가 억제된 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질 입자, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0014] 또한, 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 이들 과제 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한, 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터 이들 이외의 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 형태에서는 양극 활물질의 형상에 주목하였다. 양극 활물질은 표면에 크랙, 요철, 단차, 거치름 등이 있으면, 응력이 일부에 집중되기 쉬워져, 깨지기 쉬워진다. 반대로, 표면이 매끄럽고 구형에 가까울수록 응력의 집중이 완화되어, 가압 및 충방전을 거처도 깨지기 어려워진다. 따라서, 표면이 매끄럽고 요철이 적은 양극 활물질을 제작하기로 하였다.
- [0016] 본 발명의 일 형태는 리튬과 전이 금속을 갖고, 면적 포락도의 중앙값이 0.96 이상인 양극 활물질이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 갖고, 면적 포락도의 제 1 사분위와 제 3 사분위의 차이가 0.04 이하인 양극 활물질이다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 갖고, 프랙탈 차원의 중앙값이 1.143 이하인 양극 활물질이다.
- [0019] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 갖고, 진원도의 중앙값이 0.7 이상인 양극 활물질이다.
- [0020] 상기에서, 양극 활물질은 할로젠을 갖는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기에서, 할로젠은 플루오린인 것이 더 바람직하다.
- [0022] 상기에서, 양극 활물질은 마그네슘을 갖는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기에서, 양극 활물질은 니켈 및 알루미늄을 갖는 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 앞에서 기재된 양극 활물질을 갖는 이차 전지이다.
- [0025] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 앞에서 기재된 이차 전지와, 회로 기관, 센서, 및 표시 장치 중 어느 하나를 갖는 전자 기기이다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 형태에 의하여, 리튬 이온 이차 전지에 사용함으로써, 가압 또는 충방전을 거처도 깨지기 어려운 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는, 충방전 사이클에 따른 충방전 용량의 저하가 억제된 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는,

충방전 용량이 큰 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는, 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 물질, 활물질 입자, 충전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한, 이들 이외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 이외의 효과를 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1의 (A)는 양극 활물질의 단면도이다. 도 1의 (B1) 및 (B2)는 양극 활물질의 단면도의 일부이다.
- 도 2의 (A1) 내지 (C2)는 양극 활물질의 단면도의 일부이다.
- 도 3은 비교예의 양극 활물질의 단면도이다.
- 도 4의 (A1) 내지 (B2)는 코발트산 리튬의 계산 모델이다.
- 도 5의 (A) 내지 (C)는 코발트산 리튬의 계산 모델이다.
- 도 6은 코발트산 리튬의 산소의 일부를 플루오린으로 치환한 경우의 에너지를 계산한 결과의 그래프이다.
- 도 7은 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.
- 도 8은 결정 구조로부터 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 9는 비교예의 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.
- 도 10은 결정 구조로부터 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 11의 (A) 내지 (C)는 XRD로부터 산출되는 격자 상수를 나타낸 것이다.
- 도 12의 (A) 내지 (C)는 XRD로부터 산출되는 격자 상수를 나타낸 것이다.
- 도 13은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 14는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 15는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 16은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 17의 (A) 및 (B)는 도전재로서 그래핀 화합물을 사용한 경우의 활물질층의 단면도이다.
- 도 18의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 19의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 20의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 21의 (A) 및 (B)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다. 도 21의 (C)는 이차 전지에 대하여 설명하는 도면이다.
- 도 22의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 23의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 24의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 25의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 26의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 27의 (A) 내지 (C)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 28의 (A) 및 (B)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 29는 이차 전지의 외관을 도시한 도면이다.

도 30은 이차 전지의 외관을 도시한 도면이다.

도 31의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 32의 (A) 내지 (G)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 33의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 34는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 35의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 36의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 일례를 도시한 도면이다.

도 37의 (A) 내지 (C)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다.

도 38의 (A) 내지 (C)는 실시예 1의 양극 활물질의 진원도, 면적 포락도, 및 프랙탈 차원의 분포를 나타낸 상자 수염 그림이다.

도 39의 (A) 내지 (C)는 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 25℃에서의 충방전 곡선이다.

도 40의 (A) 내지 (C)는 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 45℃에서의 충방전 곡선이다.

도 41의 (A) 내지 (C)는 실시예 1의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 50℃에서의 충방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서는 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자라면 용이하게 이해할 수 있다. 또한, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0031] 또한, 본 명세서 등에서, 결정면 및 방향의 표기에는 밀러 지수(Miller index)를 사용한다. 결정면을 나타내는 개별 면은 ()로 나타낸다. 결정학에서 결정면, 방향, 및 공간군의 표기는 숫자 위에 바를 붙이지만, 본 명세서 등에서는 출원 표기의 제약상 숫자 위에 바를 붙이는 대신 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 붙여 표현하는 경우가 있다.

[0032] 또한, 본 명세서 등에서, 편재란 어떤 원소의 농도가 다른 영역과 상이한 것을 말한다. 편석, 석출, 불균일, 편중, 농도가 높다 또는 농도가 낮다 등이라고 하여도 좋다.

[0033] 본 명세서 등에서, 균질이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어 A)가 같은 특징을 가져 특정 영역에 분포되는 현상을 말한다. 또한, 특정 영역들의 원소 농도가 실질적으로 동일하면 좋다. 예를 들어 특정 영역들의 원소 농도의 차이가 10% 이내이면 좋다. 특정 영역으로서의 예를 들어 표면, 최표면층, 표층부, 볼록부, 오목부, 내부 등이 있다.

[0034] 본 명세서 등에서, 양극 활물질의 표면으로부터 내부를 향하여 10nm 정도까지의 영역을 표층부라고 부른다. 금 또는 크랙에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한, 양극 활물질의 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 부른다. 또한, 양극 활물질의 표층부 중, 표면으로부터 내부를 향하여 3nm까지의 영역을 최표면층이라고 부른다. 또한, 양극 활물질의 표면이란, 상기 최표면층을 포함하는 표층부, 및 내부 등을 포함하는, 복합 산화물의 표면을 말한다. 그러므로, 양극 활물질은 제작 후에 화학 흡착된 탄산염, 하이드록시기 등은 포함되지 않는 것으로 한다. 또한, 양극 활물질에 부착된 전해액, 바인더, 도전제, 또는 이들에서 유래하는 화합물도 포함되지 않는 것으로 한다. 또한, 양극 활물질은 반드시 모든 영역이 충방전에 기여하는 리튬 자리를 갖는 영역일 필요는 없다.

[0035] 본 명세서 등에서, 리튬과 전이 금속 M을 포함하는 복합 산화물이 갖는 층상 암염형 결정 구조란, 양이온과 음이온이 번갈아 배열된 암염형 이온 배열을 갖고, 전이 금속 M과 리튬이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬의 2차원적인 확산이 가능한 결정 구조를 말한다. 또한, 일부에 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 있어도 좋고, 리튬 이온을 2차원적으로 확산할 수 있으면 좋다. 또한, 층상 암염형 결정 구조는, 엄밀하게 말하자면 암염형 결정의 격자가 변형된 구조를 갖는 경우가 있다.

[0036] 또한, 본 명세서 등에서, 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 번갈아 배열된 구조를 말한다. 또한, 일부에

양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.

- [0037] 또한, 본 명세서 등에서, 혼합물이란 복수의 재료를 혼합한 것을 말한다. 혼합물 중 혼합물이 갖는 원소의 상호 확산이 일어난 후의 물질을 복합물이라고 하여도 좋다. 재료의 일부가 미반응이어도 복합물이라고 하여도 좋다.
- [0038] 또한, 본 명세서 등에서, 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 갖는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 LiCoO_2 의 이론 용량은 274mAh/g 이고, LiNiO_2 의 이론 용량은 274mAh/g 이고, LiMn_2O_4 의 이론 용량은 148mAh/g 이다.
- [0039] 또한, 본 명세서 등에서, 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도를 0으로 하고, 양극 활물질이 갖는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 충전 심도를 1로 한다.
- [0040] 본 명세서 등에서, 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온을 이탈시키는 것을 충전이라고 한다.
- [0041] 일반적으로 층상 암염형 결정 구조를 갖는 양극 활물질에서는, 전이 금속 M과 산소로 이루어지는 층상 구조 사이의 리튬이 감소되면, 결정 구조가 불안정해진다. 그러므로, 일반적인 코발트산 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전 심도 0.4, 충전 전압 4.3V(상대 전극이 리튬인 경우), 충전 용량 160mAh/g 정도까지만 충전할 수 있다.
- [0042] 한편으로, 충전 심도가 0.74 이상 0.9 이하, 더 자세하게는 충전 심도가 0.8 이상 0.83 이하의 양극 활물질을 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 한다. 그러므로, 예를 들어 LiCoO_2 에서, 충전 용량이 219.2mAh/g 이면 고전압으로 충전된 양극 활물질이다. 또한, LiCoO_2 에서, 25°C 의 환경에서 충전 전압을 4.525V 이상 4.65V 이하(상대 전극이 리튬인 경우)로 하여 정전류 충전한 후, 전류값이 0.01C, 또는 정전류 충전 시의 전류값의 1/5에서 1/100 정도가 될 때까지 정전압 충전한 후의 양극 활물질도 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 한다. 또한, C는 Capacity rate의 약칭이고, 1C는 이차 전지의 총방전 용량을 1시간에 완전히 충전시키거나 완전히 방전시키는 전류의 크기를 말한다.
- [0043] 또한, 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온을 삽입하는 것을 방전이라고 한다. 또한, 충전 심도가 0.06 이하의 양극 활물질, 또는 고전압으로 충전된 상태에서부터 충전 용량의 90% 이상의 용량이 방전된 양극 활물질을 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다. 예를 들어 LiCoO_2 에서, 충전 용량이 219.2mAh/g 이면 고전압으로 충전된 상태이고, 여기서 충전 용량의 90%인 197.3mAh/g 이상이 방전된 후의 양극 활물질은 충분히 방전된 양극 활물질이다. 또한, LiCoO_2 에서, 25°C 의 환경에서 전지 전압이 3V 이하(상대 전극이 리튬인 경우)가 될 때까지 정전류 방전된 후의 양극 활물질도 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다.
- [0044] 또한, 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 및 양극 활물질을 사용한 이차 전지로서 상대 전극에 리튬 금속을 사용하는 예를 나타내는 경우가 있지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 이에 한정되지 않는다. 음극에 다른 재료, 예를 들어 흑연, 타이타늄산 리튬 등을 사용하여도 좋다. 본 발명의 일 형태의 양극 및 양극 활물질이 갖는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어렵고 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다는 등의 성질은 음극의 재료로부터 영향을 받지 않는다. 또한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 대하여, 상대 전극으로서 리튬을 사용하여 충전 전압을 4.6V 정도의 일반적인 충전 전압보다 높은 전압으로 충방전하는 예를 나타내는 경우가 있지만, 더 낮은 전압으로 충방전하여도 좋다. 더 낮은 전압으로 충방전하는 경우에는 본 명세서 등에서 제시하는 것보다 사이클 특성이 더 좋아지는 것으로 전망된다.
- [0045] (실시형태 1)
- [0046] 본 실시형태에서는, 도 1 내지 도 12를 사용하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 대하여 설명한다.
- [0047] 도 1의 (A)는 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 단면도이다. 도 1의 (A)에서의 A-B 부근을 확대한 도면을 도 1의 (B1) 및 (B2)에 도시하였다. 도 1의 (A)에서의 C-D 부근을 확대한 도면을 도 2의 (A1) 내지 (C2)에 도시하였다.
- [0048] 도 1의 (A) 내지 도 2의 (C2)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질(100)은 표층부(100a)와 내부(100b)를 갖는다. 이들 도면 중에 파선으로 표층부(100a)와 내부(100b)의 경계를 나타내었다. 또한, 도 1의 (A)에 일점파선으로 결정립계의 일부를 나타내었다.

- [0049] 도 3은 비교예의 양극 활물질(99)의 단면도이다.
- [0050] <입자의 형상>
- [0051] 양극 활물질 입자의 형상은 사이클 특성, 충방전 용량, 신뢰성, 및 안전성 등과 관계가 있다. 예를 들어 도 3에 도시된 비교예의 양극 활물질(99)과 같이, 입자의 표면에 크랙(102), 요철(103) 등이 많이 존재하면, 응력이 집중되는 부분이 생겨, 양극 활물질이 깨지기 쉬워지거나 크랙이 생기기 쉬워질 우려 등이 있다. 양극 활물질이 깨지거나, 또는 크랙이 생기면, 전이 금속 M의 용출, 과잉의 부반응 등이 일어나기 쉬워진다. 이는 사이클 특성, 신뢰성, 및 안전성 등의 점에서 바람직하지 않다.
- [0052] 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 도 1의 (A)의 양극 활물질(100)과 같이 표면이 매끄러운 것이 바람직하다. 표면이 매끄럽기 때문에 응력의 집중이 완화되어, 가압 및 충방전을 거처도 깨지기 어려워진다.
- [0053] 양극 활물질의 표면의 매끄러움은 예를 들어 양극 활물질 입자에서의 현미경 이미지의 화상 해석에 의하여 정량화할 수 있다.
- [0054] 현미경 이미지로서는, 예를 들어 표면 SEM 이미지, 단면 SEM 이미지, 단면 TEM 이미지 등을 사용할 수 있다. 또한, 표면 SEM 이미지로부터 추출되는 양극 활물질의 형상은 SEM의 전자선과 수직인 단면 중 하나와 같은 것으로 하여도 좋다. 그러므로, 표면 SEM 이미지로부터 얻은 정량적인 수치를 단면 SEM 이미지, 단면 TEM 이미지의 분석에 적용하여도 좋다. 마찬가지로, 단면 SEM 이미지, 단면 TEM 이미지로부터 얻은 정량적인 수치를 표면 SEM 이미지의 분석에 적용하여도 좋다.
- [0055] 양극 활물질의 현미경 이미지를 취득할 때에는, 다른 입자와 중첩되지 않고, 하나의 시야 내에 하나의 입자가 들어가는 조건에서 촬영하는 것이 바람직하다. 또한, 입자와 배경의 콘트라스트가 높아지는 관찰 조건에서 촬영하는 것이 바람직하다. 이러한 조건에서 촬영하면, 양극 활물질의 윤곽이 명료해져, 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 자동으로 형상을 추출하기 쉬워진다. 그러므로, 화상 해석이 용이해진다. 다만, 이에 한정되지 않고, 양극 활물질의 형상을 명료하게 추출할 수 있으면, 정량화할 수 있다. 예를 들어 뒤에 다른 입자, 도전재, 바인더 등이 존재하는 조건의 경우에는, 형상을 명료하게 추출하기 위하여, 수동으로, 또는 자동과 수동 모두로 형상의 추출을 수행하여도 좋다.
- [0056] 또한, 통계적인 유의차를 얻기 위하여, 랜덤으로 10개 이상의 입자의 현미경 이미지를 취득하는 것이 바람직하다.
- [0057] 화상 해석 소프트웨어로서는 예를 들어 ImageJ를 사용할 수 있다. ImageJ를 사용하여 현미경 이미지로부터 2차원 형상을 추출할 수 있다. 또한, 추출한 입자의 2차원 형상에 대하여 면적을 산출할 수 있다. 또한, 형태 기술헌자로서, 진원도(Circularity), 면적 포락도(Solidity) 등을 산출할 수 있다. 또한, 현미경 이미지로부터 윤곽을 추출하여, 프랙탈의 박스를 카운트함으로써, 프랙탈 차원을 산출할 수 있다.
- [0058] 진원도는 $4\pi \times (\text{면적}) / (\text{원둘레})^2$ 이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 진원도의 중앙값이 0.70 이상인 것이 바람직하고, 0.75 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0059] 면적 포락도는 (면적)/(볼록 껍질 면적)이다. 면적 포락도는 형태의 오목부의 적음을 나타낸다. 또한, 볼록 껍질 면적(Convex Hull)이란, 임의의 영역이 모두 볼록형의 윤곽에 의하여 둘러싸여 있는 영역의 면적이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 면적 포락도의 중앙값이 0.96 이상인 것이 바람직하고, 0.97 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 면적 포락도의 제 1 사분위와 제 3 사분위의 차이가 0.04 이하인 것이 바람직하고, 0.03 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0060] 프랙탈 차원은 윤곽의 복잡성을 나타낸다. 박스 카운팅법에서는, 대상물의 윤곽을 폭이 1인 픽셀의 흑백 2치의 경계선으로 하였을 때, 박스의 크기를 변경하면서 이를 덮는 데 필요한 박스의 개수를 계측한다. 윤곽선을 덮는 박스의 크기와 개수를 양대수 그래프에 플롯하여, 그 기울기로부터 프랙탈 차원을 산출할 수 있다. 프랙탈 차원 $D_{\text{boxcount}} = -(\text{기울기})$ 이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 박스 카운팅법에 의한 프랙탈 차원의 중앙값이 1.143 이하인 것이 바람직하고, 1.141 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0061] 상기와 같은 범위이면, 표면이 매끄러운 양극 활물질이라고 할 수 있다. 또한, 반드시 모든 파라미터에서 바람직한 범위를 만족시킬 필요는 없다. 상술한 파라미터 중 하나 이상이 바람직한 범위에 있으면, 표면이 충분히 매끄러운 양극 활물질이라고 할 수 있다.

- [0062] <용제 효과>
- [0063] 상기와 같은 표면이 매끄러운 양극 활물질은 예를 들어 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물과, 용제로서 기능하는 재료를 혼합하고 가열함으로써 제작하는 것이 바람직하다. 또한, 용제로서 기능하는 재료에 더하여 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물도 혼합하고 가열함으로써 제작하는 것이 더 바람직하다.
- [0064] 표면이 충분히 매끄럽지 않는 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물이어도, 상기 복합 산화물의 용점 이상의 온도에서 가열하면, 표면의 일부가 용융되어 매끄러운 표면을 갖는 복합 산화물로 할 수 있는 경우가 있다. 그러나, 이러한 고온에서의 가열은 상기 복합 산화물의 일부가 분해되거나 결정 구조가 붕괴된다는 등의 악영향을 미칠 우려가 있다. 복합 산화물의 일부가 분해되거나, 또는 결정 구조가 붕괴되면, 충방전 용량 및 사이클 특성이 악화된다.
- [0065] 따라서, 용제로서 기능하는 재료와, 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물을 혼합하면, 용제 효과에 의하여 이들의 용점을 낮출 수 있다. 또한, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물을 혼합함으로써, 용점이 더 낮아지는 경우도 있다. 그러므로, 복합 산화물의 용점보다 낮은 온도에서 복합 산화물의 표면을 용융시킬 수 있다. 그러므로, 매끄러운 표면을 갖는 양극 활물질로 하면서, 분해, 결정 구조의 붕괴 등을 억제할 수 있다. 그러므로, 충방전 용량 및 사이클 특성이 우수하고, 또한 신뢰성 및 안전성이 높은 양극 활물질로 할 수 있다.
- [0066] 용제로서 기능하는 재료로서는, 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물보다 용점이 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 할로젠화물, 할로젠, 또는 알칼리 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 용제로서 기능하는 재료는 실온에서 고체 또는 액체이면, 혼합이 용이하기 때문에 바람직하지만, 실온에서 기체이어도 좋다. 기체인 경우에는, 가열 공정에서 분위기 중에 혼합하면 좋다.
- [0067] 예를 들어 할로젠화물 및 할로젠으로서, 플루오린화 리튬(LiF), 플루오린화 칼슘(CaF₂), 플루오린화 소듐(NaF), 플루오린화 포타슘(KF), 플루오린화 바륨(BaF₂), 육플루오린화 알루미늄소듐(Na₃AlF₆), 염화 리튬(LiCl), 염화 마그네슘(MgCl₂), 염화 소듐(NaCl), 플루오린(F₂), 염소(Cl₂), 플루오린화 탄소(CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F), 염화 탄소(CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl), 플루오린화 황(S₂F₂, SF₄, SF₆, S₂F₁₀), 염화 황(SCl₂, S₂Cl₂), 플루오린화 산소(OF₂, O₂F₂, O₃F₂, O₄F₂, O₂F), 염화 산소(ClO₂) 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 플루오린화 리튬은 용점이 848℃로 비교적 낮고, 가열 공정에서 용융되기 쉽기 때문에, 용제로서 기능하는 재료로서 바람직하다.
- [0068] 또한, 알칼리 금속 화합물로서 탄산 리튬(Li₂CO₃), 수산화 리튬(LiOH, LiOH·H₂O), 산화 리튬(Li₂O), 질산 리튬(LiNO₃), 탄산 소듐(Na₂CO₃), 수산화 소듐(NaOH), 산화 소듐(Na₂O), 질산 소듐(NaNO₃) 등을 사용할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 재료의 수화물을 사용하여도 좋다. 또한, 복수의 재료를 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0070] 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물로서는, 예를 들어 플루오린화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘 등의 마그네슘 화합물, 플루오린화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 산화 알루미늄 등의 알루미늄 화합물, 플루오린화 타이타늄, 수산화 타이타늄, 산화 타이타늄, 질화 타이타늄 등의 타이타늄 화합물, 플루오린화 니켈, 수산화 니켈, 산화 니켈 등의 니켈 화합물, 플루오린화 지르코늄, 산화 지르코늄 등의 지르코늄 화합물, 플루오린화 바나듐 등의 바나듐 화합물, 플루오린화 철, 산화 철 등의 철 화합물, 플루오린화 크로뮴, 산화 크로뮴 등의 크로뮴 화합물, 플루오린화 나이오븀, 산화 나이오븀 등의 나이오븀 화합물, 플루오린화 코발트, 산화 코발트 등의 코발트 화합물, 산화 비소 등의 비소 화합물, 플루오린화 아연, 산화 아연 등의 아연 화합물, 플루오린화 세륨, 산화 세륨 등의 세륨 화합물, 플루오린화 란타넘, 산화 란타넘 등의 란타넘 화합물, 산화 실리콘 등의 실리콘 화합물, 황 및 황 화합물, 인 및 인산 등의 인 화합물, 붕산 등의 붕소 화합물, 플루오린화 망가니즈, 산화 망가니즈 등의 망가니즈 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 재료의 수화물을 사용하여도 좋다. 또한, 복수의 재료를 혼합하여 사용하여도 좋다. 또한, 본 명세서 등에서는 첨가물을 '혼합물', '원료의 일부', '불순물' 등이라고 부르는 경우가 있다.
- [0072] 또한, 용제로서 기능하는 재료와, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물을 명확하게 구별할 수 없는 경우도 있다. 어떤 재료가 용제의 기능과 결정 구조의 안정화의 기능을 모두 갖는 경우도 있다. 그러므로, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물로서 열거한 것을 용제로서 기능하는 재료로서 사용하여도 좋다. 또한, 용제로서 기능하는 재료로서 열거한 것을 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물로서 사용하여도 좋다.
- [0073] 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물에는, 예를 들어 층상 암염형 결정 구조, 스피넬형 결정 구조, 올리빈형

결정 구조를 갖는 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬, 인산철 리튬, 철산 리튬, 망가니즈산 리튬 등의 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 또한, 양극 활물질로서 기능하는 재료이면, 반드시 리튬을 가질 필요는 없고, V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 등을 사용하여도 좋다.

[0074] <원소의 분포>

[0075] 상기와 같이, 용제로서 기능하는 재료와, 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물을 혼합한 후 가열하여 제작하면, 양극 활물질의 표층부에 용제로서 기능하는 재료가 갖는 원소의 일부가 편재한다. 또한, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물 원소도 혼합하고 가열하여 제작하는 경우, 마찬가지로 첨가물 원소의 일부가 양극 활물질의 표층부에 편재한다.

[0076] 그러므로, 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속 M과, 산소와, 용제로서 기능하는 재료가 갖는 원소를 갖는다. 또한, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물 원소도 갖는 것이 바람직하다.

[0077] 양극 활물질(100)이 갖는 전이 금속 M으로서, 코발트, 니켈, 망가니즈, 철, 바나듐, 크로뮴 등을 들 수 있다. 특히, 리튬과 함께 공간군 R-3m에 속하는 층상 암염형 복합 산화물을 형성할 수 있는 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 망가니즈, 코발트, 니켈 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 즉 양극 활물질(100)이 갖는 전이 금속 M으로서 코발트만을 사용하여도 좋고, 니켈만을 사용하여도 좋고, 코발트와 망가니즈의 2종류, 또는 코발트와 니켈의 2종류를 사용하여도 좋고, 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하여도 좋다. 즉 양극 활물질(100)은 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등, 리튬과 전이 금속 M을 포함하는 복합 산화물을 가질 수 있다. 전이 금속 M으로서 코발트에 더하여 니켈을 가지면, 고전압의 충전 상태에서 결정 구조가 더 안정되는 경우가 있어 바람직하다. 코발트원과 니켈원의 2종류를 사용하는 경우에는, 코발트와 니켈의 원자수비가 $Co:Ni=(1-x):x(0.3<x<0.75)$ 인 것이 바람직하고, $(0.4\leq x\leq 0.6)$ 인 것이 더 바람직하다. 이러한 원자수비의 양극 활물질을 사용한 이차 전지는 50℃ 등의 실온보다 높은 환경에서도 양호한 사이클 특성을 나타낸다.

[0078] 용제로서 기능하는 재료가 갖는 원소로서는, 상술한 바와 같이, 플루오린, 염소 등의 할로젠, 리튬, 칼슘, 소듐, 포타슘, 바륨, 알루미늄, 탄소, 황, 질소 등을 들 수 있다.

[0079] 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물 원소로서는, 상술한 바와 같이, 마그네슘, 알루미늄, 타이타늄, 니켈, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 나이오븀, 코발트, 비소, 아연, 세륨, 란타넘, 실리콘, 황, 인, 붕소, 망가니즈 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 양극 활물질(100)이 갖는 결정 구조를 이들 원소가 더 안정화시키는 경우가 있다.

[0080] 즉 양극 활물질(100)은, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘, 플루오린, 및 타이타늄이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트-알루미늄산 리튬, 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등을 가질 수 있다.

[0081] 또한, 전이 금속(M)으로서 망가니즈를 반드시 포함할 필요는 없다. 또한, 니켈을 반드시 포함할 필요는 없다. 또한, 철, 바나듐, 또는 크로뮴을 반드시 포함할 필요는 없다.

[0082] 또한, 용제로서 기능하는 재료가 갖는 원소로서 플루오린, 염소 등의 할로젠, 리튬, 마그네슘, 소듐, 포타슘, 바륨, 알루미늄, 탄소, 황, 질소를 반드시 포함할 필요는 없다.

[0083] 또한, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물 원소로서 마그네슘, 알루미늄, 타이타늄, 니켈, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 나이오븀, 코발트, 비소, 아연, 세륨, 란타넘, 실리콘, 황, 인, 붕소, 또는 망가니즈를 반드시 포함할 필요는 없다.

[0084] 용제로서 기능하는 재료가 갖는 원소의 일부 및 첨가물 원소의 일부는 도 1의 (B1) 및 (B2)에 그러데이션으로 나타낸 바와 같이 분포되는 것이 바람직하다.

[0085] 예를 들어 어떤 원소 X는 도 1의 (B1)에 그러데이션으로 나타낸 바와 같이, 내부(100b)로부터 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 농도 구배를 갖는 것이 바람직한 원소 X로서, 예를 들어 마그네슘, 플루오린, 염소 등의 할로젠, 타이타늄, 실리콘, 인, 붕소, 및 칼슘 등이 있다.

- [0086] 다른 원소 Y는 도 1의 (B2)에 그래데이션으로 나타낸 바와 같이, 농도 구배를 가지며 도 1의 (B1)보다 깊은 영역에 농도의 피크를 갖는 것이 바람직하다. 농도의 피크는 표층부에 존재하여도 좋고, 표층부보다 깊은 영역에 있어도 좋다. 예를 들어 표면으로부터 5nm 이상 30nm까지의 영역에 피크를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 농도 구배를 갖는 것이 바람직한 원소 Y로서, 예를 들어 알루미늄 및 망가니즈가 있다.
- [0087] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, 충전에 의하여 양극 활물질(100)에서 리튬이 빠져도, 전이 금속 M과 산소의 팔면체로 이루어지는 층상 구조가 붕괴되지 않도록 첨가물의 농도가 높은 표층부(100a), 즉 입자의 외주부가 보강되어 있다.
- [0088] 또한, 첨가물의 농도 구배는, 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에 균질하게 존재하는 것이 바람직하다. 표층부(100a)의 일부에 보강이 있어도, 보강이 없는 부분이 존재하면, 보강이 없는 부분에 응력이 집중될 우려가 있다. 입자의 일부에 응력이 집중되면 거기서 크랙 등의 결함이 생겨, 양극 활물질의 깨짐 및 충방전 용량의 저하로 이어질 우려가 있다.
- [0089] 다만, 반드시 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 전체에서 모두의 첨가물의 농도 구배가 균질할 필요는 없다. 도 1의 (A)에서의 C-D 부근의 원소 X의 분포의 예를 도 2의 (A1), (B1), 및 (C1)에 도시하였다. C-D 부근의 원소 Y의 분포의 예를 도 2의 (A2), (B2), 및 (C2)에 도시하였다.
- [0090] 예를 들어 도 2의 (A1) 및 (A2)에 도시된 바와 같이, 원소 X 및 원소 Y가 존재하지 않는 영역이 있어도 좋다. 또한, 도 2의 (B1) 및 (B2)에 도시된 바와 같이, 원소 X는 존재하지만, 원소 Y가 존재하지 않는 영역이 있어도 좋다. 또한, 도 2의 (C1) 및 (C2)에 도시된 바와 같이, 원소 X는 존재하지 않지만, 원소 Y가 존재하는 영역이 있어도 좋다. 도 2의 (C2)에서의 원소 Y는 도 1의 (B2)와 마찬가지로 최표면층이 아닌 영역에 피크를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어 표면으로부터 3nm를 초과 30nm까지의 영역에 피크를 갖는 것이 바람직하다.
- [0091] 원소 X 중 하나인 마그네슘은 2가(價)이며, 층상 암염형 결정 구조에서의 전이 금속 M 자리보다 리튬 자리에 존재하는 것이 더 안정적이기 때문에, 리튬 자리에 들어가기 쉽다. 마그네슘이 표층부(100a)의 리튬 자리에 적절한 농도로 존재함으로써 층상 암염형 결정 구조를 유지하기 쉽게 할 수 있다. 마그네슘은 적절한 농도이면 충방전에 따른 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미치지 않아 바람직하다. 그러나, 마그네슘이 과잉으로 포함되면, 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미칠 우려가 있다.
- [0092] 원소 Y 중 하나인 알루미늄은 3가이며, 산소와의 결합력이 강하다. 그러므로, 첨가물로서 알루미늄을 가지면, 알루미늄이 리튬 자리에 들어갔을 때 결정 구조의 변화가 억제될 수 있다. 그러므로, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질(100)로 할 수 있다.
- [0093] 이차 전지의 충전 전압의 상승에 따라, 양극의 전압은 일반적으로 상승된다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 높은 전압에서도 안정적인 결정 구조를 갖는다. 충전 상태에서 양극 활물질의 결정 구조가 안정되면, 충방전의 반복에 따른 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0094] 또한, 이차 전지의 내부 단락은 이차 전지의 충전 동작 및 방전 동작에서의 문제를 일으킬 뿐만 아니라, 발열 및 발화를 일으킬 우려가 있다. 안전한 이차 전지를 실현하기 위해서는 높은 충전 전압에서도 내부 단락이 발생되지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 높은 충전 전압에서도 내부 단락이 발생되기 어렵다. 그러므로, 높은 충방전 용량과 안전성을 양립한 이차 전지로 할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 사용한 이차 전지는 높은 충방전 용량, 우수한 충방전 사이클 특성, 및 안전성을 동시에 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0096] 용체로서 기능하는 재료가 갖는 원소의 일부 및 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물 원소의 일부의 농도 구배는 예를 들어 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 전자 프로브 마이크로 분석법(EPMA) 등을 사용하여 평가할 수 있다. EDX 측정 및 EPMA 측정 중, 영역 내를 주사하면서 측정하고, 영역 내를 2차원적으로 평가하는 것을 면 분석이라고 부르는 경우가 있다. 또한, 면 분석에서 선상의 영역의 데이터를 추출하고, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하는 것을 선 분석이라고 부르는 경우가 있다.
- [0097] EDX 또는 EPMA 면 분석(예를 들어 원소 매핑)에 의하여 양극 활물질(100)의 표층부(100a), 내부(100b), 및 결정립계 근방 등에서의 첨가물의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한, EDX 또는 EPMA 선 분석에 의하여 원소 농도의 피크를 분석할 수 있다.
- [0098] 양극 활물질(100)에 대하여 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 마그네슘 농도의 피크는 양극 활물질

(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지에 존재하는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.

[0099] 또한, 양극 활물질(100)이 갖는 플루오린의 분포는 마그네슘의 분포와 중첩되는 것이 바람직하다. 그러므로, 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 플루오린 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지에 존재하는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.

[0100] 양극 활물질(100)이 알루미늄을 갖는 경우에는, 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 알루미늄 농도의 피크보다 마그네슘 농도의 피크가 표면에 가까운 것이 바람직하다. 예를 들어 알루미늄 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 0.5nm 이상 50nm 이하에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 5nm 이상 30nm 이하에 존재하는 것이 더 바람직하다. 또는, 0.5nm 이상 30nm 이하에 존재하는 것이 바람직하다. 또는, 5nm 이상 50nm 이하에 존재하는 것이 바람직하다.

[0101] 또한, EDX 또는 EPMA 선 분석 결과에서의 양극 활물질(100)의 표면은, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 양극 활물질(100)의 내부(100b)에서 균일하게 존재하는 원소, 예를 들어 산소 또는 코발트 등의 전이 금속 M에 대하여, 내부의 검출량의 1/2이 된 지점을 표면으로 한다.

[0102] 양극 활물질(100)은 복합 산화물이기 때문에, 산소의 검출량을 사용하여 표면을 추정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 우선 내부(100b)의 산소의 검출량이 안정적인 영역으로부터 산소 농도의 평균값 O_{ave} 를 산출한다. 이때, 표면보다 외측에, 화학 흡착 또는 백그라운드가 원인이 되어 발생한 것으로 생각되는 산소 $O_{background}$ 가 검출되는 경우에는, 측정값으로부터 $O_{background}$ 를 뺀으로써, 산소 농도의 평균값 O_{ave} 를 얻을 수 있다. 이 평균값 (O_{ave})의 1/2의 값, 즉 $1/2O_{ave}$ 와 가장 가까운 측정값을 나타낸 측정점을 양극 활물질의 표면으로 추정할 수 있다.

[0103] 양극 활물질(100)이 갖는 전이 금속 M을 사용하여 표면을 추정할 수도 있다. 예를 들어 전이 금속 M의 95% 이상이 코발트인 경우에는, 코발트의 검출량을 사용하여 상기와 마찬가지로 표면을 추정할 수 있다. 또는, 복수의 전이 금속 M의 검출량의 합을 사용하여 마찬가지로 추정할 수 있다. 전이 금속 M의 검출량은 화학 흡착의 영향을 받기 어려운 점에서 표면을 추정하는 데 적합하다.

[0104] 예를 들어 첨가물이 마그네슘이고, 전이 금속 M이 코발트인 경우에는, 마그네슘과 코발트의 원자수의 비율 (Mg/Co)은 0.020 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하인 것이 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 0.020 이상 0.30 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.020 이상 0.20 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.025 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.025 이상 0.20 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.030 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.030 이상 0.30 이하인 것이 바람직하다.

[0105] <플루오린의 편재>

[0106] 양극 활물질(100)이 도 1의 (B1)에 도시된 바와 같은, 내부(100b)로부터 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 갖는 것이 바람직한 원소 X 중 하나인 플루오린을 갖는 경우에 대하여 표층부와 내부의 모델을 작성하여 에너지를 비교하였다.

[0107] 표면 에너지 E_s 는 하기 식(1)에 의하여 산출할 수 있다.

[0108] [수학식 1]

$$E_s = \frac{(E_{surf} - E_{bulk})}{S} \quad (1)$$

[0109] 식(1)의 E_{surf} 는 표면 모델의 총 에너지, E_{bulk} 는 벌크 모델의 총 에너지, S는 표면적을 나타낸다. 이 식으로부터 표면이 안정적일수록 표면 에너지가 작아지는 것을 알 수 있다.

[0111] 이하에서는, 리튬과 전이 금속 M을 갖는 복합 산화물이 코발트산 리튬(LiCoO₂)인 것으로 하여 설명한다. 우선, F를 갖지 않는 공간군 R-3m의 LiCoO₂에 대하여 표면에 어느 결정면이 나타나기 쉬운지를 조사하기 위하여, (100)면, (102)면, (1-20)면, (104)면, (001)면을 선택하고, 각 면의 표면 에너지를 계산하였다. 계산 조건을

표 1에 나타낸다.

[0112] [표 1]

소프트웨어	VASP	
범함수	GGA+U (DFT-D2)	
의사 퍼텐셜	PAW	
컷오프 에너지(eV)	600	
U 퍼텐셜	Co	4.91
원자수	Li 96개, Co 96개, O 192개	
k-points	1×1×1	

[0113]

[0114] 계산 모델의 예를 도 4의 (A1) 내지 (B2)에 나타내었다. 도 4의 (A1)은 벌크, 즉 내부의 모델이고 도면 중의 화살표와 수직으로 (104)면이 존재한다. 도 4의 (A2)는 표면을 포함하는 영역, 즉 표층부의 모델이고 표면에 (104)면이 노출되어 있다. 도 4의 (B1)은 내부 모델이고 도면 중의 화살표와 수직으로 (001)면이 존재한다. 도 4의 (B2)는 표층부 모델이고 표면에 (001)면이 노출되어 있다. 표층부 모델은 벌크 모델의 면 방향으로 총 20Å의 진공 영역(90)을 제공함으로써 작성하였다.

[0115] 잘라낸 면 각각의 표면 에너지를 계산한 결과를 표 2에 나타낸다.

[0116] [표 2]

표면 에너지의 계산값(F 원소 없음)	
잘라낸 면	표면 에너지 [eV/Å ²]
(100)	0.343
(102)	0.242
(1-20)	0.241
(104)	0.146
(001)	0.204

[0117]

[0118] 표 2에 나타낸 바와 같이, 표면 에너지가 작아지기 쉬운 면은 (104)면 및 (001)면인 것이 판명되었다. 이들 면은 안정화되고 표면에 노출되기 쉬운 것으로 생각된다.

[0119] 다음으로, 가장 표면 에너지가 작은 (104)면에서, F 원소가 존재하는 경우의 표면 에너지를 계산하였다. (104)면 중 하나의 면 내에 존재하는 24개의 O 원소의 일부를 F 원소로 치환하였다. 치환한 개수는 하나, 6개, 12개의 3가지이다. 하나를 치환한 경우의 계산 모델을 도 5의 (A)에, 6개를 치환한 경우의 계산 모델을 도 5의 (B)에, 12개를 치환한 경우의 계산 모델을 도 5의 (C)에 나타내었다. 도 5의 (A) 내지 (C)는 (104)면을 수직 방향에서 본 원자 배치이다. F 원소로 치환한 위치를 동그라미로 둘러쌌다.

[0120] O 원소를 F 원소로 치환한 경우의 코발트산 리튬의 표면 에너지의 계산값을 표 3에 나타낸다.

[0121] [표 3]

표면 에너지의 계산값(F 원소 있음)	
F 원소로 치환한 개수(치환율)	표면 에너지 [eV/Å ²]
0개 (0%)	0.146
1개 (4%)	0.141
6개 (25%)	0.115
12개 (50%)	0.109

[0122]

[0123] 표 3에 나타난 바와 같이, 표면 에너지는 F 원소로 치환한 개수가 증가함에 따라 작아지는 경향이 있다. 표층부 모델과 내부 모델의 총 에너지를 플롯한 그래프를 도 6에 나타내었다.

[0124] 도 6에 나타난 바와 같이, F 원소로 치환한 개수가 증가할수록, 표층부 모델과 내부 모델의 총 에너지가 모두 불안정화되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 불안정화의 비율은 내부 모델이 더 크기 때문에, 이들의 차이에 상당하는 표면 에너지는 작아진다. 이 결과로부터, F 원소는 LiCoO₂ 내부에 존재하면 불안정하고 표면에 편재하기 쉬운 것으로 생각된다.

[0125] 그러므로, 표층부에 플루오린이 편재하는 양극 활물질은 가열을 거쳐 원소의 상호 확산이 충분히 일어난 후의 양극 활물질이라고 할 수도 있다.

[0126] <결정 구조>

[0127] 도 7 내지 도 12를 사용하여 양극 활물질의 내부(100b)의 결정 구조에 대하여 설명한다.

[0128] 코발트산 리튬(LiCoO₂) 등, 층상 암염형 결정 구조를 갖는 재료는 방전 용량이 높아, 이차 전지의 양극 활물질로서 우수한 것이 알려져 있다. 층상 암염형 결정 구조를 갖는 재료로서 예를 들어 LiMO₂로 나타내어지는 복합 산화물을 들 수 있다. 또한, 본 명세서 등에서 LiMO₂로 나타내어지는 리튬 복합 산화물은 층상 암염형의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성은 Li:M:O=1:1:2에 엄밀하게 한정되는 것은 아니다. 도 7 내지 도 12에서는, 양극 활물질이 갖는 전이 금속 M으로서 코발트를 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0129] 전이 금속 화합물에서의 안-텔러 효과는 전이 금속의 d궤도의 전자수에 따라, 그 효과의 크기가 다른 것이 알려져 있다.

[0130] 니켈을 갖는 화합물에서는 안-텔러 효과로 인하여 변형이 발생하기 쉬운 경우가 있다. 따라서 LiNiO₂에서, 고전압으로의 충방전을 수행한 경우, 변형에 기인하여 결정 구조의 붕괴가 생길 우려가 있다. LiCoO₂에서는, 안-텔러 효과의 영향이 작은 것이 시사되기 때문에, 고전압으로 충전되었을 때의 내성이 더 우수한 경우가 있어 바람직하다.

[0131] <종래의 양극 활물질>

[0132] 도 9에 나타난 양극 활물질은 후술하는 제작 방법에서 할로젠 및 마그네슘이 첨가되지 않는 코발트산 리튬(LiCoO₂)이다. 도 9에 나타난 코발트산 리튬은 비특허문헌 1 및 비특허문헌 2 등에 기재된 바와 같이 충전 심도에 따라 결정 구조가 변화된다.

[0133] 도 9에 나타난 바와 같이, 충전 심도가 0(방전 상태)인 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는 영역을 갖고, 단위 격자 중에 CoO₂층이 3층 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 O3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, CoO₂층이란 코발트에 산소가 6배위된 팔면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에서 연속한 구조를 말한다.

[0134] 또한, 충전 심도가 1일 때에는 공간군 P-3m1의 결정 구조를 갖고, 단위 격자 내에 CoO₂층이 1층 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 O1형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다.

- [0135] 또한, 충전 심도가 0.8 정도일 때의 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는다. 이 구조는, P-3m1(O1)과 같은 CoO₂ 구조와 R-3m(O3)과 같은 LiCoO₂ 구조가 번갈아 적층된 구조라고도 할 수 있다. 그러므로, 이 결정 구조를 H1-3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, 실제로는 H1-3형 결정 구조는 단위 격자당 코발트 원자의 수가 다른 구조의 2배이다. 그러나, 도 9를 비롯하여 본 명세서에서는 다른 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여, H1-3형 결정 구조의 c축을 단위 격자의 1/2로 한 도면으로 나타내었다.
- [0136] H1-3형 결정 구조는 일례로서, 비특허문헌 3에 기재가 있는 바와 같이, 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.42150±0.00016), O₁(0, 0, 0.27671±0.00045), O₂(0, 0, 0.11535±0.00045)로 나타낼 수 있다. O₁ 및 O₂는 각각 산소 원자이다. 이와 같이, H1-3형 결정 구조는 하나의 코발트 및 2개의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 한편으로, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 O3'형 결정 구조는 바람직하게는 하나의 코발트 및 하나의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 이는 O3' 구조의 경우와 H1-3형 구조의 경우에서, 코발트와 산소의 대칭성이 상이하고, O3' 구조가 H1-3형 구조와 비교하여 O3 구조로부터의 변화가 작은 것을 나타낸다. 양극 활물질이 갖는 결정 구조를 나타내는 데 더 바람직한 단위 격자는, 예를 들어 XRD 패턴의 리트펠트 해석(Rietveld analysis)에서 GOF(goodness of fit)의 값이 더 작아지도록 선택하면 좋다.
- [0137] 리튬 금속의 산화 환원 전위를 기준으로 충전 전압이 4.6V 이상이 될 정도로 높은 전압으로의 충전, 또는 충전 심도가 0.8 이상이 될 정도로 깊은 심도의 충전과 방전을 반복하면, 코발트산 리튬은 H1-3형 결정 구조와 방전 상태의 R-3m(O3) 구조 사이에서 결정 구조의 변화(즉 비평형(非平衡)적인 상(相)변화)를 반복하게 된다.
- [0138] 그러나, 이 2개의 결정 구조 사이에서는 CoO₂층이 크게 어긋난다. 도 9에서 점선 및 화살표로 나타낸 바와 같이, H1-3형 결정 구조에서는 CoO₂층이 R-3m(O3)에서 크게 어긋나 있다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0139] 또한, 체적의 차이도 크다. 동수의 코발트 원자당으로 비교한 경우, H1-3형 결정 구조와 방전 상태의 O3형 결정 구조의 체적의 차이는 3.0% 이상이다.
- [0140] 또한, H1-3형 결정 구조가 갖는, P-3m1(O1) 등 CoO₂층이 연속한 구조는 불안정한 가능성이 높다.
- [0141] 그러므로, 고전압으로의 충방전을 반복하면 코발트산 리튬의 결정 구조는 붕괴된다. 결정 구조의 붕괴가 사이클 특성의 악화를 일으킨다. 이는, 결정 구조가 붕괴됨으로써 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리가 감소하고, 또한 리튬의 삽입·이탈이 어려워지기 때문이다.
- [0142] <본 발명의 일 형태의 양극 활물질>
- [0143] <<내부>>
- [0144] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로의 충방전의 반복에서, CoO₂층의 어긋남을 작게 할 수 있다. 또한, 체적의 변화를 작게 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압의 충전 상태에서 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압의 충전 상태를 유지한 경우에서, 단락이 발생되기 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0145] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는, 충분히 방전된 상태와 고전압으로 충전된 상태에서, 결정 구조의 변화 및 동수의 전이 금속 원자당으로 비교한 경우의 체적의 차이가 작다.
- [0146] 양극 활물질(100)의 충방전 전후의 결정 구조를 도 7에 나타내었다. 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속 M으로서 코발트와, 산소를 갖는 복합 산화물이다. 상기에 더하여, 첨가물로서 마그네슘을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 첨가물로서 플루오린, 염소 등의 할로젠을 갖는 것이 바람직하다.
- [0147] 도 7의 충전 심도 0(방전 상태)의 결정 구조는 도 9와 같은 R-3m(O3)이다. 한편으로, 충분히 충전된 충전 심도의 양극 활물질(100)은, H1-3형 구조와는 상이한 구조의 결정을 갖는다. 본 구조는 공간군 R-3m이고, 스피넬 결정 구조가 아니지만, 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는다. 또한, 본 구조의 CoO₂층의 대칭성은 O3형과 같다. 따라서, 본 구조를 본 명세서 등에서는 O3'형 결정 구조, 또는 의사 스피넬형 결정 구조라고 부른다. 따라서, 본 명세서 등에서는 본 구조를 O3'형 결정 구조 또는 의사 스피넬형 결정 구조라고 부른다. 또한, 도 7에서는, 모든 리튬 자리에 같은 확률로

리튬이 존재하도록 나타내었지만, 이에 한정되지 않는다. 일부의 리튬 자리에 편재하여도 좋다. 예를 들어 공간군 P2/m에 속하는 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 와 같이 정렬된 일부의 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 리튬의 분포는 예를 들어 중성자 회절에 의하여 분석할 수 있다. 또한, O3형 결정 구조 및 O3'형 결정 구조는 모두, CoO_2 층들 사이, 즉 리튬 자리에 마그네슘이 희박하게 존재하는 것이 바람직하다.

[0148] 또한, O3'형 결정 구조에서, 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있고, 이 경우에도 이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는다.

[0149] 또한, O3'형 결정 구조는 층간에 랜덤으로 Li을 갖지만, CdCl_2 형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 CdCl_2 형과 유사한 결정 구조는 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 갖지 않는 것이 알려져 있다.

[0150] 또한, 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 갖는다. O3'형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 갖는 것으로 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만, 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 갖는 암염형 결정의 공간군)과 상이하기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과, 암염형 결정 사이에서 상이하다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, O3'형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 상태를, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.

[0151] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지는, TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) 이미지, ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등에서 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 중성자선 회절 등도 판단의 재료로 할 수 있다. TEM 이미지 등에서는 양이온과 음이온의 배열이 밝은 선과 어두운 선의 반복으로서 관찰될 수 있다. 층상 암염형 결정과 암염형 결정에서 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하면, 결정 사이에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 형성하는 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰될 수 있다. 또한, TEM 이미지 등에서 산소, 플루오린을 비롯한 경원소는 명확하게 관찰될 수 없는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열로 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0152] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, 고전압으로 충전되어 대량의 리튬이 이탈되었을 때의 결정 구조의 변화가 종래의 양극 활물질보다 억제된다. 예를 들어 도 7에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이 결정 구조들 사이에서는 CoO_2 층의 위치의 차이가 거의 없다.

[0153] 더 자세하게 설명하면, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충전 전압이 높은 경우에도 구조의 안정성이 높다. 예를 들어 종래의 양극 활물질에서는 H1-3형 결정 구조가 되는 충전 전압, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여, 4.6V 정도의 전압에서도 R-3m(O3)의 결정 구조를 유지할 수 있는 충전 전압의 영역이 존재하고, 충전 전압을 더 높은 영역, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.65V 내지 4.7V 정도의 전압에서도 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다. 충전 전압을 더욱 높이면 마침내 H1-3형 결정 구조가 관측되는 경우가 있다. 또한, 이차 전지에서, 음극 활물질로서 예를 들어 흑연을 사용하는 경우에는 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.3V 이상 4.5V 이하에서도 R-3m(O3)의 결정 구조를 유지할 수 있는 충전 전압의 영역이 존재하고, 충전 전압을 더 높은 영역, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.35V 이상 4.55V 이하에서도 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다.

[0154] 그러므로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는 고전압으로 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어렵다.

[0155] 또한, O3'형 결정 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 $\text{Co}(0, 0, 0.5)$, $\text{O}(0, 0, x)$, $0.20 \leq x \leq 0.25$ 의 범위 내로 나타낼 수 있다.

[0156] CoO_2 층들 사이, 즉 리튬 자리에 랜덤으로 또는 희박하게 존재하는 첨가물, 예를 들어 마그네슘에는 고전압으로 충전하였을 때에 CoO_2 층의 위치의 차이를 억제하는 효과가 있다. 그러므로, CoO_2 층들 사이에 마그네슘이 존재하

면, 03'형 결정 구조를 갖기 쉽다. 그러므로, 마그네슘은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

- [0157] 그러나, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면, 양이온 혼합(cation mixing)이 일어나 첨가물, 예를 들어 마그네슘이 코발트 자리에 들어갈 가능성이 높아진다. 코발트 자리에 존재하는 마그네슘에는 고전압으로의 충전 시에 R-3m 구조를 유지하는 효과가 없다. 또한, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면, 코발트가 환원되어 2가가 되거나 리튬이 증발된다는 등의 악영향도 우려된다.
- [0158] 따라서, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 용제로서 기능하는 재료를 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 이로써, 용점 강하가 일어난다. 용점 강하가 일어나면, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키는 것이 용이해진다. 또한, 용제로서 기능하는 재료가 플루오린을 가지면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다.
- [0159] 또한, 마그네슘 농도를 원하는 값 이상으로 높게 하면, 결정 구조의 안정화에 대한 효과가 감소되는 경우가 있다. 이는 마그네슘이 리튬 자리뿐만 아니라, 코발트 자리에도 들어가게 되기 때문이라고 생각된다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 갖는 마그네슘의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하인 것이 바람직하고, 0.01배보다 크고 0.04배 미만인 것이 더 바람직하고, 0.02배 정도가 더욱 바람직하다. 또는, 0.001배 이상 0.04배 미만인 것이 바람직하다. 또는, 0.01배 이상 0.1배 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 마그네슘의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0160] 코발트산 리튬에 코발트 이외의 금속(이하, 금속 Z)으로서 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 첨가하여도 좋고, 특히 니켈 및 알루미늄 중 하나 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴은 안정적으로 4가를 취하기 쉬운 경우가 있어, 구조 안정화에 크게 기여하는 경우가 있다. 금속 Z를 첨가함으로써 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 예를 들어 고전압의 충전 상태에서 결정 구조가 더 안정되는 경우가 있다. 여기서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, 금속 Z는 코발트산 리튬의 결정성을 크게 바꾸지 않는 농도로 첨가되는 것이 바람직하다. 예를 들어 상술한 안-텔러 효과 등이 발생되지 않을 정도의 양인 것이 바람직하다.
- [0161] 도 7 중의 범례로 나타낸 바와 같이, 니켈, 망가니즈를 비롯한 전이 금속 M 및 알루미늄은 코발트 자리에 존재하는 것이 바람직하지만, 일부가 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 또한, 마그네슘은 리튬 자리에 존재하는 것이 바람직하다. 산소는 일부가 플루오린과 치환되어 있어도 좋다.
- [0162] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 마그네슘 농도가 높아질수록 양극 활물질의 충방전 용량이 감소되는 경우가 있다. 그 요인으로서 예를 들어 리튬 자리에 마그네슘이 들어감으로써 충방전에 기여하는 리튬량이 감소될 가능성이 생각된다. 또한, 과잉의 마그네슘이 충방전에 기여하지 않는 마그네슘 화합물을 생성하는 경우도 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 니켈을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 알루미늄을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 니켈 및 알루미늄을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다.
- [0163] 이하에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 갖는 마그네슘, 금속 Z 등의 원소의 바람직한 농도를 원자수를 사용하여 나타낸다.
- [0164] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 갖는 니켈의 원자수는 코발트의 원자수의 0% 초과 7.5% 이하인 것이 바람직하고, 0.05% 이상 4% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 0% 초과 4% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0% 초과 2% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.05% 이상 7.5% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.05% 이상 2% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.1% 이상 7.5% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.1% 이상 4% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 니켈의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0165] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 갖는 알루미늄의 원자수는 코발트의 원자수의 0.05% 이상 4% 이하인 것이 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하인 것이 더 바람직하다. 또는, 0.05% 이상 2% 이하인 것이 바람직하다. 또는,

0.1% 이상 4% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 알루미늄의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.

[0166] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 원소 W를 갖는 것이 바람직하고, 원소 W로서 인을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 인과 산소를 포함하는 화합물을 갖는 것이 더 바람직하다.

[0167] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 W를 포함하는 화합물을 가짐으로써, 고전압의 충전 상태를 유지한 경우에서, 단락을 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0168] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 W로서 인을 갖는 경우에는, 전해액의 분해에 의하여 발생한 플루오린화 수소와 인이 반응하여 전해액 내의 플루오린화 수소 농도가 저하될 가능성이 있다.

[0169] 전해액이 LiPF₆을 갖는 경우, 가수 분해에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우가 있다. 또한, 양극의 구성 요소로서 사용되는 PVDF와 알칼리의 반응에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우도 있다. 전해액 중의 플루오린화 수소 농도가 저하됨으로써 집전체의 부식 또는 피막의 벗겨짐을 억제할 수 있는 경우가 있다. 또한, PVDF의 겔화 또는 불용화로 인한 접착성의 저하를 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0170] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 원소 W에 더하여 마그네슘을 갖는 경우, 고전압의 충전 상태에서의 안정성이 매우 높다. 원소 W가 인인 경우, 인의 원자수는 코발트의 원자수의 1% 이상 20% 이하인 것이 바람직하고, 2% 이상 10% 이하인 것이 더 바람직하고, 3% 이상 8% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 1% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 1% 이상 8% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 2% 이상 20% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 2% 이상 8% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 3% 이상 20% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 3% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다. 이에 더하여, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.1% 이상 10% 이하인 것이 바람직하고, 0.5% 이상 5% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.7% 이상 4% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 0.1% 이상 5% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.1% 이상 4% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.5% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.5% 이상 4% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.7% 이상 10% 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.7% 이상 5% 이하인 것이 바람직하다. 여기서 나타내는 인 및 마그네슘의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석을 실시하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.

[0171] 양극 활물질이 크랙을 갖는 경우, 그 내부에 인, 더 구체적으로는 예를 들어 인과 산소를 포함하는 화합물이 존재함으로써, 크랙의 진행이 억제되는 경우가 있다.

[0172] <<표층부(100a)>>

[0173] 마그네슘은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하고, 이에 더하여도 1의 (B1)에 도시된 바와 같이 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균의 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0174] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 코발트 이외의 원소, 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 갖는 경우에서, 상기 금속의 입자 표층부에서의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 코발트 이외의 원소의 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균의 상기 원소의 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0175] 입자 표면은 결정 내부와 달리 결합이 절단된 상태이며, 게다가 충전 시에는 표면에서 리튬이 빠져나가기 때문에 내부보다 리튬 농도가 낮아지기 쉬운 부분이다. 그러므로, 불안정해지기 쉬운 결정 구조가 붕괴되기 쉬운 부분이다. 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 높으면, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 높으면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것도 기대할 수 있다.

[0176] 또한, 플루오린 등의 할로젠도 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에서의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 전해액과 접촉하는 영역인 표층부(100a)에 할로젠이 존재함으로써, 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0177] 상술한 바와 같이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)는 내부(100b)보다 첨가물, 예를 들어

마그네슘 및 플루오린의 농도가 높은, 내부와 다른 조성인 것이 바람직하다. 또한, 그 조성으로서 실온(25℃)에서 안정적인 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 그러므로, 표층부(100a)는 내부(100b)와 다른 결정 구조를 가져도 좋다. 예를 들어 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 중 적어도 일부가 암염형 결정 구조를 가져도 좋다. 또한, 표층부(100a)와 내부(100b)가 다른 결정 구조를 갖는 경우, 표층부(100a)와 내부(100b)의 결정 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다.

[0178] 다만, 표층부(100a)가, MgO만을 포함하거나 또는 MgO과 CoO(II)가 고용된 구조만을 가지면 리튬의 삽입·이탈이 어려워진다. 그러므로, 표층부(100a)는 적어도 코발트를 갖고 방전 상태에서는 리튬도 가져, 리튬의 삽입·이탈 경로를 가질 필요가 있다. 또한, 마그네슘보다 코발트의 농도가 높은 것이 바람직하다.

[0179] 또한, 원소 X는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자의 표층부(100a)에 위치하는 것이 바람직하다. 예를 들어 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 원소 X를 갖는 피막으로 덮여 있어도 좋다.

[0180] <<입계>>

[0181] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 갖는 마그네슘 또는 할로젠은 내부에 랜덤으로 또한 희박하게 존재하여도 좋지만, 일부는 도 1의 (A)에 도시된 바와 같이 결정립계(101)에 편석되는 것이 더 바람직하다.

[0182] 환언하면, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 결정립계(101) 및 그 근방의 마그네슘 농도도 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다. 또한, 결정립계(101) 및 그 근방의 할로젠 농도도 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다.

[0183] 결정립계(101)는 면 결합 중 하나이다. 그러므로, 입자 표면과 마찬가지로 불안정해지기 쉬워 결정 구조의 변화가 시작되기 쉽다. 그러므로, 결정립계(101) 및 그 근방의 마그네슘 농도가 높으면, 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다.

[0184] 또한, 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 및 할로젠 농도가 높은 경우, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자의 결정립계(101)를 따라 크랙이 생긴 경우에도, 크랙에 의하여 생긴 표면 근방에서 마그네슘 및 할로젠 농도가 높아진다. 그러므로, 크랙이 생긴 후의 양극 활물질에서도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.

[0185] 또한, 본 명세서 등에서, 결정립계(101)의 근방이란 입계로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다.

[0186] 또한, 양극 활물질(100)에 대하여 EDX 또는 EPMA의 선 분석 또는 면 분석을 수행하였을 때, 결정립계 근방에서의 첨가물 I와 전이 금속 M의 비율(I/M)은 0.020 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하인 것이 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 0.020 이상 0.30 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.020 이상 0.20 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.025 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.025 이상 0.20 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.030 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.030 이상 0.30 이하인 것이 바람직하다.

[0187] <<입경>>

[0188] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 입경이 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려워지거나 집전체에 코팅된 경우에 활물질층의 표면이 지나치게 거칠어진다는 등의 문제가 있다. 한편으로, 지나치게 작으면 집전체에 코팅하였을 때 활물질층을 담지(擔持)하기 어렵게 되거나 전해액과의 반응이 과잉으로 진행된다는 등의 문제도 생긴다. 그러므로, 평균 입경(D50: 중위 직경이라고도 함)이 1μm 이상 100μm 이하인 것이 바람직하고, 2μm 이상 40μm 이하인 것이 더 바람직하고, 5μm 이상 30μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는, 1μm 이상 40μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 1μm 이상 30μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 2μm 이상 100μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 2μm 이상 30μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 5μm 이상 100μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 5μm 이상 40μm 이하인 것이 바람직하다.

[0189] <분석 방법>

[0190] 어떤 양극 활물질이 고전압으로 충전되었을 때 03'형 결정 구조를 갖지 여부는, 고전압으로 충전된 양극을 XRD, 전자 회절, 중성자 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 핵자기 공명(NMR) 등을 사용하여 해석함으로써 판단할 수 있다. 특히 XRD는, 양극 활물질이 갖는 코발트 등의 전이 금속의 대칭성을 고분해능으로 해석할 수 있거나, 결정성의 정도 및 결정의 배향성을 비교할 수 있거나, 격자의 주기성 변형 및 결정자 크기를 해석할 수 있거나, 이차 전지를 해체하여 얻은 양극을 그대로 측정하여도 충분한 정확도를 얻을 수 있다는 등의 점에서 바람직하다.

- [0191] 고전압으로 충전되었을 때 03'형 결정 구조를 나타내는 양극 활물질은 상술한 바와 같이, 고전압으로 충전한 상태와 방전 상태 사이에서 결정 구조의 변화가 적다는 것이 특징이다. 고전압으로 충전한 상태에서 방전 상태와의 변화가 큰 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 재료는 고전압으로의 충방전에 견딜 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 그리고, 첨가물 원소를 첨가하는 것만으로는 목적으로 하는 결정 구조를 갖지 않는 경우가 있다는 점에 주의하여야 한다. 예를 들어 마그네슘 및 플루오린을 갖는 코발트산 리튬이라는 점에서 공통되어도, 고전압으로 충전한 상태에서, 03'형 결정 구조가 60wt% 이상을 차지하는 경우와, H1-3형 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 경우가 있다. 이는 마그네슘, 플루오린 등의 용제로서 기능하는 재료 및 첨가물의 농도뿐만 아니라, 적절한 어닐링 온도 및 어닐링 시간을 거쳤는지 여부에도 영향을 받는다. 또한, 소정의 전압으로는 03'형 결정 구조가 거의 100wt%가 되고, 상기 소정의 전압을 더 올리면 H1-3형 결정 구조가 생기는 경우도 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위해서는 XRD를 비롯한 결정 구조에 대한 해석이 필요하다.
- [0192] 다만, 고전압으로 충전한 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질은 대기에 노출되면 결정 구조의 변화를 일으키는 경우가 있다. 예를 들어 03'형 결정 구조에서 H1-3형 결정 구조로 변화되는 경우가 있다. 그러므로, 샘플은 모두 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기에서 취급하는 것이 바람직하다.
- [0193] <<충전 방법>>
- [0194] 어떤 복합 산화물이 고전압으로 충전되었을 때 03'형 결정 구조를 나타내는 양극 활물질인지 여부를 판단하기 위한 고전압 충전은 예를 들어 상대 전극이 리튬인 코인 셀(CR2032형, 직경 20mm, 높이 3.2mm)을 제작하여 충전할 수 있다.
- [0195] 더 구체적으로는, 양극에는 양극 활물질, 도전 조제, 및 바인더를 혼합한 슬러리를 알루미늄박의 양극 집전체에 코팅한 것을 사용할 수 있다.
- [0196] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용할 수 있다. 또한, 상대 전극에 리튬 금속 이외의 재료를 사용하였을 때에는 이차 전지의 전위와 양극의 전위가 상이하다. 본 명세서 등에서 전압 및 전위는 특별히 언급하지 않은 한 양극의 전위이다.
- [0197] 전해액이 갖는 전해질에는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF₆)을 사용하고, 전해액에는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트(VC)가 2wt%로 혼합된 것을 사용할 수 있다.
- [0198] 세퍼레이터에는 두께 25 μm의 폴리프로필렌을 사용할 수 있다.
- [0199] 양극 캔 및 음극 캔에는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0200] 상기 조건으로 제작한 코인 셀을 4.6V, 0.5C로 정전류 충전한 후에 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한다. 또한, 여기서는 1C를 137mA/g으로 한다. 온도는 25℃로 한다. 이러한 식으로 충전한 후에 코인 셀을 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 해제하여 양극을 꺼내면 고전압으로 충전된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 나중에 각종 분석을 수행하는 경우, 외계 성분과의 반응을 억제하기 위하여, 아르곤 분위기에서 밀봉하는 것이 바람직하다. 예를 들어 XRD는 아르곤 분위기의 밀폐 용기 내에 봉입하여 수행할 수 있다.
- [0201] <<XRD>>
- [0202] 03'형 결정 구조와 H1-3형 결정 구조의 모델에서 계산되는, CuKα 1선을 사용한 이상적인 분말 XRD 패턴을 도 8 및 도 10에 나타내었다. 또한, 비교를 위하여 충전 심도 0의 LiCoO₂(03)과 충전 심도 1의 CoO₂(01)의 결정 구조에서 계산되는 이상적인 XRD 패턴도 나타내었다. 또한, LiCoO₂(03) 및 CoO₂(01)의 패턴은 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)(비특허문헌 4 참조)에서 입수한 결정 구조 정보에서, Materials Studio(BIOVIA)의 모듈 중 하나인 Reflex Powder Diffraction을 사용하여 작성하였다. 2θ의 범위를 15° (degree) 내지 75°로, Step size=0.01로, 파장 λ1=1.540562×10⁻¹⁰m로 하였고, λ2는 설정하지 않고, 싱글 모노크로메이터를 사용하였다. H1-3형 결정 구조의 패턴은 비특허문헌 3에 기재된 결정 구조 정보에서 같은 식으로 작성하였다. 03'형 결정 구조의 패턴은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴으로부터 결정 구조를 추정하고, TOPAS ver.3(Bruker Corporation 제조의 결정 구조 해석 소프트웨어)을 사용하여 피팅하고 다른 구조와 같은 식으로 XRD 패턴을 작성하였다.

- [0203] 도 8에 나타낸 바와 같이, 03'형 결정 구조에서는 $2\theta=19.30\pm 0.20^\circ$ (19.10° 이상 19.50° 이하) 및 $2\theta=45.55\pm 0.10^\circ$ (45.45° 이상 45.65° 이하)에 회절 피크가 출현한다. 더 자세하게는 $2\theta=19.30\pm 0.10^\circ$ (19.20° 이상 19.40° 이하) 및 $2\theta=45.55\pm 0.05^\circ$ (45.50° 이상 45.60° 이하)에 날카로운 회절 피크가 출현한다. 그러나, 도 10에 나타낸 바와 같이, H1-3형 결정 구조 및 $\text{CoO}_2(\text{P-3m1}, 01)$ 에서는 이들 위치에 피크가 출현하지 않는다. 그러므로, 고전압으로 충전된 상태에서 $2\theta=19.30\pm 0.20^\circ$ 및 $2\theta=45.55\pm 0.10^\circ$ 의 피크가 출현한다는 것은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징이라고 할 수 있다.
- [0204] 이는, 충전 심도 0의 결정 구조와 고전압으로 충전하였을 때의 결정 구조에서 XRD의 회절 피크가 출현하는 위치가 가깝다고도 할 수 있다. 더 구체적으로는, 양자의 주된 회절 피크 중 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상에서, 피크가 출현하는 위치의 차이가 $2\theta=0.7$ 이하, 바람직하게는 $2\theta=0.5$ 이하이라고 할 수 있다.
- [0205] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로 충전하였을 때 03'형 결정 구조를 갖지만, 반드시 모든 입자가 03'형 결정 구조일 필요는 없다. 다른 결정 구조를 포함하여도 좋고, 일부가 비정질이어도 좋다. 다만, XRD 패턴에 대하여 릿펠트 해석을 수행하였을 때, 03'형 결정 구조가 50wt% 이상인 것이 바람직하고, 60wt% 이상인 것이 더 바람직하고, 66wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 03'형 결정 구조가 50wt% 이상, 바람직하게는 60wt% 이상, 더 바람직하게는 66wt% 이상이면 사이클 특성이 충분히 우수한 양극 활물질로 할 수 있다.
- [0206] 또한, 측정을 시작하여 100사이클 이상의 충방전을 거쳐도, 릿펠트 해석을 수행하였을 때 03'형 결정 구조가 35wt% 이상인 것이 바람직하고, 40wt% 이상인 것이 더 바람직하고, 43wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0207] 또한, 양극 활물질 입자가 갖는 03'형 결정 구조의 결정자 크기는 방전 상태의 $\text{LiCoO}_2(03)$ 의 1/10 정도까지만 저하된다. 그러므로, 충방전 전의 양극과 같은 XRD 측정 조건이어도, 고전압 충전 후에 03'형 결정 구조의 명확한 피크를 확인할 수 있다. 한편으로, 단순한 LiCoO_2 에서는, 일부가 03'형 결정 구조와 비슷한 구조를 가질 수 있더라도, 결정자 크기가 작아지고 피크는 넓고 작아진다. 결정자 크기는 XRD 피크의 반치 폭에서 산출할 수 있다.
- [0208] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 상술한 바와 같이, 안-텔러 효과의 영향이 작은 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 층상 암염형 결정 구조를 갖고, 전이 금속 M으로서 코발트를 주로 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, 안-텔러 효과의 영향이 작은 범위이면, 코발트 이외에 앞서 설명한 금속 Z를 가져도 좋다.
- [0209] 양극 활물질에서, 안-텔러 효과의 영향이 작은 것으로 추측되는 격자 상수의 범위에 대하여 XRD 분석을 사용하여 고찰한다.
- [0210] 도 11은, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 갖고, 코발트와 니켈을 갖는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 산출한 결과를 나타낸 것이다. 도 11의 (A)가 a축의 결과이고, 도 11의 (B)가 c축의 결과이다. 또한, 도 11에 나타낸 격자 상수는 양극 활물질의 합성을 수행한 후의 분체(粉體)이고, 양극에 제공하기 전에 측정한 XRD에 의한 것이다. 가로축의 니켈 농도는 코발트와 니켈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 니켈의 농도를 나타낸다. 양극 활물질은 도 13을 참조하여 설명하는 단계 S14 내지 단계 S44를 사용하여 제작하고, 단계 S21에서 니켈원을 사용하였다. 니켈의 농도는 단계 S21에서 코발트와 니켈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 니켈의 농도를 나타낸다.
- [0211] 도 12는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 갖고, 코발트와 망가니즈를 갖는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 산출한 결과를 나타낸 것이다. 도 12의 (A)가 a축의 결과이고, 도 12의 (B)가 c축의 결과이다. 또한, 도 12에 나타낸 격자 상수는 양극 활물질의 합성을 수행한 후의 분체이고, 양극에 제공하기 전에 측정한 XRD에 의한 것이다. 가로축의 망가니즈 농도는 코발트와 망가니즈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 망가니즈의 농도를 나타낸다. 양극 활물질은 도 13을 참조하여 설명하는 단계 S14 내지 단계 S44를 사용하여 제작하고, 단계 S21에서 망가니즈원을 사용하였다. 망가니즈의 농도는 단계 S21에서 코발트와 망가니즈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 망가니즈의 농도를 나타낸다.
- [0212] 도 11의 (C)에는, 도 11의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다. 도 12의 (C)에는, 도 12의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다.
- [0213] 도 11의 (C)에 나타낸 바와 같이, 니켈 농도가 5%와 7.5% 사이에서 a축/c축이 현저하게 변화된 경향이 보여, a

축의 변형이 커진다. 이 변형은 안-텔러 변형인 가능성이 있다. 니켈 농도가 7.5% 미만에서, 안-텔러 변형이 작은 우수한 양극 활물질이 얻어지는 것이 시사된다.

- [0214] 다음으로, 도 12의 (A)에 나타낸 바와 같이, 망가니즈 농도가 5% 이상에서는 격자 상수의 변화의 거동이 상이하기 때문에, 베가드의 법칙에 따르지 않은 것이 시사된다. 따라서, 망가니즈 농도가 5% 이상에서는 결정 구조가 상이한 것이 시사된다. 따라서 망가니즈의 농도는 예를 들어 4% 이하인 것이 바람직하다.
- [0215] 또한, 상기 니켈 농도 및 망가니즈 농도의 범위는 입자의 표층부(100a)에서는 반드시 적용되는 것은 아니다. 즉 입자의 표층부(100a)에서는 상기 농도보다 높아도 좋은 경우가 있다.
- [0216] 상기를 고려하여, 격자 상수의 바람직한 범위에 대하여 고찰한 결과, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, XRD 패턴에서 추정될 수 있는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 갖는 층상 암염형 결정 구조에서, a축의 격자 상수가 2.814×10^{-10} m보다 크고 2.817×10^{-10} m보다 작으며, c축의 격자 상수가 14.05×10^{-10} m보다 크고 14.07×10^{-10} m보다 작은 것이 바람직한 것을 알았다. 충방전을 수행하지 않은 상태란 예를 들어 이차 전지의 양극을 제작하기 전의 분체의 상태이어도 좋다.
- [0217] 또는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 갖는 층상 암염형 결정 구조에서, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)이 0.20000보다 크고 0.20049보다 작은 것이 바람직하다.
- [0218] 또는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 갖는 층상 암염형 결정 구조에서, XRD 분석을 수행한 경우, 2θ 가 18.50° 이상 19.30° 이하일 때 제 1 피크가 관측되며, 2θ 가 38.00° 이상 38.80° 이하일 때 제 2 피크가 관측되는 경우가 있다.
- [0219] 또한, 분체 XRD 패턴에 출현하는 피크는, 양극 활물질(100)의 체적의 대부분을 차지하는 양극 활물질(100)의 내부(100b)의 결정 구조를 반영한 것이다. 표층부(100a), 최표면층 등의 결정 구조는 양극 활물질(100)의 단면의 전자 회절 등으로 분석할 수 있다.
- [0220] <<XPS>>
- [0221] XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로는 표면으로부터 2nm 내지 8nm 정도(보통 5nm 정도) 깊이까지의 영역을 분석할 수 있기 때문에, 표층부(100a)의 약 절반의 영역에 대하여 각 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한, 고분해능 분석을 수행하면 원소의 결합 상태를 분석할 수 있다. 또한, XPS의 정량적 정확도는 많은 경우에서 ± 1 atomic% 정도이고, 검출 하한은 원소에 따라 상이하지만 약 1atomic%이다.
- [0222] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 첨가물의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 첨가물이 마그네슘이고, 전이 금속 M이 코발트인 경우에는, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 또한, 플루오린 등의 할로젠의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 0.2배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.2배 이상 4.0배 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0223] XPS 분석을 수행하는 경우에는 예를 들어 X선원으로서는 단색화 알루미늄을 사용할 수 있다. 또한, 추출각(extraction angle)은 예를 들어 45° 로 하면 좋다.
- [0224] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 플루오린과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 682eV 이상 685eV 미만인 것이 바람직하고, 684.3eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이는 플루오린화 리튬의 결합 에너지인 685eV 및 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지인 686eV 중 어느 것보다 상이한 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 플루오린을 갖는 경우, 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘 이외의 결합인 것이 바람직하다.
- [0225] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 마그네슘과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 1302eV 이상 1304eV 미만인 것이 바람직하고, 1303eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이는 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지인 1305eV와 상이한 값이며 산화 마그네슘의 결합 에너지에 가까운 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 마그네슘을 갖는 경우, 플루오린화 마그네슘 이외의 결합인 것이 바람직하다.
- [0226] 표층부(100a)에 많이 존재하는 것이 바람직한 첨가물, 예를 들어 마그네슘 및 알루미늄은 XPS 등으로 측정되는 농도가 ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석) 또는 GD-MS(글로벌 방전 질량 분석법) 등으로 측정되는 농도보다

높은 것이 바람직하다.

- [0227] 마그네슘 및 알루미늄은 가공에 의하여 그 단면을 노출시키고 단면을 TEM-EDX를 사용하여 분석하는 경우에, 표층부(100a)의 농도가 내부(100b)의 농도와 비교하여 높은 것이 바람직하다. 가공은 예를 들어 FIB에 의하여 수행할 수 있다.
- [0228] XPS(X선 광전자 분광)의 분석에서, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.4배 이상 1.5배 이하인 것이 바람직하다. 한편으로, ICP-MS의 분석에 의한 마그네슘의 원자수의 비율 Mg/Co는 0.001 이상 0.06 이하인 것이 바람직하다.
- [0229] 한편으로 전이 금속 M에 포함되는 니켈은 표층부(100a)에 편재하지 않고, 양극 활물질(100) 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 다만, 앞서 설명한 과잉의 첨가물이 편재하는 영역이 존재하는 경우에는 이에 한정되지 않는다.
- [0230] <<EPMA>>
- [0231] EPMA(electron probe microanalysis)에 의하여, 원소의 정량을 수행할 수 있다. 면 분석의 경우, 각 원소의 분포를 분석할 수 있다.
- [0232] EPMA에서는, 표면으로부터 약 1 μ m의 깊이까지의 영역을 분석한다. 그러므로, 각 원소의 농도는 다른 분석법을 사용한 측정 결과와 상이한 경우가 있다. 예를 들어 양극 활물질(100)에 표면 분석을 수행하였을 때, 표층부에 존재하는 첨가물의 농도가 XPS의 결과보다 낮아지는 경우가 있다. 또한, 표층부에 존재하는 첨가물의 농도가 ICP-MS의 결과 또는 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값보다 높아지는 경우가 있다.
- [0233] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 단면에 EPMA의 면 분석을 수행하였을 때, 첨가물의 농도가 내부로부터 표층부를 향하여 높아지는 농도 구배를 갖는 것이 바람직하다. 더 자세하게는 도 1의 (B1)에 도시된 바와 같이 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 실리콘은 내부로부터 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 도 1의 (B2)에 도시된 바와 같이 알루미늄은 상기 원소의 농도의 피크보다 깊은 영역에 농도의 피크를 갖는 것이 바람직하다. 알루미늄 농도의 피크는 표층부에 존재하여도 좋고, 표층부보다 깊은 영역에 존재하여도 좋다.
- [0234] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 표면 및 표층부에는, 양극 활물질의 제작 후에 화학 흡착된 탄산염, 하이드록시기 등은 포함되지 않는 것으로 한다. 또한, 양극 활물질의 표면에 부착된 전해액, 바인더, 도전재, 또는 이들에서 유래하는 화합물도 포함되지 않는 것으로 한다. 그러므로, 양극 활물질이 갖는 원소의 정량을 수행할 때에는, XPS 및 EPMA를 비롯한 표면 분석으로 검출될 수 있는 탄소, 수소, 과잉 산소, 과잉 플루오린 등을 제거하기 위한 보정을 수행하여도 좋다.
- [0235] (실시형태 2)
- [0236] 본 실시형태에서는, 도 13 내지 도 16을 사용하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 제작 방법의 예에 대하여 설명한다.
- [0237] <단계 S11>
- [0238] 도 13의 단계 S11에서는, 우선 리튬, 전이 금속 M, 및 산소를 갖는 복합 산화물(LiMO₂)의 재료로서 리튬원 및 전이 금속 M원을 준비한다.
- [0239] 리튬원으로서의 예를 들어 탄산 리튬, 플루오린화 리튬 등을 사용할 수 있다.
- [0240] 전이 금속 M으로서의 리튬과 함께 공간군 R-3m에 속하는 층상 암염형 복합 산화물을 형성할 수 있는 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 망가니즈, 코발트, 니켈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 즉 전이 금속 M원으로서 코발트만을 사용하여도 좋고, 니켈만을 사용하여도 좋고, 코발트와 망가니즈의 2종류, 또는 코발트와 니켈의 2종류를 사용하여도 좋고, 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하여도 좋다.
- [0241] 층상 암염형 복합 산화물을 형성할 수 있는 금속을 사용하는 경우, 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위의 코발트, 망가니즈, 니켈의 혼합비로 하는 것이 바람직하다. 또한, 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위에서, 이들 전이 금속에 알루미늄을 첨가하여도 좋다.
- [0242] 전이 금속 M원으로서의 전이 금속 M으로서 예시한 상기 금속의 산화물, 수산화물 등을 사용할 수 있다. 코발트 원으로서의 예를 들어 산화 코발트, 수산화 코발트 등을 사용할 수 있다. 망가니즈원으로서의 산화 망가니즈,

수산화 망가니즈 등을 사용할 수 있다. 니켈원으로는 산화 니켈, 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다. 알루미늄 원으로는 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

[0243] <단계 S12>

[0244] 다음으로, 단계 S12에서 상기 리튬원 및 전이 금속 M원을 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 분쇄 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0245] <단계 S13>

[0246] 다음으로, 단계 S13에서 상술한 식으로 혼합한 재료를 가열한다. 나중의 가열 공정과 구별하기 위하여 본 공정을 소성 또는 제 1 가열이라고 하는 경우가 있다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 미만에서 수행되는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행되는 것이 더 바람직하고, 950℃ 정도가 더욱 바람직하다. 또는, 800℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하다. 또는, 900℃ 이상 1100℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하다. 온도가 지나치게 낮으면, 리튬원 및 전이 금속 M원의 분해 및 용융이 불충분해질 우려가 있다. 한편으로, 온도가 지나치게 높으면, 전이 금속 M으로서 사용하는 산화 환원 반응을 맡는 금속이 과잉으로 환원되거나 리튬이 증발된다는 등의 원인으로 결함이 생길 우려가 있다. 예를 들어 전이 금속 M으로서 코발트를 사용한 경우, 코발트가 2가가 되는 결함이 생길 수 있다.

[0247] 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하로 할 수 있고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 또는, 1시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 또는, 2시간 이상 100시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 소성은 건조 공기 등 물이 적은 분위기(예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하, 더 바람직하게는 -100℃ 이하)에서 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어 1000℃에서 10시간 가열하고, 승온은 200℃/h로 하고, 건조 분위기의 유량은 10L/min로 하는 것이 바람직하다. 그 후, 가열한 재료를 실온(25℃)까지 냉각할 수 있다. 예를 들어 규정된 온도부터 실온이 될 때까지의 강온(降溫) 시간을 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0248] 다만, 단계 S13에서 실온까지 냉각하는 것은 필수적이지 않다. 나중의 단계 S41 내지 단계 S44의 공정을 수행하는 데 문제가 없으면, 냉각은 실온보다 높은 온도까지로 하여도 좋다.

[0249] <단계 S14>

[0250] 다음으로, 단계 S14에서 상술한 식으로 소성한 재료를 회수하여 리튬, 전이 금속 M, 및 산소를 갖는 복합 산화물(LiMO₂)을 얻는다. 구체적으로는 코발트산 리튬, 망가니즈산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 또는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등을 얻는다.

[0251] 또한, 단계 S14로서 미리 합성된 리튬, 전이 금속 M, 및 산소를 갖는 복합 산화물을 사용하여도 좋다. 이 경우 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다.

[0252] 예를 들어 미리 합성된 복합 산화물로서, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬 입자(상품명: CELLSEED C-10N)를 사용할 수 있다. 이는 평균 입경(D50)이 약 12μm이고, 글로 방전 질량 분석법(GD-MS)에 의한 불순물 분석에서, 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 50ppm wt 이하이고, 칼슘 농도, 알루미늄 농도, 및 실리콘 농도가 100ppm wt 이하이고, 니켈 농도가 150ppm wt 이하이고, 황 농도가 500ppm wt 이하이고, 비소 농도가 1100ppm wt 이하이고, 리튬, 코발트, 및 산소 이외의 원소의 농도가 150ppm wt 이하인 코발트산 리튬이다.

[0253] 또는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 코발트산 리튬 입자(상품명: CELLSEED C-5H)를 사용할 수도 있다. 이는 평균 입경(D50)이 약 6.5μm이고, GD-MS에 의한 불순물 분석에서, 리튬, 코발트, 및 산소 이외의 원소의 농도가 C-10N과 같은 정도, 아니면 그 이하인 코발트산 리튬이다.

[0254] 본 실시형태에서는 금속 M으로서 코발트를 사용하고, 미리 합성된 코발트산 리튬 입자(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-10N))를 사용하는 것으로 한다.

[0255] <단계 S21>

[0256] 다음으로, 단계 S21에서 혼합물(902)의 재료로서, 용제로서 기능하는 재료(도면에서는 용제로 함) 및 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물(도면에서는 첨가물로 함)을 준비한다. 용제로서 기능하는 재료 및 결정 구조의

안정화에 기여하는 첨가물로서는 앞의 실시형태에 기재된 재료를 사용할 수 있다.

[0257] 또한, 리튬원도 준비하는 것이 바람직하다. 리튬원으로서는 예를 들어 플루오린화 리튬, 탄산 리튬을 사용할 수 있다. 즉 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도 용제로서 기능하는 재료로서도 사용할 수 있다.

[0258] 본 실시형태에서는, 용제로서 기능하는 재료로서 플루오린화 리튬 LiF을 준비하고, 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물로서 플루오린화 마그네슘 MgF₂을 준비하는 것으로 한다. 플루오린화 리튬 LiF과 플루오린화 마그네슘 MgF₂은 LiF:MgF₂=65:35(몰비) 정도로 혼합하면, 용점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다. 한편으로, 플루오린화 리튬이 많아지면 리튬이 과잉이 되어 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 그러므로, 플루오린화 리튬 LiF과 플루오린화 마그네슘 MgF₂의 몰비는 LiF:MgF₂=x:1(0≤x≤1.9)인 것이 바람직하고, LiF:MgF₂=x:1(0.1≤x≤0.5)인 것이 더 바람직하고, LiF:MgF₂=x:1(x=0.33 근방)인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에서 근방이란 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값으로 한다.

[0259] 또한, 다음의 혼합 및 분쇄 공정을 습식으로 수행하는 경우에는 용매를 준비한다. 용매로서는, 아세톤 등의 케톤, 에탄올 및 아이소프로판올 등의 알코올, 다이에틸에터 등의 에터, 다이옥세인, 아세토나이트릴, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다. 리튬과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 더 바람직하다. 본 실시형태에서는 아세톤을 사용한다.

[0260] <단계 S22>

[0261] 다음으로 단계 S22에서 상기 혼합물(902)의 재료를 혼합 및 분쇄한다. 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있지만 습식은 더 작게 분쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 분쇄 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 이 혼합 및 분쇄 공정을 충분히 수행하여 혼합물(902)을 미분쇄하는 것이 바람직하다.

[0262] <단계 S23>

[0263] 다음으로, 단계 S23에서 상술한 식으로 혼합, 분쇄한 재료를 회수하여 혼합물(902)을 얻는다.

[0264] 혼합물(902)은 예를 들어 D50(중위 직경)이 600nm 이상 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 더 바람직하다. 또는, 600nm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 또는, 1 μm 이상 20 μm 이하인 것이 바람직하다. 이러한 식으로 미분쇄된 혼합물(902)이면, 나중의 공정에서 리튬, 전이 금속 M, 및 산소를 갖는 복합 산화물과 혼합할 때 복합 산화물 입자의 표면에 혼합물(902)을 균일하게 부착시키기 쉽다. 혼합물(902)이 복합 산화물 입자의 표면에 균일하게 부착되면, 가열 후에 복합 산화물 입자의 표층부에 할로젠 및 마그네슘을 빠짐없이 분포시키기 쉽기 때문에 바람직하다. 표층부에 할로젠 및 마그네슘이 포함되지 않는 영역이 있으면, 충전 상태에서 후술하는 03'형 결정 구조가 되기 어려워질 우려가 있다.

[0265] <단계 S41>

[0266] 다음으로, 단계 S41에서 단계 S14에서 얻어지는 LiMO₂와, 혼합물(902)을 혼합한다. 리튬, 전이 금속 M, 및 산소를 갖는 복합 산화물 내의 전이 금속 M의 원자수 M과 혼합물(902)이 갖는 마그네슘의 원자수 Mg의 비율은 M:Mg=100:y(0.1≤y≤6)인 것이 바람직하고, M:Mg=100:y(0.3≤y≤3)인 것이 더 바람직하다.

[0267] 단계 S41의 혼합은, 복합 산화물 입자를 파괴하지 않도록, 단계 S12의 혼합보다 완만한 조건으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단계 S12의 혼합보다 회전수가 적거나, 또는 시간이 짧은 조건으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 습식보다 건식이 입자를 파괴하기 어려운 조건이라고 할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 분쇄 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0268] <단계 S42>

[0269] 다음으로, 단계 S42에서 상술한 식으로 혼합한 재료를 회수하여, 혼합물(903)을 얻는다.

[0270] 또한, 본 실시형태에서는 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘의 혼합물을 불순물이 적은 코발트산 리튬에 첨가하는 방법에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 단계 S42의 혼합물(903) 대신에, 코발트산 리튬의 출발 재료에 마그네슘원 및 플루오린원 등을 첨가하여 소성한 것을 사용하여도 좋다. 이 경우에는 단계 S11 내지 단계 S14의 공정과, 단계 S21 내지 단계 S23의 공정을 나눌 필요가 없기 때문에 간

편하고 생산성이 높다.

- [0271] 또는, 미리 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬을 사용하면 단계 S42까지의 공정을 생략할 수 있어 더 간편하다.
- [0272] 또한, 미리 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬에 마그네슘원 및 플루오린원을 더 첨가하여도 좋다.
- [0273] <단계 S43>
- [0274] 다음으로, 단계 S43에서 산소를 포함하는 분위기 중에서 혼합물(903)을 가열한다. 상기 가열은 혼합물(903)의 입자들이 고착되지 않도록 고착 억제 효과가 있는 가열로 하는 것이 더 바람직하다. 앞의 가열 공정과 구별하기 위하여, 본 공정을 어닐링이라고 하는 경우가 있다.
- [0275] 고착 억제 효과를 갖도록 가열하는 방법으로서, 예를 들어 혼합물(903)을 교반하면서 가열하거나 혼합물(903)을 넣은 용기를 진동시키면서 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0276] 단계 S43에서의 가열 온도는 LiMO_2 와 혼합물(902)의 반응이 진행되는 온도 이상일 필요가 있다. 여기서 반응이 진행되는 온도란, LiMO_2 와 혼합물(902)이 갖는 원소의 상호 확산이 일어나는 온도이면 좋다. 그러므로, 이들 재료의 용융 온도보다 낮아도 좋다. 예를 들어 산화물에서는 용융 온도 T_m 의 0.757배(탐만(Tamman) 온도 T_d)에서 고상 확산이 일어난다. 그러므로, 예를 들어 500℃ 이상이면 좋다.
- [0277] 다만, 혼합물(903)의 적어도 일부가 용융되는 온도 이상이면 반응이 더 진행되기 쉬워 바람직하다. 그러므로, 어닐링 온도는 혼합물(902) 또는 혼합물(903)의 공융점 이상인 것이 바람직하다.
- [0278] 혼합물(902)이 LiF 및 MgF_2 를 갖는 경우, LiF 과 MgF_2 의 공융점은 742℃ 부근이기 때문에 단계 S43의 온도를 742℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0279] 또한, $\text{LiCoO}_2:\text{LiF}:\text{MgF}_2=100:0.33:1$ (몰비)이 되도록 혼합한 혼합물(903)은 시차 주사 열량 측정(DSC 측정)에서 830℃ 부근에 흡열 피크가 관측된다. 따라서, 어닐링 온도로서는 830℃ 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0280] 어닐링 온도가 높으면, 반응이 진행되기 쉽고, 어닐링 시간이 짧아지고, 생산성이 높아져 바람직하다.
- [0281] 다만, 어닐링하는 온도는 LiMO_2 의 분해 온도(LiCoO_2 의 경우는 1130℃임) 이하일 필요가 있다. 또한, 분해 온도 근방의 온도에서는, 미량이지만 LiMO_2 의 분해가 우려된다. 그러므로, 어닐링 온도로서는 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0282] 따라서, 어닐링 온도로서는 500℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 500℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 500℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 500℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 742℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 742℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 742℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 742℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 830℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 830℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 830℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 830℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0283] 또한, 혼합물(903)을 가열할 때, 분위기 중의 플루오린 또는 플루오린화물의 분압을 적절한 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0284] 본 실시형태에서 설명하는 제작 방법에서는, LiF 이 용제로서 기능한다. 이 기능에 의하여 어닐링 온도를 LiMO_2 의 분해 온도 이하, 예를 들어 742℃ 이상 950℃ 이하까지 저온화할 수 있고, 표층부에 마그네슘을 비롯한 첨가물을 분포시켜 특성이 양호한 양극 활물질을 제작할 수 있다.
- [0285] 그러나, LiF 은 산소보다 가볍기 때문에 가열에 의하여 LiF 이 휘발되면 혼합물(903) 내의 LiF 이 감소된다. 이로써, 용제로서의 기능이 약해진다. 따라서, LiF 의 휘발을 억제하면서 가열할 필요가 있다. 또한, 플루오린원 등으로서 LiF 을 사용하지 않은 경우에도, LiMO_2 표면의 Li 과 F 가 반응하여 LiF 이 발생하고 휘발될 가능성도 있다. 그러므로, LiF 보다 용점이 높은 플루오린화물을 사용하더라도 마찬가지로 휘발을 억제할 필요가 있다.
- [0286] 따라서, LiF 을 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열하는 것, 즉 가열로 내의 LiF 의 분압이 높은 상태에서 혼합물(903)을 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이 가열함으로써, 혼합물(903) 내의 LiF 의 휘발을 억제할 수

있다.

- [0287] 어닐링은 적절한 시간으로 수행하는 것이 바람직하다. 적절한 어닐링 시간은 어닐링 온도, 단계 S14에서의 LiMO_2 의 입자의 크기 및 조성 등의 조건에 따라 변화된다. 입자가 작은 경우에는, 입자가 큰 경우보다 낮은 온도 또는 짧은 시간 수행하는 것이 더 바람직한 경우가 있다.
- [0288] 예를 들어 단계 S14의 입자의 평균 입경(D50)이 $12\mu\text{m}$ 정도인 경우, 어닐링 온도는 예를 들어 600°C 이상 950°C 이하인 것이 바람직하다. 어닐링 시간은 예를 들어 3시간 이상인 것이 바람직하고, 10시간 이상인 것이 더 바람직하고, 60시간 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0289] 한편으로, 단계 S14의 입자의 평균 입경(D50)이 $5\mu\text{m}$ 정도인 경우, 어닐링 온도는 예를 들어 600°C 이상 950°C 이하인 것이 바람직하다. 어닐링 시간은 예를 들어 1시간 이상 10시간 이하인 것이 바람직하고, 2시간 정도인 것이 더 바람직하다.
- [0290] 어닐링 후의 강은 시간을 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0291] <단계 S44>
- [0292] 다음으로, 단계 S44에서 상기에서 어닐링한 재료를 회수하여, 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 이때, 회수된 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 체로 침으로써, 양극 활물질 입자들이 고착된 경우, 이를 풀 수 있다.
- [0293] 다음으로, 도 14 내지 도 16을 사용하여 도 13과 상이한 제작 방법에 대하여 설명한다. 또한, 도 13과 공통되는 부분이 많기 때문에, 상이한 부분에 대하여 주로 설명한다. 공통되는 부분에 대해서는 도 13에 대한 설명을 참조할 수 있다.
- [0294] 도 13에서는, 단계 S41에서 단계 S14에서 얻어지는 LiMO_2 와, 혼합물(902)을 혼합하는 제작 방법에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 도 14 내지 도 16의 단계 S31, 단계 S32에 나타난 바와 같이, 다른 첨가물을 더 혼합하여도 좋다.
- [0295] 다른 첨가물로서 사용하는 재료에 대해서는 앞의 실시형태에서의 결정 구조의 안정화에 기여하는 첨가물의 기재를 참조할 수 있다. 도 14 내지 도 16에서는 단계 S31로서 니켈원, 단계 S32로서 알루미늄원의 2종류를 첨가물로서 사용하는 예를 나타내었다.
- [0296] 이들 첨가물은 각 원소의 산화물, 수산화물, 플루오린화물 등을 미분쇄하여 사용하는 것이 바람직하다. 미분쇄는 예를 들어 습식으로 수행할 수 있다.
- [0297] 도 14에 나타난 바와 같이, 니켈원 및 알루미늄원은 혼합물(902)과 동시에 단계 S41에서 혼합할 수 있다. 이 방법은 어닐링 횟수가 적기 때문에, 생산성이 높아 바람직하다.
- [0298] 도 15에 나타난 바와 같이, 단계 S53 및 단계 S55로서 어닐링을 여러 번 수행하고, 그 사이에 고착 억제 조작 단계 S54를 수행하여도 좋다. 단계 S53 및 단계 S55의 어닐링 조건에 대해서는 도 13의 단계 S43의 기재를 참조할 수 있다. 고착 억제 조작으로서, 유봉(乳棒)으로 해쇄하는 것, 볼밀을 사용하여 혼합하는 것, 자전 공전식 믹서를 사용하여 혼합하는 것, 체로 치는 것, 복합 산화물을 넣은 용기를 진동시키는 것 등을 들 수 있다.
- [0299] 또한, 도 16에 나타난 바와 같이, 단계 S41에서 LiMO_2 와 혼합물(902)을 혼합하고 어닐링하고 나서, 니켈원 및 알루미늄원을 단계 S61에서 혼합하여도 좋다. 이를 혼합물(904)로 한다(단계 S62). 단계 S63으로서 혼합물(904)을 다시 어닐링한다. 어닐링 조건에 대해서는, 도 13의 단계 S43의 기재를 참조할 수 있다.
- [0300] 도 14 내지 도 16에 나타난 제작 방법과 같이, 복수의 첨가물을 사용하여 이들을 도입하는 공정을 나눔으로써, 각 원소의 깊이 방향의 프로파일을 변경할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어 입자의 내부와 비교하여 표층부에서 일부의 첨가물의 농도를 높일 수 있다.
- [0301] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0302] (실시형태 3)
- [0303] 본 실시형태에서는 도 17 내지 도 20을 사용하여 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 예에 대하여 설명한다.
- [0304] <이차 전지의 구성예 1>
- [0305] 이하에서는 양극, 음극, 및 전해액이 외장체에 감싸여 있는 이차 전지를 예로 들어 설명한다.

- [0306] [양극]
- [0307] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 갖는다. 양극 활물질층은 양극 활물질을 갖고, 도전제 및 바인더를 가져도 좋다. 양극 활물질에는 앞의 실시형태에서 설명한 제작 방법을 사용하여 제작한 양극 활물질을 사용한다.
- [0308] 또한, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질과, 그 이외의 양극 활물질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0309] 그 이외의 양극 활물질로서는 예를 들어 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 또는 스피넬형 결정 구조를 갖는 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.
- [0310] 또한, 그 이외의 양극 활물질로서 LiMn_2O_4 등, 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 갖는 리튬 함유 재료에, 니켈산 리튬(LiNiO_2 또는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$ 등))을 혼합시키는 것이 바람직하다. 상기 구성으로 함으로써, 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0311] 또한, 그 이외의 양극 활물질로서, 조성식 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 로 나타낼 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M으로서는 리튬, 망가니즈 이외에서 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 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 리튬-망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 인 등의 조성은 예를 들어 ICPMS(유도 결합 플라즈마 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, 용해 가스 분석(fusion gas analysis), XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 가수(valence) 평가를 사용함으로써 측정될 수 있다. 또한, 리튬-망가니즈 복합 산화물이란 적어도 리튬과 망가니즈를 포함하는 산화물을 말하고, 크로뮴, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 마그네슘, 몰리브덴, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나يو븀, 실리콘, 및 인 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원소를 포함하여도 좋다.
- [0312] 이하에서는 일례로서, 활물질층(200)에 도전제로서 그래핀 화합물을 사용하는 경우의 단면 구성예에 대하여 설명한다.
- [0313] 도 17의 (A)에 활물질층(200)의 종단면도를 도시하였다. 활물질층(200)은 입자상의 양극 활물질(100)과, 도전제로서의 그래핀 화합물(201)과, 바인더(도시하지 않았음)를 포함한다.
- [0314] 본 명세서 등에서, 그래핀 화합물(201)이란 그래핀, 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 갖고, 평판상, 시트상 등의 형상을 갖고, 탄소 6원 고리로 형성된 2차원적 구조를 갖는 것을 말한다. 상기 탄소 6원 고리로 형성된 2차원적 구조는 탄소 시트라고 하여도 좋다. 그래핀 화합물은 관능기를 가져도 좋다. 또한, 그래핀 화합물은 굴곡된 형상을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 그래핀 화합물은 동그래지고 카본 나노 섬유와 같이 되어 있어도 좋다.
- [0315] 본 명세서 등에서, 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 갖고, 시트상의 형상을 갖고, 관능기, 특히 에폭시기, 카복시기, 또는 하이드록시기를 갖는 것을 말한다.
- [0316] 본 명세서 등에서, 환원된 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 갖고, 시트상의 형상을 갖고, 탄소 6원 고리로 형성된 2차원적 구조를 갖는 것을 말한다. 탄소 시트라고 하여도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 하나로도 기능하지만, 복수가 적층되어 있어도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 탄소의 농도가 80atomic%보다 높고, 산소의 농도가 2atomic% 이상 15atomic% 이하인 부분을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 탄소 농도 및 산소 농도로 함으로써, 소량으로도 도전성이 높은 도전제로서 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 도전제로서 기능할 수 있다.
- [0317] 활물질층(200)의 종단면에서는, 도 17의 (B)에 도시된 바와 같이, 활물질층(200)의 내부에서 시트상의 그래핀 화합물(201)이 실질적으로 균일하게 분산된다. 도 17의 (B)에서는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 도시하였지만, 실제로는 탄소 분자의 단층의 두께 또는 다층의 두께를 갖는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(201)은 복수의 입자상의 양극 활물질(100)을 일부 덮도록, 또는 복수의 입자상의 양극 활물질(100)의 표면에 부착되도록 형성되어 있기 때문에, 서로 면접촉된다.

- [0318] 여기서 복수의 그래핀 화합물들이 결합함으로써 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하, 그래핀 화합물 네트 또는 그래핀 네트라고 부름)를 형성할 수 있다. 활물질을 그래핀 네트가 피복하는 경우, 그래핀 네트는 활물질들을 결합하는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 또는 사용하지 않게 할 수 있기 때문에, 전극 체적 및 전극 중량에서 활물질이 차지하는 비율을 높일 수 있다. 즉 이차 전지의 충방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0319] 여기서 그래핀 화합물(201)로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질과 혼합하여 활물질층(200)이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 즉 완성 후의 활물질층은 환원된 산화 그래핀을 갖는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200)의 내부에서 실질적으로 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매로부터 용매를 휘발시켜 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층(200)에 잔류된 그래핀 화합물(201)은 부분적으로 증착되고, 서로 면접촉할 정도로 분산됨으로써, 3차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 환원은 예를 들어 열처리에 의하여 수행하여도 좋고, 환원제를 사용하여 수행하여도 좋다.
- [0320] 따라서, 활물질과 면접촉하는 아세틸렌 블랙 등의 입자상의 도전재와 달리, 그래핀 화합물(201)은 접촉 저항이 낮은 면접촉이 가능한 것이기 때문에, 일반적인 도전재보다 소량으로 입자상의 양극 활물질(100)과 그래핀 화합물(201)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 양극 활물질(100)의 활물질층(200)에서의 비율을 증가시킬 수 있다. 이로써, 이차 전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0321] 또한, 스프레이 드라이 장치를 사용함으로써 활물질의 표면 전체를 덮어 도전재인 그래핀 화합물을 피막으로서 미리 형성한 후, 활물질들 사이에 그래핀 화합물로 도전 경로를 형성할 수도 있다.
- [0322] 또한, 그래핀 화합물과 함께, 그래핀 화합물을 형성할 때 사용하는 재료를 혼합하여 활물질층(200)에 사용하여도 좋다. 예를 들어 그래핀 화합물을 형성할 때 촉매로서 사용하는 입자를 그래핀 화합물과 함께 혼합하여도 좋다. 그래핀 화합물을 형성할 때의 촉매로서는 예를 들어 산화 실리콘(SiO_2 , $\text{SiO}_x(x < 2)$), 산화 알루미늄, 철, 니켈, 루테튬, 이리듐, 백금, 구리, 저마늄 등을 갖는 입자가 있다. 촉매로서 사용하는 입자는 D50이 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0323] [음극]
- [0324] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 갖는다. 또한, 음극 활물질층은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0325] [음극 활물질]
- [0326] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료 및/또는 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0327] 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 탄소와 비교하여 충방전 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g 로 크다. 그러므로, 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 원소를 갖는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO , Mg_2Si , Mg_2Ge , SnO , SnO_2 , Mg_2Sn , SnS_2 , V_2Sn_3 , FeSn_2 , CoSn_2 , Ni_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , Ag_3Sb , Ni_2MnSb , CeSb_3 , LaSn_3 , $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$, CoSb_3 , InSb , SbSn 등이 있다. 여기서는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 갖는 화합물 등을 합금계 재료라고 부르는 경우가 있다.
- [0328] 본 명세서 등에서, SiO 란 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는, SiO 는 SiO_x 라고 나타낼 수도 있다. 여기서 x 는 1 근방의 값을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어 x 는 0.2 이상 1.5 이하인 것이 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하인 것이 더 바람직하다. 또는, 0.2 이상 1.2 이하인 것이 바람직하다. 또는, 0.3 이상 1.5 이하인 것이 바람직하다.
- [0329] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.
- [0330] 흑연으로서의 인조 흑연 및 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서의 예를 들어 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상의 형상을 갖는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어 MCMB는 구상의 형상을 갖는 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.

[0331] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 갖는다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li⁺). 이 때문에, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 충방전 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속과 비교하여 안전성이 높다는 등의 이점을 갖기 때문에 바람직하다.

[0332] 또한, 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO₂), 리튬 타이타늄 산화물(Li₄Ti₅O₁₂), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC₆), 오산화 나이오븀(Nb₂O₅), 산화 텅스텐(WO₂), 산화 몰리브데넘(MoO₂) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0333] 또한, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속 M의 복합 질화물인 Li₃N형 구조를 갖는 Li_{3-x}M_xN(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어 Li_{2.6}Co_{0.4}N₃은 충방전 용량이 크기 때문에(900mAh/g, 1890mAh/cm³) 바람직하다.

[0334] 리튬과 전이 금속 M의 복합 질화물을 사용하면, 음극 활물질 내에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V₂O₅, Cr₃O₈ 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 금속 M의 복합 질화물을 사용할 수 있다.

[0335] 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 Fe₂O₃, CuO, Cu₂O, RuO₂, Cr₂O₃ 등의 산화물, CoS_{0.89}, NiS, CuS 등의 황화물, Zn₃N₂, Cu₃N, Ge₃N₄ 등의 질화물, NiP₂, FeP₂, CoP₃ 등의 인화물, FeF₃, BiF₃ 등의 플루오린화물도 있다.

[0336] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0337] [음극 집전체]

[0338] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 같은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0339] [전해액]

[0340] 전해액은 용매와 전해질을 갖는다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, γ-부티로락톤, 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, 다이에틸 에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설펜올레인, 및 설펜 등 중 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0341] 또한, 전해액의 용매로서, 난연성 및 난휘발성인 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 이차 전지의 내부 단락을 방지할 수 있다. 또한, 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승되어도, 이차 전지의 과열 또는 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, 그리고 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한, 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아말이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온, 퍼플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0342] 또한, 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는 예를 들어 LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiAlCl₄, LiSCN, LiBr, LiI, Li₂SO₄, Li₂B₁₀Cl₁₀, Li₂B₁₂Cl₁₂, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂,

$\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

- [0343] 이차 전지에 사용하는 전해액은 입자상의 먼지 및 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 '불순물'이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 전해액에 대한 불순물의 중량비를 1% 이하로, 바람직하게는 0.1% 이하로, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.
- [0344] 또한, 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설통(PS), tert-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가하는 재료의 농도는 예를 들어 용매 전체에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다.
- [0345] 또한, 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0346] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.
- [0347] 겔화된 폴리머로서는 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다.
- [0348] 폴리머로서는 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 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.
- [0349] 또한, 전해액 대신에 황화물계 또는 산화물계 등의 무기물 재료를 갖는 고체 전해질, 또는 PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 갖는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터 또는 스페이서의 설치가 불필요하다. 또한, 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져 안전성이 비약적으로 향상된다.
- [0350] [세퍼레이터]
- [0351] 또한 이차 전지는 세퍼레이터를 갖는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공하고, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치하는 것이 바람직하다.
- [0352] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름에, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등을 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.
- [0353] 세라믹계 재료를 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에 고전압 충방전 시의 세퍼레이터의 열화를 억제하여, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린계 재료를 코팅하면 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드를 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에, 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0354] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하여도 좋다. 또한, 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접촉하는 면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하고, 음극과 접촉하는 면에 플루오린계 재료를 코팅하여도 좋다.
- [0355] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 충방전 용량을 크게 할 수 있다.
- [0356] [외장체]
- [0357] 이차 전지가 갖는 외장체로서는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및/또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 또한, 필름상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서의 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈

등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다.

- [0358] <이차 전지의 구성예 2>
- [0359] 이하에서는 이차 전지의 구성의 일례로서 고체 전해질층을 사용한 이차 전지의 구성에 대하여 설명한다.
- [0360] 도 18의 (A)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 갖는다.
- [0361] 양극(410)은 양극 집전체(413) 및 양극 활물질층(414)을 갖는다. 양극 활물질층(414)은 양극 활물질(411) 및 고체 전해질(421)을 갖는다. 양극 활물질(411)에는 앞의 실시형태에서 설명한 제작 방법을 사용하여 제작한 양극 활물질을 사용한다. 또한, 양극 활물질층(414)은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0362] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 갖는다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411) 및 음극 활물질(431)을 모두 갖지 않는 영역이다.
- [0363] 음극(430)은 음극 집전체(433) 및 음극 활물질층(434)을 갖는다. 음극 활물질층(434)은 음극 활물질(431) 및 고체 전해질(421)을 갖는다. 또한, 음극 활물질층(434)은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다. 또한, 음극(430)에 금속 리튬을 사용하는 경우에는 도 18의 (B)와 같이 고체 전해질(421)을 갖지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0364] 고체 전해질층(420)이 갖는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0365] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘(thio-LISICON)계($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등), 황화물 유리($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$, $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 등), 황화물 결정화 유리($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은, 전도도가 높은 재료가 있는 점, 낮은 온도에서 합성할 수 있는 점, 또한 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거쳐도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 점 등의 이점을 갖는다.
- [0366] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 재료($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 등), NASICON형 결정 구조를 갖는 재료($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 등), 가닛형 결정 구조를 갖는 재료($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등), LISICON형 결정 구조를 갖는 재료($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 등), LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), 산화물 유리($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 등), 산화물 결정화 유리($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적인 이점이 있다.
- [0367] 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl_4 , Li_3InBr_6 , LiF , LiCl , LiBr , LiI 등이 포함된다. 또한, 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0368] 또한, 상이한 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0369] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 갖는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$)(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 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이며, MO_6 팔면체와 XO_4 사면체가 정점을 공유하여 3차원적으로 배열된 구조를 갖는 것을 말한다.
- [0370] [외장체와 이차 전지의 형상]
- [0371] 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)의 외장체에는 다양한 재료 및 형상을 사용할 수 있지만, 양극, 고체 전해질층, 및 음극을 가압하는 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0372] 예를 들어 도 19는 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.

- [0373] 도 19의 (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 갖고, 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.
- [0374] 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 19의 (B)이다.
- [0375] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층을 예시하였고, 단면도를 도 19의 (C)에 도시하였다. 또한, 도 19의 (A), (B), (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.
- [0376] 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.
- [0377] 또한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성(airtightness)이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 및/또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한, 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기하, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0378] 도 20의 (A)에, 도 19와 상이한 외장체 및 형상을 갖는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 도시하였다. 도 20의 (A)의 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 갖고, 복수의 패키지 부재를 갖는 외장체로 밀봉되어 있다.
- [0379] 도 20의 (A) 중의 일점포선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 20의 (B)에 도시하였다. 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 및 음극(750c)을 갖는 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 갖는다. 패키지 부재(770a, 770b, 770c)에는 절연 재료, 예를 들어 수지 재료 및/또는 세라믹을 사용할 수 있다.
- [0380] 외부 전극(771)은 전극층(773a)을 통하여 양극(750a)과 전기적으로 접속되고 양극 단자로서 기능한다. 또한, 외부 전극(772)은 전극층(773b)을 통하여 음극(750c)과 전기적으로 접속되고 음극 단자로서 기능한다.
- [0381] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0382] (실시형태 4)
- [0383] 본 실시형태에서는, 앞의 실시형태에서 설명한 양극을 갖는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용되는 재료에 대해서는 앞의 실시형태의 기재를 참조할 수 있다.
- [0384] <코인형 이차 전지>
- [0385] 우선, 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 21의 (A)는 코인형(단층 편평형) 이차 전지의 외관도이고, 도 21의 (B)는 이의 단면도이다.
- [0386] 코인형 이차 전지(300)에서는, 양극 단자를 겸비하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸비하는 음극 캔(302)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다.
- [0387] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)의 한쪽 면에만 활물질층을 각각 형성하면 좋다.
- [0388] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 또는 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.
- [0389] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시키고, 도 21의 (B)에 도시된 바와 같이, 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)를 제작한다.
- [0390] 양극(304)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한

코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다.

[0391] 여기서, 도 21의 (C)를 사용하여 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 하나의 폐회로로 간주하였을 때, 리튬 이온의 움직임과 전류의 흐름은 같은 방향이 된다. 또한, 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전과 방전에서 애노드(양극)와 캐소드(음극)가 교체되고, 산화 반응과 환원 반응이 교체되기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 따라서, 본 명세서에서는 충전 중이어도, 방전 중이어도, 역 펄스 전류를 흘리는 경우에도, 충전 전류를 흘리는 경우에도, 양극은 '양극' 또는 '+극(플러스극)'이라고 부르고, 음극은 '음극' 또는 '-극(마이너스극)'이라고 부른다. 산화 반응 및 환원 반응에 관련된 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하면, 충전 시와 방전 시에서 반대가 되어 혼란을 일으킬 가능성이 있다. 따라서, 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어는 본 명세서에서는 사용하지 않는 것으로 한다. 만약에 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하는 경우에는, 충전 시인지 방전 시인지를 명기하고, 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는 것인지에 대해서도 명기하는 것으로 한다.

[0392] 도 21의 (C)에 도시된 2개의 단자에는 충전기가 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행되면, 전극 간의 전위차는 커진다.

[0393] <원통형 이차 전지>

[0394] 다음으로, 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 22를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(600)의 외관도를 도 22의 (A)에 도시하였다. 도 22의 (B)는 원통형 이차 전지(600)의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 도 22의 (B)에 도시된 바와 같이, 원통형 이차 전지(600)는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 갖고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 갖는다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.

[0395] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는, 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 개재하여 권회된 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한끝이 닫혀 있고, 다른 한끝이 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여, 니켈 또는 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) 사이에 끼워진다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수전해액으로서는, 코인형 이차 전지와 같은 것을 사용할 수 있다.

[0396] 원통형 축전지에 사용하는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 집전체의 양면에 활물질을 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 각각 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC 소자(Positive Temperature Coefficient)(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속되어 있다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(611)는 온도가 상승된 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO₃)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0397] 또한, 도 22의 (C)와 같이, 복수의 이차 전지(600)를 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 끼워 모듈(615)을 구성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 갖는 모듈(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0398] 도 22의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면을 명료화하기 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 22의 (D)에 도시된 바와 같이, 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 전기적으로 접속하는 도선(616)을 가져도 좋다. 도선(616) 위에 도전판을 중첩하여 제공할 수 있다. 또한, 복수의 이차 전지(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 가져도 좋다. 이차 전지(600)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각하고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로, 모듈(61

5)의 성능이 외기 온도의 영향을 받기 어려워진다. 온도 제어 장치(617)가 갖는 열 매체는 절연성과 불연성을 갖는 것이 바람직하다.

- [0399] 양극(604)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)로 할 수 있다.
- [0400] <이차 전지의 구조예>
- [0401] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 23 내지 도 26을 사용하여 설명한다.
- [0402] 도 23의 (A) 및 (B)는 전지 팩의 외관도를 도시한 도면이다. 전지 팩은 이차 전지(913)와 회로 기관(900)을 갖는다. 이차 전지(913)는 회로 기관(900)을 통하여 안테나(914)와 접속되어 있다. 또한, 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 붙어 있다. 또한, 도 23의 (B)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)는 단자(951)와 단자(952)에 접속되어 있다. 또한, 회로 기관(900)은 실란트(915)로 고정되어 있다.
- [0403] 회로 기관(900)은 단자(911)와 회로(912)를 갖는다. 단자(911)는 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 및 회로(912)와 접속된다. 또한, 단자(911)를 복수로 제공하고, 복수의 단자(911) 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.
- [0404] 회로(912)는 회로 기관(900)의 이면에 제공되어 있어도 좋다. 또한, 안테나(914)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 판형이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전기장 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉 콘덴서가 갖는 2개의 도체 중 하나의 도체로서 안테나(914)를 기능시켜도 좋다. 이로써, 전자기장, 자기장뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하게 된다.
- [0405] 전지 팩은 안테나(914)와 이차 전지(913) 사이에 층(916)을 갖는다. 층(916)은 예를 들어 이차 전지(913)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 갖는다. 층(916)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0406] 또한, 전지 팩의 구조는 도 23에 한정되지 않는다.
- [0407] 예를 들어 도 24의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에서 대향되는 한 쌍의 면에 각각 안테나를 제공하여도 좋다. 도 24의 (A)는 상기 한 쌍의 면 중 한쪽을 도시한 외관도이고, 도 24의 (B)는 상기 한 쌍의 면 중 다른 쪽을 도시한 외관도이다. 또한, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0408] 도 24의 (A)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에는 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 24의 (B)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에는 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어 이차 전지(913)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 갖는다. 층(917)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0409] 상기 구조로 함으로써, 안테나(914) 및 안테나(918) 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어 외부 기기와의 데이터 통신을 수행할 수 있는 기능을 갖는다. 안테나(918)에는, 예를 들어 안테나(914)에 적용 가능한 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통한 이차 전지와 다른 기기 간의 통신 방식으로서는, NFC(근거리 무선 통신) 등 이차 전지와 다른 기기 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0410] 또는, 도 24의 (C)에 도시된 바와 같이, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 표시 장치(920)를 제공하여도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)와 전기적으로 접속된다. 또한, 표시 장치(920)가 제공되는 부분에 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 또한, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0411] 표시 장치(920)에는 예를 들어 충전 중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는 예를 들어 전자 종이, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네선스(EL이라고도 함) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 전자 종이를 사용함으로써, 표시 장치(920)의 소비 전력을 저감할 수 있다.
- [0412] 또는, 도 24의 (D)에 도시된 바와 같이, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)와 전기적으로 접속된다. 또한, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지와 같은 부분에 대해서는, 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수

있다.

- [0413] 센서(921)로서는, 예를 들어 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정할 수 있는 기능을 가지면 좋다. 센서(921)를 제공함으로써, 예를 들어 이차 전지가 놓여 있는 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하고, 회로(912) 내의 메모리에 기억해 둘 수도 있다.
- [0414] 또한, 이차 전지(913)의 구조예에 대하여 도 25 및 도 26을 사용하여 설명한다.
- [0415] 도 25의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 갖는다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉하고, 단자(951)는 절연재 등을 사용함으로써 하우징(930)과 접촉하지 않는다. 또한, 도 25의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리하여 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장되어 있다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.
- [0416] 또한, 도 25의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 25의 (A)에 도시된 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 25의 (B)에 도시된 이차 전지(913)에서는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합되고, 하우징(930a) 및 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.
- [0417] 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)으로 인한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a) 내부에 안테나(914) 등의 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는, 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.
- [0418] 또한, 권회체(950)의 구조에 대하여 도 25의 (C)에 도시하였다. 권회체(950)는, 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 갖는다. 권회체(950)는, 세퍼레이터(933)를 개재하여 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 상기 적층 시트를 권회체(950)로 감싸서 권회체이다. 또한, 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 복수 개 더 중첩하여도 좋다.
- [0419] 음극(931)은 단자(951) 및 단자(952) 중 한쪽을 통하여 도 23에 도시된 단자(911)와 접속된다. 양극(932)은 단자(951) 및 단자(952) 중 다른 쪽을 통하여 도 23에 도시된 단자(911)와 접속된다.
- [0420] 또한, 도 26의 (A) 내지 (C)에 도시된 권회체(950a)를 갖는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 26의 (A)에 도시된 권회체(950a)는 음극(931), 양극(932), 세퍼레이터(933)를 갖는다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 갖는다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 갖는다. 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 넓은 폭을 갖고, 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, 이러한 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높아 바람직하다.
- [0421] 도 26의 (B)에 도시된 바와 같이, 음극(931)은 단자(951)와 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)와 전기적으로 접속된다. 또한, 양극(932)은 단자(952)와 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자(911b)와 전기적으로 접속된다.
- [0422] 도 26의 (B)에 도시된 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 26의 (A) 내지 (C)에 도시된 이차 전지(913)의 다른 요소에 대해서는 도 25의 (A) 내지 (C)에 도시된 이차 전지(913)의 기재를 참조할 수 있다.
- [0423] 양극(932)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.
- [0424] <래미네이트형 이차 전지>
- [0425] 다음으로, 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여, 도 27 내지 도 31을 참조하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지가 가요성을 갖는 구성을 갖고, 적어도 일부에 가요성을 갖는 전자 기기에 실장되면, 전자 기기의 변형에 맞추어 이차 전지도 휘 수 있다.
- [0426] 도 27을 사용하여 래미네이트형 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지(980)는 도 27의 (A)에 도시된 권회체(993)를 갖는다. 권회체(993)는 음극(994)과, 양극(995)과, 세퍼레이터(996)를 갖는다.

권회체(993)는 도 25의 (C)에서 설명한 권회체(950)와 마찬가지로, 세퍼레이터(996)를 개재하여 음극(994)과 양극(995)이 중첩되어 적층되고, 상기 적층 시트를 권회시킨 것이다.

- [0427] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)로 이루어진 적층의 개수는 필요한 충방전 용량과 소자 체적에 따라 적절히 설계하면 좋다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(도시하지 않았음)와 접속되고, 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(도시하지 않았음)와 접속된다.
- [0428] 도 27의 (B)에 도시된 바와 같이, 외장체인 필름(981)과, 오목부를 갖는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 상술한 권회체(993)를 수납함으로써, 도 27의 (C)에 도시된 바와 같이 이차 전지(980)를 제작할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 갖고, 필름(981)과, 오목부를 갖는 필름(982)의 내부에서 전해액에 함침된다.
- [0429] 필름(981)과, 오목부를 갖는 필름(982)에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및/또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)의 재료로서 수지 재료를 사용하면, 외부로부터 힘이 가해졌을 때에, 필름(981)과, 오목부를 갖는 필름(982)을 변형시킬 수 있기 때문에, 가요성을 갖는 축전지를 제작할 수 있다.
- [0430] 또한, 도 27의 (B) 및 (C)에는 2장의 필름을 사용하는 예를 도시하였지만, 1장의 필름을 접어서 공간을 형성하고, 이 공간에 상술한 권회체(993)를 수납하여도 좋다.
- [0431] 양극(995)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(980)로 할 수 있다.
- [0432] 또한, 도 27에서는 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 권회체를 갖는 이차 전지(980)의 예에 대하여 설명하였지만, 예를 들어 도 28과 같이, 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 복수의 직사각형의 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 갖는 이차 전지로 하여도 좋다.
- [0433] 도 28의 (A)에 도시된 래미네이트형 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 갖는 양극(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 갖는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 갖는다. 외장체(509) 내부에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 설치되어 있다. 또한, 외장체(509) 내부는 전해액(508)으로 채워져 있다. 전해액(508)으로서는 앞의 실시형태에서 설명한 전해액을 사용할 수 있다.
- [0434] 도 28의 (A)에 도시된 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는, 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸비한다. 그러므로, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)의 일부는, 외장체(509)로부터 외측으로 노출되도록 배치되어도 좋다. 또한, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)를 외장체(509)로부터 외측으로 노출시키지 않고, 리드 전극을 사용하여 이 리드 전극과 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켜 리드 전극이 외측으로 노출되도록 하여도 좋다.
- [0435] 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 외장체(509)에는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 래미네이트 필름을 사용할 수 있다.
- [0436] 또한, 래미네이트형 이차 전지(500)의 단면 구조의 일례를 도 28의 (B)에 도시하였다. 도 28의 (A)에서는 간략화를 위하여 2개의 집전체로 구성되는 예를 도시하였지만, 실제로는 도 28의 (B)에 도시된 바와 같이 복수의 전극층으로 구성된다.
- [0437] 도 28의 (B)에서는, 일례로서, 전극층의 개수를 16개로 하였다. 또한, 전극층의 개수를 16개로 하여도 이차 전지(500)는 가요성을 갖는다. 도 28의 (B)에서는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층의 총 16층의 구조를 도시하였다. 또한, 도 28의 (B)는 음극의 추출 부분의 단면을 도시한 것이고, 8층의 음극 집전체(504)를 초음파 접합시킨다. 물론, 전극층의 개수는 16개에 한정되지 않으며, 많아도 좋고, 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많은 경우에는, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지로 할 수 있다. 또한, 전극층의 개수가 적은 경우에는, 얇고 가요성이 우수한 이차 전지로 할 수 있다.
- [0438] 여기서 래미네이트형 이차 전지(500)의 외관도의 일례를 도 29 및 도 30에 도시하였다. 도 29 및 도 30은 양극

(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 갖는다.

- [0439] 도 31의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시한 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 갖고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한, 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하, 탭(tab) 영역이라고 함)을 갖는다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 갖고, 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 갖는다. 양극 및 음극이 갖는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 31의 (A)에 도시된 예에 한정되지 않는다.
- [0440] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>
- [0441] 여기서, 도 29에 외관도를 도시한 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 31의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0442] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 31의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 도시하였다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용하는 예를 나타내었다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 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.
- [0443] 다음으로, 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.
- [0444] 다음으로, 도 31의 (C)에 도시된 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 번)에 접합되지 않는 영역(이하, 도입구라고 함)을 제공한다.
- [0445] 다음으로, 외장체(509)에 제공된 도입구로부터, 전해액(508)(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측에 도입한다. 전해액(508)의 도입은, 감압 분위기하 또는 불활성 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고, 마지막에 도입구를 접합한다. 이러한 식으로, 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.
- [0446] 양극(503)에 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.
- [0447] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0448] (실시형태 5)
- [0449] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다.
- [0450] 우선, 앞의 실시형태에서 설명한 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 32의 (A) 내지 (F)에 도시하였다. 앞의 실시형태에서 설명한 이차 전지를 적용한 전자 기기로서는, 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 모바일 배터리, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.
- [0451] 도 32의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 제공된 표시부(7402) 이외에, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크로폰(7406) 등을 갖는다. 또한, 휴대 전화기(7400)는 이차 전지(7407)를 갖는다. 상기 이차 전지(7407)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 휴대 전화기를 제공할 수 있다.
- [0452] 도 32의 (B)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 입출력 단자(7206) 등을 갖는다.
- [0453] 휴대 정보 단말기(7200)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0454] 표시부(7202)는 그 표시면이 만곡되어 제공되고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치 센서를 갖고, 손가락 또는 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.
- [0455] 조작 버튼(7205)은 시각 설정 이외에, 전원의 온/오프 동작, 무선 통신의 온/오프 동작, 매너 모드의 실행 및

해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 정보 단말기(7200)에 조합된 운영 체제에 의하여, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.

- [0456] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 통신 규격된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신이 가능한 헤드셋과 상호 통신함으로써 핸즈프리로 통화할 수도 있다.
- [0457] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 갖고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기와 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통하여 충전할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0458] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)에는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 갖는다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어 도 32의 (D)에 도시된 이차 전지(7104)를, 하우징(7201)의 내부에 만곡된 상태로, 또는 밴드(7203)의 내부에 만곡될 수 있는 상태로 제공할 수 있다.
- [0459] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 갖는 것이 바람직하다. 센서로서는, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.
- [0460] 도 32의 (C)는 뱅글형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 휴대 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 갖는다. 또한, 도 32의 (E)에, 휘어진 이차 전지(7104)의 상태를 도시하였다. 이차 전지(7104)는, 휘어진 상태로 사용자의 팔에 장착될 때에, 하우징이 변형되어 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 곡선의 임의의 점에서의 구부러진 정도를, 이에 상당하는 원의 반경의 값으로 나타낸 것을 곡률 반경이라고 부르고, 곡률 반경의 역수를 곡률이라고 부른다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 이상 150mm 이하의 범위 내에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주된 표면에서의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하의 범위 내에 있으면, 높은 신뢰성을 유지할 수 있다. 상기 이차 전지(7104)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 휴대 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0461] 도 32의 (E)는 완장형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)를 갖고, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 갖는다. 또한, 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 가질 수도 있고, 또한 휴대 정보 단말기로서 기능할 수도 있다.
- [0462] 표시부(7304)는 그 표시면이 만곡되어 있고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한, 표시 장치(7300)는 통신 규격된 근거리 무선 통신 등에 의하여 표시 상황을 변경할 수 있다.
- [0463] 또한, 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 갖고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기와 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통하여 충전할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0464] 표시 장치(7300)가 갖는 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0465] 도 32의 (F)는 모바일 배터리의 일례를 도시한 것이다. 모바일 배터리(7350)는 이차 전지와 복수의 단자(7351)를 갖는다. 단자(7351)를 통하여 다른 전자 기기에 대한 충전을 수행할 수 있다. 모바일 배터리(7350)가 갖는 이차 전지에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 모바일 배터리(7350)로 할 수 있다.
- [0466] 또한, 앞의 실시형태에서 설명한, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 32의 (G), 도 33, 및 도 34를 사용하여 설명한다.
- [0467] 일용 전자 기기의 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 경량이며 장수명인 제품을 제공할 수 있다. 예를 들어 일용 전자 기기로서는 전동 칫솔, 전기 면도기, 전동 미용 기기 등이 있고, 이들 제품의 이차 전지로서는, 사용자가 들기 쉽게, 형상이 스틱 형상이고 소형이고, 경량이고, 그리고 충방전 용량이 큰 이차 전지가 요구되고 있다.
- [0468] 도 32의 (G)는 담배 수용 흡연 장치(전자 담배)라고도 불리는 장치의 사시도이다. 도 32의 (G)에서 전자 담배(7500)는 가열 소자를 포함하는 애터마이저(7501)와, 애터마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504)와, 액체 공급 보틀 및 센서 등을 포함하는 카트리지(7502)로 구성되어 있다. 안전성을 높이기 위하여, 이차 전지(750

4)의 과충전 및/또는 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)와 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 32의 (G)에 도시된 이차 전지(7504)는 충전 기기와 접속될 수 있도록 외부 단자를 갖는다. 이차 전지(7504)는 들었을 때 선단 부분이 되기 때문에, 총길이가 짧으며 중량이 가벼운 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 양호하기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는 소형이며 경량인 전자 담배(7500)를 제공할 수 있다.

- [0469] 다음으로, 도 33의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿형 단말기의 일례를 도시하였다. 도 33의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징(9630a)과 하우징(9630b)을 접속하는 가동부(9640), 표시부(9631a)와 표시부(9631b)를 갖는 표시부(9631), 스위치(9625) 내지 스위치(9627), 잠금부(9629), 조작 스위치(9628)를 갖는다. 표시부(9631)에 가요성을 갖는 패널을 사용함으로써, 더 넓은 표시부를 갖는 태블릿 단말기로 할 수 있다. 도 33의 (A)는 태블릿형 단말기(9600)를 펼친 상태를 도시한 것이고, 도 33의 (B)는 태블릿형 단말기(9600)를 닫은 상태를 도시한 것이다.
- [0470] 또한, 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)의 내부에 축전체(9635)를 갖는다. 축전체(9635)는 가동부(9640)를 거쳐 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공되어 있다.
- [0471] 표시부(9631)는 모든 영역 또는 일부 영역을 터치 패널 영역으로 할 수 있고, 또한 상기 영역에 표시된 아이콘을 포함하는 화상, 문자, 입력 폼 등을 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 예를 들어 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a) 전체 면에 키보드 버튼을 표시시키고, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다.
- [0472] 또한, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 키보드를 표시시키고, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다. 또한, 표시부(9631)에 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼을 표시하여, 상기 버튼을 손가락 또는 스타일러스 등으로 터치함으로써, 표시부(9631)에 키보드를 표시하여도 좋다.
- [0473] 또한, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)의 터치 패널 영역과 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 터치 패널 영역에 대하여 동시에 터치 입력을 수행할 수도 있다.
- [0474] 또한, 스위치(9625) 내지 스위치(9627)는 태블릿형 단말기(9600)를 조작하기 위한 인터페이스뿐만 아니라, 다양한 기능의 전환을 수행할 수 있는 인터페이스로 하여도 좋다. 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 태블릿형 단말기(9600)의 전원의 온·오프를 전환하는 스위치로서 기능하여도 좋다. 또한, 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 세로 표시 또는 가로 표시 등의 표시의 방향을 전환하는 기능, 혹은 흑백 표시와 컬러 표시를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 표시부(9631)의 휘도를 조정하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 표시부(9631)의 휘도는 태블릿형 단말기(9600)에 내장되어 있는 광 센서로 검출되는, 사용 시의 외광의 광량에 따라 최적화할 수 있다. 또한, 태블릿형 단말기에는 광 센서뿐만 아니라 자이로스코프, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등의 다른 검출 장치가 내장되어도 좋다.
- [0475] 또한, 도 33의 (A)에서는 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)와 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 표시 면적이 거의 같은 예를 도시하였지만, 표시부(9631a) 및 표시부(9631b) 각각의 표시 면적은 특별히 한정되지 않고, 한쪽의 크기와 다른 쪽의 크기가 달라도 좋고, 표시 품질도 달라도 좋다. 예를 들어 한쪽이 다른 쪽보다 고정세(高精細)한 표시를 수행할 수 있는 표시 패널로 하여도 좋다.
- [0476] 도 33의 (B)는 태블릿형 단말기(9600)를 반으로 접은 상태를 도시한 것이고, 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630), 태양 전지(9633), DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 갖는다. 또한, 축전체(9635)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전체를 사용한다.
- [0477] 또한, 상술한 바와 같이, 태블릿형 단말기(9600)는 반으로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때에는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 접을 수 있다. 접으면 표시부(9631)를 보호할 수 있기 때문에, 태블릿형 단말기(9600)의 내구성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 축전체(9635)는 충방전 용량이 높고 사이클 특성이 양호하기 때문에, 장기간에 걸쳐 장시간 사용할 수 있는 태블릿형 단말기(9600)를 제공할 수 있다.
- [0478] 또한, 이 이외에도 도 33의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿형 단말기(9600)는 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 정보를 터치 입력으로 조작하거나 또는 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어

하는 기능 등을 가질 수 있다.

- [0479] 태블릿형 단말기(9600)의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여, 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공할 수 있고, 축전체(9635)의 충전을 효율적으로 수행하는 구성으로 할 수 있다. 또한, 축전체(9635)로서 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있다는 등의 이점이 있다.
- [0480] 또한, 도 33의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 33의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 33의 (C)에는 태양 전지(9633), 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3), 표시부(9631)를 도시하고, 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 33의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)에 대응하는 부분이다.
- [0481] 우선, 외광에 의하여 태양 전지(9633)로 발전하는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지로 발전한 전력은 축전체(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 승압 또는 강압된다. 그리고, 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때에는, 스위치(SW1)를 온으로 하고, 컨버터(9637)에 의하여 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압한다. 또한, 표시부(9631)에서 표시를 수행하지 않을 때에는, SW1을 오프로 하고 SW2를 온으로 하여 축전체(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.
- [0482] 또한, 발전 수단의 일례로서 태양 전지(9633)에 대하여 설명하였지만, 특별히 한정되지 않고, 압전 소자(피에조 소자), 및 열전 변환 소자(펠티에 소자) 등, 또한 다른 발전 수단에 의하여 축전체(9635)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송(傳送) 모듈, 다른 충전 수단을 조합하여 수행하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0483] 도 34에 다른 전자 기기의 예를 도시하였다. 도 34에서, 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 이차 전지(8004) 등을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)는 하우징(8001) 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 이용할 수 있다.
- [0484] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 포함한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.
- [0485] 또한, 표시 장치에는 TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.
- [0486] 도 34에서 설치형 조명 장치(8100)는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 이차 전지(8103) 등을 갖는다. 도 34에서는, 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104)의 내부에 이차 전지(8103)가 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101)의 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(8100)를 이용할 수 있다.
- [0487] 또한, 도 34에서는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.
- [0488] 또한, 광원(8102)에는 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열전구, 형광등 등의 방전 램프, LED, 및 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.
- [0489] 도 34에서 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 갖는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 이차 전지(8203) 등을 갖는다. 도 34에서는 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 이차 전지

(8203)는 실외기(8204)에 제공되어 있어도 좋다. 또는, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 특히, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로 사용함으로써 에어컨디셔너를 이용할 수 있다.

[0490] 또한, 도 34에서는 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 갖는 일체형 에어컨디셔너에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용할 수도 있다.

[0491] 도 34에서 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303), 이차 전지(8304) 등을 갖는다. 도 34에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있다.

[0492] 또한, 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 큰 전력이 필요하다. 따라서, 상용 전원으로는 충분히 공급할 수 없는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 차단기가 작동되는 것을 방지할 수 있다.

[0493] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 부름)이 낮은 시간대에 이차 전지에 전력을 저장해 둬으로써, 상기 시간대 이외에 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장한다. 그리고, 기온이 높아지고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로 사용함으로써, 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.

[0494] 본 발명의 일 형태에 의하여 이차 전지의 사이클 특성을 양호하게 하고 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 충방전 용량이 높은 이차 전지로 할 수 있기 때문에 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있어, 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 본 실시형태에서 설명한 전자 기기에 탑재함으로써, 수명이 더 길고, 더 가벼운 전자 기기로 할 수 있다.

[0495] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0496] (실시형태 6)

[0497] 본 실시형태에서는 앞의 실시형태에서 설명한 이차 전지를 사용한 전자 기기의 예에 대하여 도 35 및 도 36을 사용하여 설명한다.

[0498] 도 35의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 도시한 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로 이차 전지를 사용한다. 또한, 사용자가 일상 생활 또는 옥외에서 사용하는 데에 있어, 방말(防沫) 성능, 내수 성능, 또는 방진 성능을 높이기 위하여, 접촉되는 커넥터 부분이 노출되는 유선 충전뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 웨어러블 디바이스가 요구되고 있다.

[0499] 예를 들어 도 35의 (A)에 도시된 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 갖는다. 만곡을 갖는 프레임(4000a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 계속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(4000)로 할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0500] 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 갖는다. 플렉시블 파이프(4001b) 내 또는 이어폰부(4001c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가짐으로써, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0501] 또한, 몸에 직접 장착할 수 있는 디바이스(4002)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이

스(4002)의 박형의 하우징(4002a) 내에, 이차 전지(4002b)를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가짐으로써, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

- [0502] 또한, 옷에 장착할 수 있는 디바이스(4003)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4003)의 박형의 하우징(4003a) 내에, 이차 전지(4003b)를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가짐으로써, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0503] 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 갖고, 벨트부(4006a)의 내부에 이차 전지를 탑재할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가짐으로써, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0504] 또한, 손목시계형 디바이스(4005)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 손목시계형 디바이스(4005)는 표시부(4005a) 및 벨트부(4005b)를 갖고, 표시부(4005a) 또는 벨트부(4005b)에 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가짐으로써, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.
- [0505] 표시부(4005a)에는 시각뿐만 아니라, 메일 및 전화의 착신 등, 다양한 정보를 표시시킬 수 있다.
- [0506] 또한, 손목시계형 디바이스(4005)는 팔에 직접 장착하는 형태의 웨어러블 디바이스이기 때문에, 사용자의 맥박, 혈압 등을 측정하는 센서를 탑재하여도 좋다. 사용자의 운동량 및 건강에 관한 데이터를 축적하여 건강을 관리할 수 있다.
- [0507] 도 35의 (B)에, 팔에서 폰 손목시계형 디바이스(4005)의 사시도를 도시하였다.
- [0508] 또한, 측면도를 도 35의 (C)에 도시하였다. 도 35의 (C)에는, 내부에 이차 전지(913)를 내장한 상태를 도시하였다. 이차 전지(913)는 실시형태 4에 나타낸 이차 전지이다. 이차 전지(913)는 표시부(4005a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있고, 소형이며 경량이다.
- [0509] 도 36의 (A)는 로봇 청소기의 일례를 도시한 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 갖는다. 도시되지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는, 타이어, 흡입구 등이 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자율적으로 주행하고, 먼지(6310)를 검지하고, 하면에 제공된 흡입구로부터 먼지를 흡입할 수 있다.
- [0510] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하여, 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 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)를 로봇 청소기(6300)에 사용함으로써, 로봇 청소기(6300)를 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은 전자 기기로 할 수 있다.
- [0511] 도 36의 (B)는 로봇의 일례를 도시한 것이다. 도 36의 (B)에 도시된 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 갖는다.
- [0512] 마이크로폰(6402)은 사용자의 목소리 및 환경음 등을 검지하는 기능을 갖는다. 또한, 스피커(6404)는 음성을 발하는 기능을 갖는다. 로봇(6400)은 마이크로폰(6402) 및 스피커(6404)를 사용하여 사용자와 의사소통을 할 수 있다.
- [0513] 표시부(6405)는 각종 정보를 표시하는 기능을 갖는다. 로봇(6400)은 사용자가 원하는 정보를 표시부(6405)에 표시할 수 있다. 표시부(6405)에는 터치 패널을 탑재하여도 좋다. 또한, 표시부(6405)는 탈착 가능한 정보 단말기이어도 좋고, 로봇(6400)의 정위치에 설치함으로써 충전 및 데이터를 주고받을 수 있다.
- [0514] 상부 카메라(6403) 및 하부 카메라(6406)는 로봇(6400)의 주위를 촬상하는 기능을 갖는다. 또한, 장애물 센서(6407)는 이동 기구(6408)를 사용하여 로봇(6400)이 전진할 때의 진행 방향에서의 장애물의 유무를 검지할 수 있다. 로봇(6400)은 상부 카메라(6403), 하부 카메라(6406), 및 장애물 센서(6407)를 사용하여 주위의 환경을 인식함으로써 안전하게 이동할 수 있다.
- [0515] 로봇(6400)은 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 로봇(6400)에 사용함으로써, 로봇(6400)을 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은

전자 기기로 할 수 있다.

- [0516] 도 36의 (C)는 비행체의 일례를 도시한 것이다. 도 36의 (C)에 도시된 비행체(6500)는 프로펠러(6501), 카메라(6502), 및 이차 전지(6503) 등을 갖고, 자율적으로 비행하는 기능을 갖는다.
- [0517] 예를 들어 카메라(6502)로 촬영된 화상 데이터는 전자 부품(6504)에 기억된다. 전자 부품(6504)은 화상 데이터를 해석하여, 이동할 때의 장애물의 유무 등을 검지할 수 있다. 또한, 전자 부품(6504)에 의하여, 이차 전지(6503)의 충전 용량의 변화로부터 배터리 잔량을 추정할 수 있다. 비행체(6500)는 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6503)를 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 비행체(6500)에 사용함으로써, 비행체(6500)를 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은 전자 기기로 할 수 있다.
- [0518] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0519] (실시형태 7)
- [0520] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량에 탑재하는 예에 대하여 설명한다.
- [0521] 이차 전지를 차량에 탑재하면 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차를 실현할 수 있다.
- [0522] 도 37에서, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 차량을 예시하였다. 도 37의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는, 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태를 사용함으로써, 항속 거리가 긴 차량을 실현할 수 있다. 또한, 자동차(8400)는 이차 전지를 갖는다. 이차 전지로서는 자동차 내의 바닥 부분에, 도 22의 (C) 및 (D)에 도시된 이차 전지의 모듈을 배열하여 사용하면 좋다. 또한, 도 25에 도시된 이차 전지를 복수로 조합한 전지 팩을 자동차 내의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는, 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라, 전조등(8401) 및 실내등(도시하지 않았음) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0523] 또한, 이차 전지는 자동차(8400)가 갖는 속도계, 태코미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한, 이차 전지는 자동차(8400)가 갖는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0524] 도 37의 (B)에 도시된 자동차(8500)는, 자동차(8500)가 갖는 이차 전지에 플러그인 방식 및/또는 비접촉 급전 방식 등으로 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받음으로써 충전될 수 있다. 도 37의 (B)에는 지상 설치형 충전 장치(8021)로부터 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)에 케이블(8022)을 통하여 충전을 수행하는 상태를 도시하였다. 충전 시에는, 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 및 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술에 의하여, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환함으로써 수행될 수 있다.
- [0525] 또한, 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하고, 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로 및/또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써, 정차 시 뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 차량들 사이에서 전력을 송수신하여도 좋다. 또한, 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시 및 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 및/또는 자기장 공명 방식을 사용할 수 있다.
- [0526] 또한, 도 37의 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 이륜차의 일례를 도시한 것이다. 도 37의 (C)에 도시된 스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 갖는다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.
- [0527] 또한, 도 37의 (C)에 도시된 스쿠터(8600)는 좌석 아래의 수납 공간(8604)에 이차 전지(8602)를 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 좌석 아래의 수납 공간(8604)이 소형이어도 좌석 아래의 수납 공간(8604)에 수납될 수 있다. 이차 전지(8602)는 분리할 수 있고, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 옥내로 운반하고 충전하고, 주행하기 전에 수납하면 좋다.
- [0528] 본 발명의 일 형태에 의하여, 이차 전지의 사이클 특성을 양호하게 하고 이차 전지의 충방전 용량을 크게 할 수 있다. 따라서, 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있다. 이차 전지 자체를 소형 경량화할 수 있으면, 차량의

경량화에 기여하기 때문에, 항속 거리를 향상시킬 수 있다. 또한, 차량에 탑재한 이차 전지를 차량 이외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에, 상용 전원의 사용을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원의 사용을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화 탄소의 배출 삭감에 기여할 수 있다. 또한, 사이클 특성이 양호하면 이차 전지를 장기간에 걸쳐 사용할 수 있기 때문에, 코발트를 비롯한 희소 금속의 사용량을 줄일 수 있다.

[0529] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0530] (실시예 1)

[0531] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)과 비교예의 양극 활물질을 제작하고, 그 형상에 대하여 분석하였다.

[0532] <양극 활물질의 제작>

[0533] 도 13 및 도 14에 나타낸 제작 방법을 참조하면서 본 실시예에서 제작한 샘플에 대하여 설명한다.

[0534] 도 13의 단계 S14의 LiMO₂로서, 전이 금속 M으로서 코발트를 갖고, 첨가물을 특별히 갖지 않는 시판의 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, CELLSEED C-10N)을 준비하였다. 이에 단계 S21 내지 단계 S23, 단계 S41, 및 단계 S42와 마찬가지로, 고상법으로 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 혼합하였다. 코발트의 원자수를 100으로 하였을 때, 플루오린화 리튬의 분자량이 0.17, 플루오린화 마그네슘의 분자량이 0.5가 되도록 첨가하였다. 이를 혼합물(903)로 하였다.

[0535] 다음으로, 단계 S43과 마찬가지로 어닐링하였다. 알루미늄의 도가니에 혼합물을 약 1.2g 넣고, 뚜껑을 덮고 머플로에서 가열하였다. 산소 유량을 10L/min로 하였다. 어닐링 온도를 850℃로 하고, 60시간 수행하였다.

[0536] 이러한 식으로 제작한 양극 활물질을 샘플 1로 하였다.

[0537] 다음으로, 도 14의 단계 S14의 LiMO₂로서, 마찬가지로 CELLSEED C-10N을 준비하였다. 이에 단계 S21 내지 단계 S23, 단계 S31, 단계 S32, 단계 S41, 및 단계 S42와 마찬가지로, 고상법으로 플루오린화 리튬, 플루오린화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 및 수산화 니켈을 혼합하였다. 코발트의 원자수를 100으로 하였을 때, 플루오린화 리튬의 분자량이 0.33, 플루오린화 마그네슘의 분자량이 1.0, 니켈의 원자량이 0.5, 알루미늄의 원자량이 0.5가 되도록 첨가하였다. 이를 혼합물(903)로 하였다.

[0538] 다음으로, 단계 S43과 마찬가지로 어닐링하였다. 알루미늄의 각형 용기에 혼합물을 약 10g 넣고, 뚜껑을 덮고 머플로에서 가열하였다. 산소 유량을 10L/min로 하였다. 어닐링 온도를 850℃로 하고, 60시간 수행하였다.

[0539] 이러한 식으로 제작한 양극 활물질을 샘플 2로 하였다.

[0540] 또한, 전이 금속 M으로서 코발트를 갖고, 첨가물을 특별히 갖지 않는 코발트산 리튬으로서 CELLSEED C-10N을 사용하고, 이를 샘플 3(비교예)으로 하였다.

[0541] 샘플 1 내지 샘플 3의 제작 조건을 표 4에 나타낸다.

[0542] [표 4]

	전이 금속	첨가물 원소	어닐링
샘플 1	Co	Mg,F	850℃, 60h
샘플 2	Co, Ni	Mg, F, Al	850℃, 60h
샘플 3(비교예)	Co	-	-

[0543]

[0544] <SEM 이미지 취득>

[0545] 샘플 1 내지 샘플 3에 대하여 입자의 표면 SEM 이미지를 촬영하였다. 가속 전압은 5kV로, 관찰 방법은 입자와 배경의 콘트라스트가 높아지도록, 이차 전자(SE) 이미지와 고각도 반사 전자(HA-BSE) 이미지의 합성, 작동 거리(WD) 8mm로 촬영하였다. 다만 입자와 중첩되지 않고, 배율 5k로 하나의 시야 내에 들어가는 입자를 랜덤으로 선택하여 촬영하였다. 촬영된 입자의 개수를 샘플 1 및 샘플 2는 n=14로, 샘플 3(비교예)은 n=12로 하였다.

[0546] <화상 해석>

[0547] 촬영된 SEM 이미지에 대하여 화상 해석 소프트웨어 ImageJ를 사용하여 화상 해석을 수행하였다. 우선, 입자의 윤곽이 명료해지도록 휘도를 조정하고 나서, 2치화하여 입자의 형상을 취득하였다. 이 입자의 형상에 대하여 면적, 진원도(Circularity), 면적 포락도(Solidity), 프랙탈 차원(D_{boxcount})을 ImageJ의 분석 기능을 사용하여 산출하였다. 표 5에 면적을, 표 6에 진원도를, 표 7에 면적 포락도를, 표 8에 프랙탈 차원의 대표값을 나타낸다. 표 5 내지 표 8에서, count는 촬영된 입자의 n수를, mean는 평균을, std는 표준 편차를, min은 최솟값을, 25%는 제 1 사분위의 수를, 50%(median)는 중앙값을, 75%는 제 3 사분위의 수를, max는 최댓값을 나타낸다.

[0548] [표 5]

Area[um ²] : 면적								
	count	mean	std	min	25%	50% (median)	75%	max
샘플 1	14	157.316	62.426	56.192	119.198	155.853	195.887	253.866
샘플 2	14	116.293	66.262	22.282	85.612	103.105	133.383	282.291
샘플 3 (비교예)	12	171.783	55.955	99.380	151.833	157.113	177.499	295.619

[0549]

[0550] [표 6]

Circularity : 진원도								
	count	mean	std	min	25%	50% (median)	75%	max
샘플 1	14	0.741	0.078	0.538	0.738	0.761	0.787	0.831
샘플 2	14	0.759	0.065	0.632	0.716	0.781	0.803	0.855
샘플 3 (비교예)	12	0.708	0.078	0.552	0.673	0.696	0.770	0.828

[0551]

[0552] [표 7]

Solidity : 불록도								
	count	mean	std	min	25%	50% (median)	75%	max
샘플 1	14	0.964	0.019	0.915	0.956	0.971	0.974	0.984
샘플 2	14	0.963	0.029	0.891	0.966	0.972	0.977	0.988
샘플 3 (비교예)	12	0.947	0.041	0.841	0.935	0.959	0.976	0.984

[0553]

[0554] [표 8]

D_boxcount : 프랙탈 차원								
	count	mean	std	min	25%	50% (median)	75%	max
샘플 1	14	1.140	0.016	1.118	1.126	1.141	1.150	1.169
샘플 2	14	1.138	0.013	1.105	1.131	1.139	1.147	1.156
샘플 3 (비교예)	12	1.145	0.012	1.124	1.139	1.144	1.149	1.169

[0555]

[0556] 또한, 도 38의 (A)에 진원도를, 도 38의 (B)에 면적 포락도를, 도 38의 (C)에 프랙탈 차원의 상자 수염 그림을 나타내었다. 상자 수염 그림은 Jupyter Notebook에서, Python의 라이브러리 중 하나인 seaborn를 사용하여 묘화하였다. 상자 수염 그림은 사분위 범위(IQR)=75퍼센타일(제 3 사분위의 수)-25퍼센타일(제 1 사분위의 수)을 상자로서 그리고, 중앙값에 선을 긋고 있다. 본 실시예에서는, '제 1 사분위의 수-1.5×IQR'를 수염의 하한으로, '제 3 사분위의 수+1.5×IQR'를 수염의 상한으로 하고, 수염의 하단보다 작은 값 및 수염의 상단보다 큰 값

을 '이상치'로서 점으로 나타내었다.

- [0557] 도 38의 (A) 및 표 6에 나타난 바와 같이, 진원도(Circularity)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질인 샘플 1 및 샘플 2 모두에서 중앙값이 0.7 이상이였다. 한편으로, 비교예의 샘플 3에서는 중앙값이 0.696이고, 0.7을 밑돌았다.
- [0558] 도 38의 (B) 및 표 7에 나타난 바와 같이, 면적 포락도(Solidity)는 샘플 1 및 샘플 2 모두에서 중앙값이 0.96 이상이였다. 한편으로, 비교예의 샘플 3에서는 중앙값이 0.959이고, 0.96을 밑돌았다. 또한, 샘플 1 및 샘플 2는 분포가 좁은 경향이 있고, 제 1 사분위와 제 3 사분위의 차이는 0.018 및 0.011이였다. 한편으로, 샘플 3은 분포가 넓고, 제 1 사분위와 제 3 사분위의 차이는 0.041이였다.
- [0559] 도 38의 (C) 및 표 8에 나타난 바와 같이, 프랙탈 차원(D_{boxcount})은 샘플 1 및 샘플 2 모두에서 중앙값이 1.143 이하이였다. 한편으로, 비교예의 샘플 3에서는 중앙값이 1.144이였다.
- [0560] <충방전 특성 및 사이클 특성>
- [0561] 샘플 1 내지 샘플 3의 양극 활물질을 사용하여 이차 전지를 제작하고, 충방전 특성 및 사이클 특성을 평가하였다. 우선, 샘플 1 내지 샘플 3의 양극 활물질, AB, 및 PVDF를, 양극 활물질:AB:PVDF=95:3:2(중량비)로 혼합하여 슬러리를 제작하고, 상기 슬러리를 알루미늄의 집전체에 코팅하였다. 슬러리의 용매로서 NMP를 사용하였다.
- [0562] 집전체에 슬러리를 코팅한 후, 용매를 휘발시켰다. 그 후, 210kN/m로 가압한 후, 1467kN/m로 더 가압하였다. 상술한 공정에 의하여 양극을 얻었다. 양극의 담지량은 약 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하였다.
- [0563] 제작한 양극을 사용하여, CR2032형(직경 20mm, 높이 3.2mm)의 코인형 전지 셀을 제작하였다.
- [0564] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.
- [0565] 전해액이 갖는 전해질에는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF_6)을 사용하고, 전해액에는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합된 것에, 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt% 첨가한 것을 사용하였다.
- [0566] 세퍼레이터에는 두께 $25\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0567] 양극 캔 및 음극 캔에는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용하였다.
- [0568] 도 39의 (A) 내지 도 41의 (C)에 첫 번째 충방전 곡선(1st cycle)과 50번째 충방전 곡선(50th cycle)을 나타내었다. 도 39의 (A) 내지 (C)는 25°C에서 측정된 결과이다. 도 40의 (A) 내지 (C)는 45°C에서 측정된 결과이다. 도 41의 (A) 내지 (C)는 50°C에서 측정된 결과이다. 도 39 내지 도 41에서 A는 샘플 1, B는 샘플 2, C는 샘플 3의 결과이다.
- [0569] 충전은 CC/CV(0.5C, 4.6V, 0.05Ccut)로, 방전은 CC(0.5C, 2.5Vcut)로 하고, 충전하거나 방전할 때마다 10분간 휴지 시간을 두었다. 또한, 본 실시예 등에서 1C는 200mA/g으로 하였다.
- [0570] 도 39의 (A) 및 (B)에 나타난 바와 같이, 4.6V로 고전압으로의 충전에도 불구하고, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질인 샘플 1 및 샘플 2는 50사이클을 거처도 매우 양호한 사이클 특성을 나타내었다. 특히, 니켈 및 알루미늄을 갖는 샘플 2에서는, 첫 번째 방전 용량보다 50사이클 후의 방전 용량이 커졌다.
- [0571] 25°C의 측정에서, 샘플 1의 첫 번째 방전 용량은 220mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 214mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 97.3%이였다. 샘플 2의 첫 번째 방전 용량은 209mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 213mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 102%이였다.
- [0572] 한편으로, 도 39의 (C)에 나타난 바와 같이, 표면이 충분히 매끄럽지 않은 샘플 3은 충방전 특성의 열화가 진행되고, 첫 번째 방전 용량은 219mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 101mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 46.1%이였다.
- [0573] 또한, 도 40의 (A) 및 (B)에 나타난 바와 같이, 45°C로 실온보다 높은 온도 조건임에도 불구하고, 샘플 1 및 샘플 2는 50사이클을 거처도 양호한 충방전 특성을 나타내었다. 샘플 2는 특히 양호한 특성이였다.
- [0574] 45°C의 측정에서, 샘플 1의 첫 번째 방전 용량은 228mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 183mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 80.7%이였다. 샘플 2의 첫 번째 방전 용량은 219mAh/g이고, 50번째 방전 용량은

204mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 92.7%이었다.

[0575] 한편으로, 도 40의 (C)에 나타난 바와 같이, 샘플 3은 충방전 특성의 열화가 진행되고, 첫 번째 방전 용량은 202mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 117mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 57.9%이었다.

[0576] 도 41의 (A) 및 (B)에 나타난 바와 같이, 50℃로 실온보다 훨씬 높은 온도 조건임에도 불구하고, 샘플 1 및 샘플 2는 50사이클을 거처도 양호한 충방전 특성을 나타내었다. 샘플 2는 특히 양호한 특성이었다.

[0577] 50℃의 측정에서, 샘플 1의 첫 번째 방전 용량은 233mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 161mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 69%이었다. 샘플 2의 첫 번째 방전 용량은 223mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 191mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 86%이었다.

[0578] 한편으로, 도 41의 (C)에 나타난 바와 같이, 샘플 3은 충방전 특성의 열화가 진행되고, 첫 번째 방전 용량은 211mAh/g이고, 50번째 방전 용량은 112mAh/g이고, 50사이클 후의 방전 용량 유지율은 53%이었다.

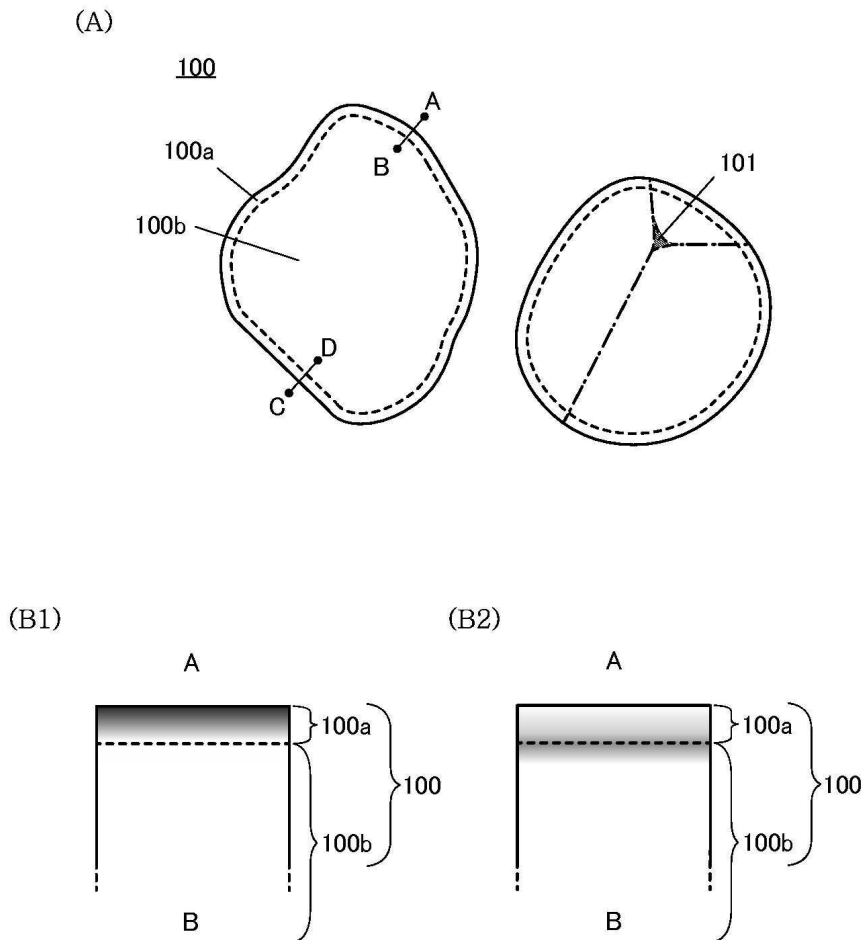
[0579] 이와 같이, 특별히 불순물 원소 등을 갖지 않는 코발트산 리튬에 첨가물을 혼합하고 가열함으로써, 표면이 매끄럽고 사이클 특성이 우수한 양극 활물질을 제작할 수 있는 것이 시사되었다.

부호의 설명

[0580] 90: 진공 영역, 99: 비교예의 양극 활물질, 100: 양극 활물질, 100a: 표층부, 100b: 내부, 101: 결정립계, 102: 크랙, 103: 요철

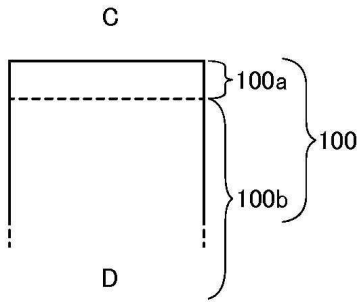
도면

도면1

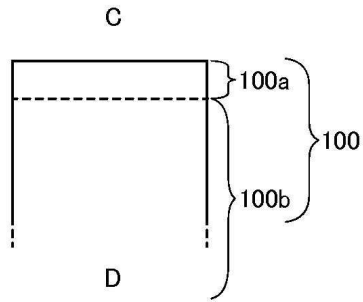


도면2

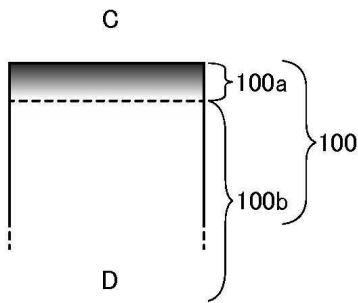
(A1)



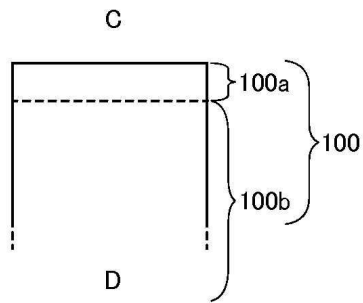
(A2)



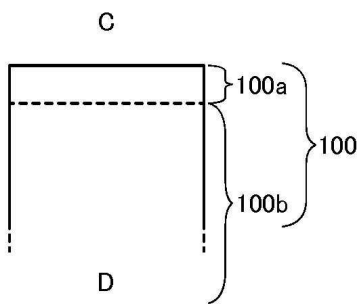
(B1)



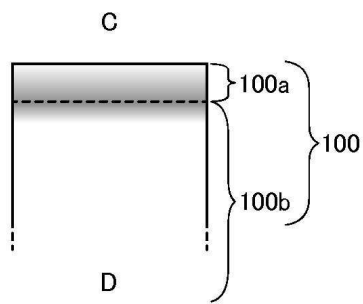
(B2)



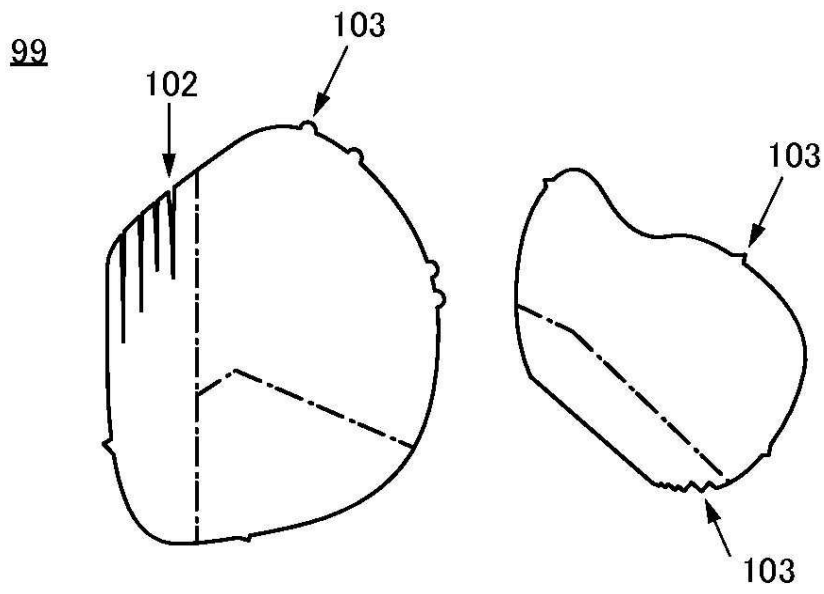
(C1)



(C2)

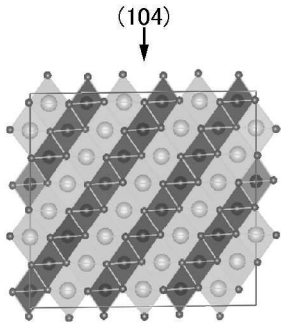


도면3

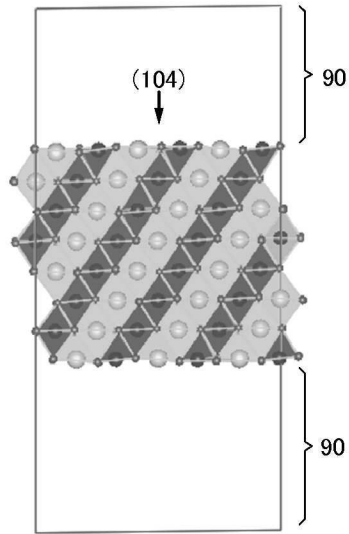


도면4

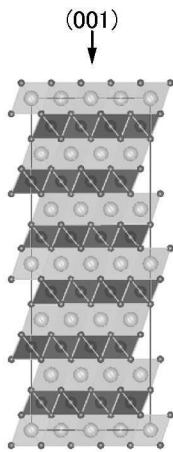
(A1)



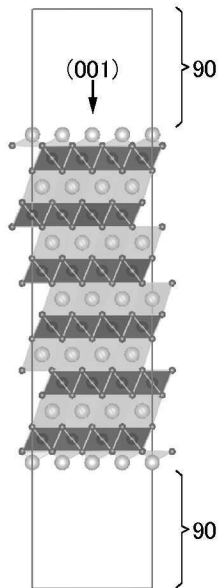
(A2)



(B1)

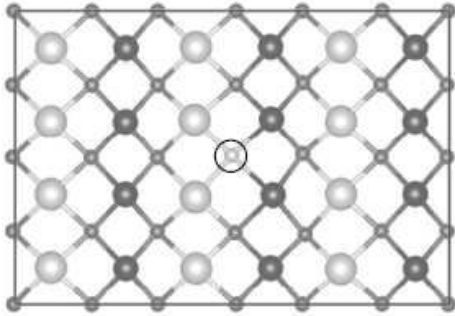


(B2)

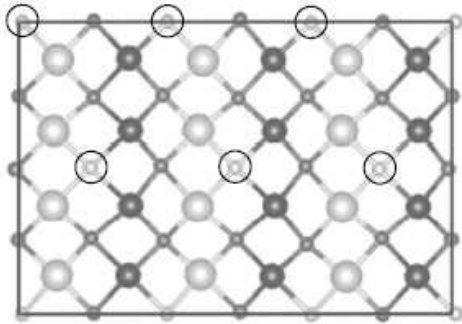


도면5

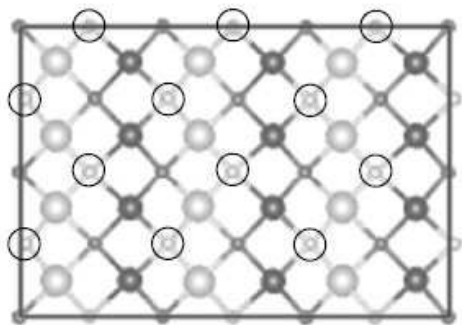
(A)



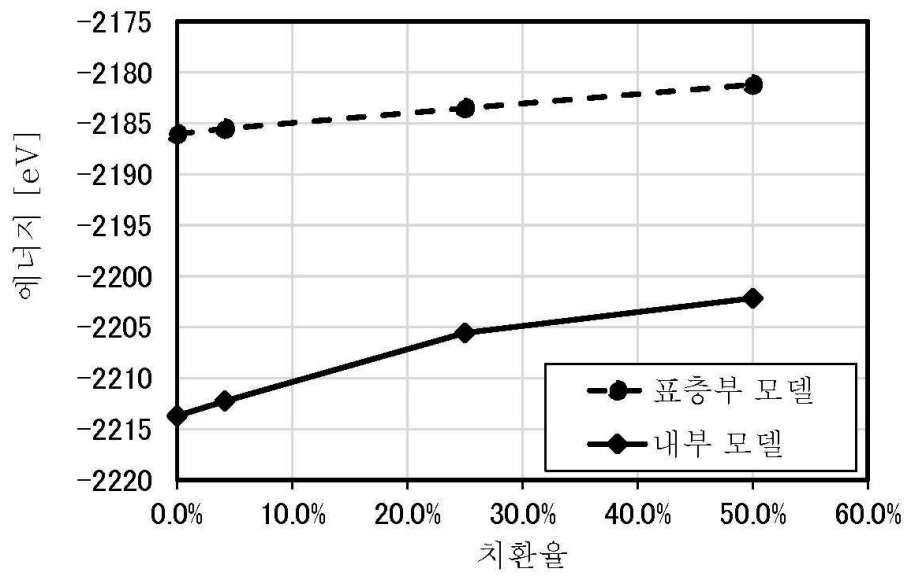
(B)



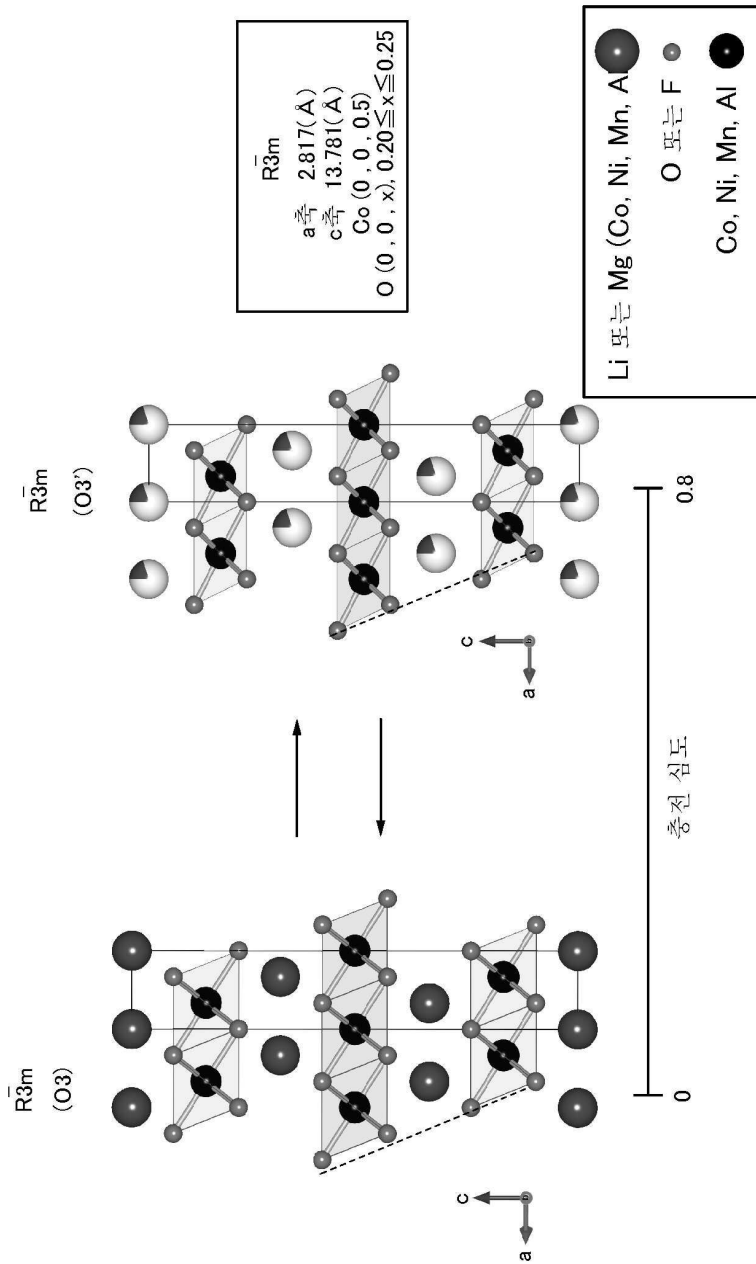
(C)



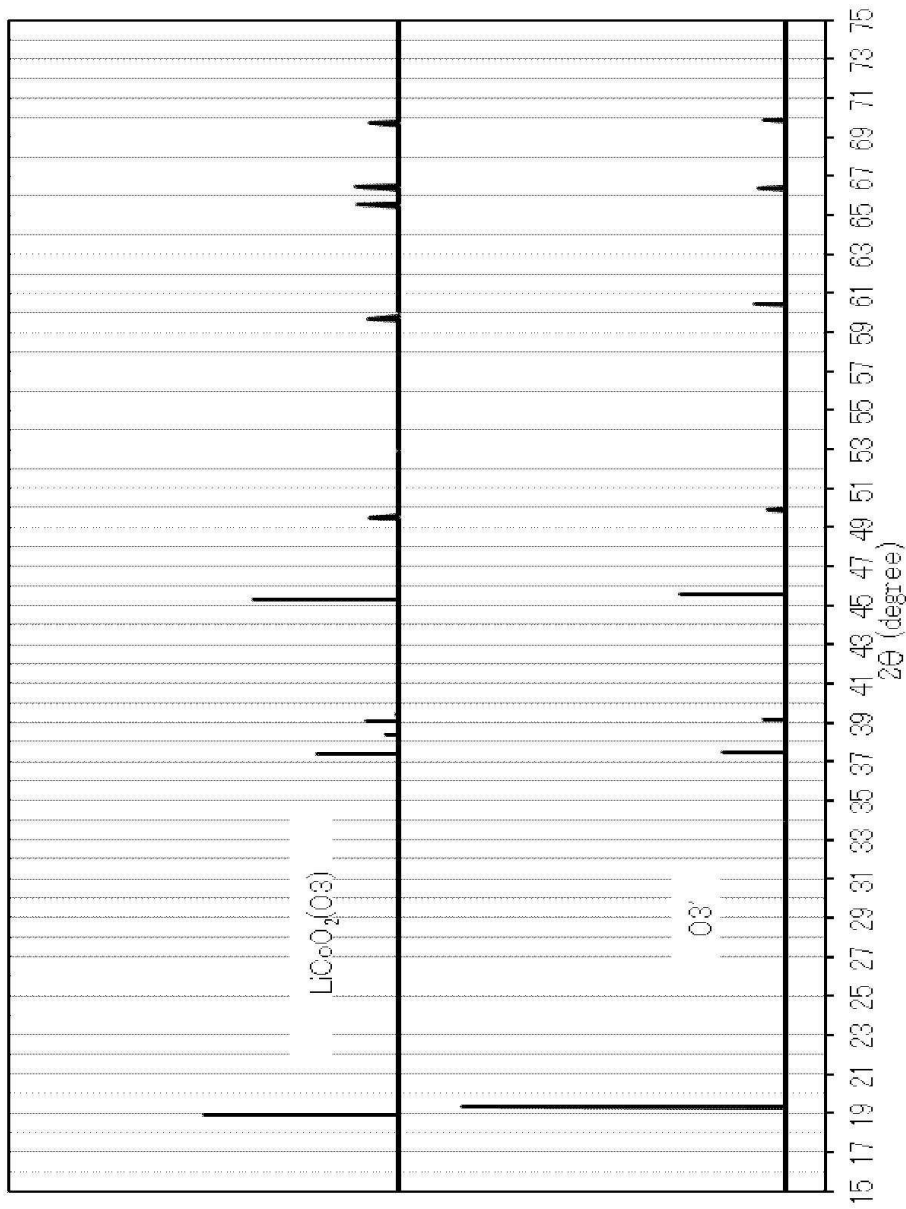
도면6



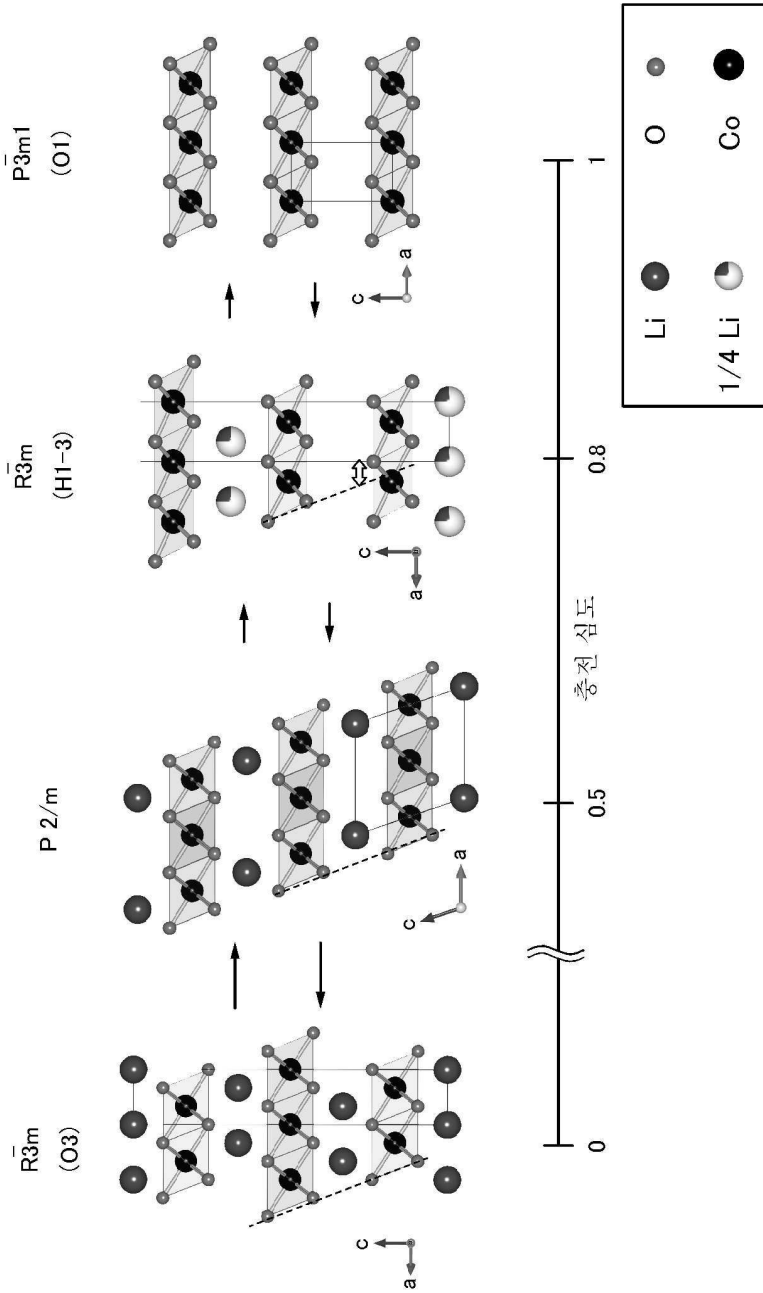
도면7



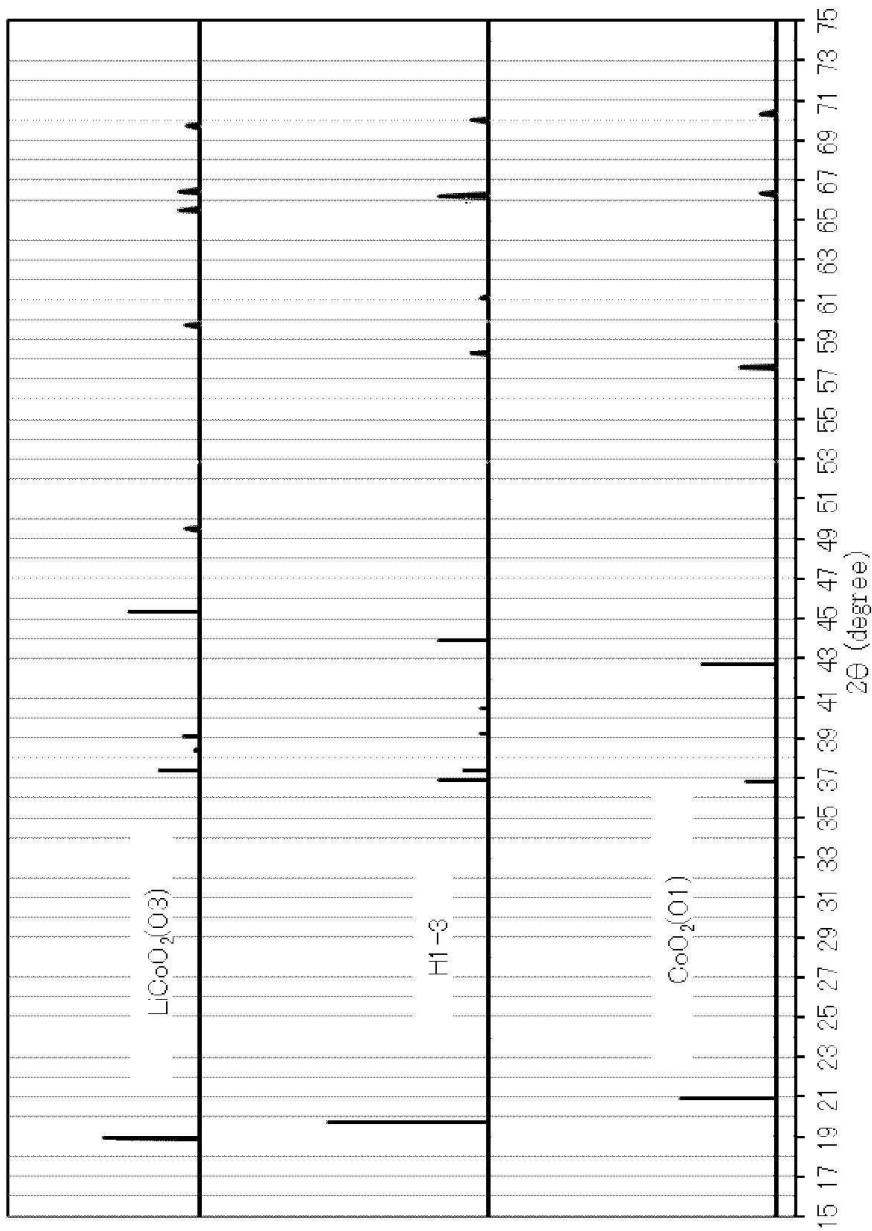
도면8



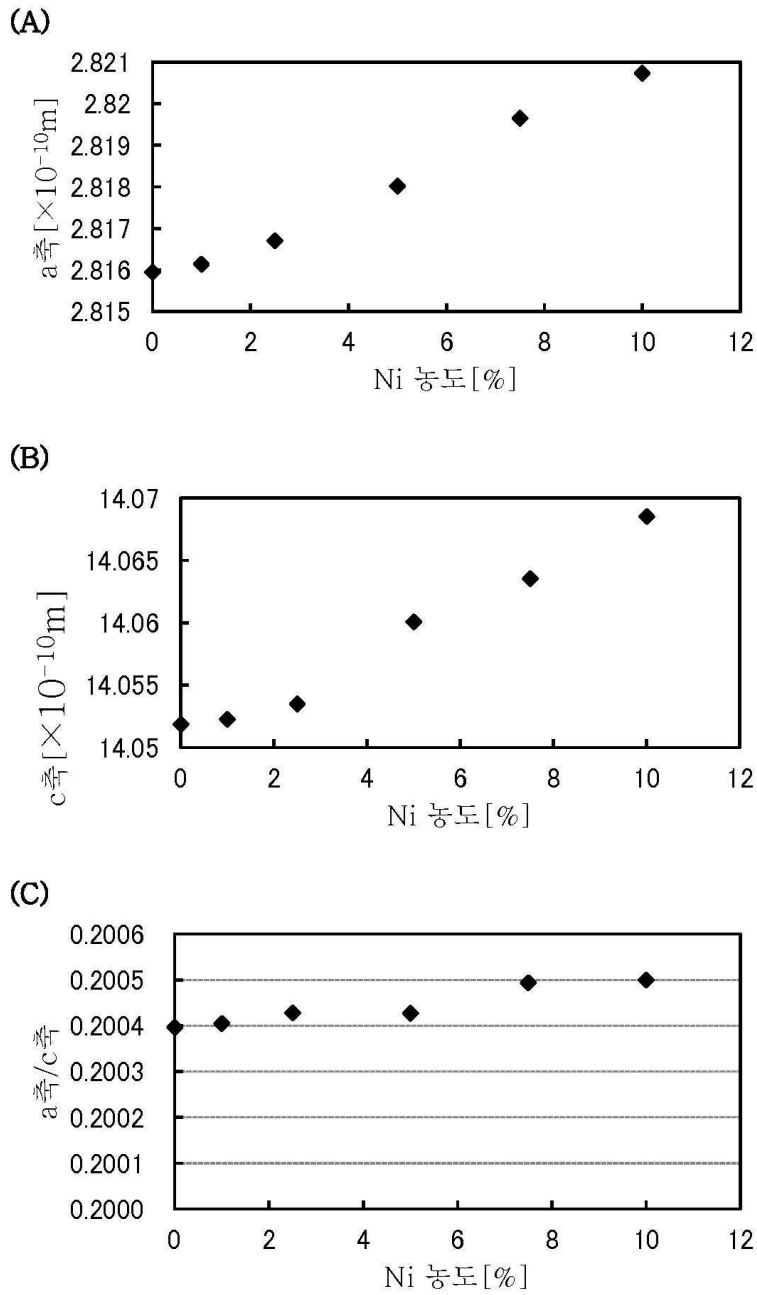
도면9



도면10

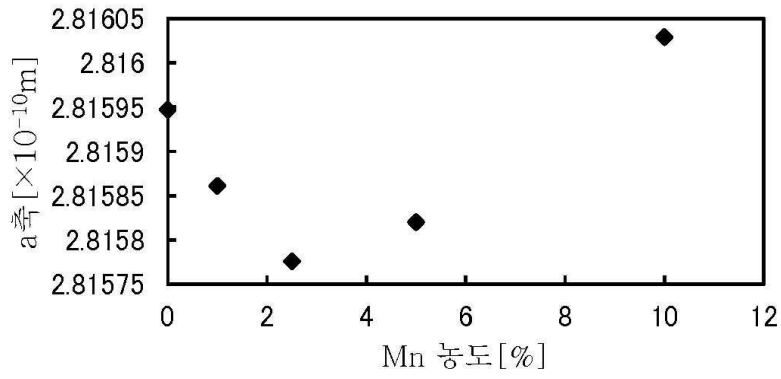


도면11

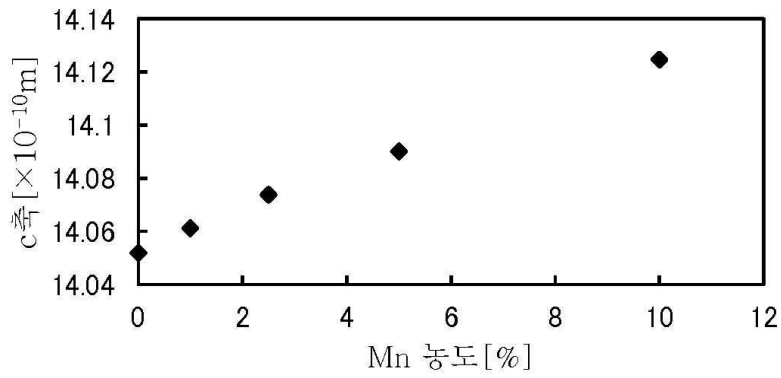


도면12

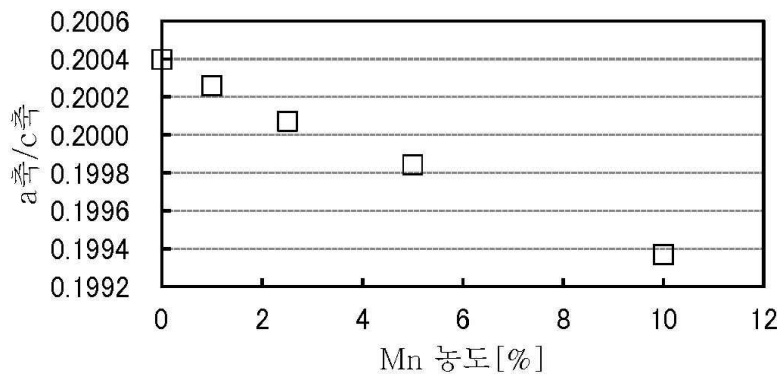
(A)



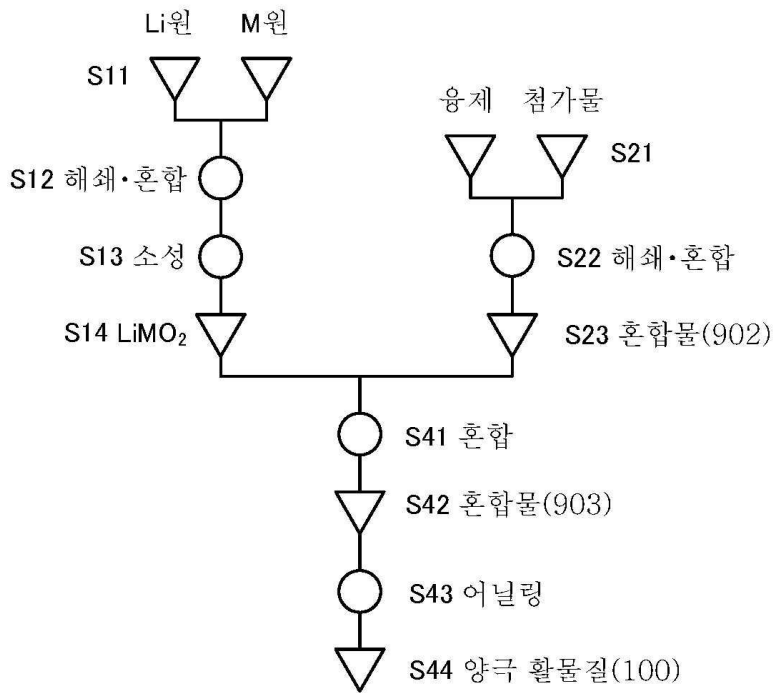
(B)



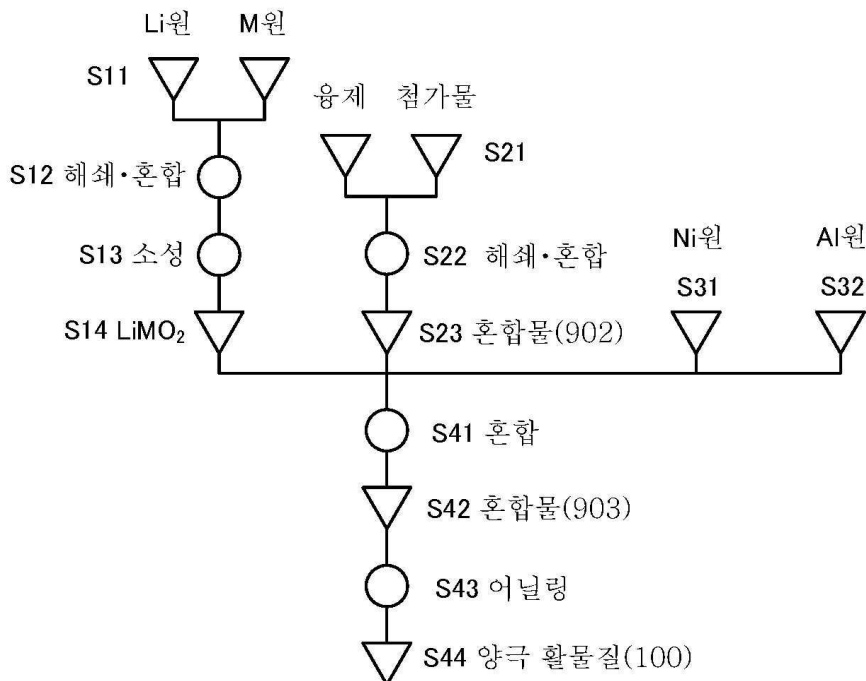
(C)



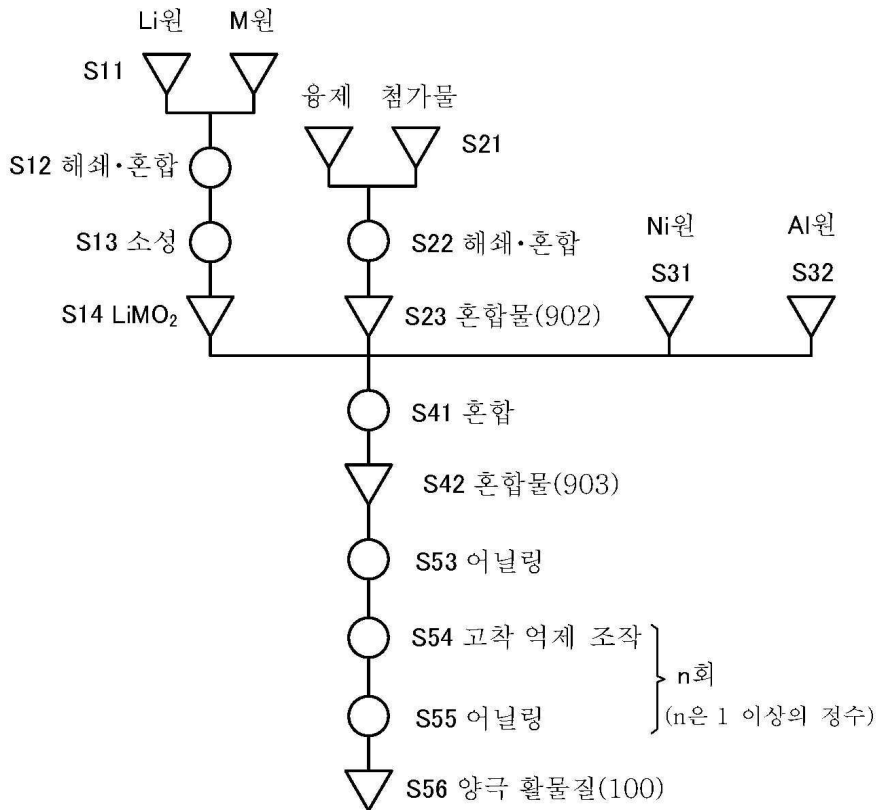
도면13



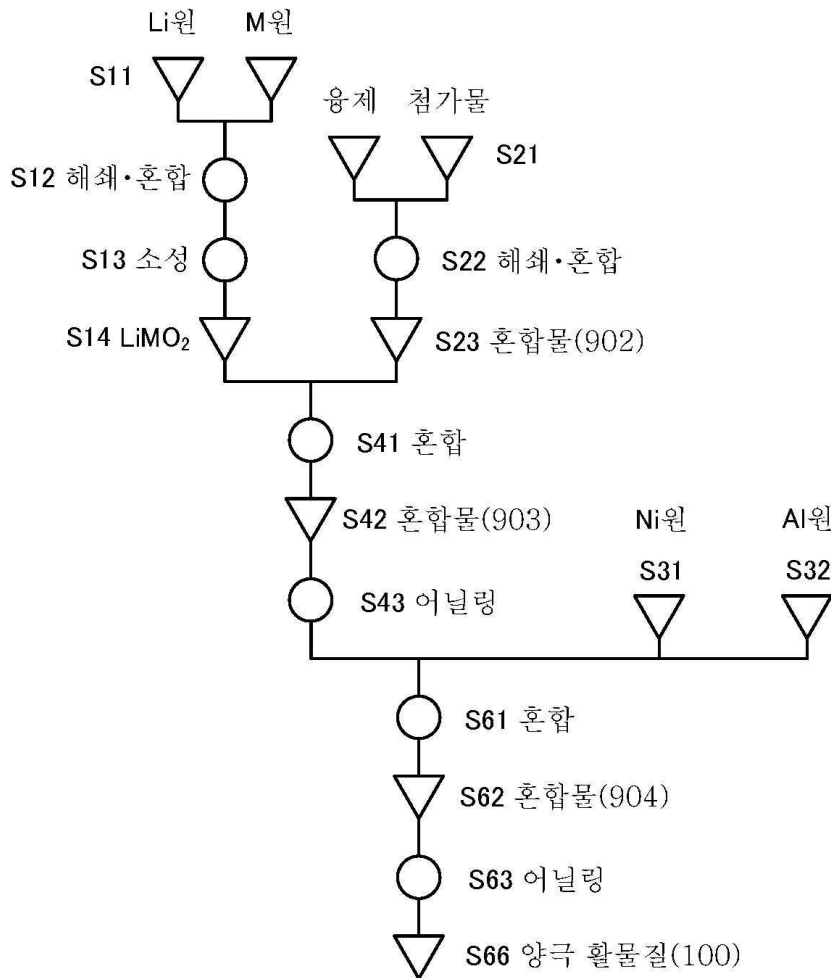
도면14



도면15



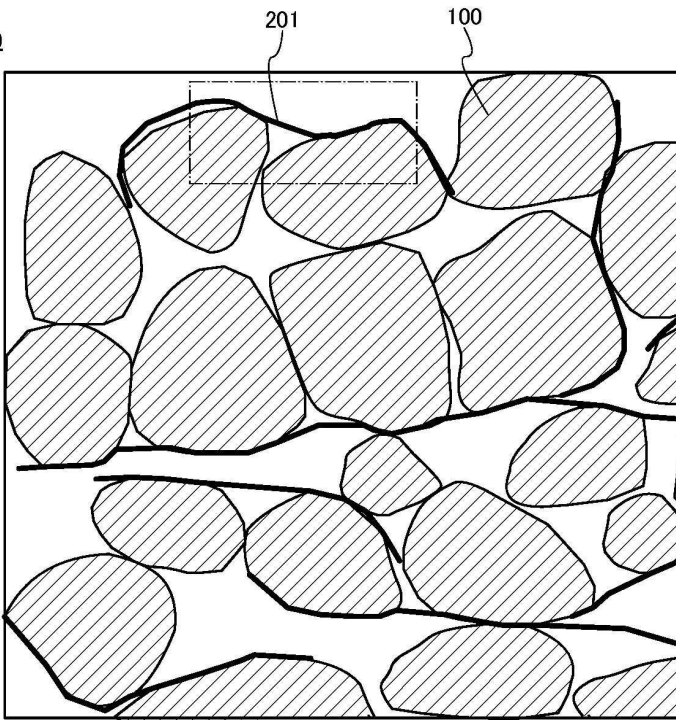
도면16



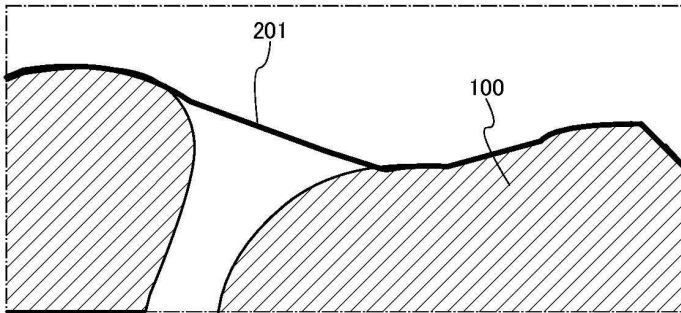
도면17

(A)

200

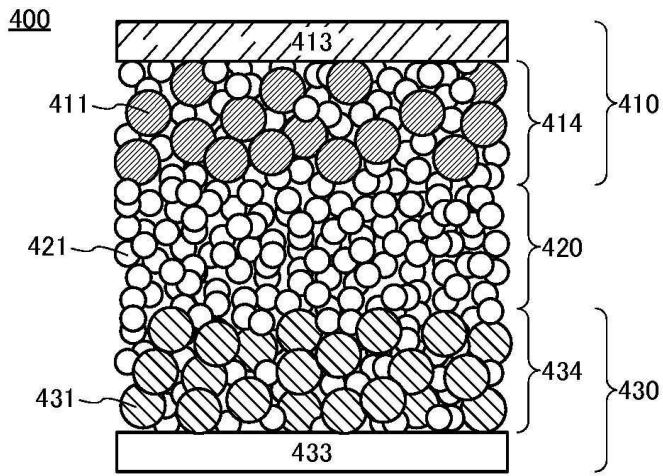


(B)

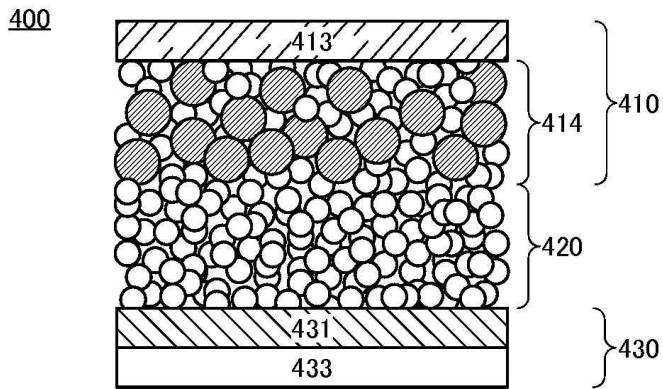


도면18

(A)

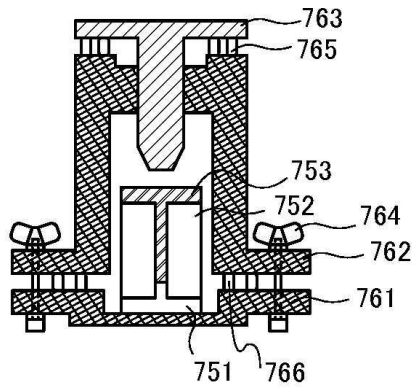


(B)

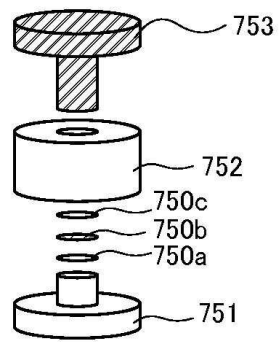


도면19

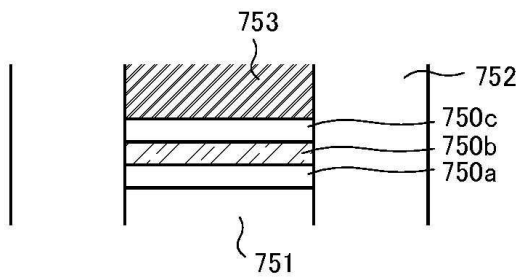
(A)



(B)

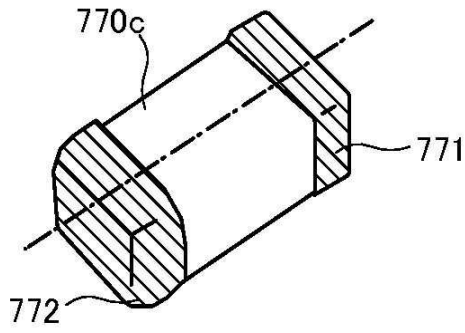


(C)

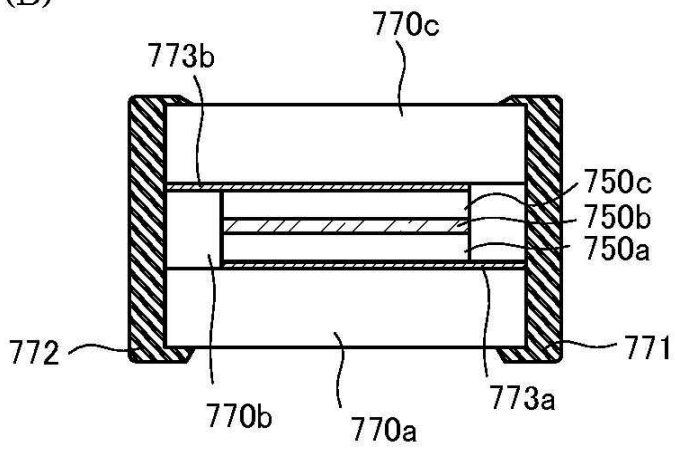


도면20

(A)

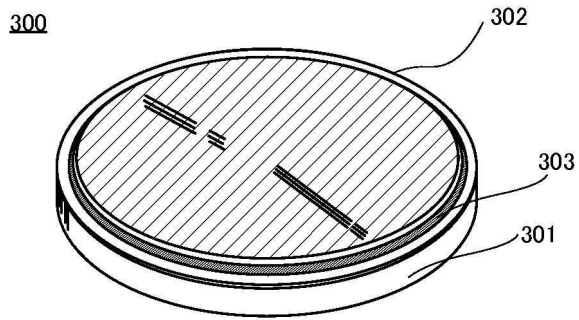


(B)

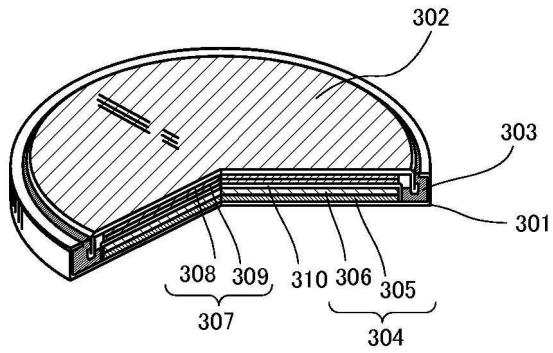


도면21

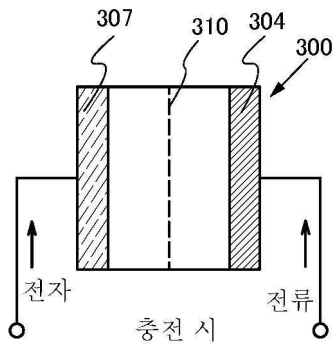
(A)



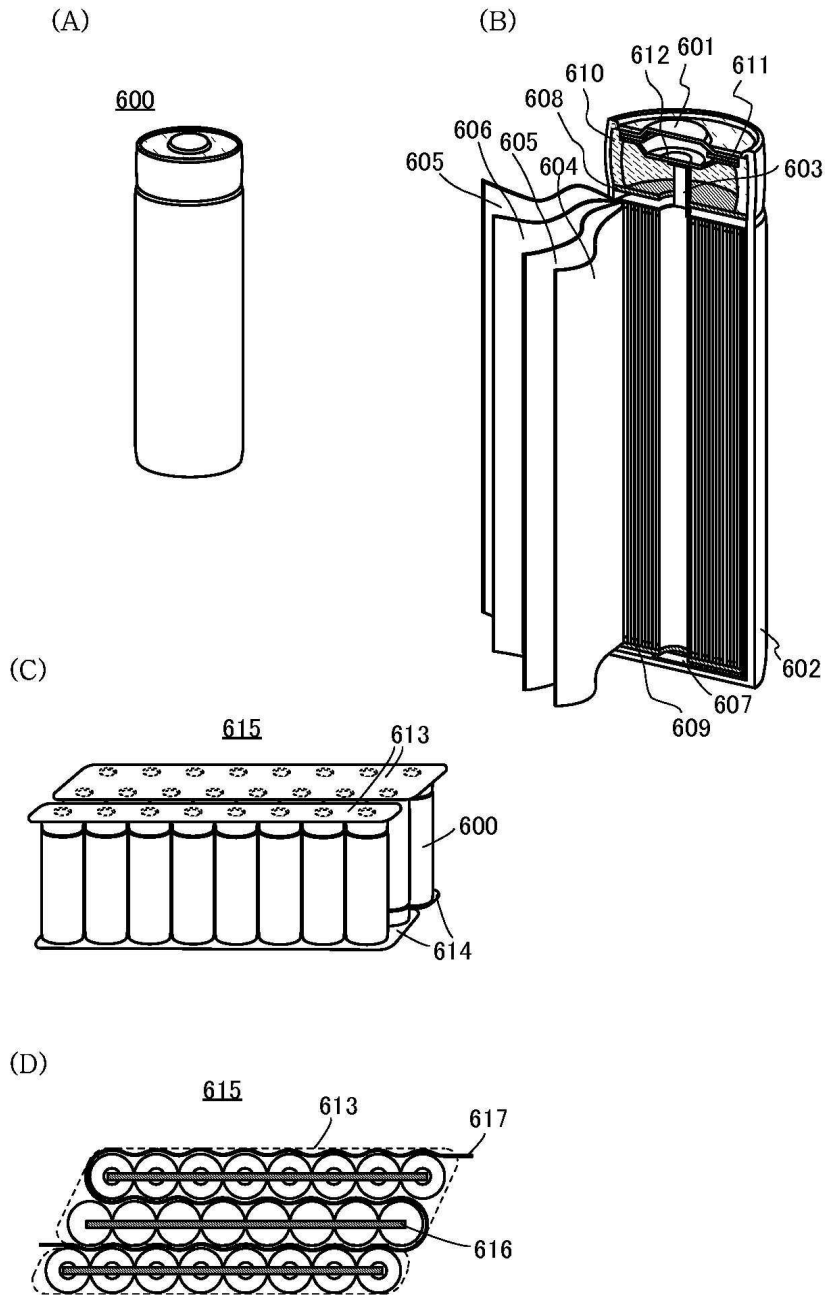
(B)



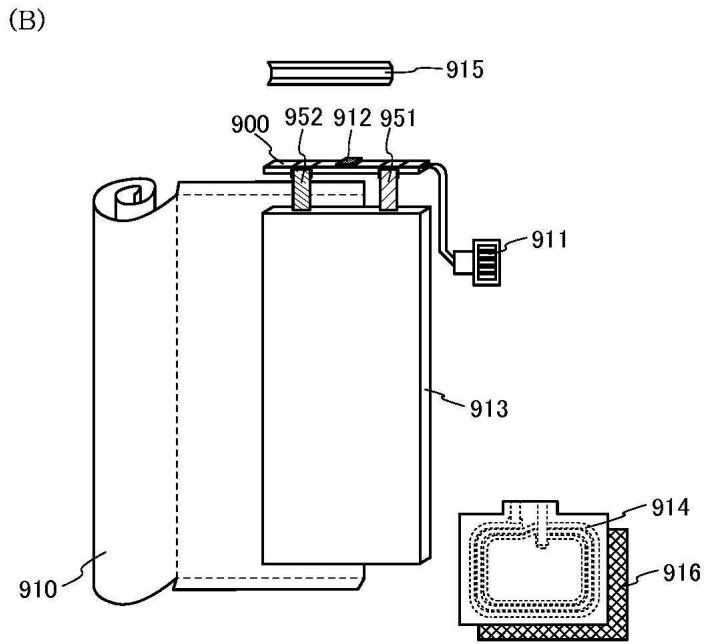
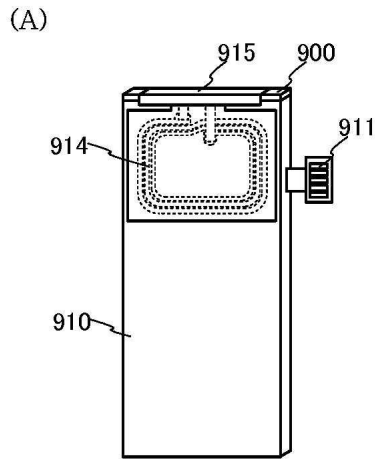
(C)



도면22

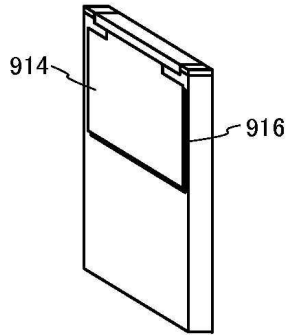


도면23

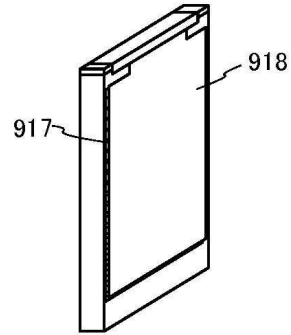


도면24

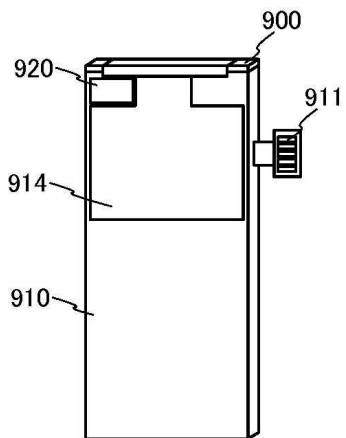
(A)



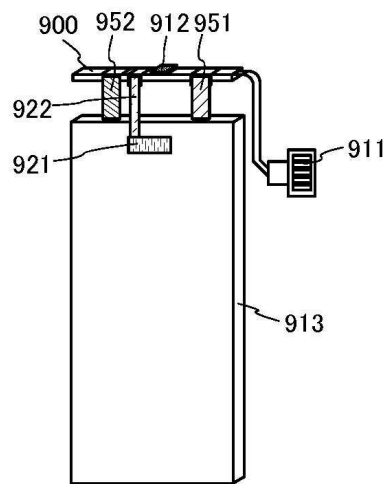
(B)



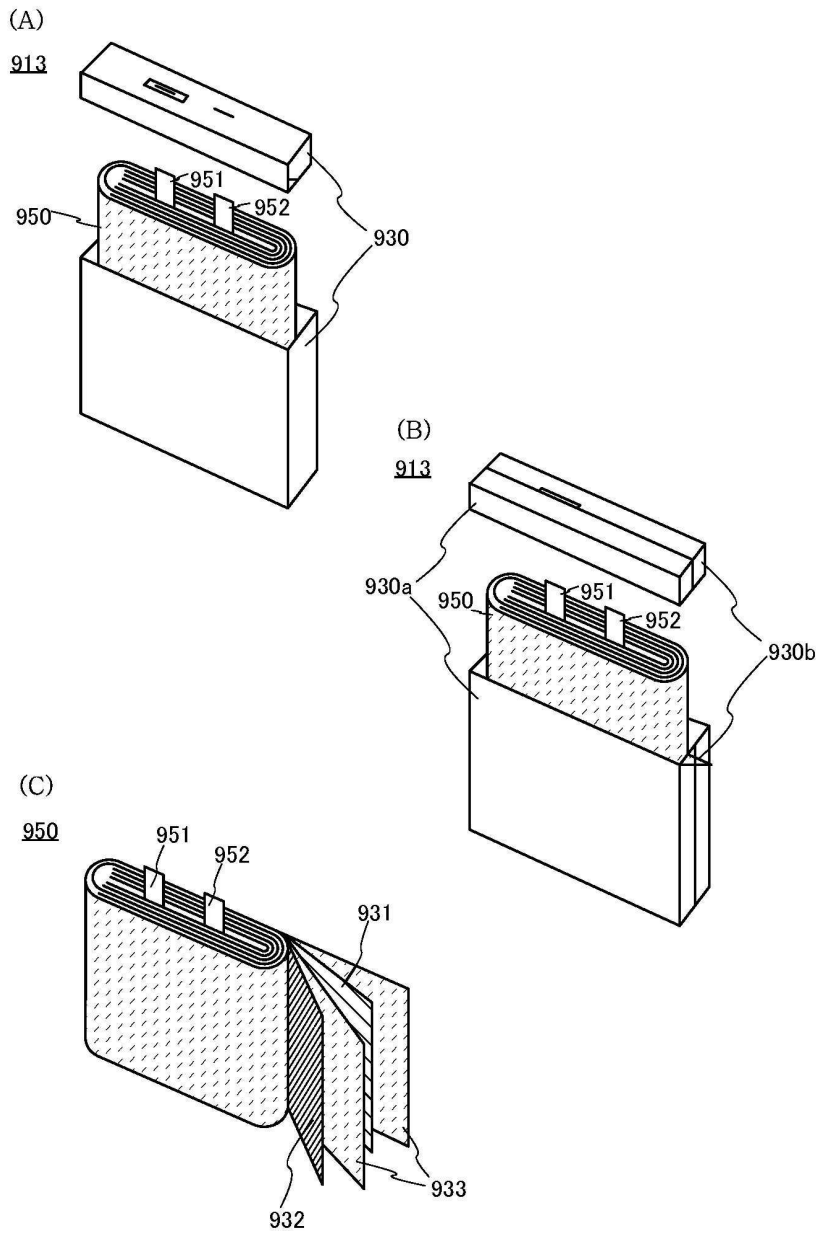
(C)



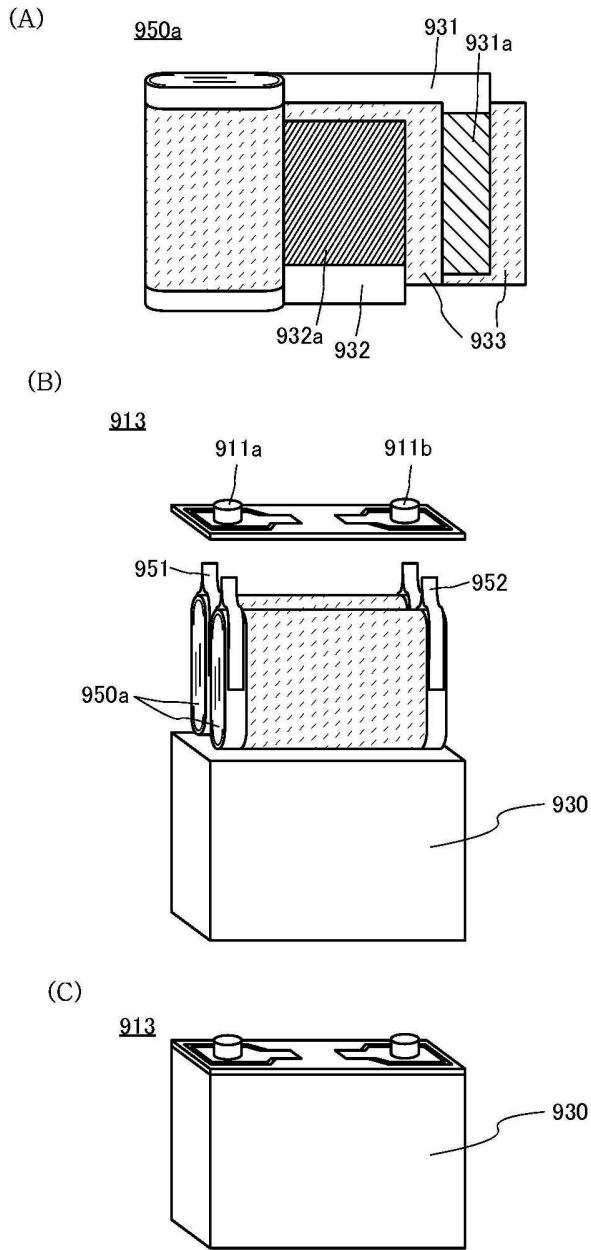
(D)



도면25

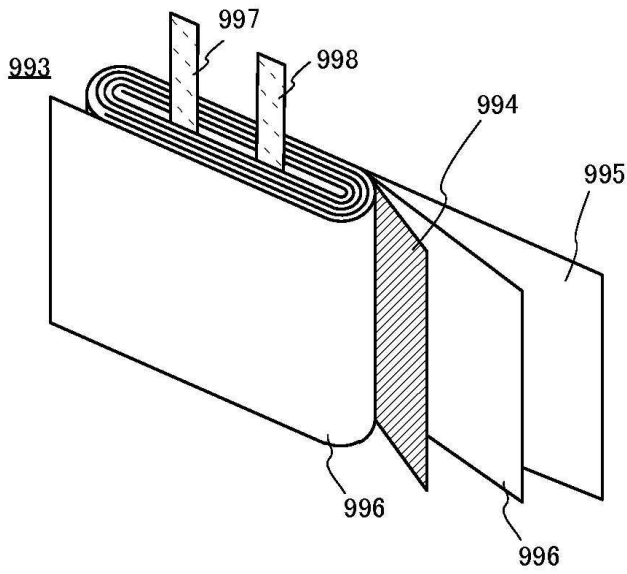


도면26

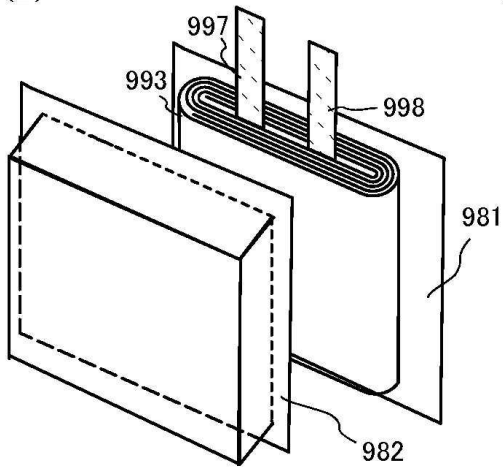


도면27

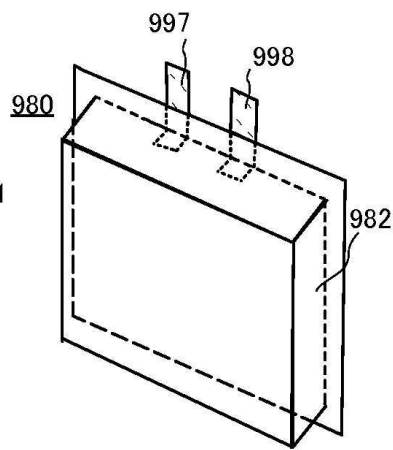
(A)



(B)

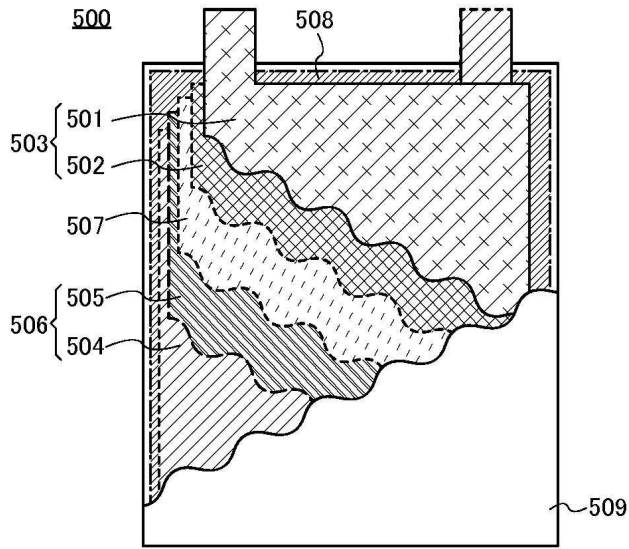


(C)

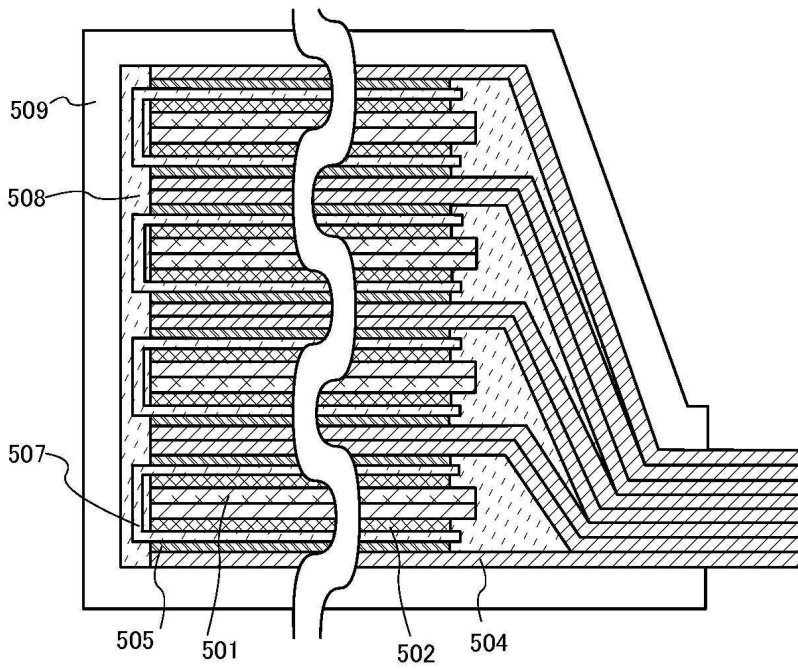


도면28

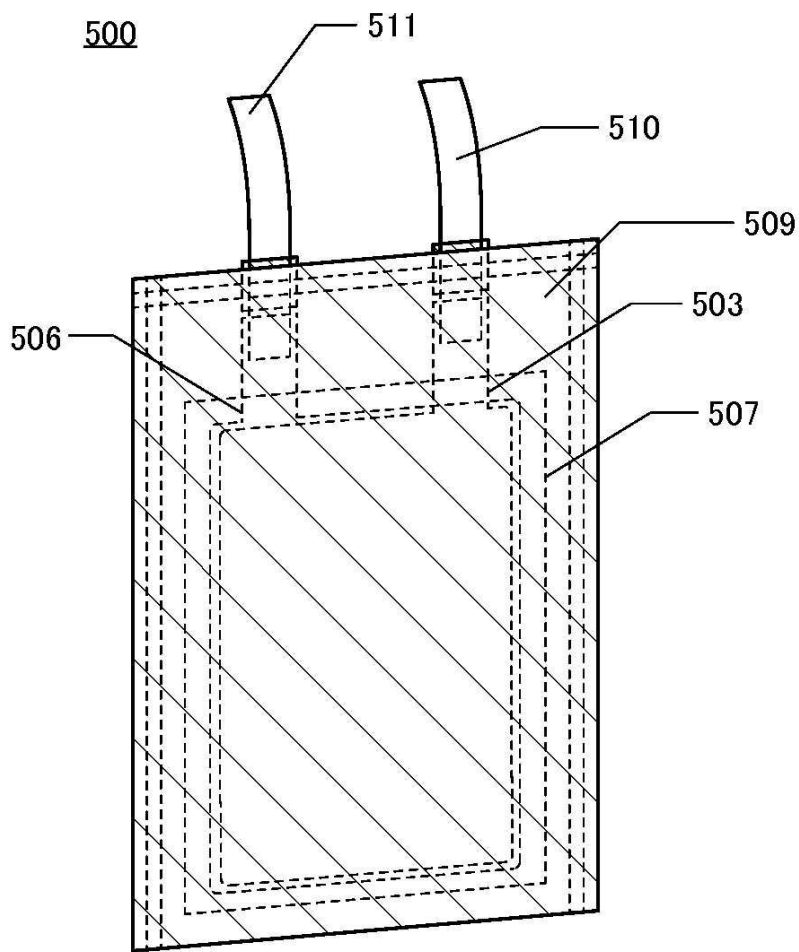
(A)



(B)

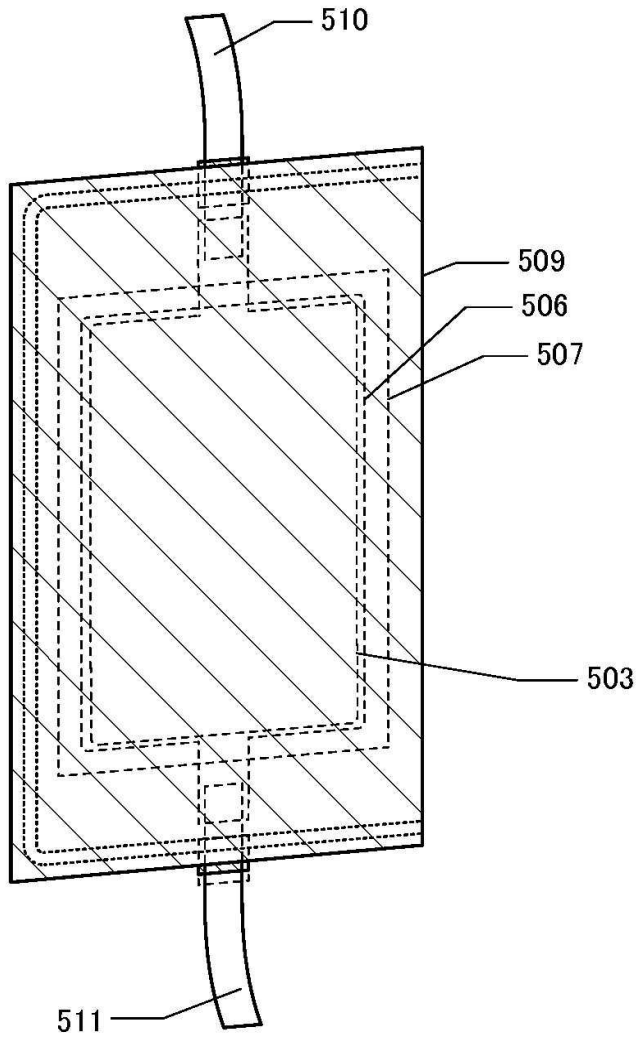


도면29

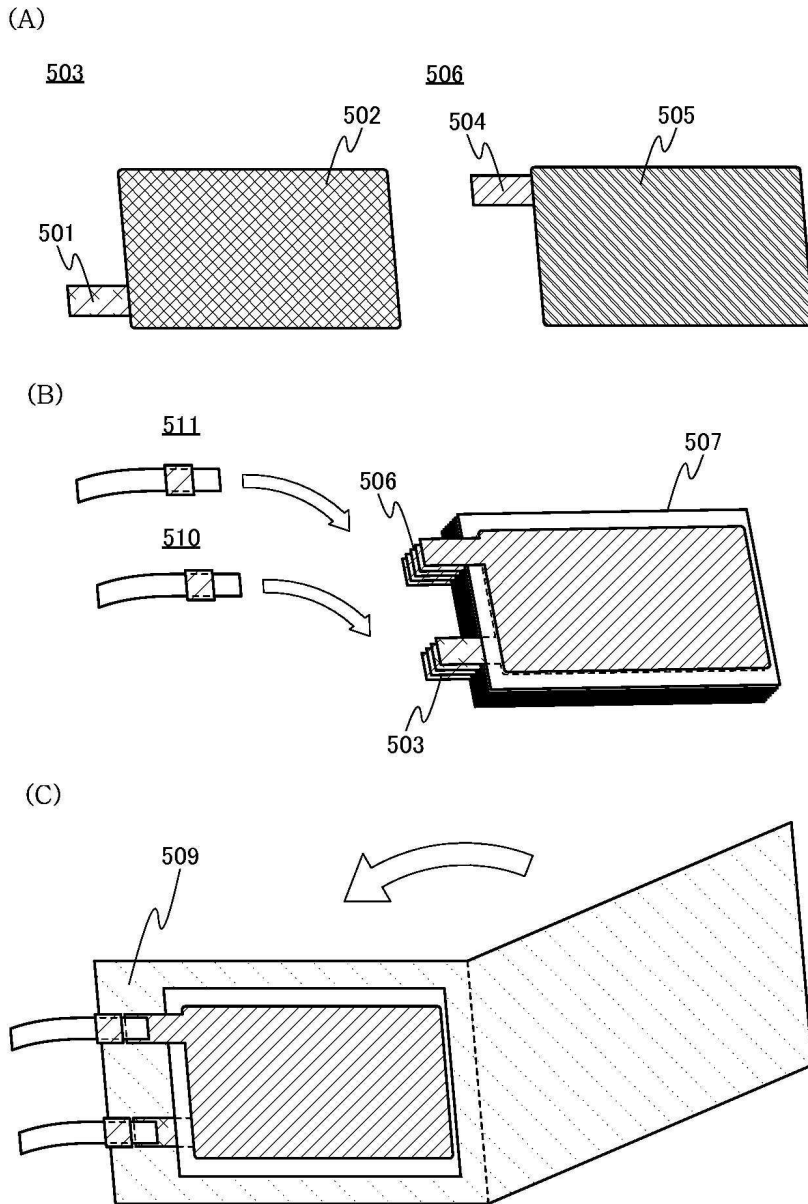


도면30

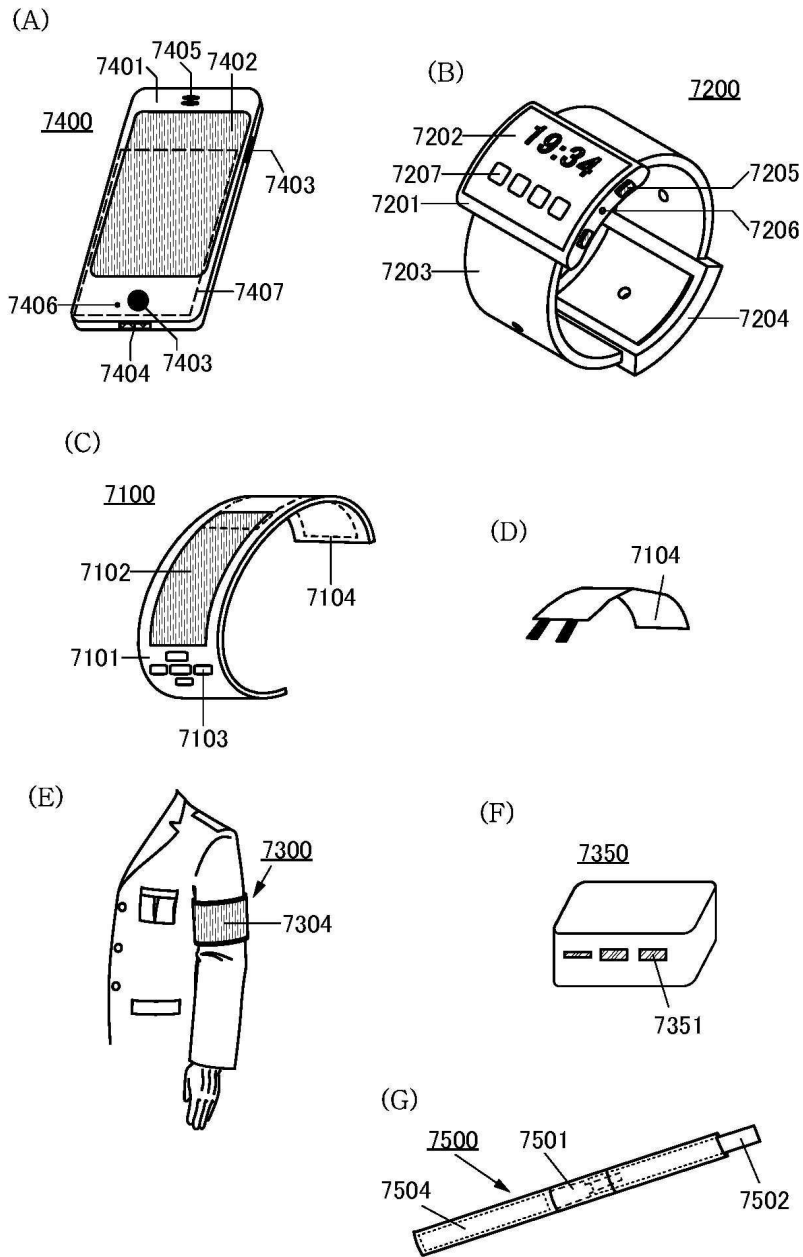
500



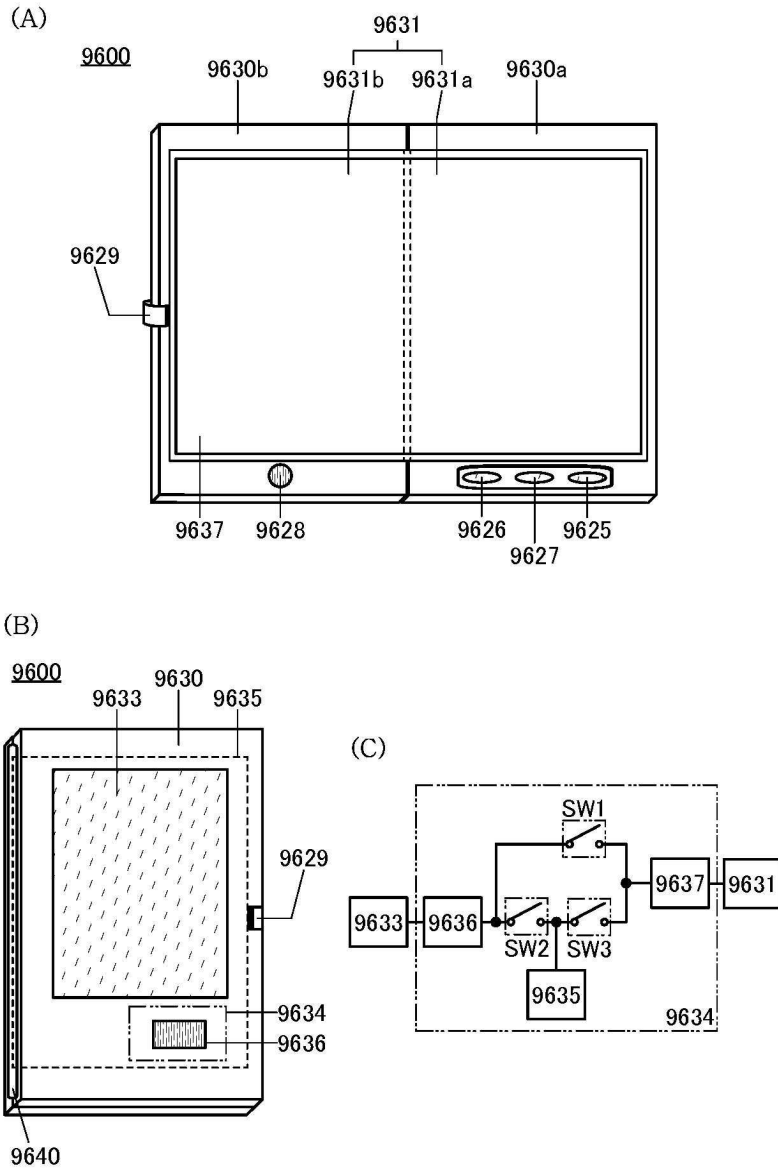
도면31



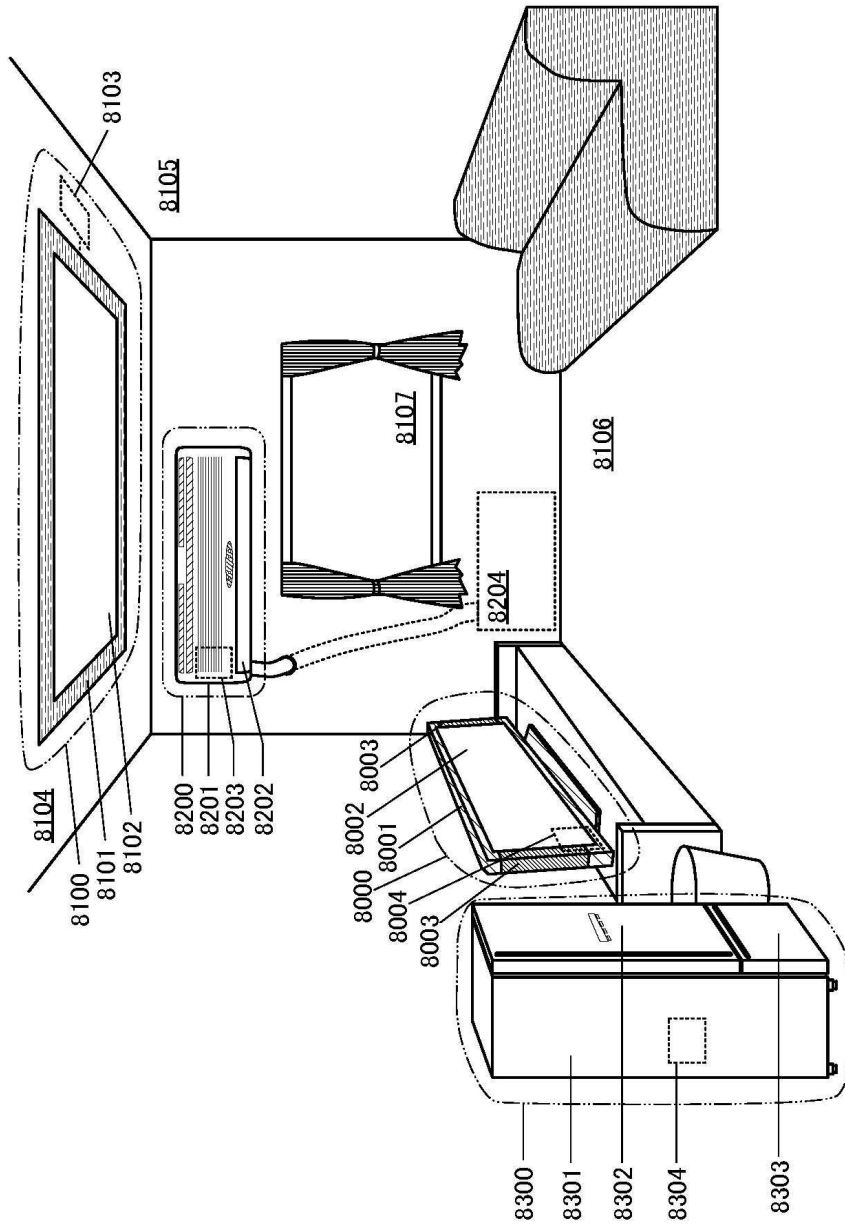
도면32



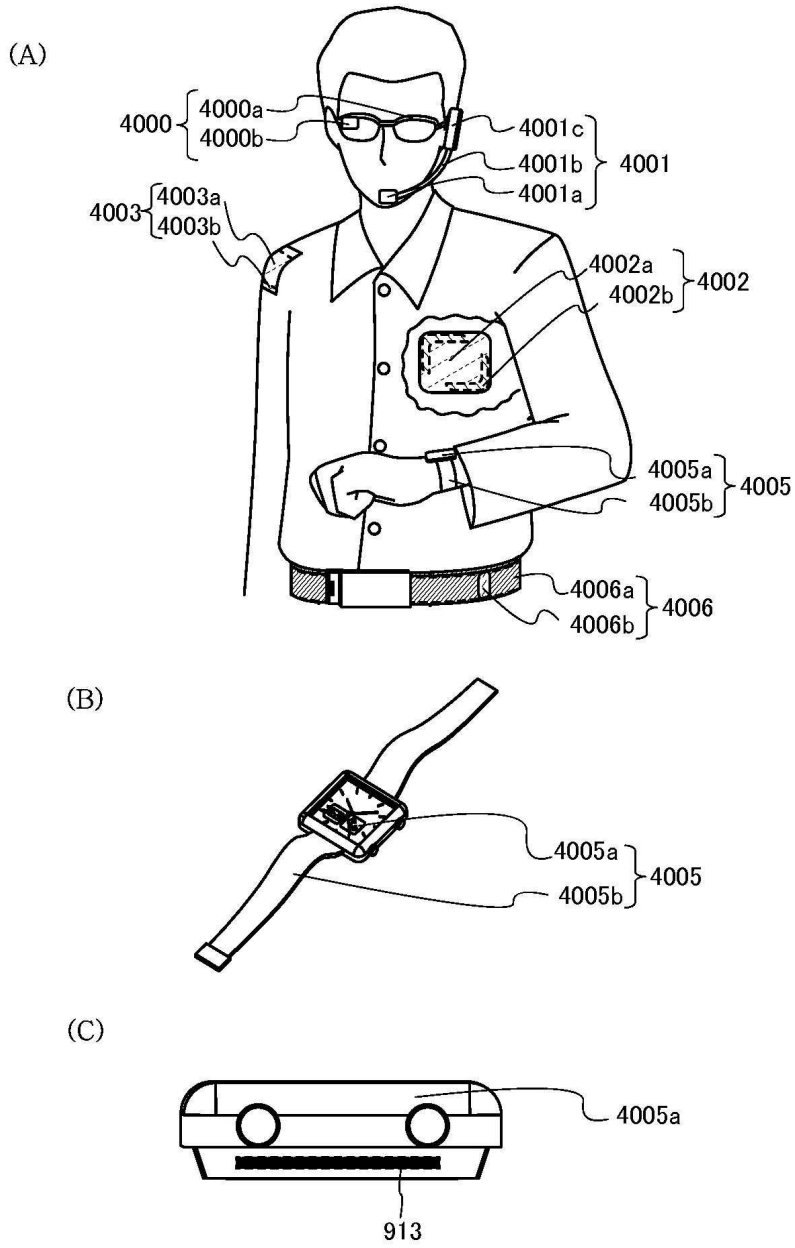
도면33



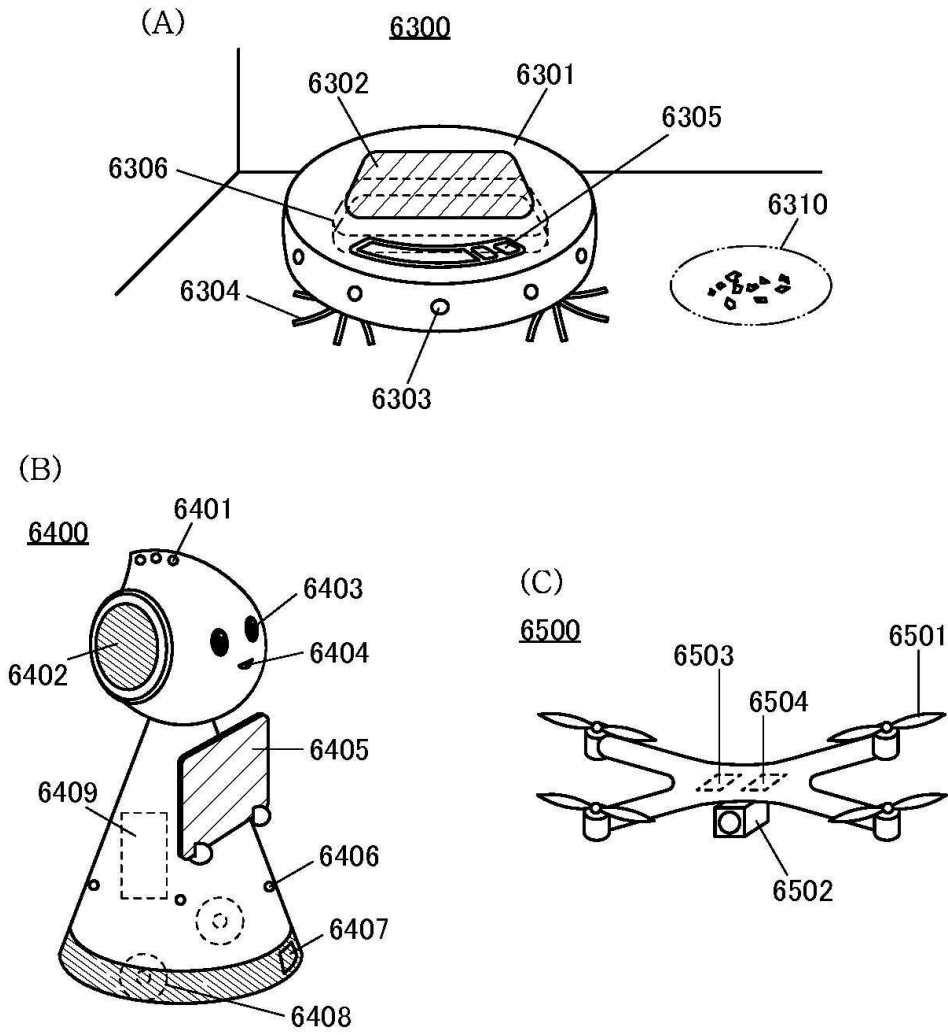
도면34



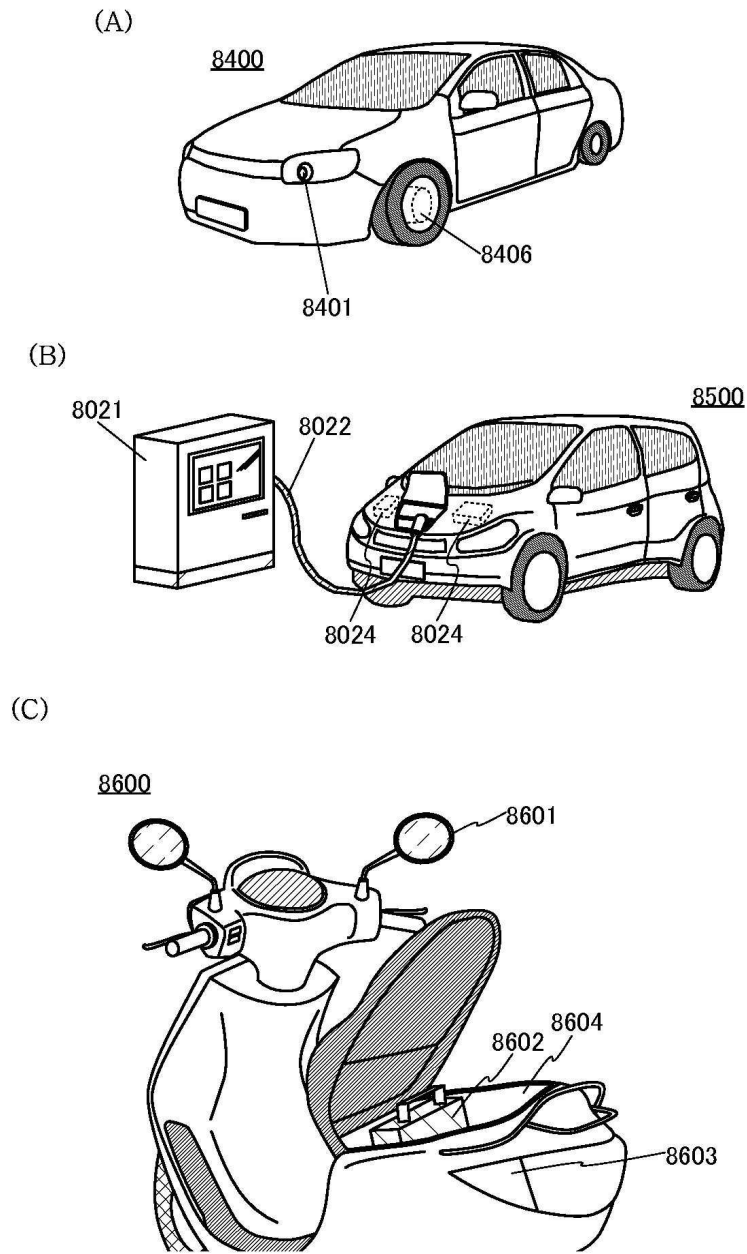
도면35



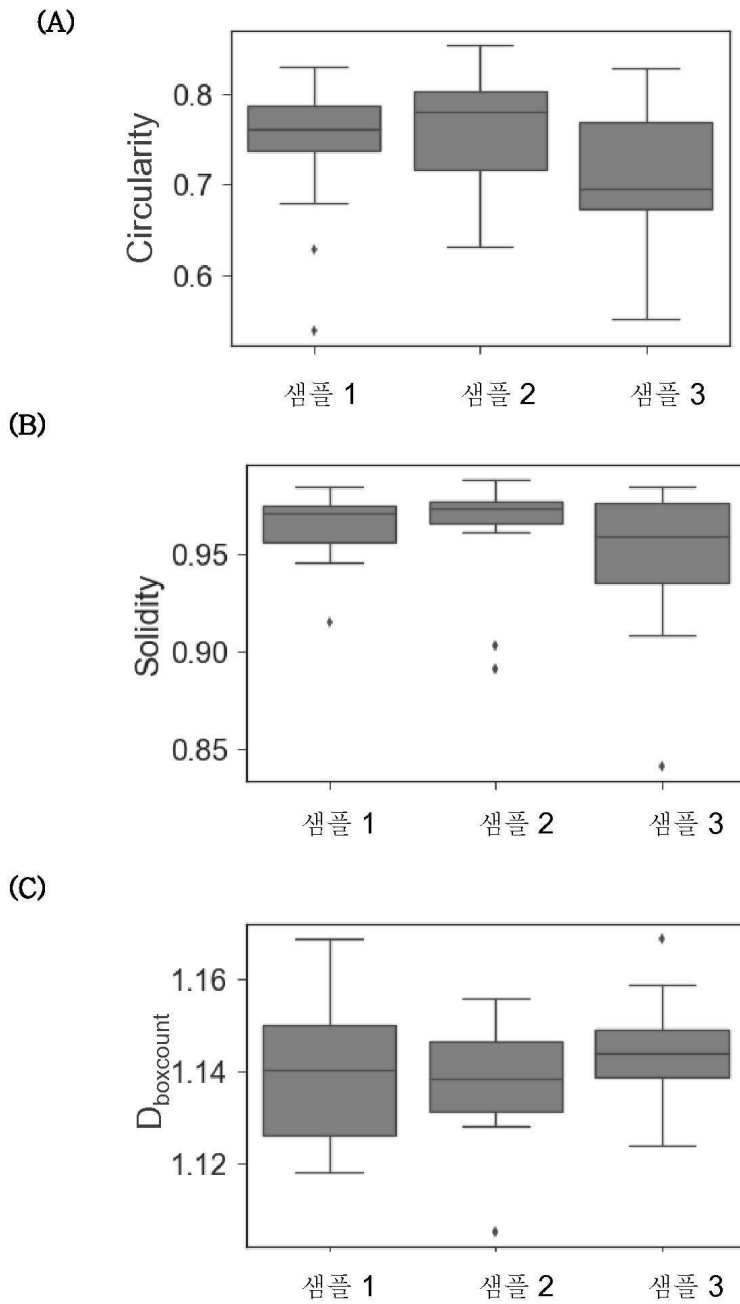
도면36



도면37

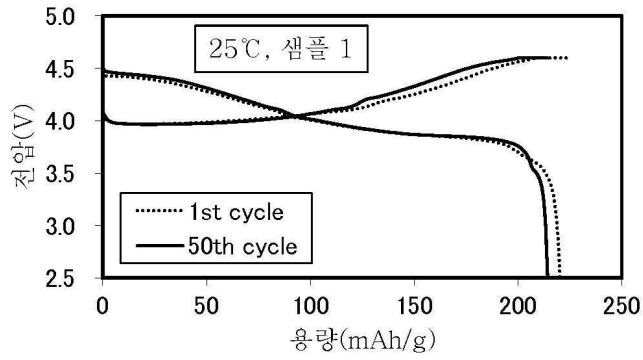


도면38

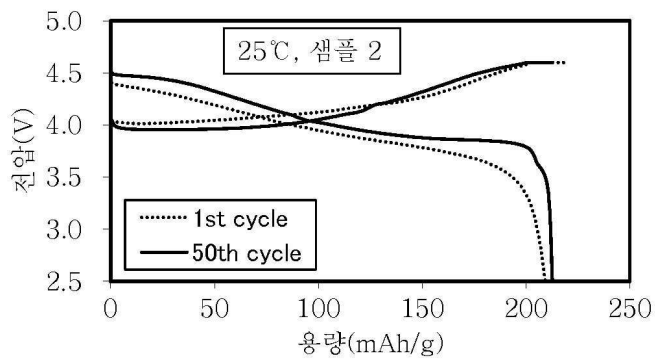


도면39

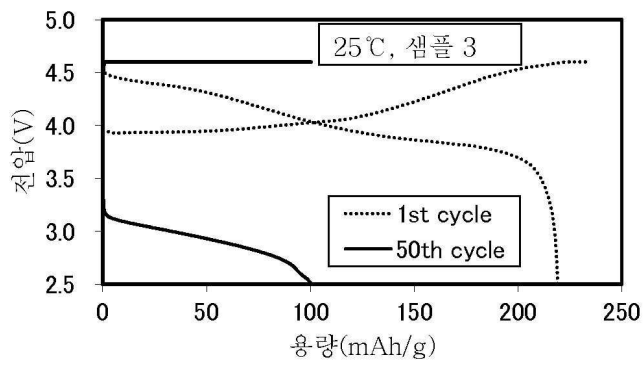
(A)



(B)

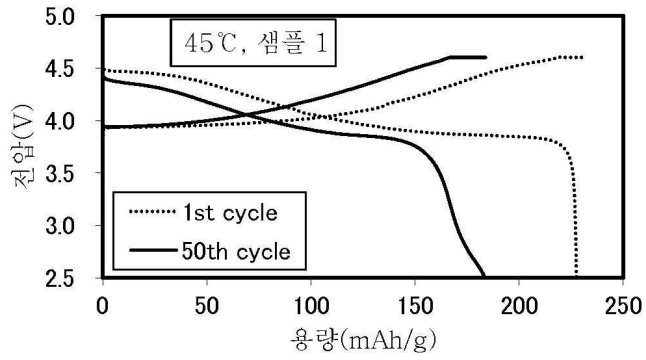


(C)

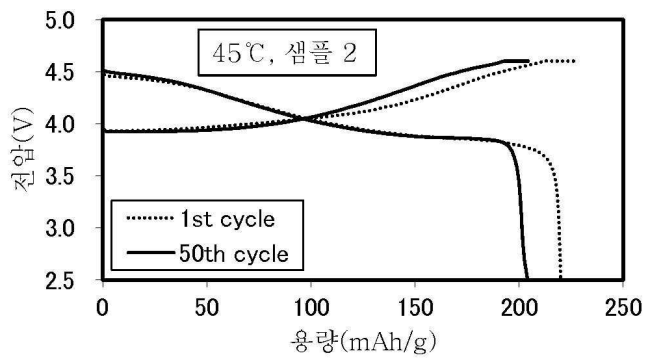


도면40

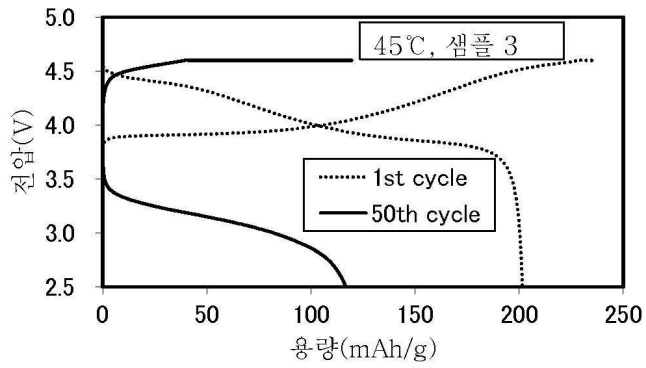
(A)



(B)

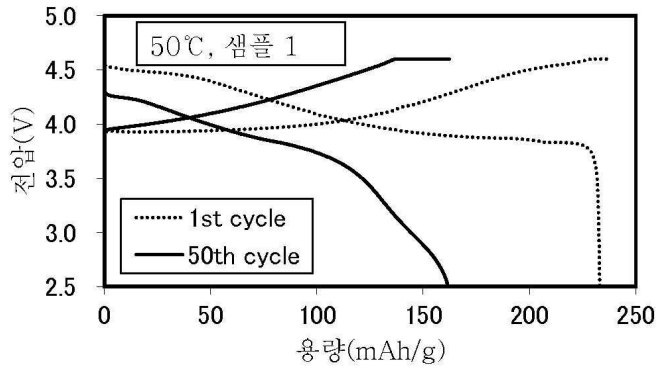


(C)

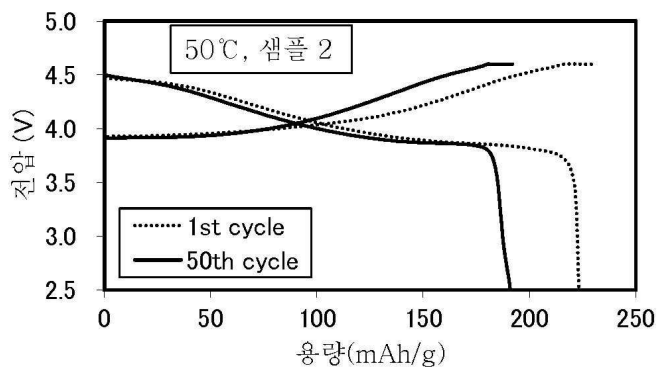


도면41

(A)



(B)



(C)

