



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월24일
 (11) 등록번호 10-1668929
 (24) 등록일자 2016년10월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7012514
- (22) 출원일자(국제) 2012년08월02일
 심사청구일자 2014년05월09일
- (85) 번역문제출일자 2014년05월09일
- (65) 공개번호 10-2014-0083018
- (43) 공개일자 2014년07월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/069748
- (87) 국제공개번호 WO 2013/054585
 국제공개일자 2013년04월18일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-227232 2011년10월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20030027049 A1*
 JP2010260761 A*
 Journal of Power Sources, vol. 195, pp.
 6854(2010.04.10.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 도요타지도샤가부시킴이샤
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
- (72) 발명자
 노세 마사후미
 일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1번지
 도요타지도샤가부시킴이샤 내
- (74) 대리인
 양영준, 성재동

전체 청구항 수 : 총 9 항

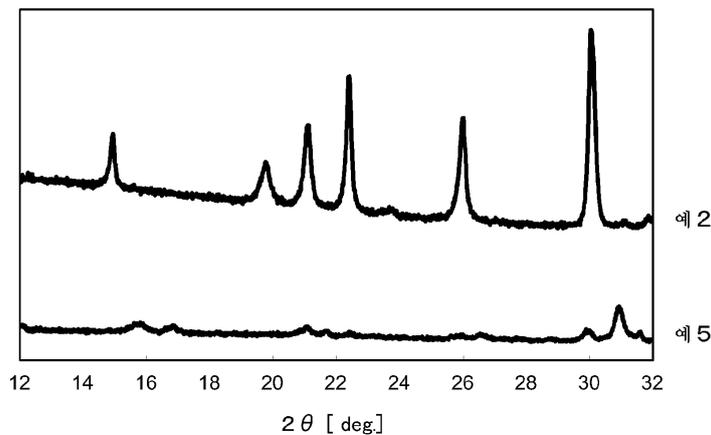
심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 **2차 전지 및 그 제조 방법**

(57) 요약

정극 활물질을 갖는 정극과, 부극 활물질을 갖는 부극과, 지지염을 포함하는 비수 전해질을 구비하는 2차 전지가 제공된다. 상기 정극 활물질은, 다음 화학식: $\text{Na}_x\text{MnPO}_4\text{F}$;로 나타내어지는 인산망간 화합물이다. 여기서, x는, $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족한다. Mn의 일부는, Al, Mg 및 Ti으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소에 의해 치환되어 있어도 된다.

대표도 - 도5



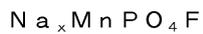
명세서

청구범위

청구항 1

정극 활물질을 갖는 정극과,
 부극 활물질을 갖는 부극과,
 지지염을 포함하는 비수 전해질을 구비하고,
 상기 정극 활물질은, 다음 화학식 1:

[화학식 1]



(여기서, x 는 $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족하고, Mn의 일부는 Al, Mg 및 Ti으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소에 의해 치환되어 있어도 됨);

로 나타내어지는 인산망간 화합물에 의해 형성된 판 형상 입자를 포함하고,

상기 인산망간 화합물은, 공간군 $P12_1/n1$ 의 결정 구조를 갖고,

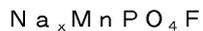
상기 판 형상 입자는, 상기 결정 구조에 있어서의 b 축 방향으로 편평한 판 형상인, 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정극 활물질로서, 다음 화학식 1:

[화학식 1]



(여기서, x 는 $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족함);

로 나타내어지는 인산망간 화합물을 이용하여 구축된, 2차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식 1 중의 x 가 $2.02 < x < 2.20$ 인, 2차 전지.

청구항 4

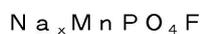
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 판 형상 입자의 평균 두께는 200nm 이하인, 2차 전지.

청구항 5

다음 화학식 1:

[화학식 1]



(여기서, x 는 $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족하고, Mn의 일부는 Al, Mg 및 Ti으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소에 의해 치환되어 있어도 됨);

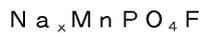
로 나타내어지는 인산망간 화합물에 의해 형성된 판 형상 입자를 포함하고, 상기 인산망간 화합물은, 공간군 $P12_1/n1$ 의 결정 구조를 갖고, 상기 판 형상 입자는 상기 결정 구조에 있어서의 b축 방향으로 편평한 판 형상인 정극 활물질을 준비하는 공정;

상기 정극 활물질을 구비한 정극을 제작하는 공정; 및,
 그 정극을 사용하여 2차 전지를 구축하는 공정;
 을 포함하는, 2차 전지 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 인산 망간 화합물은, 다음 화학식 1:

[화학식 1]



(여기서, x는, $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족함);

로 나타내어지는, 2차 전지 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 인산망간 화합물을 준비하는 공정은:

나트륨원, 망간원, 인산원 및 불소원을 함유하는 출발 원료를, 금속 킬레이트 형성성 관능기를 포함하는 용매 중에서 혼합하여 원료 혼합액을 조제하는 공정;

상기 원료 혼합액을 가열하여 전구체를 얻는 공정; 및,

상기 전구체를 소정 온도에서 소성하는 공정;

을 포함하는, 2차 전지 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속 킬레이트 형성성 관능기는, 수산기, 카르보닐기 및 에테르기를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기인, 2차 전지 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 용매는 폴리에틸렌 용매인, 2차 전지 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소 함유 인산망간 화합물을 활물질로서 사용한 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재충전하여 반복 사용할 수 있는 2차 전지는, 각종 분야에 있어서 수요가 높아지고 있다. 전형적인 2차 전지는, 정극 및 부극과, 그들 양 전극 사이에 개재된 전해질을 구비하고, 양 전극 사이를 전해질 이온(전형적으로는 양이온)이 왕래함으로써 충방전을 행한다. 각 전극은, 상기 전해질 이온을 가역적으로 흡장 및 방출하는 활물질을 구비한다. 예를 들어, 리튬 이온 2차 전지의 정극 활물질로서, 니켈이나 코발트 등의 전이 금속을

주요한 구성 금속 원소로서 포함하는 리튬 전이 금속 산화물이 알려져 있다.

[0003] 한편, 니켈이나 코발트를 필수 성분으로 하지 않는 활물질에 대해서도 다양한 검토가 행해지고 있다. 이러한 전극 활물질에는, 2차 전지의 원료 비용이나 공급 리스크를 저감시킬 수 있는 이점이 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 및 2에는, 나트륨 이온을 포함하는 인산망간 화합물을 2차 전지의 활물질로서 사용하는 것이 기재되어 있다. 이들 중 특허문헌 1은 나트륨 이온을 포함하는 불소 함유 인산망간 화합물에 관한 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2010-260761호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2010-018472호 공보

발명의 내용

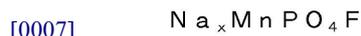
해결하려는 과제

[0005] 본 발명자는, 이러한 불소 함유 인산망간 화합물을 정극 활물질로서 사용하면, 충전 상태(즉, Na의 일부가 방출된 상태)에 있어서 그 결정성이 저하되어 있는 것을 발견하였다. 상기 충전 상태에 있어서의 결정 구조의 유지성을 개선할 수 있으면, 이러한 망간 화합물의 정극 활물질로서의 유용성이 보다 향상될 수 있다. 예를 들어, 이러한 재료를 활물질에 사용한 전지의 방전 용량(가역 용량)이 향상되어, 보다 고성능의 2차 전지로 될 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 발명은 불소 함유 인산망간 화합물을 활물질로서 이용하여, 전지 성능이 개선된 2차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 관련된 다른 발명은, 이러한 활물질을 구비한 2차 전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 의하면, 정극 활물질을 갖는 정극과, 부극 활물질을 갖는 부극과, 지지음을 포함하는 비수 전해질을 구비한 2차 전지가 제공된다. 그 정극 활물질은, 다음 화학식 1로 나타내어지는 인산망간 화합물이다.

화학식 1



[0008] 여기서, x는 $2.02 < x \leq 2.50$ 을 만족한다.

[0009] 상기 화학식 1로 나타내어지는 인산망간 화합물(불소 함유 인산망간염)은 Mn에 대한 Na의 비(조성비)의 값이 상기 소정의 범위에 있다. 즉, 전해질 이온인 Na이 통상보다도 많은 비율로 포함되어 있다. 이것에 의해, Mn에 대한 Na의 조성비가 2.0 이하인 인산망간 화합물에 비해, 충전량(Na의 방출량)에 대한 결정 구조의 유지성이 개선된 것일 수 있다. 이와 같은 인산망간 화합물을 정극 활물질에 사용한 2차 전지는, 충방전에 수반되는 정극 활물질의 구조 열화가 적어, 보다 고성능의 것으로 될 수 있다. 또한, 상기 정극 활물질은, 전기 화학적 활성화에 기여하는 전이 금속으로서, 풍부하고 저렴한 금속 자원인 Mn을 주로 이용하므로, 원료 비용이나 공급 리스크를 저감시킬 수 있다고 하는 관점에서도 바람직하다.

[0010] 바람직한 일 형태에서는, 상기 화학식 1 중의 x가 $2.02 < x < 2.20$ 을 만족한다. 이러한 인산망간 화합물을 정극 활물질에 사용한 2차 전지에 의하면, 보다 높은 초기 방전 용량(초기 가역 용량)이 실현될 수 있다.

[0011] 상기 인산망간 화합물로서는, b축 방향으로 편평한 판 형상의 입자 형상을 나타내는 것이 바람직하다. 이러한 인산망간 화합물을 정극 활물질에 사용한 2차 전지는, 보다 고성능의 것으로 될 수 있다.

[0012] 본 발명에 의하면, 또한, 상기 화학식 1로 나타내어지는 인산망간 화합물을 준비하는 공정과, 상기 인산망간 화합물을 구비한 전극(전형적으로는 정극)을 제작하는 공정과, 그 전극을 사용하여 2차 전지를 구축하는 공정을 포함하는 2차 전지 제조 방법이 제공된다. 이러한 방법에 의해 얻어진 2차 전지는, 상기 화학식 1로 나타내어

지는 인산망간 화합물을 활물질로서 이용함으로써, 충방전에 수반되는 활물질의 구조 열화가 적어, 보다 고성능의 것으로 될 수 있다.

[0013] 바람직한 일 형태에서는, 상기 인산망간 화합물을 준비하는 공정은, 나트륨원, 망간원, 인산원 및 불소원을 함유하는 출발 원료를, 금속 킬레이트 형성성 관능기를 포함하는 용매(예를 들어, 폴리올류를 주성분으로서 포함하는 유기 용매) 중에서 혼합하여 원료 혼합액을 조제하는 공정을 포함한다. 상기 금속 킬레이트 형성성 관능기는, 예를 들어 수산기, 카르보닐기 및 에테르기를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기일 수 있다. 또한, 상기 원료 혼합액을 가열하여 전구체를 얻는 공정을 포함한다. 또한, 상기 전구체를 소정 온도에서 소성하는 공정을 포함한다. 이와 같이 하여 얻어진 인산망간 화합물은, b축 방향으로 편평한 판 형상의 입자 형상을 나타내는 것으로 될 수 있다. 이러한 인산망간 화합물을 활물질에 사용한 2차 전지는, 보다 고성능의 것으로 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 일 실시 형태에 따른 2차 전지의 외형을 모식적으로 도시하는 사시도이다.
 도 2는 도 1의 II-II선 단면도이다.
 도 3은 본 발명의 2차 전지를 구비한 차량(자동차)을 모식적으로 도시하는 측면도이다.
 도 4는 실시예에 있어서 제작한 평가용 코인셀을 모식적으로 도시하는 도면이다.
 도 5는 예 2 및 예 5에 관한 각 정극 활물질-탄소계 복합 재료의 초기 충전 전에 있어서의 X선 회절 패턴을 나타내는 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명의 적합한 실시 형태를 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 언급하고 있는 사항 이외의 사항이며 본 발명의 실시예에 필요한 사항은, 당해 분야에 있어서의 종래 기술에 기초하는 당업자의 설계 사항으로서 파악될 수 있다. 본 발명은 본 명세서에 개시되어 있는 내용과 당해 분야에 있어서의 기술 상식에 기초하여 실시할 수 있다.

[0016] 본 명세서에 개시되는 2차 전지는, 정극 활물질로서, 상기 화학식 1로 나타내어지는 인산망간 화합물을 사용하여 구성되어 있다. 상기 화학식 1에 있어서 Na의 조성비를 나타내는 x는, $2.02 < x \leq 2.50$ (예를 들어, $2.02 < x \leq 2.30$)일 수 있다. 이러한 조성비로 Na이 포함되는 불소 함유 인산망간 화합물은, 공간군 P12₁/n1의 결정 구조를 형성할 수 있다. Na의 조성비 x가 지나치게 작으면, 결정 구조의 유지성을 향상시키는 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있을 수 있다. Na의 조성비가 지나치게 크면, Na의 과잉분이 충방전에 관여하지 않는 부생성물 성분으로서 존재하고, 정극 활물질의 초기 결정도(초기 충전 전의 결정도)가 저하됨으로써, 전지 성능이 저하 경향으로 되는 경우가 있다. 바람직한 일 형태에서는, 상기 인산망간 화합물이, $2.02 < x < 2.20$ (예를 들어, $2.05 \leq x \leq 2.15$)을 만족한다. 이러한 인산망간 화합물을 구비하는 2차 전지에 의하면, 보다 높은 초기 방전 용량(초기 가역 용량)이 실현될 수 있다.

[0017] 상기 정극 활물질에 있어서, Mn은, 그 일부가 Al, Mg 및 Ti으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소 M'에 의해 치환되어 있어도 된다[화학식 2: Na_x(Mn, M')PO₄F; 로 나타내어지는 화합물이어도 된다]. 이들 금속 원소는, Mn 사이트로 치환하였을 때에 Mn²⁺ 및 Mn³⁺와 동일 정도의 이온 반경을 나타내고, 또한 Na₂MnPO₄F과 동일한 공간군 P12₁/n1을 구성하는 경향이 강하므로, Mn에 대한 치환성이 좋다. 특히 바람직한 금속 원소 M'로서, Al(전형적으로는, Mn 사이트로 치환되어 Al³⁺의 산화 상태를 취함)이 예시된다. Mn의 일부가 M'에 의해 치환된 형태에서는, Mn에 대한 M'의 조성비의 값(M'/Mn)이, 예를 들어 1 미만일 수 있다. 통상은, Mn:M'가 0.999:0.001~0.9:0.1 정도의 범위에 있는 것이 바람직하다. Mn:M'는, 보다 바람직하게는 0.99:0.01~0.94:0.06 정도이고, 더욱 바람직하게는 0.99:0.01~0.95:0.05 정도이다. 이러한 인산망간 화합물을 구비하는 2차 전지에 의하면, 보다 높은 초기 충방전 효율(충방전 반응의 가역성)이 실현될 수 있다.

[0018] Mn에 대한 Na의 조성비가 상기 소정의 범위에 있음으로써, 상기 인산망간 화합물을 정극 활물질로서 사용한 경우에 있어서의 결정 구조의 유지성이 향상되는 이유로서는, 다음과 같은 것이 생각된다.

[0019] 정극 활물질로서의 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 은, 충전 시, Na의 탈리에 수반하여 Mn^{2+} 가 Mn^{3+} 로 산화될 때, 양·텔러 효과에 의해 Mn-F 결합이 신장되어 결정 구조에 변형이 발생하고, 나아가 Mn-F 결합이 분해되어 버림으로써 결정성이 저하되는 것으로 생각된다. 한편, Na-F 결합은, 이러한 양·텔러 효과에 의한 변형을 억제하는 효과가 있는 것으로 생각된다. 따라서, Na의 탈리량이 동일한 경우, 잉여의 Na이 포함되어 있는 인산망간 화합물에서는, Mn에 대한 Na의 조성비가 2.0 이하인 인산망간 화합물에 비해, 결정 구조 내에 잔존하는 Na량이 많으므로, Na-F 결합에 의한 결정 구조의 안정화 효과가 보다 높아진다. 이에 의해 결정 구조의 유지성이 향상됨으로써, 방전 용량(가역 용량)이 향상될 수 있다. 상기 양·텔러 효과에 의한 결합의 변형(나아가서는 결정 구조의 변형)은 불소 함유 인산망간염(전형적으로는 알칼리 금속염: 예를 들어, 상기 알칼리 금속이 실질적으로 나트륨인 염, 리튬만인 염, 나트륨 및 리튬을 임의의 비율로 포함하는 염 등)에 특이한 현상이며, 올리빈형의 Fe계 인산염이나, 층상 구조의 Ni계 인산염 및 Co계 인산염에는 인지되지 않는 현상이다.

[0020] 상기 정극 활물질은, 평균 입경이 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 정도(보다 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 정도)인 것이 바람직하다. 특히, 그 결정 구조(전형적으로는, 공간군 $\text{P}12_1/\text{n}1$ 로 나타내어지는 결정 구조)에 있어서의 b축 방향의 거리가 짧은(b축 방향으로 편평한) 판 형상의 것이 보다 바람직하다. 이것은, 상기 정극 활물질의 내부에 있어서, Na이 b축 방향으로만 확산 가능한 것에 의한다. 즉, b축 방향의 거리가 짧음으로써, 충전 시에 Na이 확산되기 쉬워져, 2차 전지의 성능 향상(예를 들어, 내부 저항의 저감, 가역성의 향상 등의 적어도 1개의 성능의 향상)에 기여할 수 있다. 또한, 상기 정극 활물질의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 20개 이상의 입자의 직경 길이를 측정한 결과를 산술 평균하여 얻어지는 값을 말하는 것으로 한다.

[0021] b축 방향의 거리가 짧은 판 형상 입자의 경우, 상기 판 형상 입자의 평균 두께(SEM에 의해 5개 이상의 판 형상 입자의 두께를 측정한 결과를 산술 평균하여 얻어지는 값을 말하는 것으로 함)는 대략 200nm 이하(예를 들어, 50~200nm)가 바람직하고, 100nm 이하(예를 들어, 50~100nm)가 보다 바람직하고, 80nm 이하(예를 들어, 50~80nm)가 특히 바람직하다. 판 형상 입자의 평균 두께를 작게 함으로써, Na^+ 의 확산성이 더욱 양호해질 수 있다.

[0022] 여기에 개시되는 정극 활물질의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 정극 활물질 입자의 b축 방향의 성장이 억제될 수 있는 제조 방법을 채용한다. 바람직한 일 제조 방법에서는, 우선, 출발 원료로서의 각 원소원[Mn원, 인산원(P원 및 O원), Na원 및 F원]과, Mn과 킬레이트를 형성할 수 있는 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 가열하면서 교반한다. 이 공정은, 예를 들어 몇단계로 나누어 실시할 수 있다. 바람직한 일 형태에서는, Mn 킬레이트 형성성 유기 용매에 Mn원을 첨가하고, 이것을 가열하면서 교반함으로써 Mn을 상기 유기 용매에 충분히 킬레이트시킨다. 이것에, 인산원을 첨가하여 더 가열·교반하고, 또한 Na원 및 F원을 첨가하여 계속해서 가열·교반한다. 계속해서, 가열·교반 완료 후의 반응 혼합물로부터, 원심 분리기 등을 사용하여, 생성물(중간체)을 분리·세정하고, 적당한 온도에서 건조시킨 후에 적당한 온도에서 소성한다. 이렇게 하여 형성된 소성체를 분쇄·체 분별함으로써, 원하는 평균 입경을 갖는 정극 활물질이 얻어진다. 또한, Mn의 일부가 M'에 의해 치환된 형태를 채용하는 경우, M'원의 취급은, 특별히 언급이 없는 한 Mn원의 취급에 준한다.

[0023] 상기 출발 원료로서의 각 원소원은, 각각 사용하는 용매에 대한 용해도나 서로의 반응성 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 이들 출발 원료는, 최종적인 소성에 의해 원하는 조성비를 갖는 인산망간 화합물을 형성할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 각 원소를 포함하는 각종 염[산화물, 아세트산염, 질산염, 암모늄염, 할로겐화물(예를 들어, 불화물)]이나 금속 단일 부재 등을, 각각 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다. 특히 바람직한 예로서, Mn원으로서의 아세트산망간, 임의의 M'원으로서의 M'의 질산염(예를 들어, 질산알루미늄), 인산원으로서의 인산2수소암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Na원으로서의 불화나트륨[NaF (F원이기도 함)] 및 아세트산나트륨을 들 수 있다. 이들 각 원소원은, 그대로 상기 용매에 첨가해도 되고, 또는 적당한량의 물(순수)에 용해시킨 수용액으로서 첨가해도 된다. 이들 출발 원료의 배합비는, 원하는 조성비가 얻어지도록 적절히 설정하면 된다. 얻어지는 인산망간 화합물에 있어서의 조성비는, 통상, 각 원소원으로부터 얻어지는 각 원소의 배합비와 대략 동등하다.

[0024] 상기 유기 용매로서는, Mn과 킬레이트를 형성 가능한 관능기를 포함하고, 또한 비점이 비교적 높은 용매(Mn에 대한 배위성이 높은 용매)를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. Mn 킬레이트 형성성의 관능기로서는, 수산기(바람직하게는 알코올성 수산기), 아미노기, 에테르기, 카르보닐기(아미드기 등) 등이 예시된다. 특히 바람직한 용매로서, 2개 이상의 수산기를 갖는 폴리올류가 예시된다. 이러한 폴리올류의 구체예로서는, 디에틸렌글리콜(비점 245°C), 에틸렌글리콜(비점 196°C), 1,2-프로판디올(비점 187°C), 1,3-프로판디올(비점 214°C), 1,4-프로판디올(비점 230°C) 등의 폴리올류를 들 수 있다. 특히 바람직한 Mn 킬레이트 형성성 용매로서, 디에틸렌글리콜이 예시된다. 또한, 다른 관능기를 갖는 용매의 적합예로서, 아미드기(카르보닐기)를 함유하는 N,N-디메틸포

름아미드(비점 153℃)를 들 수 있다.

- [0025] 상기 유기 용매의 사용량은, 킬레이트 형성에 필요한 화학 양론량 이상으로 할 수 있고, 통상은, Mn에 대한 몰비(관능기 환산)로 20배 이상으로 하는 것이 적절하다. Mn에 대한 몰비(관능기 환산)는, 예를 들어 20배~100배가 바람직하고, 40배~60배가 보다 바람직하다.
- [0026] 상기 제조 방법에 있어서 반응 혼합물(출발 원료의 적어도 일부를 포함하는 반응계)을 가열할 때의 온도는, 상기 혼합물에 포함되는 각 원소원 중 상기 화학식 1에 포함되지 않는 원소로 구성되는 반대 이온[Mn원의 음이온, 인산원(인산염)의 양이온 등]이 분해되어 계 외로 배출되도록, 적절히 설정하면 된다. 통상은, 가열 온도를 120℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 140℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 180℃ 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 가열 온도의 상한은, 사용하는 용매의 비점을 하회하는 온도로 하는 것이 바람직하다. 가열 시간은, 출발 원료의 반응성에 따라 적절히 선택하면 되고, 통상은 8시간~24시간(바람직하게는 10시간~15시간) 정도로 할 수 있다. 상술한 방법과 같이 출발 원료를 단계적으로 첨가하는 경우, 가열 온도 및 가열 시간은, 모두 각 단계에 있어서의 반응의 진행 상태에 따라 적절히 설정하면 된다. 가열 온도 및 가열 시간은, 모두 단계마다 달라도 된다. 가열 시간은, 통상, 전체 단계의 합계를 상기 범위로 되도록 하면 된다.
- [0027] 상기 반응 혼합물을 상기 소정의 온도에서 가열하는 것의 이점으로서, 용매의 일부가 휘발되어, 생성물(중간체)이 석출되기 쉬워지는 것을 들 수 있다. 이때, 상기 유기 용매가 상기 생성물 입자 표면의 Mn에 배위하므로(입자의 구성 성분의 M'에도 배위할 수 있음), 입자의 성장(특히, b축 방향의 성장)이 적절하게 억제되어, 미세한 분말 상태의 중간체가 형성될 수 있다. 또한, 이러한 중간체 입자 표면에 있어서 용매 분자가 배위함으로써, F가 상기 생성물(중간체) 내에 도입되기 쉬워진다. 이에 의해, 소성 공정에 있어서 F가 분해되어 상실되는 것이 방지되어, 원하는 조성비 및 결정성을 갖는 인산망간 화합물이 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0028] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 반응 생성물(중간체)을 소성하여 최종적인 고용체(소성체)를 형성할 때의 소성 온도는, 500℃~800℃ 정도(바람직하게는 550℃~700℃ 정도, 보다 바람직하게는 550℃~650℃ 정도; 예를 들어, 600℃ 정도)로 하는 것이 바람직하다. 소성 온도(본소성 온도)가 지나치게 낮으면, 결정이 형성되기 어려워지는 경우가 있다. 소성 온도가 지나치게 높으면, 분해 반응 등의 부반응에 의해 상기 반응 생성물(중간체)의 수율이 저하될 수 있다.
- [0029] 바람직한 일 형태에서는, 이 소성 공정을 가소성 단계와 본소성 단계로 나누어 실시한다. 가소성은, 상기 온도 영역보다도 낮은 온도 영역(300℃~400℃ 정도)에서 실시하는 것이 바람직하다. 얻어진 가소성체의 본소성은, 필요에 따라 해쇄 처리 등을 실시한 가소성체에 대해, 상기한 보다 높은 온도 영역에서 실시하는 것이 바람직하다. 정극 활물질의 균질성(조성의 균일성 및 결정성 등)을 높이는 관점에서는, 가소성을 한 후, 가소성체를 해쇄하고, 본소성하는 단계 방식의 채용이 바람직하다. 가소성은, 2번 이상 행해도 된다.
- [0030] 소성 시간은, 상기 중간체가 균일한 고용체를 형성하는 데에 충분한 시간이면 되고, 통상은, 1시간~10시간 정도(바람직하게는 3시간~6시간 정도, 보다 바람직하게는 4시간~5시간 정도)로 할 수 있다. 소성을 단계적으로 실시하는 경우에는, 예를 들어 가소성 시간을 1시간~5시간 정도, 본소성 시간을 1시간~5시간 정도로 할 수 있다. 소성 수단은 특별히 한정되지 않고 전기 가열로 등을 적절히 사용하면 된다. 소성은, 대기 분위기 중에서 실시해도 되고, 불활성 가스 분위기 중에서 실시해도 된다. 소성 시에 F가 상실되는 것을 방지하는 관점에서는, Ar 등의 불활성 가스 분위기하에서 소성을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0031] 여기에 개시되는 2차 전지는, 상기 화학식 1로 나타내어지는 인산망간 화합물을 정극 활물질로서 포함하는 정극을 구비한다. 상기 정극 활물질은, 정극 형성 시에, 그대로 사용해도 되고, 또는 도전제와의 복합 재료로서 사용해도 된다.
- [0032] 바람직한 일 형태에서는, 상기 정극 활물질을, 도전제와의 복합 재료로 하여 사용한다. 도전제로서는, 전형적으로는, 각종 탄소재를 사용할 수 있다. 탄소재의 구체예로서는, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 탄소 섬유 등을 들 수 있다. 이러한 정극 활물질-도전제 복합 재료는, 분말 상태로 한 상기 정극 활물질과 도전제를 혼합하고, 상기 혼합물에 적당한 분쇄 장치(예를 들어, 볼 밀 장치)를 사용하여 분쇄 처리를 실시함으로써 형성할 수 있다. 이 분쇄 처리에 의해, 상기 정극 활물질의 입자 표면에 도전제가 압착되고, 상기 입자 표면에 도전성의 피막이 형성된다. 이에 의해, 보다 균질하고 도전성이 우수한 정극 활물질층이 형성될 수 있다. 상기 정극 활물질을 도전제와의 복합 재료로 하여 사용하는 형태는, 상기 복합 재료를 형성할 때의 분쇄 과정에서 발생하는 마찰열에 의해 메카노케미컬 반응이 일어나고, 상기 정극 활물질의 제조 공정에서 발생한 불순물(예를 들어, 미반응의 출발 원료나 부반응 생성물 등)의 잔사가 분해될 수 있다고 하는 이점을 갖는다. 분쇄 처리의

시간은, 적절히 선택하면 되고, 통상은 10시간 이상으로 함으로써 불순물의 대부분이 분해될 수 있다. 분쇄 처리 시간의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 25시간 정도로 할 수 있다.

[0033] 바람직한 일 형태에서는, 상기 분쇄 처리 후, 상기 분쇄 처리에 의해 얻어진, 도전체가 압착된 정극 활물질을, 또한 재소성한다. 이러한 형태에 의하면, 불순물이 분해된 후에 재소성 처리를 실시함으로써, 정극 활물질의 순도 및 균질성이 보다 향상될 수 있다. 예를 들어, 상기 분쇄 처리에 의해 결정성이 저하된 경우에도, 이 재소성 처리에 의해 결정성이 복원될 수 있다. 재소성은, 정극 활물질을 소성할 때의 온도와 동일 정도의 온도 영역(500℃~800℃ 정도, 바람직하게는 550℃~700℃ 정도, 보다 바람직하게는 550℃~650℃ 정도, 예를 들어 600℃ 정도)에서 실시할 수 있다. 재소성하는 시간은 특별히 한정되지 않고 통상은 1시간~10시간 정도(바람직하게는 3시간~6시간 정도, 보다 바람직하게는 4시간~5시간 정도)로 할 수 있다.

[0034] 여기에 개시되는 2차 전지의 비수 전해질(전형적으로는, 상온에서 액상을 나타내는 비수 전해질, 즉 비수 전해액)로서는, 비수용매(비프로톤성 용매) 중에 지지염을 포함하는 것이 사용된다. 지지염으로서, 각종 리튬염, 나트륨염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지용 전해질의 지지염으로서 기능할 수 있는 리튬염의 음이온과, 리튬 또는 나트륨과의 염을 사용할 수 있다. 바람직한 리튬염으로서, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiCF_3SO_3 등이 예시된다. 바람직한 나트륨염으로서, NaPF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaAsF_6 , $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, NaCF_3SO_3 등이 예시된다. 이들 지지염은, 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 통상은, 1종 또는 2종 이상의 리튬염만, 또는 1종 또는 2종 이상의 나트륨염만을 채용하는 것이 바람직하다. 전도성을 높여 충방전의 효율을 높게 하는 관점에서는, 보다 전도성이 높은 리튬염의 사용이 바람직하다. 특히 바람직한 예로서, LiPF_6 을 들 수 있다.

[0035] 또한, 지지염으로서 리튬염을 사용한 형태에서는, 제조 시에는 정극 활물질로서 $\text{Na}_x\text{MnPO}_4\text{F}$ 을 사용해도, Li^+ 및 Na^+ 의 전도성의 차이로부터, 충전에 의한 Na 탈리후, 방전 시에 정극 활물질에 흡장되는 것은, 주로 리튬인 것으로 생각된다. 따라서, 정극 활물질로서 $\text{Na}_x\text{MnPO}_4\text{F}$ 을 사용하고, 또한 지지염으로서 리튬염을 사용하여 구축된 형태의 2차 전지에서는, 초기 충방전 이후의 정극 활물질의 조성은, Na의 일부가 Li으로 치환된 조성일 수 있다. 또한, 이러한 형태에 있어서 정극 활물질로부터 방출된 Na^+ 는, 부극 활물질의 종류(나트륨 흡장성)에도 의하지만, 그 대부분이 비수 전해질 중에 존재하고, 이후의 충방전에는 실질적으로 관여하지 않는 것으로 생각된다. 따라서, 상기 형태에서는, 초기 충전 후의 비수 전해액은, 지지염에 유래되는 Li^+ 와, 정극 활물질에 유래되는 Na^+ 를 포함할 수 있다.

[0036] 여기에 개시되는 2차 전지의 부극 활물질은, 지지염의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0037] 지지염으로서 리튬염을 사용한 형태에서는, 리튬을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질의 1종 또는 2종 이상을 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다. 이러한 부극 활물질로서는, 종래부터 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 물질을 사용할 수 있다. 적합한 부극 활물질로서, 적어도 일부에 그래파이트 구조(층상 구조)를 포함하는 입자상의 탄소 재료(카본 입자)가 예시된다. 소위 흑연질의 것(그래파이트), 난흑연화 탄소질의 것(하드 카본), 이 흑연화 탄소질의 것(소프트 카본), 이들을 조합한 구조를 갖는 모든 탄소 재료가 적절하게 사용될 수 있다. 그 중에서도 특히, 천연 흑연 등의 흑연 입자를 바람직하게 사용할 수 있다. 당해 형태에 있어서 사용 가능한 다른 부극 활물질로서, 금속 리튬이 예시된다.

[0038] 지지염으로서 나트륨염을 사용한 형태에서는, 나트륨을 흡장 및 방출 가능한 부극 활물질의 1종 또는 2종 이상을 특별히 한정하는 일 없이 사용할 수 있다. 이러한 부극 활물질로서는, 하드 카본(나트륨 흡장성의 것), 금속 나트륨 등이 예시된다.

[0039] 본 발명에 의하면, 여기에 개시되는 어느 하나의 정극 활물질을 포함하는 2차 전지가 제공된다. 이러한 2차 전지의 일 실시 형태에 대해, 전극체 및 비수 전해액을 각형 형상의 전지 케이스에 수용한 구성의 2차 전지(100)(도 1)를 예로 들어 상세하게 설명하지만, 여기에 개시되는 기술은 이러한 실시 형태로 한정되지 않는다. 즉, 여기에 개시되는 2차 전지의 형상은 특별히 한정되지 않고, 그 전지 케이스, 전극체 등은, 용도나 용량에 따라, 소재, 형상, 크기 등을 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 전지 케이스는, 직육면체 형상, 편평 형상, 원통 형상 등일 수 있다. 또한, 이하의 도면에 있어서, 동일한 작용을 발휘하는 부재·부위에는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명은 생략 또는 간략화하는 경우가 있다. 또한, 각 도면에 있어서의 치수 관계(길이, 폭, 두

께 등)는 실제의 치수 관계를 반영하는 것은 아니다.

- [0040] 2차 전지(100)는 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 권회 전극체(20)를 비수 전해액(90)과 함께, 상기 전극체(20)의 형상에 대응한 편평한 상자 형상의 전지 케이스(10)의 개구부(12)로부터 내부에 수용하고, 상기 케이스(10)의 개구부(12)를 덮개(14)로 덮음으로써 구축할 수 있다. 또한, 덮개(14)에는, 외부 접속용의 정극 단자(38) 및 부극 단자(48)가, 그들 단자의 일부가 덮개(14)의 표면측으로 돌출되도록 설치되어 있다.
- [0041] 전극체(20)는 장척 시트 형상의 정극 집전체(32)의 표면에 정극 활물질층(34)이 형성된 정극 시트(30)와, 장척 시트 형상의 부극 집전체(42)의 표면에 부극 활물질층(44)이 형성된 부극 시트(40)를 2매의 장척 시트 형상의 세퍼레이터(50)와 함께 겹쳐 권회하고, 얻어진 권회체를 측면 방향으로부터 가압하여 납작하게 함으로써 편평 형상으로 성형되어 있다.
- [0042] 정극 시트(30)는 그 길이 방향을 따르는 한쪽의 단부에 있어서, 정극 활물질층(34)이 형성되어 있지 않아(또는, 제거되어), 정극 집전체(32)가 노출되도록 형성되어 있다. 마찬가지로, 부극 시트(40)는 그 길이 방향을 따르는 한쪽의 단부에 있어서, 부극 활물질층(44)이 형성되어 있지 않아(또는, 제거되어), 부극 집전체(42)가 노출되도록 형성되어 있다. 그리고, 정극 집전체(32)의 상기 노출 단부에 정극 단자(38)가, 부극 집전체(42)의 상기 노출 단부에는 부극 단자(48)가 각각 접합되고, 상기 편평 형상으로 형성된 권회 전극체(20)의 정극 시트(30) 또는 부극 시트(40)와 전기적으로 접속되어 있다. 정부극 단자(38, 48)와 정부극 집전체(32, 42)는, 예를 들어 초음파 용접, 저항 용접 등에 의해 각각 접합할 수 있다.
- [0043] 정극 시트(30)는, 예를 들어 상기 정극 활물질-도전재 복합 재료를, 결합제 및 필요에 따라 사용되는 추가의 도전재(상기 복합 재료에 포함되는 도전재와 동종의 재료이어도 되고, 다른 재료이어도 됨)와 함께 적당한 용매 [예를 들어, N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 비수용매]에 분산시켜 조제한 정극 페이스트를 정극 집전체(32)에 부여하고, 상기 조성물을 건조시킴으로써 바람직하게 제작할 수 있다. 또는, 상기 정극 페이스트 대신에 상기 정극 활물질을 그대로(상기 복합 재료화하지 않고), 도전재 및 결합제와 함께 적당한 용매에 분산시켜 조제한 정극 페이스트를 사용해도 된다. 정극 활물질층(34)에 포함되는 정극 활물질의 양은, 예를 들어 50~98질량%(전형적으로는 55~95질량%, 바람직하게는 60~95질량%, 보다 바람직하게는 70~90질량%) 정도로 할 수 있다. 정극 활물질층(34)에 포함되는 도전재의 양(정극 활물질-도전재 복합 재료를 사용하는 경우에는, 상기 복합 재료에 포함되는 도전재와, 필요에 따라 사용되는 추가의 도전재의 합계량)은, 예를 들어 1~40질량%(전형적으로는 5~40질량%, 바람직하게는 5~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%, 예를 들어 10~25질량%) 정도로 할 수 있다.
- [0044] 정극 형성용의 결합제로서는, 각종 폴리머로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 예를 들어, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리염화비닐리덴(PVDC) 등의, 유용성 폴리머; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리비닐알코올(PVA) 등의, 수용성 폴리머; 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 아세트산 비닐 공중합체, 스티렌부타디엔 고무(SBR) 등의, 수분산성 폴리머; 등을 들 수 있다. 정극 활물질층(34)에 포함되는 결합제의 양은, 적절히 선택하면 되고, 예를 들어 1~10질량% 정도로 할 수 있다.
- [0045] 정극 집전체(32)로서는, 도전성이 양호한 금속을 포함하는 도전성 부재가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 알루미늄 또는 알루미늄을 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다. 정극 집전체(32)의 형상은, 2차 전지의 형상에 따라 다를 수 있으므로, 특별히 제한은 없고, 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박 형상, 메쉬 형상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태와 같이 권회 전극체(20)를 구비한 2차 전지(100)에서는, 시트 형상의 알루미늄제의 정극 집전체(32)(예를 들어, 두께가 10 μ m~30 μ m 정도의 알루미늄 시트)를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0046] 부극 시트(40)는, 예를 들어 상술한 바와 같이 적절히 선택한 부극 활물질을, 필요에 따라 결합제 등과 함께 적당한 용매에 분산시켜 조제한 부극 페이스트를 부극 집전체(42)에 부여하고, 상기 조성물을 건조시킴으로써 바람직하게 제작할 수 있다. 부극 활물질층(44)에 포함되는 부극 활물질의 양은, 적절히 선택하면 되고, 예를 들어 90~99.5질량% 정도로 할 수 있다.
- [0047] 부극 형성용의 결합제로서는, 상기 정극 형성용의 결합제와 동일한 것을, 1종만 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 부극 활물질층(44)에 포함되는 결합제의 양은, 적절히 선택하면 되고, 예를 들어 0.5~10질량% 정도로 할 수 있다.
- [0048] 부극 집전체(42)로서는, 도전성이 양호한 금속을 포함하는 도전성 부재가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 구

리 또는 구리를 주성분으로 하는 합금을 사용할 수 있다. 또한, 부극 집전체(42)의 형상은, 2차 전지의 형상 등에 따라 다를 수 있으므로, 특별히 제한은 없고, 막대 형상, 판 형상, 시트 형상, 박 형상, 메쉬 형상 등의 다양한 형태일 수 있다. 본 실시 형태와 같이 권회 전극체(20)를 구비하는 2차 전지(100)에서는, 시트 형상의 동체의 부극 집전체(42)(두께가 6 μ m~30 μ m 정도의 동체 시트)를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0049] 비수 전해액(90)은 적절히 선택한 상기 지지염(지지 전해질)을 비수용매에 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 상기 비수용매로서는, 일반적인 2차 전지에 사용되는 용매를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 특히 바람직한 비수용매로서, 에틸렌카르보네이트(EC), 디메틸카르보네이트(DMC), 에틸메틸카르보네이트(EMC), 디에틸카르보네이트(DEC), 비닐렌카르보네이트(VC), 프로필렌카르보네이트(PC) 등의 카르보네이트류가 예시된다. 이들 비수용매는, 1종만을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, EC, DMC, EMC의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 비수 전해액(90)의 지지염 농도는, 예를 들어 0.7~1.3mol/L 정도의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0050] 세퍼레이터(50)는 정극 시트(30) 및 부극 시트(40)의 사이에 개재되는 층이며, 전형적으로는 시트 형상을 이루고, 정극 시트(30)의 정극 활물질층(34)과, 부극 시트(40)의 부극 활물질층(44)에 각각 접하도록 배치된다. 그리고, 정극 시트(30)와 부극 시트(40)에 있어서의 양 전극 활물질층(34, 44)의 접촉에 수반되는 단락을 방지하는 역할이나, 상기 세퍼레이터(50)의 공공 내에 상기 전해액을 함침시킴으로써 전극간의 전도 패스(도전 경로)를 형성하는 역할을 담당하고 있다. 이러한 세퍼레이터(50)로서는, 종래 공지된 것을 특별히 제한하는 일 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌 등의 수지를 포함하는 다공성 시트(미 다공질 수지 시트)를 바람직하게 사용할 수 있다. PE, PP 등의 폴리올레핀계 수지를 포함하는 다공질 폴리올레핀계 수지 시트가 바람직하다. 특히, PE 시트, PP 시트, PE층과 PP층이 적층된 다층 구조 시트(예를 들어, PP/PE/PP 3층 시트) 등을 적절하게 사용할 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 예를 들어 대략 10 μ m~40 μ m의 범위 내에서 설정하는 것이 바람직하다.

[0051] 상술한 바와 같이, 여기에 개시되는 어느 하나의 2차 전지는, 자원량이 풍부한 Mn을 주된 전이 금속 원소로 하는 인산망간 화합물을 정극 활물질로서 포함하는 구성인 점에서, 예를 들어 차량용 등, 보다 비용성이 중요해지는 대용량 전지에 바람직하게 채용될 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 도 3에 도시된 바와 같이, 여기에 개시되는 어느 하나의 2차 전지(100)를 구비한 차량(1)이 제공된다. 특히, 이러한 2차 전지를 동력원(전형적으로는, 하이브리드 차량 또는 전기 차량의 구동 전원)으로서 구비하는 차량(예를 들어, 자동차)이 바람직하다.

[0052] 이하, 본 발명에 따른 몇개의 실시예를 설명하지만, 본 발명을 이러한 실시예에 나타내는 것으로 한정하는 것을 의도한 것은 아니다. 또한, 이하의 설명에 있어서 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.

[0053] <<정극 활물질-도전재 복합 재료의 조제 및 평가용 하프 셀의 구축>>

[0054] <예 1>

[0055] Mn원으로서의 아세트산망간·4수화물[(CH₃COO)₂Mn·4H₂O] 7.279g(30mmol)을 순수 20mL에 용해하고, 이것을 디에틸렌글리콜(폴리올 용매) 160mL와 함께 적당한 교반 장치에 투입하고, 180℃에서 1시간 교반하였다. 갈색으로 변화되어 약간의 석출물이 인지되는 반응 혼합물에, 인산원으로서의 인산2수소암모늄(NH₄H₂PO₄) 3.4509g(30mmol)을 순수 20mL에 용해시켜 조제한 수용액을 첨가하고, 180℃에서 또한 3시간 교반하였다. 백색 분말이 석출된 반응 혼합물에, Na원겸 F원으로서의 불화나트륨(NaF) 1.26g(30mmol) 및 Na원으로서의 아세트산나트륨 2.46g(30mmol)을 순수 60mL에 용해시켜 조제한 수용액을 더 투입하였다. 이것을 180℃에서 또한 15시간 교반하였다. 이 반응 혼합물로부터, 원심 분리기를 사용하여 생성물(중간체)을 분리하고, 180℃에서 건조시켰다. 이것을, Ar 분위기 중에 있어서, 300℃에서 3시간 가소성하고, 얻어진 가소성체를 해쇄한 후, 또한 600℃에서 5시간 분소성하고, Mn과 Na의 조성비 Mn:Na이 1.0:2.0인 불소 함유 인산망간 화합물을 얻었다.

[0056] 얻어진 불소 함유 인산망간 화합물을 SEM에 의해 관찰한 바, 판 형상의 입자 형상을 갖는 것이 확인되었다. 상기 판 형상 입자의 평균 두께는 90nm(계측 입자수:5개)이며, 평균 입경은 1 μ m(계측 입자수:20개)이었다.

[0057] 상기에서 얻어진 불소 함유 인산망간 화합물(정극 활물질)을 볼 밀 장치에 투입하여 3시간 분쇄하였다. 여기에, 탄소재(도전재)로서의 카본 블랙을, 정극 활물질과 탄소재의 비가 80:20으로 되도록 투입하고, 또한 21시간 분쇄하여, 정극 활물질 입자 표면에 탄소재가 압착된 복합 분말을 얻었다. 이 복합 분말을, 600℃의 아르곤 분위기하에서 5시간 소성하고, 얻어진 소성체를 분쇄하여, 평균 입경이 0.2 μ m(계측 입자수:20개)인 정극 활물질-탄소 복합 재료를 얻었다. 이 복합 재료의 SEM 관찰에 의해, 판 형상의 입자 직경 형상이 유지되어 있는

것이 확인되었다.

- [0058] 상기 복합 재료와, 도전 조제(추가 도전제)로서의 아세틸렌 블랙과, 결합제로서의 PVDF를, 이들의 비가 75:20:5로 되도록 NMP에 분산·혼련하여 정극 페이스트를 얻었다. 이 정극 페이스트를 두께 15 μ m의 장척 형상 알루미늄박의 편면에 도포 부착하고, 건조 후 압연하여, 이론 용량(각 조성식에 포함되는 2개의 Na⁺를 모두 방출시켰을 때의 용량)이 250mAh/g인 정극 시트를 얻었다.
- [0059] 직경 16mm의 원형으로 편칭한 상기 정극 시트(작용극)와, 부극(대극)으로서의 금속 리튬박(직경 19mm, 두께 0.02mm)과, 세퍼레이터(직경 22mm, 두께 0.02mm의 PP/PE/PP 3층 다공질 시트)를 비수 전해액과 함께 스테인리스제 용기에 내장하여, 도 4에 도시하는 개략 구조를 갖는 2032형(직경 20mm, 두께 3.2mm)의 평가용 코인셀(60)을 구축하였다. 도 4 중, 부호 61은 정극(작용극)을, 부호 62는 부극(대극)을, 부호 63은 전해액이 함침한 세퍼레이터를, 부호 64는 가스킷을, 부호 65는 용기(부극 단자)를, 부호 66은 덮개(정극 단자)를 각각 나타낸다. 비수 전해액으로서는, 1mol/L의 LiPF₆ 용액(EC:DMC:EMC=3:4:3의 혼합 용매)을 사용하였다.
- [0060] <예 2>
- [0061] 아세트산나트륨의 사용량을 2.71g(33mmol)으로 한 것 외에는, 예 1과 마찬가지로 하여, Mn과 Na의 조성비 Mn:Na 이 1.0:2.1인 불소 함유 인산망간 화합물을 얻었다. 이 화합물을 SEM 관찰한 바, 평균 입경 0.9 μ m, 평균 두께 80nm의 판 형상 입자인 것이 확인되었다. 이것을 정극 활물질로서 사용한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 본 예에 관한 평가용 코인셀을 구축하였다.
- [0062] <예 3>
- [0063] 아세트산나트륨의 사용량을 2.95g(36mmol)으로 한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, Mn과 Na의 조성비 Mn:Na 이 1.0:2.2인 불소 함유 인산망간 화합물을 얻었다. 이 화합물을 SEM 관찰한 바, 평균 입경 0.9 μ m, 평균 두께 90nm의 판 형상 입자인 것이 확인되었다. 이것을 정극 활물질로서 사용한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 본 예에 관한 평가용 코인셀을 구축하였다.
- [0064] <예 4>
- [0065] 아세트산나트륨의 사용량을 1.97g(24mmol)으로 한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, Mn과 Na의 조성비 Mn:Na 이 1.0:1.8인 불소 함유 인산망간 화합물을 얻었다. 이 화합물을 SEM 관찰한 바, 평균 입경 0.8 μ m, 평균 두께 90nm의 판 형상 입자인 것이 확인되었다. 이것을 정극 활물질로서 사용한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 본 예에 관한 평가용 코인셀을 구축하였다.
- [0066] <예 5>
- [0067] 아세트산나트륨의 사용량을 4.92g(60mmol)으로 한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, Mn과 Na의 조성비 Mn:Na 이 1.0:3.0인 불소 함유 인산망간 화합물을 얻었다. 이것을 정극 활물질로서 사용한 것 외에는 예 1과 마찬가지로 하여, 본 예에 관한 평가용 코인셀을 구축하였다.
- [0068] <<정극 활물질의 결정성 평가>>
- [0069] 각 예에 관한 정극 활물질-도전제 복합 재료의 샘플(초기 충전 전)에 대해, X선 회절 장치(주식회사 리가쿠제, 형식「Ultima IV」)를 사용하여 X선 회절 패턴을 측정하였다. 얻어진 X선 회절 차트를 분석한 바, 예 1~4에서는, 모두 Na₂MnPO₄F의 회절 피크가 분명히 확인되었다. 한편, 예 5에서는, Na₂MnPO₄F의 회절 피크가 현저하게 약해져 있었다. 이들 결과는, 예 5에 관한 정극 활물질은, 초기 충전 전의 단계에서 이미 결정도가 현저하게 낮았던(공간군 P12₁/n1의 결정 구조가 생기지 않았던) 것을 나타내고 있다. 예 2 및 예 5의 회절 패턴을 도 5에 나타낸다. 이 차트에 있어서의 종축은, 회절 강도를 나타내는 것은 아니다.
- [0070] <<방전 용량의 측정>>
- [0071] 본 측정용에 구축한 각 코인셀을, 온도 60℃의 환경하, 1/20C(1C는, 1시간에 만충방전 가능한 전류값)의 레이트로 양 단자간의 전압이 4.6V로 될 때까지 충전하였다. 계속해서, 동일한 레이트에서, 양 단자간의 전압이 3.0V로 될 때까지 방전시키고, 이때의 방전 용량(mAh/g)을 측정하였다. 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

예	정극 활물질		방전 용량 (mAh/g)
	Mn	Na	
1	1.0	2.0	88
2	1.0	2.1	97
3	1.0	2.2	84
4	1.0	1.8	68
5	1.0	3.0	28

[0072]

[0073]

표 1에 나타나는 바와 같이, Na의 조성비 x 가 2.1인 인산망간 화합물을 정극 활물질로서 사용한 예 2는, x 가 2.0 이하인 예 1, 4에 비해, 현저하게 높은 방전 용량을 나타내었다. x 가 2.2인 예 3은, $x=1.8$ 인 예 4에 비해 명백하게 높은 방전 용량을 나타내었지만, 상기 측정 조건에서는, $x=2.0$ 인 예 1에 비해 방전 용량이 약간 저하되는 결과로 되었다. 이것은, 과잉의 Na의 일부가 충방전에 관여하지 않는 부생성물 성분으로서 존재하고, 이것이 저항 상승 등을 일으키는 등으로 인해, 결정 구조의 유지성 향상에 의한 전지 성능의 향상 효과를 일부 상쇄하였기 때문이라고 생각된다.

[0074]

x 가 3.0인 예 5에서는, 부생성물 성분으로서 포함되는 Na의 양이 지나치게 많았던 것에 의해, 상기 결정성 평가 결과대로 정극활물의 결정도가 초기 충전 전에 이미 낮은 것이었기 때문에, 방전 용량이 현저하게 저하되는 결과로 된 것이라고 생각된다.

[0075]

이상, 본 발명의 구체예를 상세하게 설명하였지만, 이들은 예시에 지나지 않고, 청구범위를 한정하는 것은 아니다. 청구범위에 기재된 기술에는, 이상에 예시한 구체예를 다양하게 변형, 변경한 것이 포함된다.

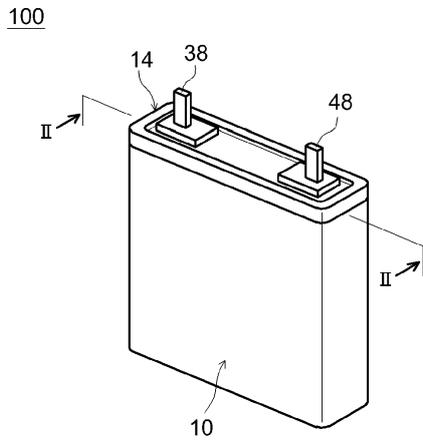
부호의 설명

[0076]

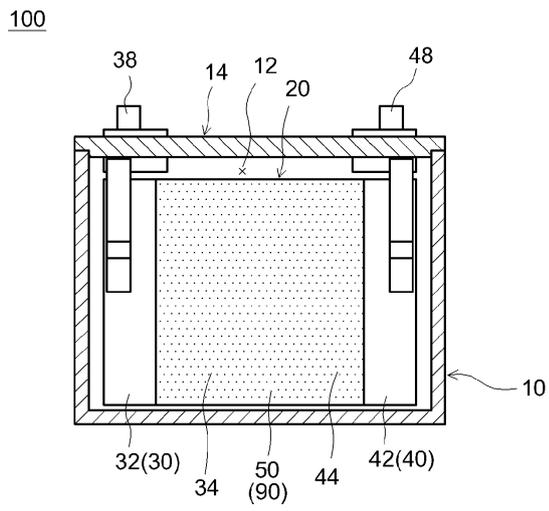
- 1 : 차량
- 20 : 권회 전극체
- 30 : 정극 시트
- 32 : 정극 집전체
- 34 : 정극 활물질층
- 38 : 정극 단자
- 40 : 부극 시트
- 42 : 부극 집전체
- 44 : 부극 활물질층
- 48 : 부극 단자
- 50 : 세퍼레이터
- 60 : 코인셀
- 90 : 비수 전해액
- 100 : 2차 전지

도면

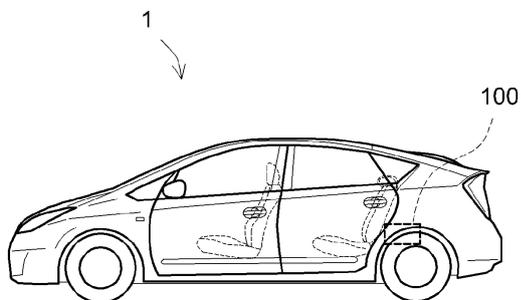
도면1



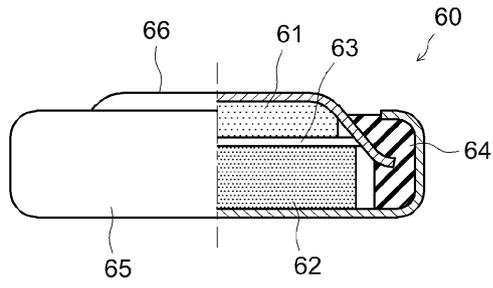
도면2



도면3



도면4



도면5

