



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0055428  
(43) 공개일자 2022년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)  
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/052 (2013.01)  
H01M 10/0567 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0141842  
(22) 출원일자 2021년10월22일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-179129 2020년10월26일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)

(71) 출원인  
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼  
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398  
(72) 발명자  
사이토 조  
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이  
몸마 요헤이  
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 28 항

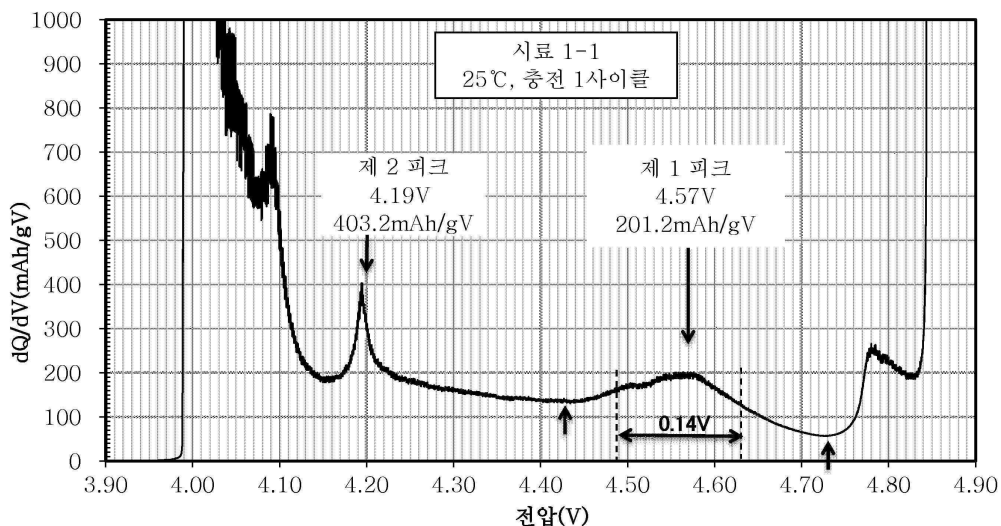
(54) 발명의 명칭 이차 전지 및 전자 기기

**(57) 요약**

본 발명은 이차 전지 및 전자 기기에 관한 것이다.

충전 심도를 높일 때의 dQ/dVvsV 곡선에서, 4.55V 부근에 넓은 피크를 가지는 양극 활물질을 가지는 이차 전지를 제공한다. 또는 충전 전압이 4.6V 이상 4.8V 이하이고, 충전 심도가 0.8 이상 0.9 미만인 경우에도 H1-3형 구조가 되지 않고 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남이 억제된 결정 구조를 유지할 수 있는 양극 활물질을 사용한 이차 전지를 제공한다. dQ/dVvsV 곡선에서 4.55V 부근의 피크가 넓은 것은, 이 부근에서의 리튬의 추출에 필요한 에너지의 변화가 적고, 결정 구조의 변화가 적은 것을 나타낸다. 따라서 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남 및 체적의 변화의 영향이 작고, 충전 심도가 높아도 비교적 안정적인 양극 활물질로 할 수 있다.

**대표도**



(52) CPC특허분류

*H01M 10/0568* (2013.01)  
*H01M 10/0569* (2013.01)  
*H01M 10/446* (2013.01)  
*H01M 4/366* (2022.01)  
*H01M 4/525* (2013.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*H01M 2220/30* (2013.01)  
*H01M 2300/0037* (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2020-186325 2020년11월09일 일본(JP)  
JP-P-2021-047835 2021년03월22일 일본(JP)

(72) 발명자

**후쿠시마 구니히로**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**호소우미 슌스케**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**다네무라 가즈키**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**가케하타 테츠야**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**야마자키 슌페이**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**오노 도시카즈**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**미카미 마유미**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**다카하시 다츠요시**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

**시마다 가즈야**

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부  
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양극을 포함하는 이차 전지로서,

전지를 형성하기 위하여, 상기 양극은 양극으로서 사용되고, 리튬 금속은 음극에 사용되고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 체적비 3:7로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물은 전해액에 사용되고,

상기 전지는 25℃의 환경하에서 4.9V까지 10mA/g로 충전되고,

용량(Q) 및 전압(V)은 상기 충전 시에 측정되고,

상기 용량(Q)을 상기 전압(V)으로 미분함으로써(dQ/dV) 얻어지는 dQ/dVvsV 곡선은 4.5V 이상 4.6V 이하에 제 1 피크를 가지고,

상기 제 1 피크는 반치전폭이 0.10 이상인, 이차 전지.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 dQ/dVvsV 곡선은 4.15V 이상 4.25V 이하에 제 2 피크를 가지고,

상기 제 1 피크의 강도(P1)와 상기 제 2 피크의 강도(P2)의 비율(P1/P2)은 0.8 이하인, 이차 전지.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 층상 압연형 결정 구조를 가지는, 이차 전지.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬, 전이 금속 M, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는, 이차 전지.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 알루미늄 또는 타이타늄을 더 포함하는, 이차 전지.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 전이 금속 M을 포함하는, 이차 전지.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전이 금속 M의 90atomic% 이상은 코발트인, 이차 전지.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전지의 충방전 사이클의 초기에서, 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는  $n$ 번째의 방전보다  $n+1$ 번째의 방전에서 작고,  $n+1$ 번째의 방전 용량은  $n$ 번째의 방전 용량보다 크고,

$n$ 은 1보다 큰 자연수인, 이차 전지.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 전지의 충방전 사이클에서, 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 최솟값을 가지고, 방전 용량은 상기 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 가장 크고,

상기 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는 전류값이 100mA/g인 정전류 방전을 5분 동안 수행하는 제 1 단계와, 충전 및 방전을 수행하지 않는 휴지를 2분 동안 수행하는 제 2 단계를 수행하고, 상기 제 2 단계의 시작부터 0.1 초 후의 전압과 상기 제 1 단계의 마지막 전압의 차이를 상기 전류값으로 나눔으로써 얻어지는 값인, 이차 전지.

#### 청구항 10

전자 기기로서,

제 1 항에 따른 이차 전지;

표시부; 및

센서를 포함하는, 전자 기기.

#### 청구항 11

양극을 포함하는 이차 전지로서,

전지를 형성하기 위하여, 상기 양극은 양극으로서 사용되고, 리튬 금속은 음극에 사용되고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)를 체적비 3:7로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물은 전해액에 사용되고,

상기 전지는 45°C의 환경하에서 4.75V까지 10mA/g로 정전류 충전되고,

상기 정전류 충전을 한 후에 상기 전지의 상기 양극은 아르곤 분위기에서  $\text{CuK}\alpha_1$ 선을 사용한 분말 X선 회절로 분석되고,

상기 양극의 XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  및  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  에 회절 피크를 가지는, 이차 전지.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 층상 암염형 결정 구조를 가지는, 이차 전지.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬, 전이 금속 M, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는, 이차 전지.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 알루미늄 또는 타이타늄을 더 포함하는, 이차 전지.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서,  
 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,  
 상기 양극 활물질은 전이 금속 M을 포함하는, 이차 전지.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,  
 상기 전이 금속 M의 90atomic% 이상은 코발트인, 이차 전지.

**청구항 17**

제 11 항에 있어서,  
 상기 전지의 충방전 사이클의 초기에서, 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 n번째의 방전보다 n+1번째의 방전에서 작고, n+1번째의 방전 용량은 n번째의 방전 용량보다 크고,  
 n은 1보다 큰 자연수인, 이차 전지.

**청구항 18**

제 11 항에 있어서,  
 상기 전지의 충방전 사이클에서, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 최솟값을 가지고, 방전 용량은 상기 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 가장 크고,  
 상기 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 전류값이 100mA/g인 정전류 방전을 5분 동안 수행하는 제 1 단계와, 충전 및 방전을 수행하지 않는 휴지를 2분 동안 수행하는 제 2 단계를 수행하고, 상기 제 2 단계의 시작부터 0.1 초 후의 전압과 상기 제 1 단계의 마지막 전압의 차이를 상기 전류값으로 나눔으로써 얻어지는 값인, 이차 전지.

**청구항 19**

전자 기기로서,  
 제 11 항에 따른 이차 전지;  
 표시부; 및  
 센서를 포함하는, 전자 기기.

**청구항 20**

양극을 포함하는 이차 전지로서,  
 전지를 형성하기 위하여, 상기 양극은 양극으로서 사용되고, 리튬 금속은 음극에 사용되고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 체적비 3:7로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물은 전해액에 사용되고,  
 상기 전지는 25℃의 환경하에서, 4.8V까지 100mA/g로 정전류 충전하고 나서 10mA/g까지 정전압 충전하는 충전과, 2.5V까지 100mA/g로 정전류 방전하는 방전을 번갈아 4번 반복한 후에, 4.8V까지 10mA/g로 정전류 충전하고,  
 4.8V까지 10mA/g로 상기 정전류 충전을 한 후에 상기 전지의 상기 양극은 아르곤 분위기에서 CuK $\alpha_1$ 선을 사용한 분말 X선 회절로 분석되고,  
 상기 양극의 XRD 패턴은 적어도 2 $\theta$ =19.47 $\pm$ 0.10° 및 2 $\theta$ =45.62 $\pm$ 0.05° 에 회절 피크를 가지는, 이차 전지.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,  
 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,  
 상기 양극 활물질은 층상 암염형 결정 구조를 가지는, 이차 전지.

**청구항 22**

제 21 항에 있어서,  
 상기 양극 활물질은 리튬, 전이 금속 M, 마그네슘, 및 플루오린을 포함하는, 이차 전지.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,  
 상기 양극 활물질은 알루미늄 또는 타이타늄을 더 포함하는, 이차 전지.

**청구항 24**

제 20 항에 있어서,  
 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고,  
 상기 양극 활물질은 전이 금속 M을 포함하는, 이차 전지.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,  
 상기 전이 금속 M의 90atomic% 이상은 코발트인, 이차 전지.

**청구항 26**

제 20 항에 있어서,  
 상기 전지의 충방전 사이클의 초기에서, 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 n번째의 방전보다 n+1번째의 방전에서 작고, n+1번째의 방전 용량은 n번째의 방전 용량보다 크고,  
 n은 1보다 큰 자연수인, 이차 전지.

**청구항 27**

제 20 항에 있어서,  
 상기 전지의 충방전 사이클에서, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 최솟값을 가지고, 방전 용량은 상기 2번째 내지 10번째의 방전 중 어느 것에서 가장 크고,  
 상기 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 전류값이 100mA/g인 정전류 방전을 5분 동안 수행하는 제 1 단계와, 충전 및 방전을 수행하지 않는 휴지를 2분 동안 수행하는 제 2 단계를 수행하고, 상기 제 2 단계의 시작부터 0.1 초 후의 전압과 상기 제 1 단계의 마지막 전압의 차이를 상기 전류값으로 나눔으로써 얻어지는 값인, 이차 전지.

**청구항 28**

전자 기기로서,  
 제 20 항에 따른 이차 전지;  
 표시부; 및  
 센서를 포함하는, 전자 기기.

**발명의 설명**

## 기술분야

- [0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제작 방법에 관한 것이다. 또는 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 전자 기기, 또는 이들의 제작 방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한 본 명세서 중에서 전자 기기란 축전 장치를 가지는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 가지는 전기 광학 장치, 축전 장치를 가지는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

## 배경기술

- [0003] 최근에 들어, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지, 전고체 전지 등, 여러 가지 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 고출력, 고용량의 리튬 이온 이차 전지는 반도체 산업의 발전에 따라 그 수요가 급속히 확대되어, 충전 가능한 에너지의 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.
- [0004] 그 중에서도 모바일 전자 기기용 이차 전지 등에서는, 중량당 방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지에 대한 수요가 높다. 이러한 수요에 대응하기 위하여 이차 전지의 양극에 포함되는 양극 활물질의 개량이 활발히 진행되고 있다(예를 들어 특허문헌 1 내지 특허문헌 3 참조). 또한 양극 활물질의 결정 구조에 관한 연구도 이루어지고 있다(비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3 참조).
- [0005] 또한 X선 회절(XRD)은 양극 활물질의 결정 구조를 해석하는 데 사용되는 방법 중 하나이다. 비특허문헌 4에서 소개된 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)를 사용함으로써 XRD 데이터를 해석할 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2019-179758호  
 (특허문헌 0002) 국제공개공보 W02020/026078호 램플릿  
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2020-140954호

### 비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Toyoki Okumura et al., "Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from first-principle calculation", Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, p.17340-17348
- (비특허문헌 0002) Motohashi, T. et al., "Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system  $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.0 \leq x \leq 1.0)$ ", Physical Review B, 80(16); 165114
- (비특허문헌 0003) Zhaohui Chen et al., "Staging Phase Transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12), A1604-A1609
- (비특허문헌 0004) Belsky, A. et al., "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD): accessibility in support of materials research and design", Acta Cryst., (2002), B58, 364-369.
- (비특허문헌 0005) Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2012.
- (비특허문헌 0006) Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". Nature Methods 9, 671-675, 2012.
- (비특허문헌 0007) Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J. "Image Processing with ImageJ". Biophotonics International, volume 11, issue 7, pp.36-42, 2004.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 리튬 이온 이차 전지 및 이에 사용되는 양극 활물질에는, 충방전 용량, 사이클 특성, 신뢰성, 안전성, 또는 비용과 같은 여러 가지 면에서 개선의 여지가 남아 있다.
- [0009] 본 발명의 일 형태는 리튬 이온 이차 전지에 사용할 수 있고, 충방전 사이클에 따른 충방전 용량의 저하가 억제된 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 충방전을 반복하여도 결정 구조가 무너지기 어려운 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 충방전 용량이 큰 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0010] 또한 본 발명의 일 형태는 양극 활물질, 복합 산화물, 충전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0011] 또한 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 과제 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한 명세서, 도면, 청구항의 기재에서 이들 외의 과제가 추출될 수 있다.
- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 형태는 충전 심도를 높일 때의  $dQ/dV$ vs $V$  곡선에서 4.55V 부근에 넓은 피크를 가지는 양극 활물질을 제공한다. 이 넓은 피크는 이 부근에서 리튬을 추출하는 데 필요한 에너지의 변화가 적고, 결정 구조의 변화가 적은 것을 나타낸다. 그러므로  $CoO_2$ 층이 어긋나거나 체적이 변화되는 것으로 인한 영향이 작아, 충전 심도가 높아도 비교적 안정적인 양극 활물질로 할 수 있다.
- [0013] 또는 본 발명의 일 형태에서는, 충전 전압이 4.6V 이상 4.8V 이하, 충전 심도가 0.8 이상 0.9 미만인 경우에도 H1-3형 구조가 되지 않고,  $CoO_2$ 층의 어긋남이 억제된 결정 구조를 유지할 수 있는 양극 활물질을 제공한다.
- [0014] 더 구체적으로, 본 발명의 일 형태는 양극을 포함하는 이차 전지이고, 상기 양극을 양극으로서 사용하고, 리튬 금속을 음극에 사용하고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물을 전해액에 사용하여 전지를 제작한 경우에, 상기 전지를 25℃의 환경하에서 4.9V까지 10mA/g로 충전하였을 때 측정된, 용량(Q)을 전압(V)으로 미분함으로써( $dQ/dV$ ) 얻어지는  $dQ/dV$ vs $V$  곡선이 4.5V 이상 4.6V 이하의 범위에 피크를 가지고, 피크는 반치전폭이 0.10 이상인 이차 전지이다.
- [0015] 또한 본 발명의 일 형태는 양극을 포함하는 이차 전지이고, 상기 양극을 양극으로서 사용하고, 리튬 금속을 음극에 사용하고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물을 전해액에 사용하여 전지를 제작한 경우에, 상기 전지를 25℃의 환경하에서 4.9V까지 10mA/g로 충전하였을 때 측정된, 용량(Q)을 전압(V)으로 미분함으로써( $dQ/dV$ ) 얻어지는  $dQ/dV$ vs $V$  곡선이 4.5V 이상 4.6V 이하의 범위에 제 1 피크를 가지고, 4.15V 이상 4.25V 이하의 범위에 제 2 피크를 가지고, 제 1 피크의 강도(P1)와 제 2 피크의 강도(P2)의 비율(P1/P2)이 0.8 이하인 이차 전지이다.
- [0016] 또한 본 발명의 일 형태는 양극을 포함하는 이차 전지이고, 상기 양극을 양극으로서 사용하고, 리튬 금속을 음극에 사용하고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물을 전해액에 사용하여 전지를 제작한 경우에, 상기 전지를 45℃의 환경하에서 4.75V까지 10mA/g로 정전류 충전한 후, 아르곤 분위기에서 상기 전지의 양극을  $CuK\alpha_1$ 선을 사용한 분말 X선 회절로 분석하였을 때, XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  및  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  에 회절 피크를 가지는 이차 전지이다.
- [0017] 또한 본 발명의 일 형태는 양극을 포함하는 이차 전지이고, 상기 양극을 양극으로서 사용하고, 리튬 금속을 음극에 사용하고, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬, 및 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트를 2wt%로 포함하는 혼합물을 전해액에 사용하여 전지를 제작한 경우에, 상기 전지를 25℃의 환경하에서 4.8V까지 100mA/g로 정전류 충전하고 나서 10mA/g가 될 때까지 정전압 충전

하는 충전과, 2.5V까지 100mA/g로 정전류 방전하는 방전을 4번씩 반복한 후에, 4.8V까지 10mA/g로 정전류 충전하고 나서 아르곤 분위기에서 상기 전지의 양극을 CuK $\alpha_1$ 선을 사용한 분말 X선 회절로 분석하였을 때, XRD 패턴은 적어도  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  및  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  에 회절 피크를 가지는 이차 전지이다.

[0018] 또한 본 발명의 일 형태는, 충방전 사이클의 초기에서, 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)가 n번째(n은 1보다 큰 자연수)의 방전보다 n+1번째의 방전에서 작고, n번째의 방전 용량보다 n+1번째의 방전 용량이 큰 이차 전지이다.

[0019] 또한 본 발명의 일 형태는 충방전 사이클에서, 전류값이 100mA/g인 정전류 방전을 5분 동안 수행하는 제 1 단계와, 충전 및 방전을 수행하지 않는 휴지를 2분 동안 수행하는 제 2 단계를 가지고, 제 2 단계의 시작부터 0.1초 후의 전압과 제 1 단계의 마지막 전압의 차이를 전류값으로 나눈 값을 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)로 한 경우, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 2번째 이후 10번째 이전의 방전에서 최솟값을 가지고, 2번째 이후 10번째 이전의 방전에서 가장 큰 방전 용량을 가지는 이차 전지이다.

[0020] 또한 상기에서, 양극의 양극 활물질은 층상 압연형 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0021] 또한 상기에서, 양극의 양극 활물질이 가지는 전이 금속 M은 90atomic% 이상이 코발트인 것이 바람직하다.

[0022] 또한 본 발명의 일 형태는 상기 이차 전지와, 표시부와, 센서를 가지는 전자 기기이다.

### 발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 형태에 의하여, 리튬 이온 이차 전지에 사용할 수 있고, 충방전 사이클에 따른 충방전 용량의 저하가 억제된 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공할 수 있다. 또는 충방전을 반복하여도 결정 구조가 무너지기 어려운 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공할 수 있다. 또는 충방전 용량이 큰 양극 활물질 또는 복합 산화물을 제공할 수 있다. 또는 안전성 또는 신뢰성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0024] 또한 본 발명의 일 형태에 의하여 양극 활물질, 충전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0025] 또한 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한 이들 외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재에서 이들 외의 효과가 추출될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 2는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 3의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.

도 4의 (A)는 양극 활물질의 단면도이고, 도 4의 (B1) 내지 (C2)는 양극 활물질의 단면도의 일부를 나타낸 것이다.

도 5의 (A1) 내지 (B)는 마그네슘의 분포와 결정면에 대하여 계산한 결과를 나타낸 것이다.

도 6의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 단면도이고, 도 6의 (C1) 및 (C2)는 양극 활물질의 단면도의 일부를 나타낸 것이다.

도 7은 양극 활물질의 단면도이다.

도 8은 양극 활물질의 단면도이다.

도 9는 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 10은 결정 구조에서 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 11은 비교예의 양극 활물질의 충전 심도와 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 12는 결정 구조에서 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 13의 (A) 및 (B)는 결정 구조에서 계산되는 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

- 도 14의 (A) 내지 (C)는 XRD에서 산출되는 격자 상수를 나타낸 것이다.
- 도 15의 (A) 내지 (C)는 XRD에서 산출되는 격자 상수를 나타낸 것이다.
- 도 16은 결정의 배향이 실질적으로 일치되는 TEM 이미지의 예이다.
- 도 17의 (A)는 결정의 배향이 실질적으로 일치되는 STEM 이미지의 예이고, 도 17의 (B)는 압연형 결정 구조(RS)의 영역의 FFT 패턴을 나타낸 것이고, 도 17의 (C)는 층상 압연형 결정(LRS)의 영역의 FFT 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 18의 (A) 및 (B)는 도전재로서 그래핀 화합물을 사용한 경우의 활물질층의 단면도이다.
- 도 19의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 20의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 21의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 22의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 23의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 24의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 25의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 26의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 27은 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.
- 도 28의 (A) 내지 (C)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 29의 (A) 및 (B)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.
- 도 30은 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.
- 도 31은 이차 전지의 외관을 나타낸 도면이다.
- 도 32의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 33의 (A) 내지 (H)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 34의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 35는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 36의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 37의 (A) 내지 (C)는 전자 기기의 일례를 나타낸 도면이다.
- 도 38의 (A) 내지 (C)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다.
- 도 39의 (A) 내지 (F)는 양극 활물질의 표면 SEM 이미지이다.
- 도 40의 (A) 내지 (H)는 양극 활물질의 표면 SEM 이미지이다.
- 도 41의 (A), (B), 및 (D)는 양극 활물질의 단면 STEM 이미지이고, 도 41의 (C) 및 (E)는 FFT 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 42의 (A)는 양극 활물질의 단면 STEM 이미지이고, 도 42의 (B1) 내지 (D2)는 EDX 매핑 이미지이다.
- 도 43의 (A1) 내지 (A3), (B1) 내지 (B3), (C1), (C2-1), (C3-1), (C2-2), (C3-2)는 양극 활물질의 단면 STEM 이미지이고, 도 43의 (A4) 내지 (A6), (B4) 내지 (B6), (C4-1) 내지 (C6-1), (C4-2) 내지 (C6-2)는 EDX 매핑 이미지이다.
- 도 44의 (A1) 내지 (A3), (B1) 내지 (B3), (C1), (C2-1), (C3-1), (C2-2), (C3-2)는 양극 활물질의 단면 STEM 이미지이고, 도 44의 (A4) 내지 (A6), (B4) 내지 (B6), (C4-1) 내지 (C6-1), (C4-2) 내지 (C6-2)는 EDX 매핑 이미지이다.

- 도 45의 (A) 및 (B)는 양극 활물질의 입도 분포의 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 46의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 표면 SEM 이미지이다.
- 도 47의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 그레이 스케일값의 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 48의 (A) 내지 (C)는 양극 활물질의 휘도 히스토그램이다.
- 도 49의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 50의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 51의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 52의 (A) 내지 (D)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 53의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 54의 (A)는 LCO 펠렛의 사진이고, 도 54의 (B) 및 (C)는 양극 활물질의 표면 SEM 이미지이다.
- 도 55의 (A)는 양극 활물질의 표면 SEM 이미지이고, 도 55의 (B)는 양극 활물질의 단면 STEM 이미지이다.
- 도 56의 (A1) 및 (B1)은 양극 활물질의 단면 HAADF-STEM 이미지이고, 도 56의 (A2) 내지 (A4) 및 (B2) 내지 (B4)는 EDX 맵핑 이미지이다.
- 도 57은 이차 전지의  $dQ/dV$  vs  $V$  곡선을 나타낸 것이다.
- 도 58은 이차 전지의  $dQ/dV$  vs  $V$  곡선을 나타낸 것이다.
- 도 59는 이차 전지의  $dQ/dV$  vs  $V$  곡선을 나타낸 것이다.
- 도 60은 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 61의 (A) 및 (B)는 도 60의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 62는 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 63의 (A) 및 (B)는 도 62의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 64는 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 65의 (A) 및 (B)는 도 64의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 66은 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 67의 (A) 및 (B)는 도 66의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 68은 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 69의 (A) 및 (B)는 도 68의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 70은 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 71의 (A) 및 (B)는 도 70의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 72는 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 73의 (A) 및 (B)는 도 72의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 74는 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 75의 (A) 및 (B)는 도 74의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 76은 양극의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 77의 (A) 및 (B)는 도 76의 일부를 확대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 78은 분체 저항 측정에 관한 도면이다.
- 도 79는 전류 휴지법을 사용한 측정의 방전 커브를 나타낸 그래프이다.

도 80은 전류 휴지법을 사용한 측정의 해석 방법을 나타낸 도면이다.

도 81의 (A) 및 (B)는 전류 휴지법을 사용한 측정의 해석 결과를 나타낸 도면이다.

도 82는 전류 휴지법을 사용한 측정의 해석 방법을 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 이하에서는 본 발명을 실시하기 위한 형태의 예에 대하여 도면 등을 사용하여 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 형태의 예에 한정하여 해석되는 것이 아니다. 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 발명을 실시하기 위한 형태를 변경할 수 있다.
- [0028] 본 명세서 등에서는 밀러 지수를 사용하여 결정면 및 결정 방향을 표기한다. 결정면을 나타내는 개별 면은 ( )를 사용하여 표기한다. 결정학에서 결정면, 결정 방향, 및 공간군은 숫자 위에 바를 붙여 표기하지만, 본 명세서 등에서는 서식에 제약이 있기 때문에 숫자 위에 바를 붙이는 대신에 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 붙여 표기하는 경우가 있다.
- [0029] 본 명세서 등에 있어서, 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 가지는 삽입·이탈 가능한 리튬이 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.
- [0030] 본 명세서에서, 충전 심도란 양극 활물질의 이론 용량을 기준으로, 어느 정도의 용량이 충전된 상태인지, 환언하면 어느 정도의 양의 리튬이 양극 활물질로부터 이탈된 상태인지를 나타내는 값이다. 예를 들어 코발트산 리튬( $\text{LiCoO}_2$ ) 및 니켈-코발트-망가니즈산 리튬( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ ) 등, 층상 암염형 구조의 양극 활물질인 경우, 이론 용량인  $274\text{mAh/g}$ 를 기준으로, 충전 심도가 0인 경우에는 양극으로부터 리튬이 이탈되지 않은 상태를 말하고, 충전 심도가 0.5인 경우에는  $137\text{mAh/g}$ 에 상당하는 리튬이 양극 활물질로부터 이탈된 상태를 말하고, 충전 심도가 0.8인 경우에는  $219.2\text{mAh/g}$ 에 상당하는 리튬이 양극 활물질로부터 이탈된 상태를 말한다. 또한  $\text{Li}_a\text{CoO}_2(0 \leq a \leq 1)$ 와 같이 표기하는 경우, 충전 심도가 0인 경우에는 a가 1인  $\text{LiCoO}_2$ 로 표기되고, 충전 심도가 0.5인 경우에는 a가 0.5인  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 로 표기되고, 충전 심도가 0.8인 경우에는 a가 0.2인  $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 로 표기된다.
- [0031] 또한 본 명세서 등에서, 어떤 수치 A의 근방의 값이란,  $0.9XA$  이상  $1.1XA$  이하의 값을 가리키는 것으로 한다.
- [0032] 또한 본 명세서 등에서, 본 발명의 일 형태의 양극 및 양극 활물질을 사용한 이차 전지로서, 상대 전극에 리튬 금속을 사용하는 예를 나타내는 경우가 있지만, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 이에 한정되지 않는다. 음극에 다른 재료, 예를 들어 흑연, 타이타늄산 리튬 등을 사용하여도 좋다. 본 발명의 일 형태의 양극 및 양극 활물질이 가지는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 무너지기 어렵고 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다는 등의 성질은 음극의 재료로부터 영향을 받지 않는다. 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 대하여, 상대 전극에 리튬을 사용하고, 일반적인 충전 전압보다 높은 전압인  $4.7\text{V}$  정도의 충전 전압으로 충방전하는 예를 나타내는 경우가 있지만, 더 낮은 전압으로 충방전을 하여도 좋다. 더 낮은 전압으로 충방전하는 경우에는 본 명세서 등에서 제시하는 것보다 사이클 특성이 더 좋아지는 것으로 전망된다.
- [0033] 또한 본 명세서 등에서, 특별히 언급하지 않는 한 충전 전압 및 방전 전압은 상대 전극에 리튬을 사용한 경우의 전압을 가리킨다. 다만, 같은 양극이어도 음극에 사용하는 재료에 따라 이차 전지의 충방전 전압은 변화된다. 예를 들어 흑연의 전위는 약  $0.1\text{V}(\text{vs Li/Li}^+)$ 이기 때문에, 음극이 흑연인 경우에는 상대 전극에 리튬을 사용한 경우보다 충방전 전압이 약  $0.1\text{V}$  낮아진다. 또한 본 명세서에서 이차 전지의 충전 전압이 예를 들어  $4.7\text{V}$  이상인 경우에도, 방전 전압의 플래토 영역이  $4.7\text{V}$  이상일 필요는 없다.
- [0034] (실시형태 1)
- [0035] 본 실시형태에서는, 본 발명을 실시하기 위한 일 형태인 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 설명한다.
- [0036] <<양극 활물질의 제작 방법 1>>
- [0037] <단계 S11>
- [0038] 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S11에서는, 출발 재료인 리튬 및 전이 금속의 재료로서 각각 리튬원(Li원) 및 전이 금속(M)원(M원)을 준비한다.

- [0039] 리튬원으로서, 리튬을 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 탄산 리튬, 수산화 리튬, 질산 리튬, 또는 플루오린화 리튬 등을 사용할 수 있다. 리튬원은 순도가 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 순도가 99.99% 이상인 재료를 사용하는 것이 좋다.
- [0040] 전이 금속 M은 주기율표에서 4족 내지 13족에 기재된 원소 중에서 선택할 수 있고, 예를 들어 망가니즈, 코발트, 및 니켈 중 적어도 하나를 사용한다. 전이 금속 M으로서, 코발트만 사용하는 경우, 니켈만 사용하는 경우, 코발트와 망가니즈의 2종류를 사용하는 경우, 코발트와 니켈의 2종류를 사용하는 경우, 또는 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하는 경우가 있다. 코발트만 사용하는 경우, 얻어지는 양극 활물질은 코발트산 리튬(LCO)을 가지고, 코발트, 망가니즈, 및 니켈의 3종류를 사용하는 경우, 얻어지는 양극 활물질은 니켈-코발트-망가니즈산 리튬(NCM)을 가진다.
- [0041] 전이 금속(M)원으로서, 상기 전이 금속 M을 가지는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 상기 전이 금속 M으로서 예시된 금속의 산화물 또는 금속의 수산화물 등을 사용할 수 있다. 코발트원으로서, 산화 코발트, 수산화 코발트 등을 사용할 수 있다. 망가니즈원으로서, 산화 망가니즈, 수산화 망가니즈 등을 사용할 수 있다. 니켈원으로서, 산화 니켈, 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다. 알루미늄원으로서, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.
- [0042] 전이 금속(M)원은 순도가 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 순도가 3N(99.9%) 이상, 바람직하게는 4N(99.99%) 이상, 더 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더욱 바람직하게는 5N(99.999%) 이상인 재료를 사용하는 것이 좋다. 순도가 높은 재료를 사용함으로써, 양극 활물질의 불순물을 제어할 수 있다. 그 결과, 이차 전지의 용량의 증가 및/또는 이차 전지의 신뢰성 향상이 이루어진다.
- [0043] 이에 더하여, 전이 금속원의 결정성이 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 단결정립을 가지는 것이 좋다. 전이 금속원의 결정성을 평가하는 경우, TEM(투과 전자 현미경) 이미지, STEM(주사 투과 전자 현미경) 이미지, HAADF-STEM(고각 산란 환상 암시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지, ABF-STEM(환상 명시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지 등을 사용하여 평가하거나, 또는 X선 회절(XRD), 전자선 회절, 중성자선 회절 등을 사용하여 평가한다. 또한 상기 결정성 평가에 관한 방법은 전이 금속원뿐만 아니라, 상기 외의 결정성 평가에도 적용할 수 있다.
- [0044] 또한 2개 이상의 전이 금속원을 사용하는 경우, 상기 2개 이상의 전이 금속원을 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 비율(혼합비)로 준비하는 것이 바람직하다.
- [0045] <단계 S12>
- [0046] 다음으로 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S12에서, 리튬원 및 전이 금속원을 분쇄 및 혼합하여, 혼합 재료를 제작한다. 분쇄 및 혼합은 건식법 또는 습식법으로 수행할 수 있다. 습식법은 더 작게 해쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 습식법으로 수행하는 경우에는, 용매를 준비한다. 용매로서는 아세톤 등의 케톤, 에탄올 및 아이소프로판올 등의 알코올, 에터, 다이옥세인, 아세토나이트릴, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등을 사용할 수 있다. 리튬과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 더 바람직하다. 본 실시형태에서는 순도가 99.5% 이상인 탈수 아세톤을 사용하는 것으로 한다. 수분 함유량을 10ppm 이하까지 낮춘, 순도가 99.5% 이상인 탈수 아세톤에 리튬원 및 전이 금속원을 혼합하여 분쇄 및 혼합을 수행하는 것이 적합하다. 상기와 같은 순도의 탈수 아세톤을 사용함으로써, 혼입 가능성이 있는 불순물을 저감할 수 있다.
- [0047] 분쇄 및 혼합에는 볼밀(ball mill) 또는 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는, 분쇄 미디어로서 산화 알루미늄 볼 또는 산화 지르코늄 볼을 사용하는 것이 좋다. 산화 지르코늄 볼은 불순물의 배출이 적어 바람직하다. 또한 볼밀 또는 비드밀 등을 사용하는 경우, 미디어로 인한 오염을 억제하기 위하여, 주변 속도를 100mm/s 이상 2000mm/s 이하로 하는 것이 좋다. 본 실시형태에서는 주변 속도 838mm/s(회전수 400rpm, 볼밀의 직경 40mm)로 실시한다.
- [0048] <단계 S13>
- [0049] 다음으로 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S13에서, 상기 혼합 재료를 가열한다. 가열은 800℃ 이상 1100℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 950℃ 정도가 더욱 바람직하다. 온도가 지나치게 낮으면, 리튬원 및 전이 금속원의 분해 및 용융이 불충분해질 우려가 있다. 한편 온도가 지나치게 높으면, 리튬원으로부터의 리튬의 증산 및/또는 전이 금속원으로서 사용하는 금속의 파인 환원 등이 원인이 되어 결함이 생길 우려가 있다. 상기 결함으로서, 예를 들어 전이 금속으로서 코발트를 사용하

는 경우에, 과잉으로 환원되면 코발트가 3가로부터 2가로 변화되어, 산소 결손 등이 유발되는 경우가 있다.

- [0050] 가열 시간은 1시간 이상 100시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0051] 승온 레이트는, 가열 온도의 도달 온도에 따르지만 80℃/h 이상 250℃/h 이하가 좋다. 예를 들어 1000℃에서 10시간 동안 가열하는 경우, 승온 레이트는 200℃/h로 하는 것이 좋다.
- [0052] 가열은 건조 공기 등, 물이 적은 분위기에서 수행하는 것이 바람직하고, 예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기가 바람직하고, -80℃ 이하인 분위기가 더 바람직하다. 본 실시형태에서는, 이슬점이 -93℃인 분위기에서 가열하는 것으로 한다. 또한 재료 내에 혼입될 가능성이 있는 불순물을 저감하기 위해서는 가열 분위기에서의 CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, 및 H<sub>2</sub> 등의 불순물 농도를 각각 5ppb(parts per billion) 이하로 하는 것이 좋다.
- [0053] 가열 분위기로서는, 산소를 포함하는 분위기가 바람직하다. 예를 들어 반응실에 건조 공기를 연속적으로 도입하는 방법이 있다. 이 경우, 건조 공기의 유량은 10L/min으로 하는 것이 바람직하다. 산소를 반응실에 연속적으로 도입하여, 산소가 반응실 내를 흐르도록 하는 방법을 플로(flow)라고 부른다.
- [0054] 가열 분위기가 산소를 포함하는 분위기인 경우, 플로를 수행하지 않는 방법을 사용하여도 좋다. 예를 들어 반응실을 감압한 후에 산소를 충전하고('퍼지하다'라고 하여도 좋음), 그 이후에는 분위기가 반응실로부터 나가지 않도록, 또는 외부로부터 들어오지 않도록 하는 방법을 사용하여도 좋다. 예를 들어 반응실을 -970hPa까지 감압한 후에 50hPa까지 산소를 충전하면 좋다.
- [0055] 가열 후에 냉각시킬 때는 자연 방랭으로 냉각시켜도 좋지만, 규정 온도에서 실온까지의 강온(降溫) 시간은 10시간 이상 50시간 이하인 것이 바람직하다. 다만, 반드시 실온까지 냉각시킬 필요는 없고, 다음 단계에서 허용되는 온도까지 냉각시키면 좋다.
- [0056] 본 공정에서의 가열에는 로터리 킬른 또는 롤러 하스 킬른(roller hearth kiln)을 사용하여도 좋다. 로터리 킬른을 사용하면 연속식과 배치식의 어느 방식에서도 교반하면서 가열할 수 있다.
- [0057] 가열 시에 사용하는 내화갑(sagger)(용기 또는 도가니라고 하여도 좋음)은 산화 알루미늄제인 것이 바람직하다. 산화 알루미늄제 내화갑은 불순물을 방출하지 않는 재질이다. 본 실시형태에서는 순도가 99.9%인 산화 알루미늄제 내화갑을 사용한다. 내화갑에 뚜껑을 덮고 가열하는 것이 바람직하다. 이로써 재료가 휘발되는 것을 방지할 수 있다.
- [0058] 가열이 끝난 후에 필요에 따라 분쇄하고 나서 체로 치어도 좋다. 가열 후의 재료는 도가니로부터 막자사발로 이동시킨 후에 회수하여도 좋다. 또한 상기 막자사발로서는 산화 알루미늄제 막자사발을 사용하는 것이 적합하다. 산화 알루미늄제 막자사발은 불순물을 방출하지 않는 재질이다. 구체적으로는 순도가 90% 이상, 바람직하게는 99% 이상인 산화 알루미늄제 막자사발을 사용한다. 또한 단계 S13 외의 후술하는 가열 공정에서도 단계 S13과 동등한 가열 조건을 적용할 수 있다.
- [0059] <단계 S14>
- [0060] 상술한 공정에 의하여, 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S14에서 전이 금속을 가지는 복합 산화물(LiMO<sub>2</sub>)을 얻을 수 있다. 이 복합 산화물은 LiMO<sub>2</sub>로 표기되는 리튬 복합 산화물의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성은 Li:M:O=1:1:2에 엄밀히 한정되는 것은 아니다. 전이 금속으로서 코발트를 사용한 경우, 이를 코발트를 가지는 복합 산화물이라고 부르고, LiCoO<sub>2</sub>로 표기된다. 그 조성은 Li:Co:O=1:1:2에 엄밀히 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 단계 S11 내지 단계 S14에서는 고상법으로 복합 산화물을 제작하는 예를 나타내었지만, 공침법으로 복합 산화물을 제작하여도 좋다. 또한 수열법으로 복합 산화물을 제작하여도 좋다.
- [0062] <단계 S15>
- [0063] 다음으로, 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S15에서 상기 복합 산화물을 가열한다. 복합 산화물에 대하여 처음으로 실시되는 가열이기 때문에, 단계 S15에서의 가열을 초기 가열이라고 부르는 경우가 있다. 초기 가열을 거치면 복합 산화물의 표면이 매끈해진다. '표면이 매끈하다'란, 요철이 적고, 복합 산화물이 전체적으로 둥근 모양을 가지며, 모서리 부분도 둥근 모양을 가지는 것을 말한다. 또한 표면에 부착된 이물질이 적은 상태를 매끈하다고 한다. 이물질은 요철의 요인으로 생각되기 때문에, 표면에 부착되지 않는 것이 바람직하다.

- [0064] 초기 가열은 복합 산화물로서 완성된 후에 가열하는 것을 가리키고, 본 발명자들은 표면을 매끈하게 하기 위하여 초기 가열을 실시함으로써 증방전 후의 열화를 저감할 수 있다는 것을 발견하였다. 표면을 매끈하게 하기 위한 초기 가열에서는 리튬 화합물원을 준비하지 않아도 된다.
- [0065] 또는 표면을 매끈하게 하기 위한 초기 가열에서는 첨가 원소원을 준비하지 않아도 된다.
- [0066] 또는 표면을 매끈하게 하기 위한 초기 가열에서는 용제를 준비하지 않아도 된다.
- [0067] 초기 가열은 이하에 나타내는 단계 S20 전에 가열하는 것을 가리키고, 예비 가열 또는 전(前)처리라고 부르는 경우가 있다.
- [0068] 단계 S11 등에서 준비한 리튬원 및/또는 전이 금속원에는 불순물이 혼입되어 있는 경우가 있다. 초기 가열에 의하여, 단계 S14에서 완성된 복합 산화물에서의 불순물을 저감시킬 수 있다.
- [0069] 본 공정의 가열 조건은 상기 복합 산화물의 표면이 매끈해지는 것이면 좋다. 예를 들어 단계 S13에서 설명한 가열 조건 중에서 선택하여 실시할 수 있다. 상기 가열 조건에 대하여 보충 설명하자면, 본 공정의 가열 온도는 복합 산화물의 결정 구조를 유지하기 위하여 단계 S13의 가열 온도보다 낮추는 것이 좋다. 또한 본 공정의 가열 시간은 복합 산화물의 결정 구조를 유지하기 위하여 단계 S13의 가열 시간보다 짧게 하는 것이 좋다. 예를 들어 700℃ 이상 1000℃ 이하의 온도에서 2시간 이상 가열하는 것이 좋다.
- [0070] 상기 복합 산화물은 단계 S13의 가열에 의하여, 복합 산화물의 표면과 내부에서 온도 차이가 생길 경우가 있다. 온도 차이가 생기면 수축 차가 유발될 경우가 있다. 온도 차이에 의하여 표면과 내부의 유동성에 차이가 생기기 때문에 수축 차가 생기는 것으로 생각되기도 한다. 수축 차에 관련한 에너지에 의하여, 복합 산화물에서 내부 응력의 차이가 생긴다. 내부 응력의 차이는 변형이라고도 불리며, 상기 에너지를 변형 에너지라고 하는 경우가 있다. 내부 응력은 단계 S15의 초기 가열에 의하여 제거되지만, 바꿔 말하면 변형 에너지는 단계 S15의 초기 가열에 의하여 균일화된다고 생각된다. 변형 에너지가 균일화되면 복합 산화물의 변형이 완화된다. 그러므로 단계 S15를 거치면 복합 산화물의 표면이 매끈해질 가능성이 있다. 이를 표면이 개선되었다고도 한다. 바꿔 말하면 단계 S15를 거치면 복합 산화물에 생긴 수축 차가 완화되어, 복합 산화물의 표면이 매끈해진다고 생각된다.
- [0071] 또한 수축 차는 상기 복합 산화물에서의 아주 작은 어긋남, 예를 들어 결정의 어긋남을 발생시키는 경우가 있다. 상기 어긋남을 저감하기 위해서도 본 공정을 실시하면 좋다. 본 공정을 거치면 상기 복합 산화물의 어긋남을 균일화시킬 수 있다. 어긋남이 균일화되면 복합 산화물의 표면이 매끈해질 가능성이 있다. 이를 결정립이 정렬되었다고도 한다. 바꿔 말하면 단계 S15를 거치면 복합 산화물에서 생긴 결정 등의 어긋남이 완화되어, 복합 산화물의 표면이 매끈해진다고 생각된다.
- [0072] 표면이 매끈한 복합 산화물을 양극 활물질로서 사용하면, 이차 전지로서 증방전하였을 때의 열화가 저감되어 양극 활물질이 깨지는 것을 방지할 수 있다.
- [0073] 복합 산화물의 표면이 매끈한 상태에서는, 복합 산화물의 하나의 단면에서 표면의 요철 정보를 측정 데이터로부터 수치화한 경우에 표면 거칠기가 10nm 이하라고 할 수 있다. 하나의 단면은, 예를 들어 주사 투과형 전자 현미경(STEM)으로 관찰하는 경우에 취득되는 단면이다.
- [0074] 또한 단계 S14에서, 미리 합성된 리튬, 전이 금속, 및 산소를 가지는 복합 산화물을 사용하여도 좋다. 이 경우, 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다. 미리 합성된 복합 산화물에 대하여 단계 S15를 실시함으로써, 표면이 매끈한 복합 산화물을 얻을 수 있다.
- [0075] 초기 가열에 의하여 복합 산화물에서의 리튬이 감소되는 경우가 있다. 리튬이 감소되면, 이하의 단계 S20 등에서 설명하는 첨가 원소가 복합 산화물에 들어가기 쉬워질 가능성이 있다.
- [0076] <단계 S20>
- [0077] 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위 내에서, 표면이 매끈한 복합 산화물에 첨가 원소 X를 첨가하여도 좋다. 표면이 매끈한 복합 산화물에 첨가 원소 X를 첨가하면 첨가 원소를 균일하게 첨가할 수 있다. 따라서 초기 가열 후에 첨가 원소를 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가 원소를 첨가하는 단계에 대하여 도 1의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0078] <단계 S21>

- [0079] 도 1의 (B)에 나타낸 단계 S21에서는, 복합 산화물에 첨가하는 첨가 원소원을 준비한다. 첨가 원소원과 함께 리튬원을 준비하여도 좋다.
- [0080] 첨가 원소로서는, 니켈, 코발트, 마그네슘, 칼슘, 염소, 플루오린, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 지르코늄, 이트륨, 바나듐, 철, 크로뮴, 나이오븀, 란타넘, 하프늄, 아연, 실리콘, 황, 인, 붕소, 및 비소 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 또한 첨가 원소로서는 브로민 및 베릴륨 중에서 선택되는 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 다만, 브로민 및 베릴륨은 생물에 대하여 독성을 가지는 원소이기 때문에 상술한 첨가 원소를 사용하는 것이 적합하다.
- [0081] 첨가 원소로서 마그네슘을 선택한 경우, 첨가 원소원을 마그네슘원이라고 할 수 있다. 상기 마그네슘원으로서 는 플루오린화 마그네슘, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 또는 탄산 마그네슘 등을 사용할 수 있다. 또한 상술한 마그네슘원을 복수로 사용하여도 좋다.
- [0082] 첨가 원소로서 플루오린을 선택한 경우, 첨가 원소원은 플루오린원이라고 할 수 있다. 상기 플루오린원으로서 는 예를 들어 플루오린화 리튬(LiF), 플루오린화 마그네슘(MgF<sub>2</sub>), 플루오린화 알루미늄(AlF<sub>3</sub>), 플루오린화 타이타늄(TiF<sub>4</sub>), 플루오린화 코발트(CoF<sub>2</sub>, CoF<sub>3</sub>), 플루오린화 니켈(NiF<sub>2</sub>), 플루오린화 지르코늄(ZrF<sub>4</sub>), 플루오린화 바나듐(VF<sub>5</sub>), 플루오린화 망가니즈, 플루오린화 철, 플루오린화 크로뮴, 플루오린화 나이오븀, 플루오린화 아연(ZnF<sub>2</sub>), 플루오린화 칼슘(CaF<sub>2</sub>), 플루오린화 소듐(NaF), 플루오린화 포타슘(KF), 플루오린화 바륨(BaF<sub>2</sub>), 플루오린화 세륨(CeF<sub>3</sub>, CeF<sub>4</sub>), 플루오린화 란타넘(LaF<sub>3</sub>), 또는 육플루오린화 알루미늄소듐(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 플루오린화 리튬은 융점이 848℃로 비교적 낮아, 후술하는 가열 공정에서 용융되기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0083] 플루오린화 마그네슘은 플루오린원으로서도 마그네슘원으로서도 사용할 수 있다. 또한 플루오린화 리튬은 리튬 원으로서도 사용할 수 있다. 단계 S21에서 사용되는 리튬원으로서는 상기 외에 탄산 리튬이 있다.
- [0084] 또한 플루오린원은 기체이어도 좋고, 플루오린(F<sub>2</sub>), 플루오린화 탄소, 플루오린화 황, 또는 플루오린화 산소(OF<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>F) 등을 사용하여, 후술하는 가열 공정에서 분위기 중에 혼합하여도 좋다. 또한 상술한 플루오린원을 복수로 사용하여도 좋다.
- [0085] 본 실시형태에서는 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 준비하고, 플루오린원 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘(MgF<sub>2</sub>)을 준비한다. 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘은 LiF:MgF<sub>2</sub>=65:35(몰비) 정도로 혼합하면 융점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다. 한편 플루오린화 리튬이 많아지면 리튬이 과잉이 되어 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 그러므로 플루오린화 리튬과 플루오린화 마그네슘의 몰비는 LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(0≤x≤1.9)인 것이 바람직하고, LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(0.1≤x≤0.5)인 것이 더 바람직하고, LiF:MgF<sub>2</sub>=x:1(x=0.33 근방)인 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서 근방이란 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값을 의미한다.
- [0086] 또한 마그네슘의 첨가량은 LiCoO<sub>2</sub>를 기준으로 하여 0.1atomic% 초과 3atomic% 이하가 바람직하고, 0.5atomic% 이상 2atomic% 이하가 더 바람직하고, 0.5atomic% 이상 1atomic% 이하가 더욱 바람직하다. 마그네슘의 첨가량이 0.1atomic% 이하인 경우, 첫 번째의 방전 용량은 높지만 충전 심도가 높게 되는 충방전을 반복함으로써 방전 용량이 급격히 저하된다. 마그네슘의 첨가량이 0.1atomic% 초과 3atomic% 이하인 경우에는, 충전 심도가 높게 되는 충방전을 반복하여도 첫 번째의 방전 특성 및 충방전 사이클 특성은 모두 양호하다. 한편, 마그네슘의 첨가량이 3atomic%를 초과하면 첫 번째의 방전 용량 및 충방전 사이클 특성은 모두 서서히 악화되는 경향이 있다.
- [0087] <단계 S22>
- [0088] 다음으로 도 1의 (B)에 나타낸 단계 S22에서 마그네슘원 및 플루오린원을 분쇄 및 혼합한다. 본 공정은 단계 S12에서 설명한 분쇄 및 혼합의 조건 중에서 선택하여 실시할 수 있다.
- [0089] 필요에 따라 단계 S22 후에 가열 공정을 실시하여도 좋다. 가열 공정은 단계 S13에서 설명한 가열 조건 중에서 선택하여 실시할 수 있다. 가열 시간은 2시간 이상이 바람직하고, 가열 온도는 800℃ 이상 1100℃ 이하가 바람직하다.
- [0090] <단계 S23>
- [0091] 다음으로 도 1의 (B)에 나타낸 단계 S23에서는, 상기에서 분쇄, 혼합한 재료를 회수함으로써 첨가 원소원(X원)

을 얻을 수 있다. 또한 단계 S23에 나타낸 첨가 원소원은 복수의 출발 재료를 가지는 것이고, 혼합물이라고 부를 수 있다.

[0092] 상기 혼합물의 입경은 D50(중위 직경)이 600nm 이상 20 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것이 더 바람직하다. 첨가 원소원으로서, 1종류의 재료를 사용한 경우에도 D50(중위 직경)이 600nm 이상 20 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것이 더 바람직하다.

[0093] 이와 같이 미분화(微粉化)된 혼합물(첨가 원소가 1종류인 경우도 포함함)이면 나중의 공정에서 복합 산화물과 혼합시킨 경우에, 복합 산화물의 입자 표면에 혼합물을 균일하게 부착시키기 쉽다. 복합 산화물의 입자 표면에 혼합물이 균일하게 부착되어 있으면, 가열 후에 복합 산화물의 표층부에 플루오린 및 마그네슘을 균일하게 분포 또는 확산시키기 쉽기 때문에 바람직하다. 플루오린 및 마그네슘이 분포된 영역을 표층부라고 부를 수도 있다. 표층부에 플루오린 및 마그네슘이 포함되지 않는 영역이 있으면, 충전 상태에서 후술하는 O3'형 구조 및 O3''형 구조가 되기 어려워질 우려가 있다. 또한 플루오린을 사용하여 설명하였지만, 플루오린이 아니라 염소를 사용하여도 좋고, 이들을 포함하는 것으로서 할로젠이라고 바꿔 읽을 수 있다.

[0094] <단계 S21>

[0095] 도 1의 (B)와 다른 공정에 대하여 도 1의 (C)를 사용하여 설명한다. 도 1의 (C)에 나타낸 단계 S21에서는, 복합 산화물에 첨가하는 첨가 원소원을 4종류 준비한다. 즉, 도 1의 (C)는 도 1의 (B)와는 첨가 원소원의 종류가 다르다. 첨가 원소원과 함께 리튬원을 준비하여도 좋다.

[0096] 4종류의 첨가 원소원으로서 마그네슘원(Mg원), 플루오린원(F원), 니켈원(Ni원), 및 알루미늄원(Al원)을 준비한다. 또한 마그네슘원 및 플루오린원은 도 1의 (B)에서 설명한 화합물 등 중에서 선택할 수 있다. 니켈원으로서, 산화 니켈, 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다. 알루미늄원으로서, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

[0097] <단계 S22 및 단계 S23>

[0098] 도 1의 (C)에 나타낸 단계 S22 및 단계 S23은 도 1의 (B)에서 설명한 단계와 마찬가지로이다.

[0099] <단계 S31>

[0100] 다음으로 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S31에서는, 복합 산화물과 첨가 원소원(X원)을 혼합한다. 리튬, 전이 금속, 및 산소를 가지는 복합 산화물 중의 전이 금속의 원자수 M과 X원이 가지는 마그네슘의 원자수 Mg의 비는 M:Mg=100:y(0.1 $\leq$ y $\leq$ 6)인 것이 바람직하고, M:Mg=100:y(0.3 $\leq$ y $\leq$ 3)인 것이 더 바람직하다.

[0101] 단계 S31의 혼합은, 복합 산화물 입자를 파괴하지 않도록, 단계 S12의 혼합보다 완만한 조건으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어 단계 S12의 혼합보다 회전수가 적거나, 또는 시간이 짧은 조건으로 하는 것이 바람직하다. 또한 습식법보다 건식법이 완만한 조건이라고 할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 산화 지르코늄 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0102] 본 실시형태에서는, 직경 1mm의 산화 지르코늄 볼을 사용한 볼밀에서 건식법을 사용하여 150rpm으로 1시간 동안 혼합하는 것으로 한다. 또한 상기 혼합은 이슬점이 -100 $^{\circ}$ C 이상 -10 $^{\circ}$ C 이하인 건조실에서 수행하는 것으로 한다.

[0103] <단계 S32>

[0104] 다음으로 도 1의 (A)의 단계 S32에서, 상기에서 혼합한 재료를 회수함으로써 혼합물(903)을 얻는다. 회수할 때, 필요에 따라 해쇄한 후에 체로 치어도 좋다.

[0105] 또한 본 실시형태에서는, 플루오린원으로서 플루오린화 리튬, 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘을 초기 가열을 거친 복합 산화물에 나중 첨가하는 방법에 대하여 설명한다. 그러나 본 발명은 상기 방법에 한정되지 않는다. 단계 S11, 즉 복합 산화물의 출발 재료의 단계에서 마그네슘원 및 플루오린원 등을 리튬원 및 전이 금속원에 첨가할 수 있다. 그 후, 단계 S13에서 가열하고 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 LiMO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다. 이 경우, 단계 S11 내지 단계 S14의 공정과, 단계 S21 내지 단계 S23의 공정을 나눌 필요가 없다. 따라서, 간편하며 생산성이 높은 방법이라고 할 수 있다.

[0106] 또한 마그네슘 및 플루오린이 미리 첨가된 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 마그네슘 및 플루오린이 첨가된

코발트산 리튬을 사용하면 단계 S11 내지 단계 S32 및 단계 S20의 공정을 생략할 수 있다. 따라서, 간편하며 생산성이 높은 방법이라고 할 수 있다.

- [0107] 또는 마그네슘 및 플루오린이 미리 첨가된 코발트산 리튬에 대하여 단계 S20에 따라 마그네슘원 및 플루오린원, 또는 마그네슘원, 플루오린원, 니켈원, 및 알루미늄원을 더 첨가하여도 좋다.
- [0108] <단계 S33>
- [0109] 다음으로 도 1의 (A)에 나타낸 단계 S33에서 혼합물(903)을 가열한다. 단계 S13에서 설명한 가열 조건 중에서 선택하여 실시할 수 있다. 가열 시간은 2시간 이상이 바람직하다.
- [0110] 여기서 가열 온도에 대하여 보충 설명한다. 단계 S33의 가열 온도의 하한은 복합 산화물(LiMO<sub>2</sub>)과 첨가 원소원의 반응이 진행되는 온도 이상일 필요가 있다. 반응이 진행되는 온도란, LiMO<sub>2</sub>와 첨가 원소원이 가지는 원소의 상호 확산이 일어나는 온도이면 좋고, 이들 재료의 용융 온도보다 낮아도 좋다. 산화물을 예로 들어 설명하지만 용융 온도(T<sub>m</sub>)의 0.757배(탐만(Tammann) 온도(T<sub>d</sub>))부터 고상 확산이 일어나는 것이 알려져 있다. 그러므로, 단계 S33에서의 가열 온도는 500℃ 이상이면 좋다.
- [0111] 물론, 혼합물(903)의 적어도 일부가 용융되는 온도 이상이면 반응이 진행되기 더 쉬워진다. 예를 들어, 첨가 원소원으로서 LiF 및 MgF<sub>2</sub>를 가지는 경우, LiF와 MgF<sub>2</sub>의 공융점은 742℃ 부근이기 때문에 단계 S33의 가열 온도의 하한은 742℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0112] 또한 LiCoO<sub>2</sub>:LiF:MgF<sub>2</sub>=100:0.33:1(몰비)이 되도록 혼합함으로써 얻어진 혼합물(903)은 시차 주사 열량 측정(DSC 측정)에서 830℃ 부근에 흡열 피크가 관측된다. 그러므로, 가열 온도의 하한은 830℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0113] 가열 온도가 높으면, 반응이 진행되기 쉽고, 가열 시간이 짧아지고, 생산성이 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0114] 가열 온도의 상한은 LiMO<sub>2</sub>의 분해 온도(LiCoO<sub>2</sub>의 분해 온도는 1130℃임) 미만으로 한다. 분해 온도 근방의 온도에서는, 미량이지만 LiMO<sub>2</sub>의 분해가 우려된다. 그러므로, 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 950℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 900℃ 이하인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0115] 상기를 고려하면, 단계 S33에서의 가열 온도는 500℃ 이상 1130℃ 이하가 바람직하고, 500℃ 이상 1000℃ 이하가 더 바람직하고, 500℃ 이상 950℃ 이하가 더욱 바람직하고, 500℃ 이상 900℃ 이하가 더욱더 바람직하다. 또한 742℃ 이상 1130℃ 이하가 바람직하고, 742℃ 이상 1000℃ 이하가 더 바람직하고, 742℃ 이상 950℃ 이하가 더욱 바람직하고, 742℃ 이상 900℃ 이하가 더욱더 바람직하다. 또한 800℃ 이상 1100℃ 이하가 바람직하고, 830℃ 이상 1130℃ 이하가 더 바람직하고, 830℃ 이상 1000℃ 이하가 더욱 바람직하고, 830℃ 이상 950℃ 이하가 더욱더 바람직하고, 830℃ 이상 900℃ 이하가 더욱더 바람직하다. 또한 단계 S33에서의 가열 온도는 단계 S13보다 높은 것이 좋다.
- [0116] 또한 혼합물(903)을 가열할 때, 플루오린원 등에 기인하는 플루오린 또는 플루오린화물의 분압을 적절한 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0117] 본 실시형태에서 설명하는 제작 방법에서는, 일부의 재료, 예를 들어 플루오린원인 LiF가 용제로서 기능하는 경우가 있다. 이 기능에 의하여 가열 온도를 복합 산화물(LiMO<sub>2</sub>)의 분해 온도 미만, 예를 들어 742℃ 이상 950℃ 이하까지 저온화할 수 있고, 표층부에 마그네슘을 비롯한 첨가 원소를 분포시켜 특성이 양호한 양극 활물질을 제작할 수 있다.
- [0118] 그러나 LiF는 산소보다 기체 상태에서의 비중이 가볍기 때문에 가열로 인하여 LiF가 휘발될 가능성이 있고, 휘발되면 혼합물(903) 중의 LiF가 감소된다. 이 경우, 용제로서의 기능이 약해진다. 따라서 LiF의 휘발을 억제하면서 가열할 필요가 있다. 또한 플루오린원 등으로서 LiF를 사용하지 않은 경우에도, LiMO<sub>2</sub> 표면의 Li와 플루오린원의 F가 반응하여 LiF가 발생하고 휘발될 가능성도 있다. 그러므로 LiF보다 용점이 높은 플루오린화물을 사용하더라도 마찬가지로 휘발을 억제할 필요가 있다.
- [0119] 그러므로 LiF를 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열하는 것, 즉 가열로 내의 LiF의 분압이 높은 상태에서 혼합물(903)을 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이 가열함으로써 혼합물(903) 중의 LiF의 휘발을 억제할 수 있다.

- [0120] 본 공정에서는 혼합물(903)의 입자들이 서로 고착하지 않도록 가열하는 것이 바람직하다. 가열 중에 혼합물(903)의 입자들이 서로 고착하면, 분위기 중의 산소와의 접촉 면적이 감소되며 첨가 원소(예를 들어 플루오린)가 확산되는 경로가 저해되기 때문에 표층부에 첨가 원소(예를 들어 마그네슘 및 플루오린)가 분포되기 어려워질 가능성이 있다.
- [0121] 또한 첨가 원소(예를 들어 플루오린)가 표층부에 균일하게 분포되면 매끈하고 요철이 적은 양극 활물질을 얻을 수 있다고 생각되고 있다. 그러므로 본 공정에서 단계 S15의 가열을 거친, 표면이 매끈한 상태를 유지하거나, 또는 한층 더 매끈하게 하기 위해서는 입자들이 서로 고착하지 않는 것이 좋다.
- [0122] 또한 로터리 킬른을 사용하여 가열하는 경우에는, 킬른 내의 산소를 포함하는 분위기의 유량을 제어하면서 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들어 산소를 포함하는 분위기의 유량을 줄이거나, 먼저 분위기를 퍼지하고 킬른 내에 산소 분위기를 도입한 후에는 분위기의 플로는 수행하지 않는 것 등이 바람직하다. 산소의 플로를 수행하면 플루오린원이 증산될 가능성이 있어, 표면의 매끈함을 유지하는 데 있어서는 바람직하지 않다.
- [0123] 롤러 하스 킬른을 사용하여 가열하는 경우에는, 예를 들어 혼합물(903)을 넣은 용기에 뚜껑을 덮음으로써, LiF를 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열할 수 있다.
- [0124] 가열 시간에 대하여 보충 설명한다. 가열 시간은 가열 온도, 단계 S14에서의  $\text{LiMO}_2$ 의 입자의 크기 및 조성 등의 조건에 따라 변화된다. 입자가 작은 경우에는, 입자가 큰 경우보다 낮은 온도에서, 또는 짧은 시간에 가열을 수행하는 것이 더 바람직한 경우가 있다.
- [0125] 도 1의 (A)의 단계 S14에서의 복합 산화물( $\text{LiMO}_2$ )의 중위 직경(D50)이  $12\mu\text{m}$  정도인 경우, 가열 온도는 예를 들어  $600^\circ\text{C}$  이상  $950^\circ\text{C}$  이하가 바람직하다. 가열 시간은 예를 들어 3시간 이상이 바람직하고, 10시간 이상이 더 바람직하고, 60시간 이상이 더욱 바람직하다. 또한 가열 후의 강온 시간은 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0126] 한편, 단계 S14에서의 복합 산화물( $\text{LiMO}_2$ )의 중위 직경(D50)이  $5\mu\text{m}$  정도인 경우, 가열 온도는 예를 들어  $600^\circ\text{C}$  이상  $950^\circ\text{C}$  이하가 바람직하다. 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 10시간 이하가 바람직하고, 2시간 정도가 더 바람직하다. 또한 가열 후의 강온 시간은 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0127] <단계 S34>
- [0128] 다음으로 도 1의 (A)에 나타난 단계 S34에서는, 가열한 재료를 회수하고, 필요에 따라 해쇄함으로써 양극 활물질(100)을 얻는다. 이때, 회수된 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 상술한 공정에 의하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 표면이 매끈하다.
- [0129] <<양극 활물질의 제작 방법 2>>
- [0130] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 일 형태이며, 양극 활물질의 제작 방법 1과는 다른 방법에 대하여 설명한다.
- [0131] 도 2에서, 도 1의 (A)와 마찬가지로 단계 S11 내지 단계 S15를 실시하여, 표면이 매끈한 복합 산화물( $\text{LiMO}_2$ )을 준비한다.
- [0132] <단계 S20a>
- [0133] 상술한 바와 같이, 층상 압연형 결정 구조를 가질 수 있는 범위 내로 복합 산화물에 첨가 원소 X를 첨가하여도 좋지만, 본 제작 방법 2에서는 첨가 원소를 두 번 이상으로 나누어 첨가하는 단계에 대하여 도 3도 참조하면서 설명한다.
- [0134] <단계 S21>
- [0135] 도 3의 (A)에 나타난 단계 S21에서는 제 1 첨가 원소원을 준비한다. 제 1 첨가 원소원은 도 1의 (B)에 나타난 단계 S21에서 설명한 첨가 원소 X 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 X1로서는, 마그네슘, 플루오린, 및 칼슘 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 적합하게 사용할 수 있다. 도 3의 (A)에서는 첨가 원소 X1로서 마그네슘원(Mg원) 및 플루오린원(F원)을 사용하는 경우에 대하여 예시하였다.
- [0136] 도 3의 (A)에 나타난 단계 S21 내지 단계 S23은, 도 1의 (B)에 나타난 단계 S21 내지 단계 S23과 같은 조건에서 실시할 수 있다. 그 결과, 단계 S23에서 첨가 원소원(X1원)을 얻을 수 있다.

- [0137] 또한 도 2에 나타난 단계 S31 내지 단계 S33은, 도 1의 (A)에 나타난 단계 S31 내지 단계 S33과 같은 공정으로 실시할 수 있다.
- [0138] <단계 S34a>
- [0139] 다음으로 단계 S33에서 가열한 재료를 회수하고, 첨가 원소 X1을 가지는 복합 산화물을 제작한다. 단계 S14에서의 복합 산화물과 구별하기 위하여 제 2 복합 산화물이라고도 한다.
- [0140] <단계 S40>
- [0141] 도 2에 나타난 단계 S40에서는 제 2 첨가 원소원을 첨가한다. 도 3의 (B) 및 (C)도 참조하면서 설명한다.
- [0142] <단계 S41>
- [0143] 도 3의 (B)에 나타난 단계 S41에서는 제 2 첨가 원소원을 준비한다. 제 2 첨가 원소원은 도 1의 (B)에 나타난 단계 S21에서 설명한 첨가 원소 X 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 X2로서, 니켈, 타이타늄, 붕소, 지르코늄, 및 알루미늄 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 적합하게 사용할 수 있다. 도 3의 (B)에서는 첨가 원소 X2로서 니켈 및 알루미늄을 사용하는 경우에 대하여 예시하였다.
- [0144] 도 3의 (B)에 나타난 단계 S41 내지 단계 S43은, 도 1의 (B)에 나타난 단계 S21 내지 단계 S23과 같은 조건으로 실시할 수 있다. 그 결과, 단계 S43에서 첨가 원소원(X2원)을 얻을 수 있다.
- [0145] 또한 도 3의 (C)에는, 도 3의 (B)를 사용하여 설명한 단계의 변형예를 나타내었다. 도 3의 (C)에 나타난 단계 S41에서는 니켈원(Ni 원) 및 알루미늄원(Al 원)을 준비하고, 단계 S42a에서는 각각 독립적으로 분쇄한다. 그 결과, 단계 S43에서는 복수의 제 2 첨가 원소원(X2원)을 준비하게 된다. 도 3의 (C)는, 단계 S42a에서 첨가 원소를 독립적으로 분쇄하는 점에서 도 3의 (B)와 다르다.
- [0146] <단계 S51 내지 단계 S53>
- [0147] 다음으로 도 2에 나타난 단계 S51 내지 단계 S53은 도 1의 (A)에 나타난 단계 S31 내지 단계 S34와 같은 조건에서 실시할 수 있다. 가열 공정에 관한 단계 S53의 조건은 단계 S33보다 낮은 온도 및 짧은 시간이어도 좋다. 상술한 공정에 의하여 단계 S54에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 표면이 매끈하다.
- [0148] 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 제작 방법 2에서는 복합 산화물에 대한 첨가 원소의 도입은, 첨가 원소 X1의 도입과 첨가 원소 X2의 도입으로 나누어 실시한다. 나누어 도입함으로써, 각 첨가 원소의 깊이 방향의 프로파일을 변경할 수 있다. 예를 들어, 첨가 원소 X1을 내부에 비하여 표층부에서 높은 농도가 되도록 프로파일하고, 첨가 원소 X2를 표층부에 비하여 내부에서 높은 농도가 되도록 프로파일하는 것도 가능하다.
- [0149] 본 실시형태에서 나타난 초기 가열을 거치면 표면이 매끈한 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0150] 본 실시형태에서 나타난 초기 가열은 복합 산화물에 대하여 실시한다. 따라서 초기 가열은 복합 산화물을 얻기 위한 가열 온도보다 낮고, 복합 산화물을 얻기 위한 가열 시간보다 짧은 조건인 것이 바람직하다. 복합 산화물에 첨가 원소를 첨가하는 경우에는, 초기 가열 후에 첨가 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 첨가 공정은 두 번 이상으로 나눌 수 있다. 이와 같은 공정 순서로 실시하면 초기 가열에서 얻은 표면의 매끈함이 유지되기 때문에 바람직하다. 복합 산화물이 전이 금속으로서 코발트를 가지는 경우, 코발트를 가지는 복합 산화물로 바꿔 말할 수 있다.
- [0151] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0152] (실시형태 2)
- [0153] 본 실시형태에서는 도 4 내지 도 15를 사용하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 대하여 설명한다.
- [0154] 도 4의 (A)는 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 단면도이다. 도 4의 (A)에서의 A-B 부근을 확대한 도면을 도 4의 (B1) 및 (B2)에 나타내었다. 도 4의 (A)에서의 C-D 부근을 확대한 도면을 도 4의 (C1) 및 (C2)에 나타내었다.
- [0155] 도 4의 (A) 내지 (C2)에 나타난 바와 같이, 양극 활물질(100)은 표층부(100a)와 내부(100b)를 가진다. 이들 도면 중에 파선으로 표층부(100a)와 내부(100b)의 경계를 나타내었다. 또한 도 4의 (A)에 일점파선으로 결정립계(101)의 일부를 나타내었다.

- [0156] 본 명세서 등에서, 양극 활물질의 표면으로부터 내부를 향하여 10nm까지의 영역을 표층부(100a)라고 부른다. 크랙(crack)에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 표층부(100a)를 표면 근방, 표면 근방 영역, 또는 셸 등이라고 하여도 좋다. 또한 양극 활물질의 표층부(100a)보다 깊은 영역을 내부(100b)라고 부른다. 내부(100b)를 내부 영역 또는 코어 등이라고 하여도 좋다.
- [0157] 표층부(100a)는 후술하는 첨가 원소의 농도가 내부(100b)보다 높은 것이 바람직하다. 또한 첨가 원소는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 또한 첨가 원소를 복수로 가지는 경우에는, 첨가 원소에 따라 표면으로부터 농도의 피크까지의 깊이가 다른 것이 바람직하다.
- [0158] 예를 들어 어떤 첨가 원소 X는 도 4의 (B1)에 그러데이션으로 나타낸 바와 같이, 내부(100b)로부터 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 이와 같은 농도 구배를 가지는 것이 바람직한 첨가 원소 X로서, 예를 들어 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 실리콘, 인, 붕소, 및 칼슘 등이 있다.
- [0159] 다른 첨가 원소 Y는 도 4의 (B2)에 그러데이션으로 나타낸 바와 같이, 농도 구배를 가지며 첨가 원소 X보다 깊은 영역에 농도의 피크를 가지는 것이 바람직하다. 농도의 피크는 표층부(100a)에 존재하여도 좋고, 표층부(100a)보다 깊은 영역에 있어도 좋다. 최표면층이 아닌 영역에 농도의 피크를 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어 표면으로부터 내부를 향하여 5nm 이상 30nm 이하의 영역에 피크를 가지는 것이 바람직하다. 이와 같은 농도 구배를 가지는 것이 바람직한 첨가 원소 Y로서, 예를 들어 알루미늄 및 망가니즈가 있다.
- [0160] 또한 첨가 원소의 상술한 바와 같은 농도 구배에 기인하여, 내부(100b)로부터 표면을 향하여 결정 구조가 연속적으로 변화되는 것이 바람직하다.
- [0161] <함유 원소>
- [0162] 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속 M과, 산소와, 첨가 원소를 가진다. 양극 활물질(100)은  $LiMO_2$ 로 표기되는 복합 산화물에 첨가 원소가 첨가된 것이라고 하여도 좋다. 다만, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은  $LiMO_2$ 로 표기되는 리튬 복합 산화물의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성은  $Li:M:O=1:1:2$ 에 엄밀히 한정되는 것은 아니다. 또한 첨가 원소가 첨가된 양극 활물질도 복합 산화물이라고 하는 경우가 있다.
- [0163] 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속 M으로서 리튬과 함께 공간군 R-3m에 속하는 층상 암염형 복합 산화물을 형성할 수 있는 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 망가니즈, 코발트, 니켈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 즉 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속 M으로서 코발트만을 사용하여도 좋고, 니켈만을 사용하여도 좋고, 코발트와 망가니즈의 2종류, 또는 코발트와 니켈의 2종류를 사용하여도 좋고, 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하여도 좋다. 즉, 양극 활물질(100)은 코발트산 리튬, 니켈산 리튬, 코발트의 일부가 망가니즈로 치환된 코발트산 리튬, 코발트의 일부가 니켈로 치환된 코발트산 리튬, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등, 리튬과 전이 금속 M을 포함하는 복합 산화물을 가질 수 있다. 층상 암염형 복합 산화물은 리튬 이온의 2차원적인 확산 경로를 가지므로, 리튬 이온의 삽입/이탈 반응에 적합하다.
- [0164] 특히 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속 M으로서 코발트를 75atomic% 이상, 바람직하게는 90atomic% 이상, 더 바람직하게는 95atomic% 이상 사용하면 합성이 비교적 용이하고, 취급하기 쉽고, 우수한 사이클 특성을 가지는 등, 이점이 많다. 또한 전이 금속 M으로서 상기 범위의 코발트에 더하여 니켈을 가지면 코발트와 산소의 팔면체로 이루어지는 층상 구조의 어긋남이 억제되는 경우가 있다. 그러므로 특히 고온에서의 충전 상태에서, 결정 구조가 더 안정화되는 경우가 있어 바람직하다.
- [0165] 또한 전이 금속 M으로서 망가니즈를 반드시 포함하지 않아도 된다. 망가니즈를 실질적으로 포함하지 않는 양극 활물질(100)로 함으로써, 합성이 비교적 용이하고, 취급하기 쉽고, 우수한 사이클 특성을 가지는 등의 상기 이점이 더 커지는 경우가 있다. 양극 활물질(100)에 포함되는 망가니즈의 중량은 예를 들어 600ppm 이하가 바람직하고, 100ppm 이하가 더 바람직하다.
- [0166] 한편, 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속 M으로서 니켈을 33atomic% 이상, 바람직하게는 60atomic% 이상, 더 바람직하게는 80atomic% 이상 사용하면, 코발트가 많은 경우와 비교하여 원료가 저렴해지는 경우가 있고, 중량당 충방전 용량이 증가하는 경우가 있기 때문에 바람직하다.
- [0167] 또한 전이 금속 M으로서 니켈을 반드시 포함하지 않아도 된다.
- [0168] 양극 활물질(100)이 가지는 첨가 원소로서는 마그네슘, 플루오린, 알루미늄, 타이타늄, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 나이오븀, 코발트, 비소, 아연, 실리콘, 황, 인, 붕소 중 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

이들 첨가 원소가, 후술하는 바와 같이, 양극 활물질(100)이 가지는 결정 구조를 더 안정화시키는 경우가 있다. 즉, 양극 활물질(100)은, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘, 플루오린, 및 타이타늄이 첨가된 코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트-알루미늄산 리튬, 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-코발트-알루미늄산 리튬, 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 니켈-망가니즈-코발트산 리튬 등을 가질 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 첨가 원소를 혼합물, 원료의 일부, 불순물 원소 등이라고 하여도 좋다.

- [0169] 또한 첨가 원소로서는 마그네슘, 플루오린, 알루미늄, 타이타늄, 지르코늄, 바나듐, 철, 크로뮴, 나이오븀, 코발트, 비소, 아연, 실리콘, 황, 인, 또는 붕소를 반드시 포함하지 않아도 된다.
- [0170] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, 충전에 의하여 양극 활물질(100)에서 리튬이 빠져도, 전이 금속 M과 산소의 팔면체로 이루어지는 층상 구조가 무너지지 않도록 첨가 원소의 농도가 높은 표층부(100a), 즉 입자의 외주부가 보강되어 있다.
- [0171] 또한 첨가 원소의 농도 구배는, 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 전체에서 비슷한 것이 바람직하다. 높은 첨가 원소 농도에서 유래하는 보강이 표층부(100a)에 균일하게 존재하는 것이 바람직하다고 하여도 좋다. 표층부(100a)의 일부에 보강이 있어도, 보강이 없는 부분이 존재하면, 보강이 없는 부분에 응력이 집중될 우려가 있다. 입자의 일부에 응력이 집중되면 거기서 크랙 등의 결함이 생겨, 양극 활물질의 깨짐 및 충방전 용량의 저하로 이어질 우려가 있다.
- [0172] 또한 본 명세서 등에 있어서, 균질이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)로 이루어지는 고체에서 어떤 원소(예를 들어 A)가 같은 특징을 가지고 특정 영역에 분포되는 현상을 말한다. 또한 특정 영역들의 원소 농도가 실질적으로 동일하면 좋다. 예를 들어 특정 영역들의 원소 농도의 차이가 10% 이내이면 된다. 특정 영역으로서는 예를 들어 표층부, 표면, 불록부, 오목부, 내부 등을 들 수 있다.
- [0173] 다만, 반드시 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 전체에서 첨가 원소가 같은 농도 구배를 가지지 않아도 된다. 예를 들어 도 4의 (C1)에 도 4의 (A)에서의 C-D 부근의 첨가 원소 X의 분포의 예를 나타내고, 도 4의 (C2)에 C-D 부근의 첨가 원소 Y의 분포의 예를 나타내었다.
- [0174] 여기서, C-D 부근에는 R-3m의 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 표면은 (001) 배향인 것으로 한다. (001) 배향된 표면은 그 외의 표면과 첨가 원소의 분포가 달라도 좋다. 예를 들어 (001) 배향된 표면과 그 표층부(100a)는 첨가 원소 X 및 첨가 원소 Y 중 적어도 한쪽의 분포가 (001) 배향 외의 표면과 비교하여 표면으로부터 얇은 부분에 있어도 좋다. 또는 (001) 배향된 표면과 그 표층부(100a)는 (001) 배향 외의 표면과 비교하여 첨가 원소 X 및 첨가 원소 Y 중 적어도 한쪽의 농도가 낮아도 좋다. 또는 (001) 배향된 표면과 그 표층부(100a)는 첨가 원소 X 및 첨가 원소 Y 중 적어도 한쪽의 농도가 검출 하한 이하이어도 좋다.
- [0175] R-3m의 층상 암염형 결정 구조에서는, (001) 면에 평행하게 양이온이 배열되어 있다. 이는 전이 금속 M과 산소의 팔면체로 이루어지는 MO<sub>2</sub>층과, 리튬층이 (001) 면과 평행하게 번갈아 적층된 구조라고 할 수 있다. 그러므로 리튬 이온의 확산 경로도 (001) 면에 평행하게 존재한다.
- [0176] 전이 금속 M과 산소의 팔면체로 이루어지는 MO<sub>2</sub>층은 비교적 안정적이기 때문에, 양극 활물질(100)의 표면은 (001) 배향이면 더 안정적이다. (001) 면에는 리튬 이온의 확산 경로가 노출되어 있지 않다.
- [0177] 한편, (001) 배향 외의 표면에서는 리튬 이온의 확산 경로가 노출되어 있다. 그러므로 (001) 배향 외의 표면 및 표층부(100a)는, 리튬 이온의 확산 경로를 유지하는 데 중요한 영역이고, 또한 리튬 이온이 처음으로 이탈되는 영역이기 때문에 불안정해지기 쉽다. 그러므로 (001) 배향 외의 표면 및 표층부(100a)를 보강하는 것이 양극 활물질(100) 전체의 결정 구조를 유지하는 데 있어 매우 중요하다.
- [0178] 그러므로 본 발명의 다른 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, (001) 배향 외의 표면 및 그 표층부(100a)의 첨가 원소가 도 4의 (B1) 또는 (B2)에 나타낸 바와 같이 분포되어 있는 것이 중요하다. 한편, (001) 배향된 표면 및 그 표층부(100a)에서는 상술한 바와 같이 첨가 원소의 농도가 낮거나, 또는 첨가 원소를 포함하지 않아도 된다.
- [0179] 위의 실시형태에서 나타낸 바와 같이 순도가 높은 LiMO<sub>2</sub>를 제작한 후에 첨가 원소를 혼합하고 가열하는 제작 방법에서는, 주로 리튬 이온의 확산 경로를 통하여 첨가 원소가 확산되기 때문에, (001) 배향 외의 표면 및 그 표층부(100a)의 첨가 원소를 바람직한 범위 내에 분포시키기 쉽다.
- [0180] 순도가 높은 LiMO<sub>2</sub>를 제작한 후에 첨가 원소를 혼합하고 가열한 경우의 첨가 원소의 분포를 계산한 결과에 대해

여, 도 5의 (A1) 내지 (B)를 사용하여 설명한다.

- [0181] 도 5의 (A1)은, (104) 배향된 표면 및 그 표층부(100a)에 대하여 계산한 결과를 나타낸 것이다. 고전 분자 동역학법으로 계산하였다. 계의 하부에  $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$ 를 배치하고, 계의 상부에  $\text{LiF}$ 와  $\text{MgF}_2$ 를 배치하였다. 앙상블은 NVT로, 초기 구조의 밀도는  $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 로, 계의 온도는 2000K로, 경과 시간은 100psec로 하고, 퍼텐셜은 LCO 결정 구조로 최적화하고, 그 외의 원자에는 UFF(Universal Force Field)와 혼합된 것을 사용하고, 계의 원자수는 1만개이고, 계의 전하는 중성으로 하였다. 간결하게 도시하기 위하여, Co 원자와 Mg 원자를 발체하여 나타내었다.
- [0182] 도 5의 (A2)는 200psec까지, 도 5의 (A3)은 1200psec까지 상기와 마찬가지로 계산한 결과를 나타낸 것이다.
- [0183] 아래와 같은 과정을 거쳐 Mg가 확산된다.
- [0184] (1) 열에 의하여(도시하지 않았음) Li 원자가 LCO로부터 이탈됨
- [0185] (2) Mg 원자가 LCO의 Li 층에 들어가 내부로 확산됨
- [0186] (3) LiF에서 유래되는 Li 원자가 LCO의 Li 층에 들어가 (1)에서 이탈된 Li 원자가 보완됨
- [0187] 100psec 경과한 도 5의 (A1)을 보면, Mg 원자가 LCO 내로 확산되어 있는 것은 명백하다. 코발트의 배열을 따라 Mg 원자가 확산되어, 1200psec 경과한 도 5의 (A3)에서는 계의 상부에 준비한 Mg 원자의 대부분이 LCO 내에 들어가 있다.
- [0188] 도 5의 (B)는, (001) 배향인 것 외에는 도 5의 (A1)과 마찬가지로 계산한 결과를 나타낸 것이다. 도 5의 (B)에서는, Mg 원자가 LCO의 표면에 머물러 있는 것을 알 수 있다.
- [0189] 이와 같이 위의 실시형태에서 나타낸, 순도가 높은  $\text{LiMO}_2$ 를 제작한 후에 첨가 원소를 혼합하고 가열하는 제작 방법으로, (001) 배향 외의 표면 및 그 표층부(100a)의 첨가 원소를 (001) 배향된 표면보다 바람직하게 분포시킬 수 있다. 또한 초기 가열을 거치는 제작 방법에서는, 초기 가열에 의하여 표층부의 리튬 원자가  $\text{LiMO}_2$ 로부터 이탈되는 것이 기대되기 때문에, 마그네슘 원자를 비롯한 첨가 원소를 고농도로 표층부에 분포시키기 더 쉬워진다고 생각된다.
- [0190] 또한 양극 활물질(100)의 표면은 매끈하고 요철이 적은 것이 바람직하지만, 양극 활물질(100)이 가지는 표면 모두가 반드시 그렇지는 않아도 된다. R-3m의 층상 암염형 결정 구조를 가지는 복합 산화물은, (001) 면에 평행한 면, 예를 들어 리튬이 배열된 면에서 어긋남이 생기기 쉽다. 도 6의 (A)와 같이, (001) 면이 수평인 경우에는, 프레스 등의 공정을 거치면, 도 6의 (B)에서 화살표로 나타낸 바와 같이 수평으로 어긋남이 생겨 변형되는 경우가 있다.
- [0191] 이 경우, 어긋난 결과 새로 생긴 표면 및 그 표층부(100a)에는, 첨가 원소가 존재하지 않거나, 농도가 검출 하한 이하인 경우가 있다. 도 6의 (B)에서의 E-F는 어긋난 결과 새로 생긴 표면 및 그 표층부(100a)의 예이다. 도 6의 (C1) 및 (C2)는 E-F 부근을 확대한 도면이다. 도 6의 (C1) 및 (C2)에서는, 도 4의 (B1) 내지 (C2)와 달리 첨가 원소 X 및 첨가 원소 Y의 그라데이션이 존재하지 않는다.
- [0192] 그러나 어긋남은 (001) 면에 평행하게 생기기 쉽기 때문에, 새로 생긴 표면 및 그 표층부(100a)는 (001) 배향을 가진다. (001) 면에서는 리튬 이온의 확산 경로가 노출되지 않고 비교적 안정적이기 때문에, 첨가 원소가 존재하지 않거나, 농도가 검출 하한 이하이어도 문제가 거의 없다.
- [0193] 또한 상술한 바와 같이, 조성이  $\text{LiMO}_2$ 이고, R-3m의 층상 암염형 결정 구조를 가지는 복합 산화물에서는, (001) 면과 평행하게 전이 금속 M의 원자가 배열된다. 또한 HAADF-STEM 이미지에서는,  $\text{LiMO}_2$  중 원자 번호가 가장 큰 전이 금속 M의 휘도가 가장 높아진다. 그러므로 HAADF-STEM 이미지에서, 휘도가 높은 원자의 배열은 전이 금속 M의 원자의 배열이라고 생각하여도 좋다. 이와 같이 휘도가 높은 원자가 반복적으로 배열되는 것을 결정 줄무늬, 격자 줄무늬라고 하여도 좋다. 또한 결정 줄무늬 또는 격자 줄무늬는 R-3m의 층상 암염형 결정 구조인 경우, (001) 면과 평행하다고 생각하여도 좋다.
- [0194] 양극 활물질(100)은 오목부, 크랙, 움푹한 부분, V자형 단면 등을 가지는 경우가 있다. 이들은 결함의 일종이고, 충방전을 반복하면 이들로부터 전이 금속 M이 용출되거나, 결정 구조가 무너지거나, 양극 활물질(100)이 깨지거나, 산소가 이탈되는 등의 문제가 발생할 우려가 있다. 그러나 이들을 매립하도록 매립부(102)(도 8 참조

조)가 존재하면, 전이 금속 M의 용출 등을 억제할 수 있다. 그러므로 신뢰성 및 사이클 특성이 우수한 양극 활물질(100)로 할 수 있다.

- [0195] 또한 양극 활물질(100)은 첨가 원소가 편재하는 영역으로서 볼록부(103)(도 8 참조)를 가져도 좋다.
- [0196] 상술한 바와 같이, 양극 활물질(100)이 가지는 첨가 원소가 과잉으로 포함되면 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또한 양극 활물질(100)을 이차 전지에 사용하였을 때 내부 저항의 상승, 충방전 용량의 저하 등을 일으킬 우려도 있다. 한편 첨가 원소의 양이 부족하면 표층부(100a) 전체에 분포되지 않아, 결정 구조의 열화를 억제하는 효과가 불충분해질 우려가 있다. 이와 같이, 첨가 원소는 양극 활물질(100)에서 적절한 농도일 필요가 있지만, 그 조정은 용이하지 않다.
- [0197] 그러므로 양극 활물질(100)이, 첨가 원소가 편재하는 영역을 가지면, 과잉으로 포함되는 첨가 원소의 원자의 일부가 양극 활물질(100)의 내부(100b)에서 제거되고, 내부(100b)에서의 첨가 원소 농도가 적절해질 수 있다. 이로써, 이차 전지에 사용하였을 때의 내부 저항의 상승, 충방전 용량의 저하 등을 억제할 수 있다. 이차 전지의 내부 저항의 상승을 억제할 수 있다는 것은, 특히 높은 레이트에서의 충방전, 예를 들어 2C 이상에서의 충방전에 있어 매우 바람직한 특성이다.
- [0198] 또한 첨가 원소가 편재한 영역을 가지는 양극 활물질(100)에서는, 제작 공정에 있어서 어느 정도 과잉으로 불순물을 혼합하는 것이 허용된다. 그러므로 생산에서의 마진이 넓어져 바람직하다.
- [0199] 또한 본 명세서 등에서, 편재란 어떤 영역에서의 원소의 농도가 다른 영역과 상이한 것을 말한다. 편식, 석출, 불균일, 편중, 농도가 높은 부분과 낮은 부분이 혼재된다 등이라고 하여도 좋다.
- [0200] 첨가 원소 X 중 하나인 마그네슘은 2가(價)이며, 층상 암염형 결정 구조에서의 전이 금속 자리(site)보다 리튬 자리에 존재하는 것이 더 안정적이기 때문에, 리튬 자리에 들어가기 쉽다. 마그네슘이 표층부(100a)의 리튬 자리에 적절한 농도로 존재함으로써 층상 암염형 결정 구조를 유지하기 쉽게 할 수 있다. 또한 마그네슘이 존재함으로써, 충전 심도가 높을 때 마그네슘의 주위의 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 또한 마그네슘이 존재함으로써, 양극 활물질의 밀도가 높아지는 것을 기대할 수 있다. 마그네슘은 적절한 농도이면 충방전에 따른 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미치지 않아 바람직하다. 그러나 마그네슘이 과잉으로 포함되면 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미칠 우려가 있다. 그러므로 후술하는 바와 같이, 표층부(100a)에서는 예를 들어 마그네슘보다 전이 금속 M의 농도가 높은 것이 바람직하다.
- [0201] 첨가 원소 Y 중 하나인 알루미늄은 3가이고, 층상 암염형 결정 구조에서의 전이 금속 자리에 존재할 수 있다. 알루미늄은 주위의 코발트가 용출되는 것을 억제할 수 있다. 또한 알루미늄은 산소와의 결합력이 강하기 때문에, 알루미늄의 주위의 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 그러므로 첨가 원소로서 알루미늄을 가짐으로써, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 무너지기 어려운 양극 활물질(100)로 할 수 있다.
- [0202] 플루오린은 1가 음이온이며, 표층부(100a)에서 산소의 일부가 플루오린으로 치환되어 있으면, 리튬 이탈 에너지가 작아진다. 이는, 리튬 이탈에 따른 코발트 이온의 산화 환원 전위가 플루오린의 유무에 따라 상이하기 때문이다. 즉, 플루오린을 가지지 않는 경우에는 리튬의 이탈에 따라 3가로부터 4가로 변화된다. 한편, 플루오린을 가지는 경우에는 리튬의 이탈에 따라 2가로부터 3가로 변화된다. 이들 각각에서, 코발트 이온의 산화 환원 전위가 상이하다. 그러므로 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에서 산소의 일부가 플루오린으로 치환되어 있으면, 플루오린 근방의 리튬 이온의 이탈 및 삽입이 원활하게 일어나기 쉽다고 할 수 있다. 이로써, 이차 전지에 사용하였을 때 충방전 특성, 레이트 특성 등이 향상되므로 바람직하다.
- [0203] 타이타늄 산화물은 초친수성을 가지는 것이 알려져 있다. 그러므로 표층부(100a)에 타이타늄 산화물을 가지는 양극 활물질(100)로 함으로써, 극성이 높은 용매에 대한 젖음성이 높아질 가능성이 있다. 이차 전지에 사용한 경우에 양극 활물질(100)과 극성이 높은 전해액의 계면의 접촉이 양호해져, 내부 저항의 상승을 억제할 수 있을 가능성이 있다.
- [0204] 이차 전지의 충전 전압의 상승에 따라, 양극의 전압은 일반적으로 상승한다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 높은 전압에서도 안정적인 결정 구조를 가진다. 충전 상태에서 양극 활물질의 결정 구조가 안정되어 있으면, 충방전의 반복에 따른 충방전 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0205] 또한 이차 전지의 단락은 이차 전지의 충전 동작 및/또는 방전 동작에서의 문제를 일으킬 뿐만 아니라, 발열 및 발화를 일으킬 우려가 있다. 안전한 이차 전지를 실현하기 위해서는 높은 충전 전압에서도 단락 전류가 억제되는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 높은 충전 전압에서도 단락 전류가 억제된다.

그러므로 높은 충방전 용량과 안전성을 양립한 이차 전지로 할 수 있다.

- [0206] 첨가 원소의 농도 구배는 예를 들어, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 전자 프로브 마이크로 분석법(EPMA: electron probe microanalysis) 등을 사용하여 평가할 수 있다. EDX 측정 중, 영역 내를 주사하면서 측정하고, 영역 내를 2차원적으로 평가하는 것을 EDX 면 분석이라고 부른다. 또한 선상으로 주사하면서 측정하고, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하는 것을 선 분석이라고 부른다. 또한 EDX의 면 분석에서 선상의 영역의 데이터를 추출한 것을 선 분석이라고 부르는 경우도 있다. 또한 어떤 영역에 대하여 주사하지 않고 측정하는 것을 점 분석이라고 부른다.
- [0207] EDX 면 분석(예를 들어 원소 매핑)에 의하여 양극 활물질(100)의 표층부(100a), 내부(100b), 및 결정립계(101) 근방 등에서의 첨가 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한 EDX 선 분석에 의하여 첨가 원소의 농도 분포 및 최대값을 분석할 수 있다. 또한 STEM-EDX와 같이, 시료를 박편화하는 분석은 세로 방향의 분포의 영향을 받지 않고, 특정 영역에서의 입자의 표면으로부터 중심을 향한 깊이 방향의 농도 분포를 분석할 수 있어 더 적합하다.
- [0208] 첨가 원소로서 마그네슘을 가지는 양극 활물질(100)의 경우, EDX 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 마그네슘 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지에 존재하는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0209] 또한 첨가 원소로서 마그네슘 및 플루오린을 가지는 양극 활물질(100)의 경우, 플루오린의 분포는 마그네슘의 분포와 중첩되는 것이 바람직하다. 따라서 EDX 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 플루오린 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 3nm까지에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm까지에 존재하는 것이 더 바람직하고, 깊이 0.5nm까지에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0210] 또한 모든 첨가 원소가 같은 농도 분포를 가지지 않아도 된다. 예를 들어 양극 활물질(100)이 첨가 원소로서 알루미늄을 가지는 경우에는, 상술한 바와 같이 알루미늄은 마그네슘 및 플루오린과 약간 분포가 다른 것이 바람직하다. 예를 들어 EDX 선 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)의 알루미늄 농도의 피크보다 마그네슘 농도의 피크가 표면에 가까운 것이 바람직하다. 예를 들어 알루미늄 농도의 피크는 양극 활물질(100)의 표면으로부터 중심을 향하여 깊이 0.5nm 이상 50nm 이하에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 5nm 이상 30nm 이하에 존재하는 것이 더 바람직하다. 또는 0.5nm 이상 30nm 이하에 존재하는 것이 바람직하다. 또는 5nm 이상 50nm 이하에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0211] 또한 양극 활물질(100)에 대하여 선 분석 또는 면 분석을 수행하였을 때, 표층부(100a)에서의 첨가 원소 I와 전이 금속 M의 원자수의 비(I/M)는 0.05 이상 1.00 이하가 바람직하다. 또한 첨가 원소가 타이타늄인 경우, 타이타늄과 전이 금속 M의 원자수의 비(Ti/M)는 0.05 이상 0.4 이하가 바람직하고, 0.1 이상 0.3 이하가 더 바람직하다. 또한 첨가 원소가 마그네슘인 경우, 마그네슘과 전이 금속 M의 원자수의 비(Mg/M)는 0.4 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.45 이상 1.00 이하가 더 바람직하다. 또한 첨가 원소가 플루오린인 경우, 플루오린과 전이 금속 M의 원자수의 비(F/M)는 0.05 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.00 이하가 더 바람직하다.
- [0212] 또한 EDX 선 분석 결과에서의 양극 활물질(100)의 표면은, 예를 들어 이하와 같이 추정할 수 있다. 양극 활물질(100)의 내부(100b)에서 균일하게 존재하는 원소, 예를 들어 산소 또는 코발트 등의 전이 금속 M에 대하여, 내부(100b)의 검출량의 1/2이 된 지점을 표면으로 한다.
- [0213] 양극 활물질(100)은 복합 산화물이기 때문에 산소의 검출량을 사용하여 표면을 추정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 우선 내부(100b)의 산소의 검출량이 안정적인 영역으로부터 산소 농도의 평균값( $O_{ave}$ )을 산출한다. 이때, 분명히 표면보다 외측에 존재한다고 판단할 수 있는 영역에서, 화학 흡착 또는 백그라운드가 원인이 되어 발생한 것으로 생각되는 산소( $O_{background}$ )가 검출되는 경우에는, 측정값에서  $O_{background}$ 를 뺀으로써 산소 농도의 평균값( $O_{ave}$ )을 얻을 수 있다. 이 평균값( $O_{ave}$ )의 1/2의 값, 즉  $1/2O_{ave}$ 와 가장 가까운 측정값을 나타낸 측정 지점을 양극 활물질의 표면으로 추정할 수 있다.
- [0214] 또한 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속 M을 사용하여 표면을 추정할 수도 있다. 예를 들어 복수의 전이 금속 M의 95% 이상이 코발트인 경우에는, 코발트의 검출량을 사용하여 상기와 마찬가지로 표면을 추정할 수 있다. 또는 복수의 전이 금속 M의 검출량의 합을 사용하여 마찬가지로 추정할 수 있다. 전이 금속 M의 검출량은 화학 흡착의 영향을 받기 어려운 점에서 표면을 추정하는 데 적합하다.
- [0215] 또한 양극 활물질(100)에 대하여 선 분석 또는 면 분석을 수행하였을 때, 결정립계(101) 근방에서의 첨가 원소

I와 전이 금속 M의 원자수의 비(I/M)는 0.020 이상 0.50 이하가 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하가 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.020 이상 0.30 이하가 바람직하다. 또는 0.020 이상 0.20 이하가 바람직하다. 또는 0.025 이상 0.50 이하가 바람직하다. 또는 0.025 이상 0.20 이하가 바람직하다. 또는 0.030 이상 0.50 이하가 바람직하다. 또는 0.030 이상 0.30 이하가 바람직하다.

[0216] 예를 들어 첨가 원소가 마그네슘이고, 전이 금속 M이 코발트인 경우에는, 마그네슘과 코발트의 원자수의 비(Mg/Co)는 0.020 이상 0.50 이하가 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하가 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.020 이상 0.30 이하가 바람직하다. 또는 0.020 이상 0.20 이하가 바람직하다. 또는 0.025 이상 0.50 이하가 바람직하다. 또는 0.025 이상 0.20 이하가 바람직하다. 또는 0.030 이상 0.50 이하가 바람직하다. 또는 0.030 이상 0.30 이하가 바람직하다.

[0217] 또한 양극 활물질(100)은 4.5V 이상으로 충전하는 충전 심도가 높은 조건으로, 또는 고온(45°C 이상)에서 충방전함으로써, 진행성 결함(피트(pit)라고도 부름)이 양극 활물질에서 생길 경우가 있다. 또한 충방전에 의한 양극 활물질의 팽창 및 수축으로 인하여 균열(크랙이라고도 부름) 등의 결함이 발생할 경우도 있다. 도 7에 양극 활물질(51)의 단면 모식도를 나타내었다. 양극 활물질(51)에서, 피트는 구멍(54) 및 구멍(58)으로서 나타내었지만, 개구의 형상은 원형이 아니라, 안쪽으로 깊이 들어간 홈과 같은 형상을 가진다. 피트의 발생원은 점 결함일 가능성이 있다. 또한 피트가 발생하는 부분의 근방에서는 LCO의 결정 구조가 무너져, 층상 암염형 결정 구조와 다른 결정 구조가 되는 것으로 생각된다. 결정 구조가 무너지면 캐리어 이온인 리튬 이온의 확산 및 방출을 저해할 가능성이 있으므로, 피트는 사이클 특성 열화의 요인으로 생각된다. 또한 양극 활물질(51)에서는, 크랙을 57로 나타내었다. 양이온의 배열과 평행한 결정면을 55로, 오목부를 52로, 첨가 원소가 존재하는 영역을 53 및 56으로 나타내었다.

[0218] 리튬 이온 이차 전지의 양극 활물질은 대표적으로 LCO(코발트산 리튬) 및 NMC(니켈-망가니즈-코발트산 리튬)이고, 복수의 금속 원소(코발트, 니켈 등)를 가지는 합금이라고도 할 수 있다. 복수의 양극 활물질 중 적어도 하나에 결함을 가지고, 그 결함이 충방전 전후에서 변화되는 경우가 있다. 양극 활물질은 이차 전지에 사용되면, 그 양극 활물질을 둘러싸는 환경 물질(전해액 등)에 의하여, 화학적 또는 전기 화학적으로 침식되거나, 또는 양극 활물질이 열화되는 현상이 발생하는 경우가 있다. 이 열화는 양극 활물질의 표면에서 균일하게 발생하는 것이 아니라, 국부적으로 집중하여 발생하고, 이차 전지의 충방전을 반복함으로써 예를 들어 표면으로부터 내부를 향하여 깊게 결함이 생긴다.

[0219] 양극 활물질에서 결함이 진행되어 구멍을 형성하는 현상을 공식(Pitting Corrosion)이라고 부를 수도 있고, 이 현상으로 인하여 발생한 구멍을 본 명세서에서는 피트라고도 부른다.

[0220] 본 명세서에서 크랙과 피트는 다르다. 양극 활물질의 제작 직후에 크랙은 존재하여도 피트는 존재하지 않는다. 피트는 충전 심도가 높은 조건, 예를 들어 4.5V 이상의 고전압 조건으로, 또는 고온(45°C 이상)에서 충방전함으로써, 복수 층분의 코발트 및 산소가 빠져 생긴 구멍이라고도 할 수 있고, 코발트가 용출된 부분이라고도 할 수 있다. 크랙은 물리적인 압력이 가해진 것으로 인하여 발생하는 새로운 면, 또는 결정립계(101)로 인하여 발생한 균열을 가리킨다. 충방전에 의한 양극 활물질의 팽창 및 수축으로 인하여 크랙이 발생하는 경우도 있다. 또한 크랙 및/또는 양극 활물질 내부의 공동으로부터 피트가 발생하는 경우도 있다.

[0221] 또한 양극 활물질(100)은 표면의 적어도 일부에 피막을 가져도 좋다. 도 8에, 피막(104)을 가지는 양극 활물질(100)의 예를 나타내었다.

[0222] 피막(104)은 예를 들어 충방전에 따라 전해액의 분해물이 퇴적되어 형성된 것이 바람직하다. 특히 충전 심도가 높은 충전을 반복하는 경우, 양극 활물질(100)의 표면에 전해액에서 유래되는 피막을 가짐으로써, 충방전 사이클 특성이 향상되는 것을 기대할 수 있다. 이는 양극 활물질 표면의 임피던스의 상승을 억제하거나, 또는 전이 금속 M의 용출을 억제하는 등의 이유 때문이다. 피막(104)은 예를 들어 탄소, 산소, 및 플루오린을 가지는 것이 바람직하다. 또한 전해액에 LiBOB 및/또는 SUN(수베로나이트릴)을 사용한 경우 등에는 양질의 피막을 얻기 쉽다. 그러므로, 붕소, 질소, 황, 플루오린 중 적어도 하나를 가지는 피막(104)은 양질의 피막인 경우가 있어 바람직하다. 또한 피막(104)은 양극 활물질(100) 전체를 덮지 않아도 된다.

[0223] <결정 구조>

[0224] 코발트산 리튬(LiCoO<sub>2</sub>) 등, 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료는 방전 용량이 높아, 이차 전지의 양극 활물질로서 우수한 것이 알려져 있다. 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어, LiMO<sub>2</sub>로 표기되는 복

합 산화물을 들 수 있다.

- [0225] 전이 금속 화합물에서의 양-텔러 효과는 전이 금속의 d궤도의 전자수에 따라, 그 효과의 크기가 다른 것이 알려져 있다.
- [0226] 니켈을 가지는 화합물에서는 양-텔러 효과로 인하여 변형이 발생하기 쉬운 경우가 있다. 따라서 LiNiO<sub>2</sub>에서, 높은 충전 심도가 되는 충전방전을 수행한 경우, 변형에 기인하여 결정 구조가 무너질 우려가 있다. LiCoO<sub>2</sub>에서는, 양-텔러 효과의 영향이 작은 것이 시사되므로 충전 심도가 높은 경우의 내성이 더 우수한 경우가 있어 바람직하다.
- [0227] 도 9 내지 도 13을 사용하여 양극 활물질의 결정 구조에 대하여 설명한다. 도 9 내지 도 13에서는 양극 활물질이 가지는 전이 금속 M으로서 코발트를 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0228] <종래의 양극 활물질>
- [0229] 도 11에 나타난 양극 활물질은 후술하는 제작 방법에서 플루오린 및 마그네슘이 첨가되지 않는 코발트산 리튬(LiCoO<sub>2</sub>)이다. 도 11에 나타난 코발트산 리튬은 비특허문헌 1 및 비특허문헌 2 등에 기재된 바와 같이 충전 심도에 따라 결정 구조가 변화된다.
- [0230] 도 11에 나타난 바와 같이, 충전 심도가 0(방전 상태, SOC(State of Charge) 100%라고 하여도 좋음)인 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 가지는 영역을 포함하고, 리튬이 팔면체(Octahedral) 자리를 점유하고, 단위 격자 중에 CoO<sub>2</sub>층이 3층 존재한다. 그러므로 이 결정 구조를 O3형 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 CoO<sub>2</sub>층이란 코발트에 산소가 6배위한 팔면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에서 연속한 구조를 말한다.
- [0231] 또한 충전 심도가 1일 때는 공간군 P-3m1의 결정 구조를 가지고, 단위 격자 중에 CoO<sub>2</sub>층이 1층 존재한다. 그러므로 이 결정 구조를 O1형 구조라고 하는 경우가 있다.
- [0232] 또한 충전 심도가 0.8 정도일 때의 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 가진다. 이 구조는, P-3m1(O1)과 같은 CoO<sub>2</sub> 구조와 R-3m(O3)과 같은 LiCoO<sub>2</sub> 구조가 번갈아 적층된 구조라고도 할 수 있다. 그러므로 이 결정 구조를 H1-3형 구조라고 하는 경우가 있다. 또한 실제로는 H1-3형 구조는 단위 격자당 코발트 원자의 수가 다른 구조의 2배이다. 다만 도 11을 비롯하여 본 명세서에서는 다른 결정 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여 H1-3형 구조의 c축을 단위 격자의 2분의 1로 한 도면으로 나타내었다.
- [0233] H1-3형 구조는 일례로서, 비특허문헌 3에 기재된 바와 같이, 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.42150±0.00016), O<sub>1</sub>(0, 0, 0.27671±0.00045), O<sub>2</sub>(0, 0, 0.11535±0.00045)로 나타낼 수 있다. O<sub>1</sub> 및 O<sub>2</sub>는 각각 산소 원자이다. 이와 같이, H1-3형 구조는 1개의 코발트 원자 및 2개의 산소 원자를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 한편 후술하는 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 O3'형 구조 및 O3''형 구조는 바람직하게는 1개의 코발트 원자 및 1개의 산소 원자를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 이는 O3'형 구조의 경우와 H1-3형 구조의 경우에서, 코발트와 산소의 대칭성이 다르고, O3'형 구조가 H1-3형 구조에 비하여 O3형 구조로부터의 변화가 작은 것을 시사한다. 양극 활물질이 가지는 결정 구조를 나타내는 단위 격자를 선택하는 데에 있어, 예를 들어 XRD 패턴의 린넵트 해석(Rietveld analysis)에서 GOF(goodness of fit)의 값이 보다 작아지는 것을 사용하는 것이 더 바람직하다.
- [0234] 충전 전압이 리튬 금속의 산화 환원 전위를 기준으로 4.6V 이상이 되는 고전압의 충전, 또는 충전 심도가 0.8 이상이 되는 깊은 심도의 충전과 방전을 반복하면, 코발트산 리튬은 H1-3형 구조와, 방전 상태의 R-3m(O3)의 구조 사이에서 결정 구조의 변화(즉, 불균형한 상변화)를 반복하게 된다.
- [0235] 그러나 이 2개의 결정 구조 사이에서는 CoO<sub>2</sub>층이 크게 어긋난다. 도 11에서 점선 및 화살표로 나타난 바와 같이, H1-3형 구조에서는 CoO<sub>2</sub>층이 R-3m(O3)과 크게 어긋나 있다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0236] 게다가 체적의 차이도 크다. 동수의 코발트 원자 당으로 비교하였을 때, H1-3형 구조와 방전 상태의 O3형 구조의 체적의 차이는 3.0% 이상이다.
- [0237] 또한 H1-3형 구조가 가지는, P-3m1(O1) 등 CoO<sub>2</sub>층이 연속한 구조는 불안정한 가능성이 높다.

- [0238] 따라서 충전 심도가 높게 되는 충방전을 반복하면 코발트산 리튬의 결정 구조는 무너진다. 결정 구조가 무너지면 사이클 특성의 악화가 초래된다. 이는, 결정 구조가 무너짐으로써 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리가 감소하고, 리튬의 삽입·이탈이 어려워지기 때문이라고 생각된다.
- [0239] <본 발명의 일 형태의 양극 활물질>
- [0240] <<결정 구조>>
- [0241] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충전 심도가 높게 되는 충방전의 반복에 있어서, CoO<sub>2</sub>층의 어긋남을 작게 할 수 있다. 또한 체적의 변화를 작게 할 수 있다. 따라서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 충전 심도가 높은 상태에서 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다. 따라서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 충전 심도가 높은 상태를 유지한 경우에서, 단락이 발생되기 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0242] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는, 충분히 방전된 상태와 충전 심도가 높은 상태에서, 결정 구조의 변화 및 전이 금속 M의 동수의 원자당으로 비교한 경우의 체적의 차이가 작다.
- [0243] 충전 심도가 0인 경우 및 0.8 정도로 높은 충전 심도인 경우, 양극 활물질(100)의 내부(100b)가 가지는 결정 구조를 도 9에 나타내었다. 내부(100b)는 양극 활물질(100)의 체적의 대부분을 차지하고, 충방전에 크게 기여하는 부분이기 때문에 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남 및 체적의 변화가 가장 문제가 되는 부분이라고 할 수 있다.
- [0244] 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속 M으로서의 코발트와, 산소를 가지는 복합 산화물이다. 상기에 더하여, 내부(100b)는 첨가 원소로서 마그네슘을 가지는 것이 바람직하고, 전이 금속 M으로서 코발트에 더하여 니켈을 가지는 것이 더 바람직하다. 표층부(100a)는 첨가 원소로서 플루오린을 가지는 것이 바람직하고, 알루미늄 및/또는 니켈을 가지는 것이 더 바람직하다. 표층부(100a)의 자세한 사항에 대해서는 후술한다.
- [0245] 도 9의 충전 심도 0(방전 상태)의 결정 구조는 도 11과 같은 R-3m(O3)이다. 한편 양극 활물질(100)의 내부(100b)는 충분히 충전된 충전 심도의 경우, H1-3형 구조와는 다른 구조의 결정을 가진다. 본 구조는 공간군 R-3m에 속하고, 6개의 산소 원자가 배위하는 자리를 코발트, 마그네슘 등의 이온이 차지한다. 또한 본 구조의 CoO<sub>2</sub>층의 대칭성은 O3형과 같다. 따라서 본 구조를 본 명세서 등에서는 O3'형 구조라고 부른다. 또한 O3형 구조 및 O3'형 구조는 둘 다, CoO<sub>2</sub>층들 사이, 즉 리튬 자리에 마그네슘이 희박하게 존재하는 것이 바람직하다. 또한 산소 자리에 플루오린이 랜덤하며 희박하게 존재하는 것이 바람직하다.
- [0246] 또한 O3'형 구조에서는, 4개의 산소 원자가 배위하는 자리를 리튬 등의 경원소가 차지하는 경우가 있다.
- [0247] 또한 도 9의 O3'에서는, 모든 리튬 자리에 1/5의 확률로 리튬이 존재하도록 나타내었지만, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 이에 한정되지 않는다. 일부의 리튬 자리에 편재하여도 좋다. 예를 들어 공간군 P2/m에 속하는 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>와 마찬가지로 정렬된 일부의 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 리튬의 분포는 예를 들어 중성자선 회절에 의하여 분석할 수 있다.
- [0248] 또한 O3'형 구조는 층간에 랜덤하게 리튬을 가지지만 CdCl<sub>2</sub>형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 CdCl<sub>2</sub>형과 유사한 결정 구조는 니켈산 리튬을 충전 심도 0.94까지 충전하였을 때(Li<sub>0.06</sub>NiO<sub>2</sub>)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 이러한 결정 구조를 가지지 않는 것이 알려져 있다.
- [0249] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, 충전 심도가 높을 때, 즉 많은 리튬이 이탈되었을 때의 결정 구조의 변화가 종래의 양극 활물질보다 억제된다. 예를 들어 도 9에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 이 결정 구조들 사이에서는 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남이 거의 없다.
- [0250] 더 자세하게 설명하면, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충전 심도가 높은 경우에도 결정 구조의 안정성이 높다. 예를 들어 종래의 양극 활물질에서는 H1-3형 구조가 되는 충전 전압, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.6V 정도의 전압에서도 R-3m(O3)의 결정 구조를 유지할 수 있는 충전 전압의 영역이 존재하고, 충전 전압을 더 높은 영역, 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.65V 이상 4.7V 이하의 전압에서도 O3'형 구조를 가질 수 있는 영역이 존재한다. 충전 전압을 더욱 높이면 겨우 H1-3형 구조가 관측되는 경우가 있다. 또한 충전 전압이 더 낮은 경우에도(예를 들어 충전 전압이 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.5V

이상 4.6V 미만인 경우에도), 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 03'형 구조를 가질 수 있는 경우가 있다.

- [0251] 그러므로 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는 충전 심도가 높게 되는 충방전을 반복하여도 결정 구조가 무너지기 어렵다.
- [0252] 또한 결정 구조의 공간군은 XRD, 전자선 회절, 중성자선 회절 등으로 동정된다. 그러므로 본 명세서 등에서 "어떤 공간군에 속하다" 또는 "어떤 공간군이다"는 "어떤 공간군으로서 동정된다"라고 바꿔 말할 수 있다.
- [0253] 또한 이차 전지에서, 예를 들어 음극 활물질로서 흑연을 사용하는 경우에는, 상기보다 흑연의 전위만큼 이차 전지의 전압이 저하된다. 흑연의 전위는 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 0.05V 내지 0.2V 정도이다. 그러므로 예를 들어 음극 활물질에 흑연을 사용한 이차 전지의 전압이 4.3V 이상 4.5V 이하인 경우에도 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 R-3m(03)의 결정 구조를 유지할 수 있고, 충전 전압을 더 높은 경우, 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.5V 초과 4.6V 이하인 경우에도 03'형 구조를 가질 수 있다. 또한 충전 전압이 더 낮은 경우, 예를 들어 이차 전지의 전압이 4.2V 이상 4.3V 미만인 경우에도, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 03'형 구조를 가질 수 있는 경우가 있다.
- [0254] 또한 03'형 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를  $\text{Co}(0, 0, 0.5)$ ,  $\text{O}(0, 0, x)$ ,  $0.20 \leq x \leq 0.25$ 의 범위 내로 나타낼 수 있다. 또한 단위 격자의 격자 상수는 대표적으로는  $a=2.817(\text{\AA})$ ,  $c=13.781(\text{\AA})$ 이다. 또한  $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 이다.
- [0255]  $\text{CoO}_2$ 층들 사이, 즉 리튬 자리에 랜덤하며 희박하게 존재하는 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘에는 충전 심도가 높은 경우에  $\text{CoO}_2$ 층의 어긋남을 억제하는 효과가 있다. 따라서  $\text{CoO}_2$ 층들 사이에 마그네슘이 존재하면 03'형 구조가 되기 쉬워진다. 그러므로 마그네슘은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되는 것이 바람직하다. 또한 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0256] 그러나 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 양이온 혼합(cation mixing)이 일어나 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘이 코발트 자리에 들어갈 가능성이 높아진다. 코발트 자리에 존재하는 마그네슘에는 충전 심도가 높은 경우에 R-3m 구조를 유지하는 효과가 없다. 또한 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 코발트가 환원되어 2가가 되거나, 리튬이 증산된다는 등의 악영향도 우려된다.
- [0257] 그러므로 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 플루오린 화합물을 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 플루오린 화합물을 첨가함으로써 코발트산 리튬의 용점 강하가 일어난다. 용점 강하에 의하여, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키는 것이 용이해진다. 또한 플루오린 화합물이 존재하면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다.
- [0258] 또한 상술한 초기 가열을 실시함으로써 마그네슘, 알루미늄을 비롯한 첨가 원소의 분포를 더 양호하게 할 수 있다. 그러므로 충전 전압이 더 높은 경우, 예를 들어 충전 전압이 4.6V 이상 4.8V 이하이고, 충전 심도가 0.8 이상 0.9 미만인 경우에도 H1-3형 구조를 가지지 않고,  $\text{CoO}_2$ 층의 어긋남이 억제된 결정 구조를 유지할 수 있는 경우가 있다. 상기 결정 구조는 03'형 구조와 같은 대칭성을 가지지만 격자 상수가 03'형 구조와 다르다. 그러므로 상기 구조를 본 명세서 등에서는 03''형 구조라고 부른다. 03''형 구조는 층상 구조를 가진다. 03''형 구조도  $\text{CdCl}_2$ 형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고 할 수 있다.
- [0259] 또한 마그네슘 농도를 원하는 값보다 높이면, 결정 구조의 안정화에 대한 효과가 작아지는 경우가 있다. 마그네슘이 리튬 자리뿐만 아니라, 코발트 자리에도 들어가게 되기 때문이라고 생각된다. 또한 리튬 자리에도 코발트 자리에도 치환되지 않는, 불필요한 마그네슘 화합물(예를 들어 산화물, 플루오린화물 등)이 양극 활물질 표면 등에 편재되어 저항 성분이 될 우려가 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 가지는 마그네슘의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하가 바람직하고, 0.01배보다 크고 0.04배 미만이 더 바람직하고, 0.02배 정도가 더욱 바람직하다. 또는 0.001배 이상 0.04배 미만이 바람직하다. 또는 0.01배 이상 0.1배 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 마그네슘의 농도는 예를 들어, GD-MS(글로벌 방전 질량 분석 장치), ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석계) 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이 어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.

- [0260] 니켈을 비롯한 전이 금속 M 및 알루미늄은 코발트 자리에 존재하는 것이 바람직하지만, 일부가 리튬 자리에 존재하여도 좋다. 또한 마그네슘은 리튬 자리에 존재하는 것이 바람직하다. 산소는 일부가 플루오린과 치환되어 있어도 좋다.
- [0261] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 마그네슘 농도가 높아질수록 양극 활물질의 충방전 용량이 감소되는 경우가 있다. 그 요인으로서 예를 들어, 리튬 자리에 마그네슘이 들어감으로써 충방전에 기여하는 리튬의 양이 감소되는 것을 들 수 있다. 또한 과잉의 마그네슘이 충방전에 기여하지 않는 마그네슘 화합물을 생성하는 경우도 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 니켈을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 금속 Z로서 알루미늄을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 니켈 및 알루미늄을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 충방전 용량을 높일 수 있는 경우가 있다.
- [0262] 이하에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 가지는 마그네슘, 금속 Z 등의 원소의 농도를 원자수를 사용하여 나타낸다.
- [0263] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 가지는 니켈의 원자수는 코발트의 원자수의 0% 초과 7.5% 이하가 바람직하고, 0.05% 이상 4% 이하가 더 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하가 더욱 바람직하고, 0.2% 이상 1% 이하가 더욱더 바람직하다. 또는 0% 초과 4% 이하가 바람직하다. 또는 0% 초과 2% 이하가 바람직하다. 또는 0.05% 이상 7.5% 이하가 바람직하다. 또는 0.05% 이상 2% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 7.5% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 니켈의 농도는 예를 들어, GD-MS, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0264] 상기 농도로 포함되는 니켈은 양극 활물질(100) 전체에 균일하게 고용되기 쉽기 때문에, 특히 내부(100b)의 결정 구조의 안정화에 기여한다. 또한 내부(100b)에 2가의 니켈이 존재하면, 그 근방에서는 리튬 자리에 랜덤하며 희박하게 존재하는 2가의 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘이 더 안정적으로 존재할 수 있을 가능성이 있다. 그러므로 충전 심도가 높게 되는 충방전을 거처도 마그네슘의 용출이 억제될 수 있다. 따라서 충방전 사이클 특성이 향상될 수 있다. 이와 같이 내부(100b)에서의 니켈의 효과와 표층부(100a)에서의 마그네슘, 알루미늄, 타이타늄, 플루오린 등의 효과를 견비하면, 충전 심도가 높을 때의 결정 구조의 안정화에 매우 효과적이다.
- [0265] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 가지는 알루미늄의 원자수는 코발트의 원자수의 0.05% 이상 4% 이하가 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하가 더 바람직하고, 0.3% 이상 1.5% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.05% 이상 2% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 알루미늄의 농도는 예를 들어, GD-MS, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.
- [0266] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 첨가 원소로서 인을 더 사용하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 인과 산소를 포함하는 화합물을 가지는 것이 더 바람직하다.
- [0267] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 인을 포함하는 화합물을 가짐으로써, 충전 심도가 높은 상태를 유지한 경우에서 단락의 발생을 억제할 수 있는 경우가 있다.
- [0268] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 인을 가지는 경우에는 전해액의 분해에 의하여 발생한 플루오린화 수소와 인이 반응하여 전해액 중의 플루오린화 수소 농도가 저하될 가능성이 있다.
- [0269] 전해액이 LiPF<sub>6</sub>을 가지는 경우, 가수 분해에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우가 있다. 또한 양극의 구성요소로서 사용되는 PVDF와 알칼리의 반응에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우도 있다. 전해액 중의 플루오린화 수소 농도가 저하됨으로써 집전체의 부식 및/또는 피막(104)의 벗겨짐을 억제할 수 있는 경우가 있다. 또한 PVDF의 겔화 및/또는 불용화로 인한 집착성의 저하를 억제할 수 있는 경우가 있다.
- [0270] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 인을 가지는 경우, 충전 심도가 높은 상태에서의 안정성이 매우 높다. 인을 가지는 경우, 인의 원자수는 코발트의 원자수의 1% 이상 20% 이하가 바람직하고, 2% 이상 10% 이하가 더 바람직하고, 3% 이상 8% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 1% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 1% 이상 8% 이하가 바람직하다. 또는 2% 이상 20% 이하가 바람직하다. 또는 2% 이상 8% 이하가 바람직하다. 또는 3% 이상 20% 이하가 바람직하다. 또는 3% 이상 10% 이하가 바람직하다. 이에 더하여, 마그네슘의 원자수

는 코발트의 원자수의 0.1% 이상 10% 이하가 바람직하고, 0.5% 이상 5% 이하가 더 바람직하고, 0.7% 이상 4% 이하가 더욱 바람직하다. 또는 0.1% 이상 5% 이하가 바람직하다. 또는 0.1% 이상 4% 이하가 바람직하다. 또는 0.5% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 0.5% 이상 4% 이하가 바람직하다. 또는 0.7% 이상 10% 이하가 바람직하다. 또는 0.7% 이상 5% 이하가 바람직하다. 여기서 제시하는 인 및 마그네슘의 농도는 예를 들어, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻어진 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서 원료의 배합의 값에 기초하여도 좋다.

[0271] 양극 활물질은 크랙을 가지는 경우가 있다. 크랙과 접하는 영역, 예를 들어 매립부(102)에 인, 더 구체적으로는 예를 들어 인과 산소를 포함하는 화합물이 존재함으로써, 크랙의 진행이 억제되는 경우가 있다.

[0272] <<표층부>>

[0273] 마그네슘은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되는 것이 바람직하고, 이에 더하여 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 더 바람직하다. 또는 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 내부(100b)의 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균의 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다. 또는 EDX 면 분석 등으로 측정되는 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 내부(100b)의 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0274] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 첨가 원소, 예를 들어 알루미늄, 망가니즈, 철, 및 크로뮴에서 선택되는 하나 이상의 금속을 가지는 경우, 표층부(100a)에서의 상기 첨가 원소의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 또는 표층부(100a)에서의 상기 금속의 농도가 내부(100b)보다 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 코발트 외의 첨가 원소의 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균에서의 상기 원소의 농도보다 높은 것이 바람직하다. 또는 EDX 면 분석 등으로 측정되는 표층부(100a)의 코발트 외의 첨가 원소의 농도가 내부(100b)의 코발트 외의 첨가 원소의 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0275] 표층부(100a)는 결정 구조가 유지된 내부(100b)와 달리 결정이 절단된 상태인 데다가 충전 시에 표면에서 리튬이 빠져나가기 때문에 내부보다 리튬 농도가 낮아지기 쉬운 부분이다. 그러므로 불안정해지기 쉽고 결정 구조가 무너지기 쉬운 부분이다. 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 높으면 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 높으면 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것도 기대할 수 있다.

[0276] 또한 플루오린도 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에서의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 또한 표층부(100a)의 플루오린 농도가 내부(100b)의 플루오린 농도보다 높은 것이 바람직하다. 전해액에 접하는 영역인 표층부(100a)에 플루오린이 존재함으로써, 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0277] 상술한 바와 같이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)는 내부(100b)보다 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘 및 플루오린의 농도가 높은, 내부(100b)와 다른 조성인 것이 바람직하다. 또한 표층부(100a)는 실온(25℃)에서 안정적인 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 따라서 표층부(100a)는 내부(100b)와 다른 결정 구조를 가져도 좋다. 예를 들어 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 중 적어도 일부가 암염형 결정 구조를 가져도 좋다. 또한 표층부(100a)와 내부(100b)가 다른 결정 구조를 가지는 경우, 표층부(100a)와 내부(100b)의 결정 배향이 실질적으로 일치하는 것이 바람직하다.

[0278] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 가진다. 03'형 결정도 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조를 가지는 것으로 추정된다.

[0279] 또한 본 명세서 등에서는, 음이온이 ABCABC와 같이 3층이 서로 어긋나도록 적층되는 구조이면, 입방 최조밀 쌓임 구조라고 부른다. 그러므로 음이온은 엄밀한 입방 격자가 아니어도 된다. 또한 결정은 현실에서는 반드시 결함을 가지기 때문에 분석 결과가 반드시 이론과 같지 않아도 된다. 예를 들어 전자선 회절 패턴 또는 TEM 이미지 등의 FFT(고속 푸리에 변환) 패턴에서, 이론상의 위치와 약간 다른 위치에 스폿이 나타나도 좋다. 예를 들어 이론상의 위치와의 방위 차이가 5° 이하 또는 2.5° 이하이면 입방 최조밀 쌓임 구조를 가진다고 하여도 좋다.

[0280] 층상 암염형 결정과 암염형 결정이 접할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결

정면이 존재한다.

- [0281] 또는 다음과 같이 설명할 수도 있다. 입방정의 결정 구조의 (111) 면에서의 음이온은 삼각 격자를 가진다. 층상 암염형은 공간군 R-3m이고, 능면체 구조이지만, 구조의 이해를 용이하게 하기 위하여 일반적으로 복합 육방 격자로 표현되고, 층상 암염형의 (0001) 면은 육각 격자를 가진다. 입방정 (111) 면의 삼각 격자는 층상 암염형의 (0001) 면의 육각 격자와 같은 원자 배열을 가진다. 양쪽의 격자가 정합성을 가진다는 것을 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치한다고 할 수 있다.
- [0282] 다만, 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군)과 다르기 때문에, 상기 조건을 충족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과 암염형 결정에서 다르다. 본 명세서에서는, 층상 암염형 결정, O3'형 결정, O3''형 결정, 및 암염형 결정에서 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치할 때, 결정의 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.
- [0283] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지에 대해서는, TEM(Transmission Electron Microscope, 투과 전자 현미경) 이미지, STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, 주사 투과 전자 현미경) 이미지, HAADF-STEM(High-angle Annular Dark Field Scanning TEM, 고각도 산란 고리형 암시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지, ABF-STEM(Annular Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscope, 고리형 명시야 주사 투과 전자 현미경) 이미지, 전자선 회절 패턴, TEM 이미지 등의 FFT 패턴 등으로부터 판단할 수 있다. XRD(X-ray Diffraction, X선 회절) 및 중성자선 회절 등도 판단 재료로 할 수 있다.
- [0284] 도 16에 층상 암염형 결정 LRS와 암염형 결정 RS의 배향이 실질적으로 일치하는 TEM 이미지의 예를 나타내었다. TEM 이미지, STEM 이미지, HAADF-STEM 이미지, ABF-STEM 이미지 등에서는, 결정 구조를 반영한 이미지가 얻어진다.
- [0285] 예를 들어 TEM의 고분해능 이미지 등에서는, 결정면에서 유래하는 콘트라스트를 얻을 수 있다. 전자선의 회절 및 간섭에 의하여, 예를 들어 층상 암염형의 복합 육방 격자의 c축에 대하여 수직으로 전자선이 입사한 경우, (0003) 면에서 유래하는 콘트라스트가 밝은 스트립과 어두운 스트립의 반복으로서 얻어진다. 그러므로, TEM 이미지에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 관찰되고, 밝은 선들(예를 들어 도 16에 도시된  $L_{RS}$ 와  $L_{LRS}$ ) 사이의 각도가  $5^\circ$  이하 또는  $2.5^\circ$  이하인 경우, 결정면이 실질적으로 일치하는 것으로, 즉 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것으로 판단할 수 있다. 마찬가지로, 어두운 선들 사이의 각도가  $5^\circ$  이하 또는  $2.5^\circ$  이하인 경우에도, 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것으로 판단할 수 있다.
- [0286] 또한 HAADF-STEM 이미지에서는, 원자 번호에 비례한 콘트라스트가 얻어지고, 원자 번호가 클수록 밝게 관찰된다. 예를 들어 공간군 R-3m에 속하는 층상 암염형의 코발트산 리튬의 경우, 코발트(원자 번호 27)의 원자 번호가 가장 크기 때문에 코발트 원자의 위치에서 전자선이 강하게 산란되어, 코발트 원자의 배열이 밝은 선 또는 강한 휘도의 점의 배열로서 관찰된다. 그러므로, 층상 암염형 결정 구조를 가지는 코발트산 리튬을 c축에 대하여 수직으로 관찰한 경우, c축에 대하여 수직으로 코발트 원자의 배열이 밝은 선 또는 강한 휘도의 점의 배열로서 관찰되고, 리튬 원자 및 산소 원자의 배열은 어두운 선 또는 휘도가 낮은 영역으로서 관찰된다. 코발트산 리튬의 첨가 원소로서 플루오린(원자 번호 9) 및 마그네슘(원자 번호 12)을 가지는 경우도 마찬가지이다.
- [0287] 그러므로, HAADF-STEM 이미지에서, 결정 구조가 다른 2개의 영역에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 관찰되고, 밝은 선들 사이의 각도가  $5^\circ$  이하 또는  $2.5^\circ$  이하인 경우, 원자의 배열이 실질적으로 일치하는 것으로, 즉 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것으로 판단할 수 있다. 마찬가지로, 어두운 선들 사이의 각도가  $5^\circ$  이하 또는  $2.5^\circ$  이하인 경우에도, 결정의 배향이 실질적으로 일치하는 것으로 판단할 수 있다.
- [0288] 또한 ABF-STEM에서는 원자 번호가 작은 원소일수록 밝게 관찰되지만, 원자 번호에 비례한 콘트라스트를 얻을 수 있다는 점에서는 HAADF-STEM과 같기 때문에, HAADF-STEM 이미지와 마찬가지로 결정의 배향을 판단할 수 있다.
- [0289] 도 17의 (A)에 층상 암염형 결정 LRS와 암염형 결정 RS의 배향이 실질적으로 일치하는 STEM 이미지의 예를 나타내었다. 암염형 결정 RS의 영역의 FFT 패턴을 도 17의 (B)에 나타내고, 층상 암염형 결정 LRS의 영역의 FFT 패턴을 도 17의 (C)에 나타내었다. 도 17의 (B) 및 (C)의 왼쪽에 조성, JCPDS의 카드 번호, 및 이후 계산되는 d 값 및 각도를 나타내었다. 도 17의 (B) 및 (C)의 오른쪽에 실측값을 나타내었다. 0로 나타낸 스폿은 0차 회절이다.
- [0290] 도 17의 (B)에서 A로 나타낸 스폿은 입방정의 11-1 반사에서 유래하는 것이다. 도 17의 (C)에서 A로 나타낸 스

곳은 층상 암염형의 0003 반사에서 유래하는 것이다. 도 17의 (B) 및 (C)에서, 입방정의 11-1 반사의 방위와 층상 암염형의 0003 반사의 방위가 실질적으로 일치한다는 것을 알 수 있다. 즉, 도 17의 (B)의 A0를 지나는 직선과, 도 17의 (C)의 A0를 지나는 직선이 실질적으로 평행한 것을 알 수 있다. 여기서, 실질적으로 일치 및 실질적으로 평행이란, 각도가 5° 이하 또는 2.5° 이하인 것을 가리킨다.

- [0291] 이와 같이, FFT 패턴 및 전자선 회절에서는 층상 암염형 결정과 암염형 결정의 배향이 실질적으로 일치하면, 층상 암염형의 <0003> 방위와 암염형의 <11-1> 방위가 실질적으로 일치하는 경우가 있다. 이때, 이들의 역격자점은 스폿상인 것, 즉 다른 역격자점과 연속되지 않는 것이 바람직하다. 역격자점이 스폿상이고, 다른 역격자점과 연속되지 않는다는 것은 결정성이 높다는 것을 의미한다.
- [0292] 또한 상술한 바와 같이, 입방정의 11-1 반사의 방위와 층상 암염형의 0003 반사의 방위가 실질적으로 일치하는 경우, 전자선의 입사 방위에 따라서는 층상 암염형의 0003 반사의 방위와 상이한 역격자 공간에서, 층상 암염형의 0003 반사에서 유래하는 것이 아닌 스폿이 관측되는 경우가 있다. 예를 들어 도 17의 (C)에서 B로 나타낸 스폿은 층상 암염형의 1014 반사에서 유래하는 것이다. 이는, 층상 암염형의 0003 반사에서 유래하는 역격자점(도 17의 (C)의 A)의 방위로부터 52° 이상 56° 이하의 각도(즉,  $\angle AOB$ 가 52° 이상 56° 이하임)이고,  $d$ 가 0.19nm 이상 0.21nm 이하인 부분에 관측되는 경우가 있다. 또한 이 지수는 일레이며, 반드시 이와 일치할 필요는 없다. 예를 들어, 0003 및 1014와 등가인 역격자점이어도 좋다.
- [0293] 마찬가지로 입방정의 11-1 반사가 관측된 방위와 상이한 역격자 공간에서, 입방정의 11-1 반사에서 유래하는 것이 아닌 스폿이 관측되는 경우가 있다. 예를 들어, 도 17의 (B)에서 B로 나타낸 스폿은, 입방정의 200 반사에서 유래하는 것이다. 이는, 입방정의 11-1에서 유래하는 반사(도 17의 (B)의 A)의 방위로부터 54° 이상 56° 이하의 각도(즉,  $\angle AOB$ 가 54° 이상 56° 이하임)인 부분에 회절 스폿이 관측되는 경우가 있다. 또한 이 지수는 일레이며, 반드시 이와 일치할 필요는 없다. 예를 들어, 11-1 및 200과 등가인 역격자점이어도 좋다.
- [0294] 또한 코발트산 리튬을 비롯한 층상 암염형의 양극 활물질은 (0003) 면 및 이와 등가인 면, 그리고 (10-14) 면 및 이와 등가인 면이 결정면으로서 나타나기 쉽다는 것이 알려져 있다. 그러므로, 양극 활물질의 형상을 SEM 등으로 자세히 관찰할 때, (0003) 면을 관찰하기 쉽게, 예를 들어 TEM 등에 있어서 전자선이 [12-10]에 입사하도록, 관찰 시료를 FIB 등으로 박편 가공할 수 있다. 결정의 배향의 일치에 대하여 판단할 때는, 층상 암염형의 (0003) 면을 관찰하기 쉽게 박편화하는 것이 바람직하다.
- [0295] 다만 표층부(100a)가, MgO만을 포함하거나 또는 MgO와 CoO(II)가 고용된 구조만을 가지면 리튬의 삽입·이탈이 어려워진다. 그러므로 표층부(100a)는 적어도 코발트를 가지고 방전 상태에서는 리튬도 가져, 리튬의 삽입·이탈 경로를 가질 필요가 있다. 또한 마그네슘보다 코발트의 농도가 높은 것이 바람직하다.
- [0296] 또한 첨가 원소 X는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에 위치하는 것이 바람직하다. 예를 들어 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 첨가 원소 X를 가지는 피막(104)으로 덮여 있어도 좋다.
- [0297] <<입계>>
- [0298] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 가지는 첨가 원소는 위에서 설명한 분포에 더하여, 일부가 도 4의 (A)에 나타낸 바와 같이 결정립계(101) 및 그 근방에 편재되는 것이 더 바람직하다.
- [0299] 더 구체적으로는, 양극 활물질(100)의 결정립계(101) 및 그 근방의 마그네슘 농도가 내부(100b)의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다. 또한 결정립계(101) 및 그 근방의 플루오린 농도도 내부(100b)의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다.
- [0300] 결정립계(101)는 면 결함의 일종이다. 그러므로 입자 표면과 마찬가지로, 불안정해지기 쉬워 결정 구조의 변화가 시작되기 쉽다. 그러므로 결정립계(101) 및 그 근방의 마그네슘 농도가 높으면 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0301] 또한 결정립계(101) 및 그 근방의 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높을 때, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 결정립계(101)를 따라 크랙이 생긴 경우에도, 크랙에 의하여 생긴 표면 근방에서 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높아진다. 따라서 크랙이 생긴 후의 양극 활물질도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.
- [0302] 또한 본 명세서 등에서, 결정립계(101)의 근방이란 입계로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 또한 결정립계(101)란 원자의 배열에 변화가 있는 면을 말하고, 전자 현미경으로 관찰할 수 있다. 구체적으로는, 전자 현미경 이미지에서 밝은 선과 어두운 선의 반복이 이루는 각도가 5° 를 넘은 부분, 또는 결정 구조를 관찰할 수 없

게 된 부분을 말한다.

- [0303] <<입경>>
- [0304] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 입경이 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려워지거나 집전체에 코팅된 경우에 활물질층의 표면이 지나치게 거칠어지는 등의 문제가 있다. 한편, 지나치게 작으면 집전체에 코팅된 경우에 활물질층을 담지(擔持)하기 어려워지거나 전해액과의 반응이 과잉으로 진행되는 등의 문제도 생긴다. 그러므로 중위 직경(D50)이 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 2 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하인 것이 더 바람직하고, 5 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또는 1 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또는 1 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또는 2 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또는 2 $\mu$ m 이상 30 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또는 5 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 또는 5 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0305] <분석 방법>
- [0306] 어떤 양극 활물질이, 충전 심도가 높은 경우에 03'형 구조 또는 03''형 구조를 가지는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지에 대해서는, 충전 심도가 높은 양극 활물질을 가지는 양극을 XRD, 전자선 회절, 중성자선 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 핵자기 공명(NMR) 등을 사용하여 해석함으로써 판단할 수 있다. 특히 XRD는, 양극 활물질이 가지는 코발트 등의 전이 금속의 대칭성을 고분해능으로 분석할 수 있거나, 결정성의 정도 및 결정의 배향성을 비교할 수 있거나, 격자의 주기성 변형 및 결정자 크기의 해석이 가능하거나, 이차 전지를 해체하여 얻은 양극을 그대로 측정하여도 충분한 정확도를 얻을 수 있다는 등의 점에서 바람직하다.
- [0307] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 상술한 바와 같이, 충전 심도가 높은 상태와 방전 상태 사이에서 결정 구조의 변화가 적은 것이 특징이다. 충전 심도가 높은 상태와 방전 상태 사이의 변화가 큰 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 재료는 충전 심도가 높아지는 충방전에 견딜 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 그리고 첨가 원소를 첨가하는 것만으로는 목적하는 결정 구조를 가지지 않는 경우가 있다는 점에 주의하여야 한다. 예를 들어 마그네슘 및 플루오린을 가지는 코발트산 리튬이라는 점에서 공통점이 있어도, 충전 심도가 높은 상태에서 03'형 구조 및 03''형 구조가 60wt% 이상을 차지하는 경우와, H1-3형 구조가 50wt% 이상을 차지하는 경우가 있다. 또한 소정의 전압으로는 03'형 구조 및 03''형 구조가 거의 100wt%가 되고, 상기 소정의 전압을 더 올리면 H1-3형 구조가 발생하는 경우도 있다. 따라서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위해서는 XRD를 비롯한 결정 구조에 대한 해석이 필요하다.
- [0308] 다만 충전 심도가 높은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질은 대기에 노출되면 결정 구조의 변화를 일으키는 경우가 있다. 예를 들어 03'형 구조 및 03''형 구조에서 H1-3형 구조로 변화되는 경우가 있다. 따라서 시료는 모두 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기에서 취급하는 것이 바람직하다.
- [0309] <<충전 방법>>
- [0310] 어떤 복합 산화물이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위한 고전압 충전은 예를 들어, 상대 전극에 리튬을 사용한 코인 셀(CR2032형, 직경 20mm, 높이 3.2mm)을 제작하여 충전할 수 있다.
- [0311] 더 구체적으로는, 양극에는 양극 활물질, 도전재, 및 바인더를 혼합한 슬러리로 알루미늄박의 양극 집전체를 코팅한 것을 사용할 수 있다.
- [0312] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용할 수 있다. 또한 상대 전극에 리튬 금속 외의 재료를 사용하였을 때는 이차 전지의 전위와 양극의 전위가 달라진다. 본 명세서 등에서 전압 및 전위는 특별히 언급하지 않은 한 양극의 전위이다.
- [0313] 전해액이 가지는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 사용하고, 전해액으로서는 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트(VC)가 2wt%로 혼합된 것을 사용할 수 있다.
- [0314] 세퍼레이터로서는 두께 25 $\mu$ m의 폴리프로필렌 다공질 필름을 사용할 수 있다.
- [0315] 양극 캔 및 음극 캔으로서의 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0316] 상기 조건으로 제작한 코인 셀을 임의의 전압(예를 들어 4.5V, 4.55V, 4.6V, 4.65V, 4.7V, 4.75V, 또는 4.8V)까지 전류값 10mA/g(1C가 200mA/g일 때의 0.05C)로 정전류 충전한다. 양극 활물질의 상변화를 관측하기 위해서는 이와 같은 작은 전류값으로 충전하는 것이 바람직하다. 온도는 25 $^{\circ}$ C 또는 45 $^{\circ}$ C로 한다. 이러한 식으로 충

전한 후에 코인 셀을 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 해체하여 양극을 꺼내면 충전 심도가 높은 양극 활물질을 얻을 수 있다. 나중에 각종 분석을 수행하는 경우, 외부의 성분과의 반응을 억제하기 위하여 아르곤 분위기에서 밀봉하는 것이 바람직하다. 예를 들어 XRD는 아르곤 분위기의 밀폐 용기 내에 봉입하여 수행할 수 있다. 또한 충전 완료 후에는 신속히 양극을 꺼내어 분석하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 충전 완료 후 1시간 이내에 분석하는 것이 바람직하고, 30분 이내에 분석하는 것이 더 바람직하다.

- [0317] 또한 여러 번 충방전한 후의 충전 상태에서의 결정 구조를 분석하는 경우, 상기 여러 번의 충방전에서의 조건은 상기 충전 조건과 달라도 좋다. 예를 들어 충전할 때는, 임의의 전압(예를 들어 4.6V, 4.65V, 4.7V, 4.75V, 또는 4.8V)까지 전류값 100mA/g(1C가 200mA/g일 때의 0.5C)로 정전류 충전한 후에, 전류값이 10mA/g(1C가 200mA/g일 때의 0.05C)가 될 때까지 정전압 충전하고, 방전할 때는 2.5V까지 0.5C로 정전류 방전할 수 있다.
- [0318] 또한 여러 번 충방전한 후의 방전 상태의 결정 구조를 분석하는 경우에도, 예를 들어 2.5V까지 전류값 100mA/g(1C가 200mA/g일 때의 0.5C)로 정전류 방전할 수 있다.
- [0319] <<XRD>>
- [0320] XRD 측정의 장치 및 조건은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 이하에 나타낸 바와 같은 장치 및 조건으로 측정할 수 있다.
- [0321] XRD 장치: Bruker AXS 제조, D8 ADVANCE
- [0322] X선원: CuK $\alpha$ <sub>1</sub>선
- [0323] 출력: 40kV, 40mA
- [0324] 슬릿계: Div.Slit, 0.5°
- [0325] 검출기: LynxEye
- [0326] 스캔 방식: 2 $\theta$ / $\theta$  연속 스캔
- [0327] 측정 범위(2 $\theta$ ): 15° 이상 90° 이하
- [0328] 스텝 폭(2 $\theta$ ): 0.01° 로 설정함
- [0329] 계수 시간: 1초간/스텝
- [0330] 시료대 회전: 15rpm
- [0331] 측정 시료가 분말인 경우에는, 유리제 시료 홀더에 넣거나, 또는 그리스를 도포한 실리콘 무반사판에 시료를 뿌리는 등의 방법으로 세팅할 수 있다. 측정 시료가 양극인 경우에는, 양극을 양면 테이프로 기관에 접착하여, 양극 활물질층을 장치가 요구하는 측정면에 맞추어 세팅할 수 있다.
- [0332] 03'형 구조와 H1-3형 구조의 모델에서 계산되는, CuK $\alpha$ <sub>1</sub>선을 사용한 이상적인 분말 XRD 패턴을 도 10, 도 12, 도 13의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 또한 비교를 위하여 충전 심도 0의 LiCoO<sub>2</sub>(03)와 충전 심도 1의 CoO<sub>2</sub>(01)의 결정 구조에서 계산되는 이상적인 XRD 패턴도 나타내었다. 도 13의 (A) 및 (B)는 03'형 구조와 H1-3형 구조의 XRD 패턴을 함께 나타낸 것이고, 도 13의 (A)는 2 $\theta$ 의 범위가 18° 이상 21° 이하인 영역, 도 13의 (B)는 2 $\theta$ 의 범위가 42° 이상 46° 이하인 영역을 확대한 것이다. 또한 LiCoO<sub>2</sub>(03) 및 CoO<sub>2</sub>(01)의 패턴은 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)(비특허문헌 4 참조)에서 입수한 결정 구조 정보에서, Materials Studio(BIOVIA)의 모듈 중 하나인 Reflex Powder Diffraction을 사용하여 작성하였다. 2 $\theta$ 의 범위를 15° 내지 75° 로 하고, Step size=0.01, 파장  $\lambda$ <sub>1</sub>=1.540562 $\times$ 10<sup>-10</sup>m로 하고,  $\lambda$ <sub>2</sub>는 설정하지 않고, 싱글 모노크로메이터를 사용하였다. H1-3형 구조의 패턴은 비특허문헌 3에 기재된 결정 구조 정보에서 같은 식으로 작성하였다. 03'형 구조의 패턴은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 XRD 패턴으로부터 결정 구조를 추정하고, TOPAS ver.3(Bruker Corporation 제조의 결정 구조 해석 소프트웨어)을 사용하여 피팅하고 다른 구조와 마찬가지로 XRD 패턴을 작성하였다.
- [0333] 도 10 및 도 13에 나타낸 바와 같이, 03'형 구조에서는 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 피크가 출현한다. 보다 자세하게는 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 피크가 출현

한다. 그러나 도 12 및 도 13에 나타낸 바와 같이, H1-3형 구조 및 CoO<sub>2</sub>(P-3m1, 01)에서는 이들 위치에 피크가 출현하지 않는다. 따라서 충전 심도가 높은 상태에서  $2\theta=19.30\pm 0.20^\circ$  및  $2\theta=45.55\pm 0.10^\circ$ 의 피크가 출현한다는 것은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징이라고 할 수 있다.

- [0334] 이는, 충전 심도 0의 결정 구조와 충전 심도가 높은 경우의 결정 구조에서 XRD의 회절 피크가 출현하는 위치가 가깝다고도 할 수 있다. 더 구체적으로는, 양자의 주된 회절 피크 중 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상에서, 피크가 출현하는 위치의 차이가  $2\theta=0.7$  이하, 바람직하게는  $2\theta=0.5$  이하라고 할 수 있다.
- [0335] 또한 도시하지 않았지만 03''형 구조에서는,  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  ( $19.37^\circ$  이상  $19.57^\circ$  이하) 및  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  ( $45.57^\circ$  이상  $45.67^\circ$  이하)에 회절 피크가 출현한다. H1-3형 구조 및 CoO<sub>2</sub>(P-3m1, 01)에서는 상술한 위치에 피크가 출현하지 않는다. 그러므로 충전 심도가 더 높은 상태에서  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  및  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$ 의 피크가 출현하는 것은 초기 가열을 거쳐 제작한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징이라고 할 수 있다. 충전 심도가 더 높은 상태란, 예를 들어 충전 전압이 4.8V 이상이 되는 충전 상태 및/또는 충전 심도가 0.8 초과 0.88 이하인 상태, 더 자세하게는 충전 심도가 0.83 이상 0.85 이하인 상태를 말한다.
- [0336] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충전 심도가 높은 경우에 03'형 구조 또는 03''형 구조를 가지지만, 반드시 모든 입자가 03'형 구조 또는 03''형 구조일 필요는 없다. 다른 결정 구조를 포함하여도 좋고, 일부가 비정질이어도 좋다. 다만 XRD 패턴에 대하여 릿켈트 해석을 수행하였을 때, 03'형 구조 및 03''형 구조가 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 더 바람직하고, 66% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 03'형 구조 및 03''형 구조가 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 더 바람직하게는 66% 이상이면 사이클 특성이 충분히 우수한 양극 활물질로 할 수 있다.
- [0337] 또한 측정 시작으로부터 100사이클 이상의 충방전을 거쳐도, 릿켈트 해석을 수행하였을 때 03'형 구조 및 03''형 구조가 35% 이상인 것이 바람직하고, 40% 이상인 것이 더 바람직하고, 43% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0338] 또한 XRD 패턴에서 회절 피크가 날카로운 것은 결정성이 높은 것을 의미한다. 그러므로 충전 후의 각 회절 피크는 날카로운 것, 즉 반치 폭, 예를 들어 반치전폭이 좁은 것이 바람직하다. 반치 폭은 같은 결정상에서 생긴 피크이어도, XRD의 측정 조건 및/또는  $2\theta$ 의 값에 따라 달라진다. 상술한 측정 조건의 경우,  $2\theta=43^\circ$  이상  $46^\circ$  이하에 관측되는 피크에서 반치전폭은 예를 들어  $0.2^\circ$  이하가 바람직하고,  $0.15^\circ$  이하가 더 바람직하고,  $0.12^\circ$  이하가 더욱 바람직하다. 또한 반드시 모든 피크가 이 요건을 충족시키지 않아도 된다. 일부의 피크가 상기 요건을 충족시키면 그 결정상의 결정성이 높다고 할 수 있다. 이와 같은 높은 결정성은 충전 후의 결정 구조의 안정화에 기여한다.
- [0339] 또한 양극 활물질 입자가 가지는 03'형 구조의 결정자 크기는 방전 상태의 LiCoO<sub>2</sub>(03)의 10분의 1 정도까지만 저하된다. 따라서 충방전 전의 양극과 같은 XRD 측정 조건이더라도, 충전 심도가 높은 경우에는 03'형 구조의 명확한 피크를 확인할 수 있다. 한편 단순한 LiCoO<sub>2</sub>에서는, 일부가 03'형 구조와 비슷한 구조를 가질 수 있더라도, 결정자 크기가 작아지고 피크는 넓고 작아진다. 결정자 크기는 XRD 피크의 반치 폭에서 산출할 수 있다.
- [0340] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 상술한 바와 같이, 안-텔러 효과의 영향이 작은 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 전이 금속으로서 코발트를 주로 가지는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 있어서, 안-텔러 효과의 영향이 작은 범위이면 코발트 외에 앞서 설명한 금속 Z를 가져도 좋다.
- [0341] 양극 활물질에 있어서, 안-텔러 효과의 영향이 작은 것으로 추측되는 격자 상수의 범위에 대하여 XRD 분석을 사용하여 고찰한다.
- [0342] 도 14는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 코발트와 니켈을 가지는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 산출한 결과를 나타낸 것이다. 도 14의 (A)에 a축의 결과를, 도 14의 (B)에 c축의 결과를 나타내었다. 또한 이들의 산출에 사용한 XRD 패턴은 양극 활물질의 합성을 수행한 후의 분체(粉體)의 XRD 패턴이고, 양극에 제공하기 전의 것이다. 가로축의 니켈 농도는 코발트와 니켈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 니켈 농도를 나타낸다. 양극 활물질은 알루미늄원을 사용하지 않는 것 외에는 도 2에 나타낸 제작 방법에 따라 제작하였다.
- [0343] 도 15는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 코발트와 망가니즈를 가지는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 산출한 결과를 나타낸 것이다. 도 15의 (A)에 a축의 결과를, 도 15의 (B)에 c축의 결과를 나타내었다. 또한 도 15에 나타낸 격자 상수는 양극 활물질의 합성을 수

행한 후의 분체의 격자 상수이고, 양극에 제공하기 전에 측정된 XRD에 의한 것이다. 가로축의 망가니즈 농도는 코발트와 망가니즈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 망가니즈 농도를 나타낸다. 양극 활물질은 니켈원 대신에 망가니즈원을 사용하고, 알루미늄원을 사용하지 않는 것 외에는 도 2에 나타난 제작 방법에 따라 제작하였다.

- [0344] 도 14의 (C)에는, 도 14의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다. 도 15의 (C)에는, 도 15의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다.
- [0345] 도 14의 (C)에 나타난 바와 같이, 니켈 농도가 5%일 때와 7.5%일 때를 비교하면, 이들 사이에서 a축/c축의 값이 현저하게 변화되는 경향을 보였고, 니켈 농도가 7.5%일 때는 a축의 변형이 커졌다. 이 변형은 안-텔러 변형인 가능성이 있다. 니켈 농도가 7.5% 미만일 때는 안-텔러 변형이 작은 우수한 양극 활물질이 얻어지는 것으로 시사된다.
- [0346] 다음으로 도 15의 (A)에 나타난 바와 같이, 망가니즈 농도가 5% 이상일 때는 격자 상수의 변화의 거동이 달라지고, 베가드의 법칙에 따르지 않은 것이 시사된다. 따라서 망가니즈 농도가 5% 이상일 때, 결정 구조가 달라지는 것이 시사된다. 따라서 망가니즈의 농도는 예를 들어 4% 이하가 바람직하다.
- [0347] 또한 상기 니켈 농도 및 망가니즈 농도의 범위는 표층부(100a)에서는 반드시 적용되는 것이 아니다. 즉 표층부(100a)에서는 상기 농도보다 높아도 좋은 경우가 있다.
- [0348] 상기를 고려하여, 격자 상수의 바람직한 범위에 대하여 고찰한 결과, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 있어서, XRD 패턴에서 추정될 수 있는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질의 입자가 가지는 층상 암염형 결정 구조에서, a축의 격자 상수가  $2.814 \times 10^{-10}$  m보다 크고  $2.817 \times 10^{-10}$  m보다 작으며, c축의 격자 상수가  $14.05 \times 10^{-10}$  m보다 크고  $14.07 \times 10^{-10}$  m보다 작은 것이 바람직한 것을 알게 되었다. 충방전을 수행하지 않은 상태란 예를 들어 이차 전지의 양극을 제작하기 전의 분체의 상태이여도 좋다.
- [0349] 또는 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질이 가지는 층상 암염형 결정 구조에 있어서, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)이 0.20000보다 크고 0.20049보다 작은 것이 바람직하다.
- [0350] 또는 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질이 가지는 층상 암염형 결정 구조에 있어서, XRD 분석을 수행하였을 때,  $2\theta$ 가  $18.50^\circ$  이상  $19.30^\circ$  이하일 때 제 1 피크가 관측되며,  $2\theta$ 가  $38.00^\circ$  이상  $38.80^\circ$  이하일 때 제 2 피크가 관측되는 경우가 있다.
- [0351] 또한 분체 XRD 패턴에 출현하는 피크는, 양극 활물질(100)의 체적의 대부분을 차지하는 양극 활물질(100)의 내부(100b)의 결정 구조를 반영한 것이다. 표층부(100a), 결정립계(101) 등의 결정 구조는 양극 활물질(100)의 단면의 전자선 회절 등으로 분석할 수 있다.
- [0352] <<충전 곡선과 dQ/dVsV 곡선>>
- [0353] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 충전 심도를 높일 때 특징적인 전압 변화가 나타나는 경우가 있다. 전압 변화는, 충전 곡선의 용량(Q)을 전압(V)으로 미분함으로써(dQ/dV) 얻어지는 dQ/dVsV 곡선으로부터 알 수 있다. 예를 들어 dQ/dVsV 곡선에서의 피크 주변에서는 불균형한 상변화가 일어나 결정 구조가 크게 변화되는 것으로 생각된다. 또한 본 명세서 등에서, 불균형한 상변화란, 물리량의 비선형 변화를 일으키는 현상을 말한다.
- [0354] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 dQ/dVsV 곡선에서 4.55V 부근에 넓은 피크를 가지는 경우가 있다. 4.55V 부근의 피크는 O3형 구조에서 O3'형 구조로 상변화하는 경우의 전압 변화가 반영된 것이다. 그러므로 이 피크가 넓은 것은, 피크가 날카로운 경우보다 리튬이 추출될 때 필요한 에너지의 변화가 적은 것, 즉 결정 구조의 변화가 적은 것을 의미한다. 이들 변화가 적으면 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남 및 체적의 변화의 영향이 작아지기 때문에 바람직하다.
- [0355] 더 구체적으로는, 충전 곡선의 dQ/dVsV 곡선에서, 4.5V 이상 4.6V 이하에 나타나는 최댓값을 제 1 피크로 한 경우, 제 1 피크의 반치전폭이 0.10V 이상이면 충분히 넓은 피크라고 할 수 있어 바람직하다. 본 명세서 등에서 제 1 피크의 반치전폭은, 4.3V 이상 4.5V 이하에 나타나는 dQ/dV값의 최솟값을 제 1 최솟값으로 한 경우의 제 1 피크와 제 1 최솟값의 평균값(HWHM<sub>1</sub>)과, 4.6V 이상 4.8V 이하에 나타나는 dQ/dV값의 최솟값을 제 2 최솟값

으로 한 경우의 제 1 피크와 제 2 최솟값의 평균값(HWHM<sub>2</sub>)의 차이를 가리킨다.

- [0356] dQ/dVvsV 곡선을 취득할 때의 충전은, 예를 들어 4.9V까지 10mA/g(1C를 200mA/g로 한 경우의 0.05C)로 정전류 충전하는 충전으로 할 수 있다. 또한 첫 번째의 충전 시의 dQ/dV값을 취득할 때는, 측정 전에 2.5V까지 0.5C로 방전한 후에 상기 충전을 시작하는 것이 바람직하다.
- [0357] 충전 시의 데이터 취득은, 예를 들어 1초 간격으로 전압 및 전류를 취득하거나, 또는 전압이 1mV 변동하였을 때 전압 및 전류를 취득하도록 설정할 수 있다. 전류값과 시간을 적산한 값을 충전 용량으로 한다.
- [0358] 상기 충전 용량의 n번째의 데이터와 n+1번째의 데이터의 차분을 용량의 변화(dQ)의 n번째의 값으로 한다. 마찬가지로, 상기 전압 데이터의 n번째의 데이터와 n+1번째의 데이터의 차분을 전압의 변화(dV)의 n번째의 값으로 한다.
- [0359] 다만, 상기 데이터를 사용하면 미세한 노이즈의 영향을 크게 받기 때문에, 전압 및 충전 용량의 차분의 특정 구간 수의 이동 평균으로부터 dQ/dV값을 산출하여도 좋다. 구간 수는 예를 들어 500으로 할 수 있다.
- [0360] 구체적으로는 dQ의 n번째부터 n+500번째까지의 평균값을 산출하고, 마찬가지로 dV의 n번째부터 n+500번째까지의 평균값을 산출한다. dQ(500개 평균)/dV(500개 평균)를 dQ/dV값으로 할 수 있다. dQ/dVvsV 그래프에서의 가로 축의 전압도 마찬가지로, 구간 수가 500일 때의 이동 평균의 값을 사용하여 산출할 수 있다.
- [0361] 또한 여러 번 충방전한 후의 dQ/dVvsV 곡선을 분석하는 경우, 상기 여러 번의 충방전에서의 조건은 상기 충전 조건과 달라도 좋다. 예를 들어 충전할 때는, 임의의 전압(예를 들어 4.6V, 4.65V, 4.7V, 4.75V, 또는 4.8V)까지 0.5C(1C는 200mA/g)로 정전류 충전한 후에, 전류값이 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하고, 방전할 때는 2.5V까지 0.5C로 정전류 방전할 수 있다.
- [0362] 또한 4.55V 부근에서 03형 구조에서 03'형 구조로 상변화하지만, 이때의 03형 구조는 충전 심도가 0.7 정도이다. 충전 심도 0.7 정도의 03형 구조는, 도 11에서 설명한 충전 심도 0의 03형 구조와 대칭성은 같지만 Co<sub>2</sub>층들 사이의 거리가 약간 다르다. 본 명세서 등에서, 충전 심도가 다른 03형 구조를 구별하는 경우, 충전 심도 0의 03형 구조를 03(2θ=18.85), 충전 심도 0.7 정도의 03형 구조를 03(2θ=18.57)이라고 한다. 이는, XRD 측정에서 2θ=19° 부근에 나타나는 피크의 위치가 Co<sub>2</sub>층들 사이의 거리에 대응하기 때문이다.
- [0363] <<방전 곡선과 dQ/dVvsV 곡선>>
- [0364] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로 충전한 후, 예를 들어 0.2C 이하의 낮은 레이트로 방전하면 방전 종료 직전에 특징적인 전압 변화가 나타나는 경우가 있다. 이 변화는, 방전 곡선에서 산출한 dQ/dVvsV 곡선에서, 3.9V 부근에 출현하는 피크보다 낮은 전압이고, 3.5V까지의 범위에 적어도 하나의 피크가 존재한다는 것에 의하여 명확히 확인할 수 있다.
- [0365] <<전류 휴지법>>
- [0366] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 표층부에 가지는 마그네슘을 비롯한 첨가 원소는, 충방전을 반복하는 과정에서 분포가 약간 변화되는 경우가 있다. 예를 들어 첨가 원소의 분포가 더 양호해져, 전자 전도 저항이 저하되는 경우가 있다. 그러므로 충방전 사이클의 초기에서 전기적인 저항, 즉 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)가 낮아지는 경우가 있다.
- [0367] 예를 들어 n번째(n은 1보다 큰 자연수)의 충전과, n+1번째의 충전을 비교한 경우, 전류 휴지법으로 측정되는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)가 n번째보다 n+1번째에서 낮아지는 경우가 있다. 이에 따라 n번째의 방전 용량보다 n+1번째의 방전 용량이 높아지는 경우가 있다. n이 1인 경우, 즉 첫 번째의 충전과 2번째의 충전을 비교한 경우에 2번째의 충전 용량이 높아지는 것은, 첨가 원소를 특별히 포함하지 않는 양극 활물질에서도 일어날 수 있기 때문에, n은 예를 들어 2 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 다만, 충방전 사이클의 초기라면 이에 한정되지 않는다. 정격 용량과 같은 정도, 예를 들어 정격 용량의 97% 이상의 충방전 용량을 가지는 경우에는 충방전 사이클의 초기라고 할 수 있다.
- [0368] <<XPS>>
- [0369] XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로는 표면으로부터 깊이 2nm 내지 8nm 정도(보통 5nm 이하)까지의 영역을 분석할 수 있기 때문에, 표층부(100a)의 깊이 방향의 약 절반의 영역에 대하여 각 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한 내로(narrow) 스캔 분석을 수행하면 원소의 결합 상태를 분석할 수 있다. 또한 XPS의

정량적 정확도는 많은 경우에서  $\pm 1$ atomic% 정도이고, 검출 하한은 원소에 따라 다르지만 1atomic% 정도이다.

- [0370] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 첨가 원소의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 첨가 원소가 마그네슘이고, 전이 금속 M이 코발트인 경우에는, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 또한 플루오린 등의 할로젠의 원자수는 전이 금속 M의 원자수의 0.2배 이상 6.0배 이하가 바람직하고, 1.2배 이상 4.0배 이하가 더 바람직하다.
- [0371] XPS 분석을 수행하는 경우에는 예를 들어, X선원으로서 단색화 알루미늄 K $\alpha$  선을 사용할 수 있다. 또한 취출각(extraction angle)은 예를 들어 45° 로 하면 좋다. 예를 들어 하기 장치 및 조건으로 측정할 수 있다.
- [0372] 측정 장치: PHI, Inc. 제조의 Quantera II
- [0373] X선원: 단색화 Al K $\alpha$  (1486.6eV)
- [0374] 검출 영역: 100  $\mu$ m $\Phi$
- [0375] 검출 깊이: 4nm 내지 5nm 정도(추출각 45° )
- [0376] 측정 스펙트럼: 와이드(wide) 스캔, 각 검출 원소의 내로 스캔
- [0377] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 플루오린과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 682eV 이상 685eV 미만인 것이 바람직하고, 684.3eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이는 플루오린화 리튬의 결합 에너지인 685eV 및 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지인 686eV 중 어느 것보다도 다른 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 플루오린을 가지는 경우, 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘 외의 결합인 것이 바람직하다.
- [0378] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 마그네슘과 다른 원소의 결합 에너지를 나타내는 피크는 1302eV 이상 1304eV 미만인 것이 바람직하고, 1303eV 정도인 것이 더 바람직하다. 이는 플루오린화 마그네슘의 결합 에너지인 1305eV와 다른 값이며 산화 마그네슘의 결합 에너지에 가까운 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 마그네슘을 가지는 경우, 플루오린화 마그네슘 외의 결합인 것이 바람직하다.
- [0379] 표층부(100a)에 많이 존재하는 것이 바람직한 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘 및 알루미늄은 XPS 등으로 측정되는 농도가 ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석법) 또는 GD-MS(글로벌 방전 질량 분석법) 등으로 측정되는 농도보다 높은 것이 바람직하다.
- [0380] 마그네슘 및 알루미늄은 가공에 의하여 그 단면을 노출시켜 단면을 TEM-EDX를 사용하여 분석하는 경우에, 표층부(100a)의 농도가 내부(100b)의 농도에 비하여 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 TEM-EDX 분석에서, 마그네슘의 농도는 피크에서 깊이 1nm 지점에서 피크의 60% 이하로 감쇠하는 것이 바람직하다. 또한 피크에서 깊이 2nm 지점에서 피크의 30% 이하로 감쇠하는 것이 바람직하다. 가공은 예를 들어 FIB(Focused Ion Beam)에 의하여 수행할 수 있다.
- [0381] XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 분석에 있어서, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.4배 이상 1.5배 이하인 것이 바람직하다. 한편 ICP-MS의 분석에 의한 마그네슘의 원자수의 비(Mg/Co)는 0.001 이상 0.06 이하인 것이 바람직하다.
- [0382] 한편 전이 금속 M에 포함되는 니켈은 표층부(100a)에 편재하지 않고, 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 다만 상술한 첨가 원소가 편재하는 영역이 존재하는 경우에는 이에 한정되지 않는다.
- [0383] <<ESR>>
- [0384] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 전이 금속 M으로서 코발트 및 니켈을 가지고, 첨가 원소로서 마그네슘을 가지는 것이 바람직하다. 그 결과, 일부의 Co<sup>3+</sup>가 Ni<sup>3+</sup>로 치환되고, 일부의 Li<sup>+</sup>가 Mg<sup>2+</sup>로 치환되는 것이 바람직하다. Li<sup>+</sup>가 Mg<sup>2+</sup>로 치환됨에 따라, 상기 Ni<sup>3+</sup>는 환원되어 Ni<sup>2+</sup>가 되는 경우가 있다. 또한 일부의 Li<sup>+</sup>가 Mg<sup>2+</sup>로 치환되고, 이에 따라 Mg<sup>2+</sup> 근방의 Co<sup>3+</sup>가 환원되어 Co<sup>2+</sup>가 되는 경우가 있다. 또한 일부의 Co<sup>3+</sup>가 Mg<sup>2+</sup>로 치환되고, 이에 따라 Mg<sup>2+</sup> 근방의 Co<sup>3+</sup>가 산화되어 Co<sup>4+</sup>가 되는 경우가 있다.

- [0385] 따라서, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질은  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , 및  $Co^{4+}$  중 어느 하나 이상을 가지는 것이 바람직하다. 또한 양극 활물질의 중량당  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , 및  $Co^{4+}$  중 어느 하나 이상에 기인하는 스핀 밀도가  $2.0 \times 10^{17}$  spins/g 이상  $1.0 \times 10^{21}$  spins/g 이하인 것이 바람직하다. 상술한 스핀 밀도를 가지는 양극 활물질로 함으로써 특히 충전 상태에서의 결정 구조가 안정화되어 바람직하다. 또한 마그네슘 농도가 지나치게 높으면  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , 및  $Co^{4+}$  중 어느 하나 이상에 기인하는 스핀 밀도가 낮아지는 경우가 있다.
- [0386] 양극 활물질의 스핀 밀도는 예를 들어 전자 스핀 공명법(ESR: Electron Spin Resonance) 등을 사용하여 분석할 수 있다.
- [0387] <<EPMA>>
- [0388] EPMA(electron probe microanalysis)에 의하여, 원소의 정량 분석을 할 수 있다. 면 분석의 경우, 각 원소의 분포를 분석할 수 있다.
- [0389] EPMA에서는, 표면으로부터 약  $1\mu m$ 의 깊이까지의 영역을 분석한다. 그러므로 각 원소의 농도는 다른 분석법을 사용한 측정 결과와 다른 경우가 있다. 예를 들어 양극 활물질(100)에 표면 분석을 수행하였을 때, 표층부에 존재하는 첨가 원소의 농도가 XPS의 결과보다 낮아지는 경우가 있다. 또한 표층부에 존재하는 첨가 원소의 농도가 ICP-MS의 결과 또는 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값보다 높아지는 경우가 있다.
- [0390] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 단면에 EPMA의 면 분석을 수행하였을 때, 첨가 원소의 농도가 내부로부터 표층부를 향하여 높아지는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 더 자세하게는 도 4의 (B1)에 나타난 바와 같이 마그네슘, 플루오린, 타이타늄, 실리콘은 내부로부터 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 또한 도 4의 (B2)에 나타난 바와 같이 알루미늄은 상기 원소의 농도의 피크보다 깊은 영역에 농도의 피크를 가지는 것이 바람직하다. 알루미늄 농도의 피크는 표층부에 존재하여도 좋고, 표층부보다 깊은 영역에 존재하여도 좋다.
- [0391] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 표면 및 표층부에는, 양극 활물질의 제작 후에 화학 흡착된 탄산염, 하이드록시기 등은 포함되지 않는 것으로 한다. 또한 양극 활물질의 표면에 부착된 전해액, 바인더, 도전제, 또는 이들에서 유래하는 화합물도 포함되지 않는 것으로 한다. 그러므로 양극 활물질이 가지는 원소를 정량 분석할 때는, XPS 및 EPMA를 비롯한 표면 분석으로 검출될 수 있는 탄소, 수소, 과잉 산소, 과잉 플루오린 등을 제거하기 위한 보정을 수행하여도 좋다. 예를 들어, XPS에서는 결합의 종류를 해석하여 식별할 수 있고, 바인더에서 유래하는 C-F 결합을 제거하기 위한 보정을 수행하여도 좋다.
- [0392] 또한 각종 분석을 수행하기 전에 양극 활물질의 표면에 부착된 전해액, 바인더, 도전제, 또는 이들에서 유래하는 화합물을 제거하기 위하여 양극 활물질 및 양극 활물질층 등의 시료에 대하여 세정 등을 수행하여도 좋다. 이때 세정에 사용하는 용매 등에 리튬이 용출되는 경우가 있지만, 그러한 경우에서도 첨가 원소는 용출되기 어렵기 때문에 첨가 원소의 원자수비에 영향을 미치지 않는다.
- [0393] <<표면 거칠기와 비표면적>>
- [0394] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 표면이 매끈하고 요철이 적은 것이 바람직하다. 표면이 매끈하고 요철이 적은 것이 표층부(100a)에서의 첨가 원소의 분포가 양호한 것을 나타내는 요소 중 하나이다.
- [0395] 표면이 매끈하고 요철이 적은 것은 예를 들어 양극 활물질(100)의 단면 SEM 이미지 또는 단면 TEM 이미지, 양극 활물질(100)의 비표면적(specific surface area) 등으로부터 판단할 수 있다.
- [0396] 예를 들어 이하에서 설명하는 바와 같이, 양극 활물질(100)의 단면 SEM 이미지로부터 표면의 매끈함을 수치화할 수 있다.
- [0397] 우선 양극 활물질(100)을 FIB 등에 의하여 가공하여 단면을 노출시킨다. 이때 보호막, 보호제 등으로 양극 활물질(100)을 덮는 것이 바람직하다. 다음으로 보호막 등과 양극 활물질(100)의 계면의 SEM 이미지를 촬영한다. 이 SEM 이미지에 대하여 화상 처리 소프트웨어로 노이즈 처리를 수행한다. 예를 들어 가우시안 블러(Gaussian Blur)( $\sigma=2$ )를 수행한 후, 2치화를 수행한다. 그리고 화상 처리 소프트웨어로 계면 추출을 수행한다. 다음으로 자동 선택 도구 등으로 보호막 등과 양극 활물질(100)의 계면 라인을 선택하고, 데이터를 표 계산 소프트웨어 등에 추출한다. 표 계산 소프트웨어 등의 기능을 이용하여 회귀 곡선(이차 회귀)으로 보정을 수행하고, 기울기 보정 후의 데이터에서 조도(roughness) 산출용 파라미터를 구하고, 표준 편차를 산출한 제품 평균 제공근

(RMS) 표면 거칠기를 구한다. 또한 이 표면 거칠기는 양극 활물질에서, 적어도 입자 외주의 400nm에서의 표면 거칠기이다.

- [0398] 본 실시형태의 양극 활물질(100)의 입자 표면에서는, 조도의 지표인 평균 제곱근(RMS) 표면 거칠기는 3nm 미만인 것이 바람직하고, 1nm 미만인 것이 더 바람직하고, 0.5nm 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0399] 또한 노이즈 처리, 계면 추출 등을 수행하는 화상 처리 소프트웨어는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 비특허문헌 5 내지 비특허문헌 7에 기재된 "ImageJ"를 사용할 수 있다.
- [0400] 또한 예를 들어, 정용량(constant-volume)법에 의한 가스 흡착법으로 측정된 실제의 비표면적( $A_R$ )과, 이상적인 비표면적( $A_i$ )의 비로부터도 양극 활물질(100)의 표면의 매끈함을 수치화할 수 있다.
- [0401] 이상적인 비표면적( $A_i$ )은, 모든 입자에서 직경이 D50과 같고, 중량이 같고, 형상이 이상적인 구형인 것으로 하여 계산한다.
- [0402] 중위 직경(D50)은 레이저 회절·산란법을 이용한 입도 분포계 등에 의하여 측정할 수 있다. 비표면적은 예를 들어 정용량법에 의한 가스 흡착법을 이용한 비표면적 측정 장치 등에 의하여 측정할 수 있다.
- [0403] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은, 중위 직경(D50)에서 구한 이상적인 비표면적( $A_i$ )과 실제의 비표면적( $A_R$ )의 비( $A_R/A_i$ )가 2.1 이하인 것이 바람직하다.
- [0404] 또는 하기 방법에 의하여, 양극 활물질(100)의 단면 SEM 이미지로부터 표면의 매끈함을 수치화할 수 있다.
- [0405] 우선, 양극 활물질(100)의 표면 SEM 이미지를 취득한다. 이때 관찰 전의 처리로서 도전성 코팅을 실시하여도 좋다. 관찰면은 전자선과 수직인 것이 바람직하다. 복수의 시료를 비교하는 경우에는 측정 조건 및 관찰 면적을 동일하게 한다.
- [0406] 다음으로, 화상 처리 소프트웨어(예를 들어 "ImageJ")를 사용하여, 상기 SEM 이미지를 예를 들어 8비트로 변환한 화상(이를 그레이 스케일 화상이라고 부름)을 취득한다. 그레이 스케일 화상은 휘도(밝기 정보)를 포함한다. 예를 들어 8비트의 그레이 스케일 화상에서는, 휘도를 2의 8승인 256계조로 나타낼 수 있다. 어두운 부분에서는 계조 수가 낮아지고, 밝은 부분에서는 계조 수가 높아진다. 계조 수와 연관시켜 휘도 변화를 수치화할 수 있다. 상기 수치를 그레이 스케일값이라고 부른다. 그레이 스케일값을 취득함으로써 양극 활물질의 요철을 수치로서 평가할 수 있게 된다.
- [0407] 또한 대상 영역의 휘도 변화를 히스토그램으로 나타낼 수도 있다. 히스토그램이란, 대상 영역에서의 계조 분포를 입체적으로 나타낸 것이며, 휘도 히스토그램이라고도 한다. 휘도 히스토그램을 취득함으로써 양극 활물질의 요철을 시각적으로 알기 쉽게 평가할 수 있게 된다.
- [0408] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 상기 그레이 스케일값의 최댓값과 최솟값의 차이가 120 이하인 것이 바람직하고, 115 이하인 것이 더 바람직하고, 70 이상 115 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 그레이 스케일값의 표준 편차는 11 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 더 바람직하고, 4 이상 8 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0409] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0410] (실시형태 3)
- [0411] 본 실시형태에서는 도 18 내지 도 21을 사용하여 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 예에 대하여 설명한다.
- [0412] <이차 전지의 구성예 1>
- [0413] 이하에서는 양극, 음극, 및 전해액이 외장체에 감싸여 있는 이차 전지를 예로 들어 설명한다.
- [0414] [양극]
- [0415] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 가진다. 양극 활물질층은 양극 활물질을 가지고, 도전재(도전 조제라고 하여도 좋음) 및 바인더를 가져도 좋다. 양극 활물질에는 위의 실시형태에서 설명한 제작 방법을 사용하여 제작한 양극 활물질을 사용한다.
- [0416] 또한 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질과, 그 외의 양극 활물질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

- [0417] 그 외의 양극 활물질로서는 예를 들어 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 또는 스피넬형 결정 구조를 가지는 복합 산화물 등이 있다. 예를 들어  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$  등의 화합물이 있다.
- [0418] 또한 다른 양극 활물질로서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등, 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에, 니켈산 리튬( $\text{LiNiO}_2$  또는  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$  등))을 혼합시키는 것이 바람직하다. 이 구성으로 함으로써 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0419] 또한 다른 양극 활물질로서, 조성식  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 로 나타낼 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M으로서는 리튬 및 망가니즈 외에서 선택된 금속 원소, 실리콘, 또는 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈을 사용하는 것이 더 바람직하다. 또한 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에  $0 < a/(b+c) < 2$ ,  $c > 0$ , 및  $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 또한 리튬-망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 및 인 등의 조성은 예를 들어 ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석계)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 리튬-망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 산소의 조성은 예를 들어 EDX(에너지 분산형 X선 분석법)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 ICP-MS 분석과 병용하여, 용해 가스 분석(fusion gas analysis), XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 가수(valence) 평가를 사용하여 측정될 수 있다. 또한 리튬-망가니즈 복합 산화물이란 적어도 리튬과 망가니즈를 포함하는 산화물을 말하고, 크로뮴, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 마그네슘, 몰리브덴, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 및 인 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원소가 포함되어도 좋다.
- [0420] 이하에서는 일례로서, 활물질층(200)에 도전재로서 그래핀 또는 그래핀 화합물을 사용하는 경우의 단면 구성에 대하여 설명한다.
- [0421] 도 18의 (A)에 활물질층(200)의 종단면도를 나타내었다. 활물질층(200)은 입자상의 양극 활물질(100)과, 도전재로서의 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)과, 바인더(미도시)를 포함한다.
- [0422] 본 명세서 등에서, 그래핀 화합물(201)이란 다층 그래핀, 멀티 그래핀, 산화 그래핀, 다층 산화 그래핀, 멀티 산화 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 환원된 다층 산화 그래핀, 환원된 멀티 산화 그래핀, 그래핀 퀀텀닷(quantum dot) 등을 포함한다. 그래핀 화합물이란 탄소를 가지고, 평판상, 시트상 등의 형상을 가지고, 탄소 6원자 고리로 형성된 2차원적 구조를 가지는 것을 말한다. 이 탄소 6원자 고리로 형성된 2차원적 구조는 탄소 시트라고 하여도 좋다. 그래핀 화합물은 관능기를 가져도 좋다. 또한 그래핀 화합물은 굴곡된 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물은 동그래지고 카본 나노 섬유와 같이 되어 있어도 좋다.
- [0423] 본 명세서 등에서, 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 가지고, 시트상의 형상을 가지고, 관능기, 특히 에폭시기, 카복시기, 또는 하이드록시기를 가지는 것을 말한다.
- [0424] 본 명세서 등에서, 환원된 산화 그래핀이란 탄소와 산소를 가지고, 시트상의 형상을 가지고, 탄소 6원자 고리로 형성된 2차원적 구조를 가지는 것을 말한다. 탄소 시트라고 하여도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 1개로도 가능하지만 복수가 적층되어 있어도 좋다. 환원된 산화 그래핀은 탄소의 농도가 80atomic%보다 높고, 산소의 농도가 2atomic% 이상 15atomic% 이하인 부분을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 탄소 농도 및 산소 농도로 함으로써, 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다. 또한 환원된 산화 그래핀은 라만 스펙트럼에서의 G 밴드와 D 밴드의 강도비(G/D)가 1 이상인 것이 바람직하다. 이러한 강도비인 환원된 산화 그래핀은 소량으로도 도전성이 높은 도전재로서 기능할 수 있다.
- [0425] 그래핀 화합물은 도전성이 높다는 우수한 전기 특성과, 유연성 및 기계적 강도가 높다는 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한 그래핀 화합물은 시트상의 형상을 가진다. 그래핀 화합물은 만곡면을 가지는 경우가 있고, 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한 얇더라도 도전성이 매우 높은 경우가 있어, 소량으로 활물질층 내에서 도전 경로를 효율적으로 형성할 수 있다. 따라서 도전재로서 그래핀 화합물을 사용함으로써 활물질과 도전재의 접촉 면적을 크게 할 수 있다. 그래핀 화합물은 활물질의 면적 중 80% 이상을 덮는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도 일부에 달라붙어 있는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도 일부에 겹치는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물의 형상이 활물질 입자의 형상의 적어도 일부와 일치하는 것이 바람직하다. 상기 활물질 입자의 형상이란, 예를 들어 단일의 활물질 입자가 가지는 요철, 또는 복수의 활물질 입자로 형성되는 요철을 말한다. 또한 그래핀 화합물이 활물질 입자의 적어도 일부를 둘러싸는 것이 바람직하다. 또한 그래핀 화합물에는 구멍(개구)이 있어도 좋다.

- [0426] 입경이 작은 활물질 입자, 예를 들어 1 $\mu\text{m}$  이하의 활물질 입자를 사용하는 경우에는, 활물질 입자의 비표면적이 크고, 활물질 입자들을 연결하는 도전 경로가 더 많이 필요하다. 이와 같은 경우에는, 적은 양으로도 효율적으로 도전 경로를 형성할 수 있는 그래핀 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0427] 상술한 성질을 가지기 때문에, 급속 충전 및 급속 방전이 요구되는 이차 전지에는 그래핀 화합물을 도전체로서 사용하는 것이 특히 유효하다. 예를 들어 이륜 또는 사륜 차량용 이차 전지, 드론용 이차 전지 등은 급속 충전 및 급속 방전 특성이 요구되는 경우가 있다. 또한 모바일 전자 기기 등에서는 급속 충전 특성이 요구되는 경우가 있다. 급속 충전 및 급속 방전은 높은 레이트의 충전 및 높은 레이트의 방전이라고 하여도 좋다. 급속 충전 및 급속 방전이란, 예를 들어 1C, 2C, 또는 5C 이상의 충전 및 방전을 말하는 것으로 한다.
- [0428] 활물질층(200)의 종단면에서는, 도 18의 (B)에 나타낸 바와 같이, 활물질층(200)의 내부에서 시트상의 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)이 대략 균일하게 분산된다. 도 18의 (B)에서는 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 다층에 대응하는 두께를 가지는 박막이다. 복수의 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)은 복수의 입자상의 양극 활물질(100)을 일부 덮도록, 또는 복수의 입자상의 양극 활물질(100)의 표면 상에 부착되도록 형성되어 있기 때문에, 서로 면접촉하고 있다.
- [0429] 여기서, 복수의 그래핀 또는 그래핀 화합물들이 결합함으로써 그물상 그래핀 화합물 시트(이하 그래핀 화합물 네트워크 또는 그래핀 네트워크라고 함)를 형성할 수 있다. 활물질을 그래핀 네트워크가 피복하는 경우, 그래핀 네트워크는 활물질들을 결합하는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서 바인더의 양을 줄일 수 있거나 또는 바인더의 사용을 없앨 수 있기 때문에 전극 체적 및 전극 중량에서 활물질이 차지하는 비율을 높일 수 있다. 즉 이차 전지의 충방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0430] 여기서 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질과 혼합하여 활물질층(200)이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 즉 완성 후의 활물질층은 환원된 산화 그래핀을 가지는 것이 바람직하다. 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200)의 내부에서 대략 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매에서 용매를 휘발시켜 제거하여 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층(200)에 잔류된 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)은 부분적으로 중첩되고, 서로 면접촉할 정도로 분산됨으로써 3차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한 산화 그래핀의 환원은 예를 들어, 열처리에 의하여 수행하여도 좋고, 환원제를 사용하여 수행하여도 좋다.
- [0431] 따라서 활물질과 접촉하는 아세틸렌 블랙 등의 입자상의 도전재와 달리, 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)은 접촉 저항이 낮은 면접촉이 가능한 것이므로, 일반적인 도전재보다 소량으로 입자상의 양극 활물질(100)과 그래핀 또는 그래핀 화합물(201)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서 양극 활물질(100)의 활물질층(200)에서의 비율을 증가시킬 수 있다. 이로써 이차 전지의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0432] 또한 스프레이 드라이 장치를 사용하여 활물질의 표면 전체를 덮어 도전체인 그래핀 화합물을 피막으로서 미리 형성한 후, 활물질들간에 그래핀 화합물로 도전 경로를 형성할 수도 있다.
- [0433] 또한 그래핀 화합물과 함께, 그래핀 화합물을 형성할 때 사용하는 재료를 혼합하여 활물질층(200)에 사용하여도 좋다. 예를 들어 그래핀 화합물을 형성할 때 촉매로서 사용하는 입자를 그래핀 화합물과 함께 혼합하여도 좋다. 그래핀 화합물을 형성할 때의 촉매로서는 예를 들어 산화 실리콘( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x(x < 2)$ ), 산화 알루미늄, 철, 니켈, 루테튬, 이리듐, 백금, 구리, 저마늄 등을 가지는 입자가 있다. 상기 입자는 중위 직경(D50)이 1 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0434] [바인더]
- [0435] 바인더로서는, 예를 들어 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로니트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.
- [0436] 또한 바인더로서는, 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는, 예를 들어 다당류 등이 사용될 수 있다. 다당류로서는, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 및 녹말 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한 이들 수용성 고분자를, 상술한 고무 재료와 병용하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0437] 또는 바인더로서는, 폴리스타이렌, 폴리아크릴산 메틸, 폴리메타크릴산 메틸(폴리메틸메타크릴레이트, PMMA),

폴리아크릴산 소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화 바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리אי소부틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0438] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0439] 예를 들어, 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와, 그 외의 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어 고무 재료 등은 접착력 및/또는 탄성력이 우수한 반면, 용매에 혼합한 경우에 점도 조정이 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는, 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와 혼합하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료로서는, 예를 들어 수용성 고분자를 사용하면 좋다. 또한 점도 조정 효과가 특히 우수한 수용성 고분자로서는, 상술한 다당류, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 녹말 등을 사용할 수 있다.
- [0440] 또한 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스의 소듐염 및 암모늄염 등의 염으로 함으로써 용해도가 상승되므로, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써 전극의 슬러리를 제작할 때 활물질 및 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서 등에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.
- [0441] 수용성 고분자는 물에 용해시킴으로써 점도를 안정화시키며, 활물질 및 바인더로서 조합하는 다른 재료, 예를 들어 스타이렌 뷰타다이엔 고무 등을 수용액 내에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한 관능기를 가지기 때문에, 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬운 것으로 기대된다. 또한 예를 들어 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는, 예를 들어 수산기 및 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자들이 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것으로 기대된다.
- [0442] 활물질 표면을 덮는, 또는 표면에 접촉되는 바인더가 막을 형성하는 경우에는, 부동태(不動態)막으로서의 역할을 함으로써 전해액 분해를 억제하는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 부동태막이 형성되어 있으면 전지 반응 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 또한 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있으면 더 바람직하다.
- [0443] [양극 집전체]
- [0444] 양극 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한 집전체로서 사용하는 재료는, 양극 전위로 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또한 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등, 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 마나뎀, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 양극 집전체에는 박 형상, 판 형상, 시트 형상, 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 양극 집전체는 두께가 5 μm 이상 30 μm 이하인 것을 사용하면 좋다.
- [0445] [음극]
- [0446] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한 음극 활물질층은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0447] [음극 활물질]
- [0448] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료 및/또는 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0449] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소에 비하여 충방전 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 높다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 가지는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 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, SbSn 등이 있다. 여기서

는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 가지는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.

- [0450] 본 명세서 등에서, SiO란 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는 SiO는 SiO<sub>x</sub>라고 나타낼 수도 있다. 여기서 x는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어 x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다. 또는 0.2 이상 1.2 이하가 바람직하다. 또는 0.3 이상 1.5 이하가 바람직하다.
- [0451] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.
- [0452] 흑연으로서는 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서는 예를 들어 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상의 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어 MCMB는 구상의 형상을 가지는 경우가 있어 바람직하다. 또한 MCMB는 그 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉬워, 바람직한 경우가 있다. 천연 흑연으로서는 예를 들어 인편상 흑연(flake graphite), 구상화 천연 흑연 등이 있다.
- [0453] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li<sup>+</sup>). 이 때문에 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 체적당 충방전 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.
- [0454] 또한 음극 활물질로서, 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>), 산화 몰리브데넘(MoO<sub>2</sub>) 등의 산화물을 사용할 수 있다.
- [0455] 또한 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li<sub>3</sub>N형 구조를 가지는 Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M=Co, Ni, 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 때문에(900mAh/g, 1890mAh/cm<sup>3</sup>) 바람직하다.
- [0456] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.
- [0457] 또한 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등, 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, RuO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물, CoS<sub>0.89</sub>, NiS, CuS 등의 황화물, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>N, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 질화물, NiP<sub>2</sub>, FeP<sub>2</sub>, CoP<sub>3</sub> 등의 인화물, FeF<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub> 등의 플루오린화물도 들 수 있다.
- [0458] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전재 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.
- [0459] [음극 집전체]
- [0460] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 같은 재료를 사용할 수 있다. 또한 음극 집전체는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0461] [전해액]
- [0462] 전해액은 용매와 전해질을 가진다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 부티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세트나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설포레인, 및 설톤 등 중에서 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

- [0463] 또한 전해액의 용매로서, 난연성 및 난휘발성인 이온성 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 이차 전지의 내부 단락 또는 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도, 이차 전지의 과열 및/또는 발화 등을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어지며 유기 양이온과, 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설편 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 양이온, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아미드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설편산 음이온, 퍼플루오로알킬설편산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.
- [0464] 또한 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ , 및  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.
- [0465] 이차 전지에 사용하는 전해액은 입자상의 먼지 또는 전해액의 구성 원소 외의 원소(이하 단순히 '불순물'이라고 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 전해액에 대한 불순물의 중량비를 바람직하게는 1% 이하, 더 바람직하게는 0.1% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.
- [0466] 또한 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로펜인설편(PS), tert-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가하는 재료의 농도는 예를 들어 용매 전체에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다. VC 또는 LiBOB는 양호한 피막을 형성하기 쉽기 때문에 특히 바람직하다.
- [0467] 또한 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0468] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.
- [0469] 겔화된 폴리머로서는 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다.
- [0470] 폴리머로서는 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 및 이들을 포함하는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한 형성되는 폴리머가 다공질 형상을 가져도 좋다.
- [0471] 또한 전해액 대신에 황화물계 또는 산화물계 등의 무기물 재료를 가지는 고체 전해질, PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 가지는 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터 및/또는 스페이서가 불필요하다. 또한 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져 안전성이 비약적으로 향상된다.
- [0472] [세퍼레이터]
- [0473] 또한 이차 전지는 세퍼레이터를 가지는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어, 종이, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공하고, 양극 또는 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치하는 것이 바람직하다.
- [0474] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름을, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등으로 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.
- [0475] 세라믹계 재료로 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에 고전압으로의 충방전 시의 세퍼레이터의 열화를 억제하여, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 플루오린계 재료로 코팅하면 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

- [0476] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면을, 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하여도 좋다. 또한 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하고, 음극과 접하는 면을 플루오린계 재료로 코팅하여도 좋다.
- [0477] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에 이차 전지의 체적당 충방전 용량을 크게 할 수 있다.
- [0478] [외장체]
- [0479] 이차 전지가 가지는 외장체로서는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및/또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 또한 필름상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서의 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다.
- [0480] <이차 전지의 구성예 2>
- [0481] 이하에서는 이차 전지의 구성의 일례로서 고체 전해질층을 사용한 이차 전지의 구성에 대하여 설명한다.
- [0482] 도 19의 (A)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 가진다.
- [0483] 양극(410)은 양극 집전체(413) 및 양극 활물질층(414)을 가진다. 양극 활물질층(414)은 양극 활물질(411) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 양극 활물질(411)에는 위의 실시형태에서 설명한 제작 방법을 사용하여 제작한 양극 활물질을 사용한다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0484] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 가진다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411)도 음극 활물질(431)도 가지지 않는 영역이다.
- [0485] 음극(430)은 음극 집전체(433) 및 음극 활물질층(434)을 가진다. 음극 활물질층(434)은 음극 활물질(431) 및 고체 전해질(421)을 가진다. 또한 음극 활물질층(434)은 도전재 및 바인더를 가져도 좋다. 또한 음극(430)에 리튬 금속을 사용하는 경우에는 도 19의 (B)와 같이 고체 전해질(421)을 가지지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 리튬 금속을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0486] 고체 전해질층(420)이 가지는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0487] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘(thio-LISICON)계(Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub> 등), 황화물 유리(70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 30Li<sub>2</sub>S·26B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·44LiI, 63Li<sub>2</sub>S·36SiS<sub>2</sub>·1Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 57Li<sub>2</sub>S·38SiS<sub>2</sub>·5Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 50Li<sub>2</sub>S·50GeS<sub>2</sub> 등), 황화물 결정화 유리(Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>, Li<sub>3.25</sub>P<sub>0.95</sub>S<sub>4</sub> 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은, 일부의 재료의 전도도가 높은 점, 낮은 온도에서의 합성이 가능한 점, 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거처도 도전 경로가 유지되기 쉬운 점 등의 이점을 가진다.
- [0488] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료(La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등), 가넷형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료(Li<sub>14</sub>ZnGe<sub>4</sub>O<sub>16</sub> 등), LLZO(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), 산화물 유리(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 50Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>·50Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 등), 산화물 결정화 유리(Li<sub>1.07</sub>Al<sub>0.69</sub>Ti<sub>1.46</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.
- [0489] 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>, LiF, LiCl, LiBr, LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 및/또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0490] 또한 각각 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0491] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0<x<1)(이하 LATP)는, 알루미늄과 타이타늄이라는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)에 사용하는 양극 활물질이 가져도 좋은 원소를 포함하기

때문에, 사이클 특성 향상에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서, NASICON형 결정 구조란  $M_2(XO_4)_3$ (M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이며, 정점을 공유하는  $MO_6$  팔면체와  $XO_4$  사면체가 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

- [0492] [외장체와 이차 전지의 형상]
- [0493] 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)의 외장체에는 다양한 재료 및 형상을 사용할 수 있지만, 양극, 고체 전해질층, 및 음극을 가압하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0494] 예를 들어 도 20은 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.
- [0495] 도 20의 (A)는 평가 셀의 단면 모식도이고, 평가 셀은 하부 부재(761)와, 상부 부재(762)와, 이들을 고정하는 고정 나사 또는 나비 너트(764)를 가지고, 누르기용 나사(763)를 회전시킴으로써 전극용 판(753)을 눌러 평가 재료를 고정하고 있다. 스테인리스 재료로 구성된 하부 부재(761)와 상부 부재(762) 사이에는 절연체(766)가 제공되어 있다. 또한 상부 부재(762)와 누르기용 나사(763) 사이에는 밀폐를 위한 O링(765)이 제공되어 있다.
- [0496] 평가 재료는 전극용 판(751)에 얹히고 주위를 절연관(752)으로 둘러싸여 상방으로부터 전극용 판(753)에 눌린 상태가 되어 있다. 이 평가 재료와 주변을 확대한 사시도가 도 20의 (B)이다.
- [0497] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층을 예시하였고, 단면도를 도 20의 (C)에 나타내었다. 또한 도 20의 (A) 내지 (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.
- [0498] 양극(750a)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(751) 및 하부 부재(761)는 양극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 음극(750c)과 전기적으로 접속되는 전극용 판(753) 및 상부 부재(762)는 음극 단자에 상당한다고 할 수 있다. 전극용 판(751) 및 전극용 판(753)을 개재(介在)하여 평가 재료를 누르면서 전기 저항 등을 측정할 수 있다.
- [0499] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성(airtightness)이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 및/또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기하, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0500] 도 21의 (A)에, 도 20과 다른 외장체 및 형상을 가지는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 나타내었다. 도 21의 (A)의 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 가지고, 복수의 패키지 부재를 가지는 외장체로 밀봉되어 있다.
- [0501] 도 21의 (A) 중의 일점파선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 21의 (B)에 나타내었다. 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 및 음극(750c)을 가지는 적층체는, 평판에 전극층(773a)이 제공된 패키지 부재(770a)와, 프레임 형상의 패키지 부재(770b)와, 평판에 전극층(773b)이 제공된 패키지 부재(770c)로 둘러싸여 밀봉된 구조를 가진다. 패키지 부재(770a, 770b, 770c)에는 절연 재료, 예를 들어 수지 재료 및/또는 세라믹을 사용할 수 있다.
- [0502] 외부 전극(771)은 전극층(773a)을 통하여 양극(750a)과 전기적으로 접속되고 양극 단자로서 기능한다. 또한 외부 전극(772)은 전극층(773b)을 통하여 음극(750c)과 전기적으로 접속되고 음극 단자로서 기능한다.
- [0503] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0504] (실시형태 4)
- [0505] 본 실시형태에서는 위의 실시형태에서 설명한 양극을 가지는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용되는 재료에 대해서는 위의 실시형태의 기재를 참조할 수 있다.
- [0506] <코인형 이차 전지>
- [0507] 우선, 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 22의 (A)는 코인형(단층 편평(扁平)형) 이차 전지의 외관도이고, 도 22의 (B)는 그 단면도이다.
- [0508] 코인형 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다.
- [0509] 또한 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)에는, 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면

좋다.

- [0510] 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 혹은 이들의 합금 및/또는 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및/또는 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과, 음극 캔(302)은 음극(307)과 각각 전기적으로 접속된다.
- [0511] 상술한 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시키고, 도 22의 (B)에 나타낸 바와 같이, 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)를 제작한다.
- [0512] 양극(304)에, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다.
- [0513] 여기서 이차 전지의 충전 시의 전류의 흐름을 도 22의 (C)를 사용하여 설명한다. 리튬을 사용한 이차 전지를 하나의 폐회로로 간주하였을 때, 리튬 이온의 움직임과 전류의 흐름은 동일한 방향으로 된다. 또한 리튬을 사용한 이차 전지에서는 충전과 방전에서 애노드(양극)와 캐소드(음극)가 바뀌고, 산화 반응과 환원 반응이 바뀌게 되므로, 반응 전위가 높은 전극을 양극이라고 하고, 반응 전위가 낮은 전극을 음극이라고 한다. 따라서 본 명세서에서는 충전 중이든, 방전 중이든, 역 펄스 전류를 흘리는 경우든, 충전 전류를 흘리는 경우든, 양극은 '양극' 또는 '+극(플러스극)'이라고 하고, 음극은 '음극' 또는 '-극(마이너스극)'이라고 한다. 산화 반응 및 환원 반응에 관련된 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하면, 충전 시와 방전 시에 반대가 되어, 혼란을 일으킬 가능성이 있다. 따라서 본 명세서에서는 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하지 않는 것으로 한다. 만약 애노드(양극) 및 캐소드(음극)라는 용어를 사용하는 경우에는 충전 시인지 방전 시인지를 명기하고, 양극(플러스극) 및 음극(마이너스극) 중 어느 쪽에 대응하는지도 병기하기로 한다.
- [0514] 도 22의 (C)에 나타낸 2개의 단자에는 충전기가 접속되고, 이차 전지(300)가 충전된다. 이차 전지(300)의 충전이 진행되면, 전극 간의 전위차는 커진다.
- [0515] <원통형 이차 전지>
- [0516] 다음으로 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 23을 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(600)의 외관도를 도 23의 (A)에 나타내었다. 도 23의 (B)는 원통형 이차 전지(600)의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 23의 (B)에 나타낸 바와 같이, 원통형 이차 전지(600)는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡(601)과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.
- [0517] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는, 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 개재하여 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 혹은 이들의 합금 및/또는 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및/또는 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 의하여 끼워진다. 또한 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수전해액(미도시)이 주입되어 있다. 비수전해액으로서는 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0518] 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체 양쪽 면에 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압(內壓) 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한 PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자

에는 타이타늄산 바륨(BaTiO<sub>3</sub>)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

- [0519] 또한 도 23의 (C)와 같이 복수의 이차 전지(600)를 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 끼워 모듈(615)을 구성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 가지는 모듈(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.
- [0520] 도 23의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면을 명료화하기 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 23의 (D)에 나타낸 바와 같이 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 전기적으로 접속하는 도선(616)을 가져도 좋다. 도선(616) 위에 도전판을 중첩시켜 제공할 수 있다. 또한 복수의 이차 전지(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 가져도 좋다. 이차 전지(600)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각하고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 모듈(615)의 성능이 외기 기온으로부터 영향을 받기 어려워진다. 온도 제어 장치(617)가 가지는 열매체는 절연성과 불연성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0521] 양극(604)에, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)로 할 수 있다.
- [0522] <이차 전지의 구조예>
- [0523] 이차 전지의 다른 구조예에 대하여 도 24 내지 도 28을 사용하여 설명한다.
- [0524] 도 24의 (A) 및 (B)는 전지 팩의 외관도를 나타낸 것이다. 전지 팩은 이차 전지(913)와 회로 기관(900)을 가진다. 이차 전지(913)는 회로 기관(900)을 통하여 안테나(914)에 접속된다. 또한 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 부착되어 있다. 또한 도 24의 (B)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(913)는 단자(951)와, 단자(952)에 접속된다. 또한 회로 기관(900)은 실(915)로 고정되어 있다.
- [0525] 회로 기관(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 가진다. 단자(911)는 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 및 회로(912)에 접속된다. 또한 단자(911)를 복수로 제공하여, 복수의 단자(911)의 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.
- [0526] 회로(912)는 회로 기관(900)의 이면에 제공되어도 좋다. 또한 안테나(914)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 판형이어도 좋다. 또한 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는 안테나(914)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용 도체 중 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 콘덴서가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서, 안테나(914)를 기능시켜도 좋다. 이에 의하여, 전자기장, 자기장뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하게 된다.
- [0527] 전지 팩은 안테나(914)와 이차 전지(913) 사이에 층(916)을 가진다. 층(916)은 예를 들어, 이차 전지(913)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(916)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0528] 또한 전지 팩의 구조는 도 24에 한정되지 않는다.
- [0529] 예를 들어 도 25의 (A) 및 (B)에 나타낸 바와 같이, 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에서, 대향되는 한 쌍의 면에 각각 안테나를 제공하여도 좋다. 도 25의 (A)는 상기 한 쌍의 면 중 한쪽을 나타낸 외관도이고, 도 25의 (B)는 상기 한 쌍의 면 중 다른 쪽을 나타낸 외관도이다. 또한 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0530] 도 25의 (A)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에, 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 25의 (B)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에, 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 이차 전지(913)에 의한 전자기장을 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(917)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0531] 상기 구조로 함으로써 안테나(914) 및 안테나(918)의 양쪽의 크기를 크게 할 수 있다. 안테나(918)는 예를 들어, 외부 기기와의 데이터 통신을 수행할 수 있는 기능을 가진다. 안테나(918)에는, 예를 들어 안테나(914)에 적용 가능한 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통한 이차 전지와 다른 기기 사이의 통신 방식으로는 NFC(근거리 무선 통신) 등 이차 전지와 다른 기기 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0532] 또는 도 25의 (C)에 나타낸 바와 같이, 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에 표시 장치(920)를 제공

하여도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한 표시 장치(920)가 제공되는 부분에 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 또한 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.

[0533] 표시 장치(920)에는 예를 들어 충전 중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는 예를 들어, 전자 종이, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네선스(EL이라고도 함) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 전자 종이를 사용함으로써 표시 장치(920)의 소비 전력을 저감할 수 있다.

[0534] 또는 도 25의 (D)에 나타낸 바와 같이, 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지와 같은 부분에 대해서는 도 24의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지의 설명을 적절히 원용할 수 있다.

[0535] 센서(921)로서는 예를 들어, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정할 수 있는 기능을 가지면 좋다. 센서(921)를 제공함으로써, 예를 들어 이차 전지가 놓여 있는 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하여, 회로(912) 내의 메모리에 기억해 둘 수도 있다.

[0536] 또한 이차 전지(913)의 구조에 대하여 도 26 및 도 27을 사용하여 설명한다.

[0537] 도 26의 (A)에 나타낸 이차 전지(913)는 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)에 접하고, 단자(951)는 절연재 등에 의하여 하우징(930)에 접하지 않는다. 또한 도 26의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리시켜 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0538] 또한 도 26의 (B)에 나타낸 바와 같이, 도 26의 (A)에 나타낸 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 26의 (B)에 나타낸 이차 전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 것이고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공된다.

[0539] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등, 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)에 의한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a) 내부에 안테나(914) 등의 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0540] 또한 권회체(950)의 구조에 대하여 도 27에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 가진다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 개재하여 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 더욱 복수 중첩시켜도 좋다.

[0541] 음극(931)은 단자(951) 및 단자(952) 중 한쪽을 통하여 도 24에 나타낸 단자(911)에 접속된다. 양극(932)은 단자(951) 및 단자(952) 중 다른 쪽을 통하여 도 24에 나타낸 단자(911)에 접속된다.

[0542] 양극(932)에, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0543] <래미네이트형 이차 전지>

[0544] 다음으로 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여 도 28 내지 도 32의 (A)를 참조하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지가 가요성을 가지는 구성을 가지고, 적어도 일부에 가요성을 가지는 전자 기기에 실장되면, 전자 기기의 변형에 맞추어 이차 전지도 휘 수 있다.

[0545] 도 28을 사용하여 래미네이트형 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지(980)는 도 28의 (A)에 나타낸 권회체(993)를 가진다. 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 가진다. 권회체(993)는 도 27에서 설명한 권회체(950)와 마찬가지로 세퍼레이터(996)를 개재하여 음극(994)과 양극(995)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회한 것이다.

[0546] 또한 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)로 이루어진 적층의 적층 수는 필요한 충방전 용량과 소자 체적

에 따라 적절히 설계하면 좋다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(미도시)와 접속되고, 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(미도시)와 접속된다.

- [0547] 도 28의 (B)에 나타낸 바와 같이, 외장체인 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에, 상술한 권회체(993)를 수납함으로써, 도 28의 (C)에 나타낸 바와 같이, 이차 전지(980)를 제작할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 가지고, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)의 내부에서 전해액에 함침된다.
- [0548] 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)에는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 및/또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)의 재료로서 수지 재료를 사용하면, 외부로부터 힘이 가해졌을 때에, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성을 가지는 축전지를 제작할 수 있다.
- [0549] 또한 도 28의 (B) 및 (C)는 2장의 필름을 사용하는 경우를 예시한 것이지만, 1장의 필름을 접어서 공간을 형성하고, 이 공간에 상술한 권회체(993)를 수납하여도 좋다.
- [0550] 양극(995)에, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(980)로 할 수 있다.
- [0551] 또한 도 28에서는 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 권회체를 가지는 이차 전지(980)의 일례에 대하여 설명하였지만, 예를 들어 도 29와 같이, 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 복수의 직사각형의 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 가지는 이차 전지로 하여도 좋다.
- [0552] 도 29의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 가지는 양극(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 가지는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 가진다. 외장체(509) 내에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 설치되어 있다. 또한 외장체(509) 내는 전해액(508)으로 채워져 있다. 전해액(508)에는 실시형태 3에서 설명한 전해액을 사용할 수 있다.
- [0553] 도 29의 (A)에 나타낸 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸한다. 그러므로 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)의 일부는, 외장체(509)의 외측에 노출되도록 배치하여도 좋다. 또한 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)를 외장체(509)의 외측에 노출시키지 않고, 리드 전극을 사용하여 이 리드 전극과 양극 집전체(501), 또는 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켜 리드 전극이 외측에 노출되도록 하여도 좋다.
- [0554] 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 외장체(509)에는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 니켈 등의 가요성이 뛰어난 금속 박막을 제공하고, 이 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 래미네이트 필름을 사용할 수 있다.
- [0555] 또한 래미네이트형 이차 전지(500)의 단면 구조의 일례를 도 29의 (B)에 나타내었다. 도 29의 (A)에서는 간략화를 위하여 2개의 집전체로 구성되는 예를 나타내었지만 실제로는 도 29의 (B)에 나타낸 바와 같이 복수의 전극층으로 구성된다.
- [0556] 도 29의 (B)에서는, 일례로서, 전극층의 개수를 16개로 한다. 또한 전극층의 개수를 16개로 하여도 이차 전지(500)는 가요성을 가진다. 도 29의 (B)에서는 8층의 음극 집전체(504)와 8층의 양극 집전체(501)의 총 16층의 구조를 나타내었다. 또한 도 29의 (B)는 음극의 추출부의 단면을 나타낸 것이고, 8층의 음극 집전체(504)가 초음파 접합되어 있다. 물론, 전극층의 개수는 16개에 한정되지 않으며, 많아도 좋고, 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많은 경우에는 더 큰 충방전 용량을 가지는 이차 전지로 할 수 있다. 또한 전극층의 개수가 적은 경우에는 박형화할 수 있어, 가요성이 뛰어난 이차 전지로 할 수 있다.
- [0557] 여기서 래미네이트형 이차 전지(500)의 외관도의 일례를 도 30 및 도 31에 나타내었다. 도 30 및 도 31은 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.
- [0558] 도 32의 (A)에 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 나타내었다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 가지고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하 탭 영역이라고 함)을 가진다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 가지고, 음극 활물질층(505)은

음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉, 탭 영역을 가진다. 양극 및 음극이 가지는 탭 영역의 면적 및 형상은, 도 32의 (A)에 나타난 예에 한정되지 않는다.

[0559] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>

[0560] 여기서 도 30에 외관도를 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 32의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0561] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 32의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 나타내었다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용한 예를 나타내었다. 다음으로 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하면 좋다. 마찬가지로 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0562] 다음으로 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.

[0563] 다음으로 도 32의 (C)에 나타난 바와 같이, 외장체(509)를 과선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착 등을 사용하면 좋다. 이때 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 번)에 접합되지 않는 영역(이하 도입구라고 함)을 제공한다.

[0564] 다음으로 외장체(509)에 제공된 도입구에서, 전해액(508)(미도시)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 전해액(508)의 도입은, 감압 분위기하, 또는 불활성 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고 마지막으로 도입구를 접합한다. 이로써 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0565] 양극(503)에, 위의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.

[0566] 전고체 전지에서는 적층한 양극 및 음극의 적층 방향으로 소정의 압력을 가함으로써, 내부에서 계면의 접촉 상태를 양호하게 유지할 수 있다. 양극 및 음극의 적층 방향으로 소정의 압력을 가함으로써, 전고체 전지의 충방전으로 인한 적층 방향으로의 팽창을 억제할 수 있어, 전고체 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0567] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0568] (실시형태 5)

[0569] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다.

[0570] 우선, 위의 실시형태에서 설명한, 훔 수 있는 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 33의 (A) 내지 (G)에 나타내었다. 훔 수 있는 이차 전지를 적용한 전자 기기로서는 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.

[0571] 또한 플렉시블 이차 전지를, 가옥, 빌딩 등의 내벽 또는 외벽이나, 자동차의 내장 또는 외장의 곡면을 따라 제공할 수도 있다.

[0572] 도 33의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 제공된 표시부(7402) 외에, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크로폰(7406) 등을 가진다. 또한 휴대 전화기(7400)는 이차 전지(7407)를 가진다. 상기 이차 전지(7407)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용하면 경량이고 장수명의 휴대 전화기를 제공할 수 있다.

[0573] 도 33의 (B)는 휴대 전화기(7400)를 만곡시킨 상태를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(7400)를 외부의 힘으로 변형시켜 전체를 만곡시키면, 그 내부에 제공된 이차 전지(7407)도 만곡된다. 또한 이때 만곡된 이차 전지(7407)의 상태를 도 33의 (C)에 나타내었다. 이차 전지(7407)는 박형 축전지이다. 이차 전지(7407)는 만곡된 상태로 고정되어 있다. 또한 이차 전지(7407)는 집전체에 전기적으로 접속된 리드 전극을 가진다. 예를 들어 집전체는 구리박이고, 일부가 갈륨과 합금화되기 때문에 집전체와 접하는 활물질층과의 밀착성이 향상되고, 이차 전지(7407)가 만곡된 상태에서의 신뢰성이 높은 구성을 가진다.

[0574] 도 33의 (D)는 팔찌형 표시 장치의 일례를 나타낸 것이다. 휴대용 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부

(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 가진다. 또한 만곡된 이차 전지(7104)의 상태를 도 33의 (E)에 나타내었다. 이차 전지(7104)는 만곡된 상태로 사용자의 팔에 장착될 때에 하우징이 변형되어 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한 곡선의 임의의 점에서의 만곡의 정도를 이에 상응하는 원의 반경의 값으로 나타낸 것을 곡률 반경이라고 하고, 곡률 반경의 역수를 곡률이라고 한다. 구체적으로는 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 이상 150mm 이하의 범위 내에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주된 표면에서의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하의 범위이면, 높은 신뢰성을 유지할 수 있다. 상기 이차 전지(7104)에 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이고 장수명의 휴대용 표시 장치를 제공할 수 있다.

- [0575] 도 33의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 입출력 단자(7206) 등을 가진다.
- [0576] 휴대 정보 단말기(7200)는 이동 전화, 전자 메일, 문자 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0577] 표시부(7202)는 그 표시면이 만곡되어 제공되고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한 표시부(7202)는 터치 센서를 가지고, 손가락 또는 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.
- [0578] 조작 버튼(7205)은 시각 설정 외에, 전원의 온/오프 동작, 무선 통신의 온/오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 정보 단말기(7200)에 제공된 운영 체제(operating system)에 의하여 조작 버튼(7205)의 기능을 자유롭게 설정할 수도 있다.
- [0579] 또한 휴대 정보 단말기(7200)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행하는 것이 가능하다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드셋과 상호 통신함으로써, 핸즈프리로 통화할 수도 있다.
- [0580] 또한 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 가지고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 직접 데이터를 주고받을 수 있다. 또한 입출력 단자(7206)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0581] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)에는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 가진다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이고 장수명의 휴대 정보 단말기를 제공할 수 있다. 예를 들어 도 33의 (E)에 나타낸 이차 전지(7104)를 만곡된 상태로 하우징(7201) 내부에 제공하거나, 또는 만곡될 수 있는 상태로 밴드(7203) 내부에 제공할 수 있다.
- [0582] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서, 예를 들어, 지문 센서, 맥박 센서, 및 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되어 있는 것이 바람직하다.
- [0583] 도 33의 (G)는 완장형 표시 장치의 일례를 나타낸 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)를 가지고, 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 가진다. 또한 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 가질 수도 있고, 휴대 정보 단말기로서 기능시킬 수도 있다.
- [0584] 표시부(7304)는 그 표시면이 만곡되어 있고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한 표시 장치(7300)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신 등에 의하여 표시 상황을 변경할 수 있다.
- [0585] 또한 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 가지고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 직접 데이터를 주고받을 수 있다. 또한 입출력 단자를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한 충전 동작은 입출력 단자를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0586] 표시 장치(7300)가 가지는 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이고 장수명의 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0587] 또한 위의 실시형태에서 나타낸 사이클 특성이 좋은 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 33의 (H), 도 34, 및 도 35를 참조하여 설명한다.
- [0588] 일용 전자 기기에 이차 전지로서 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용함으로써 경량이고 장수명의 제품을 제공할 수 있다. 예를 들어 일용 전자 기기로서는 전동 칫솔, 전기 면도기, 전동 미용 기기 등이 있고, 이들 제품의 이차 전지로서는 사용자가 들기 쉽게, 형상이 스틱 형상이고, 작고, 가볍고, 그리고 충방전 용량이 큰 이차 전지가 요구되고 있다.

- [0589] 도 33의 (H)는 담배 수용 흡연 장치(전자 담배)라고도 불리는 장치의 사시도이다. 도 33의 (H)에서 전자 담배(7500)는 가열 소자를 포함하는 애터마이저(7501)와, 애터마이저에 전력을 공급하는 이차 전지(7504)와, 액체 공급 보틀 및 센서 등을 포함하는 카트리지(7502)로 구성되어 있다. 안전성을 높이기 위하여 이차 전지(7504)의 과충전 및/또는 과방전을 방지하는 보호 회로를 이차 전지(7504)에 전기적으로 접속하여도 좋다. 도 33의 (H)에 나타낸 이차 전지(7504)는 충전 기기와 접속할 수 있도록 외부 단자를 가진다. 이차 전지(7504)는 들었을 때 선단 부분이 되기 때문에, 총길이가 짧으며 중량이 가벼운 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 충방전 용량이 높고, 양호한 사이클 특성을 가지므로, 장기간에 걸쳐 장시간의 사용이 가능한 소형이며 경량의 전자 담배(7500)를 제공할 수 있다.
- [0590] 다음으로, 도 34의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿형 단말기의 일례를 나타내었다. 도 34의 (A) 및 (B)에 나타낸 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징(9630a)과 하우징(9630b)을 연결하는 가동(可動)부(9640), 표시부(9631a)와 표시부(9631b)를 가지는 표시부(9631), 스위치(9625) 내지 스위치(9627), 잠금부(9629), 조작 스위치(9628)를 가진다. 표시부(9631)에는 가요성을 가지는 패널을 사용함으로써 더 넓은 표시부를 가지는 태블릿형 단말기로 할 수 있다. 도 34의 (A)는 태블릿형 단말기(9600)를 펼친 상태를 나타낸 것이고, 도 34의 (B)는 태블릿형 단말기(9600)를 닫은 상태를 나타낸 것이다.
- [0591] 또한 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b) 내부에 축전체(9635)를 가진다. 축전체(9635)는 하우징(9630a)에서 가동부(9640)를 거쳐 하우징(9630b)에 걸쳐 제공되어 있다.
- [0592] 표시부(9631)는 모든 영역 또는 일부 영역을 터치 패널 영역으로 할 수 있고, 상기 영역에 표시된 아이콘을 포함한 화상, 문자, 입력 폼 등을 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 예를 들어, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a) 전체에 키보드 버튼을 표시시키고, 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다.
- [0593] 또한 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)에 키보드를 표시시키고, 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)에 문자, 화상 등의 정보를 표시시켜 사용하여도 좋다. 또한 표시부(9631)에 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼을 표시하여, 상기 버튼을 손가락 또는 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631)에 키보드를 표시하여도 좋다.
- [0594] 또한 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)의 터치 패널의 영역과 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 터치 패널의 영역에 대하여 동시에 터치 입력할 수도 있다.
- [0595] 또한 스위치(9625) 내지 스위치(9627)는 태블릿형 단말기(9600)를 조작하기 위한 인터페이스뿐만 아니라, 다양한 기능의 전환을 수행할 수 있는 인터페이스로 하여도 좋다. 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 태블릿형 단말기(9600)의 전원의 온·오프를 전환하는 스위치로서 기능하여도 좋다. 또한 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 세로 표시 또는 가로 표시 등의 표시의 방향을 전환하는 기능, 또는 흑백 표시와 컬러 표시를 전환하는 기능을 가져도 좋다. 또한 예를 들어 스위치(9625) 내지 스위치(9627) 중 적어도 하나는 표시부(9631)의 휘도를 조정하는 기능을 가져도 좋다. 또한 표시부(9631)의 휘도는 태블릿형 단말기(9600)에 내장되어 있는 광 센서로 검출되는, 사용 시의 외광의 광량에 따라 최적화할 수 있다. 또한 태블릿형 단말기에는 광 센서뿐만 아니라 자이로스코프, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등의 다른 검출 장치가 내장되어도 좋다.
- [0596] 또한 도 34의 (A)에서는 하우징(9630a) 측의 표시부(9631a)와 하우징(9630b) 측의 표시부(9631b)의 표시 면적이 거의 같은 예를 나타내었지만, 표시부(9631a) 및 표시부(9631b)의 각각의 표시 면적은 특별히 한정되지 않고, 한쪽의 크기와 다른 쪽의 크기가 달라도 좋고, 표시 품질도 달라도 좋다. 예를 들어 한쪽이 다른 쪽보다 고정세(高精細)한 표시를 할 수 있는 표시 패널이어도 좋다.
- [0597] 도 34의 (B)는 태블릿형 단말기(9600)를 반으로 접은 상태를 나타낸 것이고, 태블릿형 단말기(9600)는 하우징(9630), 태양 전지(9633), DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 가진다. 또한 축전체(9635)로서 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용한다.
- [0598] 또한 상술한 바와 같이, 태블릿형 단말기(9600)는 반으로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 접을 수 있다. 접음으로써, 표시부(9631)를 보호할 수 있어, 태블릿형 단말기(9600)의 내구성을 높일 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 축전체(9635)는 충방전 용량이 높고, 양호한 사이클 특성을 가지므로, 장기간에 걸쳐 장시간의 사용이 가능한 태블릿형 단말기(9600)를 제공할 수 있다.

- [0599] 또한 도 34의 (A) 및 (B)에 나타난 태블릿형 단말기(9600)는 상술한 것 외에도, 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 정보를 터치 입력에 의하여 조작하거나 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.
- [0600] 태블릿형 단말기(9600)의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여, 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양면에 제공할 수 있고, 축전체(9635)의 충전을 효율적으로 수행하는 구성으로 할 수 있다. 또한 축전체(9635)로서는 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있다는 등의 이점이 있다.
- [0601] 또한 도 34의 (B)에 나타난 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 34의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 34의 (C)는, 태양 전지(9633), 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3), 표시부(9631)를 나타낸 것이고, 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)는 도 34의 (B)에 나타난 충방전 제어 회로(9634)에 상당한다.
- [0602] 우선, 외광에 의하여 태양 전지(9633)로 발전하는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지로 발전된 전력은 축전체(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)로 승압 또는 강압된다. 또한 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때는, 스위치(SW1)를 온으로 하고, 컨버터(9637)에서 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압한다. 또한 표시부(9631)에서의 표시를 수행하지 않을 때에는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 스위치(SW2)를 온으로 하여 축전체(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.
- [0603] 또한 발전 수단의 일례로서, 태양 전지(9633)에 대하여 설명하였지만, 특별히 한정되지 않고, 압전 소자(피에조 소자) 및 열전 변환 소자(펄티에 소자) 등 다른 발전 수단에 의하여 축전체(9635)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송(傳送) 모듈이나, 다른 충전 수단을 조합하여 충전하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0604] 도 35는 다른 전자 기기의 예를 나타낸 것이다. 도 35에서 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 이차 전지(8004) 등을 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)는 하우징(8001) 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8004)에 축적된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용하면 표시 장치(8000)를 이용할 수 있게 된다.
- [0605] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 포함한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.
- [0606] 또한 표시 장치에는 TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등, 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.
- [0607] 도 35에 나타난 설치형 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 이차 전지(8103) 등을 가진다. 도 35는 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104) 내부에, 이차 전지(8103)가 제공되어 있는 경우를 예시한 것이지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101) 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8103)에 축적된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용하면 조명 장치(8100)를 이용할 수 있게 된다.
- [0608] 또한 도 35에는 천장(8104)에 설치된 설치형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 천장(8104) 외에 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 설치되는 설치형 조명 장치에 사용될 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용될 수도 있다.
- [0609] 또한 광원(8102)에는 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED 및 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.
- [0610] 도 35에 나타난 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 가지는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지

(8203)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 이차 전지(8203) 등을 가진다. 도 35에는 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 예시하였지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는 실내기(8200)와 실외기(8204) 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8203)에 축적된 전력을 이용할 수도 있다. 특히 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용하면 에어컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.

[0611] 또한 도 35에는 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 가지는 일체형 에어컨디셔너에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용할 수도 있다.

[0612] 도 35에 나타낸 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303), 이차 전지(8304) 등을 가진다. 도 35에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301)의 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8304)에 축적된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용하면 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있게 된다.

[0613] 또한 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치나 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 높은 전력을 필요로 한다. 따라서 상용 전원으로는 충분히 공급할 수 없는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 차단기가 작동되는 것을 방지할 수 있다.

[0614] 또한 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 부름)이 낮은 시간대에 이차 전지에 전력을 저장해 둬으로써, 상기 시간대 외의 시간대에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되지 않는 야간에 이차 전지(8304)에 전력을 저장한다. 그리고 기온이 높아지고, 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되는 낮에 이차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써 낮의 전력 사용률을 낮출 수 있다.

[0615] 본 발명의 일 형태에 의하여 이차 전지의 사이클 특성이 양호해져, 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 일 형태에 의하여 충방전 용량이 높은 이차 전지로 할 수 있고, 이로써 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있으므로, 이차 전지 자체의 소형화와 경량화가 가능하다. 그러므로 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 본 실시형태에서 설명한 전자 기기에 탑재함으로써 더 장수명이고 더 경량의 전자 기기로 할 수 있다.

[0616] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0617] (실시형태 6)

[0618] 본 실시형태에서는 위의 실시형태에서 설명한 이차 전지를 사용한 전자 기기의 예에 대하여 도 36의 (A) 내지 도 37의 (C)를 사용하여 설명한다.

[0619] 도 36의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로서 이차 전지를 사용한다. 또한 사용자가 일상 생활에서 사용하거나 옥외에서 사용하는 데에 있어, 방말(防沫) 성능, 내수 성능, 또는 방진 성능을 높이기 위하여, 접촉되는 커넥터 부분이 노출된 유선 충전뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 웨어러블 디바이스가 요구되고 있다.

[0620] 예를 들어 도 36의 (A)에 나타낸 바와 같은 안경형 디바이스(4000)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 안경형 디바이스(4000)는 프레임(4000a)과 표시부(4000b)를 가진다. 만곡된 형상을 가지는 프레임(4000a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 계속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(4000)로 할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0621] 또한 헤드셋형 디바이스(4001)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 헤드셋형 디바이스(4001)는 적어도 마이크로폰부(4001a)와, 플렉시블 파이프(4001b)와, 이어폰부(4001c)를 가진다. 플렉시블 파이프(4001b) 내 및/또는 이어폰부(4001c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제

공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

- [0622] 또한 몸체에 직접 장착할 수 있는 디바이스(4002)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4002)의 박형의 하우징(4002a) 내에, 이차 전지(4002b)를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0623] 또한 옷에 장착할 수 있는 디바이스(4003)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4003)의 박형의 하우징(4003a) 내에, 이차 전지(4003b)를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0624] 또한 벨트형 디바이스(4006)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 벨트형 디바이스(4006)는 벨트부(4006a) 및 와이어리스 급전 수전부(4006b)를 가지고, 벨트부(4006a)의 내부에 이차 전지를 탑재할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0625] 또한 손목시계형 디바이스(4005)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 손목시계형 디바이스(4005)는 표시부(4005a) 및 벨트부(4005b)를 가지고, 표시부(4005a) 또는 벨트부(4005b)에 이차 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 제공함으로써 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0626] 표시부(4005a)에는 시각뿐만 아니라, 메일 및 전화의 착신 등, 다양한 정보를 표시시킬 수 있다.
- [0627] 또한 손목시계형 디바이스(4005)는 팔에 직접 감는 형태의 웨어러블 디바이스이기 때문에, 사용자의 맥박, 혈압 등을 측정하는 센서를 탑재하여도 좋다. 사용자의 운동량 및 건강에 관한 데이터를 축적하여 건강을 관리할 수 있다.
- [0628] 도 36의 (B)에, 팔에서 낀 손목시계형 디바이스(4005)의 사시도를 나타내었다.
- [0629] 또한 측면도를 도 36의 (C)에 나타내었다. 도 36의 (C)에는, 내부에 이차 전지(913)가 포함된 상태를 나타내었다. 이차 전지(913)는 실시형태 4에서 제시한 이차 전지이다. 이차 전지(913)는 표시부(4005a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있으며, 소형 및 경량이다.
- [0630] 도 36의 (D)는 와이어리스 이어폰의 예를 나타낸 것이다. 여기서서는 한 쌍의 본체(4100a) 및 본체(4100b)를 가지는 와이어리스 이어폰을 도시하였지만, 반드시한 쌍일 필요는 없다.
- [0631] 본체(4100a) 및 본체(4100b)는 드라이버 유닛(4101), 안테나(4102), 이차 전지(4103)를 가진다. 표시부(4104)를 가져도 좋다. 또한 무선용 IC 등의 회로가 제공된 기판, 충전용 단자 등을 가지는 것이 바람직하다. 또한 마이크를 가져도 좋다.
- [0632] 케이스(4110)는 이차 전지(4111)를 가진다. 또한 무선용 IC, 충전 제어 IC 등의 회로가 제공된 기판, 충전용 단자를 가지는 것이 바람직하다. 또한 표시부 및 버튼 등을 가져도 좋다.
- [0633] 본체(4100a) 및 본체(4100b)는 스마트폰 등의 다른 전자 기기와 무선으로 통신할 수 있다. 이로써, 다른 전자 기기로부터 송신된 음성 데이터 등을 본체(4100a) 및 본체(4100b)로 재생할 수 있다. 또한 본체(4100a) 및 본체(4100b)가 마이크를 가지면, 마이크를 통해 취득한 음성을 다른 전자 기기로 송신하고, 상기 전자 기기에 의하여 처리를 한 후의 음성 데이터를 다시 본체(4100a) 및 본체(4100b)로 송신하여 재생할 수 있다. 이로써, 예를 들어 번역기로서 사용할 수도 있다.
- [0634] 또한 케이스(4100)가 가지는 이차 전지(4111)로부터 본체(4100a)가 가지는 이차 전지(4103)에 대하여 충전을 수행할 수 있다. 이차 전지(4111) 및 이차 전지(4103)로서는 위의 실시형태에 제시된 코인형 이차 전지 또는 원통형 이차 전지 등을 사용할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 이차 전지(4103) 및 이차 전지(4111)에 사용함으로써, 와이어리스 이어폰의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.
- [0635] 도 37의 (A)에는 로봇 청소기의 일례를 나타내었다. 로봇 청소기(6300)는 하우징(6301) 상면에 배치된 표시부(6302), 측면에 배치된 복수의 카메라(6303), 브러시(6304), 조작 버튼(6305), 이차 전지(6306), 각종 센서 등을 가진다. 도시되지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는, 타이어, 흡인구 등이 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자주식이고, 먼지(6310)를 검지하고, 밑면에 제공된 흡인구로부터 먼지를 흡인할 수 있다.

- [0636] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하여, 벽, 가구, 또는 단차 등의 장애물의 유무를 판단할 수 있다. 또한 화상 해석에 의하여, 배선 등, 브러시(6304)에 얽히기 쉬운 물체를 검지한 경우에는 브러시(6304)의 회전을 멈출 수 있다. 로봇 청소기(6300)는 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)를 로봇 청소기(6300)에 사용함으로써, 로봇 청소기(6300)를 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은 전자 기기로 할 수 있다.
- [0637] 도 37의 (B)에는 로봇의 일례를 나타내었다. 도 37의 (B)에 나타난 로봇(6400)은 이차 전지(6409), 조도 센서(6401), 마이크로폰(6402), 상부 카메라(6403), 스피커(6404), 표시부(6405), 하부 카메라(6406), 장애물 센서(6407), 이동 기구(6408), 및 연산 장치 등을 가진다.
- [0638] 마이크로폰(6402)은 사용자의 목소리 및 환경음 등을 검지하는 기능을 가진다. 또한 스피커(6404)는 음성을 출력하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 마이크로폰(6402) 및 스피커(6404)를 사용하여 사용자와 의사소통을 할 수 있다.
- [0639] 표시부(6405)는 각종 정보의 표시를 수행하는 기능을 가진다. 로봇(6400)은 사용자가 원하는 정보를 표시부(6405)에 표시시킬 수 있다. 표시부(6405)에는 터치 패널을 탑재하여도 좋다. 또한 표시부(6405)는 탈착 가능한 정보 단말기이어도 좋고, 로봇(6400)의 정위치에 설치하면 충전 및 데이터의 수수를 할 수 있다.
- [0640] 상부 카메라(6403) 및 하부 카메라(6406)는 로봇(6400)의 주위를 촬상하는 기능을 가진다. 또한 장애물 센서(6407)는 이동 기구(6408)를 사용하여 로봇(6400)이 전진할 때의 진행 방향에서의 장애물의 유무를 감지할 수 있다. 로봇(6400)은 상부 카메라(6403), 하부 카메라(6406), 및 장애물 센서(6407)를 사용하여 주위의 환경을 인식함으로써 안전하게 이동할 수 있다.
- [0641] 로봇(6400)은 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 로봇(6400)에 사용함으로써, 로봇(6400)을 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은 전자 기기로 할 수 있다.
- [0642] 도 37의 (C)는 비행체의 일례를 나타낸 것이다. 도 37의 (C)에 나타난 비행체(6500)는 프로펠러(6501), 카메라(6502), 및 이차 전지(6503) 등을 가지고, 자율적으로 비행하는 기능을 가진다.
- [0643] 예를 들어 카메라(6502)로 촬영된 화상 데이터는 전자 부품(6504)에 기억된다. 전자 부품(6504)은 화상 데이터를 해석하여, 이동할 때의 장애물의 유무 등을 검지할 수 있다. 또한 전자 부품(6504)에 의하여, 이차 전지(6503)의 충전 용량의 변화에서 배터리 잔량을 추정할 수 있다. 비행체(6500)는 내부에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6503)를 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 비행체(6500)에 사용함으로써, 비행체(6500)를 가동 시간이 길고 신뢰성이 높은 전자 기기로 할 수 있다.
- [0644] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0645] (실시형태 7)
- [0646] 본 실시형태에서는 차량에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재하는 예를 나타낸다.
- [0647] 이차 전지를 차량에 탑재하면 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등, 차세대 클린 에너지 자동차를 실현할 수 있다.
- [0648] 도 38에서, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 차량을 예시하였다. 도 38의 (A)에 나타난 자동차(8400)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용하는 것이 가능한 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태를 사용함으로써 항속 거리가 긴 차량을 실현할 수 있다. 또한 자동차(8400)는 이차 전지를 가진다. 이차 전지는 차량 내의 바닥 부분에, 도 23의 (C) 및 (D)에 나타난 이차 전지의 모듈을 배열하여 사용하면 좋다. 또한 도 26에 나타난 이차 전지를 복수 조합한 전지 팩을 차량 내의 바닥 부분에 설치하여도 좋다. 이차 전지는 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라 헤드라이트(8401) 및 실내등(미도시) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0649] 또한 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 속도계, 회전 속도계 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0650] 도 38의 (B)에 나타난 자동차(8500)는 자동차(8500)가 가지는 이차 전지에 플러그인 방식 및/또는 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전될 수 있다. 도 38의 (B)에 지상 설치형의 충전 장치(8021)로부터 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)에, 케이블(8022)을 통하여 충전하는 상태를 나타

내었다. 충전 시, 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 된다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 설치된 충전 스테이션이어도 좋고, 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술을 이용하여 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.

[0651] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로 및/또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써 정차 시뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 차량들 사이에서 전력을 송수신하여도 좋다. 또한 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시 및/또는 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 및/또는 자기장 공명 방식을 이용할 수 있다.

[0652] 또한 도 38의 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지를 사용한 이륜차의 일례이다. 도 38의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 가진다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.

[0653] 또한 도 38의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납 공간(8604)에 이차 전지(8602)를 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 좌석 아래 수납 공간(8604)이 소형이어도, 좌석 아래 수납 공간(8604)에 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 분리할 수 있고, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 옥내로 운반하고 충전하고, 주행 전에 수납하면 좋다.

[0654] 본 발명의 일 형태에 의하여 이차 전지의 사이클 특성이 양호해져, 이차 전지의 충방전 용량을 크게 할 수 있다. 따라서 이차 전지 자체의 소형화와 경량화가 가능하다. 이차 전지 자체를 소형화 및 경량화할 수 있으면, 차량의 경량화에 기여하기 때문에 항속 거리를 향상시킬 수 있다. 또한 차량에 탑재된 이차 전지를 차량 외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화탄소의 배출의 삭감에 기여할 수 있다. 또한 사이클 특성이 양호하면 이차 전지를 장기간에 걸쳐 사용할 수 있으므로, 코발트를 비롯한 희소 금속의 사용량을 줄일 수 있다.

[0655] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0656] (실시예 1)

[0657] 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작하고 그 특징을 분석하였다.

[0658] <양극 활물질의 제작>

[0659] 도 2 및 도 3에 나타낸 제작 방법을 참조하여 본 실시예에서 제작한 시료에 대하여 설명한다.

[0660] 도 2의 단계 S14의 LiMO<sub>2</sub>로서, 전이 금속 M으로서 코발트를 가지고, 첨가 원소를 특별히 가지지 않는 시판의 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, CELLSEED C-10N)을 준비하였다. 단계 S15의 초기 가열에서, 이 코발트산 리튬을 도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음에, 머플로에 있어서 850°C에서 2시간 동안 가열하였다. 머플로 내를 산소 분위기로 한 후에는 플로를 수행하지 않았다(O<sub>2</sub> 퍼지). 초기 가열 후의 회수량을 확인한 결과, 중량이 약간 감소된 것을 알 수 있었다. LCO로부터 불순물이 제거되었기 때문에 중량이 감소된 가능성이 있다.

[0661] 도 3의 (A) 및 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S41에 따라, 첨가 원소로서 Mg, F, Ni, Al을 따로따로 첨가하였다. 도 3의 (A)에 나타낸 단계 S21에 따라, F원으로서 LiF를 준비하고, Mg원으로서 MgF<sub>2</sub>를 준비하였다. LiF:MgF<sub>2</sub>를 1:3(몰비)이 되도록 칭량하였다. 다음으로 탈수 아세톤에 LiF 및 MgF<sub>2</sub>를 혼합시키고, 회전 속도 400rpm으로 12시간 동안 교반함으로써 첨가 원소원 X<sub>A</sub>를 제작하였다. 혼합에는 볼밀을 사용하고, 분쇄 미디어로서 산화 지르코늄 볼을 사용하였다. 용량 45mL의 혼합용 볼밀에, 탈수 아세톤 20mL, 산화 지르코늄 볼(1mmΦ) 22g과 함께, 총 10g 정도의 F원 및 Mg원을 넣고 혼합하였다. 그 후에 체 눈의 크기가 300 μm인 체로 치어, 입경이 고른 첨가 원소원 X<sub>A</sub>를 얻었다.

[0662] 다음으로, 첨가 원소원 X<sub>A</sub>가 전이 금속 M의 1atomic%가 되도록 칭량하고, 초기 가열 후의 LCO와 건식법으로 혼합하였다. 이때 회전 속도 150rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 이는 첨가 원소원 X<sub>A</sub>를 얻을 때의 교반보다 완

만한 조건이다. 마지막으로 체 눈의 크기가 300 μm인 체로 치어, 입경이 고른 혼합물 A를 얻었다.

- [0663] 다음으로 혼합물 A를 가열하였다. 가열 조건은 900℃ 및 20시간으로 하였다. 가열 시, 혼합물 A를 넣은 도가니에 뚜껑을 덮었다. 도가니 내는 산소를 가지는 분위기로 하고, 상기 산소의 출입을 차단하였다. 가열함으로써 Mg 및 F를 가지는 LCO(복합 산화물 A)를 얻었다.
- [0664] 다음으로, 복합 산화물 A에 첨가 원소원 X<sub>B</sub>를 첨가하였다. 도 3의 (B)에 나타낸 단계 S41에 따라, Ni원으로서 수산화 니켈을 준비하고, Al원으로서 수산화 알루미늄을 준비하였다. 수산화 니켈이 전이 금속 M의 0.5atomic%가 되고, 수산화 알루미늄이 전이 금속 M의 0.5atomic%가 되도록 칭량하고, 복합 산화물 A와 건식법으로 혼합하였다. 이때 회전 속도 150rpm으로 1시간 동안 교하였다. 혼합에는 볼밀을 사용하고, 분쇄 미디어로서 산화 지르코늄 볼을 사용하였다. 용량 45mL의 혼합용 볼밀에, 산화 지르코늄 볼(1mmΦ) 22g과 함께, 총 7.5g 정도의 Ni원 및 Al원을 넣고 혼합하였다. 이는 첨가 원소원 X<sub>A</sub>를 얻을 때의 교반보다 완만한 조건이다. 마지막으로 체 눈의 크기가 300 μm인 체로 치어, 입경이 고른 혼합물 B를 얻었다.
- [0665] 다음으로 혼합물 B를 가열하였다. 가열 조건은 850℃ 및 10시간으로 하였다. 가열 시, 혼합물 B를 넣은 도가니에 뚜껑을 덮었다. 도가니 내는 산소를 가지는 분위기로 하고, 상기 산소의 출입을 차단하였다. 가열함으로써 Mg, F, Ni, 및 Al을 가지는 LCO를 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 양극 활물질(복합 산화물)을 시료 1-1로 하였다.
- [0666] 또한 단계 S15의 가열 시간을 10시간으로 한 것 외에는 시료 1-1과 마찬가지로 제작한 것을 시료 1-2로 하였다.
- [0667] 또한 단계 S15의 가열 온도를 750℃로 한 것 외에는 시료 1-1과 마찬가지로 제작한 것을 시료 1-3으로 하였다.
- [0668] 또한 단계 S15의 가열 온도를 900℃로 한 것 외에는 시료 1-1과 마찬가지로 제작한 것을 시료 1-4로 하였다.
- [0669] 또한 단계 S15의 가열 온도를 950℃로 한 것 외에는 시료 1-1과 마찬가지로 제작한 것을 시료 1-5로 하였다.
- [0670] 또한 단계 S15의 가열을 수행하지 않은 것을 시료 2로 하였다. 시료 2에서는 단계 S53의 가열을 산소 유량 10L/분으로 하여 수행하였다.
- [0671] 또한 비교예로서, 특별히 처리를 수행하지 않은 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, CELLSEED C-10N)을 시료 10으로 하였다.
- [0672] 또한 코발트산 리튬에 단계 S15의 가열만 수행한 것을 시료 11로 하였다.
- [0673] 시료 1-1, 시료 1-2, 시료 1-3, 시료 1-4, 시료 1-5, 시료 2, 시료 10, 및 시료 11의 제작 조건을 표 1에 나타내었다. 표 1에서도 명백하듯이, 시료 1-1 내지 시료 1-5는 모두, 특별히 첨가 원소를 가지지 않는 LiCoO<sub>2</sub>를 초기 가열한 후에 마그네슘원, 플루오린원, 니켈원, 및 알루미늄원을 첨가하고 가열한 점에서 공통되기 때문에, 공통점을 가지지 않는 시료와 구별하기 위하여 이들 모두를 시료 1이라고 불러도 좋다.

[0674] [표 1]

	LiMO <sub>2</sub>	제작 조건				
		초기 가열 °C (hour)	첨가 원소원	가열 °C (hour)	첨가 원소원	가열 °C (hour)
시료 1-1		850(2)				
시료 1-2		850(10)				
시료 1-3	LiCoO <sub>2</sub>	750(2)	LiF MgF <sub>2</sub>	900(20)	Ni(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	850(10)
시료 1-4		900(2)				
시료 1-5		950(2)				
시료 2	LiCoO <sub>2</sub>	-	LiF MgF <sub>2</sub>	900(20)	Ni(OH) <sub>2</sub> Al(OH) <sub>3</sub>	850(10)
시료 10 (비교예)	LiCoO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
시료 11		850(2)	-	-	-	-

[0675]

[0676] <SEM>

[0677] 도 39는 SEM(Scanning Electron Microscope) 관찰 결과를 나타낸 것이다. 본 실시예의 SEM 관찰에는 Hitachi High-Tech Corporation 제조의 주사 전자 현미경 장치(SU8030)를 사용하고, 측정 조건은 가속 전압 5kV, 배율 5000배 및 2만배로 하였다.

[0678] 도 39의 (A) 및 (B)는 미리 합성된 코발트산 리튬(LCO)인 시료 10(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의 CELLSEED C-10N)의 SEM 이미지이다. 도 39의 (A)에서는 LCO의 전체상을 확인할 수 있다. 도 39의 (B)는 도 39의 (A)와 같은 입자를 확대한 것이고, LCO의 일부를 확인할 수 있다. 양쪽 모두의 관찰 결과에서, LCO의 표면은 매끈하지 않고, 이물질이 부착되어 있는 것 같은 상태인 것을 확인할 수 있다. 미리 합성된 LCO의 표면에는 요철이 많은 것을 알 수 있다.

[0679] 도 39의 (C) 및 (D)는, 시료 11(상기 CELLSEED C-10N에 대하여 가열 처리를 수행한 LCO)의 SEM 이미지이다. 도 39의 (C)에서는 LCO의 전체상을 확인할 수 있다. 도 39의 (D)는 도 39의 (C)를 확대한 것이고, LCO의 일부를 확인할 수 있다. 양쪽 모두의 관찰 결과에서, LCO의 표면이 매끈해진 것을 확인할 수 있다. 초기 가열을 실시한 LCO의 표면에서는 요철이 줄어든 것을 알 수 있다.

[0680] 도 39의 (E) 및 (F)는, 시료 1-1(상기 CELLSEED C-10N에 대하여 가열 처리를 수행하고, 첨가 원소로서 Mg, F, Ni, 및 Al을 가지는 LCO)의 SEM 이미지이다. 도 39의 (E)에서는 LCO의 전체상을 확인할 수 있다. 도 39의 (F)는 도 39의 (E)를 확대한 것이고, LCO의 일부를 확인할 수 있다. 양쪽 모두의 관찰 결과에서, LCO의 표면이 매끈해진 것을 확인할 수 있다. 초기 가열만 실시한 LCO보다 매끈해졌다. 초기 가열을 실시하고, 첨가 원소를 첨가한 LCO의 표면에서는 요철이 줄어든 것을 알 수 있다.

[0681] SEM 관찰 결과에서, 초기 가열에 의하여 LCO의 표면이 매끈해지는 것을 알 수 있었다. 초기 가열에 의하여 LCO의 표면이 개선되고, 결정의 변형 등도 완화되었기 때문에, 표면이 매끈해진 것으로 생각된다. 초기 가열 후, LCO에 첨가 원소가 첨가된 경우에도, 표면의 매끈함은 유지되거나, 또는 한층 더 매끈해지는 것을 알 수 있었다.

[0682] 다음으로, LCO로서 완성된 분체 상태, 프레스 전의 상태, 프레스 후의 상태, 사이클 시험 후의 상태를 SEM 관찰 하였다. 우선, 분체 상태에 대하여 설명한다. 도 40의 (A)에는 초기 가열을 실시한 시료 1-1의 SEM 이미지를 나타내었다. 이는 도 39의 (F)에 대응한다. 도 40의 (B)는 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10을 나타낸 것이다. 도 40의 (A) 및 (B)를 보면, 초기 가열을 실시한 시료 1-1의 표면이 매끈하고, 이물질의 부착이 적은 것을 알 수 있다.

- [0683] 다음으로, 프레스 전의 상태에 대하여 설명한다. 프레스 전이판, 활물질 및 도전재 등을 소정의 조건으로 혼합함으로써 얻은 슬러리에서 용매를 휘발시킨 LCO이고, 집전체에 코팅된 상태를 가리킨다. 활물질인 분체의 LCO와, 도전재인 아세틸렌 블랙(AB)과, 바인더인 PVDF를 LCO:AB:PVDF=95:3:2(wt%)의 비율이 되도록 2000rpm으로 혼합하는 조건으로, 슬러리를 제작하였다. 슬러리의 용매로서 NMP를 사용하고, 알루미늄의 집전체를 슬러리로 코팅한 후에 용매를 휘발시켰다. 도 40의 (C)에는 초기 가열을 실시한 시료 1-1의 프레스 전의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (D)에는 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10의 프레스 전의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (C) 및 (D)를 보면, 혼합으로 인하여 LCO의 표면 등에 크랙이 생긴 것을 확인할 수 있다.
- [0684] 다음으로, 프레스 후의 상태에 대하여 설명한다. 프레스 후란, 용매가 휘발한 후에 집전체 위의 슬러리에 프레스를 실시한 상태를 가리킨다. 프레스는, 우선 210kN/m으로 가압하고, 그 후에 1467kN/m으로 가압하는 조건으로 수행하였다. 도 40의 (E)에는 초기 가열을 실시한 시료 1-1의 프레스 후의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (F)에는 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10의 프레스 후의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (E) 및 (F)를 보면, 프레스로 인하여 LCO의 표면 등에 슬립(slip)이 생긴 것을 확인할 수 있다.
- [0685] <슬립>
- [0686] 슬립이란, 적층 결함이라고도 하고, 프레스로 인하여 LCO가 격자 줄무늬 방향(ab면 방향)을 따라 변형된 상태를 말한다. 변형에는 격자 줄무늬들이 서로 반대 방향으로 어긋나는 것이 포함된다. 격자 줄무늬들이 서로 반대 방향으로 어긋나면, 격자 줄무늬에 대하여 수직 방향(c축 방향)의 입자 표면에 단차가 생긴다. 도 40의 (E) 및 (F)의 사진에서는, 표면의 단차가 좌우로 가로지르는 선 형상으로 확인된다.
- [0687] 다음으로, 사이클 시험 후의 상태에 대하여 설명한다. 사이클 시험에서는, 상기 프레스 후의 LCO를 가지는 하프 셀(half cell)을 제작하고 측정하였다.
- [0688] 하프 셀에 사용하는 전해액으로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸렌카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합한 것에, 첨가제로서 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt% 첨가한 것을 준비하였다. 전해액이 가지는 전해질에는, 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 사용하였다.
- [0689] 하프 셀에 사용하는 세퍼레이터로서는 폴리프로필렌을 사용하였다. 하프 셀에 사용하는 상대 전극으로서는 리튬 금속을 준비하였다. 이와 같이 하여 코인형 하프 셀을 제작하고, 사이클 특성을 측정하였다.
- [0690] 사이클 조건의 방전 레이트 및 충전 레이트에 대하여 설명한다. 방전 레이트란, 전지 용량에 대한 방전 시의 전류의 상대적인 비율이고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 X(Ah)의 전지에서 1C 상당의 전류는 X(A)이다. 2X(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 2C로 방전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 0.2C로 방전시켰다고 한다. 또한 충전 레이트도 마찬가지로, 2X(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 2C로 충전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 0.2C로 충전시켰다고 한다.
- [0691] 충전 레이트 및 방전 레이트를 0.5C(1C=200mA/g)로 하고, 충방전 전압을 4.6V로 하고, 측정 온도를 25℃가 되도록 설정하여, 상기 제작된 하프 셀에 대하여 충방전을 50사이클 수행하였다. 도 40의 (G)에는 초기 가열을 실시한 시료 1-1의 사이클 시험 후의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (H)에는 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10의 사이클 시험 후의 SEM 이미지를 나타내었다. 도 40의 (G)와 (H)를 비교하여, 사이클 시험 후의 슬립의 상태에 착안하였다. 도 40의 (G)의 시료 1-1은 도 40의 (H)의 시료 10보다 슬립이 진행되지 않아 프레스 후와의 차이가 거의 없는 것을 알 수 있다. 한편, 도 40의 (H)에 나타낸, 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10에서는 슬립이 진행되어 단차가 커졌기 때문에, 선 형상의 무늬를 선명하게 확인할 수 있다.
- [0692] SEM 관찰 결과를 보면, 초기 가열에 의하여 표면이 매끈해진 LCO는 프레스 후부터 사이클 시험 후까지 슬립의 진행이 억제된다는 것을 알 수 있었다. 사이클 시험 후에 슬립이 진행되는 것으로 생각되며, 상기 슬립 등의 결함은 열화의 요인인 것으로 생각된다. 초기 가열은 적어도 슬립의 진행을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0693] <STEM 및 EDX(에너지 분산형 X선 분석)>
- [0694] 다음으로 LCO의 첨가 원소에 대하여 STEM-EDX에 의한 면 분석(예를 들어 원소 매핑)을 검토하였다. STEM-EDX의 취득에는, Hitachi High-Tech Corporation 제조의 HD-2700을 사용하고, 측정 조건은 가속 전압을 200kV, 배율을 60만배 및 200만배로 하였다. 도 41의 (A)에 시료 2(첨가 원소로서 적어도 Mg 및 Al을 가지는 LCO)의 프레스 전의 단면 STEM 이미지를 나타내었다. 배율은 60만배로 하고, 배율 200만배로 따로 관찰하는 영역은 사각형으로 나타내었다. STEM-EDX를 실시하는 시료는, 일부에 평면을 가지는 양극 활물질 입자에서 상기 평면과 수직

인 방향의 단면이 얻어지도록 잘라 내었다. STEM 사진을 취득하는 데 있어, 관찰 전의 처리로서 관찰 시료를 탄소막으로 코팅하였다.

- [0695] 도 41의 (B)는, 도 41의 (A)의 사각형의 영역 B를 배율 200만배로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. LCO의 Co층 등에 대응한 결정면을 나타내는 격자 줄무늬를 확인할 수 있다. 격자 줄무늬는 상면과 평행한 방향을 따라 위치한다. 또한 격자 줄무늬를 확인할 수 있는 영역은 결정성을 가진다는 것을 알 수 있다.
- [0696] 도 41의 (C)는, 도 41의 (B)에 나타낸 단면 STEM 이미지를 FFT(고속 푸리에 변환) 해석한 이미지를 나타낸 것이다. FFT 해석을 수행함으로써 화상으로부터 주기성 성분을 추출할 수 있고, 결정 영역에서는 원자 배열에 대응한 회절을 확인할 수 있다. FFT 패턴에서는 결정 구조의 역격자점이 회절점으로서 나타나기 때문에, 회절점이 명료하면 결정성이 높고, FFT 패턴이 헤일로 패턴이면 결정성이 낮다고 할 수 있다. 도 41의 (C)에서는 명료한 회절점이 관찰되기 때문에 결정성이 높은 것이 시사된다.
- [0697] 도 41의 (D)는, 도 41의 (A)의 사각형의 영역 D를 배율 200만배로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. LCO의 결정을 나타내는 격자 줄무늬를 확인할 수 있다. 이 경우에서도 격자 줄무늬는 상면과 평행한 방향을 따라 위치한다.
- [0698] 도 41의 (E)는, 도 41의 (D)에 나타낸 단면 STEM 이미지를 푸리에 변환한 이미지를 나타낸 것이다. 명료한 회절점이 관찰되기 때문에 결정성이 높은 것이 시사된다.
- [0699] 도 41의 (C) 및 (E)에서는 LCO의 (001) 면에 기인하는 회절점이 관찰되었다. 도 41의 (C)와 (E)에서, 격자 줄무늬와 회절점이 이루는 각도에 어긋남은 없고, 사각형의 영역 B부터 사각형의 영역 D까지 같은 결정면이 이어져 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 41의 (B)에서의 표면은 LCO의 (001) 배향된 표면인 것으로 추정된다.
- [0700] 도 42의 (A)는 도 41의 (A)에 나타낸 영역을 포함하는 단면 STEM 사진을 나타낸 것이다. Mg와 Al의 농도를 분석하는 EDX 면 분석을 실시하는 영역을 사각형으로 새로 나타내었다. 도 42의 (B1) 및 (B2)는 사각형의 영역 B이고, Mg 원자 및 Al 원자의 원소 매핑 이미지를 각각 나타내었다. 도 42의 (C1) 및 (C2)는 사각형의 영역 C이고, Mg 원자 및 Al 원자의 원소 매핑 이미지를 각각 나타내었다. 도 42의 (D1) 및 (D2)는 사각형의 영역 D이고, Mg 원자 및 Al 원자의 원소 매핑 이미지를 각각 나타내었다. EDX 원소 매핑 이미지에서는, 검출 하한 이하인 경우에는 흑색으로 표시하고, 카운트 수가 많아질수록 백색에 가까워지도록 표시하였다.
- [0701] 도 42의 (B1) 내지 (D2)에 나타낸 바와 같이, Mg 원자 및 Al 원자는 표층부에 비교적 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 2개의 백색 영역 중, 외측의 영역은 탄소막의 위치를 나타낸다. 도 42의 (B1) 내지 (C2) 및 (D2)에서는 Mg 원자 및 Al 원자는 내부에도 존재하지만 표층부의 Mg 원자 및 Al 원자의 농도가 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 어느 분석 영역에서도, 표층부에서의 Mg의 분포보다 Al의 분포가 더 넓었다.
- [0702] 또한 Mg와 Al의 분포는 관찰 영역에 따라 달랐다. 표면이 LCO의 (001) 배향된 표면인 것으로 추정되는 도 42의 (B1) 및 (B2)에서는, Mg 및 Al이 표면으로부터 얇은 부분에 분포한다. 특히 도 42의 (B1)을 보면 명백하듯이, Mg의 분포는 일부에서 연속하지 않는다.
- [0703] 한편, 표면이 (001) 배향된 표면이 아닌 것으로 추정되는 도 42의 (C1) 내지 (D2)에서는, Mg 및 Al은 더 깊은 부분까지 분포한다. 특히 도 42의 (A)의 사각형의 영역 C는 표면이 (001) 면으로부터 (001) 면 외의 결정면으로 변화되는 부분이지만, 도 42의 (C2)에서는 (001) 면과 표면이 이루는 각도가 커짐에 따라 Al이 더 깊은 부분에 분포하는 것이 명백하게 나타나 있다. 도 42의 (C1)에 나타낸 바와 같이 Mg의 분포도 같은 경향이 있었다.
- [0704] 도 42의 (A)의 사각형의 영역 D는, 표면과 (001) 면으로 추정되는 면이 이루는 각도가 60° 이상인, 각도가 큰 부분이다. 도 42의 (D1) 및 (D2)에 나타낸 바와 같이, 상기 2군데보다 Mg 및 Al 모두가 표면으로부터 더 깊은 부분에 연속적으로 분포한다.
- [0705] 상술한 바와 같이, 마그네슘, 알루미늄 등의 첨가 원소는, 양극 활물질(100)이 가지는 R-3m의 결정 구조의 (001) 면, 즉 결정 줄무늬와 평행한 표면으로부터는 침입하기 어렵고, 그 외의 표면으로부터는 침입하기 쉬운 것을 알 수 있다.
- [0706] 시료 2에 대하여, 충방전 사이클 시험 전후에서 STEM-EDX에 의한 면 분석을 마찬가지로 수행하였다. 도 43의 (A1) 내지 (A6)은 충방전 사이클 시험 전의 STEM 이미지 및 EDX 매핑 이미지이다. 도 43의 (B1) 내지 (C6-2)는 50사이클 후의 STEM 이미지 및 EDX 매핑 이미지이다.
- [0707] 도 43의 (A1)은 LCO의 전체상을 관찰할 수 있는 STEM(TE) 이미지이다. 도 43의 (A2)는 도 43의 (A1)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(ZC) 이미지이다. 도 43의 (A3)은 도 43의 (A2)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(TE) 이

미지이다. 도 43의 (A3)의 결정 줄무늬로부터, 도 43의 (A2)의 표면은 (001) 배향인 것으로 추정되는 면이 아니고, (001) 면과 표면이 이루는 각도가 수직에 가까운 것으로 추측되었다.

- [0708] 도 43의 (A4)는 코발트의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (A5)는 마그네슘의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (A6)은 알루미늄의 맵핑 이미지이다. 이들은 모두 도 43의 (A2)와 같은 영역을 나타낸 것이다. 코발트는 LCO 전체에 균일하게 분포하고, 마그네슘과 알루미늄은 내부보다 표층부에서 농도가 높은 것은 명백하다.
- [0709] 도 43의 (B1)은 LCO의 전체상을 관찰할 수 있는 STEM(TE) 이미지이다. 도 43의 (B2)는 도 43의 (B1)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(ZC) 이미지이다. 도 43의 (B3)은 도 43의 (B2)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(TE) 이미지이다. 도 43의 (B3)의 결정 줄무늬로부터, 도 43의 (B2)의 표면도 (001) 배향인 것으로 추정되는 면이 아니고, (001) 면과 표면이 이루는 각도가 수직에 가까운 것으로 추측되었다.
- [0710] 도 43의 (B4)는 코발트의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (B5)는 마그네슘의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (B6)은 알루미늄의 맵핑 이미지이다. 이들은 모두 도 43의 (B2)와 같은 영역을 나타낸 것이다. 여기서는, 표면이 (001) 배향이 아닌데도 불구하고, 표층부에 마그네슘과 알루미늄이 관측되지 않은 부분이 존재하였다.
- [0711] 도 43의 (C1)은 LCO의 전체상을 관찰할 수 있는 STEM(TE) 이미지이다. 도 43의 (C2-1)은 도 43의 (C1)의 사각형의 영역 1을 확대한 STEM(ZC) 이미지이다. 도 43의 (C3-1)은 도 43의 (C2-1)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(TE) 이미지이다. 도 43의 (C2-2)는 도 43의 (C1)의 사각형의 영역 2를 확대한 STEM(ZC) 이미지이다. 도 43의 (C3-2)는 도 43의 (C2-2)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(TE) 이미지이다.
- [0712] 도 43의 (C3-1) 및 (C3-2)의 결정 줄무늬를 보면, 표면은 둘 다 (001) 배향을 가지는 것으로 추정되지 않고, (001) 면과 표면이 이루는 각도가 수직에 가까운 것을 알 수 있었다. 또한 도 43의 (C2-1)은 (001) 면에 대하여 수평으로 슬립이 발생한 영역인 것을 알 수 있었다.
- [0713] 도 43의 (C4-1) 및 (C4-2)는 코발트의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (C5-1) 및 (C5-2)는 마그네슘의 맵핑 이미지이고, 도 43의 (C6-1) 및 (C6-2)는 알루미늄의 맵핑 이미지이다. 이들은 모두 도 43의 (C2-1) 및 (C2-2)와 같은 영역을 나타낸 것이다.
- [0714] 도 43의 (C5-1) 및 (C6-1)을 보면 명백하듯이, 표층부의 마그네슘 및 알루미늄의 분포는 슬립으로 인하여 연속하지 않는다.
- [0715] 다음으로, 시료 1-1에 대하여, 충방전 사이클 시험 전후에서 STEM-EDX에 의한 면 분석을 마찬가지로 수행하였다. 도 44의 (A1) 내지 (A6)은 충방전 사이클 시험 전의 STEM 이미지 및 EDX 맵핑 이미지이다. 도 44의 (B1) 내지 (B6)은 50사이클 후의 STEM 이미지 및 EDX 맵핑 이미지이다.
- [0716] 도 44의 (A1)은 LCO의 전체상을 관찰할 수 있는 STEM(TE) 이미지이다. 도 44의 (A2)는 도 44의 (A1)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(ZC) 이미지이다. 도 44의 (A3)은 도 44의 (A2)의 사각형의 영역을 확대한 STEM(TE) 이미지이다. 도 44의 (A3)의 결정 줄무늬로부터, 도 44의 (A2)의 표면은 (001) 배향을 가지는 것으로 추정되지 않고, (001) 면과 표면이 이루는 각도가 45° 정도인 것으로 추측되었다.
- [0717] 도 44의 (A4)는 코발트의 맵핑 이미지이고, 도 44의 (A5)는 마그네슘의 맵핑 이미지이고, 도 44의 (A6)은 알루미늄의 맵핑 이미지이다. 이들은 모두 도 44의 (A2)와 같은 영역을 나타낸 것이다. 코발트는 LCO 전체에 균일하게 분포하고, 마그네슘과 알루미늄은 내부보다 표층부에서 농도가 높은 것은 명백하다.
- [0718] 상기와 마찬가지로, 도 44의 (B1) 내지 (B6)를 보면, 마그네슘과 알루미늄은 내부보다 표층부에서 농도가 높은 것은 명백하다. 또한 시료 2와 마찬가지로, (001) 면에 대하여 수평으로 슬립이 발생하면, 표층부의 마그네슘 및 알루미늄의 분포는 연속하지 않는다. 슬립으로 인하여 마그네슘과 알루미늄의 분포가 연속하지 않는 부분을 도 44의 (C5-2) 및 (C6-2)에 화살표로 나타내었다.
- [0719] 한편, 시료 2에서는 표면이 (001) 배향이 아닌데도 불구하고, 표층부에 마그네슘과 알루미늄이 관측되지 않는 부분이 존재하였지만, 시료 1-1에서는 그러한 부분은 관찰되지 않았다. 초기 가열을 거쳐, 마그네슘 및 알루미늄 등의 첨가 원소의 분포가 더 양호해진 것으로 생각된다.
- [0720] <입도 분포 및 비표면적>
- [0721] 다음으로, 초기 가열 전후에서 입도 분포를 측정된 결과를 도 45의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 레이저 회절·산란법을 사용한 입도 분포계로 측정하였다. 도 45의 (A)에 빈도를 나타내고, 도 45의 (B)에 적산 결과를 나타내었다. 점선은 미리 합성된 코발트산 리튬(LCO)인 시료 10(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조의

CELLSEED C-10N)을 나타내고, 실선은 시료 11(상기 CELLSEED C-10N에 대하여 가열 처리를 수행한 LCO)을 나타낸다.

[0722] 다음으로 시료 10 및 시료 11의 비표면적을 측정된 결과를 표 2에 나타내었다. 정용량법에 의한 가스 흡착법을 사용한 비표면적 측정 장치로 측정하였다.

[0723] [표 2]

비표면적	
시료 10	0.314m <sup>2</sup> /g
시료 11	0.169m <sup>2</sup> /g

[0724] 입도 분포를 보면, 가열을 거치면 중위 직경이 커지는 것을 알 수 있다. 또한 가열을 거치면 비표면적이 작아 지므로, 표면이 매끈해지거나 구형에 가까워진 것을 알 수 있다. 이들 결과는 SEM 관찰 결과와 일치한다.

[0725] <활물질 표면의 요철>

[0726] 본 실시예에서는, 활물질의 표면의 매끈함에 대하여 시료 1-1, 시료 10, 및 시료 11의 표면의 요철을 이하의 방법으로 측정함으로써 평가하였다.

[0727] 우선, 시료 1-1, 시료 10, 및 시료 11의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 취득하였다. 이때 시료 1-1, 시료 10, 및 시료 11의 SEM 측정 조건은 동일하게 하였다. 측정 조건으로서는, 가속 전압 및 배율을 들 수 있다. 본 실시예의 SEM 관찰에서는, 관찰 전의 처리로서 시료에 도전성 코팅을 실시하였다. 구체적으로는, 백금 스퍼터링을 20초 동안 수행하였다. Hitachi High-Tech Corporation 제조의 주사 전자 현미경 장치(SU8030)를 사용하여 관찰하였다. 측정 조건을 가속 전압 5kV, 배율 5000배로 하고, 그 외의 측정 조건은 작동 거리 5.0mm, 방출 전류 9μA 내지 10.5μA, 추출 전압 5.8kV로 하고, SE(U) 모드(Upper secondary electron detector) 및 ABC 모드(Auto Brightness Contrast Control)의 조건도 시료 1-1, 시료 10, 및 시료 11에서 동일하게 하여, 자동 초점 기능을 사용하여 관찰하였다.

[0728] 도 46의 (A)는 시료 1-1의 SEM 이미지이고, 도 46의 (B)는 시료 11의 SEM 이미지이고, 도 46의 (C)는 시료 10의 SEM 이미지이다. 도 46의 (A) 내지 (C)의 SEM 이미지에서는, 이하에서 실시하는 화상 해석의 대상 영역을 사각형으로 나타내었다. 대상 영역의 면적은 4μmX4μm이고, 모든 양극 활물질에서 같은 면적으로 하였다. 대상 영역은 SEM 관찰면이고, 수평이 되도록 하였다.

[0729] 도 46의 (A) 및 (B)는 초기 가열을 실시한 양극 활물질이고, 도 46의 (C)에 나타낸, 초기 가열을 실시하지 않은 양극 활물질과 비교하여 표면의 요철이 적은 것을 알 수 있다. 또한 요철의 요인이 될 수 있는, 표면에 부착된 이물질이 적은 것도 확인할 수 있다. 또한 도 46의 (A) 및 (B)의 시료 1-1 및 시료 11은 모서리 부분이 둥근 모양을 가진다. 이로부터 초기 가열을 실시한 시료는 표면이 매끈해지는 것을 알 수 있다. 또한 시료 1-1은 초기 가열 후에 첨가 원소를 첨가한 시료이지만, 초기 가열에 의하여 얻어진 표면의 매끈함이 유지되어 있는 것을 알 수 있다.

[0730] 상술한 바와 같이, 초기 가열을 실시한 양극 활물질은 표면이 매끈해지는 것을 알 수 있다.

[0731] 여기서 본 발명자들은, 도 46의 (A) 내지 (C)에 나타낸 화상이 양극 활물질의 표면 상태에 대응한 휘도 변화를 포함하는 화상인 것에 착안하였다. 이 휘도 변화를 이용함으로써, 표면의 요철에 관한 정보를 화상 해석으로 수치화할 수 있다고 생각하였다.

[0732] 그러므로 본 실시예에서는, 도 46의 (A) 내지 (C)에 나타낸 화상을 화상 처리 소프트웨어 'ImageJ'를 사용하여 해석하고, 양극 활물질의 표면의 매끈함을 수치화하는 것을 시도하였다. 또한 상기 해석을 실시하는 화상 처리 소프트웨어로서 'ImageJ'는 일레이머 'ImageJ'에 한정되지 않는다.

[0733] 우선, 'ImageJ'를 사용하여, 도 46의 (A) 내지 (C)에 나타낸 화상을 각각 8비트로 변환한 화상(이를 그레이 스케일 화상이라고 부름)을 취득한다. 그레이 스케일 화상은 1화소를 8비트로 나타낸 것이고, 휘도(밝기 정보)를 포함한다. 예를 들어 8비트의 그레이 스케일 화상에서는, 휘도를 2의 8승인 256계조로 나타낼 수 있다. 어두운 부분에서는 계조 수가 작어지고, 밝은 부분에서는 계조 수가 커진다. 계조 수와 연관시켜 휘도 변화를 수치화하는 것을 시도하였다. 상기 수치를 그레이 스케일값이라고 부른다. 그레이 스케일값을 취득함으로써 양극

활물질의 요철을 수치로서 평가할 수 있게 된다.

- [0735] 또한 대상 영역의 휘도 변화를 히스토그램으로 나타낼 수 있게 된다. 히스토그램이란, 대상 영역에서의 계조 분포를 입체적으로 나타낸 것이며, 휘도 히스토그램이라고도 한다. 휘도 히스토그램을 취득함으로써 양극 활물질의 요철을 시각적으로 알기 쉽게 평가할 수 있게 된다.
- [0736] 상기와 같이 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10의 화상으로부터 8비트의 그레이 스케일 화상을 취득하고, 그레이 스케일값 및 휘도 히스토그램도 취득하였다.
- [0737] 도 47의 (A) 내지 (C)에 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10의 그레이 스케일값을 나타내었다. x축은 그레이 스케일값을 나타내고, y축은 카운트 수를 나타낸다. 카운트 수는 x축에 나타낸 그레이 스케일값의 존재 비율에 대응하는 값이다. 카운트 수는 로그 스케일로 나타내었다.
- [0738] 상술한 바와 같이 그레이 스케일값은 표면의 요철에 관련된 수치이다. 따라서 그레이 스케일값으로부터, 양극 활물질의 표면이 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10의 순서로 평탄한 것이 시사된다. 초기 가열을 실시한 시료 1-1은 표면이 가장 매끈한 것을 알 수 있다. 또한 초기 가열을 실시한 시료 11은 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10보다 표면이 매끈한 것을 알 수 있다.
- [0739] 각 시료에서의 그레이 스케일값의 최솟값 및 최댓값을 포함하는 범위를 알 수 있다. 시료 1-1은 최댓값이 206이고 최솟값이 96이었다. 시료 11은 최댓값이 206이고 최솟값이 82이었다. 시료 10은 최댓값이 211이고 최솟값이 99이었다.
- [0740] 최댓값과 최솟값의 차이가 가장 작은 시료 1-1은 표면의 요철의 차이가 작다. 시료 11은 시료 10과 비교하면 표면의 요철의 차이가 작은 것을 알 수 있다. 시료 1-1 및 시료 11의 표면의 요철의 차이는 작으므로, 초기 가열을 실시하면 표면이 매끈해지는 것을 알 수 있다.
- [0741] 또한 그레이 스케일값의 표준 편차를 평가하였다. 표준 편차란, 데이터의 편차를 나타내는 지표의 일종이고, 그레이 스케일값의 편차가 작으면 표준 편차의 값이 작아진다. 그레이 스케일값은 요철에 대응하는 것으로 생각되기 때문에, 그레이 스케일값의 편차가 작은 것은 요철의 편차가 작고 평탄한 것을 의미한다. 상기 표준 편차는 시료 1-1이 5.816이고, 시료 11이 7.218이고, 시료 10이 11.514이었다. 표준 편차로부터, 시료 1-1, 시료 11, 시료 10의 순서로 양극 활물질 표면의 요철의 편차가 작은 것이 시사된다. 초기 가열을 실시한 시료 1-1은 표면의 요철의 편차가 작아, 매끈한 것을 알 수 있다. 또한 초기 가열을 실시한 시료 11은 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10보다 표면의 요철의 편차가 작아, 매끈한 것을 알 수 있다.
- [0742] 이하에서, 최솟값, 최댓값, 최댓값과 최솟값의 차이(최댓값-최솟값), 및 표준 편차의 일람표를 표 3으로서 나타내었다.

[표 3]

	최솟값	최댓값	최댓값-최솟값	표준 편차	초기 가열의 실시
시료 1-1	99	173	74	5.816	실시함
시료 11	99	211	112	7.218	실시함
시료 10	82	206	124	11.514	실시하지 않음

- [0744]
- [0745] 상기 결과를 보면, 표면이 매끈한 시료 1-1 및 시료 11은 그레이 스케일값의 최댓값과 최솟값의 차이가 120 이하가 되는 것을 알 수 있다. 상기 차이는 115 이하가 바람직하고, 70 이상 115 이하가 더 바람직하다. 또한 표면이 매끈한 시료 1-1 및 시료 11은 그레이 스케일값의 표준 편차가 11 이하가 되는 것을 알 수 있다. 표준 편차는 바람직하게는 8 이하이다.
- [0746] 또한 도 48의 (A) 내지 (C)에 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10의 휘도 히스토그램을 나타내었다.
- [0747] 휘도 히스토그램은 대상 범위를 평탄한 면으로 가정하고, 그레이 스케일값에 기초한 요철을 입체적으로 나타낼 수 있다. 양극 활물질의 요철을 직접 관찰하는 것보다 요철의 상태를 파악하기 쉽다. 도 48의 (A) 내지 (C)에 나타낸 휘도 히스토그램으로부터, 양극 활물질의 표면이 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10의 순서로 평탄한 것이 시사된다. 초기 가열을 실시한 시료 1-1은 표면이 가장 매끈한 것을 알 수 있다. 또한 초기 가열을 실시한 시

료 11은 초기 가열을 실시하지 않은 시료 10보다 표면이 매끈한 것을 알 수 있다.

- [0748] 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10 각각과 같은 조건으로 제작된 다른 시료를 8개씩 선택하여, 본 실시예와 같은 화상 해석을 수행하였다. 8개의 시료를 검증한 결과, 이들도 상기 시료 1-1, 시료 11, 및 시료 10과 같은 경향을 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0749] 이와 같은 화상 해석에 의하여 표면의 매끈함을 정량화하여 확인할 수 있다. 초기 가열을 실시한 양극 활물질은 표면의 요철이 적고, 매끈한 것을 알 수 있었다.
- [0750] <하프 셀의 충방전 사이클 특성>
- [0751] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 사용하여 하프 셀을 조립하고 사이클 특성을 평가하였다. 하프 셀의 사이클 특성 평가를 수행함으로써 양극 단독의 성능을 파악한다.
- [0752] 우선, 상기 시료 1-1 및 시료 1-2를 양극 활물질로서 사용하여 하프 셀을 조립하였다. 이하에서 하프 셀의 조건에 대하여 설명한다.
- [0753] 상기 양극 활물질을 준비하고, 도전재로서 아세틸렌 블랙(AB)을 준비하고, 바인더로서 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF)을 준비하고, 이들을 양극 활물질:AB:PVDF=95:3:2(중량비)로 혼합하여 슬러리를 제작하고, 상기 슬러리로 알루미늄의 집전체를 코팅하였다. 슬러리의 용매로서 NMP를 사용하였다.
- [0754] 집전체를 슬러리로 코팅한 후, 용매를 휘발시켰다. 상술한 공정을 거쳐 양극을 얻었다. 양극의 활물질 담지량은 약  $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 하였다.
- [0755] 전해액으로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)를 EC:DEC=3:7(체적비)로 혼합하고, 이에 첨가제로서 바이닐렌카보네이트(VC)를 2wt%첨가한 것을 사용하고, 상기 전해액이 가지는 전해질로서는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 사용하였다. 세퍼레이터로서는 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0756] 상대 전극으로서 리튬 금속을 준비하고, 상기 양극 등을 가지는 코인형 하프 셀을 제작하고 사이클 특성을 측정하였다.
- [0757] 사이클 조건의 방전 레이트 및 충전 레이트에 대하여 설명한다. 방전 레이트란, 전지 용량에 대한 방전 시의 전류의 상대적인 비율이고, 단위 C로 나타내어진다. 정격 용량 X(Ah)의 전지에서 1C 상당의 전류는 X(A)이다. 2X(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 2C로 방전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 방전시킨 경우에는 0.2C로 방전시켰다고 한다. 또한 충전 레이트도 마찬가지로, 2X(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 2C로 충전시켰다고 하고, X/5(A)의 전류로 충전시킨 경우에는 0.2C로 충전시켰다고 한다.
- [0758] 사이클 특성을 도 49의 (A) 내지 도 50의 (D)에 나타내었다.
- [0759] 도 49의 (A) 내지 (D)는, 충전을 CC/CV(0.5C, 4.6V 또는 4.7V, 0.05Ccut)로, 방전을 CC(0.5C, 2.5Vcut)로 수행하고, 다음 충전까지의 휴지 시간을 10분으로 한 경우의 충방전 사이클 특성을 나타낸 것이다. 1C=200mA/g이고, 측정 온도는 25℃ 또는 45℃이다.
- [0760] 본 명세서 등에서는, 충전과 방전을 1사이클로 하여 50번 반복하고, (50번째의 사이클의 방전 용량/50사이클 중의 방전 용량의 최댓값)×100으로 계산한 값을 50번째의 사이클의 방전 용량 유지율(capacity retention)(%)로 하였다. 즉, 충방전 사이클을 50번 반복하는 시험을 수행하고, 사이클마다 방전 용량을 측정한 경우에, 50번째의 사이클에서 측정된 방전 용량의 값이 50사이클 전체에서의 방전 용량의 최댓값(최대 방전 용량이라고 표기함)에 대하여 어느 정도의 비율인지를 산출하였다. 방전 용량 유지율이 높을수록 충방전을 반복한 후의 전지의 용량 저하가 억제되기 때문에, 전지 특성으로서 바람직하다.
- [0761] 충전 및 방전의 측정에서, 전지 전압 및 전지에 흐르는 전류는 4단자법으로 측정하는 것이 바람직하다. 충전에서는 양극 단자로부터 충방전 측정기를 통하여 음극 단자로 전자가 흐르기 때문에, 충전 전류는 음극 단자로부터 충방전 측정기를 통하여 양극 단자로 흐른다. 또한 방전에서는 음극 단자로부터 충방전 측정기를 통하여 양극 단자로 전자가 흐르기 때문에, 방전 전류는 양극 단자로부터 충방전 측정기를 통하여 음극 단자로 흐른다. 충전 전류 및 방전 전류는 충방전 측정기가 가지는 전류계에서 측정되고, 한 번의 충전 및 한 번의 방전에서 흐른 전류의 적산량이 각각 충전 용량 및 방전 용량이다. 예를 들어 첫 번째의 사이클의 방전에서 흐른 방전 전류의 적산량을 첫 번째의 사이클의 방전 용량이라고 부를 수 있고, 50번째의 사이클의 방전에서 흐른 방전 전류의 적산량을 50번째의 사이클의 방전 용량이라고 부를 수 있다.

- [0762] 도 49의 (A)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 49의 (B)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 49의 (C)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 49의 (D)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이다. 상기는 모두 사이클 횟수에 대한 방전 용량의 변화를 나타낸 그래프이고, 그래프의 가로축은 사이클 횟수를 나타내고, 세로축은 방전 용량(mAh/g)을 나타내고, 시료 1-1의 결과는 실선으로 나타내고, 시료 1-2의 결과는 파선으로 나타내었다.
- [0763] 도 50의 (A) 내지 (D)는 도 49의 (A) 내지 (D)에 대응하는 방전 용량 유지율을 나타낸 것이다. 도 50의 (A)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 50의 (B)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 50의 (C)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 50의 (D)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이다. 상기는 모두 사이클 횟수에 대한 방전 용량 유지율의 변화를 나타낸 그래프이고, 그래프의 가로축은 사이클 횟수를 나타내고, 세로축은 방전 용량 유지율(%)을 나타내고, 시료 1-1의 결과는 실선으로 나타내고, 시료 1-2의 결과는 파선으로 나타내었다.
- [0764] 시료 1-1 및 시료 1-2에서, 충방전 전압이 4.6V 및 4.7V인 경우, 측정 온도가 25℃일 때의 결과는 측정 온도가 45℃일 때의 결과와 비교하여, 방전 용량 및 방전 용량 유지율 모두가 양호하였다. 시료 1-1 및 시료 1-2의 사이클 특성 결과로부터, 초기 가열 조건의 차이인 가열 시간에 상관없이, 본 발명의 양극 활물질은 사이클 특성이 양호해지는 것으로 나타났다. 즉, 2시간 이상 10시간 이하의 초기 가열에 의하여 사이클 특성이 향상되는 것으로 예상되고, 2시간 이상의 비교적 짧은 시간의 범위에서의 가열에 의해서도 초기 가열의 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [0765] 시료 1-1의 최대 방전 용량은, 측정 온도가 25℃이고 충방전 전압이 4.6V일 때 215.0mAh/g이고, 측정 온도가 25℃이고 충방전 전압이 4.7V일 때 222.5mAh/g이었다.
- [0766] 시료 1-1 및 시료 1-2에서, 측정 온도가 45℃인 경우, 충방전 전압이 4.6V일 때의 결과는 4.7V일 때의 결과와 비교하여, 방전 용량 유지율이 양호하였다. 시료 1-1 및 시료 1-2의 사이클 특성 결과로부터, 초기 가열 조건의 차이인 가열 시간에 상관없이, 본 발명의 양극 활물질은 사이클 특성이 양호해지는 것으로 나타났다. 즉, 2시간 이상 10시간 이하의 초기 가열에 의하여 사이클 특성이 향상되고, 짧은 시간의 가열에 의해서도 초기 가열의 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [0767] 방전 용량에 대하여 구체적으로 고찰한다. 예를 들어 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃인 경우, 시료 1-1의 방전 용량은 200mAh/g 이상 220mAh/g 이하가 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 방전 용량의 값 및 범위는 도 49의 (A) 내지 (D)로부터 각각 얻을 수 있다.
- [0768] 방전 용량 유지율에 대하여 구체적으로 고찰한다. 예를 들어 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃인 경우, 시료 1-1의 방전 용량 유지율은 94% 이상이 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 방전 용량 유지율의 값 및 범위는 도 50의 (A) 내지 (D)로부터 각각 얻을 수 있다.
- [0769] 상술한 바와 같이 제작한 시료 1-1, 시료 1-3 내지 시료 1-5를 양극 활물질로서 사용하여 하프 셀을 조립하였다. 하프 셀의 조건은 상술한 바와 같다. 상기 하프 셀의 충방전 특성을 측정하였다.
- [0770] 사이클 특성을 도 51의 (A) 내지 도 52의 (D)에 나타내었다.
- [0771] 도 51의 (A) 내지 (D)는 충전 레이트 및 방전 레이트를 0.5C(1C=200mA/g)로 하여 충방전을 수행한 경우의 사이클 특성 결과를 나타낸 것이다. 도 51의 (A)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 51의 (B)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 51의 (C)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 51의 (D)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이다. 상기는 모두 사이클 횟수에 대한 방전 용량의 변화를 나타낸 그래프이고, 그래프의 가로축은 사이클 횟수를 나타내고, 세로축은 방전 용량(mAh/g)을 나타내고, 시료 1-1의 결과는 실선으로 나타내고, 시료 1-3의 결과는 이점쇄선으로 나타내고, 시료 1-4의 결과는 일점쇄선으로 나타내고, 시료 1-5의 결과는 파선으로 나타내었다.
- [0772] 도 52의 (A) 내지 (D)는 도 51의 (A) 내지 (D)에 대응하는 방전 용량 유지율을 나타낸 것이다. 도 52의 (A)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 52의 (B)는 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이고, 도 52의 (C)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 25℃일

때의 결과를 나타낸 것이고, 도 52의 (D)는 충방전 전압이 4.7V이며 측정 온도가 45℃일 때의 결과를 나타낸 것이다. 상기는 모두 사이클 횟수에 대한 방전 용량 유지율의 변화를 나타낸 그래프이고, 그래프의 가로축은 사이클 횟수를 나타내고, 세로축은 방전 용량 유지율(%)을 나타내고, 시료 1-1의 결과는 실선으로 나타내고, 시료 1-3의 결과는 이점쇄선으로 나타내고, 시료 1-4의 결과는 일점쇄선으로 나타내고, 시료 1-5의 결과는 파선으로 나타내었다.

- [0773] 시료 1-1, 시료 1-3 내지 시료 1-5에서, 충방전 전압이 4.6V 및 4.7V인 경우, 측정 온도가 25℃일 때의 결과는 측정 온도가 45℃일 때의 결과와 비교하여, 방전 용량 유지율이 양호하였다. 시료 1-1, 시료 1-3 내지 시료 1-5의 사이클 특성 결과로부터, 초기 가열 조건의 차이인 가열 온도에 상관없이, 본 발명의 양극 활물질은 사이클 특성이 양호해지는 것으로 나타났다. 즉, 750℃ 이상 950℃ 이하의 초기 가열에 의하여 사이클 특성이 향상되는 것으로 예상되고, 초기 가열의 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다. 초기 가열의 효과가 얻어진 시료들을 비교하면 시료 1-1은 시료 1-3 내지 시료 1-5와 비교하여 사이클 특성이 더 바람직하였다.
- [0774] 시료 1-1, 시료 1-3 내지 시료 1-5에서, 측정 온도가 45℃인 경우, 충방전 전압이 4.6V일 때의 결과는 4.7V일 때의 결과와 비교하여, 방전 용량 및 방전 용량 유지율 모두가 양호하였다. 시료 1-1, 시료 1-3 내지 시료 1-5의 사이클 특성 결과로부터, 초기 가열 조건의 차이인 가열 온도에 상관없이, 본 발명의 양극 활물질은 사이클 특성이 양호해지는 것으로 나타났다. 즉, 750℃ 이상 950℃ 이하의 초기 가열에 의하여 사이클 특성이 향상되는 것으로 예상되고, 초기 가열의 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다. 초기 가열의 효과가 얻어진 시료들을 비교하면 시료 1-1은 시료 1-3 내지 시료 1-5와 비교하여 사이클 특성이 더 바람직하였다.
- [0775] 방전 용량의 구체적인 값에 대하여 고찰한다. 예를 들어 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃인 경우, 시료 1-1의 방전 용량은 200mAh/g 이상 220mAh/g 이하가 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 방전 용량의 값 및 범위는 도 51의 (A) 내지 (D)로부터 각각 얻을 수 있다.
- [0776] 방전 용량 유지율의 구체적인 값에 대하여 고찰한다. 예를 들어 충방전 전압이 4.6V이며 측정 온도가 25℃인 경우, 시료 1-1의 방전 용량 유지율은 94% 이상이 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 방전 용량 유지율의 값 및 범위는 도 52의 (A) 내지 (D)로부터 각각 얻을 수 있다.
- [0777] <풀 셀(full cell)의 충방전 사이클 특성>
- [0778] 다음으로, 본 실시예에서는 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 사용하여 풀 셀을 조립하고 사이클 특성을 평가하였다. 풀 셀의 사이클 특성 평가를 수행함으로써, 이차 전지로서의 성능을 파악한다.
- [0779] 우선, 상기 시료 1-1을 양극 활물질로서 사용하여 풀 셀을 조립하였다. 풀 셀은 음극으로서 흑연을 사용한 것 외에는 상술한 하프 셀과 같은 조건으로 제작하였다. 음극에서 흑연 외에 VGCF(등록 상표), 카복시메틸셀룰로스(CMC), 및 스타이렌 뷰타다이엔 고무(SBR)를 첨가하였다. CMC는 점도를 높이기 위하여 첨가하고, SBR는 바인더로서 첨가하였다. 또한 흑연:VGCF:CMC:SBR=96:1:1:2(중량비)가 되도록 혼합하였다. 이와 같이 제작한 슬러리로 구리의 집전체를 코팅한 후에, 용매를 휘발시켰다.
- [0780] 사이클 특성을 도 53의 (A) 및 (B)에 나타내었다.
- [0781] 도 53의 (A)는 충전 레이트 및 방전 레이트를 0.2C(1C=200mA/g)로 하고, 충방전 전압을 4.5V로 하고, 측정 온도를 25℃로 하여 충방전을 수행한 경우의 방전 용량 유지율의 결과를 나타낸 것이다. 도 53의 (B)는 충전 레이트 및 방전 레이트를 0.5C로 하고, 충방전 전압을 4.6V로 하고, 측정 온도를 45℃로 하여 충방전을 수행한 경우의 방전 용량 유지율의 결과를 나타낸 것이다. 상기 방전 용량 유지율은 모두 양호하였다.
- [0782] 또한 측정 온도가 25℃인 경우의 최대 방전 용량은 192.1mAh/g이고, 측정 온도가 45℃인 경우의 최대 방전 용량은 198.5mAh/g이었다. 초기 가열을 실시함으로써 방전 용량 유지율 및 방전 용량이 모두 양호해졌다.
- [0783] 또한 풀 셀은 음극에 흑연을 사용하기 때문에, 하프 셀과 같이 상대 전극에 리튬을 사용한 경우의 충방전 전압보다 약 0.1V 낮다. 즉, 풀 셀에서의 충방전 전압 4.5V는 하프 셀에서의 충방전 전압 4.6V에 상당한다.
- [0784] <동일한 부분의 관찰>
- [0785] 다음으로 첨가 원소를 혼합한 후의 가열 전후에서, 동일한 부분의 양극 활물질의 표면 및 표층부를 관찰하였다.
- [0786] 일반적인 제작 방법에서는 동일한 부분을 관찰하기가 어렵기 때문에, 펠릿화시키고 나서 첨가 원소를 혼합하고 가열하는 방법으로 관찰하였다. 구체적으로는, 이하의 공정과 같이 수행하였다.

[0787] 우선, 첨가 원소를 특별히 가지지 않는 시판의 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, CELLSEED C-10N)을 준비하고, 펠릿 다이스(pellet dice)를 사용하여 압분(壓粉)한 후에 가열하고 성형하였다. 펠릿 다이스를 사용한 압분은 20kN으로 5분 동안 수행하였다. 가열은 산소 유량을 5L/분으로 하고 900℃에서 10시간 동안 수행하였다. 상기 가열은 초기 가열로서의 기능도 가진다. 이로써, 도 54의 (A)에 나타낸 직경 10mm, 두께 2mm의 LCO를 포함한 펠릿(이하, LCO 펠릿이라고 함)을 얻었다. 관찰 부분을 기록하기 쉽게 하기 위하여 마커로 표시하였다.

[0788] 상기 LCO 펠릿에 대하여 SEM 관찰을 수행하였다. 도 54의 (B)에 SEM 이미지를 나타내었다. 펠릿화를 위한 가열을 거쳤지만 표면에 미세한 단차를 가지는 것이 관찰되었다. 단차는 줄무늬 형상으로 관찰되었다. 도면 중의 화살표는 단차의 일부를 가리킨다.

[0789] 다음으로, LCO 펠릿에 첨가 원소원으로서 LiF와 MgF<sub>2</sub>를 혼합시켰다. LiF:MgF<sub>2</sub>=1:3(몰비)이 되도록 혼합시킨 것을 LCO 펠릿의 양쪽 면에 뿌렸다. 이를 900℃에서 20시간 동안 가열하였다. 머플로 내를 산소 분위기로 한 후에는 플로를 수행하지 않았다. 이와 같이 제작한 것을 시료 3으로 하였다. 시료 3의 제작 조건을 표 4에 나타내었다.

[표 4]

제작 조건				
	LiMO <sub>2</sub>	초기 가열 (펠릿화) ℃(hour)	첨가 원소원	가열 ℃(hour)
시료 3	LiCoO <sub>2</sub>	900(10)	LiF MgF <sub>2</sub>	900(20)

[0791]

[0792] 첨가 원소를 혼합하고 가열한 후의 SEM 이미지를 도 54의 (C)에 나타내었다. 이는 도 54의 (B)와 동일한 부분을 나타낸 것이다. 도 54의 (B)에서 관찰된 줄무늬 형상의 단차가 없어져 매끈해진 것이 관찰되었다. 한편, 새로운 단차가 다른 부분에 발생하였다. 상기 단차는 도 54의 (B)에서 관찰된 단차보다 작은 단차이었다. 도면 중의 화살표는 새로운 단차의 일부를 가리킨다.

[0793] 다음으로, 시료 3에 대하여 단면 STEM-EDX 측정을 수행하였다. 도 55의 (A)에서, 단면 가공을 실시한 부분을 X-X'로 나타내었다. 이는 가열 전에 줄무늬 형상으로 단차가 존재하였지만 매끈해진 부분과, 새로운 단차가 발생한 부분을 둘 다 포함하는 단면이다.

[0794] 도 55의 (B)에 X-X'의 단면 STEM 이미지를 나타내었다. 도 55의 (B)에서, 사각형의 영역 A 부근은 새로운 단차가 발생한 부분이며 표면이 움푹 들어간 것을 관찰할 수 있고, 이것이 새로운 단차로서 확인된 것으로 생각된다. 도 55의 (B)에서 사각형의 영역 B 부근은 줄무늬 형상의 단차가 매끈해진 부분이다. 표면이 거의 평탄한 것을 관찰할 수 있다.

[0795] 도 56의 (A1)은, 도 55의 (B)에서의 사각형의 영역 A 부근을 확대한 HAADF-STEM 이미지이다. 도 56의 (A1)을 보면, 단차, 즉 단면에서 보았을 때의 오목부와 볼록부의 차이가 10nm 이하, 바람직하게는 3nm 이하, 더 바람직하게는 1nm 이하인 것을 알 수 있다. 또한 도 56의 (B1)은, 도 55의 (B)에서의 사각형의 영역 B 부근을 확대한 HAADF-STEM 이미지이다. 도 56의 (B1)을 보면, 단차, 즉 단면에서 보았을 때의 오목부와 볼록부의 차이가 1nm 이하인 것을 알 수 있다.

[0796] 도 56의 (A2)는 도 56의 (A1)과 같은 영역의 코발트 매핑 이미지이고, 도 56의 (A3)은 도 56의 (A1)과 같은 영역의 마그네슘 매핑 이미지이고, 도 56의 (A4)는 도 56의 (A1)과 같은 영역의 플루오린 매핑 이미지이다. 마찬가지로, 도 56의 (B2)는 도 56의 (B1)과 같은 영역의 코발트 매핑 이미지이고, 도 56의 (B3)은 도 56의 (B1)과 같은 영역의 마그네슘 매핑 이미지이고, 도 56의 (B4)는 도 56의 (B1)과 같은 영역의 플루오린 매핑 이미지이다.

[0797] 어느 영역에서도, 표층부에 마그네슘이 편재되어 있는 것이 관찰되었다. 마그네슘은 표면의 형상을 따라 실질적으로 같은 두께로 분포되었다. 또한 플루오린의 농도는 어느 영역에서도 정량 하한 이하이었다.

[0798] 어느 영역에서도, 마그네슘이 LCO의 표면의 형상을 따라 분포되어 있었던 것을 고려하면, 가열 전에 존재한 줄무늬 형상의 단차는 LCO 자체가 용융되고 Co가 이동함으로써 소실되어 매끈해진 것이 시사된다.

- [0799] (실시예 2)
- [0800] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작하고, 그 충전 곡선의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선과 충전 후의 결정 구조에 대하여 분석하였다.
- [0801] <양극 활물질과 하프 셀의 제작>
- [0802] 실시예 1의 초기 가열을 실시한 시료 1-1, 초기 가열을 실시하지 않은 시료 2, 및 비교예인 시료 10과 마찬가지로 양극 활물질을 제작하고, 하프 셀을 제작하였다. 양극을 제작할 때, 프레스는 수행하지 않았다.
- [0803] <충전  $dQ/dV_{vsV}$ >
- [0804] 상기에서 제작한 하프 셀을 충전하고, 충전 곡선을 취득하고, 충전 곡선으로부터  $dQ/dV_{vsV}$  곡선을 산출하였다. 구체적으로는, 충방전 제어 장치로부터 경시 변화하는 전압(V)과 충전 용량(Q)을 취득하고, 전압의 차분과 충전 용량의 차분을 산출하였다. 그리고 미세한 노이즈의 영향을 억제하기 위하여 전압 및 충전 용량의 차분에 대하여 구간 수 500의 이동 평균을 산출하였다. 그리고 충전 용량의 차분의 이동 평균을 전압의 차분의 이동 평균으로 미분하였다( $dQ/dV$ ). 이를  $dQ/dV_{vsV}$  곡선으로서 가로축이 전압인 그래프에 나타내었다.
- [0805] 측정 온도는 25℃로 하고, 4.9V까지 10mA/g로 충전하였다. 다만, 첫 번째의 충전만 측정 시작 전에 0.5C로 2.5V까지 방전한 후에  $dQ/dV$  측정을 시작하였다.
- [0806] 도 57에 시료 1-1의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선을 나타내고, 도 58에 시료 2의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선을 나타내고, 도 59에 시료 10의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선을 나타내었다. 모두 하프 셀을 제작한 후, 첫 번째로 수행하는 충전이다.
- [0807] 도 57에 나타낸 바와 같이, 초기 가열을 실시한 시료 1-1의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선은 4.55V 부근에 넓은 피크를 가진다. 더 자세하게는, 4.5V 이상 4.6V 이하의 영역에서의 최댓값은 4.57V에서의 201.2mAh/gV이었다. 이를 제 1 피크로 하였다. 또한 4.3V 이상 4.5V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.43V에서의 130.7mAh/gV이고, 이를 제 1 최솟값으로 하였다. 또한 4.6V 이상 4.8V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.73V에서의 56.6mAh/gV이고, 이를 제 2 최솟값으로 하였다. 제 1 최솟값 및 제 2 최솟값을 도면 중에서는 위쪽을 향한 화살표로 나타내었다.
- [0808] 제 1 피크와 제 1 최솟값의 평균값(HWHM<sub>1</sub>)은 4.49V에서의 166.7mAh/gV이었다. 제 1 피크와 제 2 최솟값의 평균값(HWHM<sub>2</sub>)은 4.63V에서의 128.3mAh/gV이었다. HWHM<sub>1</sub> 및 HWHM<sub>2</sub>를 도면 중에서 점선으로 나타내었다. 그러므로 HWHM<sub>1</sub>과 HWHM<sub>2</sub>의 차이, 즉 본 명세서 등에서의 제 1 피크의 반치전폭은 0.14V이고, 0.10V를 웃돌았다.
- [0809] 또한 4.2V 부근에서도 날카로운 피크를 가진다. 더 자세하게는 4.15V 이상 4.25V 이하의 영역에서의 최댓값은 4.19V에서의 403.2mAh/gV이었다. 이를 제 2 피크로 하였다. 제 1 피크/제 2 피크는 0.50이고, 0.8을 밑돌았다.
- [0810] 한편, 도 58에 나타낸 바와 같이, 초기 가열을 실시하지 않은 시료 2의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선의 4.55V 부근의 피크는 시료 1-1보다 날카로웠다. 더 자세하게는, 4.5V 이상 4.6V 이하의 영역에서의 최댓값은 4.56V에서의 271.0mAh/gV이었다. 이를 제 1 피크로 하였다. 또한 4.3V 이상 4.5V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.37V에서의 141.1mAh/gV이고, 이를 제 1 최솟값으로 하였다. 또한 4.6V 이상 4.8V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.72V에서의 43.5mAh/gV이고, 이를 제 2 최솟값으로 하였다.
- [0811] 제 1 피크와 제 1 최솟값의 평균값(HWHM<sub>1</sub>)은 4.51V에서의 206.4mAh/gV이었다. 제 1 피크와 제 2 최솟값의 평균값(HWHM<sub>2</sub>)은 4.60V에서의 157.7mAh/gV이었다. HWHM<sub>1</sub>과 HWHM<sub>2</sub>의 차이, 즉 제 1 피크의 반치전폭은 0.09V이고, 0.10V를 밑돌았다.
- [0812] 또한 4.2V 부근에서도 날카로운 피크를 가진다. 더 자세하게는 4.15V 이상 4.25V 이하의 영역에서의 최댓값은 4.19V에서의 313.1mAh/gV이었다. 이를 제 2 피크로 하였다. 제 1 피크/제 2 피크는 0.87이고, 0.8을 웃돌았다.
- [0813] 또한 도 59에 나타낸 바와 같이, 특별히 첨가 원소를 가지지 않는 시료 10의  $dQ/dV_{vsV}$  곡선의 4.55V 부근의 피크도 시료 1-1보다 날카로웠다. 더 자세하게는, 4.5V 이상 4.6V 이하의 영역에서의 최댓값은 4.56V에서의 402.8mAh/gV이었다. 이를 제 1 피크로 하였다. 또한 4.3V 이상 4.5V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.36V에서의 136.2mAh/gV이고, 이를 제 1 최솟값으로 하였다. 또한 4.6V 이상 4.8V 이하의 영역에서의 최솟값은 4.71V에서의 55.9mAh/gV이고, 이를 제 2 최솟값으로 하였다.

- [0814] 제 1 피크와 제 1 최솟값의 평균값(HWHM<sub>1</sub>)은 4.53V에서의 271.0mAh/gV이었다. 제 1 피크와 제 2 최솟값의 평균값(HWHM<sub>2</sub>)은 4.62V에서의 223.2mAh/gV이었다. HWHM<sub>1</sub>과 HWHM<sub>2</sub>의 차이, 즉 제 1 피크의 반치전폭은 0.09V이고, 이것도 0.10V를 밑돌았다.
- [0815] 상술한 바와 같이, 초기 가열을 실시한 시료 1-1에서는 4.55V 부근의 제 1 피크의 반치전폭이 0.10V 이상으로 충분히 넓기 때문에 4.55V 부근에서의 리튬의 추출에 필요한 에너지의 변화가 적고, 결정 구조의 변화가 적은 것을 알 수 있다. 그러므로 CoO<sub>2</sub>층의 어긋남 및 체적의 변화의 영향이 작고, 충전 심도가 높아도 비교적 안정적 인 양극 활물질인 것을 알 수 있다.
- [0816] <XRD>
- [0817] 다음으로 실시예 1과 마찬가지로 제작한 시료 1-1 및 시료 2의 하프 셀을 사용하여, 충전 후의 XRD 측정을 수행하였다.
- [0818] 첫 번째의 충전(1st)은, 충전 전압을 4.5V, 4.55V, 4.6V, 4.7V, 4.75V, 또는 4.8V로 하였다. 충전 온도는 25℃ 또는 45℃로 하였다. 충전 방법은 CC(10mA/g, 각 전압)로 하였다.
- [0819] 5번째의 충전(5th)은, 우선 충방전 사이클을 4번 수행하였다. 충전은 CCCV(100mA/g, 4.7V, 10mA/gcut)로, 방전은 CC(2.5V, 100mA/gcut)로 하고, 다음의 충전을 하기 전 10분간을 휴지 시간으로 하였다. 다음으로 5번째의 충전으로서, CC(10mA/g, 각 전압)로 충전하였다.
- [0820] 15번째의 충전(15th) 및 50번째의 충전(50th)도 마찬가지로, 충방전 사이클을 14번 또는 49번으로 하고, 충전은 CCCV(100mA/g, 4.7V, 10mA/gcut)로, 방전은 CC(2.5V, 100mA/gcut)로 하고, 다음의 충전을 하기 전 10분간을 휴지 시간으로 하고, 이를 수행한 후에 CC(10mA/g, 각 전압)로 충전하였다.
- [0821] 상기 어느 경우에서도 충전 완료 후에 신속히 충전 상태의 하프 셀을 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 해체하고 양극을 꺼내고, DMC(다이메틸카보네이트)로 세정하여 전해액을 제거하였다. 꺼낸 양극을 평탄한 기판에 양면 테이프로 접착시키고, 아르곤 분위기에서 전용 셀에 봉입하였다. 양극 활물질층을 장치에서 요구되는 측정면에 맞추어 세팅하였다. 충전 시의 온도에 상관없이, XRD 측정은 실온에서 수행하였다.
- [0822] XRD 측정의 장치 및 조건은 아래와 같다.
- [0823] XRD 장치: Bruker AXS 제조, D8 ADVANCE
- [0824] X선원: CuK $\alpha$  1선
- [0825] 출력: 40kV, 40mA
- [0826] 슬릿계: Div.Slit, 0.5°
- [0827] 검출기: LynxEye
- [0828] 스캔 방식: 2 $\theta$ / $\theta$  연속 스캔
- [0829] 측정 범위(2 $\theta$ ): 15° 이상 75° 이하
- [0830] 스텝 폭(2 $\theta$ ): 0.01° 로 설정함
- [0831] 계수 시간: 1초간/스텝
- [0832] 시료대 회전: 15rpm
- [0833] 도 60은 25℃에서 첫 번째의 충전을 수행한 후의 시료 1-1의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 61의 (A)는 18° ≤ 2 $\theta$  ≤ 21.5° 를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 61의 (B)는 36° ≤ 2 $\theta$  ≤ 47° 를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 01, H1-3, 03', 및 LiCoO<sub>2</sub>(03)의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.
- [0834] 도 62는 25℃에서 5번째의 충전을 수행한 후의 시료 1-1의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 63의 (A)는 18° ≤ 2 $\theta$  ≤ 21.5° 를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 63의 (B)는 36° ≤ 2 $\theta$  ≤ 47° 를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 03', 01, H1-3, 및 Li<sub>0.35</sub>CoO<sub>2</sub>의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.
- [0835] 도 60 내지 도 63의 (B)로부터, 충전 온도가 25℃이고 충전 전압이 4.6V인 경우, 5번째의 충전 후에 03'형 구조

를 가지는 것이 시사되었다. 충전 전압이 4.7V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03'형 구조가 나타나고, 5번째의 충전 후에는 03'형 구조와 함께  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  와  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  에 피크를 가지는 03''형 구조를 가지는 것이 시사되었다. 충전 전압이 4.8V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03'형 구조가 나타나고, 5번째의 충전 후에는 주로 03''형 구조를 가지는 것이 시사되었다. 도 63의 (A) 및 (B)에서  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  와  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  의 피크를 화살표로 가리켰다.

[0836] 도 64는 45℃에서 첫 번째의 충전을 수행한 후의 시료 1-1의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 65의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 65의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 01, H1-3, 03', 및  $\text{LiCoO}_2(03)$ 의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0837] 도 66은 45℃에서 5번째의 충전을 수행한 후의 시료 1-1의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 67의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 67의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 03', 01, H1-3, 및  $\text{LiCoO}_2(03)$ 의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0838] 도 64 내지 도 67의 (B)로부터, 충전 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.6V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03'형 구조가 나타나고, 5번째의 충전 후에는 03''형 구조와 H1-3형 구조가 나타나는 것이 시사되었다. 충전 전압이 4.7V인 경우, 5번째의 충전 후에는 H1-3형 구조의 비율이 더 많아진 것이 시사되었다. 충전 전압이 4.75V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03''형 구조가 나타나고, 5번째의 충전 후에는 01형 구조를 가지는 것이 시사되었다. 도 65의 (A) 및 (B)에서  $2\theta=19.47\pm 0.10^\circ$  와  $2\theta=45.62\pm 0.05^\circ$  의 피크를 화살표로 가리켰다.

[0839] 도 68은 충전 온도가 25℃이고 충전 전압이 4.7V인 경우의 시료 1-1의 첫 번째, 5번째, 또는 50번째의 충전 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 69의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 69의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  스피넬, 01, H1-3, 03',  $\text{Li}_{0.35}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  단사정,  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$ , 및  $\text{LiCoO}_2(03)$ 의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0840] 도 70은 충전 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.7V인 경우의 시료 1-1의 첫 번째, 5번째, 15번째, 또는 50번째의 충전 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 71의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 71의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  스피넬, 01, H1-3, 03',  $\text{Li}_{0.35}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  단사정,  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$ , 및  $\text{LiCoO}_2(03)$ 의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0841] 충전 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.7V인 경우, 50번째의 충전에서는  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$ 의 결정 구조가 주로 나타나고, 충전 심도가 저하된 것이 시사되었다.

[0842] 또한 도 60 내지 도 66의 XRD 패턴의 일부에 대하여, 대표적인 역격자점(hkl)과 이에 대응하는 피크 위치( $2\theta$  (degree)), 그리고 각 피크의 반치전폭(FWHM)을 산출한 것을 표 5 및 표 6에 나타내었다.

[0843] [표 5]

시료명 충전 조건	hkl	2θ (degree)	FWHM (degree)
	003	19.26	0.1282
	101	37.37	0.0554
	012	39.09	0.1334
	006	39.09	0.1336
	104	45.49	0.1090
도 60	003	19.22	0.0603
	101	37.37	0.0548
	012	39.08	0.1041
	006	39.08	0.1041
	104	45.47	0.0746
시료 1-1 4.6V 25°C 1st	003	18.78	0.1673
	101	37.38	0.0471
	006	38.16	0.2395
	012	39.03	0.0642
	104	45.13	0.1346
시료 1-1 4.8V 25°C 5th	003	<b>19.47</b>	0.2750
	101	37.36	0.0614
	012	39.13	0.0668
	006	39.13	0.0672
	104	<b>45.62</b>	0.2058
도 62	003	19.37	0.1013
	101	37.37	0.0565
	012	39.12	0.0584
	006	39.12	0.0584
	104	45.57	0.0993
시료 1-1 4.6V 25°C 5th	003	19.25	0.0761
	101	37.40	0.0552
	012	38.99	0.0552
	006	38.99	0.0548
	104	46.18	0.9819

[0844]

[0845] [표 6]

시료명 충전 조건	hkl	2θ (degree)	FWHM (degree)
	003	<b>19.44</b>	0.2441
	101	37.36	0.0558
	012	39.12	0.0742
	006	39.12	0.0745
	104	<b>45.61</b>	0.1655
도 64	003	19.38	0.2060
	101	37.36	0.0553
	012	39.12	0.0667
	006	39.12	0.0669
	104	45.57	0.1735
	003	19.26	0.0932
	101	37.36	0.0577
	012	39.11	0.1273
	006	39.11	0.1266
	104	45.49	0.0997
	003	19.51	0.1996
	101	37.33	0.0780
	012	37.92	1.8963
	006	38.21	1.5897
	104	45.59	0.1321
도 66	003	19.39	0.1127
	101	37.35	0.0797
	012	39.22	0.3804
	006	39.25	0.5196
	104	45.54	0.2581

[0846]

[0847] 도 72는 25℃에서 첫 번째의 충전을 수행한 후의 시료 2의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 73의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 73의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 01, H1-3, 및 03'의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0848] 도 72 내지 도 73의 (B)로부터, 충전 온도가 25℃이고 충전 전압이 4.7V 및 4.8V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03'형 구조가 나타나는 것이 시사되었다.

[0849] 도 74는 45℃에서 첫 번째의 충전을 수행한 후의 시료 2의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 75의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 75의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 01, H1-3, 및 03'의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0850] 도 76은 45℃에서 5번째의 충전을 수행한 후의 시료 2의 각 충전 전압의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 77의 (A)는  $18^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이고, 도 77의 (B)는  $36^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$  를 확대한 패턴을 나타낸 것이다. 비교를 위하여 01, H1-3, 및 03'의 XRD 패턴을 함께 나타내었다.

[0851] 도 74 내지 도 77의 (B)로부터, 충전 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.6V인 경우, 첫 번째의 충전 후에 03'형 구조가 나타나고, 5번째의 충전 후에는 H1-3형 구조가 나타나는 것이 시사되었다. 충전 전압이 4.7V인 경우, 첫 번째의 충전 시에 이미 H1-3형 구조가 나타났고, 5번째의 충전 후에는 03'형 구조 및 03''형 구조가 거의 관찰되지 않았다. 또한 충전 전압이 4.8V인 경우에는 첫 번째의 충전 시에 01형 구조가 나타났다.

[0852] 상술한 바와 같이, 초기 가열을 실시하고 제작한 시료 1-1은 고전압 및/또는 고온, 즉 충전 심도가 더 높아지는 조건에서 충방전을 수행하여도, 초기 가열을 실시하지 않은 시료 2보다 H1-3형 구조가 되기 어렵고 결정 구조를 유지하기 쉬운 양극 활물질인 것이 시사되었다.

[0853] 또한 시료 1-1에서는, 일부의 충전 조건, 예를 들어 충전 온도가 25℃이고 충전 전압이 4.8V인 5번째의 충전 후 및 충전 온도가 45℃이고 충전 전압이 4.75V인 첫 번째의 충전 후 등에 주로 03''형 구조를 가지는 것이 시사되었다.

[0854] <릿펠트 해석>

[0855] 다음으로 상기 시료 1-1의 XRD 패턴을 사용하여 릿펠트법에 의한 해석을 수행하였다.

[0856] 릿펠트법에 의한 해석에는, 해석 프로그램인 RIETAN-FP(F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15-20(2007) 참조)를 사용하였다.

[0857] 릿펠트법에 의한 해석에서는, 각 시료가 가지는 O3형 구조, O3'형 구조, H1-3형 구조, 및 O1형 구조의 존재량을 조사하기 위하여 다상(多相) 해석을 수행하였다. 여기서, 충방전 사이클을 실시하지 않은 시료 1-1이 가지는 비정질부의 존재량을 0으로 하였다. 시료 1-1이 가지는 O3형 구조, O3'형 구조, H1-3형 구조, 및 O1형 구조의 존재량의 합계에서, 충전 후의 양극에서의 O3형 구조, O3'형 구조, H1-3형 구조, 및 O1형 구조의 존재량의 합계를 뺀 다음에, 남은 값을 충전 후의 양극에서의 비정질부의 존재량으로 하였다. 이때, 충전 후의 양극에서의 비정질부의 존재량은 충방전 사이클에 의하여 발생 또는 증가한 비정질부의 존재량이라고 생각할 수 있다.

[0858] 상기 릿펠트법에 의한 해석에서, 척도 인자(scale factor)로서 RIETAN-FP로부터 출력된 수치를 사용하였다. O3형 구조, O3'형 구조, H1-3형 구조, 및 O1형 구조의 존재비는, 각 결정 구조에서의 다중도 인자의 수 및 단위 격자에 포함되는 화학식 단위의 수로부터 몰 분율로 각각 산출하였다. 본 실시예에서의 릿펠트법에 의한 해석에서는, 본 실시예의 XRD 측정에서 유의한 시그널이 존재하지 않은 범위( $2\theta=23^\circ$  이상  $27^\circ$  이하)의 화이트 노이즈로 각 시료를 규격화하기 때문에, 각각의 존재량은 절댓값이 아니라 상대값이다.

[0859] 충방전 사이클을 실시하지 않은 시료 1-1과, 시료 1-1의 하프 셀의 첫 번째의 충전 후 또는 5번째의 충전 후의 양극이 가지는 O3형 구조, O3'형 구조, H1-3형 구조, O1형 구조, 및 비정질부의 존재비를 100분율로 표 7에 나타내었다. 충방전 시의 온도는  $25^\circ\text{C}$  또는  $45^\circ\text{C}$ 로 하였다.

[0860] [표 7]

충전 조건	XRD 분석	
	결정 구조	비율 (%)
시료 1-1(충방전하지 않음)	O3	100
시료 1-1 25°C, 4.7V 1st	O3	44
	O3'	34
	비정질	22
시료 1-1 25°C, 4.7V 5th	O3	32
	O3'	51
	비정질	17
시료 1-1 45°C, 4.7V 1st	O3	56
	O3'	32
	비정질	12
시료 1-1 45°C, 4.7V 5th	O3	11
	O3'	15
	H1-3	23
	O1	12
	비정질	39

[0861]

[0862] 표 7로부터,  $45^\circ\text{C}$ 에서 5번 이상 충전을 수행한 경우에는 XRD 패턴이 넓어져 비정질의 영역이 많아진 것이 시사되었다.

[0863] (실시예 3)

[0864] 본 실시예에서는, 실시예 1의 초기 가열을 실시한 시료 1-1과, 시료 10(비교예)의 저항 성분에 대하여 분석하였다.

- [0865] <분체 저항 측정>
- [0866] 실시예 1의 초기 가열을 실시한 시료 1-1과, 시료 10(비교예)의 분체 저항 측정을 실시하였다. 측정 장치로서 Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. 제조의 MCP-PD51을 사용하고, 4탐침법에 사용하는 기기로서는 Loresta GP와 Hiresta GP를 경우에 따라 구분하여 사용하였다. 도 78에 분체 저항 측정의 결과를 나타내었다.
- [0867] 도 78에서, 가로축은 분체 프레스 압력을 나타내고, 세로축은 체적 저항률을 나타낸다. 도 78에 나타낸 바와 같이, 시료 1-1이 시료 10보다 체적 저항률, 즉 분체 저항이 더 높다는 결과가 얻어졌다. 활물질 입자의 표층부에 첨가 원소를 가지는 것이 시료 1-1과 시료 10의 차이 중 하나이기 때문에, 표층부에 첨가 원소를 가지는 경우에는 분체 저항이 높아질 가능성이 있다.
- [0868] <전류 휴지법>
- [0869] 실시예 1의 초기 가열을 실시한 시료 1-1과, 시료 10(비교예)에 대하여, 하프 셀을 제작하고 전류 휴지법에 의한 측정을 수행하였다. 양극 및 하프 셀은 실시예 1의 하프 셀과 마찬가지로 제작하였다. 다만, 양극을 제작할 때의 프레스 조건은 210kN/m으로 하였다.
- [0870] 전류 휴지법의 측정 조건을 이하에 나타낸다. 측정 장치로서, HOKUTO DENKO CORPORATION 제조의 전지 충방전 장치(HJ1010 SD8)를 사용하였다. 충전에는, 4.70V까지 0.5C의 전류 레이트로 정전류 충전한 후, 충전 전류가 0.05C를 밑돌 때까지 4.70V에서의 정전압 충전을 수행하는 정전류 정전압(CCCV)의 충전 방법을 사용하였다. 방전에는, 10분간의 0.5C의 정전류 방전과, 2분간의 휴지(충전 및 방전을 모두 수행하지 않음)를 방전 전압이 2.50V에 달할 때까지 반복하는 방전 방법을 사용하였다. 상기 충전 방법과 방전 방법을 38사이클 반복하였다. 시료 1-1의 25사이클분의 방전 커브를 중첩시킨 그래프를 도 79에 나타내었다.
- [0871] 도 80은 내부 저항의 해석 방법을 설명하는 도면이다. 휴지 기간 직전의 전지 전압과, 휴지 기간이 시작하고 나서 0.1초 후의 전지 전압의 차이를  $\Delta V(0.1s)$ 로 한다. 또한 휴지 기간이 시작하고 나서 0.1초 후의 전지 전압과, 휴지 기간이 시작하고 나서 120초 후의 전지 전압(휴지 기간 종료 시의 전지 전압)의 차이를  $\Delta V(0.1s$  내지 120s)로 한다. 다음으로,  $\Delta V(0.1s)$ 를 정전류 방전의 전류값으로 나눈 값을 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 로 하고,  $\Delta V(0.1s$  내지 120s)를 정전류 방전의 전류값으로 나눈 값을 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)로 한다. 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는 주로 전기적인 저항(전자 전도 저항)과 전해액 중의 리튬 이온의 이동에서 유래되고, 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)는 주로 활물질 입자 내의 리튬 확산 저항에서 유래되는 것으로 생각된다.
- [0872] 다음으로, 전류 휴지법의 해석 결과에 대하여 이하에서 설명한다. 도 79에서 파선으로 나타낸 제 2 휴지 기간에 대하여, 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 와 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)를 도 80을 사용하여 설명한 해석 방법에 의하여 해석하였다. 시료 1-1 및 시료 10의 해석 결과에 대하여, 도 81의 (A)에 25사이클까지의 방전 용량의 추이(推移)를 나타내고, 도 81의 (B)에 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 의 추이를 나타내었다. 도 81의 (A) 및 (B)에서 동그란 마커는 시료 1-1을 나타내고, 삼각형의 마커는 시료 10을 나타내는, 하프 셀에 관한 그래프이다.
- [0873] 도 81의 (A)에 나타낸 바와 같이, 충방전 사이클의 진행에 따라 시료 1-1의 방전 용량은 증가 후에 감소되는 경향이 있다. 도 81의 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 1-1에서 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는 감소 후에 증가하는 경향이 있고, 시료 1-1의 방전 용량의 변화 경향과 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 의 변화 경향에는 연관성이 있는 것으로 생각된다. 즉, 시료 1-1은 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 가 감소됨에 따라 방전 용량이 증가된다고 생각할 수 있다. 또한 시료 10의 방전 용량은 감소 방향으로만 변화하고, 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 는 증가 방향으로만 변화한다. 시료 1-1과 시료 10의 차이 중 하나로서, 활물질 입자의 표층부에 첨가 원소를 가지는 것이 있지만, 도 81의 (B)에 나타낸 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 의 감소 경향은 첨가 원소를 가지는 표층부의 변화를 반영한 것일 가능성이 있다. 도 81의 (B)에서는, 7번째의 충방전까지는 시료 1-1에서의 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 가 감소 경향을 보였다.
- [0874] 다음으로, 시료 1-1에서의 38사이클까지의 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$  및 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)의 추이를 도 82에 나타내었다. 사각형의 마커는 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)의 추이를 나타내고, 동그란 마커는 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 의 추이를 나타내는 그래프이다.
- [0875] 도 82에 나타낸 바와 같이, 응답이 빠른 저항 성분  $R(0.1s)$ 보다 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)가 더 크게 변화하였다. 응답이 느린 저항 성분  $R(0.1s$  내지 120s)는 20사이클 부근부터 급증하고, 27사이클 이후에

는 거의 일정한 경향을 보였다. 따라서, 시료 1-1이 4.70V, 45℃의 충방전 사이클 조건에서 크게 열화된 상태는, 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)의 주된 요인인 리튬 확산 저항이 매우 큰 상태인 것으로 추정된다.

**부호의 설명**

[0876]

- 100: 양극 활물질
- 100a: 표층부
- 100b: 내부
- 101: 결정립계
- 102: 매립부
- 103: 볼록부
- 104: 피막
- 200: 활물질층
- 201: 그래핀 화합물
- 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
- 400: 이차 전지
- 410: 양극
- 411: 양극 활물질
- 413: 양극 집전체
- 414: 양극 활물질층
- 420: 고체 전해질층
- 421: 고체 전해질
- 430: 음극
- 431: 음극 활물질
- 433: 음극 집전체
- 434: 음극 활물질층
- 500: 이차 전지

- 501: 양극 집전체
- 502: 양극 활물질층
- 503: 양극
- 504: 음극 집전체
- 505: 음극 활물질층
- 506: 음극
- 507: 세퍼레이터
- 508: 전해액
- 509: 외장체
- 510: 양극 리드 전극
- 511: 음극 리드 전극
- 600: 이차 전지
- 601: 양극 캡
- 602: 전지 캔
- 603: 양극 단자
- 604: 양극
- 605: 세퍼레이터
- 606: 음극
- 607: 음극 단자
- 608: 절연판
- 609: 절연판
- 611: PTC 소자
- 612: 안전 밸브 기구
- 613: 도전판
- 614: 도전판
- 615: 모듈
- 616: 도선
- 617: 온도 제어 장치
- 750a: 양극
- 750b: 고체 전해질층
- 750c: 음극
- 751: 전극용 판
- 752: 절연판
- 753: 전극용 판
- 761: 하부 부재
- 762: 상부 부재

763: 누르기용 나사  
764: 나비 너트  
765: O링  
766: 절연체  
770a: 패키지 부재  
770b: 패키지 부재  
770c: 패키지 부재  
771: 외부 전극  
772: 외부 전극  
773a: 전극층  
773b: 전극층  
900: 회로 기판  
903: 혼합물  
910: 라벨  
911: 단자  
912: 회로  
913: 이차 전지  
914: 안테나  
915: 실  
916: 층  
917: 층  
918: 안테나  
920: 표시 장치  
921: 센서  
922: 단자  
930a: 하우징  
930b: 하우징  
930: 하우징  
931: 음극  
932: 양극  
933: 세퍼레이터  
950: 권회체  
951: 단자  
952: 단자  
980: 이차 전지  
981: 필름

982: 필름  
993: 권회체  
994: 음극  
995: 양극  
996: 세퍼레이터  
997: 리드 전극  
998: 리드 전극  
4000a: 프레임  
4000b: 표시부  
4000: 안경형 디바이스  
4001a: 마이크로폰부  
4001b: 플렉시블 파이프  
4001c: 이어폰부  
4001: 헤드셋형 디바이스  
4002a:하우징  
4002b: 이차 전지  
4002: 디바이스  
4003a:하우징  
4003b: 이차 전지  
4003: 디바이스  
4005a: 표시부  
4005b: 벨트부  
4005: 손목시계형 디바이스  
4006a: 벨트부  
4006b: 와이어리스 급전 수전부  
4006: 벨트형 디바이스  
4100a: 본체  
4100b: 본체  
4100: 케이스  
4101: 드라이버 유닛  
4102: 안테나  
4103: 이차 전지  
4104: 표시부  
4110: 케이스  
4111: 이차 전지  
6300: 로봇 청소기

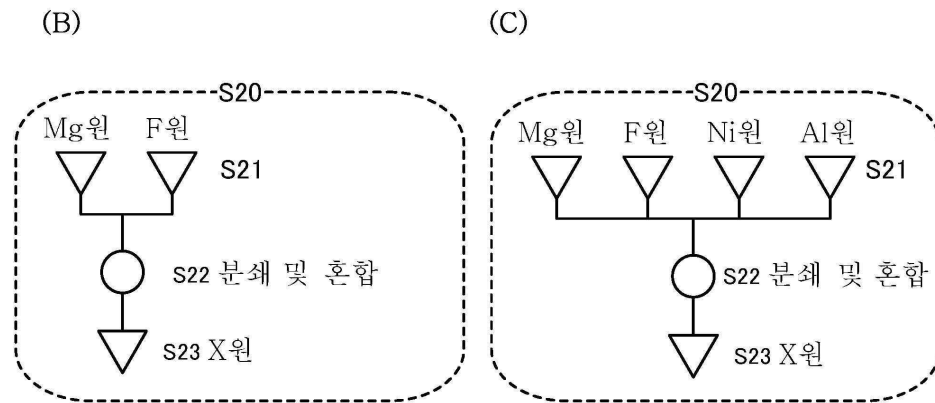
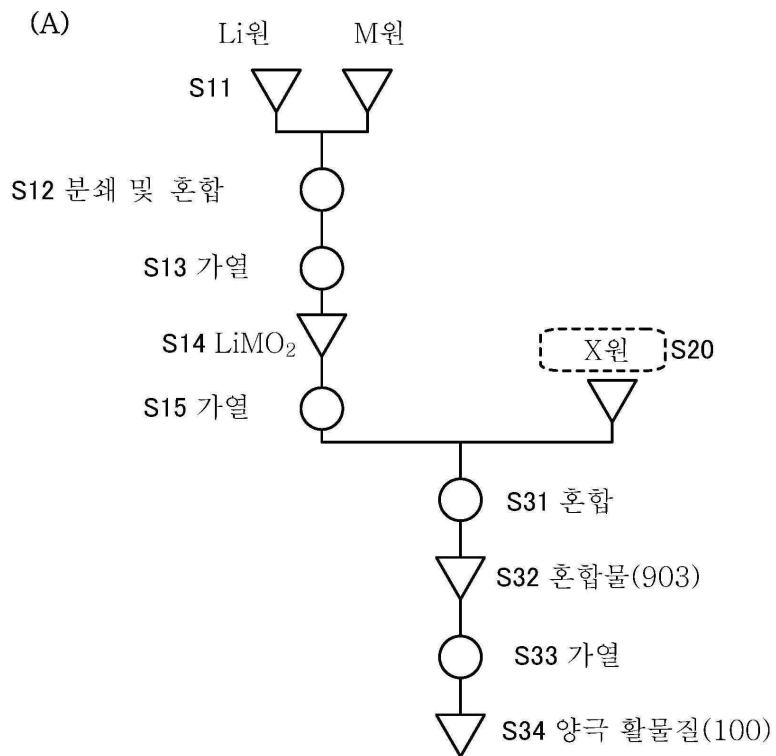
6301: 하우징  
6302: 표시부  
6303: 카메라  
6304: 브러시  
6305: 조작 버튼  
6306: 이차 전지  
6310: 먼지  
6400: 로봇  
6401: 조도 센서  
6402: 마이크로폰  
6403: 상부 카메라  
6404: 스피커  
6405: 표시부  
6406: 하부 카메라  
6407: 장애물 센서  
6408: 이동 기구  
6409: 이차 전지  
6500: 비행체  
6501: 프로펠러  
6502: 카메라  
6503: 이차 전지  
6504: 전자 부품  
7100: 휴대 표시 장치  
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 전화기  
7401: 하우스징  
7402: 표시부  
7403: 조작 버튼  
7404: 외부 접속 포트  
7405: 스피커  
7406: 마이크론  
7407: 이차 전지  
7500: 전자 담배  
7501: 애터마이저  
7502: 카트리지  
7504: 이차 전지  
8000: 표시 장치  
8001: 하우스징  
8002: 표시부  
8003: 스피커부  
8004: 이차 전지  
8021: 충전 장치  
8022: 케이블  
8024: 이차 전지  
8100: 조명 장치  
8101: 하우스징  
8102: 광원  
8103: 이차 전지  
8104: 천장  
8105: 측벽  
8106: 바닥  
8107: 창문  
8200: 실내기  
8201: 하우스징  
8202: 송풍구  
8203: 이차 전지  
8204: 실외기  
8300: 전기 냉동 냉장고  
8301: 하우스징

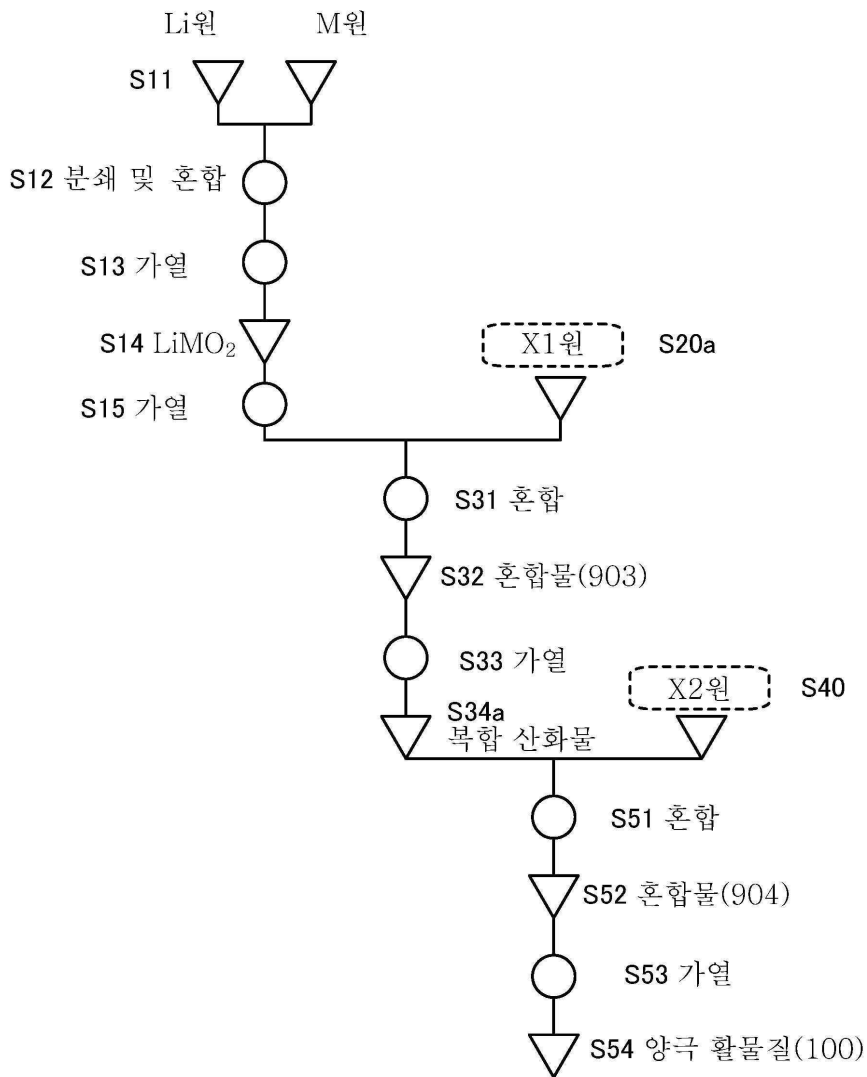
8302: 냉장실용 문  
8303: 냉동실용 문  
8304: 이차 전지  
8400: 자동차  
8401: 헤드라이트  
8406: 전기 모터  
8500: 자동차  
8600: 스쿠터  
8601: 사이드 미러  
8602: 이차 전지  
8603: 방향 지시등  
8604: 좌석 아래 수납 공간  
9600: 태블릿형 단말기  
9625: 스위치  
9627: 스위치  
9628: 조작 스위치  
9629: 잠금부  
9630a: 하우징  
9630b: 하우징  
9630: 하우징  
9631a: 표시부  
9631b: 표시부  
9631: 표시부  
9633: 태양 전지  
9634: 충방전 제어 회로  
9635: 축전체  
9636: DCDC 컨버터  
9637: 컨버터  
9640: 가동부

도면

도면1

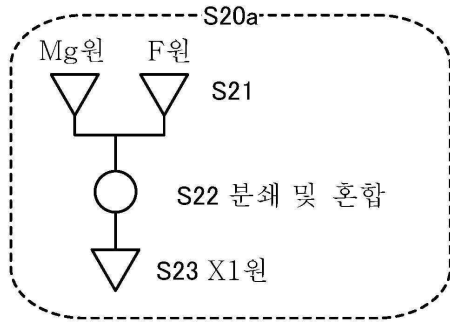


도면2

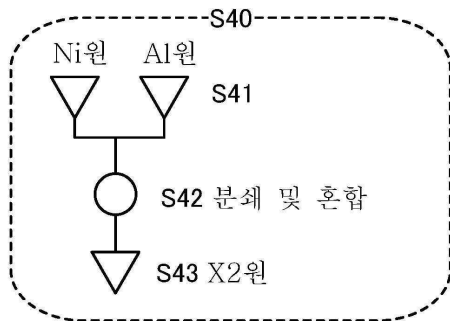


도면3

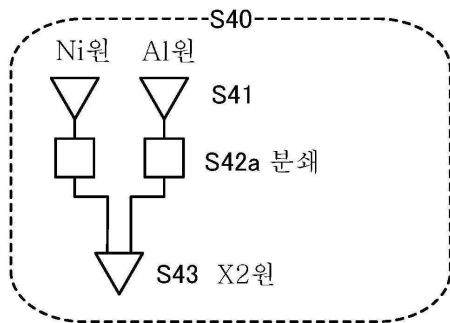
(A)



(B)

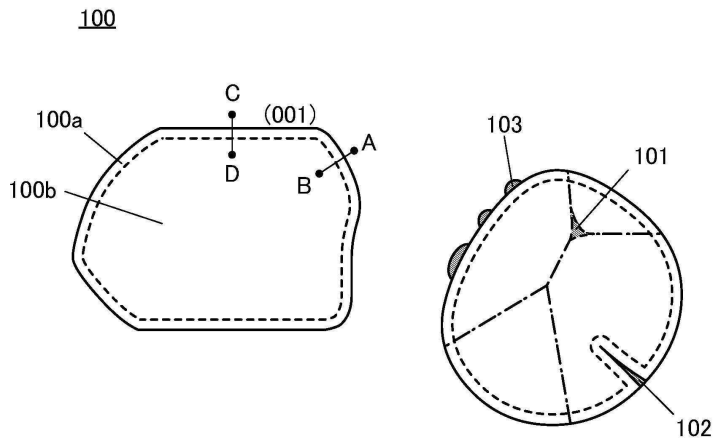


(C)

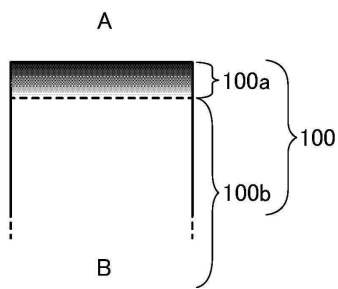


도면4

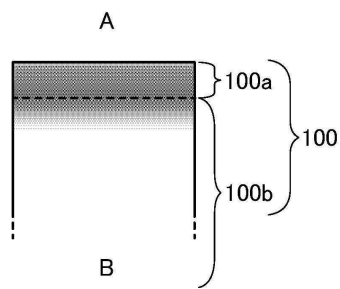
(A)



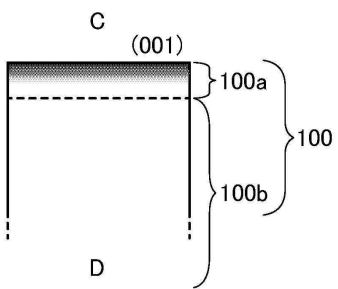
(B1)



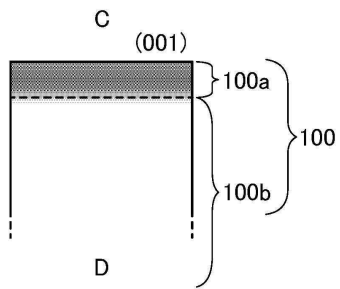
(B2)



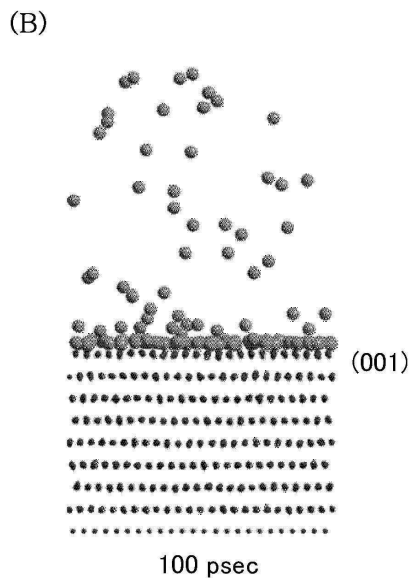
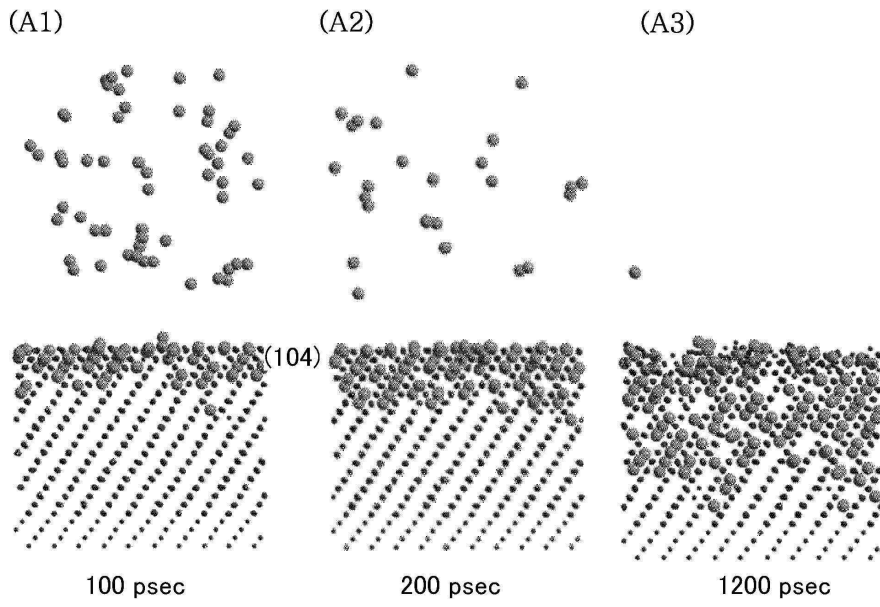
(C1)



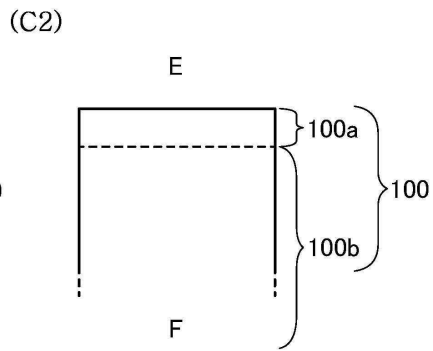
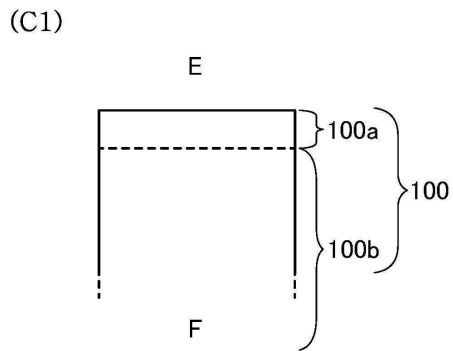
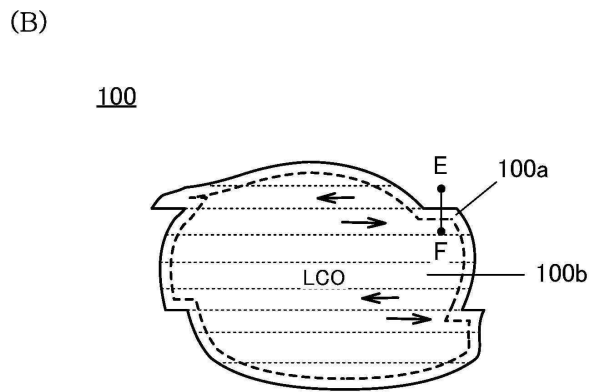
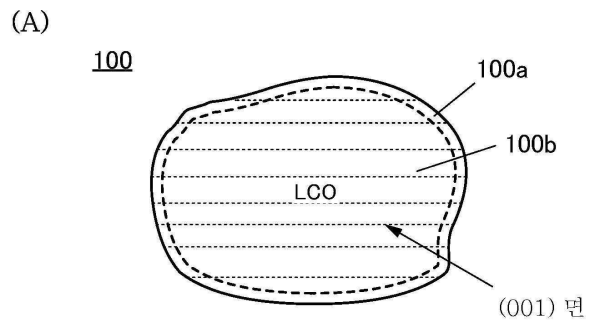
(C2)



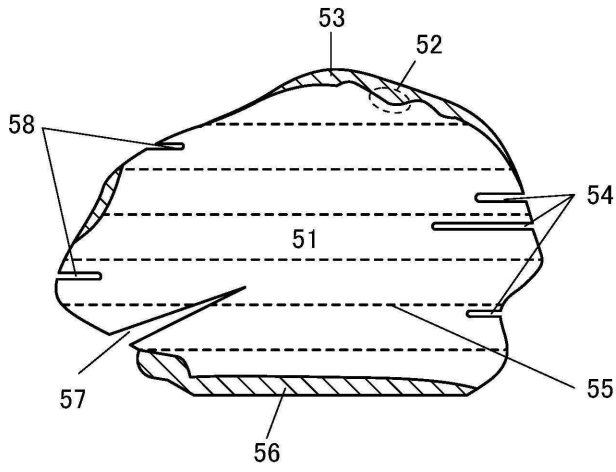
도면5



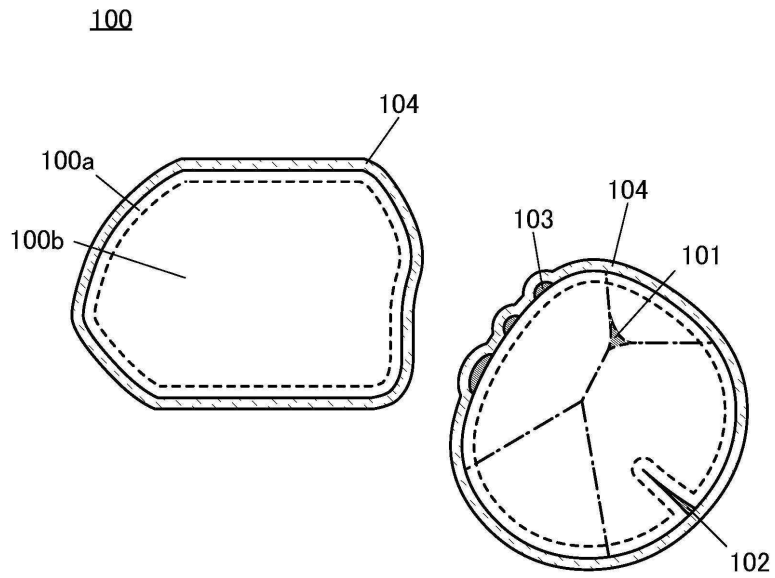
도면6



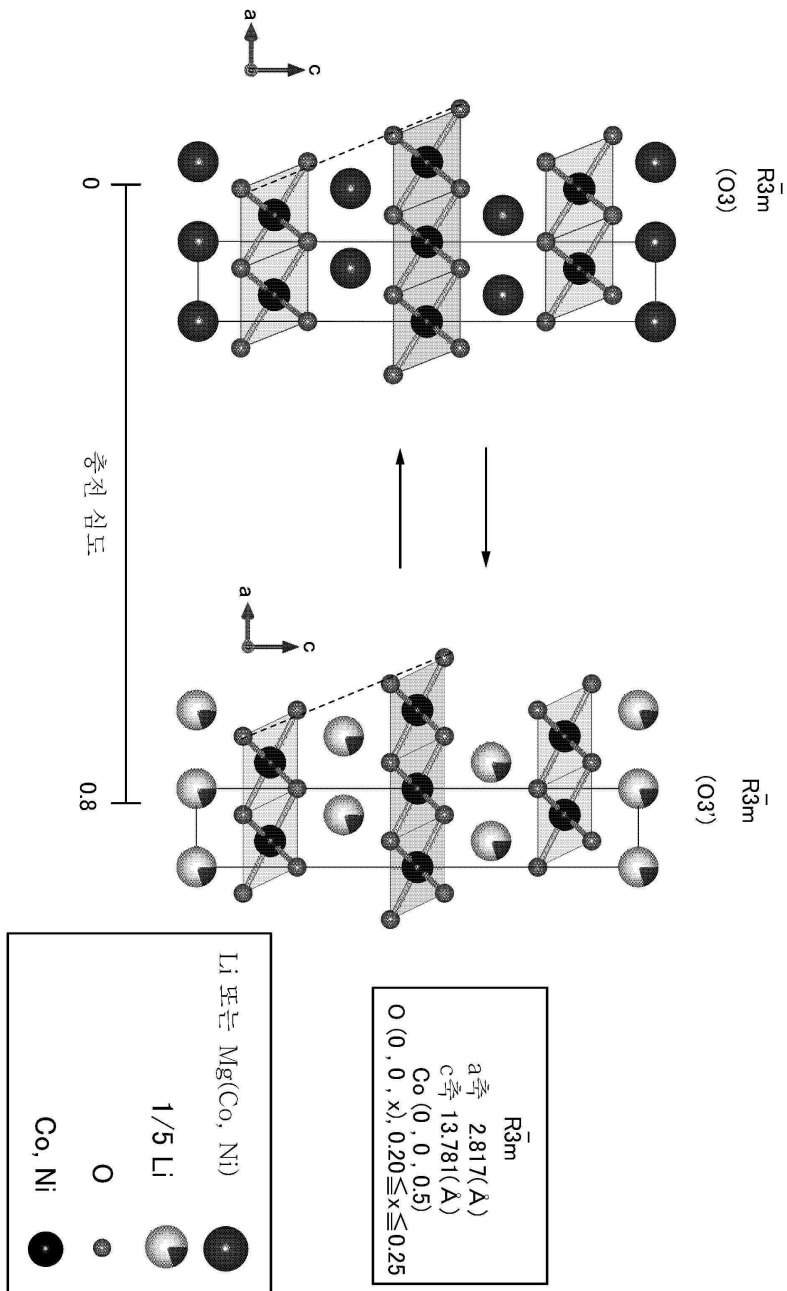
도면7



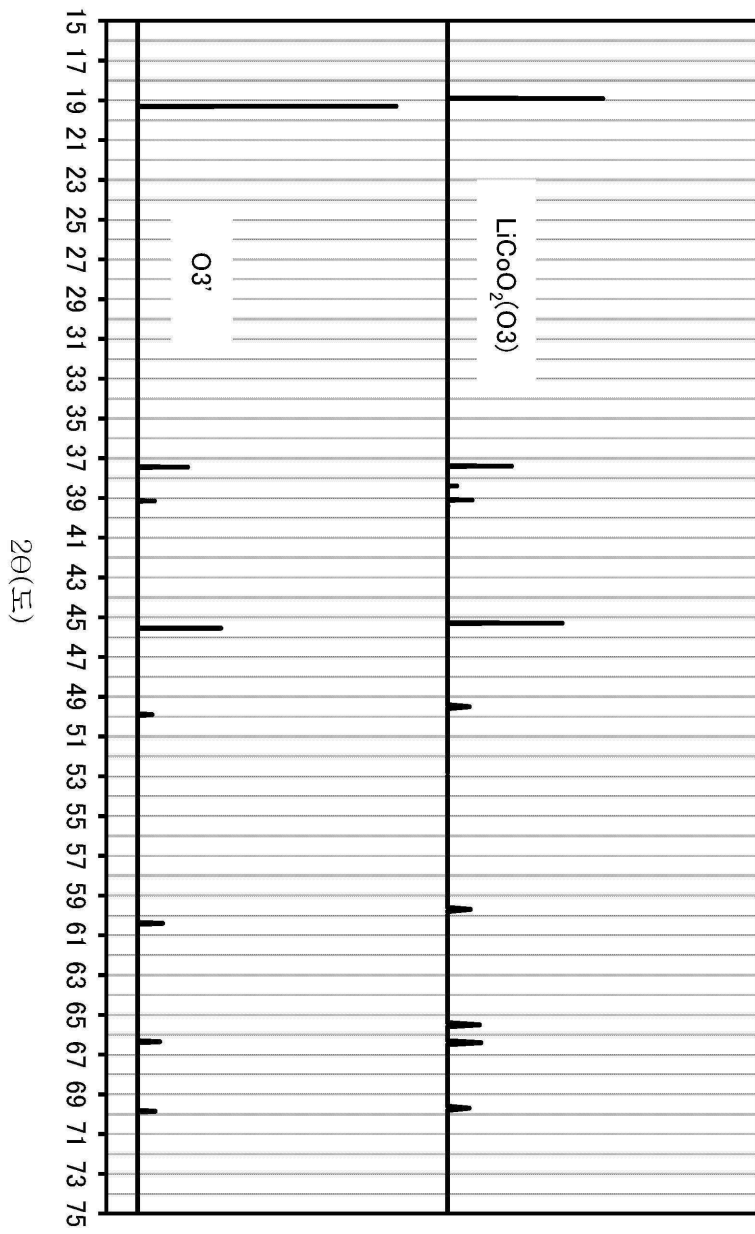
도면8



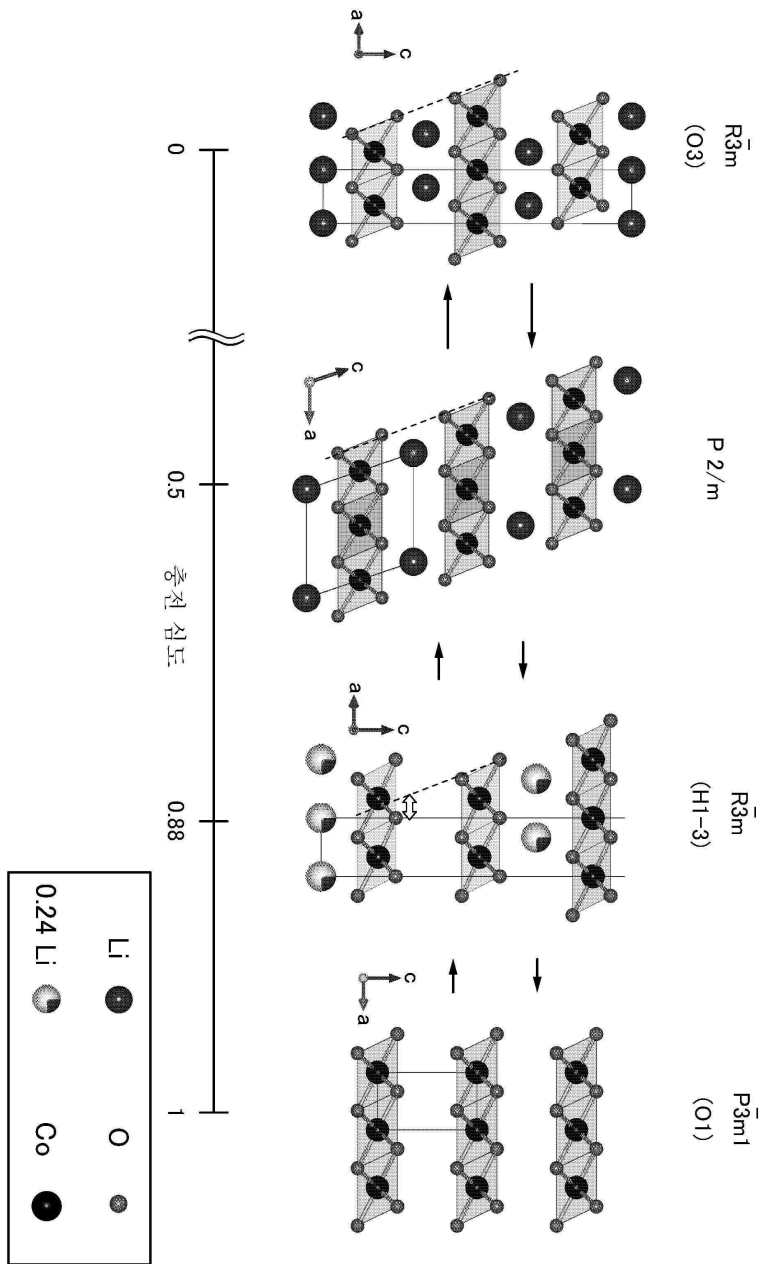
도면9



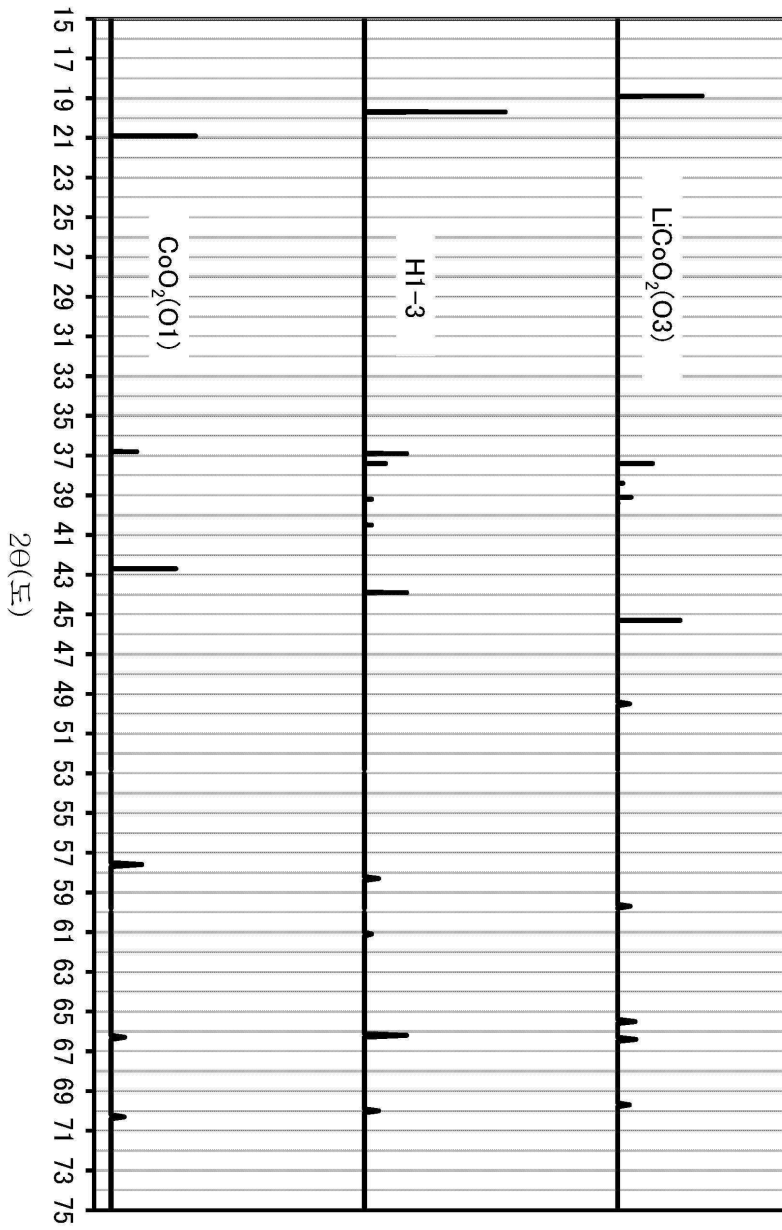
도면10



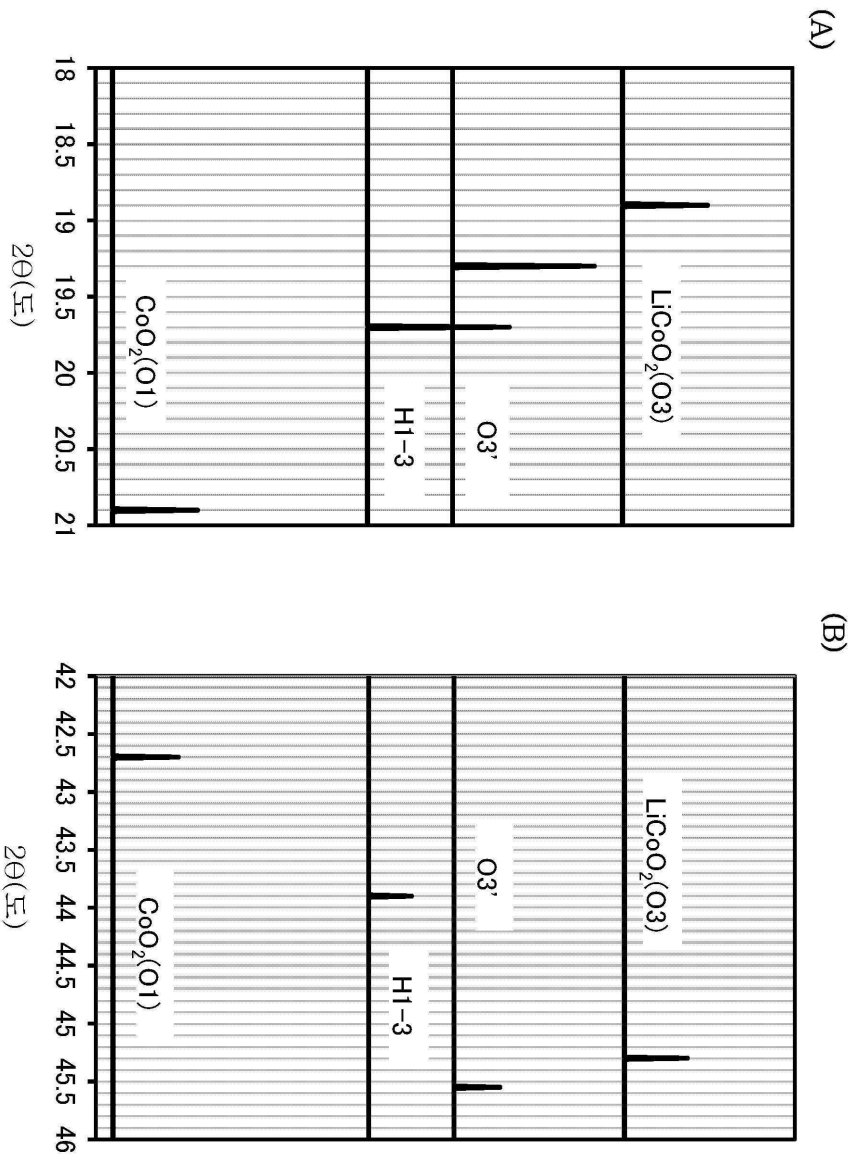
도면11



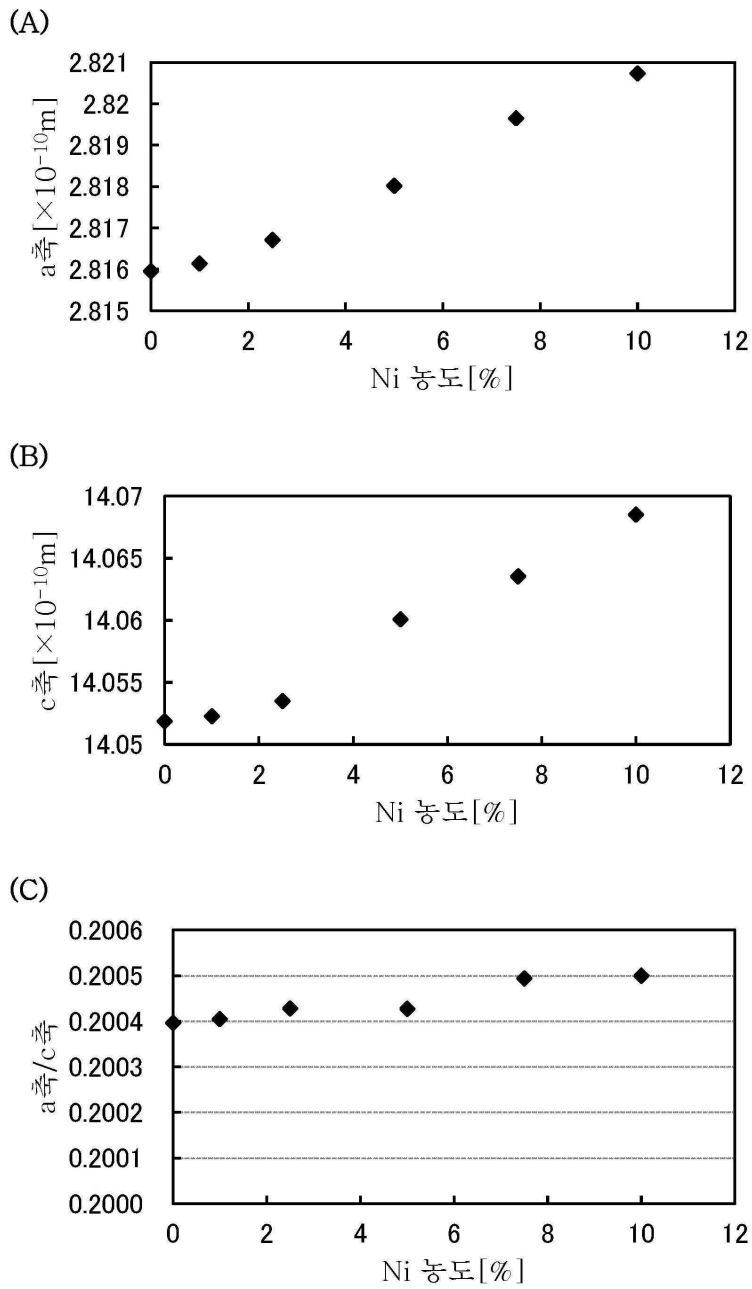
도면12



도면13

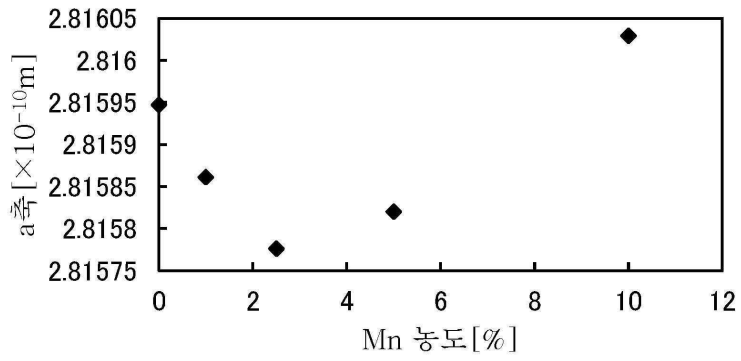


도면14

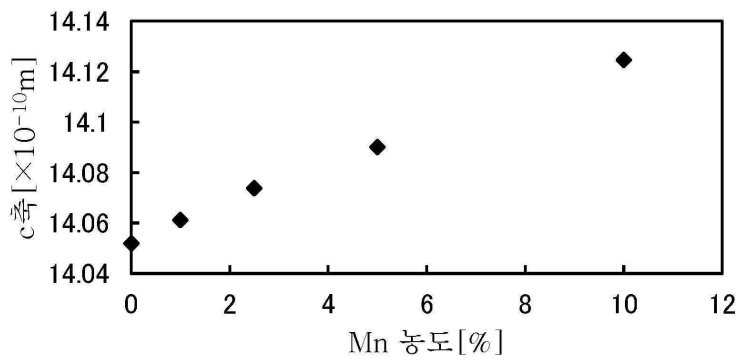


도면15

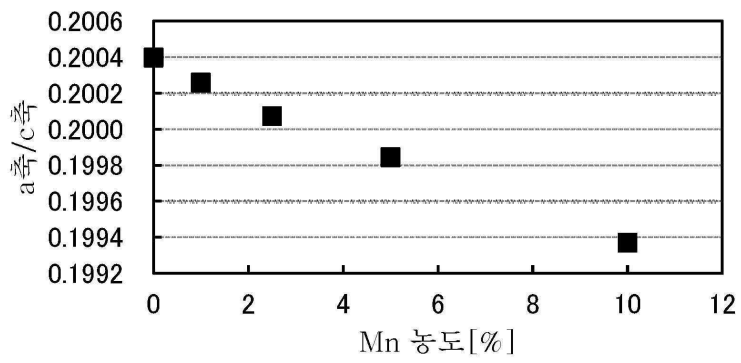
(A)



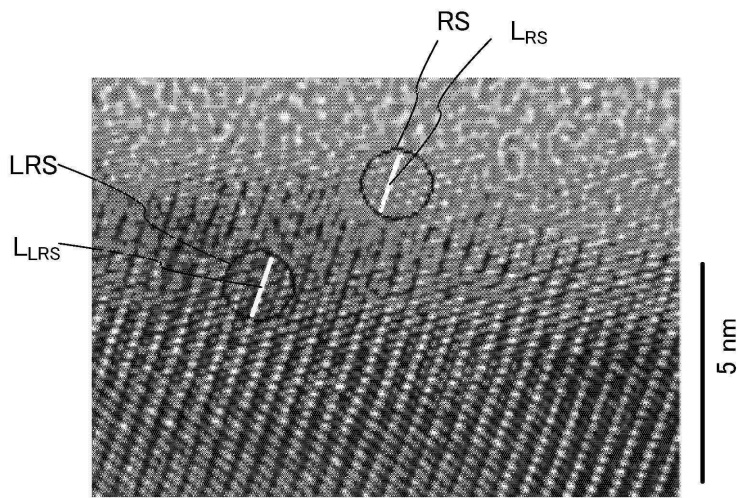
(B)



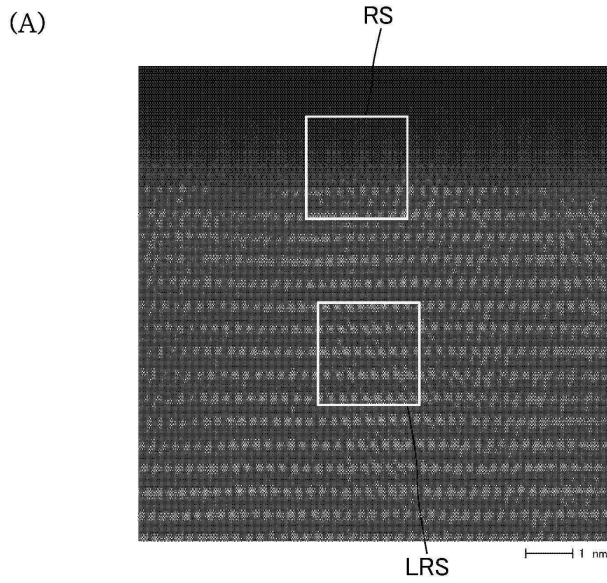
(C)



도면16



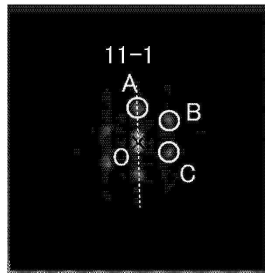
도면17



(B)

CoO(48-1719)

OA:(1 1 -1)  $\Rightarrow$  d=0.25nm  
 OB:(2 0 0)  $\Rightarrow$  d=0.21nm  
 OC:(1 -1 1)  $\Rightarrow$  d=0.25nm  
 $\angle$ AOB=54.7°  
 $\angle$ BOC=54.8°  
 $\angle$ AOC=109.5°  
 $\Rightarrow$ [0 1 1] 입사

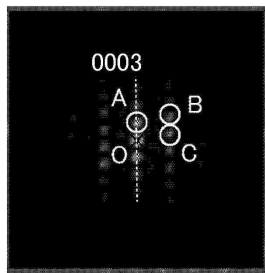


dOA=0.24nm  
 dOB=0.21nm  
 dOC=0.25nm  
 $\angle$ AOB=55.0°  
 $\angle$ BOC=54.3°  
 $\angle$ AOC=109.3°

(C)

LiCoO<sub>2</sub>(50-0653)

OA:(0 0 0 3)  $\Rightarrow$  d=0.47nm  
 OB:(1 0 -1 4)  $\Rightarrow$  d=0.20nm  
 OC:(1 0 -1 1)  $\Rightarrow$  d=0.24nm  
 $\angle$ AOB=55.2°  
 $\angle$ BOC=24.9°  
 $\angle$ AOC=80.1°  
 $\Rightarrow$ [1 -2 1 0] 입사

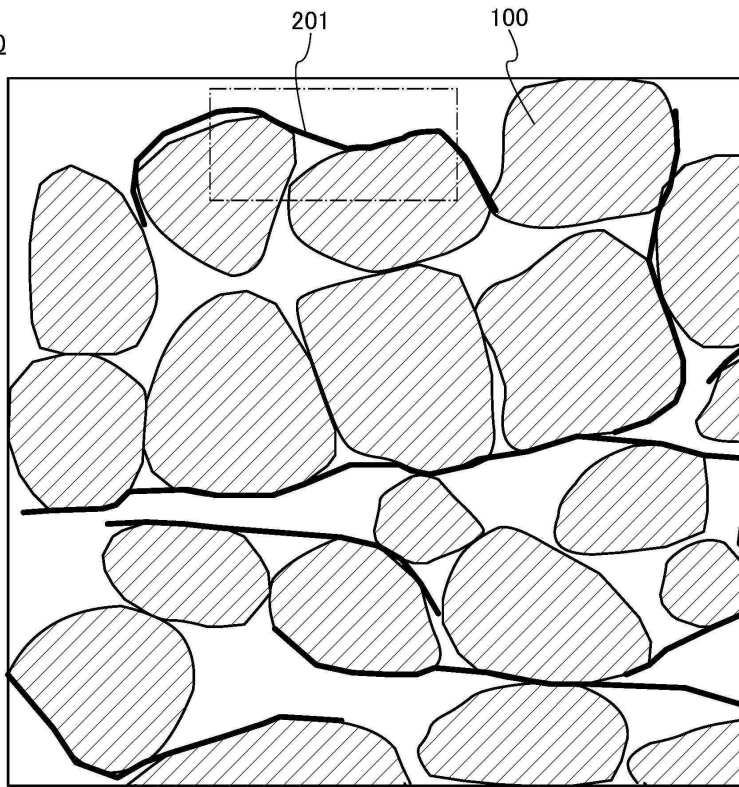


dOA=0.28nm  
 dOB=0.20nm  
 dOC=0.25nm  
 $\angle$ AOB=53.5°  
 $\angle$ BOC=24.0°  
 $\angle$ AOC=77.5°

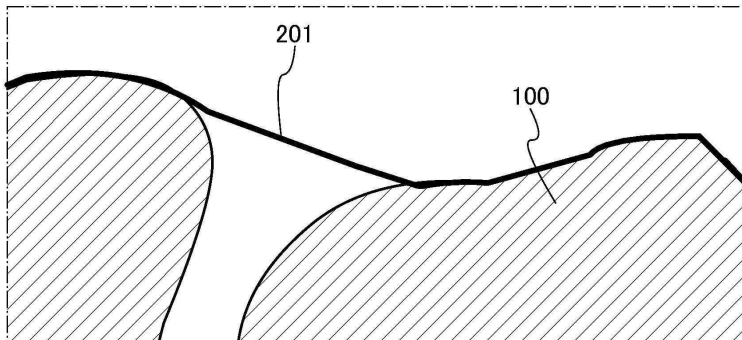
도면18

(A)

200

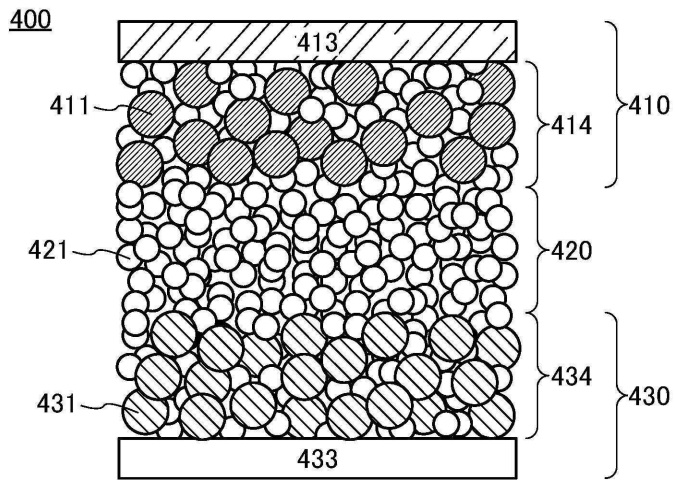


(B)

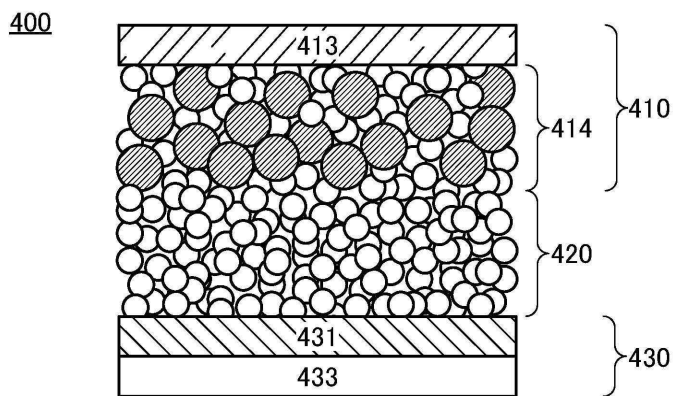


도면19

(A)

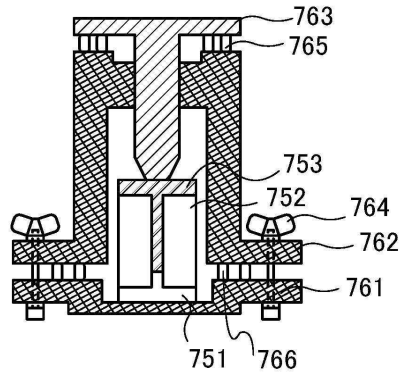


(B)

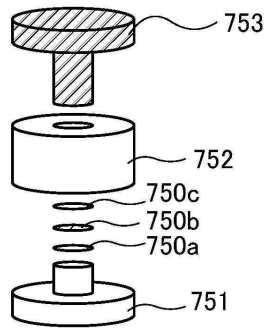


도면20

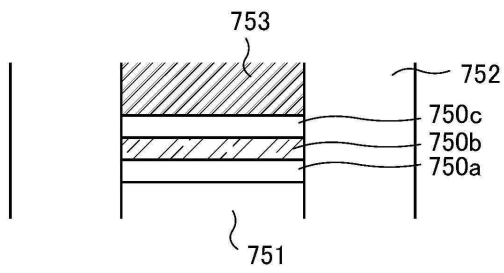
(A)



(B)

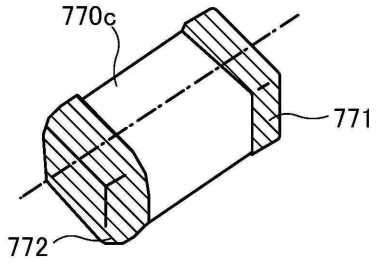


(C)

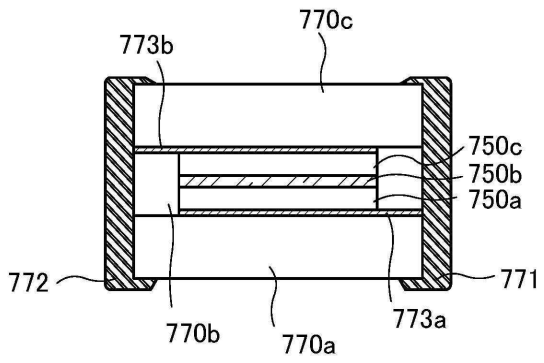


도면21

(A)

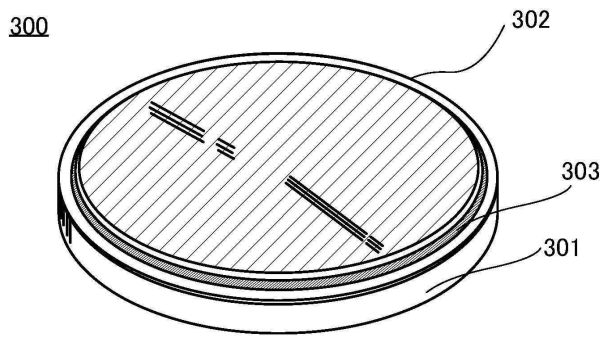


(B)

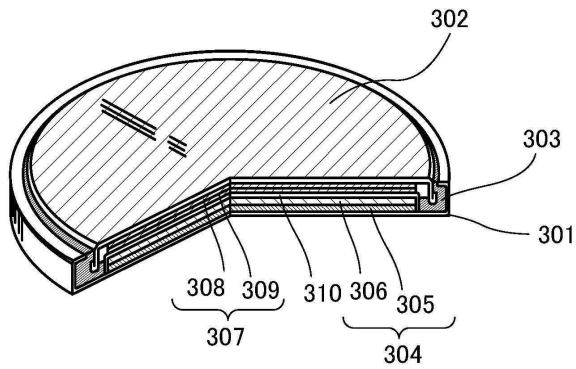


도면22

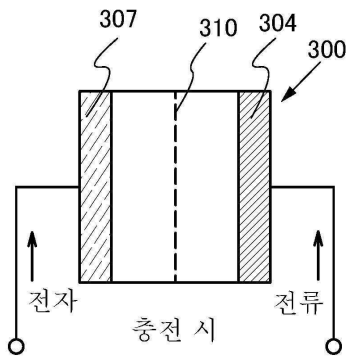
(A)



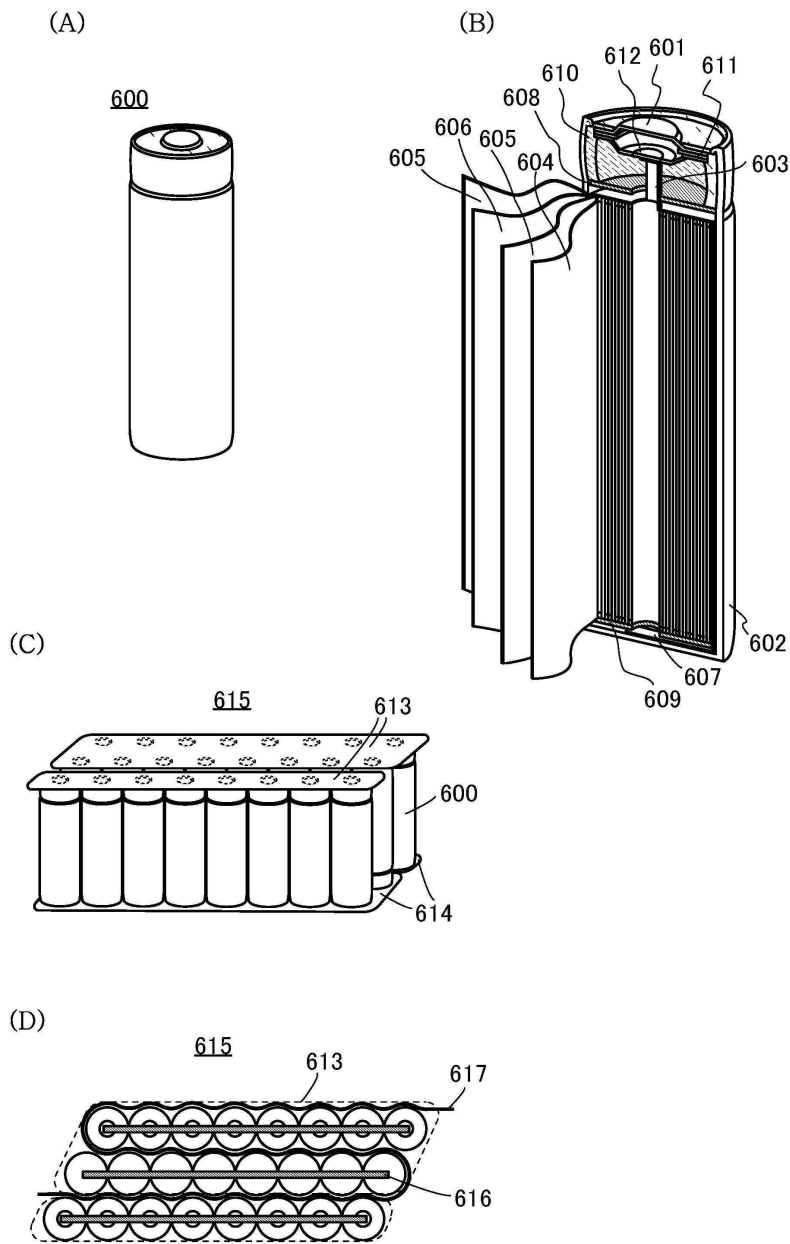
(B)



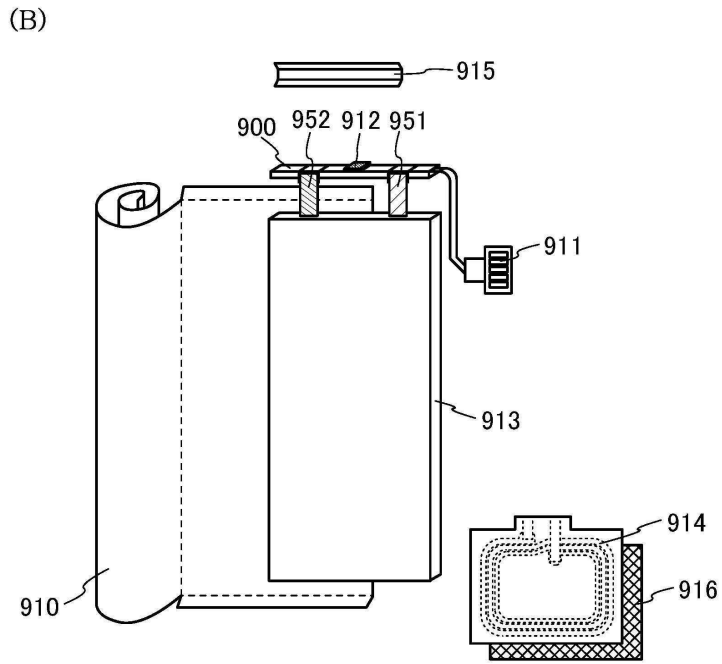
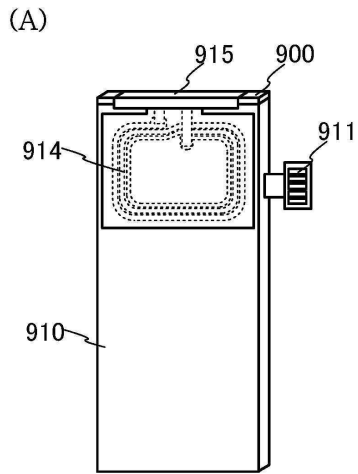
(C)



도면23

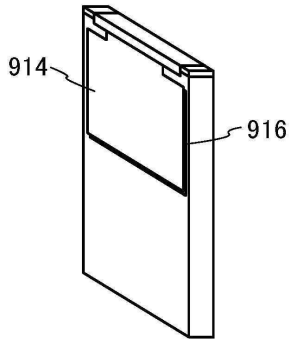


도면24

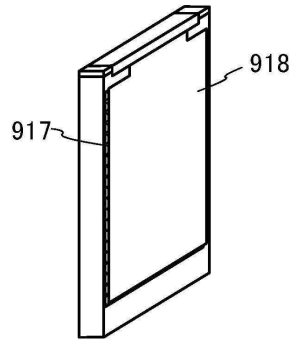


도면25

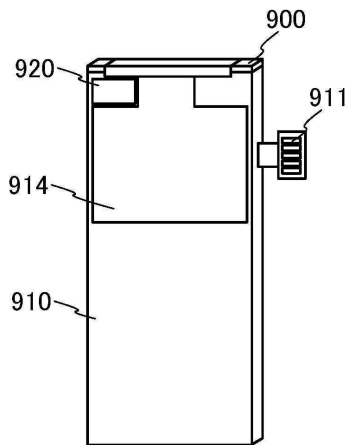
(A)



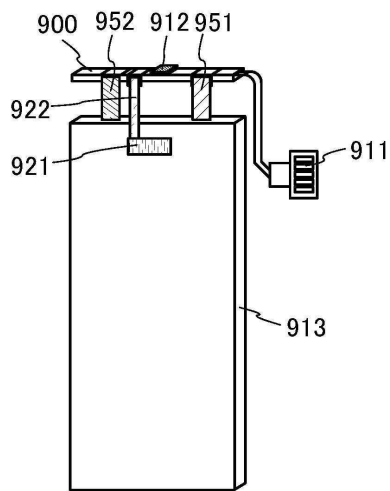
(B)



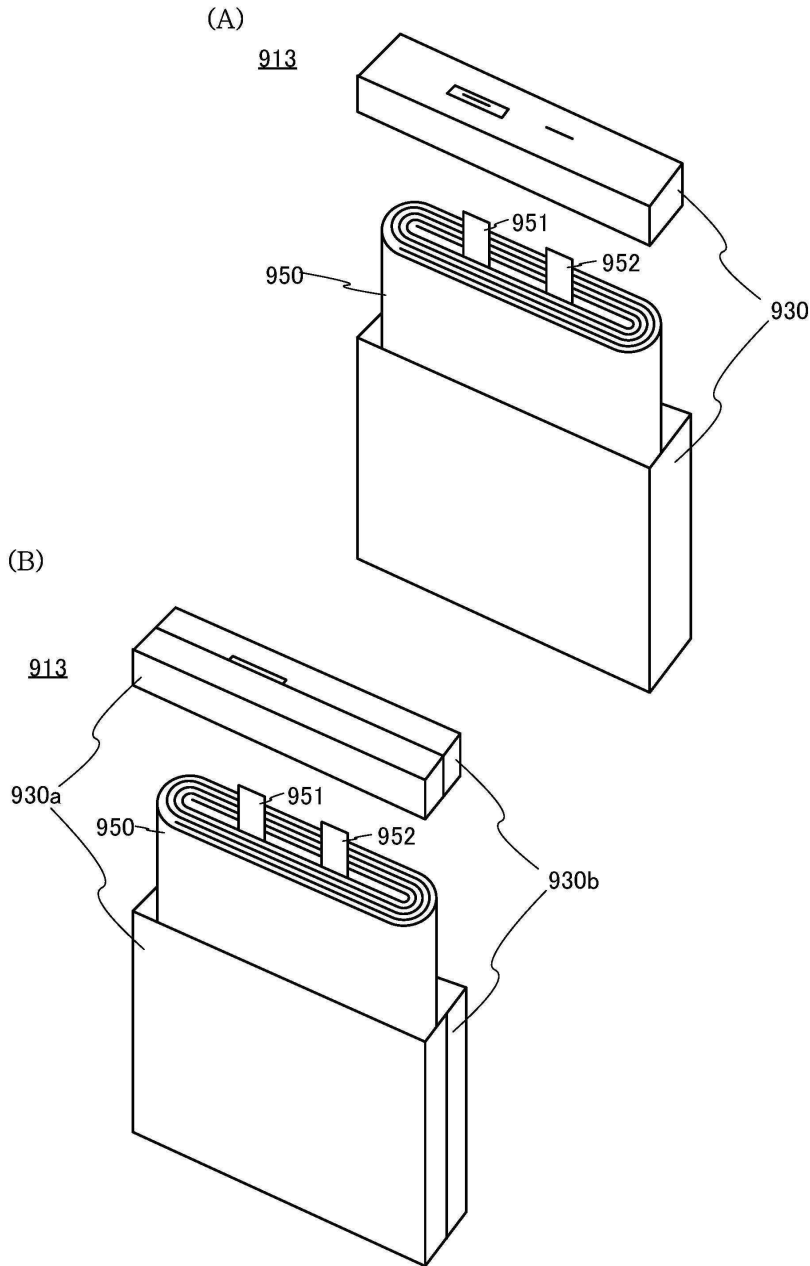
(C)



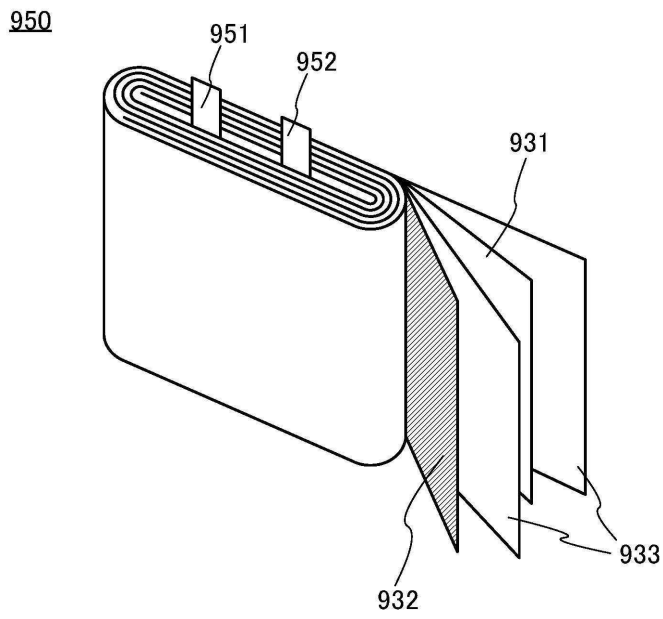
(D)



도면26

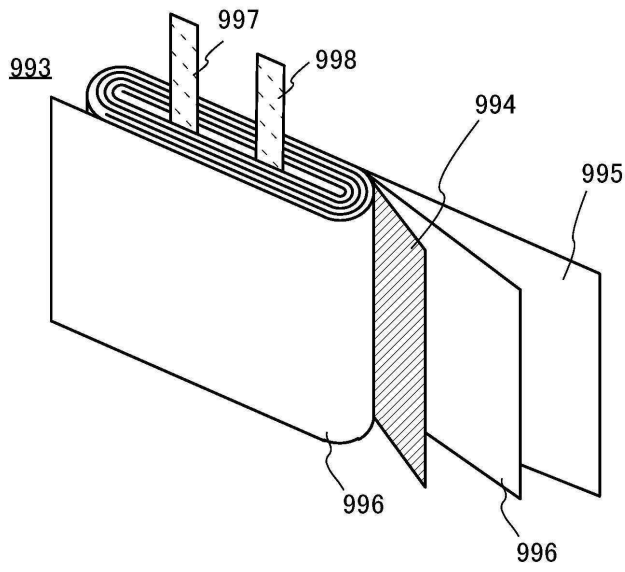


도면27

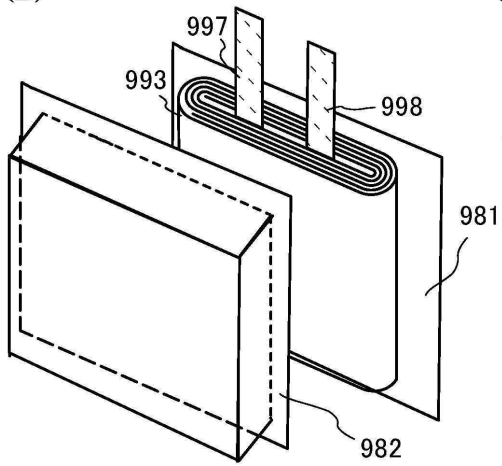


도면28

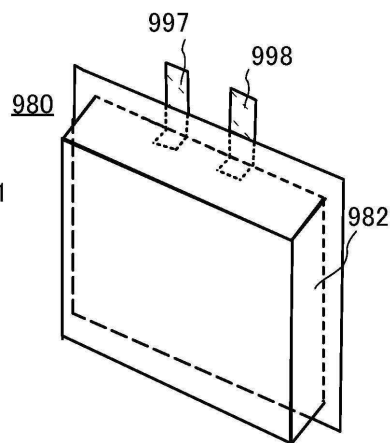
(A)



(B)

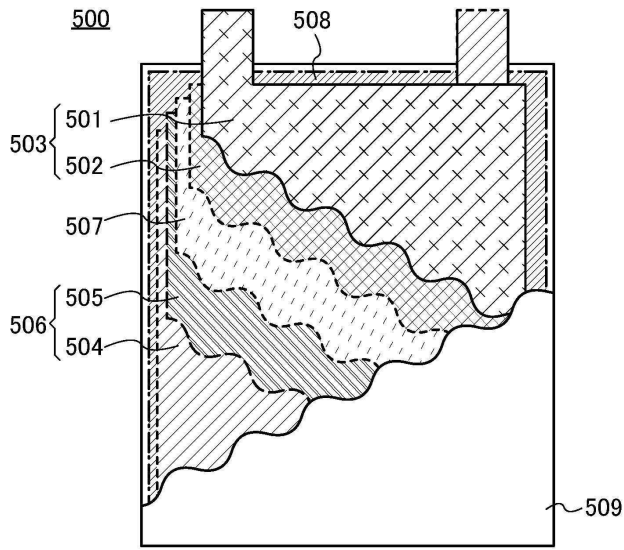


(C)

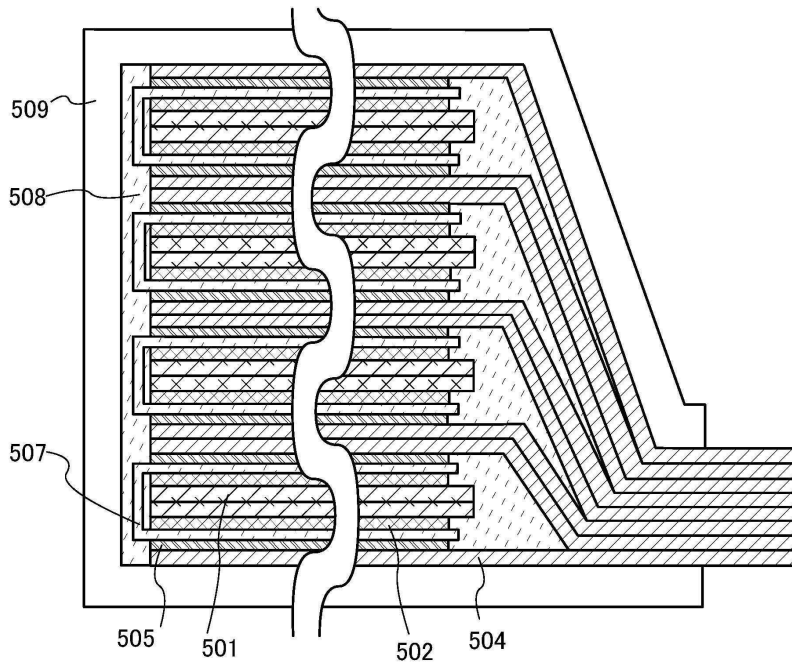


도면29

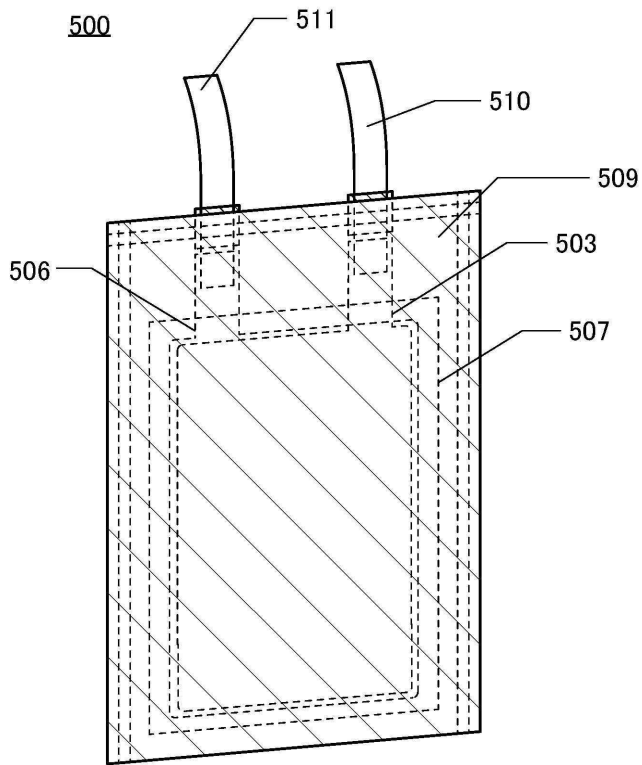
(A)



(B)

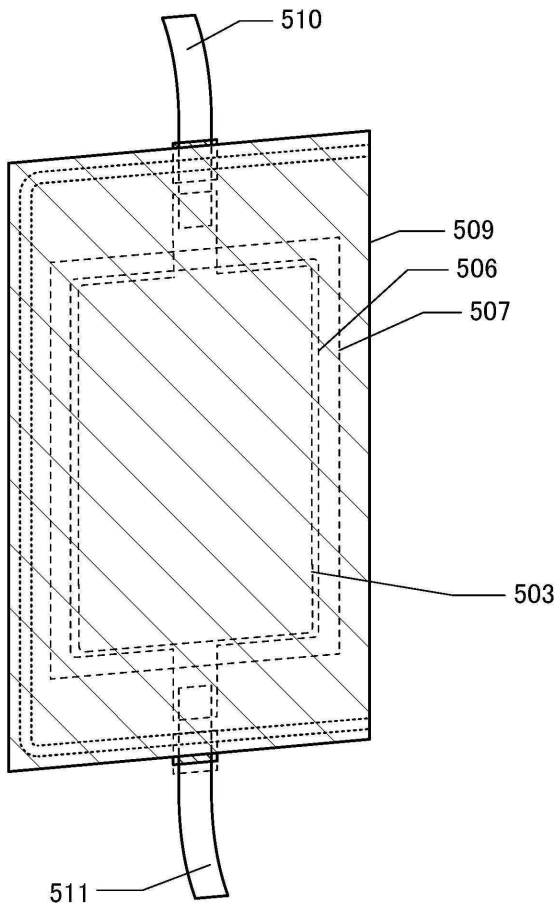


도면30

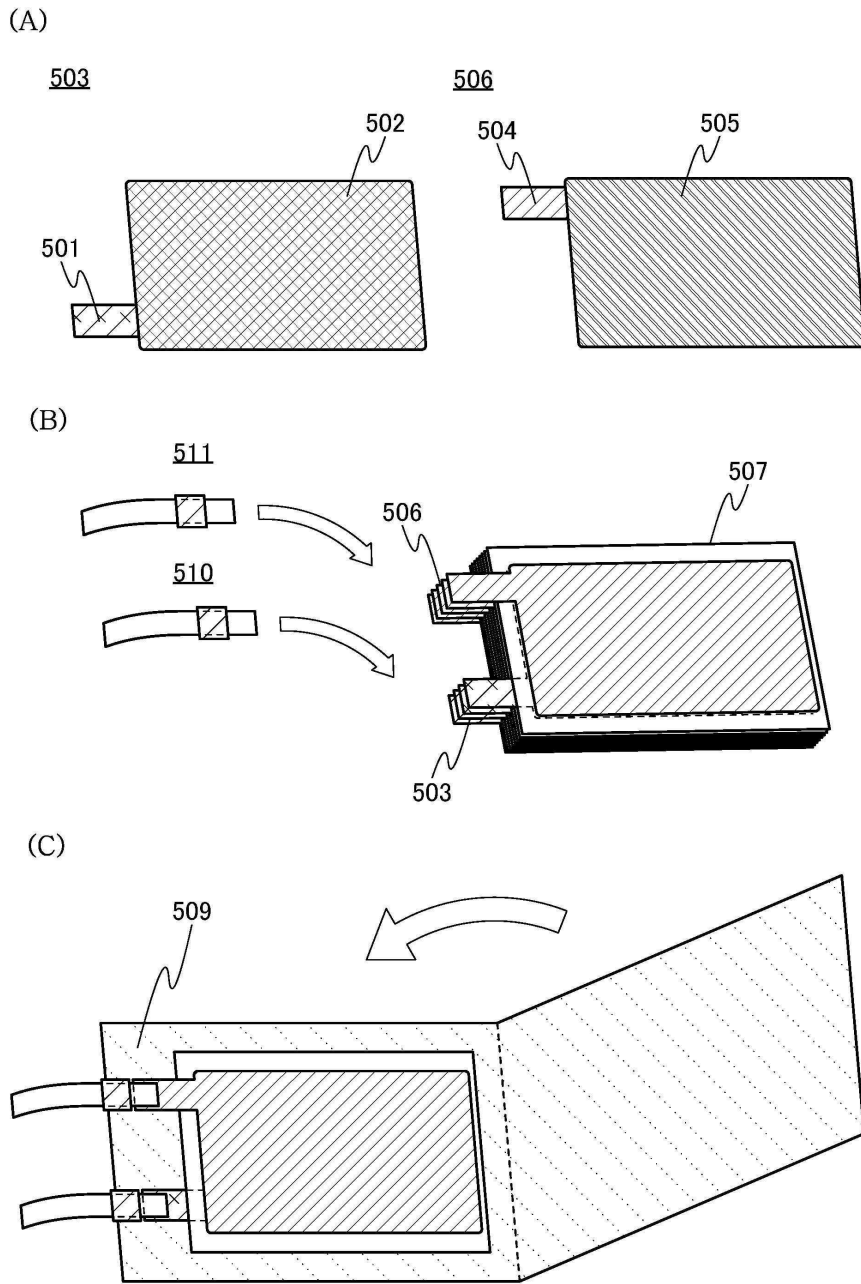


도면31

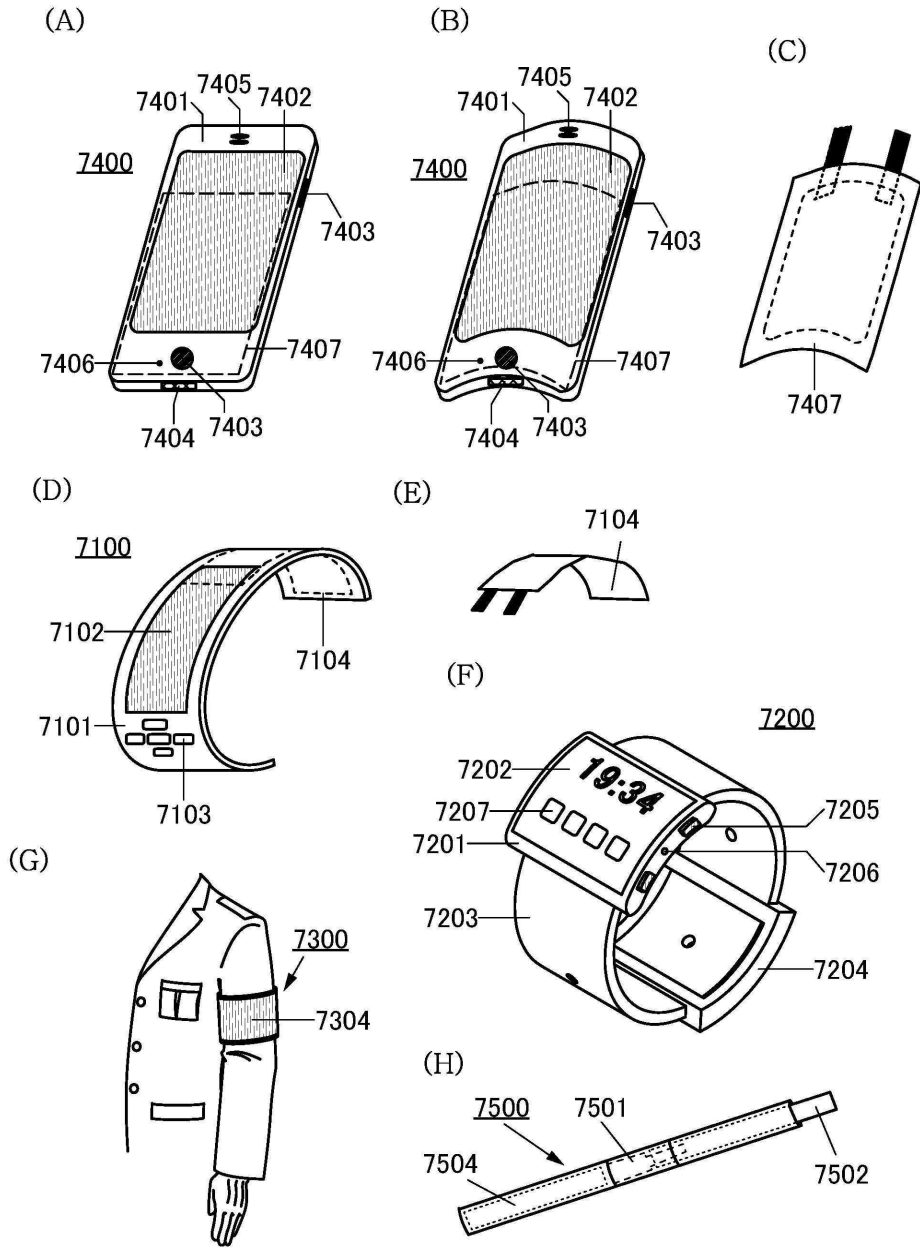
500



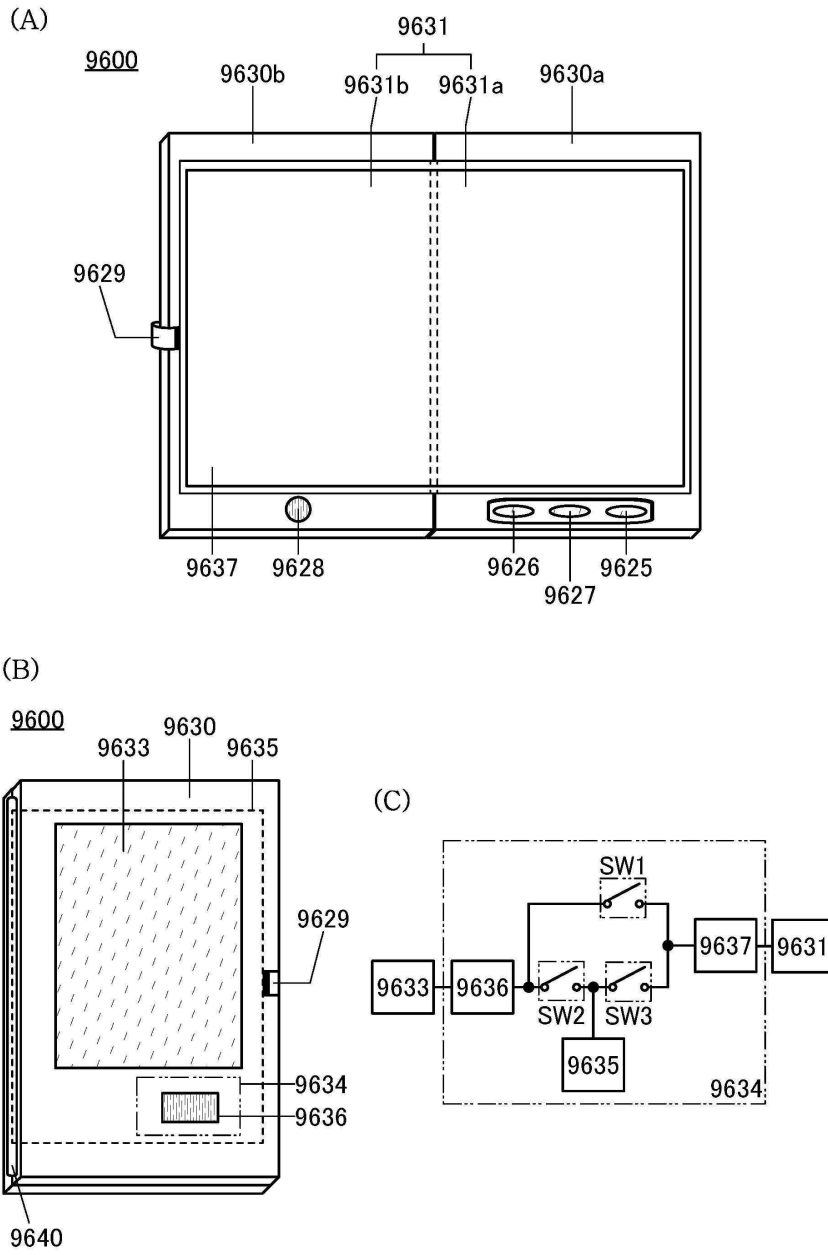
도면32



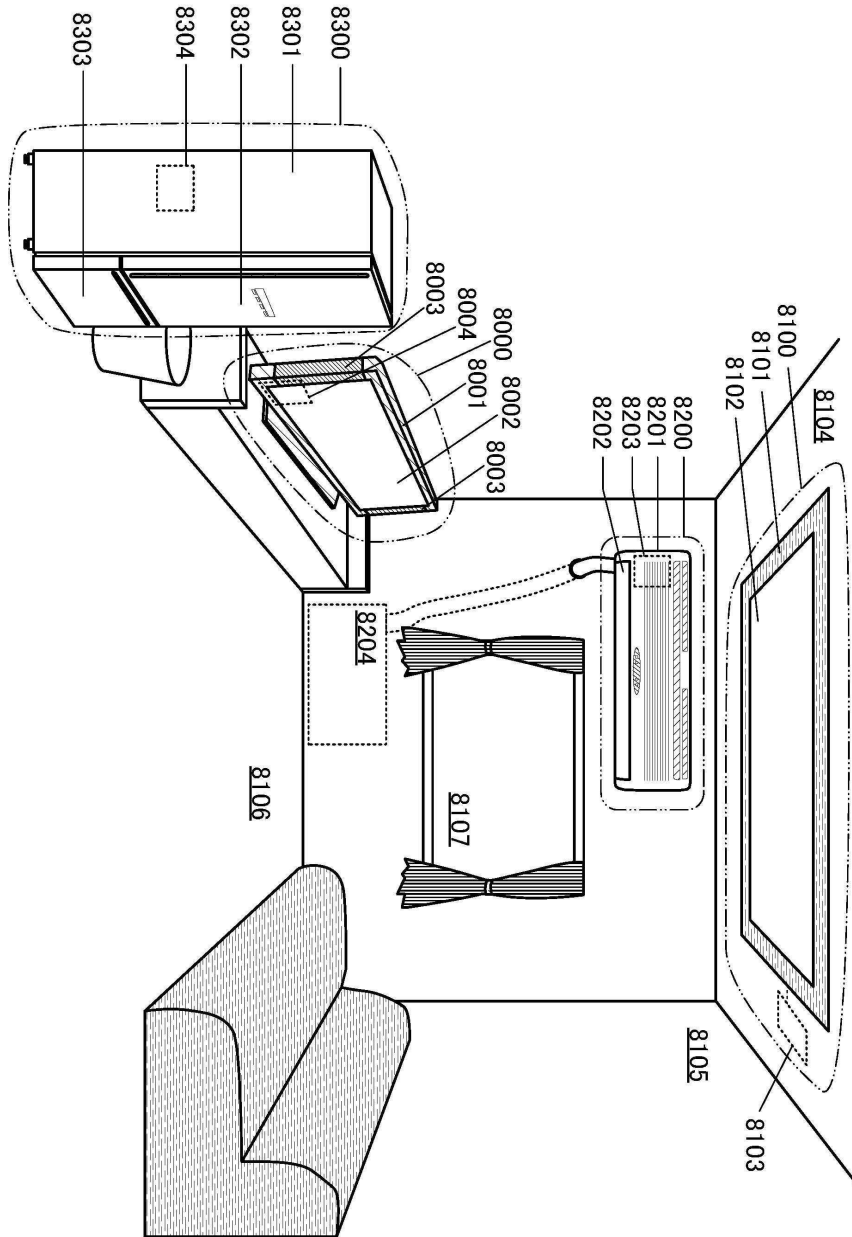
도면33



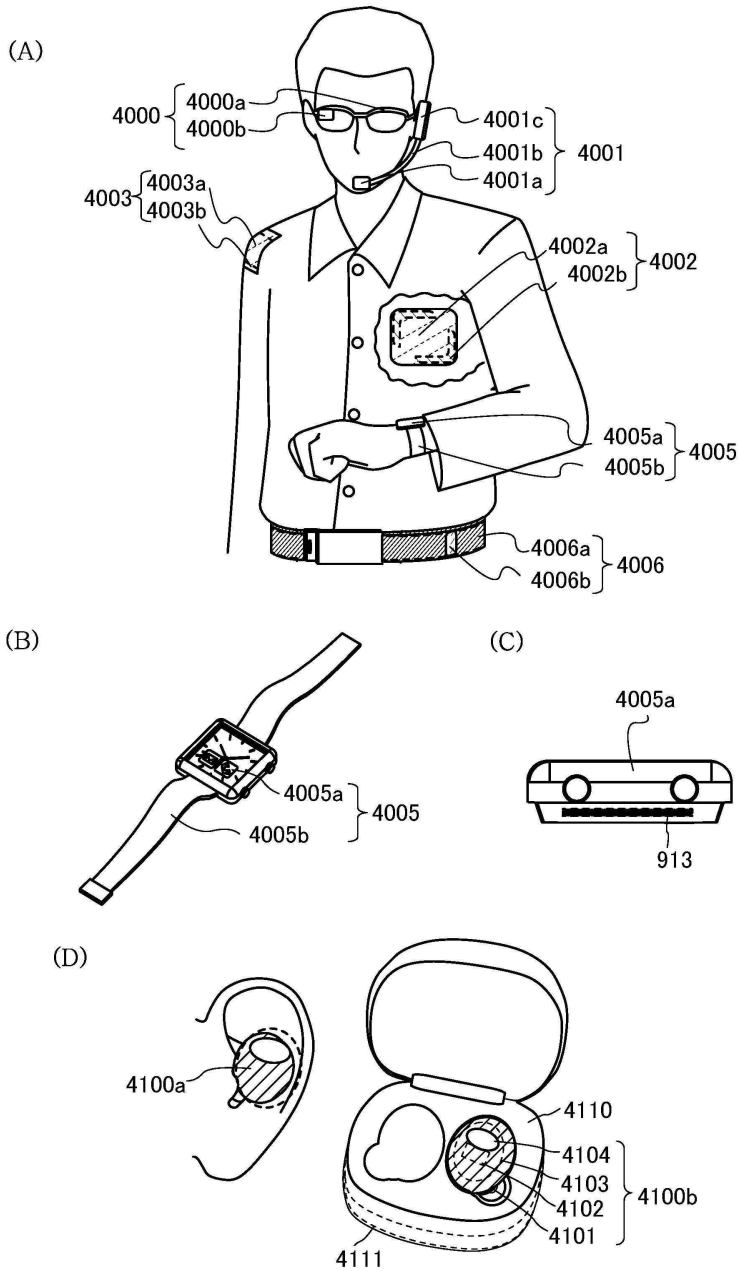
도면34



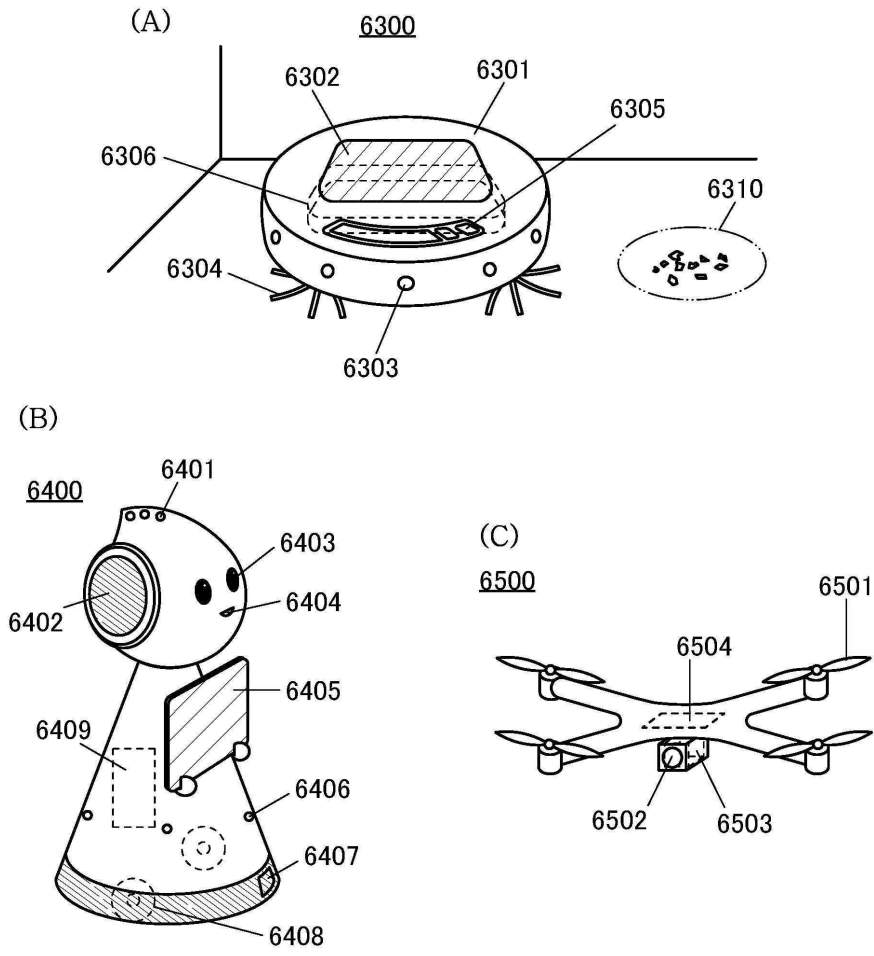
도면35



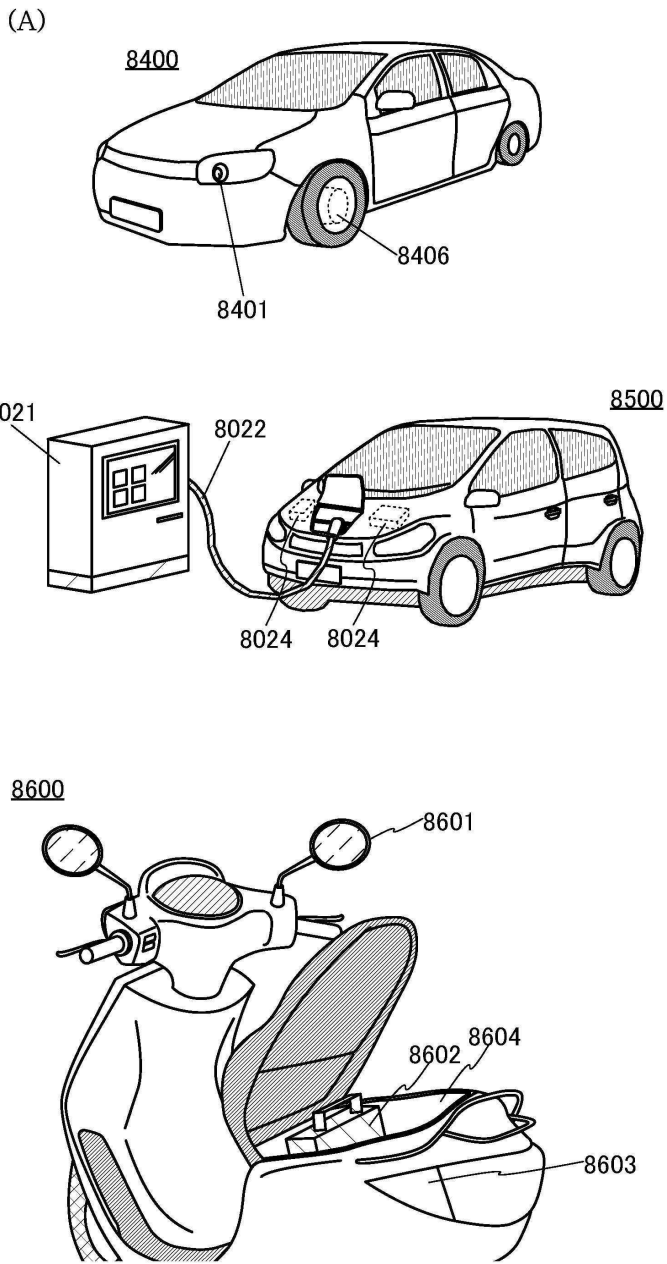
도면36



도면37

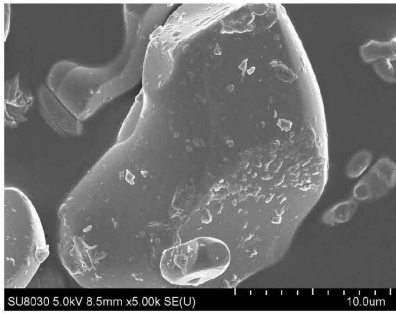


도면38

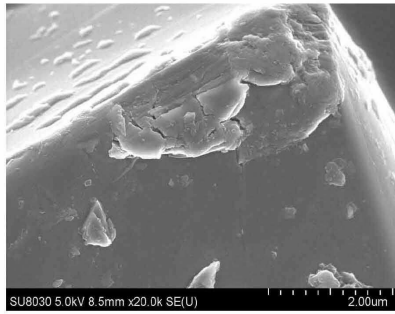


도면39

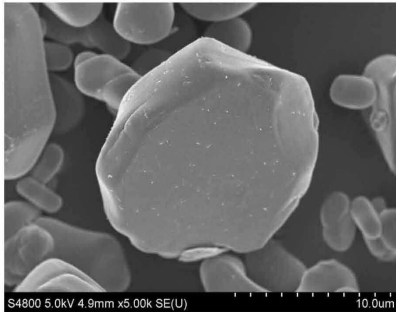
(A)



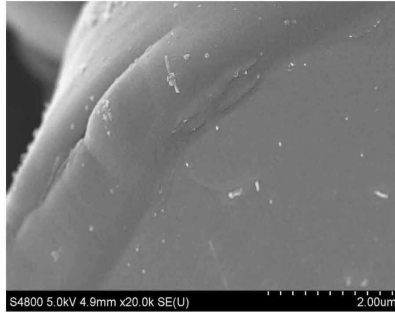
(B)



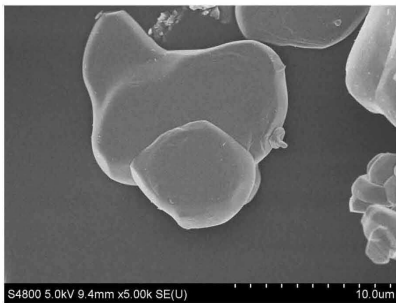
(C)



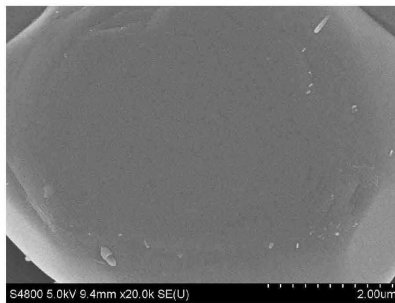
(D)



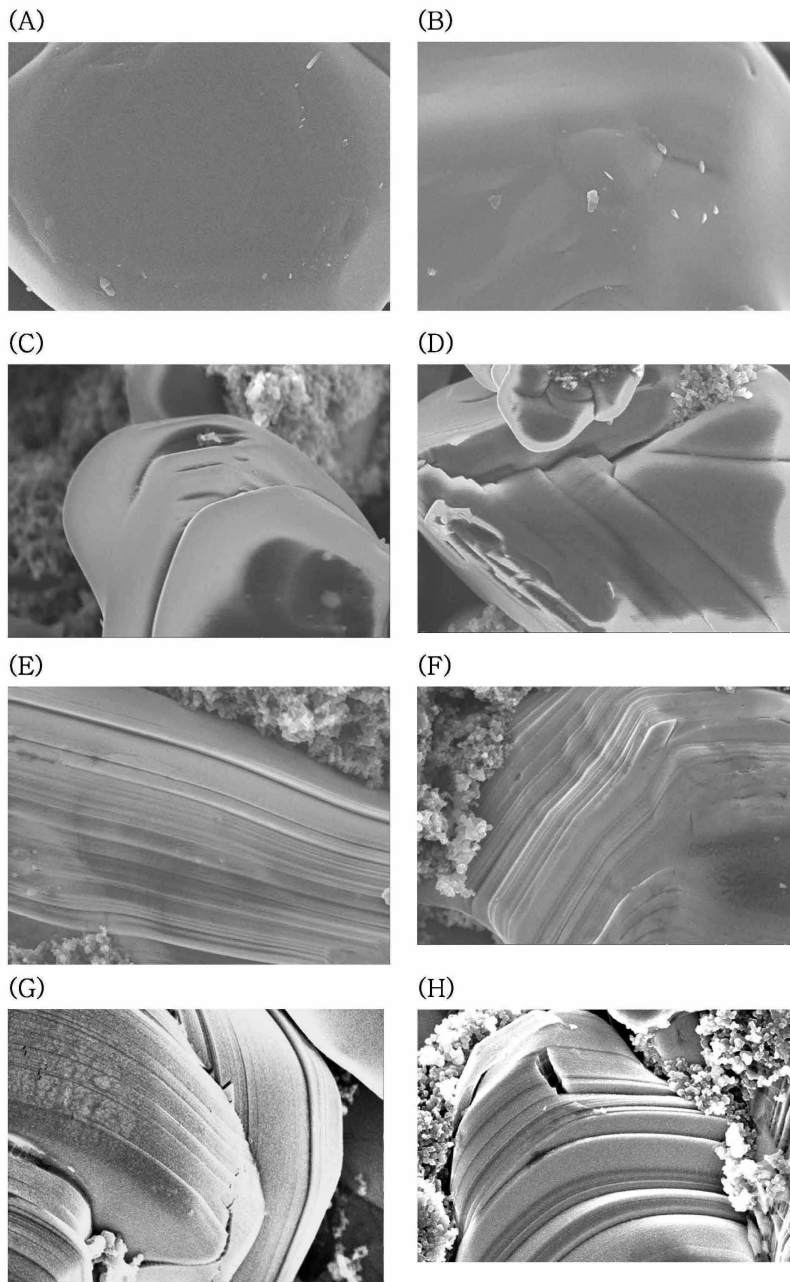
(E)



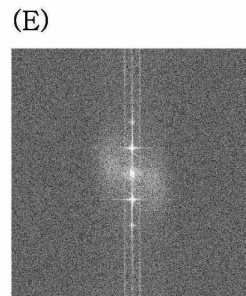
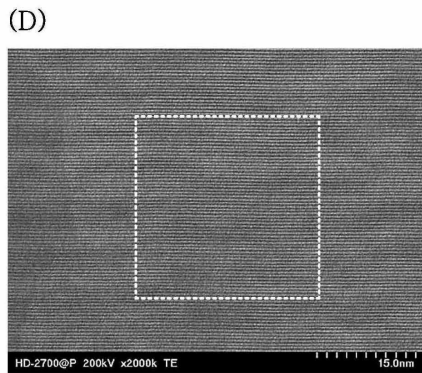
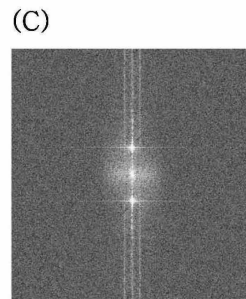
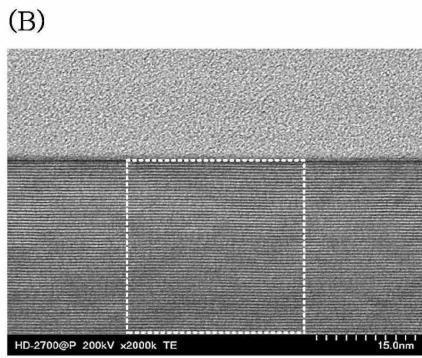
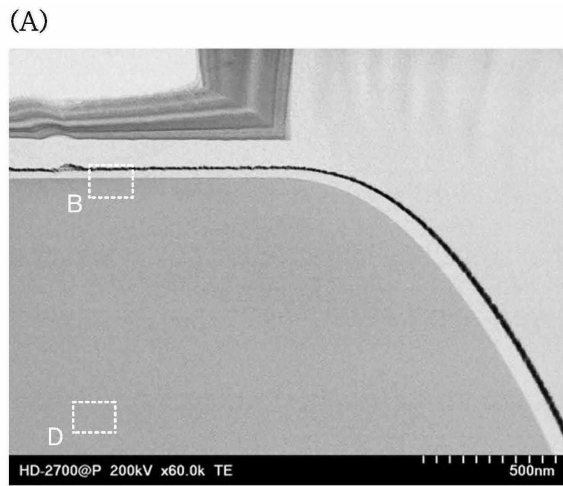
(F)



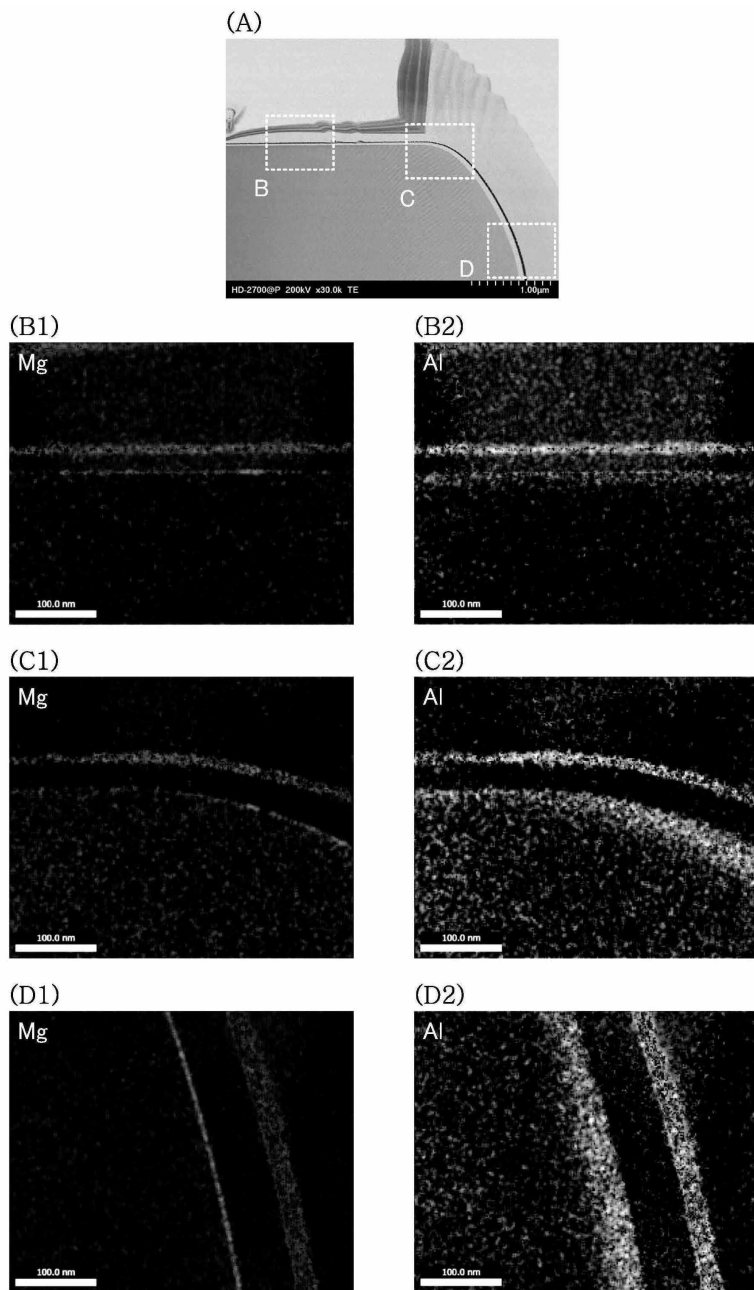
도면40



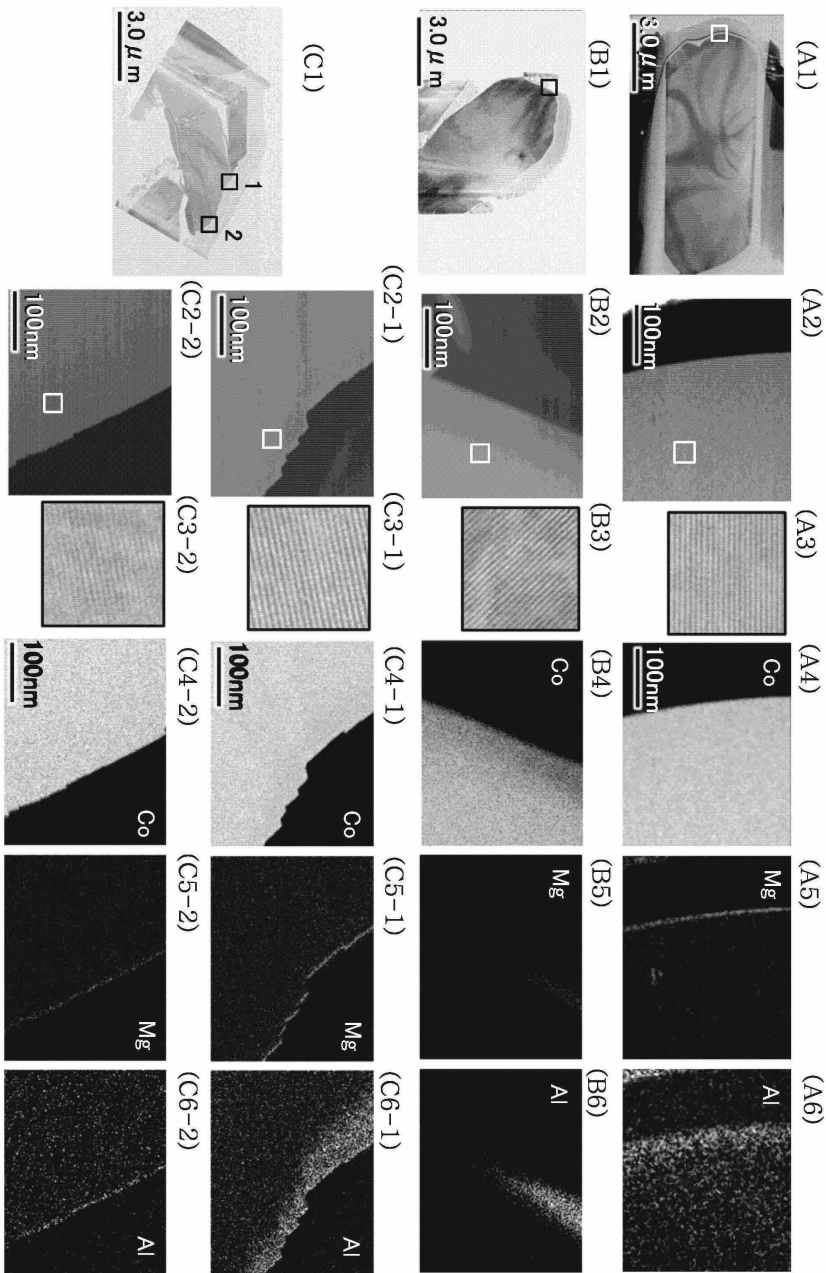
도면41



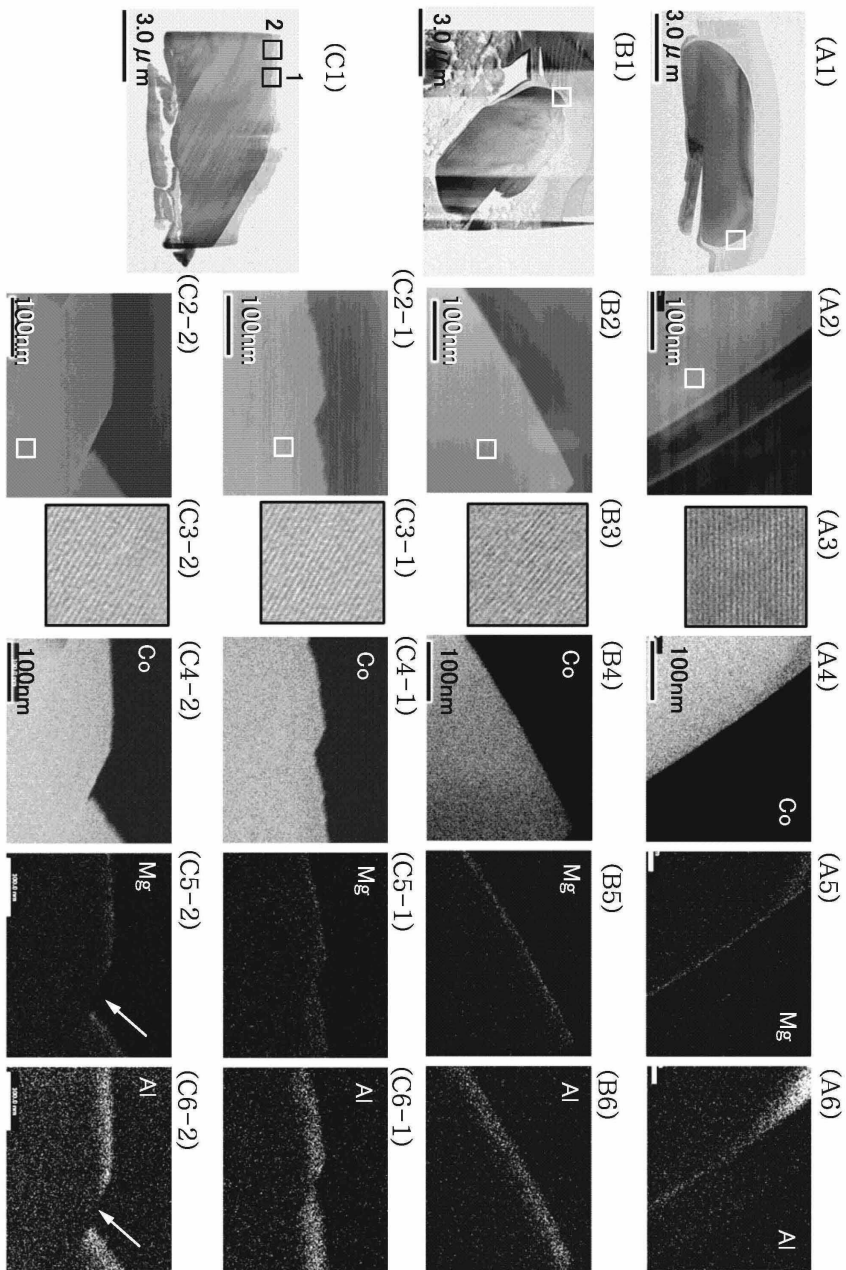
도면42



도면43

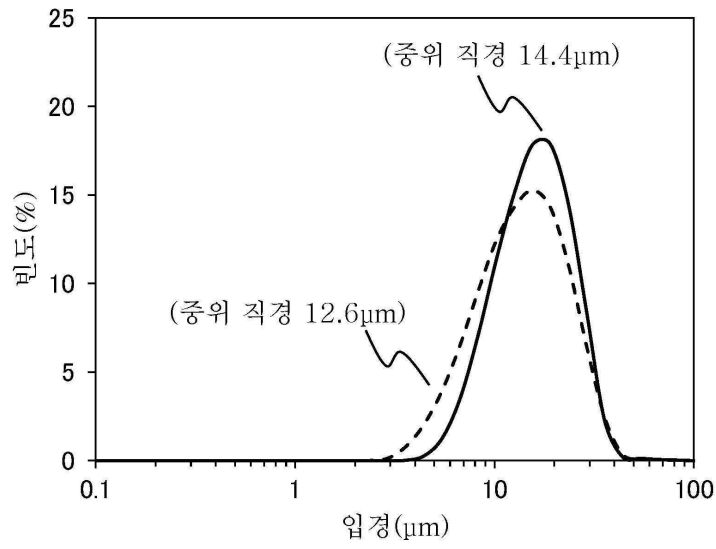


도면44

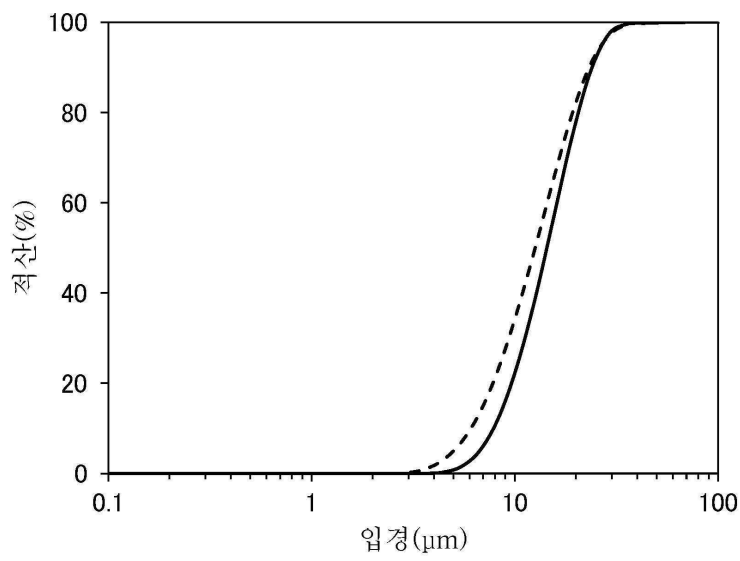


도면45

(A)

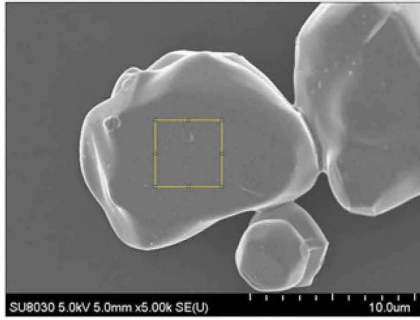


(B)

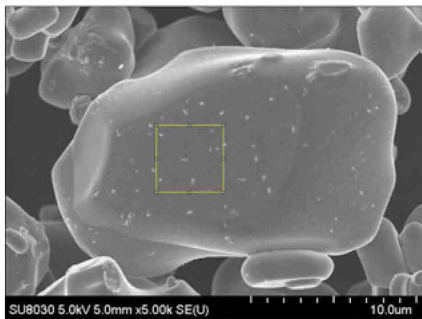


도면46

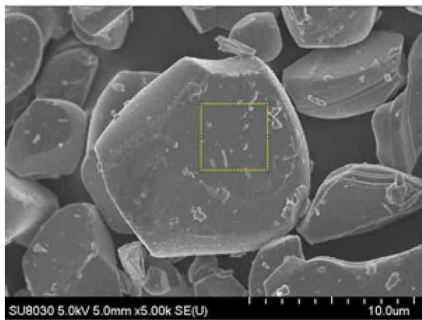
(A)



(B)

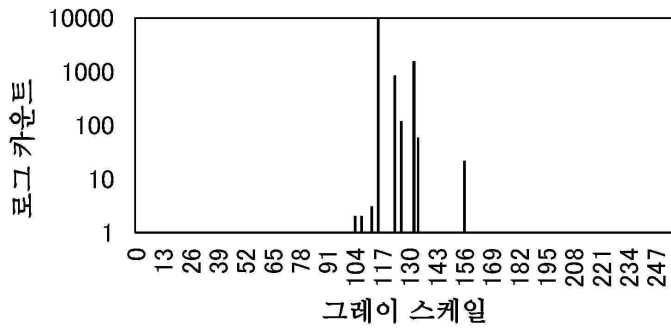


(C)

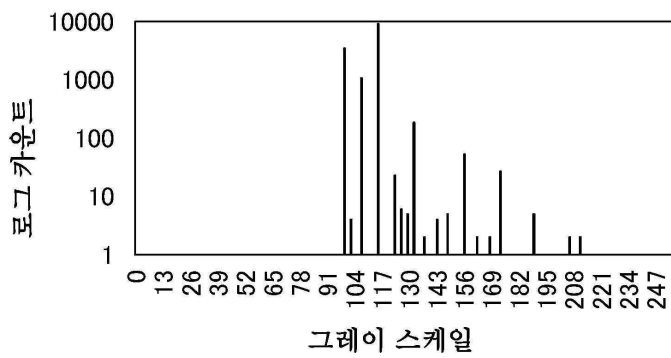


도면47

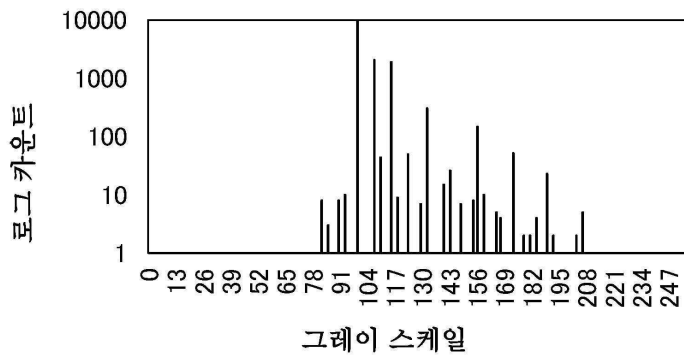
(A)



(B)

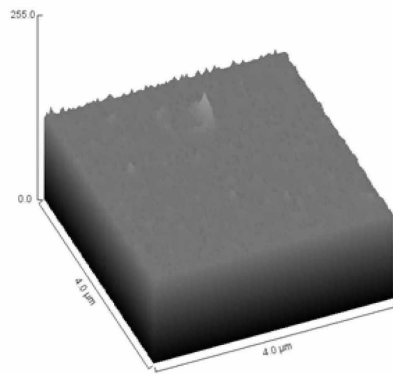


(C)

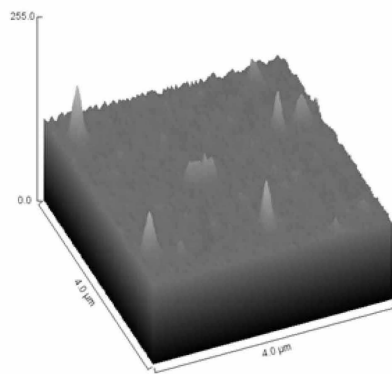


도면48

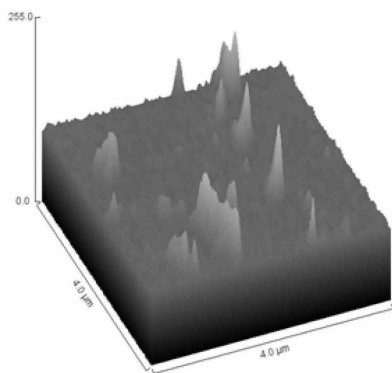
(A)



(B)

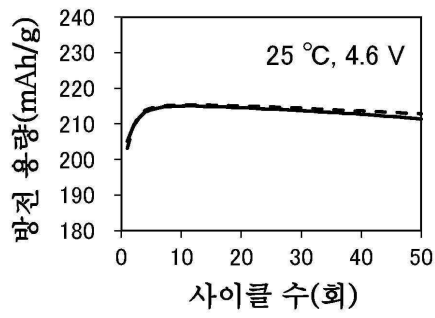


(C)

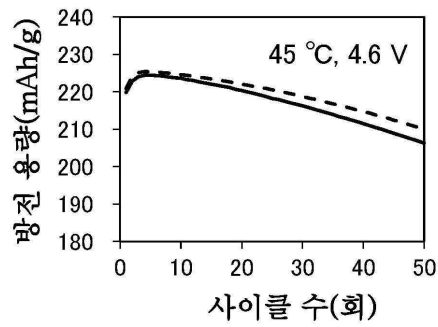


도면49

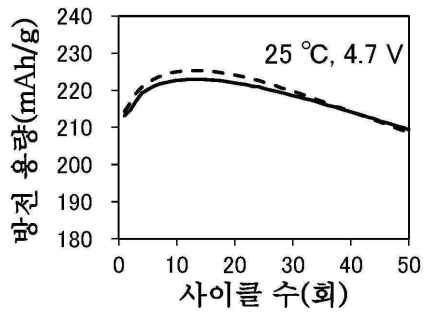
(A)



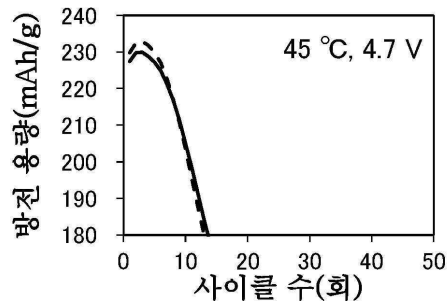
(B)



(C)

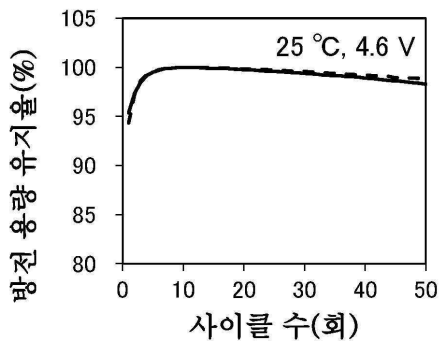


(D)

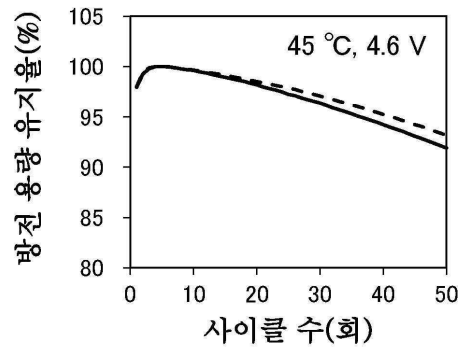


도면50

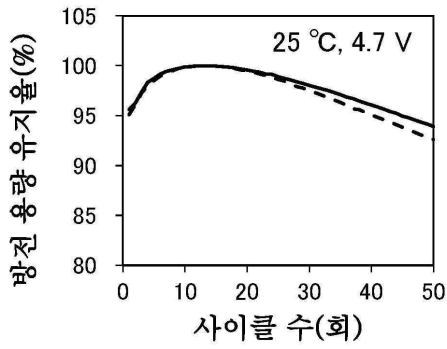
(A)



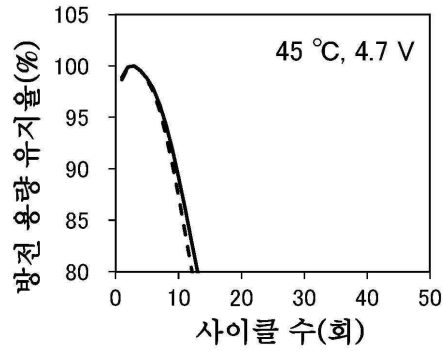
(B)



(C)

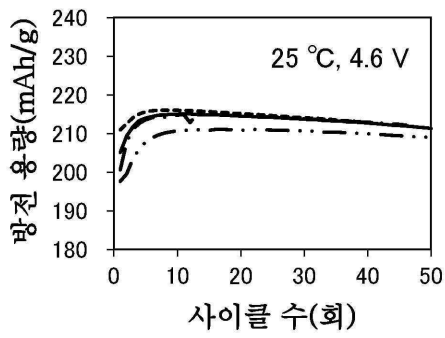


(D)

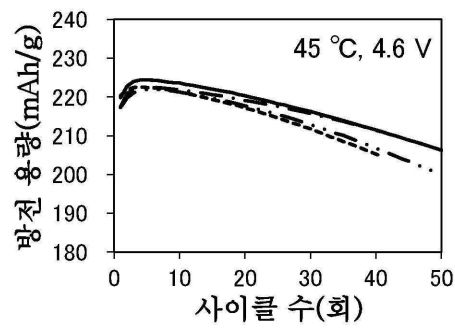


도면51

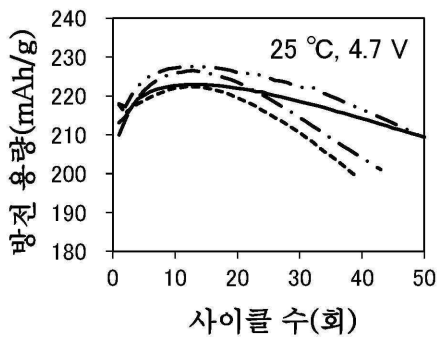
(A)



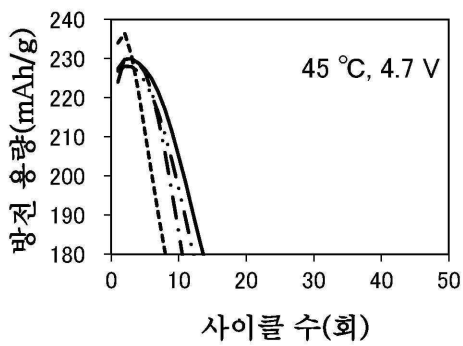
(B)



(C)

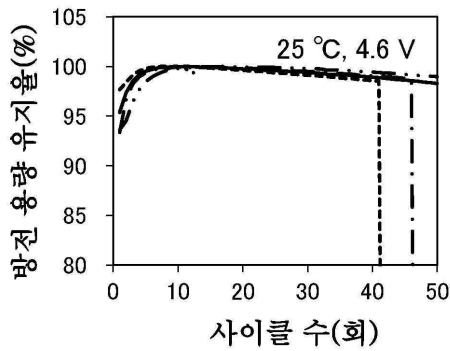


(D)

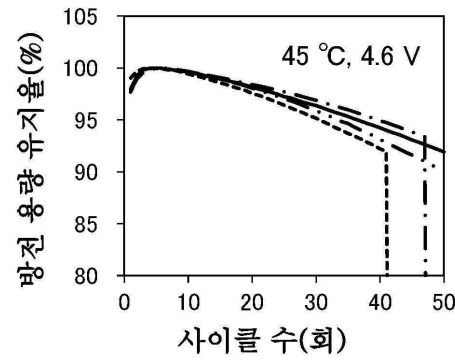


도면52

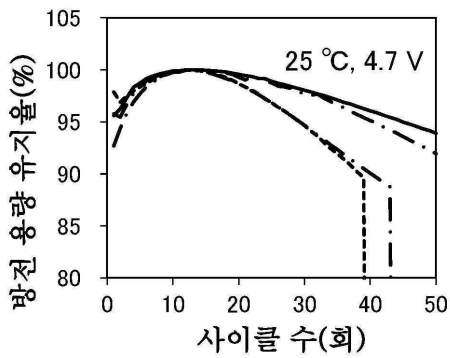
(A)



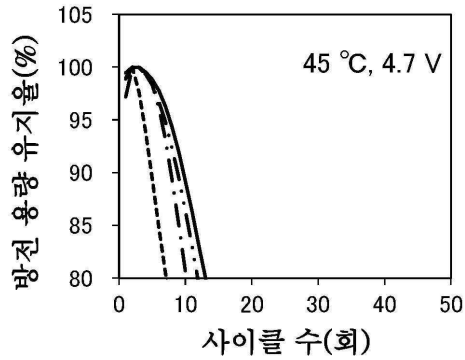
(B)



(C)

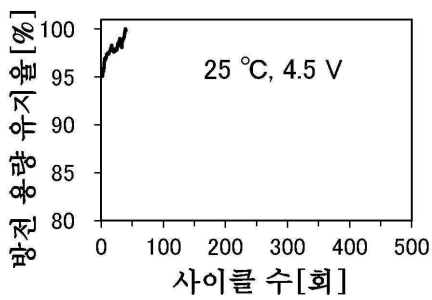


(D)

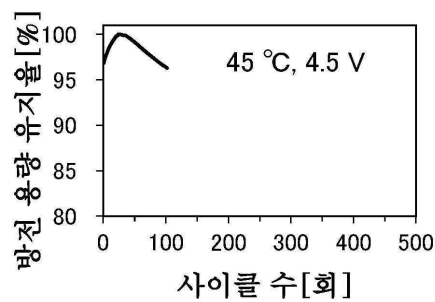


도면53

(A)

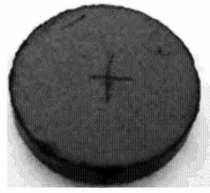


(B)

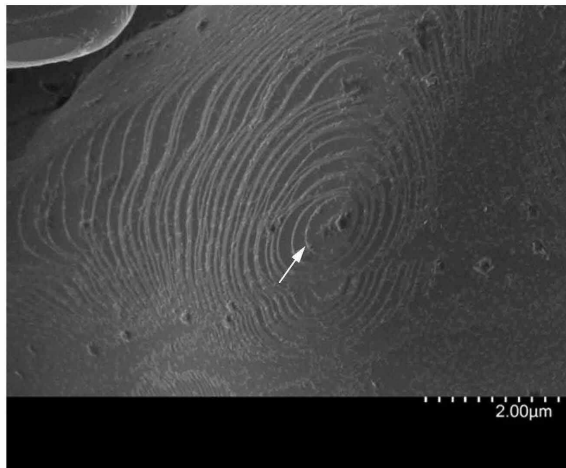


도면54

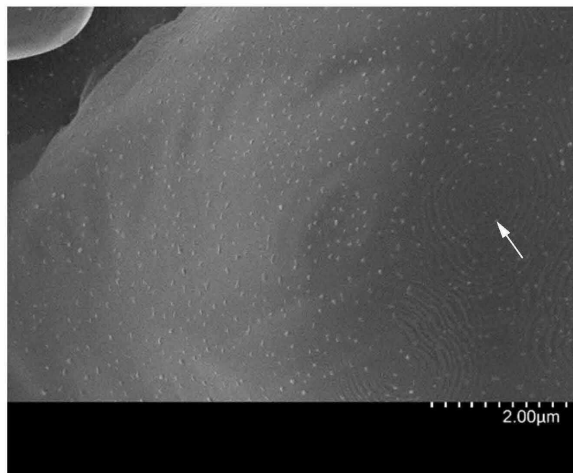
(A)



(B)

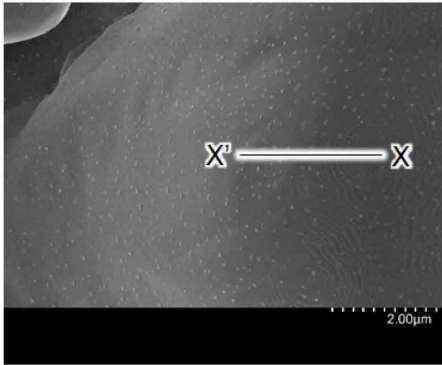


(C)

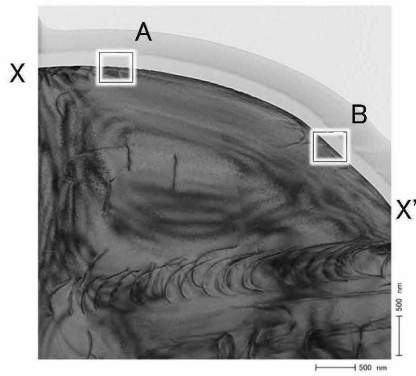


도면55

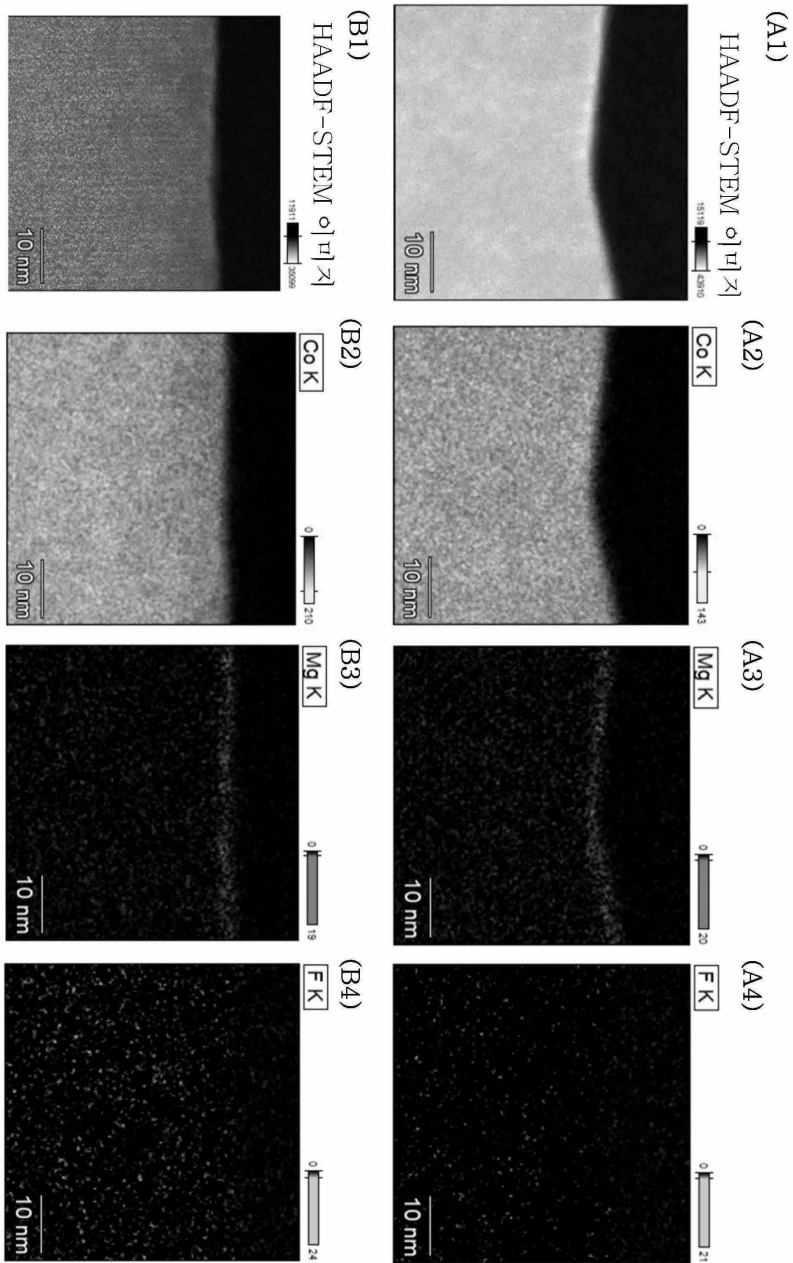
(A)



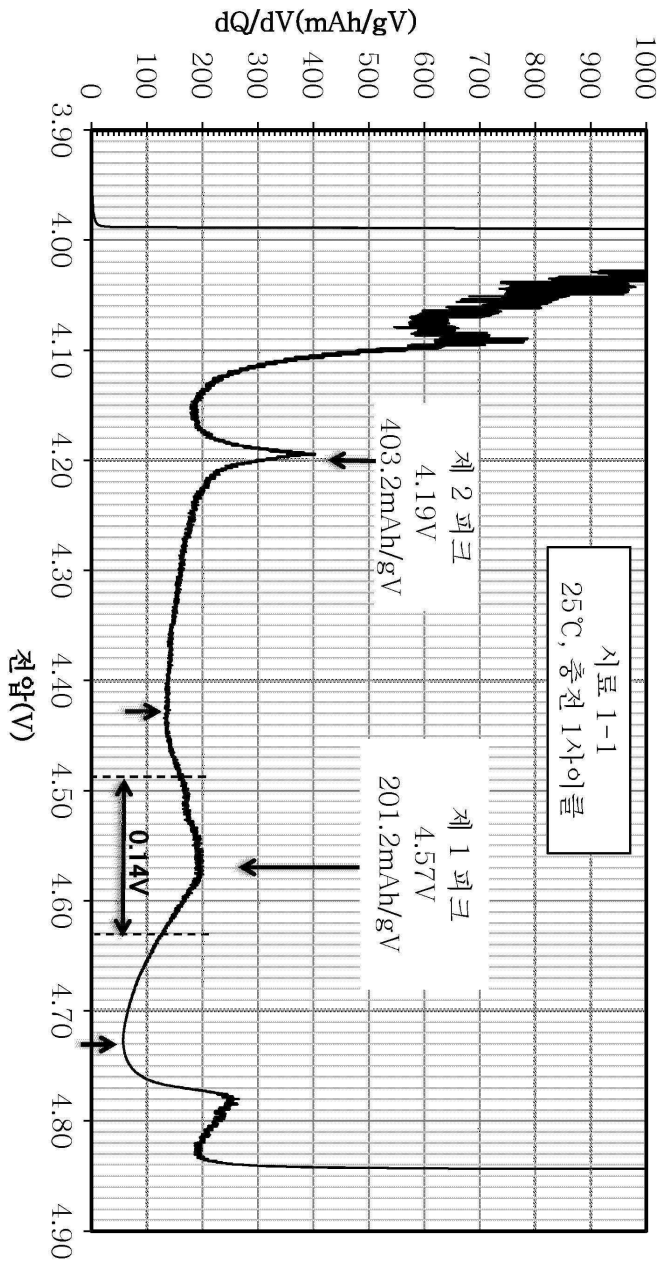
(B)



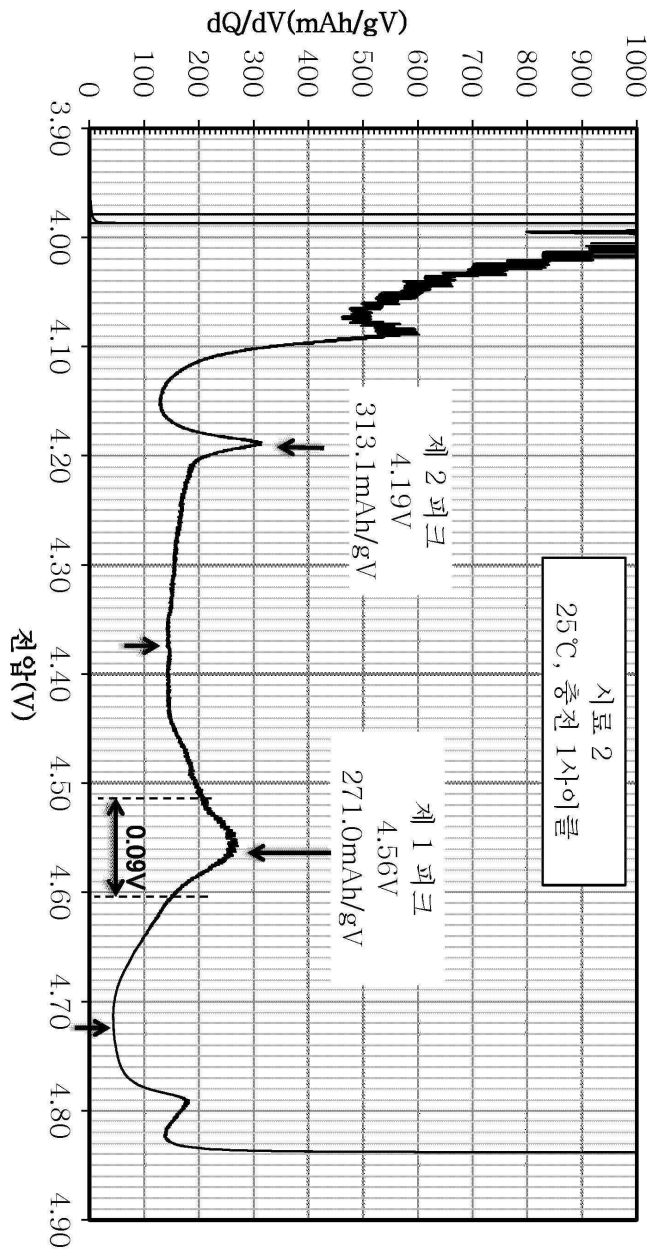
도면56



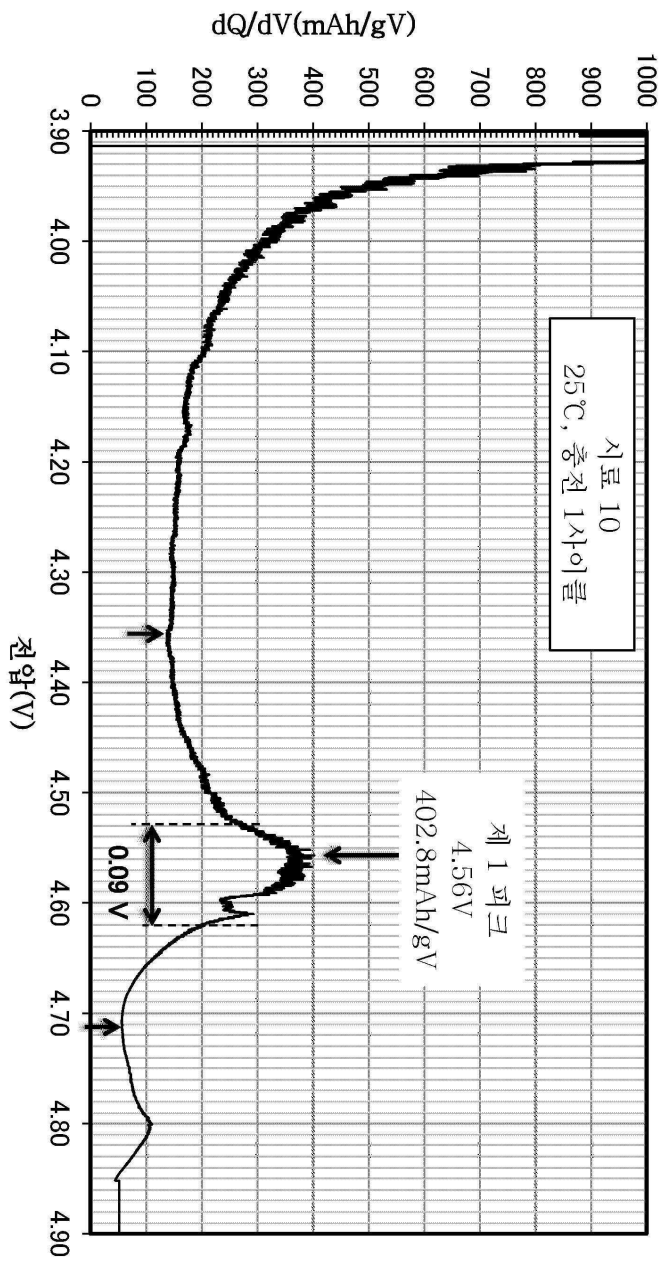
도면57



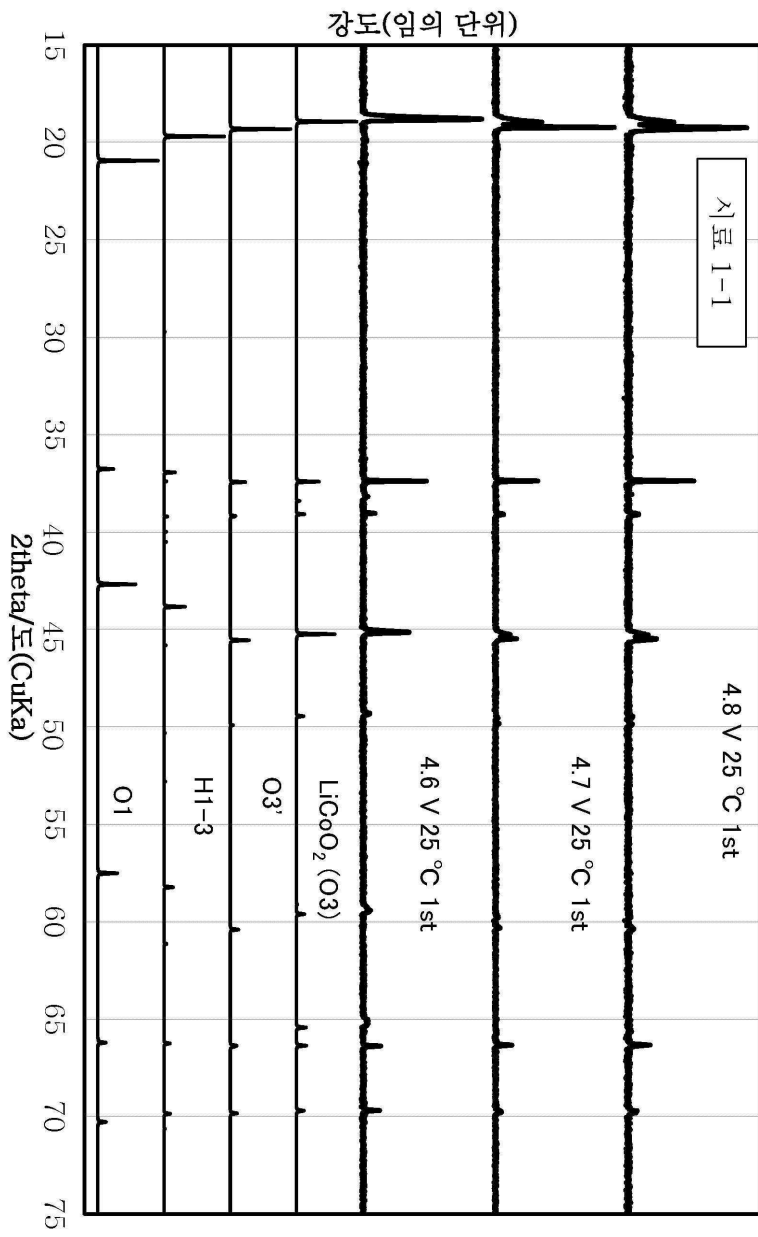
도면58



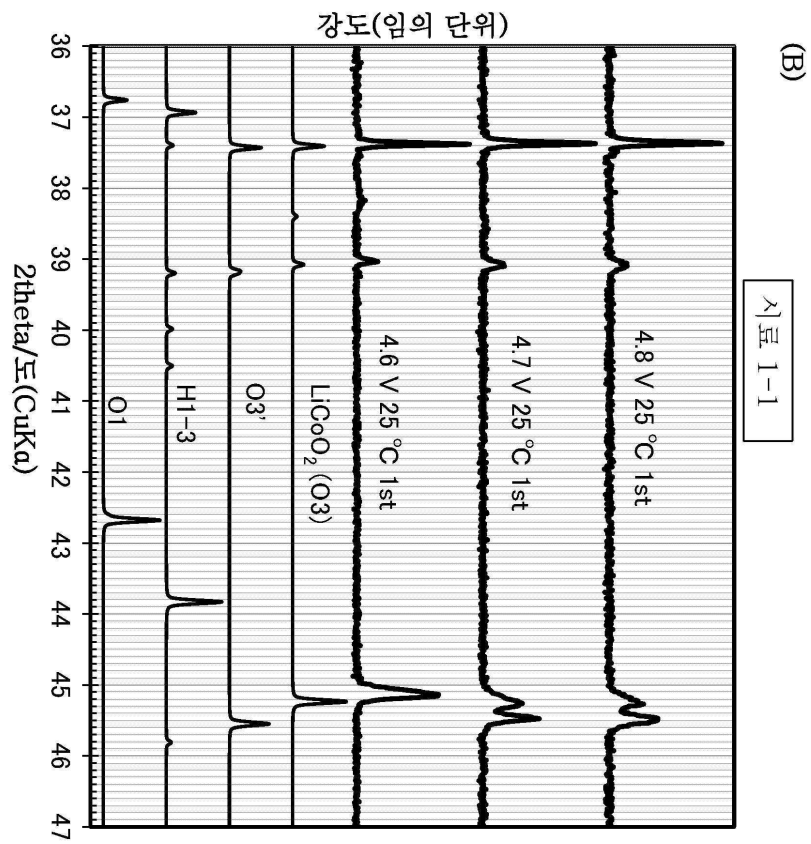
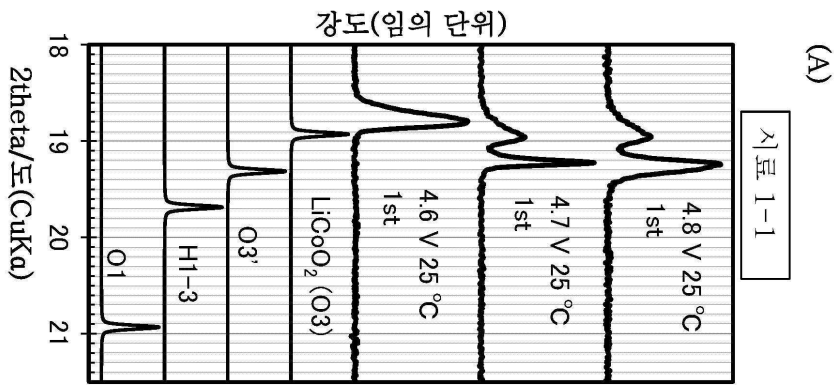
도면59



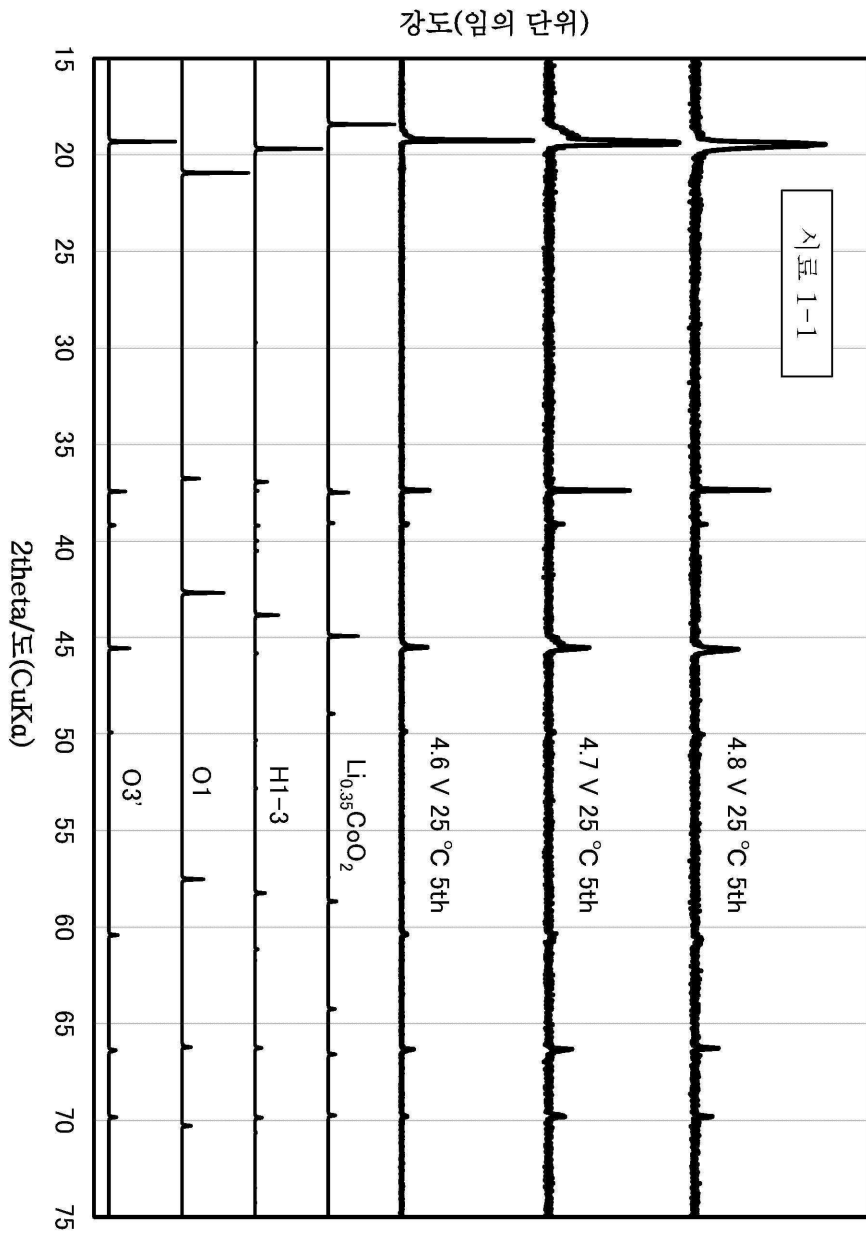
도면60



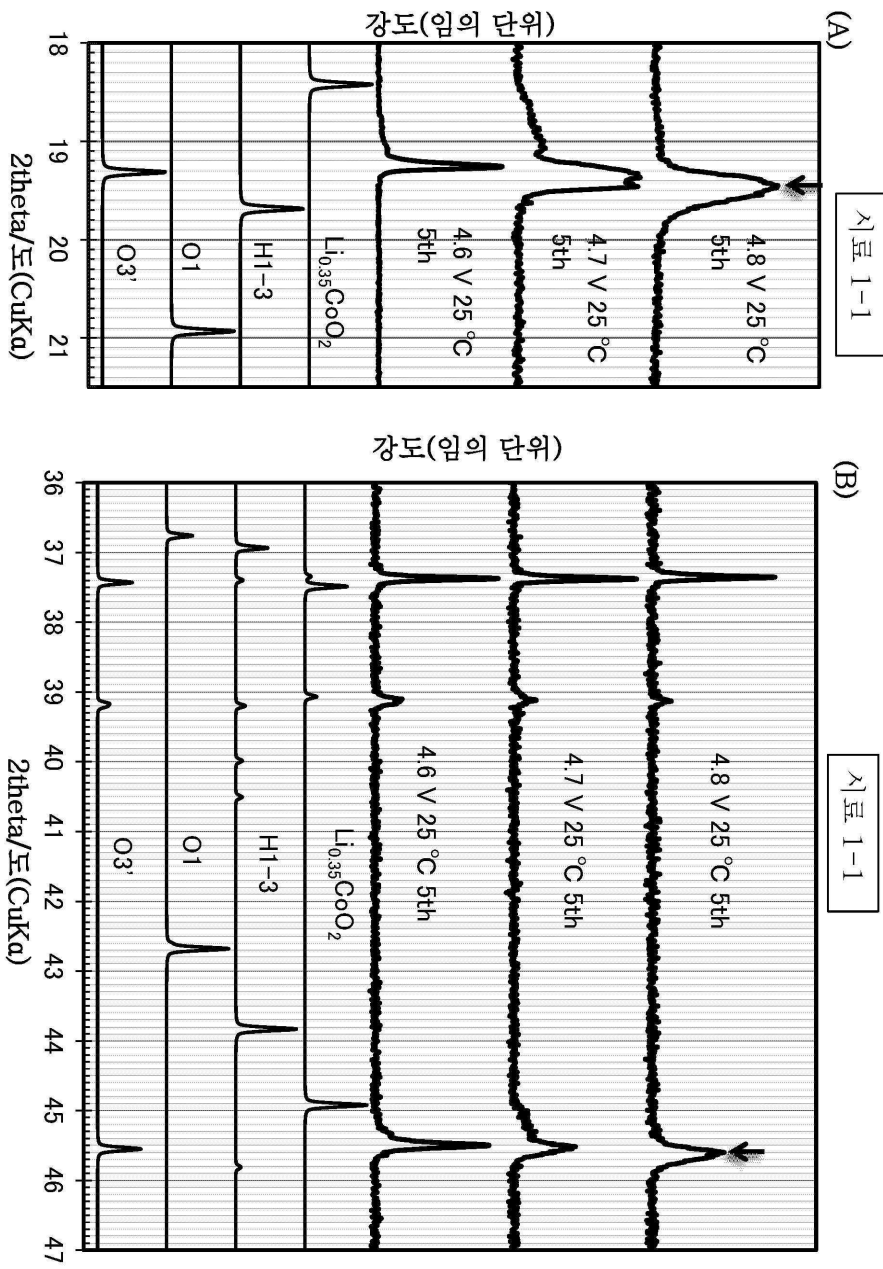
도면61



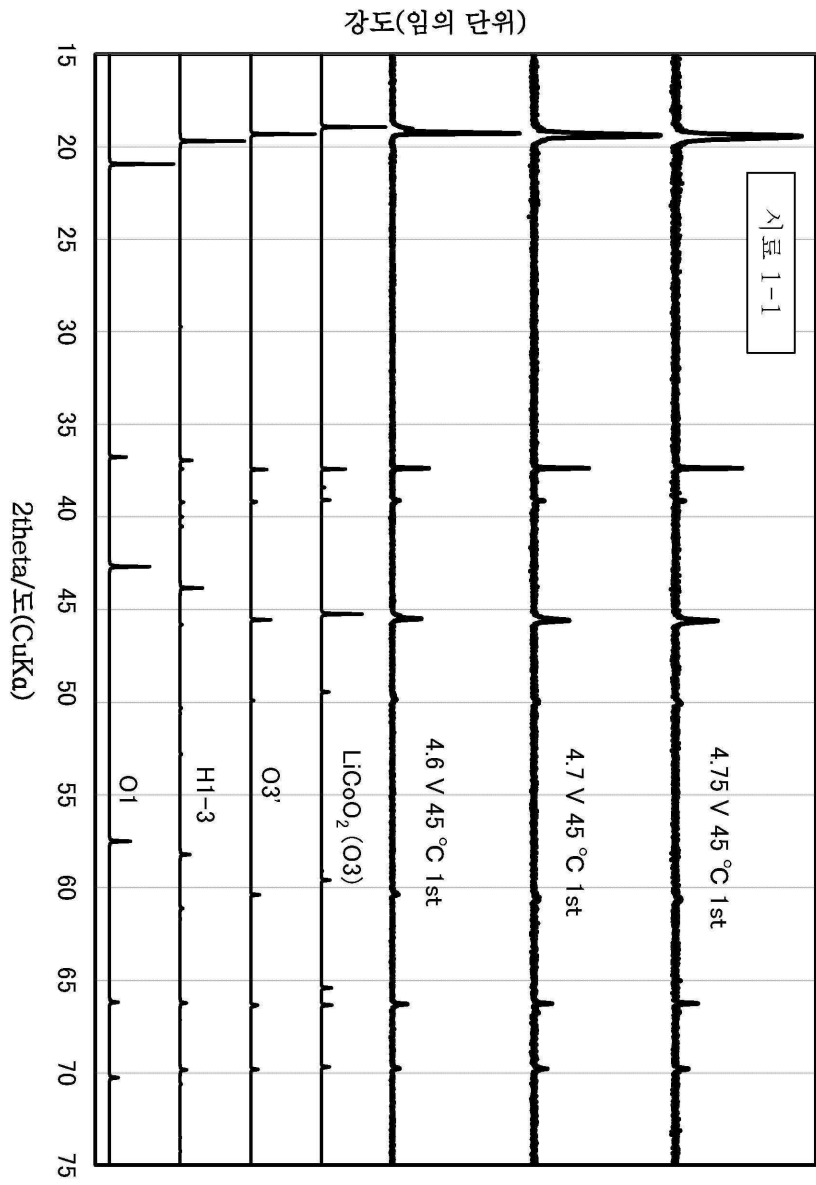
도면62



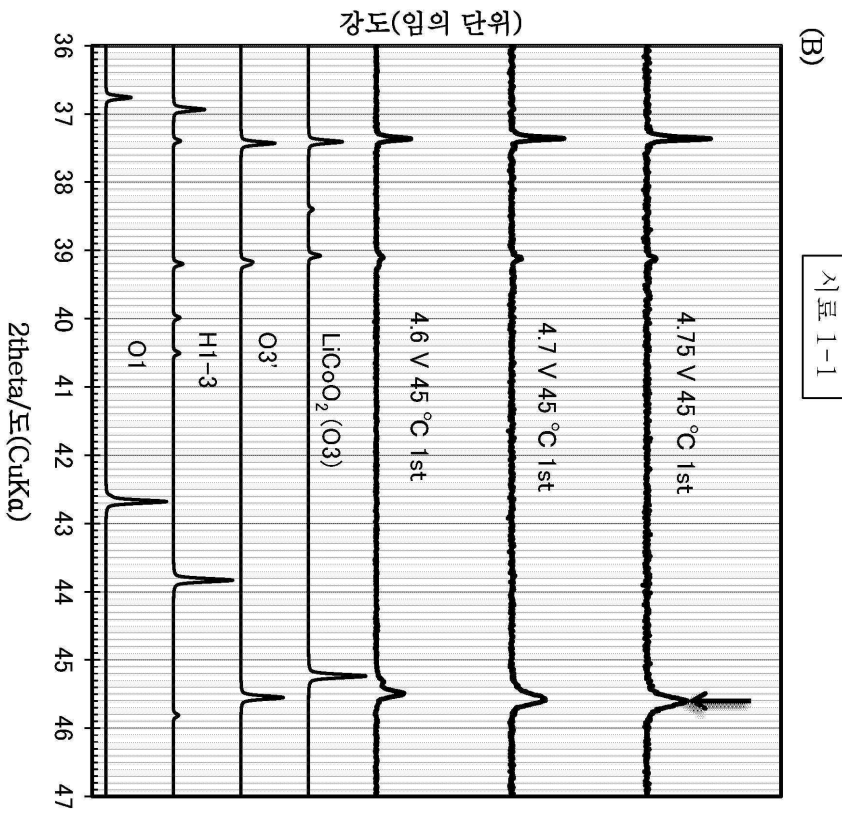
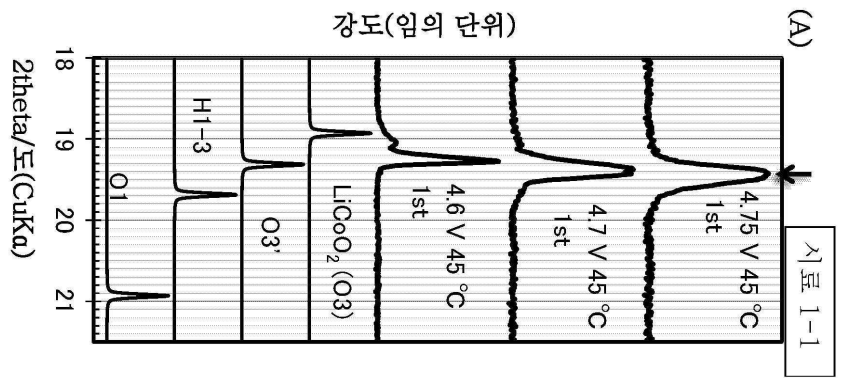
도면63



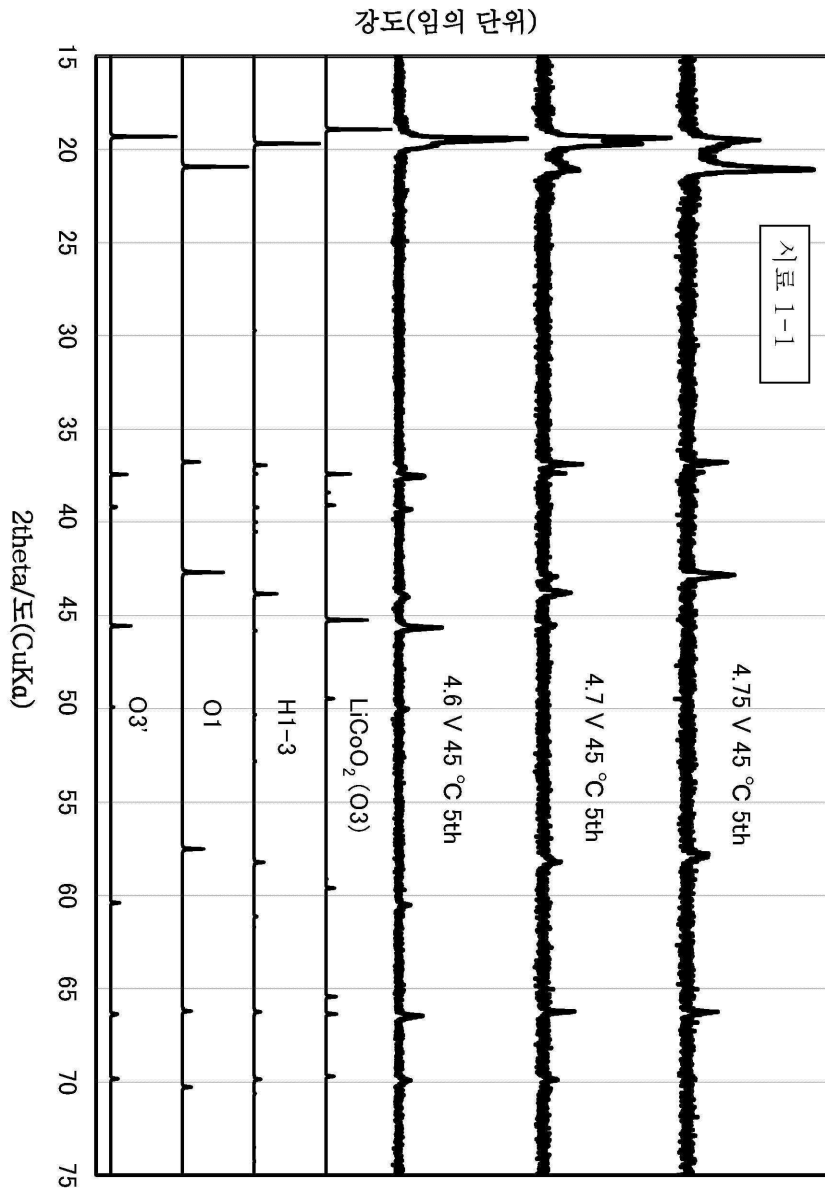
도면64



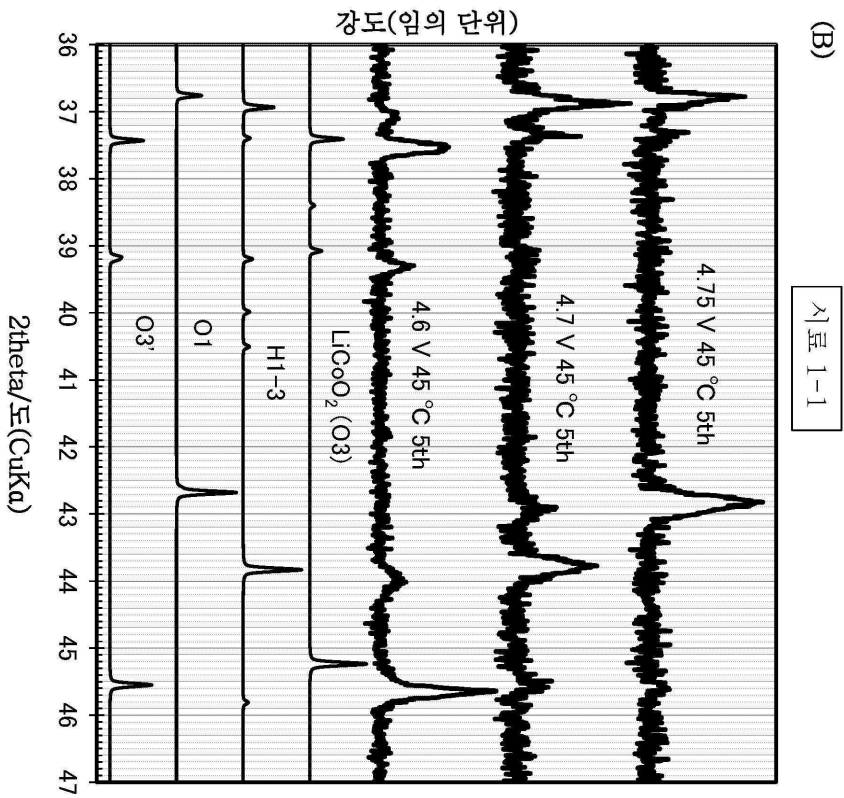
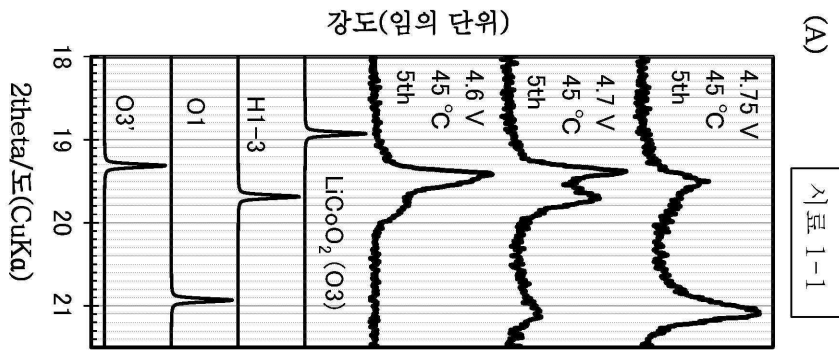
도면65



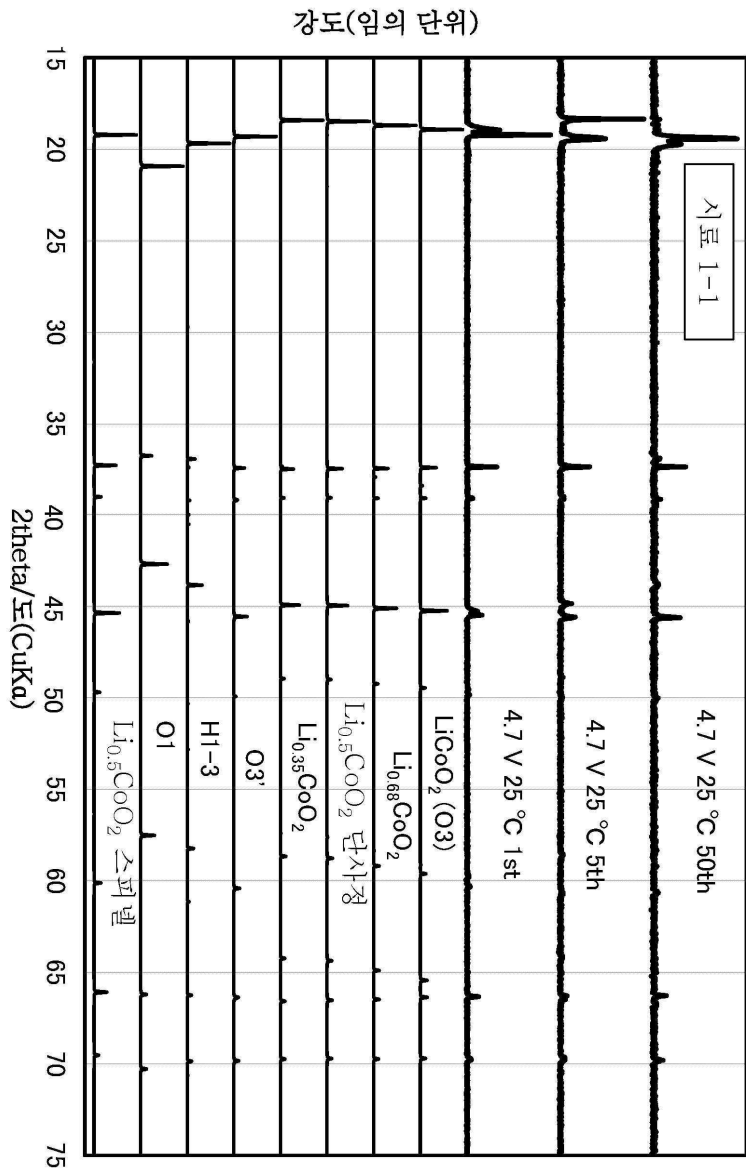
도면66



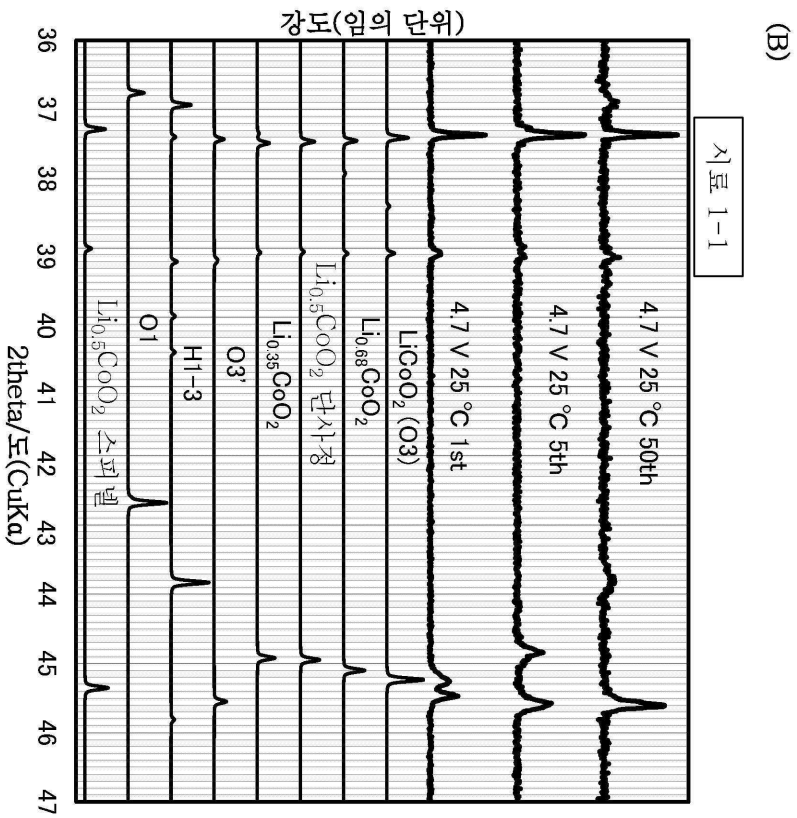
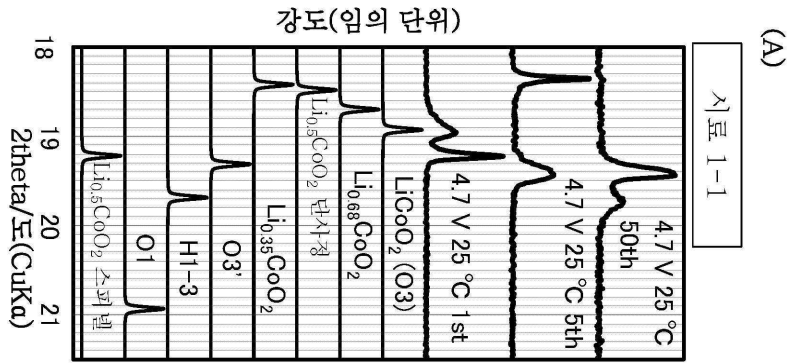
도면67



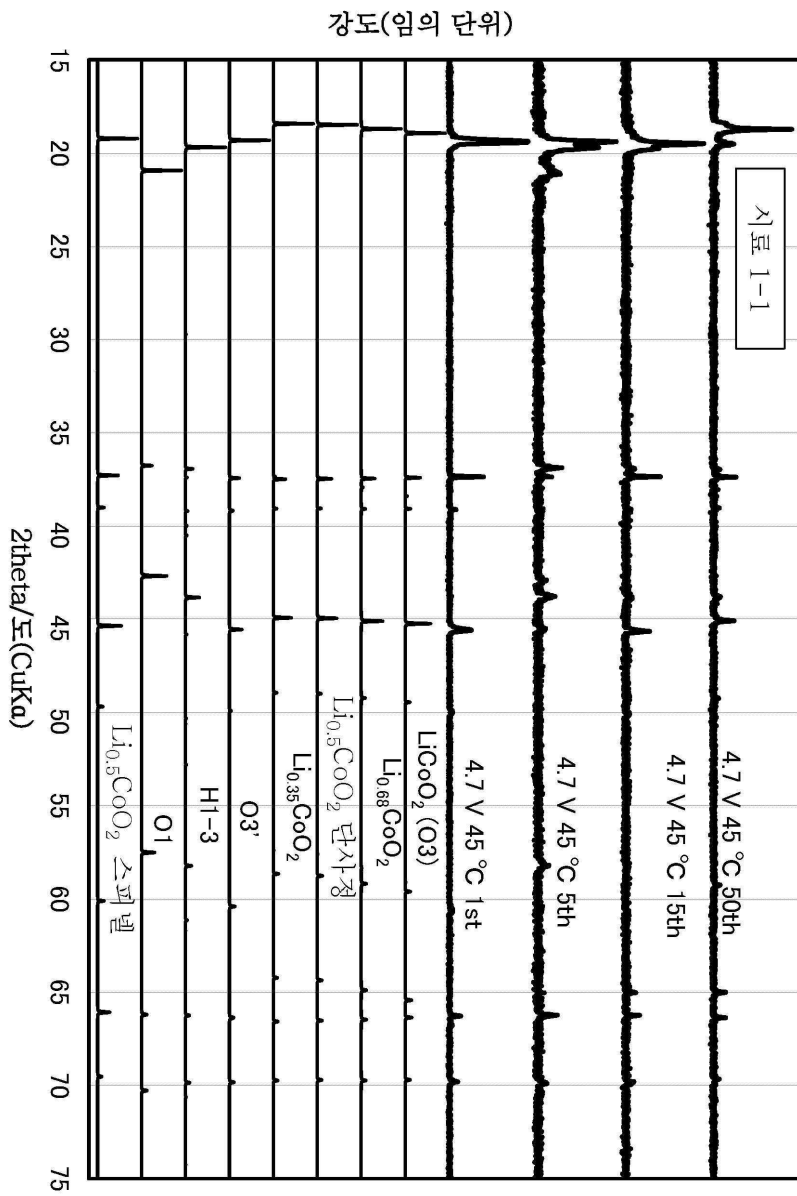
도면68



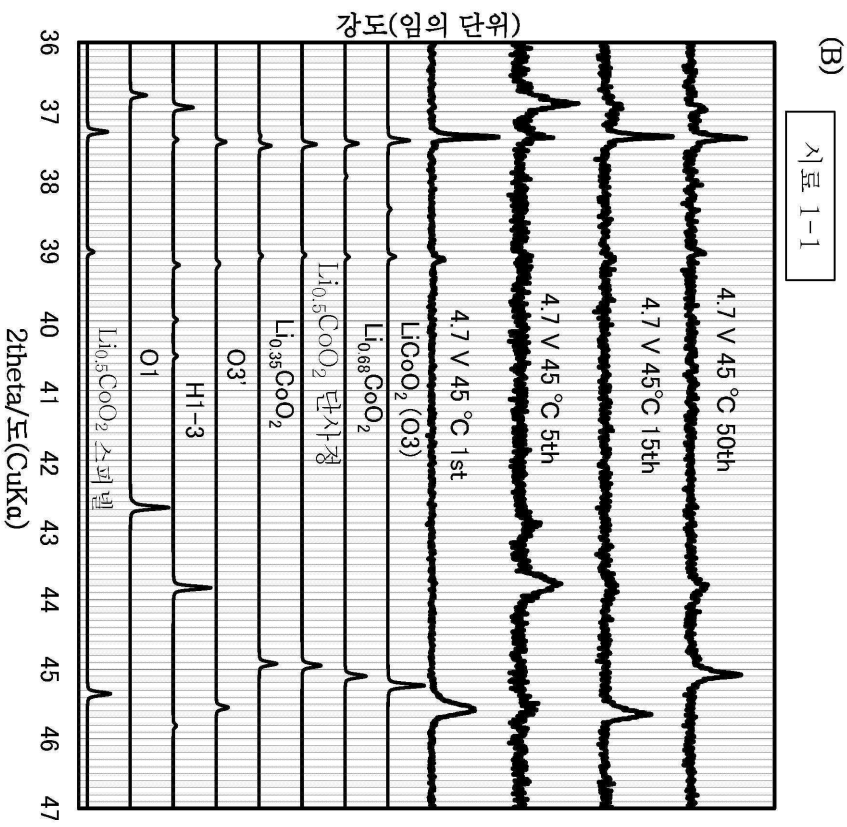
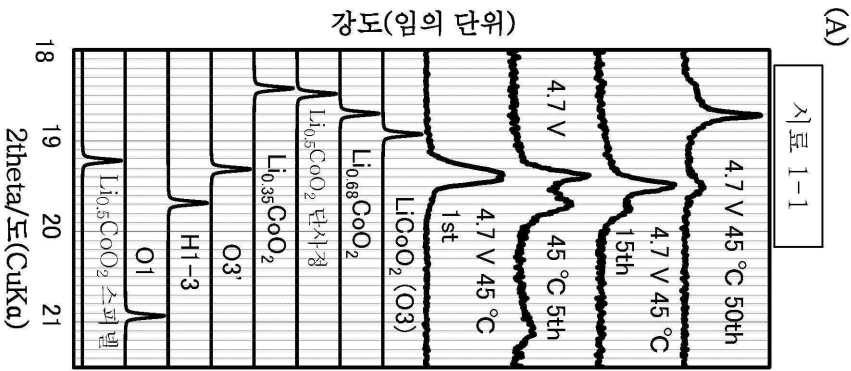
도면69



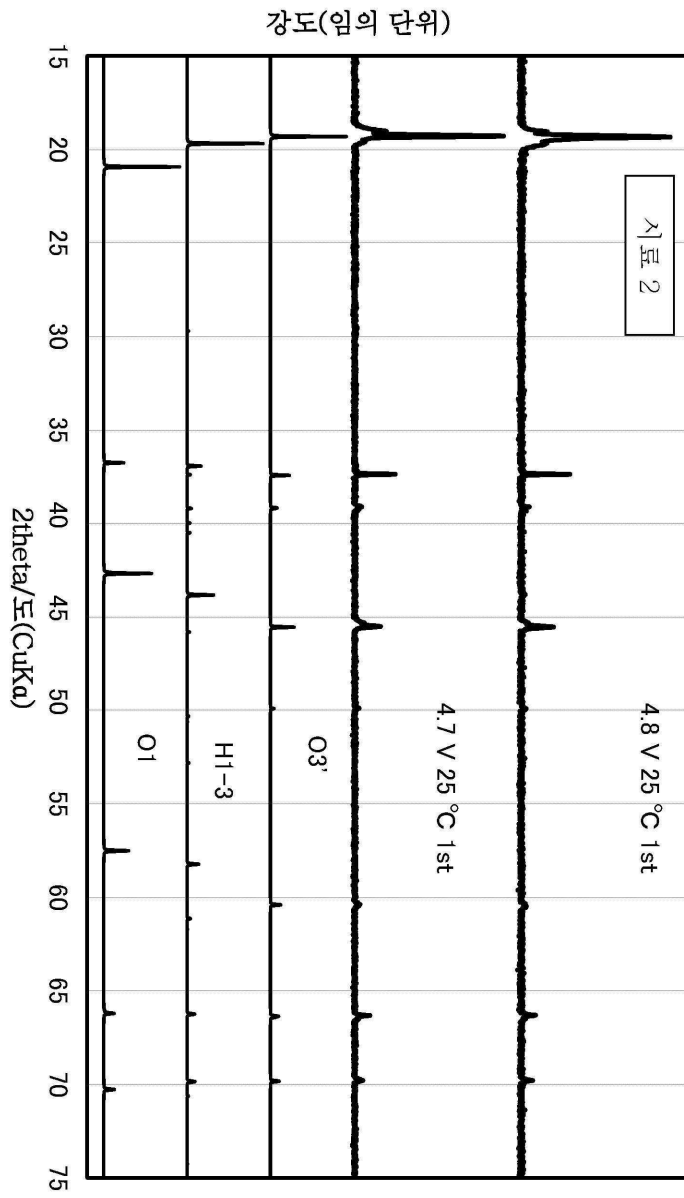
도면70



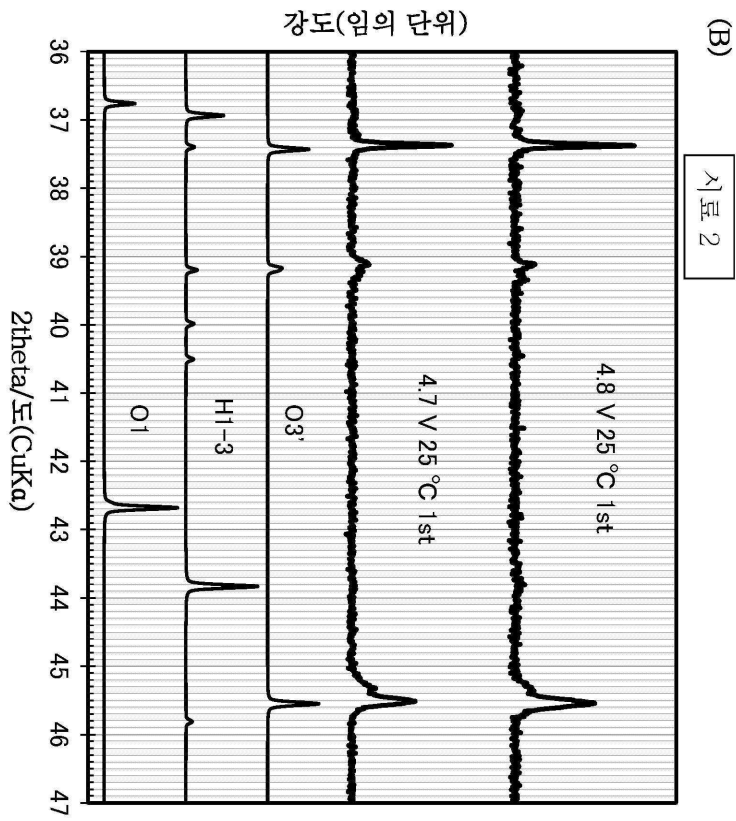
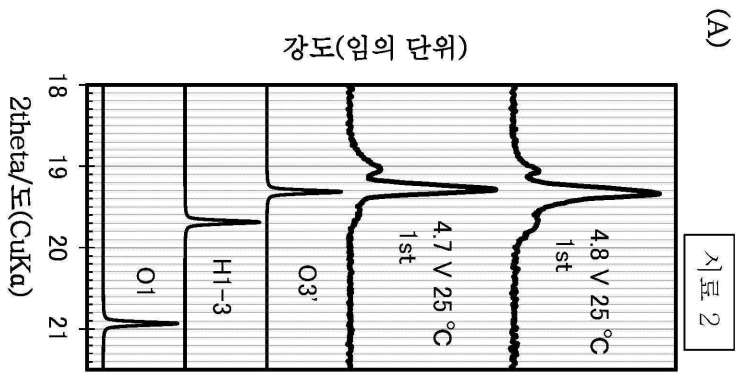
도면71



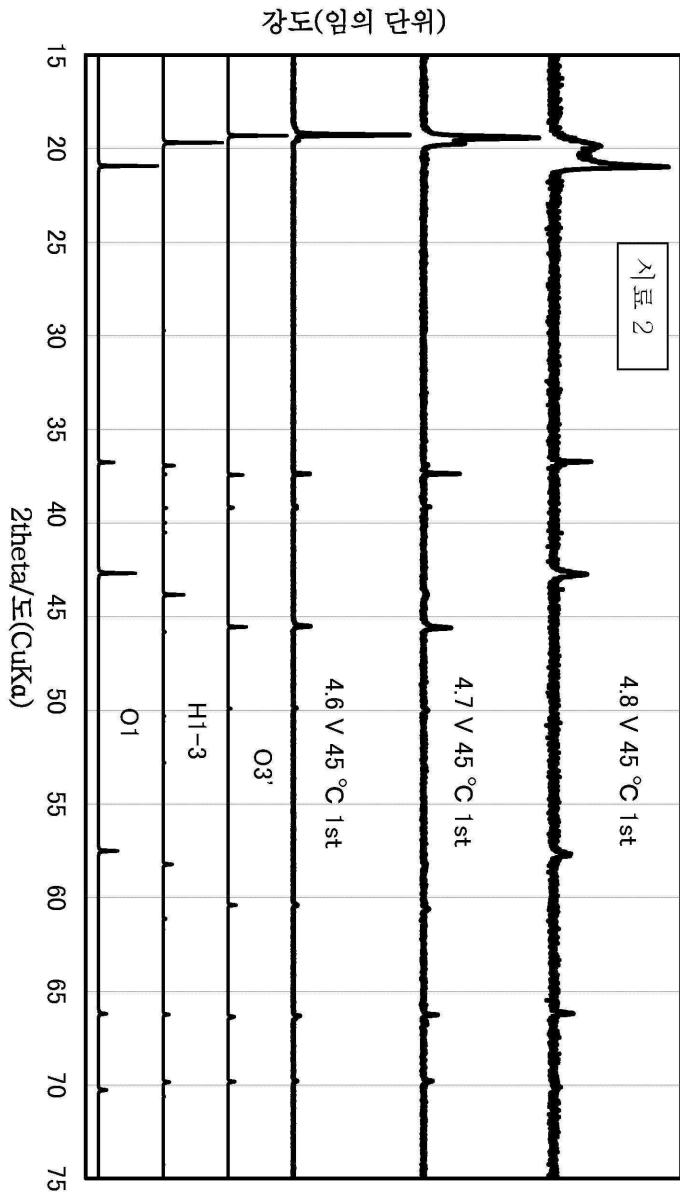
도면72



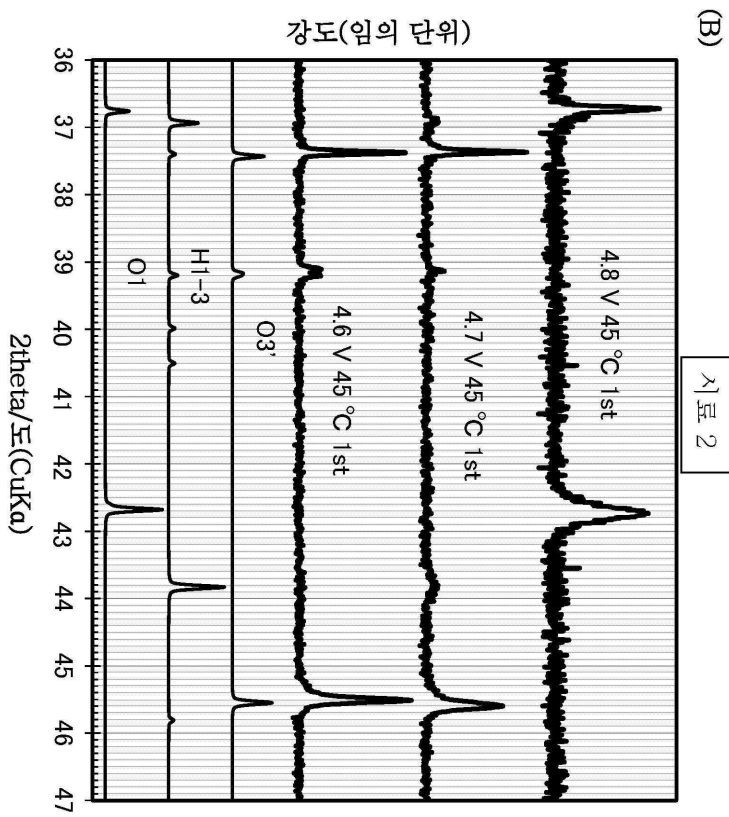
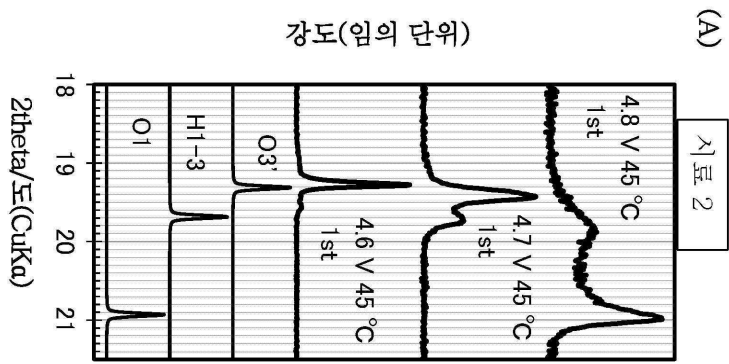
도면73



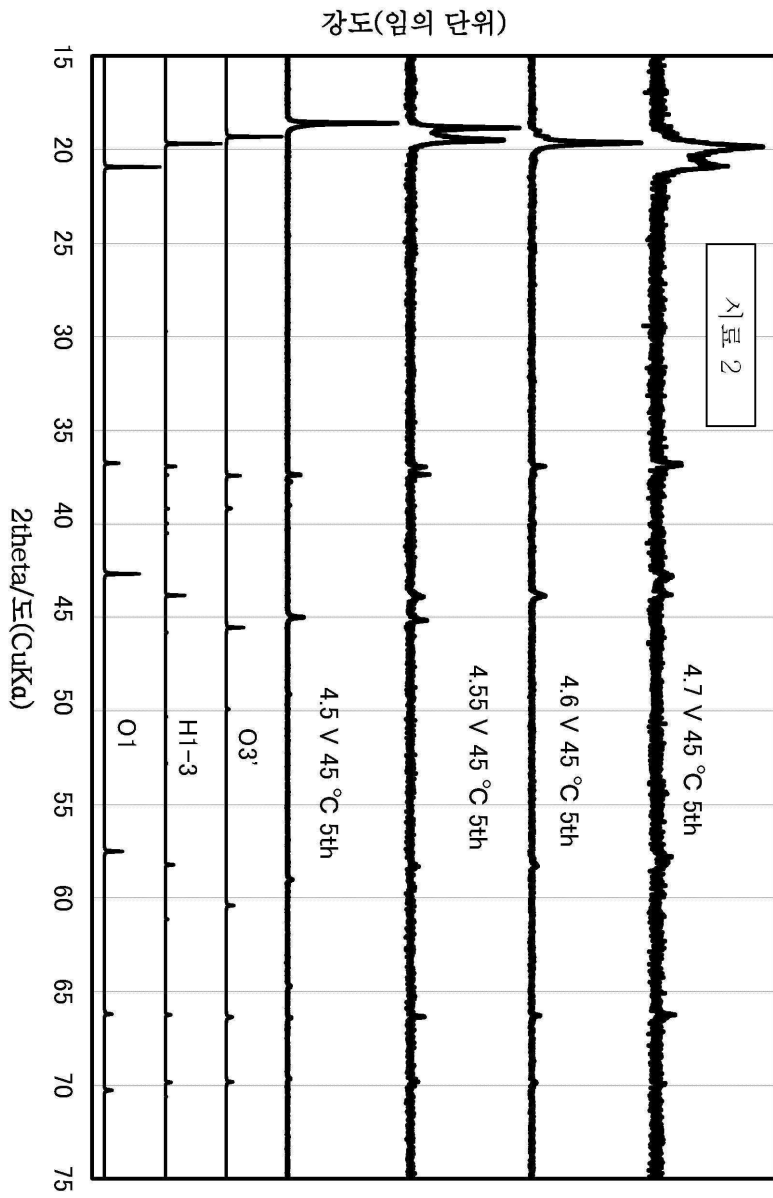
도면74



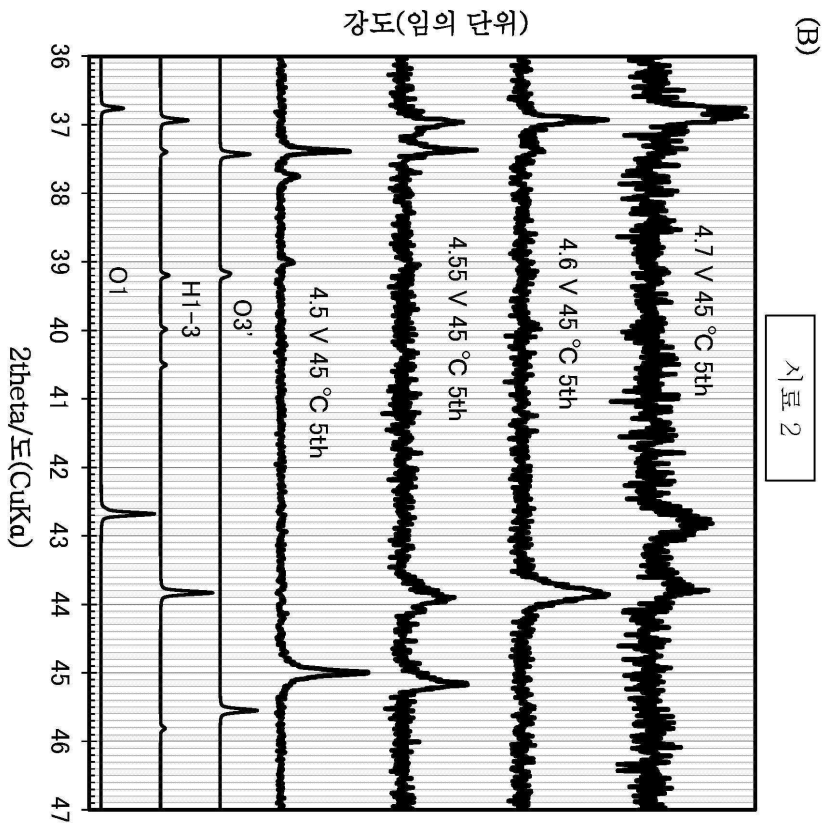
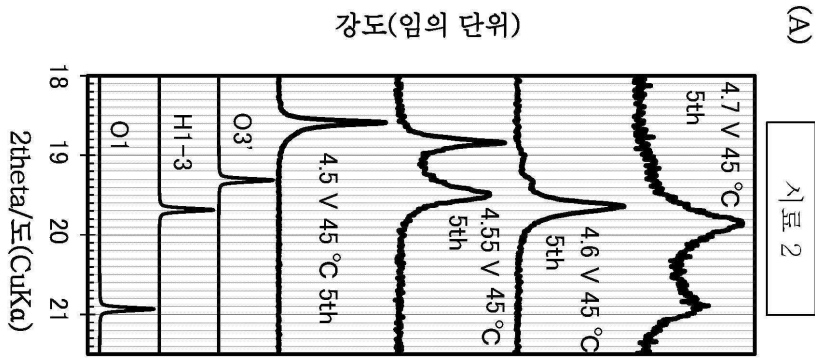
도면75



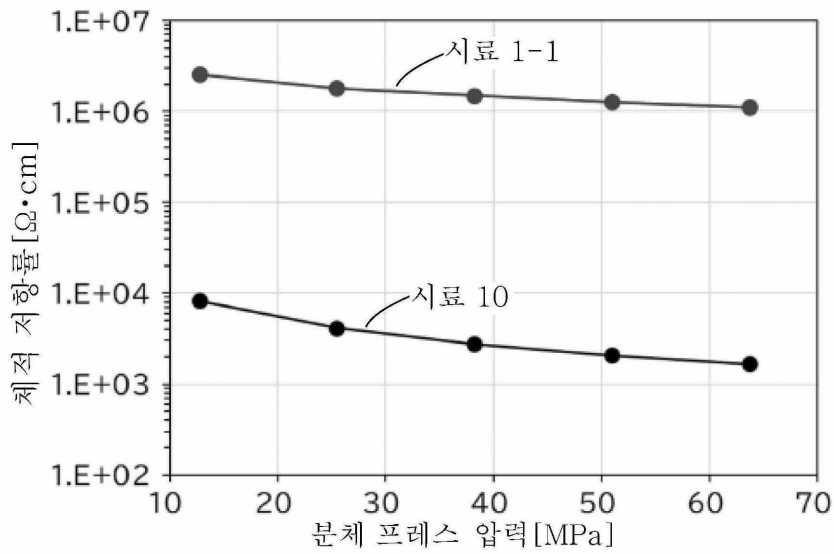
도면76



도면77

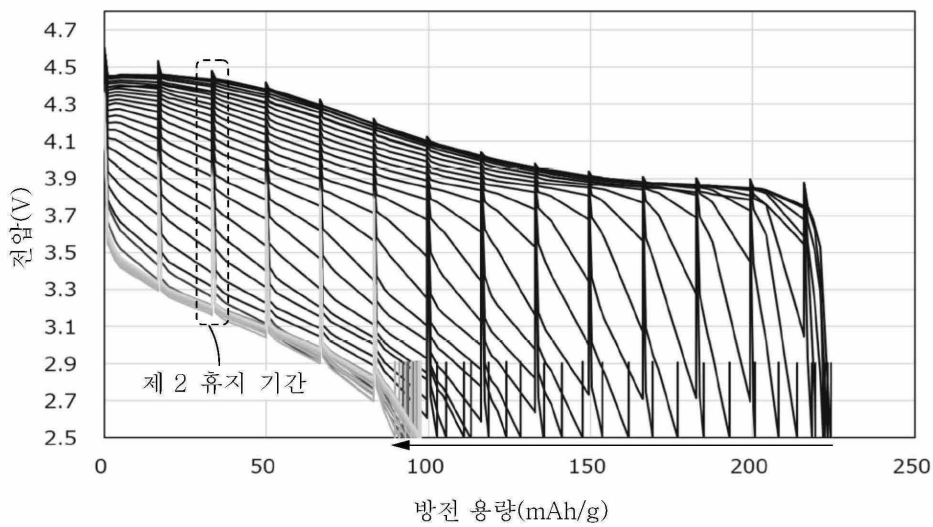


도면78

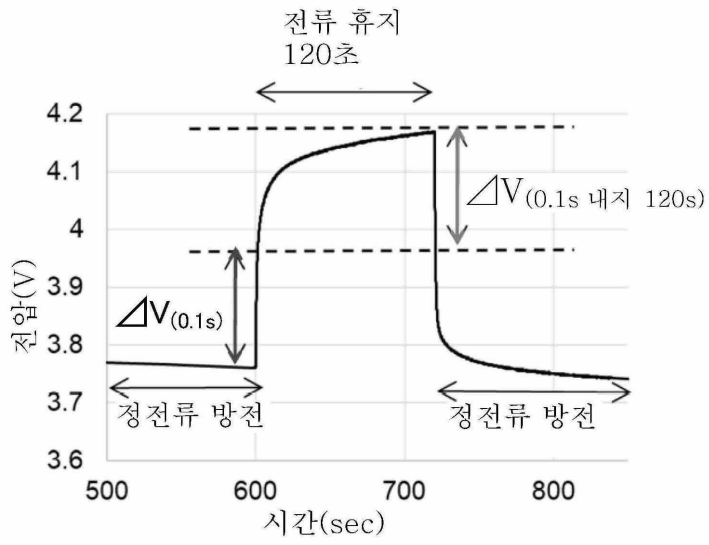


압력 [MPa]	체적 저항률 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	
	시료 10	시료 1-1
12.7	$8.2.E+03$	$2.6.E+06$
25.5	$4.1.E+03$	$1.8.E+06$
38.2	$2.8.E+03$	$1.5.E+06$
50.9	$2.1.E+03$	$1.3.E+06$
63.7	$1.7.E+03$	$1.1.E+06$

도면79

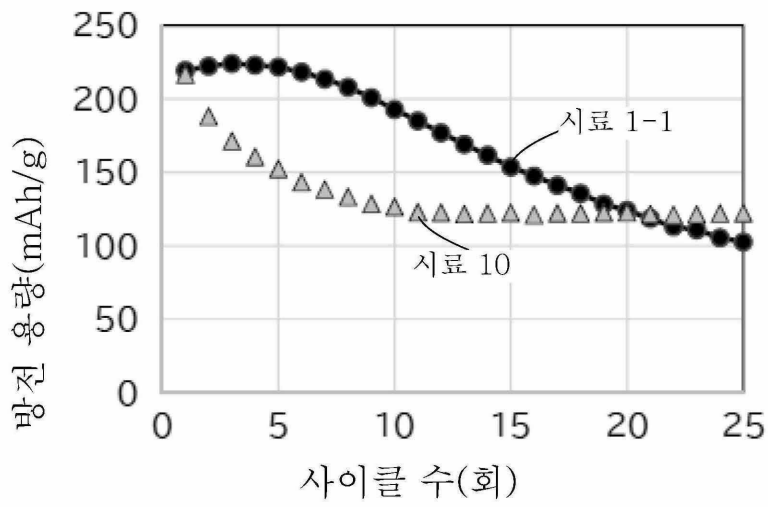


도면80

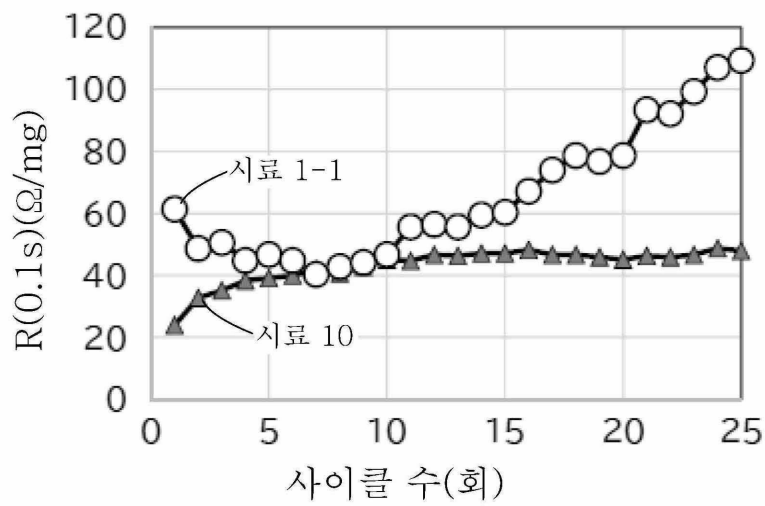


도면81

(A)



(B)



도면82

