



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월30일
(11) 등록번호 10-2472937
(24) 등록일자 2022년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 50/20 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/44 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7025966(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년08월18일
심사청구일자 2021년08월17일
(85) 번역문제출일자 2021년08월17일
(65) 공개번호 10-2021-0103594
(43) 공개일자 2021년08월23일
(62) 원출원 특허 10-2017-7007720
원출원일자(국제) 2015년08월18일
심사청구일자 2020년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/052400
(87) 국제공개번호 WO 2016/027082
국제공개일자 2016년02월25일
(30) 우선권주장
1414959.5 2014년08월22일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140027084 A*
JP2008235260 A*
JP2010225525 A*
JP2012079687 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
파라디온 리미티드
영국 에스1 4디피 셰필드 217 포토벨로 더 이노베이션 센터
- (72) 발명자
바커 제레미
영국 오엑스7 6이에이치 쿼핑 노튼 옥스포드셔 쉽톤-언더-워치우드 홈 팜 클로즈 10
라이트 크리스토퍼 존
영국 오엑스44 9디비 옥스포드 옥스포드셔 가싱턴 페티웰 22
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 류천수

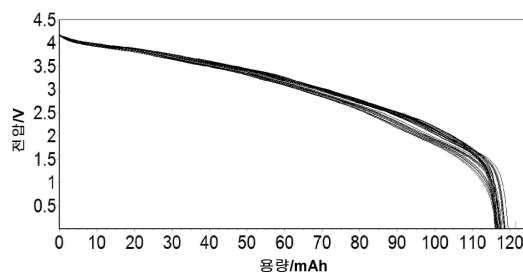
(54) 발명의 명칭 나트륨-이온 전지의 저장 및/또는 수송

(57) 요약

본 발명은 나트륨-이온 전지의 제조 방법, 특히 안전하게 저장 및/또는 수송될 수 있는 나트륨-이온 전지의 제조 방법에 관한 것으로서, 이러한 제조 방법은 a) 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 나트륨-이온 전지를 구축하고, 선택적으로 이러한 나트륨-이온 전지 상에서 하나 이상의 충전/방전 작업을 수행하는 단계; 및 b) 나트륨-이온

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



전지가 0% 내지 20%의 충전 상태로 존재하도록, 이러한 나트륨-이온 전지를 처리하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4207 (2013.01)

H01M 4/66 (2013.01)

H01M 50/20 (2021.01)

H01M 2010/4271 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전지의 종래의 충전 용량 또는 예상된 충전 용량까지 충전될 수 있으며, 안전하게 저장 및/또는 수송되기에 적합한 나트륨-이온 전지로서,

상기 나트륨-이온 전지는, 양극 물질을 포함하는 양극, 양극 집전 장치, 음극 물질을 포함하는 음극, 음극 집전 장치 및 전해질을 포함하고,

상기 음극 물질은 비정질 탄소, 결정 탄소, 규소 및 합금형성 금속 중 하나 이상을 포함하며, 음극 물질의 구조는 충전/방전 동안에 나트륨 이온을 삽입/제거할 수 있도록 조정되고, 상기 음극 집전 장치 및 상기 양극 집전 장치는 알루미늄을 포함하고, 상기 나트륨-이온 전지는 충전 상태가 0% 내지 20%이고, 상기 나트륨-이온 전지의 전위(potential)는 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 유지되는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나트륨-이온 전지는 사전에 충전된/방전된 나트륨 이온-전지인 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나트륨-이온 전지는 본래대로의 나트륨 이온-전지인 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극 집전 장치 및/또는 상기 양극 집전 장치는 탄소 코팅을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나트륨-이온 전지가 제거가능한 단락 디바이스(shorting device)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제거가능한 단락 디바이스 중 적어도 일부가 상기 나트륨-이온 전지의 외부에 위치하는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제거가능한 단락 디바이스의 제거는, 상기 나트륨-이온 전지로부터 제거가능한 단락 디바이스를 물리적으로 제거하는 것을 수반하지 않는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나트륨-이온 전지의 전위가 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 1분 이상 유지되는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나트륨-이온 전지의 전위가 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 8 시간 이상 유지되는 것을 특징으로 하는, 나트륨-이온 전지.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 나트륨-이온 전지를 하나 이상 포함하는 에너지 저장 디바이스.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 안전하게 수송 및/또는 저장, 상세하게는 중간 정도의 기간 내지 장기간 동안 안전하게 수송 및/또는 저장될 수 있는 나트륨-이온 전지, 예를 들어 재충전식 나트륨-이온 전지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이들 나트륨-이온 전지들 중 하나 이상을 포함하는 에너지 저장 디바이스에 관한 것이며, 이러한 에너지 저장 디바이스로는, 예를 들어 배터리, 배터리 모듈, 배터리 팩, 전기화학 디바이스 및 감전발색 디바이스(electrochromic device) 등이 있다.

배경 기술

[0002]

나트륨-이온 배터리는 오늘날 보편적으로 사용되는 리튬-이온 배터리와 여러 가지 면에서 유사한데; 나트륨-이온 배터리 및 리튬-이온 배터리 둘 다 애노드(음극), 캐소드(양극) 및 전해질 물질을 포함하는 재사용가능한 2차 배터리이며, 둘 다 에너지를 저장할 수 있고, 둘 다 유사한 반응 메커니즘을 통해 충전 및 방전된다. 나트륨-이온(또는 리튬-이온) 배터리가 충전될 때, Na^+ (또는 Li^+) 이온은 캐소드로부터 디인터칼레이션(de-intercalation)되어, 캐소드 내로 삽입된다. 한편, 전하 균형 맞추기 전자(charge balancing electron)가 캐소드로부터, 충전기를 함유하는 외부 회로를 통해 배터리의 애노드 내로 통과한다. 방전 동안, 동일한 과정이 수행되지만 반대 방향으로 수행된다.

[0003]

리튬-이온 배터리 기술은 최근 많은 관심을 받아 왔으며, 오늘날 사용되는 대부분의 전자 디바이스용의 바람직한 휴대용 배터리를 제공하지만; 리튬은 공급하기에 저렴한 금속이 아닐 뿐만 아니라, 대규모 적용에 사용하기에는 비용이 너무 많이 든다. 이와는 대조적으로, 나트륨-이온 배터리 기술은 여전히 상대적으로 초창기에 있긴 하지만, 유리한 것으로 여겨지며; 나트륨은 리튬보다 훨씬 더 많이 풍부하게 존재하고, 일부 연구자들은 나트륨이 장래에 에너지를 저장하기 위한, 특히 전기 그리드 상에 에너지를 저장하는 것과 같은 대규모 적용을 위한 보다 저렴하고 더 내구성이 있는 방식을 제공할 것으로 예측한다. 그렇긴 하지만, 나트륨-이온 배터리를 상업적으로 실현시키기 전에 해야 할 일들이 아직까지 많이 남아 있다.

[0004]

나트륨-이온 재충전식("2차"로도 알려져 있음) 배터리 및 리튬-이온 재충전식 배터리는 둘 다, 양극 물질 및 양극 집전 장치를 포함하는 캐소드(양극) 및 음극 물질 및 음극 집전 장치를 포함하는 애노드(음극)를 전형적으로 함유하는 다수의 전지들로 이루어진다. 종래의 리튬-이온 2차 배터리 전지의 경우, 음극 물질은 탄소 물질(예, 그래파이트 또는 경질 탄소) 또는 규소를 포함하고, 음극 집전 장치는 전형적으로 구리를 포함한다. 양극 물질

은 전형적으로 금속 옥사이드 물질을 포함하고, 양극 집전 장치는 전형적으로 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함한다. 그러나, 이러한 전지가 i) 완전히 방전된 상태로 저장되거나; 또는 ii) 0 볼트 또는 0 볼트에 근접하게까지 사이클 다운(cycled down)되는 경우, 네거티브(애노드) 전극 집전 장치로부터 구리가 용해되어, 리튬 이온 전극의 방전 용량을 감소시키며, 이는 다시 리튬-이온 배터리의 사이클 길이를 단축시키기 때문에, 문제가 발생한다. 안타깝게도, 네거티브 집전 장치에서 구리 대신 알루미늄을 사용함으로써 이러한 문제를 해결하려는 시도가 있긴 하였으나, 이는 전지의 리튬과 알루미늄 사이에 합금형성 반응을 초래하며, 특히 전지가 완전히 방전된 상태이거나 또는 0 볼트 또는 0 볼트에 근접하게까지 사이클 다운될 때 그러하므로, 이러한 시도 역시 성공하지 못하였다. 대안적인 접근법은, 리튬이 알루미늄과 합금을 형성하지 않는 리튬에 대해(versus) 충분히 높은 전위(potential)에서 작동하는 네거티브(애노드) 전극 물질을 사용하는 것이었으나, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같이 이렇게 할 수 있는 것으로 현재 알려진 음극 물질의 범위는 제한적이다. 더욱이, 리튬 티타네이트 배터리의 알려진 단점은, 이러한 배터리는 더 낮은 고유 전압(inherent voltage)을 가지고 있으며, 이로써 종래의 리튬-이온 배터리와 비교하여 더 낮은 에너지 밀도를 초래한다는 점이다.

[0005] 따라서, 현재까지, 리튬-이온 배터리 전지를 취급하는 가장 잘 알려진 방식은, 리튬-이온 배터리의 제조 즉시, 상기 배터리를 적어도 2회 또는 3회의 충전/방전 사이클, 및 후속해서 약 40% 이상의 충전 상태(stage-of-charge)까지의 최종 충전을 수반하는 공정에 의해 조건화함으로써, 0 볼트 또는 0 볼트에 근접하는 임의의 저장 조건을 피하는 것이다. 그런 다음, 저장 및/또는 수송 준비를 하기 전에, 상기 전지를 탈기시키고, 마지막으로 재밀봉해야 한다.

[0006] 리튬-이온 배터리를 효과적인 상업 제품으로 만들기 위해, 구리 용해 및 알루미늄 합금형성 문제를 해결하기 위한 연구가 일부 방식으로 이루어져 왔으나, 이는 리튬-이온 배터리의 수송 및 저장이 내재적으로 유해하다는 근본적인 문제를 해결하지는 못한다. 충전된 리튬-이온 배터리가 연기, 과도한 열, 발화 또는 폭발을 유발한다는 보고들이 상당수 존재한다. 당연히, 이는 특히 항공사들에게 주된 걱정거리이며, 이들 안전성 염려를 줄이기 위해, 2013년에 국제 민간 항공 기구가 리튬-기체 전지의 대규모(bulk) 공수에 대하여 매우 엄격한 규제를 도입하였고, 수송이 허용되는 리튬-이온 배터리의 크기(리튬의 와트 아우어 레이팅(watt hours rating) 및 양) 및 각각의 탁송물에서 허용되는 배터리의 수 둘 다를 통제하기 위한 규정을 실시하였다.

[0007] 나트륨-이온 배터리의 경우, R&D Report "Sumitomo Kagaku", vol. 2013은 DSC(시차 주사 열량계) 기술을 이용한, 경질 탄소 및 나트륨 금속으로 제조된 코인 전지의 열적 안정성에 대한 조사를 기술하고 있다. 배경 기술로서, DSC는, 샘플 및 참조물질의 온도를 증가시키는 데 필요한 열의 양의 차이를 온도의 함수로서 측정하는 열적-분석(thermo-analytical) 기술이다. DSC 분석 전과정 동안, 샘플 및 참조물질은 가열되며, 이러한 가열의 목적은 샘플 및 참조물질을 동일한 온도에서 유지시키는 것이다. 샘플이 가열될 때, 이러한 샘플은 물리적 변환(예, 상 전이(phase transition))을 받을 것이며, 샘플을 참조물질과 동일한 온도에서 유지시키기 위해서는, 샘플에 참조물질보다 더 많은 열 또는 더 적은 열이 흘러가야 될 필요가 있을 것이다. 더 적은 열 또는 더 많은 열이 흐르는지의 여부는, 샘플이 받는 물리적 변환이 발열성인지 또는 흡열성인지에 따라 다르다. 이러한 R&D 보고서에서 언급된 바와 같이, 상기 코인 전지 내 경질 탄소는 나트륨 이온의 저장을 위해 방전 및 제조되었으며, 그런 다음, 상기 전지는 분해되고, 전극 혼합물 및 전해질 용액이 회수되었다. 상기 보고서는, 나트륨 이온이 경질 탄소 내에 저장될 수 있도록 하기 위해 코인 전지가 "방전"되었으며, 당업자는 즉시, 시험중인 전지가 반전지(half cell)였음을 인지할 것이며; 당업자는 경질 탄소를 나트륨화(sodiate)하기 위해 $\text{Na}/\text{경질 탄소}$ 반전지를 "방전"시킬 필요가 있으며, 반면, 당업자는 경질 탄소 애노드를 나트륨화하기 위해 나트륨-이온 완전전지(full cell)를 "충전"할 것이라고 언급하고 있다. 그런 다음, 조사는, 그래파이트 내에 리튬이 저장된 상기 그래파이트를 함유하는 전지에 대해 수득된 유사한 전극 및 전해질 용액과 비교하여 발열 활성을 관찰하기 위해 상기 전극 혼합물 및 전해질 용액 상에서 수행되는 DSC 측정을 수반하였다. 이러한 R&D 보고서에서 연구자들은, 나트륨 금속 반전지 내에 나트륨 이온을 함유하는 경질 탄소(나트륨화된(sodiated) 경질 탄소)는 저장된 리튬 이온을 함유하는 그래파이트와 비교하여 우수한 열적 안정성을 가지고 있음을 언급하고 있으며, 이는, 나트륨-이온 2차 배터리(완전지)가 심지어 충전된 상태(나트륨화된) 상태에서도 안전할 것임을 가리킬 수 있다고 결론내리고 있다. 그러나, 이러한 선행 기술에서, 나트륨 금속 반전지에서 관찰된 나트륨의 우수한 열적 안정성이 또한 나트륨-이온 완전지(즉, 애노드가 완전히 탈나트륨화(desodiation)되었을 때의 전지)에서도 관찰될 것인지, 또는 이러한 탈나트륨화된 나트륨-이온 완전지가 장기간의 저장 및/또는 수송에 안전한지, 또는 나트륨-이온 완전지가 연기 발생, 과도한 열의 방출, 발화 또는 폭발에 내재적으로 덜 취약한지의 여부에 대한 교시는 존재하지 않는다. 구체적으로는, 과도하게 방전되고(즉, 0 볼트까지 또는 실질적으로 0 볼트까지 방전된, 즉, -0.1 볼트 내지 1 볼트까지 방전된) 완전히 탈나트륨화된 나트륨-이온 완전지가 열적으로 안정할 것인지의 여부

를 교시하고 있는 공개내용은 존재하지 않는다. 상기 논의된 바와 같이 리튬-이온 완전지가 완전히 방전(탈나트륨화된)되었을 때 관찰되는 문제들의 측면에서, 나트륨-이온 완전지(탈나트륨화된)에 대한 이러한 결과는 예상되지 않을 것이다.

[0008] R&D Report "Sumitomo Kagaku", vol. 2013에 기술된 추가의 연구는, 레이어드된(layered) 옥사이드 캐소드 및 경질 탄소 애노드를 포함하는 나트륨-이온 전지가 0 볼트까지 방전될 수 있으며, 그런 다음, 배터리의 본래 방전 용량이 0 볼트까지의 방전에 의해 영향을 받는 일 없이, 2.0 볼트 내지 4.0 볼트의 범위로 재충전 및 사이클링될 수 있음을 상술하고 있다. 따라서, Sumitomo 근로자들은, 이러한 배터리가 과도한 방전에 대해 본질적으로 안정함을 주장하고 있다. 그러나, Sumitomo 근로자들은 이러한 "안정성"을 오로지, 0 볼트까지의 1회 방전이 이의 본래 충전 용량에 아무런 영향을 미치지 않는다는 측면에서만 구축하였으며; 이러한 선행 기술에서, 0 볼트까지의 방전이 나트륨-이온 전지의 전체적인 안정성, 즉 물리적 안정성에 임의의 효과가 있다는 개시내용 또는 교시는 존재하지 않는다. 특히, 0 볼트까지의 방전이, 0 볼트에서의 나트륨-전지가 연기 발생, 과도한 열 방출, 발화 또는 폭발에 취약할 것인지에 대해 임의의 관련성을 가지는지에 대한 지시가 존재하지 않는다. 더욱이, Sumitomo에 의한 이러한 보고서에는, 모든 충전 또는 적어도 실질적으로 모든 충전이 소멸(80% 내지 100% 방전)될 때까지 0 볼트까지 방전되는 Na-이온 전지가 저장 및/또는 수송에 안전한 채로 남아 있을 것인지에 대한 교시는 존재하지 않는다. 더욱이, 0 볼트까지 반복적으로 방전시키는 것이 어떤 효과를 가지는지, 또는 0 볼트까지의 연장된 방전 기간이 전지의 전체적인(물리적) 안정성에 어떤 영향을 미치는지(전지가 0 볼트에 존재할 때와 전지가 이의 본래 충전 용량으로 재충전될 때 둘 다), 또는 0 볼트까지의 반복된 방전 또는 연장된 방전이 전지의 원래 충전 용량으로 충전시키는 이러한 전지의 능력에 어떤 효과를 갖는지에 대한 교시도 존재하지 않는다. 또한, 선행 기술로부터, 방전이 신속한 속도 또는 느린 속도로 수행되어야 하는지, 또는 실제로 모든 충전 또는 실질적으로 모든(80% 내지 100%) 충전이 사실상 1회의 방전 과정의 결과 소멸되었는지의 여부도 알려져 있지 않으며; 전지에서의 충전이, 연장된 방전 없이도 완전히 또는 실질적으로 완전히 소멸되지 않았을 것이며, 예를 들어 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위로 소멸되지 않았을 것이며, Sumitomo가 이러한 연장된 방전을 교시하고 있지 않는 바와 같이, 방전 과정 후에 사실상 전지에 남아 있을 충전율(degree of charge)이 명확하지 않으며, 구체적으로는 이러한 충전율이 20% 이하일 것이라는 것이 명확하지 않을 것으로 예상될 것이다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 목적은, 전지의 본래 방전 용량에 임의의 악영향을 유발하지 않으면서, 이상적으로는 과열, 발화 또는 폭발의 임의의 위험성 없이, 안전하게 수송 및/또는 저장될 수 있는, 특히 수개월의 기간에 걸쳐 안전하게 수송 및/또는 저장될 수 있는 매우 비용 효과적인 나트륨-이온 전지(반전지가 아님)의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 또한, 전지의 본래 방전 용량에 악영향을 미치지 않으면서, 0 볼트 내지 4.5 볼트, 바람직하게는 0 볼트 내지 4.2 볼트, 특히 바람직하게는 0 볼트 내지 4.0 볼트, 보다 바람직하게는 0 볼트 내지 4 볼트까지 여러 번 사이클링될 수 있는 나트륨-이온 전지를 제공하는 것이다. 즉, 본 발명은 사이클링 시, 개선된 가역 용량 및 용량-페이드(capacity-fade)를 가진 나트륨-이온 전지를 제공하고자 한다. 나아가, 본 발명은 본 발명의 나트륨-이온 전지를 하나 이상 포함하는 에너지 저장 디바이스를 제공하고자 한다. 보다 다른 목적은, 불순한 물질 또는 가정용 등급 물질을 이용할 수 있는 양극 집전 장치 및/또는 음극 집전 장치를 포함하는 나트륨-이온 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 따라서, 안전하게 저장 및/또는 수송될 수 있는 나트륨-이온 전지의 제조 방법을 제공하며, 이러한 제조 방법은,

[0011] a) 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 나트륨-이온 전지를 구축하고, 선택적으로 상기 나트륨-이온 전지 상에서 하나 이상의 충전/방전 작업을 수행하는 단계; 및

[0012] b) 상기 나트륨-이온 전지가 0% 내지 20%의 충전 상태로 존재하도록, 상기 나트륨-이온 전지를 처리하는 단계를 포함한다.

[0013] 를 포함한다.

[0014] 바람직하게는, 제조된 나트륨-이온 전지는 0% 내지 10%, 보다 바람직하게는 0% 내지 5%의 충전 상태로 존재한다. 이상적으로, 본 발명의 방법은, 충전 상태가 0% 내지 2%이고, 0%의 충전 상태가 가장 이상적인 나트륨-이온 전지를 제공한다. 명확하게는, 충전 상태가 0%인 나트륨-이온 전지는 완전히 방전된(탈-나트륨화된) 나트륨-이온 전지를 기술하고 있다.

[0015] 하기에 설명된 바와 같이, 단계 b)에서 "전지를 처리하는" 것과 관련된 작업은, 나트륨-이온 전지가 사전에 하나 이상의 충전/방전 작업을 수행하였는지의 여부, 또는 나트륨-이온 전지가 이의 "제조된 그대로의"(본래대로

의(pristine)) 조건으로 존재하는지의 여부에 따라 다를 것이다. 전지가 전기적인 충전 또는 전기적인 방전을 받기 전에는 "본래대로"인 것으로 기술된다.

[0016] 하나 이상의 충전/방전 작업을 받은 나트륨-이온 전지(사전에 충전된/방전된 나트륨 이온 전지)의 경우, 나트륨-이온 전지를 안정하게 유지시키기 위해, 즉 안전한 저장 및/또는 수송을 가능하게 하기 위해 상기 단계 b)에서 필요한 처리는, 사전에 충전된/방전된 나트륨-이온 전지를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위까지 방전시키고; 선택적으로 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 유지시키고; 그리하여, 나트륨-이온 전지 내의 전하를 소멸시키고, 충전 상태가 0% 내지 20%인 결과적인 나트륨-이온 전지를 생산하는 것을 수반한다. 충전 상태 백분율에 대한 바람직한 범위는 상기에 기술된 바와 같다.

[0017] 바람직한 방전 전압/전지 전위는 -0.1 V 내지 0.5 V, 보다 바람직하게는 -0.1 V 내지 0.4 V, 보다 더 바람직하게는 -0.05 V 내지 0.3 V, 특히 바람직하게는 -0.01 V 내지 0.2 V, 유리하게는 -0.01 V 내지 0.1 V, 이상적으로는 0 V 내지 0.1 V, 더 이상적으로는 0 V 내지 0.01 V의 범위이며, 가장 이상적으로는 0 V이다.

[0018] 본 발명의 요망되는 목적은, 충전 백분율(percentage charge)이 0% 내지 20%의 범위 내로 가능한 한 낮은 나트륨-이온 전지를 제공하는 것이며, 방전율(rate of discharge)은, 전하 손실이 어떻게 효율적인지(즉, 몇 %의 전하가 나트륨-이온 전지에 남아 있을 것인지)에 영향을 미칠 것이며, 요망되는 0% 내지 20% 충전을 달성하기 위해 추가의 방전 단계들이 필요할 것인지에 영향을 미칠 것이다.

[0019] 적절한 방전율을 구축하는 것은, 전지 화학, 전극 제형, 전지 디자인 등을 비롯한 다수의 인자들에 따라 다를 것이며, 따라서, 하나의 전지에 대해 너무 높은 방전율은 또 다른 전지에 대해서는 그렇게 높지 않을 수 있다. 일부 경우, 방전율, 0% 내지 20% 충전된 나트륨-이온 전지를 생산할 수 있는 C-비율(나트륨-이온 전지가 특정한 시간 내에 이의 공칭 정격 용량(nominal rated capacity)을 전달할 조건 하에 유도된 이론적 전류로 나눈 방전 전류)은 $C/1$ (이는, 방전 전류가 1시간 미만 이내에 나트륨-이온 완전전을 방전시킬 것임을 의미함)이지만, 보다 전형적으로, 더 낮은 방전율이 바람직하고, C-비율 $C/1$ 이 더 양호할 것이며, $C/5$ 가 더욱 더 양호할 것이고, $C/10$ 이 보다 더 양호할 것이고, $C/20$ 이 이상적이며, $C/100$ 이 가장 바람직하다. 방전율이 감소함에 따라, 애노드로부터의 탈나트륨화 양은 증가하고, 나트륨-이온 전지 내의 잔류 전하가 더 낮아지고, 즉, 나트륨-이온 전지가 결국에는 0% 충전까지 근접하게 될 것이다. 1시간보다 짧은 신속한 방전율이 일부 상황에서 사용될 수 있긴 하지만, 방전은 보다 편리하게는, 1시간, 보다 바람직하게는 5시간, 특히 바람직하게는 10시간, 유리하게는 20시간, 이상적으로 100시간에 걸쳐 수행된다. 낮은 방전율($C/20$ 또는 $C/100$)은, 모든 전하 또는 실질적으로 모든 전하가 소멸된 나트륨 이온-전지를 생산하는 경향이 더 높으며, 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 유지시키는 선택적인 단계를 필요로 하는 경향이 더 낮다.

[0020] 사전에 충전된 나트륨-이온 전지로부터 출발하여, 방전 단계를 $C/10$ 또는 이보다 높은 비율(즉, $C/5$ 또는 $C/1$)로 수행하는 것은 전지 내에 일부 잔류 전하를 남기는 것으로 예상되며, 전하가 0% 내지 20% 충전, 바람직하게는 0% 내지 10% 충전, 보다 바람직하게는 0% 내지 5% 충전, 이상적으로는 0% 내지 2% 충전, 보다 이상적으로는 0% 충전 수준까지 소멸될 때까지, 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 방전율에 따라 소정 시간 동안, 예를 들어 1분 미만 내지 100시간 넘게 유지시키는 선택적인 단계를 수행하는 것이 유리할 것이다.

[0021] 나트륨-이온 전지를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위까지 방전시키는 단계는 임의의 적합한 수단에 의해 달성될 수 있다. 나트륨-이온 전지를 방전시키는 가장 신속한 방식은, 완전히 충전된 전지 또는 부분적으로 충전된 전지로의 합선 단락(Short Circuit)을 적용하는 것으로서, 예를 들어, 저항이 매우 낮은(예, $C/1$ 또는 $C/0.1$) 금속 바 또는 다른 물질을 사용한 직접 단락에 의해 적용하는 것이다. 그러나, 이러한 방법이 일부 상황들에서 적절할 수 있긴 하지만, 대부분의 경우, 이러한 방법은 전기화학에 "충격을 주고(jolt)", 비-균일한 전류 분포를 초래할 것이며, 이는 전지를 양극화시키고 고도로 불안정하게 할 경향이 있을 것이기 때문에, 매우 바람직하지 못하다.

[0022] 나트륨-이온 전지를 방전시키는 바람직한 방법은, 전지가 -0.1 볼트 내지 1 볼트(가장 이상적으로는 0 볼트)의 범위에서 측정될 때까지, 정전류를 편리하지만 합리적인 비율, 예를 들어 $C/5$ 로 유도하는 것이긴 하지만, 방전이 한정된(finite) 비율로 수행되어 왔기 때문에, 이는 전지 전압으로부터 바운스될 것이다. 그런 다음, 대부분의 에너지가 소멸될 것이기 때문에, 존재하는 임의의 잔류 에너지는 상기 정의된 바와 같이, 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위, 특히 이상적으로는 0 볼트에 있게 하고, 이로써 충전율이 0% 내지 20%, 바람직하게는 0% 내지 10%, 보다 바람직하게는 0% 내지 5%, 이상적으로는 0% 내지 2%, 가장 이상적으로는 0%인 나트륨-이온 전지를 달성하기 위해, (예를 들어 양극과 음극 사이에 저온 임피던스 링크(impedance link)를 사용하여) 단락에 의해 안전하게 제거될 수 있다.

- [0023] 나트륨-이온 전지가 임의의 충전/방전 작업을 받지 않은 경우(즉, 상기 전지가 본래대로의 전지인 경우) 저장 및/또는 수송을 할 수 있기 위해, 본 발명의 단계 b)에서 "전지를 처리하는" 것은, 나트륨-이온 전지를 저장 및/또는 수송하는 동안에 상기 나트륨-이온 전지를 이의 본래대로의 상태, 제조되고 하전되지 않은 상태(0% 충전)로 유지시키는 것을 수반한다.
- [0024] 본 발명의 공정, 특히 본래대로의 나트륨-이온 전지를 취급하는 데 있어서의 본 발명의 공정은, 본래대로의 리튬-이온 전지를 취급하는 데 사용되는 절차와 상당히 다르며; 상기 기술된 바와 같이, 리튬-이온 전지는 제조 후 가능한 한 빨리 40% 이상 충전 상태까지 충전되어야 한다. 더욱이, 사전에 충전된 리튬-이온 전지 상에 본 발명의 공정을 수행하는 것은, 전지가 -0.1 볼트 내지 1 볼트에 있을 때 발생하는 구리 용해 및 알루미늄/리튬 합금형성 반응으로 인해, 가능하지 않다.
- [0025] 사전에-충전된/방전된 나트륨-이온 전지는 전형적으로 상기 단계 i) 전에, 2개 또는 3개의 충전/방전 사이클 및 후속해서 탈기를 수반하는 조건화 절차를 받았을 것으로 예상된다.
- [0026] 본래대로의 나트륨-이온 전지 상에서 수행되는 본 발명의 공정의 경우, 조건화 절차는 편리하게는, 본래대로의 나트륨-이온 전지의 저장 및/또는 수송 후에, 바람직하게는 사용 직전에 수행될 수 있다.
- [0027] 제2 구현예에서, 본 발명은 하전되지 않은 상태 또는 전하가 소멸된 상태의 나트륨-이온 전지, 즉, 0% 내지 20% 충전, 바람직하게는 0% 내지 10% 충전, 보다 바람직하게는 0% 내지 5% 충전, 이상적으로는 0% 내지 2% 충전, 특히 이상적으로는 0% 충전된 전하를 가진 나트륨-이온 전지를 제공한다.
- [0028] 제3 구현예에서, 본 발명은 안전하게 저장 및/또는 수송될 수 있으며 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 전지 전위를 가진 나트륨-이온 전지를 제공한다.
- [0029] 제4 구현예에서, 본 발명은 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하는 에너지 저장 디바이스의 저장 및/또는 수송을 제공하며, 여기서, 하나 이상의 나트륨-이온 전지들 중 하나 이상은 상기 기술된 바와 같으며, 및/또는 상기 기술된 바와 같은 본 발명의 방법에 따라 생산된다.
- [0030] 제5 구현예에서, 본 발명은 -0.1 볼트 내지 1 볼트에서, 또는 상기 기술된 바람직한 전압 범위에서 저장 및/또는 수송될 수 있는 나트륨-이온 전지를 제공한다.
- [0031] 제6 구현예에서, 본 발명은, 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하는 에너지 저장 디바이스를 제공하며, 이들 하나 이상의 나트륨-이온 전지는, 하전되지 않은 상태 또는 전하가 소멸된 상태의 나트륨-이온 전지인, 즉, 0% 내지 20% 충전, 바람직하게는 0% 내지 10% 충전, 보다 바람직하게는 0% 내지 5% 충전, 이상적으로는 0% 내지 2% 충전, 특히 이상적으로는 0% 충전된 전하를 가진다.
- [0032] 제7 구현예에서, 본 발명은 -0.1 볼트 내지 1 볼트에서 저장 및/또는 수송될 수 있는 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하는 에너지 저장 디바이스를 제공한다.
- [0033] 제8 구현예에서, 본 발명은 과열, 발화 또는 폭발의 위험 없이 안전하게 저장 및/또는 수송될 수 있는 나트륨-이온 전지를 제공하며, 여기서, 나트륨-이온 전지는 바람직하게는 0% 내지 20%의 충전 상태에 있거나, 또는 상기 기술된 바람직한 범위에 있으며, 및/또는 나트륨-이온 전지는 -0.1 볼트 내지 1 볼트 범위의 충전 전위(charge potential)에 있다.
- [0034] 제9 구현예에서, 본 발명은 과열, 발화 또는 폭발의 위험 없이 저장 및/또는 수송될 수 있는 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하는 에너지 저장 디바이스를 제공하며, 여기서, 바람직하게는 하나 이상의 나트륨-이온 전지는 0% 내지 20%의 충전 상태에 있거나, 또는 상기 기술된 바람직한 범위에 있으며, 및/또는 하나 이상의 나트륨-이온 전지는 -0.1 볼트 내지 1 볼트 범위의 충전 전위에 있다.
- [0035] 본 발명의 에너지 저장 디바이스는 상기 기술된 바와 같은 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하고, 이들 에너지 저장 디바이스의 예로는, 배터리, 배터리 모듈, 배터리 팩 전기화학 디바이스 및 감전발색 디바이스 등이 있다. 본 발명에 따른 바람직한 에너지 저장 디바이스에서, 이러한 하나 이상의 나트륨-이온 전지들 중 일부 또는 모두는 연속적으로 연결되어 있다.
- [0036] 바람직하게는, 상기 구현예들 중 임의의 구현예에 따른 본 발명은 또한, 하나 이상의 나트륨-이온 전지들 중 적어도 하나에서, 예를 들어 캐소드 전극과 애노드 전극 사이에, 제거가능한 단락 디바이스를 포함하는 나트륨-이온 전지 및/또는 에너지 저장 디바이스를 제공한다. 단락 디바이스는 편리하게는, 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스가 저장 및/또는 수송되는 동안에, 하나 이상의 나트륨-이온 전지 내 전기 에너지의 양을 0%

내지 20%로(또는 상기 기술된 바람직한 범위에 정의된 바와 같이 낮게) 유지시키기 위해, 즉, 전지를 매우 안전한 상태로 유지시키기 위해, 캐소드 전극과 애노드 전극 사이에 물리적 단락 및/또는 전기적 단락(전기적 전도성을 제공하는 낮은 임피던스 또는 낮은 저항 연결)을 제공할 것이다. 바람직하게는, 단락 디바이스는, 아마도 단락 디바이스 중 적어도 일부를 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스의 외부에 위치시킴으로써, 따라서 단락 디바이스가 사용 전에 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스로부터 제거될 수 있어서, 쉽게 제거가능하다. 바람직한 형태에서, 단락 디바이스는 전지 하우징 또는 패키징의 외부에 위치할 것이며, 포지티브 탭과 네거티브 탭 사이에 존재하는 낮은 임피던스/저항 단락이며, 이는 즉, 하우징 또는 패키징 내의 양극 및 음극에 연결된다. 단락 디바이스의 제거는, 캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 연결을 절단하는 것을 수반하는 임의의 절차를 포함하며, 따라서, 단락 디바이스의 제거는 단락 디바이스를 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스로부터 물리적으로 제거하는 것을 수반할 필요가 없으며, 대안적인 구현예에서, 전극들 사이의 연결은 단락 디바이스를 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스로부터 물리적으로 제거하지 않으면서도 절단될 수 있다. 나아가, 에너지 저장 디바이스에서, 상기 디바이스에 사용되는 개별 나트륨-이온 전지들 중 일부 또는 모두가 단락될 수 있거나, 또는 대안적으로는 전체 에너지 저장 디바이스가 단락될 수 있는 것으로 예상된다. 또한, 나트륨-이온 전지/에너지 저장 디바이스를 2회 이상 단락하기 위해, 제거가능한 단락 디바이스가 재사용될 수 있거나, 또는 다른 나트륨-이온 전지 또는 에너지 저장 디바이스를 단락하기 위해, 제거가능한 단락 디바이스가 재사용될 수 있는 것으로 예상된다. 제거가능한 단락 디바이스는 단락 탭, 전도성 겔 또는 예를 들어 하나 이상의 나트륨-이온 전지에서 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 연결을 제공하는 다른 전도성 물질과 같은 임의의 간편한 수단들에 의해 제공될 수 있다.

[0037] 본 발명의 나트륨-이온 전지, 즉 0% 내지 20%의 충전(또는 상기 기술된 범위에서 정의된 것보다 적은 충전)을 가진 이점은, 이러한 전지가 연장된 기간, 예를 들어 적어도 8시간, 바람직하게는 적어도 12시간, 바람직하게는 적어도 72시간, 적어도 6개월 동안 안정하다는 것이다. 놀랍게도, 본 발명의 나트륨-이온 전지는 이러한 연장된 저장에 의해 전혀 악영향을 받지 않으며, 이러한 전지는 전지의 종래의 충전 용량 또는 예상된 충전 용량까지 충전될 수 있으며; 이는 일반적으로 약 4.0 볼트 내지 4.3 볼트이다. 이러한 발견은 당연히게도, 나트륨-이온 전지가 본 발명의 방법에 의해 안정하게 제조될 수 있으며, 따라서, 리튬-이온 배터리와 연관된 동일한 발화 및 폭발의 위험 없이 연장된 기간 동안 개별적으로 또는 대규모로 수송 및/또는 저장될 수 있음을 의미하기 때문에, 상업적으로 큰 중요성을 가진다. 더욱이, 나트륨-이온 전지의 기대 수명은, 종래의 충전 용량에 영향을 주지 않으면서도 -0.1 볼트 내지 1 볼트까지의 방전을 견디는 나트륨-이온 전지의 능력 덕분에, 리튬-이온 전지보다 더 긴 것으로 예상된다.

[0038] 본 발명의 나트륨-이온 전지의 추가적인 이점은, 연장된 저장 기간 및 종래의 충전 용량(일반적으로 약 4.0 볼트 또는 4.3 볼트, 바람직하게는 4.5 볼트 이하)까지의 충전 후, 상기 전지가 0 볼트로부터 이의 종래의 충전 용량까지 반복적으로, 예를 들어 무한정으로 또는 적어도 100회 이상 또는 적어도 20회 이상 사이클링될 수 있으며, 전지의 종래의 충전 용량에 임의의 악영향을 유발하지 않는다는 점이다. 더욱이, 0 볼트부터 약 4.0 볼트 내지 4.2 볼트까지(바람직하게는 4.5 볼트까지)의 사이클링은 적어도 12시간의 휴지기를 갖고 수행될 수 있거나, 또는 각각의 사이클 사이에 0 볼트에 근접하여 수행될 수 있으며, 이 역시 전지의 충전 용량에 악영향을 미치지 않는다.

[0039] 특히 사전에 충전되었던 나트륨-이온 전지의 측면에서, 본 발명의 나트륨-이온 전지의 또 다른 이점은, 모든 전하 또는 실질적으로 모든 전하가 소멸될 때까지(예, 단락, 0% SOC), -0.1 볼트 내지 1 볼트까지 방전시키고, 선택적으로 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트에서 유지시키는 단계를 통해, 나트륨-이온 전지의 사이클링에 대한 가역 용량 및 용량-페이드 결과가 수득되며, 이는 사실상 이들 방법 단계를 받지 않은 유사한 나트륨-이온 전지에서 수득된 결과와 비교하여 개선된 결과라는 점이다. 이러한 이점은 매우 놀라운 것이며, 선행 기술로부터 완전히 예측하지 못한 것이다.

[0040] 전형적으로, 본 발명의 나트륨-이온 전지는 i) 음극 물질 및 음극 집전 장치를 포함하는 음극, 및 ii) 양극 물질 및 양극 집전 장치를 포함하는 양극을 포함한다. 적합한 음극 물질로는, 비정질 탄소, 경질 탄소, 규소 및 임의의 다른 물질, 예를 들어 합금형성 금속, 예컨대 주석, 게르마늄 또는 안티몬 등이 있으며, 이들의 구조는 충전/방전 동안에 나트륨 이온을 삽입/제거할 수 있도록 조정된다. 유리하게는, 음극 집전 장치 및 양극 집전 장치는 하나 이상의 전도성 물질을 포함하며, 이러한 물질은 -0.1 볼트 내지 1 볼트에서(또는 상기 기술된 바람직한 전압 범위 내에서) 및/또는 0% 내지 20% 충전, 바람직하게는 0% 내지 10% 충전, 보다 바람직하게는 0% 내지 5% 충전, 이상적으로는 0% 내지 2% 충전, 특히 이상적으로는 0% 충전 조건 하에서 안정하고, 나트륨을 용해시키지 않거나 또는 나트륨과 합금을 형성하지 않는다. 바람직하게는, 하나 이상의 전도성 물질은 나트륨과 합

금을 형성하지 않으며 및/또는 나트륨과 반응하지 않고, 순수한 형태, 불순물 형태로 존재하거나, 합금 또는 혼합물로서 존재하며, 단독으로 또는 다양한 양의 하나 이상의 다른 원소들과 조합하여 존재한다. 보다 바람직하게는, 하나 이상의 전도성 물질들 중 하나 이상은 낮은 등급의 물질, 예컨대 공업용 등급의 물질 또는 가정용 등급의 물질을 포함한다. 유리하게는, 하나 이상의 전도성 물질은 하나 이상의 금속, 바람직하게는 구리, 알루미늄 및 티타늄으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함한다.

[0041] 유리하게는, 동일한 조성의 전도성 물질이 양극 집전 장치 및 음극 집전 장치 둘 다를 위해 선택되며, 출원인은, 이러한 경우, -0.1 볼트 내지 1 볼트, 또는 상기 기술된 바람직한 전압 범위 내에서의 전지 전압에서 장기간 저장 거동, 및/또는 0% 내지 20%(또는 상기 기술된 바람직한 범위에서 정의된 것보다 낮은 범위)까지 충전된 경우, 장기간 저장 거동은, 재충전했을 때의 이러한 나트륨-이온 전지에 대해 개선됨을 관찰하였다. 나아가, 양극 집전 장치 및 음극 집전 장치 둘 다에 대한 하나 이상의 전도성 물질들 중 적어도 하나가 알루미늄을 순수한 형태, 불순물 형태로, 합금 또는 혼합물로서, 단독으로 또는 다양한 양의 하나 이상의 다른 원소들과 조합하여 포함하는 것이 특히 바람직하다. 출원인은 놀랍게도, 낮은 등급의 알루미늄, 예를 들어 불순한 공급원 또는 가정용 공급원 유래의 알루미늄을 하나의 집전 장치 또는 두 집전 장치 모두의 전도성 물질로서 또는 전도성 물질에서 사용하는 것이 가능하며, 이는 명백히 중요한 상업적인 이점을 달성한다는 것을 발견하였다. 더욱이, 작동 전극 전위에서, 낮은 등급의 알루미늄 내의 불순물(예, 아연 또는 구리)은 캐소드 보호 하에 있으며, 따라서 전해질 상으로 용해되지 않는다. 이는, 현재 사용중인 리튬-이온 배터리 및 나트륨-이온 배터리에 대한 캐소드 집전 장치에서 사용되는 고순도 알루미늄에 대한 통상적인 요건과는 대조적이다.

[0042] 가정용 등급의 알루미늄(예, "키친 호일", "은박지(tin foil)" 또는 "오븐 호일(oven foil)"로서 판매됨)은 알루미늄 함량이 92% 내지 100% 미만, 예를 들어 알루미늄 함량이 92% 내지 99%인 알루미늄 물질을 포함한다. 불순한 알루미늄은 알루미늄을 92% 미만으로 함유할 수 있다.

[0043] 따라서, 본 발명은, 하나 이상의 음극 물질 및 음극 집전 장치를 포함하는 음극, 및 하나 이상의 양극 물질 및 양극 집전 장치를 포함하는 양극을 포함하며 그 자체로 사용되거나 및/또는 에너지 저장 디바이스에 사용되는 나트륨-이온 전지를 제공하며; 여기서, 하나 이상의 양극 집전 장치 및/또는 음극 집전 장치는, -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위 또는 상기 기술된 바람직한 전압 범위 내에서 안정하고, 나트륨을 용해시키지 않거나 또는 나트륨과 합금을 형성하지 않는 전도성 물질을 하나 이상 포함한다.

[0044] 바람직하게는, 하나 이상의 전도성 물질은 하나 이상의 금속을 순수한 형태로, 불순물 형태로, 합금으로서 또는 혼합물로서, 단독으로 또는 다양한 양의 하나 이상의 다른 원소들과 조합하여 포함한다. 특히 바람직하게는, 하나 이상의 집전 장치는 구리, 알루미늄 및 티타늄으로부터 선택되는 금속을 하나 이상 포함한다.

[0045] 본 출원인은, 본 발명의 나트륨-이온 전지가 그 자체로 사용되거나 또는 에너지 저장 디바이스의 일부로서 사용되는 경우, 하나 이상의 양극 집전 장치 및 음극 집전 장치, 바람직하게는 음극 집전 장치가 탄소 코팅을 포함하는 경우 특히 유리함을 발견하였다. 이는, 활성 음극 물질과 음극 집전 장치 사이의 보다 양호한 접촉과 같은 이득을 제공하며, 이는 즉, 보다 낮은 접촉 저항을 초래한다. 탄소-코팅을 포함하는 집전 장치는 또한, 비율 성능(rate performance)을 개선하는 것으로 발견되며, 이는 전류를 신속하게 충전/방전시킬 수 있다. 유사한 이점은, 나트륨-이온 전지가, 탄소 코팅을 포함하는 양극 집전 장치를 포함하는 경우 수득된다. 탄소 코팅을 포함하는 음극 집전 장치 외에도 탄소 코팅을 포함하는 양극 집전 장치를 포함하는 나트륨-이온 전지가 특히 전기적으로 효율적이다.

[0046] 탄소 코팅을 포함하는 집전 장치는 바람직하게는, -0.1 볼트 내지 1 볼트에서 안정하고 나트륨을 용해시키지 않거나 또는 나트륨과 합금을 형성하지 않는 하나 이상의 탄소-코팅된 물질을 포함한다. 바람직한 탄소-코팅된 물질로는, 탄소-코팅된 금속(금속은 전도성일 수 있으나, 탄소 코팅이 전도성을 제공할 것이므로 금속 그 자체가 전도성일 필요는 없음) 등이 있다. 탄소 코팅은 임의의 적합한 기술, 예컨대 분무 코팅, 용매 코팅, 침지 등에 의해, 선택된 물질(전도성 물질을 사용하는 데 사용되는 물질)에 적용될 수 있다. 대안적으로는, 적합한 탄소-코팅된 물질은 상업적으로 입수가능할 수 있다. 탄소-코팅된 금속, 예컨대 탄소-코팅된 구리 및/또는 탄소-코팅된 알루미늄 및/또는 탄소-코팅된 티타늄이 바람직하고, 탄소-코팅된 알루미늄 등급: Showa Denko Inc. 사에 의해 공급되는 SDX가 특히 바람직하다. 낮은 등급의 탄소-코팅된 알루미늄(예, 불순한 공급원 또는 가정용 등급 공급원 유래의 알루미늄)이 매우 바람직하다. 상기 고찰된 바와 같이, 낮은 등급의 탄소-코팅된 알루미늄이 생산되기 저렴하고, 낮은 등급의 알루미늄에 존재하는 불순물은 침출되지 않거나 또는 임의의 전지 성능 문제를 유발하지 않는다.

[0047] 본 발명의 나트륨-이온 전지에 사용되는 음극 물질 및 양극 물질은 충전 및 방전 동안에 나트륨 이온을 인터칼

레이션하고 디인터칼레이션(삽입 및 제거)할 수 있는 임의의 물질이다.

[0048] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "나트륨-이온 전지"는 임의의 전기화학 전지를 의미하는 것으로 해석되어야 하며, 적합한 예로는, 비-수성 나트륨-이온 전지, 수성 나트륨-이온 전지, 나트륨-에어 전지 및 나트륨-산소 전지 등이 있다(그러나, 본 발명은 이들 예에 한정되지 않음). 이러한 전기화학 전지는 비제한적으로 배터리, 배터리 모듈, 배터리 팩, 전기화학 디바이스 및 감전발색 디바이스를 포함하는 임의의 소규모 또는 대규모 에너지 저장 디바이스에 이용될 수 있다. 배터리, 배터리 모듈 및 배터리 팩은 전형적으로 하나 이상의 나트륨-이온 전지를 포함하고, 이러한 나트륨-이온 전지들 중 일부 또는 모두는 연속적으로 연결될 수 있다.

[0049] 상기 기술된 이점들 외에도, 본 발명은 또한, 배터리 관리 시스템(BMS)의 단순화 기회를 제공하며, 이는 다수의 나트륨-이온 전지들이 사용되는 경우라면 언제든지 필요하다. 이러한 맥락에서 그리고 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "배터리 관리 시스템"은 또한, 일반적으로 에너지 저장 디바이스용 관리 시스템을 포함한다. 배터리 관리 시스템은, 배터리가 안전 작동 영역(Safe Operating Area)을 벗어난 영역에서는 작동하지 않도록 하고, 2차 데이터를 계산하고, 해당 데이터를 보고하고, 이의 각각의 전지 내에서 전하를 재균형화시킴으로써 배터리(에너지 저장 디바이스)의 환경을 조절함으로써 배터리(에너지 저장 디바이스)의 상태를 모니터링함으로써, 재충전식 배터리(전지 또는 배터리 또는 에너지 저장 디바이스)를 관리하는 전자 시스템이다. 모든 전하 또는 실질적으로 모든 전하가 소멸될 때까지(0% 내지 20%, 또는 상기 정의된 것보다 적게 잔류할 때까지) 전지의 충전/방전 성능에 임의의 악영향을 미치지 않으면서, 본 발명의 공정으로 처리된 나트륨-이온 전지가 -0.1 볼트 내지 1 볼트까지 안전하게 방전될 수 있고, 선택적으로 -0.1 볼트 내지 1 볼트에서 유지될 수 있기 때문에, 안전 작동 영역의 하한을 모니터링하는 것에 관한 것이거나, 또는 이븐-아웃(even-out) 전하를 이들 낮은 수준에서 측정할 수 있기 위해, 연관된 배터리 관리 시스템이 필요하지 않다. 따라서, 본 발명은 방전 시 에너지 저장 디바이스(예, 배터리)의 균형을 맞추는 방법을 제공하며, 여기서, 에너지 저장 디바이스는 하나 이상의 사전에 충전된 나트륨-이온 전지를 방전 시에 함유하고, 상기 방법은, 하나 이상의 사전에 충전된 나트륨-이온 전지를, 충전의 80% 내지 100%가 소멸될 때까지(100%보다 작은 백분율을 포함하는 바람직한 범위는 상기 기술된 범위로부터 직접 계산될 수 있음), -0.1 볼트 내지 1 볼트까지 방전시키고, 선택적으로 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트의 범위에서 유지시키는 단계를 포함한다. 상기 기술된 바와 같이, 상기 공정의 선택적인 부분, 즉, 전지 전위를 -0.1 볼트 내지 1 볼트(또는 상기 기술된 범위에서 정의된 바와 같은 범위 또는 그 이하)에서 유지시키는 부분에 대한 필요성은 상기 공정의 충전 부분의 속도 및/또는 효율에 의해 결정될 것이다.

[0050] 나트륨-이온 전지가 본 발명의 공정 동안에 방전될 때, 열 에너지가 방출되고, 특히 대용량 배터리 모듈 또는 배터리 팩과 같은 에너지 저장 디바이스에서와 같이 다수의 나트륨-이온 전지들이 방전될 때, 이러한 열 에너지를 예를 들어 열 저장 디바이스, 열 교환기 또는 보조적인 가열 디바이스를 사용하여 포착하는 것이 유리하다.

[0051] 마지막 측면에서, 본 발명은 알루미늄, 특히 낮은 등급의 알루미늄을 포함하는 양극 집전 장치 및/또는 음극 집전 장치를 하나 이상 포함하고, 바람직하게는 상기 기술된 바와 같이 탄소 코팅을 포함하는 충전된 나트륨-이온 전지를 제공한다. 본 발명의 이러한 측면은 또한, 이러한 충전된 나트륨-이온 전지를 하나 이상 포함하는 충전된 에너지 저장 디바이스를 제공하고, 또한, 전기적 적용에서의 이러한 충전된 나트륨 이온-전지 및 충전된 에너지 저장 디바이스의 용도를 제공한다. 바람직하게는, 이러한 전지는 40% 내지 100%, 바람직하게는 50% 내지 80% 충전된 상태로 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0052] 이하, 본 발명은 하기 도면을 참조로 하여 기술될 것이며, 도면에서:

도 1(a)는 실시예 1에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 12시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게(potentiostatically) 유지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 35 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일을 보여주며;

도 1(b)는 실시예 1에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 12시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게 유지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 35 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량(specific capacity) 대(versus) 사이클 수를 보여주며;

도 2(a)는 실시예 2에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 48시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게 유지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 12 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일을 보여주며;

도 2(b)는 실시예 2에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 48시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게 유

지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 12 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여주며;

도 3(a)는 실시예 3에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 96시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게 유지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 4 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일을 보여주며;

도 3(b)는 실시예 3에 기술된 바와 같이, 각각의 방전 공정 후 96시간 동안 0 볼트에서 퍼텐시오스타트하게 유지된 Na-이온 완전지에 대한 처음 4 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여주며;

도 4(a)는 실시예 4에 기술된 바와 같이, 가정용 등급 알루미늄을 음극 집전 장치로서 사용한 경우, Na-이온 완전지에 대한 처음 22 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일을 보여주고;

도 4(b)는 실시예 4에 기술된 바와 같이, 가정용 등급 알루미늄을 음극 집전 장치로서 사용한 경우, Na-이온 완전지에 대한 처음 22 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053]

전기화학 결과

[0054]

Na-ion 전기화학 시험 전지를 하기와 같이 구축한다:

[0055]

파우치(Pouch) 전지를 제조하기 위한 일반적인 절차

[0056]

사용된 파우치 전지는 스퀘어(square) 음극(4.8 cm^2) 및 스퀘어 양극(4.0 cm^2)을 포함하며, 이들 음극과 양극은 적절한 Na^+ 기재 전해질에 침지된 유리 섬유(Whatman GF/A 등급)에 의해 분리되어 있다. 그런 다음, 전지 어셈블리를 진공 하에, 전기화학 시험을 위해 준비된 Al-라미네이트화된 파우치 물질 내에 밀봉한다.

[0057]

전지 시험

[0058]

전지를 하기와 같이, 정전류 사이클링 기술을 사용하여 시험한다.

[0059]

전지를 미리-설정된 전압 한계들 사이의 주어진 전류 밀도에서 사이클링시킨다. Maccor Inc.(Tulsa, OK, USA)사의 상업적인 배터리 사이클러를 사용한다. 충전 시, 알칼리 이온을 캐소드 활성 물질로부터 추출한다. 방전 동안, 알칼리 이온을 캐소드 활성 물질 내에 재삽입한다.

[0060]

음극 집전 장치 및/또는 양극 집전 장치로서 사용된 탄소-코팅된 알루미늄 물질은 Showa Denko Inc.사에 의해 공급되는 SDXTM 물질이다.

[0061]

실시예 1: 12시간 저장 시험 시, Na-이온 파우치 전지 0V(합선 단락)

[0062]

스퀘어 음극(4.8 cm^2) 및 스퀘어 양극(4.0 cm^2)을, 각각의 음극 물질 및 양극 물질로 사전에 코팅되었던 탄소-코팅된 알루미늄 집전 장치 물질(SDXTM)로부터 절단한다. 이들을 적절한 Na^+ 기재 전해질 내에 침지된 유리 섬유(Whatman GF/A 등급)에 의해 분리한다. 이러한 전지 어셈블리를 진공 하에 Al-라미네이트화된 파우치 물질 내에 밀봉함으로써 전기화학 시험용으로 준비해 둔다.

[0063]

도 1(a) 및 도 1(b)(전지#406011)는, 활성 물질 Carbotron P(J)를 포함하는 음극 및 캐소드 샘플 X1868(조성: $\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$)을 포함하는 양극을 포함하는 Na-이온 완전지를 0.5 M NaPF_6 - EC/DEC/PC(1:1:1 부피비) 전해질 및 GF/A 분리기를 사용하여 0.0-4.2 V의 전압 범위에서 정전류($\pm C/10$) 사이클링한 결과를 보여준다. 각각의 충전 과정 종료 시, 전지는, 전류가 정전류 값의 10%까지 하락할 때까지, 퍼텐시오스타트하게(정전압) 4.2 V에서 유지된다. 정전류 방전 과정 종료 시, 전지는, 추가의 12시간 동안 0 V에서 퍼텐시오스타트하게(정전압) 유지되어, 합선 단락 저장 기간을 시뮬레이션한다. 상기 시험을 30°C에서 수행하였다.

[0064]

도 1(a)는 처음 35 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일(즉, 사이클 수에 대한(versus) 전지 전압)을 보여준다. 도 1(b)는 처음 35 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여준다.

[0065]

도 1(b)의 조사로부터, 전지 사이클링 거동은 매우 안정함을 볼 수 있다. 데이터는, 사이클링 시 용량 페이드 비율이 매우 낮음을 보여준다. 명백하게도, 연장된 합선 단락 기간(0 V에서 12시간)은 전지 거동에서 임의의

분해를 유발하지 않는다. 이는, 이들 처음 35 사이클에 걸쳐 본질적으로 동시에 발생하는 방전 전압 프로파일에 의해 입증될 수 있다.

[0066] **실시예 2: 48시간 저장 시험 시, Na-이온 파우치 전지 0V(합선 단락)**

[0067] 실시예 1에서 제조된 것과 동일한 조성의 Na-이온 파우치 전지를 0 V에서 48시간 동안 저장하여(합선 단락), 하기 저장 시험 결과를 제공하였다:

[0068] 도 2(a) 및 도 2(b)(전지#407018)는, 활성 물질 Carbotron P(J)를 포함하는 음극 및 캐소드 샘플 X1868(조성: $\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$)을 포함하는 양극을 포함하는 Na-이온 완전지를 0.5 M NaPF_6 - EC/DEC/PC(1:1:1 부피비) 전해질 및 GF/A 분리기를 사용하여 0.0-4.2 V의 전압 범위에서 정전류($\pm C/10$) 사이클링한 결과를 보여준다. 충전 과정 종료 시, 전지는, 전류가 정전류 값의 10%까지 하락할 때까지, 퍼텐시오스타트하게(정전압) 4.2 V에서 유지된다. 정전류 방전 과정 종료 시, 전지는, 추가의 48시간 동안 0 V에서 퍼텐시오스타트하게(정전압) 유지되어, 합선 단락 저장 기간을 시뮬레이션한다. 상기 시험을 30°C에서 수행하였다.

[0069] 도 2(a)는 처음 12 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일(즉, 사이클 수에 대한(versus) 전지 전압)을 보여준다. 도 2(b)는 처음 12 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여준다.

[0070] 도 (b)의 조사로부터, 전지 사이클링 거동은 매우 안정함을 볼 수 있다. 데이터는, 사이클링 시 용량 페이트 비율이 매우 낮음을 보여준다. 명백하게도, 연장된 합선 단락 기간(0 V에서 48시간)은 전지 거동에서 임의의 분해를 유발하지 않는다. 이는, 이들 처음 12 사이클에 걸쳐 본질적으로 동시에 발생하는 방전 전압 프로파일에 의해 입증될 수 있다.

[0071] **실시예 3: 96시간 저장 시험 시, Na-이온 파우치 전지 0V(합선 단락)**

[0072] 실시예 1에서 제조된 것과 동일한 조성의 Na-이온 파우치 전지를 0 V에서 96시간 동안 저장하여(합선 단락), 하기 저장 시험 결과를 제공하였다:

[0073] 도 3(a) 및 도 3(b)(전지#407017)는, 활성 물질 Carbotron P(J)를 포함하는 음극 및 캐소드 샘플 X1868(조성: $\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$)을 포함하는 양극을 포함하는 Na-이온 완전지를 0.5 M NaPF_6 - EC/DEC/PC(1:1:1 부피비) 전해질 및 GF/A 분리기를 사용하여 0.0-4.2 V의 전압 범위에서 정전류($\pm C/10$) 사이클링한 결과를 보여준다. 충전 과정 종료 시, 전지는, 전류가 정전류 값의 10%까지 하락할 때까지, 퍼텐시오스타트하게(정전압) 4.2 V에서 유지된다. 정전류 방전 과정 종료 시, 전지는, 추가의 96시간 동안 0 V에서 퍼텐시오스타트하게(정전압) 유지되어, 합선 단락 저장 기간을 시뮬레이션한다. 상기 시험을 30°C에서 수행하였다.

[0074] 도 3(a)는 처음 4 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일(즉, 사이클 수에 대한(versus) 전지 전압)을 보여준다. 도 3(b)는 처음 3 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여준다.

[0075] 도 3(b)의 조사로부터, 전지 사이클링 거동은 매우 안정함을 볼 수 있다. 데이터는, 사이클링 시 용량 페이트 비율이 매우 낮음을 보여준다. 명백하게도, 연장된 합선 단락 기간(0 V에서 96시간)은 전지 거동에서 임의의 분해를 유발하지 않는다. 이는, 이들 처음 3 사이클에 걸쳐 본질적으로 동시에 발생하는 방전 전압 프로파일에 의해 입증될 수 있다.

[0076] **실시예 4: Na-이온 파우치 전지에서 음전류 컬렉터로서의 가정용 Al의 용도에 관한 조사**

[0077] 실시예 1 내지 실시예 3에서 사용된 고순도의 탄소-코팅된 알루미늄 집전 장치(SDX) 대신에, 저순도의 가정용 등급의 알루미늄을 음극 집전 장치로서 사용한 점을 제외하고는, 본 실시예는 실시예 1에서 제조된 것들과 유사한 파우치 전지를 사용한다.

[0078] 도 4(a) 및 도 4(b)(전지#407016)는, 활성 물질 Carbotron P(J)를 포함하는 음극 및 캐소드 샘플 X1868(조성: $\text{Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$)을 포함하는 양극을 포함하는 Na-이온 완전지를 0.5 M NaPF_6 - EC/DEC/PC(1:1:1 부피비) 전해질 및 GF/A 분리기를 사용하여 1.0-4.2 V의 전압 범위에서 정전류($\pm C/10$) 사이클링한 결과를 보여준다. 충전 과정 종료 시, 전지는, 전류가 정전류 값의 10%까지 하락할 때까지, 퍼텐시오스타트하게(정전압) 4.2 V에서 유지된다. 상기 시험을 30°C에서 수행하였다.

[0079] 도 4(a)는 처음 22 충전-방전 사이클에 대한 방전 전지 전압 프로파일(즉, 사이클 수에 대한(versus) 전지

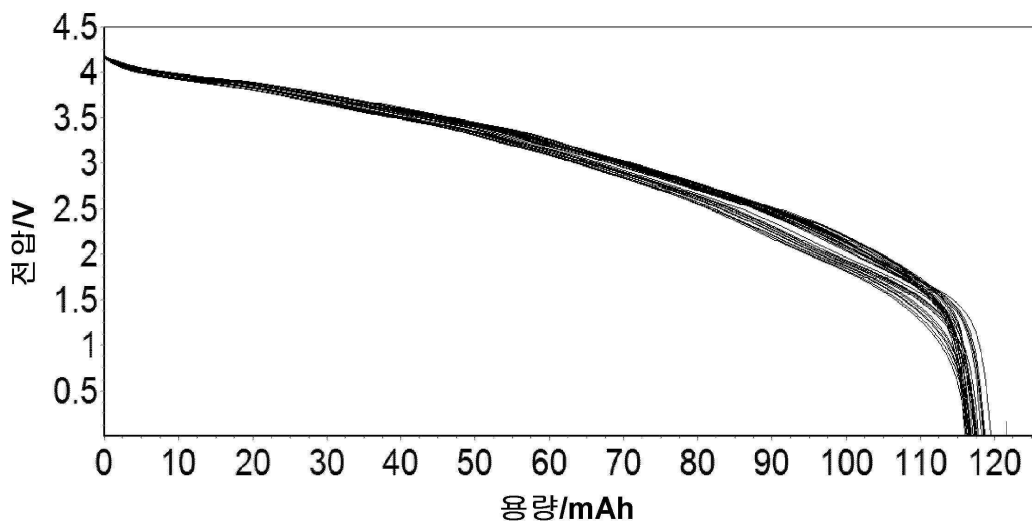
전압)을 보여준다. 도 4(b)는 처음 22 충전-방전 사이클 동안의, 캐소드에 대한 충전 및 방전 비용량 대 사이클 수를 보여준다.

[0080] 도 4(a) 및 도 4(b)의 조사로부터, 전지 사이클링 거동은 매우 안정함을 볼 수 있다. 데이터는, 사이클링 시 용량 페이트 비율이 매우 낮음을 보여준다. 전기화학 데이터에서, 음극 상에 저순도의 Al 집전 장치를 사용할 때 문제점이 존재한다는 것을 가리키는 것은 존재하지 않는다.

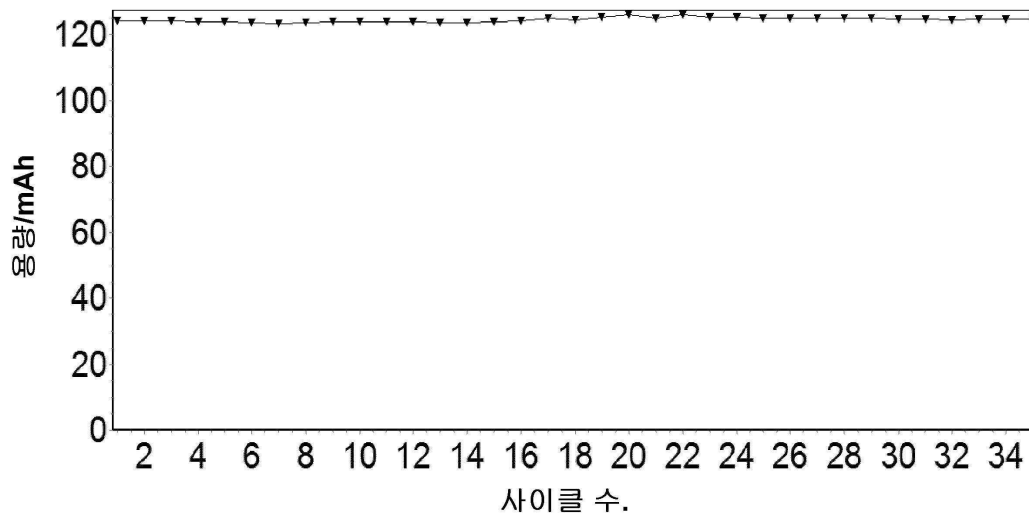
[0081] 본 출원인은, 저순도의 알루미늄 집전 장치가 작동하는 이유는, Na-이온 전지의 정상 작동 하에, 음극이 매우 환원적인 조건 하에 존재하고 작동 전압이 Na 금속의 작동 전압에 근접하기 때문인 것으로 생각한다. 이들 전극 전위들에서, 낮은 등급의 Al 내의 불순물들(예, Zn, Cu)은 캐소드 보호 하에 있으며, 따라서, 전해질 상으로 용해되지 않는다.

도면

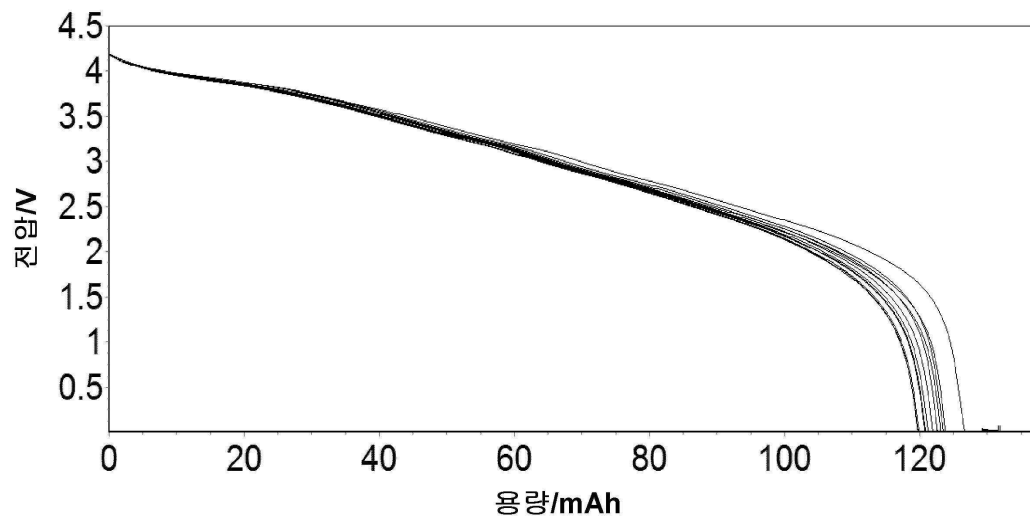
도면1a



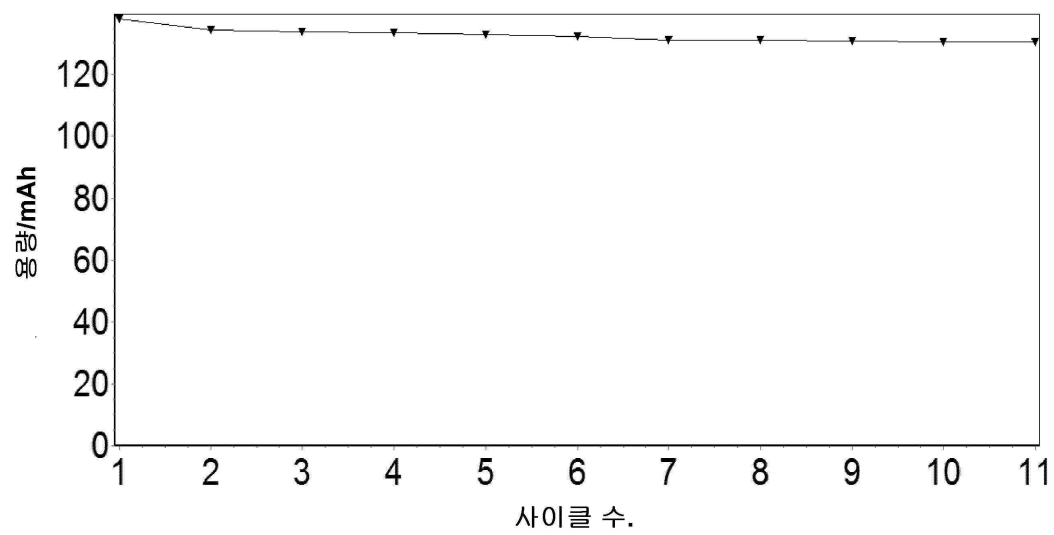
도면1b



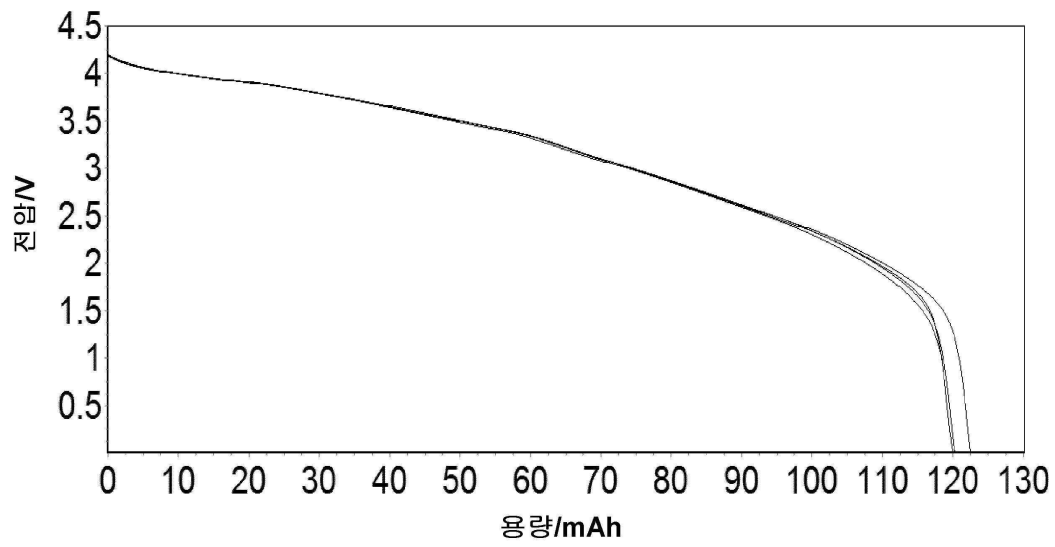
도면2a



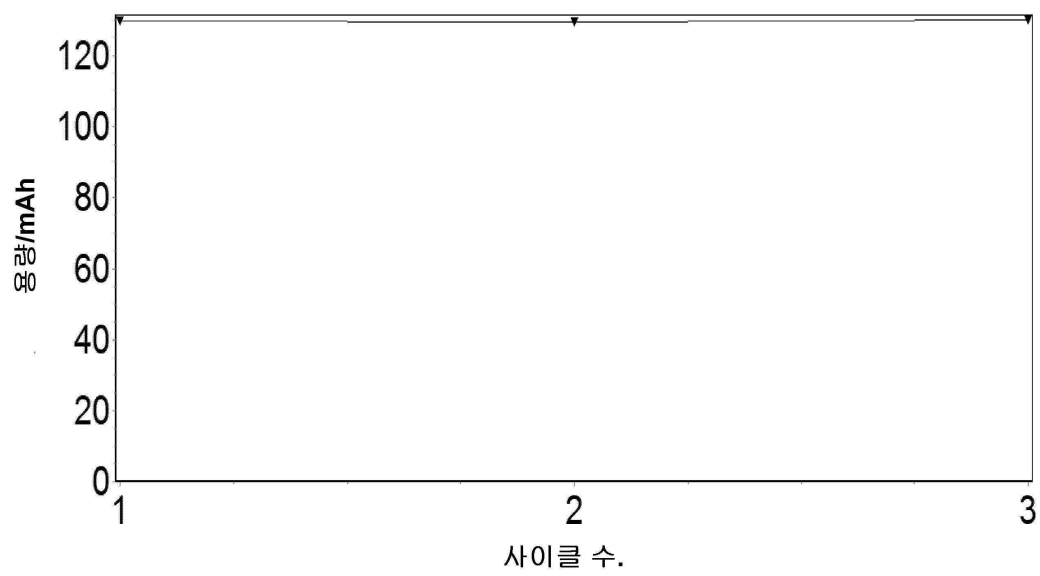
도면2b



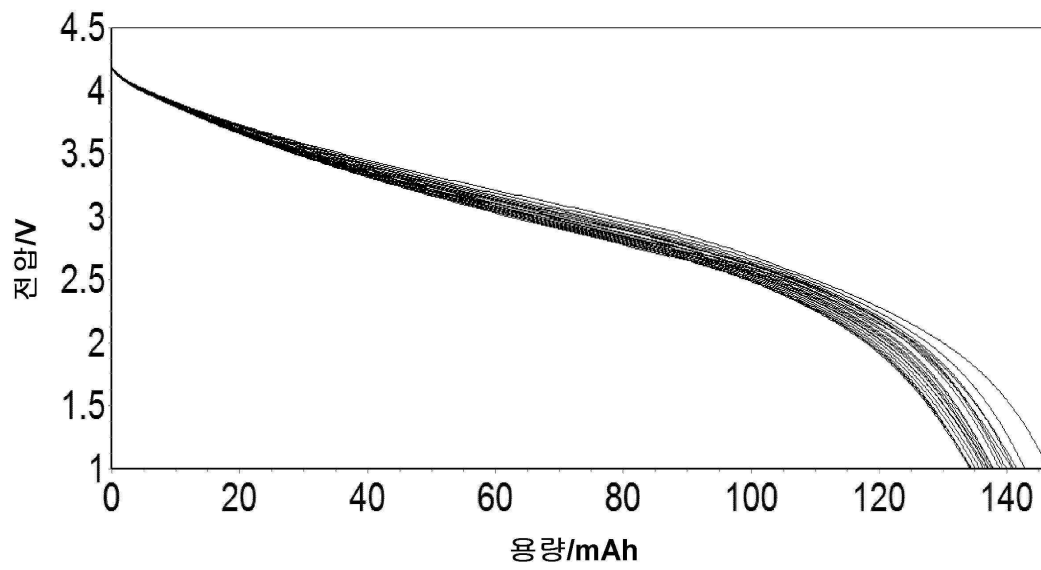
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

