



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월25일
(11) 등록번호 10-2390203
(24) 등록일자 2022년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/1395 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 4/1391 (2010.01)
HO1M 4/1393 (2010.01) HO1M 4/38 (2006.01)
HO1M 4/587 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)
HO1M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
HO1M 4/1395 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0016312(분할)

(22) 출원일자 2020년02월11일

심사청구일자 2020년03월12일

(65) 공개번호 10-2020-0018536

(43) 공개일자 2020년02월19일

(62) 원출원 특허 10-2019-0097673

원출원일자 2019년08월09일

심사청구일자 2019년08월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-032782 2012년02월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110080366 A*

US20110268647 A1*

Electrochemistry Communications Vol. 12,
Issue 2, pp. 303-306(2010.02. 공개)*

WO2011014186 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼

일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자

오기노 기요후미

일본 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시킴가이
샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

(74) 대리인

김상은, 이중희, 노경환, 장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 음극의 제작 방법 및 리튬 2차 전지의 제작 방법

(57) 요약

본 발명은, 전극 제작 공정에 있어서, 제작 공정 수를 삭감하거나, 상기 전극의 파괴를 억제하거나, 또 상기 전극의 파괴를 억제함으로써 신뢰성이 높은 리튬 2차 전지를 얻는다.

산화 그래핀, 복수의 입자상의 음극 활물질, 및 폴리이미드의 전구체를 혼합시켜 슬러리를 형성하고, 상기 슬러

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



리를 음극 집전체 위에 도포하고, 상기 음극 집전체 위에 도포된 슬러리를 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도로 가열하여 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키고, 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키기 위한 가열에 의하여 상기 산화 그래핀의 환원을 행하는 음극의 제작, 및 상기 음극을 갖는 리튬 2차 전지의 제작에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/049 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극의 제작 방법으로서,

제1 실리콘 입자와 도전성 탄소 전구 물질을 혼합하여 제1 혼합물을 형성하는 단계와;

상기 제1 혼합물을 가열하여 상기 제1 실리콘 입자를 덮는 도전성 탄소를 갖는 제2 실리콘 입자를 형성하는 단계와;

상기 제2 실리콘 입자와, 폴리이미드의 전구체와, 하나의 산화 그래핀을 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계와;

상기 제2 혼합물을 집전체 상에 도포하여 제1 전극층을 형성하는 단계와;

상기 제1 전극층을 300℃ 이하의 온도로 가열하여 제2 전극층을 형성함으로써, 상기 산화 그래핀이 환원되고 폴리이미드가 형성되는 단계와;

상기 제2 전극층의 상기 제2 실리콘 입자에 리튬 원자를 삽입하여, 음극을 형성함으로써, 상기 산화 그래핀이 상기 제1 전극층의 가열 이후에 더 환원되는 단계를 포함하는, 음극의 제작 방법.

청구항 2

음극의 제작 방법으로서,

분쇄에 의하여 제1 실리콘 입자를 준비하는 단계와;

상기 제1 실리콘 입자와 도전성 탄소 전구 물질을 혼합하여 제1 혼합물을 형성하는 단계와;

상기 제1 혼합물을 가열하여 상기 제1 실리콘 입자를 덮는 도전성 탄소를 갖는 제2 실리콘 입자를 형성하는 단계와;

상기 제2 실리콘 입자와, 폴리이미드의 전구체와, 하나의 산화 그래핀을 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계와;

상기 제2 혼합물을 집전체 상에 도포하여 제1 전극층을 형성하는 단계와;

상기 제1 전극층을 300℃ 이하의 온도로 가열하여 제2 전극층을 형성함으로써, 상기 산화 그래핀이 환원되고 폴리이미드가 형성되는 단계와;

상기 제2 전극층의 상기 제2 실리콘 입자에 리튬 원자를 삽입하여, 음극을 형성함으로써, 상기 산화 그래핀이 상기 제1 전극층의 가열 이후에 더 환원되는 단계를 포함하고,

상기 제1 실리콘 입자의 입자 크기는 상기 분쇄 이전의 입자 크기보다 더 작은, 음극의 제작 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 음극은 폴리이미드를 더 포함하는, 음극의 제작 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 음극 내의 상기 제2 실리콘 입자의 표면에 그래핀이 부착되는, 음극의 제작 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 그래핀은 상기 음극 내의 상기 제1 실리콘 입자를 덮는 상기 도전성 탄소에 부착되는, 음극의 제작 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 기재되는 발명의 일 형태는, 음극의 제작 방법 및 리튬 2차 전지의 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 스마트폰이나 휴대용 게임기 등의 휴대 기기가 보급되고 있다. 또한, 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 하이브리드 자동차나 전기 자동차가 주목을 받고 있으며, 리튬 2차 전지를 비롯한 2차 전지의 중요성이 더 증대되고 있다.

[0003] 2차 전지의 기본적인 구성은, 양극과 음극 사이에 전해질(전해액 또는 고체 전해질)을 개재(介在)시킨 것이다. 양극 및 음극으로서는, 각각 집전체와 집전체 위에 제공된 활물질을 갖는 구성이 대표적이다. 리튬 2차 전지의 경우에는, 리튬의 흡장(吸藏) 및 방출이 가능한 재료를 양극 및 음극의 활물질로서 사용한다.

[0004] 활물질과 전해질과의 접촉 면적을 크게 하기 위하여 활물질을 입자상(粒子狀)의 활물질로 하는 것이 바람직하다. 그래서, 입자상의 활물질에 결합제(바인더하고도 함), 도전 보조제 등을 혼합시켜 활물질층으로 한 것을 집전체 위에 제공하여 전극(양극이나 음극)으로 하는 경우도 있다.

[0005] 음극 활물질로서는, 예를 들어, 탄소 또는 실리콘 등 캐리어가 되는 이온(이하에서 캐리어 이온이라고 기재함)을 흡장 및 방출이 가능한 재료가 사용된다. 예를 들어, 실리콘은 캐리어 이온을 탄소에 비해 약 10배 흡장할 수 있기 때문에, 이론 용량이 크고 리튬 2차 전지의 대용량화의 관점에서 우수하다.

[0006] 그러나, 캐리어 이온의 흡장량이 증가되면 충전 및 방전 사이클에서의 캐리어 이온의 흡장 및 방출에 따른 체적 변화가 크고, 집전체 및 실리콘의 밀착성이 저하하여 충전 및 방전에 의하여 전지 특성이 열화된다는 문제가 있다. 그래서, 집전체 위에 실리콘으로 이루어진 층을 형성하고, 상기 실리콘으로 이루어진 층 위에 그래파이트로 이루어진 층을 제공함으로써, 실리콘으로 이루어진 층의 팽창 수축으로 인한 전지 특성의 열화가 저감되어 있다(특허문헌 1 참조).

[0007] 또한, 실리콘은 탄소와 비교하여 도전성이 낮기 때문에, 실리콘 입자의 표면을 그래파이트로 피복하고, 상기 실리콘 입자를 포함하는 활물질층을 집전체 위에 형성함으로써, 활물질층의 도전성을 증대시킨 음극이 제작되어 있다.

[0008] 한편, 근년에 들어, 반도체 장치에 있어서, 도전성을 갖는 전자 부재로서 그래핀을 사용하는 것이 검토되고 있다. 그래핀이란 π 결합을 갖는 1원자층의 탄소 분자의 시트를 가리킨다.

[0009] 그래핀은 화학적으로 안정적이고, 또 전기 특성이 양호하기 때문에, 트랜지스터의 채널 영역, 비어(via), 배선 등, 반도체 장치로 응용되는 것으로 기대되고 있다. 또한, 리튬 2차 전지용 전극 재료의 도전성을 높이기 위하여, 입자상의 활물질이 그래파이트 또는 그래핀으로 피복되어 있다(비특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본국 특개2001-283834호 공보

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) “In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-

Ion Batteries”, Xin Zhao, Cary M. Hayner, Mayfair C. Kung, and Harold H. Kung, Adv. Energy Mater., 2011, 1, 1079-1084.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 비특허문헌 1에서는 산화 그래핀(graphene oxide)을 아르곤 분위기 중 또는 10%의 수소를 포함하는 아르곤 분위기 중에서 700℃로 1시간 가열함으로써 환원시킨다.
- [0013] 그리고, 실리콘 나노 입자, 및 상술한 환원된 산화 그래핀을 가열함으로써 “Si-graphene paper” 을 제작한다.
- [0014] 상술한 바와 같이, 비특허문헌 1에서는 전극(음극)을 제작하기 위하여 2번의 가열 공정이 필요하다.
- [0015] 또한, 상술한 바와 같이 압자상의 활물질에 결합제, 도전 보조제 등을 혼합시켜 활물질층으로 한 것을 집전체 위에 제공하여 전극으로 하는 경우도 있다. 그러나, 전극(음극) 제작 공정에 있어서, 활물질인 실리콘, 산화 그래핀, 및 결합제를 포함하는 슬러리를 상술한 700℃의 고온으로 가열하면, 결합제가 분해되어 전극(음극)이 파괴될 우려가 생긴다.
- [0016] 결합제가 분해되어 전극(음극)이 파괴된 리튬 2차 전지는, 신뢰성이 낮은 축전 장치가 될 우려가 있다.
- [0017] 이상을 감안하여, 기재되는 발명의 일 형태는, 전극 제작 공정에 있어서 제작 공정수를 삭감하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0018] 또한, 기재되는 발명의 일 형태는, 전극의 파괴를 억제하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0019] 또한, 기재되는 발명의 일 형태는, 전극의 파괴를 억제함으로써 신뢰성이 높은 리튬 2차 전지를 얻는 것을 과제 중 하나로 한다.

과제의 해결 수단

- [0020] 기재되는 발명의 일 형태에서는, 활물질인 실리콘, 산화 그래핀, 및 결합제(바인더라고도 함)인 폴리이미드의 전구체를 포함하는 슬러리를 소성함으로써 폴리이미드의 전구체를 이미드화시킨다. 또한, 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키는 가열 공정으로 산화 그래핀이 환원된다. 즉, 슬러리 소성 공정과 산화 그래핀 환원 공정을 동시에 행한다. 이로써, 전극 제작 공정의 제작 공정 수를 삭감시킬 수 있다.
- [0021] 또한, 기재되는 발명의 일 형태에서는, 슬러리 소성 공정 및 산화 그래핀 환원 공정의 가열 온도를 결합제인 폴리이미드(더 정확하게는 폴리이미드의 전구체)가 분해되지 않는 온도로 한다. 이로써, 결합제가 분해되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 결합제가 분해되지 않는 온도로 가열함으로써, 전극의 파괴를 억제할 수 있다. 전극이 파괴되지 않기 때문에, 리튬 2차 전지의 신뢰성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0022] 또한, 환원된 산화 그래핀은 분산성이 낮고, 활물질(예를 들어, 비특허문헌 1에서는 실리콘 나노 입자)과 환원된 산화 그래핀을 혼합시킨 경우, 환원된 산화 그래핀과 활물질이 균일하게 혼합되지 않을 우려가 있다. 환원된 산화 그래핀과 활물질이 균일하게 혼합되지 않은 경우, 제작된 리튬 2차 전지의 전기 특성이 낮게 될 우려가 생긴다.
- [0023] 산화 그래핀은 그래파이트를 산화시킴으로써 형성되지만, 상기 산화에 의하여 형성된 관능기가 분산성에 기여하기 때문에, 산화 그래핀은 분산성이 높다. 그러나, 산화 그래핀이 환원되는 과정에 있어서, 상기 분산성에 기여하는 관능기가 환원되어 감소되기 때문에, 환원된 산화 그래핀의 분산성은 낮다.
- [0024] 산화 그래핀과 활물질을 혼합한 후에, 상기 혼합물을 가열함으로써 형성된 전극(음극)에서는, 관능기가 환원되어 감소되기 전에 산화 그래핀이 분산되기 때문에, 상기 환원된 산화 그래핀은 균일하게 분산되어 있다. 이와 같은 전극(음극)을 사용한 리튬 2차 전지는 그 전기 특성이 높다는 이점을 갖는다.
- [0025] 기재되는 발명의 일 형태는, 산화 그래핀, 복수의 입자상의 음극 활물질, 및 폴리이미드의 전구체를 혼합시켜 슬러리를 형성하고, 상기 슬러리를 음극 집전체 위에 도포하고, 상기 음극 집전체 위에 도포된 슬러리를 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도로 가열하여 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키고, 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키기 위한 가열에 의하여 상기 산화 그래핀의 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 음극의 제작 방법에

관한 것이다.

[0026] 기재되는 발명의 일 형태는, 산화 그래핀, 복수의 입자상의 음극 활물질, 및 폴리이미드의 전구체를 혼합시켜 슬러리를 형성하고, 상기 슬러리를 음극 집전체 위에 도포하고, 상기 음극 집전체 위에 도포된 슬러리를 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도로 가열하여 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키고, 상기 폴리이미드의 전구체를 이미드화시키기 위한 가열에 의하여 상기 산화 그래핀의 환원을 행하여 음극을 형성하고, 양극 집전체 위에 양극 활물질층을 형성함으로써 양극을 형성하고, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 전해질을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지의 제작 방법에 관한 것이다.

[0027] 기재되는 발명의 일 형태에 있어서, 상기 입자상의 음극 활물질은 실리콘 입자인 것을 특징으로 한다.

[0028] 기재되는 발명의 일 형태에 있어서, 상기 음극 집전체는 티타늄, 알루미늄, 구리, 또는 스테인리스 강인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 기재되는 발명의 일 형태에 의하여, 전극 제작 공정에 있어서 제작 공정수를 삭감할 수 있다.

[0030] 또한, 기재되는 발명의 일 형태에 의하여 전극의 파괴를 억제할 수 있다.

[0031] 또한, 기재되는 발명의 일 형태에 의하여 전극의 파괴를 억제함으로써 신뢰성이 높은 리튬 2차 전지를 얻을 수 있다.

[0032] 또한, 기재되는 발명의 일 형태에 의하여 균일하게 분산된, 환원된 산화 그래핀을 갖는 전극을 얻을 수 있다.

[0033] 또한, 기재되는 발명의 일 형태에 의하여 균일하게 분산된, 환원된 산화 그래핀을 갖는 전극을 사용함으로써 전기 특성이 높은 리튬 2차 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 음극의 제작 공정을 도시한 흐름도.

도 2a는 음극을 설명하는 단면도이고, 도 2b 및 도 2c는 음극을 설명하는 상면도.

도 3은 음극 활물질층의 단면 SEM 사진.

도 4a 및 도 4b는 코인 형의 리튬 2차 전지를 설명하는 도면.

도 5a는 양극을 설명하는 단면도이고, 도 5b 및 도 5c는 양극을 설명하는 상면도.

도 6a 및 도 6b는 원통 형상의 리튬 2차 전지를 설명하는 도면.

도 7은 전기 기기를 설명하는 도면.

도 8a 내지 도 8c는 전기 기기를 설명하는 도면.

도 9a 및 도 9b는 전기 기기를 설명하는 도면.

도 10은 실시예 1의 충전 및 방전 특성을 도시한 도면.

도 11a 및 도 11b는 음극 활물질층의 단면 SEM 사진.

도 12는 실시예 2의 충전 및 방전 특성을 도시한 도면.

도 13은 참고예의 충전 및 방전 특성을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 명세서에 개시되는 발명의 실시형태에 대하여, 도면을 참조하여 설명한다. 다만, 본 명세서에 개시된 발명은 많은 상이한 형태로 실시하는 것이 가능하고, 본 명세서에 개시된 발명의 취지 및 그 범위에서 이탈하지 않고 그 형태 및 상세한 내용을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 이하에 도시된 도면에 있어서, 동일 부분 또는 동일 기능을 갖는 부분에는 동일 부호를 붙이고 반복 설명은 생략한다. 또한, 동일한 것을 가리킬 때에는, 동일한 해치 패턴(hatch pattern)을 사용하고, 특히 부호를 붙이지 않는 경우가 있다.

- [0036] 또한, 도면 등에 있어서 도시한 각 구성의 위치, 크기, 범위 등은, 설명을 이해하기 쉽게 하기 위하여, 실제의 위치, 크기, 범위 등을 나타내지 않는 경우가 있다. 따라서, 개시되는 발명은 반드시 도면 등에 개시된 위치, 크기, 범위 등에 한정되지 않는다.
- [0037] 또한, 본 명세서 등에서 기재되는 “제 1” “제 2” “제 3” 등의 서수사는 구성 요소의 혼동을 피하기 위하여 붙이는 것이고, 수적으로 한정하는 것은 아닌 것을 부기한다.
- [0038] (실시형태 1)
- [0039] 본 실시형태에서는, 우선 리튬 2차 전지의 음극 및 그 제작 방법에 대하여 도 1을 사용하여 이하에 설명한다.
- [0040] <음극의 제작 방법>
- [0041] 우선, 산화 그래핀의 제작 방법에 대하여 설명한다. 산화 그래핀은 예를 들어, 단결정 그래파이트의 분말에 과망간산 칼륨의 황산 용액, 과산화 수소수 등을 첨가하여 산화 반응시켜 산화 그래파이트를 포함하는 분산액을 제작하는 방법을 사용하여 제작할 수 있다. 상기 산화 그래파이트는 그래파이트의 탄소의 산화에 의하여, 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기 등의 관능기를 갖는다.
- [0042] 또한, 산화 그래파이트가 상술한 바와 같은 관능기를 가짐으로써 복수의 그래핀의 층간 거리가 그래파이트와 비교하여 길어진다.
- [0043] 다음에 산화 그래파이트를 포함하는 분산액에 초음파 진동을 가함으로써 층간 거리가 긴 산화 그래파이트를 벽개시키고, 산화 그래핀을 분리함과 함께 산화 그래핀을 포함하는 분산액을 제작할 수 있다. 그리고, 산화 그래핀을 포함하는 분산액으로부터 용매를 제거함으로써 산화 그래핀을 얻을 수 있다(스텝 S101).
- [0044] 산화 그래핀은 극성을 갖는 용액 중에 있어서는 관능기에 의하여 마이너스로 대전하기 때문에 상이한 산화 그래핀끼리 응집하기는 어렵다. 그래서 극성을 갖는 액체에 있어서는 균일하게 산화 그래핀이 분산하기 쉽다.
- [0045] 또한, 사용하는 산화 그래핀의 한 번의 길이(플레이크(flake) 사이즈라고도 함)는 수 μm 내지 수십 μm 이면 바람직하다.
- [0046] 본 명세서 중에 있어서 그래핀이란, 리튬 등의 이온을 통과시키는 공극(空隙)을 갖는 1 원자층의 탄소 분자로 구성된 1장의 박편, 또는 상기 1장의 박편이 2장 내지 100장 적층된 적층체를 가리킨다. 또한, 상기 적층체는 환원된 다층 그래핀이라고도 할 수 있다.
- [0047] 단층 그래핀(상기 1 원자층의 탄소 분자로 구성된 1장의 박편)에는, 탄소로 구성되는 6원환이 평면 방향으로 넓어져 있고, 7원환, 8원환, 9원환, 10원환 등의 6원환의 일부의 탄소 결합이 절단된 다원환이 부분적으로 형성된다.
- [0048] 또한, 본 명세서 중에 있어서 산화 그래핀이란, 탄소로 구성되는 6원환 등의 다원환에 산소 원자가 결합된 그래핀을 가리키고, 구체적으로는 탄소로 구성되는 6원환 또는 다원환에 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 또는 수산기 등이 결합된 그래핀을 가리킨다. 그래서, 산화 그래핀은 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자의 함에 대한 산소 원자의 비율이 15at.%를 넘는 것을 가리킨다. 또한, 산화 그래핀은 그 제작 방법에 따라 산화 그래핀염을 형성하는 경우가 있다. 상기 산화 그래핀염은 예를 들어, 탄소로 구성되는 6원환 등의 다원환에 결합된 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 또는 수산기에 암모늄기, 아미노기, 알칼리 금속 등이 결합된 염이다. 그래서, 본 명세서에 있어서, “산화 그래핀”은 “산화 그래핀염”을 그 범주에 포함하는 것으로 한다. 또한, 산화 그래핀 및 산화 그래핀염은, 1장의 박편, 또는 상기 1장의 박편이 2장 내지 100장 적층된 적층체를 포함하고, 상기 적층체를 다층 산화 그래핀 및 다층 산화 그래핀염이라고 할 수도 있다.
- [0049] 또한, 본 명세서에 있어서 환원된 산화 그래핀이란, 환원에 의하여 탄소끼리의 π 결합(즉, C=C 결합에서 유래하는 sp^2 궤도)을 갖는 산화 그래핀이라고 할 수 있다. 상기 산화 그래핀은 C=C 결합, C-C 결합 또는 C-H 결합, C-O 결합, C=O 결합, O=C-O 결합의 함에 대한 C=C 결합의 비율이 5% 이상인 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 환원된 산화 그래핀이란, 산화 그래핀이 환원됨으로써 산소의 비율이 감소된 산화 그래핀이라고 할 수도 있다. 상기 산화 그래핀은 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자의 함에 대한 산소 원자의 비율이 2at.% 이상 20at.% 이하, 바람직하게는 3at.% 이상 15at.% 이하이다.
- [0051] 또한, 환원된 산화 그래핀은, 환원에 의하여 탄소끼리의 π 결합이 생성됨으로써 도전성이 향상된 산화 그래핀이

라고 할 수도 있다. 상기 산화 그래핀은 전기 전도율이 10^{-6} S/m 이상인 것이 바람직하다.

- [0052] 또한, 산화 그래핀은 시판(市販)되는 산화 그래핀, 또는 시판되는 산화 그래핀 분산액을 사용하여도 좋다.
- [0053] 다음에, 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 및 결합제를 혼합한다(스텝 S102).
- [0054] 음극 활물질로서는 상술한 바와 같이, 예를 들어 실리콘 등, 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료가 사용된다. 실리콘은 캐리어 이온을 탄소에 비하여 약 10배 흡장할 수 있기 때문에, 이론 용량이 크고 충전 장치의 대용량화의 관점에서 우수하다.
- [0055] 또한, 음극 활물질로서 실리콘 이외에도 예를 들어, 리튬, 알루미늄, 탄소계 재료, 주석, 산화 주석, 산화 실리콘, 탄화 실리콘, 실리콘 합금, 또는 게르마늄 등을 사용할 수 있다. 또는 리튬, 알루미늄, 탄소계 재료, 주석, 산화 주석, 실리콘, 산화 실리콘, 탄화 실리콘, 실리콘 합금, 및 게르마늄 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 화합물이라도 좋다. 또한, 실리콘, 실리콘 합금, 게르마늄, 리튬, 알루미늄, 및 주석은 탄소계 재료와 비교하여 리튬 이온을 흡장할 수 있는 용량이 더 크기 때문에 바람직하다.
- [0056] 본 실시형태에서는, 입자상의 음극 활물질로서 실리콘 입자를 사용한다.
- [0057] 또한, 활물질이란 캐리어인 이온의 삽입 및 탈리에 관여되는 물질을 가리킨다. 전극(양극 또는 음극, 아니면 그 양쪽)을 제작할 때는, 활물질과 함께 도전 보조제, 결합제, 용매 등의 다른 재료를 혼합한 것을 활물질층으로서 집전체 위에 형성한다. 따라서, 활물질과 활물질층이 구별된다. 따라서, 양극 활물질 및 양극 활물질층, 그리고 음극 활물질 및 음극 활물질층이 구별된다.
- [0058] 실리콘은 탄소와 비교하면 도전성이 낮고, 충전 및 방전에 따른 비정질화로 인하여 도전성이 더 저하되기 때문에, 실리콘을 활물질로 하는 음극은 도전성이 낮아진다. 그러나, 그래핀은 도전성이 높기 때문에, 실리콘을 그래핀으로 피복함으로써, 캐리어 이온이 통과하는 장소인 그래핀에서 전자의 이동을 고속화시킬 수 있다. 즉, 그래핀은 도전 보조제로서도 기능한다. 또한, 그래핀은 두께가 얇은 시트 형태이기 때문에, 복수의 실리콘 입자를 그래핀으로 덮음으로써, 활물질층에 포함되는 실리콘의 양을 더 많게 할 수 있다. 즉, 그래핀은 결합제로서도 기능한다. 복수의 실리콘 입자를 그래핀으로 덮음으로써, 활물질층에 포함되는 실리콘의 양을 많게 할 수 있음과 함께, 캐리어 이온의 이동이 그래파이트와 비교하여 쉽게 된다. 결과적으로, 캐리어 이온의 도전성을 높일 수 있고, 활물질인 실리콘 및 캐리어 이온의 반응성을 높일 수 있으며, 캐리어 이온이 실리콘에 흡장되기 쉬워진다. 이로써, 상기 음극을 사용한 비수계 2차 전지에서 급속으로 충전 및 방전을 할 수 있게 된다.
- [0059] 또한, 본 실시형태에서는 결합제로서 내열성이 높은 결합제, 예를 들어 폴리이미드를 사용한다. 다만, 상기 혼합 공정(스텝 S102)에 있어서 혼합되는 물질은 폴리이미드의 전구체이고, 나중의 가열 공정에서 상기 전구체가 이미드화되어 폴리이미드가 된다.
- [0060] 상술한 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 및 결합제를 혼합하는 방법으로서, 예를 들어 볼밀(ball mill) 처리가 있다. 구체적인 방법으로서 예를 들어 칭량(秤量)한 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 및 결합제에 용매를 첨가(스텝 S103)하고 금속제 볼 또는 세라믹제 볼과 함께 용기에 넣고, 용기를 회전시킨다. 볼밀 처리를 행함으로써, 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 및 결합제를 혼합하는 것과 동시에 그들을 미립자화할 수 있고, 제작 후의 전극용 재료의 미립자화를 도모할 수 있다. 또한, 볼밀 처리를 행함으로써, 원료가 되는 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 및 결합제를 균일하게 혼합할 수 있다. 또한, 용매로서는 원료가 용해되지 않고 용매에 분산되는 용매를 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 음극 활물질로서 평균 입자 직경이 60nm인 실리콘 입자를, 도전 보조제 겸 결합제로서 산화 그래핀을, 결합제로서 폴리이미드를 각각 사용하고, 중량%(wt%)로 40:40:20의 비율이 되도록 칭량하였다. 이로써, 음극 활물질인 실리콘 입자 및 산화 그래핀의 질량이 같게 된다. 또한, 본 실시형태에서는 용매로서 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP)을 사용한다.
- [0061] 상술한 공정에 있어서, 입자상의 음극 활물질, 산화 그래핀, 결합제, 및 용매가 혼합된 슬러리를 형성한다(스텝 S104).
- [0062] 다음에, 음극 집전체 위에 슬러리를 도포한다(스텝 S105). 그리고, 상기 슬러리를 건조시켜 용매를 제거하는 건조 공정을 행한다(스텝 S106). 상기 건조 공정은 예를 들어, 실온의 건조 분위기 중 등에서 행할 수 있다. 또한, 나중의 가열 공정에 있어서 용매를 제거할 수 있는 경우는 반드시 상기 건조 공정을 행할 필요는 없다.
- [0063] 양극 집전체에는 티타늄, 알루미늄, 구리 또는 스테인리스 강 등의 도전 재료를 박 형태, 판 형태, 또는 그물 형태 등으로 한 것을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 음극 집전체로서 티타늄 박을 사용한다.

- [0064] 다음에, 상기 슬러리가 도포된 음극 집전체를 가열한다. 상기 가열 공정은, 가열 온도를 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도, 바람직하게는 300℃로 하고 가열 시간을 1시간 이상 2시간 이하, 바람직하게는, 1시간 동안으로 하여 행한다. 상기 가열 공정에 의하여 슬러리가 소성되어 상기 폴리이미드의 전구체가 이미드화되어 폴리이미드가 된다. 또한, 동시에 상기 가열 공정에 의하여 산화 그래핀이 환원되어 그래핀을 형성할 수 있다(스텝 S107). 상술한 바와 같이, 음극 활물질층을 형성한다.
- [0065] 본 실시형태에 의하여 슬러리 소성을 위한 가열 공정을, 산화 그래핀 환원을 위한 가열 처리와 결합할 수 있기 때문에 가열 공정을 2번 행할 필요가 없다. 따라서, 음극의 제작 공정을 삭감시킬 수 있다.
- [0066] 또한, 본 실시형태에서는, 슬러리 소성 및 산화 그래핀을 환원하기 위한 가열 공정을 결합체가 분해되지 않는 온도, 예를 들어 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도, 바람직하게는 300℃로 행한다. 이로써, 결합체가 분해되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 결합체가 분해되지 않는 온도로 가열함으로써, 음극의 파괴를 억제할 수 있다. 음극이 파괴되지 않기 때문에, 리튬 2차 전지의 신뢰성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0067] 또한, 상술한 바와 같이, 환원된 산화 그래핀은 분산성이 낮고, 활물질과 환원된 산화 그래핀을 혼합시킨 경우, 환원된 산화 그래핀과 활물질이 균일하게 혼합되지 않을 우려가 있다. 환원된 산화 그래핀과 활물질이 균일하게 혼합되지 않은 경우, 제작된 리튬 2차 전지의 전기 특성이 낮게 될 우려가 생긴다.
- [0068] 산화 그래핀은 그래파이트를 산화시킴으로써 형성되지만, 상기 산화에 의하여 형성된 관능기가 분산성에 기여하기 때문에, 산화 그래핀은 분산성이 높다. 그러나, 산화 그래핀이 환원되는 과정에 있어서, 상기 분산성에 기여하는 관능기가 환원되어 감소되기 때문에, 환원된 산화 그래핀의 분산성은 낮다.
- [0069] 산화 그래핀과 활물질을 혼합한 후에, 상기 혼합물을 가열함으로써 형성된 전극(음극)에서는, 관능기가 환원되어 감소되기 전에 산화 그래핀이 분산되기 때문에, 상기 환원된 산화 그래핀은 균일하게 분산되어 있다. 따라서, 전극(음극)을 사용한 리튬 2차 전지는 그 전기 특성이 높다는 이점을 갖는다.
- [0070] 상술한 제작 공정에서 음극 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 갖는 음극을 형성한다(스텝 S108).
- [0071] <음극의 구조>
- [0072] 상술한 제작 공정에 의하여 제작된 음극을 도 2a 내지 도 2c에 도시하였다. 도 2a는 음극(101)의 단면도이다. 음극(101)은 음극 집전체(107) 위에 음극 활물질층(109)이 형성된다. 음극 집전체(107)로서 상술한 재료 및 상술한 형상을 갖는 음극 집전체를 사용하면 좋다.
- [0073] 도 2b는, 음극 활물질층(109)으로서, 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 입자상의 음극 활물질(121)과, 상기 음극 활물질(121)의 복수를 덮고, 또 상기 음극 활물질(121)이 내부에 채워진 그래핀(123)(상기 환원된 산화 그래핀), 및 결합체로 구성되는 음극 활물질층(109)의 상면도이다. 복수의 음극 활물질(121)의 표면을 상이한 그래핀(123)이 피복한다. 또한, 일부에 있어서, 음극 활물질(121)이 노출되어 있어도 좋다.
- [0074] 또한, 음극 활물질(121) 표면에 그래핀(123)이 피복되지 않아도 충분한 특성을 얻을 수 있지만, 그래핀(123)이 음극 활물질(121)을 충분히 피복하고 있으면 캐리어 이온이 음극 활물질(121)들 사이를 호핑하여 전류가 흐르기 쉬워져 바람직하다.
- [0075] 도 2c는, 도 2b의 음극 활물질층(109)의 일부에 있어서의 단면도이다. 음극 활물질(121) 및 상기 음극 활물질(121)을 덮는 그래핀(123)을 갖는다. 그래핀(123)은 단면도에 있어서는 선 형상으로 관찰된다. 동일한 그래핀 또는 복수의 그래핀에 의하여 복수의 음극 활물질(121)을 내포한다. 즉, 동일한 그래핀 또는 복수의 그래핀 사이에 복수의 음극 활물질(121)이 내재한다. 또한, 그래핀은 주머니상으로 되어 있고, 상기 내부에 있어서, 복수의 음극 활물질(121)을 내포하는 경우가 있다. 또한, 일부의 양극 활물질(121)이 그래핀(123)으로 덮여 있지 않고 노출되어 있는 경우가 있다.
- [0076] 또한, 캐리어 이온의 흡장에 의하여 체적이 팽창되는 음극 활물질(121)에서는, 충전 및 방전으로 인하여 음극 활물질층(109)이 취약해져, 음극 활물질층(109)이 부분적으로 붕락될 우려가 있다. 음극 활물질층(109)이 부분적으로 붕락되면, 충전 장치의 신뢰성이 저하된다. 그러나, 충전 및 방전으로 인하여 음극 활물질(121)의 체적이 팽창되어도 상기 주위를 그래핀(123)이 덮음으로써, 그래핀(123)은 음극 활물질(121)의 분산이나 음극 활물질층(109)의 붕락을 방지할 수 있다. 즉, 그래핀(123)은, 충전 및 방전에 따라 음극 활물질(121)의 체적이 증감되어도, 음극 활물질(121)끼리의 결합을 유지하는 기능을 갖는다.
- [0077] 또한, 그래핀(123)은, 복수의 음극 활물질(121)과 접하여 있고, 도전 보조제로서도 기능한다. 또한, 캐리어 이

온의 흡장 및 방출이 가능한 음극 활물질(121)을 유지하는 기능을 갖는다. 그래서, 음극 활물질층(109)에서 음극 활물질로 차지되는 비율을 증가시킬 수 있고, 리튬 2차 전지의 방전 용량을 높일 수 있다.

[0078] 도 3은 본 실시형태의 음극 활물질층(109)의 단면 SEM 사진이다. 도 3의 단면 SEM 사진에서는 복수의 그래핀의 층들간에 복수의 입자상의 실리콘이 끼워져 있는 것이 도시되어 있다. 바꿔 말하면 상기 복수의 입자상의 실리콘은 복수의 그래핀의 층으로 덮여 있다. 이로써, 도전성이 높은 그래핀으로 실리콘을 피복함으로써 전자의 이동을 고속화시킬 수 있다. 또한, 실리콘은 탄소와 비교하여 약 10배의 캐리어 이온을 흡장하지만, 캐리어 이온의 흡장에 의하여 체적이 팽창되는 팽창률이 높다. 그러나, 상술한 바와 같이, 상기 복수의 입자상의 실리콘의 주위를 그래핀이 덮기 때문에, 입자상의 실리콘이 분산되거나, 입자상의 실리콘이 분산되어 음극 활물질층(109)이 붕괴되는 것을 방지할 수 있다.

[0079] 이상 본 실시형태에 의하여 전극 제작 공정에 있어서 제작 공정수를 삭감할 수 있다.

[0080] 또한, 본 실시형태에 의하여 전극의 파괴를 억제할 수 있다.

[0081] 또한, 본 실시형태에 의하여 전극의 파괴를 억제함으로써 신뢰성이 높은 축전 장치를 얻을 수 있다.

[0082] 또한, 본 실시형태에 의하여 균일하게 분산된, 환원된 산화 그래핀을 갖는 전극을 얻을 수 있다.

[0083] 또한, 본 실시형태에 의하여 균일하게 분산된, 환원된 산화 그래핀을 갖는 전극을 사용함으로써 전기 특성이 높은 리튬 2차 전지를 얻을 수 있다.

[0084] (실시형태 2)

[0085] 본 실시형태에서는 리튬 2차 전지의 구조, 및 그 제작 방법의 일 형태에 대하여 설명한다.

[0086] 도 4a는 코인 형(단층식 편평형)의 리튬 2차 전지의 외관도이고, 도 4b는 그 단면도이다.

[0087] 코인 형 리튬 2차 전지(6000)는 양극 단자를 겸한 양극 캔(603)과 음극 단자를 겸한 음극 캔(601)이 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(602)으로 절연되어, 밀봉되어 있다. 양극(610)은 양극 집전체(608)와, 양극 집전체(608)에 접하도록 제공된 양극 활물질층(607)으로 형성된다. 한편, 음극(609)은 음극 집전체(604)와, 음극 집전체(604)에 접하도록 제공된 음극 활물질층(605)으로 형성된다. 양극 활물질층(607)과 음극 활물질층(605) 사이에는 세퍼레이터(606)와 액체의 전해질로서 비수 전해액(도시하지 않았음)을 갖는다.

[0088] 음극은 실시형태 1에서 나타낸 음극(101)을 적절히 사용하여 형성하면 좋다.

[0089] 정극 집전체(608) 및 정극 활물질층(607)은 각각 이하에 나타내는 정극 집전체 및 정극 활물질층을 적절히 사용할 수 있다.

[0090] 양극 집전체(608)에는 스테인리스 강, 금, 백금, 아연, 철, 구리, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 도전성이 높은 재료를 사용할 수 있다. 또한 실리콘, 티타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브덴 등 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 양극 집전체(608)는 박형상, 판형상(시트형상), 그물형상, 편칭 메탈형상, 강망형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다.

[0091] 양극 활물질층(607)로서는 LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 등의 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.

[0092] 또는, 올리빈형 구조의 리튬 함유 복합 산화물(일반식 LiMPO_4 (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상))을 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, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{LiFe}_a\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Ni}_c\text{Mn}_e\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ (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 재료로서 사용할 수 있다.

[0093] 또는, 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 산화물을 사용할 수 있다. 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 의 대표적인 예로서는 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$,

$\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 은 1 이하, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n+q$ 는 1 이하, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 는 1 이하, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$) 등의 화합물을 재료로서 사용할 수 있다.

[0094] 또한, 캐리어 이온이 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우에는, 양극 활물질층(607)으로서 상기 리튬 화합물 및 복합 산화물에서 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등), 베릴륨, 또는 마그네슘을 사용하여도 좋다.

[0095] 또한, 양극 활물질층(607)은 양극 집전체(608) 위에 직접 접하여 형성되는 경우에 한정되지 않는다. 양극 집전체(608)와 양극 활물질층(607) 사이에 양극 집전체(608)와 양극 활물질층(607)의 밀착성을 향상시키기 위한 밀착층이나, 양극 집전체(608) 표면의 요철 형상을 완화시키기 위한 평탄화층, 방열하기 위한 방열층, 양극 집전체(608) 또는 양극 활물질층(607)의 응력을 완화시키기 위한 응력 완화층 등의 기능층을 금속 등의 도전성 재료를 사용하여 형성하여도 좋다.

[0096] 또한, 양극 활물질층(607)은 실시형태 1의 음극 활물질층(109)과 마찬가지로 그래핀을 포함하여도 좋다. 양극 활물질층(607)에 그래핀이 포함된 경우에는 이하에 설명한다.

[0097] 도 5a는, 양극 집전체(608)과, 상기 양극 집전체(608)과 접하도록 제공된 양극 활물질층(607)을 갖는 양극(610)의 단면도이다. 도 5b는 양극 활물질층(607)으로서 캐리어 이온의 흡장 및 방출이 가능한 입자상의 양극 활물질(303)과, 상기 양극 활물질(303) 중 복수를 덮고, 또 상기 양극 활물질(303)이 내부에 채워진 그래핀(304)으로 구성되는 양극 활물질층(607)의 상면도이다. 복수의 양극 활물질(303)의 표면을 상이한 그래핀(304)이 덮는다. 또한, 일부에서 양극 활물질(303)이 노출되어 있어도 좋다.

[0098] 또한, 양극 활물질(303)의 표면을 그래핀(304)으로 피복하지 않아도 충분한 특성을 얻을 수 있지만, 그래핀(304)으로 피복된 양극 활물질(303)을 사용하면, 캐리어 이온이 양극 활물질(303)들 사이를 호핑하여 전류가 흐르기 쉬어지기 때문에 바람직하다.

[0099] 도 5c는 도 5b의 양극 활물질층(607)의 일부를 도시한 단면도이다. 양극 활물질(303), 및 상기 양극 활물질(303)을 덮는 그래핀(304)을 갖는다. 그래핀(304)은 단면도에서는 선 형상으로 관찰된다. 동일한 그래핀 또는 복수의 그래핀에 의하여, 복수의 양극 활물질을 내포한다. 즉 동일한 그래핀 또는 복수의 그래핀 사이에 복수의 양극 활물질이 내재한다. 또한, 그래핀은 봉지 형상이 되어 있으며, 상기 내부에서 복수의 양극 활물질을 내포하는 경우가 있다. 또한, 일부의 양극 활물질이 그래핀으로 덮여 있지 않고 노출되어 있는 경우가 있다.

[0100] 또한, 양극 활물질층(607)은 그래핀의 체적의 0.1배 이상 10배 이하의 아세틸렌 블랙 입자나 1차원 확장(one-dimensional expansion)을 갖는 카본 나노파이버 등의 카본 입자 등, 공지의 도전 보조제를 가져도 좋다.

[0101] 세퍼레이터(606)에는, 셀룰로스(종이) 또는 공공(空孔)이 제공된 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 절연체를 사용할 수 있다.

[0102] 비수(nonaqueous) 전해질의 용질은, 캐리어 이온을 갖는 재료를 사용한다. 비수 전해질의 용질의 대표적인 예로서는, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등의 리튬염이 있다.

[0103] 또한, 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온인 경우, 비수 전해질의 용질로서, 상기 리튬염에 있어서, 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등), 베릴륨, 또는 마그네슘을 사용하여도 좋다.

[0104] 또한, 비수 전해질의 용매로서는, 캐리어 이온의 이송이 가능한 재료를 사용한다. 비수 전해질의 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매(aprotic organic solvent)가 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매의 대표적인 예로서는, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), γ -부티로락톤, 아세트나이트릴, 디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등이 있고, 이들 중 하나 또는 복수를 사용할 수 있다. 또한, 비수 전해질의 용매로서 겔(gel)화된 고분자 재료를 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 비수계 2차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화된 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 불소계 폴리머 등이 있다. 또한, 비수 전해질의 용매로서 난연성 및 난휘발성을 갖는 하나 또는 복수의 이온 액체(상온 용융염)를 사용함

으로써, 2차 전지의 내부 단락이나 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승하여도 2차 전지의 과열이나 발화 등을 방지할 수 있다.

- [0105] 또한 비수 전해액 대신에 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 갖는 고체 전해질이나, PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 갖는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터나 스페이서를 설치할 필요가 없다. 또한, 전지 전체를 고체화시킬 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어 안전성이 굉장히 향상된다.
- [0106] 양극 캔(603), 음극 캔(601)에는, 내부식성을 갖는 철, 니켈, 알루미늄, 티타늄 등의 금속 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속과의 합금(스테인리스 강(鋼) 등)을 사용할 수 있다. 특히, 2차 전지의 충전 및 방전에 의하여 발생하는 비수 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여, 니켈 등을 부식성 금속에 도금하는 것이 바람직하다. 양극 캔(603)은 양극(610)과 전기적으로 접촉되고, 음극 캔(601)은 음극(609)과 전기적으로 접촉된다.
- [0107] 이들 음극(609), 양극(610) 및 세퍼레이터(606)를 비수 전해액에 침시켜, 도 4b에 도시된 바와 같이 양극 캔(603)을 아래로 하고 양극(610), 세퍼레이터(606), 음극(609), 음극 캔(601)을 이 순서대로 적층하고, 양극 캔(603)과 음극 캔(601)을 개스킷(602)을 개재하여 압착시켜 코인형 리튬 2차 전지(600)를 제작한다.
- [0108] 또한, 이하에 도 4a 및 도 4b의 리튬 2차 전지와는 다른 구조를 갖는 리튬 2차 전지에 대하여 설명한다.
- [0109] 다음에 도 6a 및 도 6b를 사용하여 원통형 비수계 2차 전지의 구조를 설명하기로 한다. 원통형 리튬 2차 전지(700)는 도 6a에 도시된 바와 같이, 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(701)을 갖고, 측면 및 저면에 전지 캔(외장 캔)(702)을 갖는다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(702)은 개스킷(절연 패킹)(710)으로 절연되어 있다.
- [0110] 도 6b는 원통형 리튬 2차 전지의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 중공 원 기둥 형상의 전지 캔(702) 내측에는 띠 형상의 양극(704)과 음극(706)이 세퍼레이터(705)를 사이에 두고 감겨진 전지 소자가 제공된다. 도시하지 않았지만 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 하여 감겨진다. 전지 캔(702)은 한 단부가 닫혀 있고, 다른 단부가 열려 있다. 전지 캔(702)에는 내부식성을 갖는 철, 니켈, 알루미늄, 티타늄 등의 금속 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속과의 합금(스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 특히, 2차 전지의 충전 및 방전에 의하여 발생하는 비수 전해액으로 인한 부식을 방지하기 위하여 니켈 등을 내부식성 금속에 도금하는 것이 바람직하다. 전지 캔(702)의 내측에서 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨진 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(708) 및 절연판(709)에 의하여 끼워져 있다. 또한, 전지 소자가 제공된 전지 캔(702)의 내부에는 비수 전해액(도시하지 않음)이 주입되어 있다. 비수 전해질은 상술한 리튬 2차 전지와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0111] 양극(704) 및 음극(706)은 상술한 코인형 리튬 2차 전지의 양극 및 음극과 마찬가지로 제작하면 좋지만, 원통형 리튬 2차 전지에 사용되는 양극 및 음극은 감겨지기 때문에, 집전체 양면에 활물질층을 형성하는 점이 다르다. 음극(706)은 실시형태 1에 기재된 음극을 사용함으로써 용량이 큰 2차 전지를 제작할 수 있다. 양극(704)에는 양극 단자(양극 집전 리드)(703)가 접속되고, 음극(706)에는 음극 단자(음극 집전 리드)(707)가 접속된다. 양극 단자(703) 및 음극 단자(707)는 양쪽 모두에 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(703)는 안전 밸브 기구(712)에, 음극 단자(707)는 전지 캔(702)의 바닥에 각각 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(712)는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 소자(711)를 통하여 양극 캡(701)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(712)는 전지의 내압의 상승이 소정의 임계값을 넘는 경우에 양극 캡(701)과 양극(704)의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한, PTC 소자(711)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이고, 저항이 증대됨에 따라 전류량을 제한하여 이상한 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 티타늄산 바륨(BaTiO₃)계 반도체 세라믹스 등을 사용할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 실시형태에서는 리튬 2차 전지로서 코인형 및 원통형 비수계 2차 전지를 나타냈지만, 밀봉형 비수계 2차 전지, 각형 비수계 2차 전지 등 다양한 형상의 비수계 2차 전지를 사용할 수 있다. 또한, 양극, 음극 및 세퍼레이터가 복수 적층된 구조, 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨진 구조이어도 좋다.
- [0113] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0114] (실시형태 3)
- [0115] 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지는, 전력에 의하여 구동하는 다양한 전기 기기의 전원으로서 사용할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용한 전기 기기의 구체적인 예로서 텔레비전, 모니터 등의 표시

장치, 조명 장치, 데스크탑형이나, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 워드 프로세서, DVD(Digital Versatile Disc) 등의 기록 매체에 기억된 정지 영상 또는 동영상을 재생하는 화상 재생 장치, 휴대용 CD 플레이어, 라디오 수신기, 테이프 리코더 등의 녹음 재생 기기, 헤드폰 스테레오, 스테레오, 탁상 시계나 벽 시계 등의 시계, 코드리스 전화화자기, 트랜스시버, 휴대 무선기, 휴대 전화기, 자동차 전화, 휴대형 게임기, 계산기, 휴대 정보 단말, 전자 수첩, 전자 서적, 전자 번역기, 음성 입력 기기, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라 등의 카메라, 전기 면도기, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 전기 청소기, 온수기, 선풍기, 헤어드라이어, 에어컨디셔너, 가습기, 제습기 등의 공기 조화 설비, 식기 세척기, 식기 건조기, 의류 건조기, 이불 건조기, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, 핵산 보존용 냉동고, 회중전등, 체인 소 등의 공구, 연기 감지기, 투석 장치 등의 의료기기 등을 들 수 있다. 또한, 유도등, 신호기, 벨트 컨베이어, 엘리베이터, 에스컬레이터, 산업용 로봇, 전력 저장 시스템, 전력의 평준화나 스마트 그리드를 위한 축전 장치 등의 산업 기기를 들 수 있다. 또한, 리튬 2차 전지로부터의 전력을 사용하여, 전동기로 추진하는 이동체 등도 전기 기기 및 전자 기기의 범주에 포함되는 것으로 한다. 상기 이동체로서 예를 들어, 전기 자동차(EV), 내연 기관과 전동기를 겸비한 하이브리드 자동차(HEV), 플러그-인 하이브리드 자동차(PHEV), 이들의 타이어 차륜이 무한 궤도로 대체된 장래(裝軌) 차량, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기가 달린 자전거, 자동 이륜차, 자동 휠체어, 골프용 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 헬리콥터, 항공기, 로켓, 인공 위성, 우주 탐사기, 음성 탐사기, 우주선 등을 들 수 있다.

[0117] 또한, 상기 전기 기기는, 소비 전력 중 거의 모든 전력을 제공하기 위한 주전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기는, 상기 주전원이나 상용 전원으로부터의 전력 공급이 정지된 경우에, 전기 기기로서의 전력 공급을 행할 수 있는 무정전 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다. 또는, 상기 전기 기기는 상기 주전원이나 상용 전원으로부터 전기 기기로서의 전력 공급과 병행하여, 전자 기기로서의 전력 공급을 행하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수 있다.

[0118] 도 7은, 상기 전기 기기의 구체적인 구성을 도시한 것이다. 도 7에 있어서 표시 장치(8000)는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)를 사용한 전자 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(8000)는, TV 방송 수신용의 표시 장치에 상당하고, 하우징(8001), 표시부(8002), 스피커부(8003), 리튬 2차 전지(8004) 등을 갖는다. 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)는 하우징(8001)의 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(8000)는 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8004)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8004)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 표시 장치(8000)를 이용할 수 있게 된다.

[0119] 표시부(8002)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 구비한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micro mirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0120] 또한, 표시 장치에는, TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등, 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.

[0121] 도 7에 있어서, 매립형 조명 장치(8100)는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8103)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로 조명 장치(8100)는 하우징(8101), 광원(8102), 리튬 2차 전지(8103) 등을 갖는다. 도 7에서는, 리튬 2차 전지(8103)가, 하우징(8101) 및 광원(8102)이 매립된 천장(8104)의 내부에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 리튬 2차 전지(8103)는, 하우징(8101)의 내부에 제공되어 있어도 좋다. 조명 장치(8100)는, 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8103)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8103)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(8100)를 이용할 수 있게 된다.

[0122] 또한, 도 7에서는 천장(8104)에 제공된 매립형 조명 장치(8100)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지는, 천장(8104) 이외, 예를 들어 측벽(8105), 바닥(8106), 창문(8107) 등에 제공되는 매립형 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상형 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.

[0123] 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 일례로서 들 수 있다.

- [0124] 도 7에 있어서, 실내기(8200) 및 실외기(8204)를 갖는 에어 컨디셔너는, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8203)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(8200)는 하우징(8201), 송풍구(8202), 리튬 2차 전지(8203) 등을 갖는다. 도 7에서는, 리튬 2차 전지(8203)가, 실내기(8200)에 제공되어 있는 경우를 예시하였지만, 리튬 2차 전지(8203)는 실외기(8204)에 제공되어 있어도 좋다. 또는, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 리튬 2차 전지(8203)가 제공되어 있어도 좋다. 에어 컨디셔너는, 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수도 있고, 리튬 2차 전지(8203)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(8200)와 실외기(8204)의 양쪽 모두에 리튬 2차 전지(8203)가 제공되어 있는 경우, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8203)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 에어 컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.
- [0125] 또한, 도 7에서는, 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어 컨디셔너를 예시하였지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 하나의 하우징에 갖는 일체형 에어 컨디셔너에, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용할 수도 있다.
- [0126] 도 7에 있어서 전기 냉동 냉장고(8300)는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8304)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로는 전기 냉동 냉장고(8300)는 하우징(8301), 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303), 리튬 2차 전지(8304) 등을 갖는다. 도 7에서는, 리튬 2차 전지(8304)가 하우징(8301) 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(8300)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있고, 리튬 2차 전지(8304)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지(8304)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 전기 냉동 냉장고(8300)를 이용할 수 있게 된다.
- [0127] 또한, 상술한 전기 기기 중, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전기 기기는, 단시간에 높은 전력을 필요로 한다. 따라서, 상용 전원으로는 조달하지 못하는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용함으로써, 전기 기기를 사용할 때에 상용 전원의 차단기(breaker)가 떨어지는 것을 방지할 수 있다.
- [0128] 또한, 전기가 사용되지 않는 시간대, 특히, 상용 전원의 공급원이 공급 가능한 총 전력량 중, 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 부름)이 낮은 시간대에서 리튬 2차 전지에 전력을 축적해 둬으로써, 상기 시간대 이외에서 전력 사용률이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(8300)의 경우, 기온이 낮고, 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303)의 개폐가 행해지지 않는 야간에 있어서, 리튬 2차 전지(8304)에 전력을 축적한다. 그리고, 기온이 높아지며 냉장실용 도어(8302), 냉동실용 도어(8303)의 개폐가 행해지는 낮에 리튬 2차 전지(8304)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력 사용률을 낮게 억제할 수 있다.
- [0129] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0130] (실시형태 4)
- [0131] 다음에, 전자 기기의 일례인 휴대 정보 단말에 대하여 도 8a 내지 도 8c를 사용하여 설명한다.
- [0132] 도 8a 및 도 8b는 폴더형 태블릿 단말이다. 도 8a는, 연 상태이며, 태블릿형 단말은, 하우징(9630), 표시부(9631a), 표시부(9631b), 표시 모드 전환 스위치(9034), 전원 스위치(9035), 전력 절약 모드 전환 스위치(9036), 후크(9033), 조작 스위치(9038)를 갖는다.
- [0133] 표시부(9631a)는 일부를 터치 패널의 영역(9632a)으로 할 수 있으며, 표시된 조작 키(9638)를 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 또한 도면에서는 일례로서 표시부(9631a)에 있어서 영역의 반이 표시만 하는 기능을 갖는 구성이고, 영역의 나머지 반이 터치 패널 기능을 갖는 구성을 도시하였지만, 이 구성에 한정되지 않는다. 표시부(9631a)의 모든 영역이 터치 패널의 기능을 갖는 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어, 표시부(9631a)의 전체 면에 키보드 버튼을 표시시킨 터치 패널로 하여, 표시부(9631b)를 표시 화면으로서 사용할 수 있다.
- [0134] 또한, 표시부(9631b)에서도 표시부(9631a)와 마찬가지로 표시부(9631b)의 일부를 터치 패널 영역(9632b)으로 할 수 있다. 또한 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼(9639)이 표시되어 있는 위치를 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(9631b)에 키보드 버튼을 표시시킬 수 있다.
- [0135] 또한, 터치 패널 영역(9632a)과 터치 패널 영역(9632b)에 대하여 동시에 터치 입력을 행할 수도 있다.
- [0136] 또한 표시 모드 전환 스위치(9034)는 세로 표시 또는 가로 표시 등의 표시 방향의 전환, 흑백 표시 또는 컬러 표시의 전환 등을 선택할 수 있다. 전력 절약 모드 전환 스위치(9036)는 태블릿형 단말에 내장된 광 센서로 감

출되는 사용시의 외광의 광량에 따라 표시의 휘도를 최적화한 것으로 할 수 있다. 태블릿 단말은 광 센서뿐만 아니라, 자이로 센서, 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서와 같은 다른 검출 장치를 내장시켜도 좋다.

- [0137] 또한, 도 8a에서는 표시부(9631b)와 표시부(9631a)의 표시 면적이 같은 예를 도시하였지만 이것에 특별히 한정되지 않고, 서로 크기가 상이하여도 좋고 표시 품질도 상이하여도 좋다. 예를 들어, 한쪽이 다른 쪽보다 고정세한 표시가 가능한 표시 패널로 하여도 좋다.
- [0138] 도 8b는 닫은 상태를 도시한 것이며, 태블릿형 단말은 하우징(9630), 태양 전지(9633), 충전 및 방전 제어 회로(9634), 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636)를 갖는다. 또한, 도 8b는 충전 및 방전 제어 회로(9634)의 일례로서 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636)를 갖는 구성을 도시한 도면이며, 배터리(9635)는 상술한 실시형태에서 설명한 리튬 2차 전지를 갖는다.
- [0139] 또한, 태블릿형 단말은 폴더형이기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(9630)을 닫은 상태로 할 수 있다. 따라서, 표시부(9631a), 표시부(9631b)를 보호할 수 있기 때문에 내구성이 우수하며 장기 사용의 관점에서 보아도 신뢰성이 우수한 태블릿 단말을 제공할 수 있다.
- [0140] 또한, 상술한 외에도 도 8a 및 도 8b에 도시한 태블릿형 단말기는, 다양한 정보(정지 화상, 동영상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 캘린더, 일자 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시한 정보를 터치 입력에 의하여 조작하거나 또는 편집하는 터치 입력 기능, 다양한 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.
- [0141] 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)를 하우징(9630)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 설치할 수 있고, 배터리(9635)를 효율적으로 충전할 수 있는 구성으로 할 수 있다. 또한, 배터리(9635)로서는 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있는 등의 이점이 있다.
- [0142] 또한 도 8b에 도시된 충전 및 방전 제어 회로(9634)의 구성 및 동작에 대하여 도 8c에서 블록도를 도시하여 설명하기로 한다. 도 8c는 태양 전지(9633), 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3), 표시부(9631)를 도시한 것이며, 배터리(9635), DCDC 컨버터(9636), 컨버터(9637), 스위치(SW1) 내지 스위치(SW3)가 도 8b에 도시된 충전 및 방전 제어 회로(9634)에 대응하는 개소이다.
- [0143] 우선, 외광을 사용하여 태양 전지(9633)에 의하여 발전되는 경우의 동작의 예에 대하여 설명하기로 한다. 태양 전지로 발생된 전력은 배터리(9635)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(9636)에 의하여 승압 또는 강압된다. 또한, 표시부(9631)의 동작에 태양 전지(9633)로부터의 전력이 사용될 때는, 스위치(SW 1)를 온으로 하고, 컨버터(9637)에 의하여 표시부(9631)에 필요한 전압으로 승압 또는 강압을 행한다. 또한, 표시부(9631)에 있어서 표시를 행하지 않을 때는, 스위치(SW 1)를 오프로 하고, 스위치(SW 2)를 온으로 하고 배터리(9635)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.
- [0144] 또한, 태양 전지(9633)에 대해서는 발전 수단의 일례로서 나타냈지만, 특별히 한정되지 않고 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펠티어 소자) 등의 다른 발전 수단에 의하여 배터리(9635)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어, 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송 모듈이나, 다른 충전 수단을 조합하여 행하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0145] 또한, 상술한 실시형태에서 설명한 리튬 2차 전지를 구비하고 있으면, 도 8a 내지 도 8c에 도시된 전자 기기에 특별히 한정되지 않는 것은 물론이다.
- [0146] (실시형태 5)
- [0147] 또한, 전기 기기의 일례인 이동체의 예에 대하여 도 9a 및 도 9b를 사용하여 설명한다.
- [0148] 실시형태 1 및 실시형태 2에서 설명한 리튬 2차 전지는 제어용 배터리로서 사용될 수 있다. 제어용 배터리는, 플러그-인(plug-in) 기술이나 비접촉 급전을 사용하여 외부로부터 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다. 또한, 이동체가 철도용 전기 차량인 경우, 가선(架線)이나 도전 궤조(導電軌條)로부터 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다.
- [0149] 도 9a 및 도 9b는 전기 자동차의 일례를 도시한 것이다. 전기 자동차(9700)에는, 리튬 2차 전지(9701)가 탑재되어 있다. 리튬 2차 전지(9701)의 전력은, 제어 회로(9702)에 의하여 출력이 조정되어 구동 장치(9703)에 공급된다. 제어 회로(9702)는 도시하지 않은 ROM, RAM, CPU 등을 갖는 처리 장치(9704)에 의하여 제어된다.

- [0150] 구동 장치(9703)는 직류 전동기 또는 교류 전동기를 단독으로, 또는 전동기와 내연 기관을 조합하여 구성된다. 처리 장치(9704)는 전기 자동차(9700)의 운전자의 조작 정보(가속, 감속, 정지 등)나 주행시의 정보(오르막길인지 내리막길인지 등의 정보, 구동륜(driving wheel)에 걸리는 부하의 정보 등)의 입력 정보에 따라 제어 회로(9702)에 제어 신호를 출력한다. 제어 회로(9702)는 처리 장치(9704)의 제어 신호에 의하여 리튬 2차 전지(9701)로부터 공급되는 전기 에너지를 조정하여 구동 장치(9703)의 출력을 제어한다. 교류 전동기를 탑재하고 있는 경우는, 도시하지 않았지만, 직류를 교류로 변환하는 인버터도 내장된다.
- [0151] 리튬 2차 전지(9701)는, 플러그-인 기술을 사용하여 외부로부터의 전력을 공급함으로써 충전할 수 있다. 예를 들어, 상용 전원으로부터 전원 플러그를 통하여 리튬 2차 전지(9701)에 충전한다. 충전은, AC/DC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 일정한 전압값을 갖는 직류 정전압으로 변환하여 행할 수 있다. 리튬 2차 전지(9701)로서, 본 발명의 일 형태에 따른 리튬 2차 전지를 탑재함으로써, 충전 시간의 단축화 등에 기여할 수 있고, 편리성을 향상시킬 수 있다. 또한, 충전 및 방전 속도가 향상됨으로써, 전기 자동차(9700)의 가속력 향상에 기여할 수 있어, 전기 자동차(9700)의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 2차 전지(9701)의 특성이 향상됨으로써, 리튬 2차 전지(9701) 자체를 소형 경량화할 수 있으면, 차량의 경량화에 기여할 수 있다.
- [0152] 본 실시형태는, 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0153] (실시예 1)
- [0154] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에서 기재한 음극을 사용한 리튬 2차 전지의 전기 특성에 대하여 설명한다.
- [0155] 본 실시예의 음극은 음극 집전체로서 두께 15 μ m의 티타늄박을 사용하여 음극 활물질층으로서 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자(평균 입자 직경 60nm), 산화 그래핀, 및 결합제인 폴리이미드(더 정확하게 말하면, 폴리이미드의 전구체)의 혼합 비율을 40:40:20(중량%), 더 구체적으로는 실리콘 입자를 0.08g, 산화 그래핀을 0.08g, 폴리이미드의 전구체를 0.292g로 한 것을 혼합시켰다. 또한, 폴리이미드의 전구체는 가열 공정 후에 전체의 13.7%가 이미드화되어 폴리이미드가 된다. 즉, 이미드화되어 폴리이미드가 되는 중량은 0.04g(0.292g \times 0.137)이다. 도 1에 도시된 제작 공정에 따라 음극 집전체 위에 음극 활물질층이 형성된 음극을 제작하였다.
- [0156] 또한, 슬러리 소성 및 산화 그래핀의 환원을 겸하는 가열 공정(도 1에서의 스텝 S107)에 있어서, 120 $^{\circ}$ C로 0.5시간 가열하여, 그 후에 250 $^{\circ}$ C까지 상승시켜, 250 $^{\circ}$ C로 0.5시간 가열함으로써 전 처리를 행하였다. 또한, 그 후에 300 $^{\circ}$ C까지 승온시켜, 300 $^{\circ}$ C로 1시간 가열 공정을 행하였다.
- [0157] 도 10은 상술한 바와 같이, 제작한 음극을 사용한 경우의 리튬 2차 전지의 충전 및 방전 특성을 나타낸 것이고, 하프 셀을 형성하고 측정된 결과를 도시한 것이다. 상기 하프 셀에서의 측정에 있어서는, 양극에 금속 리튬을 사용하였다. 또한, 상기 하프 셀을 제작하는 데에 Tomcell Japan Co.,Ltd 제작의 기초 셀을 사용하였다.
- [0158] 또한, 전해액에는 육불화비산리튬(LiPF₆)을 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용액에 용해시킨 것을 사용하였다. 세퍼레이터에는 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0159] 도 10에 도시된 충전 및 방전 특성은, 이하와 같이 하여 측정된 결과이다. 우선, 첫 번째 충전 및 방전은 0.05C(전류 밀도 0.1A/g)로 행하였다. 이것은 제작된 2차 전지에 가능한 한 많은 전하를 축적시키기 위해서이다. 두 번째 이후의 충전 및 방전은 1C(전류 밀도 2A/g)로 행하였다. 또한, 상기 측정에 있어서 충전 및 방전은 정전류로 행해지고, 충전 및 방전 전압 범위는 0.03V 이상 1V 이하였다. 또한, 본 명세서에서는, 충전 1번 및 방전 1번을 1사이클로 한다. 즉, 본 실시예에서는 첫 번째 사이클은 0.05C로 행하고, 두 번째 사이클부터 열 번째 사이클까지를 1C로 행하였다.
- [0160] 도 10은 상기 측정으로 얻어진 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 도 10에 있어서, 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다. 또한, 상기 측정에 있어서, 충전 및 방전은 10번 행해졌다.
- [0161] 도 10에 있어서, “c”는 충전을 나타내고, “d”는 방전을 나타내고, 숫자는 횟수를 나타낸 것이다. 즉, 예를 들어, “c5”는 충전 5번째를 나타낸 것이다.
- [0162] 도 10에 도시된 바와 같이, 본 실시예의 리튬 2차 전지는 첫 번째 충전 및 방전 후, 두 번째 충전 및 방전에서는, 용량이 급격하게 감소되었다. 이것은, 첫 번째 충전 및 방전이 0.05C인 것에 대하여 두 번째 충전 및 방전이 1C이기 때문에, 레이트의 차이에 기인한 것이다. 낮은 레이트(예를 들어, 0.05C)에서는, 캐리어 이온의 이동 시간이 충분하기 때문에, 큰 용량을 얻을 수 있다. 한편, 높은 레이트(예를 들어, 0.05C와 비교하여 높은

레이트인 1C)에서는, 캐리어 이온의 이동 시간이 충분하지 않기 때문에, 용량은 작아진다.

- [0163] 그러나 세 번째 이후의 충전 및 방전에서는, 충전 및 방전을 행할 때마다(사이클 수가 증가됨과 함께) 충전 용량 및 방전 용량이 모두 증가된다. 충전 용량 및 방전 용량이 증가되는 이유는 이하와 같다. 상술한 가열 처리로 산화 그래핀을 환원하는데 음극 활물질층 내에는 가열 처리로 잔존한 미환원의 산화 그래핀이 존재한다. 도 10에 있어서, 충전 및 방전을 시작한 직후에서는 산화 그래핀의 환원이 충분하지 않다. 그러나, 충전 및 방전을 행할 때마다(사이클 수가 증가됨과 함께) 환원이 충분하지 않은 산화 그래핀이 전기적으로 환원된다. 이로써, 충전 및 방전을 행할 때마다 충전 용량 및 방전 용량이 모두 증가된다.
- [0164] (실시예 2)
- [0165] 본 실시예에서는, 음극 활물질로서 실시예 1과는 다른 형상의 실리콘 입자를 사용하여 형성한 음극, 및 상기 음극을 사용하여 제작한 리튬 2차 전지에 대하여 설명한다.
- [0166] 본 실시예의 음극은 음극 집전체로서 두께 15 μ m의 티타늄박을 사용하고 음극 활물질층으로서 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자(평균 입경 3 μ m), 산화 그래핀, 및 결합제인 폴리이미드(더 정확하게 말하면, 폴리이미드의 전구체)의 혼합 비율을 40:40:20(중량%), 더 구체적으로는 실리콘 입자를 0.08g, 산화 그래핀을 0.08g, 폴리이미드의 전구체를 0.292g(폴리이미드로서는 0.04g)로 한 것을 혼합시켜 도 1에 도시된 제작 공정에 따라 음극 집전체 위에 음극 활물질층이 형성된 음극을 제작하였다.
- [0167] 또한, 슬러리 소성 및 산화 그래핀의 환원을 겸하는 가열 공정(도 1 중의 스텝 S107)에 있어서, 120 $^{\circ}$ C로 0.5시간 가열하고, 그 후에 250 $^{\circ}$ C까지 상승시켜, 250 $^{\circ}$ C로 0.5시간 가열함으로써 전 처리를 행하였다. 또한, 그 후에 300 $^{\circ}$ C까지 상승시켜, 300 $^{\circ}$ C로 1시간 가열 공정을 행하였다.
- [0168] 본 실시예와 실시예 1에서 상이한 점은, 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자로서 평균 입자 직경 5 μ m의 실리콘 입자를 미립화 장치로 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μ m가 된 실리콘 입자를 사용한 점이다. 더 구체적으로는 평균 입자 직경 5 μ m의 실리콘 입자(분말상 실리콘)를 순수로 분산시켜 순수에 분산된 상기 실리콘 입자를 압력 200MPa로 상기 장치 내에서 10번 충돌시킨다. 이상으로 평균 입경 5 μ m의 실리콘 입자를 분쇄하여 평균 입자 직경 3 μ m의 실리콘 입자를 얻었다.
- [0169] 도 11a 및 도 11b는 본 실시예의 음극 활물질층의 단면 SEM 사진이다. 도 11a의 단면 SEM 사진에서는 실리콘 입자의 표면에 그래핀이 부착되어 있는 것이 도시되어 있다. 또한, 도 11b에서는 실리콘 입자가 복수의 그래핀의 층들간에 끼워져 있는 것이 도시되어 있다.
- [0170] 도 12는 상술한 바와 같이, 제작한 음극을 사용한 경우의 리튬 2차 전지의 충전 및 방전 특성을 나타낸 것이고, 하프 셀을 형성하고 측정된 결과를 도시한 것이다. 상기 하프 셀에서의 측정에 있어서는, 양극에 금속 리튬을 사용하였다. 또한, 상기 하프 셀을 제작하는 데에 Tomcell Japan Co.,Ltd 제작의 기초 셀을 사용하였다.
- [0171] 또한, 전해액에는 육불화비산리튬(LiPF₆)을 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용액에 용해시킨 것을 사용하였다. 세퍼레이터에는 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0172] 도 12에 도시된 충전 및 방전 특성은, 이하와 같이 하여 측정된 결과이다. 우선, 첫 번째 충전 및 방전은 0.05C(전류 밀도 0.1A/g)로 행하였다. 이것은 제작된 2차 전지에 가능한 한 많은 전하를 축적시키기 위해서이다. 두 번째 이후의 충전 및 방전은 1C(전류 밀도 2A/g)로 행하였다. 또한, 상기 측정에 있어서 충전 및 방전은 정전류로 행해지고, 충전 및 방전 전압 범위는 0.03V 이상 1V 이하였다.
- [0173] 도 12는 상기 측정으로 얻어진 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 도 12에 있어서, 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다. 또한, 상기 측정에 있어서, 충전 및 방전은 10번 행해졌다.
- [0174] 도 12에 있어서, “c”는 충전을 나타내고, “d”는 방전을 나타내고, 숫자는 횟수를 나타낸 것이다. 즉, 예를 들어, “c5”는 충전 5번째를 나타낸 것이다.
- [0175] 도 12에 도시된 바와 같이, 첫 번째 충전 및 방전 후, 두 번째 충전 및 방전에서는, 용량이 급격하게 감소되었다. 이것은, 첫 번째 충전 및 방전이 0.05C인 것에 대하여 두 번째 충전 및 방전이 1C이기 때문에, 레이트의 차이에 기인한 것이다. 낮은 레이트(예를 들어, 0.05C)에서는, 캐리어 이온의 이동 시간이 충분하기 때문에, 큰 용량을 얻을 수 있다. 한편, 높은 레이트(예를 들어, 0.05C와 비교하여 높은 레이트인 1C)에서는, 캐리어 이온의 이동 시간이 충분하지 않기 때문에, 용량은 작아진다.

- [0176] 그러나 세 번째 이후의 충전 및 방전에서는, 충전 및 방전을 행할 때마다(사이클 수가 증가됨과 함께) 충전 용량이 모두 증가된다. 한편, 방전 용량에 대해서는 사이클 수가 증가되면, 방전 용량도 증가될 경향이 있지만, 사이클 수가 증가되어도 방전 용량은 단조롭게 증가되지 않았다. 도 12에서는, 사이클 수가 증가된 경우에 방전 용량이 증가 및 감소를 반복한 모양을 도시하였다.
- [0177] 충전 용량 및 방전 용량이 증가되는 이유는 이하와 같다. 상술한 가열 처리로 산화 그래핀을 환원하는데 음극 활물질층 내에는 가열 처리로 잔존한 미환원의 산화 그래핀이 존재한다. 도 12에 있어서, 충전 및 방전을 시작한 직후에서는 산화 그래핀의 환원이 충분하지 않다. 그러나, 충전 및 방전을 행할 때마다(사이클 수가 증가됨과 함께) 환원이 충분하지 않은 산화 그래핀이 전기적으로 환원된다. 이로써, 충전 및 방전을 행할 때마다 충전 용량 및 방전 용량이 모두 증가된다.
- [0178] 한편, 사이클 수가 증가되어도 방전 용량이 감소되는 이유는, 전극 또는/및 전해액의 열화이다. 따라서, 본 발명의 일 형태에서 사용하는 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자는, 실시예 1에서 사용한 것과 같은 미분말로 하는 것이 바람직하다고 말할 수 있다.
- [0179] <참고예>
- [0180] 본 참고예에서는, 음극 활물질층의 재료에 그래핀을 사용하지 않은 리튬 2차 전지에 대하여 설명한다.
- [0181] 본 참고예의 음극은 음극 집전체로서 두께 15 μ m의 티타늄박을 사용하여 음극 활물질층으로서 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자(평균 입자 직경 5 μ m), 도전 보조제로서 케첸 블랙(Ketjen black), 및 결합제인 폴리이미드(더 정확하게 말하면, 폴리이미드의 전구체)를 혼합 비율 80:5:10(중량%)로 혼합시킨 것을 사용하였다. 더 구체적으로는 카본 코팅된 실리콘 입자를 0.4g, 케첸 블랙을 0.025g, 폴리이미드의 전구체를 0.75g으로 한 것을 혼합시켰다.
- [0182] 상기 재료를 혼합시킨 후, 혼합된 재료에 용매를 첨가하여 슬러리를 형성하고, 음극 집전체 위에 슬러리를 도포하였다. 그 후, 음극 집전체 위에 도포된 슬러리를 가열함으로써 슬러리를 소성하고, 음극 집전체 위에 음극 활물질층이 형성된 음극을 제작하였다.
- [0183] 또한, 상기 가열 공정에서 상기 폴리이미드의 전구체가 이미드화되어 폴리이미드가 된다.
- [0184] 또한, 본 참조예에 있어서, 입자상의 음극 활물질인 실리콘 입자는, 혼합되기 전에 카본 코팅된 것을 사용하였다. 본 명세서에 있어서 카본 코팅이란, 활물질의 표면에 탄소 재료가 코팅되는 것을 가리킨다. 상기 카본 코팅된 실리콘 입자는, 가열 분해로 인하여 도전성 탄소를 발생할 수 있는 물질(이하, “도전성 탄소 전구 물질”이라고도 함)을 실리콘 입자에 첨가하고, 그 후, 가열함으로써 형성된다. 도전성 탄소 전구 물질로서 예를 들어 당류, 구체적으로는 글루코오스를 사용하면 좋다.
- [0185] 더 구체적으로는 실리콘 입자(평균 입자 직경 5 μ m) 4g 및 글루코오스 0.4g을 혼합시키고, 또한 용매로서 아세톤을 첨가한다. 상기 실리콘 입자, 글루코오스, 및 아세톤을 볼 밀 처리에 의하여 혼합시키고, 그 후 질소 분위기 중에서 가열 온도 600 $^{\circ}$ C, 가열 시간 10시간 동안 가열하였다. 이상과 같이, 카본 코팅된 실리콘 입자(표면에 탄소 재료가 코팅된 실리콘 입자)를 제작하였다.
- [0186] 도 13은 상술한 바와 같이, 제작한 음극을 사용한 경우의 리튬 2차 전지의 충전 및 방전 특성을 나타낸 것이고, 하프 셀을 형성하고 측정된 결과를 도시한 것이다. 상기 하프 셀의 측정에 있어서는, 양극에 금속 리튬을 사용하였다. 또한, 상기 하프 셀을 제작하는 데에 Tomcell Japan Co.,Ltd 제작의 기초 셀을 사용하였다.
- [0187] 또한, 전해액에는 육불화비산리튬(LiPF₆)을 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용액에 용해시킨 것을 사용하였다. 세퍼레이터에는 폴리프로필렌을 사용하였다.
- [0188] 도 13에 도시된 충전 및 방전 특성은, 이하와 같이 하여 측정된 결과이다. 우선, 첫 번째 충전 및 방전은 0.05C(전류 밀도 0.1A/g)로 행하였다. 이것은 제작된 2차 전지에 가능한 한 많은 전하를 축적시키기 위해서이다. 두 번째 이후의 충전 및 방전은 1C(전류 밀도 2A/g)로 행하였다. 또한, 상기 측정에 있어서 충전 및 방전은 정전류로 행해지고, 충전 및 방전 전압 범위는 0.03V 이상 1V 이하였다.
- [0189] 도 13은 상기 측정으로 얻어진 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 도 13에 있어서, 세로 축은 전압을 나타내고, 가로 축은 용량을 나타낸 것이다. 도면 중의 실선은 충전을 나타내고, 점선은 방전을 나타낸 것이다. 또한, 상기 측정에 있어서, 충전 및 방전은 10번 행해졌다.

- [0190] 도 13에 있어서, “c”는 충전을 나타내고, “d”는 방전을 나타내고, 숫자는 횟수를 나타낸 것이다. 즉, 예를 들어, “c5”는 충전 5번째를 나타낸 것이다.
- [0191] 도 13에 도시된 바와 같이, 본 참고예의 리튬 2차 전지는 첫 번째 충전 및 방전 후, 두 번째 충전 및 방전에서 는, 용량이 급격하게 감소되었다. 또한, 세 번째 이후의 충전 및 방전에서는, 충전 및 방전을 행할 때마다 충 전 및 방전 용량은 감소되었다. 방전 용량에 대해서도 충전 및 방전의 횟수가 증가되면 방전 용량은 감소되었 다.
- [0192] 본 참조예에 의하여 음극 활물질층의 재료로서 그래핀(환원된 산화 그래핀)을 사용하지 않은 리튬 2차 전지는 충전 및 방전을 반복하면, 용량이 감소되는 것이 밝혀졌다.
- [0193] 한편, 음극 활물질층의 재료로서 그래핀을 사용하면, 충전 및 방전의 반복에 의하여 용량이 증가되기 때문에 바 람직하다. 다만, 음극 활물질층의 재료로서 그래핀을 사용하는 경우에는, 산화 그래핀을 환원할 필요가 있다. 그러나, 산화 그래핀을 환원하기 위한 가열 공정과, 슬러리 소성(폴리이미드 전구체의 이미드화)을 위한 가열 공정을 따로 행하면 제작 공정이 증가된다. 한편, 기재된 발명의 일 형태에서는, 산화 그래핀의 환원과, 슬러 리 소성(폴리이미드 전구체의 이미드화)을 같은 가열 공정으로 행한다. 그래서, 음극의 제작 공정에 있어서 제 작 공정수를 삭감할 수 있다.

부호의 설명

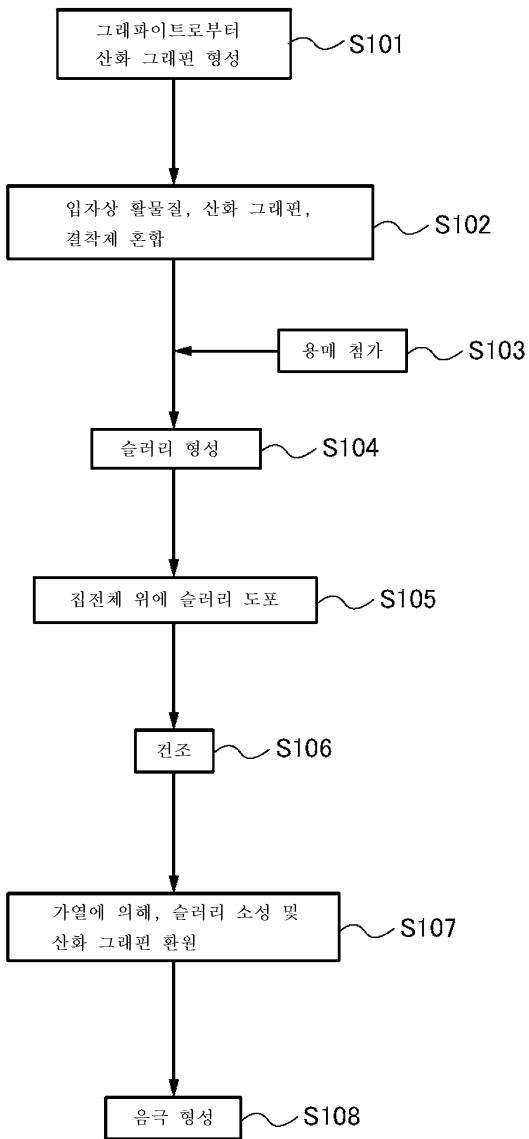
- [0194] 101: 음극
- 107: 음극 집전체
- 109: 음극 활물질층
- 121: 음극 활물질
- 123: 그래핀
- 303: 양극 활물질
- 304: 그래핀
- 600: 리튬 2차 전지
- 601: 음극 캔
- 602: 개스킷
- 603: 양극 캔
- 604: 음극 집전체
- 605: 음극 활물질층
- 606: 세퍼레이터
- 607: 양극 활물질층
- 608: 양극 집전체
- 609: 음극
- 610: 양극
- 700: 리튬 2차 전지
- 701: 양극 캡
- 702: 전지 캔
- 703: 양극 단자
- 704: 양극

705: 세퍼레이터
706: 음극
707: 음극 단자
708: 절연판
709: 절연판
710: 개스킷
711: PTC 소자
712: 안전변 기구
8000: 표시 장치
8001: 하우징
8002: 표시부
8003: 스피커부
8004: 리튬 2차 전지
8100: 조명 장치
8101: 하우징
8102: 광원
8103: 리튬 2차 전지
8104: 천장
8105: 측벽
8106: 바닥
8107: 창
8200: 실내기
8201: 하우징
8202: 송풍구
8203: 리튬 2차 전지
8204: 실외기
8300: 전기 냉동 냉장고
8301: 하우징
8302: 냉장실용 도어
8303: 냉동실용 도어
8304: 리튬 2차 전지
9033: 후크
9034: 스위치
9035: 전원 스위치
9036: 스위치
9038: 조작 스위치

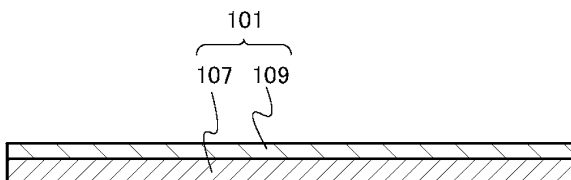
- 9630: 하우징
- 9631: 표시부
- 9631a: 표시부
- 9631b: 표시부
- 9632a: 영역
- 9632b: 영역
- 9633: 태양 전지
- 9634: 충전 및 방전 제어 회로
- 9635: 배터리
- 9636: DCDC 컨버터
- 9637: 컨버터
- 9638: 조작 키
- 9639: 버튼
- 9700: 전기 자동차
- 9701: 리튬 2차 전지
- 9702: 제어 회로
- 9703: 구동 장치
- 9704: 처리 장치

도면

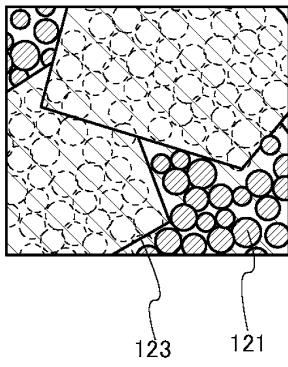
도면1



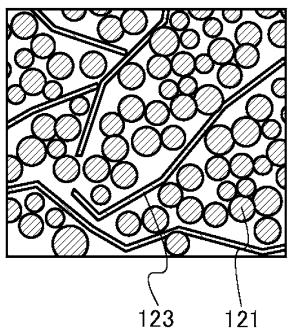
도면2a



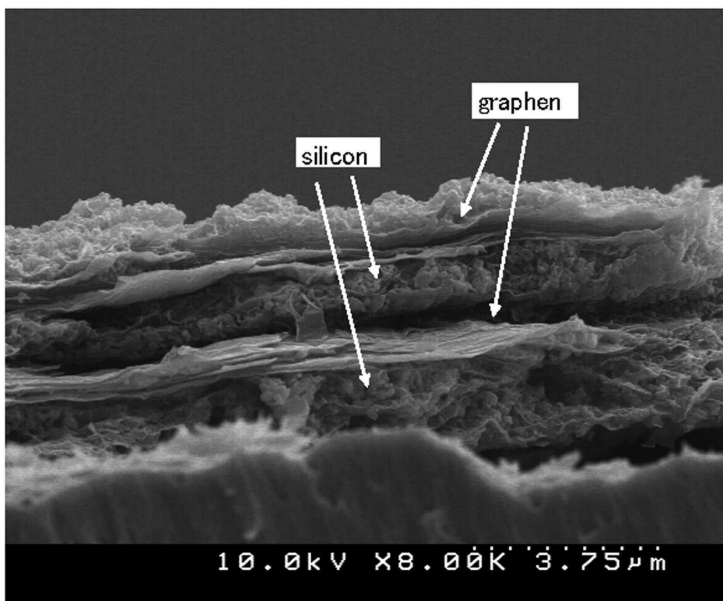
도면2b



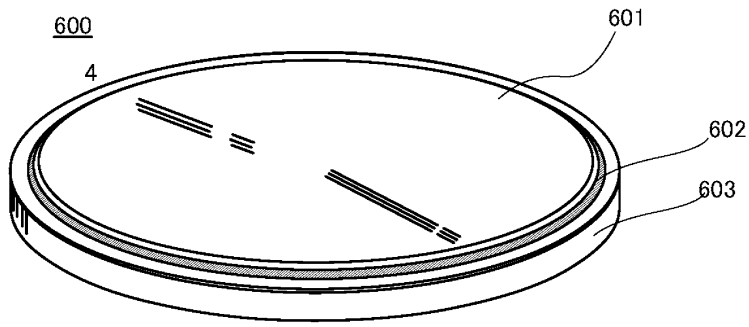
도면2c



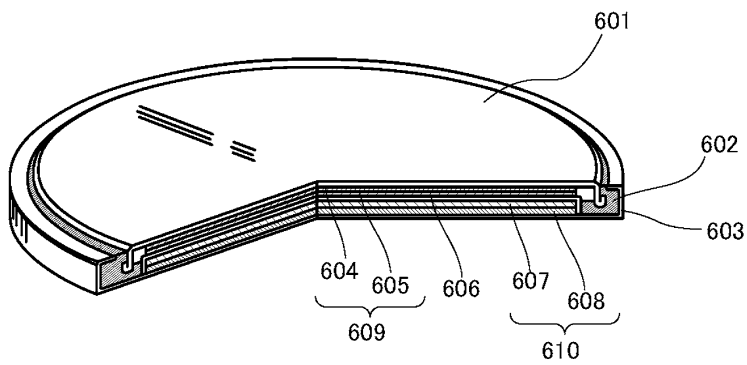
도면3



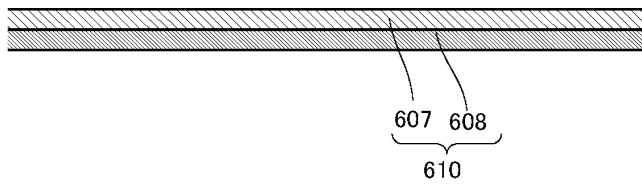
도면4a



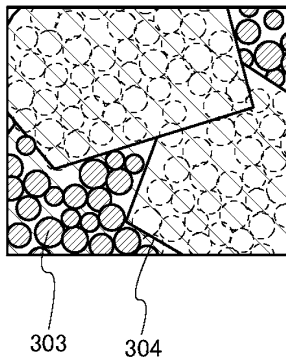
도면4b



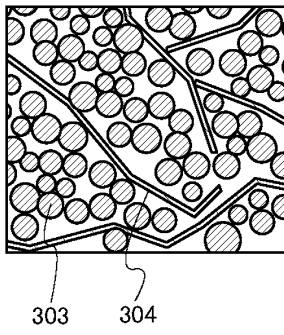
도면5a



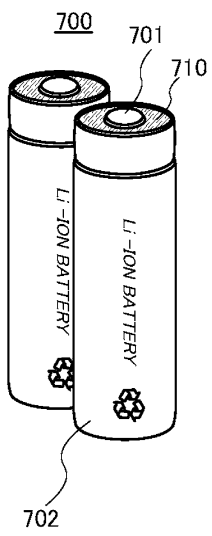
도면5b



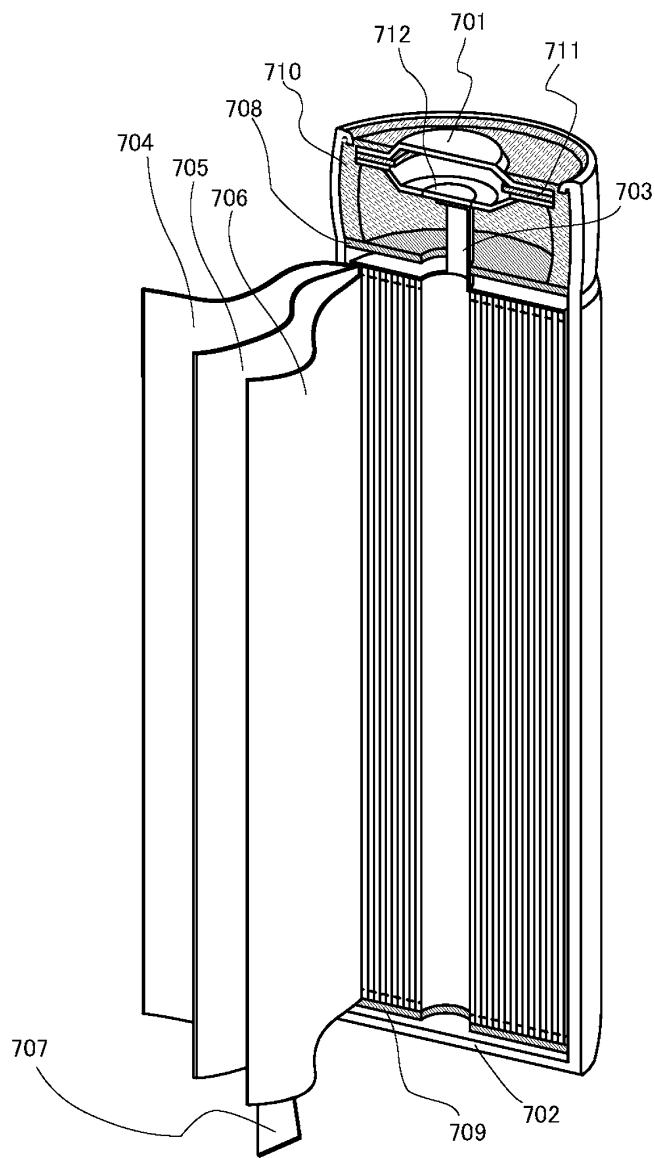
도면5c



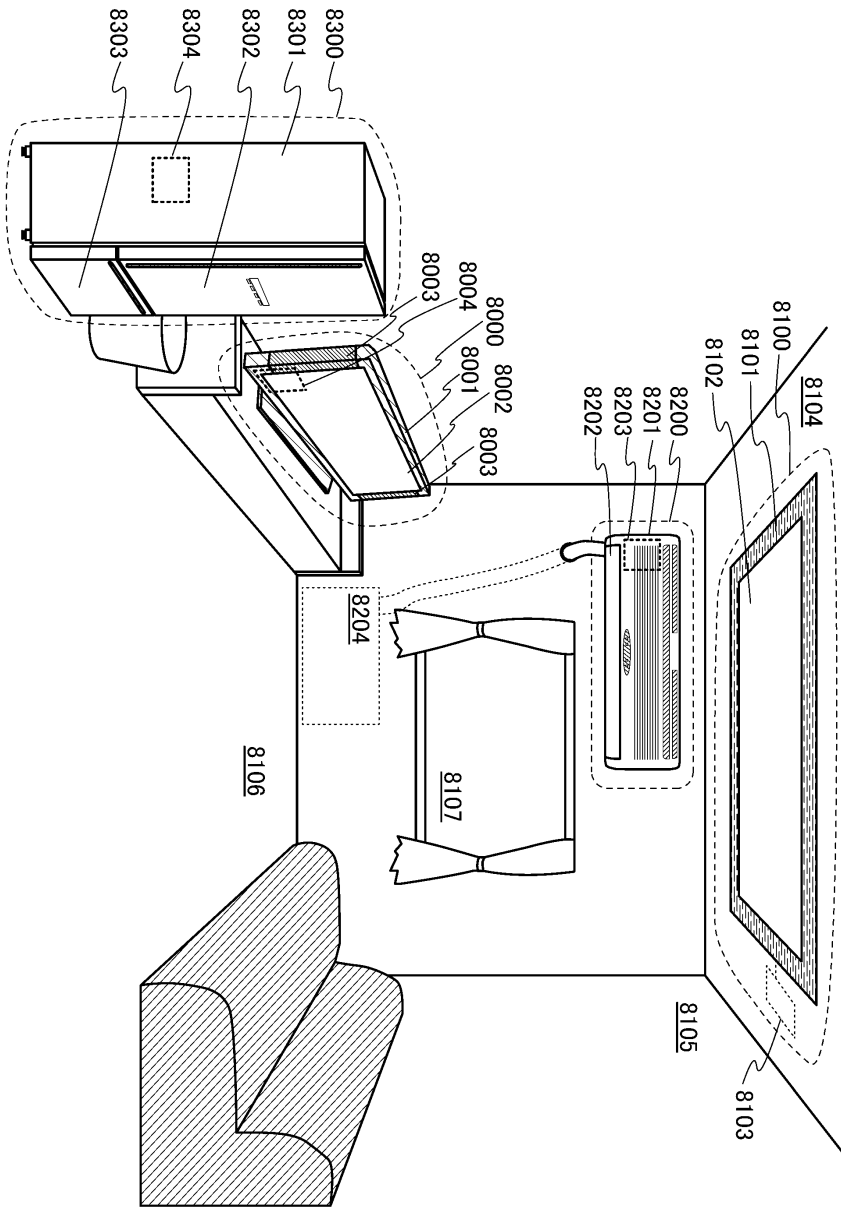
도면6a



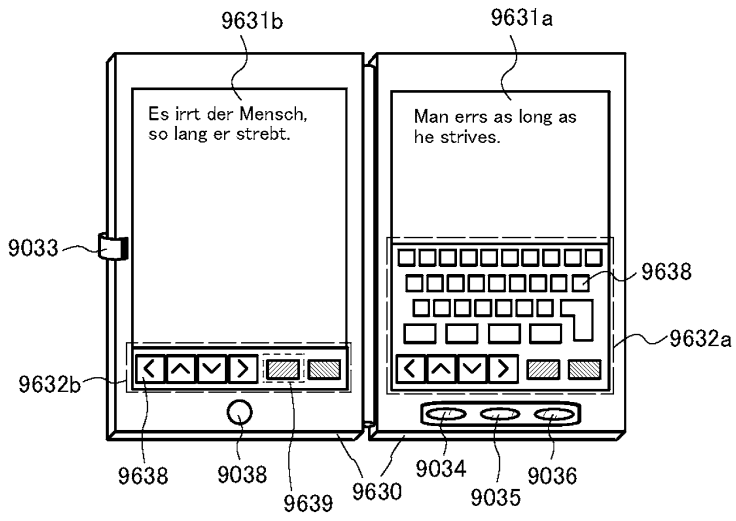
도면6b



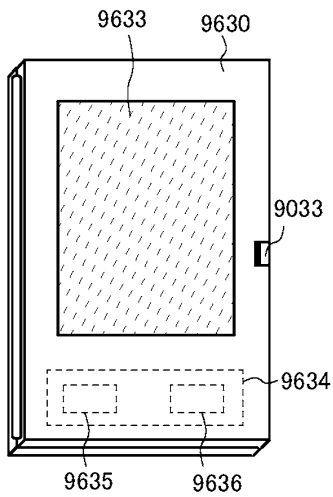
도면7



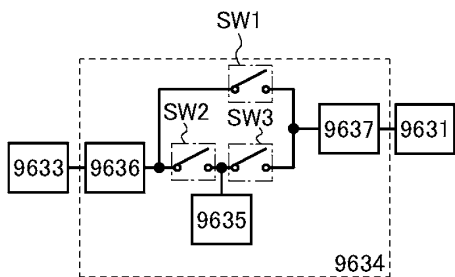
도면8a



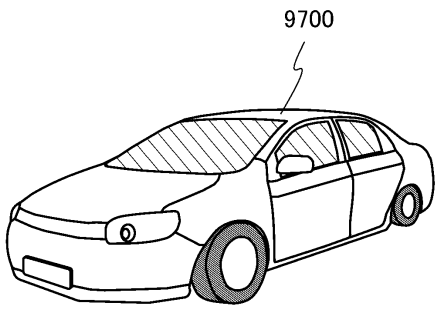
도면8b



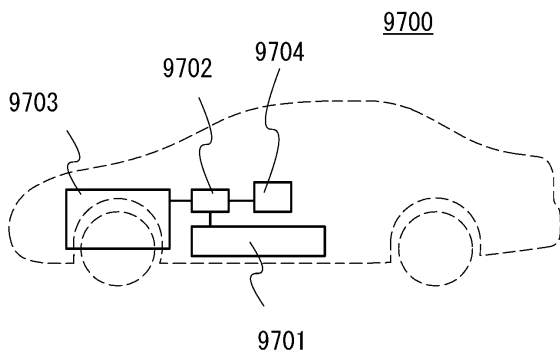
도면8c



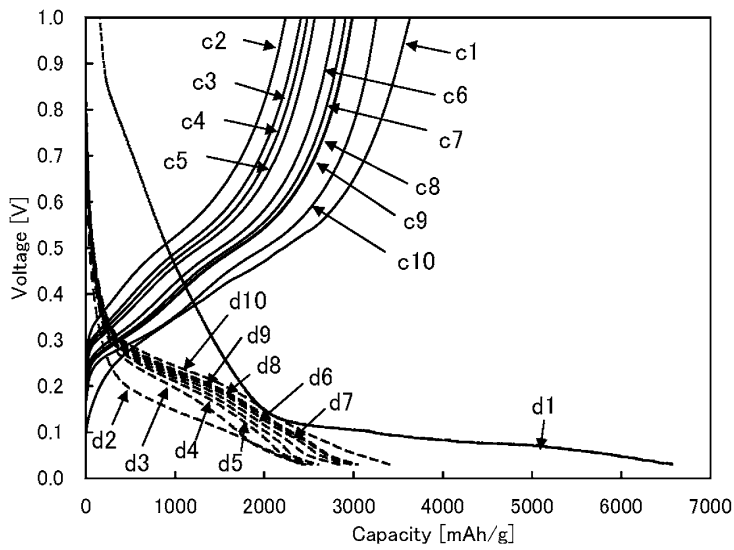
도면9a



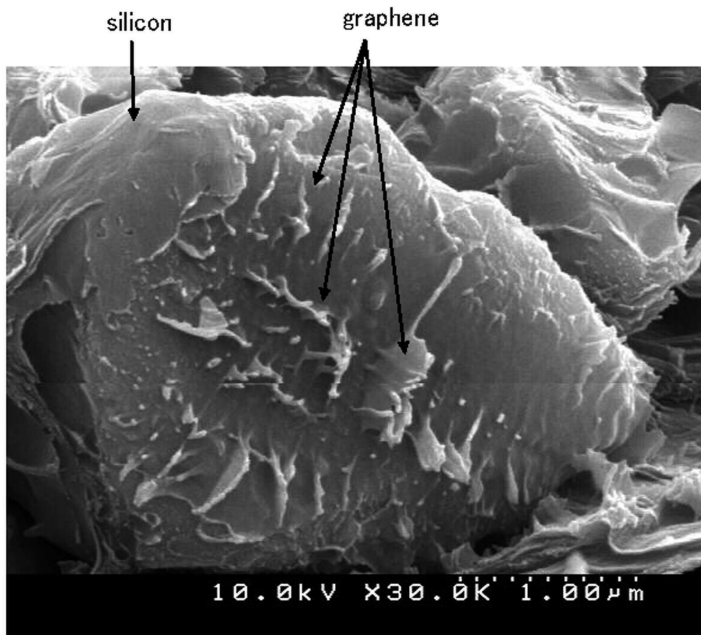
도면9b



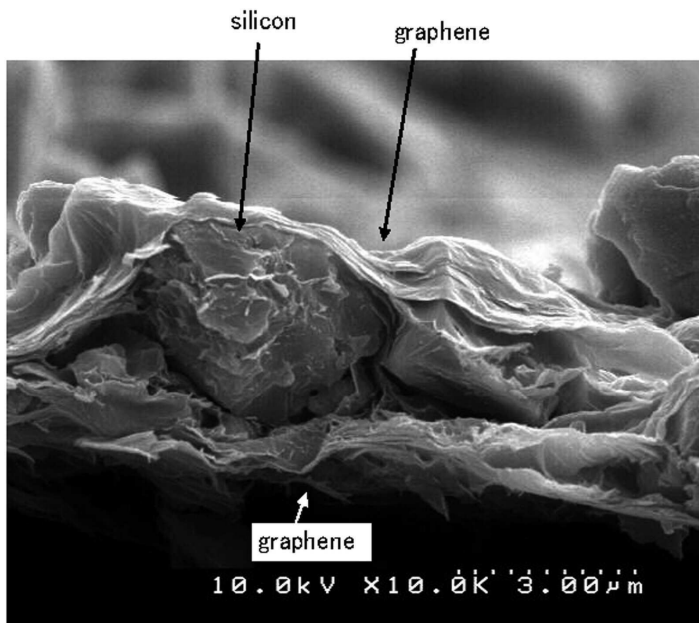
도면10



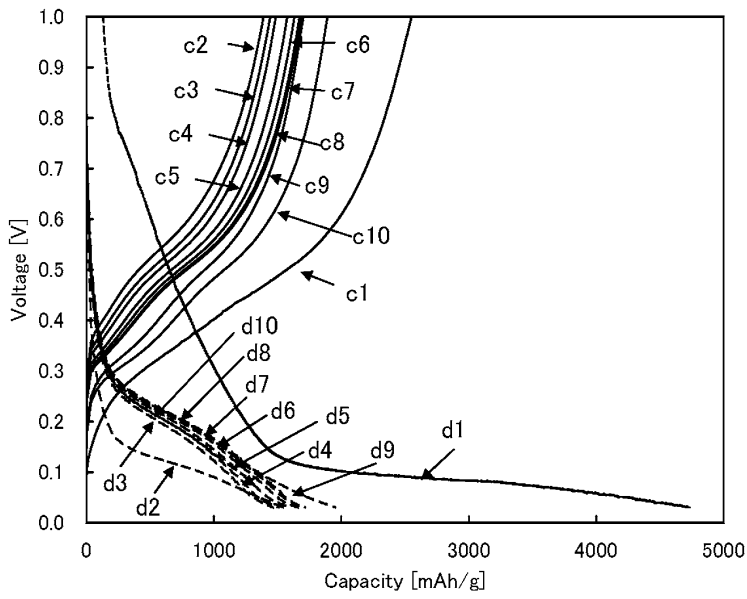
도면11a



도면11b



도면12



도면13

