



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0164094
(43) 공개일자 2023년12월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B60L 58/22 (2019.01) B60L 3/00 (2019.01)
G01R 31/385 (2019.01) G01R 31/389 (2019.01)
G01R 31/396 (2019.01) H01M 10/42 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
B60L 58/22 (2019.02)
B60L 3/0046 (2019.02)
- (21) 출원번호 10-2023-7035997
(22) 출원일자(국제) 2022년03월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2022/052187
(87) 국제공개번호 WO 2022/200907
국제공개일자 2022년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-052939 2021년03월26일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
오사다, 다케시
일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
이노우에, 노보루
일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 윤선근, 박충범

전체 청구항 수 : 총 20 항

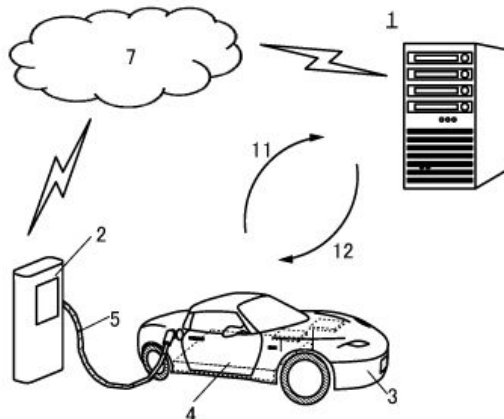
(54) 발명의 명칭 축전지 관리 시스템, 차량, 및 서버 장치

(57) 요약

충전이나 방전을 장기간 반복한 경우에도, SOC-OCV 특성 및 FCC 등의 축전지의 내부 상태에 관한 데이터를 높은 정밀도로 취득하고, 높은 정밀도로 추정할 수 있는 시스템을 제공한다. 데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량을 포함하는 축전지 관리 시스템이고, 차량은 축전지와, 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와, 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고, 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고, 차량 제어 유닛은 조전지에 포함되는 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고, 밸런스 회로는 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는 축전지 관리 시스템이다.

대표도

(A)



(52) CPC특허분류

G01R 31/382 (2019.01)
G01R 31/385 (2019.01)
G01R 31/389 (2019.01)
G01R 31/396 (2019.01)
H01M 10/42 (2013.01)
B60L 2240/54 (2013.01)
B60Y 2200/91 (2013.01)
Y02T 10/70 (2020.08)
Y02T 10/7072 (2020.08)

(72) 발명자

가따기리, 하루끼

일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
 키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

쥬까모또, 요스께

일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
 키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

미까미, 마유미

일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
 키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

다네무라, 가즈끼

일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
 키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

사사끼, 고우스께

일본 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부시
 키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

(30) 우선권주장

JP-P-2021-066429 2021년04월09일 일본(JP)
 JP-P-2022-001612 2022년01월07일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량을 포함하는 축전지 관리 시스템으로서,
 상기 차량은 축전지와,
 상기 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와,
 상기 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고,
 상기 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고,
 상기 차량 제어 유닛은 상기 조전지에 포함되는 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고,
 상기 밸런스 회로는 상기 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는, 축전지 관리 시스템.

청구항 2

서버 장치와, 상기 서버 장치와 데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량을 포함하는 축전지 관리 시스템으로서,
 상기 차량은 축전지와,
 상기 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와,
 상기 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고,
 상기 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고,
 상기 서버 장치는 상기 차량으로부터 송신된 상기 조전지의 내부 상태에 관한 제 1 데이터에 기초하여 적어도 2개 이상의 추정값을 산출하는 기능과, 상기 2개 이상의 추정값을 상기 차량에 송신하는 기능을 가지고,
 상기 차량 제어 유닛은 상기 2개 이상의 추정값 중 상기 조전지에 포함되는 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고,
 상기 밸런스 회로는 상기 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는, 축전지 관리 시스템.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 제 1 데이터는 상기 조전지의 내부 상태에 관한 순차 데이터(sequential data)를 포함하는, 축전지 관리 시스템.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
 상기 순차 데이터는 SOC-OCV 특성을 가지는, 축전지 관리 시스템.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,
 상기 순차 데이터는 내부 저항을 포함하는, 축전지 관리 시스템.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는, 축전지 관리 시스템.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 서버 장치는 상기 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 상기 응답이 느린 저항 성분 R2의 변화를, LSTM(Long Short-Term Memory)에 의하여 예측하는 기능을 가지는, 축전지 관리 시스템.

청구항 8

차량으로서,

축전지와,

상기 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와,

상기 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고,

상기 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고,

상기 차량 제어 유닛은 서버 장치로부터 송신된 2개 이상의 추정값 중, 상기 조전지에 포함되는 각 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고,

상기 밸런스 회로는 상기 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는, 차량.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 서버 장치는 상기 차량으로부터 송신된 상기 조전지의 내부 상태에 관한 순차 데이터를 포함하는, 차량.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 순차 데이터는 SOC-OCV 특성을 가지는, 차량.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 순차 데이터는 내부 저항을 포함하는, 차량.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는, 차량.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 내부 저항은 상기 복수의 전지 셀의 각 측정값을 포함하는, 차량.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항에 있어서,

상기 내부 저항을 전류 휴지법으로 측정하는 기능을 가지는, 차량.

청구항 15

서버 장치로서,

조전지를 포함하는 차량으로부터 송신된, 상기 조전지에 포함되는 전지 셀의 내부 상태에 관한 제 1 데이터를

수신하는 기능과, 상기 제 1 데이터와 제 1 알고리즘을 사용하여 적어도 2개 이상의 추정값을 산출하는 기능과, 상기 2개 이상의 추정값을 상기 차량에 송신하는 기능을 가지는, 서버 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 데이터는 상기 조전지의 내부 상태에 관한, 순차 데이터를 포함하는, 서버 장치.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 순차 데이터는 SOC-OCV 특성을 가지는, 서버 장치.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 순차 데이터는 내부 저항을 포함하는, 서버 장치.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는, 서버 장치.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

상기 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 상기 응답이 느린 저항 성분 R2의 변화를, LSTM에 의하여 예측하는 기능을 가지는, 서버 장치.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 일 형태는 축전지 관리 시스템에 관한 것이다. 또한 본 발명의 일 형태는 축전지 관리 시스템에 사용되는 서버 장치 또는 컴퓨터 프로그램에 관한 것이다. 또한 본 발명의 일 형태는 신경망(Neural Network)을 사용한 축전지 관리 시스템에 관한 것이다.
- [0002] 또한 본 발명의 일 형태는 축전지 관리 시스템을 탑재한 차량에 관한 것이다. 또한 본 발명의 일 형태는 축전지 관리 시스템을 탑재한 전자 기기에 관한 것이다. 또한 차량 및 전자 기기에 한정되지 않고, 본 발명의 일 형태는 태양광 발전 패널 등의 발전 설비에서 얻어진 전력을 저장하기 위한 축전 장치에 관한 것이다.
- [0003] 또한 본 발명의 일 형태는 상기 기술분야에 한정되지 않고, 반도체 장치, 표시 장치, 발광 장치, 기록 장치, 이들의 구동 방법, 또는 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 즉 본 명세서 등에서 개시(開示)하는 발명의 일 형태의 기술분야는 물건, 방법, 또는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 리튬 이온 이차 전지를 대표로 하는 축전지는 반복 사용이 가능한 에너지원으로서 현대 사회에 불가결한 것이 되었다. 리튬 이온 이차 전지는 출력이 높고, 에너지 밀도도 높은 반면, 과방전 및 과충전으로 인한 안전성 리스크가 높은 것이 알려져 있다. 그러므로 리튬 이온 이차 전지를 사용하는 경우에는 충전율, 내부 저항 등의 전지의 내부 상태를 파악하거나 관리하는 것이 요구된다.
- [0005] 내부 상태를 파악하기 위한 추정 방법으로서 쿨롱 카운트(coulomb counter)법, 개방 회로 전압(OCV: Open Circuit Voltage)법, 또는 칼만 필터(Kalman filter) 등이 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조). 칼만 필터 등의 추정 방법에서는 축전지의 내부 상태에 관한 데이터, 예를 들어 충전율(SOC: State of Charge)-OCV 특성 및 완전 충전 용량(FCC: Full Charge Capacity)에 관하여 높은 정밀도로 취득하는 것이 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) W02019/193471호 팜플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기 특허문헌 1에서는 고려되지 않았지만, 충전이나 방전을 장기간 반복하면, 축전지가 열화되는 경우가 있다. 또한 축전지의 계측값에는 오차가 축적되는 경우가 있다. 그 결과, SOC-OCV 특성 및 FCC 등 내부 상태에 관한 데이터 정밀도가 저하될 우려가 있었다. 또한 내부 상태에 관한 데이터 정밀도가 낮은 상태로 축전지를 관리하면 추정 정밀도도 낮아지므로, 결과적으로 축전지의 열화를 가속시킬 우려나, 축전지를 위험한 상태로 유도할 우려가 있었다.
- [0008] 예를 들어 SOC-OCV 특성 데이터의 정밀도를 높이기 위하여, 많은 데이터를 취득하는 것이 요구된다. 많은 데이터의 취득에는 시간 경과에 따른 데이터를 수집하는 것이 포함된다. 그러나 많은 데이터를 취득하면, 축전지 또는 축전지를 탑재한 차량 등의 제어부 또는 기억부가 이용하는 데이터로서, 데이터 용량이 처리 능력을 초과할 우려가 있고, 연산 능력 부족도 우려되었다. 이와 같은 상황에서의 추정 처리 등은 시간이 걸리고, 또한 추정 정밀도의 저하도 우려된다.
- [0009] 그러므로 본 발명의 일 형태는 충전이나 방전을 장기간 반복한 경우에도 SOC-OCV 특성 및 FCC 등의 축전지의 내부 상태에 관하여 높은 정밀도로 추정할 수 있는 축전지 관리 시스템, 차량, 또는 서버 장치를 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0010] 또한 본 발명의 일 형태는 상기 축전지에 관하여 단시간에 높은 정밀도로 추정할 수 있는 시스템 또는 방법을 제공하는 것을 과제 중 하나로 한다.
- [0011] 또한 이들 과제의 기재는 다른 과제의 존재를 방해하는 것이 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 과제의 모두를 해결할 필요는 없다. 또한 명세서, 도면, 청구항(명세서 등이라고 기재함)의 기재에서 이들 외의 과제가 추출될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 형태는 데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량을 포함하는 축전지 관리 시스템이고, 차량은 축전지와, 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와, 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고, 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고, 차량 제어 유닛은 조전지에 포함되는 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고, 밸런스 회로는 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는 축전지 관리 시스템이다.
- [0013] 또한 본 발명의 일 형태는 서버 장치와, 서버 장치와 데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량을 포함하는 축전지 관리 시스템이고, 차량은 축전지와, 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와, 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고, 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고, 서버 장치는 차량으로부터 송신된 조전지의 내부 상태에 관한 제 1 데이터에 기초하여, 적어도 2개 이상의 추정값을 산출하는 기능과, 2개 이상의 추정값을 차량에 송신하는 기능을 가지고, 차량 제어 유닛은 2개 이상의 추정값 중 조전지에 포함되는 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고, 밸런스 회로는 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는 축전지 관리 시스템이다.
- [0014] 상기 중 어느 하나에 기재된 축전지 관리 시스템에 있어서, 제 1 데이터는 조전지의 내부 상태에 관한 순차 데이터(sequential data)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 중 어느 하나에 기재된 축전지 관리 시스템에 있어서, 순차 데이터는 SOC-OCV 특성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 중 어느 하나에 기재된 축전지 관리 시스템에 있어서, 순차 데이터는 내부 저항을 포함하는 것이 바람직하다.

다.

- [0017] 상기 중 어느 하나에 기재된 축전지 관리 시스템에 있어서, 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 중 어느 하나에 기재된 축전지 관리 시스템에 있어서, 서버 장치는 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2의 변화를 LSTM(Long Short-Term Memory)에 의하여 예측하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0019] 또한 본 발명의 일 형태는 축전지와, 축전지와 전기적으로 접속된 밸런스 회로와, 밸런스 회로를 제어하는 기능을 가지는 차량 제어 유닛을 포함하고, 축전지는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함하고, 차량 제어 유닛은 서버 장치로부터 송신된 2개 이상의 추정값 중, 조전지에 포함되는 각 전지 셀의 상태에 가장 가까운 추정값을 선택하는 기능을 가지고, 밸런스 회로는 선택된 추정값에 기초하여 제어되는 기능을 가지는 차량이다.
- [0020] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 서버 장치는 차량으로부터 송신된 조전지의 내부 상태에 관한 순차 데이터를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 순차 데이터에는 SOC-OCV 특성이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 순차 데이터에는 내부 저항이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 내부 저항은 복수의 전지 셀의 각 측정값을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 중 어느 하나에 기재된 차량에 있어서, 내부 저항을 전류 휴지법으로 측정하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한 본 발명의 일 형태는 조전지를 포함하는 차량으로부터 송신된, 조전지에 포함되는 전지 셀의 내부 상태에 관한 제 1 데이터를 수신하는 기능과, 제 1 데이터와 제 1 알고리즘을 사용하여 적어도 2개 이상의 추정값을 산출하는 기능과, 2개 이상의 추정값을 차량에 송신하는 기능을 가지는 서버 장치이다.
- [0027] 상기 중 어느 하나에 기재된 서버 장치에 있어서, 제 1 데이터는 조전지의 내부 상태에 관한 순차 데이터를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 중 어느 하나에 기재된 서버 장치에 있어서, 순차 데이터에는 SOC-OCV 특성이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 중 어느 하나에 기재된 서버 장치에 있어서, 순차 데이터에는 내부 저항이 포함되는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 중 어느 하나에 기재된 서버 장치에 있어서, 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 중 어느 하나에 기재된 서버 장치에 있어서, 응답이 빠른 저항 성분 R1 및 응답이 느린 저항 성분 R2의 변화를, LSTM에 의하여 예측하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의하여, 축전지의 내부 상태에 관하여 단시간에 정밀도 높은 추정 처리가 가능해진다. 또한 축전지가 조전지를 포함하는 경우에도 축전지의 내부 상태에 관하여 단시간에 정밀도 높은 추정 처리가 가능해진다.
- [0033] 또한 이들 효과의 기재는 다른 효과의 존재를 방해하는 것이 아니다. 또한 본 발명의 일 형태는 이들 효과 모두를 반드시 가질 필요는 없다. 또한 이들 이외의 효과는 명세서, 도면, 청구항 등의 기재에서 저절로 명백해지는 것이고, 명세서, 도면, 청구항 등의 기재에서 이들 이외의 효과를 추출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템의 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 형태의 차량의 개념도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 형태의 밸런싱 처리 또는 밸런스 회로를 설명하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 형태의 SOC-OCV 특성 데이터에 관한 처리 방법을 설명하는 도면이다.
 도 5는 본 발명의 일 형태의 SOC-OCV 특성 데이터의 기재 방식에 대하여 설명하는 도면이다.
 도 6은 본 발명의 일 형태의 FCC, 내부 저항에 관한 처리 방법을 설명하는 도면이다.
 도 7은 본 발명의 일 형태의 내부 저항의 추정 방법에 대하여 설명하는 도면이다.
 도 8은 전류 휴지법 측정의 해석 방법을 나타낸 도면이다.
 도 9의 (A) 및 (B)는 전류 휴지법 측정의 해석 결과의 일례이다.
 도 10의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 양극을 설명하는 도면이다.
 도 11의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 전고체 이차 전지를 설명하는 도면이다.
 도 12는 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
 도 13은 본 발명의 일 형태의 양극 활물질의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
 도 14는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 제작 방법을 설명하는 도면이다.
 도 15의 (A) 및 (B)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외관 등을 설명하는 도면이다.
 도 16의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외관 등을 설명하는 도면이다.
 도 17의 (A) 내지 (C)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외관 등을 설명하는 도면이다.
 도 18의 (A) 내지 (D)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지의 외관 등을 설명하는 도면이다.
 도 19의 (A) 내지 (D)는 본 발명의 일 형태의 차량을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하에서 본 발명을 실시하기 위한 형태의 예에 대하여 도면 등을 사용하여 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 형태의 예에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 발명을 실시하는 형태를 변경하는 것은 가능하다.
- [0036] 본 명세서 등에서는 밀러 지수를 사용하여 결정면 및 결정 방향을 표기한다. 결정면을 나타내는 개별면은 ()로 나타낸다. 결정학에서 결정면, 결정 방향, 및 공간군의 표기는 숫자 위에 바를 붙이지만, 본 명세서 등에서는 서식의 제약상 숫자 위에 바를 붙이는 대신 숫자 앞에 -(마이너스 기호)를 붙여 표현하는 경우가 있다.
- [0037] 본 명세서 등에서 양극 활물질의 이론 용량이란 양극 활물질에 포함되는 삽입·이탈 가능한 리튬이 모두 이탈되었을 때의 전기량을 말한다. 예를 들어 LiCoO_2 의 이론 용량은 274mAh/g 이고, LiNiO_2 의 이론 용량은 275mAh/g 이고, LiMn_2O_4 의 이론 용량은 148mAh/g 이다.
- [0038] 본 명세서 등에 있어서, 축전지란 축전 기능을 가지는 소자 및 장치 전반을 가리킨다. 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지 등의 이차 전지, 리튬 이온 커패시터, 및 전기 이중층 커패시터 등을 포함한다.
- [0039] 본 명세서 등에 있어서, 축전 장치는 태양광 발전 패널 등의 발전 설비에서 얻어진 전력을 저장하기 위한 장치를 포함한다.
- [0040] 본 명세서 등에 있어서, 전자 기기란 축전지를 포함하는 장치 전반을 가리키고, 축전지를 포함하는 전기 광학 장치, 축전지를 포함하는 정보 단말 장치 등은 모두 전자 기기에 포함된다.
- [0041] 본 명세서 등에 있어서, 반도체 장치는 반도체 특성을 이용함으로써 기능할 수 있는 소자, 회로, 또는 장치 등을 가리킨다. 일례로서 트랜지스터, 다이오드 등의 반도체 소자는 반도체 장치이다. 또한 다른 일례로서 반도체 소자를 포함하는 회로는 반도체 장치이다. 또한 다른 일례로서 반도체 소자를 포함하는 회로는 반도체 장치이다.
- [0042] (실시형태 1)
- [0043] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템에 대하여 설명한다.
- [0044] 도 1의 (A) 및 (B)는 축전지 관리 시스템의 개념도이다. 축전지 관리 시스템은 서버 장치(1)와, 복수의 전지

셀을 포함하는 축전지 팩(전지 팩이라고도 함)(4)을 포함하고, 또한 서버 장치(1)와 데이터를 송수신할 수 있는 수단을 가진 차량(3)을 포함한다. 이 축전지 관리 시스템에서는 서버 장치(1)에서 전지 셀의 내부 상태의 추정을 실행시키고, 차량(3)은 실행 결과를 수신할 수 있다. 즉, 원래 차량(3) 측에서 수행하던 전지 셀의 내부 상태의 추정을 서버 장치(1)에 실행시킬 수 있다. 서버 장치(1)에서 전지 셀의 내부 상태에 관한 추정을 실행시키기 위해서는 차량(3)으로부터 서버 장치(1)에 전지 셀의 내부 상태에 관한 데이터(계측된 데이터 또는 추정된 데이터를 포함함)를 순차적으로 송신하는 것이 좋다. 순차적으로 송신되는 데이터를 순차 데이터라고 기재하는 경우가 있다. 순차 데이터는 데이터의 수가 많지만, 서버 장치(1)에 기록, 즉 저장되는 것이고, 차량(3) 측의 기억부에는 부하를 주지 않는다. 또한 상기 순차 데이터에 기초하여 서버 장치(1)에서 추정시킨 데이터(추정값이라고 기재하는 경우가 있음)는 각 전지 셀에 대하여 2개 이상 있는 것이 바람직하다. 서버 장치(1)에서 추정 처리를 실행시키기 위하여, 주행 중도 추정 처리가 가능해지고, 추정 처리에 시간을 들일 수 있고, 또한 서버 장치(1)의 연산 능력을 고려하여도 2개 이상의 추정값 산출이 가능해진다. 그 후, 2개 이상의 추정값을 서버 장치(1)로부터 차량(3)에 송신하고, 차량(3)은 2개 이상의 추정값 중 최적의 것을 선택할 수 있다. 차량(3)은 추정 처리를 수행하지 않고, 수신한 추정값을 선택한다. 또한 선택되지 않은 추정값에 대해서는 차량(3)의 이 판단 이유로서 추정값에 오차가 포함되는 경우가 있다. 선택된 추정값, 선택되지 않은 추정값, 및 오차에 관한 복수의 정보를 차량(3)으로부터 서버 장치(1)로 되돌릴 수 있다. 이와 같은 시스템에 의하여 축전지의 내부 상태에 관하여 단시간에 정밀도 높은 추정 처리가 가능해진다. 또한 서버 장치(1)와 차량(3) 사이에서 추정값의 송수신을 복수회 반복함에 따라, 추정값의 정밀도가 높아지기 때문에 바람직하다.

[0045] 전지 셀은 차량(3)에 포함되는 센서 등에서 전류, 전압, 및 온도를 계측할 수 있다. 예를 들어 전지 셀의 전류는 쿨롱 카운트로 적산값으로서 계측할 수 있다. 이들 계측값을 이용하여, 전지 셀의 내부 상태를 추정할 수 있다. 내부 상태의 추정에는 SOC-OCV 특성의 추정, FCC의 추정, 또는 내부 저항(R)의 추정이 포함된다. SOC-OCV 특성을 추정하는 경우, 축전지 관리 시스템은 축전지의 SOC 추정 시스템이라고 기재할 수 있다.

[0046] 서버 장치(1)는 상기 내부 상태의 추정 중 어느 하나 또는 2개 이상을 실행할 수 있다. 서버 장치(1)에서 실행되지 않은 추정은 차량(3) 측에서 실행하여도 좋다. 예를 들어 데이터양의 부하가 적은 내부 저항(R)의 추정은 차량(3) 측에서 실행하여도 좋다.

[0047] 도 1의 (B)는 축전지 관리 시스템을 복수의 차량에서 이용하는 경우의 개념도이다. 복수의 차량은 같은 차종이어도 좋고, 다른 차종이어도 좋다.

[0048] 서버 장치(1)는 클라우드 서버, AI(Artificial Intelligence) 서버 또는 GPU(Graphics Processing Unit) 서버 등의 기능을 가지는 것이 바람직하다. 서버 장치(1)는 신경망을 포함하는 알고리즘을 포함하는 것이 바람직하고, 축전지 관리 시스템은 인공지능을 포함하는 축전지 관리 시스템이라고 할 수 있다. GPU 이외에, CPU(Central Processing Unit)를 포함하는 것이 바람직하다. GPU 또는 CPU를 포함하면 고속 연산 처리가 가능해진다.

[0049] 축전지 팩(4)은 복수의 전지 셀(소위 조전지)을 포함한다. 전지 팩(4)에는 복수의 전지 셀이 포함되기 때문에, 내부 상태에 관한 순차 데이터는 양이 방대하다. 다만, 본 발명의 일 형태에서는 이 데이터를 서버 장치(1)에 기록, 즉 저장할 수 있다. 또한 서버 장치(1)는 이 데이터에 기초한 추정 처리를 실행할 수 있기 때문에 차량(3) 측의 제어부 또는 기억부에 부하가 되지 않아 바람직하다.

[0050] 서버 장치(1) 및 차량(3)은 통신 네트워크(7)를 통하여, 데이터를 서로 송수신할 수 있다. 즉 서버 장치(1) 및 차량(3)은 각각 통신 네트워크(7)에 대응한 통신 수단을 가진다. 데이터의 송수신은 임의의 타이밍으로 수행할 수 있지만, 차량(3)의 충전 기간 중에 수행하는 것이 좋다. 충전 기간 중에 서버 장치(1)는 추정 처리를 실행하고, 추정값을 송수신하는 것이 좋다.

[0051] 서버 장치(1)와 차량(3)에는 일대일로의 직접적인 데이터 통신에 한정되지 않고, 충전기(2), 전자 기기(탑승자가 가지는 전지 기기를 포함함), 인터넷 회선, 통신 중계 장치 및 통신 기지국 등을 통한 데이터 통신을 채용하여도 좋다. 통신 네트워크(7)의 데이터 통신의 방식으로서 유선 통신을 사용하여도 좋고, 무선 통신을 사용하여도 좋다. 무선 통신을 사용하는 경우, 예를 들어 4세대 이동 통신 시스템(4G), 5세대 이동 통신 시스템(5G) 등의 통신 규격을 따른 무선 통신을 사용할 수 있다. 무선 통신의 신호 주파수는 예를 들어 서브밀리파인 300GHz 내지 3THz, 밀리파인 30GHz 내지 300GHz, 마이크로파인 3GHz 내지 30GHz, 극초단파인 300MHz 내지 3GHz, 초단파인 30MHz 내지 300MHz, 단파인 3MHz 내지 30MHz, 중파인 300kHz 내지 3MHz, 장파인 30kHz 내지 300kHz, 및 초장파인 3kHz 내지 30kHz 중 어느 주파수도 사용할 수 있다.

- [0052] 데이터(11)를 송수신하기 위하여 충전기(2)가 통신 네트워크(7)에 대응한 상기 통신 수단을 가져도 좋다.
- [0053] 도 1의 (A) 및 (B)에 나타난 바와 같이, 데이터는 차량(3)으로부터 서버 장치(1)에 송신되는 제 1 데이터(11)와, 서버 장치(1)로부터 차량(3)에 송신되는 제 2 데이터(12)를 포함한다.
- [0054] 제 1 데이터(11)는 축전지 팩(4)에 포함되는 전지 셀에 관한 것이고, 차량(3)의 센서에서 측정한 데이터 또는 측정 데이터에 기초하여 추정된 데이터도 포함된다. 축전지 팩(4)에 관한 데이터의 종류에는 FCC, 내부 저항(R), 및 SOC-OCV 특성 데이터가 있다. 또한 데이터로서는 적산 충전량을 포함하여도 좋다. 축전지 팩(4)의 적산 충전량은 축전지 팩(4)이 차량(3)에 탑재된 이후의 적산 충전량, 및 지난 번의 데이터 송신 이후의 적산 충전량 중 어느 한쪽 또는 양쪽이고, 양쪽의 경우 축전지 팩(4)의 적산 충전량을 나타내는 데이터는 2가지가 된다. 또한 제 1 데이터(11)에는 오차 데이터가 포함되는 경우가 있다.
- [0055] 제 2 데이터(12)는 축전지 팩(4)에 관한 것이고, 이 데이터에는 추정된 데이터(추정값)가 포함된다. 또한 축전지 팩(4)에 관한 추정값의 종류에는 FCC, 내부 저항(R)값, SOC-OCV 특성 데이터, 및 적산 충전량에 관한 것이 있다.
- [0056] 추정된 제 2 데이터(12)는 2개 이상의 추정값을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어 추정된 SOC-OCV 특성 데이터 A와, 추정된 SOC-OCV 특성 데이터 B이다. 이러한 경우, 차량(3)에서 데이터 A 및 데이터 B 중 어느 한쪽을 선택하여 축전지 팩(4)의 SOC-OCV의 추정값으로 할 수 있고, 상기 추정값을 사용하여 필요에 따른 밸런싱 처리가 수행된다.
- [0057] 제 1 데이터(11) 및 제 2 데이터(12)는 충전기(2)를 통하지 않고, 서버 장치(1)와 차량(3) 사이에서 송수신할 수도 있고, 차량(3)은 통신 수단을 가지는 것이 좋다.
- [0058] 도 1의 (B)에서는 복수의 충전기(제 1 충전기(2a) 및 제 2 충전기(2b)), 복수의 차량(제 1 차량(3a) 및 제 2 차량(3b))으로부터 서버 장치(1)에 송신되는 복수의 제 1 데이터(제 1 데이터(11a) 및 제 2 데이터(11b)), 서버 장치(1)로부터 복수의 충전기 및 복수의 차량에 각각 송신되는 복수의 제 2 데이터(제 2 데이터(12a) 및 제 2 데이터(12b))를 나타내었다. 복수의 제 1 데이터 및 복수의 제 2 데이터는 동시에 서버 장치(1)와의 송수신을 수행할 수 있다.
- [0059] 도 1의 (B)에서는 복수의 충전기를 나타내었지만, 하나의 충전기에 대하여 복수의 차량의 충전을 수행하는 경우에도, 본 발명의 축전지 관리 시스템을 이용할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 축전지 관리 시스템은 탑승자를 미리 등록하여 이용하여도 좋다. 탑승자를 등록할 때 차량 정보도 함께 등록할 수 있어, 차량 정보를 미리 파악할 수 있다. 차량 정보에는 초깃값의 데이터가 포함되고, 축전지 팩(4)에 관한 초깃값의 데이터의 종류에는 내부 저항(R)값, SOC-OCV 특성 데이터, 및 FCC 등이 있다. 초깃값을 파악하는 타이밍으로서는 축전지 팩 또는 차량의 출하 전의 에이징 공정을 들 수 있다.
- [0061] 도 2에 차량(3)의 자세한 구성예를 나타내었다. 차량(3)은 수전 커넥터(5)를 포함하고, 수전 커넥터(5)를 충전기(2)와 접속함으로써 충전이 가능해진다. 수전 커넥터는 충전기(2)에 포함되어 있는 경우도 있다. 충전기(2)는 자택, 충전 스탠드, 또는 공공 주차장 등에 설치되어 있다. 차량(3)은 충전기(2)로부터의 전력에 의하여 축전지 팩(4)을 충전할 수 있는 플러그인식 하이브리드 차량, EV 차량, 또는 전동 포크리프트 등의 산업 차량으로 구성되어 있다.
- [0062] 도 2에 나타난 바와 같이, 축전지 팩(4)은 축전지(이차 전지)(41)를 포함한다. 이차 전지(41)는 복수의 전지 셀을 포함하는 조전지를 포함한다. 이차 전지(41)의 캐리어 이온이 리튬 이온인 경우, 이차 전지를 리튬 이온 이차 전지라고 기재한다. 또한 이차 전지(41)로서 니켈 수소 전지를 사용하여도 좋다. 이 축전지 팩(4)을 배터리라고 기재하는 경우가 있다.
- [0063] 이차 전지(41)는 적어도 제 1 스위치(SW11) 및 제 2 스위치(SW12)를 통하여 수전 커넥터(5)와 전기적으로 접속된다. 제 1 스위치(SW11)는 이차 전지(41)의 음극 단자와 전기적으로 접속되고, 제 2 스위치(SW12)는 이차 전지(41)의 양극 단자와 전기적으로 접속된다.
- [0064] 이차 전지(41)에는 파워 컨트롤 유닛(42)이 전기적으로 접속되고, 파워 컨트롤 유닛(42)에는 구동용 모터(43)가 전기적으로 접속된다. 파워 컨트롤 유닛(42)은 이차 전지(41)로부터 공급되는 직류 전력을 교류 전력으로 변환하여 구동용 모터(43)에 출력하는 기능을 가진다. 파워 컨트롤 유닛(42)은 예를 들어 상기 변환이 가능한 인버터 회로를 포함한다.

- [0065] 또한 파워 컨트롤 유닛(42)은 차량(3)이 감속 또는 정지할 때, 구동용 모터(43)에서 생성된 교류 전력을 직류 전력으로 변환하고, 이 직류 전력을 이차 전지(41)에 출력하는 기능을 가져도 좋다. 즉 구동용 모터(43)에서 생성된 회생 전력을 이차 전지(41)에 저장하여도 좋다.
- [0066] 이차 전지(41)에 포함되는 조전지는 복수의 전지 셀(44(1) 내지 44(n))(다만 n은 2 이상의 자연수)을 포함하는 것이고, 복수의 전지 셀은 서로 직렬로 접속된다. 조전지에서는 충전 기간 중에 셀밸런스 상태의 판정이 수행되고, 셀밸런스가 무너져 있는 경우에는 밸런싱 처리가 수행된다. 밸런싱 처리는 각 전지 셀의 SOC 추정을 이용하여 충전 기간 중에 종료하는 것이 바람직하다.
- [0067] 밸런싱 처리에서 SOC-OCV 특성의 추정은 중요하다. 서버 장치(1)로부터 송신되는 SOC-OCV 특성의 추정값은 테이블인 것이 바람직하고, 이 테이블 중 차량(3)이 실제의 조전지에 최적의 SOC-OCV 특성을 선택하고, 차량(3)용 테이블을 작성하고, SOC-OCV 특성의 추정을 완료시킬 수 있다. 차량(3)용 테이블의 작성은 서버 장치(1)로부터 송신된 복수의 SOC-OCV 특성(테이블)에서 최적의 SOC-OCV 특성(테이블)을 선택하는 방법으로 달성하여도 좋다.
- [0068] 또한 서버 장치(1)로부터는, 저장된 전지 셀의 건전도(健全度)(FCC/FCC₀, FCC₀는 초깃값의 완전 충전 용량)의 정보를 차량(3)에 송신하여도 좋다. 전지 셀의 건전도를 사용하여 차량(3)용 테이블의 정밀도를 높일 수 있다.
- [0069] 도 2에 나타난 이차 전지(41)에는 밸런싱 처리를 위하여 밸런스 회로(45)가 전기적으로 접속되어 있다. 밸런스 회로(45)에는 액티브형과 패시브형이 있다. 액티브형이란, 직렬 접속된 복수의 전지 셀 사이에서 용량을 분배하여 밸런스를 취하는 기능을 가지는 밸런스 회로이다. 패시브형이란 조전지 내의 일부의 전지 셀의 용량을 소비하는 방식으로 밸런스를 취하는 기능을 가지는 밸런스 회로이다. 또한 도 2에서는 밸런스 회로(45)로서 패시브형 밸런스 회로를 사용하는 예를 나타내었지만, 액티브형 밸런스 회로를 사용하여도 좋다.
- [0070] 밸런스 회로(45)는 복수의 전지 셀(44(1) 내지 44(n))에 대응하여 적어도 복수의 저항(46(1) 내지 46(n))(다만 n은 2 이상의 자연수)을 포함한다.
- [0071] 또한 밸런스 회로(45)는 복수의 전지 셀(44(1) 내지 44(n)) 및 복수의 저항(46(1) 내지 46(n))에 대응하여 적어도 복수의 스위치(SW21(1) 내지 SW21(n))(다만 n은 2 이상의 자연수)를 포함한다.
- [0072] 밸런스 회로(45)에서 저항(46(1))과 스위치(SW21(1))를 포함하는 집합을 점선으로 둘러싸고, 이를 회로(47(1))라고 기재한다. 밸런스 회로(45)는 전지 셀에 따라 복수의 회로(47(1) 내지 47(n))(다만 n은 2 이상의 자연수)를 포함한다. 회로(47)의 구성은 액티브형과 패시브형 사이에서 다른 점이 많지만, 저항과 스위치를 포함하는 구성은 공통되는 점이 많다. 즉 회로(47)는 액티브형 밸런스 회로 또는 패시브형 밸런스 회로에 적용할 수 있다.
- [0073] 상술한 복수의 전지 셀 및 복수의 회로에서 n이 동일하게 되는, 즉 동수로 배치되는 것이 바람직하지만, 예를 들어 2셀 이상 15셀 이하의 전지 셀로 회로를 공유할 수도 있다. 회로를 공유하는 경우, 비용을 낮출 수 있다.
- [0074] 밸런스 회로(45)는 복수의 전지 셀(44(1) 내지 44(n))의 SOC를 일치시키는 기능을 가진다. 상기 기능은 모든 전지 셀이 안전 동작 영역 내에서 동작하도록 관리하는 기능이라고도 할 수 있다. 여기서 도 3에 나타난 4개의 전지 셀(제 1 전지 셀(44(1)) 내지 제 4 전지 셀(44(4)))을 사용하여 SOC를 일치시키는 기능 또는 SOC를 일치시키는 중요성에 대하여 설명한다.
- [0075] 도 3에 나타내었지만, 어느 시간의 제 1 전지 셀(44(1)) 내지 제 4 전지 셀(44(4))은 SOC가 서로 다르다. 이는 도 3에 나타난 SOC-OCV 특성이 전지 셀에서 서로 다르다는 것과 동등하다. 이 상태는 제 1 전지 셀(44(1)) 내지 제 4 전지 셀(44(4))은 서로의 SOC에 편차가 있다고 할 수 있다. 도 3에서는 제 4 전지 셀(44(4)) > 제 1 전지 셀(44(1)) > 제 3 전지 셀(44(3)) > 제 2 전지 셀(44(2))의 순서로 SOC가 큰 경우를 나타내었다.
- [0076] 제 1 전지 셀(44(1)) 내지 제 4 전지 셀(44(4))에는 각각 제 1 회로(47(1)) 내지 제 4 회로(47(4))가 전기적으로 접속되어 있다. 상술한 바와 같이, 제 1 전지 셀(44(1)) 내지 제 4 전지 셀(44(4))은 도 2에 나타난 이차 전지(41)에 포함되는 것이다. 또한 제 1 회로(47(1)) 내지 제 4 회로(47(4))는 도 2에 나타난 밸런스 회로(45)에 포함되는 것이다.
- [0077] 도 3에 나타난 SOC의 상태에서 이차 전지(41)에 대한 충전이 시작되면 제 4 전지 셀(44(4))의 충전이 제일 먼저 완료된다. 제 4 전지 셀(44(4))의 충전이 완료된 상태를 유지하여 이차 전지(41)를 계속하여 충전하면 제 4 전지 셀(44(4))이 과충전 상태가 된다. 한편으로 제 4 전지 셀(44(4))의 충전이 완료된 상태에서 이차 전지(41)의 충전이 종료되면 제 4 전지 셀(44(4)) 이외의 전지 셀은 충전이 완료되지 않고, 이차 전지(41)의 방전 가능

용량이 저하된다.

[0078] 또한 도 3에 나타난 SOC의 상태에서, 이차 전지(41)를 사용하면 제 2 전지 셀(44(2))의 용량이 제일 먼저 없어진다. 제 2 전지 셀(44(2))의 용량이 없어진 상태를 유지하여 이차 전지(41)를 계속하여 사용하면 제 2 전지 셀(44(2))은 과방전 상태가 된다. 한편으로 제 2 전지 셀(44(2))의 용량이 없어진 상태에서 이차 전지(41)의 사용을 중단하면, 제 2 전지 셀(44(2)) 이외의 전지 셀에는 용량이 남아 있어, 이차 전지(41)의 방전 가능 용량이 저하된다.

[0079] 이와 같은 방전 가능 용량의 저하를 억제하기 위해서는 각 전지 셀의 SOC를 일치시키는 것이 요구된다. 각 전지 셀의 SOC를 일치시키는 것을 밸런싱 처리라고 기재한다. 충전지 팩(4)은 도 3에 나타난 바와 같은 상황을 고려하여 충전 기간 중 등에 밸런싱 처리가 필요하다고 판단되는 경우가 있다.

[0080] 각 전지 셀의 SOC를 일치시키기 위하여 현재의 각 전지 셀의 SOC를 높은 정밀도로 추정할 필요가 있다. 각 전지 셀의 SOC는 예측하는 것이 어렵기 때문에 각 전지 셀에 대하여 예측 가능한 값(전류 및 전압)을 사용하여, 서버 장치(1)에서 추정하면 좋다. 예측 가능한 값으로서 전압을 사용한 경우, 도 3과 같은 SOC-OCV 특성을 사용하여 SOC를 추정할 수 있다. 예측된 전압은 SOC-OCV 특성의 OCV에 대응시킬 수 있다. 상기 OCV를 사용한 SOC의 추정을 실행하는 타이밍으로서는 도 3에서 점선의 동그라미로 표시된 충전 초기 단계와 충전 마지막 단계가 바람직하다. 충전 초기 단계와 충전 마지막 단계는 SOC-OCV 특성에 있어서 OCV의 변화가 크지만 SOC 변화가 작은 기간이다. 상기 기간은 SOC의 추정에서의 OCV 오차의 영향이 적기 때문에 추정의 타이밍으로서 바람직하다.

[0081] SOC의 추정은 도 3에 나타난 충전 초기 단계와 충전 마지막 단계 사이에 있는 충전 중간 단계의 타이밍에서 실행하여도 좋다. 충전 중간 단계는 SOC-OCV 특성에 있어서 OCV의 변화가 SOC의 변화에 큰 영향을 주는 기간이다. 이 기간에서는 SOC-OCV 특성에 있어서 전류 적산(쿨롱 카운트 등)을 사용하는 것이 좋다. 전류 적산에서는 각 전지 셀에 흐른 전류량을 파악할 필요가 있다. 상기 전류량을 예측하여, 각 전지 셀의 FCC를 취득하고, 칼만 필터 등의 방법을 조합하여 SOC의 추정이 가능해진다.

[0082] 전류 적산을 사용하여 SOC를 추정하는 경우, 각 전지 셀의 단위에 대하여 이하의 계산을 수행하는 것이 좋다.

[0083] [수학식 1]

$$SOC(t) = SOC(t_0) + \frac{1}{FCC} \int_{t_0}^t i(\tau) d\tau$$

[0084]

[0085] 상기 수학식에 있어서 FCC는 완전 충전 용량(Full Charge Capacity)이고, 서버 장치(1)로부터 각 전지 셀을 대상으로 한 건전도(SOH: State Of Health)가 송신된 경우에 차량(3) 측의 FCC의 초깃값인 FCC_0 를 곱하여 FCC를 산출하는 것이 바람직하다. 또한 $SOH = FCC / FCC_0$ 이다.

[0086] 차량(3) 측에서는 기계 학습이 수행되는 것이 좋고, 기계 학습을 위하여 최적의 테이블을 정하거나, 각 SOC에서의 내부 저항을 추정할 수 있다.

[0087] 각 SOC에서의 내부 저항은 예를 들어 차량(3)에 포함되는 전지 셀에 있어서 예측된 전류 및 전압으로부터 추정할 수 있다. 실시형태 2의 내부 저항의 추정 방법에서 설명하지만, 내부 저항은 응답이 빠른 저항 성분과 응답이 느린 저항 성분으로 나누어 추정하여도 좋다. 응답이 빠른 저항 성분은 전자 이동 저항에 관한 것이고, 응답이 느린 저항 성분은 활물질 고체 내의 이온 확산 저항에 관한 것으로 생각된다. 전지 셀은 충전과 방전의 반복으로 인하여 열화되지만, 그 열화 상태는 전지 셀의 종류 및 설치 환경에 따라 다르기 때문에 응답이 빠른 저항 성분과 응답이 느린 저항 성분은 서로 다르게 변화되는 경우가 있다. 그러므로 상술한 바와 같이 응답이 빠른 저항 성분과 응답이 느린 저항 성분을 나누어 추정하는 것은 전지 내부의 열화 상태를 간접적으로 파악하는 수단 중 하나라고 할 수 있다. 따라서 내부 저항에 관한 데이터를 SOC-OCV 특성의 추정, SOC의 추정, 및 FCC의 추정 등에 사용하는 경우, 전지의 내부 상태를 반영한 정보가 늘어나면 각종 추정의 정밀도가 향상되기 때문에 바람직하다. 내부 저항의 추정을, 차량(3)에서 수행하는 경우, 서버 장치(1)에 송신되는 순차 데이터로서 상기 추정 데이터를 포함하는 것이 바람직하다. 내부 저항에 관한 상기 추정 데이터는 각 전지의 열화 상태를 반영하기 때문에 서버 장치(1)에서의 FCC의 추정에 있어서, 특히 유용하다. 여기서 서버 장치(1)에서는 복수의 차량(3)의 상기 추정 데이터가 축적될 수 있다.

- [0088] 본 발명의 일 형태에서 SOC의 추정에는 충전 초기 단계 및 충전 마지막 단계에서 실행하는 경우에는 OCV에 기초한 추정을 수행하고, 충전 중간 단계에서 실행하는 경우에는 전류 적산을 사용한 추정을 수행할 수 있다. 각 전지 셀의 밸런싱 처리를 위하여 SOC의 추정은 이른 단계에서 실행하는 것이 바람직하므로, SOC의 추정은 충전 초기 단계 또는 충전 중간 단계에서 수행하는 것이 바람직하다. SOC의 추정은 서버 장치에서 실행하는 것이 바람직하지만, 차량의 제어부 등에서 SOC의 추정을 실행하여도 좋다.
- [0089] 또한 SOC-OCV 특성은 충전과 방전의 반복 등으로 인한 열화의 영향을 받아 시간 경과에 따라 변화된다. 그러므로 현재의, 즉 최신의 SOC-OCV 특성을 높은 정밀도로 취득하기 위해서는 많은 데이터에 기초한 추정이 필요하고, 연산에 시간이 걸리는 경우가 있다.
- [0090] 열화는 불균일하게 발생되므로 각 전지 셀의 SOC-OCV 특성에는 편차가 있다. 그 외에는 예를 들어 열화율의 편차, 임피던스의 편차, 또는 자기 방전율의 편차가 있다. 예를 들어 열화율의 편차에는 온도 의존성(예를 들어 온도가 높을수록 열화가 진행됨), 전압 의존성(예를 들어 충전 전압이 높을수록 열화가 진행됨), 또는 방전 심도 의존성(예를 들어 방전 심도가 깊을수록 열화가 진행됨)이 있다. 이들이 복잡하게 얽히기 때문에 각 전지 셀의 SOC 추정이 어렵고, 또한 상기 의존성을 감안하면 SOC의 추정에는 방대한 계산이 필요하다.
- [0091] 그러므로 본 발명의 일 형태에서는 최신의 SOC-OCV 특성의 추정에 관한 연산 처리를 서버 장치(1)에서 실행시키는 것이 바람직하다.
- [0092] 예를 들어 도 3에서 최신의 SOC-OCV 특성을 차량(3)이 취득한 후, 제 2 전지 셀(44(2))의 SOC에 다른 전지 셀의 SOC를 일치시키기 위해서는 제 2 회로(47(2)) 이외의 전지 셀에 대응한 제 1 회로(47(1)), 제 3 회로(47(3)), 및 제 4 회로(47(4))에 포함되는 스위치를 각각 온으로 한다. 이로써 제 2 전지 셀(44(2)) 이외의 전지 셀에서 방전이 수행되어 제 2 전지 셀(44(2)) 이외의 전지 셀의 SOC를 제 2 전지 셀(44(2))의 SOC에 일치시킬 수 있다. 회로(47)의 저항을 사용한 방전을 저항 방전이라고 기재한다.
- [0093] 이러한 방법에서 SOC를 일치시키는 경우, 대표적으로는 스위치와 저항 등의 간편한 회로 구성을 가지는 밸런스 회로(45)에서 달성할 수 있지만, 에너지를 낭비하게 된다. 또한 에너지 소비로 인하여 발열이 발생된다. 에너지 소비를 따른 경우, 패시브형 밸런스 회로 또는 패시브형 밸런싱 처리라고 기재한다.
- [0094] 기타 방법으로 SOC를 일치시킬 수도 있다. 예를 들어 도 3에서 제 4 전지 셀(44(4))의 SOC에 다른 전지 셀의 SOC를 일치시키기 위해서는 제 4 전지 셀(44(4)) 이외의 전지 셀에 대응한 제 1 회로(47(1)) 내지 제 3 회로(47(3))에 포함되는 스위치를 각각 오프로 하고, 전지 셀(44(3))의 마이너스 단자와 전지 셀(44(4))의 플러스 단자 사이의 스위치(도시 생략)를 오프로 하고, 전지 셀(44(3))의 마이너스 단자와 접속되는 제 4 회로(47(4))에 포함되는 스위치를 온으로 하고, 충전을 시작하면 좋다. 이로써 제 4 전지 셀(44(4))을 우회하여 충전시킬 수 있고, 제 4 전지 셀(44(4)) 이외의 전지 셀의 SOC를 높여 제 4 전지 셀(44(4))의 SOC에 일치시킬 수 있다.
- [0095] 이러한 방법은 제 4 전지 셀(44(4))을 우회하여 충전시킬 필요가 있다. 그러므로 제 2 전지 셀(44(2))에 일치시키는 경우와 비교하면 이차 전지(41) 및 밸런스 회로(45)에 있어서 스위치의 수가 많아지는 등, 회로 구성이 복잡해진다. 또한 에너지 소비에 따라 발열이 발생된다. 즉 패시브형 밸런스 회로 또는 밸런싱 처리에 상당한다.
- [0096] 이러한 식으로 밸런스 회로(45)를 동작시키는 경우, 각 전지 셀의 현재의 SOC 값이 바탕이 되므로 SOC를 서버 장치(1)에서 추정시킴으로써 정밀도 높은 SOC를 취득할 수 있어 바람직하다. 또한 밸런스 회로(45)를 동작시킴에 따라 서버 장치(1)에서의 SOC 추정은 충전 기간 중 이른 타이밍에서 시작하는 것이 바람직하다.
- [0097] 또한 급속 충전 모드 등, 충전에 필요한 시간을 짧게 하는 것이 요구되는 것과 마찬가지로, 밸런싱 처리도 단시간에 완료시키는 것이 요구된다. 이 점에서도 서버 장치(1)에서의 SOC의 추정은 충전 기간 중 이른 타이밍에서 시작하는 것이 바람직하다.
- [0098] 서버 장치(1)에서의 추정에는 알고리즘을 통한 AI를 이용할 수 있다.
- [0099] 차량(3)에서의 추정에는 알고리즘을 통한 AI를 이용할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 일 형태는 새로운 밸런싱 처리로서 전지 셀(44)의 내부 상태에 관한 데이터를, 축전지 팩(4)이 일정 기간마다 취득하고, 상기 데이터는 통신 네트워크(7) 등을 이용하여 축전지 팩(4)으로부터 서버 장치(1)에 송신되고, 또한 내부 상태에 따른 추정 처리를 서버 장치(1)에서 실행시키고, 실행 결과를 복수 작성하여 저장해 두고, 축전지 팩(4)은 현재의 전지 셀(44)의 상태에 가장 가까운 내부 상태, 소위 최신의 내부 상태의 것을 서버 장치(1) 또는 기억부(52)에 저장된 데이터에서 선택하는 것을 나타낸 것이다. 축전지 팩(4)과 서버 장치(1)의

통신은 차량 제어 유닛(50)을 통하여 수행할 수 있지만, 축전지 팩(4)이 통신 기능을 가지는 구성으로 하여도 좋다.

- [0101] 이와 같은 본 발명의 일 형태에 의하여 SOC 등에 관한 데이터가 단시간에 높은 정밀도로 얻어진다. 서버 장치(1)에서 실행되는 SOC의 추정에 따른 연산 처리는 단시간에 완료될 수 있고, 서버 장치(1)에서는 연산 처리의 빈도를 높일 수도 있다. 또한 서버 장치(1)에서의 연산 처리는 차량(3)의 충전 중에 병행하여 실행할 수 있기 때문에 밸런싱 처리를 단시간에 완료시킬 수 있다.
- [0102] 또한 서버 장치(1)에서 저장하는 SOC 등에 관한 데이터 및 추정 결과는 범용성이 있기 때문에 복수의 축전지 팩(4)에 제공할 수도 있다. 이러한 시스템에 의하여 축전지 팩(4)은 높은 정밀도로 추정된 SOC 등을 취득할 수 있고, 축전지 팩(4)에 있어서 새로운 제어부 등이 불필요하므로, 가장 효율적으로 SOC를 일치시킬 수 있다. 밸런싱 처리에 따라 에너지가 낭비되는 것이 억제되어, 축전지 팩(4)의 능력을 최대한 발휘할 수 있다.
- [0103] 상술한 것을 달성하기 위하여 도 1의 (A) 및 (B)와 같이 차량(3)과 서버 장치(1) 사이에서 데이터의 송수신이 수행된다. 데이터의 송수신은 차량(3)이 정지 상태 및 충전기(2)에 접속된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다. 충전기(2)에 접속되면 차량(3)의 축전지 팩(4)은 충전이 시작된다. 수전 커넥터(5)가 충전기(2)와 접속되어 있는 동안의 충전 기간은 초기 단계 및 중간 단계의 CC(정전류: Constant Current) 충전 기간과, 마지막 단계의 CV(정전압: Constant Voltage) 충전 기간으로 나눌 수 있다.
- [0104] 수전 커넥터(5)가 충전기(2)와 접속되어 있는 동안은 서버 장치(1)와 차량(3) 사이의 통신이 가능하다. 충전 초기 단계 및 충전 중간 단계, 즉 CC 충전에 대응하는 기간일 때, 통신을 이용하여 차량(3)에서 최적의 SOC-OCV 특성을 정할 수 있다.
- [0105] 충전 마지막 단계, 즉 CV 충전 기간에 있어서, 충전이 완료될 때까지의 나머지 용량을 각 전지 셀로부터 산출하고, 충전이 완료될 때까지 가장 긴 시간이 필요한 전지 셀을 특정하여도 좋다. 이 외의 전지 셀은 어느 타이밍에서 회로(47)에서의 방전을 시작할지, 소위 회로(47)에서의 방전의 순서를 정하여도 좋다.
- [0106] CC 충전 기간에서 SOC-OCV 특성의 테이블은 서버 장치(1)에서 작성되지만, 충전이 완료된 후, 필요에 따라 차량에 탑재된 GPU에 의하여 테이블을 수정할 수 있다.
- [0107] 차량(3)에서는 각 전지 셀(44)의 SOC 데이터를 통합하여, 탑승자(사용자)용의 잔량계의 테이블을 작성하여도 좋다.
- [0108] 제 1 데이터(11) 및 제 2 데이터(12)의 송수신은 도 2에 나타낸 차량 제어 유닛(50)에 의하여 가능해진다. 차량 제어 유닛(50)은 적어도 CPU(51), 기억부(52), 및 통신부(53)를 포함하고, 이차 전지(41) 또는 별도 제공한 축전지로부터 전력이 공급됨으로써 동작한다.
- [0109] 차량 제어 유닛(50)은 차량 컨트롤 유닛(Vehicle Control Unit)이라고 불리는 경우가 있다. 차량 제어 유닛(50)은 차량의 상태를 판단하고, 최적의 상태를 유지하기 위한 제어 장치이고, CAN(Controller Area Network) 통신, CAN FD(CAN with Flexible Data rate), 차제 이서네트(Ethernet)(등록 상표) 등을 이용하여 차량 전체를 제어할 수 있다.
- [0110] 상기 차량 제어 유닛(50)에 의하여 서버 장치(1)에 저장된 SOC 등에 관한 데이터를 선택할 수 있다. 예를 들어 차량 제어 유닛(50)은 적어도 CPU(51)를 포함하고, CPU(51)는 서버 장치(1) 또는 기억부(52)에 저장된 데이터에서 현재의 전지 셀의 상태에 가장 가까운, 최적의 SOC 등에 관한 데이터를 선택하기 위한 연산 처리를 실행할 수 있다. 차량 제어 유닛(50)은 CPU(51)뿐만 아니라 연산 처리가 가능한 CPU, GPU를 포함할 수 있다.
- [0111] 차량 제어 유닛(50)은 기억부(52)를 포함하고, 기억부(52)는 RAM 및 ROM 등을 포함한다. 기억부(52)는 복수의 전지 셀(44)의 SOC-OCV 특성 데이터를 기록할 수 있다. 또한 기억부(52)는 서버 장치(1)에서 선택된 SOC 등에 관한 데이터를 기록할 수 있다. 또한 기억부(52)는 축전지 팩(4)을 제어하는 프로그램 등도 기록할 수 있다. 상기 프로그램 중 하나를 실행함으로써, CPU(51)는 서버 장치(1) 또는 기억부(52)에 저장된 데이터에서 복수의 전지 셀(44) 각각에 대하여 현재의 상태에 가장 가까운 SOC 등에 관한 데이터를 선택할 수 있다.
- [0112] 차량 제어 유닛(50)은 통신부(53)를 포함하고, 서버 장치(1)와의 데이터의 송수신을 수행할 수 있다.
- [0113] 축전지 팩(4)은 보호 회로(60)를 포함한다. 보호 회로(60)에 포함되는 전류 감시 회로(61)는 이차 전지(41)에서 얻어지는 계측값으로서, 충방전 전류를 계측하는 센서 기능을 가져도 좋다. 전류 감시 회로(61)를 사용하여 충방전 전류를 계측함으로써 전지 셀의 쿨롱 카운트를 수행할 수 있고, SOC 등에 관한 데이터를 얻을 수 있다.

- [0114] 보호 회로(60)에 포함되는 전압 감시 회로(62)는 이차 전지(41) 등에서 얻어지는 계측값으로서, 각 전지 셀(44)의 단자 전압을 계측할 수 있는 센서 기능을 가져도 좋다. 보호 회로(60)에 포함되는 온도 감시 회로(63)는 이차 전지(41) 등에서 얻어지는 계측값으로서, 각 전지 셀(44)의 온도 등을 계측할 수 있는 센서 기능을 가져도 좋다. 보호 회로(60)에 포함되는 경로 차단 회로(64)는 이차 전지(41) 등에 대하여 충방전 전류의 경로를 차단할 수 있다.
- [0115] 차량 제어 유닛(50)은 보호 회로(60)에서 얻어지는 계측값을 파라미터로서 취득할 수 있다. 얻어진 계측값에 기초하여 과방전 상태 또는 과충전 상태라고 판단된 전지 셀에 대하여, 방전 또는 충전의 실시를 강제적으로 정지할 수 있다. 강제적으로 정지할지 여부는 차량 제어 유닛(50)이 판단할 수 있다.
- [0116] 차량 제어 유닛(50)은 선택된 SOC 등에 관한 데이터에 따라 밸런스 회로(45)를 제어할 수 있다. 구체적으로 차량 제어 유닛(50)은 밸런스 회로(45)의 스위치(SW21(1) 내지 SW21(n))의 온 또는 오프를 제어할 수 있다.
- [0117] 차량 제어 유닛(50)에는 스타트 스위치(71)가 전기적으로 접속되어 있다. 차량 제어 유닛(50)은 탑승자에 의한 스타트 스위치(71)의 조작에 따라 차량(3)의 기동 상태와 정지 상태를 전환할 수 있다. 또한 차량 제어 유닛(50)은 이차 전지(41)의 충전 상태에 따라 차량(3)의 기동 상태와 정지 상태를 전환할 수 있고, 스타트 스위치(71)의 조작을 가능하게 한다.
- [0118] 본 실시형태에서 각 전지 셀의 SOC 등에 관한 데이터를 일정 기간마다의 순차 데이터로서 축전지 팩(4)에서 취득하고, 또한 취득한 데이터는 통신 네트워크(7) 등을 이용하여 서버 장치(1)에서 저장하고, 또한 SOC의 추정치에 따른 계산을 서버 장치(1)에서 실행시켜 추정 결과를 산출할 수 있다. 축전지 팩(4)에서는 현재의 전지 셀(44)의 상태에 가장 가까운 SOC 등에 관한 데이터를, 서버 장치(1) 또는 기억부(52)에 저장된 데이터에서 선택하면 좋으므로 SOC 등에 관한 데이터를 단시간에 높은 정밀도로 얻을 수 있다.
- [0119] 서버 장치에서 저장하는 SOC 등에 관한 데이터 및 추정 결과는 범용성이 있기 때문에 복수의 차량(3)에 포함되는 축전지 팩(4)에 제공할 수 있다.
- [0120] 이러한 시스템에 의하여 축전지 팩(4)은 높은 정밀도로 추정된 SOC 등을 취득할 수 있고, 밸런스 회로 등에 의하여 가장 효율적으로 SOC를 일치시키는 처리로 할 수 있다. 밸런싱 처리가 수행된 축전지 팩(4)은 최적의 FCC를 이용할 수 있는 구성을 가진다. 이러한 구성은 배터리를 최대한 이용할 수 있기 때문에 배터리의 한계 이용이라고 기재하는 경우가 있다. 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템으로 함으로써 축전지 팩(4)에 포함되는 복수의 전지 셀(44)을 한계 이용할 수 있다.
- [0121] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0122] (실시형태 2)
- [0123] 본 실시형태에서는 SOC-OCV 특성 데이터에 관한 처리 방법 등에 대하여 설명한다.
- [0124] [SOC-OCV 특성 데이터에 관한 처리 방법]
- [0125] 도 4는 제 1 데이터(11) 및 제 2 데이터(12)에 포함되는 SOC-OCV 특성 데이터에 관하여, 서버 장치(1)에서의 SOC-OCV 특성 데이터의 작성과, 차량(3) 측, 예를 들어 차량 제어 유닛(50)에서의 SOC-OCV 특성 데이터의 선택을 설명하는 것이다.
- [0126] 서버 장치(1)는 제 1 알고리즘(121)을 포함한다. 제 1 알고리즘(121)은 제 1 데이터(11)의 적어도 일부를 입력 데이터로서, 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)를 작성하는 기능을 가진다. 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)는 추정값을 포함한다. 제 1 알고리즘(121)은 제 1 신경망(131)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 서버 장치(1)는 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)를 제 2 데이터(12)의 일부로서, 차량(3) 측에 송신하는 기능을 가진다. 송신된 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)는 차량(3)의 SOC-OCV 특성 데이터 리스트(161)의 일부로서 추가된다.
- [0127] 차량(3) 측은 제 2 알고리즘(122)을 포함한다. 제 2 알고리즘(122)은 차량 제어 유닛(50)의 기억부(52) 등에 기록되어 있는 것이 좋다. 제 2 알고리즘(122)은 SOC-OCV 특성 데이터 리스트(161), 그리고 차량 제어 유닛(50)에 집약된, 축전지 팩(4)에 관한 전압값, 전류값, 전지 셀 온도, 및 용량값 등을 입력값으로서 복수의 SOC-OCV 특성 데이터 리스트(161)에서 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)를 선택하는 기능을 가진다. 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)로서는 상기 선택 시의 차량(3)의 전지 셀(44)의 상태에 가장 가까운 것이 선택된다. 가장 가깝다는 것은 전지 셀의 SOC-OCV 특성의 모든 범위와의 차가 가장 작은 것을 말한다. 전지 셀의 SOC-OCV 특성의 모든 범위를 실제로 계측하는 것은 어렵기 때문에, 제 2 알고리즘(122)에서는 제한된 입력 데이터를 바탕으로

제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)를 선택할 필요가 있다. 그러므로 제 2 알고리즘(122)은 제 2 신경망(132)을 포함하는 것이 바람직하다. 제 2 알고리즘(122)은 제 2 신경망(132)을 포함함으로써 제한된 입력 데이터를 사용하여 전지 셀의 상태에 가장 가까운 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)를 선택할 수 있다. 또한 차량(3)은 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)를, 제 1 데이터(11)의 일부로서 서버 장치(1)에 송신하는 기능을 가진다. 또한 제 2 알고리즘(122)은 차량(3)의 탑승자가 가지는 스마트폰 등의 전자 기기에 탑재되어도 좋다.

[0128] 제 1 신경망(131)으로서 예를 들어 FFNN(Feedforward Neural Network, 순방향 신경망), CNN(Convolutional Neural Network, 합성곱 신경망), RNN(Recurrent Neural Network, 순환 신경망), 및 LSTM(Long Short-Term Memory, 장단기 메모리) 중에서 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0129] 제 2 신경망(132)으로서 예를 들어 FFNN, CNN, RNN, 및 LSTM 중에서 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한 제 2 신경망(132)에서는 의사결정 나무를 사용하여 분류 문제로서 SOC-OCV 특성 데이터 리스트(161)에서 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)를 선택하여도 좋다.

[0130] 다음으로 도 5를 사용하여 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)의 데이터 기재 방식에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템으로서 예를 들어 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)를 취득하기 위한 SOC 데이터 및 OCV 데이터를, 도 5에 나타난 바와 같이 특정의 비트에 할당하는 데이터 기재 방식을 사용할 수 있다. 도 5에는 SOC 데이터의 기재 방식을 나타내고, 비트 데이터(bit data)와 대응 SOC[%]의 관계를 나타내었다. 또한 OCV 데이터의 기재 방식으로 비트 데이터와 대응 전압[V]의 관계를 나타내었다. SOC 데이터에서의 특정 비트 데이터가 예를 들어 0011일 때, 대응 SOC는 40%이고, OCV 데이터에서의 대응 전압은 3.300V이다. 전지 셀의 통상의 사용 상황에서는 SOC가 0% 이상 100% 이하의 범위가 되도록 사용되지만, 전지 셀을 장기간 사용하지 않는 경우에는 0% 이하의 과방전 상태가 될 가능성이 있다. 또한 충전에서는 100% 이상으로 충전되는 과충전에 대하여, 잠재적인 리스크로서 대응할 필요가 있다. 그러므로 도 5에 나타난 바와 같이 SOC 데이터는 0%보다 작은 SOC 범위 및 100%보다 큰 SOC 범위에도 대응하는 것이 바람직하다. 또한 OCV 데이터는 SOC 데이터와 쌍이 되는 데이터이고, 각 SOC 데이터에 대응하도록 OCV 데이터로서 할당된다.

[0131] 또한 도 5에서는 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)의 데이터 기재 방식의 일례로서 SOC가 100%에 가까운 범위에서 데이터의 간격이 좁아지도록 할당한 예를 나타내었다. 전지 셀에 있어서, SOC가 100%를 초과하는 과충전 상태는 전지 셀의 안전성 저하 및 전지 수명의 저하로 이어질 가능성이 있기 때문에 SOC가 100%에 가까운 SOC 범위에서 비트 데이터는 많이 할당되는 것이 바람직하다. 비트 데이터의 할당은 서버 장치(1)에서 수행할 수 있다. SOC가 100%에 가까운 SOC 범위로서는 90% 이상 110% 이하가 바람직하고, 95% 이상 105% 이하이 더 바람직하고, 이 범위에서 비트 데이터의 할당을 다른 범위에 비하여 2배 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0132] 또한 도 5에서는 100%에 가까운 SOC 범위의 비트 데이터를 많이 할당하였지만, 0%에 더 가까운 SOC 범위에 대해서도 데이터의 간격이 좁아지도록 할당하는 것이 좋다. 0%에 가까운 SOC 범위에 대해서도 비트 데이터를 많이 할당하는 것은 전지 셀을 포함하는 차량(3)에서의 갑작스러운 셧다운을 방지하는 것이 용이해져 안전성 향상으로 이어진다.

[0133] 도 5와 같이 SOC의 일부 범위의 비트 데이터를 많이 할당하면 작은 비트수이어도 충분한 SOC-OCV 특성 데이터의 형성이 가능해지고, 서버 장치(1)와 차량(3)의 데이터 통신의 경량화 및 차량(3) 내에서의 데이터의 경량화 등이 가능해진다.

[0134] 도 5에서는 설명을 위하여 4비트의 예를 나타내었지만, 이에 한정되지 않고 예를 들어 8비트, 16비트, 32비트, 64비트 등, 4비트보다 큰 비트수로 데이터를 기술하여도 좋다. 큰 비트수를 사용하는 경우, 상술한 SOC의 일부 범위의 비트 데이터의 할당을 많이 할 필요가 없는 경우가 있다. 이는 SOC-OCV 특성 데이터에 할당되는 비트수가 큰 경우에는 SOC의 일부 범위에 한정되지 않고, SOC의 모든 범위를 자세히 기술할 수 있기 때문이다.

[0135] 또한 도 5에서는 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)의 데이터 기재 방식의 일례로서 SOC 데이터 및 OCV 데이터의 할당 이외에 전지 셀의 상태를 나타내는 State A 내지 State D를, 과잉의 비트 데이터에 할당한 예를 나타내었다. 전지 셀의 상태를 나타내는 State A 내지 State D를 예를 들어 내부 단락 등의 위험 상태를 나타내는 데이터로서 할당할 수 있다.

[0136] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템에 포함되는 SOC-OCV 특성 데이터에 관한 데이터 처리 기능에 의하여 전지 셀의 추정 정밀도를 높이는 것이 가능해진다. 또한 서버 장치(1)에 의하여 수행되는 SOC-OCV 특성 데이터의 경량화(데이터량의 경감), 및 신경망 처리에 대한 적합화에 의하여 차량(3)에 포함되는 제어부의 저소비 전력화가 가능해진다.

- [0137] [FCC, 내부 저항에 관한 처리 기능]
- [0138] 도 6은 제 1 데이터(11)에 포함되는 FCC 및 제 2 데이터에 포함되는 내부 저항(R)에 관하여 서버 장치(1)에서 FCC의 추정을 실행하고, 차량(3) 측에서 내부 저항의 추정을 실행하는 예이다. 이와 같이 서버 장치(1)에서의 추정에 더하여, 차량(3) 측에서의 추정을 실시하여도 좋다. 도 6을 사용하여, 축전지 관리 시스템의 FCC 및 내부 저항의 추정에 관한 기능 구성에 대하여 설명한다.
- [0139] 서버 장치(1)는, 제 3 알고리즘(123)을 포함한다. 제 3 알고리즘(123)은 전지 셀에 기초하여 산출된 내부 저항(171a)(전지 셀에서 추정된 어느 1주기 전의 R 데이터이고, R_{n-1} 이라고 기재함)을 입력 데이터로서 FCC(172)를 추정하는 기능을 가진다. 제 3 알고리즘(123)은 제 3 신경망(133)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 서버 장치(1)는 FCC(172)를 제 2 데이터(12)의 일부로서 차량(3)에 송신하는 기능을 가진다.
- [0140] 차량(3) 측에서는 제 4 알고리즘(124)을 포함한다. 제 4 알고리즘(124)은 FCC(172), 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163), 그리고 전지 셀의 전압값, 전류값, 및 용량값을 입력 데이터로서 전지 셀의 내부 저항(171b)(전지 셀에서 추정된 R 데이터이고, R_n 이라고 기재함)을 추정하는 기능을 가진다. 제 4 알고리즘(124)은 제 4 신경망(134)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한 차량(3)은 내부 저항(171b)(R_n)을, 제 1 데이터(11)의 일부로서 서버 장치(1)에 송신하는 기능을 가진다.
- [0141] 제 3 신경망(133)으로서 예를 들어 FFNN, CNN, RNN, 및 LSTM 중에서 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0142] 제 4 신경망(134)으로서 예를 들어 FFNN, CNN, RNN, 및 LSTM 중에서 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0143] 다음으로 도 7을 사용하여 내부 저항(171)(R라고 기재함)의 추정 방법에 대하여 설명한다. 도 7에서는 차량(3)에 포함되는 제 4 알고리즘(124)의 기능을 나타내고, 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162), FCC(172), 및 전지 셀(44)의 내부 계측값을 제 4 알고리즘(124)에 입력함으로써 내부 저항(171)이 추정된다. 내부 저항은 서버 장치(1)에서 추정하여도 좋다.
- [0144] 제 1 SOC-OCV 특성 데이터(162)는 도 5에서 설명한 데이터 형식인 것이 바람직하다. 또한 각 전지 셀의 내부 계측값은 전지 셀로부터 계측된 전압값(V)(31), 전류값(I)(32), 및 쿨롱 카운터 등에 의하여 계측된 용량값(Q)(33), 온도(T)(34)에 기초하여 구할 수 있다.
- [0145] 상술한 바와 같이 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템에 포함되는 FCC 및 내부 저항의 추정에 관한 기능에 의하여 전지 셀의 FCC 및 내부 저항의 추정 정밀도를 높이는 것이 가능해진다. 또한 경량화(데이터양의 경감)된 SOC-OCV 특성 데이터를 내부 저항의 추정에 사용함으로써, 신경망 처리를 수행하는 데 적합하고, 차량(3)에 포함되는 제어부의 저소비 전력화가 가능해진다.
- [0146] [내부 저항의 측정 방법]
- [0147] 도 7에서 나타낸 내부 저항(171)의 추정 방법 대신에, 도 8 및 도 9에서 설명하는 전류 휴지법에 의한 측정 결과로부터, 내부 저항(171)을 추정하여도 좋다. 이 경우, 제 4 알고리즘(124)은 이하에 설명하는 전류 휴지법에 의한 내부 저항의 추정 기능을 가지면 좋다.
- [0148] 전류 휴지법은 CC 충전에 있어서, 충전을 수행하지 않는 휴지 기간을 일정 시간 두고, 상기 휴지 기간에서의 전지 셀의 전압의 변화를 해석하여 내부 저항을 추정하는 방법이다. 또는 CC방전에 있어서, 방전을 수행하지 않는 휴지 기간을 일정 시간 두고, 상기 휴지 기간에서의 전지 셀의 전압의 변화를 해석하여 내부 저항을 추정하는 방법이다. 휴지 기간으로서는 1초 이상 10분 이하가 바람직하고, 5초 이상 5분 이하가 더 바람직하고, 10초 이상 3분 이하가 더 바람직하다.
- [0149] 도 8은 전류 휴지법의 해석 방법을 설명하는 것이다. 도 8에는 CC방전에서의 전류 휴지법의 예를 나타내었지만, 이에 한정되지 않고, CC 충전에 있어서 전류 휴지법을 사용하여도 좋다. 휴지 기간 직전의 전지 전압과, 휴지 기간이 시작하고 나서 0.1초 후의 전지 전압의 차이를 $\Delta V(0.1s)$ 로 한다. 또한 휴지 기간이 시작하고 나서 0.1초 후의 전지 전압과, 휴지 기간이 시작하고 나서 120초 후의 전지 전압(휴지 기간 종료 시의 전지 전압)의 차이를 $\Delta V(0.1s$ 내지 120s)로 한다. 다음으로, $\Delta V(0.1s)$ 를 정전류 방전의 전류값으로 나눈 값을 응답이 빠른 저항 성분 $R(0.1s)$ 로 하고, $\Delta V(0.1s$ 내지 120s)를 정전류 방전의 전류값으로 나눈 값을 응답이 느린 저항 성분 $R(0.1s$ 내지 120s)로 한다. 응답이 빠른 저항 성분 $R(0.1s)$ 는 주로 전기적인 저항(전자 전도 저항)과 전해액 중의 리튬 이온의 이동에서 유래되고, 응답이 느린 저항 성분 $R(0.1s$ 내지 120s)는 주로 활물질 입자 내의 Li 확산 저항에서 유래되는 것으로 생각된다.

- [0150] 다음으로 전류 휴지법의 해석 결과의 예를 이하에 나타낸다. 서로 다른 양극 활물질을 사용한 전지 샘플(샘플 1 및 샘플 2)에 대하여, 도 8에서 설명한 해석 방법을 사용하여 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)를 해석한 예로서 도 9의 (A)에 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)의 추이를 나타내었다. 도 9의 (B)에는 샘플 1에 대하여, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)의 추이를 나타내었다.
- [0151] 도 9의 (A)에 나타난 바와 같이 샘플 1의 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 감소한 후에 증가하는 경향이 있고, 샘플 2의 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)는 증가 방향만이 변화된다. 이와 같이 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)의 변화는 균일한 경향이 아니라 전지에 따라 달라지는 경우가 있다.
- [0152] 도 9의 (B)에 나타난 바와 같이, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)보다 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)가 더 크게 변화하였다. 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)는 20사이클 부근부터 급증하고, 27사이클 이후에는 거의 일정한 경향을 보였다. 이와 같이 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)는 서로 다른 변화 경향을 가지는 경우가 있다.
- [0153] 그러므로 제 4 알고리즘(124)에서는 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s) 각각에 대하여, 시계열 데이터의 추측으로서 LSTM 등의 신경망을 사용하여 내부 저항의 앞으로의 변화를 저항 성분마다 예측하는 기능을 가지는 것이 바람직하다.
- [0154] 상기 예측하는 기능은 서버 장치(1)가 가져도 좋다. 서버 장치(1)가, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s) 각각에 대하여, 시계열 데이터의 추측으로서 LSTM 등의 신경망을 사용하여 내부 저항의 앞으로의 변화를 저항 성분마다 예측하는 기능을 가지는 경우, 복수의 차량(3)에 포함되는 이차 전지(41)에 대응하는 데이터를 집적하고, 상기 신경망의 예측 정밀도를 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0155] 여기까지의 예에서 나타난 차량(3)과 같이, 복수의 전지 셀(44)을 포함하는 경우, 각 전지 셀마다 내부 저항을 측정, 추정, 및 예측하는 것이 바람직하다. 복수의 전지 셀(44)은 전지 셀(44)의 제조상의 특성 편차를 가지고, 또한 이차 전지(41)에서의 전지 셀(44)의 탑재 위치에 따라 환경 온도가 변화되는 경우도 있기 때문에 복수의 전지 셀(44) 각각에 대하여 내부 저항을 측정, 추정, 및 예측함으로써 더 정확한 제어가 가능한 충전지 제어 시스템으로 할 수 있다.
- [0156] 또한 내부 저항의 추정에 있어서, 응답이 빠른 저항 성분 R(0.1s)와 응답이 느린 저항 성분 R(0.1s 내지 120s)를 정확하게 해석하기 위해서는 전지 셀(44)로부터 계측되는 전압값(V)(31), 전류값(I)(32)의 계측값의 동기성이 중요하다. 그러므로 전류 감시 회로(61) 및 전압 감시 회로(62)에 있어서 복수의 전지 셀(44)의 전압값(V)(31) 및 전류값(I)(32)의 측정, 스케닝 방식의 A/D 변환부가 아니라 복수의 전지 셀(44)의 전압값(V)(31) 및 전류값(I)(32) 각각에 A/D 변환부를 제공하는 것이 바람직하다. 이때, 전류값(I)(32)의 변화를 트리거(trigger)로서 복수의 전지 셀(44)의 전압값(V)(31)을 취득하여도 좋다.
- [0157] 또한 차량(3)에서는 SOC-OCV 특성 데이터 리스트(161) 및 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)뿐만 아니라, 제 3 SOC-OCV 특성 데이터를 포함하여도 좋다. 제 3 SOC-OCV 특성 데이터는 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)와 차량(3)의 추정 부하를 바탕으로 작성할 수 있다. 추정 부하로서 전지 셀의 평균 소비 전류값을 사용할 수 있다. 제 3 SOC-OCV 특성 데이터는 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)에 비하여 OCV 데이터에 있어서 SOC가 낮은 범위의 대응 전압이, 차량(3)의 추정 부하에 따라 높게 설정된다. 단순화한 예로서 예를 들어 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)에서의 SOC=10%의 데이터가 제 3 SOC-OCV 특성 데이터에 있어서 SOC=0%로서 기록된다. 이 예의 경우, 제 3 SOC-OCV 특성 데이터에 있어서 SOC가 0%가 되는 OCV는 제 2 SOC-OCV 특성 데이터(163)에서의 SOC가 0%가 되는 OCV보다 높게 된다. 제 3 SOC-OCV 특성 데이터를 차량(3)의 탑승자에게 표시할 수도 있고, 차량(3)의 예기치 못한 셧다운을 방지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0158] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0159] (실시형태 3)
- [0160] 본 실시형태에서는 본 발명의 전지 셀에 사용되는 양극에 대하여 설명한다.
- [0161] [양극]
- [0162] 도 10의 (A)는 양극의 단면도의 일례를 나타낸 것이다. 양극은 양극 집전체(550) 위에 양극 활물질층(571)을 포함한다. 양극 활물질층(571)은 양극 활물질(561), 양극 활물질(562), 바인더(결착제)(555), 도전 조제(553), 도전 조제(554), 및 전해질(556)을 포함한다. 양극 활물질(561)은 평균 입자 지름이 양극 활물질(562)보다 큰

것을 가리킨다.

[0163] [양극 활물질]

[0164] 양극 활물질(561) 및/또는 양극 활물질(562)은 그 형상으로 양극 활물질 입자라고 불리는 경우가 있지만, 입자 상 이외의 다양한 형상을 취한다. 양극 활물질(561) 및/또는 양극 활물질(562)은 복수의 결정자를 포함하는 일차 입자, 또는 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자이어도 좋다.

[0165] 양극 활물질(561) 및/또는 양극 활물질(562)에는 캐리어 이온의 삽입 및 이탈이 가능한 재료를 사용할 수 있다. 캐리어 이온은 리튬 이온, 소듐 이온, 포타슘 이온, 칼슘 이온, 스트론튬 이온, 바륨 이온, 베릴륨 이온, 또는 마그네슘 이온을 사용할 수 있다.

[0166] 리튬 이온의 삽입 및 이탈이 가능한 재료로서, 올리빈형 결정 구조, 층상 암염형 결정 구조, 또는 스피넬형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물 등이 있다. 예를 들어 올리빈형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물은 LiMPO_4 (여기서, $M=\text{Fe, Mn, Ni, Co}$ 중 어느 것을 가짐)로 나타내어진다. Fe 및 Mn은 열 안정성도 우수하기 때문에 차세대 양극 재료로서 기대되고 있다. 예를 들어 층상 암염형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물은 LiMO_2 (여기서, $M=\text{Fe, Mn, Ni, Co}$ 중 어느 것을 가짐)로 나타내어진다. M이 Co인 경우, LiMO_2 는 LiCoO_2 로 나타내어지지만, 이를 LCO라고 기재하는 경우가 있으며, 코발트산 리튬이라고 부르는 경우가 있다. 층상 암염형 결정 구조를 가지는 리튬 복합 산화물에 있어서, M으로서 Fe, Mn, Ni, 및 Co에서 선택된 하나 또는 복수를 포함하여도 좋다.

[0167] Ni, Mn, 및 Co를 포함하는 리튬 복합 산화물로서는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x>0, y>0, 0.8<x+y+z<1.2$)로 나타내어지는 NiCoMn계(NCM이라고도 함) 등이 있다. 구체적으로는 예를 들어 $0.1x<y<8x$ 이며 $0.1x<z<8x$ 를 만족시키는 것이 바람직하다. 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=1:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=5:2:3$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=8:1:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=9:0.5:0.5$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=6:2:2$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다. 또는 일례로서 x, y, 및 z는 $x:y:z=1:4:1$ 또는 그 근방의 값을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0168] 또한 상술한 NiCoMn계에 있어서 알루미늄, 마그네슘, 타이타늄, 및 붕소 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 0.1mol% 이상 3mol% 이하로 포함하는 것이 바람직하다.

[0169] 이 외에도, V_2O_5 , Nb_2O_5 등의 산화물이 양극 재료로서 연구되어 있다. 예를 들어, 스피넬형 결정 구조인 리튬 복합 산화물로서는 리튬 망가니즈 스피넬(LiMn_2O_4) 등이 있다.

[0170] 리튬 복합 산화물에는 니켈, 크로뮴, 알루미늄, 철, 마그네슘, 몰리브데넘, 아연, 지르코늄, 인듐, 갈륨, 구리, 타이타늄, 나이오븀, 실리콘, 플루오린, 및 인 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류 이상의 원소가 포함되어 있어도 좋다. Ni, Mn, 및 Co를 포함하는 리튬 복합 산화물에 알루미늄이 포함된 것을 NCMA라고 기재하는 경우가 있다. Ni 및 Co를 포함하는 리튬 복합 산화물에 알루미늄이 포함된 것을 NCA라고 기재하는 경우가 있다.

[0171] 양극 활물질(561)의 평균 입자 지름은 $1\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하이다. 또한 NCM 등의 삼원계 복합 산화물인 경우, 양극 활물질(561)은 이차 입자로 간주할 수 있고, 이차 입자의 평균 입자 지름이 $1\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하이면 좋다.

[0172] 활물질의 충전 밀도를 높이기 위하여, 입자 크기가 상이한 양극 활물질(562)을 더 추가하는 경우가 있다. 입자 크기가 상이하다는 것은 평균 입자 지름의 극댓값이 상이하다는 것을 가리킨다. 예를 들어, 양극 활물질(562)은 평균 입자 지름의 극댓값이 양극 활물질(561)보다 작다. 양극 활물질(562)의 평균 입자 지름의 극댓값은 양극 활물질(561)의 평균 입자 지름의 극댓값의 $1/6$ 이상 $1/10$ 이하인 것이 바람직하다. 입자 크기가 상이한 활물질을 혼합함으로써, 양극 활물질층(571)에서의 활물질의 충전 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0173] 양극 활물질(562)을 포함하지 않아도 충전 밀도를 높일 수 있다. 양극 활물질(562)을 포함하지 않는 경우, 제작 공정이 삭감되므로 저비용화를 도모할 수 있다.

[0174] 양극 활물질(561) 및/또는 양극 활물질(562)은 입계를 포함하는 경우가 있다. 입계는 결정자와 결정자 사이에

위치하는 경우가 있다.

- [0175] 양극 활물질(561) 및/또는 양극 활물질(562)은 표층부에 첨가 원소를 포함하는 경우가 있다. 도 10의 (A)에서는 양극 활물질(561)의 표층부(572)를 나타내었다. 표층부(572)는 단면에서 보았을 때 양극 활물질(561)의 표면으로부터 내부를 향하여 50nm 이내, 더 바람직하게는 35nm 이내, 더 바람직하게는 20nm 이내, 가장 바람직하게는 10nm 이내에 존재한다.
- [0176] 첨가 원소는 표층부에 편재되는 것이 좋다. 편재란, 첨가 원소가 불균일하게 존재하거나, 치우쳐 존재하는 모습을 나타내는 것이며, 어떤 영역보다 다른 영역에서 첨가 원소의 농도가 높아진다. 편재는 편석 또는 석출이라고 표기하여도 좋다.
- [0177] 첨가 원소는 종류에 따라서는 양극 활물질로서 용량에 기여하지 않는 것도 있다. 이와 같은 첨가 원소는 양극 활물질의 표층부에 편재하는 것이 바람직하다. 첨가 원소가 편재하는 것은 양극 활물질의 내부보다 표층부에서는 고농도로 첨가 원소가 존재하는 것에 의하여 확인할 수 있다. 적어도 표층부에 첨가 원소가 존재함으로써, 충방전 시의 구조 열화를 막을 수 있기 때문에, 열화되기 어려운 양극 활물질이 된다.
- [0178] 활물질의 내부에 대하여 표층부(572)가 제공된 구조를 코어 셸 구조라고 기재하는 경우가 있다. 코어 셸 구조는 양극 활물질(562)에도 적용할 수 있다.
- [0179] [바인더]
- [0180] 바인더(555)는 양극 집전체(550)로부터 양극 활물질(561) 또는 도전 조제(553)가 빠지지 않도록 제공한다. 또한 바인더(555)는 양극 활물질(561)과 도전 조제(553)를 연결하는 역할을 한다. 그러므로, 바인더(555)는 양극 집전체(550)와 접하도록 위치하는 것, 양극 활물질(561)과 도전 조제(553) 사이에 위치하는 것, 도전 조제(553)와 얹힌 듯이 위치하는 것이 있다.
- [0181] 바인더(555)는 고분자 재료인 수지를 포함한다. 바인더를 많이 포함시키면 양극 활물질층(571)에서의 양극 활물질(561)의 비율이 저하하는 경우가 있다. 양극 활물질(561)의 비율이 저하하면 이차 전지의 방전 용량이 작아지기 때문에, 바인더(555)의 혼합량은 최소한으로 한다.
- [0182] [도전 조제]
- [0183] 양극 활물질(561)은 복합 산화물이기 때문에 저항이 높은 경우가 있다. 그 경우, 양극 활물질(561)로부터 양극 집전체(550)로 전류를 모으기 어려워진다. 그러므로 도전 조제(553) 및/또는 도전 조제(554)가 양극 활물질(561)과 양극 집전체(550) 사이의 전류 경로, 복수의 양극 활물질(561) 사이의 전류 경로, 복수의 양극 활물질들 사이와 양극 집전체(550) 사이의 전류 경로 등을 보조하는 기능을 한다. 이와 같이 기능하기 위하여 도전 조제(553) 및/또는 도전 조제(554)는 양극 활물질(561)보다 저항이 낮은 재료로 구성되고, 또한 도전 조제(553) 및/또는 도전 조제(554)는 양극 집전체(550)와 접하도록 위치하는 것, 양극 활물질(561)의 틈에 위치하는 것이 있다.
- [0184] 도전 조제(553)는 그 역할 때문에 도전 부여제, 도전제라고도 불리고, 탄소 재료 또는 금속 재료가 사용된다. 도전 조제(553)에 사용되는 탄소 재료로서는 카본 블랙(피니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 또는 흑연 등)이 있다. 카본 블랙은 양극 활물질(561)보다 작은 입자 지름을 가지는 것이다. 도전 조제(554)에 사용되는 섬유상의 탄소 재료로서 카본 나노 튜브(CNT), VGCF(등록 상표)가 있다. 도전 조제(554)에 사용되는 시트상의 탄소 재료로서 다층 그래핀이 있다. 도 10의 (A)는 양극의 단면이고, 시트상의 탄소 재료가 실과 같이 보이는 경우가 있다.
- [0185] 입자상의 도전 조제(553)는 양극 활물질(561)의 틈에 들어갈 수 있으며, 응집하기 쉽다. 그러므로 입자상의 도전 조제(553)는 가까이에 배치된 양극 활물질들 사이(인접한 양극 활물질들 사이)의 도전 경로를 보조할 수 있다. 섬유상 또는 시트상의 도전 조제(554)는 굴곡된 영역도 포함하지만, 양극 활물질(561)보다 크다. 그러므로 섬유상 또는 시트상의 도전 조제(554)는 인접한 양극 활물질들 사이뿐만 아니라, 이격되어 배치된 양극 활물질들 사이의 도전 경로를 보조할 수도 있다. 도전 조제는 입자상, 섬유상, 시트상의 것을 혼합하는 것이 좋다.
- [0186] 시트상의 도전 조제인 그래핀과 입자상의 도전 조제인 카본 블랙을 혼합하는 경우, 슬러리에서 카본 블랙의 중량이 그래핀의 1.5배 이상 20배 이하, 바람직하게는 2배 이상 9.5배 이하의 중량이 되는 것이 좋다.
- [0187] 또한 그래핀과 카본 블랙의 혼합 비율을 상기 범위로 하면, 카본 블랙이 응집되지 않고, 분산되기 쉽다. 또한 그래핀과 카본 블랙의 혼합 비율을 상기 범위로 하면, 카본 블랙만을 도전 조제에 사용한 경우보다 전극 밀도를

높일 수 있다. 전극 밀도를 높게 함으로써, 단위 중량당 용량을 크게 할 수 있다. 구체적으로 양극 활물질층의 밀도는 3.5g/cc보다 높게 할 수 있다.

[0188] 또한 그래핀과 카본 블랙을 혼합하여 도전 조제에 사용한 양극은 그래핀만을 도전 조제에 사용한 양극에 비하여 급속 충전에 대응할 수 있다. 또한 그래핀과 카본 블랙의 혼합 비율을 상기 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0189] 차량에 탑재되는 이차 전지로서 래미네이트형 이차 전지가 있다. 고용량으로 하기 위하여 래미네이트형 이차 전지의 개수를 늘림으로써 차량의 주행 거리를 연장하려고 한다. 그러면, 래미네이트 전지 때문에 차량의 중량이 증가하기 때문에 차량을 이동시키는 데 필요한 에너지가 증가한다. 래미네이트형 이차 전지의 개수를 늘리지 않고, 차량의 총중량을 거의 변화시키지 않으면서 항속 거리를 연장할 수 있다.

[0190] 또한 차량에 탑재되는 이차 전지가 고용량이면 충전하는 전력이 필요하기 때문에, 단시간에 충전을 종료시키는 것이 바람직하다. 또한 차량에 탑재된 이차 전지가 고용량이면, 차량의 브레이크를 걸었을 때 일시적으로 발전을 하고 이를 충전하는 소위 회생 충전에서, 급속 충전이 가능하게 되어 바람직하다.

[0191] [전해질]

[0192] 전해질(556)은 용매와, 캐리어 이온이 되는 금속의 염을 포함하는 것이 바람직하다. 전해질의 용매로서는 비양성자성 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 뷰틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 바이닐렌 카보네이트, γ -뷰티로락톤, γ -발레로락톤, 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 폼산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산 프로필, 뷰티르산 메틸, 1,3-다이옥세인, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인(DME), 다이메틸설폭사이드, 다이에틸에터, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 실펴레인, 실펴 등 중 1종류 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0193] 또한 전해질의 용매로서 난연성 및 난 휘발성인 이온 액체(상온 용융염)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 이차 전지의 내부 단락 또는 과충전 등으로 인하여 내부 영역 온도가 상승하여도 이차 전지의 과열 및 발화 등을 방지할 수 있다. 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 이루어지며 유기 양이온과 음이온을 포함한다. 전해질에 사용하는 유기 양이온으로서 4급 암모늄 양이온, 3급 설포늄 양이온, 및 4급 포스포늄 양이온 등의 지방족 양이온, 이미다졸륨 양이온 및 피리디늄 양이온 등의 방향족 양이온을 들 수 있다. 또한 전해질에 사용하는 음이온으로서, 1가 아마이드계 음이온, 1가 메티드계 음이온, 플루오로설포산 음이온, 퍼플루오로알킬설포산 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 퍼플루오로알킬보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 또는 퍼플루오로알킬포스페이트 음이온 등을 들 수 있다.

[0194] 또한 상기 용매에 용해시키는 염으로서 예를 들어 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 등의 리튬염을 1종류, 또는 이들 중 2종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0195] 이차 전지에 사용하는 전해질로서는 입자상의 먼지 및 전해질의 구성 원소 이외의 원소(이하, 단순히 '불순물'이라고도 함)의 함유량이 적은 고순도화된 전해액을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 전해질에 대한 불순물의 중량비를 1% 이하로, 바람직하게는 0.1% 이하로, 더 바람직하게는 0.01% 이하로 한다.

[0196] 또한 전해질에 바이닐렌카보네이트, 프로페인설펴(PS), tert-뷰틸벤젠(TBB), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 리튬비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 또한 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴 등의 다이나이트릴 화합물 등의 첨가제를 첨가하여도 좋다. 첨가하는 재료의 농도는 예를 들어 용매 전체에 대하여 0.1wt% 이상 5wt% 이하로 하면 좋다. VC 또는 LiBOB는 양호한 피막을 형성하기 쉽기 때문에 특히 바람직하다.

[0197] 용매와 캐리어 이온이 되는 염을 포함하는 용액을 전해액이라고 부르는 경우가 있다.

[0198] 폴리머를 전해액으로 팽윤시킨 폴리머 겔 전해질을 사용하여도 좋다.

[0199] 폴리머 겔 전해질을 사용함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한 이차 전지의 박형화 및 경량화가 가능하다.

[0200] 겔화된 폴리머로서는 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드계 겔, 폴리프

로필렌옥사이드계 겔, 플루오린계 폴리머의 겔 등을 사용할 수 있다.

- [0201] 폴리머로서는 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등의 폴리알킬렌옥사이드 구조를 가지는 폴리머, PVDF, 폴리 아크릴로나이트릴, 및 이들을 포함하는 공중합체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 PVDF와 헥사플루오로프로필 렌(HFP)의 공중합체인 PVDF-HFP를 사용할 수 있다. 또한 형성되는 폴리머가 다공질 형상을 가져도 좋다.
- [0202] 또한 전해질로서 무기물 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질로서는 예를 들어 황화물 계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 또는 PEO(폴리에틸렌 옥사이드)계 등의 고분자 재료를 포함하는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터 및 스페이서가 불필요하다. 또한 전지 전체를 고체화할 수 있기 때문에, 누액될 우려가 없어져 안 전성이 비약적으로 향상된다.
- [0203] 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘(thio-LISICON)계($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등), 황화물 유리 ($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$, $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 등), 황화물 결정화 유리($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 전도도가 높은 재료를 포함한다는 점, 낮은 온도에서 합성이 가능하다는 점, 그리고 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거처도 도전 경 로가 유지되기 쉽다는 점 등의 이점이 있다.
- [0204] 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 등), NASICON형 결정 구조 를 가지는 재료($\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 등), 가닛형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등), LISICON형 결정 구조 를 가지는 재료($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 등), LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), 산화물 유리($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 등), 산 화물 결정화 유리($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중 에서 안정적이라는 이점이 있다.
- [0205] 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl_4 , Li_3InBr_6 , LiF , LiCl , LiBr , LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물 계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전(充填)한 복합 재료도 고체 전해질로 서 사용할 수 있다.
- [0206] 또한 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0207] 그 중에서도 NASICON형 결정 구조를 가지는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$) (이하 LATP)는, 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)에 사용하는 양극 활물질에 포함되어도 좋은 알루미늄과 타이타늄이라는 원소를 포함하기 때문에, 사 이클 특성 향상에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대 할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 NASICON형 결정 구조란 $\text{M}_2(\text{AO}_4)_3$ (M: 전이 금속, A: S, P, As, Mo, W 등)으 로 나타내어지는 화합물이며, MO_6 팔면체와 AO_4 사면체가 정점을 공유하여 삼차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.
- [0208] [집전체]
- [0209] 양극 집전체(550)에는 알루미늄, 타이타늄, 구리, 니켈 등을 포함하는 금속박을 사용할 수 있다. 금속박 위에 양극 활물질층(571)을 포함하는 슬러리를 코팅하고 건조시킴으로써, 양극이 완성된다. 금속박이 탄소 재료로 피복되어도 좋다.
- [0210] 슬러리는 적어도 양극 활물질(561)과 바인더(555)와 용매를 함유하고, 바람직하게는 도전 조제(553) 및/또는 도 전 조제(554)를 더 혼합시킨 것이다. 슬러리는 전극용 슬러리 또는 활물질 슬러리라고 불리는 경우도 있고, 양 극 활물질층을 형성하는 경우에는 양극용 슬러리라고 불리는 경우도 있고, 음극 활물질층을 형성하는 경우에는 음극용 슬러리라고 불리는 경우도 있다.
- [0211] 도 10의 (A)에서는 양극 활물질(561)을 입자상으로서 나타내었지만, 입자상인 것에 한정되지 않는다. 도 10의 (B)에 나타낸 바와 같이 양극 활물질(561)의 단면 형상은 타원형, 장방형, 사다리꼴, 뿔체, 모서리가 둥그스름 한 사각형, 비대칭 형상이어도 좋다. 또한 양극의 제작 공정에서의 가압에 의하여, 입자상의 양극 활물질이 도 10의 (B)에 나타낸 바와 같은 형상으로 변형되는 경우가 있다.
- [0212] 도 10의 (C)에서는 도 10의 (B)의 그래핀 대신에 카본 나노 튜브를 사용하는 양극의 예를 나타내었다. 카본 나

노 튜브를 사용하면 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙의 응집을 방지하고, 분산성을 높일 수 있다.

- [0213] 도 10의 (C)에서 양극 활물질(561), 카본 나노 튜브로 매립되지 않은 영역은 비어 있으며, 전해질(556)이 함침(含浸)되는 부분도 있다. 전해질(556)이 들어가기 쉬워지도록 양극 활물질(561)에는 틈이 있고, 이 틈이 공극이다. 또한 양극 활물질(561)은 충방전으로 체적 변화가 발생하는 경우가 있지만, 복수의 양극 활물질(561) 사이에 플루오린화 탄산 에스터 등, 플루오린을 포함하는 유기 용매와 이온 액체를 포함하는 전해질(556)을 배치함으로써 충방전 시에 체적 변화가 발생하여도 활물질 등이 미끄러지기 쉽고 크랙을 억제하기 때문에, 사이클 특성이 향상된다는 효과가 있다. 양극을 구성하는 복수의 활물질 사이에는 플루오린을 포함하는 유기 화합물이 존재하는 것이 중요하다.
- [0214] 도 10의 (A) 내지 (C) 중 어느 하나의 양극을 사용하여, 이차 전지를 제작할 수 있다. 양극 위에 세퍼레이터를 겹치고, 세퍼레이터 위에 음극을 겹친 적층체를 수납하는 용기(외장체, 금속캔 등) 등에 넣고, 용기에 전해질을 충전시킨다.
- [0215] [음극]
- [0216] 음극은 음극 활물질층 및 음극 집전체를 가진다. 또한 음극 활물질층은 도전 조제 및 바인더를 포함하여도 좋다.
- [0217] <음극 활물질>
- [0218] 음극 활물질로서는 예를 들어 합금계 재료, 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지에 사용하는 음극 활물질은 할로젠으로서 특히 플루오린을 포함하는 것이 바람직하다. 플루오린은 전기 음성도가 높기 때문에, 음극 활물질이 표층부에 플루오린을 포함함으로써, 음극 활물질의 표면에서 용매화된 용매가 이탈되기 쉬워지는 효과를 가질 가능성이 있다.
- [0219] 음극 활물질로서, 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소를 사용할 수 있다. 예를 들어 실리콘, 주석, 갈륨, 알루미늄, 저마늄, 납, 안티모니, 비스무트, 은, 아연, 카드뮴, 인듐 등 중 적어도 하나를 포함하는 재료를 사용할 수 있다. 이러한 원소는 탄소에 비하여 용량이 크고, 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 높다. 그러므로 음극 활물질에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 이들 원소를 포함하는 화합물을 사용하여도 좋다. 예를 들어 SiO (일산화 실리콘이고, SiO_x 라고 표기하는 경우도 있고, x 는 0.2 이상 1.5 이하가 바람직함), Mg_2Si , Mg_2Ge , SnO , SnO_2 , Mg_2Sn , SnS_2 , V_2Sn_3 , FeSn_2 , CoSn_2 , Ni_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , Ag_3Sb , Ni_2MnSb , CeSb_3 , LaSn_3 , $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$, CoSb_3 , InSb , SbSn 등이 있다. 여기서는 리튬과의 합금화·탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응이 가능한 원소, 및 이러한 원소를 포함하는 화합물 등을 합금계 재료라고 하는 경우가 있다.
- [0220] 실리콘을 포함하는 음극 활물질로서 실리콘 나노 입자를 사용할 수 있다. 실리콘 나노 입자의 중위 직경(D50)은 5nm 이상 1 μm 미만, 바람직하게는 10nm 이상 300nm 이하, 더 바람직하게는 10nm 이상 100nm 이하이다. 실리콘 나노 입자는 결정성을 가져도 좋다. 또한 실리콘 나노 입자가 결정성을 가지는 영역과 비정질의 영역을 포함하여도 좋다.
- [0221] 실리콘을 포함하는 음극 활물질로서, 일산화 실리콘의 입자 내에 실리콘의 결정립을 하나 또는 복수로 포함하는 형태이어도 좋다. 일산화 실리콘은 비정질이어도 좋다. 일산화 실리콘의 입자를 카본 코팅하여도 좋다. 이 입자를 흑연과 혼합하여 음극 활물질로 할 수 있다.
- [0222] 탄소계 재료로서는 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 사용하면 좋다. 이들 탄소계 재료에 플루오린을 포함시키는 것이 바람직하다. 플루오린을 포함시킨 탄소계 재료는 입자상 또는 섬유상의 플루오린화 탄소 재료라고도 부를 수 있다. 탄소계 재료를 X선 광전자 분광에 의하여 측정하는 경우, 플루오린의 농도는 플루오린, 산소, 리튬, 및 탄소의 농도의 합계에 대하여 1atonic% 이상인 것이 바람직하다.
- [0223] 또한 음극 활물질은 충방전으로 인하여 체적이 변화되는 경우가 있지만, 음극 활물질끼리 사이에 플루오린화 탄산 에스터 등의 플루오린을 포함하는 유기 화합물을 배치함으로써 충방전 시에 체적이 변화되어도 활물질 등이 미끄러워지기 쉬우므로 크랙을 억제하기 때문에, 사이클 특성이 향상된다는 효과가 있다. 복수의 음극 활물질 사이에는 플루오린을 포함하는 유기 화합물이 존재하는 것이 중요하다.
- [0224] 흑연으로서의 인조 흑연이나 천연 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로서의 예를 들어 메소카본 마이크로비즈

(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등이 있다. 여기서 인조 흑연으로서 구(球)상의 형상을 가지는 구상 흑연을 사용할 수 있다. 예를 들어, MCMB는 구상의 형상을 가지는 경우가 있어 바람직하다. 또한 MCMB는 그 표면적을 작게 하는 것이 비교적 쉬워, 바람직한 경우가 있다. 천연 흑연으로서는 예를 들어 인편상 흑연(flake graphite), 구상화 천연 흑연 등이 있다.

[0225] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에, 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 가진다(0.05V 이상 0.3V 이하 vs. Li/Li^+). 이 때문에 리튬 이온 이차 전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다. 또한 흑연은 단위 체적당 충방전 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 비교적 작고, 저렴하고, 리튬 금속에 비하여 안전성이 높다는 등의 이점을 가지기 때문에 바람직하다.

[0226] 또한 음극 활물질로서, 이산화 타이타늄(TiO_2), 리튬 타이타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC_6), 오산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브데넘(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.

[0227] 또한 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물인 Li_3N 형 구조를 가지는 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)을 사용할 수 있다. 예를 들어, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ 은 큰 충방전 용량(900mAh/g, 1890mAh/cm³)을 나타내므로 바람직하다.

[0228] 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용하면 음극 활물질 중에 리튬 이온이 포함되기 때문에, 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않는 V_2O_5 , Cr_3O_8 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 또한 양극 활물질에 리튬 이온을 포함하는 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 복합 질화물을 사용할 수 있다.

[0229] 또한 컨버전(conversion) 반응이 일어나는 재료를 음극 활물질로서 사용할 수도 있다. 예를 들어, 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등 리튬과 합금화되지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질에 사용하여도 좋다. 컨버전 반응은 Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , RuO_2 , Cr_2O_3 등의 산화물, $\text{CoS}_{0.89}$, NiS , CuS 등의 황화물, Zn_3N_2 , Cu_3N , Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2 , FeP_2 , CoP_3 등의 인화물, FeF_3 , BiF_3 등의 플루오린화물에서도 일어난다.

[0230] 또한 음극 활물질로서 리튬을 사용할 수도 있다. 음극 활물질로서 리튬을 사용하는 경우, 음극 집전체 위에 박형상의 리튬을 제공할 수 있다. 또한 음극 집전체 위에 리튬을 증착법 및 스퍼터링법 등의 기상법에 의하여 제공하여도 좋다. 또한 리튬 이온을 함유하는 용액 중에서 음극 집전체 위에 리튬을 전기 화학적인 방법에 의하여 석출시켜도 좋다.

[0231] 음극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더로서는 양극 활물질층이 가질 수 있는 도전 조제 및 바인더와 같은 재료를 사용할 수 있다.

[0232] 또한 집전체로서 양극 집전체와 같은 재료에 더하여 구리 등을 사용할 수도 있다. 또한 음극 집전체에는 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0233] 또한 본 발명의 음극의 다른 형태로서, 음극 활물질을 포함하지 않는 음극을 사용할 수 있다. 음극 활물질을 포함하지 않는 음극을 사용한 이차 전지에서는, 충전 시에 있어서 음극 집전체 위에 리튬이 석출되고, 방전 시에 있어서 상기 음극 집전체 위의 리튬이 용출할 수 있다. 그러므로 완전 방전 상태 이외에서는 음극 집전체 위에 리튬을 포함하는 형태가 된다.

[0234] 음극 활물질을 포함하지 않는 음극을 사용하는 경우, 음극 집전체 위에 리튬의 석출을 균일화하기 위한 막을 포함하여도 좋다. 리튬의 석출을 균일화하기 위한 막으로서 예를 들어 리튬 이온 전도성을 가지는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질로서는 황화 입자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 및 고분자계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 이 중에서도 고분자계 고체 전해질은 음극 집전체 위에 균일하게 막을 형성하는 것이 비교적 용이하므로, 리튬의 석출을 균일화하기 위한 막으로서 적합하다.

[0235] 또한 음극 활물질을 포함하지 않는 음극을 사용하는 경우, 요철을 포함하는 음극 집전체를 사용할 수 있다. 요철을 포함하는 음극 집전체를 사용하는 경우, 음극 집전체의 오목부는 음극 집전체에 포함되는 리튬이 석출하기 쉬운 공동이 되기 때문에, 리튬이 석출될 때, 덴드라이트(dendrite) 형상이 되는 것을 억제할 수 있다.

[0236] [플루오린 수식된 도전 조제]

[0237] 음극에 포함되는 도전 조제에는 양극에 포함되는 도전 조제를 사용할 수 있다.

- [0238] 음극에 포함되는 도전 조제는 플루오린에 의하여 수식되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 도전 조제로서 상술한 도전 조제로서 플루오린 수식된 재료를 사용할 수 있다.
- [0239] 도전 조제에 대한 플루오린 수식은, 예를 들어 플루오린을 포함하는 가스에 의한 처리 또는 가열 처리, 플루오린을 포함하는 가스 분위기 중에서의 플라즈마 처리 등에 의하여 수행할 수 있다. 플루오린을 포함하는 가스로서, 예를 들어 플루오린 가스, 플루오린화 메테인(CF₄) 등을 사용할 수 있다.
- [0240] 또는 도전 조제에 대한 플루오린 수식으로서, 예를 들어 플루오린화 수소산, 사플루오린화 붕산, 육플루오린화 인산 등을 포함하는 용액, 플루오린 함유 에터 화합물을 포함하는 용액 등에 침지하여도 좋다.
- [0241] 도전 조제에 대한 플루오린 수식을 수행함으로써, 도전 조제의 구조가 안정되고, 이차 전지의 충방전 과정에서 부반응이 억제되는 것이 기대된다. 부반응의 억제에 의하여 충방전 효율을 향상시킬 수 있다. 또한 충방전의 반복에 따른 용량의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 음극에서, 플루오린 수식된 도전 조제를 사용함으로써, 우수한 이차 전지를 실현할 수 있다.
- [0242] 도전 조제의 구조가 안정화됨으로써, 도전 특성이 안정화되고, 높은 출력 특성을 실현할 수 있는 경우가 있다.
- [0243] [세퍼레이터]
- [0244] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치한다. 세퍼레이터는 양극과 음극 사이를 절연한다. 세퍼레이터는 전해질에 대하여 안정적이고, 보액성이 우수한 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로서는 예를 들어 종이를 비롯한 셀룰로스를 포함하는 섬유, 부직포, 유리 섬유, 세라믹, 또는 나일론(폴리아마이드), 바이닐론(폴리바이닐 알코올계 섬유), 폴리에스터, 폴리이미드, 아크릴, 폴리올레핀, 폴리우레탄을 사용한 합성 섬유 등으로 형성된 것을 사용할 수 있다.
- [0245] 세퍼레이터는 공극률이 30% 이상 85% 이하, 바람직하게는 45% 이상 65% 이하인 것이 바람직하다. 공극률이 크면 전해질이 함침되기 쉬우므로 바람직하다. 세퍼레이터의 공극률은 양극 측과 음극 측으로 상이하게 하여도 좋고, 양극 측의 공극률이 음극 측의 공극률보다 높으면 바람직하다. 공극률을 상이하게 하기 위해서는 동일 재료에 대하여 공극률을 상이하게 하는 구성, 또는 공극률이 상이한, 다른 종류의 재료를 사용하는 구성이 있다. 다른 종류의 재료를 사용하는 경우, 이들을 적층시킴으로써 세퍼레이터의 공극률을 상이하게 할 수 있다.
- [0246] 세퍼레이터의 두께는 5 μ m 이상 200 μ m 이하, 바람직하게는 5 μ m 이상 100 μ m 이하가 좋다.
- [0247] 세퍼레이터는 평균 세공 지름 40nm 이상 3 μ m 이하, 바람직하게는 70nm 이상 1 μ m 이하인 것이 바람직하다. 평균 세공 지름이 크면, 캐리어 이온이 세퍼레이터를 통과하기 쉬우므로 바람직하다. 세퍼레이터의 평균 세공 지름은 양극 측과 음극 측으로 상이하여도 좋고, 양극 측의 평균 세공 지름이 음극 측의 평균 세공 지름보다 크면 바람직하다. 평균 세공 지름을 상이하게 하기 위해서는 동일 재료에 있어서 평균 세공 지름을 상이하게 하는 구성 또는 평균 세공 지름이 상이한, 다른 종류의 재료를 사용하는 구성이 있다. 다른 종류의 재료를 사용하는 경우, 이들을 적층시킴으로써 세퍼레이터의 평균 세공 지름을 상이하게 할 수 있다.
- [0248] 세퍼레이터의 내열성은 200℃ 이상이 바람직하다.
- [0249] 폴리이미드를 사용한 세퍼레이터이고, 10 μ m 이상 50 μ m 이하의 두께를 가지고, 공극률이 75% 이상 85% 이하인 것을 사용하면, 이차 전지의 출력 특성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0250] 세퍼레이터는 봉투 형상으로 가공하여, 양극 및 음극 중 어느 한쪽을 둘러싸도록 또는 끼우도록 봉투 형상의 세퍼레이터를 배치하여도 좋다.
- [0251] 세퍼레이터 전체의 막 두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하가 바람직하고, 막 두께의 범위 내이면 세퍼레이터는 단층 구조 및 다층 구조 중 어느 쪽이어도 좋다. 다층 구조인 경우, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름에 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등을 코트한 것을 사용할 수 있다. 다층 구조인 경우, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 유기 재료 필름에 세라믹계 재료, 플루오린계 재료, 폴리아마이드계 재료, 또는 이들을 혼합한 것 등을 코트한 것을 사용할 수 있다. 플루오린계 재료로서는 예를 들어 PVDF 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 사용할 수 있다. 폴리아마이드계 재료로서는 예를 들어 나일론 또는 아라미드(메타계 아라미드, 파라계 아라미드) 등을 사용할 수 있다.
- [0252] 세라믹계 재료를 세퍼레이터의 표면에 코팅하면 내산화성이 향상되기 때문에, 고전압 충방전 시의 세퍼레이터의

열화를 억제하고, 이차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한 플루오린계 재료를 세퍼레이터의 표면에 코팅하면 세퍼레이터와 전극이 밀착되기 쉬워지므로, 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 폴리아마이드계 재료, 특히 아라미드를 세퍼레이터의 표면에 코팅하면, 내열성이 향상되기 때문에 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0253] 예를 들어 폴리프로필렌 필름의 양면에 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료를 코팅하여도 좋다. 또한 폴리프로필렌의 필름에서 양극과 접하는 면을 산화 알루미늄과 아라미드의 혼합 재료로 코팅하고, 음극과 접하는 면을 플루오린계 재료로 코팅하여도 좋다.

[0254] 이와 같은 다층 구조의 세퍼레이터를 사용하면, 세퍼레이터에 각 재료의 기능을 가지게 할 수 있기 때문에, 세퍼레이터 전체로서의 두께가 얇은 경우에도 양극과 음극의 절연을 확보할 수 있어 이차 전지의 안전성을 유지할 수 있다. 그러므로, 이차 전지의 체적당 용량을 크게 할 수 있어 바람직하다.

[0255] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0256] (실시형태 4)

[0257] 본 실시형태에서는 상술한 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질을 사용하여 전고체 전지를 제작하는 예에 대하여 설명한다.

[0258] 도 11의 (A)에 나타낸 바와 같이 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)는 양극(410), 고체 전해질층(420), 및 음극(430)을 포함한다.

[0259] 양극(410)은 양극 집전체(413) 및 양극 활물질층(414)을 포함한다. 양극 활물질층(414)은 양극 활물질(411) 및 고체 전해질(421)을 포함한다. 또한 양극 활물질층(414)은 도전 조제 및 바인더를 포함하여도 좋다.

[0260] 고체 전해질층(420)은 고체 전해질(421)을 포함한다. 고체 전해질층(420)은 양극(410)과 음극(430) 사이에 위치하고, 양극 활물질(411)도 음극 활물질(431)도 포함하지 않는 영역이다.

[0261] 음극(430)은 음극 집전체(433) 및 음극 활물질층(434)을 포함한다. 음극 활물질층(434)은 음극 활물질(431) 및 고체 전해질(421)을 포함한다. 또한 음극 활물질층(434)은 도전 조제 및 바인더를 포함하여도 좋다. 또한 음극 활물질(431)로서 금속 리튬을 사용하는 경우에는 입자로 할 필요가 없으므로, 도 11의 (B)에 나타낸 바와 같이 고체 전해질(421)을 포함하지 않는 음극(430)으로 할 수 있다. 음극(430)에 금속 리튬을 사용하면 이차 전지(400)의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0262] 고체 전해질층(420)에 포함되는 고체 전해질(421)로서는 예를 들어 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.

[0263] 다시 제시하지만, 황화물계 고체 전해질에는 싸이오 리시콘계($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등), 황화물 유리($70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$, $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 등), 황화물 결정화 유리($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 등)가 포함된다. 황화물계 고체 전해질은 전도도가 높은 재료를 포함한다는 점, 낮은 온도에서 합성이 가능하다는 점, 그리고 비교적 부드럽기 때문에 충방전을 거처도 도전 경로가 유지되기 쉽다는 점 등의 이점이 있다.

[0264] 다시 제시하지만, 산화물계 고체 전해질에는 페로브스카이트형 결정 구조를 가지는 재료($\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 등), NASICON형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_{1-y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 등), 가넷형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{42}$ 등), LISICON형 결정 구조를 가지는 재료($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 등), LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{42}$), 산화물 유리($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 등), 산화물 결정화 유리($\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 등)가 포함된다. 산화물계 고체 전해질은 대기 중에서 안정적이라는 이점이 있다.

[0265] 다시 제시하지만, 할로젠화물계 고체 전해질에는 LiAlCl_4 , Li_3InBr_6 , LiF , LiCl , LiBr , LiI 등이 포함된다. 또한 이들 할로젠화물계 고체 전해질을 다공성 산화 알루미늄 또는 다공성 실리카의 세공에 충전한 복합 재료도 고체 전해질로서 사용할 수 있다.

[0266] 또한 다른 고체 전해질을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0267] 다시 제시하지만, NASICON형 결정 구조를 가지는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$) (이하 LATP)는 본 발명의 일 형태의 이차 전지(400)에 사용하는 양극 활물질에 포함되어도 좋은 알루미늄과 타이타늄이라는 원소를 포함하기

때문에, 사이클 특성 향상에 대한 시너지 효과를 기대할 수 있어 바람직하다. 또한 공정 삭감에 의한 생산성 향상도 기대할 수 있다. 또한 본 명세서 등에 있어서, NASICON형 결정 구조란, $M_2(XO_4)_3$ (M: 전이 금속, X: S, P, As, Mo, W 등)으로 나타내어지는 화합물이고, MO_6 팔면체와 XO_4 사면체가 정점을 공유하여 3차원적으로 배열된 구조를 가지는 것을 말한다.

[0268] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0269] (실시형태 5)

[0270] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 양극 활물질을 공침법에 의하여 제조하는 방법에 대하여, 도 12 및 도 13에 기재된 흐름도 등을 사용하여 설명한다. 또한 도 13은 도 12의 일부의 절차를 자세히 나타낸 흐름도이지만, 자세히 나타낸 절차는 반드시 필요한 것은 아니다.

[0271] 도 12 및 도 13에 나타낸 전이 금속 M원(81)(도면에서는 M원이라고 기재함)에 대하여 설명한다.

[0272] <전이 금속 M원>

[0273] 전이 금속 M으로서 예를 들어 니켈, 코발트, 망가니즈 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 예를 들어 전이 금속 M으로서 니켈만을 사용하는 경우, 코발트와 망가니즈의 2종류를 사용하는 경우, 니켈과 코발트의 2종류를 사용하는 경우, 또는 니켈, 코발트, 망가니즈의 3종류를 사용하는 경우가 있다.

[0274] 니켈, 코발트, 망가니즈 중 적어도 하나를 사용하는 경우, 층상 암염형 결정 구조를 가질 수 있는 범위의 니켈, 코발트, 망가니즈의 혼합비로 하는 것이 바람직하다.

[0275] 특히 전이 금속 M으로서 니켈을 많이 포함하면 코발트가 많은 경우와 비교하여 원료가 저렴해지는 경우가 있고, 또한 중량당 충방전 용량이 증가되는 경우가 있어 바람직하다. 예를 들어 전이 금속 M 중에서 니켈은 25atomic%를 초과하는 것이 바람직하고, 60atomic% 이상이 더 바람직하고, 80atomic% 이상이 더욱 바람직하다. 그러나 니켈이 차지하는 비율이 지나치게 높으면 화학 안정성 및 내열성이 저하될 우려가 있다. 그러나 니켈이 차지하는 비율이 지나치게 높으면 화학 안정성 및 내열성이 저하될 우려가 있다. 그러므로 전이 금속(M) 중에서 니켈은 95atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0276] 전이 금속 M으로서 코발트를 포함하면, 평균 방전 전압이 높으며 코발트가 층상 암염형 결정 구조의 안정화에 기여하기 때문에, 신뢰성이 높은 이차 전지로 할 수 있어 바람직하다. 그러나 코발트는 가격이 니켈 및 망가니즈보다 높고, 불안정하기 때문에, 코발트가 차지하는 비율이 지나치게 높으면 이차 전지 제조 비용이 증대할 우려가 있다. 그러므로 예를 들어 전이 금속 M 중에서 코발트는 2.5atomic% 이상 34atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0277] 또한 전이 금속 M으로서 코발트를 반드시 포함하지 않아도 된다.

[0278] 전이 금속 M으로서 망가니즈를 포함하면 내열성 및 화학 안정성이 향상되어 바람직하다. 그러나 망가니즈가 차지하는 비율이 지나치게 높으면 방전 전압 및 방전 용량이 저하되는 경향이 있다. 그러므로 예를 들어 전이 금속 M 중에서 망가니즈는 2.5atomic% 이상 34atomic% 이하인 것이 바람직하다.

[0279] 또한 전이 금속 M으로서 망가니즈를 반드시 포함하지 않아도 된다.

[0280] 전이 금속 M원(81)은 전이 금속 M을 포함하는 수용액으로서 준비한다. 니켈원으로서 니켈염, 예를 들어 황산 니켈, 염화 니켈, 질산 니켈, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 니켈을 비롯한 니켈의 유기산염, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 니켈 알콕사이드 또는 유기 니켈 착체의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 본 명세서 등에서 유기산염이란 아세트산, 구연산, 옥살산, 폼산, 뷰티르산 등의 유기산과 금속의 화합물을 가리키는 것으로 한다.

[0281] 마찬가지로 코발트원으로서 코발트염, 예를 들어 황산 코발트, 염화 코발트, 질산 코발트, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 코발트를 비롯한 코발트의 유기산염, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 코발트 알콕사이드, 유기 코발트 복합체의 수용액을 사용할 수 있다.

[0282] 마찬가지로 망가니즈원으로서 망가니즈 염, 예를 들어 황산 망가니즈, 염화 망가니즈, 질산 망가니즈, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 아세트산 망가니즈를 비롯한 망가니즈의 유기산염, 또는 이들의 수화물의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 망가니즈 알콕사이드 또는 유기 망가니즈 착체의 수용액을 사용할 수 있다.

- [0283] 본 실시형태에서는 전이 금속 M원(81)으로서 황산 니켈, 황산 코발트, 및 황산 망가니즈를 순수에 용해시킨 수용액을 준비하는 것으로 한다. 이때 니켈, 코발트, 및 망가니즈의 원자수비는 Ni:Co:Mn=8:1:1 또는 그 근방으로 한다. 상기 수용액은 산성을 나타낸다.
- [0284] 전이 금속 M원(81)에 제 1 첨가 원소를 첨가하여도 좋다. 구체적인 제 1 첨가 원소는 예를 들어 갈륨, 알루미늄, 붕소, 니켈, 및 인듐 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하면 좋다.
- [0285] 제 1 첨가 원소가 갈륨인 경우 갈륨원이라고 기재할 수 있다. 갈륨원으로서 갈륨을 포함한 화합물을 사용한다. 갈륨을 포함한 화합물로서는 예를 들어 황산 갈륨, 염화 갈륨, 질산 갈륨, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 갈륨을 포함한 화합물로서, 갈륨 알콕사이드 또는 유기 갈륨 착체를 사용하여도 좋다. 또한 갈륨을 포함한 화합물로서, 아세트산 갈륨을 비롯한 갈륨의 유기산 또는 이들의 수화물을 사용하여도 좋다.
- [0286] 제 1 첨가 원소가 알루미늄인 경우, 알루미늄원이라고 기재할 수 있다. 알루미늄원으로서 알루미늄을 포함한 화합물을 사용한다. 알루미늄을 포함한 화합물은 예를 들어 황산 알루미늄, 염화 알루미늄, 질산 알루미늄, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 알루미늄을 포함한 화합물로서, 알루미늄 알콕사이드 또는 유기 알루미늄 착체를 사용하여도 좋다. 또한 알루미늄을 포함한 화합물로서, 아세트산 알루미늄을 비롯한 알루미늄의 유기산 또는 이들의 수화물을 사용하여도 좋다.
- [0287] 제 1 첨가 원소가 붕소인 경우, 붕소원이라고 기재할 수 있다. 붕소원으로서 붕소를 포함한 화합물을 사용한다. 붕소를 포함한 화합물은 예를 들어 붕산 또는 붕산염을 사용할 수 있다.
- [0288] 제 1 첨가 원소가 인듐인 경우, 인듐원이라고 기재할 수 있다. 인듐원으로서 인듐을 포함한 화합물을 사용한다. 인듐을 포함한 화합물은 예를 들어 황산 인듐, 염화 인듐, 질산 인듐, 또는 이들의 수화물을 사용할 수 있다. 또한 인듐을 포함한 화합물로서, 인듐 알콕사이드 또는 유기 인듐 착체를 사용하여도 좋다. 또한 인듐을 포함한 화합물로서, 아세트산 인듐을 비롯한 인듐의 유기산 또는 이들의 수화물을 사용하여도 좋다.
- [0289] 제 1 첨가 원소로서 용액을 사용하는 경우, 상기 화합물을 포함하는 수용액을 준비한다.
- [0290] 여기서 도 12 및 도 13에 나타난 킬레이트제(83)에 대하여 설명한다.
- [0291] <킬레이트제>
- [0292] 킬레이트제를 구성하는 화합물로서 예를 들어 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-머캅토벤조싸이아졸, 또는 EDTA(에틸렌다이아민테트라아세트산)가 있다. 또한 글라이신, 옥신, 1-나이트로소-2-나프톨, 및 2-머캅토벤조싸이아졸 중에서 선택된 복수 종류를 사용하여도 좋다. 이들 중 적어도 하나를 물(예를 들어 순수)에 용해시켜 킬레이트 수용액으로서 사용한다. 킬레이트제는 킬레이트 화합물을 형성하는 착화제(錯化劑)인 점에서, 일반적인 착화제보다 바람직하다. 물론 일반적인 착화제를 사용하여도 좋고, 예를 들어 킬레이트제 대신 암모니아수 등을 사용할 수 있다.
- [0293] 상술한 바와 같은 킬레이트 수용액을 사용함으로써 결정핵의 불필요한 발생을 억제하고, 결정의 성장을 촉진할 수 있어 바람직하다. 불필요한 결정핵의 발생이 억제되면 미립자의 생성이 억제되기 때문에 입도 분포가 양호한 코발트 화합물을 얻을 수 있다. 또한 킬레이트 수용액을 사용함으로써, 산 염기 반응을 느리게 할 수 있고, 반응이 서서히 진행됨으로써 구상에 가까운 코발트 화합물을 얻을 수 있다.
- [0294] 킬레이트 수용액에 포함되는 화합물로서 예시한 글라이신은 9 이상 10 이하 및 그 부근의 pH에서 그 pH값을 일정하게 유지하는 작용이 있다. 그러므로 킬레이트 수용액으로서 글라이신 수용액을 사용하면, 상기 코발트 화합물을 얻을 때 반응 용기의 pH를 제어하기 쉬워지므로 바람직하다.
- [0295] <순수>
- [0296] 상기 킬레이트 수용액에 사용되는 물로서는 순수가 바람직하다. 순수란 비저항이 $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 물, 더 바람직하게는 비저항이 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 물, 더욱 바람직하게는 비저항이 $15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 물이다. 상기 비저항을 만족시키는 물은 순도가 높고 함유되는 불순물이 매우 적다.
- [0297] <단계 S14>
- [0298] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타난 단계 S14에 대하여 설명한다. 단계 S14에서는 전이 금속 M원(81)과 킬레이트제(83)를 혼합한다. 또한 산성 용액(91)을 얻는다.
- [0299] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타난 알칼리 용액(84)에 대하여 설명한다.

- [0300] <알칼리 용액>
- [0301] 알칼리 용액으로서의 예를 들어 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 수산화 리튬, 또는 암모니아를 포함한 수용액을 사용하면 좋고, pH 조정제로서 기능한다면 이들 수용액에 한정되지 않는다. 예를 들어 수산화 소듐, 수산화 포타슘, 및 수산화 리튬 중에서 선택된 복수 종류를 물에 용해시킨 수용액이어도 좋다. 물로서는 상기 순수를 사용하는 것이 좋다.
- [0302] 여기서 도 13에 나타난 물(85)에 대하여 설명한다. 물(85)은 충전액 또는 조정액이라고 나타내는 경우가 있고, 반응 초기 상태의 수용액을 가리킨다. 물로서는 상기 순수, 또는 상기 순수에 상기 킬레이트제를 용해시킨 수용액을 사용하는 것이 좋다. 킬레이트제를 사용한 경우, 상술한 바와 같은 결정핵의 불필요한 발생을 억제하고 성장을 촉진시킬 수 있고, 불필요한 결정핵의 발생이 억제되면 미립자의 생성이 억제되므로, 입도 분포가 양호한 코발트 화합물을 얻을 수 있다는 효과나, 산염기 반응을 느리게 할 수 있어 반응이 서서히 진행됨으로써 구상에 가까운 형상의 코발트 화합물을 얻을 수 있다는 효과가 있다. 그러나 물(85)은 도 12와 같이 반드시 사용하지 않아도 된다.
- [0303] <단계 S31>
- [0304] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타난 단계 S31에 대하여 설명한다. 단계 S31에서는 산성 용액(91)과 알칼리 용액(84)을 혼합한다. 혼합에 의하여, 산성 용액(91)과 알칼리 용액(84)이 반응하여 공침물(95)이 제조된다.
- [0305] 단계 S31에서의 상기 반응은 중화 반응, 산염기 반응, 또는 공침 반응이라고 기재하는 경우가 있다. 얻어진 공침물(95)은 양극 활물질의 전구체라고 기재하는 경우가 있다.
- [0306] <반응 조건>
- [0307] 공침 반응에 의하여 산성 용액(91)과 알칼리 용액(84)을 반응시키는 경우, 반응 용기의 pH를 9 이상 11 이하, 바람직하게는 9.8 이상 10.5 이하가 되도록 한다. 상기 범위는 얻어지는 공침물의 이차 입자의 입자 지름을 크게 할 수 있어 바람직하다. 상기 범위 외에 있으면, 생산성이 낮아지고, 또한 얻어지는 공침물에 불순물이 함유되기 쉬워진다.
- [0308] 산성 용액(91)을 반응 용기에 넣고, 알칼리 용액(84)을 반응 용기에 적하하는 경우, 반응 용기의 수용액의 pH를 상기 조건의 범위로 유지하는 것이 좋다. 또한 알칼리 용액(84)을 반응 용기에 넣고, 산성 용액(91)을 반응 용기에 적하하는 경우에도, pH를 상기 조건의 범위로 유지하는 것이 좋다.
- [0309] 공침 반응을 더 효율적으로 진행시키는 경우, 도 13에 나타난 물(85)을 반응 용기에 넣고, 산성 용액(91)을 적하하는 것이 좋다. 산성 용액(91)의 적하에 의하여 반응 용기의 pH가 소정값으로부터 변동된 경우에는 알칼리 용액(84)을 적하하여 반응 용기의 pH를 제어하는 것이 좋다.
- [0310] 반응 용기에서는 교반 수단을 사용하여 용액을 교반하는 것이 좋다. 교반 수단은 교반기 또는 임펠러 등을 포함한다. 임펠러는 2장 이상 6장 이하 제공할 수 있다.
- [0311] 반응 용기의 용액의 온도는 50℃ 이상 90℃ 이하가 되도록 조정한다. 소정의 온도가 된 후에 적하를 시작하는 것이 좋다. 상기 범위 내에 있으면 얻어지는 공침물(95)의 이차 입자의 입자 지름을 크게 할 수 있어 바람직하다.
- [0312] 또한 반응 용기에는 환류 냉각기를 배치하는 것이 좋다. 환류 냉각기에 의하여, 질소 가스를 반응 용기에서 방출시킬 수 있고, 물을 다시 반응 용기에 넣을 수 있다.
- [0313] 상기 반응을 거치면 반응 용기에 반응 생성물로서 공침물(95)이 침전된다.
- [0314] <단계 S32, 단계 S33>
- [0315] 여기서 도 13에 나타난 침전물(92), 단계 S32의 여과, 및 단계 S33의 건조에 대하여 설명한다. 침전물(92)은 상술한 공침물(95)을 포함하는 것이다. 침전물(92)은 공침물(95) 이외에도 불순물을 포함한다. 그러므로 공침물(95)을 회수하기 위하여 단계 S32의 여과를 수행한다. 여과에는 흡인 여과 또는 감압 여과를 적용할 수 있다. 여과 이외에 원심 분리를 적용하여도 좋다. 흡인 여과를 사용한 경우, 반응 용기에 침전된 반응 생성물을 순수로 세정한 후 끓는점이 낮은 유기 용매(예를 들어 아세톤 등)를 첨가하고 나서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0316] 여과 후에는 단계 S33의 건조를 더 수행하는 것이 좋다. 예를 들어 60℃ 이상 90℃ 이하의 진공하에서 0.5시간

이상 3시간 이하 건조시킨다. 이러한 식으로 공침물(95)을 얻을 수 있다.

- [0317] 공침물(95)은 양극 활물질의 전구체를 포함한다. 양극 활물질의 전구체는 일차 입자가 응집한 이차 입자로서 얻어진다. 또한 본 명세서 등에서 일차 입자란, SEM(주사 전자 현미경) 등에 의하여 예를 들어 5000배로 관찰하였을 때, 입계를 가지지 않는 최소 단위의 입자(덩어리)를 가리킨다. 즉, 일차 입자는 입계로 둘러싸인 최소 단위의 입자를 가리킨다. 이차 입자란, 상기 일차 입자가 상기 입계(일차 입자의 외주 등)의 일부를 공유하도록 응집되어 있고 용이하게 분리되지 않는 입자(다른 입자에서 독립된 입자)를 가리킨다. 즉, 이차 입자는 입계를 가지는 경우가 있다.
- [0318] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타낸 리튬원(88)(도면에서는 Li 원이라고 기재하였음)으로서 리튬 화합물을 준비한다.
- [0319] <리튬 화합물>
- [0320] 리튬 화합물로서, 수산화 리튬, 탄산 리튬, 산화 리튬, 또는 질산 리튬을 준비한다. 예를 들어 공침물(95)로서 수산화 코발트가 얻어진 경우, 리튬 화합물로서는 수산화 리튬을 사용할 수 있다.
- [0321] 리튬 화합물은 분쇄해 두면 좋다. 분쇄에 사용하는 용기, 예를 들어 막자사발은 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 바람직하고, 구체적으로는 순도가 90wt% 이상, 바람직하게는 순도가 99wt% 이상인 알루미늄의 막자사발을 사용하는 것이 좋다. 또한 볼밀(ball mill) 등을 사용한 습식 분쇄법을 사용하여도 좋다. 습식 분쇄에서는 용매에 아세톤을 사용할 수 있다.
- [0322] <단계 S51>
- [0323] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타낸 단계 S51에 대하여 설명한다. 단계 S51에서는 공침물(95)과 리튬원(88)을 혼합한다. 그 후, 혼합된 혼합물(97)을 얻는다. 공침물(95)과 리튬원(88)을 혼합하는 수단으로서 공전 자전 방식의 교반 장치를 사용하는 것이 좋다. 공전 자전 방식의 교반 장치는 미디어를 사용하지 않기 때문에 분쇄가 수행되지 않는 경우가 많다.
- [0324] 공침물(95)과 리튬원(88)의 혼합과 동시에 분쇄를 수행하는 경우, 볼밀 또는 비드밀을 사용하는 것이 좋다. 볼밀 또는 비드밀의 매체에는 알루미늄아 볼 또는 지르코니아 볼을 사용할 수 있다. 볼밀 또는 비드밀에서는 매체에 원심력이 부가되기 때문에 미립자화가 가능하다. 다만 미디어 등으로 인한 오염이 우려되는 경우에는 상기 지르코니아 볼을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0325] 분쇄를 동시에 수행하는 경우에, 건식 분쇄와 습식 분쇄가 있다. 건식 분쇄는 불활성 가스 또는 공기 중에서 분쇄를 수행하는 것이고, 입자 지름이 3.5 μm 이하, 바람직하게는 3 μm 이하가 될 때까지 분쇄할 수 있다. 습식 분쇄는 액체 중에서 분쇄를 수행하는 것이고, 입자 지름이 나노 크기가 될 때까지 분쇄할 수 있다. 즉 입자 지름을 작게 하고자 하는 경우에는, 습식 분쇄를 사용하는 것이 좋다.
- [0326] 이러한 식으로 혼합물(97)을 얻는다.
- [0327] 여기서 도 13에 나타낸 단계 S52 및 단계 S53을 사용하여 가열 공정에 대하여 보충 설명한다.
- [0328] <단계 S52>
- [0329] 다음으로 도 13에 나타낸 단계 S52에 대하여 설명한다. 가열 공정은 복수 회 수행하여도 좋고, 단계 S52와 같이, 후술하는 단계 S54 전에 400℃ 이상 700℃ 이하의 온도에서 가열하여도 좋다. 단계 S52의 가열은 단계 S54보다 저온에서 실시하기 때문에 프리베이킹이라고 기재하는 경우가 있다. 단계 S52에 의하여 공침물(95) 또는 리튬원(88)에 포함된 기체 성분이 방출되는 경우가 있다. 기체 성분이 방출된 재료를 사용함으로써 불순물이 적은 복합 산화물을 얻을 수 있다. 그러나 도 12와 같이 단계 S52의 프리베이킹을 실시하지 않아도 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0330] <단계 S53>
- [0331] 다음으로 도 13에 나타낸 단계 S53에 대하여 설명한다. 단계 S53에서는 해쇄 공정을 실시한다. 예를 들어 체눈의 직경이 40 μm 이상 60 μm 이하인 체를 사용하여 분급 작업을 수행하는 것이 좋다. 그러나 도 12와 같이, 단계 S53의 해쇄 공정을 실시하지 않아도 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0332] <단계 S54>
- [0333] 다음으로 도 12 및 도 13에 나타낸 단계 S54에 대하여 설명한다. 단계 S54에서는 혼합물을 가열한다. 가열함

으로써 복합 산화물인 NCM을 얻을 수 있다. 이것이 양극 활물질(100)이다. 상기 단계 S54를 메인 소성이라고 기재하는 경우가 있다. 단계 S52 등을 포함하면, 가열 공정이 다수 있기 때문에, 서로 구별하기 위하여 적절히 서수를 붙여 제 1 가열, 제 2 가열 등이라고 기재하는 경우가 있다.

- [0334] <가열 조건>
- [0335] 가열 온도는 700℃ 이상 1100℃ 미만으로 하는 것이 바람직하고, 800℃ 이상 1000℃ 이하로 하는 것이 더 바람직하고, 800℃ 이상 950℃ 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 본 가열 처리를 거쳐 코발트 산화물을 제작할 때, 적어도 공침물(95)과 리튬원(88)의 상호 확산이 일어나는 온도에서 가열한다. 상기 온도에서 가열하기 때문에 메인 소성이라고 불린다.
- [0336] 가열 시간은 예를 들어 1시간 이상 100시간 이하로 할 수 있고, 2시간 이상 20시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0337] 가열 분위기는 산소를 포함하는 분위기, 또는 소위 건조 공기이고 물이 적은 산소 함유 분위기(예를 들어 이슬 점이 -50℃ 이하, 바람직하게는 -80℃ 이하)로 하는 것이 바람직하다.
- [0338] 예를 들어 750℃에서 10시간 동안 가열하는 경우, 승온 속도는 150℃/시간 이상 250℃/시간 이하로 하는 것이 좋다. 또한 건조 분위기를 구성하는 건조 공기의 유량은 3L/분 이상 10L/분 이하로 하는 것이 바람직하다. 강온(降溫) 시간은 규정 온도에서 실온이 될 때까지 10시간 이상 50시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 강온 속도는 강온 시간 등에서 계산할 수 있다.
- [0339] 가열 시에 사용하는 도가니, 내화갑, 세터, 또는 용기는 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 바람직하다. 예를 들어 순도가 99.9%인 알루미늄의 도가니를 사용하는 것이 좋다. 양산하는 경우에는 플라이트·코디어라이트(Al_2O_3 , SiO_2 , MgO)의 내화갑을 사용하는 것이 좋다.
- [0340] 또한 가열이 종료된 재료를 회수할 때, 도가니에서 막자사발로 이동시킨 후에 회수하면 재료에 불순물이 혼입되지 않기 때문에 바람직하다. 또한 상기 막자사발도 불순물을 방출하기 어려운 재질인 것이 바람직하고, 구체적으로는 순도가 90wt% 이상, 바람직하게는 순도가 99wt% 이상인 알루미늄 또는 지르코니아의 막자사발을 사용하는 것이 좋다.
- [0341] 상술한 바와 같이 NCM 등의 양극 활물질(100)을 제조할 수 있다. 양극 활물질(100)은 전구체인 공침물(95)의 형상을 반영할 수 있다.
- [0342] 또한 NCM 등의 양극 활물질(100)은 불순물이 적기 때문에 바람직하다. 다만 출발 재료에 황화물을 사용하는 경우에는 황이 검출되는 경우가 있다. GD-MS, ICP-MS 등을 사용하여 양극 활물질의 입자 전체의 원소 분석을 수행함으로써 황의 농도를 측정할 수 있다.
- [0343] (실시형태 6)
- [0344] 본 실시형태에서는 양극 또는 음극의 도포 전극의 제작 공정에 대하여 설명한다.
- [0345] 도포 전극이란 양극 집전체 위에 양극 합제(적어도 양극 활물질을 포함함)를 형성한 것, 또는 음극 집전체 위에 음극 합제(적어도 음극 활물질을 포함함)를 형성한 것을 가리킨다. 각 합제는 도전재 또는 바인더를 포함하는 경우가 있다.
- [0346] 예를 들어 앞의 실시형태에 나타난 양극 활물질과, 도전재와, 바인더를 혼합하고, 이 혼합물에 분산매를 첨가한다. 분산매를 첨가한 후, 더 혼합하여 슬러리를 형성한다. 슬러리의 점도는 $80\text{pa}\cdot\text{s}$ 이상 $130\text{pa}\cdot\text{s}$ 이하가 바람직하다.
- [0347] 상기 슬러리를 양극 집전체에 도포하고, 건조시킨다. 적어도 분산매를 휘발시킨다. 그 후, 슬러리를 가압하여 압연시켜도 좋다. 가압은 다른 압력으로 복수 회 실시하여도 좋고, 첫 번째 가압보다 높은 압력으로 두 번째 가압을 실시하는 것이 좋다. 이러한 식으로 도포 전극이 완성된다. 도포 전극의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하로 하는 것이 좋다. 또한 도포 전극의 전극 밀도는 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이하로 하는 것이 좋다.
- [0348] 양극의 경우에 대하여 설명하였지만 음극도 마찬가지로 제작할 수 있다.
- [0349] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0350] (실시형태 7)

- [0351] 본 실시형태에서는 이차 전지의 제작 공정에 대하여 설명한다.
- [0352] 도 14에는 이차 전지의 제작 공정의 일례를 나타내었다. 단계 S110에서는 양극용 도포 전극과, 음극용 도포 전극을 준비한다. 각 도포 전극은 예를 들어 상기 실시형태에 따라 제작할 수 있다.
- [0353] 도 14의 단계 S120에서는 각 도포 전극을 원하는 형상으로 펀칭하는 공정을 수행한다. 탭 영역은 직사각형의 양극 또는 음극에서 돌출된 위치에 제공되고, 탭 영역의 1변의 길이는 양극 또는 음극의 1변의 길이의 1/3 이상 1/5 이하로 한다. 펀칭 공정에서는 탭을 접합하는 영역(탭 영역)을 도통할 수 있는 상태로 한다. 예를 들어 소정의 위치에 펀칭된 탭 영역에 대하여, 약액에 의하여 절연막 등을 제거한다. 약액으로서는 아세톤, 에탄올, 또는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있다. 이러한 식으로 단계 S130으로서 이차 전지에 탑재되는 양극 및 음극을 얻을 수 있다.
- [0354] 다음으로 도 14의 단계 S135에 나타난 바와 같이 세퍼레이터를 준비하고, 단계 S140에서 세퍼레이터를 가공한다. 예를 들어 잘라낸 세퍼레이터를 절반으로 접고, 2변을 용착한 봉투 형상의 세퍼레이터로 가공하는 것이 좋다. 용착 영역의 폭은 3mm 이상 10mm 이하로 하는 것이 좋다. 용착을 위하여 120℃ 이상 170℃ 이하, 바람직하게는 130℃ 이상 150℃ 이하의 열을 가하는 경우가 있지만, 이때 용착되지 않았으면 하는/되지 않도록 하는 영역(봉투가 되는 영역)에는 금속박을 미리 배치하면, 불필요한 영역에서의 용착을 방지할 수 있다.
- [0355] 다음으로 도 14의 단계 S150에 나타난 바와 같이, 양극 및 음극과, 세퍼레이터를 조립한다. 예를 들어 봉투 형상의 세퍼레이터에 양극 및 음극 중 한쪽을 넣고 상기 세퍼레이터와, 양극 및 음극 중 다른 쪽을 중첩시킨다. 한쪽 면에만 코팅한 양극 및 음극을 각각 10개 준비하고, 세퍼레이터를 5개 준비한다. 세퍼레이터 내에 양극을 넣는 경우, 양극 집전체를 대향한 상태로 2개의 양극을 넣는다. 나머지 세퍼레이터도 마찬가지로 양극을 넣는다. 세퍼레이터들 사이에는 음극 집전체를 대향한 상태로, 2개의 음극을 배치한다. 가장 밖에 위치하는 세퍼레이터는 2개 있지만, 그 외측에 각각 배치하는 음극은 하나로 하고, 또한 음극 활물질이 세퍼레이터 측을 향하도록 한다. 이러한 식으로 단계 S160에 나타난 바와 같이 구조체 X를 조립할 수 있다. 구조체 X에 있어서 탭 영역은 미리 접합되는 것이 바람직하다. 예를 들어 양극용 탭 영역 및 음극용 탭 영역은 초음파 금속 접합기를 사용하여 접합된다.
- [0356] 다음으로 도 14의 단계 S170에 나타난 바와 같이 양극용 탭 및 음극용 탭을 준비한다. 단계 S180에 나타난 바와 같이 약액 처리를 수행하고, 양극용 탭 및 음극용 탭에서 절연막 등을 제거한다. 약액으로서는 아세톤, 에탄올, 또는 NMP를 사용할 수 있다.
- [0357] 도 14의 단계 S190에 나타난 바와 같이 구조체 X에 양극용 탭 및 음극용 탭을 접합한다. 양극용 탭 및 음극용 탭은 단계 S160에서 접합된 탭 영역에 각각 초음파 금속 접합기를 사용하여 접합된다.
- [0358] 다음으로 도 14의 단계 S200에 나타난 바와 같이, 래미네이트 필름을 준비하고, 단계 S210에 나타난 바와 같이 래미네이트 필름을 가공한다. 예를 들어 가공으로서 래미네이트 필름의 일부에 깊이 1mm 이상 10mm 이하, 바람직하게는 깊이 1.5mm 이상 3mm 이하의 오목부를 형성한다.
- [0359] 도 14의 단계 S220에 나타난 바와 같이 조립한다. 예를 들어 오목부에 탭이 접합된 구조체 X를 수용하고, 래미네이트 필름을 접어 적어도 대향한 2변을 용접한다. 150℃ 이상 190℃ 이하, 바람직하게는 170℃ 이상 180℃ 이하의 열을 가한다. 또한 건조 분위기하에서 용접을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0360] 다음으로 도 14의 단계 S230에 나타난 바와 같이 전해액을 주입한다. 불활성 분위기(불활성 가스를 포함하는 분위기)하에서 전해액을 주입하는 것이 좋다. 래미네이트 필름에 있어서 나머지 변을 용접한다. 감압 분위기하에서 나머지 변을 용접하는 것이 좋다.
- [0361] 또한 도 14의 단계 S240에 나타난 바와 같이, 래미네이트형 이차 전지가 완성된다.
- [0362] <래미네이트형 이차 전지>
- [0363] 래미네이트형 이차 전지에 대하여 외관도의 일례를 도 15의 (A) 및 (B)에 나타내었다. 도 15의 (A) 및 (B)에는 양극(503), 음극(506), 세퍼레이터(507), 외장체(509), 양극 리드 전극(510), 및 음극 리드 전극(511) 등을 나타내었다. 양극 리드 전극(510) 및 음극 리드 전극(511)은 도 15의 (A)와 같이 같은 변에 제공되어도 좋고, 도 15의 (B)와 같이 대향한 변에 각각 제공되어도 좋다.
- [0364] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

- [0365] (실시형태 8)
- [0366] 본 실시형태에서는 이차 전지의 다른 구성예에 대하여 도 16 및 도 17을 사용하여 설명한다.
- [0367] [이차 전지의 다른 구조예]
- [0368] 도 16의 (A)에 나타난 이차 전지(913)는 하우징(930) 내부에 단자(951)와 단자(952)가 제공된 권회체(950)를 가진다. 권회체(950)는 하우징(930) 내부에서 전해액에 함침된다. 단자(952)는 하우징(930)과 접하고, 단자(951)는 절연재 등이 사용됨으로써 하우징(930)과 접하지 않는다. 또한 도 16의 (A)에서는 편의상 하우징(930)을 분리시켜 나타내었지만, 실제로는 권회체(950)가 하우징(930)으로 덮여, 단자(951) 및 단자(952)가 하우징(930) 외측으로 연장된다. 하우징(930)으로서는 금속 재료(예를 들어 알루미늄 등) 또는 수지 재료를 사용할 수 있다.
- [0369] 또한 도 16의 (B)에 나타난 바와 같이, 도 16의 (A)에 나타난 하우징(930)을 복수의 재료에 의하여 형성하여도 좋다. 예를 들어, 도 16의 (B)에 나타난 이차 전지(913)에서는 하우징(930a)과 하우징(930b)이 접합되고, 하우징(930a)과 하우징(930b)으로 둘러싸인 영역에 권회체(950)가 제공되어 있다.
- [0370] 하우징(930a)에는 유기 수지 등의 절연 재료를 사용할 수 있다. 특히, 안테나가 형성되는 면에 유기 수지 등의 재료를 사용함으로써, 이차 전지(913)로부터의 전계의 차폐를 억제할 수 있다. 또한 하우징(930a)에 의한 전계의 차폐가 작은 경우에는 하우징(930a) 내부에 안테나를 제공하여도 좋다. 하우징(930b)에는 예를 들어 금속 재료를 사용할 수 있다.
- [0371] 또한 권회체(950)의 구조에 대하여 도 16의 (C)에 나타내었다. 권회체(950)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 포함한다. 권회체(950)는 세퍼레이터(933)를 사이에 두고 음극(931)과 양극(932)이 중첩되어 적층되고, 이 적층 시트를 권회시킨 권회체이다. 또한 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)의 적층을 복수로 더 중첩시켜도 좋다.
- [0372] 또한 도 17의 (A) 내지 (C)에 나타난 바와 같은 권회체(950a)를 포함하는 이차 전지(913)로 하여도 좋다. 도 17의 (A)에 나타난 권회체(950a)는 음극(931)과, 양극(932)과, 세퍼레이터(933)를 포함한다. 음극(931)은 음극 활물질층(931a)을 포함한다. 양극(932)은 양극 활물질층(932a)을 포함한다.
- [0373] 상술한 실시형태에서 얻어지는 양극 활물질을 양극(932)에 사용함으로써, 용량 및 충방전 용량이 크고, 사이클 특성이 우수한 이차 전지(913)로 할 수 있다.
- [0374] 세퍼레이터(933)는 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)보다 폭이 넓고, 음극 활물질층(931a) 및 양극 활물질층(932a)과 중첩하도록 권회되어 있다. 또한 안전성의 관점에서, 양극 활물질층(932a)보다 음극 활물질층(931a)의 폭이 넓은 것이 바람직하다. 또한 이러한 형상의 권회체(950a)는 안전성 및 생산성이 높으므로 바람직하다.
- [0375] 도 17의 (B)에 나타난 바와 같이 음극(931)은 단자(951)와 전기적으로 접속된다. 단자(951)는 단자(911a)에 전기적으로 접속된다. 또한 양극(932)은 단자(952)에 전기적으로 접속된다. 단자(952)는 단자(911b)에 전기적으로 접속된다.
- [0376] 도 17의 (C)에 나타난 바와 같이 하우징(930)에 의하여 권회체(950a) 및 전해액이 덮여, 이차 전지(913)가 된다. 하우징(930)에는 안전 밸브, 과전류 보호 소자 등을 제공하는 것이 바람직하다. 안전 밸브는 전지 과열을 방지하기 위하여, 하우징(930)의 내부가 소정의 압력이 되었을 때 개방되는 밸브이다.
- [0377] 도 17의 (B)에 나타난 바와 같이 이차 전지(913)는 복수의 권회체(950a)를 포함하여도 좋다. 복수의 권회체(950a)를 사용함으로써, 충방전 용량이 더 큰 이차 전지(913)로 할 수 있다. 도 17의 (A) 및 (B)에 나타난 이차 전지(913)의 다른 요소에 대해서는 도 16의 (A) 내지 (C)에 나타난 이차 전지(913)의 기재를 참조할 수 있다.
- [0378] [원통형 이차 전지]
- [0379] 다음으로 원통형 이차 전지의 예에 대하여 도 18을 참조하여 설명한다. 도 18의 (A)는 원통형 이차 전지(600)의 외관도이다. 도 18의 (B)는 원통형 이차 전지(600)의 단면을 모식적으로 나타낸 것이다. 도 18의 (B)에 나타난 바와 같이, 원통형 이차 전지(600)는 상면에 양극 캡(전지 뚜껑)(601)을 포함하고, 측면 및 밑면에 전지 캔(외장 캔)(602)을 가진다. 이들 양극 캡과 전지 캔(외장 캔)(602)은 개스킷(절연 패킹)(610)에 의하여 절연

된다.

- [0380] 중공 원통형 전지 캔(602)의 안쪽에는 세퍼레이터(605)를 사이에 두고 띠 형상의 양극(604)과 음극(606)이 권회된 전지 소자가 제공되어 있다. 도시하지 않았지만, 전지 소자는 센터 핀을 중심으로 권회되어 있다. 전지 캔(602)은 한끝이 닫혀 있고, 다른 한끝이 열려 있다. 전지 캔(602)에는 전해액에 대하여 내식성이 있는 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금, 또는 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스강 등)을 사용할 수 있다. 또한 전해액에 의한 부식을 방지하기 위하여 니켈 또는 알루미늄 등으로 전지 캔(602)을 피복하는 것이 바람직하다. 전지 캔(602)의 안쪽에서, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 전지 소자는 대향하는 한 쌍의 절연판(608, 609)에 의하여 끼워져 있다. 또한 전지 소자가 제공된 전지 캔(602)의 내부에는 비수 전해액(도시 생략)이 주입되어 있다. 비수 전해액으로서는 코인형 이차 전지와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0381] 원통형 이차 전지에 사용되는 양극 및 음극은 권회되기 때문에, 집전체의 양면에 활물질을 형성하는 것이 바람직하다. 양극(604)에는 양극 단자(양극 집전 리드(603))가 접속되고, 음극(606)에는 음극 단자(음극 집전 리드(607))가 접속된다. 양극 단자(603) 및 음극 단자(607)에는 각각 알루미늄 등의 금속 재료를 사용할 수 있다. 양극 단자(603)는 안전 밸브 기구(612)에 저항 용접되고, 음극 단자(607)는 전지 캔(602)의 바닥에 저항 용접된다. 안전 밸브 기구(612)는 PTC 소자(Positive Temperature Coefficient(611))를 통하여 양극 캡(601)과 전기적으로 접속된다. 안전 밸브 기구(612)는 전지의 내압(內壓) 상승이 소정의 문턱값을 초과한 경우에, 양극 캡(601)과 양극(604) 사이의 전기적인 접속을 절단하는 것이다. 또한 PTC 소자(611)는 온도가 상승한 경우에 저항이 증대되는 열감 저항 소자이며, 저항의 증대에 의하여 전류량을 제한하여 이상 발열을 방지하는 것이다. PTC 소자에는 타이타늄산 바륨(BaTiO_3)계 반도체 세라믹 등을 사용할 수 있다.
- [0382] 또한 도 18의 (C)와 같이 복수의 이차 전지(600)를 도전판(613)과 도전판(614) 사이에 끼워 모듈(615)을 구성하여도 좋다. 복수의 이차 전지(600)는 병렬 접속되어도 좋고, 직렬 접속되어도 좋고, 병렬로 접속되고 직렬로 더 접속되어도 좋다. 복수의 이차 전지(600)를 포함하는 모듈(615)을 구성함으로써, 큰 전력을 추출할 수 있다.
- [0383] 도 18의 (D)는 모듈(615)의 상면도이다. 도면을 명료화하기 위하여 도전판(613)을 점선으로 나타내었다. 도 18의 (D)에 나타난 바와 같이 모듈(615)은 복수의 이차 전지(600)를 전기적으로 접속하는 도선(616)을 포함하여도 좋다. 도선(616) 위에 도전판을 중첩시켜 제공할 수 있다. 또한 복수의 이차 전지(600) 사이에 온도 제어 장치(617)를 포함하여도 좋다. 이차 전지(600)가 과열되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 냉각하고, 이차 전지(600)가 지나치게 냉각되었을 때에는 온도 제어 장치(617)에 의하여 가열할 수 있다. 그러므로 모듈(615)의 성능이 외기 기온으로부터 영향을 받기 어려워진다. 온도 제어 장치(617)에 포함되는 열 매체는 절연성과 불연성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0384] 양극(604)에, 앞의 실시형태에서 설명한 양극 활물질을 사용함으로써, 충방전 용량이 높으며 사이클 특성이 우수한 원통형 이차 전지(600)로 할 수 있다.
- [0385] (실시형태 9)
- [0386] 본 실시형태에서는 차량 등의 이동체에 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템을 탑재하는 예를 나타낸다.
- [0387] 이차 전지를 차량에 탑재하면 하이브리드 자동차(HV), 전기 자동차(EV), 또는 플러그인 하이브리드 자동차(PHV) 등, 차세대 클린 에너지 자동차를 구현할 수 있다. 또한 농업 기계, 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기 장치 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 전동 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 고정익 항공기 및 회전익 항공기 등의 항공기, 로켓, 인공위성, 우주 탐사선, 행성 탐사선, 우주선 등의 이동체에 이차 전지를 탑재할 수도 있다. 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 고용량의 이차 전지로 할 수 있다. 그러므로 본 발명의 일 형태의 이차 전지는 소형화, 경량화에 적합하고, 수송용 차량에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0388] 도 19에서 본 발명의 일 형태인 축전지 관리 시스템을 사용한, 차량 등의 이동체를 예시하였다. 도 19의 (A)에 나타난 자동차(8400)는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터를 사용하는 전기 자동차이다. 또는 주행을 위한 동력원으로서 전기 모터와 엔진을 적절히 선택하여 사용할 수 있는 하이브리드 자동차이다. 본 발명의 일 형태를 사용함으로써 탑재하는 이차 전지의 한계 이용이 가능해져 항속 거리가 긴 차량을 실현할 수 있다. 또한 자동차(8400)는 이차 전지를 포함한다. 이차 전지는 전기 모터(8406)를 구동시킬 뿐만 아니라, 전조등(8401) 및 실내등(도시 생략) 등의 발광 장치에 전력을 공급할 수 있다.

- [0389] 또한 이차 전지에 의하여 자동차(8400)에 포함되는 스피드 미터, 태코미터 등의 표시 장치에 전력을 공급할 수 있다. 또한 이차 전지에 의하여 자동차(8400)에 포함되는 내비게이션 시스템 등의 반도체 장치에 전력을 공급할 수 있다.
- [0390] 도 19의 (B)에 나타난 자동차(8500)는 자동차(8500)에 포함되는 이차 전지에 플러그인 방식 또는 비접촉 급전 방식 등으로 외부의 충전 설비로부터 전력을 공급받아 충전할 수 있다. 도 19의 (B)에는 지상 설치형 충전 장치(8021)로부터 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)에 케이블(8022)을 통하여 충전을 수행하는 상태를 나타내었다. 충전할 때 충전 방법 및 커넥터의 규격 등은 CHAdeMO(등록 상표) 또는 콤보 등의 소정의 방식으로 적절히 수행하면 된다. 충전 장치(8021)는 상용 시설에 제공된 충전 스테이션이어도 좋고, 또한 일반 주택의 전원이어도 좋다. 예를 들어 플러그인 기술에 의하여, 외부로부터의 전력 공급에 의하여 자동차(8500)에 탑재된 이차 전지(8024)를 충전할 수 있다. 충전은 ACDC 컨버터 등의 변환 장치를 통하여 교류 전력을 직류 전력으로 변환함으로써 수행될 수 있다.
- [0391] 또한 도시하지 않았지만, 수전 장치를 차량에 탑재하여 지상의 송전 장치로부터 전력을 비접촉으로 공급받음으로써 충전할 수도 있다. 이 비접촉 급전 방식의 경우에는 도로 또는 외벽에 송전 장치를 제공함으로써 정차 시 뿐만 아니라 주행 시에도 충전할 수 있다. 또한 이 비접촉 급전 방식을 이용하여 차량끼리 전력의 송수신을 하여도 좋다. 또한 차량의 외장부에 태양 전지를 제공하여, 정차 시 및 주행 시에 이차 전지를 충전하여도 좋다. 이러한 비접촉의 전력의 공급에는 전자기 유도 방식 또는 자계 공명 방식을 이용할 수 있다.
- [0392] 또한 도 19의 (C)는 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템을 사용한 이륜차의 일례를 나타낸 것이다. 도 19의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 이차 전지(8602), 사이드 미러(8601), 방향 지시등(8603)을 포함한다. 이차 전지(8602)는 방향 지시등(8603)에 전기를 공급할 수 있다.
- [0393] 또한 도 19의 (C)에 나타난 스쿠터(8600)는 좌석 아래의 수납 공간(8604)에 이차 전지(8602)를 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 좌석 아래의 수납 공간(8604)이 소형이라도 좌석 아래의 수납 공간(8604)에 수납할 수 있다. 이차 전지(8602)는 탈착 가능하고, 충전 시에는 이차 전지(8602)를 옥내에 가져가 충전하고, 주행 전에 수납하면 된다.
- [0394] 또한 도 19의 (D)는 본 발명의 일 형태의 축전지 관리 시스템을 사용한 인공위성의 일례를 나타낸 것이다. 도 19의 (D)에 나타난 인공위성(8800)은 이차 전지(8801)를 포함한다. 인공위성(8800)은 온도가 매우 낮은 우주 공간에서 사용되기 때문에, 이차 전지(8801)는 인공위성(8800)의 내부에서 보온 부재로 덮인 상태로 탑재되는 것이 바람직하다.
- [0395] 본 발명의 일 형태에 의하여 이차 전지의 사이클 특성이 양호해져, 이차 전지의 충방전 용량을 크게 할 수 있다. 따라서 이차 전지 자체의 소형화와 경량화가 가능하다. 이차 전지 자체의 소형화 및 경량화는 차량의 경량화에 기여하기 때문에 항속 거리를 길게 할 수 있다. 또한 차량에 탑재된 이차 전지를 차량 이외의 것의 전력 공급원으로서 사용할 수도 있다. 이 경우, 예를 들어 전력 수요의 피크 시에, 상용 전원의 사용을 피할 수 있다. 전력 수요의 피크 시에 상용 전원을 사용하는 것을 회피할 수 있으면 에너지 절약, 및 이산화탄소의 배출의 삭감에 기여할 수 있다. 또한 사이클 특성이 양호하면 이차 전지를 장기에 걸쳐 사용할 수 있으므로, 코발트를 비롯한 희소 금속의 사용량을 줄일 수 있다.
- [0396] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

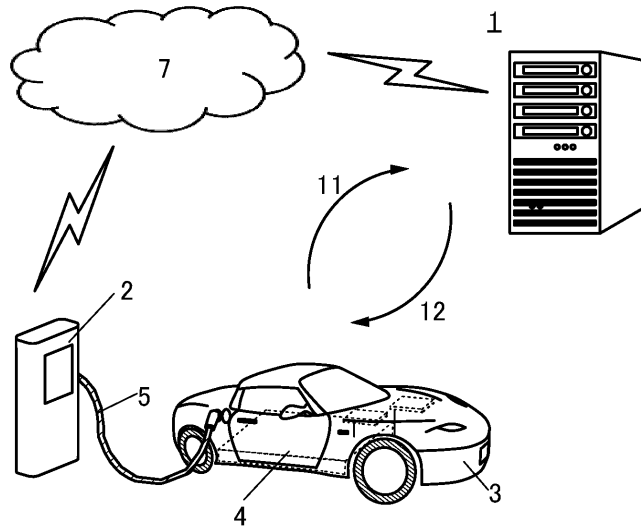
부호의 설명

- [0397] 1: 서버 장치, 2: 충전기, 3: 차량, 4: 축전지 팩, 5: 수전 커넥터, 7: 통신 네트워크, 11: 데이터, 41: 이차 전지, 42: 파워 컨트롤 유닛, 43: 구동용 모터, 44: 전지 셀, 45: 밸런스 회로, 46: 저항, 47: 회로, 50: 차량 제어 유닛, 51: CPU, 52: 기억부, 53: 통신부, 60: 보호 회로, 61: 전류 감시 회로, 62: 전압 감시 회로, 63: 온도 감시 회로, 64: 경로 차단 회로, 71: 스타트 스위치

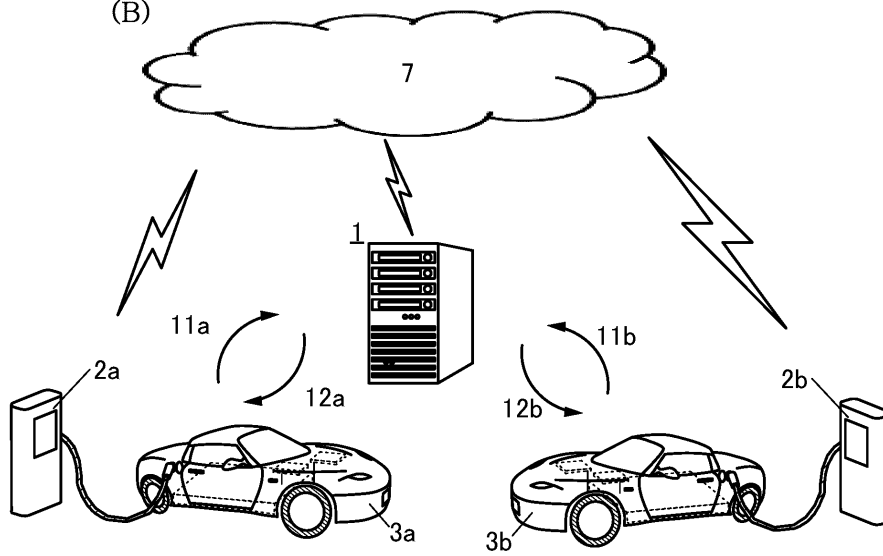
도면

도면1

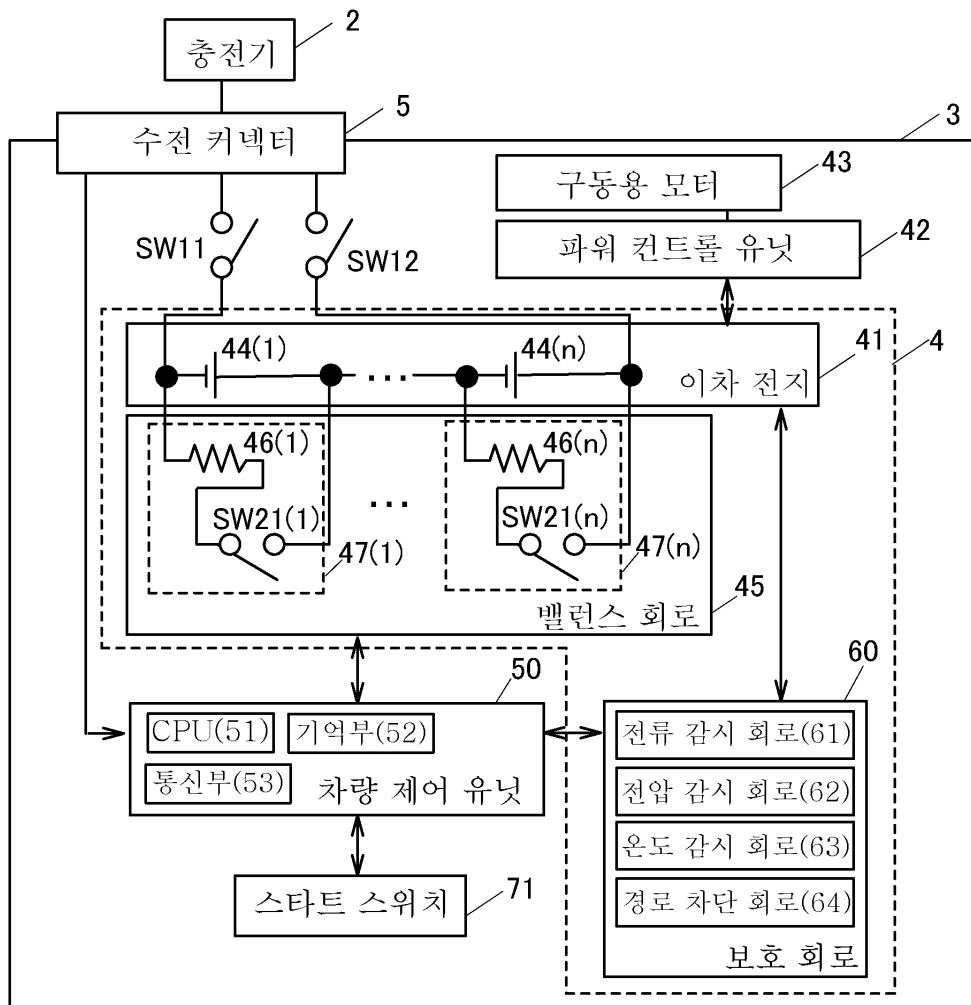
(A)



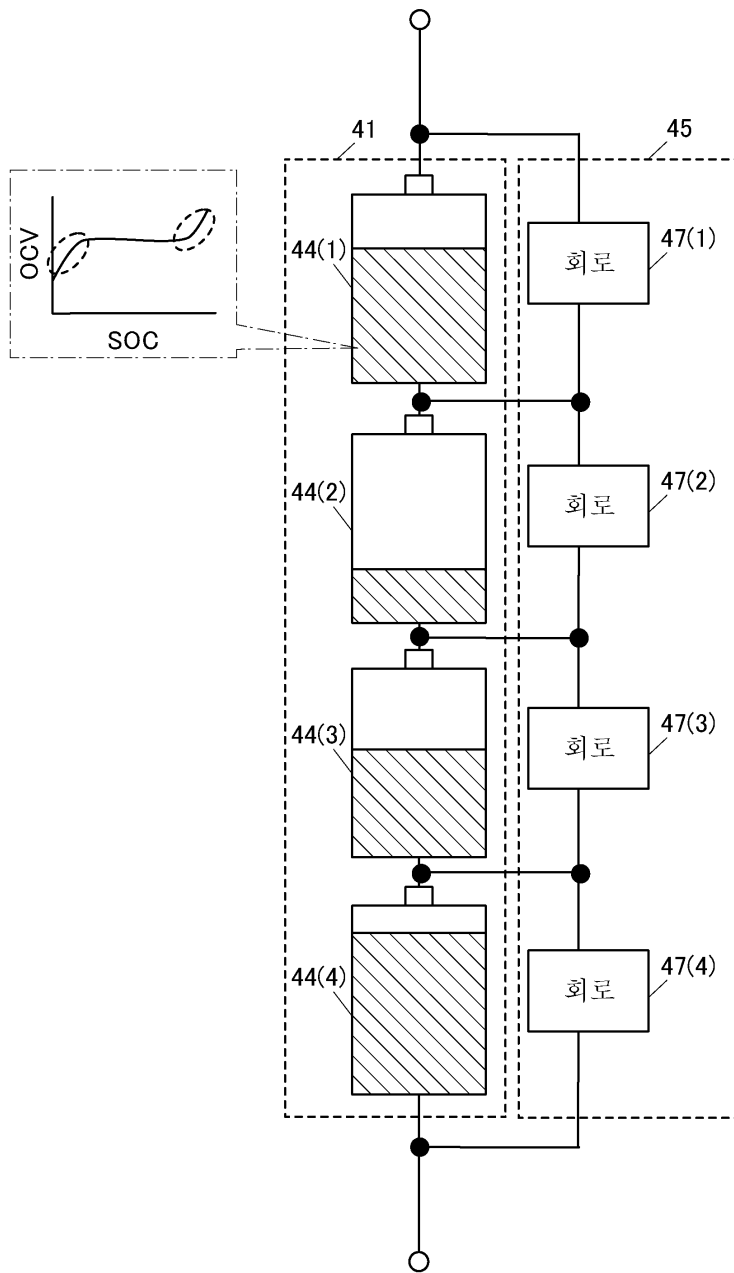
(B)



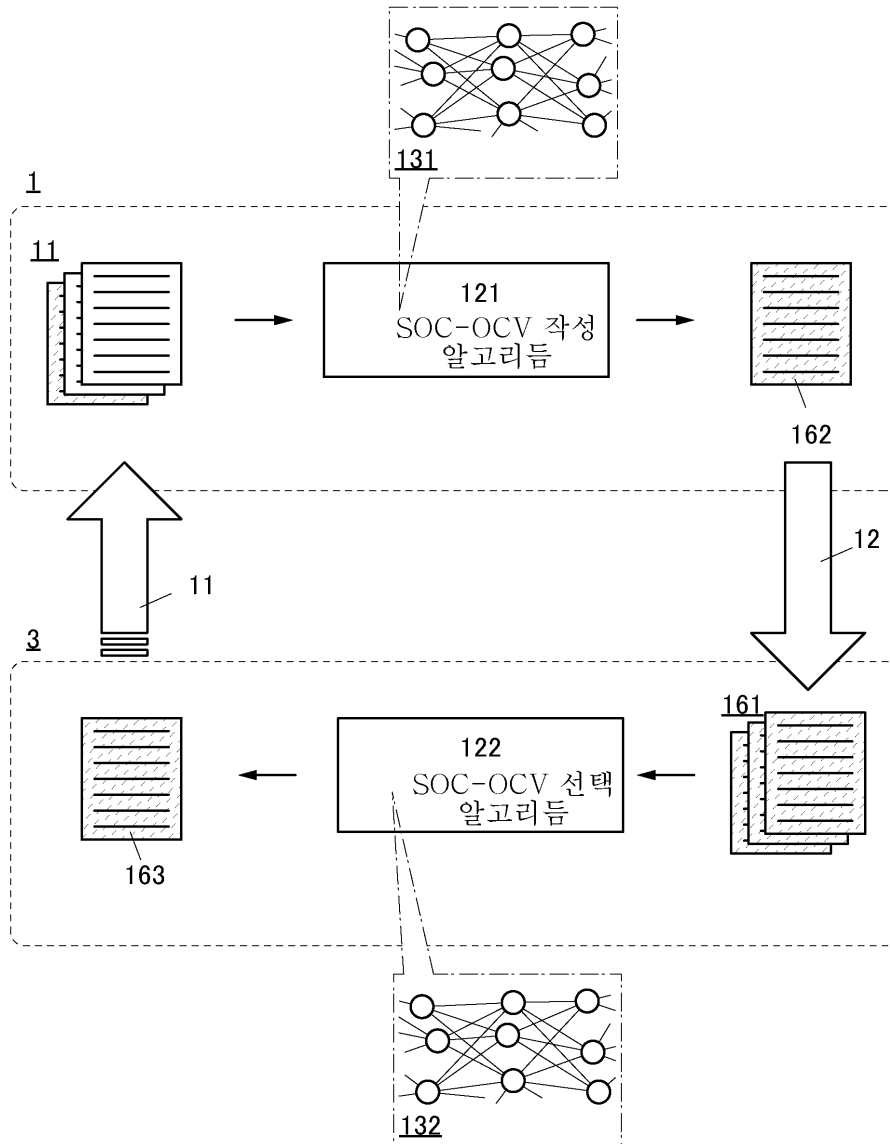
도면2



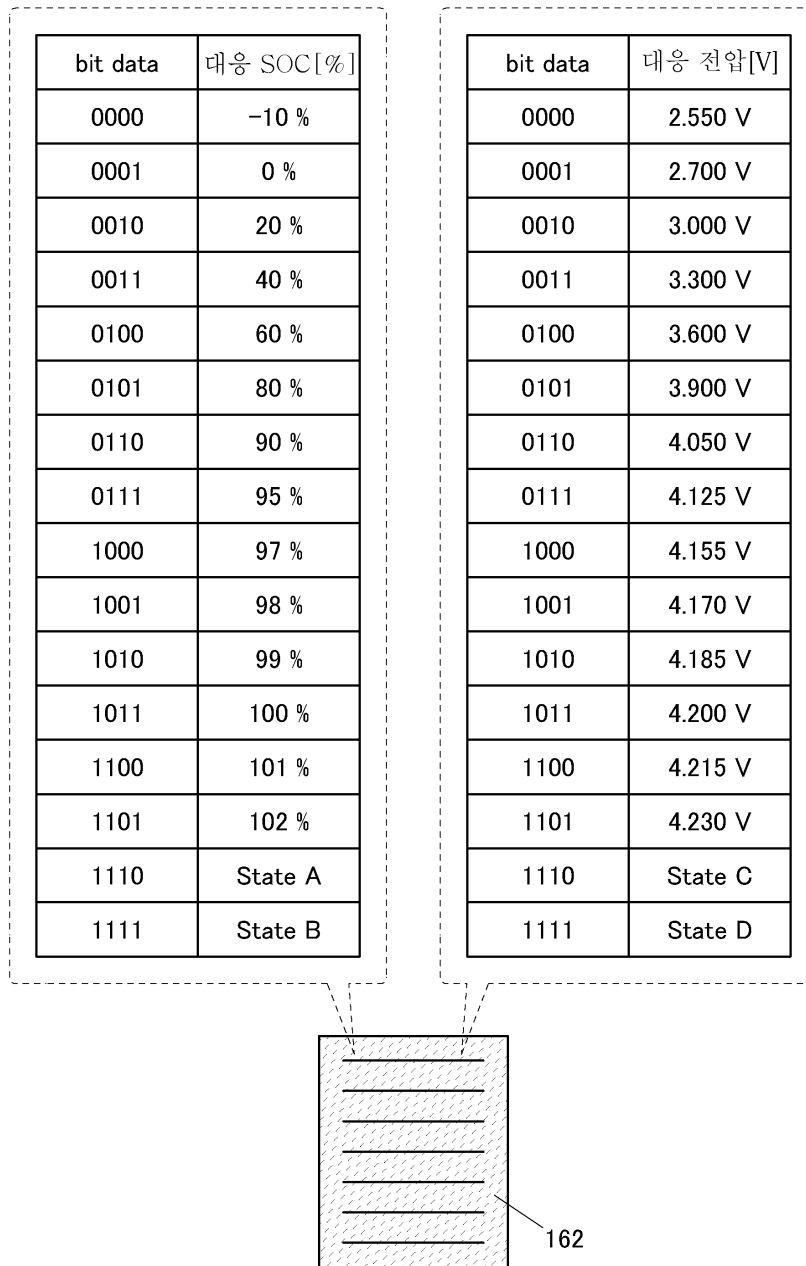
도면3



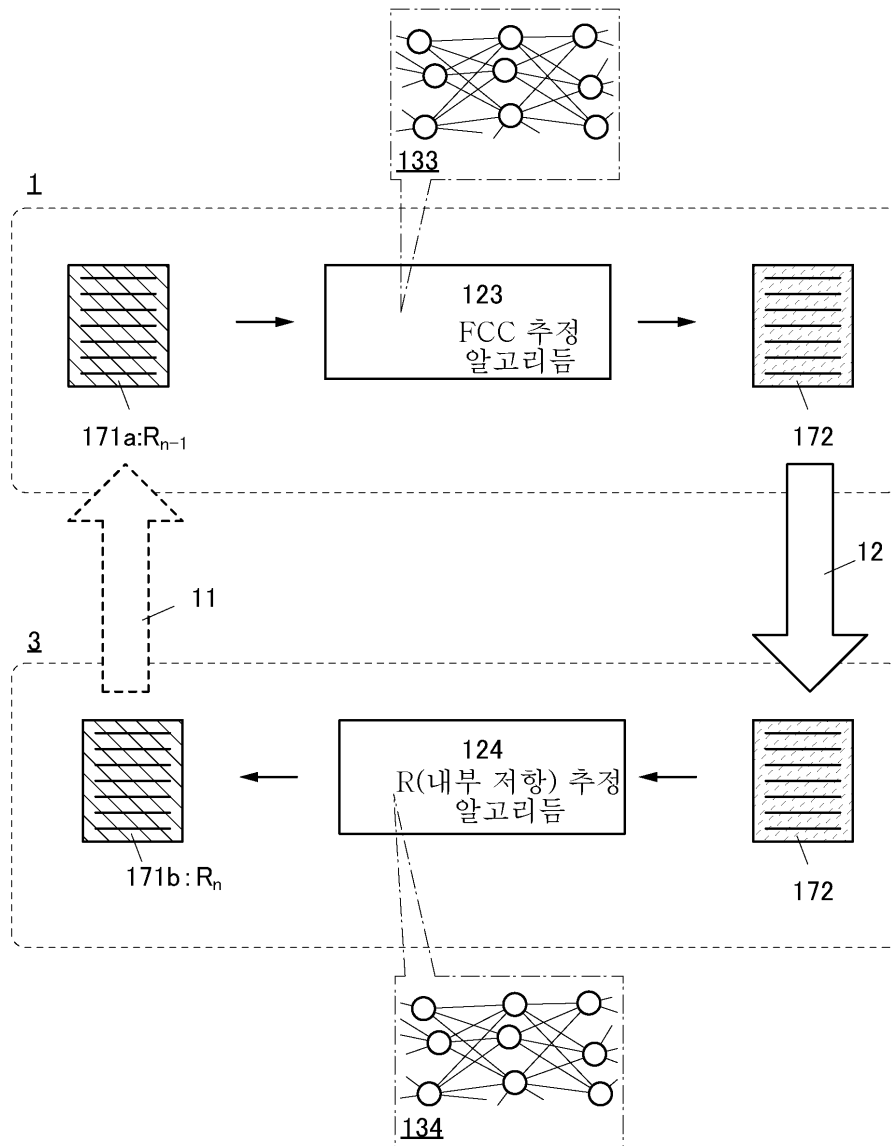
도면4



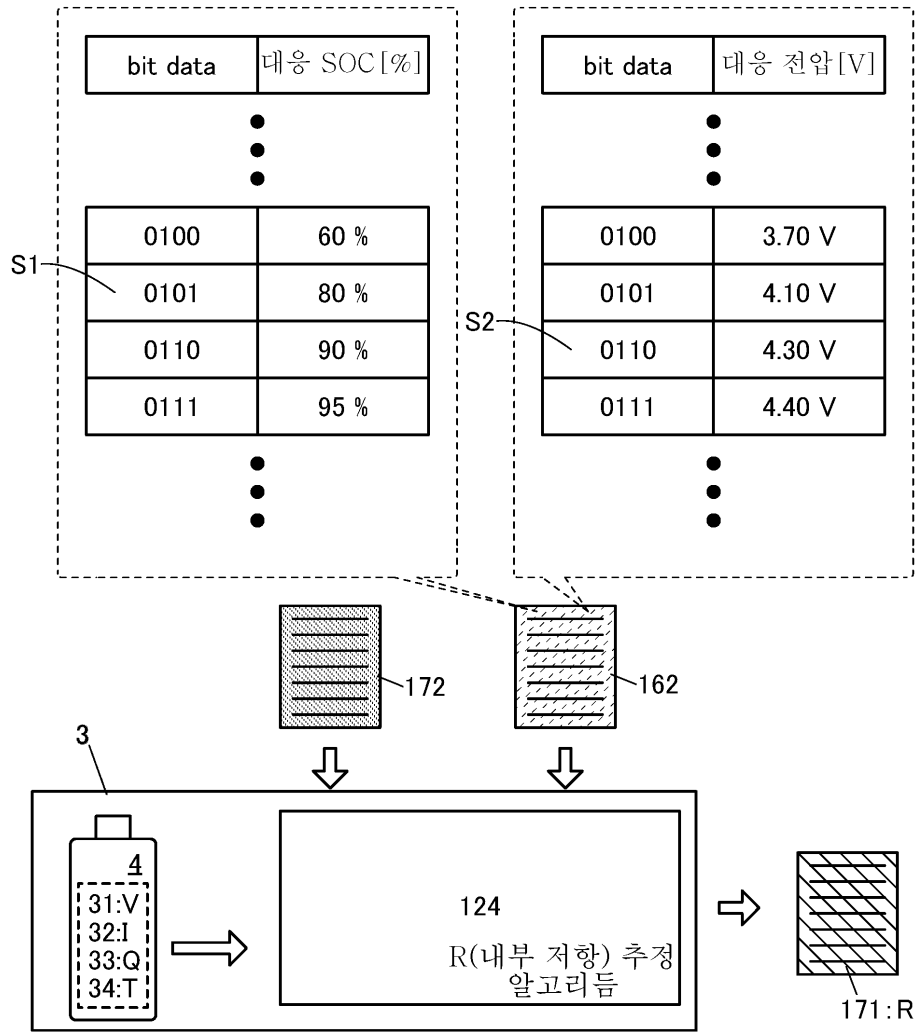
도면5



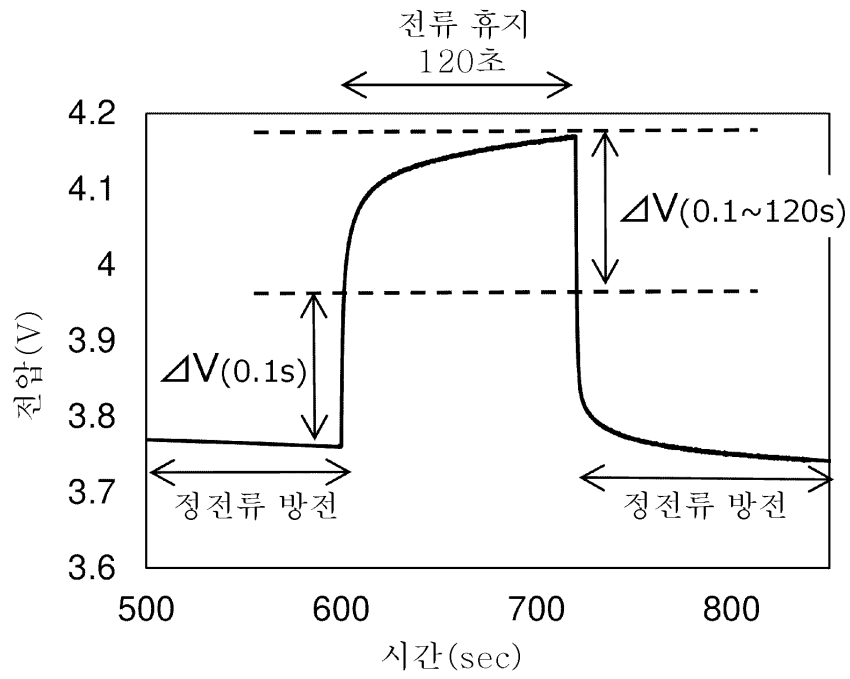
도면6



도면7

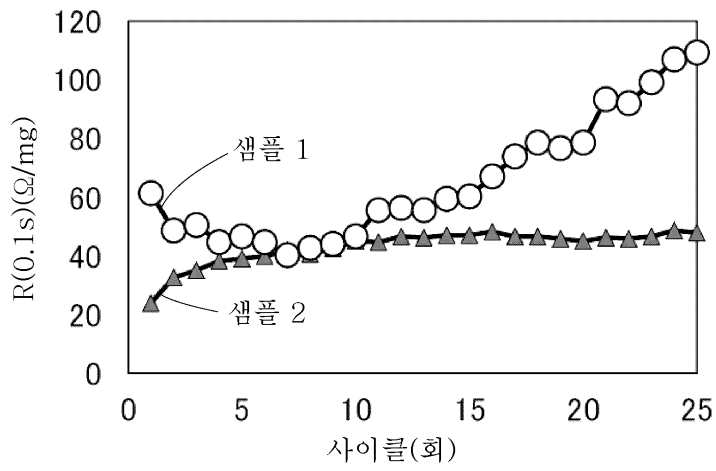


도면8

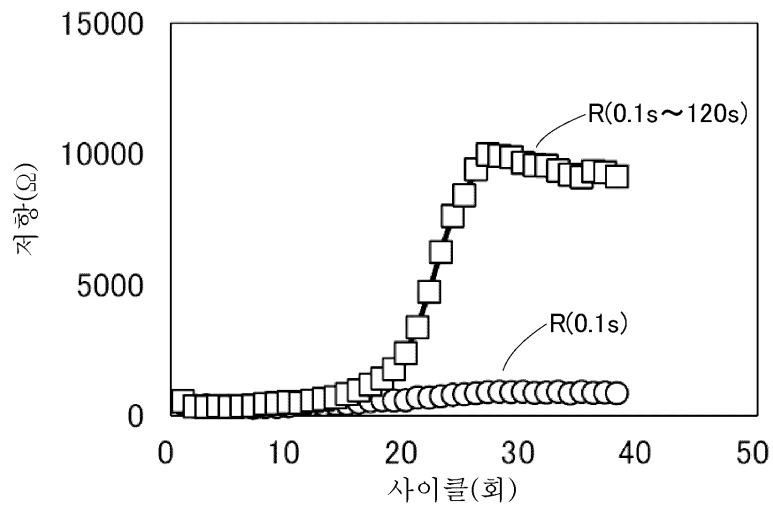


도면9

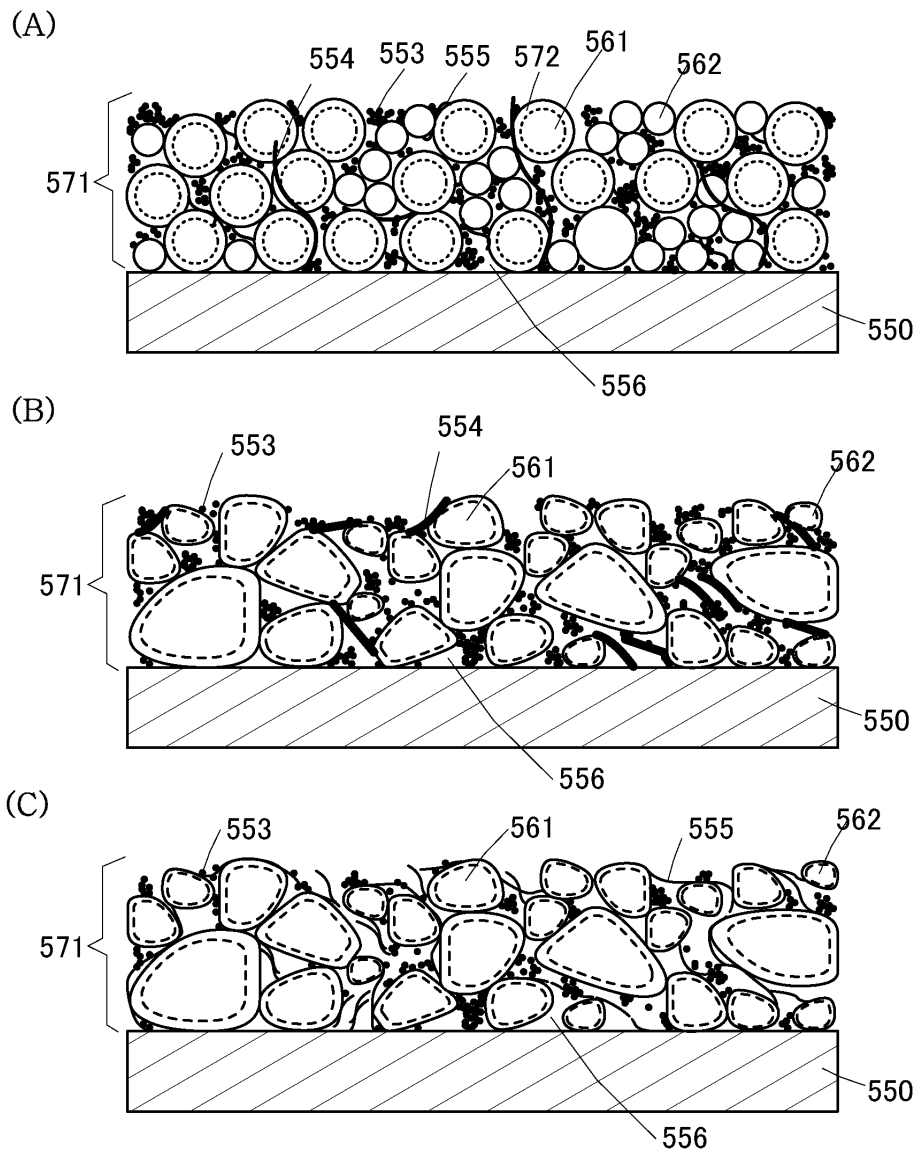
(A)



(B)

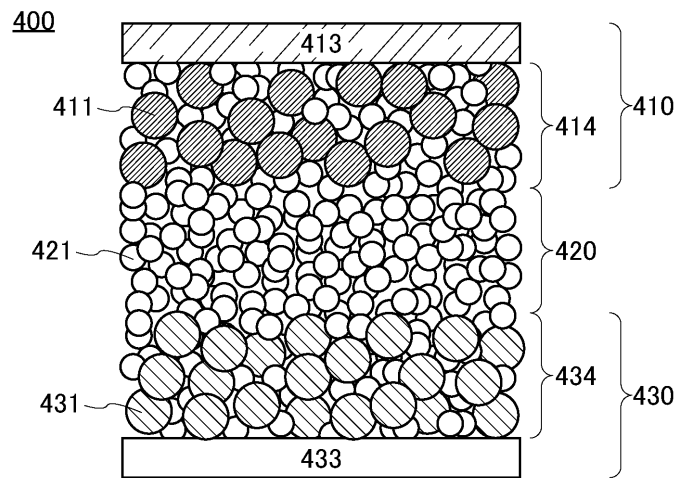


도면10

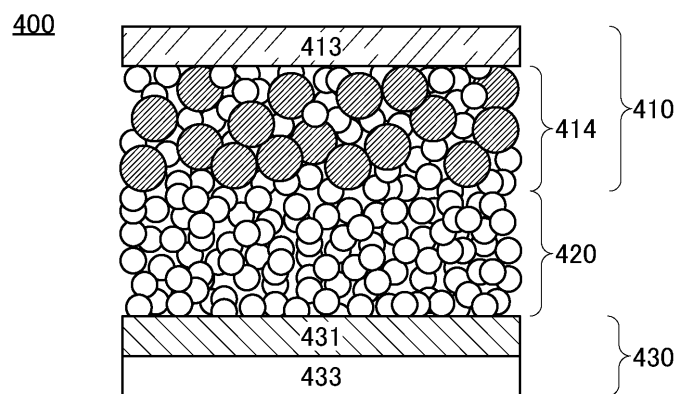


도면11

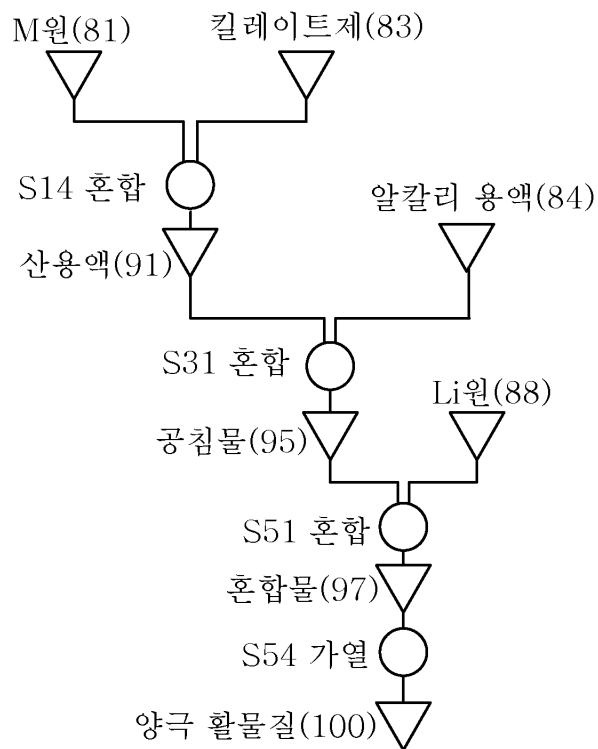
(A)



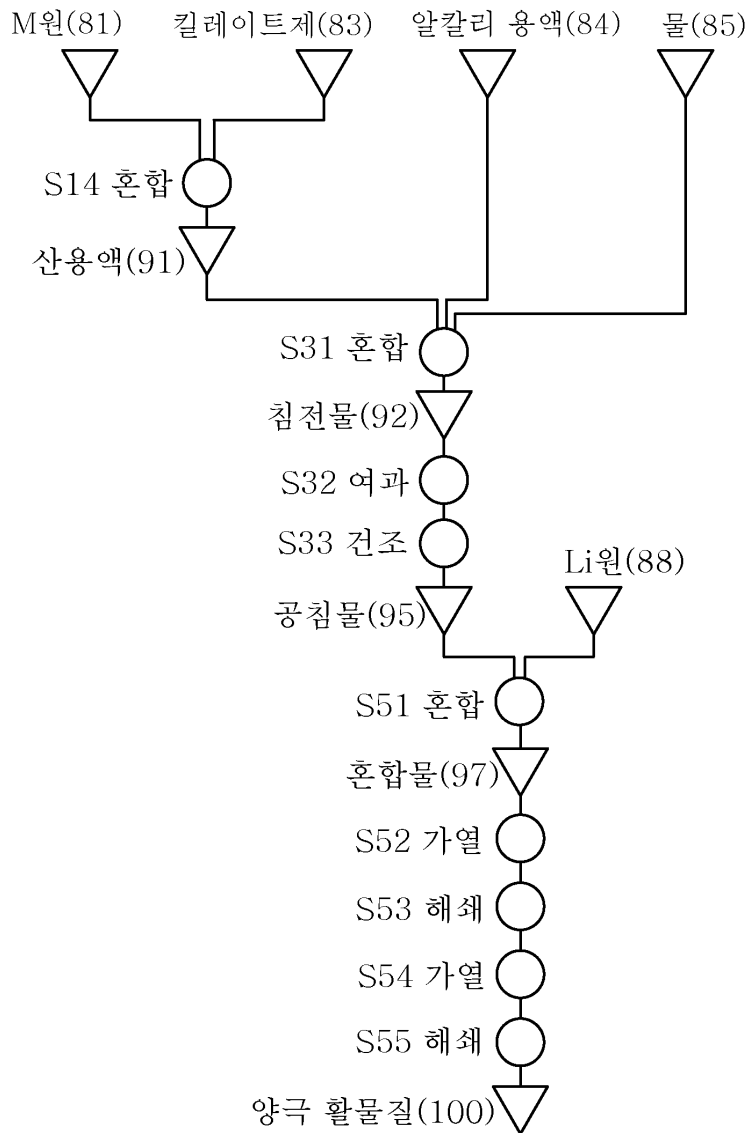
(B)



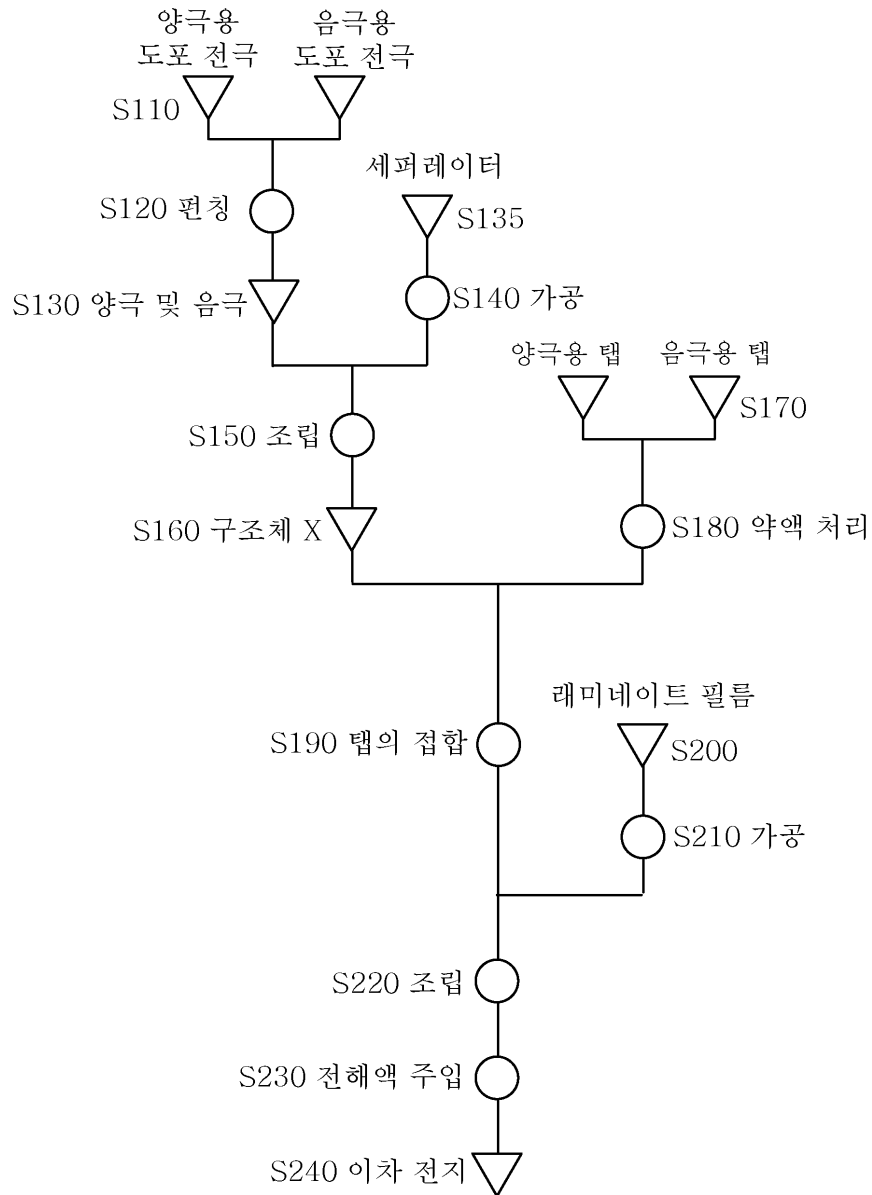
도면12



도면13

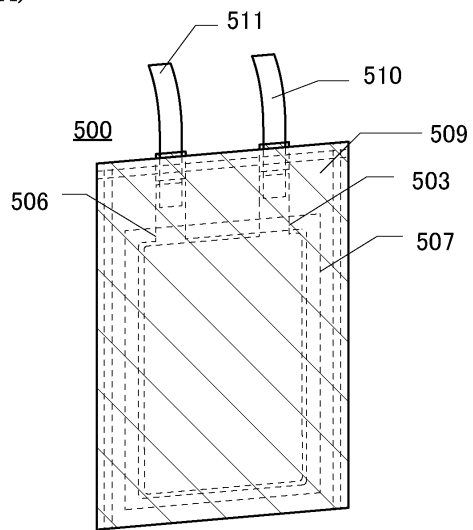


도면14

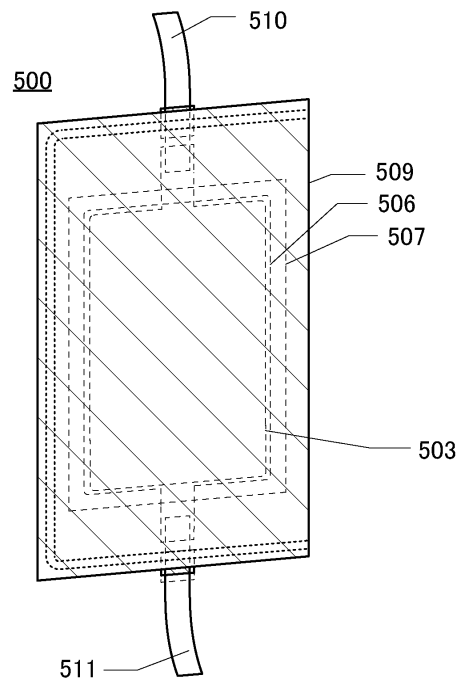


도면15

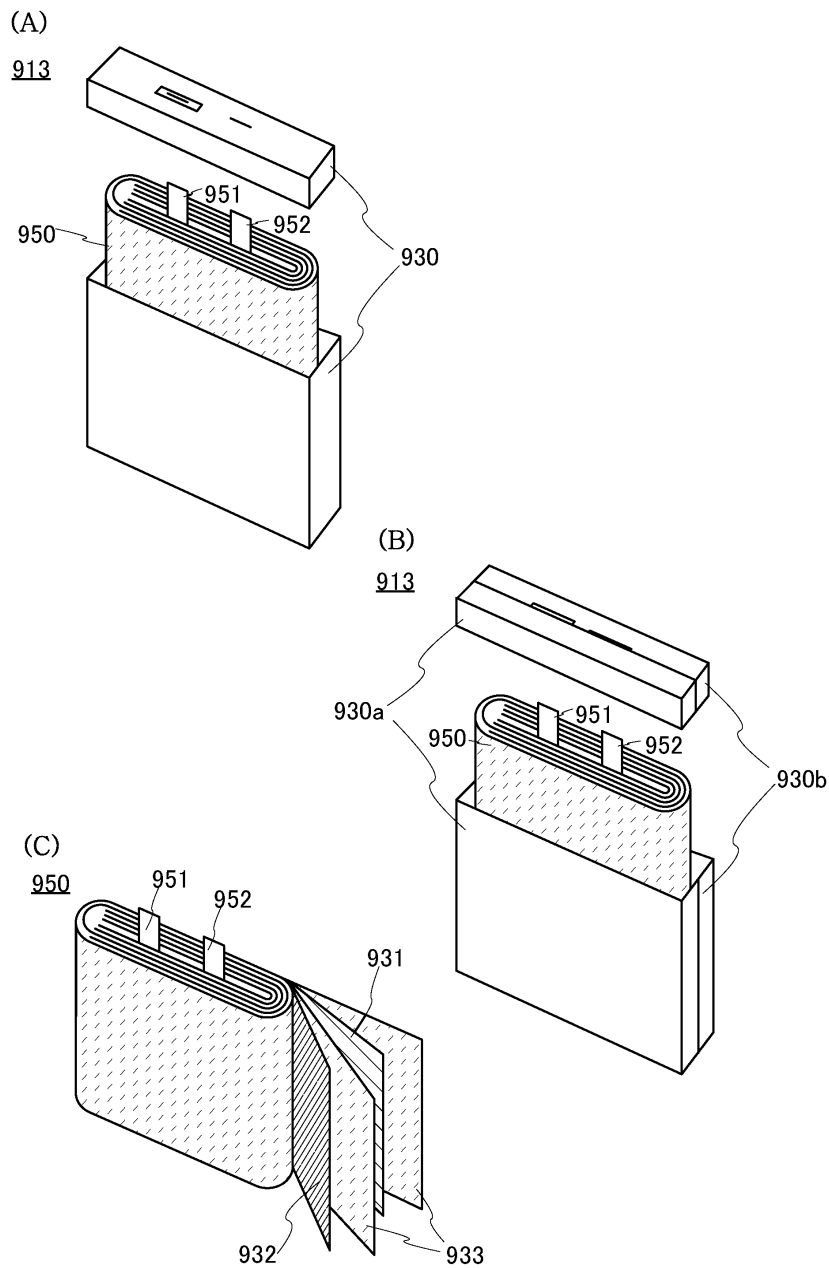
(A)



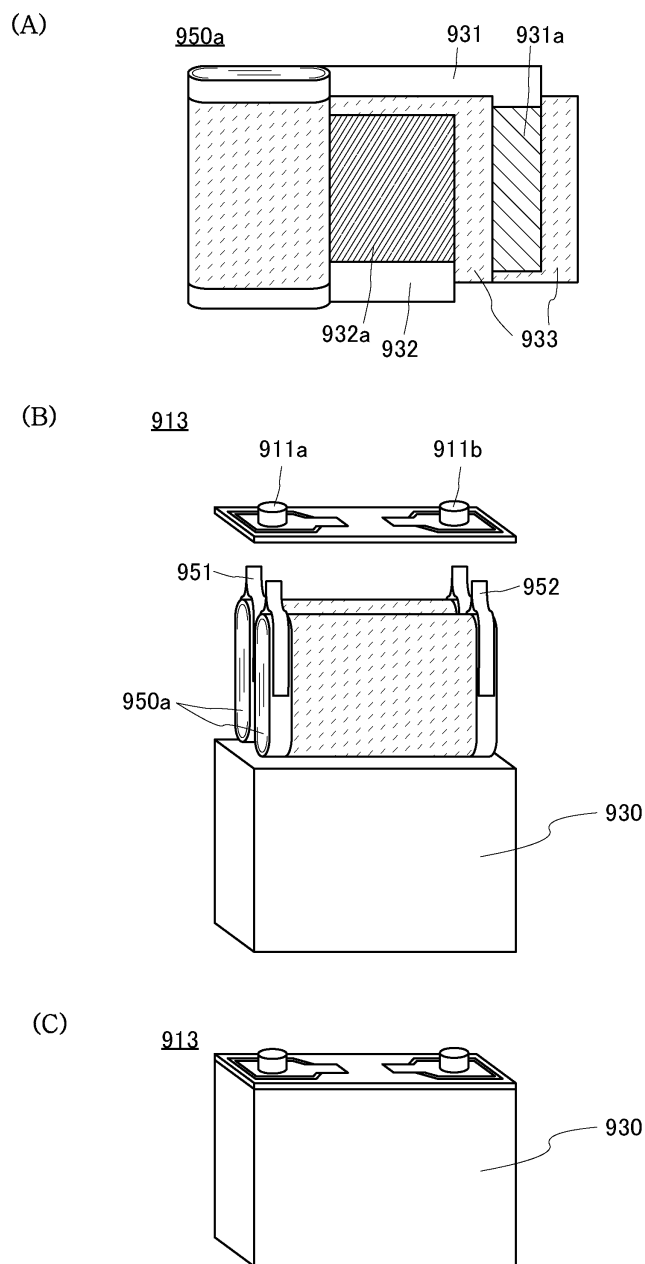
(B)



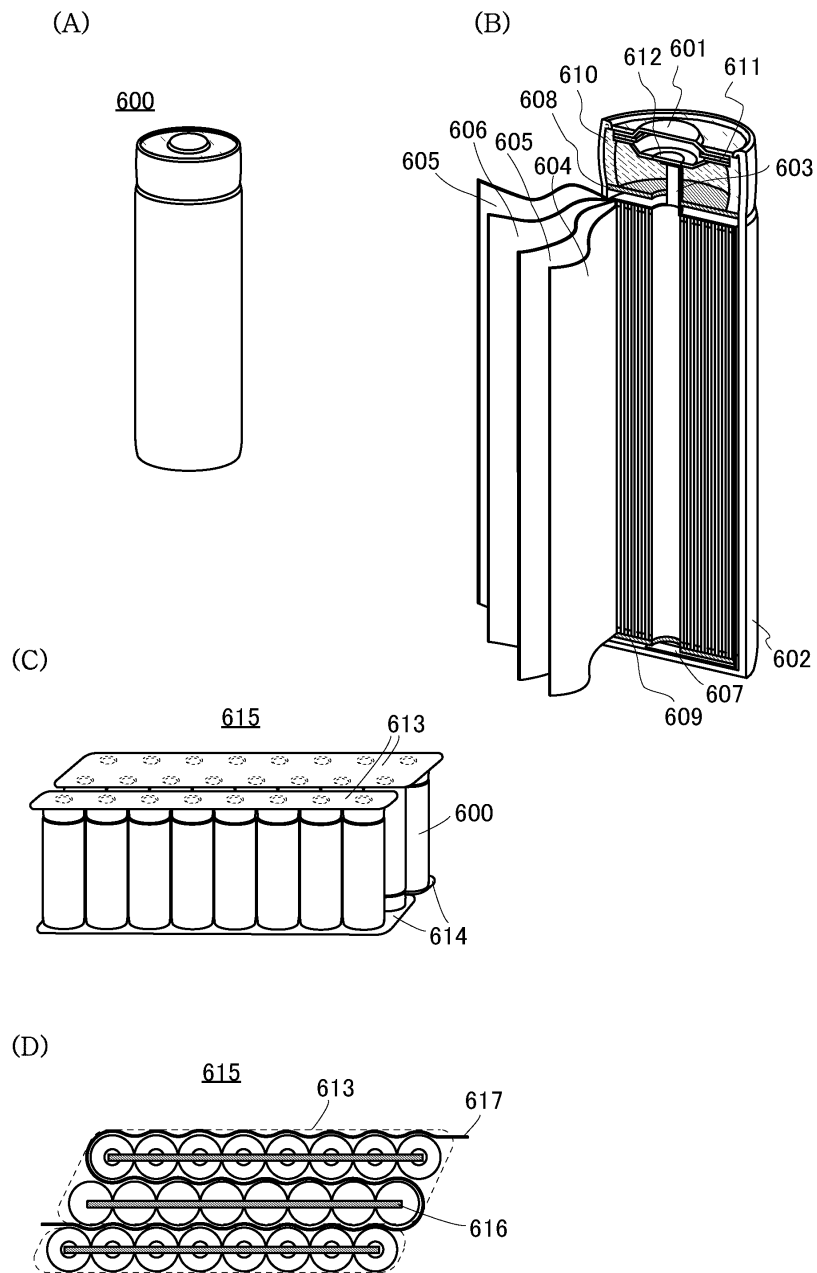
도면16



도면17



도면18



도면19

