



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일

(11) 등록번호 10-1354085

(24) 등록일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-7015249

(22) 출원일자(국제) 2010년01월06일

심사청구일자 2011년07월01일

(85) 번역문제출일자 2011년07월01일

(65) 공개번호 10-2011-0094108

(43) 공개일자 2011년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/000049

(87) 국제공개번호 WO 2010/084701

국제공개일자 2010년07월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-012860 2009년01월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008243646 A

Chem. Mater., 2008, 20, pp5274-5283

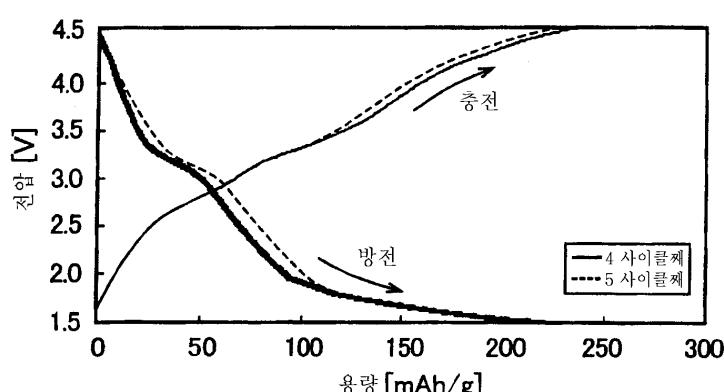
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 비수계 이차 전지용 활물질, 비수계 이차 전지 및 그의 충방전 방법

(57) 요약

본 발명의 비수계(非水系) 이차 전지용 활물질은, 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물로 이루어지고, 충방전에 의해, 알칼리 금속염과 천이 금속이 반응하여 이루어지는 화합물로부터 알칼리 금속을 탈리하고, 알칼리 금속이 삽입된 당해 화합물로부터 알칼리 금속염과 천이 금속을 재생하는 가역적인 산화 환원을 행하는 것을 특징으로 한다. 이 활물질을 비수계 이차 전지에 이용함으로써, 비수계 이차 전지의 고용량화가 가능해진다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질은, 전해질 이온으로서 기능하는 알칼리 금속을 포함하기 때문에, 대극(對極)에 이용하는 활물질이 한정되지 않는다. 예를 들면, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 금속 리튬을 포함하는 전극을 사용하지 않아도 되기 때문에 안전성이 향상된다.

대 표 도 - 도3

특허청구의 범위

청구항 1

충방전의 초기 상태에 있어서 알칼리 금속 할로겐화물 및 0가의 철의 혼합물로 이루어지고, 충방전에 의해, 당해 알칼리 금속 할로겐화물과 당해 철이 반응하여 이루어지는 화합물로부터 알칼리 금속을 탈리하여 할로겐화 철(III)을 생성하고, 알칼리 금속이 삽입된 당해 화합물로부터 당해 알칼리 금속 할로겐화물과 당해 철을 재생하고, 철의 0가와 3가와의 사이의 가역적인 산화 환원을 행하는 것을 특징으로 하는 비수계(非水系) 이차 전지용 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물의 배합 비율은, 상기 철과 상기 알칼리 금속 할로겐화물과의 몰비로 1:1~1:3인 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

알칼리 금속을 삽입·탈리하는 상기 화합물은, 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속 할로겐화물은, 리튬 할로겐화물인 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알칼리 금속 할로겐화물은 불화 리튬(LiF)인 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 7

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물은, 알칼리 금속 할로겐화물 분말과 철 분말과의 혼합 분말로 이루어지는 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 혼합 분말은, 상기 알칼리 금속 할로겐화물 분말과 상기 철 분말을 밀링하여 이루어지는 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 9

제1항에 기재된 비수계 이차 전지용 활물질로 이루어지는 정극(正極) 활물질을 포함하는 정극과, 알칼리 금속을 삽입·탈리 가능한 재료로 이루어지는 부극(負極) 활물질을 포함하는 부극을 구비하는 비수계 이차 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 부극 활물질은 리튬을 포함하고, 방전 종지(放電 終止) 전압이 2.0V 미만인 비수계 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

충전에 의해 알칼리 금속 할로겐화물(AX로 함)과 철(B로 함)로부터 $A_yBX_3(0 < y \leq 1)$ 을 거쳐 BX_3 을 생성하고, 방전에 의해 BX_3 으로부터 $A_yBX_3(0 < y \leq 1)$ 을 거쳐 AX와 B를 재생하는 비수계 이차 전지용 활물질.

청구항 12

충방전의 초기 상태에 있어서 알칼리 금속 할로겐화물 및 0가의 철의 혼합물로 이루어지는 비수계 이차 전지용 활물질에 있어서의, 당해 알칼리 금속 할로겐화물과 당해 철이 반응하여 이루어지는 화합물로부터 알칼리 금속을 탈리하여 할로겐화 철(III)을 생성하고, 알칼리 금속이 삽입된 당해 화합물로부터 당해 알칼리 금속 할로겐화물과 당해 철을 재생하는, 철의 0가와 3가와의 사이의 가역적인 산화 환원 반응을 이용하는 것을 특징으로 하는 비수계 이차 전지의 충방전 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계(非水系) 이차 전지에 관한 것으로, 특히, 비수계 이차 전지용 활물질(活物質)에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지는, 소형이고 대용량이기 때문에, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터와 같은 폭넓은 분야에서 이용되고 있다. 리튬 이온 이차 전지는, 리튬(Li)을 삽입 및 탈리할 수 있는 활물질을 정극(正極)과 부극(負極)에 각각 갖는다. 그리고, 양극간에 형성된 전해액 내를 Li 이온이 이동함으로써 동작한다.

[0003]

이차 전지의 성능은, 이차 전지를 구성하는 정극, 부극 및 전해질의 재료에 좌우된다. 그 중에서도, 활물질을 형성하는 활물질 재료의 연구 개발이 활발하게 행해지고 있다. 정극 활물질에는, 천이 금속의 산화물 혹은 복합 산화물이 이용되는 경우가 많아, 산소의 일부를 불소(F) 등으로 바꾸어 고전위화 등을 목표로 한 정극 활물질의 연구가 행해지고 있다. 예를 들면, 특허문현 1에는, 천이 금속(M)을 포함하는 $Li_aM_{2(1-b)}F_b$ 로 나타나는 정극 활물질이 개시되어 있다. 또한, 최근에는, 특허문현 2 및 특허문현 3에 개시되어 있는 바와 같이, 정극 활물질로서 FeF_3 등의 천이 금속 할로겐화물을 이용한 이차 전지도 주목받고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2006-190556호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평9-22698호

(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 평9-55201호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

예를 들면, 천이 금속 할로겐화물인 FeF_3 에 Li 이온이 삽입되면, $LiFeF_3$ 을 거쳐, 추가되는 Li의 삽입에 의해 Fe와 LiF로 분해되는 컨버전 영역까지 반응이 진행된다고 생각된다. 그러나, 특허문헌 2의 [0007] 단락에 기재된 바와 같이, FeF_3 은 Fe와 F와의 사이의 결합이 강하기 때문에, 컨버전 영역까지의 반응은 일어나기 어렵다고 추

측된다. 또한, 컨버전 영역에서 원래의 FeF_3 을 재생하는 것은 곤란하고, 컨버전 영역까지 반응시키면 전지 성능을 저하시키는 원인이 된다고 생각되어 왔다. 그 때문에, 특허문현 2 및 특허문현 3에서는, 충방전의 전압 범위로서, 컨버전 영역까지 반응을 진행시키지 않은 전압 범위(리튬 이온 이차 전지이면 4.5V에서 2V까지의 범위)에서 밖에 충방전을 시키고 있지 않았다. 이 전압 범위에서의 충방전에 있어서는, FeF_3 이 Li를 삽입·탈리하여, $\text{FeF}_3 + y\text{Li} \rightarrow \text{Li}_y\text{FeF}_3$ 및 $\text{Li}_y\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_3 + y\text{Li}$ (모두 $0 < y \leq 1$)의 가역적인 반응밖에 행해지지 않아, Fe와 F의 결합이 유지된다. 즉, 방전시에는 Fe^{3+} 에서 Fe^{2+} 까지의 환원, 충전시에는 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로의 산화가 행해지게 된다.

[0006] 한편, 컨버전 영역까지 반응시키면, FeF_3 은 분해에 의해 Fe^{3+} 에서 Fe^0 까지 전해 환원되기 때문에, 나중에 상세 설명하는 바와 같은 이차 전지의 대폭적인 고용량화가 기대된다. 그러나, 이제까지, FeF_3 이 용이하게 분해됨과 함께, 분해 후의 FeF_3 이 가역적으로 재생된다는 생각은 없어, 전지 성능의 관점에서 컨버전 영역까지의 반응은 오히려 회피되고 있었다. 또한, FeF_3 은, 컨버전 영역까지 이용함으로써 고용량을 나타내지만, 활물질 중에 리튬을 포함하고 있지 않기 때문에, 대극(對極)에 금속 리튬을 이용하거나, 미리 활물질 중에 리튬을 도프(dope)할 필요가 있다.

[0007] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여, 신규 재료의 조합으로 이루어지는 비수계 이차 전지용 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이 활물질을 정극 활물질로서 이용한 비수계 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 컨버전 영역에서 존재하는 LiF 와 Fe , 즉 알칼리 금속염과 천이 금속을 조합하고, 신규의 비수계 이차 전지의 활물질을 구성하는 것에 생각이 이르렀다. 이제까지, 염과 금속과의 조합으로 비수계 이차 전지의 활물질을 얻을 수 있다는 인식은 없었다. 그러나, 알칼리 금속염과 천이 금속과의 혼합물을 고전위 상태로 하면, 천이 금속이 산화되어(전자를 빼앗겨), 음이온의 교환이 일어나 혼합물로부터 화합물이 생성된다. 또한, 알칼리 금속염에 포함되는 알칼리 금속 이온(양이온)이 이동하여, 생성된 화합물로부터 전기를 취출할 수 있는 것을 새롭게 알았다.

[0009] 즉, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질은, 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물로 이루어지고, 충방전에 의해, 당해 알칼리 금속염과 당해 천이 금속이 반응하여 이루어지는 화합물로부터 알칼리 금속을 탈리하고, 알칼리 금속이 삽입된 당해 화합물로부터 당해 알칼리 금속염과 당해 천이 금속을 재생하는 가역적인 산화 환원을 행하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지는, 상기 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질로 이루어지는 정극 활물질을 포함하는 정극과, 알칼리 금속을 삽입·탈리 가능한 재료로 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 부극을 구비한다.

[0011] 일 예로서, 알칼리 금속 이온을 삽입·탈리 가능한 FeF_3 의 결정(結晶) 구조를 도 1에 나타낸다. FeF_3 은, 페로브스카이트(perovskite)형 불화물로, 구조 중에 양이온 공공(空孔;void)을 갖는다. 양이온 공공에는, 1몰의 FeF_3 에 대하여 Li^+ 와 같은 알칼리 금속 이온을 최대로 1몰 삽입할 수 있어 LiFeF_3 이 된다. 이때, 이론 용량은 230mAh/g을 초과한다. 또한, LiFeF_3 은, Li 이온과 반응하여, 최종적으로는 LiF 와 Fe 로 분해된다. 즉, 컨버전 영역까지 반응이 진행되어, 이때 이론적으로는 700mAh/g 이상의 용량을 나타낸다. 이 반응은, ‘Fe’가 다른 천이 금속 원소, ‘F’가 천이 금속 원소와 페로브스카이트 구조를 취하는 다른 원소, ‘Li’가 다른 알칼리 금속 원소인 경우에도 동일하다고 생각된다. 또한, 알칼리 금속 이온의 삽입·탈리가 가능한 구조이면, 페로브스카이트 구조에 한정하지 않고, 스파넬(spinel) 구조라도 좋다. 따라서, 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물로 이루어지는 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질을 이용함으로써, 비수계 이차 전지의 고용량화가 가능해진다.

[0012] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질은, 충방전에 기여하는 알칼리 금속을 포함하기 때문에, 대극에 이용하는 활물질이 한정되지 않는다. 예를 들면, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 금속 리튬을 포함하는 전극을 사용하지 않아도 되기 때문에 안전성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 페로브스카이트형 불화물 FeF_3 의 결정 구조를 나타낸다.

도 2는 LiF 분말 및 Fe 분말로 이루어지는 혼합 분말의 X선 회절 도형이다.

도 3은 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질을 정극 활물질로 한 리튬 이온 이차 전지의 충방전 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] (발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

[0015] 이하에, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질 및 비수계 이차 전지를 실시하기 위한 최량의 형태를 설명한다.

[0016] [비수계 이차 전지용 활물질]

[0017] 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질(이하 「활물질」이라고 간략기재함)은, 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물로 이루어진다. 여기에서, 알칼리 금속이란, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Ru), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr)의 6원소이다. 그 중에서도, Li, Na가 바람직하며, 고용량이고 가역인 충방전 특성을 나타낸다.

[0018] 전술한 바와 같이, 본 발명의 활물질은, 충방전에 의해, 알칼리 금속 이온을 삽입 및 탈리가 가능한 구조를 형성한다. 구체적으로는, 페로브스카이트 구조, 스피넬 구조 등을 들 수 있다. 이를 구조를 취하려면, 알칼리 금속염이, 천이 금속 원소 B와 $B:X=1:1\sim1:3$ 으로 결합하여 화합물을 이루는 원소 X와 알칼리 금속 원소와의 염이면 좋다. 상기의 범위에서 천이 금속 원소와 결합하는 원소 X는, 주기표의 15~17족 원소로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 특히 바람직하게는, 할로겐(불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 아스타틴(At)), 산소, 황, 질소를 들 수 있으며, 이들 중 1종 이상이면 좋다. 구체적으로는, LiF , NaF , Li_2O , Na_2O , Li_2S , Na_2S , Li_3N 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종을 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다. 특히, 본 발명의 활물질이 구조식 ABX_3 (A : 알칼리 금속 원소, B : 천이 금속 원소)으로 나타나고 페로브스카이트 구조를 취할 때에는, 알칼리 금속염이 AX로 나타나면 좋다. X는, 페로브스카이트 구조가 안정되게 존재할 수 있는 관용성 인자(因子)에 해당하는 음이온 반경을 갖는 원소이면 좋다. X의 구체예로서는, 할로겐 원소, 산소 원소, 황 원소, 질소 원소를 들 수 있으며, 이들 중 1종 이상이면 좋다. 즉, 알칼리 금속염 AX에는, 불화물, 염화물 등의 할로겐화물 외에, 산화물을 적합하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, LiF , NaF 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종을 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

[0019] 천이 금속에 특별히 한정은 없으며, 예를 들면 제1 천이 원소(3d 천이 원소 : Sc로부터 Zn), 그 중에서도 철(Fe), 니켈(Ni), 망간(Mn), 코발트(Co) 중 1종 이상을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 활물질이 구조식 ABX_3 으로 나타나는 페로브스카이트 구조를 취하는 경우에는, 3가를 취하는 천이 금속을 이용하면 좋다. 구체적으로는, Fe, Ni, Mn, Co 등을 들 수 있다. 천이 금속으로서, 이들 중 1종을 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다.

[0020] 상기의 알칼리 금속염, 천이 금속 중, 특히 바람직한 알칼리 금속염과 천이 금속과의 조합으로서, LiF 와 Fe, LiF 와 Ni, LiF 와 Mn, LiF 와 Co 등을 들 수 있다.

[0021] 본 발명의 활물질은, 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물이다. 알칼리 금속염 및 천이 금속은 분말 형상인 것이 바람직하다. 천이 금속의 분말이면, 주괴(籌塊)를 분쇄하거나 용탕(溶湯)을 분화(粉化)하거나 하여 얻어지는 분말이 사용 가능하며, 예를 들면 아트마이즈(atmrys) 분말은 시판되고 있어 용이하게 입수할 수 있다. 또한, 알칼리 금속염 분말도, 분쇄 등 하여 얻어지지만, 알칼리 금속염의 전구체(precursor)를 포함하는 용액을 가열하는 등 하여 전구체를 변환시켜 미세한 분말을 얻는 것도 가능하다. 알칼리 금속염 분말 및 천이 금속 분말의 평균 입경에 특별히 한정은 없지만, 알칼리 금속염과 천이 금속과의 반응은 미세한 도메인에서 일어난다고 예상할 수 있기 때문에 $10\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 특히, 알칼리 금속염 분말과 천이 금속 분말을 밀링하여 얻어지는 혼합 분말은, 밀링에 의해 각각의 입자가 균일하게 혼합됨과 함께 입자가 더욱 미세해지기 때문에, 컨버전 영역으로의 분해 반응 및 컨버전 영역으로부터 알칼리 금속염의 음이온과 천이 금속으로 이루어지는 화합물의 생성이 가역적으로 일어나기 쉬워진다. 이 가역 반응은, 혼합 분말의 평균 입경이 미세할수록 양호하다.

[0022] 밀링하여 혼합 분말을 얻는 경우에는, 밀링 속도를 100rpm 이상으로 하면 좋다. 100rpm 미만에서는, 밀링을 장

시간 행해도 분말이 미세화되기 어렵기 때문이다. 또한, 밀링 시간을 10~24시간으로 하면 좋다. 10시간 미만에서는 미세화 효과가 부족하고, 24시간을 초과하여 밀링해도, 미세화 효과에 큰 향상은 없기 때문이다.

[0023] 본 발명의 활물질의 배합 비율은, 충방전에 의해 생성되는 화합물의 종류에 따라서 결정하면 좋아, 천이 금속과 알칼리 금속염과의 몰비(比)로 1:1~1:3으로 하면 좋다. 충방전에 의해 생성되는 화합물이 페로브스카이트 구조(ABX_3)이면, 전해질 이온(알칼리 금속 이온 : A^+)의 삽입 및 탈리에 의해, 이론적으로는 $3AX + B \longleftrightarrow BX_3 + 3A$ 가 되기 때문에, 천이 금속 B : 알칼리 금속염 AX는 몰비로 1:3 정도로 하는 것이 바람직하다고 추측되며 때문이다.

[전극의 구성 및 제조 방법]

[0025] 전극은, 상기 본 발명의 활물질과, 도전 조재(導電 助材)와, 활물질 및 도전 조재를 결착하는 결착제를 포함하여 구성된다.

[0026] 활물질은, 상기의 알칼리 금속염 및 천이 금속의 혼합물이다. 또한, 알칼리 금속염 및 천이 금속을 주된 활물질 재료로 한 후에, 이미 공지된 활물질을 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 알칼리 금속염 및 천이 금속은, 이미 설명한 바와 같이 여러 가지의 조합이 가능하기 때문에, 각각 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 또한, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0027] 도전 조재로서는, 비수계 이차 전지의 전극에서 일반적으로 이용되고 있는 재료를 이용하면 좋다. 예를 들면, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케친블랙(Ketjenblack), 탄소 섬유 등의 도전성 탄소 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 이들 중 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하면 좋다. 도전 조재는, 상기의 활물질과 함께 밀링하여 이용함으로써, 더욱 도전성이 향상되기 때문에 바람직하다. 도전 조재의 배합 비율은, 질량비로, 활물질 : 도전 조재 = 1:0.05~1:1인 것이 바람직하다. 도전 조재가 너무 적으면 효율이 좋은 도전 네트워크를 형성할 수 없고, 또한, 도전 조재가 너무 많으면 전극의 성형성이 나빠짐과 함께 전극의 에너지 밀도가 낮아지기 때문이다.

[0028] 결착제는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 이미 공지의 것을 이용하면 좋다. 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화 비닐리덴 등의 불소 함유 수지 등, 고전위에 있어서도 분해되지 않는 수지를 이용할 수 있다. 결착제의 배합 비율은, 질량비로, 활물질 : 결착제 = 1:0.05~1:0.5인 것이 바람직하다. 결착제가 너무 적으면 전극의 성형성이 저하되고, 또한, 결착제가 너무 많으면 전극의 에너지 밀도가 낮아지기 때문이다.

[0029] 본 발명의 활물질은, 전극에 있어서 활물질층으로서 집전체(集電體)에 압착된 상태로 이용되는 것이 일반적이다. 집전체는, 금속제의 메시나 금속박(金屬箔)을 이용할 수 있다. 본 발명의 활물질을 정극에 이용한다면 고전위에 있어서 용해되기 어려운 알루미늄, 알루미늄 합금 등의 집전체, 부극이면 구리 등의 집전체를 이용하면 좋다.

[0030] 전극의 제조 방법에 특별히 한정은 없으며, 일반적으로 실시되고 있는 비수계 이차 전지용 전극의 제조 방법에 따르면 좋다. 예를 들면, 상기 활물질에 상기 도전 조재 및 상기 결착제를 혼합하고, 필요에 따라서 적량의 유기 용제를 더하여, 페이스트 형상의 전극 합재가 얻어진다. 이 전극 합재를, 집전체의 표면에 도포하고, 건조 후, 필요에 따라서 프레스 등을 행하여 압착시킨다. 이 제조 방법에 의하면, 제작된 전극은 시트 형상의 전극이 된다. 이 시트 형상의 전극은, 제작하는 비수계 이차 전지의 사양에 따른 치수로 재단하여 이용하면 좋다.

[0031] 본 발명의 활물질은, 비수계 이차 전지의 정극의 활물질로 해도 부극의 활물질로 해도 사용 가능하다. 또한, 전술한 대로, 본 발명의 활물질은, 전지 반응에 있어서 전해질 이온이 되는 알칼리 금속을 포함하기 때문에, 대극에 이용하는 활물질이 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 활물질을 비수계 이차 전지의 부극 활물질로서 이용하는 경우에는, 예를 들면, $LiCoO_2$, Li_2MnO_3 등의 리튬 함유 산화물 혹은 MoS 나 황 등의 리튬을 포함하지 않는 화합물을 활물질로 하는 전극을 정극으로 하여, 비수계 이차 전지를 구성하면 좋다. 이하에, 본 발명의 활물질을 비수계 이차 전지의 정극 활물질로서 이용하는 경우를 설명한다.

[비수계 이차 전지]

[0033] 본 발명의 비수계 이차 전지는, 상기 본 발명의 활물질로 이루어지는 정극 활물질을 포함하는 정극과, 알칼리 금속을 삽입·탈리 가능한 재료로 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 부극을 구비한다. 정극의 구성 및 제조 방법은, 이미 서술한 대로이다.

[0034] 부극은, 예를 들면, Li, Na 등의 알칼리 금속, 알칼리 금속의 합금, 흑연, 코크스, 하드카본 등의 탄소 재료,

알칼리 금속과 합금을 형성하는 주석 등의 금속이나 실리콘 또는 그들을 포함하는 화합물 등을 활물질로 하는 전극인 것이 바람직하다. 부극은, 상기 전극의 제조 방법에 준하는 일반적인 제조 방법에 의해 제작하면 좋다.

[0035] 본 발명의 전극을 이용한 비수계 이차 전지에서는, 일반의 이차 전지와 동일하게, 정극 및 부극 외에, 정극과 부극의 사이에 장착되는 세퍼레이터, 비수 전해액을 구비한다. 세퍼레이터는, 정극과 부극을 분리하여 전해액을 보지(保持;holding)하는 것으로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 얇은 미(微)다공막을 이용할 수 있다. 또한 비수 전해액은, 유기용매에 전해질인 알칼리 금속염을 용해시킨 것으로, 유기용매로서는, 비프로톤성 유기용매, 예를 들면 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 이미다졸계의 이온 액체 등의 1종 또는 이들 2종 이상의 혼합액을 이용할 수 있다. 또한, 용해시키는 전해질로서는, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiI, LiClO₄, LiN(SO₂CF₃)₂(약칭 : LiTFSI), LiN(SO₂C₂F₅)₂(약칭 : LiBETI), NaPF₆, NaBF₄, NaAsF₆ 등의 유기용매에 가용(可溶)의 알칼리 금속염을 이용할 수 있다. 또한, 비수계 전해액 대신에 지지염(支持鹽)을 넣은 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 같은 고분자, 전해액을 PVdF로 가둔 겔 전해질, Li₂S를 포함하는 리튬 이온 도전능을 갖는 무기 화합물, 유리 등의 고체 전해질도 사용 가능하다.

[0036] 비수계 이차 전지의 형상에 특별히 한정은 없으며, 원통형, 적층형, 코인형 등, 여러 가지의 형상을 채용할 수 있다. 어느 형상을 취하는 경우라도, 정극 및 부극에 세퍼레이터를 협장시켜 전극체로 하고, 정극 집전체 및 부극 집전체에서 외부로 통하는 정극 단자 및 부극 단자까지의 사이를, 집전용 리드 등을 이용하여 접속한 후, 이 전극체를 비수 전해액과 함께 전지 케이스에 밀폐하여 전지가 된다.

[0037] 이상 설명한 본 발명의 비수계 이차 전지의 충방전에 수반하는 산화 환원을, 페로브스카이트형의 ABX₃을 이용하여 설명한다. 본 발명의 비수계 이차 전지는, 충전에 의해 알칼리 금속염(AX)과 천이 금속(B)으로부터 A_yBX₃(0 < y ≤ 1)을 거쳐 BX₃을 생성하고, 방전에 의해 BX₃으로부터 A_yBX₃(0 < y ≤ 1)을 거쳐 AX와 B를 재생하는, 가역적인 산화 환원을 행한다.

[0038] 본 발명의 활물질은, 알칼리 금속염과 천이 금속으로 이루어지는 컨버전 영역에 있기 때문에, 방전 종지(放電終止) 전압을 종래보다도 낮게까지 소인(掃引;sweep)하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 통상, 리튬을 포함하는 부극 활물질을 포함하는 부극을 구비하는 리튬 이온 이차 전지에서는, 전압 범위를 4.5V~2.0V로 하여 충방전을 행하지만, 본 발명의 활물질을 정극 활물질로서 이용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 방전 종지 전압을 2.0V 미만 나아가서는 1.5V~1.0V로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 전압 범위를 4.5V~1.5V로 하면 좋다.

[0039] 이상, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질 및 비수계 이차 전지의 실시 형태를 설명했지만, 본 발명은, 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 당업자가 행할 수 있는 변경, 개량 등을 시행한 여러 가지의 형태로 실시할 수 있다.

[0040] 실시예

[0041] 이하에, 본 발명의 비수계 이차 전지용 활물질 및 비수계 이차 전지의 실시예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0042] [활물질의 조제]

[0043] LiF 분말(소에카와리카가쿠(添川理化學) 가부시키가이샤 제조, 평균 입자경 : 3μm) 및 시판의 Fe 분말(평균 입자경 : 3μm)을 준비했다. LiF 분말 5g과 Fe 분말 7g(몰비로 LiF:Fe=3:1)을 청량하고, 볼밀에 의해 혼합했다. 혼합은, 밀링 속도를 600rpm, 밀링 시간을 24시간으로 했다. 얻어진 혼합 분말(활물질 #01)의 X선 회절 분석(CuKα)을 행했다. 결과를 도 2에 나타낸다. 또한, 도 2에는, 수 분간, 손으로 교반하여 얻은 동일한 배합 비율의 혼합 분말(활물질 #00)의 X선 회절 도형을 아울러 나타낸다. 활물질 #01의 회절 피크가 활물질 #00보다도 브로드(broad)인 점에서, 밀링을 행함으로써, 각각의 입자가 미세해지는 것을 알았다. 또한, #01 및 #00 중 어느 것에 있어서도, LiF 및 Fe의 각각의 회절 피크가 얻어져, #01에서는 밀링에 의해 LiF와 Fe가 반응하고 있지 않은 것을 알았다.

[0044] [리튬 이온 이차 전지용 전극의 제작]

[0045] 활물질 #01을 이용하여 전극을 제작했다. 활물질 #01과 도전 조재로서의 아세틸렌 블랙(AB)을 혼합하고, 추가로 활물질 및 도전 조재를 결착하는 결착제로서의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 혼합하여, 적량의 용매(에탄올)를 첨가하여 충분히 혼련하여 페이스트(paste) 형상의 전극 합재를 조제했다. 활물질 #01, AB 및 PTFE의 배합비는, 질량비로 1:1.66:1.33이었다. 다음으로, 이 전극 합재를 집전체(알루미늄제 메시, 두께 : 20μm)의

양면에 도포하고, 건조 후, 압착하여 시트 형상의 전극을 얻었다.

[0046] [리튬 이온 이차 전지의 제작]

상기의 순서로 제작한 전극을 정극으로 한 리튬 이온 이차 전지를 제작했다. 정극에 대향시키는 부극은, 금속 리튬(두께 $500\mu\text{m}$)으로 했다. 정극을 $\phi 13\text{mm}$, 부극을 $\phi 15\text{mm}$ 로 재단하고, 세퍼레이터(헥스트셀라니스(Hoechst Celanese)사 제조 유리 필터, celgard 2400)를 양자의 사이에 장착하여 전극체 전지로 했다. 이 전극체 전지를 전지 케이스(호센(寶泉) 가부시키가이샤 제조 CR2032 코인 셀)에 수용했다. 또한, 전지 케이스에는, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트를 1:1(체적비)로 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 을 1M의 농도로 용해한 비수 전해질을 주입했다. 전지 케이스를 밀폐하여, 리튬 이온 이차 전지 #11을 얻었다.

[0048] [평가]

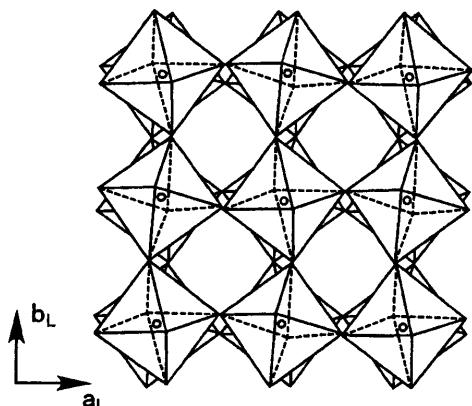
리튬 이온 이차 전지 #11에 대하여 충방전 시험을 행하여, 충방전 특성을 평가했다. 시험은, 30°C 의 온도 환경 아래, 충전 종지 전압 4.5V까지 0.01mA의 정전류로 충전을 행한 후, 방전 종지 전압 1.5V까지 0.01mA의 정전류로 방전을 행했다. 충방전을 반복해 행하여, 전압에 대한 정극 활물질 단위 중량당의 용량을 측정했다. 4사이클째와 5사이클째의 충방전 특성을 도 3에 나타낸다.

[0050] 리튬 이온 이차 전지 #11은, 고용량(5사이클째의 용량은 225mAh/g)이고 가역인 충방전 특성을 나타내는 것을 알았다. 즉, 알칼리 금속염인 LiF 와 천이 금속인 Fe와의 혼합물로 이루어지는 활물질은, 가역인 충방전 특성을 나타냄과 함께, 그 활물질을 이용한 비수계 이차 전지는 고용량인 것을 알았다. 시판되고 있는 일반적인 리튬 이온 이차 전지의 용량이 150mAh/g 정도이기 때문에, #11의 리튬 이온 이차 전지는 통상의 1.5배 정도 고용량이었다. 또한, 도 3의 방전 곡선에 의하면, 전압이 2.0V 부근을 경계로 그래프의 기울기가 크게 변화했다. 이것은, 2.0V 부근에서 LiFeF_3 이 LiF 와 Fe로 분해되기 시작한 것을 시사하고 있다.

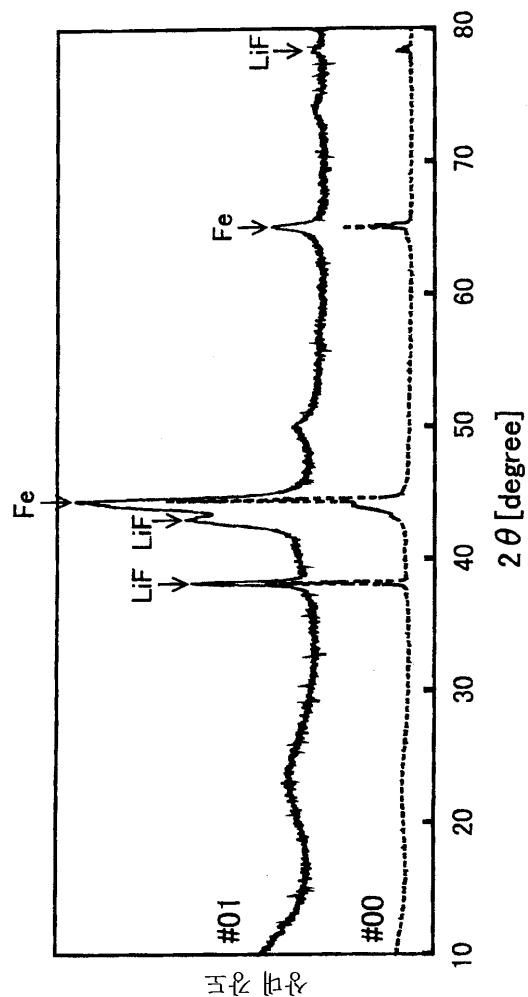
[0051] 또한, 활물질 #01 대신에 활물질 #00을 이용하여 제작한 리튬 이온 이차 전지라도, 상기와 동일한 충방전 시험에 의해 충방전이 가역적으로 행해지는 것이 확인되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

