(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월10일
(11) 등록번호 10-1796275
(24) 등록일자 2017년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/399 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0056891
(22) 출원일자 2016년05월10일
심사청구일자 2016년05월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160028748 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최준환
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 305동 1004호(상남동, 성원아파트)
안철우
경상남도 창원시 진해구 진해대로913번길 25 (자은동)
(74) 대리인
이인행

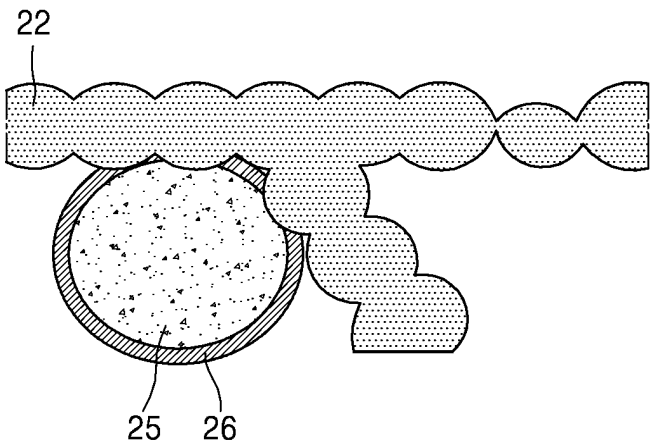
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 **나트륨-금속클로라이드 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하되, 소정의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)을 가지는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지이며, 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 크며, 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 작은, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지를 제공한다.

대 표 도 - 도3c



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20142010102460
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 저단가 유틸리티 규모의 니켈소금 전지 시스템 개발(2/3)
기 여 율 1/1
주관기관 포스코에너지
연구기간 2014.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하되, 소정의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)을 가지는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지이며,

상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 크며, 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 작으며,

충전 시 상기 제 2 금속분말은 상기 염화나트륨과 반응하여 금속염화물을 형성하는 활물질로기능하고, 상기 제 1 금속분말은 상기 제 2 금속분말에 비해 상대적으로 상기 염화나트륨과의 반응이 일어나지 않아 전자전도체로 기능하는,

나트륨-금속클로라이드 이차 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속분말은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작은, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

용융 나트륨을 포함하는 애노드부; 및 나트륨 이온이 관통하여 이동할 수 있도록, 상기 캐소드부와 상기 애노드부 사이에 개재된 고체 전해질부;를 더 구비하는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고체 전해질부는 베타 알루미나를 포함하는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 금속분말 및 제 2 금속분말은 각각 니켈(Ni) 분말, 철(Fe) 분말, 구리(Cu) 분말, 아연(Zn) 분말, 코발트(Co) 분말, 망간(Mn) 분말, 바나듐(V) 분말 및 크로뮴(Cr) 분말 중에서 선택된 서로 다른 어느 하나인, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지.

청구항 7

염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하는 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage) 설정 방법으로서,

상기 제 2 금속분말은 충전 반응시 상기 염화나트륨과 반응하여 금속염화물을 형성하는 활물질로 기능하고, 상기 제 1 금속분말은 충전 반응시 상기 제 2 금속분말에 비해 상대적으로 상기 염화나트륨과의 반응이 일어나지 않아 전자전도체로 기능하도록, 상기 충전 컷-오프 전압은 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압 (Open Circuit Voltage, OCV) 보다 작으며 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압 보다 크도록 설정하는 것을 특징으로 하는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 금속분말은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작도록 설정하는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에 관한 것으로서, 더 상세하게는 용융 나트륨을 아노드 활물질로 사용하고, 금속의 염화물을 캐소드 활물질로 이용하는 나트륨 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전지는 일회용의 일차전지와 여러 차례 충전이 가능한 이차전지로 구분할 수 있다. 이 중, 이차전지는 여러 차례 사용이 가능하다는 점에서, 노트북, 캠코더, 및, 핸드폰과 같은 휴대용 전자기기의 필수적인 에너지원으로 대중화되었다. 최근, 이차전지는 전력 저장을 위한 대용량전지, 운송 수단에 적용되는 중형전지, 및 휴대용 기기의 전원으로 사용되는 소형 전지에 이르기까지 그 사용 목적에 따라 전지의 형태 및 크기가 변화되어 사용 범위가 확대되고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 이차전지는 음극, 양극, 전해질 및 집전체로 구성된다. 양극에서는 음극에서 발생된 전자에 의한 환원반응이 발생하며, 집전체는 전지의 방전 시에 음극으로부터 발생되는 전자를 양극 활물질로 공급하거나 충전 시에는 양극으로부터 공급되는 전자를 음극 활물질로 공급하는 역할을 한다. 이차전지 중에서 나트륨 이차전지는, 지구상에 풍부한 나트륨을 이용함에 따라 재료 수급성 및 제조원가 측면에서 뛰어난 경쟁력을 갖추고 있으며, 대용량의 전지를 리튬이온전지 대비 단순한 구조로 만들 수 있는 장점을 갖고 있다. 이에 따라, 나트륨 이차전지는 기존 이차전지와 유사한 에너지밀도를 가지면서도 값이 싸고, 전력보존 시간도 길게 제작할 수 있어서 태양광이나 풍력 등 신재생 에너지 저장용 이차전지로 활용될 경우, 대용량의 전력을 효율적으로 저장할 수 있는 차세대 저장 매체로 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 충전에 따른 전자 전도도 감소를 방지할 수 있는 나트륨 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 관점에 의한 나트륨-금속클로라이드 이차 전지가 제공된다. 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지는 염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하되, 소정의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)을 가지는, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지이며, 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 크며, 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 작다.

[0006] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서, 상기 제 2 금속분말은 충전 반응시 활물질로 기능하되, 상기 제 1 금속분말은 충전 반응시 전자전도체로 기능할 수 있다.

[0007] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서, 상기 제 1 금속분말은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작을 수 있다.

[0008] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지는 용융 나트륨을 포함하는 애노드부; 및 나트륨 이온이 관통하여 이동할 수 있도록, 상기 캐소드부와 상기 애노드부 사이에 개재된 고체 전해질부;를 더 구비할 수 있다. 상기 고체 전해질부는 베타 알루미나를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서, 상기 제 1 금속분말 및 제 2 금속분말은 각각 니켈(Ni) 분말, 철(Fe) 분말, 구리(Cu) 분말, 아연(Zn) 분말, 코발트(Co) 분말, 망간(Mn) 분말, 바나듐(V) 분말 및 크로뮴(Cr) 분말 중에서 선택된 서로 다른 어느 하나일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 관점에 의한 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법이 제공된다. 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법은 염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하는 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage) 설정 방법으로서, 상기 제 2 금속분말은 충전 반응시 활물질로 기능하되, 상기 제 1 금속분말은 충전 반응시 전자전도체로 기능하도록, 상기 충전 컷-오프 전압은 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 보다 작으며 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압 보다 크도록 설정하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법에서, 상기 제 1 금속분말은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작도록 설정할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 충전이 진행되더라도 전자전도도가 감소하는 현상이 나타나지 않아 나트륨 이차 전지의 충전특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 효과는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀을 개념적으로 도해하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀에서 충전과 방전 과정에서 Ni 분말에 의해 이루어지는 반응을 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행되기 전의 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이다.

도 3b는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 불량한 연결상태를 도해하는 도면이다.

도 3c는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이다.

도 4a는 본 발명의 일 비교예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈 분말을 이용한 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈 분말과 철 분말을 1:1의 중량비로 혼합한 분말을 이용한 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈 분말을 사용한 전지와 니켈 분말과 철 분말을 혼합하여 이용한 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 적어도 일부의 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면에서 동일한 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0015] 명세서 전체에 걸쳐서, 층 또는 영역과 같은 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 위치한다고 언급할 때는, 상기 하나의 구성요소가 직접적으로 상기 다른 구성요소 "상에" 접하거나, 그 사이에 개재되는 또 다른 구성요소들이 존재할 수 있다고 해석될 수 있다. 반면에, 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 상에" 위치한

다고 언급할 때는, 그 사이에 개재되는 다른 구성요소들이 존재하지 않는다고 해석된다.

[0016] 본 발명의 기술적 사상에 있어서, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 컷-오프 전압의 개념이 중요하므로, 이에 대하여 간략하게 설명한다.

[0017] 최근, 고에너지 밀도의 비수전해해액을 이용한 고출력 이차 전지가 개발되고 있으며, 대전력을 필요로 하는 기기, 예컨대, 전기 자동차 등의 모터 구동에 사용될 수 있도록 상기한 고출력 이차 전지를 복수개 직렬로 연결하여 대용량의 이차 전지를 구성하게 된다. 대용량 이차 전지 모듈은 통상 직렬로 연결되는 복수개의 이차 전지 단위셀들로 이루어질 수 있다. 상기한 전지 모듈, 예를 들어, HEV용 이차 전지 모듈의 경우 수 개에서 많게는 수십 개의 이차 전지 단위셀이 충전과 방전을 번갈아가면서 수행하게 됨에 따라 이러한 충방전 등을 제어하여 전지 모듈이 적정한 동작 상태로 유지하도록 관리할 필요성이 있다. 예컨대 전지 모듈 충전의 경우, 전지 모듈을 이루는 각각의 이차 전지 단위셀은 여러 차례 반복 충전하여 사용되는 동안 서로 다른 에너지 수준으로 충전되고 방전된다. 일단, 다수의 이차 전지 단위셀을 직렬로 연결하여 사용한 후에 즉, 서로 다른 에너지 수준으로 방전된 후에, 다시 충전하면, 충전된 이차 전지 단위셀의 에너지 수준 역시 서로 다르게 형성된다. 이런 상태에서 충전과 방전이 수차례 반복되면 하나의 그룹을 이루는 이차 전지 단위셀 중 몇 개는 과방전이 되어 사용말 전위가 0V 이하가 된다. 이 상태에서 사용자가 계속 이차 전지 단위셀를 방전시킨다든지 계속 사용하게 되면, 이런 이차 전지 단위셀들은 전위가 바뀌는 이른바 '전지 역전 현상(Battery Reversal)'이 나타난다. 이와 같이 에너지 수준이 서로 다른 이차 전지 단위셀들이 직렬로 연결되어 충전될 경우, 낮은 에너지 수준의 이차 전지 단위셀들이 충전 상태에 도달하기 전에 비교적 높은 에너지 수준의 다른 이차 전지 단위셀가 충전 완료 신호를 보내어 충전기는 충전을 완료하게 된다. 또한, 과방전된 이차 전지 단위셀를 포함하는 경우에서는, 과방전된 이차 전지 단위셀이 완전 충전 상태가 되기 전에 다른 이차 전지 단위셀는 과충전 상태에 도달하게 된다. 즉, 다수의 이차 전지 단위셀 중 일부 이차 전지 단위셀는 불완전 충전 - 과방전 또는 전지 역전을 반복하게 되며, 나머지 이차 전지 단위셀는 완전 충전 또는 과충전 - 불완전 방전을 반복하게 되어 결국 이차 전지 단위셀들은 손상을 받는다. 따라서, 통상 이차 전지 모듈은 이차 전지 단위셀의 손상을 줄이기 위하여 각 단위 전지의 상태를 관리하기 위한 제어부(BMS;Battery Management System)가 구비되며 이와 더불어 전지 모듈이 이상시 전류를 차단하기 위한 릴레이가 설치된다. 릴레이를 차단 작동하여 전지 모듈의 전류를 차단하거나 해당 단위 전지를 회복시키는 기준값으로 컷오프 전압(cut-off voltage)이 설정된다. 상기 BMS는 전지 모듈 내의 각 단위 전지의 전압을 검출하여 해당 단위 전지의 전압이 기준값인 컷오프 전압(cut-off voltage) 이상이거나 이하인 경우에 릴레이를 차단 작동하여 전지 모듈의 전류를 차단하고 해당 단위 전지를 회복시키게 된다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀을 개념적으로 도해하는 도면이고, 도 2는 도 1의 E 영역에서 충전과 방전 과정에서 이루어지는 반응을 도식적으로 나타낸 도면이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지는, 예를 들어, $Na/NiCl_2$ 전지 또는 ZEBRA 전지에서 개선된 형태의 전지로 이해할 수 있다.

[0019] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀(10)은 양극인 캐소드(cathode)부와 음극인 애노드(anode)부를 구비한다. 그 밖에, 캐소드 집전체(50)는 니켈로 이루어질 수 있으며, 애노드 집전체(70)가 전지의 외곽부에 구비될 수 있다.

[0020] 상기 캐소드부는 염화나트륨(NaCl); 및 활물질인 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 조성물(20)을 구비할 수 있다. 상기 애노드부는 용융 나트륨을 포함할 수 있다. 상기 캐소드부를 구성하는 활물질로서의 금속분말은, 예를 들어, 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 분말과 다른 하나의 분말을 포함할 수 있다. 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)은 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압 보다 크며, 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압은 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 상기 충전 컷-오프 전압 보다 작도록 설계된다.

[0021] 한편, 상기 캐소드부는, 선택적으로, 나트륨 이온이 신속하게 이동할 수 있도록 하기 위하여 용융 상태의 $NaAlCl_4$(융점 150~160℃)와 같은 2차 전해질(30)을 포함한다.

[0022] 캐소드부와 애노드부 사이에는 고체 전해질부(60)가 개재될 수 있다. 고체 전해질부(60)는, 예를 들어, 베타 알루미나를 포함할 수 있다. 베타 알루미나의 결정구조는 조밀 충전된 층과 느슨하게 충진된 층이 교대로 이루어진 구조를 가질 수 있다. 종래의 Na/S 전지에서는 베타 알루미나 고체 전해질부의 파괴 시에 고온에서 양극의 S와 음극의 Na이 집적 반응을 일으켜, 폭발의 위험성이 있었다. 또한 셀을 구성하는 재료들이 부식성이 강하여 사용하는 재료 선정이 매우 곤란하였다. 하지만, 본 발명의 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에

서는, 양극에서 S 대신에 NaCl을 사용함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 고체 전해질부(60)의 나트륨 이온 전도도는 온도 의존성을 가지므로(예를 들어, 260℃에서 ≥ 0.2 Scm^{-1}), 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 동작 온도는 소정의 범위를 가질 수 있다.

[0023] 도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행되기 전의 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이고, 도 3b는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 불량한 연결상태를 도해하는 도면이다. 도 3c는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이다.

[0024] 본 발명의 비교예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 단위셀(10)에서, 예를 들어, 캐소드부는 NaCl, Ni을 포함할 수 있으며, 보조적으로 Fe가 소량 첨가된 금속혼합분말 및 $NaAlCl_4$와 같은 2차 전해질을 포함할 수 있다.

[0025] 이 경우, 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전시 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 Ni, Fe의 개방회로전압(open circuit voltage, OCV)보다 더 크므로 충전시 Ni 및 Fe는 모두 아래와 같은 충전반응에 참여하게 된다. 구체적으로, 상기 컷-오프 전압은 2.67 ~ 2.7 V이며, Ni및 Fe의 개방회로전압(OCV)은 각각 2.58 V 및 2.35 V이다.

[0026] 반응식 (1) : $Ni + 2NaCl \rightarrow NiCl_2 + 2Na^+ + 2e^-$

[0027] 반응식 (2) : $Fe + 2NaCl \rightarrow FeCl_2 + 2Na^+ + 2e^-$

[0028] 한편, 반응식 (1)은 충전 과정의 양극 반응에 해당하며, 이에 대응하는 충전 과정의 음극반응은 반응식 (3)과 같다.

[0029] 반응식 (3) : $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

[0030] 이 때 Ni은 활물질이면서 양극 내 전자전도체 역할을 수행한다. 즉, 충전 시 나트륨 이온은 캐소드부에서 고체 전해질로 이루어진 고체 전해질부(60) 쪽으로 이동하며, 전자는 서로 연결된 니켈 입자들을 통해서 캐소드부의 집전체(50) 쪽으로 이동한다. 만약 니켈 입자들 간의 연결상태가 좋지 않으면 전자전도가 잘 되지 않아 전지성능이 떨어진다.

[0031] 도 3a를 참조하면, 충전이 진행되기 전이나 초기의 충전 과정에서는 니켈 입자들(22a)이 서로 연결되어 전자 전도도가 확보됨에 반하여, 도 3b를 참조하면, 충전이 진행됨에 따라서 니켈 입자들(22a)의 표면에서 $NiCl_2$(24)을 포함하는 반응 생성물(24)이 나타나며, 반응에 의하여 니켈이 소모됨에 따라서 니켈 입자들(22a) 간의 연결 부위가 가늘어지는 경우(A)나 끊어지는 경우(B)가 발생한다. 나아가, 반응 생성물(24)인 $NiCl_2$는 부도체이므로 충전이 진행됨에 따라 니켈 입자들(22a) 및 반응 생성물(24)을 통한 전자 전도성은 나빠지게 된다.

[0032] 즉, 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지에서는 니켈 분말이 양극활물질과 전자 전도체로 모두 활용되기 때문에 원천적으로 니켈 분말 입자 간의 연결상태에 따라 성능의 차이가 현저하며, 원천적으로 충전이 진행될수록 전자전도도가 떨어질 수 밖에 없는 문제점이 있다.

[0033] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서는, 캐소드부를 구성하는 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물을 제공함에 있어서, 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV)은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 크며, 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압은 상기 충전 컷-오프 전압 보다 작도록 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 도 3c를 참조하여, 구체적인 예를 들면, 상기 제 1 금속분말(22)은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말(25)은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작을 수 있다. 이에 따르면, 컷-오프 전압보다 높은 개방회로전압(2.58 V)을 가지는 니켈 분말은 반응에 참여하지 못하고 컷-오프 전압보다 낮은 개방회로전압(2.35 V)을 가지는 철 분말 만이 반응에 참가하여 $FeCl_2$(26)가 형성된다. 반응에 참가하지 못한 니켈 분말(22)은 오직 전자전도체로만 기능하게 되며, 도 3c에 나타낸 것처럼, 충전이 진행되더라도 NiCl2로 변하지 않으므로 전자전도성이 악화되지 않는다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 충전이 진행되더라도 전자전도도가 감소하는 현상이 나타나지 않아 이차 나트륨의 충전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 상기 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서, 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물에서 니켈(Ni) 분말과 철(Fe) 분말의 중량비는 입자 크기 등의 분말의 상태에 따라 다양하게 구성될 수 있다.

[0036] 도 4a는 본 발명의 일 비교예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈 분말을 이용한 나트륨 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이며, 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈 분말과 철 분말을 1:1의 중량비로 혼합한 분말을 이용한 나트륨 이차 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 도 5는 본 발명의 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 니켈(Ni) 분말을 사용한 전지와 니켈 분말과 철 분말을 혼합(Ni+Fe)하여 이용한 전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 실시예(Ni+Fe)에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지에서 충전량과 방전량이 동일하여 충방전특성이 우수하며, 비교예(Ni)의 통상적 충방전량보다 우수한 충방전량을 나타내며 사이클 특성도 우수한 전지 특성을 보여주고 있다.

[0037] 지금까지 본 발명의 일 관점에 따른 나트륨-금속클로라이드 이차 전지를 설명하였다. 이러한 기술적 사상은 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압설정 방법에도 적용할 수 있다.

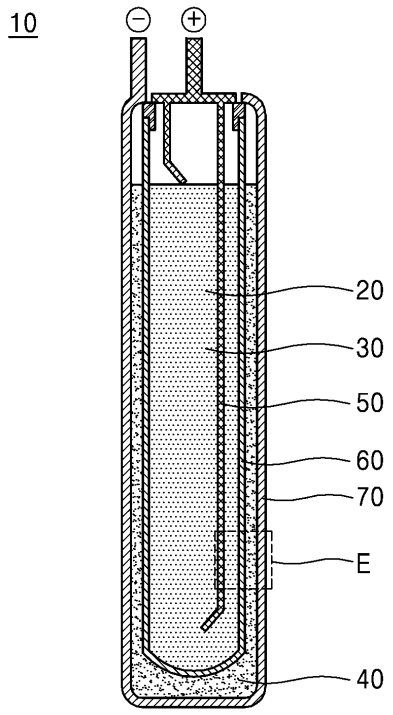
[0038] 즉, 본 발명의 다른 관점에 따르면, 염화나트륨(NaCl); 및 제 1 금속분말과 제 2 금속분말의 혼합물;을 포함하는 캐소드부를 구비하는 나트륨-금속클로라이드 이차 전지의 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage) 설정 방법으로서, 상기 제 2 금속분말은 충전 반응시 활물질로 기능하되, 상기 제 1 금속분말은 충전 반응시 전자전도체로 기능하도록, 상기 충전 컷-오프 전압은 상기 제 1 금속분말의 개방회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 보다 작으며 상기 제 2 금속분말의 개방회로전압 보다 크도록 설정하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0039] 상기 제 1 금속분말 및 제 2 금속분말은 각각 니켈(Ni) 분말, 철(Fe) 분말, 구리(Cu) 분말, 아연(Zn) 분말, 코발트(Co) 분말, 망간(Mn) 분말, 바나듐(V) 분말 및 크로뮴(Cr) 분말 중에서 선택된 서로 다른 어느 하나일 수 있다. 구체적인 예를 들면, 상기 제 1 금속분말은 니켈(Ni) 분말이며, 상기 제 2 금속분말은 철(Fe) 분말이며, 상기 충전 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 2.35V 보다 크고 2.58V 보다 작도록 설정할 수 있다.

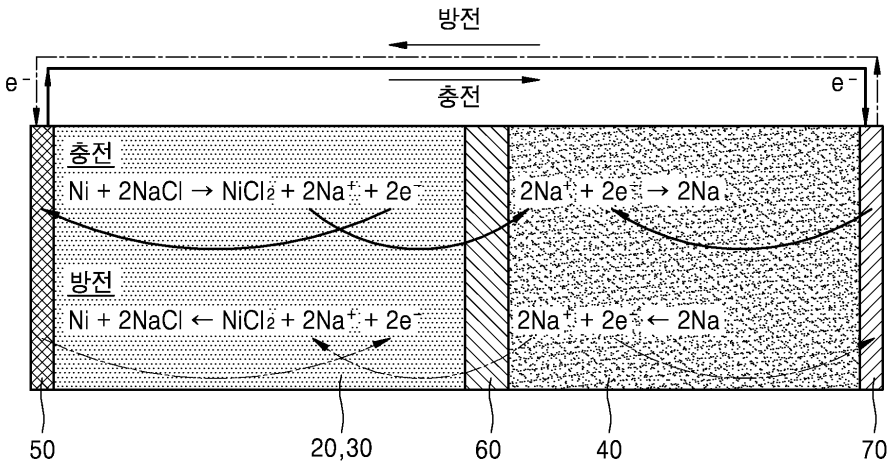
[0040] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

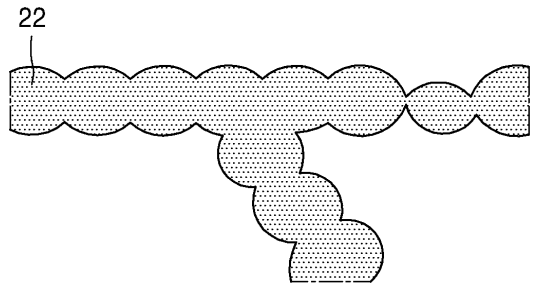
도면1



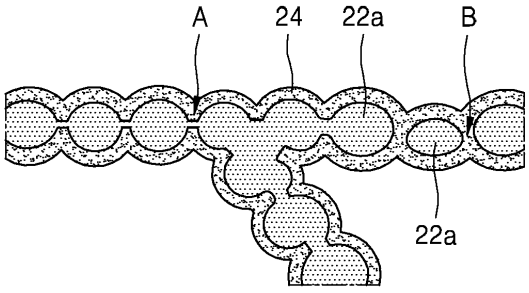
도면2



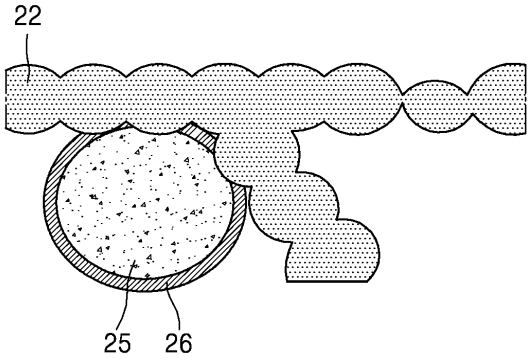
도면3a



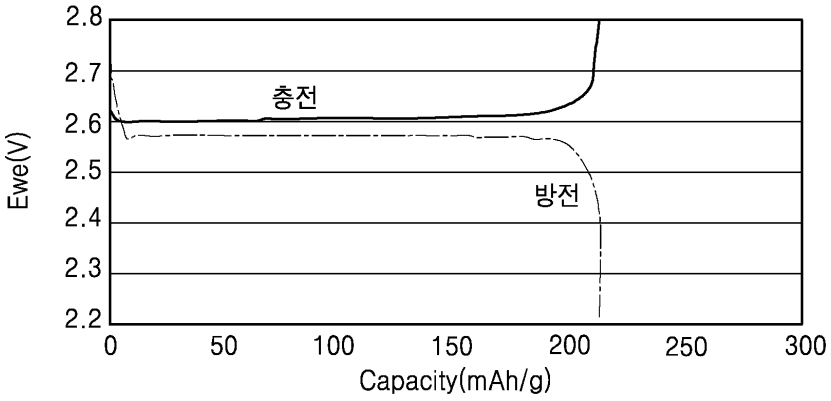
도면3b



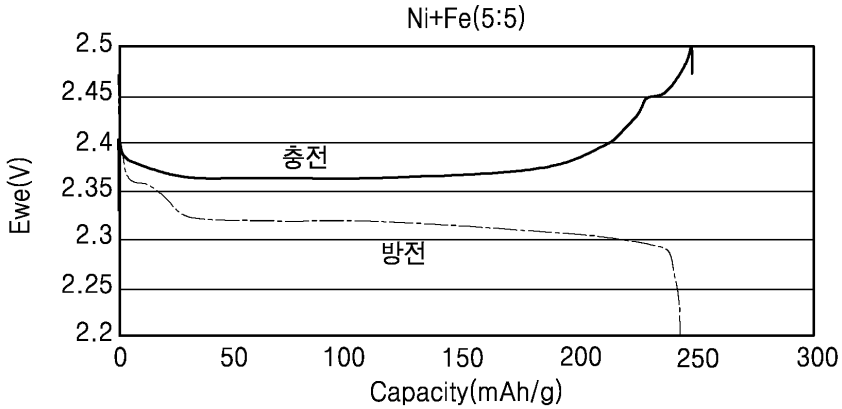
도면3c



도면4a



도면4b



도면5

