



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월08일

(11) 등록번호 10-2830565

(24) 등록일자 2025년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0009113

(22) 출원일자 2017년01월19일

심사청구일자 2022년01월19일

(65) 공개번호 10-2017-0091015

(43) 공개일자 2017년08월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-016346 2016년01월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008257963 A*

JP2013101770 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 쉐큐쇼

일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자

이노우에 노부히로

일본 243-0021 가나가와켄 아쓰기시 오카타
4-25-14-410

야마카지 마사키

일본 600-8875 교토후 교토시 시모교쿠 니시시치
조이시이초 35 안푸루루페루니시오지 110

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 4 항

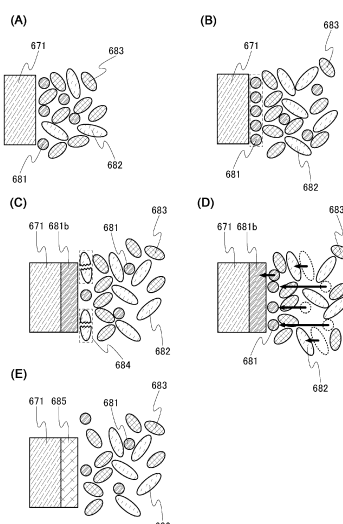
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 축전지, 전지 제어 유닛, 및 전자 기기

(57) 요약

본 발명은 충방전 사이클에 따른 용량 저하가 작은 축전 장치를 제공한다. 또는, 수명이 긴 축전 장치를 제공한다. 또는, 신뢰성이 높은 축전 장치를 제공한다. 양극, 음극, 및 전해액을 가지고, 상기 음극은 제 1 원소와 탄소소를 가지고, 상기 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 하나이고, 상기 음극은 활물질과 상기 활물질 표면에 접촉하는 제 1 층을 가지고, 상기 제 1 층의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고, 상기 전해액은 제 1 양이온과 제 2 양이온을 가지고, 상기 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중에서 하나 이상 선택되고, 상기 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온인, 축전지.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/48 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이시카와 준

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

나리타 가즈헤이

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

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

축전지에 있어서,

양극;

음극; 및

전해액을 포함하고,

상기 음극은 제 1 원소 및 탄소를 포함하고,

상기 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 것이고,

상기 음극은 제 1 영역, 상기 제 1 영역 표면에 접촉하는 제 2 영역, 및 상기 제 2 영역 표면에 접촉하는 제 3 영역을 포함하고,

상기 제 2 영역 및 상기 제 3 영역은 각각 층상의 형상을 가지고,

상기 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하이고,

상기 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고,

상기 제 1 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_1:y_1$ 이고,

상기 제 2 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_2:y_2$ 이고,

상기 제 3 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_3:y_3$ 이고,

x_1/y_1 은 3 이하이고,

x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만이고,

x_3/y_3 은 5 이상이고,

상기 전해액은 제 1 양이온 및 제 2 양이온을 포함하고,

상기 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중 하나 이상이고,

상기 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온인, 축전지.

청구항 10

축전지에 있어서,

양극;

음극; 및

전해액을 포함하고,

상기 음극은 제 1 원소 및 탄소를 포함하고,

상기 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 것이고,

상기 음극은 제 1 영역, 상기 제 1 영역 표면에 접촉하는 제 2 영역, 및 상기 제 2 영역 표면에 접촉하는 제 3 영역을 포함하고,

상기 제 2 영역 및 상기 제 3 영역은 각각 층상의 형상을 가지고,

상기 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하이고,

상기 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고,

상기 제 1 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_1:y_1$ 이고,

상기 제 2 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_2:y_2$ 이고,

상기 제 3 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_3:y_3$ 이고,

x_1/y_1 은 3 이하이고,

x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만이고,

x_3/y_3 은 5 이상이고,

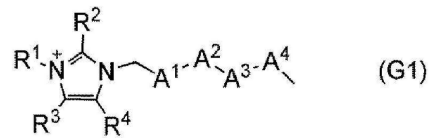
상기 전해액은 제 1 양이온, 제 2 양이온, 및 음이온을 포함하고,

상기 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중 하나 이상이고,

상기 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온이고,

상기 음이온은 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온(SO_3F^-), 플루오로알킬 설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF_4^-), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온(PF_6^-), 및 플루오로알킬포스페이트 음이온 중 어느 하나를 포함하고,

상기 제 2 양이온은 일반식(G1)으로 표현되고,



상기 일반식(G1)에 있어서,

R^1 은 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내고,

R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내고,

A^1 내지 A^4 는 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 산소 원자를 나타내고,

A^1 내지 A^4 중 적어도 하나는 산소 원자를 나타내는, 축전지.

청구항 11

축전지에 있어서,

양극;

음극; 및

전해액을 포함하고,

상기 음극은 제 1 원소 및 탄소를 포함하고,

상기 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 것이고,

상기 음극은 제 1 영역, 상기 제 1 영역 표면에 접촉하는 제 2 영역, 및 상기 제 2 영역 표면에 접촉하는 제 3 영역을 포함하고,

상기 제 2 영역 및 상기 제 3 영역은 각각 층상의 형상을 가지고,

상기 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하이고,

상기 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고,

상기 제 1 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_1:y_1$ 이고,

상기 제 2 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_2:y_2$ 이고,

상기 제 3 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_3:y_3$ 이고,

x_1/y_1 은 3 이하이고,

x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만이고,

x_3/y_3 은 5 이상이고,

상기 전해액은 제 1 양이온, 제 2 양이온, 및 음이온을 포함하고,

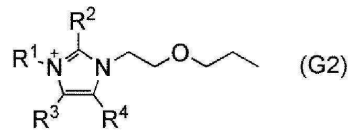
상기 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중 하나 이상이고,

상기 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온이고,

상기 음이온은 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온(SO_3F^-), 플루오로알킬 설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF_4^-), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트

음이온(PF_6^-), 및 플루오로알킬포스페이트 음이온 중 어느 하나를 포함하고,

상기 제 2 양이온은 일반식(G2)으로 표현되고,



상기 일반식(G2)에 있어서,

R^1 은 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내고,

R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내는, 축전지.

청구항 12

축전지에 있어서,

양극;

음극; 및

전해액을 포함하고,

상기 음극은 제 1 원소 및 탄소를 포함하고,

상기 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 것이고,

상기 음극은 제 1 영역, 상기 제 1 영역 표면에 접촉하는 제 2 영역, 및 상기 제 2 영역 표면에 접촉하는 제 3 영역을 포함하고,

상기 제 2 영역 및 상기 제 3 영역은 각각 층상의 형상을 가지고,

상기 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하이고,

상기 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고,

상기 제 1 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_1:y_1$ 이고,

상기 제 2 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_2:y_2$ 이고,

상기 제 3 영역에 포함되는 탄소와 상기 제 1 원소의 원자수비는 $x_3:y_3$ 이고,

x_1/y_1 은 3 이하이고,

x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만이고,

x_3/y_3 은 5 이상이고,

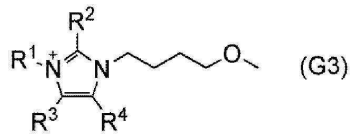
상기 전해액은 제 1 양이온, 제 2 양이온, 및 음이온을 포함하고,

상기 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중 하나 이상이고,

상기 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온이고,

상기 음이온은 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온(SO_3F^-), 플루오로알킬 설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF_4^-), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온(PF_6^-), 및 플루오로알킬포스페이트 음이온 중 어느 하나를 포함하고,

상기 제 2 양이온은 일반식(G3)으로 표현되고,



상기 일반식(G3)에 있어서,

R¹은 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내고,

R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 나타내는, 축전지.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명은 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 기억 장치, 이들의 구동 방법, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 일 형태는 축전 장치 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서에서 축전 장치란, 축전 기능을 가지는 소자 및 장치 전반을 가리킨다.

배경 기술

[0003] 근년에 들어, 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지 등 다양한 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 고출력, 고에너지 밀도의 리튬 이온 이차 전지는 휴대 전화나 스마트폰, 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말기, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라 등의 전자 기기, 의료 기기, 또는 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차 등의 반도체 산업의 발전에 따라 급속히 수요가 확대되면서, 충전할 수 있는 에너지의 공급원으로서 현대 정보화 사회에서 필수품이 되고 있다.

[0004] 리튬 이온 전지 등의 캐리어 이온의 반응을 사용한 축전지에서, 충전 및 방전 동작의 과정에서 활물질의 체적이 변화되는 경우가 있다. 예를 들어, 비특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 흑연의 층간 거리는 0.336nm로부터 0.370nm로 증가되는 것이 알려져 있다(비특허문헌 1, p.333 내지 334 참조).

[0005] 또한, 예를 들어 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 실리콘 등의 합금계 재료는, 충방전이 반복됨으로써, 그 형상이나 체적이 변화되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개 2013-214501호 공보

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Masaki Yoshio et al., "Lithium-Ion Batteries Science and Technologies", Springer, chapter16, pp.333-334.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 형태는 신규 전극을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 신규 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0009] 또는 본 발명의 일 형태는, 충방전 사이클에 따른 용량 저하가 작은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 수명이 긴 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 신뢰성이 높은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0010] 또는, 본 발명의 일 형태는 용량이 큰 전극을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는 에너지 밀도가 높은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 외력이 반복적으로 가해질 때에 특성 저하가 작은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0011] 또한, 상술한 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는, 반드시 이들 과제를 모두 해결할 필요는 없다. 또한, 상술한 것 외의 과제는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명확해지는 것이며 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 상술한 것 외의 과제가 추출될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 형태는 양극, 음극, 및 전해액을 가지고, 음극은 제 1 원소와 탄소를 가지고, 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 하나이고, 음극은 활물질과 활물질 표면에 접촉하는 제 1 층을 가지고, 제 1 층은 두께가 10nm 이상 1000nm 이하의 부분을 가지고, 전해액은 제 1 양이온과 제 2 양이온을 가지고, 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 및 마그네슘 이온 중에서 하나 이상 선택되고, 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온 또는 3급 설포늄 양이온인, 축전지이다.

[0014] 또는, 본 발명의 일 형태는 양극, 음극, 및 전해액을 가지고, 음극은 제 1 원소와 탄소를 가지고, 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 하나이고, 음극은 제 1 영역과 제 1 영역의 표면에 접촉하는 제 2 영역과, 제 2 영역의 표면에 접촉하는 제 3 영역을 가지고, 제 2 영역 및 제 3 영역은 층 형상을 가지고, 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하이고, 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하이고, 제 1 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 원자수비를 탄소:제 1 원소= $x_1:y_1$ 로 하고, 제 2 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 원자수비를 탄소:제 1 원소= $x_2:y_2$ 로 하고, 제 3 영역이 가지는 탄소와의 제 1 원소와의 원자수비를 탄소:제 1 원소= $x_3:y_3$ 로 하고, x_1/y_1 은 3 이하이고, x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만이고, x_3/y_3 은 5 이상이고, 전해액은 제 1 양이온과 제 2 양이온을 가지고, 제 1 양이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 칼슘 이온, 또는 마그네슘 이온 중에서 하나 이상 선택되고, 제 2 양이온은 이미다졸륨 양이온, 또는 3급 설포늄 양이온인, 축전지이다.

[0015] 또한, 상기 구성에 있어서, 제 2 양이온으로서 방향족 양이온, 지방족 오늄 양이온 등을 사용할 수 있다. 방향족 양이온으로서 피리디늄 양이온 및 이미다졸륨 양이온 등을 사용할 수 있다. 지방족 오늄 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 구성에 있어서, 제 2 양이온으로서 후술하는 화학식(1) 내지 (17)에 기재된 양이온 중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 상기 구성에 있어서, 음이온으로서 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온, 퍼플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플

루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 사용할 수 있다.

[0017] 또는, 본 발명의 일 형태는 상기 구성 중 어느 하나에 기재된 축전지를 가지는 전자 기기이다. 또한, 상기 전자 기기는 표시 장치를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 상기 전자 기기는 입출력 단자를 가지고, 상기 입출력 단자는 무선 통신을 수행하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.

[0018] 또는 본 발명의 일 형태는, 상기 구성 중 어느 하나에 기재된 축전지를 가지는 전지 제어 유닛이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 형태에 의하여, 신규 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신규 축전 장치를 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 충방전 사이클에 따른 용량 저하가 작은 축전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 수명이 긴 축전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 신뢰성이 높은 축전 장치를 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여, 용량이 큰 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 에너지 밀도가 높은 축전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 외력이 반복적으로 가해질 때에 특성 저하가 작은 축전 장치를 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 상술한 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는 반드시 상술한 효과를 모두 가질 필요는 없다. 또한, 상술한 것 외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 저절로 명확해지는 것이며 명세서, 도면, 청구항 등의 기재로부터 상술한 것 외의 효과가 추출될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 전해액의 구성 요소를 설명한 도면.

도 2는 본 발명의 일 형태의 입자를 설명한 도면.

도 3은 전극의 단면의 일부를 설명한 도면.

도 4는 축전지를 설명한 도면.

도 5는 축전지의 단면도를 설명한 도면.

도 6은 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 7은 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 8은 축전지를 설명한 도면.

도 9는 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 10은 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 11은 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 12는 축전지의 제작 방법을 설명한 도면.

도 13은 면의 곡률 반경을 설명한 도면.

도 14는 필름의 곡률 반경을 설명한 도면.

도 15는 코인형 축전지를 설명한 도면.

도 16은 원통형 축전지를 설명한 도면.

도 17은 축전지의 단면도의 일부를 설명한 도면.

도 18은 축전지의 단면도의 일부를 설명한 도면.

도 19는 축전지의 단면도의 일부를 설명한 도면.

도 20은 축전지의 일례를 나타낸 도면.

- 도 21은 축전지의 일례를 나타낸 도면.
- 도 22는 축전 시스템의 예를 설명한 도면.
- 도 23은 축전 시스템의 예를 설명한 도면.
- 도 24는 축전 시스템의 예를 설명한 도면.
- 도 25는 전자 기기의 일례를 설명한 도면.
- 도 26은 전자 기기의 일례를 설명한 도면.
- 도 27은 전자 기기의 일례를 설명한 도면.
- 도 28은 전자 기기의 일례를 설명한 도면.
- 도 29는 본 발명의 일 형태를 설명한 블록도.
- 도 30은 본 발명의 일 형태를 설명한 개념도.
- 도 31은 본 발명의 일 형태를 설명한 회로도.
- 도 32는 본 발명의 일 형태를 설명한 회로도.
- 도 33은 본 발명의 일 형태를 설명한 개념도.
- 도 34는 본 발명의 일 형태를 설명한 블록도.
- 도 35는 본 발명의 일 형태를 설명한 흐름도.
- 도 36은 CV 측정 결과.
- 도 37은 CV 측정 결과.
- 도 38은 CV 측정 결과.
- 도 39는 CV 측정 결과.
- 도 40은 CV 측정 결과.
- 도 41은 CV 측정 결과.
- 도 42는 충방전 특성을 나타낸 도면.
- 도 43은 사이클 특성을 나타낸 도면.
- 도 44는 XPS 분석 결과.
- 도 45는 XPS 분석 결과.
- 도 46은 XPS 분석 결과.
- 도 47은 단면 TEM 관찰 결과.
- 도 48은 단면 TEM 관찰 결과.
- 도 49는 단면 관찰 이미지와 EDX 분석 결과.
- 도 50은 단면 관찰 이미지와 EDX 분석 결과.
- 도 51은 EDX 분석 결과.
- 도 52는 단면 관찰 이미지와 EELS 분석 결과.
- 도 53은 단면 관찰 이미지와 EELS 분석 결과.
- 도 54는 본 발명의 일 형태의 음극을 설명한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 아래에 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이들의 설명에 한정되지 않고, 그 형태 및 자세한 내용을 다양하게 변경할 수 있다는 것은, 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하에 기재된 실시형태의 내용에 한정하여 해석되는 것이 아니다.
- [0025] 또한, 본 명세서에서 설명되는 각 도면에서, 막, 층, 기관, 및 영역 등의 각 요소의 크기나 두께 등은 각각 설명을 명료화하기 위하여 과장되어 있는 경우가 있다. 따라서, 각 구성 요소는 반드시 그 크기에 한정되는 것은 아니고, 또한 각 구성 요소 사이에서의 상대적인 크기에 한정되지 않는다.
- [0026] 또한, 본 명세서 등에서 제 1, 제 2 등의 서수사는 편의상 사용한 것이며, 공정 순서나 적층 순서 등을 나타내는 것은 아니다. 그러므로, 예를 들어, 제 1을 제 2, 또는 제 3 등과 적절히 치환하여 설명할 수 있다. 또한, 본 명세서 등에 기재되어 있는 서수사와, 본 발명의 일 형태를 특정하기 위하여 사용되는 서수사는 일치하지 않는 경우가 있다.
- [0027] 또한, 본 명세서 등에서 설명하는 본 발명의 구성에 있어서, 같은 부분 또는 같은 기능을 가지는 부분에는 같은 부호를 상이한 도면 간에서 공통적으로 사용하고, 그 반복되는 설명은 생략한다. 또한, 같은 기능을 가지는 부분을 가리키는 경우는 해치 패턴을 같게 하고, 부호를 특별히 붙이지 않는 경우가 있다.
- [0028] 또한, 본 명세서 등에서 축전 장치용의 양극 및 음극 양쪽을 아울러 전극이라고 부르는 경우가 있지만, 이 경우, 전극은 양극 및 음극 중 적어도 한쪽을 가리키는 것으로 한다.
- [0029] (실시형태 1)
- [0030] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 축전지에 대하여 설명한다.
- [0031] 본 발명의 일 형태의 축전지는 양극, 음극, 및 전해액을 가진다.
- [0032] 본 발명의 일 형태의 축전지가 가지는 전해액은 이온 액체를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 일 형태의 축전지는 이온 액체를 구성하는 이온 이외에 제 1 양이온을 가지는 것이 바람직하다. 제 1 양이온으로서 예를 들어, 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 등을 사용할 수 있다. 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온은 축전지의 캐리어 이온으로서 기능한다.
- [0033] 알칼리 금속으로서는 리튬, 소듐, 및 포타슘 등을 들 수 있다. 알칼리 토금속으로서는 칼슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨, 및 마그네슘 등을 들 수 있다.
- [0034] 캐리어 이온으로서 리튬을 사용하는 경우, 이온 액체에, 예를 들어 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, 및 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬 염을 1종, 또는 이들 중 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 용해시킬 수 있다.
- [0035] 여기서 캐리어 이온의 농도는 0.1mol/L보다 높고, 3mol/L 미만인 것이 바람직하고, 0.3mol/L 이상 2.5mol/L 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 전해액은 이온 액체 이외의 용매를 가져도 좋다. 예를 들어, 비프로톤성 유기 용매를 가져도 좋다. 비프로톤성 유기 용매로서는 예를 들어 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 다이에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설펜올레인, 및 설펜 등 중에서 1종, 또는 이들 중 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.
- [0037] 축전지의 충전 및 방전에 있어서, 전해액의 분해 반응이 생기는 경우가 있다. 전해액의 분해는 전극의 표면 근방에서 주로 전기적인 반응으로 인해 생긴다.
- [0038] 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 등을 캐리어 이온으로서 사용하는 축전지에서는 예를 들어, 음극의 반응 전위가 낮아, 전해액의 분해 반응이 생기기 쉬운 경우가 있다. 예를 들어 음극의 표면 근방에서, 환원 반응으로 인해 전해액이 분해되는 경우를 생각한다. 전해액의 분해가 불가역 반응인 경우는, 불가역 용량이 증대되는 경우가 있다. 여기서 불가역 용량이란, 충전 용량과 방전 용량의 차이를 가리킨다. 불가역 용량의 증대로 인해 축전지의 용량이 저하된다.

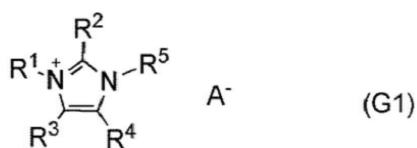
- [0039] 축전지의 용량의 저하를 억제하기 위해서는 전극 표면의 근방에서의 전해액의 불가역 반응을 억제하는 것이 바람직하다. 예를 들어 전해액의 구성 요소 중, 주된 캐리어 이온인 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온의 반응을 촉진하며, 다른 구성 요소, 예를 들어 이온 액체의 양이온 및 음이온과의 반응을 억제하는 것이 바람직하다.
- [0040] 도 1의 (A)는 축전지의 음극 활물질(671) 표면에서의 전해액의 각 구성 요소를 나타낸 모식도이다. 전해액은 제 1 양이온(681) 및 이온 액체를 가진다. 상기 이온 액체는 양이온(682) 및 음이온(683)을 가진다. 일례로서, 제 1 양이온(681)으로서 리튬 이온을, 양이온(682)으로서 1-ethyl-3-methylimidazolium(EMI)을 사용할 수 있다.
- [0041] 리튬은 산화 환원 전위가 매우 낮고, 표준 전극 전위에 대하여 -3.045V의 전위를 가진다. 음극 활물질은 반응 전위가 낮을수록 축전 장치의 전압을 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 전위가 낮은 경우는, 전해액을 환원하는 힘도 강해지기 때문에 예를 들어 전해액에 사용되는 유기 용매 등이 환원 분해될 우려가 있다. 리튬의 산화 환원 전위와 비교하여 리튬 이온 전지의 음극에서의 반응 전위가 동등하거나 또는 약간 높은 전위인 경우에는, 축전 장치의 전압을 높일 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 전해액의 용매, 여기서는 예를 들어 이온 액체의 양이온의 반응 전위는 리튬의 산화 환원 전위와 비교하여 높은 경우가 많다.
- [0042] 축전지의 충전에 따라 음극 활물질(671)의 전위가 저하된다. 음극 활물질(671)의 전위가 제 1 양이온(681), 양이온(682), 및 음이온(683)의 반응이 현저하게 생기는 전위에 달하기 전에는 음극에 전하가 축적된다. 상기 전하의 축적에 따라, 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이 제 1 양이온(681)은 음극 활물질(671)의 표면에 전기 2중층을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 제 1 양이온(681)이 형성하는 전기 2중층의 표면에는 예를 들어 음이온(683)이 배열된다. 도 1의 (B)에서는 양이온(682)의 음극 활물질(671) 표면으로의 도달이 억제된다.
- [0043] 양이온(682)의 반응 전위가 제 1 양이온(681)의 반응 전위보다 높은 경우에는, 음극의 전위가 양이온(682)의 반응 전위까지 저하됨에 따라, 양이온(682)의 반응이 현저하게 생긴다. 하지만, 도 1의 (B)에 도시된 바와 같이 양이온(682)의 음극 표면으로의 도달이 억제되는 경우에는, 제 1 양이온(681)의 반응 전위에 도달할 때까지는 양이온(682)의 반응을 억제할 수 있다.
- [0044] 다음에, 음극의 전위가 제 1 양이온(681)의 반응이 현저하게 생기는 전위까지 저하되는 경우를 생각한다. 제 1 양이온(681)의 환원 반응에 의하여 제 1 양이온(681)이 소비된다. 제 1 양이온(681)의 환원에 따라, 예를 들어, 제 1 양이온(681)과 음극 활물질(671)의 화합물을 형성하는 경우가 있다. 또는, 환원에 따라 제 1 양이온(681)이 탈이온화하여, 음극 활물질(671) 표면에 석출층(681b)을 형성하는 경우가 있다.
- [0045] 여기서, 제 1 양이온(681)의 소비에 따라, 음극 활물질(671) 표면에 형성된 전기 2중층이 소실되어, 음극 활물질(671) 표면에 새로운 양이온이 도달된다. 여기서, 음극 활물질(671) 표면에 양이온(682)이 도달하는 경우에는, 양이온(682)의 불가역 반응, 예를 들어 환원 분해 등이 생겨, 반응물(684)을 형성하는 경우가 있다. 반응물(684)이 퇴적되어, 음극 활물질(671) 표면에 피막(685)을 형성하는 경우가 있다.
- [0046] 따라서, 제 1 양이온(681)은 양이온(682)보다 빨리 음극 활물질(671) 표면에 도달하는 것이 바람직하다. 예를 들어 도 1의 (D)에 도시된 바와 같이 전해액 중에서의 제 1 양이온(681)의 확산 속도가 양이온(682)보다 빠른 경우에는, 양이온(682)의 반응을 억제하여, 주된 캐리어 이온인 제 1 양이온(681)의 반응을 촉진시킬 수 있다.
- [0047] 여기서, 전해액의 용매로서, 비프로톤성 유기 용매를 사용하는 경우를 생각한다. 제 1 양이온(681)에는 상기 용매가 배위한다(용매화한다). 여기서, 주된 캐리어 이온인 제 1 양이온(681)이 음극 표면의 근방까지 이동하여 전기 2중층을 형성할 때에, 상기 용매는 중성이기 때문에, 용매화한 상태로 음극 표면의 근방까지 이동하고, 제 1 양이온(681)이 전기 2중층을 형성하는 것을 저해하는 경우가 있다.
- [0048] 한편, 전해액의 용매로서 이온 액체를 사용하는 경우에는, 제 1 양이온(681)에는 음이온(683)이 배위한다고 생각된다. 제 1 양이온(681)이 음극 표면의 근방까지 이동하여 전기 2중층을 형성할 때에 음이온(683)은 음의 전하를 가지기 때문에, 음극 표면에서 떨어진 방향에서 전계를 받는다. 따라서, 제 1 양이온(681)이 음극 표면에 근접함에 따라 음이온(683)이 배위하는 힘은 약해지고, 이탈된다고 생각된다. 따라서, 전해액의 용매로서 비프로톤성 유기 용매를 사용하는 경우와 비교하여 제 1 양이온(681)의 전기 2중층이 형성되기 쉽다고 생각된다.
- [0049] [양이온의 확산 속도]
- [0050] 본 발명의 일 형태의 축전지의 전해액 중에 있어서, 제 1 양이온(681)의 확산 속도는 양이온(682)의 확산 속도보다 빠른 것이 바람직하다. 양이온의 확산 속도는 분자량, 전하의 불균일, 입체 구조 등에 따라 결정된다.

[0051] 예를 들어 양이온(682)의 분자량이 큰 경우에는, 양이온(682)의 확산 속도가 저하되지만, 전해액의 점도가 증대된다. 전해액의 점도의 증대에 따라, 주된 캐리어 이온인 제 1 양이온(681)의 확산 속도도 저하된다. 제 1 양이온(681)의 확산 속도의 저하에 따라, 축전지의 출력 특성이 저하된다.

[0052] 양이온(682)으로서 방향족 양이온, 지방족 오늄 양이온 등을 사용할 수 있다. 방향족 양이온으로서, 피리디늄 양이온 및 이미다졸륨 양이온 등을 사용할 수 있다. 지방족 오늄 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등을 사용할 수 있다.

[0053] 이미다졸륨 양이온을 가지는 이온 액체로서 예를 들어, 하기 일반식(G1)으로 표현되는 이온 액체를 사용할 수 있다. 일반식(G1) 중에 있어서, R^1 은 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, R^5 는 알킬기, 또는 C, O, Si, N, S, P의 원자 중에서 선택된 2종 이상으로 구성되는 주 사슬을 나타낸다. 또한, R^5 의 주 사슬에 치환기가 도입되어도 좋다. 도입되는 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기 등이 있다.

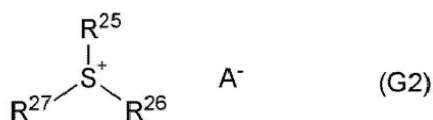
[0054] [화학적 1]



[0055]

[0056] 3급 설포늄 양이온을 가지는 이온 액체로서 예를 들어, 하기 일반식(G2)으로 표현되는 이온 액체를 사용할 수 있다. 일반식(G2) 중에서 R^{25} 내지 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다. 또는 R^{25} 내지 R^{27} 로서 C, O, Si, N, S, 및 P의 원자 중에서 선택된 2종 이상으로 구성되는 주 사슬을 사용하여도 좋다.

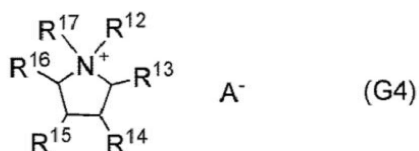
[0057] [화학적 2]



[0058]

[0059] 4급 암모늄 양이온을 가지는 이온 액체로서 예를 들어, 하기 일반식(G4), (G5), 및 (G6)으로 표현되는 이온 액체를 사용할 수 있다.

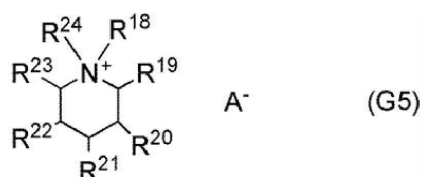
[0060] [화학적 3]



[0061]

[0062] 일반식(G4) 중 R^{12} 내지 R^{17} 은 각각 독립적으로 탄소수가 1 이상 20 이하의 알킬기, 메톡시기, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 및 수소 원자 중 어느 하나를 가리킨다.

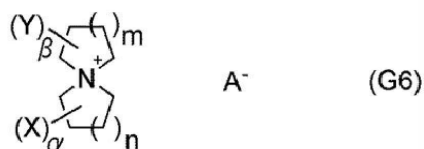
[0063] [화학적 4]



[0064]

[0065] 일반식(G5) 중 R^{18} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수가 1 이상 20 이하의 알킬기, 메톡시기, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 및 수소 원자 중 어느 하나를 가리킨다.

[0066] [화학식 5]

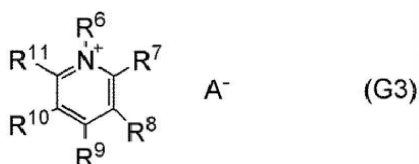


[0067]

[0068] 일반식(G6) 중 n 및 m 은 1 이상 3 이하이다. α 가 0 이상 6 이하이면, n 이 1인 경우 α 는 0 이상 4 이하이고, n 이 2인 경우 α 는 0 이상 5 이하이고, n 이 3인 경우 α 는 0 이상 6 이하이다. β 가 0 이상 6 이하이면, m 이 1인 경우 β 는 0 이상 4 이하이고, m 이 2인 경우 β 는 0 이상 5 이하이고, m 이 3인 경우 β 는 0 이상 6 이하이다. 또한, α 또는 β 가 0이란 무치환인 것을 가리킨다. 또한, α 와 β 가 함께 0인 경우는 제외하는 것으로 한다. X 또는 Y는 치환기로서 탄소수가 1 이상 4 이하의 직쇄상 또는 측쇄상 알킬기, 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄상 또는 측쇄상의 알콕시기, 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄상 또는 측쇄상의 알콕시알킬기를 나타낸다.

[0069] 피리디늄 양이온을 가지는 이온 액체로서 예를 들어, 하기 일반식(G3)으로 표현되는 이온 액체를 사용하여도 좋다. 일반식(G3) 중에서 R^6 은 알킬기, 또는 C, O, Si, N, S, 및 P의 원자 중에서 선택된 2종 이상으로 구성되는 주 사슬을 나타내고, R^7 내지 R^{11} 은 각각 독립하여 수소 원자 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타낸다. 또한, R^6 의 주 사슬에 치환기가 도입되어도 좋다. 도입되는 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기 등이 있다.

[0070] [화학식 6]



[0071]

[0072] 일반식(G1) 내지 (G6)에 나타낸 A-로서 음이온(683)에 사용할 수 있는 음이온을 참조하면 좋다.

[0073] 양이온(682)으로서 분자량이 150 이하의 피리디늄 양이온을 사용하는 경우에는 양이온(682)의 전해액 중의 확산이 빠르기 때문에 양이온(682)이 음극 표면에 도달하여 분해 반응이 쉽게 일어나는 경우가 있다. 한편, 양이온(682)으로서 분자량이 110 이상의 3급 설포늄 양이온, 분자량이 100 이상의 이미다졸륨 양이온, 및 분자량이 130 이상의 4급 암모늄 양이온을 사용함으로써 제 1 양이온(681)과 비교하여 양이온(682)의 확산 속도를 느리게 할 수 있는 경우가 있어 바람직하다. 여기서, 분자량이 220 이하의 3급 설포늄 양이온, 및 분자량이 250 이하, 더 바람직하게는 175 이하의 이미다졸륨 양이온을 사용함으로써 전해액의 점도의 상승을 작게 억제할 수 있는 경우가 있어 바람직하다.

[0074] 본 발명의 일 형태의 이온 액체로서 일반식(G1) 내지 (G6)으로 표현되는 이온 액체를 사용하는 것이 바람직하고, 일반식(G1) 및 (G2)으로 표현되는 이온 액체를 사용하는 것이 더 바람직하고, 일반식(G1)으로 표현되는 이온 액체를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 음이온(683)으로서 예를 들어, 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온, 퍼플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온(PF_6^-), 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 사용할 수 있다.

[0076] 음이온(683)으로서 예를 들어 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온(SO_3F^-), 플루오로알킬설포산 음이온 등을 사용하는 것이 바람직하다.

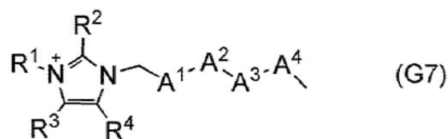
[0077] 1가의 아마이드계 음이온으로서는 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상 아마이드계 음이온으로서는 $(CF_2SO_2)_2N^-$ 등이 있다. 1가의 메티드계 음이온으로서는, $(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 메티드계 음이온으로서는, $(CF_2SO_2)_2C^-(CF_3SO_2)$ 등이 있다. 플루오로알킬설포산 음이온으로서는 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$ (m 은 0 이상 4 이하) 등이 있다. 플루오로알킬보레이트 음이온으로서는 $\{BF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 은 0 이상 3 이하, m 은 1 이상 4 이하, k 는 0 이상 2m 이하) 등이 있다. 플루오로알킬포스페이트 음이온으로서는 $\{PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 은 0 이상 5 이하, m 은 1 이상 4 이하, k 는 0 이상 2m 이하) 등이 있다. 이들의 음이온은 제 1 양이온(681)이나 양이온(682)과의 상호 작용이 작은 경우가 있어 바람직하다. 제 1 양이온(681)과 음이온(683)의 상호 작용이 작은 경우에는 제 1 양이온(681)의 확산 속도를 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 양이온(682)과 음이온(683)의 상호 작용이 작은 경우에는 전해액이 가지는 이온 액체의 융점을 낮게 할 수 있는 경우가 있다.

[0078] 1가의 아마이드계 음이온으로서 예를 들어, 비스(플루오로설포닐)아마이드 음이온 및 비스(트라이플루오로메테인설포닐)아마이드 음이온을 사용할 수 있다.

[0079] 또한, 음이온(683)으로서 테트라플루오로보레이트 음이온(BF_4^-), 플루오로알킬보레이트 음이온, 또는 플루오로알킬포스페이트 음이온을 사용하여도 좋다.

[0080] 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치에 사용되는 화합물은 일반식(G7)으로 표현되는 양이온과, 양이온과 쌍을 이루는 음이온을 가진다.

[0081] [화학적식 7]



[0082]

[0083] 식 중, R^1 은 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타낸다. 또한, 식 중, A^1 내지 A^4 는 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 산소 원자를 나타내고, A^1 내지 A^4 중 적어도 하나는 산소 원자를 나타낸다.

[0084] 이미다졸륨 양이온의 질소에 도입된 치환기(일반식(G7) 중 A^1 내지 A^4 를 포함하는 치환기)를 가지면, 이온 액체의 양이온 종의 부피를 입체적으로 크게 함으로써 전지 내부의 부반응(충전 시에서의 흑연으로의 양이온 삽입 및 분해, 그것에 따른 가스의 발생 등)을 억제할 수 있다. 그러나 A^1 내지 A^4 의 탄소수가 증가함에 따라, 이온 액체의 점도도 증대하는 경향이 있기 때문에, 원하는 충방전 효율 및 원하는 점도에 따라 적절히 제어하는 것이 바람직하다.

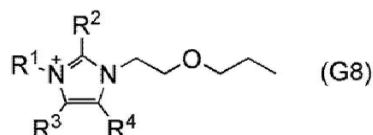
[0085] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은, 이미다졸륨 양이온과 이온 액체를 구성하는 1가의 음이온이다. 상기 음이온으로서 예를 들어, 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온(SO_3F^-), 플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF_4^-), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온(PF_6^-), 또는 플루오로알킬포스페이트 음이온 등이 있다. 그리고, 1가의 아마이드계 음이온으로서는, $(C_nF_{2n+1}SO_2)_2N^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 아마이드계 음이온으로서는, $(CF_2SO_2)_2N^-$ 등이 있다. 1가의 메티드계 음이온으로서는, $(C_nF_{2n+1}SO_2)_3C^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 메티드계 음이온으로서는, $(CF_2SO_2)_2C^-(CF_3SO_2)$ 등이 있다. 플루오로알킬설포산 음이온으로서는 $(C_mF_{2m+1}SO_3)^-$ (m 은 0 이상 4 이하) 등이 있다. 플루오로알킬보레이트 음이온으로서는 $\{BF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 은 0 이상 3 이하, m 은 1 이상 4 이하, k 는 0 이상

2m 이하) 등이 있다. 플루오로알킬포스페이트 음이온으로서는 $\{PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n은 0 이상 5 이하, m은 1 이상 4 이하, k는 0 이상 2m 이하) 등이 있다. 또한, 상기 음이온은 이들에 한정되지 않는다.

[0086] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은 1가의 아마이드계 음이온인 비스(플루오로설폰일)아마이드 음이온인 것이 바람직하다. 비스(플루오로설폰일)아마이드 음이온과 양이온을 조합하여 사용한 이온 액체는, 높은 도전성, 비교적 낮은 점도를 가진다. 이 이온 액체를 사용하여 음극에 흑연을 사용한 축전 장치는 충방전이 가능하다.

[0087] 또한, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치에 사용되는 화합물은 일반식(G8)으로 표현되는 양이온과, 양이온과 쌍을 이루는 음이온을 가진다.

[0088] [화학식 8]



[0089]

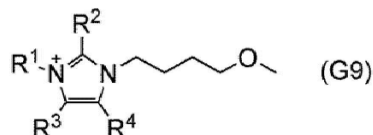
[0090] 식 중, R¹은 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타낸다.

[0091] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은, 이미다졸륨 양이온과 이온 액체를 구성하는 1가의 음이온이다. 상기 음이온으로서 예를 들어, 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온(SO₃F⁻), 플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF₄⁻), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온(PF₆⁻), 또는 플루오로알킬포스페이트 음이온 등이 있다. 그리고, 1가의 아마이드계 음이온으로서는, (C_nF_{2n+1}SO₂)₂N⁻ (n은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 아마이드계 음이온으로서는, (CF₂SO₂)₂N⁻ 등이 있다. 1가 메티드계 음이온으로서는, (C_nF_{2n+1}SO₂)₃C⁻ (n은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 메티드계 음이온으로서는, (CF₂SO₂)₂C⁻ (CF₃SO₂) 등이 있다. 플루오로알킬설폰산 음이온으로서는 (C_mF_{2m+1}SO₃)⁻ (m은 0 이상 4 이하) 등이 있다. 플루오로알킬보레이트 음이온으로서는 {BF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{4-n}}⁻ (n은 0 이상 3 이하, m은 1 이상 4 이하, k는 0 이상 2m 이하) 등이 있다. 플루오로알킬포스페이트 음이온으로서는 {PF_n(C_mH_kF_{2m+1-k})_{6-n}}⁻ (n은 0 이상 5 이하, m은 1 이상 4 이하, k는 0 이상 2m 이하) 등이 있다. 또한, 상기 음이온은 이들에 한정되지 않는다.

[0092] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은 1가의 아마이드계 음이온인 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치에 사용되는 화합물은 일반식(G9)으로 표현되는 양이온과, 양이온과 쌍을 이루는 음이온을 가진다.

[0094] [화학식 9]



[0095]

[0096] 식 중, R¹은 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타낸다.

[0097] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은 이미다졸륨 양이온과 이온 액체를 구성하는 1가의 음이온이다. 상기 음이온으로서 예를 들어, 1가의 아마이드계 음이온, 1가의 메티드계 음이온, 플루오로설폰산 음이온(SO₃F⁻), 플루오로알킬설폰산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온(BF₄⁻), 플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스

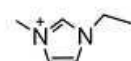
페이트 음이온(PF_6^-), 또는 플루오로알킬포스페이트 음이온 등이 있다. 그리고, 1가의 아마이드계 음이온으로서는, $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 아마이드계 음이온으로서는, $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등이 있다. 1가의 메티드계 음이온으로서는, $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (n 은 0 이상 3 이하), 1가의 환상의 메티드계 음이온으로서는, $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{C}^-(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 등이 있다. 플루오로알킬설폰산 음이온으로서는 $(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3)^-$ (m 은 0 이상 4 이하) 등이 있다. 플루오로알킬보레이트 음이온으로서는 $\{\text{BF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{4-n}\}^-$ (n 은 0 이상 3 이하, m 은 1 이상 4 이하, k 는 0 이상 $2m$ 이하) 등이 있다. 플루오로알킬포스페이트 음이온으로서는 $\{\text{PF}_n(\text{C}_m\text{H}_k\text{F}_{2m+1-k})_{6-n}\}^-$ (n 은 0 이상 5 이하, m 은 1 이상 4 이하, k 는 0 이상 $2m$ 이하) 등이 있다. 또한, 상기 음이온은 이들에 한정되지 않는다.

[0098] 또한, 상기 이온 액체에서의 음이온은 1가의 아마이드계 음이온인 것이 바람직하다.

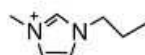
[0099] 또한, 일반식(G7) 내지 (G9)로 표현되는 이온 액체의 상기 알킬기는 직쇄상 또는 분기 사슬상 중 어느 한쪽이라도 좋다. 예를 들어, 에틸기, tert-부틸기이다. 또한, 일반식(G7)으로 표현되는 이온 액체는, A^1 내지 A^4 는 산소-산소 결합(과산화물(peroxide))을 가지지 않는 것이 바람직하다. 산소-산소 간의 단결합은 파괴되기 매우 쉽고, 반응성이 높기 때문에 폭발성이 있을 수 있다. 따라서, 축전 장치에는 적합하지 않다.

[0100] 상기 일반식(G1)의 양이온의 구체적인 예로서, 구조식(111) 내지 (174)을 들 수 있다.

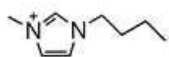
[0101] [화학식 10]



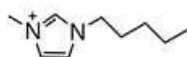
(111)



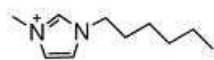
(112)



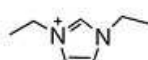
(113)



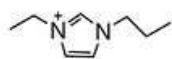
(114)



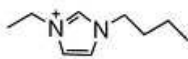
(115)



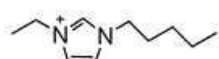
(116)



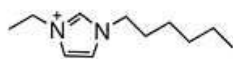
(117)



(118)



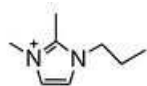
(119)



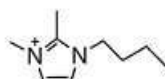
(120)

[0102]

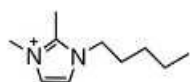
[0103] [화학식 11]



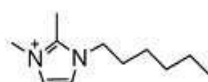
(121)



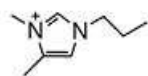
(122)



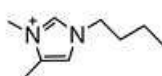
(123)



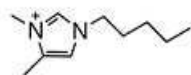
(124)



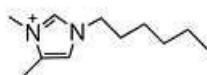
(125)



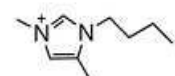
(126)



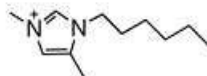
(127)



(128)



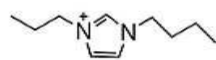
(129)



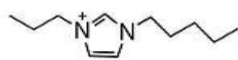
(130)

[0104]

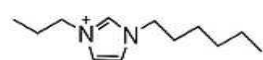
[0105] [화학식 12]



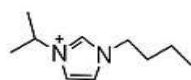
(131)



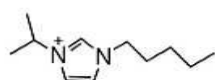
(132)



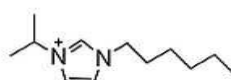
(133)



(134)



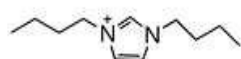
(135)



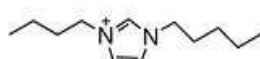
(136)

[0106]

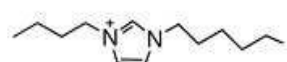
[0107] [화학식 13]



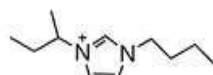
(137)



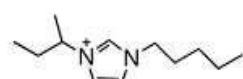
(138)



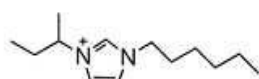
(139)



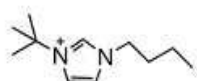
(140)



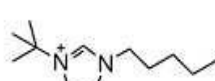
(141)



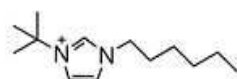
(142)



(143)



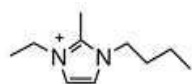
(144)



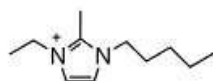
(145)

[0108]

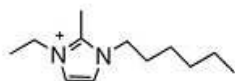
[0109] [화학식 14]



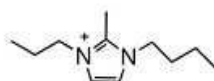
(146)



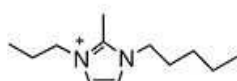
(147)



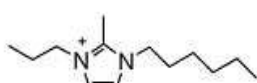
(148)



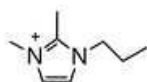
(149)



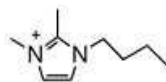
(150)



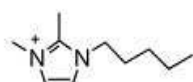
(151)



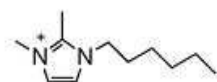
(152)



(153)



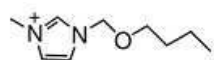
(154)



(155)

[0110]

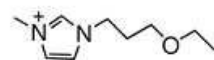
[0111] [화학식 15]



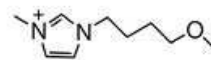
(156)



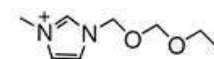
(157)



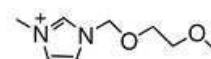
(158)



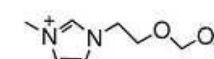
(159)



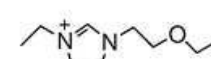
(160)



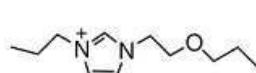
(161)



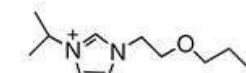
(162)



(163)



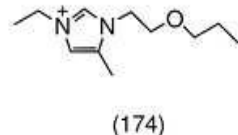
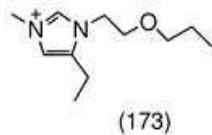
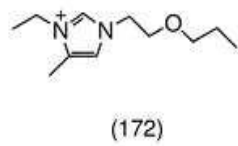
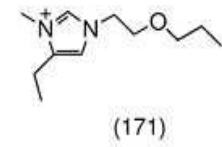
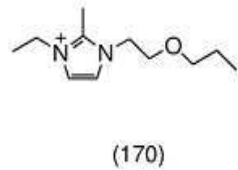
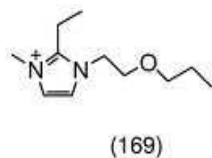
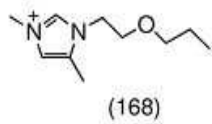
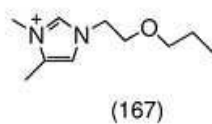
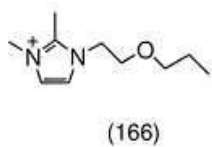
(164)



(165)

[0112]

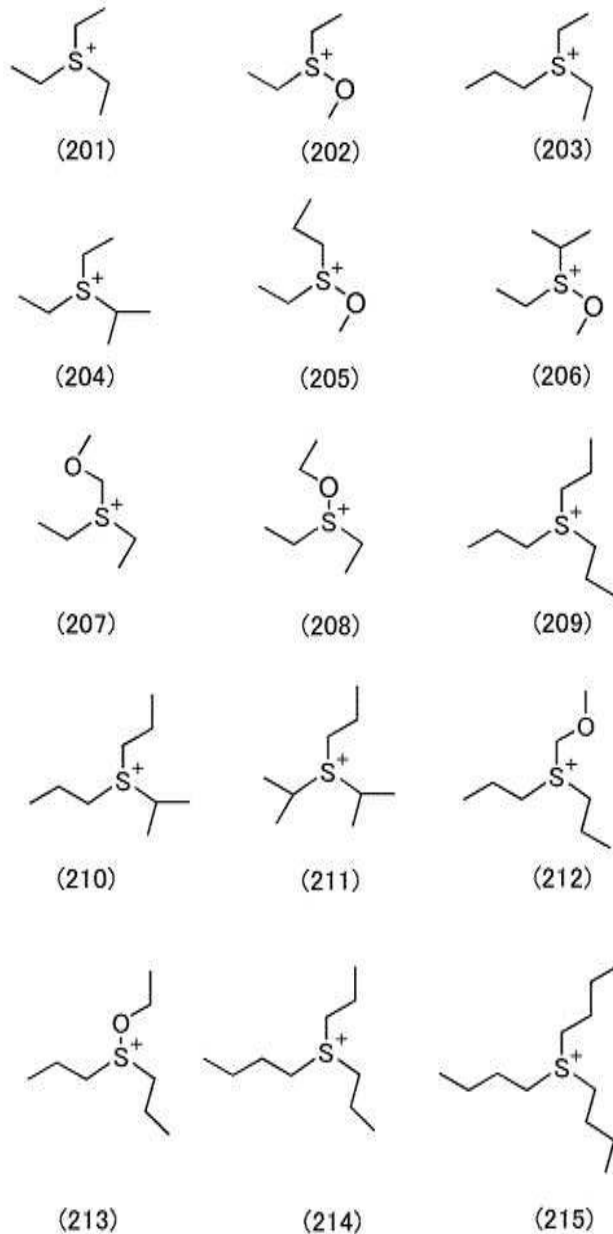
[0113] [화학식 16]



[0114]

[0115] 또한, 상기 일반식(G2)의 양이온의 구체적인 예로서, 구조식(201) 내지 (215)을 들 수 있다.

[0116] [화학식 17]



[0117]

[0118] [음극 활물질]

[0119] 활물질에 음극 활물질을 사용하는 경우에는, 예를 들어, 합금계 재료나 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.

[0120] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화 및 탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응을 수행할 수 있는 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어, 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이와 같은 원소는 탄소보다 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 높다. 그러므로, 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 원소를 가지는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어, SiO, Mg₂Si, Mg₂Ge, SnO, SnO₂, Mg₂Sn, SnS₂, V₂Sn₃, FeSn₂, CoSn₂, Ni₃Sn₂, Cu₆Sn₅, Ag₃Sn, Ag₃Sb, Ni₂MnSb, CeSb₃, LaSn₃, La₃Co₂Sn₇, CoSb₃, InSb, SbSn 등이 있다. 여기서, 리튬과의 합금화 및 탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응을 수행할 수 있는 원소, 및 상기 원소를 가지는 화합물 등을 합금계 재료라고 부르는 경우가 있다.

[0121] 특허문헌 1에 기재된 바와 같이, 예를 들어, 실리콘 등의 합금계 재료는, 리튬의 합금화 반응에 의하여 팽창되는 것이 알려져 있다. 또한, 팽창한 체적은 리튬과의 탈합금화 반응에 의하여 수축한다. 충전지의 충전 및 방전에 따라 음극 활물질이 팽창 및 수축한다.

- [0122] 음극 활물질이 팽창된 상태에서 음극 활물질 표면에 피막(685)이 형성된다. 그 후, 피막(685)이 표면에 형성된 상태에서 음극 활물질은 수축한다. 수축할 때에, 예를 들어, 음극 활물질에 대하여 피막(685)으로부터의 응력이 생겨, 음극 활물질에 균열 등이 형성되기 쉬워진다고 생각된다. 또한, 수축할 때에는 균열에 피막(685)이 끌어당겨, 균열이 커지거나 활물질의 미분화 등이 생기는 것 등이 생각된다. 음극 활물질 표면에는 미분화된 음극 활물질과 음극 활물질 사이에 끌어단긴 피막의 혼합 영역이 형성된다. 미분화된 음극 활물질은 전기적 도통을 잃는 경우가 있다. 전기적 도통을 잃음으로써 충방전 반응을 할 수 없게 되어 축전지의 용량 저하를 일으키는 경우가 있다. 따라서, 음극 활물질의 균열 및 미분화를 억제하는 것이 바람직하다.
- [0123] 본 명세서 등에 있어서, SiO는 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는, SiO는 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서, x는 1 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.
- [0124] 탄소계 재료로서는, 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 또는 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.
- [0125] 흑연으로서는, 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서는, 예를 들어, 메소카본 마이크로 비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 및 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서, 구상의 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, 인편(鱗片) 형상 흑연 및 구상화 천연 흑연 등이 있다.
- [0126] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 나타낸다(0.1V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li⁺). 이에 의하여 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한, 흑연은 단위 체적당 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높은 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.
- [0127] 여기서, 흑연에 리튬 이온이 삽입되었을 때에는, 예를 들어, 흑연의 층간 거리는 0.336nm로부터 0.370nm로 증가되는 것이 알려져 있다(비특허문헌 1, p.333-334 참조). 즉, 층간 거리가 약 11% 증가된다.
- [0128] 또한, 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO₂), 리튬 타이타늄 산화물(Li₄Ti₅O₁₂), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC₆), 오산화 나이오븀(Nb₂O₅), 산화 텅스텐(WO₂), 또는 산화 몰리브데넘(MoO₂) 등의 산화물을 사용할 수 있다.
- [0129] 또한, 음극 활물질로서 리튬과 전이(轉移) 금속의 질화물인, Li₃N형 구조를 가지는 Li_{3-x}M_xN(M은 Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, Li_{2.6}Co_{0.4}N₃은 충방전 용량이 높기 때문에(900mAh/g 및 1890mAh/cm³) 바람직하다.
- [0130] 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온을 포함하기 때문에 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V₂O₅, Cr₃O₈ 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한, 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도 미리 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 탈리시킴으로써 리튬과 전이 금속의 질화물을 음극 활물질로서 사용할 수 있다.
- [0131] 또한, 전환(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질에 사용할 수도 있다. 예를 들어, 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등, 리튬과의 합금을 형성하지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 전환 반응이 일어나는 다른 재료로서는, Fe₂O₃, CuO, Cu₂O, RuO₂, 및 Cr₂O₃ 등의 산화물, CoS_{0.89}, NiS, 및 CuS 등의 황화물, Zn₃N₂, Cu₃N, 및 Ge₃N₄ 등의 질화물, NiP₂, FeP₂, 및 CoP₃ 등의 인화물, FeF₃ 및 BiF₃ 등의 플루오린화물이 있다.
- [0132] [프리도핑]
- [0133] 또한, 첫 번째 충방전에서 피막이 형성되는 경우에 불가역의 반응이 생긴다. 예를 들어 양극과 음극의 어느 하나에서의 불가역의 반응이 더 큰 경우에는 충방전의 밸런스가 무너져 축전지의 용량의 저하를 일으키는 경우가 있다. 대극을 사용하여 충방전을 수행한 후, 양극을 새로운 것으로 함으로써 용량의 저하를 억제할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어, 음극에 대하여 양극을 조합하여 충전 또는 충방전을 수행한 후, 충전 또는 충방전에 사용한 양극을 떼어 내고, 새로운 양극과 조합하여 축전지를 제작함으로써 축전지의 용량의 저하를 억제할 수 있

는 경우가 있다. 상기 방법을 프리도핑 또는 프리에이징이라고 부르는 경우가 있다.

- [0134] 음극 활물질 표면에 대한 피막(685)의 형성을 억제함으로써 음극 활물질의 균열 및 미분화를 억제할 수 있는 경우가 있다.
- [0135] 본 발명의 일 형태의 음극은 제 1 원소 및 탄소를 가지는 것이 바람직하다. 여기서, 제 1 원소는 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 및 인듐 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0136] [음극이 가지는 층]
- [0137] 본 발명의 일 형태의 음극은 음극 활물질 및 음극 활물질 표면의 제 1 층을 가진다. 여기서 제 1 층을 피막이라고 부르는 경우가 있다. 제 1 층의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하가 바람직하고, 50nm 이상 200nm 이하가 더 바람직하고, 50nm 이상 100nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0138] 또는, 본 발명의 일 형태의 음극은 제 1 영역과, 제 1 영역 표면에 접촉하는 제 2 영역과, 제 2 영역 표면에 접촉하는 제 3 영역을 가진다. 제 2 영역 및 제 3 영역은 층상의 형상을 가진다. 제 2 영역의 두께는 10nm 이상 500nm 이하가 바람직하고, 50nm 이상 200nm 이하가 더 바람직하고, 50nm 이상 100nm 이하가 더욱 바람직하다. 제 3 영역의 두께는 10nm 이상 1000nm 이하가 바람직하고, 50nm 이상 200nm 이하가 더 바람직하고, 50nm 이상 100nm 이하가 더욱 바람직하다. 제 1 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 원자수비를 $x_1:y_1$ 로 하고, 제 2 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 원자수비를 $x_2:y_2$ 로 하고, 제 3 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 원자수비를 $x_3:y_3$ 으로 한다. x_1/y_1 은 3 이하가 바람직하고, 1.5 이하가 더 바람직하다. x_2/y_2 는 0.1 이상 10 미만인 바람직하고, 0.3 이상 5 이하가 더 바람직하다. x_3/y_3 은 5 이상이 바람직하고, 10 이상이 더 바람직하고, 20 이상이 더욱 바람직하다.
- [0139] EDX 분석에 의하여 얻을 수 있는 제 1 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_1:y_1$ 로 하고, 제 2 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_2:y_2$ 로 하고, 제 3 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_3:y_3$ 으로 한다. x_1/y_1 은 0.3 이하가 바람직하다. x_2/y_2 는 0.1 이상 5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 3 이하가 더 바람직하다. x_3/y_3 은 2 이상이 바람직하고, 5 이상이 더 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하다.
- [0140] EELS 분석에 의하여 얻을 수 있는 제 1 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_1:y_1$ 로 하고, 제 2 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_2:y_2$ 로 하고, 제 3 영역이 가지는 탄소와 제 1 원소와의 강도비를 $x_3:y_3$ 으로 한다. x_1/y_1 은 0.3 이하가 바람직하다. x_2/y_2 는 0.1 이상 5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 3 이하가 더 바람직하다. x_3/y_3 은 2 이상이 바람직하고, 5 이상이 더 바람직하고, 10 이상이 더욱 바람직하다.
- [0141] 도 54의 (A)에 음극이 제 1 영역(551)과 제 2 영역(552)과 제 3 영역(553)을 가지는 예를 도시하였다. 또한, 도 54의 (B)에 도시된 바와 같이 제 2 영역(552)은 제 1 영역(551)을 구성하는 재료와, 제 3 영역(553)을 구성하는 재료의 혼합 영역인 경우가 있다. 여기서 예를 들어 제 1 영역(551)은 음극 활물질이고, 제 3 영역(553)은 전해액의 분해물이 퇴적되어 형성되는 피막이다. 음극 활물질이 제 1 원소, 예를 들어 실리콘을 가지고, 전해액의 분해물이 탄소를 가지는 경우에는 제 1 영역(551)은 실리콘과 비교하여 탄소를 덜 가지고, 제 3 영역(553)은 실리콘과 비교하여 탄소를 더 많이 가진다. 즉, x_1/y_1 과 비교하여 x_3/y_3 은 더 큰 값을 가진다.
- [0142] 또한, 본 발명의 일 형태의 음극은 XPS 분석의 S2p 스펙트럼에서, 168eV 근방의 스펙트럼 강도는 163eV 근방의 스펙트럼 강도의 예를 들어 2배 이상, 또는 3배 이상, 또는 4배 이상이다.
- [0143] 양극 및 음극이 가지는 집전체로서, 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 또는 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등의 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 집전체를 양극에 사용하는 경우에는, 양극의 전위에서 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 집전체를 음극에 사용하는 경우에는, 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 또는 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 원소의 예로서는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나يو븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 및 니켈 등을 들 수 있다. 집전체는 박 형상, 판 형상(시트상), 그물 형태, 펀칭 메탈 형태상, 및 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적

절히 가질 수 있다. 집전체는 두께가 5 μm 이상 30 μm 이하인 것을 사용하면 좋다.

- [0144] 양극 활물질로서 예를 들어, 올리빈(olivine)형 결정 구조, 층상 암염(rock-salt)형 결정 구조, 또는 스핀넬(spinel)형 결정 구조를 가지는 복합 산화물 등을 사용할 수 있다.
- [0145] 양극 활물질로서, LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , 또는 MnO_2 등의 화합물을 사용할 수 있다. 특히, LiCoO_2 는 용량이 크고, LiNiO_2 보다 대기 중에서 안정적이고, LiNiO_2 보다 열적으로 안정적인 것 등의 이점이 있으므로 바람직하다. 또한, LiMn_2O_4 등, 망가니즈를 포함하는 스핀넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에, 소량의 니켈산리튬(LiNiO_2 나 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ (M은 Co, Al 등))을 혼합하면, 이를 사용한 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0146] 양극 활물질은 예를 들어, 입자 입자의 평균 입경이 5nm 이상 50 μm 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이상 500nm 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 비표면적이 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 입자 입자의 평균 입경이 5 μm 이상 50 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한 평균 입경은 SEM(주사 전자 현미경) 또는 TEM(투과 전자 현미경)에 의한 관찰, 또는 레이저 회절 및 산란법을 이용한 입도 분포 측정기 등에 의하여 측정될 수 있다. 또한, 비표면적은 가스 흡착법에 의하여 측정될 수 있다.
- [0147] 또한, 양극 활물질로서, 조성식 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d$ 로 나타내어질 수 있는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용할 수 있다. 여기서, 원소 M은 리튬 및 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 $0 < a/(b+c) < 2$ 이며 $c > 0$ 이며 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 고용량을 달성하기 위하여, 표층부와 중심부에서 결정 구조, 결정 방위, 또는 산소 함유량이 상이한 영역을 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 리튬 망가니즈 복합 산화물로 하기 위해서는, 예를 들어, $1.6 \leq a \leq 1.848$, $0.19 \leq c/b \leq 0.935$, 및 $2.5 \leq d \leq 3$ 으로 하는 것이 바람직하다. 또한, $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 의 조성식으로 나타내어지는 리튬 망가니즈 복합 산화물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 명세서 등에서, $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 의 조성식으로 나타내어지는 리튬 망가니즈 복합 산화물이란, 원료 재료의 양의 비율(몰비)을 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{MnCO}_3:\text{NiO}=0.84:0.8062:0.318$ 로 함으로써 형성한 리튬 망가니즈 복합 산화물을 말한다. 따라서, 상기 리튬 망가니즈 복합 산화물은 조성식 $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{0.8062}\text{Ni}_{0.318}\text{O}_3$ 으로 나타내어지지만, 이 조성과 상이한 경우도 있다.
- [0148] 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 및 인 등의 조성은, 예를 들어 ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석계)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 산소의 조성은, 예를 들어, EDX(에너지 분산형 X선 분석법)를 사용하여 측정될 수 있다. 또한, ICP-MS 분석과 병용하여 용해 가스 분석(fusion gas analysis)과, XAFS(X선 흡수 미세 구조) 분석의 원자가 수 평가(valence evaluation)를 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 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소가 포함되어도 좋다.
- [0149] 결정 구조, 결정 방위, 또는 산소 함유량이 상이한 영역을 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자의 단면도의 예를 도 2에 도시하였다.
- [0150] 도 2의 (A)에 도시된 바와 같이, 결정 구조, 결정 방위, 또는 산소 함유량이 상이한 영역을 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물은, 영역(331), (332), 및 (333)을 가지는 것이 바람직하다. 영역(332)은 영역(331)의 외측의 적어도 일부에 접촉한다. 여기서, 외측이란, 입자의 표면에 더 가까운 것을 말한다. 또한, 영역(333)은 리튬 망가니즈 복합 산화물을 가지는 입자의 표면과 일치되는 영역을 가지는 것이 바람직하다.
- [0151] 또한, 도 2의 (B)에 도시된 바와 같이, 영역(331)은 영역(332)으로 덮이지 않는 영역을 가져도 좋다. 또한, 영역(332)은 영역(333)으로 덮이지 않는 영역을 가져도 좋다. 또한, 예를 들어, 영역(331)에 영역(333)이 접촉되는 영역을 가져도 좋다. 또한, 영역(331)은 영역(332) 및 영역(333) 중 어느 한쪽으로도 덮이지 않는 영역을 가져도 좋다.
- [0152] 영역(332)은 영역(331)과 상이한 조성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0153] 예를 들어, 영역(331)과 영역(332)의 조성을 나누어 측정할 때, 영역(331)이 리튬, 망가니즈, 원소 M, 및 산소를 가지고, 영역(332)이 리튬, 망가니즈, 원소 M, 및 산소를 가지고, 영역(331)의 리튬, 망가니즈, 원소 M, 및

산소의 원자수비가 $a1:b1:c1:d1$ 로 나타내어지고, 영역(332)의 리튬, 망가니즈, 원소 M, 및 산소의 원자수비가 $a2:b2:c2:d2$ 로 나타내어지는 경우에 대하여 설명한다. 또한, 영역(331)과 영역(332)의 각 조성은 예를 들어, TEM을 이용한 EDX로 측정할 수 있다. EDX에 의한 측정으로는 리튬의 조성을 측정하기가 어려운 경우가 있다. 따라서, 이하에서는, 영역(331)과 영역(332)의 조성의 차이점은, 리튬 이외의 원소에 대한 것이다. 여기서, $d1/(b1+c1)$ 은 2.2 이상인 것이 바람직하고, 2.3 이상인 것이 더 바람직하고, 2.35 이상 3 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, $d2/(b2+c2)$ 은 2.2 미만인 것이 바람직하고, 2.1 미만인 것이 더 바람직하고, 1.1 이상 1.9 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 경우에도, 영역(331)과 영역(332)을 포함하는 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 조성은, 상술한 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0154] 또한, 영역(332)이 가지는 망가니즈는, 영역(331)이 가지는 망가니즈와 상이한 원자가 수를 가져도 좋다. 또한, 영역(332)이 가지는 원소 M은 영역(331)이 가지는 원소 M과 상이한 원자가 수를 가져도 좋다.

[0155] 더 구체적으로는, 영역(331)은 층상 압연형 결정 구조를 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물인 것이 바람직하다. 또한, 영역(332)은 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물인 것이 바람직하다.

[0156] 여기서, 각 영역의 조성이나 원소의 원자가 수에 공간적인 분포가 있는 경우에는, 예를 들어, 복수의 부분에서의 조성이나 원자가 수를 평가함으로써 그 평균값을 산출하고, 상기 영역의 조성이나 원자가 수로 하여도 좋다.

[0157] 또한, 영역(332)과 영역(331) 사이에 전이층을 가져도 좋다. 여기서, 전이층이란, 예를 들어, 조성이 연속적 또는 단계적으로 변화되는 영역을 말한다. 또는, 전이층이란, 결정 구조가 연속적 또는 단계적으로 변화되는 영역을 말한다. 또는 전이층이란, 결정의 격자 정수(定數)가 연속적 또는 단계적으로 변화하는 영역이다. 또는, 영역(332)과 영역(331) 사이에 혼합층을 가져도 좋다. 여기서, 혼합층이란, 예를 들어, 상이한 결정 방위를 가지는 2개 이상의 결정이 혼합되는 경우를 가리킨다. 또는, 혼합층이란, 예를 들어, 상이한 결정 구조를 가지는 2개 이상의 결정이 혼합되는 경우를 가리킨다. 또는, 혼합층이란, 예를 들어, 상이한 조성을 가지는 2개 이상의 결정이 혼합되는 경우를 가리킨다.

[0158] 영역(333)에는, 탄소 또는 금속 화합물을 사용할 수 있다. 여기서, 금속으로서, 예를 들어, 코발트, 알루미늄, 니켈, 철, 망가니즈, 타이타늄, 아연, 및 리튬 등이 있다. 금속 화합물의 일례로서는, 이들 금속의 산화물이나 플루오린화물을 들 수 있다.

[0159] 영역(333)은 상술한 것들 중에서도 탄소를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 탄소는 도전성이 높기 때문에, 탄소로 피복된 입자를 축전 장치의 전극에 사용함으로써, 예를 들어, 전극의 저항을 낮출 수 있다. 또한, 영역(333)은 그래핀 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 영역(333)에 그래핀 화합물을 사용함으로써, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자를 효율적으로 피복할 수 있다. 그래핀 화합물에 대해서는 후술한다. 또한, 더 구체적으로는, 영역(333)은 예를 들어, 그래핀을 포함하여도 좋고, 산화 그래핀을 포함하여도 좋다. 또한, 그래핀으로서, 산화 그래핀을 환원함으로써 얻을 수 있는 그래핀을 사용하는 것이 바람직하다. 그래핀은 높은 도전성을 가진다는 우수한 전기 특성과, 높은 유연성 및 높은 기계적 강도를 가진다는 우수한 물리 특성을 가진다. 영역(333)에 산화 그래핀을 사용하여 환원함으로써, 영역(333)과 접촉하는 영역(332)이 산화되는 경우가 있다.

[0160] 영역(333)이 그래핀 화합물을 가짐으로써, 리튬 망가니즈 복합 산화물을 양극 재료에 사용한 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0161] 영역(333)의 막 두께는 0.4nm 이상 40nm 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0162] 또한, 리튬-망가니즈 복합 산화물은, 예를 들어, 일차 입자의 평균 입경이 5nm 이상 50 μ m 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이상 500nm 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 비표면적이 5m²/g 이상 15m²/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이차 입자의 평균 입경이 5 μ m 이상 50 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0163] 또한, 양극 및 음극은 도전조제를 가져도 좋다. 도전조제로서 예를 들어, 탄소 재료, 금속 재료, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전조제로서, 섬유상의 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층의 총량에 대한 도전조제의 함유량은 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하가 더 바람직하다.

[0164] 도전조제에 의하여 전극 중에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전조제에 의하여 양극 활물질끼리의 전기 전도의 경로를 유지할 수 있다. 활물질층 중에 도전 조제를 첨가함으로써 높은 전기 전도성을 가지는 활물질층을 실현할 수 있다.

[0165] 도전조제로서는 예를 들어 천연 흑연, 메소카본 마이크로비즈 등의 인조 흑연, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다.

탄소 섬유로서는 예를 들어, 메소페이스 피치계 탄소 섬유, 등방성 피치계 탄소 섬유 등의 탄소 섬유를 사용할 수 있다. 또한, 탄소 섬유로서 카본 나노 섬유나 카본 나노튜브 등을 사용할 수 있다. 카본 나노튜브는 예를 들어 기상 성장법 등으로 제작할 수 있다. 또한, 도전조제로서, 예를 들어 카본 블랙(아세틸렌 블랙(AB) 등), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 폴러렌 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 구리, 니켈, 알루미늄, 은, 금 등의 금속 분말이나 금속 섬유, 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다.

[0166] 또한, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.

[0167] 그래핀 화합물은 높은 도전성을 가진다는 우수한 전기 특성과, 높은 유연성 및 높은 기계적 강도를 가진다는 우수한 물리 특성을 가지는 경우가 있다. 또한, 그래핀 화합물은 평면적인 형상을 가진다. 그래핀 화합물은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 한다. 또한, 얇아도 도전성이 매우 높은 경우가 있으며, 적은 양으로 효율적으로 활물질층 내에서 도전 경로를 형성할 수 있다. 그러므로, 그래핀 화합물을 도전조제로서 사용함으로써, 활물질과 도전조제의 접촉 면적을 증대시킬 수 있어 바람직하다. 또한, 전기적인 저항을 감소시킬 수 있는 경우가 있어 바람직하다. 여기서 그래핀 화합물로서 예를 들어 그래핀, 멀티그래핀, 또는 reduced Graphene Oxide(이하, RGO)를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 여기서 RGO는 예를 들어 산화 그래핀(graphene oxide:GO)을 환원함으로써 얻을 수 있는 화합물을 가리킨다.

[0168] 입경이 작은 활물질, 예를 들어, 1 μ m 이하의 활물질을 사용하는 경우에는, 활물질의 비표면적이 크며, 활물질끼리를 연결하는 더 많은 도전 경로가 필요해진다. 이와 같은 경우에는, 적은 양으로도 효율적으로 도전 경로를 형성할 수 있는 그래핀 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0169] 이하에서는, 일례로서, 활물질층에 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하는 경우의 단면 구성예를 설명한다.

[0170] 도 3의 (A)에 활물질층의 종단면도를 도시하였다. 활물질층은 입자상의 활물질(103)과, 도전조제로서의 그래핀 화합물(321)과, 결합제(미도시)를 포함한다. 여기서 그래핀 화합물(321)로서 예를 들어, 그래핀 또는 멀티그래핀을 사용하면 좋다. 여기서 그래핀 화합물(321)은 시트상 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 그래핀 화합물(321)은 복수의 멀티그래핀 또는/및 복수의 그래핀이 부분적으로 중첩되어 시트상으로 형성되어 있어도 좋다.

[0171] 활물질층의 종단면에서는 도 3의 (A)에 도시된 바와 같이 활물질층 내부에서 시트상 그래핀 화합물(321)이 대략 균일하게 분산된다. 도 3의 (A)에서는 그래핀 화합물(321)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 복수의 층에 대응하는 두께를 가지는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(321)은 복수의 입자상의 활물질(103)을 싸도록, 덮도록, 또는 복수의 입자상의 활물질(103)의 표면 위에 부착되도록 형성되어 있기 때문에, 서로 면접촉하고 있다.

[0172] 여기서, 복수의 그래핀 화합물끼리가 결합됨으로써, 그물상 그래핀 화합물 시트(아래에서 그래핀 화합물 네트워크 또는 그래핀 네트워크라고 함)를 형성할 수 있다. 그래핀 네트워크로 활물질이 피복되는 경우, 그래핀 네트워크는 활물질끼리를 결합하는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나 또는 바인더를 사용하지 않을 수 있기 때문에 전극 체적이나 전극 중량에서 활물질이 차지하는 비율을 높일 수 있다. 즉, 축전 장치의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0173] 여기서, 그래핀 화합물(321)로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질과 혼합하여 활물질층이 되는 층을 형성한 후, 환원하는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(321)의 형성에 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써 그래핀 화합물(321)을 활물질층 내부에서 대략 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매로부터 용매를 휘발시켜 제거하고 산화 그래핀을 환원하기 때문에, 활물질층에 잔류한 그래핀 화합물(321)은 부분적으로 중첩되어 서로 면접촉할 정도로 분산됨으로써 삼차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한, 산화 그래핀은 예를 들어, 가열 처리에 의하여 환원되어도 좋고, 환원제를 사용하여 환원되어도 좋다.

[0174] 따라서, 활물질과 점접촉되는 아세틸렌 블랙 등의 입자상 도전조제와 달리, 그래핀 화합물(321)은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 위한 것이기 때문에, 보통의 도전조제보다 적은 양으로 입자상의 활물질(103)과 그래핀 화합물(321)과의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 활물질층에서의 활물질(103)의 비율을 증가시킬 수 있다. 이에 의하여 축전 장치의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.

[0175] 또한, 양극 및 음극은 결합제를 가져도 좋다. 결합제로서 예를 들어, 스타이렌-뷰타다이엔고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔고무, 뷰타다이엔고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합

체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 결합제로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

[0176] 또한, 결합제로서는, 예를 들어, 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는 예를 들어, 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는, 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나, 전분 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 수용성 고분자를, 상술한 고무 재료와 아울러 사용하면 더 바람직하다.

[0177] 또는 결합제로서는 폴리스타이렌, 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸(PMMA), 폴리아크릴산소듐, 폴리바이닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리אי소부틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화 바이닐리덴(PVdF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리초산바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0178] 결합제는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0179] 예를 들어 점도 조정 효과가 매우 우수한 재료와 다른 재료를 조합하여 사용하여도 좋다. 예를 들어 고무 재료 등은 접착력이나 탄성력이 우수한 반면, 용매에 혼합한 경우에 점도 조정이 어려운 경우가 있다. 이와 같은 경우에는 예를 들어, 점도 조정 효과가 매우 우수한 재료와 혼합하는 것이 바람직하다. 점도 조정 효과가 매우 우수한 재료로서는 예를 들어, 수용성 고분자를 사용하면 좋다. 또한, 점도 조정 효과가 매우 우수한 수용성 고분자로서는 상술한 다당류, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 메틸 셀룰로스, 에틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 다이아세틸 셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 또는 전분(starch)을 사용할 수 있다.

[0180] 또한, 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는 예를 들어, 카복시메틸 셀룰로스의 소듐염이나 암모늄염 등의 염으로 하면 용해도가 높아져 점도 조정제로서의 효과가 발휘되기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써, 전극의 슬러리를 제작할 때에 활물질이나 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서에서는 전극의 바인더로서 사용하는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체는 그들의 염도 포함하는 것으로 한다.

[0181] 수용성 고분자는 물에 용해됨으로써 점도가 안정화되고, 또한 활물질이나 결합제로서 조합되는 다른 재료, 예를 들어, 스타이렌-부타다이엔고무 등을 수용액 내에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 관능기를 가지기 때문에 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬운 것으로 기대된다. 또한, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는 예를 들어 수산기나 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자끼리 상호로 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮을 것으로 기대된다.

[0182] 활물질 표면을 덮거나 표면에 접촉되는 바인더가 막을 형성하는 경우에는 부동태(不動態)막으로서의 역할을 함으로써 전해액 분해가 억제되는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전자 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막을 말하고, 예를 들어 활물질 표면에 부동태막이 형성되어 있으면 전지 반응 전위에서 전해액이 분해되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있으면 더 바람직하다.

[0183] [전극의 제작 방법]

[0184] 음극 및 양극의 제작 방법의 일례로서, 슬러리를 제작하고, 이 슬러리를 도포함으로써 전극을 제작할 수 있다. 전극 제작에 사용하는 슬러리의 제작 방법의 일례를 설명한다.

[0185] 여기서, 슬러리의 제작에 사용되는 용매는, 극성 용매인 것이 바람직하다. 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸폼아마이드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 및 다이메틸설폭사이드(DMSO) 중 어느 1종 또는 2종 이상의 혼합액을 사용할 수 있다.

[0186] 우선, 활물질, 도전조제, 및 결합제를 혼합하여 혼합물 A를 제작한다(스텝 S110). 다음에, 혼합물 A에 용매를 첨가하여, 고점도 반죽(고점도에서의 혼련)을 수행하여, 혼합물 B를 제작한다(스텝 S120). 여기서, 혼합물 B는 예를 들어, 페이스트상인 것이 바람직하다. 여기서, 나중에 수행하는 스텝 S141에서 제 2 결합제를 첨가하는 경우에는, 스텝 S110에서 제 1 결합제를 첨가하지 않아도 되는 경우가 있다.

[0187] 다음에, 혼합물 B에 용매를 첨가하여 혼련을 수행함으로써 혼합물 C를 제작한다(스텝 S130).

[0188] 이어서, 제 2 결합제를 사용하는 경우에는, 제 2 결합제를 첨가하여 혼합물 D를 제작한다(스텝 S141). 이때, 용매를 첨가하여도 좋다. 또한, 제 2 결합제를 사용하지 않는 경우에는, 필요에 따라 용매를 첨가하여 혼합물

E를 제작한다(스텝 S142).

- [0189] 다음에, 예를 들어, 감압 분위기에서 제작한 혼합물 D 또는 혼합물 E를 혼련하여, 혼합물 F를 제작한다(스텝 S150). 이때, 용매를 첨가하여도 좋다. 여기서, 스텝 S110 내지 스텝 S150의 혼합 및 혼련의 공정에서, 예를 들어, 혼련기를 사용할 수 있다.
- [0190] 다음에, 혼합물 F의 점도를 측정한다(스텝 S160). 그 후, 필요에 따라 용매를 첨가하여, 점도를 조정한다. 상술한 공정에 의하여, 활물질층을 도포하기 위한 슬러리가 얻어진다.
- [0191] 여기서, 예를 들어, 스텝 S130 내지 스텝 S160에서, 혼합물 C 내지 혼합물 F의 점도가 높을수록, 혼합물 내에서 활물질, 결합제, 및 도전조제의 분산성이 우수해지는(서로 잘 섞이는) 경우가 있다. 따라서, 예를 들어, 혼합물 F의 점도는 더 높은 것이 바람직하다. 한편, 혼합물 F의 점도가 지나치게 높은 경우에는, 예를 들어, 전극의 도포 속도가 느려지는 경우가 있어, 생산성의 관점에서 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0192] 다음에, 제작한 슬러리를 사용하여 집전체 위에 활물질층을 제작하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0193] 우선, 집전체 위에 슬러리를 도포한다. 여기서, 슬러리를 도포하기 전에, 집전체 위에 표면 처리를 수행하여도 좋다. 표면 처리로서는, 예를 들어, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 및 언더코트 처리 등이 있다. 여기서 언더코트란, 집전체 위에 슬러리를 도포하기 전에 활물질층과 집전체의 계면 저항을 저감하거나 활물질층과 집전체의 밀착성을 높이는 목적으로 집전체 위에 형성하는 막을 가리킨다. 또한, 언더코트는, 반드시 막 형상을 가질 필요는 없고, 섬 형상으로 형성되어 있어도 좋다. 또한, 언더코트를 활물질로서 기능시켜 용량을 형성하여도 좋다. 언더코트로서는 예를 들어 탄소 재료를 사용할 수 있다. 탄소 재료로서는, 예를 들어, 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(등록상표) 등의 카본 블랙, 및 카본 나노튜브 등을 사용할 수 있다.
- [0194] 슬러리의 도포에는, 슬롯 다이 방식, 그라비아법, 블레이드법, 및 이들을 조합한 방식 등을 사용할 수 있다. 또한, 도포에는 연속 도포기 등을 이용하여도 좋다.
- [0195] 다음에, 슬러리의 용매를 휘발시킴으로써, 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0196] 슬러리의 용매의 휘발 공정은, 50℃ 이상 200℃ 이하, 바람직하게는 60℃ 이상 150℃ 이하의 온도 범위에서 수행되면 좋다.
- [0197] 예를 들어, 30℃ 이상 70℃ 이하의 범위에서, 대기 분위기하에서 10분 이상 핫 플레이트를 사용하여 가열 처리를 수행하고, 그 후에, 예를 들어, 실온 이상 100℃ 이하의 범위에서, 1시간 이상 10시간 이하 감압 환경하에서 가열 처리를 수행하면 좋다.
- [0198] 또는, 건조로(乾燥爐) 등을 사용하여 가열 처리를 수행하여도 좋다. 건조로를 사용하는 경우에는 예를 들어, 30℃ 이상 120℃ 이하의 범위에서 30초 이상 20분 이하의 가열 처리를 수행하면 좋다.
- [0199] 또는 온도를 단계적으로 올려 가도 좋다. 예를 들어, 60℃ 이하에서 10분 이하의 가열 처리를 수행한 후에 65℃ 이상의 온도에서 1분 이상의 가열 처리를 더 수행하여도 좋다.
- [0200] 이와 같이 하여 형성된 활물질층의 두께는, 예를 들어, 바람직하게는 5μm 이상 300μm 이하, 더 바람직하게는 10μm 이상 150μm 이하이면 좋다. 또한, 활물질층의 활물질 담지량은 예를 들어 바람직하게는 2mg/cm² 이상 50mg/cm² 이하이면 좋다.
- [0201] 활물질층은 집전체의 양쪽 면에 형성되어도 좋고, 한쪽 면에만 형성되어도 좋다. 또는, 부분적으로 양쪽 면에 활물질층이 형성되어 있는 영역을 가져도 좋다.
- [0202] 활물질층으로부터 용매를 휘발시킨 후, 롤 프레스법이나 평판 프레스법 등의 압축 방법에 의하여 프레스를 수행하여도 좋다. 프레스를 수행할 때, 가열하여도 좋다.
- [0203] 또한, 활물질층에 프리도핑을 수행하여도 좋다. 활물질층에 프리도핑을 수행하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 전기 화학적으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 전지를 조립하기 전에 대극으로서 리튬 금속을 사용하여 후술하는 전해액 중에서 리튬을 활물질층에 프리도핑할 수 있다. 또는, 음극에 대하여 대극을 프리도핑용의 양극을 준비하여 프리도핑을 수행하고, 그 후, 프리도핑용의 양극을 제거하여도 좋다. 프리도핑을 수행함으로써 특히 첫 번째의 충방전 효율의 저하를 억제할 수 있어 충전지의 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0204] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

- [0205] (실시형태 2)
- [0206] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태의 축전 장치에 대하여 설명한다.
- [0207] 본 발명의 일 형태의 축전 장치의 일례로서, 리튬 이온 전지 등의 전기 화학 반응을 이용하는 이차 전지, 전기 2중층 커패시터, 레독스 커패시터 등의 전기 화학 커패시터, 공기 전지, 연료 전지 등을 들 수 있다.
- [0208] <박형 축전지>
- [0209] 도 4에 축전 장치의 일례로서, 박형 축전지를 도시하였다. 박형 축전지는 가요성을 가지는 구성으로 하고, 가요성을 가지는 부위를 적어도 일부 가지는 전자 기기에 실장하면 전자 기기의 변형에 맞춰 축전지도 휘 수 있다.
- [0210] 도 4는 박형 축전지인 축전지(500)의 외관도이다. 또한, 도 5의 (A) 및 (B)는 도 4에 일점 쇄선 A1-A2를 따른 단면 및 일점 쇄선 B1-B2를 따른 단면을 도시한 것이다. 축전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 가지는 양극(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 가지는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 가진다. 외장체(509) 내에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 설치되어 있다. 또한, 외장체(509) 내는 전해액(508)으로 채워져 있다.
- [0211] 축전 장치에 사용하는 전해액으로서는 입자상의 먼지나 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 불순물이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 전해액에 대한 불순물의 중량비는 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.
- [0212] 또한, 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설통(PS), tert-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), LiBOB 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가제의 농도는 예를 들어 용매 전체의 0.1중량% 이상 5중량% 이하로 하면 좋다.
- [0213] 또한, 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0214] 폴리머로서는 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 및 이들로 이루어지는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한, 형성되는 폴리머가 다공질 형상을 가져도 좋다.
- [0215] 또한, 전해액 대신에 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 가지는 고체 전해질, 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계의 고분자 재료를 가지는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터 및 스페이서는 필요 없다. 또한, 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져, 전지의 안전성이 극적으로 향상된다.
- [0216] 세퍼레이터(507)로서는 예를 들어, 종이, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 또는 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0217] 세퍼레이터(507)를 봉투 형상(bag-like shape)으로 가공하고, 양극(503) 및 음극(506) 중 어느 한쪽을 둘러싸도록 배치하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 도 6의 (A)에 도시된 바와 같이, 양극(503)을 끼우도록 세퍼레이터(507)를 반으로 접고 양극(503)과 중첩되는 영역보다 바깥쪽의 영역에서 밀봉부(514)에 의하여 밀봉함으로써, 양극(503)을 세퍼레이터(507) 내에 확실하게 둘러쌀 수 있다. 그리고, 도 6의 (B)에 도시된 바와 같이, 세퍼레이터(507)로 둘러싸인 양극(503)과 음극(506)을 교대로 적층하고, 이들을 외장체(509) 내에 배치함으로써 축전지(500)를 형성하면 좋다.
- [0218] 다음에 축전지를 제작한 후의 에이징(aging)에 대하여 설명한다. 축전지를 제작한 후에 에이징을 수행하는 것이 바람직하다. 에이징 조건의 일례를 이하에서 설명한다. 우선, 0.001C 이상 0.2C 이하의 레이트로 충전한다. 온도는 예를 들어 실온 이상 50℃ 이하로 하면 좋다. 여기서, 양극이나 음극의 반응 전위가 전해액(508)의 전위창의 범위를 넘는 경우에는, 축전지의 충방전에 의하여 전해액이 분해되는 경우가 있다. 전해액의 분해로 인해 가스가 발생된 경우에는, 그 가스가 셀 내에 차면 전극 표면에 전해액이 접촉되지 못한 영역이 생긴다. 즉, 전극의 실효적인 반응 면적이 감소되고 실효적인 저항이 높아지는 것에 상당한다.
- [0219] 또한, 저항이 지나치게 높아지면, 음극 전위가 낮아짐으로써 흑연에 대하여 리튬이 삽입됨과 동시에, 흑연 표면에 리튬이 석출된다. 이 리튬 석출은 용량 저하를 초래하는 경우가 있다. 예를 들어, 리튬이 석출된 후, 표면

에서 피막 등이 성장되면, 표면에 석출된 리튬이 다시 용출되지 못하여 용량에 기여하지 않는 리튬이 늘어난다. 또한, 석출된 리튬이 물리적으로 붕괴되어 전극과의 도통을 잃은 경우에도 역시 용량에 기여하지 않는 리튬이 생긴다. 따라서, 음극의 전위가 충전 전압 상승으로 인해 리튬 전위까지 도달하기 전에 가스를 빼는 것이 바람직하다.

[0220] 또한, 가스를 뺀 후에 실온보다 높은 온도, 바람직하게는 30℃ 이상 60℃ 이하, 더 바람직하게는 35℃ 이상 50℃ 이하에서 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하, 충전 상태를 유지하여도 좋다. 첫 번째 충전 시에 표면에서 분해된 전해액은 흑연의 표면에 피막을 형성한다. 따라서, 예를 들어 가스를 뺀 후에 실온보다 높은 온도로 유지함으로써, 형성된 피막이 치밀화될 수도 있다.

[0221] 도 7에는 리드 전극에 집전체를 용접하는 예를 도시하였다. 도 7의 (A)에 도시된 바와 같이, 세퍼레이터(507)로 둘러싸인 양극(503)과 음극(506)을 교대로 중첩한다. 다음에, 양극 집전체(501)를 양극 리드 전극(510)에 용접하고, 음극 집전체(504)를 음극 리드 전극(511)에 용접한다. 양극 집전체(501)를 양극 리드 전극(510)에 용접하는 예를 도 7의 (B)에 도시하였다. 양극 집전체(501)는 초음파 용접 등에 의하여 용접 영역(512)에서 양극 리드 전극(510)에 용접된다. 또한, 양극 집전체(501)는 도 7의 (B)에 도시된 만곡부(513)를 가짐으로써 축전지(500)의 제작 후에 외측에서 힘이 가해져 발생하는 응력을 완화할 수 있어 축전지(500)의 신뢰성을 높일 수 있다.

[0222] 도 4 및 도 5에 도시된 축전지(500)에 있어서, 양극 리드 전극(510)은 양극(503)이 가지는 양극 집전체(501)와, 음극 리드 전극(511)은 음극(506)이 가지는 음극 집전체(504)와 각각 초음파 접합된다. 또한, 외부와의 전기적 접촉을 얻는 단자의 역할을 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)가 겸할 수도 있다. 이 경우는, 리드 전극을 사용하지 않고, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)가 부분적으로 외장체(509)의 외측으로 노출되도록 배치되어도 좋다.

[0223] 또한, 도 4에서는 양극 리드 전극(510) 및 음극 리드 전극(511)이 동일한 변에 제공되어 있지만, 도 8에 도시된 바와 같이 양극 리드 전극(510)과 음극 리드 전극(511)이 다른 변에 제공되어도 좋다. 이와 같이, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지는 리드 전극을 자유롭게 배치할 수 있기 때문에 설계 자유도가 높다. 따라서, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지를 사용한 제품의 설계 자유도를 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지를 사용한 제품의 생산성을 높일 수 있다.

[0224] 축전지(500)에 있어서, 외장체(509)에는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 아이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등의 가요성이 우수한 금속 박막을 제공하고, 또한 이 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 필름을 사용할 수 있다.

[0225] 또한, 도 5에서는, 일례로서 대향하는 양극 활물질층과 음극 활물질층의 쌍을 5쌍으로 하였지만, 물론 전극 활물질층의 쌍의 개수는 5쌍에 한정되지 않고 전극의 쌍의 개수는 이보다 많아도 좋고 적어도 좋다. 전극 활물질층 수가 많은 경우에는 더 많은 용량을 가지는 축전지로 할 수 있다. 또한, 전극 활물질층 수가 적은 경우에는 박형화할 수 있고 가요성이 뛰어난 축전지로 할 수 있다.

[0226] [프리도핑]

[0227] 여기서, 축전지(500)가 가지는 음극(506)에 프리도핑을 수행하는 경우의 일례를 나타낸다. 도 9의 (A)는 양극, 음극, 및 세퍼레이터를 적층한 적층체의 상면을 나타낸 것이고, 도 9의 (B)는 도 9의 (A)의 사시도를 나타낸 것이다. 음극(506) 위에 세퍼레이터(507i)를 적층하고, 세퍼레이터(507i) 위에 프리도핑용의 양극(503i)을 적층하고, 양극(503i) 위에 세퍼레이터(507)를 적층하고, 세퍼레이터(507) 위에 양극(503)을 적층한다. 여기서, 세퍼레이터(507i)는 세퍼레이터(507)에 대한 기재를 참조할 수 있다. 또한, 양극(503i)은 양극 활물질층(502i) 및 양극 집전체(501i)를 가진다. 양극(503i), 양극 활물질층(502i), 및 양극 집전체(501i)는 각각 양극(503), 양극 활물질층(502), 및 양극 집전체(501)에 대한 기재를 참조할 수 있다. 또한, 양극(503) 및 양극(503i)에는 상이한 양극 활물질을 사용하여도 좋다.

[0228] 다음에, 도 9의 (A) 및 (B)에 도시된 적층체를 도 10의 (A)의 사시도에 나타낸 바와 같이 외장체가 되는 시트(509a)로 끼운다.

[0229] 다음에, 도 10의 (B)의 상면도에 도시된 바와 같이 시트(509a)의 3변을 열 등으로 밀봉하여 외장체(509)를 형성하고, 박형 축전지인 축전지(500)를 제작한다. 도 10의 (B)에 도시된 축전지의 일점 쇄선 B1-B2 방향의 단면도

를 도 11의 (A)에 도시하였다.

- [0230] 다음에, 제작한 축전지(500)의 음극(506)과 양극(503i)을 사용하여 프리도핑을 수행한다. 프리도핑을 위하여, 예를 들어, 충전만 하여도 좋고, 충방전을 수행하여도 좋다.
- [0231] 프리도핑을 수행한 후, 외장체(509)의 일변을 절단하여 개봉한다. 그 후, 도 11의 (B)의 단면도에 도시된 바와 같이 개봉된 외장체(509)에서 양극(503i) 및 세퍼레이터(507i)를 꺼낸다. 이때, 세퍼레이터(507i)가 아니라 세퍼레이터(507)를 추겨내도 좋다. 또는 세퍼레이터(507i)를 꺼내지 않고 축전지(500)에 남겨도 좋다.
- [0232] 그 후, 도 11의 (C)의 단면도에 도시된 바와 같이 외장체(509)의 개봉된 일변을 밀봉한다. 상술한 공정에 의하여 프리도핑을 수행할 수 있다.
- [0233] 여기서, 도 9 내지 도 11에 있어서는, 대향하는 양극 활물질층과 음극 활물질층이 1쌍인 경우의 예를 나타내었지만, 프리도핑을 수행하는 경우의 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 1쌍이 아니어도 된다. 도 12에는 3쌍의 양극 활물질층과 음극 활물질층이 대향하는 예를 도시하였다. 도 12의 (A)에서, 양극(503i)은 대향하는 양극(503)과 음극(506) 사이에 배치된다. 우선, 양극(503i)과 음극(506)을 사용하여 프리도핑을 수행한다. 그 후, 도 12의 (B)에 도시된 바와 같이 양극(503i)을 제거하여, 도 12의 (C)에 도시된 바와 같은 양극 활물질층과 음극 활물질층이 3쌍 대향하는 축전지로 한다.
- [0234] 상기 구성에 있어서, 축전지의 외장체(509)는 최소의 곡률 반경이 예를 들어, 3mm 이상 30mm 이하, 더 바람직하게는 3mm 이상 10mm 이하가 되도록 변형될 수 있다. 이차 전지의 외장체인 필름은 1장 또는 2장으로 구성되어 있고, 적층 구조의 축전지인 경우, 만곡시킨 전지의 단면 구조는 외장체인 필름의 2개의 곡선에 끼워진 구조가 된다.
- [0235] 면의 곡률 반경에 대하여 도 13을 참조하여 설명한다. 도 13의 (A)에 도시된 곡면(1700)을 절단한 평면(1701)에 있어서, 곡면(1700)에 포함되는 곡선(1702)의 일부를 원호(圓弧)로 근사시키고 그 원의 반경을 곡률 반경(1703)으로 하고, 원의 중심을 곡률 중심(1704)으로 한다. 도 13의 (B)에는 곡면(1700)의 상면도를 도시하였다. 도 13의 (C)에 평면(1701)을 따르는 곡면(1700)의 단면도를 도시하였다. 곡면을 평면을 따라 절단할 때, 곡면에 대한 평면의 각도나 절단 위치에 따라 단면에 나타나는 곡선의 곡률 반경은 달라지지만, 본 명세서 등에서는 가장 작은 곡률 반경을 면의 곡률 반경으로 한다.
- [0236] 2장의 필름을 외장체로서 전극, 전해액 등 (1805)를 끼운 이차 전지를 만곡시킨 경우에는 이차 전지의 곡률 중심(1800)에 가까운 쪽의 필름(1801)의 곡률 반경(1802)은 곡률 중심(1800)에서 먼 쪽의 필름(1803)의 곡률 반경(1804)보다 작다(도 14의 (A) 참조). 이차 전지를 만곡시켜 단면을 원호 형상으로 하면 곡률 중심(1800)에 가까운 필름 표면에는 압축 응력이 가해지고, 곡률 중심(1800)에서 먼 필름의 표면에는 인장 응력이 가해진다(도 14의 (B) 참조). 외장체 표면에 오목부 또는 볼록부로 형성되는 패턴을 형성하면 이와 같이 압축 응력이나 인장 응력이 가해지더라도 스트레인(strain)에 의한 영향을 허용 범위 내로 억제할 수 있다. 따라서, 이차 전지는 곡률 중심에 가까운 쪽의 외장체의 최소 곡률 반경이 예를 들어, 3mm 이상 30mm 이하, 더 바람직하게는 3mm 이상 10mm 이하가 되도록 변형될 수 있다.
- [0237] 또한, 이차 전지의 단면 형상은 단순한 원호 형상에 한정되지 않고, 일부가 원호를 가지는 형상으로 할 수 있고, 예를 들어, 도 14의 (C)에 도시된 형상이나 파도 형상(도 14의 (D) 참조), S자 형상 등으로 할 수도 있다. 이차 전지의 곡면이 복수의 곡률 중심을 가지는 형상이 되는 경우는, 복수의 곡률 중심 각각의 곡률 반경 중 곡률 반경이 가장 작은 곡면에서, 2장의 외장체 중 그 곡률 중심에 가까운 쪽의 외장체의 최소 곡률 반경이, 예를 들어, 3mm 이상 30mm 이하, 더 바람직하게는 3mm 이상 10mm 이하가 되도록 변형될 수 있다.
- [0238] 다음에, 양극, 음극, 및 세퍼레이터의 적층의 다양한 예를 설명한다.
- [0239] 도 17의 (A)에는 양극(111) 및 음극(115)을 6층씩 적층하는 예를 도시하였다. 양극(111)이 가지는 양극 집전체(121)의 한쪽 면에 양극 활물질층(122)이 제공되어 있다. 또한, 음극(115)이 가지는 음극 집전체(125)의 한쪽 면에 음극 활물질층(126)이 제공되어 있다.
- [0240] 또한, 도 17의 (A)에 도시된 구성에서는, 양극 활물질층(122)이 제공되지 않는 양극(111)의 면끼리 접촉되고, 음극 활물질층(126)이 제공되지 않는 음극(115)의 면끼리 접촉되도록 양극(111) 및 음극(115)이 적층된다. 이와 같은 적층 순서로 함으로써, 양극 활물질층(122)이 제공되지 않는 양극(111)의 면끼리, 음극 활물질층(126)이 제공되지 않는 음극(115)의 면끼리와 같은, 금속끼리의 접촉면을 만들 수 있다. 금속끼리의 접촉면은, 활물질과 세퍼레이터의 접촉면에 비하여 마찰 계수를 작게 할 수 있다.

- [0241] 따라서, 축전지(500)를 만족시켰을 때, 양극 활물질층(122)이 제공되지 않는 양극(111)의 면끼리, 및 음극 활물질층(126)이 제공되지 않는 음극(115)의 면끼리가 미끄러지면, 만곡의 내경과 외경의 차이로 인하여 생기는 응력을 완화할 수 있다. 여기서, 만곡의 내경이란, 예를 들어, 축전지(500)를 만족시키는 경우에, 축전지(500)의 외장체(509)에서 만곡부의 내측에 위치하는 면이 가지는 곡률 반경을 가리킨다. 따라서, 축전지(500)의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 신뢰성이 높은 축전지(500)로 할 수 있다.
- [0242] 또한, 도 17의 (B)에 도 17의 (A)와 상이한 양극(111)과 음극(115)의 적층의 예를 도시하였다. 도 17의 (B)에 도시된 구성은 양극 집전체(121)의 양면에 양극 활물질층(122)을 제공한 점에서, 도 17의 (A)에 도시된 구성과 상이하다. 도 17의 (B)와 같이 양극 집전체(121)의 양면에 양극 활물질층(122)을 제공함으로써 축전지(500)의 단위 체적당 용량을 크게 할 수 있다.
- [0243] 또한, 도 17의 (C)에 도 17의 (B)와 상이한 양극(111)과 음극(115)의 적층의 예를 도시하였다. 도 17의 (C)에 도시된 구성은 음극 집전체(125)의 양면에 음극 활물질층(126)을 제공한 점에서, 도 17의 (B)에 도시된 구성과 상이하다. 도 17의 (C)와 같이 음극 집전체(125)의 양면에 음극 활물질층(126)을 제공함으로써 축전지(500)의 단위 체적당 용량을 더 크게 할 수 있다.
- [0244] 또한, 도 17에서는, 세퍼레이터(123)가 양극(111)을 봉투 형상으로 싸는 구성을 도시하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 여기서, 도 18의 (A)에 도 17의 (A)와 상이한 구성의 세퍼레이터(123)를 가지는 예를 도시하였다. 도 18의 (A)에 도시된 구성은, 양극 활물질층(122)과 음극 활물질층(126) 사이에 시트상의 세퍼레이터(123)를 1장씩 제공하는 점에서 도 17의 (A)에 도시된 구성과 상이하다. 도 18의 (A)에 도시된 구성에서는, 양극(111) 및 음극(115)이 6층씩 적층되어 있고, 세퍼레이터(123)가 6층 적층되어 있다.
- [0245] 또한, 도 18의 (B)에 도 18의 (A)와는 상이한 세퍼레이터(123)를 제공한 예를 도시하였다. 도 18의 (B)에 도시된 구성은, 1장의 세퍼레이터(123)가 양극 활물질층(122)과 음극 활물질층(126) 사이에 개재(介在)되도록 복수 회 접히는 점에서 도 18의 (A)에 도시된 구성과 상이하다. 또한, 도 18의 (B)의 구성은, 도 18의 (A)에 도시된 구성의 각 층의 세퍼레이터(123)를 연장하여 층들 사이를 연결시킨 구성이라고 할 수도 있다. 도 18의 (B)에 도시된 구성은, 양극(111) 및 음극(115)이 6층씩 적층되어 있고, 세퍼레이터(123)를 5번 이상 접을 필요가 있다. 또한, 세퍼레이터(123)는 양극 활물질층(122)과 음극 활물질층(126) 사이에 개재되도록 제공될 뿐만 아니라, 연장하여 복수의 양극(111)과 음극(115)을 하나로 결속하도록 하여도 좋다.
- [0246] 또한, 도 19에 도시된 바와 같이, 양극, 음극, 및 세퍼레이터를 적층하여도 좋다. 도 19의 (A)는 제 1 전극 조립체(130)의 단면도이고, 도 19의 (B)는 제 2 전극 조립체(131)의 단면도이다. 도 19의 (C)는 도 4의 일점 파선 A1-A2를 따라 자른 단면도이다. 또한, 도 19의 (C)에서는, 도면을 명료하게 하기 위하여, 제 1 전극 조립체(130), 제 2 전극 조립체(131), 및 세퍼레이터(123)를 발체하여 도시하였다.
- [0247] 도 19의 (C)에 도시된 바와 같이, 축전지(500)는 복수의 제 1 전극 조립체(130) 및 복수의 제 2 전극 조립체(131)를 가진다.
- [0248] 도 19의 (A)에 도시된 바와 같이, 제 1 전극 조립체(130)에서는, 양극 집전체(121)의 양쪽 면에 양극 활물질층(122)을 가지는 양극(111a), 세퍼레이터(123), 음극 집전체(125)의 양쪽 면에 음극 활물질층(126)을 가지는 음극(115a), 세퍼레이터(123), 및 양극 집전체(121)의 양쪽 면에 양극 활물질층(122)을 가지는 양극(111a)이 이 순서대로 적층되어 있다. 또한, 도 19의 (B)에 도시된 바와 같이, 제 2 전극 조립체(131)에서는, 음극 집전체(125)의 양쪽 면에 음극 활물질층(126)을 가지는 음극(115a), 세퍼레이터(123), 양극 집전체(121)의 양쪽 면에 양극 활물질층(122)을 가지는 양극(111a), 세퍼레이터(123), 및 음극 집전체(125)의 양쪽 면에 음극 활물질층(126)을 가지는 음극(115a)이 이 순서대로 적층되어 있다.
- [0249] 또한, 도 19의 (C)에 도시된 바와 같이, 복수의 제 1 전극 조립체(130) 및 복수의 제 2 전극 조립체(131)는 권회(捲回)된 세퍼레이터(123)로 덮여 있다.
- [0250] [코인형 축전지]
- [0251] 다음에, 축전 장치의 일례로서, 코인형 축전지의 일례에 대하여 도 15를 참조하여 설명한다. 도 15의 (A)는 코인형(단층 편평(偏平)형) 축전지의 외관도이고, 도 15의 (B)는 그 단면도이다.
- [0252] 코인형 축전지(300)는 양극 단자를 겸한 양극 캔(301)과 음극 단자를 겸한 음극 캔(302)이 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이 양극 집전체(305)와 접촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)에 의하여 형성된다.

- [0253] 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이 음극 집전체(308)와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)에 의하여 형성된다.
- [0254] 양극(304)에 대해서는 양극(503)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 양극 활물질층(306)에 대해서는 양극 활물질층(502)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 음극(307)에 대해서는 음극(506)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 음극 활물질층(309)에 대해서는 음극 활물질층(505)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 세퍼레이터(310)에 대해서는, 세퍼레이터(507)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 전해액에 대해서는 전해액(508)에 관한 기재를 참조하면 좋다.
- [0255] 또한, 코인형 축전지(300)에 사용하는 양극(304) 및 음극(307)에는 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면 좋다.
- [0256] 양극 캔(301) 및 음극 캔(302)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(301)은 양극(304)과, 음극 캔(302)은 음극(307)과 각각 전기적으로 접속된다.
- [0257] 상술한 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시켜, 도 15의 (B)에 도시된 바와 같이 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 및 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재하여 압착함으로써 코인형 축전지(300)를 제작한다.
- [0258] [원통형 축전지]
- [0259] 다음에, 축전 장치의 일례로서 원통형 축전지에 대하여 설명한다. 원통형 축전지에 대하여 도 16을 참조하여 설명한다. 원통형 축전지(600)는 도 16의 (A)에 도시된 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.
- [0260] 도 16의 (B)에는 원통형 축전지의 단면을 모식적으로 도시하였다. 중공 원통형의 전지 캔(602)의 내측에는 띠형상의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 두고 권회된 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 일단이 닫히고 한쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 내측에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는, 대향하는 한 쌍의 절연판(절연판(608), (609))에 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부는 비수전해액(도시하지 않았음)이 주입되어 있다. 비수전해액은 코인형 축전지와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0261] 양극(604)에 대해서는 양극(503)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 또한, 음극(606)에 대해서는 음극(506)에 관한 기재를 참조하면 좋다. 또한, 양극(604) 및 음극(606)에 대해서는, 예를 들어, 실시형태 1에 기재된 전극의 제작 방법을 참조할 수 있다. 원통형 축전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체 양쪽면에 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC(Positive Temperature Coefficient)소자(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속되어 있다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압의 상승이 소정의 문턱 값을 넘었을 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604)의 전기적 접속을 절단하는 것이다. 또한 PTC소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대하는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO_3)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.
- [0262] 도 16에 도시된 원통형 축전지와 같이, 전극이 권회되는 경우에는, 권회될 때 전극에 큰 응력이 작용된다. 또한, 전극의 권회체를 하우징에 수납한 경우에 전극에는 항상 권회축 외측을 향하는 응력이 작용된다. 이와 같이 전극에 큰 응력이 작용되더라도 활물질이 벽개(劈開)되는 것을 방지할 수 있다.
- [0263] 또한, 본 실시형태에서는 코인형 축전지, 원통형 축전지, 및 박형 축전지를 축전지의 예로 들었지만, 그 외의 밀봉형 축전지, 각형 축전지 등 다양한 형상의 축전지를 사용할 수 있다. 또한, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 복수 적층된 구조, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 구조이어도 좋다. 예를 들어, 다른 축전지의 예를 도

20 내지 도 24에 도시하였다.

[0264] [박형 축전지의 구성예]

[0265] 도 20 및 도 21에 박형 축전지의 구성예를 도시하였다. 도 20의 (A)에 도시된 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)를 가진다.

[0266] 권회체(993)는 음극(994)이 세퍼레이터(996)를 개재하여 양극(995)과 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회한 것이다. 이 권회체(993)를 각형 밀봉 용기 등에 의하여 덮음으로써 각형 이차 전지가 제작된다.

[0267] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)로 이루어지는 적층의 개수는, 필요한 용량과 소자 체적에 따라 적절히 설계하면 좋다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(도시하지 않았음)에 접속되고, 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(도시하지 않았음)에 접속된다.

[0268] 도 20의 (B) 및 (C)에 도시된 축전지(990)는, 외장체인 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에 상술한 권회체(993)를 수납한 것이다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 가지고, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)의 내부에서 전해액에 함침된다.

[0269] 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)에는, 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료나 수지 재료를 사용할 수 있다. 필름(981) 및 오목부를 가지는 필름(982)의 재료로서 수지 재료를 사용하면, 외부로부터 힘이 가해졌을 때에, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 변형시킬 수 있어, 가요성을 가지는 축전지를 제작할 수 있다.

[0270] 또한, 도 20의 (B) 및 (C)에서는, 2장의 필름을 사용하는 예를 도시하였지만, 1장의 필름을 접음으로써 공간을 형성하고, 이 공간에 상술한 권회체(993)를 수납하여도 좋다.

[0271] 또한, 축전 장치의 외장체나 밀봉 용기에 수지 재료 등이 사용됨으로써, 가요성을 가지는 축전 장치를 제작할 수 있다. 다만, 외장체 및 밀봉 용기에 수지 재료를 사용하는 경우, 외부와 접속되는 부분에는 도전 재료를 사용한다.

[0272] 예를 들어, 가요성을 가지는 다른 박형 축전지의 예를 도 21에 도시하였다. 도 21의 (A)의 권회체(993)는 도 20의 (A)에 도시된 것과 같은 것이기 때문에, 자세한 설명은 생략한다.

[0273] 도 21의 (B) 및 (C)에 도시된 축전지(990)는 외장체(991) 내부에 상술한 권회체(993)를 수납한 것이다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 가지며, 외장체(991), (992) 내부에서 전해액에 함침된다. 외장체(991), (992)에는 예를 들어 알루미늄 등의 금속 재료나 수지 재료를 사용할 수 있다. 외장체(991), (992)의 재료로서, 수지 재료를 사용하면, 외부로부터 힘이 가해졌을 때에 외장체(991), (992)를 변형시킬 수 있어, 가요성을 가지는 박형 축전지를 제작할 수 있다.

[0274] 본 발명의 일 형태에 관한 활물질을 포함하는 전극을 가요성을 가지는 박형 축전지에 사용함으로써 박형 축전지를 반복적으로 접음으로써 전극에 응력이 작용되어도, 활물질이 벽개되는 것을 방지할 수 있다.

[0275] 상술한 바와 같이, 벽개면의 적어도 일부가 그래핀으로 덮인 활물질을 전극에 사용함으로써, 전지의 전압이 저하되거나, 방전 용량이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 이로써, 충방전에 따른 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0276] [축전 시스템의 구조예]

[0277] 또한, 축전 시스템의 구조예에 대하여 도 22 내지 도 24를 사용하여 설명한다. 여기서 축전 시스템이란, 예를 들어 축전 장치가 탑재된 기기를 가리킨다.

[0278] 도 22의 (A) 및 (B)는 축전 시스템의 외관도이다. 축전 시스템은 회로 기관(900)과, 축전지(913)를 가진다. 축전지(913)에는 라벨(910)이 붙여 있다. 또한, 도 22의 (B)에 도시된 바와 같이, 축전 시스템은 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 및 안테나(915)를 가진다.

[0279] 회로 기관(900)은 단자(911)와 회로(912)를 가진다. 단자(911)는 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 안테나(915), 및 회로(912)에 접속된다. 또한, 단자(911)를 복수 제공하고, 복수의 단자(911)의 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.

[0280] 회로(912)는 회로 기관(900)의 이면에 제공되어도 좋다. 또한, 안테나(914) 및 안테나(915)는 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어, 선 형상이어도 좋고, 판 형상이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행

파 안테나, EH 안테나, 자계(磁界) 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 형상의 도체라도 좋다. 이 평판 형상의 도체는 전계 결합용의 도체의 하나로서 기능할 수 있다. 즉, 콘텐츠가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서 안테나(914) 또는 안테나(915)를 기능시켜도 좋다. 이로써, 전자계, 자계뿐만 아니라 전계에 의하여 전력을 교환할 수도 있다.

- [0281] 안테나(914)의 선풍은, 안테나(915)의 선풍보다 큰 것이 바람직하다. 이로써, 안테나(914)에 의하여 수전하는 전력량을 크게 할 수 있다.
- [0282] 충전 시스템은 안테나(914) 및 (915)와, 충전지(913)와의 사이에 층(916)을 가진다. 층(916)은 예를 들어, 충전지(913)로부터의 전자계를 차단할 수 있는 기능을 가진다. 층(916)으로서는, 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0283] 또한, 충전 시스템의 구조는, 도 22에 도시된 구조에 한정되지 않는다.
- [0284] 예를 들어, 도 23의 (A1) 및 (A2)에 도시된 바와 같이, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전지(913)의, 대향하는 1쌍의 면 각각에 안테나를 제공하여도 좋다. 도 23의 (A1)은 상기 1쌍의 면의 한쪽 방향으로부터 본 외관도이고, 도 23의 (A2)는 상기 1쌍의 면의 다른 쪽 방향으로부터 본 외관도이다. 또한, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템과 같은 부분에 대해서는 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0285] 도 23의 (A1)에 도시된 바와 같이 충전지(913)의 1쌍의 면의 한쪽에 층(916)을 끼워 안테나(914)가 제공되고, 도 23의 (A2)에 도시된 바와 같이 충전지(913)의 1쌍의 면의 다른 쪽에 층(917)을 끼워 안테나(915)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 충전지(913)에 의한 전자계를 차단할 수 있는 기능을 가진다. 층(917)으로서는, 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0286] 상기 구조로 함으로써, 안테나(914) 및 (915)의 양쪽 사이즈를 크게 할 수 있다.
- [0287] 또는, 도 23의 (B1) 및 (B2)에 도시된 바와 같이, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전지(913)의, 대향하는 1쌍의 면에 각각 다른 안테나를 제공하여도 좋다. 도 23의 (B1)은 상기 1쌍의 면의 한쪽 방향으로부터 본 외관도이고, 도 23의 (B2)는 상기 1쌍의 면의 다른 쪽 방향으로부터 본 외관도이다. 또한, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템과 같은 부분에 대해서는 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0288] 도 23의 (B1)에 도시된 바와 같이, 충전지(913)의 1쌍의 면의 한쪽에 층(916)을 끼워 안테나(914) 및 (915)가 제공되고, 도 23의 (B2)에 도시된 바와 같이, 충전지(913)의 1쌍의 면의 다른 쪽에 층(917)을 끼워 안테나(918)가 제공된다. 안테나(918)는 예를 들어 외부 기기와 데이터 통신을 할 수 있는 기능을 가진다. 안테나(918)에는, 예를 들어, 안테나(914), (915)에 적용 가능한 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통한 충전 시스템과 다른 기기와의 통신 방식으로는 NFC 등, 충전 시스템과 다른 기기 간에서 이용될 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0289] 또는, 도 24의 (A)에 도시된 바와 같이, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전지(913)에 표시 장치(920)를 제공하여도 좋다. 표시 장치(920)는 단자(919)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한, 표시 장치(920)가 제공되는 부분에 라벨(910)을 제공하지 않아도 된다. 또한, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템과 같은 부분에 대해서는 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0290] 표시 장치(920)에는 예를 들어 충전 중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는 예를 들어, 전자 페이퍼, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네센스(EL이라고도 함) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 페이퍼를 사용함으로써 표시 장치(920)의 소비전력을 저감할 수 있다.
- [0291] 또는, 도 24의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한, 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템과 같은 부분에 대해서는 도 22의 (A) 및 (B)에 도시된 충전 시스템의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0292] 센서(921)로서는, 예를 들어 힘, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정하는 기능을 가지는 센서를 사용할 수 있다. 센서(921)를 제공함으로써, 예를 들어 충전 시스템

이 설치된 장소의 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하고, 회로(912) 내의 메모리에 기억해 둘 수도 있다.

[0293] 본 실시형태에 기재된 축전지나 축전 시스템은 본 발명의 일 형태에 따른 전극이 사용되고 있다. 그러므로, 축전지나 축전 시스템의 용량을 증대시킬 수 있다. 또한, 에너지 밀도를 높일 수 있다. 또한, 신뢰성을 높일 수 있다. 또한, 수명을 길게 할 수 있다.

[0294] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0295] (실시형태 3)

[0296] 본 실시형태에서는 가요성을 가지는 축전 장치를 전자 기기에 탑재하는 경우의 예에 대하여 설명한다.

[0297] 실시형태 2에서 나타난 가요성을 가지는 축전 장치를 전자 기기에 탑재하는 예를 도 25에 도시하였다. 플렉시블한 형상을 가진 축전 장치를 적용한 전자 기기로서, 예를 들어, 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말기, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.

[0298] 또한, 플렉시블한 형상을 가진 축전 장치를 집이나 빌딩의 내벽 또는 외벽이나, 자동차의 내장 또는 외장의 곡면을 따라 제공할 수도 있다.

[0299] 도 25의 (A)에는 휴대 전화기의 일례를 나타내었다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 조합된 표시부(7402) 이외에, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크(7406) 등을 가진다. 또한, 휴대 전화기(7400)는 축전 장치(7407)를 가진다.

[0300] 도 25의 (B)는 만곡시킨 휴대 전화기(7400)를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)를 외력으로 변형시켜 전체를 만곡시킬 때, 그 내부에 제공된 축전 장치(7407)도 만곡된다. 또한, 이때 만곡된 축전 장치(7407)의 상태를 도 25의 (C)에 도시하였다. 축전 장치(7407)는 박형 축전지이다. 축전 장치(7407)는 만곡된 상태로 고정되어 있다. 또한, 축전 장치(7407)는 집전체(7409)와 전기적으로 접속된 리드 전극(7408)을 가진다. 예를 들어, 집전체(7409)는 구리박이며, 일부를 갈륨과 합금화시켜, 집전체(7409)와 접촉하는 활물질층과의 밀착성을 향상시켜 축전 장치(7407)가 만곡된 상태에서의 신뢰성이 높은 구성이 되어 있다.

[0301] 도 25의 (D)는 팔찌형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 휴대 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 축전 장치(7104)를 가진다. 또한, 도 25의 (E)에 만곡된 축전 장치(7104)의 상태를 도시하였다. 축전 장치(7104)는 만곡된 상태에서 사용자의 팔에 장착되었을 때, 하우징이 변형되어 축전 장치(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 임의의 점에서의 곡선의 만곡의 정도를 상당하는 원의 반경의 값으로 나타낸 것을 곡률 반경이라고 말하고, 곡률 반경의 역수는 곡률이라고 말한다. 구체적으로는, 하우징 또는 축전 장치(7104)의 주된 표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 이상 150mm 이하의 범위에서 변화된다. 축전 장치(7104)의 주된 표면에서의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하이면, 높은 신뢰성을 유지할 수 있다.

[0302] 도 25의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말기(7200)는 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 입출력 단자(7206) 등을 가진다.

[0303] 휴대 정보 단말기(7200)는 이동 전화, 전자 메일, 문장 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 및 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.

[0304] 표시부(7202)는 그 표시면이 만곡되어 제공되고, 만곡된 표시면을 따라 표시를 실행할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치 센서를 가지고, 손가락이나 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.

[0305] 조작 버튼(7205)은 시각 설정의 이외에, 전원의 온, 오프 동작, 무선 통신의 온, 오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가지게 할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말기(7200)에 내장된 운영 체제(operating system)에 의하여, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유롭게 설정할 수도 있다.

[0306] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 통신 규격에 따른 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신 가능한 헤드셋과 상호 통신함으로써, 핸즈 프리로 통화할 수도 있다.

- [0307] 또한, 휴대 정보 단말기(7200)는 입출력 단자(7206)를 가지고, 다른 정보 단말과 커넥터를 통하여 직접 데이터의 주고받기를 할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통하여 충전할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 사용하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0308] 휴대 정보 단말기(7200)의 표시부(7202)에는 본 발명의 일 형태의 전극을 가지는 축전 장치를 가진다. 예를 들어, 도 25의 (E)에 도시된 축전 장치(7104)를 만족된 상태로 하우징(7201) 내부에 제공하거나 또는 만족될 수 있는 상태로 밴드(7203) 내부에 제공할 수 있다.
- [0309] 휴대 정보 단말기(7200)는 센서를 가지는 것이 바람직하다. 센서로서, 예를 들어, 지문 센서, 맥박 센서, 및 체온 센서 등의 인체 센서나, 터치 센서, 가압 센서, 및 가속도 센서 등이 탑재되어 있는 것이 바람직하다.
- [0310] 도 25의 (G)는 완장형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)를 가지고, 본 발명의 일 형태의 축전 장치를 가진다. 또한, 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 가지게 할 수도 있고, 또한 휴대 정보 단말기로서 기능시킬 수도 있다.
- [0311] 표시부(7304)는 그 표시면이 만족되어 있고, 만족된 표시면을 따라 표시를 실행할 수 있다. 또한, 표시 장치(7300)는 통신 규격에 따른 근거리 무선 통신 등에 의하여 표시 상황을 변경할 수 있다.
- [0312] 또한, 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 가지고, 다른 정보 단말과 커넥터를 통하여 직접 데이터의 주고받기를 할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통하여 충전할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 사용하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0313] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0314] (실시형태 4)
- [0315] 본 실시형태에서는, 축전 장치를 탑재할 수 있는 전자 기기의 일례를 나타낸다.
- [0316] 도 26의 (A) 및 (B)에 반으로 접을 수 있는 태블릿형 단말의 일례를 도시하였다. 도 26의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿형 단말(9600)은 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징(9630a)과 하우징(9630b)을 연결하는 가동부(9640), 표시부(9631a)와 표시부(9631b)를 가지는 표시부(9631), 표시 모드 전환 스위치(9626), 전원 스위치(9627), 절전 모드 전환 스위치(9625), 잠금부(9629), 조작 스위치(9628)를 포함한다. 도 26의 (A)는, 태블릿형 단말(9600)을 펼친 상태를 도시하고, 도 26의 (B)는, 태블릿형 단말(9600)을 닫은 상태를 도시하고 있다.
- [0317] 또한, 태블릿형 단말(9600)은 하우징(9630a) 및 하우징(9630b) 내부에 축전체(9635)를 가진다. 축전체(9635)는, 가동부(9640)를 거쳐, 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공되어 있다.
- [0318] 표시부(9631a)는 일부를 터치 패널의 영역(9632a)으로 할 수 있고, 표시된 조작 키(9638)를 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 또한, 표시부(9631a)에서는 일례로서 절반의 영역을 표시 기능만을 가지는 구성으로 하고, 나머지 절반의 영역을 터치 패널의 기능을 가지는 구성으로 하였지만, 이 구성에 한정되지 않는다. 표시부(9631a)의 모든 영역을 터치 패널의 기능을 가지는 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어 표시부(9631a)의 전체 면에 키보드 버튼을 표시시켜 터치 패널로 하고, 표시부(9631b)를 표시 화면으로서 사용할 수 있다.
- [0319] 또한, 표시부(9631a)와 마찬가지로 표시부(9631b)의 일부를 터치 패널 영역(9632b)으로 할 수 있다. 또한, 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼(9639)이 표시되어 있는 위치를 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631b)에 키보드 버튼을 표시할 수 있다.
- [0320] 또한, 터치 패널의 영역(9632a)과 터치 패널의 영역(9632b)으로의 터치 입력을 동시에 할 수도 있다.
- [0321] 또한, 표시 모드 전환 스위치(9626)는 세로 표시 또는 가로 표시 등 표시 방향을 전환하며, 흑백 표시나 컬러 표시의 전환 등을 선택할 수 있다. 절전 모드 전환 스위치(9625)는, 태블릿형 단말(9600)에 내장되는 광 센서로 검출되는 태블릿형 단말(9600) 사용 시의 외광의 양에 따라 표시 휘도를 최적화할 수 있다. 태블릿형 단말은 광 센서뿐만 아니라 자이로스코프나 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등 다른 검출 장치를 내장하여도 좋다.
- [0322] 또한, 도 26의 (A)에서는 표시부(9631b)와 표시부(9631a)의 표시 면적이 같은 예를 도시하였지만, 이에 특별히 한정되지 않고, 서로 크기가 상이하여도 좋고 표시 품질도 상이하여도 좋다. 예를 들어 한쪽 표시부를 다른 쪽 표시부보다 고정세(高精細)한 표시를 할 수 있는 표시 패널로 하여도 좋다.
- [0323] 도 26의 (B)에 도시된 태블릿형 단말은 닫힌 상태이며, 하우징(9630), 태양 전지(9633), DCDC 컨버터(9636)를

포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 가진다. 또한, 축전체(9635)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전체를 사용한다.

- [0324] 또한, 태블릿형 단말(9600)은 반으로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)이 서로 중첩되도록 둘로 접을 수 있다. 이로써, 표시부(9631a) 및 (9631b)를 보호할 수 있어, 태블릿형 단말(9600)의 내구성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태의 축전지를 사용한 축전체(9635)는 가요성을 가지고, 반복적으로 휘었다 폼다 하여도 충방전 용량이 저하되기 어렵다. 따라서, 신뢰성이 높은 태블릿형 단말을 제공할 수 있다.
- [0325] 또한, 이 외에도 도 26의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿형 단말은 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 달력, 날짜, 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시된 정보를 터치 입력에 의하여 조작하거나 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.
- [0326] 태블릿형 단말의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 전력을 공급할 수 있다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공될 수 있고, 축전체(9635)를 효율적으로 충전할 수 있는 구성으로 할 수 있다. 또한, 축전체(9635)로서는, 리튬 이온 전지를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있는 등의 이점이 있다.
- [0327] 또한, 도 26의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여, 도 26의 (C)의 블록도를 참조하여 설명한다. 도 26의 (C)에는, 태양 전지(9633), 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3), 및 표시부(9631)를 도시하였고, 축전체(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 및 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 26의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)에 대응하는 개소이다.
- [0328] 우선, 외광을 이용하여 태양 전지(9633)로 발전되는 경우의 동작예에 대하여 설명한다. 태양 전지로 발전된 전력은 축전체(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)로 승압 또는 강압된다. 그리고, 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때에는 스위치(SW1)를 온으로 하여, 컨버터(9637)로 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압된다. 또한, 표시부(9631)에서의 표시를 수행하지 않을 때에는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 (SW2)를 온으로 하여 축전체(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.
- [0329] 또한, 발전 수단의 일례로서, 태양 전지(9633)에 대하여 설명하였지만, 특별히 한정되지 않고, 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펠티어 소자) 등 다른 발전 수단에 의하여 축전체(9635)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송 모듈이나 다른 충전 수단을 조합하여 충전하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0330] 도 27에 다른 전자 기기의 예를 도시하였다. 도 27에 있어서, 표시 장치(8000)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 축전 장치(8004) 등을 가진다. 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8004)는 하우징(8001)의 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받거나 축전 장치(8004)에 저장된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(8000)를 사용할 수 있다.
- [0331] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 각 화소에 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 제공된 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(digital micromirror device), PDP(plasma display panel), 또는 FED(field emission display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.
- [0332] 또한, 표시 장치에는, TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등, 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.
- [0333] 도 27에 있어서, 설치형의 조명 장치(8100)는 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8103)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 및 축전 장치(8103) 등을 가진다. 도 27에서는 축전 장치(8103)가 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104) 내부에 제공되는 경우를 도시하였지만, 축전 장치(8103)는 하우징(8101) 내부에 제공되어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받거나, 축전 장치(8103)에 저장된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써

써 표시 장치(8100)를 사용할 수 있다.

- [0334] 또한, 도 27에서는 천장(8104)에 제공된 설치형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.
- [0335] 또한, 광원(8102)으로서는, 전력을 이용하여 인공적으로 발광하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.
- [0336] 도 27에서는 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 가지는 에어컨디셔너는, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8203)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 축전 장치(8203) 등을 가진다. 도 27에서는 축전 장치(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 도시하였지만, 축전 장치(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는 실내기(8200) 및 실외기(8204) 양쪽 모두에 축전 장치(8203)가 제공되어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력을 공급받거나, 축전 장치(8203)에 저장된 전력을 사용할 수도 있다. 특히 실내기(8200) 및 실외기(8204)의 양쪽 모두에 축전 장치(8203)가 제공되는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8203)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 에어컨디셔너를 사용할 수 있다.
- [0337] 또한, 도 27에서는 실내기와 실내기로 구성되는 분할형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 가지는 일체형의 에어컨디셔너에, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치를 사용할 수도 있다.
- [0338] 도 27에서 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치(8304)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303), 축전 장치(8304) 등을 가진다. 도 27에서는, 축전 장치(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수도 있고, 축전 장치(8304)에 저장된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태의 관한 축전 장치(8304)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(8300)를 사용할 수 있다.
- [0339] 또한, 상술한 전자 기기 중에서 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치나 전기 밥솥 등의 전자 기기는 짧은 시간에 높은 전력을 필요로 한다. 따라서, 상용 전원만으로는 부족한 전력을 보충하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 관한 축전 장치를 사용함으로써, 전자 기기의 사용 시에 상용 전원의 차단기(breaker)가 작동되는 것을 방지할 수 있다.
- [0340] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급 가능한 총 전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 함)이 낮은 시간대에 축전 장치에 전력을 저장해 둬으로써, 상기 시간대 이외의 시간대에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303)가 개폐되지 않는 야간에 축전 장치(8304)에 전력을 저장한다. 그리고, 기온이 높아지고 냉장실용 도어(8302) 및 냉동실용 도어(8303)가 개폐되는 낮에 축전 장치(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.
- [0341] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0342] (실시형태 5)
- [0343] 본 실시형태에서는 차량에 축전 장치를 탑재하는 경우의 예에 대하여 설명한다.
- [0344] 또한, 축전 장치를 차량에 탑재하면, 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV) 등, 차세대 클린 에너지 자동차를 실현할 수 있다.
- [0345] 도 28은 본 발명의 일 형태를 사용한 차량을 예시한 것이다. 도 28의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 주행 동력원으로서 전기 모터를 이용한 전기 자동차이다. 또는, 주행 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태를 사용함으로써 항속 거리가 긴 차량을 실현할 수 있다. 또한, 자동차(8400)는 축전 장치를 가진다. 축전 장치는 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라 전조등(8401)이나 실내등(도시하지 않았음) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0346] 또한, 축전 장치는 자동차(8400)에 탑재된 스피드 미터, 태코 미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다.

또한, 충전 장치는 자동차(8400)에 탑재된 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.

[0347] 도 28의 (B)에 도시된 자동차(8500)는, 자동차(8500)가 가지는 충전 장치에 플러그인 방식이나 비접촉 급전 방식 등에 의하여 외부의 충전 설비로부터 전력이 공급되어 충전할 수 있다. 도 28의 (B)는 지상 설치형 충전 장치(8021)로부터 케이블(8022)을 통하여 자동차(8500)에 탑재된 충전 장치(8024)를 충전하고 있는 상태를 도시한 것이다. 충전 시에는, 충전 방법이나 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표)나 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 행하면 된다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이라도 좋고, 또한 일반 주택의 전원 이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술을 이용하여, 외부로부터 전력이 공급됨으로써 자동차(8500)에 탑재된 충전 장치(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.

[0348] 또한, 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치에서 전력을 비접촉으로 공급하여 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로나 외벽에 송전 장치를 조합함으로써 정차 시뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한, 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 차량끼리 전력의 송수신을 하여도 좋다. 또한, 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시나 주행 시에 충전 장치를 충전하여도 좋다. 이와 같은 비접촉의 전력 공급에는 전자기 유도 방식이나 자계 공명 방식을 이용할 수 있다.

[0349] 본 발명의 일 형태에 의하여, 충전 장치의 사이클 특성이 양호해지기 때문에, 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 의하여 충전 장치의 특성을 향상시킬 수 있어 충전 장치 자체의 소형화와 경량화가 가능하다. 충전 장치 자체의 소형화 및 경량화는 차량의 경량화로 이어지기 때문에 항속 가능 거리를 향상시킬 수 있다. 또한, 차량에 탑재된 충전 장치를 차량 이외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 피할 수 있다.

[0350] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0351] (실시형태 6)

[0352] 상기 실시형태에서 설명한 재료를 포함하는 전지 셀과 조합하여 사용할 수 있는 전지 제어 유닛(BMU: battery management unit) 및 상기 전지 제어 유닛을 구성하는 회로에 적합한 트랜지스터에 대하여, 도 29 내지 35를 참조하여 설명한다. 본 실시형태에서는 특히 직렬로 접속된 전지 셀을 가지는 충전 장치의 전지 제어 유닛에 대하여 설명한다.

[0353] 직렬로 접속된 복수의 전지 셀에 대하여 충방전을 반복하면, 전지 셀간에서, 충방전 특성에 편차가 생겨, 각 전지 셀간의 용량(출력 전압)이 달라진다. 직렬로 접속된 복수의 전지 셀에서는 전체의 방전 시의 용량이 작은 전지 셀에 의존한다. 전지 셀간의 용량에 편차가 있으면 방전 시의 전지 셀 전체의 용량이 작아진다. 또한, 용량이, 용량이 작은 전지 셀을 기준으로 충전하면 충전 부족이 될 우려가 있다. 또한, 용량이 큰 전지 셀을 기준으로 충전하면, 과충전이 될 우려가 있다.

[0354] 그러므로, 직렬로 접속된 전지 셀을 가지는 충전 장치의 전지 제어 유닛은 충전 부족이나 과충전의 원인이 되는, 전지 셀간의 용량의 편차를 저감하는 기능을 가진다. 전지 셀간의 용량의 편차를 저감하기 위한 회로 구성에는 저항 방식, 커패시터 방식, 또는 인덕터 방식 등이 있지만, 여기서는 오프 전류가 작은 트랜지스터를 이용하여 용량의 편차를 저감할 수 있는 회로 구성을 일례로 들어 설명한다.

[0355] 오프 전류가 작은 트랜지스터로서는 채널 형성 영역에 산화물 반도체를 가지는 트랜지스터(OS 트랜지스터)가 바람직하다. 오프 전류가 작은 OS 트랜지스터를 충전 장치의 전지 제어 유닛의 회로 구성에 사용함으로써 전지에서 누설되는 전하량을 줄여, 시간의 경과에 따른 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0356] 채널 형성 영역에 사용하는 산화물 반도체에는, In-M-Zn 산화물(M은 Ga, Sn, Y, Zr, La, Ce, 또는 Nd)을 사용한다. 산화물 반도체막을 형성하기 위하여 사용하는 타깃에 있어서, 금속 원소의 원자수비를 $\text{In:M:Zn} = x_1:y_1:z_1$ 로 하면, x_1/y_1 은 1/3 이상 6 이하, 바람직하게는 1 이상 6 이하이고, z_1/y_1 은 1/3 이상 6 이하, 바람직하게는 1 이상 6 이하이다. 또한 z_1/y_1 을 1 이상 6 이하로 함으로써 산화물 반도체막으로서 CAAC-OS막이 형성되기 쉬워진다.

[0357] 여기서, CAAC-OS막에 대하여 설명한다.

[0358] CAAC-OS막은 c축 배향된 복수의 결정부를 가지는 산화물 반도체막 중 하나이다.

[0359] TEM으로 CAAC-OS막의 명시야상 및 회절 패턴의 복합 해석상(고분해능 TEM 이미지라고도 함)을 관찰하면 복수의

결정부가 확인된다. 한편, 고분해능 TEM 이미지에서도 결정부끼리의 명확한 경계, 즉 결정립계(그레인 바운더리(grain boundary)라고도 함)는 확인되지 않는다. 그러므로, CAAC-OS막은 결정립계에 기인하는 전자 이동도의 저하가 일어나기 어렵다고 할 수 있다.

- [0360] 시료면에 대략 평행한 방향으로부터 CAAC-OS막의 단면의 고분해능 TEM 이미지를 관찰하면 결정부에서 금속 원자가 층상으로 배열되어 있는 것이 확인된다. 금속 원자의 각 층은 CAAC-OS막이 형성되는 면(피형성면이라고도 함) 또는 상면의 요철을 반영한 형상을 가지고, CAAC-OS막의 피형성면 또는 상면에 평행하게 배열된다.
- [0361] 한편, 시료면에 대향 수직인 방향으로부터 CAAC-OS막의 평면의 고분해능 TEM 이미지를 관찰하면, 결정부에서 금속 원자가 삼각형 또는 육각형으로 배열되어 있는 것이 확인된다. 그러나, 상이한 결정부 사이에서 금속 원자의 배열에 규칙성은 보이지 않는다.
- [0362] CAAC-OS막에 대해, X선 회절(XRD: X-ray diffraction) 장치를 사용하여 구조 해석을 행하면, 예를 들어 InGaZnO₄의 결정을 가지는 CAAC-OS막의 out-of-plane법에 의한 해석에서는, 회절각(2θ)이 31° 근방에 피크가 나타나는 경우가 있다. 이 피크는 InGaZnO₄의 결정의 (009)면에 기인하기 때문에, CAAC-OS막의 결정이 c축 배향성을 가지고 c축이 피형성면 또는 상면에 실질적으로 수직인 방향으로 배향되어 있는 것이 확인된다.
- [0363] 또한, InGaZnO₄의 결정을 가지는 CAAC-OS막의 out-of-plane법에 의한 해석에서는, 2θ 가 31° 근방인 피크 이외에, 2θ 가 36° 근방에도 피크가 나타나는 경우가 있다. 2θ 가 36° 근방인 피크는, CAAC-OS막 중의 일부에, c축 배향성을 가지지 않는 결정이 포함되는 것을 나타내고 있다. CAAC-OS막은 2θ 가 31° 근방에 피크를 나타내고, 2θ 가 36° 근방에 피크를 나타내지 않는 것이 바람직하다.
- [0364] CAAC-OS막은 불순물 농도가 낮은 산화물 반도체막이다. 불순물은 수소, 탄소, 실리콘, 전이 금속 원소 등, 산화물 반도체막의 주성분 이외의 원소이다. 특히 실리콘 등, 산화물 반도체막을 구성하는 금속 원소보다 산소와의 결합력이 강한 원소는 산화물 반도체막으로부터 산소를 빼앗음으로써 산화물 반도체막의 원자 배열을 흐트러지게 하여 결정성이 저하되는 요인이 된다. 또한, 철이나 니켈 등 중금속, 아르곤, 이산화탄소 등은 원자 반경(또는 분자 반경)이 크기 때문에, 산화물 반도체막 내부에 포함되면 산화물 반도체막의 원자 배열을 흐트러지게 하여 결정성이 저하되는 요인이 된다. 또한, 산화물 반도체막에 포함되는 불순물은 캐리어 트랩이나 캐리어 발생원이 될 수 있다.
- [0365] 또한, CAAC-OS막은 결함 준위 밀도가 낮은 산화물 반도체막이다. 예를 들어, 산화물 반도체막 내의 산소 결손은 캐리어 트랩이 되거나, 수소를 포획함으로써 캐리어 발생원이 될 수 있다.
- [0366] 불순물 농도가 낮고 결함 준위 밀도가 낮은(산소 결손이 적은) 것을 고순도 진성 또는 실질적으로 고순도 진성이라고 한다. 고순도 진성 또는 실질적으로 고순도 진성인 산화물 반도체막은 캐리어 발생원이 적기 때문에 캐리어 밀도를 낮출 수 있다. 따라서, 상기 산화물 반도체막을 사용한 트랜지스터는 문턱 전압이 음이 되는 전기 특성(노멀리 온이라고도 함)을 가지게 되는 경우가 적다. 또한, 고순도 진성 또는 실질적으로 고순도 진성인 산화물 반도체막은 캐리어 트랩이 적다. 그러므로, 상기 산화물 반도체막을 사용한 트랜지스터는 전기 특성의 변동이 작고 신뢰성이 높은 트랜지스터가 된다. 또한, 산화물 반도체막의 캐리어 트랩에 포획된 전하는 방출될 때까지 걸리는 시간이 길어 고정 전하처럼 작용하는 경우가 있다. 그러므로, 불순물 농도가 높고 결함 준위 밀도가 높은 산화물 반도체막을 사용한 트랜지스터는 전기 특성이 불안정하게 될 수 있다.
- [0367] 또한, CAAC-OS막을 사용한 트랜지스터는 가시광이나 자외광의 조사에 의한 전기 특성의 변동이 작다.
- [0368] 또한, OS 트랜지스터는 채널 형성 영역에 실리콘을 가지는 트랜지스터(Si 트랜지스터)에 비하여 밴드 갭이 크기 때문에 고전압을 인가하였을 때의 절연 파괴가 일어나기 어렵다. 직렬로 전지 셀을 접속하는 경우, 수백 V의 전압이 발생하게 되지만, 축전 장치에 있어서 이와 같은 전지 셀에 적용되는 전지 제어 유닛의 회로 구성에는, 상술한 OS 트랜지스터로 구성하는 것이 적합하다.
- [0369] 도 29에는 축전 장치의 블록도의 일례를 도시하였다. 도 29에 도시된 축전 장치(BT00)는 단자쌍(BT01), (BT02), 전환 제어 회로(BT03), 전환 회로(BT04), (BT05), 변압 제어 회로(BT06), 변압 회로(BT07), 및 직렬로 접속된 복수의 전지 셀(BT09)을 포함하는 전지부(BT08)를 가진다.
- [0370] 도 29의 축전 장치(BT00)에 있어서, 단자쌍(BT01), (BT02), 전환 제어 회로(BT03), 전환 회로(BT04), (BT05), 변압 제어 회로(BT06), 및 변압 회로(BT07)로 구성되는 부분을 전지 제어 유닛이라고 할 수 있다.
- [0371] 전환 제어 회로(BT03)는 전환 회로(BT04) 및 전환 회로(BT05)의 동작을 제어한다. 구체적으로는, 전환 제어 회

로(BT03)는 전지 셀(BT09)마다 측정된 전압에 따라, 방전하는 전지 셀(방전 전지 셀군) 및 충전하는 전지 셀(충전 전지 셀군)을 결정한다.

[0372] 또한 전환 제어 회로(BT03)는 이 결정된 방전 전지 셀군 및 충전 전지 셀군에 기초하여 제어 신호(S1) 및 제어 신호(S2)를 출력한다. 제어 신호(S1)는 전환 회로(BT04)로 출력된다. 이 제어 신호(S1)는 단자쌍(BT01)과 방전 전지 셀군을 접속시키도록 전환 회로(BT04)를 제어하는 신호이다. 또한, 제어 신호(S2)는 전환 회로(BT05)로 출력된다. 이 제어 신호(S2)는 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군을 접속시키도록 전환 회로(BT05)를 제어하는 신호이다.

[0373] 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 전환 회로(BT04), 전환 회로(BT05), 및 변압 회로(BT07)의 구성을 감안하여, 단자쌍(BT01)과 방전 전지 셀군 사이, 또는 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군 사이에서 같은 극성의 단자끼리 접속되도록, 제어 신호(S1) 및 (S2)를 생성한다.

[0374] 전환 제어 회로(BT03)의 동작의 상세한 내용에 대하여 설명한다.

[0375] 먼저, 전환 제어 회로(BT03)는 복수의 전지 셀(BT09)마다의 전압을 측정한다. 그리고, 전환 제어 회로(BT03)는 예를 들어, 소정의 문턱 값 이상의 전압의 전지 셀(BT09)을 고전압의 전지 셀(고전압 셀), 소정의 문턱 값 미만의 전압의 전지 셀(BT09)을 저전압의 전지 셀(저전압 셀)이라고 판단한다.

[0376] 또한, 고전압 셀 및 저전압 셀을 판단하는 방법에 대하여는 다양한 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전환 제어 회로(BT03)는 복수의 전지 셀(BT09) 중에서 가장 전압이 높은, 또는 낮은 전지 셀(BT09)의 전압을 기준으로 하여, 각 전지 셀(BT09)이 고전압 셀인지, 저전압 셀인지를 판단하여도 좋다. 이 경우, 전환 제어 회로(BT03)는 각 전지 셀(BT09)의 전압이 기준이 되는 전압에 대하여 소정의 비율 이상인지를 판정하는 등에 의하여, 각 전지 셀(BT09)의 전압이 고전압 셀인지 저전압 셀인지를 판단할 수 있다. 그리고, 전환 제어 회로(BT03)는, 이 판단 결과에 따라 방전 전지 셀군과 충전 전지 셀군을 결정한다.

[0377] 또한, 복수의 전지 셀(BT09) 중에서는, 고전압 셀과 저전압 셀이 다양한 상태로 혼재할 수 있다. 예를 들어, 전환 제어 회로(BT03)는 고전압 셀과 저전압 셀이 혼재하는 가운데 고전압 셀이 가장 많이 연속해서 직렬로 접속된 부분을 방전 전지 셀군으로 한다. 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 저전압 셀이 가장 많이 연속해서 직렬로 접속된 부분을 충전 전지 셀군으로 한다. 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 과충전 또는 과방전에 가까운 전지 셀(BT09)을 방전 전지 셀군 또는 충전 전지 셀군으로 우선적으로 선택하도록 하여도 좋다.

[0378] 여기서, 본 실시형태에서의 전환 제어 회로(BT03)의 동작예를 도 30을 참조하여 설명한다. 도 30은 전환 제어 회로(BT03)의 동작예를 설명하기 위한 도면이다. 또한, 설명의 편의상 도 30에는 4개의 전지 셀(BT09)이 직렬로 접속되어 있는 경우를 예시하였다.

[0379] 먼저, 도 30의 (A)의 예는 전지 셀(a 내지 d)의 전압을 전압(V_a 내지 V_d)으로 할 때 $V_a=V_b=V_c>V_d$ 의 관계에 있는 경우를 나타내고 있다. 즉, 연속하는 3개의 고전압 셀(a 내지 c)과 하나의 저전압 셀(d)이 직렬로 접속되어 있다. 이 경우, 전환 제어 회로(BT03)는 연속하는 3개의 고전압 셀(a 내지 c)을 방전 전지 셀군으로서 결정한다. 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 저전압 셀(d)을 충전 전지 셀군으로서 결정한다.

[0380] 다음에, 도 30의 (B)의 예는 $V_c>V_a=V_b>>V_d$ 의 관계에 있는 경우를 나타내고 있다. 즉, 연속하는 2개의 저전압 셀(a, b)과, 하나의 고전압 셀(c)과, 하나의 과방전 직전의 저전압 셀(d)이 직렬로 접속되어 있다. 이 경우, 전환 제어 회로(BT03)는 고전압 셀(c)을 방전 전지 셀군으로서 결정한다. 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 저전압 셀(d)이 과방전 직전이므로, 연속하는 2개의 저전압 셀(a, b)이 아니라, 저전압 셀(d)을 충전 전지 셀군으로 우선적으로 결정한다.

[0381] 마지막으로, 도 30의 (C)의 예에서는, $V_a>V_b=V_c=V_d$ 의 관계에 있는 경우를 도시하였다. 즉, 하나의 고전압 셀(a)과, 연속하는 3개의 저전압 셀(b 내지 d)이 직렬로 접속되어 있다. 이 경우, 전환 제어 회로(BT03)는 고전압 셀(a)을 방전 전지 셀군으로서 결정한다. 또한, 전환 제어 회로(BT03)는 연속하는 3개의 저전압 셀(b 내지 d)을 충전 전지 셀군으로서 결정한다.

[0382] 전환 제어 회로(BT03)는 상기 도 30의 (A) 내지 (C)의 예와 같이 결정된 결과에 따라, 전환 회로(BT04)의 접속처인 방전 전지 셀군을 나타내는 정보가 설정된 제어 신호(S1)와, 전환 회로(BT05)의 접속처인 충전 전지 셀군을 나타내는 정보가 설정된 제어 신호(S2)를 전환 회로(BT04) 및 전환 회로(BT05)에 대하여 각각 출력한다.

[0383] 이상이 전환 제어 회로(BT03)의 동작의 상세한 내용에 관한 설명이다.

- [0384] 전환 회로(BT04)는 전환 제어 회로(BT03)로부터 출력되는 제어 신호(S1)에 따라 단자쌍(BT01)의 접속처를 전환 제어 회로(BT03)에 의하여 결정된 방전 전지 셀군으로 설정한다.
- [0385] 단자쌍(BT01)은 쌍을 이루는 단자(A1) 및 단자(A2)에 의하여 구성된다. 전환 회로(BT04)는 이 단자(A1) 및 단자(A2) 중 어느 한쪽을, 방전 전지 셀군에서 최상류(고전위 측)에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속하고, 다른 쪽을 방전 전지 셀군에서 최하류(저전위 측)에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속함으로써, 단자쌍(BT01)의 접속처를 설정한다. 또한, 전환 회로(BT04)는 제어 신호(S1)에 설정된 정보를 사용하여 방전 전지 셀군의 위치를 인식할 수 있다.
- [0386] 전환 회로(BT05)는 전환 제어 회로(BT03)로부터 출력되는 제어 신호(S2)에 따라, 단자쌍(BT02)의 접속처를 전환 제어 회로(BT03)에 의하여 결정된 충전 전지 셀군으로 설정한다.
- [0387] 단자쌍(BT02)은 쌍을 이루는 단자(B1) 및 단자(B2)에 의하여 구성된다. 전환 회로(BT05)는 이 단자(B1) 및 (B2) 중 어느 한쪽을, 충전 전지 셀군에서 최상류(고전위 측)에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속하고, 다른 쪽을 충전 전지 셀군에서 최하류(저전위 측)에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속함으로써, 단자쌍(BT02)의 접속처를 설정한다. 또한, 전환 회로(BT05)는 제어 신호(S2)에 설정된 정보를 사용하여 충전 전지 셀군의 위치를 인식할 수 있다.
- [0388] 전환 회로(BT04), (BT05)의 구성예를 나타낸 회로도들 도 31 및 도 32에 도시하였다.
- [0389] 도 31에서는, 전환 회로(BT04)는 복수의 트랜지스터(BT10), 버스(BT11), 및 버스(BT12)를 가진다. 버스(BT11)는 단자(A1)와 접속되어 있다. 또한, 버스(BT12)는 단자(A2)와 접속되어 있다. 복수의 트랜지스터(BT10)의 소스 및 드레인 중 한쪽은 각각 하나 걸러 교대로 버스(BT11) 및 (BT12)와 접속되어 있다. 또한 복수의 트랜지스터(BT10)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은 각각 인접한 2개의 전지 셀(BT09) 사이에 접속되어 있다.
- [0390] 또한, 복수의 트랜지스터(BT10) 중, 최상류에 위치하는 트랜지스터(BT10)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은 전지부(BT08)의 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터(BT10) 중, 최하류에 위치하는 트랜지스터(BT10)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은 전지부(BT08)의 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속되어 있다.
- [0391] 전환 회로(BT04)는 복수의 트랜지스터(BT10)의 게이트에 공급하는 제어 신호(S1)에 따라, 버스(BT11)에 접속되는 복수의 트랜지스터(BT10) 중 하나와, 버스(BT12)에 접속되는 복수의 트랜지스터(BT10) 중 하나를 각각 도통 상태로 함으로써, 방전 전지 셀군과 단자쌍(BT01)을 접속한다. 이로써, 방전 전지 셀군에서 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자는 단자쌍의 단자(A1) 및 단자(A2) 중 어느 한쪽과 접속된다. 또한, 방전 전지 셀군에서 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자는, 단자쌍의 단자(A1) 및 단자(A2) 중 다른 쪽, 즉, 양극 단자와 접속되어 있지 않은 쪽의 단자에 접속된다.
- [0392] 트랜지스터(BT10)에는 OS 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다. OS 트랜지스터는 오프 전류가 작으므로, 방전 전지 셀군에 속하지 않는 전지 셀로부터 누설되는 전하량을 줄이고, 시간의 경과로 인한 용량의 저하를 억제할 수 있다. 또한 OS 트랜지스터는 고전압 인가 시의 절연 파괴가 일어나기 어렵다. 그러므로, 방전 전지 셀군의 출력 전압이 커도 비도통 상태로 하는 트랜지스터(BT10)가 접속된 전지 셀(BT09)과 단자쌍(BT01)을 절연 상태로 할 수 있다.
- [0393] 또한, 도 31에서는, 전환 회로(BT05)는 복수의 트랜지스터(BT13), 전류 제어 스위치(BT14), 버스(BT15), 및 (BT16)를 가진다. 버스(BT15) 및 (BT16)는, 복수의 트랜지스터(BT13)와 전류 제어 스위치(BT14) 사이에 배치된다. 복수의 트랜지스터(BT13)의 소스 및 드레인 중 한쪽은 각각 하나 걸러 교대로 버스(BT15) 및 (BT16)와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터(BT13)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은, 각각 인접한 2개의 전지 셀(BT09) 사이에 접속되어 있다.
- [0394] 또한, 복수의 트랜지스터(BT13) 중, 최상류에 위치하는 트랜지스터(BT13)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은 전지부(BT08)의 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터(BT13) 중, 최하류에 위치하는 트랜지스터(BT13)의 소스 및 드레인 중 다른 쪽은 전지부(BT08) 중 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속되어 있다.
- [0395] 트랜지스터(BT13)에는 트랜지스터(BT10)와 같이, OS 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다. OS 트랜지스터는 오프 전류가 작으므로, 충전 전지 셀군에 속하지 않는 셀로부터 누설되는 전하량을 줄여, 시간의 경과로 인한 용량의 저하를 억제할 수 있다. 또한 OS 트랜지스터는 고전압 인가 시의 절연 파괴가 일어나기 어렵다. 그러

므로, 충전 전지 셀군을 충전하기 위한 전압이 커도, 비도통 상태로 하는 트랜지스터(BT13)가 접속된 전지 셀(BT09)과 단자쌍(BT02)을 절연 상태로 할 수 있다.

- [0396] 전류 제어 스위치(BT14)는 스위치쌍(BT17), (BT18)를 가진다. 스위치쌍(BT17)의 한쪽 단자는 단자(B1)에 접속된다. 또한, 스위치쌍(BT17)의 다른 쪽 단자는 2개의 스위치에 의하여 분기되어, 한쪽 스위치는 버스(BT15)에 접속되고 다른 쪽 스위치는 버스(BT16)에 접속되어 있다. 스위치쌍(BT18)의 한쪽 단자는 단자(B2)에 접속되어 있다. 또한, 스위치쌍(BT18)의 다른 쪽 단자는 2개의 스위치에 의하여 분기되어, 한쪽 스위치는 버스(BT15)에 접속되고, 다른 쪽 스위치는 버스(BT16)에 접속되어 있다.
- [0397] 스위치쌍(BT17) 및 (BT18)이 가지는 스위치에는 트랜지스터(BT10) 및 트랜지스터(BT13)와 같이, OS 트랜지스터를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0398] 전환 회로(BT05)는 제어 신호(S2)에 따라, 트랜지스터(BT13), 및 전류 제어 스위치(BT14)의 온/오프 상태의 조합을 제어함으로써, 충전 전지 셀군과 단자쌍(BT02)을 접속한다.
- [0399] 전환 회로(BT05)는 일례로서, 이하와 같이 하여 충전 전지 셀군과 단자쌍(BT02)을 접속한다.
- [0400] 전환 회로(BT05)는 복수의 트랜지스터(BT13)의 게이트에 공급하는 제어 신호(S2)에 따라, 충전 전지 셀군 중에서 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되어 있는 트랜지스터(BT13)를 도통 상태로 한다. 또한, 전환 회로(BT05)는 복수의 트랜지스터(BT13)의 게이트에 공급하는 제어 신호(S2)에 따라 충전 전지 셀군 중에서 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자에 접속되어 있는 트랜지스터(BT13)를 도통 상태로 한다.
- [0401] 단자쌍(BT02)에 인가되는 전압의 극성은 단자쌍(BT01)과 접속되는 방전 전지 셀군, 및 변압 회로(BT07)의 구성에 따라 변할 수 있다. 또한, 충전 전지 셀군을 충전하는 방향으로 전류를 흘리기 위해서는, 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군 사이에서 같은 극성인 단자끼리를 접속할 필요가 있다. 그러므로, 전류 제어 스위치(BT14)는 제어 신호(S2)에 의하여, 단자쌍(BT02)에 인가되는 전압의 극성에 따라 스위치쌍(BT17) 및 (BT18)의 접속처를 각각 전환하도록 제어된다.
- [0402] 일례로서, 단자(B1)가 양극, 단자(B2)가 음극이 되도록 하는 전압이 단자쌍(BT02)에 인가되어 있는 상태를 제시하여 설명한다. 이때, 전지부(BT08)의 최하류의 전지 셀(BT09)이 충전 전지 셀군인 경우, 스위치쌍(BT17)은 제어 신호(S2)에 의하여 이 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되도록 제어된다. 즉, 스위치쌍(BT17)의 버스(BT16)에 접속되는 스위치가 온 상태가 되고, 스위치쌍(BT17)의 버스(BT15)에 접속되는 스위치가 오프 상태가 된다. 한편, 스위치쌍(BT18)은 제어 신호(S2)에 의하여 이 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속되도록 제어된다. 즉, 스위치쌍(BT18)의 버스(BT15)에 접속되는 스위치가 온 상태가 되고, 스위치쌍(BT18)의 버스(BT16)에 접속되는 스위치가 오프 상태가 된다. 이와 같이 하여, 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군 사이에서 같은 극성을 가지는 단자끼리 접속된다. 그리고, 단자쌍(BT02)으로부터 흐르는 전류의 방향이 충전 전지 셀군을 충전하는 방향이 되도록 제어된다.
- [0403] 또한, 전류 제어 스위치(BT14)는 전환 회로(BT05)가 아니라, 전환 회로(BT04)에 포함되어도 좋다.
- [0404] 도 32는 도 31과 상이한, 전환 회로(BT04) 및 전환 회로(BT05)의 구성예를 나타내는 회로도이다.
- [0405] 도 32에서는, 전환 회로(BT04)는 복수의 트랜지스터쌍(BT21), 버스(BT24), 및 (BT25)를 가진다. 버스(BT24)는 단자(A1)와 접속되어 있다. 또한, 버스(BT25)는 단자(A2)와 접속되어 있다. 복수의 트랜지스터쌍(BT21)의 한쪽 단자는 각각 트랜지스터(BT22)와 트랜지스터(BT23)에 의하여 분기된다. 트랜지스터(BT22)의 소스 및 드레인 중 한쪽은 버스(BT24)와 접속되어 있다. 또한, 트랜지스터(BT23)의 소스 및 드레인 중 한쪽은 버스(BT25)와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT21)의 다른 쪽 단자는 각각 인접한 2개의 전지 셀(BT09) 사이에 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT21) 중, 최상류에 위치하는 트랜지스터쌍(BT21)의 다른 쪽 단자는 전지부(BT08)의 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT21) 중, 최하류에 위치하는 트랜지스터쌍(BT21)의 다른 쪽 단자는 전지부(BT08)의 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속되어 있다.
- [0406] 전환 회로(BT04)는 제어 신호(S1)에 따라 트랜지스터(BT22) 및 트랜지스터(BT23)의 도통/비도통 상태를 전환함으로써 이 트랜지스터쌍(BT21)의 접속처를 단자(A1) 및 단자(A2) 중 한쪽으로 전환한다. 자세히 말하면, 트랜지스터(BT22)가 도통 상태이면 트랜지스터(BT23)는 비도통 상태가 되고, 그 접속처는 단자(A1)가 된다. 한편, 트랜지스터(BT23)가 도통 상태이면, 트랜지스터(BT22)는 비도통 상태가 되고, 그 접속처는 단자(A2)가 된다. 트랜지스터(BT22) 및 트랜지스터(BT23) 중 어느 쪽이 도통 상태가 될지는 제어 신호(S1)에 의하여 결정된다.

- [0407] 단자쌍(BT01)과 방전 전지 셀군을 접속하기 위해서는 2개의 트랜지스터쌍(BT21)이 사용된다. 자세히 말하면, 제어 신호(S1)에 따라 2개의 트랜지스터쌍(BT21)의 접속처가 각각 결정됨으로써 방전 전지 셀군과 단자쌍(BT01)이 접속된다. 2개의 트랜지스터쌍(BT21)의 각각의 접속처는 한쪽이 단자(A1)가 되고, 다른 쪽이 단자(A2)가 되도록 제어 신호(S1)에 의하여 제어된다.
- [0408] 전환 회로(BT05)는 복수의 트랜지스터쌍(BT31), 버스(BT34), 및 (BT35)를 가진다. 버스(BT34)는 단자(B1)와 접속되어 있다. 또한, 버스(BT35)는 단자(B2)와 접속되어 있다. 복수의 트랜지스터쌍(BT31)의 한쪽 단자는, 각각 트랜지스터(BT32)와 트랜지스터(BT33)에 의하여 분기된다. 트랜지스터(BT32)에 의하여 분기되는 한쪽 단자는 버스(BT34)와 접속되어 있다. 또한, 트랜지스터(BT33)에 의하여 분기되는 한쪽 단자는 버스(BT35)와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT31)의 다른 쪽 단자는 각각 인접한 2개의 전지 셀(BT09) 사이에 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT31) 중, 최상류에 위치하는 트랜지스터쌍(BT31)의 다른 쪽 단자는, 전지부(BT08)의 최상류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 양극 단자와 접속되어 있다. 또한, 복수의 트랜지스터쌍(BT31) 중, 최하류에 위치하는 트랜지스터쌍(BT31)의 다른 쪽 단자는, 전지부(BT08)의 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자와 접속되어 있다.
- [0409] 전환 회로(BT05)는 제어 신호(S2)에 따라 트랜지스터(BT32) 및 트랜지스터(BT33)의 도통/비도통 상태를 전환함으로써, 이 트랜지스터쌍(BT31)의 접속처를 단자(B1) 및 단자(B2) 중 한쪽으로 전환한다. 자세히 말하면, 트랜지스터(BT32)가 도통 상태이면 트랜지스터(BT33)는 비도통 상태가 되고, 그 접속처는 단자(B1)가 된다. 한편, 트랜지스터(BT33)가 도통 상태이면 트랜지스터(BT32)는 비도통 상태가 되고, 그 접속처는 단자(B2)가 된다. 트랜지스터(BT32) 및 트랜지스터(BT33) 중 어느 쪽이 도통 상태가 될지는 제어 신호(S2)에 의하여 결정된다.
- [0410] 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군을 접속하기 위해서는, 2개의 트랜지스터쌍(BT31)이 사용된다. 자세히 말하면, 제어 신호(S2)에 따라, 2개의 트랜지스터쌍(BT31)의 접속처가 각각 결정됨으로써 충전 전지 셀군과 단자쌍(BT02)이 접속된다. 2개의 트랜지스터쌍(BT31)의 각각의 접속처는 한쪽이 단자(B1)가 되고, 다른 쪽이 단자(B2)가 되도록 제어 신호(S2)에 의하여 제어된다.
- [0411] 또한, 2개의 트랜지스터쌍(BT31)의 각각의 접속처는 단자쌍(BT02)에 인가되는 전압의 극성에 따라 결정된다. 구체적으로는, 단자(B1)가 양극, 단자(B2)가 음극이 되도록 하는 전압이 단자쌍(BT02)에 인가되어 있는 경우, 상류측 트랜지스터쌍(BT31)은 트랜지스터(BT32)가 도통 상태가 되고, 트랜지스터(BT33)가 비도통 상태가 되도록 제어 신호(S2)에 의하여 제어된다. 한편, 하류측 트랜지스터쌍(BT31)은 트랜지스터(BT33)가 도통 상태, 트랜지스터(BT32)가 비도통 상태가 되도록 제어 신호(S2)에 의하여 제어된다. 또한, 단자(B1)가 음극, 단자(B2)가 양극이 되도록 하는 전압이 단자쌍(BT02)에 인가되어 있는 경우에는, 상류측 트랜지스터쌍(BT31)은 트랜지스터(BT33)가 도통 상태가 되고, 트랜지스터(BT32)가 비도통 상태가 되도록 제어 신호(S2)에 의하여 제어된다. 한편, 하류측 트랜지스터쌍(BT31)은 트랜지스터(BT32)가 도통 상태, 트랜지스터(BT33)가 비도통 상태가 되도록 제어 신호(S2)에 의하여 제어된다. 이와 같이 하여, 단자쌍(BT02)과 충전 전지 셀군 사이에서 같은 극성을 가지는 단자끼리 접속된다. 그리고, 단자쌍(BT02)으로부터 흐르는 전류의 방향이 충전 전지 셀군을 충전하는 방향으로 되도록 제어된다.
- [0412] 변압 제어 회로(BT06)는 변압 회로(BT07)의 동작을 제어한다. 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수와, 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수에 따라, 변압 회로(BT07)의 동작을 제어하는 변압 신호(S3)를 생성하여, 변압 회로(BT07)로 출력한다.
- [0413] 또한, 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수가 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수보다도 많은 경우는 충전 전지 셀군에 대하여 지나치게 큰 충전 전압이 인가되는 것을 방지할 필요가 있다. 그러므로, 변압 제어 회로(BT06)는 충전 전지 셀군을 충전할 수 있는 범위로 방전 전압(Vdis)을 강압하도록 변압 회로(BT07)를 제어하는 변압 신호(S3)를 출력한다.
- [0414] 또한, 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수가, 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수 이하인 경우는 충전 전지 셀군을 충전하기 위해서 필요한 충전 전압을 확보할 필요가 있다. 그러므로, 변압 제어 회로(BT06)는 충전 전지 셀군에 지나치게 큰 충전 전압이 인가되지 않는 범위에서 방전 전압(Vdis)을 승압하도록 변압 회로(BT07)를 제어하는 변압 신호(S3)를 출력한다.
- [0415] 또한, 지나치게 큰 충전 전압으로 하는 전압 값은 전지부(BT08)에서 사용되는 전지 셀(BT09)의 제품 사양을 감안하여 결정할 수 있다. 또한 변압 회로(BT07)에 의하여 승압 및 강압된 전압은 충전 전압(Vcha)으로서 단자쌍(BT02)에 인가된다.

- [0416] 여기서, 본 실시형태에서의 변압 제어 회로(BT06)의 동작예를 도 33의 (A) 내지 (C)를 참조하여 설명한다. 도 33의 (A) 내지 (C)는 도 30의 (A) 내지 (C)에서 설명한 방전 전지 셀군 및 충전 전지 셀군에 대응한 변압 제어 회로(BT06)의 동작예를 설명하기 위한 개념도이다. 또한 도 33의 (A) 내지 (C)는 전지 제어 유닛(BT41)을 도시한 것이다. 전지 제어 유닛(BT41)은 상술한 바와 같이, 단자쌍(BT01), 단자쌍(BT02), 전환 제어 회로(BT03), 전환 회로(BT04), (BT05), 변압 제어 회로(BT06), 및 변압 회로(BT07)에 의하여 구성된다.
- [0417] 도 33의 (A)에 도시된 예에서는, 도 30의 (A)에서 설명한 바와 같이, 연속하는 3개의 고전압 셀(a 내지 c)과 하나의 저전압 셀(d)이 직렬로 접속되어 있다. 이와 같은 경우, 도 30의 (A)를 참조하여 설명한 바와 같이, 전환 제어 회로(BT03)는 고전압 셀(a 내지 c)을 방전 전지 셀군으로 결정하고 저전압 셀(d)을 충전 전지 셀군으로 결정한다. 그리고, 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수를 기준으로 하였을 때의 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수의 비에 기초하여 방전 전압(V_{dis})으로부터 충전 전압(V_{cha})으로의 변환비(N)를 산출한다.
- [0418] 또한 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수가, 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수보다도 많은 경우에 방전 전압을 변압하지 않고 단자쌍(BT02)에 그대로 인가하면 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)에 단자쌍(BT02)을 통하여 지나치게 큰 전압이 인가될 가능성이 있다. 그러므로, 도 33의 (A)와 같은 경우에는 단자쌍(BT02)에 인가되는 충전 전압(V_{cha})을 방전 전압보다 강압시킬 필요가 있다. 또한 충전 전지 셀군을 충전하기 위해서는 충전 전압은 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 합계 전압보다 커야 한다. 그러므로, 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수를 기준으로 하였을 때의 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수의 비보다도 변환비(N)를 크게 설정한다.
- [0419] 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수를 기준으로 하였을 때의 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수의 비에 대하여 변환비(N)를 1% 내지 10% 정도 크게 하는 것이 바람직하다. 이때, 충전 전압은 충전 전지 셀군의 전압보다 크게 되지만, 실제로는 충전 전압은 충전 전지 셀군의 전압과 같게 된다. 다만, 변압 제어 회로(BT06)는 변환비(N)에 따라 충전 전지 셀군의 전압을 충전 전압과 같게 하기 위하여 충전 전지 셀군을 충전하는 전류를 홀리게 된다. 이 전류는 변압 제어 회로(BT06)에 의하여 설정된 값이 된다.
- [0420] 도 33의 (A)에 도시된 예에서는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수가 3개이고 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수가 하나이기 때문에 변압 제어 회로(BT06)는 1/3보다 조금 큰 값을 변환비(N)로서 산출한다. 그리고, 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전압을 이 변환비(N)에 따라 강압하여, 충전 전압으로 변환하는 변압 신호(S3)를 변압 회로(BT07)에 출력한다. 그리고, 변압 회로(BT07)는 변압 신호(S3)에 따라 변압된 충전 전압을 단자쌍(BT02)에 인가한다. 그리고, 단자쌍(BT02)에 인가되는 충전 전압에 의하여, 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)이 충전된다.
- [0421] 또한, 도 33의 (B) 및 (C)에 도시된 예에서도, 도 33의 (A)와 같이 변환비(N)가 산출된다. 도 33의 (B) 및 (C)에 도시된 예에서는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀군(BT09)의 개수가 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수 이하이므로 변환비(N)는 1 이상이 된다. 따라서, 이 경우는 변압 제어 회로(BT06)는 방전 전압을 승압하여 충전 전압으로 변환하는 변압 신호(S3)를 출력한다.
- [0422] 변압 회로(BT07)는 변압 신호(S3)에 따라, 단자쌍(BT01)에 인가되는 방전 전압을 충전 전압으로 변환한다. 그리고, 변압 회로(BT07)는 변환된 충전 전압을 단자쌍(BT02)에 인가한다. 여기서, 변압 회로(BT07)는 단자쌍(BT01)과 단자쌍(BT02) 사이를 전기적으로 절연한다. 이로써, 변압 회로(BT07)는 방전 전지 셀군에서 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자의 절대 전압과 충전 전지 셀군에서 최하류에 위치하는 전지 셀(BT09)의 음극 단자의 절대 전압의 차이로 인한 단락을 방지한다. 또한, 변압 회로(BT07)는 상술한 바와 같이, 변압 신호(S3)에 따라 방전 전지 셀군의 합계 전압인 방전 전압을 충전 전압으로 변환한다.
- [0423] 또한, 변압 회로(BT07)에는 예를 들어 절연형 DC(Direct Current)-DC 컨버터 등을 사용할 수 있다. 이 경우, 변압 제어 회로(BT06)는 절연형 DC-DC 컨버터의 온/오프비(듀티비)를 제어하는 신호를 변압 신호(S3)로서 출력함으로써 변압 회로(BT07)에 의하여 변환되는 충전 전압을 제어한다.
- [0424] 또한, 절연형 DC-DC 컨버터에는 플라이백 방식, 포워드 방식, RCC(ringing choke converter) 방식, 푸시풀 방식, 하프 브리지 방식, 및 풀 브리지 방식 등이 있지만, 목적으로 하는 출력 전압의 크기에 따라 적절한 방식이 선택된다.
- [0425] 절연형 DC-DC 컨버터를 사용한 변압 회로(BT07)의 구성을 도 34에 도시하였다. 절연형 DC-DC 컨버터(BT51)는

스위치부(BT52)와 트랜스부(BT53)를 가진다. 스위치부(BT52)는 절연형 DC-DC 컨버터의 동작의 온/오프를 전환하는 스위치이고, 예를 들어 MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)나 바이폴러형 트랜지스터 등을 사용하여 구현된다. 또한, 스위치부(BT52)는 변압 제어 회로(BT06)에서 출력되는 온/오프비를 제어하는 변압 신호(S3)에 따라, 절연형 DC-DC 컨버터(BT51)의 온 상태와 오프 상태를 주기적으로 전환한다. 또한, 스위치부(BT52)는 사용되는 절연형 DC-DC 컨버터의 방식에 따라 다양한 구성이 될 수 있다. 트랜스부(BT53)는 단자쌍(BT01)에서 인가되는 방전 전압을 충전 전압으로 변환한다. 자세히 말하면, 트랜스부(BT53)는 스위치부(BT52)의 온/오프 상태와 연동해서 동작하여, 그 온/오프 비에 따라 방전 전압을 충전 전압으로 변환한다. 이 충전 전압은 스위치부(BT52)의 스위칭 주기에서 온 상태인 시간이 길수록 크게 된다. 한편, 충전 전압은 스위치부(BT52)의 스위칭 주기에서 온 상태인 시간이 짧을수록 작게 된다. 또한 절연형 DC-DC 컨버터를 사용하는 경우, 트랜스부(BT53) 내부에서 단자쌍(BT01)과 단자쌍(BT02)은 서로 절연할 수 있다.

[0426] 본 실시형태에서의 충전 장치(BT00)의 처리의 흐름을 도 35를 참조하여 설명한다. 도 35는 충전 장치(BT00)의 처리의 흐름을 나타낸 흐름도이다.

[0427] 먼저, 충전 장치(BT00)는 복수의 전지 셀(BT09)마다 측정된 전압을 취득한다(스텝 S101). 그리고, 충전 장치(BT00)는 복수의 전지 셀(BT09)의 전압 값을 같게 하는 동작의 시작 조건이 만족되는지 여부를 판정한다(스텝 S102). 이 시작 조건은 예를 들어, 복수의 전지 셀(BT09)마다 측정된 전압의 최대값과 최소값의 차분이 소정의 문턱 값 이상일지 여부 등으로 할 수 있다. 이 시작 조건이 만족되지 않는 경우(스텝 S102: 아니오)는 각 전지 셀(BT09)에서 전압의 균형이 잡힌 상태이기 때문에 충전 장치(BT00)는 이후의 처리를 실행하지 않는다. 한편, 시작 조건이 만족되는 경우(스텝 S102: 아니오)에는 충전 장치(BT00)는 각 전지 셀(BT09)의 전압 값을 같게 하는 처리를 실행한다. 이 처리에서 충전 장치(BT00)는 측정된 셀마다의 전압에 기초하여 각 전지 셀(BT09)이 고 전압 셀인지 저전압 셀인지를 판정한다(스텝 S103). 그리고, 충전 장치(BT00)는 판정 결과에 따라 방전 전지 셀군 및 충전 전지 셀군을 결정한다(스텝 S104). 또한, 충전 장치(BT00)는 결정된 방전 전지 셀군을 단자쌍(BT01)의 접속처로 설정하는 제어 신호(S1), 및 결정된 충전 전지 셀군을 단자쌍(BT02)의 접속처로 설정하는 제어 신호(S2)를 생성한다(스텝 S105). 충전 장치(BT00)는 생성된 제어 신호(S1) 및 제어 신호(S2)를 전환 회로(BT04) 및 전환 회로(BT05)에 각각 출력한다. 그리고, 전환 회로(BT04)에 의하여 단자쌍(BT01)과 방전 전지 셀군이 접속되고, 전환 회로(BT05)에 의하여 단자쌍(BT02)과 방전 전지 셀군이 접속된다(스텝 S106). 또한, 충전 장치(BT00)는 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수와 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수에 기초하여 변압 신호(S3)를 생성한다(스텝 S107). 그리고, 충전 장치(BT00)는 변압 신호(S3)에 따라 단자쌍(BT01)에 인가되는 방전 전압을 충전 전압으로 변환하여 단자쌍(BT02)에 인가한다(스텝 S108). 이로써, 방전 전지 셀군의 전하가 충전 전지 셀군으로 이동된다.

[0428] 또한, 도 35의 흐름도에서는 복수의 스텝이 순차적으로 기재되어 있지만 각 스텝의 실행 순서는 그 기재 순서에 한정되지 않는다.

[0429] 상술한 본 실시형태에 따르면, 방전 전지 셀군에서 충전 전지 셀군으로 전하를 이동시킬 때, 커패시터 방식과 달리, 방전 전지 셀군의 전하를 일단 축적한 다음에 충전 전지 셀군으로 방출시키는 등의 구성이 불필요하다. 이로써, 단위 시간당 전하 이동 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 전환 회로(BT04) 및 전환 회로(BT05)에 의하여 방전 전지 셀군 및 충전 전지 셀군 중 변압 회로와 접속되는 전지 셀을 개별로 전환할 수 있다.

[0430] 또한, 변압 회로(BT07)에 의하여, 방전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수와 충전 전지 셀군에 포함되는 전지 셀(BT09)의 개수에 따라, 단자쌍(BT01)에 인가되는 방전 전압이 충전 전압으로 변환되어, 단자쌍(BT02)에 인가된다. 이로써, 방전 측 및 충전 측의 전지 셀(BT09)이 어떻게 선택되더라도 문제 없이 전하의 이동이 실현될 수 있다.

[0431] 또한, 트랜지스터(BT10) 및 트랜지스터(BT13)에 OS트랜지스터를 사용함으로써 충전 전지 셀군 및 방전 전지 셀군에 속하지 않는 전지 셀(BT09)에서 누설되는 전하량을 줄일 수 있다. 이로써, 충전 및 방전에 기여하지 않는 전지 셀(BT09)의 용량 저하를 억제할 수 있다. 또한 OS트랜지스터는 Si 트랜지스터에 비하여 열에 대한 특성의 변동이 작다. 이로써, 전지 셀(BT09)의 온도가 상승하여도 제어 신호(S1, S2)에 따른 도통 상태와 비도통 상태의 전환 등의 동작이 정상적으로 이루어질 수 있다.

[0432] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0433] (실시에 1)

[0434] 본 실시예에서는 전해액의 CV(cyclic voltammetry) 측정을 수행하였다.

- [0435] 전해액(A-1), (A-2), (A-3), 및 (A-4)의 4종류의 전해액을 준비하였다. 4종류의 전해액 모두에 용매로서 EMI-FSA(1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(플루오로설포닐)아마이드)를 사용하였다. 전해액(A-2), (A-3), 및 (A-4)에 있어서, 전해질로서 LiFSA(리튬비스(플루오로설포닐)아마이드)를 사용하였다. 전해액(A-1)에는 전해질을 사용하지 않았다. 전해액에 대한 전해질의 농도로서, 전해액(A-2)은 1mol/L, (A-3)은 0.1mol/L, (A-4)은 0.01mol/L로 하였다.
- [0436] 참조 전압을 리튬, 작용 전극을 구리, 대극을 백금으로 하였다. 작용 전극의 면적을 0.02cm^2 로 하였다. 참조 전극용의 전해액에 용매로서 PP13-TFSA(N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(트라이플루오로메테인설포닐)아마이드)를 사용하고, 전해질로서 LiTFSA(리튬비스(트라이플루오로메테인설포닐)아마이드)를 사용하고, 전해액에 대한 전해질의 농도를 0.4mol/L로 하였다.
- [0437] 주사 속도를 50mV/sec.로 하고, 전압 범위를 3V에서 -0.5V로 하였다. 전해액(A-1), (A-2), (A-3), 및 (A-4)의 CV 측정 결과를 도 36의 (A), (B), 도 37의 (A), 및 (B)에 도시하였다. 가로축은 Li/Li^+ 에 대한 전위, 세로축은 전류 밀도를 나타낸다.
- [0438] 리튬 염을 사용하지 않는 전해액(A-1)에서는 약 0.7V에 환원 전류가 관측되어, EMI-FSA의 환원 반응이 시사되었다. 전해액(A-2)에서는 전해액(A-1)에서 나타난 0.7V 근방의 환원 전류가 억제되고, 0V 근방의 환원 전류 및 산화 전류가 관측되어, 각각 리튬의 석출 및 용출에 대응하는 것이 시사되었다. 전해액(A-2)에서는 리튬 이온이 전극의 표면에서 전기 2중층을 형성하고, EMI 양이온 및 FSA 음이온 중 어느 하나 또는 양쪽의 환원 반응을 억제하였다고 생각된다.
- [0439] 전해액(A-3)에서는 0V 근방까지 현저한 환원 전류가 관측되지 않고, EMI의 분해의 억제가 시사되지만, 리튬의 석출을 시사하는 산화 전류가 관측되지 않았다. 한편, 전해액(A-4)에서는 0V보다 높은 전위에서 환원 전류가 관측되어, EMI 양이온 및 FSA 음이온 중 어느 하나 또는 양쪽의 환원 반응이 생기는 것이 시사되었다.
- [0440] 도 38의 (A) 및 (B)에는 전해액(A-4)에서의 2사이클째 및 3사이클째의 CV 측정 결과를 도시하였다. 2사이클째 및 3사이클째의 CV 측정의 과형은 리튬 염을 사용하지 않는 전해액(A-1)의 CV 측정의 과형과 거의 동등한 결과가 나왔다. 전해액(A-4)에서는 리튬 염의 농도가 낮아 전극의 표면으로의 전기 2중층을 충분히 형성하지 못하기 때문에 EMI 양이온 등의 환원 반응을 억제하기에는 리튬 염의 농도가 불충분하다고 생각된다.
- [0441] 또한, 전해액(A-4)에 있어서, 소인 속도를 0.5mV/sec.로 하고, 전압 범위를 3V에서 -0.3V로 하여 CV 측정함으로써 환원 반응이 억제되는 것이 확인되었다. 결과를 도 39에 도시하였다.
- [0442] 다음에, 전해액(A-5) 및 (A-6)을 준비하였다. 전해액(A-5) 및 (A-6)에 있어서, 용매로서 EMI-TFSA를 사용하고, 전해질로서 LiTFSA를 사용하였다. 전해액에 대한 전해질의 농도는 전해액(A-5)에서 1mol/L, (A-6)에서 2mol/L로 하였다.
- [0443] 도 40에는 전해액(A-5)에 있어서, 소인 속도를 0.5mV/s, 전압 범위를 3V에서 -0.15V로 한 결과를 도시하였고, 도 41의 (A)에는 전해액(A-6)에서 소인 속도를 0.5mV/s, 전압 범위를 3V에서 0V로 한 결과를 도시하였고, 도 41의 (B)에는 전해액(A-6)에서 소인 속도를 0.1mV/s, 전압 범위를 3V에서 0V로 한 결과를 도시하였다. 리튬 염의 농도를 2mol/L로 한 전해액(A-6)에서, 리튬의 용출을 시사하는 피크가 관측되고, 형성된 전기 2중층에 의하여 EMI 양이온 등의 환원 반응이 억제된 가능성이 생각된다.
- [0444] (실시예 2)
- [0445] 본 실시예에서는 축전지를 제작하여 충방전 사이클의 측정을 수행하였다.
- [0446] 먼저, 전해액(A-7) 및 (AC-1)을 준비하였다. 전해액(A-7)에서는 용매로서 BMI-FSA를 사용하고 전해질로서 LiFSA를 사용하고 전해액에 대한 전해질의 농도는 1.5mol/L로 하였다. 비교 전해액인 전해액(AC-1)에서는 용매로서 EC와 DEC의 체적비를 EC:DEC=3:7로 하여 혼합한 용매를 사용하고, 전해질로서 LiPF_6 을 사용하고, 전해액에 대한 전해질의 농도는 1mol/L로 하였다.
- [0447] [전극의 제작]
- [0448] 다음에, 음극(E1), 양극(E2), 및 양극(E3)을 준비하였다.
- [0449] 음극(E1)의 배합 및 제작 방법에 대하여 설명한다. 활물질에 카본 코팅된 SiO 를 사용하고, 결합제로서 폴리이미드를 사용하고, 도전조제로서 아세틸렌 블랙을 사용하였다. 전극을 제작하기 위한 슬러리의 배합은 SiO :아세

틸렌 블랙:폴리이미드=80:5:15(중량%)로 하였다.

- [0450] 먼저, 아세틸렌 블랙과 용매인 NMP를 혼련기로 혼련하여, 제 1 혼합물을 얻었다.
- [0451] 다음에, 제 1 혼합물에 활물질을 첨가하여 제 2 혼합물을 얻었다.
- [0452] 다음에, 제 2 혼합물에 폴리이미드의 NMP 용액을 첨가하여, 혼련기로 혼련하였다. 상술한 공정에 의하여 슬러리를 제작하였다.
- [0453] 다음에, 제작한 슬러리를 10 μm 의 스테인리스제의 집전체의 한쪽 면에 도포하였다. 도포에는 연속 도포기를 사용하고, 도포 속도는 0.15m/min으로 하였다. 그 후, 건조로를 사용하여 건조시켰다. 건조 조건으로서, 40℃로 20분 동안 처리를 수행하였다.
- [0454] 다음에, 제작한 전극을 가열 처리하여 이미드화하였다. 가열 처리에는 머플로(muffle furnace)를 사용하였다. 가열 조건은 질소 분위기하에서 400℃로 5시간 동안 처리를 수행하였다. 상술한 공정에 의하여 음극을 제작하였다.
- [0455] 다음에, 양극(E2) 및 (E3)을 준비하였다.
- [0456] 양극(E2)의 배합 및 제작 조건에 대하여 설명한다. 활물질에 평균 입경 10 μm 의 LiCoO_2 를 사용하고, 결합제로서 PVdF를 사용하고, 도전조제로서 아세틸렌 블랙을 사용하였다. 전극을 제작하기 위한 슬러리의 배합은 LiCoO_2 :아세틸렌 블랙:PVdF=90:5:5(중량%)로 하였다.
- [0457] 활물질, 결합제, 및 도전조제를 혼련하여 슬러리를 제작하였다. 제작한 슬러리를 20 μm 의 알루미늄 집전체의 한쪽 면에 도포하였다. 그 후, 용매를 휘발시켰다. 그 후, 양극 활물질층을 프레스하였다. 상술한 공정에 의하여 양극(E2)을 제작하였다.
- [0458] 양극(E3)의 배합 및 제작 조건에 대하여 설명한다. 활물질에 비표면적 15.6 m^2/g 의 LiFePO_4 를 사용하고, 결합제로서 PVdF를 사용하고, 도전조제로서 아세틸렌 블랙을 사용하였다. 전극을 제작하기 위한 슬러리의 배합은 LiFePO_4 :아세틸렌 블랙:PVdF=85:8:7(중량%)로 하였다.
- [0459] 먼저, 아세틸렌 블랙과 결합제인 PVdF를 혼련기로 혼련하여 제 1 혼합물을 얻었다.
- [0460] 다음에, 제 1 혼합물에 활물질을 첨가하여 제 2 혼합물을 얻었다.
- [0461] 다음에, 제 2 혼합물에 용매인 NMP를 첨가하여 혼련기로 혼련하였다. 상술한 공정에 의하여 슬러리를 제작하였다.
- [0462] 다음에, 대형의 혼련기로 혼련을 수행하였다.
- [0463] 다음에, 제작한 슬러리를, 언더코트로 미리 덮인 두께 20 μm 의 알루미늄 집전체의 한쪽 면에 도포하였다. 도포에는 연속 도포기를 사용하고, 도포 속도는 0.2m/min으로 하였다. 그 후, 건조로를 사용하여 용매를 휘발시켰다. 건조로의 조건은 70℃로 7.5분간의 처리를 수행한 후에, 90℃로 7.5분간의 처리를 수행하였다.
- [0464] 다음에, 양극 활물질층을 롤 프레스법에 의하여 프레스하여 압밀화하였다. 상술한 공정에 의하여 양극(E3)을 제작하였다.
- [0465] [축전지의 제작]
- [0466] 다음에, 음극(E1), 양극(E2), (E3)을 절단하고, 태브 영역에 리드 전극을 각각 용접에 의하여 접착하였다. 음극(E1)의 면적은 23.8 cm^2 , 양극(E2), (E3)의 면적은 20.5 cm^2 로 하였다.
- [0467] 다음에, 음극(E1)과 양극(E2)을 제 1 세퍼레이터를 개재하고 대향하도록 배치하고, 또한 제 2 세퍼레이터를 양극(E2) 위에 배치하고, 제 2 세퍼레이터 위에 양극(E3)을 배치하였다. 양극(E3)과 음극(E1) 사이에는 양극(E3)에 가까운 쪽으로부터 제 2 세퍼레이터, 양극(E2), 및 제 1 세퍼레이터가 배치되어 있다. 세퍼레이터로서 두께 40 μm 의 셀룰로오스의 TF40을 사용하였다.
- [0468] 외장체를 형성하기 위한 시트로서, 알루미늄의 양면에 수지를 피복한 시트를 준비하였다. 적층한 음극(E1), 제 1 세퍼레이터, 양극(E2), 제 2 세퍼레이터, 및 양극(E3)으로 이루어지는 적층체를 반으로 접은 상기 시트로 둘러쌌다.

- [0469] 다음에, 반으로 접은 시트의 세 개의 변 중 2개의 변을 열로 밀봉하여 외장체를 형성하였다. 각각의 전극에 접착된 리드 전극의 단부가 시트의 외측에 위치하도록 하였다. 그 후, 80℃로 건조시켰다.
- [0470] 다음에, -60kPa 이하의 감압 분위기하에서, 외장체의 밀봉되지 않는 변으로부터 전해액을 주입하였다. 전해액의 주입량은 약 0.6ml로 하였다. 전해액(A-7)을 사용한 축전지를 축전지(BA), 비교 전해액인 전해액(AC-1)을 사용한 비교 축전지를 축전지(BC)로 하였다.
- [0471] 축전지(BA)에 사용한 음극(E1), 양극(E2), 및 (E3)의 담지량은 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$, $20\text{mg}/\text{cm}^2$, 및 $9.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 였다. 또한, 밀도는 $0.55\text{g}/\text{cc}$, 약 $2.2\text{g}/\text{cc}$, 및 $1.0\text{g}/\text{cc}$ 였다.
- [0472] 축전지(BC)에 사용한 음극(E1), 양극(E2), 및 (E3)의 담지량은 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$, $20\text{mg}/\text{cm}^2$, 및 $9.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 였다. 또한, 밀도는 $0.63\text{g}/\text{cc}$, $2.1\text{g}/\text{cc}$, 및 $1.1\text{g}/\text{cc}$ 였다. 여기서 담지량이란, 단위 면적당 활물질 중량을 가리킨다.
- [0473] 다음에, 밀봉되지 않는 변을 열로 밀봉하였다. 상술한 공정에 의하여 축전지를 제작하였다.
- [0474] [프리도핑]
- [0475] 25℃에서 양극(E2)을 양극으로 사용하고, 음극(E1)을 음극으로 사용하여 정전류 충전을 수행하였다. 충전 조건은 전류 밀도를 $17.9\text{mA}/\text{g}$ (음극 활물질 용량에 대하여 약 0.01C에 상당함)로 하여 $600\text{mAh}/\text{g}$ 까지 충전하였다. 충전 후에 0.5시간의 휴지 시간을 만들었다.
- [0476] 충전 후에 외장체의 하나의 변을 절단하였다. 그 후, 절단한 변으로부터 양극(E2) 및 제 2 세퍼레이터를 꺼냈다.
- [0477] 다음에, 축전지(BA)에는 전해액(A-7)을, 축전지(BC)에는 전해액(AC-1)을 각각 0.3ml 주입하였다.
- [0478] 다음에, 절단하여 개봉한 변을 열로 밀봉하였다.
- [0479] [에이징]
- [0480] 다음에, 에이징 공정을 수행하였다. 우선, 25℃에서 양극을 양극(E3), 음극을 음극(E1)으로서 정전류 충전하였다. 충전 조건은 전류 밀도를 $1.7\text{mA}/\text{g}$ (양극 활물질 용량에 대하여 약 0.01C에 상당함)로 하고, 상한 전압을 3.2V로 하였다. 충전 후에 2시간의 휴지 시간을 만들었다.
- [0481] 충전한 후, 외장체의 하나의 변을 절단하여 가스를 배출하였다. 그 후, 절단하여 개봉한 변을 열로 밀봉하였다.
- [0482] 다음에, 전류 밀도를 $8.5\text{mA}/\text{g}$ (약 0.05C에 상당함)로 하고, 상한 전압을 4V로 하여 정전류 충전하였다. 그 후, 전류 밀도를 $34\text{mA}/\text{g}$ (약 0.2C에 상당함)로 하고, 하한 전압을 2V로 하여 정전류 방전하였다. 충전 및 방전 후에 각각 2시간의 휴지 시간을 만들었다.
- [0483] 다음에, 전류 밀도를 $34\text{mA}/\text{g}$ 로 하고, 정전류의 충방전을 2사이클 수행하였다. 이 2사이클의 충방전 커브를 도 42에 도시하였다. 도면 중의 실선이 1번째, 점선이 2번째의 충방전을 가리킨다. 도 42의 (A)는 축전지(BC)의 충전 사이클, 도 42의 (B)는 축전지(BA)의 충방전 사이클을 각각 나타낸다. 충전의 상한 전압을 4V, 방전의 하한 전압을 2V로 하였다. 충전 및 방전 후에 각각 2시간의 휴지 시간을 만들었다. 상술한 공정을 에이징 공정으로 하였다.
- [0484] [충방전 사이클]
- [0485] 에이징 공정을 수행한 축전지(BA) 및 (BC)에 대하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 충전 및 방전은 전류 밀도를 $51\text{mA}/\text{g}$ (약 0.3C에 상당함)로 하고, 정전류로 수행하였다. 충전의 상한 전압을 4V, 방전의 하한 전압을 2V로 하였다. 충전 및 방전 후에 각각 0.5시간의 휴지 시간을 만들었다. 도 43에 충방전 사이클 특성을 도시하였다. 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 방전 용량을 나타낸다. 축전지(BC)에서는, 500사이클째에서의 방전 용량은 1번째의 방전 용량의 60%까지 감소하였지만 축전지(BA)에서는 500사이클째에서의 방전 용량은 1번째의 방전 용량의 80% 이상이고, 우수한 충방전 사이클 특성을 가지는 것이 확인되었다.
- [0486] (실시예 3)
- [0487] 실시예 2에서 제작한 축전지(BA) 및 (BC)에 대하여 충방전을 수행한 후의 음극 표면의 XPS 분석을 수행하였다.
- [0488] 충방전 사이클 후, 축전지(BA) 및 (BC)를 해체하였다. 해체 후, 중수소 치환 아세트나이트릴을 첨가하여 충전

지에 잔존한 전해액과 혼합하고, 피펫으로 혼합액을 추출하였다. 그 후, 살레에 넣은 DMC에 음극을 함침하여 세정하였다. DMC를 2번 교체하고 총 3번의 세정을 수행하였다. 그 후, 감압 분위기하에서 용매를 휘발시켰다.

[0489] 다음에, 축전지(BA) 및 (BC) 각각의 음극을 XPS 분석에 의하여 분석하였다. C, O, F, S, Li, P, N, Al, 및 Si의 비율(atomic%)을 표 1에 나타내었다.

[0490] [표 1]

	C	O	F	S	Li	P	N	Al	Si
축전지(BC)	32	31	7.9	-	28	0.3	0.3	-	0.7
축전지(BA)	31	38	1.4	3.8	24	-	2.1	-	-

[0491]

[0492] 도 44의 (A)에 C1s의 스펙트럼, 도 44의 (B)에 O1s의 스펙트럼, 도 45의 (A)에 F1s의 스펙트럼, 도 45의 (B)에 S2p의 스펙트럼, 도 46에 Li1s의 스펙트럼을 도시하였다.

[0493] S2p의 피크에서 현저한 차이점이 관측되었다. 축전지(BA)의 음극에서는 SOx의 피크는 금속 -S의 피크와 비교하여 3배 이상이었다.

[0494] (실시에 4)

[0495] 실시예 2에서 제작한 축전지(BA) 및 (BC)에 대하여 충방전을 수행한 후의 음극 단면을 관찰하였다.

[0496] 충방전 사이클 후, 축전지(BA) 및 (BC)를 해체하였다. 해체 후, 중수소 치환 아세트나이트릴을 첨가하여 축전지에 잔존한 전해액과 혼합하고, 피펫으로 혼합액을 추출하였다. 그 후, 살레에 넣은 DMC에 음극을 함침하여 세정하였다. DMC를 2번 교체하고 총 3번의 세정을 수행하였다. 그 후, 감압 분위기하에서 용매를 휘발시켰다.

[0497] 다음에, 음극의 단면을 관찰하기 위하여 FIB에 의한 박편화를 수행하였다. 그 후, TEM을 사용하여 음극 단면을 관찰하였다. 축전지(BC) 및 (BA) 각각의 음극의 관찰 결과를 도 47 및 도 48에 도시하였다.

[0498] 다음에, 음극 단면의 STEM 관찰을 수행하여 원소 분석으로서 STEM-EDX의 선 분석을 수행하였다. 탄소, 산소, 플루오린, 실리콘, 인, 및 황의 총 6 원소를 분석하였다. 축전지(BC)에 대하여 선 분석을 수행한 부분의 STEM 이미지를 도 49의 (A)에 도시하였고, 얻어진 선 분석의 스펙트럼을 도 49의 (B) 및 도 51의 (A)에 도시하였다. 축전지(BA)에 대하여 선 분석을 수행한 부분의 STEM 이미지를 도 50의 (A)에 도시하였고, 얻어진 선 분석의 스펙트럼을 도 50의 (B) 및 도 51의 (B)에 도시하였다. 여기서 도 49의 (B) 및 도 50의 (B)의 세로축은 신호 강도를 나타낸다. 또한, 도 51의 (A) 및 (B)의 세로축은 각 원소의 존재 비율을 단위를 atomic%로 나타낸다.

[0499] 도 49의 (B) 및 도 51의 (A)에 있어서, 표면에서 0.2 μ m 근방까지의 영역을 제 3 영역으로 한다. 또한, 0.2 μ m 근방에서 0.45 μ m 근방까지의 영역을 제 2 영역으로 한다. 또한, 0.45 μ m 근방보다 깊은 영역을 제 1 영역으로 한다. 제 1 영역은 주로 음극 활물질인 SiO₂의 성분이 검출되어 있다고 생각된다. 제 3 영역은 주로 전해액이 분해하여 생성된 피막의 성분이 검출되어 있다고 생각된다. 제 2 영역은 음극 활물질과 피막의 혼합 영역이라고 생각된다. 도 49의 (B)에 도시된 EDX 분석 결과에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 강도는 실리콘의 강도에 대하여 10배 이상인 것에 대하여, 제 2 영역에서는 약 1배 정도, 제 1 영역에서는 6분의 1 이하이었다. 또한, 도 51의 (A)에 도시된 EDX 분석 결과에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 원자수는 실리콘의 원자수에 대하여 20배 이상인 것에 대하여, 제 2 영역에서는 약 4배 정도, 제 1 영역에서는 약 1배 정도이었다.

[0500] 도 50의 (B) 및 도 51의 (B)에 있어서, 표면에서 0.1 μ m 근방까지의 영역을 제 3 영역으로 한다. 또한, 0.1 μ m 근방에서 0.2 μ m 근방까지의 영역을 제 2 영역으로 한다. 또한, 0.2 μ m 근방보다 깊은 영역을 제 1 영역으로 한다. 도 50의 (B)에 도시된 EDX 분석 결과에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 강도는 실리콘의 강도에 대하여 10배 이상, 제 2 영역에서는 약 1배 정도, 제 1 영역에서는 6분의 1 이하이었다. 또한, 도 51의 (B)에 도시된 EDX 분석 결과에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 원자수는 실리콘의 원자수에 대하여 20배 이상인 것에 대하여, 제 2 영역에서는 약 3배 정도, 제 1 영역에서는 약 1배 정도이었다.

[0501] 다음에, 원소 분석으로서 EELS 선 분석을 수행하였다. 축전지(BC)에 대하여, 선 분석을 수행한 부분의 SEM 이미지를 도 52의 (A)에 도시하였고, 얻어진 선 분석의 스펙트럼을 도 52의 (B)에 도시하였다. 축전지(BA)에 대하여 선 분석을 수행한 부분의 SEM 이미지를 도 53의 (A)에 도시하였고, 얻어진 선 분석의 스펙트럼을 도 53의 (B)에 도시하였다. 여기서 세로축은 신호 강도를 나타낸다.

- [0502] 도 52의 (B)에 있어서, 표면에서 0.2 μm 근방까지의 영역을 제 3 영역으로 한다. 또한, 0.2 μm 근방에서 0.45 μm 근방까지의 영역을 제 2 영역으로 한다. 또한, 0.45 μm 근방보다 깊은 영역을 제 1 영역으로 한다. 도 52의 (B)에 도시된 EELS 분석 결과에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 강도는 실리콘의 강도에 대하여 10배 이상인 것에 대하여, 제 2 영역에서는 약 2분의 1 정도, 제 1 영역에서는 10분의 1 이하이었다.
- [0503] 도 53의 (B)에 있어서, 표면에서 0.1 μm 근방까지의 영역을 제 3 영역으로 한다. 또한, 0.1 μm 근방에서 0.2 μm 근방까지의 영역을 제 2 영역으로 한다. 또한, 0.2 μm 근방보다 깊은 영역을 제 1 영역으로 한다. 도 53의 (B)에 도시된 EELS 분석에 따르면, 제 3 영역의 탄소의 강도는 실리콘의 강도에 대하여 10배 이상, 제 1 영역에서는 약 10분의 1 이하이었다.
- [0504] 도 47 내지 도 53에서, 축전지(BA)의 음극은 축전지(BC)의 음극과 비교하여 제 2 영역의 두께가 얇아 활물질 표면의 균열이나 미분화가 억제되는 것이 시사되었다.

부호의 설명

- [0505] 103: 활물질
 111: 양극
 111a: 양극
 115: 음극
 115a: 음극
 121: 양극 집전체
 122: 양극 활물질층
 123: 세퍼레이터
 125: 음극 집전체
 126: 음극 활물질층
 130: 전극 조립체
 131: 전극 조립체
 300: 축전지
 301: 양극 캔
 302: 음극 캔
 303: 개스킷
 304: 양극
 305: 양극 집전체
 306: 양극 활물질층
 307: 음극
 308: 음극 집전체
 309: 음극 활물질층
 310: 세퍼레이터
 321: 그래핀 화합물
 331: 영역
 332: 영역

333: 영역
 500: 축전지
 501: 양극 집전체
 501i: 양극 집전체
 502: 양극 활물질층
 502i: 양극 활물질층
 503: 양극
 503i: 양극
 504: 음극 집전체
 505: 음극 활물질층
 506: 음극
 507: 세퍼레이터
 507i: 세퍼레이터
 508: 전해액
 509: 외장체
 551: 제 1 영역
 552: 제 2 영역
 553: 제 3 영역
 510: 양극 리드 전극
 511: 음극 리드 전극
 514: 밀봉부
 600: 축전지
 601: 양극 캡
 602: 전지 캔
 603: 양극 단자
 604: 양극
 605: 세퍼레이터
 606: 음극
 607: 음극 단자
 608: 절연판
 609: 절연판
 611: PTC소자
 612: 안전 밸브 기구
 671: 음극 활물질
 681: 양이온
 681b: 석출층

682: 양이온
683: 음이온
684: 반응물
685: 피막
900: 회로 기판
910: 라벨
911: 단자
912: 회로
913: 축전지
914: 안테나
915: 안테나
916: 층
917: 층
918: 안테나
919: 단자
920: 표시 장치
921: 센서
922: 단자
951: 단자
952: 단자
981: 필름
982: 필름
990: 축전지
991: 외장체
992: 외장체
993: 권회체
994: 음극
995: 양극
996: 세퍼레이터
997: 리드 전극
998: 리드 전극
1700: 곡면
1701: 평면
1702: 곡선
1703: 곡률 반경
1704: 곡률 중심

1800: 곡률 중심
 1801: 필름
 1802: 곡률 반경
 1803: 필름
 1804: 곡률 반경
 7100: 휴대 표시 장치
 7101: 하우징
 7102: 표시부
 7103: 조작 버튼
 7104: 축전 장치
 7200: 휴대 정보 단말기
 7201: 하우징
 7202: 표시부
 7203: 밴드
 7204: 버클
 7205: 조작 버튼
 7206: 입출력 단자
 7207: 아이콘
 7300: 표시 장치
 7304: 표시부
 7400: 휴대 전화기
 7401: 하우징
 7402: 표시부
 7403: 조작 버튼
 7404: 외부 접속 포트
 7405: 스피커
 7406: 마이크
 7407: 축전 장치
 7408: 리드 전극
 7409: 집전체
 8000: 표시 장치
 8001: 하우징
 8002: 표시부
 8003: 스피커부
 8004: 축전 장치
 8021: 충전 장치

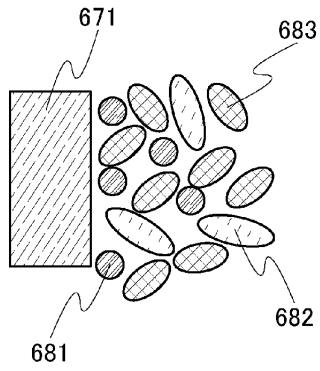
8022: 케이블
 8024: 축전 장치
 8100: 조명 장치
 8101: 하우스징
 8102: 광원
 8103: 축전 장치
 8104: 천장
 8105: 측벽
 8106: 바닥
 8107: 창문
 8200: 실내기
 8201: 하우스징
 8202: 송풍구
 8203: 축전 장치
 8204: 실외기
 8300: 전기 냉동 냉장고
 8301: 하우스징
 8302: 냉장실용 도어
 8303: 냉동실용 도어
 8304: 축전 장치
 8400: 자동차
 8401: 전조등
 8406: 전기 모터
 8500: 자동차
 9600: 태블릿형 단말
 9625: 스위치
 9626: 스위치
 9627: 전원 스위치
 9628: 조작 스위치
 9629: 잠금부
 9630: 하우스징
 9630a: 하우스징
 9630b: 하우스징
 9631: 표시부
 9631a: 표시부
 9631b: 표시부

9632a: 영역
9632b: 영역
9633: 태양 전지
9634: 충방전 제어 회로
9635: 축전체
9636: DCDC 컨버터
9637: 컨버터
9638: 조작 키
9639: 버튼
9640: 가동부

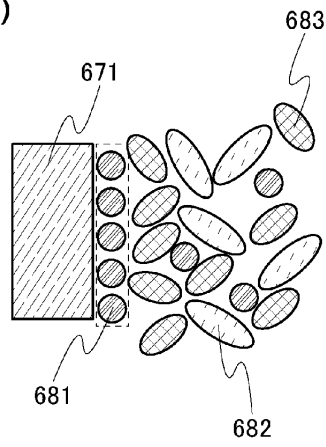
도면

도면1

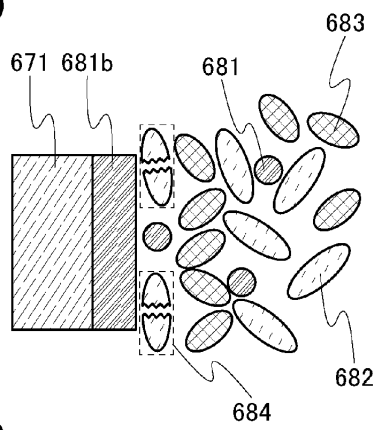
(A)



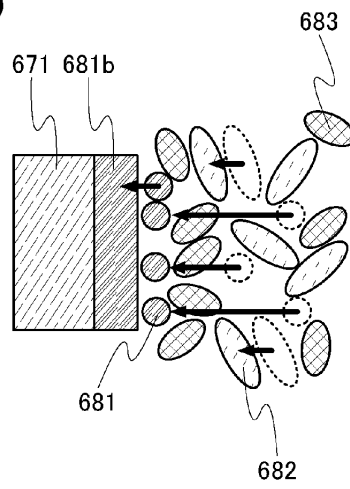
(B)



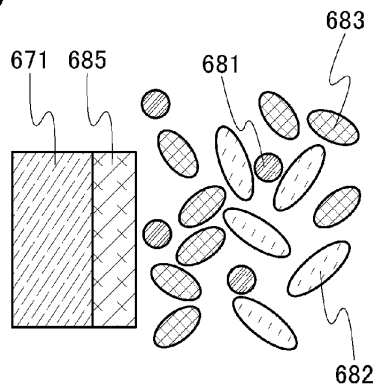
(C)



(D)

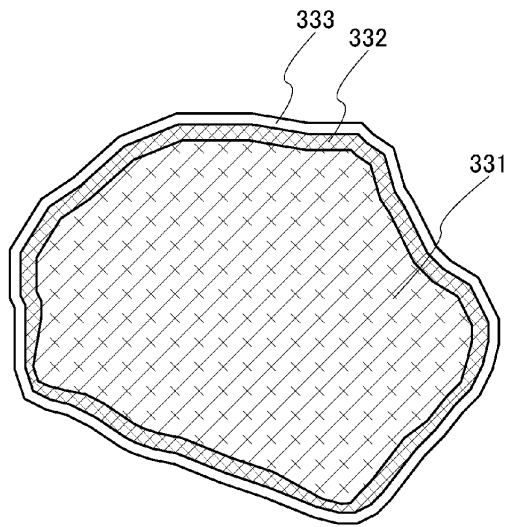


(E)

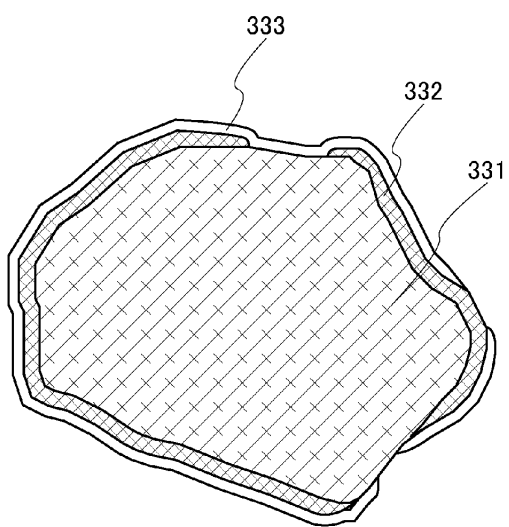


도면2

(A)

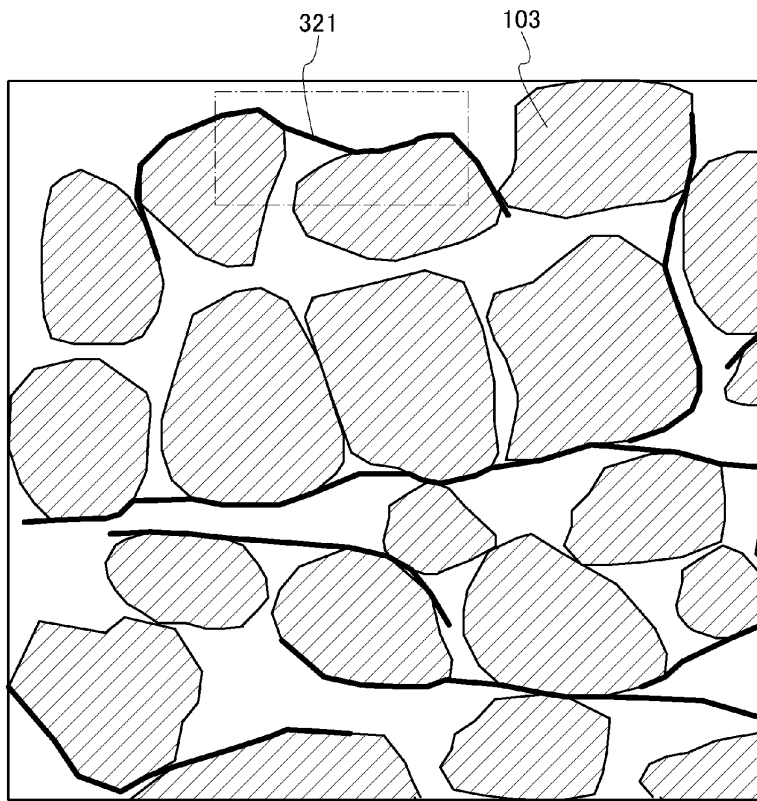


(B)

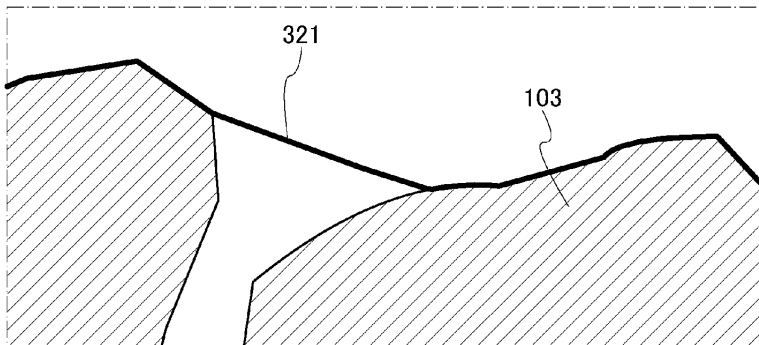


도면3

(A)

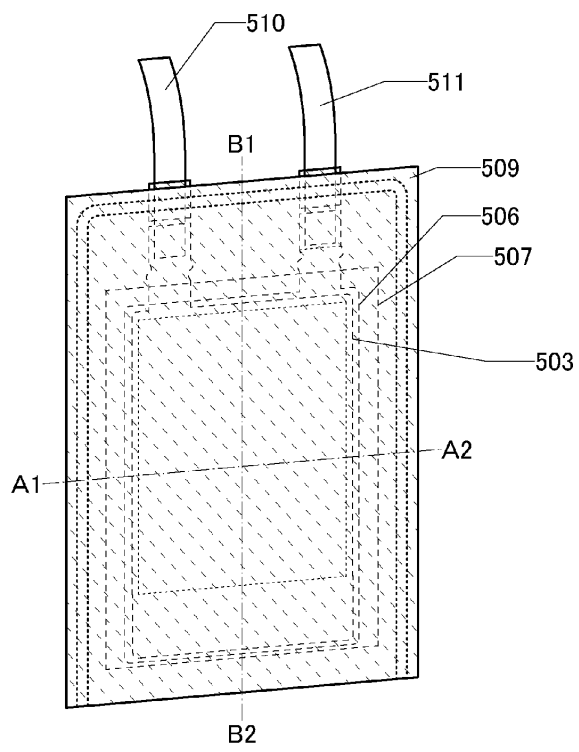


(B)



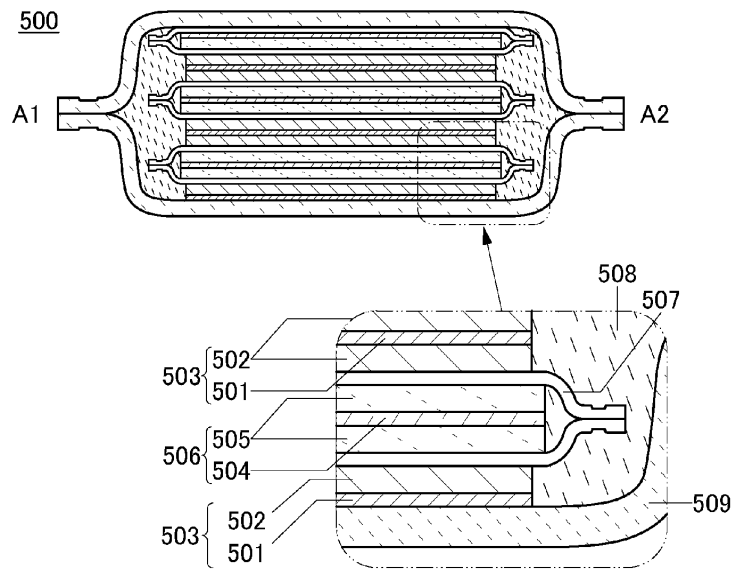
도면4

500

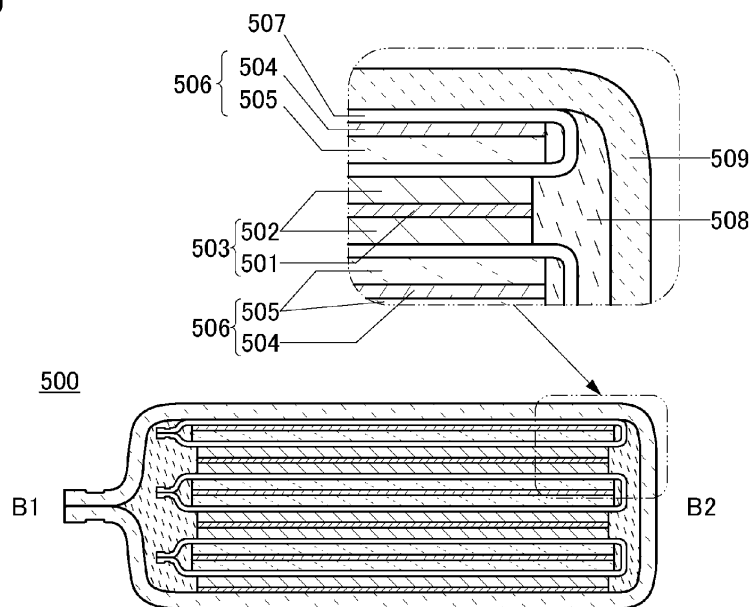


도면5

(A)

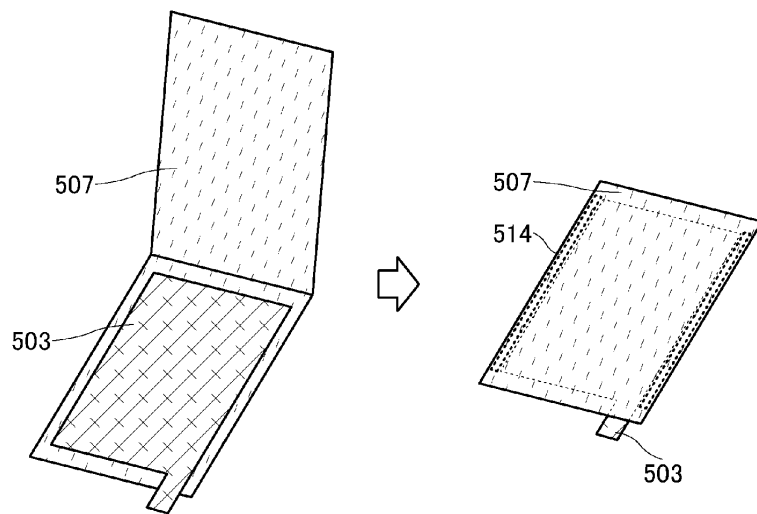


(B)

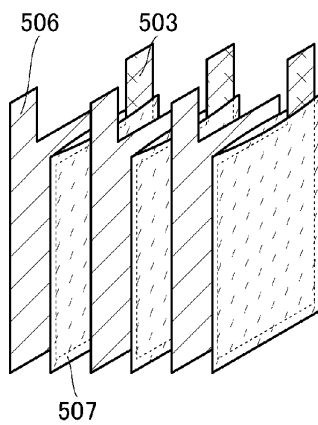


도면6

(A)

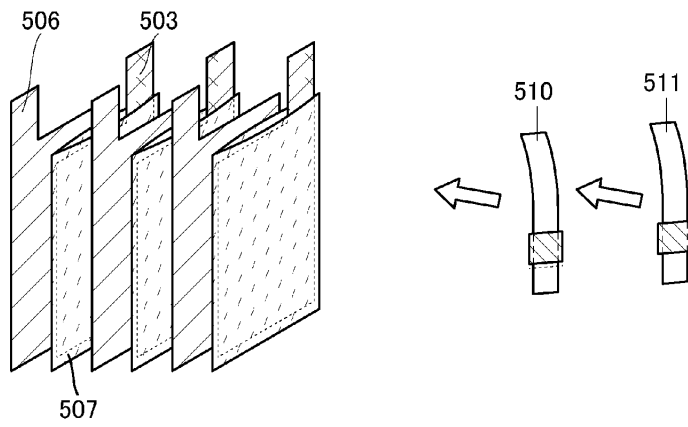


(B)

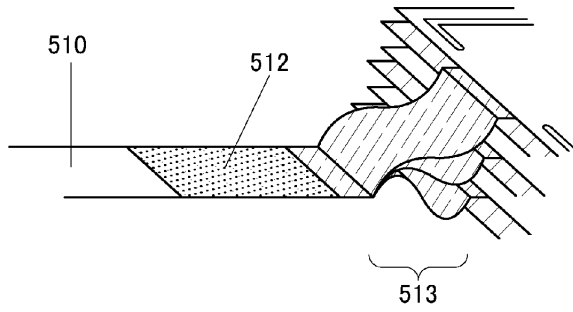


도면7

(A)

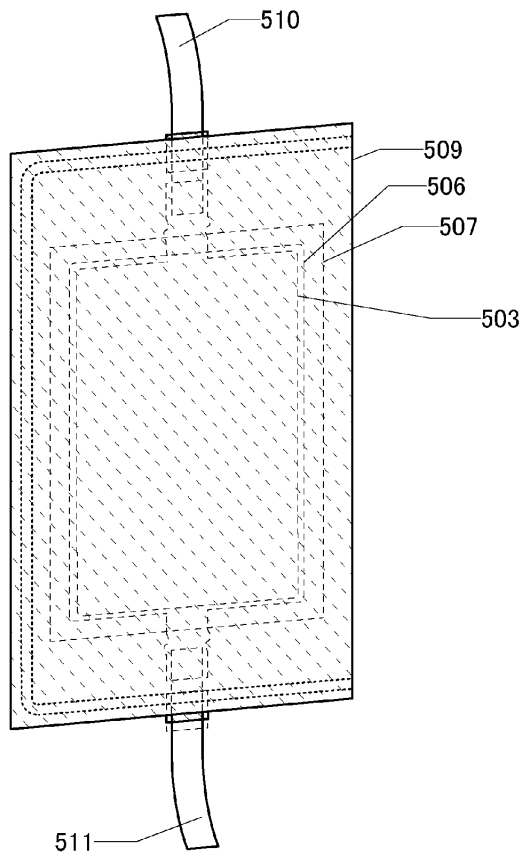


(B)



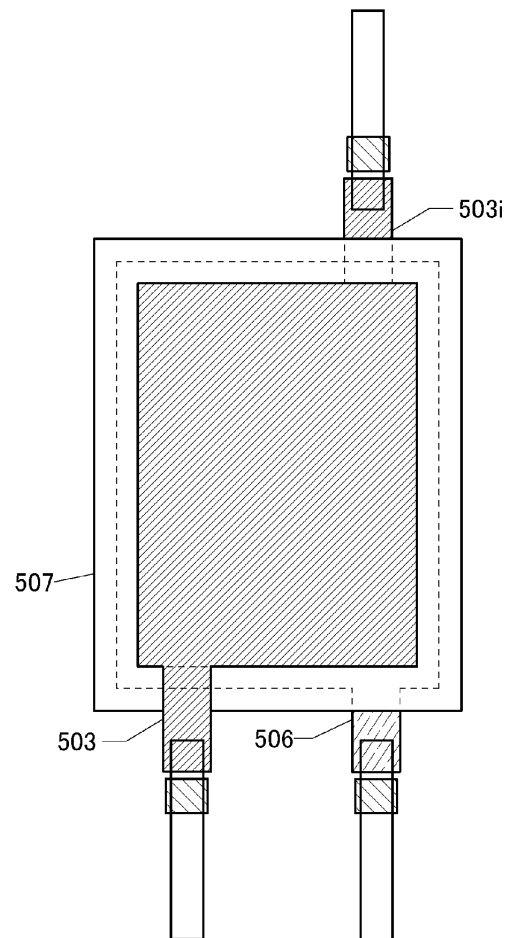
도면8

500

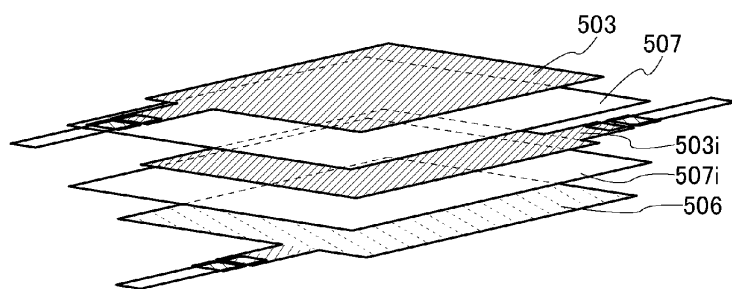


도면9

(A)

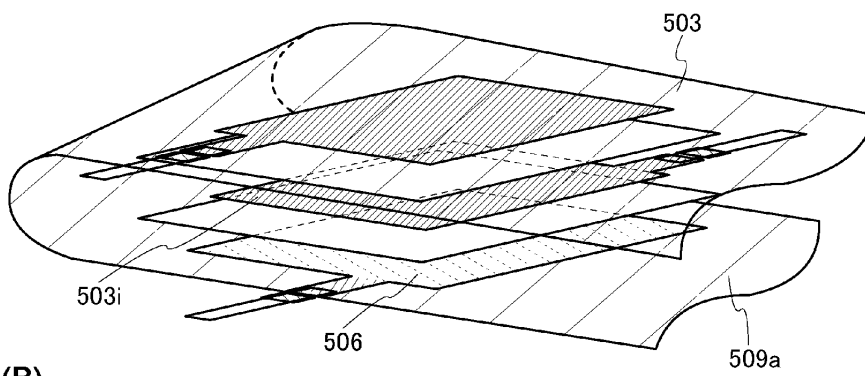


(B)

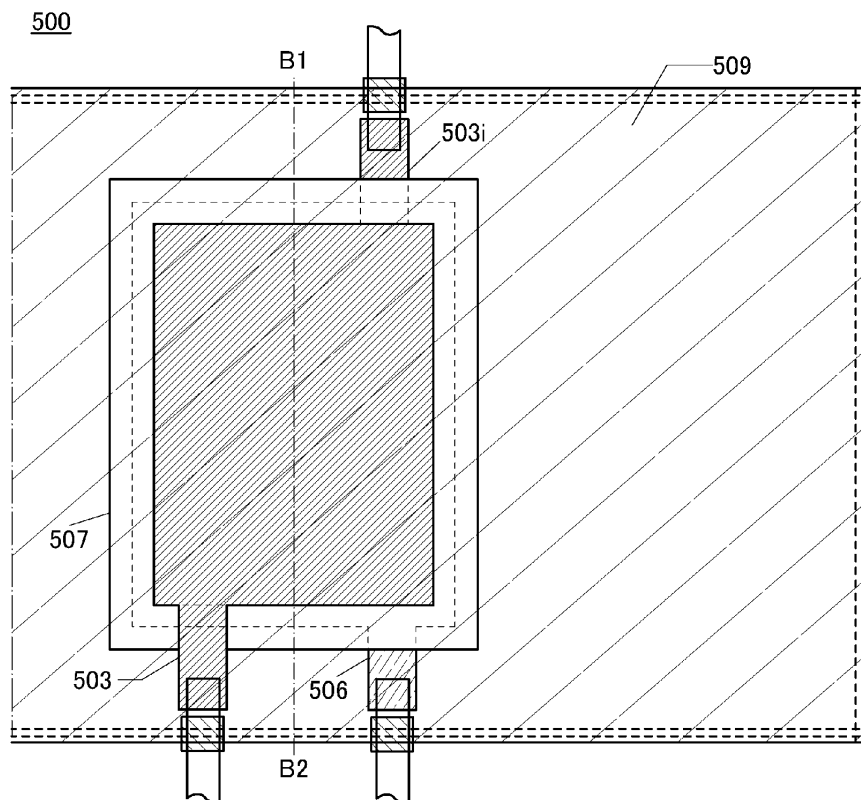


도면10

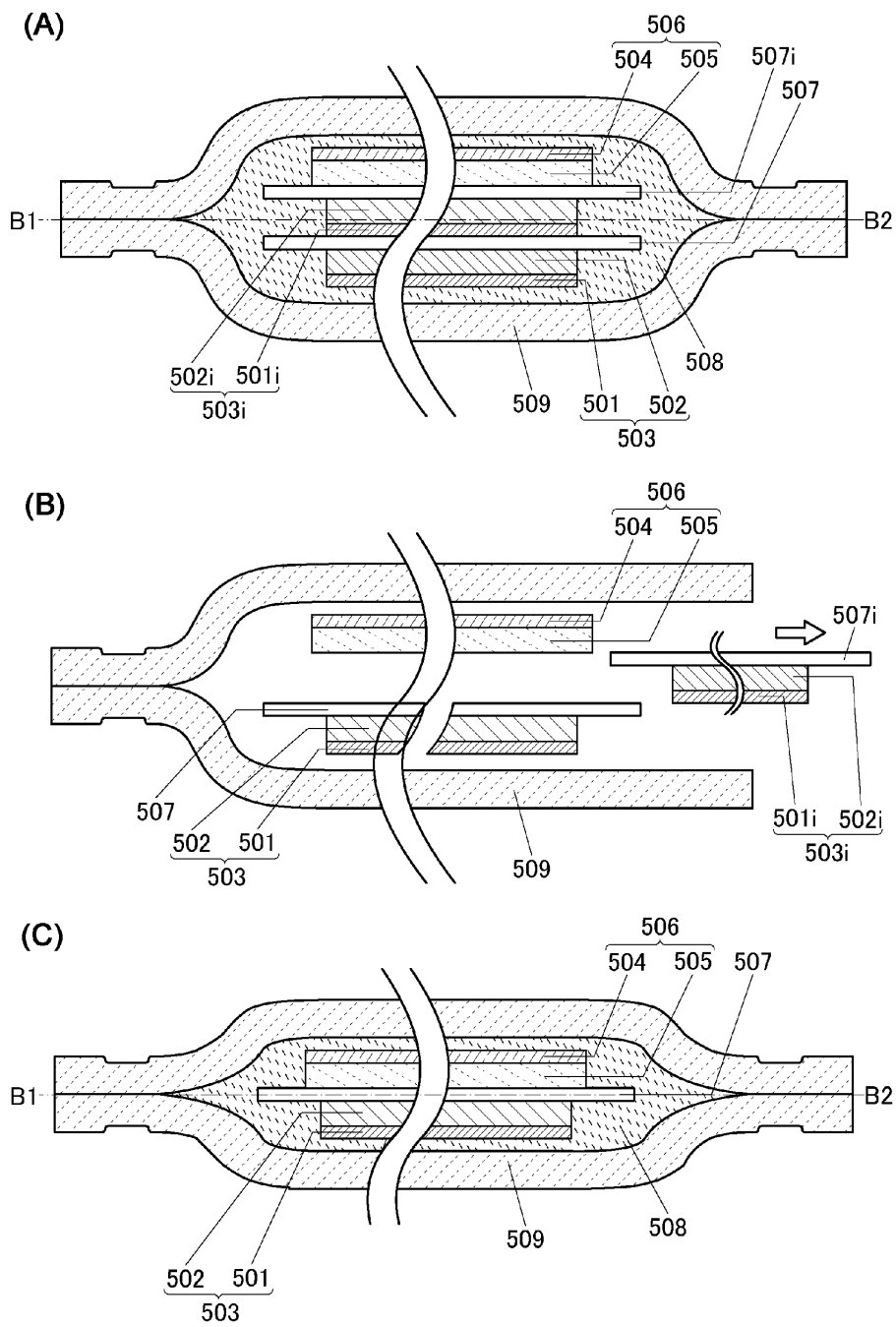
(A)



(B)

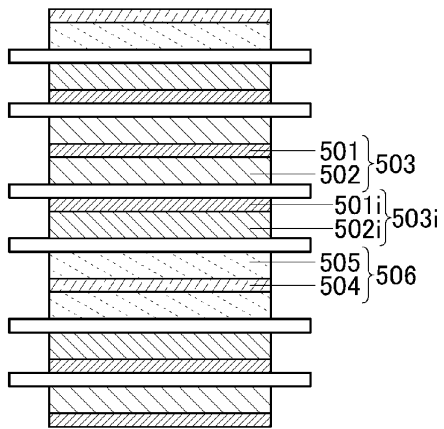


도면11

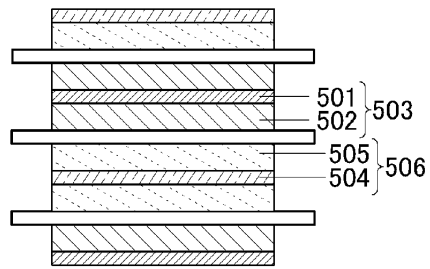


도면12

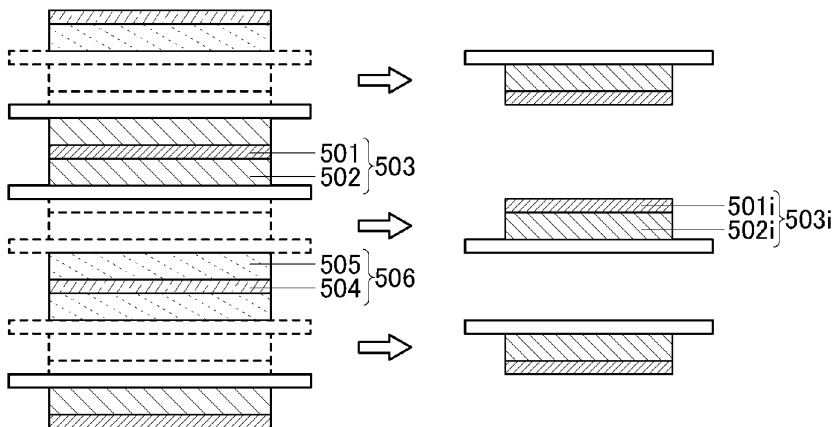
(A)



(B)

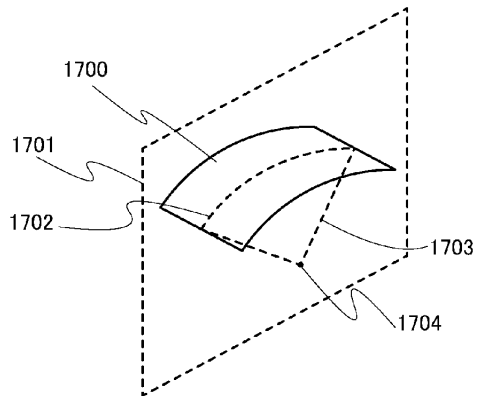


(C)

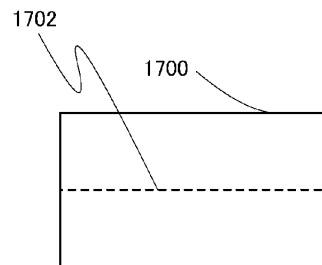


도면13

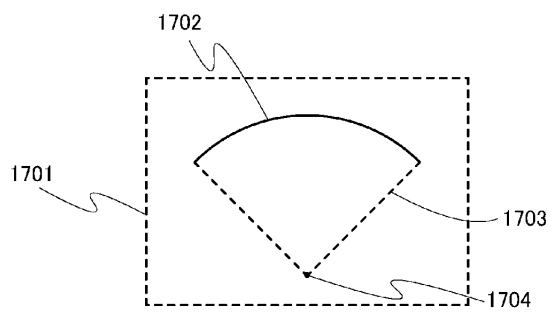
(A)



(B)

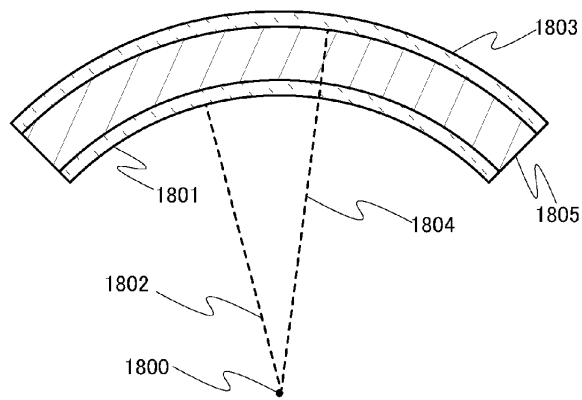


(C)

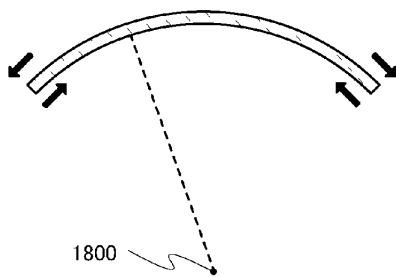


도면14

(A)



(B)



(C)

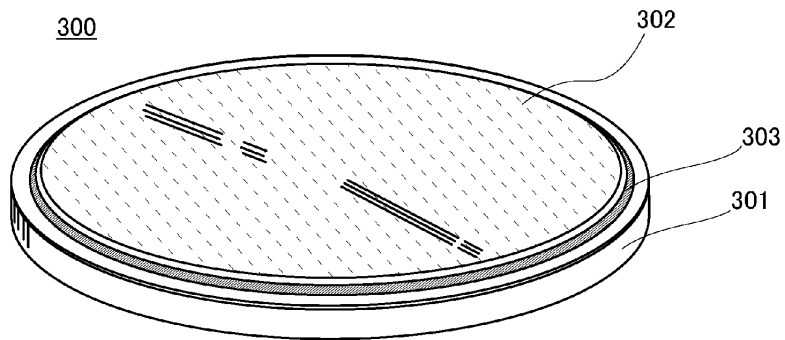


(D)

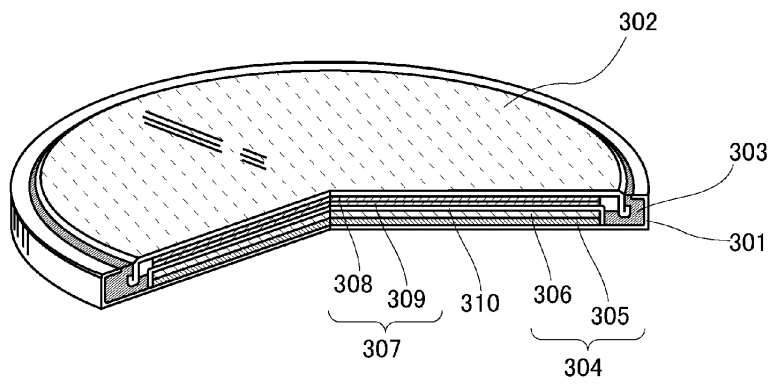


도면15

(A)

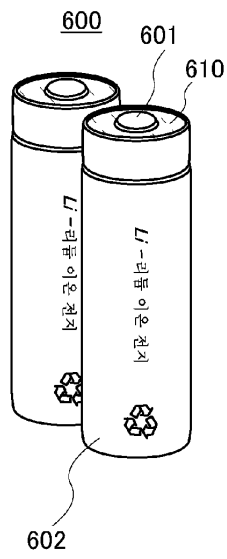


(B)

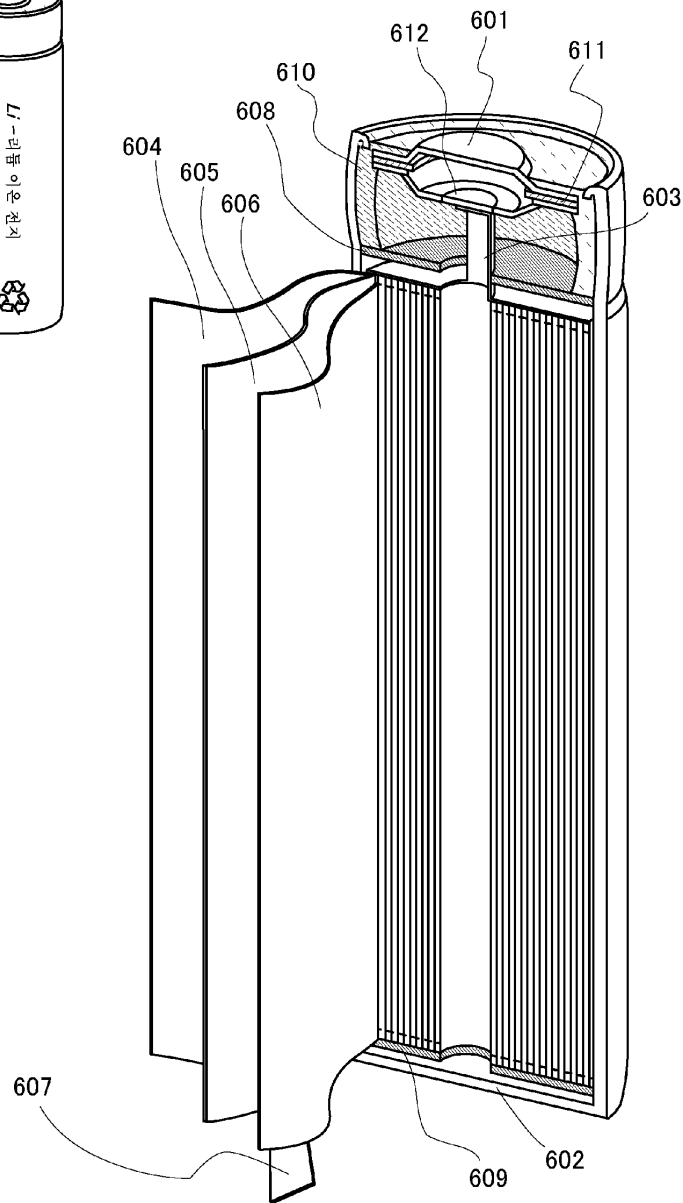


도면16

(A)

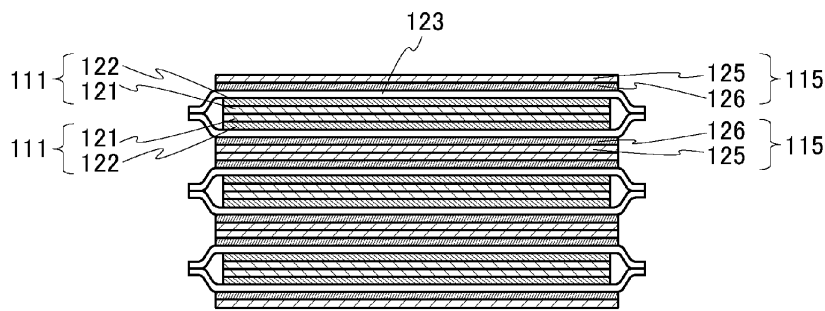


(B)

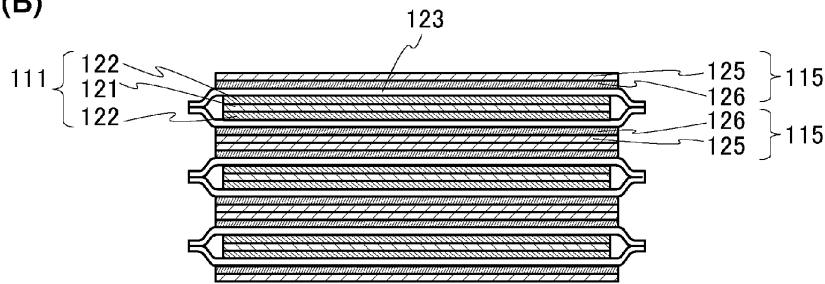


도면17

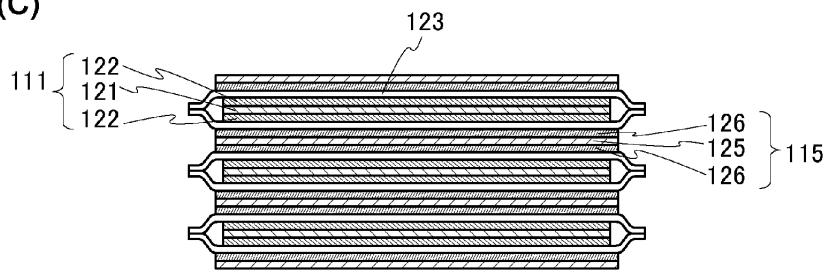
(A)



(B)

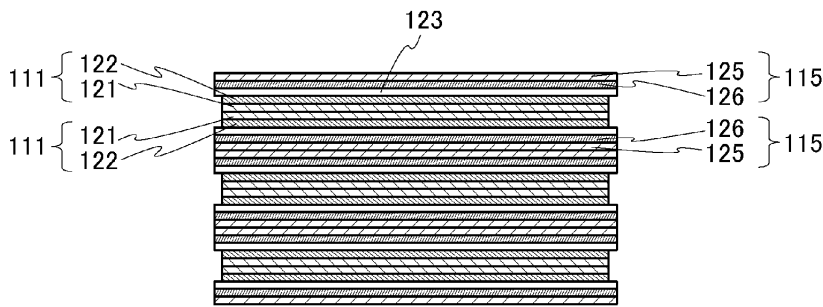


(C)

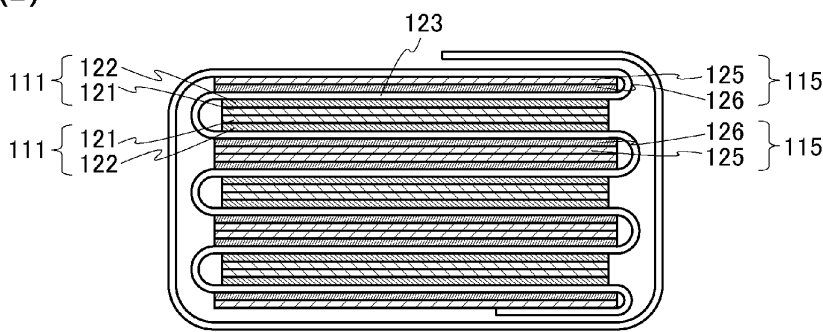


도면18

(A)

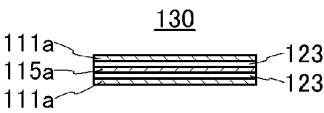


(B)

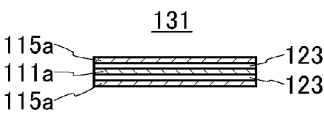


도면19

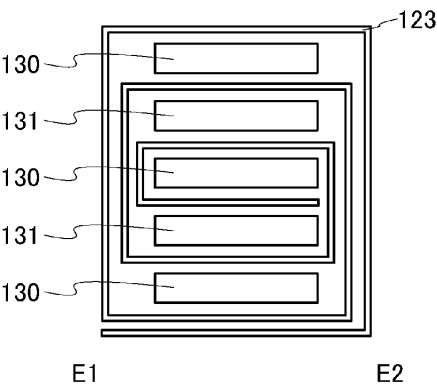
(A)



(B)

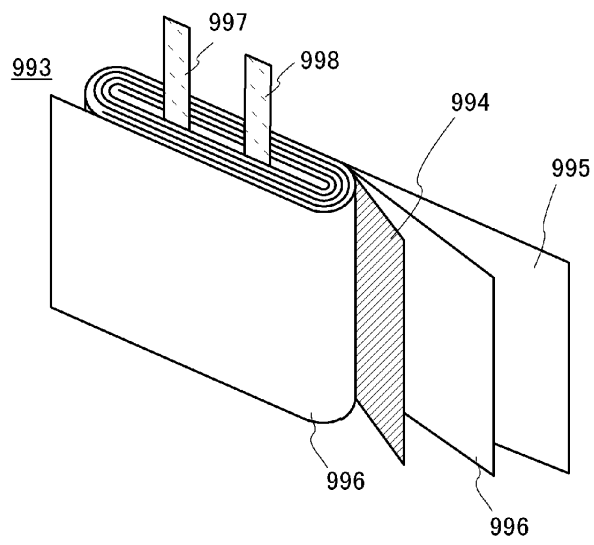


(C)

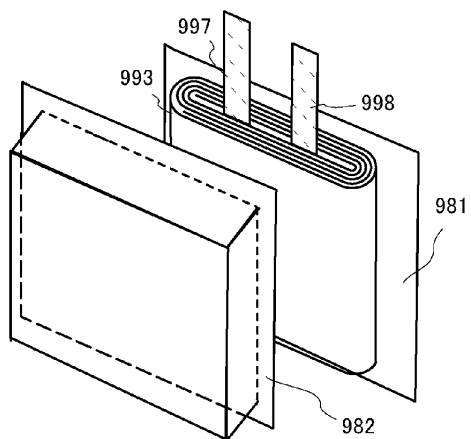


도면20

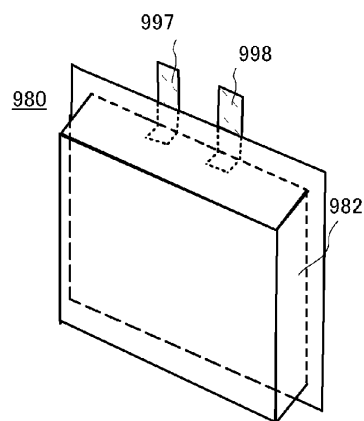
(A)



(B)

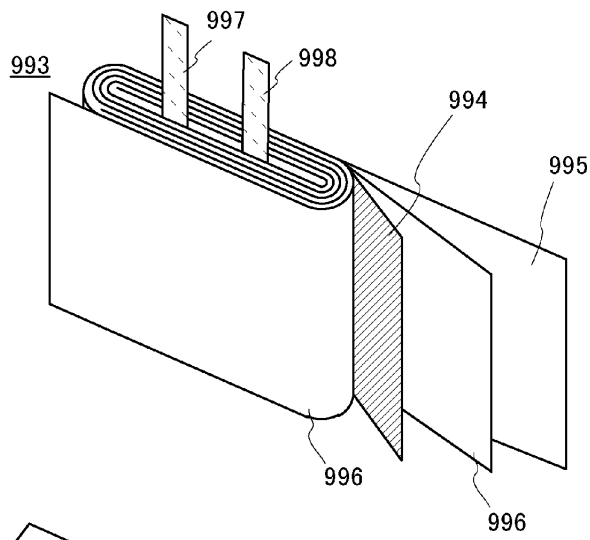


(C)

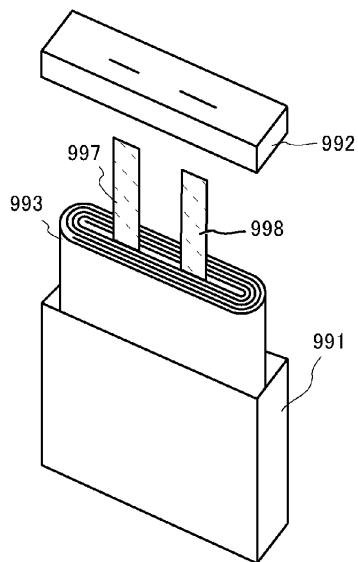


도면21

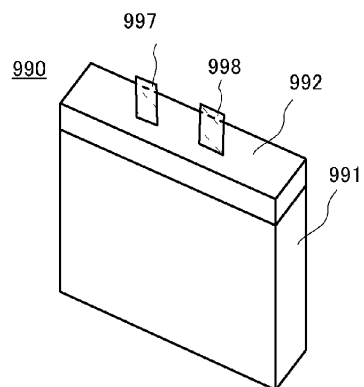
(A)



(B)

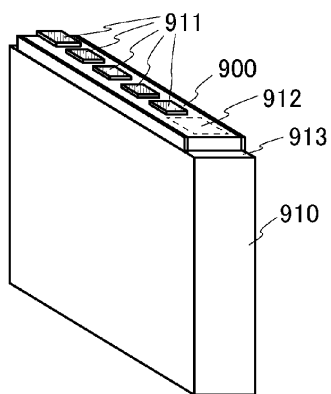


(C)

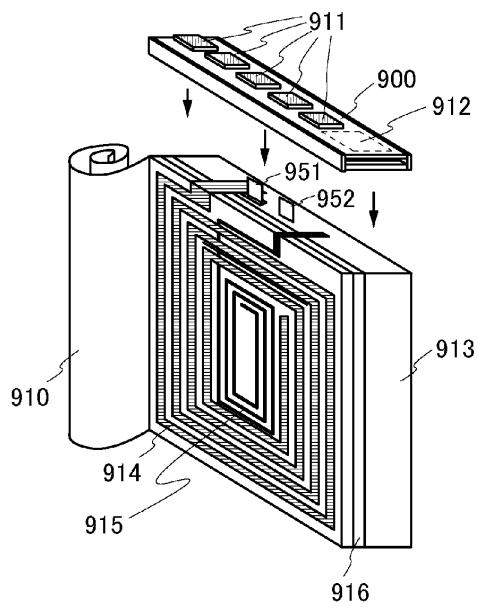


도면22

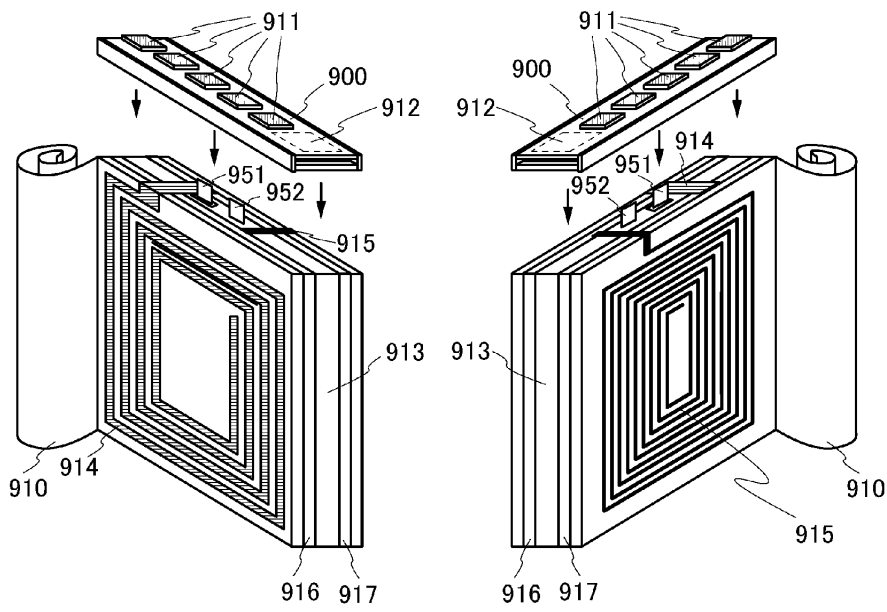
(A)



(B)

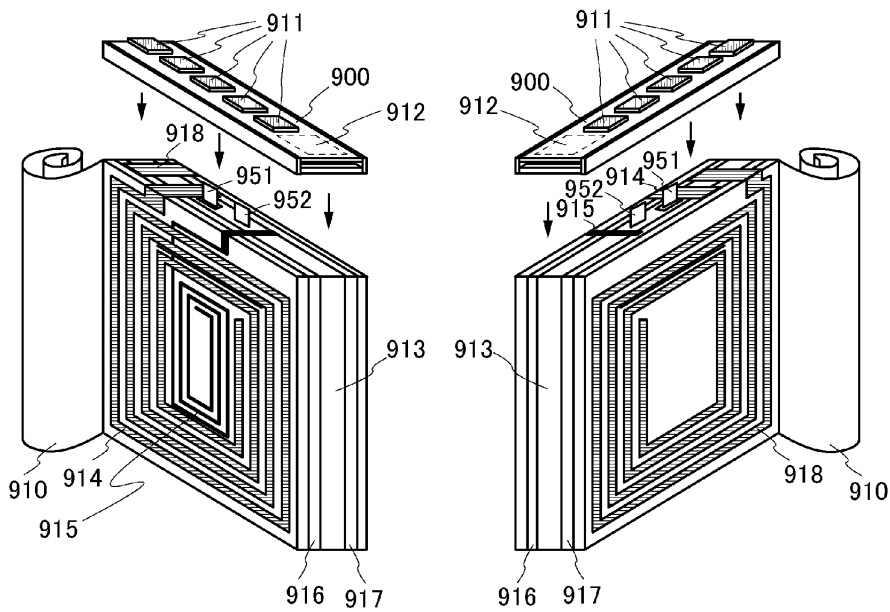


도면23



(A1)

(A2)

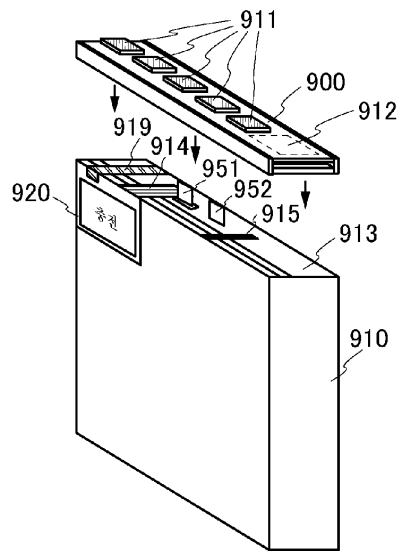


(B1)

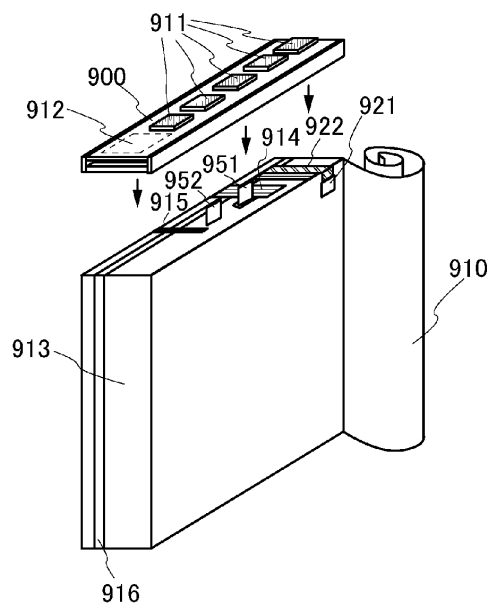
(B2)

도면24

(A)

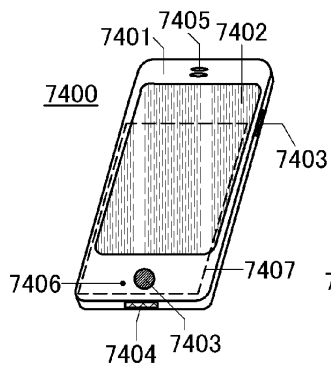


(B)

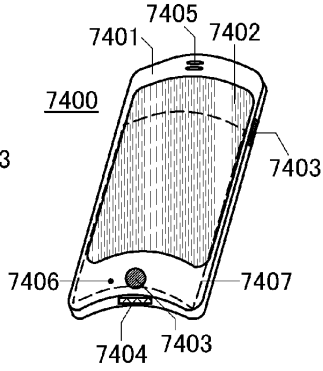


도면25

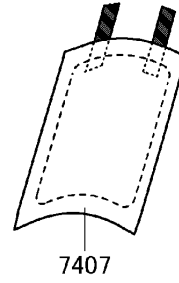
(A)



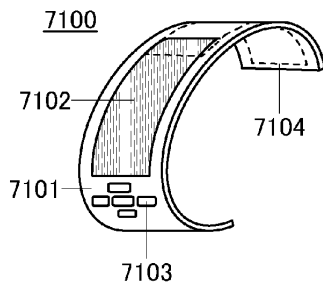
(B)



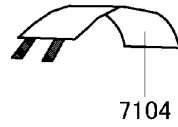
(C)



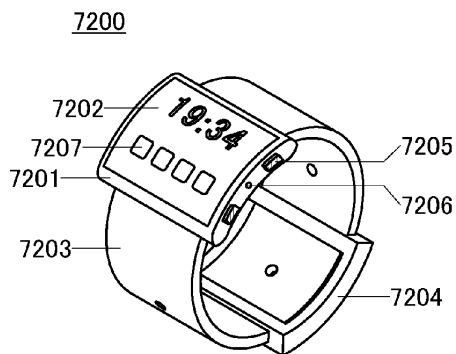
(D)



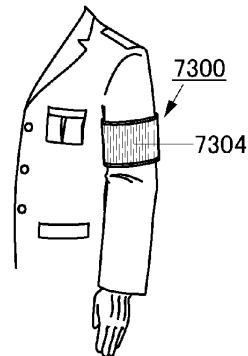
(E)



(F)

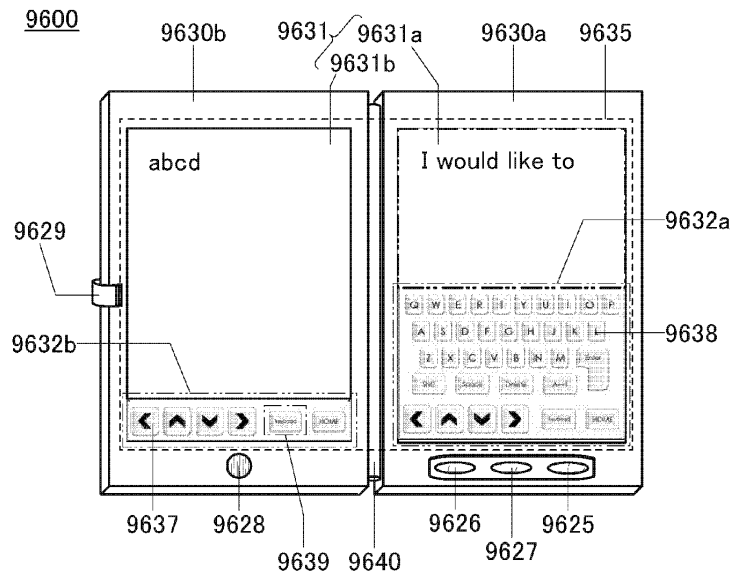


(G)

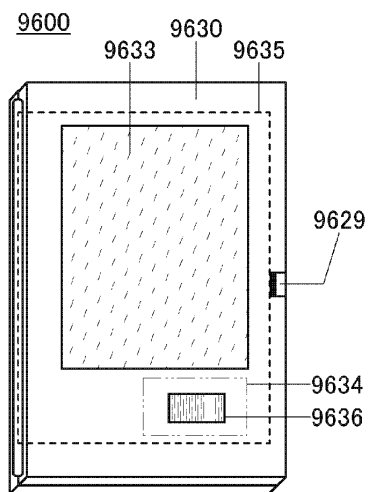


도면26

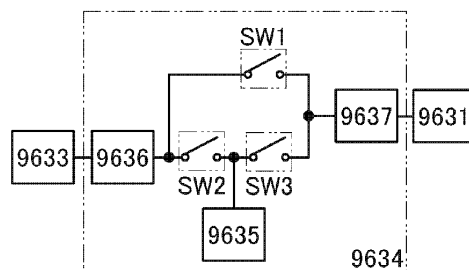
(A)



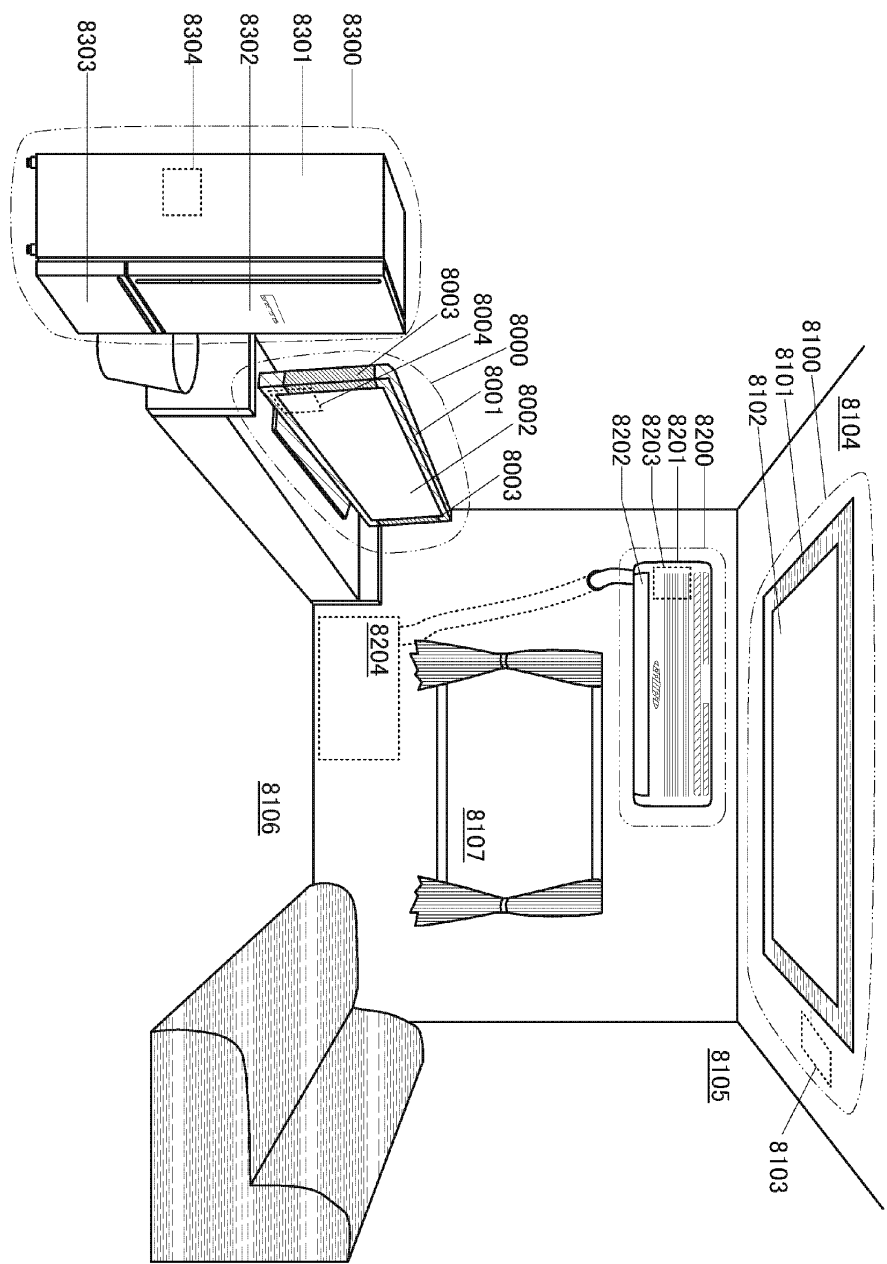
(B)



(C)

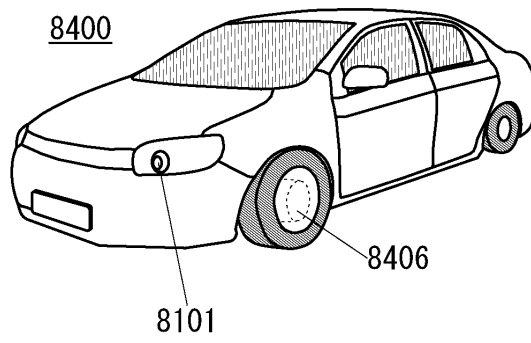


도면27

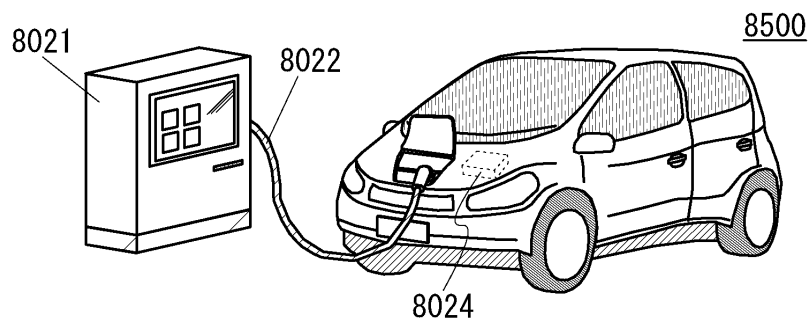


도면28

(A)

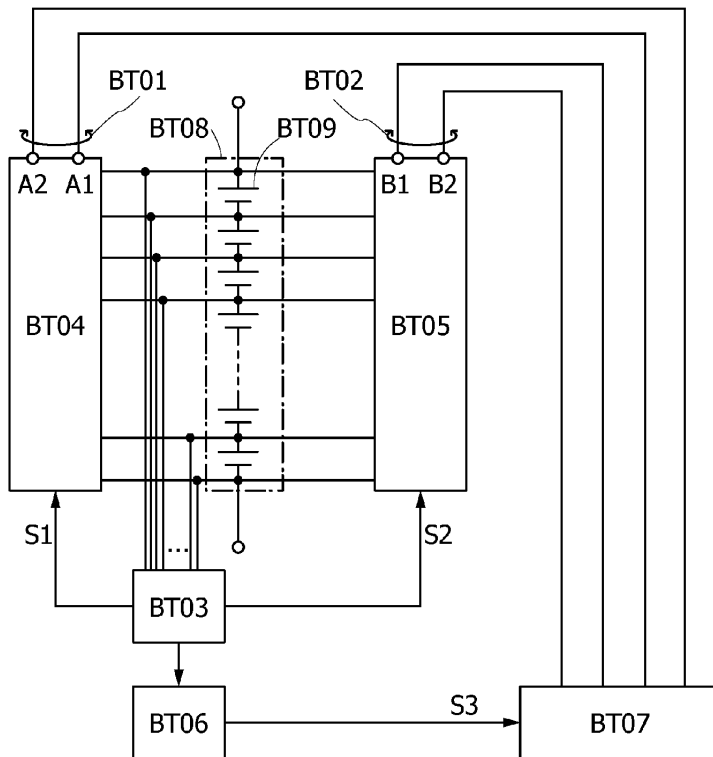


(B)



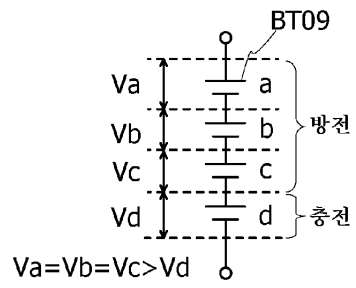
도면29

BT00

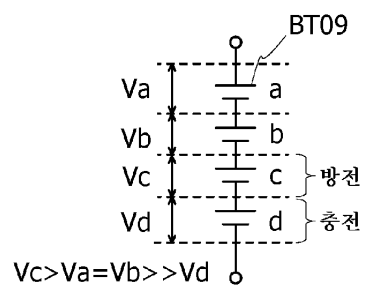


도면30

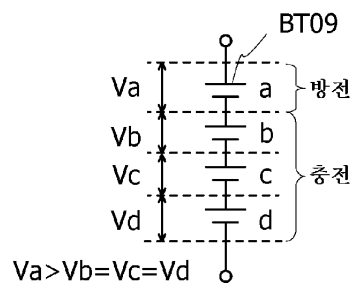
(A)



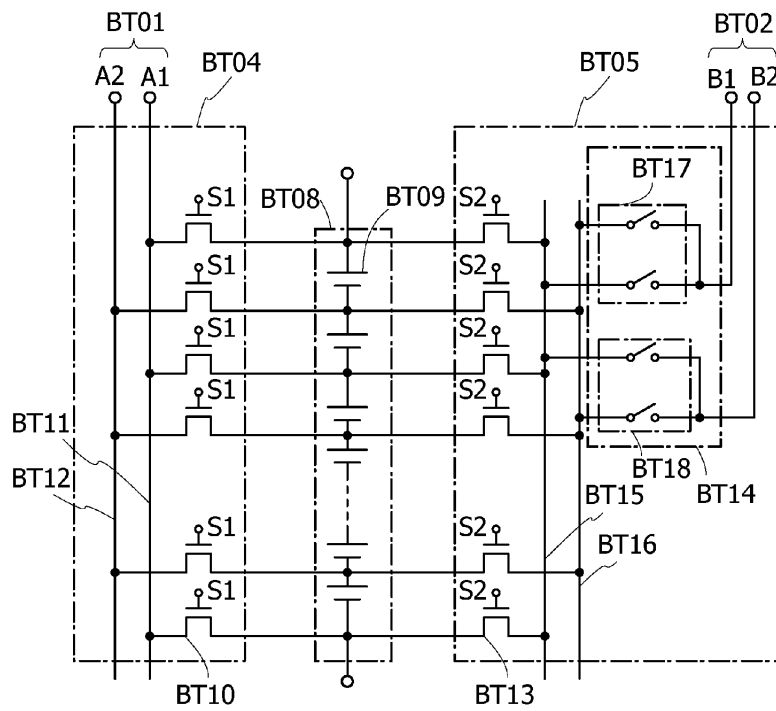
(B)



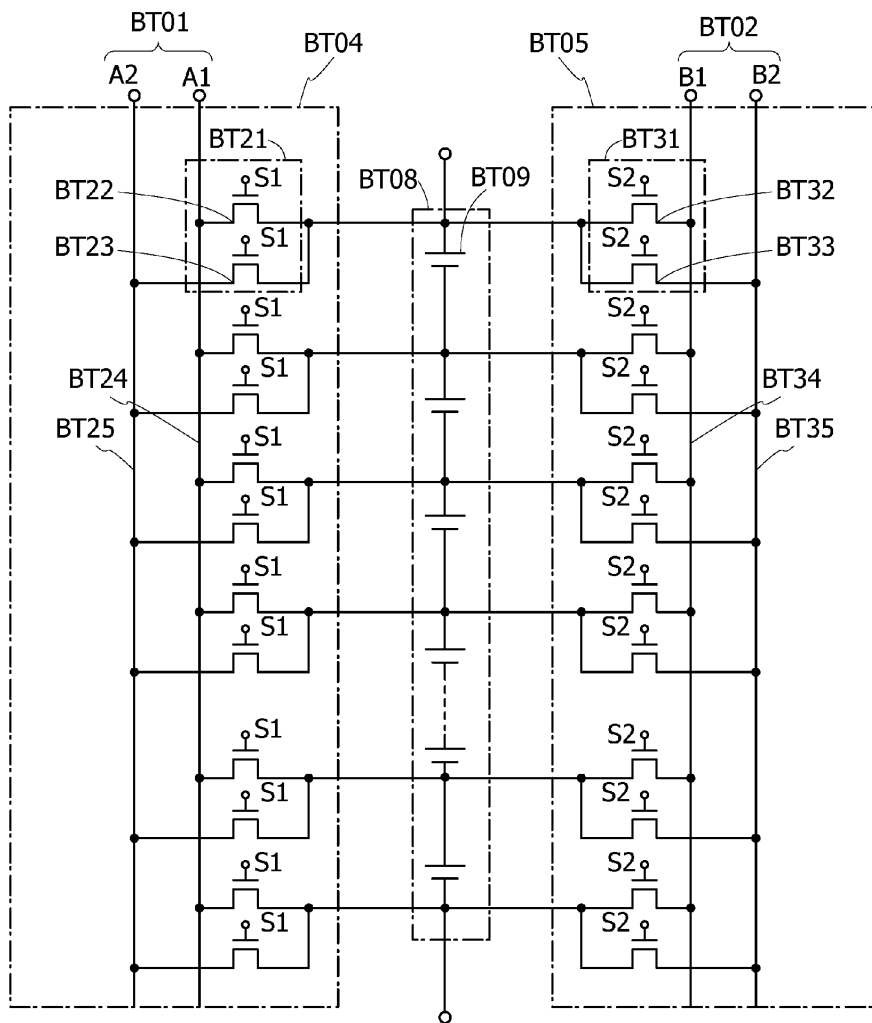
(C)



도면31

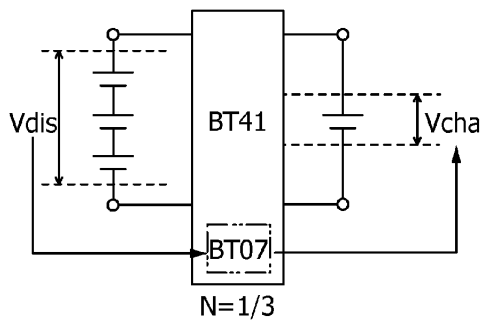


도면32

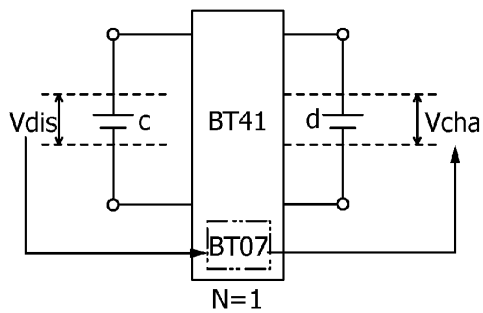


도면33

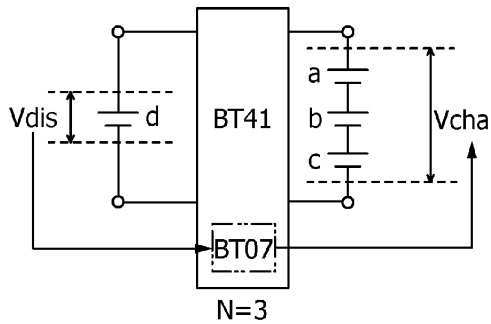
(A)



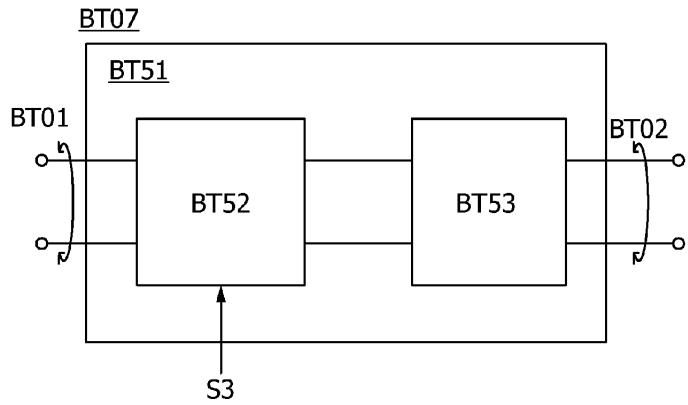
(B)



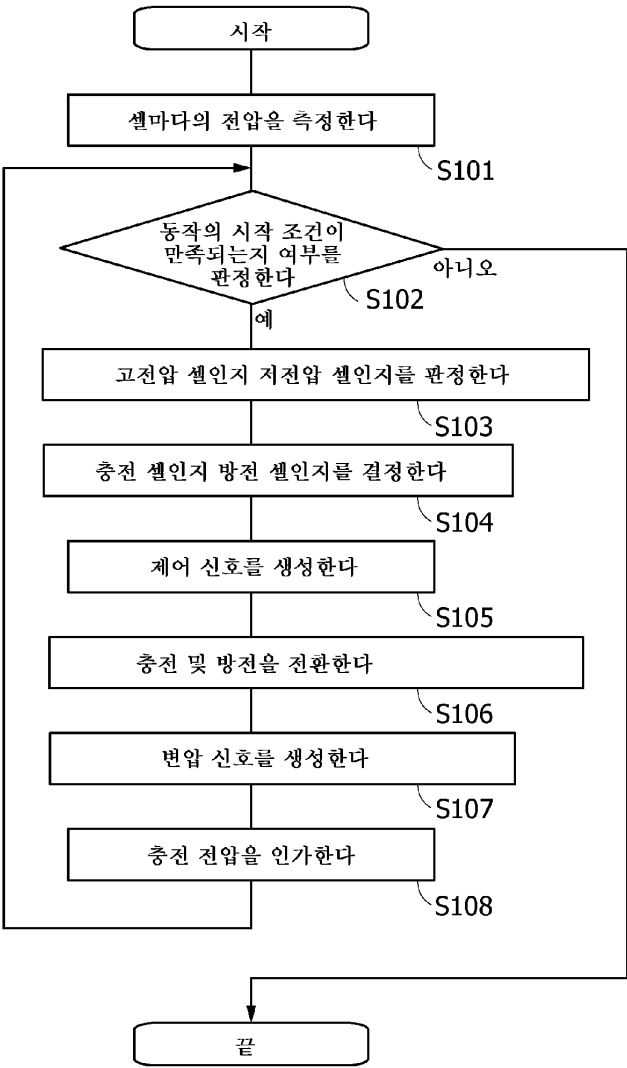
(C)



도면34

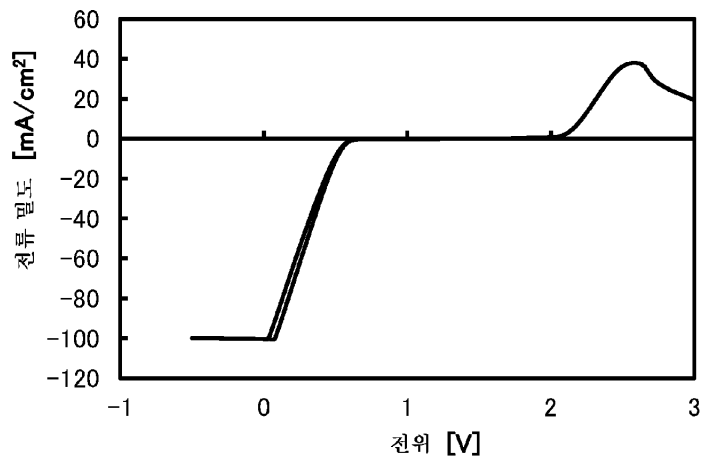


도면35

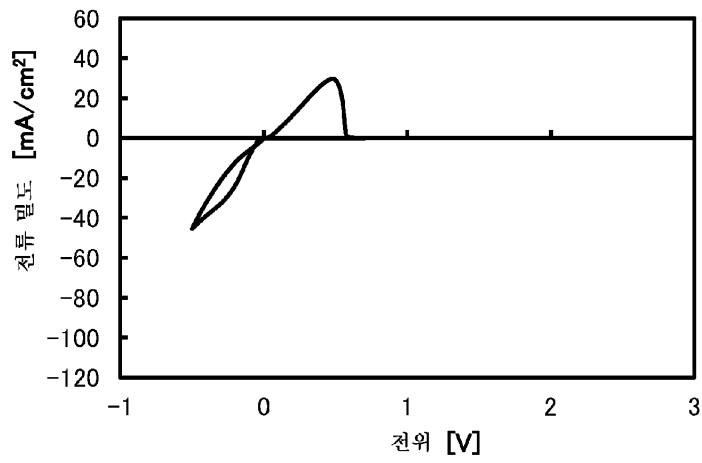


도면36

(A)

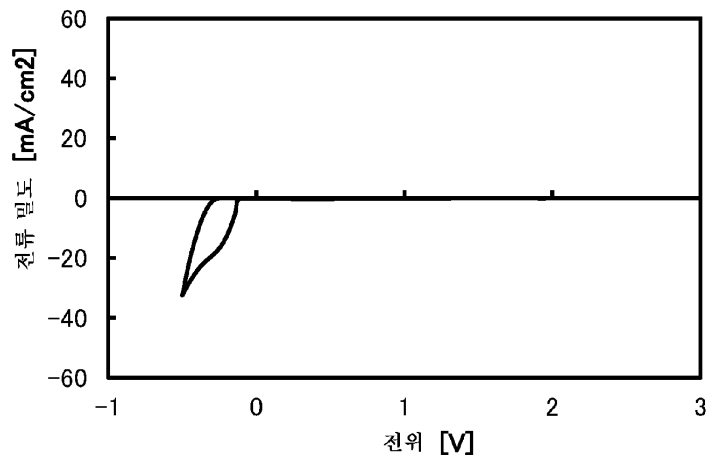


(B)

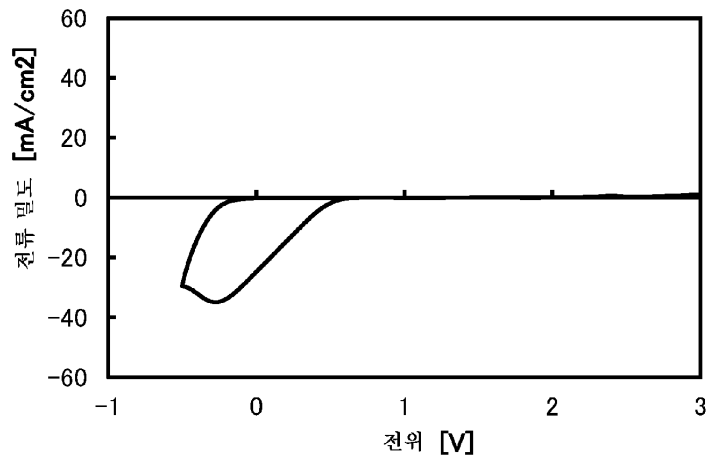


도면37

(A)

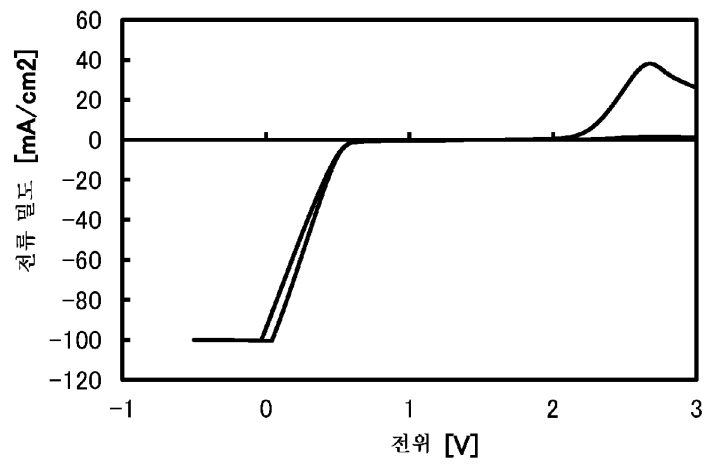


(B)

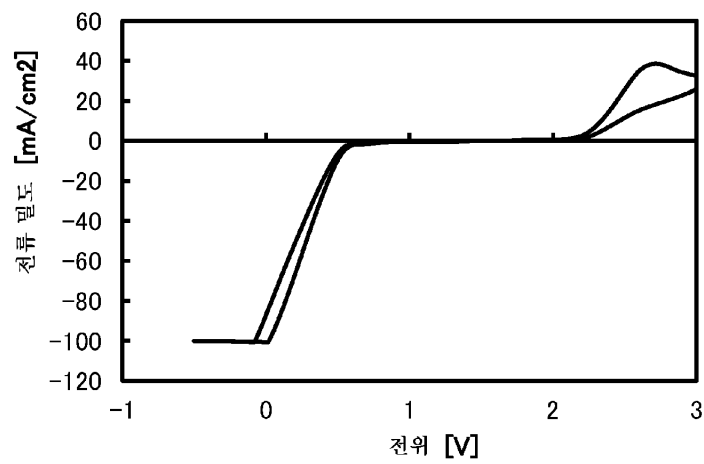


도면38

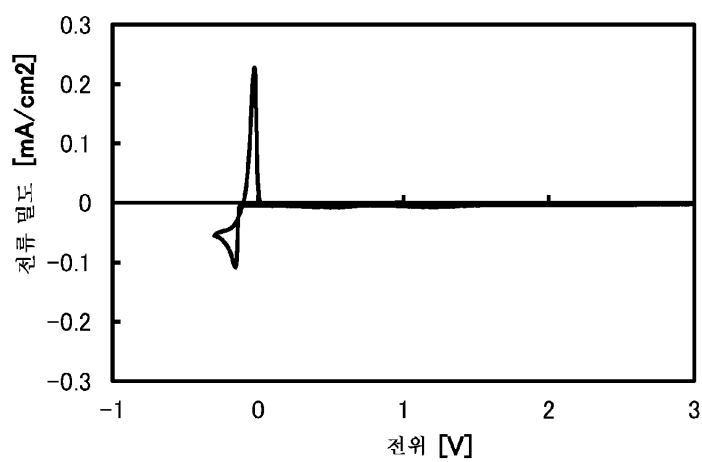
(A)



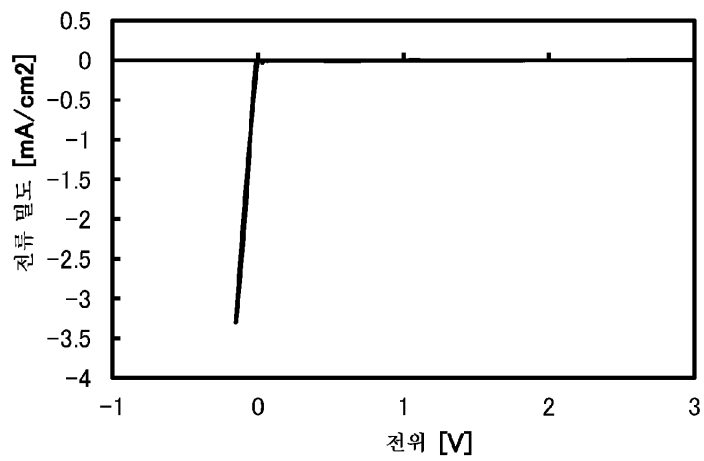
(B)



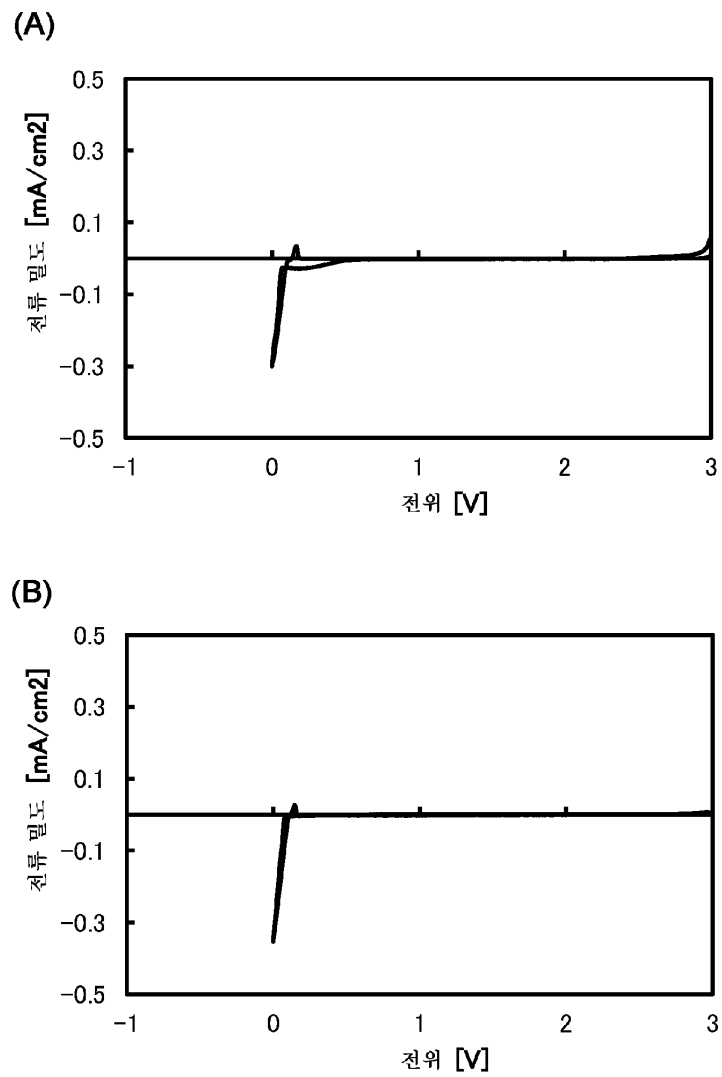
도면39



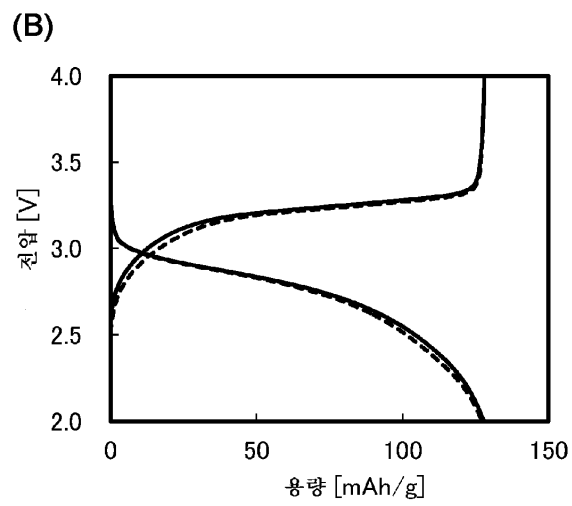
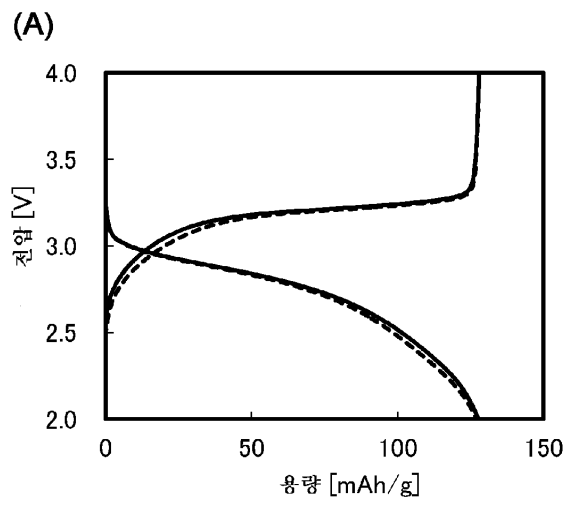
도면40



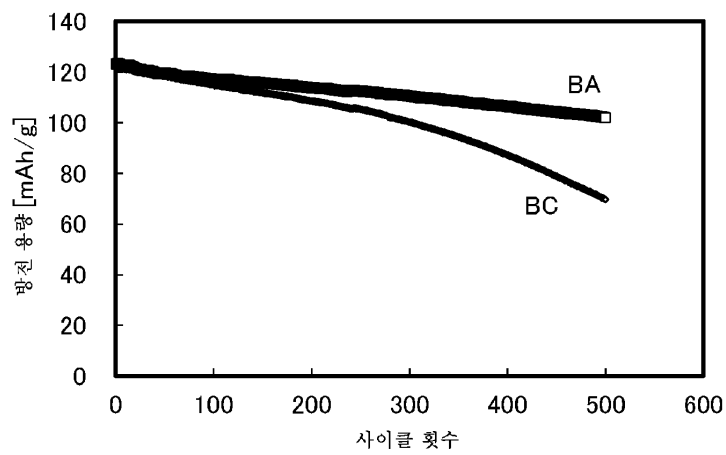
도면41



도면42

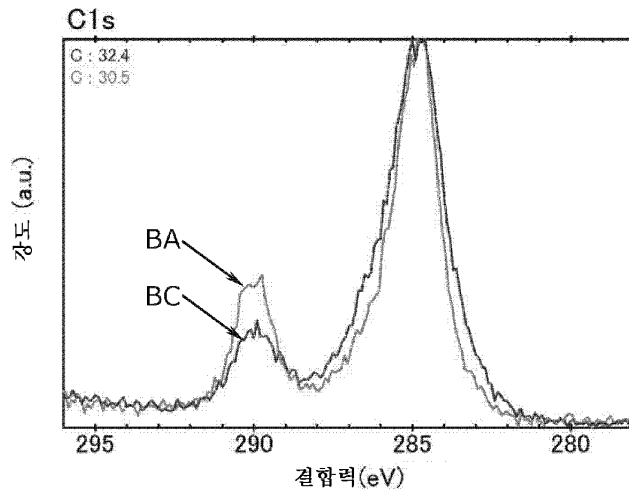


도면43

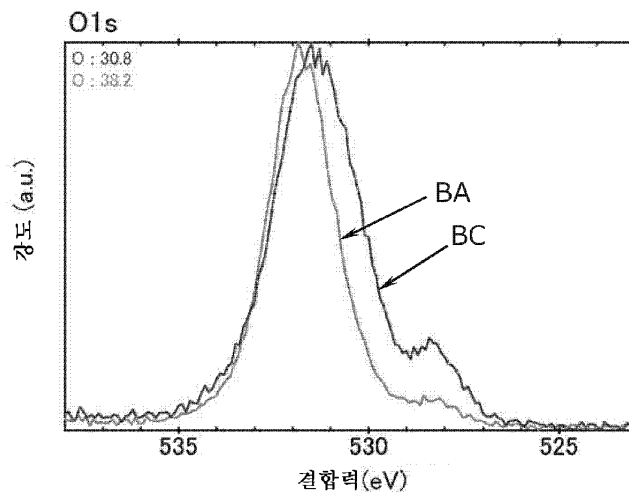


도면44

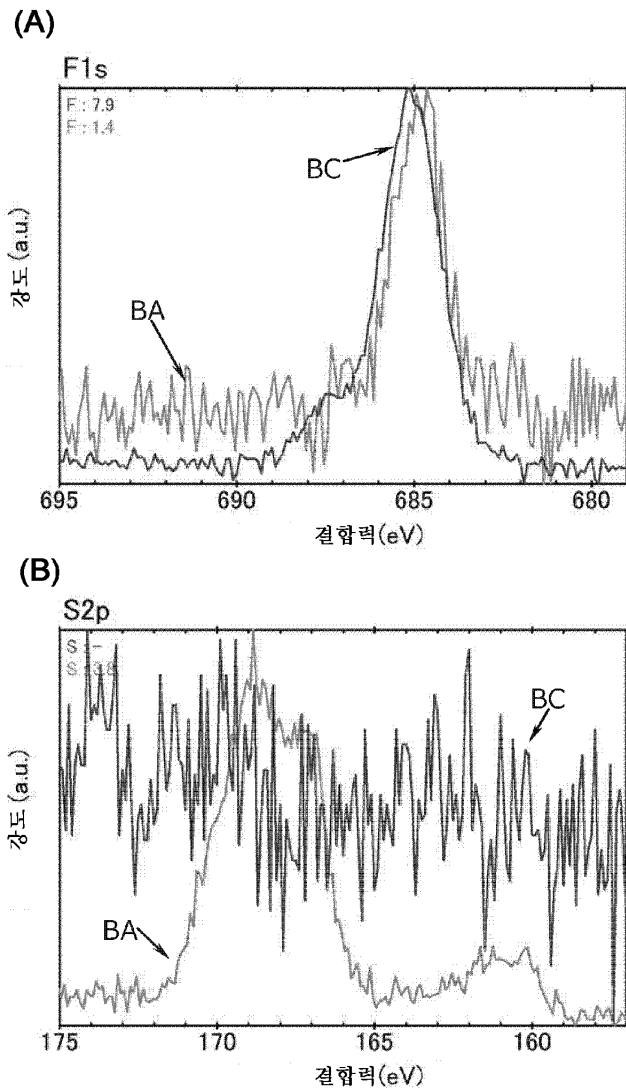
(A)



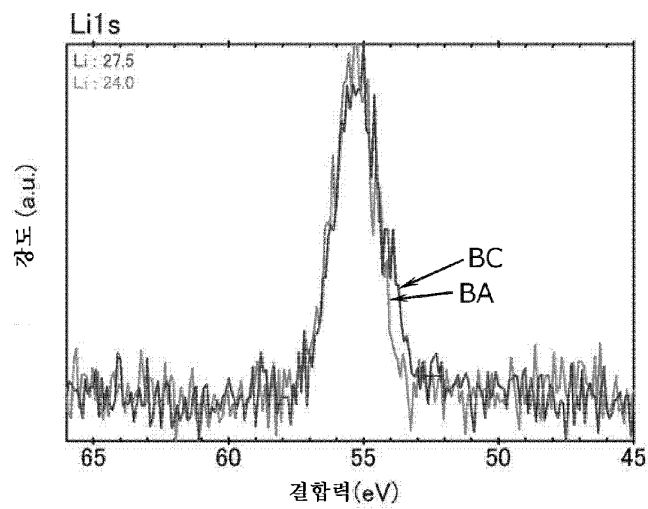
(B)



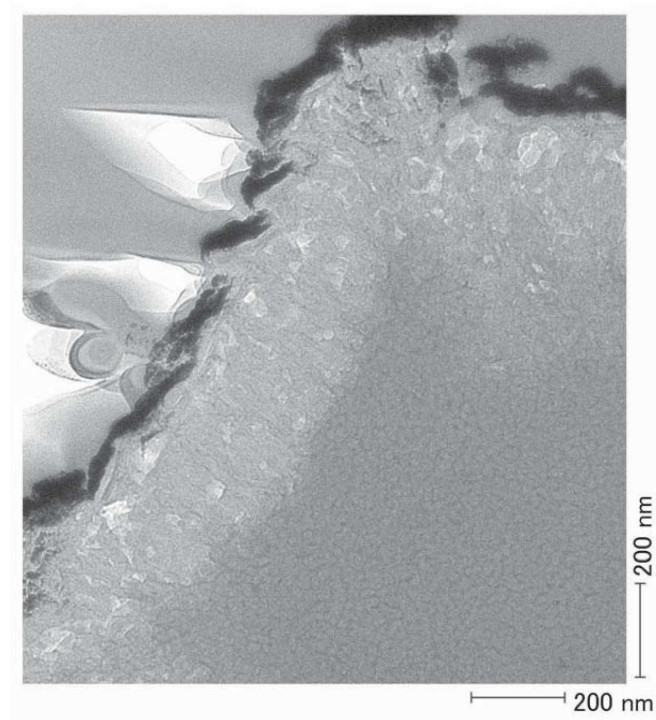
도면45



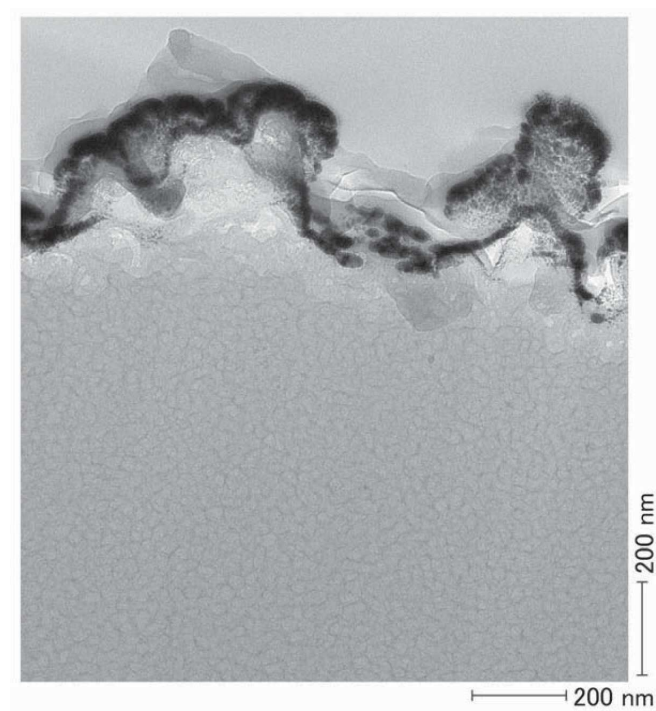
도면46



도면47



도면48

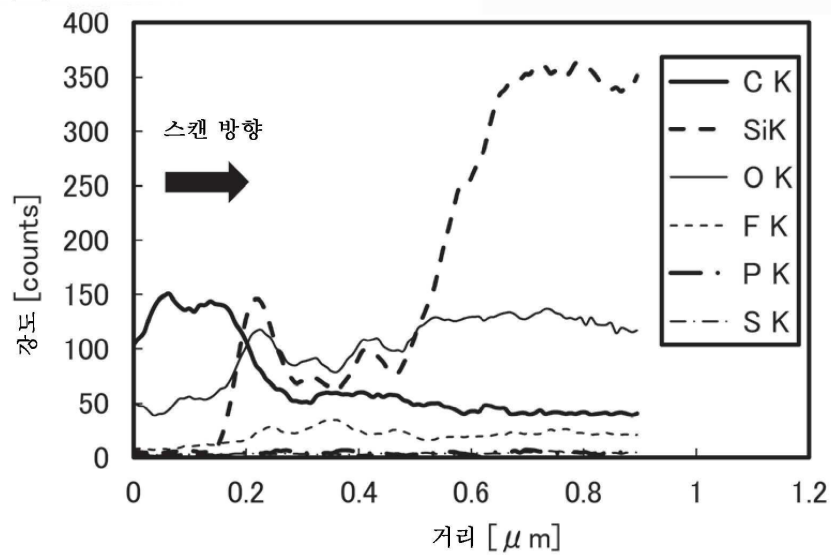


도면49

(A)

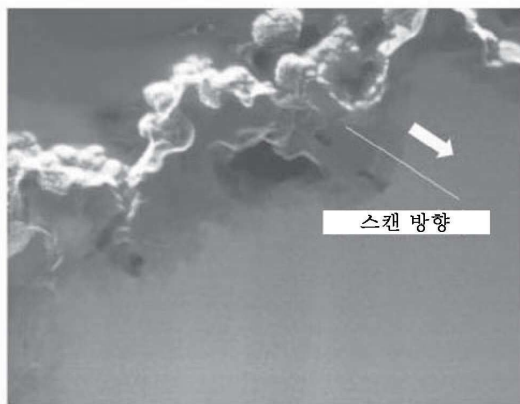


(B)

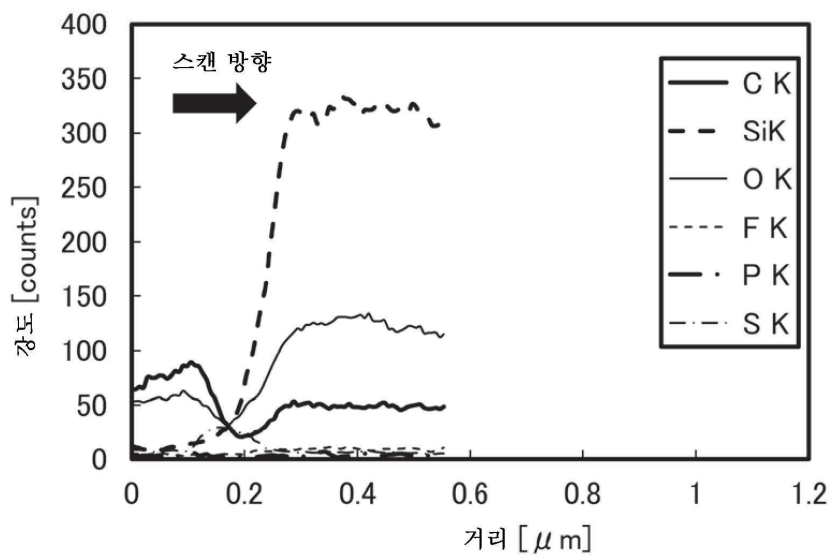


도면50

(A)

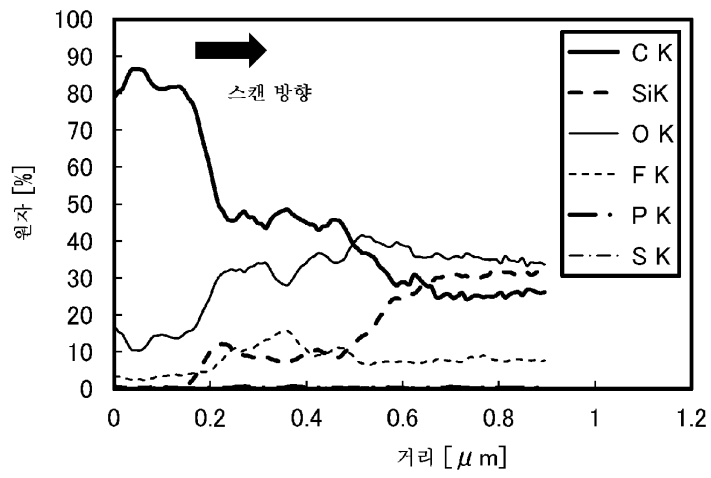


(B)

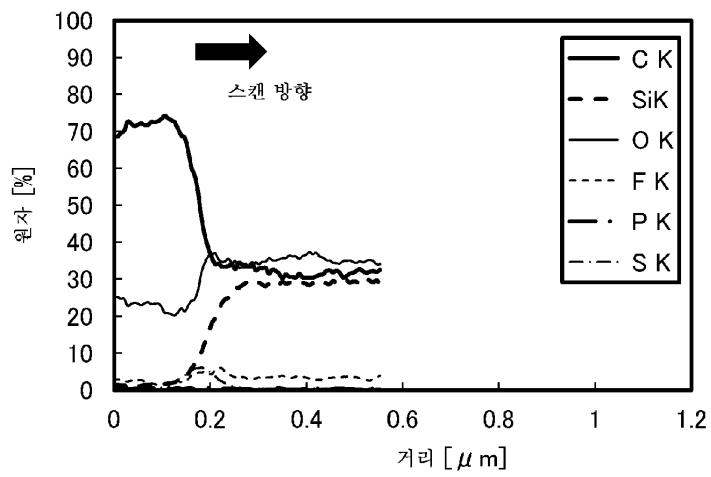


도면51

(A)

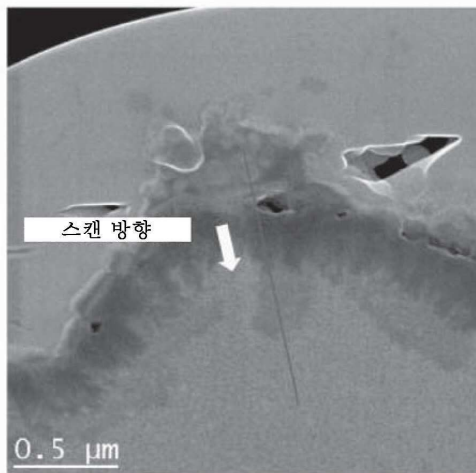


(B)

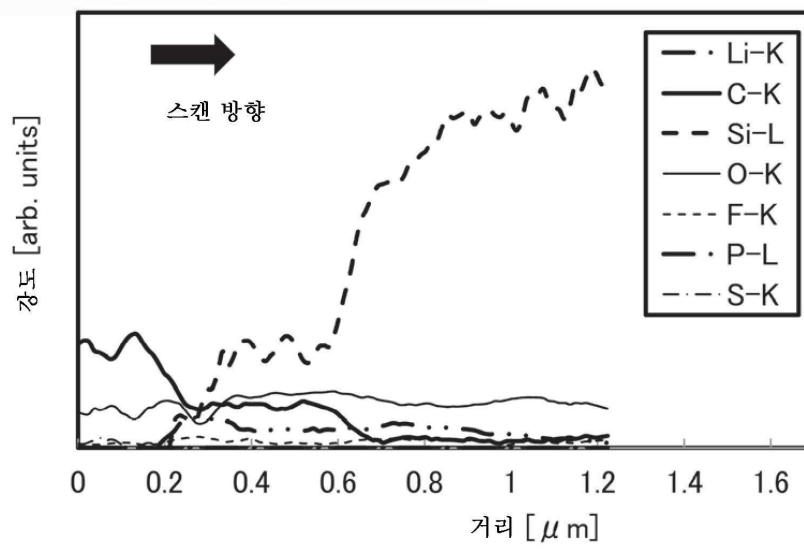


도면52

(A)

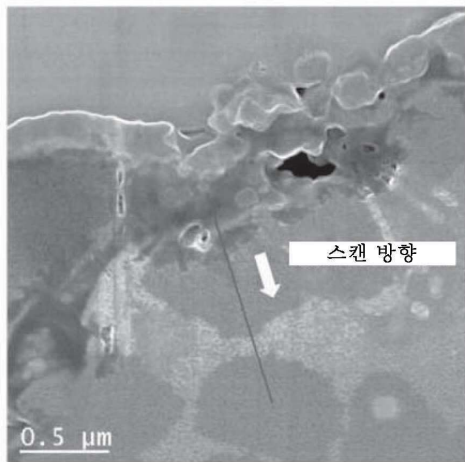


(B)

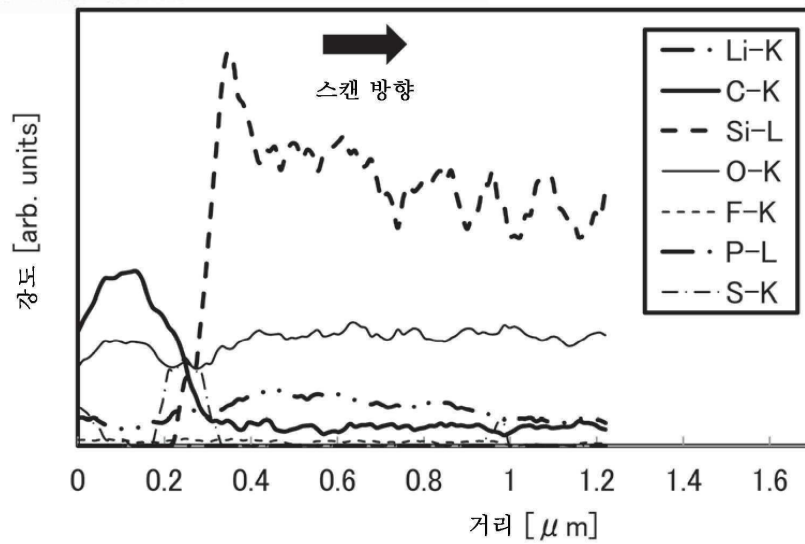


도면53

(A)

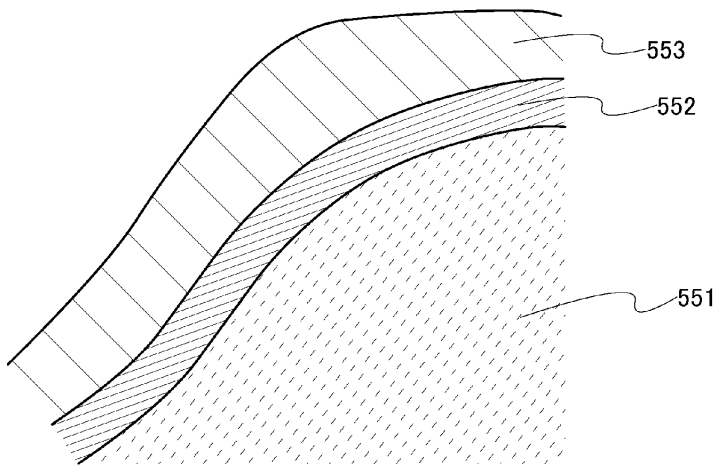


(B)



도면54

(A)



(B)

