

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036545

(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) C01B 25/37 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)

C01B 25/375 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0116325

(22) 출원일자 2018년09월28일

심사청구일자 2018년09월28일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

박재상

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

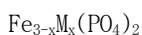
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 및 아연 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

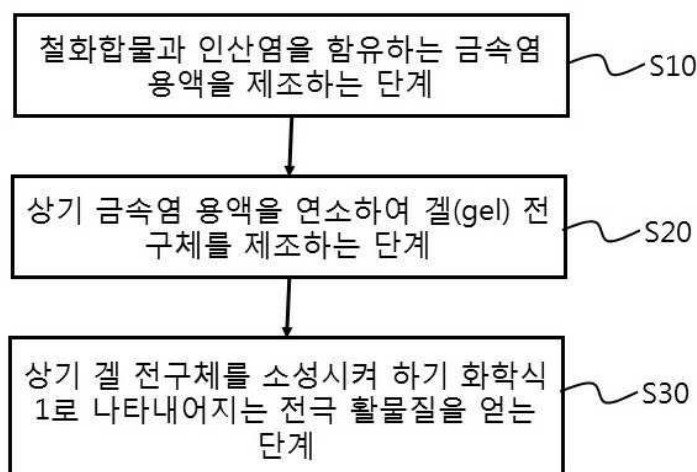
나트륨 및 아연 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, x는 0 내지 2이고, M는 +2의 산화수를 갖는 금속이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/381 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065342

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711068935

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

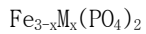
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지고, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0 내지 2이고,

M는 +2의 산화수를 갖는 금속이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

M은 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Cu, Ti 또는 Sr인 전극 활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 인 전극 활물질.

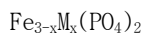
청구항 4

철화합물과 인산염을 함유하는 금속염 용액을 제조하는 단계;

상기 금속염 용액을 연소하여 겔(gel) 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 겔 전구체를 소성시키는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로 나타내어지고 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질을 얻는 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0 내지 2이고,

M는 +2의 산화수를 갖는 금속이다.

청구항 5

청구항 5에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 인 전극 활물질 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 철화합물은 산화제2철(Fe_2O_3)인 전극 활물질 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 인산염은 제1인산암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)인 전극 활물질 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 금속염 용액의 연소는 180°C 내지 250°C 에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 겔 전구체를 소성시키는 단계는 공기 분위기에서 열처리하는 제1 소성 단계 및 환원 분위기에서 열처리하는 제2 소성 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법.

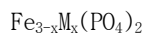
청구항 10

하기 화학식 1로 나타내어지고, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질을 포함하는 제1 전극;

활성 금속을 함유하는 활물질을 포함하는 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0 내지 2이고,

M는 +2의 산화수를 갖는 금속이다.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 제1 전극은 음극인 이차전지.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 제2 전극은 양극인 이차전지.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 활성 금속이 나트륨이고, 상기 이차전지는 나트륨 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 활성 금속이 아연이고, 상기 이차전지는 나트륨 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 나트륨 및 아연 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 이

차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극 활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극 활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부고 값싼 나트륨을 양극 활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극 활물질로서 A_xMnPO_4F ($A=Li$ 또는 Na , $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 양극 재료들은 여전히 구조적 안정성이 우수하지 못하며, 이를 사용한 전지는 방전용량유지율 및 안정성에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 나트륨 또는 아연 이차전지에 사용가능한 새로운 전극 활물질을 제공함에 있다. 또한, 상기 전극 활물질을 포함함으로써, 방전용량유지특성 및 안정성이 개선된 나트륨 이차전지와 리튬에 비하여 풍부한 자원량을 보이며 환경 친화적이고 저렴하며 안정성이 높은 아연 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질이다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $Fe_{3-x}M_x(PO_4)_2$

[0009] 상기 화학식 1에서, x는 0 내지 2일 수 있다. M는 +2의 산화수를 갖는 금속일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 화학식 1에서, M은 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Cu, Ti 또는 Sr일 수 있다.

[0011] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $Fe_3(PO_4)_2$ 인 전극 활물질일 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 전극 활물질 제조방법을 제공한다. 먼저, 철화합물과 인산염을 함유하는 금속염 용액을 제조한다. 상기 금속염 용액을 연소하여 겔(gel) 전구체를 제조한다. 상기 겔 전구체를 소성켜, 상기 화학식 1로 나타내어지고 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질을 얻는다.

[0013] 상기 철화합물은 산화제2철(Fe_2O_3)일 수 있다.

[0014] 상기 인산염은 제1인산암모늄($NH_4H_2PO_4$)일 수 있다.

[0015] 상기 금속염 용액의 연소는 $180^\circ C$ 내지 $250^\circ C$ 에서 수행할 수 있다.

[0016] 상기 겔 전구체를 소성시키는 단계는 공기 분위기에서 열처리하는 제1 소성 단계 및 환원 분위기에서 열처리하는 제2 소성 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 이차전지를 제공한다.

- [0018] 상기 이차전지는 상기 화학식 1로 나타내어지고, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 인 전극 활물질을 포함하는 제1 전극, 활성 금속을 함유하는 활물질을 포함하는 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지일 수 있다.
- [0019] 상기 제1 전극은 음극일 수 있다.
- [0020] 상기 제2 전극은 양극일 수 있다.
- [0021] 상기 활성 금속이 나트륨이고, 상기 이차전지는 나트륨 이차전지일 수 있다.
- [0022] 상기 활성 금속이 아연이고, 상기 이차전지는 아연 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 이며 화학식 1로 기재된 전극 활물질을 얻을 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질을 포함함으로써, 방전용량유지특성 및 안정성이 개선된 나트륨 이차전지와 리튬에 비하여 풍부한 자원량을 보이며 환경 친화적이고 저렴하며 안정성이 높은 아연 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 활물질 제조예에 따른 $Fe_3(PO_4)_2$ 에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 전지 비교예에 따른 나트륨 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 전지 제조예 2에 따른 아연 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0026] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다. 또한, "n 내지 n+x"의 수치범위는 n, n+x 및 n과 n+x 사이에 존재하는 모든 수치를 포함하는 것으로 해석할 수 있다.

전극 활물질

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $Fe_{3-x}M_x(PO_4)_2$
- [0032] 상기 화학식 1에서, x는 0 내지 2일 수 있다. M은 +2의 산화수를 갖는 금속 일 수 있다. 일 예로서, M은 +2의 산화수를 갖는 전이금속일 수 있다. 자세하게는, M은 Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Cu, Ti 또는 Sr일 수 있다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0035] 도 1을 참조하면, 졸-겔 연소 복합법(Sol-Gel Combustion Hybrid Method)을 이용하여 전극 활물질을 얻을 수 있다. 우선, 철화합물과 인산염을 함유하는 금속염 용액을 제조할 수 있다(S10). 철화합물, 인산염을 화학양론

식에 맞는 양으로 증류수 내에 용해시킨다. 이 때, 바람직한 예로서, 상기 철화합물은 산화제2철(Fe_2O_3), 염화제2철(FeCl_3), 질산제2철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 수산화산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 등 일 수 있으며, 상기 인산염은 제1인산암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 제2인산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 등 일 수 있다.

[0036] 상기 금속염 용액은 킬레이트제를 더 포함할 수 있다. 상기 킬레이트제는 주석산(tartaric acid), 우레아, 구연산(citric acid), 포름산(formic acid), 글리콜산(glycolic acid), 폴리아크릴산, 아디픽산(adipic acid) 및 글리신(glycine)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 킬레이트제는 상기 금속염의 중량 대비 10wt% 내지 30wt%로 함유될 수 있다. 한편, 상기 금속염 용액 내에 결정 성장 억제제(crystal growth inhibitor)를 더 포함할 수 있다. 상기 결정 성장 억제제는 사카라이드 또는 이의 유도체로서 예를 들어, 글루코오스(glucose), 수크로오스(sucrose) 또는 이의 유도체일 수 있다. 이러한 결정 성장 억제제는 상기 금속염의 중량 대비 1wt% 내지 10wt%로 함유될 수 있다.

[0037] 상기 금속염 용액을 교반하여 충분히 혼합할 수 있다. 상기 금속염 용액이 교반될 때, 열처리함으로써 졸(sol) 상태의 혼합물이 수득될 수 있다. 상기 열처리는 130℃ 내지 170℃에서 수행할 수 있다. 일 예로서, 140℃ 내지 160℃일 수 있다. 졸 상태의 혼합물은 가열된 오븐에서 연소를 거쳐, 겔(gel) 전구체가 제조될 수 있다(S20). 상기 연소는 180℃ 내지 250℃로 가열된 오븐에서 수행될 수 있다. 일 예로서, 190℃ 내지 230℃에서 수행할 수 있다. 상기 겔(gel) 전구체를 소성시킴으로써, 전극 활물질로 이용할 수 있는 분말이 제조될 수 있다(S30). 이 때, 겔(gel) 전구체를 소성시키는 단계는, 공기 분위기에서 열처리하는 제1 소성 단계 및 환원 분위기에서 열처리하는 제2 소성 단계를 포함할 수 있다. 상기 공기 분위기는 15vol.% 내지 100vol.%의 산소 분위기, 구체적으로 70vol.% 내지 90vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체를 함유하는 분위기일 수 있다. 이 때, 상기 비활성 기체는 질소일 수 있다. 또한, 제1 소성 단계는 유기물 기타 잔여물을 제거하기 위하여 수행될 수 있으며, 열처리는 300℃ 내지 600℃에서 수행될 수 있다. 제2 소성 단계는 결정 성장을 위하여 수행될 수 있으며, 열처리는 700℃ 내지 1200℃에서 수행될 수 있다.

[0038] 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질은 방전용량이 우수한 나트륨 이차전지 제조에 이용될 수 있으며, 또한, 아연 이차전지의 제조에도 이용될 수 있다. 또한 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물만을 전극 활물질로 이용할 수 있으며, 상기에 따른 화합물 이외의 다른 화합물을 더 포함하여 전극 활물질로 이용할 수도 있다. 이에 따른 전지의 특성은 다음에서 설명한다.

[0040] 아래에서는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질을 적용할 수 있는 이차전지에 대하여 설명한다.

[0042] 금속 이차전지

[0043] <금속 이차전지의 구조>

[0044] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

[0045] 도 2를 참조하면, 이차전지(100)는 금속이 탈삽입될 수 있는 전극 활물질을 함유하는 제2 전극 활물질층(120), 위에서 설명한 전극 활물질을 함유하는 제1 전극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함한다. 제2 전극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 제1 전극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 제2 전극 활물질층(120)은 제2 전극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 제1 전극 활물질층(140)은 제1 전극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다. 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질은 전극 활물질에 포함되어 제1 전극으로 이용될 수 있다. 이에 따라, 제2 전극은 활성 금속을 함유할 수 있다.

[0047] 금속 이차전지

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 이차전지는 위에서 설명한 전극 활물질을 함유하는 제1 전극, 활성 금속이 탈삽입될 수 있는 활물질을 함유하는 제2 전극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.

- [0050] <제1 전극>
- [0051] 상기 화학식 1에 기재된 전극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 제1 전극 재료를 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 1에 기재된 전극 활물질은 안정적인 결정구조를 가질 수 있어 수분에 의한 열화 정도가 낮고 또한 작동 전압을 낮출 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0054] 제1 전극 재료를 집전체 상에 도포하여 제1 전극을 형성할 수 있다. 제1 전극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 제1 전극 재료를 제1 전극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 제1 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 제1 전극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0056] <제2 전극>
- [0057] 제2 전극의 전극 활물질은 활성 금속 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속 합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0058] 전극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 제2 전극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0059] 제2 전극 재료를 제2 전극 집전체 상에 도포하여 제2 전극을 형성할 수 있다. 제2 전극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 제2 전극 재료를 제2 전극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 제2 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 제2 전극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0061] <전해질>
- [0062] 전해질은 금속염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다. 구체적으로,
- [0063] 나트륨 이차전지의 경우, 전해질은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl_4 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다. 이와는 달리, 고체 전해질

을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다.

[0064] 아연 이차전지의 경우, 전해질에 포함된 아연염은 ZnSO_4 , ZnCl , ZnCF_3SO_3 , $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 용매는 수계 용매 또는 유기 용매일 수 있다. 그러나, 전해질은 이에 한정되지 않고, 상기 액체 전해질을 고분자 내에 함침시킨 고분자형 고체 전해질 또는 세라믹형 고체 전해질일 수도 있다. 상기 고분자형 고체 전해질에서 고분자는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등일 수 있다. 상기 세라믹형 고체 전해질은 해당 금속의 황화물, 산화물, 및 인산염화물 등의 무기세라믹을 이용할 수도 있다.

[0065] 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0067] <세퍼레이터>

[0068] 제1 전극과 제2 전극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0070] <금속 이차전지의 제조 방법>

[0071] 제2 전극, 세퍼레이터, 및 제1 전극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지 캔에 수납하고, 전극군에 전해액을 함침시킴으로써 금속 이차전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 제2 전극, 고체 전해질, 및 제1 전극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 금속 이차전지를 제조할 수 있다.

[0073] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] [실험예들; Examples]

[0076] 활물질 제조예 : $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 제조

[0077] 화학양론식의 양에 따른 산화제2철(Fe_2O_3)과 제1인산암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 구연산(Citric acid) 및 수크로오스(sucrose)를 증류수 내에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 충분히 교반하여 주었다. 교반된 용액을 150로 가열시키며, 다시 교반시켜, 졸(sol) 상태의 혼합물을 얻었다. 졸(sol) 상태의 혼합물을 200℃로 가열된 오븐에서 연소시켜, 겔(gel) 전구체를 얻을 수 있다. 겔(gel) 전구체는 공기 분위기에서 400℃로 열처리시키며, 그 후, 환원분위기에서 900℃로 열처리시켜 주었다. 이에 따라, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말이 얻어졌다.

[0079] 도 3은 본 발명의 활물질 제조예에 따른 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

- [0080] 도 3을 참조하면, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 선명한 XRD 피크를 나타낸다. 이를 통해, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 불순물을 포함하지 않으며 단일상 결정을 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 임을 알 수 있다.
- [0082] 전지 제조예 1 : 나트륨 이온 반전지 제조
- [0083] 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말, 도전재(Super-P:Ketjen black=1:1), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량비로 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 제1 전극을 형성하였다.
- [0084] 이 후, 금속 나트륨이 활성 금속으로 제2 전극으로 사용되었고, 프로필렌 카보네이트(PC)과 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 0.5M의 NaPF_6 를 용해시킨 전해질을 사용하여, 반전지가 제조되었다.
- [0086] 도 4는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0087] 이 때, 방전은 3.0V까지 10 mA/g으로 정전류 방전을 행하였고, 충전은 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 0.1V까지 행하였다.
- [0088] 도 4를 참조하면, 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지를 제조한 경우, 방전용량이 1700 mAh/g를 넘는 것을 확인할 수 있다. 또한, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말은 나트륨 이온 전지 시스템에서 실용성이 있으며, 본 발명의 전지 제조예1에 따라 제조된 전지는 우수한 용량의 성능을 가짐을 알 수 있다.
- [0090] 전지 비교예 : 나트륨 이온 반전지 제조
- [0091] 활물질 제조예에 따라 제조된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 대신에 FePO_4 분말을 활물질로 사용한 것을 제외하고는, 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 반전지를 제조하였다.
- [0093] 도 5는 본 발명의 전지 비교예에 따른 나트륨 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0094] 이 때, 방전은 3.0V까지 10 mA/g으로 정전류 방전을 행하였고, 충전은 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 0.1V까지 행하였다.
- [0095] 도 5를 참조하면, 전지 비교예에 따라 FePO_4 분말을 활물질로 사용하여 나트륨 이온 반전지를 제조한 경우, 방전용량은 80 mAh/g에 미치지 않는다. 이는, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말을 활물질로 사용하여 제조한 반전지 대비, 방전용량의 수치가 현저하게 감소된 것이다.
- [0096] 이와 같이, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말을 활물질로 사용하여 제조한 반전지의 방전용량 유지특성의 개선은 활물질로 사용된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 단사정계 결정구조를 가지며 공간군이 $P2_1/c$ 로 안정적인 결정구조를 가짐에 따라 나타나는 결과라고 사료된다.
- [0098] 전지 제조예 2 : 아연 이온 반전지 제조
- [0099] 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말, 도전재(Super-P:Ketjen black=1:1), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량비로 혼합한 후, 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 제1 전극을 형성하였다.
- [0100] 이 후, 금속 아연을 제2 전극으로 사용하였고, 1M의 ZnSO_4 전해질을 사용하여 반전지를 제조하였다.
- [0102] 도 6은 본 발명의 전지 제조예 2에 따른 아연 이온 반전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0103] 이 때, 방전은 1.2V까지 10 mA/g으로 정전류 방전을 행하였고, 충전은 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 0.3V까지 행하였다.

[0104] 도 6을 참조하면, 단사정계 결정구조를 가지는 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말을 활물질로 사용하여 아연 이온 반전지를 제조한 경우, 방전용량이 75mAh/g를 넘는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 활물질 제조예에 따라 합성된 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말은 아연 이온 전지 시스템에서 실용성이 있음을 알 수 있다.

[0106] 본 발명에 따른 나트륨 이차전지 및 아연 이차전지용 전극 활물질은 휴대전화와 같은 휴대용 장치 및 소형 가전제품과 같이 전자기기에 사용되는 전극 물질을 대체할 수 있다.

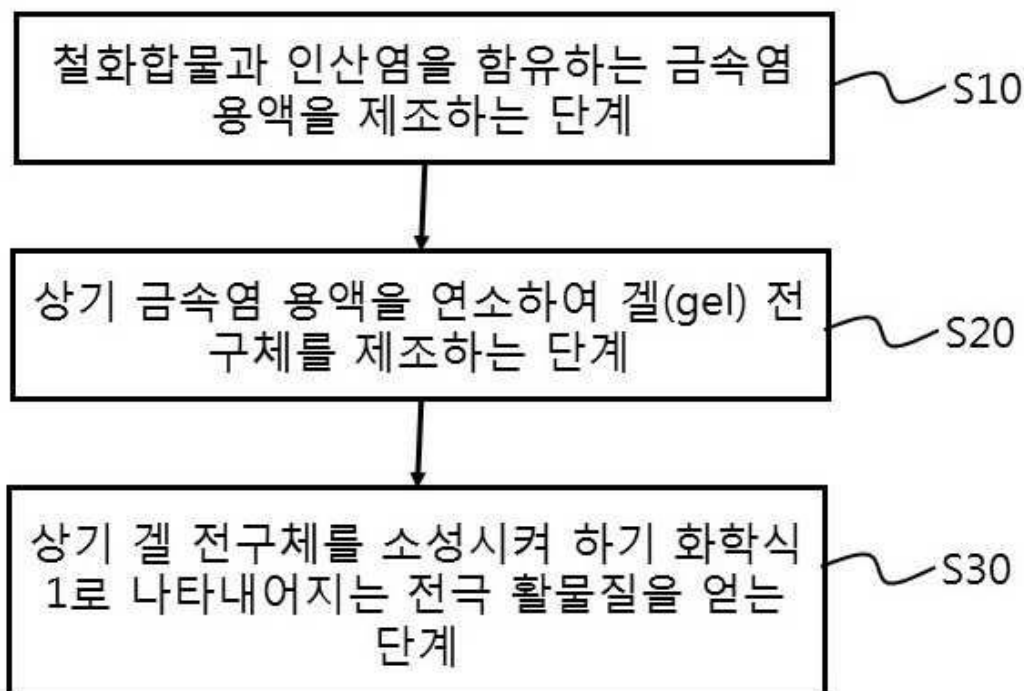
[0107] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

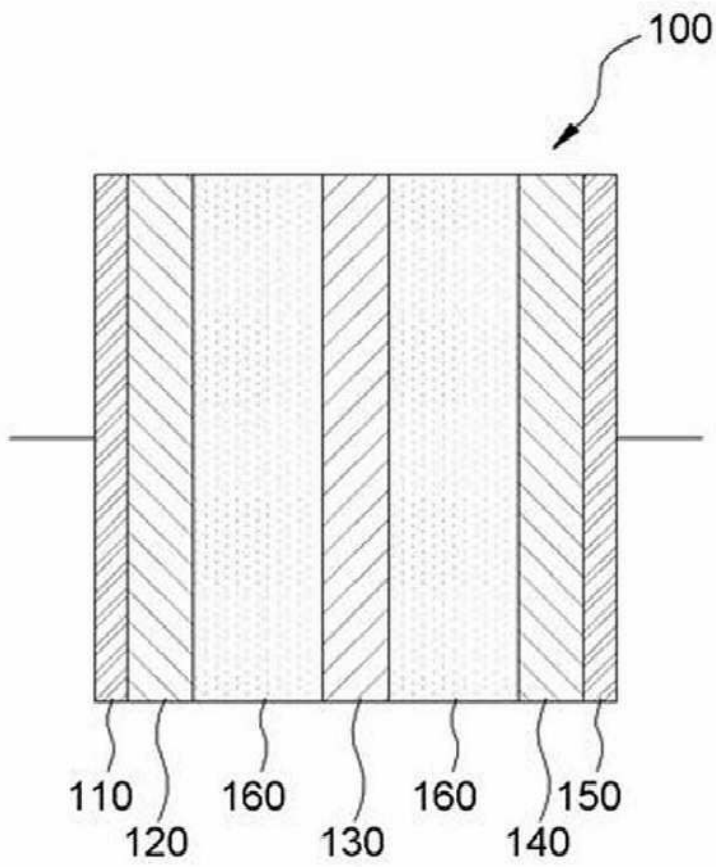
- [0108]
- 100 : 이차전지
 - 110 : 제2 전극 집전체
 - 120 : 제2 전극 활물질층
 - 130 : 세퍼레이터
 - 140 : 제1 전극 활물질층
 - 150 : 제1 전극 집전체
 - 160 : 전해질

도면

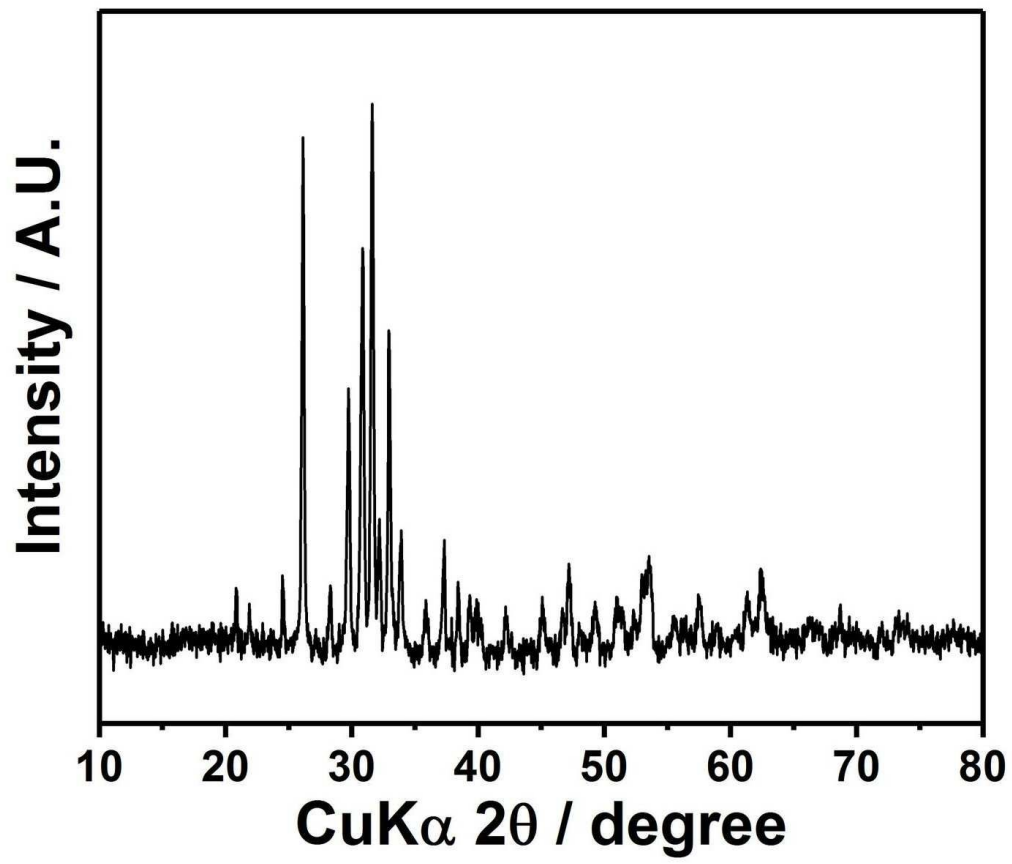
도면1



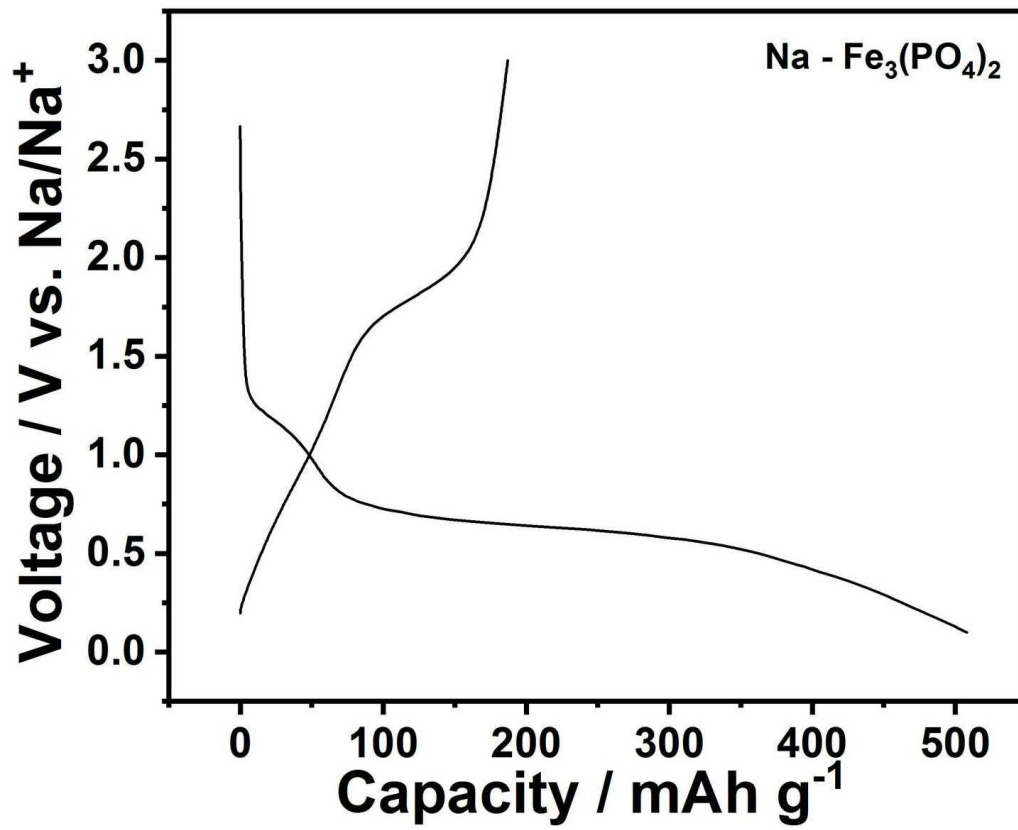
도면2



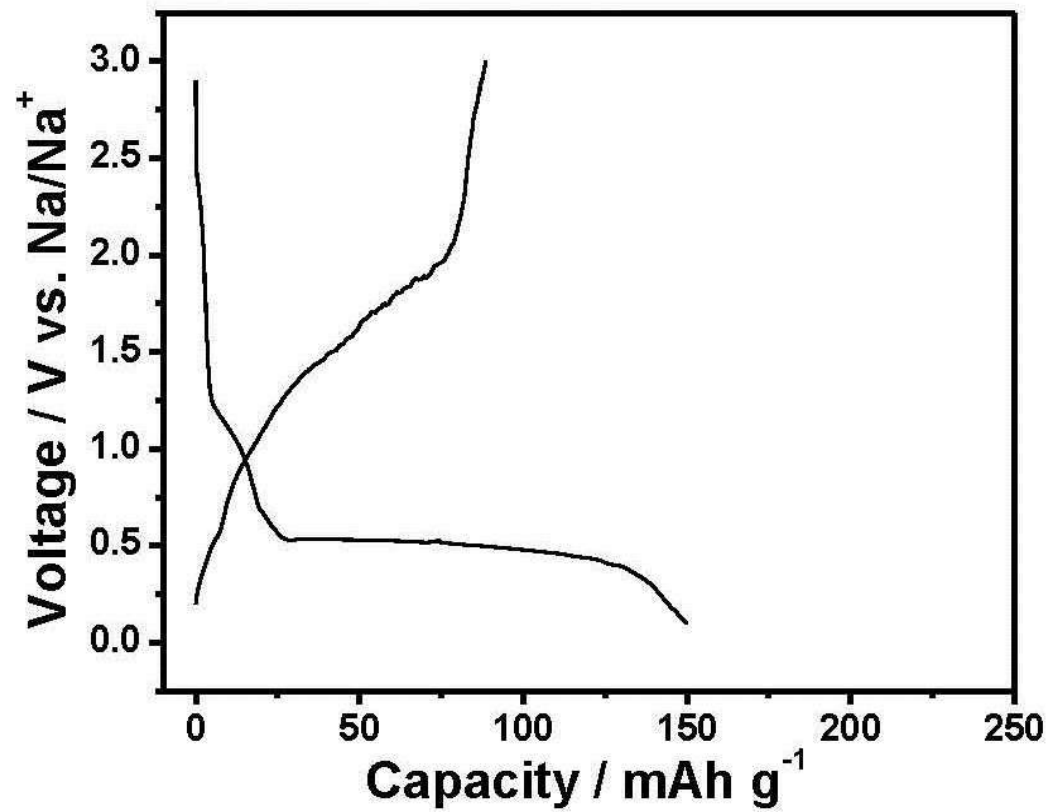
도면3



도면4



도면5



도면6

