



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0108275
 (43) 공개일자 2013년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7005178
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년02월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/069449
 (87) 국제공개번호 WO 2012/032956
 국제공개일자 2012년03월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-200229 2010년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
 (72) 발명자
 나카야마, 데즈리
 일본 3003294 이바라끼켄 츠꾸바시 기따하라 6반
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
 가게우라, 준-이찌
 일본 3003294 이바라끼켄 츠꾸바시 기따하라 6반
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
 장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **조건지**

(57) 요약

본 발명은 보호 회로를 사용하지 않더라도 과방전에 의한 전지 성능의 열화가 발생하기 어려운 조건지를 제공한다. 본 발명은 복수개의 단전지가 서로 접속된 조건지로서, 상기 단전지가 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 및 전해질을 갖는 나트륨 이온 이차 전지이다.

특허청구의 범위

청구항 1

복수개의 단전지가 서로 접속된 조전지로서,

상기 단전지가 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 및 전해질을 갖는 나트륨 이온 이차 전지인 조전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 정극 활성 물질이 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 나트륨 전이 금속 화합물인 조전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 나트륨 전이 금속 화합물이 NaM^1O_2 (M^1 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 산화물인 조전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 병렬 접속을 포함하는 조전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 복수의 단전지를 직렬 및/또는 병렬로 접속한 조전지(組電池; battery assembly)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비수전해질 이차 전지 중에서도 리튬 이온 이차 전지는, 통상 정극에 LiMO_2 (M은 Co, Mn, Ni 등의 전이 금속) 등의 산화물을 이용하고, 부극에 탄소 재료나 리튬 등의 낮은 전위의 화합물을 이용한 이차 전지이다. 최근에, 전기 자동차의 전원이나 전력 평균화용 전원 등으로서 복수의 단전지를 직렬 및/또는 병렬로 접속한 조전지가 이용되고, 특히 고전압으로 고용량을 얻기 위해 이러한 이차 전지로서 리튬 이차 전지가 많이 이용되고 있다. 조전지를 구성하는 단전지는 원통형, 사각형, 라미네이트 등 여러가지 양식이 있다.

[0003] 그런데, 시판되고 있는 리튬 이온 이차 전지(단전지)는 전지 성능이 열화를 일으키지 않도록 통상 3 내지 4 V의 범위에서 사용되는데, 충방전을 행할 때에 소정치 이상으로 충전(과충전)하거나 소정치 이하까지 방전(과방전)하면 리튬 이온 이차 전지의 특성이 크게 열화된다.

[0004] 특히 과방전에 의해 전지 전압이 소정의 하한 전압보다 내려가면, 부극의 집전체에서 구리 용출이 생겨 부극 활성 물질과의 집전성이 저하되거나, 정극에 리튬 이온이 과잉 삽입됨으로써 정극이 열화되거나, 리튬과 정극재의 집전체인 알루미늄이 합금화됨으로써 용량이 저하된다는 문제가 있다.

[0005] 리튬 이온 이차 전지(단전지)를 복수 직렬로 접속하여 충전 또는 방전한 경우 각 전지의 용량차 또는 내부 저항차에 의해 전지 전압의 균형이 무너져, 조전지 전체의 전지 전압이 소정 범위 내에 있더라도 조전지를 구성하는 단전지의 일부에는 과충전 상태나 과방전 상태가 되어 버리는 경우가 있다.

[0006] 예를 들면, 하한 전압 3.0 V의 리튬 이온 이차 전지의 단전지 3개를 직렬로 접속한 조전지를 방전하는 경우, 조전지는 전체의 전지 전압이 9.0 V인 전압이 되도록 방전된다. 이 때, 상기 3개의 단전지의 용량이 같지 않은 경우, 어떤 단전지는 3.0 V 이하가, 다른 어떤 단전지는 3.0 V 이상이 되는 경우가 있다. 3.0 V 이하의 전압이 된 단전지는 과방전이 되어 전지 성능이 현저히 저하된다.

[0007] 이러한 조전지에 있어서의 과방전의 문제를 회피하기 위해서, 조전지에서는 통상 상기 단전지에 추가로 각 단전지의 온도를 검지하는 온도 센서, 각 단전지의 전압을 검지하는 전압계 등을 설치하고 있다. 또한, 이들 온도 센서나 전압계에 의해 검지된 온도나 전압을 신호선을 통해서 제어 장치에 제공하고, 제어 장치에 의해 조전지를 제어하도록 하고 있는 것이 알려져 있다(예를 들면, 일본 특허 제3773350호 공보 참조).

[0008] 상기 각 센서 및 제어 장치는 조전지의 증방전 중지 조건을 제어하는 것 뿐만 아니라 조전지를 구성하는 단전지의 과충전, 과방전을 회피하기 위해서도 필요한 전자 회로 부품이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3773350호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 그러나, 조전지에 상기 각 센서 및 제어 장치를 설치하면 조전지 전체의 부피가 커져 조전지에서의 에너지 밀도가 저하된다는 문제가 발생한다. 특히 조전지를 구성하는 단전지의 수가 많아진 경우에는 조전지의 비용의 대폭적인 증대도 걱정된다.

[0011] 이러한 상황 하에서, 본 발명의 목적은 보호 회로를 사용하지 않더라도 과방전에 의한 전지 성능의 열화가 발생하기 어려운 조전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본건 발명은 다음과 같다.

[0013] <1> 복수개의 단전지가 서로 접속된 조전지로서, 상기 단전지가 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 및 전해질을 갖는 나트륨 이온 이차 전지인 조전지.

[0014] <2> 상기 정극 활성 물질이 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 나트륨 전이 금속 화합물인 상기 <1>에 기재된 조전지.

[0015] <3> 상기 나트륨 전이 금속 화합물이 NaM^1O_2 (M^1 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 산화물인 상기 <2>에 기재된 조전지.

[0016] <4> 적어도 하나의 병렬 접속을 포함하는 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 조전지.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 보호 회로를 사용하지 않더라도 과방전에 의한 전지 성능의 열화가 발생하기 어려운 조전지가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 조전지는 나트륨 이온 이차 전지를 포함하는 단전지(이하, 간단히 「단전지」라 칭함)가 복수개 접속된 전지이다. 복수개의 단전지는 서로 전기적으로 접속되어 있다.

[0019] 이하, 본 발명의 조전지의 구성 단위가 되는 단전지는, 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 정극, 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 부극 및 전해질을 필수로 하여, 통상 정극, 부극을 분리하는 세퍼레이터를 갖는다.

[0020] 이하, 단전지에 있어서의 구성 요소에 대해서 설명한다.

[0021] (1) 정극

[0022] 정극은 정극 집전체와 정극 집전체 상에 담지된 정극합체로 구성된다. 정극합체는 정극 활성 물질 및 필요에 따라 도전재나 결합제를 포함한다.

[0023] 정극 활성 물질로서는 TiS_2 등의 황화물, Fe_3O_4 등의 산화물, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 등의 황산염, FePO_4 등의 인산염, FeF_3 등의 불화물 등과 같은 나트륨 이온을 도핑·탈도핑할 수 있는 재료이면 되는데, 특히 나트륨과 전이 금속 원소

의 화합물인 나트륨 전이 금속 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 나트륨 전이 금속 화합물에 있어서의 전이 금속 원소는 임의로 1종 이상 선택할 수 있고, 구체적으로는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu 등을 들 수 있다.

- [0024] 나트륨 전이 금속 화합물로서는, 예를 들면
- [0025] $\text{Na}_x\text{M}^1\text{O}_y$ 로 표시되는 산화물(M^1 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, x, y 는 $0.4 < x < 2, 1.9 < y < 2.1$ 을 만족시키는 값임);
- [0026] $\text{Na}_b\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 및 $\text{Na}_c\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 등의 $\text{Na}_b\text{M}^2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 으로 표시되는 규산염(M^2 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, b, c 는 $2 \leq b \leq 6, 2 \leq c \leq 5$ 를 만족시키는 값임);
- [0027] $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 및 $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ 등의 $\text{Na}_d\text{M}^3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 로 표시되는 규산염(M^3 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, d, e 는 $3 \leq d \leq 6, 1 \leq e \leq 2$ 를 만족시키는 값임);
- [0028] $\text{Na}_2\text{FeSiO}_6$ 등의 $\text{Na}_f\text{M}^4\text{Si}_2\text{O}_6$ 으로 표시되는 규산염(M^4 은 전이 금속 원소, Mg 및 Al로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 나타내고, f, g 는 $1 \leq f \leq 2, 1 \leq g \leq 2$ 를 만족시키는 값임);
- [0029] $\text{NaFePO}_4, \text{NaMnPO}_4, \text{NaNiPO}_4$ 등의 NaM^6PO_4 로 표시되는 인산염(M^6 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타냄);
- [0030] $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 인산염;
- [0031] NaFeSO_4F 등의 황산염;
- [0032] $\text{NaFeBO}_4, \text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 등의 붕산염;
- [0033] Na_3FeF_6 및 Na_2MnF_6 등의 $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ 으로 표시되는 불화물(M^5 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타내고, h 는 $2 \leq h \leq 3$ 을 만족시키는 값임)
- [0034] 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0035] 이 중에서도, 바람직하게는 NaM^1O_2 (M^1 은 1종 이상의 전이 금속 원소를 나타냄)로 표시되는 산화물이다. 그의 바람직한 구체예로서는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형의 구조를 갖는 $\text{NaMnO}_2, \text{NaNiO}_2$ 및 NaCoO_2 및 $\text{NaFe}_{1-p-q}\text{Mn}_p\text{Ni}_q\text{O}_2$ (p, q 는 다음 관계를 만족시키는 값이고, $0 \leq p+q \leq 1, 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1$) 등의 산화물을 들 수 있다.
- [0036] 상기 나트륨 전이 금속 화합물로서는 발명의 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위에서 상기 전이 금속 원소의 일부를 상기 전이 금속 원소 이외의 금속 원소로 치환할 수도 있다. 치환함으로써 본 발명의 조건지의 특성이 향상되는 경우가 있다. 상기 전이 금속 원소 이외의 금속으로서서는 Li, K, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Zn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 등의 금속 원소를 들 수 있다.
- [0037] 정극 집전체로서는 도전성이 높고 박막으로 가공하기 쉬운 것이면 되고, Al, Ni, 스테인리스, Cu 등의 금속 등을 사용할 수 있다. 정극 집전체의 형상으로서는, 예를 들면 박상, 평판상, 메쉬상, 네트상, 라스상, 펀칭 메탈상 또는 엠보싱상인 것 또는 이들을 조합한 것(예를 들면, 메쉬상 평판 등) 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 도전체로서는 탄소 재료를 사용할 수 있고, 탄소 재료로서 흑연 분말, 카본블랙, 카본나노튜브 등의 섬유상 탄소 재료 등을 들 수 있다.
- [0039] <결착제>
- [0040] 상기 정극에 이용되는 결착체로서는, 예를 들면 불소 화합물의 중합체를 들 수 있다. 불소 화합물로서는, 예를 들면 불소화알킬(탄소수 1 내지 18)(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로알킬(메트)아크릴레이트[예를 들면, 퍼플루오로도데실(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 n-옥틸(메트)아크릴레이트, 퍼플루오로 n-부틸(메트)아크릴레이트];
- [0041] 퍼플루오로알킬 치환 알킬(메트)아크릴레이트[예를 들면, 퍼플루오로헥실에틸(메트)아크릴레이트 및 퍼플루오로옥틸에틸(메트)아크릴레이트];
- [0042] 퍼플루오로옥시알킬(메트)아크릴레이트[예를 들면, 퍼플루오로도데실옥시에틸(메트)아크릴레이트 및 퍼플루오로

데실옥시에틸(메트)아크릴레이트];

- [0043] 불소화알킬(탄소수 1 내지 18)크로토네이트;
- [0044] 불소화알킬(탄소수 1 내지 18)말레에이트 및 푸마에이트;
- [0045] 불소화알킬(탄소수 1 내지 18)이타코네이트 및 불소화알킬 치환 올레핀(탄소수 2 내지 10 정도, 불소 원자수 1 내지 17 정도)[예를 들면, 퍼플루오로로헥실에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리텐(이하, PVdF라고 하는 경우가 있음) 및 헥사플루오로프로필렌]을 들 수 있다.
- [0046] 결합체의 불소 화합물의 중합체 이외의 예시로서는, 불소 원자를 포함하지 않는 에틸렌성 이중 결합을 포함하는 단량체의 부가 중합체를 들 수 있다. 이러한 단량체로서는, 예를 들면 (시클로)알킬(탄소수 1 내지 22)(메트)아크릴레이트[예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트 및 옥타데실(메트)아크릴레이트];
- [0047] 방향환 함유 (메트)아크릴레이트[예를 들면, 벤질(메트)아크릴레이트 및 페닐에틸(메트)아크릴레이트];
- [0048] 알킬렌글리콜 또는 디알킬렌글리콜(알킬렌기의 탄소수 2 내지 4)의 모노(메트)아크릴레이트[예를 들면, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트];
- [0049] (폴리)글리세린(중합도 1 내지 4)모노(메트)아크릴레이트;
- [0050] 다관능 (메트)아크릴레이트[예를 들면, (폴리)에틸렌글리콜(중합도 1 내지 100)디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜(중합도 1 내지 100)디(메트)아크릴레이트, 2,2-비스(4-히드록시에틸페닐)프로판디(메트)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트] 등의 (메트)아크릴산에스테르계 단량체;
- [0051] (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴아미드계 유도체[예를 들면, N-메틸올(메트)아크릴아미드 및 디아세톤아크릴아미드] 등의 (메트)아크릴아미드계 단량체;
- [0052] (메트)아크릴로니트릴, 2-시아노에틸(메트)아크릴레이트 및 2-시아노에틸아크릴아미드 등의 시아노기 함유 단량체;
- [0053] 스티렌 및 탄소수 7 내지 18의 스티렌 유도체[예를 들면, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-히드록시스티렌 및 디비닐벤젠] 등의 스티렌계 단량체;
- [0054] 탄소수 4 내지 12의 알카디엔[예를 들면, 부타디엔, 이소프렌 및 클로로프렌] 등의 디엔계 단량체;
- [0055] 카르복실산(탄소수 2 내지 12)비닐에스테르[예를 들면, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐 및 옥탄산비닐];
- [0056] 카르복실산(탄소수 2 내지 12)(메트)알릴에스테르[예를 들면, 아세트산(메트)알릴, 프로피온산(메트)알릴 및 옥탄산(메트)알릴] 등의 알케닐에스테르계 단량체;
- [0057] 글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 단량체;
- [0058] 모노올레핀(탄소수 2 내지 12)[예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-옥텐 및 1-도데센]의 모노올레핀류;
- [0059] 염소, 브롬 또는 요오드 원자 함유 단량체;
- [0060] 염화비닐, 염화비닐리텐 등의 불소 이외의 할로젠 원자 함유 단량체;
- [0061] 아크릴산, 메타크릴산 등의 (메트)아크릴산;
- [0062] 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 이중 결합 함유 단량체를 들 수 있다.
- [0063] 또한, 부가 중합체로서 예를 들면 에틸렌·아세트산비닐 공중합체, 스티렌·부타디엔 공중합체 또는 에틸렌·프로필렌 공중합체 등의 공중합체일 수도 있다. 또한, 카르복실산비닐에스테르 중합체는 부분적으로 또는 완전히 비누화되어 있을 수도 있다. 결합체는 불소 화합물과 불소 원자를 포함하지 않는 에틸렌성 이중 결합을 포함하는 단량체와의 공중합체일 수도 있다.
- [0064] 결합체의 그 밖의 예시로서는, 전분, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸히드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등의 다당류 및 그의 유도체; 페놀 수지; 멜라민 수지; 폴리우레탄 수지; 요소 수지; 폴리아미드 수지; 폴리이미드

수지; 폴리아미드이미드 수지; 석유 피치; 석탄 피치를 들 수 있다.

[0065] 결착제로서는, 특히 불소 화합물의 중합체가 바람직하고, 특히 테트라플루오로에틸렌의 중합체인 폴리테트라플루오로에틸렌이 바람직하다. 또한, 결착제로서는 상기한 복수종의 결착제를 사용할 수도 있다. 또한, 정극 집전체에의 도포 공정에서, 정극 집전체에의 도포를 쉽게 하기 위해 증점제 또는 감점제를 사용할 수도 있다.

[0066] 정극 집전체에 정극합제를 담지시키는 방법으로서, 가압 성형하는 방법, 또는 유기 용매 등을 이용하여 페이스트화하여 정극 집전체 상에 도포, 건조 후 프레스하는 등으로 고착시키는 방법을 들 수 있다. 정극합제를 정극 집전체에 도포하는 방법으로서, 예를 들면 슬릿다이 도공법, 스크린 도공법, 바 도공법 등을 들 수 있다.

[0067] (2) 부극

[0068] 부극은, 정극보다도 낮은 전위로 나트륨 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료를 갖고 있으면 되고, 부극 재료를 포함하는 부극합제가 부극 집전체에 담지되어 이루어지는 전극, 또는 부극 재료 단독으로 이루어지는 전극을 들 수 있다. 부극 재료로서는 탄소 재료, 칼코겐 화합물(산화물, 황화물 등), 질화물, 금속 또는 합금으로 정극보다도 낮은 전위로 나트륨 이온의 도핑·탈도핑이 가능한 재료를 들 수 있다. 또한, 이들 부극 재료는 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0069] 상기 부극 재료에 관하여 이하에 예시한다. 상기 탄소 재료로서, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연, 코크스류, 카본블랙, 열 분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등 중에서 정극보다도 낮은 전위로 나트륨 이온의 도핑·탈도핑 가능한 재료를 들 수 있다. 이들 탄소 재료, 산화물, 황화물, 질화물은 병용하여 이용할 수도 있고, 결정질 또는 비정질 중의 어느 것이어도 된다. 또한, 이들 탄소 재료, 산화물, 황화물, 질화물은 주로 부극 집전체에 담지하여 부극으로서 이용된다.

[0070] 탄소 재료의 형상으로서, 예를 들면 천연 흑연과 같은 박편상, 메조카본 마이크로비즈와 같은 구상, 흑연화 탄소 섬유와 같은 섬유상, 또는 미분말의 응집체 등 중의 어느 것이어도 된다.

[0071] 또한, 정극보다도 낮은 전위로 나트륨 이온의 도핑·탈도핑이 가능한 상기 금속으로서, 구체적으로는 나트륨 금속, 실리콘 금속, 주석 금속을 들 수 있다. 또한, 정극보다도 낮은 전위로 나트륨 이온의 도핑·탈도핑이 가능한 상기 합금으로서, Na-Al, Na-Ni, Na-Si 등의 나트륨 합금, Si-Zn 등의 실리콘 합금, Sn-Mn, Sn-Co, Sn-Ni, Sn-Cu, Sn-La 등의 주석 합금 외, Cu₂Sb, La₃Ni₂Sn₇ 등의 합금을 들 수도 있다. 이들 금속, 합금은 주로 단독으로 부극으로서 이용된다(예를 들면 박상으로 이용된다).

[0072] 상기 부극합제는 필요에 따라 결착제를 함유할 수도 있다. 결착제로서는 열가소성 수지를 들 수 있고, 구체적으로는 PVdF, 열가소성 폴리아미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 정극에 이용하는 결착제와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 전해액이 후술하는 에틸렌카르보네이트를 함유하지 않는 경우에 있어서, 폴리에틸렌카르보네이트를 함유한 부극합제를 이용하면, 얻어지는 전지의 사이클 특성과 대전류 방전 특성이 향상되는 경우가 있다.

[0073] 부극 집전체로서는 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 나트륨과 합금을 만들기 어려운 점, 박막으로 가공하기 쉽다는 점에서 Cu가 바람직하다.

[0074] 부극 집전체의 형상으로서, 예를 들면 박상, 평판상, 메쉬상, 네트상, 라스상, 편칭메탈상 또는 엠보싱상인 것 또는 이들을 조합한 것(예를 들면, 메쉬상 평판 등) 등을 들 수 있다. 부극 집전체 표면에 에칭 처리에 의한 요철을 형성시킬 수도 있다.

[0075] (3) 전해질

[0076] 다음으로, 전해질에 대해서 설명한다. 전해질로서는 NaClO₄, NaPF₆, NaAsF₆, NaSbF₆, NaBF₄, NaCF₃SO₃, NaN(SO₂CF₃)₂, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl₄ 등을 들 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물이 사용될 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 NaPF₆, NaAsF₆, NaSbF₆, NaBF₄, NaCF₃SO₃ 및 NaN(SO₂CF₃)₂로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 전해질은 유기 용매에 용해된 상태(액상), 즉 비수전해액으로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0077] 비수전해액에 있어서의 유기 용매로서는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄,

1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포나이트리드 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 불소 치환기를 더 도입한 것을 사용할 수 있다. 유기 용매로서, 이들 중에서의 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0078] 비수전해액에 있어서의 전해질의 농도는, 통상 0.1몰/L 내지 2몰/L 정도이고, 바람직하게는 0.3몰/L 내지 1.5몰/L 정도이다.

[0079] 또한, 본 발명에서 전해질은 고분자 화합물에 상기 비수전해액을 보유시킨 상태, 즉 겔상 전해질로서 이용할 수도 있고, 고체상, 즉 고체 전해질로서 이용할 수도 있다. 고체 전해질로서는, 예를 들면 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄의 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등에, 상기 전해질을 보유시킨 유기계 고체 전해질을 사용할 수 있다. 또한, $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, β -알루미나, β' -알루미나, NASICON 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다.

[0080] (4) 세퍼레이터

[0081] 세퍼레이터로서는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질을 포함하는, 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 갖는 재료를 사용할 수 있고, 또한 상기 재질을 2종 이상 이용하여 세퍼레이터로 할 수도 있고, 상기 재료가 적층되어 있을 수도 있다. 세퍼레이터로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 제2000-30686호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-324758호 공보 등에 기재된 세퍼레이터를 들 수 있다. 세퍼레이터의 두께는 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는 통상 5 내지 200 μm 정도, 바람직하게는 5 내지 40 μm 정도이다.

[0082] 세퍼레이터는, 바람직하게는 열가소성 수지를 함유하는 다공질 필름을 갖는다. 나트륨 이차 전지에 있어서는, 통상 정극-부극 사이의 단락 등이 원인으로 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때에 전류를 차단하여, 과대 전류가 흐르는 것을 방지하는(셋다운함) 것이 중요하다. 따라서, 세퍼레이터에는 통상의 사용 온도를 넘은 경우에 가능한 한 저온에서 셋다운하는(세퍼레이터가 열가소성 수지를 함유하는 다공질 필름을 갖는 경우에는 다공질 필름의 미세 구멍을 폐쇄함) 것, 및 셋다운한 후 어느 정도의 고온까지 전지 내의 온도가 상승하더라도 그 온도에 의해 파막되는 경우가 없고 셋다운한 상태를 유지할 것, 바꾸어 말하면 내열성이 높을 것이 요구된다.

[0083] 세퍼레이터로서, 내열 수지를 함유하는 내열 다공층과 열가소성 수지를 함유하는 다공질 필름이 적층된 적층 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터를 이용함으로써, 열파막을 보다 방지하는 것이 가능해진다. 여기서, 내열 다공층은 다공질 필름의 양면에 적층되어 있을 수도 있다.

[0084] 단전지는, 상술한 정극, 세퍼레이터 및 부극을 적층, 권회함으로써 얻어지는 전극군을 전지판 등의 용기 내에 수납한 후, 전해질을 함유하는 유기 용매를 포함하는 전해액을 함침시켜 제조할 수 있다.

[0085] 상기 전극군의 형상으로서, 예를 들면 이 전극군을 권회의 축과 수직 방향으로 절단했을 때의 단면이 원, 타원, 직사각형, 라운딩된 직사각형 등이 되는 형상을 들 수 있다. 또한, 전지의 형상으로서, 예를 들면 페이지형, 코인형, 원통형, 사각형 등의 형상을 들 수 있다.

[0086] (조전지)

[0087] 본 발명의 조전지는 상술한 단전지를 구성 단위로 하여 복수개의 단전지를 접속하여 이루어지는 것으로서, 단전지를 직렬 접속만으로 접속한 것, 단전지를 병렬 접속만으로 접속한 것, 단전지를 직렬 접속과 병렬 접속을 조합하여 접속한 것을 전부 포함한다. 상기 단전지는 원통형, 사각형, 라미네이트 등, 형식은 다양하다.

[0088] 본 발명의 조전지는 과방전에 의한 열화를 더욱 발생하기 어렵게 하기 위해 적어도 하나의 병렬 접속을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 적어도 하나의 병렬 접속을 포함하고, 병렬 관계에 있는 전지군끼리는 단전지의 수가 같은 것이 보다 바람직하다.

[0089] (접속)

[0090] 각 단전지 사이의 접속에는 구리, 니켈, 알루미늄 또는 이들의 합금 등의 금속제의 버스바, 리드, 링, 너트 등

을 이용할 수 있지만, 이들 이외의 금속이어도 본원 발명의 목적을 달성할 수 있는 금속이면 되기 때문에 특별히 한정은 하지 않는다.

[0091] 또한, 그의 용접 수법으로서는 스폿 용접, 또는 초음파 진동 용착 등을 이용할 수 있다.

[0092] (배치)

[0093] 본 발명의 조전지에 있어서, 복수개의 단전지가 직렬 또는 병렬로 접속된 전지군은 케이스에 수용된다.

[0094] 상기 케이스는 조전지의 경량화 및 강도 확보의 관점에서 폴리프로필렌 등의 합성 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0095] 상기 케이스는 공기 도입구 및 공기 취출구를 갖고 있는 것이 바람직하다. 공기 도입구 및 공기 취출구를 설치함으로써 조전지 내부의 열의 방출이 촉진되어 조전지의 이상한 온도 상승을 회피할 수 있다. 또한, 냉각팬을 이용하여 조전지 내부 공기의 순환을 촉진함으로써 조전지의 과열을 더욱 감소시킬 수 있다.

[0096] 또한, 냉각팬 등의 냉각 장치에 의해 조전지의 외장 케이스의 열을 방열함으로써 간접적으로 조전지 내부의 방열을 행하는 것도 가능하다.

[0097] (회로 부재)

[0098] 본 발명에서의 조전지는 필요에 따라서 각 단전지의 온도를 검지하는 온도 센서, 각 단전지의 전압을 검지하는 전압계 등을 설치할 수도 있다. 또한, 이들 온도 센서나 전압계에 의해 검지된 온도나 전압의 정보를 바탕으로 조전지를 제어하는 제어 장치를 가질 수도 있다.

[0099] 상기 조전지는 전지의 과충전, 과방전을 방지하는 제어 장치를 가질 수도 있다. 상기 제어 장치를 가짐으로써 전지의 과충전, 과방전을 방지할 수 있고, 전지의 수명을 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명에서의 조전지에서는 과방전 방지 장치가 반드시 필요하지는 않다.

[0100] 실시예

[0101] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하는데, 본 발명은 그의 요지를 변경하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 비교예 1

[0103] (1) 정극의 제작

[0104] 수산화리튬(LiOH: 와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조: 순도 95% 이상), 산화니켈(II)(NiO: 가부시끼가이샤 고순도 가가꾸 켄쥬쇼 제조: 순도 99%), 산화코발트(II, III)(Co₃O₄: 가부시끼가이샤 고순도 가가꾸 켄쥬쇼 제조: 순도 90% 이상)를 이용하여, Li:Ni:Co의 몰비가 1:0.8:0.2가 되도록 칭량하고, 건식 불밀로 4시간에 걸쳐 혼합하여 원료 혼합물을 얻었다. 얻어진 원료 혼합물을 알루미늄이나 보우트에 충전하고, 전기로를 이용하여 산소 분위기에서 가열하여 750℃에서 6시간에 걸쳐 유지함으로써 정극 활성 물질 A¹을 얻었다. 또한, 도전체로서 아세틸렌블랙(덴키 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조), 결합체로서 PVdF(가부시끼가이샤 쿠레하 제조)를 이용하여, 정극 활성 물질 A¹, 도전체 및 결합체를 정극 활성 물질 A¹:도전체:결합체=85:10:5(중량비)의 조성이 되도록 각각 칭량하여 정극합제를 얻었다. 우선 정극 활성 물질 A¹과 도전체를 마노 유발로 충분히 혼합하고, 이 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP: 도쿄 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조)를 적량 가하고, 또한 PVdF를 가하고 계속해서 균일하게 되도록 혼합하여 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 정극 집전체인 두께 40 μm의 알루미늄박 상에 어플리케이션을 이용하여 100 μm의 두께로 도포하고, 이것을 건조기에 넣어 NMP를 제거시키면서 충분히 건조함으로써 정극 시트를 얻었다. 이 정극 시트를 롤 프레스기를 이용하여 도포층의 압밀화를 행하였다. 또한, Al박을 초음파 용접기로 용접하고, 이것을 전극 리드선으로 하여 정극 B¹을 얻었다.

[0105] (2) 부극의 제작

[0106] 부극 재료로서 천연 흑연 및 인조 흑연을 이용하여, 결합체로서의 PVdF(가부시끼가이샤 쿠레하 제조)를 천연 흑연:인조 흑연:결합체의 중량비가 58.8:39.2:2의 비율이 되도록 칭량하여 부극합제를 얻고, 결합체를 용제인 NMP에 용해한 후, 탄소 재료 C¹을 가하여 슬러리화한 것을 부극 집전체인 두께 10 μm의 동박 상에 어플리케이션을 이용하여 100 μm의 두께로 도포하고, 이것을 건조기에 넣고 NMP를 제거시키면서 충분히 건조함으로써 부극 시트

를 얻었다. 이 부극 시트를 롤 프레스기를 이용하여 도포층의 압밀화를 행하였다. 또한, Ni 박을 초음파 용접기로 용접하고, 이것을 전극 리드선으로 하여 부극 D¹을 얻었다.

[0107] (3) 단전지의 제작

[0108] 정극합체가 도포되어 있는 측을 위로 향하여 정극 B¹을 두고, 세퍼레이터로서의 폴리프로필렌 다공질막(두께 20 μm), 부극합체가 도포되어 있는 측을 밑으로 향하여 부극 D¹이 되도록 적층하여 전극군을 얻었다. 전극군을 10 μm의 두께의 필름을 포함하는 전지 케이스(AI 라미네이트팩) 내에 삽입하였다.

[0109] 에틸렌카르보네이트와 디메틸카르보네이트의 등용량 혼합 용매에 LiPF₆을 1.5 mol/L의 비율로 용해시킴으로써 비수전해액을 제조하였다. 상기 전극군 삽입 후의 전지 케이스 내에 상기 비수전해액을 주액하고, 진공 라미네이트 밀봉을 함으로써 나트륨 이온 이차 전지 E¹을 제작하였다. 또한, 시험 전지의 조립은 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 행하였다. 단위 면적당의 부극의 충전 용량이 단위 면적당 정극의 충전 용량에 대하여 1 이상 2 이하가 되도록 중량을 맞추어서 조합하였다.

[0110] 여기서 「단위 면적당 정극의 충전 용량」이란 0.1 C의 전류치로 정전류로 4.2 V(리튬 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다. 또한 「단위 면적당 부극의 충전 용량」이란 0.05 C의 전류치로 정전류로 0.5 mV(리튬 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다.

[0111] (4) 조전지의 제작

[0112] 리튬 이온 이차 전지 E¹과 동일한 전지 E², E³, E⁴, E⁵를 제작하고, 전부 병렬로 접속하여 조전지 F¹을 얻었다.

[0113] 이하의 조건으로 정전류 충전 시험을 실시하였다.

[0114] 충전 조건:

[0115] 충전은 4.2 V까지 0.1 C 레이트(10시간에 완전 충전하는 속도)로 CC(콘스탄트 전류: 정전류) 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 CC 방전을 행하고, 전압 3.0 V에서 차단하였다. 다음 사이클 이후의 충전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, 1 사이클째와 마찬가지로 충전 전압 4.2 V, 방전 전압 3.0 V에서 차단하였다. 충전 시험은 총 10 사이클 행하고, 10 사이클째의 방전 용량을 방전 용량 1로 하였다.

[0116] 과방전 조건:

[0117] 10 사이클을 행한 전지를 이용하여, 충전은 4.2 V까지 0.1 C 레이트로 CC 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 전압 0.01 V까지 CC 방전을 행한 후, 전압 0.01 V에서 CV(콘스탄트 전압: 정전압) 방전을 100 h 행하였다. 다음 사이클 이후의 충전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, CC 충전 시험을 충전 전압 4.2 V, 방전 전압 3.0 V에서 차단하여 행하였다. 과방전 후의 충전 시험은 총 3 사이클 반복하였다.

[0118] 조전지 F¹에 대해서, 상기 충전 조건으로 정전류 충전 시험, 과방전 시험을 행하고, 각 사이클의 방전 용량의 유지율을 측정하였다.

[0119] 방전 용량 유지율(%)=방전 용량/방전 용량 1×100

[0120] 결과, 과방전 후에는, 방전 용량 유지율이 급격히 감소하였다.

[0121] 실시예 1

[0122] (1) 정극의 제작

[0123] 탄산나트륨(Na₂CO₃: 와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조: 순도 99.8%), 산화망간(IV)(MnO₂: 가부시끼가이샤 고준도 가가꾸 켄쥬쇼 제조: 순도 99.9%), 산화철(II, III)(Fe₃O₄: 가부시끼가이샤 고준도 가가꾸 켄쥬쇼 제조: 순도 99%), 및 산화니켈(II)(NiO: 가부시끼가이샤 고준도 가가꾸 켄쥬쇼 제조: 순도 99%)를 이용하고, Na:Mn:Fe:Ni의 몰비가 1:0.4:0.2:0.4가 되도록 칭량하고, 건식 볼밀로 4시간에 걸쳐 혼합하여 원료 혼합물을 얻었다. 얻어진 원료 혼합물을 알루미늄이나 보우트에 충전하고, 전기로를 이용하여 공기 분위기에서 가열하고 900℃에서 6시간에 걸쳐서 유지함으로써, 정극 활성 물질 A²(NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O₂)를 얻었다. 또한, 도전제로서 아세틸

렌블랙(텐키 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조), 결합제로서 PVdF(가부시끼가이샤 쿠레하 제조)를 이용하여, 정극 활성 물질 A², 도전제 및 결합제를 정극 활성 물질 A²:도전제:결합제=85:10:5(중량비)의 조성이 되도록 각각 칭량하여, 정극합제를 얻었다. 우선 정극 활성 물질 A²와 도전제를 마노 유발로 충분히 혼합하고, 이 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP: 도쿄 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조)를 적량 가하고, 또한 PVdF를 가하고 계속해서 균일하게 되도록 혼합하여 슬러리가 얻어졌다. 얻어진 슬러리를 정극 집전체인 두께 40 μm의 알루미늄박 상에 어플리케이터를 이용하여 100 μm의 두께로 도포하고, 이것을 건조기에 넣고 NMP를 제거시키면서 충분히 건조함으로써 정극 시트를 얻었다. 이 정극 시트를 롤 프레스기를 이용하여 도포층의 압밀화를 행하였다. 또한, Al 박을 초음파 용접기로 용접하고, 이것을 전극 리드선으로 하여 정극 B²를 얻었다.

[0124] (2) 부극의 제작

[0125] 레조르시놀과 벤즈알데히드를 중합 반응시켰다.

[0126] 4구 플라스크에 질소 기류 하에서 레조르시놀 200 g, 메틸 알코올 1.5 L, 벤즈알데히드 194 g을 넣어 빙냉하고, 교반하면서 36% 염산 36.8 g을 적하하였다. 적하 종료 후 65℃로 승온하고, 그 후 동일 온도에서 5시간 보온하였다. 얻어진 중합 반응 혼합물에 물 1 L을 가하고, 침전을 여과 취출하고, 여액이 중성이 될 때까지 물로 세정하고 건조하여 테트라페닐칼릭스[4]레조르시나렌(이하, PCRA라고 하는 경우가 있음) 294 g을 얻었다. PCRA를 로터리 킬른 내에 넣고, 분위기를 공기 분위기로 하고, 300℃에서 1시간 가열하고, 이어서 로터리 킬른의 분위기를 아르곤으로 치환하여, 1000℃에서 4시간 가열하였다. 이어서, 불밀(마노제 불, 28 rpm, 5분간)로 분쇄함으로써 부극 활성 물질로서 탄소 재료 C²를 얻었다. 이 탄소 재료 C²와 결합제로서의 PVdF를 탄소 재료 C²:결합제=95:5(중량비)의 조성이 되도록 칭량하여 부극합제를 얻고, 결합제를 용체인 NMP에 용해한 후, 탄소 재료 C²를 가하여 슬러리화한 것을 부극 집전체인 두께 10 μm의 동박 상에 어플리케이터를 이용하여 100 μm의 두께로 도포하고, 이것을 건조기에 넣고 NMP를 제거시키면서 충분히 건조함으로써 부극 시트를 얻었다. 이 부극 시트를 롤 프레스기를 이용하여 도포층의 압밀화를 행하였다. 또한, Ni 박을 초음파 용접기로 용접하고, 이것을 전극 리드선으로 하여 부극 D²를 얻었다.

[0127] (3) 단전지의 제작

[0128] 알루미늄박을 밀으로 향하여 정극 B²를 두고, 세퍼레이터로서의 폴리프로필렌 다공질막(두께 20 μm), 동박을 위로 향하여 부극 D²가 되도록 적층하여 전극군을 얻었다. 전극군을 10 μm 두께의 필름을 포함하는 전지 케이스(AI 라미네이트팩)내에 삽입하였다.

[0129] 비수전해액으로서의 1 M의 NaClO₄/프로필렌카르보네이트, 상기 전극군 삽입 후의 전지 케이스 내에 상기 전해액을 주액하고, 진공 라미네이트 밀봉을 함으로써 나트륨 이온 이차 전지 E⁶을 제작하였다. 또한, 시험 전지의 조립을 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 행하였다. 단위 면적당 부극의 충전 용량이 단위 면적당 정극의 충전 용량에 대하여 1 이상 2 이하, 바람직하게는 1.0 이상 1.2 이하, 보다 바람직하게는 1.0 이상 1.1 이하가 되도록 중량을 맞추어서 조합하였다.

[0130] 여기서 「단위 면적당 정극의 충전 용량」이란 0.1 C의 전류치로 정전류로 4.0 V(나트륨 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다. 또한 「단위 면적당 부극의 충전 용량」이란 0.05 C의 전류치로 정전류로 0.5 mV(나트륨 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다.

[0131] (4) 조전지의 제작

[0132] 나트륨 이온 이차 전지 E⁶과 동일한 전지 E⁷, E⁸, E⁹, E¹⁰을 제작하고, 전부 병렬로 접속하여 조전지 F²를 얻었다.

[0133] 이하의 조건으로 정전류 충전 시험을 실시하였다.

[0134] 충전 조건:

[0135] 충전은 4.0 V까지 0.1 C 레이트(10시간에 완전 충전하는 속도)로 CC(콘스탄트 전류: 정전류) 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 CC 방전을 행하고, 전압 1.5 V에서 차단하였다. 다음 사이클 이후의 충

전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, 1 사이클째와 마찬가지로 충전 전압 4.0 V, 방전 전압 1.5 V에서 차단하였다. 충방전 시험은 총 10 사이클 행하고, 10 사이클째의 방전 용량을 방전 용량 1로 하였다.

[0136] 과방전 조건:

[0137] 10 사이클을 행한 전지를 이용하고, 충전은 4.0 V까지 0.1 C 레이트로 CC 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 전압 0.01 V까지 CC 방전을 행한 후, 전압 0.01 V에서 CV(콘스탄트 전압: 정전압) 방전을 100 h 행하였다. 다음 사이클 이후의 충전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, CC 충방전을 충전 전압 4.0 V, 방전 전압 1.5 V에서 차단하여 행하였다. 과방전 후의 충방전 시험은 총 3 사이클 반복하였다.

[0138] 조건지 F²에 대해서, 상기 충방전 조건으로 정전류 충방전 시험, 과방전 시험을 행하고, 각 사이클의 방전 용량의 유지율을 측정하였다.

[0139] 방전 용량 유지율(%)=방전 용량/방전 용량 1×100

[0140] 결과, 과방전 후에도 비교예 1에 비하여 방전 용량 유지율은 감소하지 않았다.

[0141] 실시예 2

[0142] (1) 정극의 제작

[0143] 폴리프로필렌제 비이커 내에서, 증류수 700 mL에 수산화칼륨 120 g을 첨가하고 교반에 의해 용해하여 수산화칼륨 수용액(침전제 수용액)을 제조하였다. 별도의 폴리프로필렌제 비이커 내에서, 증류수 700 mL에 황산철(II) 칠수화물 100 g, 황산니켈(II)육수화물 71.0 g 및 황산망간(II)오수화물 65.1 g을 첨가하고 교반에 의해 용해하여, 철, 니켈 및 망간을 함유하는 혼합 수용액을 얻었다. 상기 침전제 수용액을 교반하면서 이것에 상기 혼합 수용액을 첨가함으로써 침전물이 생성된 슬러리를 얻었다. 이어서, 상기 슬러리를 여과하고, 증류수로 세정하고, 고형분을 회수하였다. 상기 고형분을 100℃에서 건조하여 침전물(Mn:Fe:Ni의 몰비는 0.3:0.4:0.3임)을 얻었다. 침전물과 수산화나트륨을 이용하여, Na:Mn:Fe:Ni의 몰비가 1:0.3:0.4:0.3이 되도록 칭량한 후, 마노 유발을 이용하여 이들을 건식 혼합하여 혼합물을 얻었다. 이어서, 상기 혼합물을 알루미늄제 소성 용기에 넣고, 전기로를 이용하여 질소 분위기 중 850℃에서 12시간 유지함으로써 상기 혼합물을 소성하고, 실온까지 냉각하여, 정극 활성 물질 A³(NaMn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}O₂)를 얻었다.

[0144] 정극 활성 물질 A³, 도전재로서의 아세틸렌블랙(덴키 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 및 결합제(VI470, 다이킨 고교 가부시끼가이샤 제조)를 정극 활성 물질:도전재:결착제=90:5:5(중량비)의 조성이 되도록 각각 칭량하였다. 그 후, 우선 정극 활성 물질 A³과 도전재를 마노 유발로 충분히 혼합하고, 이 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP: 도쿄 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조)를 가하고, 또한 결합제를 가하고 계속해서 균일하게 되도록 마노 유발로 혼합하여 정극합제 페이스트를 얻었다. 정극합제 페이스트를 집전체인 두께 20 μm의 알루미늄박 상에 어플리케이션을 이용하여 100 μm의 두께로 도공하였다. 도공된 집전체를 60℃에서 2시간 건조한 후, 4 cm 폭으로 절단한 전극을 롤 프레스(SA-602, 테스터 산교 가부시끼가이샤 제조)를 이용하여 0.5 MPa로 압연함으로써 전극 시트를 얻었다. 이 전극 시트를 전극 펀칭기로 직경 1.45 cm의 원상으로 펀칭하고, 150℃에서 8시간 진공 건조하여, 단위면적당 중량이 서로 약간 다른 정극 B³ 및 B⁴를 얻었다. 단위면적당 중량이란 단위 면적당의 활성 물질 중량을 의미한다.

[0145] (2) 부극의 제작

[0146] 부극 활성 물질로서의 탄소 재료 C³(닛본 카본사 제조, 상품명: 니카비즈ICB-0510)와 결합제로서의 폴리아크릴산나트륨(Wako 제조, 중합도 22,000 내지 70,000), 용매로서의 물을 이용하여 부극합제 페이스트를 제작하였다. 상기 결합제를 물에 용해시킨 결합제 수용액을 제작하고, 부극 활성 물질 C³:결착제:물=97:3:150(중량비)의 조성이 되도록 칭량하고, 디스퍼메트(VMA-GETZMANN사 제조)를 이용하여 교반, 혼합함으로써 부극합제 페이스트를 얻었다. 회전 날개의 회전 조건은 2,000 rpm, 5분간으로 하였다. 얻어진 부극합제 페이스트를 동박에 닥터 블레이드를 이용하여 도공하고, 60℃에서 2시간 건조 후 롤 프레스를 이용하여 4 cm 폭으로 절단한 전극을, 롤 프레스(SA-602, 테스터 산교 가부시끼가이샤 제조)를 이용하여 0.5 MPa로 압연함으로써 전극 시트를 얻었다. 이 전극 시트를 전극 펀칭기로 직경 1.50 cm의 원상으로 펀칭하고, 100℃에서 8시간 진공 건조하여, 단위면적당 중량이 서로 약간 상이한 부극 D³ 및 D⁴를 얻었다.

- [0147] (3) 단전지의 제작
- [0148] 코인셀(호우센 가부시끼가이샤 제조)의 하측 파트의 오목부에 알루미늄박을 밑으로 향하여 정극 B³을 두고, 세퍼레이터로서의 폴리프로필렌 다공질막(두께 20 μm), 동박을 위로 향하여 부극 D³이 되도록 적층하고, 비수전해액으로서의 1 M의 NaClO₄/프로필렌카르보네이트를 주액하고, 상측 파트를 조합하여 코킹함으로써 나트륨 이온 이차 전지 E¹¹을 제작하였다. 또한, 시험 전지의 조립은 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 행하였다. 동일하게 하여 정극 B⁴와 부극 D⁴를 이용하여 나트륨 이온 이차 전지 E¹²를 얻었다.
- [0149] 나트륨 이온 이차 전지 E¹¹에 있어서 단위 면적당의 부극의 충전 용량은 단위 면적당의 정극의 충전 용량에 대하여 1.07이었다. 나트륨 이온 이차 전지 E¹²에 있어서 단위 면적당의 부극의 충전 용량은 단위 면적당의 정극의 충전 용량에 대하여 1.05였다.
- [0150] 여기서 「단위 면적당 정극의 충전 용량」이란 0.1 C(10시간에 완전 충전하는 속도)의 전류치로 정전류로 4.0 V(나트륨 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다. 또한 「단위 면적당 부극의 충전 용량」이란 0.05 C(20시간에 완전 충전하는 속도)의 전류치로 정전류로 0.5 mV(나트륨 상대극에 대하여)까지 충전하고, 이러한 충전에 의해, 단위 면적당의 충전 용량을 산출하는 것을 말한다.
- [0151] (4) 조전지의 제작
- [0152] 나트륨 이온 이차 전지 E¹¹과 전지 E¹²를 병렬로 접속하여 조전지 F³을 얻었다.
- [0153] 조전지 F³에 대해서, 이하의 조건으로 정전류 충전 시험을 실시하였다.
- [0154] 충전 조건:
- [0155] 충전은 4.0 V까지 0.1 C 레이트로 CC(콘스탄트 전류: 정전류) 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 CC 방전을 행하고, 전압 1.5 V에서 차단하였다. 다음 사이클 이후의 충전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, 1 사이클째와 마찬가지로 충전 전압 4.0 V, 방전 전압 1.5 V에서 차단하였다. 충전 시험은 총 10 사이클 행하고, 10 사이클째의 방전 용량을 방전 용량 1로 하였다.
- [0156] 과방전 조건:
- [0157] 10 사이클을 행한 전지를 이용하고, 충전은 4.0 V까지 0.1 C 레이트로 CC 충전을 행하였다. 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 전압 0.01 V까지 CC 방전을 행한 후, 전압 0.01 V에서 CV(콘스탄트 전압: 정전압) 방전을 100 h 행하였다. 다음 사이클 이후의 충전, 방전은 상기 충전 속도와 동일 속도로 행하고, CC 충방전을 충전 전압 4.0 V, 방전 전압 1.5 V에서 차단하여 행하였다. 과방전 후의 충전 시험은 총 3 사이클 반복하였다.
- [0158] 조전지 F³에 대해서, 상기 충전 조건으로 정전류 충전 시험, 과방전 시험을 행하고, 각 사이클의 방전 용량의 유지율을 측정하였다.
- [0159] 방전 용량 유지율(%)=방전 용량/방전 용량 1×100
- [0160] 결과, 과방전 후에 있어서의 각 사이클의 방전 용량 유지율은 100%였다.

산업상 이용가능성

- [0161] 본 발명에 따른 조전지는 과방전에 의한 전지 성능의 열화가 발생하기 어렵다는 효과를 갖고, 전기 자동차의 전원이나 전력 평준화용 전원 등으로서 유용하다.