



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0111048
(43) 공개일자 2020년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/60 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/60 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0030798

(22) 출원일자 2019년03월18일

심사청구일자 2019년03월18일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

강석주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 104동
701-2호

박재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 104동
701-10호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중선, 이형석

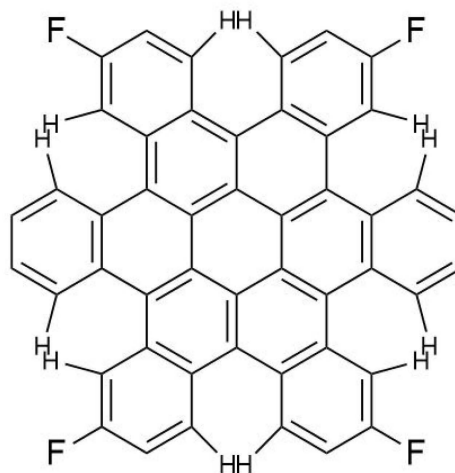
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 명세서에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질, 본 발명의 음극활물질을 이용한 음극의 제조방법, 및 본 발명의 음극을 포함하는 이차전지를 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

(72) 발명자

안석훈

전라북도 전주시 덕진구 세병로 85, 506동 1501호
(송천동2가, 에코시티 데시앙)

이철우

전라북도 완주군 봉동읍 봉동동서로 62

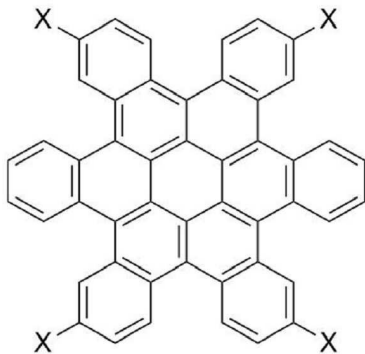
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질:

[화학식 1]



(단, 상기 화학식 1에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 대칭성이 $P2_1/c$ 인 결정상을 나타내는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭이 3.39 미만인, 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 X는 F로 이루어진 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

음극;

양극;

상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 분리막; 및

극성 비양자성의 용매로 이루어진 전해액;을 포함하고,

상기 음극은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 음극활물질;

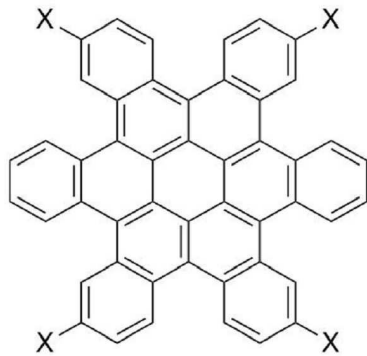
전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 성분을 포함하는 전도성물질;

음극활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더; 및

상기 음극활물질, 전도성 물질 및 바인더를 분산시키는 용매;를

포함하는것을 특징으로 하는, 이차전지.

[화학식 2]



(단, 상기 화학식 2에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠 원소를 의미한다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양극은 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는, 이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 리튬 금속인 것을 특징으로 하는, 이차전지.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 양극은 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는, 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 소듐 금속인 것을 특징으로 하는, 이차전지.

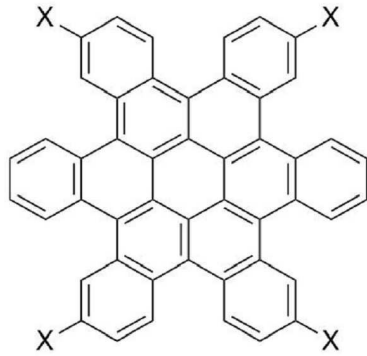
청구항 10

하기 화학식 3(단, 화학식 3은 화학식 1과 같다)으로 표시되는 화합물을 포함하는 음극활물질을 마련하는 단계;

상기 음극활물질, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 성분을 포함하는 전도성물질 및 음극 활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계; 및

상기 음극용 슬러리를 THF(Tetrahydrofuran)에닐링 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 제조방법:

[화학식 3]



(단, 상기 화학식 3에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.)

청구항 11

제10항에 있어서,

THF어닐링 하는 단계 이후에, 240℃ 이상 내지 360℃ 이하의 온도조건에서 음극을 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체의 결정성 및 결정상을 활용하여 개선된 충-방전특성 및 율속특성 등을 제공하는 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차 등과 같이 고성능의 화학에너지 저장장치에 대한 요구가 급격히 증가함에 따라, 고용특성을 가지는 고용량의 에너지 저장 시스템에 대한 개발 연구 및 개발 또한 광범위하게 이루어지고 있다. 다만, 종래의 이차전지는 고전적인 방식의 인터칼레이션 메커니즘(intercalation mechanism)에 기반함으로써 고용의 충-방전 과정에서 비용량을 달성하는 것이 어렵다는 한계점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0128450호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상술한 기술적 과제를 해결하기 위하여 개발된 것으로서, 단순 확산 외의 메커니즘에 따라 고용로 리튬이온 또는 소듐이온의 충-방전이 가능한 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

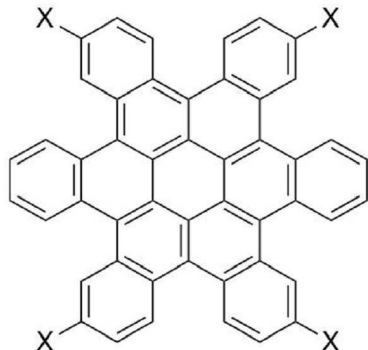
[0005] 또한, 본 발명은 고용량의 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 고용로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 이하의 구성을 포함하는 발명을 안출하기에 이르렀다. 구체적으로 본 명세서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 개시한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

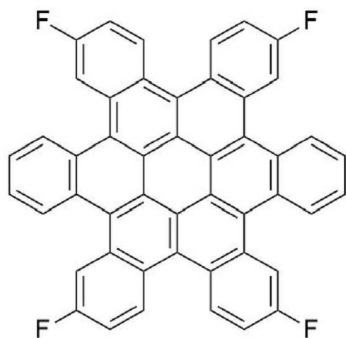
[0010] 단, 상기 화학식 1에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.

[0011] 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 대칭성이 $P2_1/c$ 인 결정상을 나타내는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭이 3.39 eV 미만인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 명세서는 세부적으로, 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 개시한다.

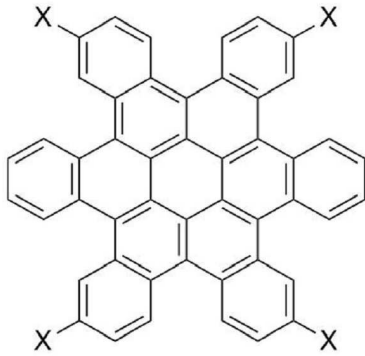
[0014] [화학식 1-1]



[0015]

[0016] 한편, 본 명세서는 음극;양극;상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 분리막; 및 극성 비양자성의 용매로 이루어진 전해액;을 포함하고, 상기 음극은 하기 화학식 2(단, 화학식 2는 화학식 1과 같다)로 표시되는 화합물을 포함하는 음극활물질; 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 성분을 포함하는 전도성물질; 음극활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더; 및 상기 음극활물질, 전도성 물질 및 바인더를 분산시키는 용매;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지를 추가로 개시한다.

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 단, 상기 화학식 2에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.

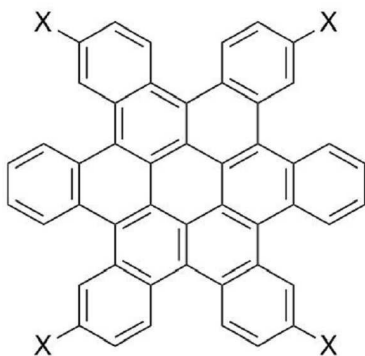
[0020] 한편, 본 명세서에는 상기 이차전지용 음극; 양극; 분리막; 및 전해액;을 더 포함하는 이차전지를 추가로 개시한다.

[0021] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서, 상기 양극은 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 리튬 금속일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서 상기 양극은 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 소듐 금속일 수 있다.

[0023] 한편, 본 명세서에는 이차전지용 음극의 제조방법으로서, 하기 화학식 3(단, 화학식 3은 화학식 1과 같다)으로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질을 마련하는 단계, 상기 이차전지용 음극활물질, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 성분을 포함하는 전도성물질 및 음극활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계 및 상기 음극용 슬러리를 THF(Tetrahydrofuran)어닐링 하는 단계를 포함하는, 이차전지용 음극의 제조방법을 추가로 개시한다.

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] 단, 상기 화학식 3에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.

[0027] 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, THF어닐링 하는 단계 이후에, 240℃ 이상 내지 360℃ 이하의 온도조건에서 음극을 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 상술한 수단의 채용을 참조하여, 본 발명의 전기음성적인 치환기가 도입된 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 음극활물질은 커패시터와 유사한 메커니즘에 따라 고율로 리튬이온 또는 소듐이온의 충-방전이 가능하다는 장점을 가진다.

- [0029] 또한, 본 발명의 전기음성적인 치환기가 도입된 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 음극활물질은 리튬이온 및 소듐이온의 저장용량이 향상된 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또한, 본 발명의 음극의 제조방법에 따라 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체의 결정상을 일정하게 유도함으로써 안정적인 율속특성을 나타내고, 고율로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질을 제조할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 고율로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질을 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지를 제조할 수 있다.

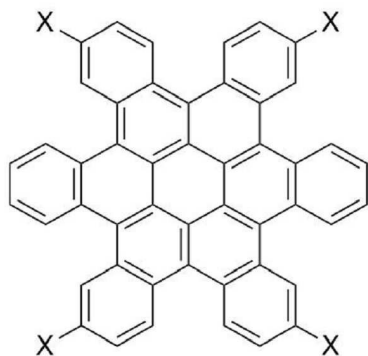
도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 화합물의 구조식을 간략히 도시한 것이다.
- 도 2a는 상면에서 바라본 본 발명의 일 화합물의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 도면이다.
- 도 2b는 측면에서 바라본 본 발명의 일 화합물의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 화합물의 입체구조 및 그 결정상을 3차원으로 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 음극활물질을 TEM으로 촬영한 결과를 도시한 도면이다.
- 도 5는 어닐링 온도변화에 따른 GIWAX 회절의 변화를 도시한 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 순환전압곡선을 도시한 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 율속특성을 도시한 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 도면이다.
- 도 11은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 순환전압곡선을 도시한 도면이다.
- 도 12는 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 율속특성을 도시한 도면이다.
- 도 13은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.
- [0034] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.
- [0035] 본 명세서는 하기 화학식 4(단, 화학식 4는 화학식 1과 같다)로 표시되는 화합물을 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 개시한다. 하기 화학식 4로 표시되는 화합물은 휘어진 헥사벤조코로넨(hexabenzocoronene)의 유도체의 일종이다. 본 명세서에서 "휘어진 헥사벤조코로넨(hexabenzocoronene)"이라 함은 굽은구조(Contorted structure)를 의미하며, 세부적으로 본 발명의 하기 화학식 4로 표시되는 화합물의 굽은구조는 양방향으로 배향된 오목면을 포함한다.

[0036] [화학식 4]

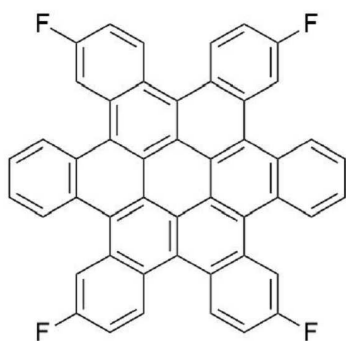


[0037]

[0038] 단, 상기 화학식 4에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다. 또한, 상술한 17족 원소 중 주기가 낮은 원소일수록 유발효과에 따른 국소적인 쌍극자 모멘트가 증가한다. 다만, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 대칭적인 구조를 가지는 바, 상기 X의 종류와는 별개로 화학식 4로 표시되는 화합물의 전체적인 쌍극자 모멘트는 0에 가깝다. 화학식 4로 표시되는 화합물의 입체구조는 후술한다.

[0039] 또한, 본 명세서에서는 세부적으로, 하기 화학식 1-2(단, 화학식 1-2는 화학식 1-1과 같다)로 표시되는 화합물을 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 개시한다. 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 상기 화학식 4로 표시된 화합물 중 X가 F인 경우의 화합물과 동일하다. 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 F에 큰 부분음전하가 위치하며, F와 인접한 탄소에 작은 부분양전하가 위치한다. F에 위치한 큰 부분음전하는 리튬이온 또는 소듐이온과의 상호작용에 있어서 강한 정전기적 인력을 유발하게 된다.

[0040] [화학식 1-2]



[0041]

[0042] 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭이 3.39 eV 미만인 것이 바람직하다. 상기 화학식 4로 표시되는 화합물에 있어서, X가 열거된 17족 원소가 아닌 H인 경우(즉, 휘어진 헥사벤조코로넨인 경우), HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭이 3.39 eV 미만인 것으로 나타난다. HOMO-LUMO 사이의 작은 에너지 갭은 본 발명의 이차전지용 음극활물질이 커패시터와 유사한 성격을 가지는 이유 중 하나이다.

[0043] 한편, 상술한 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭은 밀도함수이론(density functional theory, DFT)을 토대로 계산된 것이다. 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물의 HOMO 값은 -5.533 eV로 계산되었으며, 그 LUMO 값은 -2.257 eV로 계산되었다. HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭은 3.28 eV였다. 상기 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭의 값은 휘어진 헥사벤조코로넨의 에너지 갭에 비하여 약 0.11 eV 작은 값이다.

[0044] 더하여, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 휘어진 헥사벤조코로넨에 비하여 낮은 HOMO 에너지 값, LUMO 에너지 값, 및 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭을 가지는 까닭은 휘어진 헥사벤조코로넨 모체에 치환된 전기음성적인 원자로부터 찾을 수 있다. 따라서, 상기 X가 Cl, Br 또는 I인 경우에도, 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물과 유사한 경향성을 가질 것으로 기대된다.

[0045] 한편, 상기 화학식 4 또는 화학식 1-2로 표시되는 화합물은 굽은구조(Contorted structure)를 가진다. 화학식 4

의 휘어진 헥사벤조코로넨 모체는 방향족성 고리 13개를 포함한다. 또한, 휘어진 헥사벤조코로넨 모체는 벤조코로넨에 해당하는 내부의 방향족성 고리 7개와 외부의 방향족성 고리 6개로 나뉠 수 있다. 특히, 오각고리-동일면 상호작용(syn-pentane interaction)과 같은 입체장애(도 1의 수소원자 간의 반발력 참조)에 의하여, 외부의 방향족성 고리는 인접한 외부의 방향족성 고리와 동일면에 위치할 수 없다.

[0046] 세부적으로, 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 굽은구조는 양방향으로 배향된 오목면을 포함한다. 또한, 전기음성적인 치환기에 의하여 유발되는 쌍극자 모멘트가 대칭적인 구조로 인하여 상쇄되는 것을 확인할 수 있다(도 3 참조).

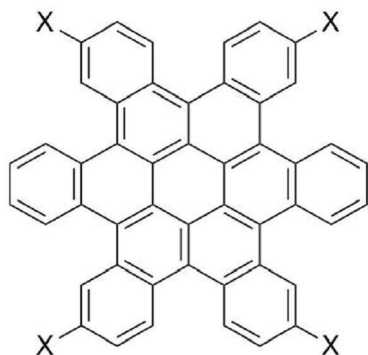
[0047] 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 대칭성이 $P2_1/c$ 인 결정상을 나타내는 것이 바람직하다. 대칭성이 $P2_1/c$ 인 결정상을 유지함으로써, 본 발명의 음극활물질은 리튬이온 및 소듐이온의 반복적인 삽입 및 방출에도 강한 구조적 안정성을 보이게 된다. 또한, 화학식 4로 표시되는 화합물은 전기음성적인 치환기가 충분히 노출된 구조이고 작은 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭을 가지는 까닭에, 단순 확산에 의한 충-방전이 아닌, 표면 산화-환원과 같은 커패시터 방식의 충-방전이 가능하다.

[0048] 더하여, 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 굽은구조는 양방향으로 배향된 오목면을 포함하고 있으므로, 충전 시에 전기적으로 상이한 두 위치에 리튬이온 또는 소듐이온의 삽입이 이루어지게 된다. 그 결과, 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 음극활물질로서 포함할 경우, 이차전지의 용량특성이 개선되는 것을 기대할 수 있다.

[0049] 한편, 상술한 바와 같은 대칭성은 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 굽은구조에 기초한 것으로 판단된다. 즉, 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 음극활물질로서 우수한 성질을 내포하는 것은 상당부분 그 굽은 구조로부터 기인하는 것이라 추측할 수 있다.

[0050] 한편, 본 명세서에서는 하기 화학식 5(단, 화학식 5는 화학식 1과 같다)로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질; 전도성물질; 바인더; 및 용매;를 더 포함하는, 이차전지용 음극을 추가로 개시한다.

[0051] [화학식 5]



[0052]

[0053] 단, 상기 화학식 5에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.

[0054] 또한, 본 발명의 음극활물질은 음극의 총질량을 기준으로 20 질량% 내지 90 질량%, 예를 들어 30 질량% 내지 80 질량%, 예를 들어 40 질량% 내지 70 질량%일 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 전도성물질은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 것이면 충분하다. 가령, 전도성물질의 예로서 천연흑연이나 인조흑연 등 흑연; 카본블랙, 케첸블랙, 슈퍼피, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 아세틸렌 블랙 등의 카본블랙류; 금속 섬유와 같은 도전성 섬유; 플로로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말과 같은 금속분말; 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스커; 도전성 금속산화물; 등을 열거할 수 있다. 더하여, 상기 전도성 물질은 음극 총질량에 대해 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하일 수 있으며, 바람직하게는 하한치가 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1.0 질량% 이상의 양이 포함될 수 있다

[0056] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 바인더는 음극활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분이면 충분하다. 가령, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알콜, 폴리이미드,

카복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라폴루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM), 설폰화 EPDM, 스틸렌부틸렌리버, 폴루오리드리버, 다양한 공중합체 등을 바인더로서 고려할 수 있다. 상기 바인더의 함량은 음극활물질의 총 질량을 기준으로, 약 1 질량부 내지 약 10 질량부의 범위, 예를 들어 약 2 질량부 내지 약 7 질량부의 범위일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 상기 범위, 예를 들어, 약 1 질량부 내지 약 10 질량부인 경우, 음극의 집전체에 대한 접착력의 강도가 적절한 수준에 이를 수 있다

[0057] 통상적으로, 음극의 집전체는 3~500 μm 의 두께로 제조된다. 이러한 음극의 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 구리, 강철, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결된 탄소, 구리나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등을 사용할 수 있다. 음극의 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성해 음극활물질의 접착력을 높일 수 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태를 취할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 용매는 바인더의 종류에 따라 선택적으로 사용될 수 있고, 예를 들어 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 이소프로필 알코올, 아세톤 등의 유기용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 전도성물질 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 전도성물질을 포함하는 고형분의 농도가 50 질량% 내지 95 질량%, 바람직하게 70 질량% 내지 90 질량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0059] 한편, 본 명세서는 상기 음극; 양극; 분리막; 및 전해액;을 더 포함하는 이차전지를 추가로 개시한다. 또한, 본 발명의 양극은 양극활물질; 전도성물질; 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 이차전지용 양극에 포함되는 바인더 및 전도성물질은 상기 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 바인더 및 전도성물질과 동일할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0061] 양극의 집전체는 3~500 μm 의 두께로 제조된다. 이러한 양극의 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 높은 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결된 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면을 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 양극 집전체는 표면에 미세한 요철이 형성되어 양극활물질의 접착력을 높일 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태가 가능하다.

[0062] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서, 상기 양극은 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 이차전지용 양극인 경우 상기 양극활물질은, 리튬 금속 또는 리튬을 함유하는 전이금속 산화물인 것이 바람직하다. 예를 들어, Li , Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$), 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1개 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 황화물, 셀렌화물, 할로겐화물 등도 사용할 수 있다

[0063] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서 상기 양극은 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 소듐 이차전지용 양극인 경우 상기 양극활물질은, 소듐 금속은 물론 NaFeO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , NaCoO_2 와 같이 화학식 NaM^1_aO_2 로 표시되는 산화물(단, M^1 은 적어도 하나 이상의 전이금속이고, $0 < a < 1$ 임) 또는 $\text{NaMn}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$ 로 표시되는 화합물(단, M^1 은 적어도 하나 이상의 전이금속이고, $0 < a < 1$ 임)과 같이 소듐이온의 삽입이 가역적으로 일어나는 화합물일 수 있다. 대표적인 양극활물질의 예시로서, Na로 표시되는 소듐 금속, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 등; $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$ 로 표시되는 산화물, $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_{2.05}$ (단, M^1 은 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $0 < a < 1$)로 표시되는 산화물; $\text{Na}_b\text{M}^2_c\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 으로 표시되는 산화물(단, M^2 는 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $2=b \leq 6$ 및 $2=c \leq 5$ 이고, 예를 들어 $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 또는 $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 임); $\text{Na}_d\text{M}^3_e\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 로 표시

되는 산화물(단, M^3 은 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $3=d \leq 6$ 및 $1=e \leq 2$ 이고, 예를 들어 $Na_2Fe_2Si_6O_{18}$ 또는 $Na_2MnFeSi_6O_{18}$ 임); $Na_1M^4_gSi_2O_6$ 로 표시 되는 산화물(단, M^4 는 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, $1=f \leq 2$ 및 $1=g \leq 2$ 이고, 예를 들어 $Na_2FeSi_2O_6$ 임); $NaFePO_4$, $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, $Na_3V_2(PO_4)_3$, $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$ 등과 같은 인산염; $NaFeBO_4$ 또는 $Na_3Fe_2(BO_4)_3$ 와 같은 붕산염; $Na_hM^5F_6$ 로 표시되는 불화물(단, M^5 는 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $2=h \leq 3$ 이고, 예를 들어 Na_3FeF_6 또는 Na_2MnF_6 임), $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, $Na_3V_2(PO_4)_2FO_2$ 등과 같은 플루오로인산염을 고려할 수 있다. 더하여, 본 발명의 양극활물질은 전술한 것들에 의하여 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 사용되는 임의의 적절한 양극활물질이 사용될 수 있다.

[0064] 한편, 리튬 이차전지에 포함되는 전해액은 다음과 같은 리튬염을 포함할 수 있다. 가령, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다

[0065] 한편, 소듐 이차전지에 포함되는 전해액은 다음과 같은 소듐염을 포함할 수 있다. 예를 들어, $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(CF_3SO_2)_2$, $NaN(C_2F_5SO_2)_2$, $NaC(CF_3SO_2)_3$ 등을 포함할 수 있다. 액체 전해질은 바람직하게는 $NaClO_4$, $NaPF_6$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 소듐염은 전술한 것들에 한정되지 않고, 해당 분야에서 소듐염으로서 사용될 수 있는 임의의 염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 전지에서 리튬 염으로 사용되는 염 중 리튬이 소듐으로 치환된 형태일 수 있다.

[0066] 또한, 상기 전해액에 포함된 리튬염 또는 소듐염의 농도는 특별히 제한되지 않는다. 가령, 전해액에 포함된 리튬염 또는 소듐염의 농도는 각각 0.1M 내지 2.0M 사이의 범위에 속할 수 있고, 0.5M 내지 1.5M 사이일 수 있다.

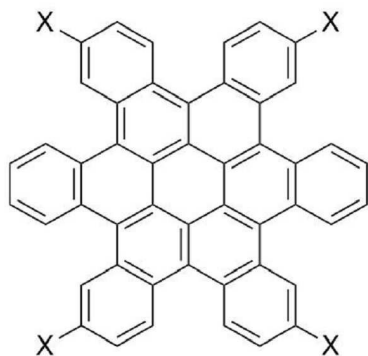
[0067] 한편, 상기 전해액은 리튬염 또는 소듐염을 용해할 수 있는 것이 충분하고, 용매 중에 극성 비양자성 용매일 수 있다. 극성 비양자성 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, 테카놀라이드, 발레로락톤, 메발로락톤, 카프로락톤, 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디메톡시에탄, 2-메틸 테트라히드로푸란, 2,2-디메틸 테트라히드로푸란, 2,5-디메틸 테트라히드로푸란, 시클로헥사논, 트리에틸아민, 트리페닐아민, 트리에틸 포스핀 옥사이드, 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드, 1,3-디옥솔란, 및 설포란 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 유기 용매로 사용될 수 있는 임의의 용매를 사용이 허용된다. 일부 구현예에서, 상기 용매는 바람직하게는 카보네이트 에스테르를 포함하고, 보다 바람직하게는 프로필렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0068] 한편, 상기 분리막로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 다공성 올레핀 필름 및 폴리머 전해질을 사용할 수 있다. 상기 분리막은 둘 이상의 다공성 물질이 적층된 구조일 수 있다. 상기 분리막의 기공직경은 약 $0.01\mu m$ 내지 약 $10\mu m$ 의 범위일 수 있고, 상기 세퍼레이터의 두께는 약 $5\mu m$ 내지 약 $300\mu m$ 의 범위일 수 있다.

[0069] 본 발명의 이차전지는 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하고, 전해질을 공급함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 음극, 분리막 및 양극을 순차적으로 적층하고; 상기 적층된 구조물을 권취하거나 접은 다음, 원통형 또는 직사각형의 전지케이스 또는 파우치에 권취되거나 접힌 구조물을 봉입한 다음, 액체 전해질을 상기 전지케이스 또는 파우치에 배치하여 제조될 수 있다. 상기 액체 전해질을 상기 케이스 또는 파우치에 배치하는 방법은, 예를 들어 액체 전해질을 주입하는 것일 수 있다.

[0070] 한편, 본 명세서에서는 이차전지용 음극의 제조방법으로서, 하기 화학식 6(단, 화학식 6은 화학식 1과 같다)으로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극활물질을 마련하는 단계, 상기 이차전지용 음극활물질, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 성분을 포함하는 전도성물질 및 음극활물질과 전도성물질의 응집이나, 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계 및 상기 음극용 슬러리를 THF어닐링 하는 단계를 포함하는 이차전지용 음극의 제조방법을 추가로 개시한다. 또한, 본 발명의 각 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, THF어닐링 하는 단계 이후에, $240^\circ C$ 이상 내지 $360^\circ C$ 이하의 온도조건에서 음극을 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0071] [화학식 6]



[0072]

[0073] 단, 상기 화학식 6에서 X는 F, Cl, Br 및 I의 할로젠원소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 할로젠원소를 의미한다.

[0074] 본 발명의 음극용 슬러리가 THF(Tetrahydrofuran)이 포화된 조건에서 THF어닐링됨으로써, 음극용 슬러리에 포함된 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물이 결정(도 5의 Polymorph II)을 이루게 된다. 특히, 240℃ 이상 내지 360℃ 이하의 온도조건에서 추가적으로 어닐링됨으로써, 음극용 슬러리에 포함된 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 결정이 대칭성이 P2₁/c인 결정상(도 5의 Polymorph I)을 가지게 된다.

[0075] 가령, 추가적인 어닐링의 온도조건이 240℃ 미만인 경우에는, Polymorph II에서 Polymorph I로의 결정상 변화가 유의미하게 이루어지지 않을 수 있다. 반대로, 추가적인 어닐링의 온도조건이 360℃ 초과인 경우에는, 지나친 가열에 의하여 음극의 물리적 또는 화학적 구조변화 등이 유발될 수 있다. 따라서, 대칭성이 P2₁/c인 결정상을 충분히 유도할 수 있다는 관점에서, 240℃ 이상 내지 360℃ 이하의 온도조건을 고려할 수 있고, 270℃ 이상 내지 330℃ 이하의 온도조건이 바람직하며, 약 330℃의 온도조건이 가장 바람직하다.

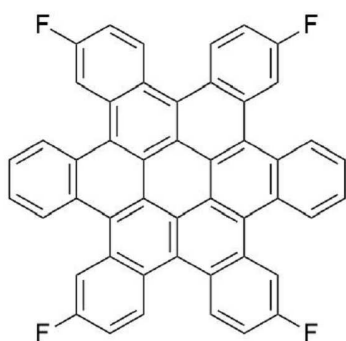
[0076] 한편, 본 명세서는 본 발명의 각 이차전지용 음극의 제조방법에 따라 제조된 이차전지용 음극으로서, 상기 음극은 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하고, 상기 화합물은 대칭성이 P2₁/c인 결정상을 나타내는, 이차전지용 음극을 추가로 개시한다. 전술한 바와 같이, 대칭성이 P2₁/c인 결정상을 유지함으로써, 본 발명의 음극활물질은 리튬이온 및 소듐이온의 반복적인 삽입 및 방출에도 강한 구조적 안정성을 보이게 된다. 또한, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 전기음성적인 치환기가 충분히 노출된 구조이고 작은 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭을 가지는 까닭에, 단순 확산에 의한 충-방전이 아닌, 표면 산화-환원과 같은 커패시터 방식의 충-방전이 가능하다.

[0077] {실시에 및 평가}

[0078] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0079] 본 발명의 이차전지용 음극을 제조하기 위하여, 하기 화학식 1-3(단, 화학식 1-3은 화학식 1-1과 같다)으로 표시되는 화합물을 음극활물질로서 채용하였다. 상기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물의 HOMO 값은 -5.533 eV로 계산되었으며, 그 LUMO 값은 -2.257 eV로 계산되었다. HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭은 3.28 eV였다. 상기 HOMO-LUMO 사이의 에너지 갭의 값은 하 불소원자(F)가 수소원자(H)로 치환될 것을 상정한 휘어진 헥사벤조코로넨의 에너지 갭에 비하여 약 0.11 eV 작은 값이다.

[0080] [화학식 1-3]



[0081]

[0082] 입체장애를 추측할 수 있다. 도 1에 도시된 수소원자는 각각 인접하여 도시된 수소원자와 오각고리-동일면 상호 작용(syn-pentane interaction)에 의하여 반발하며, 그 결과 본 발명의 화합물은 굽은구조(Contorted structure)를 보였다.

[0083] 실시예 1. 어닐링의 온도조건이 330℃일 때의 음극

[0084] 본 발명의 이차전지용 음극은 다음과 같은 방식으로 제조되었다. 본 발명의 음극을 제조하기 위한 음극용 슬러리를 준비하였다. 음극용 슬러리에는 상기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물, 전도성 물질인 카본블랙, 및 PVDF poly(vinylidene fluoride) 바인더가 포함되어있으며, 상대적인 질량비는 각각 8 대 1 대 1이었다. 준비된 슬러리는 닥터블레이드 공법에 따라 18μm 두께의 구리포일 상에 도포되었다. 그 후, 120℃의 진공오븐에서 슬러리를 건조하여, 용매 및 수분을 증발시켰으며, 건조시간은 약 12시간이었다. 건조된 슬러리를 기준으로 하여, 음극에 로딩된 질량은 1.5 mg/cm²였다.

[0085] THF 용매조건 하에서 추가적으로 어닐링을 진행하기 위하여, 상기 음극을 80 mL의 바이알에 위치시켰다. 구체적으로, 상기 바이알은 THF가 포화된 상태였으며, THF어닐링(THF annealing) 시간은 약 4 시간이었다. THF어닐링이 종료된 후, 추가로 330℃의 온도조건 및 비활성 분위기에서 30℃분간 THF어닐링된 음극을 열적으로 어닐링하여, 본 발명의 음극을 수득하였다.

[0086] 실시예 2. 어닐링의 온도조건이 270℃일 때의 음극

[0087] 실시예 1과 동일하게 진행하되, THF어닐링된 음극을 270℃ 온도조건에서 열적으로 어닐링하였다.

[0088] 실시예 3. 어닐링의 온도조건이 240℃일 때의 음극

[0089] 실시예 1과 동일하게 진행하되, THF어닐링된 음극을 270℃ 온도조건에서 열적으로 어닐링하였다.

[0090] 비교예 1. 어닐링의 온도조건이 215℃일 때의 음극

[0091] 실시예 1과 동일하게 진행하되, THF어닐링된 음극을 215℃ 온도조건에서 열적으로 어닐링하였다.

[0092] 평가 1. 음극활물질의 구조평가

[0093] 이하는 상술한 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 음극과 관련하여, 각 음극에 포함된 음극활물질의 구조적 특성을 평가한 것이다. 도 2a, 도 2b, 도 3 및 도 4는 실시예 1과 관련된 도면이고, 도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 관련된 도면이다.

[0094] 도 2a 및 도 2b는 각각 상면과 측면에서 바라본 본 발명의 일 화합물의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 도면이다. 도 3은 본 발명의 일 화합물의 입체구조 및 그 결정상을 3차원으로 도시한 도면이다. 도 3의 입체구조는 몬테 카를로 계산방식(Monte Carlo computational study)에 의하여 도출된 것이다. 한편, 도 3의 좌하단에 도시된 화살표 및 숫자는 입체구조가 도시된 좌표계의 방향을 의미한다. 이 때, 도 3의 [100]은 상면을 의미할 수 있다. 또한, 탄소원자 및 탄소원자와 연결된 결합은 회색으로 도시되었으며, 불소원자는 적색으로 도시되었고, 수소원자는 흰색으로 도시되었다. 더하여, 도 3의 내부에 표시된 격자는 결정격자(crystal lattice)를 의미한다.

[0095] 도 3을 참조하면, 본 발명의 음극에 포함된 상기 화학식 6(단, 화학식 6은 화학식 1과 같다)으로 표시되는 화합

물은 굽은구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 더하여, 화합물에 치환된 각각의 불소원자가 대칭적으로 위치하여, 상기 화합물은 굽은구조를 취함에도 여전히 쌍극자 모멘트가 0에 준할 것임을 예측할 수 있다. 더하여, 후술하는 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku D/MAX25000V/PC power diffractometer, Cu K α radiation, $\lambda=1.54178$ Å) 측정결과와 같이 상기 결정격자의 대칭성(즉, 결정상의 대칭성)은 P2₁/c인 것을 추측할 수 있다.

[0096] 구체적으로, 상기 실시예 1의 음극의 음극활물질을 XRD로 관측한 결과, 7.04° , 12.68° , 14.06° , 14.50° , 16.66° , 18.08° , 18.86° , 21.84° , 22.18° , 23.24° , 및 24.10° 의 각도조건에서 유의미한 피크(peak)가 관측되었다. 상기 각도조건은 각각 0.50, 0.90, 1.00, 1.03, 1.18, 1.28, 1.34, 1.55, 1.57, 1.64, 및 1.70 Å⁻¹ 의 산란벡터(q) 값에 상응하며, 각각 (100), (011), (200), (111), (012), (112), (211), (212), (020), (120), 및 (121)의 평면에 의한 산란이 관측되었음을 의미한다. 따라서, 상술한 측정결과로부터 본 발명의 음극활물질은 P2₁/c 결정상을 포함하는 것을 추론할 수 있다.

[0097] 도 4는 본 발명의 음극활물질을 TEM으로 촬영한 결과를 도시한 도면이다. 본 발명의 음극활물질의 구조를 관찰하고자, 다이아몬드 나이프를 포함하는 울트라마이크로톰(Ultramicrotome, RMC CR-X)으로 실시예 1의 음극활물질을 50 내지 100 nm 두께의 박막으로 성형하였다.

[0098] 도 4를 참조하면, THF어닐링만이 수행된 음극(미도시)과는 달리, 330°C 온도조건에서 추가로 어닐링을 진행한 음극의 경우, 선택적 영역의 전자회절(Selective area electron diffraction, SAED)이 강하게 관측된 것을 알 수 있다. 상술한 바와 같은 SAED는 본 발명의 음극활물질이 다수의 결정을 포함하는 것을 의미한다.

[0099] 특히, 도 5를 참조하면, 본 발명의 음극활물질은 추가적인 열적 어닐링을 통함으로써 결정상 및 특유의 결정성(P2₁/c)을 가지게 되는 것을 알 수 있다. 도 5는 어닐링 온도변화에 따른 GIWAX회절(*in situ* grazing incidence wide-angle X-ray scattering)의 변화를 도시한 도면이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 추가적인 열적 어닐링의 온도조건이 상승할수록, q = 0.67 Å⁻¹ 의 피크가 단조감소하며, q = 0.49 Å⁻¹ 인 피크가 새로이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 피크의 변화는 추가적인 어닐링에 의하여, 본 발명의 음극활물질의 결정상 및 결정성이 변화하게 되는 것을 의미한다. 더하여, 일응 결정성이 P2₁/c로 변형된 음극활물질은 저온에서도 여전히 동일한 결정성을 유지하게 된다.

[0100] 제조예 1. 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차전지

[0101] 상기 실시예 1의 음극을 작동전극으로 하고, 300 μm의 리튬 포일을 상대전극으로 하는 2032 타입의 코인셀을 제조하였다. 분리막은 폴리에틸렌 필름이었으며, 전해액은 1M의 LiPF₆를 포함하며, 용매는 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸카보네이트(DEC) 30/70 질량% 혼합액이었다.

[0102] 평가 2. 본 발명의 리튬 이차전지의 특성평가

[0103] 도 6은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 도면이다. 정전류 충-방전 프로파일은 WBCS 배터리 테스터(Wonatech 제)를 사용하여 0.02 V 내지 3.00 V vs Li/Li⁺ 범위에서 측정되었다.

[0104] 도 6을 참조하면, 본 발명의 리튬 이차전지에 포함된 음극의 전압 프로파일은 0.02 V(컷오프 전위)까지 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 더하여, 전류밀도가 100 mA/g일 때, 가역용량이 약 160 mAh/g인 것을 확인할 수 있다. 도 6에 도시된 바에 따르면, 본 발명의 음극에 관한 전압의 플랫은, 종래의 카르보닐기 기반의 유기전극과 달리, 인가된 전류와 무관하게 일정한 경향을 보인다. 특히, 전류밀도가 7000 mA/g 일 때, 가역용량이 약 100 mAh/g인 것으로 나타났다.

[0105] 도 7은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 순환전압곡선을 도시한 도면이다. 순환전압곡선은 다채널 전위기(multichannel potentiostats, BioLogic 제, VSP-300)를 사용하여 다양한 스캔 속도에서 측정되었다. 스캔속도는 0.1 내지 1.0 mV/s였다. 도 7에 내삽된 도면은 주사속도(sweep rate, v) 대비 피크전류(i_p)의 값 변화를 로그-로그 스케일로 나타낸 것이다.

[0106] 도 7을 참조하면, 본 발명의 상기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물은 음극활물질로 사용되었을 시에 더욱 개선된 고속 충방전 특성을 보이게 된다는 점을 기대할 수 있다. 세부적으로, 도 7에 내삽된 도면을 참조하면, 본 발명의 상기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 음극활물질로 사용할 시에, log(v)과 log(i_p)의 비가 0.87에

달하는 것을 확인할 수 있다. $\log(v)$ 과 $\log(i_p)$ 의 비가 1에 가까울수록 커패시터로서의 성격이 커지며, $\log(v)$ 과 $\log(i_p)$ 의 비가 0.5에 가까울수록 배터리로서의 성격이 커진다는 점을 고려하면, 본 발명의 음극활물질은 유사-커패시터로서의 성격을 가지는 것을 알 수 있다.

[0107] 도 8은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 율속특성을 도시한 도면이다. 도 8을 참고하면, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극이 7000 mA/g의 고전류밀도 조건에서 100 mAh/g의 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 더하여, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 상당한 변화 없이 42번째 사이클에서 160mAh/g에 달하는 회복된 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 도 9는 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 도면이다. 도 9의 가로축은 충-방전 사이클 횟수를, 세로축은 각각 비용량(mAh/g) 및 쿨롱효율(%)을 나타낸다. 도 9에 도시된 화살표는 각 플롯이 연관된 세로축을 표시한다. 전류밀도는 1000 mA/g로 일정하였다. 도 9를 참조하면, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극이 400 회의 충-방전 사이클을 반복하여도 99.4%의 쿨롱효율과 200 mAh/g의 비용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0109] 상술한 점을 종합하였을 때, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 안정적인 율속특성 및 고율특성, 충방전 특성을 모두 갖춘 것으로 판단된다.

[0110] 제조예 2. 본 발명의 음극을 포함하는 소듐 이차전지

[0111] 상기 실시예 1의 음극을 작동전극으로 하고, 소듐 포일을 상대전극으로 하는 2032 타입의 코인셀을 제조하였다. 분리막은 폴리에틸렌 필름이었으며, 전해액은 1M의 NaCF_3SO_3 를 포함하며, 용매는 디메틸에테르(DME)이었다.

[0112] 평가 3. 본 발명의 소듐 이차전지의 특성평가

[0113] 도 10은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 도면이다. 정전류 충-방전 프로파일은 WBCS 배터리 테스터(Wonatech 제)를 사용하여 0.02 V 내지 3.00 V vs Na/Na^+ 범위에서 측정되었다.

[0114] 도 10을 참조하면, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극은 전류밀도가 100 mA/g일 때, 가역용량이 약 125 mAh/g인 것으로 나타났다. 특히, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극이 4000 mA/g의 고전류밀도 조건에서도 약 65 mAh/g의 용량을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0115] 도 11은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 순환전압곡선을 도시한 도면이다. 순환전압곡선은 다채널 전위기(multichannel potentiostats, (BioLogic 제 /VSP-300)를 사용하여 다양한 스캔 속도에서 측정되었다. 도 11의 플롯 중 채색된 영역은, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극이 충-방전과정에서 커패시터와 유사한 메커니즘으로 작동하는 정도를 표시한 것(약 91%)이다. 소듐이온은 리튬이온 보다 큰 반지름을 가지므로, 충전과정에서 표면 산화-환원 작용이 더욱 활발하게 이루어지게 된다. 그 결과, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극에 비하여 더욱 커패시터에 가까운 충-방전 특성을 보이게 된다.

[0116] 도 12는 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 율속특성을 도시한 도면이다. 본 발명의 소듐 이차전지용 음극이 4000 mA/g의 고전류밀도 조건에서 65 mAh/g의 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 더하여, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극은 상당한 변화 없이 45번째 사이클에서 108 mAh/g에 달하는 회복된 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 도 13은 본 발명의 소듐 이차전지용 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 도면이다. 도 13의 가로축은 충-방전 사이클 횟수를, 세로축은 각각 비용량(mAh/g) 및 쿨롱효율(%)을 나타낸다. 도 13에 도시된 화살표는 각 플롯이 연관된 세로축을 표시한다. 전류밀도는 400 mA/g로 일정하였다. 도 13을 참조하면, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극이 100 회의 충-방전 사이클을 반복하여도 99.8%의 쿨롱효율과 약 170 mAh/g의 비용량을 일정하게 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 상술한 점을 종합하였을 때, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극은 안정적인 율속특성 및 고율특성, 충방전 특성을 모두 갖춘 것으로 판단된다.

[0119] 또한, 본 발명의 전기음성적인 치환기가 도입된 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 음극활물질은 커패시터와 유사한 메커니즘에 따라 고율로 리튬이온 또는 소듐이온의 충-방전이 가능하다.

[0120] 또한, 본 발명의 전기음성적인 치환기가 도입된 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체를 포함하는 음극활물질은 리튬이

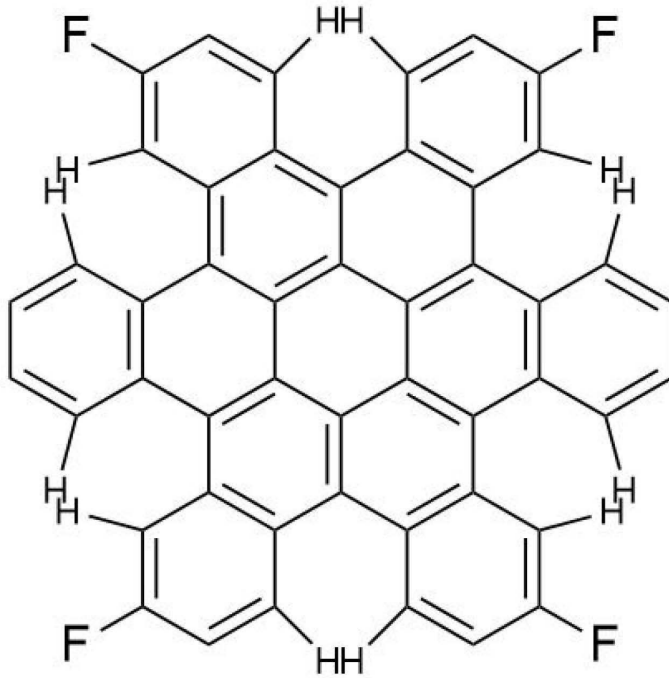
온 및 소듐이온의 저장용량이 향상된 것을 특징으로 한다.

[0121] 또한, 본 발명의 음극의 제조방법에 따라 휘어진 헥사벤조코로넨 유도체의 결정상을 일정하게 유도함으로써 안정적인 율속특성을 나타내고, 고율로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질을 제조할 수 있다.

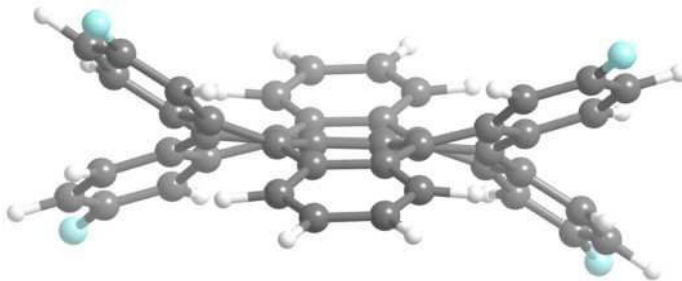
[0122] 또한, 본 발명의 고율로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질을 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지를 제조할 수 있다.

도면

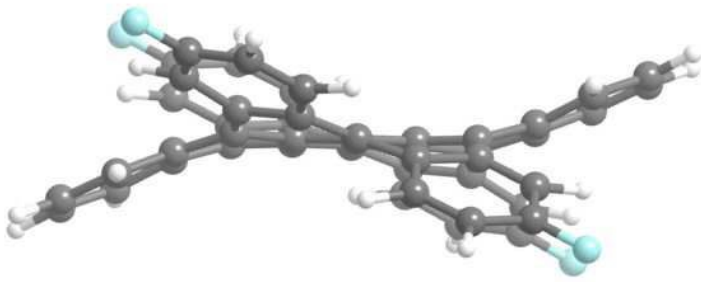
도면1



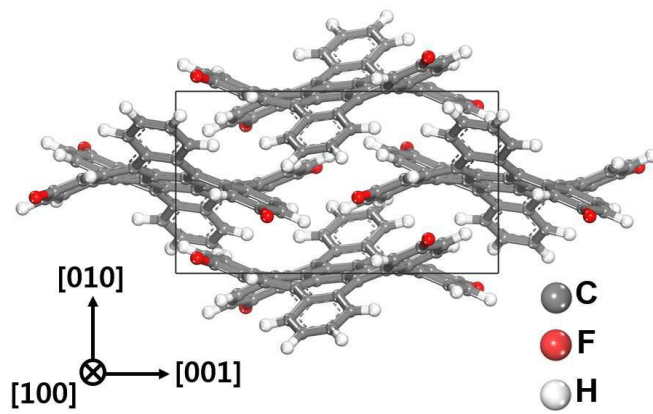
도면2a



도면2b



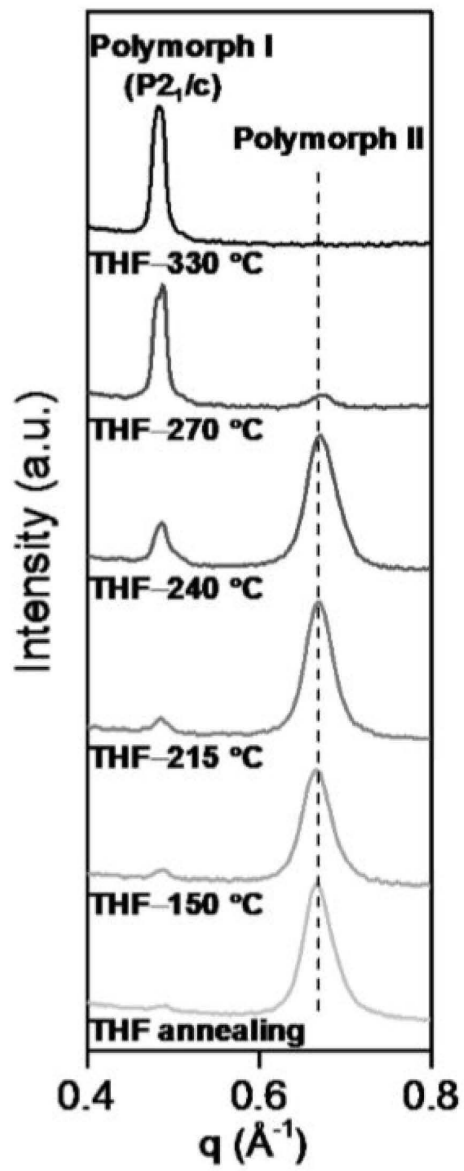
도면3



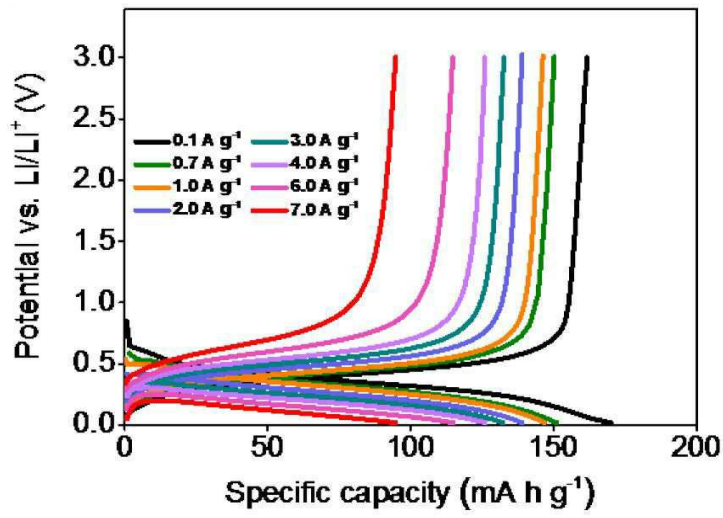
도면4



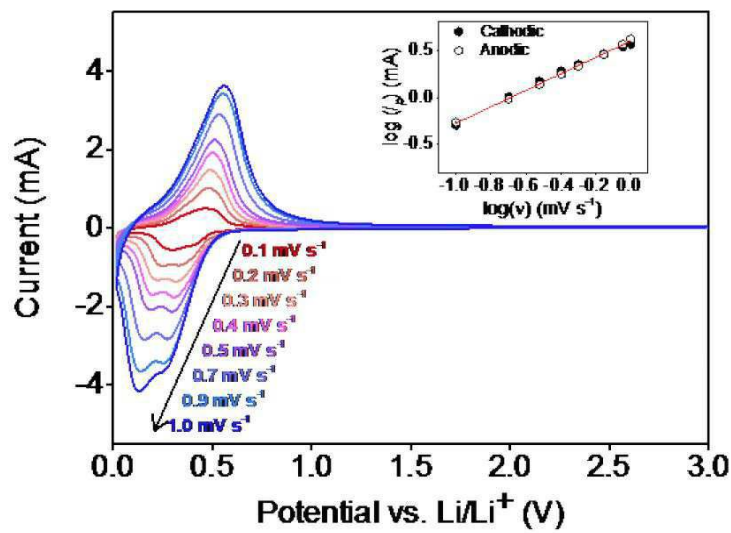
도면5



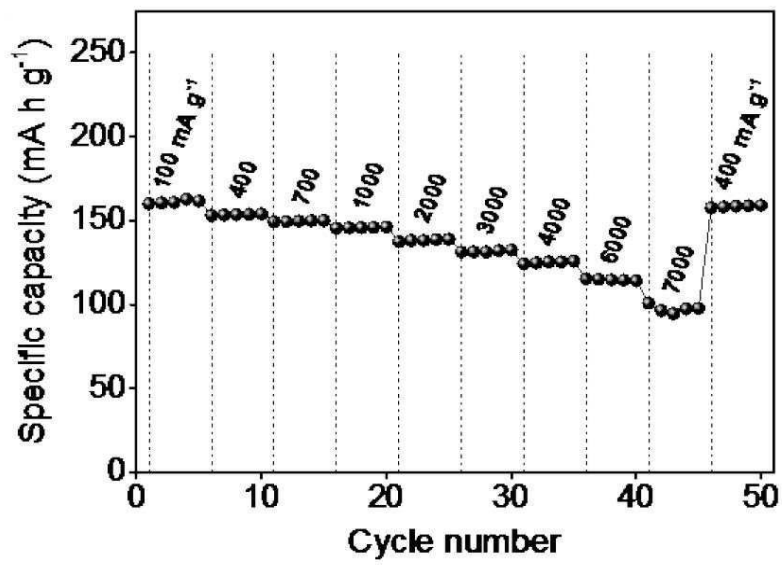
도면6



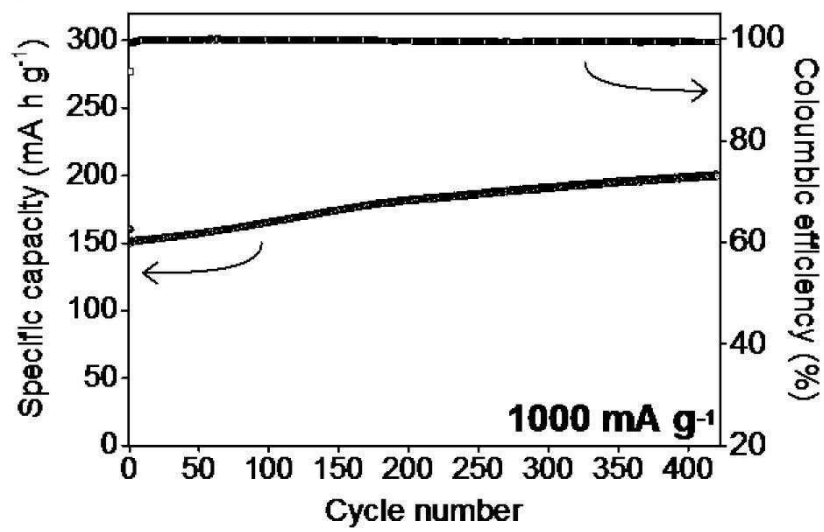
도면7



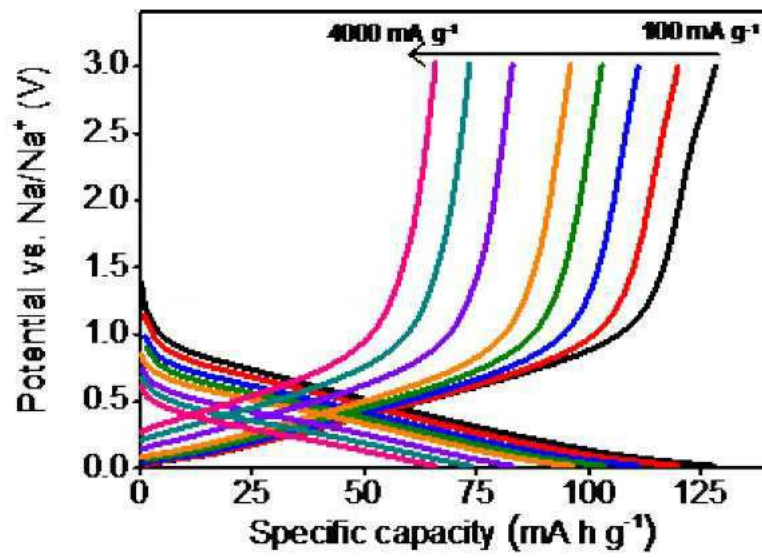
도면8



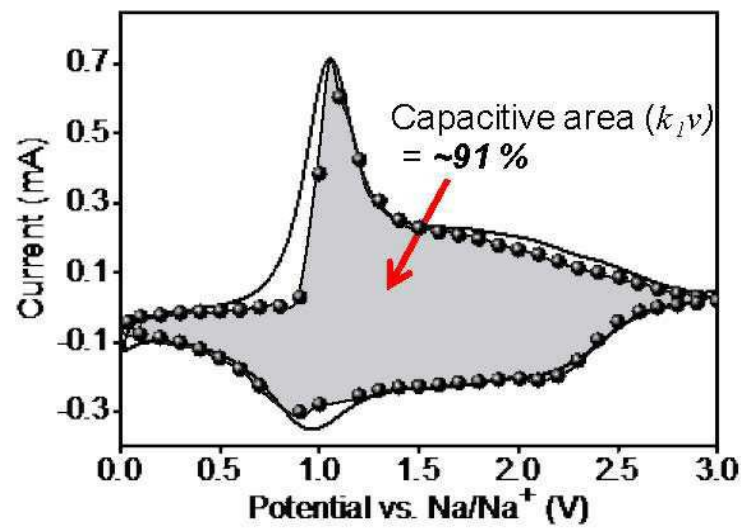
도면9



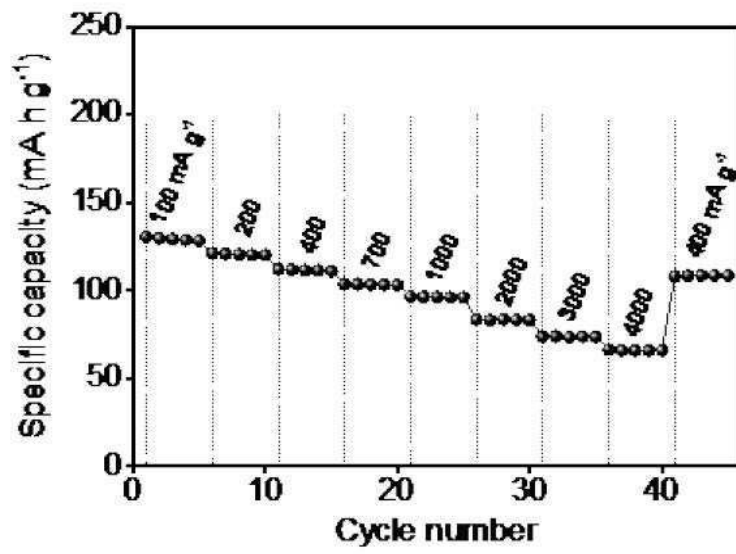
도면10



도면11



도면12



도면13

