



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0046314
(43) 공개일자 2024년04월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0564 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7010895(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2018년05월01일
심사청구일자 2024년04월01일
- (62) 원출원 특허 10-2023-7040087
원출원일자(국제) 2018년05월01일
심사청구일자 2023년12월20일
- (85) 번역문제출일자 2024년04월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2018/053005
- (87) 국제공개번호 WO 2018/207049
국제공개일자 2018년11월15일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-095476 2017년05월12일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
- (72) 발명자
다카하시 마사히로
일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
오치아이 테루아키
일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

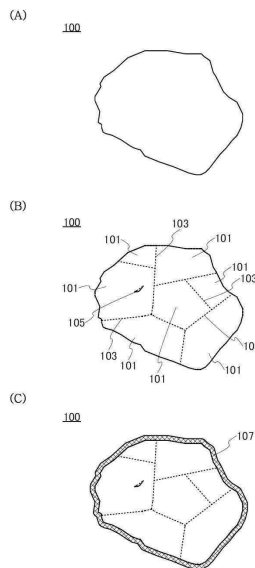
전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질 입자

(57) 요약

열화가 적은 양극 활물질 입자를 제공한다. 또는, 열화가 적은 축전 장치를 제공한다. 또는, 안전성이 높은 축전 장치를 제공한다. 제 1 결정립과, 제 2 결정립과, 제 1 결정립과 제 2 결정립 사이에 위치하는 결정립계를 가지고, 제 1 결정립 및 제 2 결정립은 리튬과, 전이 금속과, 산소를 가지고, 결정립계는 마그네슘과, 산소를 가지고, 제 1 결정립 및 제 2 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 결정립계에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가 0.010 이상 0.50 이하의 영역을 가지는 양극 활물질 입자이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0564 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

몸마 요헤이

일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

츠루타 아이에

일본국 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,
 상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,
 상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,
 상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,
 상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, O-Mg-F 결합을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,
 상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,
 상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,
 상기 산화 마그네슘이 가지는 산소의 일부는 플루오린으로 치환되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,
 상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,
 상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 일부는 플루오린과 결합되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 실리콘 농도가 높은 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 실리콘이 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한을 초과하여 검출되는 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 플루오린, 마그네슘, 실리콘 및 칼슘에서 선택된 적어도 하나의 농도가 높은 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 8

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘 및 칼슘에서 선택된 적어도 하나가 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한을 초과하여 검출되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘 및 칼슘에서 선택된 적어도 하나가 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한 미만이 되는 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 9

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 실리콘이 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한을 초과하여 검출되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘 및 칼슘에서 선택된 적어도 하나가 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한 미만이 되는 영역을 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 10

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 실리콘이 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한을 초과하여 검출되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, O-Mg-F 결합을 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 실리콘 농도가 높은 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 12

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 실리콘 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, O-Mg-F 결합을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 실리콘 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 산소의 일부는 플루오린으로 치환되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 14

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 코발트산 리튬은 층상 암염형 결정 구조를 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 실리콘 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 일부는 플루오린과 결합되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 플루오린의 원자 농도의 비가, 0.02 이상 1.0 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 16

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, O-Mg-F 결합을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 17

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 산소의 일부는 플루오린으로 치환되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 18

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 일부는 플루오린과 결합되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 19

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 마그네슘이 편석되는 영역을 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 20

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 마그네슘이 편석되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, O-Mg-F 결합을 가지는, 리튬 이

온 이차 전지.

청구항 21

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 마그네슘이 편석되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 산소의 일부는 플루오린으로 치환되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 22

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 마그네슘이 편석되는 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 산화 마그네슘을 가지고,

상기 산화 마그네슘이 가지는 마그네슘의 일부는 플루오린과 결합되어 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 23

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 결정립계의 단부는, 상기 결정립의 내부에 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 24

양극 활물질 입자를 구비한 리튬 이온 이차 전지로서,

상기 양극 활물질 입자는 코발트산 리튬을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는 복수의 결정립을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 인접하는 결정립의 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도 및 플루오린 농도가 높은 영역을 가지고,

상기 결정립계의 단부는, 상기 결정립의 내부에 가지고,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립계를 사이에 두고 1 nm 이상 10 nm 이하의 영역

이고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.01 이상 0.5 이하인 영역을 가지고,

상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 플루오린의 원자 농도의 비가, 0.02 이상 1.0 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 25

제1항 내지 제4항, 제11항 내지 제18항, 제23항 및 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘 농도는, TEM 또는 STEM으로 관찰된 상기 양극 활물질 입자의 단면에 대한 에너지 분산형 X선 분석에 의해 측정된, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 26

제5항, 및 제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 실리콘 농도는, TEM 또는 STEM으로 관찰된 상기 양극 활물질 입자의 단면에 대한 에너지 분산형 X선 분석에 의해 측정된, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 27

제6항, 및 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에너지 분산형 X선 분석에서는, 빔 직경을 0.1 nm ϕ 로 한, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 28

제6항, 및 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 검출 하한은, 상기 에너지 분산형 X선 분석에 있어서 X선의 검출에 Si 드리프트 검출기를 이용했을 때 1 atomic%인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 29

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정립의 내부는, 상기 결정립계에서 떨어진 위치에 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 30

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 이온 이차 전지는 도전조제를 더 가지고,

상기 도전조제는 상기 양극 활물질 입자와 면접촉한 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 도전조제는 탄소 함유인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 탄소 함유는, 카본 나노 튜브 또는 카본 나노 섬유인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 33

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역은, 상기 결정립의 내부보다 코발트 농도가 낮은 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 34

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 리튬 이온 이차 전지는 전해액을 더 가지고,
 상기 전해액은 바이닐렌카보네이트를 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 35

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서, 인 및 황이 에너지 분산형 X선 분석의 검출 하한 미만인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 36

제1항, 제9항, 제10항, 제15항, 제19항, 제23항 및 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정립의 내부에서의 코발트의 원자 농도에 대한, 상기 결정립계 및 상기 결정립계의 근방의 영역에서의 마그네슘의 원자 농도의 비가, 0.03 이상 0.2 이하인 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 37

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 리튬 이온 이차 전지는, 피막을 더 가지고,
 상기 피막은, 상기 양극 활물질 입자를 덮는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 38

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 양극 활물질 입자는 결정 결함을 더 가지고,
 상기 양극 활물질 입자는, 상기 결정 결함 및 상기 결정 결함의 근방의 영역에서, 상기 결정립의 내부보다 마그네슘 농도가 높은 영역을 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 39

제38항에 있어서,
 상기 결정 결함은 TEM으로 관찰 가능한 체결함, 면결함, 점결함 또는 결정 중에 다른 원소가 들어간 구조를 가지는, 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 형태는 물건, 방법, 또는 제작 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명의 일 형태는, 공정(process), 기계(machine), 제품(manufacture), 또는 조성물(composition of matter)에 관한 것이다. 본 발명의 일 형태는 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 축전 장치, 조명 장치 또는 전자 기기의 제작 방법에 관한 것이다. 특히, 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질, 이차 전지, 및 이차 전지를 가지는 전자 기기에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서 중에 있어서, 축전 장치란, 축전 기능을 가지는 소자 및 장치 전반을 가리키는 것이다. 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지 등의 축전지(이차 전지라고도 함), 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터 등을 포함한다.

[0003] 또한, 본 명세서 중에 있어서, 전자 기기란, 축전 장치를 가지는 장치 전반을 가리키고, 축전 장치를 가지는 전기 광학 장치, 축전 장치를 가지는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기이다.

배경 기술

[0004] 근년, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 공기 전지 등, 여러가지 축전 장치의 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 고효율, 고용량인 리튬 이온 이차 전지는, 휴대 전화, 스마트폰, 또는 노트북형 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말, 휴대 음악 플레이어, 디지털 카메라, 의료 기기, 또는 하이브리드차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드차(PHEV) 등의 차세대 클린 에너지 자동차 등, 반도체 산업의 발전과 함께 급속히 그 수요가 확대되어, 충전 가능한 에너지의 공급원으로서 현대의 정보화 사회에 불가결한 것이 되어 있다.

[0005] 그러므로, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성의 향상 및 고용량화를 위하여 양극 활물질의 개량이 검토되어 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).

[0006] 또한, 축전 장치에 요구되는 특성으로서는 다양한 동작 환경에서의 안전성, 장기 신뢰성의 향상 등이 있다.

[0007] [선행기술문헌]

[0008] [특허문헌]

[0009] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 특개2012-018914호

[0010] (특허문헌 2) 일본 공개특허공보 특개2016-076454호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 리튬 이온 이차 전지, 그리고 이에 사용되는 양극 활물질에는 용량, 사이클 특성, 충방전 특성, 신뢰성, 안전성, 또는 비용 등 다양한 면에서, 개선이 요구된다.

[0012] 상기를 감안하여, 본 발명의 일 형태는, 열화가 적은 양극 활물질 입자를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는, 신규 양극 활물질 입자를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는, 열화가 적은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는, 본 발명의 일 형태는, 안전성이 높은 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다. 또는 본 발명의 일 형태는 신규 축전 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.

[0013] 또한, 이들의 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 일 형태는, 이들의 과제의 모두를 해결할 필요는 없는 것으로 한다. 또한 명세서, 도면, 청구항의 기재로부터, 이들 이외의 과제를 추출할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 형태는, 제 1 결정립과, 제 2 결정립과, 제 1 결정립과 제 2 결정립 사이에 위치하는 결정립계를 가지고, 제 1 결정립 및 제 2 결정립은, 리튬과, 전이 금속과, 산소를 가지고, 결정립계는 마그네슘과, 산소를 가지는, 양극 활물질 입자이다.

[0015] 상술한 양극 활물질 입자에 있어서, 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비율이, 0.010 이상 0.50 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다.

[0016] 상술한 양극 활물질 입자에 있어서, 결정립계는 플루오린을 더 가지는 것이 바람직하다.

[0017] 상술한 양극 활물질 입자에 있어서, 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비율이, 0.020 이상 1.00 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다.

[0018] 상술한 양극 활물질 입자는, 전이 금속으로서, 철, 코발트, 니켈, 망가니즈, 크로뮴, 타이타늄, 바나듐, 및 나يو븀 중 어느 하나 이상을 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 형태에 의하여, 열화가 적은 양극 활물질 입자를 제공할 수 있다. 또한, 신규 양극 활물질 입자

를 제공할 수 있다. 또한, 열화가 적은 축전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 축전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 신규 축전 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020]

- 도 1은 양극 활물질 입자의 일례를 설명하는 도면.
- 도 2는 양극 활물질 입자 내의 농도 분포를 설명하는 도면.
- 도 3은 양극 활물질 입자의 제작 방법의 일례를 설명하는 도면.
- 도 4는 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용한 경우의 활물질층의 단면도.
- 도 5는 코인 형상의 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 6은 원통형 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 7은 이차 전지의 예를 설명하는 도면.
- 도 8은 이차 전지의 예를 설명하는 도면.
- 도 9는 이차 전지의 예를 설명하는 도면.
- 도 10은 이차 전지의 예를 설명하는 도면.
- 도 11은 이차 전지의 예를 설명하는 도면.
- 도 12는 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 13은 래미네이트형 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 14는 이차 전지의 외관을 나타낸 도면.
- 도 15는 이차 전지의 외관을 나타낸 도면.
- 도 16은 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면.
- 도 17은 훔 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 18은 훔 수 있는 이차 전지를 설명하는 도면.
- 도 19는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면.
- 도 20은 전자 기기의 일례를 설명하는 도면.
- 도 21은 전자 기기의 일례를 설명하는 도면.
- 도 22는 전자 기기의 일례를 설명하는 도면.
- 도 23은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 단면의 TEM상과 그 모식도.
- 도 24는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 단면의 STEM상.
- 도 25는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 HAADF-STEM상 및 EDX의 점 분석을 설명하는 도면.
- 도 26은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 나타낸 도면.
- 도 27은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 나타낸 도면.
- 도 28은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 나타낸 도면.
- 도 29는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 나타낸 도면.
- 도 30은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 나타낸 도면.
- 도 31은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 32는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 33은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석을 설명하는 도면.

- 도 34는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 35는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 36은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자수의 비율을 나타낸 도면.
- 도 37은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 38은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 39는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 40은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 41은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자수의 비율을 나타낸 도면.
- 도 42는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 단면의 TEM상과 그 모식도.
- 도 43은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 단면의 STEM상.
- 도 44는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 45는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 46은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석을 설명하는 도면.
- 도 47은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 48은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 49는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자수의 비율을 나타낸 도면.
- 도 50은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 51은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 면 분석에서의 매핑상.
- 도 52는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 53은 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자 농도를 나타낸 도면.
- 도 54는 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 EDX의 선 분석에서의 원자수의 비율을 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 자세히 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은, 통상의 기술자라면 용이하게 이해된다. 또한, 본 발명은 이하에 기재된 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.
- [0022] 또한, 본 명세서에서 설명하는 각 도면에 있어서, 양극, 음극, 활물질층, 세퍼레이터, 외장체 등 각 구성 요소의 크기나 두께 등은 각각 설명의 명료화를 위하여 과장되어 도시된 경우가 있다. 따라서, 각 구성요소는 반드시 그 크기에 한정되는 것이 아니고, 또한 각 구성요소 간의 상대적인 크기에 한정되지 않는다.
- [0023] 또한 본 명세서 등에서 설명하는 본 발명의 구성에서 동일 부분 또는 같은 기능을 가지는 부분에는 동일한 부호를 다른 도면 간에서 공통적으로 사용하고, 그 반복 설명은 생략한다. 또한, 같은 기능을 가지는 부분을 가리키는 경우에는, 해치 패턴을 같게 하고 특별히 부호를 붙이지 않는 경우가 있다.
- [0024] 또한, 결정면 및 방향의 표기는 결정학에서는 숫자에 위첨자 바를 표기하지만, 본 명세서 등에서의 결정면 및 방향의 표기는 출원 표기의 제약상, 숫자에 위첨자 바를 표기하는 대신에 숫자 앞에 -(마이너스 부호)를 표기하여 표현한다. 또한, 결정 내 방향을 나타내는 개별 방위는 []로, 등가인 방향 모두를 나타내는 집합 방위는 < >로, 결정면을 나타내는 개별면은 ()로, 등가인 대칭성을 가지는 집합면은 { }로, 각각 표현한다.
- [0025] 본 명세서 등에서 편석(偏析)이란 복수의 원소(예를 들어 A, B, C)를 가지는 고체에서, 어느 원소(예를 들어 B)의 농도가 불균일하게 분포되는 현상을 말한다.
- [0026] (실시형태 1)

- [0027] [양극 활물질의 구조]
- [0028] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)에 대하여, 도 1의 (A) 내지 (C), 도 2의 (A) 내지 (C)를 사용하여 설명한다.
- [0029] 도 1의 (A)에 양극 활물질 입자(100)의 외관을 도시하였다. 양극 활물질 입자(100)는, 부정형(不定形)의 입자이다. 또한, 도 1의 (A)에 도시된 양극 활물질 입자(100)의 형상은 일례이고, 이에 한정되지 않는다.
- [0030] 양극 활물질 입자(100)는 복수의 결정립(101) 및 복수의 결정립계(103)를 가진다. 도 1의 (B)에 양극 활물질 입자(100)가 가지는 결정립(101) 및 결정립계(103)를 도시하였다. 도 1의 (B)에서, 결정립계(103)를 파선으로 나타내었지만, 결정립(101)과 결정립계(103)의 경계가 명확하지 않는 경우가 있다. 또한, 도 1의 (B)에 도시된 결정립(101) 및 결정립계(103)의 형상 및 개수는 일례이고, 이에 한정되지 않는다.
- [0031] 결정립(101)은 결정립 내의 결정 방위가 실질적으로 일정한 입자이다. 인접한 결정립(101)은 각각 상이한 결정 방위를 가지고, 인접한 결정립과 결정립 사이에 결정립계(103)를 가진다. 즉, 양극 활물질 입자(100)는 결정립계(103)를 사이에 두고, 복수의 결정립(101)을 가진다. 양극 활물질 입자(100)는 다결정이라고도 할 수 있다. 양극 활물질 입자(100)는 결정 결함(105)을 가져도 좋고, 비정질의 영역을 가져도 좋다. 또한, 본 명세서 등에 있어서, 결정 결함이란 TEM상 등에서 관찰 가능한 체결함(volume defect), 면결함, 점결함 또는 결정 중에 다른 원소가 들어간 구조 등을 가리킨다. 또한, 결정립을 결정자라고 부르는 경우가 있다.
- [0032] 양극 활물질 입자(100) 내의 결정립(101) 및 결정립계(103)의 확인에는, X선 회절(XRD: X-ray Diffraction), 중성자선 회절, 전자선 회절(ED:Electron Diffraction), 투과형 전자 현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)상, 주사 투과 전자 현미경(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)상, TEM상 또는 STEM상으로 얻어진 격자상에 대한 고속 푸리에 변환(FFT:Fast Fourier Transformation) 해석, 고각 산란 환상 암시야 주사 투과 전자 현미경(HAADF-STEM: High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM)상, 환상 명시야 주사 투과 전자 현미경(ABF-STEM: Annular Bright-Field Scanning TEM)상, 라만 분광법(Raman Spectroscopy), 전자 후방 산란 회절법(EBSD: Electron Backscatter Diffraction) 등을 사용할 수 있다. 또한, 전자 후방 산란 회절법은 EBSP(Electron Backscatter Diffraction Pattern)라고 불리는 경우가 있다. 예를 들어, TEM상에서, TEM상의 농도(휘도)가 실질적으로 균일하면 결정 방위는 실질적으로 일정하고, 즉 단결정이라고 판단할 수 있는 경우가 있다. 또한, 결정 방위에 의하여 TEM상의 농도(휘도)가 상이하기 때문에, 농도(휘도)가 변화되는 영역이 입계라고 판단할 수 있는 경우가 있다. 그러나, 각종 분석에 의하여 결정립(101) 및 결정립계(103)의 명확한 경계가 관찰되지 않아도 된다.
- [0033] 결정립(101) 및 결정립계(103)는 상이한 조성을 가진다. 결정립(101)은 리튬, 전이 금속, 및 산소를 가진다. 결정립계(103)는 마그네슘 및 산소를 가진다. 또한, 결정립계(103)는 플루오린을 더 가지면 바람직하다.
- [0034] 결정립(101) 및 결정립계(103)는 에너지 분산형 X선 분석(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 비행 시간형 이차 이온 질량 분석(ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), X선 광전자 분광(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), 오제 전자 분광(AES: Auger Electron Spectroscopy), 전자 에너지 손실 분광법(EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) 등에 의하여, 상이한 조성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 다만, 각종 분석에 의하여 결정립(101) 및 결정립계(103)의 명확한 경계가 관찰되지 않아도 된다. 또한, 분석법 등에 따라서는, 원하는 분석 대상 원소가 검출되지 않는 경우가 있다. 또는, 분석 대상 원소의 농도가 매우 낮은 경우에 있어서도, 상기 분석 대상 원소가 검출되지 않는 경우가 있다.
- [0035] <결정립계>
- [0036] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)가 가지는 결정립계(103)는, 마그네슘 및 산소를 가진다. 결정립계(103)는 산화 마그네슘을 가진다. 또한, 결정립계(103)는 플루오린을 더 가지면 바람직하다. 산화 마그네슘이 가지는 일부의 산소가 플루오린으로 치환되어 있어도 좋다. 산화 마그네슘이 부분적으로 플루오린으로 치환됨으로써, 예를 들어 리튬의 확산성을 높일 수 있어 충방전에 방해가 되지 않는다. 결정립계(103)는 플루오린을 가짐으로써, 플루오린화 수소산에 용해되기 어려운 경우가 있다.
- [0037] 결정립(101)과 비교하여, 결정립계(103)는 마그네슘 농도가 높은 영역을 가진다. 결정립계(103)는 마그네슘이 편석되어 있는 영역을 가진다고도 할 수 있다.
- [0038] 결정립(101)과 비교하여, 결정립계(103)는 플루오린 농도가 높은 영역을 가진다. 결정립계(103)는 플루오린이 편석되어 있는 영역을 가진다고도 할 수 있다.

- [0039] 도 2의 (A)에 나타난 양극 활물질 입자(100)의 일점쇄선 A1-A2 간의 마그네슘 농도 분포의 일례를 도 2의 (B), 플루오린 농도 분포의 일례를 도 2의 (C)에 나타내었다. 도 2의 (B) 및 (C)에 있어서, 가로축은 도 2의 (A)에서의 일점쇄선 A1-A2 간의 거리를 나타내고, 세로축은 각각 마그네슘 농도(Mg Concentration) 및 플루오린 농도(F Concentration)를 나타낸다.
- [0040] 결정립(101)과 비교하여, 결정립계(103) 및 결정립계(103)의 근방은 마그네슘 및 플루오린의 농도가 높은 영역을 가진다. 또한, 결정 결함(105)에 있어서도, 마그네슘 및 플루오린의 농도가 높은 영역을 가지는 경우가 있다. 또한, 도 2의 (B) 및 (C)에 있어서, 결정립계(103) 및 결정 결함(105)이 같은 농도인 예를 나타내었지만, 이에 한정되지 않는다. 또한, 마그네슘 및 플루오린의 농도 분포의 형상은 도 2의 (B) 및 (C)에 나타난 형상에 한정되지 않는다.
- [0041] 여기서, 결정립(101)에서의 전이 금속의 원자수를 Tr-Metal이라고 나타낸다. 결정립(101)의 전이 금속의 원자수(Tr-Metal)란, 결정립(101)이 가지는 각 전이 금속의 원자수의 총수를 나타낸다.
- [0042] 양극 활물질 입자(100)는 결정립(101)에서의 전이 금속의 원자수에 대한 결정립계(103)에서의 마그네슘의 원자수의 비(Mg/Tr-Metal)가, 0.010 이상 0.50 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 나아가, 양극 활물질 입자(100)는 Mg/Tr-Metal이 0.020 이상 0.30 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 나아가, 양극 활물질 입자(100)는 Mg/Tr-Metal이 0.030 이상 0.20 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 상술한 Mg/Tr-Metal로 함으로써, 양극 활물질의 열화를 저감할 수 있다. 즉, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 명세서 등에 있어서, 전이 금속이란 주기율표의 3 족 내지 12 족에 속하는 원소를 가리킨다. 상술한 족 번호는 국제 순수 및 응용화학 연합(IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry)의 무기화학 명명법 개정판(1989년)에 있어서 1 족 내지 18 족으로 분류되는 주기율표에 의거한다.
- [0044] 일반적으로, 충전 장치가 충방전을 반복하면서, 충전 장치가 가지는 양극 활물질 입자로부터 코발트나 망가니즈 등의 전이 금속이 전해액으로 용출되거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등의 부반응이 일어나, 양극 활물질 입자의 열화가 진행되는 경우가 있다. 양극 활물질 입자가 열화됨으로써, 충전 장치의 용량이 저하되는 등의 열화가 진행되는 경우가 있다. 또한, 본 명세서 등에 있어서, 양극 활물질 입자의 전이 금속이 전해액으로 용출되거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 변화되는 것을 양극 활물질 입자의 열화라고 부르는 경우가 있다. 본 명세서 등에 있어서, 충전 장치의 용량이 저하되는 것을 충전 장치의 열화라고 부르는 경우가 있다.
- [0045] 양극 활물질 입자로부터 용출된 금속은 음극에 환원되어 석출되고, 음극의 전극 반응에 방해가 되는 경우가 있다. 음극에 금속이 석출됨으로써, 용량 저하 등의 열화가 진행되는 경우가 있다.
- [0046] 충방전에 따른 리튬의 삽입, 이탈에 의하여, 양극 활물질 입자의 결정 격자가 팽창, 수축하여, 결정 격자의 체적 변화 및 왜곡이 생기는 경우가 있다. 결정 격자의 체적 변화 및 왜곡은 양극 활물질 입자가 깨지는 원인이 되어, 용량 저하 등의 열화가 진행되는 경우가 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것은 결정립계가 기점이 되는 경우가 있다.
- [0047] 충전 장치 내부가 고온으로 되고, 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되면, 충전 장치의 안전성이 손상될 가능성이 생각된다. 또한, 산소의 이탈에 의하여, 양극 활물질 입자의 결정 구조가 변화되어, 용량 저하 등의 열화가 진행되는 경우가 있다. 또한, 충방전에 따른 리튬의 삽입, 이탈에 의해서도 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되는 경우가 있다.
- [0048] 한편, 산화 마그네슘은 화학적, 구조적으로 안정된 재료이다. 리튬 이온 이차 전지 등의 충전 장치에 있어서, 양극 활물질 입자가 가지는 산화 마그네슘은 그 자체는 전지 반응에 거의 관여하지 않는다. 즉, 산화 마그네슘에서 리튬의 삽입, 이탈이 일어나기 어렵기 때문에, 산화 마그네슘 자체는 충방전을 거쳐도 화학적, 구조적으로 안정적이다.
- [0049] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)는 결정립계(103)에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자(100)가 화학적, 구조적으로 안정되고, 충방전으로 인한 구조 변화, 체적 변화 및 왜곡을 억제할 수 있다. 즉, 양극 활물질 입자(100)의 결정 구조가 더 안정되고, 충방전을 반복하여도 결정 구조의 형태가 변화되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자(100)가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 즉, 용량 저하 등의 열화를 억제할 수 있어, 바람직하다. 충전 전압이 높고, 충전 시에 양극에 존재하는 리튬의 양이 더 적어지는 경우, 결정

구조가 불안정해져, 열화되기 쉬워진다. 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)의 결정 구조는 더 안정적이기 때문에, 용량 저하 등의 열화를 억제할 수 있어, 특히 바람직하다.

[0050] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)는 결정 구조가 안정적이기 때문에, 양극 활물질 입자로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 용량 저하 등의 열화를 억제할 수 있어, 바람직하다.

[0051] 또한, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)가 결정립계를 따라 깨진 경우, 깨진 다음의 양극 활물질 입자의 표면에 산화 마그네슘을 가진다. 즉, 깨진 후의 양극 활물질에 있어서도 부반응을 억제할 수 있어, 양극 활물질의 열화를 저감할 수 있다. 즉, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)는 결정립계(103)에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자(100)가 가지는 산소가 결정립계로 확산되는 것이 억제되어, 양극 활물질 입자(100)로부터 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다.

[0053] 또한, 결정 결함(105)이 산화 마그네슘을 가지면, 양극 활물질 입자(100)의 결정 구조가 안정화되어, 바람직하다.

[0054] 양극 활물질 입자(100)는 결정립(101)에서의 전이 금속의 원자수에 대한 결정립계(103)에서의 플루오린의 원자수의 비(F/Tr-Metal)가, 0.020 이상 1.00 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 나아가, 양극 활물질 입자(100)는, F/Tr-Metal이 0.040 이상 0.60 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 나아가, 양극 활물질 입자(100)는 F/Tr-Metal이 0.060 이상 0.40 이하의 영역을 가지는 것이 바람직하다. 상술한 F/Tr-Metal로 함으로써, 결정립계 및 그 근방에 효율적으로 마그네슘을 편석시킬 수 있다. 즉, 양극 활물질의 열화를 저감할 수 있다. 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다.

[0055] <결정립>

[0056] 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자(100)가 가지는 결정립(101)은 리튬, 전이 금속 및 산소를 포함한다. 예를 들어, 결정립(101)은 리튬, 전이 금속 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 가진다. 또한, 전이 금속으로서, 철, 코발트, 니켈, 망가니즈, 크로뮴, 타이타늄, 바나듐, 나이오븀 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0057] 결정립(101)으로서 예를 들어, 층상 암염(rock-salt)형 결정 구조, 또는 스피넬(spinel)형 결정 구조를 가지는 복합 산화물 등을 사용할 수 있다. 또한, 결정립(101)으로서 예를 들어, 폴리 음이온계의 양극 재료를 사용할 수 있다. 폴리 음이온계의 양극 재료로서 예를 들어, 올리빈(olivine)형 결정 구조를 가지는 재료, 나시콘형 재료 등을 들 수 있다. 또한, 결정립(101)으로서 예를 들어, 황을 가지는 양극 재료를 사용할 수 있다.

[0058] 결정립(101)으로서, 다양한 복합 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들어, LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0059] 층상 암염형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어, LiMO_2 로 나타내어지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 원소 M은 Co 또는 Ni에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. LiCoO_2 는 용량이 크고, 대기 중에서 안정적이고, 열적으로 비교적 안정적 등의 이점이 있기 때문에, 바람직하다. 또한, 원소 M으로서, Co 및 Ni에서 선택되는 하나 이상에 더하여, Al 및 Mn에서 선택되는 하나 이상을 가져도 좋다.

[0060] 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어 $x=y=z=1/3$ 또는 그 근방, $w=2$ 또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어 $x=0.8$ 또는 그 근방, $y=0.1$ 또는 그 근방, $z=0.1$ 또는 그 근방, $w=2$ 또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어 $x=0.5$ 또는 그 근방, $y=0.3$ 또는 그 근방, $z=0.2$ 또는 그 근방, $w=2$ 또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어 $x=0.6$ 또는 그 근방, $y=0.2$ 또는 그 근방, $z=0.2$ 또는 그 근방, $w=2$ 또는 그 근방)를 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ (x, y, z, 및 w는 각각 예를 들어 $x=0.4$ 또는 그 근방, $y=0.4$ 또는 그 근방, $z=0.2$ 또는 그 근방, $w=2$ 또는 그 근방)를 사용할 수 있다.

[0061] 근방이란 예를 들어, 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값이다.

[0062] 결정립(101)이 가지는 전이 금속이나 리튬의 일부를 Fe, Co, Ni, Cr, Al, Mg 등에서 선택되는 하나 이상의 원소로 치환한 재료나, 결정립(101)에 Fe, Co, Ni, Cr, Al, Mg 등에서 선택되는 하나 이상의 원소를 도핑한 재료를

결정립(101)으로서 사용하여도 좋다.

- [0063] 스피넬형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어, LiM_2O_4 로 나타내어지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 원소 M으로서 Mn을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, LiMn_2O_4 를 사용할 수 있다. 또한 원소 M으로서, Mn에 더하여 Ni을 가짐으로써, 이차 전지의 방전 전압이 향상되어, 에너지 밀도가 향상되는 경우가 있어, 바람직하다. 또한, LiMn_2O_4 등의 망가니즈를 포함하는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 함유 재료에, 소량의 니켈산 리튬 (LiNiO_2 나 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Al 등))을 혼합시킴으로써, 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0064] 양극 활물질은 예를 들어, 일차 입자의 평균 입경이 1nm 이상 100 μm 이하인 것이 바람직하고, 50nm 이상 50 μm 이하인 것이 더 바람직하고, 1 μm 이상 30 μm 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 20 m^2/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이차 입자의 평균 입경이 5 μm 이상 50 μm 이하인 것이 바람직하다. 또한 평균 입경은 주사형 전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope) 또는 TEM에 의한 관찰, 또는 레이저 회절 산란법을 사용한 입도 분포계 등에 의하여 측정할 수 있다. 또한, 비표면적은 가스 흡착법에 의하여 측정될 수 있다.
- [0065] 양극 활물질 표면에 탄소층 등의 도전성 재료를 제공하여도 좋다. 탄소층 등의 도전성 재료를 제공함으로써, 전극의 도전성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질로의 탄소층의 피복은, 양극 활물질 소성 시에 글루코스 등 탄수화물을 혼합함으로써 형성할 수 있다. 또한, 도전성 재료로서, 그래핀, 멀티 그래핀, 산화 그래핀(GO: Graphene Oxide) 또는 RGO(Reduced Graphene Oxide)를 사용할 수 있다. 여기서, RGO는 예를 들어, 산화 그래핀(GO)을 환원하여 얻어지는 화합물을 나타낸다.
- [0066] 양극 활물질의 표면에 산화물 또는 플루오린화물 중 하나 이상을 가지는 층을 제공하여도 좋다. 산화물은 결정립(101)과 상이한 조성을 가져도 좋다. 또한, 산화물은 결정립(101)과 같은 조성을 가져도 좋다.
- [0067] 폴리 음이온계의 양극 재료로서 예를 들어, 산소와, 원소 X와, 금속 A와, 금속 M을 가지는 복합 산화물을 사용할 수 있다. 금속 M은 Fe, Mn, Co, Ni, Ti, V, Nb 중 하나 이상이고, 금속 A는 Li, Na, Mg 중 하나 이상이고, 원소 X는 S, P, Mo, W, As, Si 중 하나 이상이다.
- [0068] 올리빈형 결정 구조를 가지는 재료로서 예를 들어, 복합 재료(일반식 LiMPO_4 (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상))를 사용할 수 있다. 일반식 LiMPO_4 의 대표적인 예로서는 LiFePO_4 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ (a+b는 1 이하, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ (c+d+e는 1 이하, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$), $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ (f+g+h+i는 1 이하, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$) 등의 리튬 화합물을 사용할 수 있다.
- [0069] 특히, LiFePO_4 는 안전성, 안정성, 고용량 밀도, 초기 산화(충전) 시에 뽑아낼 수 있는 리튬 이온의 존재 등, 양극 활물질에 요구되는 사항을 균형적으로 만족시키기 때문에 바람직하다.
- [0070] 올리빈형 결정 구조를 가지는 양극 활물질은 예를 들어, 일차 입자의 평균 입경이, 1nm 이상 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이상 5 μm 이하인 것이 더 바람직하고, 50nm 이상 2 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 20 m^2/g 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이차 입자의 평균 입경이 5 μm 이상 50 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0071] 또한, 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상, $0 \leq j \leq 2$) 등의 복합 재료를 사용할 수 있다. 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 의 대표적인 예로서는, $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ (k+l은 1 이하, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_p\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ (m+n+q는 1 이하, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ (r+s+t+u는 1 이하, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$) 등이 있다.
- [0072] 또한, $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (A=Li, Na, Mg, M=Fe, Mn, Ti, V, Nb, X=S, P, Mo, W, As, Si)의 일반식으로 나타내어지는 나시콘형 화합물을 사용할 수 있다. 나시콘형 화합물로서는, $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등이 있다. 또한, 결정립(101)으로서, $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, Li_5MO_4 (M=Fe, Mn)의 일반식으로 나타내어지는 화합물을 사용할 수

있다.

- [0073] 또한, 결정립(101)으로서, NaFeF_3 , FeF_3 등의 페로브스카이트형 플루오린화물, TiS_2 , MoS_2 등의 금속 칼코게나이드(황화물, 셀레늄화물, 텔루륨화물), LiMVO_4 등의 역스피넬형 결정 구조를 가지는 산화물, 바나듐 산화물(V_2O_5 , V_6O_{13} , LiV_3O_8 등), 망가니즈 산화물, 유기 황 화합물 등의 재료를 사용할 수 있다.
- [0074] 또한, 결정립(101)으로서, 일반식 LiMBO_3 (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II) 중 하나 이상)으로 나타내어지는 봉산염계 양극 재료를 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 결정립(101)으로서 예를 들어, 복합 산화물을 복수 조합한 고용체를 사용할 수 있다. LiM_aO_2 와 $\text{Li}_2\text{M}_b\text{O}_3$ 의 고용체(M_a , M_b 는 각각 독립적으로 전이 금속에서 선택되는 하나 이상)는 리튬 과잉 산화물이라고 불리는 경우가 있다. 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x, y, z > 0$, $x+y+z=1$)와 Li_2MnO_3 의 고용체를 결정립(101)으로서 사용할 수 있다.
- [0076] 또한, 결정립(101)으로서, 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, 망가니즈 이외에서 선택된 금속 원소, 또는 실리콘, 인을 사용하는 것이 바람직하고, 니켈인 것이 더 바람직하다. 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체를 측정하는 경우, 방전 시에 $0 < a/(b+c) < 2$ 이며 $c > 0$ 또한 $0.26 \leq (b+c)/d < 0.5$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 고용량을 발현시키기 위하여, 표층부와 중심부에서 결정 구조, 결정 방위, 또는 산소 함유량이 상이한 영역을 가지는 리튬 망가니즈 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다. 이러한 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(mol비)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.
- [0077] 또한, 리튬 망가니즈 복합 산화물의 입자 전체의 금속, 실리콘, 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 분석)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, 몰리브덴, 아연, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 및 인 등으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소가 포함되어도 좋다.
- [0078] 또한, 캐리어 이온으로서, 리튬 대신에 소듐, 포타슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨 등을 사용하여도 좋다. 예를 들어 소듐 함유 층상 산화물을 사용할 수 있다.
- [0079] 소듐을 가지는 재료로서 예를 들어, NaFeO_2 나, $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaVPO_4F , NaMPO_4 (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 등의 소듐 함유 산화물을 양극 활물질로서 사용할 수 있다.
- [0080] 또한, 양극 활물질로서, 리튬 함유 금속 황화물을 사용할 수 있다. 예를 들어, Li_2TiS_3 , Li_3NbS_4 등을 들 수 있다.
- [0081] 여기까지 양극 활물질 입자(100)가 결정립(101) 및 결정립계(103)를 가지는 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 도 1의 (C)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질 입자(100)는 영역(107)을 가져도 좋다. 영역(107)은, 예를 들어 결정립(101) 중 적어도 일부와 접촉하도록 제공할 수 있다. 영역(107)은 그래핀 화합물을 비롯한 탄소를 가지는 피막이어도 좋고, 리튬 또는 전해액의 분해 생성물을 가지는 피막이어도 좋다. 영역(107)이 탄소를 가지는 피막인 경우, 양극 활물질 입자(100)끼리, 및 양극 활물질 입자(100)와 집전체의 도전성을 높일 수 있다. 또한, 영역(107)이 리튬 또는 전해액의 분해 생성물을 가지는 피막인 경우, 전해액과의 과잉 반응을 억제하여 이차 전지에 사용한 경우에 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0082] 양극 활물질 입자(100)의 입경은, 지나치게 크면 리튬의 확산이 어려워진다. 한편, 지나치게 작으면, 전극의

부피 밀도가 감소되거나, 전해액과의 반응이 과잉으로 진행되는 등의 문제도 일어난다. 그러므로, 입경은 1 μm 이상 100 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이상 70 μm 이하인 것이 더 바람직하다. 여기서, 입경이란 예를 들어 체적 기준으로 누적 50%의 값(D50)을 가리킨다.

- [0083] [양극 활물질의 제작 방법]
- [0084] 결정립(101) 및 결정립계(103)를 가지는 양극 활물질 입자(100)의 제작 방법을, 도 3을 사용하여 설명한다. 결정립(101)은 리튬, 전이 금속(M) 및 산소를 포함하는 복합 산화물을 가진다. 결정립계(103)는 마그네슘, 플루오린, 및 산소를 가진다.
- [0085] 먼저, 출발 원료를 준비한다(단계 S11). 구체적으로는, 리튬원(lithium source), 전이 금속(M)원, 마그네슘원, 및 플루오린원을 각각 칭량한다.
- [0086] 리튬원으로서, 예를 들어 탄산 리튬, 플루오린화 리튬, 수산화 리튬, 산화 리튬 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 전이 금속(M)원으로서, 예를 들어 코발트 화합물, 니켈 화합물, 망가니즈 화합물, 철 화합물, 바나듐 화합물, 타이타늄 화합물, 폴리브데넘 화합물, 아연 화합물, 인듐 화합물, 갈륨 화합물, 구리 화합물, 나이오븀 화합물 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0088] 코발트 화합물로서, 예를 들어 산화 코발트, 수산화 코발트, 옥시수산화 코발트, 탄산 코발트, 옥살산 코발트, 황산 코발트 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0089] 니켈 화합물로서, 예를 들어 산화 니켈, 수산화 니켈, 탄산 니켈, 염화 니켈, 브로민화 니켈, 아이오딘화 니켈, 황산 니켈, 질산 니켈, 폼산 니켈 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0090] 망가니즈 화합물로서, 예를 들어 산화 망가니즈, 수산화 망가니즈, 탄산 망가니즈, 염화 망가니즈, 아이오딘화 망가니즈, 황산 망가니즈, 질산 망가니즈 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0091] 철 화합물로서, 예를 들어 플루오린화 철, 염화 철, 브로민화 철, 아이오딘화 철, 황산 철, 인산 철, 옥살산 철, 아세트산 철 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0092] 바나듐 화합물로서, 예를 들어 산화 바나듐, 수산화 바나듐, 염화 바나듐, 황산 바나듐 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0093] 타이타늄 화합물로서, 예를 들어 플루오린화 타이타늄, 염화 타이타늄, 브로민화 타이타늄, 아이오딘화 타이타늄, 산화 타이타늄, 황화 타이타늄, 황산 타이타늄 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0094] 폴리브데넘 화합물로서, 예를 들어 산화 폴리브데넘, 폴리브데넘산 이암모늄, 인폴리브데넘산 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0095] 아연 화합물로서, 예를 들어 산화 아연, 수산화 아연, 질산 아연, 황산 아연, 염화 아연, 탄산 아연 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0096] 인듐 화합물로서, 예를 들어 염화 인듐, 황산 인듐, 질산 인듐, 산화 인듐, 수산화 인듐 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0097] 갈륨 화합물로서, 예를 들어 염화 갈륨, 플루오린화 갈륨 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0098] 구리 화합물로서, 예를 들어 황산 구리, 염화 구리, 질산 구리 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0099] 나이오븀 화합물로서, 예를 들어 산화 나이오븀, 염화 나이오븀, 산화황산 나이오븀, 플루오린화 나이오븀 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0100] 마그네슘원으로서, 예를 들어 산화 마그네슘, 플루오린화 마그네슘, 수산화 마그네슘, 탄산 마그네슘 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0101] 플루오린원으로서, 예를 들어 플루오린화 리튬, 플루오린화 마그네슘 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다. 즉 플루오린화 리튬은 리튬원으로서도 플루오린원으로서도 사용할 수 있고, 플루오린화 마그네슘은 마그네슘원으로서도 플루오린원으로서도 사용할 수 있다.
- [0102] 또한, 결정립(101)이 전이 금속(M)에 더하여 전이 금속 이외의 금속을 가지는 경우, 그 전이 금속 이외의 금속 원을 칭량한다. 전이 금속 이외의 금속으로서 알루미늄을 가지는 경우, 금속원으로서 예를 들어 알루미늄 화합

물을 사용할 수 있다. 알루미늄 화합물로서, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 탄산 알루미늄, 염화 알루미늄, 아이오딘화 알루미늄, 황산 알루미늄, 질산 알루미늄 등 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0103] 원료의 전이 금속(M)과 마그네슘의 원자수의 비에 대하여 설명한다. 원료의 전이 금속의 원자수 $M(r)$ 에 대한 원료의 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$ 의 비 m 은 0.0050 이상 0.050 이하, 즉 전이 금속의 원자수 $M(r)$: 마그네슘의 원자수 $Mg(r)=1.0:m$ 에 있어서, $0.0050 \leq m \leq 0.050$ 인 것이 바람직하다. 또한 전이 금속의 원자수에 대한 마그네슘의 원자수의 비 m 은 0.010 또는 그 근방(1.0% 또는 그 근방)이 바람직하다. 상술한 원자수의 비로 함으로써, 결정립계(103)에 마그네슘을 가지는 양극 활물질을 효율적으로 제작할 수 있다. 또한, 복수의 종류의 전이 금속을 원료로 하는 경우에는 상술한 전이 금속의 원자수 $M(r)$ 에 복수의 종류의 전이 금속 원자의 총수를 사용하여 계산하여도 좋다.

[0104] 근방이란 예를 들어, 그 값의 0.9배보다 크고 1.1배보다 작은 값이다.

[0105] 원료의 마그네슘과 플루오린의 원자수의 비에 대하여 설명한다. 원료의 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$ 에 대한 플루오린의 원자수 $F(r)$ 의 비 n 은 1.50 이상 4.0 이하, 즉 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$: 플루오린의 원자수 $F(r)=1.0:n$ 에 있어서, $1.50 \leq n \leq 4.0$ 인 것이 바람직하다. 또한 마그네슘의 원자수에 대한 플루오린의 원자수의 비 n 은 2.0 또는 그 근방, 즉 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$: 플루오린의 원자수 $F(r)=1.0:2.0$ 또는 그 근방인 것이 더 바람직하다. 상술한 원자수의 비로 함으로써 결정립계(103)에 마그네슘 및 플루오린을 효율적으로 편석시킬 수 있다.

[0106] 원료의 전이 금속, 마그네슘 및 플루오린의 원자수비는 수학적 식 1로 나타내어질 수 있다. 여기서, m 은 전이 금속의 원자수 $M(r)$ 에 대한 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$ 의 비를 나타낸다. 상술한 바와 같이, $0.0050 \leq m \leq 0.050$ 인 것이 바람직하고, 또한, $m=0.010$ 또는 그 근방이 바람직하다. n 은 마그네슘의 원자수 $Mg(r)$ 에 대한 플루오린의 원자수 $F(r)$ 의 비를 나타낸다. 상술한 바와 같이, $1.50 \leq n \leq 4.0$ 인 것이 바람직하고, 또한 $n=2.0$ 또는 그 근방이 바람직하다.

[0107] [수학적 식 1]

[0108]
$$M(r):Mg(r):F(r)=1.0:m:m \times n \quad \dots(1)$$

[0109] 양극 활물질 입자로서, $LiCoO_2$ 를 제작하는 경우의 원료의 비에 대하여 일례를 나타낸다. 코발트의 원자수에 대한 마그네슘의 원자수의 비 m 을 0.010으로 한다. 마그네슘의 원자수에 대한 플루오린의 원자수의 비 n 을 2.0으로 한다. 수학적 식 1에 의거하여, 원료의 코발트, 마그네슘, 및 플루오린의 원자수의 비를 $Co:Mg:F=1.0:0.010:0.020$ 으로 할 수 있다.

[0110] 또한, 상술한 원료의 원자수비와, 합성하여 얻어지는 양극 활물질 입자(100)의 조성은 일치하지 않는 경우가 있다.

[0111] 원료의 리튬 화합물 및 전이 금속(M) 화합물의 mol비에 대해서는, 상정하는 결정립의 조성에 대응하는 값을 사용하면 좋다. 또한, 예를 들어, 원료의 리튬 화합물의 mol비에 대하여, 얻어지는 결정립의 리튬 조성이 적은 경우는 원료의 리튬 화합물의 mol비를 크게 하여도 좋다.

[0112] 다음으로, 칭량된 출발 원료를 혼합한다(단계 S12). 혼합에는 볼밀(ball mill), 비드밀(bead mill) 등을 사용할 수 있다.

[0113] 다음으로, 단계 S12에서 혼합한 재료에 제 1 가열을 수행한다(단계 S13). 제 1 가열은 800℃ 이상 1050℃ 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 900℃ 이상 1000℃ 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 가열 시간은 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다. 제 1 가열은, 산소를 가지는 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 건조 공기의 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0114] 단계 S13의 제 1 가열에 의하여, 결정립(101)이 가지는 리튬과 전이 금속(M)을 포함하는 복합 산화물을 합성할 수 있다. 또한, 이 제 1 가열에 의하여, 출발 원료에 포함된 마그네슘과 플루오린의 일부가 리튬과 전이 금속(M)을 포함하는 복합 산화물의 표층부에 편석한다. 다만 이 시점에서는 마그네슘과 플루오린의 다른 일부는 리튬과 전이 금속(M)을 포함하는 복합 산화물에 고용되어 있는 상태이다.

[0115] 다음으로, 단계 S13에서 가열한 재료를 실온까지 냉각시킨다(S14). 냉각 후, 합성된 재료에 해쇄(解碎) 처리를 수행하면, 양극 활물질 입자(100)의 입경을 작게 할 수 있어 바람직하다.

[0116] 다음으로, 단계 S14에서 냉각한 재료에 제 2 가열을 수행한다(단계 S15). 제 2 가열은 규정 온도에서의 유지

시간 100시간 이하에서 수행하는 것이 바람직하고, 1시간 이상 70시간 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 2시간 이상 50시간 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하고, 2시간 이상 35시간 이하에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 규정 온도로서는 500℃ 이상 1200℃ 이하가 바람직하고, 700℃ 이상 1000℃ 이하가 더 바람직하고, 800℃ 정도가 더 바람직하다. 제 2 가열은 산소를 가지는 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 건조 공기의 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.

- [0117] 단계 S15의 제 2 가열을 수행함으로써, 출발 원료에 포함된 마그네슘과 플루오린이 결정립계로 편석하는 것을 촉진할 수 있다.
- [0118] 마지막으로, S15에서 가열한 재료를 실온까지 냉각하고, 회수하여(단계 S16), 양극 활물질 입자(100)를 얻을 수 있다.
- [0119] 상술한 바와 같이, 마그네슘원과 플루오린원을 출발 재료로서 혼합함으로써, 결정립계(103)에 산화 마그네슘을 가지는 양극 활물질을 효율적으로 제작할 수 있다.
- [0120] 또한, 마그네슘원과 플루오린원을 출발 재료로서 혼합함으로써, 결정립계(103)에 마그네슘이 편석되기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0121] 마그네슘과 결합하는 산소가 플루오린으로 치환됨으로써, 치환된 플루오린의 주변에서 마그네슘이 이동하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0122] 또한, 산화 마그네슘에 플루오린화 마그네슘을 더하면, 용점이 낮아지는 경우가 있다. 용점이 낮아짐으로써, 가열 처리에서 원자가 이동하기 쉬워진다.
- [0123] 또한, 플루오린은 산소에 비하여 전기 음성도가 크다. 따라서, 산화 마그네슘과 같은 안정적인 화합물에서도, 플루오린을 더함으로써 전하의 불균일이 생겨 마그네슘과 산소의 결합을 약화시키는 경우가 있다.
- [0124] 이들 이유에 의하여, 마그네슘원과 플루오린원을 출발 재료로서 혼합함으로써, 마그네슘이 이동하기 쉬워져, 결정립계(103)에 마그네슘이 편석하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0125] 본 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고, 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다. 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0126] (실시형태 2)
- [0127] 본 실시형태에서는, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 가지는 이차 전지에 사용할 수 있는 재료의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서는 양극, 음극, 및 전해액이 외장체에 감싸여 있는 이차 전지를 예로 들어 설명한다.
- [0128] [양극]
- [0129] 양극은 양극 활물질층 및 양극 집전체를 가진다.
- [0130] <양극 활물질층>
- [0131] 양극 활물질층은 양극 활물질 입자를 가진다. 또한, 양극 활물질층은 도전조제 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0132] 양극 활물질 입자로서는, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용할 수 있다. 상술한 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.
- [0133] 도전조제로서는 탄소 재료, 금속 재료, 또는 도전성 세라믹 재료 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전조제로서 섬유상 재료를 사용하여도 좋다. 활물질층의 총량에 대한 도전조제의 함유량은, 1wt% 이상 10wt% 이하가 바람직하고, 1wt% 이상 5wt% 이하가 더 바람직하다.
- [0134] 도전조제에 의하여, 전극 내에 전기 전도의 네트워크를 형성할 수 있다. 도전조제에 의하여 양극 활물질 입자 끼리의 전기 전도의 경로를 유지할 수 있다. 활물질층 내에 도전조제를 첨가함으로써, 높은 전기 전도성을 가진 활물질층을 구현할 수 있다.
- [0135] 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 나노 튜브 등을 사용할 수 있다. 카본 나노 튜브는 예를 들어 기상 성장법 등으로 제작할 수 있다. 또한, 도전조제로서, 예를 들어, 카본 블랙(아세틸렌 불

랙(AB) 등), 그래파이트(흑연) 입자, 그래핀, 풀러렌 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.

[0136]

또한, 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하여도 좋다.

[0137]

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 있고, 적은 양으로 효율적으로 활물질층 내에서 도전 경로를 형성할 수 있다. 그러므로, 그래핀 화합물을 도전조제로서 사용함으로써, 활물질과 도전조제와의 접촉 면적을 증대시킬 수 있어 바람직하다. 또한, 전기적인 저항을 감소시킬 수 있는 경우가 있기 때문에 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(GO: Graphene Oxide)을 환원함으로써 얻어지는 화합물을 가리킨다.

[0138]

입경이 작은 활물질 입자, 예를 들어 1 μ m 이하의 활물질 입자를 사용하는 경우에는, 활물질 입자의 비표면적이 크고, 활물질 입자끼리 연결하는 도전 경로가 보다 많이 필요하다. 그러므로, 도전조제의 양이 많아져, 상대적으로 활물질의 고정량이 감소되는 경우가 있다. 활물질의 고정량이 감소되면 이차 전지의 용량이 감소된다. 이와 같은 경우에는 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하면 그래핀 화합물은 소량으로도 효율적으로 도전 경로를 형성할 수 있기 때문에 활물질의 고정량을 줄이지 않아도 되어 특히 바람직하다.

[0139]

이하에서는, 일례로서, 활물질층(200)에 도전조제로서 그래핀 화합물을 사용하는 경우의 단면 구성예를 설명한다.

[0140]

도 4의 (A)에 활물질층(200)의 종단면도를 도시하였다. 활물질층(200)은 입자상의 양극 활물질 입자(100), 도전조제로서의 그래핀 화합물(201), 및 바인더(도시하지 않았음)를 포함한다. 여기서, 그래핀 화합물(201)로서 예를 들어 그래핀 또는 멀티 그래핀을 사용하면 된다. 여기서, 그래핀 화합물(201)은 시트 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 그래핀 화합물(201)은 복수의 멀티 그래핀 또는(및) 복수의 그래핀이 부분적으로 중첩되어 시트 형상으로 형성되어 있어도 좋다.

[0141]

활물질층(200)의 종단면에서는, 도 4의 (A)에 도시된 바와 같이, 활물질층(200)의 내부에서 시트 형상의 그래핀 화합물(201)이 실질적으로 균일하게 분산된다. 도 4의 (A)에서는 그래핀 화합물(201)을 굵은 선으로 모식적으로 나타내었지만, 실제로는 탄소 분자의 단층 또는 복수의 층에 대응하는 두께를 가지는 박막이다. 복수의 그래핀 화합물(201)은 복수의 입자상 양극 활물질 입자(100)를 감싸도록, 덮도록, 또는 복수의 입자상의 양극 활물질 입자(100)의 표면에 부착되도록 형성되어 있기 때문에, 서로 면접촉된다.

[0142]

여기서, 복수의 그래핀 화합물끼리 결합함으로써 그물 형상의 그래핀 화합물 시트(이하 그래핀 화합물 넷 또는 그래핀 넷이라고 함)를 형성할 수 있다. 활물질을 그래핀 넷이 피복하는 경우에 그래핀 넷은 활물질끼리 결합하는 바인더로서도 기능할 수 있다. 따라서, 바인더의 양을 줄일 수 있거나, 사용할 필요가 없기 때문에, 전극 체적이거나 전극 중량에 차지하는 활물질의 비율을 향상시킬 수 있다. 즉, 충전 장치의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0143]

여기서, 그래핀 화합물(201)로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질과 혼합하여 활물질층(200)이 되는 층을 형성 후, 환원하는 것이 바람직하다. 그래핀 화합물(201)의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용함으로써, 그래핀 화합물(201)을 활물질층(200) 내부에서 실질적으로 균일하게 분산시킬 수 있다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유하는 분산매로부터 용매를 휘발시켜 제거하여, 산화 그래핀을 환원하므로, 활물질층(200)에 잔류된 그래핀 화합물(201)은 부분적으로 중첩되고, 서로 면접촉할 정도로 분산됨으로써, 삼차원적인 도전 경로를 형성할 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 환원은 예를 들어, 가열 처리에 의하여 수행되어도 좋고, 환원제를 사용하여 수행되어도 좋다.

[0144]

따라서, 활물질과 점접촉되는 아세틸렌 블랙 등의 입자상 도전조제와 달리, 그래핀 화합물(201)은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하기 때문에, 보통의 도전조제보다 적은 양으로 입자상의 양극 활물질 입자(100)와 그래핀 화합물(201)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 활물질층(200) 내의 양극 활물질 입자(100)의 비율을 높일 수 있다. 이로써, 충전 장치의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.

[0145]

바인더로서는, 예를 들어 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 스타이렌-아이소프렌-스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 에틸렌-프로필렌-다이엔 공중합체 등의 고무 재료를 사용하는 것이 바람

직하다. 또한, 바인더로서 플루오린 고무를 사용할 수 있다.

- [0146] 또한, 바인더로서는, 예를 들어 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성 고분자로서는, 예를 들어, 다당류 등을 사용할 수 있다. 다당류로서는, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 다이아세틸셀룰로스, 또는 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나 녹말(starch) 등이 사용될 수 있다. 또한, 이들 수용성 고분자를, 상술한 고무 재료와 아울러 사용하면 더욱 바람직하다.
- [0147] 또는 바인더로서는 폴리스타이렌, 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸(PMMA), 폴리아크릴산소듐, 폴리바이닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리염화바이닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소부틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 나일론, 폴리플루오린화바이닐리덴(PVDF), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 폴리아세트산바이닐, 나이트로셀룰로스 등의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0148] 바인더는 상술한 재료 중에서 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0149] 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. 이러한 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 카복시메틸셀룰로스(CMC), 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 및 다이아세틸셀룰로스, 재생 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체나, 녹말 등이 사용될 수 있다.
- [0150] 또한, 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체는, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스의 소듐염이나 암모늄염 등의 염으로 하면, 용해도가 높아져 점도 조정제로서의 효과를 발휘하기 쉬워진다. 용해도가 높아짐으로써, 전극의 슬러리를 제작할 때에 활물질이나 다른 구성 요소와의 분산성을 높일 수도 있다. 본 명세서 등에서는 전극의 바인더로서 사용되는 셀룰로스 및 셀룰로스 유도체에는 이들의 염도 포함되는 것으로 한다.
- [0151] 수용성 고분자는 물에 용해됨으로써 점도를 안정화시킬 수 있고, 또한, 활물질이나 바인더로서 조합되는 다른 재료, 예를 들어, 스타이렌-뷰타다이엔고무 등을 수용액 중에 안정적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 관능기를 가지기 때문에, 활물질 표면에 안정적으로 흡착되기 쉬울 것으로 기대된다. 또한, 예를 들어 카복시메틸 셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체에는, 예를 들어 수산기나 카복실기 등의 관능기를 가지는 재료가 많고, 관능기를 가지기 때문에 고분자끼리 상호 작용하여 활물질 표면을 넓게 덮어 존재하는 것이 기대된다.
- [0152] 활물질 표면을 덮는, 또는 표면에 접촉되는 바인더가 막을 형성하는 경우에는, 부동태(不動態)막으로서의 역할을 함으로써 전해액 분해를 억제하는 효과도 기대된다. 여기서 부동태막이란, 전기 전도성이 없는 막 또는 전기 전도성이 매우 낮은 막이고, 예를 들어 활물질 표면에 부동태막이 형성된 경우에는 전지 반응 전위에서 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 또한, 부동태막은 전기 전도성을 억제하면서 리튬 이온을 전도할 수 있으면 더 바람직하다.
- [0153] <양극 집전체>
- [0154] 양극 집전체로서는 스테인리스, 금, 백금, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 양극 집전체로서 사용하는 재료는, 양극 전위로 용출되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 실리콘, 타이타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브데넘 등의 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소를 사용하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 타이타늄, 하프늄, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 집전체는 박(箔) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 집전체는 두께가 5 μm 이상 30 μm 이하인 것을 사용하면 좋다.
- [0155] [음극]
- [0156] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한, 음극 활물질층은 도전조제 및 바인더를 가져도 좋다.
- [0157] <음극 활물질>
- [0158] 음극 활물질로서는 예를 들어, 합금계 재료나 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0159] 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 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는, 탄소에 비하여 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g으로 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.

[0160] 본 명세서 등에서, SiO는 예를 들어 일산화 실리콘을 가리킨다. 또는, SiO는 SiO_x라고 나타낼 수도 있다. 여기서, x는 1 또는 그 근방의 값을 가지는 것이 바람직하다. 예를 들어, x는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.3 이상 1.2 이하가 더 바람직하다.

[0161] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 또는 카본 블랙 등을 사용하면 좋다.

[0162] 흑연으로서의 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서, 예를 들어, 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서, 인조 흑연으로서, 구(球)상의 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어, MCMB는 구상의 형상을 가지는 경우가 있어 바람직하다. 또한, MCMB는 그 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉬워, 바람직한 경우가 있다. 천연 흑연으로서, 예를 들어, 인편(鱗片)형상 흑연, 구상화 천연 흑연 등을 들 수 있다.

[0163] 흑연은, 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 나타낸다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li⁺). 이 때문에, 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 나타낼 수 있다. 또한, 흑연은, 단위 체적당 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.

[0164] 또한, 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO₂), 리튬 타이타늄 산화물(Li₄Ti₅O₁₂), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC₆), 오산화 나이오븀(Nb₂O₅), 산화 텅스텐(WO₂), 산화 몰리브데넘(MoO₂) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0165] 또한, 음극 활물질로서, 리튬과 전이 금속의 질화물인, Li₃N형 구조를 가지는 Li_{3-x}M_xN(M=Co, Ni, Cu)을 사용할 수 있다. 예를 들어, Li_{2.6}Co_{0.4}N₃는 큰 충방전 용량(900mAh/g, 1890mAh/cm³)을 나타내어 바람직하다.

[0166] 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용하면, 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온이 포함되지 않는 V₂O₅, Cr₃O₈ 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한, 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써, 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용할 수 있다.

[0167] 또한, 컨버전 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어, 음극 활물질로서, 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등의, 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 일어나는 재료로서는, 이 외에도 Fe₂O₃, CuO, Cu₂O, RuO₂, 및 Cr₂O₃ 등의 산화물, CoS_{0.89}, NiS, CuS 등의 황화물, Zn₃N₂, Cu₃N, Ge₃N₄ 등의 질화물, NiP₂, FeP₂, CoP₃ 등의 인화물, 및 FeF₃, BiF₃ 등의 플루오린화물을 들 수 있다.

[0168] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전조제 및 바인더로서는, 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전조제 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0169] <음극 집전체>

[0170] 음극 집전체에는, 양극 집전체와 같은 재료를 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0171] [전해액]

[0172] 전해액은 용매와 전해질을 가진다. 전해액의 용매로서는 비양성자성 유기 용매가 바람직하고, 예를 들어, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 뷰틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 바이닐렌카보네이트,

γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 다이메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 폼산메틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 부티르산메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설포사이드, 디에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 설펜올레인, 설펜 등 중에서 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0173] 또한, 전해액의 용매로서 난연성인 플루오린을 가지는 인산 에스터 화합물 또는 플루오린을 가지는 탄산 에스터 화합물을 사용함으로써, 축전 장치의 과열이나 발화를 방지할 수 있다. 플루오린을 가지는 인산 에스터 화합물로서는, 예를 들어, 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스페이트(TFEP) 등이 있다. 플루오린을 가지는 탄산 에스터 화합물로서는 예를 들어, 비스(2,2,2-트라이플루오로에틸)카보네이트(TFEC) 등이 있다.

[0174] 전해액의 용매로서 겔화된 고분자 재료를 사용함으로써 누액성(漏液性) 등에 대한 안전성이 향상된다. 또한, 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화된 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등이 있다.

[0175] 또한, 전해액의 용매로서, 난연성 및 난휘발성인 이온 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수로 사용함으로써, 축전 장치가 내부 단락되거나, 과충전 등에 의하여 내부 온도가 상승되더라도 축전 장치의 과열이나 발화 등을 방지할 수 있다. 이온 액체는 양이온 및 음이온으로 이루어지며, 음이온과 유기 양이온을 포함한다. 전해액에 사용하는 유기 양이온으로서, 4급 암모늄 양이온, 3급 설펜늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 양이온이나, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한, 전해액에 사용하는 음이온으로서, 1가 아미드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온, 퍼플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0176] 또한, 상기 용매에 용해시키는 전해질로서는, 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 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬 염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0177] 축전 장치에 사용하는 전해액으로서, 입자상의 먼지나 전해액의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 불순물이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전해액에 대한 불순물의 중량비를 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0178] 또한, 전해액에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설펜(PS), tert-부틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥사레이트)보레이트(LiBOB), 또는 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물, 트리아이소프로폭시보록신(TiPBx), 설펜올레인, 하이드로플루오로에터(HFE), 아세트산바이닐(VA) 등을 첨가하여도 좋다. 첨가하는 재료의 농도는, 예를 들어 용매 전체의 0.1weight% 이상 5weight% 이하로 하면 좋다.

[0179] 또한, 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0180] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.

[0181] 겔화된 폴리머로서는, 실리콘 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다. 폴리머로서는 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 및 폴리아크릴로나이트릴 등, 및 이들을 포함하는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, PVDF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한, 형성되는 폴리머는 다공질 형태를 가져도 좋다.

[0182] 또한, 전해액을 대신하여 황화물계나 산화물계의 무기물 재료 등을 포함하는 고체 전해질이나, 폴리에틸렌옥사이드(PEO)계 등의 고분자 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는, 세퍼레이터나 스페이서의 설치가 불필요하다. 또한, 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어 안전성이 비약적으로 향상된다.

[0183] [세퍼레이터]

- [0184] 또한, 이차 전지는, 세퍼레이터를 가지는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는, 예를 들어, 종이를 비롯한 셀룰로스를 가지는 섬유, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리 바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 재료를 사용할 수 있다. 세퍼레이터는 봉지 형상(bag-like shape)으로 가공하고, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 감싸도록 배치하는 것이 바람직하다.
- [0185] 세퍼레이터는 다층 구조이어도 좋다. 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름에, 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등을 코팅할 수 있다. 세라믹계 재료로서는, 예를 들어 산화 알루미늄 입자, 산화 실리콘 입자 등을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는, 예를 들어 PVDF, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는, 예를 들어 나일론, 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.
- [0186] 세라믹계 재료를 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에, 고전압 충방전 시의 세퍼레이터의 열화를 억제하여, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린계 재료를 코팅하면, 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워져 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드를 코팅하면 내열성이 향상되기 때문에, 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0187] 예를 들어, 폴리프로필렌 필름의 양면에, 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하여도 좋다. 또한, 폴리프로필렌 필름의, 양극과 접촉되는 면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하여, 음극과 접촉되는 면에 플루오린계 재료를 코팅하여도 좋다.
- [0188] 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터 전체의 두께가 얇아도 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있기 때문에, 이차 전지의 체적당 용량을 크게 할 수 있다.
- [0189] (실시형태 3)
- [0190] 본 실시형태에서는 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 가지는 이차 전지의 형상의 예에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 이차 전지에 사용되는 재료는 앞의 실시형태의 기재를 참조할 수 있다.
- [0191] [코인 형상 이차 전지]
- [0192] 우선, 코인 형상의 이차 전지의 일례에 대하여 설명한다. 도 5의 (A)는 코인 형상(단층 편평(扁平)형)의 이차 전지의 외관도이고, 도 5의 (B)는 그 단면도이다.
- [0193] 코인 형상의 이차 전지(300)에서, 양극 단자를 겸하는 양극 캔(301)과, 음극 단자를 겸하는 음극 캔(302)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(303)에 의하여, 절연되고 밀봉되어 있다. 양극(304)은 양극 집전체(305)와, 이와 접촉하도록 제공된 양극 활물질층(306)으로 형성된다. 또한, 음극(307)은 음극 집전체(308)와, 이와 접촉하도록 제공된 음극 활물질층(309)으로 형성된다.
- [0194] 또한, 코인 형상의 이차 전지(300)에 사용되는 양극(304) 및 음극(307)에는, 각각 한쪽 면에만 활물질층을 형성하면 좋다.
- [0195] 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, 스테인리스강 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.
- [0196] 상술한 음극(307), 양극(304), 및 세퍼레이터(310)를 전해질에 함침(含浸)시켜, 도 5의 (B)에 도시된 바와 같이, 양극 캔(301)을 아래로 하여 양극(304), 세퍼레이터(310), 음극(307), 음극 캔(302)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(301)과 음극 캔(302)을 개스킷(303)을 개재(介在)하여 압착함으로써 코인 형상의 이차 전지(300)를 제작한다.
- [0197] 양극(304)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고 안전성이 높은 코인 형상의 이차 전지(300)로 할 수 있다.
- [0198] [원통형 이차 전지]
- [0199] 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 6의 (A) 내지 (D)를 참조하여 설명한다. 원통형 이차 전지(600)는, 도 6의 (A)에 도시된 원통형 이차 전지(600)는 도 6의 (B)의 단면 모식도에 도시된 바와 같이 상면에 양극 캡(전지 뚜

경)(601)을 가지고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연된다.

[0200] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는, 띠 모양의 양극(604)과 음극(606)이 세퍼레이터(605)를 사이에 개재하여 권회된 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한쪽 단부가 닫혀 있고, 다른 쪽 단부가 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내부식성이 있는 니켈, 알루미늄, 또는 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나, 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈이나 알루미늄 등으로 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609) 사이에 개재된다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부는 비수전해액(미도시)이 주입된다. 비수전해액으로서는, 코인 형상의 이차 전지에 사용하는 것과 같은 것을 사용할 수 있다.

[0201] 원통형 이차 전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 활물질을 집전체 양쪽 면에 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(603)가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(607)가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 둘 다 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC 소자(Positive Temperature Coefficient)(611)를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 따라 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO₃)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.

[0202] 또한, 도 6의 (C)와 같이 복수의 이차 전지(600)를 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 끼워 모듈(615)을 구성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬로 접속된 후 직렬로 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 가지는 모듈(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.

[0203] 도 6의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면을 명료화하기 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 6의 (D)에 도시된 바와 같이 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 전기적으로 접속하는 도선(616)을 가져도 좋다. 도선(616) 위에 도전판(613)을 중첩하여 제공할 수 있다. 또한 복수의 이차 전지(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 가져도 좋다. 이차 전지(600)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각하고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 모듈(615)의 성능이 외기 기온에 영향을 받기 어려워진다.

[0204] 양극(604)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고, 안전성이 높은 원통형 이차 전지(600)로 할 수 있다.

[0205] [축전 장치의 구조예]

[0206] 축전 장치의 다른 구조예에 대하여, 도 7 내지 도 11을 사용하여 설명한다.

[0207] 도 7의 (A) 및 (B)는, 축전 장치의 외관도를 도시한 도면이다. 축전 장치는 회로 기관(900)과 이차 전지(913)를 가진다. 이차 전지(913)에는 라벨(910)이 부착되어 있다. 또한, 도 7의 (B)에 도시된 바와 같이, 축전 장치는 단자(951)와, 단자(952)와, 안테나(914)와, 안테나(915)를 가진다.

[0208] 회로 기관(900)은 단자(911) 및 회로(912)를 가진다. 단자(911)는, 단자(951), 단자(952), 안테나(914), 안테나(915) 및 회로(912)에 접속된다. 또한, 단자(911)를 복수로 제공하여, 복수의 단자(911)의 각각을 제어 신호 입력 단자, 전원 단자 등으로 하여도 좋다.

[0209] 회로(912)는 회로 기관(900)의 이면에 제공되어도 좋다. 또한, 안테나(914) 및 안테나(915)는, 코일 형상에 한정되지 않고, 예를 들어 선형, 판형이어도 좋다. 또한, 평면 안테나, 개구면 안테나, 진행파 안테나, EH 안테나, 자기장 안테나, 유전체 안테나 등의 안테나를 사용하여도 좋다. 또는, 안테나(914) 또는 안테나(915)는 평판 형상의 도체이어도 좋다. 이 평판 형태의 도체는 전기장 결합용 도체의 한가지로서 기능할 수 있다. 즉, 콘덴서가 가지는 2개의 도체 중 하나의 도체로서, 안테나(914) 또는 안테나(915)를 기능시켜도 좋다. 이에 의하여, 전자기장, 자기장뿐만 아니라 전기장에 의한 전력의 송수신도 가능하게 된다.

[0210] 안테나(914)의 선폭은 안테나(915)의 선폭보다 큰 것이 바람직하다. 이로써 안테나(914)에 의하여 수전하는 전

력량을 크게 할 수 있다.

- [0211] 축전 장치는 안테나(914) 및 안테나(915)와, 이차 전지(913) 사이에 층(916)을 가진다. 층(916)은, 예를 들어 이차 전지(913)로 인한 전자계를 차폐하는 기능을 가진다. 층(916)으로서는, 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0212] 또한, 축전 장치의 구조는, 도 7에 한정되지 않는다.
- [0213] 예를 들어, 도 8의 (A-1) 및 (A-2)에 도시된 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에서, 대향되는 한 쌍의 면에 각각 안테나를 제공하여도 좋다. 도 8의 (A-1)은, 상기 한 쌍의 면 중 한쪽 측의 외관도이고, 도 8의 (A-2)는, 상기 한 쌍의 면 중 다른 쪽 측의 외관도이다. 또한, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0214] 도 8의 (A-1)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에, 층(916)을 개재하여 안테나(914)가 제공되고, 도 8의 (A-2)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에, 층(917)을 개재하여 안테나(915)가 제공된다. 층(917)은 예를 들어, 이차 전지(913)로 인한 전자계를 차폐하는 기능을 가진다. 층(917)으로서는, 예를 들어 자성체를 사용할 수 있다.
- [0215] 상기 구조로 함으로써, 안테나(914) 및 안테나(915) 양쪽의 사이즈를 크게 할 수 있다.
- [0216] 또는, 도 8의 (B-1) 및 (B-2)에 도시된 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에서, 대향되는 한 쌍의 면에 각각 다른 안테나를 제공하여도 좋다. 도 8의 (B-1)은, 상기 한 쌍의 면 중 한쪽 측의 외관도이고, 도 8의 (B-2)는, 상기 한 쌍의 면 중 다른 쪽 측의 외관도이다. 또한, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0217] 도 8의 (B-1)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 한쪽에, 층(916)을 개재하여 안테나(914) 및 안테나(915)가 제공되고, 도 8의 (B-2)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(913)의 한 쌍의 면 중 다른 쪽에, 층(917)을 개재하여 안테나(918)가 제공된다. 안테나(918)는 예를 들어, 외부 기기와의 데이터 통신을 수행할 수 있는 기능을 가진다. 안테나(918)에는, 예를 들어 안테나(914) 및 안테나(915)에 적용 가능한 형상의 안테나를 적용할 수 있다. 안테나(918)를 통한 축전 장치와 다른 기기 간의 통신 방식으로서는, NFC 등 축전 장치와 다른 기기 사이에서 사용할 수 있는 응답 방식 등을 적용할 수 있다.
- [0218] 또는, 도 9의 (A)에 도시된 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(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 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0219] 표시 장치(920)에는 예를 들어 충전중인지 여부를 나타내는 화상, 충전량을 나타내는 화상 등을 표시하여도 좋다. 표시 장치(920)로서는, 예를 들어, 전자 종이, 액정 표시 장치, 일렉트로루미네선스(EL이라고도 함) 표시 장치 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 종이를 사용함으로써 표시 장치(920)의 소비전력을 저감할 수 있다.
- [0220] 또는, 도 9의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 이차 전지(913)에 센서(921)를 제공하여도 좋다. 센서(921)는 단자(922)를 통하여 단자(911)에 전기적으로 접속된다. 또한, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치와 같은 부분에 대해서는, 도 7의 (A) 및 (B)에 도시된 축전 장치의 설명을 적절히 원용할 수 있다.
- [0221] 센서(921)로서는 예를 들어, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도, 진동, 냄새, 또는 적외선을 측정할 수 있는 기능을 가지면 좋다. 센서(921)를 제공함으로써, 예를 들어, 축전 장치가 놓여 있는 환경을 나타내는 데이터(온도 등)를 검출하여, 회로(912) 내의 메모리에 기억해 둘 수도 있다.
- [0222] 또한, 이차 전지(913)의 구조예에 대하여 도 10 및 도 11을 사용하여 설명한다.
- [0223] 도 10의 (A)에 도시된 이차 전지(913)는, 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)에 접촉되고, 단자(951)는 절연재 등을 사용함으로써 하우징(930)에 접촉되지 않는다. 또한 도 10의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리시켜 도시하였지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮여서, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사

용할 수 있다.

- [0224] 또한, 도 10의 (B)에 도시된 바와 같이, 도 10의 (A)에 도시된 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 10의 (B)에 도시된 이차 전지(913)는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합된 것이고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공된다.
- [0225] 하우징(930a)으로서는, 유기 수지 등, 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)로 인한 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한, 하우징(930a)으로 인한 전계의 차폐가 작으면, 하우징(930a) 내부에 안테나(914)나 안테나(915) 등의 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)으로서는, 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.
- [0226] 또한, 권회체(950)의 구조에 대하여 도 11에 도시하였다. 권회체(950)는, 음극(931), 양극(932), 및 세퍼레이터(933)를 가진다. 권회체(950)는, 세퍼레이터(933)를 사이에 두고 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한, 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 더욱 복수 중첩하여도 좋다.
- [0227] 음극(931)은, 단자(951) 및 단자(952) 중 한쪽을 통하여 도 7에 도시된 단자(911)에 접속된다. 양극(932)은, 단자(951) 및 단자(952) 중 다른 쪽을 통하여 도 7에 도시된 단자(911)에 접속된다.
- [0228] 양극(932)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고, 안전성이 높은 이차 전지(913)로 할 수 있다.
- [0229] [래미네이트형 이차 전지]
- [0230] 다음으로, 래미네이트형 이차 전지의 예에 대하여, 도 12 내지 도 17을 참조하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지는, 가요성을 가지는 구성으로 하고, 가요성을 가지는 부위를 적어도 일부 가지는 전자 기기에 실장하면, 전자 기기의 변형에 맞추어 이차 전지도 휘 수 있다.
- [0231] 도 12를 사용하여 래미네이트형 이차 전지(980)에 대하여 설명한다. 래미네이트형 이차 전지(980)는 도 12의 (A)에 도시된 권회체(993)를 가진다. 권회체(993)는 음극(994), 양극(995), 세퍼레이터(996)를 가진다. 권회체(993)는 도 11에서 설명한 권회체(950)와 마찬가지로 세퍼레이터(996)를 개재하여 음극(994)과 양극(995)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회한 것이다.
- [0232] 또한, 음극(994), 양극(995), 및 세퍼레이터(996)로 이루어진 적층의 적층 수는 필요한 용량과 소자 체적에 따라 적절히 설계하면 좋다. 음극(994)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 한쪽을 통하여 음극 집전체(미도시)와 접속되고, 양극(995)은 리드 전극(997) 및 리드 전극(998) 중 다른 쪽을 통하여 양극 집전체(미도시)와 접속된다.
- [0233] 도 12의 (B)에 도시된 바와 같이, 외장체인 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)을 열 압착 등에 의하여 접합하여 형성되는 공간에, 상술한 권회체(993)를 수납함으로써, 도 12의 (C)에 도시된 바와 같이, 이차 전지(980)를 제작할 수 있다. 권회체(993)는 리드 전극(997) 및 리드 전극(998)을 가지고, 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)으로 둘러싸인 공간의 내부는 전해액에 함침된다.
- [0234] 필름(981)과, 오목부를 가지는 필름(982)은, 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 이차 전지를 제작할 수 있다.
- [0235] 또한, 도 12의 (B) 및 (C)는 2장의 필름을 사용하는 경우를 예시한 것이지만, 1장의 필름을 접어서 공간을 형성하고, 이 공간에 상술한 권회체(993)를 수납하여도 좋다.
- [0236] 양극(995)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고, 안전성이 높은 이차 전지(980)로 할 수 있다.
- [0237] 또한, 도 12에서는 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 권회체를 가지는 이차 전지(980)의 일례에 대하여 설명하였지만, 예를 들어 도 13과 같이, 외장체인 필름에 의하여 형성된 공간에 복수의 직사각형의 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 가지는 이차 전지로 하여도 좋다.
- [0238] 도 13의 (A)에 도시된 래미네이트형 이차 전지(500)는 양극 집전체(501) 및 양극 활물질층(502)을 가지는 양극

(503)과, 음극 집전체(504) 및 음극 활물질층(505)을 가지는 음극(506)과, 세퍼레이터(507)와, 전해액(508)과, 외장체(509)를 가진다. 외장체(509) 내부에 제공된 양극(503)과 음극(506) 사이에 세퍼레이터(507)가 설치되어 있다. 또한, 외장체(509) 내부는 전해액(508)으로 채워져 있다. 전해액(508)에는 실시형태 2에서 설명한 전해액을 사용할 수 있다.

[0239] 도 13의 (A)에 도시된 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)는, 외부와 전기적으로 접촉되는 단자로서의 역할도 겸한다. 그러므로, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)의 일부는, 외장체(509)로부터 외측으로 노출되도록 배치하여도 좋다. 또한, 양극 집전체(501) 및 음극 집전체(504)를 외장체(509)로부터 외측으로 노출시키지 않고, 리드 전극을 사용하여 이 리드 전극과 양극 집전체(501), 또는 음극 집전체(504)를, 초음파 접합시켜 리드 전극이 외측으로 노출되도록 하여도 좋다.

[0240] 래미네이트형 이차 전지(500)에서, 외장체(509)에는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에, 알루미늄, 스테인리스강, 구리, 니켈 등의 가요성이 뛰어난 금속 박막을 제공하고, 또한, 이 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스터계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 래미네이트 필름을 사용할 수 있다.

[0241] 또한, 래미네이트형 이차 전지(500)의 단면 구조의 일례를 도 13의 (B)에 도시하였다. 도 13의 (A)에서는 간략화를 위하여 2개의 집전체로 구성되는 예를 도시하였지만 실제로는 복수의 전극층으로 구성된다.

[0242] 도 13의 (B)에서는, 일례로서, 전극층의 개수를 16개로 한다. 또한, 전극층의 개수를 16개로 하여도 이차 전지(500)는 가요성을 가진다. 도 13의 (B)에서는 음극 집전체(504) 8층과 양극 집전체(501) 8층의 총 16층의 구조를 도시하였다. 또한, 도 13의 (B)는, 음극의 추출부의 단면을 도시한 것이고, 8층의 음극 집전체(504)를 초음파 접합시켰다. 물론, 전극층의 개수는 16개에 한정되지 않으며, 많아도 좋고, 적어도 좋다. 전극층의 개수가 많은 경우에는 더 큰 용량을 가지는 이차 전지로 할 수 있다. 또한, 전극층의 개수가 적은 경우에는 박형화할 수 있어, 가요성이 뛰어난 이차 전지로 할 수 있다.

[0243] 여기서, 래미네이트형 이차 전지(500)의 외관도의 일례를 도 14 및 도 15에 도시하였다. 도 14 및 도 15는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511)을 가진다.

[0244] 도 16의 (A)에 양극(503) 및 음극(506)의 외관도를 도시하였다. 양극(503)은 양극 집전체(501)를 가지고, 양극 활물질층(502)은 양극 집전체(501)의 표면에 형성되어 있다. 또한, 양극(503)은 양극 집전체(501)가 일부 노출되는 영역(이하 탭 영역이라 함)을 가진다. 음극(506)은 음극 집전체(504)를 가지고, 음극 활물질층(505)은 음극 집전체(504)의 표면에 형성되어 있다. 또한, 음극(506)은 음극 집전체(504)가 일부 노출되는 영역, 즉, 탭 영역을 가진다. 양극 및 음극이 가지는 탭 영역의 면적이나 형상은, 도 16의 (A)에 도시된 예에 한정되지 않는다.

[0245] [래미네이트형 이차 전지의 제작 방법]

[0246] 여기서, 도 14에 외관도를 도시한 래미네이트형 이차 전지의 제작 방법의 일례에 대하여, 도 16의 (B) 및 (C)를 사용하여 설명한다.

[0247] 우선, 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 적층한다. 도 16의 (B)에, 적층된 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 도시하였다. 여기서는 음극을 5쌍, 양극을 4쌍 사용한 예를 나타내었다. 다음으로, 양극(503)의 탭 영역을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 양극의 탭 영역에 양극 리드 전극(510)을 접합한다. 접합에는 예를 들어 초음파 용접 등을 사용하면 좋다. 마찬가지로 음극(506)의 탭 영역을 서로 접합하고, 최표면에 위치하는 음극의 탭 영역에 음극 리드 전극(511)을 접합한다.

[0248] 다음으로, 외장체(509) 위에 음극(506), 세퍼레이터(507), 및 양극(503)을 배치한다.

[0249] 다음으로, 도 16의 (C)에 도시된 바와 같이, 외장체(509)를 파선으로 나타낸 부분에서 접는다. 그 후, 외장체(509)의 외주부를 접합한다. 접합에는 예를 들어 열압착 등을 사용하면 좋다. 이때, 나중에 전해액(508)을 도입할 수 있도록, 외장체(509)의 일부(또는 한 변)에 접합되지 않는 영역(이하 도입구라 함)을 제공한다.

[0250] 다음으로, 외장체(509)에 제공된 도입구에서, 전해액(508)을 외장체(509)의 내측으로 도입한다. 전해액(508)의 도입은, 감압 분위기하, 또는 불활성 가스 분위기하에서 수행하는 것이 바람직하다. 그리고, 마지막에 도입구를 접합한다. 이로써, 래미네이트형 이차 전지인 이차 전지(500)를 제작할 수 있다.

[0251] 양극(503)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 열화가 적고, 안전성이 높은

이차 전지(500)로 할 수 있다.

- [0252] [휠 수 있는 이차 전지]
- [0253] 다음으로, 휠 수 있는 이차 전지의 예에 대하여 도 17 및 도 18을 참조하여 설명한다.
- [0254] 도 17의 (A)에 휠 수 있는 전지(250)의 상면 개략도를 도시하였다. 도 17의 (B1), (B2), 및 (C)는 각각, 도 17의 (A) 중의 절단선 C1-C2, 절단선 C3-C4, 및 절단선 A1-A2에서의 단면 개략도이다. 전지(250)는, 외장체(251)와, 외장체(251) 내부에 수용된 양극(211a) 및 음극(211b)을 가진다. 양극(211a)에 전기적으로 접속된 리드(212a), 및 음극(211b)에 전기적으로 접속된 리드(212b)는, 외장체(251)의 외부로 연장된다. 또한, 외장체(251)로 둘러싸인 영역에는, 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여 전해액(도시하지 않았음)이 봉입되어 있다.
- [0255] 전지(250)가 가지는 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여, 도 18을 사용하여 설명한다. 도 18의 (A)는 양극(211a), 음극(211b), 및 세퍼레이터(214)의 적층 순서를 설명하기 위한 사시도이다. 도 18의 (B)는 양극(211a) 및 음극(211b)에 대하여 리드(212a) 및 리드(212b)를 도시한 사시도이다.
- [0256] 도 18의 (A)에 도시된 바와 같이, 전지(250)는 복수의 직사각형의 양극(211a), 복수의 직사각형의 음극(211b), 및 복수의 세퍼레이터(214)를 가진다. 양극(211a) 및 음극(211b)은 각각 돌출된 탭 부분과, 탭 이외의 부분을 가진다. 양극(211a)의 한쪽 면의 탭 이외의 부분에 양극 활물질층이 형성되고, 음극(211b)의 한쪽 면의 탭 이외의 부분에 음극 활물질층이 형성된다.
- [0257] 양극(211a)의 양극 활물질층이 형성되지 않은 면끼리 접촉되고, 음극(211b)의 음극 활물질층이 형성되지 않은 면끼리 접촉되도록, 양극(211a) 및 음극(211b)은 적층된다.
- [0258] 또한, 양극(211a)의 양극 활물질층이 형성된 면과, 음극(211b)의 음극 활물질층이 형성된 면 사이에는 세퍼레이터(214)가 제공된다. 도 18에서는, 보기 쉽게 하기 위하여 세퍼레이터(214)를 점선으로 나타내었다.
- [0259] 또한, 도 18의 (B)에 도시된 바와 같이, 복수의 양극(211a)과 리드(212a)는 접합부(215a)에서 전기적으로 접속된다. 또한, 복수의 음극(211b)과 리드(212b)는 접합부(215b)에서 전기적으로 접속된다.
- [0260] 다음으로, 외장체(251)에 대하여 도 17의 (B1), (B2), (C), 및 (D)를 사용하여 설명한다.
- [0261] 외장체(251)는 필름 형상을 가지고, 양극(211a) 및 음극(211b)을 사이에 두고 둘로 접혀 있다. 외장체(251)는, 꺾음부(261), 한 쌍의 실부(seal portion)(262), 및 실부(263)를 가진다. 한 쌍의 실부(262)는 양극(211a) 및 음극(211b)을 사이에 두고 제공되고, 사이드 실이라고도 부를 수 있다. 또한, 실부(263)는, 리드(212a) 및 리드(212b)와 중첩되는 부분을 가지고, 톱 실이라고도 부를 수 있다.
- [0262] 외장체(251)는, 양극(211a) 및 음극(211b)과 중첩되는 부분에, 능선(271)과 곡선(谷線)(272)이 교대로 배치된 물결 형상을 가지는 것이 바람직하다. 또한, 외장체(251)의 실부(262) 및 실부(263)는, 평탄한 것이 바람직하다.
- [0263] 도 17의 (B1)은 능선(271)과 중첩되는 부분에서 절단한 단면이고, 도 17의 (B2)는 곡선(272)과 중첩되는 부분에서 절단한 단면이다. 도 17의 (B1) 및 (B2)는 모두, 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 폭 방향의 단면에 대응된다.
- [0264] 여기서, 음극(211b)의 폭 방향의 단부, 즉, 음극(211b)의 단부와 실부(262) 간의 거리를 거리 L_a 로 한다. 전지(250)에 휘는 등의 변형을 가하였을 때, 후술하지만 양극(211a) 및 음극(211b)이 길이 방향으로 서로 어긋나도록 변형된다. 이 경우, 거리 L_a 가 지나치게 짧으면, 외장체(251)와 양극(211a) 및 음극(211b)이 강하게 마찰되어, 외장체(251)가 파손되는 경우가 있다. 특히 외장체(251)의 금속 필름이 노출되면 상기 금속 필름이 전해액에 의하여 부식될 우려가 있다. 따라서, 거리 L_a 를 가능한 한 길게 설정하는 것이 바람직하다. 한편으로, 거리 L_a 를 지나치게 길게 하면 전지(250)의 체적이 증대된다.
- [0265] 또한, 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께의 합계가 두꺼울수록, 음극(211b)과 실부(262) 간의 거리 L_a 를 길게 하는 것이 바람직하다.
- [0266] 보다 구체적으로는, 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께의 합계를 두께 t 로 하였을 때, 거리 L_a 는 두께 t 의 0.8배 이상 3.0배 이하, 바람직하게는 0.9배 이상 2.5배 이하, 더 바람직하게는 1.0배 이상 2.0배 이하인 것이 바람직하다. 거리 L_a 를 이 범위로 함으로써 소형이며, 휘는 것에 대한 신뢰성이 높은 전지를 구현할 수 있다.

- [0267] 또한, 한 쌍의 실부(262) 간의 거리를 거리 Lb로 하였을 때, 거리 Lb를 양극(211a) 및 음극(211b)의 폭(여기서는 음극(211b)의 폭 Wb)보다 충분히 길게 하는 것이 바람직하다. 이로써, 전지(250)에 반복적으로 휘는 등의 변형을 가하였을 때, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 접촉되어도, 양극(211a) 및 음극(211b)의 일부가 폭 방향으로 어긋날 수 있어, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)가 마찰되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0268] 예를 들어, 한 쌍의 실부(262) 간의 거리 Lb와 음극(211b)의 폭 Wb와의 차가 양극(211a) 및 음극(211b)의 두께 t의 1.6배 이상 6.0배 이하, 바람직하게는 1.8배 이상 5.0배 이하, 더 바람직하게는 2.0배 이상 4.0배 이하인 것이 바람직하다.
- [0269] 바꿔 말하면, 거리 Lb, 폭 Wb, 및 두께 t가, 아래의 수학적 식 2의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0270] [수학적 식 2]
- $$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \quad \dots(2)$$
- [0271]
- [0272] 여기서, a는 0.8 이상 3.0 이하, 바람직하게는 0.9 이상 2.5 이하, 더 바람직하게는 1.0 이상 2.0 이하이다.
- [0273] 또한, 도 17의 (C)는 리드(212a)를 포함하는 단면이고, 전지(250), 양극(211a), 및 음극(211b)의 길이 방향의 단면에 대응한다. 도 17의 (C)에 도시된 바와 같이, 꺾음부(261)에서 양극(211a) 및 음극(211b)의 길이 방향의 단부와, 외장체(251)의 사이에 공간(273)을 가지는 것이 바람직하다.
- [0274] 도 17의 (D)에, 전지(250)를 휘었을 때의 단면 개략도를 도시하였다. 도 17의 (D)는 도 17의 (A) 중의 절단선 B1-B2에서의 단면에 상당한다.
- [0275] 전지(250)를 휘면 굴곡의 외측에 위치하는 외장체(251)의 일부는 신장되고, 내측에 위치하는 다른 일부는 수축되도록 변형된다. 보다 구체적으로는, 외장체(251)의 외측에 위치하는 부분은 물결의 진폭이 작게 되도록, 또한 물결의 주기가 크게 되도록 변형된다. 한편 외장체(251)의 내측에 위치하는 부분은 물결의 진폭이 크게 되도록, 또한 물결의 주기가 작게 되도록 변형된다. 이와 같이, 외장체(251)가 변형됨으로써, 휘는 것에 따라 외장체(251)에 가해지는 응력이 완화되기 때문에 외장체(251)를 구성하는 재료 자체가 신축될 필요가 없다. 그 결과, 외장체(251)를 파손시키지 않으면서 작은 힘으로 전지(250)를 휘 수 있다.
- [0276] 또한, 도 17의 (D)에 도시된 바와 같이, 전지(250)를 휘면 양극(211a) 및 음극(211b)이 각각 상대적으로 어긋난다. 이때, 복수의 적층된 양극(211a) 및 음극(211b)은 실부(263) 측의 일단이 고정 부재(217)로 고정되어 있기 때문에, 꺾음부(261)에 가까울수록 어긋남의 정도가 크게 되도록 각각 어긋난다. 이로써 양극(211a) 및 음극(211b)에 가해지는 응력이 완화되어, 양극(211a) 및 음극(211b) 자체가 신축될 필요가 없다. 그 결과, 양극(211a) 및 음극(211b)을 파손시키지 않으면서 전지(250)를 휘 수 있다.
- [0277] 또한, 양극(211a) 및 음극(211b)과 외장체(251)의 사이에 공간(273)을 가짐으로써, 휘었을 때 내측에 위치하는 양극(211a) 및 음극(211b)이 외장체(251)에 접촉되지 않으면서 상대적으로 어긋날 수 있다.
- [0278] 도 17 및 도 18에서 예시한 전지(250)는 반복적으로 휘었다 폄다 하여도 외장체의 파손, 양극(211a) 및 음극(211b)의 파손 등이 생기기 어렵고, 전지 특성도 열화되기 어려운 전지이다. 전지(250)가 가지는 양극(211a)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질 입자(100)를 사용함으로써, 더 열화가 적고 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다.
- [0279] (실시형태 4)
- [0280] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예에 대하여 설명한다.
- [0281] 우선, 실시형태 3에서 설명한, 휘 수 있는 이차 전지를 전자 기기에 실장하는 예를 도 19에 도시하였다. 휘 수 있는 이차 전지를 적용한 전자 기기로서는, 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라 등의 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대용 게임기, 휴대 정보 단말, 음향 재생 장치, 파친코기 등의 대형 게임기 등이 있다.
- [0282] 또한, 플렉시블한 형태를 가지는 이차 전지를, 가옥이나 빌딩의 내벽 또는 외벽이나, 자동차의 내장 또는 외장

의 곡면을 따라 제공할 수도 있다.

- [0283] 도 19의 (A)는 휴대 전화기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 조합된 표시부(7402) 외에도, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크로폰(7406) 등을 구비한다. 또한, 휴대 전화기(7400)는 이차 전지(7407)를 가진다.
- [0284] 도 19의 (B)는 휴대 전화기(7400)를 만곡시킨 상태를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)를 외부의 힘으로 변형시켜 전체를 만곡시키면, 그 내부에 제공된 이차 전지(7407)도 만곡된다. 또한, 이때 만곡된 이차 전지(7407)의 상태를 도 19의 (C)에 도시하였다. 이차 전지(7407)는 박형의 이차 전지이다. 이차 전지(7407)는 만곡된 상태로 고정되어 있다. 또한, 이차 전지(7407)는 집전체에 전기적으로 접속된 리드 전극을 가진다.
- [0285] 도 19의 (D)는 팔찌형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 휴대 표시 장치(7100)는 하우징(7101), 표시부(7102), 조작 버튼(7103), 및 이차 전지(7104)를 구비한다. 또한, 도 19의 (E)에, 휘어진 이차 전지(7104)의 상태를 도시하였다. 이차 전지(7104)는, 휘어진 상태로 사용자의 팔에 장착될 때에, 하우징이 변형되어 이차 전지(7104)의 일부 또는 전체의 곡률이 변화된다. 또한, 곡선의 임의의 점에서의 구부러진 정도에 상당하는 원의 반경의 값으로 나타낸 것을 곡률 반경이라고 부르고, 곡률 반경의 역수를 곡률이라고 부른다. 구체적으로는, 하우징 또는 이차 전지(7104)의 주표면의 일부 또는 전체가 곡률 반경 40mm 이상 150mm 이하의 범위 내에서 변화된다. 이차 전지(7104)의 주표면에서의 곡률 반경이 40mm 이상 150mm 이하의 범위이면, 높은 신뢰성을 유지할 수 있다.
- [0286] 도 19의 (F)는 손목시계형 휴대 정보 단말의 일례를 도시한 것이다. 휴대 정보 단말(7200)은 하우징(7201), 표시부(7202), 밴드(7203), 버클(7204), 조작 버튼(7205), 입출력 단자(7206) 등을 구비한다.
- [0287] 휴대 정보 단말(7200)은 이동 전화, 전자 메일, 문자 열람 및 작성, 음악 재생, 인터넷 통신, 컴퓨터 게임 등의 다양한 애플리케이션을 실행할 수 있다.
- [0288] 표시부(7202)는 그 표시면이 만곡되도록 제공되며, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한, 표시부(7202)는 터치 센서를 구비하고, 손가락이나 스타일러스 등으로 화면을 터치함으로써 조작할 수 있다. 예를 들어, 표시부(7202)에 표시된 아이콘(7207)을 터치함으로써 애플리케이션을 기동할 수 있다.
- [0289] 조작 버튼(7205)은 시각 설정 외에, 전원의 온/오프 동작, 무선 통신의 온/오프 동작, 매너 모드의 실행 및 해제, 전력 절약 모드의 실행 및 해제 등, 다양한 기능을 가지게 할 수 있다. 예를 들어, 휴대 정보 단말(7200)에 조합된 운영 체제에 의하여, 조작 버튼(7205)의 기능을 자유로이 설정할 수도 있다.
- [0290] 또한, 휴대 정보 단말(7200)은 통신 규격된 근거리 무선 통신을 실행할 수 있다. 예를 들어 무선 통신이 가능한 헤드셋과 상호 통신함으로써 핸즈프리로 통화할 수도 있다.
- [0291] 또한, 휴대 정보 단말(7200)은 입출력 단자(7206)를 구비하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말과 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자(7206)를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자(7206)를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0292] 휴대 정보 단말(7200)의 표시부(7202)에는, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가진다. 예를 들어, 도 19의 (E)에 도시된 이차 전지(7104)를, 하우징(7201)의 내부에 만곡된 상태로, 또는 밴드(7203)의 내부에 만곡될 수 있는 상태로 제공할 수도 있다.
- [0293] 휴대 정보 단말(7200)은 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.
- [0294] 도 19의 (G)는 완장형 표시 장치의 일례를 도시한 것이다. 표시 장치(7300)는 표시부(7304)를 가지고, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 가진다. 또한, 표시 장치(7300)는 표시부(7304)에 터치 센서를 구비할 수도 있으며, 또한 휴대 정보 단말로서 기능할 수도 있다.
- [0295] 표시부(7304)는 그 표시면이 만곡되며, 만곡된 표시면을 따라 표시를 수행할 수 있다. 또한, 표시 장치(7300)는 통신 규격된 근거리 무선 통신 등에 의하여 표시 상황을 변경할 수 있다.
- [0296] 또한, 표시 장치(7300)는 입출력 단자를 구비하고, 커넥터를 통하여 다른 정보 단말과 직접 데이터를 송수신할 수 있다. 또한, 입출력 단자를 통하여 충전을 수행할 수도 있다. 또한, 충전 동작은 입출력 단자를 통하지 않고 무선 급전에 의하여 수행하여도 좋다.

- [0297] 다음으로, 도 20의 (A) 및 (B)에 둘로 접을 수 있는 태블릿형 단말의 일례를 도시하였다. 도 20의 (A) 및 (B)에 도시된 태블릿형 단말(9600)은, 하우징(9630a), 하우징(9630b), 하우징(9630a)과 하우징(9630b)을 접속하는 가동부(9640), 표시부(9631), 표시 모드 전환 스위치(9626), 전원 스위치(9627), 전력 절약 모드 전환 스위치(9625), 잠금부(9629), 및 조작 스위치(9628)를 가진다. 표시부(9631)에는 가요성을 가지는 패널을 사용함으로써, 보다 넓은 표시부를 가지는 태블릿 단말로 할 수 있다. 도 20의 (A)는 태블릿형 단말(9600)을 펼친 상태를 도시한 것이고, 도 20의 (B)는 태블릿형 단말(9600)을 닫은 상태를 도시한 것이다.
- [0298] 또한, 태블릿형 단말(9600)은 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)의 내부에 축전체(9635)를 가진다. 축전체(9635)는 가동부(9640)를 거쳐, 하우징(9630a)과 하우징(9630b)에 걸쳐 제공되어 있다.
- [0299] 표시부(9631)는 일부를 터치 패널 영역으로 할 수 있으며, 표시된 조작 키를 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 또한, 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼이 표시되어 있는 위치를, 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631)에 키보드 버튼을 표시할 수 있다.
- [0300] 또한, 표시 모드 전환 스위치(9626)는 세로 표시 또는 가로 표시 등 표시 방향의 전환, 흑백 표시나 컬러 표시의 전환 등을 선택할 수 있다. 절전 모드 전환 스위치(9625)는 태블릿형 단말(9600)에 내장된 광 센서에서 검출되는 사용 시의 외광의 광량에 따라 표시의 휘도를 최적화할 수 있다. 태블릿형 단말에는 광 센서뿐만 아니라 자이로스코프, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등 다른 검출 장치가 내장되어도 좋다.
- [0301] 도 20의 (B)는 닫은 상태이며, 태블릿형 단말은 하우징(9630), 태양 전지(9633), DCDC 컨버터(9636)를 포함하는 충방전 제어 회로(9634)를 가진다. 또한, 축전체(9635)로서, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한다.
- [0302] 또한, 태블릿형 단말(9600)은 둘로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(9630a) 및 하우징(9630b)이 중첩되도록 접을 수 있다. 접음으로써, 표시부(9631)를 보호할 수 있기 때문에, 태블릿형 단말(9600)의 내구성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 축전체(9635)는 고용량이며 양호한 사이클 특성을 가지기 때문에, 장기간에 걸쳐 장시간 사용이 가능한 태블릿형 단말을 제공할 수 있다.
- [0303] 또한, 이 외에도 도 20의 (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.
- [0304] 태블릿형 단말의 표면에 장착된 태양 전지(9633)에 의하여, 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한, 태양 전지(9633)는 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공할 수 있고, 축전체(9635)의 충전을 효율적으로 수행하는 구성으로 할 수 있다.
- [0305] 또한, 도 20의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 20의 (C)에 블록도를 도시하고 설명한다. 도 20의 (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), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 20의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(9634)에 대응하는 개소이다.
- [0306] 먼저, 외광에 의하여 태양 전지(9633)로 발전하는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지에서 발전된 전력은 축전체(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)로 승압 또는 강압된다. 또한, 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때는, 스위치(SW1)를 온 상태로 하고, 컨버터(9637)에서 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압한다. 또한, 표시부(9631)에서 표시를 수행하지 않을 때에는, 스위치(SW1)를 오프로 하고 스위치(SW2)를 온으로 하여 축전체(9635)의 충전을 수행하는 구성으로 하면 된다.
- [0307] 또한, 발전 수단의 일례로서, 태양 전지(9633)에 대하여 나타내었지만, 특별히 한정되지 않고, 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펄티에 소자) 등, 다른 발전 수단에 의하여 축전체(9635)를 충전을 수행하는 구성이어도 좋다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송 모듈이나, 또한 다른 충전 수단을 조합하여 수행하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0308] 도 21에 다른 전자 기기의 예를 도시하였다. 도 21에서, 표시 장치(8000)는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 표시 장치(8000)는 TV 방송 수신용 표시 장치에 상당하며, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 이차 전지(8004) 등을 가진다. 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)는 하우징(8001) 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력을 공급

받을 수도 있고, 이차 전지(8004)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8004)를 무정전 전원으로 사용하여 표시 장치(8000)를 이용할 수 있게 된다.

- [0309] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 구비한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.
- [0310] 또한, 표시 장치에는 TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.
- [0311] 도 21에서, 설치형 조명 장치(8100)는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 이차 전지(8103) 등을 가진다. 도 21에는, 이차 전지(8103)가, 하우징(8101) 및 광원(8102)이 설치된 천장(8104) 내부에 제공되어 있는 경우를 예시한 것이지만, 이차 전지(8103)는 하우징(8101) 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8103)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8103)를 무정전 전원으로 사용하여 조명 장치(8100)를 이용할 수 있게 된다.
- [0312] 또한, 도 21에는 천장(8104)에 설치된 설치형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 천장(8104) 이외에, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 설치된 설치형 조명 장치에 사용될 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용될 수도 있다.
- [0313] 또한, 광원(8102)에는 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로 들 수 있다.
- [0314] 도 21에 도시된 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 가지는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 이차 전지(8203) 등을 가진다. 도 21에는 이차 전지(8203)가 실내기(8200)에 제공되는 경우를 예시하였지만, 이차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어도 좋다. 또는 실내기(8200)와 실외기(8204) 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있어도 좋다. 에어컨디셔너는 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8203)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 특히, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 이차 전지(8203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8203)를 무정전 전원으로 사용하여 에어컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.
- [0315] 또한, 도 21에는 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 가지는 일체형 에어컨디셔너에 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를 사용할 수도 있다.
- [0316] 도 21에 도시된 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로는, 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303), 이차 전지(8304) 등을 가진다. 도 21에서는 이차 전지(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수도 있고, 이차 전지(8304)에 저장된 전력을 이용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로 부터 전력을 공급받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지(8304)를 무정전 전원으로 사용하여 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있게 된다.
- [0317] 또한, 전자 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총전력량 중 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라 함)이 낮은 시간대에 이차 전지에 전력을 저장해 둬으로써, 상기 시간대 외에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되지 않는 야간에, 이차 전지(8304)에 전력을 저장한다. 그리고, 기온이 높아지고 냉장실용 문(8302), 냉동실용 문(8303)이 개폐되는 낮에, 이차 전지(8304)를 보조 전원으로 사용하여 사용함으로써 낮의 전력 사용률을 낮게 할 수 있다.
- [0318] 상술한 전자 기기 이외에도, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지는 모든 전자 기기에 탑재될 수 있다. 본 발명의 일 형태에 의하여, 열화가 적고 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 본 실시형태에서 설명한 전자 기기에 탑재함으로써, 보다 장수명이고 보다 안전성이 높은 전자 기

기로 할 수 있다. 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

- [0319] (실시형태 5)
- [0320] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 이차 전지를, 차량에 탑재하는 예를 설명한다.
- [0321] 이차 전지를 차량에 탑재하면 하이브리드 자동차(HEV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV) 등, 차세대 클린 에너지 자동차를 구현할 수 있다.
- [0322] 도 22에 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 차량을 예시하였다. 도 22의 (A)에 도시된 자동차(8400)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는, 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용함으로써, 항속 거리가 긴 차량을 구현할 수 있다. 또한, 자동차(8400)는 이차 전지를 가진다. 이차 전지는, 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라, 전조등(8401)이나 실내등(도시하지 않았음) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0323] 또한, 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 스피드 미터, 태코미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한, 이차 전지는 자동차(8400)가 가지는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0324] 도 22의 (B)에 도시된 자동차(8500)는, 플러그인 방식이나 비접촉 급전 방식 등으로 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 자동차(8500)가 가지는 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 도 22의 (B)에, 지상 설치형의 충전 장치(8021)로부터 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)에, 케이블(8022)을 통하여 충전하는 상태를 도시하였다. 충전 시, 충전 방법이나 커넥터 등은 CHAdeMO(등록 상표)나 Combo 등의 규격을 적절히 채용하면 좋다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 일반 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어, 플러그인 기술로 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환하여 수행할 수 있다.
- [0325] 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, 차량 외장부에 태양 전지를 제공하여 정차 시나 주행 시에 이차 전지의 충전을 하여도 좋다. 이와 같은 비접촉 전력 공급에는 전자기 유도 방식이나 자기장 공명 방식을 이용할 수 있다.
- [0326] 또한, 도 22의 (C)에는 본 발명의 일 형태인 이차 전지를 사용한 이륜차의 일례이다. 도 22의 (C)에 도시된 스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 구비한다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.
- [0327] 또한, 도 22의 (C)에 도시된 스쿠터(8600)는 좌석 아래 수납(8604)에 이차 전지(8602)를 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 좌석 아래 수납(8604)이 소형이어도 좌석 아래 수납(8604)에 수납할 수 있다.
- [0328] 본 발명의 일 형태에 따르면, 열화가 적고 안전성이 높은 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로, 차량에 탑재함으로써, 항속 거리나 가속 성능 등의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 차량으로 할 수 있다. 또한, 차량에 탑재된 이차 전지를, 차량 이외의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에, 상용 전원의 사용을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원의 사용을 피할 수 있으면, 에너지 절약 및 이산화 탄소 배출 삭감에 기여할 수 있다. 또한, 열화가 적고 안전성이 높은 이차 전지를 장기간에 걸쳐 사용할 수 있기 때문에, 코발트를 비롯한 희소 금속의 사용량을 줄일 수 있다.
- [0329] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0330] (실시예 1)
- [0331] 본 실시예에서는, 결정립계 및 그 근방에 마그네슘, 플루오린, 및 산소를 가지는 양극 활물질 입자를 제작하고, TEM 관찰 및 STEM-EDX 분석에 의하여, 활물질 층의 결정립 및 결정립계의 농도 분포를 확인하였다. 시료는 본 발명의 일 형태인 시료 A의 1시료이다. 시료 A로서, 결정립계 및 그 근방에 마그네슘, 플루오린, 및 산소를 가지는 니켈-망가니즈-코발트산 리튬을 제작하였다. 니켈-망가니즈-코발트산 리튬의 조성은 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 상정하였다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 층상 암염형 결정 구조를 가진다.
- [0332] <시료 A의 제작>

- [0333] 시료 A의 제작에 대하여 설명한다.
- [0334] 도 3의 흐름도의 단계 S11에 나타낸 바와 같이, 출발 원료를 준비하였다. 리튬원으로서 탄산 리튬(Li₂CO₃), 니켈원으로서 산화 니켈(NiO), 망가니즈원으로서 이산화 망가니즈(MnO₂), 코발트원으로서 사산화 삼코발트(Co₃O₄), 마그네슘원으로서 산화 마그네슘(MgO), 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 칭량하였다. 구체적으로는, Li₂CO₃을 3.1398g(42.49mmol), NiO를 2.1159g(28.33mmol), MnO₂를 2.4627g(28.33mmol), Co₃O₄를 2.2033g(9.15mmol), MgO를 0.0343g(0.85mmol), LiF를 0.0441g(1.70mmol) 칭량하였다. 이는, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자수의 총수에 대한 마그네슘의 원자수의 비 m이 0.010(1.0%)이 되는 양이다. 또한, 마그네슘의 원자수에 대한 플루오린의 원자수의 비 n이 2.0이 되는 양이다. 또한, Li₂CO₃은 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: LIH06XB)를 사용하였다. NiO는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: NI004PB)를 사용하였다. MnO₂는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: MN003PB)를 사용하였다. Co₃O₄는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: CO009PB)를 사용하였다. MgO는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: MG012PB)를 사용하였다. LiF는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: LIH10XB)를 사용하였다.
- [0335] 다음으로, 단계 S12에 나타낸 바와 같이, 단계 S11에서 칭량한 각 출발 원료를 혼합하였다. 혼합에는 습식 볼 밀을 사용하였다. 구체적으로는, 3mmφ의 볼, 용매로서 아세톤을 사용하여, 회전수 300rpm로 2시간, 분쇄, 혼합을 수행하였다.
- [0336] 다음으로, 단계 S13에 나타낸 바와 같이, 단계 S12에서 혼합한 재료에 제 1 가열을 수행하였다. 제 1 가열은 머플로(muffle furnace)를 사용하여, 실온에서 200℃/hr의 승온 속도로 1000℃까지 승온시키고, 1000℃에서 10시간 가열을 수행하였다. 가열은 건조 공기 분위기에서 수행하고, 건조 분위기의 유량을 10L/min로 하였다.
- [0337] 단계 S13의 제 1 가열에 의하여, 니켈-망가니즈-코발트산 리튬을 합성할 수 있다. 또한, 이 시점에서는, 마그네슘 및 플루오린의 일부는 결정립계 및 결정립에 고용한 상태라고 생각된다.
- [0338] 다음으로, 단계 S14에 나타낸 바와 같이, 단계 S13에서 가열한 재료를 실온까지 냉각하고, 합성물 1을 얻었다. 냉각 후, 얻어진 합성물 1의 해쇄 처리를 수행하여, 합성물 1의 입경을 작게 하였다. 해쇄 처리에는, 53μm의 메시를 사용하였다.
- [0339] 다음으로, 단계 S15에 나타낸 바와 같이, 단계 S14에서 얻어진 합성물 1에 제 2 가열을 수행하였다. 제 2 가열은 머플로를 사용하여, 실온에서 200℃/hr의 승온 속도로 800℃까지 승온시키고, 800℃에서 2시간 가열을 수행하였다. 가열은 건조 공기 분위기에서 수행하고, 건조 분위기의 유량을 10L/min로 하였다.
- [0340] 단계 S15의 제 2 가열을 수행함으로써, 출발 원료에 포함된 마그네슘 및 플루오린이 니켈-망가니즈-코발트산 리튬의 결정립계로 편석하는 것을 촉진시킬 수 있다.
- [0341] 다음으로, 단계 S16에 나타낸 바와 같이, 단계 S15에서 가열한 합성물 1을 실온까지 냉각, 회수하여 시료 A를 얻었다.
- [0342] <TEM 관찰, STEM 관찰, EDX 측정>
- [0343] 다음으로, 시료 A를 집중 이온 빔(FIB: Focused Ion Beam)에 의하여 박편화하여, 시료 A의 단면을 TEM 및 STEM으로 관찰하였다. 또한, 시료 A의 단면을 EDX 측정으로 조성 분석을 수행하였다. TEM, STEM 관찰, 및 EDX 측정에는, 일본 전자사 제조 JEM-ARM200F를 사용하여, 가속 전압을 200kV, 빔 직경은 약 0.1nmφ로 하였다.
- [0344] EDX 측정에 있어서, 원소 분석 장치는 일본 전자사 제조 에너지 분산형 X선 분석 장치 JED-2300T를 사용하고, X선의 검출에는 Si 드리프트 검출기를 사용하였다. EDX의 면 분석에 있어서, 검출 하한은 약 1atomic%였다. 또한, EDX 측정은 원자 번호 5의 붕소(B)부터 원자 번호 92의 우라늄(U)까지의 원소(Element)의 검출이 가능하다.
- [0345] 시료 A의 단면의 TEM상(명시야상)을 도 23의 (A)에 나타내었다. 도 23의 (A)의 배율은 10만배이다. 도 23의 (A)에 있어서, TEM상의 농도(휘도)가 실질적으로 균일한 영역은 결정 방위가 실질적으로 일정하므로, 단결정이라고 생각된다. 또한, TEM상의 농도(휘도)가 변화되는 영역이 입계라고 생각된다. 도 23의 (A)에 대응하는 모식도를 도 23의 (B)에 도시하였다. 도 23의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질 입자는 복수의 결정립(1101)과 결정립 사이에 결정립계(1103)를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0346] 시료 A의 단면의 STEM상(명시야상)을 도 24의 (A)에, 같은 개소의 HAADF-STEM상을 도 24의 (B)에 나타내었다. 도 24의 (A) 및 (B)의 배율은 800만배이다. 도 24의 (A) 및 (B)에 있어서, 결정립의 영역에서 결정 격자상을

확인할 수 있었다.

- [0347] 다음으로, 시료 A의 단면의 EDX 스펙트럼에 대하여 설명한다. EDX 측정에서는 측정점에 전자선 조사를 수행하고, 이에 의하여 발생하는 특성 X선의 에너지와 발생 횟수를 측정하여, EDX 스펙트럼을 얻었다. 시료 A의 단면의 HAADF-STEM상 및 EDX 측정 개소를 도 25에 나타내었다. EDX 측정 개소는, point1 내지 point5의 5개소이다. point2 내지 point4는 결정립계 및 그 근방, point1 및 point5는 결정립계에서 떨어진 위치, 즉 결정립 내로 하였다. point1의 EDX 스펙트럼 및 정량 결과를 도 26에, point2를 도 27에, point3을 도 28에, point4를 도 29에, point5를 도 30에 나타내었다. 도 26 내지 도 30에 있어서, 가로축은 특성 X선 에너지(Energy)[keV]를 나타내고, 세로축은 특성 X선 강도[Counts]를 나타낸다.
- [0348] point1 내지 point5에 있어서, 탄소(C), 산소(O), 플루오린(F), 마그네슘(Mg), 실리콘(Si), 인(P), 황(S), 칼슘(Ca), 망가니즈(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 각각의 K궤질로의 전자 전이(electron transition)에서 유래하는 피크가 관찰되었다. 얻어진 스펙트럼을 각각의 원소로 분리하여, 원자 농도를 얻었다.
- [0349] 다음으로, EDX의 면 분석에 대하여 설명한다. 영역 내를 주사하면서 측정하여, 영역 내를 2차원으로 평가하는 것을 면 분석이라고 부르는 경우가 있다. 본 실시예에 있어서, EDX 측정을 영역 내의 세로 256개소×가로 256개소에서 수행하였다.
- [0350] 시료 A의 EDX의 면 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 31의 (A)에 나타내었다. EDX의 면 분석은 결정립 및 결정립계를 포함하는 영역에서 수행하였다. 도 31의 (A)에 나타낸 영역의 EDX의 면 분석에서의, 탄소의 매핑상을 도 31의 (B)에, 산소를 도 31의 (C)에, 플루오린을 도 31의 (D)에, 마그네슘을 도 31의 (E)에, 실리콘을 도 31의 (F)에, 인을 도 32의 (A)에, 황을 도 32의 (B)에, 칼슘을 도 32의 (C)에, 망가니즈를 도 32의 (D)에, 코발트를 도 32의 (E)에, 니켈을 도 32의 (F)에 나타내었다.
- [0351] 도 31의 (B) 내지 (F), 도 32의 (A) 내지 (F)는, EDX 측정에 의한 특성 X선 강도의 매핑을 나타낸 것이며, 특성 X선 강도가 낮은 측정점을 담색(백색), 특성 X선 강도가 높은 측정점일수록 농색(흑색)으로 나타내었다. 즉, 담색(백색)의 측정점은 원자 농도가 낮고, 농색(흑색)의 측정점은 원자 농도가 높은 것을 나타낸다. 또한, 도 31의 (B) 내지 (F), 도 32의 (A) 내지 (F)는 영역 내의 분포를 알기 쉽게 원소마다 특성 X선 강도의 스케일을 바꿨다.
- [0352] 도 31의 (B) 내지 (F), 도 32의 (A) 내지 (F)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실리콘 및 칼슘은 원료로서 사용한 시약에 포함되어 있었다고 생각된다.
- [0353] 도 31의 (B) 내지 (F), 도 32의 (A) 내지 (F)에 나타낸 EDX의 면 분석으로부터, 선상의 영역의 데이터를 추출하여, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하였다. 이와 같이, 선상의 영역을 1차원으로 평가하는 것을 선 분석이라고 부르는 경우가 있다.
- [0354] 시료 A의 EDX의 선 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 33의 (A)에 나타내었다. 도 33의 (A)에 있어서, EDX의 선 분석을 수행한 영역을 화살표로 나타내었다. EDX의 선 분석은 결정립, 결정립계, 결정립에 걸친 영역에서 수행하였다.
- [0355] 도 33의 (A)에 나타낸 영역의 EDX의 선 분석에서의, 탄소의 원자 농도를 도 34의 (A)에, 산소를 도 34의 (B)에, 플루오린을 도 34의 (C)에, 마그네슘을 도 34의 (D)에, 실리콘을 도 34의 (E)에, 인을 도 34의 (F)에, 황을 도 35의 (A)에, 칼슘을 도 35의 (B)에, 망가니즈를 도 35의 (C)에, 코발트를 도 35의 (D)에, 니켈을 도 35의 (E)에 나타내었다.
- [0356] 도 34의 (A) 내지 (F), 도 35의 (A) 내지 (E)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 원자 농도[atomic%]를 나타낸다. 가로축의 거리는 도 34의 (A)에 나타낸 화살표의 일단의 흑색 동그라미를 시작점(거리=0nm)으로 하고, 다른 쪽 일단(중점)을 향하여 거리가 커지도록 나타내었다. 세로축의 원자 농도는 탄소, 산소, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 인, 황, 칼슘, 망가니즈, 코발트, 및 니켈의 원자수의 총수를 100atomic%로 한 경우의 각 원소의 원자수의 비율을 나타낸다.
- [0357] 도 33의 (A), 도 34의 (A) 내지 (F), 도 35의 (A) 내지 (E)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정립계 및 그 근방은 폭이 1nm 이상 10nm 이하인 영역을 가지는 것을 알았다.
- [0358] 결정립계 및 그 근방은 산소, 마그네슘, 및 플루오린을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 결정립계 및 그 근방은

산화 마그네슘을 가지는 것을 알았다. 또한, 산화 마그네슘이 가지는 일부의 산소가 플루오린으로 치환되어 있다고 생각된다.

- [0359] 한편, 결정립의 영역에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘은 검출 하한 수준이었다.
- [0360] 인 및 황은 결정립 및 결정립계 둘 다 검출 하한 수준이었다.
- [0361] 또한, 탄소가 결정립 및 결정립계에서 검출되지만, 보호막으로서 카본 코트막을 사용하고 있기 때문에, 상술한 탄소 농도에는 카본 코트막에 기인하는 탄소가 포함되어 있다고 생각된다. 따라서, 결정립 및 결정립계가 가지는 실제 탄소 농도를 판단할 수 없었다.
- [0362] 결정립과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속인 망가니즈, 코발트, 및 니켈의 원자 농도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0363] 전이 금속인 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수를 도 35의 (F)에 나타내었다. 도 35의 (F)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)[atomic%]를 나타낸다. 구체적으로 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)란, EDX의 측정 개소마다, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도를 합산한 값이다. 시료 A에 있어서, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)는 전이 금속의 원자 농도라고도 할 수 있다. 도 35의 (F)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속의 원자 농도가 낮은 경향이 있는 것을 알았다. 또한, 결정립의 영역에서는, 전이 금속의 원자 농도에 큰 편차는 없고, 실질적으로 같은 것을 알았다.
- [0364] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 36의 (A)에 나타내었다. 도 36의 (A)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)(arb. unit)를 나타낸다.
- [0365] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)에 대하여 설명한다. 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)로서, 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도의 평균값을 채용하였다. 구체적으로는, 마그네슘(Mg)의 원자 농도가 검출 하한 수준인 영역을 결정립의 영역으로 하고, 그 영역에서 전이 금속의 원자 농도의 평균값을 산출하였다. 평균값의 산출에 사용한 결정립의 영역을 도 35의 (F) 중에 화살표로 나타내었다.
- [0366] 도 36의 (A)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가진다고 생각된다. 본 발명의 일 형태인 시료 A는, 결정립계 및 그 근방에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 안정되고, 전이 금속이 전해액으로 용출하거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등의 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 이러한 양극 활물질 입자를 사용함으로써, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다. 충전 전압을 높이는 경우, 충전 시에 양극에 포함되는 리튬의 양이 감소되므로 양극 활물질 입자의 결정 구조의 형태가 변화되기 쉬워지기 때문에, 양극 활물질 입자로서 시료 A는 특히 바람직하다.
- [0367] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 36의 (B)에 나타내었다. 도 36의 (B)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal라고 기재함)를 나타낸다.
- [0368] 도 36의 (B)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방에 플루오린을 가짐으로써, 결정립계 및 그 근방에 효율적으로 마그네슘을 편석시킬 수 있는 것을 알았다.
- [0369] 또한, 본 명세서 등에 있어서, "원자 농도의 비"와 "원자수의 비"는 같은 뜻이고, "원자 농도의 비"를 "원자수의 비"와 서로 바꿀 수 있다. 즉, Mg/Tr-Metal의 값은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비이며, 결정립에서의 전이 금속의 원자수에 대한 마그네슘의 원자수의 비라고도 할 수 있다.
- [0370] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 36의 (C)에 나타내었다. 도 36의 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 마그네슘의 원자 농도의

비($Mg/(Ni+Mn+Co)$)를 나타낸다.

- [0371] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수($Ni+Mn+Co$)는 도 35의 (F)에 나타낸 데이터와 같다.
- [0372] 도 36의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비($Mg/(Ni+Mn+Co)$)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다.
- [0373] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수($Ni+Mn+Co$)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 36의 (D)에 나타내었다. 도 36의 (D)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 플루오린의 원자 농도의 비($F/(Ni+Mn+Co)$)를 나타낸다.
- [0374] 도 36의 (D)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비($F/(Ni+Mn+Co)$)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방에 플루오린을 가짐으로써, 결정립계 및 그 근방에 효율적으로 마그네슘을 편석시킬 수 있는 것을 알았다.
- [0375] 시료 A의 다른 개소에 있어서, 마찬가지로 EDX 측정을 수행하였다.
- [0376] 시료 A의 EDX의 면 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 37의 (A)에 나타내었다. EDX의 면 분석은 결정립 및 결정립계를 포함하는 영역에서 수행하였다. 도 37의 (A)에 나타낸 영역의 EDX의 면 분석에서의, 탄소의 매핑상을 도 37의 (B)에, 산소를 도 37의 (C)에, 플루오린을 도 37의 (D)에, 마그네슘을 도 37의 (E)에, 실리콘을 도 37의 (F)에, 인을 도 38의 (A)에, 황을 도 38의 (B)에, 칼슘을 도 38의 (C)에, 망가니즈를 도 38의 (D)에, 코발트를 도 38의 (E)에, 니켈을 도 38의 (F)에 나타내었다.
- [0377] 도 37의 (B) 내지 (F), 도 38의 (A) 내지 (F)는, EDX 측정에 의한 특성 X선 강도의 매핑을 나타낸 것이며, 특성 X선 강도가 낮은 측정점을 담색(백색), 특성 X선 강도가 높은 측정점일수록 농색(흑색)으로 나타내었다. 즉, 담색(백색)의 측정점은 원자 농도가 낮고, 농색(흑색)의 측정점은 원자 농도가 높은 것을 나타낸다. 또한, 도 37의 (B) 내지 (F), 도 38의 (A) 내지 (F)는 영역 내의 분포를 알기 쉽게 원소마다 특성 X선 강도의 스케일을 바꿨다.
- [0378] 도 37의 (B) 내지 (F), 도 38의 (A) 내지 (F)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실리콘 및 칼슘은 원료로서 사용한 시약에 포함되어 있었다고 생각된다.
- [0379] 도 37의 (B) 내지 (F), 도 38의 (A) 내지 (F)에 나타낸 EDX의 면 분석으로부터, 선상의 영역의 데이터를 추출하여, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하였다.
- [0380] 시료 A의 EDX의 선 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 33의 (B)에 나타내었다. 도 33의 (B)에 있어서, EDX의 선 분석을 수행한 영역을 화살표로 나타내었다. EDX의 선 분석은 결정립, 결정립계, 결정립에 걸친 영역에서 수행하였다.
- [0381] 도 33의 (B)에 나타낸 영역의 EDX의 선 분석에서의, 탄소의 원자 농도를 도 39의 (A)에, 산소를 도 39의 (B)에, 플루오린을 도 39의 (C)에, 마그네슘을 도 39의 (D)에, 실리콘을 도 39의 (E)에, 인을 도 39의 (F)에, 황을 도 40의 (A)에, 칼슘을 도 40의 (B)에, 망가니즈를 도 40의 (C)에, 코발트를 도 40의 (D)에, 니켈을 도 40의 (E)에 나타내었다.
- [0382] 도 39의 (A) 내지 (F), 도 40의 (A) 내지 (E)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 원자 농도[atomic%]를 나타낸다. 가로축의 거리는 도 33의 (B)에 나타낸 화살표의 일단의 흑색 동그라미를 시작점(거리=0nm)으로 하고, 다른 쪽 일단(종점)을 향하여 거리가 커지도록 나타내었다. 세로축의 원자 농도는 탄소, 산소, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 인, 황, 칼슘, 망가니즈, 코발트, 및 니켈의 원자수의 총수를 100atomic%로 한 경우의 각 원소의 원자수의 비율을 나타낸다.
- [0383] 도 33의 (B), 도 39의 (A) 내지 (F), 도 40의 (A) 내지 (E)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정립계 및 그 근방은 폭이 1nm 이상 10nm 이하인 영역을 가지는 것을 알았다.
- [0384] 결정립계 및 그 근방은 산소, 마그네슘, 및 플루오린을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 결정립계 및 그 근방은

산화 마그네슘을 가지는 것을 알았다. 또한, 산화 마그네슘이 가지는 일부의 산소가 플루오린으로 치환되어 있다고 생각된다.

- [0385] 한편, 결정립의 영역에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘은 검출 하한 수준이었다.
- [0386] 인 및 황은 결정립 및 결정립계 둘 다 검출 하한 수준이었다.
- [0387] 또한, 탄소가 결정립 및 결정립계에서 검출되지만, 보호막으로서 카본 코트막을 사용하고 있어, 상술한 탄소 농도에는 카본 코트막에 기인하는 탄소가 포함되어 있다고 생각된다. 따라서, 결정립 및 결정립계가 가지는 실제 탄소 농도를 판단할 수 없었다.
- [0388] 결정립과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속인 망가니즈, 코발트, 및 니켈의 원자 농도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0389] 전이 금속인 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수를 도 40의 (F)에 나타내었다. 도 40의 (F)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)[atomic%]를 나타낸다. 시료 A에 있어서, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)는 전이 금속의 원자 농도라고도 할 수 있다. 도 40의 (F)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속의 원자 농도가 낮은 경향이 있는 것을 알았다. 또한, 결정립의 영역에서는, 전이 금속의 원자 농도에 큰 편차는 없고, 실질적으로 같은 것을 알았다.
- [0390] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 41의 (A)에 나타내었다. 도 41의 (A)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)를 나타낸다.
- [0391] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)로서, 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도의 평균값을 채용하였다. 평균값의 산출에 사용한 결정립의 영역을 도 40의 (F) 중에 화살표로 나타내었다.
- [0392] 도 41의 (A)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가진다고 생각된다. 본 발명의 일 형태인 시료 A는, 결정립계 및 그 근방에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 안정되고, 전이 금속이 전해액으로 용출하거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등의 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 이러한 양극 활물질 입자를 사용함으로써, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다. 충전 전압을 높이는 경우, 충전 시에 양극에 포함되는 리튬의 양이 감소되므로 양극 활물질 입자의 결정 구조의 형태가 변화되기 쉽기 때문에, 양극 활물질 입자로서 시료 A는 특히 바람직하다.
- [0393] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 41의 (B)에 나타내었다. 도 41의 (B)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal라고 기재함)를 나타낸다.
- [0394] 도 41의 (B)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방에 플루오린을 가짐으로써, 결정립계 및 그 근방에 효율적으로 마그네슘을 편석시킬 수 있는 것을 알았다.
- [0395] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 41의 (C)에 나타내었다. 도 41의 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/(Ni+Mn+Co))를 나타낸다.
- [0396] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)는 도 40의 (F)에 나타낸 데이터와 같다.
- [0397] 도 41의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/(Ni+Mn+Co))가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다.

- [0398] EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수(Ni+Mn+Co)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 41의 (D)에 나타내었다. 도 41의 (D)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 니켈, 망가니즈, 및 코발트의 원자 농도의 총수에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/(Ni+Mn+Co))를 나타낸다.
- [0399] 도 41의 (D)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/(Ni+Mn+Co))가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방에 플루오린을 가짐으로써, 결정립계 및 그 근방에 효율적으로 마그네슘을 편석시킬 수 있는 것을 알았다.
- [0400] 본 실시예로부터, 양극 활물질 입자의 출발 재료로서 마그네슘 및 플루오린을 첨가함으로써, 마그네슘이 양극 활물질 입자의 결정립계 및 그 근방에 편석되는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 일 형태인 양극 활물질 입자는 결정립계 및 그 근방에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 안정되고, 충방전으로 인한 구조 변화, 체적 변화 및 왜곡을 억제할 수 있다. 즉, 양극 활물질 입자의 결정 구조가 더 안정되고, 충방전을 반복하여도 결정 구조의 형태가 변화되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 즉, 용량 저하 등의 열화를 억제할 수 있다.
- [0401] 이러한 양극 활물질 입자를 가지는 축전 장치는 열화가 적으므로, 휴대 전자 기기에 적합하다. 또한 자동차로 비롯한 차량에 적용하면, 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 회피할 수도 있어, 에너지 절약 및 이산화탄소의 배출 삭감에 기여할 수도 있다. 또한, 안전성이 높은 축전 장치가 된다.
- [0402] (실시예 2)
- [0403] 본 실시예에서는, 결정립계 및 그 근방에 마그네슘, 플루오린, 및 산소를 가지는 양극 활물질 입자를 제작하고, TEM 관찰 및 STEM-EDX 분석에 의하여, 활물질 중의 결정립 및 결정립계의 농도 분포를 확인하였다. 시료는 본 발명의 일 형태인 시료 B의 1시료이다. 시료 B로서, 결정립계 및 그 근방에 마그네슘, 플루오린, 및 산소를 가지는 코발트산 리튬을 제작하였다. 코발트산 리튬의 조성은 LiCoO₂를 상정하였다. LiCoO₂는 층상 암염형 결정 구조를 가진다.
- [0404] <시료 B의 제작>
- [0405] 시료 B의 제작에 대하여 설명한다.
- [0406] 도 3의 흐름도의 단계 S11에 나타낸 바와 같이, 출발 원료를 준비하였다. 리튬원으로서 탄산 리튬(Li₂CO₃), 코발트원으로서 사산화 삼코발트(Co₃O₄), 마그네슘원으로서 산화 마그네슘(MgO), 플루오린원으로서 플루오린화 리튬(LiF)을 칭량하였다. 구체적으로는, Li₂CO₃을 3.1489g(42.62mmol), Co₃O₄를 6.7726g(28.13mmol), MgO를 0.0344g(0.85mmol), LiF를 0.0442g(1.70mmol) 칭량하였다. 이것은, 코발트의 원자수에 대한 마그네슘의 원자수의 비 m이 0.010(1.0%)이 되는 양이다. 또한, 마그네슘의 원자수에 대한 플루오린의 원자수의 비 n이 2.0이 되는 양이다. 또한, Li₂CO₃은 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: LIH06XB)를 사용하였다. MgO는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: MG012PB)를 사용하였다. LiF는 고순도 화학 연구소사 제조(카탈로그 번호: LIH10XB)를 사용하였다.
- [0407] 다음으로, 단계 S12에 나타낸 바와 같이, 단계 S11에서 칭량한 각 출발 원료를 혼합하였다. 혼합의 자세한 사항은 시료 A의 기재를 참조할 수 있으므로, 설명을 생략한다.
- [0408] 다음으로, 단계 S13에 나타낸 바와 같이, 단계 S12에서 혼합한 재료에 제 1 가열을 수행하였다. 제 1 가열의 자세한 사항은 시료 A의 기재를 참조할 수 있으므로, 설명을 생략한다.
- [0409] 다음으로, 단계 S14에 나타낸 바와 같이, 단계 S13에서 가열한 재료를 실온까지 냉각하여, 합성물 2를 얻었다. 냉각 후, 얻어진 합성물 2의 해쇄 처리를 수행하여, 합성물 2의 입경을 작게 하였다. 해쇄 처리에는, 53 μm의 메시를 사용하였다.
- [0410] 다음으로, 단계 S15에 나타낸 바와 같이, 단계 S14에서 얻어진 합성물 2에 제 2 가열을 수행하였다. 제 2 가열의 자세한 사항은 시료 A의 기재를 참조할 수 있으므로, 설명을 생략한다.
- [0411] 단계 S15의 제 2 가열을 수행함으로써, 출발 원료에 포함된 마그네슘 및 플루오린이 코발트산 리튬의 결정립계로 편석되는 것을 촉진시킬 수 있다.

- [0412] 다음으로, 단계 S16에 나타난 바와 같이, 단계 S15에서 가열한 합성물 2를 실온까지 냉각, 회수하여 시료 B를 얻었다.
- [0413] <TEM 관찰, STEM 관찰, EDX 측정>
- [0414] 다음으로, 시료 B를 집속 이온 빔(FIB)에 의하여 박편화하고, 시료 B의 단면을 TEM 및 STEM으로 관찰하였다. 또한, 시료 B의 단면을 EDX 측정으로 조성 분석을 수행하였다. TEM, STEM 관찰, 및 EDX 측정의 자세한 사항은 시료 A의 기재를 참조할 수 있으므로, 설명을 생략한다.
- [0415] 시료 B의 단면의 TEM상(명시야상)을 도 42의 (A)에 나타내었다. 도 42의 (A)의 배율은 10만배이다. 도 42의 (A)에 있어서, TEM상의 농도(휘도)가 실질적으로 균일한 영역은 결정 방위가 실질적으로 일정하므로, 단결정이라고 생각된다. 또한, TEM상의 농도(휘도)가 변화되는 영역이 입계라고 생각된다. 도 42의 (A)에 대응하는 모식도를 도 42의 (B)에 도시하였다. 도 42의 (A) 및 (B)에 도시된 바와 같이, 양극 활물질 입자는 복수의 결정립(1201)과 결정립 사이에 결정립계(1203)를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0416] 시료 B의 단면의 STEM상(명시야상)을 도 43의 (A)에, 같은 개소의 HAADF-STEM상을 도 43의 (B)에 나타내었다. 도 43의 (A) 및 (B)의 배율은 800만배이다. 도 43의 (A) 및 (B)에 있어서, 결정립의 영역에서 결정 격자상을 확인할 수 있었다.
- [0417] 시료 B의 EDX의 면 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 44의 (A)에 나타내었다. EDX의 면 분석은 결정립 및 결정립계를 포함하는 영역에서 수행하였다. 본 실시예에 있어서, EDX 측정을 영역 내의 세로 256개소×가로 256개소에서 수행하였다.
- [0418] 탄소, 산소, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 인, 황, 칼슘, 망가니즈, 코발트, 니켈, 각각의 K껍질로의 전자 전이에서 유래하는 피크가 관찰되었다. 얻어진 스펙트럼을 각각의 원소로 분리하여, 원자 농도를 얻었다.
- [0419] 도 44의 (A)에 나타난 영역의 EDX의 면 분석에서의, 탄소의 매핑상을 도 44의 (B)에, 산소를 도 44의 (C)에, 플루오린을 도 44의 (D)에, 마그네슘을 도 44의 (E)에, 실리콘을 도 44의 (F)에, 인을 도 45의 (A)에, 황을 도 45의 (B)에, 칼슘을 도 45의 (C)에, 코발트를 도 45의 (D)에 나타내었다.
- [0420] 도 44의 (B) 내지 (F), 도 45의 (A) 내지 (D)는, EDX 측정에 의한 특성 X선 강도의 매핑을 나타낸 것이며, 특성 X선 강도가 낮은 측정점을 담색(백색), 특성 X선 강도가 높은 측정점일수록 농색(흑색)으로 나타내었다. 즉, 담색(백색)의 측정점은 원자 농도가 낮고, 농색(흑색)의 측정점은 원자 농도가 높은 것을 나타낸다. 또한, 도 44의 (B) 내지 (F), 도 45의 (A) 내지 (D)는 영역 내의 분포를 알기 쉽게 원소마다 특성 X선 강도의 스케일을 바꿨다.
- [0421] 도 44의 (B) 내지 (F), 도 45의 (A) 내지 (D)에 나타난 바와 같이, 결정립계 및 그 근방에서, 마그네슘 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 플루오린에 관해서는, EDX의 면 분석을 수행한 영역에서는 거의 관찰되지 않았다. 이는, EDX에서는 경원소인 플루오린이 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다. 또한, 칼슘은 원료로서 사용한 시약에 포함되어 있다고 생각된다.
- [0422] 도 44의 (B) 내지 (F), 도 45의 (A) 내지 (D)에 나타난 EDX의 면 분석으로부터, 선상의 영역의 데이터를 추출하여, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하였다.
- [0423] 시료 B의 EDX의 선 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 46의 (A)에 나타내었다. 도 46의 (A)에 있어서, EDX의 선 분석을 수행한 영역을 화살표로 나타내었다. EDX의 선 분석은 결정립, 결정립계, 결정립에 걸친 영역에서 수행하였다.
- [0424] 도 46의 (A)에 나타난 영역의 EDX의 선 분석에서의, 탄소의 원자 농도를 도 47의 (A)에, 산소를 도 47의 (B)에, 플루오린을 도 47의 (C)에, 마그네슘을 도 47의 (D)에, 실리콘을 도 47의 (E)에, 인을 도 47의 (F)에, 황을 도 48의 (A)에, 칼슘을 도 48의 (B)에, 코발트를 도 48의 (C)에 나타내었다.
- [0425] 도 47의 (A) 내지 (F), 도 48의 (A) 내지 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 원자 농도[atomic%]를 나타낸다. 가로축의 거리는 도 46의 (A)에 나타난 화살표의 일단인 흑색 동그라미를 시발점(거리=0nm)으로 하고, 다른 쪽 일단(중점)을 향하여 거리가 커지도록 나타내었다. 세로축의 원자 농도는 탄소, 산소, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 인, 황, 칼슘, 및 코발트의 원자수의 총수를 100atomic%로 한 경우의 각 원소의 원자수의 비율을 나타낸다.
- [0426] 도 46의 (A), 도 47의 (A) 내지 (F), 도 48의 (A) 내지 (C)에 나타난 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결

정립계 및 그 근방은 마그네슘 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정립계 및 그 근방은 폭이 1nm 이상 10nm 이하인 영역을 가지는 것을 알았다.

- [0427] 결정립계 및 그 근방은 산소 및 마그네슘을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가지는 것을 알았다.
- [0428] 한편, 결정립의 영역에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘은 검출 하한 수준이었다.
- [0429] 인 및 황은 결정립 및 결정립계 둘 다 검출 하한 수준이었다.
- [0430] 또한, 탄소가 결정립 및 결정립계에서 검출되지만, 보호막으로서 카본 코트막을 사용하고 있어, 상술한 탄소 농도에는 카본 코트막에 기인하는 탄소가 포함되어 있다고 생각된다. 따라서, 결정립 및 결정립계가 가지는 실제 탄소 농도를 판단할 수 없었다.
- [0431] 결정립과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속인 코발트의 원자 농도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0432] 시료 B에 있어서, 코발트의 원자 농도는 전이 금속의 원자 농도라고도 할 수 있다. 도 48의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속의 원자 농도가 낮은 경향이 있는 것을 알았다. 또한, 결정립의 영역에서는, 전이 금속의 원자 농도에 큰 편차는 없고, 실질적으로 같은 것을 알았다.
- [0433] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 49의 (A)에 나타내었다. 도 49의 (A)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal라고 기재함)를 나타낸다.
- [0434] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)로서, 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도의 평균값을 채용하였다. 평균값의 산출에 사용한 결정립의 영역을 도 48의 (D) 중에 화살표로 나타내었다.
- [0435] 도 49의 (A)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가진다고 생각된다. 본 발명의 일 형태인 시료 B는, 결정립계 및 그 근방에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 안정되고, 전이 금속이 전해액으로 용출하거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등의 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 이러한 양극 활물질 입자를 사용함으로써, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다. 충전 전압을 높이는 경우, 충전 시에 양극에 포함되는 리튬의 양이 감소되므로 양극 활물질 입자의 결정 구조의 형태가 변화되기 쉽기 때문에, 양극 활물질 입자로서 시료 B는 특히 바람직하다.
- [0436] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 49의 (B)에 나타내었다. 도 49의 (B)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal라고 기재함)를 나타낸다.
- [0437] 도 47의 (C) 및 도 49의 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 B에서는, 결정립 및 결정립계의 플루오린 농도는 검출 하한 이하이었다. EDX에서는 경원소인 플루오린이 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다.
- [0438] EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도(Co)에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 49의 (C)에 나타내었다. 도 49의 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Co)를 나타낸다.
- [0439] 도 49의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 코발트의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Co)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다.
- [0440] EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도(Co)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 49의 (D)에 나타내었다. 도 49의 (D)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Co)를 나타낸다. 시료 B에서는, 결정립 및 결정립계의 플루오린 농도는 검출 하한 이하이었다.
- [0441] 시료 B의 다른 개소에 있어서, 마찬가지로 EDX 측정을 수행하였다.

- [0442] 시료 B의 EDX의 면 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 50의 (A)에 나타내었다. EDX의 면 분석은 결정립 및 결정립계를 포함하는 영역에서 수행하였다. 도 50의 (A)에 나타낸 영역의 EDX의 면 분석에서의, 탄소의 매핑상을 도 50의 (B)에, 산소를 도 50의 (C)에, 플루오린을 도 50의 (D)에, 마그네슘을 도 50의 (E)에, 실리콘을 도 50의 (F)에, 인을 도 51의 (A)에, 황을 도 51의 (B)에, 칼슘을 도 51의 (C)에, 코발트를 도 51의 (D)에 나타내었다.
- [0443] 도 50의 (B) 내지 (F), 도 51의 (A) 내지 (D)는, EDX 측정에 의한 특성 X선 강도의 매핑을 나타낸 것이며, 특성 X선 강도가 낮은 측정점을 담색(백색), 특성 X선 강도가 높은 측정점일수록 농색(흑색)으로 나타내었다. 즉, 담색(백색)의 측정점은 원자 농도가 낮고, 농색(흑색)의 측정점은 원자 농도가 높은 것을 나타낸다. 또한, 도 50의 (B) 내지 (F), 도 51의 (A) 내지 (D)는 영역 내의 분포를 알기 쉽게 원소마다 특성 X선 강도의 스케일을 바꿨다.
- [0444] 도 50의 (B) 내지 (F), 도 51의 (A) 내지 (D)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방에서, 마그네슘 및 칼슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 플루오린에 관해서는, EDX의 면 분석을 수행한 영역에서는 거의 관찰되지 않았다. 이는, EDX에서는 경원소인 플루오린이 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다. 또한, 칼슘은 원료로서 사용한 시약에 포함되어 있다고 생각된다.
- [0445] 도 50의 (B) 내지 (F), 도 51의 (A) 내지 (D)에 나타낸 EDX의 면 분석으로부터, 선상의 영역의 데이터를 추출하여, 원자 농도에 대하여 양극 활물질 입자 내의 분포를 평가하였다.
- [0446] 시료 B의 EDX의 선 분석을 수행한 영역의 HAADF-STEM상을 도 46의 (B)에 나타내었다. 도 46의 (B)에 있어서, EDX의 선 분석을 수행한 영역을 화살표로 나타내었다. EDX의 선 분석은 결정립, 결정립계, 결정립에 걸친 영역에서 수행하였다.
- [0447] 도 46의 (B)에 나타낸 영역의 EDX의 면 분석에서의, 탄소의 원자 농도를 도 52의 (A)에, 산소를 도 52의 (B)에, 플루오린을 도 52의 (C)에, 마그네슘을 도 52의 (D)에, 실리콘을 도 52의 (E)에, 인을 도 52의 (F)에, 황을 도 53의 (A)에, 칼슘을 도 53의 (B)에, 코발트를 도 53의 (C)에 나타내었다.
- [0448] 도 52의 (A) 내지 (F), 도 53의 (A) 내지 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 원자 농도[atomic%]를 나타낸다. 가로축의 거리는 도 46의 (B)에 나타낸 화살표의 일단의 흑색 동그라미를 시작점(거리=0nm)으로 하고, 다른 쪽 일단(종점)을 향하여 거리가 커지도록 나타내었다. 세로축의 원자 농도는 탄소, 산소, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 인, 황, 칼슘, 및 코발트의 원자수의 총수를 100atomic%로 한 경우의 각 원소의 원자수의 비율을 나타낸다.
- [0449] 도 46의 (B), 도 52의 (A) 내지 (F), 도 53의 (A) 내지 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 마그네슘의 농도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정립계 및 그 근방은 폭이 1nm 이상 10nm 이하인 영역을 가지는 것을 알았다.
- [0450] 결정립계 및 그 근방은 산소 및 마그네슘을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가지는 것을 알았다.
- [0451] 한편, 결정립의 영역에서, 플루오린, 마그네슘, 실리콘, 및 칼슘은 검출 하한 수준이었다.
- [0452] 인 및 황은 결정립 및 결정립계 둘 다 검출 하한 수준이었다.
- [0453] 또한, 탄소가 결정립 및 결정립계에서 검출되지만, 보호막으로서 카본 코트막을 사용하고 있어, 상술한 탄소 농도에는 카본 코트막에 기인하는 탄소가 포함되어 있다고 생각된다. 따라서, 결정립 및 결정립계가 가지는 실제 탄소 농도를 판단할 수 없었다.
- [0454] 결정립과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속인 코발트의 원자 농도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0455] 시료 B에 있어서, 코발트의 원자 농도는 전이 금속의 원자 농도라고도 할 수 있다. 도 53의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립의 영역과 비교하여, 결정립계 및 그 근방은 전이 금속의 원자 농도가 낮은 경향이 있는 것을 알았다. 또한, 결정립의 영역에서는, 전이 금속의 원자 농도에 큰 편차는 없고, 실질적으로 같은 것을 알았다.
- [0456] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 54의 (A)에 나타내었다. 도 54의 (A)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)를 나타낸다.

- [0457] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)로서, 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도의 평균값을 채용하였다. 평균값의 산출에 사용한 결정립의 영역을 도 53의 (D) 중에 화살표로 나타내었다.
- [0458] 도 54의 (A)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Tr-Metal)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 산화 마그네슘을 가진다고 생각된다. 본 발명의 일 형태인 시료 B는, 결정립계 및 그 근방에 산화 마그네슘을 가짐으로써, 양극 활물질 입자가 화학적, 구조적으로 안정되고, 전이 금속이 전해액으로 용출하거나, 산소가 이탈되거나, 결정 구조가 불안정해지는 등의 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자로부터 산소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다. 이러한 양극 활물질 입자를 사용함으로써, 충전 장치의 열화를 억제할 수 있다. 또한, 안전성이 높은 충전 장치로 할 수 있다. 충전 전압을 높이는 경우, 양극 활물질 입자의 결정 구조의 형태가 변화되기 쉽기 때문에, 양극 활물질 입자로서 시료 B는 특히 바람직하다.
- [0459] 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도(Tr-Metal)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 54의 (B)에 나타내었다. 도 54의 (B)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 결정립에서의 전이 금속의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Tr-Metal라고 기재함)를 나타낸다.
- [0460] 도 52의 (C) 및 도 54의 (B)에 나타낸 바와 같이, 시료 B에서는, 결정립 및 결정립계의 플루오린 농도는 검출 하한 이하이었다. EDX에서는 경원소인 플루오린이 검출되기 어렵기 때문이라고 생각된다.
- [0461] EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도(Co)에 대한 마그네슘(Mg)의 원자 농도의 비를 도 54의 (C)에 나타내었다. 도 54의 (C)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Co)를 나타낸다.
- [0462] 도 54의 (C)에 나타낸 바와 같이, 결정립계 및 그 근방은 결정립에서의 코발트의 원자 농도에 대한 마그네슘의 원자 농도의 비(Mg/Co)가 0.030 이상이 되는 영역을 가지는 것을 알았다. 결정립계 및 그 근방은 마그네슘이 편석되어 있는 것을 알았다.
- [0463] EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도(Co)에 대한 플루오린의 원자 농도의 비를 도 54의 (D)에 나타내었다. 도 54의 (D)에 있어서, 가로축은 거리(Distance)[nm]를 나타내고, 세로축은 EDX 측정 개소마다의, 코발트의 원자 농도에 대한 플루오린의 원자 농도의 비(F/Co)를 나타낸다. 시료 B에서는, 결정립 및 결정립계의 플루오린 농도는 검출 하한 이하이었다.

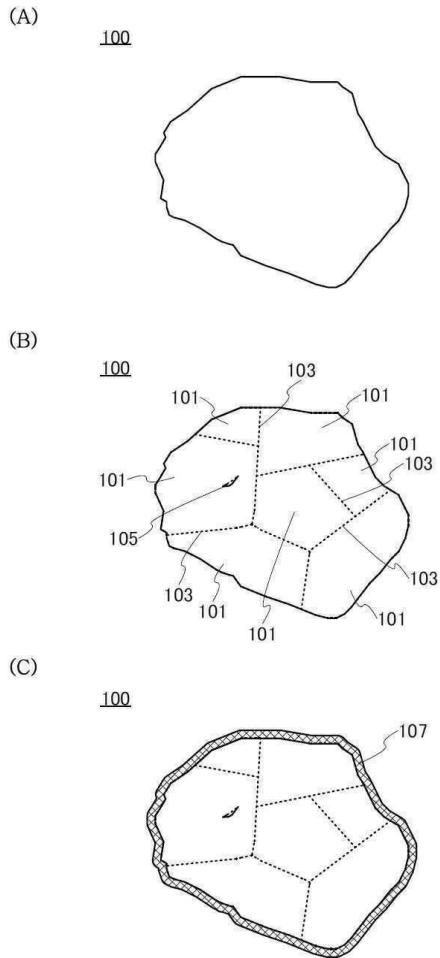
부호의 설명

- [0464] 100: 양극 활물질 입자, 101: 결정립, 103: 결정립계, 105: 결정 결함, 107: 영역, 200: 활물질층, 201: 그래핀 화합물, 211a: 양극, 211b: 음극, 212a: 리드, 212b: 리드, 214: 세퍼레이터, 215a: 접합부, 215b: 접합부, 217: 고정 부재, 250: 전지, 251: 외장체, 261: 꺾음부, 262: 실부, 263: 실부, 271: 능선, 272: 곡선, 273: 공간, 300: 이차 전지, 301: 양극 캔, 302: 음극 캔, 303: 개스킷, 304: 양극, 305: 양극 집전체, 306: 양극 활물질층, 307: 음극, 308: 음극 집전체, 309: 음극 활물질층, 310: 세퍼레이터, 500: 이차 전지, 501: 양극 집전체, 502: 양극 활물질층, 503: 양극, 504: 음극 집전체, 505: 음극 활물질층, 506: 음극, 507: 세퍼레이터, 508: 전해액, 509: 외장체, 510: 양극 리드 전극, 511: 음극 리드 전극, 600: 이차 전지, 601: 양극 캡, 602: 전지 캔, 603: 양극 단자, 604: 양극, 605: 세퍼레이터, 606: 음극, 607: 음극 단자, 608: 절연판, 609: 절연판, 611: PTC 소자, 612: 안전 밸브 기구, 900: 회로 기관, 910: 라벨, 911: 단자, 912: 회로, 913: 이차 전지, 914: 안테나, 915: 안테나, 916: 층, 917: 층, 918: 안테나, 919: 단자, 920: 표시 장치, 921: 센서, 922: 단자, 930: 하우징, 930a: 하우징, 930b: 하우징, 931: 음극, 932: 양극, 933: 세퍼레이터, 950: 권회체, 951: 단자, 952: 단자, 980: 이차 전지, 993: 권회체, 994: 음극, 995: 양극, 996: 세퍼레이터, 997: 리드 전극, 998: 리드 전극, 1101: 결정립, 1103: 결정립계, 1201: 결정립, 1203: 결정립계, 7100: 휴대 표시 장치, 7101: 하우징, 7102: 표시부, 7103: 조작 버튼, 7104: 이차 전지, 7200: 휴대 정보 단말, 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: 마이크로폰, 7407: 이차 전지, 8000: 표시 장치, 8001: 하우징, 8002: 표시부, 8003: 스피커부, 8004: 이차 전지, 8021: 충전 장치, 8022: 케이블, 8024: 이차 전지, 8100: 조명 장치, 8101: 하우징, 8102: 광원, 8103: 이차 전지, 8104: 천장, 8105: 측벽, 8106: 바닥, 8107: 창문, 8200: 실내기, 8201: 하우징, 8202: 송풍구, 8203: 이차 전지, 8204: 실외기, 8300: 전기 냉동 냉장고, 8301: 하우징, 8302:

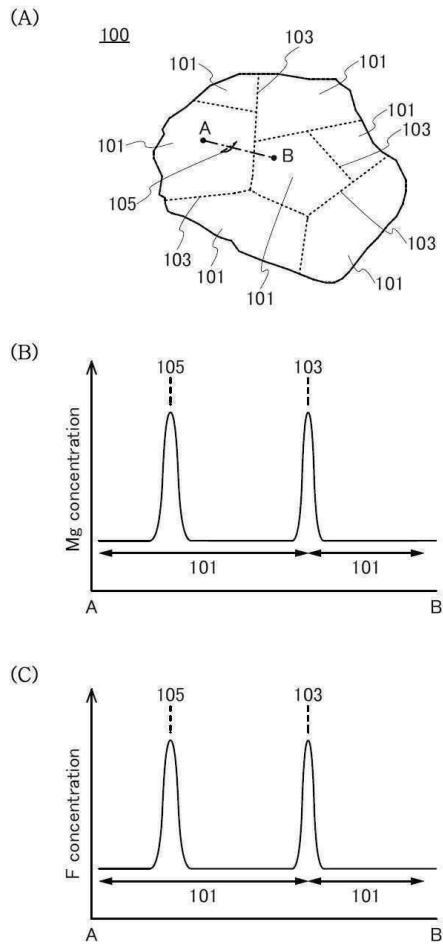
냉장실용 문, 8303: 냉동실용 문, 8304: 이차 전지, 8400: 자동차, 8401: 헤드라이트, 8406: 전기 모터, 8500: 자동차, 8600: 스쿠터, 8601: 사이드 미러, 8602: 이차 전지, 8603: 방향 지지등, 8604: 좌석 아래 수납, 9600: 태블릿형 단말, 9625: 스위치, 9626: 스위치, 9627: 전원 스위치, 9628: 조작 스위치, 9629: 잠금부, 9630: 하우스징, 9630a: 하우스징, 9630b: 하우스징, 9631: 표시부, 9633: 태양 전지, 9634: 충방전 제어 회로, 9635: 축전체, 9636: DCDC 컨버터, 9637: 컨버터, 9640: 가동부

도면

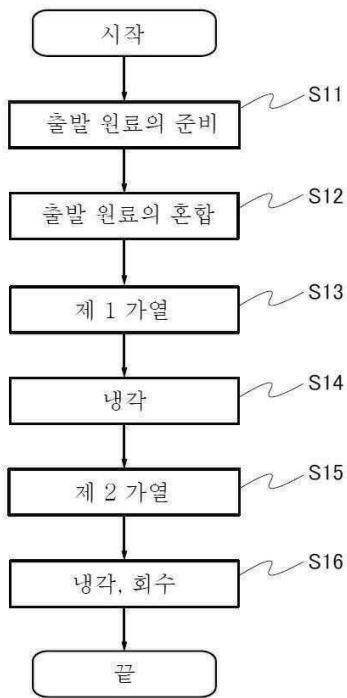
도면1



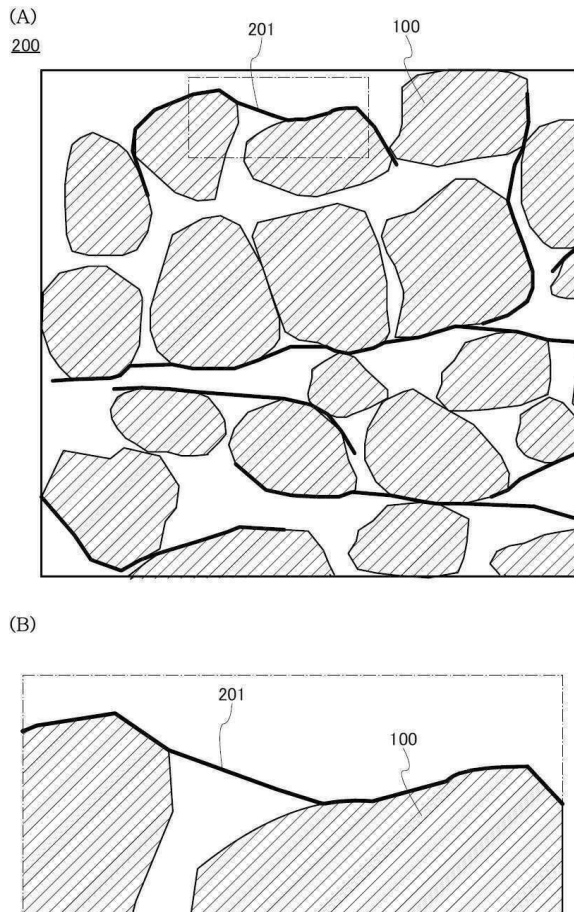
도면2



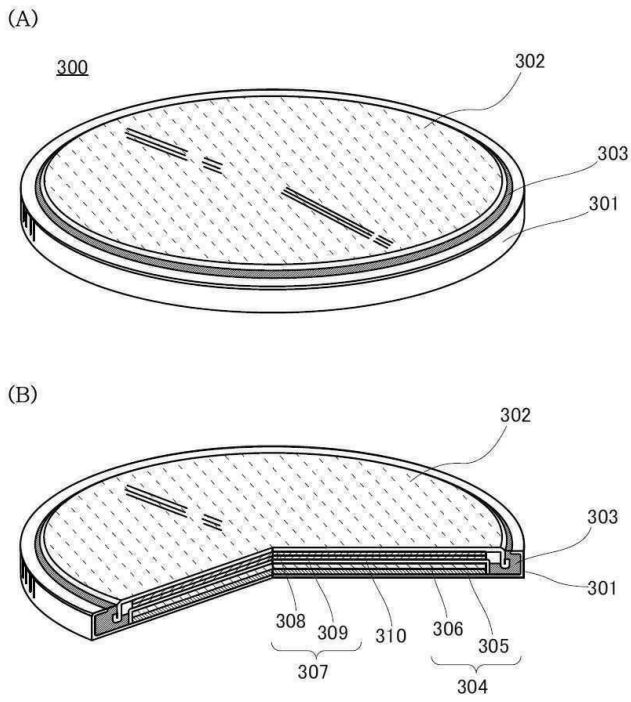
도면3



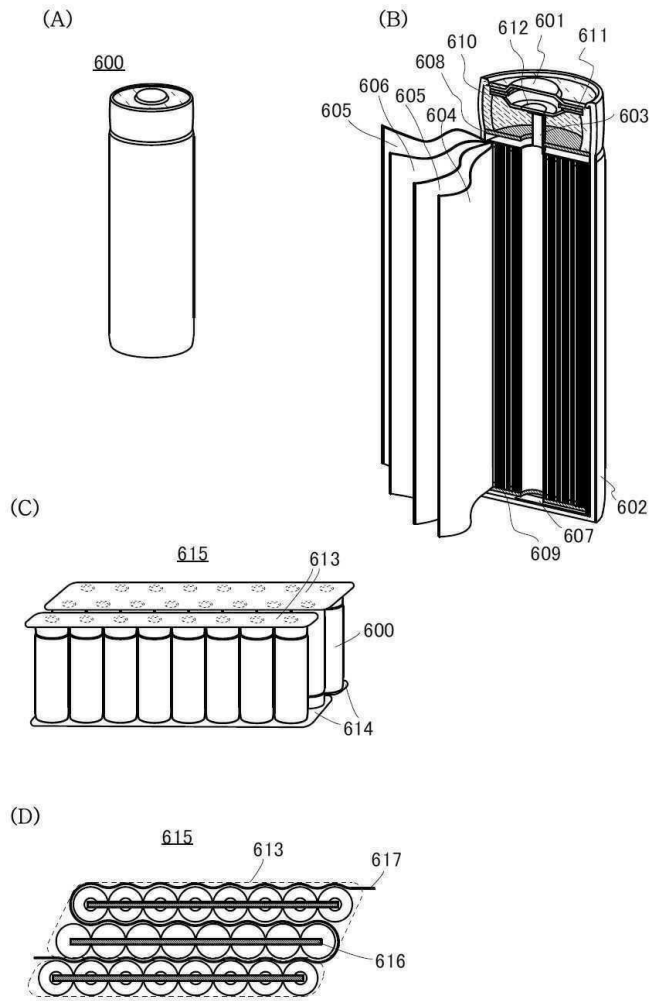
도면4



도면5

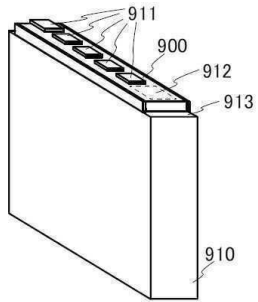


도면6

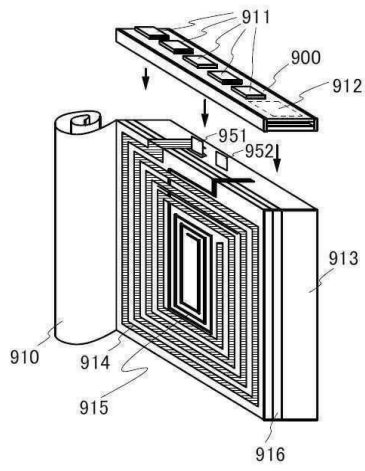


도면7

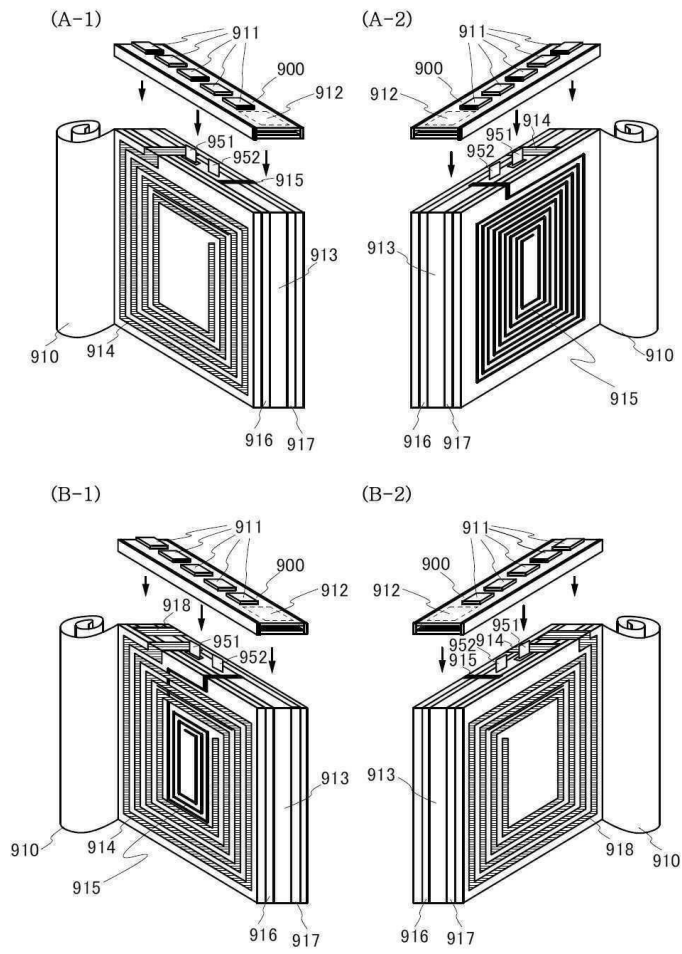
(A)



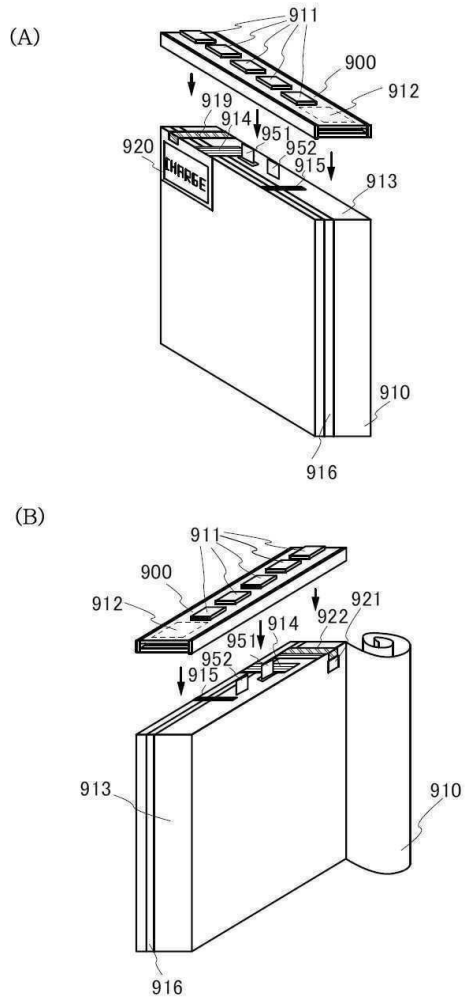
(B)



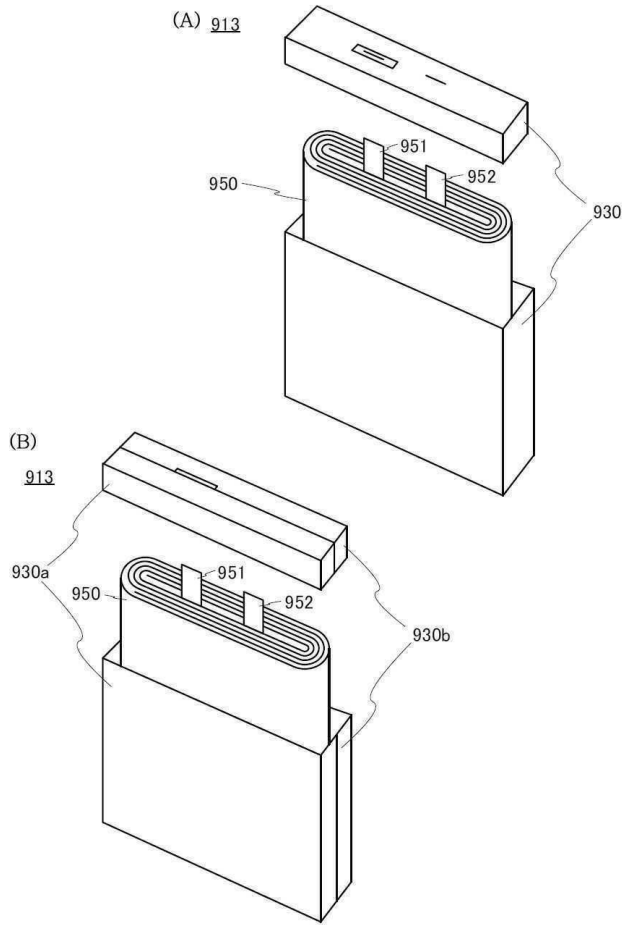
도면8



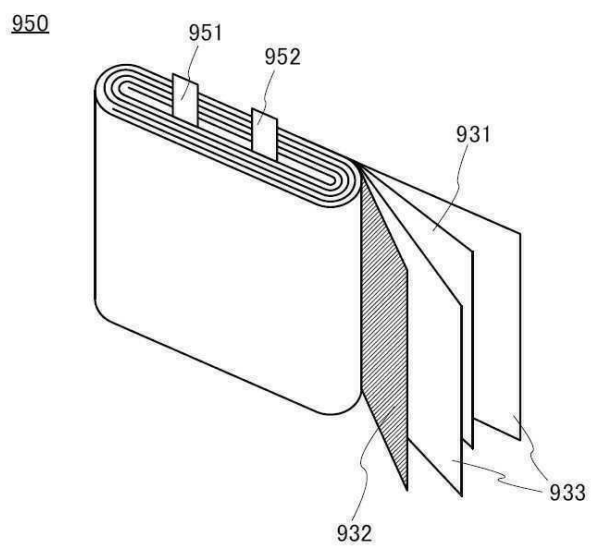
도면9



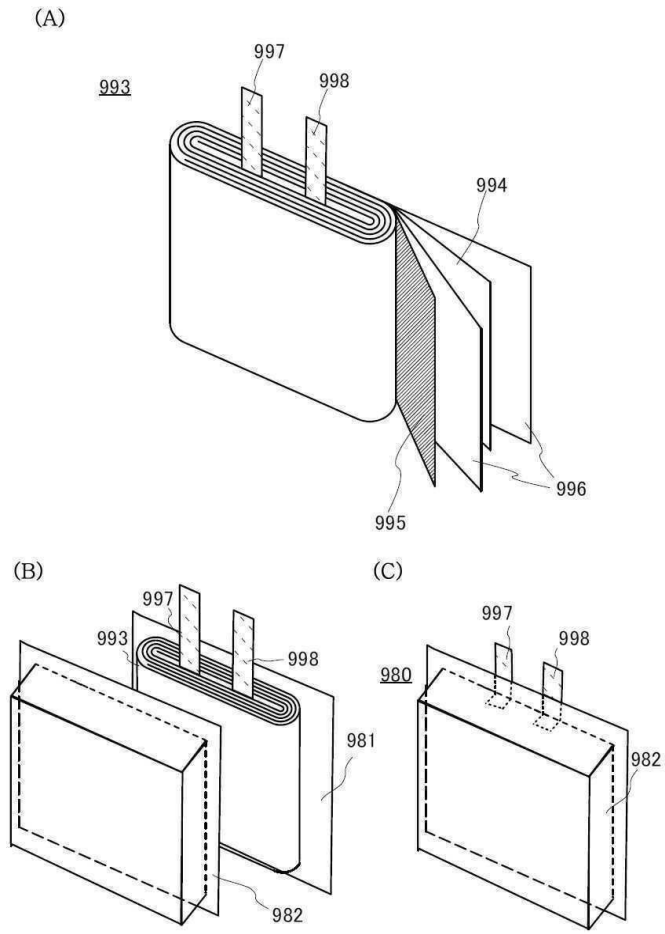
도면10



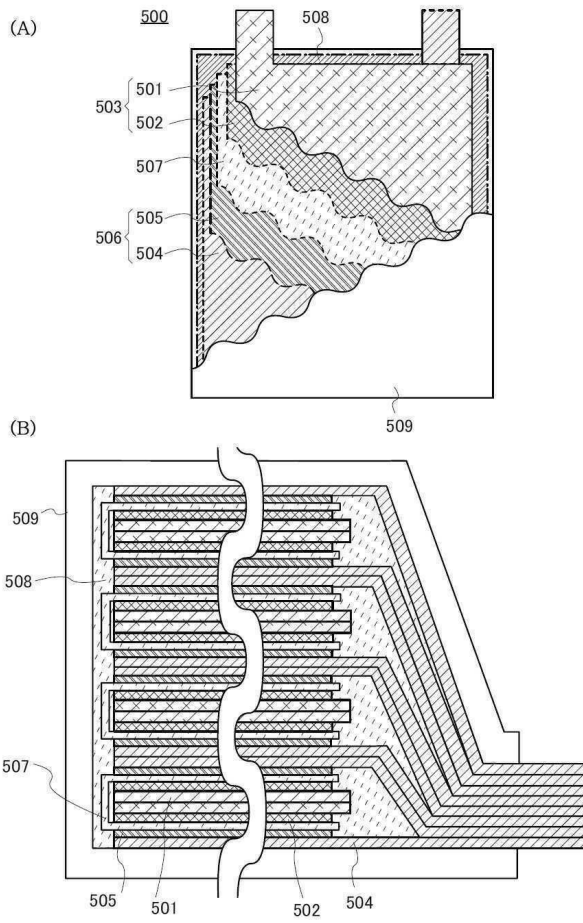
도면11



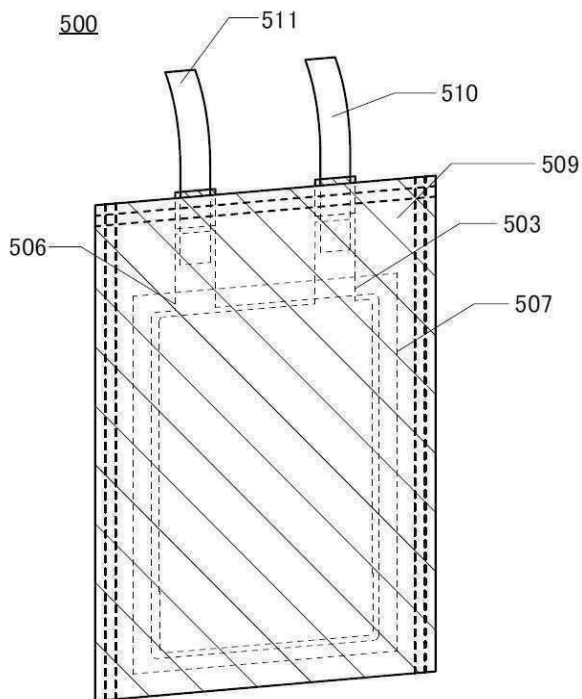
도면12



도면13

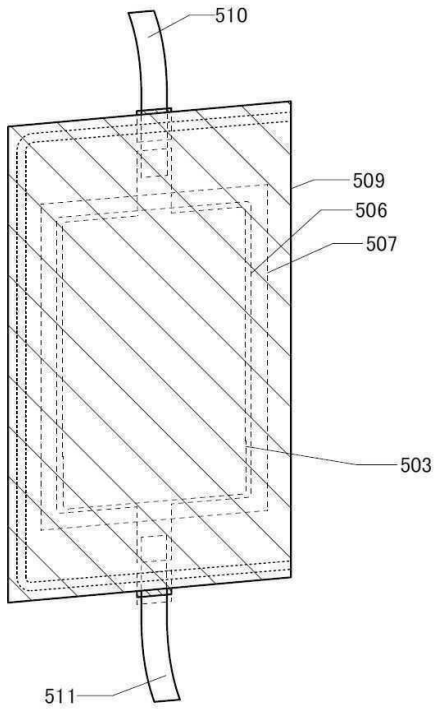


도면14

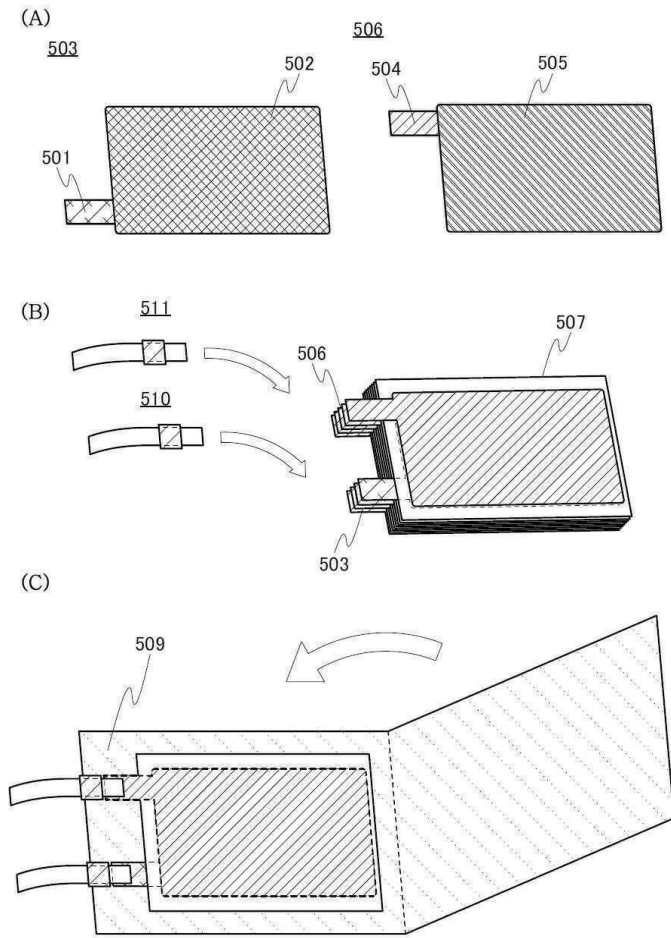


도면15

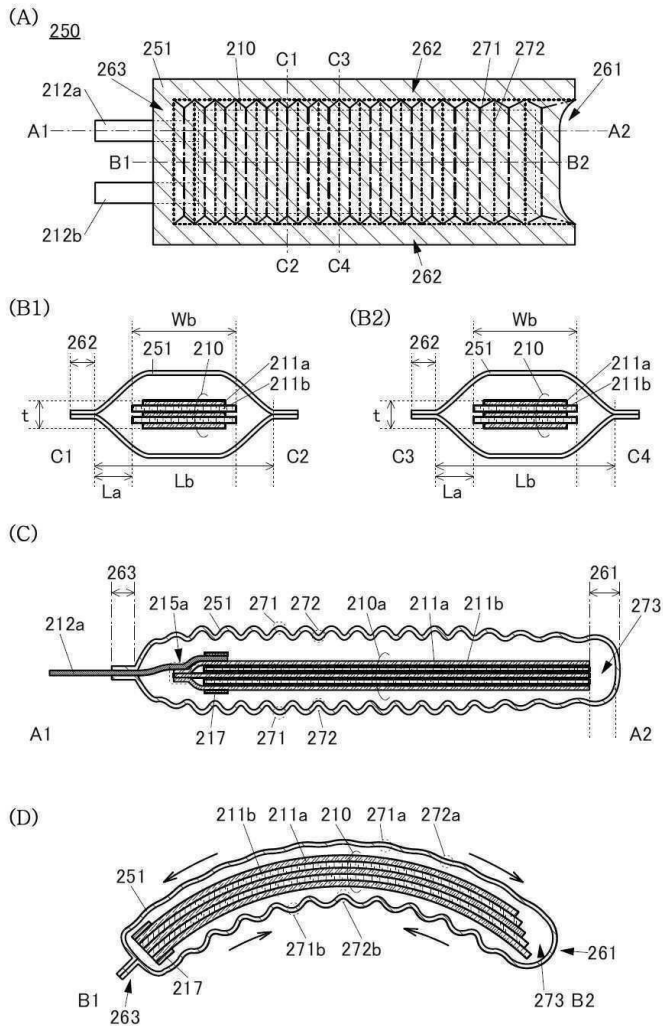
500



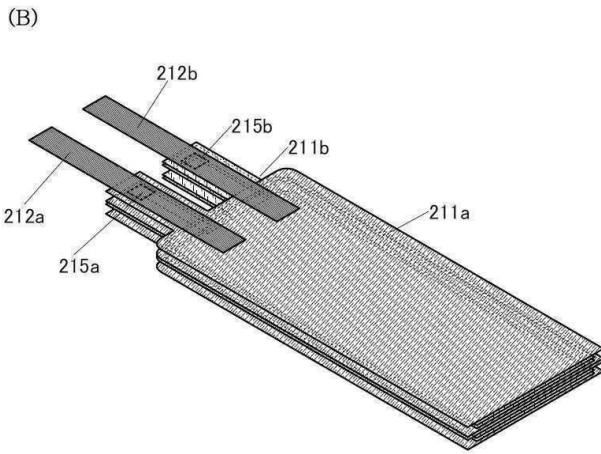
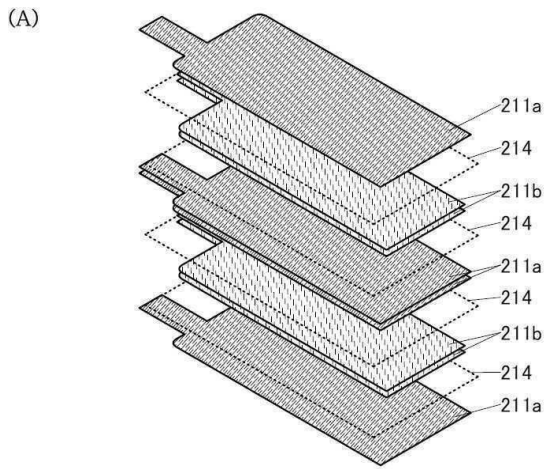
도면16



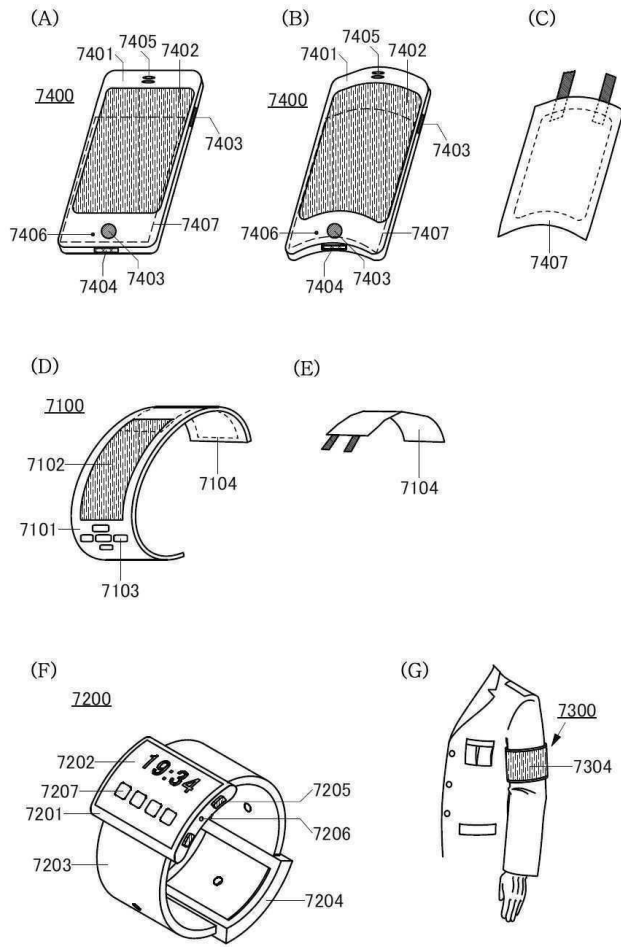
도면17



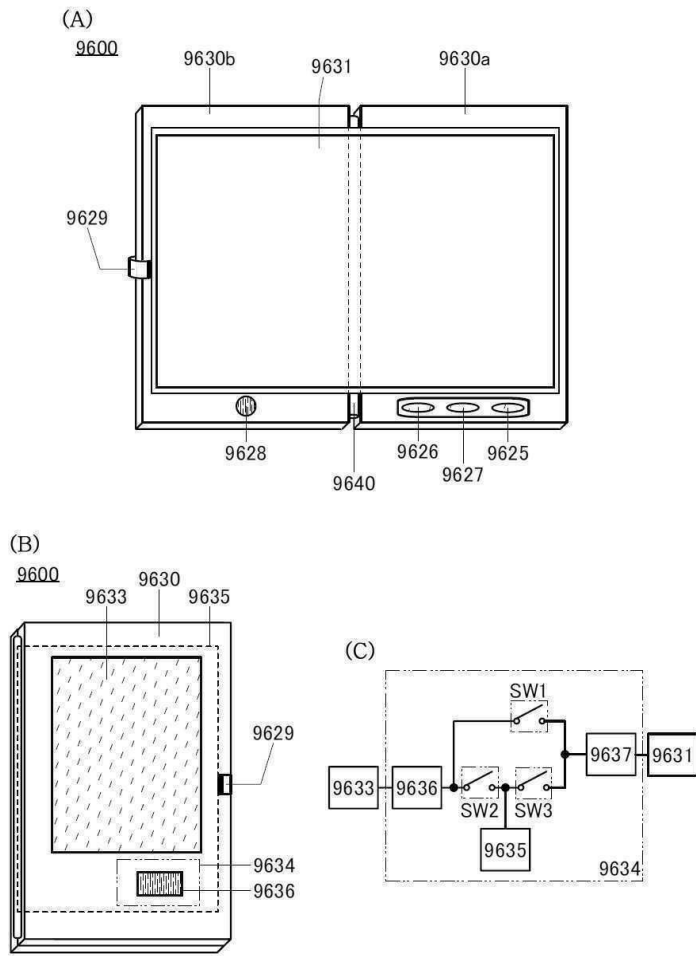
도면18



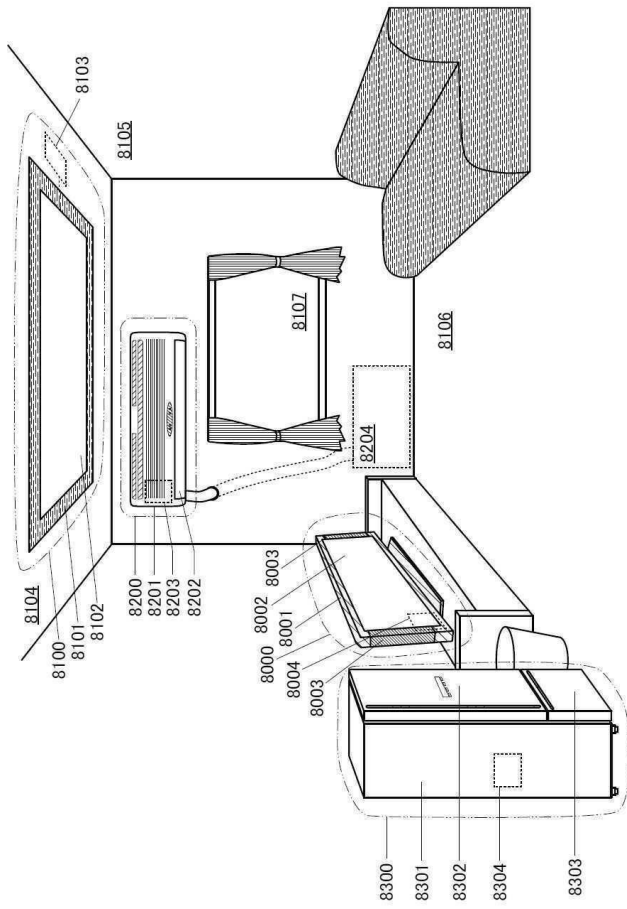
도면19



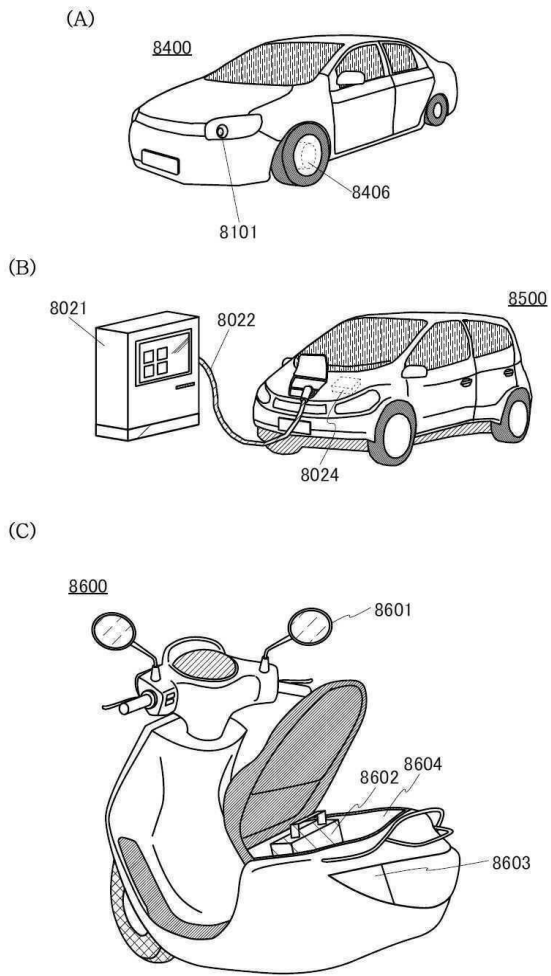
도면20



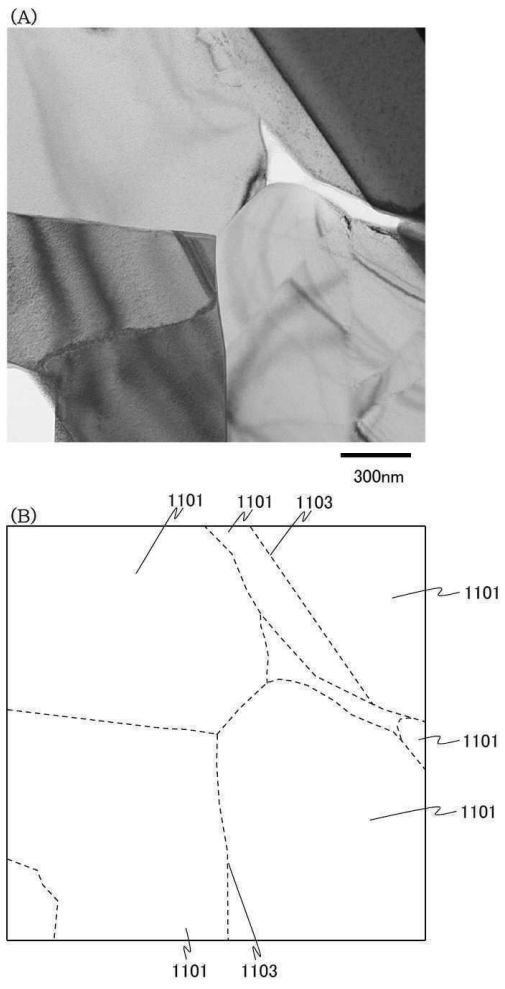
도면21



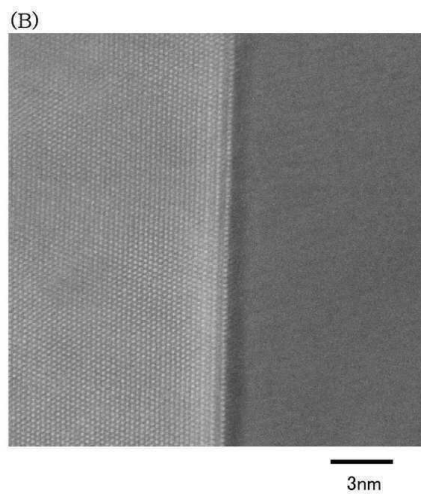
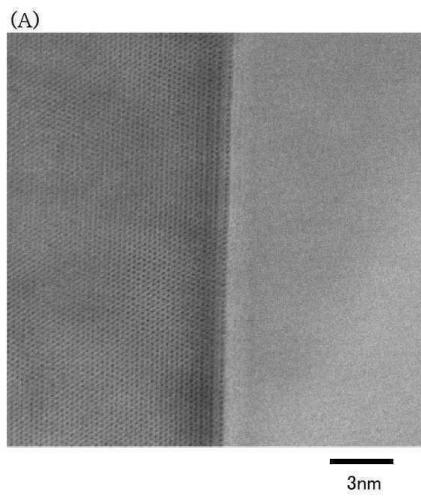
도면22



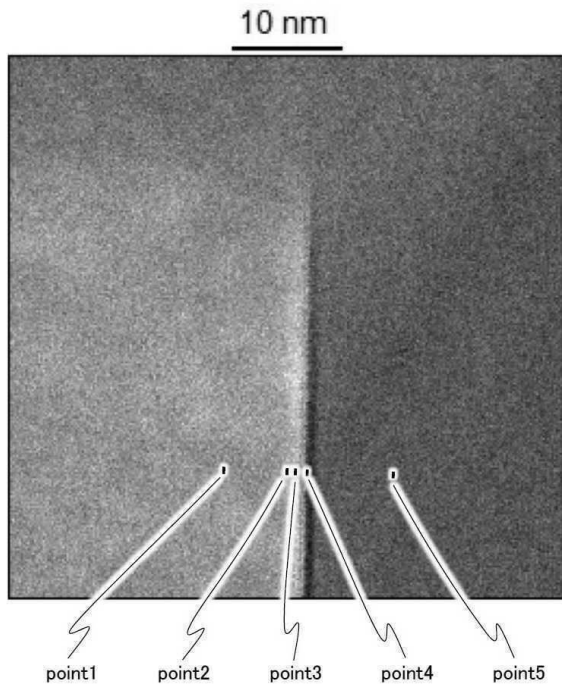
도면23



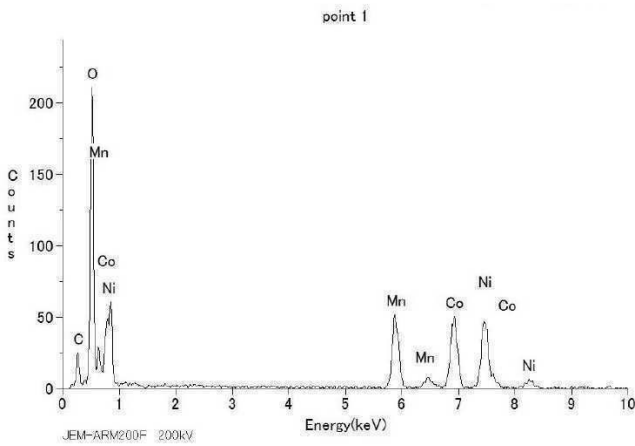
도면24



도면25

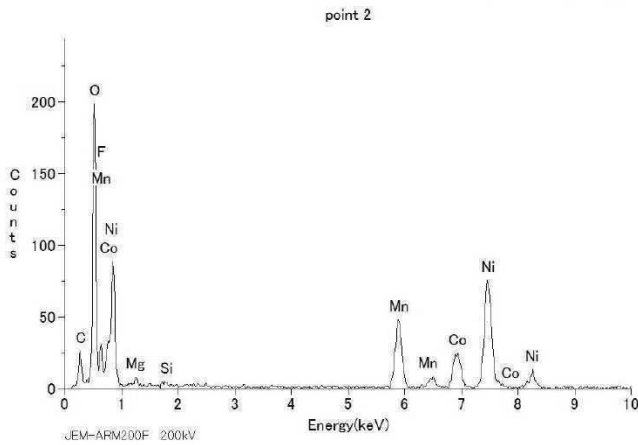


도면26



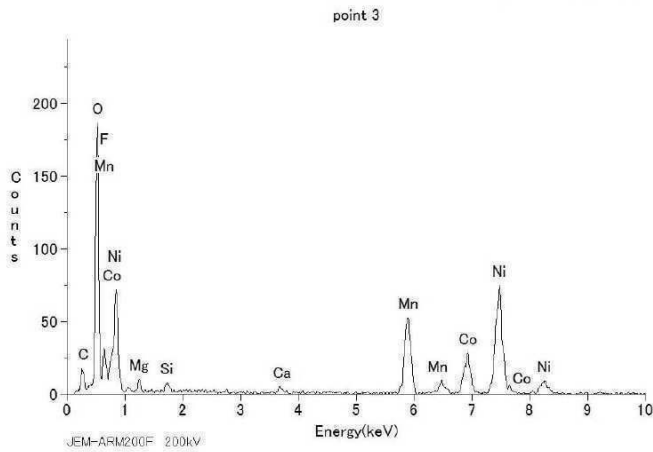
원소	Weight %	Atomic %
C K	12.2	26.2
O K	29.5	47.6
F K	0.0	0.0
Mg K	0.0	0.0
Si K	0.0	0.0
P K	0.0	0.0
S K	0.1	0.1
Ca K	0.0	0.0
Mn K	18.3	8.6
Co K	19.9	8.7
Ni K	20.0	8.8
Total	100.0	100.0

도면27



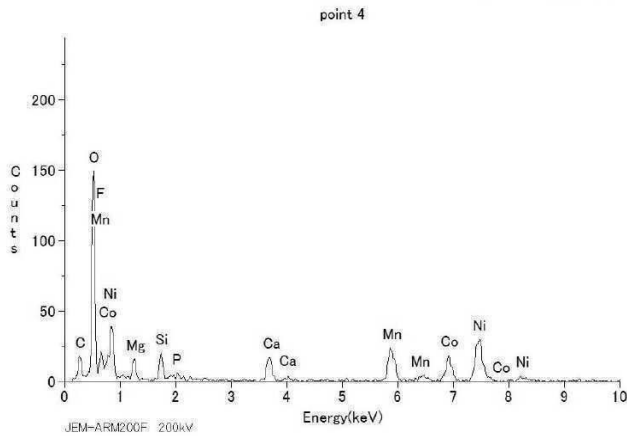
원소	Weight %	Atomic %
C K	12.6	27.3
O K	26.6	43.2
F K	1.3	1.8
Mg K	1.1	1.1
Si K	0.5	0.4
P K	0.0	0.0
S K	0.0	0.0
Ca K	0.2	0.1
Mn K	16.5	7.8
Co K	10.6	4.7
Ni K	30.6	13.6
Total	100.0	100.0

도면28



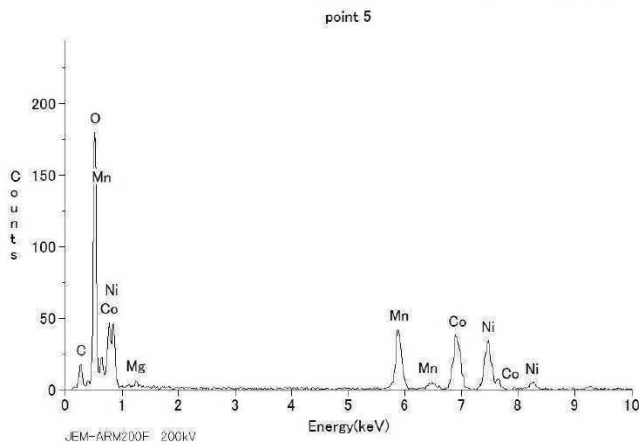
원소	Weight %	Atomic %
C K	9.4	21.2
O K	26.5	45.0
F K	1.9	2.7
Mg K	1.2	1.3
Si K	1.2	1.2
P K	0.2	0.1
S K	0.2	0.2
Ca K	1.0	0.7
Mn K	18.6	9.2
Co K	10.5	4.9
Ni K	29.3	13.6
Total	100.0	100.0

도면29



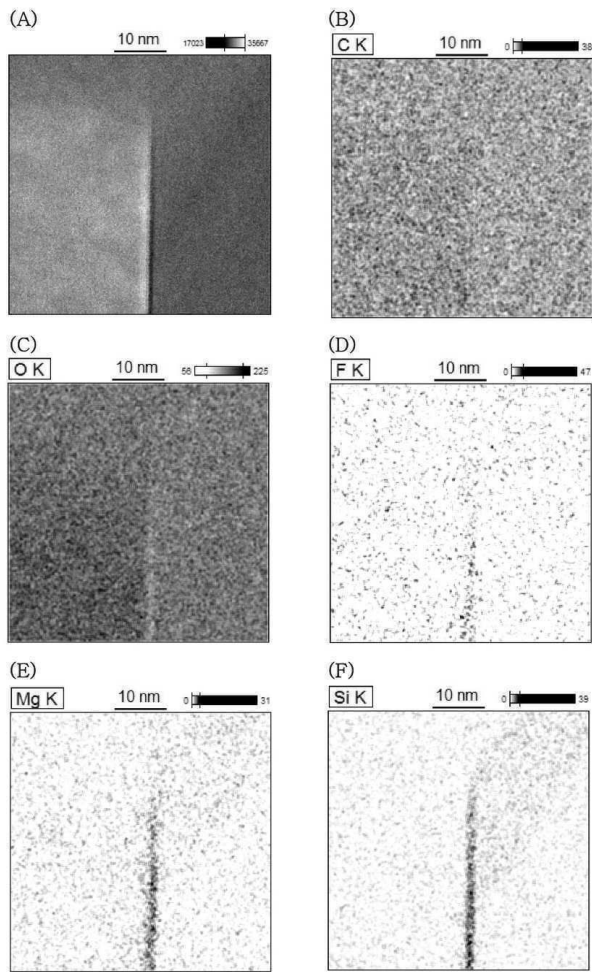
원소	Weight %	Atomic %
C K	13.5	25.6
O K	30.1	42.9
F K	5.1	6.2
Mg K	3.5	3.3
Si K	3.8	3.1
P K	0.6	0.5
S K	0.2	0.2
Ca K	6.1	3.5
Mn K	11.5	4.8
Co K	8.4	3.3
Ni K	17.1	6.7
Total	100.0	100.0

도면30

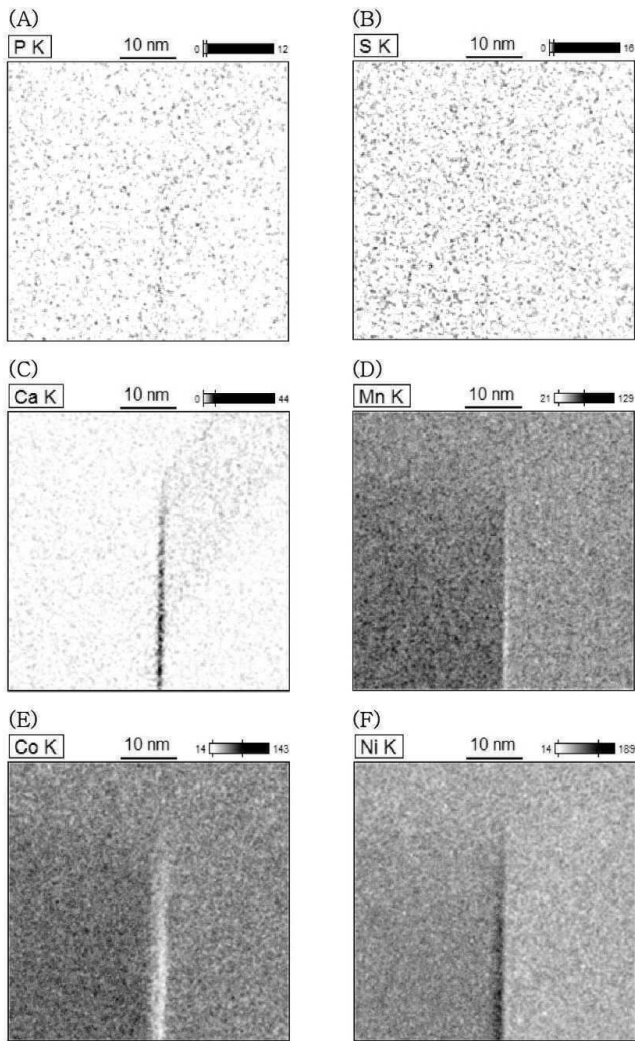


원소	Weight %	Atomic %
C K	12.1	25.1
O K	32.4	50.4
F K	0.0	0.0
Mg K	0.6	0.6
Si K	0.2	0.2
P K	0.1	0.0
S K	0.0	0.0
Ca K	0.0	0.0
Mn K	16.6	7.5
Co K	21.8	9.2
Ni K	16.2	6.9
Total	100.0	100.0

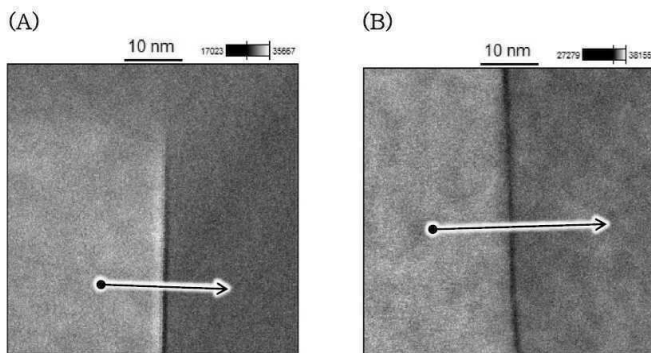
도면31



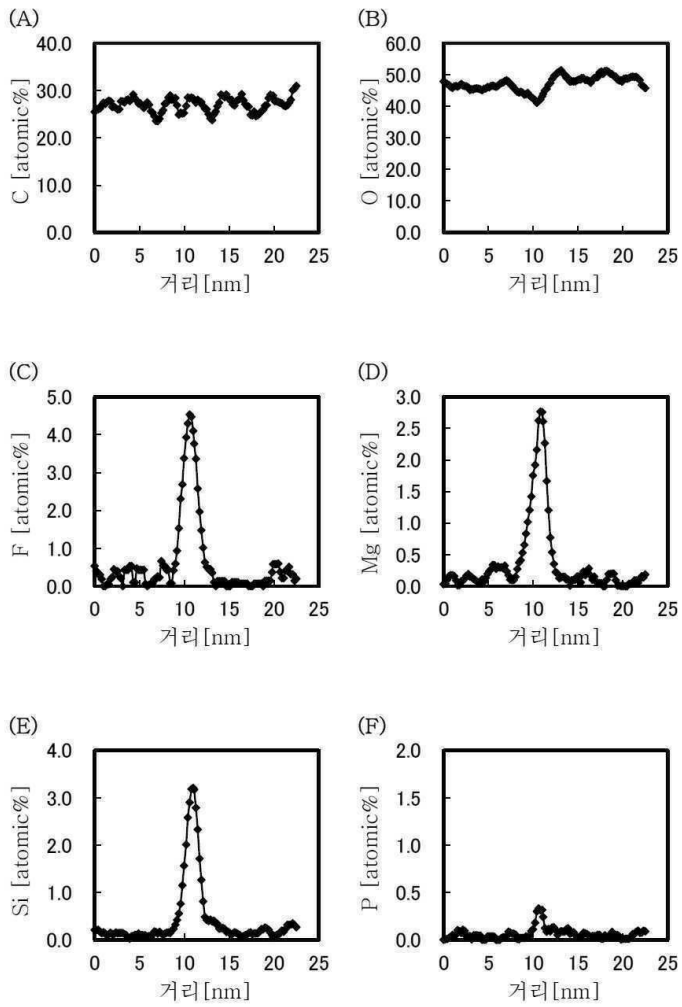
도면32



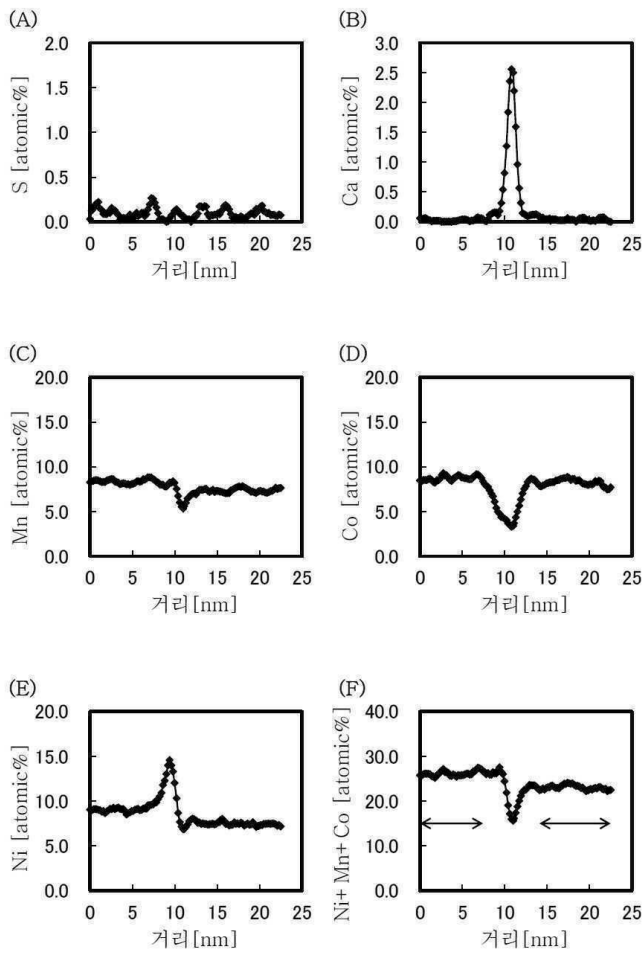
도면33



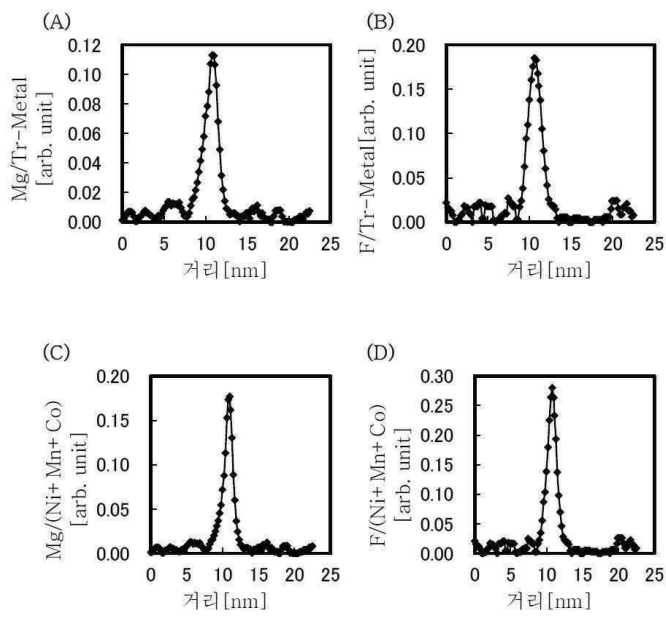
도면34



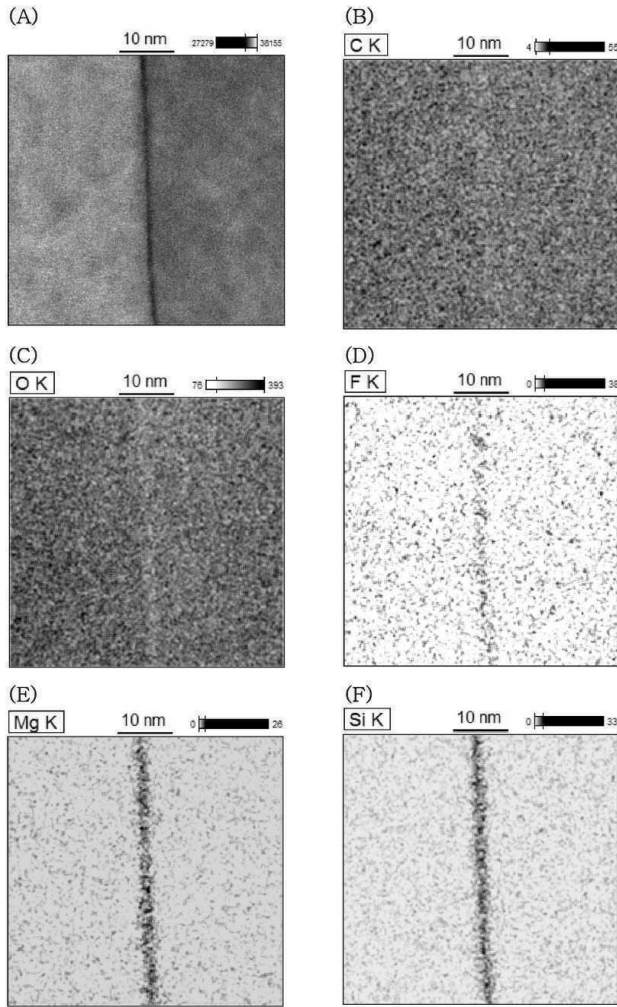
도면35



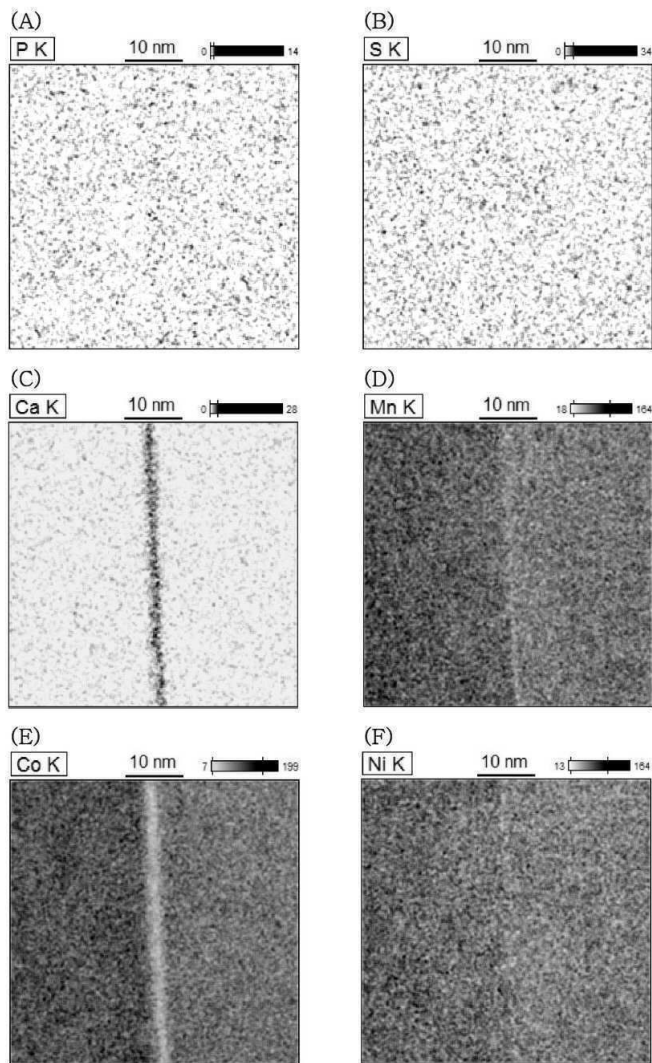
도면36



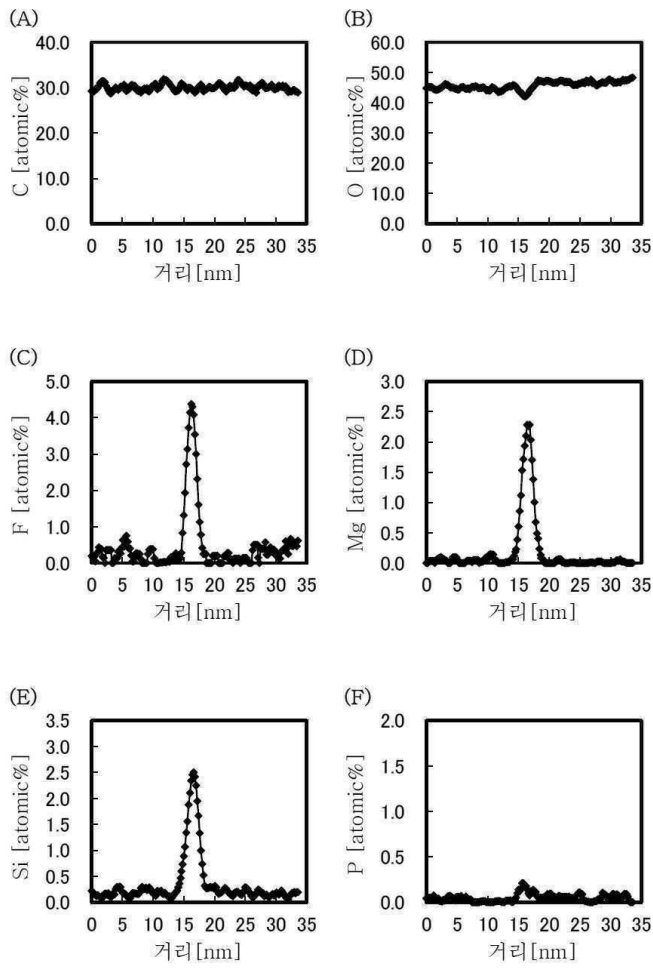
도면37



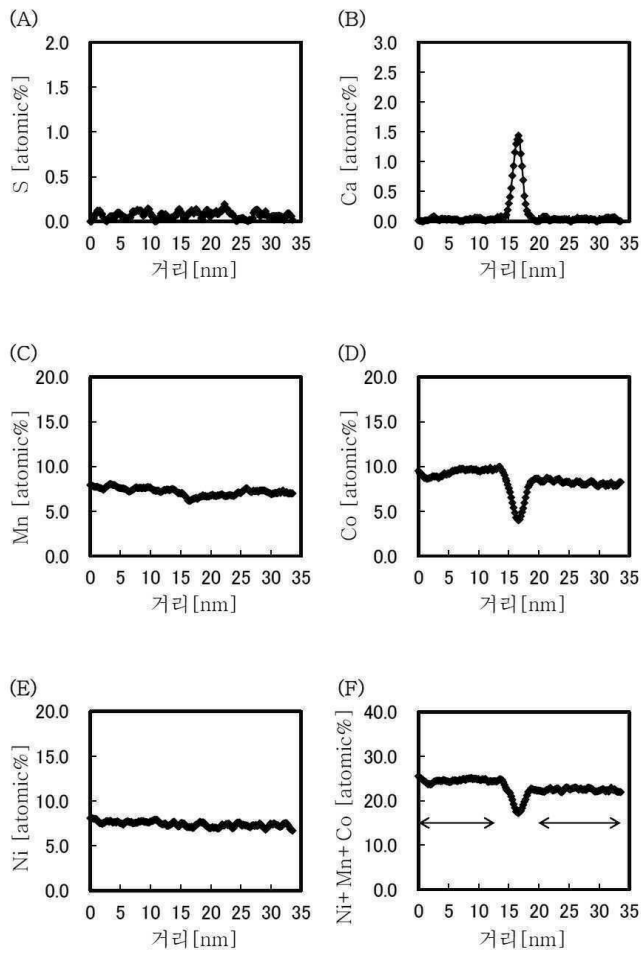
도면38



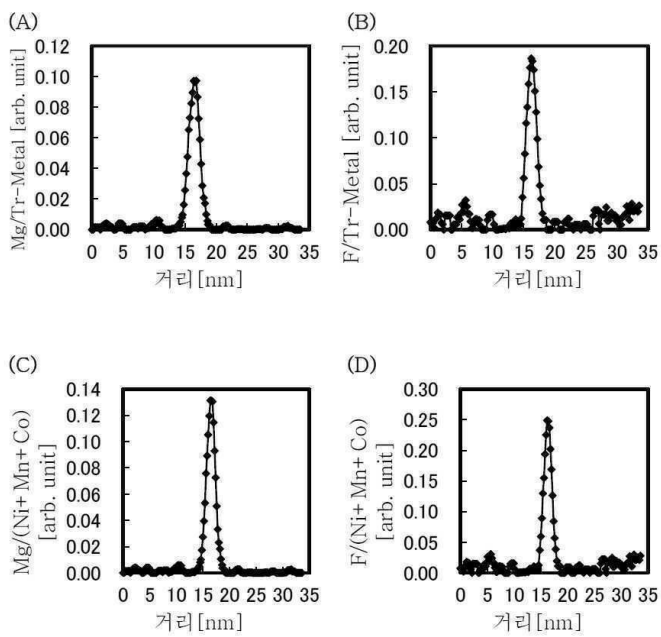
도면39



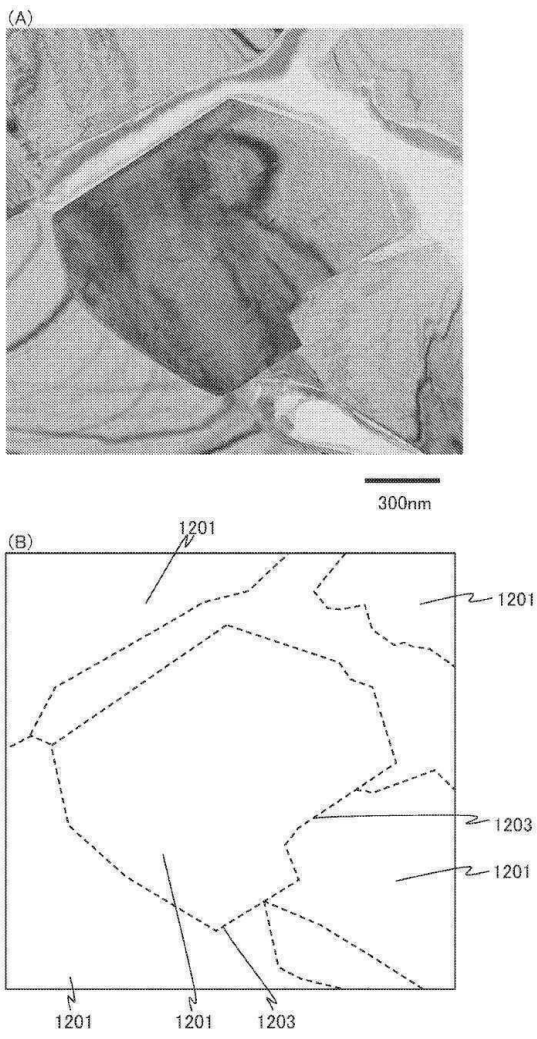
도면40



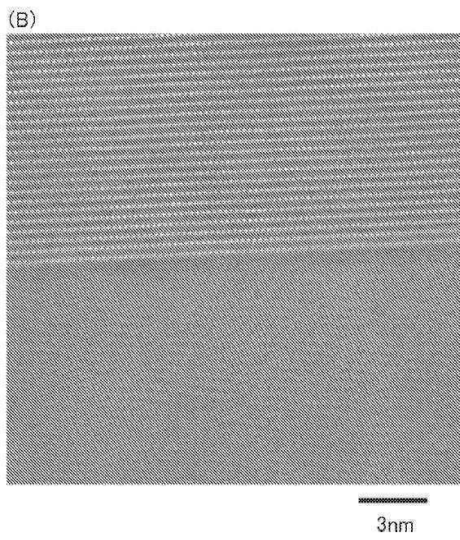
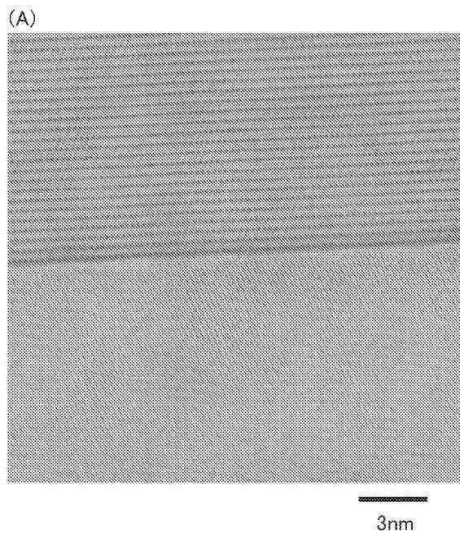
도면41



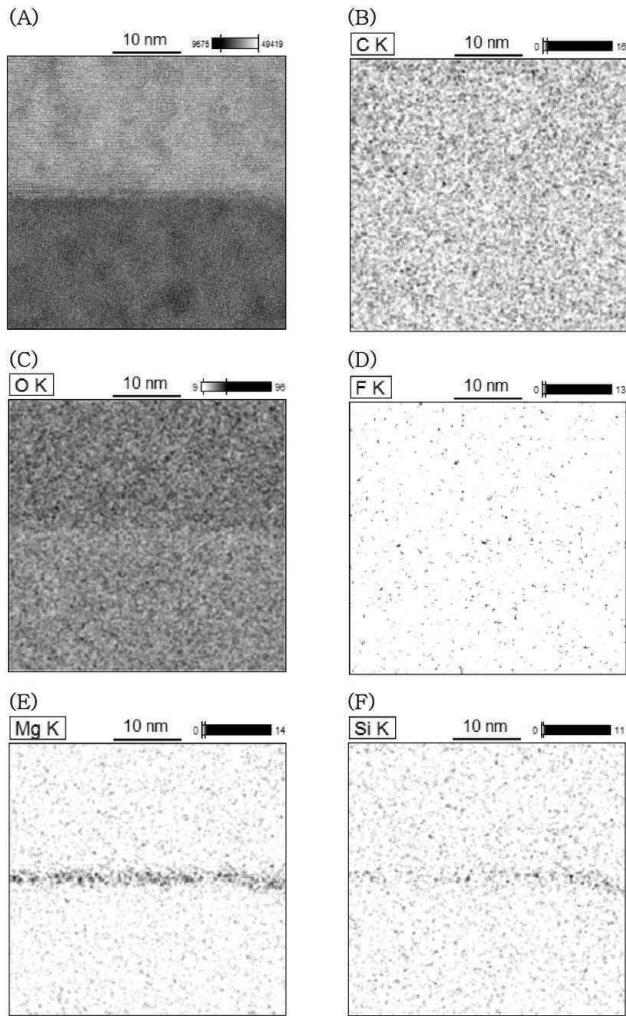
도면42



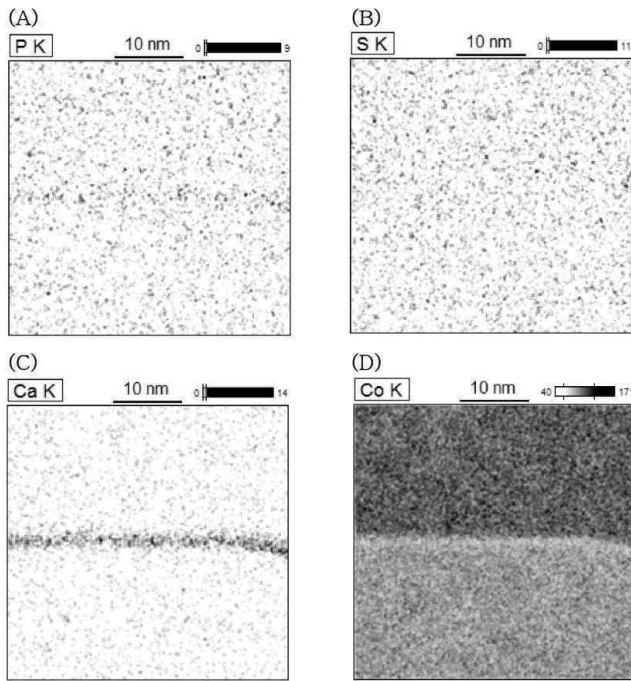
도면43



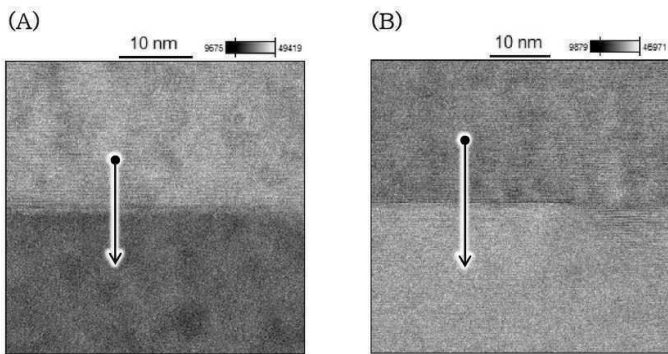
도면44



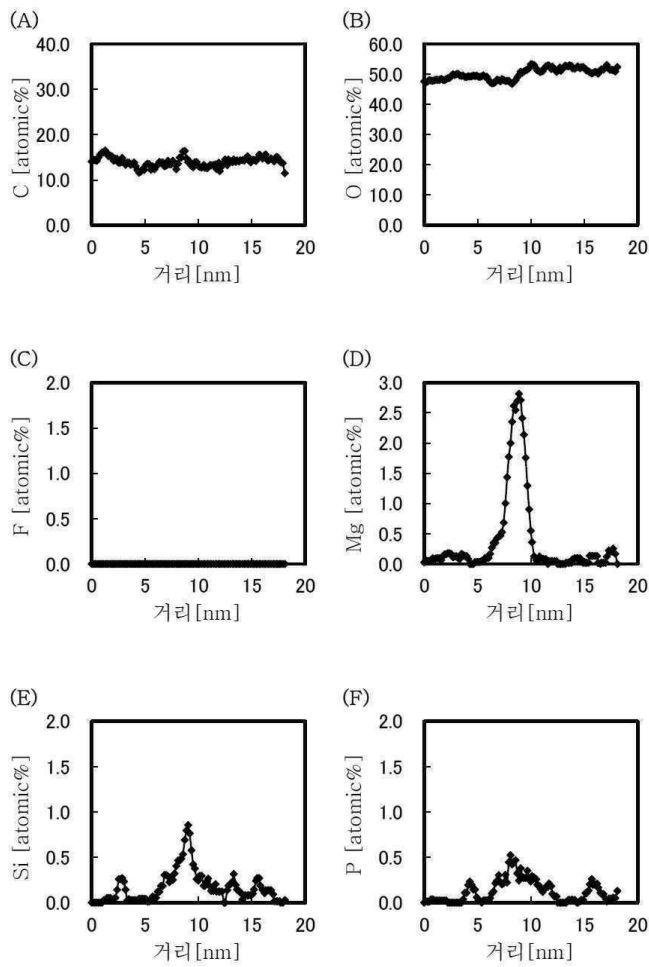
도면45



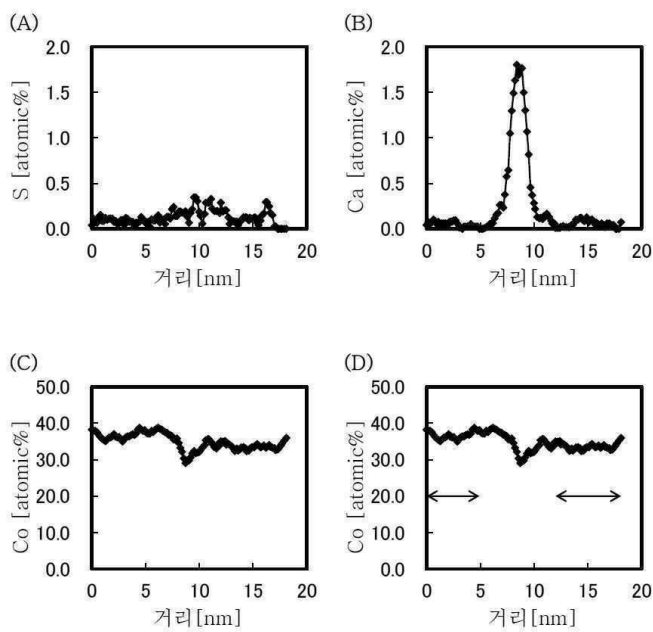
도면46



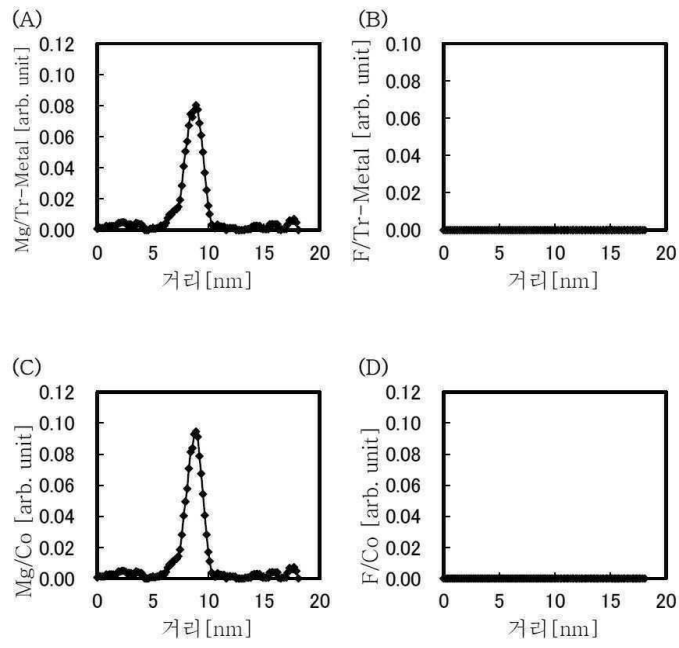
도면47



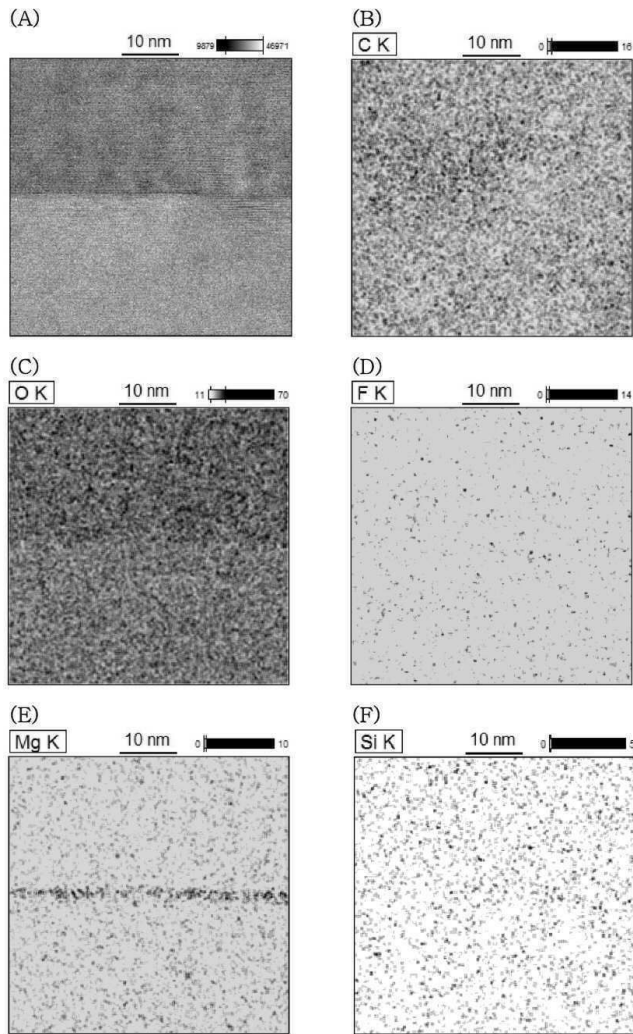
도면48



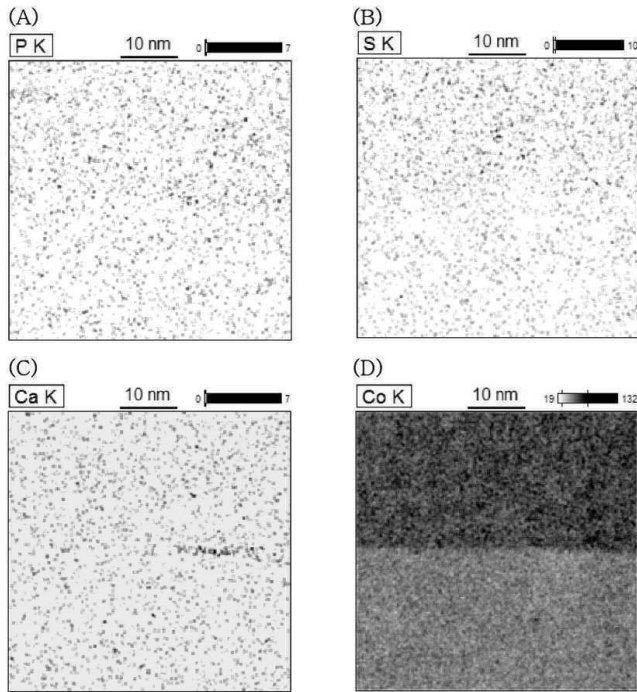
도면49



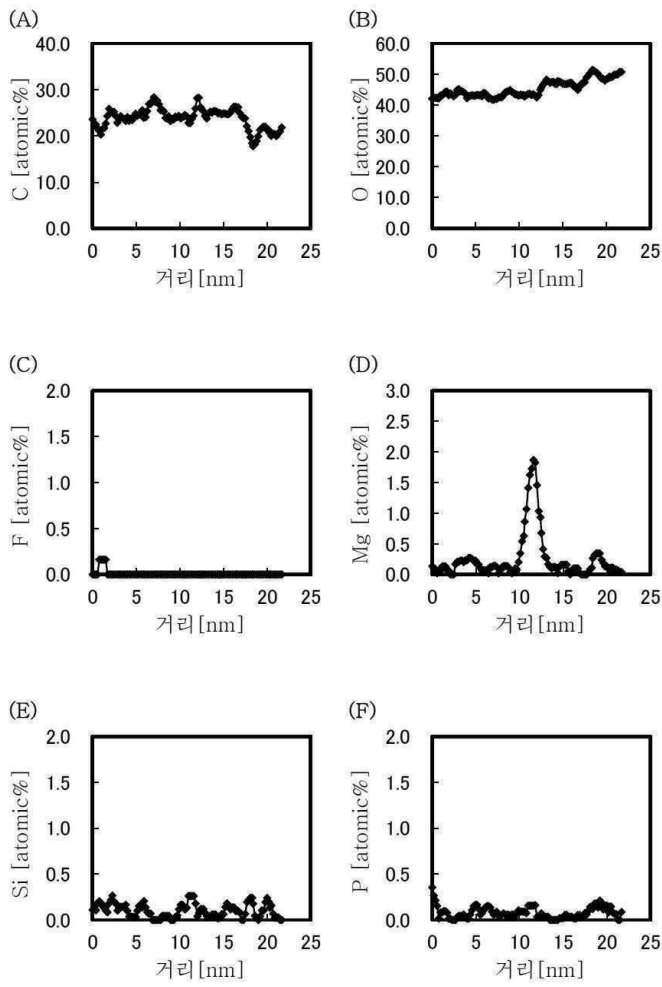
도면50



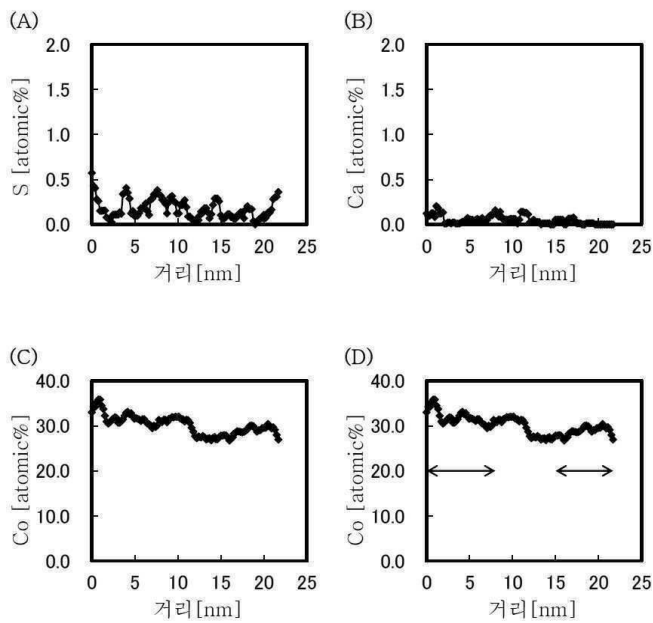
도면51



도면52



도면53



도면54

