



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월23일  
(11) 등록번호 10-2502813  
(24) 등록일자 2023년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/525 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7022079(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2018년05월11일  
심사청구일자 2020년07월29일  
(85) 번역문제출일자 2020년07월29일  
(65) 공개번호 10-2020-0094803  
(43) 공개일자 2020년08월07일  
(62) 원출원 특허 10-2019-7036697  
원출원일자(국제) 2018년05월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/053274  
(87) 국제공개번호 WO 2018/211375  
국제공개일자 2018년11월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-099871 2017년05월19일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100794168 B1\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼  
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
(72) 발명자  
미카미 마유미  
일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 나이  
우치다 아야  
일본 3230812 도치기켄 오야마시 오하자-도토  
222-35 후라와레지던스보나미에이201  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 24 항

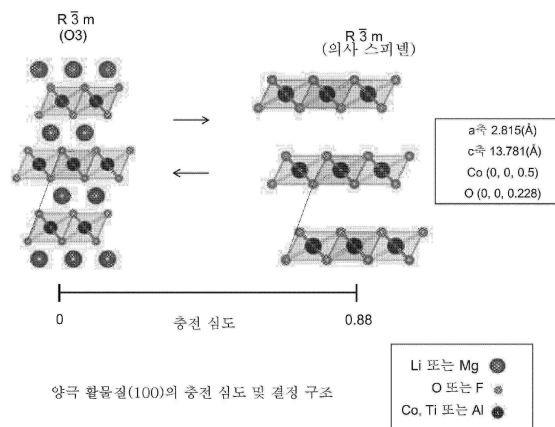
심사관 : 임홍철

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

(57) 요약

고용량이며 사이클 성능이 우수한 양극 활물질을 제공한다. 상기 양극 활물질은 충전 상태와 방전 상태 간에서 결정 구조의 차이가 작다. 예를 들어 방전 상태에서 층상 압입 결정 구조를 가지고, 4.6V 정도의 고전압으로 충전된 상태에서 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질의 결정 구조 및 체적은 기존의 양극 활물질에 비하여 충방전으로 인한 변화가 적다.

대표도



(52) CPC특허분류

**H01M 4/131** (2013.01)

**H01M 4/366** (2022.01)

**H01M 4/62** (2013.01)

(72) 발명자

**요네다 유미코**

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**몸마 요헤이**

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**다카하시 마사히로**

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**오치아이 테루아키**

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

(56) 선행기술조사문헌

W02015136881 A1\*

JP2015156363 A

JP2004342554 A

JP2009026640 A

W02017061633 A1

JP2016127016 A

JP2000501060 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

코발트산 리튬을 이용하고, 상기 코발트산 리튬에 마그네슘과 플루오린을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질을 양극에 이용하고, 리튬을 대향 전극에 이용하고, 육플루오린화 인산 리튬과 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 2wt%의 바이닐렌카보네이트의 혼합물을 전해액에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 4.6V의 전압까지 전류값을 0.5C로 하여 정전류 충전하고, 그 후, 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 아르곤 분위기에 있어서 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석했을 때,

상기 양극의 XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 가지며,

상기 전류값은 1C=137mA/g를 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 2

코발트산 리튬을 이용하고, 상기 코발트산 리튬에 마그네슘과 플루오린을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질을 양극에 이용하고, 리튬을 대향 전극에 이용하고, 육플루오린화 인산 리튬과 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 2wt%의 바이닐렌카보네이트의 혼합물을 전해액에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 4.6V의 전압까지 전류값을 0.5C로 하여 정전류 충전하고, 그 후, 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 아르곤 분위기에 있어서 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석했을 때,

상기 양극의 XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 가지며,

상기 XRD 패턴을 리튬법에 의해 해석했을 때, 상기  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는 결정 구조의 비율이 60wt% 이상을 만족시키고,

상기 전류값은 1C=137mA/g를 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 3

코발트산 리튬을 이용하고, 상기 코발트산 리튬에 마그네슘과 플루오린을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질을 양극에 이용하고, 리튬을 대향 전극에 이용하고, 육플루오린화 인산 리튬과 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 2wt%의 바이닐렌카보네이트의 혼합물을 전해액에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 4.6V의 전압까지 전류값을 0.5C로 하여 정전류 충전하고, 그 후, 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 아르곤 분위기에 있어서 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석했을 때,

상기 양극의 XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 가지며, 결정 구조가 공간군 R-3m로 동정되고,

코발트의 좌표가 (0, 0, 0.5), 산소의 좌표가 (0, 0, x)(단, x는  $0.20\leq x\leq 0.25$ )이고,

상기 전류값은 1C=137mA/g를 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 4

코발트산 리튬을 이용하고, 상기 코발트산 리튬에 마그네슘과 플루오린을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질을 양극에 이용하고, 리튬을 대향 전극에 이용하고, 육플루오린화 인산 리튬과 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트와 2wt%의 바이닐렌카보네이트의 혼합물을 전해액에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 4.6V의 전압까지 전류값을 0.5C로 하여 정전류 충전하고, 그 후, 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 아르곤 분위기에 있어서 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석했을 때,

상기 양극의 XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 가지며, 결정 구조가 공간군 R-3m로 동정되고,

코발트의 좌표가 (0, 0, 0.5), 산소의 좌표가 (0, 0, x)(단, x는  $0.20 \leq x \leq 0.25$ )이고,

상기 XRD 패턴을 릿펠트법에 의해 해석했을 때, 상기  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 갖는 결정 구조의 비율이 60wt% 이상을 만족시키고,

상기 전류값은  $1C=137\text{mA/g}$ 를 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 양극 활물질을 갖는 양극과,

음극을 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 6

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬이며,

대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을  $\text{CuK}\alpha 1$ 선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 갖는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 7

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬이며,

대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을  $\text{CuK}\alpha 1$ 선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 가지며,

상기 XRD 패턴을 릿펠트법에 의해 해석했을 때, 상기  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 갖는 결정 구조의 비율이 60wt% 이상을 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 8

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬인 양극 활물질을 구비하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을  $\text{CuK}\alpha 1$ 선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 9

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬인 양극 활물질을 구비하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을  $\text{CuK}\alpha 1$ 선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 가지며,

상기 XRD 패턴을 릿펠트법에 의해 해석했을 때, 상기  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$ 에 회절 피크를 갖는 결정 구조의 비율이 60wt% 이상을 만족시키는, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 10

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬이며,

방전 상태에 있어서 공간군 R-3m의 결정 구조를 가지며,

대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 경우에, 코발트의 좌표가 (0, 0, 0.5)로 나타나고, 산소의 좌표가 (0, 0, x)(단, x는  $0.20 \leq x \leq 0.25$ )로 나타나는 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 11



제 10 항에 있어서,

상기 방전 상태에 있어서의 결정 구조와, 상기 4.6V까지 충전한 경우에 있어서의 결정 구조의 체적 변화율이 2.5% 이하인, 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 양극 활물질.

#### 청구항 12

마그네슘과 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬인 양극 활물질을 구비하고,

상기 양극 활물질은,

방전 상태에 있어서 공간군 R-3m의 결정 구조를 가지며,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 4.6V까지 충전한 경우에, 코발트의 좌표가 (0, 0, 0.5)로 나타나고, 산소의 좌표가 (0, 0, x)(단, x는  $0.20 \leq x \leq 0.25$ )로 나타나는 공간군 R-3m의 결정 구조를 갖는, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 방전 상태에 있어서의 결정 구조와, 상기 4.6V까지 충전한 경우에 있어서의 결정 구조의 체적 변화율이 2.5% 이하인, 리튬 이온 이차 전지.

#### 청구항 14

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 알루미늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 15

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 타이타늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여, 25℃ 환경하에 있어서 상기 전지를 4.6V까지 충전한 후, 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 16

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 알루미늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 충전한 후, 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 17

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 타이타늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 전지를 충전한 후, 상기 양극을 CuK $\alpha$  1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30 \pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55 \pm 0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 18

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 알루미늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 양극을 CuK $\alpha$ 1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 19

양극 활물질을 갖는 이차 전지로서,

상기 양극 활물질은 리튬과, 코발트와, 마그네슘과, 플루오린과, 타이타늄과, 산소를 포함하고,

상기 양극 활물질을 대향 전극이 리튬인 전지의 양극에 이용하여 상기 양극을 CuK $\alpha$ 1선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 경우에 있어서, 상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는, 이차 전지.

#### 청구항 20

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극의 XRD 패턴에 대하여 릿펠트 해석을 수행하였을 때, 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는 결정 구조의 비율은, 50wt% 이상인, 이차 전지.

#### 청구항 21

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극의 XRD 패턴이 적어도  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$  에 회절 피크를 갖는 결정 구조는, 공간군 R-3m의 결정 구조이며,

코발트의 좌표가 (0, 0, 0.5)로 나타나고, 산소의 좌표가 (0, 0, x)(단  $x$ 는  $0.20\leq x\leq 0.25$ )로 나타나는, 이차 전지.

#### 청구항 22

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 활물질에 대하여 XPS 분석을 하였을 때, 코발트의 농도를 1로 하였을 때의, 마그네슘 농도의 상대값은 0.4 이상 1.5 이하이고, 플루오린 농도의 상대값은 0.05 이상 1.5 이하인, 이차 전지.

#### 청구항 23

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 충전은 CCCV 충전인, 이차 전지.

#### 청구항 24

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 메디안 직경은  $2\mu\text{m}$  이상  $40\mu\text{m}$  이하인, 이차 전지.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

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

일 형태는 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질, 이차 전지, 및 이차 전지를 포함하는 전자 기기에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서에 있어서 축전 장치란, 축전 기능을 가지는 소자 및/또는 장치 전반을 말한다. 예를 들어, 축전 장치의 범주에는 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터가 포함된다.

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

## 배경 기술

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

[0005] 리튬 이온 이차 전지에 요구되는 성능에는, 예를 들어 높아진 에너지 밀도, 향상된 사이클 성능, 다양한 환경하에서의 안전한 작동, 및 더 장기적인 신뢰성이 포함된다.

[0006] 따라서, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 성능을 높이고 용량을 증가시키기 위하여 양극 활물질의 개량이 연구되고 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2, 및 비특허문헌 1). 양극 활물질의 결정 구조에 대해서도 연구되고 있다(비특허문헌 2 내지 비특허문헌 4).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2006-164758호  
(특허문헌 0002) PCT 국제 출원 2014-523840호의 일본어 번역문

### 비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Jae-Hyun Shim et al., "Characterization of Spinel  $\text{Li}_x\text{Co}_{2-4}\text{O}_4$ -Coated  $\text{LiCoO}_2$  Prepared with Post-Thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, 27, 2015, pp. 3273-3279.  
(비특허문헌 0002) Toyoki Okumura et al., "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in  $\text{O}^{3-}$  and  $\text{O}^{2-}$ -lithium cobalt oxides from first-principle calculation", Journal of Materials Chemistry, 22, 2012, pp. 17340-17348.  
(비특허문헌 0003) T. Motohashi et al., "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ )", Physical Review B, 80 (16); 165114.  
(비특허문헌 0004) Zhaohui Chen et al., "Staging Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", Journal of The Electrochemical Society, 149 (12), 2002, A1604-A1609.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 형태의 과제는 더 고용량이며 충방전 사이클 성능이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 리튬 이온 이차 전지에 포함되는 경우에, 충방전 사이클로

인한 용량의 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 고용량의 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공하는 것이다. 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일 형태의 다른 과제는 신규 물질, 신규 활물질 입자, 신규 충전 장치, 또는 그 제작 방법을 제공하는 것이다.

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

### 과제의 해결 수단

[0012] 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 충전 상태와 방전 상태 간에서 결정 구조의 변화가 작다.

[0013] 본 발명의 일 형태는 양극 및 음극을 포함하는 이차 전지이다. 양극의 XRD 패턴을 릿펠트법(Rietveld method)에 의하여 해석하였을 때, 양극은 의사 스피넬(pseudo-spinel) 결정 구조를 가진다. 의사 스피넬 결정 구조의 비율은 60wt% 이상이다.

[0014] 본 발명의 다른 일 형태는 리튬, 코발트, 마그네슘, 산소, 및 플루오린을 포함하는 양극 활물질이다. 양극 활물질을 양극에 사용하고 리튬 금속을 음극에 사용한 리튬 이온 이차 전지를, 25℃에서 전지 전압이 4.6V에 달하고 전류값이 충분히 감소될 때까지 충전한 후, 양극을 CuK $\alpha$ 1선을 사용한 분말 X선 회절에 의하여 분석하였을 때, 양극 활물질이  $2\theta=19.30\pm0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm0.10^\circ$ 에 회절 피크를 가진다.

[0015] 본 발명의 다른 일 형태는 리튬, 코발트, 마그네슘, 산소, 및 플루오린을 포함하는 양극 활물질이다. 충전 심도가 0.8 이상인 양극 활물질에서 60wt% 이상을 차지하는 결정 구조와, 충전 심도가 0.06 이하인 양극 활물질에서 60wt% 이상을 차지하는 결정 구조의 단위 격자당 체적의 차이는 2.5% 이하이다.

[0016] 상술한 실시형태 중 어느 것에 있어서, 양극 활물질은 Ti 및 Al 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 형태에 따르면, 더 고용량이며 충방전 사이클 성능이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 리튬 이온 이차 전지에 포함되는 경우에, 충방전 사이클로 인한 용량의 저하가 억제되는 양극 활물질을 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 고용량의 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 충방전 특성이 우수한 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 다른 일 형태에 따르면, 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다. 신규 물질, 신규 활물질 입자, 신규 충전 장치, 또는 그 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하지 않는다. 본 발명의 일 형태에서는, 이들 효과 모두를 달성할 필요는 없다. 다른 효과는 명세서, 도면, 및 청구항 등의 기재로부터 명백해질 것이고 추출될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 충전 심도 및 결정 구조를 도시한 것;

도 2는 종래의 양극 활물질의 충전 심도 및 결정 구조를 도시한 것;

도 3은 결정 구조에서 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 것;

도 4의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 결정 구조 및 자성(magnetism)을 나타낸 것;

도 5의 (A) 및 (B)는 종래의 양극 활물질의 결정 구조 및 자성을 나타낸 것;

도 6의 (A) 및 (B)는 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층의 단면도;

도 7의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 충전 방법을 나타낸 것;

도 8의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 충전 방법을 나타낸 것;

도 9는 이차 전지의 방전 방법을 나타낸 것;

- 도 10의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 도시한 것;
- 도 11의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 도시한 것;
- 도 12의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 도시한 것;
- 도 13의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2)는 이차 전지의 예를 도시한 것;
- 도 14의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 도시한 것;
- 도 15는 이차 전지의 예를 도시한 것;
- 도 16의 (A) 내지 (C)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것;
- 도 17의 (A) 및 (B)는 래미네이트 이차 전지를 도시한 것;
- 도 18은 이차 전지의 외관도;
- 도 19는 이차 전지의 외관도;
- 도 20의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 도시한 것;
- 도 21의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것;
- 도 22의 (A) 및 (B)는 구부릴 수 있는 이차 전지를 도시한 것;
- 도 23의 (A) 내지 (H)는 전자 기기의 예를 도시한 것;
- 도 24의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 예를 도시한 것;
- 도 25는 전자 기기의 예를 도시한 것;
- 도 26의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 예를 도시한 것;
- 도 27은 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 28은 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 29는 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 30은 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 31은 실시예 1의 비교 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 32는 실시예 1의 비교 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 33은 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 34는 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 35는 실시예 1의 비교 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 36은 실시예 1의 본 발명의 실시형태의 양극 활물질 및 비교 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것;
- 도 37은 실시예 1의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 체적 변화율을 나타낸 그래프;
- 도 38의 (A) 및 (B)는 실시예 1의 본 발명의 실시형태의 이차 전지 및 비교 이차 전지의 사이클 성능을 나타낸 것;
- 도 39는 실시예 2의 본 발명의 실시형태의 양극 활물질 및 비교 양극 활물질의 ESR 시그널을 나타낸 것;
- 도 40의 (A) 내지 (C)는 실시예 2의 본 발명의 실시형태의 양극 활물질 및 비교 양극 활물질의 ESR 시그널을 나타낸 것;
- 도 41의 (A1), (A2), (B1), 및 (B2)는 실시예 3의 계산에 사용한 결정 구조 모델을 도시한 것;
- 도 42의 (A) 및 (B)는 실시예 3의 계산 결과를 나타낸 그래프; 그리고
- 도 43은 실시예 3의 계산 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 참조하여 자세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자에 의하여 쉽게 이해된다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태의 설명에 한정하여 해석되지 말아야 한다.
- [0021] 본 명세서 등에서, 결정면 및 배향은 밀러 지수(Miller index)로 나타낸다. 결정학에서는, 결정면 및 배향의 표현으로 숫자 위에 바를 배치하지만, 본 명세서 등에서는 특허의 표기의 제한상 숫자 위에 바를 배치하는 대신 숫자 앞에 마이너스 기호(-)를 배치함으로써 결정면 및 배향을 나타내는 경우가 있다. 또한, 결정 내의 배향을 나타내는 각 방향은 "[]"로 나타내고, 모든 등가 배향을 나타내는 집합 방향은 "<>"로 나타내고, 결정면을 나타내는 각 면은 "()"로 나타내고, 등가 대칭성을 가지는 집합면은 "{}"로 나타낸다.
- [0022] 본 명세서 등에서, 편석이란 복수의 원소(예를 들어, A, B, 및 C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어, B)가 공간적으로 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.
- [0023] 본 명세서 등에서, 활물질 등의 입자의 표면부란 표면으로부터 깊이 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 균열(crack)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 위치가 표면부보다 깊은 영역을 내부라고 한다.
- [0024] 본 명세서 등에서, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 층상 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교호로 배열된 암염 이온 배열을 포함하고, 리튬과 전이 금속이 규칙적으로 배열되어 2차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬이 2차원적으로 확산될 수 있는 결정 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 존재하여도 좋다. 층상 암염 결정 구조에서는, 엄밀하게 말하자면 암염 결정의 격자가 변형되어 있는 경우가 있다.
- [0025] 본 명세서 등에서, 암염 결정 구조란, 양이온과 음이온이 교호로 배열되는 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손이 존재하여도 좋다.
- [0026] 본 명세서 등에서, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물의 의사 스피넬 결정 구조란, 공간군 R-3m이고, 스피넬 결정 구조가 아니지만 산소 원자가 코발트 및 마그네슘 등의 이온에 의하여 6배위되어 이온의 배열이 스피넬 결정 구조와 비슷한 대칭성을 가지는 결정 구조를 말한다. 또한, 의사 스피넬 결정 구조에서 산소 원자가 리튬 등의 경원소에 의하여 4배위되는 경우가 있다. 이 경우도 이온의 배열이 스피넬 결정 구조와 비슷한 대칭성을 가진다.
- [0027] 의사 스피넬 결정 구조는 층간에 랜덤하게 Li를 포함한, CdCl<sub>2</sub> 결정 구조와 유사한 결정 구조로 간주할 수 있다. 이 CdCl<sub>2</sub> 결정 구조와 유사한 결정 구조는, 충전 심도가 0.94에 달할 때까지 충전한 니켈산 리튬의 결정 구조(Li<sub>0.06</sub>NiO<sub>2</sub>)와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 가지지 않는 것으로 알려져 있다.
- [0028] 층상 암염 결정의 음이온 및 암염 결정의 음이온은, 각각 입방 최조밀 쌓임 구조(cubic closest packed structure)(면심 입방 격자 구조)를 형성한다. 의사 스피넬 결정의 음이온도 입방 최조밀 쌓임 구조를 형성하는 것으로 추정된다. 의사 스피넬 결정이 층상 암염 결정 및 암염 결정과 접촉할 때, 음이온으로 형성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 서로 일치하는 결정면이 있다. 층상 암염 결정 및 의사 스피넬 결정의 각각의 공간군은 R-3m이고, 일반적인 암염 결정의 공간군 Fm-3m 및 가장 단순한 대칭성을 가지는 암염 결정의 공간군 Fd-3m과 다르기 때문에, 층상 암염 결정 및 의사 스피넬 결정에서 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 암염 결정과는 다르다. 본 명세서에서는, 층상 암염 결정, 의사 스피넬 결정, 및 암염 결정에서, 음이온으로 형성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 서로 일치하는 상태는, 결정 배향이 실질적으로 서로 일치하는 상태라고 하는 경우가 있다.
- [0029] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 서로 일치할지 여부는, TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) 이미지, 및 ABF-STEM(annular bright-field scan transmission electron microscopy) 이미지 등에서 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 및 중성자 회절 등을 판단에 사용할 수 있다. 결정 배향이 서로 실질적으로 일치하면, TEM 이미지 등에서, 양이온과 음이온이 교호로 배열된 각 열의 방향 간의 각도가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 상태가 관찰된다. 또한, TEM 이미지 등에서는 산소 또는 플루오린 등의 경원소가 명확하게 관찰되지 않는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의

배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

- [0030] 본 명세서 등에서, 양극 활물질의 이론 용량이란, 양극 활물질로/로부터 삽입/이탈 가능한 리튬 이온이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어  $\text{LiCoO}_2$ 의 이론 용량은  $274\text{mAh/g}$ 이고,  $\text{LiNiO}_2$ 의 이론 용량은  $274\text{mAh/g}$ 이고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 이론 용량은  $148\text{mAh/g}$ 이다.
- [0031] 본 명세서 등에서, 양극 활물질로/로부터 삽입/이탈 가능한 리튬 이온이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도는 0이고, 양극 활물질로/로부터 삽입/이탈 가능한 리튬 이온이 모두 이탈되었을 때의 충전 심도는 1이다.
- [0032] 본 명세서 등에서, 충전이란 전지 내에서 양극으로부터 음극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 음극으로부터 양극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질의 충전이란 리튬 이온을 이탈시키는 것을 말한다. 충전 심도가 0.5보다 큰 양극 활물질을 충전된 양극 활물질이라고 한다. 충전 심도가 0.8 이상인 양극 활물질을 고전압 충전된 양극 활물질이라고 한다. 그러므로 예를 들어  $219.2\text{mAh/g}$  이상 충전된  $\text{LiCoO}_2$ 는 고전압 충전된 양극 활물질이다. 불순물 원소(여기서 불순물 원소란 리튬, 코발트, 또는 산소 이외의 원소를 말함)를 비율 5at% 이하로 포함하며,  $25^\circ\text{C}$ 에서 전지 전압이  $4.6\text{V}$ (리튬이 대향 전극에 사용되는 경우)에 달할 때까지 정전류 충전한 후, 전류값이  $0.01\text{C}$ 에 달할 때까지 정전압 충전한 코발트산 리튬도 고전압 충전된 양극 활물질이다.
- [0033] 마찬가지로, 방전이란 전지 내에서 음극으로부터 양극으로 리튬 이온을 이동시키고, 외부 회로에서 양극으로부터 음극으로 전자를 이동시키는 것을 말한다. 양극 활물질의 방전이란 리튬 이온을 삽입하는 것을 말한다. 충전 심도가 0.5 이하인 양극 활물질을 방전된 양극 활물질이라고 한다. 충전 심도가 0.06 이하인 양극 활물질, 또는 고전압으로 충전된 상태에서부터 충전 용량의 90% 이상이 방전된 양극 활물질을 충분히 방전된 양극 활물질이라고 한다. 예를 들어 충전 용량이  $219.2\text{mAh/g}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 는 고전압 충전된 양극 활물질이고, 충전 용량의 90%인  $197.3\text{mAh/g}$  이상이 방전된 양극 활물질은 충분히 방전된 양극 활물질이다. 불순물 원소(여기서 불순물 원소란 리튬, 코발트, 또는 산소 이외의 원소를 말함)를 비율 5at% 이하로 포함하며,  $25^\circ\text{C}$ 에서 전지 전압이  $3\text{V}$  이하(리튬이 대향 전극에 사용되는 경우)에 달할 때까지 정전류 방전된 코발트산 리튬도 충분히 방전된 양극 활물질이다.
- [0034] (실시형태 1)
- [0035] [양극 활물질의 구조]
- [0036] 먼저 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100) 및 종래의 양극 활물질에 대하여 설명하고, 그 다음에 이 물질들의 차이에 대하여 설명한다. 또한, 본 실시형태에서 설명되는 종래의 양극 활물질이란, 리튬, 코발트, 또는 산소 이외의 원소가 내부에 첨가되거나 표면부에 도포되지 않는 단순한 코발트산 리튬( $\text{LiCoO}_2$ )이다.
- [0037] <종래의 양극 활물질>
- [0038] 종래의 양극 활물질의 예에는 코발트산 리튬이 포함된다. 비특허문헌 2 및 비특허문헌 3 등에서 설명된 바와 같이, 코발트산 리튬의 결정 구조는 충전 심도에 따라 변화된다. 도 2는 코발트산 리튬의 대표적인 결정 구조를 도시한 것이다.
- [0039] 도 2에 도시된 바와 같이, 충전 심도가 0인(방전 상태인)  $\text{LiCoO}_2$ 는 공간군  $R\text{-}3\text{m}$ 의 결정 구조를 가지는 영역을 포함하고, 단위 격자 중에 3층의  $\text{CoO}_2$ 층을 포함한다. 그러므로 이 결정 구조를 03 결정 구조라고 하는 경우가 있다. 또한,  $\text{CoO}_2$ 층은 코발트에 산소 원자가 6배위한 8면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에 연속한 구조를 가진다.
- [0040] 또한, 충전 심도가 1인  $\text{LiCoO}_2$ 는 공간군  $P\text{-}3\text{m}1$ 의 결정 구조를 가지고, 단위 격자 중에 1층의  $\text{CoO}_2$ 층을 포함한다. 그러므로 이 결정 구조를 01 결정 구조라고 하는 경우가 있다.
- [0041] 또한, 충전 심도가 0.88 정도인  $\text{LiCoO}_2$ 는 공간군  $R\text{-}3\text{m}$ 의 결정 구조를 가진다. 이 구조는  $P\text{-}3\text{m}1(01)$  등의  $\text{CoO}_2$  구조와  $R\text{-}3\text{m}(03)$  등의  $\text{LiCoO}_2$  구조가 교호로 적층된 구조로도 간주할 수 있다. 그러므로 이 결정 구조를 H1-3 결정 구조라고 하는 경우가 있다. 또한, 실제의 H1-3 결정 구조의 단위 격자당 코발트 원자의 수는 다른 구조의 단위 격자당 코발트 원자의 수의 2배이다. 그러나 도 2를 비롯하여 본 명세서에서는, 다른 구조와 비교하기



쉽게 하기 위하여 H1-3 결정 구조의 c축은 단위 격자의 반(half)으로 하였다.

- [0042] 충전 심도가 0.88 정도 이상인 고전압 충전, 및 방전을 반복하면,  $\text{LiCoO}_2$ 의 결정 구조는 H1-3 결정 구조와 R-3m(03)(방전 상태) 구조 간에서 반복적으로 변화한다.
- [0043] 하지만 이들 2개의 결정 구조에는  $\text{CoO}_2$ 층의 위치에 큰 차이가 있다. 도 2에서 점선 및 화살표로 나타낸 바와 같이, H1-3 결정 구조에서는  $\text{CoO}_2$ 층이 R-3m(03) 구조에서 크게 벗어나 있다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0044] 체적에 있어서도 차이가 크다. 실시예 1에서 자세히 설명하는 바와 같이, 동수의 코발트 원자를 포함한, H1-3 결정 구조와 방전 상태인 03 결정 구조는 체적에 있어서 3.5% 이상의 차이가 있다.
- [0045] 또한, H1-3 결정 구조에 포함된, P-3m1(01) 등 연속된  $\text{CoO}_2$ 층을 포함하는 구조는 불안정한 가능성이 높다.
- [0046] 그러므로 고전압 충방전이 반복됨으로써 코발트산 리튬의 결정 구조는 서서히 붕괴된다. 붕괴된 결정 구조는 사이클 성능을 악화시킨다. 이는 붕괴된 결정 구조에 의하여 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리의 수가 감소되고 리튬의 삽입 및 이탈이 어려워지기 때문이라고 생각된다.
- [0047] <본 발명의 일 형태의 양극 활물질>
- [0048] <<내부>>
- [0049] 한편, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충분히 방전된 상태와 고전압 충전된 상태 간에서 결정 구조 및 체적이 크게 변화되지 않는다.
- [0050] 도 1은 충방전 전 및 충방전 후의 양극 활물질(100)의 결정 구조를 도시한 것이다. 양극 활물질(100)은 리튬, 코발트, 및 산소를 포함한다. 상술한 원소에 더하여, 양극 활물질(100)은 마그네슘, 플루오린 또는 염소 등의 할로젠, 혹은 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0051] 도 1의 충전 심도가 0인(방전 상태인) 결정 구조는 도 2와 마찬가지로 R-3m(03)이다. 한편, 충분히 충전되며 충전 심도가 0.88 정도인 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은, 도 2의 결정 구조와 다르다. 이 공간군 R-3m의 결정 구조를 본 명세서 등에서는 의사 스피넬 결정 구조라고 한다. 도 1의 의사 스피넬 결정 구조에서는 코발트 원자의 대칭성 및 산소 원자의 대칭성을 나타내기 위하여 리튬을 도시하지 않았지만, 실제로는  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 코발트에 대하여 12atomic% 정도의 리튬이 존재한다. 03 결정 구조와 의사 스피넬 결정 구조 모두에서,  $\text{CoO}_2$ 층들 간에, 즉 리튬 자리에, 마그네슘이 미량 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 산소 자리에 플루오린 등의 할로젠이 미량 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 코발트 자리에 알루미늄 및 타이타늄 중 적어도 하나가 미량 존재하는 것이 바람직하다.
- [0052] 양극 활물질(100)에서는 리튬의 이탈로 인한 결정 구조의 변화가 저감되어 있다. 예를 들어 도 1에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이 결정 구조들 간에서  $\text{CoO}_2$ 층의 위치의 차이가 거의 없다.
- [0053] 실시예 1에서 자세히 설명하는 바와 같이, 양극 활물질(100)에서는 충전 심도가 0인 03 결정 구조와 충전 심도가 0.88인 의사 스피넬 결정 구조의 단위 격자당 체적의 차이는 2.5% 이하이고, 정확하게는 2.2% 이하이다.
- [0054] 그러므로 반복된 고전압 충방전에 의하여 결정 구조가 붕괴되기 어렵다.
- [0055] 또한, 의사 스피넬 결정 구조의 단위 격자에 있어서, 코발트 및 산소의 좌표를 각각 (0, 0, 0.5) 및 (0, 0, x)로 나타낼 수 있다( $0.20 \leq x \leq 0.25$ ).
- [0056]  $\text{CoO}_2$ 층들 간의 미량의 마그네슘은  $\text{CoO}_2$ 층들의 위치의 차이를 저감시킬 수 있다. 그러므로  $\text{CoO}_2$ 층들 간의 마그네슘에 의하여 의사 스피넬 결정 구조가 얻어지기 쉬워진다. 그래서 마그네슘은 양극 활물질(100)의 입자 내에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 마그네슘을 이 입자 내에 분포시키기 위하여 양극 활물질(100)의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0057] 하지만 가열 처리 온도가 지나치게 높으면 양이온 혼합(cation mixing)을 일으켜 마그네슘이 코발트 자리에 들어갈 가능성이 높아진다. 마그네슘이 코발트 자리에 있으면 R-3m 구조가 유지될 수 없다. 또한, 가열 처리 온도가 지나치게 높으면, 예를 들어 코발트가 환원되어 2가(價)를 취하거나, 리튬이 증발될 수 있다.



- [0058] 상술한 관점에서, 마그네슘을 상기 입자 내에 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 코발트산 리튬에 플루오린 화합물 등의 할로젠 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 할로젠 화합물을 첨가하면 코발트산 리튬의 용점이 강해진다. 용점 강화에 의하여 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 마그네슘을 입자 전체에 분포시키기 쉬워진다. 또한, 플루오린 화합물에 의하여, 전해액이 분해되어 생성된 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것으로 생각된다.
- [0059] 양극 활물질(100)의 코발트 자리에 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나가 미량 존재하면, 결정 구조의 변화를 더 저감할 수 있다.
- [0060] 양극 활물질(100) 내에 분포된 마그네슘은  $\text{CoO}_2$ 층들의 위치의 차이를 저감시킬 수 있는 반면에, 전하의 균형을 유지하기 위하여 마그네슘 주위의 코발트가 2개로 환원되기 쉬워질 수 있다. 그러므로 과도한 마그네슘에 의하여 양극 활물질(100)의 입자의 일부가,  $\text{MgO}$ 와  $\text{CoO(II)}$ 가 고용체를 형성한 구조를 가지게 될 수 있다.  $\text{MgO}$ 와  $\text{CoO(II)}$ 가 고용체를 형성한 영역에는 리튬의 삽입/이탈 경로가 없다.
- [0061] 그러나 타이타늄은 4가가 가장 안정적이고 다음으로 3가가 안정적이고, 알루미늄은 3가가 안정적이다. 타이타늄 및 알루미늄 모두 2가는 불안정적이다. 그러므로 코발트 자리의 타이타늄 또는 알루미늄은 주위의 리튬 자리에 마그네슘이 존재하더라도 2개로 환원되기 어렵다. 그러므로 코발트 자리에 타이타늄 또는 알루미늄이 미량 존재하면  $\text{MgO}$ 와  $\text{CoO(II)}$ 가 고용체를 형성하기 어려워지는 것으로 생각된다.
- [0062] 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나에 의하여, 특히 충전 상태에서 산소가 이탈되기 쉬워지는 것이 방지될 수 있다. 즉 타이타늄 또는 알루미늄에 결합된 산소의 활성이 저감하므로, 전해액의 산화 분해에 대한 촉매 효과가 저감하고, 이는 양극 활물질 표면에서 전해액의 산화 분해가 일어나기 어려워지는 것을 뜻한다.
- [0063] <<표면부>>
- [0064] 마그네슘은 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하고, 입자 표면부의 마그네슘 농도가 입자 전체의 평균 마그네슘 농도보다 높은 것이 더 바람직하다. 입자 표면은 전체가 일종의 결정 결함이며, 불안정한 경향이 있고, 결정 구조의 변화가 시작하기 쉽다. 표면부의 마그네슘 농도가 높을수록 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 저감할 수 있다. 또한, 표면부의 마그네슘 농도가 높으면, 전해액의 분해에 의하여 생성된 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것이 기대된다.
- [0065] 또한, 양극 활물질(100)의 표면부의 플루오린 농도가 입자 전체의 평균 플루오린 농도보다 높은 것이 바람직하다. 전해액과 접하는 표면부에 플루오린이 존재하면, 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0066] 타이타늄 또는 알루미늄의 농도도 입자 전체의 평균 농도보다 높은 것이 바람직하다. 마그네슘 농도가 높은 영역에 타이타늄 또는 알루미늄이 많이 존재하면  $\text{CoO}_2$ 층의 변화를 훨씬 효과적으로 저감할 수 있다. 또한, 양극 활물질의 표면에서 전해액의 산화 분해가 일어나기 어려워진다.
- [0067] 상술한 바와 같이, 양극 활물질(100)의 표면부는 내부와는 다른 조성, 즉 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 및 알루미늄 중 적어도 하나의 농도가 내부보다 높은 조성을 가지는 것이 바람직하다. 이 조성은 상온에서 안정적인 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로 표면부는 내부와 다른 결정 구조를 가져도 좋다. 예를 들어 양극 활물질(100)의 표면부의 적어도 일부가 암염 결정 구조를 가져도 좋다. 또한, 표면부와 내부가 다른 결정 구조를 가지는 경우, 표면부와 내부의 결정의 배향이 서로 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다.
- [0068] 또한, 양극 활물질(100)이 마그네슘 및 타이타늄을 포함하는 경우, 타이타늄 농도의 피크가 마그네슘 농도의 피크보다 깊은 것이 바람직하다. 타이타늄은 4가 또는 3가를 취할 수 있기 때문에, 타이타늄과 산소 간의 거리는 타이타늄의 원자가수에 따라 다르다. 그러므로 타이타늄 원자의 주위는 금속과 산소 간의 거리가 달라도 안정한 경향이 있다. 예를 들어 양극 활물질(100)의 표면부가 암염 결정 구조를 가지는 경우, 타이타늄을 포함하는 영역이 버퍼 영역으로서 기능하여, 내부의 결정 구조의 안정화에 기여할 수 있다.
- [0069] 다만 상술한 바와 같이,  $\text{MgO}$ 만을 포함하거나 또는  $\text{MgO}$ 와  $\text{CoO(II)}$ 가 고용체를 형성한 표면부에는 리튬의 삽입/이탈 경로가 없다. 그러므로 표면부는 적어도 코발트를 포함하고, 방전 상태에서는 리튬도 포함하여, 리튬의 삽입/이탈 경로를 가질 필요가 있다. 코발트 농도는 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다.
- [0070] <<입계>>
- [0071] 양극 활물질(100)에 포함되는 마그네슘, 할로젠, 코발트, 알루미늄, 또는 타이타늄은 내부에 미량, 랜덤하게 존

재하여도 좋지만, 이들 원소의 일부는 입계에 편석되어 있는 것이 바람직하다.

- [0072] 바뀌 말하면, 양극 활물질(100)의 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 농도가 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다. 결정립계 및 그 근방의 플루오린 농도도 높은 것이 바람직하다. 또한, 결정립계 및 그 근방의 타이타늄 또는 알루미늄의 농도도 높은 것이 바람직하다.
- [0073] 입자의 표면과 마찬가지로, 결정립계는 면결합이기 때문에, 불안정한 경향이 있고, 결정 구조의 변화가 시작하기 쉽다. 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 농도가 높을수록 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 저감할 수 있다. 결정립계 및 그 근방의 타이타늄 또는 알루미늄의 농도가 높으면  $\text{CoO}_2$ 층의 변화를 훨씬 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0074] 결정립계 및 그 근방의 마그네슘 및 플루오린의 농도가 높으면, 양극 활물질(100)의 입자의 결정립계에 따라 균열이 생기더라도, 균열에 의하여 생긴 표면의 근방에서 마그네슘 및 플루오린의 농도가 높아진다. 그러므로 균열을 포함한 양극 활물질도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.
- [0075] 또한, 본 명세서 등에 있어서, 결정립계의 근방이란 입계로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다.
- [0076] <<입자 크기>>
- [0077] 양극 활물질(100)의 입자 크기가 지나치게 크면, 리튬의 확산이 어려워지거나, 집전체에 코팅하였을 때 활물질층의 표면이 거칠어진다는 등의 문제를 야기한다. 한편, 입자 크기가 지나치게 작으면, 집전체에 코팅하였을 때 활물질층을 담지(擔持)하기 어려워지거나, 전해액과 지나치게 반응한다는 등의 문제를 야기한다. 그러므로 D50(메디안 직경(median diameter)이라고도 함)은  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하가 바람직하고,  $2\mu\text{m}$  이상  $40\mu\text{m}$  이하가 더 바람직하다.
- [0078] <분석 방법>
- [0079] 재료가, 고전압으로 충전되었을 때 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위하여, 고전압 충전된 양극을 XRD, 전자 회절, 중성자 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 또는 핵자기 공명(NMR) 등에 의하여 해석한다. 특히 XRD는 예를 들어, 양극 활물질의 결정 구조를 고분해능으로 해석할 수 있고, 결정성의 정도(degree)를 서로 비교할 수 있고, 결정 배향을 서로 비교할 수 있고, 격자 배열의 변형 및 결정자 크기의 해석을 할 수 있고, 이차 전지를 단지 해체만 하여 얻어진 양극을 충분한 정확도로 측정할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0080] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압 충전 상태와 방전 상태 간에서 결정 구조의 변화가 작다. 고전압 충전 상태와 방전 상태 간에서 결정 구조의 50% 이상이 크게 변화하는 재료는, 고전압 충전 방전에 견딜 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 실시예 1에서 자세히 설명하는 바와 같이, 원소의 첨가만으로는 목적하는 결정 구조가 얻어지지 않는 경우가 있다는 점에 유의해야 한다. 예를 들어 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬은 의사 스피넬 결정 구조를 60wt% 이상 가지는 경우와, H1-3 결정 구조를 50% 이상 가지는 경우가 있다. 상기 양극 활물질은 소정의 전압에서는 의사 스피넬 결정 구조를 거의 100% 가지고, 그 소정의 전압보다 높은 전압에서는 H1-3 결정 구조를 가지는 경우가 있다. 그러므로 재료가 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위해서는, 결정 구조를 예를 들어 XRD에 의하여 해석해야 한다.
- [0081] <<충전 방법>>
- [0082] 상기 판단을 내리기 위한 고전압 충전은, 대향 전극으로서 리튬을 사용하여 CR2032 코인 셀(직경 20mm, 높이 3.2mm)로 수행할 수 있다.
- [0083] 더 구체적으로는, 양극은 양극 활물질, 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 중량비 95:3:2로 혼합한 슬러리를, 알루미늄박으로 만든 양극 집전체에 코팅하여 형성할 수 있다.
- [0084] 대향 전극에는 리튬 금속을 사용할 수 있다. 또한, 대향 전극을 리튬 금속 이외의 재료를 사용하여 형성하는 경우에는, 이차 전지의 전위와 양극의 전위가 달라진다. 예를 들어 양극의 전위에 관해서는, 흑연 대향 전극을 사용한 4.5V 충전은 리튬 대향 전극을 사용한 4.6V 충전에 실질적으로 상당한다. 본 명세서 등에서 전압 및 전위란, 별도로 명시되지 않는 한 양극의 전위를 말한다.
- [0085] 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬( $\text{LiPF}_6$ )을 사용할 수 있다. 전해액으로서, 체적비 EC:DEC=3:7의 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)와, 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt%로

혼합한 용액을 사용할 수 있다.

[0086] 세퍼레이터로서, 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌을 사용할 수 있다.

[0087] 양극 캔 및 음극 캔에는 스테인리스강(SUS)을 사용할 수 있다.

[0088] 상기 조건으로 형성한 코인 셀을 4.6V, 0.5C로 정전류 충전한 후, 전류값이 0.01C에 달할 때까지 정전압 충전한다. 여기서, 1C를 137mA/g로 하고 온도는 25℃로 한다. 이러한 식으로 충전을 수행한 후, 코인 셀을 해체하여 양극을 꺼냄으로써 고전압 충전된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 이 후에 각종 분석을 수행하는 데에 있어서, 외부 환경의 성분과의 반응을 억제하기 위하여, 꺼낸 양극 활물질을 아르곤 분위기에 넣는 것이 바람직하다. 예를 들어 XRD는 아르곤 분위기를 포함한 밀폐 용기에 봉입한 양극 활물질에 대하여 수행할 수 있다.

[0089] <<XRD>>

[0090] 도 3은 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3 결정 구조의 모델에서 계산되는, CuK $\alpha$ 1선을 사용한 이상적인 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 도 3에는 충전 심도가 0인 LiCoO<sub>2</sub>(03)의 결정 구조 및 충전 심도가 1인 CoO<sub>2</sub>(01)의 결정 구조에서 계산되는, 이상적인 XRD 패턴도 나타내었다. 또한, LiCoO<sub>2</sub>(03) 및 CoO<sub>2</sub>(01)의 패턴은 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)의 결정 구조 데이터를 사용하여, Materials Studio(BIOVIA)의 모듈인 Reflex Powder Diffraction에 의하여 계산하였다. 2 $\theta$ 의 범위를 15° 내지 75° 로, step size를 0.01로, 파장  $\lambda$ 1을  $1.540562 \times 10^{-10}\text{m}$ 로 하였고, 파장  $\lambda$ 2는 설정하지 않았고, 싱글 모노크로메이터를 사용하였다. H1-3 결정 구조의 패턴은 비특허문헌 4에 개시(開示)된 결정 구조 데이터를 사용하여, 다른 구조와 비슷한 식으로 계산하였다. 의사 스피넬 결정 구조의 XRD 패턴은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴에서, 릿펠트 해석 소프트웨어인 Bruker AXS 제조의 TOPAS version 3을 사용하여 추정된 결정 구조를 사용하여, 다른 구조와 비슷한 식으로 계산하였다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴은 실시예 1에서 나타낸다.

[0091] 도 3에서 나타낸 바와 같이, 의사 스피넬 결정 구조는 2 $\theta$ =19.30 $\pm$ 0.20° (19.10° 이상 19.50° 이하) 및 2 $\theta$ =45.55 $\pm$ 0.10° (45.45° 이상 45.65° 이하)에 회절 피크를 가진다. 더 구체적으로는, 의사 스피넬 결정 구조는 2 $\theta$ =19.30 $\pm$ 0.10° (19.20° 이상 19.40° 이하) 및 2 $\theta$ =45.55 $\pm$ 0.05° (45.50° 이상 45.60° 이하)에 날카로운 회절 피크를 가진다. 그러나 H1-3 결정 구조 및 CoO<sub>2</sub>(P-3m1, 01)는 이 위치들에 피크를 가지지 않는다. 그러므로 고전압 충전 상태에 있어서, 2 $\theta$ =19.30 $\pm$ 0.20° 및 2 $\theta$ =45.55 $\pm$ 0.10° 에 피크가 있는 것은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징이다.

[0092] 고전압 충전된 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 의사 스피넬 결정 구조를 가지지만, 입자가 모두 의사 스피넬 결정 구조를 가질 필요는 없다. 입자 중 일부가 다른 결정 구조를 가져도 좋고 또는 비정질이어도 좋다. 또한, XRD 패턴을 릿펠트 해석으로 해석하였을 때, 의사 스피넬 결정 구조가 양극 활물질의 50wt% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 60wt% 이상이 더 바람직하고, 66wt% 이상이 더욱 바람직하다. 의사 스피넬 결정 구조가 50wt% 이상, 바람직하게는 60wt% 이상, 더 바람직하게는 66wt% 이상을 차지하는 양극 활물질은 충분히 양호한 사이클 성능을 가질 수 있다.

[0093] 양극 활물질 입자의 의사 스피넬 구조의 결정자 크기는, 방전 상태의 LiCoO<sub>2</sub>(03)의 최대 1/10 정도까지 저하된다. 그러므로 충방전 전의 양극과 같은 XRD 측정 조건이더라도, 고전압 충전 후에 의사 스피넬 결정 구조의 피크를 명확하게 관찰할 수 있다. 한편, 단순한 LiCoO<sub>2</sub>는 일부가 의사 스피넬 결정 구조와 비슷한 구조를 가지더라도 결정자 크기가 작아, 브로드하며 작은 피크를 가진다. 결정자 크기는 XRD 피크의 반치폭에서 구할 수 있다.

[0094] 또한, XRD 패턴에서 분명하게 되는 특징은 양극 활물질의 내부 구조에 대한 특징이다. 입자 크기(D50)가 1  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$  정도의 양극 활물질에 있어서, 표면부의 체적은 내부와 비교하여 극히 작기 때문에, 양극 활물질(100)의 표면부가 내부와 다른 결정 구조를 가지더라도 XRD 패턴에 나타나지 않을 가능성이 높다.

[0095] <<ESR>>

[0096] 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질(100)에서는, 도 1 및 도 4의 (A)에 도시된 바와 같이, 코발트는 산소 6배위의 자리에 존재한다. 도 4의 (B)에서 나타난 바와 같이, 산소 6배위의 자리의 코발트에 있어서, 3d 궤도가 e<sub>g</sub> 궤도와 t<sub>2g</sub> 궤도로 분열되고, 산소가 존재하는 방향을 피하여 배치된 t<sub>2g</sub> 궤도의 에너지가 낮다. 산소 6배위의 자리의 코발트 중 일부는 t<sub>2g</sub> 궤도가 모두 채워진 반자성 Co<sup>3+</sup>이다. 산소 6배위의 자리의 코발트 중 다

른 일부는 상자성  $\text{Co}^{2+}$  또는  $\text{Co}^{4+}$  이어도 좋다.  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Co}^{4+}$ 는 둘 다 홀전자(unpaired electron)를 하나 가지기 때문에 ESR로는 서로 구별하지 못하지만, 상자성 코발트는 주위의 원소의 원자가에 따라  $\text{Co}^{2+}$  이어도 좋고 또는  $\text{Co}^{4+}$  이어도 좋다.

- [0097] 종래의 자료들에 따르면, 양극 활물질은 충전 상태에서 표면부에 리튬을 포함하지 않는 스피넬 결정 구조를 가질 수 있다. 이 경우에는, 양극 활물질은 도 5의 (A)에 도시된 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 포함한다.
- [0098] 스피넬을 일반식  $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ 로 나타내는 경우, 원소 A는 산소 4배위의 자리에 존재하고, 원소 B는 산소 6배위의 자리에 존재한다. 본 명세서 등에서는 산소 4배위의 자리를 A 자리, 산소 6배위의 자리를 B 자리라고 하는 경우가 있다.
- [0099] 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 에 있어서, 코발트는 산소 6배위의 B 자리뿐만 아니라 산소 4배위의 A 자리에도 있다. 도 5의 (B)에서 나타낸 바와 같이, 산소 4배위의 자리의 코발트에 있어서,  $e_g$  궤도의 에너지는  $t_{2g}$  궤도의 에너지보다 낮다. 그러므로 산소 4배위의 자리의  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , 및  $\text{Co}^{4+}$ 의 각각은 홀전자를 포함하므로 상자성이다. 따라서 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 충분히 포함하는 입자를, 예를 들어 ESR에 의하여 분석하면, 산소 4배위의 자리에서 상자성 코발트인  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , 또는  $\text{Co}^{4+}$ 에 기인하는 피크를 관찰할 수 있다.
- [0100] 하지만 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, 산소 4배위의 자리의 상자성 코발트에 기인하는 피크는 관찰할 수 없을 정도로 적다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 있어서, ESR 등으로 분석할 수 있는 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 에 기인하는 피크는 종래의 양극 활물질의 피크보다 낮거나 또는 관찰할 수 없을 정도로 적은 경우가 있다. 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 는 충방전 반응에 기여하지 않으며 열적으로 불안정하기 때문에, 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 양은 가능한 한 적은 것이 바람직하다. 이러한 관점에서도 양극 활물질(100)은 종래의 양극 활물질과 다르다.
- [0101] <<XPS>>
- [0102] X선 광전자 분광법(XPS)에 의하여 표면으로부터 깊이 2nm 내지 8nm 정도(보통 5nm 정도)까지의 영역을 분석할 수 있기 때문에, 표면부의 약 절반에 있는 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 고분해능 분석(narrow scanning)에 의하여 원소의 결합 상태를 분석할 수 있다. 또한, XPS의 정량 정도(quantitative accuracy)는 많은 경우에서  $\pm 1\text{atomic}\%$  정도이다. 검출 하한은 원소에 좌우되지만  $1\text{atomic}\%$  정도이다.
- [0103] 양극 활물질(100)을 XPS로 분석하고 코발트 농도를 1로 하였을 때, 마그네슘 농도의 상대값은 0.4 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.45 이상 1.00 미만인 것이 더 바람직하다. 또한, 플루오린 농도의 상대값은 0.05 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.00 이하가 더 바람직하다. 또한, 타이타늄 또는 알루미늄의 농도의 상대값은 0.05 이상 0.4 이하가 바람직하고, 0.1 이상 0.3 이하가 더 바람직하다.
- [0104] 양극 활물질(100)을 XPS로 분석하였을 때, 플루오린과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 682eV 이상 685eV 미만이 바람직하고, 684.3eV 정도가 더 바람직하다. 이 결합 에너지는 LiF의 결합 에너지(685eV) 및 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지(686eV)와 다르다. 즉 플루오린을 포함하는 양극 활물질(100)은 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘 이외의 결합 상태인 것이 바람직하다.
- [0105] 또한, 양극 활물질(100)을 XPS로 분석하였을 때, 마그네슘과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 1302eV 이상 1304eV 미만이 바람직하고, 1303eV 정도가 더 바람직하다. 이 결합 에너지는 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지(1305eV)와는 다르며 MgO의 결합 에너지와 가깝다. 즉 마그네슘을 포함하는 양극 활물질(100)은 플루오린화 마그네슘 이외의 결합 상태인 것이 바람직하다.
- [0106] <<EDX>>
- [0107] EDX 측정 중, 어떤 영역을 주사하면서, 그 영역을 2차원적으로 평가하는 측정을 EDX 표면 분석이라고 할 수 있다. EDX 표면 분석 중, 선상의 영역(liner region)의 데이터를 추출하여 양극 활물질 입자 내의 원자 농도 분포를 평가하는 측정을 선 분석이라고 하는 경우가 있다.
- [0108] EDX 표면 분석(예를 들어 원소 매핑)에 의하여, 내부, 표면부, 및 결정립계 근방에서의 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 또는 알루미늄의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한, EDX 선 분석에 의하여, 마그네슘, 플루오



린, 타이타늄, 또는 알루미늄의 농도의 피크를 분석할 수 있다.

- [0109] 양극 활물질(100)에 대하여 EDX 선 분석을 실시하였을 때, 표면부의 마그네슘 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심으로 향하여 깊이 3nm까지의 영역에 관찰되는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지의 영역에 관찰되는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지의 영역에 관찰되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0110] 양극 활물질(100)의 플루오린의 분포는 마그네슘의 분포와 중첩되는 것이 바람직하다. 그러므로 EDX 선 분석에 있어서, 표면부의 플루오린 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심으로 향하여 깊이 3nm까지의 영역에 관찰되는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지의 영역에 관찰되는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지의 영역에 관찰되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0111] 또한, EDX 선 분석에 있어서, 양극 활물질(100)의 표면부의 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나의 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심으로 향하여 깊이 0.2nm 내지 10nm까지의 영역에 관찰되는 것이 바람직하고, 깊이 0.5nm 내지 3nm까지의 영역에 관찰되는 것이 더 바람직하다.
- [0112] 양극 활물질(100)에 대하여 선 분석 또는 표면 분석을 실시하였을 때, 결정립계 근방에서의 코발트에 대한 마그네슘의 원자수비(Mg/Co)는 0.020 이상 0.50 이하가 바람직하고, 0.025 이상 0.30 이하가 더 바람직하고, 0.030 이상 0.20 이하가 더욱 바람직하다.
- [0113] [양극 활물질의 형성 방법]
- [0114] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 형성 방법의 예에 대하여 설명한다.
- [0115] <단계 S11: 출발 물질의 준비>
- [0116] 우선 출발 물질로서 리튬원 및 코발트원을 준비한다. 마그네슘원 및 플루오린원도 출발 물질로서 준비하는 것이 바람직하다.
- [0117] 리튬원으로서, 예를 들어 탄산 리튬 및 플루오린화 리튬을 사용할 수 있다. 코발트원으로서, 예를 들어 산화 코발트를 사용할 수 있다. 마그네슘원으로서, 예를 들어 산화 마그네슘, 플루오린화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 및 탄산 마그네슘을 사용할 수 있다. 플루오린원으로서, 예를 들어 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 사용할 수 있다. 즉 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도 플루오린원으로서도 사용할 수 있다.
- [0118] 코발트의 원자량을 1로 하였을 때, 마그네슘원에 포함되는 마그네슘의 원자량은 0.001 이상 0.1 이하가 바람직하고, 0.005 이상 0.02 이하가 더 바람직하고, 0.01 정도가 더욱 바람직하다.
- [0119] 플루오린원에 포함되는 플루오린양은 마그네슘원에 포함되는 마그네슘양의 1.0배 내지 4배(원자수비)인 것이 바람직하고, 1.5배 내지 3배(원자수비)인 것이 더 바람직하다.
- [0120] <단계 S12: 출발 물질의 혼합>
- [0121] 다음으로 상기 출발 물질을 혼합한다. 혼합에는 예를 들어, 볼밀 및 비드 밀(bead mill)을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는, 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0122] <단계 S13: 제 1 가열 처리>
- [0123] 다음으로, 단계 S12에서 혼합한 재료를 가열한다. 이 단계에서는, 가열을 소성 또는 제 1 가열 처리라고 하는 경우가 있다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 미만에서 수행되는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행되는 것이 더 바람직하고, 950℃ 정도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다. 온도가 지나치게 낮으면 출발 물질의 분해 및 용융이 불충분하게 될 수 있다. 한편, 온도가 지나치게 높으면 Co의 환원 및 Li의 증발 등의 원인이 되어, Co가 2가가 되는 결함에 이를 수 있다.
- [0124] 가열 시간은 2시간 내지 20시간으로 하는 것이 바람직하다. 소성은 건조 공기 등의 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 예를 들어 가열을 1000℃에서 10시간 동안 수행하고, 승온 속도를 200℃/h로 하고, 건조 분위기의 유량을 10L/min으로 하는 것이 바람직하다. 그 후, 가열한 재료를 실온까지 냉각시킨다. 예를 들어 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온(降溫) 시간을 10시간 내지 50시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0125] 단계 S13의 가열에 의하여 코발트산 리튬을 합성할 수 있다. 출발 물질이 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 경우, 마그네슘 및 플루오린이 코발트산 리튬 내에 분포된 복합 산화물의 입자가 얻어진다.
- [0126] 출발 물질로서, 미리 합성된 리튬, 코발트, 플루오린, 및 마그네슘을 포함하는 복합 산화물의 입자를 사용하여

도 좋다. 이 경우, 단계 S12 및 단계 S13을 생략할 수 있다. 예를 들어, 출발 물질의 하나로서 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용할 수 있다. 이 코발트산 리튬 입자는 크기가 20  $\mu\text{m}$  정도이고, 표면으로부터 XPS에 의하여 분석할 수 있는 영역에 플루오린, 마그네슘, 칼슘, 소듐, 실리콘, 황, 및 인을 포함한다.

[0127] <단계 S14: 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나를 포함하는 재료로 피복>

[0128] 다음으로 코발트산 리튬 입자의 표면을 타이타늄 및 알루미늄 중 적어도 하나를 포함하는 재료로 피복하는 것이 바람직하다. 피복 방법으로는, 졸겔법 등의 액상법, 고상법, 스퍼터링법, 증착법, CVD(chemical vapor deposition)법, 및 PLD(pulsed laser deposition)법 등을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 대기압하에서 균일한 피복성으로 수행될 수 있는 졸겔법을 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0129] 먼저, 타이타늄 알콕사이드, 알루미늄 알콕사이드, 또는 이들의 혼합물을 알코올에 용해시키고, 이 용액에 코발트산 리튬 입자를 혼합시킨다.

[0130] 타이타늄 알콕사이드로서는 예를 들어 TTIP(titanium tetraisopropoxide)를 사용할 수 있다. 알루미늄 알콕사이드로서는 예를 들어 알루미늄 아이소프로폭사이드를 사용할 수 있다. 용매인 알코올로서는 예를 들어 아이소프로판올을 사용할 수 있다.

[0131] 필요한 금속 알콕사이드의 양은 코발트산 리튬의 입자 크기에 따라 다르다. 예를 들어 TTIP를 사용하고 코발트산 리튬의 입자 크기(D50)가 20  $\mu\text{m}$  정도이면, 코발트산 리튬 입자에 첨가하는 TTIP의 양은 0.004ml/g 이상 0.01ml/g 이하가 바람직하다. 알루미늄 아이소프로폭사이드를 사용하고 코발트산 리튬의 입자 크기가 20  $\mu\text{m}$  정도이면, 코발트산 리튬 입자에 첨가하는 알루미늄 아이소프로폭사이드의 양은 0.0279g/g 이상 0.0697g/g 이하가 바람직하다.

[0132] 다음으로, 금속 알콕사이드의 알코올 용액과 코발트산 리튬 입자의 혼합 용액을 수증기를 포함하는 분위기에서 교반한다. 교반은 예를 들어, 자석 교반기(magnetic stirrer)에 의하여 수행할 수 있다. 교반 시간은 분위기 중의 물 및 금속 알콕사이드가 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키기만 하면 한정되지 않는다. 예를 들어, 교반은 25℃, 습도 90%RH(상대 습도)에서, 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0133] 분위기 중의 수증기와 금속 알콕사이드를 반응시키면, 액체의 물을 첨가하는 경우와 비교하여 졸겔 반응이 더 천천히 진행될 수 있다. 또는, 금속 알콕사이드와 물을 실온에서 반응시키면, 예를 들어 용매인 알코올의 끓는 점보다 높은 온도에서 가열을 수행하는 경우와 비교하여 졸겔 반응이 더 천천히 진행될 수 있다. 졸겔 반응이 천천히 진행됨으로써, 두께가 균일한 고품질의 피복층을 형성할 수 있다.

[0134] 상기 처리 후, 혼합 용액으로부터 침전물을 회수한다. 회수 방법으로는, 여과, 원심 분리, 및 증발 건조 등을 사용할 수 있다. 침전물은 금속 알콕사이드를 용해시킨 용매인 알코올로 세정할 수 있다.

[0135] 다음으로, 회수한 잔류물을 건조시킨다. 예를 들어 진공 건조 또는 통풍 건조를 70℃에서 1시간 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.

[0136] <단계 S15: 제 2 가열 처리>

[0137] 다음으로, 단계 S14에서 형성된, 타이타늄 또는 알루미늄을 포함하는 재료로 피복된 코발트산 리튬 입자를 가열한다. 이 단계를 제 2 가열 처리라고 하는 경우가 있다.

[0138] 가열에 있어서, 유지 온도에서의 유지 시간을 1시간 내지 50시간으로 하는 것이 바람직하고, 2시간 내지 20시간으로 하는 것이 더 바람직하다. 마그네슘 및 플루오린을 첨가한 경우, 가열 시간이 지나치게 짧으면, 표면부 및 결정립계 근방의 마그네슘 및 플루오린의 편석이 불충분하게 되는 경우가 있다. 타이타늄 또는 알루미늄으로 피복한 경우, 가열 시간이 지나치게 길면, 이들 금속의 확산이 지나치게 진행되므로 표면부 및 결정립계 근방의 타이타늄 또는 알루미늄의 농도가 낮아지는 경우가 있다.

[0139] 유지 온도는 500℃ 이상 1200℃ 이하가 바람직하고, 700℃ 이상 920℃ 이하가 더 바람직하고, 800℃ 이상 900℃ 이하가 더욱 바람직하다. 유지 온도가 지나치게 낮으면, 마그네슘의 편석이 일어나지 않을 우려가 있으나, 유지 온도가 지나치게 높아도, Mg이 Co 자리로 확산되거나, 또는 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 Co<sup>3+</sup>가 아니라 CoO와 같은 Co<sup>2+</sup>가 안정적으로 되기 때문에, CoO<sub>2</sub>의 층상 구조가 유지될 수 없다는 등의 우려가 있다.

[0140] 제 2 가열 처리는 산소를 포함하는 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 산소 분압이 낮은 경우, 가열 온도

를 낮추지 않으면 Co가 환원될 수 있다.

- [0141] 본 실시형태에서는, 유지 온도를 800℃로 하고 2시간 동안 유지하고, 승온 속도를 200℃/h으로 하고, 산소의 유량을 10L/min으로 한다.
- [0142] 가열 후의 냉각 시간이 길면, 결정 구조가 안정적으로 되기 쉽기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 50시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0143] 상술한 식으로, 제 1 가열 처리(단계 S13)와 제 2 가열 처리(단계 S15)와 같이, 가열을 여러 번 수행하는 것이 바람직하다. 제 1 가열 처리의 온도는, 출발 물질을 서로 충분히 반응시키기 위하여,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 융점(895℃) 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 융점(723℃)보다 높게 한다. 제 2 가열 처리의 온도는, 마그네슘을  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 분포시키기 위하여, 제 1 가열 처리의 온도보다 낮게 한다. 구체적으로, 엘링햄 다이어그램에 따르면 대기 중에서  $\text{Co}^{3+}$ 는 920℃에서  $\text{Co}^{2+}$ 보다 안정하기 때문에, 제 2 가열 처리의 온도는 920℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0144] <단계 S16: 회수>
- [0145] 다음으로, 냉각시킨 입자를 회수한다. 또한, 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 상기 공정을 거쳐, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 형성할 수 있다.
- [0146] 단계 S16 후, 단계 S14 내지 단계 S16을 반복하여 졸겔법에 의한 피복을 여러 번 수행하여도 좋다. 단계 S14 내지 단계 S16을 반복하는 회수는 1 번이어도 좋고, 2 번 이상이어도 좋다. 코발트산 리튬 입자에 균열이 생성된 경우, 졸겔 처리 및 가열 처리를 반복함으로써 균열의 개수를 줄일 수 있다.
- [0147] 여러 번의 졸겔 처리는, 같은 종류의 금속 알콕사이드를 사용하여 수행하여도 좋고, 다른 종류의 금속 알콕사이드를 사용하여 수행하여도 좋다. 다른 종류의 알콕사이드를 사용하는 경우에는, 예를 들어 제 1 졸겔 처리에서 타이타늄 알콕사이드를 사용하고, 제 2 졸겔 처리에서 알루미늄 알콕사이드를 사용할 수 있다.
- [0148] 본 실시형태에서는 양극 활물질(100)로서 리튬, 코발트, 및 산소를 포함하는 재료에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 예를 들어 양극 활물질(100)에 포함되는 전이 금속은 코발트에 한정되지 않고, 매우 소량의 니켈 및 망가니즈 중 적어도 하나를 포함하여도 좋다. 상기 전이 금속에 더하여, 출발 물질로서 극히 소량의 알루미늄을 사용하여도 좋다.
- [0149] 본 발명의 일 형태는 충분히 충전된 양극 활물질과 충분히 방전된 양극 활물질 간의 결정 구조의 차이를 저감시키는 것이다. 그러므로 본 발명의 일 형태는 본 명세서에서 정의한 의사 스피넬 결정 구조를 가지지 않아도 되고, 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 또는 알루미늄 등의 원소를 포함하지 않아도 된다.
- [0150] 양극 활물질(100)은 탄소, 황, 실리콘, 소듐, 칼슘, 또는 지르코늄 등 다른 원소를 포함하여도 좋다.
- [0151] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0152] (실시형태 2)
- [0153] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지에 사용될 수 있는 재료의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는, 양극, 음극, 및 전해액이 외장체로 감싸여 있는 이차 전지를 예로서 설명한다.
- [0154] [양극]
- [0155] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 포함한다.
- [0156] <양극 활물질층>
- [0157] 양극 활물질층은 적어도 양극 활물질을 포함한다. 양극 활물질층은 양극 활물질에 더하여, 활물질 표면의 피막, 도전조제, 및 바인더 등의 다른 물질을 포함하여도 좋다.
- [0158] 양극 활물질로서는, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용할 수 있다. 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지는 고용량이며 사이클 성능이 우수하다.
- [0159] 도전조제의 예에는, 탄소 재료, 금속 재료, 및 도전성 세라믹 재료가 포함된다. 또는, 도전조제로서 섬유 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층 중의 도전조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt%

이하가 더 바람직하다.

- [0160] 도전조제에 의하여, 활물질층에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전조제에 의하여, 양극 활물질 입자들 사이의 전기 전도의 경로를 유지할 수도 있다. 활물질층에 도전조제를 첨가하면, 활물질층의 전기 전도성이 높아진다.
- [0161] 도전조제의 예에는, 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연, 및 탄소 섬유가 포함된다. 탄소 섬유의 예에는, 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유, 카본 나노섬유, 및 카본 나노튜브가 포함된다. 카본 나노튜브는, 예를 들어 기상 증착법(vapor deposition method)에 의하여 형성할 수 있다. 도전조제의 다른 예에는 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙(AB)), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 및 폴러렌 등의 탄소 재료가 포함된다. 또는, 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 또는 금 등의 금속 분말 또는 금속 섬유, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0162] 또는, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.
- [0163] 그래핀 화합물은 도전성이 높은 우수한 전기 특성과, 유연성이 높고 기계적 강도가 높은 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한, 그래핀 화합물은 평면 형상을 가진다. 그래핀 화합물은 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한, 그래핀 화합물은 두께가 얇아도 도전성이 매우 높은 경우가 있기 때문에, 소량이어도 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 그러므로, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하면, 활물질과 도전조제가 서로 접촉하는 면적을 크게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 활물질의 표면 전체를 덮어 도전조제로서 기능하는 그래핀 화합물을 피막으로서 형성하면, 전기 저항을 저감시킬 수 있는 경우가 있어 바람직하다. 여기서는, 예를 들어 그래핀, 다층 그래핀, 또는 RGO를 그래핀 화합물로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, RGO란, 예를 들어 산화 그래핀(GO: graphene oxide)을 환원함으로써 얻어지는 화합물을 말한다.
- [0164] 입자 크기가 작은 활물질(예를 들어, 1 $\mu$ m 이하)을 사용하는 경우에는, 활물질의 비표면적이 크기 때문에 활물질 입자들을 위한 더 많은 도전 경로가 필요하다. 그러므로, 도전조제의 양이 많아지는 경향이 있고, 활물질의 담지량이 상대적으로 감소되는 경향이 있다. 활물질의 담지량이 감소되면, 이차 전지의 용량도 감소된다. 이러한 경우, 소량이어도 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있는 그래핀 화합물을 도전조제로서 사용하면, 활물질의 담지량이 감소되지 않으므로 특히 바람직하다.
- [0165] 이하에서는, 도전조제로서 그래핀 화합물을 포함하는 활물질층(200)의 단면 구조예에 대하여 설명한다.
- [0166] 도 6의 (A)는 활물질층(200)의 종단면도이다. 활물질층(200)은 양극 활물질(100)의 입자, 도전조제로서 기능하는 그래핀 화합물(201), 및 바인더(미도시)를 포함한다. 여기서는, 그래핀 화합물(201)로서 예를 들어, 그래핀 또는 다층 그래핀을 사용할 수 있다. 그래핀 화합물(201)은 시트 형상을 가지는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)은, 부분적으로 서로 중첩된 다층 그래핀의 복수의 시트 및/또는 그래핀의 복수의 시트로 형성된 시트 형상을 가져도 좋다.
- [0167] 도 6의 (B)의 활물질층(200)의 종단면도는, 시트 형상의 그래핀 화합물(201)이 활물질층(200)에 실질적으로 균일하게 분산되어 있음을 나타낸 것이다. 도 6의 (B)에서는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 다층의 두께에 상응하는 두께를 각각 가지는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(201)은, 양극 활물질(100)의 복수의 입자를 부분적으로 피복하도록 또는 양극 활물질(100)의 복수의 입자의 표면에 접촉되도록 형성되기 때문에, 그래핀 화합물(201)은 양극 활물질(100)의 입자와 면접촉한다.
- [0168] 여기서, 복수의 그래핀 화합물이 서로 결합되어 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하, 그래핀 화합물 네트워크 또는 그래핀 네트워크 함)가 형성된다. 활물질을 덮는 그래핀 네트워크는 활물질을 결합하는 바인더로서 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 바인더를 사용하지 않아도 된다. 이에 의하여, 전극의 체적 또는 중량에서의 활물질의 비율을 높일 수 있다. 바꿔 말하면, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0169] 여기서, 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)로서 사용하고 활물질과 혼합하는 식으로 활물질층(200)이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 극성 용매에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 그래핀 화합물(201)의 형성에 사용하는 경우, 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200)에 실질적으로 균일하게 분산할 수 있다. 산화 그래핀이 균일하게 분산된 분산매로부터 휘발에 의하여 용매를 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층(200)에 남는 그래핀 화합물(201)이 서로 부분적으로 중첩되고 면접촉하도록 분산됨으로써, 3차원적인 도전 경로가 형성된다. 또한, 산화 그래핀은 예를 들어, 가열 처리에 의해서도, 환원제의 사용에 의해서도 환



원될 수 있다.

- [0170] 활물질과 점접촉하는 아세틸렌 블랙 등의 도전조제 입자와 달리, 그래핀 화합물(201)은 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 일반적인 도전조제보다 소량의 그래핀 화합물(201)에 의하여, 양극 활물질(100)의 입자와 그래핀 화합물(201) 사이의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 이에 의하여, 활물질층(200)에서의 양극 활물질(100)의 입자의 비율이 증가되어, 이차 전지의 방전 용량이 증가된다.
- [0171] 스프레이 드라이 장치를 사용하여, 활물질의 표면 전체를 덮어 도전조제로서 기능하는 그래핀 화합물을 피막으로서 미리 형성하고, 그래핀 화합물을 사용하여 활물질들 사이에 도전 경로를 형성할 수 있다.
- [0172] 바인더로서는, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌 아이소프렌 스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴 뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 또는 에틸렌 프로필렌 다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용할 수 있다. 또는, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.
- [0173] 바인더에는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 폴리머로서는, 예를 들어 다당류를 사용할 수 있다. 다당류로서는, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 및 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분(starch)을 사용할 수 있다. 이러한 수용성 폴리머를 상기 고무 재료 중 임의의 것과 조합하여 사용하는 것이 더 바람직하다.
- [0174] 또는, 바인더로서는 폴리스타이렌, 폴리(아크릴산 메틸), 폴리(메타크릴산 메틸)(PMMA), 폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리 염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소부틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌-프로필렌-다이엔 폴리머, 폴리아세트산바닐, 또는 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0175] 상기 복수의 재료를 조합하여 바인더에 사용하여도 좋다.
- [0176] 예를 들어, 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 다른 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어, 고무 재료 등은 접착력 또는 탄력성이 높지만, 용매에 혼합시킨 경우에 점도 조정이 어려울 수 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 고무 재료 등을 점도 조정 효과가 아주 큰 재료와 혼합시키는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 아주 큰 재료로서는, 예를 들어 수용성 폴리머를 사용하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 아주 큰 수용성 폴리머의 예로서는 상술한 다당류가 있으며, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분을 사용할 수 있다.
- [0177] 또한, 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는 카복시메틸 셀룰로스의 소듐염 또는 암모늄염 등의 염으로 바뀌면 용해도가 높아져, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아지면, 전극의 슬러리를 형성할 때 활물질 및 다른 구성요소의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서, 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체는 그 염을 포함한다.
- [0178] 수용성 폴리머는 물에 용해됨으로써 점도를 안정화시키고, 활물질, 및 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등 바인더로서 조합되는 다른 재료를 수용액에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 수용성 폴리머는 관능기를 가지기 때문에 활물질 표면에 쉽게, 그리고 안정적으로 흡착될 것으로 기대된다. 카복시메틸 셀룰로스 등의 많은 셀룰로스 유도체는 수산기 및 카복실기 등의 관능기를 가진다. 관능기 때문에, 폴리머들이 상호 작용하여 활물질 표면을 크게 덮을 것으로 기대된다.
- [0179] 활물질 표면을 덮거나 그와 접촉하는 바인더가 막을 형성하는 경우, 이 막은 패시베이션막으로서 기능하여 전해액의 분해를 억제할 것으로 기대된다. 여기서, 패시베이션막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 패시베이션막이 형성된 경우에는 전지 반응이 일어나는 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 패시베이션막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0180] <양극 집전체>
- [0181] 양극 집전체는, 스테인리스강, 금, 백금, 알루미늄, 및 타이타늄과 같은 금속, 또는 그 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 양극 집전체에 사용하는 재료는 양극의 전위에서 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또는, 양극 집전체는 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 또는 몰리브데넘 등 내열성을 향상시키는 원

소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용하여 형성될 수 있다. 또는, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소를 사용하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소의 예에는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 및 니켈이 포함된다. 집전체는 박(foil) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 및 강망(expanded-metal) 형상을 포함한 다양한 형상 중 임의의 것을 가질 수 있다. 집전체는 두께가 5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.

[0182] [음극]

[0183] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 포함한다. 음극 활물질층은 도전조제 및 바인더를 포함하여도 좋다.

[0184] <음극 활물질>

[0185] 음극 활물질로서는, 예를 들어 합금계 재료 또는 탄소계 재료를 사용할 수 있다.

[0186] 음극 활물질에는, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어, 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소보다 용량이 크다. 특히, 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 크다. 이러한 이유로, 실리콘을 음극 활물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 또는, 상기 원소 중 어느 것을 포함하는 화합물을 사용하여도 좋다. 상기 화합물의 예에는 SiO, Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge, SnO, SnO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn, SnS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, FeSn<sub>2</sub>, CoSn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Ag<sub>3</sub>Sn, Ag<sub>3</sub>Sb, Ni<sub>2</sub>MnSb, CeSb<sub>3</sub>, LaSn<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>, CoSb<sub>3</sub>, InSb, 및 SbSn이 포함된다. 여기서, 리튬과의 합금 반응 및 탈합금 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 상기 원소를 포함하는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.

[0187] 본 명세서 등에서, SiO란 예를 들어, 일산화 실리콘을 말한다. 또한, SiO는 대신에 SiO<sub>x</sub>라고 나타낼 수도 있다. 여기서, x는 약 1의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.

[0188] 탄소계 재료로서는, 흑연, 흑연화 탄소(소프트 카본), 비흑연화 탄소(하드 카본), 카본 나노튜브, 그래핀, 및 카본 블랙 등을 사용할 수 있다.

[0189] 흑연의 예에는 인조 흑연 및 천연 흑연이 포함된다. 인조 흑연의 예에는 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스 계 인조 흑연, 및 피치계 인조 흑연이 포함된다. 인조 흑연으로서, 구상형(spherical shape)을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어, MCMB는 구상형을 가질 수 있기 때문에 적합하게 사용된다. 또한, MCMB는 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉽기 때문에 바람직하게 사용되는 경우가 있다. 천연 흑연의 예에는 인편상 흑연(flake graphite) 및 구상 천연 흑연이 포함된다.

[0190] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬 흑연 중간 화합물의 형성 시)에 리튬 금속과 실질적으로 같은 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li<sup>+</sup>). 이러한 이유로, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 크고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속보다 안전성이 높은 등의 장점을 가지므로 바람직하다.

[0191] 또는, 음극 활물질에, 이산화 타이타늄(TiO<sub>2</sub>), 리튬 타이타늄 산화물(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), 리튬 흑연 중간 화합물(Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>), 오산화 나이오븀(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 산화 텅스텐(WO<sub>2</sub>), 또는 산화 몰리브데넘(MoO<sub>2</sub>) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0192] 또는, 음극 활물질에, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물인 Li<sub>3</sub>N 구조의 Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M=Co, Ni, 또는 Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N<sub>3</sub>은 충방전 용량이 크기(900mAh/g 및 1890mAh/cm<sup>3</sup>) 때문에 바람직하다.

[0193] 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 사용하면, 음극 활물질에 리튬 이온이 포함되기 때문에, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 등 리튬 이온을 포함하지 않는 양극 활물질용 재료와 조합하여 음극 활물질을 사용할 수 있어 바람직하다. 또한, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에는, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 추출함으로써, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 질화물을 음극 활물질에 사용할 수 있다.

[0194] 또는, 컨버전(conversion) 반응을 일으키는 재료를 음극 활물질에 사용할 수 있으며, 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 및 산화 철(FeO) 등, 리튬과의 합금을 형성하지 않는 전이 금속 산화물을 사용하여도 좋다. 컨버전 반응을 일으키는 재료의 다른 예에는, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, RuO<sub>2</sub>, 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물, CoS<sub>0.89</sub>,

NiS, 및 CuS 등의 황화물,  $Zn_3N_2$ ,  $Cu_3N$ , 및  $Ge_3N_4$  등의 질화물,  $NiP_2$ ,  $FeP_2$ , 및  $CoP_3$  등의 인화물, 및  $FeF_3$  및  $BiF_3$  등의 플루오린화물이 포함된다.

[0195] 음극 활물질층에 포함될 수 있는 도전조제 및 바인더에는, 양극 활물질층에 포함될 수 있는 도전조제 및 바인더와 비슷한 재료를 사용할 수 있다.

[0196] <음극 집전체>

[0197] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 비슷한 재료를 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체에는, 리튬 등 캐리어 이온과 합금화하지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0198] [ 전해액 ]

[0199] 전해액은 용매 및 전해질을 포함한다. 전해액의 용매로서는, 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 부티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸 설펍사이드, 디에틸 에터, 메틸 다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설펍레인, 및 설펍톤 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 용매 중 2개 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0200] 또는, 전해액의 용매로서 인화되거나 휘발되기 어려운 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 이상 사용하면, 이차 전지가 내부 단락되거나, 과충전 등에 의하여 내부 온도가 상승되더라도, 이차 전지가 폭발되거나 발화되는 것을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온을 포함하며, 구체적으로는 유기 양이온 및 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온의 예에는 4급 암모늄 양이온, 3급 설펍늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 및 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온이 포함된다. 전해액에 사용하는 음이온의 예에는 1가 아말이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설펍산 음이온, 퍼플루오로알킬설펍산 음이온, 테트라플루오로보산 음이온, 퍼플루오로알킬붕산 음이온, 헥사플루오로인산염 음이온, 및 퍼플루오로알킬인산 음이온이 포함된다.

[0201] 상술한 용매에 용해되는 전해질로서는  $LiPF_6$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiSCN$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Li_2B_{10}Cl_{10}$ ,  $Li_2B_{12}Cl_{12}$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiC_4F_9SO_3$ ,  $LiC(CF_3SO_2)_3$ ,  $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$ , 및  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$  등의 리튬염 중 하나를 사용할 수 있고, 또는 이들 리튬염 중 2개 이상을 적절히 조합하여 적절한 비율로 사용할 수 있다.

[0202] 이차 전지에 사용하는 전해액은, 고순도화되고, 먼지 입자, 및 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하에서, 단순히 불순물이라고도 함)의 함유량이 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액에 대한 불순물의 중량비가 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하이다.

[0203] 또한, 바이닐렌카보네이트, 프로페인 설펍(PS), *tert*-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 리튬비스(옥사레이토)보레이트(LiBOB), 또는 석시노나이트릴 또는 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 전해액에 첨가하여도 좋다. 첨가되는 재료의 농도는 예를 들어 용매 전체에서 0.1wt% 이상 5wt% 이하이다.

[0204] 또는, 폴리머가 전해액으로 팽윤시켜 얻어진 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0205] 폴리머 겔 전해질을 사용하면, 액체 누설 등에 대한 안전성이 향상된다. 또한, 이차 전지를 더 얇고 더 가볍게 할 수 있다.

[0206] 겔화되는 폴리머로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌 옥사이드계 겔, 폴리프로필렌 옥사이드계 겔, 또는 플루오린계 폴리머 겔 등을 사용할 수 있다.

[0207] 폴리머의 예에는, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌 옥사이드 구조를 가지는 폴리머; PVDF; 폴리아크릴로나이트릴; 및 이들 중 어느 것을 포함한 공중합체가 포함된다. 예를 들어, PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 형성된 폴리머는 다공성(多孔性)이어도 좋다.

[0208] 전해액 대신에, 황화물계 무기 재료 또는 산화물계 무기 재료 등의 무기 재료를 포함하는 고체 전해질, 또는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)계 고분자 재료 등의 고분자 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용하여도 좋다. 고체 전

해질을 사용하는 경우, 세퍼레이터 및 스페이서가 불필요하다. 또한, 전지를 전체적으로 고체화할 수 있기 때문에, 액체 누설의 가능성이 없으므로 전지의 안전성이 극적으로 높아진다.

[0209] [세퍼레이터]

[0210] 이차 전지는 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어, 종이; 부직포; 유리 섬유; 세라믹; 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 또는 폴리우레탄을 포함한 합성 섬유를 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상을 가지도록 형성되어, 양극 및 음극 중 한쪽을 감싸는 것이 바람직하다.

[0211] 세퍼레이터는 다층 구조를 가져도 좋다. 예를 들어, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 그 혼합물 등으로 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을 피복할 수 있다. 세라믹계 재료의 예에는 산화 알루미늄 입자 및 산화 실리콘 입자가 포함된다. 플루오린계 재료의 예에는 PVDF 및 폴리테트라플루오로에틸렌이 포함된다. 폴리아마이드계 재료의 예에는 나일론 및 아라미드(메타계 아라미드 및 파라계 아라미드)가 포함된다.

[0212] 세퍼레이터를 세라믹계 재료로 피복하면 내산화성이 향상되기 때문에, 높은 전압에서의 충방전 시에 세퍼레이터가 열화되는 것을 억제할 수 있어, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 세퍼레이터를 플루오린계 재료로 피복하면, 세퍼레이터는 전극과 밀착하기 쉬워지기 때문에, 출력 특성이 높아진다. 세퍼레이터를 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 피복하면, 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성이 향상된다.

[0213] 예를 들어, 폴리프로필렌 필름의 양쪽 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하여도 좋다. 또는, 폴리프로필렌 필름 중 양극과 접촉하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 피복하고, 폴리프로필렌 필름 중 음극과 접촉하는 면을 플루오린계 재료로 피복하여도 좋다.

[0214] 다층 구조를 가지는 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터의 총두께가 얇더라도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 증가시킬 수 있다.

[0215] [외장체]

[0216] 이차 전지에 포함되는 외장체에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름 형상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드계 수지 또는 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 가지는 필름을 사용할 수 있다.

[0217] [충방전의 방법]

[0218] 이차 전지는 예를 들어, 다음 식으로 충방전될 수 있다.

[0219] <<CC 충전>>

[0220] 먼저, 충전 방법의 하나인 CC 충전에 대하여 설명한다. CC 충전은 충전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지에 흘리고, 전압이 소정의 전압이 되었을 때 충전을 종료하는 충전 방법이다. 도 7의 (A)에 도시된 바와 같이, 내부 저항  $R$  및 이차 전지 용량  $C$ 와 이차 전지가 등가 회로인 것으로 가정한다. 이 경우, 이차 전지 전압  $V_b$ 는, 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 와 이차 전지 용량  $C$ 에 가해지는 전압  $V_C$ 의 합이다.

[0221] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 7의 (A)에 도시된 바와 같이 스위치가 온이 되어 일정한 전류  $I$ 가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류  $I$ 가 일정하기 때문에, 옴의 법칙( $V_R=R \times I$ )에 따라 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량  $C$ 에 가해지는 전압  $V_C$ 는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압  $V_b$ 는 시간이 흐르면 상승된다.

[0222] 이차 전지 전압  $V_b$ 가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V가 되었을 때, 충전을 종료한다. CC 충전을 종료하면, 도 7의 (B)에 도시된 바와 같이 스위치가 오프가 되어 전류  $I$ 가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 가 0V가 된다. 이 결과, 내부 저항  $R$ 에서의 전압 강하가 없어진 만큼 이차 전지 전압  $V_b$ 가 저하된다.

[0223] 도 7의 (C)는 CC 충전을 수행하는 기간 중, 그리고 CC 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압  $V_b$  및 충전 전류의



예를 나타낸 것이다. 이차 전지 전압  $V_b$ 는 CC 충전을 수행하는 동안 상승되고, CC 충전을 종료한 후에 약간 저하된다.

[0224] <<CCCV 충전>>

[0225] 다음으로, 상술한 방법과는 다른 충전 방법인 CCCV 충전에 대하여 설명한다. CCCV 충전은, 전압이 소정의 전압이 될 때까지 CC 충전을 수행한 다음, 흐르는 전류량이 적어질 때까지, 구체적으로는 종료 전류값이 될 때까지 정전압(CV) 충전을 수행하는 충전 방법이다.

[0226] CC 충전을 수행하는 동안에는, 도 8의 (A)에 도시된 바와 같이 정전류 전원의 스위치가 온이 되고 정전압 전원의 스위치가 오프가 되어 일정한 전류  $I$ 가 이차 전지를 흐른다. 이 기간에는, 전류  $I$ 가 일정하기 때문에, 옴의 법칙( $V_R=R \times I$ )에 따라 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 도 일정하다. 한편, 이차 전지 용량  $C$ 에 가해지는 전압  $V_c$ 는 시간이 흐르면 상승된다. 따라서, 이차 전지 전압  $V_b$ 는 시간이 흐르면 상승된다.

[0227] 이차 전지 전압  $V_b$ 가 소정의 전압, 예를 들어 4.3V가 되었을 때, CC 충전으로부터 CV 충전으로 전환한다. CV 충전을 수행하는 동안에는, 도 8의 (B)에 도시된 바와 같이 정전압 전원의 스위치가 온이 되고 정전류 전원의 스위치가 오프가 되기 때문에, 이차 전지 전압  $V_b$ 가 일정하다. 한편, 이차 전지 용량  $C$ 에 가해지는 전압  $V_c$ 는 시간이 흐르면 상승된다.  $V_b=V_R+V_c$ 를 만족시키기 때문에, 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 는 시간이 흐르면 저하된다. 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 가 저하될수록, 옴의 법칙( $V_R=R \times I$ )에 따라 이차 전지를 흐르는 전류  $I$ 도 저하된다.

[0228] 이차 전지를 흐르는 전류  $I$ 가 소정의 전류, 예를 들어 약 0.01C가 되었을 때, 충전을 종료한다. CCCV 충전을 종료하면, 도 8의 (C)에 도시된 바와 같이 모든 스위치가 오프가 되어 전류  $I$ 가 0이 된다. 그러므로, 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 가 0V가 된다. 그러나, 내부 저항  $R$ 에 가해지는 전압  $V_R$ 가 CV 충전에 의하여 충분히 작아지기 때문에, 내부 저항  $R$ 에서의 전압 강하가 더 이상 일어나지 않더라도 이차 전지 전압  $V_b$ 는 거의 저하되지 않는다.

[0229] 도 8의 (D)는 CCCV 충전을 수행하는 동안, 그리고 CCCV 충전을 종료한 후의 이차 전지 전압  $V_b$  및 충전 전류의 예를 나타낸 것이다. CCCV 충전을 종료한 후에도, 이차 전지 전압  $V_b$ 는 거의 저하되지 않는다.

[0230] <<CC 방전>>

[0231] 다음으로, 방전 방법의 하나인 CC 방전에 대하여 설명한다. CC 방전은 방전 기간 전체에서 일정한 전류를 이차 전지로부터 흘리고, 이차 전지 전압  $V_b$ 가 소정의 전압, 예를 들어 2.5V가 되었을 때 방전을 종료하는 방전 방법이다.

[0232] 도 9는 CC 방전을 수행하는 동안의 이차 전지 전압  $V_b$  및 방전 전류의 예를 나타낸 것이다. 방전이 진행될수록, 이차 전지 전압  $V_b$ 는 저하된다.

[0233] 다음으로, 방전을 및 충전율에 대하여 설명한다. 방전율이란, 전지 용량에 대한 방전 전류의 상대적인 비율을 말하고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량  $X(Ah)$ 의 전지에서 약 1C의 전류는  $X(A)$ 이다.  $2X(A)$ 의 전류에서 방전을 수행하는 경우는 방전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 방전을  $X/5(A)$ 의 전류에서 수행하는 경우는 방전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다. 마찬가지로, 충전을  $2X(A)$ 의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 2C에서 수행한다고 바꿔 말하고, 충전을  $X/5(A)$ 의 전류에서 수행하는 경우는 충전을 0.2C에서 수행한다고 바꿔 말한다.

[0234] (실시형태 3)

[0235] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질(100)을 포함하는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용하는 재료에는, 상기 실시형태의 설명을 참조하기 바란다.

[0236] [코인형 이차 전지]

[0237] 먼저, 코인형 이차 전지의 예에 대하여 설명한다. 도 10의 (A)는 코인형(단층 편평형(flat type)) 이차 전지의 외관도이고, 도 10의 (B)는 그 단면도이다.

- [0238] 코인형 이차 전지(300)에서는, 양극 단자로서의 기능을 겸하는 양극 캔(301)과 음극 단자로서의 기능을 겸하는 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 이루어진 개스킷(303)에 의하여 서로 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305), 및 양극 집전체(305)와 접촉하여 제공된 양극 활물질층(306)을 포함한다. 음극(307)은 음극 집전체(308), 및 음극 집전체(308)와 접촉하여 제공된 음극 활물질층(309)을 포함한다.
- [0239] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용하는 양극(304) 및 음극(307) 각각의 한쪽 면에만 활물질층을 제공한다.
- [0240] 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)에는, 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내식성을 가지는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)은 각각 양극(304) 및 음극(307)과 전기적으로 접속된다.
- [0241] 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해액에 담근다. 그리고, 도 10의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)이 밑에 위치한 상태로 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 및 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 개스킷(303)을 개재(介在)하여 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착한다. 이러한 식으로 코인형 이차 전지(300)를 제작할 수 있다.
- [0242] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(304)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 코인형 이차 전지(300)를 얻을 수 있다.
- [0243] 여기서, 도 10의 (C)를 참조하여 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름에 대하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 폐회로로 간주할 때, 리튬 이온의 이동과 전류의 흐름은 동일한 방향이 된다. 또한, 리튬을 사용한 이차 전지에서는, 충전과 방전에서 애노드와 캐소드가 바뀌고, 산화 반응과 환원 반응이 대응하는 쪽에서 일어나기 때문에, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 부르고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 부른다. 이러한 이유로, 본 명세서에서는 충전을 수행하는 경우, 방전을 수행하는 경우, 역 펄스 전류를 공급하는 경우, 및 충전 전류를 공급하는 경우의 모든 경우에서, 양극을 "양극" 또는 "플러스극"이라고 하고, 음극을 "음극" 또는 "마이너스극"이라고 한다. 애노드와 캐소드는 충전 및 방전 시에 바뀌기 때문에, 산화 반응 및 환원 반응과 관련하여 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하면 혼란을 초래할 수 있다. 그러므로, 본 명세서에서는 "애노드" 및 "캐소드"라는 용어를 사용하지 않는다. 만약에 "애노드" 또는 "캐소드"라는 용어를 사용하는 경우에는, 애노드 또는 캐소드가 충전 시의 것인지 또는 방전 시의 것인지, 그리고 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는지를 언급하여야 한다.
- [0244] 도 10의 (C)에서의 2개의 단자는 충전기와 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행될수록, 전극들 사이의 전위차가 커진다.
- [0245] [원통형 이차 전지]
- [0246] 다음으로, 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 11의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(600)는 도 11의 (A)에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을, 그리고 측면 및 저면에 전지 캔(외부 캔)(602)을 포함한다. 양극 캡 및 전지 캔(외부 캔)(602)은 개스킷(절연 개스킷)(610)에 의하여 서로 절연되어 있다.
- [0247] 도 11의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면 모식도이다. 중공 원통형의 전지 캔(602) 내에는, 스트립(strip) 형상의 양극(604) 및 스트립 형상의 음극(606)이 스트립 형상의 세퍼레이터(605)를 개재하여 감긴 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 감긴다. 전지 캔(602)의 한쪽 끝은 닫혀 있고, 그 다른 쪽 끝은 열려 있다. 전지 캔(602)에는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등 전해액에 대하여 내식성을 가지는 금속, 이러한 금속의 합금, 또는 이러한 금속과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강)을 사용할 수 있다. 또는, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 전지 캔(602)을 니켈 또는 알루미늄 등으로 덮는 것이 바람직하다. 전지 캔(602) 내에는, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 감긴 전지 소자가, 마주 보는 한 쌍의 절연판(608 및 609) 사이에 제공되어 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602) 내에 비수 전해액(미도시)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는, 상기 코인형 이차 전지와 비슷한 비수 전해액을 사용할 수 있다.
- [0248] 원통형 이차 전지의 양극 및 음극은 감기기 때문에, 집전체의 양측에 활물질이 형성되는 것이 바람직하다. 양극(604)에 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 양극

단자(603) 및 음극 단자(607)는 각각 안전 밸브 기구(612) 및 전지 캔(602) 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(positive temperature coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)에 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내부 압력이 소정의 문턱값을 넘었을 때 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 차단한다. 온도가 상승될 때 저항이 커지는 서미스터(thermally sensitive resistor)로서 기능하는 PTC 소자(611)는, 저항을 크게 함으로써 전류량을 제한하여 비정상적인 발열을 방지한다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )계 반도체 세라믹을 사용할 수 있다.

[0249] 또는, 도 11의 (C)에 도시된 바와 같이, 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 복수의 이차 전지(600)를 끼워 모듈(615)을 형성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 또는 병렬로 접속된 후에 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 포함하는 모듈(615)에 의하여, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0250] 도 11의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면의 명료화를 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 11의 (D)에 도시된 바와 같이, 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 서로 전기적으로 접속시키는 배선(616)을 포함하여도 좋다. 배선(616) 위에 도전판을 서로 중첩하도록 제공할 수 있다. 또한, 복수의 이차 전지들(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 제공하여도 좋다. 이차 전지(600)가 과열된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각될 수 있고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각된 경우에는, 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열될 수 있다. 그러므로, 모듈(615)의 성능이 외기 온도에 의하여 쉽게 영향을 받지 않는다. 온도 제어 장치(617)에 포함되는 열 매체는 절연성 및 불연성을 가지는 것이 바람직하다.

[0251] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(604)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 원통형 이차 전지(600)를 얻을 수 있다.

[0252] [이차 전지의 구조예]

[0253] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 12의 (A) 및 (B), 도 13의 (A-1), (A-2), (B-1), 및 (B-2), 도 14의 (A) 및 (B), 그리고 도 15를 참조하여 설명한다.

[0254] 도 12의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 외관도이다. 이차 전지(913)는 회로 기관(900)을 개재하여 안테나(914) 및 안테나(915)에 접속된다. 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 붙여 있다. 또한, 도 12의 (B)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)는 단자(951) 및 단자(952)에 접속된다.

[0255] 회로 기관(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 포함한다. 단자(911)는 단자(951 및 952), 안테나(914 및 915), 및 회로(912)와 접속된다. 또한, 제어 신호 입력 단자 및 전원 단자 등으로서 기능하는 복수의 단자(911)를 제공할 수도 있다.

[0256] 회로(912)는 회로 기관(900) 배후면에 제공되어도 좋다. 또한, 각 안테나(914 및 915)의 형상은 코일 형상에 한정되지 않으며, 선 형상 또는 판 형상이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 또는 유전체 안테나 등을 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 도체라도 좋다. 이 평판 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 용량 소자의 2개의 도체 중 한쪽으로서 기능할 수 있다. 따라서, 전자기장 또는 자기장뿐만 아니라 전계에 의해서도 전력을 송수신할 수 있다.

[0257] 안테나(914)의 선폭은 안테나(915)보다 큰 것이 바람직하다. 이에 의하여 안테나(914)에 의하여 수신되는 전력량을 증가시킬 수 있다.

[0258] 이차 전지(913)와 안테나(914 및 915) 사이에 층(916)이 제공된다. 층(916)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 가진다. 층(916)으로서는 예를 들어, 자성체(magnetic body)를 사용할 수 있다.

[0259] 또한, 이차 전지의 구조는 도 12의 (A) 및 (B)에 도시된 것에 한정되지 않는다.

[0260] 예를 들어, 도 13의 (A-1) 및 (A-2)에 도시된 바와 같이, 도 12의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에서 마주 보는 2개의 면에 안테나를 각각 제공할 수도 있다. 도 13의 (A-1)은 이 마주 보는 면들 중 한쪽을 도시한 외관도이고, 도 13의 (A-2)는 이 마주 보는 면들 중 다른 쪽을 도시한 외관도이다. 도 12의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 12의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조하기 바란다.

[0261] 도 13의 (A-1)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 면들 중 한쪽에 층(916)을 개재하여 안테나

(914)가 제공되고, 도 13의 (A-2)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 마주 보는 면들 중 다른 쪽에 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 이차 전지(913)로부터의 전자기장을 차단하는 기능을 가진다. 층(917)으로서는 예를 들어, 자성체를 사용할 수 있다.

[0262] 상기 구조에 의하여, 안테나(914 및 918) 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어, 외부 장치와 데이터 통신을 하는 기능을 가진다. 안테나(918)로서는 예를 들어, 안테나(914)에 사용될 수 있는 형태를 가지는 안테나를 사용할 수 있다. 안테나(918)를 사용한, 이차 전지와 다른 장치 사이의 통신 시스템으로서는, NFC(near field communication) 등, 이차 전지와 다른 장치 사이에서 사용 가능한 응답 방식을 채용할 수 있다.

[0263] 또는, 도 13의 (B-1)에 도시된 바와 같이, 도 12의 (A) 및 (B)의 이차 전지(913)에 표시 장치(920)가 제공되어도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한, 표시 장치(920)가 제공되는 부분에는 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 도 12의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 12의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조하기 바란다.

[0264] 표시 장치(920)는 예를 들어, 충전이 수행되는 중인지 여부를 나타내는 화상 또는 충전량을 나타내는 화상 등을 표시할 수 있다. 표시 장치(920)로서는 전자 종이, 액정 표시 장치, 또는 EL(electroluminescent) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용하면 표시 장치(920)의 소비전력을 저감시킬 수 있다.

[0265] 또는, 도 13의 (B-2)에 도시된 바와 같이, 도 12의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 센서(921)가 제공되어도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 도 12의 (A) 및 (B)와 비슷한 부분에 관해서는 도 12의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지의 설명을 적절히 참조하기 바란다.

[0266] 센서(921)는, 예를 들어 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전 진동수, 거리, 광, 액체, 자력, 온도, 화학 물질, 소리, 시간, 경도(硬度), 전계, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정하는 기능을 가진다. 센서(921)에 의하여, 예를 들어, 이차 전지가 놓여 있는 환경(예를 들어, 온도)에 관한 데이터를 취득하고 회로(912) 내의 메모리에 저장할 수 있다.

[0267] 또한, 이차 전지(913)의 구조예에 대하여 도 14의 (A) 및 (B), 그리고 도 15를 참조하여 설명한다.

[0268] 도 14의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는 단자(951 및 952)가 제공된 권회체(wound body)(950)를 하우징(930) 내에 포함한다. 권회체(950)는 하우징(930) 내에서 전해액에 담긴다. 단자(952)는 하우징(930)과 접촉한다. 절연체 등에 의하여 단자(951)와 하우징(930) 사이의 접촉을 억제한다. 또한, 도 14의 (A)에는 편의상 2개로 분리된 하우징(930)을 도시하였지만, 실제의 구조에서는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮여 있고, 단자(951 및 952)가 하우징(930) 외부로 연장되어 있다. 하우징(930)에는, 금속 재료(예를 들어 알루미늄) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0269] 또한, 도 14의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 14의 (A)의 하우징(930)을 복수의 재료를 사용하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 14의 (B)의 이차 전지(913)에서는, 하우징(930a)과 하우징(930b)이 서로 접합되고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0270] 하우징(930a)에는 유기 수지 등의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 측에 유기 수지 등의 재료를 사용하면, 이차 전지(913)로부터의 전계의 차단을 억제할 수 있다. 하우징(930a)에 의하여 전계가 크게 차단되지 않는 경우에는, 안테나(914 및 915) 등의 안테나를 하우징(930a) 내에 제공하여도 좋다. 하우징(930b)에는, 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0271] 도 15는 권회체(950)의 구조를 도시한 것이다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 포함한다. 권회체(950)는, 음극(931)이 세퍼레이터(933)를 개재하여 양극(932)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다. 또한, 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 각각 포함하는 복수의 적층을 적층하여도 좋다.

[0272] 음극(931)은 단자(951 및 952) 중 한쪽을 통하여 도 12의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다. 양극(932)은 단자(951 및 952) 중 다른 쪽을 통하여 도 12의 (A) 및 (B)의 단자(911)와 접속된다.

[0273] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(932)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 이차 전지(913)를 얻을 수 있다.

[0274] [래미네이트 이차 전지]

[0275] 다음으로, 래미네이트 이차 전지의 예에 대하여 도 16의 (A) 내지 (C), 도 17의 (A) 및 (B), 도 18, 도 19, 도



20의 (A) 내지 (C), 도 21의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 22의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지가 가요성을 가지고, 적어도 일부에 가요성을 가지는 전자 기기에 사용되는 경우에는, 전자 기기가 구부러짐에 따라 이차 전지를 구부릴 수 있다.

- [0276] 도 16의 (A) 내지 (C)를 참조하여 래미네이트 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트 이차 전지(980)는 도 16의 (A)에 도시된 권회체(993)를 포함한다. 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 포함한다. 권회체(993)는, 도 15에 도시된 권회체(950)와 같이, 음극(994)이 세퍼레이터(996)를 개재하여 양극(995)과 중첩되는 적층의 시트를 감음으로써 얻어진다.
- [0277] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 각각 포함하는 적층수는, 필요한 용량 및 소자 체적에 따라 적절히 결정될 수 있다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(미도시)와 접속된다. 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(미도시)와 접속된다.
- [0278] 도 16의 (B)에 도시된 바와 같이, 외장체로서 기능하는 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 권회체(993)를 씌움으로써, 도 16의 (C)에 도시된 이차 전지(980)를 형성할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 포함하고, 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)으로 둘러싸인 공간 내에서 전해액에 담긴다.
- [0279] 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)에 수지 재료를 사용하면, 외력이 가해졌을 때 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성 이차 전지를 제작할 수 있다.
- [0280] 도 16의 (B) 및 (C)는 2개의 필름에 의하여 공간이 형성되는 예를 도시한 것이지만, 하나의 필름을 구부려서 형성된 공간에 권회체(993)를 배치하여도 좋다.
- [0281] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질층을 양극(995)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 이차 전지(980)를 얻을 수 있다.
- [0282] 도 16의 (A) 내지 (C)에서는 이차 전지(980)가, 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 권회체를 포함하는 예에 대하여 설명하였지만, 도 17의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이 이차 전지가, 예를 들어 외장체로서 기능하는 필름에 의하여 형성된 공간에 복수의 스트립 형상의 양극, 복수의 스트립 형상의 세퍼레이터, 및 복수의 스트립 형상의 음극을 포함하여도 좋다.
- [0283] 도 17의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 포함하는 양극(503), 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 포함하는 음극(506), 세퍼레이터(507), 전해액(508), 및 외장체(509)를 포함한다. 세퍼레이터(507)는 외장체(509) 내의 양극(503)과 음극(506) 사이에 제공된다. 외장체(509)는 전해액(508)으로 채워져 있다. 실시형태 2에서 설명한 전해액을 전해액(508)으로서 사용할 수 있다.
- [0284] 도 17의 (A)에 도시된 래미네이트 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와의 전기적인 접촉을 위한 단자로서도 기능한다. 그러므로, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는, 양극 집전체(501)의 일부 및 음극 집전체(504)의 일부가 외장체(509)의 외측으로 노출되도록 배치되어도 좋다. 또는, 리드 전극과 양극 집전체(501) 또는 음극 집전체(504)를 초음파 용접에 의하여 서로 접합하여도 좋고, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504) 대신에 리드 전극을 외장체(509)의 외측으로 노출시켜도 좋다.
- [0285] 래미네이트 이차 전지(500)의 외장체(509)로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 또는 폴리아마이드 등의 재료로 형성되는 막 위에 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 또는 니켈 등 가요성이 높은 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외측면으로서 폴리아마이드계 수지 또는 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조를 가지는 필름을 채용할 수 있다.
- [0286] 도 17의 (B)는 래미네이트 이차 전지(500)의 단면 구조의 예를 도시한 것이다. 도 17의 (A)에는 간략화를 위하여 2개의 집전체만을 포함하는 예를 도시하였지만, 실제의 전지는 도 17의 (B)에 도시된 바와 같이 복수의 전극층을 포함한다.
- [0287] 예를 들어 도 17의 (B)에서 전극층의 개수는 16이다. 래미네이트 이차 전지(500)는 16층의 전극층을 포함하지만 가요성을 가진다. 도 17의 (B)에는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층, 즉 총 16층을 포함하는 구조를 도시하였다. 또한, 도 17의 (B)는 음극의 리드 부분의 단면을 도시한 것이고, 8층의 음극 집전체(504)가 초음파 용접에 의하여 서로 접합되어 있다. 전극층의 개수가 16에 한정되지 않는 것은 말할 나위 없고, 16

보다 많아도 좋고 16보다 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많으면, 용량이 큰 이차 전지로 할 수 있다. 한편, 전극층의 개수가 적으면, 두께가 얇고 가요성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.

- [0288] 도 18 및 도 19는 각각 래미네이트 이차 전지(500)의 외관도의 예를 도시한 것이다. 도 18 및 도 19에서 래미네이트 이차 전지(500)는, 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 포함한다.
- [0289] 도 20의 (A)는 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시한 것이다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 포함하고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501) 표면에 형성되어 있다. 양극(503)은 양극 집전체(501)가 부분적으로 노출된 영역(이하, 탭 영역(tab region)이라고 함)도 포함한다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 포함하고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504) 표면에 형성되어 있다. 음극(506)은 음극 집전체(504)가 부분적으로 노출된 영역, 즉 탭 영역도 포함한다. 양극 및 음극에 포함되는 탭 영역의 면적 및 형상은 도 20의 (A)에 도시된 것에 한정되지 않는다.
- [0290] [래미네이트 이차 전지의 제작 방법]
- [0291] 여기서, 도 18에 외관도가 도시된 래미네이트 이차 전지의 제작 방법의 예에 대하여 도 20의 (B) 및 (C)를 참조하여 설명한다.
- [0292] 먼저, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 20의 (B)는 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 포함하는 적층을 도시한 것이다. 여기서 예시하는 이차 전지는 5개의 음극과 4개의 양극을 포함한다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 양극의 탭 영역과 양극 리드 전극(510)을 서로 접합한다. 접합은, 예를 들어 초음파 용접에 의하여 수행될 수 있다. 비슷한 식으로, 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 가장 바깥쪽의 표면 상의 음극의 탭 영역과 음극 리드 전극(511)을 서로 접합한다.
- [0293] 그 후, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 외장체(509) 위에 배치한다.
- [0294] 이어서, 도 20의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선을 따라 접는다. 그리고, 외장체(509)의 외측 단부들을 서로 접합한다. 접합은 예를 들어, 열압착에 의하여 수행될 수 있다. 이때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록 외장체(509)의 일부(또는 한 변)를 접합되지 않은 상태로 한다(주입구를 제공함).
- [0295] 다음으로, 외장체(509)의 주입구로부터 외장체(509) 내로 전해액(508)(미도시)을 도입한다. 전해액(508)은 감압 분위기 또는 불활성 가스 분위기에서 도입되는 것이 바람직하다. 마지막으로 주입구를 접합하여 밀봉한다. 상술한 식으로, 래미네이트 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.
- [0296] 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 양극(503)에 사용하면, 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 이차 전지(500)를 얻을 수 있다.
- [0297] [구부릴 수 있는 이차 전지]
- [0298] 다음으로, 구부릴 수 있는 이차 전지의 예에 대하여 도 21의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 22의 (A) 및 (B)를 참조하여 설명한다.
- [0299] 도 21의 (A)는 구부릴 수 있는 이차 전지(250)의 상면 모식도이다. 도 21의 (B1), (B2), 및 (C)는 각각 도 21의 (A)의 절단선 C1-C2, 절단선 C3-C4, 및 절단선 A1-A2를 따라 취한 단면 모식도이다. 이차 전지(250)는 외장체(251), 및 외장체(251) 내부에 수용된 양극(211a) 및 음극(211b)을 포함한다. 양극(211a)과 전기적으로 접속되는 리드(212a) 및 음극(211b)과 전기적으로 접속되는 리드(212b)는 외장체(251)의 외측으로 연장된다. 외장체(251)로 둘러싸인 영역에는, 양극(211a) 및 음극(211b)에 더하여 전해액(미도시)이 밀봉되어 있다.
- [0300] 도 22의 (A) 및 (B)는 이차 전지(250)에 포함되는 양극(211a) 및 음극(211b)을 도시한 것이다. 도 22의 (A)는 양극(211a), 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)의 적층 순서를 도시한 사시도이다. 도 22의 (B)는 양극(211a) 및 음극(211b)에 더하여 리드(212a) 및 리드(212b)를 도시한 사시도이다.
- [0301] 도 22의 (A)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(250)는 복수의 스트립 형상의 양극(211a), 복수의 스트립 형상의 음극(211b), 및 복수의 세퍼레이터(214)를 포함한다. 양극(211a) 및 음극(211b)은 각각 돌출된 탭부(tab portion) 및 탭부 이외의 부분을 포함한다. 양극 활물질층은 양극(211a)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성되고, 음극 활물질층은 음극(211b)의 한쪽 면에서 탭부 이외에 형성된다.

- [0302] 양극(211a) 중 양극 활물질층이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하고, 음극(211b) 중 음극 활물질층이 각각 형성되지 않은 면들이 서로 접촉하도록, 양극(211a)과 음극(211b)이 적층된다.
- [0303] 또한, 양극(211a) 중 양극 활물질층이 형성된 면과, 음극(211b) 중 음극 활물질층이 형성된 면 사이에 세퍼레이터(214)가 제공된다. 도 22의 (A)에서는, 보기 쉽게 세퍼레이터(214)를 점선으로 나타내었다.
- [0304] 또한, 도 22의 (B)에 도시된 바와 같이, 복수의 양극(211a)은 접합부(215a)에서 리드(212a)와 전기적으로 접속되어 있다. 복수의 음극(211b)은 접합부(215b)에서 리드(212b)와 전기적으로 접속되어 있다.
- [0305] 다음으로, 외장체(251)에 대하여 도 21의 (B1), (B2), (C), 및 (D)를 참조하여 설명한다.
- [0306] 외장체(251)는 필름 형상을 가지고, 양극(211a)과 음극(211b)을 외장체(251)의 마주 보는 부분들 사이에 개재하여 반으로 접혀 있다. 외장체(251)는 접힌 부분(261), 한 쌍의 밀봉부(262), 및 밀봉부(263)를 포함한다. 한 쌍의 밀봉부(262)는 양극(211a) 및 음극(211b)을 개재하여 제공되기 때문에, 사이드 실(side seal)이라고 할 수도 있다. 밀봉부(263)는 리드(212a) 및 리드(212b)와 중첩되는 부분을 포함하고, 톱 실(top seal)이라고 할 수도 있다.
- [0307] 외장체(251)에서 양극(211a) 및 음극(211b)과 중첩되는 부분은, 능선(271)과 골짜기선(272)이 교호로 배치된 물결 형상을 가지는 것이 바람직하다. 외장체(251)의 밀봉부(262) 및 밀봉부(263)는 평탄한 것이 바람직하다.
- [0308] 도 21의 (B1)은 능선(271)과 중첩되는 부분을 따른 단면을 나타낸 것이다. 도 21의 (B2)는 골짜기선(272)과 중첩되는 부분을 따른 단면을 나타낸 것이다. 도 21의 (B1) 및 (B2)는 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 폭 방향의 단면에 대응한다.
- [0309] 여기서는 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭 방향의 단부와 밀봉부(262) 사이의 거리, 즉 양극(211a) 및 음극(211b)의 단부와 밀봉부(262) 사이의 거리를 거리  $L_a$ 라고 한다. 이차 전지(250)가 변형될 때, 예를 들어 구부러질 때, 후술하는 바와 같이 양극(211a) 및 음극(211b)은 그 위치가 길이 방향으로 서로 움직이도록 변형된다. 이때, 거리  $L_a$ 가 지나치게 짧으면, 외장체(251)와 양극(211a) 및 음극(211b)이 서로 강하게 마찰되어, 외장체(251)가 손상되는 경우가 있다. 특히, 외장체(251)의 금속 필름이 노출되면, 상기 금속 필름이 전해액에 의하여 부식될 우려가 있다. 따라서, 거리  $L_a$ 는 가능한 한 길게 설정되는 것이 바람직하다. 그러나, 거리  $L_a$ 가 지나치게 길면, 이차 전지(250)의 체적이 커진다.
- [0310] 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)의 총두께가 두꺼울수록, 양극(211a) 및 음극(211b)과 밀봉부(262) 사이의 거리  $L_a$ 가 커지는 것이 바람직하다.
- [0311] 구체적으로는, 적층된 양극(211a) 및 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)(미도시)의 총두께를 두께  $t$ 라고 하였을 때, 거리  $L_a$ 는 두께  $t$ 의 0.8배 이상 3.0배 이하가 바람직하고, 0.9배 이상 2.5배 이하가 더 바람직하고, 1.0배 이상 2.0배 이하가 더욱 바람직하다. 거리  $L_a$ 를 상술한 범위 내로 하면, 구부러짐에 대한 신뢰성이 높은 소형의 전지를 얻을 수 있다.
- [0312] 또한, 한 쌍의 밀봉부(262) 사이의 거리를 거리  $L_b$ 라고 하였을 때, 거리  $L_b$ 를 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭 (여기서는 음극(211b)의 폭  $W_b$ )보다 충분히 크게 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 반복적으로 구부러지는 등 이차 전지(250)가 변형되어 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)와 접촉되더라도, 양극(211a) 및 음극(211b)의 일부의 위치가 폭 방향으로 움직일 수 있기 때문에, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 서로 마찰되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0313] 예를 들어, 거리  $L_a$ (즉, 한 쌍의 밀봉부(262) 사이의 거리)와 음극(211b)의 폭  $W_b$ 의 차이는, 양극(211a)과 음극(211b)의 두께  $t$ 의 1.6배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.8배 이상 5.0배 이하가 더 바람직하고, 2.0배 이상 4.0배 이하가 더욱 바람직하다.
- [0314] 바꿔 말하면, 거리  $L_b$ , 폭  $W_b$ , 및 두께  $t$ 는 다음 식 1의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0315] [식 1]
- $$\frac{L_b - W_b}{2t} \geq a$$
- [0316]
- [0317] 상기 식에서,  $a$ 는 0.8 이상 3.0 이하, 바람직하게는 0.9 이상 2.5 이하, 더 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하이

다.

- [0318] 도 21의 (C)는 리드(212a)를 포함하는 단면을 도시한 것이고, 이차 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 길이 방향의 단면에 대응한다. 도 21의 (C)에 도시된 바와 같이, 접힌 부분(261)에서, 양극(211a) 및 음극(211b)의 길이 방향의 단부와, 외장체(251) 사이에 공간(273)을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0319] 도 21의 (D)는 구부러진 상태의 이차 전지(250)의 단면 모식도이다. 도 21의 (D)는 도 21의 (A)의 절단선 B1-B2를 따르는 단면에 대응한다.
- [0320] 이차 전지(250)를 구부리면, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는 펴지고, 내측에 위치하는 다른 일부는 줄어들도록 변형된다. 더 구체적으로는, 구부림의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는, 파진폭이 작아지고 파도 주기의 길이가 길어지도록 변형된다. 한편, 내측에 위치하는 외장체(251)의 일부는, 파진폭이 커지고 파도 주기의 길이가 짧아지도록 변형된다. 이러한 식으로 외장체(251)가 변형되면, 구부림으로 인하여 외장체(251)에 가해지는 응력이 완화되기 때문에, 외장체(251)의 재료 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 그러므로, 외장체(251)에 대한 손상 없이 약한 힘으로 이차 전지(250)를 구부릴 수 있다.
- [0321] 또한, 도 21의 (D)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(250)를 구부리면, 양극(211a) 및 음극(211b)의 위치가 상대적으로 움직인다. 이때, 밀봉부(263) 측에 있는, 적층된 양극들(211a) 및 음극들(211b)의 단부가 고정 부재(217)에 의하여 고정되어 있다. 따라서, 복수의 양극(211a) 및 복수의 음극(211b)은 위치가 접힌 부분(261)에 가까워질수록 더 움직인다. 따라서, 양극(211a) 및 음극(211b)에 가해지는 응력이 완화되고, 양극(211a) 및 음극(211b) 자체가 팽창 및 수축될 필요가 없다. 이 결과, 양극(211a) 및 음극(211b)에 대한 손상 없이 이차 전지(250)를 구부릴 수 있다.
- [0322] 또한, 양극(211a) 및 음극(211b)과, 외장체(251) 사이에 공간(273)을 제공함으로써, 이차 전지(250)를 구부렸을 때 내측에 위치하는 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)와 접촉하지 않고, 양극(211a) 및 음극(211b)의 상대적인 위치가 움직일 수 있다.
- [0323] 도 21의 (A), (B1), (B2), (C), 및 (D), 그리고 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(250)에서는, 이차 전지(250)를 반복적으로 구부렸다가 폼다가 하여도 외장체, 양극(211a), 및 음극(211b)이 손상되기 어렵고, 전지의 특성이 저하되기 어렵다. 이차 전지(250)에 포함되는 양극(211a)에 상기 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용하면, 사이클 성능이 더 우수한 전지를 얻을 수 있다.
- [0324] (실시형태 4)
- [0325] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에 대하여 설명한다.
- [0326] 먼저, 실시형태 3에서 설명한 구부릴 수 있는 이차 전지를 포함하는 전자 기기의 예를 도 23의 (A) 내지 (G)에 나타내었다. 구부릴 수 있는 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에는, 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터 등의 모니터, 디지털 카메라 및 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화(휴대 전화기 또는 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대 게임기, 휴대 정보 단말기, 오디오 재생 장치, 및 파친코기 등의 대형 게임기가 포함된다.
- [0327] 또한, 가요성 이차 전지는 집 또는 빌딩의 만곡된 내벽/외벽의 표면, 또는 자동차의 만곡된 내장/외장의 표면을 따라 포함될 수 있다.
- [0328] 도 23의 (A)는 휴대 전화의 예를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400)에는, 하우징(7401)에 포함된 표시부(7402), 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 및 마이크로폰(7406) 등이 제공되어 있다. 또한, 휴대 전화(7400)는 이차 전지(7407)를 포함한다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 이차 전지(7407)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 전화를 제공할 수 있다.
- [0329] 도 23의 (B)는 구부러진 휴대 전화(7400)를 도시한 것이다. 휴대 전화(7400) 전체가 외력으로 구부러지면, 휴대 전화(7400)에 포함되는 이차 전지(7407)도 구부러진다. 도 23의 (C)는 구부러진 이차 전지(7407)를 도시한 것이다. 이차 전지(7407)는 박형 축전지이다. 이차 전지(7407)는 구부러진 상태로 고정되어 있다. 또한, 이차 전지(7407)는 집전체와 전기적으로 접속된 리드 전극(7408)을 포함한다. 집전체는 예를 들어 구리박이고, 갈륨과 부분적으로 합금화되어 있기 때문에, 집전체와, 집전체와 접촉하는 활물질층과의 밀착성이 향상되고, 이차 전지(7407)는 구부러진 상태에서도 높은 신뢰성을 가질 수 있다.
- [0330] 도 23의 (D)는 뱅글형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 휴대용 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부



(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 포함한다. 도 23의 (E)는 구부러진 이차 전지(7104)를 도시한 것이다. 이차 전지(7104)가 구부러진 상태로 표시 장치가 사용자의 팔에 장착되었을 때, 하우징이 변형되고 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 어느 지점에서의 곡선의 곡률 반경이란, 그 지점에서의 곡선에 가장 근사한 원호의 반경을 말한다. 곡률 반경의 역수는 곡률이다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 내지 150mm의 범위에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주된 표면의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하이면, 신뢰성을 높게 유지할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 이차 전지(7104)로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대용 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0331] 도 23의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 예를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 및 입출력 단자(7206) 등을 포함한다.

[0332] 휴대 정보 단말기(7200)는 휴대 전화 통화, 전자 메일, 문장 열람 및 편집, 음악 재생, 인터넷 통신, 및 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0333] 표시부(7202)의 표시면은 만곡되어 있고, 만곡된 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치 센서를 포함하고, 손가락 또는 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작을 할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.

[0334] 조작 버튼(7205)에 의하여, 시각 설정, 전원의 온/오프, 무선 통신의 온/오프, 매너 모드의 설정 및 해제, 및 절전 모드의 설정 및 해제 등 다양한 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말기(7200)에 포함된 운영 체제를 설정함으로써, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수 있다.

[0335] 휴대 정보 단말기(7200)는 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신을 채용할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 무선 통신이 가능한 헤드셋과 휴대 정보 단말기(7200) 간의 상호 통신을 수행할 수 있어 핸즈 프리로 통화할 수 있다.

[0336] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0337] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용하면, 수명이 길고 가벼운 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 만곡된 상태에 있는 도 23의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 하우징(7201)에 제공할 수 있다. 또는, 도 23의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를 만곡시킬 수 있도록 밴드(7203)에 제공할 수 있다.

[0338] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 포함하는 것이 바람직하다. 센서로서는, 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 또는 온도 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 또는 가속도 센서가 탑재되는 것이 바람직하다.

[0339] 도 23의 (G)는 완장형 표시 장치의 예를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)와, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 포함할 수 있고, 휴대 정보 단말기로서 기능할 수 있다.

[0340] 표시부(7304)의 표시면은 만곡되고, 만곡된 표시면에 화상을 표시할 수 있다. 표시 장치(7300)의 표시 상태는 예를 들어, 기존의 통신 표준에 따른 통신 방식인 근거리 무선 통신에 의하여 변경할 수 있다.

[0341] 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 포함하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말기에 데이터를 직접 송신하거나 다른 정보 단말기로부터 데이터를 직접 수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통한 충전이 가능하다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 사용하지 않고 무선 급전으로 수행하여도 좋다.

[0342] 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 표시 장치(7300)에 포함되는 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0343] 또한, 상기 실시형태에서 설명한 사이클 성능이 우수한 이차 전지를 각각 포함하는 전자 기기의 예에 대하여 도 23의 (H), 도 24의 (A) 내지 (C), 및 도 25를 참조하여 설명한다.

[0344] 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 일용 전자 기기의 이차 전지로서 사용하면, 수명이 길고 가벼운 제품을 제공할 수 있다. 일용 전자 기기의 예에는, 전동 칫솔, 전기 면도기, 및 전동 미용 기기가 포함된다. 이들 제품의 이차 전지로서는, 사용자의 취급 용이성을 고려하여, 작고, 가벼우며, 용량이 큰 막대기 형상의 이차 전지가 요구되고 있다.

- [0345] 도 23의 (H)는 베이퍼라이저(vaporizer)(전자 담배)라고 불리는 장치의 사시도이다. 도 23의 (H)에서 전자 담배(7500)는, 가열 소자를 포함하는 아토마이저(7501), 아토마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504), 및 액체 공급 보틀 및 센서 등을 포함하는 카트리지를 포함한다. 안전성을 높이기 위하여, 이차 전지(7504)의 과충전 및 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)에 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 23의 (H)의 이차 전지(7504)는 충전기와 접속하기 위한 외부 단자를 포함한다. 사용자가 전자 담배(7500)를 들었을 때, 이차 전지(7504)는 선단 부분이 되기 때문에, 이차 전지(7504)는 총길이가 짧고 가벼운 것이 바람직하다. 용량이 크고 사이클 성능이 우수한 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 의하여, 장기간에 걸쳐 오랫동안 사용할 수 있는 작고 가벼운 전자 담배(7500)를 제공할 수 있다.
- [0346] 다음으로, 도 24의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿 단말기의 예를 도시하였다. 도 24의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징들(9630a 및 9630b)을 서로 접속시키는 가동부(9640), 표시부(9631), 표시 모드 전환 스위치(9626), 스위치(9627), 스위치(9625), 파스너(9629), 및 조작 스위치(9628)를 포함한다. 플렉시블 패널을 표시부(9631)에 사용함으로써, 더 큰 표시부를 가지는 태블릿 단말기를 제공할 수 있다. 도 24의 (A)는 펼쳐진 태블릿 단말기(9600)를 도시한 것이고, 도 24의 (B)는 닫힌 태블릿 단말기(9600)를 도시한 것이다.
- [0347] 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630a 및 9630b)의 내부에 축전 유닛(9635)을 포함한다. 축전 유닛(9635)은 가동부(9640)를 통하여 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공된다.
- [0348] 표시부(9631)의 일부 또는 전체를 터치 패널 영역으로 할 수 있고, 이 영역에 표시된 텍스트, 입력 폼(form), 및 아이콘을 포함하는 화상 등을 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 예를 들어 하우징(9630a) 측의 표시부(9631) 전체에 키보드 버튼을 표시하고, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631)에 텍스트 또는 화상 등의 데이터를 표시할 수 있다.
- [0349] 또한, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631)에 키보드를 표시하고, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631)에 텍스트 또는 화상 등의 데이터를 표시할 수 있다. 또한, 터치 패널의 키보드를 표시하거나 숨기는 전환 버튼을 표시부(9631)에 표시하고, 이 버튼을 손가락 또는 스타일러스 등으로 터치하여 표시부(9631)에 키보드 버튼을 표시할 수 있다.
- [0350] 스위치(9625 내지 9627)는 태블릿 단말기(9600)를 조작하기 위한 인터페이스로서뿐만 아니라, 다양한 기능의 전환이 가능한 인터페이스로서 기능하여도 좋다. 예를 들어 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나가 태블릿 단말기(9600)의 온/오프를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 예를 들어 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나가 세로 모드와 가로 모드 간에서 표시를 전환하는 기능, 및 흑백 표시와 컬러 표시 간에서 표시를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 예를 들어 스위치(9625 내지 9627) 중 적어도 하나가 표시부(9631)의 휘도를 조정하는 기능을 가져도 좋다. 표시부(9631)의 휘도는 태블릿 단말기(9600)에 내장된 광학 센서에 의하여 측정되는 사용시의 외광의 양에 따라 최적화될 수 있다. 또한, 광학 센서에 더하여, 자이로스코프 또는 가속도 센서 등 기울기를 측정하기 위한 센서를 포함하는 다른 감지 장치가 태블릿 단말기에 내장되어도 좋다.
- [0351] 도 24의 (B)에서 태블릿 단말기(9600)는 반으로 접혀 있다. 태블릿 단말기(9600)는 하우징(9630), 태양 전지(9633), 및 DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 포함한다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 축전 유닛(9635)으로서 사용한다.
- [0352] 상술한 바와 같이, 태블릿 단말기(9600)는 사용하지 않을 때는 하우징(9630a)과 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 반으로 접을 수 있다. 이로써, 표시부(9631)를 보호할 수 있어, 태블릿 단말기(9600)의 내구성이 높아진다. 용량이 크고 사이클 성능이 우수한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함하는 축전 유닛(9635)에 의하여, 장기간에 걸쳐 오랫동안 사용할 수 있는 태블릿 단말기(9600)를 제공할 수 있다.
- [0353] 도 24의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿 단말기(9600)는 다양한 종류의 데이터(예를 들어, 정지 화상, 동영상, 및 텍스트 화상)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 데이터를 터치 입력에 의하여 조작 또는 편집하는 터치 입력 기능, 및 다양한 종류의 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수도 있다.
- [0354] 태블릿 단말기(9600)의 표면에 부착된 태양 전지(9633)는 터치 패널, 표시부, 및 영상 신호 처리부 등에 전력을 공급한다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공될 수 있고, 축전 유닛(9635)을 효율적으로 충전할 수 있다. 축전 유닛(9635)으로서 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화 등의 장점을 가져온다.

- [0355] 도 24의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구조 및 동작에 대하여 도 24의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 24의 (C)에는 태양 전지(9633), 충전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1 내지 SW3), 및 표시부(9631)를 도시하였고, 충전 유닛(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 및 스위치(SW1 내지 SW3)는 도 24의 (B)에서의 충방전 제어 회로(9634)에 대응한다.
- [0356] 먼저, 외광을 사용하여 태양 전지(9633)에 의하여 전력이 발생하는 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지에 의하여 발생된 전력의 전압은, 충전 유닛(9635)을 충전하기 위한 전압으로 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 상승 또는 강해진다. 태양 전지(9633)로부터의 전력에 의하여 표시부(9631)가 동작될 때는, 스위치(SW1)를 온으로 하고, 전력의 전압을 표시부(9631)를 동작하는 데 필요한 전압으로 컨버터(9637)에 의하여 상승 또는 강해시킨다. 표시부(9631)에서의 표시를 하지 않을 때는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 스위치(SW2)를 온으로 하여 충전 유닛(9635)을 충전할 수 있다.
- [0357] 또한, 태양 전지(9633)에 대하여 발전 유닛의 예로서 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이 예에 한정되지 않는다. 충전 유닛(9635)은 압전 소자 또는 열전 변환 소자(펠티에 소자) 등 다른 발전 유닛을 사용하여 충전되어도 좋다. 예를 들어, 무선으로(접촉 없이) 전력을 송수신하는 무접점 전력 전송 모듈에 의하여, 또는 다른 충전 유닛의 조합에 의하여 충전 유닛(9635)을 충전하여도 좋다.
- [0358] 도 25는 전자 기기의 다른 예를 도시한 것이다. 도 25에서, 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)를 포함하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 및 이차 전지(8004) 등을 포함한다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)는 하우징(8001) 내에 제공된다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 수신할 수 있다. 또는, 표시 장치(8000)는 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 동작시킬 수 있다.
- [0359] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 각 화소에 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 제공된 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(digital micromirror device), PDP(plasma display panel), 또는 FED(field emission display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.
- [0360] 또한, 표시 장치는, TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용 및 광고 표시용 등 모든 정보 표시 장치를 그 범주에 포함한다.
- [0361] 도 25에서, 설치형 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8103)를 포함한 전자 기기의 예이다. 구체적으로, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 및 이차 전지(8103) 등을 포함한다. 도 25에는 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104)에 이차 전지(8103)가 제공되는 경우를 도시하였지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101)에 제공되어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 조명 장치(8100)는 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용하여 조명 장치(8100)를 동작시킬 수 있다.
- [0362] 또한, 도 25에는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 벽(8105), 바닥(8106), 또는 창문(8107)에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수 있다. 또는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 탁상 조명 장치 등에 사용할 수 있다.
- [0363] 광원(8102)으로서는, 전력을 이용하여 광을 인공적으로 방출하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열등, 형광등 등의 방전등, 그리고 LED 및 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 예로서 든다.
- [0364] 도 25에서, 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 포함하는 에어컨은 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8203)를 포함하는 전자 기기의 예이다. 구체적으로는, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 및 이차 전지(8203) 등을 포함한다. 도 25는, 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 도시한 것이지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는, 이차 전지(8203)는 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 제공되어도 좋다. 에어컨은 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 에어컨은 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 특히 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용하여 에어컨을 동작시킬 수 있다.

- [0365] 또한, 도 25에는 실내기 및 실외기를 포함하는 스플릿형(split-type) 에어컨을 예로서 도시하였지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 실내기의 기능과 실외기의 기능이 하나의 하우징에 통합된 에어컨에 사용될 수 있다.
- [0366] 도 25에 있어서, 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8304)를 포함한 전자 기기의 예이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장고용 도어(8302), 냉동고용 도어(8303), 및 이차 전지(8304) 등을 포함한다. 도 25에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301)에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 있다. 또는, 전기 냉동 냉장고(8300)는 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 사용할 수 있다. 그러므로, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태의 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용하여 전기 냉동 냉장고(8300)를 동작시킬 수 있다.
- [0367] 또한, 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 기기 및 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 높은 전력을 필요로 한다. 상용 전원에 의해서는 충분히 공급하지 못하는 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 누전 차단기가 내려가는 것을 방지할 수 있다.
- [0368] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원으로부터 공급 가능한 총전력량에 대한 실제로 사용되는 전력량의 비율(이러한 비율을 전력의 사용률이라고 함)이 낮을 때, 이차 전지에 전력을 저장할 수 있기 때문에, 전자 기기가 사용되는 시간대에 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우에는, 기온이 낮고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장할 수 있다. 한편, 기온이 높고 냉장고용 도어(8302) 및 냉동고용 도어(8303)가 자주 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력의 사용률을 저감시킬 수 있다.
- [0369] 본 발명의 일 형태에 따르면, 이차 전지는 우수한 사이클 성능을 가지고 신뢰성이 향상될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따르면, 용량이 큰 이차 전지를 얻을 수 있기 때문에, 이차 전지의 특성이 향상된 결과, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 본 실시 형태에서 설명하는 전자 기기에 사용함으로써, 수명이 더 길고 더 가벼운 전자 기기를 얻을 수 있다. 본 실시 형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0370] (실시형태 5)
- [0371] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 각각 포함하는 차량의 예에 대하여 설명한다.
- [0372] 이차 전지를 차량에 사용하면, 하이브리드 전기 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 및 플러그인 하이브리드 전기 자동차(PHEV) 등 차세대 클린 에너지 차량을 생산할 수 있다.
- [0373] 도 26의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한 차량의 예를 각각 도시한 것이다. 도 26의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 전기 모터의 동력으로 달리는 전기 자동차이다. 또는, 자동차(8400)는 전기 모터 및 엔진 중 어느 한쪽을 적절히 사용하여 구동될 수 있는 하이브리드 전기 자동차이다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 항속 거리가 긴 차량을 제조할 수 있다. 자동차(8400)는 이차 전지를 포함한다. 이차 전지로서는, 도 11의 (C) 및 (D)에 도시된 이차 전지의 모듈을 자동차의 바닥 부분에 배열하여 사용할 수 있다. 또는, 도 16의 (A) 내지 (C)에 도시된 복수의 이차 전지 각각을 조합한 전지 팩을 자동차의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는 전기 모터(8406)를 구동할 뿐만 아니라, 전조등(8401) 또는 실내 전등(미도시) 등의 발광 장치에 전력을 공급하기 위해서도 사용된다.
- [0374] 이차 전지는 속도계 또는 태코미터 등, 자동차(8400)에 포함되는 표시 장치에 전력을 공급할 수도 있다. 또한, 이차 전지는 내비게이션 시스템 등, 자동차(8400)에 포함되는 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0375] 도 26의 (B)는 이차 전지를 포함하는 자동차(8500)를 도시한 것이다. 플러그인 시스템 또는 비접촉 급전 시스템 등에 의하여 외부의 충전 설비를 통하여 이차 전지에 전력이 공급될 때, 자동차(8500)가 충전될 수 있다. 도 26의 (B)에서는, 케이블(8022)을 통하여 지상 충전 기기(8021)를 사용하여 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024 및 8025)가 충전된다. 충전에는, 충전 방법 또는 커넥터의 규격 등으로서 CHAdeMO(등록 상표) 또는 Combined Charging System 등의 소정의 방법을 적절히 채용할 수 있다. 지상 충전 기기(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션 또는 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술을 이용하여, 외부로부터 전력이 공급됨으로써 자동차(8500)에 포함된 이차 전지(8024 및 8025)를 충전할 수 있다. 충전은 AC-DC 컨버터 등의 컨버터를 통하여 AC 전력을 DC 전력으로 변환함으로써 수행할 수 있다.



- [0376] 또한, 도시하지 않았지만, 상기 차량은, 지상 송전 장치로부터 전력을 비접촉 방식으로 공급받아 충전될 수 있도록 수전 장치를 포함하여도 좋다. 비접촉 급전 시스템의 경우, 도로 또는 외벽에 송전 장치를 설치함으로써 차량의 정지 중뿐만 아니라 주행 중에도 충전을 수행할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 시스템은 차량들 간에 전력의 송수신을 수행하는 데 이용되어도 좋다. 또한, 차량의 외장에 태양 전지를 제공하여, 차량의 정지 중 또는 주행 중에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 방식으로 전력을 공급하기 위해서는 전자기 유도 방식 또는 자기 공명 방식을 이용할 수 있다.
- [0377] 도 26의 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 포함한 오토바이의 예를 나타낸 것이다. 도 26의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드미러(8601), 및 방향 지시등(8603)을 포함한다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전력을 공급할 수 있다.
- [0378] 또한, 도 26의 (C)에 도시된 모터스쿠터(8600)에서는, 이차 전지(8602)를 시트 아래의 수납 부분(8604)에서 보관할 수 있다. 시트 아래의 수납 부분(8604)이 소형이어도 이차 전지(8602)를 보관할 수 있다. 이차 전지(8602)는 떼어낼 수 있기 때문에, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 실내로 옮기고, 모터스쿠터를 운전하기 전에 수납한다.
- [0379] 본 발명의 일 형태에 따르면, 사이클 성능이 향상된 이차 전지로 할 수 있고, 이차 전지의 용량을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 이차 전지 자체를 더 소형으로, 그리고 더 가볍게 할 수 있다. 소형이고 가벼운 이차 전지는 차량의 중량 감소에 기여하기 때문에, 항속 거리가 증가된다. 또한, 차량에 포함되는 이차 전지를 차량 이외의 제품에 전력을 공급하는 전력 공급원으로서 사용할 수 있다. 이러한 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원의 사용을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화탄소 배출의 삭감에 기여할 수 있다. 또한, 사이클 성능이 우수한 이차 전지는 장기간에 걸쳐 사용할 수 있기 때문에, 코발트 등의 희금속의 사용량을 줄일 수 있다.
- [0380] 본 실시형태는 다른 실시형태 중 임의의 것과 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0381] (실시예 1)
- [0382] 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100) 및 비교의 코발트산 리튬의 XRD 분석 결과에 대하여 설명한다.
- [0383] [양극 활물질의 형성]
- [0384] <<샘플 01>>
- [0385] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 샘플 01은, 출발 물질로서 마그네슘 및 플루오린을 사용하여 코발트산 리튬 입자를 형성한 후, 이 입자를 가열하는 식으로 형성하였다.
- [0386] 실시형태 1의 단계 S11에서 설명한 바와 같이, 샘플 01의 출발 물질로서, 리튬원으로서 탄산 리튬을 준비하고, 코발트원으로서 산화 코발트를 준비하고, 마그네슘원으로서 산화 마그네슘을 준비하고, 플루오린원으로서 플루오린화 리튬을 준비하였다. 이들 원소는 원자수비  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$ 가 되도록 칭량하였다.
- [0387] 다음으로 단계 S12로서, 출발 물질을 지르코니아 볼을 포함하는 볼밀을 사용하여 250rpm으로 2시간 동안 혼합하였다.
- [0388] 그 후 단계 S13으로서, 혼합한 재료를 산화 알루미늄 도가니(이하, 알루미늄 도가니라고 함)에 넣고 가열하였다. 가열은, 머플로(muffle furnace)를 사용하여, 건조 공기 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 950℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 10시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다.
- [0389] 단계 S14를 생략하였기 때문에 타이타늄 및 알루미늄을 사용한 피복은 수행하지 않았다.
- [0390] 다음으로 단계 S15로서, 단계 S13에서 합성한 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 알루미늄 도가니에 넣고 가열하였다. 가열은, 머플로를 사용하여, 산소 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 900℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다.
- [0391] 그 후, 파쇄 처리(crushing treatment)를 수행하였다. 파쇄 처리에서는, 입자를 체눈의 크기가 53 μm의 체로 치었다.

- [0392] 마지막으로, 입자를 회수하여 샘플 01의 양극 활물질을 얻었다. 또한, 상술한 조건하에서 형성된 양극 활물질에서는, 표면부의 마그네슘 및 플루오린의 농도가 내부의 마그네슘 및 플루오린의 농도보다 높아졌다.
- [0393] <<샘플 02>>
- [0394] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 샘플 02는, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 가열하여 형성하였다.
- [0395] 샘플 02의 출발 물질로서 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용하였다. 그러므로 샘플 02의 제작 공정에서는 실시형태 1에서 설명한 단계 S12 및 단계 S13을 생략하였다. 또한, 이 코발트산 리튬 입자는 입자 크기(D50)가 20 $\mu$ m 정도이고, XPS에 의하여 분석할 수 있는 영역에 플루오린, 마그네슘, 칼슘, 소듐, 실리콘, 황, 및 인을 포함한다. 단계 S14를 생략하였기 때문에 타이타늄 및 알루미늄을 사용한 피복은 수행하지 않았다.
- [0396] 다음으로 단계 S15로서, 코발트산 리튬 입자를 알루미늄 도가니에 넣고 가열하였다. 가열은, 머플로를 사용하여, 건조 공기 분위기의 유량을 5L/min으로 하고, 유지 온도를 800℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 그 후, 샘플 01과 비슷한 식으로 입자를 체로 쳐 회수하였다. 또한, 상술한 조건하에서 형성된 양극 활물질에서도, 표면부의 마그네슘 및 플루오린의 농도가 내부의 마그네슘 및 플루오린의 농도보다 높아졌다.
- [0397] <<샘플 03>>
- [0398] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 샘플 03으로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 줄겔법에 의하여 타이타늄으로 피복하여 형성하였다.
- [0399] 샘플 03도 출발 물질로서 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용하였다. 그러므로 단계 S12 및 단계 S13을 생략하였다.
- [0400] 다음으로 단계 S14로서, 상기 코발트산 리튬 입자를 타이타늄을 포함하는 재료로 피복하였다. 구체적으로는 아이소프로판올에 TTIP를 용해시켜 TTIP의 아이소프로판올 용액을 얻은 후, 이 용액에 코발트산 리튬 입자를 혼합하였다. 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬과 혼합된 TTIP의 양을 0.004ml/g으로 하였다.
- [0401] 상기 혼합 용액을 자석 교반기 위에서, 25℃, 습도 90%RH에서, 72시간 동안 뚜껑 없이 교반하였다. 이 처리를 거쳐, 분위기 중의 물과 TTIP에 의하여 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키고, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자의 표면에, 타이타늄을 포함하는 층을 형성하였다.
- [0402] 상기 처리 후, 상기 혼합 용액에 대하여 원심 분리를 실시하여 침전물을 회수하였다. 원심 분리는 3000rpm으로 1분간 수행하고, 침전물은 아이소프로판올로 세정하였다.
- [0403] 회수한 침전물을 70℃에서 3시간 동안 순환 건조로(circulation drying furnace)에서 건조하였다.
- [0404] 다음으로 단계 S15로서, 타이타늄을 포함하는 재료로 피복한 코발트산 리튬 입자를 알루미늄 도가니에 넣고 가열하였다. 가열은, 머플로를 사용하여, 산소 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 800℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 그 후, 샘플 01과 비슷한 식으로 입자를 체로 쳐 회수하였다. 상술한 조건하에서 형성된 양극 활물질에서는, 표면부의 타이타늄, 마그네슘, 및 플루오린의 농도가 내부의 타이타늄, 마그네슘, 및 플루오린의 농도보다 높아졌다. 타이타늄 농도의 피크는 마그네슘 농도의 피크보다 깊은 영역에 관찰되었다.
- [0405] <<샘플 04>>
- [0406] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 샘플 04로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 줄겔법에 의하여 알루미늄으로 피복하여 형성하였다.
- [0407] 샘플 04도 출발 물질로서 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용하였다. 그러므로 단계 S12 및 단계 S13을 생략하였다.
- [0408] 다음으로 단계 S14로서, 상기 코발트산 리튬 입자를 알루미늄을 포함하는 재료로 피복하였다. 구체적으로는 아이소프로판올에 알루미늄 아이소프로폭사이드를 용해시켜 알루미늄 아이소프로폭사이드의 아이소프로판올 용액을

얻은 후, 이 용액에 코발트산 리튬 입자를 혼합하였다. 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬과 혼합된 알루미늄 아이소프로폭사이드의 양을 0.0279g/g으로 하였다.

[0409] 상기 혼합 용액을 자석 교반기 위에서, 25℃, 습도 90%RH에서, 8시간 동안 뚜껑 없이 교반하였다. 이 처리를 거쳐, 분위기 중의 물과 알루미늄 아이소프로폭사이드에 의하여 가수 분해 및 중축합 반응을 일으키고, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자의 표면에, 알루미늄을 포함하는 층을 형성하였다.

[0410] 상기 처리 후, 혼합 용액을 여과하여 잔류물을 회수하였다. 여과의 필터로서 키리야마(Kiriyama) 여과지(No. 4)를 사용하고, 세정에는 아이소프로판올을 사용하였다.

[0411] 회수한 잔류물을 70℃에서 1시간 동안 진공 벨자(vacuum bell jar)에서 건조하였다.

[0412] 다음으로 단계 S15로서, 알루미늄을 포함하는 재료로 피복한 코발트산 리튬 입자를 알루미늄 도가니에 넣고 가열하였다. 가열은, 머플로를 사용하여, 산소 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 800℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 그 후, 샘플 01과 비슷한 식으로 입자를 체로 쳐 회수하였다. 상술한 조건하에서 형성된 양극 활물질에서는, 표면부의 알루미늄, 마그네슘, 및 플루오린의 농도가 내부의 알루미늄, 마그네슘, 및 플루오린의 농도보다 높아졌다. 알루미늄 농도의 피크는 마그네슘 농도의 피크보다 깊은 영역에 관찰되었다.

[0413] <<샘플 05>>

[0414] 비교의 샘플 05로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자(C-20F, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 졸겔 처리나 가열을 실시하지 않고 사용하였다.

[0415] <<샘플 06>>

[0416] 비교의 샘플 06으로서, 마그네슘 및 플루오린을 포함하지 않는 코발트산 리튬 입자를 졸겔법에 의하여 알루미늄으로 피복하였다.

[0417] 샘플 06의 출발 물질로서 코발트산 리튬 입자(C-5H, NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조)를 사용하였다. 그러므로 단계 S12 및 단계 S13을 생략하였다. 또한, 이 코발트산 리튬 입자는 입자 크기(D50)가 5μm 정도이다. 이 코발트산 리튬 입자에서는 XPS 등에 의하여 마그네슘이 검출되지 않는다.

[0418] 다음으로 단계 S14로서, 상기 코발트산 리튬 입자를 알루미늄을 포함하는 재료로 피복하였다. 구체적으로는 아이소프로판올에 알루미늄 아이소프로폭사이드를 용해시켜 알루미늄 아이소프로폭사이드의 아이소프로판올 용액을 얻은 후, 이 용액에 코발트산 리튬 입자를 혼합하였다. 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬과 혼합된 알루미늄 아이소프로폭사이드의 양을 0.0917g/g으로 하였다.

[0419] 그리고 상기 혼합 용액을, 샘플 04와 비슷한 식으로 교반하고 잔류물을 회수하고 회수된 잔류물을 건조하였다.

[0420] 다음으로 단계 S15로서, 알루미늄을 포함하는 재료로 피복한 상기 코발트산 리튬 입자를 가열하고, 냉각시키고, 회수하였다. 샘플 06은 가열 온도를 500℃로 한 것을 빼고 샘플 04와 비슷한 식으로 형성하였다.

[0421] 샘플 01 내지 샘플 06의 형성 조건을 표 1에 나타내었다.

표 1

	출발 물질	제 1 가열	피복 재료	제 2 가열
샘플 01	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, LiF	950℃, 10시간	없음	900℃, 2시간, O <sub>2</sub>
샘플 02	Mg 및 F을 포함하는 LiCoO <sub>2</sub>	수행되지 않음	없음	800℃, 2시간, 건조 공기
샘플 03	Mg 및 F을 포함하는 LiCoO <sub>2</sub>	수행되지 않음	Ti	800℃, 2시간, O <sub>2</sub>
샘플 04	Mg 및 F을 포함하는 LiCoO <sub>2</sub>	수행되지 않음	Al	800℃, 2시간, O <sub>2</sub>
샘플 05 (비교예)	Mg 및 F을 포함하는 LiCoO <sub>2</sub>	수행되지 않음	없음	수행되지 않음
샘플 06 (비교예)	LiCoO <sub>2</sub>	수행되지 않음	Al	500℃, 2시간, O <sub>2</sub>

[0422]

- [0423] [이차 전지의 제작]
- [0424] 상술한 식으로 형성된 샘플 01 내지 샘플 06의 양극 활물질을 사용하여 CR2032 코인형 이차 전지(직경 20mm, 높이 3.2mm)를 제작하였다.
- [0425] 상술한 식으로 형성된 양극 활물질(LCO), 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 중량비 95:3:2로 혼합한 슬러리를 집전체에 코팅함으로써 형성한 양극을 사용하였다.
- [0426] 대향 전극으로서는 리튬 금속을 사용하였다.
- [0427] 전해액에 포함되는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 사용하고, 전해액으로서는 체적비 3:7의 에틸렌카보네이트(EC):다이에틸카보네이트(DEC)와, 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt%로 혼합한 용액을 사용하였다.
- [0428] 세퍼레이터로서는 두께 25  $\mu$ m의 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0429] 양극 캔 및 음극 캔은 스테인리스강(SUS)으로 형성하였다.
- [0430] [첫 번째 충전 후 얻어진 XRD 결과]
- [0431] 샘플 01 내지 샘플 06의 양극 활물질을 사용하여 제작된 이차 전지에 대하여, 소정의 전압으로 CCCV 충전을 수행하였다. 구체적으로는 전압이 소정의 전압에 달할 때까지 0.5C로 정전류 충전을 수행한 후, 전류값이 0.01C에 달할 때까지 정전압 충전을 수행하였다. 충전된 이차 전지를 아르곤 분위기를 포함하는 글로브 박스 내에서 해체하여 양극을 꺼내고, 그 양극을 다이메틸카보네이트(DMC)로 세정하여 전해액을 제거하였다. 그 후, CuK $\alpha$ 1 선을 사용한 분말 XRD에 의하여 해석을 수행하였다. 또한, 이 해석은 Bruker AXS 제조의 전자동 다목적 X선 회절기 D8 ADVANCE에 의하여 수행되었다. XRD 장치는 분말 샘플용으로 설정하였고, 샘플의 높이는 장치가 요구하는 측정면에 맞췄다. 샘플은 만곡 없이 평탄히 세팅하였다.
- [0432] 도 27은 4.6V로 충전된, 샘플 01의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 27에는 비교를 위하여, 도 3에 나타내어진 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3 결정 구조의 패턴도 나타내었다. 4.6V로 충전된 샘플 01에서는 의사 스피넬 결정 구조와 H1-3 결정 구조가 섞여 있었다. 릿펠트 해석에 의하여, 의사 스피넬 결정 구조가 샘플 01의 66wt%를 차지하는 것으로 시사되었다.
- [0433] 도 28은 4.1V, 4.2V, 4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V, 4.7V, 및 4.8V로 충전된, 샘플 02의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 4.6V로 충전된 샘플 02가 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 것이 밝혀졌다. 4.7V 이상으로 충전된 샘플 02는 의사 스피넬 결정 구조와 다른 결정 구조를 가지고, 피크의 폭이 넓어졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다.
- [0434] 도 29는 4.1V, 4.2V, 4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V, 4.7V, 및 4.8V로 충전된, 샘플 03의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 4.6V로 충전된 샘플 03도 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 것이 밝혀졌다. 4.6V로 충전된 샘플 03은 4.6V로 충전된 샘플 02보다 명확한 패턴을 가졌기 때문에, 샘플 03은 의사 스피넬 결정 구조 이외의 결정 구조의 비율이 샘플 02보다 적은 것으로 추측되었다. 4.7V 이상으로 충전된 샘플 03은 의사 스피넬 결정 구조와 다른 결정 구조를 가지고, 피크의 폭이 넓어졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다.
- [0435] 도 30은 4.6V, 4.7V, 및 4.8V로 충전된, 샘플 04의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 4.6V 및 4.7V로 충전된 샘플 04가 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 것이 밝혀졌다. 4.8V로 충전된 샘플 04는 의사 스피넬 결정 구조와 다른 결정 구조를 가지고, 피크의 폭이 넓어졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다.
- [0436] 도 31은 4.1V, 4.2V, 4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V, 4.7V, 및 4.8V로 충전된, 비교의 샘플 05의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 4.6V 이상 4.7V 이하로 충전된 비교의 샘플 05가, 의사 스피넬 결정 구조가 아닌 H1-3 결정 구조를 가지는 것이 밝혀졌다(2 $\theta$ 가 43.5° 부터 46° 까지일 때의 피크가 특히 특이함). H1-3 결정 구조로의 결정 구조의 변화가 4.5V와 4.6V 간에서 일어나는 것도 밝혀졌다. 4.8V로 충전된 샘플 05는 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3 결정 구조와 다른 결정 구조를 가지고, 피크의 폭이 넓어졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다.

- [0437] 도 32는 4.6V로 충전된, 비교의 샘플 06의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 4.6V로 충전된 샘플 06이 H1-3 결정 구조를 가지는 것이 밝혀졌다.
- [0438] [충전을 여러 번 수행한 후 얻어진 XRD 결과]
- [0439] 다음으로 각각 4.6V로 여러 번 충전된, 샘플 02, 샘플 03, 및 비교의 샘플 05를 XRD로 해석하였다. 구체적으로는 4.6V로 CCCV 충전한 샘플을, 1 번 충전된 샘플이라고 한다. 4.6V로 CCCV 충전하고, 방전 전압이 2.5V에 달할 때까지 정전류(CC) 방전하고, 다시 4.6V로 CCCV 충전한 샘플을 2 번 충전된 샘플이라고 한다. 일부 샘플은 9 번 충전하였다.
- [0440] 도 33은 4.6V로 1 번 및 2 번 충전한, 샘플 02의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 첫 번째 충전 후, 샘플 02는 의사 스피넬 결정 구조에 더하여 H1-3 결정 구조 및 다른 결정 구조를 가졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다. 그러나 두 번째 충전 후, 의사 스피넬 결정 구조 이외의 구조의 비율이 감소되고, 두 번째 충전 후 얻어진 결정성은 첫 번째 충전 후 얻어진 결정성보다 높아졌다.
- [0441] 도 34는 4.6V로 1 번, 2 번, 및 9 번 충전된, 샘플 03의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 첫 번째 충전 후, 샘플 03도 의사 스피넬 결정 구조에 더하여 H1-3 결정 구조 및 다른 결정 구조를 가졌기 때문에, 결정성이 저하된 것으로 추측되었다. 그러나 두 번째 이후의 충전 후에는, 의사 스피넬 결정 구조 이외의 구조의 비율이 감소되고 의사 스피넬 결정 구조는 높은 결정성을 유지하였다.
- [0442] 도 35는 4.6V로 1 번 및 2 번 충전된, 샘플 05의 양극 활물질을 사용하여 제작한 이차 전지의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 샘플 05는 첫 번째 충전 및 두 번째 충전 후 H1-3 결정 구조를 가졌다. 이 특징은  $2\theta$ 가  $43.5^\circ$  부터  $46^\circ$  까지일 때의 피크에서 뚜렷하다.
- [0443] [방전을 여러 번 수행한 후 얻어진 XRD 결과]
- [0444] 다음으로 각각 10 번 방전된, 샘플 02, 샘플 03, 및 비교의 샘플 05를 XRD로 해석하였다. 구체적으로는 CCCV 충전(4.6V)한 후에 CC 방전(2.5V)하는 충방전을 10 번 반복한 후, 방전된 이차 전지를 각각 해체하여 양극을 꺼내고, 그 양극을 XRD로 해석하였다.
- [0445] 도 36은 각각 10 번 방전된, 샘플 02, 샘플 03, 및 비교의 샘플 05의 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 36에는 비교를 위하여, 도 3에 나타내어진  $\text{LiCoO}_2(\text{O}3)$ , 의사 스피넬 결정 구조, 및 H1-3 결정 구조의 패턴도 나타내었다. 샘플 02, 샘플 03, 및 비교의 샘플 05는 각각  $\text{LiCoO}_2(\text{O}3)$  구조를 가졌다. 샘플 05에서는,  $\text{LiCoO}_2(\text{O}3)$ 의 (003)면 또는 (006)면 등, c축에 대하여 수직인 면에서 유래하는 회절 피크의 폭이 넓어져 결정성이 저하되었다. 한편으로 샘플 02 및 샘플 03의 각각에서는  $\text{CoO}_2$ 층들의 위치의 차이가 생기지 않았으므로, 높은 결정성을 유지하였기 때문에, 샘플 02 및 샘플 03은 10 번 충방전한 후의 열화가 적은 것으로 추측되었다.
- [0446] [체적 변화]
- [0447] 다음으로 각 충전 심도의 XRD 패턴에서, 샘플 03의 격자 상수 및 결정 구조를 추정하였다. 그리고 각 결정 구조의 단위 격자당 체적을 구하고, 충전 전에 얻어진 체적과 비교하였다. 다른 결정 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여 H1-3 결정 구조의 c축은 단위 격자의 반으로 하였다.
- [0448] 각 충전 심도의 XRD 패턴에서 추정되는 샘플 03의 격자 상수 및 결정 구조를 표 2에 나타내었다.



표 2

충전 전압 (V)	충전 용량 (mAh/g)	비율 (wt%)	a축 (Å)	c축 (Å)	단위 격자 체적 (Å <sup>3</sup> )	체적 변화율 (%)	결정 구조
0	0	100.0	2.82	14.05	96.50	0.00	R-3m
4.1	124.2	41.1	2.81	14.09	96.21	-0.30	R-3m(1)
		58.9	2.82	14.40	99.29	2.89	R-3m(2)
4.2	137.3	52.2	2.81	14.26	97.47	1.00	R-3m(1)
		47.8	2.81	14.37	98.14	1.70	R-3m(2)
4.3	153.8	69.8	2.81	14.44	98.66	2.24	R-3m(1)
		30.1	2.81	14.45	99.06	2.65	R-3m(2)
4.4	168.4	94.0	2.81	14.41	98.51	2.08	R-3m(1)
		6.0	2.82	14.41	98.90	2.48	R-3m(2)
4.5	186.9	30.9	2.81	14.42	98.54	2.11	R-3m(1)
		69.1	2.81	14.28	97.69	1.23	R-3m(2)
4.6	216.4	77.2	2.82	13.75	94.39	-2.19	의사 스피넬
		22.8	2.81	13.57	93.05	-3.58	H1-3
4.7	254.7	52.0	2.82	13.48	92.98	-3.66	H1-3
		48.0	2.80	12.65	86.06	-10.82	O1

[0449]

[0450] 4.1V 이상 4.5V 이하로 충전되었을 때는, 샘플 03이 공간군 R-3m에 속하는 2상의 결정 구조를 가지는 것으로 추정되었다. 이는 각 양극 활물질의 입자 내 또는 입자 간에서 충전 심도가 다르기 때문이라고 생각되었다. 표 2에서는 이 2상의 결정 구조를 R-3m(1) 및 R-3m(2)라고 표기하였다.

[0451] 샘플 03은, 4.6V로 충전되었을 때는 의사 스피넬 결정 구조 및 H1-3 결정 구조를 가지는 것으로 추정되었다. 릿펠트 해석에 의하여, 의사 스피넬 결정 구조가 샘플 03의 77wt% 이상을 차지하는 것으로 시사되었다.

[0452] 샘플 03은, 4.7V로 충전되었을 때는 H1-3 결정 구조 및 O1 결정 구조를 가지는 것으로 추정되었다.

[0453] O3 결정 구조부터 의사 스피넬 결정 구조로의 체적 변화율은 2.5% 이하, 더 자세하게는 2.2% 이하이었고, 한편 O3 결정 구조부터 H1-3 결정 구조로의 체적 변화율은 3.5% 이상이었다.

[0454] 도 37은 표 2의 체적 변화율을 나타낸 그래프이다. 그래프 상부의 횡축은 O3: 충전 심도 0을 나타낸다. 도 37에서는 R-3m(1) 및 R-3m(2), 의사 스피넬 결정 구조, H1-3 결정 구조, 그리고 O1 결정 구조일 것이라고 추정되는 결정 구조를 서로 다른 마커로 나타내었다.

[0455] 표 2 및 도 37에 나타내어진 바와 같이, 단위 격자당 체적의 변화는 의사 스피넬 결정 구조가 H1-3 결정 구조보다 작다. 4.6V로 충전된 샘플 03에서 의사 스피넬 결정 구조의 비율은 77wt% 이상이기 때문에, 결정 구조 및 체적의 변화가 저감되었다.

[0456] [사이클 성능]

[0457] 다음으로 샘플 01, 샘플 03, 및 샘플 05를 사용하여 제작된 이차 전지 각각의 사이클 성능을 측정하였다.

[0458] 또한, 사이클 성능 측정을 각각 실시한 샘플 01 및 샘플 03의 로트는 XRD로 해석한 샘플의 로트와 다르므로, 샘플의 형성 조건이 약간 서로 다르다. 그러므로 그래프 중에 별표를 나타내었지만, 양극 활물질의 특징은 서로 크게 다르지 않다. 구체적으로는 샘플 01에 대하여 제 1 가열 처리를 1000℃에서 수행하였다. 샘플 03은, 졸 겔 처리에 사용되는 TTIP의 양을 0.01ml/g으로 하고, 제 2 가열 처리를 건조 공기 분위기에서 수행하는 조건하에서 형성되었다.

[0459] 코인 셀은, 양극 활물질(LCO), 아세틸렌 블랙(AB), 및 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 중량비 95:2.5:2.5로 혼합한 것을 빼고 상술한 식으로 형성하였다.

- [0460] 사이클 시험은 25℃에서 수행하였다. CCCV 충전을 0.5C, 4.6V, 중지 전류 0.01C로 수행하였다. CC 방전을 0.5C, 2.5V로 수행하였다. 여기서 1C는 양극 활물질의 단위 질량당 전류값인 137mA/g로 하였다.
- [0461] 도 38의 (A)는 샘플 01, 샘플 03, 및 샘플 05의 방전 용량을 나타낸 것이다. 도 38의 (B)는 샘플 01, 샘플 03, 및 샘플 05의 방전 용량 유지율(維持率)을 나타낸 것이다. 비교의 샘플 05의 방전 용량 유지율은 40사이클 시점에서 40.9%까지 저하되었다. 한편, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 초기 용량은 비교예와 같은 정도로 높았고, 샘플 03의 방전 용량 유지율이 100사이클 시점에서 78.4%이고 샘플 01의 방전 용량 유지율이 70사이클 시점에서 67.5%인 바와 같이, 샘플 01 및 샘플 03은 각각 우수한 사이클 성능을 가졌다.
- [0462] 상술한 결과에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 4.6V의 고전압으로 충방전하여도 우수한 사이클 성능을 가지는 것이 밝혀졌다.
- [0463] 상술한 바와 같이, 각각 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이며 4.6V로 충전된 샘플 01 내지 샘플 04에서는 의사 스피넬 결정 구조의 비율이 60% 이상인 것을 알았다. 의사 스피넬 결정 구조는 H1-3 결정 구조에 비하여 충전 상태와 방전 상태 간에서 결정 구조 및 체적의 차이가 작으므로, 의사 스피넬 결정 구조는 충방전을 반복하여도 열화되기 어려웠다. 그러므로 고전압으로 충전하였을 때 의사 스피넬 결정 구조를 가지는 양극 활물질은 고전압으로 충방전하여도 우수한 사이클 성능을 가졌다.
- [0464] 한편으로, 4.6V로 충전된 비교의 샘플 05 및 비교의 샘플 06은 의사 스피넬 결정 구조의 비율이 아예 없거나 극히 적고, 주로 H1-3 결정 구조를 가지는 것을 알았다. H1-3 결정 구조와 03 결정 구조 간에서는 결정 구조 및 체적의 차이가 크기 때문에, H1-3 결정 구조는 열화되기 쉽다. 그러므로 샘플 05 및 샘플 06은 고전압 충전에 견딜 수 없는 재료이며, 실제로 샘플 05 및 샘플 06의 방전 용량은 크게 저하되었다.
- [0465] 비교의 샘플 05는 샘플 01과 마찬가지로 마그네슘 및 플루오린을 포함하지만, 4.6V로 충전되었을 때 주로 H1-3 결정 구조를 가지므로, 샘플 05의 사이클 성능은 낮았다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 충방전에 기인하는 결정 구조의 변화가 작다는 특징을 가졌다. 이 특징은 양극 활물질에 포함되는 원소만으로는 판단할 수 없었다.
- [0466] (실시예 2)
- [0467] 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100) 및 비교의 코발트산 리튬의 ESR 분석 결과에 대하여 설명한다.
- [0468] [양극 활물질의 형성]
- [0469] <<샘플 11A 및 샘플 11B>>
- [0470] 출발 물질로서 마그네슘 및 플루오린을 사용하고 제 1 가열 처리를 수행한 양극 활물질을 샘플 11A로서 사용하고, 샘플 11A에 대하여 제 2 가열 처리를 수행한 양극 활물질을 샘플 11B로서 사용하였다.
- [0471] 단계 S11 및 단계 S12로서, 탄산 리튬, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 및 플루오린화 리튬을 원자수비  $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{1.98}\text{F}_{0.02}$ 가 되도록 칭량한 후, 혼합하였다. 그리고 단계 S13의 제 1 가열 처리는, 산화 알루미늄 도가니를 사용하고, 건조 공기 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 1000℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 10시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 제 1 가열 처리에 의하여 합성된 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 샘플 11A로서 사용하였다.
- [0472] 그 후 샘플 11A로서 사용된, 마그네슘 및 플루오린을 포함하는 코발트산 리튬 입자를 알루미늄 도가니에 넣고 단계 S15의 제 2 가열 처리를 실시하였다. 제 2 가열 처리는, 건조 공기 분위기의 유량을 10L/min으로 하고, 유지 온도를 800℃(승온 속도를 200℃/h으로 함)로 하고, 유지 시간을 2시간으로 하는 조건하에서 수행하였다. 유지 온도에서 실온이 될 때까지의 강온 시간은 10시간 내지 15시간으로 하였다. 상술한 식으로 형성된 입자를 샘플 11B로서 사용하였다.
- [0473] <<샘플 12B>>
- [0474] 비교의 샘플 12B로서, 마그네슘 및 플루오린을 첨가하지 않고 제 1 가열 처리 및 제 2 가열 처리에 의하여 형성된 양극 활물질을 사용하였다.
- [0475] 샘플 12B는 탄산 리튬 및 산화 코발트를 원자수비  $\text{Li}_1\text{Co}_1\text{O}_2$ 가 되도록 칭량한 것을 빼고 샘플 11B와 비슷한 식으



로 형성하였다.

- [0476] [ESR]
- [0477] 도 39 및 도 40의 (A) 내지 (C)는 샘플 11A, 샘플 11B, 및 샘플 12B의 ESR 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 39는 실온에서의 측정에 의하여 얻어진 시그널을 나타낸 것이다. 도 40의 (A) 내지 (C)는 저온(10K)에서의 측정 결과를 나타낸 그래프이며, 이는 320mT 부근의 날카로운 시그널을 비교하기 위하여 확대한 것이다.
- [0478] 도 39에 나타내어진 바와 같이, 샘플 12B 및 샘플 11A에서는 대략 120mT부터 150mT까지의 폭이 넓은 시그널이 관찰되었지만, 샘플 11B에서는 이 시그널은 검출 하한 이하이었다. 이 시그널은 산소 4배위의 자리의 Co(도 5의 (A)에서의 A 자리)에 대응한다.
- [0479] 그러므로 마그네슘 및 플루오린을 포함하지 않는 샘플 12B, 및 마그네슘 및 플루오린을 포함하며 제 2 가열 처리가 수행되지 않은 샘플 11A는 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 가지지만, 마그네슘 및 플루오린을 포함하며 제 2 가열 처리가 수행된 샘플 11B에서는 스피넬 결정 구조를 가지는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 검출 하한 이하이었다.
- [0480] 도 40의 (A) 내지 (C)에 나타내어진 바와 같이, 모든 샘플에서 320mT 부근에 날카로운 피크가 관찰되었다. 이 날카로운 피크를 포함한 시그널은 산소 6배위의 자리의 Co(도 5의 (A)에서의 B 자리)에 대응한다.
- [0481] 도 40의 (B)의 샘플 11A 및 도 40의 (C)의 샘플 11B 각각에서 312mT 부근에 숄더 피크가 관찰되었지만, 도 40의 (A)의 샘플 12B에서는 관찰되지 않았다. 이 피크는 Co 가까이에서 Mg이 존재하는 것을 나타내는 것이다. 상술한 바와 같이, ESR를 사용하여 양극 활물질이 Mg을 포함하는 것을 판단할 수 있다.
- [0482] (실시예 3)
- [0483] 본 실시예에서는 고용체의 형성 시, 고전압 충전으로 의사 스피넬 결정 구조를 얻기 쉽게 하는 원소의 종류를 계산에 의하여 밝힌다.
- [0484] 도 2를 참조하여 설명한 바와 같이 H1-3 결정 구조는, P-3m1(01) 등의  $\text{CoO}_2$  구조와 R-3m(03) 등의  $\text{LiCoO}_2$  구조가 교호로 적층된 구조를 가진다.
- [0485] 따라서 P-3m1에 속하는 구조의 비율이 증가되어 절반 정도가 되면, H1-3 결정 구조가 얻어지기 쉬워지는 것으로 생각된다. 한편으로, R-3m에 속하는 구조의 비율이 50% 이상이면, R-3m의 의사 스피넬 결정 구조가 얻어지기 쉬워지는 것으로 생각된다. 그래서 P-3m1 및 R-3m의 결정 구조 모델을 사용하여 고전압 충전된 양극 활물질을 재현하여, Mg, Al, 또는 Ti을 포함하는 경우의 안정화 에너지를 계산하였다.
- [0486] 고전압 충전 상태의 결정 구조 모델로서, Li이 모두 이탈된 도 2의 R-3m(03), 및 P-3m1(01)을 사용하였다. 그리고 Mg, Al, 또는 Ti이  $\text{CoO}_2$ 층들 간의 가장 안정적인 위치에 삽입되는 경우, 및 Mg, Al, 또는 Ti이 Co 자리에 치환되는 경우를 계산하였다.
- [0487] Mg, Al, 또는 Ti을  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 포함하는 P-3m1의 결정 구조 모델을 도 41의 (A1)에서 나타내었고, Mg, Al, 또는 Ti을  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 포함하는 R-3m의 결정 구조 모델을 도 41의 (A2)에서 나타내었다. Mg, Al, 또는 Ti을 Co 자리에 포함하는 P-3m1의 결정 구조 모델을 도 41의 (B1)에 나타내었고, Mg, Al, 또는 Ti을 Co 자리에 포함하는 R-3m의 결정 구조 모델을 도 41의 (B2)에 나타내었다. 표 3에는 계산 조건을 나타내었다.

표 3

소프트웨어	Vienna Ab initio simulation package	
범함수	Local Density Approximation	
의사 퍼텐셜	Projector augmented wave method	
컷오프 에너지 (eV)	520	
결정 구조 (공간군)	R-3m 또는 P-3m1	
원자수	CoO <sub>2</sub> 층들 간에 삽입	삽입 원자(Li, Mg, Ti, 또는 Al): 1원자, Co: 12원자, O: 24원자
	Co에 치환	치환 원자(Mg, Ti, 또는 Al): 1원자, Co: 12원자, O: 24원자
k-points	3×3×1	
계산 대상	원자 위치를 최적화	

[0488]

[0489] CoO<sub>2</sub>층들 간에 Mg을 삽입하는 경우, 공간군 P-3m1의 구조와 공간군 R-3m의 구조 간의 에너지 차이 ΔE(eV)를 이하의 식을 사용하여 계산하였다. 삽입 및 치환되는 원소의 에너지로서 원자 단체(單體)의 에너지를 사용하였다.

[0490] [식 2]

[0491] 
$$\Delta E = \{E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{12}O_{24})\} - \{E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{12}O_{24})\}$$

[0492]  $E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{12}O_{24})$  : 공간군 R-3m의 결정 구조에 있어서 Mg 원자 하나를 CoO<sub>2</sub>층들 간에 삽입한 모델(도 41의 (A2)의 구조 b)의 에너지.

[0493]  $E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{12}O_{24})$  : 공간군 P-3m1의 결정 구조에 있어서 Mg 원자 하나를 CoO<sub>2</sub>층들 간에 삽입한 모델(도 41의 (A1)의 구조 a)의 에너지.

[0494] 마찬가지로 Co 자리에 Mg을 치환하는 경우, 에너지 차이는 이하의 식을 사용하여 계산하였다.

[0495] [식 3]

[0496] 
$$\Delta E = \{E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{11}O_{24})\} - \{E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{11}O_{24})\}$$

[0497]  $E_{total, R-3m}(Mg_1Co_{11}O_{24})$  : 공간군 R-3m의 결정 구조에 있어서 Mg 원자 하나를 Co와 치환한 모델(도 41의 (B2)의 구조 b)의 에너지.

[0498]  $E_{total, P-3m1}(Mg_1Co_{11}O_{24})$  : 공간군 P-3m1의 결정 구조에 있어서 Mg 원자 하나를 Co와 치환한 모델(도 41의 (B1)의 구조 a)의 에너지.

[0499] 도 42의 (A) 및 (B)는 계산 결과를 나타낸 것이다. 다른 원소에 대한 계산도 상술한 식으로 실시하였다. 도 42의 (A) 및 (B)에는, 비교를 위하여 원소를 삽입 또는 치환하지 않은 경우 및 CoO<sub>2</sub>층들 간에 Li을 삽입한 경우의 계산 결과도 나타내었다.

[0500] 도 42의 (A)는 CoO<sub>2</sub>층들 간에 Al, Ti, Mg, 또는 Li을 삽입한 경우의 안정화 에너지 ΔE를 나타낸 그래프이다. 각 원소의 에너지 ΔE는 마이너스이며, 이는 공간군 R-3m의 구조가 P-3m1의 구조보다 안정적인 것을 뜻한다. 또한, 각 원소의 에너지 ΔE는 Li보다 낮았다. 즉 이들 원소 중 어느 것을 CoO<sub>2</sub>층들 간에 포함하는 양극 활물질은 고전압으로 충전되어도, 단순한 LiCoO<sub>2</sub>에 비하여 R-3m 구조를 가지기 쉽다. Al, Ti, 및 Mg 중에서는 Mg이

가장 효과적이었다.

- [0501] 도 42의 (B)는 Co 자리에 Al, Ti, 또는 Mg이 치환된 경우의 안정화 에너지  $\Delta E$ 를 나타낸 그래프이다. 각 원소의 에너지  $\Delta E$ 는 플러스이며, 이는 P-3m1 구조가 공간군 R-3m보다 안정적인 것을 뜻한다. Al 및 Ti을 Co 자리에 치환한 경우에 측정된 Al 및 Ti의 에너지  $\Delta E$ 는 Al 및 Ti을 Co 자리에 치환하지 않은 경우(즉, Co가 존재한 경우)에 측정된 Al 및 Ti의 에너지  $\Delta E$ 보다 낮았던 반면에, Mg을 Co 자리에 치환한 경우에 측정된 Mg의 에너지  $\Delta E$ 는 Mg을 Co 자리에 치환하지 않은 경우에 측정된 Mg의 에너지  $\Delta E$ 보다 높았다.
- [0502] 그러므로 CoO<sub>2</sub>층들 간의 Mg은 R-3m 구조를 유지하는 데에 효과가 높은 반면에, Co 자리의 Mg은 그러한 효과를 가지지 않는다.
- [0503] 다음으로 계산을 실시하여, 모든 리튬 이온이 삽입된 R-3m(O3) 결정 구조(방전 상태)에서의 Li 자리에 치환된 Al, Ti, 또는 Mg의 안정성과 Co 자리에 치환된 Al, Ti, 또는 Mg의 안정성을 비교하였다. 계산 방법은 도 42의 (A) 및 (B)에서의 계산 방법과 비슷한 식으로 하였다. 도 43은 계산 결과를 나타낸 것이다.
- [0504] Li 자리 및 Co 자리에 치환된 Al 및 Ti의 에너지  $\Delta E$ 는 같은 정도로 마이너스이었다. Ti의 에너지  $\Delta E$ 는 Al의 에너지  $\Delta E$ 보다 낮았다. 이 결과에 의하여 Al 및 Ti은 LiCoO<sub>2</sub>에서 고용체를 형성하는 경향이 있고, Ti이 LiCoO<sub>2</sub>에서 고용체를 형성하기 더 쉬운 것이 시사된다.
- [0505] Mg에 관해서는 Li 자리에 치환된 Mg이 Co 자리에 치환된 Mg에 비하여 훨씬 안정적이었다. 그러므로 Mg은 Co 자리보다 Li 자리에 들어가기 쉽다. Li 자리에 치환된 Mg 및 Co 자리에 치환된 Mg의 에너지  $\Delta E$ 는 둘 다 플러스 이었고, 이는 Mg이 LiCoO<sub>2</sub>에서 고용체를 형성하기 약간 어려운 것을 뜻한다. 이 경향에 의하여, 일부 Mg이 표면부 및 결정립계 근방 등에 편석되는 현상을 설명할 수 있다.
- [0506] 상술한 결과에 의하여, CoO<sub>2</sub>층들 간(Li 자리)에 Mg이 존재하면 Li이 많이 이탈된 고전압 충전 상태에서도 R-3m 구조를 유지하기 쉬우며, 의사 스피넬 결정 구조가 얻어지기 쉬운 것이 시사된다. 그러므로 LiCoO<sub>2</sub>의 Li 자리에 들어가기 쉬운 Mg을, 제 2 가열 처리를 포함하는 제작 공정에서, 확실하게 Li 자리에(Co 자리가 아니라) 놓는 것이 중요하다.

## 부호의 설명

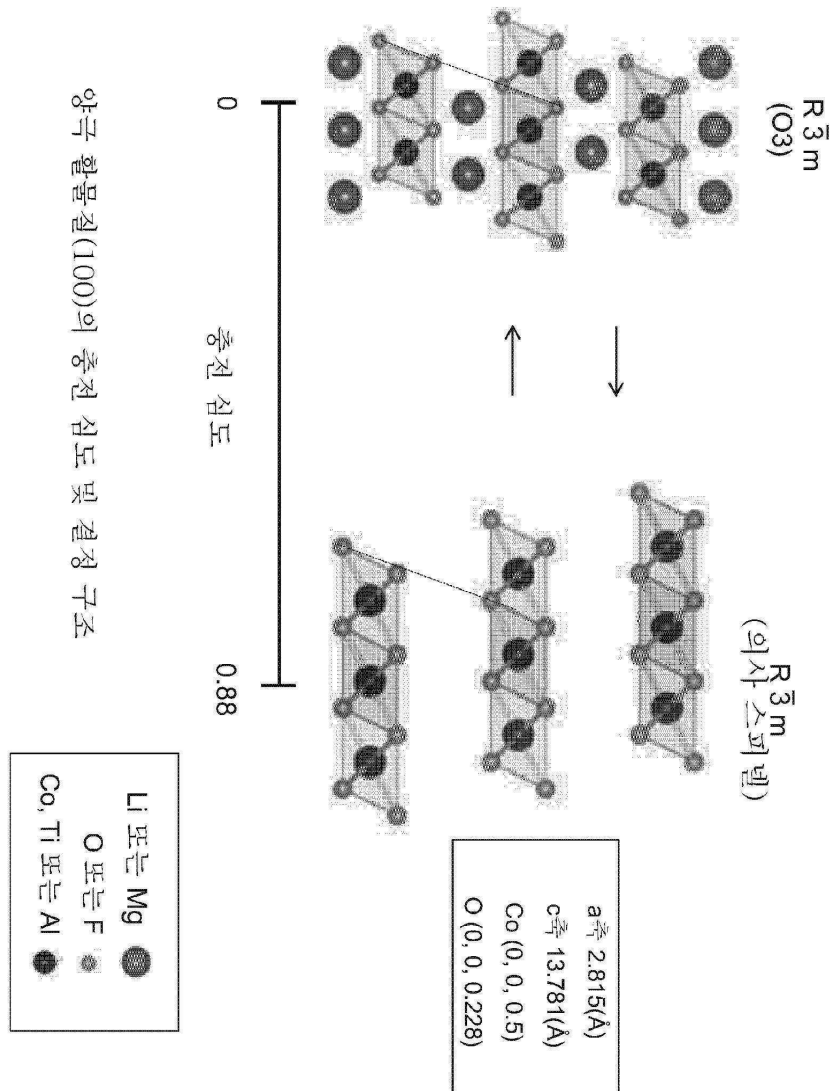
- [0507] 100: 양극 활물질, 200: 활물질층, 201: 그래핀 화합물, 211a: 양극, 211b: 음극, 212a: 리드, 212b: 리드, 214: 세퍼레이터, 215a: 집합부, 215b: 집합부, 217: 고정 부재, 250: 이차 전지, 251: 외장체, 261: 접힌 부분, 262: 밀봉부, 263: 밀봉부, 271: 능선, 272: 골짜기선, 273: 공간, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 508: 전해액, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 600: 이차 전지, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 611: PTC(positive temperature coefficient) 소자, 612: 안전 밸브 기구, 613: 도전판, 614: 도전판, 615: 모듈, 616: 배선, 617: 온도 제어 장치, 900: 회로 기판, 910: 라벨, 911: 단자, 912: 회로, 913: 이차 전지, 914: 안테나, 915: 안테나, 916: 층, 917: 층, 918: 안테나, 920: 표시 장치, 921: 센서, 922: 단자, 930: 하우징, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 931: 음극, 932: 양극, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체(wound body), 951: 단자, 952: 단자, 980: 이차 전지, 981: 필름, 982: 필름, 993: 권회체, 994: 음극, 995: 양극, 996: 세퍼레이터, 997: 리드 전극, 998: 리드 전극, 7100: 휴대용 표시 장치, 7101: 하우징, 7102: 표시부, 7103: 조작 버튼, 7104: 이차 전지, 7200: 휴대 정보 단말기, 7201: 하우징, 7202: 표시부, 7203: 밴드, 7204: 버클, 7205: 조작 버튼, 7206: 입출력 단자, 7207: 아이콘, 7300: 표시 장치, 7304: 표시부, 7400: 휴대 전화, 7401: 하우징, 7402: 표시부, 7403: 조작 버튼, 7404: 외부 접속 포트, 7405: 스피커, 7406: 마이크로폰, 7407: 이차 전지, 7408: 리드 전극, 7500: 전자 담배, 7501: 아토마이저, 7502: 카트리지, 7504: 이차 전지, 8000: 표시 장치, 8001: 하우징, 8002: 표시부, 8003: 스피커부, 8004: 이차 전지, 8021: 충전 기기, 8022: 케이블, 8024: 이차 전지, 8025: 이차 전지, 8100: 조명 장치, 8101: 하우징, 8102: 광원, 8103: 이차 전지, 8104: 천장, 8105: 벽, 8106: 바닥, 8107: 창문, 8200: 실내기, 8201: 하우징, 8202: 송풍구, 8203: 이차 전지, 8204: 실외기, 8300: 전기 냉동 냉장고, 8301: 하우징, 8302: 냉장고용 도어, 8303: 냉동고용 도어, 8304: 이차 전지, 8400: 자동차, 8401: 전조등, 8406: 전

기 모터, 8500: 자동차, 8600: 모터스쿠터, 8601: 사이드미러, 8602: 이차 전지, 8603: 방향 지시등, 8604: 시트 아래의 수납 부분, 9600: 태블릿 단말기, 9625: 스위치, 9626: 스위치, 9627: 스위치, 9628: 조작 스위치, 9629: 파스너, 9630: 하우스징, 9630a: 하우스징, 9630b: 하우스징, 9631: 표시부, 9633: 태양 전지, 9634: 충방전 제어 회로, 9635: 충전 유닛, 9636: DCDC 컨버터, 9637: 컨버터, 및 9640: 가동부.

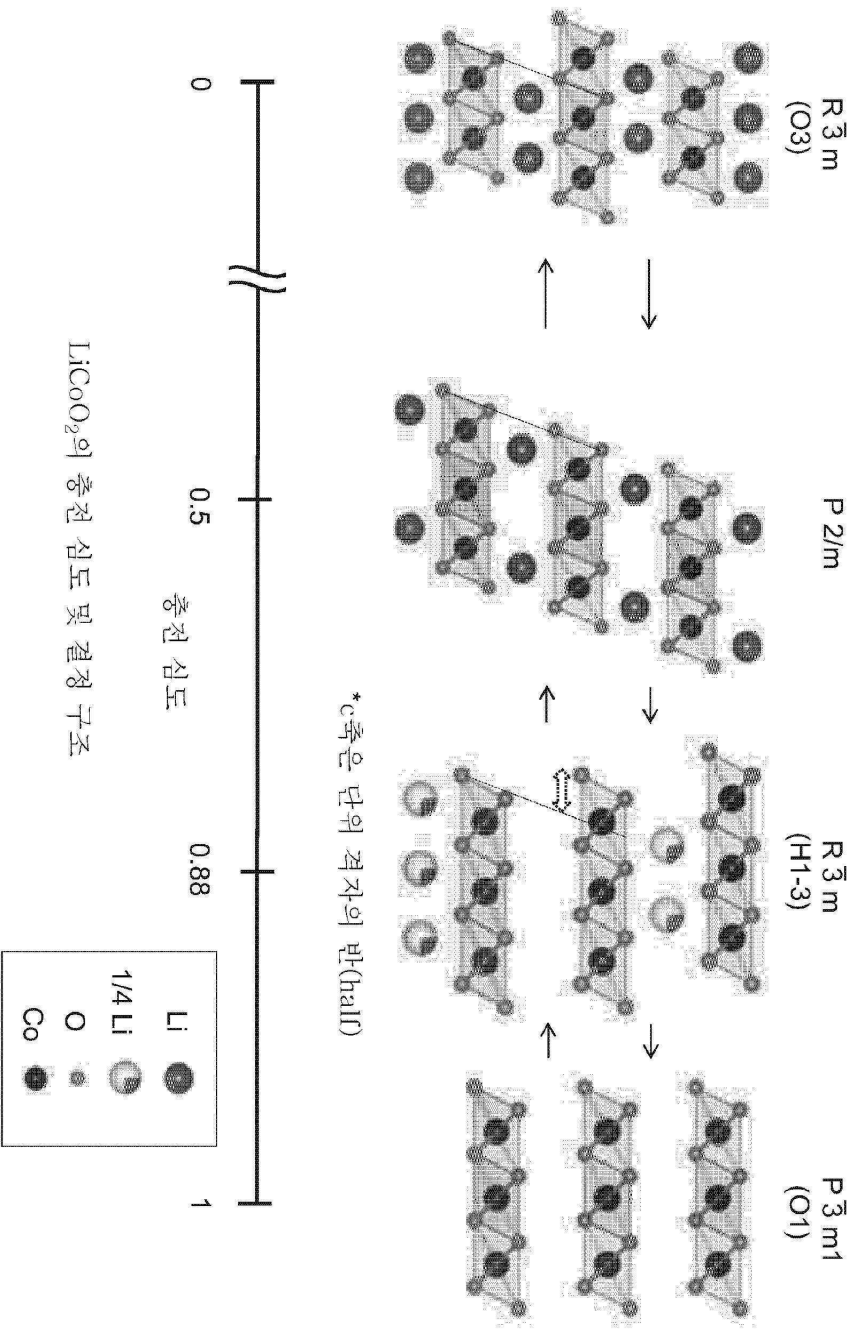
본 출원은 2017년 5월 19일에 일본 특허청에 출원된 일련 번호 2017-099871의 일본 특허 출원에 기초하고, 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합된다.

## 도면

### 도면1

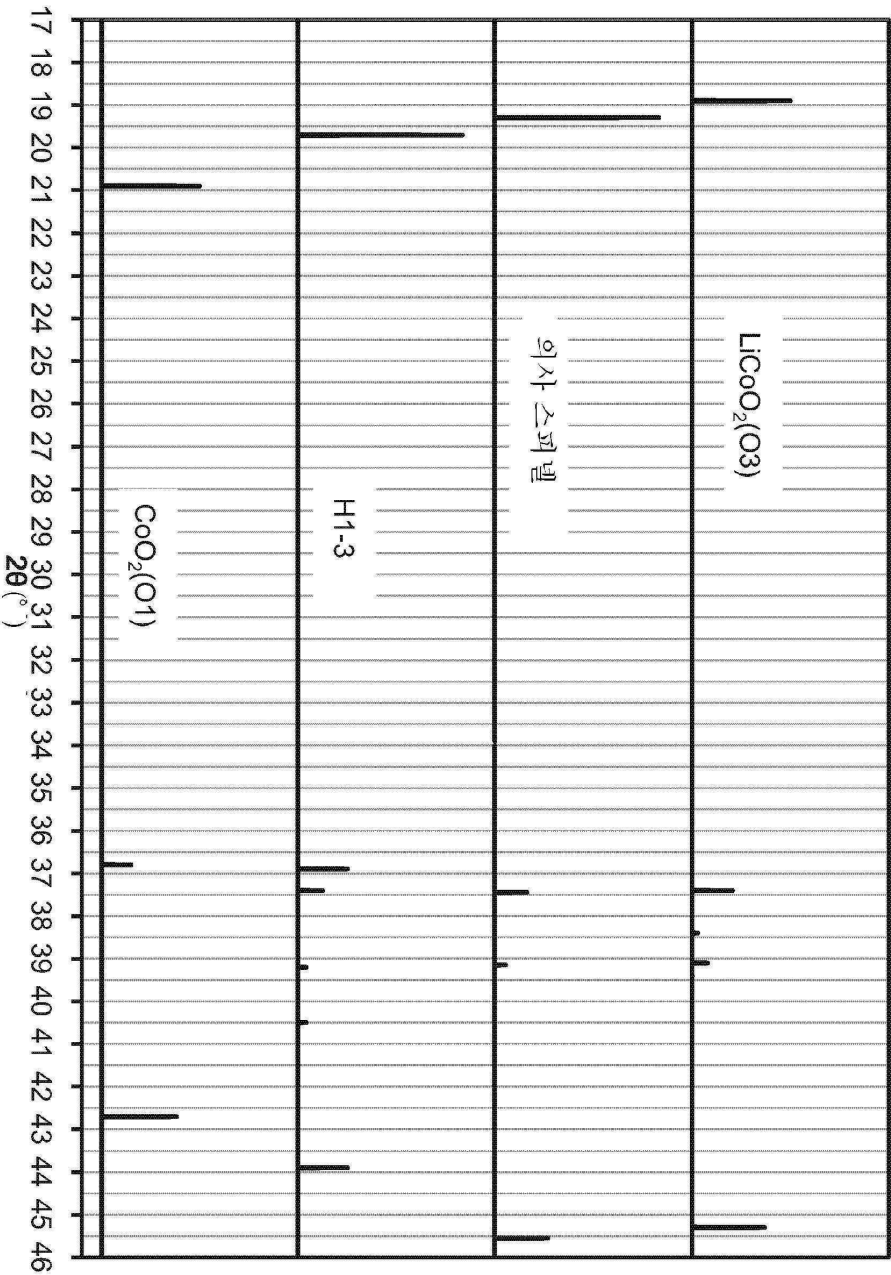


도면2



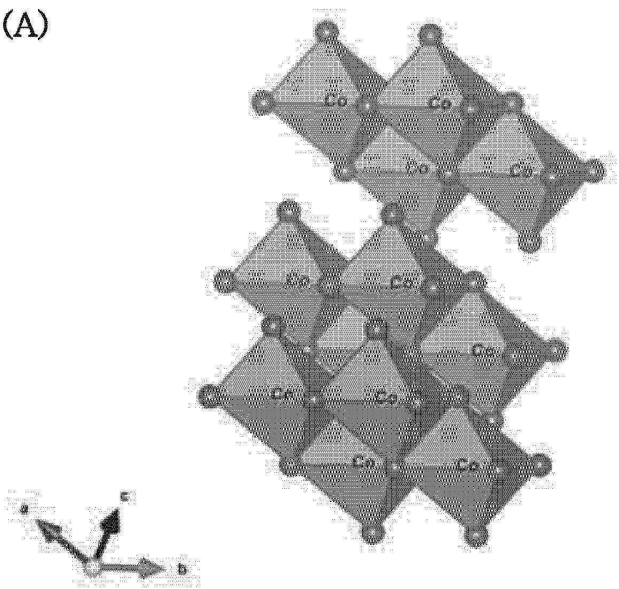


도면3



도면4

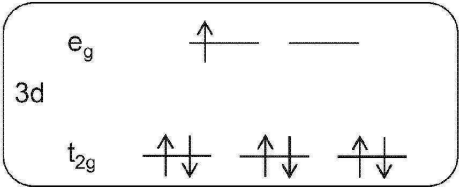
(A)



의사 스피넬  
Co: 산소 6배위의 자리

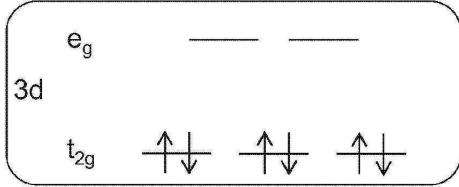
(B)

산소 6배위의 자리  
 $\text{Co}^{2+}$



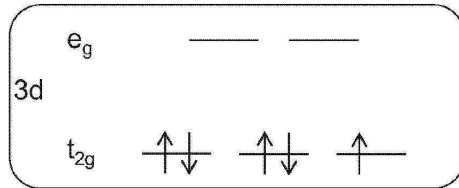
상자성

산소 6배위의 자리  
 $\text{Co}^{3+}$



반자성

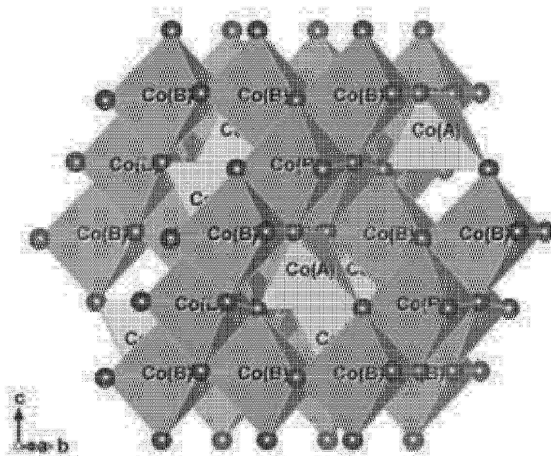
산소 6배위의 자리  
 $\text{Co}^{4+}$



상자성

도면5

(A)



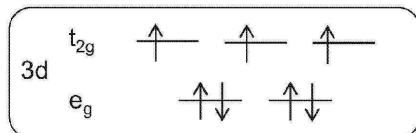
$\text{Co}_3\text{O}_4$  스핀넬

Co(A): A 자리, 산소 4배위의 자리

Co(B): B 자리, 산소 6배위의 자리

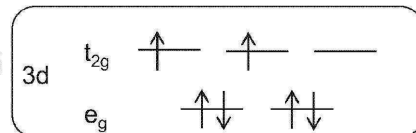
(B)

산소 4배위의 자리  
 $\text{Co}^{2+}$



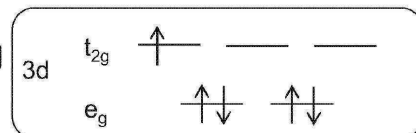
상자성

산소 4배위의 자리  
 $\text{Co}^{3+}$



상자성

산소 4배위의 자리  
 $\text{Co}^{4+}$

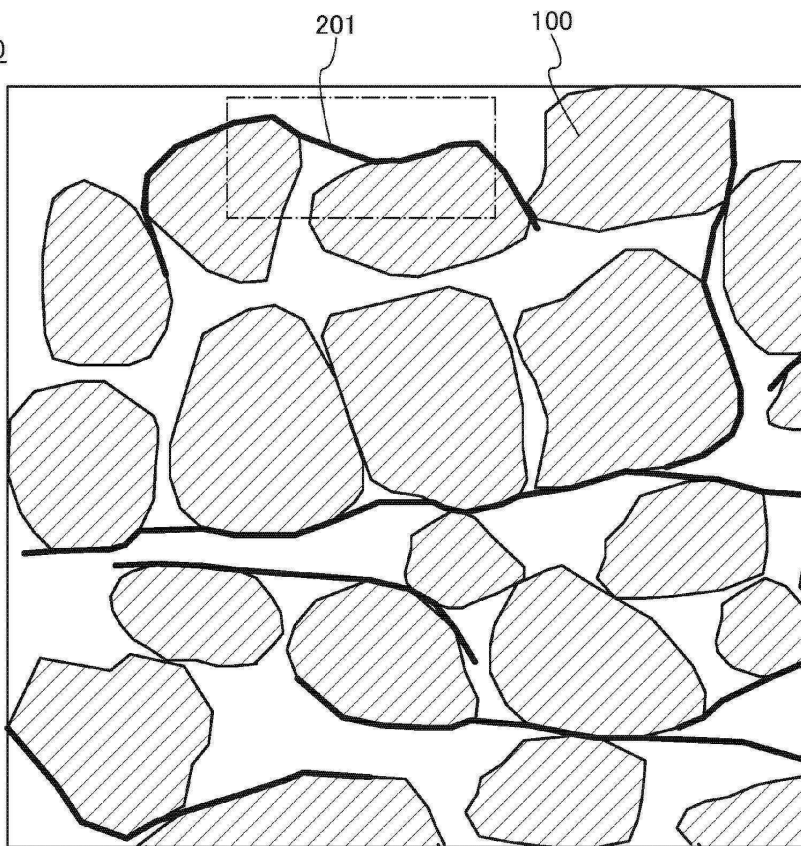


상자성

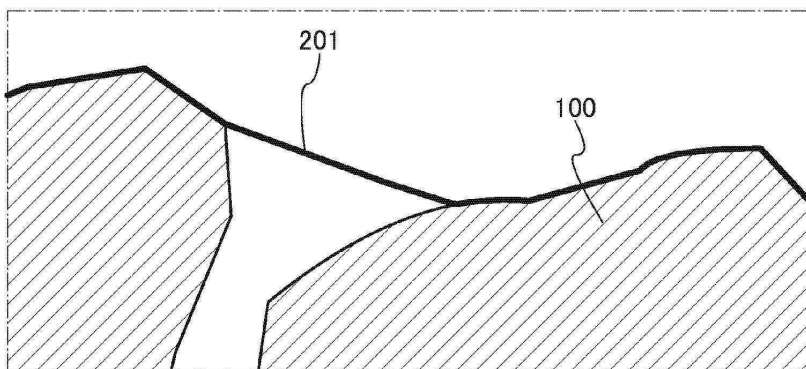
도면6

(A)

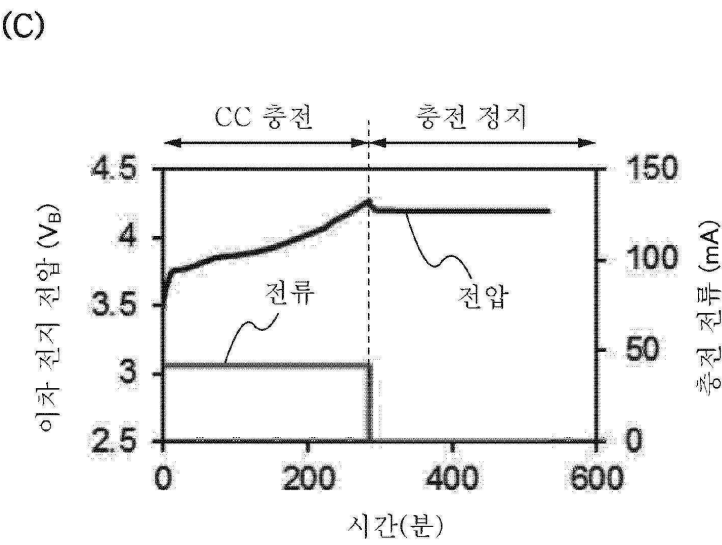
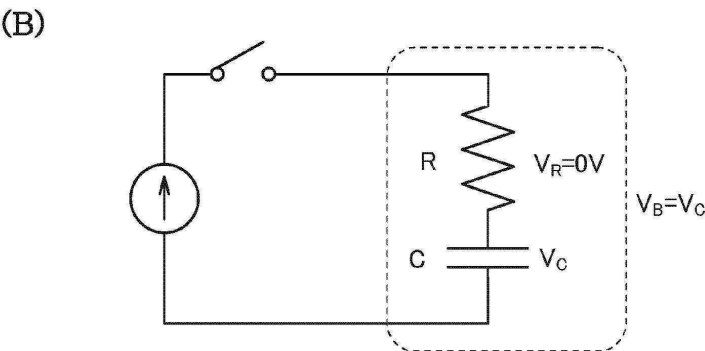
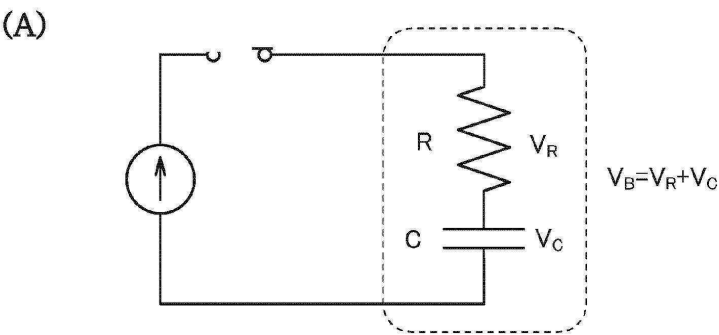
200



(B)



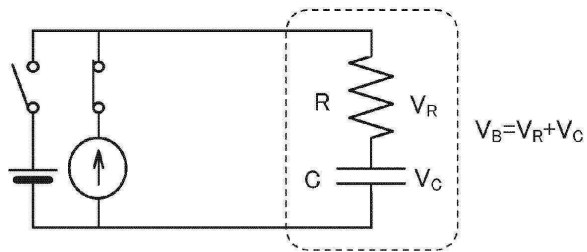
도면7



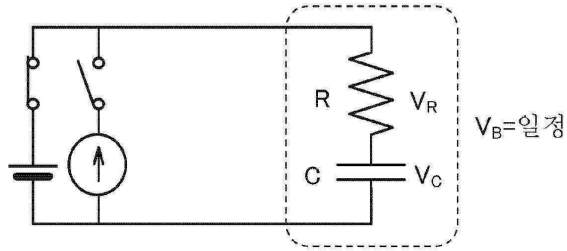


도면8

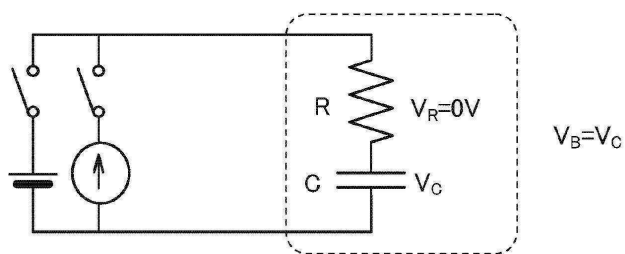
(A)



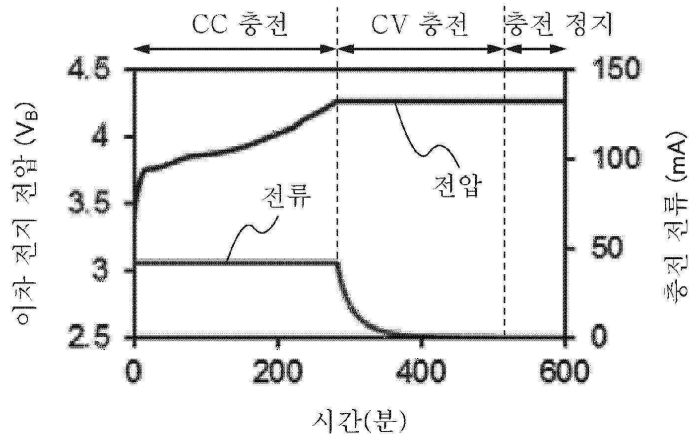
(B)



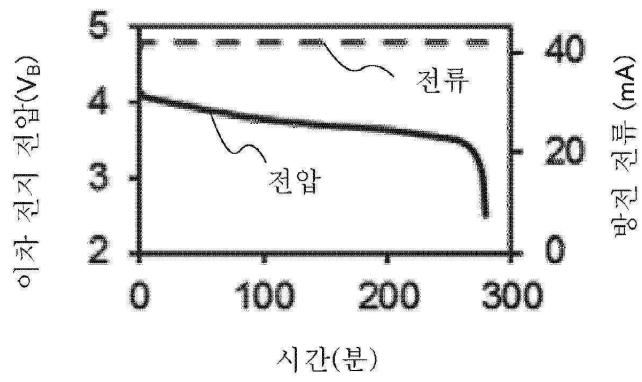
(C)



(D)

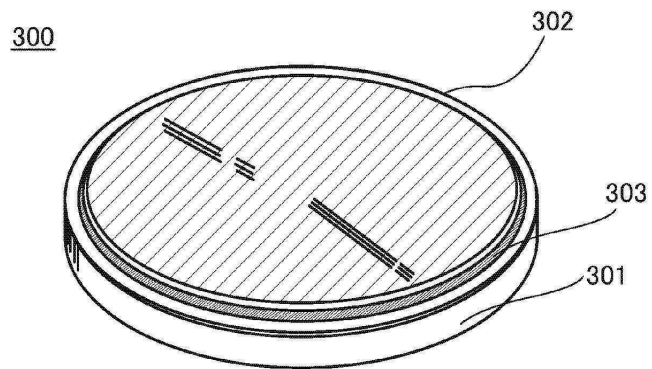


도면9

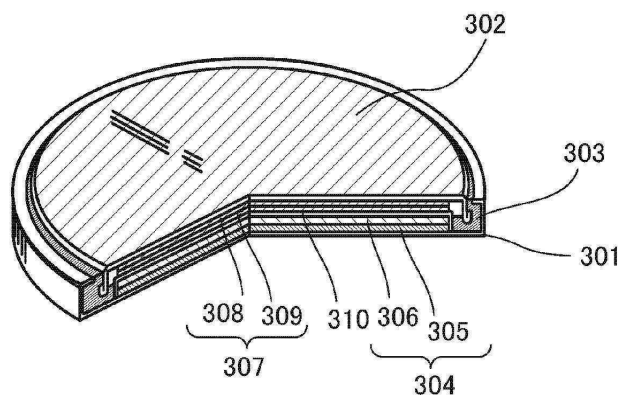


도면10

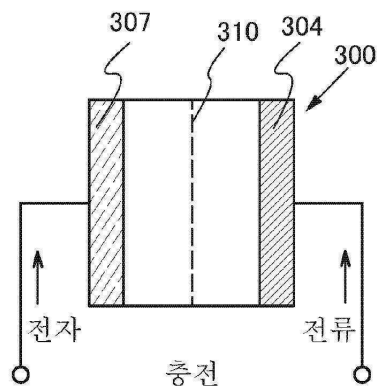
(A)



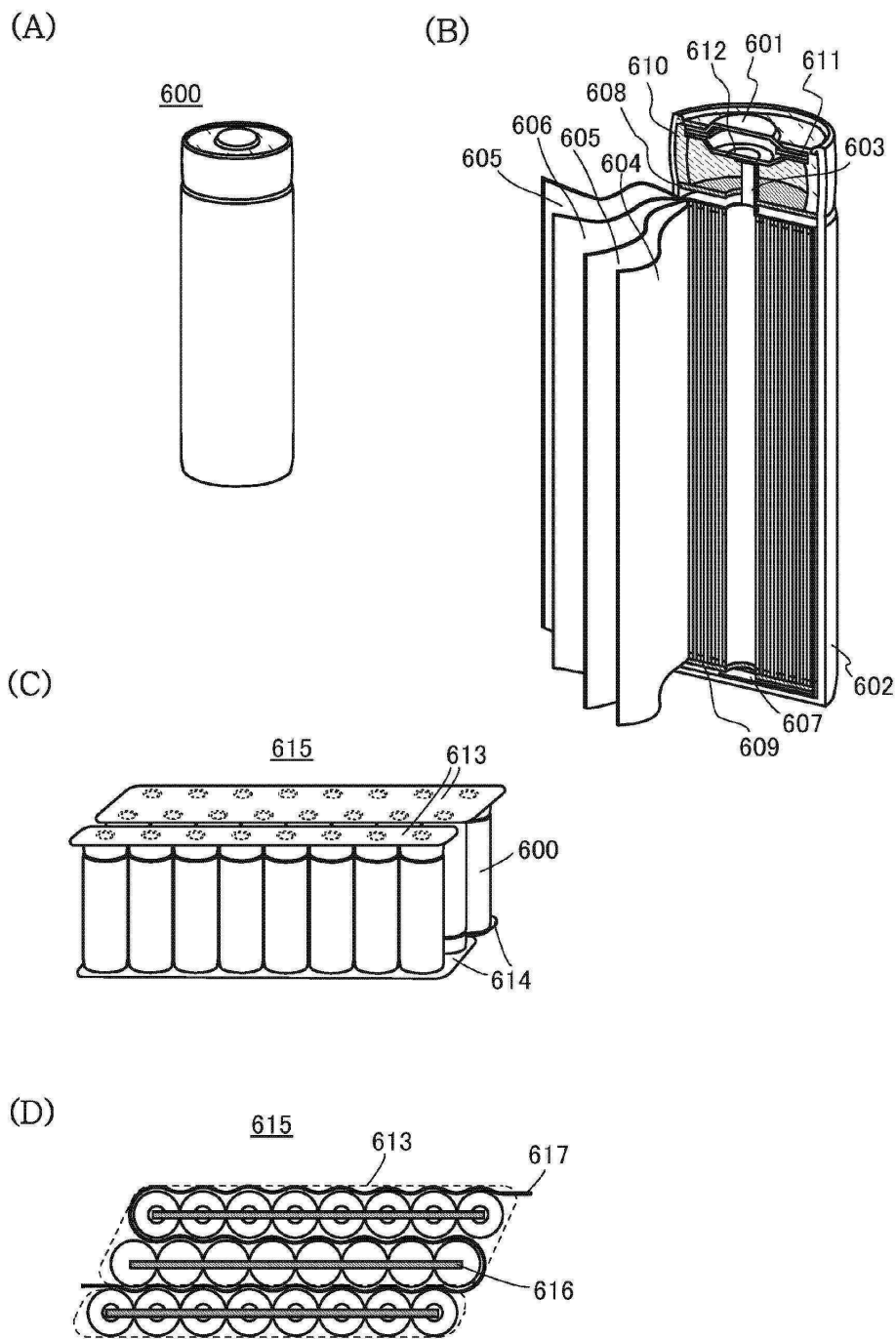
(B)



(C)

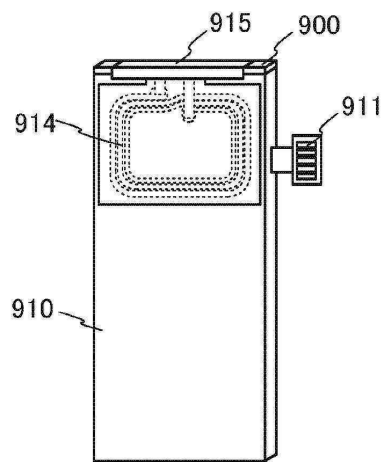


도면11

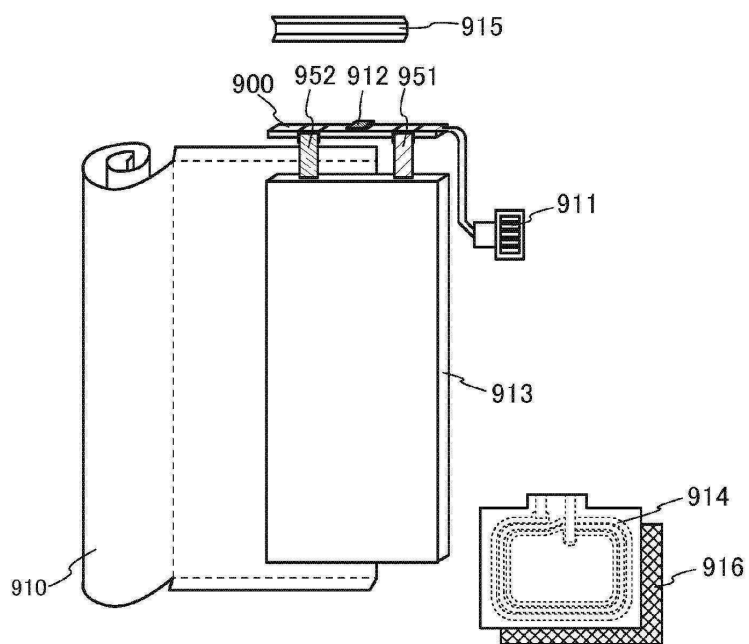


도면12

(A)



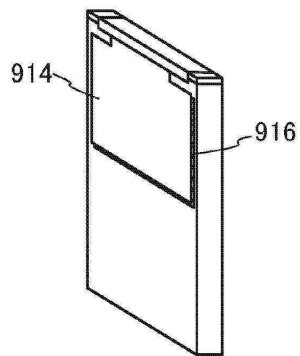
(B)



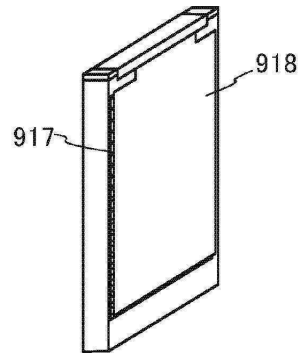


도면13

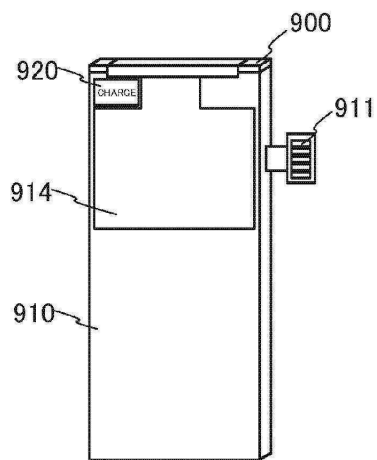
(A-1)



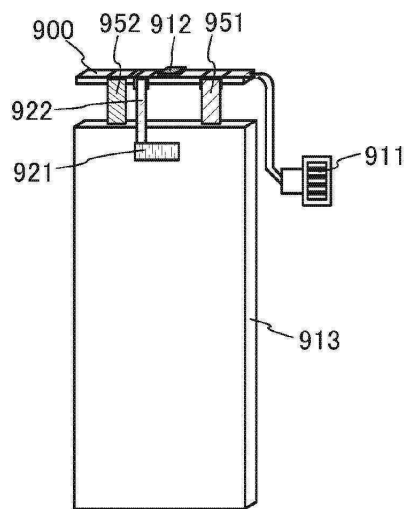
(A-2)



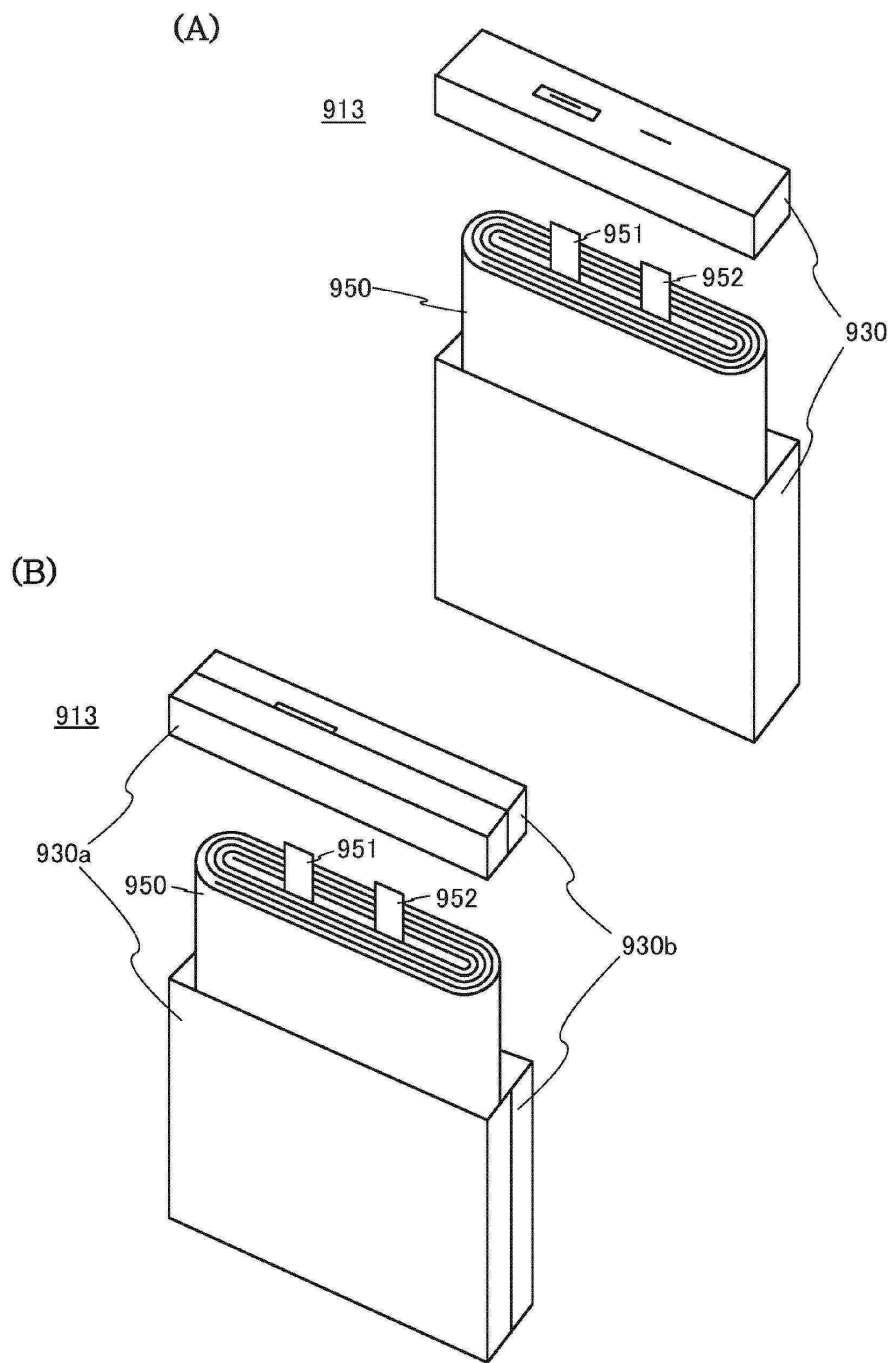
(B-1)



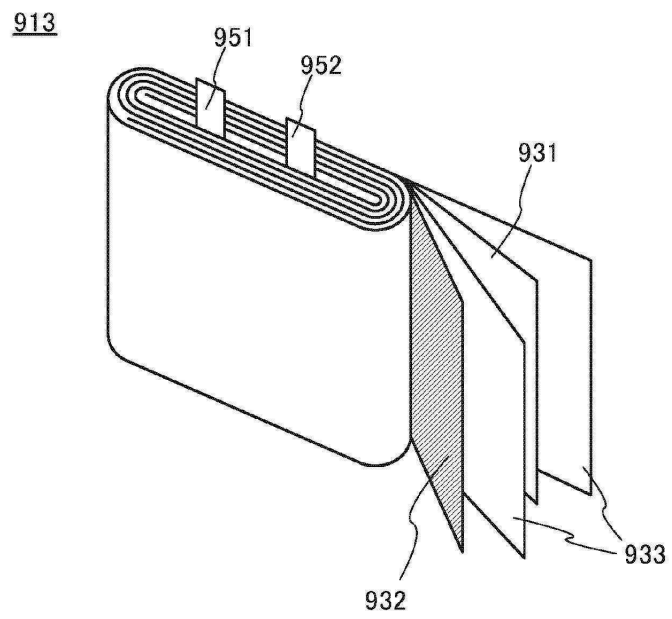
(B-2)



도면14

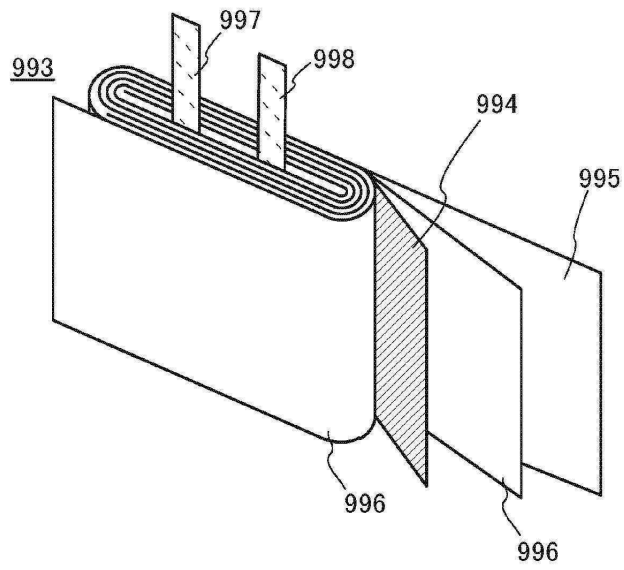


도면15

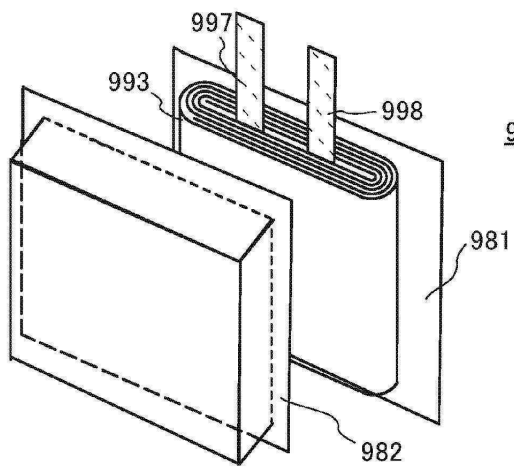


도면16

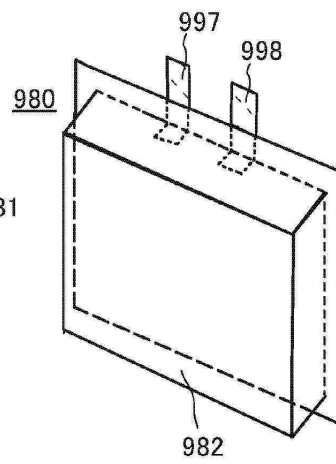
(A)



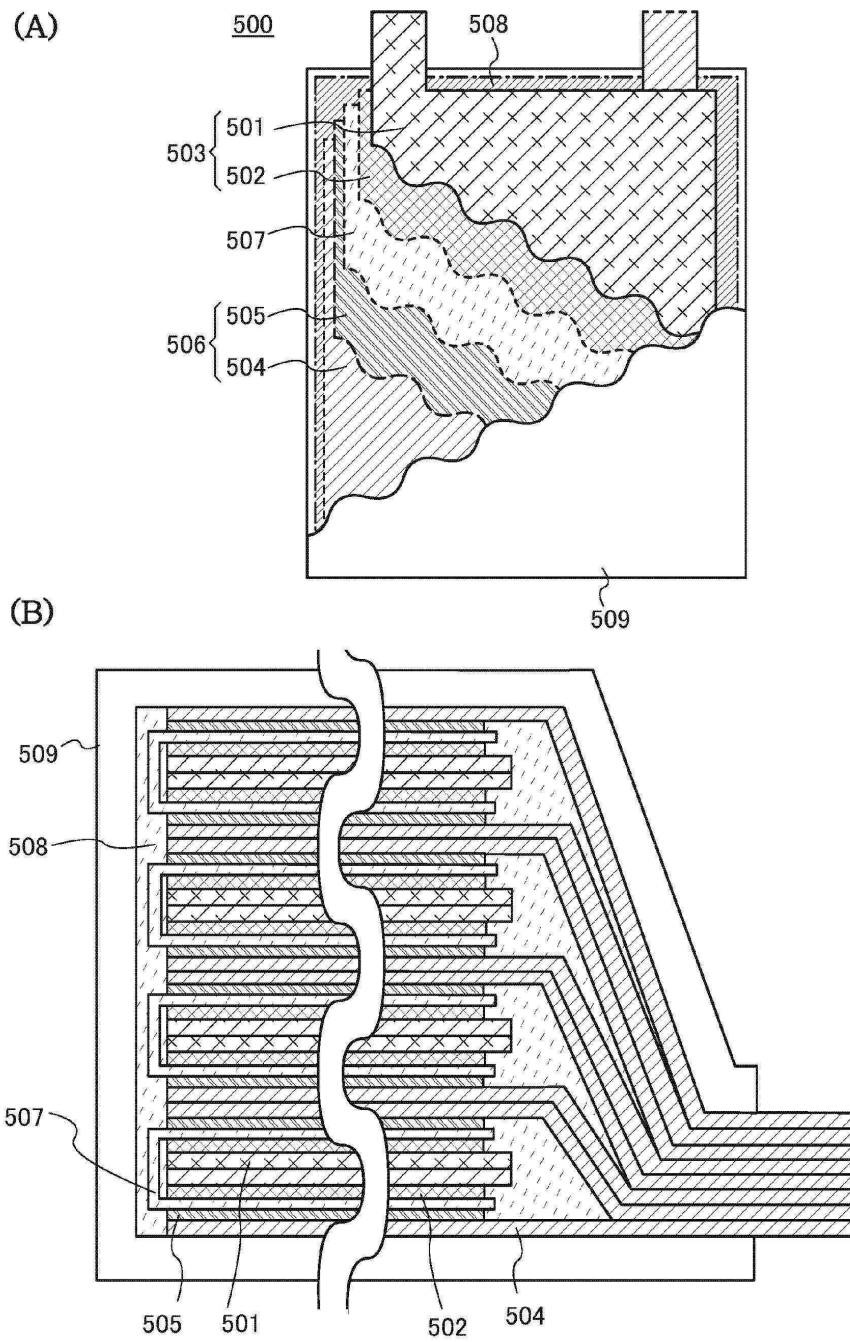
(B)



(C)

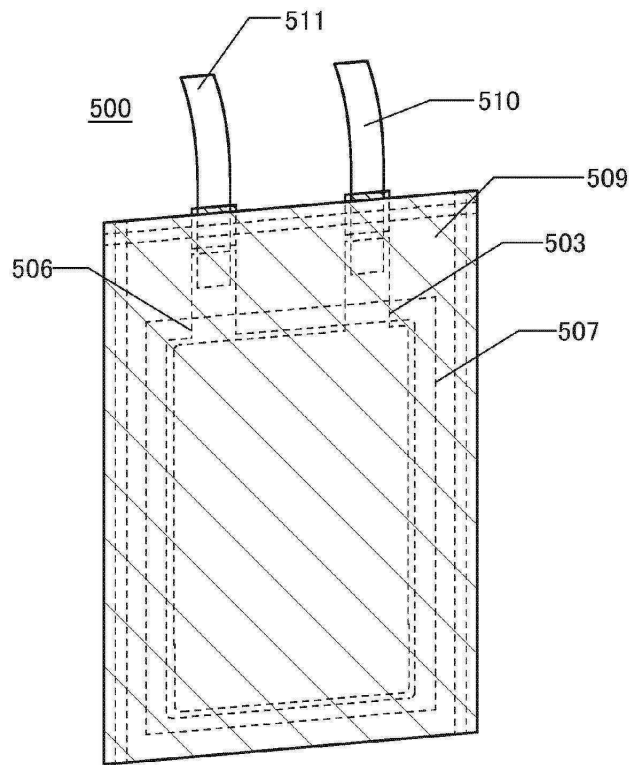


도면17



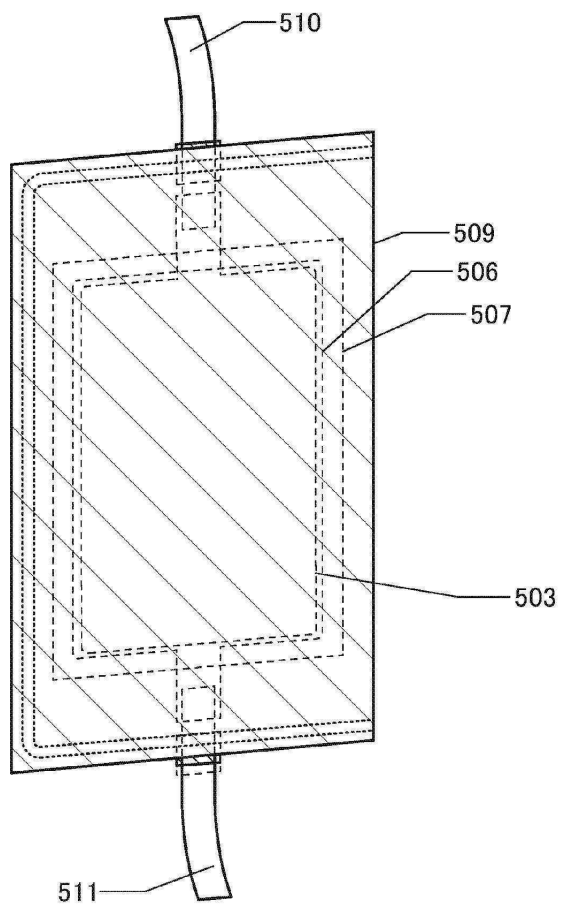


도면18



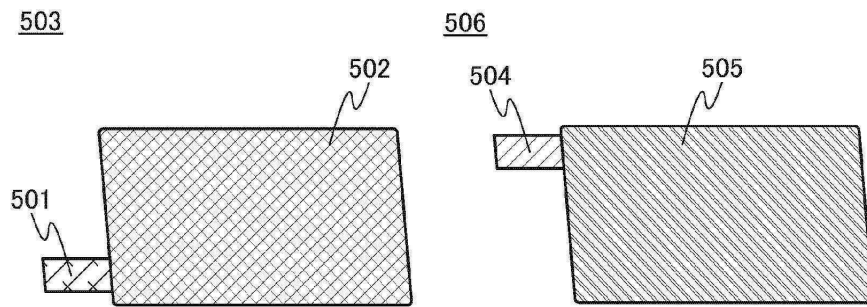
도면19

500

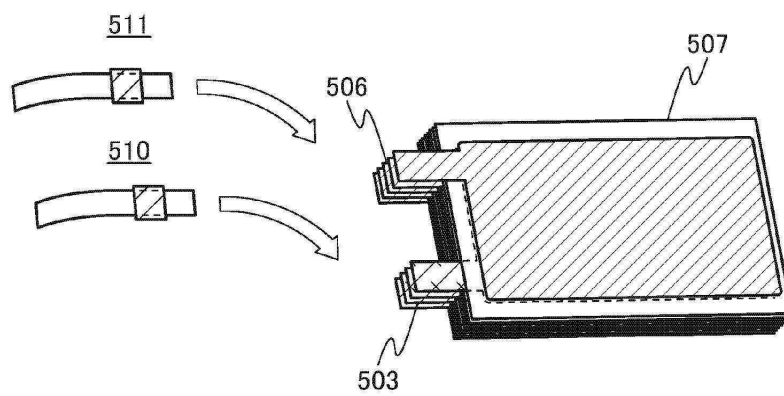


도면20

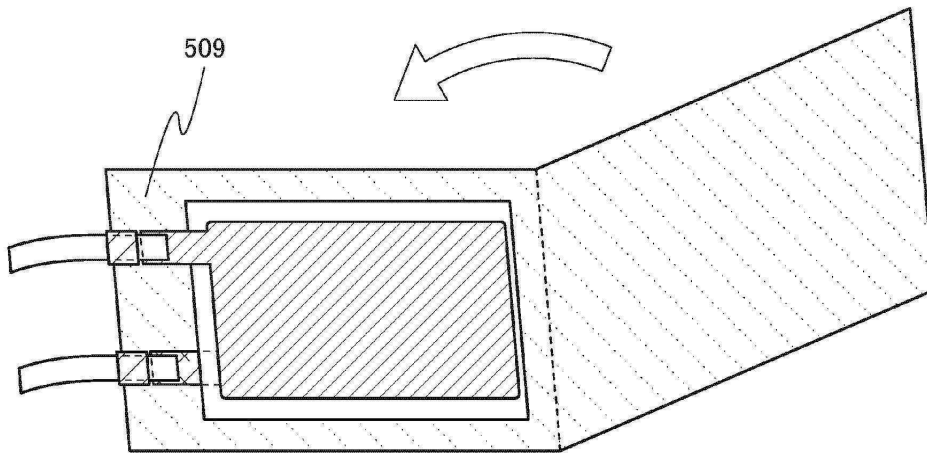
(A)



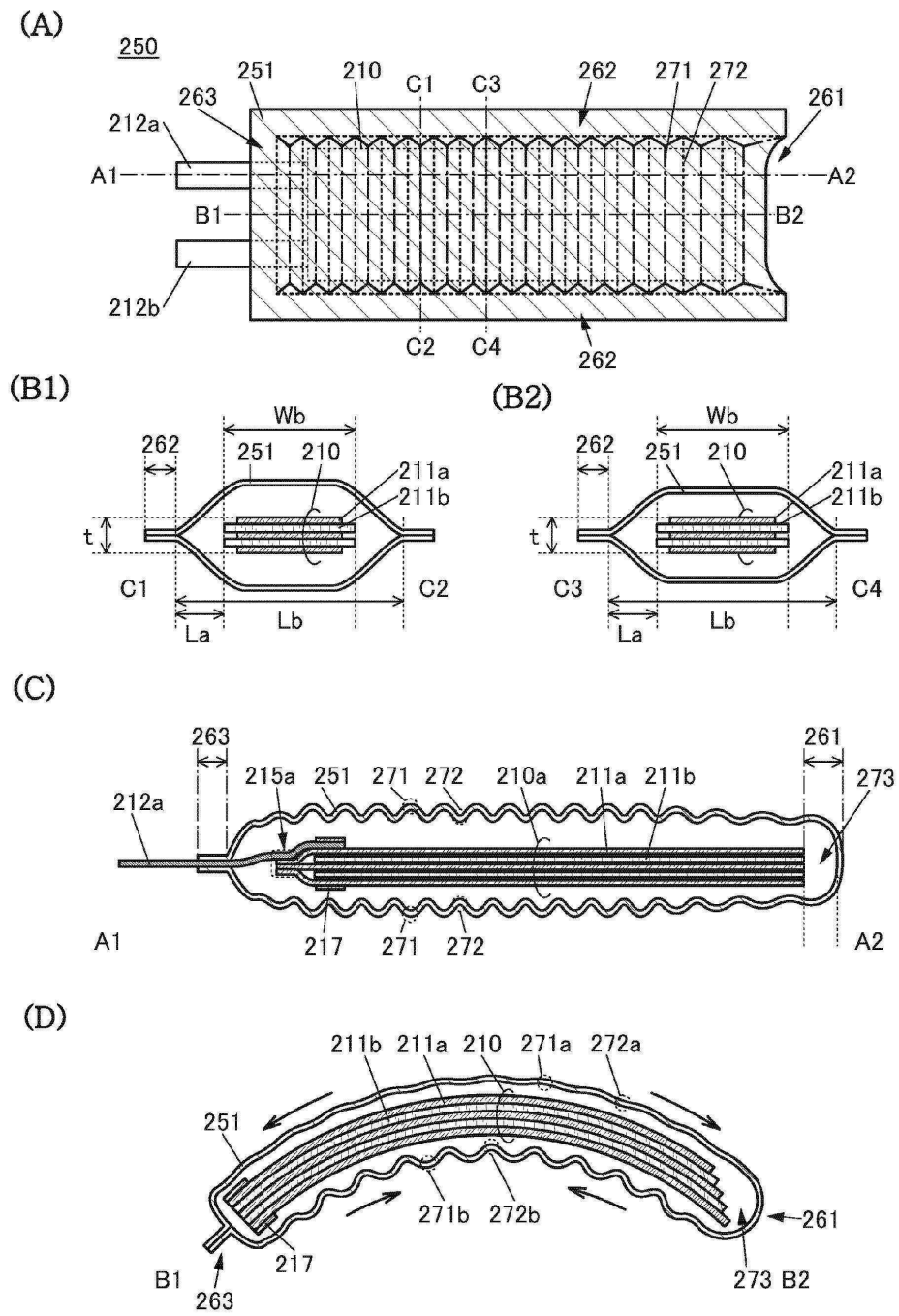
(B)



(C)

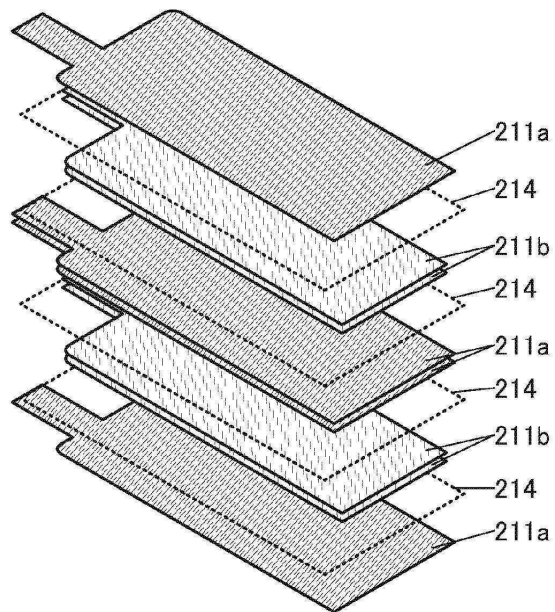


도면21

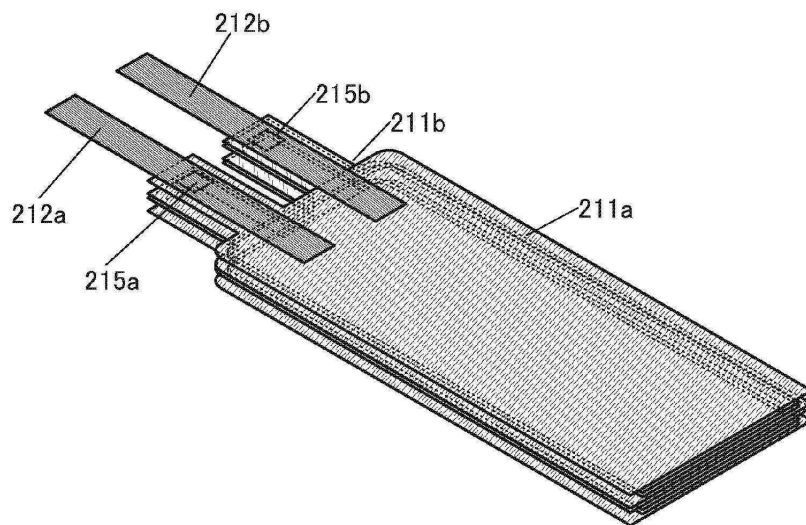


도면22

(A)

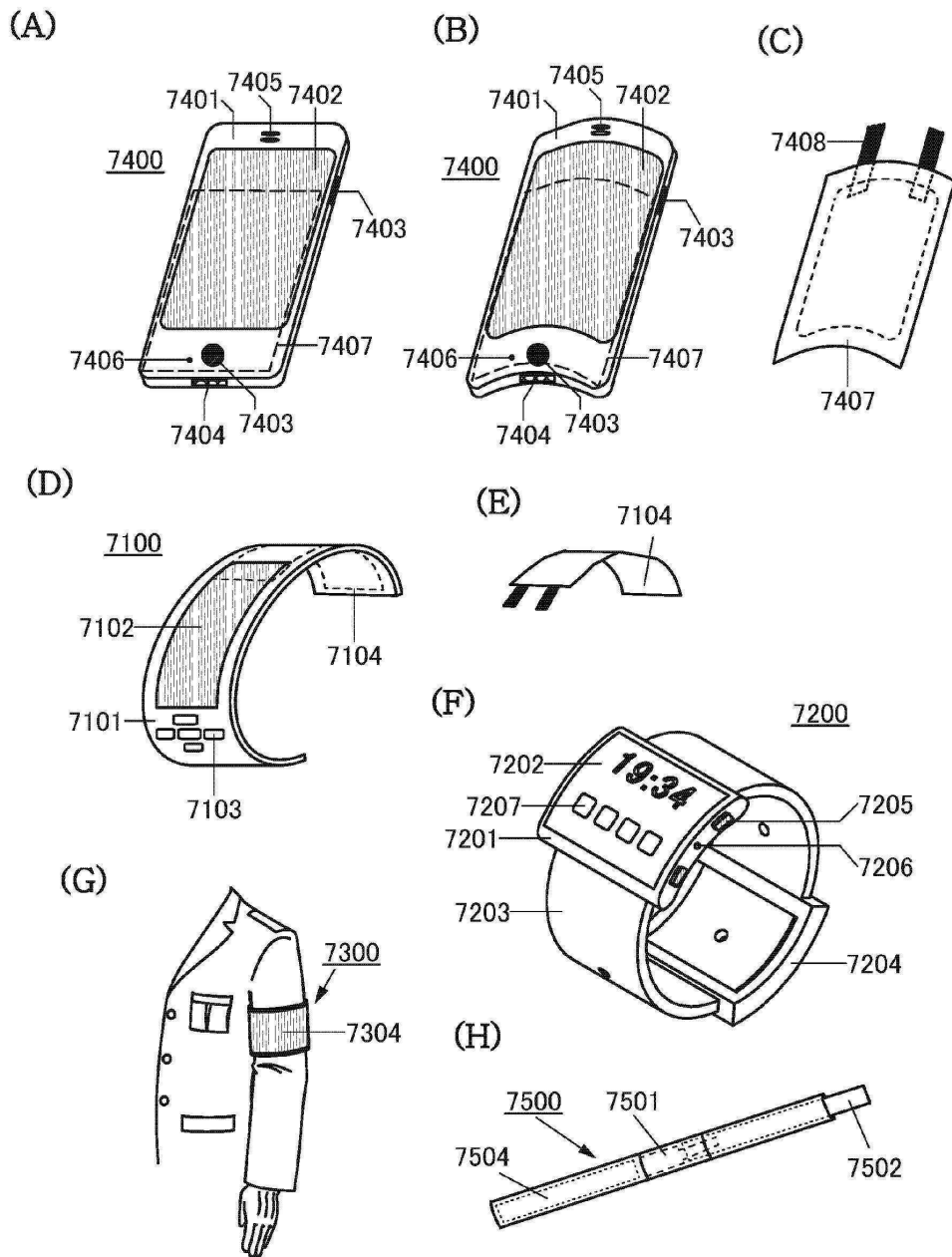


(B)



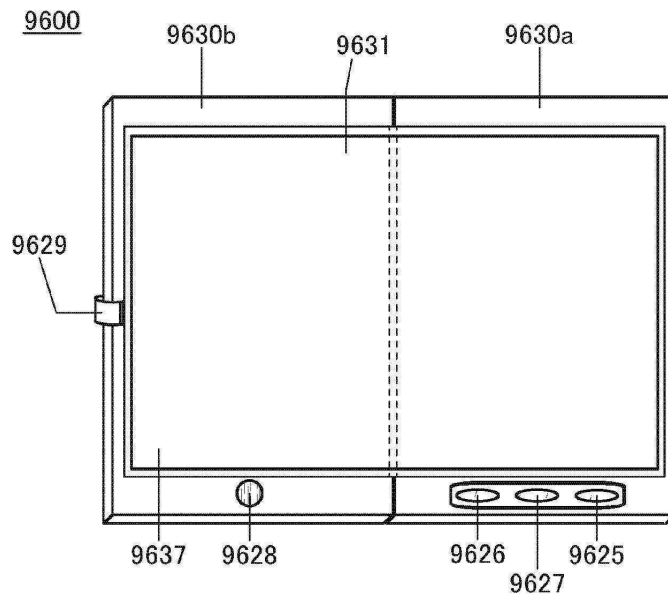


도면23

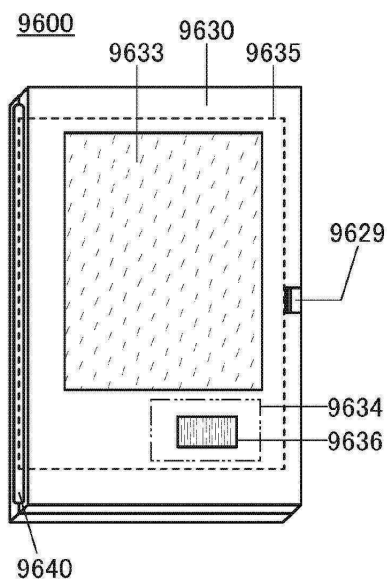


도면24

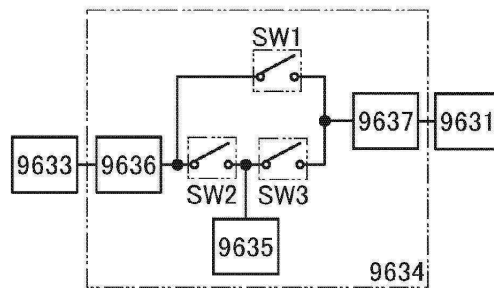
(A)



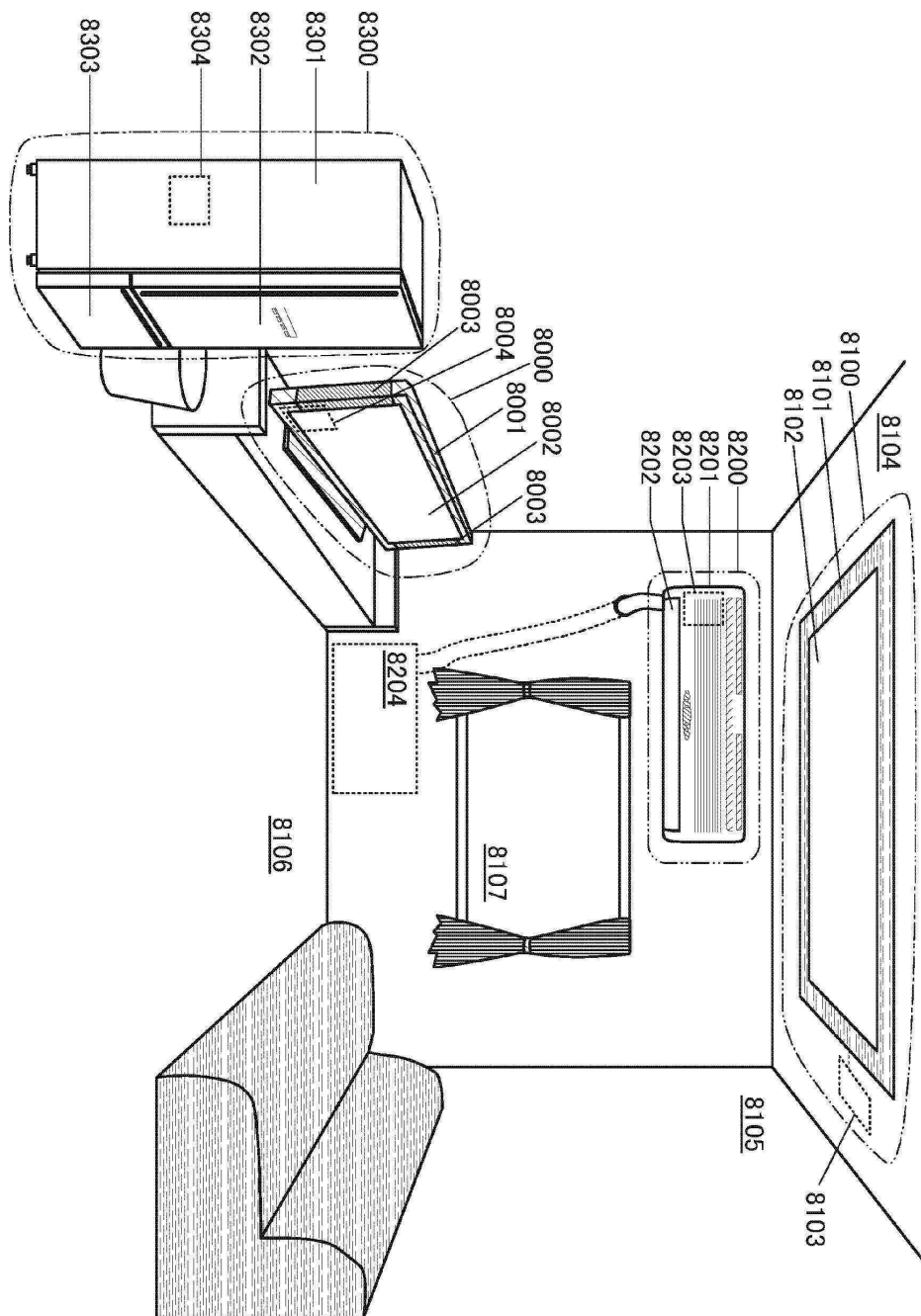
(B)



(C)

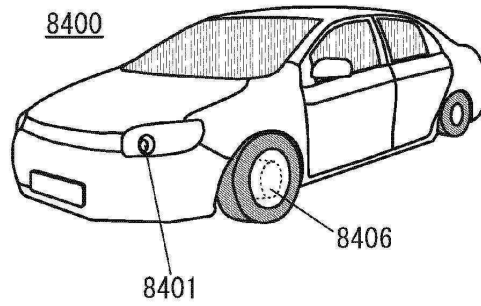


도면25

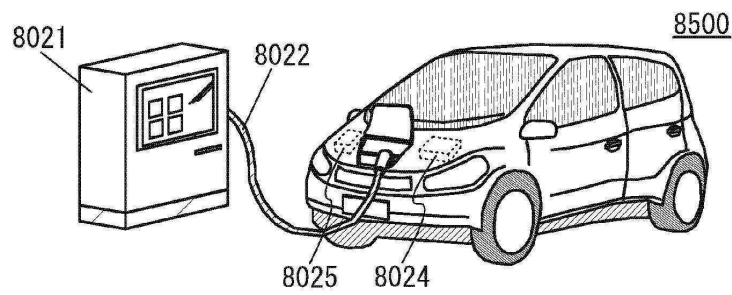


도면26

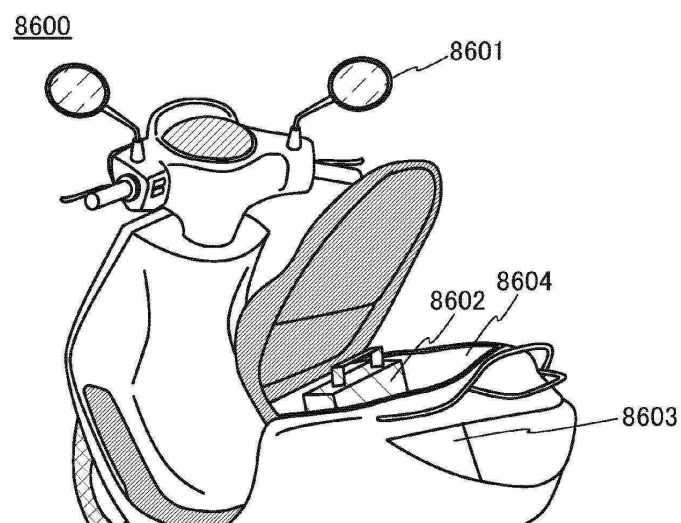
(A)



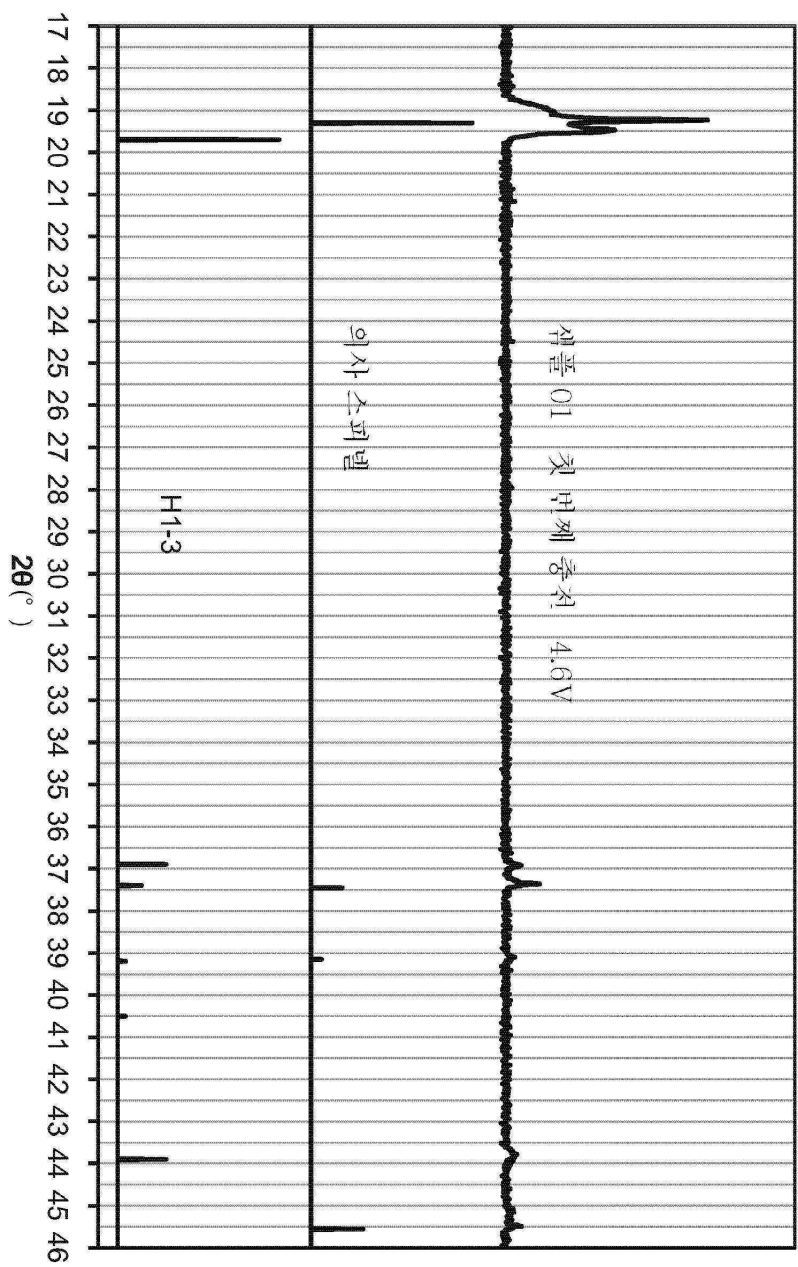
(B)



(C)

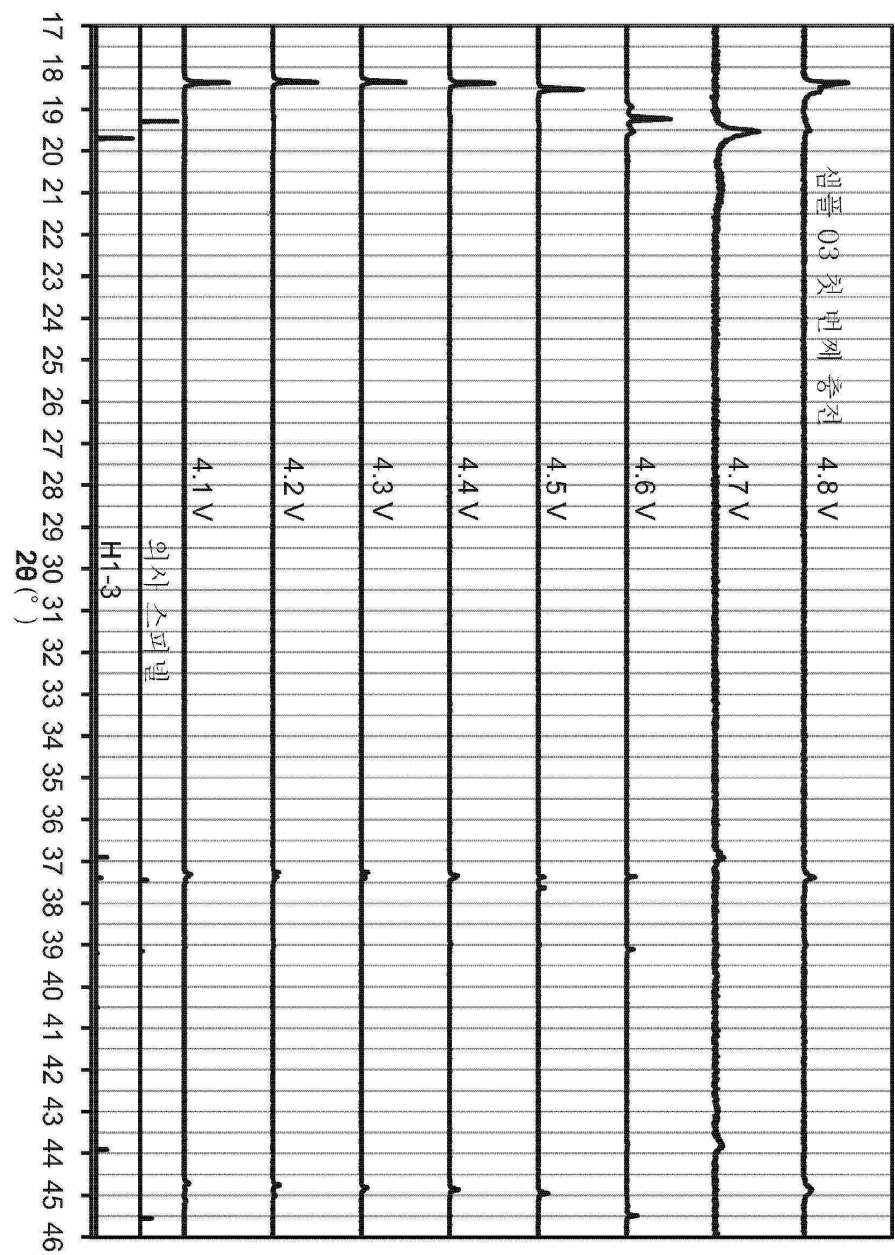


도면27

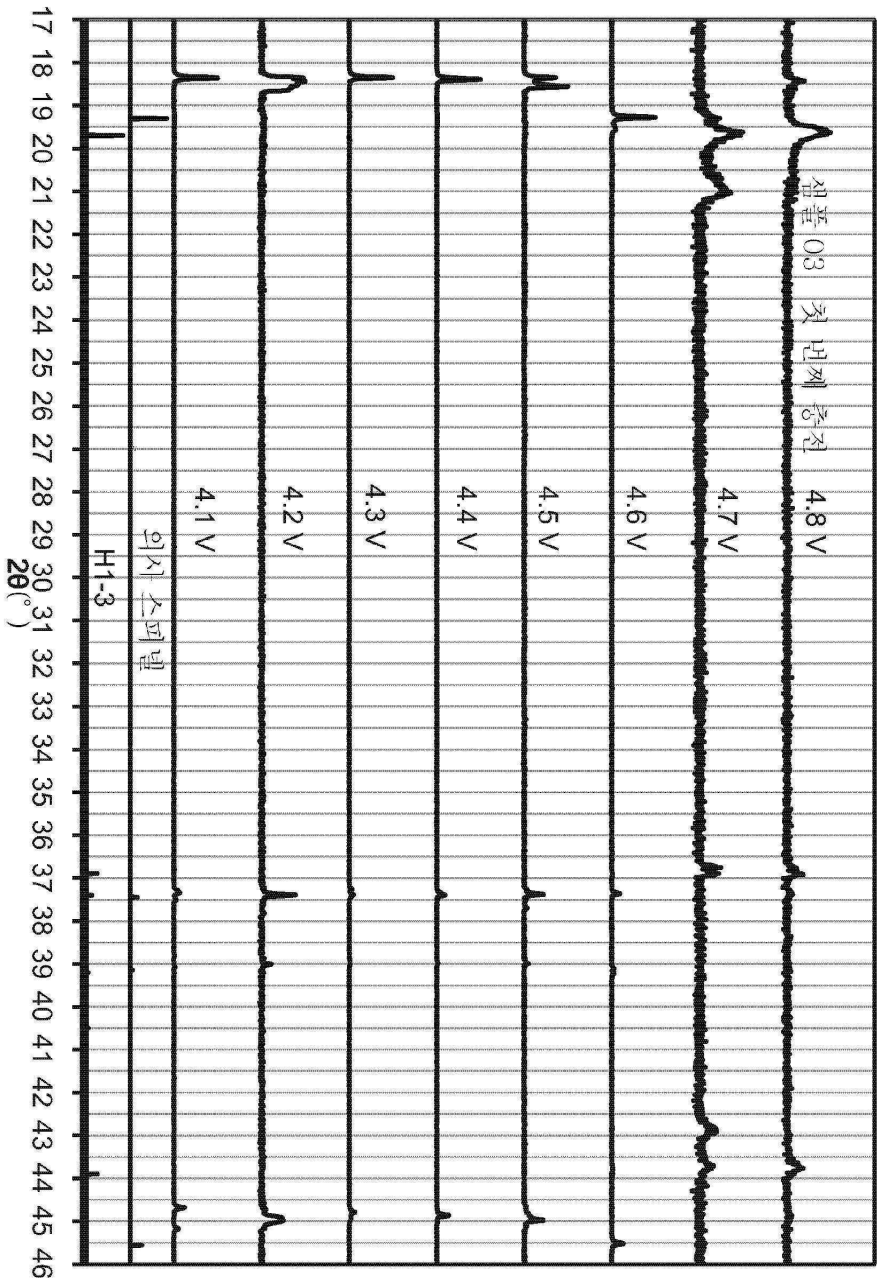




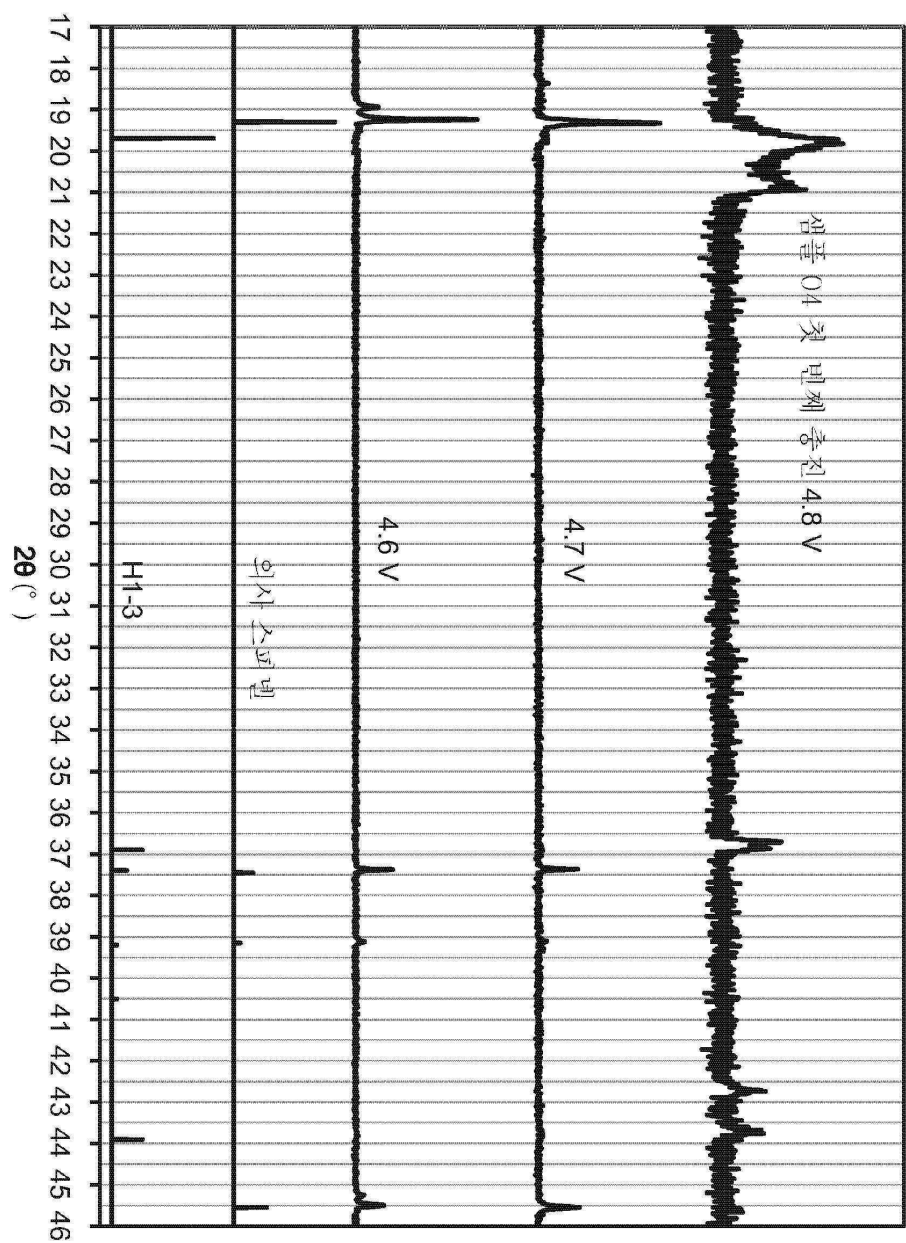
도면28



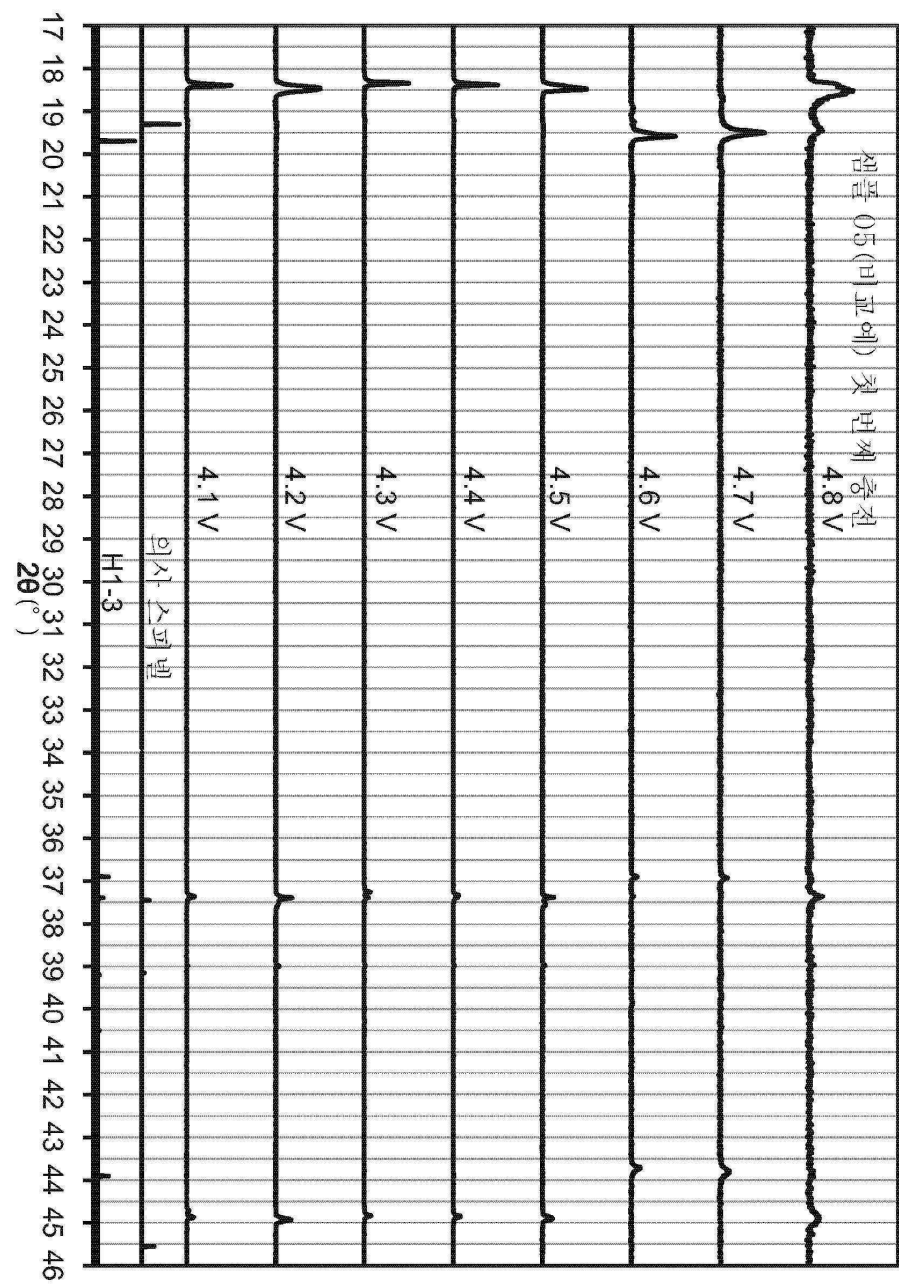
도면29



도면30

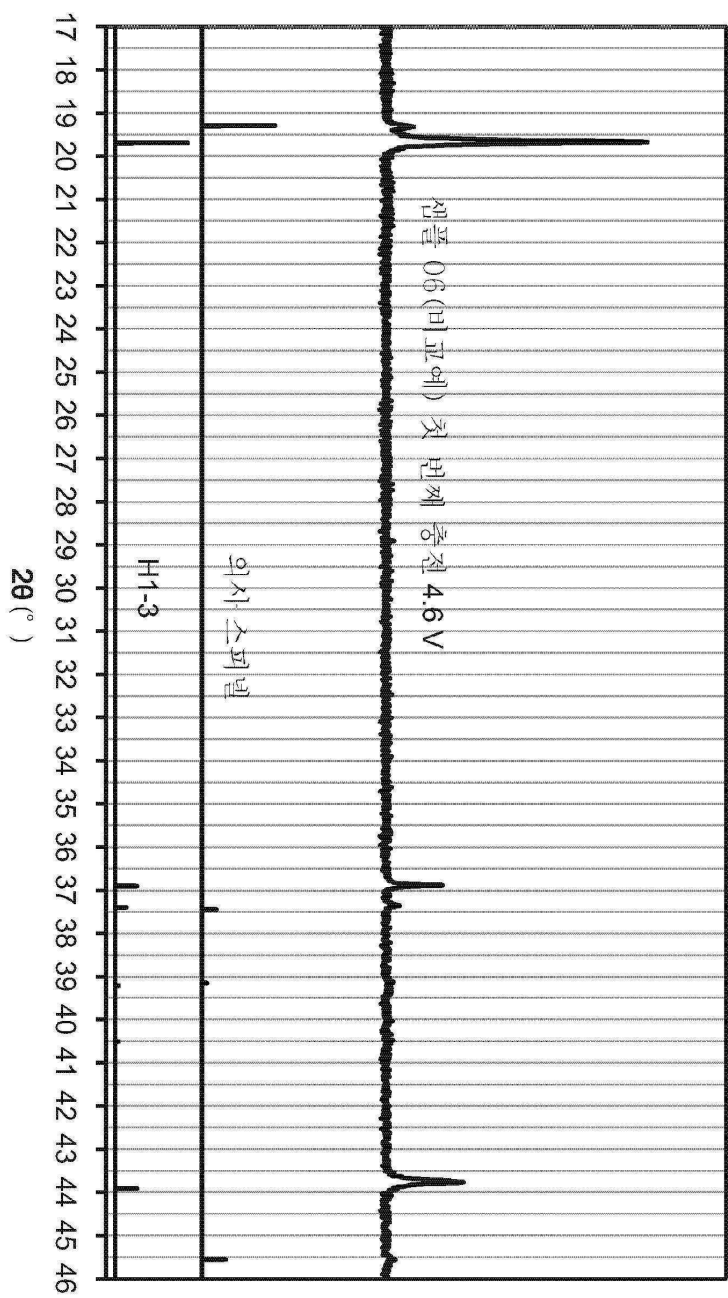


도면31



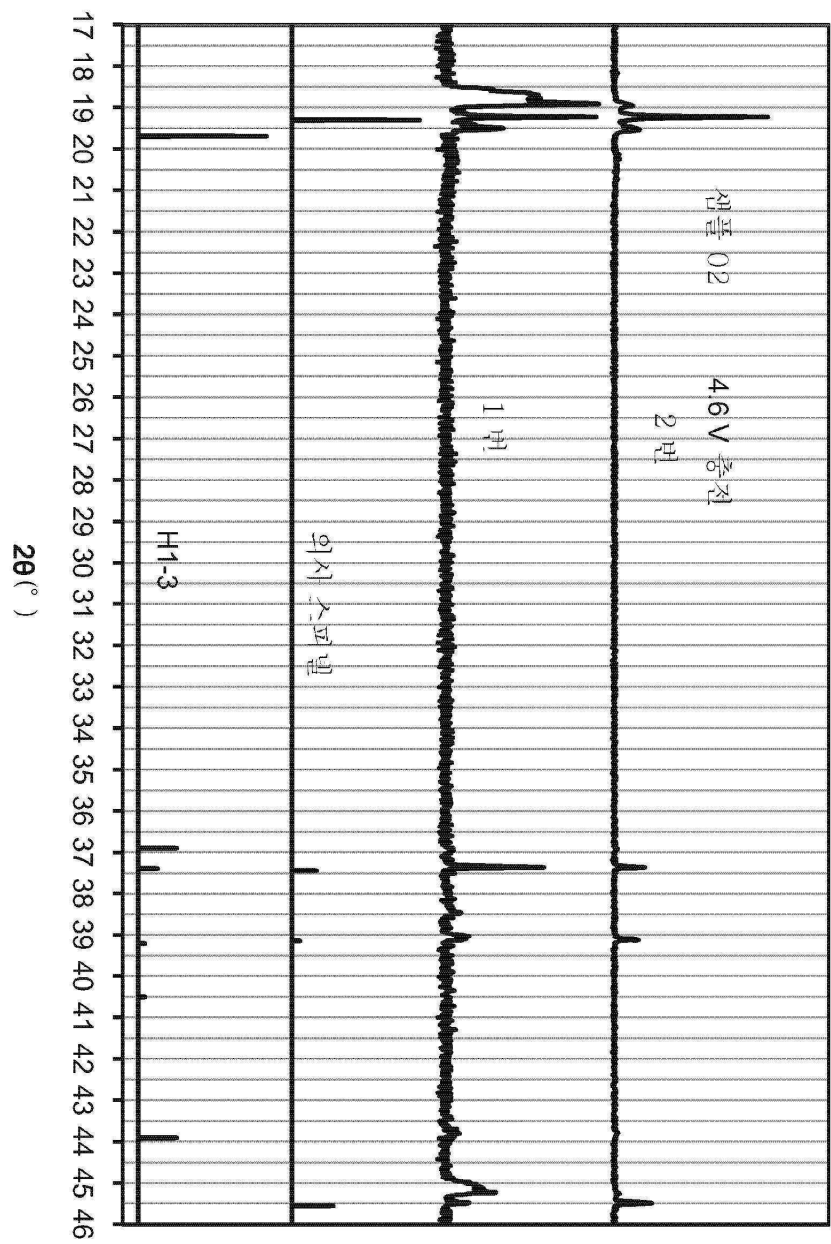


도면32

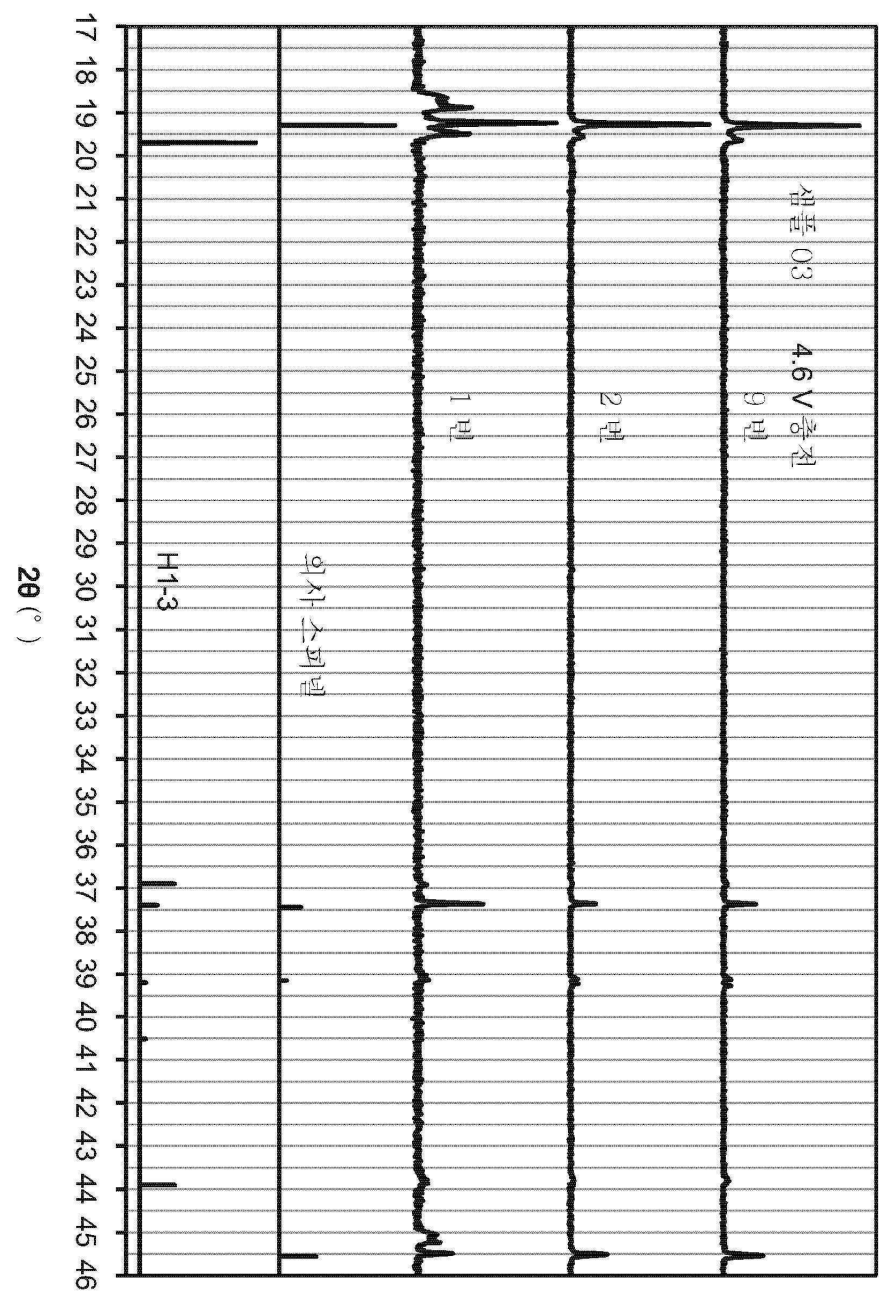




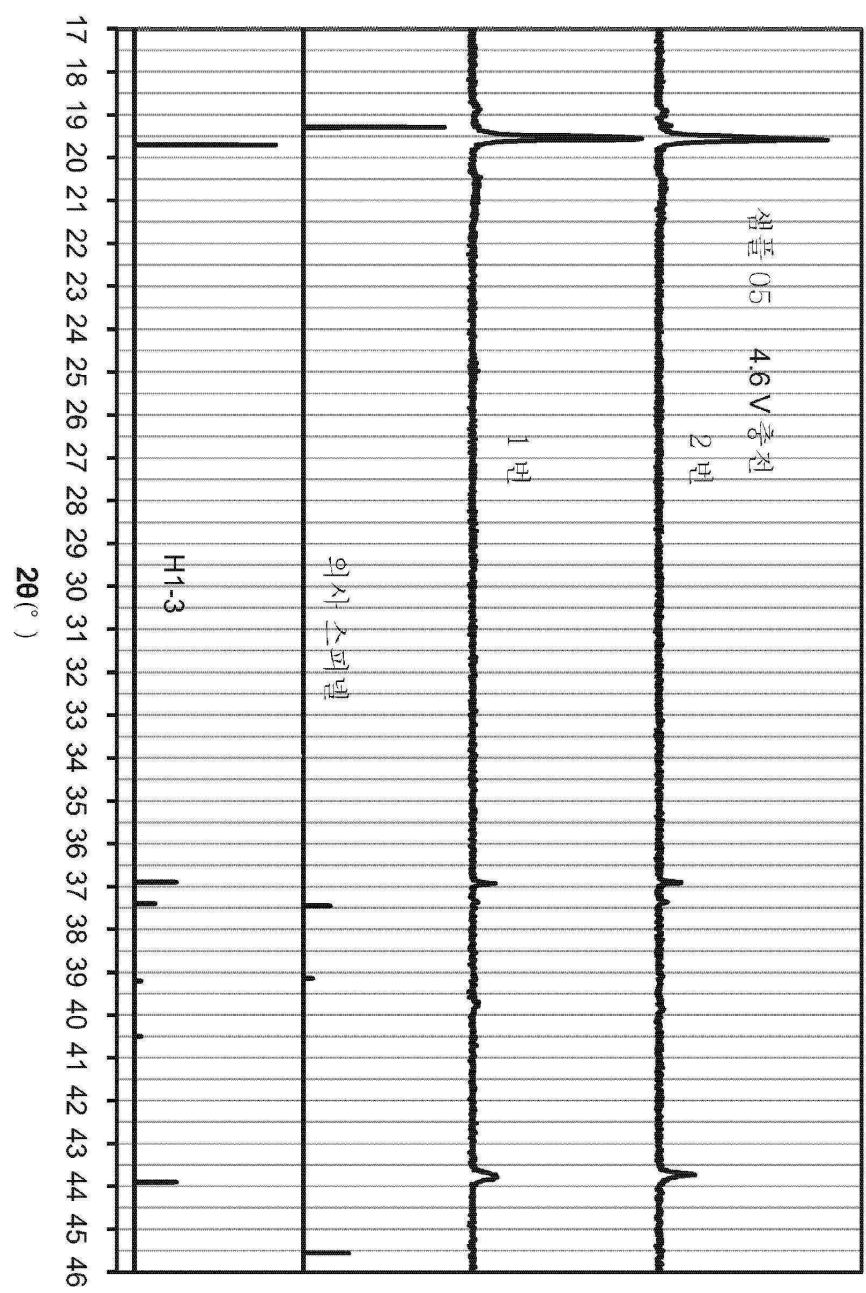
도면33



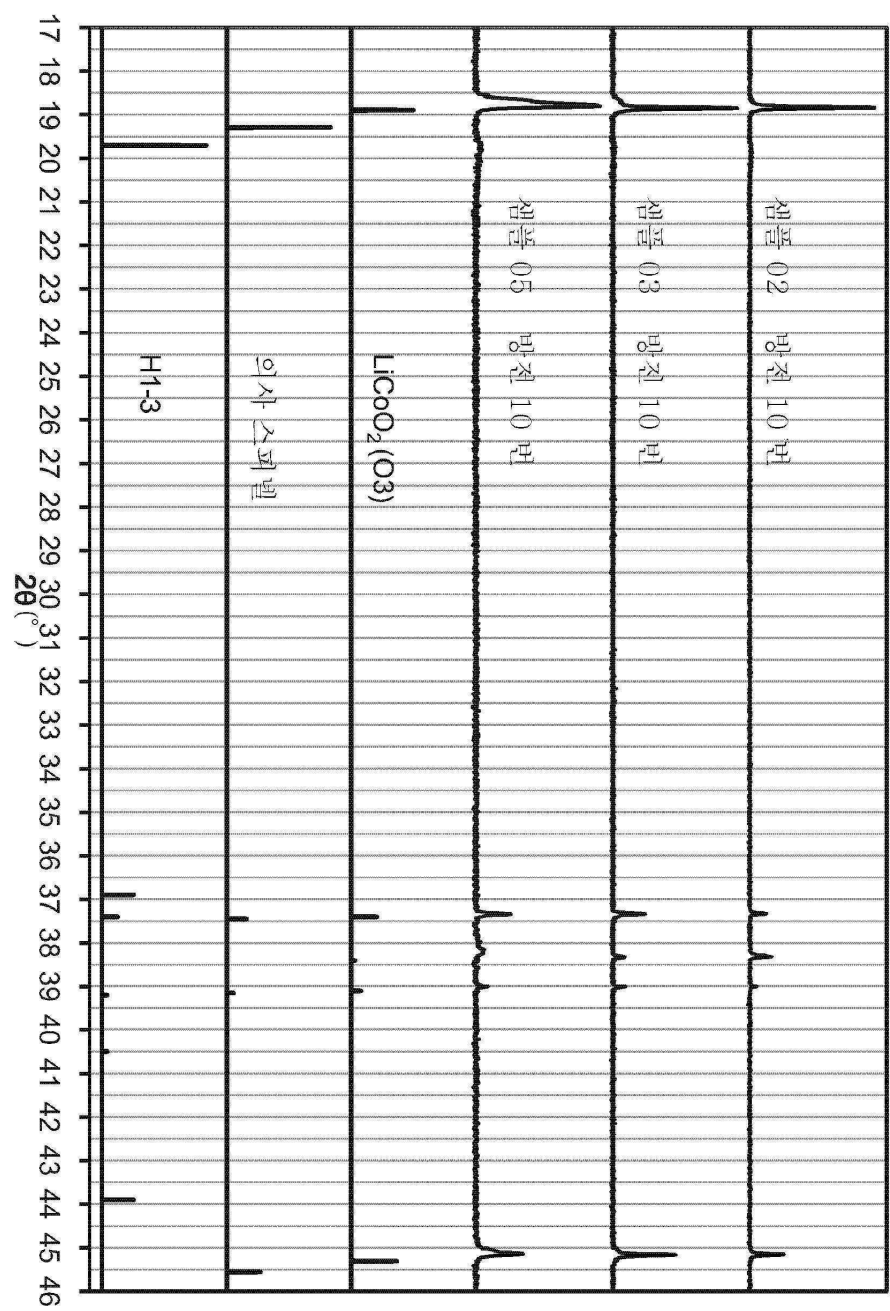
도면34



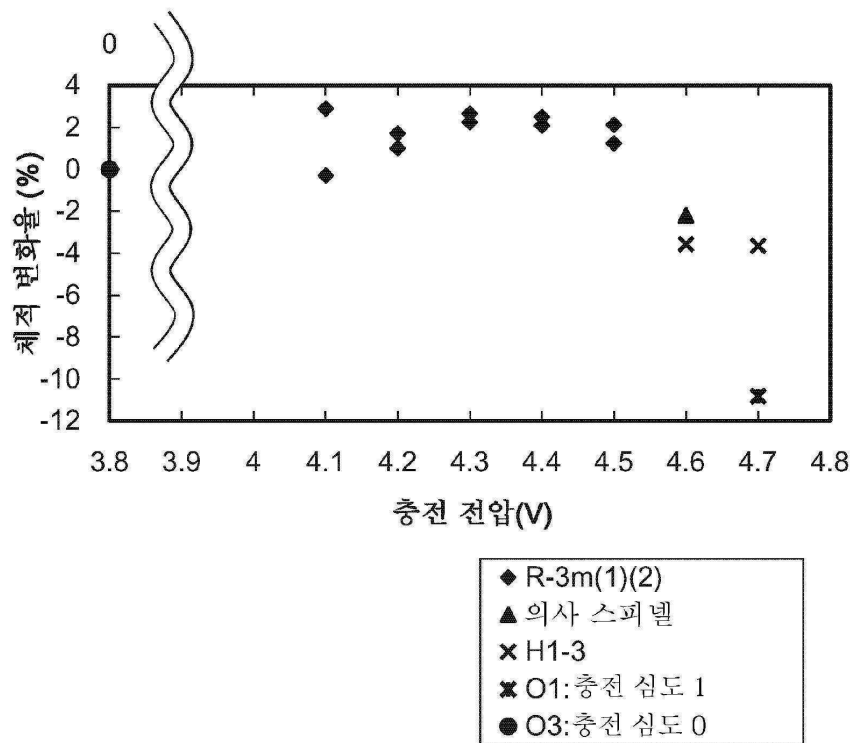
도면35



도면36



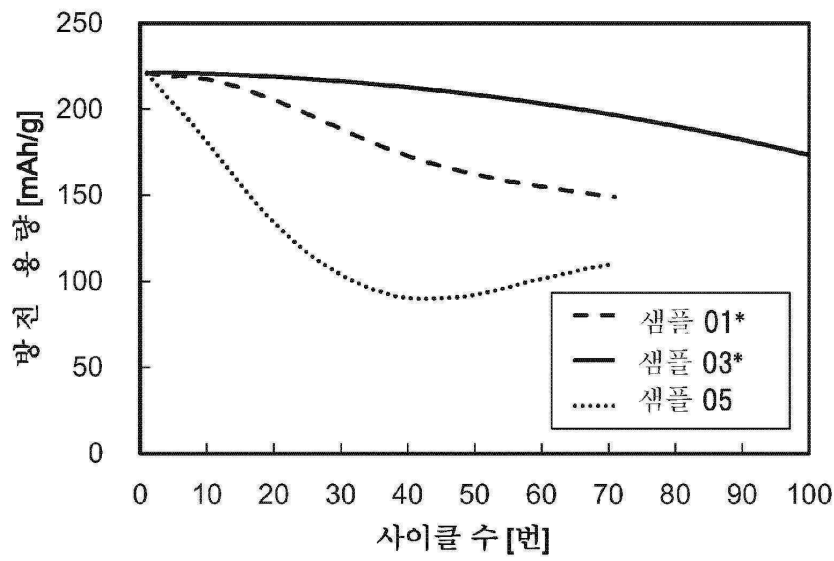
도면37



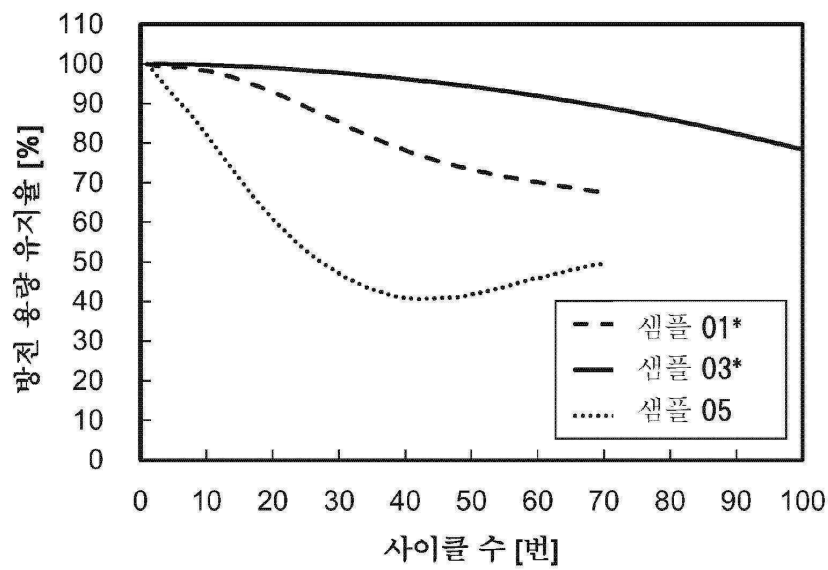


도면38

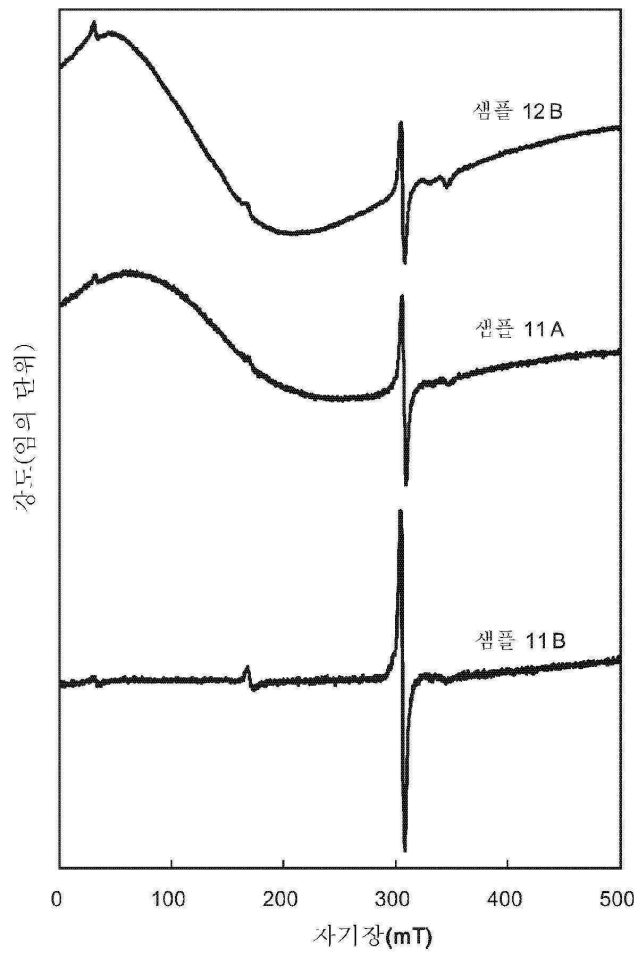
(A)



(B)

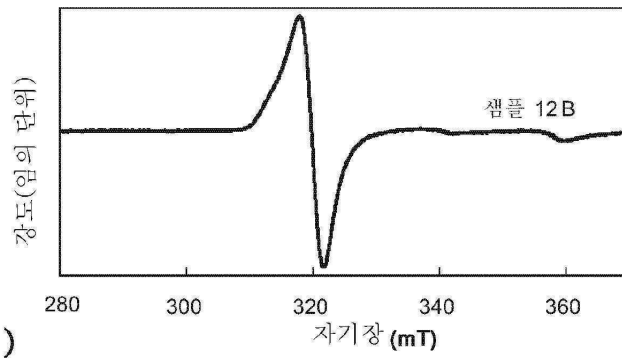


도면39

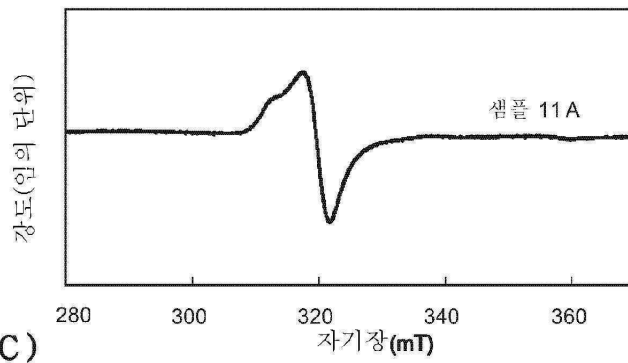


도면40

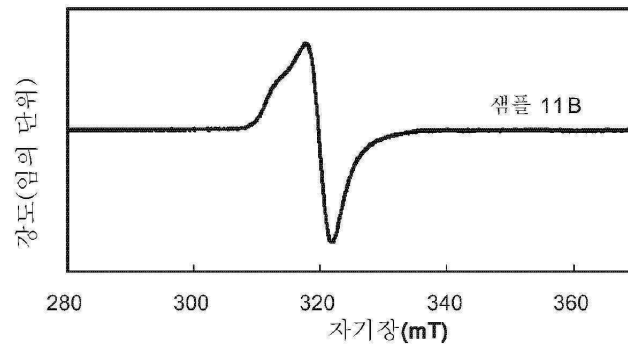
(A)



(B)

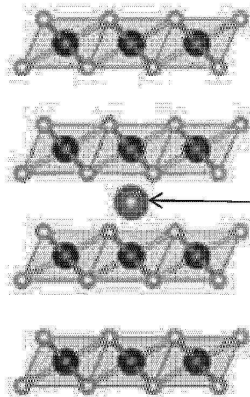


(C)

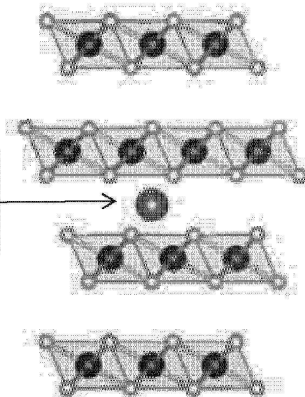


도면41

(A1)



(A2)

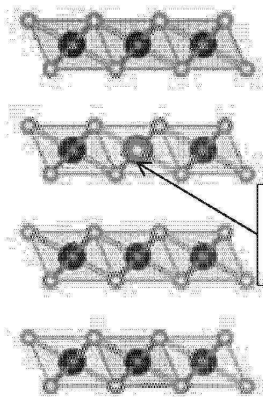


삽입 위치

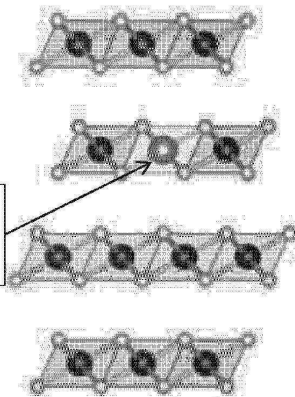
구조 a: 공간군  $P-3m1$ 의  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 Mg, Al, Ti, 또는 (Li)을 삽입

구조 b: 공간군  $R-3m$ 의  $\text{CoO}_2$ 층들 간에 Mg, Al, Ti, 또는 (Li)을 삽입

(B1)



(B2)



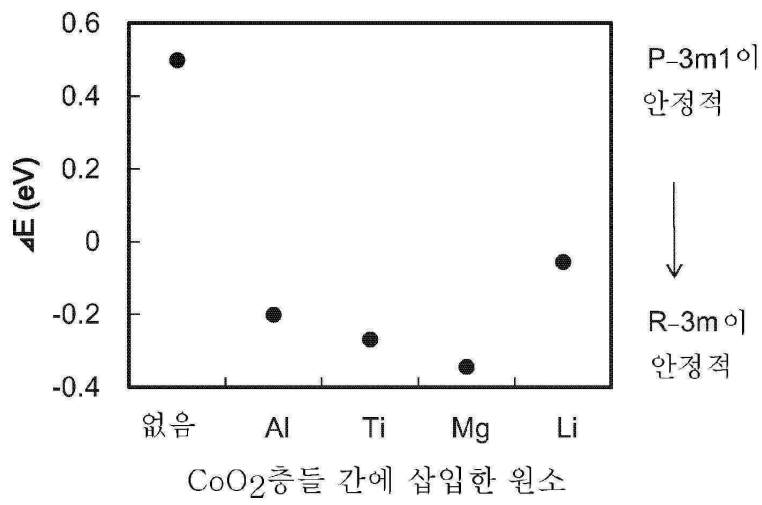
치환 자리

구조 c: 공간군  $P-3m1$ 의 Co 자리에 Mg, Al, 또는 Ti을 치환

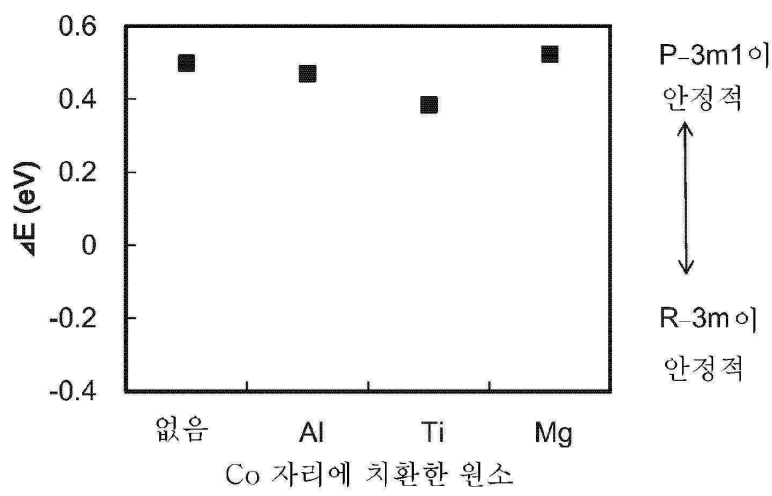
구조 d: 공간군  $R-3m$ 의 Co 자리에 Mg, Al, 또는 Ti을 치환

도면42

(A)



(B)





도면43

