



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0133879
(43) 공개일자 2010년12월22일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0116849

(22) 출원일자 2009년11월30일

심사청구일자 2009년11월30일

(30) 우선권주장

1020090052604 2009년06월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

안효준

경상남도 진주시 신안동 평거2차현대아파트 201동 1303호

조규봉

경상남도 진주시 금산면 장사리 현대아이파크 10 1동 1002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이현수, 김종선, 김태현, 정홍식

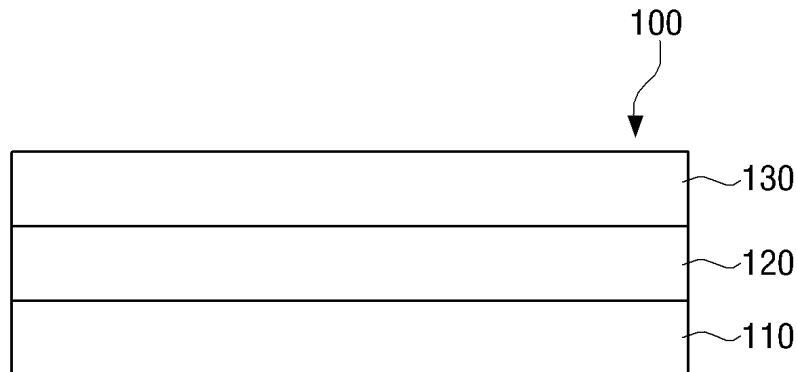
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 첨가제 및 금속 황화물을 포함하는 양극용 전극과 그 제조방법 및 이를 이용한 전지

(57) 요약

나트륨 이온 전달을 통해 전기 에너지를 발생시키는 나트륨 전지에 사용되는 양극용 전극이 개시된다. 본 전극은, 천이금속 또는 촉매제로 이루어진 첨가제 및 첨가제와 함께 혼합되어 전극을 형성하는 금속 황화물을 포함한다. 여기서, 첨가제는 Ni이고, 금속 황화물은 Ni_3S_2 가 될 수 있으며, 그 혼합 비율은 다양하게 설정될 수 있다. 첨가제가 추가됨에 따라, 과충전 현상이 방지되는 나트륨 전지를 구현할 수 있게 된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

조권구

경상남도 진주시 평거동 들말한보아파트 105동 207호

안주현

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 202동 1204호

김기원

경상남도 진주시 평거동 737 한보타운 101동 1409호

남태현

경상남도 진주시 평거동 191번지 들말홍한타운 110동 405호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 03-2009-0381

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 미래유망융합기술파이오니어사업

연구과제명 (세부-1)인체이식형 나노배터리 개발

기여율

주관기관 경상대학교

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

나트륨 이온 전달을 통해 전기 에너지를 발생시키는 나트륨 전지에 사용되는 양극용 전극에 있어서,
천이금속 또는 촉매제로 이루어진 첨가제; 및,
상기 첨가제와 함께 혼합되어 전극을 형성하는 금속 황화물;을 포함하는 양극용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 첨가제는 Ni 이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 가인 것을 특징으로 하는 양극용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 첨가제 및 상기 금속 황화물은 1:4, 1:1, 4:1 비율 중 하나의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 양극용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 천이 금속은, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub 중 하나이며,
상기 촉매제는 PtCo, Ag/C, CuO, NiO, FeO, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Pt/C, PT 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속 황화물은, Ag_2S , As_2S_3 , CdS, CuS, Cu_2S , FeS, FeS_2 , HgS, MoS_2 , Ni_3S_2 , NiS, NiS_2 , PbS, TiS_2 , MnS, Sb_2S_3 중 하나인 것을 특징으로 하는 양극용 전극.

청구항 6

첨가제 및 금속 황화물을 볼 밀링 방식으로 믹싱하는 단계; 및
상기 믹싱된 첨가제 및 금속 황화물을 특정 조건에서 건조시켜, 양극용 전극을 제작하는 단계;를 포함하는 양극용 전극의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 첨가제는 Ni 이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 인 것을 특징으로 하는 양극용 전극의 제조 방법.

청구항 8

무전해 도금 방식으로 첨가제를 금속 황화물 표면에 코팅시키는 단계,
상기 첨가제가 코팅된 금속 황화물을 세척하고 건조시키는 단계; 및
상기 첨가제가 코팅된 금속 황화물을 전극 형태로 제작하는 단계;를 포함하는 양극용 전극 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 인 것을 특징으로 하는 양극용 전극의 제조 방법.

청구항 10

천이금속 또는 촉매제로 이루어진 첨가제;

금속 황화물이 혼합된 양극용 전극;

나트륨 물질로 이루어진 음극용 전극; 및

상기 양극용 전극 및 상기 음극용 전극 사이에 배치되어, 나트륨 이온을 전달하여 전기 에너지를 발생시키는 전해질;을 포함하는 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12

급랭응고법으로 첨가제를 금속 황화물과 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 분쇄하여 분말로 제조하는 단계; 및

상기 분말을 전극 형태로 제작하는 단계;를 포함하는 양극용 전극의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극용 전극 및 이를 이용하는 나트륨 전지에 대한 것으로, 보다 상세하게는 첨가제 및 금속 황화물을 포함하는 양극용 전극 및 이를 이용하는 나트륨 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 기술의 발달에 힘입어, 점차 다양한 형태의 전자기기가 개발되고 있다. 전자기기는 기본적으로 전기 에너지를 사용하기 때문에 전자기기의 형태에 적합한 전지에 대한 개발 노력도 함께 이루어지고 있다.

[0003] 통상적으로 2차 전지는 음극 물질에 따라 리튬 전지 및 나트륨 전지로 구분될 수 있다. 현재로서는 리튬(이온) 전지가 많이 사용되고 있으며, 이에 따라, 리튬 전지에 대한 연구는 많이 진행되고 있었다. 반면, 상온에서 동작하는 나트륨 전지에 대한 연구는 상대적으로 미미했다.

[0004] 하지만, 최근의 2차 전지 연구 방향은 고용량, 고효율 특성을 갖는 재료의 개발에 초점을 맞추고 있으며, 이에 따라, 나트륨 전지에 대한 연구가 주목받고 있다.

[0005] 나트륨 전지에 사용되는 양극용 전극 물질로는 통상적으로 Ni_3S_2 가 사용될 수 있다. 도 1은 Ni_3S_2 를 양극 물질로 사용하고 Na를 음극 물질로 사용한 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

[0006] 도 1에서 상측 그래프들(a)은 일정한 전류 밀도로 충전하였을 때의 전압 변화를 나타내는 충전 곡선이고, 하측 그래프들(b)은 방전에 해당하는 방전 곡선을 나타낸다. 구체적으로는, a, b 그래프는 450mA/g의 전류 밀도로, 1C의 방전속도로 전류를 인가하였을 때의 종래 전지의 방전 용량을 측정한 그래프이다. 1C 방전속도란 1시간 충전하고 1회 방전하는 속도를 의미한다.

[0007] 충전 중지 전압을 2.6V로, 방전 중지 전압을 0.4V로 정해둔 상태에서, 도 1에 따르면, 초기 1, 2회 충방전시에는 적정 용량 충전 후 충전 중지 전압인 2.6V에 도달되어 충전이 완료되지만, 28회 충방전시에는 2.6V로 도달하지 못하고 계속 충전이 지속되는 과충전 상태가 됨을 알 수 있다. 또한, 28회 충방전이 이루어졌을 때의 용량은 360mAh/g 정도밖에 되지 않음을 알 수 있다.

[0008] 한편, 도 1의 c 그래프는 2C 방전 속도로 측정하였을 때의 최초 방전 특성을 나타낸다. 2C 방전 속도로 전류를 인가하였을 때, 용량은 대략 70mAh/g 정도에 불과하다. 따라서, 1C 방전속도로 인가할 때의 용량 450mAh/g보다 급격하게 떨어짐을 알 수 있다.

[0009] 이상과 같이, 현재의 나트륨 전지 구성은 충방전이 몇차례 발생하지 않은 상태에서도 과충전 현상이 발생하는 문제점이 있었다. 과충전은 전지의 구조를 변경시키는 등의 악영향을 미칠 수 있다. 따라서, 종래의 나트륨 전지 구조로는 제품 적용이 어렵다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명은 이상과 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 첨가제를 추가하여 고속충방전이 가능하고, 과충전 현상을 억제시킬 수 있는 양극용 전극 및 이를 이용하는 나트륨 전지를 제공함에 있다.

과제 해결수단

[0011] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극용 전극은, 천이금속 또는 촉매제로 이루어진 첨가제 및 상기 첨가제와 함께 혼합되어 전극을 형성하는 금속 황화물을 포함한다.

[0012] 여기서, 상기 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 가 될 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 첨가제 및 상기 금속 황화물은 1:4, 1:1, 4:1 비율 중 하나의 비율로 혼합될 수 있다.

[0014] 한편, 상기 천이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub 중 하나가 될 수도 있으며, 상기 촉매제는 PtCo, Ag/C, CuO, NiO, FeO, $Co(OH)_2$, Pt/C, PT 중 하나가 될 수도 있다.

[0015] 그리고, 상기 금속 황화물은 Ag_2S , As_2S_3 , CdS, CuS, Cu_2S , FeS, FeS_2 , HgS, MoS_2 , Ni_3S_2 , NiS, NiS_2 , PbS, TiS_2 , MnS, Sb_2S_3 중 하나가 될 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극용 전극의 제조 방법은, 첨가제 및 금속 황화물을 볼 밀링 방식으로 믹싱하는 단계 및 믹싱된 첨가제 및 금속 황화물을 특정 조건에서 건조시켜, 양극용 전극을 제작하는 단계를 포함한다.

[0017] 여기서, 상기 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 가 될 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 예에 따른 양극용 전극 제조방법은, 무전해 도금 방식으로 첨가제를 금속 황화물 표면에 코팅시키는 단계, 상기 첨가제가 코팅된 금속 황화물을 세척하고 건조시키는 단계 및 상기 첨가제가 코팅된 금속 황화물을 전극 형태로 제작하는 단계를 포함한다.

[0019] 여기서, 상기 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 가 될 수 있다.

[0020] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는, 천이금속 또는 촉매제로 이루어진 첨가제와, 금속 황화물이 혼합된 양극용 전극, 나트륨 물질로 이루어진 음극용 전극 및 상기 양극용 전극 및 상기 음극용 전극 사이에 배치되어, 나트륨 이온을 전달하여 전기 에너지를 발생시키는 전해질을 포함한다.

[0021] 여기서, 첨가제는 Ni이고, 상기 금속 황화물은 Ni_3S_2 가 될 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극용 전극 제조 방법은, 급랭응고법으로 첨가제를 금속 황화물과 혼합하는 단계, 상기 혼합물을 분쇄하여 분말로 제조하는 단계, 및 상기 분말을 전극 형태로 제작하는 단계를 포함한다.

효 과

[0023] 이상과 같은 본 발명의 다양한 실시 예에 따르면, 과충전 현상을 최대한 억제할 수 있고, 고속 충방전시에 방전 용량의 감소 정도도 최소화 시킬 수 있는 양극용 전극을 구현할 수 있게 된다. 이에 따라, 본 양극용 전극을 이

용하는 나트륨 전지 제작이 가능해진다. 따라서, 나트륨 전지를 이용한 전자 제품의 개발 및 보급을 촉진시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 자세하게 설명한다.
- [0025] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구성을 나타내는 도면이다.
- [0026] 도 2에 따르면, 본 전지(100)는 양극용 전극(110), 전해질(120), 음극용 전극(130)을 포함한다. 본 전지(100)에 사용되는 음극용 전극(130)은 Na으로 이루어질 수 있다. 따라서, 본 전지(100)는 나트륨 전지(Na battery)에 해당한다. 구체적으로는 Na-S 전지에 해당한다.
- [0027] 전해질(120)은 양극용 전극(110) 및 음극용 전극(130) 사이에서 이온을 전달해주는 역할을 한다. 전해질(120)은 고체 전해질 또는 액체 전해질로 이루어질 수 있다. 전해질(120)의 일 예로, 본 전지(100)에서는 TEGDME가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 사용되는 다른 전해질로도 구현될 수 있음은 물론이다.
- [0028] 도 2에서, 양극용 전극(110), 전해질(120), 음극용 전극(130)은 각각 막 형태로 제작되어 순차적으로 적층된 형태로 도시되었으나, 이는 일 예에 불과하며, 각 구성의 형상 및 위치는 반드시 도 2에 한정되는 것은 아니다. 즉, 양극용 전극(110), 전해질(120), 음극용 전극(130) 각각은 막 형태가 아니라 실 형태가 될 수도 있다. 예를 들어, 양극용 전극(110) 또는 음극용 전극(130)이 실 형태로 제작되면, 전해질(120)이 그 표면을 덮는 형태로 형성되고, 나머지 전극(130 또는 110)이 다시 전해질(120) 표면을 덮는 형태로 형성되어, 실 형태의 전지로 구현될 수도 있다.
- [0029] 도 2의 양극용 전극(110)은 첨가제 및 금속 황화물을 포함한다. 첨가제는 금속 황화물과 혼합되어 양극용 전극(110)을 형성함으로써 과충전 현상 및 방전 용량 감소 현상을 억제하는 기능을 한다.
- [0030] 첨가제로는 천이 금속 또는 촉매제 등이 사용될 수 있다.
- [0031] 주기율 표 상에 나와 있는 천이금속 들은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub 이므로, 이 중 하나가 첨가제로 사용될 수 있다.
- [0032] 촉매제의 예로는 PtCo, Ag/C, CuO, NiO, FeO, Co(OH)₂, PT, Pt/C 등이 있으므로, 이 중 하나가 첨가제(111)로 사용될 수 있다.
- [0033] 이하의 명세서에서는 그 중 Ni을 사용하는 경우를 일 예로 들어 설명하고 있으며, 후술하는 실험 결과 역시 Ni을 첨가제(111)로 사용하였을 때의 결과를 나타내지만, 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.
- [0034] 한편, 금속 황화물은 황을 포함하는 통상의 전극 재질로 이루어질 수 있다. 일 예로, Ag₂S, As₂S₃, CdS, CuS, Cu₂S, FeS, FeS₂, HgS, MoS₂, Ni₃S₂, NiS, NiS₂, PbS, TiS₂, MnS, Sb₂S₃ 등과 같은 다양한 금속 황화물들 중 하나가 금속 황화물로 이용될 수 있다. 이하의 명세서에서는 이 중 Ni₃S₂가 사용되는 경우를 일 예로 들어 설명하고 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 첨가제로 인한 과충전 및 방전 용량 감소 억제 성능에 대해서는 후술하는 부분에서 설명한다.
- [0035] 한편, 첨가제(111)인 Ni와 Ni₃S₂의 혼합 방법은 각 분말들의 단순 혼합법이 있으며, Ni₃S₂ 분말 표면에 Ni 분말을 석출시키는 방법, 두 분말을 용해 후 냉각하는 방법(급랭응고법) 등이 이용될 수 있다.
- [0036] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극용 전극의 구성을 나타내는 도면이다. 도 3에 따르면 본 양극용 전극(110)은 첨가제(111) 및 금속 황화물(112)이 혼재하는 형태로 이루어질 수 있다. 도 3의 첨가제(111)는 Ni이 될 수 있고, 금속 황화물(112)는 Ni₃S₂가 될 수 있다. 도 3에서와 같이 첨가제(111) 및 금속 황화물(112)입자는 양극용 전극(110) 내에서 서로 분리된 형태로 혼합될 수 있다.
- [0037] 첨가제(111) 및 금속 황화물(112)은 볼 밀링 방식 또는 무전해 도금 방식으로 혼합될 수 있다.
- [0038] 볼 밀링 방식이란 볼 밀링 기기를 이용하여 각 재료들을 믹싱하여 전극을 제작하는 방식이다. 구체적으로는, 첨가제(111)와 금속 황화물(112)과 함께 도전재, 결합제, 용매 등을 볼 밀링 기기에 넣고, 믹싱을 수행한다. 그리

고 나서, 믹싱된 결과물을 특정 조건에서 건조시켜 첨가제(111) 및 금속 황화물(112) 등이 혼합된 양극용 전극(110)을 제작한다. 건조 조건은 다양하게 정해질 수 있으나, 일 예로는 진공 상태의 상온(room temperature)에서 하루 정도의 시간 동안 건조시키는 조건으로 처리할 수 있다.

[0039] 무전해 도금 방식이란 첨가제(111)를 포함한 무전해 도금액을 이용하여 금속 황화물(112) 표면에 화학 환원 반응을 일으켜, 첨가제(111)를 석출시키는 표면 처리 방식을 의미한다. 구체적으로는, 첨가제(111)를 포함한 무전해 도금액에 금속 황화물(112)을 투입시키고, 특정 조건으로 교반작업(stirring)을 수행한 후, 그 결과물을 세척 및 건조시키면 첨가제(111)가 금속 황화물(112) 표면에 석출되어, 코팅된 금속 황화물(112)을 얻을 수 있다. 이를 이용하여, 양극용 전극(110)을 제작할 수 있다.

[0040] 도 4는 무전해 도금 방식 등을 통해 첨가제(111)가 부착된 금속 황화물(112)의 형태의 일 예를 나타내는 도면이다. 도 4에서와 같이 금속 황화물(112), 즉, Ni_3S_2 의 표면에는 적어도 하나 이상의 첨가제(111), 즉, Ni가 부착될 수 있다. 이러한 상태로 양극용 전극(110)을 제작하면, 도 5와 같은 형태가 될 수 있다.

[0041] 도 5는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 양극용 전극(110)의 형태를 나타내는 도면이다. 도 5에 따르면, 양극용 전극(110)은 금속 황화물(112), 첨가제(111) 이외에 도전체(113) 및 결합제(114) 등을 더 포함할 수 있다. 첨가제(111)와 도전체(113)는 금속 황화물(112) 표면에 부착된 상태가 될 수 있고, 결합제(114)는 금속황화물(112)들을 서로 결합시키는 형태가 된다. 도 5에서 금속 황화물(112) 간의 간격은 어느 정도 이격된 것으로 도시되었으나, 이는 설명의 편의를 위한 것이며, 실제로는 서로 조밀하게 결합될 수 있다. 도 5와 같은 양극용 전극(110)의 형태는 무전해 도금 방식을 통해 제작되었을 때 이루어질 수 있다.

[0042] 볼 밀링 방식이나 무전해 도금 방식은 이미 공지된 기술이므로, 더 이상의 구체적인 설명 및 도시는 생략한다.

[0043] 한편, 첨가제(111) 및 금속 황화물(112)의 혼합 비율은 전지 특성을 고려하여 적응적으로 설정될 수 있다. 일 예로, 1:4, 1:1, 4:1 비율 등으로 설정될 수 있으나, 이러한 혼합 비율은 이에 한정되는 것은 아니며, 기재되지 않은 다른 혼합 비율도 채택될 수 있음은 물론이다. 첨가제(111)의 포함 비율이 높아 질 수록 과충전 현상은 더욱 약화되는 대신, 금속 황화물(112)의 포함 비율이 상대적으로 낮아지게 되어 체적 대비 용량은 감소하게 된다. 따라서, 과충전 현상 억제 정도 및 체적 대비 용량을 충분히 고려하여, 혼합 비율을 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

[0044] 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 양극용 전극을 이용하는 전지에 대하여 도 1과 동일한 조건으로 측정한 충방전 특성에 대한 그래프이다. 도 6에서의 양극용 전극은 Ni를 첨가제(111)로 사용하였으며, Ni_3S_2 를 금속 황화물(112)로 사용한 케이스이며, 그 혼합 비율은 $Ni_3S_2 : Ni = 4 : 1$ 로 설정하였고 1C 방전 속도의 전류밀도를 이용하였다.

[0045] 도 6에 따르면, 35회 째 충방전시에도 변함없이 2.6V까지 충전이 이루어져 과충전이 발생하지 않음을 알 수 있다. 이와 같이, 첨가제(111)를 전극에 첨가함으로써 과충전 현상이 개선됨을 확인할 수 있다.

[0046] 도 7은 $Ni_3S_2 : Ni = 4 : 1$ 의 혼합 비율로 제작된 양극용 전극을 이용하는 전지에 대하여 2C 충방전속도로 충방전한 충방전 그래프를 나타낸다. 도 7에서도 도 6과 마찬가지로 35회째 충방전이 수행되더라도 과충전 현상이 전혀 발생하지 않음을 알 수 있다. 특히, 2C 방전속도에서 최초 방전시의 방전 용량은 약 330mAh/g로, 도 1의 c 그래프의 방전 용량 70mAh/g보다 매우 높게 나타남을 알 수 있다. 즉, 2C 고속 충방전시에, 종래의 나트륨전지보다 훨씬 좋은 성능을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이러한 성능은 2C 고속 충방전시에만 한정되는 것이 아니라, 그 이상의 고속 충방전시에도 기대할 수 있다.

[0047] 도 8은 $Ni_3S_2 : Ni = 4 : 1$ 의 혼합 비율로 제작된 양극용 전극을 이용하는 전지에 대하여 3C 충방전속도의 전류밀도에서 충방전 특성을 측정한 그래프이다. 도 8에서도 마찬가지로, 35회째 충방전이 수행되더라도 과충전 현상이 전혀 발생하지 않음을 알 수 있다.

[0048] 도 9는 도 6 내지 8에 비해 Ni의 포함 비율을 증대시킨 상태에서 3C 충방전 속도의 전류 밀도로 측정한 충방전 특성 그래프이다. 구체적으로는, $Ni_3S_2 : Ni = 1 : 4$ 의 혼합 비율로 제작된 양극용 전극을 이용하는 전지에 대한 측정 결과이다. 도 9에 따르면, 100회 충방전이 계속 될 때까지도 과충전 현상이 발생하지 않음을 알 수 있다.

[0049] 이와 같이, 첨가제(111) 및 금속 황화물(112)의 혼합 비율에 따라 다양한 충방전 특성을 얻을 수 있으므로, 전지의 사용 용도에 맞게 적절한 비율을 설정하여, 양극용 전극(110)을 제작하는 것이 바람직하다. 이상과 같은

도면 들에서는 과충전 현상이 발생하지 않는 구체적인 충방전 회수를 언급하였지만, 이는 설명의 편의를 위하여 제공한 수치 예일 뿐이며, 반드시 그 회수까지만 과충전이 발생하지 않는 것은 아니다.

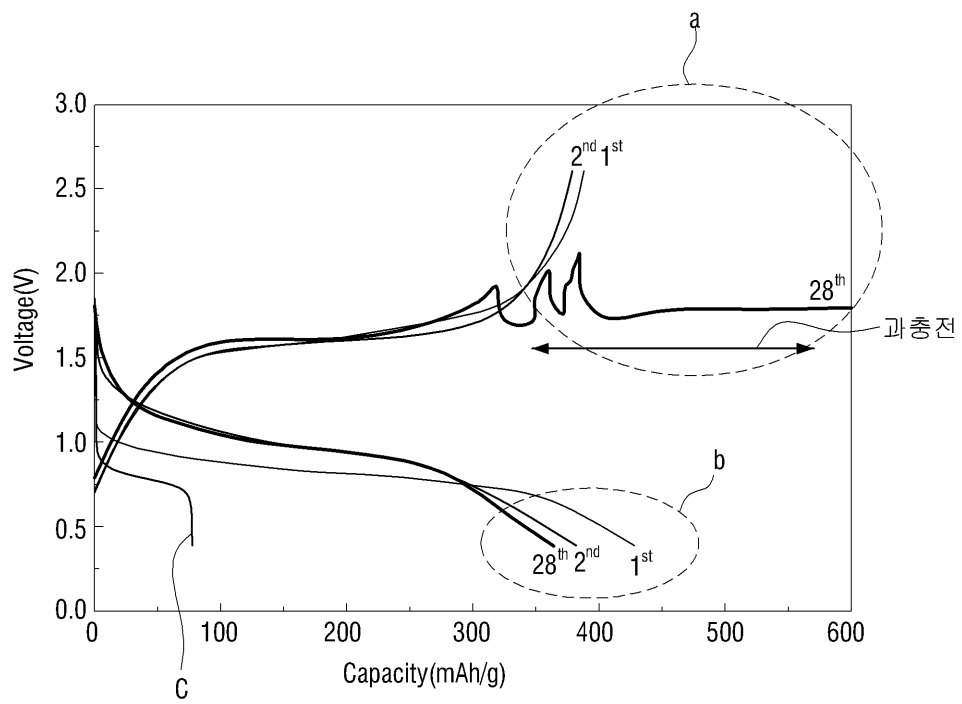
- [0050] 도 10은 반복 회수(cycle number)에 따른 충방전 특성을 나타내는 그래프이다. 도 10을 참조하면, Ni이 첨가제(111)로서 첨가되고, 금속황화물(112) Ni_3S_2 를 갖는 양극용 전극(110)의 C-rate에 따른 충방전 반복 특성을 확인할 수 있다. 즉, 높은 전류가 인가됨에도 불구하고, 양극용 전극(110)의 충방전 특성이 우수한 것을 알 수 있다(2C).
- [0051] 도 11 및 도 12는 급랭 응고법을 이용하여 양극용 전극을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 11을 참조하면, 급랭 응고법으로 첨가제(111)를 금속 황화물(112)과 혼합한다.
- [0052] 구체적으로, 첨가제(111)인 Ni와 금속 황화물(112)인 Ni_3S_2 는 챔버(1110)에 주입된다. 튜브(1120)의 하단으로 첨가제(111)와 금속 황화물(112)이 이동하는 중 전기 인가에 따라 가열된 유도 코일(1130)에 의해, 첨가제(111)와 금속 황화물(112)이 용융될 수 있다. 이 경우, 첨가제(111)와 금속 황화물(112)은 용점이상으로 가열한다.
- [0053] 튜브(1120)의 하단을 통해 용융된 첨가제(111)와 금속 황화물(112)이, 냉각된 회전체(1140)의 표면에 분사되며, 그 결과 용융된 첨가제(111)와 금속 황화물(112)이 고속으로 냉각될 수 있다. 또한, 회전체(1140)가 회전할 때, 회전체(1140) 표면에 냉각된 첨가제(111)와 금속 황화물(112)을 리본(1150)을 이용하여 회전체(1140)로부터 분리시킬 수 있다. 이에 따라, 리본(1150)의 표면에 얇은 판 형태를 갖는 혼합물(1160)이 생성될 수 있다.
- [0054] 혼합물(1160)은 도시된 것처럼, 금속 황화물(112)에 첨가제(111)가 첨가된 구조를 갖는다. 여기서 첨가제(111)와 금속황화물(112)는 20 : 80의 중량 비율로 혼합되는 것이 바람직하지만, 이에 한정되지 않는다. 또한, 회전체(1140)는 구리 휠로 이루어지며, 22m/s로 회전할 수 있다.
- [0055] 그 후, 첨가제(111)와 금속 황화물(112)이 혼합된 혼합물을 분쇄하여 분말로 제조하고, 도 12에서 도시된 것과 같이 분말을 전극 형태로 제작한다. 구체적으로, 금속 황화물(112)을 볼밀링으로 분쇄함으로써 Ni 분말이 Ni_3S_2 분말의 내부와 외부에 형성된 전극 물질을 제조할 수 있다.
- [0056] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

도면의 간단한 설명

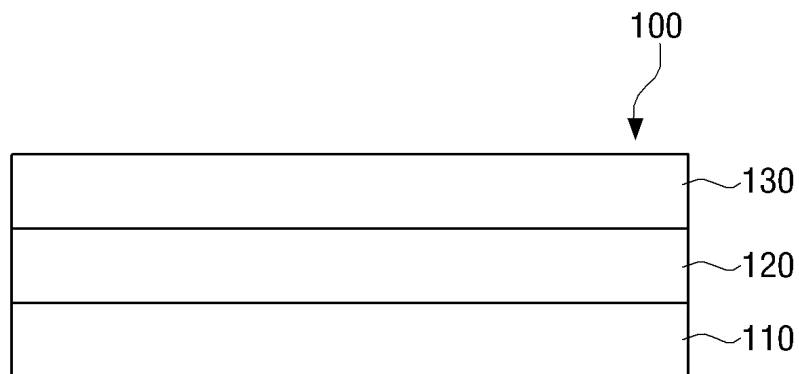
- [0057] 도 1은 종래 나트륨 전지의 충방전 특성을 나타내는 도면,
- [0058] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구성을 나타내는 도면,
- [0059] 도 3 내지 5는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 양극용 전극의 구성을 나타내는 도면, 그리고,
- [0060] 도 6 내지 10은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 양극용 전극을 이용한 전지의 충방전 특성을 다양한 조건하에서 측정한 도면이다.
- [0061] 도 11 및 도 12는 급랭 응고법을 이용하여 양극용 전극을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0062] * 도면 주요 부분에 대한 부호의 설명 *
- [0063] 110 : 양극용 전극
- [0064] 120 : 전해질
- [0065] 130 : 음극용 전극
- [0066] 111 : 첨가제
- [0067] 112 : 금속 황화물

도면

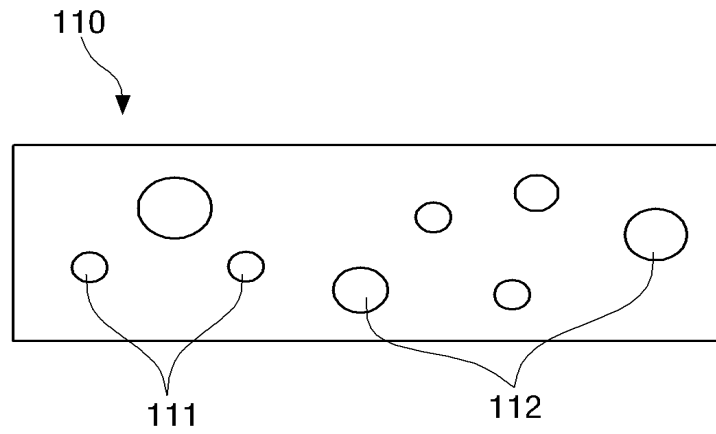
도면1



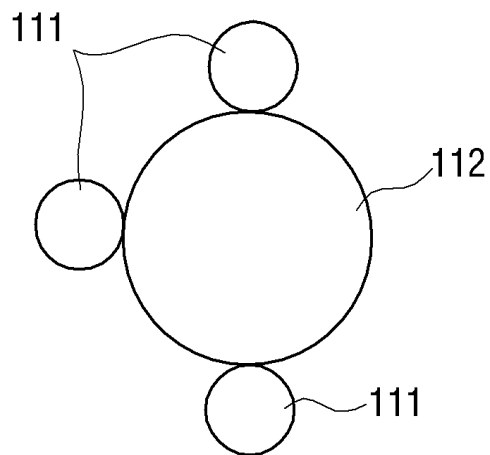
도면2



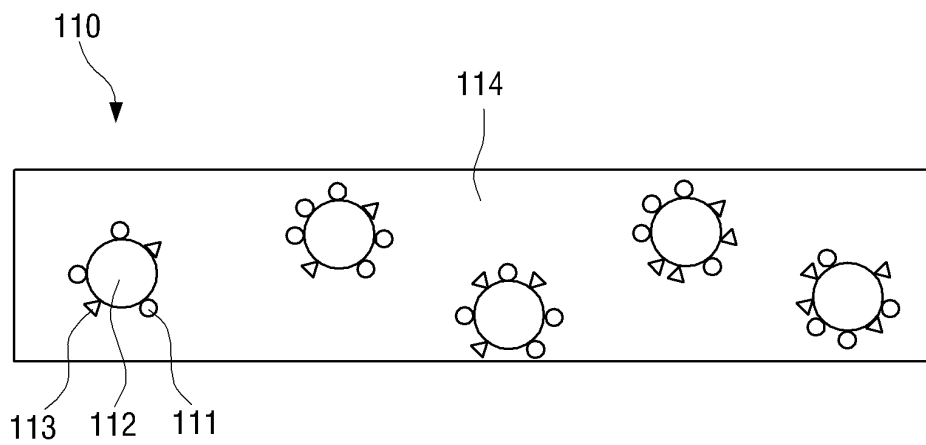
도면3



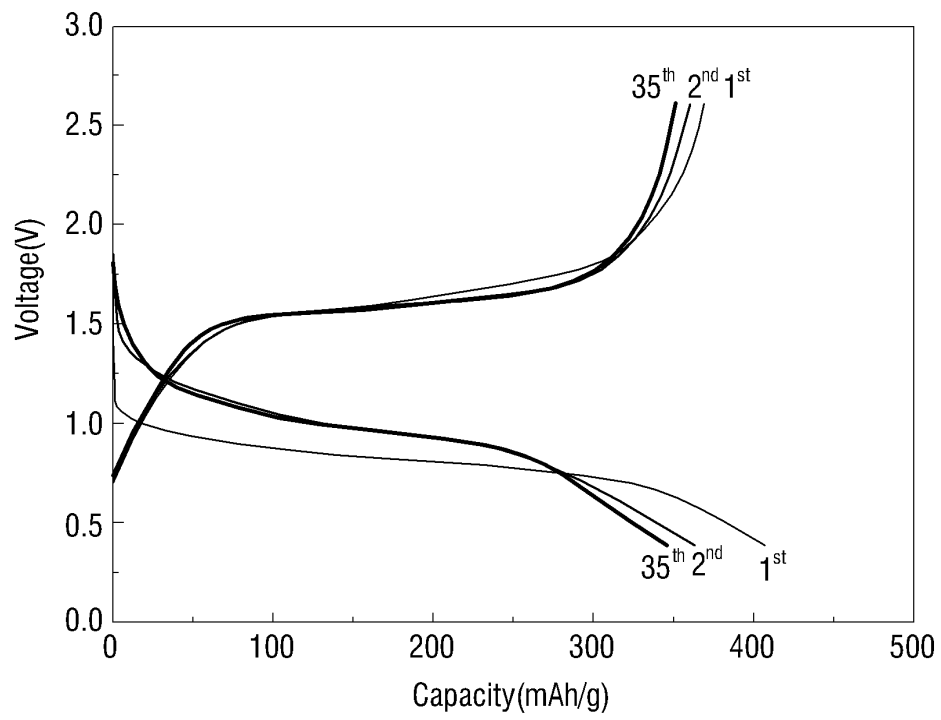
도면4



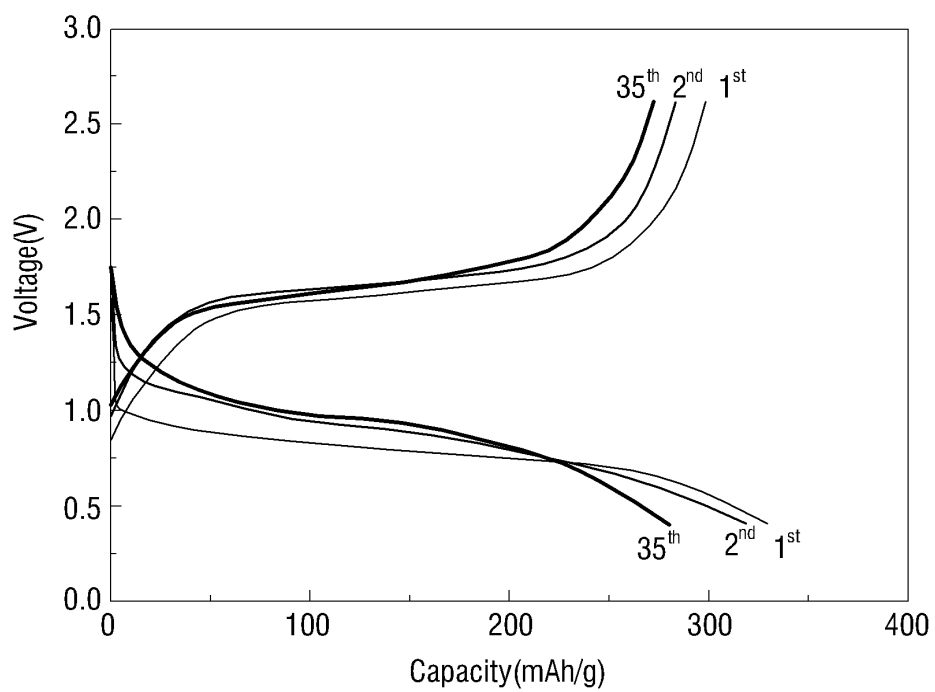
도면5



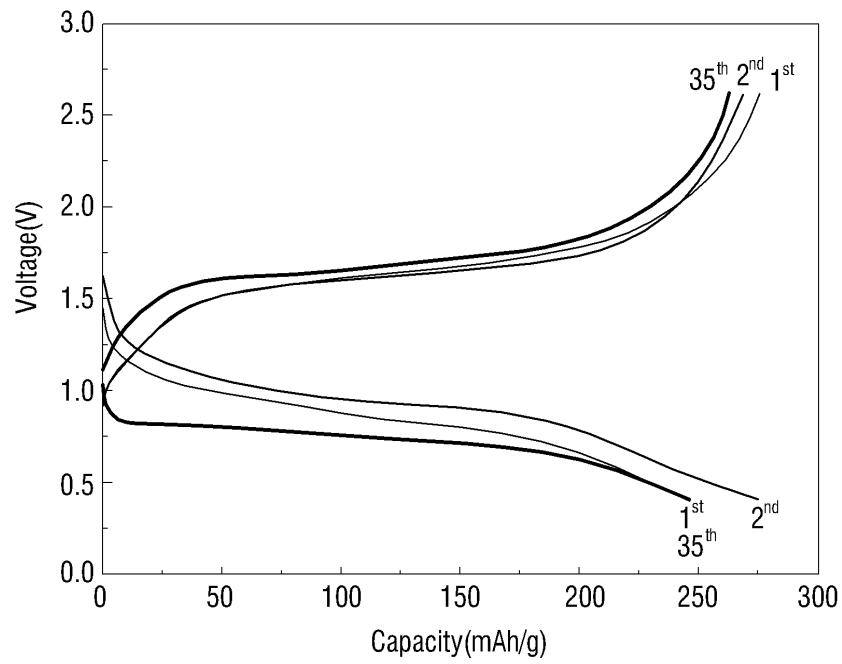
도면6



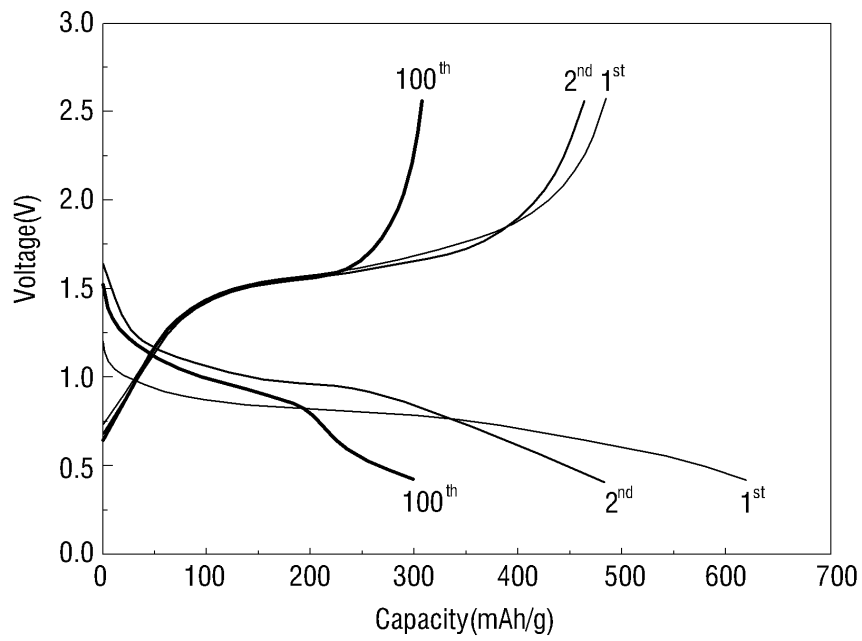
도면7



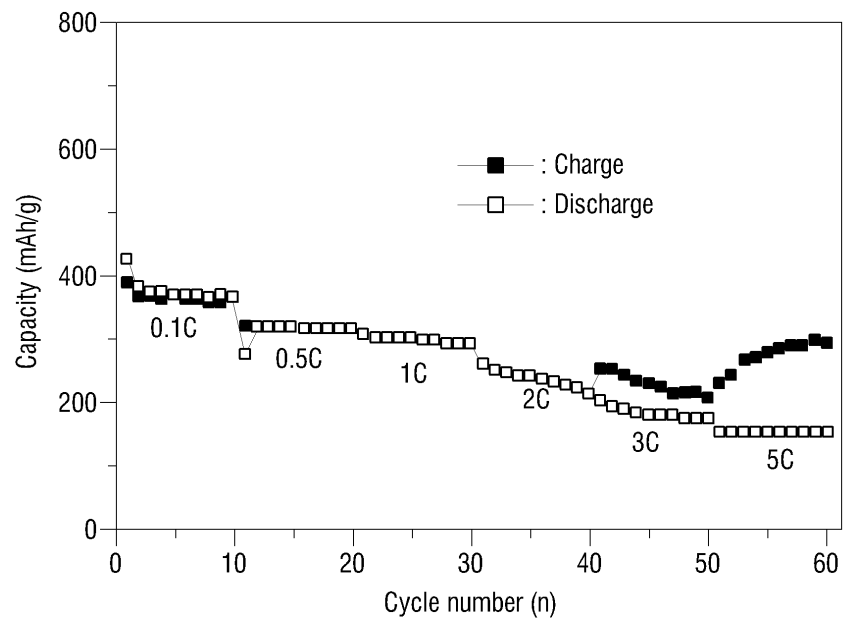
도면8



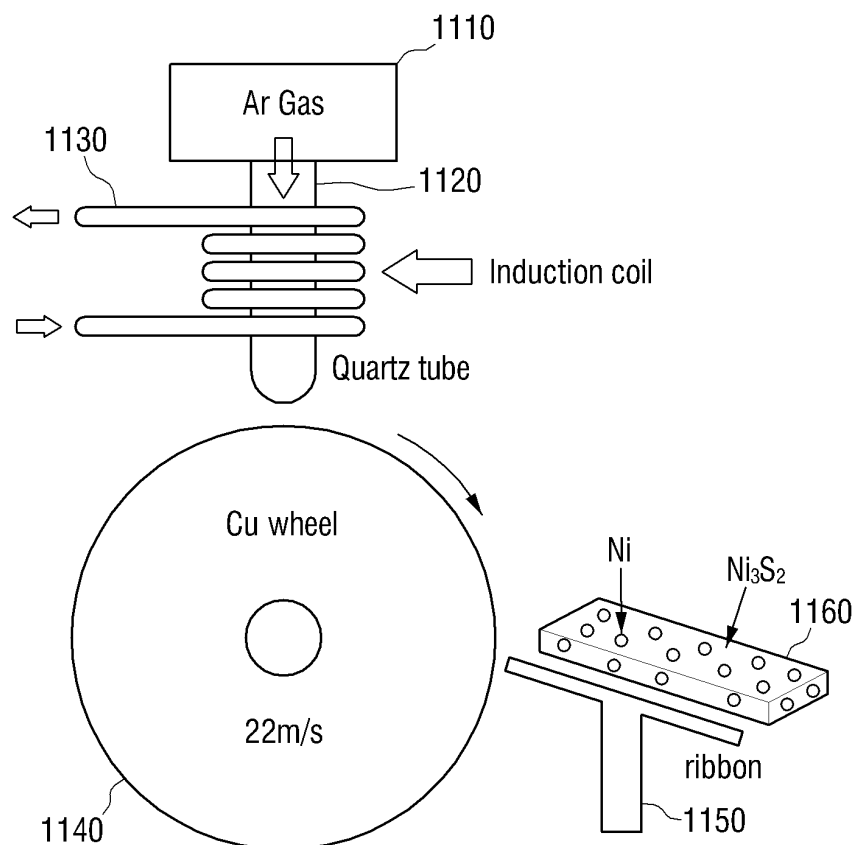
도면9



도면10



도면11



도면12

