(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0127942
(43) 공개일자 2024년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7003515
(22) 출원일자(국제) 2022년12월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046759
(87) 국제공개번호 WO 2023/120497
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-208326 2021년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 덴키 가라스 가부시키가이샤
일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
츠노다 케이
일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰 덴키 가라스 가부시키가이샤 나이
야마우치 히데오
일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰 덴키 가라스 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

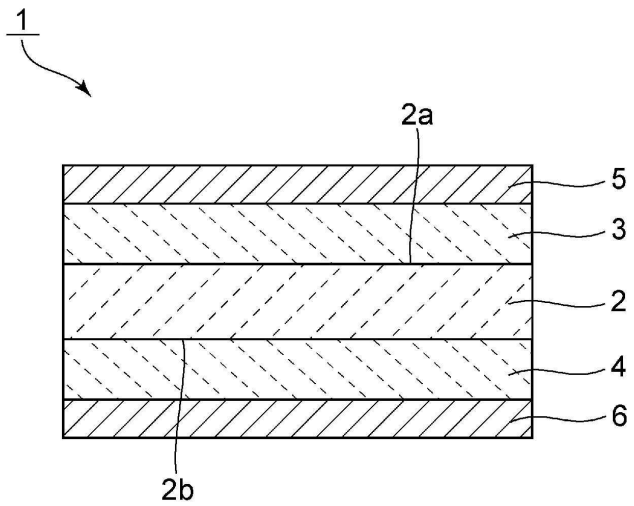
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **전고체 나트륨 이온 이차전지**

(57) 요 약

충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는 전고체 나트륨 이온 이차전지를 제공한다. 대향하고 있는 제 1 주면(2a) 및 제 2 주면(2b)을 갖는 고체 전해질층(2)과, 고체 전해질층(2)의 제 1 주면(2a) 상에 형성되어 있는 정극층(3)과, 고체 전해질층(2)의 제 2 주면(2b) 상에 형성되어 있는 부극층(4)을 구비하고, 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 용량비(부극층/정극층)가 0.10 이상 1.10 이하인 전고체 나트륨 이온 이차전지(1).

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2300/0071 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

대향하고 있는 제 1 주면 및 제 2 주면을 갖는 고체 전해질층과,

상기 고체 전해질층의 제 1 주면 상에 형성되어 있는 정극층과,

상기 고체 전해질층의 제 2 주면 상에 형성되어 있는 부극층을 구비하고,

상기 정극층에 대한 상기 부극층의 용량비(부극층/정극층)가 0.10 이상 1.10 이하인 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하는 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고,

상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하고,

상기 정극층에 대한 상기 부극층의 두께비(부극층/정극층)가 0.05 이상 0.45 이하인 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고체 전해질층이, β-알루미나, β"-알루미나 및 NASICON 결정으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 고체 전해질을 포함하는 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전 완료 시에 금속 나트륨이 상기 부극층의 내부에 석출되는 전고체 나트륨 이온 이차전지.

청구항 7

대향하고 있는 제 1 주면 및 제 2 주면을 갖는 고체 전해질층과,

상기 고체 전해질층의 제 1 주면 상에 형성되어 있는 정극층과,

상기 고체 전해질층의 제 2 주면 상에 형성되어 있는 부극층을 구비하고,

상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고,

상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하고,

상기 정극층에 대한 상기 부극층의 두께비(부극층/정극층)가 0.05 이상 0.45 이하인 전고체 나트륨 이온 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 나트륨 이온 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 이차전지는 모바일 기기나 전기 자동차 등에 불가결한, 고용량이며 경량인 전원으로서의 지위를 확립하고 있다. 그러나, 현행의 리튬 이온 이차전지에는 전해질로서 가연성의 유기계 전해액이 주로 사용되고 있기 때문에, 발화 등의 위험성이 염려되고 있다. 이러한 문제를 해결하는 방법으로서, 유기계 전해액 대신에 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지 등의 전고체 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 그런데, 전고체 전지에 있어서는, 활물질과 고체 전해질의 이온 패스의 형성이 곤란하기 때문에, 하이 레이트로의 충방전이 어렵다는 과제가 있다. 그 때문에, 이온 패스의 형성을 목적으로 해서 고체 전해질에도 다양한 검토가 이루어지고 있다. 그 중에서도, 황화물계 고체 전해질은 가소성을 나타내는 점에서, 활물질과 함께 콜드 프레스함으로써 입자가 밀착해서 이온 패스가 형성되는 것이 기대되고 있다. 그러나, 황화물계 고체 전해질은 대기에 대하여 불안정하여, 독성 가스를 발생한다는 과제가 있다. 이에 대하여, 산화물계 고체 전해질은 대기에 대하여 안정적이므로 보다 안전한 전지로서 기대되고 있다. 그러나, 리튬 이온 전도성을 갖는 산화물계 고체 전해질은 이온 전도도가 낮아, 저온 작동이나 고출력화가 어렵다는 과제가 있다. 그래서, 그 대체로서 나트륨 이온 전도성을 갖는 산화물계 고체 전해질을 사용한 전고체 나트륨 이온 이차전지의 개발이 진행되고 있다(예를 들면 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-15782호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 최근, 전기 자동차용 전원으로서의 이차전지에는 장거리 주행을 위하여 보다 고에너지 밀도이며, 보다 고용량의 전지가 요구되고 있다.

[0006] 전고체 나트륨 이온 이차전지에서는 부극재로서 리튬 이온 이차전지에 사용되는 흑연을 사용하는 것이 어려운 점에서, 하드 카본 등의 사용이 검토되고 있다. 그러나, 하드 카본은 흑연과 비교해서 초회의 불가역 용량에 의한 용량 손실이 크기 때문에, 전고체 나트륨 이온 이차전지에 사용하면 에너지 밀도가 저하한다는 문제가 있다.

[0007] 본 발명의 목적은 충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는, 전고체 나트륨 이온 이차전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하는 전고체 나트륨 이온 이차전지의 각 형태에 대해서 설명한다.

[0009] 본 발명의 형태 1에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 대향하고 있는 제 1 주면 및 제 2 주면을 갖는 고체 전해질층과, 상기 고체 전해질층의 제 1 주면 상에 형성되어 있는 정극층과, 상기 고체 전해질층의 제 2 주면 상에 형성되어 있는 부극층을 구비하고, 상기 정극층에 대한 상기 부극층의 용량비(부극층/정극층)가 0.10 이상 1.10 이하인 것을 특징으로 하고 있다.

[0010] 형태 2에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 형태 3에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 형태 1 또는 형태 2에 있어서, 상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0012] 형태 4에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 형태 1 내지 형태 3 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고, 상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하고, 상기 정극층에 대한 상기 부극층의 두께비(부극층/정극층)가 0.05 이상 0.45 이하인 것이 바람직하다.

[0013] 형태 5에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 형태 1 내지 형태 4 중 어느 하나의 형태에 있어서, 상기 고체 전해질층이, β-알루미나, β"-알루미나, 및 NASICON 결정으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 고체 전해질을 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 형태 6에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 형태 1 내지 형태 5 중 어느 하나의 형태에 있어서, 충전 완료 시에 금속 나트륨이 상기 부극층의 내부에 석출되는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 형태 7에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지는, 대향하고 있는 제 1 주면 및 제 2 주면을 갖는 고체 전해질층과, 상기 고체 전해질층의 제 1 주면 상에 형성되어 있는 정극층과, 상기 고체 전해질층의 제 2 주면 상에 형성되어 있는 부극층을 구비하고, 상기 정극층이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고, 상기 부극층이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하고, 상기 정극층에 대한 상기 부극층의 두께비(부극층/정극층)가 0.05 이상 0.45 이하인 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는 전고체 나트륨 이온 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2는, 실시예 1의 충방전 시험의 결과를 나타내는 도면이다.

도 3은, 비교예 7의 충방전 시험의 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼이다.

도 5는, 비교예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼이다.

도 6의 (a)는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지의 충전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM상이며, (b)는 상기 충전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM-EDX에 의한 Na의 원소 매핑상이다.

도 7의 (a)는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지의 방전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM상이며, (b)는, 상기 방전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM-EDX에 의한 Na의 원소 매핑상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 바람직한 실시형태에 대해서 설명한다. 단, 이하의 실시형태는 단순한 예시이며, 본 발명은 이하의 실시

형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 기능을 갖는 부재는 동일한 부호로 참조하는 경우가 있다.

[0019] (전고체 나트륨 이온 이차전지)

[0020] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 의한 전고체 나트륨 이온 이차전지를 나타내는 모식적 단면도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1)는 고체 전해질층(2)과, 정극층(3)과, 부극층(4)과, 제 1 집전체층(5)과, 제 2 집전체층(6)을 구비한다.

[0021] 본 실시형태에 있어서, 고체 전해질층(2)은 나트륨 이온 전도성 산화물에 의해 구성되어 있다. 또한, 고체 전해질층(2)은 대향하고 있는 제 1 주면(2a) 및 제 2 주면(2b)을 갖는다.

[0022] 고체 전해질층(2)의 제 1 주면(2a) 상에는 정극층(3)이 형성되어 있다. 정극층(3)은 나트륨을 흡장·방출 가능한 정극 활물질을 포함하고 있다. 본 실시형태에서는, 정극층(3)이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고 있다. 또한, 정극층(3)의 고체 전해질층(2)과는 반대측의 주면 상에는 제 1 집전체층(5)이 형성되어 있다. 또한, 제 1 집전체층(5)은 형성되어 있지 않아도 좋다.

[0023] 고체 전해질층(2)의 제 2 주면(2b) 상에는 부극층(4)이 형성되어 있다. 부극층(4)은 나트륨을 흡장·방출 가능한 부극 활물질을 포함하고 있다. 본 실시형태에서는, 부극층(4)이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하고 있다. 또한, 부극층(4)의 고체 전해질층(2)과는 반대측의 주면 상에는 제 2 집전체층(6)이 형성되어 있다. 또한, 제 2 집전체층(6)은 형성되어 있지 않아도 좋다.

[0024] 본 실시형태에 있어서는, 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 용량비(부극층/정극층)가 0.10 이상 1.10 이하이다. 그 때문에, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1)는 충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다. 이에 대해서, 이하 상세하게 설명한다.

[0025] 전고체 나트륨 이온 이차전지에서는 부극재로서 리튬 이온 이차전지에 사용되는 흑연을 사용하는 것이 어려우므로, 하드 카본 등의 사용이 기대된다. 그러나, 하드 카본은 흑연과 비교해서 초회의 불가역 용량에 의한 용량 손실이 크기 때문에, 전고체 나트륨 이온 이차전지에 사용하면 에너지 밀도가 저하한다는 문제가 있었다.

[0026] 따라서, 전고체 나트륨 이온 이차전지에서는, 부극층의 용량(담지 용량)이 정극층의 용량보다 큰 경우(부극 과잉), 부극층의 불가역 용량에 나트륨 이온이 소비되어, 에너지 밀도가 저하하는 경향이 있다. 한편, 정극층의 용량이 부극층의 용량보다 큰 경우(정극 과잉)에는, 정극층이 방출한 나트륨 이온의 양에 대한 부극층에서 소비되는 나트륨 이온의 양의 비율을 적게 할 수 있으므로, 충방전 효율을 향상시키고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0027] 그런데, 부극층에 하드 카본을 사용하는 경우는, 충전 시에 정극층으로부터 방출된 나트륨 이온이 하드 카본 중의 탄소층 사이와 탄소 입자 내의 폐공에 흡장된다. 따라서, 정극 과잉의 경우, 일부의 나트륨 이온을 받아들일 수 없어 금속 나트륨으로서 석출(전석)되는 경우가 있다. 이 경우, 액계 전지에서는, 석출된 금속 나트륨이 전해질을 개재해서 정극층에 도달해 단락하는 경우가 있어, 안전면에서의 문제가 있었다.

[0028] 이에 대하여, 전고체 나트륨 이온 이차전지에서는 고체 전해질이 이온 전도성이 우수하므로, 방전 시에 부극층으로부터 방출된 나트륨 원소의 이온화가 용이하여, 금속 나트륨이 고체 전해질 내부의 입계를 따라 석출되기 어렵기 때문에, 전지의 내부 단락을 방지할 수 있다. 또한, 만일 단락한 경우여도 발화 리스크가 작으므로 정극 과잉으로 해도 안전하게 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 고체 전해질의 내부에서 전석하지 않은 금속 나트륨은 하드 카본의 표면이나, 고체 전해질과 부극층의 계면, 혹은 부극층 내부의 공극에 석출되기 때문에, 수분과의 반응성이 낮아, 안전하게 사용할 수 있다. 특히 부극층이 하드 카본과 산화물계 고체 전해질의 복합물로 구성되는 경우에는 금속 나트륨이 상기 복합물 내에 포괄되어 석출되기 때문에, 수분과의 반응성이 보다 낮아져, 보다 안전하게 사용할 수 있다. 또한, 하드 카본의 표면이나, 고체 전해질과 부극층의 계면, 혹은 부극층 내부의 공극에 석출되는 금속 나트륨은 충방전 시에 석출과 용해를 가역적으로 행할 수 있다. 이 원인은 명확하지 않지만, 고체 전해질은 액계 전지에서 사용되는 전해액보다 내환원성이 높기 때문에 금속 나트륨이 열화하기 어려운 것이나, 금속 나트륨이 석출되어도 나트륨 이온 전도 패스가 도중에 끊어지기 어려운 것이 생각된다. 이것에 의해, 충방전 효율을 보다 향상시키고, 보다 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0030] 이렇게, 본 발명자들은 전고체 나트륨 이온 이차전지에 있어서, 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)를 0.10 이상 1.10 이하로 함으로써, 안전성을 확보하면서, 충방전 효율을 향상시키고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는 것을 알아냈다.

[0031] 본 발명에 있어서, 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)는 1.10 이하이며, 0.80 이하인 것이 바람직하고, 0.60 이하인 것이 보다 바람직하다. 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)가 상기 상한값 이하인 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 충방전 효율을 한층 더 향상시키고, 가일층의 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0032] 또한, 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)는 0.10 이상이며, 0.30 이상인 것이 바람직하고, 0.40 이상인 것이 보다 바람직하다. 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)가 상기 하한값 이상인 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1)의 사이클 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0033] 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)는 0.10 이상 1.10 이하이며, 바람직하게는 0.30 이상 0.80 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.40 이상 0.60 이하이다. 이 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 충방전 효율을 한층 더 향상시키고, 가일층의 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다. 또한, 부극층에서의 금속 나트륨의 석출을 전극 구조가 파괴되지 않는 적절한 양으로 제어할 수 있으므로, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 사이클 특성을 향상시키기 쉬워진다. 또한, 한편으로 고체 전해질층에서의 금속 나트륨의 석출을 억제할 수 있어, 단락하기 어려워진다.

[0034] 또한, 정극층에 대한 부극층의 용량비(부극층/정극층)는, 예를 들면 정극층 및 부극층을 구성하는 재료의 종류나, 정극 활물질이나 부극 활물질의 비율, 정극층에 대한 부극층의 두께에 의해 조정할 수 있다.

[0035] 예를 들면, 상기 실시형태와 같이, 정극층(3)이, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 함유하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질을 포함하고, 부극층(4)이, 하드 카본으로 이루어지는 부극 활물질을 포함하는 경우, 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 두께비(부극층/정극층)는 0.45 이하인 것이 바람직하고, 0.35 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.25 이하인 것이 더욱 바람직하다. 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 두께비(부극층/정극층)가 상기 상한값 이하인 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1)의 충방전 효율을 한층 더 향상시키고, 가일층의 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0036] 또한, 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 두께비(부극층/정극층)는 0.025 이상인 것이 바람직하고, 0.050 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.150 이상인 것이 더욱 바람직하다. 정극층(3)에 대한 부극층(4)의 두께비(부극층/정극층)가 상기 하한값 이상인 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1)의 사이클 특성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 다른 실시형태에서는, 정극층에 대한 부극층의 두께비(부극층/정극층)가 0.05 이상 0.45 이하이다. 이 경우에 있어서도, 전고체 나트륨 이온 이차전지가 충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 정극층에 대한 부극층의 두께비(부극층/정극층)는 0.05 이상 0.45 이하여도 좋고, 바람직하게는 0.10 이상 0.35 이하이며, 보다 바람직하게는 0.125 이상 0.30 이하이다. 이 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 충방전 효율을 한층 더 향상시키고, 가일층의 고에너지 밀도화를 도모할 수 있다. 또한, 부극층에서의 금속 나트륨을 석출시키기 쉬워져, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 안전성을 향상시키기 쉬워진다. 또한, 한편으로 고체 전해질층에서의 금속 나트륨의 석출을 억제할 수 있어, 단락하기 어려워진다. 또한, 정극층 및 부극층의 두께 및 두께비는 특별히 언급이 없는 한, 예를 들면 후술하는 실시예 등의 제조 방법으로 제조하는 경우는 소결 후의 두께를 말하는 것으로 한다.

[0039] 또한, 정극층(3)의 두께는 바람직하게는 50㎛ 이상, 보다 바람직하게는 200㎛ 이상, 바람직하게는 1000㎛ 이하, 보다 바람직하게는 600㎛ 이하이다. 또한, 부극층(4)의 두께는 바람직하게는 10㎛ 이상, 보다 바람직하게는 40㎛ 이상, 바람직하게는 200㎛ 이하, 보다 바람직하게는 150㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 100㎛ 이하이다.

[0040] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 서술한 바와 같이, 충전 완료 시에 금속 나트륨이 부극층의 내부에 석출하는 것이 바람직하다. 이 경우, 고체 전해질층에서의 금속 나트륨의 석출을 방지할 수 있으므로, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 안전성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 있어서, 정극층 및 부극층의 각 용량은 정극층 및 부극층에 담지되어 있는 활물질의 중량에 그

활물질의 이론 용량을 곱함으로써 산출할 수 있다. 또는, 정극과 부극에 대해서 각각 하프셀(대극에 금속 Na를 사용)을 제작하고, 각 하프셀에 대해서 충방전을 행함으로써, 정극과 부극의 각 용량을 측정할 수도 있다. 또한, 전고체 나트륨 이온 이차전지(완성품)에 대해서 정극과 부극의 각 용량을 측정하는 경우는, 전고체 나트륨 이온 이차전지를 분해해서 정극과 부극을 분리하고, 각각에 대해서 하프셀을 제작한 후, 각 하프셀에 대해서 충방전을 행함으로써, 정극과 부극의 각 용량을 측정할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서, 부극층의 부극 용량 이용률은 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 101% 이상, 더욱 바람직하게는 116% 이상, 특히 바람직하게는 120% 이상이며, 바람직하게는 500% 이하, 보다 바람직하게는 400% 이하, 더욱 바람직하게는 300% 이하이다. 이 경우, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 초회 충방전 효율 및 방전 용량을 한층 더 향상시킬 수 있다. 또한, 부극층의 부극 용량 이용률은 전지 용량/부극 용량으로부터 산출할 수 있다. 또한, 후술하는 실시예와 같이, 정극 용량을 기준으로 해서 충방전 시험을 행하고 있는 경우는 전지 용량=정극 용량으로서 산출할 수 있다.

[0043] 이하, 전고체 나트륨 이온 이차전지(1) 등의 본 발명의 전고체 나트륨 이온 이차전지를 구성하는 각 층의 상세에 대해서 설명한다.

[0044] (고체 전해질층)

[0045] 고체 전해질층을 구성하는 고체 전해질은 나트륨 이온 전도성 산화물로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 나트륨 이온 전도성 산화물로서는, Al, Y, Zr, Si 및 P에서 선택되는 적어도 1종, Na, 그리고 O를 함유하는 화합물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 나트륨 이온 전도성이 우수한 베타 알루미나 또는 NASICON 결정을 들 수 있다. 바람직하게는, 나트륨 이온 전도성 산화물이 β-알루미나 또는 β"-알루미나이다. 이들은 나트륨 이온 전도성이 한층 더 우수하다.

[0046] 베타 알루미나에는 β-알루미나(이론 조성식: $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$)와 β"-알루미나(이론 조성식: $Na_2O \cdot 5.3Al_2O_3$)의 2종류의 결정형이 존재한다. β"-알루미나는 준안정 물질이기 때문에, 통상 Li_2O나 MgO를 안정화제로서 첨가한 것이 사용된다. β -알루미나보다 β"-알루미나가 나트륨 이온 전도도가 높기 때문에, β"-알루미나 단독, 또는 β"-알루미나와 β-알루미나의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, Li_2O 안정화 β"-알루미나($Na_{1.7}Li_{0.3}Al_{10.7}O_{17}$) 또는 MgO 안정화 β"-알루미나($(Al_{10.32}Mg_{0.68}O_{16})(Na_{1.68}O)$)를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0047] NASICON 결정으로서는, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_{3.4}Zr_2Si_{2.4}P_{0.6}O_{12}$, $Na_{3.4}Zr_{1.9}Mg_{0.1}Si_{2.4}P_{0.6}O_{12}$, $Na_{3.4}Zr_{1.9}Zn_{0.1}Si_{2.4}P_{0.6}O_{12}$, $Na_{3.4}Zr_{1.9}Mg_{0.1}Si_{2.2}P_{0.8}O_{12}$, $Na_{3.4}Zr_{1.9}Zn_{0.1}Si_{2.2}P_{0.8}O_{12}$, $Na_{3.2}Zr_{1.3}Si_{2.2}P_{0.7}O_{10.5}$, $Na_3Zr_{1.6}Ti_{0.4}Si_2PO_{12}$, $Na_3Hf_2Si_2PO_{12}$, $Na_{3.4}Zr_{0.9}Hf_{1.4}Al_{0.6}Si_{1.2}P_{1.8}O_{12}$, $Na_3Zr_{1.7}Nb_{0.24}Si_2PO_{12}$, $Na_{3.6}Ti_{0.2}Y_{0.7}Si_{2.8}O_9$, $Na_3Zr_{1.88}Y_{0.12}Si_2PO_{12}$, $Na_{3.12}Zr_{1.88}Y_{0.12}Si_2PO_{12}$, $Na_{3.6}Zr_{0.13}Yb_{1.67}Si_{0.11}P_{2.9}O_{12}$ 등을 들 수 있다. NASICON 결정으로서는, 특히 $Na_{3.4}Zr_2Si_{2.4}P_{0.6}O_{12}$, $Na_3Zr_{1.7}Nb_{0.24}Si_2PO_{12}$가 나트륨 이온 전도성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0048] 고체 전해질층은 원료 분말을 혼합하고, 혼합한 원료 분말을 성형한 후, 소성함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 원료 분말을 슬러리화해서 그린 시트를 제작한 후, 그린 시트를 소성함으로써 제조할 수 있다. 또한, 졸겔법에 의해 제조해도 좋다.

[0049] 고체 전해질층의 두께는 5㎛~1000㎛의 범위인 것이 바람직하고, 20㎛~200㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다. 고체 전해질층의 두께가 지나치게 얇으면, 기계적 강도가 저하해서 파손되기 쉬워지기 때문에, 내부 단락이 일어나기 쉬워진다. 고체 전해질층의 두께가 지나치게 두꺼우면, 충방전에 수반하는 나트륨 이온 전도 거리가 길어지기 때문에 내부 저항이 높아져, 방전 용량 및 작동 전압이 저하하기 쉬워진다. 또한, 전고체 나트륨 이온 이차전지의 단위체적당의 에너지 밀도도 저하하기 쉬워진다.

[0050] (정극층)

[0051] 정극층에 포함되는 정극 활물질로서는, 특별히 한정되지 않지만, 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$($1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 포함하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 일반식 $Na_xMP_2O_7$($1 \leq x \leq 2$, M은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종)로 나타내어지는 결정을 포함하는 결정화 유리로 이루어지는 정극 활물질인 것이 보다 바람직하다. 이러한 정극 활물질 결정으로서는, 예를 들면 $Na_2FeP_2O_7$,

$Na_2CoP_2O_7$, $Na_2NiP_2O_7$ 등을 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 본 개시에 있어서 결정화 유리란, 비정질상을 함유하는 전구체 유리를 가열(소성)하여, 결정을 석출(결정화)시킨 것을 의미한다. 비정질상 모두가 결정상으로 전이하고 있어도 좋고, 비정질상이 잔존하고 있어도 좋다. 또 1종류의 결정을 석출시켜도 좋고, 2종류 이상의 결정을 석출시켜도 좋다. 예를 들면, 결정화 유리는 분말 X선 회절(XRD)에 의해 나타내어지는 피크 각도로 결정화 유리인지 여부를 판별하는 것이 가능하다.

[0053] 또한, 정극층은 나트륨 이온 전도성 고체 전해질이나, 도전 조제를 포함하고 있어도 좋다. 정극층에 있어서의 각 재료의 비율은, 예를 들면 질량%로 정극 활물질 60%~99.9%, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 0%~30%, 및 도전 조제 0.1%~10%로 할 수 있다.

[0054] 또한, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질은, 예를 들면 고체 전해질층의 난에서 설명한 것을 사용할 수 있다. 나트륨 이온 전도성 고체 전해질은 분말상으로 사용하는 것이 바람직하다. 나트륨 이온 전도성 고체 전해질의 분말의 평균 입자지름은 0.05㎛ 이상 3㎛ 이하인 것이 바람직하고, 0.05㎛ 이상 1.8㎛ 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.05㎛ 이상 1.5㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1㎛ 이상 1.2㎛ 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.1㎛ 이상 0.7㎛ 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0055] 또한, 도전 조제로서는, 예를 들면 도전성 탄소를 사용할 수 있다. 도전성 탄소로서는, 예를 들면 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 기상법 탄소섬유 탄소 도전 조제(VGCF), 카본 나노 튜브 등을 들 수 있다. 도전 조제는 상기와 같은 재료로 이루어지는 탄소계 도전 조제인 것이 바람직하다.

[0056] 정극층은, 예를 들면 고체 전해질층의 주면에 정극 활물질 전구체와 필요에 따라서 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 분말 및 도전 조제를 포함한 전극 재료층을 형성하고, 상기 전극 재료층을 소성함으로써 형성할 수 있다. 전극 재료층은, 예를 들면 정극 활물질 전구체에 필요에 따라서 고체 전해질 분말 및 도전 조제를 포함한 페이스트를 도포하고, 건조함으로써 얻을 수 있다. 또한, 페이스트에는 필요에 따라서 바인더, 가소제, 또는 용제 등이 포함되어 있어도 좋다. 또한, 전극 재료층은 압분체여도 좋다.

[0057] 페이스트의 건조 온도로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30℃ 이상 150℃ 이하로 할 수 있다. 또한, 페이스트의 건조 시간으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 5분 이상 600분 이하로 할 수 있다.

[0058] 또한, 소성 시의 분위기는 환원 분위기인 것이 바람직하다. 소성 온도(최고 온도)는, 예를 들면 400℃~600℃로 할 수 있고, 그 온도에서의 유지 시간은, 예를 들면 5분~3시간 미만으로 할 수 있다. 또한, 소성 시의 분위기는 N_2, Ar, He 중 등의 불활성 분위기나, 진공 분위기여도 좋다.

[0059] 정극 활물질 전구체;

[0060] 정극 활물질 전구체(정극 활물질 전구체 분말)는 소성에 의해 활물질 결정을 생성하는 비정질 산화물 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 정극 활물질 전구체 분말이 비정질 산화물 재료로 이루어지는 경우, 소성 시에 활물질 결정이 생성됨과 아울러, 연화 유동해서 치밀한 정극층을 형성하는 것이 가능해진다. 또한, 정극층이 고체 전해질을 포함하는 경우, 정극 활물질과 고체 전해질의 일체화도 도모할 수 있다. 또는, 정극층이 고체 전해질층과 접촉하는 경우, 양자의 일체화를 도모할 수 있다. 그 결과, 이온 전도 패스가 보다 양호하게 형성되기 때문에 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 「비정질 산화물 재료」는 완전히 비정질의 산화물 재료에 한정되지 않고, 일부 결정을 함유하고 있는 것(예를 들면 결정화도 10% 이하)도 포함하는 것으로 한다.

[0061] 정극 활물질 전구체 분말은 하기 산화물 환산의 몰%로 Na_2O 25%~55%, Fe_2O_3+Cr_2O_3+MnO+CoO+NiO 10%~30%, 및 P_2O_5 25%~55%를 함유하는 것이 바람직하다. 조성을 이렇게 한정한 이유를 이하에 설명한다. 또한, 이하의 각 성분의 함유량에 관한 설명에 있어서, 특별히 언급이 없는 한 「%」는 「몰%」를 의미한다.

[0062] Na_2O는 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$(M은 Cr, Fe, Mn, Co 및 Ni에서 선택되는 적어도 1종의 전이 금속 원소, $1 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $6.5 \leq z \leq 8$)로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. Na_2O의 함유량은 25%~55%인 것이 바람직하고, 30%~50%인 것이 보다 바람직하다. Na_2O의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 충방전 용량을 한층 더 크게 할 수 있다.

[0063] Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO, CoO 및 NiO도 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. Fe_2O_3+Cr_2O_3+MnO+CoO+NiO의 함유량은 10%~30%인 것이 바람직하고, 15%~25%인 것이 보다 바람직하다.

$Fe_2O_3+Cr_2O_3+MnO+CoO+NiO$의 함유량이 상기 하한값 이상인 경우, 충방전 용량을 한층 더 크게 할 수 있다. 한편, $Fe_2O_3+Cr_2O_3+MnO+CoO+NiO$의 함유량이 상기 상한값 이하인 경우, 원치 않는 Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO, CoO 또는 NiO 등의 결정을 석출되기 어렵게 할 수 있다. 또한, 사이클 특성을 보다 향상시키기 위해서는, Fe_2O_3을 적극적으로 함유시키는 것이 바람직하다. Fe_2O_3의 함유량은 1%～30%인 것이 바람직하고, 5%～30%인 것이 보다 바람직하고, 10%～30%인 것이 더욱 바람직하고, 15%～25%인 것이 특히 바람직하다. Cr_2O_3, MnO, CoO 및 NiO의 각 성분의 함유량은 각각 0%～30%인 것이 바람직하고, 10%～30%인 것이 보다 바람직하고, 15%～25%인 것이 더욱 바람직하다. 또한, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO, CoO 및 NiO에서 선택되는 적어도 2종 이상의 성분을 함유시키는 경우, 그 합량은 10%～30%인 것이 바람직하고, 15%～25%인 것이 보다 바람직하다.

[0064] P_2O_5도 일반식 $Na_xM_yP_2O_z$로 나타내어지는 활물질 결정의 주성분이다. P_2O_5의 함유량은 25%～55%인 것이 바람직하고, 30%～50%인 것이 보다 바람직하다. P_2O_5의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 충방전 용량을 한층 더 크게 할 수 있다.

[0065] 정극 활물질 전구체 분말은 상기 성분 이외에도 V_2O_5, Nb_2O_5, MgO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 또는 Sc_2O_3을 함유시켜도 좋다. 이들 성분은 도전성(전자 전도성)을 높이는 효과가 있어, 고속 충방전 특성이 향상되기 쉬워진다. 상기 성분의 함유량은 합량으로 0%～25%인 것이 바람직하고, 0.2%～10%인 것이 보다 바람직하다. 상기 성분의 함유량이 상기 상한값 이하인 경우, 전지 특성에 기여하지 않는 이종(異種) 결정이 생성되기 어려워, 충방전 용량을 한층 더 크게 할 수 있다.

[0066] 또한, 정극 활물질 전구체 분말은 상기 성분 이외에도 SiO_2, B_2O_3, GeO_2, Ga_2O_3, Sb_2O_3 또는 Bi_2O_3을 함유하고 있어도 좋다. 이들 성분을 함유시킴으로써, 유리 형성능이 보다 향상되어, 보다 균질한 정극 활물질 전구체 분말을 얻기 쉬워진다. 상기 성분의 함유량은 합량으로 0%～25%인 것이 바람직하고, 0.2%～10%인 것이 보다 바람직하다. 이들 성분은 전지 특성에 기여하지 않기 때문에, 그 함유량이 지나치게 많으면, 충방전 용량이 저하하는 경향이 있다.

[0067] 정극 활물질 전구체 분말은 원료 배치를 용융, 성형함으로써 제조하는 것이 바람직하다. 상기 방법에 의하면, 균질성이 우수한 비정질의 정극 활물질 전구체 분말을 얻기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 정극 활물질 전구체 분말은 이하와 같이 해서 제조할 수 있다.

[0068] 우선, 소망의 조성이 되도록 원료를 조제해서 원료 배치를 얻는다. 다음으로, 얻어진 원료 배치를 용융한다. 용융 온도는 원료 배치가 균질하게 용융되도록 적당히 조정하면 좋다. 예를 들면, 용융 온도는 800℃ 이상인 것이 바람직하고, 900℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 용융 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 용융 온도가 지나치게 높으면 에너지 로스나, 나트륨 성분 등의 증발로 이어지므로 1500℃ 이하인 것이 바람직하고, 1400℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 다음으로, 얻어진 용융물을 성형한다. 성형 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 용융물을 한 쌍의 냉각 롤 사이에 흘려 넣고, 급랭하면서 필름 형상으로 성형해도 좋고, 또는 용융물을 주형으로 흘려보내고, 잉곳 형상으로 성형해도 좋다.

[0070] 계속해서, 얻어진 성형체를 분쇄함으로써 정극 활물질 전구체 분말을 얻는다. 정극 활물질 전구체 분말의 평균 입자지름은 0.01㎛ 이상 0.7㎛ 미만인 것이 바람직하고, 0.03㎛ 이상 0.6㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.05㎛ 이상 0.6㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1㎛ 이상 0.5㎛ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0071] 바인더;

[0072] 바인더는 원료(원료 분말)끼리를 일체화시키기 위한 재료이다. 바인더로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체 또는 폴리비닐알코올 등의 수용성 고분자; 열경화성 폴리이미드, 페놀 수지, 에폭시 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 등의 열경화성 수지; 폴리프로필렌카보네이트 등의 폴리카보네이트계 수지; 폴리불화비닐리덴 등, 폴리아크릴산 등의 아크릴계 수지, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐부티랄을 들 수 있다.

[0073] (부극층)

[0074] 부극층에 포함되는 부극 활물질로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하드 카본이나 소프트 카본 등의 탄소 전극 재료를 사용할 수 있다. 탄소 전극 재료는 하드 카본인 것이 바람직하다. 단, 부극 활물질은 주석이나 비스무트, 납, 인 등의 나트륨을 흡장할 수 있는 합금계 부극 활물질이나 금속 나트륨을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 부극층은 금속 나트륨 단상으로 이루어지는 부극층이 아닌 것이 바람직하다.

[0075] 부극층은 나트륨 이온 전도성 고체 전해질이나 도전 조제를 더 포함하고 있어도 좋다. 부극층에 있어서의 각 재료의 비율은, 예를 들면 질량%로 부극 활물질 60%~95%, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 5%~35%, 및 도전 조제 0%~5%로 할 수 있다. 또한, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질은, 예를 들면 고체 전해질층의 난에서 설명한 것을 사용할 수 있다. 도전 조제는, 예를 들면 정극층의 난에서 설명한 것을 사용할 수 있다.

[0076] 이하, 일례로서, 부극 활물질인 탄소 전극 재료 및 나트륨 이온 전도성 고체 전해질을 포함하는 부극층의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0077] 부극층 형성 방법;

[0078] 우선, 탄소 전극 재료 전구체와, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질을 포함하는 페이스트를 제조한다. 페이스트의 제조 시에는 우선 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체를 준비한다. 또한, 이 단계에서는 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액을 준비하는 것이 바람직하다. 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 그 용액의 구체예에 대해서는 후술한다. 또한, 탄소 전극 재료 전구체(하드 카본으로 이루어지는 탄소 전극 재료의 전구체)를 준비한다. 탄소 전극 재료 전구체에는 적당한 당, 비이오매스 또는 폴리머 등을 사용할 수 있다.

[0079] 다음으로, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액 및 탄소 전극 재료 전구체를 혼합하고, 그 후 건조시킨다. 이것에 의해, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 전극 재료 전구체의 혼합물의 분말을 얻는다. 다음으로, 상기 혼합물의 분말을 분쇄하고, 또한 유기 용매 중에 있어서 도전 조제 및 바인더와 혼합한다. 유기 용매에는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈 등을 사용할 수 있다. 이것에 의해, 페이스트를 얻는다.

[0080] 다음으로, 고체 전해질층의 주면에 페이스트를 도포한다. 이와 같이, 고체 전해질층 및 전극 재료층으로서의 페이스트를 적층하는 적층 공정을 행한다. 다음으로, 고체 전해질층 및 페이스트의 적층체를, 예를 들면 N_2 분위기하에서, 600℃ 초과 1300℃ 이하에 있어서 소성한다. 또한, 상기 소성은 불활성 분위기하에서 행하면 좋다. 예를 들면, 상기 소성을 Ar, Ne 또는 He 분위기하에 있어서 행해도 좋고, 혹은 진공 중에 있어서 행해도 좋다. 또한, 소성은 H_2를 포함하는 환원 분위기에서 행해도 좋다. 불활성 분위기 또는 환원 분위기에서의 소성을 행하는 경우, 부극 활물질의 초회의 충방전 효율을 한층 더 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 소성 중에 탄소 전극이 산화, 혹은 산화 분해하지 않으면, 분위기 중에는 소량의 산소를 포함하고 있어도 좋다. 산소 농도는, 예를 들면 1000ppm 이하로 할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이상과 같이 해서, 부극층을 제작할 수 있다.

[0081] 탄소 전극 재료 전구체;

[0082] 탄소 전극 재료 전구체에 당을 사용하는 경우, 예를 들면 자당, 셀룰로오스, D-글루코오스, 수크로오스 등을 들 수 있다. 탄소 전극 재료 전구체에 바이오매스를 사용하는 경우, 예를 들면 콘의 줄기, 수수의 줄기, 솔방울, 망고스틴, 아르간 껍질, 왕겨, 민들레, 곡물 짚의 심, 라미의 섬유, 코튼, 다시마, 코코넛의 내과피 등을 들 수 있다. 탄소 전극 재료 전구체에 폴리머를 사용하는 경우, 예를 들면 PAN(폴리아크릴로니트릴), 피치, PVC(폴리염화비닐) 나노파이버, 폴리아닐린, 폴리아크릴산나트륨, 타이어(타이어용 폴리머), 인 도프 PAN 등을 들 수 있다.

[0083] 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 그 용액;

[0084] 나트륨 전도성 고체 전해질이 베타 알루미나인 경우, 나트륨 전도성 고체 전해질 전구체는, 예를 들면 질산알루미늄, 질산나트륨, 질산리튬을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 이때, 상기 각 재료의 비율을 목적으로 하는 나트륨 이온 전도성 고체 전해질의 조성비가 되도록 조정한다.

[0085] 나트륨 이온 전도성 고체 전해질이 NASICON형 결정이나 $Na_5XSi_4O_{12}$형 결정(X는 제3족 전이 금속 원소, 바람직하게는 희토류 원소에서 선택되는 적어도 1종)인 경우, 나트륨 전도성 고체 전해질 전구체 용액으로서는, 나트륨 전도성 고체 전해질을 구성하는 나트륨 원소 및 전이 금속 원소와, 탄산 이온을 포함하는 용액을 들 수 있다. 또한, 상기 용액 중에 있어서, 나트륨 원소는 나트륨 이온의 상태로 포함되어 있고, 전이 금속 원소는 전이 금속 이온의 상태로 포함되어 있다. 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체는, 예를 들면 나트륨 이온 전도성 고

체 전해질 전구체 용액의 겔화물 또는 건조물로 이루어진다. 그리고, 상기 나트륨 이온 전도성 고체 전해질은 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체의 소성물로 이루어진다.

[0086] 또한, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액에는 탄산 이온 대신에 질산 이온을 포함하는 용액도 사용하는 것이 가능하다.

[0087] 또한, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액 중에 있어서, 탄산 이온이 전이 금속 원소에 대하여 2좌 배위하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 전이 금속 원소가 용액 중에서 안정적으로 존재하기 쉬워진다.

[0088] 또한, 나트륨 이온의 카운터 이온으로서, NR^{4+}(식 중, 각 R은 서로 독립적으로 H, CH_3, C_2H_5 및 CH_2CH_2OH로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 치환기이다)를 포함하는 것이 바람직하다. 이렇게 하면, 전이 금속 원소가 용액 중에서 안정적으로 존재하기 쉬워진다.

[0089] 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액은, 예를 들면 물유리(규산나트륨), 트리폴리인산나트륨, 탄산지르코늄암모니아 수용액을 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[0090] 바인더는 정극층의 난에서 설명한 것을 사용할 수 있다.

[0091] (제 1 집전체층 및 제 2 집전체층)

[0092] 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 재료로서는, 특별히 한정되지 않지만, 각각 알루미늄, 티타늄, 은, 구리, 스테인리스강 또는 이들의 합금 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 상기 금속 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 복수를 병용해도 좋다. 또한, 이들 합금이란, 적어도 1종의 상기 금속을 포함하는 합금이다. 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 각각 0.1㎛~1000㎛의 범위로 할 수 있다.

[0093] 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 형성 방법으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 증착 또는 스퍼터링 등의 물리적 기상법이나, 열CVD, MOCVD, 플라스마 CVD 등의 화학적 기상법을 들 수 있다. 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층의 기타 형성 방법으로서, 도금, 졸겔법, 스핀 코트에 의한 액상 성막법을 들 수 있다. 단, 제 1 집전체층 및 제 2 집전체층은 각각 정극층 및 부극층 상에 스퍼터링법에 의해 형성하는 것이 밀착성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0094] 이하, 본 발명에 대해서 구체적인 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 하등 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에 있어서 적절히 변경해서 실시하는 것이 가능하다.

[0095] (실시예 1)

[0096] (a) 고체 전해질층의 제작

[0097] 고체 전해질의 β"-알루미나의 조성이 되도록 원료를 1200℃에서 가소해서 분쇄하여, β 알루미나 분말을 제조했다. β 알루미나 분말을 볼 밀로 분쇄하고, 바인더와 용제와 혼합해 페이스트를 제조했다. 이 페이스트로부터 그린 시트를 형성하고, 1550℃에서 30분 소성을 행하여, 12㎜□, 두께 0.1㎜의 고체 전해질층을 형성했다.

[0098] (b) 정극 페이스트의 제조

[0099] 유리 조성으로서, 몰비로 $40Na_2O$-$20Fe_2O_3$-$40P_2O_5$가 되도록 조합한 원료를 1200℃에서 1시간 대기 중에서 용융하고, 트윈 롤러로 냉각함으로써 유리 필름을 제작했다. 얻어진 유리 필름에 대하여, 에탄올 중에서 φ5㎜의 ZrO_2 옥석, φ3㎜의 ZrO_2 옥석, φ1㎜의 ZrO_2 옥석을 혼합해서 사용한 볼 밀 분쇄를 60시간 행함으로써, 비표면적이 11.1㎡/g인 유리 분말을 얻었다. 얻어진 유리 분말에 대하여, 추가로 에탄올 중에서 φ0.3㎜의 ZrO_2 옥석과 함께, 유성 볼 밀로 300rpm으로 5시간의 분쇄를 행함으로써, 비표면적이 32.1㎡/g인 유리 분말을 얻었다.

[0100] 얻어진 유리 분말 83질량%와, 고체 전해질로서의 β"-알루미나(비표면적은 45.2㎡/g) 13질량%와, 도전 조제로서의 아세틸렌 블랙(AB) 4질량%를 혼합하여, 정극 합재 분말을 제조했다. 얻어진 정극 합재 분말 100질량%에 대하여, 바인더로서의 폴리프로필렌카보네이트(PPC) 15질량%를 첨가하고, 정극 합재 분말의 농도가 50질량%가 되도록 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가했다. 이것을 자공전 믹서로 혼합함으로써 정극 페이스트를 제조했다.

[0101] (c) 부극 페이스트의 제조

[0102] 조성비가 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$의 NASICON형 결정이 얻어지도록 물유리(규산나트륨: $Na_2O \cdot 3SiO_2$), 탄산지르코늄암모늄 수용액($(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$), 트리폴리인산나트륨($Na_5P_3O_{10}$)을 합계 25g 칭량했다. 이들을 150g의 순수에 첨가하

고, 핫 스터러에 의해, 50℃에 있어서 24시간 교반했다. 이것에 의해, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 용액(pH=9.7)을 얻었다. 다음으로, 이 용액을 5℃의 항온조 내에 있어서 하룻밤 정치함으로써 겔화시켰다. 이상에 의해, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체를 조제했다.

[0103] 탄소 전극 재료 전구체인, 하드 카본원의 수크로오스(자당)와, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체를 중량비로 4:1이 되도록 스터러 중에서 1시간 혼합함으로써 혼합물을 얻었다. 다음으로, 상기 혼합물을, 60℃의 항온조에 있어서 12시간 건조시키고, 그 후 100℃에 있어서 6시간 진공 건조시킴으로써, 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 전극 재료 전구체의 혼합물의 분말을 얻었다. 다음으로, 상기 혼합물의 분말을 마노 유발로 분쇄해서 분말상으로 했다.

[0104] 나트륨 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 전극 재료 전구체의 혼합물의 분말과 도전 조제(아세틸렌 블랙)를 중량비로 19:1이 되도록 칭량하고, 혼합해서 혼합 분말을 얻었다. 이 혼합 분말 60질량부에 대하여, 하드 카본 분말(평균 입경 D50은 1㎛)을 40질량부 혼합하여, 부극 합재 분말을 얻었다. 또한 부극 합재 분말 100질량%에 대하여, 바인더로서의 폴리프로필렌카보네이트(PPC)를 15질량% 첨가하고, 부극 합재 분말의 농도가 50질량%가 되도록, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 첨가했다. 이것을 자공전 믹서로 혼합함으로써 부극 페이스트를 제조했다.

[0105] (d) 부극의 형성

[0106] 12㎜□, 두께 0.1㎜의 고체 전해질층의 일방측 주면 중앙에, 두께가 50㎛, 10㎜□가 되도록 부극 페이스트를 도포했다. 60℃의 항온조에서 1시간 건조를 행했다. 그 후, N_2(99.99%) 분위기 중에 있어서, 800℃, 2시간의 조건으로 소성을 행해 부극을 형성했다. 부극의 담지 중량은 (부극 형성 후의 적층체의 중량)-(고체 전해질층의 중량)으로부터 구했다. 구한 담지 중량에, 이 중의 활물질의 비율 0.8을 곱해서 하드 카본 활물질 중량을 산출했다. 또한, 하드 카본의 용량을 g당 300mAh/g으로 해서 부극의 용량을 산출했다. 그 결과, 부극의 용량은 0.49mAh였다.

[0107] (e) 정극의 형성

[0108] 고체 전해질층의 부극과는 반대측의 주면 중앙에, 두께가 400㎛, 10㎜□가 되도록 정극 페이스트를 도포했다. 60℃의 항온조에서 2시간 건조 후, N_2/H_2(96/4체적%) 분위기 중에 있어서, 500℃, 30분간 유지의 조건으로 소성을 행해 정극을 형성했다. 정극의 담지 중량은 (정극 형성 후의 적층체의 중량)-(정극 형성 전의 적층체의 중량)으로부터 구했다. 구한 담지 중량에, 이 중의 활물질의 비율 0.83을 곱해서 $Na_2FeP_2O_7$ 활물질의 중량을 산출했다. $Na_2FeP_2O_7$ 결정화 유리($Na_2FeP_2O_7$ 활물질)의 용량을 g당 이론 용량인 97mAh/g으로 해서 정극의 용량을 산출했다. 그 결과, 정극의 용량은 1.4mAh였다. 또한, 부극의 용량을 정극의 용량으로 나누어, N/P비(부극 용량/정극 용량)를 구했다.

[0109] (f) 집전체의 형성과 코인셀 조립

[0110] 정극 또는 부극의 전체면에 집전체로서 두께 500㎚의 알루미늄 증착막을 형성했다. 그 후, 아르곤 글로브 박스 안에서 CR2032의 코인셀에 봉입하여, 전고체 전지를 제작했다.

[0111] (g) 충방전 시험

[0112] 정극 용량을 기준으로 하고 0.05C 레이트(20시간 충방전)의 전류값으로 정전류 충방전 시험을 30℃ 중의 항온조 내에서 시험했다.

[0113] (실시예 2~8 및 비교예 1~7)

[0114] 부극 형성 시 및 정극 형성 시에 있어서의 페이스트 도포의 두께를 각각 하기 표 1과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 충방전 시험을 행했다.

[0115] [평가 결과]

[0116] 도 2는, 실시예 1의 충방전 시험의 결과를 나타내는 도면이다. 또한, 도 3은, 비교예 7의 충방전 결과를 나타내는 도면이다.

[0117] 도 2 및 도 3에 나타내는 바와 같이, N/P비가 0.35인 실시예 1에서는 높은 초회 충방전 효율이 얻어져 있었던 데에 대해, N/P비가 4.82인 비교예 7에서는 방전 용량이 낮아, 초회 충방전 효율이 낮아져 있었다. 또한, 초회

충방전 효율은 방전 용량을 충전 용량으로 나눔으로써 구했다. 마찬가지로 하여, 실시예 2~8 및 비교예 1~6의 초회 충방전 효율을 구했다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에 있어서는, 부극층 소성 후 두께, 정극층 소성 후 두께, 소성 후의 두께비(부극층/정극층), 부극 용량 이용률도 아울러 나타내고 있다. 또한, 부극 용량 이용률은 전지 용량(정극 용량)/부극 용량으로부터 산출했다.

표 1

	N/P비 (부극 용량/정극 용량)	부극 페이스트 두께 (μm)	부극층 소성 후 두께 (μm)	정극 페이스트 두께 (μm)	정극층 소성 후 두께 (μm)	두께비 (부극층/정극층)	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	초회 충방전 효율 (%)	부극 용량 이용률 (%)
실시예 1	0.35	50	30	400	200	0.15	87.4	70.5	81	286
실시예 2	0.42	75	45	400	200	0.23	87.5	64.6	74	238
실시예 3	0.48	75	45	375	190	0.24	85.3	60.1	70	208
실시예 4	0.83	100	60	375	190	0.32	86.4	57.1	66	120
실시예 5	0.91	100	60	350	175	0.34	83.1	52.2	62	110
실시예 6	0.96	100	60	325	160	0.38	87.4	53.5	61	104
실시예 7	1.06	100	60	300	150	0.40	86.1	51.9	60	94
실시예 8	1.10	100	60	275	135	0.44	77.0	42.8	56	91
비교예 1	1.27	100	60	250	125	0.48	91.3	46.7	51	79
비교예 2	1.57	100	60	225	110	0.55	88.1	42.3	48	64
비교예 3	1.74	100	60	200	100	0.60	80.2	33.1	41	57
비교예 4	2.09	100	60	150	75	0.80	79.2	26.2	33	48
비교예 5	3.42	100	60	100	50	1.20	85.1	22.8	27	29
비교예 6	3.67	100	60	75	40	1.50	84.9	23.9	28	27
비교예 7	4.82	100	60	50	25	2.40	98.0	17.0	17	21

[0118]

[0119] 표 1로부터 명확한 바와 같이, N/P비가 1.10 이하인 실시예 1~8의 전고체 전지에서는, N/P비가 1.10보다 큰 비교예 1~7의 전고체 전지와 비교하여, 충방전 효율이 우수하고, 고에너지 밀도화를 도모할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 도 4는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼이다. 또한, 도 5는, 비교예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼이다. 또한, 도 4 및 도 5에 있어서는, 방전

완료 후의 X선 회절 스펙트럼을 파선으로 나타내고 있고, 충전 완료 후의 X선 회절 스펙트럼을 실선으로 나타내고 있다.

[0121] 또한, 부극층의 X선 회절 스펙트럼은 광각 X선 회절법에 의해 측정했다. 측정 시에는 대기에 접촉하지 않도록, 충전한 후의 전고체 전지를 아르곤 글로브 박스 안에서 해체하고, 글로브 박스 안에서 관찰면에 Be창을 설치한 대기 비폭로의 In-situ XRD셀 안에 전지를 밀봉해서 측정했다. X선원으로서는 CuKα선(파장 1.541Å)을 사용했다. X선 회절 장치로서는, 리가쿠사제, 품번 「SmartLab」을 사용했다.

[0122] 도 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼에서는, 충전 시 완료 후에 2Θ=29.3° 의 금속 나트륨의 메인 피크가 출현하고 있어, 부극층에 금속 나트륨이 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, 도 5에 나타내는 바와 같이, 비교예 1에서 제작한 전고체 전지에 있어서의 부극층의 X선 회절 스펙트럼에서는, 2Θ=29.3° 의 금속 나트륨의 메인 피크가 출현하고 있지 않아, 부극층에 금속 나트륨이 석출되어 있지 않은 것을 알 수 있다.

[0123] 도 6(a)는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지의 충전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM상이며, 도 6(b)는, 상기 충전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM-EDX에 의한 Na의 원소 매핑상이다. 또한, 도 7(a)는, 실시예 1에서 제작한 전고체 전지의 방전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM상이며, 도 7(b)는, 상기 방전 완료 시에 있어서의 부극층 단면의 SEM-EDX에 의한 Na의 원소 매핑상이다. 또한, 도 6 및 도 7에 있어서, (a) SEM상 및 (b) SEM-EDX에 의한 Na의 원소 매핑상은 동일한 시야에서 관찰하고 있다.

[0124] 또한, 충전 완료 시에 있어서의 부극층의 단면 SEM 관찰 및 SEM-EDX 분석은 대기 비폭로 중에서 아르곤 이온 밀링에 의해 단면을 가공하고, 불활성 분위기 중에서 충전한 후에 행했다. SEM 관찰은, 대기 비폭로에서 히타치하이테크사제, 전계방사형 주사 전자현미경(품번 「S-4800」)을 사용해서 관찰했다. EDX 분석은 Bruker AXS사제, 품번 「QUANTAX FlatQUAD System Xflash 5060FQ」를 사용해서 분석했다. 그 후, 대기 비폭로에서 글로브 박스로 반송한 후에 방전을 행하고, 다시 마찬가지의 순서로 방전 완료 시에 있어서의 부극층의 단면 SEM 관찰 및 SEM-EDX 분석을 행했다.

[0125] 도 6(a) 및 (b)에 있어서는, 충전 완료 시에 나트륨 금속이 고체 전해질 근방에 내포되도록 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 이것에 의해, 대기 중에 노출되어도 안전하게 취급할 수 있다. 도 7(a) 및 (b)에 있어서는, 방전 완료 시에, 석출된 나트륨 금속이 용해되고, 소실되어 있어 가역적으로 나트륨 금속이 용해 석출될 수 있는 것을 알 수 있다. 이것에 의해 초회의 충방전 효율을 개선시켜, 에너지 밀도가 높은 전지를 형성할 수 있다.

부호의 설명

[0126] 1: 전고체 나트륨 이온 이차전지

2: 고체 전해질층

2a, 2b: 제 1, 제 2 주면

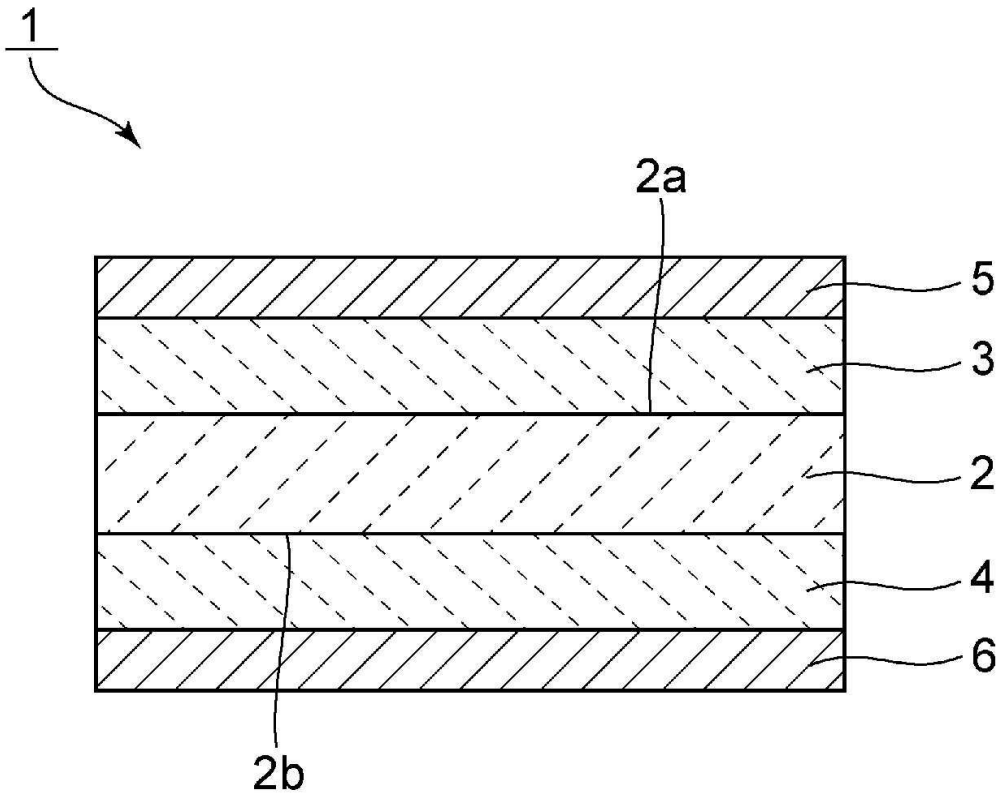
3: 정극층

4: 부극층

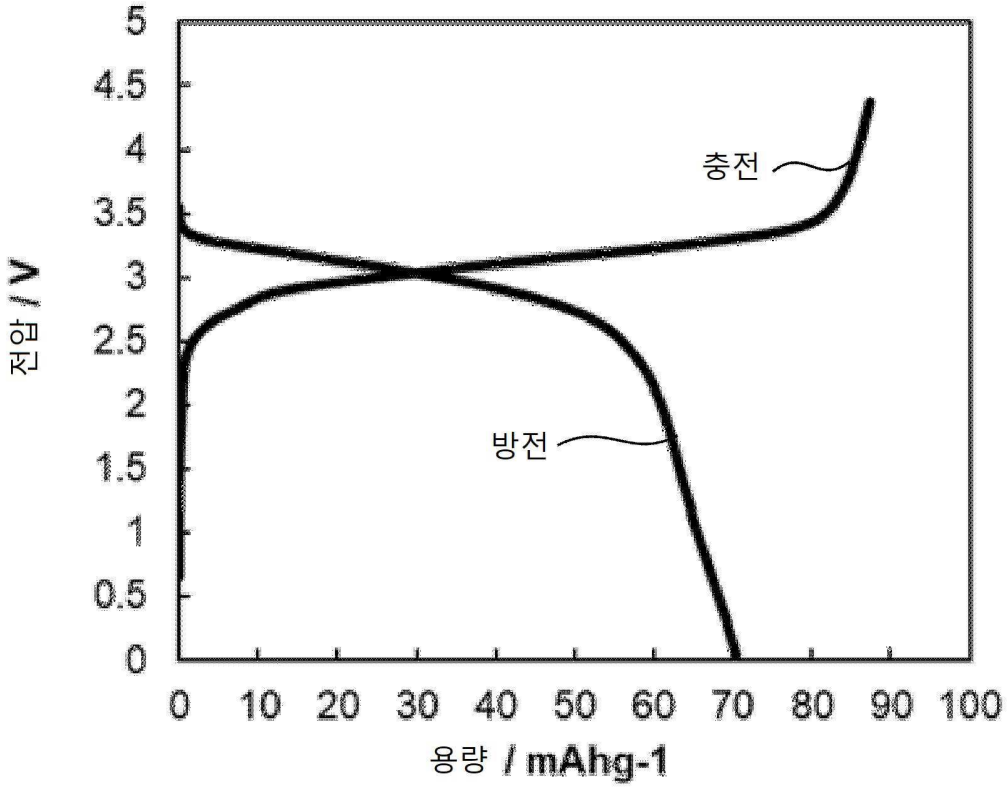
5, 6: 제 1, 제 2 집전체층

도면

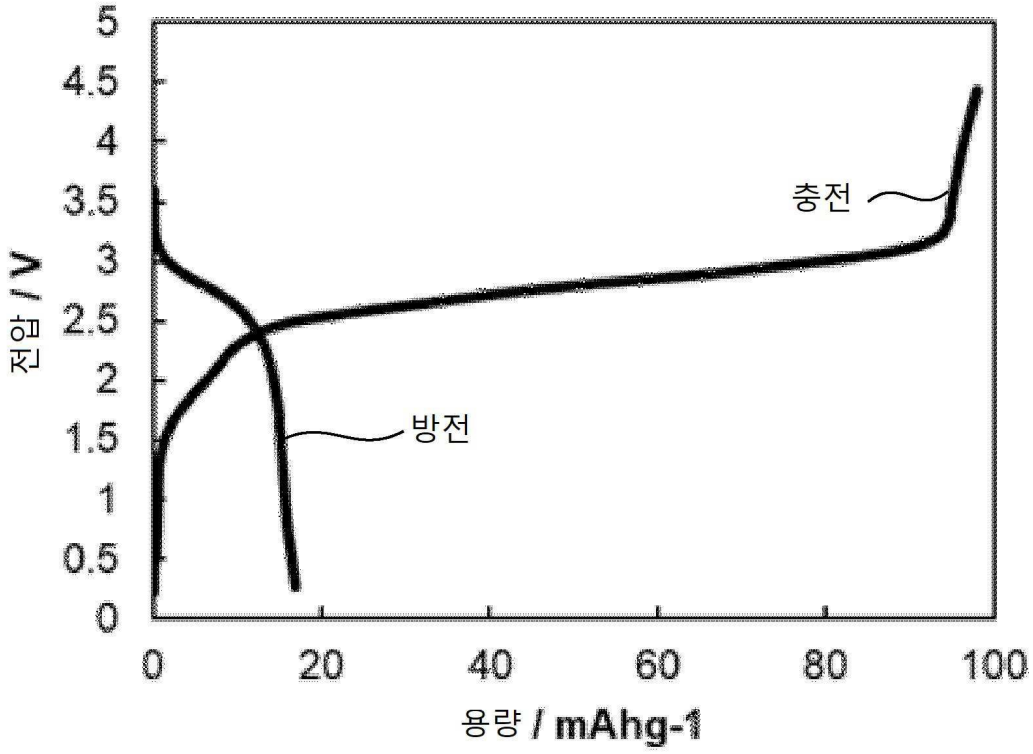
도면1



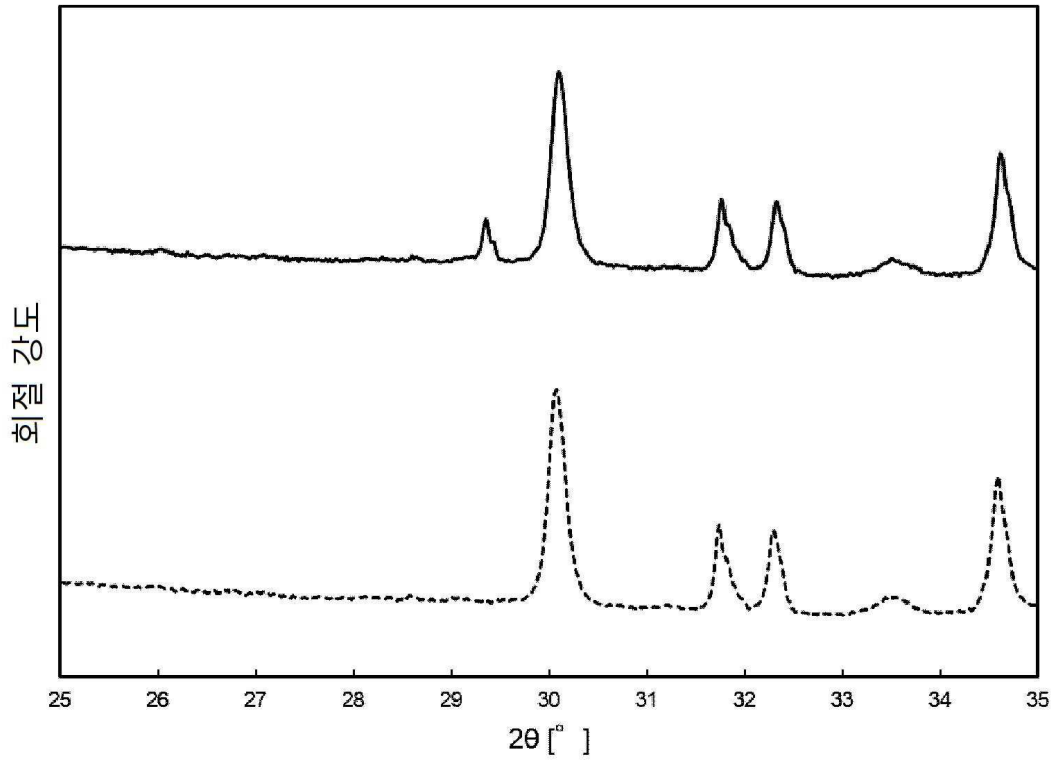
도면2


5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 / V
충전
방전
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
용량 / mAhg-1

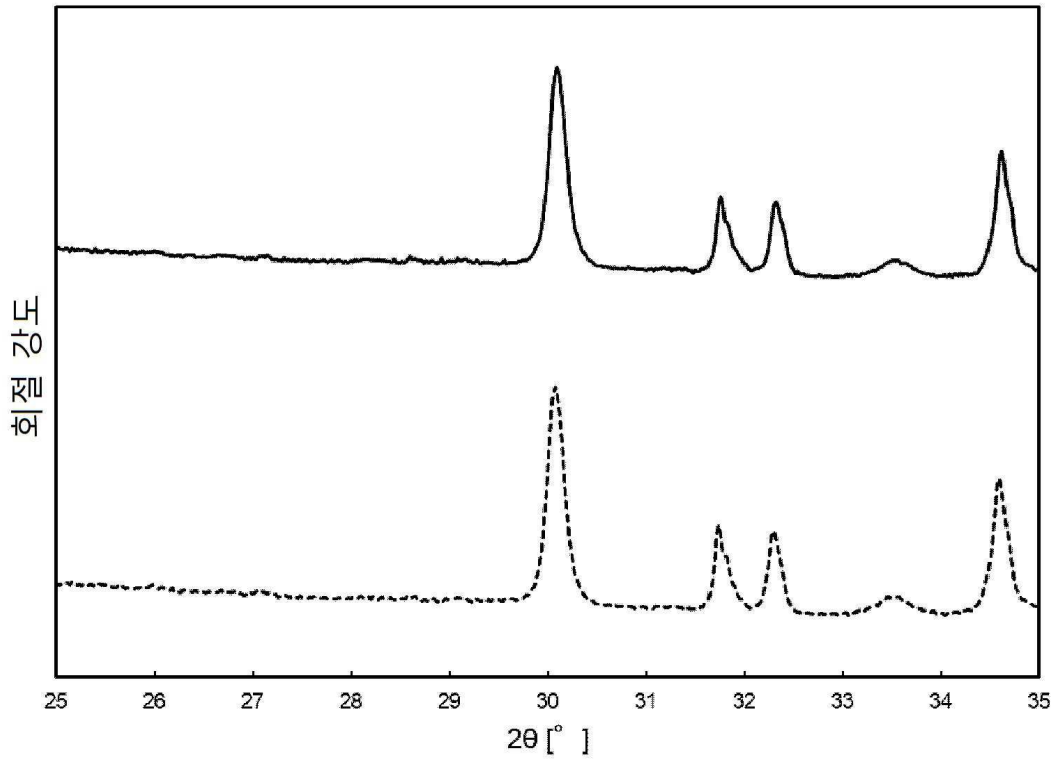
도면3


5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 / V
충전
방전
0
20
40
60
80
100
용량 / mAhg-1

도면4

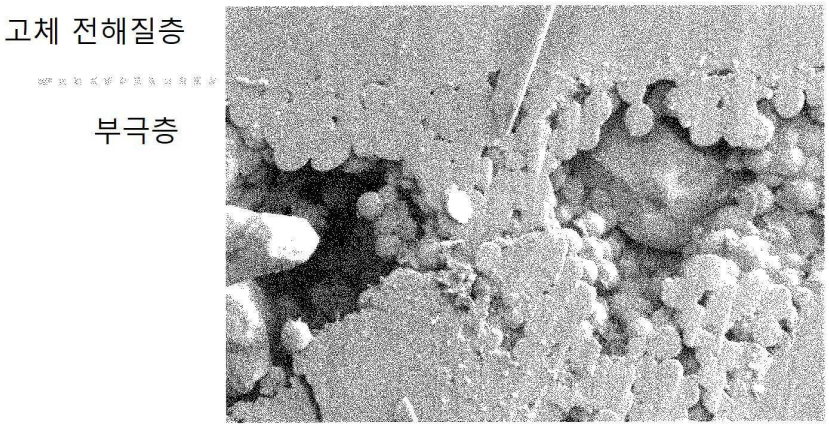

회절 강도
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
2θ [°]

도면5

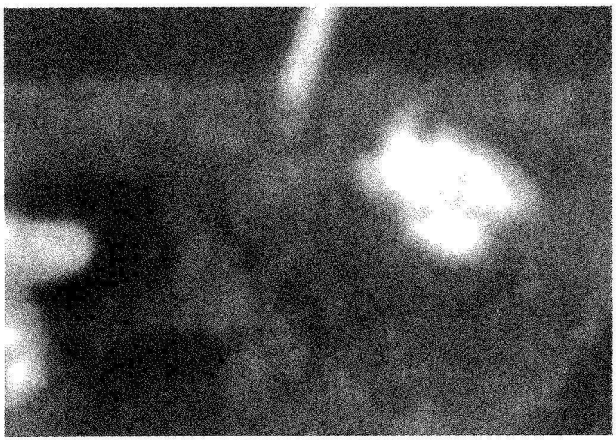

회절 강도
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
2θ [°]

도면6

(a)

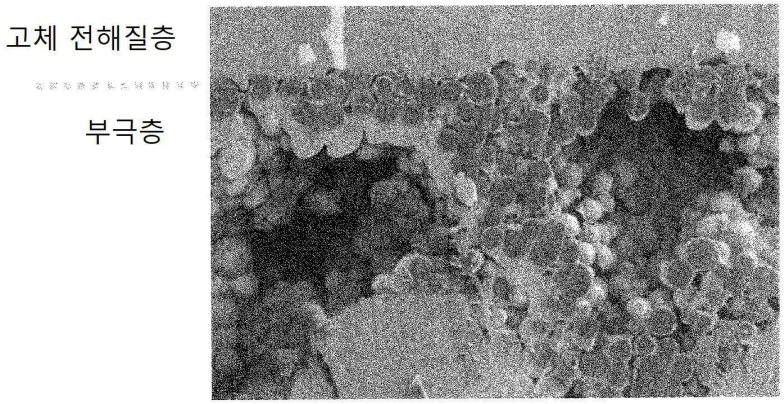


(b)



도면7

(a)



(b)

