(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053590
(43) 공개일자 2023년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/44 (2013.01)
C01G 51/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7004353
(22) 출원일자(국제) 2021년08월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월07일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2021/057240
(87) 국제공개번호 WO 2022/038451
국제공개일자 2022년02월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-139648 2020년08월20일 일본(JP)
JP-P-2020-150432 2020년09월08일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
야마자키 순페이
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
카케하타 테츠야
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이화익

전체 청구항 수 : 총 9 항

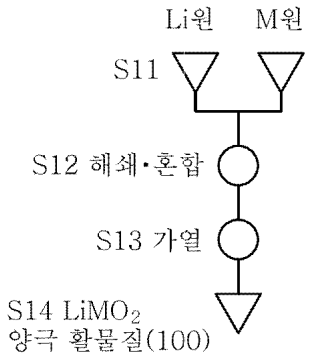
(54) 발명의 명칭 **양극 활물질의 제작 방법 및 이차 전지의 제작 방법**

(57) 요 약

고순도화된 양극 활물질의 제작 방법을 제공한다. 또는 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질의 제작 방법을 제공한다. 리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행한다.

대 표 도

도1 (A)



(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
이시타니 테츠지
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
몸마 요헤이
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법으로서,

리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와,

상기 리튬원과 상기 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계를 가지고,

상기 제 1 단계에 있어서, 상기 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 상기 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고,

상기 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 2

리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법으로서,

리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와,

상기 리튬원과 상기 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와,

상기 복합 재료를 가열하여 상기 리튬 및 상기 전이 금속을 포함하는 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계를 가지고,

상기 제 1 단계에 있어서, 상기 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 상기 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 재료를 준비하고,

상기 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하고,

상기 제 3 단계에서의 가열은 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 3

리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법으로서,

리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와,

상기 리튬원과 상기 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와,

상기 복합 재료를 가열하여 상기 리튬 및 상기 전이 금속을 포함하는 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계와,

상기 복합 산화물과 첨가 원소원을 혼합하여 혼합물을 형성하는 제 4 단계와,

상기 혼합물을 가열하여 일차 입자를 형성하는 제 5 단계를 가지고,

상기 제 1 단계에 있어서, 상기 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 상기 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고,

상기 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하고,

상기 제 3 단계에서의 가열 및 상기 제 5 단계에서의 가열은 각각 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬원은 Li_2CO_3을 포함하고, 상기 전이 금속원은 Co_3O_4를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 첨가 원소원은 Mg을 포함하는 재료, F을 포함하는 재료, Ni을 포함하는 재료, 및 Al을 포함하는 재료 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 6

리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법으로서,

리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와,

상기 리튬원과 상기 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와,

상기 복합 재료를 가열하여 상기 리튬 및 상기 전이 금속을 포함하는 제 1 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계와,

상기 제 1 복합 산화물과 제 1 첨가 원소원을 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 제 4 단계와,

상기 제 1 혼합물을 가열하여 제 2 복합 산화물을 형성하는 제 5 단계와,

상기 제 2 복합 산화물과 제 2 첨가 원소원을 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 제 6 단계와,

상기 제 2 혼합물을 가열하여 일차 입자를 형성하는 제 7 단계를 가지고,

상기 제 1 단계에 있어서, 상기 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 상기 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고,

상기 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하고,

상기 제 3 단계에서의 가열 및 상기 제 5 단계에서의 가열은 각각 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 리튬원은 Li_2CO_3을 포함하고, 상기 전이 금속원은 Co_3O_4를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 첨가 원소원은 Mg을 포함하는 재료 및 F을 포함하는 재료이고,

상기 제 2 첨가 원소원은 Ni을 포함하는 재료 및 Al을 포함하는 재료인, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 9

음극 활물질 및 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 제작 방법으로서,

상기 양극 활물질은 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와,

상기 리튬원과 상기 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계를 거쳐 형성되고,

상기 제 1 단계에 있어서, 상기 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 상기 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고,

상기 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하는, 이차 전지의 제작 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치, 전자 기기, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 일 형태는 특히 양극 활물질의 제작 방법, 또는 양극 활물질에 관한 것이다. 또는, 본 발명의 일 형태는 특히 이차 전지의 제작 방법, 또는 이차 전지에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서 중에서 전자 기기란 양극 활물질, 이차 전지, 또는 축전 장치를 가지는 장치 전반을 가리키고, 양극 활물질, 이차 전지, 또는 축전 장치를 가지는 전기 광학 장치, 축전 장치를 가지는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

배 경 기 술

[0003] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지, 전고체 전지 등, 다양한 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 고출력이며 고용량인 리튬 이온 이차 전지는 반도체 산업의 발전에 수반하여 그 수요가 급속히 확대되어, 충전 가능한 에너지의 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되었다.

[0004] 또한, 고용량이며 충방전 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질의 제작 방법으로서, 코발트산 리튬을 합성한 후에 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘을 첨가하여 혼합하고, 가열하는 기술의 연구가 진행되고 있다(특허문헌 1).

[0005] 또한, 양극 활물질의 결정 구조에 관한 연구도 진행되고 있다(비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3). 또한, 형석(플루오린화 칼슘) 등의 플루오린화물은 오래전부터 물성에 대하여 연구되고 있다(비특허문헌 4). 또한 비특허문헌 5에서 소개된 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)를 사용함으로써 양극 활물질의 결정 구조의 X선 회절(XRD)의 해석을 수행하는 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2019-179758호

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 LixCoO2(0.0≤x≤1.0)", Physical Review B, 80(16), 2009, 165114

(비특허문헌 0003) Zhaohui Chen et al, "Staging Phase Transitions in LixCoO2", Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12), A1604-A1609

(비특허문헌 0004) W. E. Counts et al, Journal of the American Ceramic Society, 1953, 36[1] 12-17. Fig.01471

(비특허문헌 0005) 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 양극 활물질은 리튬 이온 이차 전지 중에서도 비용이 높은 재료이기 때문에, 고성능화(예를 들어, 고용량화, 사이클 특성의 개선, 신뢰성 또는 안전성의 향상)의 요구도 높다. 특히, 고성능화의 하나로서, 고용량화를 실현하기 위하여 양극 활물질의 순도를 높이고 싶다는 과제가 있다.

[0009] 그러므로, 본 발명의 일 형태는 고순도화된 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전 사이클 특성이 우수한 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 충방전 용량이 큰 양극 활물질의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 신뢰성 또는 안전성이 높은 이차 전지를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0010] 또한 본 발명의 일 형태는 신규 물질, 활물질 입자, 이차 전지, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또한 본 발명의 일 형태는 고순도화, 고성능화, 및 고신뢰성에서 선택되는 어느 하나 또는 복수의 특성을 가지는 이차 전지의 제작 방법, 또는 이차 전지를 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 기재로부터 이들 이외의 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 형태는 리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행한다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와, 복합 재료를 가열하여 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합하고, 제 3 단계에서의 가열은 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행된다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와, 복합 재료를 가열하여 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계와, 복합 산화물과 첨가 원소원을 혼합하여 혼합물을 형성하는 제 4 단계와, 혼합물을 가열하여 일차 입자를 형성하는 제 5 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하고 제 3 단계에서의 가열 및 제 5 단계에서의 가열은 각각 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행된다.

[0015] 또한, 상기 형태에 있어서, 리튬원은 Li_2CO_3을 포함하고, 전이 금속원은 Co_3O_4를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 형태에 있어서, 첨가 원소원은 Mg을 포함하는 재료, F을 포함하는 재료, Ni을 포함하는 재료, 및 Al을 포함하는 재료 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 리튬과 전이 금속을 포함하는 양극 활물질의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계와, 복합 재료를 가열하여 리튬 및 전이 금속을 포함하는 제 1 복합 산화물을 형성하는 제 3 단계와, 제 1 복합 산

화물과 제 1 첨가 원소원을 혼합하여 제 1 혼합물을 형성하는 제 4 단계와, 제 1 혼합물을 가열하여 제 2 복합 산화물을 형성하는 제 5 단계와, 제 2 복합 산화물과 제 2 첨가 원소원을 혼합하여 제 2 혼합물을 형성하는 제 6 단계와, 제 2 혼합물을 가열하여 일차 입자를 형성하는 제 7 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행하고, 제 3 단계에서의 가열 및 제 5 단계에서의 가열은 각각 이슬점이 -50℃ 이하인 분위기에서 수행된다.

[0017] 또한, 상기 형태에 있어서, 리튬원은 Li_2CO_3을 포함하고, 전이 금속원은 Co_3O_4를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 형태에 있어서, 제 1 첨가 원소원은 Mg을 포함하는 재료 및 F을 포함하는 재료이고, 제 2 첨가 원소원은 Ni을 포함하는 재료 및 Al을 포함하는 재료인 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 제작 방법이고, 리튬원과 전이 금속원을 준비하는 제 1 단계와, 리튬원과 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 형성하는 제 2 단계를 가지고, 제 1 단계에 있어서, 리튬원으로서는 99.99% 이상의 순도의 재료를 준비하고 전이 금속원으로서는 99.9% 이상의 순도의 재료를 준비하고, 제 2 단계에 있어서, 탈수 아세톤을 사용하여 해쇄 및 혼합을 수행한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 형태에 의하여 고순도화된 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는, 충방전 사이클 특성이 우수한 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는, 충방전 용량이 큰 양극 활물질의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또는, 신뢰성 또는 안전성이 높은 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 물질, 활물질 입자, 이차 전지, 축전 장치, 또는 이들의 제작 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 고순도화, 고성능화, 및 고신뢰성 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수의 특성을 가지는 이차 전지, 또는 이차 전지의 제작 방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한, 이들 이외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명백해지는 것이며 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 이들 이외의 효과를 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

도 2의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

도 4의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 일례를 설명하는 것이다.

도 7의 (A)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 상면 모식도이고, 도 7의 (B)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 단면 모식도이다.

도 8은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 9는 결정 구조로부터 계산되는 XRD 패턴이다.

도 10은 비교예의 양극 활물질의 결정 구조를 설명하는 도면이다.

도 11은 결정 구조로부터 계산되는 XRD 패턴이다.

도 12의 (A) 내지 (C)는 XRD로부터 산출되는 격자 상수이다.

도 13의 (A) 내지 (C)는 XRD로부터 산출되는 격자 상수이다.

도 14는 충전 전압과 용량의 그래프이다.

도 15의 (A)는 본 발명의 일 형태의 코인 셀의 dQ/dV 곡선이다. 도 15의 (B)는 본 발명의 일 형태의 코인 셀의

dQ/dV 곡선이다. 도 15의 (C)는 비교예의 코인 셀의 dQ/dV 곡선이다.

도 16의 (A) 내지 (D)는 양극 활물질층의 단면도이다.

도 17의 (A) 내지 (C)는 코인형 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 18의 (A) 내지 (D)는 원통형 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 19의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 20의 (A) 내지 (C)는 이차 전지의 예를 설명하는 도면이다.

도 21의 (A) 및 (B)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 22의 (A) 내지 (C)는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면이다.

도 23의 (A) 내지 (C)는 이차 전지 팩의 외관을 나타낸 도면이다.

도 24의 (A) 및 (B)는 이차 전지의 단면도이다.

도 25의 (A) 내지 (C)는 전고체 전지를 평가하는 셀의 일례를 설명하는 도면이다.

도 26의 (A)는 이차 전지의 사시도를 설명하는 도면이고, 도 26의 (B)는 이차 전지의 단면을 설명하는 도면이다.

도 27의 (A) 내지 (C)는 전기 자동차(EV)에 적용하는 예를 설명하는 도면이다.

도 28의 (A) 내지 (D)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다.

도 29의 (A) 및 (B)는 건축물의 일례를 설명하는 도면이다.

도 30의 (A) 내지 (C)는 차량의 일례를 설명하는 도면이다.

도 31의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면이다.

도 32의 (A) 내지 (D)는 전자 기기의 일례를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 통상의 기술자라면 용이하게 이해할 수 있다. 또한, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0024] 또한, 본 명세서 등에서 결정면 및 방향의 표기에는 밀러 지수를 사용한다. 결정면을 나타내는 개별 면은 ()로 나타낸다. 결정학에서 결정면, 방향, 및 공간군의 표기는 숫자 위에 바를 붙이지만, 본 명세서 등에서는 출원 표기의 제약상 숫자 위에 바를 붙이는 대신 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 붙여 표현하는 경우가 있다.

[0025] 또한, 본 명세서 등에서 리튬과 전이 금속을 포함하는 복합 산화물이 가지는 층상 암염형 결정 구조란, 양이온과 음이온이 번갈아 배열되는 암염형 이온 배열을 가지고 전이 금속과 리튬이 규칙적으로 배열되어 이차원 평면을 형성하기 때문에, 리튬의 이차원적인 확산이 가능한 결정 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손 등의 결함이 있어도 좋다. 또한, 층상 암염형 결정 구조는, 엄밀하게 말하자면 암염형 결정의 격자가 변형된 구조를 가지는 경우가 있다.

[0026] 또한, 본 명세서 등에서 암염형 결정 구조란 양이온과 음이온이 번갈아 배열된 구조를 말한다. 또한, 양이온 또는 음이온의 결손이 있어도 좋다.

[0027] 또한, 본 명세서 등에서 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질이 가지는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 $LiCoO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiNiO_2$의 이론 용량은 274mAh/g이고, $LiMn_2O_4$의 이론 용량은 148mAh/g이다.

[0028] 또한, 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 삽입되었을 때의 충전 심도를 0으로 하고, 양극 활물질이 가지는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 충전 심도를 1로 한다. 코발트산 리튬($LiCoO_2$)에서 충전 심도는 리튬 자리의 Li의 점유율 x로 표현할 수 있고, 충전 심도 0일 때 Li의 점유율 x는 1이고, 충전 심도 1일 때 Li의

점유율 X는 0이라고 할 수 있다. 이차 전지 중의 양극 활물질의 경우, x=(이론 용량-충전 용량)/이론 용량으로 할 수 있다. 예를 들어 $LiCoO_2$를 양극 활물질에 사용한 이차 전지를 219.2mAh/g까지 충전한 경우, $Li_{0.2}CoO_2$ 또는 x=0.2라고 할 수 있다.

[0029] 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 붕괴되기 어렵고 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있다는 등의 성질은 음극의 재료로부터 영향을 받지 않는다. 또한, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 대향 전극에 리튬을 사용하고 충전 전압 4.6V라는 비교적 고전압으로 충방전하는 예를 나타내는 경우가 있지만, 더 낮은 전압으로 충방전하여도 좋다. 더 낮은 전압으로 충방전하는 경우에는 본 명세서 등에서 제시하는 것보다 사이클 특성이 더 좋아지는 것으로 전망된다.

[0030] 또한 본 명세서 등에서 가열을 거쳐 입자끼리가 모여 굳어지는 것을 고착한다고 하는 것으로 한다. 이 입자끼리의 결합은 이온 결합 또는 판데르발스 힘에 의한 것으로 추정되지만, 가열의 온도, 결정의 상태, 원소의 분포 상태 등을 가리지 않고, 단순히 입자끼리가 모여 굳어져 있으면 고착이라고 하는 것으로 한다.

[0031] 또한, 본 명세서 등에서 킬른이란, 피처리물을 가열하는 장치를 말한다. 예를 들어 킬른 대신에 노, 가마, 가열 장치 등이라고 하여도 좋다.

[0032] 또한, 본 명세서 등에 있어서, 고순도화의 특성을 가지는 이차 전지란, 적어도 양극, 음극, 세퍼레이터, 및 전해질 중에서 선택된 어느 하나 또는 복수의 재료의 순도가 높은 것을 말한다. 또한, 고순도화된 양극 활물질이란, 양극 활물질에 포함되는 재료의 순도가 높은 것을 말한다. 예를 들어, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 사용할 수 있는 재료의 순도로서는, 리튬원으로서 Li_2CO_3 및 전이 금속으로서 Co_3O_4에 있어서 각각 3N(99.9%) 이상, 바람직하게는 4N(99.99%) 이상, 더 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더욱 바람직하게는 5N(99.999%) 이상의 순도이다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 첨가 원소 X원으로서 사용할 수 있는 재료의 순도로서는, LiF 및 MgF_2에 있어서 각각 2N(99%) 이상, 바람직하게는 3N(99.9%) 이상, 더 바람직하게는 4N(99.99%) 이상이다. 또한, $Ni(OH)_2$ 및 $Al(OH)_3$에 있어서 각각 3N(99.9%) 이상, 바람직하게는 4N(99.99%) 이상, 더 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더욱 바람직하게는 5N(99.999%) 이상이다. 또한, 첨가 가능한 원소(첨가 원소 X)의 자세한 사항에 대해서는 후술한다.

[0034] 또한 상술한 전이 금속으로서는, 리튬과 함께, 공간군 R-3m에 속하는 층상 암염형 복합 산화물을 형성할 수 있는 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 전이 금속의 자세한 사항에 대해서는 후술한다.

[0035] (실시형태 1)

[0036] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 예에 대하여 도 1 내지 도 6을 사용하여 설명한다.

[0037] (양극 활물질의 제작 방법 1)

[0038] <단계 S11>

[0039] 도 1의 (A)의 단계 S11에서는, 리튬, 전이 금속의 재료로서, 각각 리튬원 및 전이 금속원을 준비한다. 또한, 도면에 있어서, 리튬원을 Li원, 전이 금속원을 M원이라고 나타내었다.

[0040] 리튬원으로서는 예를 들어 탄산 리튬, 수산화 리튬, 질산 리튬, 플루오린화 리튬 등을 사용할 수 있다. 리튬원은 99.99% 이상의 순도의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 전이 금속으로서는 예를 들어 망가니즈, 코발트, 니켈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어, 전이 금속으로서, 코발트만을 사용하는 경우, 니켈만을 사용하는 경우, 코발트와 망가니즈의 2종류를 사용하는 경우, 코발트와 니켈의 2종류를 사용하는 경우, 또는 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하는 경우가 있다. 코발트만을 사용하는 경우, 코발트산 리튬(LCO)을 형성할 수 있다. 코발트, 망가니즈, 니켈의 3종류를 사용하는 경우, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬(NCM)을 형성할 수 있다.

[0042] 전이 금속원으로서는, 전이 금속으로서 예시한 상기 금속의 산화물, 수산화물 등을 사용할 수 있다. 코발트원

으로서는 예를 들어 산화 코발트, 수산화 코발트 등을 사용할 수 있다. 또한 망가니즈원으로서는 산화 망가니즈, 수산화 망가니즈 등을 사용할 수 있다. 니켈원으로서는 산화 니켈, 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다.

[0043] 또한 알루미늄원을 준비하여도 좋다. 알루미늄원으로서는 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

[0044] 또한, 합성할 때 사용하는 전이 금속원으로서는, 고순도의 재료를 사용하면 바람직하다. 구체적으로, 상기 재료의 순도는 3N(99.9%) 이상, 더 바람직하게는 4N(99.99%) 이상, 더욱 바람직하게는 4N5(99.995%) 이상, 더욱 더 바람직하게는 5N(99.999%) 이상이다. 고순도의 재료를 사용함으로써, 이차 전지의 용량 및/또는 이차 전지의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0045] 이에 더하여, 이때의 전이 금속원의 결정성이 높으면 적합하다. 예를 들어, 전이 금속원은 단결정립을 가지면 적합하다. 전이 금속원의 결정성의 평가로서, TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지, ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등에서 판단할 수 있다. 또한, 전이 금속원의 결정성 평가에 있어서, X선 회절(XRD), 전자선 회절, 중성자선 회절 등도 판단 재료가 될 수 있다. 또한 상기 결정성 평가는 전이 금속원뿐만 아니라, 일차 입자 또는 이차 입자의 결정성 평가에도 적용할 수 있다.

[0046] 또한, 복수의 전이 금속원을 사용하는 경우, 상기 복수의 전이 금속원은 층상 암염형의 결정 구조를 가질 수 있는 범위의 혼합비로 하는 것이 바람직하다. 또한 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위에서, 이들의 전이 금속에 첨가 원소 X를 첨가하여도 좋다. 첨가 원소 X를 첨가하는 공정의 일례를 도 1의 (B)에 나타내었다. 단계 S11에 있어서, 리튬원, 전이 금속원, 및 첨가 원소원을 준비한다. 또한, 도면에 있어서, 첨가 원소원을 X원으로 나타내었다.

[0047] 첨가 원소원으로서는, 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 원소원으로서는, 상기 원소 외에 브로민 및 베릴륨을 사용하여도 좋다. 다만, 브로민 및 베릴륨은 생물에 대하여 독성을 가지는 원소이기 때문에 상술한 첨가 원소 X원을 사용하는 것이 적합하다.

[0048] <단계 S12>

[0049] 다음으로 도 1의 (A)에 나타낸 바와 같이 단계 S12에서, 상기 리튬원 및 전이 금속원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 제작한다. 도 1의 (B)에 있어서는, 리튬원, 전이 금속원, 및 첨가 원소원을 해쇄 및 혼합하여 복합 재료를 제작한다. 해쇄 및 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있다. 특히 수분 함유량을 10ppm 이하까지 저감한 순도 99.5% 이상의 초탈수 아세톤 또는 수분 함유량을 30ppm 이하까지 저감한 순도 99.5% 이상의 탈수 아세톤을 사용하여, 해쇄 및 혼합을 수행하면 적합하다. 또한, 해쇄 및 혼합에 있어서, 상술한 초탈수 아세톤 또는 탈수 아세톤을 사용함으로써, 재료에 혼입될 수 있는 불순물을 저감할 수 있다. 또한, 본 명세서 등에 있어서, 해쇄라고 기재하는 용어는 분쇄로 바꿔 읽어도 좋다. 또한 혼합에는 예를 들어 볼밀(ball mill) 또는 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 볼밀 또는 비드밀 등을 사용하는 경우, 미디어 또는 재료로부터의 오염을 억제하기 위하여, 주변 속도를 100mm/s 이상 2000mm/s 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태에서는 주변 속도 838mm/s(회전수 400rpm, 볼밀의 직경 40mm)로 실시하는 것으로 한다.

[0050] <단계 S13>

[0051] 다음으로 도 1의 (A) 및 (B)에 나타낸 단계 S13에서, 상기 혼합 재료를 가열한다. 본 공정의 가열 온도는 800℃ 이상 1100℃ 미만에서 수행하는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 950℃ 정도에서 수행하는 것이 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 과잉 환원 등이 원인이 되어 결함이 생길 우려가 있다. 예를 들어 전이 금속으로서 코발트를 사용한 경우, 코발트가 2가가 되는 결함이 생길 수 있다.

[0052] 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하로 할 수 있고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 가열은 건조 공기 등 물이 적은 분위기(예를 들어 이슬점이 -50℃ 이하, 더 바람직하게는 이슬점이 -80℃ 이하)에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태에서는, 이슬점 -93℃의 분위기에서 가열하는 것으로

한다. 또한, CH_4, CO, CO_2, 및 H_2의 불순물 농도가 각각 (5ppb)(parts per billion) 이하의 분위기에서 가열하면 재료 내에 혼입될 수 있는 불순물을 억제할 수 있기 때문에 적합하다.

[0053] 또한 예를 들어 1000℃에서 10시간 가열하는 경우, 승온을 200℃/h로 하고, 건조 공기의 유량을 10L/min으로 하는 것이 바람직하다. 그 후, 가열한 재료를 실온까지 냉각한다. 예를 들어 규정된 온도부터 실온이 될 때까지의 강온(降溫) 시간을 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 다만, 단계 S13에서 실온까지 냉각하는 것은 필수적이지 않다.

[0054] 또한, 단계 S13의 가열 시에 사용하는 도가니 또는 내화갑은 불순물이 혼입되지 않는 재질인 것이 적합하다. 본 실시형태에 있어서는, 순도가 99.9%인 알루미나의 도가니 또는 순도가 99.7%인 알루미나의 내화갑을 사용한다.

[0055] 또한, 단계 S13에서 가열이 끝난 후에 필요에 따라 해쇄하고 나서 체로 치어도 좋다. 또한 가열 후의 재료를 회수할 때는 도가니에서 막자사발로 이동시킨 후에 회수하면 재료에 불순물이 혼입되지 않아 적합하다. 또한, 상기 막자사발도, 불순물이 혼입되지 않는 재질인 것이 적합하다. 구체적으로는, 순도가 90% 이상, 바람직하게는 순도가 99% 이상인 알루미나 막자사발을 사용하면 적합하다. 또한 단계 S13 외의 후술하는 가열 공정에서도 단계 S13과 동등한 가열 조건을 적용할 수 있다.

[0056] <단계 S14>

[0057] 상술한 공정에 의하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 또한, 양극 활물질(100)은 일차 입자이고, 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물($LiMO_2$)로서 나타내는 경우가 있다. 다만 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 $LiMO_2$로 나타내어지는 리튬 복합 산화물의 결정 구조를 가지면 좋고, 그 조성은 Li:M:O=1:1:2에 엄밀히 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태에 있어서는 합성 시에 사용하는 리튬원 또는 전이 금속원에 고순도의 재료를 사용하고, 또한 합성 시에 있어서, 불순물의 혼입이 적은 공정을 거쳐 양극 활물질이 제작된다. 이와 같은 양극 활물질의 제작 방법에 의하여 얻어진 양극 활물질은 불순물 농도가 낮은, 바꿔 말하면, 고순도화된 재료이다. 또한, 이와 같은 양극 활물질의 제작 방법에 의하여 얻어진 양극 활물질은 높은 결정성을 가지는 재료이다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법에 의하여 얻어진 양극 활물질은 이차 전지의 용량 및/또는 이차 전지의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0059] (양극 활물질의 제작 방법 2)

[0060] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 다른 일례에 대하여, 도 2의 (A), (B), 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0061] 도 2의 (A)에 있어서, 도 1의 (A)와 같은 식으로 단계 S11 내지 S14까지 수행하고, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물($LiMO_2$)을 준비한다. 상기 복합 산화물을 제 1 복합 산화물이라고 부르는 경우가 있다.

[0062] 또한, 단계 S14에서는 미리 합성된 복합 산화물을 사용하여도 좋다. 이 경우 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다. 또한, 미리 합성된 복합 산화물을 준비하는 경우, 고순도의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 재료의 순도는 99.5% 이상, 바람직하게는 99.9% 이상, 더 바람직하게는 99.99% 이상이다.

[0063] <단계 S20>

[0064] 도 2의 (A)의 단계 S20으로서, 첨가 원소 X원을 준비한다. 첨가 원소 X원으로서는, 앞에서 기재한 재료를 사용할 수 있다. 또한, 첨가 원소 X로서는, 복수의 원소를 사용하여도 좋다. 첨가 원소 X로서 복수의 원소를 사용하는 경우에 대하여 도 2의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0065] <단계 S21>

[0066] 도 2의 (B)의 단계 S21에 있어서, 마그네슘원(Mg원이라고 도시함)과 플루오린원(F원이라고 도시함)을 준비한다. 또한, 마그네슘원 및 플루오린원과 함께 리튬원을 준비하여도 좋다.

[0067] 플루오린원으로서는, 예를 들어 플루오린화 리튬(LiF), 플루오린화 마그네슘(MgF_2), 플루오린화 알루미늄(AlF_3), 플루오린화 타이타늄(TiF_4), 플루오린화 코발트(CoF_2, CoF_3), 플루오린화 니켈(NiF_2), 플루오린화 지르코늄(ZrF_4), 플루오린화 바나듐(VF_5), 플루오린화 망가니즈, 플루오린화 철, 플루오린화 크로뮴, 플루오린화 나이오

븀, 플루오린화 아연(ZnF_2), 플루오린화 칼슘(CaF_2), 플루오린화 소듐(NaF), 플루오린화 포타슘(KF), 플루오린화 바륨(BaF_2), 플루오린화 세륨(CeF_2), 플루오린화 란타넘(LaF_3), 육플루오린화 알루미늄 소듐(Na_3AlF_6) 등을 사용할 수 있다. 또한 플루오린원은 고체에 한정되지 않고 예를 들어 플루오린(F_2), 플루오린화 탄소, 플루오린화 황, 플루오린화 산소(OF_2, O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2, O_2F) 등을 사용하여, 후술하는 가열 공정에서 분위기 중에 혼합하여도 좋다. 또한, 복수의 플루오린원을 혼합하여 사용하여도 좋다. 그 중에서도 플루오린화 리튬은 융점이 848℃로 비교적 낮아, 후술하는 가열 공정에서 용융되기 쉬워 바람직하다.

[0068] 또한, 플루오린화 마그네슘은 플루오린원으로서도 마그네슘원으로서도 사용할 수 있다. 또한 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도 사용할 수 있다. 단계 S21에서 사용되는 기타 리튬원으로서는 예를 들어 탄산 리튬이 있다.

[0069] 본 실시형태에서는 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 준비하고, 플루오린원 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘(MgF_2)을 준비하는 것으로 한다. 플루오린화 리튬(LiF)과 플루오린화 마그네슘(MgF_2)은 LiF:MgF_2=65:35(몰비) 정도로 혼합하면 융점을 저하시키는 효과가 가장 높아진다(비특허문헌 4). 한편으로, 플루오린화 리튬이 많아지면 리튬이 과잉이 되어 사이클 특성이 악화될 우려가 있다. 그러므로 플루오린화 리튬(LiF)과 플루오린화 마그네슘(MgF_2)의 몰비는 LiF:MgF_2=x:1(0≤x≤1.9)인 것이 바람직하고, LiF:MgF_2=x:1(0.1≤x≤0.5)인 것이 더 바람직하고, LiF:MgF_2=x:1(x=0.33 및 그 근방)인 것이 더욱 바람직하다. 또한 본 명세서 등에서 근방이란 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값으로 한다.

[0070] <단계 S22>

[0071] 다음으로, 도 2의 (B)의 단계 S22에 있어서, 상기 재료를 해쇄 및 혼합을 수행한다. 혼합은 건식 또는 습식으로 수행할 수 있고, 습식은 보다 작게 해쇄할 수 있기 때문에 바람직하다. 습식으로 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. 리튬 화합물과 반응하기 어려운 비양성자성 용매를 사용하는 것이 더 바람직하다. 본 실시형태에서는 순도가 99.5% 이상인 탈수 아세톤을 사용하는 것으로 한다.

[0072] 혼합에는 예를 들어 볼밀 또는 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다. 볼밀 또는 비드밀 등의 조건에 대해서는 단계 S12와 같은 조건으로 하면 좋다.

[0073] 필요에 따라 단계 S22에서 가열을 실시하여도 좋다.

[0074] <단계 S23>

[0075] 다음으로, 단계 S23에 있어서, 앞서 해쇄, 혼합한 재료를 회수하여 첨가 원소 X원을 얻는다. 또한, 단계 S23에 나타낸 첨가 원소 X원은 복수의 재료를 포함하기 때문에 혼합물이라고 하여도 좋다.

[0076] 상기 혼합물은 예를 들어 D50(중위 직경)이 600nm 이상 20μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이상 10μm 이하인 것이 더 바람직하다. 첨가 원소 X원으로서, 단일의 재료, 즉 1종류의 재료를 사용한 경우에도 D50(중위 직경)이 600nm 이상 20μm 이하인 것이 바람직하고, 1μm 이상 10μm 이하인 것이 더 바람직하다.

[0077] 이와 같이 미분쇄된 혼합물(첨가 원소가 1종류인 경우도 포함함)이면, 나중의 공정에서 리튬 및 전이 금속을 포함하는 복합 산화물과 혼합할 때 복합 산화물 입자의 표면에 혼합물을 균일하게 부착시키기 쉽다. 복합 산화물의 입자의 표면에 혼합물이 균일하게 부착되면, 가열 후에 복합 산화물의 입자의 표층부에 플루오린 및 마그네슘이 균일하게 분포 및 확산되기 쉽기 때문에 바람직하다. 플루오린 및 마그네슘이 분포된 영역을 표층부라고 부르지만, 표층부에 플루오린 및 마그네슘이 포함되지 않은 영역이 있으면 충전 상태에 있어서 후술하는 O3'형 결정 구조가 되기 어려울 우려가 있다. 또한 플루오린을 사용하여 설명하였지만, 플루오린은 할로젠이라고 바꿔 읽을 수 있다.

[0078] 또한, 도 2의 (B)의 단계 S21에 있어서, 2종류의 재료를 혼합하는 방법에 대하여 예시하였지만 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 도 2의 (C)에 나타낸 바와 같이, 4종류의 재료(마그네슘원(Mg원이라고 도시함), 플루오린원(F원이라고 도시함), 니켈원(Ni원이라고 도시함), 및 알루미늄원(Al원이라고 도시함))를 혼합하고, 첨가 원소 X원을 준비하여도 좋다. 또는, 단일의 재료, 즉 1종류의 재료를 사용하여 첨가 원소 X원으로 하여도 좋다. 또한 니켈원으로서는 산화 니켈, 수산화 니켈 등을 사용할 수 있다. 알루미늄원으로서는 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

[0079] <단계 S31>

[0080] 다음으로, 도 2의 (A)의 단계 S31에 있어서, 단계 S14에서 얻어진 $LiMO_2$와 첨가 원소 X원을 혼합한다. 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물 중의 전이 금속의 원자수 M과 첨가 원소 X가 포함하는 마그네슘의 원자수 Mg의 비는 M:Mg=100:y(0.1≤y≤6)인 것이 바람직하고, M:Mg=100:y(0.3≤y≤3)인 것이 더 바람직하다.

[0081] 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 습식보다 건식이 더 완만한 조건이라고 할 수 있다. 혼합에는 예를 들어 볼밀, 비드밀 등을 사용할 수 있다. 볼밀을 사용하는 경우에는 예를 들어 미디어로서 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.

[0082] 본 실시형태에서는, 직경 1mm의 산화 지르코니아 볼을 사용한 볼밀에서 건식법을 사용하여 150rpm으로 1시간 동안 혼합하는 것으로 한다. 또한 상기 혼합은 이슬점이 -100℃ 이상 -10℃ 이하인 건조실에서 수행하는 것으로 한다.

[0083] <단계 S32>

[0084] 다음으로 도 2의 (A)의 단계 S32에 있어서 상술한 식으로 혼합한 재료를 회수하여 혼합물(903)을 얻는다. 회수할 때, 필요에 따라 해쇄한 후에 체로 치어도 좋다.

[0085] 또한 본 실시형태에서는 플루오린원으로서 플루오린화 리튬 및 마그네슘원으로서 플루오린화 마그네슘을 불순물이 적은 복합 산화물에 첨가하는 방법에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 단계 S32의 혼합물(903) 대신에 복합 산화물의 출발 재료의 단계에서 마그네슘원 및 플루오린원 등을 첨가하여 가열하여도 좋다. 이 경우에는 단계 S11 내지 단계 S14의 공정과, 단계 S21 내지 단계 S23의 공정을 나눌 필요가 없기 때문에 간편하고 생산성이 높다.

[0086] 또는 미리 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬을 사용하여도 좋다. 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬을 사용하면 단계 S32까지의 공정을 생략할 수 있어 더 간편하다.

[0087] 또는 미리 마그네슘 및 플루오린이 첨가된 코발트산 리튬에 대하여 단계 S20에 따라 마그네슘원 및 플루오린원을 더 첨가하여도 좋다.

[0088] <단계 S33>

[0089] 다음으로, 단계 S33에서 산소를 포함하는 분위기 중에서 혼합물(903)을 가열한다. 상기 가열은 혼합물(903)의 입자들이 고착되지 않도록 하는 것이 더 바람직하다.

[0090] 가열 중에 혼합물(903)의 입자끼리 고착되면, 표층부로의 마그네슘 및 플루오린의 분포가 악화될 가능성이 있다. 또한, 적어도 플루오린이 표층부에 균일하게 분포하면 매끄럽고 요철이 적은 양극 활물질을 얻을 수 있지만 입자끼리 고착되면 요철이 증가하여 금 및/또는 크랙 등의 결함이 증가할 가능성이 있다. 이것은, 혼합물(903)끼리가 고착됨으로써 분위기 내의 산소와의 접촉 면적이 축소되는 것 및 첨가 원소의 플루오린 등이 확산되는 경로를 저해하는 것으로 인한 영향이라고 생각된다.

[0091] 또한, 단계 S33의 가열에서, 로터리 킬른에 의하여 가열하여도 좋다. 로터리 킬른에 의한 가열은, 연속식 및 배치식 중 어느 방식을 사용하여도 교반하면서 가열할 수 있다. 또한, 단계 S33의 가열에서, 롤러 허스킬른에 의하여 가열하여도 좋다.

[0092] 단계 S33에서의 가열 온도의 하한은 복합 산화물($LiMO_2$)과 첨가 원소 X원의 반응이 진행되는 온도 이상일 필요가 있다. 여기서 반응이 진행되는 온도란, $LiMO_2$와 첨가 원소 X원이 포함하는 원소의 상호 확산이 일어나는 온도이면 좋다. 그러므로, 이들의 재료의 용융 온도보다 낮게 할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어 산화물에서는 용융 온도 T_m의 0.757배(탐만 온도 T_d)에서 고상 확산이 발생한다. 그러므로, 단계 S33에서의 가열 온도는 예를 들어 500℃ 이상이면 좋다.

[0093] 다만, 혼합물(903)의 적어도 일부가 용융되는 온도 이상이면 반응이 더 진행되기 쉬워 바람직하다. 예를 들어 첨가 원소 X원으로서 LiF 및 MgF_2를 포함하는 경우, LiF과 MgF_2의 공융점은 742℃ 부근이기 때문에 단계 S33의 가열 온도를 742℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0094] 또한, $LiCoO_2$:LiF:MgF_2=100:0.33:1(몰비)이 되도록 혼합한 혼합물(903)은 시차 주사 열량 측정(DSC 측정)에서

830℃ 부근에 흡열 피크가 관측된다. 따라서, 가열 온도로서는 830℃ 이상인 것이 더 바람직하다.

[0095] 가열 온도가 높으면, 반응이 진행되기 쉽고, 가열 시간이 짧아지고, 생산성이 높아져 바람직하다.

[0096] 다만, 가열 온도는 $LiMO_2$의 분해 온도($LiCoO_2$의 분해 온도는 1130℃) 이하일 필요가 있다. 또한, 분해 온도 근방의 온도에서는, 미량이지만 $LiMO_2$의 분해가 우려된다. 그러므로, 단계 S33에서의 가열 온도의 상한으로서는 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 950℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 900℃ 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0097] 따라서, 단계 S33에서의 가열 온도로서는 500℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 500℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 500℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 500℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 742℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 742℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 742℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 742℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 830℃ 이상 1130℃ 이하인 것이 바람직하고, 830℃ 이상 1000℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 830℃ 이상 950℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 830℃ 이상 900℃ 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0098] 또한, 혼합물(903)을 가열할 때, 플루오린원 등에 기인하는 플루오린 또는 플루오린화물의 분압을 적절한 범위로 제어하는 것이 바람직하다.

[0099] 본 실시형태에서 설명하는 제작 방법에서는, 일부의 재료, 예를 들어 플루오린원인 LiF이 융제로서 기능하는 경우가 있다. 이 기능에 의하여 가열 온도를 복합 화합물($LiMO_2$)의 분해 온도 이하, 예를 들어 742℃ 이상 950℃ 이하까지 저온화할 수 있고, 표층부에 마그네슘을 비롯한 첨가 원소를 분포시켜 특성이 양호한 양극 활물질을 제작할 수 있다.

[0100] 그러나, LiF은 산소보다 기체 상태에서의 비중이 가볍기 때문에 가열에 의하여 LiF이 휘발되면 혼합물(903) 내의 LiF이 감소된다. 이로써, 융제로서의 기능이 약해진다. 따라서 LiF의 휘발을 억제하면서 가열할 필요가 있다. 또한, 플루오린원 등으로서 LiF을 사용하지 않은 경우에도, $LiMO_2$ 표면의 Li과 플루오린원의 F가 반응하여 LiF이 발생하고 휘발될 가능성도 있다. 그러므로, LiF보다 융점이 높은 플루오린화물을 사용하더라도 마찬가지로 휘발을 억제할 필요가 있다.

[0101] 따라서, LiF을 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) 내의 LiF의 휘발을 억제할 수 있다.

[0102] 또한 로터리 킬른에 의하여 가열하는 경우에는, 킬른 내의 산소를 포함하는 분위기의 유량을 제어하면서 혼합물(903)을 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 산소를 포함하는 분위기의 유량을 적게 하거나, 우선 분위기를 퍼지(purge)하고 킬른 내에 산소 분위기를 도입한 후에는 분위기의 플로를 수행하지 않는 것 등이 바람직하다.

[0103] 롤러 하스 킬른에 의하여 가열하는 경우에는, 예를 들어 혼합물(903)이 들어간 용기에 뚜껑을 배치함으로써, LiF을 포함하는 분위기에서 혼합물(903)을 가열할 수 있다.

[0104] 가열은 적절한 시간으로 수행하는 것이 바람직하다. 가열 시간은 가열 온도, 단계 S14에서의 $LiMO_2$의 입자의 크기 및 조성 등의 조건에 따라 변화된다. 입자가 작은 경우에는 입자가 큰 경우에 비하여 낮은 온도 또는 짧은 시간이 더 바람직한 경우가 있다.

[0105] 예를 들어 도 2의 (A)의 단계 S14에서의 복합 산화물($LiMO_2$)의 D50(중위 직경)이 12㎛ 정도인 경우, 가열 온도는 예를 들어 600℃ 이상 950℃ 이하가 바람직하다. 가열 시간은 예를 들어 3시간 이상이 바람직하고, 10시간 이상이 더 바람직하고, 60시간 이상이 더욱 바람직하다.

[0106] 한편, 단계 S14에서의 복합 산화물($LiMO_2$)의 D50(중위 직경)이 5㎛ 정도인 경우, 가열 온도는 예를 들어 600℃ 이상 950℃ 이하가 바람직하다. 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 10시간 이하인 것이 바람직하고, 2시간 정도인 것이 더 바람직하다. 또한 가열 후의 강온 시간은 예를 들어 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0107] <단계 S34>

[0108] 다음으로, 가열한 재료를 회수하고, 필요에 따라 해쇄하고, 양극 활물질(100)을 제작한다. 이때, 회수된 입자

를 체로 치는 것이 바람직하다. 양극 활물질(100)은 코발트산 리튬(LCO)에 0.1at% 이상 2at% 이하의 Mg이 함유된 것이다. 상술한 공정에 의하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다.

[0109] (양극 활물질의 제작 방법 3)

[0110] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 다른 일례에 대하여, 도 3 그리고 도 4의 (A), (B), 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0111] 도 3에 있어서, 도 1의 (A)와 같은 식으로 단계 S11 내지 S14까지 수행하고, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물($LiMO_2$)을 준비한다.

[0112] 또한, 단계 S14에서는 미리 합성된 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 사용하여도 좋다. 이 경우 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다.

[0113] <단계 S20a>

[0114] 도 3의 단계 S20a로서 첨가 원소 X1원을 준비한다. 첨가 원소 X1로서는 앞에 기재된 첨가 원소 X원 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 X1로서는, 마그네슘, 플루오린, 및 칼슘 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 적합하게 사용할 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 첨가 원소 X1로서 마그네슘 및 플루오린을 사용하는 구성을 도 4의 (A)에 예시하였다. 도 4의 (A)에 나타낸 단계 S20a에 포함되는 단계 S21 및 단계 S22에 대해서는 도 2의 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S22와 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0115] 도 4의 (A)에 나타낸 단계 S23은 도 4의 (A)에 나타낸 단계 S22에서, 해쇄, 혼합한 재료를 회수함으로써 첨가 원소 X1원을 얻는 공정이다.

[0116] 또한 도 3에 나타낸 단계 S31 내지 단계 S33은, 도 2에 나타낸 단계 S31 내지 단계 S33과 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0117] <단계 S34a>

[0118] 다음으로 단계 S33에서 가열한 재료를 회수하고, 복합 산화물을 제작한다. 상기 복합 산화물을 제 2 복합 산화물이라고도 부른다.

[0119] <단계 S40>

[0120] 도 3의 단계 S40으로서 첨가 원소 X2원을 준비한다. 첨가 원소 X2로서는 앞에 기재된 첨가 원소 X원 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. 본 실시형태에 있어서는, 첨가 원소 X2로서 니켈 및 알루미늄을 사용하는 구성을 도 4의 (B)에 예시하였다. 도 4의 (B)에 나타낸 단계 S40에 포함되는 단계 S41 및 단계 S42에 대해서는, 도 2의 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S22와 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0121] 도 4의 (B)에 나타낸 단계 S43은 도 4의 (B)에 나타낸 단계 S42에서, 해쇄, 혼합한 재료를 회수함으로써 첨가 원소 X2원을 얻는 공정이다.

[0122] 또한, 도 4의 (C)에 나타낸 단계 S40은 도 4의 (B)에 나타낸 단계 S40의 변형예이다. 도 4의 (C)에 있어서는, 니켈원 및 알루미늄원을 준비(단계 S41)하고, 각각 독립적으로 해쇄(단계 S42a)함으로써, 복수의 첨가 원소 X2원(단계 S43)을 준비하는 공정이다.

[0123] <단계 S51 내지 단계 S53>

[0124] 다음으로, 도 3의 단계 S51은, 단계 S34a에서 제작된 복합 산화물과 단계 S40에서 제작된 첨가 원소 X2원을 혼합하는 공정이다. 또한, 도 3의 단계 S51로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S31과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 3의 단계 S52로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S32와 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 3의 단계 S52에서 제작되는 재료는 혼합물(904)이다. 혼합물(904)은 혼합물(903)에 단계 S40에서 첨가한 첨가 원소 X2원이 포함된 것이다. 또한, 도 3의 단계 S53으로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S33과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다.

[0125] <단계 S54>

[0126] 다음으로, 가열한 재료를 회수하고, 필요에 따라 해쇄하고, 양극 활물질(100)을 제작한다. 이때, 회수된 입자를 체로 치는 것이 바람직하다. 상술한 공정에 의하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 제작할 수 있

다.

[0127] 도 3 및 도 4의 (A) 내지 (C)에 나타낸 바와 같이, 전이 금속과, 첨가 원소 X1 및 첨가 원소 X2를 도입하는 공정을 나눔으로써, 각각의 원소의 깊이 방향의 프로파일을 바꿀 수 있는 경우가 있다. 예를 들어 입자의 내부에 비하여 표면 근방에서 첨가 원소의 농도를 높게 할 수 있다. 또한 전이 금속의 원자수를 기준으로 하고 이 기준에 대한 첨가 원소의 원자수의 비를 내부보다 표층부에서 더 높게 할 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 일 형태에 있어서는 합성 시에 사용하는 리튬원 또는 전이 금속원에 고순도의 재료를 사용하고, 또한 합성 시에 있어서, 불순물의 혼입이 적은 공정에서 양극 활물질이 제작된다. 또한, 전이 금속원 및 합성 시에 있어서 불순물이 혼입되는 것을 철저하게 배제하고, 또한 원하는 첨가 원소(첨가 원소 X, 첨가 원소 X1, 또는 첨가 원소 X2)의 농도를 제어하여 양극 활물질 내에 도입하는 제작 방법으로 함으로써, 불순물 농도가 낮은 영역과 첨가 원소가 도입된 영역이 제어된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 또한, 본 실시형태에 나타낸 양극 활물질은 높은 결정성을 가지는 재료이다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법에 의하여 얻어진 양극 활물질은 이차 전지의 용량 및/또는 이차 전지의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0129] (양극 활물질의 제작 방법 4)

[0130] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 다른 일례에 대하여, 도 5를 사용하여 설명한다. 본 제작 방법 4는 상기 제작 방법 3에 이어서, 적어도 리튬 이탈 공정을 수행하는 것이다.

[0131] 도 5에 있어서, 도 3과 마찬가지로 단계 S11 내지 S54까지 수행하고, 얻어진 양극 활물질(100)로부터 리튬을 저감 또는 제거하는 리튬 이탈 공정인 단계 S55를 수행한다. 단계 S55로서는, 양극 활물질(100)로부터 리튬을 이탈시켜 저감하는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 충전 반응 또는 용액을 사용한 화학 반응을 수행하면 좋다. 단계 S55는, 단계 S54에서 얻어진 양극 활물질(100)의 리튬량을 거의 절반으로 저감시킴으로써 국소적으로 열화시킨 부분을 제공하는 공정이라고도 할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서는, 양극 활물질(100)의 리튬량을 거의 절반으로 저감시키는 구성에 대하여 예시하지만, 이에 한정되지 않는다. 양극 활물질(100)로부터 이탈시키는 리튬량으로서는, 5% 이상 95% 이하, 바람직하게는 30% 이상 70% 이하, 더 바람직하게는 40% 이상 60% 이하이다.

[0132] 도 5에 있어서, 도 3과 같은 식으로 단계 S20a, 단계 S31, 단계 S32, 단계 S33, 및 단계 S34a까지 수행하고, 단계 S33의 가열을 거쳐 소성된 재료를 회수하고 필요에 따라 해쇄하여 복합 산화물을 제작한다. 또한, 도 5의 단계 S32에서 제작되는 재료는 혼합물(907)이다. 단계 S20a의 첨가 원소 X1원으로서는, 앞에 기재된 첨가 원소 X원 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 첨가 원소 X1로서는, 마그네슘, 플루오린, 및 칼슘 중에서 선택되는 어느 하나 또는 복수를 적합하게 사용할 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 첨가 원소 X1로서 마그네슘 및 플루오린을 사용하는 구성을 도 4의 (A)에 예시한다. 도 4의 (A)에 나타낸 단계 S20a에 포함되는 단계 S21 및 단계 S22에 대해서는 도 2의 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S22와 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0133] 단계 S55에서 리튬량을 거의 절반으로 저감시켰기 때문에, 보충하기 위하여 단계 S20a의 첨가 원소 X1원으로서는 리튬 화합물, 예를 들어 플루오린화 리튬, 플루오린화 마그네슘을 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] 그리고 단계 S40으로서 첨가 원소 X2원을 준비한다. 첨가 원소 X2원으로서는 앞에 기재된 첨가 원소 X원 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 5에 나타낸 단계 S40에 포함되는 단계 S41 및 단계 S42에 대해서는, 도 2의 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S22와 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0135] 다음으로, 도 5의 단계 S51은, 단계 S34a에서 제작된 복합 산화물과 단계 S40에서 제작된 첨가 원소 X2원을 혼합하는 공정이다. 또한, 도 5의 단계 S51로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S31과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 5의 단계 S52로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S32와 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 5의 단계 S52에서 제작되는 재료는 혼합물(908)이다. 혼합물(908)은 리튬이 절반으로 저감된 상태에서, 단계 S40에서 첨가한 첨가 원소 X2원을 포함한 것이다. 또한 혼합물(908)은 단계 S55에서 플루오린화 리튬을 사용한 경우, 절반으로 저감된 리튬이 증가될 경우가 있다. 또한, 도 5의 단계 S53으로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S33과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다.

[0136] 그리고, 단계 S76으로서, 양극 활물질(101)을 제작할 수 있다. 양극 활물질(101)은 양극 활물질(100)에 첨가 원소를 더 첨가한 것이다. 첨가 원소는 구체적으로는 알루미늄 또는 니켈이다. 또한, 단계 S55에서, 양극 활물질(100)의 리튬량을 거의 절반으로 저감시킨 후, 첨가 원소 X1원 및 첨가 원소 X2원을 다시 첨가하기 때문에, 양극 활물질(100)의 일부에 선택적으로 첨가 원소를 도입할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어, 양극 활물질

(100)로부터 리튬이 추출되고, 국소적으로 열화시킨 부분에 선택적으로 첨가 원소를 도입할 수 있는 경우가 있다.

[0137] (양극 활물질의 제작 방법 5)

[0138] 다음으로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법의 다른 일례에 대하여, 도 6을 사용하여 설명한다.

[0139] 도 6에 있어서, 도 1의 (A)와 같은 식으로 단계 S11 내지 S14까지 수행하고, 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물($LiMO_2$)을 준비한다. 상기 복합 산화물을 제 1 복합 산화물이라고도 부른다.

[0140] 또한, 단계 S14에서는 미리 합성된 리튬, 전이 금속, 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 사용하여도 좋다. 이 경우 단계 S11 내지 단계 S13을 생략할 수 있다.

[0141] 그리고, 단계 S14에서 얻어진 복합 산화물($LiMO_2$)로부터 리튬을 저감 또는 제거하는 리튬 이탈 공정인 단계 S15를 수행한다. 단계 S15로서는, 복합 산화물($LiMO_2$)로부터 리튬을 이탈시켜 저감하는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 충전 반응 또는 용액을 사용한 화학 반응을 수행하면 좋다. 단계 S15는, 단계 S14에서 얻어진 복합 산화물($LiMO_2$)의 리튬량을 거의 절반으로 저감시킴으로써 국소적으로 열화시킨 부분을 제공하는 공정이라고도 할 수 있다.

[0142] 도 6에 있어서, 도 3과 같은 식으로 단계 S20a, 단계 S31, 단계 S32, 단계 S33, 및 단계 S34a까지 수행하고, 단계 S33의 가열을 거쳐 소성된 재료를 회수하고 필요에 따라 해쇄하여 복합 산화물을 제작한다. 제 2 복합 산화물이라고도 한다. 또한, 도 6의 단계 S32에서 제작되는 재료는 혼합물(904)이다.

[0143] 다음으로, 얻어진 복합 산화물로부터 리튬을 저감 또는 제거하는 리튬 이탈 공정인 단계 S35를 수행한다. 단계 S15에 더하여 단계 S35에서 리튬을 이탈시킨다. 단계 S35를 수행하는 경우, 단계 S14 후에 단계 S15를 수행하지 않아도 된다. 리튬 이탈 공정인 단계 S35로서는, 복합 산화물($LiMO_2$)로부터 리튬을 이탈시켜 저감하는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 충전 반응 또는 용액을 사용한 화학 반응을 수행하면 좋다. 또한, 상기 용액으로서는, 대표적으로는 프로판올을 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에서는 순도가 99.7%인 프로판올을 사용하는 것으로 한다. 순도가 높은 프로판올을 사용함으로써 복합 산화물($LiMO_2$)에 혼입될 수 있는 불순물을 저감할 수 있다.

[0144] 그리고 단계 S40으로서 첨가 원소 X2원을 준비한다. 첨가 원소 X2원으로서는 앞에 기재된 첨가 원소 X원 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 6에 나타낸 단계 S40에 포함되는 단계 S41 및 단계 S42에 대해서는, 도 2의 (B)에 나타낸 단계 S21 및 단계 S22와 같은 공정으로 제작할 수 있다.

[0145] 다음으로, 도 6의 단계 S51은, 단계 S34a에서 제작된 복합 산화물과 단계 S40에서 제작된 첨가 원소 X2원을 혼합하는 공정이다. 또한, 도 6의 단계 S51로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S31과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 6의 단계 S52로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S32와 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다. 또한, 도 6의 단계 S52에서 제작되는 재료는 혼합물(905)이다. 혼합물(905)은 리튬이 절반으로 저감된 상태에서, 단계 S40에서 첨가한 첨가 원소 X2원을 포함한 것이다. 또한, 도 6의 단계 S53으로서는, 도 2의 (A)에 나타낸 단계 S33과 같은 공정으로 처리를 수행할 수 있다.

[0146] 또한, 단계 S40에서 첨가 원소 X2원에 금속 알콕사이드를 사용하고, S51의 혼합에 졸겔법을 사용할 수도 있다.

[0147] 졸겔법은 금속 알콕사이드를 출발 원료로 하고, 알코올 등의 유기 용매, 가수 분해를 위한 물, 또한 촉매로서 산(예를 들어 HCl 등) 또는 알칼리(예를 들어 NH_4OH 등)를 미량 첨가하여, 실온 부근에서 가수 분해·탈수 축합시켜 졸로 하고, 반응을 더 진행시켜 겔화시키고, 이 겔을 가열하여 금속 산화물 또는 다결정체를 제작하는 방법이다.

[0148] 졸겔법은 원료가 액체이기 때문에 원료의 고순도화가 용이하다. 또한 다성분계의 경우, 원료가 분자 레벨로 혼합될 수 있기 때문에 제품의 균질성을 높일 수 있다.

[0149] 졸겔법에 있어서, 단계 S51에서 용매에 금속 알콕사이드와, 단계 S35(또는 단계 S15)에서 리튬량을 절반으로 저감한 복합 산화물을 첨가하여 혼합한 후, 미량의 물을 더하여 가수 분해 또는 중축합 반응을 일으킨 후, 여과 또는 원심 분리 등에 의하여 회수하고 건조시켜 단계 S52의 혼합물(905)을 얻은 후, 단계 S53에서 적절한 온도,

시간, 분위기의 조건을 설정하고 가열을 수행한다. 또한, 단계 S35(또는 단계 S15)에서 복합 산화물의 리튬량을 절반으로 저감시킴으로써 국소적으로 열화시킨 부분을 제공하고, 그 부분에 단계 S51에 의한 졸겔법으로 코팅을 수행하는 것이 바람직하다. 단계 S53을 수행함으로써 국소적으로 열화시킨 부분에 선택적으로 첨가 원소 X2를 코팅할 수 있다.

[0150] 또한, 첨가 원소 X2원으로서 알루미늄을 사용하는 경우에는, 혼합물(905)에 알루미늄을 함유시킬 수 있다. 또한, 첨가 원소 X2원으로서 알루미늄과 니켈을 사용하는 경우에는 혼합물(905)에 알루미늄 및 니켈을 함유시킬 수 있다.

[0151] 다음으로, 도 6에서는 단계 S61의 혼합에 있어서 Li원을 혼합한다. Li원과 혼합물(905)을 충분히 혼합하고, 단계 S62에서 얻어진 혼합물(906)에 단계 S63에서 가열하여 복합 산화물에 리튬을 함유시킨다. 또한, 리튬을 함유시키는 방법은 고상법에 한정되지 않고, 리튬 금속을 전극에 사용하여 충방전시킴으로써 혼합물(906) 내로 리튬을 확산시켜도 좋다.

[0152] 그리고, 단계 S66으로서, 표층부에 첨가 원소, 구체적으로는 알루미늄 또는 니켈을 함유하는 양극 활물질(100) 또는 표층부로 알루미늄 및 니켈을 확산시킨 양극 활물질(100)을 제작할 수 있다. 양극 활물질(100)은 육방정의 층상 구조를 가지는 결정이면 좋다.

[0153] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0154] (실시형태 2)

[0155] 본 실시형태에서는, 도 7 내지 도 15를 사용하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 대하여 설명한다.

[0156] 도 7의 (A)는 본 발명의 일 형태인 양극 활물질(100)의 상면 모식도이다. 도 7의 (A) 중의 A-B를 따르는 단면 모식도를 도 7의 (B)에 나타내었다.

[0157] <함유 원소와 분포>

[0158] 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속과, 산소와, 첨가 원소를 포함한다. 양극 활물질(100)은 $LiMO_2$로 나타내어지는 복합 산화물에 첨가 원소가 첨가된 것이라고 하여도 좋다.

[0159] 양극 활물질(100)이 가지는 전이 금속으로서는 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 금속으로서 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 금속을 포함하는 복합 산화물을 가질 수 있다. 전이 금속으로서 코발트에 더하여 니켈을 포함하면, 고전압으로의 충전 상태에서 결정 구조가 더 안정되는 경우가 있어 바람직하다.

[0160] 양극 활물질(100)이 포함하는 첨가 원소 X로서는, 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 사용하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 양극 활물질(100)이 가지는 결정 구조를 이들 원소가 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 등에 있어서, 첨가 원소 X를 원료의 일부 등으로 바꿔 불러도 좋다.

[0161] 도 7의 (B)에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질(100)은 표층부(100a)와, 내부(100b)를 가진다. 표층부(100a)는 내부(100b)보다 첨가물의 농도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 도 7의 (B)에 그러데이션으로 나타낸 바와 같이, 첨가물은 내부에서 표면을 향하여 높아지는 농도 구배를 가지는 것이 바람직하다. 본 명세서 등에 있어서 표층부(100a)란, 양극 활물질(100)의 표면으로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다. 금 및/또는 크랙에 의하여 생긴 면도 표면이라고 하여도 좋다. 또한, 양극 활물질(100)의 표층부(100a)보다 깊은 영역을 내부(100b)로 한다.

[0162] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는 충전에 의하여 양극 활물질(100)로부터 리튬이 빠져도 코발트와 산소의 팔면체로 이루어지는 층상 구조가 붕괴되지 않도록, 첨가 원소의 농도가 높은 표층부(100a), 즉 입자의 외주부가 보강되어 있다.

[0163] 또한, 첨가 원소의 농도 구배는, 양극 활물질(100)의 표층부(100a) 전체에 균질하게 존재하는 것이 바람직하다. 이는, 표층부(100a)의 일부가 보강되어 있어도, 보강되지 않은 부분이 존재하면 보강되지 않은 부분에 응력이 집중할 우려가 있어 바람직하지 않기 때문이다. 입자의 일부에 응력이 집중되면 거기서 크랙 등의 결함이 생겨, 양극 활물질의 깨짐 및 충방전 용량의 저하로 이어질 우려가 있다.

[0164] 마그네슘은 2가이고, 층상 암염형 결정 구조에서의 전이 금속 자리에 존재하는 경우보다 리튬 자리에 존재하는 경우에 안정되기 때문에, 리튬 자리에 들어가기 쉽다. 마그네슘이 표층부(100a)의 리튬 자리에 적절한 농도로 존재함으로써 층상 암염형 결정 구조를 유지하기 쉽게 할 수 있다. 또한 마그네슘은 산소와의 결합력이 강하기 때문에, 마그네슘의 주위의 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 마그네슘은 적절한 농도이면 충방전에 따른 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 주지 않기 때문에 바람직하다. 그러나 과잉하면 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 줄 우려가 있다.

[0165] 알루미늄은 3가이며, 층상 암염형의 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 가지면, 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어려운 양극 활물질(100)로 할 수 있다.

[0166] 플루오린은 1가 음이온이고, 표층부(100a)에서 산소의 일부가 플루오린으로 치환되어 있으면 리튬 이탈 에너지가 작아진다. 이는, 리튬 이탈에 따른 코발트 이온의 가수의 변화가, 플루오린을 가지지 않는 경우에는 3가에서 4가이고, 플루오린을 가지는 경우에는 2가에서 3가인 것 처럼 산화 환원 전위가 다르기 때문이다. 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.

[0167] 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 전지로 하였을 때의 양극 활물질(100)과 극성이 높은 전해액의 계면의 접촉이 양호해지고, 저항의 상승을 억제할 수 있을 가능성이 있다. 또한, 본 명세서 등에 있어서, 전해액은 전해질로 바꿔 읽어도 좋다.

[0168] 일반적으로, 이차 전지의 충전 전압의 상승에 따라 양극의 전압은 상승된다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 높은 전압에서도 안정적인 결정 구조를 가진다. 충전 상태에 있어서 양극 활물질의 결정 구조가 안정되면, 충방전의 반복에 따른 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0169] 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 용량과 안전성을 양립한 이차 전지로 할 수 있다.

[0170] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)을 사용한 이차 전지는, 바람직하게는 높은 용량, 우수한 충방전 사이클 특성, 및 안전성을 동시에 만족시킨다.

[0171] 첨가 원소의 농도 구배는 예를 들어 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)을 사용하여 평가할 수 있다. EDX 측정에서, 영역 내를 주사하면서 측정하고, 영역 내를 2차원적으로 평가하는 것을 EDX의 면 분석이라고 하는 경우가 있다. 또한 EDX의 면 분석에서 선상(線狀)의 영역의 데이터를 추출하고, 양극 활물질 입자 내에서의 원자 농도의 분포를 평가하는 것을 선 분석이라고 하는 경우가 있다.

[0172] EDX 면 분석(예를 들어 원소 매핑)에 의하여, 양극 활물질(100)의 표층부(100a), 내부(100b), 및 결정립계 근방 등에 있어서의 첨가물의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한, EDX 선 분석에 의하여 첨가 원소 농도의 피크를 분석할 수 있다.

[0173] 양극 활물질(100)에 대하여 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.

[0174] 또한, 양극 활물질(100)이 가지는 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.

[0175] 또한 모든 첨가 원소가 같은 농도 분포를 가지지 않아도 된다. 예를 들어, 양극 활물질(100)이 첨가 원소로서 알루미늄을 가지는 경우에는 마그네슘 및 플루오린과 약간 다른 분포가 되어 있는 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 향한 깊이 0.5nm 이상 20nm 이하에 존재하는 것이 바람직하고, 깊이 1nm 이상 5nm 이하에 존재하는 것이 더 바람직하다.

[0176] 또한 양극 활물질(100)에 대하여 선 분석 또는 면 분석을 수행하였을 때, 결정립계 근방에서의 첨가 원소 I와 전이 금속의 비(I/M)는 0.020 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하인 것이 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하인 것이 더욱 바람직하다. 예를 들어 첨가 원소가 마그네슘이고, 전이 금속이 코발트인 경우에는 마그네슘과 코발트의 원자수의 비(Mg/Co)는 0.020 이상 0.50 이하인 것이 바람직하다. 0.025 이상 0.30 이하인 것이 더 바람직하다. 0.030 이상 0.20 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0177] 또한 상술한 바와 같이, 양극 활물질(100)이 가지는 첨가 원소는, 과잉하면 리튬의 삽입 및 이탈에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또한, 이차 전지로 하였을 때에 저항의 상승, 용량의 저하 등을 일으킬 우려도 있다. 한편, 불순물이 부족하면 표층부(100a) 전체에 분포하지 않고, 결정 구조를 유지하는 효과가 불충분해질 우려가 있다. 이와 같이 첨가물은 양극 활물질(100)에서 적절한 농도일 필요가 있지만, 그 조정은 쉽지 않다.

[0178] 그러므로, 예를 들어 양극 활물질(100)은 과잉한 첨가 원소가 편재하는 영역을 가져도 좋다. 이와 같은 영역이 존재함으로써 과잉한 첨가 원소가 그 외의 영역에서 제거되므로, 양극 활물질(100)의 내부 및 표면 근방의 대부분에서 적절한 첨가 원소 농도로 할 수 있다. 양극 활물질(100)의 내부 및 표면 근방의 대부분에서 적절한 첨가 원소 농도로 함으로써, 이차 전지로 하였을 때의 저항의 상승, 용량의 저하 등을 억제할 수 있다. 이차 전지의 저항의 상승을 억제할 수 있는 것은, 특히 높은 레이트에서 충방전하는 경우에 매우 바람직한 특성이다.

[0179] 또한, 과잉한 첨가 원소가 편재하는 영역을 가지는 양극 활물질(100)에서는, 제작 공정에서 어느 정도 과잉으로 첨가 원소를 혼합하는 것이 허용된다. 그러므로 생산에서의 마진이 넓어져 바람직하다.

[0180] 또한, 본 명세서 등에서, 편재란 어떤 원소의 농도가 다른 영역과 상이한 것을 말한다. 편석, 석출, 불균일, 편중, 농도가 높다 또는 농도가 낮다 등이라고 하여도 좋다.

[0181] <결정 구조>

[0182] 코발트산 리튬($LiCoO_2$) 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 $LiMO_2$로 나타내어지는 복합 산화물이 있다.

[0183] 전이 금속 화합물에서의 얀-텔러 효과(Jahn-Teller effect)는 전이 금속의 d궤도의 전자수에 따라, 그 효과의 크기가 다른 것이 알려져 있다.

[0184] 니켈을 가지는 화합물에서는 얀-텔러 효과로 인하여 왜곡이 발생하기 쉬운 경우가 있다. 따라서 $LiNiO_2$에서 고전압 충방전을 수행한 경우, 왜곡에 기인하는 결정 구조의 붕괴가 발생할 우려가 있다. $LiCoO_2$에서는, 얀-텔러 효과의 영향이 작은 것이 시사되므로 고전압으로의 충방전에 대한 내성이 더 우수한 경우가 있어 바람직하다.

[0185] 도 8 내지 도 11을 사용하여 양극 활물질에 대하여 설명한다. 도 8 내지 도 11에서는, 양극 활물질이 포함하는 전이 금속으로서 코발트를 사용하는 경우에 대하여 설명한다.

[0186] <종래의 양극 활물질>

[0187] 코발트산 리튬($LiCoO_2$)은 리튬 자리의 Li의 점유율 x에 따라 상이한 결정 구조를 가질 수 있다. 종래의 양극 활물질의 결정 구조의 변화를 도 10에 나타내었다. 도 10에 나타낸 종래의 양극 활물질은 첨가 원소 A를 특별히 포함하지 않는 코발트산 리튬($LiCoO_2$)이다. 첨가 원소 A를 특별히 포함하지 않는 코발트산 리튬의 결정 구조의 변화에 대해서는, 비특허문헌 1 내지 비특허문헌 3 등에 기재되어 있다.

[0188] 도 10에, R-3m O3을 부기하여 Li_xCoO_2 중에서 x=1인 코발트산 리튬이 가지는 결정 구조를 나타내었다. 이 결정 구조는 리튬이 팔면체(Octahedral) 자리를 점유하고, 단위 격자 중에 CoO_2층이 3개 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 O3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, CoO_2층이란 코발트에 산소가 6배위한 팔면체 구조가 모서리 공유 상태로 평면에서 연속한 구조를 말한다. 이를 코발트와 산소의 팔면체로 이루어지는 층이라고 하는 경우도 있다.

[0189] 또한 종래의 코발트산 리튬은 x=0.5 정도일 때, 리튬의 대칭성이 높아지고, 단사정계의 공간군 P2/m에 귀속하는 결정 구조를 가지는 것이 알려져 있다. 이 구조는 단위 격자 중에 CoO_2층이 1층 존재한다. 그러므로 O1형 또는 단사정 O1형 이라고 하는 경우가 있다. 또한, x=0일 때의 양극 활물질은 공간군 P-3m1의 결정 구조를 가지고, 단위 격자 내에 CoO_2층이 1층 존재한다. 그러므로, 이 결정 구조를 삼방정 O1형 결정 구조 또는 O1형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다.

[0190] 또한, x=0.12 정도일 때의 종래의 코발트산 리튬은 공간군 R-3m의 결정 구조를 가진다. 이 구조는, P-3m1(O1)과 같은 CoO_2 구조와 R-3m(O3)과 같은 $LiCoO_2$ 구조가 번갈아 적층된 구조라고도 할 수 있다. 그러므로, 이 결정 구조를 H1-3형 결정 구조라고 부르는 경우가 있다. 또한, 실제로는 리튬의 삽입·이탈은 불균일하게 일어날 수 있기 때문에 실험에서는 x=0.25 정도부터 H1-3형 결정 구조가 관측된다. 또한, 실제로는 H1-3형 결정 구조는 단위 격자당 코발트 원자의 수가 다른 구조의 2배이다. 그러나 도 10을 비롯하여 본 명세서에서는 다른 구조와 비교하기 쉽게 하기 위하여, H1-3형 결정 구조의 c축을 단위 격자의 2분의 1로 한 도면으로 나타내었다.

[0191] H1-3형 결정 구조는 일례로서, 비특허문헌 3에 기재가 있는 바와 같이, 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.42150±0.00016), O1(0, 0, 0.27671±0.00045), O2(0, 0, 0.11535±0.00045)로 나타낼 수 있다. O1 및 O2는 각각 산소 원자이다. 이와 같이, H1-3형 결정 구조는 하나의 코발트 및 2개의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어진다. 한편 후술하는 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 O3'형 결정 구조는 하나의 코발트 및 하나의 산소를 사용한 단위 격자로 나타내어지는 것이 바람직하다. 이는 O3'형 결정 구조와 H1-3형 구조 사이에서 코발트와 산소의 대칭성이 상이하고, O3 구조에서의 변화가 H1-3형 구조보다 O3'형 결정 구조에서 더 작은 것을 시사한다. 양극 활물질이 가지는 결정 구조를 어느 단위 격자를 사용하여 나타내는 것이 더 바람직한지의 선택은 예를 들어 XRD의 리트벨트 해석에서 GOF(good of fitness)의 값이 더 작아지도록 선택하는 것이 좋다.

[0192] Li_xCoO_2 중의 x가 0.24 이하로 되는 충전과 방전을 반복하면, 코발트산 리튬은 H1-3형 결정 구조와, 방전 상태의 R-3m(O3)의 구조 사이에서 결정 구조의 변화(즉, 불균형한 상변화)를 반복하게 된다.

[0193] 그러나, 이 2개의 결정 구조에서는 CoO_2층의 위치의 어긋남이 크다. 도 10에서 점선 및 화살표로 나타낸 바와 같이, H1-3형 결정 구조에서는 CoO_2층이 R-3m(O3)에서 크게 어긋나 있다. 이러한 큰 구조 변화는 결정 구조의 안정성에 악영향을 미칠 수 있다.

[0194] 게다가 체적의 차이도 크다. 동수의 코발트 원자당으로 비교하였을 때, H1-3형 결정 구조와 방전 상태의 O3형 결정 구조의 체적의 차이는 3.0% 이상이다.

[0195] 또한, H1-3형 결정 구조가 가지는, P-3m1(O1) 등 CoO_2층이 연속한 구조는 불안정한 가능성이 높다.

[0196] 따라서 x가 0.24 이하가 되는 충방전을 반복하면 종래의 코발트산 리튬의 결정 구조는 붕괴된다. 결정 구조의 붕괴가 사이클 특성의 악화를 일으킨다. 이는, 결정 구조가 붕괴됨으로써 리튬이 안정적으로 존재할 수 있는 자리가 감소하고, 또한 리튬의 삽입·이탈이 어려워지기 때문이다.

[0197] <본 발명의 일 형태의 양극 활물질>

[0198] <<내부(100b)>>

[0199] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로의 충방전의 반복에서, CoO_2층의 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 고전압의 충전 상태에서 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압의 충전 상태를 유지한 경우에서, 단락이 발생되기 어려운 경우가 있다. 이러한 경우에는 안전성이 더 향상되기 때문에 바람직하다.

[0200] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는, 충분히 방전된 상태와 고전압으로 충전된 상태에서, 결정 구조의 변화 및 동수의 전이 금속 원자당으로 비교한 경우의 체적의 차이가 작다.

[0201] Li_xCoO_2 중의 x가 1 및 0.2 정도일 때, 양극 활물질(100)이 가지는 결정 구조를 도 8에 나타내었다. 양극 활물질(100)은 리튬과, 전이 금속으로서 코발트와, 산소를 가지는 복합 산화물이다. 상기에 더하여 첨가 원소로서 마그네슘을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 첨가 원소로서 플루오린, 염소 등의 할로젠을 포함하는 것이 바람직하다.

[0202] 도 8에 있어서, 양극 활물질(100)은 x=1일 때, 종래의 코발트산 리튬의 도 10과 같은 R-3m O3의 결정 구조를 가진다. 그러나 양극 활물질(100)은 종래의 코발트산 리튬이 H1-3형 구조가 되는 x가 0.24 이하, 예를 들어 0.2 정도 및 0.12 정도일 때, 이와 다른 구조의 결정을 가진다. x=0.2 정도일 때의 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 삼방정계의 공간군 R-3m에 귀속하는 결정 구조를 가진다. 이는 CoO_2층의 대칭성이 O3형과 같다. 따라서, 본 구조를 본 명세서 등에서는 O3'형 결정 구조(또는 의사 스피넬형 결정 구조)라고 부른다. 도 8에, R-3m O3'을 부기하여 이 결정 구조를 나타내었다.

[0203] 또한 O3'형 결정 구조에서는, 코발트, 니켈, 마그네슘 등의 이온이 산소 6배위 위치를 차지한다. 또한 리튬 등의 경원소는 산소 4배위 위치를 차지하는 경우가 있을 수 있다.

[0204] 또한, 도 8의 O3'형 결정 구조에서는, 모든 리튬 자리에 같은 확률로 리튬이 존재하도록 나타내었지만, 이에 한정되지 않는다. 일부의 리튬 자리에 편중되어 존재하여도 좋고, 예를 들어 단사정 O1($Li_{0.5}CoO_2$)과 같은 대칭성을 가져도 좋다. 리튬의 분포는 예를 들어 중성자선 회절에 의하여 분석할 수 있다.

[0205] 또한 O3'형 결정 구조는 층간에 Li을 랜덤으로 포함하지만 $CdCl_2$형 결정 구조와 유사한 결정 구조라고도 할 수 있다. 이 $CdCl_2$형과 유사한 결정 구조는 니켈산 리튬을 $Li_{0.06}NiO_2$까지 충전하였을 때($Li_{0.06}NiO_2$)의 결정 구조와 가깝지만, 순수한 코발트산 리튬, 또는 코발트를 많이 포함하는 층상 암염형 양극 활물질은 일반적으로 $CdCl_2$형 결정 구조를 가지지 않는 것이 알려져 있다.

[0206] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에서는, Li_xCoO_2 중의 x가 0.24 이하인 상태에 있어서 대량의 리튬이 이탈되었을 때의 결정 구조의 변화가 종래의 양극 활물질보다 억제된다. 예를 들어 도 8에서 점선으로 나타낸 바와 같이, 방전 상태의 R-3m(O3)과, O3'형 결정 구조 사이에서는 CoO_2층의 어긋남이 거의 없다. 또한 방전 상태의 R-3m(O3)과 O3'형 결정 구조에서의 동수의 코발트 원자당 체적의 차이는 2.5% 이하이고, 더 자세하게는 2.2% 이하이고, 대표적으로는 1.8%이다.

[0207] 이와 같이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 Li_xCoO_2 중의 x가 작은 경우, 즉 리튬이 많이 이탈된 경우의 결정 구조의 변화가 종래의 양극 활물질보다 억제되어 있다. 또한 동수의 코발트 원자당으로 비교한 경우의 체적의 변화도 억제되어 있다. 그러므로 양극 활물질(100)은 x가 0.24 이하가 되는 충방전을 반복하여도 결정 구조가 붕괴되기 어렵다. 따라서 양극 활물질(100)은 충방전 사이클에서의 충방전 용량의 저하가 억제된다. 또한 종래의 양극 활물질보다 많은 리튬을 안정적으로 이용할 수 있기 때문에, 양극 활물질(100)은 중량당 및 체적당 방전 용량이 크다. 따라서 양극 활물질(100)을 사용함으로써, 중량당 및 체적당 방전 용량이 큰 이차 전지를 제작할 수 있다. 또한 양극 활물질(100)은 Li_xCoO_2 중의 x가 0.15 이상 0.24 이하일 때, O3'형 구조를 가지는 경우가 있다는 것이 확인되었고, x가 0.24 초과 0.27 이하이어도 O3'형 구조를 가지는 것으로 추정된다. 그러나 결정 구조는 Li_xCoO_2 중의 x뿐만 아니라 충방전 사이클의 수, 충방전 전류, 온도, 전해질 등의 영향을 받기 때문에 상기 x의 범위에 반드시 한정되는 것은 아니다. 그러므로 양극 활물질(100)은 Li_xCoO_2 중의 x가 0.1 초과 0.24 이하일 때, 양극 활물질(100)의 내부(100b) 전체가 O3'형 결정 구조가 아니어도 좋다. 다른 결정 구조를 포함하여도 좋고, 일부가 비정질이어도 좋다. 또한 Li_xCoO_2 중의 x가 작은 상태로 하기 위해서는, 일반적으로 높은 충전 전압으로 충전할 필요가 있다. 그러므로 Li_xCoO_2 중의 x가 작은 상태는 높은 충전 전압으로 충전한 상태라고 바꿔 말할 수 있다. 예를 들어 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.6V 이상의 전압으로 25℃의 환경하에서 CC/CV 충전을 수행하면, 종래의 양극 활물질에서는 H1-3형 구조가 나타난다. 그러므로 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 4.6V 이상의 충전 전압은 높은 충전 전압이라고 할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 특별히 언급하지 않는 경우, 충전 전압은 리튬 금속의 전위를 기준으로 하여 나타내는 것으로 한다. 그러므로 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 높은 충전 전압, 예를 들어 25℃에서 4.6V 이상의 전압으로 충전하여도

R-3m O3의 대칭성을 가지는 결정 구조를 유지할 수 있기 때문에 바람직하다고 바꿔 말할 수 있다. 또한 더 높은 충전 전압, 예를 들어 25℃에서 4.65V 이상 4.7V 이하의 전압으로 충전한 경우에 O3'형 구조를 가질 수 있기 때문에 바람직하다고 바꿔 말할 수 있다.

[0208] 양극 활물질(100)에서도 충전 전압을 더욱 높이면 마침내 H1-3형 결정이 관측되는 경우가 있다. 또한 상술한 바와 같이 결정 구조는 충방전 사이클의 수, 충방전 전류, 온도, 전해질 등의 영향을 받기 때문에, 충전 전압이 더 낮은 경우, 예를 들어 충전 전압이 25℃에서 4.5V 이상 4.6V 미만인 경우에도 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 O3'형 구조를 가질 수 있는 경우가 있다.

[0209] 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 음극 활물질로서 흑연을 사용한 이차 전지의 경우에는, 상기 전압에서 흑연의 전위를 뺀 전압일 때와 같은 결정 구조를 가진다.

[0210] 또한 양극 활물질(100)에서, 방전 상태의 O3형 결정 구조와 O3'형 구조에서의 동수의 코발트 원자당 체적의 차이는 2.5% 이하이고, 더 자세하게는 2.2% 이하이고, 대표적으로는 1.8%이다.

[0211] 또한 양극 활물질(100)에서, 방전 상태의 O3형 결정 구조와 O3'형 구조에서의 동수의 코발트 원자당 체적의 차이는 2.5% 이하이고, 더 자세하게는 2.2% 이하이고, 대표적으로는 1.8%이다.

[0212] 또한, O3'형 결정 구조는 단위 격자에서의 코발트와 산소의 좌표를 Co(0, 0, 0.5), O(0, 0, x), $0.20 \leq x \leq 0.25$의 범위 내로 나타낼 수 있다. 또한 단위 격자의 격자 상수는 a축이 $2.797 \leq a \leq 2.837$(A)인 것이 바람직하고, $2.807 \leq a \leq 2.827$(A)인 것이 더 바람직하고, 대표적으로는 a=2.817(A)이다. c축은 $13.681 \leq c \leq 13.881$(A)인 것이 바람직하고, $13.751 \leq c \leq 13.811$인 것이 더 바람직하고, 대표적으로는 c=13.781(A)이다.

[0213] CoO_2층들 간, 즉 리튬 자리에 랜덤하며 희박하게 존재하는 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘에는 CoO_2층의 위치에 차이가 나는 것을 억제할 수 있는 효과가 있다. 그러므로, CoO_2층들 간에 마그네슘이 존재하면 O3'형 결정 구조를 가지기 쉽다. 그러므로, 마그네슘은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위하여 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 제작 공정에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0214] 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 마그네슘은 Li_xCoO_2 중의 x가 0.24 이하인 상태에 있어서, R-3m의 구조를 유지할 효과가 없다. 또한, 가열 처리의 온도가 지나치게 높으면 코발트가 환원되어 2가가 되거나, 리튬이 증발된다는 등의 악영향도 우려된다.

[0215] 그러므로, 입자 전체에 마그네슘을 분포시키기 위한 가열 처리 전에, 플루오린 화합물 등의 할로젠 화합물을 코발트산 리튬에 첨가하는 것이 바람직하다. 할로젠 화합물을 첨가함으로써 코발트산 리튬의 융점 강하가 일어난다. 융점 강하가 일어나면, 양이온 혼합이 일어나기 어려운 온도에서 입자 전체에 마그네슘을 분포시키는 것이 용이해진다. 또한 플루오린 화합물이 존재하면, 전해액이 분해되어 생긴 플루오린화 수소산에 대한 내식성이 향상되는 것을 기대할 수 있다.

[0216] 또한, 마그네슘 농도를 원하는 값 이상으로 높게 하면, 결정 구조의 안정화에 대한 효과가 작아지는 경우가 있다. 마그네슘이 리튬 자리뿐만 아니라, 코발트 자리에도 들어가게 되기 때문이라고 생각된다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 포함되는 마그네슘의 원자수는 전이 금속의 원자수의 0.001배 이상 0.1배 이하가 바람직하고, 0.01보다 크고 0.04 미만이 더 바람직하고, 0.02 정도가 더욱 바람직하다. 여기서 나타내는 마그네슘 농도는, 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0217] 코발트산 리튬에 코발트 이외의 금속(첨가 원소)으로서 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 첨가하여도 좋고, 특히 니켈 및 알루미늄 중 하나 이상을 첨가하는 것이 바람직하다. 망가니즈, 타이타늄, 바나듐, 및 크로뮴은 안정적으로 4가를 취하기 쉬운 경우가 있어, 구조 안정화에 크게 기여하는 경우가 있다. 첨가 원소를 첨가함으로써 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 예를 들어, Li_xCoO_2 중의 x가 0.24 이하의 상태에 있어서 결정 구조가 더 안정되는 경우가 있다. 여기서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에 있어서, 첨가 원소는 코발트산 리튬의 결정성을 크게 바꾸지 않는 농도로 첨가되는 것이 바람직하다. 예를 들어 상술한 얀-텔러 효과 등이 발현되지 않을 정도의 양인 것이 바람직

하다.

[0218] 니켈, 망가니즈를 비롯한 전이 금속 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.

[0219] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 마그네슘 농도가 높아질수록 양극 활물질의 용량이 감소되는 경우가 있다. 그 요인으로서 예를 들어 리튬 자리에 마그네슘이 들어감으로써 충방전에 기여하는 리튬량이 감소될 가능성이 생각된다. 또한 과잉의 마그네슘이 충방전에 기여하지 않는 마그네슘 화합물을 생성하는 경우도 있다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 첨가 원소로서 니켈을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 첨가 원소로서 알루미늄을 가짐으로써, 중량당 및 체적당 용량을 높일 수 있는 경우가 있다. 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 마그네슘에 더하여 니켈 및 알루미늄을 포함함으로써, 중량당 및 체적당 용량을 높일 수 있는 경우가 있다.

[0220] 이하에서 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 포함하는 마그네슘 등의 원소의 농도를 원자수를 사용하여 나타낸다.

[0221] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 포함하는 니켈의 원자수는 코발트의 원자수의 10% 이하가 바람직하고, 7.5% 이하가 더 바람직하고, 0.05% 이상 4% 이하가 더욱 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하가 특히 바람직하다. 여기서 나타내는 니켈의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0222] 고전압으로 충전된 상태를 장시간 유지하면, 양극 활물질로부터 전이 금속이 전해액에 용출되어 결정 구조가 붕괴될 우려가 생긴다. 그러나, 상기 비율로 니켈을 가짐으로써, 양극 활물질(100)로부터의 전이 금속의 용출을 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0223] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 포함하는 알루미늄의 원자수는 코발트의 원자수의 0.05% 이상 4% 이하가 바람직하고, 0.1% 이상 2% 이하가 더 바람직하다. 여기서 나타내는 알루미늄의 농도는 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질 입자 전체에 대하여 원소 분석하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0224] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 첨가 원소 X를 가지는 것이 바람직하고, 첨가 원소 X로서 인을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 인과 산소를 포함하는 화합물을 가지는 것이 더 바람직하다.

[0225] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 첨가 원소 X를 포함하는 화합물을 가짐으로써 고전압의 충전 상태를 유지한 경우에서, 단락이 발생되기 어려운 경우가 있다.

[0226] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 첨가 원소 X로서 인을 가지는 경우에는 전해액의 분해에 의하여 발생한 플루오린화 수소와 인이 반응하여 전해액 중의 플루오린화 수소 농도가 저하될 가능성이 있다.

[0227] 전해액이 $LiPF_6$을 가지는 경우, 가수 분해에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우가 있다. 또한, 양극의 구성 요소로서 사용되는 PVDF와 알칼리의 반응에 의하여 플루오린화 수소가 발생하는 경우도 있다. 전해액 내의 플루오린화 수소 농도가 저하됨으로써, 집전체의 부식 및/또는 피막의 벗겨짐을 억제할 수 있는 경우가 있다. 또한 PVDF의 겔화 및/또는 불용화로 인한 접착성의 저하를 억제할 수 있는 경우가 있다.

[0228] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 첨가 원소 X에 더하여 마그네슘을 포함하는 경우, 고전압의 충전 상태에서의 안정성이 매우 높다. 첨가 원소 X가 인인 경우, 인의 원자수는 코발트의 원자수의 1% 이상 20% 이하가 바람직하고, 2% 이상 10% 이하가 더 바람직하고, 3% 이상 8% 이하가 더욱 바람직하고, 또한 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.1% 이상 10% 이하가 바람직하고, 0.5% 이상 5% 이하가 더 바람직하고, 0.7% 이상 4% 이하가 더욱 바람직하다. 여기서 나타내는 인 및 마그네슘의 농도는, 예를 들어 ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체를 원소 분석하여 얻은 값이어도 좋고, 양극 활물질의 제작 과정에서의 원료의 배합의 값에 의거하여도 좋다.

[0229] 양극 활물질이 크랙을 가지는 경우, 그 내부에 인, 더 구체적으로는 예를 들어 인과 산소를 포함하는 화합물이 존재함으로써, 크랙의 진행이 억제되는 경우가 있다.

[0230] 또한 도 8에서 화살표로 나타낸 산소 원자에서 알 수 있듯이, O3형 결정 구조와 O3'형 결정 구조에서는 산소 원

자의 대칭성이 약간 다르다. 구체적으로는 O3형 결정 구조에서는 산소 원자가 점선으로 나타낸 (-1 0 2)면을 따라 정렬되고, 한편 O3'형 결정 구조의 산소 원자는 엄밀하게는 (-1 0 2)면을 따라 정렬되지 않는다. 이는, O3'형 결정 구조에서는 리튬의 감소에 따라 4가의 코발트가 증가되고 얀-텔러의 왜곡이 커져 CoO_6의 팔면체 구조가 변형되었기 때문이다. 또한 리튬의 감소에 따라 CoO_2층의 산소들 사이의 반발이 강해진 것도 영향을 미친다.

[0231] <<표층부(100a)>>

[0232] 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. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 마그네슘 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균의 마그네슘 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0233] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 코발트 이외의 원소, 예를 들어 니켈, 알루미늄, 망가니즈, 철, 및 크로뮴 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 경우에는, 상기 금속의 입자 표면 근방에서의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 예를 들어 XPS 등으로 측정되는 표층부(100a)의 코발트 이외의 원소의 농도가 ICP-MS 등으로 측정되는 입자 전체의 평균의 상기 원소의 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0234] 입자 표면은 이를테면 전체가 결정 결함이고, 게다가 충전 시에는 표면에서 리튬이 빠져나가기 때문에 내부보다 리튬 농도가 낮아지기 쉬운 부분이다. 그러므로, 불안정해지기 쉬워 결정 구조가 붕괴되기 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.

[0235] 또한, 플루오린 등의 할로젠도 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)에서의 농도가 입자 전체의 평균보다 높은 것이 바람직하다. 전해액과 접촉하는 영역인 표층부(100a)에 할로젠이 존재함으로써, 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0236] 상술한 바와 같이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 표층부(100a)는 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘 및 플루오린의 농도가 내부(100b)보다 높은, 내부와 다른 조성인 것이 바람직하다. 또한 그 조성으로서 상온에서 안정적인 결정 구조를 가지는 것이 바람직하다. 그러므로, 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.

[0237] 층상 암염형 결정 및 암염형 결정의 음이온은 입방 최조밀 쌓임 구조(면심 입방 격자 구조)를 가진다. O3'형 결정도 음이온이 입방 최조밀 쌓임 구조를 가지는 것으로 추정된다. 이들이 접촉할 때 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 결정면이 존재한다. 다만 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정의 공간군은 R-3m이고, 암염형 결정의 공간군 Fm-3m(일반적인 암염형 결정의 공간군) 및 Fd-3m(가장 단순한 대칭성을 가지는 암염형 결정의 공간군)과는 다르기 때문에, 상기 조건을 만족시키는 결정면의 밀러 지수는 층상 암염형 결정 및 O3'형 결정과, 암염형 결정 사이에서 다르다. 본 명세서에서는 층상 암염형 결정, O3'형 결정, 및 암염형 결정에서, 음이온으로 구성되는 입방 최조밀 쌓임 구조의 방향이 일치하는 상태를, 결정 배향이 실질적으로 일치한다고 하는 경우가 있다.

[0238] 2개의 영역의 결정 배향이 실질적으로 일치하는지는 TEM(transmission electron microscope) 이미지, STEM(scanning transmission electron microscope) 이미지, HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지, ABF-STEM(annular bright-field scanning transmission electron microscope) 이미지 등에서 판단할 수 있다. X선 회절(XRD), 전자 회절, 중성자 회절 등도 판단의 재료로 할 수 있다. 결정 배향이 실질적으로 일치하는 경우, TEM 이미지 등에서, 양이온과 음이온이 직선으로 번갈아 배열된 열의 방향의 차가 5° 이하, 바람직하게는 2.5° 이하인 것을 관찰할 수 있다. 또한, TEM 이미지 등에서 산소, 플루오린을 비롯한 경원소는 명확하게 관찰될 수 없는 경우가 있지만, 이러한 경우에는 금속 원소의 배열에 의하여 배향의 일치를 판단할 수 있다.

[0239] 다만, 표층부(100a)가, MgO만을 포함하거나 또는 MgO과 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.

[0240] 또한 첨가 원소 X는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자의 표층부(100a)에 위치하는 것이 바람직하다. 예를 들어 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 첨가 원소 X를 포함하는 피막으로 덮여 있어도 좋다.

[0241] <<입계>>

[0242] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 포함하는 첨가 원소 X는 내부에 랜덤하며 희박하게 존재하여도 좋지만, 일부는 입계에 편석되어 있는 것이 더 바람직하다.

[0243] 바꿔 말하면, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입계 및 그 근방의 첨가 원소 X의 농도도 내부의 다른 영역보다 높은 것이 바람직하다.

[0244] 입자 표면과 마찬가지로 결정립계도 면 결함이다. 그러므로 불안정해지기 쉬워 결정 구조의 변화가 시작되기 쉽다. 그러므로 입계 및 그 근방의 첨가 원소 X의 농도가 높으면 결정 구조의 변화를 더 효과적으로 억제할 수 있다.

[0245] 또한 입계 및 그 근방의 첨가 원소 X의 농도가 높은 경우, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 입자의 입계를 따라 크랙이 생긴 경우에도, 크랙에 의하여 생긴 표면 근방에서 첨가 원소 X의 농도가 높아진다. 그러므로, 크랙이 생긴 후의 양극 활물질에서도 플루오린화 수소산에 대한 내식성을 높일 수 있다.

[0246] 또한 본 명세서 등에 있어서, 결정립계의 근방이란, 입계로부터 10nm 정도까지의 영역을 말한다.

[0247] <<입경>>

[0248] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 입경이 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려워지거나 집전체에 코팅된 경우에 활물질층의 표면이 지나치게 거칠어진다는 등의 문제가 있다. 한편, 지나치게 작으면 집전체에 코팅된 경우에 활물질층을 담지(擔持)하기 어렵게 되거나 전해액과의 반응이 과도하게 진행된다는 등의 문제도 생긴다. 그러므로 D50(중위 직경)이 1μm 이상 100μm 이하인 것이 바람직하고, 2μm 이상 40μm 이하인 것이 더 바람직하고, 5μm 이상 30μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0249] <분석 방법>

[0250] 어떤 양극 활물질이 고전압으로 충전되었을 때 O3'형 결정 구조를 가지는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부는, 고전압으로 충전된 양극을 XRD, 전자 회절, 중성자 회절, 전자 스핀 공명(ESR), 핵자기 공명(NMR) 등을 사용하여 해석함으로써 판단할 수 있다. 특히 XRD는, 양극 활물질에 포함되는 코발트 등의 전이 금속의 대칭성을 고분해능으로 분석할 수 있거나, 결정성의 정도 및 결정의 배향성을 비교할 수 있거나, 격자의 주기성의 변형 및 결정자 크기를 분석할 수 있거나, 이차 전지를 해체하여 얻은 양극을 그대로 측정하여도 충분한 정확도를 얻을 수 있다는 등의 점에서 바람직하다.

[0251] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 상술한 바와 같이, 고전압으로 충전한 상태와 방전 상태 사이에서 체적 및 결정 구조의 변화가 적다는 것이 특징이다. 고전압으로 충전한 상태에서 방전 상태와의 변화가 큰 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 재료는, 고전압으로의 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 포함하는 코발트산 리튬이라는 점이 공통되어도, 고전압으로 충전된 상태에서, O3'형 결정 구조가 60wt% 이상을 차지하는 경우와, H1-3형 결정 구조가 50wt% 이상을 차지하는 경우가 있다. 또한, 소정의 전압에서는 O3'형 결정 구조가 거의 100wt%가 되고, 상기 소정의 전압을 더 높이면 H1-3형 결정 구조가 발생하는 경우도 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위해서는 XRD를 비롯한 결정 구조에 대한 해석이 필요하다.

[0252] 다만, 고전압으로 충전한 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질은 대기에 노출되면 결정 구조의 변화를 일으키는 경우가 있다. 예를 들어 O3'형 결정 구조에서 H1-3형 결정 구조로 변화되는 경우가 있다. 그러므로, 샘플은 모두 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기에서 취급하는 것이 바람직하다.

[0253] <<충전 방법>>

[0254] 어떤 복합 산화물이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)인지 여부를 판단하기 위한 고전압 충전은 예를 들어, 상대 전극이 리튬인 코인 셀(CR2032형, 직경 20mm 높이 3.2mm)을 제작하여 충전할 수 있다.

[0255] 더 구체적으로는, 양극에는 양극 활물질, 도전 조제, 및 바인더를 혼합한 슬러리를 알루미늄박의 양극 집전체에 코팅한 것을 사용할 수 있다.

[0256] 상대 전극에는 리튬 금속을 사용할 수 있다. 또한, 상대 전극에 리튬 금속 이외의 재료를 사용하였을 때에는 이차 전지의 전위와 양극의 전위가 상이하다. 본 명세서 등에서 전압 및 전위는 특별히 언급하지 않은 한 양극의 전위이다.

[0257] 전해액이 가지는 전해질에는 1mol/L의 육플루오린화 인산 리튬($LiPF_6$)을 사용하고, 전해액에는 에틸렌카보네이트(EC)와 다이에틸카보네이트(DEC)가 EC:DEC=3:7(체적비)로, 바이닐렌카보네이트(VC)가 2wt%로 혼합된 것을 사용할 수 있다.

[0258] 세퍼레이터에는 두께 25㎛의 폴리프로필렌을 사용할 수 있다.

[0259] 양극 캔 및 음극 캔에는 스테인리스(SUS)로 형성된 것을 사용할 수 있다.

[0260] 상기 조건으로 제작한 코인 셀을 4.6V, 0.5C로 정전류 충전한 후에 전류값이 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한다. 또한, 여기서는 1C를 137mA/g으로 한다. 온도는 25℃로 한다. 이러한 식으로 충전한 후에 코인 셀을 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 해체하여 양극을 꺼내면 고전압으로 충전된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 나중에 각종 분석을 수행하는 경우, 외계 성분과의 반응을 억제하기 위하여, 아르곤 분위기에서 밀봉하는 것이 바람직하다. 예를 들어 XRD는 아르곤 분위기의 밀폐 용기 내에 봉입하여 수행할 수 있다.

[0261] <<XRD>>

[0262] XRD 측정의 장치 및 조건은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 이하에 나타낸 바와 같은 장치 및 조건으로 측정할 수 있다.

[0263] XRD 장치: Bruker AXS 제조, D8 ADVANCE

[0264] X선원: CuKα선

[0265] 출력: 40KV, 40mA

[0266] 슬릿계: Div.Slit, 0.5°

[0267] 검출기: LynxEye

[0268] 스캔 방식: 2θ/θ 연속 스캔

[0269] 측정 범위(2θ): 15° 이상 90° 이하

[0270] 스텝 폭(2θ): 0.01° 설정

[0271] 계수 시간: 1초간/스텝

[0272] 시료대 회전: 15rpm

[0273] 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 기판에 접착하여, 양극 활물질층을 장치가 요구하는 측정면에 맞추어 세팅할 수 있다.

[0274] O3'형 결정 구조와 H1-3형 결정 구조의 모델에서 계산되는, CuKα1선을 사용한 이상적인 분말 XRD 패턴을 도 9 및 도 11에 나타내었다. 또한 비교를 위하여, Li_xCoO_2 중의 x=1의 $LiCoO_2$(O3)과, H1-3형, 및 x=0의 CoO_2(O1)의 결정 구조에서 계산되는 이상적인 XRD 패턴도 나타내었다. 또한 $LiCoO_2$(O3) 및 CoO_2(O1)의 패턴은 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)(비특허문헌 5 참조)에서 입수한 결정 구조 정보에서, Materials Studio(BIOVIA)의 모듈 중 하나인 Reflex Powder Diffraction을 사용하여 작성하였다. 2θ의 범위를 15° 내지 75° 로, Step size=0.01로, 파장 λ1=1.540562×10^{-10}m로 하였고, λ2는 설정하지 않았고, 싱글 모노크로메이터를 사용하였다. H1-3형 결정 구조의 패턴은 비특허문헌 3에 기재된 결정 구조 정보에서 같은 식으로 작성하였다. O3'형 결정 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.

[0275] 도 9에 나타낸 바와 같이, O3'형 결정 구조에서는 2Θ=19.30±0.20°(19.10° 이상 19.50° 이하) 및 2Θ=45.55±0.10°(45.45° 이상 45.65° 이하)에 회절 피크가 출현한다. 보다 자세하게는 2Θ=19.30±0.10°(19.20° 이상 19.40° 이하) 및 2Θ=45.55±0.05°(45.50° 이상 45.60° 이하)에 날카로운 회절 피크가 출현한다. 그러나 도 11에 나타낸 바와 같이, H1-3형 결정 구조 및 CoO_2(P-3m1, O1)에서는 이들 위치에 피크가 출현하지 않는다. 그러므로, 고전압으로 충전된 상태에서 2Θ=19.30±0.20° 및 2Θ=45.55±0.10°의 피크가 출현한다는 것은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)의 특징이라고 할 수 있다.

[0276] 이는, x=1과 x≤0.24의 결정 구조와 고전압으로 충전하였을 때의 결정 구조에서 XRD의 회절 피크가 출현하는 위치가 가깝다고도 할 수 있다. 더 구체적으로는, x=1과 x≤0.24의 주된 회절 피크 중 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상에서, 피크가 출현하는 위치의 차이가 2Θ=0.7 이하, 바람직하게는 2Θ=0.5 이하라고 할 수 있다.

[0277] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 고전압으로 충전하였을 때 O3'형 결정 구조를 가지지만, 입자 내 모두가 O3'형 결정 구조일 필요는 없다. 다른 결정 구조를 포함하여도 좋고, 일부가 비정질이어도 좋다. 다만 XRD 패턴에 대하여 리트벨트 해석을 수행하였을 때, O3'형 결정 구조가 50wt% 이상인 것이 바람직하고, 60wt% 이상인 것이 더 바람직하고, 66wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다. O3'형 결정 구조가 50wt% 이상, 바람직하게는 60wt% 이상, 더 바람직하게는 66wt% 이상이면 사이클 특성이 충분히 우수한 양극 활물질로 할 수 있다.

[0278] 또한 측정 시작으로부터 100사이클 이상의 충방전을 거쳐도, 리트벨트 해석을 수행하였을 때 O3'형 결정 구조가 35wt% 이상인 것이 바람직하고, 40wt% 이상인 것이 더 바람직하고, 43wt% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0279] 또한 양극 활물질의 입자가 가지는 O3'형 결정 구조의 결정자 크기는 방전 상태의 $LiCoO_2$(O3)의 20분의 1 정도까지만 저하된다. 그러므로, 충방전 전의 양극과 같은 XRD의 측정 조건이어도, Li_xCoO_2 중의 x가 작을 때(예를 들어 0.1<x≤0.24일 때)에 명료한 O3'형 결정 구조의 피크를 확인할 수 있다. 한편, 단순한 $LiCoO_2$에서는, 일부가 O3'형 결정 구조와 비슷한 구조를 가질 수 있더라도, 결정자 크기가 작아지고 피크는 넓고 작아진다. 결정자 크기는 XRD 피크의 반치 폭에서 산출할 수 있다.

[0280] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서는 상술한 바와 같이, 얀-텔러 효과의 영향이 작은 것이 바람직하다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 층상 암염형의 결정 구조를 가지고, 전이 금속으로서 코발트를 주로 가지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, 얀-텔러 효과의 영향이 작은 범위이면, 코발트 이외에 앞서 설명한 금속 Z를 가져도 좋다.

[0281] 양극 활물질에서, 얀-텔러 효과의 영향이 작은 것으로 추측되는 격자 상수의 범위에 대하여 XRD 분석을 사용하여 고찰한다.

[0282] 도 12는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 코발트와 니켈을 가지는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 추산한 결과를 나타낸 것이다. 도 12의 (A)가 a축의 결과이고, 도 12의 (B)가 c축의 결과이다. 또한, XRD를 측정한 샘플은 양극 활물질의 합성을 수행한 후의 분말이고, 양극에 포함시키기 전의 것이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 R-3m의 공간군인 것으로 가정하여, Bruker의 해석 소프트웨어 TOPAS ver.3(Bruker사 제조 결정 구조 해석 소프트웨어)으로 피팅을 수행하고, 격자 상수를 결정하였다. 가로축의 니켈 농도는 코발트와 니켈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 니켈의 농도를 나타낸다. 도 3 등의 단계 S11에서의 전이 금속원으로서 코발트원 및 니켈원을 사용하고, 코발트와 니켈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 니켈의 농도를 나타내었다.

[0283] 도 13은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 층상 암염형 결정 구조를 가지고, 코발트와 망가니즈를 가지는 경우에서, XRD를 사용하여 a축 및 c축의 격자 상수를 추산한 결과를 나타낸 것이다. 도 13의 (A)가 a축의 결과이고, 도 13의 (B)가 c축의 결과이다. 또한, XRD를 측정한 샘플은 양극 활물질의 합성을 수행한 후의 분말이고, 양극에 포함시키기 전의 것이다. 본 발명의 일 형태의 양극 활물질이 R-3m의 공간군인 것으로 가정하여, Bruker의 해석 소프트웨어 TOPAS ver.3(Bruker사 제조 결정 구조 해석 소프트웨어)으로 피팅을 수행하고, 격자 상수를 결정하였다. 가로축의 망가니즈 농도는 코발트와 망가니즈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 망가니즈의 농도를 나타내는 도 3 등의 단계 S11에서의 전이 금속원으로서 코발트원 및 망가니즈원을 사용하고, 코발트와 망가니즈의 원자수의 합을 100%로 한 경우의 망가니즈의 농도를 나타내었다.

[0284] 도 12의 (C)에는, 도 12의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다. 도 13의 (C)에는, 도 13의 (A) 및 (B)에 격자 상수의 결과

를 나타낸 양극 활물질에 대하여, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)을 나타내었다.

[0285] 도 12의 (C)에 나타내어진 바와 같이, 니켈 농도 5%와 7.5% 사이에서 a축/c축이 현저하게 변화된 경향이 보이므로, a축의 왜곡이 커진 것으로 생각된다. 이 왜곡은 얀-텔러 왜곡인 가능성이 있다. 니켈 농도가 7.5% 미만에서, 얀-텔러 왜곡이 작은 우수한 양극 활물질이 얻어지는 것이 시사된다.

[0286] 다음으로, 도 13의 (A)에 나타낸 바와 같이, 망가니즈 농도가 5% 이상에서는 격자 상수의 변화의 거동이 상이하기 때문에, 베가드의 법칙에 따르지 않은 것이 시사된다. 따라서, 망가니즈 농도가 5% 이상에서는 결정 구조가 상이한 것이 시사된다. 따라서 망가니즈의 농도는 예를 들어 4% 이하인 것이 바람직하다.

[0287] 또한, 상기 니켈 농도 및 망가니즈 농도의 범위는 입자의 표층부(100a)에서는 반드시 적용되는 것은 아니다. 즉 입자의 표층부(100a)에서는 상기 농도보다 높아도 좋은 경우가 있다.

[0288] 상기를 고려하여, 격자 상수의 바람직한 범위에 대하여 고찰한 결과, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질에서, XRD 패턴에서 추정될 수 있는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 가지는 층상 암염형 결정 구조에서, a축의 격자 상수가 2.814×10^{-10}m보다 크고 2.817×10^{-10}m보다 작으며, c축의 격자 상수가 14.05×10^{-10}m보다 크고 14.07×10^{-10}m보다 작은 것이 바람직한 것을 알았다. 충방전을 수행하지 않은 상태란 예를 들어 이차 전지의 양극을 제작하기 전의 분체의 상태이어도 좋다.

[0289] 또는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 가지는 층상 암염형 결정 구조에서, a축의 격자 상수를 c축의 격자 상수로 나눈 값(a축/c축)이 0.20000보다 크고 0.20049보다 작은 것이 바람직하다.

[0290] 또는, 충방전을 수행하지 않은 상태 또는 방전 상태의 양극 활물질 입자가 가지는 층상 암염형 결정 구조에서, XRD 분석을 수행한 경우, 2θ가 18.50° 이상 19.30° 이하일 때 제 1 피크가 관측되며, 2θ가 38.00° 이상 38.80° 이하일 때 제 2 피크가 관측되는 경우가 있다.

[0291] 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) 등의 결정 구조는 양극 활물질(100)의 단면에 대한 전자선 회절 등으로 분석할 수 있다.

[0292] <<XPS>>

[0293] XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로는 표면으로부터 2nm 내지 8nm 정도(보통 5nm 정도) 깊이까지의 영역을 분석할 수 있기 때문에, 표층부(100a)의 약 절반의 영역에 대하여 각 원소의 농도를 정량적으로 분석할 수 있다. 또한, 내로 스캔 분석(narrow scanning analysis)을 수행하면 원소의 결합 상태를 분석할 수 있다. 또한, XPS의 정량적 정확도는 많은 경우에서 ±1atomic% 정도이고, 검출 하한은 원소에 따라 다르지만 약 1atomic%이다.

[0294] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 첨가물의 원자수는 전이 금속의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 첨가 원소가 마그네슘이고, 전이 금속이 코발트인 경우에는, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 1.6배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.8배 이상 4.0배 미만인 것이 더 바람직하다. 또한, 플루오린 등의 할로젠의 원자수는 전이 금속의 원자수의 0.2배 이상 6.0배 이하인 것이 바람직하고, 1.2배 이상 4.0배 이하인 것이 더 바람직하다.

[0295] XPS 분석을 수행하는 경우에는 예를 들어 X선원으로서 단색화 알루미늄을 사용할 수 있다. 또한, 추출각(extraction angle)은 예를 들어 45°로 하면 좋다. 예를 들어 아래와 같은 장치 및 조건으로 측정할 수 있다.

[0296] 측정 장치: PHI, Inc. 제조의 Quantera II

[0297] X선원: 단색화 Al(1486.6eV)

[0298] 검출 영역: 100μmΦ

[0299] 검출 깊이: 4nm 내지 5nm 정도(추출각 45°)

[0300] 측정 스펙트럼 : 와이드, Li1s, Co2p, O1s, Mg1s, F1s, C1s, Ca2p, Zr3d, Na1s, S2p, Si2s

[0301] 또한, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)에 대하여 XPS 분석을 수행하였을 때, 플루오린과 다른 원소의 결

합 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 것과도 다른 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 플루오린을 가지는 경우, 플루오린화 리튬 및 플루오린화 마그네슘 이외의 결합인 것이 바람직하다.

[0302] 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 상이한 값이며 산화 마그네슘의 결합 에너지에 가까운 값이다. 즉 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)이 마그네슘을 가지는 경우, 플루오린화 마그네슘 이외의 결합인 것이 바람직하다.

[0303] 표층부(100a)에 많이 존재하는 것이 바람직한 첨가 원소, 예를 들어 마그네슘 및 알루미늄은 XPS 등으로 측정되는 농도가 ICP-MS(유도 결합 플라스마 질량 분석) 또는 GD-MS(글로 방전 질량 분석법) 등으로 측정되는 농도보다 높은 것이 바람직하다.

[0304] 마그네슘 및 알루미늄은 가공에 의하여 그 단면을 노출시키고 단면을 TEM-EDX를 사용하여 분석하는 경우에, 표층부(100a)의 농도가 내부(100b)의 농도에 비하여 높은 것이 바람직하다. 가공은 예를 들어 FIB에 의하여 수행할 수 있다.

[0305] XPS(X선 광전자 분광)의 분석에서, 마그네슘의 원자수는 코발트의 원자수의 0.4배 이상 1.5배 이하인 것이 바람직하다. 한편으로, ICP-MS의 분석에 의한 마그네슘의 원자수의 비율 Mg/Co는 0.001 이상 0.06 이하인 것이 바람직하다.

[0306] 한편으로 전이 금속에 포함되는 니켈은 표층부(100a)에 편재하지 않고, 양극 활물질(100) 전체에 분포되어 있는 것이 바람직하다. 다만, 앞서 설명한 과잉의 첨가물이 편재하는 영역이 존재하는 경우에는 이에 한정되지 않는다.

[0307] <<충전 곡선과 dQ/dV 곡선>>

[0308] dQ/dV 곡선은 가로축이 전압, 세로축이 용량의 전압 미분으로 나타내어진다. 즉 전압(V)에 대한 dQ/dV의 그래프이다. 상기 그래프는 충전 곡선 등으로부터 산출된 용량(Q)을 전압(V)으로 미분(dQ/dV)함으로써 얻어진다. dQ/dV 곡선에서의 피크 주변에서는 불균형한 상변화가 일어나 결정 구조가 크게 변화되는 것으로 생각된다. 또한 본 명세서 등에서 불균형한 상변화란 물리량의 비선형 변화가 일어나는 현상을 말한다.

[0309] 도 14에 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 이차 전지와, 비교예의 양극 활물질을 사용한 이차 전지에서의, 충전 전압과 용량을 나타낸 그래프, 소위 충전 곡선을 나타내었다.

[0310] 도 14의 본 발명의 양극 활물질 1은 실시형태 1의 도 2의 (A) 및 (B)에 나타낸 제작 방법으로 제작한 것이다. 더 구체적으로는, 단계 S14의 $LiMO_2$로서 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, C-10N)을 사용하고, X원으로서 LiF과 MgF_2를 혼합하여 850℃에서 60시간 가열한 것이다. 상기 양극 활물질을 사용하여, XRD 측정에서와 같은 식으로 코인 셀을 제작하고 충전하여, 충전 곡선을 얻었다.

[0311] 도 14의 본 발명의 양극 활물질 2는 실시형태 1의 도 2의 (A) 및 (C)의 제작 방법으로 제작한 것이다. 더 구체적으로는, 단계 S14의 $LiMO_2$로서 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, C-10N)을 사용하고, X원으로서 LiF, MgF_2, $Ni(OH)_2$, 및 $Al(OH)_3$을 혼합하여 850℃에서 60시간 가열한 것이다. 상기 양극 활물질을 사용하여, XRD 측정에서와 같은 식으로 코인 셀을 제작하고 충전하여, 충전 곡선을 얻었다.

[0312] 도 14의 비교예의 양극 활물질은 코발트산 리튬(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. 제조, C-5H)의 표면에 졸겔법에 의하여 알루미늄을 포함하는 층을 형성한 후, 500℃에서 2시간 가열한 것이다. 상기 양극 활물질을 사용하여, XRD 측정에서와 같은 식으로 코인 셀을 제작하고 충전하여, 충전 곡선을 얻었다.

[0313] 도 14에 이들의 코인 셀을 25℃에서 4.9V까지 10mAh/g으로 충전하였을 때의 충전 곡선을 나타내었다. 양극 활물질 1과 양극 활물질 2는 측정 횟수 n=1, 비교예는 측정 횟수 n=2이다.

[0314] 도 14의 데이터로부터 산출한, 용량에 대한 전압의 변화량을 나타내는 dQ/dV 곡선을 도 15의 (A) 내지 (C)에 나타내었다. 도 15의 (A)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질 1을 사용한 코인 셀, 도 15의 (B)는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질 2를 사용한 코인 셀, 도 15의 (C)는 비교예의 양극 활물질을 사용한 코인 셀에 대응하는

dQ/dV 곡선이다.

[0315] 도 15의 (A) 내지 (C)로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 일 형태와 비교예 모두에서, 전압 4.06V 정도와 4.18V 정도일 때에 피크가 관찰되고, 전압에 대하여 용량의 변화가 비선형이었다. 이 2개의 피크의 사이는 Li_xCoO_2 중의 x가 0.5일 때의 결정 구조(공간군 P2/m)인 것으로 생각된다. Li_xCoO_2 중의 x가 0.5인 공간군 P2/m은 도 10에 나타낸 바와 같이 리튬이 정렬되어 있다. 이 리튬의 정렬을 위하여 에너지가 사용되어 전압에 대하여 용량의 변화가 비선형이 되었다고 생각된다.

[0316] 또한, 도 15의 (C)의 비교예에서는 4.54V 정도와 4.61V 정도일 때, 큰 피크가 관찰되었다. 이 2개의 피크 사이는 H1-3상형 결정 구조인 것으로 생각된다.

[0317] 한편, 매우 양호한 사이클 특성을 나타낸 도 15의 (A) 및 (B)의 본 발명의 일 형태의 이차 전지에서는, 4.55V 정도에 작은 피크가 관찰되었지만, 명료하지는 않았다. 또한 양극 활물질 2에서는 4.7V를 초과하여도 다음의 피크가 관찰되지 않고, O3'의 구조가 유지된 것이 시사되었다. 이와 같이 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 사용한 코인 셀의 dQ/dV 곡선에서는, 25℃에 있어서 일부의 피크가 매우 넓거나 또는 작은 경우가 있다. 이와 같은 경우, 2개의 결정 구조가 공존하는 가능성이 있다. 예를 들어 O3과 O3'의 2상 공존, 또는 O3'과 H1-3의 2상 공존 등으로 되어 있는 가능성이 있다.

[0318] <<방전 곡선과 dQ/dV 곡선>>

[0319] 또한 본 발명의 일 형태의 양극 활물질은 고전압으로 충전한 후, 예를 들어 0.2C 이하의 낮은 레이트로 방전하면 방전 종료 직전에 특징적인 전압 변화가 나타나는 경우가 있다. 이 변화는, 방전 곡선으로부터 산출한 dQ/dV 곡선에서, 3.9V 부근에 출현하는 피크보다 낮은 전압부터 3.5V까지의 범위에 적어도 하나의 피크가 존재하는 것으로부터 명확히 확인할 수 있다.

[0320] <<표면 거칠기와 비표면적(specific surface area)>>

[0321] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 표면이 매끄럽고 요철이 적은 것이 바람직하다. 표면이 매끄럽고 요철이 적은 것이 표층부(100a)에서의 첨가 원소의 분포가 양호한 것을 나타내는 요소 중 하나이다.

[0322] 표면이 매끈하고 요철이 적은 것은 예를 들어 양극 활물질(100)의 단면 SEM 이미지 또는 단면 TEM 이미지, 양극 활물질(100)의 비표면적 등으로부터 판단할 수 있다.

[0323] 예를 들어 이하에서 설명하는 바와 같이, 양극 활물질(100)의 단면 SEM 이미지로부터 표면의 매끄러움을 수치화할 수 있다.

[0324] 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)(σ=2)를 수행한 후, 2진화를 수행한다. 그리고 화상 처리 소프트웨어로 계면 추출을 수행한다. 다음으로 자동 선택 도구(magic hand tool) 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)으로부터 보정을 수행하고, 기울기 보정 후의 데이터에서 조도(roughness) 산출용 파라미터를 구하고, 표준 편차를 산출한 제곱 평균 제곱근(RMS) 표면 거칠기를 구한다. 또한 이 표면 거칠기는 양극 활물질에서, 적어도 입자 외주의 400nm에서의 표면 거칠기이다.

[0325] 본 실시형태의 양극 활물질(100)의 입자 표면에서는, 조도의 지표인 제곱 평균 제곱근(RMS) 표면 거칠기는 3nm 미만, 바람직하게는 1nm 미만, 더 바람직하게는 0.5nm 미만인 것이 바람직하다.

[0326] 또한 노이즈 처리, 계면 추출 등을 수행하는 화상 처리 소프트에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 "ImageJ"를 사용할 수 있다. 또한 표 계산 소프트 등에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 Microsoft Office Excel을 사용할 수 있다.

[0327] 또한 예를 들어 정용량(constant-volume)법에 의한 가스 흡착법으로 측정한 실제의 비표면적 A_R와, 이상적인 비표면적 A_i의 비로부터도 양극 활물질(100)의 표면의 매끄러움을 수치화할 수 있다.

[0328] 이상적인 비표면적 A_i는 모든 입자의 직경이 D50(중위 직경)과 같고, 중량이 동일하고, 형상은 이상적인 구체인

것으로 하여 계산하여 구한다.

[0329] D50(중위 직경)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.

[0330] 본 발명의 일 형태의 양극 활물질(100)은 D50(중위 직경)으로부터 산출한 이상적인 비표면적 A_i와, 실제의 비표면적 A_R의 비 A_R/A_i가 2 이하인 것이 바람직하다.

[0331] 본 실시형태는 다른 실시형태와 조합하여 사용할 수 있다.

[0332] (실시형태 3)

[0333] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에 대하여 설명한다. 이차 전지는 적어도 외장체, 집전체, 활물질(양극 활물질 또는 음극 활물질), 도전 조재, 및 바인더를 가진다. 또한 리튬염 등을 용해시킨 전해액을 가진다. 전해액을 사용하는 이차 전지의 경우, 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이의 세퍼레이터를 제공한다.

[0334] [양극]

[0335] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 가진다. 양극 활물질층은 실시형태 1에 나타낸 양극 활물질을 포함하는 것이 바람직하고, 바인더 및 도전 조재 등을 더 가져도 좋다.

[0336] 또한 양극 제작 후, 이차 전지에 포함시키고 제작하는 과정에 있어서, 양극 활물질층에 전해액을 충분히 침투시킨다. 그러므로 이차 전지 내의 양극 활물질층은 전해액을 가진다. 양극 활물질층 내에 전해액이 충분히 침투된 경우, 양극 활물질 간의 틈, 양극 활물질의 표면, 집전체 표면 등에서 전해액에 포함되는 원소가 검출될 수 있다. 예를 들어 전해액이 $LiPF_6$을 포함하는 경우, 상술한 부분에서 인이 검출될 수 있다.

[0337] 도 16의 (A)는 양극의 단면도의 일례를 나타낸 것이다.

[0338] 집전체(550)는 금속박이고, 금속박 위에 슬러리를 도포하고 건조시킴으로써 양극을 형성한다. 건조 후, 추가적으로 프레스를 하는 경우도 있다. 양극은 집전체(550) 위에 활물질층을 형성한 것이다.

[0339] 슬러리란, 집전체(550) 위에 활물질층을 형성하기 위하여 사용하는 재료액이고, 적어도 활물질과 바인더와 용매를 함유하고, 바람직하게는 도전 조제를 더 혼합시킨 것을 가리킨다. 슬러리는 전극용 슬러리 또는 활물질 슬러리라고 불리는 경우도 있고, 양극 활물질층을 형성하는 경우에는 양극용 슬러리를 사용하고, 음극 활물질층을 형성하는 경우에는 음극용 슬러리라고 불리는 경우도 있다.

[0340] 도전 조재는 도전 부여제, 도전재라고도 불리며, 탄소 재료가 사용된다. 복수의 활물질 사이에 도전 조재를 부착시킴으로써 복수의 활물질들이 서로 전기적으로 접속되고, 도전성이 높아진다. 또한 '부착'이란, 활물질과 도전 조재가 물리적으로 밀착되는 것만을 가리키는 것이 아니며, 공유 결합이 생기는 경우, 반데르발스 힘에 의하여 결합되는 경우, 활물질의 표면의 일부를 도전 조재가 덮는 경우, 활물질의 표면 요철에 도전 조재가 들어가는 경우, 서로 접하지 않아도 전기적으로 접속되는 경우 등을 포함하는 개념인 것으로 한다.

[0341] 도전 조재로서 사용되는 탄소 재료로서 대표적인 것으로 카본 블랙(퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 등)이 있다.

[0342] 도 16의 (A)에는 도전 조재로서 아세틸렌 블랙(553)을 나타내었다. 또한, 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)은 도 16의 (A)의 활물질(561)에 상당한다. 또한 도 16의 (A)에는, 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)보다 입경이 작은 제 2 활물질(562)을 혼합한 예를 나타내었다. 크기가 다른 입자를 혼합함으로써 고밀도의 양극 활물질층으로 할 수 있어, 이차 전지의 충방전 용량을 크게 할 수 있다. 또한, 제 2 활물질(562)은 실시형태 1의 공정에 따라서 제작된 것을 사용하는 것이 좋다.

[0343] 이차 전지의 양극으로서, 금속박 등의 집전체(550)와 활물질을 고착시키기 위하여 바인더(수지)를 혼합한다. 바인더는 결착제라고도 불린다. 바인더는 고분자 재료이며, 바인더를 많이 포함시키면 양극에서의 활물질의 비율이 저하되어, 이차 전지의 방전 용량이 작아진다. 그러므로, 바인더의 혼합량은 최소한으로 하였다. 도 16의 (A)에서 활물질(561), 제 2 활물질(562), 아세틸렌 블랙(553)으로 채워져 있지 않은 영역은 공극이고, 상기 공극의 일부에는 바인더가 위치한다.

[0344] 또한 도 16의 (A)에서는 활물질(561)을 구형으로 예시하였지만, 특별히 한정되지 않고, 다양한 형상을 가질 수

있다. 활물질(561)의 단면 형상은 타원형, 장방형, 사다리꼴, 뿔체, 모서리가 둥그스름한 사각형, 비대칭 형상이어도 좋다.

[0345] 도 16의 (B)는 활물질(561)을 다양한 형상으로 나타낸 예를 나타낸 것이다. 도 16의 (B)는 도 16의 (A)와는 다른 예를 나타낸 것이다.

[0346] 또한 도 16의 (B)의 양극에서는 도전 조재로서 사용되는 탄소 재료로서 그래핀(554)을 사용한다.

[0347] 그래핀은 전기적, 기계적, 또는 화학적으로 경이로운 특성을 가지기 때문에, 그래핀을 이용한 전계 효과 트랜지스터 또는 태양 전지 등 다양한 분야에서의 응용이 기대되는 탄소 재료이다.

[0348] 도 16의 (B)에서는 집전체(550) 위에 활물질(561), 그래핀(554), 아세틸렌 블랙(553)을 가지는 양극 활물질층을 형성하였다.

[0349] 또한 그래핀(554), 아세틸렌 블랙(553)을 혼합하여 전극 슬러리를 얻는 공정에서, 혼합하는 카본 블랙의 중량은 그래핀의 1.5배 이상 20배 이하, 바람직하게는 2배 이상 9.5배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0350] 또한 그래핀(554)과 아세틸렌 블랙(553)의 혼합을 상기 범위로 하면, 슬러리를 제작할 때 아세틸렌 블랙(553)의 분산 안정성이 우수하여 응집부가 생기기 어렵다. 또한 그래핀(554)과 아세틸렌 블랙(553)의 혼합을 상기 범위로 하면, 아세틸렌 블랙(553)만을 도전 조재에 사용하는 양극보다 높은 전극 밀도로 할 수 있다. 전극 밀도를 높게 함으로써, 단위 중량당 용량을 크게 할 수 있다. 구체적으로는, 중량 측정에서 양극 활물질층의 밀도는 3.5g/cc보다 높게 할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 양극에 사용하고, 또한 그래핀(554)과 아세틸렌 블랙(553)의 혼합을 상기 범위로 하면, 이차 전지의 고용량화에 대하여 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다.

[0351] 또한 그래핀만을 도전 조재에 사용하는 양극보다는 전극 밀도가 낮지만, 제 1 탄소 재료(그래핀)와 제 2 탄소 재료(아세틸렌 블랙)의 혼합을 상기 범위로 하면 급속 충전에 대응할 수 있다. 또한 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 양극에 사용하고, 또한 그래핀(554)과 아세틸렌 블랙(553)의 혼합을 상기 범위로 하면, 이차 전지의 안정성이 더 높아지고, 더 빠른 급속 충전에 대응할 수 있는 것에 대하여 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다.

[0352] 이들 효과는 차량 탑재용 이차 전지에 있어 유효하다.

[0353] 이차 전지의 개수를 늘려 차량의 중량이 증가하면, 이동에 필요한 에너지가 증가하기 때문에 항속 거리도 짧아진다. 고밀도의 이차 전지를 사용함으로써, 같은 중량의 이차 전지를 탑재하는 차량의 총중량을 거의 변화시키지 않고 항속 거리를 유지할 수 있다.

[0354] 또한 차량의 이차 전지가 고용량이면 충전하는 전력이 필요하기 때문에, 단시간에 충전을 종료시키는 것이 바람직하다. 또한, 제동을 걸었을 때 일시적으로 발전시키고 충전하는, 소위 회생 충전에서는 높은 레이트 조건으로 충전이 수행되기 때문에, 양호한 레이트 특성이 차량용 이차 전지에 요구되고 있다.

[0355] 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이온 전도에 필요한 적절한 틈을 만드는 것과 전극의 고밀도화를 양립할 수 있게 되어, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 차량 탑재용 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0356] 또한 휴대 정보 단말기에서도 본 구성은 유효하고, 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이차 전지를 소형화하고 용량을 높일 수도 있다. 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써 휴대 정보 단말기의 급속 충전도 가능하다.

[0357] 또한 도 16의 (B)에서 활물질(561), 그래핀(554), 아세틸렌 블랙(553)으로 채워지지 않은 영역은 공극이고, 상기 공극의 일부에는 바인더가 위치한다. 공극은 전해액이 침투되는 데 필요하지만, 지나치게 많으면 전극 밀도가 저하되고, 지나치게 적으면 전해액이 침투되지 않고 이차 전지로 한 후에도 공극이 잔존하게 되면 에너지 밀도가 저하된다.

[0358] 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용하고, 또한 아세틸렌 블랙과 그래핀의 혼합비를 최적 범위로 함으로써, 이온 전도에 필요한 적절한 틈을 만드는 것과 전극의 고밀도화를 양립할 수 있게 되어, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0359] 도 16의 (C)는 그래핀 대신에 카본 나노 튜브(555)를 사용하는 양극의 예를 나타낸 것이다. 도 16의 (C)는 도 16의 (B)와 다른 예를 나타낸 것이다. 카본 나노 튜브(555)를 사용하면 아세틸렌 블랙(553) 등의 카본 블랙의 응집을 방지하고 분산성을 높일 수 있다.

[0360] 또한 도 16의 (C)에서 활물질(561), 카본 나노 튜브(555), 아세틸렌 블랙(553)으로 채워지지 않은 영역은 공극이고, 상기 공극의 일부에는 바인더가 위치한다.

[0361] 또한 도 16의 (D)는 양극의 다른 예를 나타낸 것이다. 도 16의 (C)에는 그래핀(554)에 더하여 카본 나노 튜브(555)를 사용하는 예를 나타내었다. 그래핀(554) 및 카본 나노 튜브(555)의 양쪽을 사용하면, 아세틸렌 블랙(553) 등의 카본 블랙의 응집을 방지하고 분산성을 더 높일 수 있다.

[0362] 또한 도 16의 (D)에서 활물질(561), 카본 나노 튜브(555), 그래핀(554), 아세틸렌 블랙(553)으로 채워지지 않은 영역은 공극이고, 상기 공극의 일부에는 바인더가 위치한다.

[0363] 도 16의 (A) 내지 (D) 중 어느 하나의 양극을 사용하고, 양극 위에 세퍼레이터를 중첩시키고, 세퍼레이터 위에 음극을 중첩시킨 적층체를 수용 용기(외장체, 금속 캔 등) 등에 넣고, 용기에 전해액을 충전시킴으로써 이차 전지를 제작할 수 있다.

[0364] 또한 상기 구성은 전해액을 사용하는 이차 전지의 예를 나타내었지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0365] 예를 들어, 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 사용하여 반고체 전지 및 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[0366] 본 명세서 등에서 반고체 전지란, 전해질층, 양극, 음극 중 적어도 하나에 반고체 재료를 가지는 전지를 가리킨다. 여기서 반고체란, 고체 재료의 비율이 50%인 것을 의미하는 것이 아니다. 반고체란, 체적 변화가 작다는 고체의 성질을 가지면서도, 유연성을 가지는 등 액체에 가까운 성질도 일부 가지는 것을 의미한다. 이들 성질을 충족시키는 것이면, 단일의 재료이어도 좋고 복수의 재료이어도 좋다. 예를 들어 액체의 재료를 다공질의 고체 재료에 침윤시킨 것이어도 좋다.

[0367] 또한, 본 명세서 등에서, 폴리머 전해질 이차 전지란 양극과 음극 사이의 전해질층에 폴리머를 가지는 이차 전지를 가리킨다. 폴리머 전해질 이차 전지는 드라이(또는 진성) 폴리머 전해질 전지 및 폴리머겔 전해질 전지를 포함한다. 또한, 폴리머 전해질 이차 전지를 반고체 전지라고 불러도 좋다.

[0368] 실시형태 1에서 나타낸 양극 활물질(100)을 사용하여 반고체 전지를 제작한 경우, 반고체 전지는 충방전 용량이 큰 이차 전지가 된다. 또한, 충방전 전압이 높은 반고체 전지로 할 수 있다. 혹은, 안전성 또는 신뢰성이 높은 반고체 전지를 실현할 수 있다.

[0369] 또한 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질과 다른 양극 활물질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0370] 다른 양극 활물질로서는 예를 들어 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 또는 스피넬형 결정 구조를 가지는 복합 산화물 등이 있다. 예를 들어 $LiFePO_4$, $LiFeO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, V_2O_5, Cr_2O_5, MnO_2 등의 화합물을 들 수 있다.

[0371] 또한 다른 양극 활물질로서 $LiMn_2O_4$ 등, 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에, 니켈산 리튬($LiNiO_2$ 또는 $LiNi_{1-x}M_xO_2$(0<x<1)(M=Co, Al 등))을 혼합시키는 것이 바람직하다. 이 구성으로 함으로써, 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0372] 또한 다른 양극 활물질로서, 조성식 $Li_aMn_bM_cO_d$로 나타낼 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서 원소 M으로서는 리튬, 망가니즈 이외에서 선택된 금속 원소, 실리콘, 또는 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈을 사용하는 것이 더 바람직하다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에 0<a/(b+c)<2, c>0 및 0.26≤(b+c)/d<0.5를 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 및 인 등의 조성은 예를 들어 ICP-MS(유도 결합 플라스마 질량 분석계)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 산소의 조성은 예를 들어 EDX(에너지 분산형 X선 분석법)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, ICP-MS 분석과 병용하여 융해 가스 분석(fusion gas analysis), XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 가수(valence) 평가를 사용함으로써 측정될 수 있다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물이란 적어도 리튬과 망가니즈를 포함하는 산화물을 말하고, 크로뮴, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 마그네슘, 몰리브데넘, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 및 인 등으로 이루어지

는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원소가 포함되어도 좋다.

[0373] <바인더>

[0374] 바인더로서는 예를 들어 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0375] 또한, 바인더로서는 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체 또는 전분(澱粉) 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 수용성 고분자를 상술한 고무 재료와 병용하여 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0376] 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, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산 바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0377] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0378] 예를 들어 점도 조정 효과가 특히 우수한 재료와, 그 외의 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어 고무 재료 등은 접착력 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, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체 또는 전분을 사용할 수 있다.

[0379] 또한 카복시메틸셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸셀룰로스의 소듐염 또는 암모늄염 등의 염으로 함으로써 용해도가 상승되므로, 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써 전극의 슬러리를 제작할 때 활물질 또는 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.

[0380] 수용성 고분자는 물에 용해시킴으로써 점도를 안정화시키고, 또한 바인더로서 조합하는 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 또는 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자들이 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것으로 기대된다.

[0381] 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.

[0382] <양극 집전체>

[0383] 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 양극 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, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 집전체에는 박 형상, 판 형상, 시트 형상, 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 집전체로서는 두께가 5㎛ 이상 30㎛ 이하인 것을 사용하면 좋다.

[0384] [음극]

[0385] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한, 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고, 도전 조재 및 바인더를 더 가져도 좋다.

[0386] <음극 활물질>

[0387] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료 또는 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.

[0388] 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 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 크다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 포함한 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO, Mg_2Si, Mg_2Ge, SnO, SnO_2, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb, SbSn 등이 있다. 여기서는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 가지는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.

[0389] 본 명세서 등에 있어서, SiO란, 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는 SiO는 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서 x는 1 또는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어 x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 바람직하다.

[0390] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.

[0391] 흑연으로서는 인조 흑연 또는 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.

[0392] 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 층간 화합물의 생성 시), 흑연은 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이 때문에 흑연을 사용한 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 크고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.

[0393] 또한 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$), 리튬-흑연 층간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0394] 또한, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li_3N형 구조를 가지는 $Li_{3-x}M_xN$(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$은 충방전 용량이 크기 때문에(900mAh/g, 1890mAh/cm^3) 바람직하다.

[0395] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V_2O_5, Cr_3O_8 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 탈리시킴으로써, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.

[0396] 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_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2, Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS, CuS 등의 황화물, Zn_3N_2, Cu_3N, Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2, FeP_2, CoP_3 등의 인화물, FeF_3, BiF_3 등의 플루오린화물도 들 수 있다.

[0397] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0398] <음극 집전체>

[0399] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 같은 재료 외에, 구리 등도 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체에는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0400] [세퍼레이터]

[0401] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치한다. 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이를 비롯한 셀룰로스를 가지는 섬유, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공되고, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치되는 것이 바람직하다.

[0402] 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.

[0403] 세라믹계 재료를 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에 고전압으로 충방전을 수행한 경우의 세퍼레이터의 열화를 억제하여 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린계 재료로 코팅하면 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드로 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0404] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면을, 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하여도 좋다. 또한, 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접촉하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하고, 음극과 접촉하는 면을 플루오린계 재료로 코팅하여도 좋다.

[0405] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 크게 할 수 있다.

[0406] [전해액]

[0407] 전해액은 용매와 전해질을 가진다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매가 바람직하고, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 뷰틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 바이닐렌 카보네이트, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸 설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸 다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설폴레인, 설톤 등 중 1종류 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0408] 또한, 전해액의 용매로서 난연성 및 난휘발성인 이온 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 축전 장치의 내부 단락 또는 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도, 축전 장치의 파열 및 발화 등을 방지할 수 있다. 이온 액체는 양이온과 음이온으로 이루어지며 유기 양이온과 음이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 오늄 양이온, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온, 퍼플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0409] 또한 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는, 예를 들어, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, 리튬비스(옥살레이토)보레이트($Li(C_2O_4)_2$, LiBOB) 등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0410] 축전 장치에 사용하는 전해액으로서는, 입자상의 먼지 및 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 '불순물'이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 전해액에 대한 불순물의 중량비를 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.

[0411] 또한 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설톤(PS), tert-뷰틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가제의 농도는 예를 들어 용매 전체에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다.

[0412] 또한 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0413] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.

[0414] 겔화된 폴리머로서는 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌 옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 폴리아크릴로나이트릴 등, 그리고 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.

[0415] 또한, 전해액 대신에 황화물계 또는 산화물계 등의 무기물 재료를 가지는 고체 전해질, 또는 PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 가지는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터 및 스페이서의 설치가 불필요하다. 또한 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져 안전성이 비약적으로 향상된다.

[0416] 따라서, 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)은 전고체 전지에도 응용할 수 있다. 전고체 전지에 상기 양극 슬러리 또는 전극을 응용함으로써, 안전성이 높고, 특성이 양호한 전고체 전지를 얻을 수 있다.

[0417] [외장체]

[0418] 이차 전지가 가지는 외장체로서는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료 또는 수지 재료를 사용할 수 있다. 또한, 필름 형상의 외장체를 사용할 수도 있다. 필름으로서는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 또한 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다.

[0419] 본 실시형태는 다른 실시형태를 조합하여 사용할 수 있다.

[0420] (실시형태 4)

[0421] 본 실시형태에서는 앞의 실시형태에서 설명한 제작 방법에 의하여 제작된 양극 또는 음극을 가지는 이차 전지의 복수 종류의 형상의 예에 대하여 설명한다.

[0422] [코인형 이차 전지]

[0423] 코인형 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 17의 (A)는 코인형(단층 편평형)의 이차 전지의 분해 사시도이고, 도 17의 (B)는 외관도이고, 도 17의 (C)는 그 단면도이다. 코인형 이차 전지는 주로 소형 전자 기기에 사용된다. 본 명세서 등에서, 코인형 전지는 단추형 전지를 포함한다.

[0424] 도 17의 (A)는, 이해하기 쉽게 하기 위하여 부재의 중첩(상하 관계 및 위치 관계)을 나타낸 모식도로 하였다. 따라서, 도 17의 (A)와 (B)는 완전히 일치하는 대응도가 아니다.

[0425] 도 17의 (A)에서는 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 스페이서(322), 와셔(312)를 중첩시켰다. 이들을 음극 캔(302)과 양극 캔(301)으로 밀봉하였다. 또한, 도 17의 (A)에서 밀봉을 위한 개스킷은 도시하지 않았다. 스페이서(322), 와셔(312)는 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 압착할 때, 내부를 보호 또는 캔 내의 위치를 고정하기 위하여 사용되고 있다. 스페이서(322), 와셔(312)에는 스테인리스 또는 절연 재료를 사용한다.

[0426] 양극(304)은 양극 집전체(305) 위에 양극 활물질층(306)이 형성된 적층 구조이다.

[0427] 양극과 음극의 단락을 방지하기 위하여, 세퍼레이터(310)와 링 형상의 절연체(313)는 양극(304)의 측면 및 상면을 덮도록 각각 배치한다. 세퍼레이터(310)의 평면의 면적은 양극(304)의 평면의 면적보다 넓다.

[0428] 도 17의 (B)는 완성된 코인형 이차 전지의 사시도이다.

[0429] 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 접

촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 적층 구조에 한정되지 않고, 리튬 금속박 또는 리튬과 알루미늄의 합금박을 사용하여도 좋다.

[0430] 또한, 코인형 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)은 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하는 것이 좋다.

[0431] 양극 캔(301), 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액 등으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과 전기적으로 접속되고, 음극 캔(302)은 음극(307)과 전기적으로 접속된다.

[0432] 이들 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해액에 함침(含浸)시키고, 도 17의 (C)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 개재(介在)하여 압착함으로써 코인형 이차 전지(300)를 제작한다.

[0433] 이차 전지로 함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 코인형 이차 전지(300)로 할 수 있다. 또한, 음극(307)과 양극(304) 사이의 세퍼레이터(310)를 불필요하게 한 이차 전지로 할 수도 있다.

[0434] [원통형 이차 전지]

[0435] 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 18의 (A)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(616)는 도 18의 (A)에 나타낸 바와 같이 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 절연되어 있다.

[0436] 도 18의 (B)는 원통형 이차 전지의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 18의 (B)에 나타낸 원통형 이차 전지는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연되어 있다.

[0437] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 끼워 권회된 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 중심축을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 및 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 및 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 의하여 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수전해액으로서는 코인형 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.

[0438] 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체의 양면에 형성하는 것이 바람직하다. 또한 도 18의 (A) 내지 (D)에서는 원통의 직경보다 원통의 높이가 큰 이차 전지(616)를 도시하였지만 이에 한정되지 않는다. 원통의 직경이 원통의 높이보다 큰 이차 전지로 하여도 좋다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 예를 들어 이차 전지의 소형화를 도모할 수 있다.

[0439] 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(604)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(616)로 할 수 있다.

[0440] 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드(603))가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드(607))가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 각각 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(613)에 저항 용접되고, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(613)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속되어 있다. 안전 밸브 기구(613)는 전지의 내압의 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨($BaTiO_3$)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0441] 도 18의 (C)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가진다. 각 이차 전지의 양극은 절연체(625)로 분리된 도전체(624)와 접촉되고, 전기적으로 접속되어 있다. 도전체(624)는 배선(623)을 통하여 제어 회로(620)와 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 각 이차 전지의 음극은 배선(626)을 통하여 제어 회로(620)와 전기적으로 접속되어 있다. 제어 회로(620)로서, 과충전 또는 과방전을 방지하는 보호 회로 등을 적용할 수 있다.

[0442] 도 18의 (D)는 축전 시스템(615)의 일례를 나타낸 것이다. 축전 시스템(615)은 복수의 이차 전지(616)를 가지고, 복수의 이차 전지(616)는 도전판(628)과 도전판(614) 사이에 끼워져 있다. 복수의 이차 전지(616)는 배선(627)에 의하여 도전판(628) 및 도전판(614)과 전기적으로 접속된다. 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후, 다시 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(616)를 가지는 축전 시스템(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0443] 복수의 이차 전지(616)는 병렬로 접속된 후 다시 직렬로 접속되어도 좋다.

[0444] 복수의 이차 전지(616) 사이에 온도 제어 장치를 가져도 좋다. 이차 전지(616)가 과열되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 냉각시키고, 이차 전지(616)가 지나치게 냉각되었을 때는 온도 제어 장치에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로, 축전 시스템(615)의 성능이 외부 기온의 영향을 받기 어려워진다.

[0445] 또한, 도 18의 (D)에서, 축전 시스템(615)은 제어 회로(620)와 배선(621) 및 배선(622)을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 배선(621)은 도전판(628)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 양극과 전기적으로 접속되고, 배선(622)은 도전판(614)을 통하여 복수의 이차 전지(616)의 음극과 전기적으로 접속된다.

[0446] [이차 전지의 다른 구조예]

[0447] 이차 전지의 구조예에 대하여 도 19 및 도 20을 사용하여 설명한다.

[0448] 도 19의 (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)과 접촉하고, 단자(951)는 절연재 등을 사용하기 때문에 하우징(930)과 접촉하지 않는다. 또한 도 19의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리하여 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮이고, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장되어 있다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.

[0449] 또한 도 19의 (B)에 나타낸 바와 같이, 도 19의 (A)에 나타낸 하우징(930)을 복수의 재료로 형성하여도 좋다. 예를 들어 도 19의 (B)에 나타낸 이차 전지(913)에서는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합되고, 하우징(930a) 및 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.

[0450] 하우징(930a)으로서는 유기 수지 등, 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)로 인한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한, 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a)의 내부에 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.

[0451] 또한 권회체(950)의 구조에 대하여 도 19의 (C)에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931)과, 양극(932)과, 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 복수 개 더 중첩시켜도 좋다.

[0452] 또한, 도 20의 (A) 내지 (C)에 나타낸 권회체(950a)를 가지는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 20의 (A)에 나타낸 권회체(950a)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 가진다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 가진다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 가진다.

[0453] 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(932)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0454] 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 넓은 폭을 가지고, 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)과 중첩되도록 권회되어 있다. 또한, 안전성의 관점에서, 양극 활물질층(932a)의 폭보다 음극 활물질층(931a)의 폭이 넓은 것이 바람직하다. 또한 이와 같은 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높으므로 바람직하다.

[0455] 도 20의 (B)에 나타낸 바와 같이, 음극(931)은 단자(951)와 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)와 전기적으로 접속된다. 또한, 양극(932)과 단자(952)는 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자(911b)와 전기적으로 접속된다.

[0456] 도 20의 (C)에 나타낸 바와 같이 하우징(930)에 의하여 권회체(950a) 및 전해액이 덮여, 이차 전지(913)가 된다. 하우징(930)에는 안전 밸브, 과전류 보호 소자 등을 제공하는 것이 바람직하다. 안전 밸브는 전지 파열을 방지하기 위하여, 하우징(930)의 내부가 소정의 내압이 되었을 때 개방되는 밸브이다.

[0457] 도 20의 (B)에 나타낸 바와 같이 이차 전지(913)는 복수의 권회체(950a)를 가져도 좋다. 복수의 권회체(950a)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(913)로 할 수 있다. 도 20의 (A) 및 (B)에 나타낸 이차 전지(913)의 다른 요소는 도 19의 (A) 내지 (C)에 나타낸 이차 전지(913)의 기재를 참작할 수 있다.

[0458] <래미네이트형 이차 전지>

[0459] 다음으로, 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여, 외관도의 일례를 도 21의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 도 21의 (A) 및 (B)는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.

[0460] 도 22의 (A)에는 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 22의 (A)에 나타낸 예에 한정되지 않는다.

[0461] <래미네이트형 이차 전지의 제작 방법>

[0462] 여기서, 도 21의 (A)에 외관도를 나타낸 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여 도 22의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0463] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 22의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 나타내었다. 여기서는 음극을 5개, 양극을 4개 사용한 예를 나타내었다. 이는 음극과, 세퍼레이터와, 양극으로 이루어지는 적층체라고도 부른다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하는 것이 좋다. 마찬가지로, 음극(506)의 탭 영역들을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0464] 다음으로, 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.

[0465] 다음으로, 도 22의 (C)에 나타낸 바와 같이, 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열 압착 등을 사용하는 것이 좋다. 이때 나중에 전해액을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 변)에 접합되지 않는 영역(이하 도입구라고 함)을 제공한다.

[0466] 다음으로 외장체(509)에 제공된 도입구에서 전해액(도시하지 않았음)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 전해액의 도입은, 감압 분위기하 또는 불활성 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고, 마지막으로 도입구를 접합한다. 이러한 식으로, 래미네이트형 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0467] 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극(503)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(500)로 할 수 있다.

[0468] [전지 팩의 예]

[0469] 안테나를 사용하여 무선 충전을 할 수 있는 본 발명의 일 형태의 이차 전지 팩의 예에 대하여 도 23의 (A) 내지 (C)를 사용하여 설명한다.

[0470] 도 23의 (A)는 이차 전지 팩(531)의 외관을 나타낸 도면이고, 두께가 얇은 직방체 형상(두께를 가지는 평판 형상이라고도 할 수 있음)이다. 도 23의 (B)는 이차 전지 팩(531)의 구성을 설명하는 도면이다. 이차 전지 팩(531)은 회로 기판(540)과 이차 전지(513)를 가진다. 이차 전지(513)에는 라벨(529)이 붙어 있다. 회로 기판(540)은 실(seal)(515)에 의하여 고정되어 있다. 또한 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)를 가진다.

[0471] 이차 전지(513)의 내부는 권회체를 가지는 구조로 하여도 좋고, 적층체를 가지는 구조로 하여도 좋다.

[0472] 이차 전지 팩(531)에서는, 예를 들어 도 23의 (B)에 나타낸 바와 같이, 회로 기판(540) 위에 제어 회로(590)를 가진다. 또한 회로 기판(540)은 단자(514)에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 회로 기판(540)은 안테나(517), 이차 전지(513)의 양극 리드 및 음극 리드 중 한쪽(551), 양극 리드 및 음극 리드 중 다른 쪽(552)에 전기적으로 접속된다.

[0473] 또는 도 23의 (C)에 나타낸 바와 같이, 회로 기판(540) 위에 제공되는 회로 시스템(590a)과, 단자(514)를 통하여 회로 기판(540)에 전기적으로 접속되는 회로 시스템(590b)을 가져도 좋다.

[0474] 또한 안테나(517)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 판형이어도 좋다. 또한 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자계 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는 안테나(517)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(517)를 기능시켜도 좋다. 이에 의하여, 전자계, 자계뿐만 아니라 전계에 의한 전력의 송수신도 가능하게 된다.

[0475] 이차 전지 팩(531)은 안테나(517)와 이차 전지(513) 사이에 층(519)을 가진다. 층(519)은 예를 들어 이차 전지(513)에 의한 전자계를 차폐할 수 있는 기능을 가진다. 층(519)으로서는 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.

[0476] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 자유로이 조합할 수 있다.

[0477] (실시형태 5)

[0478] 본 실시형태에서는 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용하여 전고체 전지를 제작하는 예에 대하여 설명한다.

[0479] 도 24의 (A)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 가진다.

[0480] 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 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용한다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다.

[0481] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 포함한다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411)도 음극 활물질(431)도 포함되지 않는 영역이다.

[0482] 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 도전 조제 및 바인더를 가져도 좋다. 또한, 음극 활물질(431)에 금속 리튬을 사용하는 경우에는 입자로 할 필요가 없기 때문에 도 24의 (B)와 같이 고체 전해질(421)을 가지지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0483] 고체 전해질층(420)이 가지는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.

[0484] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오리시콘(Thio-LISICON)계($Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 등), 황화물 유리($70Li_2S \cdot 30P_2S_5$, $30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$, $63Li_2S \cdot 36SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$, $57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$, $50Li_2S \cdot 50GeS_2$ 등), 황화물 결정화 유리($Li_7P_3S_{11}$, $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 높은 전도도를 가지는 재료가 있고, 낮은 온도에서의 합성이 가능하고, 또한 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거쳐도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 등의 이점이 있다.

[0485] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{1-Y}Al_YTi_{2-Y}(PO_4)_3$ 등), 가닛형 결정 구조를 가지는 재료($Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료($Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 등), LLZO($Li_7La_3Zr_2O_{12}$), 산화물 유리(Li_3PO_4-Li_4SiO_4, $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 등), 산화물 결정화 유리($Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$, $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.

[0486] 할로젠화물계 고체 전해질에는 $LiAlCl_4$, Li_3InBr_6, LiF, LiCl, LiBr, LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄이나 다공성 실리카의 세공에 충전(充塡)한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.

[0487] 또한 상이한 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0488] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(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 등에 있어서, NASICON형 결정 구조란, $M_2(XO_4)_3$(M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이고, MO_6 팔면체와 XO_4 사면체가 정점을 공유하여 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

[0489] [외장체와 이차 전지의 형상]

[0490] 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.

[0491] 예를 들어 도 25는 전고체 전지의 재료를 평가하는 셀의 일례이다.

[0492] 도 25의 (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.

[0493] 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 25의 (B)이다.

[0494] 평가 재료로서는 양극(750a), 고체 전해질층(750b), 음극(750c)의 적층을 예시하였고, 단면도를 도 25의 (C)에 나타내었다. 또한 도 25의 (A) 내지 (C)에서 같은 부분에는 같은 부호를 사용하였다.

[0495] 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 말할 수 있다. 전극용 판(751) 및 전극용 판(753)을 통하여 평가 재료를 누르면서 전기 저항 등을 측정할 수 있다.

[0496] 또한 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외장체에는 기밀성이 우수한 패키지를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 세라믹 패키지 또는 수지 패키지를 사용할 수 있다. 또한 외장체의 밀봉은, 외기가 차단되어 밀폐된 분위기, 예를 들어 글로브 박스 내에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0497] 도 26의 (A)에, 도 25와는 다른 외장체 및 형상을 가지는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 사시도를 나타내었다. 도 26의 (A)의 이차 전지는 외부 전극(771, 772)을 가지고, 복수의 패키지 부재를 가지는 외장체로 밀봉되어 있다.

[0498] 도 26의 (A) 중의 일점파선을 따라 절단한 단면의 일례를 도 26의 (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 세라믹을 사용할 수 있다.

[0499] 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.

[0500] 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 출력 특성이 양호한 전고체 이차 전지를 실현할 수 있다.

[0501] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0502] (실시형태 6)

[0503] 본 실시형태에서는 전기 자동차(EV)에 적용하는 예를 도 27을 사용하여 나타낸다.

[0504] 도 27의 (C)에 나타낸 바와 같이 전기 자동차에는 메인 구동용 이차 전지로서의 제 1 배터리(1301a, 1301b)와, 모터(1304)를 시동시키는 인버터(1312)에 전력을 공급하는 제 2 배터리(1311)가 설치되어 있다. 제 2 배터리(1311)는 크랭킹 배터리(스타터 배터리)라고도 불린다. 제 2 배터리(1311)는 고출력인 것이 좋고, 제 2 배터리(1311)의 용량은 그다지 클 필요는 없고 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 용량과 비교하여 작다.

[0505] 제 1 배터리(1301a)의 내부 구조는 도 19의 (A) 또는 도 20의 (C)에 나타낸 권회형이어도 좋고, 도 21의 (A) 또는 (B)에 나타낸 적층형이어도 좋다. 또한 제 1 배터리(1301a)는 실시형태 5의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 1 배터리(1301a)에 실시형태 5의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 안전성 향상, 소형화, 및 경량화가 가능해진다.

[0506] 본 실시형태에서는, 제 1 배터리(1301a, 1301b)를 2개 병렬로 접속시키는 예를 나타내었지만, 3개 이상 병렬로 접속시켜도 좋다. 또한, 제 1 배터리(1301a)로 충분한 전력을 저장할 수 있는 경우에는 제 1 배터리(1301b)는 제공하지 않아도 된다. 복수의 이차 전지를 가지는 전지 팩을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다. 복수의 이차 전지는 병렬로 접속되어도 좋고, 직렬로 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후, 다시 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지를 조전지라고도 부른다.

[0507] 또한, 차재용 이차 전지에서, 복수의 이차 전지로부터의 전력을 차단하기 위하여 공구를 사용하지 않고 고전압을 차단할 수 있는 서비스 플러그 또는 서킷 브레이커가 제 1 배터리(1301a)에 제공된다.

[0508] 또한, 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 전력은 주로 모터(1304)를 회전시키기 위하여 사용되고, DCDC 회로(1306)를 통하여 42V계 차재 부품(전동 파워 스티어링(1307), 히터(1308), 디포거(1309) 등)에 공급된다. 뒷바퀴에 리어 모터(1317)를 가지는 경우에도 제 1 배터리(1301a)는 리어 모터(1317)를 회전시키기 위하여 사용된다.

[0509] 또한, 제 2 배터리(1311)는 DCDC 회로(1310)를 통하여 14V계 차재 부품(오디오(1313), 파워 윈도(1314), 램프류(1315) 등)에 전력을 공급한다.

[0510] 또한, 제 1 배터리(1301a)에 대하여 도 27의 (A)를 사용하여 설명한다.

[0511] 도 27의 (A)에서는 9개의 각형 이차 전지(1300)로 하나의 전지 팩(1415)을 형성하는 예를 도시하였다. 또한, 9개의 각형 이차 전지(1300)를 직렬로 접속하고, 한쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1413)로 고정하고, 다른 쪽 전극을 절연체로 이루어지는 고정부(1414)로 고정하고 있다. 본 실시형태에서는 고정부(1413, 1414)로 고정하는 예를 나타내었지만, 전지 수용 박스(하우징이라고도 함)에 수납시키는 구성으로 하여도 좋다. 차량은 외부(노면 등)로부터 진동 또는 흔들림이 가해지는 것이 상정되기 때문에, 고정부(1413, 1414) 및 전지 수용 박스 등으로 복수의 이차 전지를 고정하는 것이 바람직하다. 또한, 한쪽 전극은 배선(1421)에 의하여 제어 회로부(1320)에 전기적으로 접속되어 있다. 다른 쪽 전극은 배선(1422)을 통하여 제어 회로부(1320)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0512] 또한, 제어 회로부(1320)에는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용하여도 좋다. 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 가지는 충전 제어 회로 또는 전지 제어 시스템을 BTOS(Battery operating system 또는 Battery oxide semiconductor)라고 부르는 경우가 있다.

[0513] 산화물 반도체로서 기능하는 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 산화물로서 In-M-Zn 산화물(원소 M은 알루미늄, 갈륨, 이트륨, 구리, 바나듐, 베릴륨, 붕소, 타이타늄, 철, 니켈, 저마늄, 지르코늄, 몰리브데넘, 란타넘, 세륨, 네오디뮴, 하프늄, 탄탈럼, 텅스텐, 및 마그네슘 등에서 선택된 1종류 또는 복수 종류) 등의 금속 산화물을 사용하는 것이 좋다. 특히, 산화물로서 적용할 수 있는 In-M-Zn 산화물은 CAAC-OS(C-Axis Aligned Crystal Oxide Semiconductor), CAC-OS(Cloud-Aligned Composite Oxide Semiconductor)인 것이 바람직하다. 또한 산화물로서 In-Ga 산화물, In-Zn 산화물을 사용하여도 좋다. CAAC-OS는 복수의 결정 영역을 가지고, 상기 복수의 결정 영역은 c축이 특정 방향으로 배향되는 산화물 반도체이다. 또한 특정 방향이란, CAAC-OS막의 두께 방향, CAAC-OS막의 피형성면의 법선 방향, 또는 CAAC-OS막의 표면의 법선 방향을 말한다. 또한 결정 영역이란, 원자 배열에 주기성을 가지는 영역을 말한다. 또한 원자 배열을 격자 배열로 간주하면, 결정 영역은 격자 배열이 정렬된 영역이기도 하다. 또한 CAAC-OS는 a-b면 방향에서 복수의 결정 영역이 연결되는 영역을 가지고, 상기 영역은 왜곡을 가지는 경우가 있다. 또한 왜곡이란, 복수의 결정 영역이 연결되는 영역에서, 격자 배열이 정렬된 영역과, 격자 배열이 정렬된 다른 영역 사이에서 격자 배열의 방향이 변화되는 부분을 가리킨다. 즉, CAAC-OS는 c축 배향을 가지고, a-b면 방향으로는 명확한 배향을 가지지 않는 산화물 반도체이다. 또한 CAC-OS란, 예를 들어 금속 산화물을 구성하는 원소가 0.5Nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 편재한 재료의 한 구성이다. 또한 이하에서는 금속 산화물에서 하나 또는 복수의

금속 원소가 편재되고, 상기 금속 원소를 가지는 영역이 0.5Nm 이상 10nm 이하, 바람직하게는 1nm 이상 3nm 이하, 또는 그 근방의 크기로 혼합된 상태를 모자이크 패턴 또는 패치 패턴이라고도 한다.

[0514] 또한 CAC-OS란, 재료가 제 1 영역과 제 2 영역으로 분리하여 모자이크 패턴을 형성하고, 상기 제 1 영역이 막 내에 분포된 구성(이하, 클라우드상이라고도 함)이다. 즉, CAC-OS는 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역이 혼합된 구성을 가지는 복합 금속 산화물이다.

[0515] 여기서, In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS를 구성하는 금속 원소에 대한 In, Ga, 및 Zn의 원자수비를 각각 [In], [Ga], 및 [Zn]이라고 표기한다. 예를 들어, In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에 있어서, 제 1 영역은 [In]이 CAC-OS막의 조성에서의 [In]보다 큰 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 CAC-OS막의 조성에서의 [Ga]보다 큰 영역이다. 또는 예를 들어 제 1 영역은 [In]이 제 2 영역에서의 [In]보다 크며, [Ga]가 제 2 영역에서의 [Ga]보다 작은 영역이다. 또한 제 2 영역은 [Ga]가 제 1 영역에서의 [Ga]보다 크며, [In]이 제 1 영역에서의 [In]보다 작은 영역이다.

[0516] 구체적으로는, 상기 제 1 영역은 인듐 산화물, 인듐 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 또한 상기 제 2 영역은 갈륨 산화물, 갈륨 아연 산화물 등이 주성분인 영역이다. 즉, 상기 제 1 영역을 In을 주성분으로 하는 영역이라고 환언할 수 있다. 또한 상기 제 2 영역을 Ga을 주성분으로 하는 영역이라고 환언할 수 있다.

[0517] 또한 상기 제 1 영역과 상기 제 2 영역 사이에서 명확한 경계를 관찰할 수 없는 경우가 있다.

[0518] 예를 들어 In-Ga-Zn 산화물에서의 CAC-OS에서는, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하여 취득한 EDX 매핑으로부터, In을 주성분으로 하는 영역(제 1 영역)과 Ga을 주성분으로 하는 영역(제 2 영역)이 편재되고 혼합된 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0519] CAC-OS를 트랜지스터에 사용하는 경우에는 제 1 영역에 기인하는 도전성과 제 2 영역에 기인하는 절연성이 상보적으로 작용함으로써, 스위칭 기능(On/Off 기능)을 CAC-OS에 부여할 수 있다. 즉, CAC-OS는 재료의 일부에서는 도전성의 기능을 가지고, 재료의 일부에서는 절연성의 기능을 가지고, 재료의 전체에서는 반도체로서의 기능을 가진다. 도전성의 기능과 절연성의 기능을 분리함으로써, 양쪽의 기능을 최대한 높일 수 있다. 따라서 CAC-OS를 트랜지스터에 사용함으로써, 높은 온 전류(I_{on}), 높은 전계 효과 이동도(μ), 및 양호한 스위칭 동작을 실현할 수 있다.

[0520] 산화물 반도체는 다양한 구조를 가지고, 각각이 다른 특성을 가진다. 본 발명의 일 형태의 산화물 반도체에는 비정질 산화물 반도체, 다결정 산화물 반도체, a-like OS, CAC-OS, nc-OS, CAAC-OS 중 2종류 이상이 포함되어도 좋다.

[0521] 또한 고온 환경하에서 사용할 수 있기 때문에, 제어 회로부(1320)에는 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다. 프로세스를 간략하게 하기 위하여, 제어 회로부(1320)는 단극성의 트랜지스터를 사용하여 형성하여도 좋다. 반도체층에 산화물 반도체가 사용된 트랜지스터는 동작 주위 온도가 단결정 Si보다 넓은 -40℃ 이상 150℃ 이하이기 때문에, 이차 전지가 가열되어도 특성 변화가 단결정에 비하여 작다. 산화물 반도체를 사용하는 트랜지스터의 오프 전류는 온도에 따르지 않고 150℃에서도 측정 하한 이하이지만, 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류 특성은 온도 의존성이 크다. 예를 들어 150℃에서는 단결정 Si 트랜지스터의 오프 전류가 상승되고, 전류의 온 오프비는 충분히 커질 수 없다. 제어 회로부(1320)는 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있다.

[0522] 산화물 반도체를 사용한 트랜지스터를 포함하는 메모리 회로를 사용한 제어 회로부(1320)는 마이크로 단락 등 10항목의 불안정성의 원인에 대한 이차 전지의 자동 제어 장치로서 기능시킬 수도 있다. 10항목의 불안정성의 원인을 해소하는 기능으로서는, 과충전 방지, 과전류 방지, 충전 시 과열 제어, 조전지에서의 셀 밸런스, 과방전 방지, 잔량계, 온도에 따른 충전 전압 및 전류량 자동 제어, 열화도에 따른 충전 전류량 제어, 마이크로 단락 이상 거동 검지, 마이크로 단락에 관한 이상 예측 등을 들 수 있고, 이들 중 적어도 하나의 기능을 제어 회로부(1320)가 가진다. 또한 이차 전지의 자동 제어 장치의 초소형화가 가능하다.

[0523] 또한 마이크로 단락이란, 이차 전지의 내부의 미소한 단락을 가리키고, 이차 전지의 양극과 음극이 단락되어 충방전이 불가능한 상태가 될 정도는 아니지만 미소한 단락부에서 약간의 단락 전류가 흐르는 현상을 가리킨다. 비교적 단시간이며, 아주 작은 곳에서도 큰 전압 변화가 발생하기 때문에, 그 이상이 있는 전압값이 추후의 추정에 영향을 미칠 우려가 있다.

[0524] 마이크로 단락은, 충방전이 여러 번 수행됨으로써 양극 활물질이 불균일하게 분포되어, 양극의 일부와 음극의 일부에서 국소적인 전류 집중이 생겨, 세퍼레이터의 일부에 기능하지 않게 되는 부분이 발생하거나, 또는 부반응으로 인하여 부반응물이 발생하여 미소한 단락이 발생하는 것이 원인 중 하나라고 생각되고 있다.

[0525] 또한 마이크로 단락의 검지뿐만 아니라, 제어 회로부(1320)는 이차 전지의 단자 전압을 검지하고, 이차 전지의 충방전 상태를 관리한다고도 할 수 있다. 예를 들어 과충전을 방지하기 위하여, 충전 회로의 출력 트랜지스터와 차단용 스위치 양쪽을 대략 동시에 오프 상태로 할 수 있다.

[0526] 또한, 도 27의 (A)에 나타낸 전지 팩(1415)의 블록도의 일례를 도 27의 (B)에 나타내었다.

[0527] 제어 회로부(1320)는 적어도 과충전을 방지하는 스위치와, 과방전을 방지하는 스위치를 포함하는 스위치부(1324)와, 스위치부(1324)를 제어하는 제어 회로(1322)와, 제 1 배터리(1301a)의 전압 측정부를 가진다. 제어 회로부(1320)에는 사용하는 이차 전지의 상한 전압과 하한 전압이 설정되어 있고, 외부로부터의 전류 상한 및 외부로의 출력 전류의 상한 등을 제한한다. 이차 전지의 하한 전압 이상 상한 전압 이하의 범위 내는 사용이 권장되는 전압 범위 내이고, 이 범위를 벗어나면 스위치부(1324)가 작동되고 보호 회로로서 기능한다. 또한, 제어 회로부(1320)는 스위치부(1324)를 제어하여 과방전 및 과충전을 방지하기 때문에 보호 회로라고도 부를 수 있다. 예를 들어 과충전이 될 수 있는 전압을 제어 회로(1322)에서 검지한 경우에 스위치부(1324)의 스위치를 오프 상태로 함으로써 전류를 차단한다. 또한, 충방전 경로 중에 PTC 소자를 제공하여 온도의 상승에 따라 전류를 차단하는 기능을 제공하여도 좋다. 또한, 제어 회로부(1320)는 외부 단자(1325)(+IN)와 외부 단자(1326)(-IN)를 가진다.

[0528] 스위치부(1324)는 n채널형 트랜지스터 및 p채널형 트랜지스터를 조합하여 구성할 수 있다. 스위치부(1324)는 단결정 실리콘을 사용하는 Si 트랜지스터를 가지는 스위치에 한정되지 않고, 예를 들어 Ge(저마늄), SiGe(실리콘 저마늄), GaAs(갈륨 비소), GaAlAs(갈륨 알루미늄 비소), InP(인화 인듐), SiC(실리콘 카바이드), ZnSe(셀레늄화 아연), GaN(질화 갈륨), GaO_x(산화 갈륨; x는 0보다 큰 실수) 등을 가지는 파워 트랜지스터로 형성되어도 좋다. 또한, OS 트랜지스터를 사용한 기억 소자는 Si 트랜지스터를 사용한 회로상 등에 적층함으로써 자유로이 배치할 수 있기 때문에, 집적화를 용이하게 수행할 수 있다. 또한, OS 트랜지스터는 Si 트랜지스터와 같은 제조 장치를 사용하여 제작할 수 있기 때문에 낮은 비용으로 제작할 수 있다. 즉, 스위치부(1324) 위에 OS 트랜지스터를 사용한 제어 회로부(1320)를 적층하여 집적화함으로써 칩을 하나로 할 수도 있다. 제어 회로부(1320)의 점유 체적을 작게 할 수 있기 때문에 소형화가 가능해진다.

[0529] 제 1 배터리(1301a, 1301b)는 주로 42V계(고전압계)의 차재 기기에 전력을 공급하고, 제 2 배터리(1311)는 14V계(저전압계)의 차재 기기에 전력을 공급한다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지가 비용 면에서 유리하기 때문에 자주 채용된다. 납축전지는 리튬 이온 이차 전지에 비하여 자기 방전이 커, 설페이션이라고 불리는 현상으로 인하여 열화되기 쉽다는 결점이 있다. 제 2 배터리(1311)를 리튬 이온 이차 전지로 함으로써 메인터넌스가 불필요하게 된다는 장점이 있지만, 장기간의 사용, 예를 들어 3년 이상이 되면 제조 시에는 판별할 수 없는 이상이 발생할 우려가 있다. 특히 인버터를 기동하는 제 2 배터리(1311)가 동작 불능이 되었을 때 제 1 배터리(1301a, 1301b)에 잔용량이 있어도 모터를 기동시킬 수 없게 되는 것을 방지하기 위하여, 제 2 배터리(1311)가 납축전지인 경우에는 제 1 배터리로부터 제 2 배터리에 전력을 공급하고 항상 만충전 상태가 유지되도록 충전되어 있다.

[0530] 본 실시형태에서는 제 1 배터리(1301a)와 제 2 배터리(1311) 양쪽에 리튬 이온 이차 전지를 사용하는 일례를 나타내었다. 제 2 배터리(1311)에는 납축전지, 전고체 전지, 또는 전기 이중층 커패시터를 사용하여도 좋다. 예를 들어 실시형태 5의 전고체 전지를 사용하여도 좋다. 제 2 배터리(1311)에 실시형태 5의 전고체 전지를 사용함으로써 고용량화, 소형화, 및 경량화가 가능하다.

[0531] 또한 타이어(1316)의 회전에 의한 회생 에너지는 기어(1305)를 통하여 모터(1304)로 전달되고, 모터 컨트롤러(1303) 및 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1321)를 통하여 제 2 배터리(1311)에 충전된다. 또는, 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301a)에 충전된다. 또는, 배터리 컨트롤러(1302)로부터 제어 회로부(1320)를 통하여 제 1 배터리(1301b)에 충전된다. 회생 에너지를 효율적으로 충전하기 위해서는 제 1 배터리(1301a, 1301b)가 급속 충전을 수행할 수 있는 것이 바람직하다.

[0532] 배터리 컨트롤러(1302)는 제 1 배터리(1301a, 1301b)의 충전 전압 및 충전 전류 등을 설정할 수 있다. 배터리 컨트롤러(1302)는 사용하는 이차 전지의 충전 특성에 맞추어 충전 조건을 설정하여 급속 충전할 수 있다.

[0533] 또한, 도시하지 않았지만, 전기 자동차를 외부의 충전기와 접속시키는 경우, 충전기의 콘센트 또는 충전기의 접

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

[0534] 충전 스탠드 등에 설치되어 있는 외부의 충전기는 100V 콘센트, 200V 콘센트, 3상 200V 50kW 등이 있다. 또한 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수도 있다.

[0535] 급속 충전을 하는 경우, 짧은 시간 내에 충전을 하기 위하여 고전압 충전에 견딜 수 있는 이차 전지가 요구된다.

[0536] 또한 상술한 본 실시형태의 이차 전지는 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 사용한다. 또한 도전 조재로서 그래핀을 사용하여 전극층을 두껍게 함으로써 담지량을 높이면서 용량 저하를 억제하는 것과, 고용량을 유지하는 것이 시너지 효과를 이루어, 큰 폭으로 전기 특성이 향상된 이차 전지를 실현할 수 있다. 특히 차량에 사용되는 이차 전지에 유효하고, 차량 전체의 중량에 대한 이차 전지의 중량의 비율을 증가시키지 않고, 항속 거리가 긴, 구체적으로는 한 번의 충전에 의한 주행 거리가 500km 이상인 차량을 제공할 수 있다.

[0537] 특히 상술한 본 실시형태의 이차 전지에는 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질(100)을 사용함으로써 이차 전지의 동작 전압을 높일 수 있어, 충전 전압의 증가에 따라 사용할 수 있는 용량을 늘릴 수 있다. 또한 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용함으로써 사이클 특성이 우수한 차량용 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0538] 다음으로, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 차량, 대표적으로는 수송용 차량에 실장하는 예에 대하여 설명한다.

[0539] 또한 도 18의 (D), 도 20의 (C), 도 27의 (A) 중 어느 하나에 나타낸 이차 전지를 차량에 탑재하면, 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등의 차세대 클린에너지 자동차를 실현할 수 있다. 또한 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함하는 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 고정익 항공기 및 회전익 항공기 등의 항공기, 로켓, 인공위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 우주선 등의 수송용 차량에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량의 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 소형화, 경량화에 적합하고, 수송용 차량에 적합하게 사용할 수 있다.

[0540] 도 28의 (A) 내지 (D)에 본 발명의 일 형태를 사용한 수송용 차량을 예시하였다. 도 28의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는, 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 이차 전지를 차량에 탑재하는 경우, 실시형태 4에서 예시한 이차 전지를 한 군데 또는 여러 군데에 설치한다. 도 28의 (A)에 나타낸 자동차(2001)는 전지 팩(2200)을 가지고, 전지 팩은 복수의 이차 전지를 접속시킨 이차 전지 모듈을 가진다. 또한, 이차 전지 모듈과 전기적으로 접속되는 충전 제어 장치를 가지는 것이 바람직하다.

[0541] 또한, 자동차(2001)는, 자동차(2001)가 가지는 이차 전지에 플러그인 방식 및 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력 공급을 받아 충전할 수 있다. 충전 시의 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보 등 소정의 방식으로 적절히 수행하는 것이 좋다. 이차 전지는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 가정용 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술을 사용함으로써, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(2001)에 탑재된 축전 장치를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.

[0542] 또한, 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는, 도로 또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써, 정차 시뿐만 아니라, 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 2대의 차량 사이에서 전력을 주고받아도 좋다. 또한, 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시 및 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식 또는 자기 공명 방식을 사용할 수 있다.

[0543] 도 28의 (B)는 수송용 차량의 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송차(2002)를 나타낸 것이다. 수송차(2002)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지 4개를 셀 유닛으로 하고, 48셀을 직렬로 접속한 170V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2201)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 28의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0544] 도 28의 (C)는 일례로서 전기에 의하여 제어하는 모터를 가지는 대형 수송 차량(2003)을 나타낸 것이다. 수송 차량(2003)의 이차 전지 모듈은 예를 들어 공칭 전압 3.0V 이상 5.0V 이하의 이차 전지를 100개 이상 직렬로 접속한 600V를 최대 전압으로 한다. 상기 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지를 사용함으로써, 레이트 특성 및 충방전 사이클 특성이 양호한 이차 전지를 제조할 수 있어 수송 차량(2003)의 고성능화 및 장수명화에 기여할 수 있다. 또한, 전지 팩(2202)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 28의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0545] 도 28의 (D)는 일례로서 연료를 연소하는 엔진을 가지는 항공기(2004)를 나타낸 것이다. 도 28의 (D)에 나타낸 항공기(2004)는 이착륙용 차륜을 가지기 때문에 수송 차량 중 하나라고도 할 수 있고, 복수의 이차 전지를 접속시켜 이차 전지 모듈을 구성하고, 이차 전지 모듈과 충전 제어 장치를 포함하는 전지 팩(2203)을 가진다.

[0546] 항공기(2004)의 이차 전지 모듈은, 예를 들어 4V의 이차 전지를 8개 직렬로 접속한 32V를 최대 전압으로 한다. 전지 팩(2203)의 이차 전지 모듈을 구성하는 이차 전지의 개수 등이 상이하다는 점 이외에는 도 28의 (A)와 같은 기능을 가지기 때문에 설명은 생략한다.

[0547] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0548] (실시형태 7)

[0549] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 건축물에 실장하는 예에 대하여 도 29의 (A) 및 (B)를 사용하여 설명한다.

[0550] 도 29의 (A)에 나타낸 주택은 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가지는 축전 장치(2612)와, 태양광 패널(2610)을 가진다. 축전 장치(2612)는 태양광 패널(2610)과 배선(2611) 등을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 축전 장치(2612)와 지상 설치형 충전 장치(2604)가 전기적으로 접속되어 있어도 좋다. 태양광 패널(2610)에서 얻은 전력은 축전 장치(2612)에 충전할 수 있다. 또한, 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 충전 장치(2604)를 통하여 차량(2603)이 가지는 이차 전지에 충전할 수 있다. 축전 장치(2612)는 바닥 아래 공간부에 설치되는 것이 바람직하다. 바닥 아래 공간부에 설치함으로써, 바닥 위의 공간을 유효하게 이용할 수 있다. 또는, 축전 장치(2612)는 바닥 위에 설치되어도 좋다.

[0551] 축전 장치(2612)에 저장된 전력은 주택 내의 다른 전자 기기에도 전력을 공급할 수 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력이 공급되지 않는 경우에도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(2612)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전자 기기를 이용할 수 있다.

[0552] 도 29의 (B)에 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(700)의 일례를 나타내었다. 도 29의 (B)에 나타낸 바와 같이, 건물(799)의 바닥 아래 공간부(796)에는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(791)가 설치되어 있다. 또한 축전 장치(791)에 실시형태 6에서 설명한 제어 회로를 제공하여도 좋고, 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지를 축전 장치(791)에 사용함으로써 수명이 긴 축전 장치(791)로 할 수 있다.

[0553] 축전 장치(791)에는 제어 장치(790)가 설치되어 있고, 제어 장치(790)는 배선을 통하여 분전반(703), 축전 컨트롤러(705)(제어 장치라고도 함), 표시기(706), 및 라우터(709)와 전기적으로 접속되어 있다.

[0554] 상용 전원(701)으로부터 인입선 장착부(710)를 통하여 전력이 분전반(703)으로 송신된다. 또한, 분전반(703)에는 축전 장치(791)와 상용 전원(701)으로부터 전력이 송신되고, 분전반(703)은 송신된 전력을 콘센트(도시하지 않았음)를 통하여 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 공급한다.

[0555] 일반 부하(707)는 예를 들어 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기이고, 축전계 부하(708)는 예를 들어 전자 레인지, 냉장고, 에어컨디셔너 등의 전자 기기이다.

[0556] 축전 컨트롤러(705)는 계측부(711)와, 예측부(712)와, 계획부(713)를 가진다. 계측부(711)는 하루(예를 들어 0시부터 24시까지)에 일반 부하(707), 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량을 계측하는 기능을 가진다. 또한, 계측부(711)는 축전 장치(791)의 전력량과 상용 전원(701)으로부터 공급된 전력량을 계측하는 기능을 가져도 좋다. 또한, 예측부(712)는 하루에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량에 의거하

여, 다음날에 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비되는 수요 전력량을 예측하는 기능을 가진다. 또한, 계획부(713)는 예측부(712)가 예측한 수요 전력량에 의거하여, 축전 장치(791)의 충방전 계획을 세우는 기능을 가진다.

[0557] 계측부(711)로 계측된, 일반 부하(707) 및 축전계 부하(708)에 의하여 소비된 전력량은 표시기(706)를 사용하여 확인할 수 있다. 또한, 라우터(709)를 통하여, 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기에서 확인할 수도 있다. 또한 라우터(709)를 통하여 스마트폰 및 태블릿 등의 휴대 전자 단말기로도 확인할 수 있다. 또한, 표시기(706), 전자 기기, 휴대 전자 단말기로, 예측부(712)가 예측한 시간대별(또는 1시간당) 수요 전력량 등도 확인할 수 있다.

[0558] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0559] (실시형태 8)

[0560] 본 실시형태에서는 이륜차, 자전거 등의 차량에 본 발명의 일 형태인 축전 장치를 탑재하는 예에 대하여 설명한다.

[0561] 또한 도 30의 (A)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 전기 자전거의 일례를 나타낸 도면이다. 도 30의 (A)에 나타낸 전동 자전거(8700)에 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 적용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 축전 장치는 예를 들어 복수의 축전지와, 보호 회로를 가진다.

[0562] 전동 자전거(8700)는 축전 장치(8702)를 가진다. 축전 장치(8702)는 운전자를 어시스트하는 모터에 전기를 공급할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 들고 다닐 수 있고, 도 30의 (B)에 자전거로부터 분리된 상태를 나타내었다. 또한 축전 장치(8702)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치가 가지는 축전지(8701)가 복수 내장되어 있고, 그 배터리 잔량 등을 표시부(8703)에 표시할 수 있다. 또한 축전 장치(8702)는 실시형태 6에서 예시한 이차 전지의 충전 제어 또는 이상 검지가 가능한 제어 회로(8704)를 가진다. 제어 회로(8704)는 축전지(8701)의 양극 및 음극에 전기적으로 접속되어 있다. 또한 제어 회로(8704)에 도 26의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제공하여도 좋다. 도 26의 (A) 및 (B)에 나타낸 소형 고체 이차 전지를 제어 회로(8704)에 제공함으로써 제어 회로(8704)가 가지는 메모리 회로의 데이터를 장시간 유지하기 위하여 전력을 공급할 수도 있다. 또한 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지와 조합함으로써 안전성에 대한 시너지 효과를 얻을 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지 및 제어 회로(8704)는 이차 전지로 인한 화재 등의 사고를 박멸하는 데 크게 기여할 수 있다.

[0563] 또한 도 30의 (C)는 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 사용한 이륜차의 일례를 나타낸 것이다. 도 30의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 축전 장치(8602), 사이드미러(8601), 방향 지시등(8603)을 가진다. 축전 장치(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다. 또한, 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지가 복수 수납된 축전 장치(8602)는 용량을 크게 할 수 있어, 소형화에 기여할 수 있다.

[0564] 또한 도 30의 (C)에 나타낸 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납 공간(8604)에 축전 장치(8602)를 수납할 수 있다. 축전 장치(8602)는 좌석 아래 수납 공간(8604)이 작아도 좌석 아래 수납 공간(8604)에 수납될 수 있다

[0565] 본 실시형태의 내용은 다른 실시형태의 내용과 적절히 조합할 수 있다.

[0566] (실시형태 9)

[0567] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다. 이차 전지를 실장하는 전자 기기로서, 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 액자, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다. 휴대 정보 단말기로서는 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 태블릿형 단말기, 전자책 단말기, 휴대 전화기 등이 있다.

[0568] 도 31의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 나타낸 것이다. 휴대 전화기(2100)는 하우징(2101)에 제공된 표시부(2102) 이외에 조작 버튼(2103), 외부 접속 포트(2104), 스피커(2105), 마이크로폰(2106) 등을 가진다. 또한, 휴대 전화기(2100)는 이차 전지(2107)를 가진다. 실시형태 1에서 설명한 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지(2107)를 가짐으로써 용량을 크게 할 수 있기 때문에, 하우징의 소형화에 따른 공간 절약화에 대응할 수 있는 구성을 실현할 수 있다.

[0569] 휴대 전화기(2100)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등, 다

양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0570] 조작 버튼(2103)은 시각 설정 이외에, 전원의 온, 오프 동작, 무선 통신의 온, 오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가질 수 있다. 예를 들어 휴대 전화기(2100)에 제공된 운영 체계에 의하여, 조작 버튼(2103)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.

[0571] 또한, 휴대 전화기(2100)는 통신 규격화된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신할 수 있는 헤드세트와 상호 통신함으로써, 핸즈프리로 통화할 수도 있다.

[0572] 또한, 휴대 전화기(2100)는 외부 접속 포트(2104)를 가지고, 다른 정보 단말기와 커넥터를 통하여 데이터를 직접 주고받을 수 있다. 또한, 외부 접속 포트(2104)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 외부 접속 포트(2104)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.

[0573] 휴대 전화기(2100)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서 예를 들어 지문 센서, 맥박 센서, 체온 센서 등의 인체 센서, 터치 센서, 가압 센서, 가속도 센서 등이 탑재되는 것이 바람직하다.

[0574] 도 31의 (B)는 복수의 로터(2302)를 가지는 무인 항공기(2300)이다. 무인 항공기(2300)는 드론이라고 불리는 경우도 있다. 무인 항공기(2300)는 본 발명의 일 형태인 이차 전지(2301)와, 카메라(2303)와, 안테나(도시하지 않았음)를 가진다. 무인 항공기(2300)는 안테나를 통하여 원격 조작할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 무인 항공기(2300)에 탑재하는 이차 전지로서 적합하다.

[0575] 도 31의 (C)는 로봇의 일례를 나타낸 것이다. 도 31의 (C)에 나타낸 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.

[0576] 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 사용자와의 의사소통을 할 수 있다.

[0577] 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 수행할 수 있다.

[0578] 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.

[0579] 로봇(6400)은 그 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6409)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇(6400)에 탑재하는 이차 전지(6409)로서 적합하다.

[0580] 도 31의 (D)는 로봇 청소기의 일례를 나타낸 것이다. 로봇 청소기(6300)는 하우징(6301) 상면에 배치된 표시부(6302), 측면에 배치된 복수의 카메라(6303), 브러시(6304), 조작 버튼(6305), 이차 전지(6306), 각종 센서 등을 가진다. 도시되지 않았지만, 로봇 청소기(6300)에는 타이어, 흡입구 등이 제공되어 있다. 로봇 청소기(6300)는 자율 주행하고, 먼지(6310)를 검지하고 하면에 제공된 흡입구로부터 먼지를 흡입할 수 있다.

[0581] 예를 들어 로봇 청소기(6300)는 카메라(6303)가 촬영한 화상을 해석하고, 벽, 가구, 또는 단차 등의 장애물의 유무를 판단할 수 있다. 또한, 화상 해석에 의하여 배선 등, 브러시(6304)에 얽히기 쉬운 물체를 검지한 경우에는 브러시(6304)의 회전을 멈출 수 있다. 로봇 청소기(6300)는 그 내부 영역에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(6306)와, 반도체 장치 또는 전자 부품을 가진다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며 안전성이 높기 때문에 장기간에 걸쳐 장시간 안전하게 사용할 수 있어, 로봇 청소기(6300)에 탑재하는 이차 전지(6306)로서 적합하다.

[0582] 도 32의 (A)는 웨어러블 디바이스의 예를 나타낸 것이다. 웨어러블 디바이스는 전원으로서 이차 전지를 사용한다. 또한 사용자가 일상 생활 또는 옥외에서 사용하는 데에 있어, 방말(防沫) 성능, 내수 성능, 또는 방진 성

능을 높이기 위하여, 접속되는 커넥터 부분이 노출되는 유선으로의 충전뿐만 아니라 무선 충전도 가능한 웨어러블 디바이스가 요구되고 있다.

[0583] 예를 들어, 도 32의 (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. 만곡을 가지는 프레임(4000a)의 템플부에 이차 전지를 탑재함으로써, 경량이면서 중량 밸런스가 좋고, 지속 사용 시간이 긴 안경형 디바이스(4000)로 할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0584] 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 또는 이어폰부(4001c) 내에 이차 전지를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0585] 또한 몸에 직접 장착할 수 있는 디바이스(4002)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4002)의 박형 하우징(4002a) 내에 이차 전지(4002b)를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0586] 또한 옷에 장착할 수 있는 디바이스(4003)에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 탑재할 수 있다. 디바이스(4003)의 박형 하우징(4003a) 내에 이차 전지(4003b)를 제공할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0587] 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 내부 영역에 이차 전지를 탑재할 수 있다. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0588] 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. 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 양극에 사용한 이차 전지는 에너지 밀도가 높기 때문에, 하우징의 소형화에 따라 요구되는 공간 절약이 가능한 구성을 실현할 수 있다.

[0589] 표시부(4005a)에는 시각뿐만 아니라, 메일 및 전화의 착신 등, 다양한 정보를 표시할 수 있다.

[0590] 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 건강 관리를 할 수 있다.

[0591] 도 32의 (B)에 팔에서 푼 손목시계형 디바이스(4005)의 사시도를 나타내었다.

[0592] 또한 측면도를 도 32의 (C)에 나타내었다. 도 32의 (C)는 내부 영역에 이차 전지(913)가 포함되는 상태를 나타낸 것이다. 이차 전지(913)는 실시형태 4에서 제시한 이차 전지이다. 이차 전지(913)는 표시부(4005a)와 중첩되는 위치에 제공되어 있으며, 밀도 및 용량을 높일 수 있고, 소형이며 경량이다.

[0593] 손목시계형 디바이스(4005)에서는, 소형이며 경량인 것이 요구되기 때문에, 실시형태 1에서 얻어지는 양극 활물질(100)을 이차 전지(913)의 양극에 사용함으로써, 에너지 밀도가 높으며 소형인 이차 전지(913)로 할 수 있다.

[0594] 도 32의 (D)는 와이어리스 이어폰의 예를 나타낸 것이다. 여기서는 한 쌍의 본체(4100a) 및 본체(4100b)를 가지는 와이어리스 이어폰을 도시하였지만, 반드시한 쌍일 필요는 없다.

[0595] 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 마이크로폰을 가져도 좋다.

[0596] 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.

[0597] 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 마이크로폰을 가지면, 마이크로폰으로 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.

[0598] 또한 케이스(4110)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 앞의 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.

[0599] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

부호의 설명

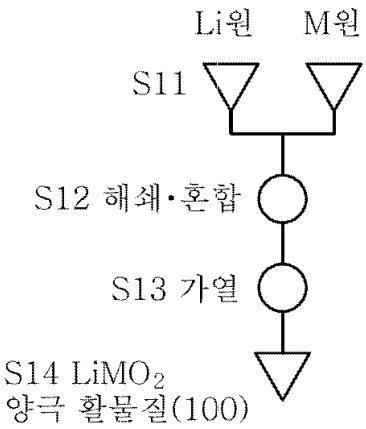
[0600] 100a: 표층부, 100b: 내부, 100: 양극 활물질, 101: 양극 활물질, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 312: 와셔, 313: 링 형상의 절연체, 322: 스페이서, 400: 이차 전지, 410: 양극, 411: 양극 활물질, 413: 양극 집전체, 414: 양극 활물질층, 420: 고체 전해질층, 421: 고체 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, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 513: 이차 전지, 514: 단자, 515: 실(seal), 517: 안테나, 519: 층, 529: 라벨, 531: 이차 전지 팩, 540: 회로 기판, 550: 집전체, 552: 다른 쪽, 553: 아세틸렌 블랙, 554: 그래핀, 555: 카본 나노 튜브, 561: 활물질, 562: 제 2 활물질, 590a: 회로 시스템, 590b: 회로 시스템, 590: 제어 회로, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 611: PTC 소자, 613: 안전 밸브 기구, 614: 도전판, 615: 축전 시스템, 616: 이차 전지, 620: 제어 회로, 621: 배선, 622: 배선, 623: 배선, 624: 도전체, 625: 절연체, 626: 배선, 627: 배선, 628: 도전판, 700: 축전 장치, 701: 상업용 전원, 703: 분전반, 705: 축전 컨트롤러, 706: 표시기, 707: 일반 부하, 708: 축전계 부하, 709: 라우터, 710: 인입선 장착부, 711: 계측부, 712: 예측부, 713: 계획부, 750a: 양극, 750b: 고체 전해질층, 750c: 음극, 751: 전극용 판, 752: 절연관, 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, 790: 제어 장치, 791: 축전 장치, 796: 바닥 아래 공간부, 799: 건물, 903: 혼합물, 904: 혼합물, 905: 혼합물, 906: 혼합물, 907: 혼합물, 908: 혼합물, 911a: 단자, 911b: 단자, 913: 이차 전지, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 930: 하우징, 931a: 음극 활물질층, 931: 음극, 932a: 양극 활물질층, 932: 양극, 933: 세퍼레이터, 950a: 권회체, 950: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 1300: 각형 이차 전지, 1301a: 제 1 배터리, 1301b: 제 1 배터리, 1302: 배터리 컨트롤러, 1303: 모터 컨트롤러, 1304: 모터, 1305: 기어, 1306: DCDC 회로, 1307: 전동 파워 스티어링, 1308: 히터, 1309: 디포거, 1310: DCDC 회로, 1311: 제 2 배터리, 1312: 인버터, 1313: 오디오, 1314: 파워 윈도, 1315: 램프류, 1316: 타이어, 1317: 리어 모터, 1320: 제어 회로부, 1321: 제어 회로부, 1322: 제어 회로, 1324: 스위치부, 1413: 고정부, 1414: 고정부, 1415: 전지 팩, 1421: 배선, 1422: 배선, 2001: 자동차, 2002: 수송차, 2003: 수송 차량, 2004: 항공기, 2100: 휴대 전화기, 2101: 하우징, 2102: 표시부, 2103: 조작 버튼, 2104: 외부 접속 포트, 2105: 스피커, 2106: 마이크로폰, 2107: 이차 전지, 2200: 전지 팩, 2201: 전지 팩, 2202: 전지 팩, 2203: 전지 팩, 2300: 무인 항공기, 2301: 이차 전지, 2302: 로터, 2303: 카메라, 2603: 차량, 2604: 충전 장치, 2610: 태양광 패널, 2611: 배선, 2612: 축전 장치, 4000a: 프레임, 4000b: 표시부, 4000: 안경형 디바이스, 4001a: 마이크로폰부, 4001b: 플렉시블 파이프, 4001c: 이어폰부, 4001: 헤드 셋형 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, 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, 8600: 스쿠터, 8601: 사이드 미러, 8602: 축전 장치, 8603: 방향 지시등, 8604:

좌석 아래 수납 공간, 8700: 전동 자전거, 8701: 축전지, 8702: 축전 장치, 8703: 표시부, 8704: 제어 회로

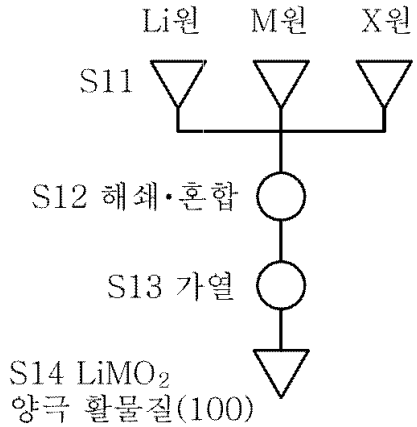
도면

도면1

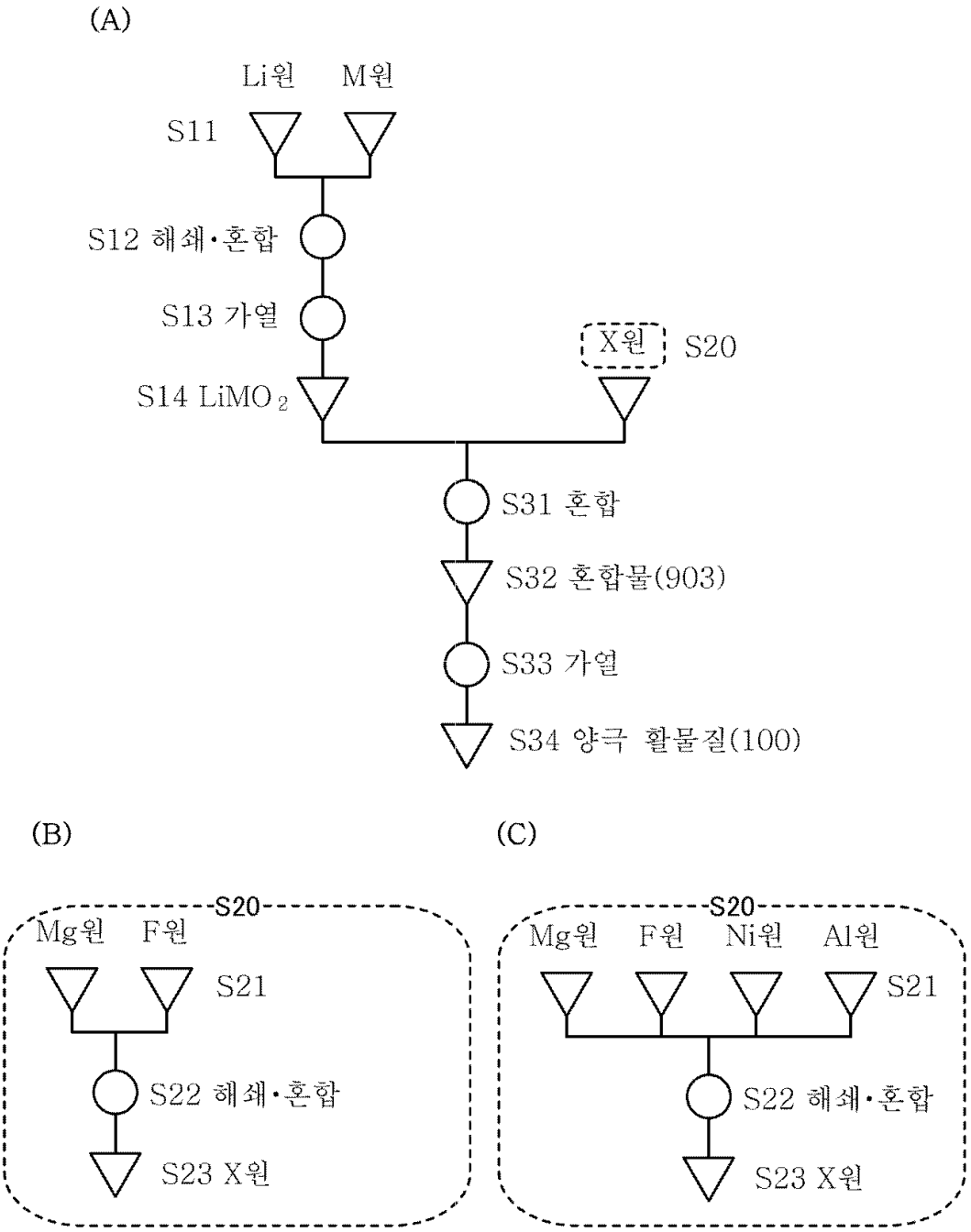
(A)



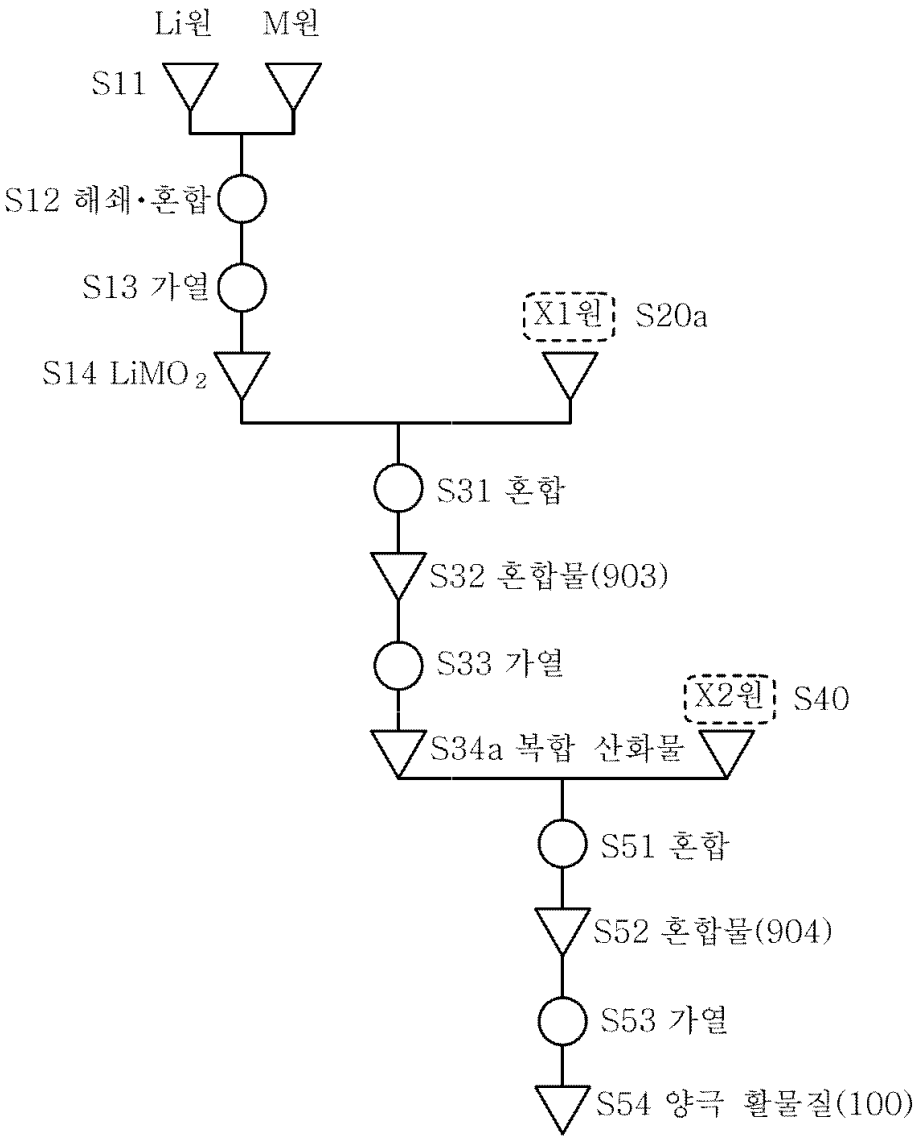
(B)



도면2

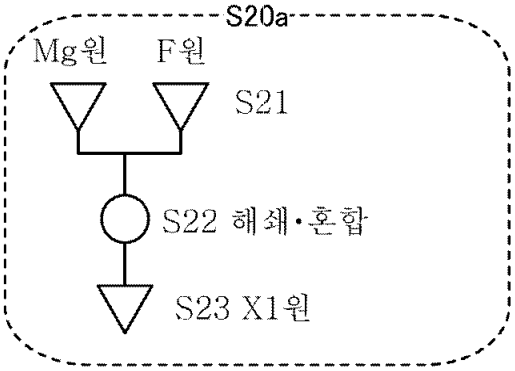

(A)
Li원
M원
S11
S12 해쇄·혼합
S13 가열
X원
S20
S14 $LiMO_2$
S31 혼합
S32 혼합물(903)
S33 가열
S34 양극 활물질(100)
(B)
S20
Mg원
F원
S21
S22 해쇄·혼합
S23 X원
(C)
S20
Mg원
F원
Ni원
Al원
S21
S22 해쇄·혼합
S23 X원

도면3

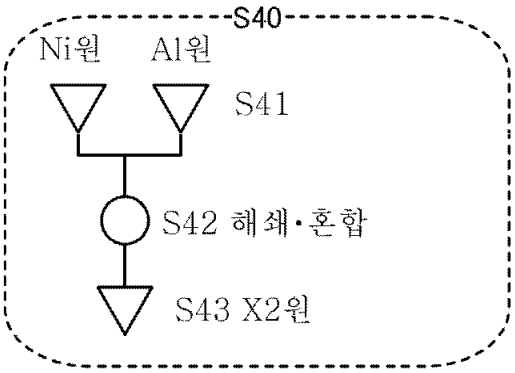

Li원
M원
S11
S12 해쇄·혼합
S13 가열
S14 LiMO2
X1원
S20a
S31 혼합
S32 혼합물(903)
S33 가열
X2원
S40
S34a 복합 산화물
S51 혼합
S52 혼합물(904)
S53 가열
S54 양극 활물질(100)

도면4

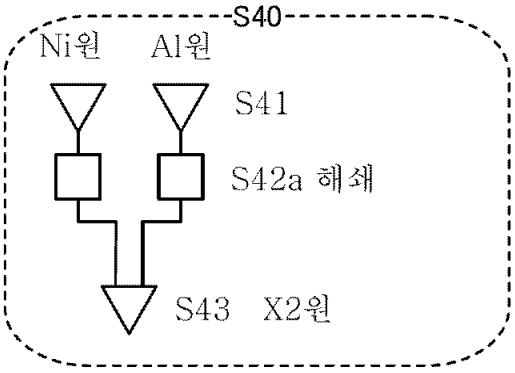
(A)


S20a
Mg원
F원
S21
S22 해쇄·혼합
S23 X1원

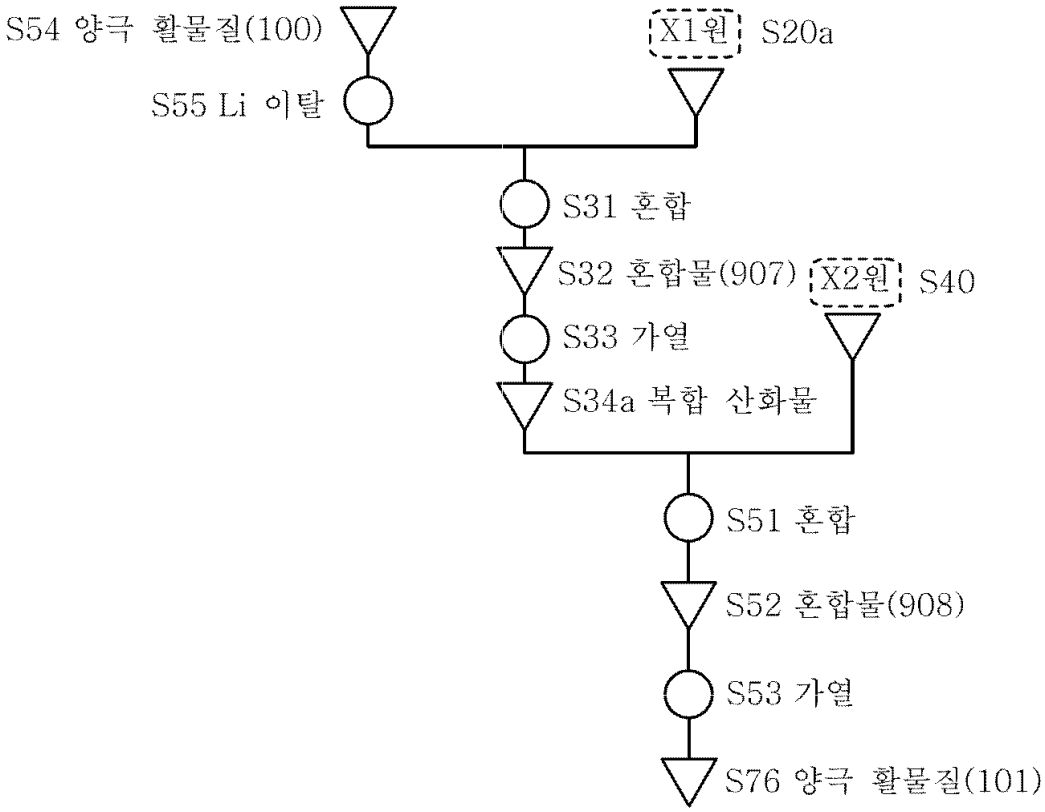
(B)


S40
Ni원
Al원
S41
S42 해쇄·혼합
S43 X2원

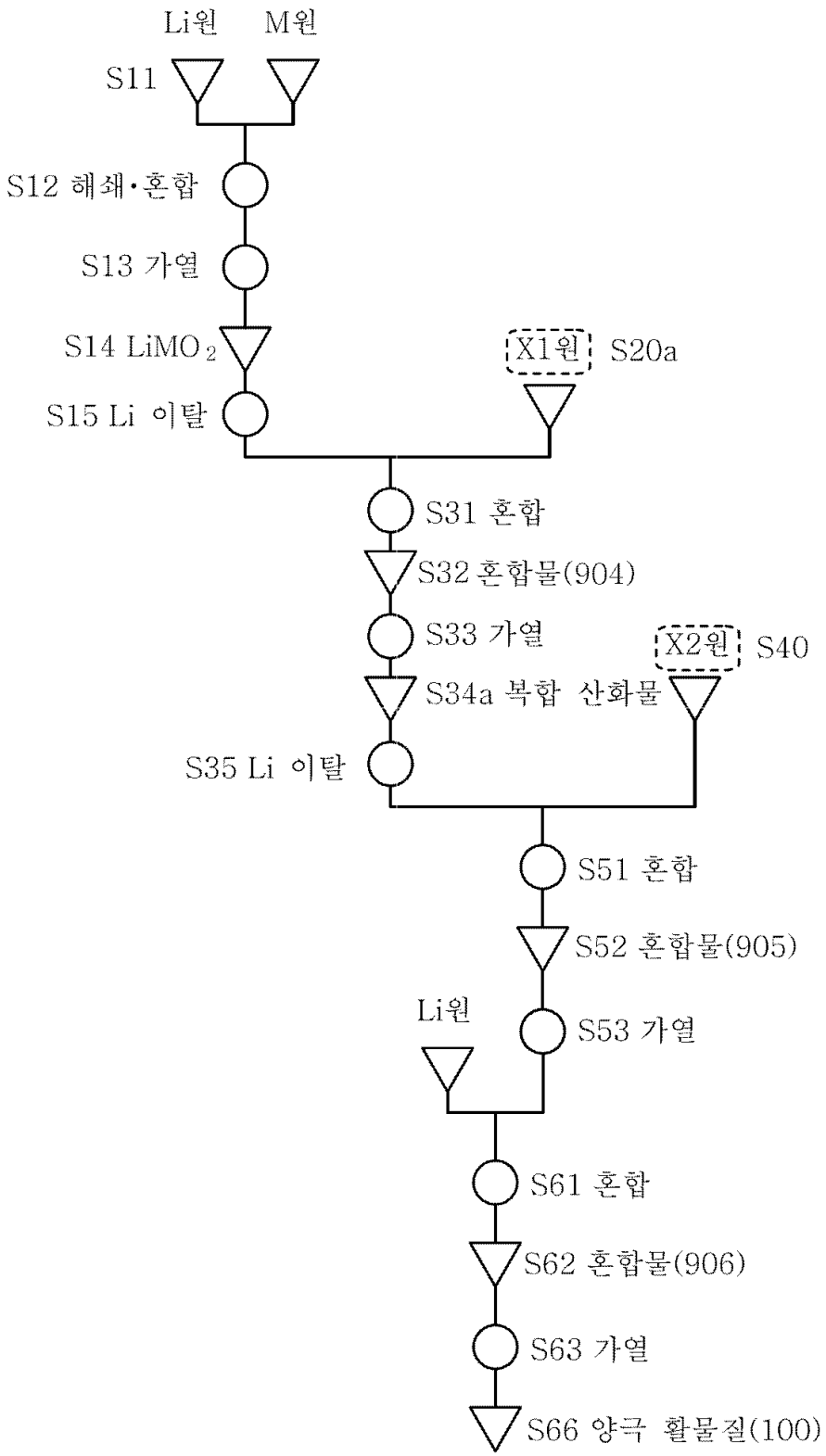
(C)


S40
Ni원
Al원
S41
S42a 해쇄
S43 X2원

도면5

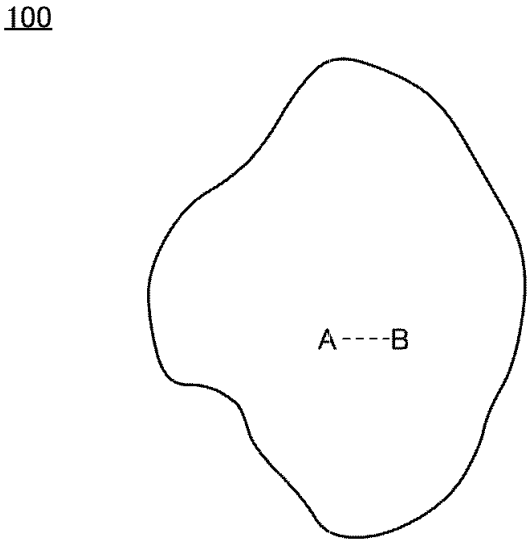

S54 양극 활물질(100)
S55 Li 이탈
X1원
S20a
S31 혼합
S32 혼합물(907)
X2원
S40
S33 가열
S34a 복합 산화물
S51 혼합
S52 혼합물(908)
S53 가열
S76 양극 활물질(101)

도면6

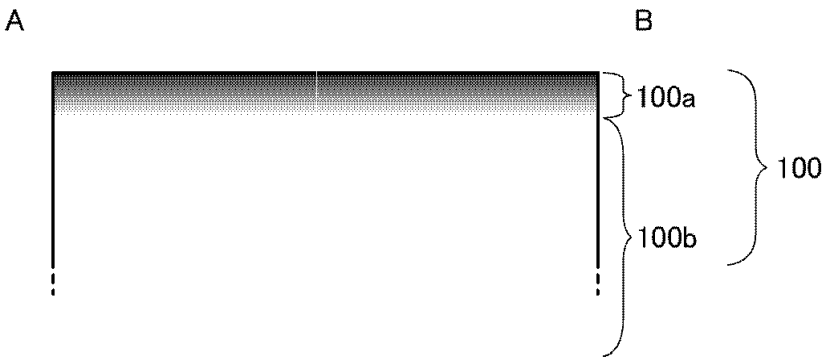

Li원
M원
S11
S12 해쇄·혼합
S13 가열
S14 $LiMO_2$
S15 Li 이탈
X1원
S20a
S31 혼합
S32 혼합물(904)
S33 가열
X2원
S40
S34a 복합 산화물
S35 Li 이탈
S51 혼합
S52 혼합물(905)
Li원
S53 가열
S61 혼합
S62 혼합물(906)
S63 가열
S66 양극 활물질(100)

도면7

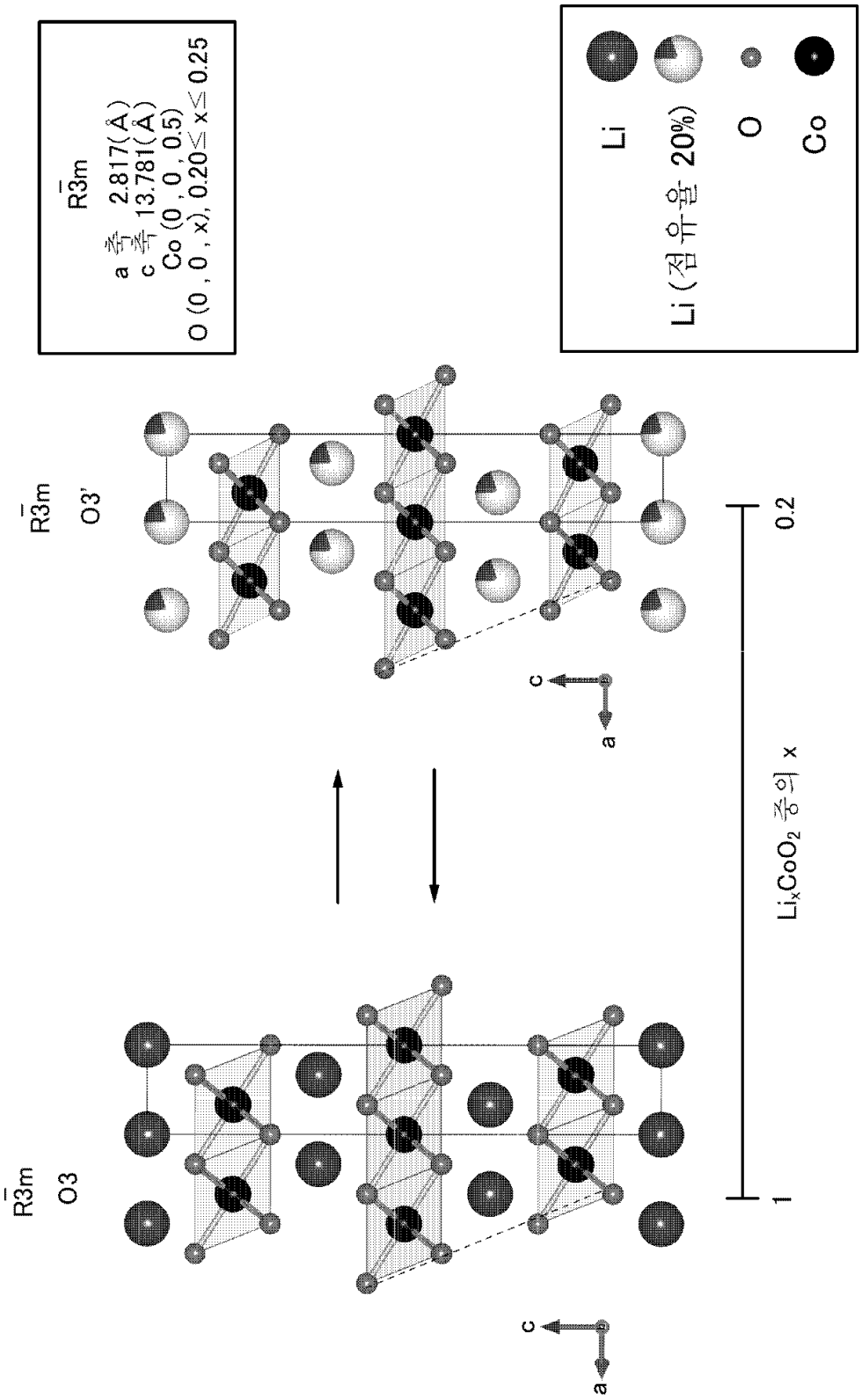
(A)



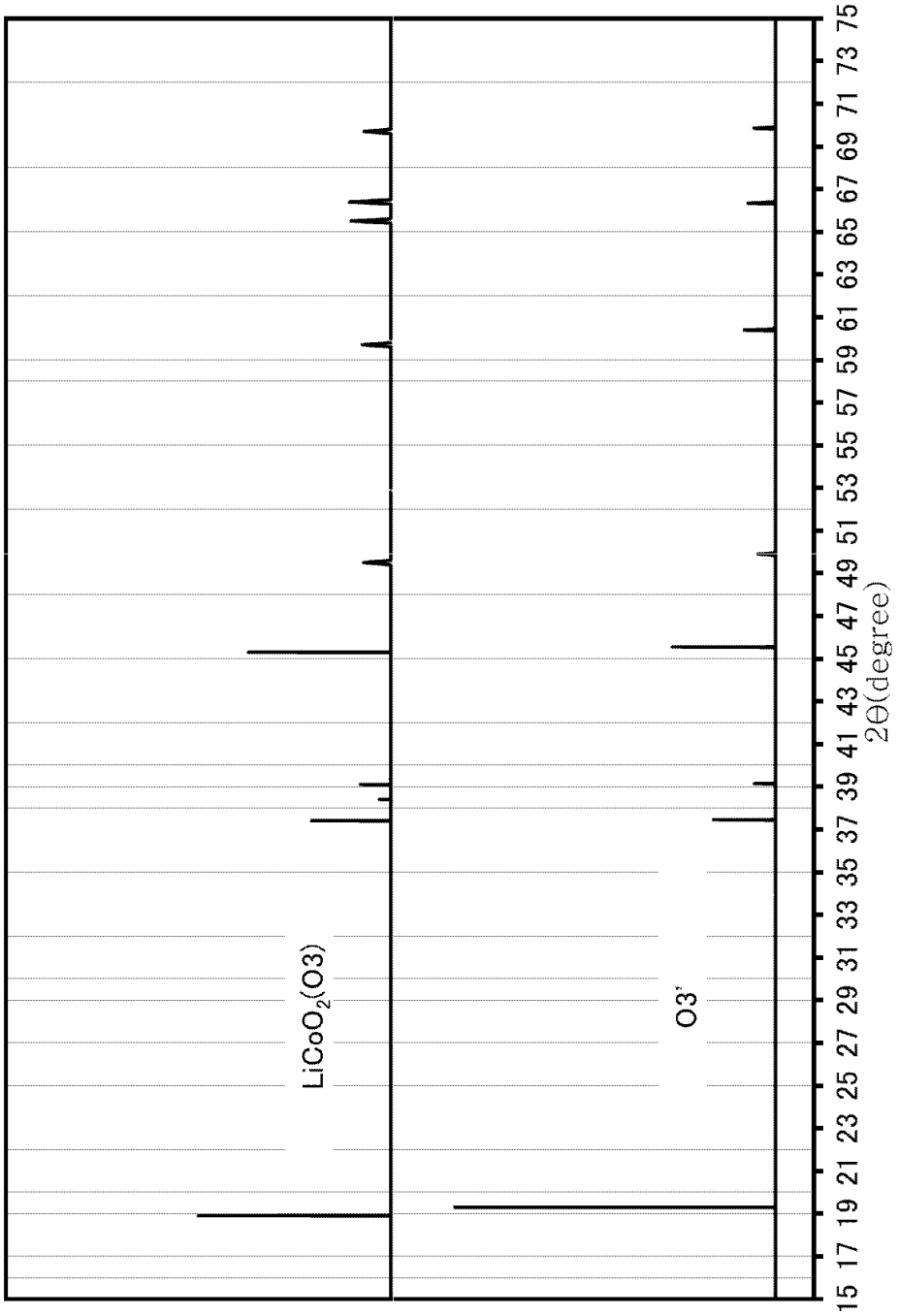
(B)



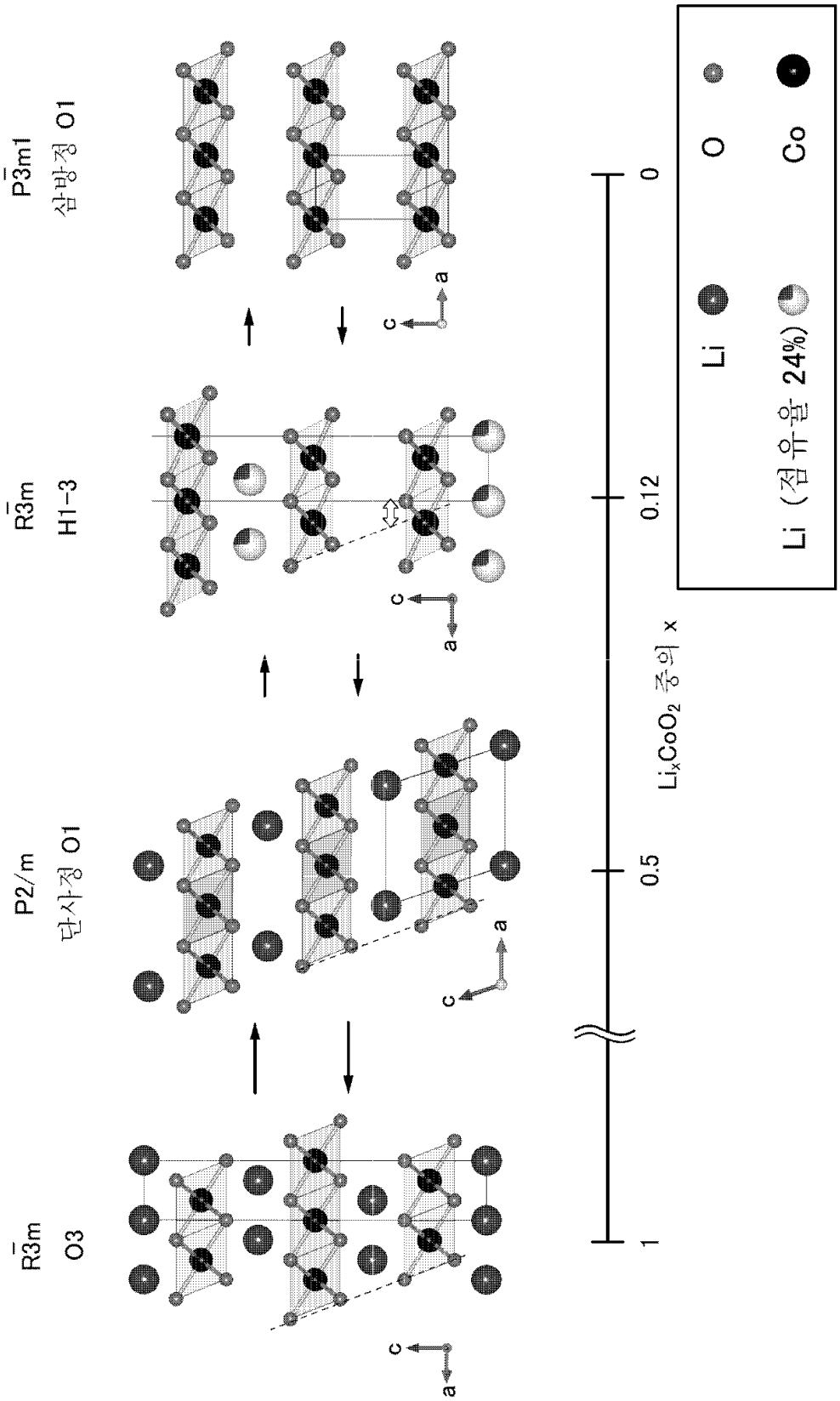
도면8


R3m
a 축 2.817(Å)
c 축 13.781(Å)
Co (0 , 0 , 0.5)
O (0 , 0 , x), 0.20≤ x≤ 0.25
Li
Li (점 유율 20%)
O
Co
R3m
O3'
R3m
O3
c
a
c
a
0.2
1
LixCoO2 중의 x

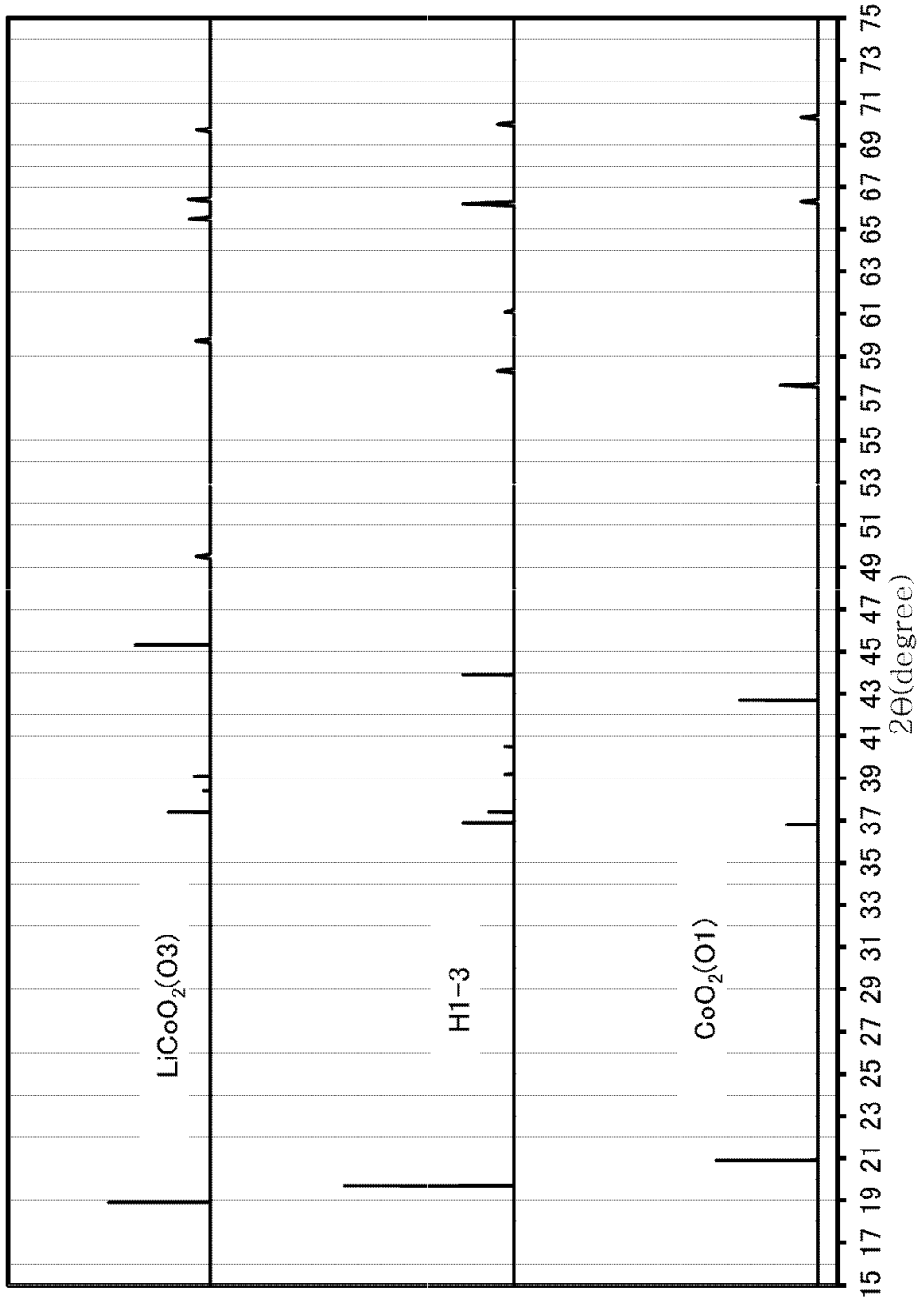
도면9


15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2Θ(degree)
LiCoO2(O3)
O3'

도면10

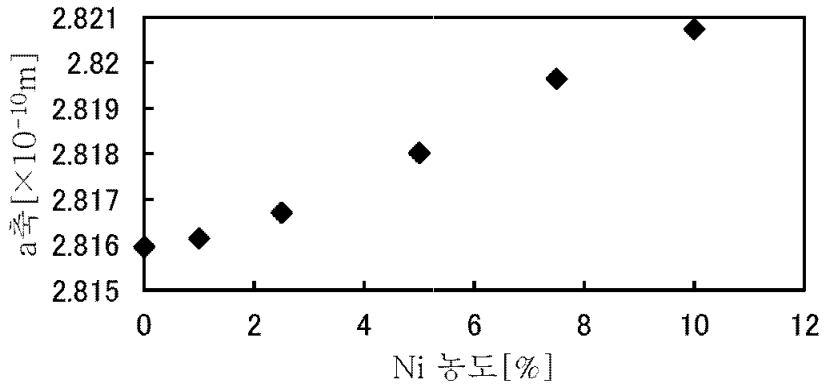

P3̄m1
삼방정 O1
R3̄m
H1-3
P2/m
단사정 O1
R3̄m
O3
c
a
1
0.5
0.12
0
Li_xCoO_2 중의 x
Li
O
Co
Li (점유율 24%)

도면11

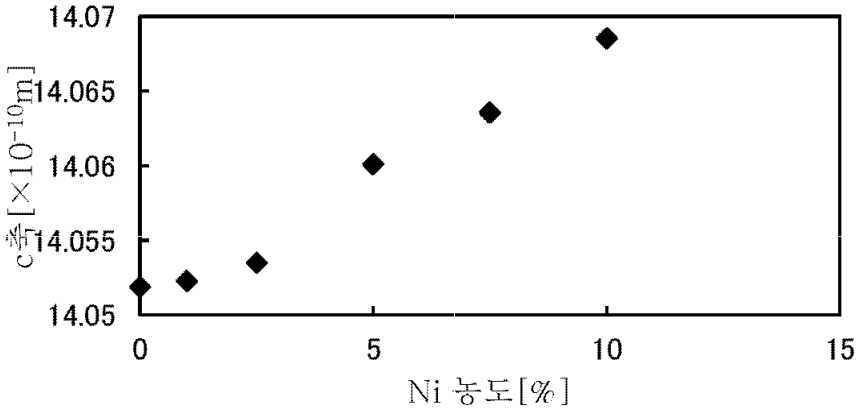

LiCoO2(O3)
H1-3
CoO2(O1)
15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47 49 51 53 55 57 59 61 63 65 67 69 71 73 75
2θ(degree)

도면12

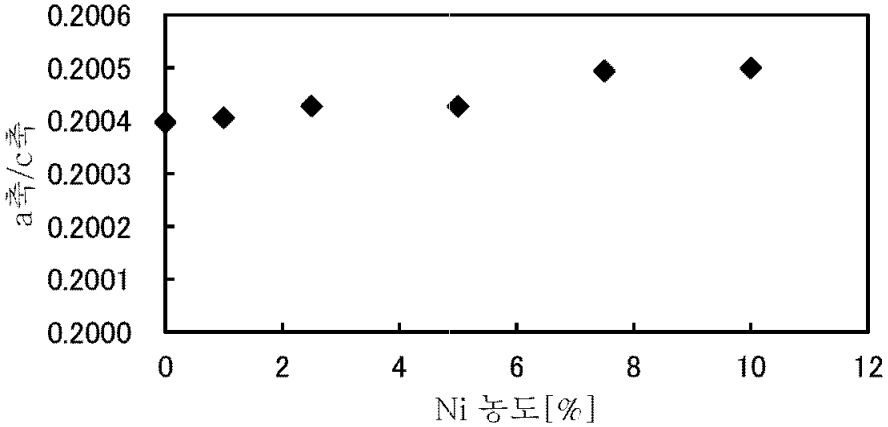
(A)


2.821
2.82
2.819
2.818
2.817
2.816
2.815
a축[×10-10m]
0
2
4
6
8
10
12
Ni 농도[%]

(B)

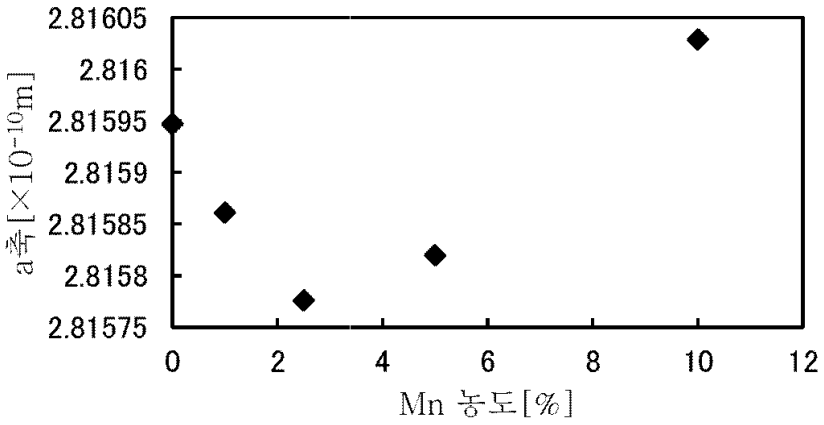

14.07
14.065
14.06
14.055
14.05
c축[×10-10m]
0
5
10
15
Ni 농도[%]

(C)

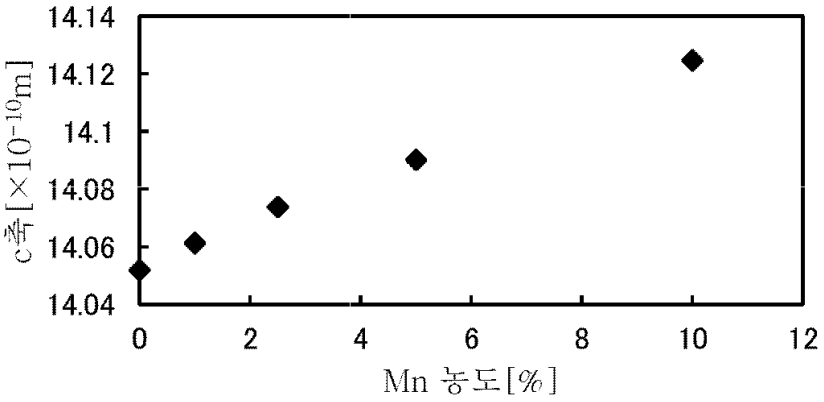

0.2006
0.2005
0.2004
0.2003
0.2002
0.2001
0.2000
a축/c축
0
2
4
6
8
10
12
Ni 농도[%]

도면13

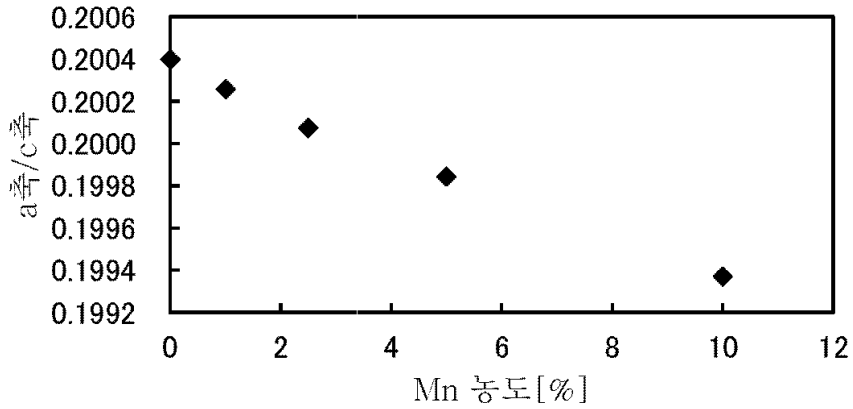
(A)


2.81605
2.816
2.81595
2.8159
2.81585
2.8158
2.81575
a축[×10⁻¹⁰m]
0
2
4
6
8
10
12
Mn 농도[%]

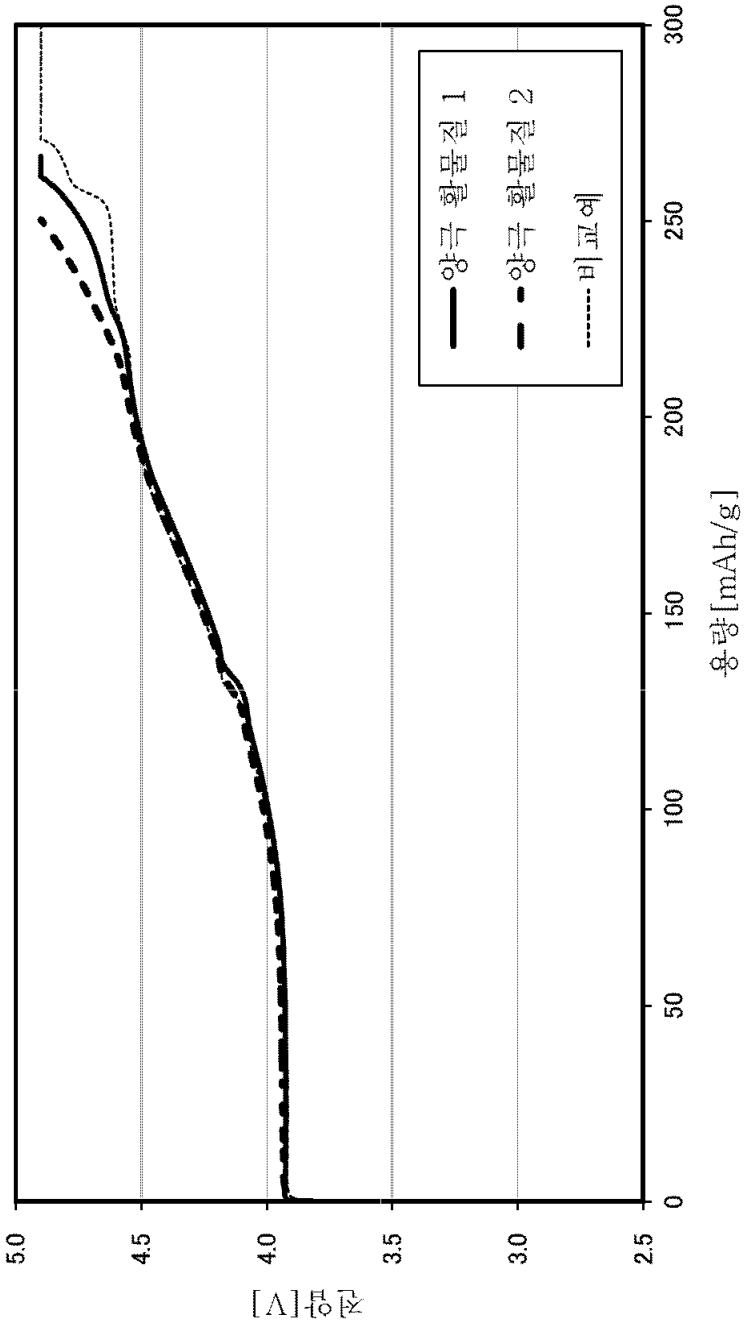
(B)


14.14
14.12
14.1
14.08
14.06
14.04
c축[×10⁻¹⁰m]
0
2
4
6
8
10
12
Mn 농도[%]

(C)

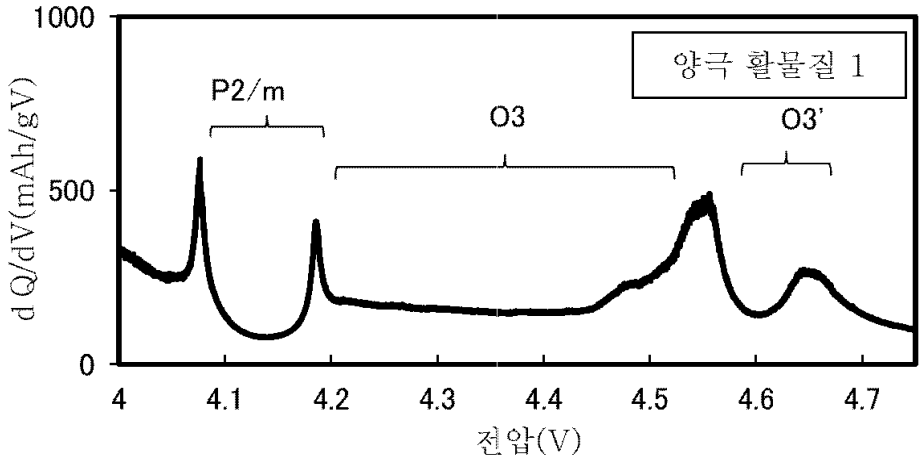

0.2006
0.2004
0.2002
0.2000
0.1998
0.1996
0.1994
0.1992
a축/c축
0
2
4
6
8
10
12
Mn 농도[%]

도면14

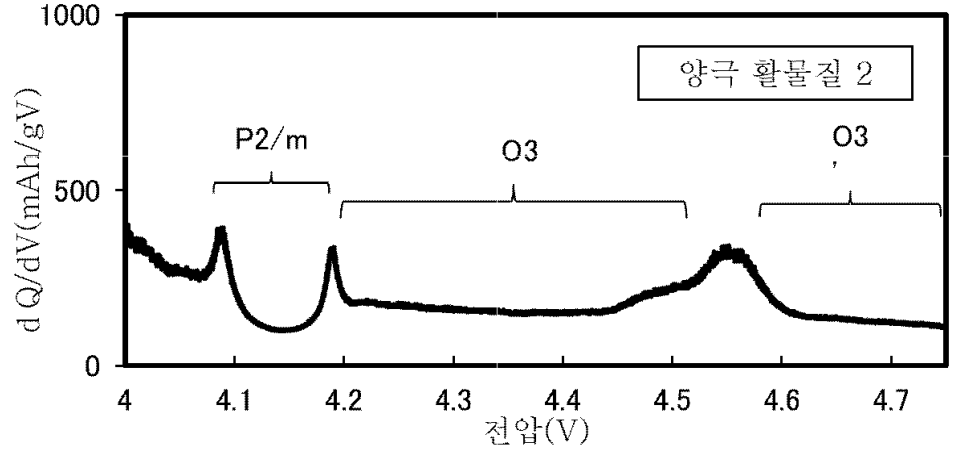

양극 활물질 1
양극 활물질 2
비교예
전압[V]
용량[mAh/g]
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0
50
100
150
200
250
300

도면15

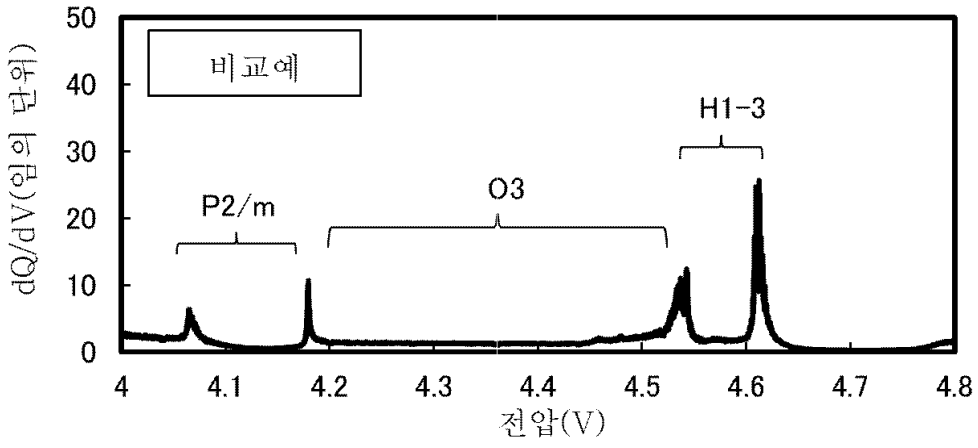
(A)


양극 활물질 1
P2/m
O3
O3'
dQ/dV(mAh/gV)
1000
500
0
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
전압(V)

(B)

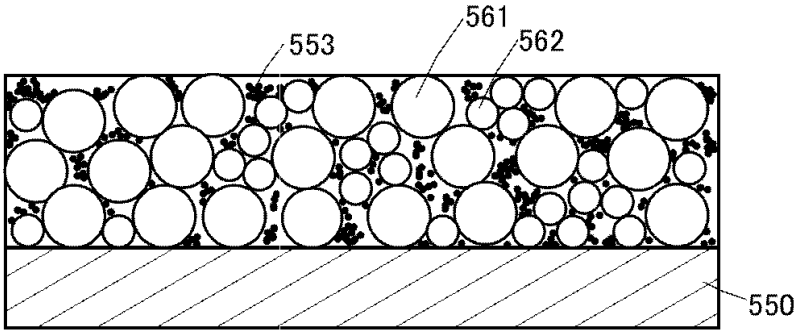

양극 활물질 2
P2/m
O3
O3'
dQ/dV(mAh/gV)
1000
500
0
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
전압(V)

(C)

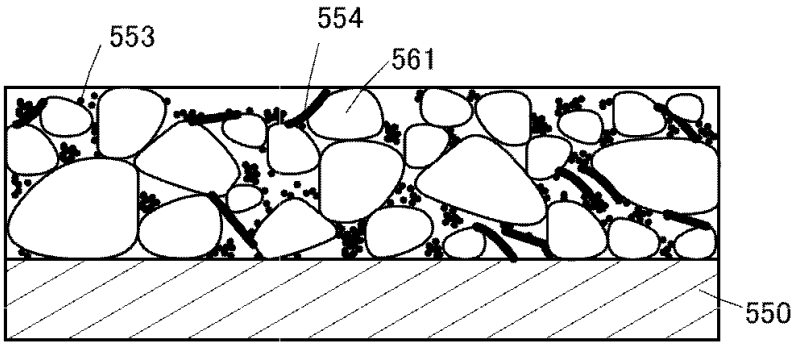

비교예
P2/m
O3
H1-3
dQ/dV(임의 단위)
50
40
30
20
10
0
4
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
전압(V)

도면16

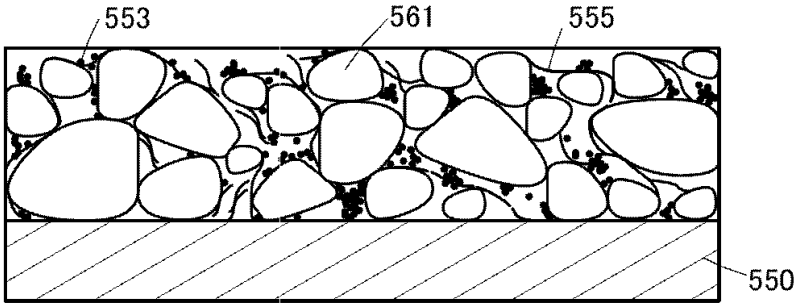
(A)


553
561
562
550

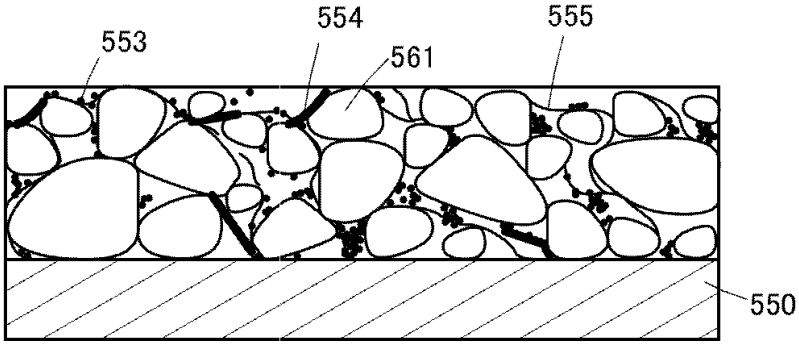
(B)


553
554
561
550

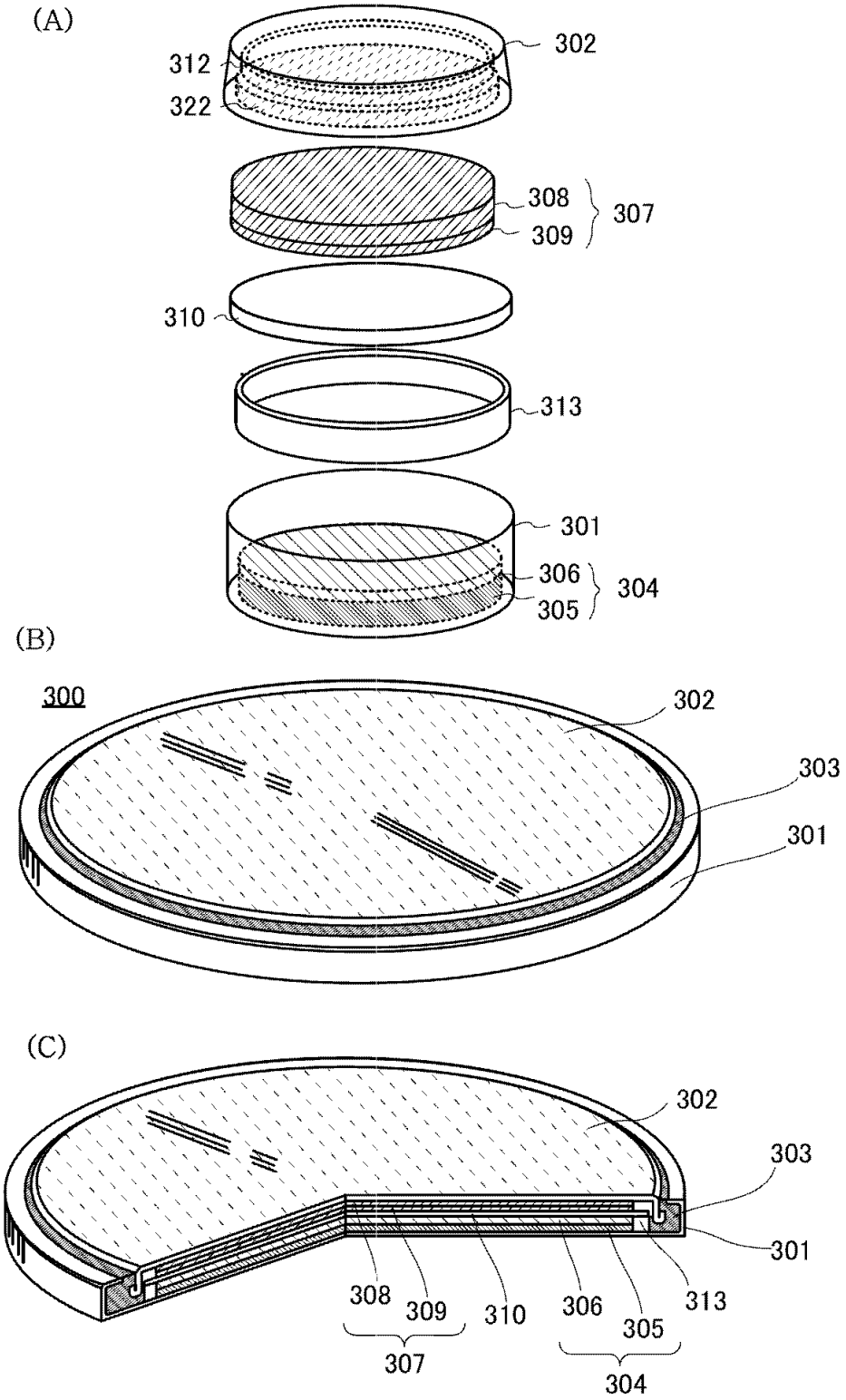
(C)


553
561
555
550

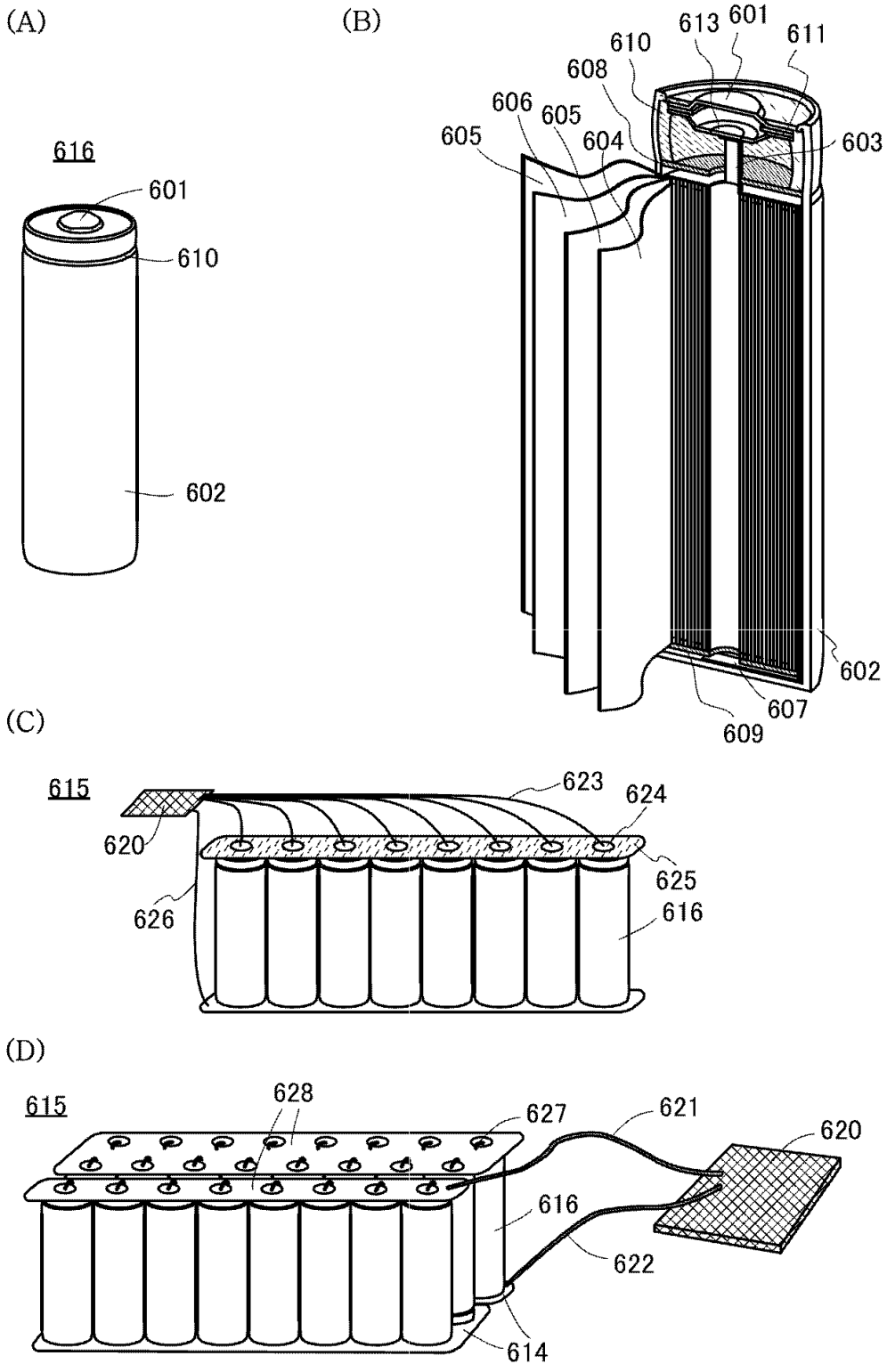
(D)


553
554
561
555
550

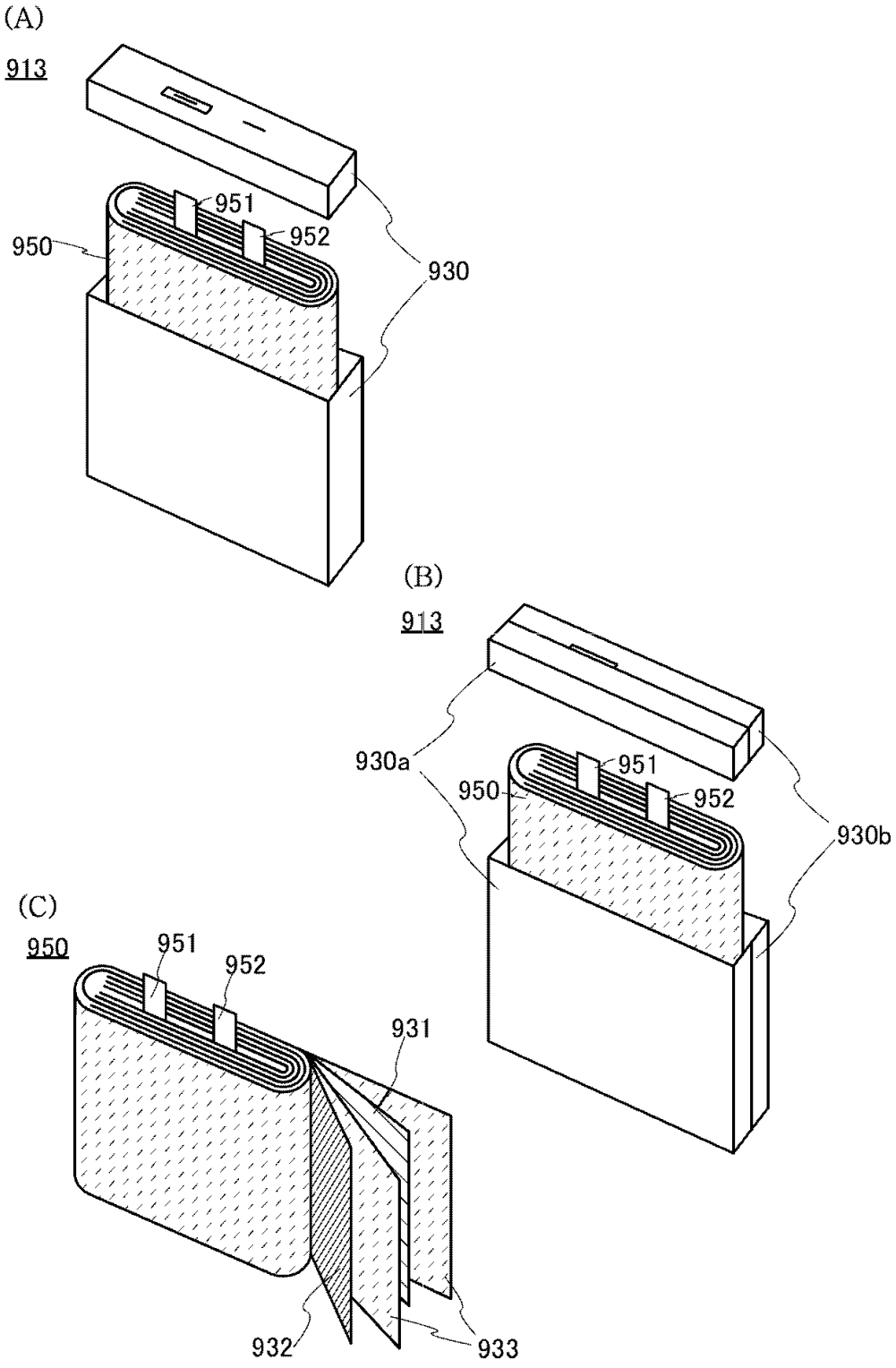
도면17


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

도면18

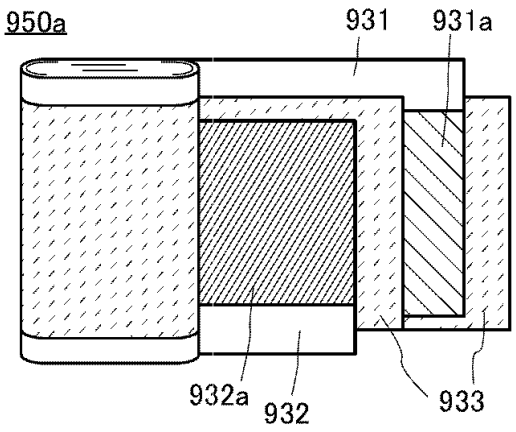

(A)
616
601
610
602
(B)
613
601
611
610
608
606
605
605
604
603
602
607
609
(C)
615
623
624
620
625
626
616
(D)
615
628
627
621
620
616
622
614

도면19

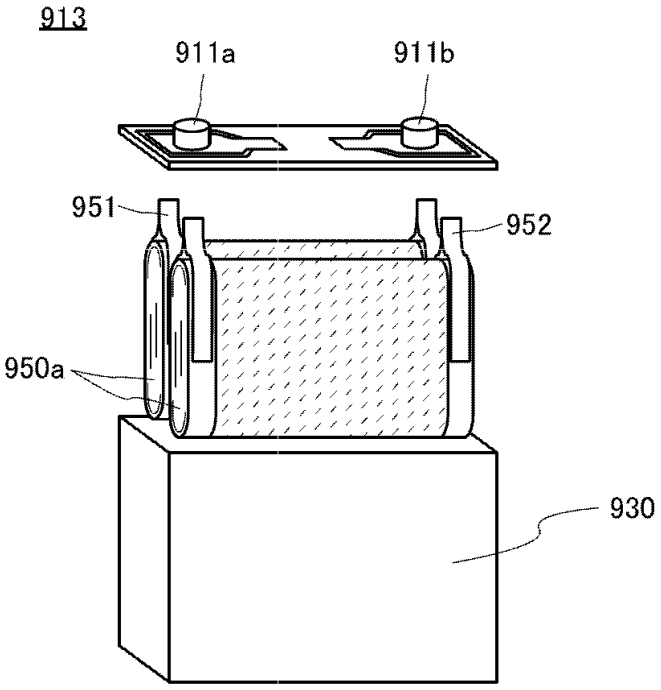

(A)
913
951
952
950
930
(B)
913
930a
951
950
952
930b
(C)
950
951
952
931
932
933

도면20

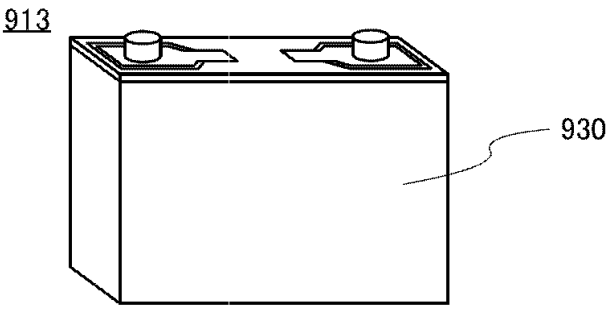
(A)


950a
931
931a
932a
932
933

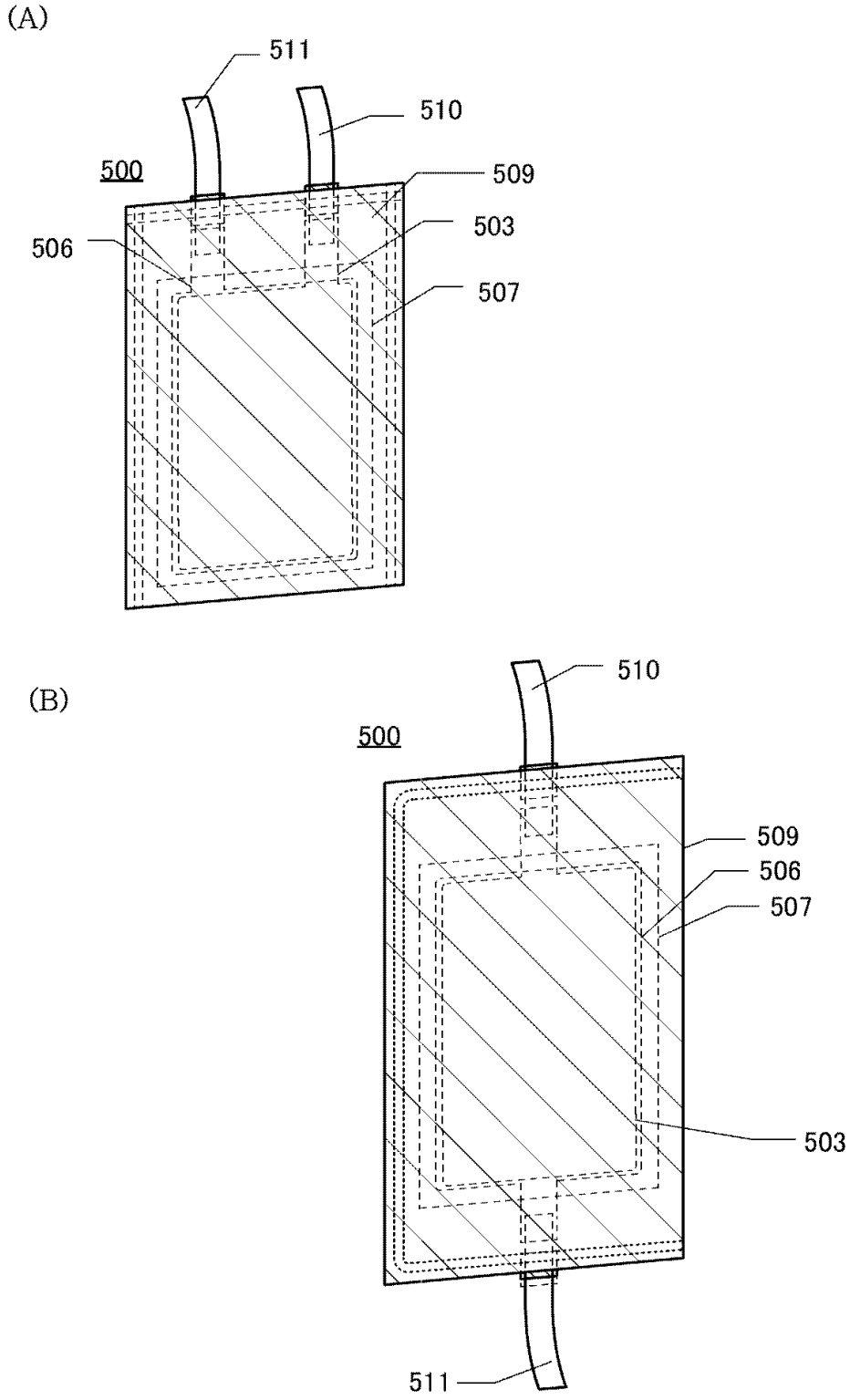
(B)


913
911a
911b
951
952
950a
930

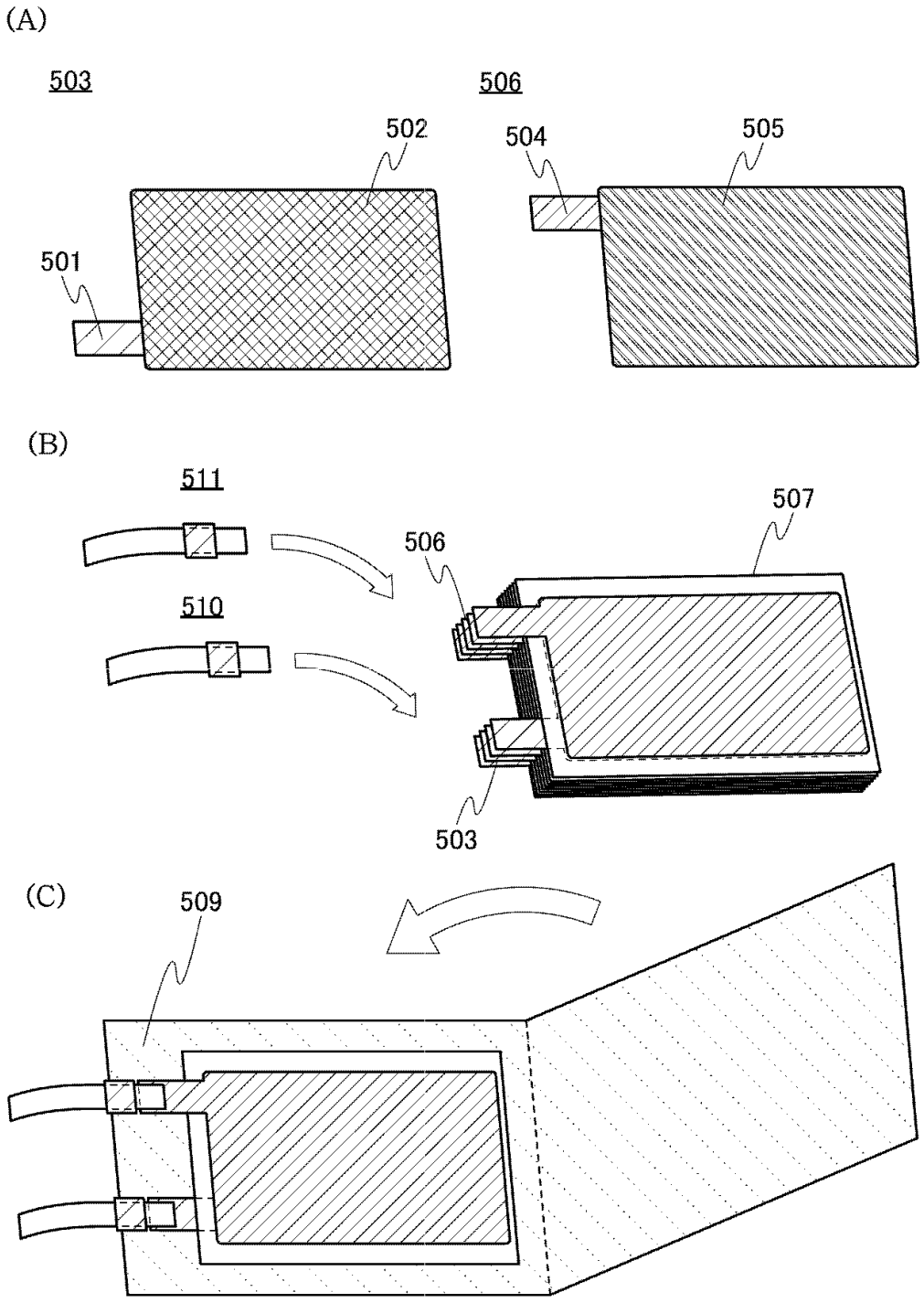
(C)


913
930

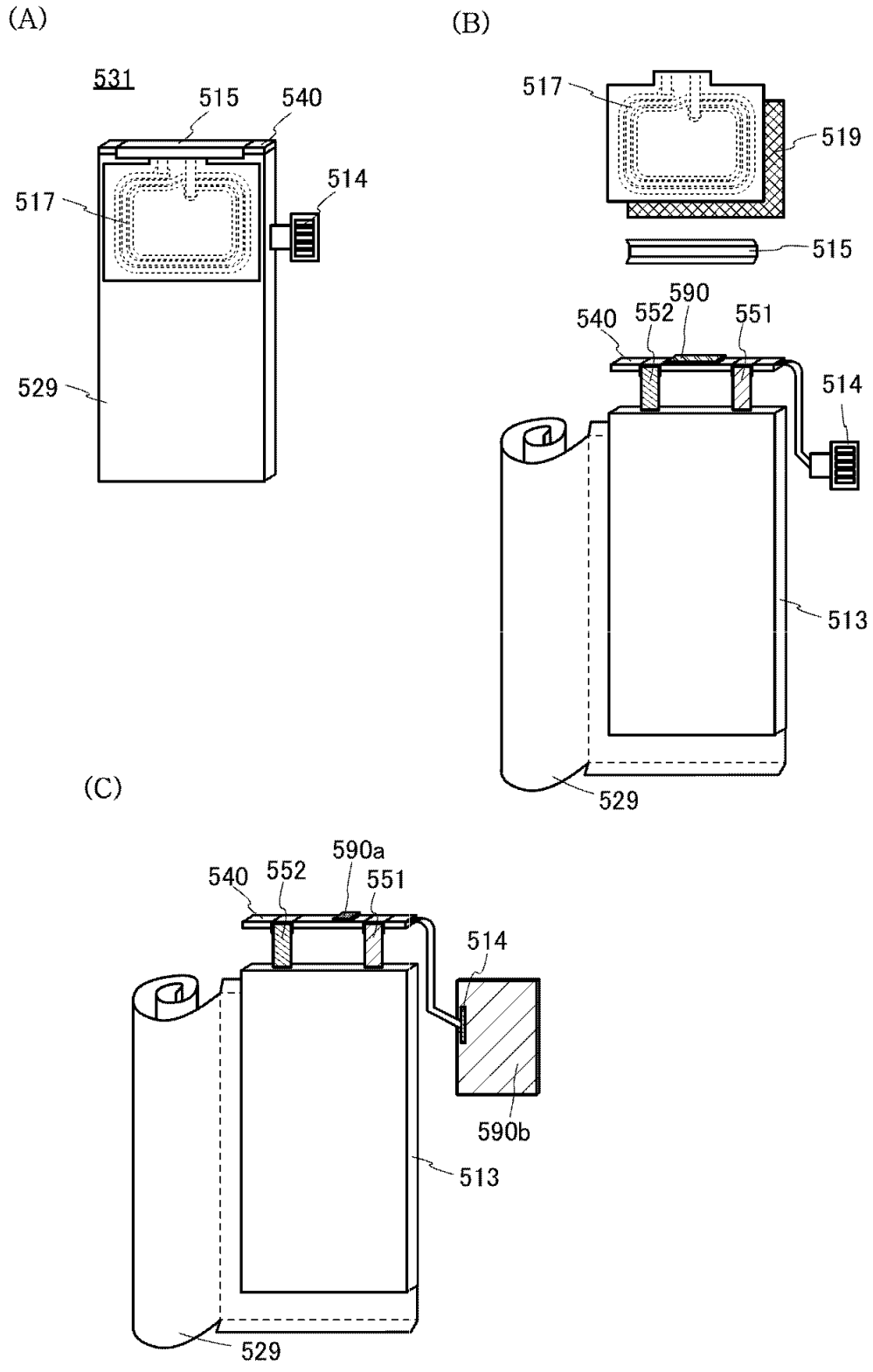
도면21



도면22

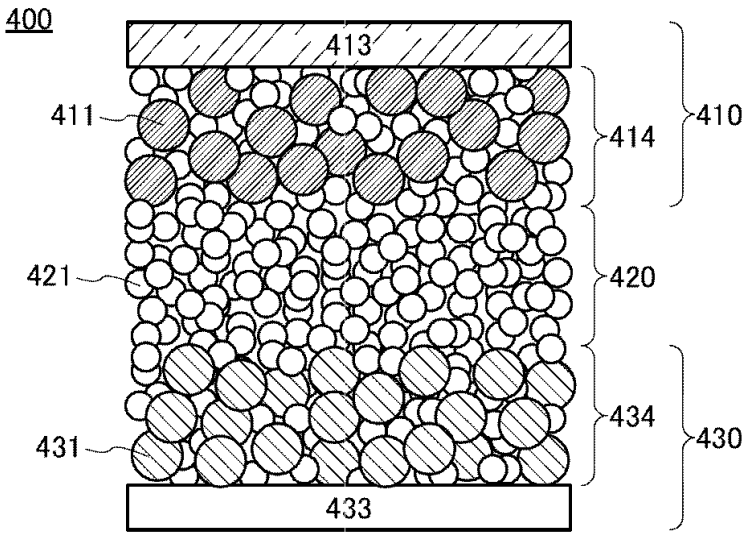


도면23

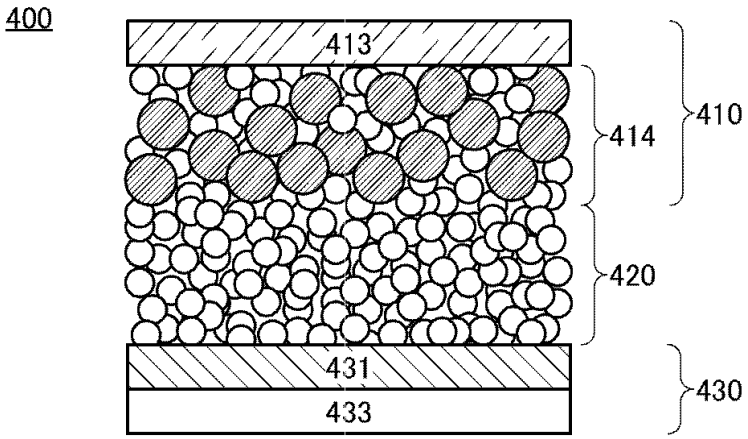

(A)
531
515
540
514
517
529
(B)
517
519
515
590
540
552
551
514
513
529
(C)
590a
540
552
551
514
590b
513
529

도면24

(A)

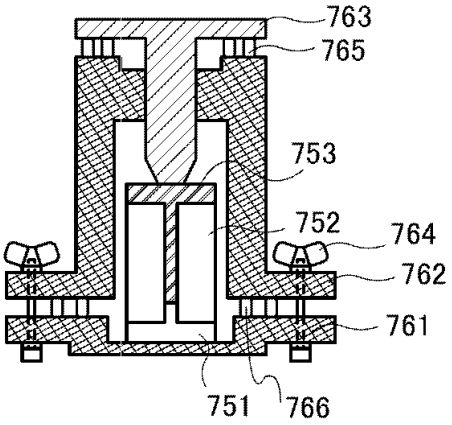

400
413
411
414
410
421
420
434
430
431
433

(B)

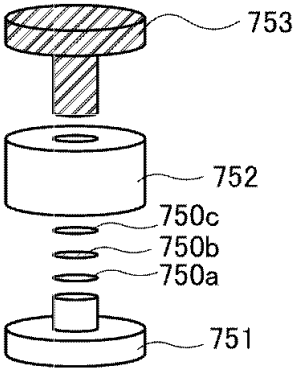

400
413
414
410
420
431
430
433

도면25

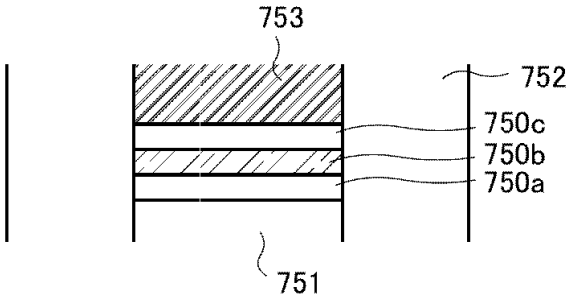
(A)


763
765
753
752
764
762
761
751
766

(B)

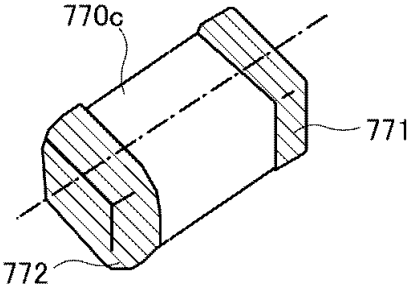

753
752
750c
750b
750a
751

(C)

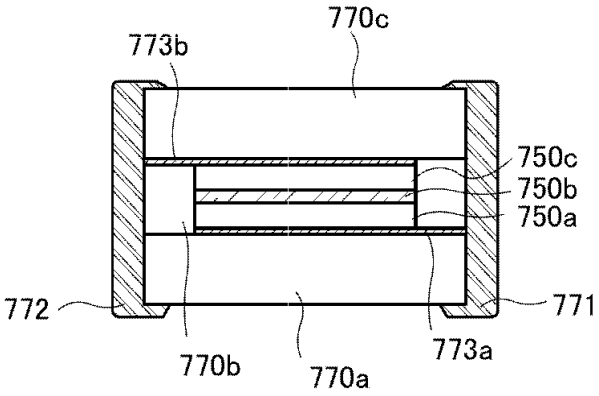

753
752
750c
750b
750a
751

도면26

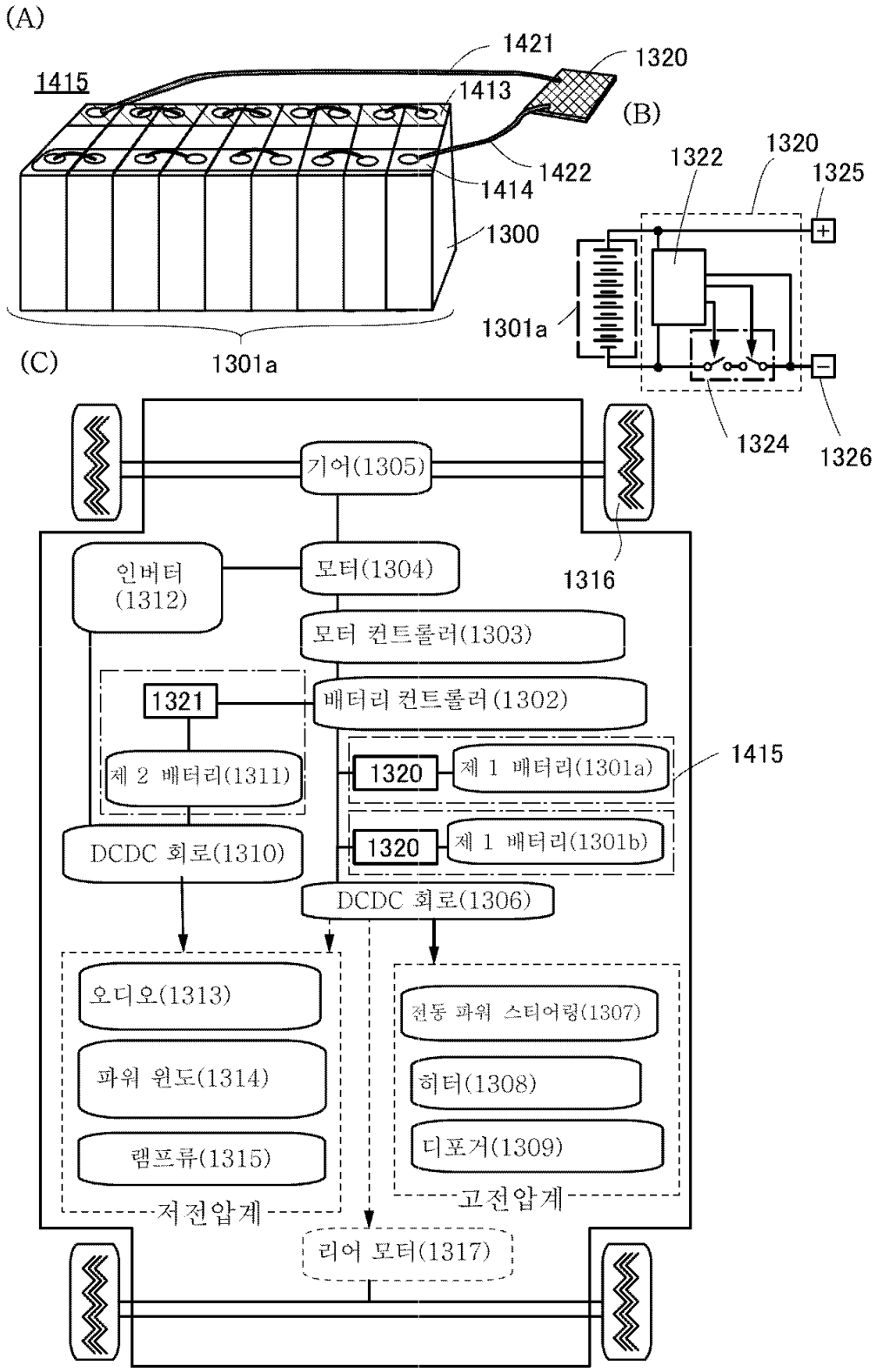
(A)



(B)

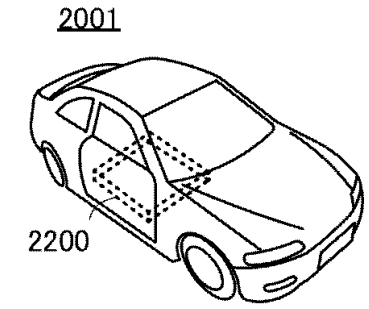


도면27

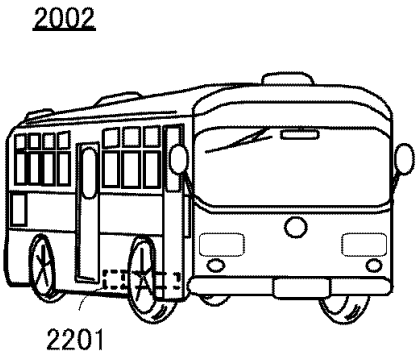

(A)
1421
1320
1415
1413
(B)
1322
1320
1325
1422
1414
1300
1301a
(C)
1301a
1324
1326
기어(1305)
인버터
(1312)
모터(1304)
1316
모터 컨트롤러(1303)
1321
배터리 컨트롤러(1302)
제 2 배터리(1311)
1320
제 1 배터리(1301a)
1415
1320
제 1 배터리(1301b)
DCDC 회로(1310)
DCDC 회로(1306)
오디오(1313)
전동 파워 스티어링(1307)
파워 윈도(1314)
히터(1308)
램프류(1315)
디포거(1309)
저전압계
고전압계
리어 모터(1317)

도면28

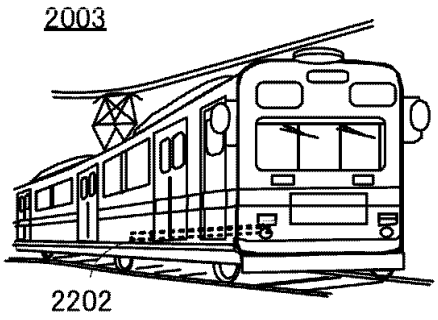
(A)



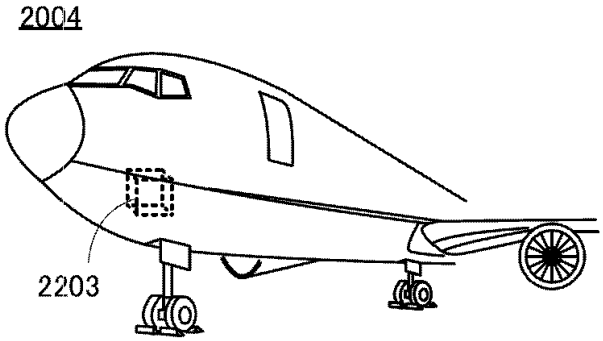
(B)



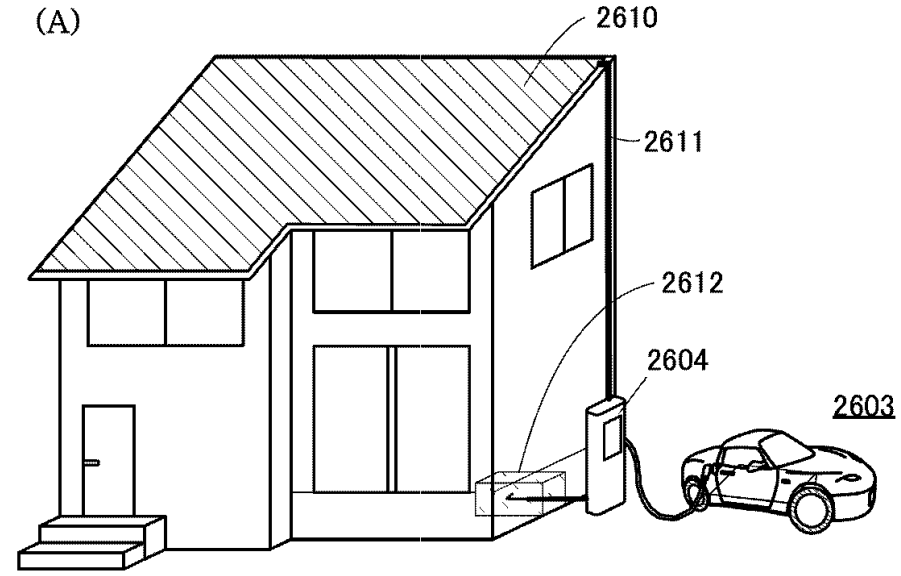
(C)

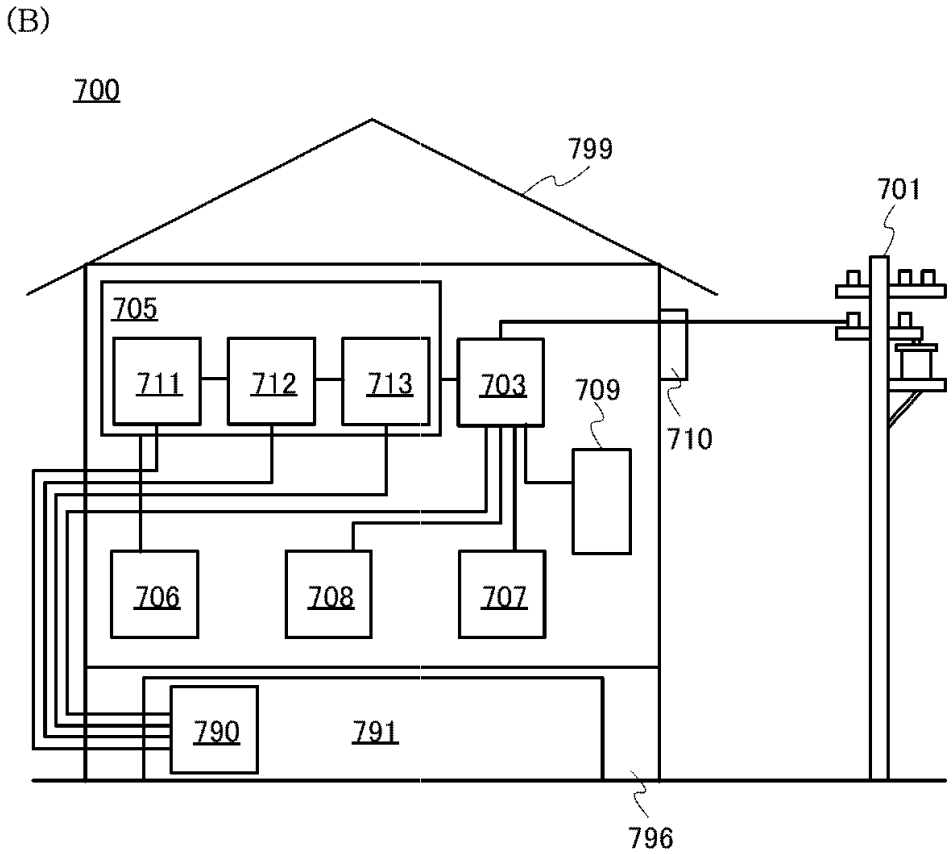


(D)

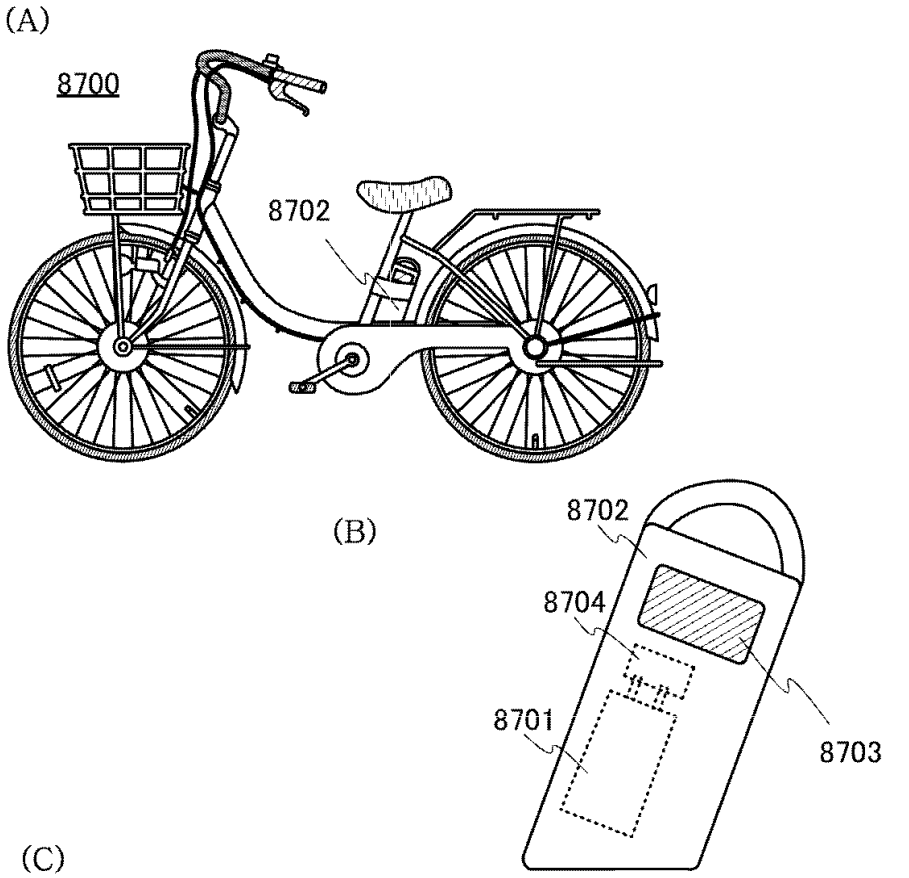


도면29

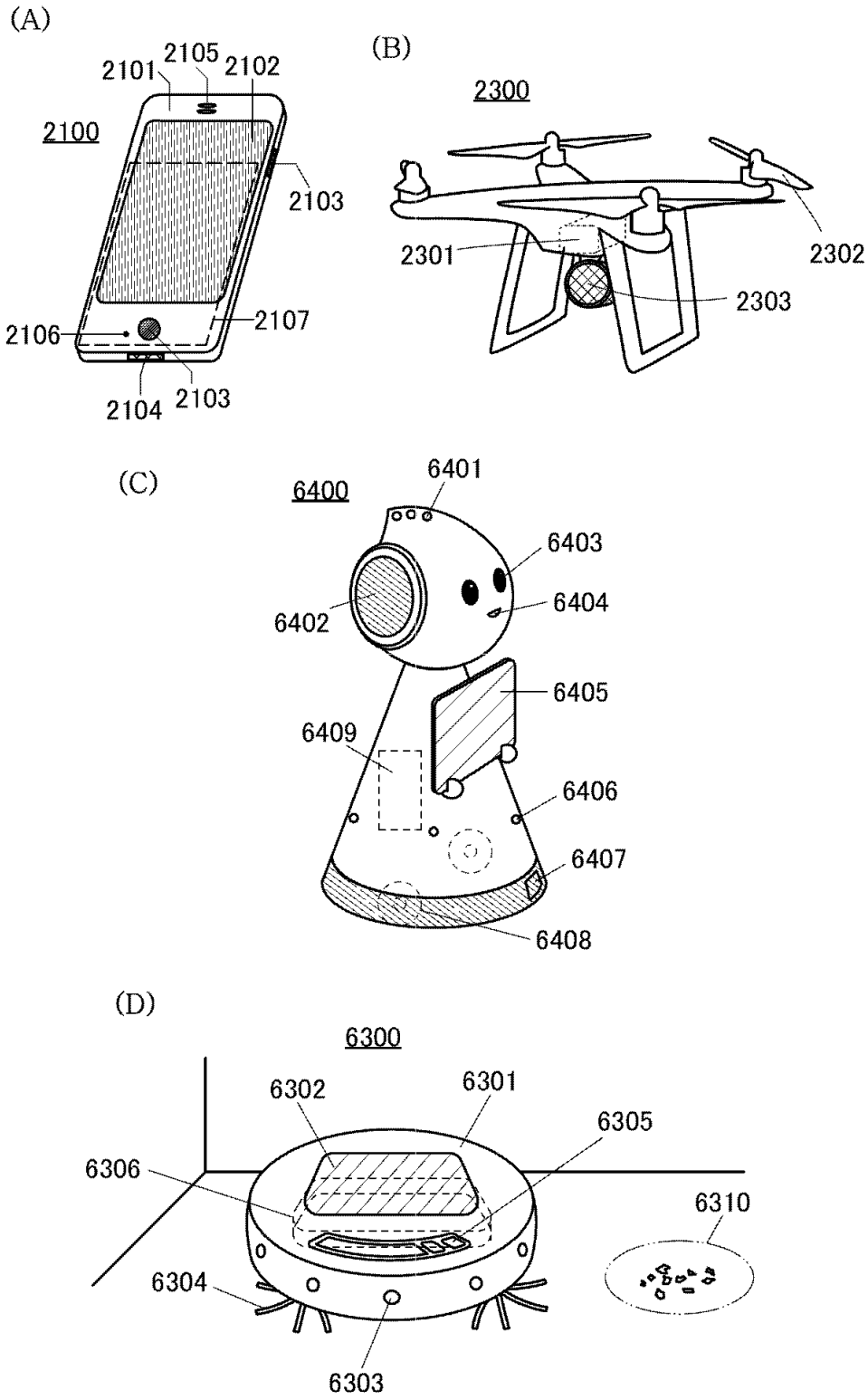

(A)
2610
2611
2612
2604
2603


(B)
700
799
701
705
711
712
713
703
709
710
706
708
707
790
791
796

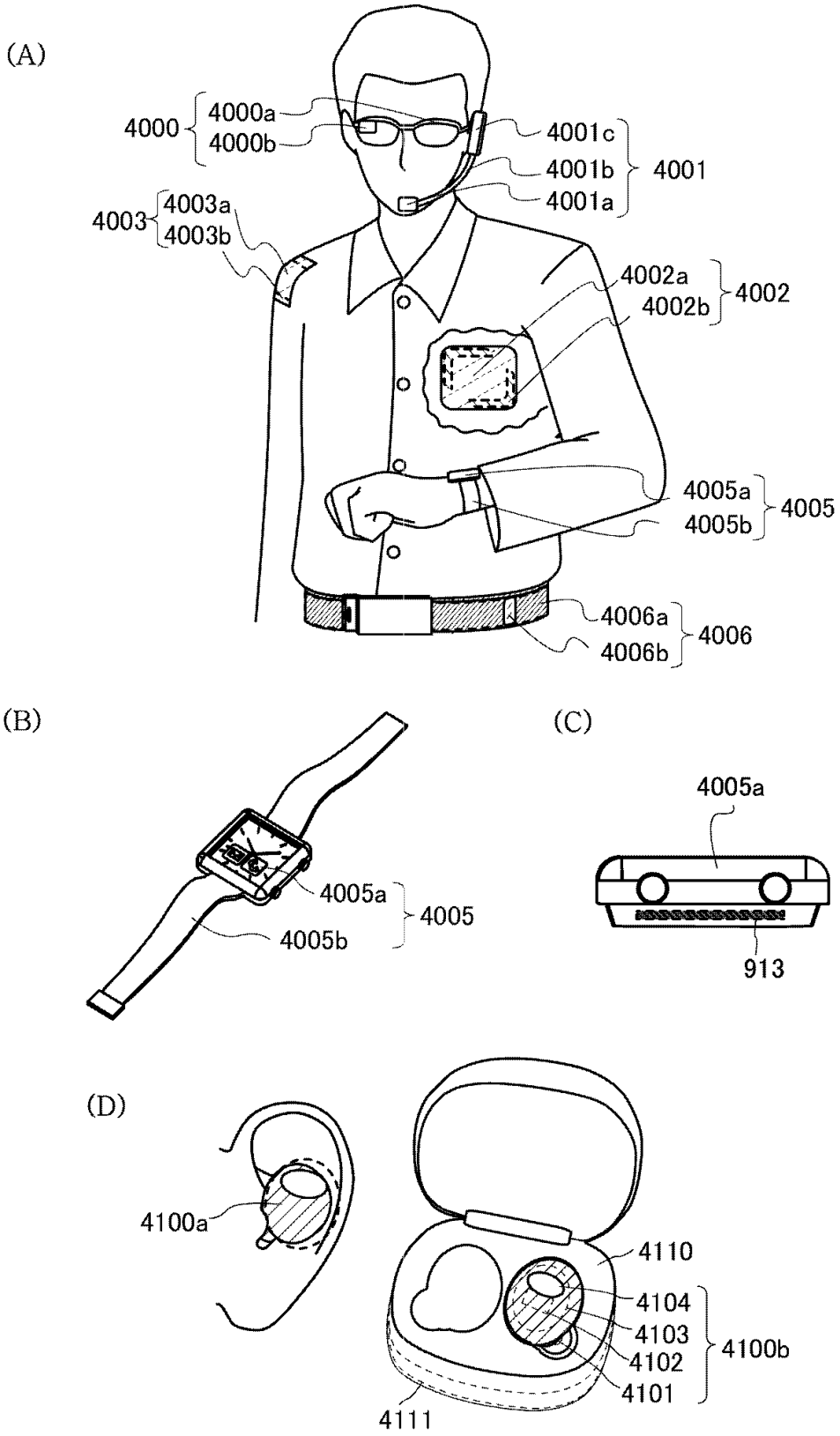
도면30



도면31


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

도면32


(A)
4000
4000a
4000b
4001c
4001b
4001a
4001
4003
4003a
4003b
4002a
4002b
4002
4005a
4005b
4005
4006a
4006b
4006
(B)
4005a
4005b
4005
(C)
4005a
913
(D)
4100a
4110
4104
4103
4102
4101
4100b
4111