



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0040215
(43) 공개일자 2015년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/505 (2010.01) C01D 15/00 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0130784

(22) 출원일자 2014년09월30일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2013-209444 2013년10월04일 일본(JP)

JP-P-2013-270950 2013년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼

일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자

가와카미 다카히로

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

이케누마 다츠야

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

세오 사토시

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

(74) 대리인

양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 15 항

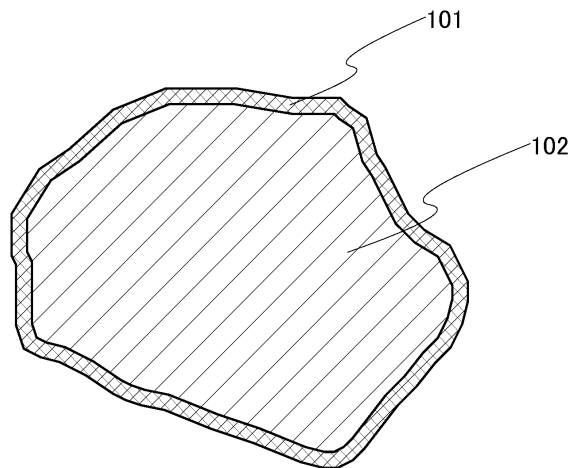
(54) 발명의 명칭 리튬 망간 복합 산화물, 이차 전지, 및 전기 기기

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질에 흡장 또는 방출이 가능한 리튬 이온의 체적 밀도 또는 중량 밀도를 증대시켜, 이차 전지로서의 용량을 증대시키고, 또한, 높은 에너지 밀도를 구현한다.

한 입자가 층상 압입형 결정 구조를 갖는 제 1 영역과, 스핀넬형 결정 구조를 갖는 제 2 영역을 포함하고, 제 2 영역은 제 1 영역의 외측에서 접촉되는 리튬 망간 복합 산화물이다. 이 리튬 망간 복합 산화물은 구조적 안정성이 뛰어나고 뛰어난 용량 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

리튬 망간 복합 산화물에 있어서,

층상 암염형 구조의 결정을 포함하는 제 1 영역과, 스피넬형 구조의 결정을 포함하는 제 2 영역을 포함하는 입자를 포함하고,

상기 제 2 영역은 상기 제 1 영역에 접촉되고,

상기 제 2 영역은 상기 제 1 영역의 외표면 전체 중 10% 이상을 덮는, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 2

리튬 망간 복합 산화물에 있어서,

층상 암염형 구조의 결정 영역을 포함하는 입자의 표면의 적어도 일부 위에 있는 스피넬형 구조의 결정 영역을 포함하고,

상기 스피넬형 구조의 결정 영역은 상기 입자의 표면 전체 중 10% 이상을 덮는, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 3

리튬 망간 복합 산화물에 있어서,

층상 암염형 구조의 결정을 포함하는 제 1 영역과, 스피넬형 구조의 결정을 포함하는 제 2 영역을 포함하는 입자를 포함하고,

상기 입자는 이 표면의 적어도 일부 위에 상기 제 2 영역을 갖고,

상기 제 2 영역은 층상 영역을 포함하고,

상기 층상 영역의 두께는 1nm 이상인, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 암염형 구조는 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타내어지고,

$1.4 \leq r \leq 2$ 이고, $0.7 \leq s < 1.5$ 이고, $0 \leq t < 1.5$ 이고, $s \geq t$ 를 만족시키고,

원소 M은 리튬 및 망간 외의 금속 원소, 인, 또는 실리콘인, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 영역은 상기 제 1 영역의 외표면 전체 중 30% 이상을 덮는, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 6

리튬 이온 이차 전지에 있어서,

제 1 항에 따른 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질(positive electrode active material)로서 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

전기 기기에 있어서,

제 6 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는, 전기 기기.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 층상 압연형 구조는 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타내어지고,

$1.4 \leq r \leq 2$ 이고, $0.7 \leq s < 1.5$ 이고, $0 \leq t < 1.5$ 이고, $s \geq t$ 를 만족시키고,

원소 M은 리튬 및 망간 외의 금속 원소, 인, 또는 실리콘인, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 스피넬형 구조의 결정은 상기 입자의 표면 전체 중 30% 이상을 덮는, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 10

리튬 이온 이차 전지에 있어서,

제 2 항에 따른 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

전기 기기에 있어서,

제 10 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는, 전기 기기.

청구항 12

제 3 항에 있어서,

상기 층상 압연형 구조는 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타내어지고,

$1.4 \leq r \leq 2$ 이고, $0.7 \leq s < 1.5$ 이고, $0 \leq t < 1.5$ 이고, $s \geq t$ 를 만족시키고,

원소 M은 리튬 및 망간 외의 금속 원소, 인, 또는 실리콘인, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 13

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 영역은 상기 제 1 영역의 외표면 전체 중 30% 이상을 덮는, 리튬 망간 복합 산화물.

청구항 14

리튬 이온 이차 전지에 있어서,

제 3 항에 따른 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로서 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

전기 기기에 있어서,

제 14 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는, 전기 기기.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명은 프로세스, 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 특히, 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 기억 장치, 이들의 구동 방법, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

본 발명의 일 형태는 특히, 이차 전지의 구조 및 그 제작 방법에 관한 것이다. 또한 특히, 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질(positive electrode active material)에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이차 전지로서는 니켈 수소 전지나, 납축 전지나, 리튬 이온 이차 전지 등을 들 수 있다.
- [0003] 이들 이차 전지는 휴대 전화 등으로 대표되는 휴대 정보 단말의 전원으로서 사용되고 있다. 상술한 중에서도 리튬 이온 이차 전지는 고용량이고 소형화를 도모할 수 있기 때문에 활발히 개발되고 있다.
- [0004] 리튬 이온 이차 전지에서, 양극 활물질로서는 예컨대, 특허문헌 1에 기재된, 인산 철 리튬(LiFePO_4), 인산 망간 리튬(LiMnPO_4), 인산 코발트 리튬(LiCoPO_4), 인산 니켈 리튬(LiNiPO_4) 등의 리튬(Li)과, 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 또는 니켈(Ni)을 포함하는 올리빈 구조(olivine structure)를 갖는 인산 화합물 등이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개평11-25983호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 양극 활물질에 흡장(吸藏) 또는 방출이 가능한 리튬 이온의 체적 밀도 또는 중량 밀도를 증대시켜, 이차 전지로서의 용량을 증대시키고, 또한, 높은 에너지 밀도를 구현하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0007] 또는, 저렴한 비용으로 제작할 수 있는 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0008] 또는, 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질이 갖는 특성으로서 이온 전도도 및 전자 전도도가 높은 것이 요구된다. 따라서 이온 전도도 및 전자 전도도가 높은 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0009] 또는, 신규 물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 신규 양극 활물질을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 신규 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 신규 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0010] 또한, 상술한 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것이 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 상술한 과제 모두를 반드시 해결할 필요는 없다. 또한, 상술한 과제 외의 과제는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명확해지는 것이며 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 외의 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 발명자들은, 리튬 망간 복합 산화물인 스피넬형 결정 구조를 갖는 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 와, 층상 암염형(a- NaFeO_2 형) 결정 구조인 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ 를 복합화시켜 신규 재료를 형성하는 것을 찾아냈다. 여기서 $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$, 원소 M은 리튬, 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘을 가리킨다.
- [0012] 이 신규 재료는, 한 입자 내부에 층상 암염형 결정 구조를 갖고, 그 외측에 스피넬형 결정 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물이다. 여기서 리튬 망간 복합 산화물이란 리튬과 망간을 적어도 포함하는 산화물이고 리튬과 망간 외의 금속이나 실리콘 및 인 등의 원소를 포함하여도 좋다. 또한, 리튬 망간 복합 산화물을 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질로서 사용한 경우에는 충전에 의하여 리튬이 이탈되어도 좋다. 이 신규 재료를 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질로서 사용한 경우, 한 입자의 표면에 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 가짐으로써 그 영역(스피넬형 결정 구조 부분)을 통하여 입자 내부의 리튬이 이탈되거나 확산되어 높은 용량을 구현할 수 있다.
- [0013] 상술한 신규 재료는, 스피넬형 결정 구조의 영역과 층상 암염형 결정 구조의 영역을 포함하는 재료다. 이 신규 재료의 한 입자의 모델도를 도 1에 도시하였다. 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역은 입자의 표면에 존재하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 입자의 표면에 층으로서 존재하고, 그 내부에

층상 압입형 결정 구조를 갖는 영역이 존재하면 좋다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 입자 전체가 덮일 필요는 없고 입자의 일부가 층으로 덮여도 좋다.

[0014] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 입자의 단면을 도시한 모식도다. 도 1에서는 한 입자 내부에 층상 압입형 결정 구조의 결정을 갖는 영역(102)을 갖고, 이 외측에 스피넬형 결정 구조의 영역(101)을 갖는 것을 도시하였다. 또한, 이 재료를 양극 활물질로서 사용하는 리튬 이온 이차 전지를 충전 또는 방전할 때, 한 입자의 표면에 존재하는 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 통하여 상기 입자의 내부에 존재하는 층상 압입형 결정의 리튬의 이탈 또는 삽입이 수행된다.

[0015] 여기서 영역(101)은 스피넬에서 유래하는 구조의 결정, 또는 스피넬로부터 결정 변화한 구조의 결정을 포함하여도 좋다.

[0016] 본 발명의 일 형태는 한 입자가 층상 압입형 결정 구조의 결정을 갖는 제 1 영역과, 스피넬형 결정 구조의 결정을 갖는 제 2 영역을 포함하고, 제 2 영역은 제 1 영역의 외표면에 접촉되는 리튬 망간 복합 산화물이다. 또한, 상기 구성에서 제 2 영역은 제 1 영역의 표면 전체 중 10% 이상을 덮는 것이 바람직하다.

[0017] 또는 본 발명의 일 형태는 층상 압입형 결정 구조의 결정을 갖는 한 입자의 표면의 일부에 스피넬형 결정 구조의 결정을 갖고, 표면 전체 중 10% 이상이 스피넬형 결정 구조의 결정에 의하여 덮이는 리튬 망간 복합 산화물이다.

[0018] 또는, 본 발명의 일 형태는 제 1 영역을 갖는 한 입자이며, 제 1 영역은 층상 압입형 결정 구조를 갖고, 입자 표면의 일부에 제 2 영역을 갖고, 제 2 영역은 스피넬형 결정 구조와 층상 영역을 갖고, 층상 영역의 두께는 1nm 이상인 리튬 망간 복합 산화물이다.

[0019] 상술한 구성에서 층상 압입형 결정 구조는 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타내어지고, $1.4 \leq r \leq 2$ 이고, $0.7 \leq s \leq 1.5$ 이고, $0 \leq t \leq 1.5$ 이고, $s \geq t$ 를 만족시키고, 원소 M은 리튬, 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 저렴한 비용으로 제작할 수 있는 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[0021] 또는, 양극 활물질에 흡장 또는 방출이 가능한 리튬 이온의 양을 증대시켜, 이차 전지로서의 용량을 증대시키고, 또한, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다. 또는 사이클 특성이 뛰어난 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0022] 또는, 이온 전도도 및 전자 전도도가 높은 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[0023] 또는 리튬 이온 이차 전지의 양극으로서 용량을 증대시키고, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[0024] 또는 리튬 이온 이차 전지로서 용량을 증대시키고, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[0025] 또는 신규 물질을 제공할 수 있다. 또는 신규 양극 활물질을 제공할 수 있다. 또는, 신규 전지를 제공할 수 있다. 또는, 신규 리튬 이온 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0026] 또한, 상술한 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것이 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 상술한 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한, 상술한 효과 외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명확해지는 것이며 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 외의 효과를 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 형태를 도시한 모델도.

도 2는 코인형 축전지를 설명하기 위한 도면.

도 3은 원통형 축전지를 설명하기 위한 도면.

도 4는 라미네이트형 축전지를 설명하기 위한 도면.

도 5는 가요성을 갖는 라미네이트형 축전지를 설명하기 위한 도면.

도 6은 축전 장치의 예를 설명하기 위한 도면.

도 7은 축전 장치의 예를 설명하기 위한 도면.
 도 8은 축전 장치의 예를 설명하기 위한 도면.
 도 9는 축전 장치의 예를 설명하기 위한 도면.
 도 10은 축전 장치의 예를 설명하기 위한 도면.
 도 11은 축전 장치의 응용 형태를 도시한 도면.
 도 12는 입자의 입자직경 분포를 나타낸 그래프.
 도 13은 투과형 전자 현미경에 의한 단면 관찰 결과를 나타낸 도면.
 도 14는 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 15는 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 16은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 17은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 18은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 19는 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 20은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 21은 전자빔 회절 패턴의 해석 결과를 나타낸 도면.
 도 22는 전자빔 회절 패턴의 해석 결과를 나타낸 도면.
 도 23은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 24는 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 25는 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 26은 전자빔 회절 패턴을 나타낸 도면.
 도 27은 STEM에 의한 관찰 결과를 나타낸 도면.
 도 28은 STEM에 의한 명시야상(bright-field image) 및 HAADF-STEM상을 나타낸 도면.
 도 29는 STEM에 의한 관찰 결과를 나타낸 도면.
 도 30은 HAADF-STEM상을 나타낸 도면, 및 FFT 패턴을 나타낸 도면.
 도 31은 HAADF-STEM에 의한 관찰 결과와, 결정 구조를 나타낸 도면.
 도 32는 축전지의 외관을 도시한 도면.
 도 33은 축전지의 외관을 도시한 도면.
 도 34는 축전지의 제작 방법을 설명하기 위한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 이하에서 자세히 설명한다. 다만 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있는 것은 당업자라면 쉽게 이해할 수 있다. 또한, 본 발명은 이하에 기재되는 실시형태의 내용에 한정하여 해석되는 것이 아니다.
- [0029] (실시형태 1)
- [0030] 본 실시형태에서는 층상 압입형 결정 구조를 갖는 영역 외측에 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 형성한다. 이하에 그 방법을 기재한다.
- [0031] 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 입자의 표면 전체 중 바람직하게는 10% 이상, 더 바람직하게는 30% 이상의 영역을 덮으면 좋다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는

경우에는 그 층의 두께는 바람직하게는 1nm 이상, 더 바람직하게는 3nm 이상이라면 좋다.

[0032] 또한, 입자 내부의 층상 압입형 결정 구조는 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$, M은 리튬, 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘)의 조성과 차이가 있어도 좋다. 여기서 입자 내부의 층상 압입형 결정 구조를 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타낸다. r 및 s는 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.7 \leq s \leq 1.5$, 더 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.8 \leq s \leq 1.4$ 다. 또한, $0 \leq t < 1.5$ 이고 $s \geq t$ 다. 또한, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ 중 Li의 일부가 Mn이나 Ni로 치환되는 등 Li, Mn, 원소 M, 또는 O의 원소가 다른 구성 원소(Li, Mn, 원소 M, 또는 O)로 치환되어도 좋다.

[0033] [리튬 망간 복합 산화물의 합성]

[0034] 리튬 망간 복합 산화물의 제조 방법을 이하에서 자세히 기재한다. 본 실시형태에서는 원소 M에 Ni를 사용하는 예를 기재하지만 적절히 리튬 및 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘을 사용하여도 같은 효과를 얻을 수 있다.

[0035] 먼저, 원료로서 Li_2CO_3 과 MnCO_3 과 NiO를 사용하여 각각 칭량한다.

[0036] 본 실시형태에서는 완성된 리튬 망간 복합 산화물의 조성을 어긋나게 하는 방침을 따라 원료 비율을 조정한다. 원료 비율을 어긋나게 함으로써 한 입자 내부에 층상 압입형 결정 구조와 스피넬형 결정 구조를 갖는 리튬 망간 복합 산화물을 제작한다.

[0037] Li_2CO_3 과 MnCO_3 과 NiO를 사용하는 경우, 원료의 비율을 1:0.7:0.3(Li_2CO_3 : MnCO_3 :NiO)이 되도록 하면 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ 을 제작할 수 있다.

[0038] 본 실시형태에서는 원료의 비율을 0.84:0.8062:0.318(Li_2CO_3 : MnCO_3 :NiO)이 되도록 칭량한다. 즉 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ 을 제작하는 경우보다 Li의 원료를 적게 하고 Mn과 Ni의 원료를 많게 한다. 또한, 원료 비율은 몰 비율이다. 이들 분말에 아세톤을 더한 후 볼밀로 혼합하여 혼합 분말을 조제한다.

[0039] 다음에 아세톤을 휘발시키기 위한 가열을 수행하여 혼합 원료를 얻는다.

[0040] 다음에 도가니에 혼합 원료를 넣고, 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 소성하여 신규 재료를 합성한다. 소성 시간은 5시간 이상 20시간 이하로 한다. 소성 분위기는 대기로 한다.

[0041] 다음에 소성에 의하여 소결된 입자를 분리하기 위하여 해쇄(解碎) 처리를 수행한다. 해쇄 처리는 아세톤을 더한 후 볼밀로 혼합한다.

[0042] 다음에 해쇄 처리를 수행한 후에 아세톤을 휘발시키기 위한 가열을 수행하고 나서 진공 건조를 수행하여 분말상의 리튬 망간 복합 산화물을 얻는다.

[0043] [스피넬층의 형성]

[0044] 다음에 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 층상 압입형 결정 구조를 갖는 영역 외측에 형성한다. 형성 방법으로는 메카노 퓨전법(mechano-fusion method), 졸-겔법, CVD법, 분무건조법 등을 사용할 수 있다.

[0045] 여기서는 일례로서 분무건조법을 사용하여 스피넬층을 피복하는 방법을 기재한다. 예를 들어, 스피넬형 결정 구조를 갖는 LiMn_2O_4 를 표면에 피복하는 경우를 생각한다. Li공급원인 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 과, Mn공급원인 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 LiMn_2O_4 의 화학양론적 조성인 Li:Mn=1:2가 되도록 칭량한다. 여기서는 예로서 합성으로 얻어지는 리튬 망간 복합 산화물에 대하여 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 과, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 중량의 합을 0.1weight% 이상 10weight% 이하가 되도록 칭량한다.

[0046] 다음에 칭량된 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 과, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 순수로 용해한 후, 리튬 망간 복합 산화물을 혼합하여 수용액을 얻는다. 수용액의 농도를 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 및 리튬 망간 복합 산화물의 중량의 합 w(g)로 하고, 수용액의 용적을 V(L)로 하고, 농도를 w/V(g/L)(예컨대 2g/L 이상 200g/L 이하)로 하면 좋다.

[0047] 다음에 얻어지는 수용액을 분무건조법에 의하여 처리하여 분말을 얻는다.

[0048] 다음에 얻어진 분말을 소성한다. 소성 조건은 예컨대 300℃ 이상 1000℃ 이하, 0.5시간 이상 20시간 이하로 하면 좋다. 또한, 소성 분위기는 공기나 질소 등의 환원 가스를 사용하면 좋다. 이와 같이 하여 표면이 스피넬

층으로 피복된 리튬 망간 복합 산화물을 얻는다.

[0049] 이 신규 재료를 양극 활물질로서 사용하여 바람직한 양극을 형성할 수 있다.

[0050] (실시형태 2)

[0051] 본 실시형태에서는 층상 암염형 결정 구조를 갖는 영역 외측에 있는 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 형성하기 쉽게 하기 위하여 피복층을 형성하고 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 안정하게 형성한다.

[0052] 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 입자의 표면 전체 중 바람직하게는 10% 이상, 더 바람직하게는 30% 이상의 영역을 덮으면 좋다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 그 층의 두께는 바람직하게는 1nm 이상, 더 바람직하게는 3nm 이상이라면 좋다.

[0053] 또한, 입자 내부의 층상 암염형 결정 구조는 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$, M은 리튬, 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘)의 조성과 차이가 있어도 좋다. 여기서 입자 내부의 층상 암염형 결정 구조를 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타낸다. r 및 s는 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.7 \leq s \leq 1.5$, 더 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.8 \leq s \leq 1.4$ 다. 또한, $0 \leq t < 1.5$ 이고 $s \geq t$ 다. 또한, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ 중 Li의 일부가 Mn이나 Ni로 치환되는 등 Li, Mn, 원소 M, 또는 O의 원소가 다른 구성 원소(Li, Mn, 원소 M, 또는 O)로 치환되어도 좋다.

[0054] [리튬 망간 복합 산화물의 합성]

[0055] 리튬 망간 복합 산화물의 제조 방법에 대해서는 실시형태 1에 기재된 방법을 사용하여 수행한다.

[0056] [피복층의 형성]

[0057] 얻어진 리튬 망간 복합 산화물의 표면에 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역을 형성하기 위하여 리튬 망간 복합 산화물에 층을 피복한다.

[0058] 피복하는 재료에는 예컨대 탄소 재료나 금속을 사용하면 좋다. 또는 이들 산화물을 사용하여도 좋다. 산화물의 예로서는 산화 코발트, 산화 알루미늄, 산화 니켈, 산화 철 등의 금속 산화물이나, 산화 그래핀 등을 사용하면 좋다. 탄소 재료를 사용함으로써 예컨대 리튬 망간 복합 산화물의 표면을 환원할 수 있다. 또한, 산화물을 사용함으로써 예컨대 표면의 산화도 기대된다.

[0059] 피복층의 두께는 0.1nm 이상 50nm 이하인 것이 바람직하고, 1nm 이상 10nm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0060] 피복은, 예컨대 피복 재료의 전구체(前驅體)를 용액에 분산시키거나 용해시켜 리튬 망간 복합 산화물과 혼합하고 가열 처리 등의 반응을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 졸-겔법 등을 사용할 수 있다.

[0061] 또한, 상술한 방법 외의 피복 방법으로서, 예컨대 메카노 퓨전법, CVD법, 분무건조법 등을 사용할 수 있다.

[0062] 예를 들어, 탄소를 갖는 피복 재료로서 산화 그래핀을 원료에 사용할 수 있다. 또한, 본 명세서에서, 그래핀은 단층의 그래핀 또는 2층 이상 100층 이하의 다층 그래핀을 포함한다. 단층 그래핀이란, π 결합을 갖는 1원자층의 탄소 분자의 시트를 가리킨다. 또한, 산화 그래핀이란, 상기 그래핀이 산화된 화합물을 가리킨다. 산화 그래핀은 Hummers법, Modified Hummers법, 또는 흑연류의 산화 등, 다양한 합성 방법을 사용하여 제작할 수 있다. 산화 그래핀은 피복한 후에 환원하여도 좋다. 산화 그래핀은 가열 처리에 의하여 환원시켜도 좋고 환원제를 사용하여 용매 중에서 반응시켜 환원시켜도 좋다. 또한, 산화 그래핀에 포함되는 산소는 반드시 모두 이탈되지 않아도 되고 산소가 부분적으로 피복층에 남아도 좋다. 피복층에서의 산소 비율은 전체의 2% 이상 20% 이하, 바람직하게는 3% 이상 15% 이하가 좋다.

[0063] 이 신규 재료를 양극 활물질로서 사용하여 바람직한 양극을 형성할 수 있다.

[0064] (실시형태 3)

[0065] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 망간 복합 산화물의 제조 방법에 대하여 이하에 자세히 기술한다.

[0066] 본 실시형태에서는 리튬 망간 복합 산화물로서 리튬, 망간, 산소, 및 제 4 원소를 갖는 화합물의 예에 대하여 설명한다. 여기서는 제 4 원소로서 니켈을 사용한다. 또한, 제 4 원소로서는 본 실시형태에서 설명하는 니켈 외에 리튬 및 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘을 적절히 사용하여도 같은 효과를 얻을 수 있다. 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 망간 복합 산화물이 입자인 경우에는 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역은

입자의 표면에 존재하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 입자의 표면에 층으로서 존재하고, 그 내부에 층상 암염형 결정 구조를 갖는 영역이 존재하면 좋다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 입자 전체가 덮일 필요는 없고 입자의 일부가 층으로 덮여도 좋다.

[0067] 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 입자의 표면 전체 중 바람직하게는 10% 이상, 더 바람직하게는 30% 이상의 영역이 덮이면 좋다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 층으로서 존재하는 경우에는 그 층의 두께는 바람직하게는 1nm 이상, 더 바람직하게는 3nm 이상이라면 좋다.

[0068] 또한, 입자 내부의 층상 암염형 결정 구조는 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$, M은 리튬, 망간 외로부터 선택된 금속 원소, 인, 또는 실리콘)의 조성과 차이가 있어도 좋다. 여기서 입자 내부의 층상 암염형 결정 구조를 $\text{Li}_r\text{Mn}_{s-t}\text{M}_t\text{O}_3$ 으로 나타낸다. r 및 s는 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.7 \leq s \leq 1.5$, 더 바람직하게는 $1.4 \leq r \leq 2$, $0.8 \leq s \leq 1.4$ 다. 또한, $0 \leq t \leq 1.5$ 이고 $s \geq t$ 다. 또한, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ 중 Li의 일부가 Mn이나 Ni로 치환되는 등 Li, Mn, 원소 M, 또는 O의 원소가 다른 구성 원소(Li, Mn, 원소 M, 또는 O)로 치환되어도 좋다.

[0069] 먼저, 원료를 칭량한다. 본 실시형태에서는 원료로서 Li_2CO_3 , MnCO_3 , 및 NiO를 사용한다. 비율이 몰 비율로 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 이 되도록 각각 원료를 칭량한다.

[0070] 다음에 칭량된 원료를 혼합한 것에 아세톤을 더하고 볼밀로 더 혼합한다. 혼합한 후, 가열을 수행하여 아세톤을 휘발시킨다.

[0071] 다음에 혼합된 원료를 도가니에 넣고 소성한다. 소성 조건은 800℃ 이상 1100℃ 이하의 온도, 5시간 이상 20시간 이하의 시간으로 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 소성의 분위기는 대기인 것이 바람직하다. 여기서, 소성의 분위기로써 대기 분위기를 사용하지만 소성 분위기는 대기에 한정되지 않고 예를 들어, 공기 가스, 산소 가스, 또는 산소와 질소의 혼합 가스 등의 가스를 사용하여 소성하여도 좋다. 또한, 산화되기 쉬운 재료를 사용하는 경우에는 불활성 가스, 예컨대, 질소나 회가스 등을 사용하여도 좋다.

[0072] 소성한 후의 입자는 소결되는 경우가 있다. 따라서 소결된 입자를 분리하기 위하여 해쇄 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 해쇄 처리는 예컨대 아세톤을 더한 후 볼밀을 사용하여 수행하면 좋다. 해쇄함으로써 소결된 입자나 복수의 입자의 덩어리를 분리할 수 있어 큰 입자 직경을 갖는 입자나, 또는 복수의 입자의 덩어리를 줄일 수 있기 때문에 결과적으로 입자 직경의 분포를 작게 할 수 있다. 이로써 예를 들어, 본 발명의 일 형태에 따른 분말상의 입자를 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질로서 사용한 경우, 전지의 충방전 속도를 높일 수 있다. 해쇄한 후에 가열 처리를 수행하고 아세톤을 휘발시킨다. 이 후, 감압하에서 건조시킨다.

[0073] 감압하에서 건조한 후, 더 소성하여도 좋다. 소성하는 경우의 분위기는 공기가 바람직하다. 또는 산소와 질소의 혼합 가스 등을 사용하여도 좋다. 소성 온도는 예컨대 500℃ 이상 700℃ 이하로 하면 좋다. 또한, 소성 시간은 1시간 이상 10시간 이하로 하면 좋다.

[0074] 상술한 공정을 거쳐 본 발명의 일 형태에 따른 분말상의 입자를 얻을 수 있다. 얻어진 분말상의 입자를 양극 활물질로서 사용하고 바람직한 양극을 형성할 수 있다.

[0075] (실시형태 4)

[0076] 본 실시형태에서는 실시형태 1에 기재된 제조 방법에 의하여 제작한 양극 활물질을 사용한 축전지의 구조에 대하여 도 2~도 4를 참조하여 설명한다.

[0077] [코인형 축전지]

[0078] 도 2의 (A)는 코인형(단층 편평(偏平)형) 축전지의 외관도를 도시한 것이고, 도 2의 (B)는 도 2의 (A)의 단면도다.

[0079] 코인형 축전지(300)는 양극 단자를 겸한 양극 캔(301)과 음극 단자를 겸한 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 형성된 가스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 양극 집전체(305)와 접촉되도록 제공된 양극 활물질층(306)에 의하여 형성된다. 양극 활물질층(306)은 양극 활물질에 더하여 양극 활물질의 밀착성을 높이기 위한 결합제(바인더), 양극 활물질층의 도전성을 높이기 위한 도전조제 등을 포함하여도 좋다. 도전조제로서는 비표면적이 큰 재료가 바람직하고 아세틸렌 블랙(AB) 등을 사용할 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브나 그래핀, 풀러렌 등의 탄소 재료를 사용할 수도 있다.

[0080] 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 음극 집전체(308)와 접촉되도록 제공된 음극 활물질층(309)에 의하여

형성된다. 음극 활물질층(309)은 음극 활물질에 더하여 음극 활물질의 밀착성을 높이기 위한 결합제(바인더), 음극 활물질층의 도전성을 높이기 위한 도전조제 등을 포함하여도 좋다. 양극 활물질층(306)과 음극 활물질층(309) 사이에는 세퍼레이터(310)와 전해질(미도시)을 갖는다.

[0081] 음극 활물질층(309)에 사용되는 음극 활물질로서는 리튬의 용해·석출, 또는 리튬 이온의 삽입·이탈이 가능한 재료를 사용할 수 있고, 리튬 금속, 탄소계 재료, 합금계 재료 등을 사용할 수 있다. 리튬 금속은, 산화 환원 전위가 낮고(표준 수소 전극에 대하여 -3.045V), 중량 및 체적당 비용량이 크기(각각 3860mAh/g, 2062mAh/cm³) 때문에 바람직하다.

[0082] 탄소계 재료로서는, 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 들 수 있다.

[0083] 흑연으로서는 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등의 인조 흑연이나, 구상화 천연 흑연 등의 천연 흑연을 들 수 있다.

[0084] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 층간 화합물의 생성 시)에 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 나타낸다(예컨대 0.1V~0.3V vs. Li/Li⁺). 이에 의하여, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 나타낼 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높은 등의 이점을 갖기 때문에 바람직하다.

[0085] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 합금계 재료를 사용할 수도 있다. 예를 들어, 캐리어 이온이 리튬 이온인 경우, Ga, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ag, Au, Zn, Cd, In 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 들 수 있다. 이와 같은 원소는 탄소에 대하여 용량이 크고 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 비약적으로 높다. 그러므로, 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 원소를 사용한 합금계 재료로서는 예를 들어 SiO, Mg₂Si, Mg₂Ge, SnO, SnO₂, Mg₂Sn, SnS₂, V₂Sn₃, FeSn₂, CoSn₂, Ni₃Sn₂, Cu₆Sn₅, Ag₃Sn, Ag₃Sb, Ni₂MnSb, CeSb₃, LaSn₃, La₃Co₂Sn₇, CoSb₃, InSb, SbSn 등을 들 수 있다. 여기서 SiO이란 SiO₂와 비교하여 실리콘의 조성이 많은 막을 가리킨다.

[0086] 또한, 음극 활물질로서는 이산화 타이타늄(TiO₂), 리튬 타이타늄 산화물(Li₄Ti₅O₁₂), 리튬-흑연층간 화합물(Li_xC₆), 오산화 나이오븀(Nb₂O₅), 산화 텅스텐(WO₂), 산화 몰리브데넘(MoO₂) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0087] 또한, 음극 활물질로서, 리튬과 전이 금속의 질화물인 Li₃N형 구조를 갖는 Li_{3-x}M_xN(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, Li_{2.6}Co_{0.4}N₃은 큰 충방전 용량(900mAh/g, 1890mAh/cm³)을 나타내어 바람직하다.

[0088] 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온을 포함하기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V₂O₅, Cr₃O₈ 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함한 재료를 사용하는 경우에도 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시켜 둠으로써 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용할 수 있다.

[0089] 또한, 컨버전 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어, 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등의, 리튬과 합금화 반응하지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질로서 사용하여도 좋다. 또한, 컨버전 반응은, Fe₂O₃, CuO, Cu₂O, RuO₂, Cr₂O₃ 등의 산화물, CoS_{0.89}, NiS, CuS 등의 황화물, Zn₃N₂, Cu₃N, Ge₃N₄ 등의 질화물, NiP₂, FeP₂, CoP₃ 등의 인화물, FeF₃, BiF₃ 등의 불화물을 재료로서 사용할 때에도 일어난다.

[0090] 또한, 양극 집전체(305)나 음극 집전체(308) 등의 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 아연, 철, 니켈, 구리, 알루미늄, 타이타늄, 탄탈럼 등의 금속 및 이들의 합금 등, 도전성이 높고, 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화하지 않는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등의 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 이용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응해 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 타이타늄, hafnium, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 또한, 집전체는 박(箔) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 원기둥 형상, 코일 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 집전체는 두께가 5μm 이상 30μm 이하인 것을 사용하면 좋다.

- [0091] 양극 활물질층(306)에는 실시형태 1에 기재된 양극 활물질을 사용할 수 있다.
- [0092] 세퍼레이터(310)는 셀룰로스(종이), 공공이 제공된 폴리에틸렌, 또는 공공이 제공된 폴리프로필렌 등의 절연체를 사용할 수 있다.
- [0093] 전해액은 전해질로서 캐리어 이온을 갖는 재료를 사용한다. 전해질의 대표적인 예로서는 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 리튬염을 들 수 있다. 이들 전해질은 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용하여도 좋다.
- [0094] 또한, 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온이나, 알칼리 토금속 이온인 경우, 전해질로서, 상기 리튬염에서, 리튬 대신에, 알칼리 금속(예컨대, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예컨대, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨, 마그네슘 등)을 사용하여도 좋다.
- [0095] 또한, 전해액의 용매로서는 캐리어 이온이 이동할 수 있는 재료를 사용한다. 전해액의 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매가 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매의 대표적인 예로서는, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트, 다이메틸카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), γ -부티로락톤, 아세토나이트릴, 다이메톡시에테인, 테트라하이드로퓨란 등이 있고, 이들 중 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 또한, 전해액의 용매로서 겔화되는 고분자 재료를 사용함으로써 누액성(漏液性) 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 축전지의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화되는 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 불소계 폴리머 등이 있다. 또한, 전해액의 용매로서, 난연성(難燃性) 및 난휘발성(難揮發性)인 이온 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 축전지의 내부 단락이나, 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승되어도, 축전지의 과열이나 발화 등을 방지할 수 있다.
- [0096] 또한, 전해액 대신 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 갖는 고체 전해질이나 PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 갖는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터나 스페이서를 설치할 필요가 없다. 또한, 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액이 발생할 우려가 없어 안전성이 비약적으로 향상된다.
- [0097] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내부식성을 갖는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등을 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.
- [0098] 상술한 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 담가, 도 2의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)을 아래로 하며 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 순차적으로 적층하고 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재(介在)하여 압착하여 코인형 축전지(300)를 제조한다.
- [0099] 여기서 도 2의 (C)를 사용하여 배터리를 충전할 때의 전류의 흐름을 설명한다. 리튬을 사용한 배터리를 한 폐회로라고 간주하면, 리튬 이온의 움직임과 전류의 흐름은 동일한 방향이 된다. 또한, 리튬을 사용한 배터리의 충전과 방전에서는, 애노드(anode)와 캐소드(cathode)가 서로 바뀌어, 산화 반응과 환원 반응이 서로 바뀌기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 따라서 본 명세서에서는 충전 중이든, 방전 중이든, 역펄스 전류를 흘리는 경우든, 충전 전류를 흘리는 경우든, 양극은 "양극" 또는 "+극(플러스극)"이라고 부르고, 음극은 "음극" 또는 "-극(마이너스극)"이라고 부르기로 한다. 산화 반응이나 환원 반응에 관련된 애노드(anode)나 캐소드(cathode)라는 용어를 사용하면, 충전 시와 방전 시에는 서로 바뀌기 때문에 혼란을 가져올 수 있다. 따라서, 애노드(anode)나 캐소드(cathode)라는 용어는, 본 명세서에서는 사용하지 않기로 한다. 만약 애노드(anode)나 캐소드(cathode)라는 용어를 사용하는 경우에는, 충전 시인지 방전 시인지를 명기하고, 양극(플러스극)과 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는 것인지도 병기하기로 한다.
- [0100] 도 2의 (C)에 도시된 2개의 단자에는 충전기가 접속되고 축전지(400)가 충전된다. 축전지(400)의 충전이 진행되면 전극 사이의 전위 차이는 커진다. 도 2의 (C)에서는 축전지(400) 외부의 단자로부터 양극(402) 측으로 전류가 흐르고, 축전지(400) 중에서 양극(402)으로부터 음극(404)으로 전류가 흐르고, 음극(404)으로부터 축전지(400) 외부의 단자로 전류가 흐르는 방향을 양 방향으로 한다. 즉, 충전 전류가 흐르는 방향을 전류 방향으로 한다.
- [0101] [원통형 축전지]

- [0102] 다음에 원통형 축전지의 일례에 대하여 도 3을 참조하여 설명한다. 원통형 축전지(600)는 도 3의 (A)에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 갖고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 갖는다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.
- [0103] 도 3의 (B)는 원통형 축전지의 단면을 모식적으로 도시한 것이다. 중공 원기둥 형상의 전지 캔(602) 내측에는 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 두고 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 권회된다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫히고, 다른 쪽 단부가 열리고 있다. 전지 캔(602)에는, 전해액에 대하여 내부식성을 갖는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속과의 합금(예를 들어, 스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602) 내측에서 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(절연판(608) 및 절연판(609))에 의하여 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602) 내부에는 비수 전해액(미도시)이 주입되어 있다. 비수 전해액은 상술한 코인형 축전지와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0104] 양극(604) 및 음극(606)은 상술한 코인형 축전지의 양극 및 음극과 마찬가지로 제작하면 좋지만, 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 집전체 양면에 활물질을 형성하는 점이 다르다. 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)는 각각 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에 저항 용접되고, 음극 단자(607)는 전지 캔(602) 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압의 상승이 소정의 문턱 값을 넘는 경우에 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(611)는 온도가 상승된 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이고, 저항이 증대됨에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO_3)계 반도체 세라믹스 등을 사용할 수 있다.
- [0105] [라미네이트형 축전지]
- [0106] 다음에 라미네이트형 축전지의 일례에 대하여 도 4의 (A)를 참조하여 설명한다. 라미네이트형 축전지를 가요성을 갖는 구성으로 하면 가요성을 갖는 부위를 적어도 일부 갖는 전자 기기에 실장하면 전자 기기의 변형에 맞추어 축전지를 굽힐 수도 있다.
- [0107] 도 4의 (A)에 도시된 라미네이트형 축전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 갖는 양극(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 갖는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 갖는다. 외장체(509) 내에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 제공되어 있다. 또한, 외장체(509) 내는 전해액(508)으로 채워져 있다. 양극 활물질층(502)에는 실시 형태 1에 기재된 양극 활물질을 사용할 수 있다.
- [0108] 도 4의 (A)에 도시된 라미네이트형 축전지(500)에서 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸한다. 그러므로 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)의 일부를 외장체(509)의 외측으로 노출시키도록 배치하여도 좋다. 또한, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)를 외장체(509)의 외측으로 노출시키지 않고 리드 전극을 사용하여 그 리드 전극과, 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켜 리드 전극을 외측으로 노출시키도록 하여도 좋다.
- [0109] 라미네이트형 축전지(500)에서 외장체(509)에는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 아이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어진 막 위에 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈, 등의 가요성이 뛰어난 금속 박막을 제공하고, 또한, 이 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 라미네이트 필름을 사용할 수 있다.
- [0110] 또한, 라미네이트형 축전지(500)의 단면 구조의 일례를 도 4의 (B)에 도시하였다. 도 4의 (A)에서는 간략화를 위하여 2개의 집전체로 구성되는 예를 도시하였지만 실제로는 복수의 전극층으로 구성된다.
- [0111] 도 4의 (B)에서는 일례로서 전극층의 개수를 16으로 하였다. 또한, 전극층의 개수를 16으로 하더라도 축전지(500)는 가요성을 갖는다. 도 4의 (B)에서는 음극 집전체(504)를 8층, 양극 집전체(501)를 8층으로 한 총 16층의 구조를 도시하였다. 또한, 도 4의 (B)에서 음극의 추출부의 단면을 도시하였고 8층의 음극 집전체(504)를 초음파 접합시킨다. 전극층의 개수가 16에 한정되지 않는 것은 말할 나위도 없고 16보다 많아도 좋고 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많은 경우에는 더 많은 용량을 갖는 축전지로 할 수 있다. 또한, 전극층의 개수가 적

은 경우에는 박형화할 수 있고 가요성이 뛰어난 축전지로 할 수 있다.

- [0112] 여기서, 라미네이트형 축전지(500)의 외관도의 일례를 도 32 및 도 33에 도시하였다. 도 32 및 도 33은 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 갖는다.
- [0113] 도 34의 (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) 표면에 형성된다. 또한, 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하 태브 영역이라고 함)을 갖는다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 갖고 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504) 표면에 형성된다. 또한, 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉 태브 영역을 갖는다. 양극 및 음극이 갖는 태브 영역의 면적이나 형상은 도 34의 (A)에 도시된 예에 한정되지 않는다.
- [0114] [라미네이트형 축전지의 제작 방법]
- [0115] 여기서 도 32에서 외관도를 도시한 라미네이트형 축전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 34의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0116] 먼저, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 도 34의 (B)에 도시하였다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용하는 예를 도시하였다. 다음에 양극(503)의 태브 영역끼리를 접합하고 최외표면에 위치하는 양극의 태브 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어, 초음파 용접 등을 사용하면 좋다. 마찬가지로 음극(506)의 태브 영역끼리를 접합하고 최외표면에 위치하는 음극의 태브 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.
- [0117] 다음에 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.
- [0118] 다음에 도 34의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분으로 접는다. 이 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어, 열압착 등을 사용하면 좋다. 이 때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록 외장체(509)의 일부(또는 한 번)에 접합되지 않는 영역(이하, 도입구라고 함)을 제공한다.
- [0119] 다음에 외장체(509)에 제공된 도입구로부터 외장체(509) 내측으로 전해액(508)을 도입한다. 전해액(508)의 도입에는 감압 분위기하, 또는 불활성 가스 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고 마지막으로 도입구를 접합시킨다. 이와 같이 하여 라미네이트형 축전지인 축전지(500)를 제작할 수 있다.
- [0120] 또한, 본 실시형태에서는 축전지로서 코인형, 라미네이트형, 및 원통형 축전지를 기재하였지만, 기타 밀봉형 축전지나, 각형 축전지 등 다양한 형상의 축전지를 사용할 수 있다. 또한, 양극, 음극 및 세퍼레이터가 복수로 적층된 구조, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 구조라도 좋다.
- [0121] 본 실시형태에서 제시한 축전지(300), 축전지(500), 및 축전지(600)의 양극에는 본 발명의 일 형태에 따른 양극 활물질층이 사용되어 있다. 그러므로 축전지(300), 축전지(500), 및 축전지(600)의 방전 용량을 높일 수 있다.
- [0122] 또한, 가요성을 갖는 라미네이트형 축전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 5에 도시하였다. 가요성 형상을 갖는 축전 장치를 적용한 전자 기기로서, 예컨대 텔레비전 장치(텔레비전, 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 음향 재생 장치, 파칭코기 등의 대형 게임기 등을 들 수 있다.
- [0123] 또한, 가요성 형상을 갖는 축전 장치를 집이나 빌딩의 내벽 또는 외벽이나, 자동차의 내장 또는 외장의 곡면을 따라 제공할 수도 있다.
- [0124] 도 5의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)는, 하우징(7401)에 제공된 표시부(7402)에 더하여, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크폰(7406) 등을 구비한다. 또한, 휴대 전화기(7400)는 축전 장치(7407)를 갖는다.
- [0125] 도 5의 (B)는 휴대 전화기(7400)를 만곡시킨 상태를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)를 외부의 힘으로 변형시켜 전체를 만곡시키면 그 내부에 제공된 축전 장치(7407)도 만곡된다. 또한, 만곡된 축전 장치(7407)의 상태를 도 5의 (C)에 도시하였다. 축전 장치(7407)는 라미네이트형 축전지이다.
- [0126] 도 5의 (D)는 팔찌형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 휴대 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 축전 장치(7104)를 구비한다. 또한, 도 5의 (E)에 굽혀진 축전 장치(7104)의 상태를 도시하였다.

- [0127] [축전 장치의 구조예]
- [0128] 축전 장치의 구조예에 대하여 도 6~도 10을 사용하여 설명한다.
- [0129] 도 6은 축전 장치의 외관도를 도시한 것이다. 축전 장치는 회로 기관(900)과 축전지(913)를 갖는다. 축전지(913)에는 라벨(910)이 붙인다. 또한, 도 6의 (B)에 도시된 바와 같이, 축전 장치는 단자(951)와 단자(952)를 갖고, 라벨(910) 뒷면에 안테나(914) 및 안테나(915)를 갖는다.
- [0130] 회로 기관(900)은 단자(911)와 회로(912)를 갖는다. 단자(911)는 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 안테나(915), 및 회로(912)에 접속된다. 또한, 단자(911)를 복수로 제공하고 복수의 단자(911) 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.
- [0131] 회로(912)는 회로 기관(900) 뒷면에 제공되어도 좋다. 또한, 안테나(914) 및 안테나(915)는 코일 형상에 한정되지 않고 예컨대, 선 형상, 판 형상이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자계(磁界) 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 형상의 도체라도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉 안테나(914) 또는 안테나(915)를, 콘덴서가 갖는 2개의 도체 중 한 도체로서 기능시켜도 좋다. 이로써 전자계나 자계뿐만 아니라 전계에 의하여 전력을 교환할 수도 있다.
- [0132] 안테나(914)의 선 폭은 안테나(915)의 선 폭보다 큰 것이 바람직하다. 이로써 안테나(914)가 수전하는 전력량을 크게 할 수 있다.
- [0133] 축전 장치는 안테나(914) 및 안테나(915)와, 축전지(913) 사이에 층(916)을 갖는다. 층(916)은 예컨대 축전지(913)에 의한 전자계에 대한 영향을 방지할 수 있는 기능을 갖는다. 층(916)에는 예컨대 자성체를 사용할 수 있다.
- [0134] 또한, 축전 장치의 구조는 도 6에 도시된 것에 한정되지 않는다.
- [0135] 예를 들어, 도 7의 (A-1) 및 (A-2)에 도시된 바와 같이, 도 6에 도시된 축전지(913) 중 대향하는 한 쌍의 면 각각에 안테나를 제공하여도 좋다. 도 7의 (A-1)은 상기 한 쌍의 면을 한쪽 방향으로부터 본 외관도이고, 도 7의 (A-2)는 상기 한 쌍의 면을 다른 쪽 방향으로부터 본 외관도다. 또한, 도 6에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는 도 6에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0136] 도 7의 (A-1)에 도시된 바와 같이, 축전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에 층(916)을 끼워 안테나(914)가 제공되고 도 7의 (A-2)에 도시된 바와 같이, 축전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에 층(917)을 끼워 안테나(915)가 제공된다. 층(917)은 예컨대 축전지(913)에 의한 전자계에 대한 영향을 방지할 수 있는 기능을 갖는다. 층(917)으로서는 예를 들어, 자성체를 사용할 수 있다.
- [0137] 상기 구조로 함으로써 안테나(914) 및 안테나(915)의 사이즈를 크게 할 수 있다.
- [0138] 또는 도 7의 (B-1) 및 (B-2)에 도시된 바와 같이, 도 6에 도시된 축전지(913) 중 대향하는 한 쌍의 면 각각에 상이한 안테나를 제공하여도 좋다. 도 7의 (B-1)은 상기 한 쌍의 면을 한쪽 방향으로부터 본 외관도이고, 도 7의 (B-2)는 상기 한 쌍의 면을 다른 쪽 방향으로부터 본 외관도다. 또한, 도 6에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는 도 6에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0139] 도 7의 (B-1)에 도시된 바와 같이, 축전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에 층(916)을 끼워 안테나(914) 및 안테나(915)가 제공되고 도 7의 (B-2)에 도시된 바와 같이, 축전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에 층(917)을 끼워 안테나(918)가 제공된다. 안테나(918)는 예컨대 외부 기기와 데이터 통신을 수행할 수 있는 기능을 갖는다. 안테나(918)에는 예컨대 안테나(914) 및 안테나(915)에 적용할 수 있는 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통하여 축전 장치와 다른 기기 사이를 통신시키기 위한 방식으로서는 NFC 등 축전 장치와 다른 기기 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0140] 또는 도 8의 (A)에 도시된 바와 같이, 도 6에 도시된 축전지(913)에 표시 장치(920)를 제공하여도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(919)를 통하여 단자(911)와 전기적으로 접속된다. 또한, 표시 장치(920)가 제공되는 부분에 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 또한, 도 6에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는 도 6에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0141] 표시 장치(920)에는 예컨대, 충전 중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는 예컨대 전자 종이, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네선스 표시 장치(EL 표시 장치

라고도 함) 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용함으로써 표시 장치(920)의 소비 전력을 저감할 수 있다.

[0142] 또는 도 8의 (B)에 도시된 바와 같이 도 6에 도시된 축전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)와 전기적으로 접속된다. 또한, 센서(921)는 라벨(910) 뒷면에 제공되어도 좋다. 또한, 도 6에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는 도 6에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.

[0143] 센서(921)로서는 예컨대, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경도(傾度), 진동, 냄새 또는 적외선을 측정할 수 있는 기능을 가지면 좋다. 센서(921)를 제공함으로써 예컨대 축전 장치가 놓여 있는 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하여 회로(912) 내의 메모리에 기억해 두는 것도 가능하다.

[0144] 또한, 축전지(913)의 구조예에 대하여 도 9 및 도 10을 사용하여 설명한다.

[0145] 도 9의 (A)에 도시된 축전지(913)는 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 하우징(930) 내부에 갖는다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 담긴다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉되지만, 단자(951)는 절연 재료 등이 사용되어 하우징(930)과 접촉되지 않는다. 또한, 도 9의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리시켜 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)는 하우징(930)으로 덮이고 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외부에 연장된다. 하우징(930)에는 금속 재료(예컨대 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0146] 또한, 도 9의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 9의 (A)에 도시된 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 9의 (B)에 도시된 축전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 것이고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공된다.

[0147] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료가 사용됨으로써 축전지(913)에 의한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한, 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면 하우징(930a) 내부에 안테나(914)나 안테나(915) 등의 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예컨대 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0148] 또한, 권회체(950)의 구조에 대하여 도 10에 도시하였다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 갖는다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 끼워 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 상기 적층 시트를 권회시킨 권회체다. 또한, 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)의 적층을 더 복수로 중첩하여도 좋다.

[0149] 음극(931)은, 단자(951) 및 단자(952) 중 한쪽을 통하여 도 6에 도시된 단자(911)와 접속된다. 양극(932)은 단자(951) 및 단자(952) 중 다른 쪽을 통하여 도 6에 도시된 단자(911)와 접속된다.

[0150] [전기 기기의 일례: 차량에 탑재되는 예]

[0151] 다음에 축전지가 차량에 탑재되는 예에 대하여 기재한다. 축전지가 차량에 탑재되면 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차를 구현할 수 있다.

[0152] 도 11에 본 발명의 일 형태를 사용한 차량을 예로서 도시하였다. 도 11의 (A)에 도시된 자동차(8100)는 주행하기 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차다. 또는 주행하기 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차다. 본 발명의 일 형태를 사용함으로써 항속거리가 긴 차량을 구현할 수 있다. 또한, 자동차(8100)는 축전 장치를 갖는다. 축전 장치는 전기 모터를 구동시킬 뿐만 아니라 헤드 라이트(8101)나 룸 라이트(미도시) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.

[0153] 또한, 축전 장치는 자동차(8100)가 갖는 스피드 미터, 회전 속도계 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한, 축전 장치는 자동차(8100)가 갖는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.

[0154] 도 11의 (B)에 도시된 자동차(8100)는, 자동차(8100)가 갖는 축전 장치에 플러그인 방식이나 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력이 공급되어 충전할 수 있다. 도 11의 (B)에, 지상 설치형 충전 장치(8021)로부터 자동차(8100)에 탑재된 축전 장치에, 케이블(8022)을 통하여 충전하는 상태를 도시하였다. 충전에서, 충전 방법이나 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표)나 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 좋다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이라도 좋고, 또한 가정(家庭)에 있는 전원이라도 좋

다. 예를 들어, 플러그인 기술을 사용하여 외부로부터 전력을 공급하여 자동차(8100)에 탑재된 축전 장치(8024)를 충전할 수 있다. ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 충전할 수 있다.

[0155] 또한, 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하고, 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식을 사용하는 경우, 도로나 외벽에 송전 장치를 내장시킴으로써 정차 시 뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 방식을 사용하여 차량끼리 전력을 송수신하여도 좋다. 또한, 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시나 주행 시에 축전 장치를 충전하여도 좋다. 이와 같은 비접촉으로 전력을 공급하는 경우에는 전자 유도 방식이나 자계 공명 방식을 사용할 수 있다.

[0156] 본 발명의 일 형태에 따르면 축전 장치의 사이클 특성이 양호해져 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따르면 축전 장치의 특성을 향상시킬 수 있어 축전 장치 자체를 소형 경량화할 수 있다. 축전 장치 자체를 소형 경량화할 수 있으면 차량의 경량화에 기여하기 때문에 항속 거리를 향상시킬 수 있다. 또한, 차량에 탑재된 축전 장치를 차량 외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 전력 수요 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 회피할 수 있다.

[0157] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0158] (실시예 1)

[0159] [분체의 합성]

[0160] 본 실시예에서는 리튬, 망간, 산소, 및 니켈을 갖는 리튬 망간 복합 산화물의 합성을 수행하였다. 출발 재료로서 Li_2CO_3 과 MnCO_3 과 NiO 를 사용하였다. 몰 비율로 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 이 되도록 각각 원료를 칭량하였다.

[0161] 다음에 원료를 혼합한 것에 아세톤을 더하고 나서 볼밀로 더 혼합하였다. 혼합한 후, 가열을 수행하여 아세톤을 휘발시켰다.

[0162] 다음에 혼합된 원료를 도가니에 넣고 소성하였다. 소성 조건은 1000°C , 10시간으로 하였다. 또한, 소성 가스에는 대기를 사용하였다.

[0163] 다음에 소성한 후의 입자를 해쇄하였다. 해쇄 처리는 아세톤을 더한 후 볼밀을 사용하여 수행하였다. 이 후, 가열하여 아세톤을 휘발시켰다.

[0164] 다음에 건조 처리를 수행하였다. 건조는 감압 분위기에서 수행하였다. 상술한 공정을 거쳐 본 발명의 일 형태에 따른 분말상의 시료를 얻었다.

[0165] [입자 직경의 분포의 측정]

[0166] 얻어진 본 발명의 일 형태에 따른 분말상의 시료에 대하여 입자 직경을 레이저 회절 입도 분포 측정 장치(SALD-2200형, Shimadzu Corporation제)를 사용하여 측정하였다. 입도의 산출 방식은 레이저 회절·산란법을 사용하였다. D50(입자 직경의 분포를 측정한 결과의 적산 입자량 곡선에서 이 적산량이 50%를 차지하는 경우의 입자 직경) 및 D90(입자 직경의 분포를 측정한 결과의 적산 입자량 곡선에서 이 적산량이 90%를 차지하는 경우의 입자 직경)의 값은 각각 $0.717\mu\text{m}$ 및 $1.567\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 입자 직경의 분포를 도 12에 나타냈다.

[0167] [극미 전자빔 회절 패턴의 관찰]

[0168] 다음에 제작된 분말상의 시료를 FIB(Focused Ion Beam System: 집속 이온빔 가공 관찰 장치)를 사용하여 박편화 가공한 후, 투과형 전자 현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)에 의하여 단면을 관찰하였다. 이 결과를 도 13에 나타냈다.

[0169] 다음에 도 13에 나타난 입자(201)에 대하여 극미 전자빔 회절법에 의하여 투과 전자빔 회절 패턴을 관찰하였다. 여기서 특히, 빔 직경이 $10\text{nm}\Phi$ 이하, 또는 $5\text{nm}\Phi$ 이하인 전자빔을 사용하여 얻어지는 전자빔 회절 패턴을 극미 전자빔 회절 패턴이라고 한다.

[0170] 샘플 스테이지를 조금씩 움직임으로써 도 13에 나타난 관측점(A)과 관측점(B)을 포함하도록 실선으로 나타난 화살표를 따라 스캐닝을 수행하여 투과 전자빔 회절 패턴을 관찰하였다. 회절 패턴은 0.5초마다 관찰하였다. 도 13에 나타난 관측점(A)으로부터 관측점(B)까지의 거리는 375nm 정도다. 관찰 시간은 합계로 95.5초이었다.

- [0171] 도 14~도 20에 관찰된 회절 패턴을 나타냈다. 도 14~도 20에 나타난 시간(초(抄))은 관찰 시작으로부터 경과한 시간을 나타낸다. 도 14는 왼쪽 위로부터 시작하여 0초로부터 14.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 15는 15초로부터 29.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 16은 30초로부터 44.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 17은 45초로부터 59.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 18은 60초로부터 74.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 19는 75초로부터 89.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 20은 90초로부터 95.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이다. 2.5초 이후의 데이터에서 회절 패턴이 명확히 보이기 시작하므로 관측점(A)에는 2초~2.5초 사이에 도달한다고 생각된다. 이 후, 4초까지 회절 패턴은 대략 일정한 것으로 보인다. 이 후, 입자의 표면으로부터 멀어짐에 따라 2.5초로부터 4초까지의 회절 패턴과 상이한 패턴이 관찰되고 91초 정도까지 같은 패턴이 관찰되었다. 이 패턴은 나중에 기재되는 바와 같이 층상 암염형 결정 구조와 대응하는 것을 알았다. 또한, 92.5초 이후에서는 패턴이 다시 변화하는 모양이 보였다. 상술한 것으로부터 입자 외측과 입자 내부에서 전자빔 회절 패턴이 상이한 것을 알았다. 또한, 93초 이후의 데이터는 옆의 입자의 영향을 받고 있을 가능성도 생각될 수 있다. 또한, 3.5초 이상 7초 이하의 회절 패턴은 나중에 기재하는 스피넬형 결정 구조와 층상 암염형 결정 구조의 회절 패턴이 혼재되는 것으로도 보인다. 상술한 것으로부터 혼합 영역이 형성되고 있을 가능성도 있다.
- [0172] 도 21에 4초에서의 회절 패턴에 대하여 결정 구조를 동정한 결과를 나타내고 도 22에 69초에서의 회절 패턴에 대하여 결정 구조를 동정한 결과를 나타냈다. 도 21에 나타난 바와 같이 4초에서의 회절 패턴은 스폿으로부터 얻어지는 d값(격자 간격) 및 스폿 형상으로부터 JCPDS카드에 기재된 스피넬형 결정 구조의 LiMn_2O_4 와 대응하는 것을 알았다. 또한 마찬가지로 도 22에 도시된 바와 같이 69초에서의 전자빔 회절 패턴은 층상 암염형 결정 구조의 Li_2MnO_3 과 대응하는 것을 알았다.
- [0173] 2.5초에서의 회절 패턴이 입자의 최외표면이라고 가정하면 1.5초 정도 동안은 거의 같은 패턴이 관찰되었다. 또한, 375nm 정도의 거리를 관찰하기 위하여 91초~94초 정도 걸렸기 때문에 1초당 관찰 거리의 이동은 4nm 정도라고 어렵잡을 수 있다. 따라서 입자의 최외표면으로부터 $4\text{nm} \times 1.5\text{초} = 6\text{nm}$ 정도의 영역에서 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 존재한다고 생각된다. 여기서 본 발명의 일 형태에 따른 입자에서 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역이 존재하는 경우에는 그 두께는 입자의 표면으로부터 바람직하게는 1nm 이상, 더 바람직하게는 3nm 이상, 보다 바람직하게는 6nm 이상이라면 좋고, 그 내측에는 층상 암염형 결정 구조를 갖는 영역이 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 스피넬형 결정 구조를 갖는 영역과 층상 암염형 결정 구조를 갖는 영역 사이에는 스피넬형 결정 구조와 층상 암염형 결정 구조가 혼재되는 영역이 존재할 가능성도 있다.
- [0174] 다음에 도 13에 나타난 관측점(C)과 관측점(D)을 포함하도록 점선으로 나타난 화살표를 따라 스캐닝을 수행하여 회절 패턴을 관찰하였다. 관찰 시간은 합계로 51초이었다. 도 23~도 26에 0초로부터 51초까지의 회절 패턴을 나타냈다. 도 23은 0초로부터 14.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 24는 15초로부터 29.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 25는 30초로부터 44.5초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이고, 도 26은 45초로부터 51초까지의 회절 패턴을 나타낸 것이다. 회절 패턴은 0.5초마다 관찰하였다. 5초 이후의 데이터에서 회절 패턴이 명확히 보이기 시작하므로 관측점(C)에는 4.5초~5초 사이에 통과한다고 생각된다. 도 13에 나타난 관측점(C)으로부터 관측점(D)까지의 거리는 250nm 정도다. 또한, 50초까지는 회절 패턴이 명확히 보이기 때문에 관측점(D)을 통과한 것은 49.5초~50초 사이라고 생각할 수 있다. 따라서 도 13에 나타난 관측점(C)으로부터 관측점(D)까지 도달하기 위하여 45초 정도 걸렸다고 생각할 수 있다.
- [0175] 도 23~도 26에 나타난 결과로부터 도 14~도 20에 나타난 데이터와 마찬가지로 입자 외측과 입자 내부에서 회절 패턴이 상이한 것을 알았다. 또한, 입자 외측에서의 회절 패턴은 도 21에 나타난 스피넬형 결정 구조 패턴의 LiMn_2O_4 와 같은 것이 시사되고, 입자 내부에서의 회절 패턴은 도 22에 나타난 층상 암염형 결정 구조 패턴의 Li_2MnO_3 과 같은 것이 시사되었다.
- [0176] (실시예 2)
- [0177] 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 망간 복합 산화물의 HAADF-STEM상에 대하여 설명한다.
- [0178] [전극 제작]
- [0179] 실시예 1에 기재된 방법을 사용하여 합성한 리튬 망간 복합 산화물을 사용하여 전극을 제작하였다.
- [0180] 얻어진 리튬 망간 복합 산화물과, 수지로서의 PVdF와, 도전조제로서의 AB를 극성 용매 중 하나인 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)에 용해시켜 혼합한 슬러리를 얻었다. 여기서 리튬 망간 복합 산화물과, AB와, PVdF의 배합 비율은

리튬 망간 복합 산화물:AB:Pvdf=80:15:5[중량비]로 하였다. 다음에 상기 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄 집전체 위에 도포한 후, 건조시켜 전극을 얻었다. 얻어진 전극을 전극(A)으로 한다. 또한, 집전체 표면에 언더코팅을 미리 하였다.

[0181] 다음에 실시형태 4에 기재된 코인형 축전지를 제작하였다. 음극에는 리튬 금속을 사용하였다. 전해액으로서, 염으로서 LiPF_6 을 사용하고, 비프로톤성 유기 용매인 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트를 1:1의 체적비로 혼합시킨 혼합 용액을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터에는 폴리프로필렌(PP)을 사용하였다.

[0182] 다음에, 제작된 축전지의 충방전은 수행하지 않고 불활성 분위기 내에서 축전지를 해체하여 전극(A)을 꺼냈다.

[0183] [STEM 관찰]

[0184] 다음에 FIB(집속 이온빔 가공 관찰 장치: Focused Ion Beam system)를 사용하여, 꺼내진 전극(A)의 박편화 가공을 수행하였다. 가공된 전극(A)을 주사 투과 전자 현미경(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)에 의하여 관찰하였다. STEM상의 취득에는 원자 분해능 분석 전자 현미경 JEM-ARM200F(JEOL Ltd제)를 사용하였다. 가속 전압은 200kV로 하였다.

[0185] 도 27 및 도 28의 (A)에 STEM에 의한 명시야상을 나타냈다. 도 27의 (A)는 관찰 배율 200,000배의 관찰 결과를 나타낸 것이고, 도 27의 (B)는 관찰 배율 1,000,000배의 관찰 결과를 나타낸 것이다. 또한, 도 28에는 관찰 배율 3,000,000배의 STEM에 의한 명시야상 및 HAADF-STEM상을 나타냈다.

[0186] 도 29는, 도 28의 (B)의 일부를 확대한 것이고 관찰 배율 30,000,000배로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 도 29의 (A)는 입자의 표면으로부터 47nm 정도의 거리의 영역을 확대하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 또한, 도 29의 (B)는 입자의 표면 근방을 확대하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 도 29의 (A)에 나타낸 HAADF-STEM상에서는, 관찰되는 휘점이 형성하는 층(241)이 거의 같은 간격으로 배열되는 것을 관찰할 수 있다.

[0187] 도 30의 (A)는 STEM에 의하여 얻어진 HAADF상을 나타낸 것이고, 도 30의 (B)는 도 30의 (A)에 나타낸 HAADF상에서 사각형 테두리로 나타낸 영역의 고속 푸리에 변환 해석(解析) 패턴(FFT(Fast Fourier Transformation) 패턴)을 나타낸 것이다. 또한, 얻어진 FFT 패턴의 스폿의 위치 관계(거리, 각도)의 실측값과, JCPDS카드의 No.84-1634 및 No.27-1252에 대응하는 거리 및 각도를 나타내었다. 또한, No.84-1634에 대해서는 입사 방향이 [310]의 값을 나타내고, No.27-1252에 대해서는 입사 방향이 [323]의 값을 나타냈다. 도 30에 나타낸 바와 같이, 얻어진 FFT 패턴은 JCPDS카드의 No.84-1634 및 No.27-1252의 2개의 결정 구조와 잘 대응하는 것을 알았다.

[0188] 도 31의 (A)에는 도 29의 (A)에 나타낸 HAADF-STEM상의 일부를 확대한 도면을 나타냈다. 또한, 도 31의 (B)에는 JCPDS카드의 No.84-1634에 기재된 Li_2MnO_3 의 결정 구조를 기초로 [310]방향으로부터 본 각 원자의 위치 관계를 나타냈다. 도 31의 (A)와 (B)를 비교하여 이하와 같이 고찰하였다.

[0189] 먼저, No.84-1634의 결정 구조에서는 도 31의 (B)에 나타낸 바와 같이, $(-1\ 3\ -1)$ 면, $(0\ 0\ 1)$ 면, 및 $(-1\ 3\ 0)$ 면의 간격은 각각 0.233nm, 0.474nm, 및 0.242nm가 되고 도 31의 (A)에 나타낸 HAADF-STEM상에서의 휘점이 형성하는 면 간격은 도 30에 나타낸 고속 푸리에 변환 해석 패턴으로부터 해석(解釋)되는 리튬과 망간이 형성하는 면 간격(0.23nm, 0.46nm, 및 0.24nm)과 대략 일치하였다. 또한, No.84-1634의 결정 구조에서는 $(-1\ 3\ -1)$ 면과 $(0\ 0\ 1)$ 면이 이루는 각도는 29.4° 이고, $(0\ 0\ 1)$ 면과 $(-1\ 3\ 0)$ 면이 이루는 각도는 100.2° 이고, $(-1\ 3\ 0)$ 면과 $(-1\ 3\ -1)$ 면이 이루는 각도는 70.7° 이고, 도 31의 (A)에 나타낸 HAADF-STEM상에서의 각도는 도 30에 나타낸 고속 푸리에 변환 해석 패턴으로부터 해석되는 각각 각도(29.4° , 100.2° , 70.7°)와 대략 일치하였다.

[0190] 여기서 실시예 1에서 얻어진 리튬 망간 복합 산화물은 망간, 니켈, 및 리튬을 갖는다. 한편, 결정 구조의 고찰에 사용한 JCPDS카드의 No.84-1634에 기재된 Li_2MnO_3 의 결정 구조는 니켈을 갖지 않는다. 따라서 No.84-1634의 결정 구조에서 니켈은 망간이나 리튬 등의 사이트에 치환하여 존재한다고 추측된다.

[0191] 도 31의 (A)에 나타낸 HAADF-STEM상에서 0.46nm 정도의 간격으로 관찰되는 휘점이 형성하는 층(241)은 도 31의 (B)에 나타낸 층(251)에 대응한다고 생각된다. 층(251)은 리튬과 망간으로 형성된다. 망간은 리튬보다 원자 번호가 크기 때문에 HAADF-STEM상에서 관찰되는 휘점은 망간, 또는 니켈에 대응한다고 추측된다.

[0192] 또한, 도 31의 (B)에 나타낸 층(253)은 리튬으로 형성되고 층(251)들 사이에 위치한다. 도 31의 (A)에서는 도 31의 (B)에 나타낸 층(253)에 대응하는 휘점이 명확히 관찰되지 않는다. 이것은 리튬의 원자 번호가 작고 감도가 낮기 때문이라고 생각된다. 또한, 도 31의 (B)에 나타낸, 산소로 형성되는 층(252) 및 층(254)에 대해서도 도 31의 (A)에서는 대응하는 휘점이 명확히 관찰되지 않았다.

[0193] 다음에 도 29의 (B)에서, 입자의 표면으로부터의 거리가 1.5nm 정도 이상의 영역에서는 도 29의 (A)에서 관찰된 층(241)과 대략 같은 간격으로 위치하는 층(261)이 관찰되었다. 또한, 도 29의 (B)에서는 거의 같은 간격으로 위치하는 층(261)들 사이에 휘점을 갖는 층(262)이 관찰되었다. 상술한 바와 같이, 리튬이나 산소는 HAADF-STEM상에서 강한 휘점으로서 관찰되기 어려운 것으로부터 층(262)에 망간 또는 니켈이 존재한다고 생각된다. 도 31의 (B)에 나타난 No.84-1634의 결정 구조에서 층(253)의 위치에 망간 또는 니켈이 일부 치환되고 있을 가능성이 있다.

[0194] 또한, 도 29의 (B)에서, 입자의 표면으로부터의 거리가 1.5nm 정도 이상의 영역에서는 강한 휘점이 관찰되는 층(261)과, 약간 약한 휘점이 관찰되는 층(262)이 교대로 늘어서는 모양이 관찰되었지만, 1.5nm 미만의 영역에서는 휘점의 강도가 같은 정도의 층이 늘어서는 모양이 관찰된다. 실시예 1에 기재된 극미 전자빔 회절 패턴에서, 입자의 표면 근방에서 스피넬 구조를 시사하는 스폿이 관찰되었다는 점을 고려하면 1.5nm 미만의 영역에서의 결정 구조는 1.5nm 이상의 영역에서의 결정 구조와 상이한 것이 시사된다.

[0195] 또한, 상술한 기재에서는 JCPDS카드의 No.84-1634의 결정 구조와의 대응에 대하여 해석(解析)하였지만 No.27-1252의 결정 구조에서도 거의 같은 위치에, 리튬이 형성되는 층(253)에 대응하는 층과, 망간과 리튬이 형성되는 층(251)에 대응하는 층을 갖는다. 따라서 No.27-1252의 결정 구조에 대해서도 마찬가지로 도 29 및 도 31의 (A)에 나타난 HAADF-STEM상과 대응시킬 수 있다.

부호의 설명

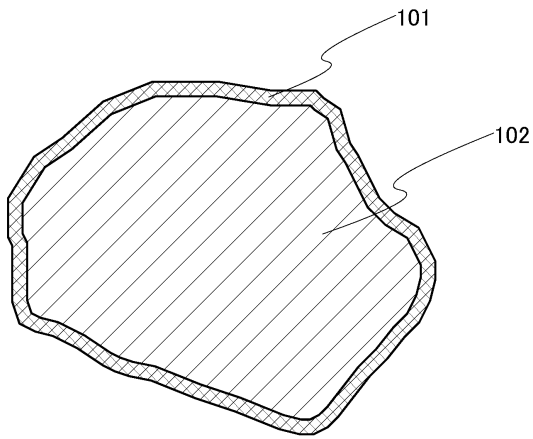
[0196] 101: 영역
102: 영역
201: 입자
241: 층
251: 층
252: 층
253: 층
254: 층
261: 층
262: 층
300: 축전지
301: 양극 캔
302: 음극 캔
303: 개스킷
304: 양극
305: 양극 집전체
306: 양극 활물질층
307: 음극
308: 음극 집전체
309: 음극 활물질층
310: 세퍼레이터
400: 축전지
402: 양극

404: 음극
500: 축전지
501: 양극 집전체
502: 양극 활물질층
503: 양극
504: 음극 집전체
505: 음극 활물질층
506: 음극
507: 세퍼레이터
508: 전해액
509: 외장체
510: 양극 리드 전극
511: 음극 리드 전극
600: 축전지
601: 양극 캡
602: 전지 캔
603: 양극 단자
604: 양극
605: 세퍼레이터
606: 음극
607: 음극 단자
608: 절연판
609: 절연판
610: 개스킷
611: PTC 소자
612: 안전 밸브 기구
900: 회로 기판
910: 라벨
911: 단자
912: 회로
913: 축전지
914: 안테나
915: 안테나
916: 층
917: 층
918: 안테나

919: 단자
920: 표시 장치
921: 센서
922: 단자
930: 하우징
930a: 하우징
930b: 하우징
931: 음극
932: 양극
933: 세퍼레이터
951: 단자
952: 단자
7100: 휴대 표시 장치
7101: 하우징
7102: 표시부
7103: 조작 버튼
7104: 충전 장치
7400: 휴대 전화기
7401: 하우징
7402: 표시부
7403: 조작 버튼
7404: 외부 접속 포트
7405: 스피커
7406: 마이크론
7407: 충전 장치
8021: 충전 장치
8022: 케이블
8024: 충전 장치
8100: 자동차
8101: 헤드 라이트

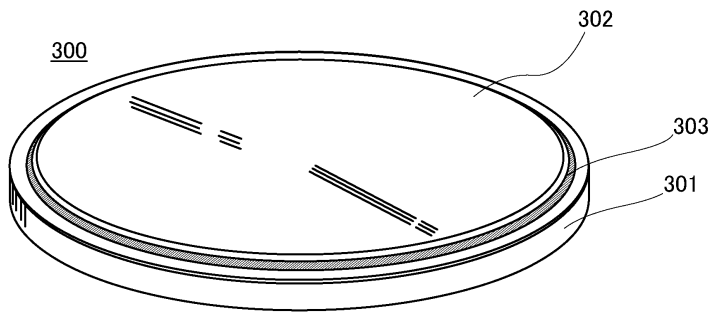
도면

도면1

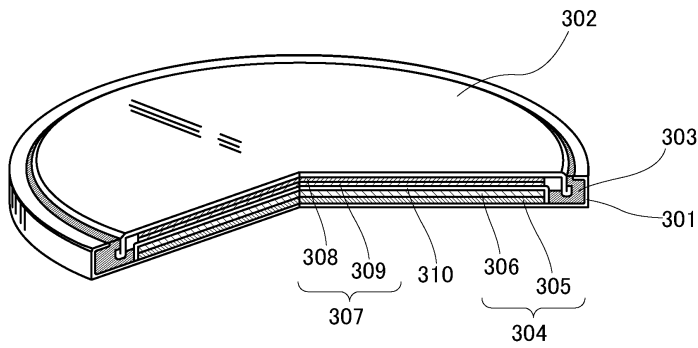


도면2

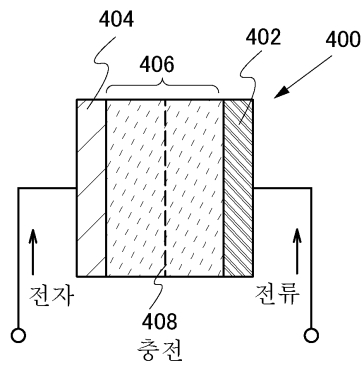
(A)



(B)

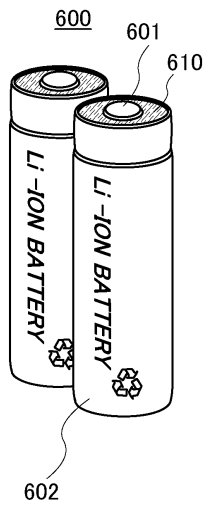


(C)

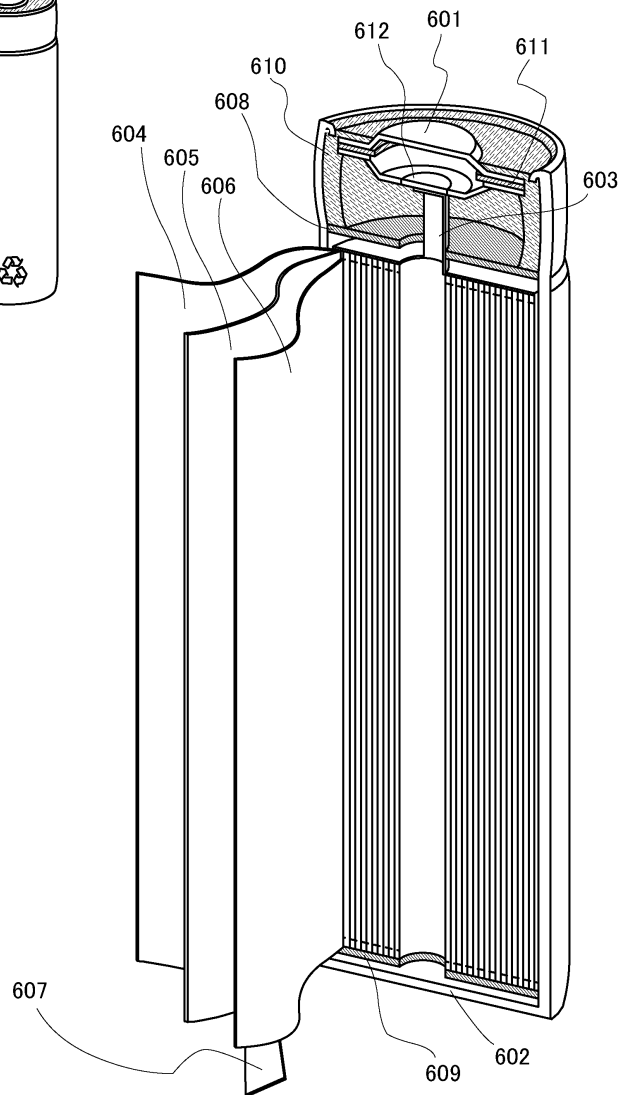


도면3

(A)

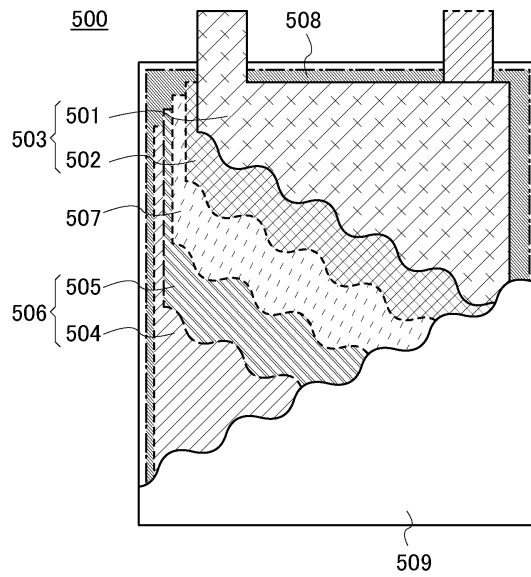


(B)

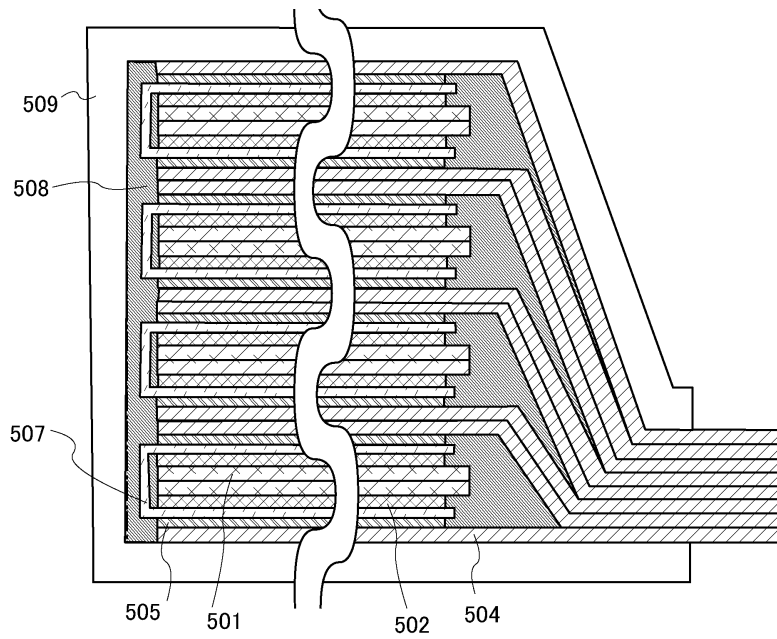


도면4

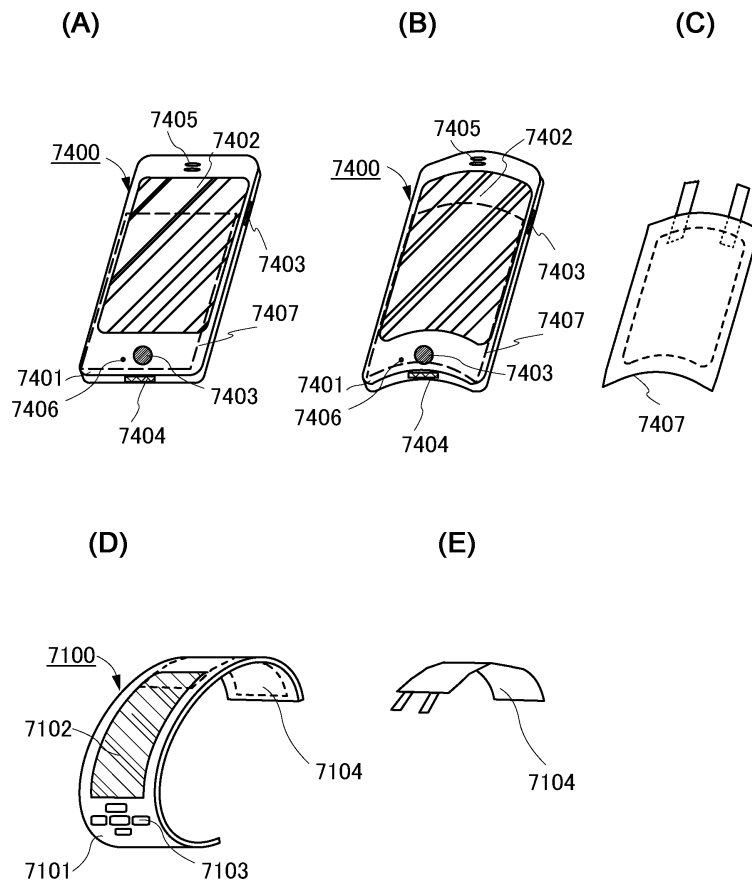
(A)



(B)

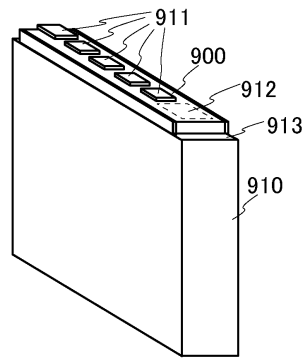


도면5

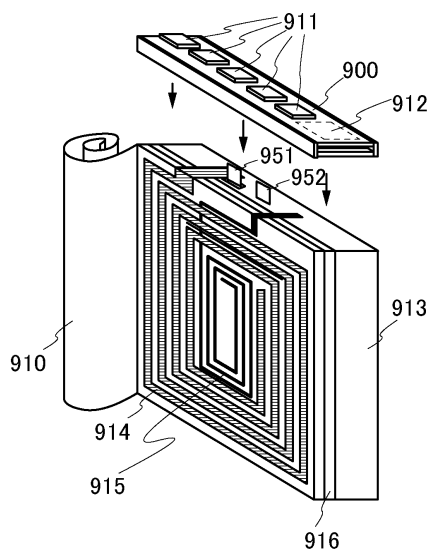


도면6

(A)

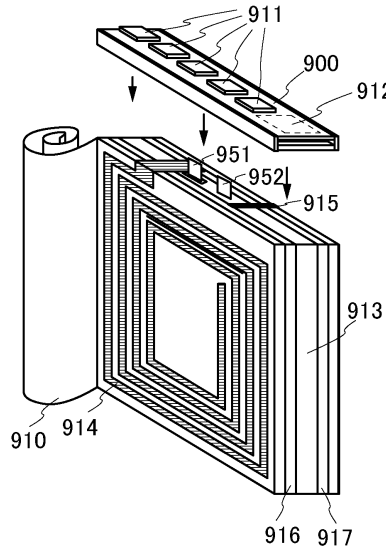


(B)

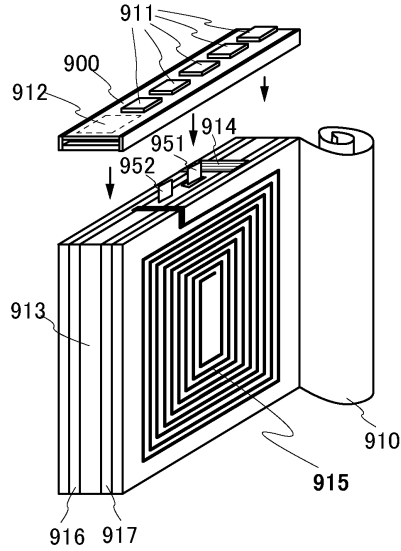


도면7

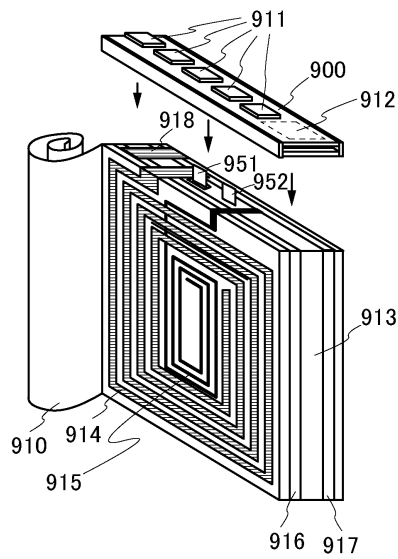
(A1)



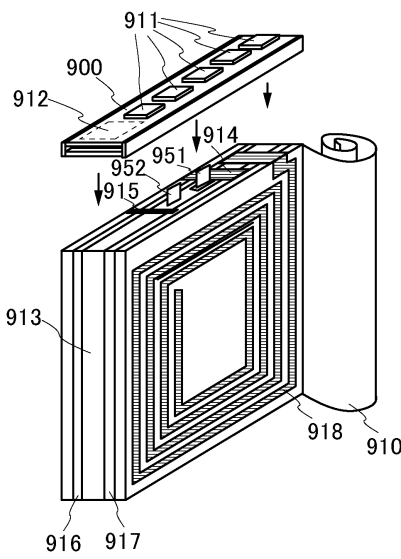
(A2)



(B1)

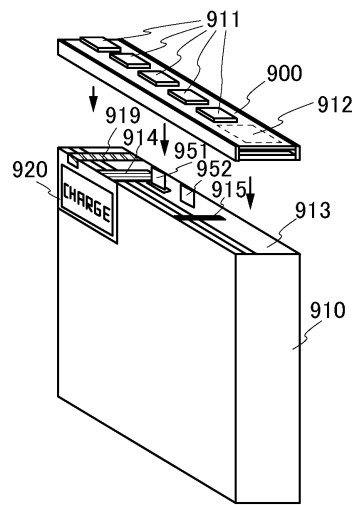


(B2)

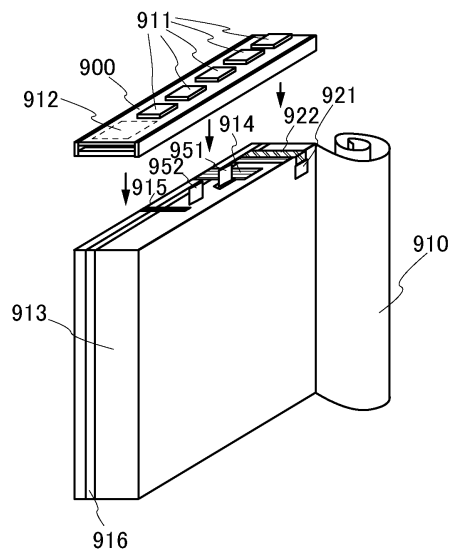


도면8

(A)

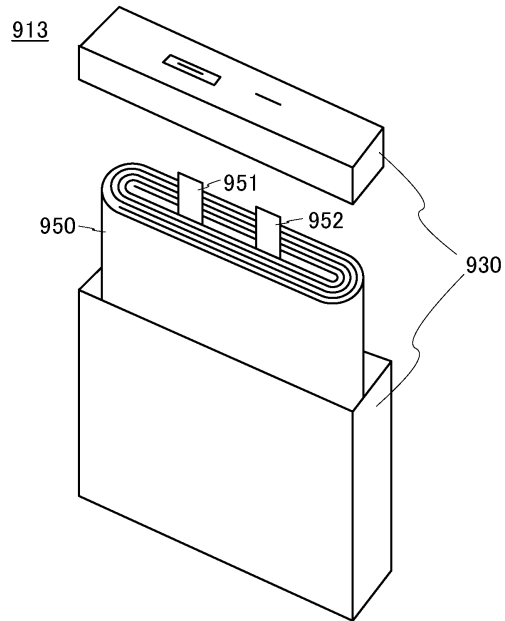


(B)

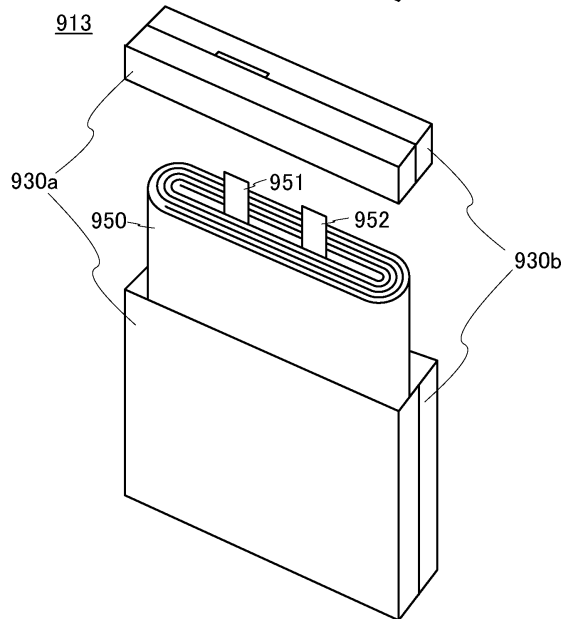


도면9

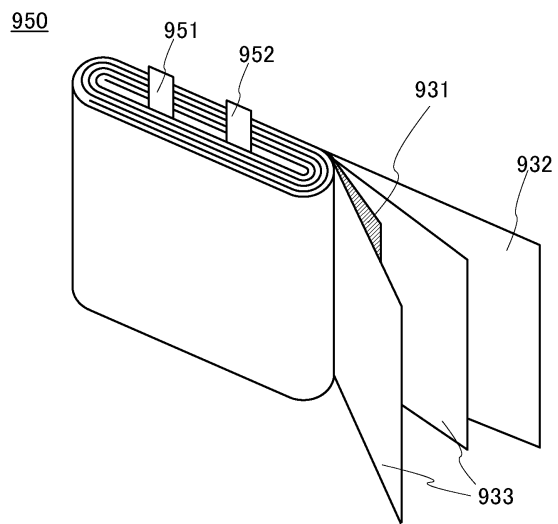
(A)



(B)

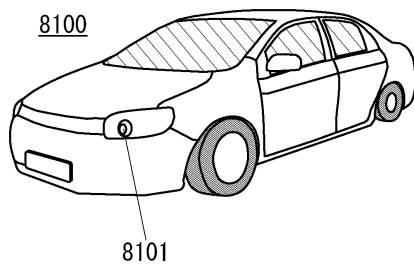


도면10

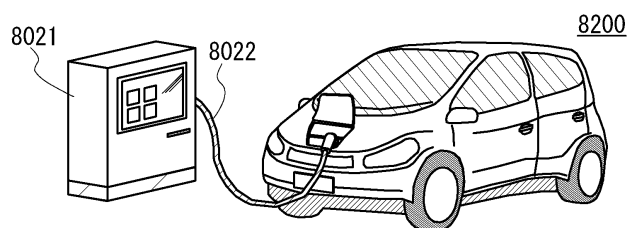


도면11

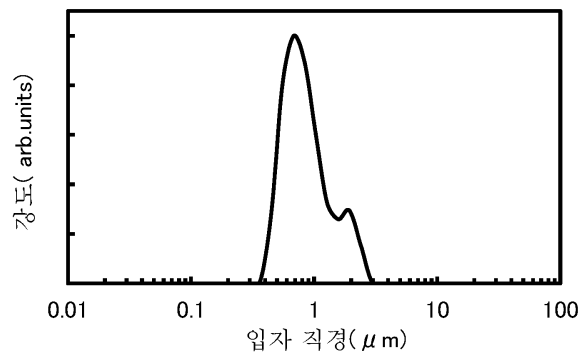
(A)



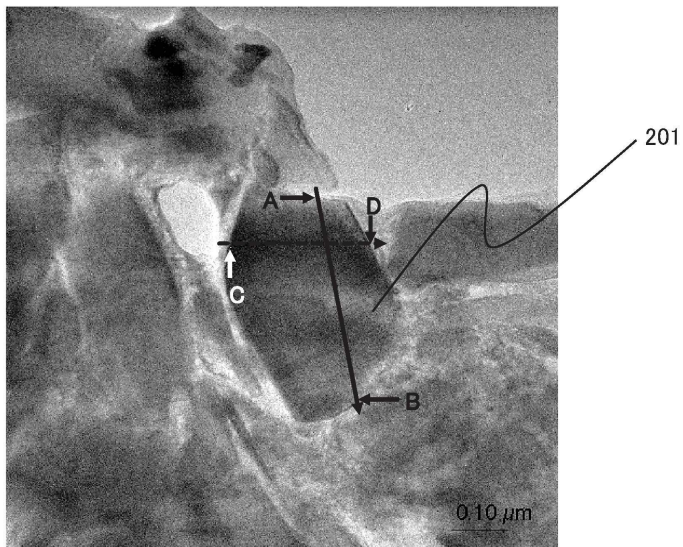
(B)



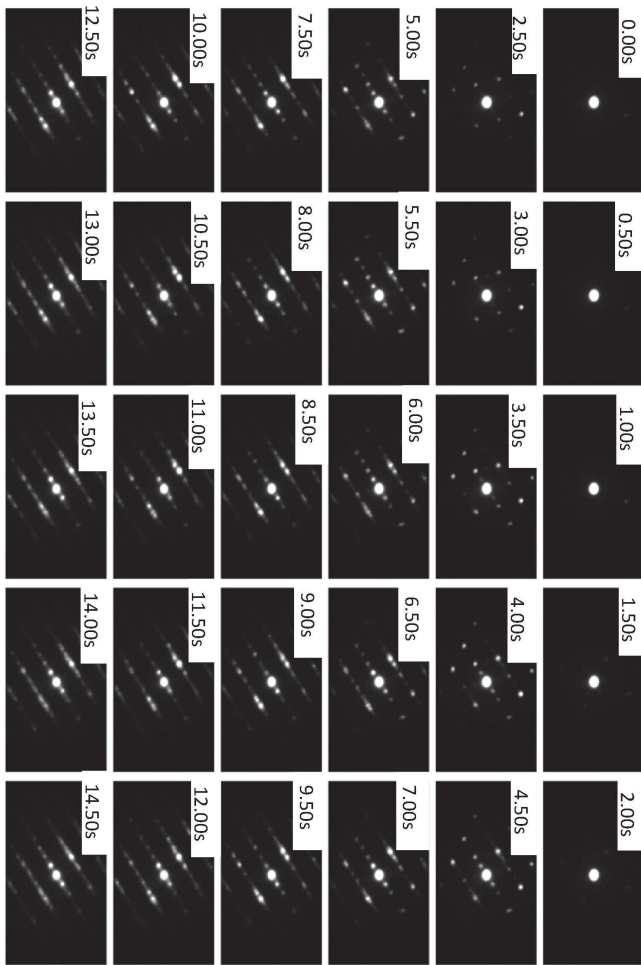
도면12



도면13



도면14



도면15



도면16



도면17



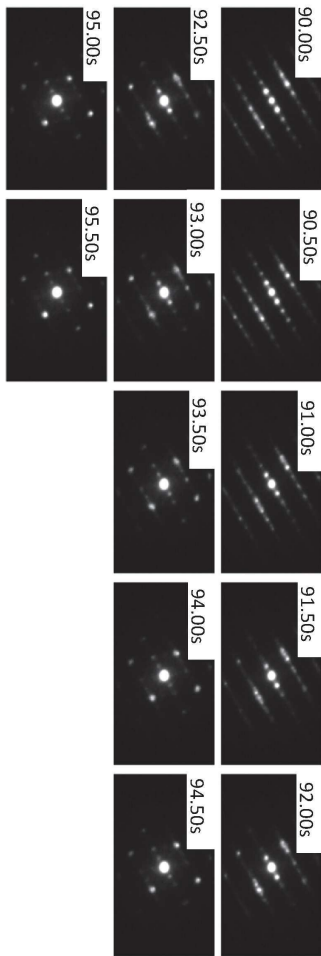
도면18



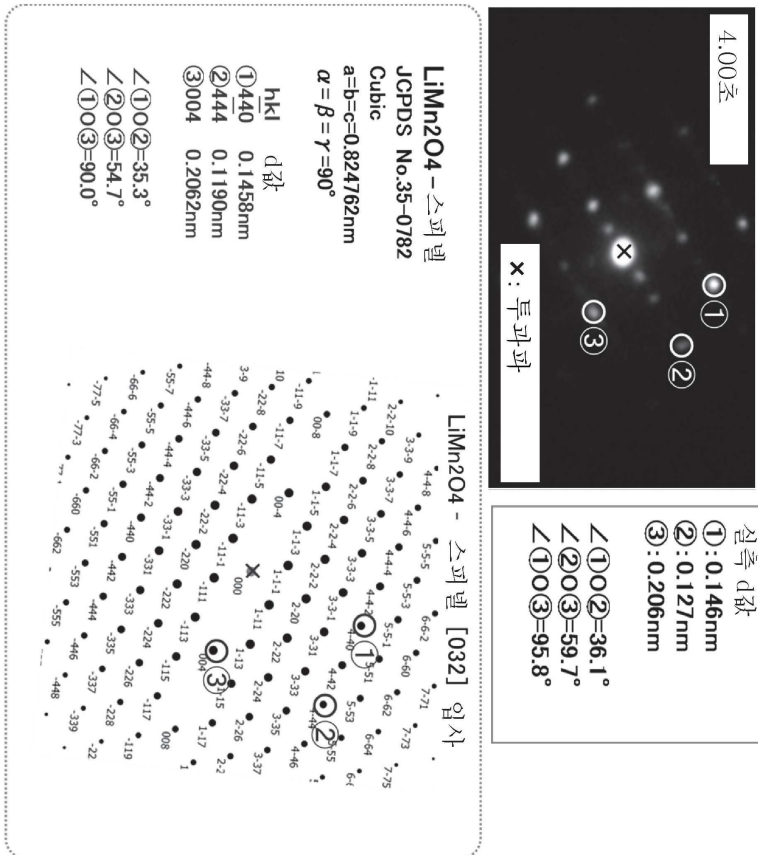
도면19



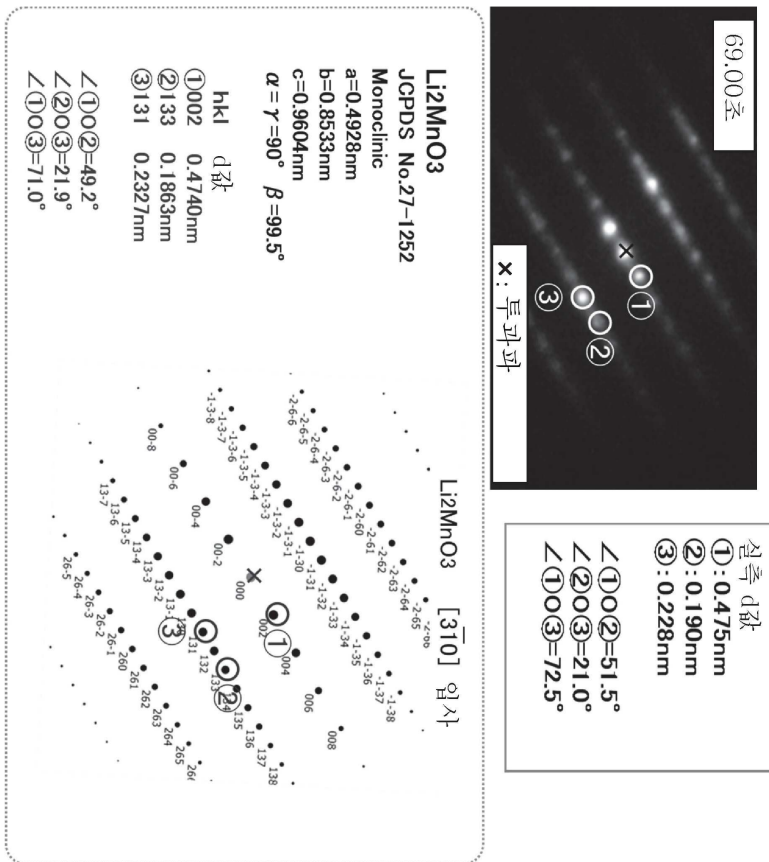
도면20



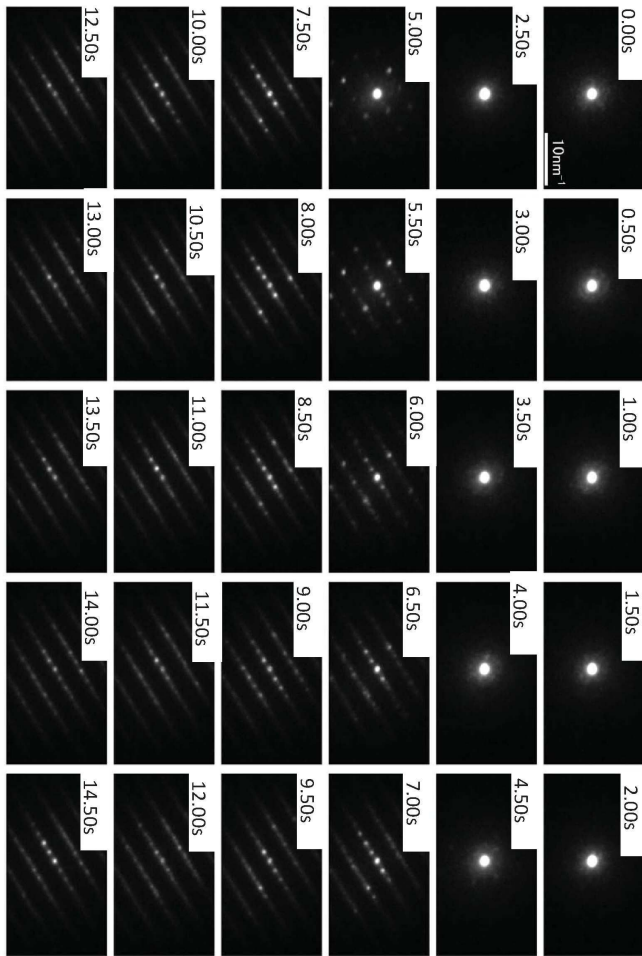
도면21



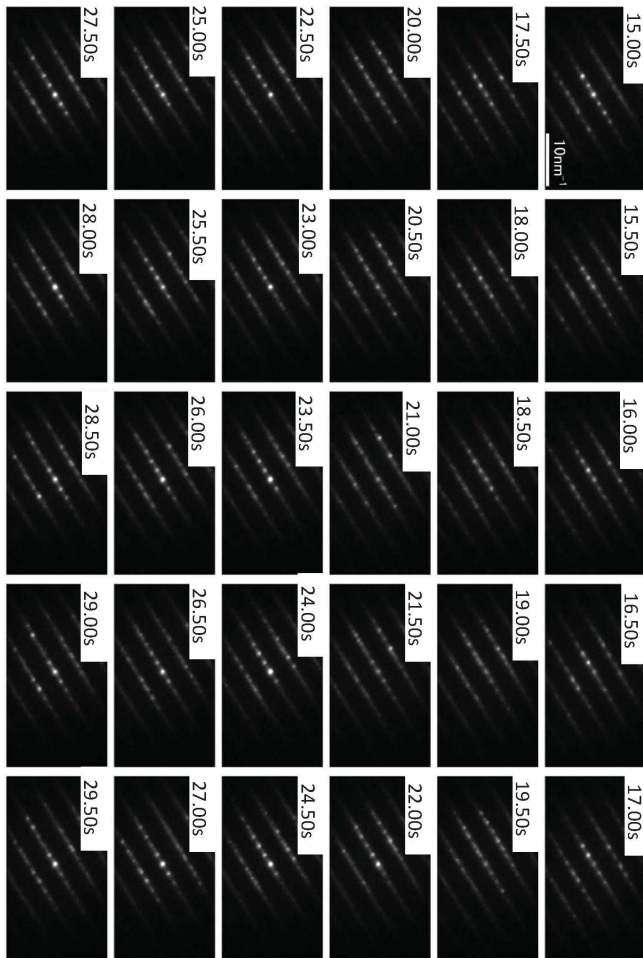
도면22



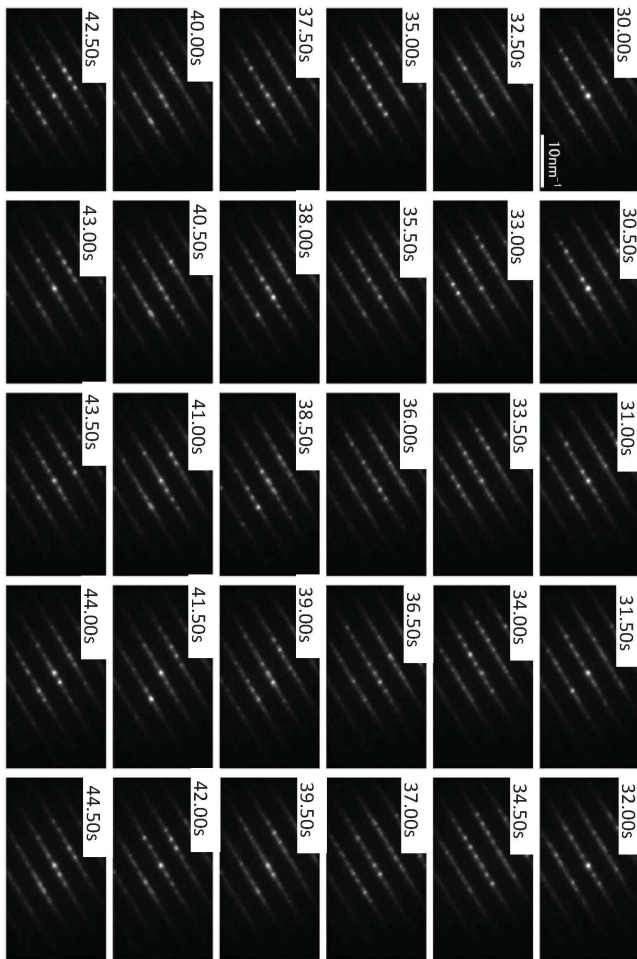
도면23



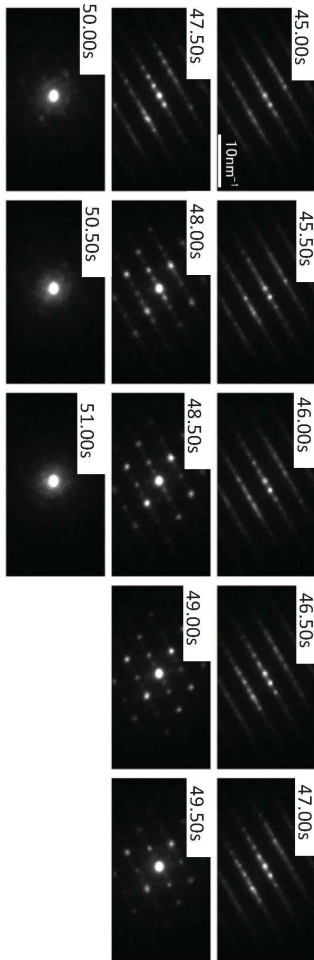
도면24



도면25

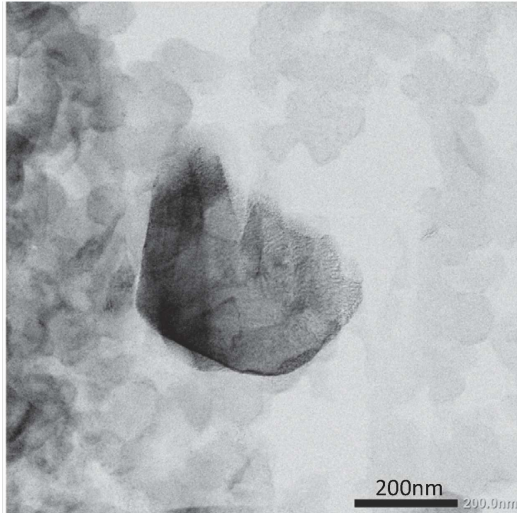


도면26

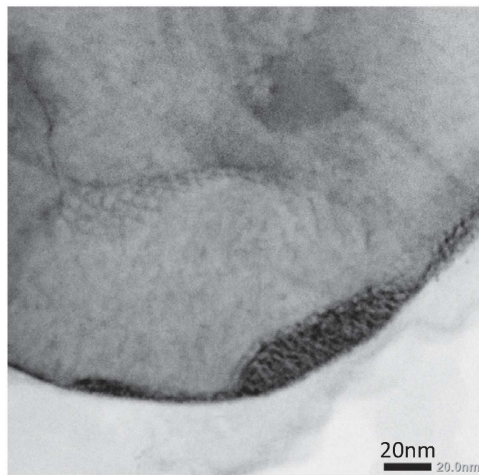


도면27

(A)

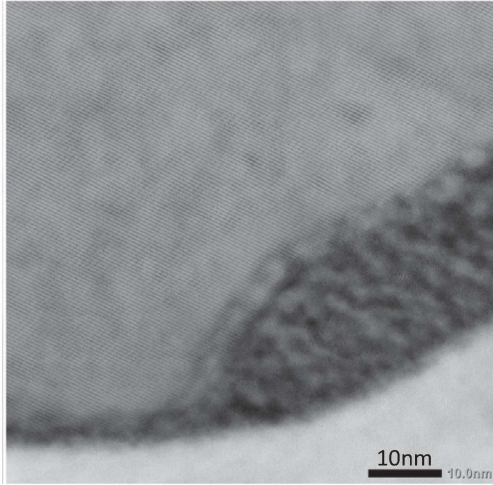


(B)

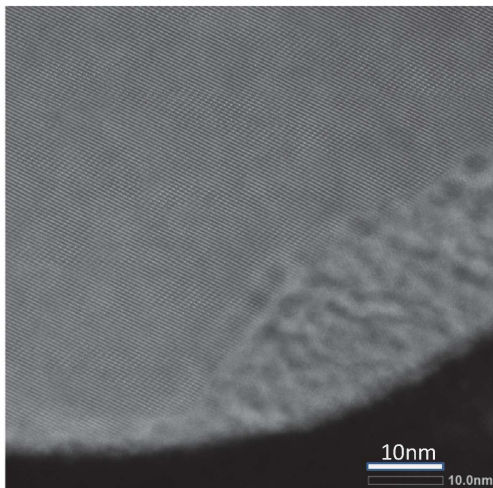


도면28

(A)

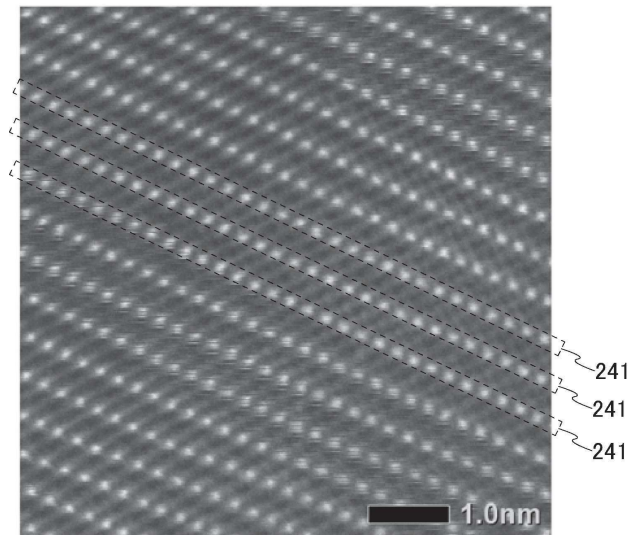


(B)

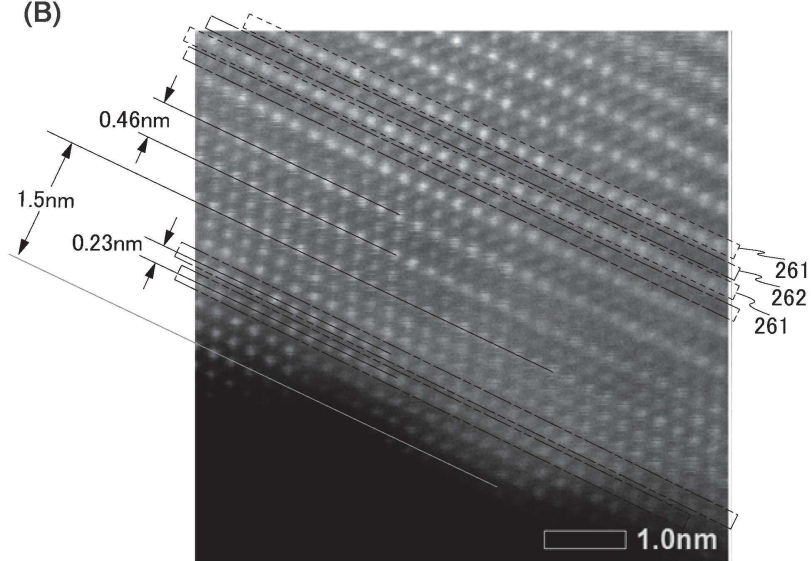


도면29

(A)

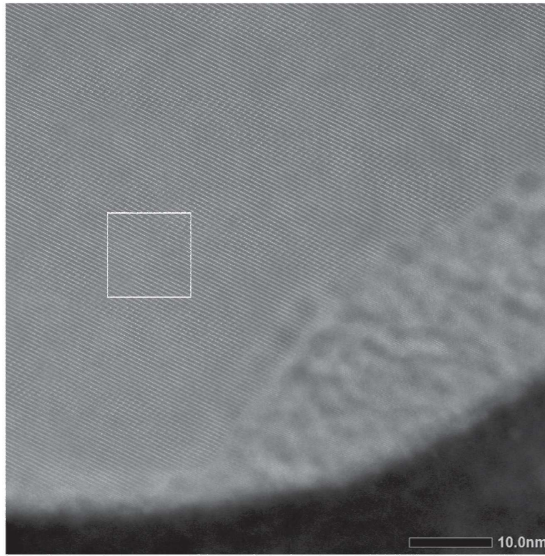


(B)

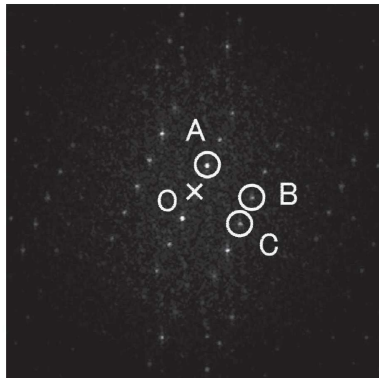


도면30

(A)

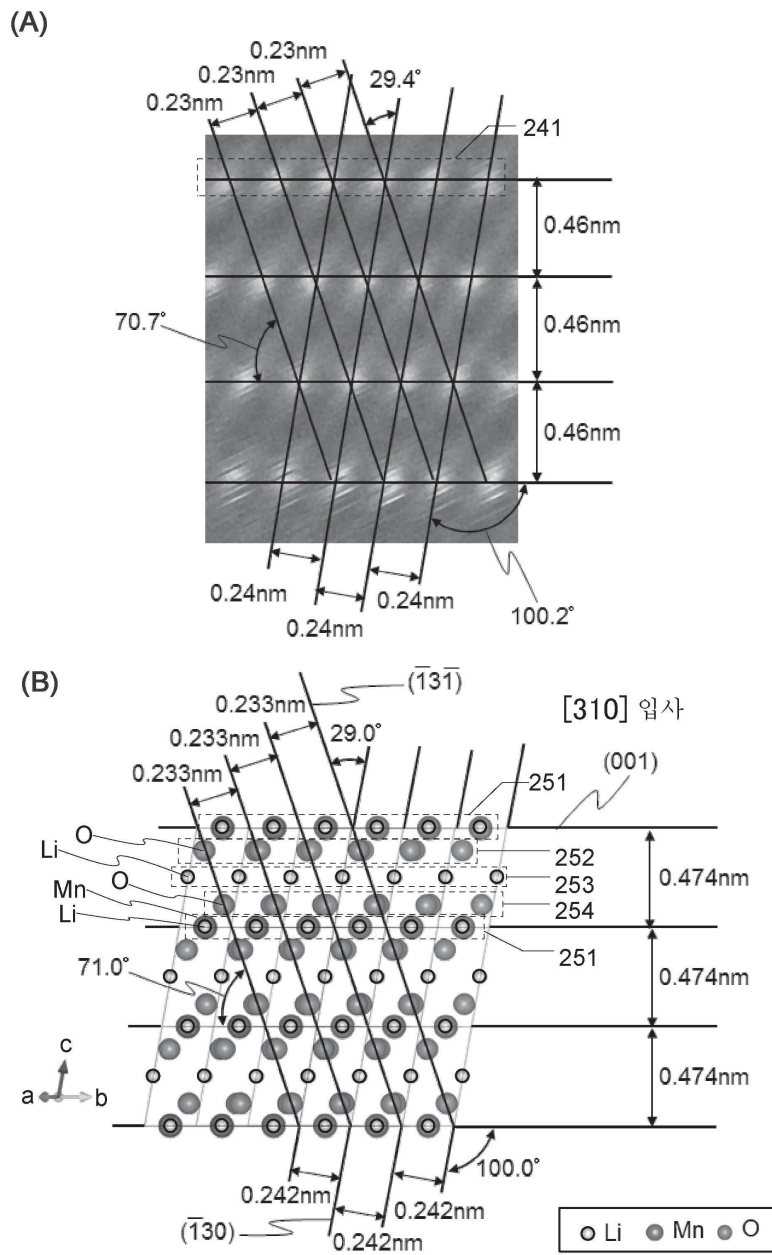


(B)

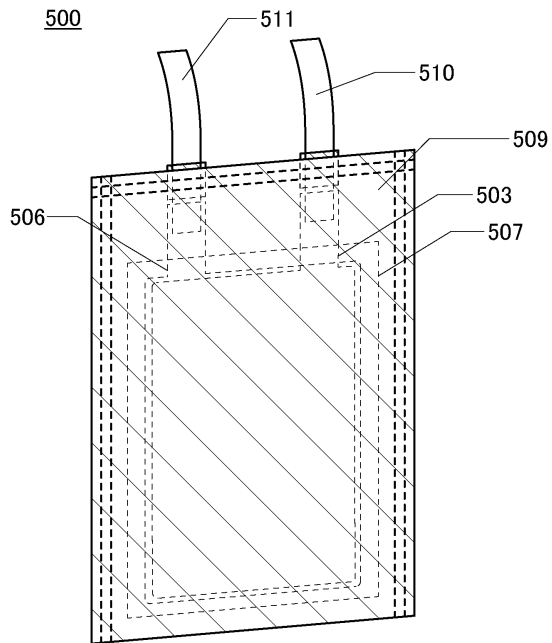


[실측값]	[84-1634]	[27-1252]
OA: $d=0.455\text{nm}$	(001): $d=0.474\text{nm}$	(10 $\bar{1}$): $d=0.464\text{nm}$
OB: $d=0.227\text{nm}$	($\bar{1}$ 31): $d=0.233\text{nm}$	(1 $\bar{3}$ 1): $d=0.233\text{nm}$
OC: $d=0.240\text{nm}$	($\bar{1}$ 30): $d=0.242\text{nm}$	(0 $\bar{3}$ 2): $d=0.243\text{nm}$
$\angle\text{AOB}=70.7^\circ$	$\angle\text{AOB}=71.0^\circ$	$\angle\text{AOB}=70.2^\circ$
$\angle\text{AOC}=100.2^\circ$	$\angle\text{AOC}=100.0^\circ$	$\angle\text{AOC}=99.8^\circ$
$\angle\text{BOC}=29.4^\circ$	$\angle\text{BOC}=29.0^\circ$	$\angle\text{BOC}=29.5^\circ$
	[310] 입사	[323] 입사

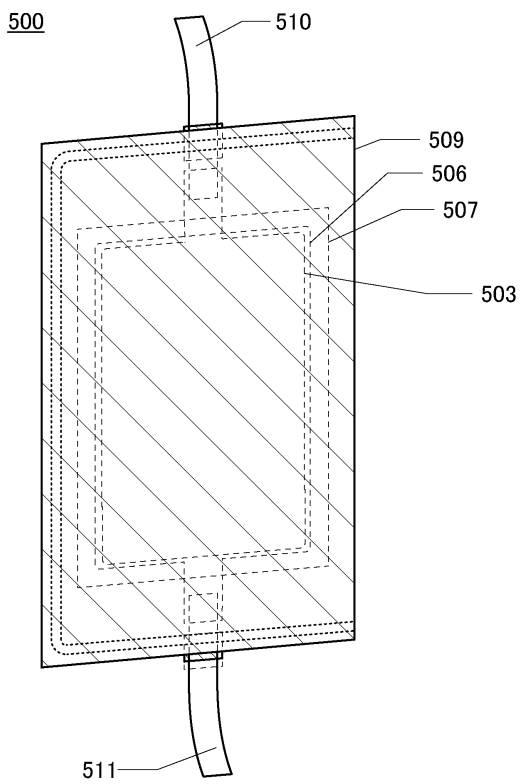
도면31



도면32

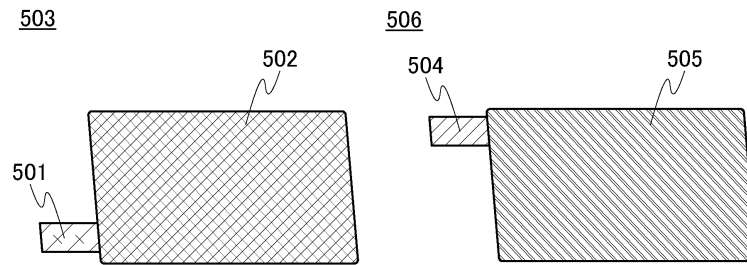


도면33

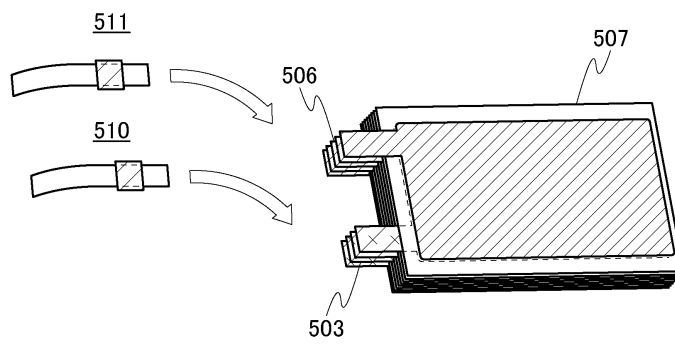


도면34

(A)



(B)



(C)

