



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월17일
(11) 등록번호 10-1737076
(24) 등록일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) C01B 25/45 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0065310
(22) 출원일자 2010년07월07일
심사청구일자 2015년07월01일
(65) 공개번호 10-2011-0005646
(43) 공개일자 2011년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-164159 2009년07월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
A. Yamada et. al., "Optimized LiFePO₄ for
Lithium Battery Cathodes", Journal of The
Electrochemical Society, 148 (3) A224-A229
(2001)*
JP2007012491 A*
US07060238 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 쉐큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
미야나가 아키히루
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 쉐큐쇼 내
코에주카 준이치
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 쉐큐쇼 내
타카하시 마사히로
일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 쉐큐쇼 내
(74) 대리인
황의만

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김유희

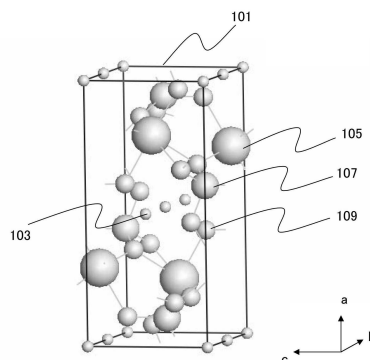
(54) 발명의 명칭 양극 활물질

(57) 요약

본 발명은 자원으로 풍부하고, 더욱 저렴한 Na 등을 사용하여 성능이 높은 양극을 제공한다.

올리빈형 구조의 인산-철이금속-나트륨의 양극 활물질이고, 올리빈형 구조의 인산-철이금속-나트륨은 인 원자가 각 정점에 산소 원자를 갖는 사면체의 중심에 위치하고, 철이금속 원자가 각 정점에 산소 원자를 갖는 제 1 팔면체의 중심에 위치하고, 나트륨 원자가 각 정점에 산소 원자를 갖는 제 2 팔면체의 중심에 위치하고, 인접한 나트륨 원자가 <101>방향으로 1차원적으로 배열되는 구조이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질의 제작 방법에 있어서,

올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속을 형성하는 단계; 및

나트륨 이온을 포함하는 용액에 상기 인산 천이금속을 함침시킴으로써, 상기 올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속 나트륨을 형성하는 단계를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 인산 천이금속 나트륨을 형성할 때, 상기 용액에 포함되는 상기 나트륨 이온이 상기 인산 천이금속에 도입되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 인산 천이금속은 리튬 이온을 포함하고,

상기 인산 천이금속 나트륨을 형성할 때, 상기 인산 천이금속에서의 상기 리튬 이온의 일부가 상기 용액에 포함되는 상기 나트륨 이온으로 치환되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 4

양극 활물질의 제작 방법에 있어서,

올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속을 형성하는 단계;

상기 인산 천이금속의 표면에 나트륨 시트를 배치하는 단계; 및

상기 나트륨 시트와 상기 인산 천이금속에 열 처리를 행하는 단계를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 5

양극 활물질의 제작 방법에 있어서,

올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속을 형성하는 단계;

상기 인산 천이금속의 표면에 나트륨 시트를 배치하는 단계; 및

상기 나트륨 시트와 상기 인산 천이금속에 전압을 인가하는 단계를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 6

제4 항 또는 제5 항에 있어서,

상기 인산 천이금속에 상기 나트륨 시트에 포함된 나트륨 이온을 도입함으로써, 상기 올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속 나트륨이 형성되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 7

제4 항 또는 제5 항에 있어서,

상기 인산 천이금속은 리튬 이온을 포함하고,

상기 인산 천이금속에서의 상기 리튬 이온의 일부를 상기 나트륨 시트에 포함된 나트륨 이온으로 치환함으로써,

상기 올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속 나트륨이 형성되는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 8

제1 항, 제4 항 및 제5 항 중 어느 한 항에 있어서,

오산화인, 인산수소이암모늄, 및 인산이수소암모늄 중 적어도 하나가 상기 인산 천이금속을 형성할 때 사용되는 하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 9

제1 항, 제4 항 및 제5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인산 천이금속은 철, 코발트, 니켈, 및 망간 중 적어도 하나를 포함하는, 양극 활물질의 제작 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 2차 전지의 양극에 사용하는 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 환경 기술의 향상에 의하여, 종래의 발전 방식보다도 환경에 대한 부하가 작은 발전 기술(예를 들어, 태양광 발전)의 개발이 활발히 행해지고 있다. 발전 기술의 개발과 병행하여, 축전 기술의 개발도 진척되고 있다.

[0003] 축전 기술 중의 하나로서, 예를 들어, 리튬 이온 2차 전지를 들 수 있다. 리튬 이온 2차 전지는, 에너지 밀도가 높으므로, 소형화에 적합하고, 널리 보급되고 있다. 리튬 이온 2차 전지의 양극에 사용하는 활물질의 재료로서, 예를 들어, 올리빈(olivine)형 구조의 LiFePO_4 가 있다.

[0004] 올리빈형 구조의 LiFePO_4 (인산 철 리튬)는, 다른 원자에 방해되지 않고 일 방향으로 배치된 리튬 원자(Li)에 의하여, 양호한 특성을 갖는다. 그렇지만, Li는 레어 메탈이므로, 고가이고 매장량이 적다. 그래서, Li의 대체 재료로서 저렴하고, 양이 풍부한 나트륨(Na)이 검토되고 있다.

[0005] 종래의 NaMPO_4 (M은, Mn, Fe, Co 또는 Ni)는, 마리스아이트(maricite)형 구조를 취한다(특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조). 마리스아이트형 구조에서는, 전기 전도에 기여하는 나트륨 원자가 다른 원자에 방해되지 않고 일 방향으로 배치되지 않으므로, 전장(電場)을 가한 상태에 있어서의 나트륨 이온(Na 이온)의 드리프트가 작고, 양호한 성능이 얻어질 수 없다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개2008-260666호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특개2009-104970호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 형태는, 자원으로서 풍부하고, 저렴한 Na를 사용하여 성능이 높은 양극을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 형태는, 올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속 나트륨을 포함하고, 나트륨 원자가 다른 원자에 저

해되지 않고 일 방향으로 배열되어 있는 양극 활물질이다.

[0009] 본 발명의 일 형태는, 올리빈형 구조를 갖는 인산 천이금속 나트륨을 포함하고, 인 원자는 각 정점(頂点)에 산소 원자를 갖는 사면체의 중심에 위치하고, 천이금속 원자는 각 정점에 산소 원자를 갖는 제 1 팔면체의 중심에 위치하고, 나트륨 원자는 각 정점에 산소 원자를 갖는 제 2 팔면체의 중심에 위치하고, 인접하는 나트륨 원자는 다른 원자에 저해되지 않고 일 방향(<010>방향)으로 배열되어 있는 양극 활물질이다.

[0010] 상기 구성의 양극 활물질에 있어서, 상기 천이금속은 철, 니켈, 코발트, 망간이고, 상기 인산 천이금속 나트륨은 인산 철 나트륨, 인산 니켈 나트륨, 인산 코발트 나트륨, 인산 망간 나트륨인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 자원으로 풍부하고, 저렴한 Na를 사용하여 성능이 높은 양극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 올리빈형 구조를 갖는 인산 철 나트륨의 결정 구조를 설명하는 도면.

도 2는 올리빈형 구조를 갖는 인산 철 리튬 나트륨의 결정 구조를 설명하는 도면.

도 3은 마리아이트형 구조를 갖는 인산 철 나트륨의 결정 구조를 설명하는 도면.

도 4는 2차 전지의 구조를 설명하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 실시형태에 대하여, 도면을 참조하여 이하에 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않는다. 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 벗어남이 없이 그 형태 및 상세한 사항을 다양하게 변경시킬 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용으로만 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 도면을 사용하여 본 발명의 구성을 설명함에 있어서, 동일한 것을 가리키는 부호는 다른 도면에서도 공통으로 사용한다.

[0014] (실시형태 1)

[0015] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질에 대하여, 도 1 및 도 3을 사용하여 설명한다.

[0016] 본 실시형태에 나타내는 양극 활물질의 일 형태는, 인산 천이금속 나트륨(NaMPO_4)이고, 천이금속(M)으로서 철, 코발트, 니켈, 또는 망간 등을 사용할 수 있다. 이하, 천이금속(M)의 예로서 철을 사용한 인산 철 나트륨(NaFePO_4)을 사용하여 설명한다.

[0017] 도 1은, 올리빈형 구조의 인산 철 나트륨(NaFePO_4)의 단위 격자(101)를 도시한다. 올리빈형 구조의 인산 철 나트륨은, 사방정(斜方晶) 구조이고, 단위 격자 중에는, 조성식으로 4개의 인산 철 나트륨(NaFePO_4)이 포함된다. 올리빈형 구조는, 산화물 이온의 육방(六方) 최밀 충전 구조를 기본 골격으로 하고, 상기 산화물 이온의 육방 최밀 충전 구조의 틈에 나트륨 원자, 철 원자 및 인 원자가 위치한다.

[0018] 올리빈형 구조의 인산 철 나트륨(NaFePO_4)은, 사면체 사이트 및 2종류의 팔면체 사이트를 갖는다. 사면체 사이트는, 정점에 4개의 산소 원자를 갖는다. 팔면체 사이트는, 정점에 6개의 산소 원자를 갖는다. 사면체 사이트의 중심에는, 인 원자(107)가 배치되고, 팔면체 사이트의 중심에는 나트륨 원자(103) 또는 철 원자(105)가 배치된다. 중심에 나트륨 원자(103)가 배치되는 팔면체 사이트를 M1 사이트라고 하고, 중심에 철 원자(105)가 배치되는 팔면체 사이트를 M2 사이트라고 한다. 인접하는 M1 사이트는, 다른 원자에 저해되지 않고, b축 방향으로 배열된다. 즉, 인접하는 M1 사이트의 각각에 배치되는 나트륨 원자(103)도 다른 원자에 저해되지 않고, 일 방향(<010>방향)으로 배열된다. 또한, 도 1에서는, 나트륨 원자(103)와 다른 원자 또는 이온과의 결합을 선으로 제시하지 않는다.

- [0019] 인접하는 M2 사이트의 철 원자(105)는, 산소 원자(109)를 사이에 두고 지그재그 형상으로 결합한다. 인접하는 M2 사이트의 철 원자(105) 사이에서 결합하는 산소 원자(109)는, 사면체 사이트의 인 원자(107)와도 결합한다. 그래서, 철 원자와 산소 원자의 결합과 산소 원자와 인 원자의 결합이 연속된다.
- [0020] 또한, 올리빈형 구조의 인산 철 나트륨은, 변형을 가져도 좋다. 그리고, 인산 철 나트륨에 있어서, 나트륨, 철, 인 및 산소의 조성비는 1:1:1:4에 한정되지 않는다. 또한, 인산 천이금속 나트륨(NaMPO_4)의 천이금속(M)으로서 Na 이온보다 이온 반경이 큰 천이금속을 사용하여도 좋다.
- [0021] 도 1에 도시하는 양극 활물질은, 인산 철만이라도 안정적이기 때문에, 나트륨의 확산이 용이하다. 그래서, 확산이 가능한 나트륨이 전기 전도에 기여하게 된다. 그리고, 전기 전도에 기여하는 나트륨이 b축 방향으로, 다른 원자에 방해되지 않고, 일 방향으로 배열되므로, b축 방향으로의 Na 이온의 확산성이 높다. 즉, Na 이온의 확산 저항을 저감할 수 있기 때문에, Na 이온의 드리프트가 크다. 그리고, 나트륨을 사용하므로, 저렴하고, 실용성이 높은 양극 활물질이다. 그래서, 인산 철 나트륨을 양극 활물질에 사용함으로써, 2차 전지의 내부 저항을 저감시켜, 고출력화가 가능하다.
- [0022] 여기서, 비교예로서 마리아사이트형 구조의 인산 철 나트륨의 구조를 설명한다. 도 3은, 마리아사이트형 구조의 인산 철 나트륨(NaFePO_4)의 단위 격자(121)를 도시한다. 마리아사이트형 구조의 인산 철 나트륨은, 중심에 나트륨 원자(103)를 갖는 팔면체 사이트와, 중심에 철 원자(105)를 갖는 팔면체 사이트와, 중심에 인 원자(107)를 갖는 사면체 사이트로 구성된다. 그리고, 철 원자(105)가 b축 방향으로, 다른 원자에 방해되지 않고, 일 방향으로 배열되고, 나트륨 원자(103)와 산소 원자(109)가 교차로 배열된다. 여기서, 전기 전도에 기여하는 나트륨은, 다른 원자에 방해되지 않고 일 방향으로 배열되지 않으므로, Na 이온의 확산성이 낮다. 즉, Na 이온의 확산 저항이 높고, Na 이온의 드리프트가 작다.
- [0023] 이상으로, 도 1에서 도시한 바와 같이, 적어도 전기 전도에 기여하는 나트륨 원자가 <010>방향(b축 방향)으로 다른 원자에 방해되지 않고 일 방향으로 배열됨으로써, Na 이온의 확산성이 높아진다. 즉, Na 이온의 확산 저항을 저감할 수 있기 때문에, Na 이온의 드리프트가 커진다. 또한, 전기 전도에 기여하는 이온으로서 적어도 Na 이온을 사용하므로, 저렴하고 실용성이 높은 양극 활물질이다. 그래서, 인산 철 나트륨 또는 인산 철 리튬 나트륨을 양극 활물질로서 사용하므로, 2차 전지의 내부 저항을 저감시켜, 고출력화가 가능하다.
- [0024] 다음에, 본 실시형태의 2차 전지 양극 활물질의 제작 방법에 대하여 설명한다.
- [0025] 우선, 올리빈형의 인산 천이금속을 제작한다. 여기서는, 일례로서 올리빈형의 인산 철을 제작하는 경우에 대하여 설명하였지만, 이것에 한정되지 않고, 올리빈형이라면 철을 다른 천이금속(예를 들어, 니켈, 코발트, 또는 망간)으로 치환한 재료라도 좋다.
- [0026] 올리빈형의 인산 철은, 예를 들어, 철 또는 철을 포함하는 재료, 및 인산 또는 인산을 포함하는 재료를 혼합시켜, 반응시킴으로써 제작할 수 있다.
- [0027] 철을 포함하는 재료로서는, 예를 들어, 옥시수산화철, 산화제1철, 산화제2철, 옥살산철2수화물(철은 2가(價)), 또는 염화철 등을 사용할 수 있다. 또는, 미결정 구조를 갖는 철을 포함하는 재료를 사용할 수도 있다. 미결정 구조를 갖는 철을 포함하는 재료를 사용함으로써, 형성되는 인산철 리튬의 입자의 크기를 수nm 정도로 할 수도 있다.
- [0028] 인산을 포함하는 재료로서는, 예를 들어, 오산화인, 인산수소이암모늄, 또는 인산이수소암모늄을 사용할 수 있다. 예를 들어, 인산 또는 오산화인을 사용하면, 철을 용해하는 과정에서 강한 산성 조건하로 유지할 수 있고, 암모늄 가스의 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 철의 재료로서 철가루(鐵粉)를 사용하여, 철가루와 오산화인을 혼합하고, 상기 혼합물에 순수를 가하고, 이것을 정치(靜置)하여 반응시키고, 정치하여 반응시킨 것에 제 1 열 처리를 행하고, 제 1 열 처리를 행한 것을 뭉들질한다. 또한, 제 2 열 처리를 행함으로써, 올리빈형의 인산 철을 제작한다. 여기서, 제 1 열 처리는 건조할 때까지, 예를 들어, 대기 중에서 100℃, 24시간으로 행하면 좋고, 제 2 열 처리는 예를 들어, 대기 중에서 100℃ 내지 650℃, 12시간으로 행하면 좋다.
- [0029] 또한, 올리빈형의 인산 철의 제작 공정으로서, 제 3 열 처리를 행한다. 제 3 열 처리는, 예를 들어, 실온으로부터 열 처리 종료 온도(예를 들어, 100℃ 내지 800℃, 바람직하게는 300℃ 내지 650℃)까지 1단계의 온도 과정, 즉, 실온으로부터 도달 온도까지 연속적으로 승온을 행하는 것이 바람직하다. 다만, 이것에 한정되지 않고, 2단계의 온도 과정(임시적인 소성 및 본 소성)에서 행할 수도 있다. 2단계의 온도 과정의 경우에는, 예를

들어 제 1 단계(임시적인 소성)로서 실온 내지 300℃의 범위에서 열 처리를 행하고, 제 2 단계(본 소성)로서 300℃ 내지 800℃에서의 열 처리를 행한다. 이로써, 올리빈형의 인산 철을 제작할 수 있다.

[0030] 다음에, 상기 설명한 바와 같이, 올리빈형의 인산 철에 Na 이온을 도입한다.

[0031] Na 이온의 도입 방법은, 특히 한정되지 않지만, 예를 들어, Na 이온을 포함하는 용액에, 상기 올리빈형의 인산 철을 함침시키는 방법, 또는 상기 인산 철의 일 표면에 나트륨 시트를 배치한 후, 정치 상태로 두고, 가열하고, 또는 전압을 인가하여 Na 이온을 도입하는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 나트륨 시트란, 금속 나트륨을 두께 0.01mm 내지 0.1mm(예를 들어, 두께 0.05mm)가 되도록 시트 상태로 형성한 것을 가리킨다. 다만, 나트륨 시트의 두께는, 이것에 한정되지 않고, 필요에 따라, 적절한 것으로 하면 좋다.

[0032] 여기서, Na 이온을 포함하는 용액에, 상기 올리빈형의 인산 철 화합물을 함침시키는 경우, Na 이온을 포함하는 용액은 Na 이온 농도가 1mol% 내지 10mol%의 범위내인 것이 바람직하고, 특히 4mol% 내지 6mol%의 범위내인 것이 바람직하다. Na 이온을 포함하는 용액으로서, 예를 들어, NaClO_4 를 포함하는 용액을 사용할 수 있다.

[0033] 상술한 바와 같이, 우선, 올리빈형의 인산 천이금속을 제작하고, 제작한 인산 천이금속에 Na 이온을 도입함으로써, 올리빈형 구조를 유지한 채, 인산 천이금속 나트륨을 제작할 수 있다.

[0034] (실시형태 2)

[0035] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질이며, 실시형태 1과 상이한 것에 대하여 설명한다. 본 실시형태에 나타내는 양극 활물질은, 인산 천이금속 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{MPO}_4$ ($0 < x < 1$))이고, 천이금속(M)으로서 철, 코발트, 니켈 또는 망간 등을 사용할 수 있다. 즉, 나트륨뿐만이 아니라, 리튬을 포함하는 점이 실시형태 1과 상이하다. 이하, 천이금속(M)으로서 철을 사용한 인산 철 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ ($0 < x < 1$))을 사용하여 설명한다.

[0036] 도 2는, 올리빈형 구조의 인산 철 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ ($0 < x < 1$))의 단위 격자(111)를 도시한다. 올리빈형 구조의 인산 철 리튬 나트륨은, 사방정(斜方晶) 구조이고, 단위 격자 중에는 조성식으로 4개의 인산 철 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ ($0 < x < 1$))이 포함된다.

[0037] 인산 철 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ ($0 < x < 1$))은, 나트륨 원자(103) 및 리튬 원자(113)가 b축 방향으로, 다른 원자에 저해되지 않고, 일 방향으로 배열된다. 즉, 나트륨 원자(103) 및 리튬 원자(113)가 다른 원자에 저해되지 않고, 일 방향(<010>방향)으로 배열된다. 또한, 도 2에서는, 나트륨 원자(103) 및 리튬 원자(113)와 다른 원자의 결합을 선으로 도시하지 않았다.

[0038] 또한, 올리빈형 구조의 인산 철 리튬 나트륨은 변형을 가져도 좋다. 그리고, 인산 철 리튬 나트륨에 있어서, 나트륨과 리튬, 철, 인, 및 산소의 조성비는 1:1:1:4에 한정되지 않는다. 인산 천이금속 리튬 나트륨($\text{Na}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{MPO}_4$)의 천이금속(M)으로서 Na 이온 및 리튬 이온(Li 이온)보다 이온 반경이 큰 천이금속을 사용하여도 좋다.

[0039] 도 2에 도시한 양극 활물질은, 인산 철만이라도 안정적이기 때문에, 나트륨 및 리튬의 확산이 용이하다. 그래서, 확산이 가능한 나트륨 및 리튬이 전기 전도에 기여하게 된다. 그리고, 전기 전도에 기여하는 나트륨 원자 및 리튬 원자가 b축 방향으로, 다른 원자에 저해되지 않고, 일 방향으로 배열되므로, b축 방향으로의 Na 이온 및 Li 이온의 확산성이 높다. 즉, Na 이온 및 Li 이온의 확산 저항을 저감할 수 있기 때문에, Na 이온 및 Li 이온의 드리프트가 크다. 그리고, 리튬과 함께 나트륨을 사용하므로, 리튬의 사용량을 저감할 수 있어, 저렴하고, 실용성이 높은 양극 활물질이다. 그래서, 인산 철 리튬 나트륨을 양극 활물질에 사용함으로써, 2차 전지의 내부 저항을 저감시켜, 고출력화가 가능하다.

[0040] 다음에, 본 실시형태의 2차 전지 양극 활물질의 제작방법에 대하여 설명한다.

[0041] 우선, 올리빈형의 인산 천이금속 리튬을 제작한다. 여기서는, 일례로서 올리빈형의 인산 철 리튬을 제작하는 경우에 대하여 설명하지만, 이것에 한정되지 않고, 올리빈형이라면 철을 다른 천이금속(예를 들어, 니켈, 코발트, 또는 망간)으로 치환한 재료 또는 복수의 천이금속을 포함하는 재료라도 좋다.

[0042] 올리빈형의 인산 철 리튬은, 예를 들어 리튬 또는 리튬을 포함하는 재료, 철 또는 철을 포함하는 재료, 및 인산

또는 인산을 포함하는 재료를 혼합시켜, 열 처리를 행함으로써 제작할 수 있다.

- [0043] 철을 포함하는 재료로서는, 예를 들어, 옥시수산화철, 산화 제1철, 산화 제2철, 옥살산철2수화물(철은 2가), 또는 염화철 등을 사용할 수 있다. 또는, 미결정 구조를 갖는 철을 포함하는 재료를 사용할 수도 있다. 미결정 구조를 갖는 철을 포함하는 재료를 사용함으로써, 형성되는 인산철 리튬의 입자의 크기를 수nm 정도로 할 수도 있다.
- [0044] 리튬은 포함하는 재료로서는, 예를 들어, 탄산 리튬, 수산화 리튬, 수산화 리튬 수화물, 또는 질산 리튬 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄산 리튬은, 흡습성이 낮은 점에 있어서 바람직하다.
- [0045] 인산은 포함하는 재료로서는, 예를 들어, 오산화인, 인산 수소 이암모늄 또는 인산 이수소 암모늄을 사용할 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 탄산 리튬, 옥살산철2수화물(철은 2가), 및 인산 수소 암모늄을 혼합시켜, 얻어진 혼합물에 대하여 제 1 열 처리를 행하고, 또한, 제 2 열 처리를 행함으로써, 인산 철 리튬을 제작한다. 이 때, 재료의 혼합은 예를 들어, 볼 밀(Ball Mill)을 사용하여 행한다. 제 1 열 처리는, 예를 들어, 350℃, 10시간으로 행하고, 제 2 열 처리는, 예를 들어 아르곤 분위기에서 600℃, 10시간으로 행한다.
- [0047] 또는, 리튬 또는 리튬을 포함하는 재료, 철 또는 철을 포함하는 재료, 및 인산 또는 인산을 포함하는 재료를 용액 중에 용해하고, 용해시킨 용액을 증발시켜, 또는 분무함으로써 건조시켜, 환원 분위기 중에서 열 처리를 행하는 제 1 방법, 또는 리튬 또는 리튬을 포함하는 재료, 철 또는 철을 포함하는 재료, 및 인산 또는 인산을 포함하는 재료를 용액 중에 용해시켜, 수열 처리를 행하는 제 2 방법 등을 사용하여 올리빈형의 인산 철 리튬을 제작할 수도 있다. 상기 제 1 방법 또는 제 2 방법을 사용하여 올리빈형의 인산 철 리튬을 제작함으로써, 입자의 크기를 수십nm 내지 수백nm 정도로 할 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 방법으로, 철을 포함하는 재료를 Li 이온 및 인산 이온을 포함하는 용액에 함침시킴으로써 혼합시키고, 그 후 수열 처리를 행함으로써 제작한다. 이 때, 수열 처리는 예를 들어, 150℃ 내지 200℃의 범위에서 행한다. 그리고, 수열 처리 후에 열 처리를 행하여도 좋다. 이 때, 열 처리는 예를 들어, 환원 분위기 중에서 500℃ 내지 700℃의 범위 내에서 행한다.
- [0048] 다음에, 제작한 올리빈형의 인산 철 리튬 중, Li 이온의 적어도 일부를 Na 이온으로 치환하는 처리(이하, 나트륨-리튬 이온 치환 처리라고 함)를 행한다.
- [0049] 나트륨-리튬 이온 치환 처리의 방법은, 예를 들어, Na 이온, 상술한 바와 같이 제작한 올리빈형의 인산 철 리튬을 Na 이온을 포함하는 용액에 함침시켜, 올리빈형의 인산 철 리튬을 구성하는 Li 이온과 Na 이온을 치환하는 방법, 또는, 올리빈형의 인산 철 리튬의 일 표면에 나트륨 시트를 배치한 후, 정치 상태로 두고, 가열하고, 또는 전압을 인가하여 Na 이온을 도입하는 방법을 사용할 수 있다. 다만, 올리빈형의 인산 철 리튬을 구성하는 Li 이온의 적어도 일부를 Na 이온으로 치환할 수 있는 방법이라면, 이것에 한정되지 않는다.
- [0050] 여기서, Na 이온을 포함하는 용액에, 상기 올리빈형의 인산 철 리튬을 함침시키는 경우, Na 이온을 포함하는 용액은 Na 이온 농도가 1mol% 내지 10mol%의 범위내인 것이 바람직하고, 특히 4mol% 내지 6mol%의 범위 내인 것이 바람직하다. Na 이온을 포함하는 용액으로서, 예를 들어, NaClO₄를 포함하는 용액을 사용할 수 있다.
- [0051] 또한, 나트륨-리튬 이온 치환 처리에 있어서, 열 처리를 행하여도 좋다. 열 처리를 행함으로써, 적어도 일부의 Li 이온을 Na 이온으로 치환하는 것을 진행시킬 수 있다. 이 때의 가열 온도는, 예를 들어, 300℃ 내지 400℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 330℃ 내지 350℃의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 또한, 가열 시간은, 예를 들어, 1시간 내지 10시간의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 2시간 내지 5시간의 범위 내인 것이 더 바람직하다.
- [0052] 다만, 본 실시형태의 양극 활물질의 제작 방법은, 이것에 한정되지 않고, 일단 전지까지 조립한 후에 나트륨-리튬 이온 치환 처리를 행하여도 좋다. 여기서, 전지까지 조립한 후에 나트륨-리튬 이온 치환 처리를 행하는 방법에 대하여 이하에 설명한다.
- [0053] 우선, 상술한 바와 마찬가지로, 올리빈형의 인산 철 리튬을 제작하고, 제작한 올리빈형의 인산 철 리튬을 사용하여 양극을 제작한다. 또한, 양극 이외에 음극 및 전해질을 준비하고, 제작한 양극과 조합하여 전지를 제작한다. 또한, 제작한 전지에 전압을 인가함으로써 올리빈형의 인산 철 리튬으로부터 Li 이온의 적어도 일부를 빠져 나가게 하고 나서, 나트륨-리튬 이온 치환 처리를 행함으로써, 제작한 인산 철 리튬을 구성하는 Li 이온의 적어도 일부를 Na 이온으로 치환할 수 있다.

- [0054] 상술한 바와 같이, 우선, 올리빈형의 인산 철 리튬을 제작하고, 제작한 인산 철 리튬을 구성하는 Li 이온의 적어도 일부를 Na 이온으로 치환함으로써, 올리빈형의 인산 철 리튬 나트륨의 양극 활물질을 제작할 수 있다. 그리고, 치환된 Li를 회수하여, 재활용하면 좋다.
- [0055] (실시형태 3)
- [0056] 본 실시형태에서는, 상기 실시형태에서 설명한 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 사용한 2차 전지에 대하여 설명한다.
- [0057] 2차 전지(130)의 구조를 도 4에 도시한다. 2차 전지(130)는, 케이스(141)와, 양극 집전체(142) 및 양극 활물질(143)을 포함하는 양극(148)과, 음극 집전체(144) 및 음극 활물질(145)을 포함하는 음극(149)과, 양극(148) 및 음극(149) 사이에 배치된 세퍼레이터(146)와, 전해액(147)을 갖는다.
- [0058] 2차 전지(130)의 양극 집전체(142)의 재료로서는, 알루미늄(Al), 티타늄(Ti) 등의 단체 또는 이들의 화합물을 사용하면 좋다.
- [0059] 2차 전지(130)의 양극 활물질(143)의 재료로서는, 실시형태 1 또는 실시형태 2에서 설명한, 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 사용한다.
- [0060] 2차 전지(130)의 음극 집전체(144)의 재료로서는, 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 등의 단체 또는 이들의 화합물을 사용하면 좋다.
- [0061] 2차 전지(130)의 음극 활물질(145)의 재료로서는, Na 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료 또는 Na의 화합물을 사용하면 좋다. Na 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료로서는, 탄소, 실리콘, 실리콘 합금 등이 있다. Na 이온의 흡장 및 방출이 가능한 탄소로서는, 분말 형태 또는 섬유 형태의 흑연(黑鉛)이나 그래파이트 등의 탄소재를 들 수 있다.
- [0062] 또한, 2차 전지(130)의 음극 활물질(145)의 재료로서 실리콘을 사용하는 경우, 미결정 실리콘(마이크로 크리스털 실리콘)을 형성하고, 미결정 실리콘 중에 존재하는 비결정 실리콘을 에칭에 의하여 제거한 것을 사용하여도 좋다. 미결정 실리콘 중에 존재하는 비결정 실리콘을 제거하면, 남은 미결정 실리콘의 표면적이 커진다.
- [0063] 또한, 2차 전지(130)의 음극 활물질(145)로서, 주석(Sn)을 포함하는 합금을 사용하는 것도 가능하다.
- [0064] 상술한 Na 이온의 흡장 및 방출이 가능한 재료로 형성되는 층에, Na 이온이 도입되고, 반응하여 음극 활물질(145)이 형성된다.
- [0065] 세퍼레이터(146)로서는, 종이, 부직포, 유리 섬유, 또는 나일론(폴리아미드), 비닐론(비닐론이라고도 함)(폴리비닐알콜계 섬유), 폴리에스테르, 아크릴, 폴리에틸렌, 폴리우레탄 등의 합성 섬유 등을 사용하면 좋다. 다만, 후술하는 전해액(147)에 용해되지 않는 재료를 선택할 필요가 있다.
- [0066] 보다 구체적으로는, 세퍼레이터(146)의 재료로서 예를 들어, 불소계 폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 등의 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리염화비닐리덴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리비닐 알코올, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌이민, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 폴리이소프렌, 폴리우레탄계 고분자 및 이들의 유도체, 셀룰로오스, 종이, 부직포로부터 선택된 1종을 단독으로 사용하거나, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0067] 또한, 2차 전지(130)의 전해액(147)은, Na 이온을 포함하고, 이 Na 이온이 전기 전도의 기능을 한다. 전해액(147)은, 예를 들어 용매와, 그 용매에 용해되는 나트륨 염으로 구성된다. 나트륨 염으로서, 예를 들어, 염화 나트륨(NaCl), 불화 나트륨(NaF), 과염소산 나트륨(NaClO₄), 붕불화 나트륨(NaBF₄) 등을 들 수 있고, 이들을 사용하는 전해액(147)에 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에서는, 용매와 나트륨 염으로 구성되는 전해액을 사용하지만, 필요에 따라, 고체 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0068] 전해액(147)의 용매로서, 예를 들어, 에틸렌카보네이트(이하, EC라고 생략함), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 및 비닐렌카보네이트(VC) 등의 환상(環狀) 카보네이트류, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 메틸이소부틸카보네이트(MIBC), 및 디프로필카보네이트(DPC) 등의 비환상(非環狀) 카보네이트류, 포름산 메틸, 초산 메틸, 프로피온산 메틸, 및 프로피온

산 메틸 등의 지방족 카르복실산 에스테르류, γ -부티로락톤 등의 γ -락톤류, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄(DEE), 및 에톡시메톡시에탄(EME) 등의 비환상 에테르류, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 환상 에테르류, 디메틸술폰, 1,3-디옥솔란 등이나 인산트리메틸, 인산트리에틸, 및 인산트리옥틸 등의 알킬인산에스테르나 그 불화물을 들 수 있고, 이들의 1종을 사용하거나, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

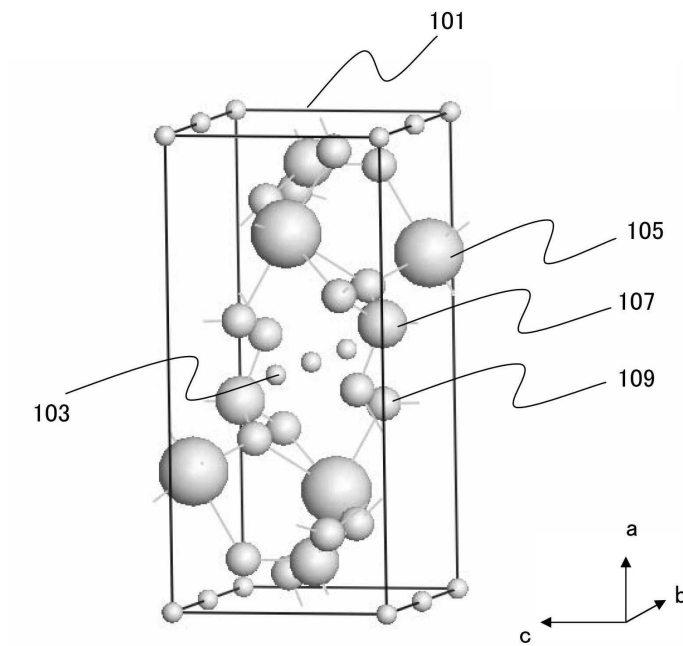
[0069] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태인 2차 전지 양극 활물질을 사용하여, 2차 전지를 제작할 수 있다.

부호의 설명

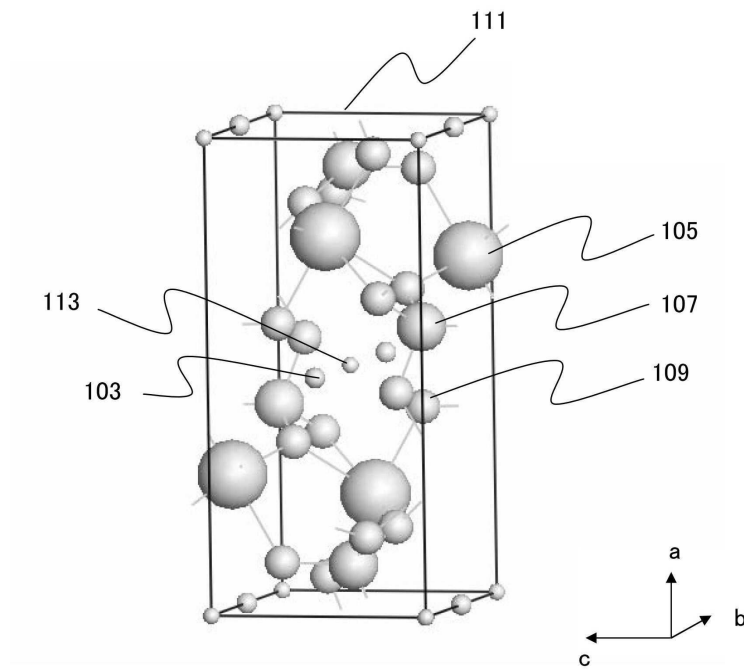
[0070] 101: 단위 격자 103: 나트륨
105: 철 107: 인
109: 산소

도면

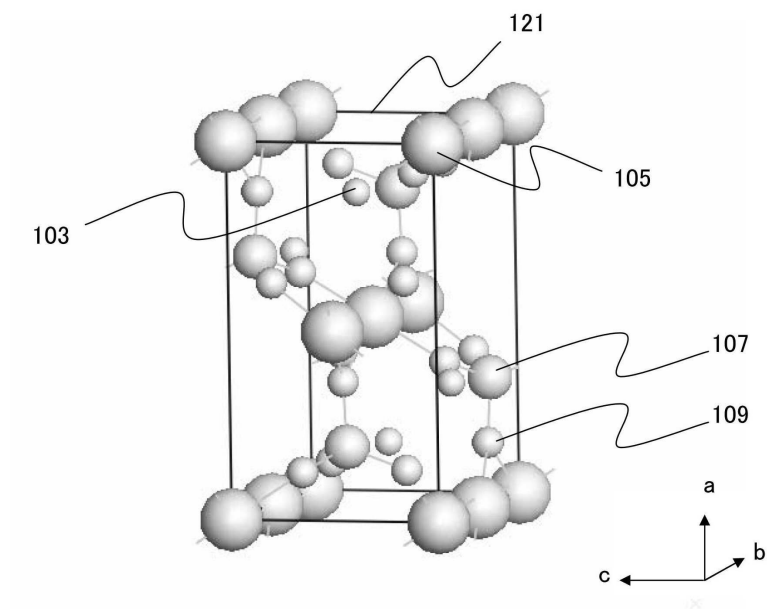
도면1



도면2



도면3



도면4

