(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0034323
(43) 공개일자 2023년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 50/247* (2021.01)
H01M 50/249 (2021.01) *H01M 50/251* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7003140
(22) 출원일자(국제) 2021년06월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년01월27일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2021/055785
(87) 국제공개번호 WO 2022/009019
국제공개일자 2022년01월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-119232 2020년07월10일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
스즈키 쿠니히코
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
아키모토 켄고
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

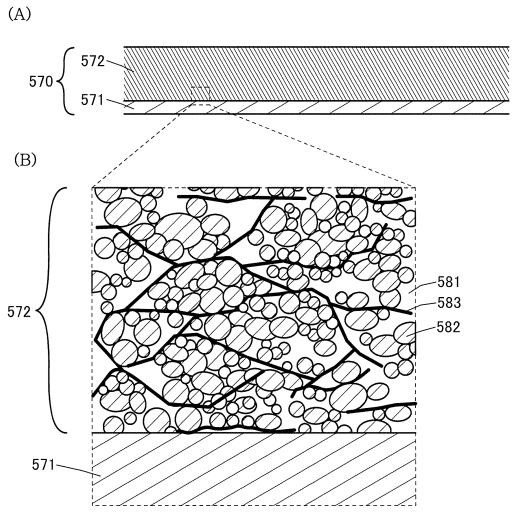
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **전극, 이차 전지, 이동체, 및 전자 기기**

(57) 요 약

우수한 특성을 갖는 전극을 제공한다. 또는, 우수한 특성을 갖는 활물질을 제공한다. 또는, 신규 실리콘 재료를 제공한다. 그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고, 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 입자의 주위를 덮도록 내포하며 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서, 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 50/247 (2021.01)
H01M 50/249 (2021.01)
H01M 50/251 (2021.01)
(72) 발명자
스가누마 마리나
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
이와키 유지
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
쿠리키 카즈타카
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
나카오 타이스케
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
야마자키 순페이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

전극으로서,

실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물을 갖고,

상기 입자는 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고,

상기 그래핀 화합물은 상기 입자에 달라붙고,

상기 그래핀 화합물은 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서, 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인, 전극.

청구항 2

전극으로서,

그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고,

상기 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고,

상기 그래핀 화합물은 상기 복수의 입자의 주위를 덮도록 내포하고,

상기 그래핀 화합물은 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서, 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인, 전극.

청구항 3

전극으로서,

그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고,

상기 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고,

상기 그래핀 화합물은 상기 복수의 입자를 내포하는 봉지 형상이고,

상기 그래핀 화합물은 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서, 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인, 전극.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 관능기는 하이드록시기, 에폭시기, 또는 카복시기인, 전극.

청구항 5

전극으로서,

실리콘을 갖는 입자와, 구멍을 갖는 그래핀 화합물을 갖고,

상기 입자는 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고,

상기 그래핀 화합물은 복수의 탄소 원자와 하나 이상의 수소 원자를 갖고,

상기 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 복수의 탄소 원자 중 어느 하나를 종단하고,

상기 복수의 탄소 원자와 상기 하나 이상의 수소 원자로 상기 구멍이 형성되는, 전극.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 관능기는 하이드록시기, 에폭시기, 또는 카복시기인, 전극.

청구항 7

이차 전지로서,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 전극과,

전해질을 갖는, 이차 전지.

청구항 8

이동체로서,

제 7 항에 기재된 이차 전지를 갖는, 이동체.

청구항 9

전자 기기로서,

제 7 항에 기재된 이차 전지를 갖는, 전자 기기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 형태는 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 전극이 갖는 활물질 및 그 제작 방법에 관한 것이다. 또는, 이차 전지 및 그 제작 방법에 관한 것이다. 또는, 이차 전지를 갖는 차량 등을 포함하는 이동체, 휴대 정보 단말기, 및 전자 기기 등에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제작 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 전자 기기, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

[0003] 또한, 본 명세서 중에서 전자 기기란 축전 장치를 갖는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 갖는 전기 광학 장치, 축전 장치를 갖는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

[0004] 또한, 본 명세서 중에서, 축전 장치란 축전 기능을 갖는 소자 및 장치 전반을 가리키는 것이다. 예를 들어 리튬 이온 이차 전지 등의 축전 장치(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터 등을 포함한다.

배 경 기 술

[0005] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지 등, 여러 가지 축전 장치의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 고출력이고 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화기, 스마트폰, 또는 노트북형 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 또는 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린에너지 자동차 등, 반도체 산업의 발전과 함께 그 수요가 급속하게 확대되고 있으며, 반복적으로 충전할 수 있는 에너지 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 있어 불가결한 것이 되었다.

[0006] 이차 전지는 안정성은 물론 용량이 큰 것이 중요하다. 실리콘계 재료는 용량이 크고, 이차 전지의 활물질로서 사용되고 있다. 실리콘 재료는 NMR 스펙트럼으로부터 얻어지는 화학적 이동값에 의하여 특징지을 수 있다(특허문헌 1).

[0007] 플루오린은 전기 음성도가 높고, 그 반응성에 대해서는 다양한 연구가 진행되어 왔다. 비특허문헌 1에는 플루오린을 갖는 화합물의 반응에 대하여 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2015-156355호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) J. M. Sangster and A. D. Pelton, "Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems", American Ceramic Society; Westerville, Ohio; pp. 4-231(1987).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 전기 자동차 및 하이브리드 자동차 등의 이동체에 사용되는 이차 전지는 주행 거리를 길게 하기 위하여 용량을 높일 필요가 있다.

[0011] 또한, 휴대 단말기 등에서는 다기능화에 따라 소비 전력이 증대된다. 또한, 휴대 단말기 등에 사용되는 이차 전지는 소형화, 경량화가 요구되고 있다. 따라서, 휴대 단말기에 사용되는 이차 전지에서도 고용량화가 요구되고 있다.

[0012] 이차 전지의 전극은 예를 들어 활물질, 도전제, 바인더 등의 재료로 구성된다. 충방전의 용량에 기여하는 재료, 예를 들어 활물질이 차지하는 비율을 높일수록 이차 전지의 용량을 높일 수 있다. 전극이 도전제를 가짐으로써, 전극의 도전성을 높이고 우수한 출력 특성을 얻을 수 있다. 또한, 이차 전지의 충방전에서, 활물질이 팽창과 수축을 반복함으로써, 전극에서 활물질의 붕락, 도전 경로의 단락 등이 발생하는 경우가 있다. 이러한 경우에, 전극이 도전제 및 바인더 중 한쪽 또는 양쪽을 가짐으로써, 활물질의 붕락 및 도전 경로의 단락 중 적어도 한쪽을 억제할 수 있다. 한편으로, 도전제 및 바인더 중 한쪽 또는 양쪽을 사용함으로써, 활물질이 차지하는 비율이 저하되기 때문에, 이차 전지의 용량이 저하되는 경우가 있다.

[0013] 본 발명의 일 형태는 우수한 특성을 갖는 전극을 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 우수한 특성을 갖는 활물질을 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 신규 실리콘 재료를 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 신규 전극을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0014] 또는, 본 발명의 일 형태는 튼튼한 음극을 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 튼튼한 양극을 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 열화가 적은 음극을 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 용량이 큰 양극을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0015] 또는, 본 발명의 일 형태는 열화가 적은 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 안전성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 에너지 밀도가 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 신규 이차 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질 입자, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0017] 또한, 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 이들 과제 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한, 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터 이들 이외의 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 입자와 시트 형상을 갖는 재료를 갖는 전극에서, 시트 형상을 갖는 상기 재료는 런던 분산력 등의 분자 간 힘에 의하여 상기 입자에 접근하도록 만곡된다.

[0019] 본 발명의 일 형태의 전극은 입자와 시트 형상을 갖는 재료를 갖고, 상기 입자는 산소를 포함하는 관능기로 종단되는 영역을 갖는다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 형태의 전극이 갖는 입자는 산소 및 수소를 포함하는 관능기로 종단되는 영역을 갖는 것이 더 바람직하다. 산소 및 수소를 포함하는 관능기로서, 하이드록시기, 카복시기, 또는 하이드록시기를 포함하는 관능기 등을 들 수 있다.

[0021] 시트 형상을 갖는 재료는 제 1 영역을 갖고, 제 1 영역은 수소 원자로 종단되는 것이 바람직하다. 제 1 영역은 예를 들어 수소와 결합될 수 있는 하나의 원자와, 상기 원자와 결합하는 수소 원자로 구성되는 영역이다. 또는, 제 1 영역은 예를 들어 수소와 결합될 수 있는 복수의 원자를 갖는 영역이다.

[0022] 입자를 종단하는 관능기가 갖는 산소 원자와 제 1 영역이 갖는 수소 원자는 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0023] 시트 형상을 갖는 재료는 활물질에 달라붙는 것이 바람직하다. 시트 형상을 갖는 재료가 활물질에 달라붙는다란 예를 들어 시트 형상을 갖는 재료가 활물질의 일부를 덮도록 또는 활물질의 표면에 부착되도록 배치되는 것을 가리킨다. 시트 형상을 갖는 재료와 활물질의 표면은 서로 면접촉하는 영역을 갖는 것이 바람직하다. 또는, 시트 형상을 갖는 재료는 면접촉하도록 활물질의 표면의 일부를 덮는 것이 바람직하다.

[0024] 또는, 시트 형상을 갖는 재료가 활물질에 달라붙는다란 예를 들어 시트 형상을 갖는 재료가 활물질의 적어도 일부 위에 중첩되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 그래핀 화합물의 형상이 활물질의 형상의 적어도 일부와 일치하는 것이 바람직하다. 상기 활물질의 형상이란, 예를 들어 단일의 활물질 입자가 갖는 요철, 또는 복수의 활물질에 의하여 형성되는 요철을 말한다. 또한, 시트 형상을 갖는 재료가 활물질의 적어도 일부를 둘러싸는 것이 바람직하다.

[0025] 시트 형상을 갖는 재료가 대상물에 달라붙는다란 예를 들어 시트 형상을 갖는 재료가 대상물의 일부를 덮도록 또는 대상물의 표면에 부착되도록 배치되는 것을 가리킨다. 시트 형상을 갖는 재료와 대상물의 표면은 서로 면접촉하는 영역을 갖는 것이 바람직하다. 또는, 시트 형상을 갖는 재료는 면접촉하도록 대상물의 표면의 일부를 덮는 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 집전체 위에 활물질층을 제공하는 경우에 대하여 설명한다. 활물질층은 예를 들어 활물질과 시트 형상을 갖는 재료를 갖는다. 집전체 위에 활물질층을 제공하는 경우, 시트 형상을 갖는 재료는 예를 들어 활물질 입자의 표면과 집전체의 표면에 달라붙는 경우가 있다.

[0027] 시트 형상을 갖는 상기 재료는 분자 간 힘에 의하여 상기 입자에 접근하도록 만곡되고, 시트 형상을 갖는 상기 재료가 수소 결합에 의하여 상기 입자에 달라붙을 수 있다. 또한, 시트 형상을 갖는 재료는 수소 원자로 종단되는 영역을 시트면에 복수로 갖는 것이 바람직하다. 시트면에는 예를 들어 입자에 면하는 면과, 그 뒷면이 존재한다. 수소 원자로 종단되는 영역에서, 상기 영역의 원자를 종단하는 수소 원자는 예를 들어 입자에 면하는 면에 제공되는 것이 바람직하다. 수소 원자로 종단되는 복수의 영역이 시트면의 넓은 범위에 걸쳐 제공됨으로써, 상기 입자에서 시트 형상을 갖는 재료가 달라붙는 면적을 넓힐 수 있다. 또한, 시트 형상을 갖는 상기 재료는 수소 결합 영역을 갖고, 상기 수소 결합 영역이 국재화(局在化)된 분포를 가져도 좋다. 이러한 분포를 가짐으로써, 입자를 종단하는 관능기가 갖는 산소 원자와 수소 결합 영역이 분자 간 힘 등의 작용에 의하여 밀접하게 달라붙을 수 있게 된다.

[0028] 또는, 제 1 영역은 산소를 갖는 관능기로 종단되어도 좋다. 산소를 갖는 관능기로서는, 예를 들어 하이드록시기, 에폭시기, 카복시기 등이 있다. 하이드록시기 및 카복시기 등이 갖는 수소 원자는 상기 입자를 종단하는 관능기가 갖는 산소 원자와 수소 결합을 형성할 수 있다. 또한, 하이드록시기, 에폭시기, 및 카복시기가 갖는 산소 원자는 상기 입자를 종단하는 관능기가 갖는 수소 원자와 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0029] 또한, 시트 형상을 갖는 재료가 플루오린 원자로 종단되는 제 2 영역을 갖는 경우에는, 제 2 영역이 갖는 플루오린 원자와, 상기 입자를 종단하는 관능기가 갖는 수소 원자가 수소 결합을 형성할 수 있다. 이로써, 시트 형상을 갖는 상기 재료는 상기 입자에 더 달라붙기 쉬워진다.

[0030] 또한, 제 1 영역은 시트면에 형성된 구멍을 갖는 경우가 있고, 구멍은 예를 들어 고리형으로 결합된 복수의 원자와, 상기 복수의 원자를 종단하는 원자로 구성된다. 또한, 상기 복수의 원자는 관능기로 종단되어도 좋다. 여기서 구멍을 구성한다란 예를 들어 개구 주연의 원자, 개구 단부의 원자 등을 가리킨다.

[0031] 본 발명의 일 형태의 전극이 갖는 입자는 예를 들어 활물질로서 기능하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 전극이 갖는 입자에는 활물질로서 기능하는 재료를 사용할 수 있다. 또는, 본 발명의 일 형태의 전극이 갖

는 입자는 예를 들어 활물질로서 기능하는 재료를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 전극이 갖는, 시트 형상을 갖는 재료는 예를 들어 도전제로서 기능하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태에서, 수소 결합에 의하여 도전제가 활물질에 달라붙을 수 있기 때문에, 도전성이 높은 전극을 실현할 수 있다.

[0032] 또한, 시트 형상을 갖는 재료가 활물질에 달라붙음으로써, 전극의 붕락 등을 방지할 수 있다. 또한, 시트 형상을 갖는 재료는 복수의 활물질에 걸쳐 달라붙을 수도 있다. 시트 형상을 갖는 재료와 활물질의 표면은 서로 면접촉하는 영역을 갖는 것이 바람직하다. 또는, 시트 형상을 갖는 재료는 면접촉하도록 활물질의 표면의 일부를 덮는 것이 바람직하다. 활물질로서, 충방전에서의 체적 변화가 큰 재료, 예를 들어 실리콘 등을 사용하는 경우에는, 충방전의 반복으로 인하여 활물질과 도전제, 복수의 활물질들 등의 접착이 서서히 약해져 전극의 붕락 등을 초래하는 경우가 있다. 본 발명의 일 형태에 의하여, 충방전을 반복하여도 전극의 붕락이 억제되고, 특성이 안정적이고, 신뢰성이 높은 전극을 실현할 수 있다. 실리콘은 이론 용량이 4000mAh/g 이상으로 매우 높은 값을 갖고, 이차 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다. 본 발명의 일 형태의 입자로서 실리콘을 갖는 재료를 사용함으로써, 에너지 밀도가 높고, 또한 충방전을 반복하여도 특성이 안정적이고 신뢰성이 높은 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 형태의 입자는 하이드록시기로 종단된 실리콘 원자를 갖는다. 또는, 본 발명의 일 형태의 입자는 실리콘을 갖고, 표면의 적어도 일부가 하이드록시기로 종단된다. 또는, 본 발명의 일 형태의 입자는 표면의 적어도 일부가 하이드록시기로 종단된 실리콘 화합물이다. 또는, 본 발명의 일 형태의 입자는 표면의 적어도 일부가 하이드록시기로 종단된 실리콘이다.

[0034] 또는, 본 발명의 일 형태의 입자는 실리콘을 갖는 제 1 영역을 갖고, 제 1 영역의 표면의 적어도 일부가 실리콘 산화물로 덮인다. 또한, 실리콘 산화물의 표면의 적어도 일부는 하이드록시기로 종단된 실리콘을 갖는다. 실리콘 산화물이 막 형상인 경우에는 두께는 예를 들어 0.3nm 이상, 0.5nm 이상, 또는 0.8nm 이상이고, 30nm 이하 또는 10nm 이하이다.

[0035] 또는, 본 발명의 일 형태의 입자는 제 1 금속을 갖는 제 1 영역을 갖고, 제 1 영역의 표면의 적어도 일부가 제 1 금속의 산화물로 덮인다. 또한, 상기 산화물의 표면의 적어도 일부는 하이드록시기로 종단된 제 1 금속을 갖는다. 제 1 금속으로서, 예를 들어 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 인듐 중에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 산화물이 막 형상인 경우에는 두께는 예를 들어 0.3nm 이상, 0.5nm 이상, 또는 0.8nm 이상이고, 30nm 이하 또는 10nm 이하이다.

[0036] 시트 형상을 갖는 재료로서 그래핀 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물로서 예를 들어 시트면 내에서 탄소 원자가 탄소 이외의 원자 또는 관능기로 종단된 그래핀을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037] 그래핀은 에지가 수소로 종단되는 구조를 갖는다. 또한, 그래핀의 시트는 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조를 갖고, 상기 이차원적 구조에서 결함 또는 구멍이 형성되면, 결함 근방의 탄소 원자 및 구멍을 구성하는 탄소 원자는 다양한 관능기, 수소 원자, 또는 플루오린 원자 등의 원자로 종단되는 경우가 있다.

[0038] 본 발명의 일 형태에서, 그래핀에 결함 및 구멍 중 한쪽 또는 양쪽을 형성하고, 결함 근방의 탄소 원자 및 구멍을 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상을 수소 원자, 플루오린 원자, 수소 원자 및 플루오린 원자 중 하나 이상을 갖는 관능기, 또는 산소를 갖는 관능기 등으로 종단함으로써, 전극이 갖는 입자에 그래핀을 달라붙게 할 수 있다. 또한, 그래핀에 형성되는 결함 및 구멍은 그래핀 전체의 도전성이 현저히 저하되지 않을 정도의 양인 것이 바람직하다. 여기서 구멍을 구성한다란 예를 들어 개구 주연의 원자, 개구 단부의 원자 등을 가리킨다.

[0039] 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 탄소로 구성되는 7원 고리 이상, 바람직하게는 18원 고리 이상, 더 바람직하게는 22원 고리 이상의 다원 고리로 구성되는 구멍을 갖는다. 또한, 상기 다원 고리의 탄소 원자 중 하나는 수소 원자로 종단된다. 또한, 본 발명의 일 형태에서, 상기 다원 고리의 탄소 원자 중 하나는 수소 원자로 종단되고, 다른 하나는 플루오린 원자로 종단된다. 또한, 본 발명의 일 형태에서, 상기 다원 고리의 탄소 원자 중, 플루오린으로 종단되는 탄소 원자의 개수는 수소 원자로 종단되는 탄소 원자의 개수의 40% 미만이다.

[0040] 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 구멍을 갖고, 구멍은 고리형으로 결합된 복수의 탄소 원자와, 복수의 상기 탄소 원자를 종단하는 원자 또는 관능기 등으로 구성된다. 고리형으로 결합된 복수의 탄소 원자 중 하나 이상이 붕소 등의 13족 원소, 질소 등의 15족 원소, 및 산소 등의 16족 원소로 치환되어도 좋다.

[0041] 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 에지 이외의 탄소 원자가 수소 원자, 플루오린 원자, 수소 원자 및 플루오린 원자 중 하나 이상을 갖는 관능기, 산소를 갖는 관능기 등으로 종단되는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 예를 들어 그래핀의 면의 중앙 근방에서 탄소 원자가 수소 원자, 플루오린 원자,

수소 원자 및 플루오린 원자 중 하나 이상을 갖는 관능기, 그리고 산소를 갖는 관능기 등에서 선택되는 하나 이상으로 종단되는 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 일 형태는 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물을 갖고, 입자는 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 상기 입자에 달라붙으며 그래핀의 면에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0043] 또는, 본 발명의 일 형태는 그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고, 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 입자의 주위를 덮도록 내포하며 그래핀의 면에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0044] 또는, 본 발명의 일 형태는 그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고, 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 입자를 내포하는 봉지 형상이며 그래핀의 면에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0045] 또는, 본 발명의 일 형태는 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물을 갖고, 입자는 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 상기 입자에 달라붙으며 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0046] 또는, 본 발명의 일 형태는 그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고, 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 입자의 주위를 덮도록 내포하며 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0047] 또는, 본 발명의 일 형태는 그래핀 화합물과 복수의 입자를 갖고, 복수의 입자 각각은 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 입자를 내포하는 봉지 형상이며 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조에서 수소 원자로 종단되는 탄소 원자 및 플루오린 원자로 종단되는 탄소 원자 중 적어도 한쪽을 갖는 그래핀인 전극이다.

[0048] 또한, 상술한 내용에서, 관능기는 하이드록시기, 에폭시기, 또는 카복시기인 것이 바람직하다.

[0049] 또는, 본 발명의 일 형태는 실리콘을 갖는 입자와, 구멍을 갖는 그래핀 화합물을 갖고, 입자는 표면의 적어도 일부가 산소를 포함하는 관능기로 종단되고, 그래핀 화합물은 복수의 탄소 원자와 하나 이상의 수소 원자를 갖고, 하나 이상의 수소 원자는 각각 복수의 탄소 원자 중 어느 것을 종단하고, 복수의 탄소 원자와 하나 이상의 수소 원자로 구멍이 형성되는 전극이다.

[0050] 또한, 상술한 내용에서, 관능기는 하이드록시기, 에폭시기, 또는 카복시기인 것이 바람직하다.

[0051] 또는, 본 발명의 일 형태는 상기 어느 하나에 기재된 전극과, 전해질을 갖는 이차 전지이다.

[0052] 또는, 본 발명의 일 형태는 상기 어느 하나에 기재된 이차 전지를 갖는 이동체이다.

발명의 효과

[0053] 본 발명의 일 형태에 의하여 우수한 특성을 갖는 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 우수한 특성을 갖는 활물질을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 실리콘 재료를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 전극을 제공할 수 있다.

[0054] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 튼튼한 음극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 튼튼한 양극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 열화가 적은 음극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 용량이 큰 양극을 제공할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 열화가 적은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 안전성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 에너지 밀도가 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 물질, 활물질 입자, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0057] 또한, 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한, 이들 이외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 이외의 효과를 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1의 (A) 및 (B)는 전극의 단면의 일례를 도시한 도면이다.

도 2의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 3은 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 4의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 5의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 6의 (A) 및 (B)는 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 7의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 8의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 9의 (A) 및 (B)는 실리콘을 갖는 모델과 그래핀 화합물의 모델의 일례를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 형태의 전극의 제작 방법의 일례를 나타내는 도면이다.

도 11은 양극 활물질의 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 12는 양극 활물질의 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 13은 이차 전지의 단면의 일례를 도시한 도면이다.

도 14의 (A)는 코인형 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 14의 (B)는 코인형 이차 전지의 사시도이고, 도 14의 (C)는 그 단면 사시도이다.

도 15의 (A) 및 (B)는 원통형 이차 전지의 예이고, 도 15의 (C)는 복수의 원통형 이차 전지의 예이고, 도 15의 (D)는 복수의 원통형 이차 전지를 갖는 축전 시스템의 예이다.

도 16의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이고, 도 16의 (C)는 이차 전지의 내부의 상태를 도시한 도면이다.

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

도 18의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관을 도시한 도면이다.

도 19의 (A), (B), 및 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 20의 (A)는 전지 팩을 도시한 사시도이고, 도 20의 (B)는 전지 팩의 블록도이고, 도 20의 (C)는 모터를 갖는 차량의 블록도이다.

도 21의 (A) 내지 (D)는 이동체의 일례를 설명하는 도면이다.

도 22의 (A) 및 (B)는 축전 장치를 설명하는 도면이다.

도 23의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 24는 ToF-SIMS의 결과를 나타낸 것이다.

도 25의 (A) 및 (B)는 표면 SEM 관찰 이미지이다.

도 26의 (A) 및 (B)는 단면 SEM 관찰 이미지이다.

도 27은 사이클 특성의 결과를 나타낸 것이다.

도 28의 (A) 및 (B)는 표면 SEM 관찰 이미지이다.

도 29의 (A) 내지 (E)는 EELS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 30의 (A) 내지 (E)는 EELS 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하에서 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자라면 용이하게 이해할 수 있다. 또한, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0060] (실시형태 1)

[0061] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 전극, 활물질, 도전제 등에 대하여 설명한다.

[0062] <전극의 일례>

[0063] 도 1의 (A)는 본 발명의 일 형태의 전극을 도시한 단면 모식도이다. 도 1의 (A)에 도시된 전극(570)은 이차 전지가 갖는 양극 및 음극에 적용할 수 있다. 전극(570)은 집전체(571) 및 집전체(571)와 접촉하여 형성된 활물질층(572)을 적어도 포함한다.

[0064] 도 1의 (B)는 도 1의 (A)에서 파선으로 둘러싼 영역의 확대도이다. 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이, 활물질층(572)은 전해질(581)과 입자(582)를 갖는다. 입자(582)는 활물질로서 기능하는 것이 바람직하다. 입자(582)에는 활물질로서 기능하는 재료를 사용할 수 있다. 또는, 입자(582)는 예를 들어 활물질로서 기능하는 재료를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 전극(570)이 갖는 시트 형상을 갖는 재료는 예를 들어 도전제로서 기능하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태에서, 수소 결합에 의하여 도전제가 활물질에 달라붙을 수 있기 때문에, 도전성이 높은 전극을 실현할 수 있다. 입자(582)에는 다양한 재료를 사용할 수 있다. 입자(582)로서 사용할 수 있는 재료에 대해서는 후술한다.

[0065] 활물질층(572)은 그래핀 화합물, 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 풀러렌 등의 탄소계 재료를 갖는 것이 바람직하고, 특히 그래핀 화합물을 갖는 것이 바람직하다. 카본 블랙으로서 예를 들어 아세틸렌 블랙(AB) 등을 사용할 수 있다. 흑연으로서 예를 들어 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연 등을 사용할 수 있다. 이들의 탄소계 재료는 도전성이 높고, 활물질층에서 도전제로서 기능할 수 있다. 또한, 이들의 탄소계 재료는 활물질로서 기능하여도 좋다. 도 1의 (B)에는 활물질층(572)이 그래핀 화합물(583)을 갖는 예를 도시하였다. 활물질층(572)에서, 그래핀 화합물은 입자(582)와, 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 및 풀러렌 중에서 선택되는 하나 이상에 달라붙는 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 활물질층(572)에서 그래핀 화합물은 바인더로 입자(582) 등에 달라붙어도 좋다. 예를 들어 그래핀 화합물은 바인더와 접촉하는 영역을 갖고, 상기 바인더는 입자(582)와 접촉하는 영역을 갖는다. 이러한 경우에, 그래핀 화합물은 바인더와 접촉하는 영역과, 입자(482)와 접촉하는 영역 모두를 가져도 좋다. 또한, 입자(582)에 부착된 바인더를 그래핀 화합물로 덮도록 그래핀 화합물을 배치하여도 좋다.

[0067] 탄소 섬유로서는 예를 들어 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유 등의 탄소 섬유를 사용할 수 있다. 또한, 탄소 섬유로서 카본 나노 섬유나 카본 나노 튜브 등을 사용할 수 있다. 카본 나노 튜브는 예를 들어 기상 증착법(vapor deposition method) 등으로 제작할 수 있다.

[0068] 또한, 활물질층은 도전제로서 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 및 금 등의 금속 분말, 금속 섬유, 그리고 도전성 세라믹 재료 등에서 선택되는 하나 이상을 가져도 좋다.

[0069] 활물질층의 총량에 대한 도전 조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하인 것이 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0070] 활물질과 점접촉되는 카본 블랙 등의 입자상 도전재와 달리, 그래핀 화합물은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 보통의 도전재보다 소량으로 입자상 활물질과 그래핀 화합물의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 활물질의 활물질층에서의 비율을 증가시킬 수 있다. 이로써, 이차 전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 리튬 투과성이 우수하기 때문에, 이차 전지의 충방전 레이트를 높일 수 있다.

[0072] 카본 블랙, 흑연 등의 입자상 탄소 함유 화합물, 및 카본 나노 튜브 등의 섬유상 탄소 함유 화합물은 미소한 공

간에 들어가기 쉽다. 미소한 공간이란 예를 들어 복수의 활물질들 사이의 영역 등을 가리킨다. 미소한 공간에 들어가기 쉬운 탄소 함유 화합물과, 복수의 입자에 걸쳐 도전성을 부여할 수 있는 그래핀 등의 시트형 탄소 함유 화합물을 조합하여 사용함으로써, 전극의 밀도를 높이고 우수한 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한, 이차 전지가 본 발명의 일 형태의 전해질을 가짐으로써, 이차 전지의 동작의 안정성을 높일 수 있다. 즉 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 안정성과 높은 에너지 밀도를 겸비할 수 있어, 차량 탑재용 이차 전지로서 유효하다. 이차 전지의 개수를 늘려 차량의 중량이 증가되면 이동시키는 데 필요한 에너지가 증가되기 때문에 항속 거리도 짧아진다. 고밀도의 이차 전지를 사용함으로써, 같은 중량의 이차 전지를 탑재하는 차량의 총중량을 거의 변화시키지 않고 항속 거리를 길게 할 수 있다.

[0073] 또한, 차량의 이차 전지가 고용량이면 충전하는 전력이 많이 필요하기 때문에, 단시간에 충전을 종료시키는 것이 바람직하다. 또한, 제동을 걸었을 때 일시적으로 발전시키고 충전하는, 소위 회생 충전에서는 높은 레이트 조건으로 충전이 수행되기 때문에, 양호한 레이트 특성이 차량용 이차 전지에 요구되고 있다.

[0074] 도 1의 (B)에 도시된 활물질층(572)에서, 복수의 그래핀 화합물(583)은 삼차원의 그물 형상으로 배치되고, 복수의 그래핀 화합물(583)들 사이에 입자(582)를 갖는다.

[0075] 본 발명의 일 형태의 전해질을 사용함으로써, 동작 온도 범위가 넓은 차량 탑재용 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에 소형화가 가능하고, 도전성이 높기 때문에 급속 충전도 가능하다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 구성은 휴대 정보 단말기에서도 유효하다.

[0077] 활물질층(572)은 바인더(도시하지 않았음)를 갖는 것이 바람직하다. 바인더는 예를 들어 전해질과 활물질을 속박 또는 고정한다. 또한, 바인더는 전해질과 탄소계 재료, 활물질과 탄소계 재료, 복수의 활물질들, 복수의 탄소계 재료 등을 속박 또는 고정할 수 있다.

[0078] 바인더로서는, 폴리스타이렌, 폴리아크릴산 메틸, 폴리메타크릴산 메틸(폴리메틸메타크릴레이트, PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0079] 폴리이미드는 열적으로, 기계적으로, 화학적으로 매우 우수하고 안정적인 성질을 갖는다. 또한, 바인더로서 폴리이미드를 사용하는 경우에는, 탈수 반응 및 고리화(이미드화) 반응이 일어난다. 이들 반응은 예를 들어 가열 처리에 의하여 일어날 수 있다. 본 발명의 일 형태의 전극에서, 그래핀 화합물로서 산소를 포함하는 관능기를 갖는 그래핀을, 바인더로서 폴리이미드를 사용하는 경우에는 상기 가열 처리에 의하여 그래핀 화합물을 환원할 수도 있어, 공정을 간략화할 수 있게 된다. 또한, 내열성이 우수하기 때문에, 예를 들어 200℃ 이상의 가열 온도에서 가열 처리를 수행할 수 있다. 200℃ 이상의 가열 온도에서 가열 처리를 수행함으로써, 그래핀 화합물의 환원 반응을 충분히 일으킬 수 있어, 전극의 도전성을 더 높일 수 있다.

[0080] 플루오린을 갖는 고분자 재료인 플루오린 폴리머, 구체적으로는 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF) 등을 사용할 수 있다. PVDF는 융점을 134℃ 이상 169℃ 이하의 범위에 갖는 수지이고, 열 안정성이 우수한 재료이다.

[0081] 또한, 바인더로서는 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0082] 또한, 바인더로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 및 재생셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 그리고 녹말 등에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 이들 수용성 고분자를 상술한 고무 재료와 병용하여 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0083] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0084] 또한, 그래핀 화합물(583)은 플렉시블하고, 가요성을 갖고, 입자(582)에 낫토처럼 달라붙을 수 있다. 또한, 예를 들어 입자(582)를 콩에 비기고, 그래핀 화합물(583)을 끈적거리는 성분, 예를 들어 폴리글루탐산에 각각 비길 수 있다. 그래핀 화합물(583)을 활물질층(572)이 갖는 전해질, 복수의 활물질, 복수의 탄소계 재료 등의 재료 사이에 걸쳐 배치함으로써 활물질층(572) 내에 양호한 도전 경로를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 그래핀 화합

물(583)을 사용하여 이들 재료를 구속 또는 고정할 수 있다. 또한, 예를 들어 복수의 그래핀 화합물(583)로 삼차원의 그물 구조, 다각형이 배열된 구조, 예를 들어 육각형이 매트릭스상으로 배열된 벌집 구조를 구성하고, 그물에 전해질, 복수의 활물질, 복수의 탄소계 재료 등의 재료를 배치함으로써 그래핀 화합물(583)이 삼차원의 도전 경로를 형성하면서 집전체로부터의 전해질의 탈락을 억제할 수 있다. 또한, 상기 다각형이 배열된 구조에서, 변의 개수가 상이한 다각형이 섞여 배열되어도 좋다. 따라서, 그래핀 화합물(583)은 활물질층(572)에서 도전제로서 기능하면서 바인더로서 기능하는 경우가 있다.

[0085] 입자(582)는 둥그스름한 형상, 모서리를 갖는 형상 등, 다양한 형상을 가질 수 있다. 또한, 전극의 단면에서 입자(582)는 원형, 타원형, 곡선을 갖는 도형, 다각형 등, 다양한 단면 형상을 가질 수 있다. 예를 들어 도 1의 (B)에는 일례로서 입자(582)의 단면이 둥그스름한 형상을 갖는 예를 도시하였지만, 입자(582)의 단면은 모서리를 가져도 좋다. 또한, 일부가 둥그스름하고 일부가 모서리를 가져도 좋다.

[0086] <그래핀 화합물>

[0087] 본 명세서 등에서 그래핀 화합물이란 그래핀, 다층 그래핀, 멀티 그래핀, 산화 그래핀, 다층 산화 그래핀, 멀티 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 환원된 다층 산화 그래핀, 환원된 멀티 산화 그래핀, 그래핀 퀀텀닷(quantum dot) 등을 포함한다. 그래핀 화합물이란 탄소를 갖고, 평판 형상, 시트 형상 등의 형상을 갖고, 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조를 갖는 것을 말한다. 이 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조는 탄소 시트라고 하여도 좋다. 그래핀 화합물은 관능기를 가져도 좋다. 또한, 그래핀 화합물은 굴곡된 형상을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 그래핀 화합물은 동그래지고 카본 나노 섬유와 같이 되어 있어도 좋다.

[0088] 본 명세서 등에서 산화 그래핀이란, 예를 들어 탄소와 산소를 갖고, 시트 형상을 갖고, 관능기, 특히 에폭시기, 카복시기, 또는 하이드록시기를 갖는 것을 말한다.

[0089] 본 명세서 등에서 환원된 산화 그래핀이란, 예를 들어 탄소와 산소를 갖고, 시트 형상을 갖고, 탄소 6원 고리로 형성된 이차원적 구조를 갖는 것을 말한다. 탄소 시트라고 하여도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 1개로도 기능하지만 복수가 적층되어 있어도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 탄소의 농도가 80atomic%보다 높고, 산소의 농도가 2atomic% 이상 15atomic% 이하인 부분을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 탄소 농도 및 산소 농도로 함으로써, 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다. 또한, 환원된 산화 그래핀은 라만 스펙트럼에서의 G 밴드와 D 밴드의 강도비(G/D)가 1 이상인 것이 바람직하다. 이러한 강도비인 환원된 산화 그래핀은 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다.

[0090] 산화 그래핀을 환원함으로써, 그래핀 화합물에 구멍을 제공할 수 있는 경우가 있다.

[0091] 또한, 그래핀의 단부를 플루오린으로 종단시킨 재료를 사용하여도 좋다.

[0092] 활물질층의 종단면에서는 활물질층의 내부 영역에서 시트 형상 그래핀 화합물이 실질적으로 균일하게 분산된다. 복수의 그래핀 화합물은 복수의 입자상의 활물질을 일부 덮도록 또는 복수의 입자상의 활물질의 표면 위에 부착되도록 형성되기 때문에 서로 면접촉되어 있다.

[0093] 여기서 복수의 그래핀 화합물들이 결합함으로써 그물 형상 그래핀 화합물 시트(이하, 그래핀 화합물 네트 또는 그래핀 네트라고 부름)를 형성할 수 있다. 활물질을 그래핀 네트가 피복하는 경우, 그래핀 네트는 활물질들을 결합하는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 또는 바인더의 사용을 없앨 수 있기 때문에 전극 체적 및 전극 중량에서 활물질이 차지하는 비율을 높일 수 있다. 즉 이차 전지의 충방전 용량을 증가시킬 수 있다.

[0094] 여기서 그래핀 화합물로서 산화 그래핀을 사용하고 활물질과 혼합하여 활물질층이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 즉 완성 후의 활물질층은 환원된 산화 그래핀을 갖는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써, 그래핀 화합물을 활물질층의 내부 영역에서 실질적으로 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매로부터 용매를 휘발시켜 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층에 잔류된 그래핀 화합물은 부분적으로 중첩되고, 서로 면접촉될 정도로 분산됨으로써, 삼차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 환원은 예를 들어 열처리에 의하여 수행하여도 좋고, 환원제를 사용하여 수행하여도 좋다.

[0095] 또한, 스프레이 드라이 장치를 사용하여 활물질의 표면 전체를 덮어 도전재인 그래핀 화합물을 피막으로서 미리 형성한 후, 활물질들간을 그래핀 화합물에 의하여 전기적으로 접속하여 도전 경로를 형성할 수도 있다.

[0096] 또한, 그래핀 화합물과 함께 그래핀 화합물을 형성할 때 사용하는 재료를 혼합하여 활물질층에 사용하여도

좋다. 예를 들어 그래핀 화합물을 형성할 때 촉매로서 사용하는 입자를 그래핀 화합물과 함께 혼합하여도 좋다. 그래핀 화합물을 형성할 때의 촉매로서는 예를 들어 산화 실리콘(SiO_2, SiO_x(x<2)), 산화 알루미늄, 철, 니켈, 루테늄, 이리듐, 백금, 구리, 저마늄 등을 갖는 입자가 있다. 상기 입자는 D50이 1㎛ 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0097] 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 탄소 시트의 일부에 구멍을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물에서, 탄소 시트의 일부에 리튬 이온 등의 캐리어 이온이 통과할 수 있는 구멍이 제공됨으로써, 그래핀 화합물로 덮인 활물질 표면에서 캐리어 이온의 삽입·이탈이 쉬워져, 이차 전지의 레이트 특성을 높일 수 있다. 탄소 시트의 일부에 제공되는 구멍은 공공, 결함, 또는 공극이라고 불리는 경우가 있다.

[0098] 본 발명의 일 형태의 그래핀 화합물은 복수의 탄소 원자와 하나 이상의 플루오린 원자에 의하여 제공되는 구멍을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 복수의 탄소 원자는 고리 형상으로 결합하는 것이 바람직하고, 고리 형상으로 결합하는 상기 복수의 탄소 원자 중 하나 이상은 상기 플루오린으로 종단되는 것이 바람직하다. 플루오린은 전기 음성도가 높아, 음의 전하를 띠기 쉽다. 양의 전하를 띤 리튬 이온이 접근함으로써, 상호 작용이 일어나, 에너지가 안정되고, 리튬 이온이 구멍을 통과하는 장벽 에너지를 낮출 수 있다. 따라서, 그래핀 화합물이 갖는 구멍이 플루오린을 가짐으로써, 작은 구멍에서도 리튬 이온이 통과되기 쉽고, 또한, 도전성이 우수한 그래핀 화합물을 실현할 수 있다.

[0099] 그래핀이 구멍을 갖는 경우에는 예를 들어 라만 분광의 매핑 측정에 의하여 구멍에 기인하는 특징에 의거한 스펙트럼을 관측할 수 있을 가능성이 있다. 또한, 구멍을 구성하는 결합, 관능기 등을 ToF-SIMS로 관찰할 수 있을 가능성이 있다. 또한, TEM 관찰에 의하여 구멍의 근방, 구멍의 주변 등을 분석할 수 있을 가능성이 있다.

[0100] <음극 활물질의 일례>

[0101] 전극(570)이 음극인 경우에는 입자(582)로서 음극 활물질을 갖는 입자를 사용할 수 있다. 음극 활물질로서 이차 전지의 캐리어 이온과의 반응이 가능한 재료, 캐리어 이온이 삽입 및 이탈될 수 있는 재료, 캐리어 이온이 되는 금속과의 합금화 반응이 가능한 재료, 캐리어 이온이 되는 금속의 용해 및 석출이 가능한 재료 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 이하에서, 음극 활물질의 일례에 대하여 설명한다.

[0103] 음극 활물질로서 실리콘을 사용할 수 있다. 전극(570)에서는 입자(582)로서 실리콘을 갖는 입자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0104] 또한, 음극 활물질로서 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 인듐 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 갖는 금속, 또는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 원소를 사용한 합금계 화합물로서는, 예를 들어 Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb, SbSn 등이 있다.

[0105] 또한, 실리콘에 불순물 원소로서, 인, 비소, 붕소, 알루미늄, 갈륨 등을 첨가하여, 저저항화한 재료를 사용하여도 좋다. 또한, 리튬을 프리도핑(predoping)한 실리콘 재료를 사용하여도 좋다. 프리도핑의 방법으로서는 플루오린화 리튬, 탄산 리튬 등과 실리콘을 혼합하고 어닐링하는, 리튬 금속과 실리콘의 메커니컬 알로잉 등의 방법이 있다. 또한, 전극으로서 형성한 후에 리튬 금속 등의 전극과 조합하고, 충방전 반응에 의하여 리튬을 도핑하고, 그 후 도핑된 전극을 사용하여 대향 전극인 전극(예를 들어 프리도핑된 음극에 대하여 양극)을 조합하여 이차 전지를 제작하여도 좋다.

[0106] 입자(582)로서 예를 들어 실리콘 나노 입자를 사용할 수 있다. 실리콘 나노 입자의 평균 직경은 예를 들어 바람직하게는 5nm 이상 1㎛ 미만, 더 바람직하게는 10nm 이상 300nm 이하, 더욱 바람직하게는 10nm 이상 100nm 이하이다.

[0107] 실리콘 나노 입자는 결정성을 가져도 좋다. 또한, 실리콘 나노 입자가 결정성을 갖는 영역과 비정질의 영역을 가져도 좋다.

[0108] 실리콘을 갖는 재료로서 예를 들어 SiO_x(x는 바람직하게는 2보다 작고, 더 바람직하게는 0.5 이상 1.6 이하)로 나타내어지는 재료를 사용할 수 있다.

[0109] 실리콘을 갖는 재료로서, 예를 들어 하나의 입자 내에 복수의 결정립을 갖는 형태를 사용할 수 있다. 예를 들

어 하나의 입자 내에 실리콘의 결정립을 하나 또는 복수로 갖는 형태를 사용할 수 있다. 또한, 상기 하나의 입자는 실리콘의 결정립의 주위에 산화 실리콘을 가져도 좋다. 또한, 상기 산화 실리콘은 비정질이어도 좋다. 실리콘의 이차 입자에 그래핀 화합물을 달라붙게 한 입자이어도 좋다.

[0110] 또한, 실리콘을 갖는 화합물로서, 예를 들어 Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4를 사용할 수 있다. Li_2SiO_3 및 Li_4SiO_4는 각각 결정성을 가져도 좋고, 비정질이어도 좋다.

[0111] 실리콘을 갖는 화합물은 핵자기 공명(NMR), X선 회절(XRD), 라만 분광, 주사형 전자 현미경(SEM), 투과형 전자 현미경(TEM), 에너지 분산형 X선 분광법(EDX) 등을 사용하여 분석할 수 있다.

[0112] 또한, 음극 활물질로서 예를 들어 흑연, 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 카본 나노 튜브, 카본 블랙, 및 그래핀 화합물 등의 탄소계 재료를 사용할 수 있다.

[0113] 또한, 음극 활물질로서 예를 들어 타이타늄, 나이오븀, 텅스텐, 및 몰리브데넘 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 갖는 산화물을 사용할 수 있다.

[0114] 음극 활물질로서 상술한 금속, 재료, 화합물 등을 복수 조합하여 사용할 수 있다.

[0115] 음극 활물질로서 예를 들어 SnO, SnO_2, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$), 리튬-흑연 층간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0116] 또한, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li_3N형 구조를 갖는 $Li_{3-x}M_xN$(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$은 충방전 용량이 크기 때문에(900mAh/g) 바람직하다.

[0117] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 음극 재료로서 사용하면, 양극 재료로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V_2O_5, Cr_3O_8 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한, 양극 재료에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 재료에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써, 음극 재료로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.

[0118] 또한, 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등, 리튬과 합금화 반응을 하지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는 Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2, Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, CuS 등의 황화물, Zn_3N_2, Cu_3N, Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2, FeP_2, CoP_3 등의 인화물, FeF_3, BiF_3 등의 플루오린화물도 들 수 있다. 또한, 상기 플루오린화물의 전위는 높기 때문에 양극 재료로서 사용하여도 좋다.

[0119] 또한, 입자(582)는, 충방전으로 체적의 변화가 일어나는 경우가 있지만, 전극 내에서 복수의 입자(582)들 사이에 플루오린을 갖는 전해질을 배치함으로써 충방전 시에 체적의 변화가 일어나도 미끄러워 크랙을 억제하기 때문에, 사이클 특성이 비약적으로 향상된다는 효과가 있다. 전극을 구성하는 복수의 활물질 사이에는 플루오린을 갖는 유기 화합물이 존재하는 것이 중요하다.

[0120] <계산>

[0121] 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물의 상호 작용에 대하여 밀도 범함수법(DFT)을 사용함으로써 최적화를 수행하여 평가하였다. 최적화의 계산에는 Gaussian 09를 사용하였다. 주된 계산 조건을 표 1에 나타낸다.

[0122] [표 1]

[0123]

계산 프로그램	Gaussian 09
범함수	ωB97XD
기저 함수	6-31G**
전하	0
스핀 다중도	1

[0124] 실리콘을 갖는 입자로서 수소로 종단된 실리콘(모델 S_H) 및 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)의 2종류의 모델을 사용하였다. 모델 S_H로서, 도 2의 (A)에 나타낸 실리콘 원자 35개, 수소 원자 35개로 이루어지는

구조를 사용하였다. 모델 S_OH로서, 도 2의 (B)에 나타낸 실리콘 원자 35개, 산소 원자 35개, 수소 원자 35개로 이루어지는 구조를 사용하였다.

[0125] 그래핀(모델 G-1)으로서, 탄소 원자 170개, 수소 원자 36개로 이루어지는 구조를 사용하였다. 36개의 수소 원자는 모두 그래핀의 단부를 종단한다.

[0126] 그래핀 화합물로서, 에폭시기와 결합하는 탄소를 하나 갖는 그래핀(모델 G-2), 수산기와 결합하는 탄소를 2개 갖는 그래핀(모델 G-3), 수소로 종단된 탄소를 2개 갖는 그래핀(모델 G-4), 및 플루오린으로 종단된 탄소를 2개 갖는 그래핀(모델 G-5)의 5종류의 모델을 사용하였다. 각각의 모델에서, 관능기 또는 원자로 종단되는 탄소는 그래핀의 면의 중앙 근방에 배치되어 있다.

[0127] 도 3에는 최적화를 수행한 후의 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물의 상호 작용의 일례를 나타내었다. 최적화에 의하여 실리콘을 갖는 입자가 거리적으로 그래핀 화합물에 접근하는 상태를 확인할 수 있었다. 또한, 그래핀 화합물이 만곡된 상태를 확인할 수 있었다. 그래핀 화합물의 만곡은 런던 분산력에 기인하는 것으로 생각된다. 또한, 도 3에는, 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 그래핀(모델 G-1)이 접근한 경우의 상태를 나타내었다.

[0128] 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물의 상호 작용을 검증하기 위하여, 각각의 조합에 대하여 안정화 에너지를 산출하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물을 무한원으로 배치한 경우의 에너지를 기준으로 하고, 기준과의 차이의 절댓값을 안정화 에너지로 하였다. 표 2 및 후술하는 표 3에 나타내는 안정화 에너지는 값이 클수록 안정적이다.

[0129] [표 2]

[0130]

		[eV]
S_OH	G-1	1.52
	G-2 (-O-)	1.74
	G-3 (-OH)	1.66
	G-4 (-H)	1.62
	G-5 (-F)	1.76
S_H	G-1	1.38
	G-4 (-H)	1.33

[0131] 표 2에 나타낸 바와 같이, 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)은 수소로 종단된 실리콘(모델 S_H)과 비교하여 안정화 에너지가 높았다. 또한, 그래핀의 면에서, 관능기, 수소 원자, 또는 플루오린 원자와 결합하는 탄소를 갖는 그래핀 화합물(모델 G-2 내지 모델 G-5)은 그래핀(모델 G-1)과 비교하여 안정화 에너지가 높았다.

[0132] 도 4의 (A)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과, 에폭시기와 결합하는 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-2)을 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 에폭시기가 갖는 산소와 실리콘 표면의 하이드록시기 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다.

[0133] 도 4의 (B)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과, 하이드록시기와 결합하는 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-3)을 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 2개의 하이드록시기 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다.

[0134] 도 5의 (A)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과, 수소 원자로 종단되는 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-4)을 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 그래핀이 갖는 수소 원자와, 실리콘 표면의 하이드록시기 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다.

[0135] 도 5의 (B)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과, 플루오린 원자로 종단되는 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-5)을 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 그래핀이 갖는 플루오린 원자와 실리콘 표면의 하이드록시기 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다.

[0136] 실리콘 표면이 하이드록시기로 종단됨으로써, 그래핀 화합물과의 사이에 수소 결합이 형성되기 때문에 안정화 에너지가 높아지는 것으로 생각된다.

[0137] 다음으로, 그래핀이 구멍을 갖는 모델에 대하여 검증하였다.

[0138] 도 6의 (A) 및 (B)에는 구멍을 갖는 그래핀 화합물의 구성의 일례를 나타내었다.

[0139] 도 6의 (A)에 나타낸 구성(이하, 모델 G-22H8)은 22원 고리를 갖고, 22원 고리를 구성하는 탄소 중 8개의 탄소가 각각 수소로 종단된다. 모델 G-22H8은 그래핀에서, 연결된 2개의 6원 고리를 제거하고, 제거된 6원 고리와 결합된 탄소를 수소로 종단한 구조를 갖는다.

[0140] 도 6의 (B)에 나타낸 구성(이하, 모델 G-22H6F2)은 22원 고리를 갖고, 22원 고리를 구성하는 탄소 8개 중 6개의 탄소가 수소로 종단되고, 2개의 탄소가 플루오린으로 종단된다. 모델 G-22H6F2는 그래핀에서, 연결된 2개의 6원 고리를 제거하고, 제거된 6원 고리와 결합된 탄소를 수소 또는 플루오린으로 종단한 구조를 갖는다.

[0141] 실리콘을 갖는 입자와, 구멍을 갖는 그래핀 화합물의 조합에 대하여 안정화 에너지를 산출하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0142] [표 3]

[0143]

[eV]

S_OH	G-22H8	1.94
	G-22H6F2	2.05
S_H	G-22H8	1.33
	G-22H6F2	1.35

[0144] 표 3에 나타낸 바와 같이, 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)은 안정화 에너지가 높고, 구멍을 갖는 그래핀 화합물과의 상호 작용이 큰 것이 시사되었다.

[0145] 도 7의 (A)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 모델 G-22H8을 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 도 7의 (B)는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 모델 G-22H8이 접근하는 영역을 포함한 확대도이다. 도 7의 (B)에 파선으로 나타낸 바와 같이, 그래핀이 갖는 수소 원자와, 실리콘 표면의 하이드록시기 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다.

[0146] 도 8의 (A)에는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 모델 G-22H6F2를 접근시킨 경우의 상태를 나타내었다. 도 8의 (B)는 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 모델 G-22H6F2가 접근하는 영역을 포함한 확대도이다. 도 8의 (B)에 파선으로 나타낸 바와 같이, 그래핀이 갖는 수소 원자와, 실리콘 표면의 하이드록시기가 갖는 산소 사이에 수소 결합이 형성되는 것이 시사되었다. 또한, 그래핀이 갖는 플루오린 원자와, 실리콘 표면의 하이드록시기가 갖는 수소 사이에 수소 결합이 형성되는 것도 시사되었다.

[0147] 그래핀 화합물이 수소에 더하여 플루오린을 가짐으로써, 하이드록시기의 산소 원자와 그래핀 화합물의 수소 원자 사이의 수소 결합에 더하여, 하이드록시기의 수소 원자와 그래핀 화합물의 플루오린 원자 사이의 수소 결합도 형성되고, 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물 사이의 상호 작용이 더 강해지고, 안정화 에너지도 더 높아지는 것이 시사되었다.

[0148] 한편으로, 표 2에 나타낸 바와 같이, 2종류의 구멍을 갖는 그래핀 화합물과의 안정화 에너지는, 하이드록시기로 종단된 실리콘(모델 S_OH)과 비교하여 수소로 종단된 실리콘(모델 S_H)에서 더 작았다.

[0149] 실리콘 표면이 하이드록시기로 종단되고 그래핀 화합물이 수소 또는 플루오린으로 종단된 구멍을 가짐으로써, 수소 결합이 형성되어 안정화 에너지가 높아지는 것으로 생각된다.

[0150] 다음으로, 실리콘을 갖는 입자가 산화 실리콘인 경우에 대하여, 그래핀 화합물과의 상호 작용을 계산하였다. 산화 실리콘의 모델(이하, 모델 S_Ox)로서 실리콘 원자 20개, 수소 원자 28개, 산소 원자 54개로 이루어지는 구조를 사용하였다. 말단의 댕글링 본드를 하이드록시기로 종단하였다.

[0151] 안정화 에너지를 산출한 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 도 9의 (A)에는 산화 실리콘과, 하이드록시기로 종단된 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-3)이 최적화된 상태를, 도 9의 (B)에는 산화 실리콘과, 플루오린으로 종단된 탄소를 갖는 그래핀(모델 G-5)이 최적화된 상태를 각각 나타내었다. 하이드록시기로 종단된 산화 실리콘에서도 그래핀 화합물이 관능기 또는 구멍을 가짐으로써 결합이 강해지는 것이 시사되었다.

[0152] [표 4]

[eV]

S_Ox	G-1	1.71
	G-2 (-O-)	2.04
	G-3 (-OH)	2.14
	G-4 (-H)	1.75
	G-5 (-F)	2.15
	G-22H8	1.88
	G-22H6F2	1.97

[0153]

[0154] <전극의 제작 방법>

[0155] 도 10은 본 발명의 일 형태에서의 전극의 제작 방법의 일례를 나타낸 흐름도이다.

[0156] 우선, 단계 S71에서, 실리콘을 갖는 입자를 준비한다. 실리콘을 갖는 입자로서는, 예를 들어 상기 입자(582)로서 설명한 입자를 사용할 수 있다.

[0157] 단계 S72에서, 용매를 준비한다. 용매로서, 예를 들어 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸폼아마이드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 및 다이메틸설폭사이드(DMSO) 중 어느 1종류 또는 2종류 이상의 혼합액을 사용할 수 있다.

[0158] 다음으로, 단계 S73에서, 단계 S71에서 준비한 실리콘을 갖는 입자와 단계 S72에서 준비한 용매를 혼합하고, 단계 S74에서 혼합물을 회수하고, 단계 S75에서 혼합물(E-1)을 얻는다. 혼합에는 혼련기 등을 사용할 수 있다. 혼련기로서, 예를 들어 자전 공전 믹서 등을 사용할 수 있다.

[0159] 다음으로, 단계 S80에서 그래핀 화합물을 준비한다.

[0160] 다음으로, 단계 S81에서, 혼합물(E-1)과 단계 S80에서 준비한 그래핀 화합물을 혼합하고, 단계 S82에서 혼합물을 회수한다. 회수된 혼합물은 점도가 높은 상태인 것이 바람직하다. 혼합물의 점도가 높으면, 다음 단계 S83에서 반죽(고점도에서의 혼련)을 수행할 수 있다.

[0161] 다음으로, 단계 S83에서 반죽을 수행한다. 반죽은 예를 들어 스패출러 등을 사용하여 수행할 수 있다. 반죽을 수행함으로써, 실리콘을 갖는 입자와 그래핀 화합물이 충분히 혼합되고 그래핀 화합물의 분산성이 우수한 혼합물을 형성할 수 있다.

[0162] 다음으로, 단계 S84에서 반죽을 수행한 혼합물을 혼합한다. 혼합에는 예를 들어 혼련기 등을 사용할 수 있다. 혼합한 혼합물을 단계 S85에서 회수한다.

[0163] 단계 S85에서 회수된 혼합물에 대하여 단계 S83 내지 단계 S85의 공정을 n번 반복하는 것이 바람직하다. n은 예를 들어 2 이상 10 이하의 자연수이다. 또한, 단계 S83의 공정에서 혼합물이 건조된 상태인 경우에는 용매를 추가하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어 n번의 반복 중에 단계 S83에서 용매를 추가하는 경우와 추가하지 않는 경우가 있어도 좋다. 그러나, 용매를 지나치게 추가하면, 점도가 저하되어, 반죽에 의한 효과가 저하된다.

[0164] 단계 S83 내지 단계 S85를 n번 반복한 후, 혼합물(E-2)을 얻는다(단계 S86).

[0165] 다음으로, 단계 S87에서 바인더를 준비한다. 바인더로서는, 상술한 재료를 사용할 수 있고, 특히 폴리이미드를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 단계 S87에서는 바인더로서 사용하는 재료의 전구체를 준비하는 경우가 있다. 예를 들어 폴리이미드의 전구체를 준비한다.

[0166] 다음으로, 단계 S88에서, 혼합물(E-2)과 단계 S87에서 준비한 바인더를 혼합한다. 다음으로, 단계 S89에서 점도를 조정한다. 구체적으로는, 예를 들어 단계 S72에서 준비한 용매와 같은 종류의 용매를 준비하고, 단계 S88에서 얻어진 혼합물에 첨가한다. 점도를 조정함으로써, 예를 들어 단계 S97에서 얻어지는 전극의 두께, 밀도 등을 조정할 수 있는 경우가 있다.

[0167] 다음으로, 단계 S89에서 점도를 조정한 혼합물을 단계 S90에서 혼합하고, 단계 S91에서 회수하고, 혼합물(E-3)을 얻는다(단계 S92). 단계 S92에서 얻어지는 혼합물(E-3)은 예를 들어 슬러리라고 불린다.

[0168] 다음으로, 단계 S93에서 집전체를 준비한다.

[0169] 다음으로, 단계 S94에서, 단계 S93에서 준비한 집전체 위에 혼합물(E-3)을 코팅한다. 코팅에는, 슬롯 다이 방식, 그라비어법, 블레이드법, 및 이들을 조합한 방식 등을 사용할 수 있다. 또한, 코팅에는 연속 코터(continuous coater) 등을 사용하여도 좋다.

[0170] 다음으로, 단계 S95에서 제 1 가열을 수행한다. 제 1 가열에 의하여 용매가 휘발된다. 제 1 가열은 50℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 60℃ 이상 150℃ 이하의 온도 범위에서 수행되는 것이 좋다.

[0171] 예를 들어 30℃ 이상 70℃ 이하에서, 대기 분위기하에서 10분 이상 핫 플레이트를 사용하여 가열 처리를 수행한 후에, 예를 들어 실온 이상 100℃ 이하에서, 1시간 이상 10시간 이하 감압 환경하에서 가열 처리를 수행하는 것이 좋다.

[0172] 또는, 건조로(乾燥爐) 등을 사용하여 가열 처리를 수행하여도 좋다. 건조로를 사용하는 경우에는 예를 들어 30℃ 이상 120℃ 이하의 온도에서 30초 이상 2시간 이하 가열 처리를 수행하는 것이 좋다.

[0173] 또는, 온도를 단계적으로 상승시켜도 좋다. 예를 들어 60℃ 이하에서 10분 이하의 가열 처리를 수행한 후에 65℃ 이상의 온도에서 1분 이상의 가열 처리를 더 수행하여도 좋다.

[0174] 다음으로, 단계 S96에서 제 2 가열을 수행한다. 바인더로서 폴리이미드를 사용하는 경우에는, 제 2 가열에 의하여 폴리이미드의 고리화 부가 반응이 일어나는 것이 바람직하다. 또한, 제 2 가열에 의하여 폴리이미드의 탈수 반응이 일어나는 경우가 있다. 또는, 제 1 가열에 의하여 폴리이미드의 탈수 반응이 일어나는 경우가 있다. 또한, 제 1 가열에서, 폴리이미드의 고리화 반응이 일어나도 좋다. 또한, 제 2 가열에서, 그래핀 화합물의 환원 반응이 일어나는 것이 바람직하다.

[0175] 단계 S97에서 집전체 위에 활물질층이 제공된 전극을 얻는다.

[0176] 이러한 식으로 형성된 활물질층의 두께는, 예를 들어 바람직하게는 5μm 이상 300μm 이하인 것이 좋고, 더 바람직하게는 10μm 이상 150μm 이하인 것이 좋다. 또한, 활물질층의 활물질 담지량은, 예를 들어 바람직하게는 $2mg/cm^2$ 이상 $50mg/cm^2$ 이하인 것이 좋다.

[0177] 활물질층은 집전체의 양면에 형성되어도 좋고, 한쪽 면에만 형성되어도 좋다. 또는, 부분적으로 양면에 활물질층이 형성되어 있는 영역을 가져도 좋다.

[0178] 활물질층으로부터 용매를 휘발시킨 후, 롤 프레스법 또는 평판 프레스법 등의 압축 방법에 의하여 프레스를 수행하여도 좋다. 프레스를 수행할 때 열을 가하여도 좋다.

[0179] <양극 활물질의 일례>

[0180] 양극 활물질로서는, 예를 들어 층상 암염형 결정 구조 또는 스피넬형 결정 구조를 갖는 복합 산화물 등이 있다. 또한, 양극 활물질로서, 예를 들어 올리빈형 결정 구조를 갖는 화합물이 있다. 양극 활물질로서는, 예를 들어 $LiFePO_4$, $LiFeO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, V_2O_5, Cr_2O_5, MnO_2 등의 화합물이 있다.

[0181] 또한, 양극 활물질로서 $LiMn_2O_4$ 등, 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 갖는 리튬 함유 재료에 니켈산 리튬($LiNiO_2$ 또는 $LiNi_{1-x}M_xO_2(0<x<1)$(M=Co, Al 등))을 혼합시키는 것이 바람직하다. 이 구성으로 함으로써, 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0182] 또한, 양극 활물질로서, 조성식 $Li_aMn_bM_cO_d$로 나타낼 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M으로서는 리튬, 망가니즈 이외에서 선택된 금속 원소, 실리콘, 또는 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈을 사용하는 것이 더 바람직하다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에 $0<a/(b+c)<2$, $c>0$ 및 $0.26\leq(b+c)/d<0.5$를 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 및 인 등의 조성은 예를 들어 ICP-MS(유도 결합 플라스마 질량 분석계)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 산소의 조성은 예를 들어 EDX(에너지 분산형 X선 분석법)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, ICP-MS 분석과 병용하여 융해 가스 분석(fusion gas analysis), XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 가수(valence) 평가를 사용함으로써 측정될 수 있다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물이란 적어도 리튬과 망가니즈를 포함하는 산화물을 말하고, 크로뮴, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 마그네슘, 몰리브데넘, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 및

인 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원소가 포함되어도 좋다.

[0183] [양극 활물질의 구조]

[0184] 코발트산 리튬($LiCoO_2$) 등, 층상 암염형 결정 구조를 갖는 재료는 방전 용량이 높아, 이차 전지의 양극 활물질로서 우수한 것이 알려져 있다. 층상 암염형 결정 구조를 갖는 재료로서 예를 들어 $LiMO_2$로 나타내어지는 복합 산화물이 있다. 금속 M은 금속 Me1을 포함한다. 금속 Me1은 코발트를 포함하는 1종류 이상의 금속이다. 또한, 금속 M은 금속 Me1에 더하여 금속 X를 더 포함할 수 있다. 금속 X는 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 란타넘, 바륨, 구리, 포타슘, 소듐, 아연 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이다.

[0185] 전이 금속 화합물에서의 얀-텔러 효과(Jahn-Teller effect)는 전이 금속의 d궤도의 전자수에 따라, 그 효과의 크기가 다른 것이 알려져 있다.

[0186] 니켈을 갖는 화합물에서는 얀-텔러 효과로 인하여 변형이 발생하기 쉬운 경우가 있다. 따라서, $LiNiO_2$에서 심도가 깊은 충방전, 예를 들어 높은 충전 전압으로 충방전을 수행한 경우, 변형에 기인하여 결정 구조가 붕괴될 우려가 있다. $LiCoO_2$에서는 얀-텔러 효과의 영향이 작은 것이 시사되기 때문에, 심도가 깊은 충방전에서 결정 구조가 붕괴되기 어렵고 충방전 사이클이 더 우수한 경우가 있어 바람직하다.

[0187] 도 11 및 도 12를 사용하여 양극 활물질에 대하여 설명한다.

[0188] 본 발명의 일 형태에서 제작되는 양극 활물질은, 심도가 깊은 충방전의 반복에서 CoO_2층의 어긋남을 작게 할 수 있다. 또한, 체적의 변화를 작게 할 수 있다. 따라서, 상기 화합물은 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 충전 심도가 깊은 상태에서 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다. 따라서, 상기 화합물은 충전 심도가 깊은 상태를 유지한 경우에 단락이 발생하기 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.

[0189] 상기 화합물에서는 충분히 방전된 상태와, 충전 심도가 높은 상태에서의, 결정 구조의 변화 및 동수의 전이 금속 원자당으로 비교한 경우의 체적의 차이가 작다.

[0190] 양극 활물질은 층상 암염형 구조로 나타내어지는 것이 바람직하고, 상기 영역은 공간 R-3m으로 나타내어진다. 양극 활물질은 리튬, 금속 Me1, 산소, 및 금속 X를 갖는 영역이다. 양극 활물질의 충방전 전후의 결정 구조의 일례를 도 11에 나타내었다. 또한, 양극 활물질의 표층부는 이하의 도 11 등에서 설명하는, 층상 암염형 구조로 나타내어지는 영역에 더하여, 또는 그 영역 대신에 타이타늄, 마그네슘, 및 산소를 갖고 층상 암염형 구조와 상이한 구조로 나타내어지는 결정을 가져도 좋다. 예를 들어 타이타늄, 마그네슘, 및 산소를 갖고, 스피넬 구조로 나타내어지는 결정을 가져도 좋다.

[0191] 도 11의 충전 심도 0(방전 상태)의 결정 구조는 도 12와 같은 R-3m(O3)이다. 한편으로, 도 11에 나타낸 양극 활물질은 충분히 충전된 충전 심도의 경우, H1-3형 결정 구조와 상이한 구조의 결정을 갖는다. 본 구조는 공간군 R-3m이고, 스피넬형 결정 구조가 아니지만 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는다. 또한, 본 구조의 CoO_2층의 대칭성은 O3형과 같다. 따라서, 본 구조를 본 명세서 등에서는 O3'형 결정 구조 또는 의사 스피넬형 결정 구조라고 부른다. 또한, 도 11에 나타낸 O3'형 결정 구조의 도면에서는 모두 리튬 자리에 약 20%의 확률로 리튬이 존재할 수 있는 것으로 가정하였지만, 이에 한정되지 않는다. 특정의 일부의 리튬 자리에만 존재하여도 좋다. 또한, O3형 결정 구조 및 O3'형 결정 구조는 모두, CoO_2층들 사이, 즉 리튬 자리에 마그네슘이 희박하게 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 산소 자리에 랜덤하며 희박하게 플루오린 등의 할로젠이 존재하여도 좋다.

[0192] 또한, O3'형 결정 구조에서 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있고, 이 경우에도 이온의 배열이 스피넬형과 유사한 대칭성을 갖는다.

[0193] 또한, O3'형 결정 구조는 층간에 Li을 랜덤으로 갖지만 $CdCl_2$형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 $CdCl_2$형과 유사한 결정 구조는 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때($Li_{0.06}NiO_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 갖지 않는 것이 알려져 있다.

[0194] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 갖는다. O3'형

결정도 음이온이 입방 최조밀 쌓임 구조를 갖는 것으로 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만, 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 갖는 암염형 결정의 공간군)과는 상이하기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수(Miller index)는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과, 암염형 결정 사이에서 상이하다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, O3'형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 상태를, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.

[0195] 도 11에 나타낸 양극 활물질에서는 높은 충전 전압으로 충전하고 많은 리튬이 이탈되었을 때의 결정 구조의 변화가, 후술하는 비교예보다 억제되어 있다. 예를 들어 도 11에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이들 결정 구조에서는 CoO_2층의 어긋남이 거의 없다.

[0196] 더 자세하게 설명하면, 도 11에 나타낸 양극 활물질은 충전 전압이 높은 경우에도 구조의 안정성이 높다. 예를 들어 도 12에서는 H1-3형 결정 구조가 되는 충전 전압, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.6V 정도의 전압인 경우에는 H1-3형 결정 구조가 되지만, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 상기 4.6V 정도의 충전 전압에서도 R-3m(O3)의 결정 구조를 유지할 수 있다. 또한, 높은 충전 전압, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.65V 내지 4.7V 정도의 전압에서도 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 충전 전압을 4.7V보다 높이면 마침내 H1-3형 결정이 관측되는 경우가 있다. 또한, 충전 전압이 더 낮은 경우에도(예를 들어 충전 전압이 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.5V 이상 4.6V 미만인 경우에도), 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 경우가 있다. 또한, 이차 전지에서, 예를 들어 음극 활물질로서 흑연을 사용하는 경우에는, 상기보다 흑연의 전위만큼 이차 전지의 전압이 저하된다. 흑연의 전위는 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 0.05V 내지 0.2V 정도이다. 그러므로, 예를 들어 음극 활물질에 흑연을 사용한 이차 전지의 전압이 4.3V 이상 4.5V 이하인 경우에도 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 R-3m(O3)의 결정 구조를 유지할 수 있고, 충전 전압을 더 높인 영역, 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.5V를 초과하여 4.6V 이하인 경우에도 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다. 또는, 충전 전압이 더 낮은 경우, 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.2V 이상 4.3V 미만인 경우에도, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 O3'형 결정 구조를 가질 수 있는 경우가 있다.

[0197] 그러므로, 도 11에 나타낸 양극 활물질에서는 고전압으로 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어렵다.

[0198] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 충전 심도 0의 O3형 결정 구조와, 충전 심도 0.8의 O3'형 결정 구조의 단위 격자당 체적의 차이는 2.5% 이하, 더 자세하게는 2.2% 이하이다.

[0199] 또한, O3'형 결정 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.5), O(0, 0, x), $0.20 \leq x \leq 0.25$의 범위 내로 나타낼 수 있다.

[0200] CoO_2층들 사이, 즉 리튬 자리에 랜덤하며 희박하게 존재하는 마그네슘은 고전압으로 충전하였을 때 CoO_2층의 어긋남을 억제하는 효과가 있다. 그러므로, CoO_2층들 간에 마그네슘이 존재하면 O3'형 결정 구조를 갖기 쉽다.

[0201] 그러나, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 양이온 혼합(cation mixing)이 일어나 마그네슘이 코발트 자리에 들어갈 가능성이 높아진다. 코발트 자리에 존재하는 마그네슘은 고전압으로 충전하면 R-3m의 구조를 유지하는 효과가 작아지는 경우가 있다. 또한, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 코발트가 환원되어 2가가 되거나, 리튬이 증발된다는 등의 악영향도 우려된다.

[0202] 그러므로, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 플루오린 화합물 등의 할로젠 화합물을 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 할로젠 화합물을 첨가함으로써 코발트산 리튬의 융점 강하가 일어난다. 융점 강하가 일어나면, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키는 것이 용이해진다. 또한, 플루오린 화합물이 존재하면, 전해질이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다.

[0203] 또한, 마그네슘 농도를 원하는 값 이상으로 높게 하면, 결정 구조의 안정화에 대한 효과가 작아지는 경우가 있다. 마그네슘이 리튬 자리뿐만 아니라, 코발트 자리에도 들어가게 되기 때문이라고 생각된다. 본 발명의 일 형태에 의하여 형성된 양극 활물질에 포함되는 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하인 것이 바람직하고, 0.01배보다 크고 0.04배 미만인 것이 더 바람직하고, 0.02배 정도인 것이 더욱 바람직하다. 여기서 나타내는 마그네슘 농도는, 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석

하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0204] 양극 활물질이 갖는 니켈의 원자수는 코발트의 원자수의 7.5% 이하인 것이 바람직하고, 0.05% 이상 4% 이하인 것이 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하인 것이 더 바람직하다. 여기서 나타내는 니켈의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0205] <입경>

[0206] 양극 활물질은 입경이 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려워지거나, 집전체에 코팅된 경우에 활물질층의 표면이 지나치게 거칠어지는 등의 문제가 있다. 한편으로, 지나치게 작으면 집전체에 코팅하였을 때 활물질층을 담지(擔持)하기 어려워지거나, 전해질과의 반응이 과잉으로 진행되는 등의 문제도 생긴다. 그러므로, 평균 입경(D50: 중위 직경이라고도 함)이 1㎛ 이상 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 2㎛ 이상 40㎛ 이하인 것이 더 바람직하고, 5㎛ 이상 30㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0207] <분석 방법>

[0208] 어떤 양극 활물질이, 고전압으로 충전되었을 때 O3'형 결정 구조를 갖는지 여부는 고전압으로 충전된 양극을 XRD, 전자 회절, 중성자 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 핵자기 공명(NMR) 등을 사용하여 해석함으로써 판단할 수 있다. 특히, XRD는 양극 활물질이 갖는 코발트 등의 전이 금속의 대칭성을 고분해능으로 분석할 수 있거나, 결정성의 정도 및 결정 배향성을 비교할 수 있거나, 격자의 주기성 변형 및 결정자 크기의 해석이 가능하거나, 이차 전지를 해체하여 얻은 양극을 그대로 측정하여도 충분한 정확도를 얻을 수 있다는 등의 점에서 바람직하다.

[0209] 양극 활물질은 상술한 바와 같이 고전압으로 충전한 상태와 방전 상태 사이에서 결정 구조의 변화가 적은 것이 특징이다. 고전압으로 충전한 상태에서 방전 상태와의 변화가 큰 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 재료는, 고전압으로의 충방전에 견딜 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 그리고, 불순물 원소를 첨가하는 것만으로는 목적하는 결정 구조를 갖지 않는 경우가 있다는 점에 주의하여야 한다. 예를 들어 마그네슘 및 플루오린을 갖는 코발트산 리튬이라는 점이 공통되어도 고전압으로 충전한 상태에서 O3'형 결정 구조가 60wt% 이상을 차지하는 경우와, H1-3형 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 경우가 있다. 또한, 소정의 전압에서는 O3'형 결정 구조가 거의 100wt%가 되고, 상기 소정의 전압을 더 높이면 H1-3형 결정 구조가 발생하는 경우도 있다. 그러므로, 양극 활물질의 결정 구조는 XRD 등에 의하여 분석되는 것이 바람직하다. XRD 등의 측정과 조합하여 사용함으로써 더 자세하게 분석할 수 있다.

[0210] 다만, 고전압으로 충전한 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질은 대기에 노출되면 결정 구조의 변화를 일으키는 경우가 있다. 예를 들어 O3'형 결정 구조에서 H1-3형 결정 구조로 변화되는 경우가 있다. 그러므로, 샘플은 모두 아르곤을 포함하는 분위기 등의 불활성 분위기에서 취급하는 것이 바람직하다.

[0211] 도 12에 나타낸 양극 활물질은 금속 X가 첨가되지 않는 코발트산 리튬($LiCoO_2$)이다. 도 12에 나타낸 코발트산 리튬은 충전 심도에 따라 결정 구조가 변화된다.

[0212] 도 12에 나타낸 바와 같이, 충전 심도가 0(방전 상태)인 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는 영역을 갖고, 단위 격자 내에 CoO_2층이 3층 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 O3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, CoO_2층이란 코발트에 산소가 6배위한 팔면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에서 연속한 구조를 말한다.

[0213] 또한, 충전 심도가 1일 때는 공간군 P-3m1의 결정 구조를 갖고, 단위 격자 내에 CoO_2층이 1층 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 O1형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다.

[0214] 또한, 충전 심도가 0.8 정도일 때의 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는다. 이 구조는, P-3m1(O1)과 같은 CoO_2 구조와 R-3m(O3)과 같은 $LiCoO_2$ 구조가 번갈아 적층된 구조라고도 할 수 있다. 그러므로, 이 결정 구조를 H1-3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, 실제로는 H1-3형 결정 구조는 단위 격자당 코발트 원자의 수가 다른 구조의 2배이다. 그러나, 도 12를 비롯하여 본 명세서에서는 다른 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여, H1-3형 결정 구조의 c축을 단위 격자의 1/2로 한 도면으로 나타내었다.

[0215] H1-3형 결정 구조는 일례로서, 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.42150±0.00016), O_1(0, 0, 0.27671±0.00045), O_2(0, 0, 0.11535±0.00045)로 나타낼 수 있다. O_1 및 O_2는 각각 산소 원자이다. 이와 같

이, H1-3형 결정 구조는 하나의 코발트 및 2개의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 한편으로, 본 발명의 일 형태의 O3'형 결정 구조는 하나의 코발트 및 하나의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어지는 것이 바람직하다. 이는 O3'형 결정 구조와 H1-3형 구조 사이에서 코발트와 산소의 대칭성이 상이하고, O3 구조에서의 변화가 H1-3형 구조보다 O3'형 결정 구조에서 더 작은 것을 시사한다. 양극 활물질이 갖는 결정 구조를 어느 단위 격자를 사용하여 나타내는 것이 더 바람직한지의 선택은 예를 들어 XRD의 리트벨트 해석에서 GOF(good of fitness)의 값이 더 작아지도록 선택하는 것이 좋다.

[0216] 리튬 금속의 산화 환원 전위를 기준으로 충전 전압이 4.6V 이상이 될 정도로 높은 전압으로의 충전, 또는 충전 심도가 0.76 이상이 될 정도로 깊은 심도의 충전과 방전을 반복하면, 코발트산 리튬은 H1-3형 결정 구조와 방전 상태의 R-3m(O3) 구조 사이에서 결정 구조의 변화(즉 비평형(非平衡)적인 상(相)변화)를 반복하게 된다.

[0217] 그러나, 이 2개의 결정 구조에서는 CoO_2층의 위치의 어긋남이 크다. 도 12에서 점선 및 화살표로 나타낸 바와 같이, H1-3형 결정 구조에서는 CoO_2층이 R-3m(O3)에서 크게 벗어나 있다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 미칠 수 있다.

[0218] 게다가 체적의 차이도 크다. 동수의 코발트 원자당으로 비교하였을 때, H1-3형 결정 구조와 방전 상태의 O3형 결정 구조의 체적의 차이는 3.0% 이상이다.

[0219] 또한, H1-3형 결정 구조가 갖는, P-3m1(O1) 등 CoO_2층이 연속한 구조는 불안정한 가능성이 높다.

[0220] 그러므로, 고전압으로의 충방전을 반복하면 코발트산 리튬의 결정 구조는 붕괴된다. 결정 구조의 붕괴가 사이클 특성의 악화를 일으킨다. 이는, 결정 구조가 붕괴됨으로써 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리가 감소하고, 또한, 리튬의 삽입·이탈이 어려워지기 때문이라고 생각된다.

[0221] <전해질>

[0222] 이차 전지에 액상의 전해질층을 사용하는 경우, 예를 들어 전해질로서 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설폴레인, 설톤 등 중 1종류 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0223] 또한, 전해질의 용매로서 난연성 및 난휘발성인 이온 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 이차 전지의 내부 영역 단락 및 과충전 등으로 인하여 내부 영역 온도가 상승되는 경우에도, 이차 전지의 파열 및 발화 등을 방지할 수 있다. 이온 액체는 양이온과 음이온으로 이루어지며 유기 양이온과 음이온을 포함한다. 유기 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 그리고 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 음이온으로서, 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온, 퍼플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0224] 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 예를 들어 소듐 이온 및 포타슘 이온 등의 알칼리 금속 이온, 그리고 칼슘 이온, 스트론튬 이온, 바륨 이온, 베릴륨 이온, 및 마그네슘 이온 등의 알칼리 토금속 이온 중에서 선택되는 하나 이상을 캐리어 이온으로서 갖는다.

[0225] 캐리어 이온으로서 리튬 이온을 사용하는 경우에는, 예를 들어 전해질은 리튬염을 포함한다. 리튬염으로서 예를 들어 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 등을 사용할 수 있다.

[0226] 또한, 전해질은 플루오린을 포함하는 것이 바람직하다. 플루오린을 포함하는 전해질로서 예를 들어 플루오린화 환상 카보네이트의 1종류 또는 2종류 이상과, 리튬 이온을 갖는 전해질을 사용할 수 있다. 플루오린화 환상 카보네이트는 불연성을 향상시켜, 리튬 이온 이차 전지의 안전성을 높일 수 있다.

[0227] 플루오린화 환상 카보네이트로서, 플루오린화 에틸렌카보네이트, 예를 들어 모노플루오로에틸렌카보네이트(탄산

플루오로에틸렌, FEC, F1EC), 다이플루오로에틸렌카보네이트(DFEC, F2EC), 트라이플루오로에틸렌카보네이트(F3EC), 테트라플루오로에틸렌카보네이트(F4EC) 등을 사용할 수 있다. 또한, DFEC에는 시스-4,5, 트랜스-4,5 등의 이성질체가 있다. 전해질로서, 플루오린화 환상 카보네이트를 1종류 또는 2종류 이상 사용하여 리튬 이온을 용매화시키고, 충방전 시에 전극이 포함하는 전해질 내에서 수송시키는 것이 저온에서 동작시키는 데 중요하다. 플루오린화 환상 카보네이트를 소량의 첨가제로서 사용하는 것이 아니라 충방전 시의 리튬 이온의 수송에 기여시키면 저온에서의 동작이 가능해진다. 이차 전지 내에서 리튬 이온은 몇 개 이상 수십개 정도의 덩어리가 되어 이동한다.

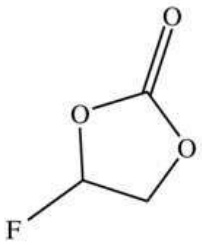
[0228] 플루오린화 환상 카보네이트를 전해질에 사용함으로써, 전극이 포함하는 전래질 내에서 용매화된 리튬 이온이 활물질 입자에 들어갈 때 필요한 탈용매화 에너지를 작게 한다. 이 탈용매화 에너지를 작게 할 수 있으면, 저온 범위에서도 리튬 이온이 활물질 입자로 삽입되기 쉬워지거나, 또는 이탈되기 쉬워진다. 또한, 리튬 이온은 용매화된 상태를 유지한 채 이동하는 경우도 있지만, 배위하는 용매 분자가 바뀌게 되는 호핑 현상(hopping phenomenon)이 발생될 경우도 있다. 리튬 이온이 탈용매화되기 쉬워지면, 호핑 현상에 의한 이동이 쉬워져, 리튬 이온의 이동이 쉬워지는 경우가 있다. 이차 전지의 충방전에서의 전해질의 분해 생성물이 활물질의 표면에 달라붙음으로써 이차 전지의 열화가 발생될 우려가 있다. 그러나, 전해질이 플루오린을 갖는 경우에는 전해질이 끈적거리지 않고, 전해질의 분해 생성물은 활물질의 표면에 부착되기 어려워진다. 그러므로, 이차 전지의 열화를 억제할 수 있다.

[0229] 전해질에서 용매화된 복수의 리튬 이온이 클러스터를 형성하고, 음극 내, 양극과 음극 사이, 양극 내 등을 이동하는 경우가 있다.

[0230] 플루오린화 고리상 카보네이트의 일례를 이하에 나타낸다.

[0231] 모노플루오로에틸렌카보네이트(FEC)는 하기 식(1)으로 나타내어진다.

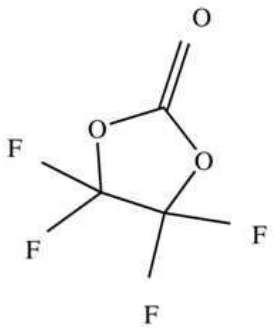
[0232] [화학식 1]



[0233] 식(1)

[0234] 테트라플루오로에틸렌카보네이트(F4EC)는 하기 식(2)으로 나타내어진다.

[0235] [화학식 2]



[0236] 식(2)

[0237] 다이플루오로에틸렌카보네이트(DFEC)는 하기 식(3)으로 나타내어진다.

[0238] [화학식 3]



[0239] 식(3)

[0240] 본 명세서에서 전해질은 고체, 액체, 또는 반고체의 재료 등을 포함하는 총칭이다.

[0241] 이차 전지 내에 존재하는 계면, 예를 들어 활물질과 전해질의 계면에서는 열화가 발생되기 쉽다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지에서는 플루오린을 갖는 전해질을 가짐으로써, 활물질과 전해질의 계면에서 발생될 수 있는 열화, 대표적으로는 전해질의 변질 또는 전해질의 고점도화를 방지할 수 있다. 또한, 플루오린을 갖는 전해질에 대하여 바인더 또는 그래핀 화합물 등을 달라붙게 하거나, 또는 유지시키는 구성으로 하여도 좋다. 또는, 플루오린을 갖는 전해질을 바인더 또는 그래핀 화합물에 유지시키는 구성으로 하여도 좋다. 상기 구성으로 함으로써 전해질의 점도를 저하시킨 상태, 바꿔 말하면 전해질의 끈적거리지 않는 상태를 유지할 수 있어 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 플루오린이 2개 결합하는 DFEC 및 4개 결합하는 F4EC는 플루오린이 하나 결합하는 FEC와 비교하여 점도가 낮고, 끈적거리지 않고, 리튬과의 배위 결합이 약해진다. 따라서, 활물질 입자에 점도가 높은 분해물이 부착되는 것을 저감할 수 있다. 활물질 입자에 점도가 높은 분해물이 부착되거나, 또는 달라붙으면 활물질 입자의 계면에서 리튬 이온이 이동하기 어려워진다. 플루오린을 갖는 전해질은 용매화함으로써 활물질(양극 활물질 또는 음극 활물질)의 표면에 부착되는 분해물의 생성을 완화한다. 또한, 플루오린을 갖는 전해질을 사용함으로써 분해물이 부착되는 것을 방지하여 덴드라이트의 발생 및 성장을 방지할 수 있다.

[0242] 또한, 플루오린을 갖는 전해질을 주성분으로서 사용하는 것도 특징 중 하나이고, 플루오린을 갖는 전해질은 5volume% 이상, 10volume% 이상, 바람직하게는 30volume% 이상 100volume% 이하로 한다.

[0243] 본 명세서에서 전해질의 주성분이란 이차 전지의 전해질 전체의 5volume% 이상을 차지하는 것을 가리킨다. 또한, 여기서 이차 전지의 전해질 전체의 5volume% 이상이란 이차 전지의 제조 시에 계량된 전해질 전체가 차지하는 비율을 가리킨다. 또한, 이차 전지를 제작한 후에 분해하는 경우에는 복수 종류의 전해질이 각각 어느 정도의 비율이었는지를 정량하는 것은 어렵지만, 어느 1종류의 유기 화합물이 전해질 전체의 5volume% 이상인지는 판정할 수 있다.

[0244] 플루오린을 갖는 전해질을 사용함으로써 폭넓은 온도 범위, 구체적으로는 -40℃ 이상 150℃ 이하에서, 바람직하게는 -40℃ 이상 85℃ 이하에서 동작 가능한 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0245] 또한, 전해질에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설톤(PS), tert-뷰틸벤젠(TBB), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가제의 농도는 예를 들어 전해질 전체에 대하여 0.1volume% 이상 5volume% 미만으로 하는 것이 좋다.

[0246] 또한, 전해질은 상기 이외에 γ-뷰티로락톤, 아세토나이트릴, 다이메톡시에테인, 테트라하이드로퓨란 등의 비양성자성 유기 용매 중 하나 또는 복수를 가져도 좋다.

[0247] 또한, 전해질이 겔화된 고분자 재료를 가짐으로써 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 겔화된 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등이 있다.

[0248] 고분자 재료로서는 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 그리고 이들을 포함하는 공중합체 등에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어 PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한, 형성되는 고분자는 다공질 형상을 가져도 좋다.

[0249] 또한, 상기 구성으로서는 액상의 전해질을 사용하는 이차 전지의 예를 나타내었지만 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 반고체 전지 및 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[0250] 본 명세서 등에서 액상의 전해질을 사용하는 이차 전지의 경우도, 반고체 전지의 경우도 양극과 음극 사이에 배

치되는 층을 전해질층이라고 부르기로 한다. 반고체 전지의 전해질층은 성막으로 형성되는 층이라고 할 수 있고, 액상의 전해질층과 구별할 수 있다.

[0251] 또한, 본 명세서 등에서 반고체 전지란 전해질층, 양극, 음극 중 적어도 하나에 반고체 재료를 갖는 전지를 가리킨다. 여기서 반고체란, 고체 재료의 비율이 50%인 것을 의미하는 것이 아니다. 반고체란, 체적 변화가 작다는 고체의 성질을 가지면서도, 유연성을 갖는 등 액체에 가까운 성질도 일부 갖는 것을 의미한다. 이들 성질을 충족시키는 것이면, 단일의 재료이어도 좋고 복수의 재료이어도 좋다. 예를 들어 액체의 재료를 다공질의 고체 재료에 침윤시킨 것이어도 좋다.

[0252] 또한, 본 명세서 등에서, 폴리머 전해질 이차 전지란 양극과 음극 사이의 전해질층에 폴리머를 갖는 이차 전지를 가리킨다. 폴리머 전해질 이차 전지는 드라이(또는 진성) 폴리머 전해질 전지 및 폴리머겔 전해질 전지를 포함한다. 또한, 폴리머 전해질 이차 전지를 반고체 전지라고 불러도 좋다.

[0253] 본 발명의 일 형태의 음극을 사용하여 반고체 전지를 제작한 경우, 반고체 전지는 충방전 용량이 큰 이차 전지가 된다. 또한, 충방전 전압이 높은 반고체 전지로 할 수 있다. 혹은, 안전성 또는 신뢰성이 높은 반고체 전지를 실현할 수 있다.

[0254] 여기서 반고체 전지를 제작하는 예를 도 13을 사용하여 나타낸다.

[0255] 도 13은 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 단면 모식도이다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 음극(570a) 및 양극(570b)을 갖는다. 음극(570a)은 음극 집전체(571a) 및 음극 집전체(571a)와 접촉하여 형성된 음극 활물질층(572a)을 적어도 포함하고, 양극(570b)은 양극 집전체(571b) 및 양극 집전체(571b)와 접촉하여 형성된 양극 활물질층(572b)을 적어도 포함한다. 또한, 이차 전지는 음극(570a)과 양극(570b) 사이에 전해질(576)을 갖는다.

[0256] 전해질(576)은 리튬 이온 도전성 폴리머와 리튬염을 갖는다.

[0257] 본 명세서 등에서 리튬 이온 도전성 폴리머란 리튬 등의 양이온의 도전성을 갖는 폴리머이다. 더 구체적으로는, 양이온을 배위할 수 있는 극성기를 갖는 고분자 화합물이다. 극성기로서는 에터기, 에스터기, 나이트릴기, 카보닐기, 실록산 등을 갖는 것이 바람직하다.

[0258] 리튬 이온 도전성 폴리머로서는 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 주사슬로서는 폴리에틸렌옥사이드를 갖는 유도체, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리아크릴산 에스터, 폴리메타크릴산 에스터, 폴리실록산, 폴리포스파젠 등을 사용할 수 있다.

[0259] 리튬 이온 도전성 폴리머는 분기되어도 좋고, 가교되어도 좋다. 또한, 공중합체이어도 좋다. 분자량은 예를 들어 1만 이상인 것이 바람직하고, 10만 이상인 것이 더 바람직하다.

[0260] 리튬 이온 도전성 폴리머는 폴리머쇄의 부분 운동(세그먼트 운동이라고도 함)에 의하여 상호 작용하는 극성기를 변경하면서 리튬 이온이 이동한다. 예를 들어 PEO이면, 에터쇄의 세그먼트 운동에 의하여 상호 작용하는 산소를 변경하면서 리튬 이온이 이동한다. 온도가 리튬 이온 도전성 폴리머의 융점 또는 연화점에 가깝거나 그보다 높을 때에는 결정 영역이 용해되어 비정질 영역이 증대되기 때문에, 또한, 에터쇄가 활발하게 운동하기 때문에, 이온 전도도가 높아진다. 그러므로, 리튬 이온 도전성 폴리머로서 PEO를 사용하는 경우에는 60℃ 이상에서 충방전을 수행하는 것이 바람직하다.

[0261] 섀넌의 이온 반경(Shannon et al., Acta A 32(1976) 751.)에 따르면 1가의 리튬 이온의 반경은 4배위인 경우에 0.590×10^{-10}m이고, 6배위인 경우에 0.76×10^{-10}m이고, 8배위인 경우에 0.92×10^{-10}m이다. 또한, 2가의 산소 이온의 반경은 2배위인 경우에 1.35×10^{-10}m이고, 3배위인 경우에 1.36×10^{-10}m이고, 4배위인 경우에 1.38×10^{-10}m이고, 6배위인 경우에 1.40×10^{-10}m이고, 8배위인 경우에 1.42×10^{-10}m이다. 인접한 리튬 이온 도전성 폴리머쇄가 갖는 극성기 사이의 거리는 상기와 같은 이온 반경을 유지한 상태에서 리튬 이온 및 극성기가 갖는 음이온이 안정적으로 존재할 수 있는 거리 이상인 것이 바람직하다. 또한, 리튬 이온과 극성기 사이의 상호 작용이 충분히 생기는 거리인 것이 바람직하다. 다만, 상술한 바와 같이, 세그먼트 운동이 생기기 때문에, 항상 일정한 거리를 유지할 필요는 없다. 리튬 이온이 통과할 때만 적절한 거리를 유지하는 것이 좋다.

[0262] 또한, 리튬염으로서는 예를 들어 리튬과 함께 인, 플루오린, 질소, 황, 산소, 염소, 비소, 붕소, 알루미늄, 브로민, 아이오딘 중 적어도 하나 이상을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어 $LiPF_6$, $LiN(FSO_2)_2$, 리튬비스

(플루오로설폰일)아마이드(LiFSA), $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, 리튬비스(트라이플루오로메테인설폰일)아마이드(LiTFSA), $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB) 등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0263] 특히, LiFSA를 사용하면 저온 특성이 양호해져 바람직하다. 또한, LiFSA 및 LiTFSA는 $LiPF_6$ 등과 비교하여 물과 반응하기 어렵다. 그러므로, LiFSA를 사용한 전극 및 전해질층을 제작할 때의 이슬점의 제어가 용이해진다. 예를 들어 수분을 가능한 한 배제한 아르곤 등의 불활성 분위기 및 이슬점을 제어한 건조실뿐만 아니라, 통상의 대기 분위기에서도 취급할 수 있다. 그러므로, 생산성이 향상되어 바람직하다. 또한, 에터쇄의 세그먼트 운동을 이용한 리튬 전도를 사용할 때에 LiFSA 및 LiTFSA와 같은 해리성이 높고 가소화 효과가 있는 Li염을 사용하면, 더 넓은 온도 범위에서 사용할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0264] 또한, 본 명세서 등에서 바인더란 활물질, 도전재 등을 집전체 위에 결착하기 위해서만 혼합되는 고분자 화합물을 말한다. 예를 들어 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료, 플루오린 고무, 폴리스타이렌, 폴리염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 에틸렌프로필렌다이엔폴리머 등의 재료를 말한다.

[0265] 리튬 이온 도전성 폴리머는 고분자 화합물이기 때문에, 충분히 혼합하여 활물질층에 사용함으로써 활물질 및 도전재를 집전체 위에 결착할 수 있게 된다. 그러므로, 바인더를 사용하지 않아도 전극을 제작할 수 있다. 바인더는 충방전 반응에 기여하지 않는 재료이다. 그러므로, 바인더가 적을수록 활물질, 전해질 등의 충방전에 기여하는 재료를 늘릴 수 있다. 그러므로, 방전 용량 또는 사이클 특성 등이 향상된 이차 전지로 할 수 있다.

[0266] 유기 용매가 없거나, 또는 매우 적으면 인화나 발화가 일어나기 어려운 이차 전지로 할 수 있어, 안전성이 향상되기 때문에 바람직하다. 또한, 전해질(576)이 유기 용매가 없거나, 또는 매우 적은 전해질층이면 세퍼레이터를 갖지 않아도 충분한 강도가 있고, 양극과 음극을 전기적으로 절연할 수 있다. 세퍼레이터를 사용할 필요가 없기 때문에, 생산성이 높은 이차 전지로 할 수 있다. 전해질(576)을 무기 필러를 갖는 전해질층으로 하면 강도가 더 증가되어 안전성이 더 높은 이차 전지로 할 수 있다.

[0267] 전해질(576)을, 유기 용매가 없거나, 또는 매우 적은 전해질층으로 하기 위하여 충분히 건조시키는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에서는 90℃에서 1시간 감압 건조시켰을 때의 전해질층의 중량 변화가 5% 이내인 경우에 충분히 건조시켰다고 하는 것으로 한다.

[0268] 또한, 이차 전지에 포함되는 리튬 이온 도전성 폴리머, 리튬염, 바인더, 및 첨가제 등의 재료를 동정하기 위해서는, 예를 들어 핵자기 공명(NMR)을 사용할 수 있다. 또한, 라만 분광법, 푸리에 변환 적외 분광법(FT-IR), 비행 시간형 이차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS), 가스 크로마토그래피 질량 분석법(GC/MS), 열 분해 가스 크로마토그래피 질량 분석법(Py-GC/MS), 액체 크로마토그래피 질량 분석법(LC/MS) 등의 분석 결과를 판단의 재료로 하여도 좋다. 또한, 활물질층을 용매에 현탁시켜, 활물질과 그 이외의 재료를 분리하고 나서, NMR 등의 분석에 사용하는 것이 바람직하다.

[0269] 또한, 상기 각 구성에서 음극에 고체 전해질 재료를 더 포함시켜 난연성을 향상시켜도 좋다. 고체 전해질 재료로서 산화물계 고체 전해질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0270] 산화물계 고체 전해질로서는 LiPON, Li_2O, Li_2CO_3, Li_2MoO_4, Li_3PO_4, Li_3VO_4, Li_4SiO_4, LLT($La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$), LLZ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) 등의 리튬 복합 산화물 및 산화 리튬 재료를 들 수 있다.

[0271] LLZ는 Li과, La과, Zr을 함유하는 가닛형 산화물이고, Al, Ga, 또는 Ta을 포함하는 화합물로 하여도 좋다.

[0272] 또한, 도포법 등에 의하여 형성되는 PEO(폴리에틸렌옥사이드) 등의 고분자계 고체 전해질을 사용하여도 좋다. 이러한 고분자계 고체 전해질은 바인더로서도 기능시킬 수 있기 때문에 고분자계 고체 전해질을 사용하는 경우에는 전극의 구성 요소를 줄일 수 있고, 제조 비용을 저감할 수도 있다.

[0273] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0274] (실시형태 2)

[0275] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 예에 대하여 설명한다.

[0276] <이차 전지의 구성예 1>

[0277] 이하에서는 양극, 음극, 및 전해질이 외장체에 감싸여 있는 이차 전지를 예로 들어 설명한다.

[0278] [음극]

[0279] 음극으로서 앞의 실시형태에 나타낸 음극을 사용할 수 있다.

[0280] [집전체]

[0281] 양극 집전체 및 음극 집전체로서 스테인리스, 금, 백금, 아연, 철, 구리, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들 금속의 합금 등, 도전성이 높고 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등, 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 집전체에는 시트 형상, 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 집전체는 두께가 10㎛ 이상 30㎛ 이하인 것을 사용하는 것이 좋다.

[0282] 또한, 음극 집전체에는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0283] 집전체로서 상술한 금속 원소 위에 타이타늄 화합물을 적층하여도 좋다. 타이타늄 화합물로서 예를 들어 질화 타이타늄, 산화 타이타늄, 질소의 일부가 산소로 치환된 질화 타이타늄, 산소의 일부가 질소로 치환된 산화 타이타늄, 및 산화질화 타이타늄(TiO_xN_y, $0<x<2$, $0<y<1$) 중에서 선택되는 하나를, 또는 2개 이상을 혼합 또는 적층하여 사용할 수 있다. 그 중에서도 질화 타이타늄은 도전성이 높고, 또한 산화를 억제하는 기능이 높기 때문에 특히 바람직하다. 타이타늄 화합물을 집전체의 표면에 제공함으로써 예를 들어 집전체 위에 형성되는 활물질층이 갖는 재료와 금속의 반응이 억제된다. 활물질층이 산소를 갖는 화합물을 포함하는 경우에는, 금속 원소와 산소의 산화 반응을 억제할 수 있다. 예를 들어 집전체로서 알루미늄을 사용하고, 활물질층이 후술하는 산화 그래핀을 사용하여 형성되는 경우에는 산화 그래핀이 갖는 산소와 알루미늄의 산화 반응이 우려되는 경우가 있다. 이러한 경우에 알루미늄 위에 타이타늄 화합물을 제공함으로써 집전체와 산화 그래핀의 산화 반응을 억제할 수 있다.

[0284] [양극]

[0285] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 갖는다. 양극 활물질층은 양극 활물질을 갖고, 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.

[0286] 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더로서는 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0287] [세퍼레이터]

[0288] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치한다. 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이를 비롯한 셀룰로스를 갖는 섬유, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공되고, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치되는 것이 바람직하다.

[0289] 세퍼레이터는 20nm 정도의 크기의 구멍, 바람직하게는 6.5nm 이상의 크기의 구멍, 더 바람직하게는 적어도 직경 2nm의 구멍을 갖는 다공질 재료이다. 상술한 반고체 이차 전지의 경우에는 세퍼레이터를 생략할 수도 있다.

[0290] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등으로 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.

[0291] 세라믹계 재료를 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에 고전압으로 충방전을 수행한 경우의 세퍼레이터의 열화를 억제하여 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린계 재료로 코팅하면 세퍼레이터와 전극이

밀착되기 쉬워져, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0292] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면을, 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하여도 좋다. 또한, 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접촉하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하고, 음극과 접촉하는 면을 플루오린계 재료로 코팅하여도 좋다.

[0293] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 크게 할 수 있다.

[0294] [외장체]

[0295] 이차 전지가 갖는 외장체로서는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및 수지 재료 중에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 필름 형상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 또한, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다. 또한, 필름으로서 플루오린 수지 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 플루오린 수지 필름은 산, 알칼리, 유기 용제 등에 대한 안정성이 높고, 이차 전지의 반응 등에 따른 부반응, 부식 등을 억제하여 우수한 이차 전지를 실현할 수 있다. 플루오린 수지 필름으로서 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PFA(퍼플루오로알콕시알케인: 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬바이닐에터의 공중합체), FEP(퍼플루오로에틸렌프로필렌 공중합체: 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체), ETFE(에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체: 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체) 등을 들 수 있다.

[0296] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0297] (실시형태 3)

[0298] 본 실시형태에서는 위의 실시형태에서 설명한 제작 방법에 의하여 제작된 양극 또는 음극을 갖는 이차 전지의 복수 종류의 형상의 예에 대하여 설명한다.

[0299] [코인형 이차 전지]

[0300] 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 14의 (A)는 코인형(단층 편평형)의 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 14의 (B)는 외관도이고, 도 14의 (C)는 그 단면도이다. 코인형 이차 전지는 주로 소형 전자 기기에 사용된다.

[0301] 도 14의 (A)는, 이해하기 쉽게 하기 위하여 부재의 중첩(상하 관계 및 위치 관계)을 나타낸 모식도로 하였다. 따라서, 도 14의 (A)와 (B)는 완전히 일치하는 대응도가 아니다.

[0302] 도 14의 (A)에서는 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 스페이서(322), 와셔(312)를 중첩시켰다. 이들을 음극 캔(302)과 양극 캔(301)으로 밀봉하였다. 또한, 도 14의 (A)에서 밀봉을 위한 개스킷은 도시하지 않았다. 스페이서(322), 와셔(312)는 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착할 때, 내부를 보호 또는 캔 내의 위치를 고정하기 위하여 사용되고 있다. 스페이서(322), 와셔(312)에는 스테인리스 또는 절연 재료를 사용한다.

[0303] 양극(304)은 양극 집전체(305) 위에 양극 활물질층(306)이 형성된 적층 구조이다.

[0304] 양극과 음극의 단락을 방지하기 위하여, 세퍼레이터(310)와 링 형상의 절연체(313)는 양극(304)의 측면 및 상면을 덮도록 각각 배치한다. 세퍼레이터(310)의 평면의 면적은 양극(304)의 평면의 면적보다 넓다.

[0305] 도 14의 (B)는 완성된 코인형 이차 전지의 사시도이다.

[0306] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 적층 구조에 한정되지 않고, 리튬 금속박 또는 리튬과 알루미늄의 합금박을 사용하여도 좋다.

[0307] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)은 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하는 것이 좋다.

[0308] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해질에 대하여 내식성이 있는 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 금속의 합금, 혹은 이들의 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해질에 의한 부식을 방지하기 위하여 니켈 또는 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0309] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 침지시키고, 도 14의 (C)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재(介在)하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)를 제조한다.

[0310] 이차 전지로 함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다. 또한, 음극(307)과 양극(304) 사이의 세퍼레이터(310)를 불필요하게 한 이차 전지로 할 수도 있다.

[0311] [원통형 이차 전지]

[0312] 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 15의 (A)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(616)는 도 15의 (A)에 도시된 바와 같이 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 갖고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 갖는다. 전지 캔(외장 캔)(602)은 금속 재료로 형성되고, 투수 배리어성과 가스 배리어성이 모두 우수하다. 이들 양극 캡(601)과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연되어 있다.

[0313] 도 15의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 도 15의 (B)에 도시된 원통형 이차 전지는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 갖고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 갖는다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연되어 있다.

[0314] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 끼워 권회된 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해질에 대하여 내부식성이 있는 지료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 금속의 합금, 혹은 이들의 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해질에 의한 부식을 방지하기 위하여 니켈 또는 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 의하여 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 전해질(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 전해질로서는 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.

[0315] 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체의 양면에 형성하는 것이 바람직하다.

[0316] 실시형태 1에서 얻어지는 음극을 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(616)로 할 수 있다.

[0317] 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 각각 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(613)에 저항 용접되고, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(613)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속되어 있다. 안전 밸브 기구(613)는 전지의 내압의 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨($BaTiO_3$)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0318] 도 15의 (C)는 축전 시스템(615)의 일례를 도시한 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 갖는다. 각 이차 전지의 양극은 절연체(625)로 분리된 도전체(624)와 접촉되고, 전기적으로 접속되어 있다. 도전체(624)는 배선(623)을 통하여 제어 회로(620)와 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 각 이차 전지의 음극은 배선(626)을 통하여 제어 회로(620)와 전기적으로 접속되어 있다. 제어 회로(620)로서, 충방전 등을 수행하는 충방전 제어 회로 및 과충전 또는 과방전을 방지하는 보호 회로를 적용할 수 있다. 제어 회로(620)는 예를 들어 충전의 제어, 방전의 제어, 충전 전압의 측정, 방전 전압의 측정, 충전 전류의 측정, 방전 전류의 측정, 및 전하량의 적산을 사용한 잔량의 측정 중 하나 이상을 수행하는 기능을 갖는다. 또한, 제어 회로(620)는 예를 들

어 과충전의 검출, 과방전의 검출, 충전 과전류의 검출, 및 방전 과전류의 검출 중 하나 이상을 수행하는 기능을 갖는다. 또한, 제어 회로(620)는 이들의 검출 결과에 의거하여 충전의 정지, 방전의 정지, 충전 조건의 변경, 및 방전 조건의 변경 중 하나 이상을 수행하는 기능을 갖는 것이 바람직하다.

[0319] 도 15의 (D)는 축전 시스템(615)의 일례를 도시한 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 갖고, 복수의 이차 전지(616)는 도전판(628)과 도전판(614) 사이에 끼워져 있다. 복수의 이차 전지(616)는 배선(627)에 의하여 도전판(628) 및 도전판(614)과 전기적으로 접속된다. 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후, 다시 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(616)를 갖는 축전 시스템(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0320] 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속된 후 다시 직렬로 접속되어도 좋다.

[0321] 복수의 이차 전지(616) 사이에 온도 제어 장치를 가져도 좋다. 이차 전지(616)가 과열되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 냉각시키고, 이차 전지(616)가 지나치게 냉각되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로, 축전 시스템(615)의 성능이 외부 기온의 영향을 받기 어려워진다.

[0322] 또한, 도 15의 (D)에서, 축전 시스템(615)은 제어 회로(620)와 배선(621) 및 배선(622)을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 배선(621)은 도전판(628)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 양극과 전기적으로 접속되고, 배선(622)은 도전판(614)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 음극과 전기적으로 접속된다.

[0323] [이차 전지의 다른 구조예]

[0324] 이차 전지의 구조예에 대하여 도 16 및 도 17을 사용하여 설명한다.

[0325] 도 16의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는 하우징(930)의 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 갖는다. 권회체(950)는 하우징(930)의 내부에서 전해질에 침지된다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉하고, 단자(951)는 절연재 등을 사용하기 때문에 하우징(930)과 접촉하지 않는다. 또한, 도 16의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리하여 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930)의 외부로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0326] 또한, 도 16의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 16의 (A)에 도시된 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 16의 (B)에 도시된 이차 전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 구성이고, 하우징(930a) 및 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0327] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등, 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)로 인한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한, 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a)의 내부에 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0328] 또한, 권회체(950)의 구조를 도 16의 (C)에 도시하였다. 권회체(950)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 갖는다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 개재하여 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한, 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 복수 개 더 중첩시켜도 좋다.

[0329] 또한, 도 17에 도시된 바와 같은 권회체(950a)를 갖는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 17의 (A)에 도시된 권회체(950a)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 갖는다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 갖는다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 갖는다.

[0330] 플루오린을 갖는 전해질을 음극(931)에 사용함으로써, 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0331] 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 넓은 폭을 갖고, 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)과 중첩되도록 권회되어 있다. 또한, 안전성의 관점에서, 양극 활물질층(932a)의 폭보다 음극 활물질층(931a)의 폭이 넓은 것이 바람직하다. 또한, 이러한 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높아 바람직하다.

[0332] 도 17의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이, 음극(931)과 단자(951)는 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)와 전기적으로 접속된다. 또한, 양극(932)과 단자(952)는 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자

(911b)와 전기적으로 접속된다.

[0333] 도 17의 (C)에 도시된 바와 같이, 하우징(930)에 의하여 권회체(950a) 및 전해질이 덮여, 이차 전지(913)가 된다. 하우징(930)에는 안전 밸브, 과전류 보호 소자 등을 제공하는 것이 바람직하다. 안전 밸브는 전지 파열을 방지하기 위하여, 하우징(930)의 내부가 소정의 압력이 되었을 때 개방되는 밸브이다.

[0334] 도 17의 (B)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)는 복수의 권회체(950a)를 가져도 좋다. 복수의 권회체(950a)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(913)로 할 수 있다. 도 17의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)의 다른 요소에 대해서는 도 16의 (A) 내지 (C)에 도시된 이차 전지(913)의 기재를 참작할 수 있다.

[0335] <래미네이트형 이차 전지>

[0336] 다음으로, 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여, 외관도의 일례를 도 18의 (A) 및 (B)에 도시하였다. 도 18의 (A) 및 (B)는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 갖는다.

[0337] 도 19의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시한 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 갖고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한, 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하, 탭 영역이라고 함)을 갖는다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 갖고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한, 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉 탭 영역을 갖는다. 양극 및 음극이 갖는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 19의 (A)에 도시된 예에 한정되지 않는다.

[0338] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>

[0339] 여기서 도 18의 (A)에 외관도를 도시한 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 19의 (B), (C)를 사용하여 설명한다.

[0340] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 19의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 도시하였다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용한 예를 도시하였다. 이는 음극과, 세퍼레이터와, 양극으로 이루어지는 적층체라고도 부를 수 있다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하는 것이 좋다. 마찬가지로, 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0341] 다음으로, 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.

[0342] 다음으로, 도 19의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착 등을 사용하는 것이 좋다. 이때 나중에 전해질을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 변)에 접합되지 않는 영역(이하, 도입구라고 함)을 제공한다. 외장체(509)는 투수 배리어성과 가스 배리어성이 모두 우수한 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 외장체(509)는 적층 구조로 하고, 그 중간층 중 하나를 금속박(예를 들어 알루미늄박)으로 함으로써 높은 투수 배리어성과 가스 배리어성을 실현할 수 있다.

[0343] 다음으로, 외장체(509)에 제공된 도입구에서, 전해질(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 전해질의 도입은 감압 분위기 또는 불활성 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고, 마지막으로 도입구를 접합한다. 이러한 식으로, 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0344] 실시형태 1에서 얻어지는 음극 구조, 즉 플루오린을 갖는 전해질을 음극(506)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.

[0345] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0346] (실시형태 4)

[0347] 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 이하에 나타내는 바와 같이, 자동차, 기차, 항공기 등의 이동체에 탑재할 수 있다. 본 실시형태에서는 원통형 이차 전지인 도 15의 (D)와는 상이한 이차 전지의 예를 나타낸다. 도 20의 (C)를 사용하여 이차 전지를 전기 자동차(EV)에 적용하는 예에 대하여 설명한다.

[0348] 전기 자동차에는 메인 구동용 이차 전지로서의 제 1 배터리(1301a, 1301b)와, 모터(1304)를 시동시키는 인버터

(1312)에 전력을 공급하는 제 2 배터리(1311)가 설치되어 있다. 제 2 배터리(1311)는 크랭킹 배터리(스타터 배터리)라고도 불린다. 제 2 배터리(1311)는 고출력인 것이 좋고, 제 2 배터리(1311)의 용량은 그다지 클 필요는 없고 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 용량과 비교하여 작다.

[0349] 제 1 배터리(1301a)의 내부 구조는 도 16의 (A)에 도시된 권회형이어도 좋고, 도 18의 (A) 및 (B)에 도시된 적층형이어도 좋다.

[0350] 본 실시형태에서는, 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 2개 병렬로 접속시키는 예를 나타내었지만, 3개 이상 병렬로 접속시켜도 좋다. 또한, 제 1 배터리(1301a)로 충분한 전력을 저장할 수 있는 경우에는 제 1 배터리(1301b)는 제공하지 않아도 된다. 복수의 이차 전지를 갖는 전지 팩을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다. 복수의 이차 전지는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후, 다시 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지를 조전지라고도 부른다.

[0351] 또한, 차재용 이차 전지에서, 복수의 이차 전지로부터의 전력을 차단하기 위하여 공구를 사용하지 않고 고전압을 차단할 수 있는 서비스 플러그 또는 서킷 브레이커가 제 1 배터리(1301a)에 제공된다.

[0352] 또한, 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 전력은 주로 모터(1304)를 회전시키기 위하여 사용되고, DCDC 회로(1306)를 통하여 42V계 차재 부품(전동 파워 스티어링(1307), 히터(1308), 디포거(1309) 등)에 공급된다. 뒷바퀴에 리어 모터(1317)를 갖는 경우에도 제 1 배터리(1301a)는 리어 모터(1317)를 회전시키기 위하여 사용된다.

[0353] 또한, 제 2 배터리(1311)는 DCDC 회로(1310)를 통하여 14V계 차재 부품(오디오(1313), 파워 윈도(1314), 램프류(1315) 등)에 전력을 공급한다.

[0354] 또한, 제 1 배터리(1301a)에 대하여 도 20의 (A)를 사용하여 설명한다.

[0355] 도 20의 (A)에서는 9개의 각형 이차 전지(1300)로 하나의 전지 팩(1415)을 형성하는 예를 도시하였다. 또한, 9개의 각형 이차 전지(1300)를 직렬로 접속하고, 한쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1413)로 고정하고, 다른 쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1414)로 고정하고 있다. 본 실시형태에서는 고정부(1413, 1414)로 고정하는 예를 나타내었지만, 전지 수용 박스(하우징이라고도 부름)에 수납시키는 구성으로 하여도 좋다. 차량은 외부(노면 등)로부터 진동 또는 흔들림이 가해지는 것이 상정되기 때문에, 고정부(1413, 1414)나 전지 수용 박스 등으로 복수의 이차 전지를 고정하는 것이 바람직하다. 또한, 한쪽 전극은 배선(1421)을 통하여 제어 회로부(1320)와 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 다른 쪽 전극은 배선(1422)을 통하여 제어 회로부(1320)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0356] 또한, 제어 회로부(1320)에는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용하여도 좋다. 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 갖는 충전 제어 회로 또는 전지 제어 시스템을 BTOS(Battery operating system 또는 Battery oxide semiconductor)라고 부르는 경우가 있다.

[0357] 제어 회로부(1320)는 이차 전지의 단자 전압을 검지하고, 이차 전지의 충방전 상태를 관리한다. 예를 들어 과충전을 방지하기 위하여, 충전 회로의 출력 트랜지스터와 차단용 스위치 양쪽을 대략 동시에 오프 상태로 할 수 있다.

[0358] 또한, 도 20의 (A)에 도시된 전지 팩(1415)의 블록도의 일례를 도 20의 (B)에 도시하였다.

[0359] 제어 회로부(1320)는 적어도 과충전을 방지하는 스위치와, 과방전을 방지하는 스위치를 포함하는 스위치부(1324)와, 스위치부(1324)를 제어하는 제어 회로(1322)와, 제 1 배터리(1301a)의 전압 측정부를 갖는다. 제어 회로부(1320)에는 사용하는 이차 전지의 상한 전압과 하한 전압이 설정되어 있고, 외부로부터의 전류 상한 및 외부로의 출력 전류의 상한 등을 제한한다. 이차 전지의 하한 전압 이상 상한 전압 이하의 범위 내는 사용이 권장되는 전압 범위 내이고, 이 범위를 벗어나면 스위치부(1324)가 작동되고 보호 회로로서 기능한다. 또한, 제어 회로부(1320)는 스위치부(1324)를 제어하여 과방전 및 과충전을 방지하기 때문에 보호 회로라고도 부를 수 있다. 예를 들어 과충전이 될 수 있는 전압을 제어 회로(1322)에서 검지한 경우에 스위치부(1324)의 스위치를 오프 상태로 함으로써 전류를 차단한다. 또한, 충방전 경로 중에 PTC 소자를 제공하여 온도의 상승에 따라 전류를 차단하는 기능을 제공하여도 좋다. 또한, 제어 회로부(1320)는 외부 단자(1325)(+IN)와 외부 단자(1326)(-IN)를 갖는다.

[0360] 스위치부(1324)는 n채널형 트랜지스터 및 p채널형 트랜지스터를 조합하여 구성할 수 있다. 스위치부(1324)는 단결정 실리콘을 사용하는 Si 트랜지스터를 갖는 스위치에 한정되지 않고, 예를 들어 Ge(저마늄), SiGe(실리콘 저마늄), GaAs(갈륨 비소), GaAlAs(갈륨 알루미늄 비소), InP(인화 인듐), SiC(실리콘 카바이드), ZnSe(셀레늄

화 아연), GaN(질화 갈륨), GaO_x(산화 갈륨; x는 0보다 큰 실수) 등을 갖는 파워 트랜지스터로 형성되어도 좋다. 또한, OS 트랜지스터를 사용한 기억 소자는 Si 트랜지스터를 사용한 회로상 등에 적층함으로써 자유로이 배치할 수 있기 때문에, 집적화를 용이하게 수행할 수 있다. 또한, OS 트랜지스터는 Si 트랜지스터와 같은 제조 장치를 사용하여 제작할 수 있기 때문에 저비용으로 제작할 수 있다. 즉, 스위치부(1324) 위에 OS 트랜지스터를 사용한 제어 회로부(1320)를 적층하여 집적화함으로써 칩을 하나로 할 수도 있다. 제어 회로부(1320)의 점유 체적을 작게 할 수 있기 때문에 소형화가 가능해진다.

[0361] 제 1 배터리(1301a, 1301b)는 주로 42V계(고전압계)의 차재 기기에 전력을 공급하고, 제 2 배터리(1311)는 14V계(저전압계)의 차재 기기에 전력을 공급한다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지가 비용 면에서 유리하기 때문에 자주 채용된다.

[0362] 본 실시형태에서는 제 1 배터리(1301a)와 제 2 배터리(1311) 양쪽에 리튬 이온 이차 전지를 사용하는 일례를 나타내었다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지, 전고체 전지, 또는 전기 이중층 커패시터를 사용하여도 좋다.

[0363] 또한, 타이어(1316)의 회전에 의한 회생 에너지는 기어(1305)를 통하여 모터(1304)로 전달되고, 모터 컨트롤러(1303) 및 배터리 컨트롤러(1302) 중 한쪽 또는 양쪽으로부터 제어 회로부(1321)를 통하여 제 2 배터리(1311)에 충전된다. 또는, 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a)에 충전된다. 또는, 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301b)에 충전된다. 회생 에너지를 효율적으로 충전하기 위해서는 제 1 배터리(1301a, 1301b)가 급속 충전을 수행할 수 있는 것이 바람직하다.

[0364] 배터리 컨트롤러(1302)는 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 충전 전압 및 충전 전류 등을 설정할 수 있다. 배터리 컨트롤러(1302)는 사용하는 이차 전지의 충전 특성에 맞추어 충전 조건을 설정하여 급속 충전할 수 있다.

[0365] 또한, 도시하지 않았지만, 전기 자동차를 외부의 충전기와 접속시키는 경우, 충전기의 콘센트 또는 충전기의 접속 케이블은 배터리 컨트롤러(1302)와 전기적으로 접속된다. 외부의 충전기로부터 공급된 전력은 배터리 컨트롤러(1302)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)에 충전된다. 또한, 충전기에 따라서는 제어 회로가 제공되어 있어 배터리 컨트롤러(1302)의 기능을 사용하지 않는 경우도 있지만, 과충전을 방지하기 위하여 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 충전하는 것이 바람직하다. 또한, 접속 케이블 또는 충전기의 접속 케이블에 제어 회로를 갖는 경우도 있다. 제어 회로부(1320)는 ECU(Electronic Control Unit)라고 불리는 경우도 있다. ECU는 전동 차량에 제공된 CAN(Controller Area Network)에 접속된다. CAN은 차량 내 LAN으로서 사용되는 직렬 통신 규격의 하나이다. 또한, ECU는 마이크로 컴퓨터를 포함한다. 또한, ECU에는 CPU 또는 GPU를 사용한다.

[0366] 다음으로, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량, 대표적으로는 수송용 차량에 실장하는 예에 대하여 설명한다.

[0367] 도 15의 (D), 도 20의 (A) 중 어느 하나에 도시된 이차 전지를 차량에 탑재하면, 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차를 실현할 수 있다. 또한, 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함하는 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 고정익 항공기 또는 회전익 항공기 등의 항공기, 로켓, 인공 위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 우주선 등의 수송용 차량에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량의 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 소형화, 경량화에 적합하고, 수송용 차량에 적합하게 사용할 수 있다.

[0368] 도 21의 (A) 내지 (D)에, 본 발명의 일 형태를 사용한 수송용 차량 등의 이동체를 도시하였다. 도 21의 (A)에 도시된 자동차(2001)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는, 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 이차 전지를 차량에 탑재하는 경우, 이차 전지를 한 군데 또는 여러 군데에 설치한다. 도 21의 (A)에 도시된 자동차(2001)는 전지 팩(2200)을 갖고, 전지 팩은 복수의 이차 전지를 접속시킨 이차 전지 모듈을 갖는다. 또한, 이차 전지 모듈과 전기적으로 접속되는 충전 제어 장치를 갖는 것이 바람직하다.

[0369] 또한, 자동차(2001)는, 자동차(2001)가 갖는 이차 전지에 플러그인 방식 및 비접촉 급전 방식 등 중 하나 이상에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수 있다. 충전 시의 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보 등 소정의 방식으로 적절히 수행하는 것이 좋다. 이차 전지는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술을 사용함으로써, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(2001)에 탑재된 축전 장치를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등

의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.

[0370] 또한, 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는, 도로 및 외벽 중 한쪽 또는 양쪽에 송전 장치를 조합함으로써 정차 시뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한, 이러한 비접촉 급전 방식을 이용하여 2대의 차량들 사이에서 전력을 송수신하여도 좋다. 또한, 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여 정차 시 또는 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 및 자기장 공명 방식 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0371] 도 21의 (B)는 수송용 차량의 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 갖는 대형 수송차(2002)를 도시한 것이다. 수송차(2002)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 3.5V 이상 4.7V 이하의 이차 전지 4개로 하나의 셀 유닛이 형성되고, 48셀을 직렬로 접속한 170V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2201)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 21의 (A)와 같은 기능을 갖기 때문에 설명은 생략한다.

[0372] 도 21의 (C)는 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 갖는 대형 수송 차량(2003)을 도시한 것이다. 수송 차량(2003)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 3.5V 이상 4.7V 이하의 이차 전지를 100개 이상 직렬로 접속한 600V를 최대 전압으로 한다. 따라서, 특성 편차가 작은 이차 전지가 요구된다. 플루오린을 갖는 전해질을 음극 내에 갖는 구조를 사용한 이차 전지를 사용함으로써, 안정적인 전지 특성을 갖는 이차 전지를 제조할 수 있고, 수율의 관점에서 저비용으로 대량 생산이 가능하다. 또한, 전지 팩(2202)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 21의 (A)와 같은 기능을 갖기 때문에 설명은 생략한다.

[0373] 도 21의 (D)는 일례로서 연료를 연소하는 엔진을 갖는 항공기(2004)를 도시한 것이다. 도 21의 (D)에 도시된 항공기(2004)는 이착륙용 차륜을 갖기 때문에 수송 차량 중 하나라고도 할 수 있고, 복수의 이차 전지를 접속시켜 이차 전지 모듈을 구성하고, 이차 전지 모듈과 충전 제어 장치를 포함하는 전지 팩(2203)을 갖는다.

[0374] 항공기(2004)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 4V의 이차 전지를 8개 직렬로 접속한 32V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2203)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 21의 (A)와 같은 기능을 갖기 때문에 설명은 생략한다.

[0375] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0376] (실시형태 5)

[0377] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 건축물에 실장하는 예에 대하여 도 22의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.

[0378] 도 22의 (A)에 도시된 주택은 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 갖는 축전 장치(2612)와, 태양광 패널(2610)을 갖는다. 축전 장치(2612)는 태양광 패널(2610)과 배선(2611) 등을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 축전 장치(2612)와 지상 설치형 충전 장치(2604)가 전기적으로 접속되어 있어도 좋다. 태양광 패널(2610)에서 얻은 전력은 축전 장치(2612)에 충전할 수 있다. 또한, 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 충전 장치(2604)를 통하여 차량(2603)이 갖는 이차 전지에 충전할 수 있다. 축전 장치(2612)는 바닥 아래 공간부에 설치되는 것이 바람직하다. 바닥 아래 공간부에 설치함으로써, 바닥 위의 공간을 유효하게 이용할 수 있다. 또는, 축전 장치(2612)는 바닥 위에 설치되어도 좋다.

[0379] 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 주택 내의 다른 전자 기기에도 전력을 공급할 수 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력이 공급되지 않는 경우에도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(2612)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전자 기기를 이용할 수 있다.

[0380] 도 22의 (B)에 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(700)의 일례를 도시하였다. 도 22의 (B)에 도시된 바와 같이, 건물(799)의 바닥 아래 공간부(796)에는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(791)가 설치되어 있다.

[0381] 축전 장치(791)에는 제어 장치(790)가 설치되어 있고, 제어 장치(790)는 배선을 통하여 분전반(703), 축전 컨트롤러(705)(제어 장치라고도 함), 표시기(706), 및 라우터(709)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0382] 상용 전원(701)으로부터 인입선 장착부(710)를 통하여 전력이 분전반(703)으로 송신된다. 또한, 분전반(703)에는 축전 장치(791)와 상용 전원(701)으로부터 전력이 송신되고, 분전반(703)은 송신된 전력을 콘센트(도시하지 않았음)를 통하여 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 공급한다.

[0383] 일반 부하(707)는 예를 들어 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기이고, 축전계 부하(708)는 예를 들어 전자

레인지, 냉장고, 에어컨디셔너 등의 전자 기기이다.

[0384] 축전 컨트롤러(705)는 계측부(711)와, 예측부(712)와, 계획부(713)를 갖는다. 계측부(711)는 하루(예를 들어 0시부터 24시까지)에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량을 계측하는 기능을 갖는다. 또한, 계측부(711)는 축전 장치(791)의 전력량과 상용 전원(701)으로부터 공급된 전력량을 계측하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 예측부(712)는 하루에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량에 의거하여, 다음날에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비되는 수요 전력량을 예측하는 기능을 갖는다. 또한, 계획부(713)는 예측부(712)가 예측한 수요 전력량에 의거하여, 축전 장치(791)의 충방전 계획을 세우는 기능을 갖는다.

[0385] 계측부(711)로 계측된, 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량은 표시기(706)를 사용하여 확인할 수 있다. 또한, 라우터(709)를 통하여 텔레비전 또는 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기에서 확인할 수도 있다. 또한, 라우터(709)를 통하여 스마트폰 또는 태블릿 등의 휴대 전자 단말기로도 확인할 수 있다. 또한, 표시기(706), 전자 기기, 휴대 전자 단말기로, 예측부(712)가 예측한 시간대별(또는 1시간당) 수요 전력량 등도 확인할 수 있다.

[0386] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0387] (실시형태 6)

[0388] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다. 이차 전지를 실장하는 전자 기기로서, 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다. 휴대 정보 단말기로서는 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 태블릿형 단말기, 전자책, 휴대 전화기 등이 있다.

[0389] 도 23의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 전화기(2100)는 하우징(2101)에 제공된 표시부(2102) 이외에 조작 버튼(2103), 외부 접속 포트(2104), 스피커(2105), 마이크로폰(2106) 등을 갖는다. 또한, 휴대 전화기(2100)는 이차 전지(2107)를 갖는다. 플루오린을 갖는 전해질을 음극 내에 갖는 구조를 사용한 이차 전지(2107)를 가짐으로써 용량을 크게 할 수 있어, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0390] 휴대 전화기(2100)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등, 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0391] 조작 버튼(2103)은 시각 설정 이외에, 전원의 온, 오프 동작, 무선 통신의 온, 오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 전화기(2100)에 제공된 운영 체계에 의하여, 조작 버튼(2103)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.

[0392] 또한, 휴대 전화기(2100)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드세트와 상호 통신함으로써, 핸즈프리로 통화할 수도 있다.

[0393] 또한, 휴대 전화기(2100)는 외부 접속 포트(2104)를 갖고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 데이터를 직접 주고받을 수 있다. 또한, 외부 접속 포트(2104)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 외부 접속 포트(2104)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.

[0394] 휴대 전화기(2100)는 센서를 갖는 것이 바람직하다. 센서로서, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 및 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 그리고 가속도 센서 등에서 선택되는 하나 이상이 탑재되는 것이 바람직하다.

[0395] 도 23의 (B)는 복수의 로터(2302)를 갖는 무인 항공기(2300)이다. 무인 항공기(2300)는 드론이라고 불리는 경우도 있다. 무인 항공기(2300)는 본 발명의 일 형태인 이차 전지(2301)와, 카메라(2303)와, 안테나(도시하지 않았음)를 갖는다. 무인 항공기(2300)는 안테나를 통하여 원격 조작할 수 있다. 플루오린을 갖는 전해질을 음극 내에 갖는 구조를 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 무인 항공기(2300)에 탑재하는 이차 전지로서 적합하다.

[0396] 도 23의 (C)는 로봇의 일례를 도시한 것이다. 도 23의 (C)에 도시된 로봇(6400)은 이차 전지(6409), 조도 센서(6401), 마이크로폰(6402), 상부 카메라(6403), 스피커(6404), 표시부(6405), 하부 카메라(6406), 장애물 센서

(6407), 이동 기구(6408), 및 연산 장치 등을 갖는다.

[0397] 마이크로폰(6402)은 사용자의 목소리 및 환경음 등을 검지하는 기능을 갖는다. 또한, 스피커(6404)는 음성을 출력하는 기능을 갖는다. 로봇(6400)은 마이크로폰(6402) 및 스피커(6404)를 사용하여 사용자와의 의사소통을 수행할 수 있다.

[0398] 표시부(6405)는 각종 정보의 표시를 수행하는 기능을 갖는다. 로봇(6400)은 사용자가 원하는 정보를 표시부(6405)에 표시시킬 수 있다. 표시부(6405)에는 터치 패널을 탑재하여도 좋다. 또한, 표시부(6405)는 탈착 가능한 정보 단말기이어도 좋고, 로봇(6400)의 정위치에 설치하면 충전 및 데이터의 수수를 수행할 수 있다.

[0399] 상부 카메라(6403) 및 하부 카메라(6406)는 로봇(6400)의 주위를 촬상하는 기능을 갖는다. 또한, 장애물 센서(6407)는 이동 기구(6408)를 사용하여 로봇(6400)이 전진할 때의 진행 방향에서의 장애물의 유무를 감지할 수 있다. 로봇(6400)은 상부 카메라(6403), 하부 카메라(6406), 및 장애물 센서(6407)를 사용하여 주위의 환경을 인식함으로써 안전하게 이동할 수 있다.

[0400] 로봇(6400)은 그 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 갖는다. 플루오린을 갖는 전해질을 음극 내에 갖는 구조를 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇(6400)에 탑재하는 이차 전지(6409)로서 적합하다.

[0401] 도 23의 (D)는 로봇 청소기의 일례를 도시한 것이다. 로봇 청소기(6300)는 하우징(6301) 상면에 배치된 표시부(6302), 측면에 배치된 복수의 카메라(6303), 브러시(6304), 조작 버튼(6305), 이차 전지(6306), 각종 센서 등을 갖는다. 도시되지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는 타이어, 흡입구 등이 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자율 주행하고, 먼지(6310)를 검지하고 하면에 제공된 흡입구로부터 먼지를 흡입할 수 있다.

[0402] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하고, 벽, 가구, 또는 단차 등의 장애물의 유무를 판단할 수 있다. 또한, 화상 해석에 의하여 배선 등, 브러시(6304)에 얽히기 쉬운 물체를 검지한 경우에는 브러시(6304)의 회전을 멈출 수 있다. 로봇 청소기(6300)는 그 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 갖는다. 플루오린을 갖는 전해질을 음극 내에 갖는 구조를 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇 청소기(6300)에 탑재하는 이차 전지(6306)로서 적합하다.

[0403] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0404] (본 명세서 등의 기재에 관한 부기)

[0405] 또한, 본 명세서 등에서 결정면 및 방향은 밀러 지수로 나타낸다. 결정학에서 결정면 및 방향의 표기는 숫자 위에 바를 덧붙이지만, 본 명세서 등에서는 출원 표기의 제약상 숫자 위에 바를 덧붙이는 대신 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 덧붙여 표현하는 경우가 있다. 또한, 결정 내의 방향을 나타내는 개별 방위는 []로, 등가의 방향 모두를 나타내는 집합 방위는 <>로, 결정면을 나타내는 개별면은 ()로, 등가의 대칭성을 갖는 집합면은 {}로 각각 표현한다.

[0406] 본 명세서 등에서 편석이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어 B)가 공간적으로 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.

[0407] 본 명세서 등에서 활물질 등의 입자의 표층부란 예를 들어 표면으로부터 50nm 이내, 더 바람직하게는 35nm 이내, 더욱 바람직하게는 20nm 이내의 영역인 것이 바람직하다. 금 또는 크랙(crack)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한, 표층부보다 깊은 영역을 내부라고 한다.

[0408] 본 명세서 등에서 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 갖는 층상 암염형 결정 구조란, 양이온과 음이온이 번갈아 배열되는 암염형 이온 배열을 갖고 전이 금속과 리튬이 규칙적으로 배열되어 이차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬의 이차원적인 확산이 가능한 결정 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 있어도 좋다. 또한, 층상 암염형 결정 구조는, 엄밀하게 말하자면 암염형 결정의 격자가 변형된 구조를 갖는 경우가 있다.

[0409] 또한, 본 명세서 등에서 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 번갈아 배열된 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.

[0410] 또한, 본 명세서 등에서 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 갖는 O3'형 결정 구조란, 공간군

R-3m이고, 스피넬형 결정 구조가 아니지만 코발트, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지하고, 양이온의 배열이 스피넬형과 비슷한 대칭성을 갖는 결정 구조를 말한다.

[0411] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지는 TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지, ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등에서 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 중성자 회절 등도 판단의 재료로 할 수 있다. TEM 이미지 등에서는 양이온과 음이온의 배열이 밝은 선과 어두운 선의 반복으로서 관찰될 수 있다. 층상 암염형 결정과 암염형 결정에서 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하면, 결정 사이에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 형성하는 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰될 수 있다. 또한, TEM 이미지 등에서 산소, 플루오린을 비롯한 경원소는 명확하게 관찰될 수 없는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0412] 또한, 본 명세서 등에서 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 갖는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 $LiCoO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiNiO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiMn_2O_4$의 이론 용량은 148mAh/g이다.

[0413] 또한, 본 명세서 등에서 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도를 0으로 하고, 양극 활물질이 갖는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 충전 심도를 1로 한다.

[0414] 또한, 본 명세서 등에서 충전이란, 전지 내에서 양극으로부터 음극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 양극으로부터 음극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온을 이탈시키는 것을 충전이라고 한다. 또한, 충전 심도가 0.7 이상 0.9 이하인 양극 활물질을 고전압으로 충전된 양극 활물질이라고 부르는 경우가 있다.

[0415] 마찬가지로 방전이란, 전지 내에서 음극으로부터 양극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 음극으로부터 양극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질에 대해서는 리튬 이온이 삽입되는 것을 방전이라고 한다. 또한, 충전 심도가 0.06 이하인 양극 활물질, 또는 고전압으로 충전된 상태로부터 충전 용량의 90% 이상의 용량이 방전된 양극 활물질을 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다.

[0416] 또한, 본 명세서 등에서 불균형한 상변화란 물리량의 비선형 변화가 일어나는 현상을 말한다. 예를 들어 용량(Q)을 전압(V)으로 미분(dQ/dV)함으로써 얻어지는 dQ/dV 곡선에서의 피크 주변에서는 불균형한 상변화가 일어나 결정 구조가 크게 변화되는 것으로 생각된다.

[0417] 이차 전지는 예를 들어 양극 및 음극을 갖는다. 양극을 구성하는 재료로서 양극 활물질이 있다. 양극 활물질은 예를 들어 충방전 용량에 기여하는 반응을 일으키는 물질이다. 또한, 양극 활물질은 그 일부에 충방전 용량에 기여하지 않는 물질을 포함하여도 좋다.

[0418] 본 명세서 등에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 양극 재료 또는 이차 전지용 양극재 등이라고 표현되는 경우가 있다. 또한, 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 화합물을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 복합체를 갖는 것이 바람직하다.

[0419] 방전 레이트란 전지 용량에 대한 방전 시의 전류의 상대적인 비율이고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 X(Ah)의 전지에서 1C 상당의 전류는 X(A)이다. 2X(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 2C로 방전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 0.2C로 방전시켰다고 한다. 또한, 충전 레이트도 마찬가지이고, 2X(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 2C로 충전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 0.2C로 충전시켰다고 한다.

[0420] 정전류 충전이란 예를 들어 충전 레이트를 일정하게 하여 충전을 수행하는 방법을 가리킨다. 정전압 충전이란 예를 들어 충전이 상한 전압에 도달하면, 전압을 일정하게 하여 충전을 수행하는 방법을 가리킨다. 정전류 방전이란 예를 들어 방전 레이트를 일정하게 하여 방전을 수행하는 방법을 가리킨다.

[0421] (실시예 1)

[0422] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 전극을 제작하고, 제작한 전극과 리튬 전극을 조합한 코인 셀을 제작하고, 그 특성을 평가하였다.

[0423] 실리콘으로서 ALDRICH 제조의 실리콘 입자를 사용하였다(이하, 샘플 nSi-1). 실리콘 입자를 버퍼드플루오린화 수소산(플루오린화 수소산과 플루오린화 암모늄의 혼합 수용액)에 침지시키고, 순수로 세정하고, 100℃의 감압 분위기에서 1시간 가열 처리를 수행하고, 샘플 nSi-2로 하였다.

[0424] <EDX>

[0425] 다음으로, 샘플 nSi-1 및 샘플 nSi-2를 SEM-EDX에 의하여 분석하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. EDX 측정은 SU8030(Hitachi High-Technologies Corporation 제조의 SEM)에, EX-350X-MaX80(HORIBA, Ltd. 제조의 탑재 EDX 유닛)을 설치한 장치를 사용하였다. EDX에 의하여 분석할 때의 가속 전압을 10kV로 하였다. 표 5에 EDX 분석의 결과를 나타낸다. 단위는 원자수 농도%로 하였다. 또한, 탄소, 산소, 및 실리콘의 원자수 농도의 합을 100 원자수 농도%로 하였다.

[0426] [표 5]

[0427]

[원자수 농도%]

	nSi-1	nSi-2
C	30.04	22.55
O	27.96	4.86
Si	42.00	72.59

[0428] <ToF-SIMS>

[0429] 다음으로, 샘플 nSi-1 및 샘플 nSi-2에 대하여 ToF-SIMS에 의한 분석을 수행하였다. 장치로서는 TOF.SIMS 5(ION-TOF GmbH 제조)를 사용하고, 일차 이온원으로서 비스무트를 사용하였다. 결과를 도 24에 나타내었다. 세로축은 강도(Intensity)이다. EDX에서, 더 높은 산소 농도가 얻어진 샘플 nSi-1에서는 주로 SiO_3H 및 Si_2O_5H에 기인하는 것으로 추측되는 음이온이 검출되고, 실리콘, 산소, 및 수소의 존재가 시사되었다. 한편으로, 샘플 nSi-2에서는 SiO_3H 및 Si_2O_5H에 더하여, F, SiF, Si_2FO_4, 및 Si_3FO_6에 기인하는 것으로 추측되는 음이온이 검출되고, 샘플 표면에서의 플루오린의 존재, 및 실리콘과 플루오린의 결합 등이 시사되었다. 이는 샘플 nSi-2에 플루오린화 수소산 처리를 수행하였기 때문이다. 또한, F, SiF, Si_2FO_4, 및 Si_3FO_6에 대해서는 방해 피크의 기여가 포함된다.

[0430] <전극 제작>

[0431] 다음으로, 도 10에 나타낸 흐름에 따라, 샘플 nSi-1 및 샘플 nSi-2를 사용하여 전극을 제작하였다.

[0432] 실리콘을 갖는 입자(샘플 nSi-1 또는 샘플 nSi-2)와 용매를, 실리콘을 갖는 입자:용매=1:1(중량비)로 준비하고, 혼합하였다(단계 S71, 단계 S72, 단계 S73). 용매로서 NMP를 사용하였다. 자전 공전 믹서 'THINKY MIXER'(THINKY CORPORATION 제조)를 사용하여 2000rpm으로 3분간 혼합하고, 회수하고, 혼합물(E-1)을 얻었다(단계 S74, 단계 S75).

[0433] 다음으로, 용매를 추가하면서 혼합물(E-1)과 그래핀 화합물을 반복적으로 혼합한다. 그래핀 화합물의 중량은 단계 S71에서 준비한 실리콘을 갖는 입자의 중량에 대하여 0.0625배(5/80배)로 하였다. 그래핀 화합물로서 산화 그래핀을 사용하였다. 자전 공전 믹서를 사용하여 2000rpm으로 3분간 혼합하고, 회수하였다(단계 S81, 단계 S82). 다음으로, 회수한 혼합물의 반죽을 수행하고, 적절히 NMP를 추가하고, 자전 공전 믹서를 사용하여 2000rpm으로 3분간 혼합하고, 회수하였다(단계 S83, 단계 S84, 단계 S85). 단계 S83 내지 단계 S85를 5번 반복하고, 혼합물(E-2)을 얻었다(단계 S86).

[0434] 다음으로, 혼합물(E-2)과 폴리이미드의 전구체를 혼합하였다(단계 S88). 준비한 폴리이미드의 중량은 단계 S71에서 준비한 실리콘을 갖는 입자의 중량에 대하여 0.1875배(15/80배)로 하였다. 자전 공전 믹서를 사용하여 2000rpm으로 3분간 혼합하였다. 그 후, 단계 S71에서 준비한 실리콘을 갖는 입자의 중량의 1.5배의 양의 NMP를 준비하고, 혼합물에 추가하여 점도를 조정하고(단계 S89), 더 혼합하고(자전 공전 믹서에 의한 2000rpm으로의 3분간의 혼합을 2번), 회수하고, 슬러리로서 혼합물(E-3)을 얻었다(단계 S90, 단계 S91, 단계 S92).

[0435] 다음으로, 집전체를 준비하고, 혼합물(E-3)을 코팅하였다(단계 S93, 단계 S94). 집전체로서 언더코팅이 실시된 구리박을 준비하고, 갭 두께가 100㎛의 닥터 블레이드를 사용하여, 혼합물(E-3)로 구리박을 코팅하였다. 준비한 구리박의 구리의 두께는 18㎛이고, 언더코트로서 탄소를 포함하는 코트층이 실시된 집전체를 사용하였다.

탄소를 포함하는 코트층에는 원료로서 AB가 사용되고 있다.

[0436] 다음으로, 혼합물(E-3)로 코팅된 구리박에 제 1 가열을 50℃에서 1시간 수행하였다(단계 S95). 그 후, 제 2 가열을 감압하에 있어서 400℃에서 5시간 수행하여(단계 S96), 전극을 얻었다. 가열에 의하여 산화 그래핀이 환원되어 산소량이 감소되었다.

[0437] <SEM>

[0438] 제작한 전극의 표면 및 단면의 SEM 관찰을 수행하였다. SEM 관찰에는 S-4800(Hitachi High-Technologies Corporation 제조)을 사용하였다. 가속 전압은 5kV로 하였다. 단면 관찰을 수행한 전극은 관찰 전에 이온 밀링법을 사용하여 가공함으로써, 단면을 노출시켰다.

[0439] 도 25의 (A) 및 도 26의 (A)는 각각 샘플 nSi-1을 사용하여 제작한 전극의 표면 및 단면의 관찰 이미지이다. 도 25의 (B) 및 도 26의 (B)는 각각 샘플 nSi-2를 사용하여 제작한 전극의 표면 및 단면의 관찰 이미지이다. 도 26의 (A)와 (B)의 비교로부터 표면에 산소 및 수소를 갖는 것이 시사된 샘플 nSi-1을 사용한 전극에서는 그래핀 화합물(991)이 정밀한 그물을 구성하고, 전극 내에서 비교적 균일하게 분포되는 상태가 확인되었다. 또한, 그래핀 화합물(991)이 봉지 형상의 영역을 구성하고, 상기 봉지 내에 복수의 입자(실리콘을 갖는 입자)(992)가 배치되는 상태가 확인되었다.

[0440] <코인 셀의 제작>

[0441] 다음으로, 제작한 전극을 사용하여 CR2032형(직경 20mm 높이 3.2mm)의 코인 셀을 제작하였다.

[0442] 대향 전극으로서 리튬 금속을 사용하였다. 전해질로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 다이에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합된 것에 대하여 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)이 1mol/L의 농도로 혼합된 것을 사용하였다.

[0443] 세퍼레이터에는 두께 25㎛의 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0444] 양극 캔 및 음극 캔으로서는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용하였다.

[0445] <충방전 특성>

[0446] 제작한 코인 셀을 사용하여 충방전 특성을 평가하였다. 또한, 제작한 코인 셀에서는 방전에서 전극에 리튬이 흡장되고, 충전에서 전극으로부터 리튬이 방출된다.

[0447] 방전(리튬 흡장)에서는 정전류 방전(0.1C, 하한 전압 0.01V)을 수행한 후에 정전압 방전(하한 전류 밀도 0.01C)을 수행하고, 충전(리튬 방출)에서는 정전류 충전(0.1C, 상한 전압 1V)을 수행하였다. 방전 및 충전은 25℃에서 수행하였다. 충방전 사이클의 사이클 수에 따른 용량의 추이(推移)를 도 27에 나타내었다. 표면에 산소 및 수소를 갖는 것이 시사된 샘플 nSi-1을 사용한 전극을 사용한 코인 셀에서는, 사이클 수가 우수하기 때문에 용량의 감소가 억제되어, 우수한 특성을 실현하였다.

[0448] <SEM>

[0449] 샘플 nSi-1을 사용한 전극을 사용한 코인 셀에서, 방전(리튬 흡장) 후와 충전(리튬 방출) 후에 각각 코인 셀을 해체하고, SEM에 의한 표면 관찰을 수행하였다. 방전 후에 해체한 코인 셀과 충전 후에 해체한 코인 셀은 상이한 코인 셀이다.

[0450] 도 28의 (A)는 방전 후에 해체한 코인 셀의 전극의 표면 이미지이고, 도 28의 (B)는 충전 후에 해체한 코인 셀의 전극의 표면 이미지이다. 방전에 의하여 실리콘을 갖는 입자에 리튬이 흡장되어 팽창되는 상태가 확인되었다. 또한, 복수의 입자(실리콘을 갖는 입자)는 그래핀 화합물로 감싸인 채 팽창되거나 수축되는 것이 시사된다.

[0451] 그래핀 화합물이 실리콘을 갖는 입자에 달라붙는다란 예를 들어 도 28의 (A)에 나타낸 그래핀 화합물(991)과 실리콘을 갖는 입자(992)의 관계를 가리킨다. 또한, 예를 들어 도 28의 (B)에 나타낸 그래핀 화합물(991)과 실리콘을 갖는 입자(992)의 관계를 가리킨다.

[0452] (실시예 2)

[0453] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 전극의 전자 에너지 손실 분광법(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)의 분석 결과에 대하여 설명한다.

[0454] 실시예 1에서 제작한, 샘플 nSi-1을 사용한 전극을 사용한 코인 셀에서, 방전(리튬 흡장) 후와 충전(리튬 방출) 후에 각각 코인 셀을 해체하고, 단면 STEM-EELS 면 분석을 수행하였다. 결과를 도 29의 (A) 내지 도 30의 (E)에 나타내었다.

[0455] 도 29의 (A) 내지 (E)는 각각 리튬 흡장 후의 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 29의 (A)는 ADF-STEM 이미지이고, 도 29의 (B) 내지 (E)는 각각 도 29의 (A)에 나타낸 ADF-STEM 이미지에 대응하는 EELS 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 29의 (B)는 Li의 분석 결과를, 도 29의 (C)는 C의 분석 결과를, 도 29의 (D)는 O의 분석 결과를, 도 29의 (E)는 Si의 분석 결과를 각각 나타낸 것이다. 색이 밝은 부분일수록 농도가 높다.

[0456] 도 29의 (A)에서 실리콘을 갖는 입자에 대응하는 부분을 'Si'라고 나타내고, 그래핀 화합물에 대응하는 부분을 'RGO'라고 나타내었다. 그래핀 화합물은 산화 그래핀에 열처리를 수행하여 얻어진 화합물이고, 예를 들어 환원된 산화 그래핀이라고 생각된다.

[0457] 도 29의 (A) 내지 (E)의 결과로부터 실리콘을 갖는 입자에 대응하는 부분에 리튬(Li)이 존재하는 것이 시사된다. 이로써, 그래핀 화합물은 리튬 이온 투과성을 갖는 것으로 생각된다. 또한, 그래핀 화합물은 실리콘을 갖는 입자에 리튬이 흡장되는 과정을 저해하지 않는 것으로 생각된다.

[0458] 도 30의 (A) 내지 (E)는 각각 리튬 방출 후의 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 30의 (A)는 ADF-STEM 이미지를, 도 30의 (B) 내지 (E)는 각각 도 30의 (A)에 나타낸 ADF-STEM 이미지에 대응하는 EELS 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 30의 (B)는 Li의 분석 결과를, 도 30의 (C)는 C의 분석 결과를, 도 30의 (D)는 O의 분석 결과를, 도 30의 (E)는 Si의 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

[0459] 도 30의 (A)에서 실리콘을 갖는 입자에 대응하는 부분을 'Si'라고 나타내고, 그래핀 화합물에 대응하는 부분을 'RGO'라고 나타내었다. 그래핀 화합물은 산화 그래핀에 열처리를 수행하여 얻어진 화합물이고, 예를 들어 환원된 산화 그래핀이라고 생각된다.

[0460] 도 30의 (A) 내지 (E)의 결과로부터 실리콘을 갖는 입자의 리튬 농도가 시사된다. 이로써, 그래핀 화합물은 실리콘을 갖는 입자로부터 리튬이 방출되는 과정을 저해하지 않는 것으로 생각된다. 또한, 도 30의 (A) 내지 (E)의 결과로부터 그래핀 화합물에 대응하는 부분에 리튬이 존재하는 것이 시사되었다. 이로써, 그래핀 화합물의 층들 사이에 리튬 이온이 흡장된 가능성, 및 흡장된 리튬 이온이 산화 그래핀으로부터 방출되기 어려운 가능성이 생각된다.

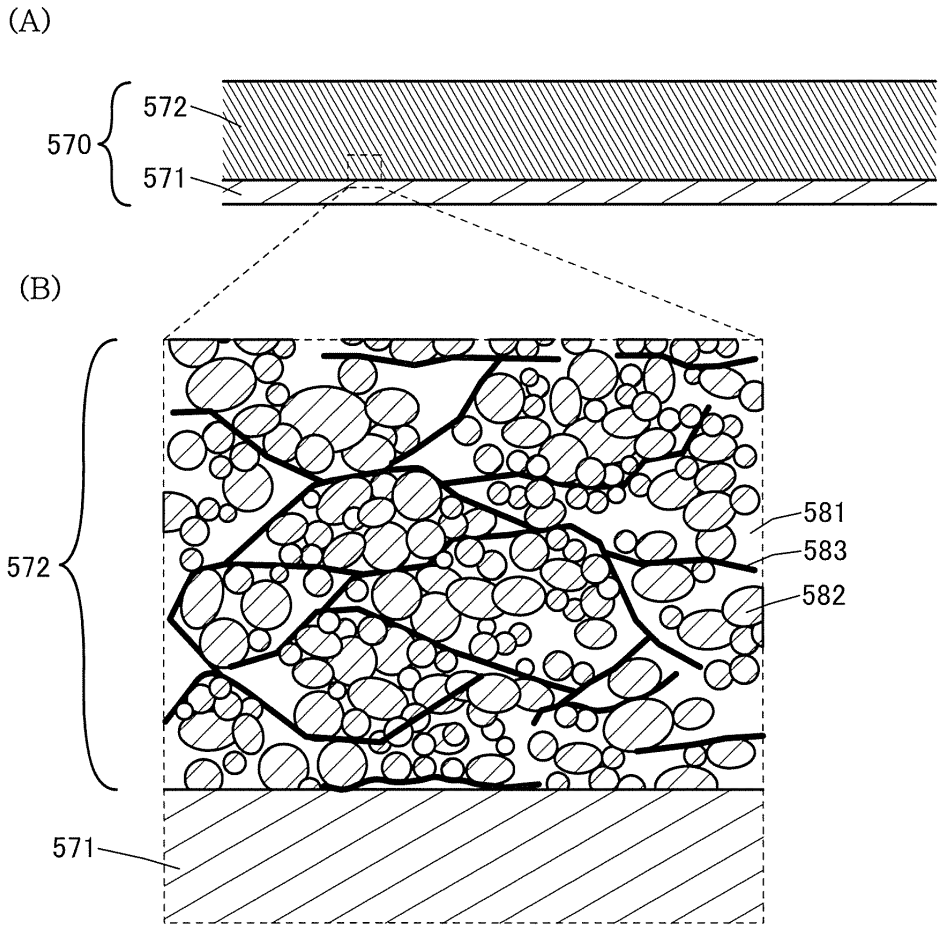
부호의 설명

[0461] 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, 312: 와셔, 313: 링 형상의 절연체, 322: 스페이서, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 570: 전극, 570a: 음극, 570b: 양극, 571: 집전체, 571a: 음극 집전체, 571b: 양극 집전체, 572: 활물질층, 572a: 음극 활물질층, 572b: 양극 활물질층, 576: 전해질, 581: 전해질, 582: 입자, 583: 그래핀 화합물, 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, 613: 안전 밸브 기구, 614: 도전판, 615: 축전 시스템, 616:이차 전지, 620: 제어 회로, 621: 배선, 622: 배선, 623: 배선, 624: 도전체, 625: 절연체, 626: 배선, 627: 배선, 628: 도전판, 700: 축전 장치, 701: 상용 전원, 703: 분전반, 705: 축전 컨트롤러, 706: 표시기, 707: 일반 부하, 708: 축전계 부하, 709: 라우터, 710: 인입선 장착부, 711: 계측부, 712: 예측부, 713: 계획부, 790: 제어 장치, 791: 축전 장치, 796: 바닥 아래 공간부, 799: 건물, 911a: 단자, 911b: 단자, 913: 이차 전지, 930: 하우징, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 931: 음극, 931a: 음극 활물질층, 932: 양극, 932a: 양극 활물질층, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체, 950a: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 1300: 각형 이차 전지, 1301a: 배터리, 1301b: 배터리, 1302: 배터리 컨트롤러, 1303: 모터 컨트롤러, 1304: 모터, 1305: 기어, 1306: DCDC 회로, 1307: 전동 파워 스티어링, 1308: 히터, 1309: 디포거, 1310: DCDC 회로, 1311: 배터리, 1312: 인버터, 1313: 오디오, 1314: 파워 윈도, 1315: 램프류, 1316: 타이어, 1317: 리어 모터, 1320: 제어 회로부, 1321: 제어 회로부, 1322: 제어 회로, 1324: 스위치부, 1325: 외부 단자, 1326: 외부 단자, 1413: 고정부, 1414: 고정부, 1415: 전지 팩, 1421: 배선, 1422: 배선, 2001: 자동차, 2002: 수송차, 2003: 수송 차량, 2004: 항공기, 2100: 휴대 전화기, 2101: 하우징, 2102: 표시부, 2103: 조작 버튼, 2104: 외부 접속 포트, 2105: 스피커, 2106: 마이크로폰, 2107: 이차 전지, 2200: 전지 팩, 2201: 전지 팩, 2202: 전지 팩, 2203: 전지 팩, 2300: 무인 항공기, 2301: 이차 전지,

2302: 로터, 2303: 카메라, 2603: 차량, 2604: 충전 장치, 2610: 태양광 패널, 2611: 배선, 2612: 축전 장치, 6300: 로봇 청소기, 6301: 하우징, 6302: 표시부, 6303: 카메라, 6304: 브러시, 6305: 조작 버튼, 6306: 이차 전지, 6310: 먼지, 6400: 로봇, 6401: 조도 센서, 6402: 마이크로폰, 6403: 상부 카메라, 6404: 스피커, 6405: 표시부, 6406: 하부 카메라, 6407: 장애물 센서, 6408: 이동 기구, 6409: 이차 전지

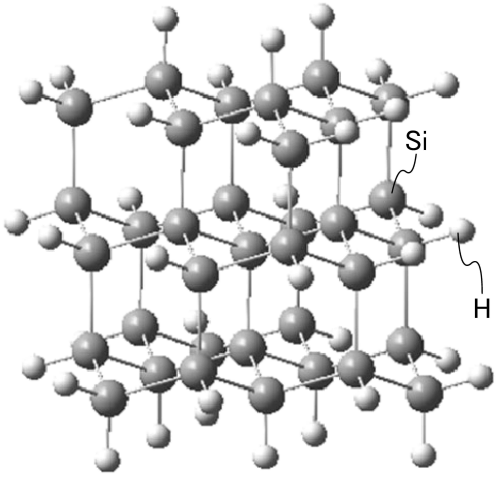
도면

도면1



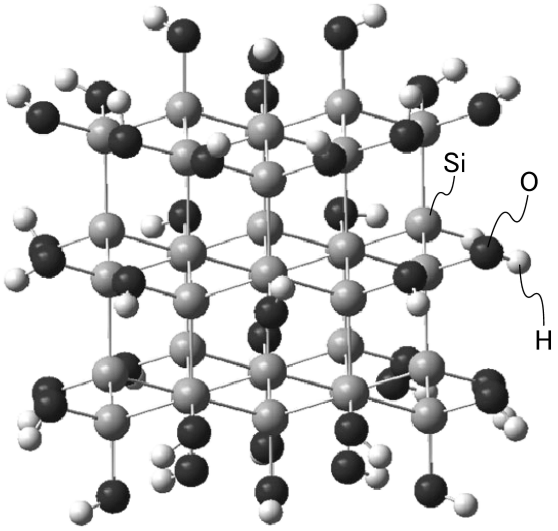
도면2

(A)



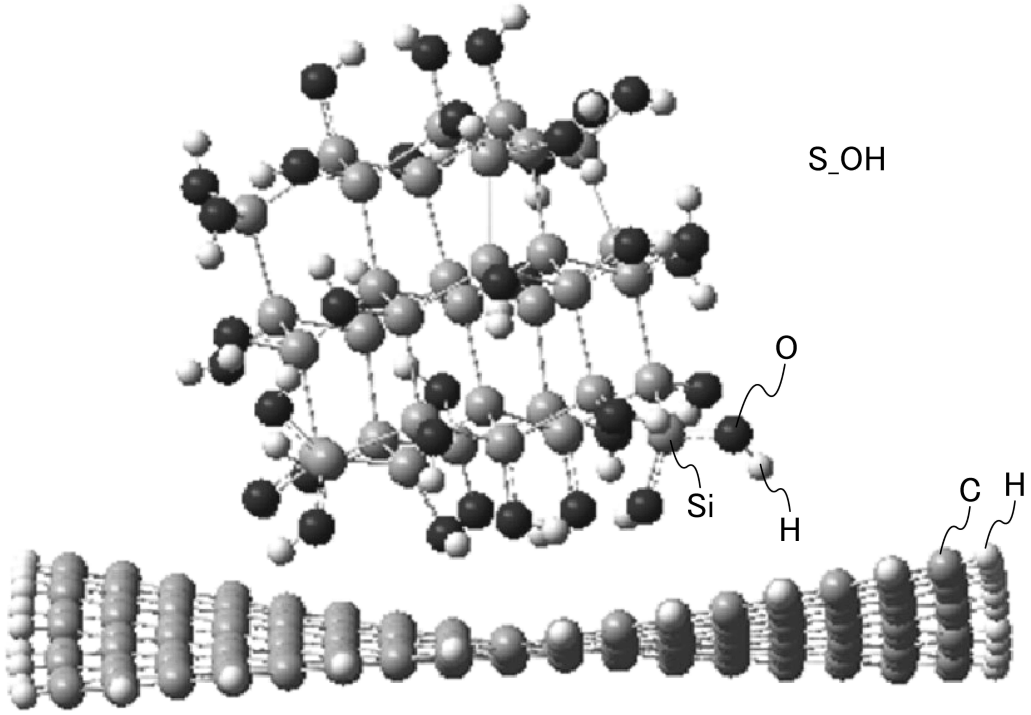
S_H

(B)



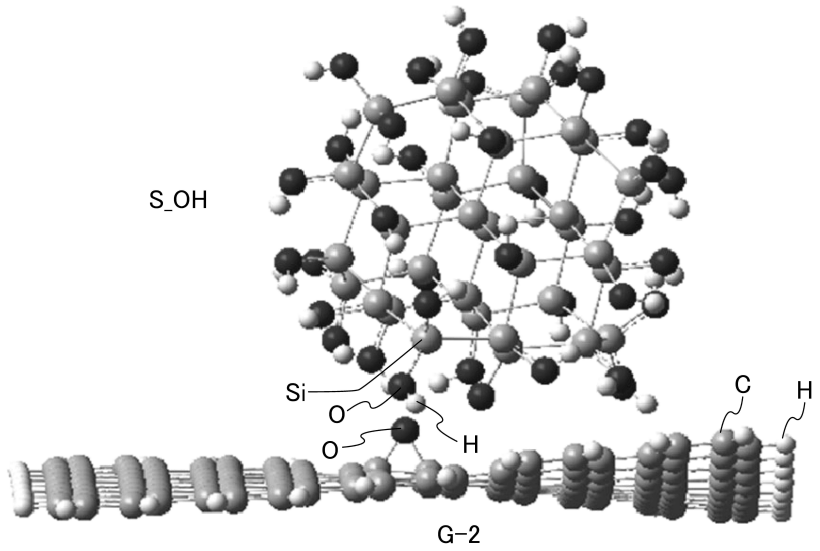
S_OH

도면3

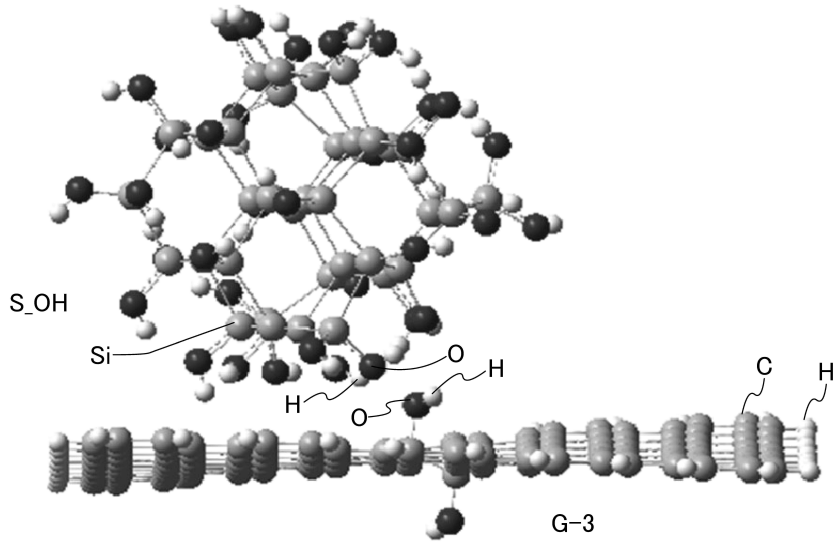


도면4

(A)

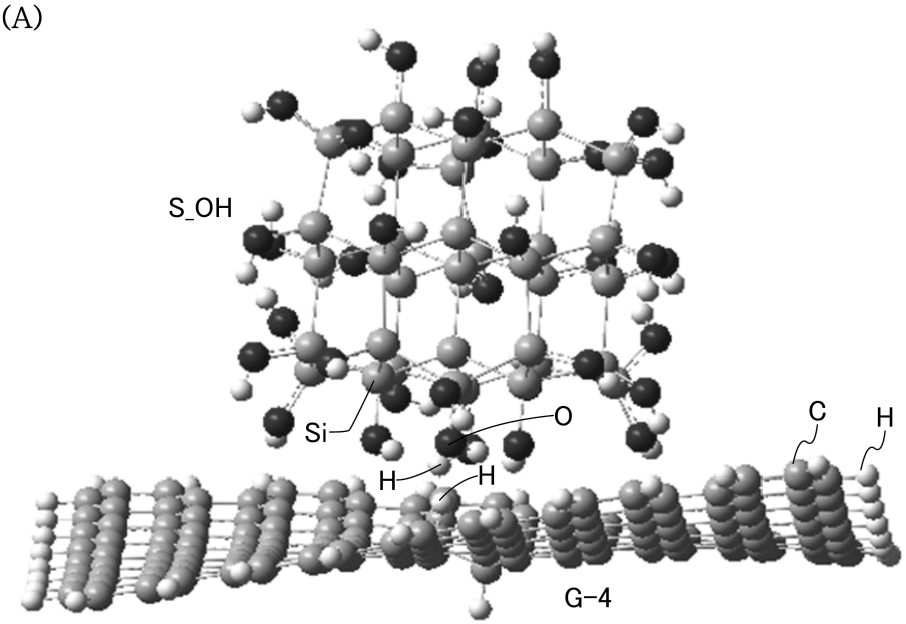


(B)

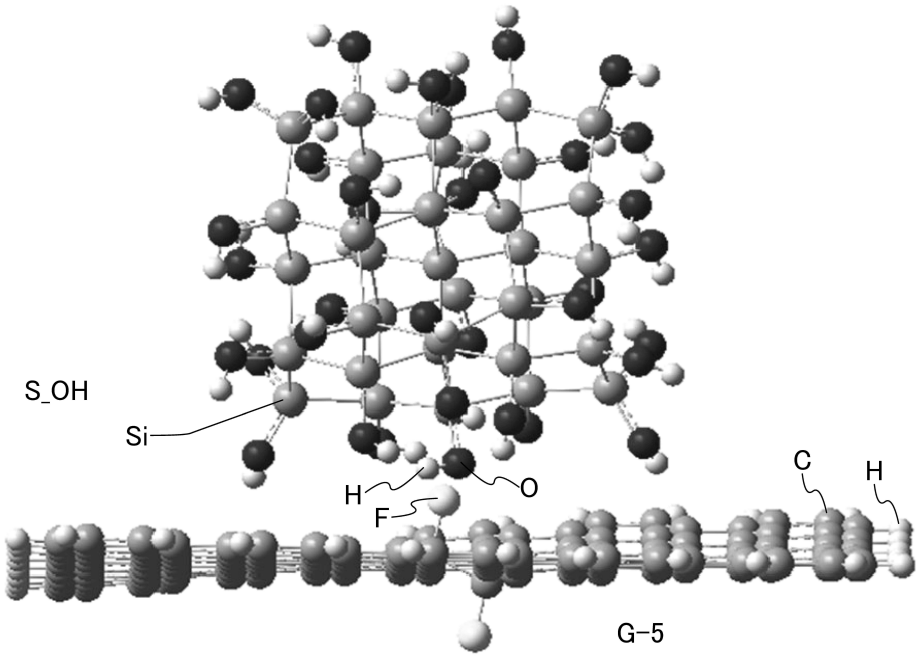


도면5

(A)

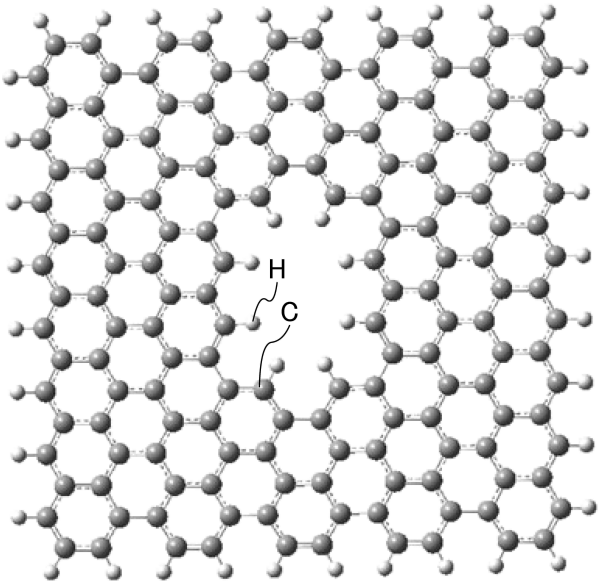


(B)



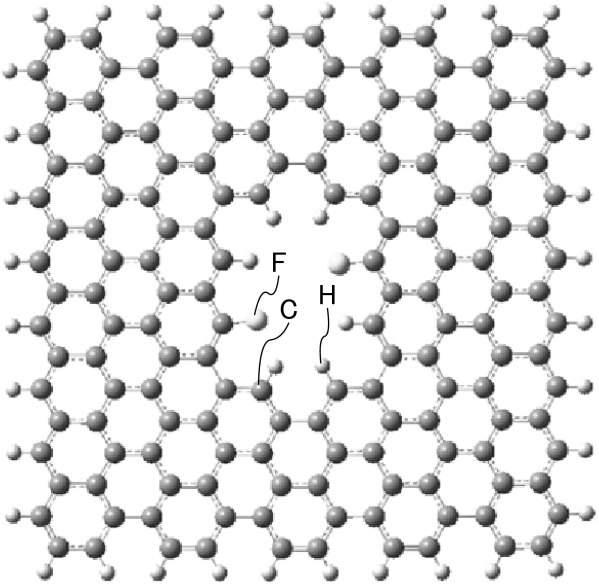
도면6

(A)



G-22H8

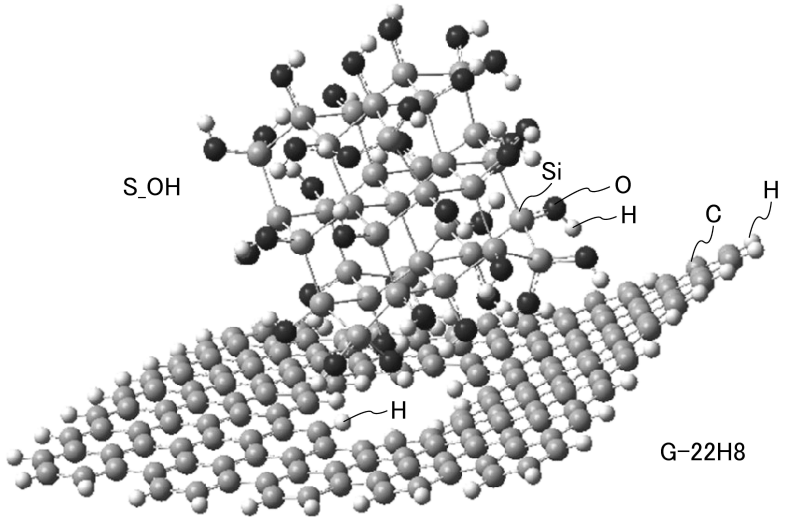
(B)



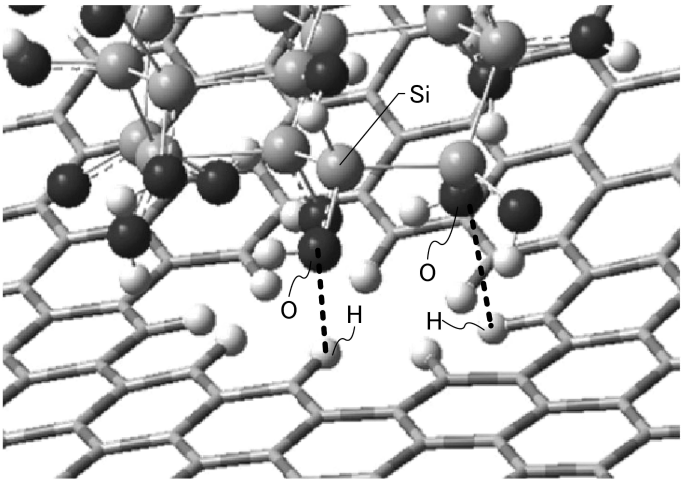
G-22H6F2

도면7

(A)

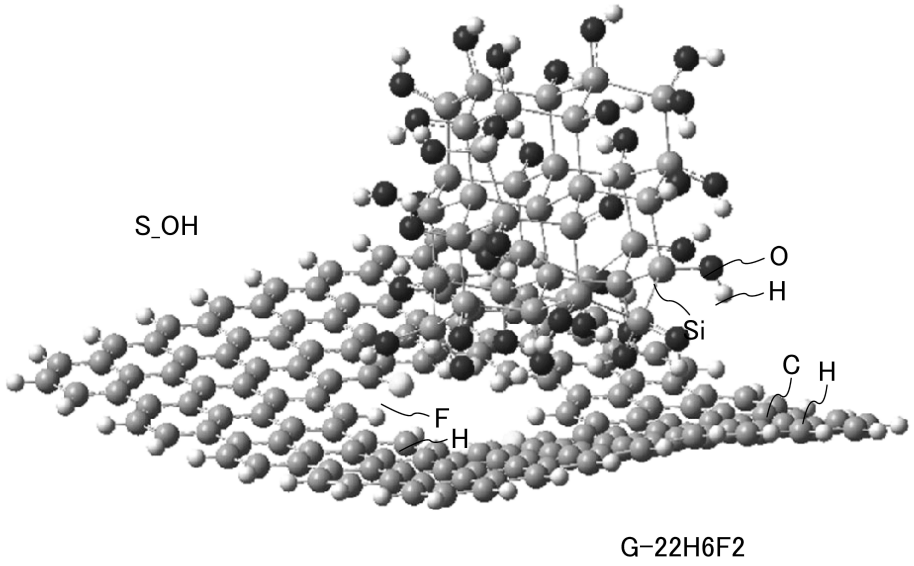


(B)

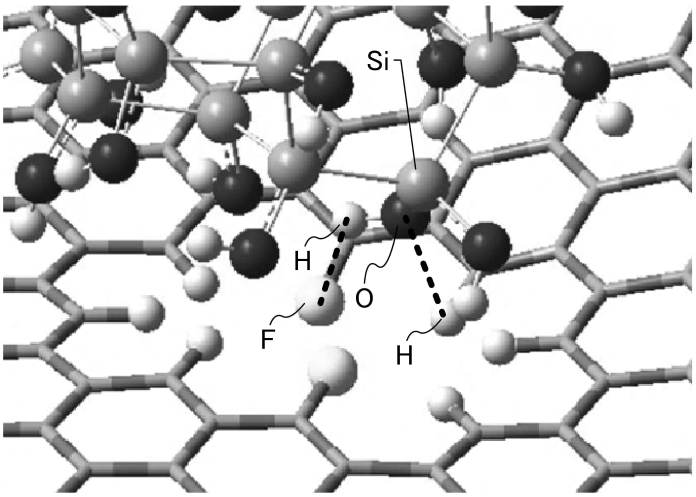


도면8

(A)

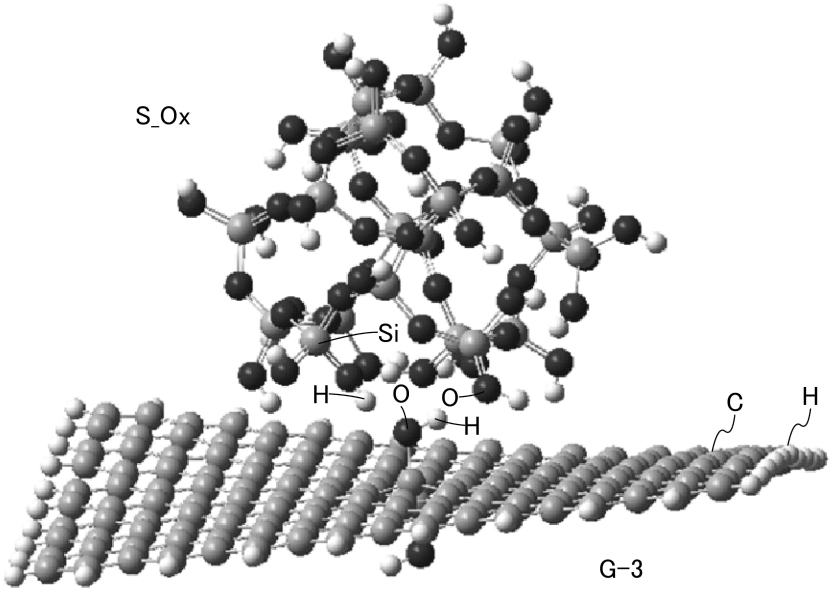


(B)

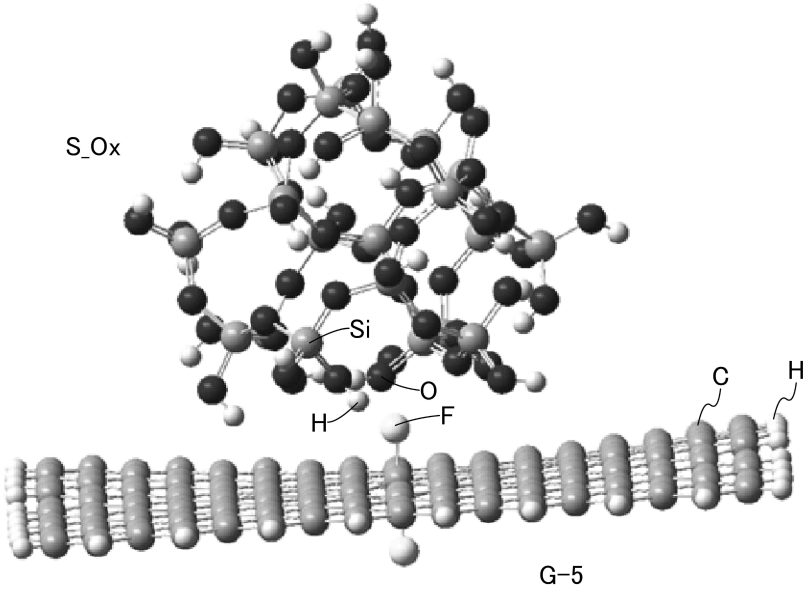


도면9

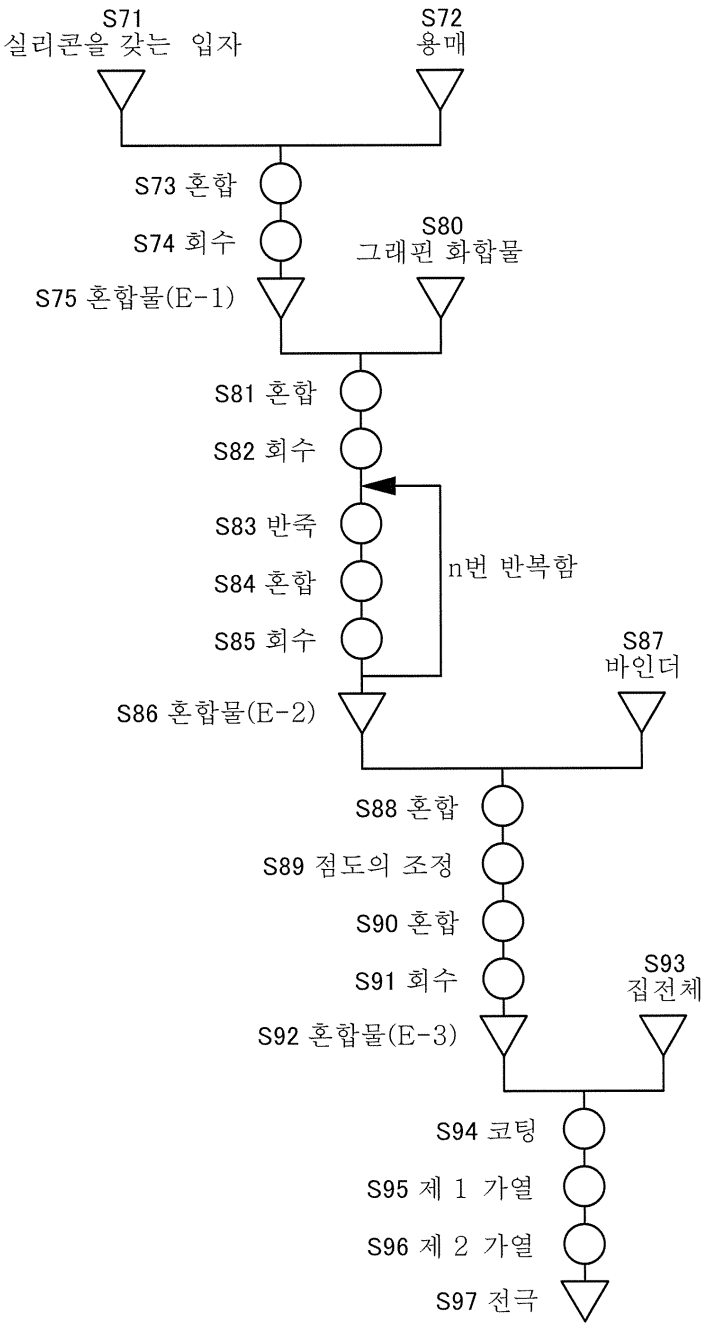
(A)



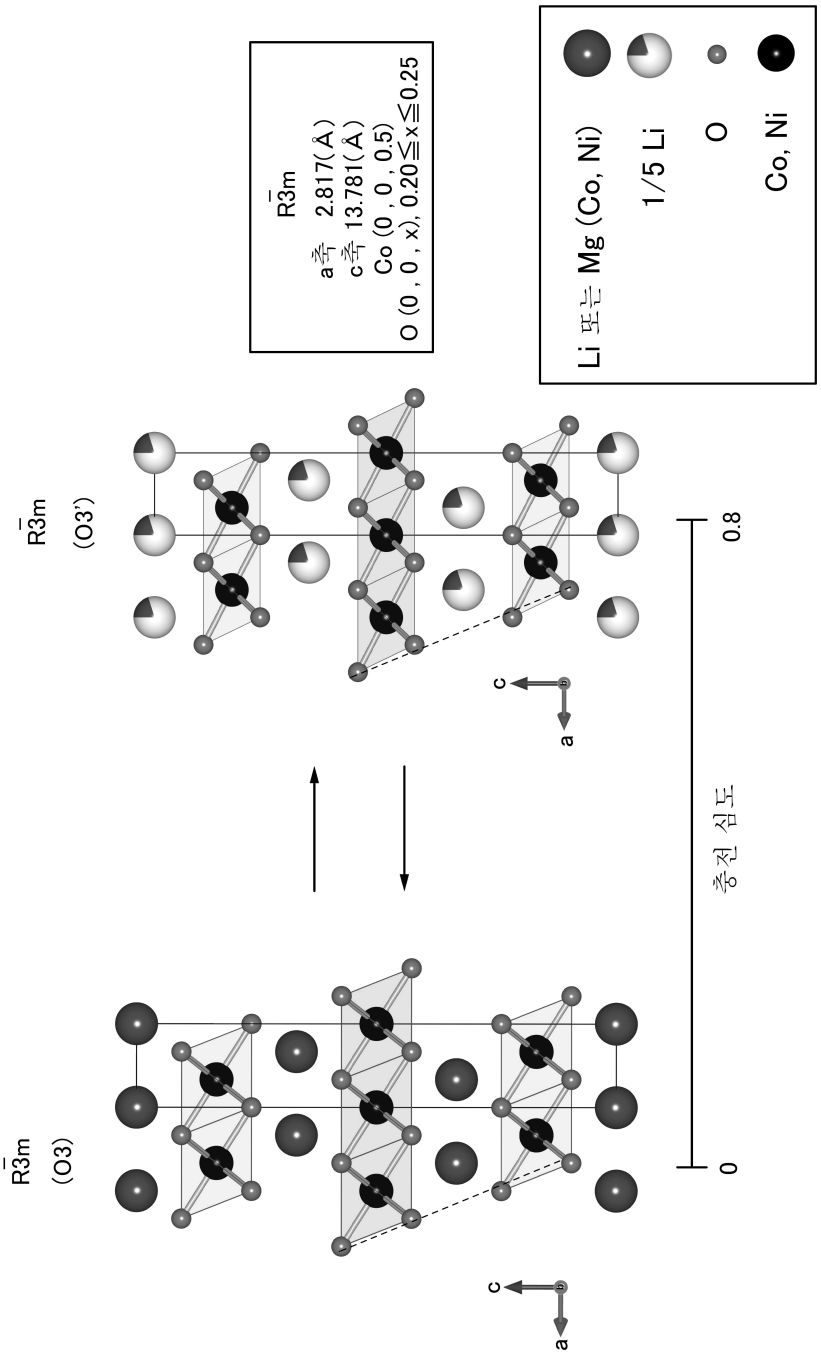
(B)



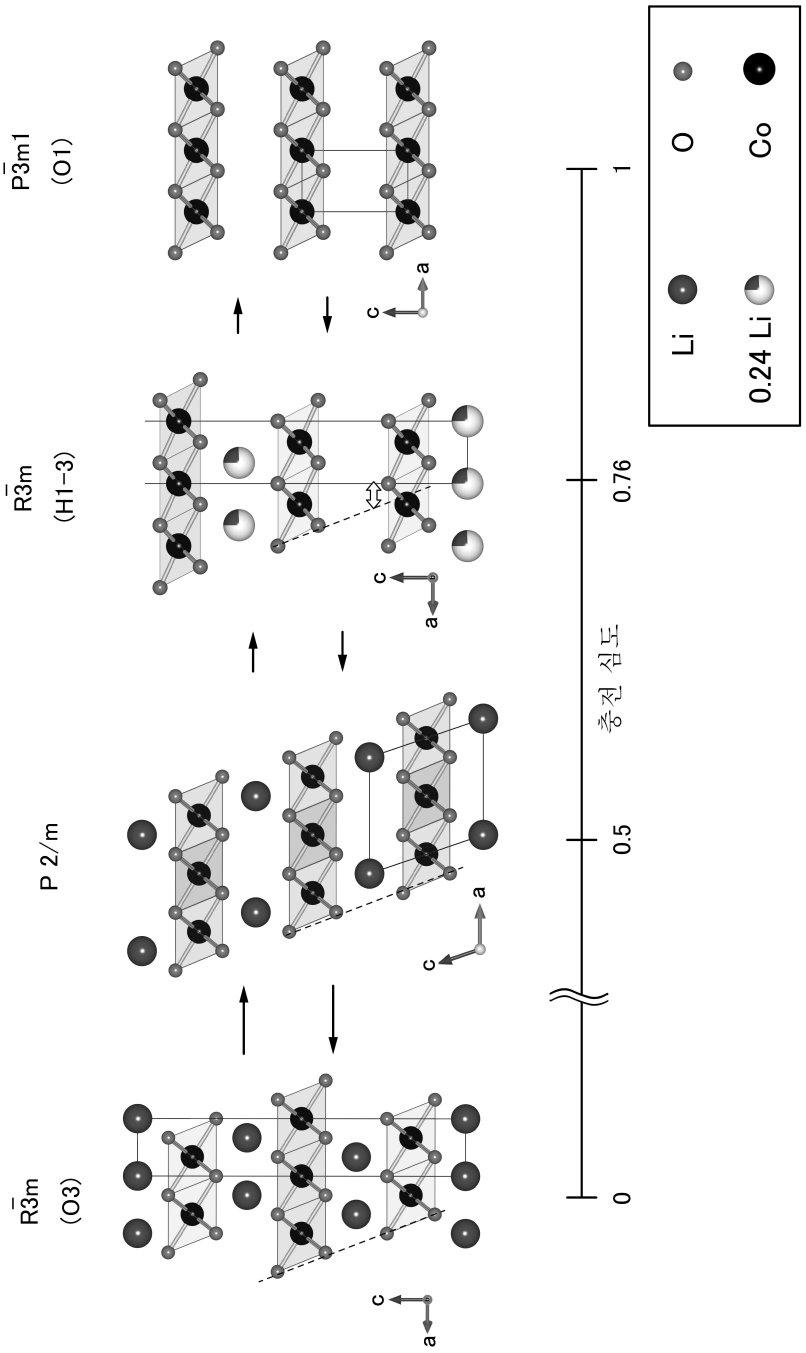
도면10


S71
실리콘을 갖는 입자
S72
용매
S73 혼합
S74 회수
S80
그래핀 화합물
S75 혼합물(E-1)
S81 혼합
S82 회수
S83 반죽
S84 혼합
S85 회수
n번 반복함
S87
바인더
S86 혼합물(E-2)
S88 혼합
S89 점도의 조정
S90 혼합
S91 회수
S93
집전체
S92 혼합물(E-3)
S94 코팅
S95 제 1 가열
S96 제 2 가열
S97 전극

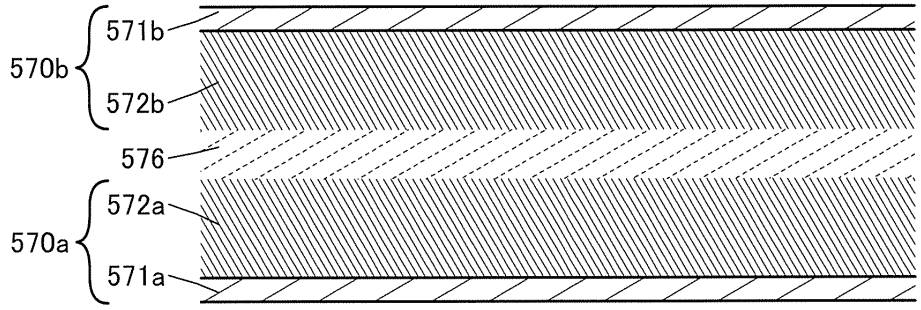
도면11


R3̄m
a축 2.817(Å)
c축 13.781(Å)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , x), 0.20≦x≦0.25
Li 또는 Mg (Co, Ni)
1/5 Li
O
Co, Ni
R3̄m
(O3')
R3̄m
(O3)
c
a
충전 심도
0
0.8

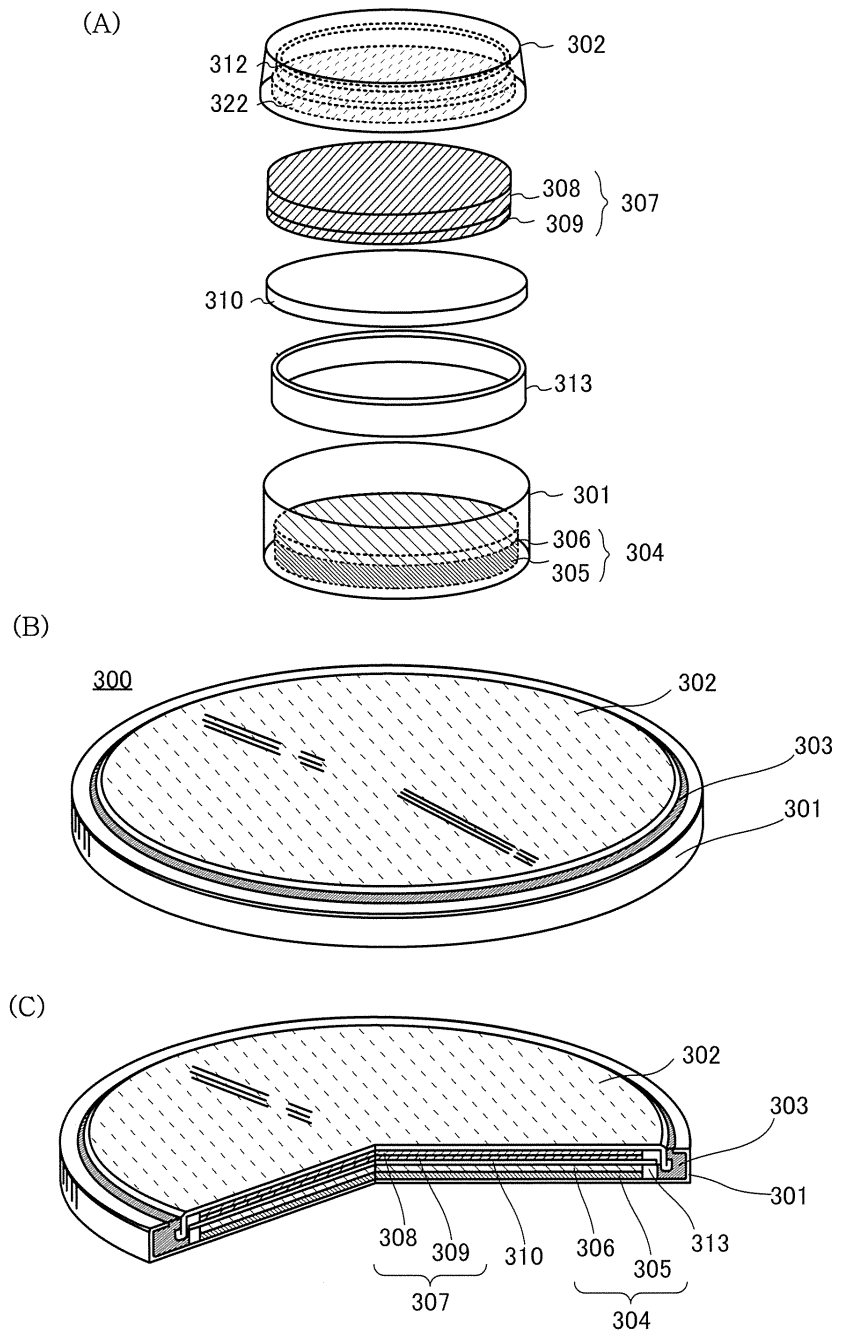
도면12



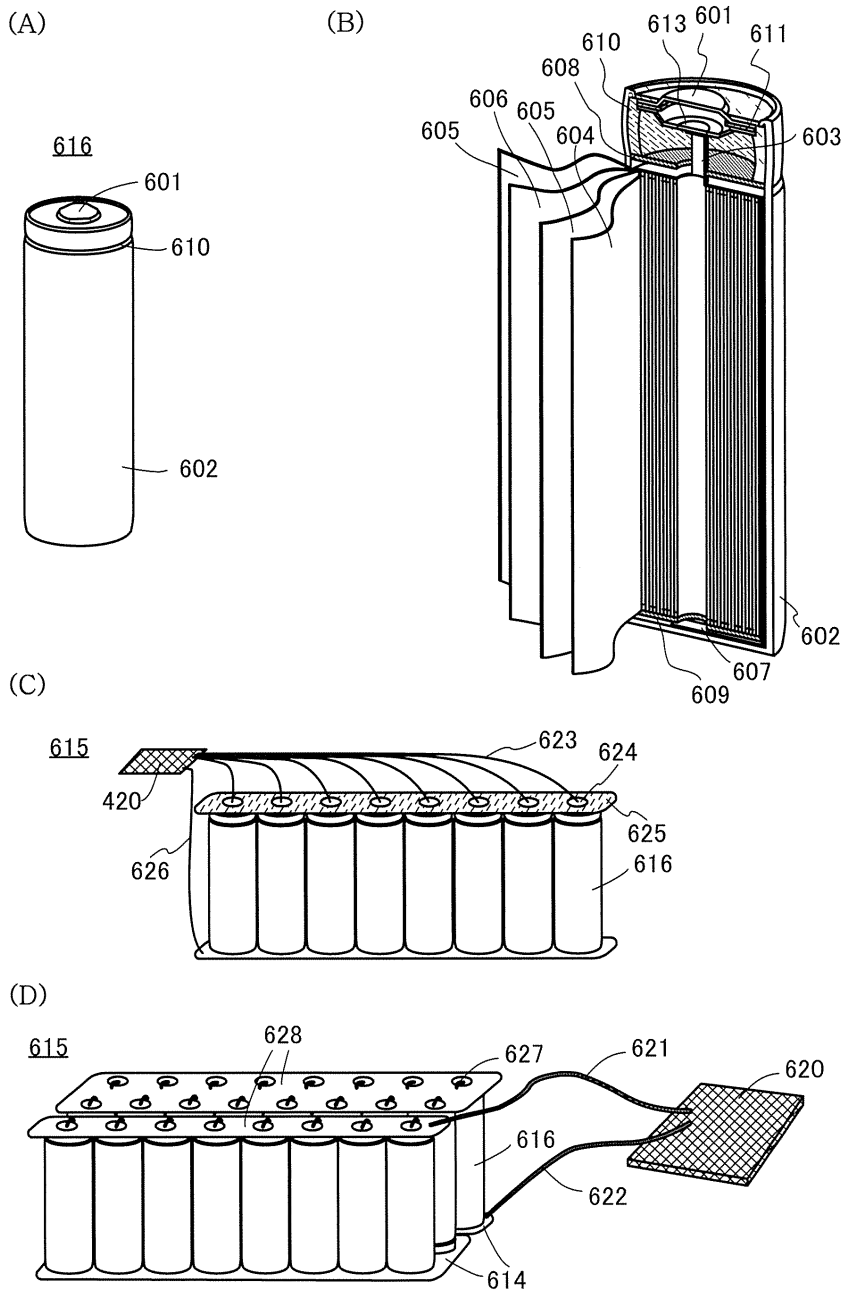
도면13



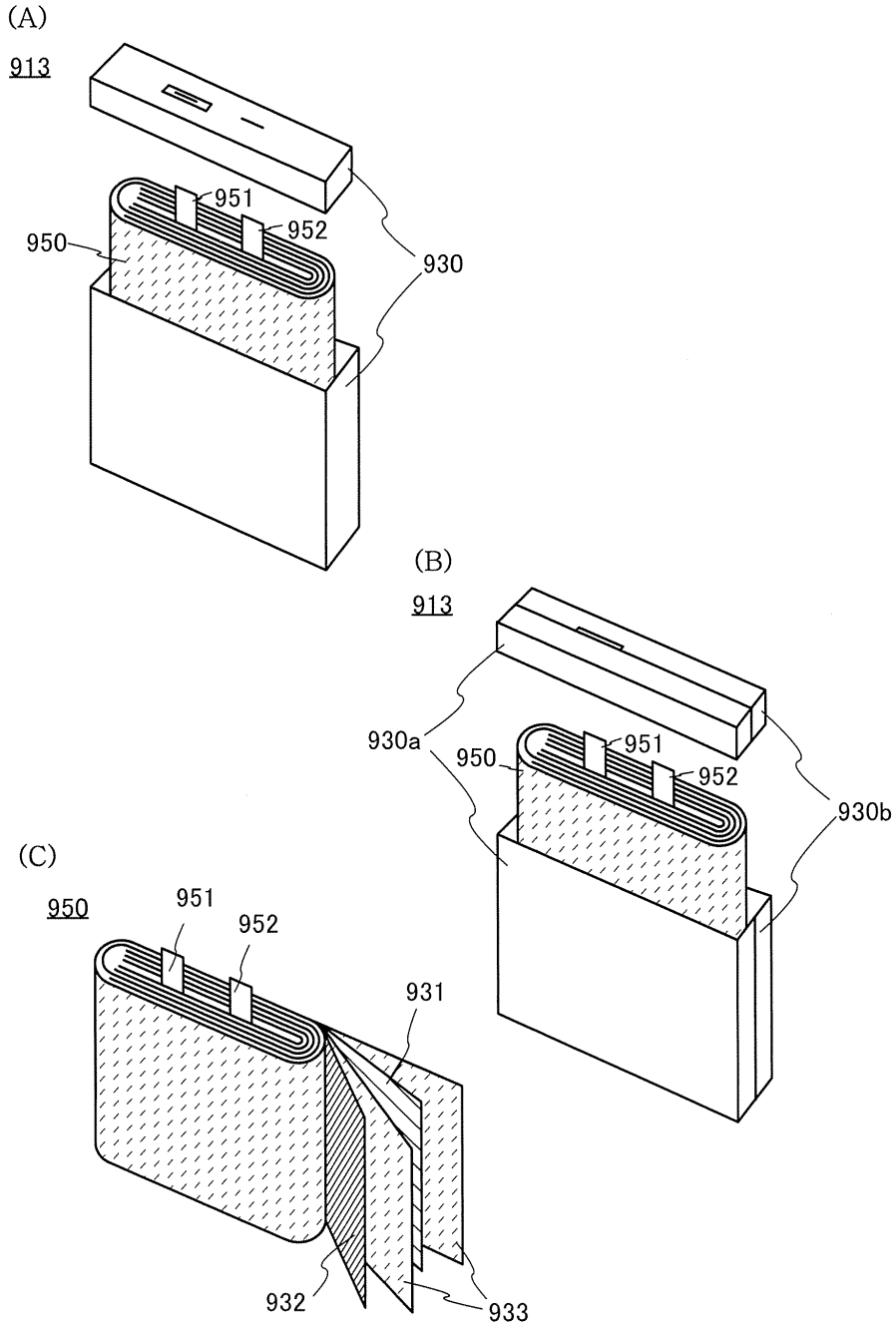
도면14


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

도면15

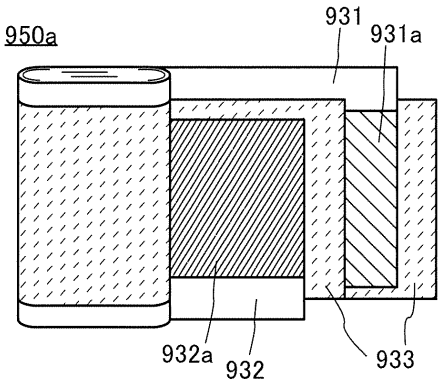

(A)
616
601
610
602
(B)
613
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609
(C)
615
623
624
420
625
626
616
(D)
615
628
627
621
620
616
622
614

도면16

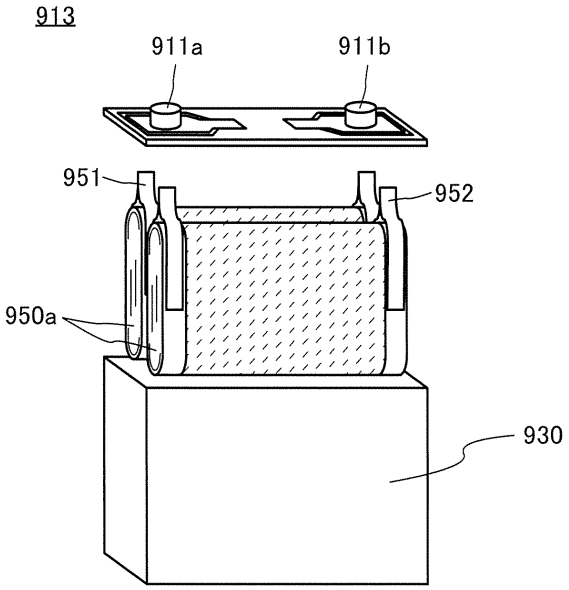

(A)
913
951
952
950
930
(B)
913
930a
950
951
952
930b
(C)
950
951
952
931
932
933

도면17

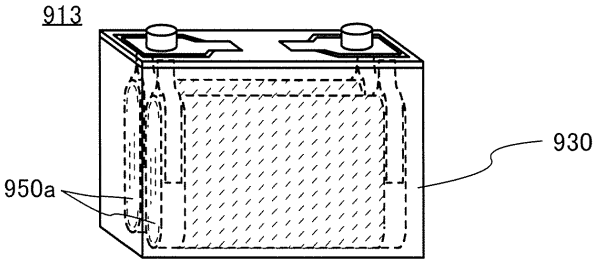
(A)


950a
931
931a
932a
932
933

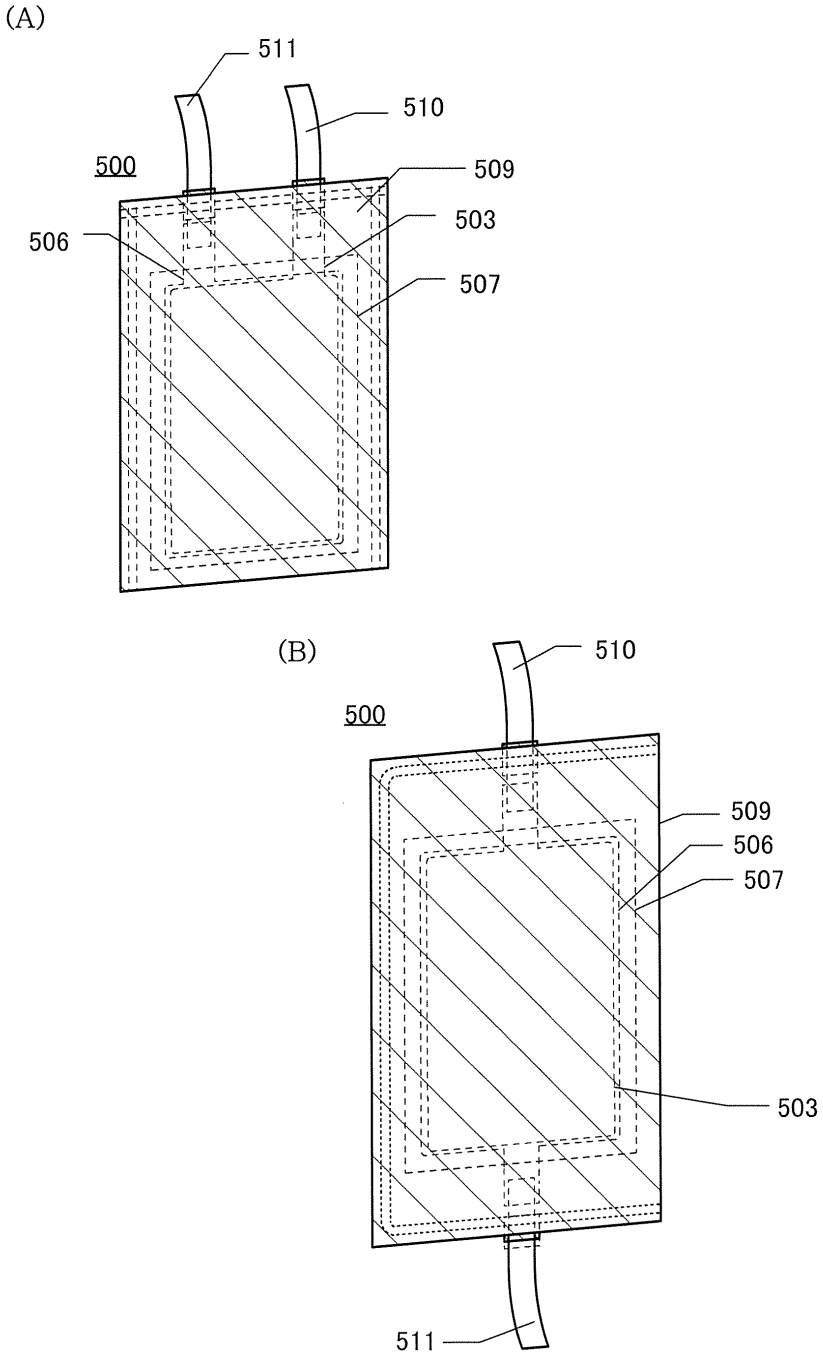
(B)


913
911a
911b
951
952
950a
930

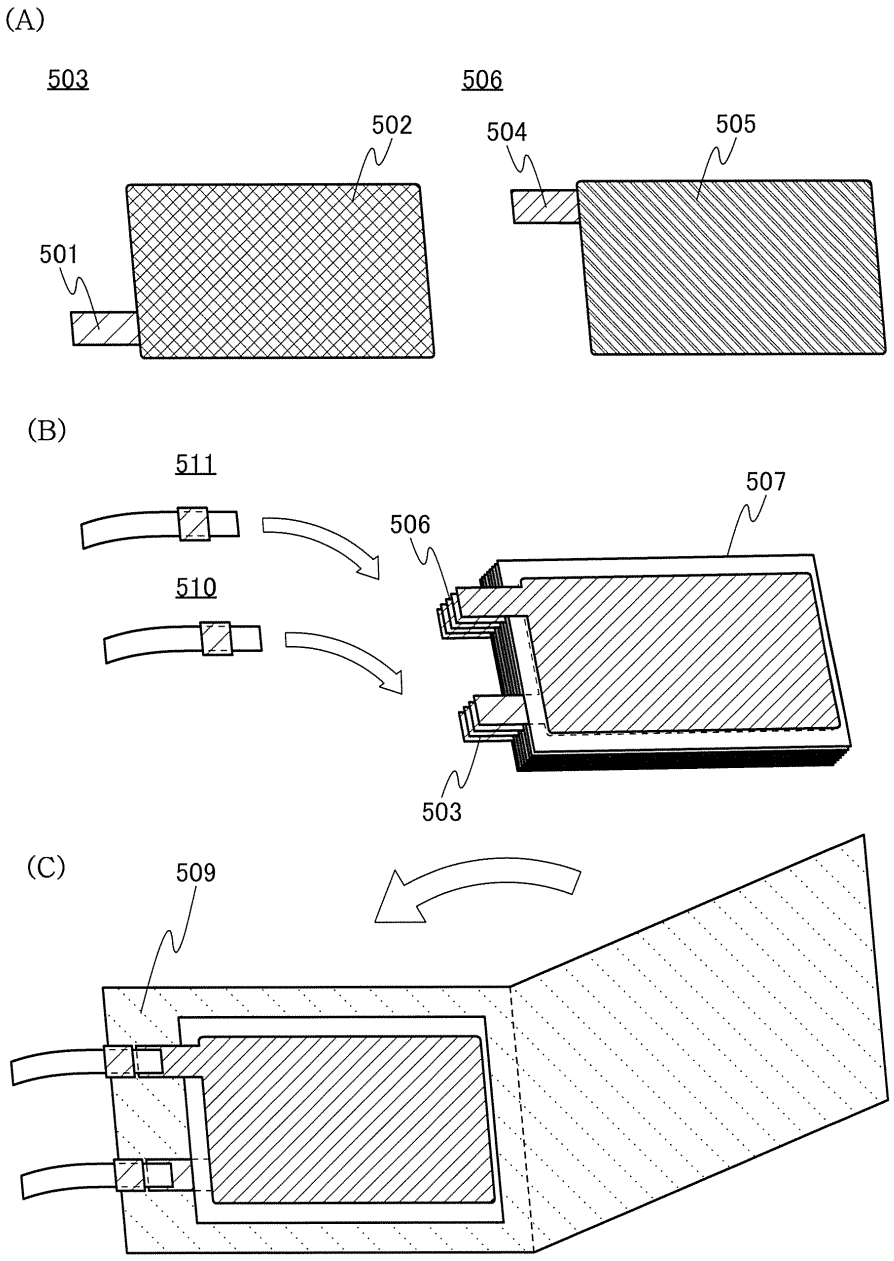
(C)


913
930
950a

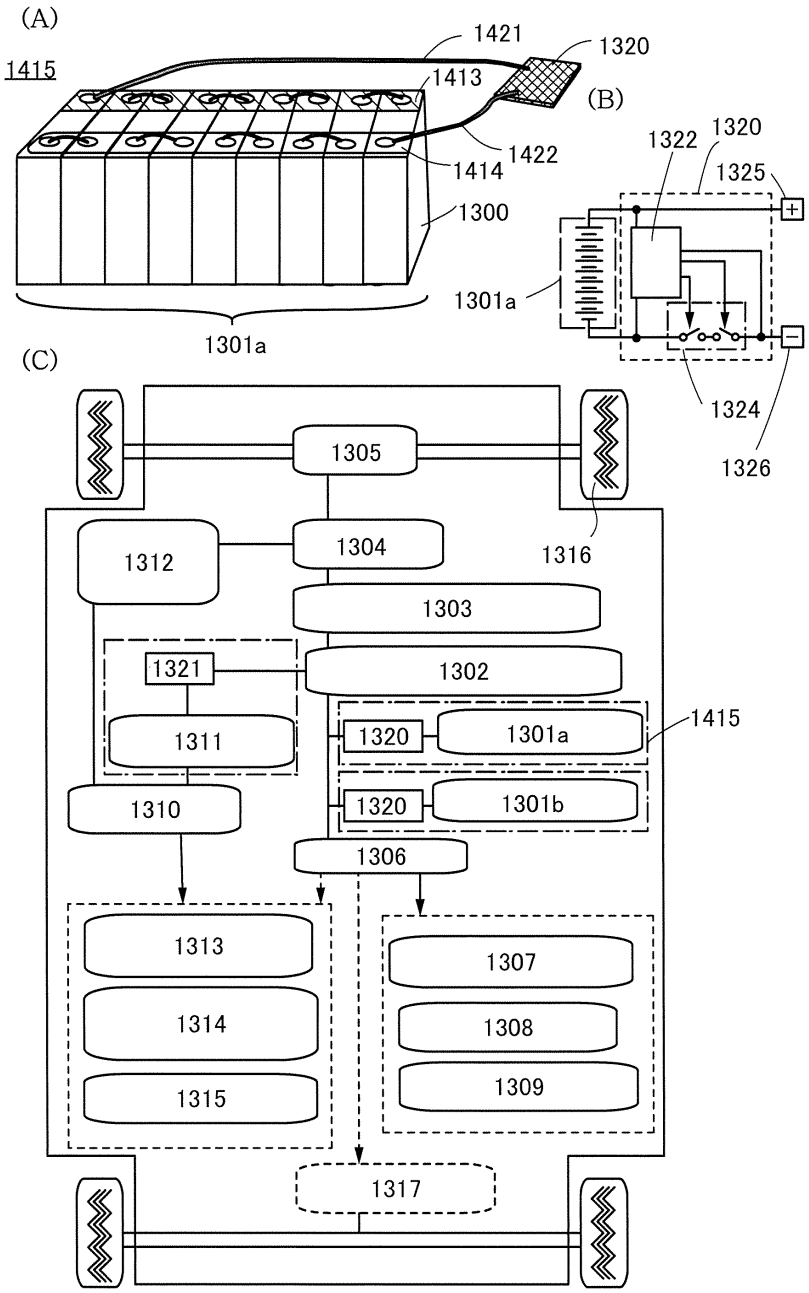
도면18



도면19

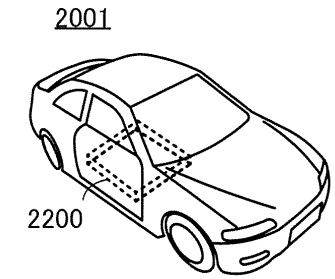


도면20

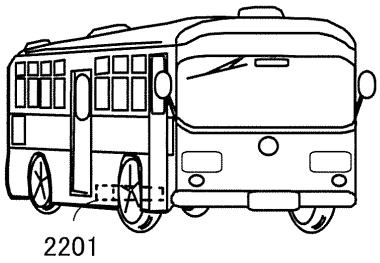

(A)
1415
1421
1320
1413
1422
1414
1300
1301a
(B)
1322
1320
1325
1301a
1324
1326
(C)
1305
1312
1304
1316
1303
1321
1302
1311
1320
1301a
1415
1310
1320
1301b
1306
1313
1314
1315
1307
1308
1309
1317

도면21

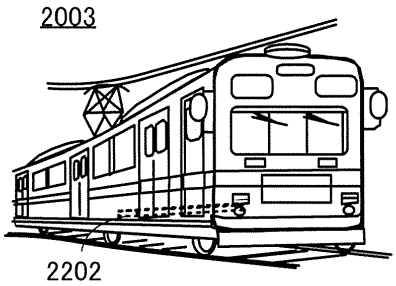
(A)



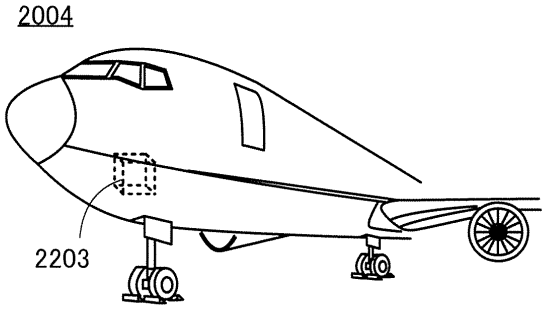
(B)



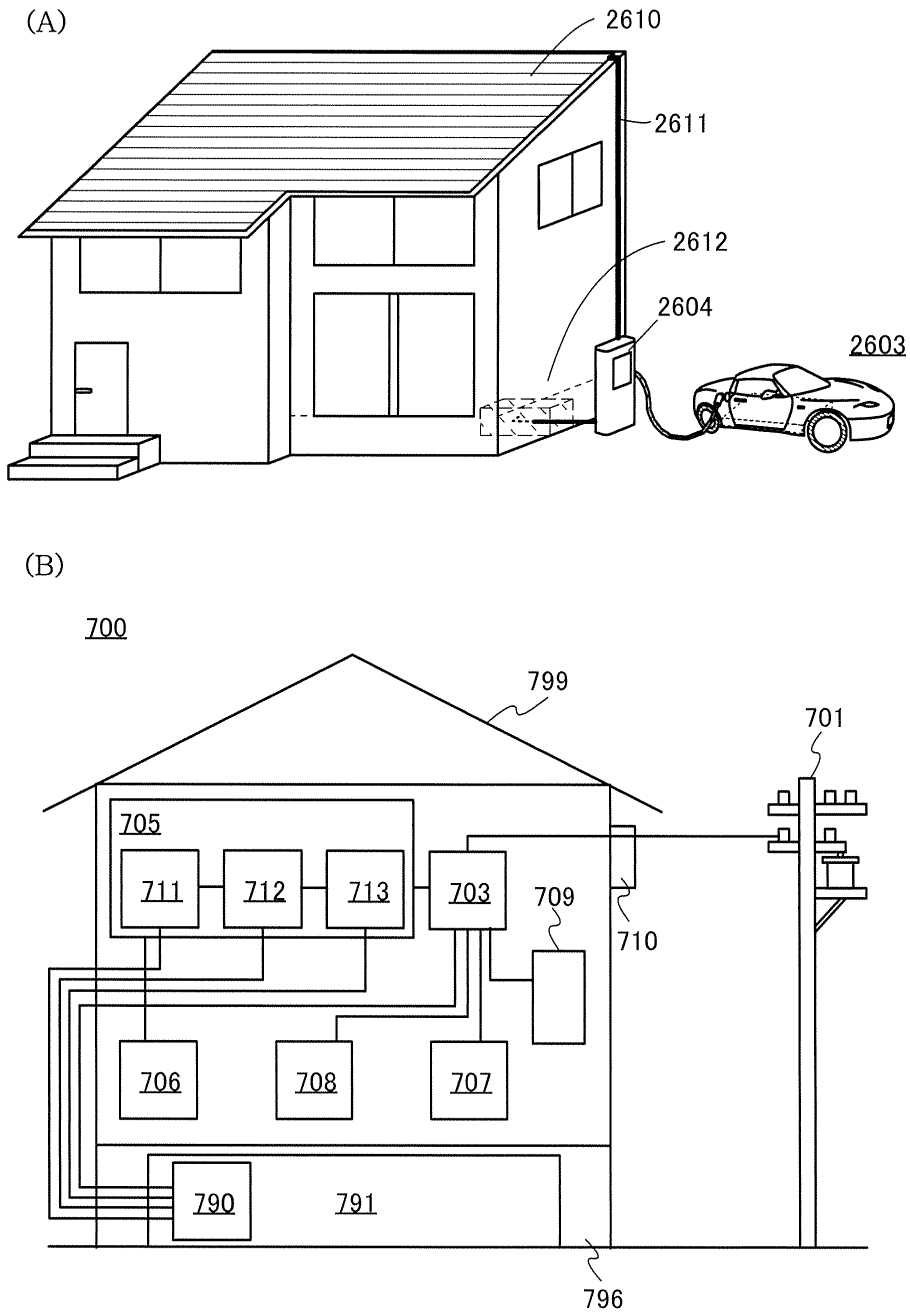
(C)



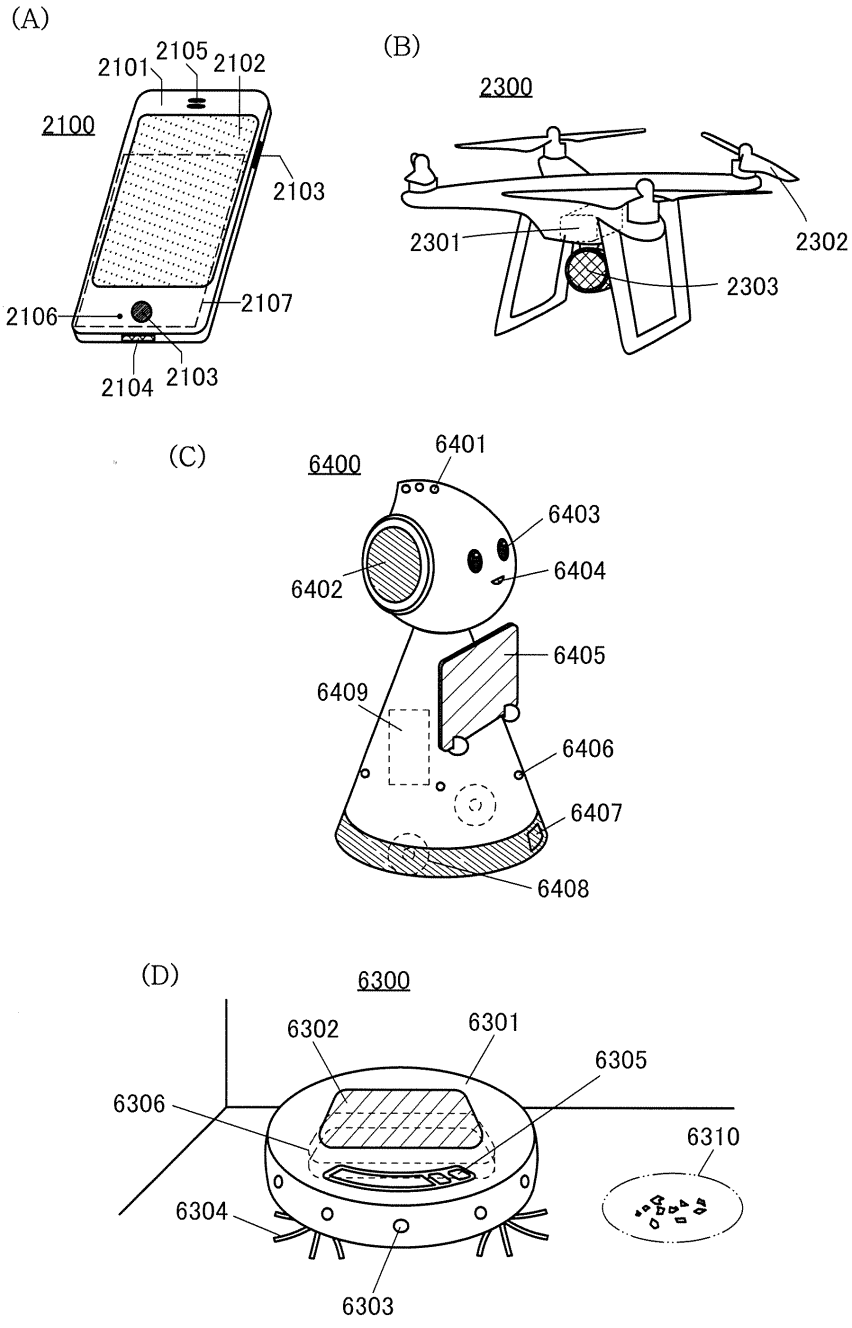
(D)



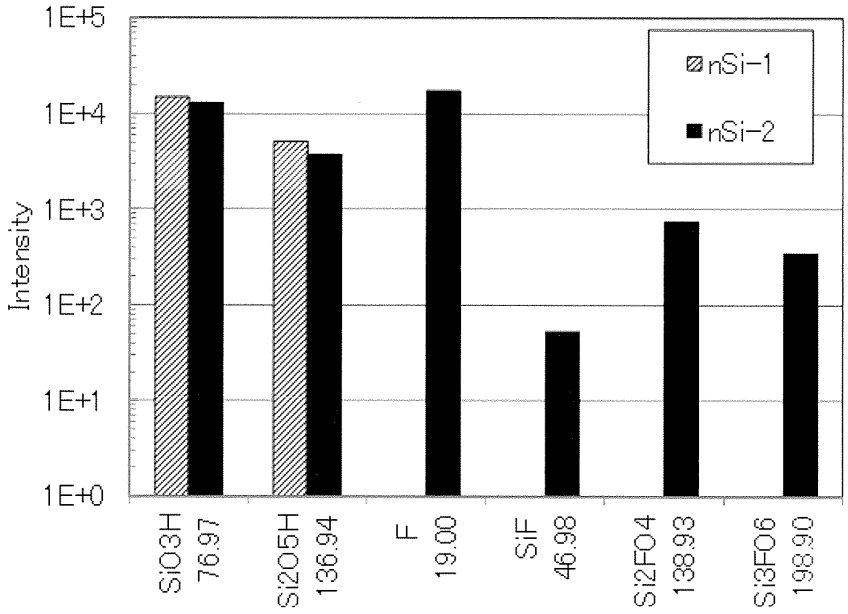
도면22


(A)
2610
2611
2612
2604
2603
(B)
700
799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

도면23

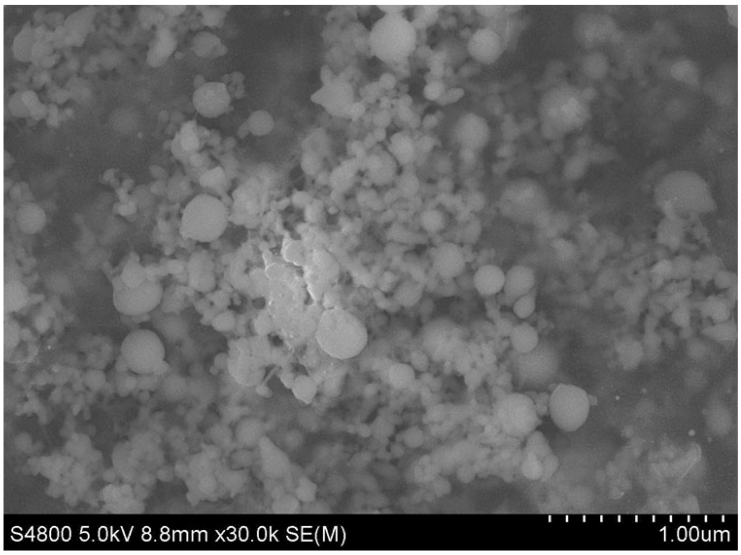

(A)
2101
2105
2102
2100
2103
2106
2107
2104
2103
(B)
2300
2301
2302
2303
(C)
6400
6401
6403
6402
6404
6405
6409
6406
6407
6408
(D)
6300
6302
6301
6305
6306
6310
6304
6303

도면24

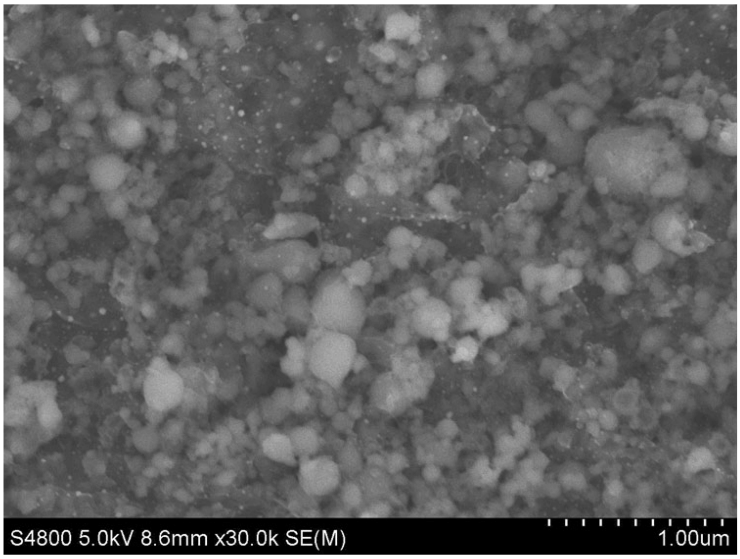

1E+5
1E+4
1E+3
1E+2
1E+1
1E+0
Intensity
nSi-1
nSi-2
SiO3H 76.97
Si2O5H 136.94
F 19.00
SiF 46.98
Si2F04 138.93
Si3F06 198.90

도면25

(A)

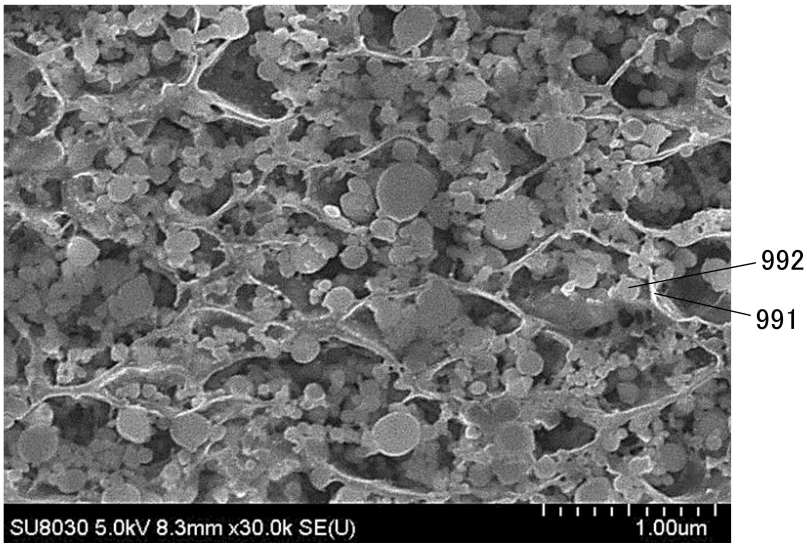

S4800 5.0kV 8.8mm x30.0k SE(M)
1.00um

(B)

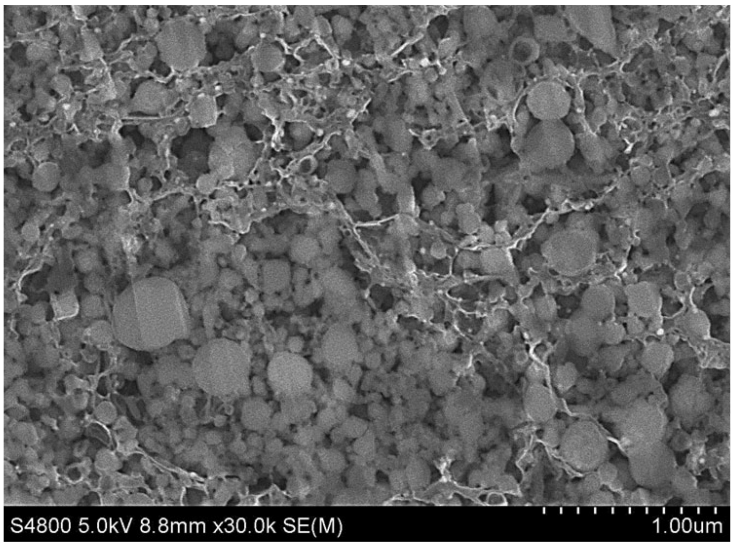

S4800 5.0kV 8.6mm x30.0k SE(M)
1.00um

도면26

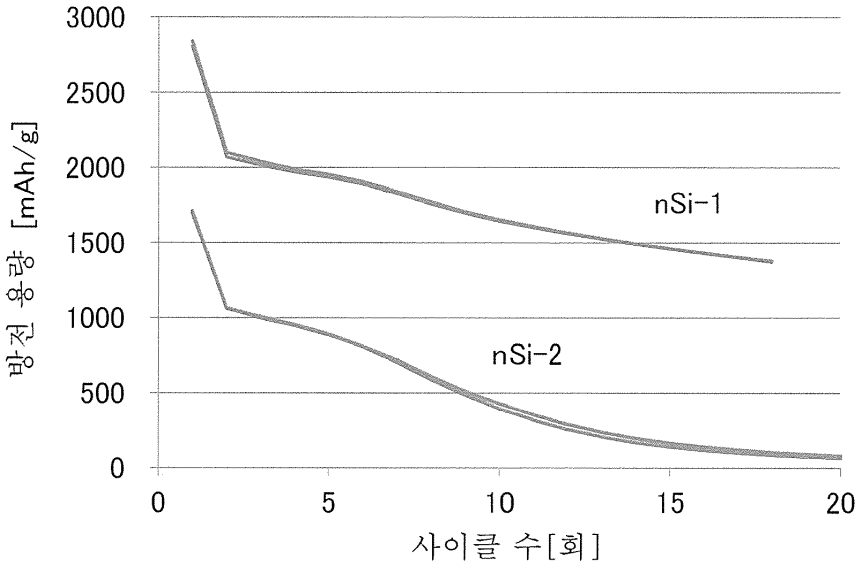
(A)


992
991
SU8030 5.0kV 8.3mm x30.0k SE(U)
1.00um

(B)

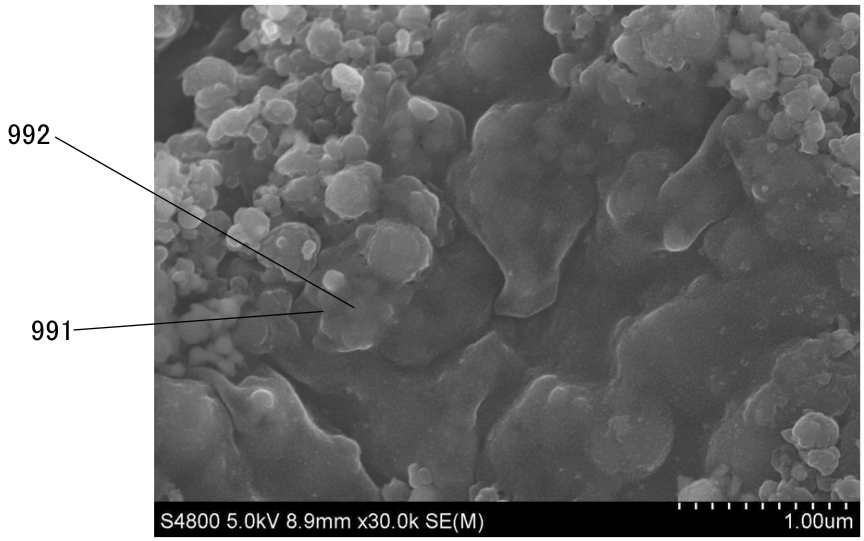

S4800 5.0kV 8.8mm x30.0k SE(M)
1.00um

도면27

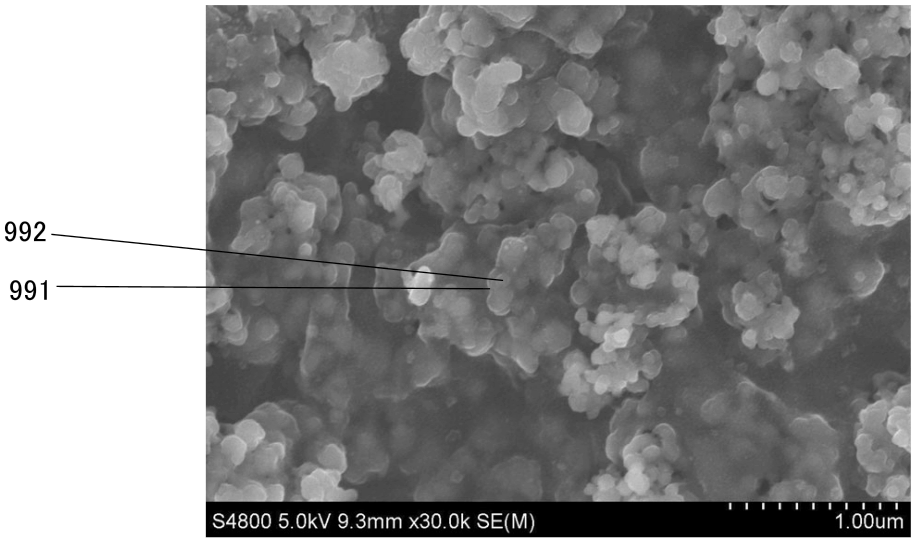

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
방전 용량 [mAh/g]
0
5
10
15
20
사이클 수[회]
nSi-1
nSi-2

도면28

(A)

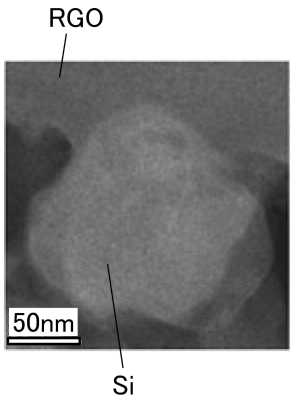

992
991
S4800 5.0kV 8.9mm x30.0k SE(M)
1.00um

(B)

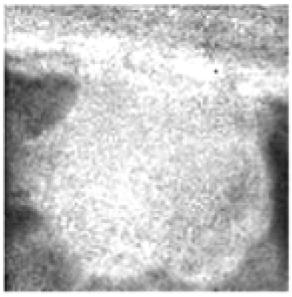

992
991
S4800 5.0kV 9.3mm x30.0k SE(M)
1.00um

도면29

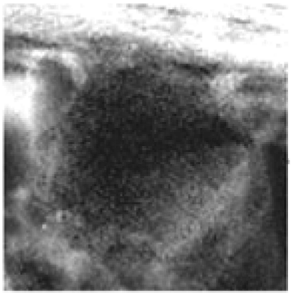
(A)



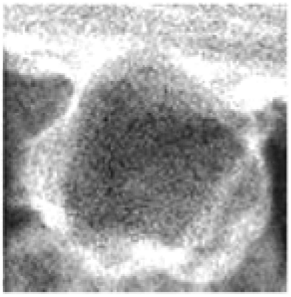
(B)



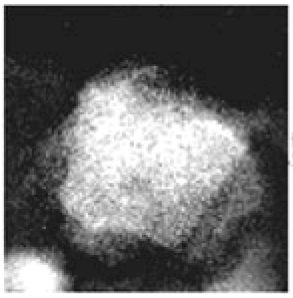
(C)



(D)

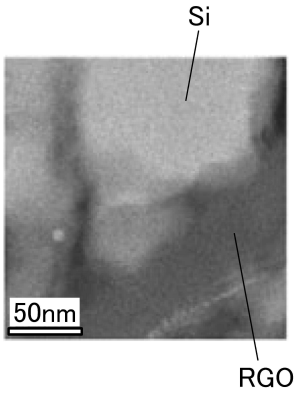


(E)

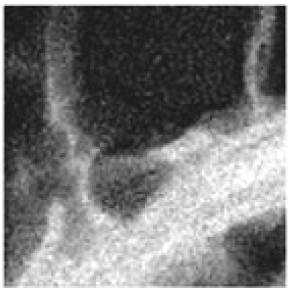


도면30

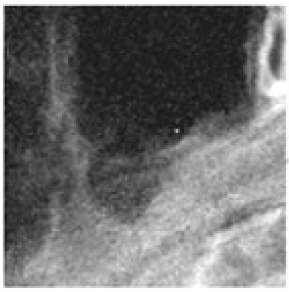
(A)



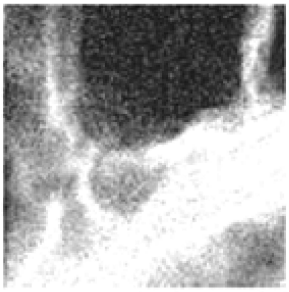
(B)



(C)



(D)



(E)

