(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월19일
(11) 등록번호 10-2823434
(24) 등록일자 2025년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005044(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년06월29일
심사청구일자 2025년02월17일
(85) 번역문제출일자 2025년02월17일
(65) 공개번호 10-2025-0027848
(43) 공개일자 2025년02월27일
(62) 원출원 특허 10-2023-7021137
원출원일자(국제) 2017년06월29일
심사청구일자 2023년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2017/053896
(87) 국제공개번호 WO 2018/007908
국제공개일자 2018년01월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-133143 2016년07월05일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150110318 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 1 항

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
오치아이 데루아키
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
가와카미 다카히로
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

심사관 : 조수익

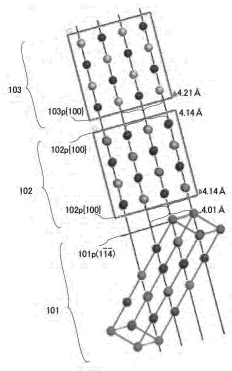
(54) 발명의 명칭 **양극 활물질, 양극 활물질의 제작 방법, 및 이차 전지**

(57) 요 약

이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질을 제공한다. 층상 암염 결정 구조를 갖는, 코발트산리튬 등의 양극 활물질의 표층부에 2종류의 영역을 제공한다. 내부 영역은 타이타늄 등의 전이 금속을 포함하는 비화학량적 화합물(non-stoichiometric compound)이고, 외부 영역은 산화 마그네슘 등의 주족 원소의

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



화합물이다. 2종류의 영역은 각각 암염 결정 구조를 갖는다. 내부의 층상 암염 결정 구조 및 표층부의 2종류의 영역은 토포택시이기 때문에, 충방전에 의하여 일어나는 양극 활물질의 결정 구조의 변화를 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 전해액과 접촉하는 외측의 피복층은 화학적으로 안정적인 주족 원소의 화합물이기 때문에, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
미카미 마유미
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
몸마 요헤이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
다카하시 마사히로
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
츠루타 아야에
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

(56) 선행기술조사문헌
KR1020160092946 A*
KR1020160128978 A*
KR100696619 B1*
KR1020150063955 A*
US20120058397 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장
JP-P-2016-133997 2016년07월06일 일본(JP)
JP-P-2017-002831 2017년01월11일 일본(JP)
JP-P-2017-030693 2017년02월22일 일본(JP)
JP-P-2017-084321 2017년04월21일 일본(JP)
JP-P-2017-119272 2017년06월19일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극과, 음극을 갖고,

상기 양극은, 양극 활물질을 갖고,

상기 양극 활물질은, 제 1 영역과, 제 2 영역과, 제 3 영역을 갖고,

상기 제 1 영역은 상기 양극 활물질의 내부에 존재하고, 상기 제 2 영역 및 상기 제 3 영역은 상기 양극 활물질의 표층부에 존재하며,

상기 제 3 영역은, 상기 제 2 영역보다, 상기 양극 활물질의 표면에 가까운 영역에 존재하고,

상기 제 1 영역은 리튬과 코발트를 갖고, 층상 암염 결정 구조를 갖고,

상기 제 2 영역은 타이타늄을 갖는 화합물을 갖고, 상기 타이타늄을 갖는 화합물은 암염 결정 구조를 갖고,

상기 제 3 영역은 마그네슘을 갖는 화합물 및 플루오린을 갖고, 상기 마그네슘을 갖는 화합물은 암염 결정 구조를 갖고,

상기 제 2 영역은, 상기 양극 활물질의 깊이 방향에서의 분석에 의해 검출되는 타이타늄의 농도가 피크의 1/2 이상인 영역으로서, 상기 양극 활물질의 표면으로부터 깊이 방향으로 20 nm까지의 영역에 존재하고,

상기 제 3 영역은, 상기 양극 활물질의 깊이 방향에서의 분석에 의해 검출되는 마그네슘의 농도가 피크의 1/5 이상인 영역으로서, 상기 양극 활물질의 표면으로부터 깊이 방향으로 0.5 nm 이상 2 nm 이하의 영역에 존재하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

[0002] 본 명세서에서, 축전 장치는 축전 기능을 갖는 소자 및 장치를 설명하는 총칭이다. 예를 들어, 축전 장치의 범주에는 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터가 포함된다.

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

배 경 기 술

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

[0005] 리튬 이온 이차 전지에 요구되는 성능에는, 높아진 에너지 밀도, 향상된 사이클 성능, 다양한 환경하에서의 안

전한 작동, 및 더 장기적인 신뢰성이 포함된다.

[0006] 따라서, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 성능을 높이고 용량을 증가시키기 위하여 양극 활물질의 개량이 검토되고 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2012-018914호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2015-201432호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 리튬 이온 이차 전지 및 이에 사용되는 양극 활물질의 개발은, 충방전 특성, 사이클 특성, 신뢰성, 안전성, 및 비용 등의 관점에서 개선의 여지가 있다.

[0009] 본 발명의 일 형태의 과제는 리튬 이온 이차 전지에 사용한 경우에 충방전 사이클로 인하여 용량이 감소되는 것을 억제하는 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 고용량의 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 안전성이 높고 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 신규 재료, 신규 활물질 입자, 신규 이차 전지, 또는 그 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하지 않는다. 본 발명의 일 형태에서는, 이들 과제 모두를 달성할 필요는 없다. 다른 과제는 명세서, 도면, 및 청구항의 기재로부터 추출될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 형태에서는, 양극 활물질 내부의 영역과는 다른 2종류의 영역을 양극 활물질의 표층부에 제공한다. 내부 영역은 비화학량적 화합물(non-stoichiometric compound)을 포함하고 외부 영역은 화학량적 화합물(stoichiometric compound)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 내부 영역은 타이타늄을 포함하고 외부 영역은 마그네슘을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 2종류의 영역이 중첩되어도 좋다.

[0014] 또한, 내부 영역은 졸겔법 등의 피복 공정을 거쳐 형성되고 외부 영역은 가열에 기인한 편석(segregation)에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 일 형태는 제 1 영역, 제 2 영역, 및 제 3 영역을 포함하는 양극 활물질이다. 제 1 영역은 양극 활물질 내부에 존재한다. 제 2 영역 및 제 3 영역은 양극 활물질의 표층부에 존재한다. 제 3 영역은, 제 2 영역보다 양극 활물질의 표면에 가까운 영역에 존재한다. 제 1 영역은 리튬과 제 1 전이 금속(transition metal)의 산화물을 포함하고, 층상 암염 결정 구조를 갖는다. 제 2 영역은 제 2 전이 금속의 산화물을 포함하는 비화학량적 화합물을 포함하고, 비화학량적 화합물은 암염 결정 구조를 갖는다. 제 3 영역은 주족 원소의 화합물을 포함하고, 주족 원소의 화합물은 암염 결정 구조를 갖는다.

[0016] 상기 구조에서는, 제 1 전이 금속이 코발트이고, 제 2 전이 금속이 타이타늄이고, 주족 원소의 화합물이 산화마그네슘인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 구조에서는, 제 3 영역이 플루오린을 포함하여도 좋다. 또한, 제 2 영역 및 제 3 영역이 각각 코발트를 포함하여도 좋다.

[0018] 상기 구조에서는, 제 1 영역 및 제 2 영역의 결정 배향이 서로 부분적으로 일치하고, 제 2 영역 및 제 3 영역의 결정 배향이 서로 부분적으로 일치하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 구조에서는, 제 1 영역에서의 층상 암염 결정 구조의 (1-1-4)면 또는 (1-1-4)면과 직교하는 면과, 제 2 영역의 암염 결정 구조의 {100}면 사이의 부정합도가 0.12 이하인 것이 바람직하고, 제 2 영역에서의 암염 결정 구조의 {100}면과 제 3 영역의 암염 결정 구조의 {100}면 사이의 부정합도가 0.12 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 다른 일 형태는 리튬, 타이타늄, 코발트, 마그네슘, 산소, 및 플루오린을 포함하는 양극 활물질이다. 양극 활물질의 표층부에 존재하고 X선 광전자 분광법에 의하여 측정되는 코발트의 농도가 1인 경우, 타이타늄의 농도는 0.05 이상 0.4 이하이고, 마그네슘의 농도는 0.4 이상 1.5 이하이고, 플루오린의 농도는 0.05 이상 1.5 이하이다.

[0021] 본 발명의 다른 일 형태는, 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원을 혼합하는 단계; 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원의 혼합물을 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 2시간 이상 20시간 이하 가열하여 리튬, 코발트, 마그네슘, 산소, 및 플루오린을 포함하는 입자를 얻는 단계; 타이타늄 알콕사이드를 알코올에 용해시키는 단계; 타이타늄 알콕사이드의 알코올 용액에 리튬, 코발트, 마그네슘, 산소, 및 플루오린을 포함하는 입자를 혼합하고, 혼합 용액을 수증기를 포함하는 분위기에서 교반하는 단계; 혼합 용액으로부터 침전물을 회수하는 단계; 및 유지 시간을 50시간 이하로 한 조건하에서 산소를 포함하는 분위기, 500℃ 이상 1200℃ 이하에서, 회수한 침전물을 가열하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 형성 방법이다.

[0022] 상기 형성 방법에서는, 코발트원에서의 코발트의 원자수에 대한 리튬원에서의 리튬의 원자수의 비율이 1.00 이상 1.07 미만인 것이 바람직하다.

[0023] 상기 형성 방법에서는, 마그네슘원에서의 마그네슘의 원자수와 플루오린원에서의 플루오린의 원자수 간의 비율이 Mg:F=1:x(1.5≤x≤4)인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 형성 방법에서는, 마그네슘원에서의 마그네슘의 원자수가, 코발트원에서의 코발트의 원자수의 0.5atomic% 이상 1.5atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0025] 상기 형성 방법에서는, 탄산 리튬, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 및 플루오린화 리튬을 각각 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원으로서 사용할 수 있다.

[0026] 상기 양극 활물질의 표면을 피막(coating film)으로 덮어 상기 결정 구조를 보호하면, 충방전 사이클로 인한 용량 감소를 억제할 수 있다. 양극 활물질의 표면을 덮는 피막으로서는, 탄소를 포함하는 피막(그래핀 화합물을 포함하는 막), 또는 리튬 또는 전해액의 분해 생성물을 포함하는 피막을 사용한다.

[0027] 특히, 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 양극 활물질의 표면이 산화 그래핀으로 피복된 분말을 얻는 것이 바람직하다. 스프레이 드라이 장치는, 현탁액에 대하여 뜨거운 바람을 공급함으로써 분산매를 제거하는 스프레이 드라이법을 사용한 제작 장치이다.

[0028] 충방전 사이클을 반복하면, 양극 활물질의 입자에 금이 가거나 깨지는 등의 변형이 일어날 수 있다. 이러한 변형에 의하여 양극 활물질의 새로운 면이 노출되고, 그 면이 전해액과 접촉하여 분해 반응 등이 일어나기 때문에, 이차 전지의 사이클 특성 및 충방전 특성이 저하된다고 한다.

[0029] 따라서, 양극 활물질의 입자에 대한 금이 가거나 깨지는 등의 변형을 방지하기 위하여 피막을 제공하는 것이 바람직하다.

[0030] 그러나, 중량이 비교적 가벼운 산화 그래핀으로 단위 체적당 중량이 무거운 양극 활물질의 표면을 피복하기 위하여, 현탁액을 형성하고 자전 공전 믹서(rotary and revolutionary mixer)에 의하여 교반한 경우에는, 피복이 충분하지 않다.

[0031] 그러므로, 산화 그래핀으로 양극 활물질의 입자의 표면을 피복하기 위해서는, 산화 그래핀과 극성 용매(물 등)를 혼합하고 초음파 처리를 수행하고, 양극 활물질의 입자를 혼합하여 현탁액을 준비하고, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 건조 분말을 생산하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 식으로 생산된 건조 분말을 복합체라고 하는 경우가 있다.

[0032] 스프레이 드라이 장치의 노즐로부터 살포되는 스프레이 액체 한 방울의 크기는 노즐 직경에 따른다.

[0033] 입경이 노즐 직경보다 작은 경우에는, 노즐로부터 살포되는 스프레이 액체 한 방울에 복수의 입자가 있다. 최대 입자 크기가 노즐 직경보다 작은 조건하에서, 건조 후의 입자의 표면을 관찰하면, 산화 그래핀으로 표면이 피복된 부분이 일부 있지만, 피복은 충분하지 않다.

[0034] 스프레이 드라이 장치의 노즐 직경이 활물질의 최대 입자 크기와 실질적으로 같으면, 활물질의 피복성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 양극 활물질의 형성에 있어서, 양극 활물질의 최대 입자 크기를 노즐 직경과 실질적으로 같게 조정하는 것이 바람직하다.

[0035] 산화 그래핀은 물로 잘 분산되기 때문에, 초음파를 사용하여 교반함으로써 물과 산화 그래핀의 현탁액을 형성할 수 있다. 이 현탁액에 양극 활물질을 첨가하고, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 현탁액을 살포함으로써, 양극 활물질의 표면이 산화 그래핀으로 피복된 분말을 얻을 수 있다.

[0036] 또한, 산화 그래핀의 양이 많아질수록 현탁액은 더 산성이 된다. 그러므로, 양극 활물질의 표면의 일부(예를 들어, Mg 및 F를 포함하는 $LiCoO_2$)가 에칭될 수 있다. 그리고, 살포되기 전의 현탁액의 수소 이온 지수(pH)를 조정하여 약 pH7에 가깝게, 즉 중성에 가깝게 하거나, pH8 이상으로, 즉 알칼리성으로 하는 것이 바람직하다. 이 pH 조정에는, LiOH 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, $LiCoO_2$를 양극 활물질에 사용하고, 현탁액의 분산매로서 순수(純水)만을 사용하는 경우에는, 양극 활물질의 표면이 손상될 수 있다. 그러므로, 에탄올과 물의 혼합 용매를 현탁액의 분산매로서 사용함으로써, 활물질의 표면에 대한 손상을 줄여도 좋다.

[0037] 상술한 식으로 현탁액을 형성함으로써, 표면이 산화 그래핀으로 피복된 양극 활물질을 효율적으로 준비할 수 있다. 표면이 산화 그래핀으로 피복되면, 양극 활물질의 입자에 대한 금이 가거나 깨지는 등의 변형을 방지할 수 있다. 또한, 표면이 산화 그래핀으로 피복된 양극 활물질은 형성 후에 대기에 노출되더라도, 성질의 변화 또는 열화가 억제될 수 있다. 여기서, "형성 후"란, 양극 활물질의 형성 종료부터, 상기 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 제작이 시작될 때까지의 기간을 말하고, 양극 활물질의 저장 및 수송 등이 포함된다. 또한, 피막을 형성하면, 양극 활물질과 전해액이 서로 직접 접촉하여 반응하는 것을 방지할 수 있기 때문에, 피막을 사용한 이차 전지는 신뢰성이 높다.

[0038] 스프레이 드라이법에는, 공지의 장치를 이용할 수 있고, 예를 들어 역류 가압 노즐식 스프레이 드라이 장치(countercurrent pressure-nozzle-type spray dry apparatus) 및 병류 가압 노즐식 스프레이 드라이 장치(counter-cocurrent pressure-nozzle-type spray dry apparatus)를 이용할 수 있다.

[0039] 또한, 이차 전지에 사용되는 경우에는, 활물질의 표면을 피복하는 산화 그래핀을 환원시켜도 좋다. 이 환원시킨 산화 그래핀을 "RGO"라고 하는 경우가 있다. RGO 중 산소 원자의 일부에서는, 산소 또는 산소를 포함하는 원자단이 탄소와 결합된 상태에서 잔존하는 경우가 있다. 예를 들어, RGO는 관능기, 예를 들어 에폭시기, 카복실기 등의 카보닐기, 또는 수산기 등을 포함한다.

[0040] 본 발명의 다른 일 형태는, 상술한 양극 활물질 또는 피막으로 피복된 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 음극을 포함하는 이차 전지이다.

[0041] 이차 전지는, 사용되는 디바이스의 형태에 맞춰 다양한 형상, 예를 들어 원통형, 직사각형, 코인형, 및 래미네이트(평판)형 중 임의의 것을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 일 형태에 따르면, 리튬 이온 이차 전지에 사용한 경우에 충방전 사이클로 인하여 용량이 감소되는 것을 억제하는 양극 활물질이 제공된다. 또한, 충방전 특성이 우수한 이차 전지가 제공된다. 또한, 안전성이 높고 신뢰성이 높은 이차 전지가 제공된다. 또한, 신규 재료, 신규 활물질 입자, 신규 이차 전지, 또는 그 형성 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0043] 첨부 도면에 있어서,

도 1의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 예를 나타낸 것;

도 2의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 결정 구조를 도시한 것;

도 3은 양극 활물질의 결정 구조를 도시한 것;

도 4의 (A-1), (A-2), (A-3), (B), (C), (D-1), 및 (D-2)는 졸겔법을 나타낸 것;

도 5의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질에 포함되는 원소의 편석 모델을 도시한 것;

도 6의 (A) 내지 (D)는 양극 활물질에 포함되는 원소의 편석 모델을 도시한 것;

도 7의 (A) 및 (B)는 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층의 단면도;

도 8의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 충전 방법을 도시한 것;

도 9의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 충전 방법을 도시한 것;

도 10은 이차 전지의 방전 방법을 도시한 것;

도 11의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 도시한 것;

도 12의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 도시한 것;

도 13의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 도시한 것;

도 14의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2)는 이차 전지의 예를 도시한 것;

도 15의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 도시한 것;

도 16은 이차 전지의 예를 도시한 것;

도 17의 (A) 내지 (C)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것;

도 18의 (A) 및 (B)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것;

도 19는 이차 전지의 외관도;

도 20은 이차 전지의 외관도;

도 21의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 형성 방법을 도시한 것;

도 22의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것;

도 23의 (A) 및 (B)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것;

도 24의 (A) 내지 (H)는 전자 기기의 예를 도시한 것;

도 25의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 예를 도시한 것;

도 26은 전자 기기의 예를 도시한 것;

도 27의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 예를 도시한 것;

도 28은 실시예 1의 양극 활물질의 투과 전자 현미경 이미지;

도 29의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)는 실시예 1의 양극 활물질의 투과 전자 현미경 이미지의 FFT 이미지.

도 30의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)는 실시예 1의 양극 활물질의 원소 매핑 이미지;

도 31의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)는 실시예 1의 비교예의 양극 활물질의 원소 매핑 이미지;

도 32는 실시예 1의 양극 활물질의 TEM-EDX 선분석 결과를 나타낸 그래프;

도 33은 실시예 1의 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프;

도 34는 실시예 1의 비교예의 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프;

도 35는 실시예 1의 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 36은 실시예 1의 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 37의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 실시예 2의 비교예의 TEM-EDX 면분석 이미지;

도 38의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 실시예 2의 양극 활물질의 TEM-EDX 면분석 이미지;

도 39의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 실시예 2의 비교예의 TEM-EDX 면분석 이

미지;

도 40의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 실시예 2의 양극 활물질의 TEM-EDX 면분석 이미지;

도 41의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 2의 EDX 점분석 결과를 나타낸 그래프;

도 42의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 2의 EDX 점분석 결과를 나타낸 그래프;

도 43은 실시예 2의 이차 전지의 레이트 특성을 나타낸 그래프;

도 44는 실시예 2의 이차 전지의 온도 특성을 나타낸 그래프;

도 45는 실시예 2의 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 46의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 3의 양극 활물질의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프;

도 47의 (A) 및 (B)는 각각 실시예 3의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 48은 실시예 3의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 49는 실시예 3의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프;

도 50의 (A) 내지 (C)는 각각 실시예 3의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프;

도 51의 (A) 내지 (C)는 실시예 4의 양극 활물질의 SEM 이미지;

도 52의 (A-1), (A-2), (B-1), (B-2), (C-1), 및 (C-2)는 실시예 4의 양극 활물질의 SEM-EDX 이미지;

도 53은 실시예 5의 공정 흐름도;

도 54는 실시예 5의 스프레이 드라이 장치를 도시한 것;

도 55는 실시예 5의 본 발명의 일 형태를 나타낸 TEM 이미지;

도 56은 실시예 5의 본 발명의 일 형태를 나타낸 SEM 이미지;

도 57은 실시예 5의 비교예를 나타낸 SEM 이미지; 및

도 58의 (A) 및 (B)는 실시예 5의 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 참조하여 이하에서 자세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자에 의하여 쉽게 이해된다. 또한, 본 발명은 이하에 제시하는 실시형태의 설명에 한정하여 해석되지 말아야 한다.

[0045] 또한, 본 명세서에서 사용되는 도면에서, 양극, 음극, 활물질층, 세퍼레이터, 및 외장체 등의 구성 요소의 크기 및 두께 등은, 명료화를 위하여 과장되어 있는 경우가 있다. 따라서, 구성 요소의 크기는 도면에서의 크기 및 구성 요소들 간의 상대적인 크기에 한정되지 않는다.

[0046] 또한, 본 명세서 등에서 설명하는 본 발명의 구조에서는, 같은 부분 또는 비슷한 기능을 갖는 부분을 다른 도면에서 공통적인 부호로 나타내고, 그 설명은 반복하지 않는다. 또한, 비슷한 기능을 갖는 부분에 같은 해칭 패턴을 적용하고, 그 부분을 특별히 부호로 나타내지 않는 경우가 있다.

[0047] 본 명세서 등에서는, 결정면 및 배향의 표기에 밀러 지수(Miller index)를 사용한다. 결정학에서는, 밀러 지수를 사용한 표기에서 위 첨자의 바를 숫자 위에 배치하지만, 본 명세서 등에서는 표기의 제한 때문에 숫자 위에 바를 배치하는 대신 숫자 앞에 마이너스 기호(-)를 배치함으로써 결정면 및 배향을 나타낸다. 또한, 결정 내의 배향을 나타내는 각 방향은 "[]"로 나타내고, 모든 등가 배향을 나타내는 집합 방향은 "<>"로 나타내고, 결정면을 나타내는 각 방향은 "()"로 나타내고, 등가 대칭성을 갖는 집합면은 "{}"로 나타낸다. 도면에서는, 숫자 위에 바를 배치하여 결정면 및 배향을 표기하며, 이는 원래의 결정학상의 표기이다. 또한, 1Å는 10^{-10}m이다.

[0048] 본 명세서 등에서, 편석이란 복수의 원소(예를 들어, A, B, 및 C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어, B)가 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.

[0049] 본 명세서 등에서, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물에 포함되는 층상 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 번갈아 배열되는 암염 이온 배열을 포함하고, 리튬과 전이 금속이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬이 2차원적으로 확산될 수 있는 결정 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 존재하여도 좋다. 층상 암염 결정 구조에서는, 엄밀하게 말하자면 암염 결정의 격자가 변형되어 있는 경우가 있다.

[0050] 본 명세서 등에서, 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교대로 배열되는 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손이 존재하여도 좋다.

[0051] 층상 암염 결정의 음이온 및 암염 결정의 음이온은, 각각 입방 최조밀 쌓임 구조(cubic closest packed structure)(면심 입방 격자 구조)를 형성한다. 층상 암염 결정과 암염 결정이 서로 접촉할 때, 음이온으로 형성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 서로 일치하는 결정면이 있다. 층상 암염 결정의 공간군은 R-3m이고, 일반적인 암염 결정의 공간군 Fm-3m 및 가장 단순한 대칭성을 갖는 암염 결정의 공간군 Fd-3m과 다르기 때문에, 층상 암염 결정에서 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 암염 결정과는 다르다. 본 명세서에서는, 층상 암염 결정 및 암염 결정에서, 음이온으로 형성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 서로 일치하는 상태는, 결정 배향이 실질적으로 서로 일치하는 상태를 말한다.

[0052] 2개의 영역의 결정 배향이 서로 일치할지 여부는, TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) 이미지, 및 ABF-STEM(annular bright-field scan transmission electron microscopy) 이미지 등에 의하여 판단할 수 있다. X선 회절, 전자 회절, 및 중성자 회절 등을 판단에 사용할 수 있다. TEM 이미지 등에서는, 양이온과 음이온의 배열이 밝은 선과 어두운 선의 반복으로서 관찰할 수 있다. 층상 암염 결정과 암염 결정의 입방 최조밀 쌓임 구조의 배향이 서로 일치하면, 층상 암염 결정의 밝은 선과 어두운 선의 반복과, 암염 결정의 밝은 선과 어두운 선의 반복 사이의 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰된다. 또한, TEM 이미지 등에서는 산소 또는 플루오린 등의 가벼운 원소가 명확하게 관찰되지 않는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0053] 또한, 본 명세서 등에서 2차원 계면의 구조에 유사성을 갖는 구조의 상태를 "에피택시(epitaxy)"라고 한다. 2차원 계면의 구조에 유사성을 갖는 결정 성장을 "에피택셜 성장(epitaxial growth)"이라고 한다. 또한, 3차원 구조에 유사성을 갖거나 결정학상 배향이 같은 상태를 "토포택시(topotaxy)"라고 한다. 그러므로, 토포택시의 경우, 단면의 일부를 관찰하면, 2개의 영역(예를 들어, 하지로서 기능하는 영역 및 성장하여 형성된 영역)의 결정 배향이 실질적으로 서로 일치한다.

[0054] (실시형태 1)

[0055] [양극 활물질의 구조]

[0056] 먼저, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)에 대하여 도 1의 (A) 내지 (C)를 참조하여 설명한다. 양극 활물질(100)이란, 전기 화학적으로 리튬 이온을 받고 방출할 수 있는 전이 금속을 포함한 물질을 말한다. 도 1의 (A)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질(100)은 내부에 제 1 영역(101)을, 그리고 표층부에 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)을 포함한다.

[0057] 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이, 제 2 영역(102)은 제 1 영역(101) 전체를 반드시 덮을 필요는 없다. 마찬가지로, 제 3 영역(103)은 제 2 영역(102) 전체를 반드시 덮을 필요는 없다. 또한, 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101)과 접촉하여 존재하여도 좋다.

[0058] 제 2 영역(102)과 제 3 영역(103)의 두께는 위치에 따라 각각 달라도 좋다.

[0059] 또한, 양극 활물질(100) 내부에 제 3 영역(103)이 존재하여도 좋다. 예를 들어, 제 1 영역(101)이 다결정인 경우, 제 3 영역(103)은 결정립계 근방에 존재하여도 좋다. 또한, 제 3 영역(103)은 양극 활물질(100)의 결정 결함을 포함하는 부분 또는 크랙 부분, 또는 그 근방에 존재하여도 좋다. 도 1의 (B)에서는, 결정립계의 일부를 점선으로 나타내었다. 본 명세서 등에서, 결정 결함이란, TEM 이미지 등에서 관찰할 수 있는 결함, 즉 결정에 다른 원소가 들어간 구조 및 공동(cavity) 등을 말한다. 또한, 크랙 부분이란, 예를 들어 도 1의 (C)에 도시된 크랙 부분(106)과 같이 입자에 형성되는 금 또는 깨짐을 말한다.

[0060] 마찬가지로, 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 활물질(100) 내부에 제 2 영역(102)이 존재하여도 좋다. 예를 들어, 제 1 영역(101)이 다결정인 경우, 제 2 영역(102)은 결정립계 근방에 존재하여도 좋다. 또한, 제 2

영역(102)은 양극 활물질(100)의 결정 결함을 포함하는 부분 또는 크랙 부분, 또는 그 근방에 존재하여도 좋다. 또한, 양극 활물질(100) 내부의 제 3 영역(103)과 제 2 영역(102)은 중첩되어도 좋다.

[0061] <제 1 영역(101)>

[0062] 제 1 영역(101)은 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물을 포함한다. 바꿔 말하면, 제 1 영역(101)은 리튬, 제 1 전이 금속, 및 산소를 포함한다.

[0063] 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물은 층상 암염 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0064] 제 1 전이 금속으로서는, 코발트만을 사용하여도 좋고, 코발트 및 망가니즈를 사용하여도 좋고, 또는 코발트, 망가니즈, 및 니켈을 사용하여도 좋다.

[0065] 즉, 제 1 영역은 코발트산 리튬, 망가니즈산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 또는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등을 포함할 수 있다. 전이 금속에 더하여, 제 1 영역(101)은 알루미늄 등, 전이 금속 외의 금속을 포함하여도 좋다.

[0066] 제 1 영역(101)은 양극 활물질(100)에서 충방전 반응에 특히 기여하는 영역으로서 기능한다. 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 용량을 증가시키기 위해서는, 제 1 영역(101)의 체적이 제 2 영역 및 제 3 영역의 체적보다 큰 것이 바람직하다.

[0067] 층상 암염 결정 구조를 갖는 재료는 방전 용량이 크고, 2차원적으로 확산될 수 있는 리튬으로 인하여 저항이 낮다는 등의 특징을 가지며, 제 1 영역(101)에 적합하게 사용된다. 또한, 제 1 영역(101)이 층상 암염 결정 구조를 갖는 경우, 후술하는 마그네슘 등의 주족 원소의 편석이 난데없이 일어나는 경향이 있다.

[0068] 또한, 제 1 영역(101)은 단결정이어도 좋고 다결정이어도 좋다. 예를 들어, 제 1 영역(101)은 결정자 크기의 평균이 280nm 이상 630nm 이하인 다결정이어도 좋다. 다결정의 경우, TEM 등에서 결정립계를 관찰할 수 있는 경우가 있다. 또한, 결정 입경의 평균을 XRD의 반치폭에서 계산할 수 있다.

[0069] 다결정은 명확한 결정 구조를 갖기 때문에, 리튬 이온의 2차원적인 확산 경로가 충분히 확보될 수 있다. 또한, 다결정은 단결정과 비교하여 쉽게 생산되기 때문에, 다결정은 제 1 영역(101)에 적합하게 사용된다.

[0070] 또한, 제 1 영역(101) 전체가 층상 암염 결정 구조를 반드시 가질 필요는 없다. 예를 들어, 제 1 영역(101)의 일부는 비정질이어도 좋고, 다른 결정 구조를 가져도 좋다.

[0071] <제 2 영역(102)>

[0072] 제 2 영역(102)은 제 2 전이 금속의 산화물을 포함한다. 바꿔 말하면, 제 2 영역(102)은 제 2 전이 금속 및 산소를 포함한다.

[0073] 제 2 전이 금속으로서는, 비화학량적 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 바꿔 말하면, 제 2 영역(102)은 비화학량적 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 제 2 전이 금속으로서는, 타이타늄, 바나듐, 망가니즈, 철, 크로뮴, 나이오븀, 코발트, 아연, 지르코늄, 및 니켈 등 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 또한, 제 2 전이 금속은 제 1 전이 금속과는 다른 원소인 것이 바람직하다.

[0074] 본 명세서 등에서, 비화학량적 금속이란 복수의 원자가를 가질 수 있는 금속을 말한다. 또한, 비화학량적 화합물이란 복수의 원자가를 가질 수 있는 금속과, 다른 원소의 화합물을 말한다.

[0075] 제 2 영역(102)은 암염 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0076] 제 2 영역(102)은, 제 1 영역(101)을, 후술하는 제 3 영역(103)과 연결하는 버퍼 영역으로서 기능한다. 비화학량적 화합물에서는, 비화학량적 화합물에 포함되는 금속의 원자가의 변화에 따라 원자간 거리가 변화될 수 있다. 또한, 비화학량적 화합물에서는, 양이온 또는 음이온의 결손 및 전위(轉位)(소위, Magneli상)가 자주 형성된다. 그러므로, 버퍼 영역으로서 기능하는 제 2 영역(102)은, 제 1 영역(101)과 제 3 영역(103) 사이에 생기는 변형을 흡수할 수 있다.

[0077] 또한, 제 2 영역(102)은 제 2 전이 금속 및 산소에 더하여 리튬을 포함하여도 좋다. 예를 들어, 타이타늄산 리튬 및 망가니즈산 리튬을 포함하여도 좋다. 또한, 제 2 영역(102)은 후술하는 제 3 영역(103)에 포함되는 주족 원소를 포함하여도 좋다. 리튬 등, 제 1 영역(101)에 포함되는 원소와, 제 3 영역(103)에 포함되는 원소를 포함하는 제 2 영역(102)은, 제 2 영역(102)이 버퍼 영역으로서 기능하기 때문에 바람직하다.

[0078] 즉, 제 2 영역(102)은 타이타늄산 리튬, 산화 타이타늄, 산화 바나듐, 산화 망가니즈, 산화 철, 산화 구리, 산화 크로뮴, 산화 나이오븀, 산화 코발트, 또는 산화 아연 등을 포함할 수 있다.

[0079] 또한, 제 2 영역(102)은 제 1 전이 금속을 포함하여도 좋다. 예를 들어, 제 2 전이 금속은, 제 1 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 제 1 전이 금속 사이트의 일부에 존재하여도 좋다.

[0080] 예를 들어, 제 2 전이 금속이 타이타늄인 경우, 타이타늄은 제 2 영역(102)에서 산화 타이타늄(TiO_2) 또는 타이타늄산 리튬($LiTiO_2$)으로서 존재하여도 좋다. 또는, 제 2 영역(102)에서는, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물의 일부의 제 1 전이 금속 사이트가 타이타늄으로 치환되어도 좋다.

[0081] 또한, 제 2 영역(102)은 플루오린을 포함하여도 좋다.

[0082] 제 2 영역(102)은 후술하는 제 3 영역(103)과 같은 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 결정 배향이 서로 일치하기 쉽다.

[0083] 제 2 영역(102)은 암염 결정 구조를 갖는 것이 바람직하지만, 제 2 영역(102) 전체가 암염 결정 구조를 반드시 가질 필요는 없다. 예를 들어, 제 2 영역(102)은 스피넬 결정 구조, 올리빈 결정 구조, 커런덤 결정 구조, 또는 루틸 결정 구조 등의 다른 결정 구조를 가져도 좋다.

[0084] 또한, 6개의 산소 원자가 양이온에 인접한 구조가 유지되기만 하면, 결정 구조는 변형을 가져도 좋다. 또한, 제 2 영역(102)의 일부에 양이온의 결손이 존재하여도 좋다.

[0085] 또한, 제 2 영역(102)의 일부는 비정질이어도 좋다.

[0086] 제 2 영역(102)의 두께가 지나치게 얇으면, 버퍼 영역으로서의 기능이 저하되지만, 제 2 영역(102)의 두께가 지나치게 두꺼우면, 용량이 감소될 수 있다. 따라서, 제 2 영역(102)은 양극 활물질(100)의 표면에서 깊이 방향으로 깊이 20nm, 바람직하게는 깊이 10nm까지의 범위에 제공되는 것이 바람직하다. 제 2 전이 금속은 농도 기울기를 가져도 좋다.

[0087] <제 3 영역(103)>

[0088] 제 3 영역(103)은 주족 원소의 화합물을 포함한다. 주족 원소의 화합물은 화학량적 화합물이다. 주족 원소의 화합물로서는, 전기 화학적으로 안정적인 주족 원소로 이루어지는 화합물이 바람직하고, 예를 들어 산화 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 베릴륨, 플루오린화 리튬, 및 플루오린화 소듐 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[0089] 제 3 영역(103)은, 양극 활물질(100)을 이차 전지에 사용하는 경우에 전해액과 접촉한다. 그러므로, 제 3 영역(103)에는, 충방전의 과정에서 전기 화학적으로 거의 변화되지 않고, 전해액과의 접촉에 의하여 쉽게 변형되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 화학량적 화합물이고 전기 화학적으로 안정적인 주족 원소의 화합물은 제 3 영역(103)에 적합하게 사용된다. 양극 활물질(100)은 표층부에 제 3 영역(103)을 포함하여 이차 전지의 충방전에서의 안정성이 향상된다. 여기서, 이차 전지의 안정성이 높은 상태란, 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물의 결정 구조가 더 안정적인 상태를 말한다. 또는, 이는, 충방전을 반복하여도 이차 전지의 용량 변화가 작은 상태, 또는 충방전을 반복한 후에도 양극 활물질(100)에 포함되는 금속의 원자가의 변화가 억제된 상태를 말한다.

[0090] 제 3 영역(103)은 플루오린을 포함하여도 좋다. 제 3 영역(103)이 플루오린을 포함하는 경우, 주족 원소의 화합물에서의 일부의 음이온이 플루오린으로 치환되어도 좋다.

[0091] 주족 원소의 화합물에서의 일부의 음이온이 플루오린으로 치환됨으로써, 리튬의 확산성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 제 3 영역(103)은 충방전을 방지하기 어렵다. 또한, 양극 활물질 입자의 표층부에 플루오린이 존재하는 경우, 전해액의 분해에 의하여 생성된 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 높아지는 경우가 있다.

[0092] 또한, 제 3 영역(103)은 리튬, 제 1 전이 금속, 및 제 2 전이 금속을 포함하여도 좋다.

[0093] 제 3 영역(103)에 포함되는 주족 원소의 화합물은 암염 결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 제 3 영역(103)이 암염 결정 구조를 가지면, 결정 배향이 제 2 영역(102)의 결정 배향과 일치하기 쉽다. 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 결정 배향이 서로 실질적으로 일치함으로써, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은 더 안정적인 피복층으로서 기능할 수 있다.

[0094] 그러나, 제 3 영역(103) 전체가 암염 결정 구조를 반드시 가질 필요는 없다. 예를 들어, 제 3 영역(103)은 스

피넬 결정 구조, 올리빈 결정 구조, 커런덤 결정 구조, 또는 루틸 결정 구조 등의 다른 결정 구조를 가져도 좋다.

[0095] 또한, 6개의 산소 원자가 양이온에 인접한 구조가 유지되기만 하면, 결정 구조는 변형을 가져도 좋다. 또한, 제 3 영역(103)의 일부에 양이온의 결손이 존재하여도 좋다.

[0096] 또한, 제 3 영역(103)의 일부는 비정질이어도 좋다.

[0097] 제 3 영역(103)의 두께가 지나치게 얇으면, 충방전에서의 안정성을 높이는 기능이 저하되지만, 제 3 영역(103)의 두께가 지나치게 두꺼우면, 용량이 감소될 수 있다. 따라서, 제 3 영역(103)의 두께는 0.5nm 이상 50nm 이하가 바람직하고, 0.5nm 이상 2nm 이하가 더 바람직하다.

[0098] 제 3 영역(103)이 플루오린을 포함하는 경우, 플루오린은 플루오린화 마그네슘(MgF_2), 플루오린화 리튬(LiF), 및 플루오린화 코발트(CoF_2) 외의 결합 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 양극 활물질(100)의 표면 근방에 XPS 분석을 수행하는 경우, 플루오린과의 결합 에너지의 피크 위치는 682eV 이상 685eV 이하인 것이 바람직하고, 약 684.3eV인 것이 더 바람직하다. 이 결합 에너지는 MgF_2, LiF, 및 CoF_2에 일치하지 않는다.

[0099] 본 명세서 등에서, XPS 분석에서의 어떤 원소와의 결합 에너지의 피크 위치란, 그 원소의 결합 에너지에 상당하는 범위에서, 에너지 스펙트럼의 최대 강도가 얻어지는 결합 에너지의 값을 말한다.

[0100] 일반적으로, 충방전이 반복되면, 양극 활물질에서 부반응이 일어나므로, 예를 들어 망가니즈, 코발트, 또는 니켈 등의 제 1 전이 금속이 전해액에 용출되고, 산소가 방출되고, 결정 구조가 불안정해지므로, 양극 활물질이 열화된다. 그러나, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질(100)은, 버퍼 영역으로서 기능하는 제 2 영역(102) 및 전기 화학적으로 안정적인 제 3 영역(103)을 포함한다. 따라서, 제 1 전이 금속의 용출을 효과적으로 억제할 수 있고, 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 전이 금속의 복합 산화물의 결정 구조를 더 안정적으로 할 수 있다. 이 결과, 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 사이클 특성을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 또한, 4.3V(vs. Li/Li^+)보다 높은 전압, 특히 4.5V(vs. Li/Li^+) 이상의 높은 전압에서 충방전을 수행하는 경우에, 본 발명의 일 형태에 따른 구조는 매우 효과적이다.

[0101] <헤테로에피택셜 성장 및 토포택시>

[0102] 제 2 영역(102)은 제 1 영역(101)으로부터 헤테로에피택셜 성장하여 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 제 3 영역(103)은 제 2 영역(102)으로부터 헤테로에피택셜 성장하여 형성되는 것이 바람직하다. 헤테로에피택셜 성정에 의하여 형성된 영역은, 하지로서 기능하는 영역과 3차원적으로 실질적으로 일치하는 결정 배향을 갖는 토포택시가 된다. 그러므로, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 될 수 있다.

[0103] 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 결정 배향이 서로 실질적으로 일치할 때, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은, 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖는 피복층으로서 기능한다. 이 결과, 튼튼한 피복층을 포함하는 양극 활물질(100)을 제공할 수 있다.

[0104] 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)이 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖기 때문에, 양극 활물질(100)을 이차 전지에 사용하는 경우, 충방전에 의하여 일어나는 제 1 영역(101)에서의 결정 구조의 변화를 효과적으로 억제할 수 있다. 충전으로 인하여 제 1 영역(101)으로부터 리튬이 방출되더라도, 안정적인 결합을 갖는 피복층에 의하여, 제 1 영역(101)으로부터 코발트 및 산소가 방출되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 전해액과 접촉하는 영역에 화학적으로 안정적인 재료를 사용할 수 있다. 그러므로, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0105] <영역들 사이의 부정합도>

[0106] 헤테로에피택셜 성장을 하기 위해서는, 하지로서 기능하는 영역의 결정과, 결정 성장되는 결정 사이의 부정합도가 중요하다.

[0107] 본 명세서 등에서, 부정합도 f는 다음 식 1로 정의된다. 하지로서 기능하는 영역에서의 결정의 산소와 양이온 사이의 최근접 거리의 평균을 a로 나타내고, 결정 성장되는 결정의 음이온과 양이온 사이의 자연스러운 최근접 거리의 평균을 b로 나타낸다.

[0108] [식 1]

$$f = \left| \frac{b-a}{a} \right| \quad (식\ 1)$$

[0109]

[0110] 헤테로에피택셜 성장을 하기 위해서는, 하지로서 기능하는 영역의 결정과, 결정 성장되는 결정 사이의 부정합도 f가 0.12 이하일 필요가 있다. 층상을 형성하기 위하여 더 안정적인 헤테로에피택셜 성장을 하기 위해서는, 부정합도 f는 0.08 이하인 것이 바람직하고, 0.04 이하인 것이 더 바람직하다.

[0111] 그러므로, 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102)의 재료는, 제 1 영역(101)의 층상 암염 결정 구조와 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조 사이의 부정합도 f가 0.12 이하가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0112] 또한, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 재료는, 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조와 제 3 영역(103)의 암염 결정 구조 사이의 부정합도 f가 0.12 이하가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0113] 제 1 영역(101)의 층상 암염 결정 구조와 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조 사이의 부정합도 f가 0.12 이하이고, 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조와 제 3 영역(103)의 암염 결정 구조 사이의 부정합도 f가 0.12 이하인, 상술한 조건을 만족시키는 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 재료 및 결정면의 예를 이하에 나타낸다.

[0114] <<예 1: 코발트산 리튬, 타이타늄산 리튬, 및 산화 마그네슘>>

[0115] 먼저, 도 2의 (A) 및 (B), 그리고 도 3에는, 제 1 전이 금속이 코발트이고, 제 1 영역(101)이 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬을 포함하고, 제 2 전이 금속이 타이타늄이고, 제 2 영역(102)이 암염 결정 구조를 갖는 타이타늄산 리튬을 포함하고, 제 3 영역(103)의 주족 원소의 화합물이 암염 결정 구조를 갖는 산화 마그네슘인 예를 나타내었다.

[0116] 도 2의 (A)는 코발트산 리튬($LiCoO_2$)의 층상 암염(공간군 R-3mH) 결정 구조의 모델, 타이타늄산 리튬($LiTiO_2$)의 암염(공간군 Fd-3mZ) 결정 구조의 모델, 및 산화 마그네슘의 암염(공간군 Fd-3mZ) 결정 구조의 모델을 도시한 것이다. 도 2의 (A)는 b축 방향에서 본 각 모델을 도시한 것이다.

[0117] 도 2의 (A)에서는, 층상 암염 결정과 암염 결정이 토포택시를 이루는 것으로 보이지 않는다. 그래서, 여기서는 층상 암염 결정을 다른 방향(예를 들어, 도 2의 (A)에서 화살표로 나타낸 방향)에서 본다. 도 2의 (B)에는 층상 암염 결정을 <1-1-4>면 방향에서 본 모델 및 암염 결정을 <100>면 방향에서 본 모델을 도시하였다.

[0118] 도 2의 (B)에 도시된 바와 같이, 층상 암염 결정을 <1-1-4>면 방향에서 보면, 층상 암염 결정의 원자 배열은, <100>면 방향에서 본 암염 결정과 많이 비슷하다. 또한, 금속과 산소 사이의 최근접 거리가 비슷한 값을 취한다. 예를 들어, 층상 암염 코발트산 리튬에서는, Li와 O 사이의 거리가 2.089Å이고 Co와 O 사이의 거리가 1.925Å이다. 암염 타이타늄산 리튬에서는, Li와 O 사이의 거리가 2.138Å이고 Ti와 O 사이의 거리가 2.051Å이다. 암염 산화 마그네슘에서는, Mg와 O 사이의 거리가 2.106Å이다.

[0119] 그래서, 도 3을 참조하여, 층상 암염 결정의 (1-1-4) 결정면과, 암염 결정의 {100} 결정면이 서로 접촉하는 경우의 영역들 사이의 부정합도에 대하여 설명한다.

[0120] 도 3에 도시된 바와 같이, 제 1 영역(101)의 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬의 (1-1-4) 결정면 101p (1-1-4)에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.01Å이다. 또한, 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조를 갖는 타이타늄산 리튬의 {100} 결정면 102p {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.19Å이다. 그러므로, 결정면 101p (1-1-4)와 결정면 102p {100} 사이의 부정합도 f는 0.04이다.

[0121] 또한, 제 3 영역(103)의 암염 결정 구조를 갖는 산화 마그네슘의 {100} 결정면 103p {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.21Å이다. 그러므로, 결정면 102p {100}과 결정면 103p {100} 사이의 부정합도 f는 0.02이다.

[0122] 이러한 식으로, 제 1 영역(101)과 제 2 영역(102) 사이의 부정합도 및 제 2 영역(102)과 제 3 영역(103) 사이의 부정합도는 충분히 작기 때문에, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 될 수 있다.

[0123] 도 3에는 도시되지 않았지만, 제 1 영역(101)의 결정면 101p (1-1-4)와 제 3 영역(103)의 결정면 103p {100}이

서로 접촉한다면, 부정합도 f는 0.05이다. 즉, 제 2 영역(102)에 의하여, 부정합도를 작게 할 수 있다. 또한, 비화학량적 전이 금속 산화물인 제 2 영역(102)에 의하여, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 더 안정적인 토포택시가 될 수 있다. 그러므로, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖는 피복층으로서 기능할 수 있다.

[0124] 본 실시형태에서는, 층상 암염 결정의 (1-1-4)면과 암염 결정의 {100}면이 서로 접촉하지만, 본 발명의 일 형태는 토포택시가 될 수 있는 결정면들이 서로 접촉하기만 하면 이에 한정되지 않는다.

[0125] <<예 2: 코발트산 리튬, 산화 망가니즈, 및 산화 칼슘>>

[0126] 다음으로, 제 1 전이 금속이 코발트이고, 제 1 영역(101)이 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬을 포함하고, 제 2 전이 금속이 망가니즈이고, 제 2 영역(102)이 암염 결정 구조를 갖는 산화 망가니즈를 포함하고, 제 3 영역(103)에서의 주족 원소의 화합물이 암염 결정 구조를 갖는 산화 칼슘인 예를 나타낸다.

[0127] 이 경우에도, 도 2의 (A) 및 (B), 그리고 도 3에서와 같이, 층상 암염 결정을 <1-1-4>면 방향에서 보면, 제 1 영역(101)에서의 층상 암염 결정의 원자 배열은, <100>면 방향에서 본 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 암염 결정과 많이 비슷하다.

[0128] 층상 암염 결정의 (1-1-4) 결정면과, 암염 결정의 {100} 결정면이 서로 접촉하는 경우의 영역들 사이의 부정합도에 대하여 설명한다. 제 1 영역(101)의 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬의 결정면 (1-1-4)에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.01Å이다. 또한, 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조를 갖는 산화 망가니즈의 결정면 {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.45Å이다. 그러므로, 제 1 영역(101)의 결정면 (1-1-4)와 제 2 영역(102)의 결정면 {100} 사이의 부정합도 f는 0.11이다.

[0129] 또한, 제 3 영역(103)의 암염 결정 구조를 갖는 산화 칼슘의 결정면 {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.82Å이다. 그러므로, 제 2 영역(102)의 결정면 {100}과 제 3 영역(103)의 결정면 {100} 사이의 부정합도 f는 0.08이다.

[0130] 이러한 식으로, 제 1 영역(101)과 제 2 영역(102) 사이의 부정합도 및 제 2 영역(102)과 제 3 영역(103) 사이의 부정합도는 충분히 작기 때문에, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 될 수 있다.

[0131] 제 1 영역(101)의 결정면 (1-1-4)와 제 3 영역(103)의 결정면 {100}이 서로 접촉한다면, 부정합도 f는 0.20이기 때문에 헤테로에피택셜 성장을 하기가 어렵다. 즉, 제 2 영역(102)에 의하여, 제 1 영역에서 제 3 영역까지의 헤테로에피택셜 성장이 가능하다. 그러므로, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖는 피복층으로서 기능할 수 있다.

[0132] <<예 3: 니켈-망가니즈-코발트산 리튬, 산화 망가니즈, 및 산화 칼슘>>

[0133] 다음으로, 제 1 전이 금속이 니켈, 망가니즈, 및 코발트이고, 제 1 영역(101)이 층상 암염 결정 구조를 갖는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬($LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$)을 포함하고, 제 2 전이 금속이 망가니즈이고, 제 2 영역(102)이 암염 결정 구조를 갖는 산화 망가니즈를 포함하고, 제 3 영역(103)의 주족 원소의 화합물이 암염 결정 구조를 갖는 산화 칼슘인 예를 나타낸다.

[0134] 이 경우에도, 도 2의 (A) 및 (B), 그리고 도 3에 도시된 바와 같이, 층상 암염 결정을 <1-1-4>면 방향에서 보면, 층상 암염 결정의 원자 배열은, <100>면 방향에서 본 암염 결정과 많이 비슷하다. 층상 암염 결정의 (1-1-4) 결정면과, 암염 결정의 {100} 결정면이 서로 접촉하는 경우의 영역들 사이의 부정합도에 대하여 설명한다.

[0135] 제 1 영역(101)의 층상 암염 결정 구조를 갖는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬의 결정면 (1-1-4)에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.07Å이다. 또한, 제 2 영역(102)의 암염 결정 구조를 갖는 산화 망가니즈의 결정면 {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.45Å이다. 그러므로, 제 1 영역(101)의 결정면 (1-1-4)와 제 2 영역(102)의 결정면 {100} 사이의 부정합도 f는 0.09이다.

[0136] 또한, 제 3 영역(103)의 암염 결정 구조를 갖는 산화 칼슘의 결정면 {100}에서 산소를 통한 금속들 사이의 거리는 4.82Å이다. 그러므로, 제 2 영역(102)의 결정면 {100}과 제 3 영역(103)의 결정면 {100} 사이의 부정합도 f는 0.08이다.

[0137] 이러한 식으로, 제 1 영역(101)과 제 2 영역(102) 사이의 부정합도 및 제 2 영역(102)과 제 3 영역(103) 사이의 부정합도는 충분히 작기 때문에, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 될 수

있다.

[0138] 제 1 영역(101)의 결정면 (1-1-4)와 제 3 영역(103)의 결정면 {100}이 서로 접촉한다면, 부정합도 f는 0.18이기 때문에 헤테로에피택셜 성장을 하기가 어렵다. 즉, 제 2 영역(102)이 제공됨으로써, 제 1 영역에서 제 3 영역까지의 헤테로에피택셜 성장이 가능하다. 그러므로, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖는 피복층으로서 기능할 수 있다.

[0139] <영역들 사이의 경계>

[0140] 상술한 바와 같이, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)은 다른 조성을 갖는다. 각 영역에 포함되는 원소는 농도 기울기를 갖는 경우가 있다. 예를 들어, 제 2 영역(102)의 제 2 전이 금속은 농도 기울기를 가질 수 있다. 또한, 제 3 영역(103)은, 후술하는 바와 같이 주족 원소가 제 3 영역(103)에 편석되는 것이 바람직하기 때문에 주족 원소의 농도 기울기를 가질 수 있다. 따라서, 영역들 사이의 경계는 명확하지 않은 경우가 있다.

[0141] 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 조성의 차이는 TEM 이미지, STEM 이미지, FFT(fast Fourier transform) 분석, EDX(energy dispersive X-ray spectrometry), ToF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectrometry)에 의한 깊이 방향에서의 분석, XPS(X선 광전자 분광법), 오제 전자 분광법, 또는 TDS(thermal desorption spectroscopy) 등을 사용하여 관찰할 수 있다.

[0142] 예를 들어, TEM 이미지 및 STEM 이미지에서는, 구성 원소의 차이가 밝기의 차이로서 관찰되기 때문에, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 구성 원소의 차이를 관찰할 수 있다. 또한, EDX의 면분석(예를 들어, 원소 매핑)에서도 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)이 다른 원소를 포함하는 것이 관찰될 수 있다.

[0143] EDX의 선분석, 및 ToF-SIMS를 사용한 깊이 방향에서의 분석에 의하여, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)에 포함되는 각 원소의 농도의 피크를 검출할 수 있다.

[0144] 그러나, 상기 분석에 의하여 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103) 사이의 명확한 경계가 반드시 관찰될 필요는 없다.

[0145] 본 명세서 등에서, 양극 활물질(100)의 표층부에 존재하는 제 3 영역(103)이란, 양극 활물질(100)의 표면에서, 깊이 방향에서의 분석에 의하여 검출되는 마그네슘 등의 주족 원소의 농도가 피크의 1/5인 영역까지의 영역을 말한다. 깊이 방향에서의 분석으로서는, 상술한 EDX의 선분석 또는 ToF-SIMS를 사용한 깊이 방향에서의 분석 등을 사용할 수 있다.

[0146] 또한, 주족 원소의 농도의 피크는, 양극 활물질(100)의 표면에서 중심을 향한 깊이 3nm까지의 영역에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지가 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지가 더욱 바람직하다.

[0147] 주족 원소의 농도가 피크의 1/5이 되는 깊이는 제작 방법에 따라 다르지만, 후술하는 제작 방법에 경우에는, 상기 깊이는 양극 활물질의 표면에서 약 2nm 내지 5nm이다.

[0148] 결정립계 또는 결정 결함 근방 등의 제 1 영역(101) 내부에 존재하는 제 3 영역(103)도, 깊이 방향에서의 분석에 의하여 검출되는 주족 원소의 농도가 피크의 1/5 이상인 영역을 말한다.

[0149] 양극 활물질(100)의 플루오린의 분포는 상기 주족 원소의 분포와 중첩되는 것이 바람직하다. 그러므로, 플루오린도 농도 기울기를 갖고, 플루오린의 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면에서 중심을 향한 깊이 3nm까지의 영역에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지가 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지가 더욱 바람직하다.

[0150] 본 명세서 등에서, 양극 활물질(100)의 표층부에 존재하는 제 2 영역(102)이란, 깊이 방향에서의 분석에 의하여 검출되는 제 2 전이 금속의 농도가 피크의 1/2 이상인 영역을 말한다. 결정립계 또는 결정 결함 근방 등의 제 1 영역(101) 내부에 존재하는 제 2 영역(102)도, 깊이 방향에서의 분석에 의하여 검출되는 제 2 전이 금속의 농도가 피크의 1/2 이상인 영역을 말한다. 분석 방법으로서는, 상술한 EDX의 선분석 또는 ToF-SIMS를 사용한 깊이 방향에서의 분석 등을 사용할 수 있다.

[0151] 따라서, 제 3 영역(103)과 제 2 영역(102)은 중첩되는 경우가 있다. 또한, 제 3 영역(103)은, 제 2 영역(102)보다 양극 활물질 입자의 표면에 가까운 영역에 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 주족 원소의 농도의 피크는, 제 2 전이 금속의 농도의 피크보다 양극 활물질 입자의 표면에 가까운 영역에 존재하는 것이 바람직하다.

[0152] 제 2 전이 금속의 피크는, 양극 활물질(100)의 표면에서 중심을 향한 깊이 0.2nm 이상 10nm 이하까지의 영역에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 0.5nm 이상 3nm 이하까지의 영역이 더 바람직하다.

[0153] XPS의 측정 범위는, 양극 활물질(100)의 입자의 표면에서 깊이 약 5nm의 영역까지이다. 그러므로, 표면에서 깊이 약 5nm에 존재하는 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 따라서, 표면에서 깊이 약 5nm에 존재하는 제 3 영역(103) 및 제 2 영역(102)의 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다.

[0154] 양극 활물질(100)의 표면에 XPS 분석을 수행하고, 제 1 전이 금속의 농도를 1로 정의한 경우, 제 2 전이 금속의 농도의 상대값은 0.05 이상 0.4 이하가 바람직하고, 0.1 이상 0.3 이하가 더 바람직하다. 또한, 주족 원소의 농도의 상대값은 0.4 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.45 이상 1.00 이하가 더 바람직하다. 또한, 플루오린의 농도의 상대값은 0.05 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.00 이하가 더 바람직하다.

[0155] 또한, 상술한 바와 같이 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)에 포함되는 원소는 각각 농도 기울기를 가질 수 있기 때문에, 제 1 영역(101)은 플루오린 등, 제 2 영역(102) 또는 제 3 영역(103)의 원소를 포함하여도 좋다. 마찬가지로, 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101) 또는 제 2 영역(102)의 원소를 포함하여도 좋다. 또한, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)은 각각 탄소, 황, 실리콘, 소듐, 칼슘, 염소, 또는 지르코늄 등의 다른 원소를 포함하여도 좋다.

[0156] [입경]

[0157] 양극 활물질(100)의 입경이 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려운 한편, 입경이 지나치게 작으면 후술하는 결정 구조를 유지하기가 어렵다. 그러므로, D50(중앙 직경(median diameter)이라고도 함)이 5㎛ 이상 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이상 70㎛ 이하인 것이 더 바람직하다. 나중의 단계에서 양극 활물질(100)의 표면에 스프레이 드라이 장치에 의하여 피막을 형성하는 경우에는, 노즐의 직경과 양극 활물질(100)의 최대 입경이 실질적으로 같은 것이 바람직하다. 입경이 5㎛ 미만이고, 노즐의 직경이 20㎛인 스프레이 드라이 장치를 사용하면, 이차 입자가 총체적으로 덮이기 때문에, 피복성이 저하된다.

[0158] 양극 활물질층의 밀도를 높이기 위해서는, 큰 입자(가장 긴 부분이 약 20㎛ 이상 40㎛ 이하)와 작은 입자(가장 긴 부분이 약 1㎛)를 혼합하고, 큰 입자들 사이의 공간을 작은 입자로 메우는 것이 효과적이다. 따라서, 입자 크기의 분포의 피크는 2개 있어도 좋다.

[0159] 양극 활물질의 입자 크지는, 출발 물질의 입자 크기뿐만 아니라, 출발 물질에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속 간의 비율(이하, 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율로 나타냄)에 의해서도 영향을 받는다.

[0160] 출발 물질의 입자 크기가 작은 경우에는, 양극 활물질의 입경을 상술한 바람직한 범위 내로 하도록 소성 시에 결정립 성장을 할 필요가 있다.

[0161] 소성 시의 결정립 성장을 촉진하기 위해서는, 출발 물질의 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율을 1보다 크게 하는 것, 즉, 리튬의 양을 약간 증가시키는 것이 효과적이다. 예를 들어, 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율을 약 1.06으로 하면, D50이 15㎛ 이상인 양극 활물질을 얻기 쉽다. 또한, 후술하는 바와 같이, 양극 활물질의 형성 공정 시에 리튬이 시스템 외부로 소실될 수 있기 때문에, 얻어지는 양극 활물질의 리튬과 제 1 전이 금속 간의 비율은, 출발 물질의 리튬과 제 1 전이 금속 간의 비율과 일치하지 않는 경우가 있다.

[0162] 그러나, 입자 크기를 바람직한 범위 내로 하기 위하여 리튬의 양이 지나치게 많아지면, 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 용량 유지율(維持率)이 저하될 수 있다.

[0163] 그때, 본 발명자들은 표층부에 제 2 전이 금속을 포함하는 제 2 영역(102)에 의하여, 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율을 제어함으로써 입자 크기를 바람직한 범위 내로 할 수 있고, 용량 유지율이 높은 양극 활물질을 형성할 수 있다는 것을 찾아내었다.

[0164] 표층부에 제 2 전이 금속을 포함하는 영역을 포함한 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질에서는, 출발 물질의 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율이 1.00 이상 1.07 이하인 것이 바람직하고, 1.03 이상 1.06 이하인 것이 더 바람직하다.

[0165] [제 2 영역의 형성]

[0166] 제 2 영역(102)은, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물의 입자를, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 피복함으로써 형성할 수 있다.

[0167] 제 2 전이 금속을 포함하는 재료의 피복 방법으로서는, 졸겔법 등의 액상법, 고상법, 스퍼터링법, 증착법, CVD(chemical vapor deposition)법, 또는 PLD(pulsed laser deposition)법 등을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 대기압하에서 균일한 피복성으로 수행될 수 있는 졸겔법을 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0168] <졸겔법>

[0169] 졸겔법을 사용하여 제 2 전이 금속을 포함하는 재료를 형성하는 방법에 대하여 도 4의 (A-1), (A-2), (A-3), (B), (C), (D-1), 및 (D-2)를 참조하여 설명한다.

[0170] 먼저, 제 2 전이 금속의 알콕사이드를 알코올에 용해시킨다.

[0171] 도 4의 (A-1)은 제 2 전이 금속의 알콕사이드의 일반식을 나타낸 것이다. 도 4의 (A-1)의 식에서, M2는 제 2 전이 금속의 알콕사이드를 나타낸다. R는 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 13의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. 도 4의 (A-1)에는 제 2 전이 금속의 원자가가 4인 일반식을 나타내었지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 제 2 전이 금속은 원자가가 2, 3, 5, 6, 또는 7이어도 좋다. 이 경우, 제 2 전이 금속의 알콕사이드는 제 2 전이 금속의 원자가에 대응한 알콕시기를 포함한다.

[0172] 도 4의 (A-2)는 제 2 전이 금속으로서 타이타늄을 사용한 경우에 사용하는, 타이타늄 알콕사이드의 일반식을 나타낸 것이다. 도 4의 (A-2)의 R는 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 13의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다.

[0173] 타이타늄 알콕사이드로서는, 테트라메톡시타이타늄, 테트라에톡시타이타늄, 테트라-*n*-프로폭시타이타늄, 테트라-*i*-프로폭시타이타늄(오쏘타이타늄산 테트라아이소프로필, 타이타늄(IV)아이소프로폭사이드, 타이타늄 테트라아이소프로폭사이드(IV), 및 TTIP 등이라고도 함), 테트라-*n*-뷰톡시타이타늄, 테트라-*i*-뷰톡시타이타늄, 테트라-*sec*-뷰톡시타이타늄, 또는 테트라-*t*-뷰톡시타이타늄 등을 사용할 수 있다.

[0174] 도 4의 (A-3)에는, 이하의 형성 방법에서 설명하는, 타이타늄 알콕사이드의 1종인 타이타늄(IV)아이소프로폭사이드(TTIP)의 화학식을 나타내었다.

[0175] 제 2 전이 금속의 알콕사이드를 용해시키는 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 2-프로판올, 뷰탄올, 또는 2-뷰탄올 등의 알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0176] 다음으로, 제 2 전이 금속의 알콕사이드의 알코올 용액에 리튬, 전이 금속, 마그네슘, 및 플루오린의 복합 산화물의 입자를 혼합시키고, 수증기를 포함하는 분위기에서 교반한다.

[0177] H_2O를 포함하는 분위기에 용액을 두면, 도 4의 (B)와 같이 물과 제 2 전이 금속의 알콕사이드의 가수 분해가 일어난다. 그리고, 도 4의 (C)와 같이, 도 4의 (B)의 생성물들 사이에서 탈수 축합이 일어난다. 도 4의 (B)의 가수 분해와 도 4의 (C)의 축합 반응이 반복적으로 일어나면, 제 2 전이 금속의 산화물의 졸이 생성된다. 이 반응은, 도 4의 (D-1) 및 (D-2)와 같이 복합 산화물의 입자(110) 상에서도 일어나고, 입자(110)의 표면에 제 2 전이 금속을 포함하는 층이 형성된다.

[0178] 그 후, 입자(110)를 회수하고, 알코올을 기화시킨다. 형성 방법의 자세한 사항에 대해서는 후술한다.

[0179] 또한, 본 실시형태에서는, 리튬, 제 1 전이 금속, 주족 원소, 및 플루오린의 복합 산화물의 입자들을 양극 집전체에 도포하기 전에, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 상기 입자들을 피복하는 예를 설명하지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 양극 집전체 상에 리튬, 제 1 전이 금속, 주족 원소, 및 플루오린의 복합 산화물의 입자를 포함하는 양극 활물질층을 형성한 후, 양극 집전체 및 양극 활물질층의 양쪽을 제 2 전이 금속의 알콕사이드 용액에 담가, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 피복하여도 좋다.

[0180] [제 3 영역의 편석]

[0181] 제 3 영역(103)은 스퍼터링법, 고상법, 또는 졸겔법 등의 액상법 등에 의하여 형성할 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 마그네슘 등의 주족 원소원과 플루오린원을 제 1 영역(101)의 재료와 혼합시킨 다음, 이 혼합물을 가열하면, 주족 원소가 양극 활물질 입자의 표층부에 편석되어 제 3 영역(103)이 형성되는 것을 찾아내었다. 또한, 그들은 이러한 식으로 형성된 제 3 영역(103)에 의하여, 양극 활물질(100)의 사이클 특성이 우수해지는 것을 찾아내었다.

[0182] 상술한 바와 같이 가열을 거쳐 제 3 영역(103)을 형성하는 경우에는, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 복합 산화물의 입자를 피복한 후에 가열을 수행하는 것이 바람직하다. 이는, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 입

자를 피복한 후에도, 가열을 수행하면 난데없이 마그네슘 등의 주족 원소가 입자의 표면에 편석되기 때문이다.

[0183] 도 5의 (A) 내지 (C) 및 도 6의 (A) 내지 (D)를 참조하여 주족 원소의 편석 모델에 대하여 설명한다. 마그네슘 등의 주족 원소의 편석 모델은, 출발 물질에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속 간의 비율에 따라 약간 다른 것으로 생각된다. 그래서, 출발 물질의 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율이 1.03 미만, 즉 리튬의 양이 적은 편석 모델에 대하여 도 5의 (A) 내지 (C)를 참조하여 설명한다. 또한, 출발 물질의 제 1 전이 금속에 대한 Li의 비율이 1.03 이상, 즉 리튬의 양이 많은 편석 모델에 대하여 도 6의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 도 5의 (A) 내지 (C) 및 도 6의 (A) 내지 (D)의 이들 편석 모델에서는, 제 1 전이 금속이 코발트이고, 제 2 전이 금속이 타이타늄이고, 주족 원소가 마그네슘이다.

[0184] 도 5의 (A)는 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율이 1.03 미만에서 형성된, 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는 복합 산화물의 입자(110)의 표면 근방의 모델도를 도시한 것이다. 도면에서 영역(111)은 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하고, 코발트산 리튬($LiCoO_2$)이 영역(111)의 주성분이다. 코발트산 리튬은 층상 암염 구조를 갖는다.

[0185] 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는 복합 산화물의 입자를 합성시킬 때, 리튬이 부분적으로 시스템(리튬이 형성되는 입자)의 외부로 이동하는 것이 일반적으로 알려져 있다. 이는, 소성 시에 리튬이 휘발되고, 그리고 출발 물질을 혼합시킬 때 리튬이 용매로 용출되는 등 때문이다. 그러므로, 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율보다, 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는 복합 산화물의 입자(110)의 Co에 대한 Li의 비율이 작아지는 경우가 있다.

[0186] 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율이 1.03 미만인 경우, 입자(110)의 표면에서는 코발트산 리튬으로부터 리튬이 방출되고 산화 코발트가 생성되기 쉽다. 따라서, 도 5의 (A)에 도시된 바와 같이, 복합 산화물의 입자(110)의 표면이 산화 코발트(CoO)층(114)으로 덮이는 경우가 있다.

[0187] 산화 코발트는 암염 결정 구조를 갖는다. 따라서, 도 5의 (A)의 입자(110)에서는, 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬을 포함하는 영역(111) 위에 접촉하여, 암염 결정 구조를 갖는 산화 코발트층(114)이 제공되는 경우가 있다.

[0188] 졸겔법 등에 의하여, 타이타늄을 포함하는 재료로 입자(110)를 피복한다. 도 5의 (B)에는 졸겔법에 의하여, 타이타늄을 포함하는 층(112)으로 입자(110)를 피복한 상태를 도시하였다. 도 5의 (B)의 단계에서, 타이타늄을 포함하는 층(112)은 타이타늄 산화물의 겔이기 때문에, 결정성이 낮다.

[0189] 다음으로, 타이타늄을 포함하는 층(112)으로 피복한 입자(110)를 가열한다. 가열 조건의 자세한 사항에 대해서는 후술하지만, 예를 들어 도 5의 (C)에는 800℃의 산소 분위기에서 입자(110)를 2시간 동안 가열하여, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)을 형성하는 상태를 도시하였다. 가열에 의하여, 타이타늄을 포함하는 층(112)의 타이타늄이 입자(110)의 내부로 확산된다. 동시에, 영역(111)에 포함되는 마그네슘 및 플루오린이 입자(110)의 표면에 편석된다.

[0190] 상술한 바와 같이, 입자(110)의 표면에는 암염 구조를 갖는 산화 코발트가 존재한다. 또한, 산화 마그네슘도 암염 결정 구조를 갖는다. 그러므로, 마그네슘은, 입자(110)의 내부에 존재하는 상태와 비교하여 입자(110)의 표면에 산화 마그네슘으로서 존재하는 상태에 더 안정적인 것으로 생각된다. 이것이, 입자(110)를 가열한 경우에 마그네슘이 입자(110)의 표면에 편석되는 이유일 수 있다.

[0191] 또한, 출발 물질에 포함되는 플루오린은 마그네슘의 편석을 촉진하는 것으로 생각된다.

[0192] 플루오린은 산소보다 전기 음성도가 높다. 따라서, 산화 마그네슘과 같은 안정적인 화합물에서도 플루오린을 첨가하면 전하의 불균일한 분포가 일어나고, 마그네슘과 산소 사이의 결합이 약해지는 것으로 생각된다. 또한, 산화 마그네슘 내의 산소가 플루오린으로 치환됨으로써, 치환된 플루오린 주변에서 마그네슘이 쉽게 이동하는 것으로 생각된다.

[0193] 또한, 이는, 혼합물의 융점이 낮아지는 현상에서도 설명할 수 있다. 산화 마그네슘(융점: 2852℃) 및 플루오린화 리튬(융점: 848℃)을 동시에 첨가하면, 산화 마그네슘의 융점이 낮아진다. 융점이 낮아짐으로써, 가열 시에 마그네슘이 쉽게 이동하여, 마그네슘의 편석이 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.

[0194] 마지막으로, 제 3 영역(103)은 암염 결정 구조를 갖는 산화 코발트와 산화 마그네슘의 고용체가 된다. 또한, 산화 코발트 및 산화 마그네슘에 포함되는 산소의 일부가 플루오린으로 치환되는 것으로 생각된다.

[0195] 확산된 타이타늄의 일부는 코발트산 리튬의 코발트 사이트로 치환되고, 확산된 타이타늄의 다른 일부는 타이타늄산 리튬으로 치환된다. 가열 후의 제 2 영역(102)은 암염 결정 구조를 갖는 타이타늄산 리튬을 포함한다.

[0196] 가열 후의 제 1 영역(101)은 층상 암염 결정 구조를 갖는 코발트산 리튬을 포함한다.

[0197] 다음으로, 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율이 1.03 이상인 경우에 대하여 도 6의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 도 6의 (A)는 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율이 1.03 이상에서 형성된, 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는 복합 산화물의 입자(120)의 표면 근방의 모델도를 도시한 것이다. 도면에서 영역(121)은 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린을 포함한다.

[0198] 도 6의 (A)의 입자(120)는 충분한 양의 리튬을 포함하기 때문에, 리튬, 코발트, 마그네슘, 및 플루오린의 복합 산화물의 입자(120)의 소성 시 등에 리튬이 입자(120)로부터 방출되더라도, 리튬이 입자(120)의 내부로부터 표면으로 확산되어 보충되기 때문에, 표면에 산화 코발트층이 쉽게 형성되지 않는다.

[0199] 도 6의 (B)에는 졸겔법에 의하여, 타이타늄을 포함하는 층(122)으로 도 6의 (A)의 입자(120)를 피복하는 상태를 도시하였다. 도 6의 (B)의 단계에서, 타이타늄을 포함하는 층(122)은 타이타늄 산화물의 겔이기 때문에, 결정성이 낮다.

[0200] 도 6의 (C)는, 도 6의 (B)의 타이타늄을 포함하는 층(122)으로 피복한 입자(120)를 가열하기 시작한 상태를 도시한 것이다. 가열에 의하여, 타이타늄을 포함하는 층(122) 내의 타이타늄이 입자(110)의 내부로 확산된다. 확산된 타이타늄은 영역(121)에 포함되는 리튬과 결합되어 타이타늄산 리튬이 되고, 타이타늄산 리튬을 포함하는 층(125)이 형성된다.

[0201] 리튬은 타이타늄과 결합되어 타이타늄산 리튬을 형성하기 때문에, 입자(120)의 표면에서는 리튬의 양이 상대적으로 부족하다. 따라서, 도 6의 (C)에 도시된 바와 같이, 입자(120)의 표면에 산화 코발트층(124)이 일시적으로 형성되는 것으로 생각된다.

[0202] 도 6의 (D)는, 도 6의 (C)의 상태가 충분히 가열되어, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)이 형성된 상태를 도시한 것이다. 암염 결정 구조를 갖는 산화 코발트층(124)이 표면에 존재하기 때문에, 마그네슘은, 입자(120)의 내부에 존재하는 상태와 비교하여 입자(120)의 표면에 산화 마그네슘으로서 존재하는 상태에 더 안정적인 것으로 생각된다. 도 5의 (A) 내지 (C)의 경우와 같이, 플루오린은 마그네슘의 편석을 촉진한다.

[0203] 따라서, 도 6의 (D)에 도시된 바와 같이, 영역(121)에 포함되는 마그네슘 및 플루오린은 표면에 편석되어, 산화 코발트와 함께 제 3 영역(103)이 된다.

[0204] 이러한 식으로, 산화 마그네슘 및 산화 코발트를 포함하는 제 3 영역(103), 타이타늄산 리튬을 포함하는 제 2 영역(102), 및 코발트산 리튬을 포함하는 제 1 영역(101)을 포함하는 양극 활물질(100)이 형성된다.

[0205] 또한, 가열에 의하여 주족 원소가 편석되는 경우, 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 다결정이거나 결정 결함을 가지면, 표층부뿐만 아니라, 리튬과 제 1 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 결정립계 근방, 또는 결정 결함 근방에도 주족 원소가 편석될 수 있다. 결정립계 근방 또는 결정 결함 근방에 편석된 주족 원소는, 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 결정 구조의 안정성을 더 향상시키는 데 기여할 수 있다.

[0206] 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 크랙 부분을 포함하는 경우, 가열에 의하여 크랙 부분에도 주족 원소가 편석된다. 또한, 주족 원소뿐만 아니라 제 2 전이 금속도 편석될 수 있다. 크랙 부분은 입자의 표면과 같이 전해액과 접촉한다. 따라서, 크랙 부분에 주족 원소 및 제 2 전이 금속이 편석되고, 제 3 영역(103) 및 제 2 영역(102)이 생성됨으로써, 전해액과 접촉하는 영역에 화학적으로 안정적인 재료를 사용할 수 있다. 이 결과, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0207] 출발 물질의 주족 원소(T)와 플루오린(F) 간의 비율이 T:F=1:x(1.5≤x≤4)(원자수비)의 범위 내에 있으면, 주족 원소의 편석이 효과적으로 일어나기 때문에 바람직하다. T와 F 간의 비율은 약 1:2(원자수비)인 것이 더 바람직하다.

[0208] 편석에 의하여 형성된 제 3 영역(103)은 에피택셜 성장에 의하여 형성되기 때문에, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 결정 배향은 부분적으로, 그리고 실질적으로 서로 일치하는 경우가 있다. 즉, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 되는 경우가 있다. 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 결정 배향이 실질적으로 서로 일치하는 경우, 이들 영역은 더 양호한 피복층으로서 기능할 수 있다.

[0209] 그러나, 출발 물질로서 첨가한 마그네슘 등의 주족 원소 모두가 제 3 영역(103)에 편석될 필요는 없다. 예를 들어, 제 1 영역(101)은 마그네슘 등의 주족 원소를 소량 포함하여도 좋다.

[0210] <제 4 영역(104)>

[0211] 또한, 도 1의 (C)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질(100)은 제 3 영역(103) 상에 제 4 영역(104)을 포함하여도 좋다. 또한, 양극 활물질(100)이 크랙 부분(106) 등의 결함을 포함하는 경우, 제 4 영역(104)은 크랙 부분(106) 등의 결함을 메우도록 존재하여도 좋다.

[0212] 제 4 영역(104)은 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)에 포함되는 일부 원소를 포함한다. 예를 들어, 제 4 영역(104)은 제 2 전이 금속 및 주족 원소를 포함한다.

[0213] 제 4 영역(104)은 볼록부, 스트라이프 형상, 또는 층상을 가져도 좋다. 제 4 영역(104)은, 출발 물질 등에 포함되는 제 2 전이 금속 및 주족 원소 중, 제 2 영역(102) 또는 제 3 영역(103)에 포함되지 않는 제 2 전이 금속 및 주족 원소를 사용하여 형성된다. 즉, 제 4 영역(104)에 의하여, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)에 포함되는 제 2 전이 금속 및 주족 원소의 양을 적절한 범위 내로 유지할 수 있고, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 결정 구조를 안정화시킬 수 있는 경우가 있다. 또한, 제 4 영역(104)에 의하여, 양극 활물질(100)에 포함되는 크랙 부분(106) 등의 결함을 보수할 수 있다.

[0214] 제 4 영역(104)의 존재 및 제 4 영역(104)의 형상은 SEM(scanning electron microscope) 등에 의하여 관찰할 수 있다. 제 4 영역(104)에 포함되는 원소는 SEM-EDX 등에 의하여 분석할 수 있다.

[0215] [양극 활물질의 형성 방법]

[0216] 다음으로, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 형성 방법의 예에 대하여 설명한다.

[0217] <단계 11: 출발 물질의 준비>

[0218] 먼저, 출발 물질을 준비한다. 본 공정에서 준비하는 출발 물질로부터, 제 1 영역(101) 및 제 3 영역(103)이 마지막으로 형성된다.

[0219] 제 1 영역(101)에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속의 재료로서, 리튬원 및 제 1 전이 금속원을 준비한다. 또한, 제 3 영역(103)에 포함되는 주족 원소의 화합물의 재료로서, 주족 원소원을 준비한다.

[0220] 이들 원료(source)에 더하여, 플루오린원을 준비하는 것이 바람직하다. 재료에 사용되는 플루오린은, 나중의 단계에서 제 3 영역(103)에 포함되는 주족 원소를 양극 활물질(100)의 표면에 편석하는 효과를 갖는다.

[0221] 리튬원으로서는, 예를 들어 탄산 리튬 및 플루오린화 리튬을 사용할 수 있다. 제 1 전이 금속원으로서는, 예를 들어 제 1 전이 금속의 산화물을 사용할 수 있다. 주족 원소원으로서는, 예를 들어 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 산화물 및 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 플루오린화물을 사용할 수 있다.

[0222] 플루오린원으로서는, 예를 들어 플루오린화 리튬 및 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 플루오린화물을 사용할 수 있다. 즉, 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도, 플루오린원으로서도 사용할 수 있다.

[0223] 플루오린원에 포함되는 플루오린의 양은, 주족 원소원에 포함되는 주족 원소의 양의 1.0배 이상 4배 이하(원자수비)인 것이 바람직하고, 1.5배 이상 3배 이하(원자수비)인 것이 더 바람직하다.

[0224] <단계 12: 출발 물질의 혼합>

[0225] 다음으로, 리튬원, 제 1 전이 금속원, 및 주족 원소원을 혼합한다. 또한, 플루오린원을 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 혼합에는 볼밀 및 비드 밀(bead mill)을 사용할 수 있다.

[0226] <단계 13: 제 1 가열>

[0227] 다음으로, 단계 12에서 혼합한 재료를 가열한다. 이 단계에서는, 가열을 소성 또는 제 1 가열이라고 하는 경우가 있다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 수행되는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행되는 것이 더 바람직하다. 가열 시간은 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 소성은 건조 공기 등의 건조한 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 건조한 분위기에서는, 예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하가 바람직하고, -100℃ 이하가 더 바람직하다. 본 실시형태에서는, 가열을 1000℃에서 10시간 동안 수행하고, 승온 속도를 200℃/h로 하고, 이슬점이 -109℃인 건조 공기를 10L/min으로 흘린다. 그 후, 가열한 재료를 실온까지 냉각시킨다.

[0228] 단계 13의 가열에 의하여, 층상 암염 결정 구조를 갖는 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물을 합성시킬 수 있다. 이때, 출발 물질에 포함되는 주족 원소 및 플루오린은 복합 산화물에서 고용체를 형성한다. 그러나, 주족 원소의 일부가 복합 산화물의 표면에 이미 편석되어 있는 경우가 있다.

[0229] 또한, 출발 물질로서, 미리 합성된 리튬, 코발트, 플루오린, 및 마그네슘을 포함하는 복합 산화물의 입자를 사용하여도 좋다. 이 경우, 단계 12 및 단계 13을 생략할 수 있다. 예를 들어, 출발 물질의 하나로서 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용할 수 있다. 이 코발트산 리튬 입자는 직경이 약 20㎛이고, 표면에서 XPS에 의하여 분석할 수 있는 영역에 플루오린, 마그네슘, 칼슘, 소듐, 실리콘, 황, 및 인을 포함한다.

[0230] <단계 14: 제 2 전이 금속으로의 피복>

[0231] 다음으로, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물을 실온까지 냉각시킨다. 그리고, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물 입자의 표면을 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 피복한다. 이 형성 방법의 예에서는, 졸겔법을 사용한다.

[0232] 먼저, 알코올에 용해시킨 제 2 전이 금속의 알콕사이드와, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물 입자를 혼합시킨다.

[0233] 예를 들어, 제 2 전이 금속으로서 타이타늄을 사용하는 경우, 제 2 전이 금속의 알콕사이드로서 TTIP를 사용할 수 있다. 알코올로서는, 예를 들어 아이소프로판올을 사용할 수 있다.

[0234] 다음으로, 수증기를 포함하는 분위기에서 상기 혼합 용액을 교반한다. 교반은 예를 들어, 자석 교반기(magnetic stirrer)에 의하여 수행할 수 있다. 교반 시간은 분위기 중의 물 및 TTIP가 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키기만 하면 한정되지 않는다. 예를 들어, 교반은 25℃, 습도 90%RH(상대 습도)에서, 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0235] 상술한 바와 같이, 분위기 중의 물과 TTIP를 반응시키면, 액체의 물을 첨가하는 경우와 비교하여 졸겔 반응이 더 천천히 진행될 수 있다. 또는, 타이타늄 알콕사이드와 물을 실온에서 반응시키면, 예를 들어 용매인 알코올의 끓는점보다 높은 온도에서 가열을 수행하는 경우와 비교하여 졸겔 반응이 더 천천히 진행될 수 있다. 졸겔 반응이 천천히 진행됨으로써, 두께가 균일하고 고품질의, 타이타늄을 포함하는 피복층을 형성할 수 있다.

[0236] 상기 처리 후, 혼합 용액으로부터 침전물을 회수한다. 회수 방법으로서는, 여과, 원심 분리, 또는 증발 건고 등을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 여과를 사용한다. 여과에는, 거름종이를 사용하고, 타이타늄 알콕사이드를 용해시킨 용매와 같은 알코올에 의하여 잔류물을 세정한다.

[0237] 다음으로, 회수한 잔류물을 건조시킨다. 본 실시형태에서는, 진공 건조를 70℃에서 1시간 동안 수행한다.

[0238] <단계 15: 제 2 가열>

[0239] 다음으로, 단계 14에서 형성한, 제 2 전이 금속을 포함하는 재료로 피복된 복합 산화물 입자를 가열한다. 이 단계를 제 2 가열이라고 하는 경우가 있다. 가열에서는, 특정 온도 범위 내에서의 유지 시간을 50시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 2시간 이상 10시간 이하로 하는 것이 더 바람직하고, 1시간 이상 3시간 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 가열 시간이 지나치게 짧으면, 주족 원소의 편석이 일어나지 않을 우려가 있지만, 가열 시간이 지나치게 길면, 제 2 전이 금속의 확산이 과도하게 진행되므로 양호한 제 2 영역(102)이 형성되지 않을 우려가 있다.

[0240] 특정 온도는 500℃ 이상 1200℃ 이하가 바람직하고, 800℃ 이상 1000℃ 이하가 더 바람직하다. 특정 온도가 지나치게 낮으면, 주족 원소 및 제 2 전이 금속의 편석이 일어나지 않을 우려가 있다. 그러나, 특정 온도가 지나치게 높으면, 복합 산화물 입자 내의 제 1 전이 금속이 환원되어 복합 산화물 입자가 분해되고, 그리고 복합 산화물 입자 내의 리튬과 제 1 전이 금속의 층상 구조가 유지될 수 없다는 등의 우려가 있다.

[0241] 본 실시형태에서는, 특정 온도를 800℃로 하고 2시간 동안 유지하고, 승온 속도를 200℃/h로 하고, 건조 공기의 유량을 10L/min으로 한다.

[0242] 단계 15의 가열에 의하여, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물, 및 그 복합 산화물을 덮는 제 2 전이 금속의 산화물이 토포택시가 된다. 바꿔 말하면, 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102)이 토포택시가 된다.

[0243] 단계 15의 가열에 의하여, 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물 입자 내부에 고용체를 형성한 주족 원소가 표

면에 불균일하게 분포되어 고용체를 형성, 즉 주족 원소가 편석되고, 주족 원소의 화합물이 형성되고, 제 3 영역(103)이 형성된다. 이때, 주족 원소의 화합물은 제 2 영역(102)으로부터 헤테로에피택셜 성장하여 형성된다. 즉, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)이 토포택시가 된다.

[0244] 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)은 배향이 실질적으로 서로 일치하고, 제 1 영역(101)과의 안정적인 결합을 갖는 결정을 포함하기 때문에, 양극 활물질(100)을 이차 전지에 사용하는 경우, 충방전에 의하여 일어나는 제 1 영역(101)에서의 결정 구조의 변화를 효과적으로 억제할 수 있다. 충전으로 인하여 제 1 영역(101)으로부터 리튬이 방출되더라도, 안정적인 결합을 갖는 표층부에 의하여, 제 1 영역(101)으로부터 코발트 등의 제 1 전이 금속, 및 산소가 방출되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 전해액과 접촉하는 영역에 화학적으로 안정적인 재료를 사용할 수 있다. 그러므로, 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0245] 또한, 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102)의 일부가 토포택시가 되기만 하면, 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102) 전체가 토포택시가 될 필요는 없다. 또한, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 일부가 토포택시가 되기만 하면, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103) 전체가 토포택시가 될 필요는 없다.

[0246] 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 화합물이 산소를 포함하는 경우에는, 산소를 포함하는 분위기에서 단계 15의 가열을 수행하는 것이 바람직하다. 산소를 포함하는 분위기에서의 가열에 의하여, 제 3 영역(103)의 형성이 촉진된다.

[0247] 또한, 출발 물질에 포함되는 플루오린에 의하여, 주족 원소의 편석이 촉진된다.

[0248] 이러한 식으로, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질의 형성 방법에서는, 제 2 영역(102)을 형성하는 원소를 피복한 후, 가열을 수행하여 제 3 영역(103)을 형성하고, 양극 활물질(100)의 표면에 2종류의 영역을 형성할 수 있다. 즉, 일반적으로 표층부에 2종류의 영역을 제공하기 위해서는 2번의 피복 단계가 필요하지만, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질의 형성 방법에서는, 한 번의 피복 단계(졸겔 공정)만이 필요하고, 이는 생산성이 높은 형성 방법이다.

[0249] <단계 16: 냉각>

[0250] 다음으로, 단계 15에서 가열한 입자를 실온까지 냉각시킨다. 강온(降溫) 시간이 길면, 토포택시가 쉽게 생성되기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 유지 온도부터 실온이 될 때까지의 강온 시간은, 승온 시간과 같거나 그 이상, 구체적으로는 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0251] <단계 17: 회수>

[0252] 다음으로, 냉각시킨 입자를 회수한다. 또한, 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 상기 공정을 거쳐, 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)을 포함하는 양극 활물질(100)을 형성할 수 있다.

[0253] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0254] (실시형태 2)

[0255] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지에 사용될 수 있는 재료의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는, 양극, 음극, 및 전해액이 외장체로 감싸여 있는 이차 전지를 예로서 설명한다.

[0256] [양극]

[0257] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 포함한다.

[0258] <양극 활물질층>

[0259] 양극 활물질층은 적어도 양극 활물질을 포함한다. 양극 활물질층은 양극 활물질에 더하여, 활물질 표면의 피막, 도전조제, 및 바인더 등의 다른 재료를 포함하여도 좋다.

[0260] 양극 활물질로서는, 상술한 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용할 수 있다. 상술한 양극 활물질(100)을 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0261] 도전조제의 예에는, 탄소 재료, 금속 재료, 및 도전성 세라믹 재료가 포함된다. 또는, 도전조제로서 섬유 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층의 총량에 대한 도전조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하가 더 바람직하다.

[0262] 도전조제에 의하여, 활물질층에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전조제에 의하여, 양극 활물질 입자들 사이의 전기 전도의 경로를 유지할 수도 있다. 활물질층에 도전조제를 첨가하면, 활물질층의 전기 전도성이 높아진다.

[0263] 도전조제의 예에는, 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연, 및 탄소 섬유가 포함된다. 탄소 섬유의 예에는, 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유, 카본 나노섬유, 및 카본 나노튜브가 포함된다. 카본 나노튜브는, 예를 들어 기상 증착법(vapor deposition method)에 의하여 형성할 수 있다. 도전조제의 다른 예에는 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙(AB)), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 및 풀러렌 등의 탄소 재료가 포함된다. 또는, 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 또는 금 등의 금속 분말 또는 금속 섬유, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다.

[0264] 또는, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.

[0265] 그래핀 화합물은 도전성이 높은 우수한 전기 특성과, 유연성이 높고 기계적 강도가 높은 우수한 물리 특성을 갖는다. 또한, 그래핀 화합물은 평면 형상을 갖는다. 그래핀 화합물은 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한, 그래핀 화합물은 두께가 얇아도 도전성이 매우 높은 경우가 있기 때문에, 소량이어도 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 이러한 이유로, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하면, 활물질과 도전조제가 서로 접촉하는 면적을 크게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 활물질의 표면 전체를 덮어 도전조제로서 기능하는 그래핀 화합물을 피막으로서 형성하면, 전기 저항을 저감시킬 수 있어 바람직하다. 여기서는, 예를 들어 그래핀, 다층 그래핀, 또는 RGO를 그래핀 화합물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, RGO란, 예를 들어 산화 그래핀(GO: graphene oxide)을 환원함으로써 얻어지는 화합물을 말한다.

[0266] 입경이 작은 활물질(예를 들어, 1㎛ 이하)을 사용하는 경우에는, 활물질의 비표면적이 크기 때문에 활물질 입자들을 위한 더 많은 도전 경로가 필요하다. 그러므로, 도전조제의 양이 많아지는 경향이 있고, 활물질의 담지량이 상대적으로 감소되는 경향이 있다. 활물질의 담지량이 감소되면, 이차 전지의 용량도 감소된다. 이러한 경우, 소량이어도 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있는 그래핀 화합물을 도전조제로서 사용하면, 활물질의 담지량이 감소되지 않으므로 특히 바람직하다.

[0267] 이하에서는, 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층(200)의 단면 구조예에 대하여 설명한다.

[0268] 도 7의 (A)는 활물질층(200)의 종단면도를 나타낸 것이다. 활물질층(200)은 양극 활물질 입자(100), 도전조제로서 기능하는 그래핀 화합물(201), 및 바인더(미도시)를 포함한다. 여기서는, 그래핀 화합물(201)로서 예를 들어, 그래핀 또는 다층 그래핀을 사용할 수 있다. 그래핀 화합물(201)은 시트 형상을 갖는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)은, 부분적으로 서로 중첩된 다층 그래핀의 복수의 시트 및/또는 그래핀의 복수의 시트로 형성된 시트 형상을 가져도 좋다.

[0269] 도 7의 (B)의 활물질층(200)의 종단면도는, 시트 형상의 그래핀 화합물(201)이 활물질층(200)에 실질적으로 균일하게 분산되어 있음을 나타낸 것이다. 도 7의 (B)에서는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 다층의 두께에 상당하는 두께를 각각 갖는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(201)은, 복수의 양극 활물질 입자(100)를 부분적으로 피복하도록 또는 그의 표면에 접착되도록 형성되기 때문에, 그래핀 화합물(201)은 양극 활물질 입자(100)와 면접촉한다.

[0270] 여기서, 복수의 그래핀 화합물이 서로 결합되어 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하, 그래핀 화합물 네트 또는 그래핀 네트라고 함)가 형성된다. 활물질을 덮는 그래핀 네트는 활물질을 결합하는 바인더로서 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 바인더를 사용하지 않아도 된다. 이에 의하여, 전극의 체적 또는 중량에서의 활물질의 비율을 높일 수 있다. 바꿔 말하면, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0271] 여기서, 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)로서 사용하고 활물질과 혼합하는 식으로 활물질층(200)이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 극성 용매에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)의 형성에 사용하는 경우, 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200)에 실질적으로 균일하게 분산할 수 있다. 산화 그래핀이 균일하게 분산된 분산매로부터 휘발에 의하여 용매를 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층(200)에 남는 그래핀 화합물(201)이 서로 부분적으로 중첩되고 면접촉하도록 분산됨으로써, 3차원적인 도전 경로가 형성된다. 또한, 산화 그래핀은 예를 들어, 가열 처리에 의해서도, 환원제의 사용에 의해서도 환원될 수 있다.

[0272] 활물질과 점접촉하는 아세틸렌 블랙 등의 입자 형상의 도전조제와 달리, 그래핀 화합물(201)은 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 일반적인 도전조제보다 소량의 그래핀 화합물(201)에 의하여, 양극 활물질 입자(100)와 그래핀 화합물(201) 사이의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 이에 의하여, 활물질층(200)에서의 양극 활물질 입자(100)의 비율이 증가되어, 이차 전지의 방전 용량이 증가된다.

[0273] 또는, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 활물질의 표면 전체를 그래핀 화합물로 미리 덮어도 좋다. 그 후, 양극 활물질층을 형성할 때, 그래핀 화합물을 더 첨가하여, 활물질들 사이의 도전 경로를 더 양호하게 할 수 있다.

[0274] 바인더로서는, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌 아이소프렌 스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 또는 에틸렌 프로필렌 다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용할 수 있다. 또는, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0275] 바인더에는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 폴리머로서는 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분(starch) 등을 사용할 수 있다. 이러한 수용성 폴리머를 상기 고무 재료 중 임의의 것과 조합하여 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0276] 또는, 바인더로서는 폴리스타이렌, 폴리(아크릴산 메틸), 폴리(메타크릴산 메틸)(PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리 염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌-프로필렌-다이엔 폴리머, 폴리아세트산바이닐, 또는 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0277] 상기 복수의 재료를 조합하여 바인더에 사용하여도 좋다.

[0278] 예를 들어, 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 다른 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어, 고무 재료 등은 접착력 또는 탄력성이 높지만, 용매에 혼합시킨 경우에 점도 조정이 어려울 수 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 고무 재료 등을 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 혼합시키는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 아주 큰 재료로서는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 아주 큰 수용성 폴리머의 예로서는 상술한 다당류가 있으며, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분을 사용할 수 있다.

[0279] 또한, 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는 카복시메틸 셀룰로스의 소듐염 또는 암모늄염 등의 염으로 바뀌면 용해도가 높아져, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아지면, 전극의 슬러리를 형성할 때 활물질 및 다른 구성 요소의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서, 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체는 그 염을 포함한다.

[0280] 수용성 폴리머는 물에 용해됨으로써 점도를 안정화시키고, 활물질, 및 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등 바인더로서 조합되는 다른 재료를 수용액에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 수용성 폴리머는 관능기를 갖기 때문에 활물질 표면에 쉽게, 그리고 안정적으로 흡착될 것으로 기대된다. 카복시메틸 셀룰로스 등의 많은 셀룰로스 유도체는 수산기 및 카복실기 등의 관능기를 갖는다. 관능기 때문에, 폴리머들이 상호 작용하여 활물질 표면을 크게 덮을 것으로 기대된다.

[0281] 활물질 표면을 덮거나 그와 접촉하는 바인더가 막을 형성하는 경우, 이 막은 패시베이션막으로서 기능하여 전해액의 분해를 억제할 것으로 기대된다. 여기서, 패시베이션막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 패시베이션막이 형성된 경우에는 전지 반응이 일어나는 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 패시베이션막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있는 것이 바람직하다.

[0282] <양극 집전체>

[0283] 양극 집전체는, 스테인리스강, 금, 백금, 알루미늄, 또는 타이타늄과 같은 금속, 또는 그 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 양극 집전체에 사용하는 재료는 양극의 전위에서 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또는, 양극 집전체는 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 또는 몰리브데넘 등 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용하여 형성될 수 있다. 또는, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는

금속 원소를 사용할 수 있다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소의 예에는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 및 니켈이 포함된다. 집전체는 박(foil) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 및 강망(expanded-metal) 형상을 포함한 다양한 형상 중 임의의 것을 가질 수 있다. 집전체는 두께가 5㎛ 내지 30㎛인 것이 바람직하다.

[0284] [음극]

[0285] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 포함한다. 음극 활물질층은 도전조제 및 바인더를 포함하여도 좋다.

[0286] <음극 활물질>

[0287] 음극 활물질로서는, 예를 들어 합금계 재료 또는 탄소계 재료를 사용할 수 있다.

[0288] 음극 활물질에는, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어, 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소보다 용량이 크다. 특히, 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 매우 크다. 이러한 이유로, 실리콘을 음극 활물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 또는, 상기 원소 중 어느 것을 포함하는 화합물을 사용하여도 좋다. 상기 화합물의 예에는 SiO, Mg_2Si, Mg_2Ge, SnO, SnO_2, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb, 및 SbSn이 포함된다. 여기서, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 상기 원소를 포함하는 화합물 등을 합금계 재료라고 할 수 있다.

[0289] 본 명세서 등에서, SiO란 예를 들어, 일산화 실리콘을 말한다. SiO는 대신에 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서, x는 약 1의 값을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.

[0290] 탄소계 재료로서는, 흑연, 흑연화 탄소(소프트 카본), 비흑연화 탄소(하드 카본), 카본 나노튜브, 그래핀, 및 카본 블랙 등을 사용할 수 있다.

[0291] 흑연의 예에는 인조 흑연 및 천연 흑연이 포함된다. 인조 흑연의 예에는 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 및 피치계 인조 흑연이 포함된다. 인조 흑연으로서는, 구상형(spherical shape)을 갖는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어, MCMB는 구상형을 가질 수 있기 때문에 적합하게 사용된다. 또한, MCMB는 표면적을 비교적 쉽게 작게 할 수 있기 때문에 적합하게 사용할 수 있다. 천연 흑연의 예에는 인편상 흑연(flake graphite) 및 구상 천연 흑연이 포함된다.

[0292] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬 흑연 층간 화합물이 형성되었을 때)에 리튬 금속과 실질적으로 같은 낮은 전위를 갖는다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이러한 이유로, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 크고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속보다 안전성이 높은 등의 장점을 가지므로 바람직하다.

[0293] 또는, 음극 활물질에, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$), 리튬 흑연 층간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 또는 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0294] 또는, 음극 활물질에, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물인 Li_3N 구조의 $Li_{3-x}M_xN$(M=Co, Ni, 또는 Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$은 충방전 용량이 크기(900mAh/g 및 1890mAh/cm^3) 때문에 바람직하다.

[0295] 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 사용하면, 음극 활물질에 리튬 이온이 포함되기 때문에, V_2O_5 또는 Cr_3O_8 등 리튬 이온을 포함하지 않는 양극 활물질용 재료와 조합하여 음극 활물질을 사용할 수 있어 바람직하다. 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에는, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 추출함으로써, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 음극 활물질에 사용할 수 있다.

[0296] 또는, 컨버전(conversion) 반응을 일으키는 재료를 음극 활물질에 사용할 수 있으며, 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 및 산화 철(FeO) 등, 리튬과의 합금을 형성하지 않는 전이 금속 산화물을 사용하여도 좋다. 컨버전 반응을 일으키는 재료의 다른 예에는, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2, 및 Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, 및 CuS 등의 황화물, Zn_3N_2, Cu_3N, 및 Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2, FeP_2, 및 CoP_3 등의 인화물, 및 FeF_3 및

BiF_3 등의 플루오린화물이 포함된다.

[0297] 음극 활물질층에 포함될 수 있는 도전조제 및 바인더에는, 양극 활물질층에 포함될 수 있는 도전조제 및 바인더와 비슷한 재료를 사용할 수 있다.

[0298] <음극 집전체>

[0299] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 비슷한 재료를 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체에는, 리튬 등 캐리어 이온과 합금화하지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0300] [전해액]

[0301] 전해액은 용매 및 전해질을 포함한다. 전해액의 용매로서는, 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 뷰틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 바이닐렌 카보네이트, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸 설폭사이드, 다이에틸 에터, 메틸 다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설폴레인, 및 설톤 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 용매 중 2종류 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0302] 또는, 전해액의 용매로서 비인화성 및 비휘발성의 특징을 갖는 이온성 액체(상온 용융염)를 1종류 이상 사용하면, 이차 전지가 내부 단락되거나, 과충전 등에 의하여 내부 온도가 상승되더라도, 이차 전지가 폭발되거나 발화되는 것을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온을 포함한다. 이온성 액체는 유기 양이온 및 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온의 예에는 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 및 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온이 포함된다. 전해액에 사용하는 음이온의 예에는 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온, 퍼플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로붕산 음이온, 퍼플루오로알킬붕산 음이온, 헥사플루오로인산염 음이온, 및 퍼플루오로알킬인산 음이온이 포함된다.

[0303] 상술한 용매에 용해되는 전해질로서는 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, 및 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 등의 리튬염 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 리튬염 중 2개 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0304] 이차 전지에 사용하는 전해액은, 고순도화되고, 먼지 입자, 및 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하에서, 단순히 불순물이라고도 함)의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액에 대한 불순물의 중량비가 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하이다.

[0305] 또한, 바이닐렌 카보네이트, 프로페인 설톤(PS), *tert*-뷰틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), LiBOB, 또는 석시노나이트릴 또는 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 전해액에 첨가하여도 좋다. 용매 전체에 대한 첨가되는 재료의 농도는 예를 들어 0.1wt% 이상 5wt% 이하이다.

[0306] 또는, 폴리머가 전해액으로 부풀어 얻어진 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0307] 폴리머 겔 전해질을 사용하면, 액체 누설 등에 대한 안전성이 향상된다. 또한, 이차 전지를 더 얇고 더 가볍게 할 수 있다.

[0308] 겔화되는 폴리머로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌 옥사이드계 겔, 폴리프로필렌 옥사이드계 겔, 또는 플루오린계 폴리머 겔 등을 사용할 수 있다.

[0309] 폴리머의 예에는, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌 옥사이드 구조를 갖는 폴리머; PVDF; 폴리아크릴로나이트릴; 및 이들 중 어느 것을 포함하는 공중합체가 포함된다. 예를 들어, PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 형성된 폴리머는 다공성(多孔性)이어도 좋다.

[0310] 전해액 대신에, 황화물계 무기 재료 또는 산화물계 무기 재료 등의 무기 재료를 포함하는 고체 전해질, 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)계 고분자 재료 등의 고분자 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용하여도 좋다. 고체 전해질을 사용하는 경우, 세퍼레이터 및 스페이서가 불필요하다. 또한, 전지를 전체적으로 고체화할 수 있기 때

문에, 액체 누설의 가능성이 없으므로 전지의 안전성이 극적으로 높아진다.

[0311] [세퍼레이터]

[0312] 이차 전지는 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어, 종이; 부직포; 유리 섬유; 세라믹; 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 또는 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유를 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상을 갖도록 형성되어, 양극 및 음극 중 한쪽을 감싸는 것이 바람직하다.

[0313] 세퍼레이터는 다층 구조를 가져도 좋다. 예를 들어, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 그 혼합물 등으로 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을 피복할 수 있다. 세라믹계 재료의 예에는 산화 알루미늄 입자 및 산화 실리콘 입자가 포함된다. 플루오린계 재료의 예에는 PVDF 및 폴리테트라플루오로에틸렌이 포함된다. 폴리아마이드계 재료의 예에는 나일론 및 아라미드(메타계 아라미드 및 파라계 아라미드)가 포함된다.

[0314] 세퍼레이터를 세라믹계 재료로 피복하면 내산화성이 향상되기 때문에, 높은 전압에서의 충방전 시에 세퍼레이터가 열화되는 것을 억제할 수 있어, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 세퍼레이터를 플루오린계 재료로 피복하면, 세퍼레이터는 전극과 밀착하기 쉬워지기 때문에, 출력 특성이 높아진다. 세퍼레이터를 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 피복하면, 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성이 향상된다.

[0315] 예를 들어, 폴리프로필렌 필름의 양쪽 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하여도 좋다. 또는, 폴리프로필렌 필름 중 양극과 접촉하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하고, 폴리프로필렌 필름 중 음극과 접촉하는 면을 플루오린계 재료로 피복하여도 좋다.

[0316] 다층 구조를 갖는 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터의 총두께가 얇더라도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 증가시킬 수 있다.

[0317] [외장체]

[0318] 이차 전지에 포함되는 외장체에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름 형상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드계 수지 또는 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 갖는 필름을 사용할 수 있다.

[0319] [충방전의 방법]

[0320] 이차 전지는 예를 들어, 다음 식으로 충방전될 수 있다.

[0321] <<CC 충전>>

[0322] 먼저, 충전 방법의 하나인 CC 충전에 대하여 설명한다. CC 충전은 충전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지에 흘리고, 전압이 소정의 전압이 되었을 때 충전을 종료하는 충전 방법이다. 도 8의 (A)에 도시된 바와 같이, 내부 저항 R 및 이차 전지 용량 C와 이차 전지가 등가 회로인 것으로 가정한다. 이 경우, 이차 전지 전압 V_B는, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R와 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C의 합이다.

[0323] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 8의 (A)에 도시된 바와 같이 스위치가 온이 되어 일정한 전류 I가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류 I가 일정하기 때문에, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압 V_B는 시간이 흐르면 상승된다.

[0324] 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V가 되었을 때, 충전을 종료한다. CC 충전을 종료하면, 도 8의 (B)에 도시된 바와 같이 스위치가 오프가 되어 전류 I가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 0V가 된다. 이 결과, 내부 저항 R에서의 전압 강하가 없어진 만큼 이차 전지 전압 V_B가 저하된다.

[0325] 도 8의 (C)는 CC 충전을 수행하는 기간 중, 그리고 CC 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압 V_B 및 충전 전류의 예를 나타낸 것이다. 이차 전지 전압 V_B는 CC 충전을 수행하는 동안 상승되고, CC 충전을 종료한 후에 약간 저

하된다.

[0326] <<CCCV 충전>>

[0327] 다음으로, 상술한 방법과는 다른 충전 방법인 CCCV 충전에 대하여 설명한다. CCCV 충전은, 전압이 소정의 전압이 될 때까지 CC 충전을 수행한 다음, 흐르는 전류량이 적어질 때까지, 구체적으로는 종료 전류값이 될 때까지 정전압(CV) 충전을 수행하는 충전 방법이다.

[0328] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 9의 (A)에 도시된 바와 같이 정전류 전원의 스위치가 온이 되고 정전압 전원의 스위치가 오프가 되어 일정한 전류 I가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류 I가 일정하기 때문에, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압 V_B는 시간이 흐르면 상승된다.

[0329] 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V가 되었을 때, CC 충전으로부터 CV 충전으로 전환한다. CV 충전을 수행하는 동안에는, 도 9의 (B)에 도시된 바와 같이 정전압 전원의 스위치가 온이 되고 정전류 전원의 스위치가 오프가 되기 때문에, 이차 전지 전압 V_B가 일정하다. 한편, 이차 전지 용량 C에 가해지는 전압 V_C는 시간이 흐르면 상승된다. $V_B=V_R+V_C$를 만족시키기 때문에, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R는 시간이 흐르면 저하된다. 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 저하될수록, 옴의 법칙($V_R=R\times I$)에 따라 이차 전지를 흐르는 전류 I도 저하된다.

[0330] 이차 전지를 흐르는 전류 I가 소정의 전류, 예를 들어 약 0.01C가 되었을 때, 충전을 종료한다. CCCV 충전을 종료하면, 도 9의 (C)에 도시된 바와 같이 모든 스위치가 오프가 되어 전류 I가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 0V가 된다. 그러나, 내부 저항 R에 가해지는 전압 V_R가 CV 충전에 의하여 충분히 작아지기 때문에, 내부 저항 R에서의 전압 강하가 더 이상 일어나지 않더라도 이차 전지 전압 V_B는 거의 저하되지 않는다.

[0331] 도 9의 (D)는 CCCV 충전을 수행하는 동안, 그리고 CCCV 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압 V_B 및 충전 전류의 예를 나타낸 것이다. CCCV 충전을 종료한 후에도, 이차 전지 전압 V_B는 거의 저하되지 않는다.

[0332] <<CC 방전>>

[0333] 다음으로, 방전 방법의 하나인 CC 방전에 대하여 설명한다. CC 방전은 방전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지로부터 흘리고, 이차 전지 전압 V_B가 소정의 전압, 예를 들어 2.5V가 되었을 때 방전을 종료하는 방전 방법이다.

[0334] 도 10은 CC 방전을 수행하는 동안의 이차 전지 전압 V_B 및 방전 전류의 예를 나타낸 것이다. 방전이 진행될수록, 이차 전지 전압 V_B는 저하된다.

[0335] 다음으로, 방전율 및 충전율에 대하여 설명한다. 방전율이란, 전지 용량에 대한 방전 전류의 상대적인 비율을 말하고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 X(Ah)의 전지에서 약 1C의 전류는 X(A)이다. $2X$(A)의 전류에서 방전을 수행하는 경우는 방전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 방전을 $X/5$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 방전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 마찬가지로, 충전을 $2X$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말하고, 충전을 $X/5$(A)의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다.

[0336] (실시형태 3)

[0337] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용하는 재료에는, 상기 실시형태의 설명을 참조할 수 있다.

[0338] [코인형 이차 전지]

[0339] 먼저, 코인형 이차 전지의 예에 대하여 설명한다. 도 11의 (A)는 코인형(단층 편평형(flat type)) 이차 전지의 외관도이고, 도 11의 (B)는 그 단면도이다.

[0340] 코인형 이차 전지(300)에서는, 양극 단자로서의 기능을 겸하는 양극 캔(301)과 음극 단자로서의 기능을 겸하는

음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 이루어진 개스킷(303)에 의하여 서로 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305), 및 양극 집전체(305)와 접촉하여 제공된 양극 활물질층(306)을 포함한다. 음극(307)은 음극 집전체(308), 및 음극 집전체(308)와 접촉하여 제공된 음극 활물질층(309)을 포함한다.

[0341] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용하는 양극(304) 및 음극(307) 각각의 한쪽 면에만 활물질층을 제공한다.

[0342] 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)에는, 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내부식성을 갖는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)은 각각 양극(304) 및 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0343] 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해액에 담근다. 그리고, 도 11의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)이 밑에 위치한 상태로 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 및 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 개스킷(303)을 개재(介在)하여 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착한다. 이러한 식으로 코인형 이차 전지(300)를 제작할 수 있다.

[0344] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(304)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)를 얻을 수 있다.

[0345] 여기서, 도 11의 (C)를 참조하여 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 폐회로로 간주할 때, 리튬 이온의 이동과 전류의 흐름은 동일한 방향이 된다. 또한, 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전과 방전에서 애노드와 캐소드가 바뀌고, 산화 반응과 환원 반응이 대응하는 쪽에서 일어나기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 이러한 이유로, 본 명세서에서는 충전을 수행하는 경우, 방전을 수행하는 경우, 역 펄스 전류를 공급하는 경우, 및 충전 전류를 공급하는 경우의 모든 경우에서, 양극을 "양극" 또는 "플러스극"이라고 하고, 음극을 "음극" 또는 "마이너스극"이라고 한다. 애노드와 캐소드는 충전 및 방전 시에 바뀌기 때문에, 산화 반응 및 환원 반응과 관련하여 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하면 혼란을 초래할 수 있다. 그러므로, 본 명세서에서는 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하지 않는다. 만약에 "애노드" 또는 "캐소드"라는 용어를 사용하는 경우에는, 애노드 또는 캐소드가 충전 시의 것인지 또는 방전 시의 것인지, 그리고 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는지를 언급하여야 한다.

[0346] 도 11의 (C)에서의 2개의 단자는 충전기와 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행될수록, 전극들 사이의 전위차가 커진다.

[0347] [원통형 이차 전지]

[0348] 다음으로, 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 12의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(600)는 도 12의 (A)에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을, 그리고 측면 및 저면에 전지 캔(외부 캔)(602)을 포함한다. 양극 캡 및 전지 캔(외부 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 서로 절연되어 있다.

[0349] 도 12의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면 모식도이다. 중공 원통형의 전지 캔(602) 내에는, 스트립(strip) 형상의 양극(604) 및 스트립 형상의 음극(606)이 스트립 형상의 세퍼레이터(605)를 개재하여 감긴 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 감긴다. 전지 캔(602)의 한쪽 끝은 닫혀 있고, 그 다른 쪽 끝은 열려 있다. 전지 캔(602)에는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내부식성을 갖는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 전지 캔(602)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 전지 캔(602) 내에는, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 감긴 전지 소자가, 마주 보는 한 쌍의 절연판(608 및 609) 사이에 제공되어 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602) 내에 비수 전해액(미도시)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는, 상기 코인형 이차 전지와 비슷한 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0350] 원통형 이차 전지의 양극 및 음극은 감기기 때문에, 집전체의 양측에 활물질이 형성되는 것이 바람직하다. 양극(604)에 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)는 각각 안전 밸브 기구(612) 및 전지 캔(602) 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(positive temperature coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)에 전기적으로

접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내부 압력이 소정의 문턱 값을 넘었을 때 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 차단한다. 온도가 상승될 때 저항이 커지는 서미스터(thermally sensitive resistor)로서 기능하는 PTC 소자(611)는, 저항을 크게 함으로써 전류량을 제한하여 비정상적인 발열을 방지한다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨($BaTiO_3$)계 반도체 세라믹을 사용할 수 있다.

[0351] 또는, 도 12의 (C)에 도시된 바와 같이, 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 복수의 이차 전지(600)를 끼워 모듈(615)을 형성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 또는 병렬로 접속된 후에 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 포함하는 모듈(615)에 의하여, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0352] 도 12의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면의 명료화를 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 12의 (D)에 도시된 바와 같이, 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 서로 전기적으로 접속시키는 배선(616)을 포함하여도 좋다. 배선(616) 위에 도전판(613)을 서로 중첩하도록 제공할 수 있다. 또한, 복수의 이차 전지들(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 제공하여도 좋다. 이차 전지(600)가 과열된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각될 수 있고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열될 수 있다. 그러므로, 모듈(615)의 성능이 외기 온도에 의하여 쉽게 영향을 받지 않는다.

[0353] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(604)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)를 얻을 수 있다.

[0354] [이차 전지의 구조예]

[0355] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 13의 (A) 및 (B), 도 14의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2), 도 15의 (A) 및 (B), 그리고 도 16을 참조하여 설명한다.

[0356] 도 13의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관도이다. 이차 전지는 회로 기판(900) 및 이차 전지(913)를 포함한다. 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 붙여 있다. 도 13의 (B)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지는 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 및 안테나(915)를 더 포함한다.

[0357] 회로 기판(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 포함한다. 단자(911)는 단자(951 및 952), 안테나(914 및 915), 및 회로(912)와 접속된다. 또한, 제어 신호 입력 단자 및 전원 단자 등으로서 기능하는 복수의 단자(911)를 제공하여도 좋다.

[0358] 회로(912)는 회로 기판(900) 배후면에 제공되어도 좋다. 각 안테나(914 및 915)의 형상은 코일 형상에 한정되지 않으며, 선 형상 또는 판 형상이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 또는 유전체 안테나 등을 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 도체라도 좋다. 이 평판 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 용량 소자의 2개의 도체 중 한쪽으로서 기능할 수 있다. 따라서, 전자기장 또는 자기장뿐만 아니라 전계에 의해서도 전력을 송수신할 수 있다.

[0359] 안테나(914)의 선폭은 안테나(915)보다 큰 것이 바람직하다. 이에 의하여 안테나(914)에 의하여 수신되는 전력량을 증가시킬 수 있다.

[0360] 이차 전지는 이차 전지(913)와 안테나(914 및 915) 사이에 층(916)을 포함한다. 층(916)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 갖는다. 층(916)으로서는 예를 들어, 자기체(magnetic body)를 사용할 수 있다.

[0361] 또한, 이차 전지의 구조는 도 13의 (A) 및 (B)에 나타낸 것에 한정되지 않는다.

[0362] 예를 들어, 도 14의 (A-1) 및 (A-2)에 나타낸 바와 같이, 도 13의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에서 마주 보는 2개의 표면에 안테나를 각각 제공하여도 좋다. 도 14의 (A-1)은 이 마주 보는 표면들 중 한쪽을 나타낸 외관도이고, 도 14의 (A-2)는 이 마주 보는 표면들 중 다른 쪽을 나타낸 외관도이다. 도 13의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 13의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조할 수 있다.

[0363] 도 14의 (A-1)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 표면들 중 한쪽에 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 14의 (A-2)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 표면들 중 다른 쪽에 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 갖는다. 층(917)으로서는 예를 들어, 자기체를 사용할 수 있다.

[0364] 상기 구조에 의하여, 안테나(914 및 918) 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어, 외부 장치와 데이터 통신을 하는 기능을 갖는다. 안테나(918)로서는 예를 들어, 안테나(914)에 적용될 수 있는 형태를 갖는 안테나를 사용할 수 있다. 안테나(918)를 사용한, 이차 전지와 다른 장치 사이의 통신 시스템으로서는, NFC 등, 이차 전지와 다른 장치 사이에서 사용 가능한 응답 방식을 채용할 수 있다.

[0365] 또는, 도 14의 (B-1)에 도시된 바와 같이, 도 13의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에 표시 장치(920)가 제공되어도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 표시 장치(920)가 제공되는 부분에는 라벨(910)을 제공하지 않는 것이 가능하다. 도 13의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 13의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조할 수 있다.

[0366] 표시 장치(920)는 예를 들어, 충전이 수행되는 중인지 여부를 나타내는 화상 또는 축전량을 나타내는 화상 등을 표시할 수 있다. 표시 장치(920)로서는 전자 종이, 액정 표시 장치, 또는 EL(electroluminescent) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용하면 표시 장치(920)의 소비전력을 저감시킬 수 있다.

[0367] 또는, 도 14의 (B-2)에 도시된 바와 같이, 도 13의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 센서(921)가 제공되어도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 도 13의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 13의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조할 수 있다.

[0368] 센서(921)는, 예를 들어 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전 진동수, 거리, 광, 액체, 자력, 온도, 화학 물질, 소리, 시간, 경도(硬度), 전계, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정하는 기능을 갖는다. 센서(921)에 의하여, 예를 들어, 이차 전지가 놓여 있는 환경(예를 들어, 온도)에 관한 데이터를 판정하고 회로(912) 내의 메모리에 저장할 수 있다.

[0369] 또한, 이차 전지(913)의 구조예에 대하여 도 15의 (A) 및 (B), 그리고 도 16을 참조하여 설명한다.

[0370] 도 15의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는 단자(951 및 952)가 제공된 권회체(wound body)(950)를 하우징(930) 내에 포함한다. 권회체(950)는 하우징(930) 내에서 전해액에 담긴다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉한다. 절연체 등에 의하여 단자(951)와 하우징(930) 사이의 접촉을 억제한다. 또한, 도 15의 (A)에는 편의상 2개로 분리된 하우징(930)을 도시하였지만, 실제의 구조에서는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮여 있고, 단자(951 및 952)가 하우징(930) 외부로 연장되어 있다. 하우징(930)에는, 금속 재료(알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0371] 또한, 도 15의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 15의 (A)의 하우징(930)을 복수의 재료를 사용하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 15의 (B)의 이차 전지(913)에서는, 하우징(930a)과 하우징(930b)이 서로 접합되고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0372] 하우징(930a)에는 유기 수지 등의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 측에 유기 수지 등의 재료를 사용하면, 이차 전지(913)로부터의 전계의 차단을 억제할 수 있다. 하우징(930a)에 의하여 전계가 크게 차단되지 않는 경우에는, 안테나(914 및 915) 등의 안테나를 하우징(930a) 내에 제공하여도 좋다. 하우징(930b)에는, 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0373] 도 16은 권회체(950)의 구조를 도시한 것이다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 포함한다. 권회체(950)는, 음극(931)이 세퍼레이터(933)를 개재하여 양극(932)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다. 또한, 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 각각 포함하는 복수의 적층을 적층하여도 좋다.

[0374] 음극(931)은 단자(951 및 952) 중 한쪽을 통하여 도 13의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다. 양극(932)은 단자(951 및 952) 중 다른 쪽을 통하여 도 13의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다.

[0375] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(932)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)를 얻을 수 있다.

[0376] [래미네이트 이차 전지]

[0377] 다음으로, 래미네이트 이차 전지의 예에 대하여 도 17의 (A) 내지 (C), 도 18의 (A) 및 (B), 도 19, 도 20, 도 21의 (A) 내지 (C), 도 22의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 23의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지가 가요성을 갖고, 적어도 일부에 가요성을 갖는 전자 기기에 사용되는 경우에는, 전자 기기가 구부러짐에 따라 이차 전지를 구부릴 수 있다.

[0378] 도 17의 (A) 내지 (C)를 참조하여 래미네이트 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지(980)는 도 17의 (A)에 도시된 권회체(993)를 포함한다. 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 포함한다. 권회체(993)는, 도 16에 도시된 권회체(950)와 같이, 음극(994)이 세퍼레이터(996)를 개재하여 양극(995)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다.

[0379] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 각각 포함하는 적층수는, 필요한 용량 및 소자 체적에 따라 적절히 결정될 수 있다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(미도시)와 접속된다. 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(미도시)와 접속된다.

[0380] 도 17의 (B)에 도시된 바와 같이, 외장체로서 기능하는 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 권회체(993)를 쌈으로써, 도 17의 (C)에 도시된 바와 같이 이차 전지(980)를 형성할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 포함하고, 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)으로 둘러싸인 공간 내에서 전해액에 담긴다.

[0381] 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)에 수지 재료를 사용하면, 외력이 가해졌을 때 필름(981) 및 오목부를 갖는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성 이차 전지를 제작할 수 있다.

[0382] 도 17의 (B) 및 (C)는 2개의 필름에 의하여 공간이 형성되는 예를 도시한 것이지만, 하나의 필름을 구부려서 형성된 공간에 권회체(993)를 배치하여도 좋다.

[0383] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(995)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(980)를 얻을 수 있다.

[0384] 도 17의 (A) 내지 (C)에서는, 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 이차 전지(980)가 권회체를 포함하는 예를 설명하였지만, 도 18의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이 예를 들어, 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 이차 전지가 복수의 스트립 형상의 양극, 복수의 스트립 형상의 세퍼레이터, 및 복수의 스트립 형상의 음극을 포함하여도 좋다.

[0385] 도 18의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 포함하는 양극(503), 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 포함하는 음극(506), 세퍼레이터(507), 전해액(508), 및 외장체(509)를 포함한다. 세퍼레이터(507)는 외장체(509) 내의 양극(503)과 음극(506) 사이에 제공된다. 외장체(509)는 전해액(508)으로 채워져 있다. 실시형태 2에서 설명한 전해액을 전해액(508)에 사용할 수 있다.

[0386] 도 18의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와의 전기적인 접촉을 위한 단자로서도 기능한다. 이 이유로, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외장체(509)의 외부로 부분적으로 노출되도록 배치되어도 좋다. 또는, 리드 전극과 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 용접에 의하여 서로 접합하여도 좋고, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504) 대신에 리드 전극을 외장체(509)의 외측으로 노출시켜도 좋다.

[0387] 래미네이트 이차 전지(500)의 외장체(509)로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드계 수지 또는 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 갖는 래미네이트 필름을 채용할 수 있다.

[0388] 도 18의 (B)는 래미네이트 이차 전지(500)의 단면 구조의 예를 도시한 것이다. 도 18의 (A)에는 간략화를 위하여 2개의 집전체만을 포함하는 예를 도시하였지만, 실제의 전지는 복수의 전극층을 포함한다.

[0389] 도 18의 (B)의 예는 16개의 전극층을 포함한다. 래미네이트 이차 전지(500)는 16개의 전극층을 포함하지만 가요성을 갖는다. 도 18의 (B)에는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층, 즉 총 16층을 포함하는 구조를 도시하였다. 또한, 도 18의 (B)는 음극의 리드 부분의 단면을 도시한 것이고, 8개의 음극 집전체(504)가 초음파 용접에 의하여 서로 접합되어 있다. 전극층의 개수가 16개에 한정되지 않는 것은 말할 나위 없고, 16개보다 많아도 좋고 16개보다 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많으면, 용량이 큰 이차 전지로 할 수 있다. 한편, 전극층의 개수가 적으면, 두께가 얇고 가요성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.

[0390] 도 19 및 도 20은 각각 래미네이트 이차 전지(500)의 외관도의 예를 도시한 것이다. 도 19 및 도 20에서는, 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)이 포함된

다.

[0391] 도 21의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시한 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 포함하고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501) 표면에 형성되어 있다. 양극(503)은 양극 집전체(501)가 부분적으로 노출된 영역(이하, 탭 영역(tab region)이라고 함)도 포함한다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 포함하고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504) 표면에 형성되어 있다. 음극(506)은 음극 집전체(504)가 부분적으로 노출된 영역, 즉 탭 영역도 포함한다. 양극 및 음극에 포함되는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 21의 (A)에 도시된 것에 한정되지 않는다.

[0392] [래미네이트 이차 전지의 제작 방법]

[0393] 여기서, 도 19에 외관도가 도시된 래미네이트 이차 전지의 제작 방법의 예에 대하여 도 21의 (B) 및 (C)를 참조하여 설명한다.

[0394] 먼저, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 21의 (B)는 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 포함하는 적층을 도시한 것이다. 여기서 예시하는 이차 전지는 5개의 음극과 4개의 양극을 포함한다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 양극의 탭 영역과 양극 리드 전극(510)을 서로 접합한다. 접합은, 예를 들어 초음파 용접에 의하여 수행될 수 있다. 비슷한 식으로, 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 음극의 탭 영역과 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0395] 그 후, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 외장체(509) 위에 배치한다.

[0396] 이어서, 도 21의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선을 따라 접는다. 그리고, 외장체(509)의 외측 단부를 접합한다. 접합은 예를 들어, 열압착에 의하여 수행될 수 있다. 이때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록 외장체(509)의 일부(또는 한 변)를 접합되지 않은 상태로 한다(주입구를 제공함).

[0397] 다음으로, 외장체(509)의 주입구로부터 외장체(509) 내로 전해액(508)을 도입한다. 전해액(508)은 감압 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 도입되는 것이 바람직하다. 마지막에 주입구를 접합한다. 상술한 식으로, 래미네이트 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0398] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(503)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)를 얻을 수 있다.

[0399] [구부릴 수 있는 이차 전지]

[0400] 다음으로, 구부릴 수 있는 이차 전지의 예에 대하여 도 22의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 23의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다.

[0401] 도 22의 (A)는 구부릴 수 있는 이차 전지(50)의 상면 모식도이다. 도 22의 (B1), (B2), 및 (C)는 각각 도 22의 (A)의 절단선 C1-C2, 절단선 C3-C4, 및 절단선 A1-A2를 따라 취한 단면 모식도이다. 전지(50)는 외장체(51), 및 외장체(51) 내부에 수용된 양극(11a) 및 음극(11b)을 포함한다. 양극(11a)과 전기적으로 접속되는 리드(12a) 및 음극(11b)과 전기적으로 접속되는 리드(12b)는 외장체(51)의 외측으로 연장된다. 외장체(51)로 둘러싸인 영역에는, 양극(11a) 및 음극(11b)에 더하여 전해액(미도시)이 밀봉되어 있다.

[0402] 도 23의 (A) 및 (B)는 전지(50)에 포함되는 양극(11a) 및 음극(11b)을 도시한 것이다. 도 23의 (A)는 양극(11a), 음극(11b), 및 세퍼레이터(14)의 적층 순서를 도시한 사시도이다. 도 23의 (B)는 양극(11a) 및 음극(11b)에 더하여 리드(12a) 및 리드(12b)를 도시한 사시도이다.

[0403] 도 23의 (A)에 도시된 바와 같이, 전지(50)는 복수의 스트립 형상의 양극(11a), 복수의 스트립 형상의 음극(11b), 및 복수의 세퍼레이터(14)를 포함한다. 양극(11a) 및 음극(11b)은 각각 돌출된 탭부(tab portion) 및 탭 이외의 부분을 포함한다. 양극 활물질층은 양극(11a)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성되고, 음극 활물질층은 음극(11b)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성된다.

[0404] 양극(11a) 중 양극 활물질층이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하고, 음극(11b) 중 음극 활물질층이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하도록, 양극(11a)과 음극(11b)이 적층된다.

[0405] 또한, 양극(11a) 중 양극 활물질이 형성된 면과, 음극(11b) 중 음극 활물질이 형성된 면 사이에 세퍼레이터(14)가 제공된다. 도 23의 (A)에서는, 보기 쉽게 세퍼레이터(14)를 점선으로 나타내었다.

[0406] 또한, 도 23의 (B)에 도시된 바와 같이, 복수의 양극(11a)은 접합부(15a)에서 리드(12a)와 전기적으로 접속되어 있다. 복수의 음극(11b)은 접합부(15b)에서 리드(12b)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0407] 다음으로, 외장체(51)에 대하여 도 22의 (B1), (B2), (C), 및 (D)를 참조하여 설명한다.

[0408] 외장체(51)는 필름 형상을 갖고, 양극(11a)과 음극(11b)을 외장체(51)의 마주 보는 부분들 사이에 개재하여 반으로 접혀 있다. 외장체(51)는 접힌 부분(61), 한 쌍의 밀봉부(62), 및 밀봉부(63)를 포함한다. 한 쌍의 밀봉부(62)는 양극(11a) 및 음극(11b)을 개재하여 제공되기 때문에, 사이드 실(side seal)이라고 할 수도 있다. 밀봉부(63)는 리드(12a) 및 리드(12b)와 중첩되는 부분을 갖고, 톱 실(top seal)이라고 할 수도 있다.

[0409] 외장체(51)에서 양극(11a) 및 음극(11b)과 중첩되는 부분은, 능선(71)과 골짜기선(72)이 교대로 배치된 물결 형상을 갖는 것이 바람직하다. 외장체(51)의 밀봉부(62) 및 밀봉부(63)는 평평한 것이 바람직하다.

[0410] 도 22의 (B1)는 능선(71)과 중첩되는 부분을 따라 자른 단면을 나타낸 것이다. 도 22의 (B2)는 골짜기선(72)과 중첩되는 부분을 따라 자른 단면을 나타낸 것이다. 도 22의 (B1) 및 (B2)는 전지(50), 양극(11a), 및 음극(11b)의 폭 방향의 단면에 대응한다.

[0411] 음극(11b)의 폭 방향의 단부와, 밀봉부(62) 사이의 거리를 거리 La라고 한다. 전지(50)가 변형될 때, 예를 들어 구부러질 때, 후술하는 바와 같이 양극(11a) 및 음극(11b)은 그 위치가 길이 방향으로 서로 움직이도록 변형된다. 이때, 거리 La가 지나치게 짧으면, 외장체(51)와 양극(11a) 및 음극(11b)이 서로 강하게 마찰되어, 외장체(51)가 손상되는 경우가 있다. 특히, 외장체(51)의 금속 필름이 노출되면, 상기 금속 필름이 전해액에 의하여 부식될 우려가 있다. 따라서, 거리 La는 가능한 한 길게 설정되는 것이 바람직하다. 그러나, 거리 La가 지나치게 길면, 전지(50)의 체적이 커진다.

[0412] 적층된 양극(11a) 및 음극(11b)의 총두께가 두꺼울수록, 음극(11b)의 단부와 밀봉부(62) 사이의 거리 La가 커지는 것이 바람직하다.

[0413] 구체적으로는, 적층된 양극(11a) 및 음극(11b), 및 세퍼레이터(214)(미도시)의 총두께를 두께 t라고 하였을 때, 거리 La는 두께 t의 0.8배 이상 3.0배 이하가 바람직하고, 0.9배 이상 2.5배 이하가 더 바람직하고, 1.0배 이상 2.0배 이하가 더욱 바람직하다. 거리 La를 상술한 범위 내로 하면, 구부러짐에 대한 신뢰성이 높은 소형의 전지를 얻을 수 있다.

[0414] 또한, 한 쌍의 밀봉부(62) 사이의 거리를 거리 Lb라고 하였을 때, 거리 Lb를 음극(11b)의 폭 Wb보다 충분히 길게 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 반복적으로 구부러지는 등 전지(50)가 변형되어 양극(11a) 및 음극(11b)이 외장체(51)와 접촉되더라도, 양극(11a) 및 음극(11b)의 일부의 위치가 폭 방향으로 움직일 수 있기 때문에, 양극(11a) 및 음극(11b)과 외장체(51)가 서로 마찰되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0415] 예를 들어, 거리 Lb(즉, 한 쌍의 밀봉부(62) 사이의 거리)와 음극(11b)의 폭 Wb의 차이는, 양극(11a) 및 음극(11b)의 총두께 t의 1.6배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.8배 이상 5.0배 이하가 더 바람직하고, 2.0배 이상 4.0배 이하가 더욱 바람직하다.

[0416] 바꿔 말하면, 거리 Lb, 폭 Wb, 및 두께 t는 다음 식 2의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0417] [식 2]

[0418] $$\frac{Lb-Wb}{2t} \geq a \qquad (식\ 2)$$

[0419] 상기 식에서, a는 0.8 이상 3.0 이하, 바람직하게는 0.9 이상 2.5 이하, 더 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하이다.

[0420] 도 22의 (C)는 리드(12a)를 포함하는 단면을 도시한 것이고, 전지(50), 양극(11a), 및 음극(11b)의 길이 방향의 단면에 대응한다. 도 22의 (C)에 도시된 바와 같이, 접힌 부분(61)에서, 양극(11a) 및 음극(11b)의 길이 방향의 단부와, 외장체(51) 사이에 공간(73)을 제공하는 것이 바람직하다.

[0421] 도 22의 (D)는 구부러진 상태의 전지(50)의 단면 모식도이다. 도 22의 (D)는 도 22의 (A)의 절단선 B1-B2를 따르는 단면에 대응한다.

[0422] 전지(50)를 구부리면, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(51)의 일부는 펴지고, 내측에 위치하는 다른 일부는 줄

어들도록 변형된다. 더 구체적으로는, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(51)의 일부는, 파진폭이 작아지고 파도 주기의 길이가 길어지도록 변형된다. 한편, 구부림의 내측에 위치하는 외장체(51)의 일부는, 파진폭이 커지고 파도 주기의 길이가 짧아지도록 변형된다. 이러한 식으로 외장체(51)가 변형되면, 구부림으로 인하여 외장체(51)에 가해지는 응력이 완화되기 때문에, 외장체(51)를 형성하는 재료 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 이 결과, 외장체(51)에 대한 손상 없이 약한 힘으로 전지(50)를 구부릴 수 있다.

[0423] 또한, 도 22의 (D)에 도시된 바와 같이, 전지(50)를 구부리면, 양극(11a) 및 음극(11b)의 위치가 상대적으로 움직인다. 이때, 밀봉부(63) 측에 있는, 적층된 양극들(11a) 및 음극들(11b)의 단부가 고정 부재(17)에 의하여 고정되어 있다. 따라서, 복수의 양극(11a) 및 복수의 음극(11b)은 위치가 접힌 부분(61)에 가까워질수록 더 움직인다. 따라서, 양극(11a) 및 음극(11b)에 가해지는 응력이 완화되고, 양극(11a) 및 음극(11b) 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 이 결과, 양극(11a) 및 음극(11b)에 대한 손상 없이 전지(50)를 구부릴 수 있다.

[0424] 또한, 양극(11a) 및 음극(11b)의 단부와, 외장체(51) 사이에 공간(73)을 제공함으로써, 전지(50)를 구부렸을 때 내측에 위치하는 양극(11a) 및 음극(11b)의 단부가 외장체(51)와 접촉하지 않고, 양극(11a) 및 음극(11b)의 상대적인 위치가 움직일 수 있다.

[0425] 도 22의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 전지(50)에서는, 전지(50)를 반복적으로 구부렸다가 폈다가 하여도 외장체, 양극(11a), 및 음극(11b)이 손상되기 어렵고, 전지의 특성이 저하되기 어렵다. 전지(50)에 포함되는 양극(11a)에 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용하면, 사이클 특성이 더 우수한 전지를 얻을 수 있다.

[0426] (실시형태 4)

[0427] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예에 대하여 설명한다.

[0428] 먼저, 실시형태 3에서 설명한 구부릴 수 있는 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예를 도 24의 (A) 내지 (G)에 나타내었다. 가요성 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예에는, 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터 등의 모니터, 디지털 카메라 또는 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화(휴대 전화기 또는 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대 게임기, 휴대 정보 단말기, 오디오 재생 장치, 및 파친코기 등의 대형 게임기가 포함된다.

[0429] 또한, 가요성 이차 전지는 집 또는 빌딩의 만곡된 내벽/외벽의 표면, 또는 자동차의 만곡된 내장/외장의 표면을 따라 포함될 수 있다.

[0430] 도 24의 (A)는 휴대 전화의 예를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400)에는, 하우징(7401)에 포함된 표시부(7402), 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 및 마이크로폰(7406) 등이 제공되어 있다. 또한, 휴대 전화(7400)는 이차 전지(7407)를 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 이차 전지(7407)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 전화를 제공할 수 있다.

[0431] 도 24의 (B)는 구부러진 휴대 전화(7400)를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400) 전체가 외력으로 만곡되면, 휴대 전화(7400)에 포함되는 이차 전지(7407)도 만곡된다. 도 24의 (C)는 만곡된 이차 전지(7407)를 도시한 것이다. 이차 전지(7407)는 박형 축전지이다. 이차 전지(7407)는 만곡되고 고정된다. 또한, 이차 전지(7407)는 집전체(7409)와 전기적으로 접속된 리드 전극(7408)을 포함한다. 집전체(7409)는 예를 들어 구리박이고, 갈륨과 부분적으로 합금화되어 있기 때문에, 집전체(7409)와, 집전체(7409)와 접촉하는 활물질층과의 밀착성이 향상되고, 이차 전지(7407)는 구부러진 상태에서도 높은 신뢰성을 가질 수 있다.

[0432] 도 24의 (D)는 뱅글형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 휴대용 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 포함한다. 도 24의 (E)는 구부러진 이차 전지(7104)를 도시한 것이다. 만곡된 이차 전지(7104)가 사용자의 팔 상에 있을 때, 하우징이 변형되고 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 어느 지점에서의 곡선의 곡률 반경이란, 그 지점에서의 곡선에 가장 근사한 원호의 반경을 말한다. 곡률 반경의 역수는 곡률이다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40㎜ 내지 150㎜의 범위에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주된 표면의 곡률 반경이 40㎜ 이상 150㎜ 이하이면, 신뢰성을 높게 유지할 수 있다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 이차 전지(7104)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대용 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0433] 도 24의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 예를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 및 입출력 단자(7206) 등을 포함한다.

[0434] 휴대 정보 단말기(7200)는 휴대 전화 통화, 전자 메일, 문장 열람 및 편집, 음악 재생, 인터넷 통신, 및 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0435] 표시부(7202)의 표시면은 만곡되어 있고, 만곡된 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치 센서를 포함하고, 손가락 또는 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작을 할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.

[0436] 조작 버튼(7205)에 의하여, 시각 설정, 전원의 ON/OFF, 무선 통신의 ON/OFF, 매너 모드의 설정 및 해제, 및 절전 모드의 설정 및 해제 등 다양한 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말기(7200)에 포함된 운영 체계를 설정함으로써, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수 있다.

[0437] 휴대 정보 단말기(7200)는 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신을 채용할 수 있다. 예를 들어, 무선 통신이 가능한 헤드셋과 휴대 정보 단말기(7200) 간의 상호 통신을 수행할 수 있어 핸즈프리로 통화할 수 있다.

[0438] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0439] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 만곡된 상태에 있는 도 24의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 하우징(7201)에 제공할 수 있다. 또는, 도 24의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 만곡시킬 수 있도록 밴드(7203)에 제공할 수 있다.

[0440] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 포함하는 것이 바람직하다. 센서로서는, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 또는 온도 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 또는 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.

[0441] 도 24의 (G)는 완장형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)와, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 포함한다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 포함할 수 있고, 휴대 정보 단말기로서 기능할 수 있다.

[0442] 표시부(7304)의 표시면은 구부러지고, 구부러진 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 표시 장치(7300)의 표시 상태는 예를 들어, 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신에 의하여 변경할 수 있다.

[0443] 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0444] 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 표시 장치(7300)에 포함되는 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0445] 또한, 도 24의 (H), 도 25의 (A) 내지 (C), 그리고 도 26은 상기 실시형태에서 설명한 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예를 나타낸 것이다.

[0446] 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 일용 전자 기기의 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 제품을 제공할 수 있다. 일용 전자 기기로서는, 전동 칫솔, 전기 면도기, 및 전자 미용 기기 등이 있다. 이들 제품의 이차 전지로서는, 사용자의 들기 쉬움을 고려하여, 작고, 가벼우며, 용량이 큰 막대기 형상의 이차 전지가 요구되고 있다.

[0447] 도 24의 (H)는 베이퍼라이저(vaporizer)라고 불리는 장치의 사시도이다. 도 24의 (H)에서 베이퍼라이저(7500)는, 가열 소자를 포함하는 아토마이저(7501), 아토마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504), 및 액체 공급 보틀 및 센서 등을 포함하는 카트리지(7502)를 포함한다. 안전성을 높이기 위하여, 이차 전지(7504)의 과충전 및 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)에 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 24의 (H)의 이차 전지(7504)는 충전기와 접속하기 위한 출력 단자를 포함한다. 사용자가 베이퍼라이저(7500)를 들었을 때, 이차 전지(7504)는 선단 부분이 되기 때문에, 이차 전지(7504)는 총길이가 짧고 가벼운 것이 바람직하다. 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지에 의하여, 장기간에 걸쳐 오랫동안 사용할 수 있는 작고 가벼운 베이퍼라이저(7500)를 제공할 수 있다.

[0448] 다음으로, 도 25의 (A) 및 (B)에 폴더블 태블릿 단말기의 예를 도시하였다. 도 25의 (A) 및 (B)에 도시된 태블

릿 단말기(9600)는 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징들(9630a 및 9630b)을 접속시키는 가동부(9640), 표시부(9631a) 및 표시부(9631b)를 포함하는 표시부(9631), 표시 모드 전환 스위치(9626), 전원 스위치(9627), 절전 모드 전환 스위치(9625), 파스너(9629), 및 조작 스위치(9628)를 포함한다. 플렉시블 패널을 표시부(9631)에 사용함으로써, 더 큰 표시부를 갖는 태블릿 단말기를 제공할 수 있다. 도 25의 (A)는 펼쳐진 태블릿 단말기(9600)를 도시한 것이고, 도 25의 (B)는 닫힌 태블릿 단말기(9600)를 도시한 것이다.

[0449] 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630a 및 9630b)의 내부에 축전 유닛(9635)을 포함한다. 축전 유닛(9635)은 가동부(9640)를 통하여 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공된다.

[0450] 표시부(9631a)의 일부를 터치 패널 영역(9632a)으로 할 수 있고, 표시된 조작 키(9638)를 터치하면 데이터를 입력할 수 있다. 표시부(9631a)의 영역의 절반이 표시 기능만을 갖고, 상기 영역의 다른 절반이 터치 패널 기능을 갖는 구조를 예로서 나타내었지만, 표시부(9631a)는 이 구조에 한정되지 않는다. 표시부(9631a)의 영역 전체가 터치 패널 기능을 가져도 좋다. 예를 들어, 표시부(9631a)는 영역 전체에서 키보드 버튼을 표시하여 터치 패널로 할 수 있고, 표시부(9631b)는 표시 화면으로서 사용할 수 있다.

[0451] 표시부(9631a)와 같이, 표시부(9631b)의 일부를 터치 패널 영역(9632b)으로 할 수 있다. 터치 패널의 키보드를 표시하거나 숨기는 전환 버튼(9639)을 손가락 또는 스타일러스 등으로 터치하면, 표시부(9631b)에 키보드 버튼을 표시할 수 있다.

[0452] 터치 패널 영역(9632a) 및 터치 패널 영역(9632b)에서는 터치 입력을 동시에 수행할 수 있다.

[0453] 표시 모드 스위치(9626)는 예를 들어, 세로 모드와 가로 모드 사이, 및 흑백 표시와 컬러 표시 사이에서 표시를 전환할 수 있다. 절전 모드 전환 스위치(9625)는, 태블릿 단말기(9600)에 내장된 광학 센서에 의하여 측정되는, 태블릿 단말기(9600) 사용 시의 외광의 양에 따라 표시 휘도를 제어할 수 있다. 광학 센서에 더하여, 자이로스코프 센서 또는 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서를 포함하는 다른 검출 장치가 태블릿 단말기에 내장되어도 좋다.

[0454] 도 25의 (A)에서는 표시부(9631a) 및 표시부(9631b)가 같은 면적을 갖지만, 본 발명의 일 형태는 이 예에 한정되지 않는다. 표시부(9631a) 및 표시부(9631b)는 면적이 달라도 좋고 표시 품질이 달라도 좋다. 예를 들어, 한쪽 표시 패널이, 다른 쪽 표시 패널보다 정세도가 높은 표시를 할 수 있어도 좋다.

[0455] 도 25의 (B)에서 태블릿 단말기는 닫혀 있다. 태블릿 단말기는 하우징(9630), 태양 전지(9633), 및 DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 축전 유닛을 축전 유닛(9635)으로서 사용한다.

[0456] 태블릿 단말기(9600)는 사용하지 않을 때는 하우징(9630a)과 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 접을 수 있다. 이로써, 표시부(9631b 및 9631a)를 보호할 수 있어, 태블릿 단말기(9600)의 내구성이 높아진다. 용량이 크고 사이클 특성이 우수한, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 축전 유닛(9635)에 의하여, 장기간에 걸쳐 오랫동안 사용할 수 있는 태블릿 단말기(9600)를 제공할 수 있다.

[0457] 도 25의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿 단말기는 다양한 종류의 데이터(예를 들어, 정지 화상, 동영상, 및 텍스트 화상)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 데이터를 터치 입력에 의하여 조작 또는 편집하는 터치 입력 기능, 및 다양한 종류의 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수도 있다.

[0458] 태블릿 단말기의 표면에 부착된 태양 전지(9633)는 터치 패널, 표시부, 및 화상 신호 처리부 등에 전력을 공급한다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공될 수 있고, 축전 유닛(9635)을 효율적으로 충전할 수 있다. 축전 유닛(9635)으로서 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화 등의 장점이 있다.

[0459] 도 25의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구조 및 동작에 대하여 도 25의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 25의 (C)에는 태양 전지(9633), 축전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1 내지 SW3), 및 표시부(9631)를 도시하였고, 축전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 및 스위치(SW1 내지 SW3)는 도 25의 (B)에서의 충방전 제어 회로(9634)에 대응한다.

[0460] 먼저, 외광을 사용하여 태양 전지(9633)에 의하여 전력이 발생되는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지에 의하여 발생된 전력의 전압은, 축전 유닛(9635)을 충전하기 위한 전압으로 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 상승 또는 강하된다. 태양 전지(9633)로부터의 전력이 표시부(9631)의 동작에 사용될 때는, 스위치(SW1)를 온으로 하고, 전력의 전압을 표시부(9631)를 동작하는 데 필요한 전압으로 컨버터(9637)에 의하여 상승 또는 강하

시킨다. 표시부(9631)에서의 표시를 하지 않을 때는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 스위치(SW2)를 온으로 하여 축전 유닛(9635)을 충전할 수 있다.

[0461] 또한, 태양 전지(9633)에 대하여 발전 수단의 예로서 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이 예에 한정되지 않는다. 축전 유닛(9635)은 압전 소자 또는 열전 변환 소자(펠티어 소자) 등 다른 발전 수단을 사용하여 충전되어도 좋다. 예를 들어, 무선으로(접촉 없이) 전력을 송수신하여 전지를 충전하는 무접점 전력 전송 모듈에 의하여, 또는 다른 충전 수단과 조합하여 축전 유닛(9635)을 충전하여도 좋다.

[0462] 도 26은 전자 기기의 다른 예를 도시한 것이다. 도 26에서, 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 포함하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 및 이차 전지(8004) 등을 포함한다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)는 하우징(8001)에 제공된다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 수신할 수 있다. 또는, 표시 장치(8000)는 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 동작시킬 수 있다.

[0463] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 각 화소에 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 제공된 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(digital micromirror device), PDP(plasma display panel), 또는 FED(field emission display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0464] 또한, 표시 장치는, TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용 및 광고 표시용 등 모든 정보 표시 장치를 그 범주에 포함한다.

[0465] 도 26에서, 설치형 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 및 이차 전지(8103) 등을 포함한다. 도 26에는 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104)에 이차 전지(8103)가 제공되는 경우를 도시하였지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101)에 제공되어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 조명 장치(8100)는 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용하여 조명 장치(8100)를 동작시킬 수 있다.

[0466] 또한, 도 26에는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 벽(8105), 바닥(8106), 또는 창문(8107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수 있다. 또는, 이차 전지를 탁상 조명 장치 등에 사용할 수 있다.

[0467] 광원(8102)으로서는, 전력을 이용하여 광을 인공적으로 방출하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열등, 형광등 등의 방전등, 및 LED 또는 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 예로서 든다.

[0468] 도 26에서, 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 포함하는 에어컨은 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 포함하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로는, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 및 이차 전지(8203) 등을 포함한다. 도 26은, 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 도시한 것이지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는, 이차 전지(8203)는 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 제공되어도 좋다. 에어컨은 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 에어컨은 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 특히 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용하여 에어컨을 동작시킬 수 있다.

[0469] 또한, 도 26에는 실내기 및 실외기를 포함하는 스플릿형(split-type) 에어컨을 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 실내기의 기능과 실외기의 기능이 하나의 하우징에 통합된 에어컨에 사용될 수 있다.

[0470] 도 26에 있어서, 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 예이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장고용 도어(8302), 냉동고용 도어(8303), 및 이차 전지(8304) 등을 포함한다. 도 26에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301)에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 전기 냉동 냉장고(8300)는 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용하여 전기 냉동 냉장고

(8300)를 동작시킬 수 있다.

[0471] 또한, 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 기기 및 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 높은 전력을 필요로 한다. 상용 전원에 의해서는 충분히 공급하지 못하는 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 회로 차단기(circuit breaker)가 작동되는 것을 방지할 수 있다.

[0472] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원으로부터 공급 가능한 총전력량에 대한 실제로 사용되는 전력량의 비율(이러한 비율을 전력의 사용률이라고 함)이 낮을 때, 이차 전지에 전력을 저장할 수 있기 때문에, 전자 기기가 사용되는 시간대에 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우에는, 기온이 낮고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장할 수 있다. 한편, 기온이 높고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다.

[0473] 본 발명의 일 형태에 따르면, 이차 전지는 우수한 사이클 특성을 갖고 신뢰성이 향상될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따르면, 용량이 큰 이차 전지를 얻을 수 있기 때문에, 이차 전지의 특성이 향상된 결과, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 본 실시형태에서 설명하는 전자 기기에 사용함으로써, 수명이 더 길고 더 가벼운 전자 기기를 얻을 수 있다. 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0474] (실시형태 5)

[0475] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 포함하는 차량의 예에 대하여 설명한다.

[0476] 이차 전지를 차량에 사용하면, 하이브리드 전기 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 및 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 등 차세대 클린 에너지 차량을 생산할 수 있다.

[0477] 도 27의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용한 차량의 예를 각각 도시한 것이다. 도 27의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 전기 모터의 동력으로 달리는 전기 자동차이다. 또는, 자동차(8400)는 전기 모터 및 엔진 중 어느 한쪽을 적절히 사용하여 구동될 수 있는 하이브리드 전기 자동차이다. 본 발명의 일 형태는 연비가 좋은 차량을 제공할 수 있다. 자동차(8400)는 이차 전지를 포함한다. 이차 전지로서는, 도 12의 (C) 및 (D)에 도시된 이차 전지의 모듈을 자동차의 바닥 부분에 배열하여 사용할 수 있다. 또는, 도 17의 (A) 내지 (C)에 도시된 복수의 이차 전지 각각을 조합한 전지 팩을 자동차의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는 전기 모터(8406)를 구동할 뿐만 아니라, 전조등(8401) 또는 실내 전등(미도시) 등의 발광 장치에 전력을 공급하기 위해서도 사용된다.

[0478] 이차 전지는 자동차(8400)에 포함되는 속도계 또는 태코미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수도 있다. 또한, 이차 전지는 내비게이션 시스템 등, 자동차(8400)에 포함되는 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.

[0479] 도 27의 (B)는 이차 전지를 포함하는 자동차(8500)를 도시한 것이다. 플러그인 시스템 또는 비접촉 급전 시스템 등에 의하여 외부의 충전 설비를 통하여 이차 전지에 전력이 공급될 때, 자동차(8500)가 충전될 수 있다. 도 27의 (B)에서는, 케이블(8022)을 통하여 지상 충전 기기(8021)를 사용하여 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024)가 충전된다. 충전에는, 충전 방법 또는 커넥터의 규격 등으로서 CHAdeMO(등록 상표) 또는 Combined Charging System 등의 소정의 방법을 적절히 채용할 수 있다. 지상 충전 기기(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션 또는 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술을 이용하여, 외부로부터 전력이 공급됨으로써 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 AC-DC 컨버터 등의 컨버터를 통하여 AC 전력을 DC 전력으로 변환함으로써 수행할 수 있다.

[0480] 또한, 도시하지 않았지만, 상기 차량은, 지상 송전 장치로부터 전력을 비접촉 방식으로 공급받아 충전될 수 있도록 수전 장치를 포함하여도 좋다. 비접촉 급전 시스템의 경우, 도로 또는 외벽에 송전 장치를 설치함으로써 자동차가 멈출 때뿐만 아니라 움직일 때에도 충전을 수행할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 시스템은 차량들 간에서 전력의 송수신을 수행하는 데 이용되어도 좋다. 자동차의 외장에 태양 전지를 제공하여, 자동차가 멈출 때 또는 움직일 때에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 방식으로 전력을 공급하기 위해서는 전자기 유도 방식 또는 자기 공명 방식을 이용할 수 있다.

[0481] 도 27의 (C)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용한 오토바이의 예를 나타낸 것이다. 도 27의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드미러(8601), 및 방향 지시등(8603)을 포함한다. 이차 전지

(8602)는 방향 지시등(8603)에 전력을 공급할 수 있다.

[0482] 또한, 도 27의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)에서는, 이차 전지(8602)를 시트 아래의 수납 부분(8604)에서 보관할 수 있다. 시트 아래의 수납 부분(8604)이 소형이어도 이차 전지(8602)를 보관할 수 있다. 이차 전지(8602)는 떼어낼 수 있기 때문에, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 실내로 옮기고, 오토바이를 운전하기 전에 수납한다.

[0483] 본 발명의 일 형태에 따르면, 사이클 특성이 향상된 이차 전지로 할 수 있고, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 소형이고 가벼운 이차 전지는 차량의 중량 감소에 기여하기 때문에, 운전 거리가 증가된다. 또한, 차량에 포함되는 이차 전지를 차량 이외의 제품에 전력을 공급하는 전력 공급원으로서 사용할 수 있다. 이러한 경우, 예를 들어 전력이 요구되는 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있다. 전력이 요구되는 피크 시에 상용 전원의 사용을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화탄소 배출의 삭감에 기여할 수 있다. 또한, 사이클 특성이 우수하면, 이차 전지를 장기간 사용할 수 있기 때문에, 코발트 등의 희금속의 사용량을 줄일 수 있다.

[0484] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0485] (실시예 1)

[0486] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 형성하고, 상기 양극 활물질을 STEM에 의하여 관찰한 결과, TEM 이미지에 고속 푸리에 변환을 실시한 결과, 및 에너지 분산형 X선 분석(EDX)에 의하여 얻은 분석 결과에 대하여 설명한다. 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 특성의 평가 결과에 대하여 설명한다.

[0487] [양극 활물질의 형성]

[0488] <<시료 01>>

[0489] 본 실시예에서는, 제 1 영역에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물로서 코발트산 리튬을, 제 2 영역에 포함되는 제 2 전이 금속의 산화물로서 타이타늄산 리튬을, 그리고 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 산화물로서 산화 마그네슘을 포함하는, 시료 01의 양극 활물질을 형성하였다.

[0490] 본 실시예에서는, 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 출발 물질로서 사용하였다. 따라서, 본 실시예에서는, 실시형태 1에서 설명한 단계 12 및 단계 13을 생략하였다. 또한, 상술한 코발트산 리튬 입자는 각각 입경이 약 20㎛이고, XPS에 의하여 분석할 수 있는 영역에 플루오린, 마그네슘, 칼슘, 소듐, 실리콘, 황, 및 인을 포함한다.

[0491] 다음으로, 단계 14로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 졸겔법에 의하여 타이타늄을 포함하는 재료로 피복하였다. 구체적으로는, 아이소프로판올에 TTIP를 용해시키고, TTIP의 아이소프로판올 용액을 형성하였다. 그리고, 상기 용액에 코발트산 리튬 입자를 혼합시켜, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬에 대한 TTIP를 0.01ml/g로 하였다.

[0492] 상기 혼합 용액을 자석 교반기에 의하여 25℃, 습도 90%RH에서, 4시간 동안 교반하였다. 이 처리를 거쳐, 분위기 중의 물과 TTIP에 의하여 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키고, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자의 표면에, 타이타늄을 포함하는 층을 형성하였다.

[0493] 상기 처리가 실시된 혼합 용액을 여과하여 잔류물을 회수하였다. 여과용 필터로서는, 키리야마(Kiriyama) 여과지(No. 4)를 사용하였다.

[0494] 회수한 잔류물을 진공, 70℃에서, 1시간 동안 건조시켰다.

[0495] 다음으로, 타이타늄을 포함하는 재료로 피복된 코발트산 리튬 입자를 가열하였다. 가열은, 머플로(muffle furnace)를 사용하여, 건조 공기의 유량을 10L/min으로 하고, 온도를 800℃(승온 속도 200℃/h)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 건조 공기의 이슬점은 -109℃ 이하가 바람직하다.

[0496] 다음으로, 가열된 입자를 실온까지 냉각시켰다. 유지 온도부터 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 그 후, 해쇄 처리(crushing treatment)를 수행하였다. 해쇄 처리에서는, 입자를 체로 치었다. 체눈의 크기는 53㎛이다.

[0497] 마지막으로, 냉각시킨 입자를 회수하고, 시료 01의 양극 활물질을 얻었다.

[0498] <<시료 02>>

[0499] 시료 02는, 비교예로서, 타이타늄을 포함하는 재료로 피복하지 않고, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 가열함으로써 형성하였다.

[0500] 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자로서는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.에 의하여 제조된 코발트산 리튬 입자(제품명: C-20F)를 사용하였다.

[0501] 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 가열하였다. 가열은, 온도를 800℃(승온 속도 200℃/h)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하고, 산소 유량을 10L/min으로 하는 조건하에서 수행하였다.

[0502] 가열된 입자를 시료 01과 같이 냉각시키고 체로 쳐, 시료 02의 양극 활물질을 얻었다.

[0503] 시료 02는, 내부에 코발트산 리튬을 포함하고, 표층부에 마그네슘을 포함하는 영역을 포함하는 양극 활물질인 것으로 생각된다.

[0504] <<시료 03>>

[0505] 시료 03은, 비교예로서, 마그네슘을 포함하지 않는 코발트산 리튬 입자에 졸겔법에 의하여 타이타늄을 포함하는 영역을 형성한 다음, 코발트산 리튬 입자를 가열하는 식으로 형성하였다.

[0506] NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.가 제조한 코발트산 리튬 입자(제품명: C-10N)를 사용하였다. 이 코발트산 리튬 입자에서는, XPS에 의하여 마그네슘이 검출되지 않고 플루오린이 약 1atomic% 검출된다.

[0507] 시료 01과 같이, 이 코발트산 리튬 입자에 졸겔법에 의하여 타이타늄을 포함하는 영역을 형성하고, 이 코발트산 리튬 입자를 건조시키고, 가열하고, 냉각시키고, 체로 치었다. 얻어진 코발트산 리튬 입자를 시료 03의 양극 활물질로서 사용하였다.

[0508] 시료 03은, 내부에 코발트산 리튬을 포함하고, 표층부에 타이타늄을 포함하는 영역을 포함하는 양극 활물질인 것으로 생각된다.

[0509] <<시료 04>>

[0510] 시료 04에는, 비교예로서, 코발트산 리튬 입자를 가열하지 않고 그대로 사용하였다.

[0511] NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.가 제조한 코발트산 리튬 입자(제품명: C-10N)를 사용하였다.

[0512] 시료 04는 피복층을 갖지 않는 양극 활물질이다.

[0513] <<시료 05>>

[0514] 시료 05에는, 비교예로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 가열하지 않고 그대로 사용하였다.

[0515] 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자로서는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.에 의하여 제조된 코발트산 리튬 입자(제품명: C-20F)를 사용하였다. 즉, 시료 05는 시료 01의 출발 물질과 같은 것이 사용되었다.

[0516] 표 1에는 시료 01 내지 시료 05의 조건을 나타내었다.

[0517] 표 1

시료 01	$LiCoO_2$+Mg+F, Ti를 포함하는 재료로 피복, 가열함
시료 02	$LiCoO_2$+Mg+F, 가열함
시료 03	$LiCoO_2$, Ti를 포함하는 재료로 피복, 가열함
시료 04	$LiCoO_2$, 가열하지 않음
시료 05	$LiCoO_2$+Mg+F, 가열하지 않음

[0518] [STEM]

[0519] 얻어진 시료 01의 양극 활물질을, 가속 전압을 200kV로 하는 조건하에서 전자 현미경(JEM-ARM200F, JEOL Ltd.

제조)에 의하여 관찰하였다. 도 28은 얻어진 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다. 도 28에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질은 제 1 영역(101), 제 2 영역(102), 및 제 3 영역(103)의 3개의 다른 영역을 포함하는 것으로 생각된다. 제 3 영역(103)은 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102)보다 밝은 영역으로서 관찰된다. 또한, 제 1 영역(101) 및 제 2 영역(102)의 결정 배향이 부분적으로 서로 일치하고, 제 2 영역(102) 및 제 3 영역(103)의 결정 배향이 부분적으로 서로 일치한다.

[0520] [STEM-FFT]

[0521] 도 29의 (A1)은 도 28의 STEM 이미지에서의 영역 103FFT의 고속 푸리에 변환(FFT) 이미지를 나타낸 것이다. 도 29의 (A2)에서는, 도 29의 (A1)의 중심점 O를 십자로 나타내고, 휘점 A, B, 및 C를 각각 동그라미로 둘러쌌다. 마찬가지로, 도 29의 (B1)은 영역 102FFT의 FFT 이미지를 나타낸 것이다. 도 29의 (B2)에서는, 도 29의 (B1)의 중심점 O를 십자로 나타내고, 휘점 A, B, 및 C를 각각 동그라미로 둘러쌌다. 또한, 도 29의 (C1)은 영역 101FFT의 FFT 이미지를 나타낸 것이다. 도 29의 (C2)에서는, 도 29의 (C1)의 중심점 O를 십자로 나타내고, 휘점 A, B, 및 C를 각각 동그라미로 둘러쌌다.

[0522] 도 29의 (A2)에서, 휘점 A와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.256nm이고, 휘점 B와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.241nm이고, 휘점 C와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.209nm이다. 또한, ∠COA는 121° 이고, ∠COB는 52° 이고, ∠AOB는 69° 이다. 이들 결과에서, 영역 103FFT는 산화 마그네슘(MgO, 입방정)을 포함하는 것으로 생각된다.

[0523] 마찬가지로, 도 29의 (B2)에서, 휘점 A와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.238nm이고, 휘점 B와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.225nm이고, 휘점 C와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.198nm이다. 또한, ∠COA는 123° 이고, ∠COB는 52° 이고, ∠AOB는 71° 이다. 이들 결과에서, 영역 102FFT는 타이타늄산 리튬($LiTiO_2$, 입방정)을 포함하는 것으로 생각된다.

[0524] 도 29의 (C2)에서, 휘점 A와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.240nm이고, 휘점 B와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.235nm이고, 휘점 C와 중심점 O 사이의 거리 d는 0.196nm이다. 또한, ∠COA는 126° 이고, ∠COB는 52° 이고, ∠AOB는 74° 이다. 이들 결과에서, 영역 101FFT는 코발트산 리튬($LiCoO_2$, 능면체)을 포함하는 것으로 생각된다.

[0525] [EDX]

[0526] 도 30의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)는 시료 01의 양극 활물질의 HAADF-STEM 이미지 및 EDX를 사용한 원소 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 30의 (A1)에는 HAADF-STEM 이미지를 나타내고, 도 30의 (A2)에는 산소 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 30의 (B1)에는 코발트 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 30의 (B2)에는 플루오린 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 30의 (C1)에는 타이타늄 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 30의 (C2)에는 마그네슘 원자의 매핑 이미지를 나타내었다. 또한, 도 30의 (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2), 그리고 도 31의 (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)의 EDX 원소 매핑 이미지에서는, 원소수가 검출 하한 이하의 영역을 백색으로 나타내고, 원소수가 늘어날수록 백색 영역이 흑색이 된다.

[0527] 도 30의 (A2) 및 (B1)에 나타낸 바와 같이, 산소 원자 및 코발트 원자는 양극 활물질 입자 전체에 분포되어 있는 것을 알았다. 한편, 도 30의 (B2), (C1), 및 (C2)에 나타낸 바와 같이, 플루오린 원자, 타이타늄 원자, 및 마그네슘 원자는 양극 활물질의 표면에 가까운 영역에 불균일하게 분포되어 있는 것을 알았다.

[0528] 다음으로, 도 31의 (A1), (A2), (B1), (B2), (C1), 및 (C2)는 비교예인 시료 05의 양극 활물질의 HAADF-STEM 이미지 및 EDX를 사용한 원소 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 31의 (A1)에는 HAADF-STEM 이미지를 나타내고, 도 31의 (A2)에는 산소 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 31의 (B1)에는 코발트 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 31의 (B2)에는 플루오린 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 31의 (C1)에는 타이타늄 원자의 매핑 이미지를 나타내고, 도 31의 (C2)에는 마그네슘 원자의 매핑 이미지를 나타내었다.

[0529] 도 31의 (B2) 및 (C2)에 나타낸 바와 같이, 가열되지 않은 시료 05에서도, 일정한 양의 마그네슘 및 플루오린이 표면 근방에 불균일하게 분포되어 있는 것을 알았다.

[0530] [EDX 선분석]

[0531] 도 32는 시료 01의 양극 활물질의 표면 근방의 단면에 수행한 TEM-EDX를 사용한 선분석의 결과를 나타낸 것이다. 도 32는 시료 01의 양극 활물질의 외부와 양극 활물질의 내부를 접속시키는 선 상에서 검출된 데이터를 나타낸 그래프이고, 거리 0nm는 양극 활물질의 외부를 나타내고, 거리 14nm는 입자 내부를 나타낸다. EDX를

사용하면, 분석 영역이 커지는 경향이 있어, 전자 빔이 조사되는 영역의 중심뿐만 아니라, 중심 근방의 영역에서도 원소가 검출될 수 있다.

[0532] 도 32에 나타낸 바와 같이, 시료 01의 양극 활물질의 표면 근방에는 마그네슘 및 타이타늄의 피크가 있고, 마그네슘의 분포가 타이타늄의 분포보다 표면에 가까운 것을 알았다. 또한, 마그네슘의 피크가 타이타늄의 피크보다 표면에 가까운 것을 알았다. 또한, 코발트 및 산소는 양극 활물질 입자의 가장 바깥쪽의 표면으로부터 존재하는 것으로 생각된다.

[0533] 도 32에 나타낸 바와 같이, 플루오린은 거의 검출되지 않았다. 이는, EDX에 의해서는 경원소인 플루오린이 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다.

[0534] 상기 STEM 이미지, FFT 이미지, EDX를 사용한 원소 매핑 이미지, 및 EDX 선분석에서, 시료 01은, 코발트산 리튬을 포함하는 제 1 영역, 리튬, 타이타늄, 코발트, 및 산소를 포함하는 제 2 영역, 및 마그네슘 및 산소를 포함하는 제 3 영역을 포함하는, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질인 것을 알았다. 시료 01에서는, 제 2 영역의 일부와 제 3 영역의 일부가 중첩되는 것을 알았다.

[0535] 도 32의 그래프에서는, 산소의 검출량이 거리 4nm 이상에서 안정되어 있다. 따라서, 본 실시예에서는, 이 안정된 영역에서의 산소의 검출량의 평균값 O_{ave}를 구하고, 평균값 O_{ave}의 50%의 값인 $0.5O_{ave}$에 가장 가까운 측정값이 얻어지는 측정 지점의 거리 x를 양극 활물질 입자의 표면인 것으로 상정한다.

[0536] 본 실시예에서, 거리 4nm에서 거리 14nm까지의 범위에 있는 산소의 검출량의 평균값 O_{ave}는 674.2이다. 674.2의 50%인 337.1에 가장 가까운 측정값이 얻어지는 측정 지점의 x축은 거리 1.71nm를 나타낸다. 그러므로, 본 실시예에서는, 도 32의 그래프에서의 거리 1.71nm가 양극 활물질 입자의 표면인 것으로 상정한다.

[0537] 도 32에서 양극 활물질 입자의 표면이 거리 1.71nm에 설정되면, 마그네슘의 피크 및 타이타늄의 피크는 양극 활물질 입자의 표면에서 각각 0.72nm 및 1.00nm에 존재한다.

[0538] 마그네슘의 농도는, 양극 활물질 입자의 표면에서 거리 4.42nm까지, 즉 상기 표면에서 2.71nm의 영역까지는 피크의 1/5 이상이다. 마그네슘의 측정값은 거리 4.57nm 이상, 즉 양극 활물질 입자의 표면에서 2.86nm 이상의 깊이에서는 피크의 1/5 미만이다. 따라서, 시료 01에서는 표면에서 깊이 2.71nm까지의 영역이 제 3 영역인 것을 알았다.

[0539] 또한, 타이타늄의 농도는 거리 2.14nm에서 거리 3.42nm까지는 피크의 1/2 이상이다. 따라서, 양극 활물질 입자의 표면에서 깊이 0.43nm 내지 깊이 1.71nm의 영역이 제 2 영역인 것을 알았다.

[0540] 다음으로, 상술한 식으로 형성한 시료 01 내지 시료 05의 양극 활물질을 사용하여 제작된 이차 전지의 충방전 특성의 평가 결과에 대하여 설명한다.

[0541] [이차 전지의 제작]

[0542] 상술한 식으로 형성한 시료 01 내지 시료 05의 양극 활물질을 사용하여 CR2032 코인형 이차 전지(직경 20mm 및 높이 3.2mm)를 제작하였다.

[0543] 양극 활물질(LCO), 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리플루오린화바이닐리덴(PVDF)을 중량비 95:2.5:2.5에서 혼합한 슬러리를 집전체에 도포함으로써 형성한 양극을 사용하였다.

[0544] 대향 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.

[0545] 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하고, 전해액으로서는 에틸렌카보네이트(EC)와 다이에틸카보네이트(DEC)가 체적비 3:7에서, 그리고 바이닐렌카보네이트(VC)가 2wt%에서 혼합된 용액을 사용하였다.

[0546] 양극 캔 및 음극 캔은 스테인리스강(SUS)으로 형성하였다.

[0547] [충방전 특성의 평가]

[0548] 다음으로, 상술한 식으로 형성한 시료 01 및 시료 05의 이차 전지의 충방전 특성을 평가하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다. 충전 및 방전은 각각 4.6V(CCCV, 0.5C, 컷오프 전류 0.01C) 및 2.5V(CC, 0.5C)에서 20사이클 수행하였다. 여기서, 1C는 양극 활물질의 중량당 전류값인 137mA/g로 설정하였다.

[0549] 도 33은 시료 01의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 도 33은 넓은 플래토를 갖는 우수한 충방전 특성을 나타낸 것이다. 또한, 20사이클의 충방전의 결과는 거의 중첩되고, 이는 사이클 특성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0550] 도 34는 비교예인 시료 05의 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 초기 사이클에서는, 우수한 충방전 특성을 보이지만, 도 34의 화살표로 나타낸 바와 같이, 사이클이 많아짐에 따라 충전 용량 및 방전 용량은 감소된다.

[0551] [사이클 특성의 평가]

[0552] <<4.4V에서의 충전>>

[0553] 4.4V에서 충전한 시료 01 및 시료 05의 이차 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다. 충전은 4.4V(CCCV, 0.5C, 컷오프 전류 0.01C)에서 수행하고, 방전은 2.5V(CC, 0.5C)에서 수행하였다.

[0554] 도 35는 4.4V에서 충전한 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 도 35에서, 실선 및 점선은 각각 시료 01 및 시료 05의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 나타낸다. 도 35에 나타낸 바와 같이, 시료 01을 포함하는 이차 전지에서는, 50사이클의 충방전을 수행한 후에도, 에너지 밀도의 유지율은 99.5%이고, 매우 우수한 사이클 특성을 보인다. 시료 05를 포함하는 이차 전지에서는, 50사이클을 수행한 후의 에너지 밀도의 유지율은 94.3%이다.

[0555] <<4.6V에서의 충전>>

[0556] 4.6V에서 충전한 시료 01 내지 시료 04의 이차 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다. 충전은 4.6V(CCCV, 0.5C, 컷오프 전류 0.01C)에서 수행하고, 방전은 2.5V(CC, 0.5C)에서 수행하였다.

[0557] 도 36은 4.6V에서 충전한 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 도 36에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질인 시료 01을 포함하는 이차 전지에서는, 4.6V의 높은 전압에서 50사이클의 충방전을 수행한 후에도, 에너지 밀도의 유지율은 94.1%이고, 매우 우수한 사이클 특성을 보인다. 한편, 비교예인 시료 02, 시료 03, 및 시료 04의 양극 활물질을 포함하는 이차 전지는 시료 01보다 열등하고, 예를 들어 시료 04에서는 50사이클을 수행한 후의 에너지 밀도의 유지율은 33.2%이다.

[0558] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 구조를 갖는 양극 활물질은, 4.4V보다 높은 전압에서 충방전을 수행하는 경우에 이로운 효과를 달성할 수 있다는 것을 알았다.

[0559] (실시예 2)

[0560] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 형성하고, 실시예 1과는 다른 분석의 결과에 대하여 설명한다. 또한, 실시예 1과는 다른 조건하에서의, 상기 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 특성의 평가 결과에 대하여 설명한다.

[0561] 본 실시예에서는, 제 1 영역에 포함되는 리튬과 제 1 전이 금속의 복합 산화물로서 코발트산 리튬을, 제 2 영역에 포함되는 제 2 전이 금속의 산화물로서 타이타늄산 리튬을, 그리고 제 3 영역에 포함되는 주족 원소의 산화물로서 산화 마그네슘을 포함하는, 양극 활물질을 형성하였다.

[0562] [양극 활물질의 형성 및 이차 전지의 제작]

[0563] <<시료 06 및 시료 07>>

[0564] 본 실시예에서는, 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 출발 물질로서 사용하였다.

[0565] 다음으로, 단계 14로서, 코발트산 리튬 입자를 졸겔법에 의하여 타이타늄 산화물로 피복하고 건조시켰다. 단계 14는, 코발트산 리튬에 대한 TTIP가 0.004ml/g가 되도록 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 비슷한 식으로 수행하였다. 타이타늄 산화물로 피복되고, 아직 가열되지 않은 코발트산 리튬 입자를 시료 06이라고 한다.

[0566] 다음으로, 타이타늄 산화물로 피복된 코발트산 리튬 입자인 시료 06을 가열하였다. 머플로를 사용하여, 유지 시간을 2시간으로 하고, 산소 유량을 10L/min으로 하는 조건하에서, 800℃, 산소 분위기에서 가열을 수행하였다.

[0567] 그리고, 실시예 1과 같이, 입자를 냉각 및 회수하여 양극 활물질을 얻었다. 가열된 이 양극 활물질을 시료 07

이라고 한다.

[0568] [TEM-EDX]

[0569] 시료 06 및 시료 07, 특히 입자에 생긴 크랙 및 그 크랙 근방에 대하여, TEM-EDX를 사용하여 분석을 실시하였다.

[0570] 먼저, 타이타늄의 TEM-EDX 면분석 결과를 도 37의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 그리고 도 38의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)에 나타내었다.

[0571] 도 37의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 가열 전의 시료 06의 TEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 37의 (A)는 입자의 표면 및 크랙 부분을 나타낸 단면 TEM 이미지이다. 도 37의 (B1) 및 (B2)는 각각, 도 37의 (A)에서 "1"을 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 입자의 표면을 포함하는 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 마찬가지로, 도 37의 (C1) 및 (C2)는 각각, 도 37의 (A)에서 "2"를 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 20nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 37의 (D1) 및 (D2)는 각각, 도 37의 (A)에서 "3"을 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 500nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 37의 (E1) 및 (E2)는 각각, 도 37의 (A)에서 "4"를 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 1000nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 또한, 도 37의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 도 38의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 도 39의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 그리고 도 40의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)의 EDX 원소 매핑 이미지에서는, 원소수가 검출 하한 이하의 영역은 백색으로 나타내고, 원소수가 늘어날수록 백색 영역이 흑색이 된다.

[0572] 도 38의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)는 가열 후의 시료 07의 TEM-EDX 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 38의 (A)는 입자의 표면 및 크랙 부분을 나타낸 단면 TEM 이미지이다. 도 38의 (B1) 및 (B2)는 각각, 도 38의 (A)에서 "1"을 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 입자의 표면을 포함하는 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 마찬가지로, 도 38의 (C1) 및 (C2)는 각각, 도 38의 (A)에서 "2"를 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 20nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 38의 (D1) 및 (D2)는 각각, 도 38의 (A)에서 "3"을 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 500nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 38의 (E1) 및 (E2)는 각각, 도 38의 (A)에서 "4"를 달아 표시한 동그라미로 나타낸, 크랙 부분 중 표면에서 깊이 약 1000nm의 영역의 HAADF-STEM 이미지 및 Ti 매핑 이미지를 나타낸 것이다.

[0573] 도 37의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 그리고 도 38의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)에 나타낸 바와 같이, 가열 전의 시료 06에서는, 입자의 표면에서 타이타늄의 편석이 관찰되지만, 크랙 부분에서는 편석이 관찰되지 않는다. 한편, 가열 후의 시료 07에서는, 입자의 표면과 크랙 부분의 양쪽에서 타이타늄의 편석이 관찰된다. 즉, 타이타늄은 가열에 의하여 크랙 부분의 표면에 편석되는 것을 알았다.

[0574] 다음으로, 마그네슘의 TEM-EDX 면분석 결과를 도 39의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 그리고 도 40의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)에 나타내었다.

[0575] 도 39의 (A)는 도 37의 (A)와 같은 시료 06의 단면 TEM 이미지이다. 도 39의 (B1), (C1), (D1), 및 (E1)은, 도 37의 (B1), (C1), (D1), 및 (E1)과 같은 HAADF-STEM 이미지이다. 도 39의 (B2)는 도 39의 (B1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 39의 (C2)는 도 39의 (C1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 39의 (D2)는 도 39의 (D1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 39의 (E2)는 도 39의 (E1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다.

[0576] 도 40의 (A)는 도 38의 (A)와 같은 시료 07의 단면 TEM 이미지이다. 도 40의 (B1), (C1), (D1), 및 (E1)은, 도 38의 (B1), (C1), (D1), 및 (E1)과 같은 HAADF-STEM 이미지이다. 도 40의 (B2)는 도 40의 (B1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 40의 (C2)는 도 40의 (C1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 40의 (D2)는 도 40의 (D1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 40의 (E2)는 도 40의 (E1)과 같은 영역의 Mg 매핑 이미지를 나타낸 것이다.

[0577] 도 39의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2), 그리고 도 40의 (A), (B1), (B2), (C1), (C2), (D1), (D2), (E1), 및 (E2)에 나타낸 바와 같이, 가열 전의 시료 06에서는, 입자의 표면 또는 크랙 부분

에서 마그네슘의 편석이 관찰되지 않는다. 한편, 가열 후의 시료 07에서는, 입자의 표면과 크랙 부분의 양쪽에서 마그네슘의 편석이 관찰된다.

[0578] 다음으로, 타이타늄 및 마그네슘을 정량하기 위하여, 도 37의 (A)에서 1 내지 6을 달아 표시한 동그라미로 나타낸 영역 및 도 38의 (A)에서 1 내지 6을 달아 표시한 동그라미로 나타낸 영역에 EDX 점분석을 수행하였다. 각 영역에서는, 2개의 지점을 측정하였다.

[0579] 도 41의 (A) 및 (B)는 EDX 점분석의 결과를 코발트에 대한 타이타늄의 원자수비로 나타낸 것이다. 도 41의 (A)는 가열 전의 시료 06의 결과를 나타낸 것이다. 도 41의 (A)에서의 검출 지점 1 내지 6은, 도 37의 (A)에서 1 내지 6을 달아 표시한 동그라미로 나타낸 영역에 대응한다. 도 41의 (B)는 가열 후의 시료 07의 결과를 나타낸 것이다. 도 41의 (B)에서의 검출 지점 1 내지 6은, 도 38의 (A)에서 1 내지 6을 달아 표시한 동그라미로 나타낸 영역에 대응한다.

[0580] 도 41의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 06의 크랙 부분에서, Ti/Co는 각 측정 지점에서 0.01 이하인 한편, 시료 07의 크랙 부분에서는, 타이타늄의 양이 많은 지점에서 증가하고, Ti/Co가 0.05 이상인 측정 지점이 있다. 또한, 시료 07의 입자의 표면에서의 Ti/Co는 0.10과 0.18 사이에 있다.

[0581] 다음으로, 도 42의 (A) 및 (B)는 EDX 점분석의 결과를 코발트에 대한 마그네슘의 원자수비로 나타낸 것이다. 검출 지점은 도 41의 (A) 및 (B)와 같다.

[0582] 도 42의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 06에서, Mg/Co는 입자의 표면과 크랙 부분의 양쪽에서 0.03 이하인 한편, 시료 07에서는, 입자의 표면과 크랙 부분의 양쪽에서 마그네슘의 양이 증가한 지점이 많다. 또한, 입자의 표면에서의 Mg/Co는 0.15와 0.50 사이에 있고, 크랙 부분에서는 0과 0.22 사이에 있다.

[0583] 다음으로, 가열 후의 시료 07의 양극 활물질을 사용하여 CR2032 코인형 이차 전지를 제작하였다. 시료 02의 양극 활물질(LCO), AB, 및 PVDF를 중량비 95:3:2에서 혼합한 슬러리를 양극 집전체에 도포함으로써 형성한 양극을 사용하였다. 양극 집전체로서는, 두께 20㎛의 알루미늄박을 사용하였다. 양극 활물질, AB, 및 PVDF를 포함하는 양극 활물질층의 양은 7.6mg/cm^2로 하였다.

[0584] 대향 전극에는 리튬 금속을 사용하였다.

[0585] 에틸렌카보네이트(EC)와 다이에틸카보네이트(DEC)가 체적비 3:7에서 혼합된 용액에 1mol/L의 $LiPF_6$을 용해시키고, 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt%에서 용액에 첨가하는 식으로 형성된 전해액을 사용하였다.

[0586] [초기 특성, 레이트 특성]

[0587] 상술한 식으로 형성한 시료 07의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의 초기 특성 및 레이트 특성을 측정하였다.

[0588] 초기 특성의 측정에서는, 충전을 CCCV, 0.2C, 4.6V, 그리고 컷오프 전류 0.05C에서 수행하고, 방전을 CC, 0.2C, 그리고 컷오프 전압 3.0V에서 수행하였다. 여기서, 1C는 양극 활물질의 중량당 전류값인 160mA/g로 설정하였다. 측정 온도는 25℃로 하였다. 표 2는 초기 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다.

표 2

[0589]

초기 충전 용량 [mAh/g]	초기 방전 용량 [mAh/g]	초기 충방전 효율[%]
221.2	217.5	98.3

[0590] 초기 특성을 측정한 후에 레이트 특성을 측정하였다. 측정은 다음 오더로 방전 레이트를 변경함으로써 수행하였다: 0.2C 충전/0.2C 방전; 0.2C 충전/0.5C 방전; 0.2C 충전/1.0C 방전; 0.2C 충전/2.0C 방전; 0.2C 충전/3.0C 방전; 0.2C 충전/4.0C 방전; 및 0.2C 충전/5.0C 방전. 또한, 방전 레이트 이외의 조건은, 초기 특성의 측정과 같다. 측정 온도는 25℃로 하였다.

[0591] 표 3은 초기 특성 및 레이트 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다. 또한, 도 43에는 레이트의 방전 커브를 나타내었다.

표 3

레이트[C]	방전 용량[mAh/g]	방전 용량 유지율[%]
0.2	218.2	100.0
0.5	215.8	98.9
1.0	213.1	97.7
2.0	207.9	95.3
3.0	204.0	93.5
4.0	198.8	91.1
5.0	184.3	84.5

[0592]

[0593] [온도 특성]

[0594] 다음으로, 양극 활물질층의 양을 8.2mg/cm^2로 한 것을 제외하고는, 레이트 특성을 평가한 셀과 비슷한 조건하에서 셀을 제작하고, 온도 특성을 측정하였다. 충전은 25℃, CCCV, 0.2C, 4.6V, 그리고 컷오프 전류 0.05C에서 수행하였다. 방전은 25℃, 0℃, -10℃, -20℃, 및 45℃의 순서로, CC, 0.2C, 그리고 컷오프 전압 3.0V에서 수행하였다. 도 44는 온도 특성의 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0595] [사이클 특성]

[0596] 다음으로, 온도 특성을 측정하기 위한 셀과 비슷한 조건하에서 셀을 제작하고, 사이클 특성을 측정하였다. 사이클 특성의 측정에서는, 충전을 CCCV, 1.0C, 4.55V, 및 컷오프 전류 0.05C에서 수행하고, 방전을 CC, 1.0C, 및 컷오프 전압 3.0V에서 수행하였다. 사이클 특성의 측정 온도는 45℃로 하고, 100사이클 측정하였다. 100사이클 후의 방전 용량 유지율은 86%이었다. 도 45는 측정한 사이클 특성의 방전 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

[0597] 측정 결과에서, 시료 07의 양극 활물질의 비표면적은 0.13m^2/g이었다.

[0598] 또한, 시료 07의 양극 활물질의 입자 크기의 분포의 측정 결과에서, 평균 입경은 21.5㎛이고, 10%D는 13.1㎛이고, 50%D는 22.0㎛이고, 90%D는 34.4㎛이었다.

[0599] 시료 07의 양극 활물질의 탭 밀도는 2.21g/cm^3이다. 탭 밀도는 MULTI TESTER MT-1000(SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd. 제조)을 사용하여 측정하였다.

[0600] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태인 시료 07의 양극 활물질은 우수한 초기 충방전 용량, 레이트 특성, 및 사이클 특성을 나타내는 것을 알았다. 특히, 초기 충방전 용량이 98% 이상으로 크기 때문에, 부반응이 억제되는 것으로 생각된다. 또한, 2C의 높은 방전 레이트에서도, 0.2C를 기준으로서 사용하여 96.1%의 우수한 용량을 나타낸다.

[0601] (실시예 3)

[0602] 본 실시예에서는, 표층부에 타이타늄 및 마그네슘을 포함하는 영역을 포함하는 양극 활물질을, 출발 물질의 제1 전이 금속에 대한 Li의 비율을 변경함으로써 형성하였으며, 특성의 평가 결과를 나타낸다.

[0603] [양극 활물질의 형성]

[0604] 본 실시예에서는, 제 1 전이 금속으로서 코발트를 사용한 시료 11 내지 17, 시료 21 내지 28, 및 시료 31 내지 40의 양극 활물질을 준비하였다. 이들 시료의 형성 방법 및 조건은 다음과 같다.

[0605] <<시료 11 내지 17>>

[0606] 먼저, 출발 물질이 되는 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원을 각각 칭량하였다. 본 실시예에서는, 탄산 리튬, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 및 플루오린화 리튬을 각각 리튬원, 코발트원, 마그네슘원, 및 플루오린원으로서 사용하였다.

[0607] 이때, 시료 11의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.00이 되도록 칭량하였다. 시료 12의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.03이 되도록 칭량하였다. 시료 13의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.05가 되도록 칭량하였다. 시료 14의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.06이 되도록 칭량하였다. 시료 15의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.07이 되도록 칭량하였다. 시료 16의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이

1.08이 되도록 칭량하였다. 시료 17의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.13이 되도록 칭량하였다.

[0608] 또한, 시료 11 내지 17 각각의 출발 물질은, 출발 물질에 포함되는 코발트의 원자수를 1로 설정하였을 때, 마그네슘의 원자수가 0.01이고, 플루오린의 원자수가 0.02가 되도록 칭량하였다.

[0609] 다음으로, 칭량한 출발 물질을 시료마다 볼밀을 사용하여 각각 혼합하였다.

[0610] 그리고, 혼합한 출발 물질을 소성하였다. 소성은 승온 속도를 200℃/h로 하고, 건조 공기의 유량을 10L/min으로 하는 조건하에서, 1000℃에서 10시간 동안 수행하였다.

[0611] 상술한 공정을 거쳐, 리튬, 코발트, 플루오린, 및 마그네슘을 포함하는 복합 산화물의 입자를 합성하였다.

[0612] 다음으로, 2-프로판올에, 양극 활물질의 중량당 TTIP의 양이 0.01ml/g가 되도록 TTIP를 첨가한 다음 혼합하여, 테트라-i-프로폭시 타이타늄의 2-프로판올 용액을 형성하였다.

[0613] 이 TTIP의 2-프로판올 용액에, 리튬, 코발트, 플루오린, 및 마그네슘을 포함하는 복합 산화물의 입자를 첨가한 다음 혼합하였다.

[0614] 상술한 혼합 용액을 자석 교반기에 의하여 25℃, 습도 90%RH에서, 4시간 동안 교반하였다. 이 처리를 거쳐, 분위기 중의 물과 TTIP에 의하여 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키고, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자의 표면에, 타이타늄을 포함하는 층을 형성하였다.

[0615] 상기 처리가 실시된 혼합 용액을 여과하여 잔류물을 회수하였다. 여과용 필터로서는, 키리야마 여과지(No. 4)를 사용하였다.

[0616] 회수한 잔류물을 진공, 70℃에서, 1시간 동안 건조시켰다.

[0617] 건조시킨 입자를 가열하였다. 가열은, 산소 분위기에 있어서, 온도를 800℃(승온 속도 200℃/h)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다.

[0618] 가열한 입자를 냉각시키고 해쇄 처리를 실시하였다. 해쇄 처리에서는, 입자를 체로 치었다. 체눈의 크기는 53 μm이다.

[0619] 해쇄 처리를 실시한 입자를 시료 11 내지 17의 양극 활물질로서 사용하였다.

[0620] <<시료 21 내지 27>>

[0621] 시료 21 내지 27의 출발 물질은 시료 11 내지 16과 같게 하였다. 이때, 시료 21의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.00이 되도록 칭량하였다. 시료 22의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.03이 되도록 칭량하였다. 시료 23의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.05가 되도록 칭량하였다. 시료 24의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.06이 되도록 칭량하였다. 시료 25의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.07이 되도록 칭량하였다. 시료 26의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.08이 되도록 칭량하였다. 시료 27의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.13이 되도록 칭량하였다.

[0622] 시료 21 내지 27은, 양극 활물질의 중량당 TTIP의 양이 0.02ml/g가 되도록 2-프로판올 용액에서의 TTIP의 농도를 조정한 것을 제외하고는, 시료 11 내지 17과 비슷한 식으로 형성하였다.

[0623] <<시료 28>>

[0624] 시료 28의 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율과 TTIP의 양은, 시료 23의 출발 물질의 Co에 대한 Li의 비율과 TTIP의 양과 같게 하였다. 즉, 시료 28에서는, 출발 물질을 Co에 대한 Li의 비율이 1.05가 되도록 칭량하고, 양극 활물질의 중량당 TTIP의 양을 0.02ml/g로 하였다.

[0625] 또한, 시료 28에서는, 출발 물질을 혼합한 후, 소성을 950℃에서 수행하였다.

[0626] 시료 28은 소성 온도를 제외하고는 시료 23과 비슷한 식으로 형성하였다.

[0627] 시료 11 내지 17 및 시료 21 내지 28은 각각, 내부에 코발트산 리튬을 포함하고, 표층부에 타이타늄 및 마그네슘을 포함하는 영역을 포함하는 양극 활물질인 것으로 생각된다.

[0628] <<시료 31 내지 40>>

[0629] 시료 31 내지 40은 비교예로서 형성되었으며, 각각이 타이타늄을 포함하는 영역을 포함하지 않았다.

[0630] 시료 31의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.00이 되도록 칭량하였다. 시료 32의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.01이 되도록 칭량하였다. 시료 33의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.02가 되도록 칭량하였다. 시료 34의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.03이 되도록 칭량하였다. 시료 35의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.035가 되도록 칭량하였다. 시료 36의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.04가 되도록 칭량하였다. 시료 37의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.051이 되도록 칭량하였다. 시료 38의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.061이 되도록 칭량하였다. 시료 39의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.081이 되도록 칭량하였다. 시료 40의 출발 물질은, Co에 대한 Li의 비율이 1.130이 되도록 칭량하였다.

[0631] 또한, 시료 31 내지 40 각각의 출발 물질은, 출발 물질에 포함되는 코발트의 원자수를 1로 설정하였을 때, 마그네슘의 원자수가 0.01이고, 플루오린의 원자수가 0.02가 되도록 칭량하였다.

[0632] 다음으로, 칭량한 출발 물질을 시료마다 볼밀을 사용하여 각각 혼합하였다.

[0633] 그리고, 혼합한 출발 물질을 소성하였다. 소성은 승온 속도를 200℃/h로 하고, 건조 공기의 유량을 10L/min으로 하는 조건하에서, 1000℃에서 10시간 동안 수행하였다.

[0634] 상술한 공정을 거쳐, 리튬, 코발트, 플루오린, 및 마그네슘을 포함하는 복합 산화물의 입자를 합성하였다.

[0635] 합성한 입자를 냉각시킨 다음 가열하였다. 가열은, 산소 분위기에 있어서, 온도를 800℃(승온 속도 200℃/h)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다.

[0636] 가열한 입자를 냉각시키고 해쇄 처리를 실시하였다. 해쇄 처리에서는, 입자를 체로 치었다. 체눈의 크기는 53 μm이다.

[0637] 해쇄 처리를 실시한 입자를 시료 31 내지 40의 양극 활물질로서 사용하였다.

[0638] 표 4는 시료 11 내지 17, 시료 21 내지 28, 및 시료 31 내지 40의 형성 조건을 나타낸 것이다.

표 4

[0639]

	Li/Co	TTIP	소성 온도
시료 11	1.00	0.01ml/g	1000℃
시료 12	1.03		
시료 13	1.05		
시료 14	1.06		
시료 15	1.07		
시료 16	1.08		
시료 17	1.13		
시료 21	1.00	0.02ml/g	1000℃
시료 22	1.03		
시료 23	1.05		
시료 24	1.06		
시료 25	1.07		
시료 26	1.08		
시료 27	1.13		
시료 28	1.05	0.02ml/g	950℃
시료 31	1.00	-	1000℃
시료 32	1.01		
시료 33	1.02		
시료 34	1.03		
시료 35	1.035		
시료 36	1.04		
시료 37	1.051		
시료 38	1.061		
시료 39	1.081		
시료 40	1.130		

[0640] [XPS]

[0641] 시료 11 내지 17, 시료 21 내지 28, 및 시료 31 내지 40의 양극 활물질에 XPS 분석을 실시하였다. 표 5는 시료 11 내지 17의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이고, 표 6은 시료 21 내지 28의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이고, 표 7은 시료 31 내지 40의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. 표 5 내지 7에는, 코발트의 농도를 1로 한 조건하에서의 각 원소의 농도의 상대값을 나타내었다.

표 5

[0642]

	Co의 농도를 1로 한 조건하에서의 상대값											
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
시료 11	1.00	0.82	1.00	2.87	0.25	0.37	0.57	0.15	0.00	0.04	0.27	0.01
시료 12	1.03	0.69	1.00	2.84	0.93	0.63	0.63	0.14	0.00	0.05	0.04	0.00
시료 13	1.05	0.96	1.00	3.22	0.66	0.47	0.61	0.14	0.00	0.03	0.09	0.03
시료 14	1.06	1.04	1.00	3.13	0.34	0.77	0.77	0.15	0.00	0.05	0.34	0.04
시료 15	1.07	0.84	1.00	3.42	0.58	0.60	0.23	0.18	0.00	0.08	0.27	0.00
시료 16	1.08	1.08	1.00	3.10	0.66	0.59	0.04	0.16	0.00	0.03	0.16	0.02
시료 17	1.13	1.29	1.00	3.70	0.83	0.87	0.00	0.19	0.00	0.04	0.20	0.02

표 6

[0643]

	Co의 농도를 1로 한 조건하에서의 상대값											
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
시료 21	1.00	1.08	1.00	3.23	0.47	0.45	0.49	0.20	0.00	0.06	0.35	0.01
시료 22	1.03	0.73	1.00	3.05	1.06	0.70	0.59	0.17	0.00	0.03	0.09	0.00
시료 23	1.05	1.19	1.00	3.40	0.73	0.48	0.58	0.23	0.00	0.05	0.10	0.04
시료 24	1.06	1.10	1.00	3.44	0.33	0.92	0.91	0.25	0.00	0.05	0.30	0.04
시료 25	1.07	1.05	1.00	4.26	0.74	0.20	0.25	0.29	0.00	0.07	0.30	0.02
시료 26	1.08	1.12	1.00	3.32	0.74	0.52	0.14	0.21	0.00	0.05	0.15	0.00
시료 27	1.13	1.49	1.00	3.80	0.60	0.41	0.00	0.12	0.00	0.00	0.16	0.02
시료 28	1.05	0.99	1.00	3.11	0.72	0.86	0.56	0.18	0.00	0.05	0.12	0.02

표 7

[0644]

	Co의 농도를 1로 한 조건하에서의 상대값								
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ca	Na
시료 31	1.00	0.51	1.00	2.45	0.69	0.08	0.27	0.03	0.08
시료 32	1.01	0.67	1.00	2.65	0.77	0.08	0.28	0.03	0.08
시료 33	1.02	0.53	1.00	2.51	0.66	0.09	0.27	0.02	0.06
시료 34	1.03	0.79	1.00	2.93	0.92	0.09	0.35	0.04	0.14
시료 35	1.04	0.65	1.00	2.33	0.48	0.11	0.32	0.03	0.11
시료 36	1.04	0.69	1.00	2.73	0.56	0.11	0.38	0.05	0.16
시료 37	1.05	0.67	1.00	3.04	0.64	0.09	0.35	0.04	0.21
시료 38	1.06	0.83	1.00	2.65	1.03	0.29	0.10	0.05	0.11
시료 39	1.08	0.80	1.00	2.79	1.04	0.26	0.03	0.08	0.10
시료 40	1.13	0.77	1.00	2.72	0.22	0.99	0.00	0.01	0.26

[0645] 도 46의 (A) 및 (B)는, 마그네슘의 상대값 및 타이타늄의 상대값을 표 5 내지 7의 분석 결과에서 추출한 그래프이다. 도 46의 (A)는 Co에 대한 Li의 비율 및 마그네슘의 상대값을 나타낸 그래프이다. 도 46의 (B)는 Co에 대한 Li의 비율 및 타이타늄의 상대값을 나타낸 그래프이다.

[0646] 도 46의 (A)의 시료 31 내지 40의 분석 결과에서, 타이타늄을 포함하는 피복층이 포함되지 않는 경우, Co에 대한 Li의 비율이 1.00 이상 1.05 이하의 시료에서 마그네슘의 농도가 높은 것을 알았다. 이는, 가열에 의하여, 출발 물질에 포함되는 마그네슘이 XPS에 의하여 그 원소 농도가 검출될 수 있는 범위에 편석되었기 때문이라고 생각된다. 한편, Co에 대한 Li의 비율이 1.06 이상인 시료에서는, 마그네슘의 농도가 낮기 때문에, 리튬의 양이 지나치게 많으면 마그네슘의 편석이 쉽게 일어나지 않는 것으로 생각된다.

[0647] 도 46의 (A)의 시료 11 내지 16 및 시료 21 내지 26의 분석 결과에서, 표층부에 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되는 경우에는, 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되지 않는 경우보다 XPS에 의하여 원소 농도가 검출될 수 있는 범위의 마그네슘의 농도가 높아지는 것을 알았다.

[0648] 또한, Co에 대한 Li의 비율이 1.06인 경우, 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되지 않는 시료에서는, XPS에 의하

여 원소 농도가 검출될 수 있는 범위의 마그네슘의 농도가 낮은 한편, 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되는 시료에서는, XPS에 의하여 원소 농도가 검출될 수 있는 범위의 마그네슘의 농도가 높다. 즉, 표층부에 타이타늄을 포함하는 영역이 형성되면, Co에 대한 Li의 비율이 높은 경우에도 마그네슘이 충분히 편석된다.

[0649] 또한, 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되더라도, Co에 대한 Li의 비율이 1.07인 경우에는, Co에 대한 Li의 비율이 1.06인 경우보다 마그네슘 농도가 낮다. 또한, Co에 대한 Li의 비율이 1.08 이상인 경우에는, 타이타늄을 포함하는 영역이 포함되더라도 마그네슘의 편석이 쉽게 일어나지 않는 것으로 생각된다.

[0650] [사이클 특성의 평가]

[0651] <<에너지 밀도의 유지율>>

[0652] 다음으로, 시료 11 내지 14, 시료 16, 시료 21 내지 24, 및 시료 26의 양극 활물질을 사용하여, 실시예 1과 비슷한 식으로 사이클 특성을 평가하였다.

[0653] 이차 전지의 형상, 양극에서의 양극 활물질, 도전조제, 및 바인더의 재료 및 혼합비, 대향 전극, 전해액, 외장체, 및 사이클 특성 시험의 조건 등은 실시예 1과 같다.

[0654] 도 47의 (A)는 양극 활물질의 중량당 TTIP의 양이 0.01ml/g가 되도록 형성한 시료 11 내지 14 및 시료 16의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의, 4.6V 충전 시의 에너지 밀도의 유지율 및 충방전 사이클의 횟수를 나타낸 그래프이다. 도 47의 (B)는 양극 활물질의 중량당 TTIP의 양이 0.02ml/g가 되도록 형성한 시료 21 내지 24 및 시료 26의 양극 활물질을 사용한 이차 전지의, 4.6V 충전 시의 에너지 밀도의 유지율 및 충방전 사이클의 횟수를 나타낸 그래프이다.

[0655] 도 47의 (A)에 나타낸 바와 같이, TTIP가 0.01ml/g인 경우, 시료 11 내지 14, 즉 Co에 대한 Li의 비율이 1.00 이상 1.06 이하의 양극 활물질은 사이클 특성이 우수하다. 특히, 시료 11 및 12, 즉 Co에 대한 Li의 비율이 1.00 이상 1.03 이하의 양극 활물질은 사이클 특성이 매우 우수하다. 한편, Co에 대한 Li의 비율이 1.08인 시료 16에서는, 비교적 이른 단계에서 에너지 밀도의 유지율이 저하된다.

[0656] 도 47의 (B)에 나타낸 바와 같이, TTIP가 0.02ml/g인 경우, 시료 21 내지 24, 즉 Co에 대한 Li의 비율이 1.00 이상 1.06 이하의 양극 활물질은 사이클 특성이 우수하다. 특히, 시료 23 및 24, 즉 Co에 대한 Li의 비율이 1.05 이상 1.06 이하의 양극 활물질은 사이클 특성이 매우 우수하다.

[0657] 도 48은 시료 11 내지 15 중 사이클 특성이 가장 우수한 시료 11과, 시료 21 내지 25 중 사이클 특성이 가장 우수한 시료 23과의 비교를 나타낸 그래프이다.

[0658] 도 48에 나타낸 바와 같이, 시료 11 및 시료 23은 양쪽 모두 사이클 특성이 우수하지만, TTIP가 0.02ml/g인 시료 23이 사이클 특성이 더 우수하다.

[0659] <<방전 용량 유지율>>

[0660] 다음으로, 도 49에는 시료 21 내지 26 및 시료 28 각각의 사이클 특성 중 하나인, 방전 용량 유지율의 평가 결과를 나타내었다.

[0661] 시료 21 내지 26의 이차 전지의 형상, 양극에서의 양극 활물질, 도전조제, 및 바인더의 재료 및 혼합비, 대향 전극, 전해액, 외장체, 및 사이클 특성 시험의 조건 등은 실시예 1과 같다.

[0662] 시료 28을 사용한 이차 전지는, PVDF를 바인더로서 사용하고, 양극 활물질(LCO), AB, 및 PVDF를 LCO 대 AB 대 PVDF의 중량비가 95:3:2가 되도록 혼합한 것을 제외하고는, 시료 21 내지 26을 사용한 이차 전지와 비슷한 식으로 형성하고 평가하였다.

[0663] 도 49에 나타낸 바와 같이, 시료 21 내지 24 및 시료 28은 사이클 특성이 우수하다. 특히, 시료 28은 사이클 특성이 매우 우수하다. 시료 28에서는, 50사이클 후의 방전 용량 유지율이 85% 이상이었다.

[0664] 한편, Co에 대한 Li의 비율이 각각 1.07 및 1.08인 시료 25 및 시료 26에서는, 비교적 이른 단계에서 방전 용량 유지율이 저하된다.

[0665] 상술한 결과에서, 양극 활물질의 중량당 TTIP가 0.02ml/g인 경우, Co에 대한 Li의 비율의 범위는 1.00 이상 1.07 미만인 것이 바람직하다는 것을 알았다. 또한, Co에 대한 Li의 비율의 범위가 1.05 이상 1.06 이하인 시료는 사이클 특성이 매우 우수하다는 것을 알았다.

[0666] 도 50의 (A) 내지 (C)는, 도 49에서 사이클 특성이 매우 우수한 시료 28, 시료 24, 및 비교적 이른 단계에서 열화된 시료 25를 사용한 이차 전지의 충방전 커브를 나타낸 것이다.

[0667] 도 50의 (A), (B), 및 (C)는 각각 시료 28, 시료 24, 및 시료 25를 사용한 이차 전지의 충방전 커브를 나타낸 것이다. 각 도면에는 50사이클의 충방전의 결과를 겹쳐 나타내었다. 각 도면에서 화살표로 나타낸 바와 같이, 1사이클에서 50사이클에 이르면서 충방전 용량이 감소되고 있다.

[0668] 도 50의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질인 시료 28 및 시료 24는, 충방전 용량이 크고 충방전 특성이 우수하다. 또한, 도 50의 (A) 및 (B)에서의 시료 28 및 시료 24 각각의 충방전 용량의 감소는, 도 50의 (C)의 시료 25와 비교하여 현저히 억제된 것을 알았다.

[0669] (실시예 4)

[0670] 본 실시예에서는, 실시예 2에서 형성한 시료 24의 양극 활물질의 SEM 관찰 결과 및 SEM-EDX 분석 결과에 대하여 설명한다.

[0671] 시료 24는 Li/Co가 1.06이고, 양극 활물질의 중량당 TTIP가 0.02ml/g가 되도록 형성하였다. 도 51의 (A)는 시료 24의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 51의 (B) 및 (C)는 각각 도 51의 (A)의 일부를 확대한 이미지를 나타낸 것이다.

[0672] 도 51의 (A) 내지 (C)에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질의 표층부에는 다수의 볼록한 영역이 있다.

[0673] 다음으로, 도 52의 (A-1), (A-2), (B-1), (B-2), (C-1), 및 (C-2)에 SEM-EDX를 사용한 시료 24의 양극 활물질의 분석 결과를 나타내었다. 도 52의 (A-1)은 양극 활물질의 표층부의 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 52의 (A-2)는 타이타늄의 매핑 이미지를 나타낸 것이고, 도 52의 (B-1)은 마그네슘의 매핑 이미지를 나타낸 것이고, 도 52의 (B-2)는 산소의 매핑 이미지를 나타낸 것이고, 도 52의 (C-1)은 알루미늄의 매핑 이미지를 나타낸 것이고, 도 52의 (C-2)는 코발트의 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 또한, 도 52의 (A-2), (B-1), (B-2), (C-1), 및 (C-2)의 EDX 원소 매핑 이미지에서는, 원소수가 검출 하한 이하인 영역을 흑색으로 나타내고, 원소수가 늘어날수록 흑색 영역이 백색이 된다.

[0674] 도 52의 (A-1), (A-2), 및 (B-1)에서의 같은 영역을 점선으로 둘러쌌다. 점선으로 둘러싸인 영역을 서로 비교함으로써, 양극 활물질의 표층부의 볼록한 영역에는 타이타늄 및 마그네슘이 분포되어 있는 것을 알았다.

[0675] 따라서, 시료 24는, 제 3 영역(103) 위에 타이타늄 및 마그네슘을 포함하는 볼록한 제 4 영역(104)을 포함하는 양극 활물질인 것을 알았다.

[0676] 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 시료 24는 사이클 특성이 매우 우수한 시료 중 하나이다. 따라서, 제 4 영역이 표층부에 제공되더라도, 또는 제 4 영역이 제공되면, 사이클 특성이 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다는 것을 알았다.

[0677] 실시예 1 내지 3의 상술한 결과에서, 타이타늄을 포함하는 영역이 표층부에 형성되면, 사이클 특성이 우수한 양극 활물질을 얻을 수 있다는 것을 알았다. 또한, 양극 활물질의 입경을 크게 하기 위하여 Co에 대한 Li의 비율을 크게 하면, 사이클 특성이 저하될 수 있지만, 타이타늄을 포함하는 영역을 표층부에 형성함으로써, 우수한 사이클 특성이 얻어지는 Co에 대한 Li의 비율의 범위를 넓힐 수 있다는 것을 알았다. 또한, 타이타늄 및 마그네슘을 포함하는 제 4 영역이 양극 활물질의 표층부에 제공되더라도, 우수한 사이클 특성이 얻어지는 것을 알았다.

[0678] (실시예 5)

[0679] 본 실시예에서는, 산화 그래핀으로 피복된 양극 활물질의 제조 방법의 예를 나타내고, 상기 방법에 의하여 제조된 양극 활물질을 전자 현미경을 사용하여 관찰한 결과에 대하여 설명한다.

[0680] 도 53의 공정 흐름도에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질에 대한 피막의 형성 공정에는, 산화 그래핀의 칭량(S11); 산화 그래핀과 순수의 혼합 및 교반(S12); pH의 제어(S13); 활물질의 첨가(S14), 현탁액의 완성(S15), 스프레이 드라이 장치를 사용한 현탁액의 살포(S16), 및 용기에서의 입자의 회수(S17)의 단계가 포함된다.

[0681] 또한, (S12)에서는, 순수를 분산매로서 사용하지만, 분산매는 특별히 한정되지 않고, 에탄올 등을 사용하여도 좋다. 또한, (S14)에서, 활물질은 양극 활물질이다.

[0682] 도 54는 스프레이 드라이 장치(280)의 모식도이다. 스프레이 드라이 장치(280)는 체임버(281) 및 노즐(282)을

포함한다. 노즐(282)에는 튜브(283)를 통하여 현탁액(284)이 공급된다. 현탁액(284)은 노즐(282)로부터 체임버(281)로 안개 형상으로 공급되고, 체임버(281)에서 건조된다. 노즐(282)은 히터(285)에 의하여 가열되어도 좋다. 여기서, 체임버(281)에서 노즐(282)에 가까운 영역, 예를 들어 도 54에서 이점쇄선으로 둘러싼 영역도 히터(285)에 의하여 가열된다.

[0683] 양극 활물질 및 산화 그래핀을 포함하는 현탁액을 현탁액(284)으로서 사용하는 경우, 산화 그래핀으로 피복된 양극 활물질의 분말이 체임버(281)를 통하여 회수 용기(286)에서 회수된다.

[0684] 화살표(288)로 나타낸 경로를 통하여, 체임버(281) 내의 공기가 아스피레이터 등에 의하여 흡인되어도 좋다.

[0685] 피막의 형성 조건의 예를 이하에 나타낸다.

[0686] 먼저, 산화 그래핀을 용매로 분산시킴으로써 현탁액을 형성하였다.

[0687] 순수에서는, 산화 그래핀의 분산성이 높지만, 나중에 첨가되는 어떤 활물질과 순수가 반응함으로써, Li가 용출되거나 활물질이 손상되어 표면 구조가 변화될 수 있다. 그러므로, 에탄올과 순수 간의 비율이 4:6이 되도록 산화 그래핀을 용액으로 분산시켰다.

[0688] 산화 그래핀을 용액으로 분산시키기 위한 교반은, 교반기 및 초음파 발생기를 사용하고, 회전수를 750rpm으로 하고, 초음파의 조사 시간을 2분으로 하는 조건하에서 수행하였다.

[0689] 그리고, LiOH 수용액을 적하하여 pH를 pH7(25℃)로 조정하였다.

[0690] 양극 활물질(본 실시예에서는, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.에 의하여 제조된 코발트산 리튬 입자(제품명: C-20F))을 첨가하고, 교반기 및 초음파 발생기를 사용하여, 회전수를 750rpm로 하고, 초음파의 조사 시간을 1분으로 하는 조건하에서 교반하였다. NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.에 의하여 제조된 상기 코발트산 리튬 입자(제품명: C-20F)는 적어도 플루오린, 마그네슘, 칼슘, 소듐, 실리콘, 황, 및 인을 포함하고, 입경이 각각 약 20㎛이다.

[0691] 다음으로, 스프레이 드라이 장치의 스프레이 노즐(노즐의 직경 20㎛)에 의하여 현탁액을 균일하게 살포하여 분말을 얻었다. 스프레이 드라이 장치의 온풍 온도로서는, 입구의 온도를 160℃로 하고, 출구의 온도를 40℃로 하였으며, N_2 가스의 유량은 10L/min으로 하였다.

[0692] 도 55는 얻어진 분말의 단면 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 또한, 도 56은 얻어진 분말의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 비교예로서, 살포된 양극 활물질과 같은 양극 활물질(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)을 자전 공전 믹서를 사용하여 산화 그래핀과 혼합시켰을 때, 피복이 충분하지 않았다. 도 57은 그 비교예의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0693] 도 57과 비교하여, 도 56에서는 분말의 표면에 피막이 균일하게 형성되는 것을 알았다.

[0694] 도 58의 (A) 및 (B)는 스프레이 드라이 장치를 사용하여 산화 그래핀으로 피복되고, 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층(200)의 단면 구조예를 도시한 것이다.

[0695] 도 58의 (A)는 활물질층(200)의 종단면도이다. 활물질층(200)은 산화 그래핀으로 피복된 양극 활물질 입자(100), 도전조제로서의 그래핀 화합물(201), 및 바인더(미도시)를 포함한다. 여기서는, 그래핀 화합물(201)로서 예를 들어, 그래핀 또는 다층 그래핀을 사용할 수 있다. 그래핀 화합물(201)은 시트 형상을 갖는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)은, 부분적으로 서로 중첩된 다층 그래핀의 복수의 시트 및/또는 그래핀의 복수의 시트로 형성된 시트 형상을 가져도 좋다.

[0696] 활물질층(200)의 종단면에서는, 도 58의 (B)에 도시된 바와 같이, 산화 그래핀으로 형성되는 피막(105)으로 피복된 양극 활물질(100)이 그래핀 화합물(201)과 접촉되어 있다. 복수의 그래핀 화합물(201)은, 피막(105)으로 피복된 양극 활물질(100)과 부분적으로 접촉하고, 인접한 양극 활물질(100)의 피막(105)에 접착되도록 형성되기 때문에, 그래핀 화합물(201)은 양극 활물질(100) 각각과 접촉한다.

[0697] 그래핀 화합물(201) 및 피막(105)은 탄소계 재료를 사용하여 형성되기 때문에, 우수한 도전 경로를 형성할 수 있다.

[0698] 피막(105)은, 전해액과 접촉되지 않도록 양극 활물질(100)의 결정 구조를 보고하고, 우수한 도전 경로를 형성하는 데 효과적이다.

부호의 설명

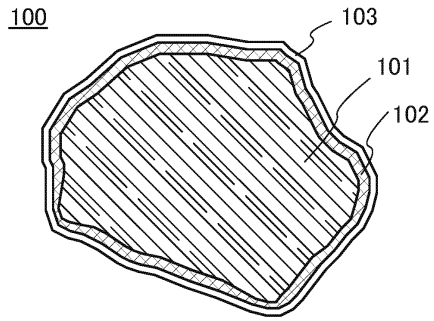
[0699] 11a: 양극, 11b: 음극, 12a: 리드, 12b: 리드, 14: 세퍼레이터, 15a: 접합부, 15b: 접합부, 17: 고정 부재, 50: 이차 전지, 51: 외장체, 61: 접힌 부분, 62: 밀봉부, 63: 밀봉부, 71: 능선, 72: 골짜기선, 73: 공간, 100: 양극 활물질, 101: 영역, 101p: 결정면, 102: 영역, 102p: 결정면, 103: 영역, 103p: 결정면, 104: 영역, 105: 피막, 106: 크랙 부분, 110: 입자, 111: 영역, 112: 층, 114: 산화 코발트층, 120: 입자, 121: 영역, 122: 층, 124: 산화 코발트층, 125: 층, 200: 활물질층, 201: 그래핀 화합물, 214: 세퍼레이터, 280: 스프레이 드라이 장치, 281: 체임버, 282: 노즐, 283: 튜브, 284: 현탁액, 285: 히터, 286: 회수 용기, 288: 화살표, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 508: 전해액, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 600: 이차 전지, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 611: PTC 소자, 612: 안전 밸브 기구, 613: 도전판, 614: 도전판, 615: 모듈, 616: 배선, 617: 온도 제어 장치, 900: 회로 기판, 910: 라벨, 911: 단자, 912: 회로, 913: 이차 전지, 914: 안테나, 915: 안테나, 916: 층, 917: 층, 918: 안테나, 920: 표시 장치, 921: 센서, 922: 단자, 930: 하우징, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 931: 음극, 932: 양극, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 980: 이차 전지, 981: 필름, 982: 필름, 993: 권회체, 994: 음극, 995: 양극, 996: 세퍼레이터, 997: 리드 전극, 998: 리드 전극, 7100: 휴대용 표시 장치, 7101: 하우징, 7102: 표시부, 7103: 조작 버튼, 7104: 이차 전지, 7200: 휴대 정보 단말기, 7201: 하우징, 7202: 표시부, 7203: 밴드, 7204: 버클, 7205: 조작 버튼, 7206: 입출력 단자, 7207: 아이콘, 7300: 표시 장치, 7304: 표시부, 7400: 휴대 전화, 7401: 하우징, 7402: 표시부, 7403: 조작 버튼, 7404: 외부 접속 포트, 7405: 스피커, 7406: 마이크로폰, 7407: 이차 전지, 7408: 리드 전극, 7409: 집전체, 7500: 베이퍼라이저, 7501: 아토마이저, 7502: 카트리지, 7504: 이차 전지, 8000: 표시 장치, 8001: 하우징, 8002: 표시부, 8003: 스피커부, 8004: 이차 전지, 8021: 충전 기기, 8022: 케이블, 8024: 이차 전지, 8100: 조명 장치, 8101: 하우징, 8102: 광원, 8103: 이차 전지, 8104: 천장, 8105: 벽, 8106: 바닥, 8107: 창문, 8200: 실내기, 8201: 하우징, 8202: 송풍구, 8203: 이차 전지, 8204: 실외기, 8300: 전기 냉동 냉장고, 8301: 하우징, 8302: 냉장고용 도어, 8303: 냉동고용 도어, 8304: 이차 전지, 8400: 자동차, 8401: 전조등, 8406: 전기 모터, 8500: 자동차, 8600: 모터스쿠터, 8601: 사이드미러, 8602: 이차 전지, 8603: 방향 지시등, 8604: 시트 아래의 수납 부분, 9600: 태블릿 단말기, 9625: 스위치, 9626: 스위치, 9627: 전원 스위치, 9628: 조작 스위치, 9629: 파스너, 9630: 하우징, 9630a: 하우징, 9630b: 하우징, 9631: 표시부, 9631a: 표시부, 9631b: 표시부, 9632a: 영역, 9632b: 영역, 9633: 태양 전지, 9634: 충방전 제어 회로, 9635: 축전 유닛, 9636: DCDC 컨버터, 9637: 컨버터, 9638: 조작 키, 9639: 버튼, 9640: 가동부.

본 출원은 2016년 7월 6일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2016-133997의 일본 특허 출원, 2016년 7월 5일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2016-133143의 일본 특허 출원, 2017년 1월 11일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-002831의 일본 특허 출원, 2017년 2월 22일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-030693의 일본 특허 출원, 2017년 4월 21일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-084321의 일본 특허 출원, 및 2017년 6월 19일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-119272의 일본 특허 출원에 기초하고, 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합된다.

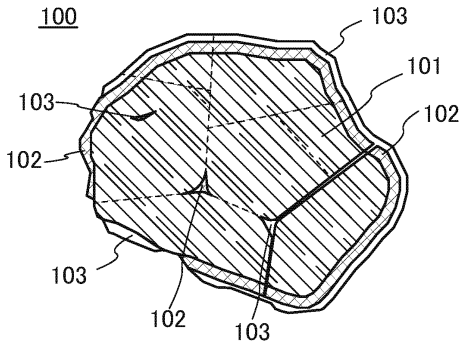
도면

도면1

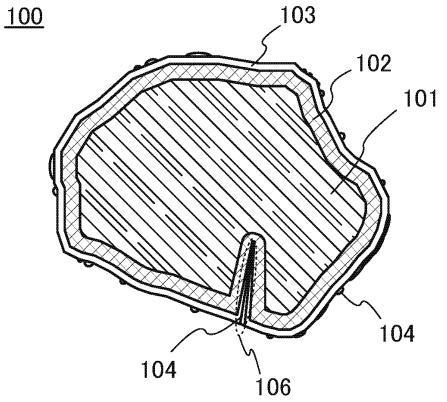
(A)


100
103
101
102

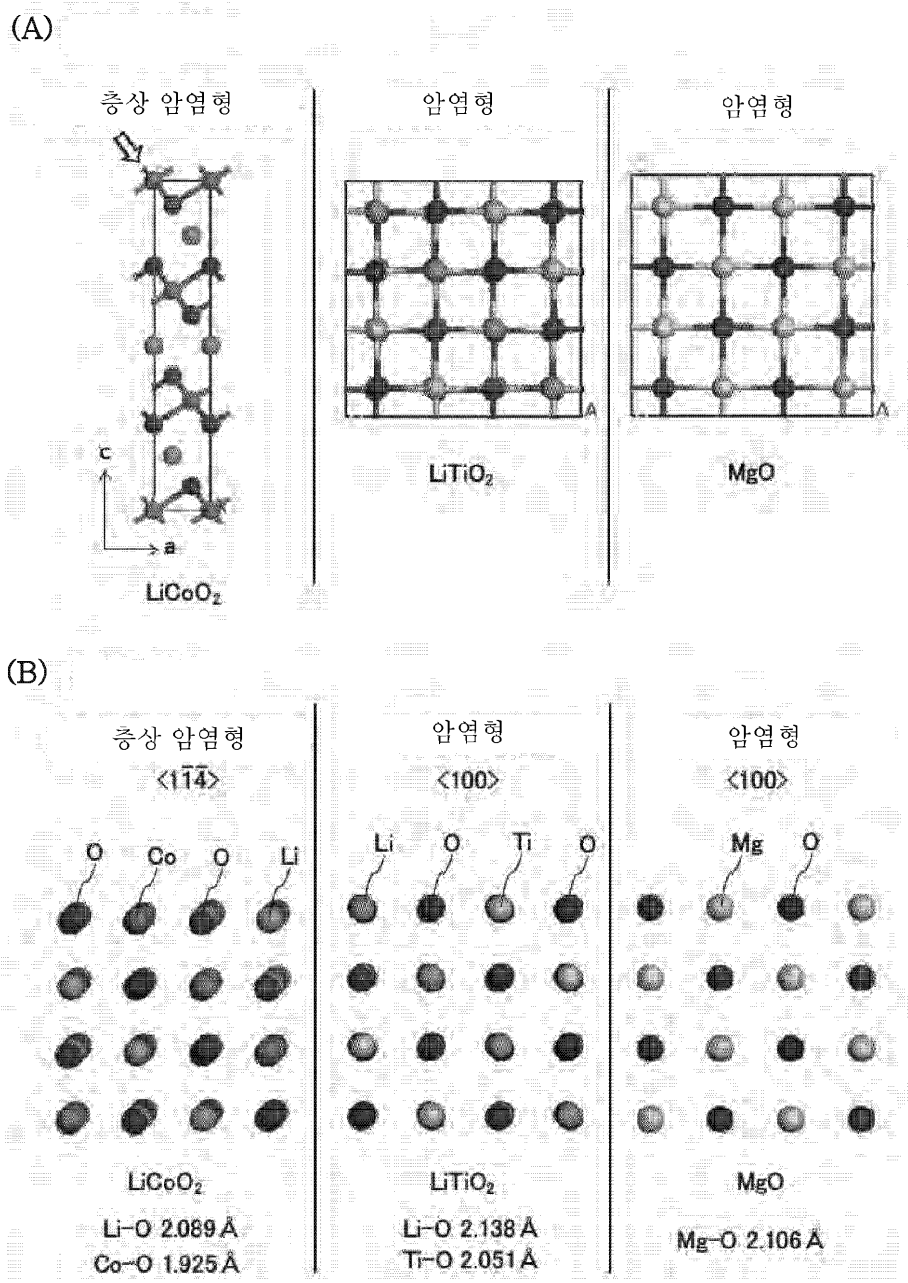
(B)


100
103
101
102
103
102
103
102
103

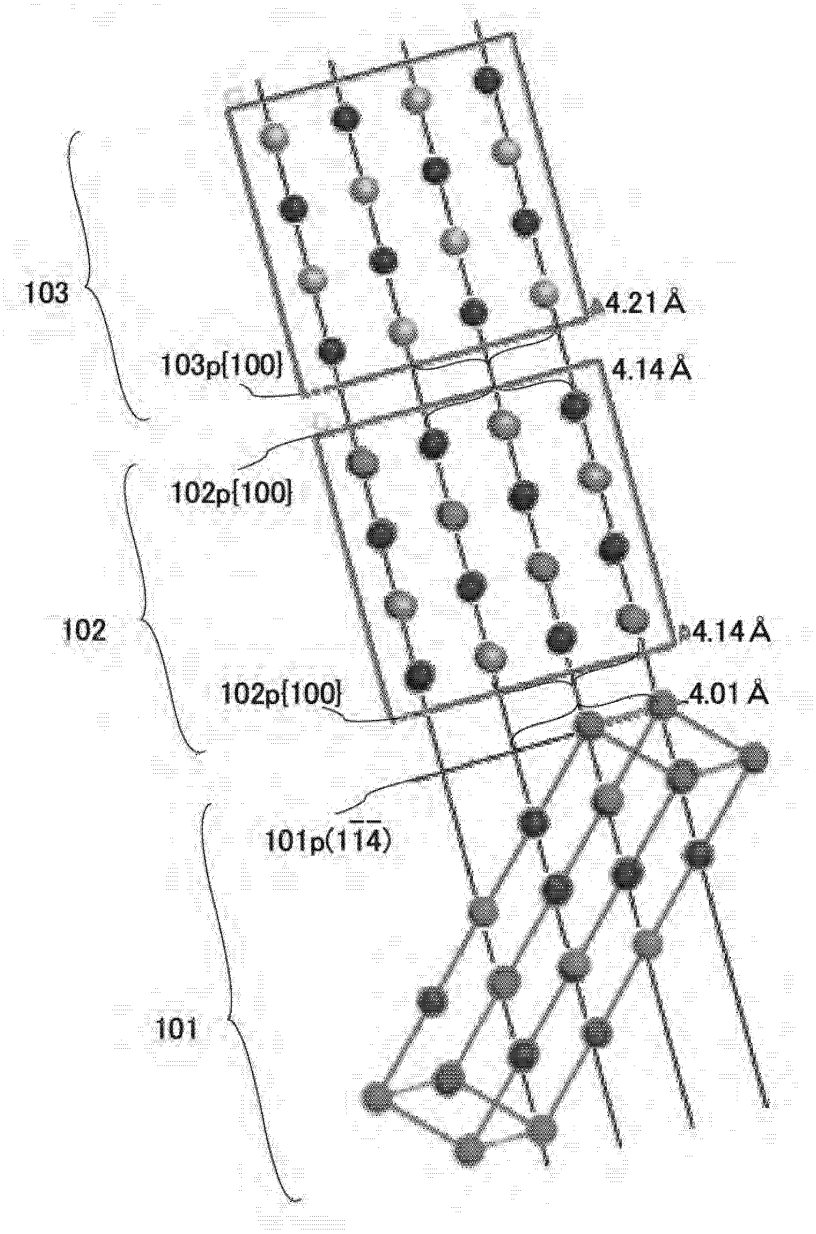
(C)


100
103
102
101
104
104
106

도면2

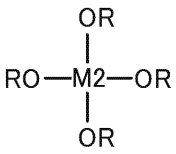

(A)
층상 암염형
암염형
암염형
c
a
LiCoO2
LiTiO2
MgO
(B)
층상 암염형
<1$\bar{1}\bar{4}$>
암염형
<100>
암염형
<100>
O
Co
O
Li
Li
O
Ti
O
Mg
O
LiCoO2
Li-O 2.089 Å
Co-O 1.925 Å
LiTiO2
Li-O 2.138 Å
Ti-O 2.051 Å
MgO
Mg-O 2.106 Å

도면3


103
103p[100]
4.21 Å
4.14 Å
102p[100]
102
4.14 Å
102p[100]
4.01 Å
101p(1$\bar{1}\bar{4}$)
101

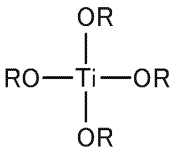
도면4

(A-1)



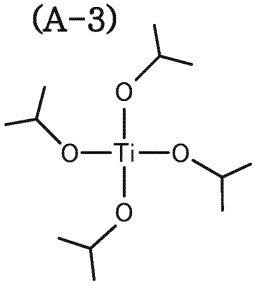
$M2(OR)_4$

(A-2)



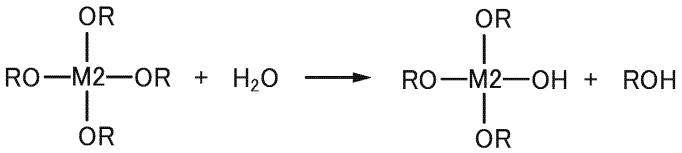
$Ti(OR)_4$

(A-3)

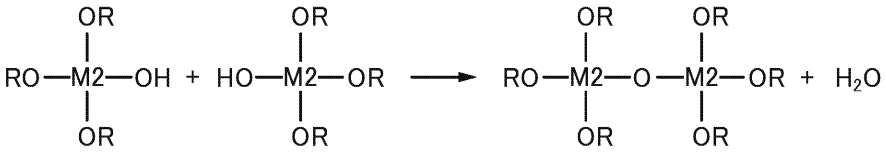


TTIP

(B)

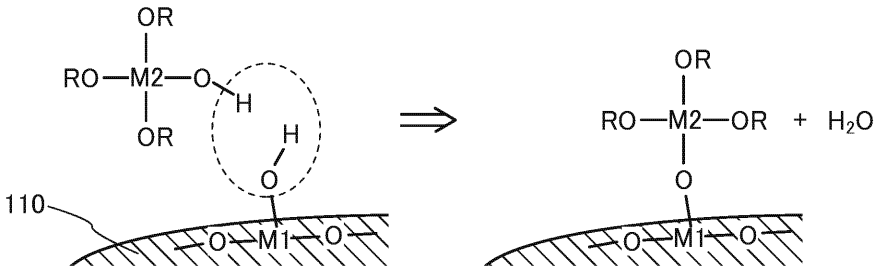


(C)



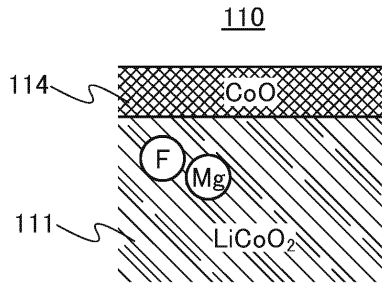
(D-1)

(D-2)

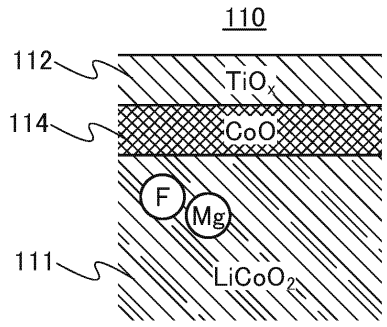


도면5

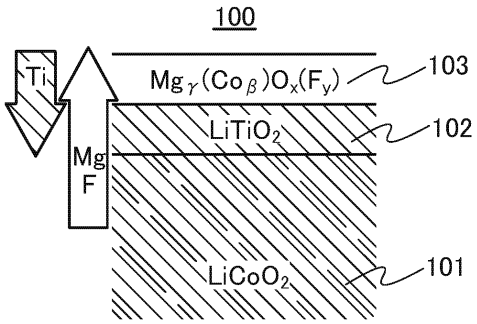
(A)


110
114
CoO
F
Mg
111
$LiCoO_2$

(B)

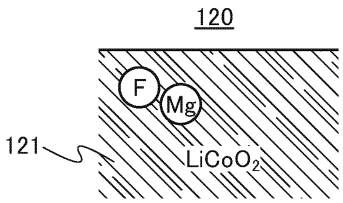

110
112
TiO_x
114
CoO
F
Mg
111
$LiCoO_2$

(C)

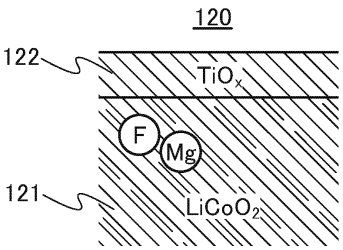

100
Ti
Mg
F
$Mg_\gamma(Co_\beta)O_x(F_y)$
103
$LiTiO_2$
102
$LiCoO_2$
101

도면6

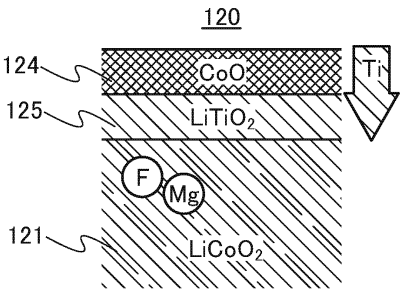
(A)


120
F
Mg
121
$LiCoO_2$

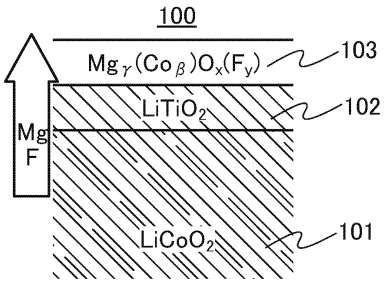
(B)


120
122
TiO_x
F
Mg
121
$LiCoO_2$

(C)

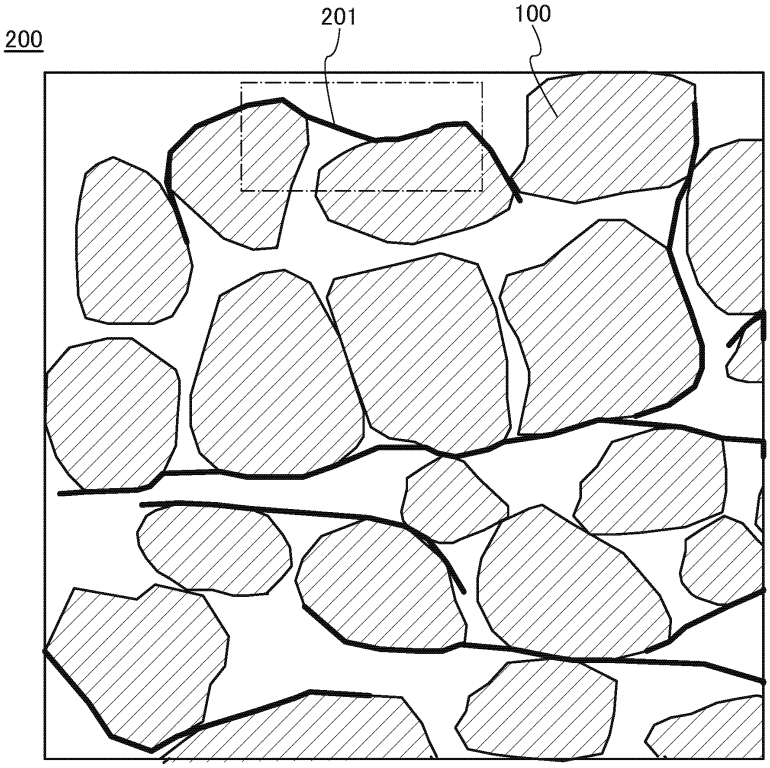

120
124
CoO
Ti
125
$LiTiO_2$
F
Mg
121
$LiCoO_2$

(D)

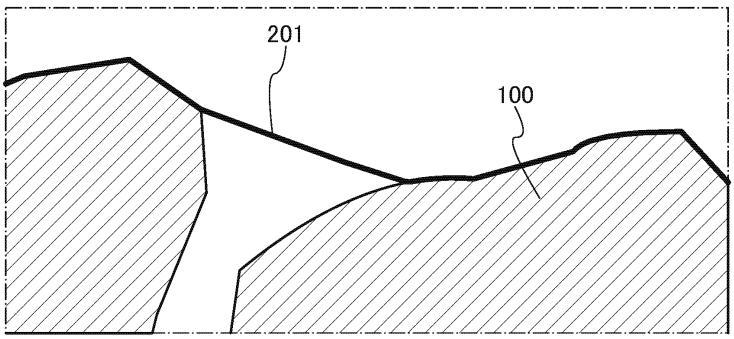

100
$Mg_\gamma(Co_\beta)O_x(F_y)$
103
$LiTiO_2$
102
Mg
F
$LiCoO_2$
101

도면7

(A)

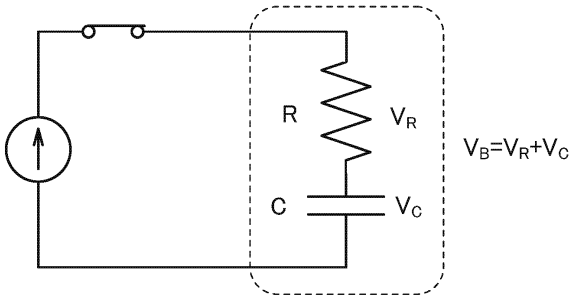


(B)

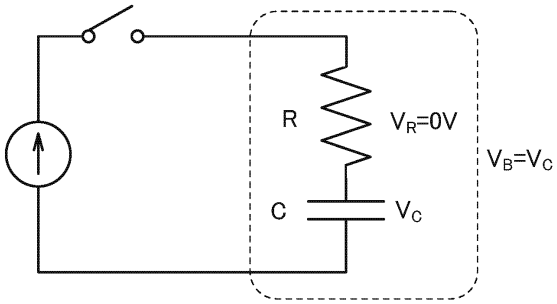


도면8

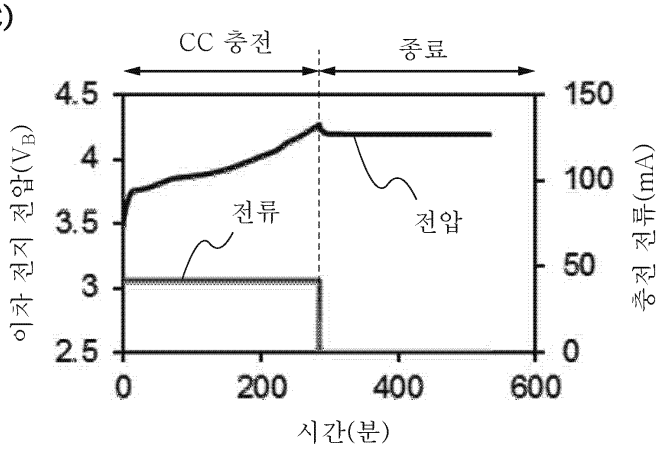
(A)


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

(B)

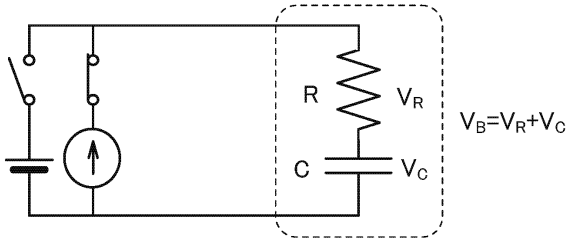

R
V_R=0V
C
V_C
$V_B=V_C$

(C)

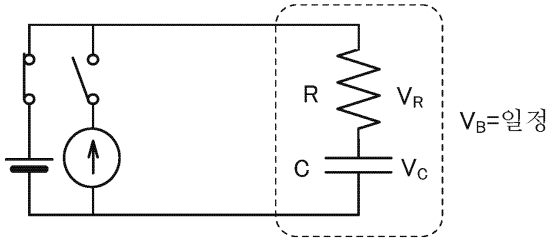

CC 충전
종료
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
전류
전압
이차 전지 전압(V_B)
충전 전류(mA)
시간(분)

도면9

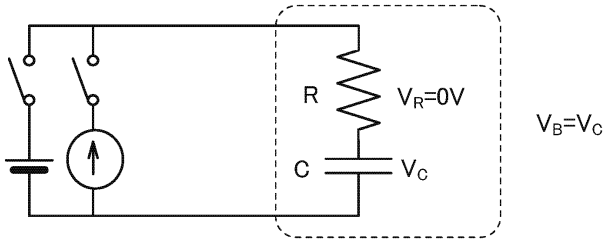
(A)


R
V_R
C
V_C
$V_B=V_R+V_C$

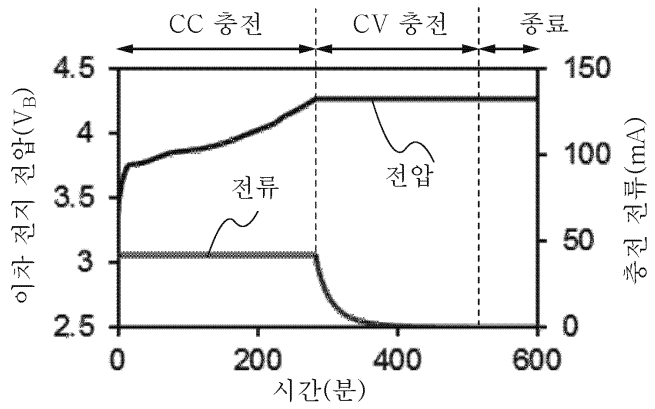
(B)


R
V_R
C
V_C
V_B=일정

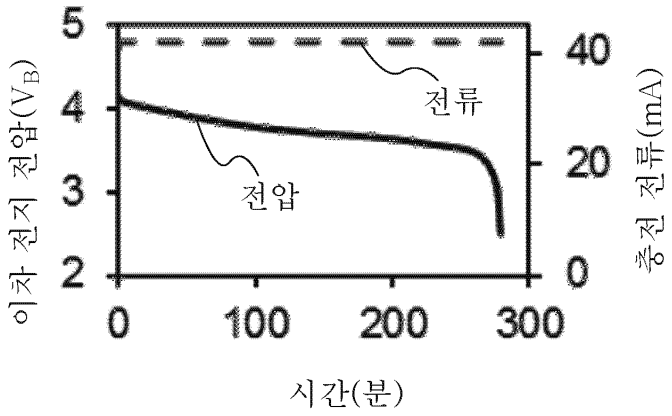
(C)


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

(D)

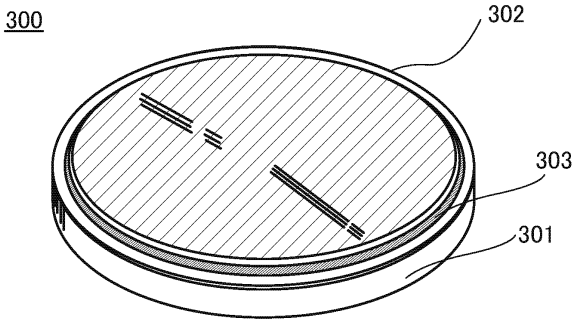

CC 충전
CV 충전
종료
4.5
4
3.5
3
2.5
150
100
50
0
0
200
400
600
이차 전지 전압(V_B)
충전 전류(mA)
시간(분)
전류
전압

도면10

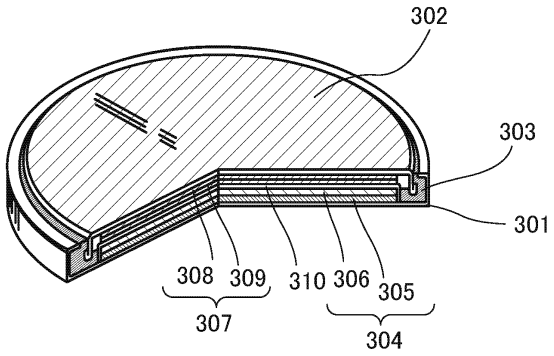


도면11

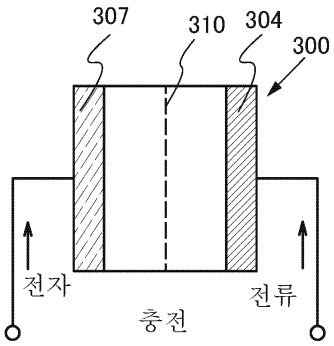
(A)


300
302
303
301

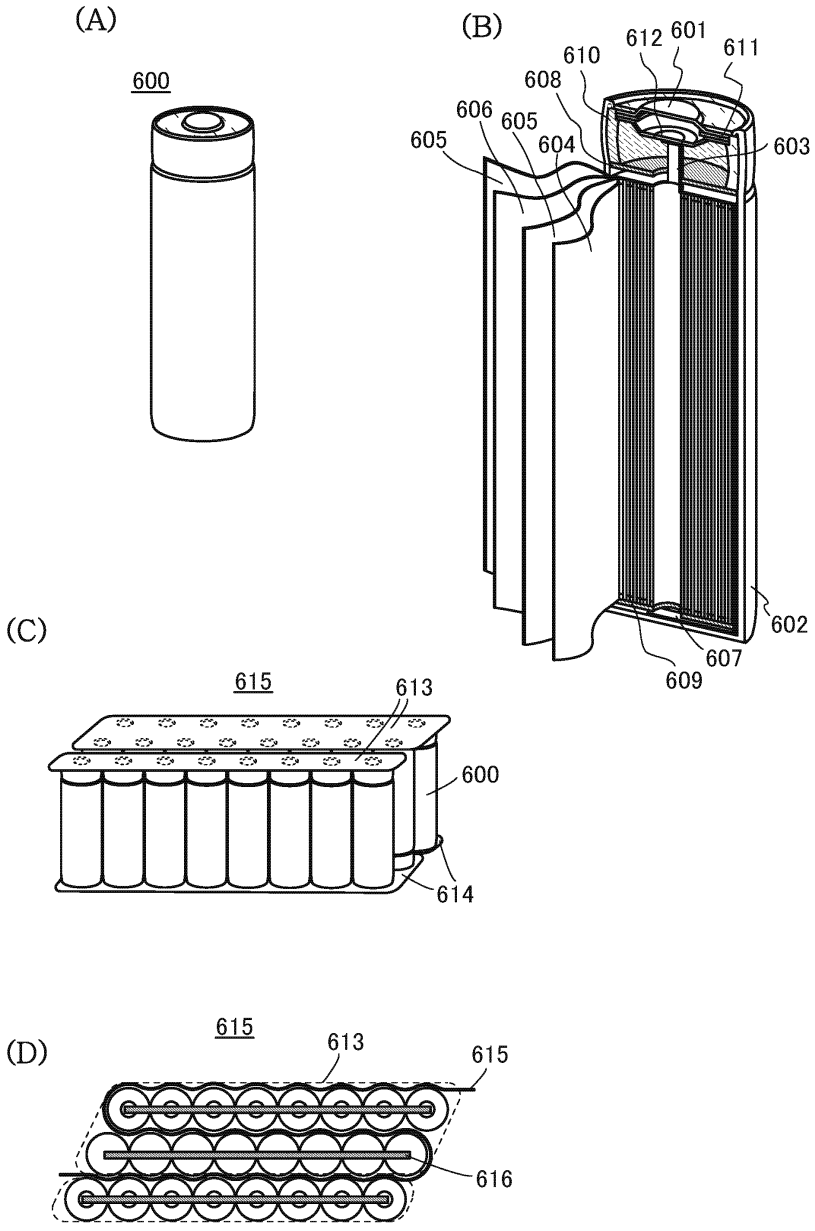
(B)


302
303
301
308
309
310
306
305
307
304

(C)

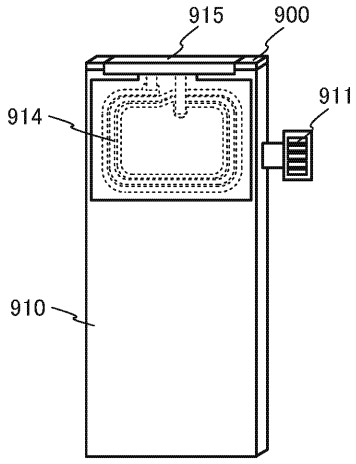

307
310
304
300
전자
충전
전류

도면12

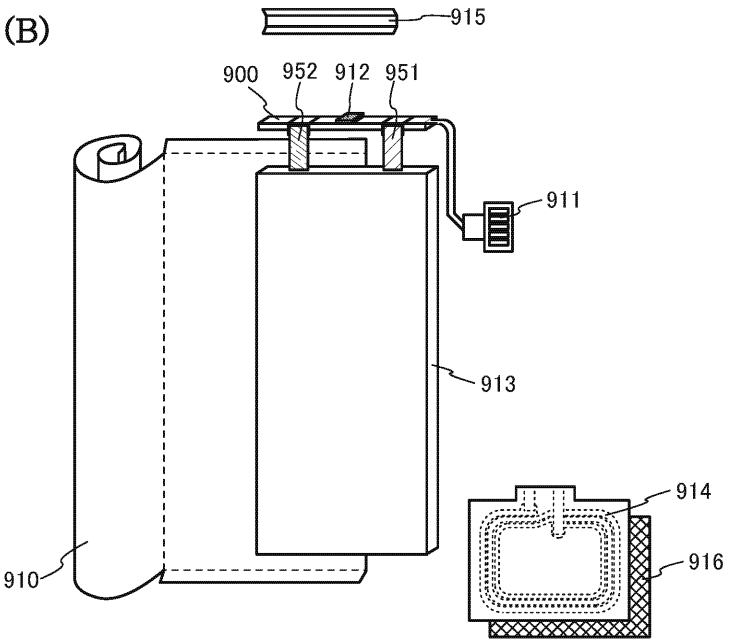

(A)
600
(B)
612
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609
(C)
615
613
600
614
(D)
615
613
615
616

도면13

(A)

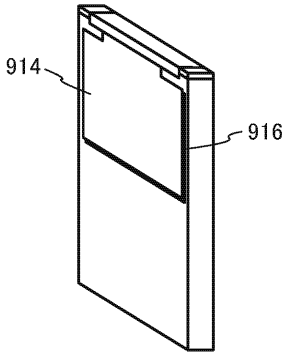


(B)

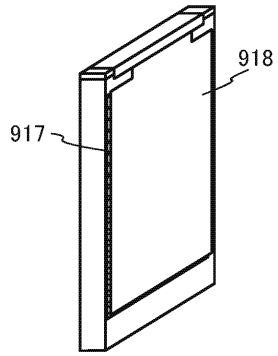


도면14

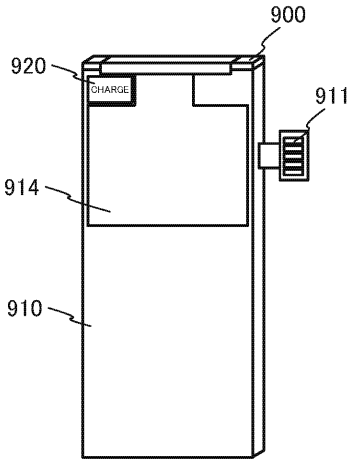
(A-1)



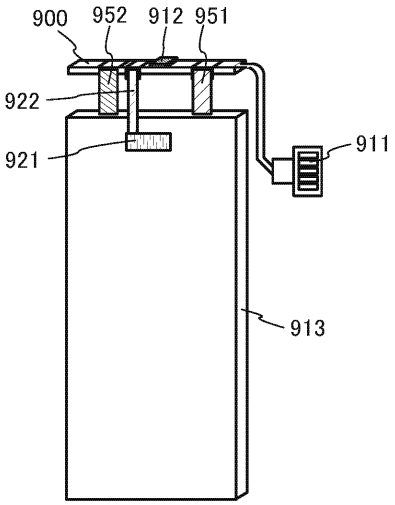
(A-2)



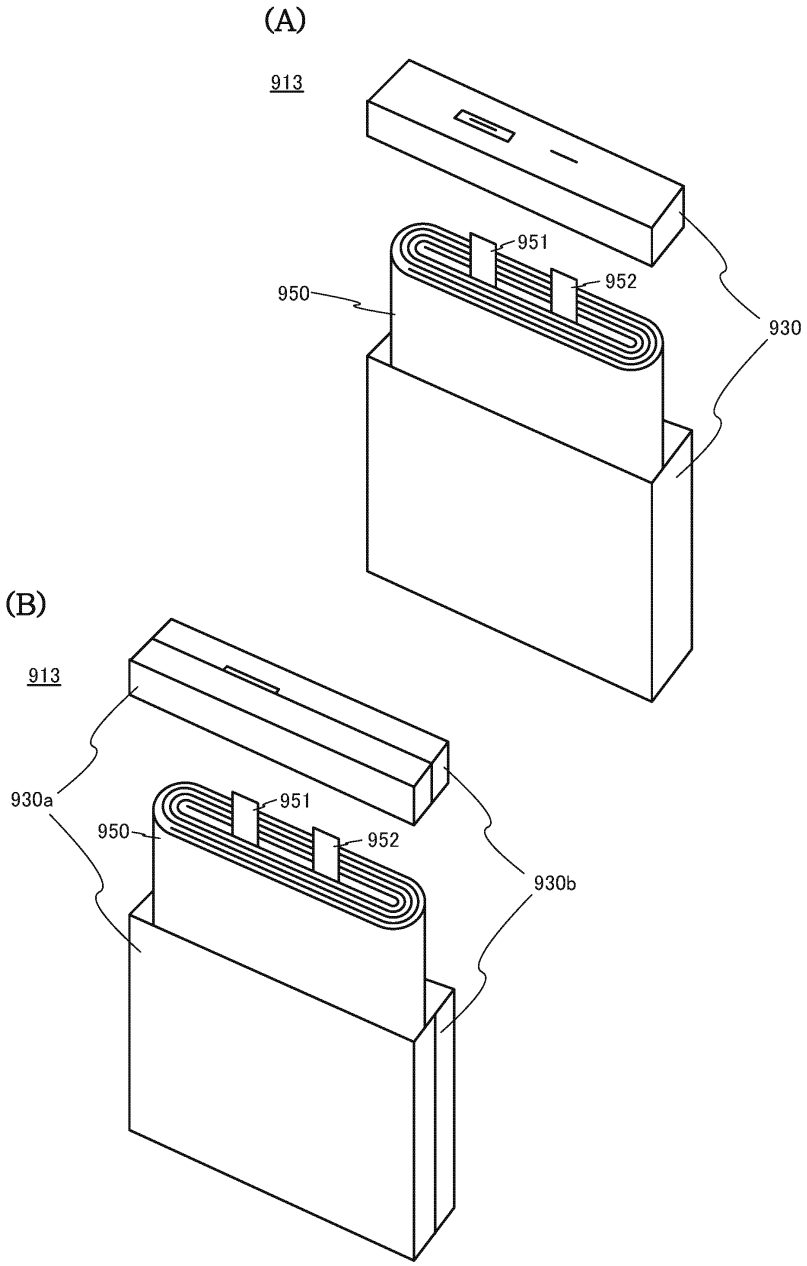
(B-1)



(B-2)

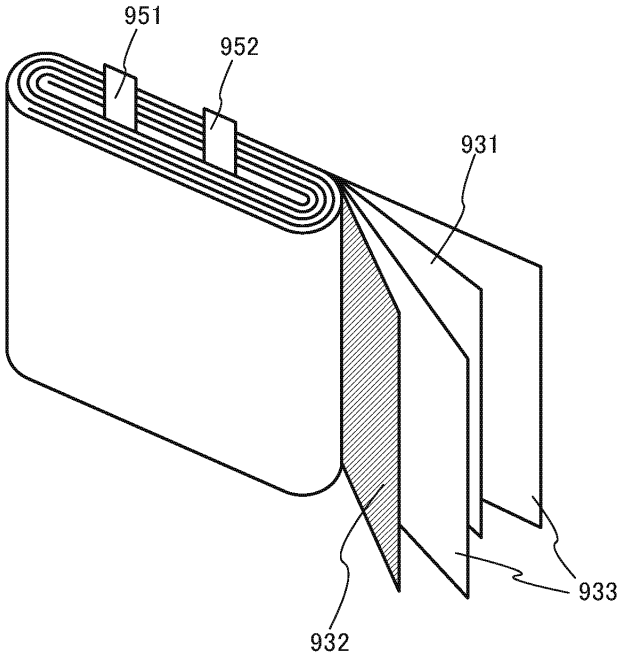


도면15

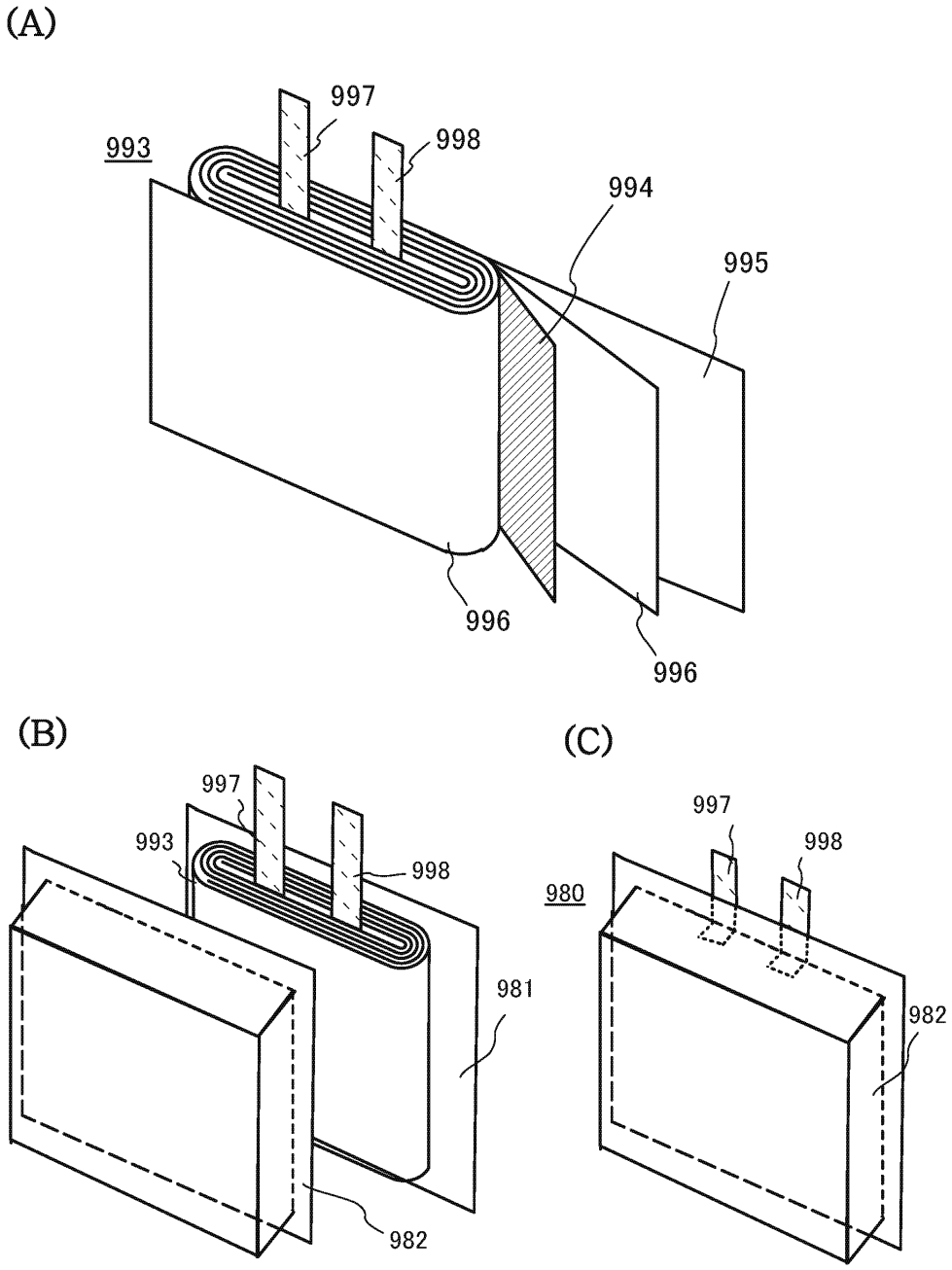


도면16

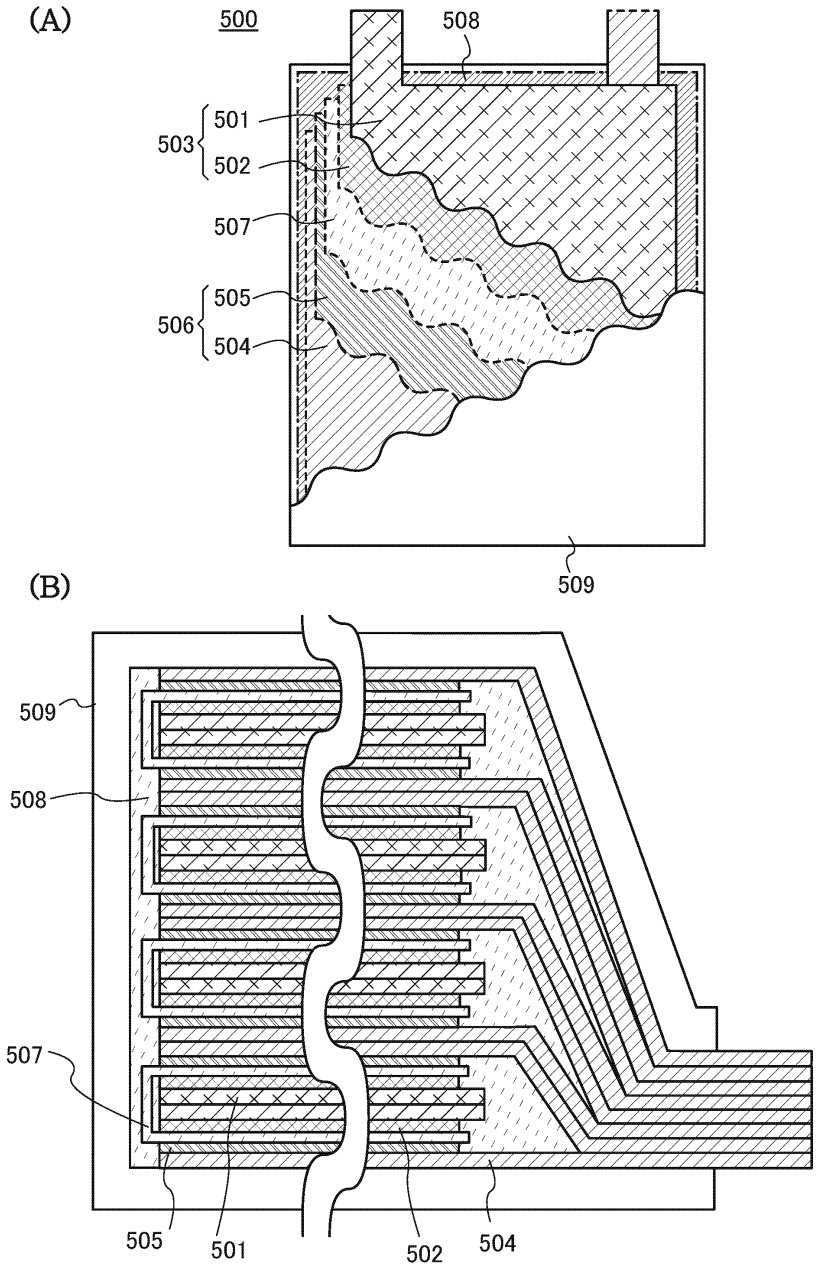
913



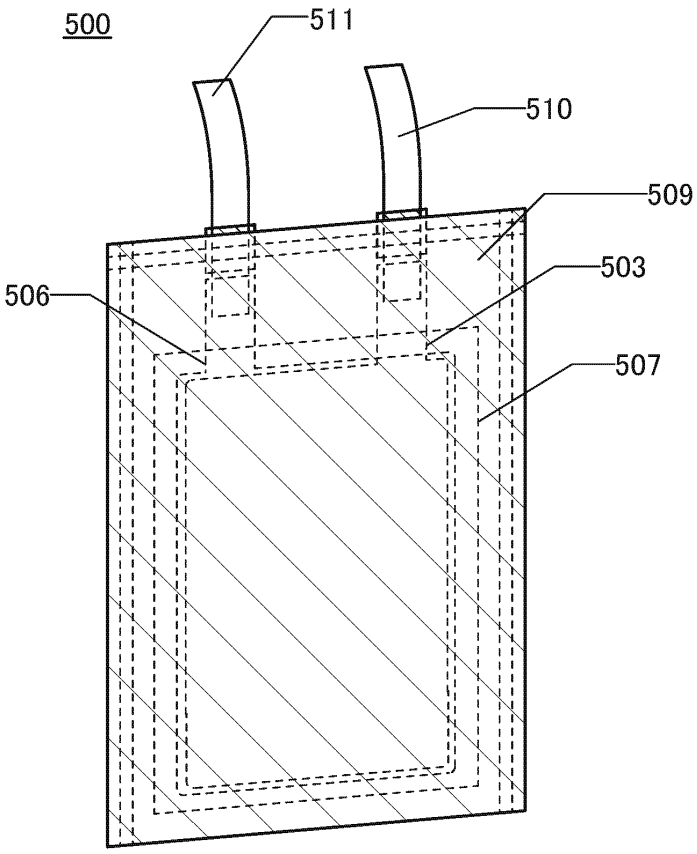
도면17


(A)
997
998
993
994
995
996
996
(B)
997
993
998
981
982
(C)
997
998
980
982

도면18

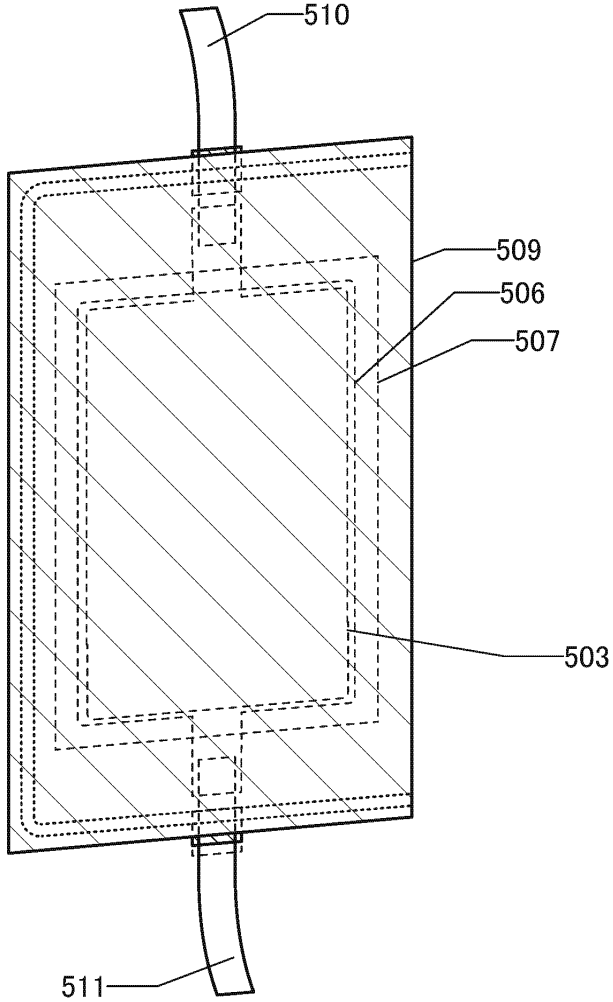

(A)
500
508
501
503
502
507
505
506
504
509
(B)
509
508
507
505
501
502
504

도면19

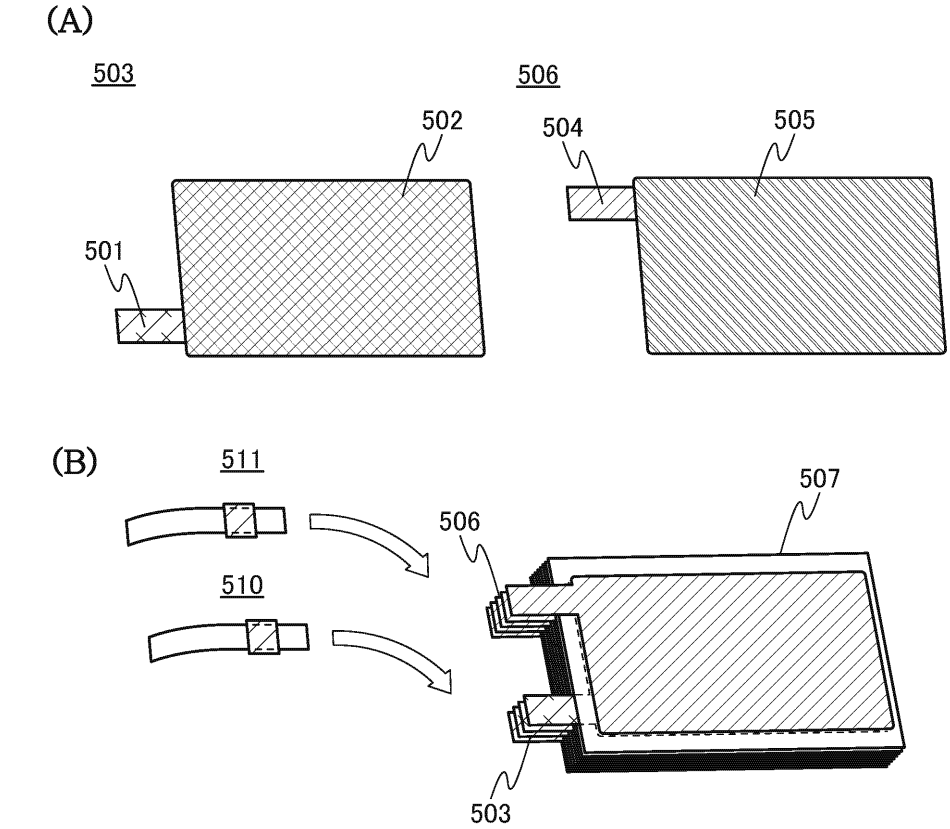


도면20

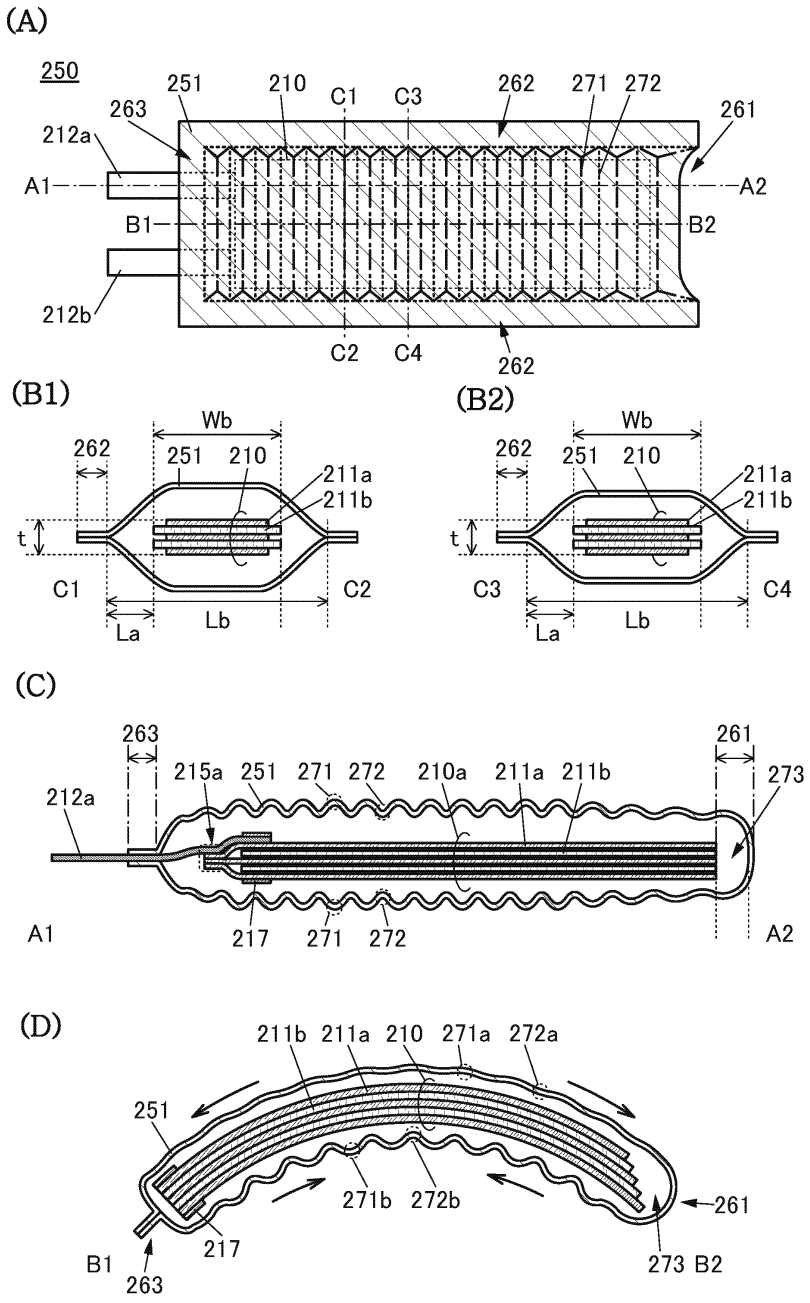
500



도면21

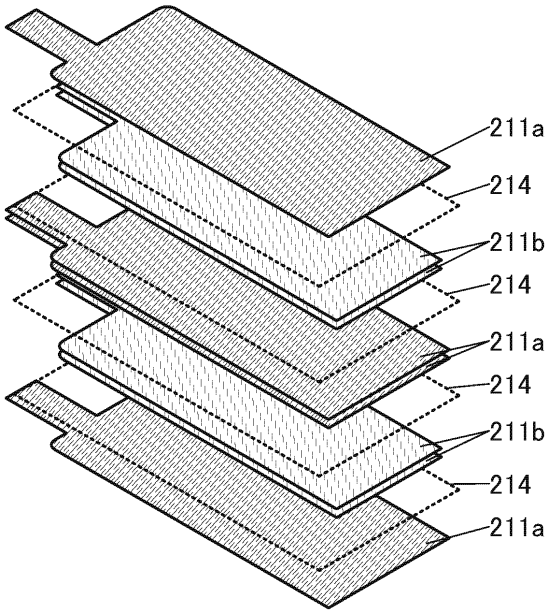


도면22

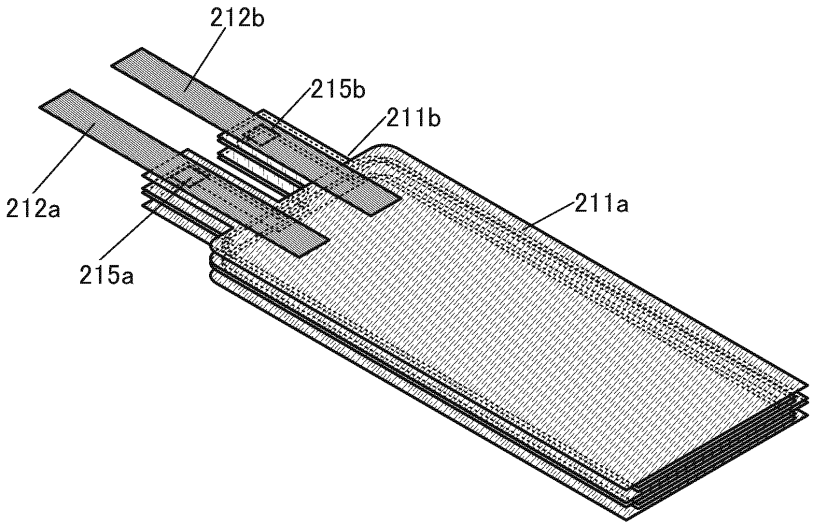

(A)
250
251
210
C1
C3
262
271
272
263
261
212a
A1
A2
B1
B2
212b
C2
C4
262
(B1)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C1
C2
La
Lb
(B2)
Wb
262
251
210
211a
211b
t
C3
C4
La
Lb
(C)
263
261
215a
251
271
272
210a
211a
211b
273
212a
A1
217
271
272
A2
(D)
211b
211a
210
271a
272a
251
271b
272b
261
217
B1
263
273
B2

도면23

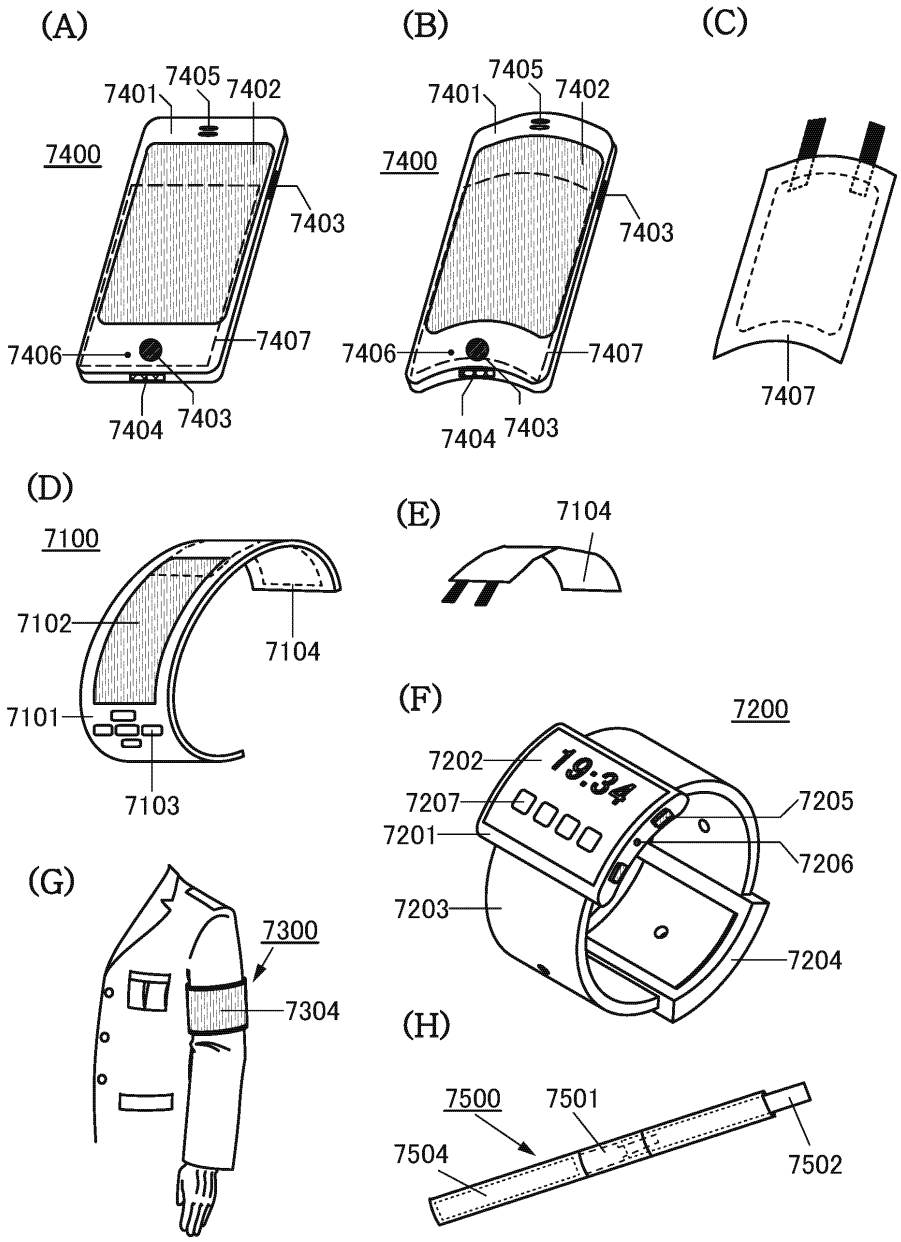
(A)


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

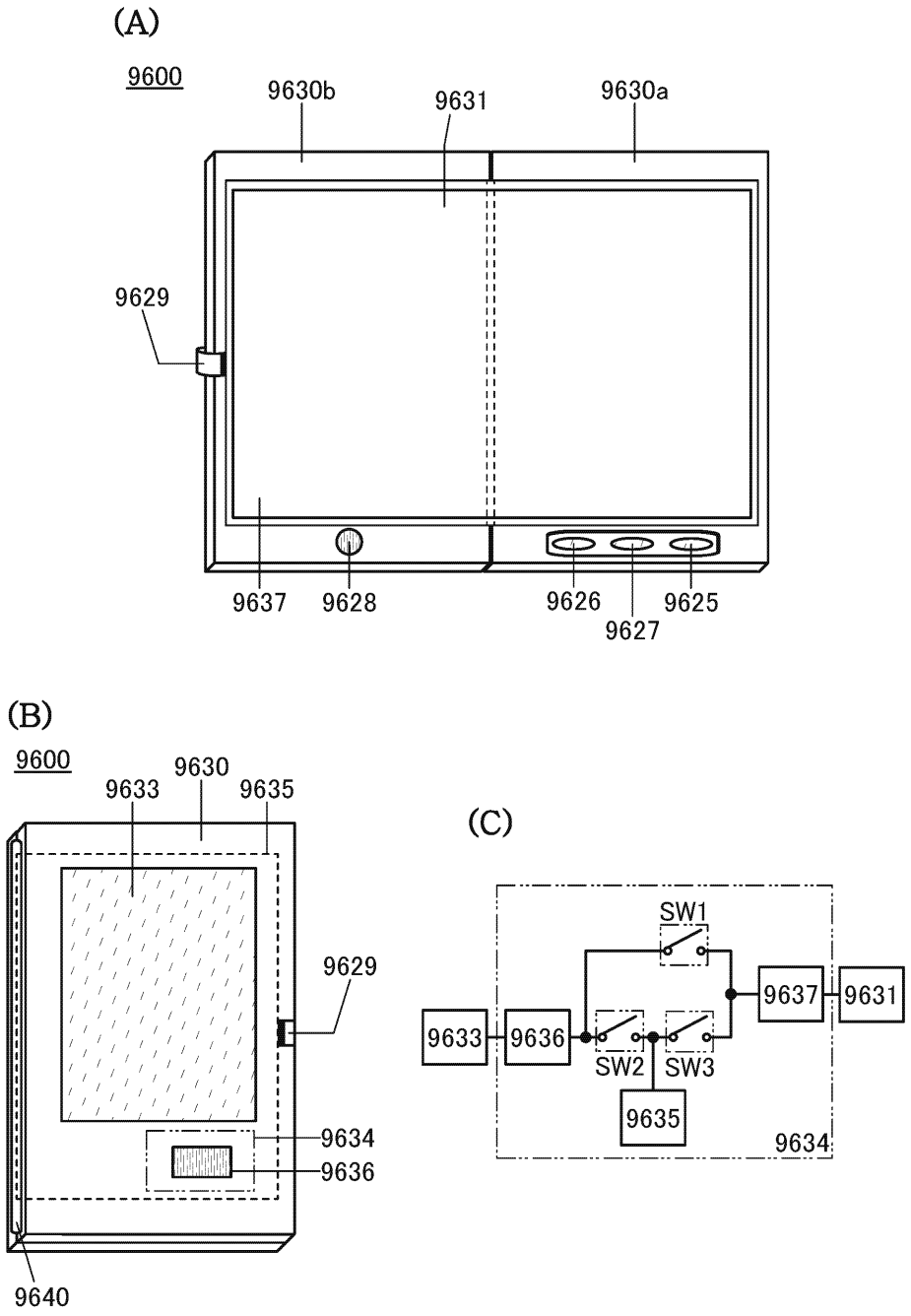
(B)


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

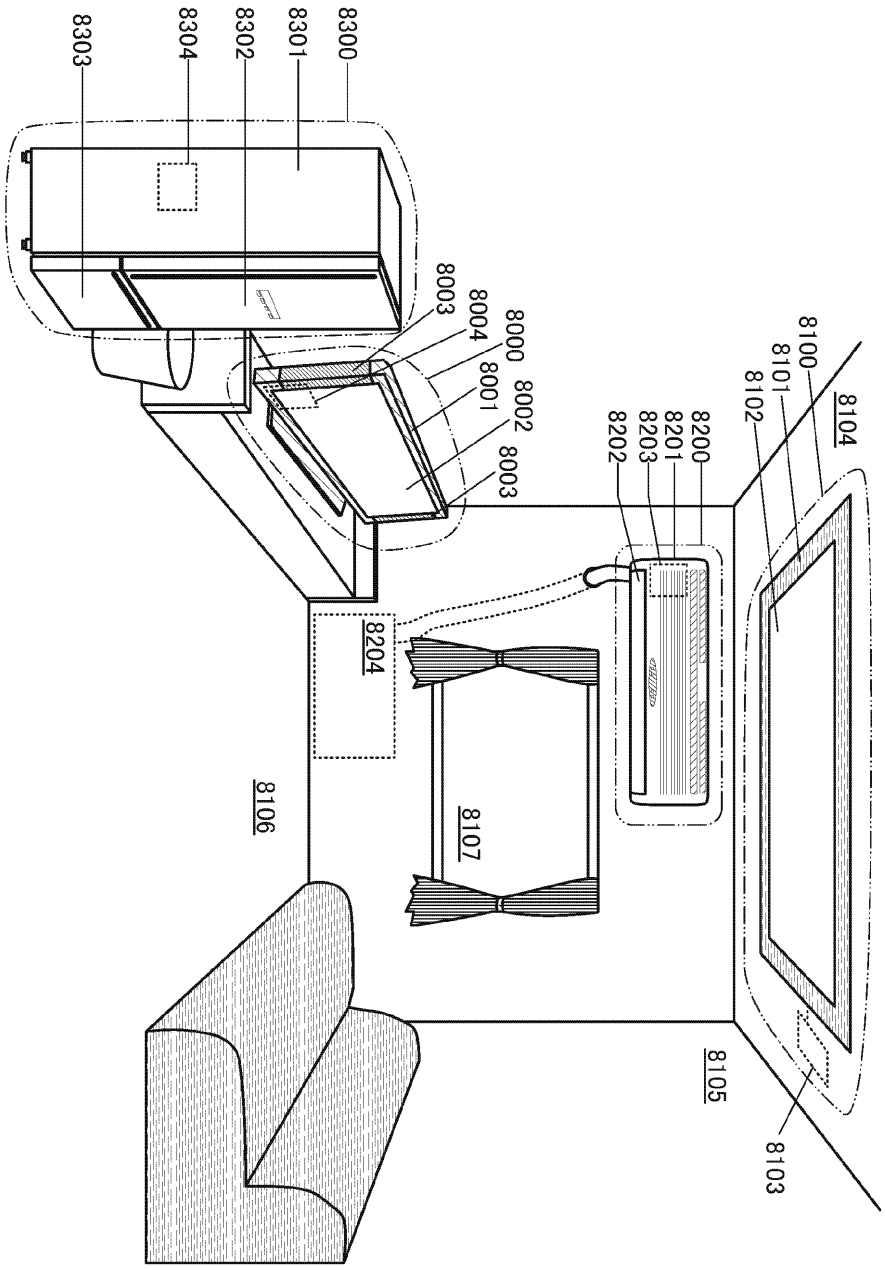
도면24


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

도면25

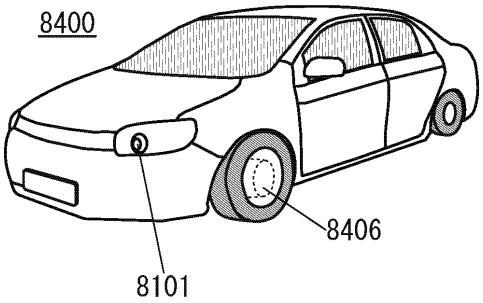

(A)
9600
9630b
9631
9630a
9629
9637
9628
9626
9625
9627
(B)
9600
9633
9630
9635
9629
9634
9636
9640
(C)
SW1
9637
9631
9633
9636
SW2
SW3
9635
9634

도면26

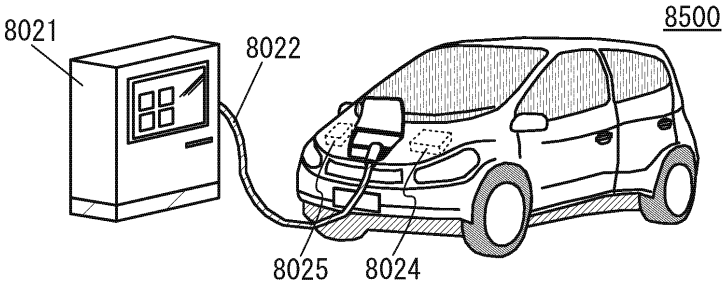

8303
8304
8302
8301
8300
8003
8004
8000
8001
8002
8003
8204
8106
8107
8202
8203
8201
8200
8100
8101
8102
8104
8105
8103

도면27

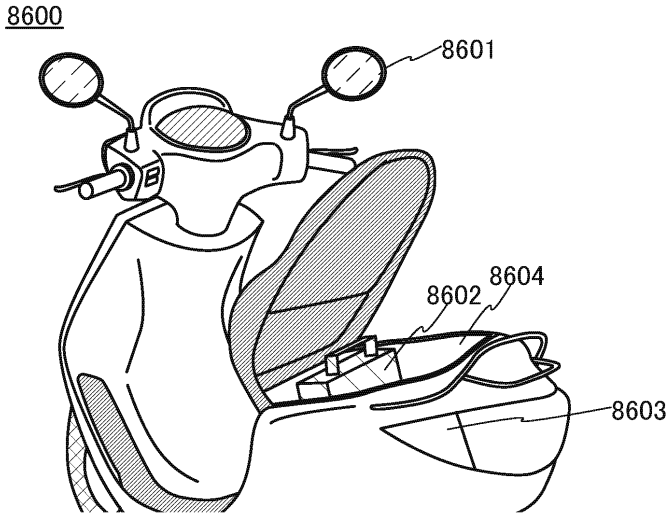
(A)


8400
8406
8101

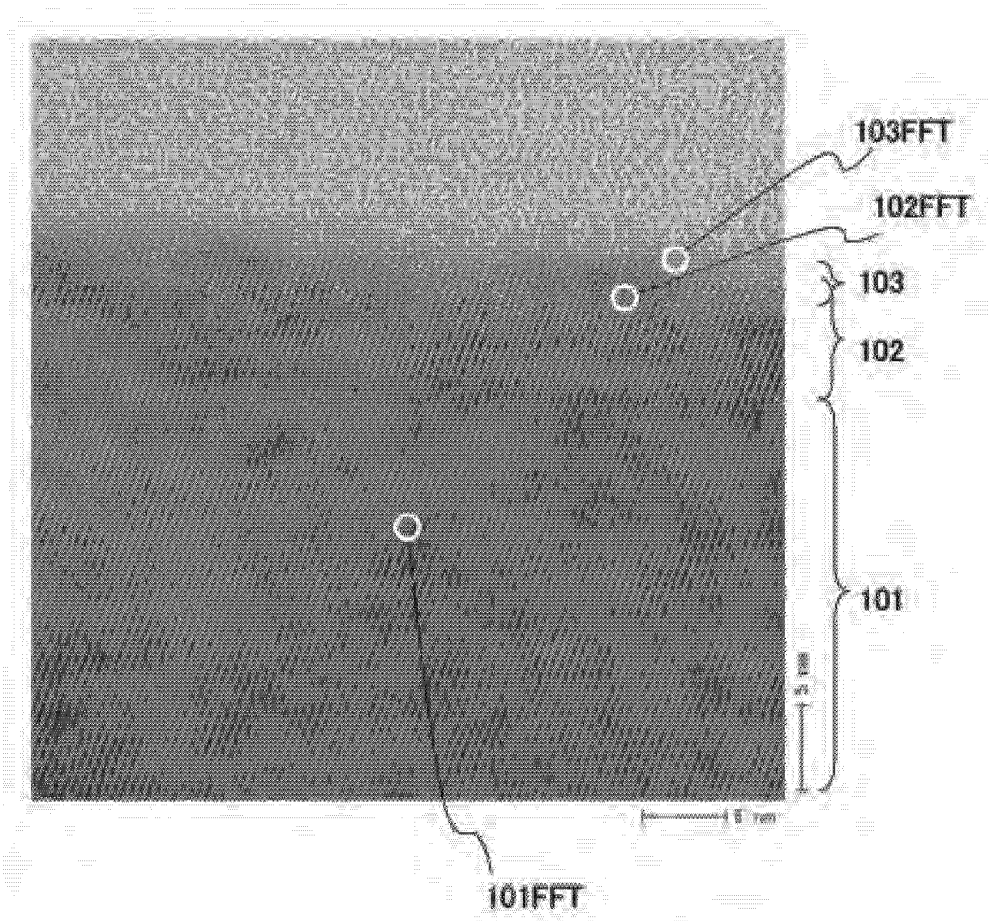
(B)


8021
8022
8500
8025
8024

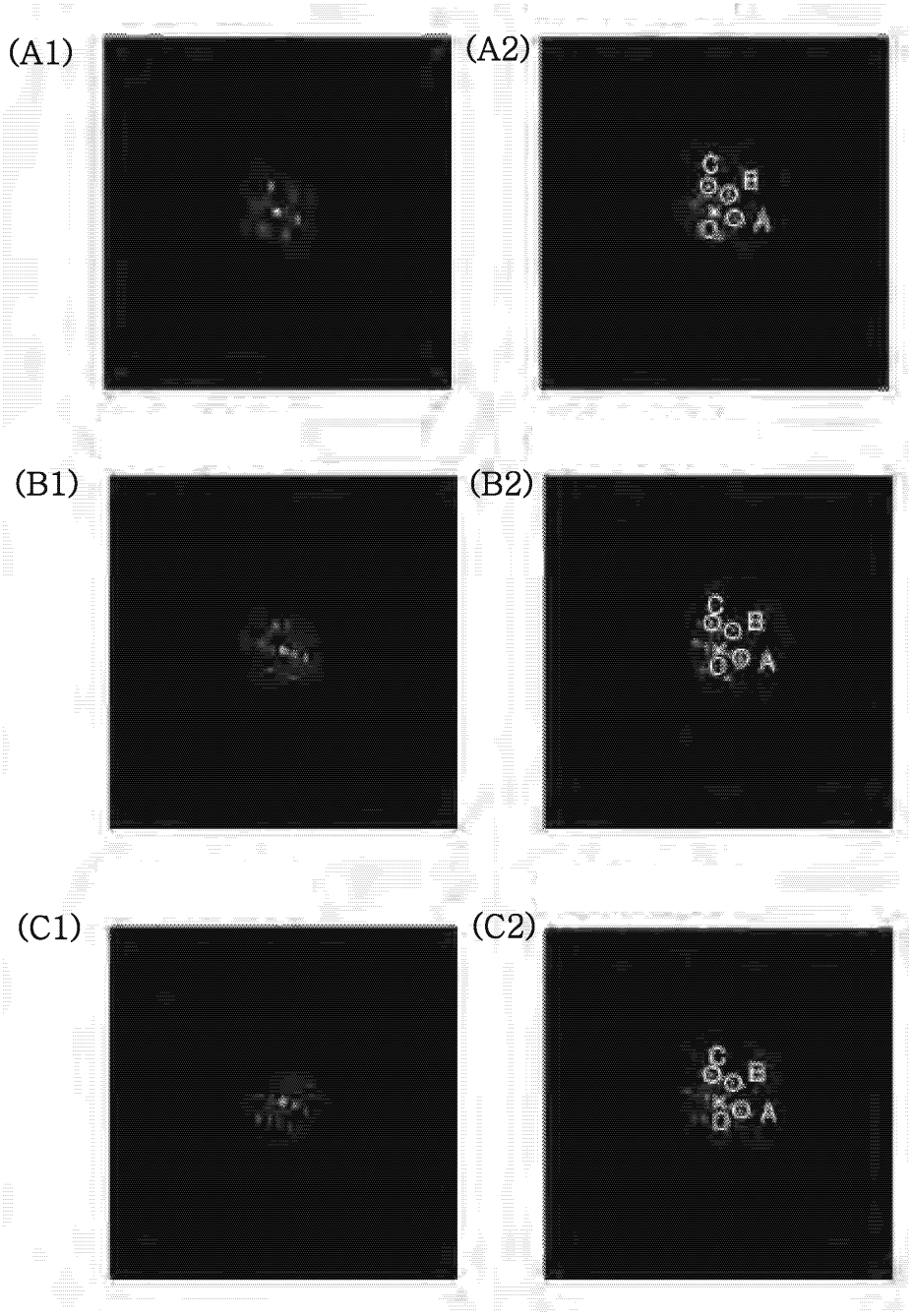
(C)


8600
8601
8604
8602
8603

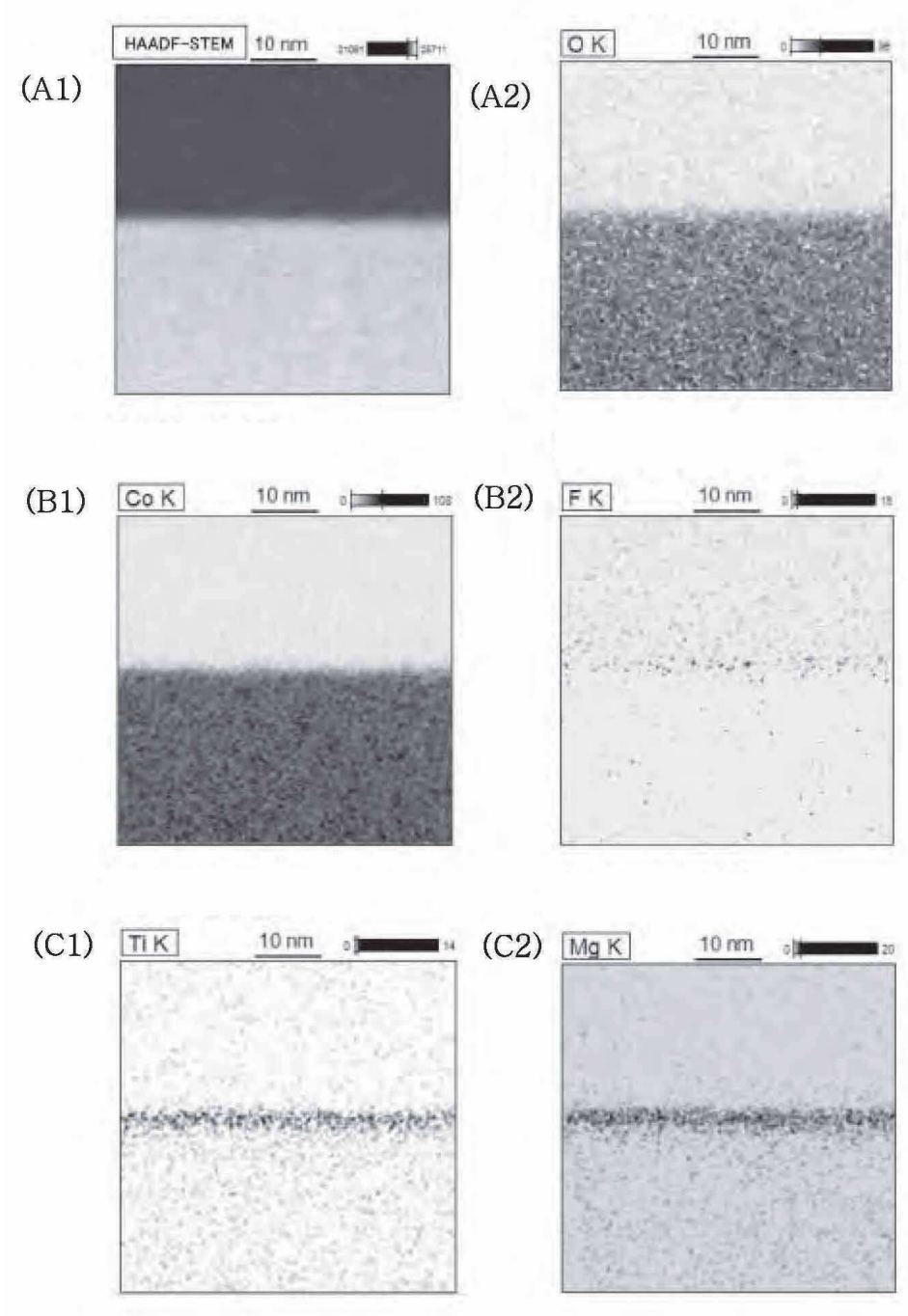
도면28



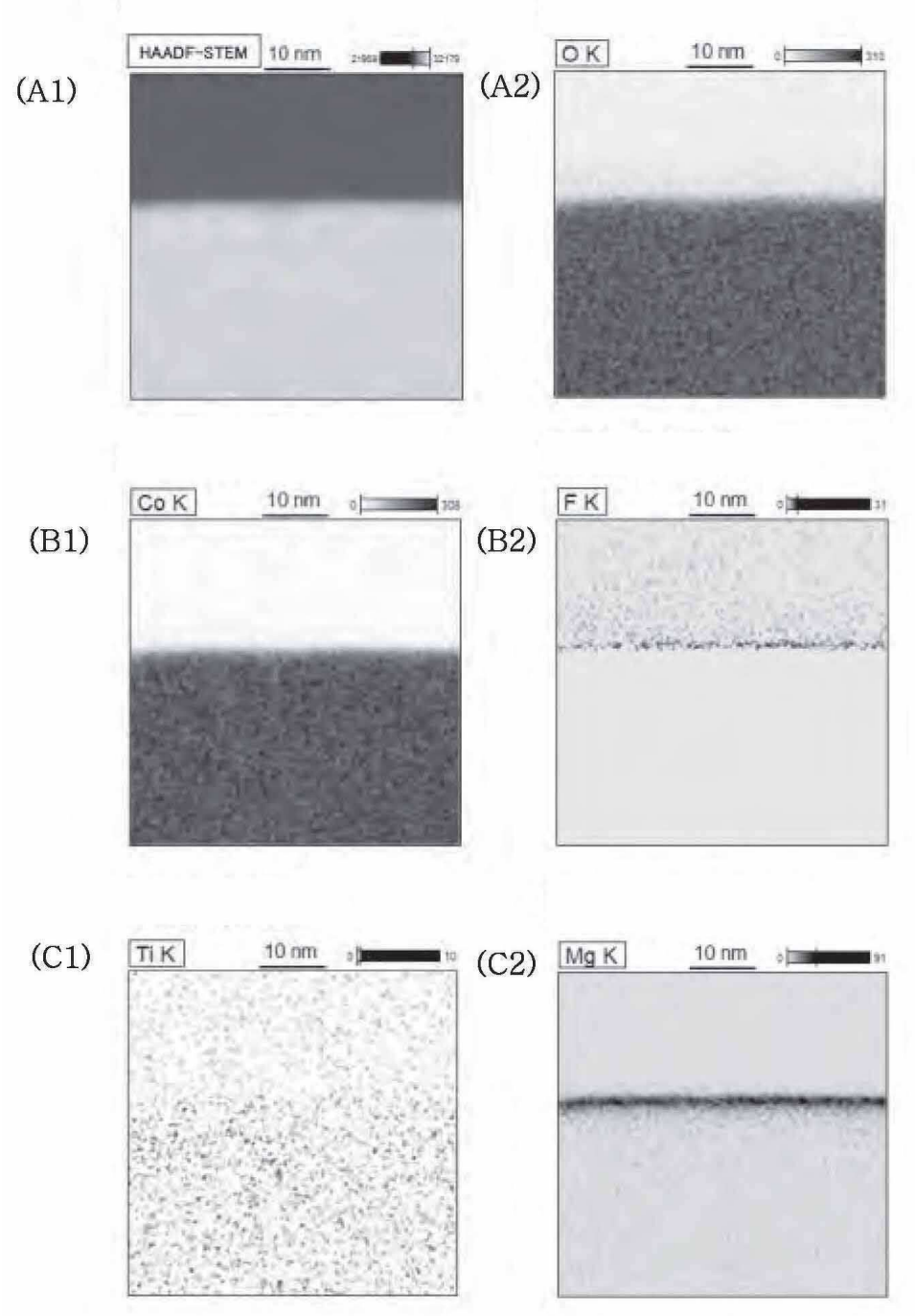
도면29



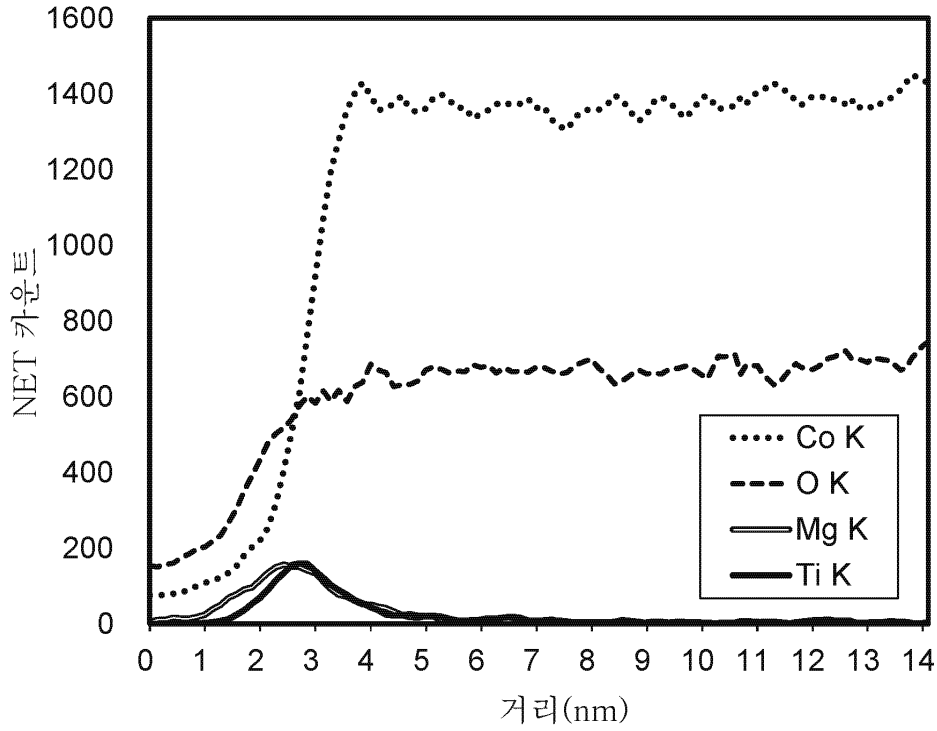
도면30


(A1)
HAADF-STEM
10 nm
(A2)
O K
10 nm
(B1)
Co K
10 nm
(B2)
F K
10 nm
(C1)
Ti K
10 nm
(C2)
Mg K
10 nm

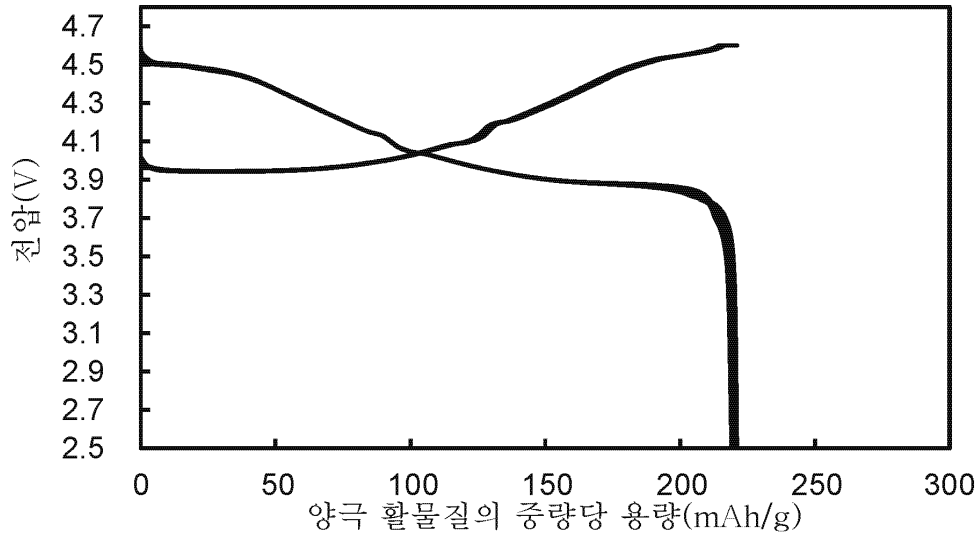
도면31


(A1)
HAADF-STEM
10 nm
(A2)
O K
10 nm
(B1)
Co K
10 nm
(B2)
F K
10 nm
(C1)
Ti K
10 nm
(C2)
Mg K
10 nm

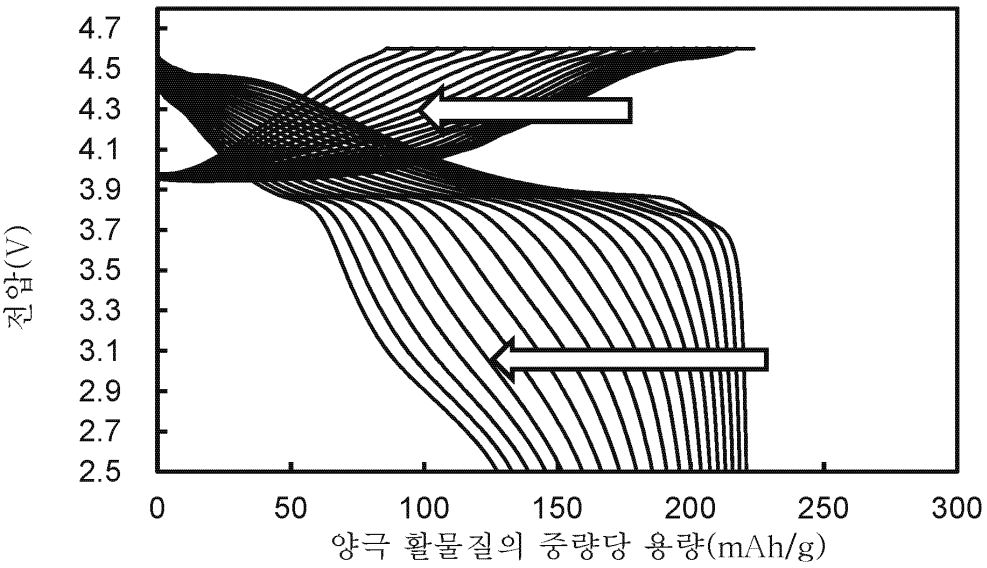
도면32


1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
NET 카운트
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
거리(nm)
Co K
O K
Mg K
Ti K

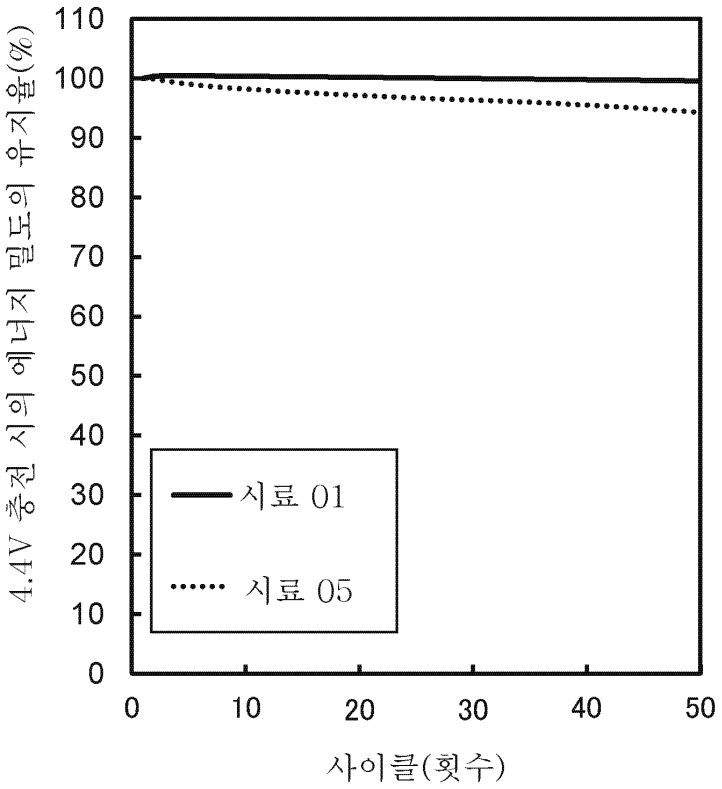
도면33


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0 50 100 150 200 250 300
양극 활물질의 중량당 용량(mAh/g)

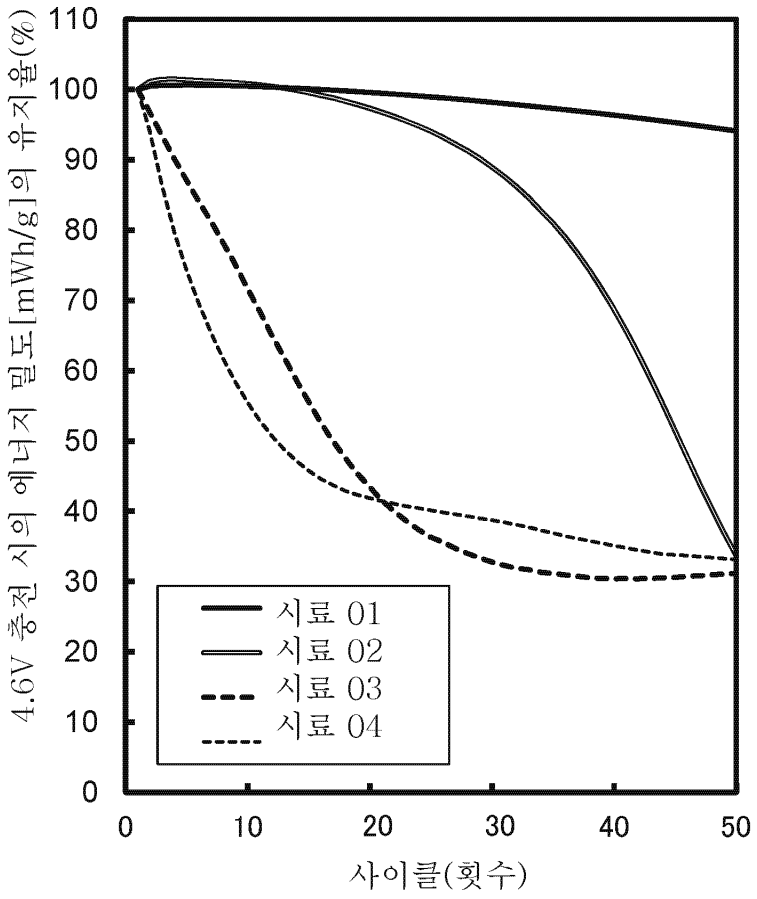
도면34


4.7
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
전압(V)
0
50
100
150
200
250
300
양극 활물질의 중량당 용량(mAh/g)

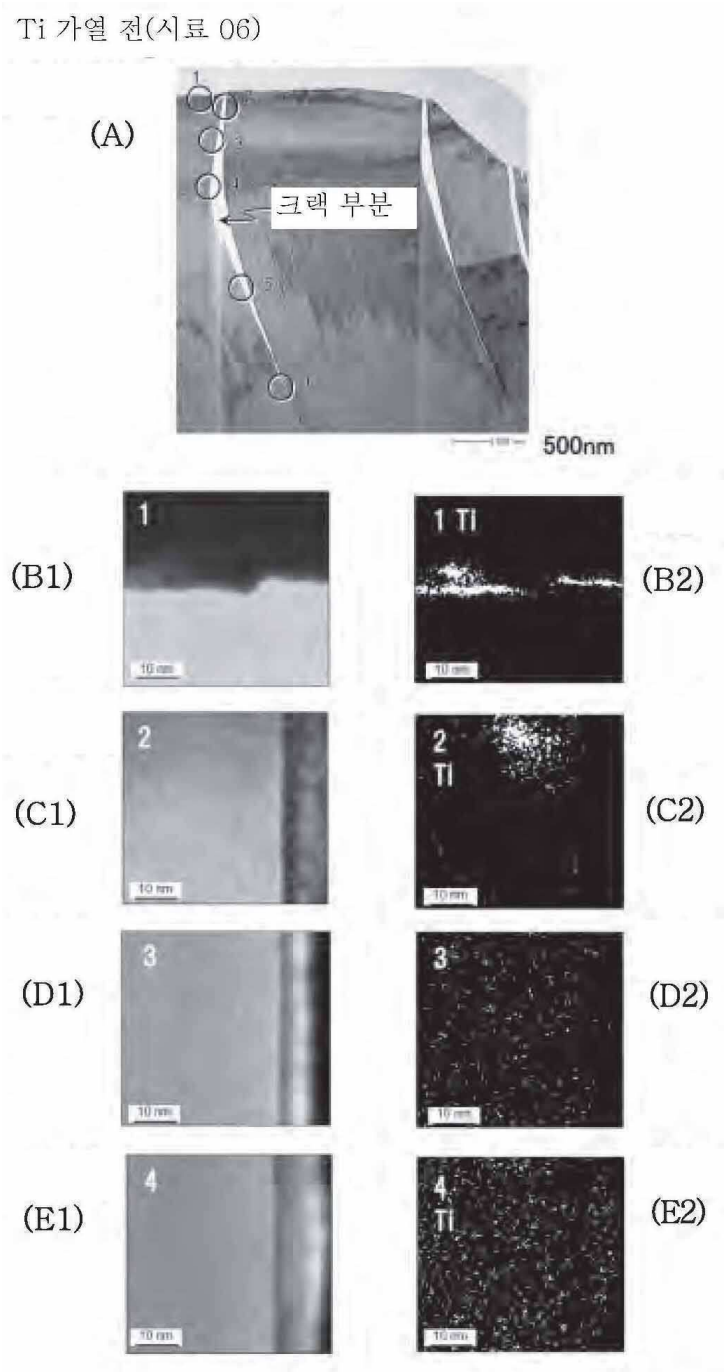
도면35


110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4.4V 충전 시의 에너지 밀도의 유지율(%)
시료 01
시료 05
0
10
20
30
40
50
사이클(횟수)

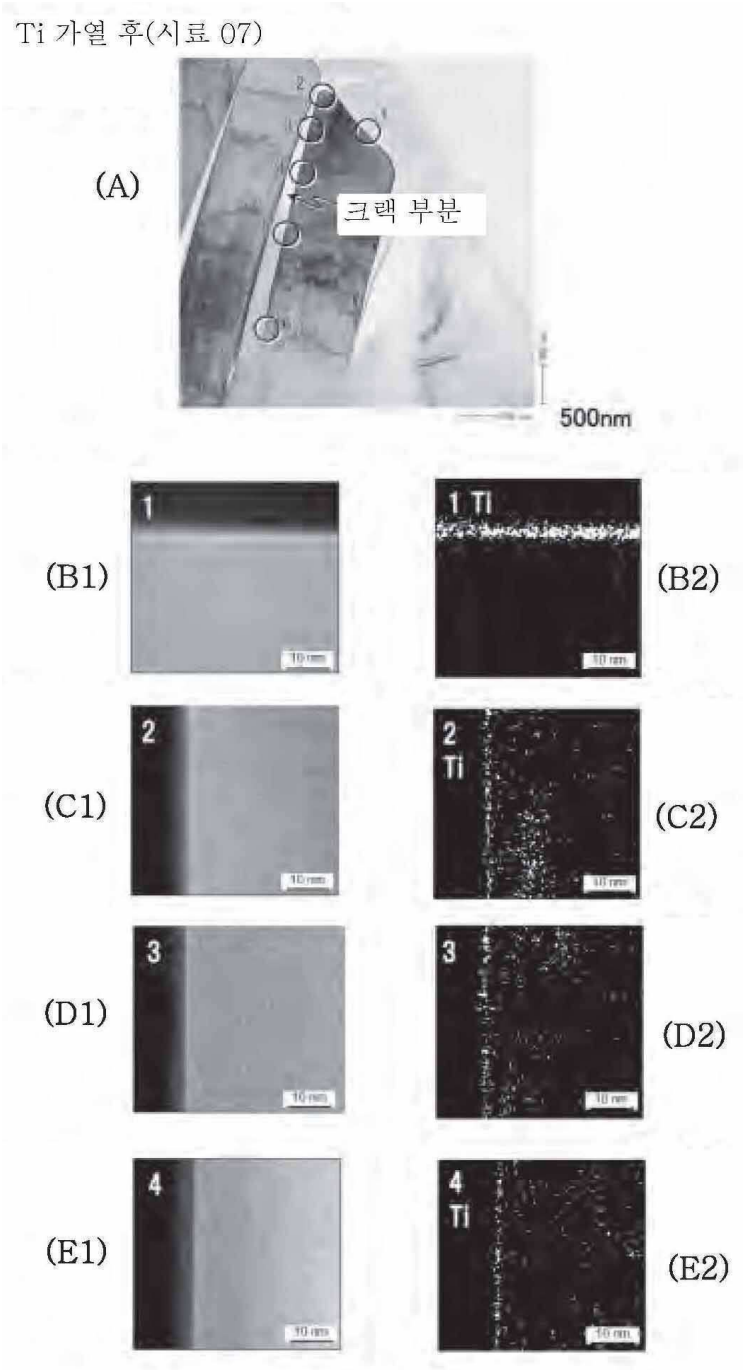
도면36


4.6V 충전 시의 에너지 밀도[mWh/g]의 유지율(%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
사이클(횟수)
시료 01
시료 02
시료 03
시료 04

도면37

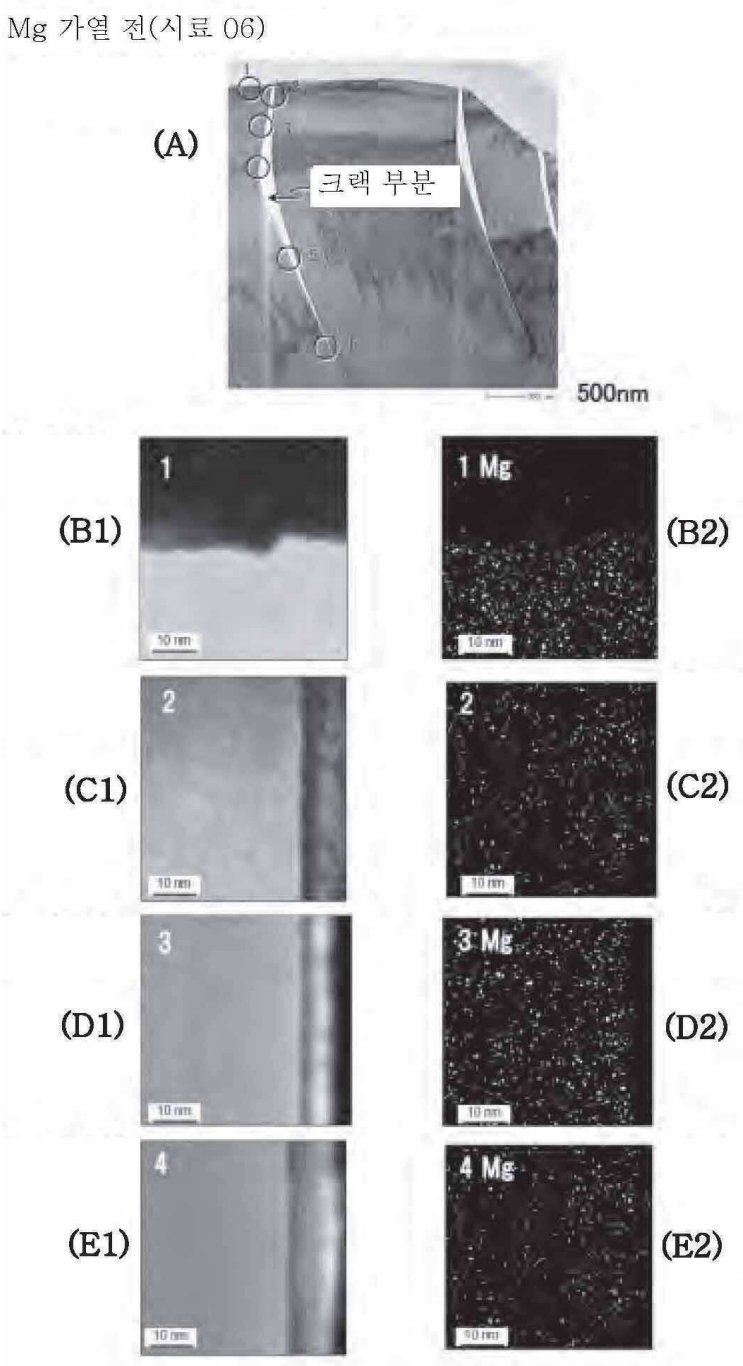


도면38

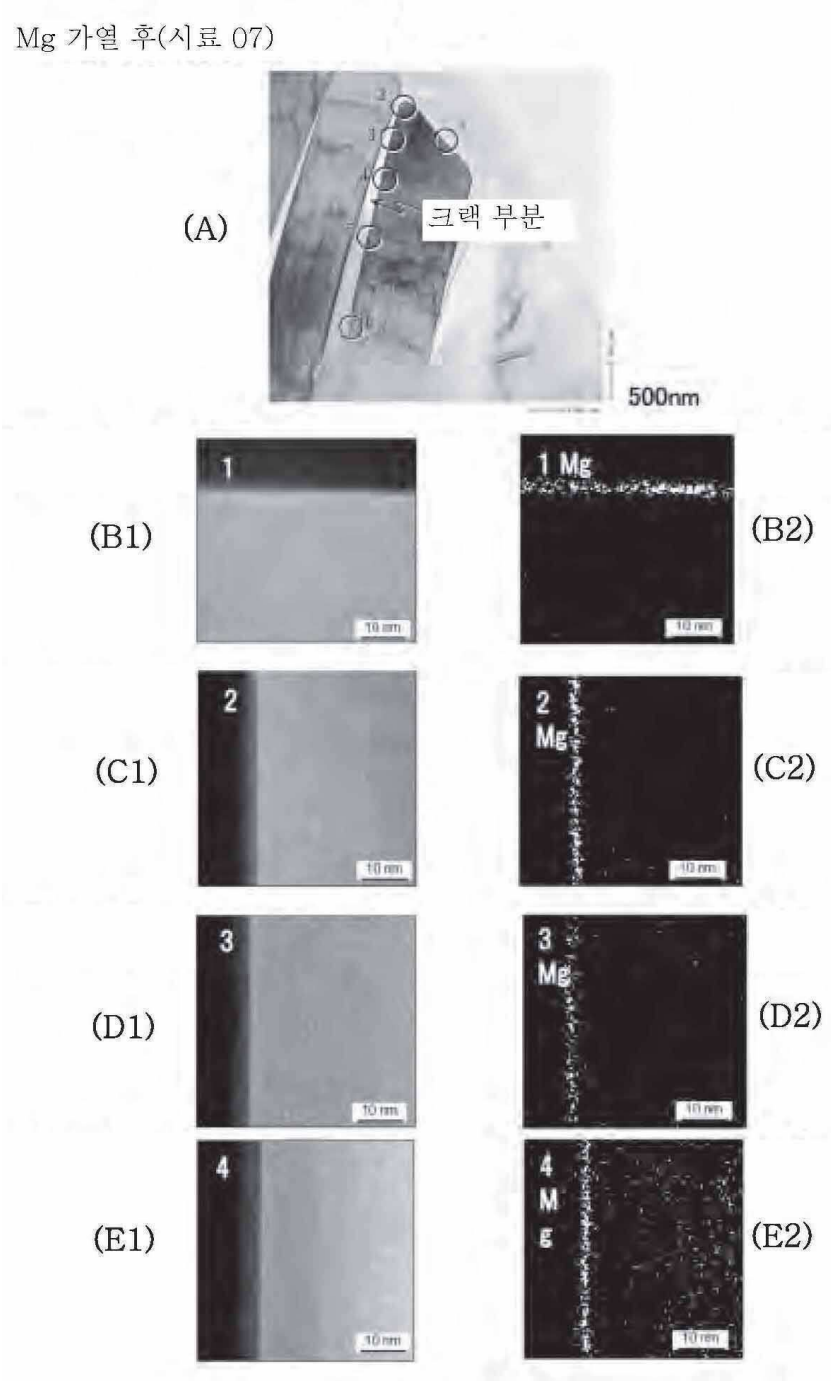


도면39

Mg 가열 전(시료 06)

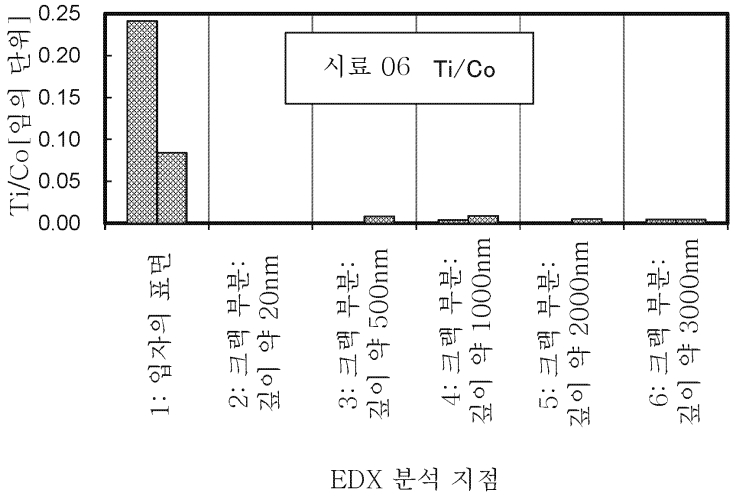


도면40

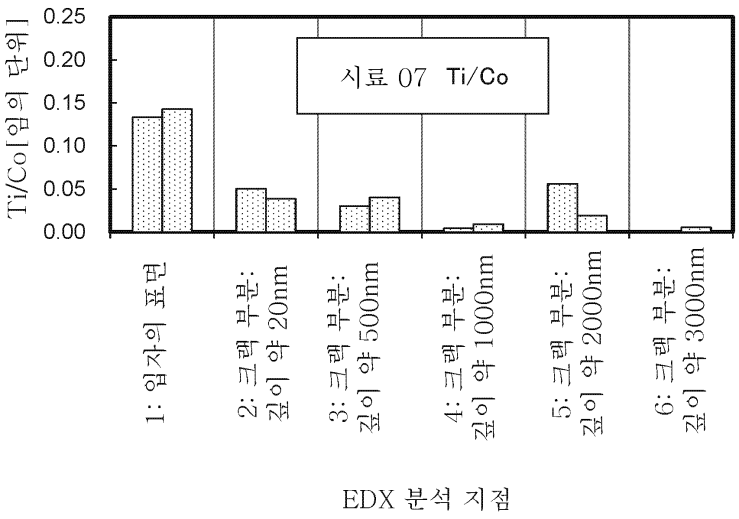

Mg 가열 후(시료 07)
(A)
크랙 부분
500nm
(B1)
1
(B2)
1 Mg
(C1)
2
(C2)
2 Mg
(D1)
3
(D2)
3 Mg
(E1)
4
(E2)
4 Mg

도면41

(A)

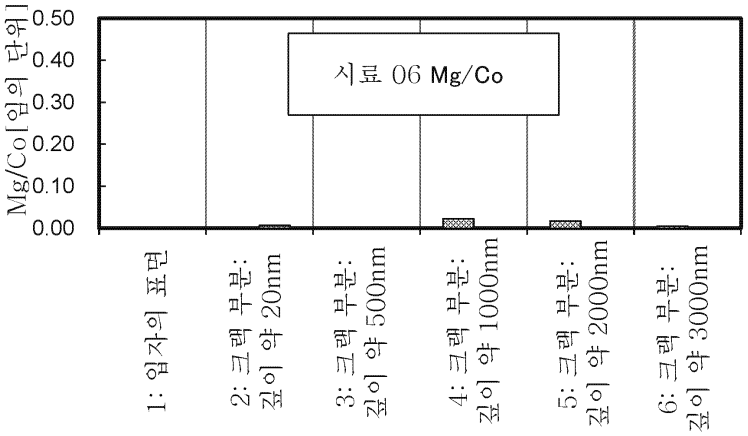

Ti/Co[임의 단위]
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
시료 06 Ti/Co
1: 입자의 표면
2: 크랙 부분: 깊이 약 20nm
3: 크랙 부분: 깊이 약 500nm
4: 크랙 부분: 깊이 약 1000nm
5: 크랙 부분: 깊이 약 2000nm
6: 크랙 부분: 깊이 약 3000nm
EDX 분석 지점

(B)

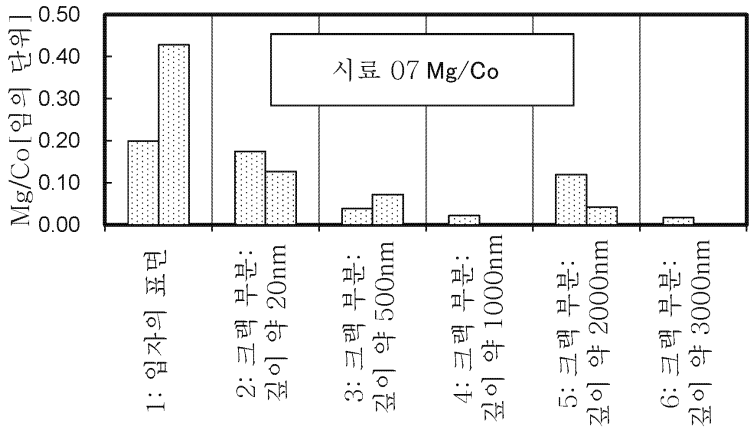

Ti/Co[임의 단위]
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
시료 07 Ti/Co
1: 입자의 표면
2: 크랙 부분: 깊이 약 20nm
3: 크랙 부분: 깊이 약 500nm
4: 크랙 부분: 깊이 약 1000nm
5: 크랙 부분: 깊이 약 2000nm
6: 크랙 부분: 깊이 약 3000nm
EDX 분석 지점

도면42

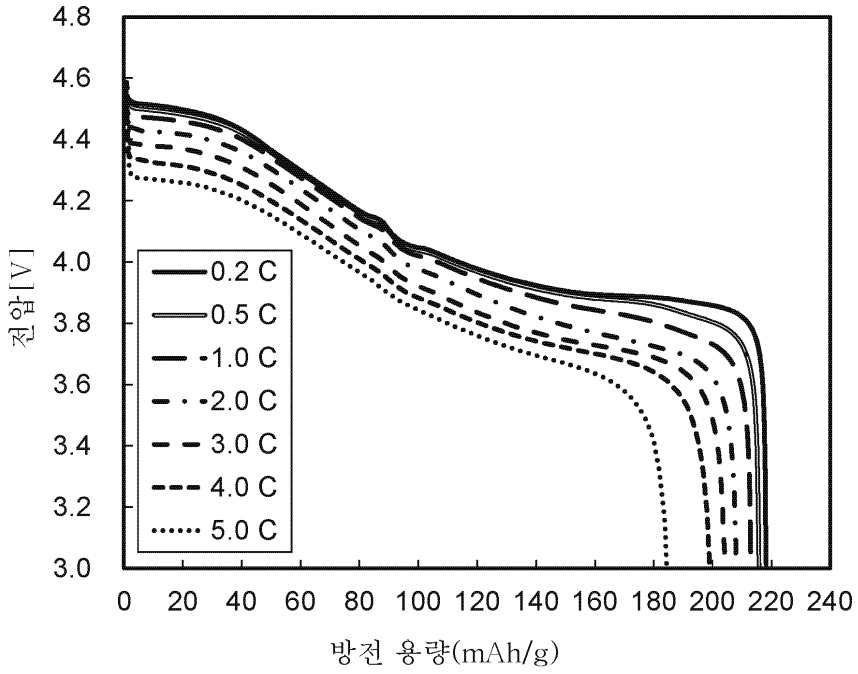
(A)


Mg/Co[임의 단위]
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
시료 06 Mg/Co
1: 입자의 표면
2: 크랙 부분: 깊이 약 20nm
3: 크랙 부분: 깊이 약 500nm
4: 크랙 부분: 깊이 약 1000nm
5: 크랙 부분: 깊이 약 2000nm
6: 크랙 부분: 깊이 약 3000nm
EDX 분석 지점

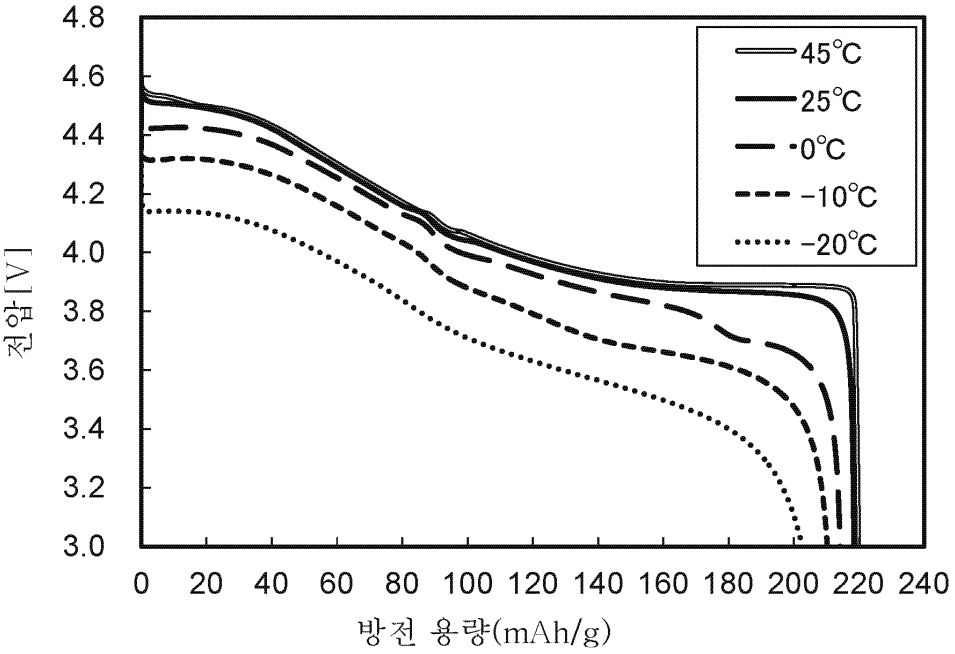
(B)


Mg/Co[임의 단위]
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
시료 07 Mg/Co
1: 입자의 표면
2: 크랙 부분: 깊이 약 20nm
3: 크랙 부분: 깊이 약 500nm
4: 크랙 부분: 깊이 약 1000nm
5: 크랙 부분: 깊이 약 2000nm
6: 크랙 부분: 깊이 약 3000nm
EDX 분석 지점

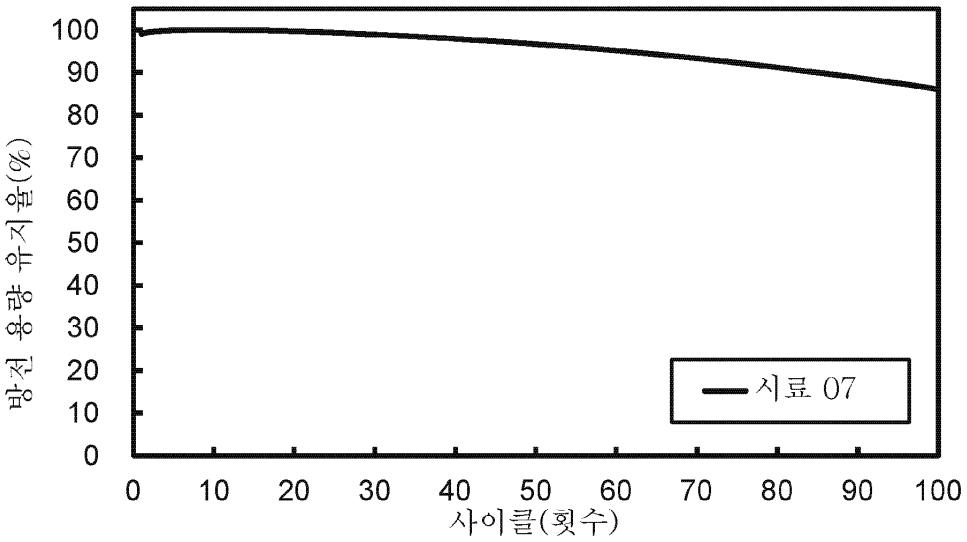
도면43


4.8
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
전압[V]
0.2 C
0.5 C
1.0 C
2.0 C
3.0 C
4.0 C
5.0 C
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240
방전 용량(mAh/g)

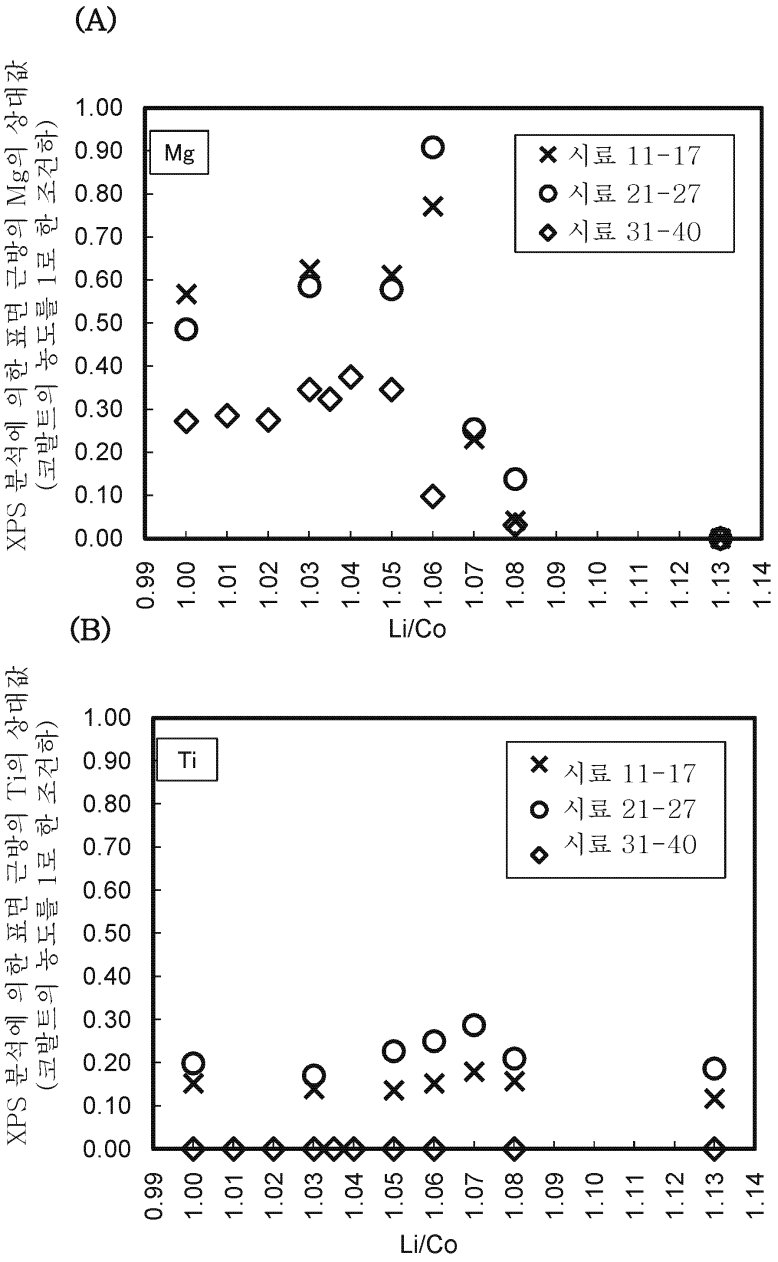
도면44


4.8
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
전압[V]
45℃
25℃
0℃
-10℃
-20℃
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240
방전 용량(mAh/g)

도면45

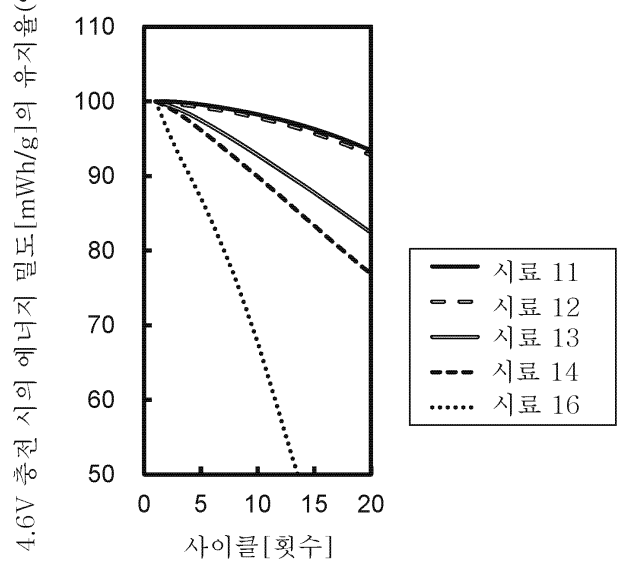

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
방전 용량 유지율(%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
사이클(횟수)
시료 07

도면46

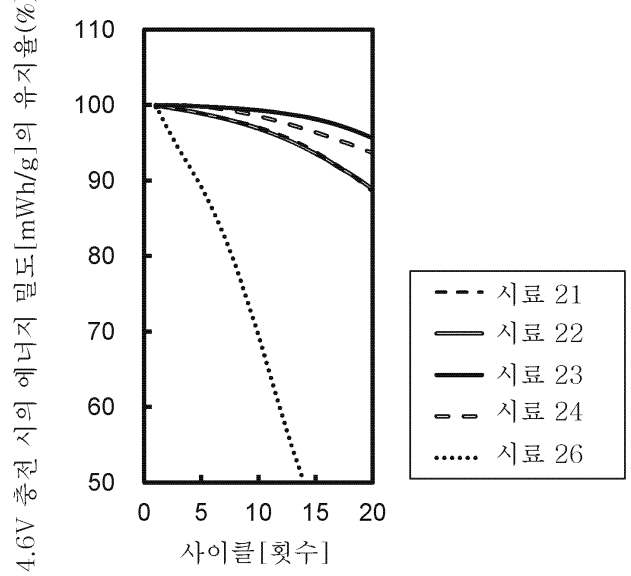

(A)
XPS 분석에 의한 표면 근방의 Mg의 상대값
(코발트의 농도를 1로 한 조건하)
Mg
시료 11-17
시료 21-27
시료 31-40
Li/Co
(B)
XPS 분석에 의한 표면 근방의 Ti의 상대값
(코발트의 농도를 1로 한 조건하)
Ti
시료 11-17
시료 21-27
시료 31-40
Li/Co

도면47

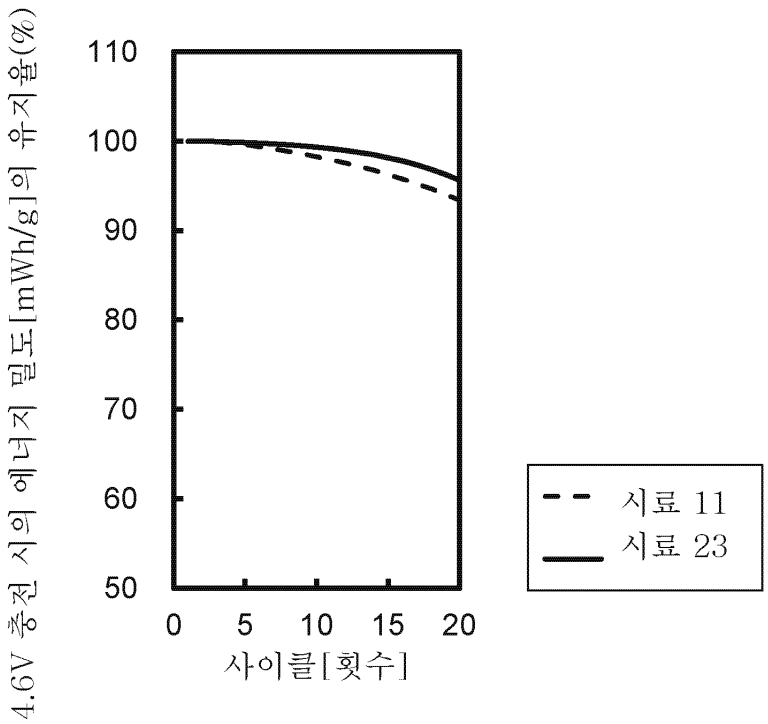
(A)


4.6V 충전 시의 에너지 밀도[mWh/g]의 유지율(%)
110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
사이클[횟수]
시료 11
시료 12
시료 13
시료 14
시료 16

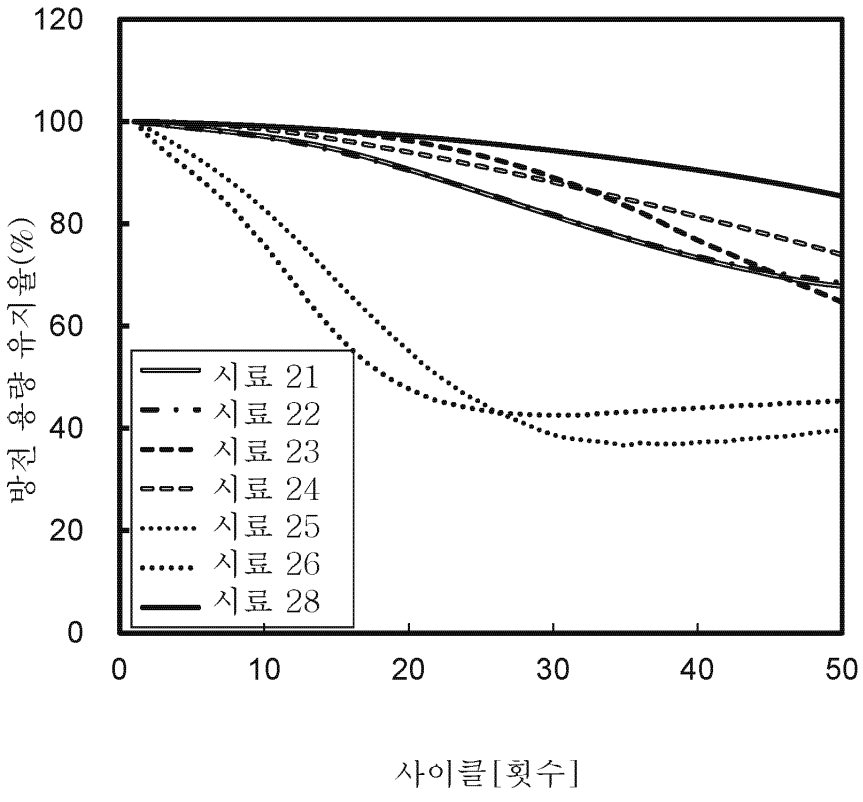
(B)


4.6V 충전 시의 에너지 밀도[mWh/g]의 유지율(%)
110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
사이클[횟수]
시료 21
시료 22
시료 23
시료 24
시료 26

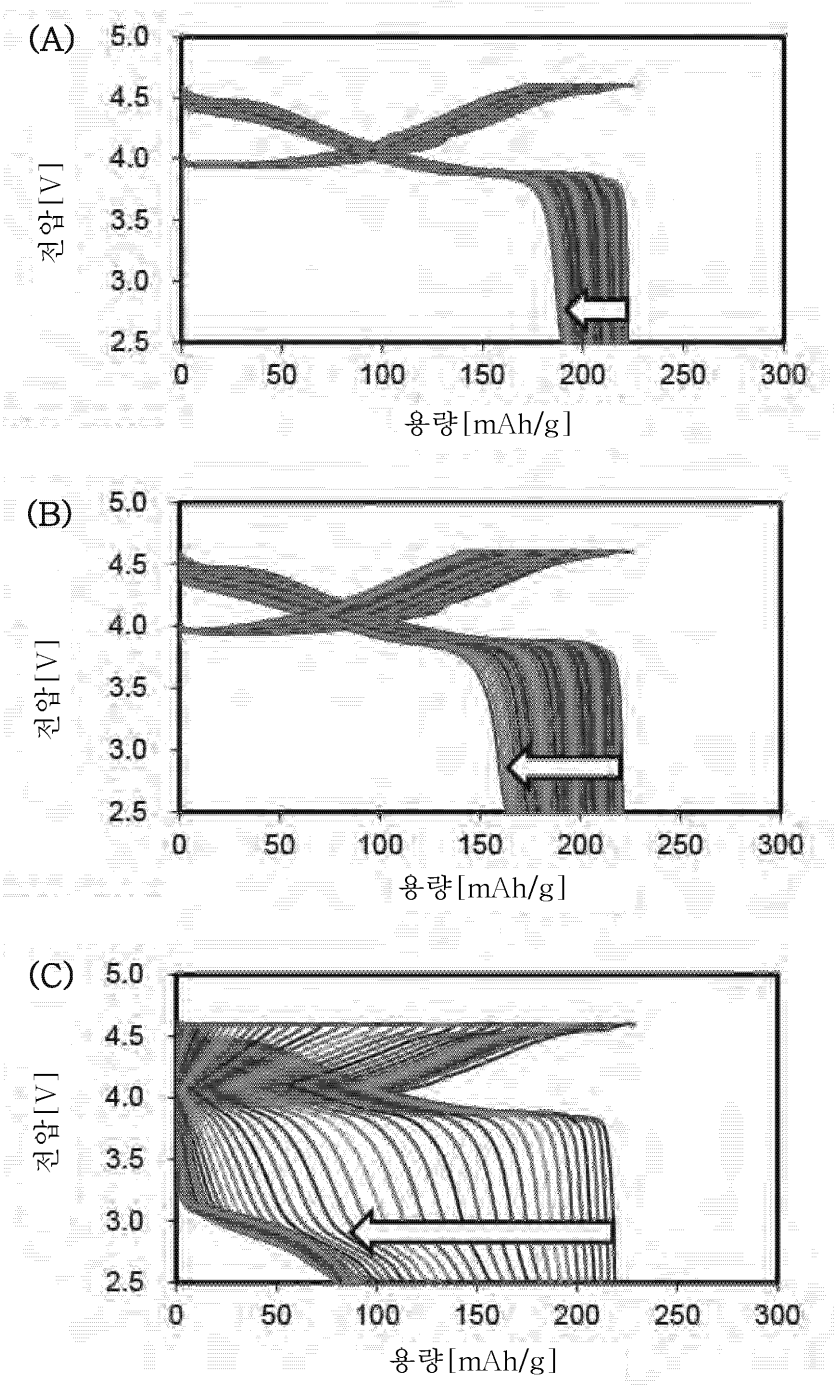
도면48


4.6V 충전 시의 에너지 밀도[mWh/g]의 유지율(%)
110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
사이클[횟수]
시료 11
시료 23

도면49

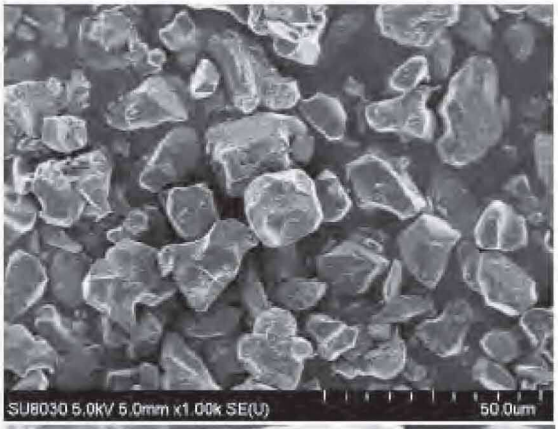

방전 용량 유지율(%)
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
사이클[횟수]
시료 21
시료 22
시료 23
시료 24
시료 25
시료 26
시료 28

도면50

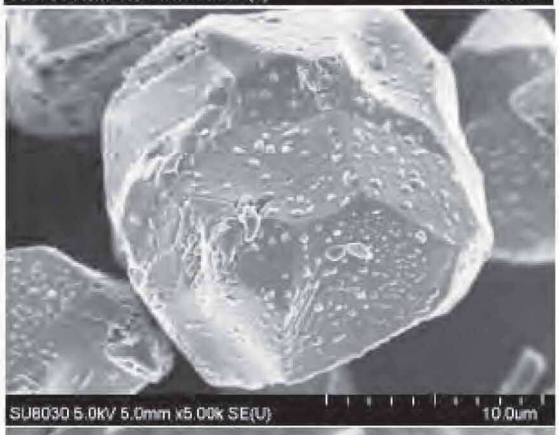

(A)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압[V]
0
50
100
150
200
250
300
용량[mAh/g]
(B)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압[V]
0
50
100
150
200
250
300
용량[mAh/g]
(C)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압[V]
0
50
100
150
200
250
300
용량[mAh/g]

도면51

(A)


SU8030 5.0kV 5.0mm x1.00k SE(U)
50.0um

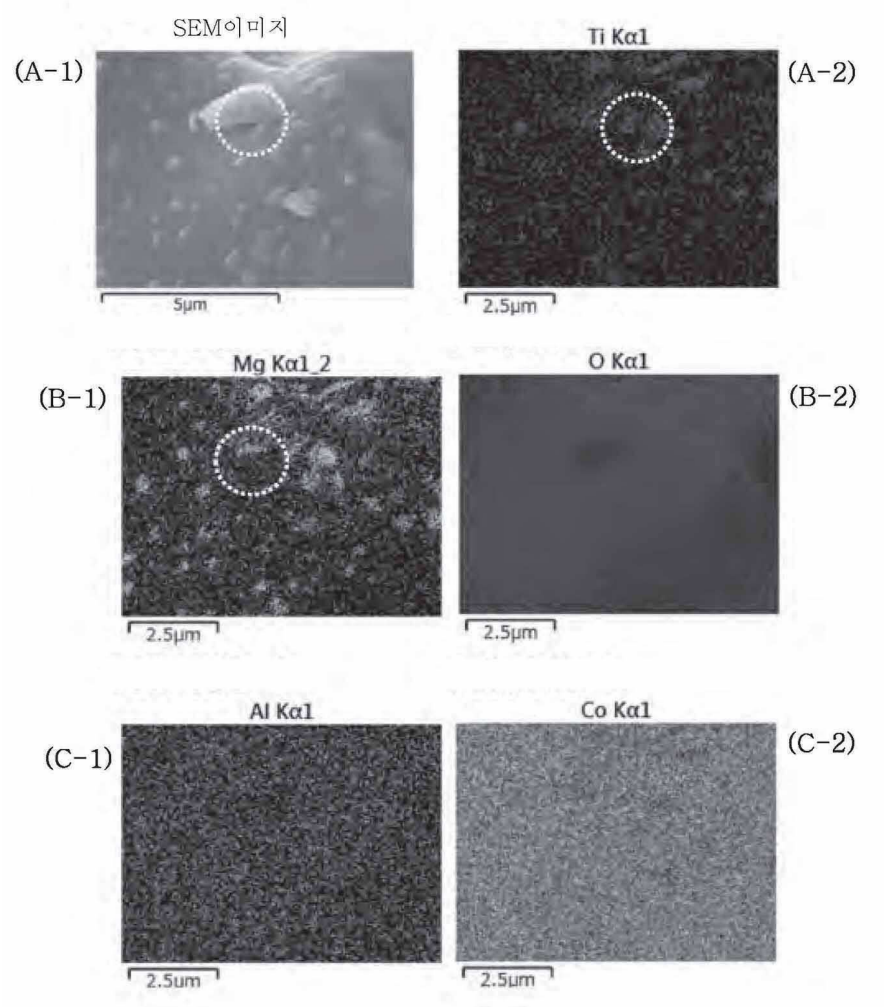
(B)


SU8030 5.0kV 5.0mm x5.00k SE(U)
10.0um

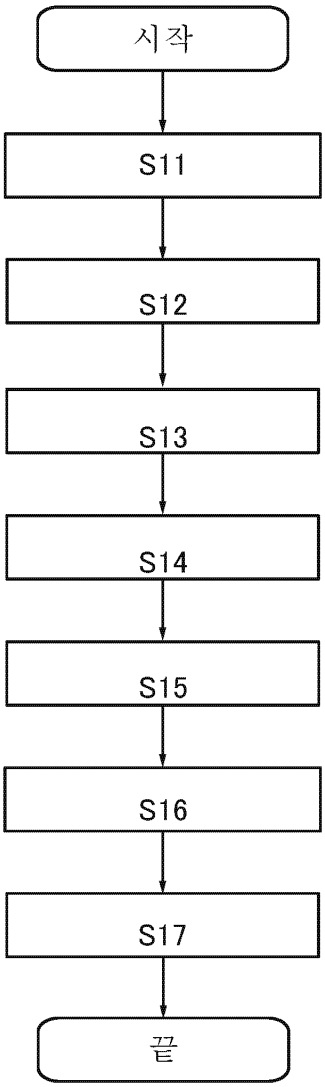
(C)


SU8030 5.0kV 5.0mm x30.0k SE(U)
1.00um

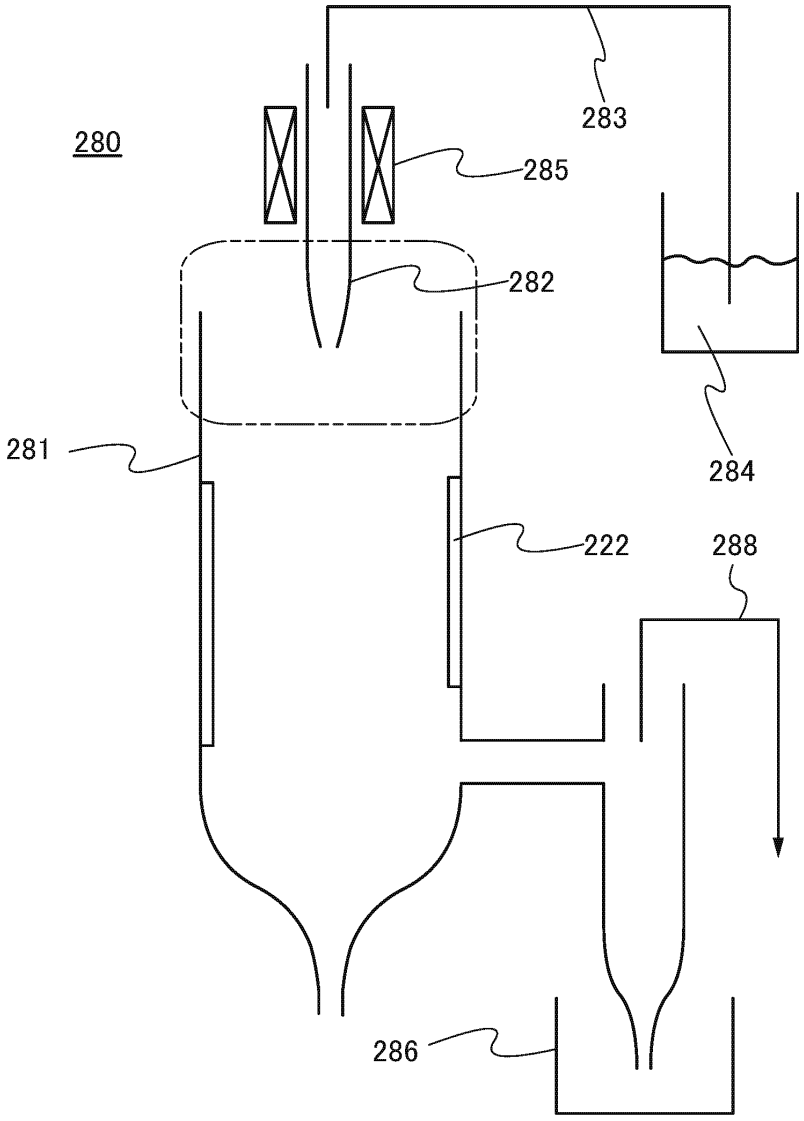
도면52


SEM이미지
(A-1)
5μm
Ti Kα1
(A-2)
2.5μm
Mg Kα1_2
(B-1)
2.5μm
O Kα1
(B-2)
2.5μm
Al Kα1
(C-1)
2.5μm
Co Kα1
(C-2)
2.5μm

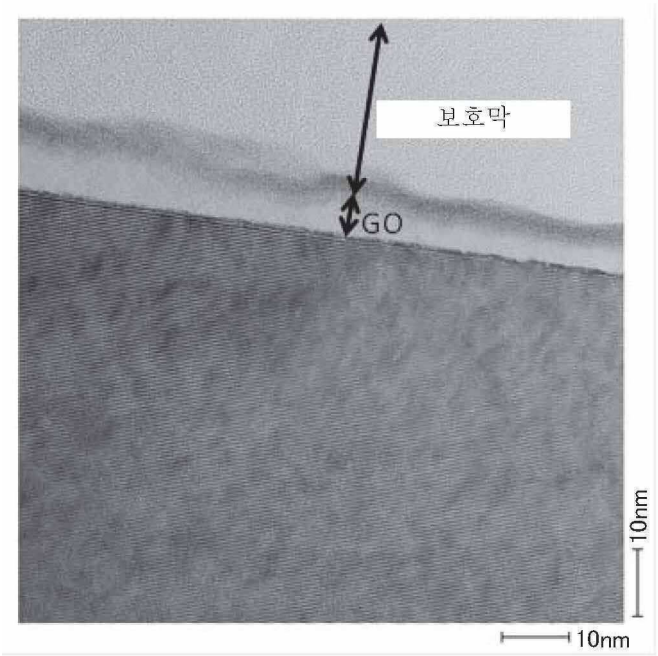
도면53



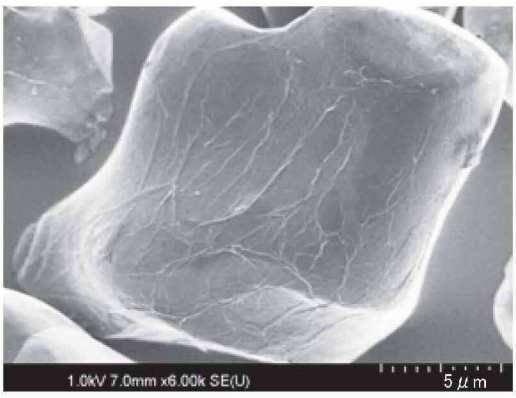
도면54



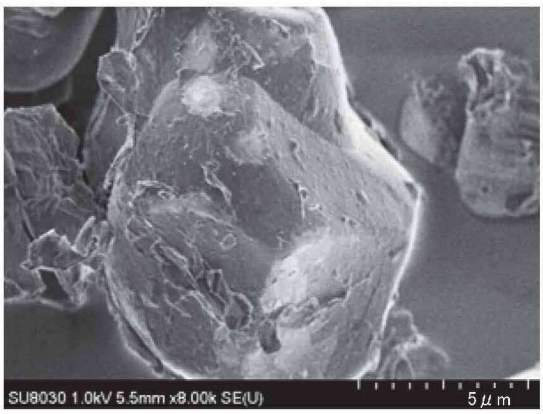
도면55



도면56



도면57



도면58

