(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 4 월 22 일 (22.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/075619 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/46 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014204

(22) 국제출원일: 2019 년 10 월 25 일 (25.10.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0127317 2019 년 10 월 14 일 (14.10.2019) KR

(71) 출원인: 경상국립대학교산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: **안효준 (AHN, Hyo Jun)**; 52717 경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호, Gyeongsangnam-do (KR). **안주현 (AHN, Jou Hyeon)**; 52853 경상남도 진주시 충의로 67,502동 1401호, Gyeongsangnam-do (KR). **조규봉 (CHO, Gyu Bong)**; 52718 경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 1702호, Gyeongsangnam-do (KR). **김창현 (KIM, Chang Hyeon)**; 50835 경상남도 김해시 인제로 167-1, 204동 2504호, Gyeongsangnam-do (KR). **김기원 (KIM, Ki-Won)**; 52650 경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호, Gyeongsangnam-do (KR). **조권구 (CHO, Kwon-Koo)**; 52701 경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호, Gyeongsangnam-do (KR). **차승환 (CHA, Seunghwan)**; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR). **김희훈 (KIM, Hui Hun)**; 52639 경상남도 진주시 집현면 진산로 675,103동 406호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

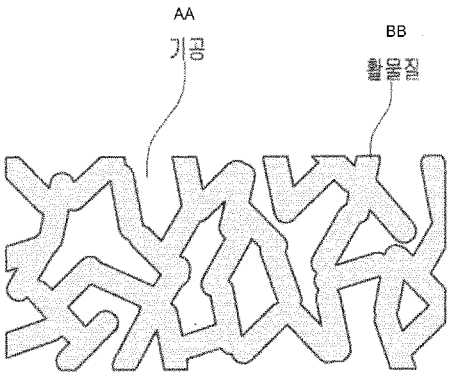
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) **Title:** ANODE, SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 음극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 이의 제조방법

【도 2】



AA ... Pore
BB ... Active material

(57) **Abstract:** An anode according to one embodiment of the present invention comprises a porous metal layer comprising a metal capable of absorbing and desorbing an alkali metal or alkaline earth metal ions by being alloyed and dealloyed with an alkali metal or an alkaline earth metal, wherein the porous metal layer has a porous three-dimensional network structure in which rod-shaped metal microparticles are interconnected.

(57) **요약서:** 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하는 다공성 금속층을 포함하고, 상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가진다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/075619 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

음극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 이의 제조방법

【기술분야】

본 발명은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하는 마이크로 활물질 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 다공성 금속층을 포함하는 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

각종 휴대 전자기기, 및 전기자동차 등이 연구 개발됨에 따라 에너지 저장 기술의 필요성은 더욱 증가하고 있으며, 이에 따라 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다.

그러나, 리튬의 높은 가격과 한정된 매장량 때문에, 차세대 전지로서 비교적 낮은 가격과 높은 에너지 밀도를 가지는 소듐을 사용하는 소듐 이온전지에 대한 활발한 연구가 이뤄지고 있다.

그러나, 리튬 이온전지에서 사용되는 흑연 음극을 소듐 이온전지에 적용하더라도, 종래 리튬 이온전지에서와 같은 높은 용량을 달성할 수 없을 뿐만 아니라, 높은 에너지를 갖는 전지를 개발할 수 없는 문제점이 있다.

이에, 소듐 이온전지 등에 적용하더라도 높은 용량을 달성할 수 있는 새로운 음극의 개발이 필요한 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 다공성 금속층을 포함하는 고용량 음극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리

토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하는 다공성 금속층;을 포함한다.

상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조인 것일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 기공 평균 직경이 0.1 내지 200 μm 인 것일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 기공도가 50 내지 90 부피% 인 것일 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm 인 것일 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 길이가 0.5 내지 20 μm 인 것일 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 종횡비(길이/직경)가 1 내지 10인 것일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 하기 화학식 1로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 1]

A_xB

상기 A는 Li, Na, Mg, K, 또는 Ca 이고, 상기 B는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것이고, 상기 x는 0 내지 6 일 수 있다.

더욱 구체적으로, 상기 다공성 금속층은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 2]

Na_ySn

[화학식 3]

Na_zBi

상기 y는 0 내지 1이고, 상기 z는 0 내지 3일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 제조방법은, 금속층을 포함하는 음극, 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는

단계, 상기 하프-셀(half-cell)을 2회 이상 충전 및 방전을 수행하여, 상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계, 및 상기 다공성 금속층을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)을 제조하는 단계를 포함한다.

상기 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함할 수 있다.

상기 금속 전극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 것일 수 있다.

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계는 상기 음극과 금속 전극을 전기적으로 연결하여 완전 충전과 완전 방전으로 사이클을 진행하는 것일 수 있다.

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계에서 상기 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조로 전환되는 것일 수 있다.

상기 하프-셀(half-cell)을 구성하는 단계 이전에 금속 포일을 압연하여 금속층을 포함하는 음극을 제조하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

상기 음극을 제조하는 단계는 금속층을 25 μm 내지 2mm 두께로 형성하는 것일 수 있다. 구체적으로, 27 μm 내지 2 mm 일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 양극, 전해질, 및 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 포함하는 것일 수 있다.

상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다.

상기 에테르계 용매는 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3-다이옥솔란(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Polyethylene glycol dimethyl ether, PEGDME), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide, PEO) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.

상기 분리막은 기공이 10nm 내지 100nm 인 나노 기공 분리막인 것일

수 있다. 구체적으로, 20nm 내지 100nm, 50nm 내지 100nm, 또는 80nm 내지 100nm일 수 있다.

상기 분리막은 기공이 1㎛ 내지 50㎛인 마이크로 기공 분리막인 것일 수 있다. 구체적으로, 3㎛ 내지 50㎛, 5㎛ 내지 50㎛, 10㎛ 내지 50㎛, 또는 15㎛ 내지 50㎛ 일 수 있다.

상기 나노 기공 분리막의 두께는 5㎛ 내지 1mm일 수 있다. 구체적으로, 10㎛ 내지 1mm, 15㎛ 내지 1mm, 20㎛ 내지 1mm, 25㎛ 내지 1mm 일 수 있다.

상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 1㎛ 내지 50㎛인 것일 수 있다. 구체적으로, 3㎛ 내지 50㎛, 5㎛ 내지 50㎛, 8㎛ 내지 50㎛, 또는 10㎛ 내지 50㎛일 수 있다.

상기 마이크로 기공 분리막은 두께가 0.2mm 내지 2mm인 것일 수 있다. 구체적으로, 0.5mm 내지 2mm, 0.8mm 내지 2mm, 또는 1mm 내지 2mm일 수 있다.

상기 분리막은 나노 기공 분리막 및 마이크로 기공 분리막을 포함하는 다중 분리막일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따른 음극, 및 이를 포함하는 이차 전지는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 다공성 금속층을 포함함으로써, 충·방전 과정에서 활물질의 부피 변화에 의한 균열이나 분쇄가 일어나지 않고, 사이클 특성이 향상될 수 있으며, 높은 용량 및 높은 에너지를 가질 수 있다.

또한, 본 발명의 음극 제조방법은 미세 입자로 구성된 활물질층을 제조함에 있어서, 종래의 활물질 나노화 공정을 포함하지 않으므로, 제조 공정 편의 도모, 및 제조 비용 절감이 가능하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 막대형태의 금속 마이크로 입자를 나타낸 그림이다.

도 2은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 다공성 금속층의 구조를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 음극 다공성 금속층의 실물 사진이다.

도 4는 실시예 1 음극 Sn 다공성 금속층의 SEM 사진이다.

도 5는 실시예 1 음극 다공성 금속층 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6는 실시예 1 음극 Sn 다공성 금속층이 Na와 전기화학적으로 완전히 반응한 상태의 SEM사진이다.

도 7은 실시예 1 음극 다공성 금속층을 1 mV까지 소듐과 방전한 상태($Na_{3.75}Sn$)의 EDS 스펙트럼 결과를 나타낸다.

도 8은 실시예 1 음극의 충·방전 그래프이다.

도 9는 비교예 1 음극의 활물질층 SEM 사진이다.

도 10은 비교예 1 의 0.1 C-rate에서 충방전 그래프이다.

도 11은 실시예 1 음극과 비교예 1 음극의 사이클 그래프이다.

도 12는 실시예 2 음극의 실제 사진이다.

도 13는 실시예 2 음극 Bi 다공성 금속층의 SEM 사진이다.

도 14은 실시예 2 음극 Bi 다공성 금속층의 XRD 패턴이다.

도 15는 실시예 2 음극의 충·방전 그래프이다.

도 16는 실시예 2 음극의 1 내지 100회 사이클 그래프이다.

도 17은 하프-셀 구조를 나타낸 도면이다.

도 18은 풀-셀의 구조를 나타낸 도면이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 명세서에서, 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐 아니라 그 중간에 또

다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 명세서 전체에서, "~상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

본 명세서에서, 금속층은 두께 및 면적을 가지는 판상(판 형태)의 금속을 포함하는 의미로 사용한다.

본 명세서에서, 네트워크 구조란 입자들이 물리적으로 상호 연결된 형태를 가지는 것을 의미한다. 이와 같이 활물질 입자들이 물리적으로 상호 연결된 형태를 가지는 경우 전기적으로도 활물질 입자들 간의 연결이 형성될 수 있다.

본 명세서에서 합금화 소재는 소듐 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 전기화학적으로 반응하여 합금화함으로써 소듐 등을 흡수하고, 탈합금화에 의하여 소듐 등을 전기화학적으로 방출함으로써, 전기화학적으로 소듐 등을 흡수하고, 방출할 수 있는 소재를 의미한다. 이러한 합금화 소재(금속 활물질)는 갈륨(Ga, gallium), 게르마늄(Ge, germanium), 인듐(In, indium), 주석 (Sn, tin), 안티몬(Sb, antimony), 탈륨(Tl, thallium), 납(Pb, lead), 비스무스(Bi, bismuth), 및 이들의 합금을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다. 다만, 상기 나열한 금속에 한정되는 것은 아니며, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의하여 가역적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속은 이에 포함될 수 있다.

상기 합금화 소재와의 합금화 및 탈합금화 반응을 통하여 흡수 및 방출될 수 있는 물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속일 수 있으며, 합금화 및 탈합금화 반응은 다음의 화학반응식을 갖는다.

$$xA + M \leftrightarrow A_xM$$

상기 화학반응식에서 A는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고, M은 합금화 소재이다.

이때, x의 값이 대부분 1을 넘기 때문에 합금화 소재는 대부분 높은 이론용량을 나타낸다.

그 예로, 주석은 소듐과 반응하여 최종생성물 $Na_{15}Sn_4$(x=3.75)를 형성할 때, 847 mAh/g의 높은 이론용량을 나타낸다. 다음의 표 1은 합금화 소재의 종류에 따른 소듐화 반응 생성물, 및 이론용량을 나타낸다.

하기 표 1를 보면 합금화 소재는 합금화 소재의 종류에 따라 이온 용량이 달라질 수 있음을 알 수 있다. 또한, 합금화 소재는 소듐화(sodiation)된 정도에 따라 용량(capacity)이 달라질 수 있다.

【표 1】

음극 물질 (Anode material)	소듐화 생성물 (Sodiation product)	이론 용량 (Theoretical capacity)
Ga	$Na_{0.56}Ga$ ($Na_{22}Ga_{39}$)	217
Ge	Na_3Ge	1106
In	NaIn	233
Sn	$Na_{3.75}Sn$ ($Na_{15}Sn_4$)	847
Sb	Na_3Sb	660
Tl	Na_6Tl	787
Pb	$Na_{15}Pb_4$	485
Bi	Na_3Bi	385

하지만, 이러한 합금화 소재(M)는 소듐 등의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화시(A_xM)에 부피가 팽창하고, 탈합금화시에는 원래의 합금화 소재(M)로 되돌아가 부피가 감소한다. 따라서, 상기 합금화 소재를 전극 활물질로 적용하는 경우, 전지의 충방전할 때, 전극 활물질에서 합금화 및 탈합금화가 일어나고, 합금화 소재에 부피 팽창 및 수축의 부피변화를 발생시키는 본질적인(intrinsic) 문제를 야기시킨다. 즉, 충방전에 의한 부피변화는 합금화 소재 내에 내부응력(internal stress)을 야기시키고, 이는 전극 활물질(층)의 균열(crack) 생성으로 이어지며, 마침내는 균열이 성장하여, 전극 활물질(층)이 쪼개지고, 이는 전극 활물질이 더 작은 입자로 분쇄(pulverization)되는 과정으로 이어진다. 이 같은 전극 활물질(층)의 분쇄 등에 의하여 전극 활물질(층)이 전극 내에서 집전체나 도전재와 전기적 연결이 끊어지는 문제가 발생한다. 그리하여 집전체로부터 전자가 공급되지 않으므로, 더 이상 전기화학적 반응을 할 수 없는 상태에 놓이게 되고, 반복하여 충·방전이 진행됨에 따라 급격한 용량 감소를 일으키게 된다. 그 결과, 합금화 메카니즘을 갖는 전극은 짧은 충방전 사이클 수명을 갖게 된다. 이러한 전극 활물질의 충방전시 큰 부피 변화율로 인한 분쇄 문제를 해소하기 위하여, 활물질을 미세 입자화하는

방안을 고려할 수 있다. 그러나, 활물질을 미세 입자로 분말화하는 공정의 경우 복잡하고 고가의 공정비를 수반함으로써 전극 가격을 상승시키는 문제가 있다. 또한, 분말 전극 활물질을 사용하는 경우 분말 전극 활물질을 집전체에 고정하기 위하여 고분자 바인더를 사용하게 되며, 전도성 향상을 위한 도전재 등을 더 포함하게 된다. 그러나, 이러한 고분자 바인더 및 도전재는 전기화학적으로 반응하지 않는 물질로서, 전극 내의 활물질 함량이 감소하기 때문에 전극의 전체 용량을 감소시키는 결과가 된다.

충방전시 전극 활물질의 부피팽창을 수용할 수 있는 공간을 부여하기 위하여 전극 활물질과 동종재(同種材) 및 이종재(異種材)를 이용하여 다공성 구조를 설계할 수 있다. 그러나, 동종재를 이용하여 다공성 구조를 설계하더라도, 미세 분말화 기술이 필요하여, 제조공정이 복잡해지는 문제가 있다. 또한, 이종재를 이용하여 다공성 구조를 설계할 경우, 전극 내에 전기화학적으로 반응하지 않는 소재가 추가됨으로써, 전극의 전체 용량을 감소시키게 된다.

또한, 분말을 이용한 전극은 가공밀도 (tap density) 가 낮기 때문에 반드시 압축공정이 들어가게 되는데, 압축 공정을 거치더라도 분말을 이용한 전극의 가공밀도는 하나의 덩어리로 이루어진 전극보다 낮을 수 밖에 없으며, 미세 입자들을 포함하는 전극의 가공밀도를 증가시키는 것도 일반적으로 매우 어렵다. 마찬가지 이유로 면적당 전극의 적재량을 향상시키기 위해 두께를 증가시키기도 어렵다.

더욱이, 위와 같은 방법을 모두 사용하여도, 본질적인 문제인 충방전 사이클 중 발생하는 부피변화에 의한 전극 활물질층의 분쇄, 용량 감소, 및 사이클 특성 저하 문제를 근원적으로 해결할 수 없다.

본원은 높은 용량을 가지는 전극 활물질을 포함함으로써, 고용량 전극을 실현할 수 있을 뿐만 아니라, 안정적인 다공성 구조에 의하여 향상된 충방전 사이클 특성을 가지는 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다.

더불어, 미세화된 전극 활물질 분말을 이용하지 않고도 미세한 전극 활물질 입자가 상호 연결된 다공성 구조의 전극 활물질층을 형성할 수 있어, 간단한 방법에 의하여 저비용으로 고용량의 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 전지를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

또한, 도전재 및/또는 바인더를 필수적으로 포함하지 않는 마이크로

사이즈의 전극 활물질 입자가 상호 연결된 다공성 구조의 전극을 제공할 수 있는 바, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

음극

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 가역적으로 흡수하고, 방출할 수 있는 금속을 포함하는 다공성 금속층을 포함한다.

상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가진다.

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수하고, 방출할 수 있는 금속은 합금화 소재를 포함하는 금속일 수 있다.

도 2은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극의 다공성 금속층의 구조를 나타낸 도면이다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극의 다공성 금속층은 막대형태의 금속 활물질 입자가 3차원적으로 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가짐을 알 수 있다. 이러한 3차원 네트워크 구조는 다공성 금속층의 두께 방향(종방향)뿐만 아니라, 면적방향(횡방향)으로도 연속적으로 연결된 구조를 가지는 것일 수 있다. 이러한 구조를 가짐으로써, 다공성 금속층의 전체 면적에 접하는 면 형태의 집전체를 적용하는 경우 뿐만 아니라, 필요에 따라, 다공성 금속층의 면적 중 일부의 면에만 접하는 집전체를 적용한 음극을 구현할 수 있는 이점이 있다.

또한 이러한 구조를 가짐으로써, 복수개의 음극을 면적방향(횡방향)으로 연결하여 용이하게 대면적 전극을 구성할 수 있다.

상기 다공성 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하여, 높은 용량을 구현할 수 있다.

구체적으로 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 Li, Na, Mg, K, 또는 Ca 등을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속은

합금화 소재일 수 있다. 구체적으로 상기 합금화 소재는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 또는 Bi일 수 있다. 이와 같은 금속들은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화에 의하여 높은 이론용량을 구현할 수 있는 이점이 있다.

다공성 금속층은 마이크로 금속 입자가 상호 연결된 다공성 구조로 이루어져 있으므로, 다공성 금속층 자체가 활물질층 역할과 함께 집전체 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 상기 다공성 금속층을 포함하는 음극은 집전체를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 탄소가 코팅된 금속, 탄소 섬유 또는 탄소 종이일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며, 해당 기술 분야의 기술 상식에 의하여 적용될 수 있는 것을 포함할 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 다공성 금속층이 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 것일 수 있다.

앞서 설명한 바와 같이, 합금화 소재를 전극 활물질로 적용하는 경우 충방전시 큰 부피변화로 인하여 활물질층의 분쇄, 집전체로부터의 활물질 이탈 등이 발생하여 활물질층의 전기적 연결이 끊어질 수 있다. 즉, 충방전 횟수가 증가함에 따라 전극 성능이 현저하게 저하되는 문제가 있다.

그러나, 본원의 다공성 금속층은 상기와 같은 충방전시 부피변화를 수용할 수 있는 공간을 제공할 수 있다. 또한, 이러한 본원의 다공형 구조의 활물질층은 활물질층의 비표면적을 증가시킴으로써, 전해질과의 접촉면적 증가, 단위면적당 전류 감소, 내부저항 감소, 과전압 감소 및, 충방전 속도 향상이 가능하다.

활물질층이 다공형 구조를 가지더라도 부피변화에 따른 활물질층 깨짐이 발생할 수 있다. 그러나, 본원의 다공형 구조는 충방전시 부피변화에도 불구하고 구조의 안정성으로 인하여 활물질 입자, 및 활물질층 구조의 깨짐을 현저히 감소시키고, 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 음극의 다공성 금속층은 다음과 같은 특징을 가지는 것일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 기공 평균 직경이 0.1 내지 200 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.1 내지 150 μm, 0.1 내지 100 μm, 0.1 내지 50 μm,

0.1 내지 30 μm, 0.1 내지 20 μm, 1 내지 15 μm, 1 내지 10 μm 또는 1 내지 5 μm 일 수 있다.

상기 다공성 금속층은 기공도가 50 내지 90 부피% 일 수 있다. 구체적으로 60 내지 90 부피%, 70 내지 90 부피%, 70 내지 85 부피% 또는 72 내지 81 부피% 일 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.1 내지 3 μm, 0.3 내지 3 μm, 0.5 내지 2 μm, 또는 0.5 내지 1.5 μm 일 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 길이가 0.5 내지 20 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.5 내지 15 μm, 0.5 내지 10 μm, 0.5 내지 5 μm, 0.5 내지 3 μm 또는 1 내지 3 μm 일 수 있다. 금속 마이크로 입자의 길이가 너무 긴 경우 합금화시 길이 방향의 부피 팽창율이 크기 때문에 구조 깨짐 발생 가능성이 증가할 수 있다.

상기 범위를 만족함으로써 충방전시 부피 변화에 따른 입자, 및 접점의 깨짐 발생을 감소시킬 수 있고, 활물질(층)이 분쇄되는 문제가 감소할 수 있다.

상기 금속 마이크로 입자는 평균 종횡비(길이/직경)가 1 내지 10일 수 있다. 구체적으로 1 내지 8, 1 내지 7, 1 내지 5, 1 내지 3, 1.1 내지 10, 1.1 내지 9, 1.1 내지 7, 1.1 내지 4, 또는 1.1 내지 3일 수 있다.

상기 막대형태의 마이크로 입자들이 무작위로 연결되어, 대부분의 접점에서 입자들이 0° 초과, 및 180° 미만의 결합각을 가지는 구조일 수 있다. 이 경우 합금화시 부피팽창(특히, 막대형태 입자 길이방향의 팽창)에 의해 접점에 가해지는 압력이 각도가 180° 를 이루는 경우에 비해 감소하기 때문에 접점, 및 막대형태 입자의 깨짐을 감소시킴으로써, 활물질(층)의 분쇄를 억제하고, 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 구조는 후술하는 하프-셀에서 반복적으로 충방전을 수행하는 단계에서 입자 간의 각도가 180° 인 접점이 대부분 소멸되기 때문일 수 있다.

본 명세서에서 입자 간의 각도란 접점을 기준으로 2 이상의 막대형태의 입자가 이루는 각을 의미하며, 2개의 입자가 연결된 접점의 경우 각도가 작은 쪽의 수치값을 의미한다.

또한, 각 막대형태의 마이크로 입자가 연결된 접점에서 주로 5개 이하의 입자들이 연결되는 구조를 가지며, 바람직하게는 2 내지 3개의

입자가 연결되는 구조를 가질 수 있다. 접점에서 연결되는 막대형태의 마이크로 입자의 개수가 증가할수록 부피 팽창시 접점에 가해지는 압력이 증가할 수 있고, 입자 간의 180° 의 각도를 이루는 접점이 증가하게 되는 바, 접점, 및 막대형태 입자의 깨짐, 및 다공 구조의 깨짐 발생이 증가할 수 있다.

본 발명의 일 구현에에 따라 제조된 음극의 활물질층은 금속층을 포함하는 음극을 이용하여 하프-셀을 구성하고, 이를 반복적으로 충방전함으로써, 금속층이 다공성 금속층으로 전환되는 단계를 거치게 된다. 상기 하프-셀을 반복적으로 충방전 수행함으로써, 상기 금속층은 수축과 팽창을 반복하게 되고, 합금화 및 탈합금화시 발생하는 반응열, 하프셀 충방전 수행시 발생하는 접점 부위에서의 저항 등의 요인으로 금속층에서는 소결반응이 일어나, 입자들 간의 단단한 결합을 형성하게 된다. 또한, 반복적인 수축 팽창 과정에서 불안정한 접점 및 입자는 부서져 다른 입자에 부착되고 안정한 접점 및 입자는 유지되는 과정이 반복된다. 이에 따라 최종적으로 수득되는 다공성 금속층은 막대형태의 입자간 단단한 접점을 가지는 매우 안정적인 본원의 3차원 네트워크 다공형 구조를 가지게 되는 것으로 예상된다.

도 4는 본원의 일 구현예에 따라 제조된 주석 다공성 금속층(실시예 1)이며, 막대형태의 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

도 6은 도 4의 실시예 1 주석 다공성 금속층이 소듐과 합금화된 상태이며, 활물질의 팽창에 의하여 막대형태의 입자가 커지고 기공 부피가 감소하였으나, 깨짐없이 구조가 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 본원의 음극 다공성 금속층은 합금화에 의해 활물질층이 팽창한 경우에도 구조의 깨짐이 발생하지 않는 안정한 구조를 가짐을 알 수 있다. 이와 같은 안정적인 구조의 다공성 금속층을 포함하는 음극은 충방전 횟수가 증가하더라도, 전극 활물질(층)의 분쇄, 이탈, 및 활물질층의 전기적 연결 단절이 현저히 감소될 수 있으므로, 결과적으로 충방전 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다.

상기 막대형태의 금속 마이크로 입자는 표면에 금속 마이크로 입자의 길이보다 작은 직경을 가지는 미세 금속 입자가 부착된 형태, 또는 금속 마이크로 입자 길이보다 직경이 작은 미세 금속 입자가 금속 마이크로 입자

표면에 돌출된 형태의 표면을 가지는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 미세 금속 입자의 평균 입경은 0.1 내지 5 μm 인 것일 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, 하프-셀을 반복적으로 충방전 수행함으로써, 금속층의 반복적인 수축, 및 팽창 과정에서 불안정한 접점 및 입자가 부서져 다른 입자에 부착되는 과정에서 형성되는 것일 수 있다.

도 13을 보면, 평균직경 1.4 μm 이고, 평균 길이가 2.3 μm 인 막대형태의 Bi 마이크로 금속 입자는 표면에 평균 입자 직경이 0.5 μm 인 미세 입자가 돌출된 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다.

상기 다공성 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 90 내지 100 중량%, 92 내지 100 중량%, 95 내지 100 중량%, 97 내지 100 중량%, 99 내지 100 중량%, 또는 99.5 내지 100 중량%일 수 있다. 이 경우 전극 내의 활물질 함량이 높으므로 전극 용량을 향상시킬 수 있다.

이러한 다공성 금속층의 형태는, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조방법에 의하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

이러한 본 발명의 다공성 금속층은, 마이크로 입자가 상호 집합된 3차원 다공형 구조이나, 활물질을 미세 분말화하고, 그 입자의 형태를 제어하여 조성물로 도포하거나, 압축하여 금속 활물질층을 형성하는 것이 아니고, 본 발명의 제조방법에 따라 금속층으로부터 상기 형태를 가지는 마이크로 사이즈의 활물질 입자로 구성된 다공성 금속층을 형성할 수 있다. 따라서, 미세 분말화를 위한 공정이 포함되지 않으므로, 제조 비용이 절감될 수 있고, 바인더 등과 같이 전기화학적으로 반응하지 않는 물질을 포함하지 않는 활물질층, 및 전극을 형성할 수 있으므로, 용량 향상에 기여할 수 있다.

후술하는 본 발명의 구체 실시예에서는 Sn 마이크로 입자가 상호 결합되어 3차원 네트워크 구조를 가지는 다공성 금속층을 포함하는 음극을 제조하였다. 본 발명 실시예에 따른 다공성 금속층의 표면 SEM사진을 보면, 실시예의 다공성 금속층은 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조에 의하여 Na 이온 흡수시 활물질 부피 변화를 충분히 수용할

수 있는 공간을 제공할 수 있으며, 합금화되더라도 다공성 금속층의 구조가 붕괴되지 않음을 확인하였다. 더불어 합금화시 부피 변화가 큰 Sn을 활물질로 적용하였음에도 불구하고, 충방전 사이클 특성이 유지될 수 있음을 확인하였다.

상기 다공성 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다.

잔부로서, 다른 금속 또는 불가피한 불순물 등이 포함될 수 있다.

상기 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속의 함량은 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 97 내지 100 중량%, 99 내지 100 중량%, 또는 99.5 내지 100 중량%를 포함할 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 다공성 금속층 및 이를 포함하는 음극의 경우, 종래 미세 분말 활물질 입자를 이용하여 제조된 활물질층과 달리 전극 용량에 기여하지 못하는 도전재 및/또는 바인더를 포함하지 않을 수 있다. 따라서, 전극 용량을 향상시킬 수 있다.

상기 다공성 금속층은 하기 화학식 1 로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 1] A_xB

상기 x는 0 내지 6일 수 있다. 구체적으로 0 초과, 및 6 이하인 것일 수 있다.

구체적으로 상기 다공성 금속층은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 2] Na_ySn

[화학식 3] Na_zBi

상기 A는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속일 수 있다.

상기 B는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

상기 y는 0 내지 1일 수 있다. 구체적으로 0 초과, 및 1 이하인 것일

수 있다.

상기 z는 0 내지 3일 수 있다. 구체적으로 0 초과, 및 3 이하인 것일 수 있다.

후술하는 본 발명의 일 구체 실시예에서는 다공성 다공성 금속층이 Bi를 100 중량%를 포함하는 음극을 개시하고 있다. 또 다른 본 발명의 일 구체실시예의 음극은 다공성 금속층이 Sn 92 중량%와, 잔부로서 Na를 포함하는 것을 개시하고 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 80회 충방전 후 용량 유지율이 95% 이상일 수 있다. 구체적으로, 95 내지 100%, 95% 이상 및 100% 미만, 99.3% 이상 및 100% 미만, 99% 내지 99.9% 또는 99.3% 내지 99.9%일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 80회 충방전 후 용량 유지율이 95% 이상일 수 있다. 구체적으로, 95 내지 100%, 95% 이상 및 100% 미만, 99.3% 이상 및 100% 미만, 99% 내지 99.9% 또는 99.3% 내지 99.9%일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 이론 용량의 80%이상의 용량을 가지는 것일 수 있다. 구체적으로, 80% 내지 100%, 80% 이상, 및 100% 미만, 80% 내지 99.9%, 또는 85% 내지 99.9%일 수 있다.

이차 전지 제조방법

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지 제조방법은, 다공성 금속층을 포함하는 음극, 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계; 상기 하프-셀(half-cell)을 2회 이상 충전 및 방전을 수행하여, 상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계; 및 상기 다공형으로 전환된 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)을 제조하는 단계;를 포함한다. 상기 다공성 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하고, 상기 금속 전극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함한다.

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 Li, Na, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다.

이 경우, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의하여 높은 용량을 구현할 수 있다.

상기 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계에서 하프-셀은 도 17과 같은 구조로 구성될 수 있다.

상기 풀-셀(full-cell)을 제조하는 단계 에서 풀-셀은 도 18과 같은 구조로 구성될 수 있다.

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계는 금속층에 포함된 금속의 종류, 및 금속 전극의 종류에 따라 충방전 수행 횟수, 및 형성되는 다공성 금속층의 다공성 구조가 달라질 수 있다.

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계에서, 상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조로 전환되는 것일 수 있다. 이 경우, 활물질을 미세 분말화하고 이를 이용하여 전극 활물질층을 제조하는 고비용의 복잡한 공정에 의하지 않고도 마이크로 사이즈의 활물질 입자로 구성된 활물질층을 제조할 수 있는 이점이 있다.

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계는 상기 음극과 금속 전극을 전기적으로 연결하여 완전 충전과 완전 방전으로 사이클을 진행하는 것일 수 있다.

이 경우 하프-셀 내에서 상기 금속층을 포함하는 음극은 양극에 배치되고, 상기 금속 전극은 음극에 배치하여 하프-셀을 구성하는 것일 수 있다.

충전과 방전 수행시 흡수, 및 방출되는 알칼리 금속 이온, 또는 알칼리 토금속 이온의 양에 따라 금속층의 부피 팽창량이 달라지게 된다.

따라서, 충전량이 너무 작은 경우 금속층의 부피 변화가 너무 작아서 금속층에 균열이 발생하지 않거나, 균열 발생량이 적어, 다공성 금속층으로 전환되지 않거나, 전환 효율이 현저히 낮아질 수 있다.

완전 충전과 완전 방전으로 수행하는 경우, 짧은 시간, 적은 충방전 횟수로도 마이크로 사이즈의 입자가 상호 연결되어 3차원 네트워크 구조를 가지는 다공성 금속층을 제조할 수 있다.

더불어, 본 발명의 일 구현예에 따르는 경우 완전 충전 및 완전 방전으로 충방전을 반복적으로 수행하더라도 금속층의 수평적인 완전한 파단은 일어나지 않을 수 있다. 이는 높은 표면에너지와 확산계수를 가지는 다공성 금속층이 균열 또는 분쇄가 일어나더라도 집전체와 분리막 사이의 한정된 공간에서 상온 소결이 일어날 수 있기 때문이다. 또한, 상기 금속층을 포함하는 음극은 대극인 금속 전극과의 사이에 분리막을 포함하여 이를 하프-셀로 구성하여 충방전을 수행하기 때문에, 금속층의 수축, 팽창에 따른 균열 발생에도 집전체와 미세한 크기의 기공을 갖는 분리막의 한정된 공간이 금속층 및 금속 활물질 입자의 이탈을 방지하고, 금속층의 형태를 지지할 수 있다.

상기 하프-셀(half-cell)을 구성하는 단계; 이전에 금속층을 포함하는 음극을 제조하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

상기 금속층을 형성하는 방법은 압연, 도금, 스퍼터링, 또는 에어로졸에 의할 수 있다.

상기 다공성 금속층을 포함하는 음극을 제조하는 단계는 금속 포일을 압연하여 금속층을 포함하는 음극을 제조하는 것일 수 있다. 이 경우, 간단하게 집전체 상에 금속층을 형성할 수 있으며, 용이하게 원하는 두께와 면적의 금속층을 형성하고, 압접으로 쉽게 금속 파편을 재활용이 가능하며, 용이하게 전극 용량을 설계할 수 있는 이점이 있다.

또한, 전지의 용량 및 에너지는 전극에 의하여 결정되며, 전극의 두께는 전지 내의 전극의 비중을 의미하는 것이므로 전극의 두께가 두꺼워질수록 전지의 용량 및 에너지가 증가할 수 있다.

그러나, 도금 방식에 의하여 두꺼운 금속층을 형성하고자 하는 경우, 용액에 용해된 금속 이온을 환원시키는 과정에서 용해된 금속 이온의 농도가 감소하기 때문에 두께와 균질도 및 밀도를 증가시키기 위한 추가적인 제어가 필요하다는 단점이 있다. 반면, 압연에 의하여 금속층을 형성하는 경우 금속층의 두께 조절이 용이할 뿐 아니라, 두꺼운 금속층을 용이하게 형성할 수 있는 이점이 있다.

상기 음극을 제조하는 단계는 금속층을 25 μm 내지 2㎜ 두께로 형성하는 것일 수 있다. 상기 음극을 제조하는 단계 이후에 하프-셀을

조립하여 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계를 거쳐 그 형태 및 두께가 변화될 수 있으므로, 상기 음극을 제조하는 단계에서 형성되는 금속층의 두께는 이후 단계를 고려하여 설정될 필요가 있다.

상기 금속층의 두께가 너무 얇은 경우 전극이 쉽게 찢어질 수 있고, 기공으로 인해 전극이 완전히 파단될 수 있다. 두께가 너무 두꺼운 경우 금속활물질의 내부가 팽창되기 어려우며, 이온전달이 매우 느릴 수 있기 때문에 전기화학적 반응, 즉 충방전 속도가 현저하게 저하될 수 있다.

이차 전지

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 양극; 전해질; 및 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 포함한다.

구체적으로 상기 음극은 집전체, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 금속을 포함하는 다공성 금속층을 포함한다.

상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가진다.

상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 금속염은 $NaPF_6$, $NaClO_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiBF_4$, 및 LiTFSI를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

상기 에테르계 용매는 DME, TEGDME, DEGDME, PEGDME, 및 PEO를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

구체적으로, 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3-다이옥솔란(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Polyethylene glycol dimethyl ether, PEGDME), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethleneoxide, PEO) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 용매를 포함하는 경우 금속 표면에 SEI 형성 억제, 이온전도도 향상, 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 전극에 대하여 안정성을 향상시킬 수 있다.

상기 양극은 CuS. Cu_2S, NiS, Ni_3S_2, NiS_2, TiS_2, 및 MoS_3를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는, 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.

상기 분리막은 나노 기공 분리막일 수 있다.

상기 나노 기공 분리막은 기공이 10nm 내지 100nm일 수 있다.

상기 범위를 만족하는 경우 전지 충방전에 따라 분쇄된 금속층 입자가 음극으로부터 분리되지 않도록 물리적 장벽 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 분쇄된 금속층 입자가 금속층에 부착되어 계속적으로 활물질 역할을 할 수 있고, 충방전 사이클 수명이 향상될 수 있다. 상기 분리막의 기공이 너무 큰 경우 분쇄된 금속층 입자가 음극으로부터 분리, 또는 이탈되어 사이클 특성이 저하될 수 있으며, 분리막의 기공이 너무 작은 경우 전해질의 함침이 어렵고 전해질과 전극간의 접촉 면적이 줄어들기 때문에 이온전달이 원활하지 못하고, 결국 전지 구동에 필요한 이온전도를 충족시키지 못할 수 있다.

상기 나노 기공 분리막의 두께는 5㎛ 내지 1mm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 분쇄된 금속층으로부터 이탈하지 않도록 충분한 물리적 장벽 역할을 수행하여, 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다.

후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 나노 기공 분리막으로 Celgard 2400(두께 25 ㎛, 기공 100 nm 이하)를 사용하였다.

상기 분리막은 마이크로 기공 분리막일 수 있다.

상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 1㎛ 내지 50㎛인 것일 수 있다.

상기 마이크로 기공 분리막은 두께가 0.2mm 내지 2mm인 것일 수 있다.

상기 수치범위를 만족하는 경우 마이크로 기공 분리막은 충방전 과정에서 전극 표면에 생성되는 수지상(dendrite) 형성에 따른 전지 내부 단락을 방지할 수 있다.

후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 마이크로 기공 분리막으로 glass fiber filter(두께 약 1 ㎜, 기공 10 ㎛ 이상)를 사용하였다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 마이크로 기공 분리막 및/또는 마이크로 기공 분리막을 복수개 포함할 수 있다.

후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 1개의 마이크로 기공 분리막의

양측에 각각 나노 기공 분리막을 위치시킨 3중 분리막(Celgard 2400 / glass fiber filter / Celgard 2400)을 사용하였다. 구체적으로, 각각의 전극에 나노 기공 분리막이 접하고, 2개의 나노 기공 분리막 사이에 마이크로 기공 분리막이 위치시킨 것일 수 있다.

이 경우, glass fiber filter의 역할은 소듐 금속 또는 양극의 수지상으로 인한 내부 단락의 시간을 지연시킬 수 있다.

또한, 양극과 접하는 Celgard 2400은 양극의 수지상 생성을 억제시킬 수 있다.

음극과 접하는 Celgard 2400은 나노 기공으로 분쇄된 금속층 입자들이 음극과 분리되는 것을 방지하고, 양극의 수지상 생성으로 인한 내부단락을 지연시킬 수 있습니다.

결과적으로, 전극의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : Sn 다공성 금속층을 포함하는 음극

본 발명의 일 구체 실시예에서는 Sn 금속을 압연하여 27 μm 두께의 Sn 포일 금속층을 형성하고, 이를 펀칭하여 Sn 포일 금속층을 포함하는 지름 6mm인 음극을 제조하였다.

상기 음극을 이용하여 하프-셀을 구성하였다. 구체적으로 상기 Sn 포일 금속층을 포함하는 음극과 Na 금속 전극을 연결하여, 0.1 C-rate의 전류를 인가하여 충방전을 100회 수행함으로써, Sn 포일 금속층에 Na의 흡수와 방출을 반복적으로 수행시켜 Sn 포일 금속층을 다공성 Sn 다공성 금속층으로 전환시켰다.

Sn 포일 금속층이 다공성 Sn 다공성 금속층으로 전환되는 원리는 다음과 같다.

방전시 Sn 포일 금속층에 Na가 흡수되어, 부피가 팽창한다. 이후 충전시, Sn 포일 금속층에서 Na가 방출되고, 부피가 다시 수축함으로써, Sn 포일 금속층에 균열이 발생하고, 작은 입자로 분쇄하게 된다. 분쇄된 입자들은 표면에너지를 줄이기 위하여, 다시 재결합할 수 있다. 재결합이 가능한 이유는 작은 입자 사이의 접촉점에서 소결이 일어나기 때문인

것으로 파악된다. 이러한 과정 동안 분쇄된 입자들은 서로 연결된 구조를 형성하게 된다.

이러한 충전(charge: desodiation, 부피수축 야기)과 방전(discharge: sodiation, 부피팽창 야기)을 반복적으로 수행함으로써, Sn 포일 금속층은 수축과 팽창이 반복적으로 발생하며, 이 과정에서 분쇄와 재결합이 반복되어 일어난다. 수축이나 팽창에서 기계적으로 불안정한 구조를 지닌 부분은 다시 균열이 가거나 분쇄가 일어나서 작은 입자로 되고, 이 작은 입자들은 재결합이 일어나서 새로운 형상을 만든다. 반면에, 수축이나 팽창시 안정한 구조로 결합된 부분은 반복된 팽창 수축에도 균열이나 분쇄가 발생하지 않고 본래의 형상의 유지한다. 충분히 반복된 충방전 후에는 다공성 구조의 금속층은 부피 팽창-수축에 대하여 안정한 구조를 지니게 된다. 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극의 다공성 금속층은 소듐과 반응하여 (방전: discharge) 부피가 팽창하거나, 소듐이 빠져나와서(충전:charge) 부피가 감소하여도 균열이나 분쇄 발생이 현저히 감소하게 되고, 반복되는 충방전에도 방전 용량의 감소가 억제되고, 충방전 사이클 특성이 향상될 수 있다. 이와 같이 부피 팽창-수축에 안정한 구조는 막대형태의 Sn 금속 마이크로 입자가 독특한 방식으로 상호 연결된 형태의 다공성 3차원 네트워크 구조로 나타난다.

본 명세서에서, 네트워크 구조란 입자들이 물리적으로 상호 연결된 형태를 가지는 것을 의미한다. 이와 같이 활물질 입자들이 물리적으로 상호 연결된 형태를 가지는 경우 전기적으로도 활물질 입자들 간의 연결이 형성될 수 있다.

상기 충방전 횟수, 및 금속층의 금속 종류에 따라 다공성 금속층의 형태, 입자 사이즈, 또는 기공도 등이 달라질 수 있다.

도 3은 실시예 1 음극의 다공성 금속층의 실물 사진이다. 가시적인 균열이 없이 전극의 면적방향 및 두께 방향으로 상호 연결된 3차원 네트워크 구조를 가지는 다공성 금속층임을 확인할 수 있다.

도 4는 실시예 1 음극의 Sn 다공성 금속층의 저배율 SEM 사진이다. 평균기공 직경이 2 μm 이고, 활물질층의 기공도는 81 부피% 이다. 상기 막대형태의 Sn 마이크로 금속 입자는 평균직경 0.8 μm 이고, 평균 길이가 1.2 μm 이고, 막대형태 마이크로 입자의 종횡비(길이/직경)은 1.3 이다.

다공성 금속층의 구조에 대한 이해를 돕기 위하여 접점에서 막대 형태의 금속 입자의 결합 방향을 붉은색 화살표로 표시하였다. 상기 막대형태의 Sn 마이크로 금속 입자는 입자간의 각도가 180도를 이루는 일직선 형태가 아닌 무작위적인 방향으로 상호 연결되어 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 각 접점(연결 부위)에서 1 내지 5개의 각 막대형태 입자가 연결되어 입체적인 다공성 구조를 형성하고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 이러한 다공성 구조 및 기공도는 다공성 금속층이 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 반응하여 부피가 팽창하는 경우, 증가한 부피를 수용할 수 있는 공간을 제공하는 역할뿐 만 아니라, 부피 팽창에 안정한 구조를 가짐으로써, 충방전에 따른 활물질 입자 또는 구조의 균열이나 분쇄를 감소시킬 수 있고, 충방전 사이클시 용량감소를 억제할 수 있다.

도 5는 실시예 1 음극의 다공성 금속층 EDS spectrum을 나타낸 것이다.

실시예 1 음극의 다공성 금속층 조성은 $Na_{0.08}Sn$으로 나타난다. 즉, 다공성 금속층 100 중량%에 대하여 92 중량%의 Sn과 잔부 Na를 포함한다.

도 5에 나타나는 Cu피크는 SEM 홀더에 의한 피크이고, C피크와 O피크는 전해질 또는 산화에 의한 결과로서 다공성 금속층과 무관한 피크에 해당한다.

다만, 도 5는 실시예 1의 음극을 세척을 수행하지 않은 상태로 다공성 금속층의 EDS spectrum를 측정한 것이다. Na는 전해질로 인한 것이거나, 다공성 다공성 금속층으로 전환하는 단계에서 활물질층에 흡수된 후, 방출되지 않고 활물질층에 남아있는 것으로 파악된다. 즉, 실질적으로 다공성 금속층 내의 Sn 함량은 다공성 금속층 100중량%에 대하여 92 중량%를 훨씬 초과하는 것으로 파악된다.

도 6는 실시예 1 음극의 Sn 다공성 금속층이 Na와 1mV까지 전기화학적으로 완전히 반응한 상태(완전방전:full discharge, $Na_{3.75}Sn$)의 SEM사진이다. Sn 금속 마이크로 입자가 Na와 반응에 의해 최대로 팽창하여 다공성 금속층의 기공의 크기와 수가 감소하였으나, 여전히 기공을 확보하고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 부피가 팽창했음에도 불구하고, 균열이나 분쇄된 작은 입자를 관찰할 수 없다. 즉, 본 발명 음극의 다공성 활물질층은 부피 팽창에도 구조의 깨짐이나 붕괴없이매우 안정한 구조를

유지함을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예 1의 $Na_{3.75}Sn$ 활물질층의 기공 평균 직경은 0.5 μm 이고, 기공도는 10 부피% 이다. 이에 따라 실시예 1 음극의 다공성 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과의 반응에 의한 부피 팽창을 수용할 수 있는 충분한 공간을 제공함과 동시에 부피 팽창 및 수축시 발생하는 내부응력이 분산될 수 있는 고유의 안정한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

도 7은 실시예 1 음극의 다공성 금속층을 1 mV까지 소듐과 방전한 상태($Na_{3.75}Sn$)의 EDS spectrum 결과를 나타낸다.

본 발명 음극의 다공성 금속층이 소듐과 반응하였을 때, 조성은 Na_xSn으로 나타나며, x의 범위는 최대 3.75까지 가능하다.

도 7에 나타난 Cu피크는 SEM 홀더에 의한 피크이고 C피크와 O피크, P피크, F피크는 전해질 또는 산화에 의한 결과로서 다공성 금속층과 무관한 피크이다.

도 8은 실시예 1 음극의 충·방전 그래프이다.

전지의 구성은 소듐 금속 대극, 전해질에 함침한 분리막층, 실시예 1의 음극을 순서대로 적층하여 0.1 C-rate의 전류에서 첫번째 사이클의 충방전한 곡선을 나타낸다. 실시예 1 음극은 충전 용량과 방전 용량 모두 692 mAh/g 인 것을 확인할 수 있으며, 매우 가역적인 충방전 용량을 가짐을 알 수 있다.

이는 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가짐으로써, 부피 팽창시에 입자 간의 간섭을 줄일 수 있고, 전극 활물질층 내부의 기공이 부피팽창을 수용할 수 있으며, 전해질의 접근이 용이한 구조에서 기인한 것임을 알 수 있다

도 9는 비교예 1 음극의 SEM 사진을 나타낸다.

실시예 1 음극의 다공성 금속층의 구조에 따른 효과를 비교 확인하기 위하여, 주석 분말을 이용하여 비교예 1의 주석 활물질을 포함하는 다공성 주석 음극을 제조하였다. 구체적으로, 150 nm의 입자를 가지는 주석 분말과 NaCl 분말을 혼합하여 50mm x 1.5mm 틀에서 15 ton으로 압축한 펠릿형태로 제조하였다. 그 후 증류수로 NaCl을 제거함으로써, 비교예 1의 주석 활물질만으로 구성된 다공성 전극을 제조하였다.

도 9를 보면, 평균 직경 150 nm의 주석 입자와 이 입자들이 서로 응집되어 500 내지 1 μm 의 2차 입자, 그리고 200 내지 1 μm 의 기공이 공존하는 구조를 가지는 다공성 주석 음극이 형성되었음을 확인할 수 있다.

도 10은 비교예 1 의 0.1 C-rate에서 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

비교예 1의 전극을 사용하여 실시예 1의 도 8과 동일한 전지를 구성한 후, 0.1 C-rate에서 충방전 시험을 진행하였다. 방전 용량이 최대 1.3 mAh/g으로 나타났으며, 충전은 이루어지지 않았다. 또한 이 방전용량은 도 8에서 보여지는 692 mAh/g의 충방전 용량에 대비하여 현저하게 낮음을 알 수 있다.

도 11은 실시예 1 음극과 비교예 1 음극의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 실시예 1 음극은 80회 사이클 동안 초기 용량은 692 mAh/g, 사이클 동안 최대용량 757 mAh/g, 최소용량은 601 mAh/g으로 나타났다. 즉, 실시예 1의 경우 80 사이클 동안 600 mAh/g 이상의 용량이 나타났으며, 이는 종래의 리튬 이온 전지용 흑연 음극의 이론용량 372 mAh/g 의 약 1.6배 내지 2배에 해당한다. 실시예 1 음극의 경우 80회 충방전 후 용량 유지율은 99.3%로 우수한 사이클 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

반면에 비교예 1 음극은 6 사이클 동안 약 1 mAh/g으로 방전되며, 충전은 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1의 전극은 비록 다공성 구조의 Sn활물질층을 포함하나, 충전 및 방전에 따른 부피변화에 의하여 활물질층의 구조가 유지되지 못하고 균열 및 분쇄가 발생하기 때문인 것을 알 수 있다,

즉, 본원의 일 구현예에 따른 실시예 1 음극의 활물질층의 경우 앞서 설명한 바와 같이 단단한 결합의 안정적인 다공성 구조를 가짐으로써, 충방전 사이클 특성 이 향상된 고용량 음극임을 알 수 있다. 구체적으로, 실시예 1의 경우 기둥형 입자들 간의 각 접점에서 4개 이하의 기둥형 주석 입자들이 무작위적인 방향으로 결합하고 있어, 부피 팽창시 효과적으로 응력을 분산 가능함을 확인할 수 있다. 그러나, 비교예 1 음극은 금속 입자들이 결합부위가 구분되지 않을 만큼 여러 방향으로 복수개의 입자들이 결합을 하고, 다수의 결합 부위에 4개 초과의 입자들이 결합하고 있기 때문에 응력 분산이 어려운 구조이다. 즉, 단순히 다공성 구조를 가지는

전극이라고 할지라도 팽창시에 효과적으로 응력을 분산함으로써, 안정적인 구조를 유지하기 어려운 것을 알 수 있다.

실시예 2 : Bi 다공성 금속층을 포함하는 음극

Bi 금속을 2㎜ 두께로 압연하여 Bi금속 포일층을 형성하고, 이를 펀칭하여 Bi 포일 금속층을 포함하는 5 X 5 ㎜의 사각형태의 음극을 제조하였다.

상기 음극을 이용하여 하프-셀을 구성하였다. 구체적으로 상기 Bi 포일 금속층을 포함하는 음극과 Na 금속 전극을 연결하였다. 0.01 C-rate의 전류를 인가하여 충방전을 4회 수행함으로써, Bi 포일 금속층을 Bi 다공성 금속층으로 전환시켰다.

도 12는 실시예 2 음극의 Bi 다공성 금속층의 실제 사진이다. 다공성 금속층에 가시적인 균열이 발견되지 않음을 확인할 수 있다.

도 13는 실시예 2 음극의 Bi 다공성 금속층의 SEM 사진이다. 평균기공 직경이 2 ㎛ 이고, 활물질층의 기공도는 72 부피% 이다. 상기 막대형태의 Bi 마이크로 금속 입자는 평균직경 1.4 ㎛ 이고, 평균 길이가 2.3 ㎛ 이고, 막대형태 마이크로 입자의 종횡비(길이/직경)은 1.6 이다. 또한, 상기 막대형태의 Bi 마이크로 금속 입자는 무작위적인 방향으로 상호 연결되어 다공성 3차원 네트워크 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 각 접점(연결 부위)에서 1 내지 5개의 막대형태 입자가 연결되어 입체적인 다공성 구조를 형성하고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 이러한 다공성 구조 및 기공도는 다공성 금속층이 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 반응하여 부피가 팽창하는 경우 증가한 부피를 수용할 수 있는 공간을 제공하여 전극 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다. 더욱 구체적으로, 막대형태의 Bi 마이크로 금속 입자는 표면에 평균 입자 직경이 0.5 ㎛ 인 미세 입자가 돌출된 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다.

도 14은 실시예 2 음극의 다공성 Bi 다공성 금속층의 XRD 패턴이다. XRD 분석에 사용되는 JCPDS #85-1329의 비스무트 결정피크와 매우 잘 일치하며 다른 추가적인 피크가 관찰되지 않는다. 이로써, Bi 다공성 금속층은 Bi로만 이루어져 있음을 알 수 있다.

도 15는 실시예 2 음극의 충·방전 그래프이다.

전지의 구성은 소듐금속 대극, 전해질에 함침한 분리막층, 및 실시예 2 음극을 순서대로 적층하여 0.1 C-rate의 전류에서 첫번째 사이클의 충방전한 곡선을 나타낸다. 1번째 사이클의 0.01 C-rate 에서 충방전 그래프를 나타낸 것이다. 실시예 2 음극은 충전 용량이 366 mAh/g이고, 방전 용량이 352 mAh/g인 것을 확인할 수 있으며, 매우 가역적인 충방전 용량을 가짐을 알 수 있다.

이는 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조를 가짐으로써, 부피 팽창시에 입자 간의 간섭을 줄일 수 있고, 전극 활물질층 내부의 기공이 부피팽창을 수용할 수 있으며, 전해질의 접근이 용이한 구조에서 기인한 것임을 알 수 있다

도 16는 실시예 2 음극의 1 내지 100회 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 0.1 C-rate의 전류에서 충방전이 진행되었으며 초기용량은 330 mAh/g, 100 회 사이클 후에도 330 mAh/g, 평균 용량은 340 mAh/g으로 이론용량의 85% 수준의 용량이 나타났다. 또한 100 사이클 후에도 방전 용량이 유지되고, 용량 유지율이 99.8% 임을 확인할 수 있다.

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 가역적으로 흡수 및 방출할 수 있는 금속을 포함하는 다공성 금속층;을 포함하고,

상기 다공성 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조인, 음극.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속층은 기공 평균 직경이 0.1 내지 200 μm 인, 음극.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속층은 기공도가 50 내지 90 부피% 인, 음극.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 금속 마이크로 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5 μm 인, 음극.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 금속 마이크로 입자는 평균 길이가 0.5 내지 20 μm 인, 음극.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 금속 마이크로 입자는 평균 종횡비(길이/직경)가 1 내지 10인, 음극.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90

중량% 이상 포함하는 것인, 음극.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속층은 하기 화학식 1로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것인, 음극:

[화학식 1]

A_xB

상기 A는 Li, Na, Mg, K, 또는 Ca 이고,

상기 B는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것이고,

상기 x는 0 내지 6이다.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속층은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 금속을 전체 다공성 금속층 100 중량% 기준으로 90 중량% 이상 포함하는 것인, 음극:

[화학식 2]

Na_ySn

[화학식 3]

Na_zBi

상기 y는 0 내지 1이고,

상기 z는 0 내지 3 이다.

【청구항 10】

금속층을 포함하는 음극, 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계;

상기 하프-셀(half-cell)을 2회 이상 충전 및 방전을 수행하여, 상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계; 및

상기 다공성 금속층을 포함하는 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및

탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 가역적으로 흡수 및 방출할 수 있는 금속을 포함하고,

상기 금속 전극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계는,

상기 음극과 금속 전극을 전기적으로 연결하여 완전 충전과 완전 방전으로 사이클을 진행하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

상기 금속층을 다공성 금속층으로 전환하는 단계에서,

상기 금속층은 막대형태의 금속 마이크로 입자가 상호 연결된 다공성 3차원 네트워크 구조로 전환되는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서,

상기 하프-셀(half-cell)을 구성하는 단계 이전에

금속 포일을 압연하여 금속층을 포함하는 음극을 제조하는 단계를 더 포함하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 음극을 제조하는 단계는

금속층을 25 μm 내지 2mm 두께로 형성하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

【청구항 15】

양극;

전해질; 및

제1항 내지 제9항 중에서 어느 한 항의 음극을 포함하는 것인,

이차 전지.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것인.

이차 전지.

【청구항 17】

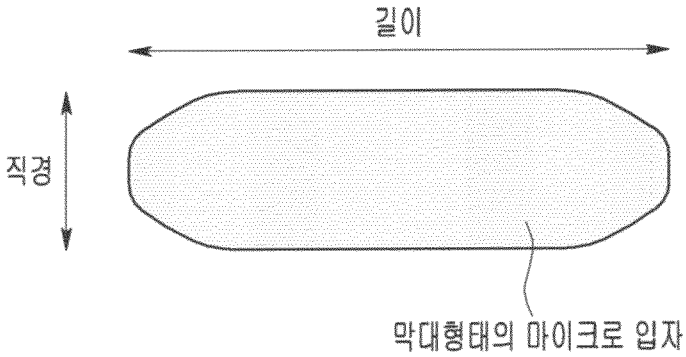
제16항에 있어서,

상기 에테르계 용매는 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME), 1, 3-다이옥솔란(1,3-dioxolane), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Polyethylene glycol dimethyl ether, PEGDME), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethyleneoxide, PEO) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

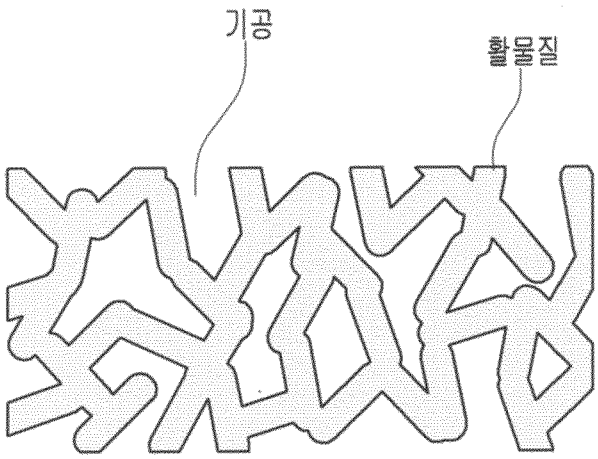
이차 전지.

【도면】

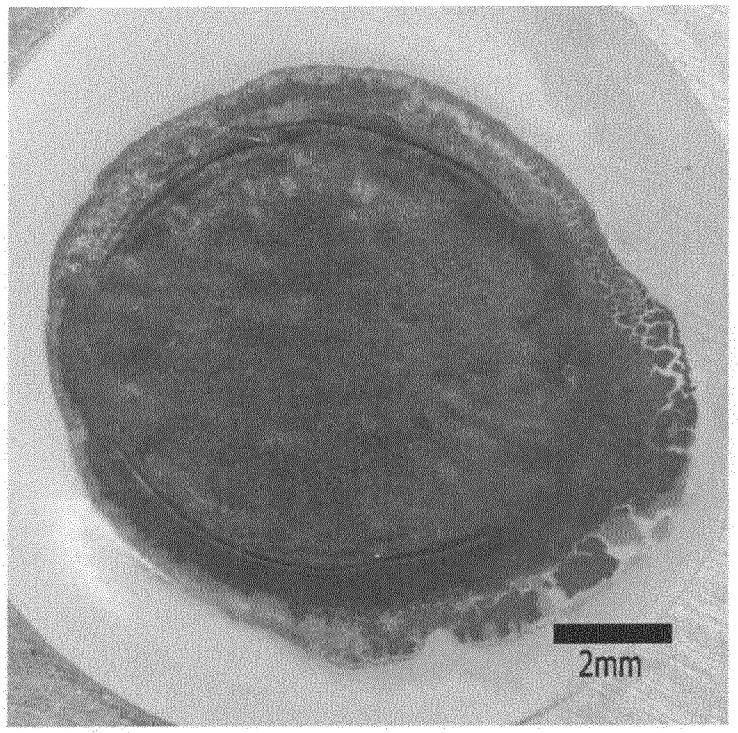
【도 1】



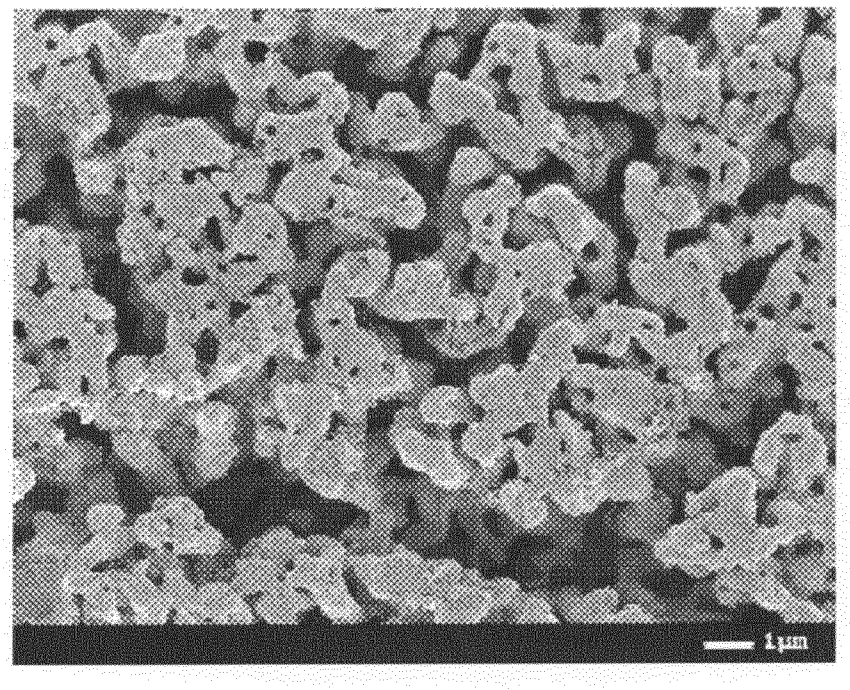
【도 2】



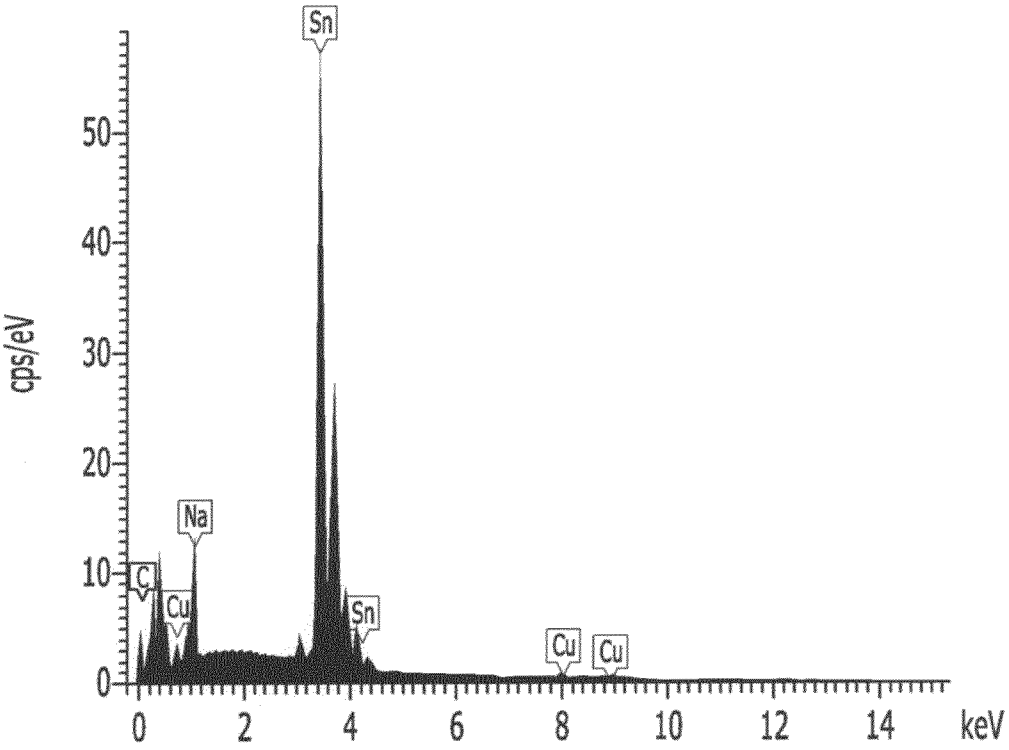
【도 3】



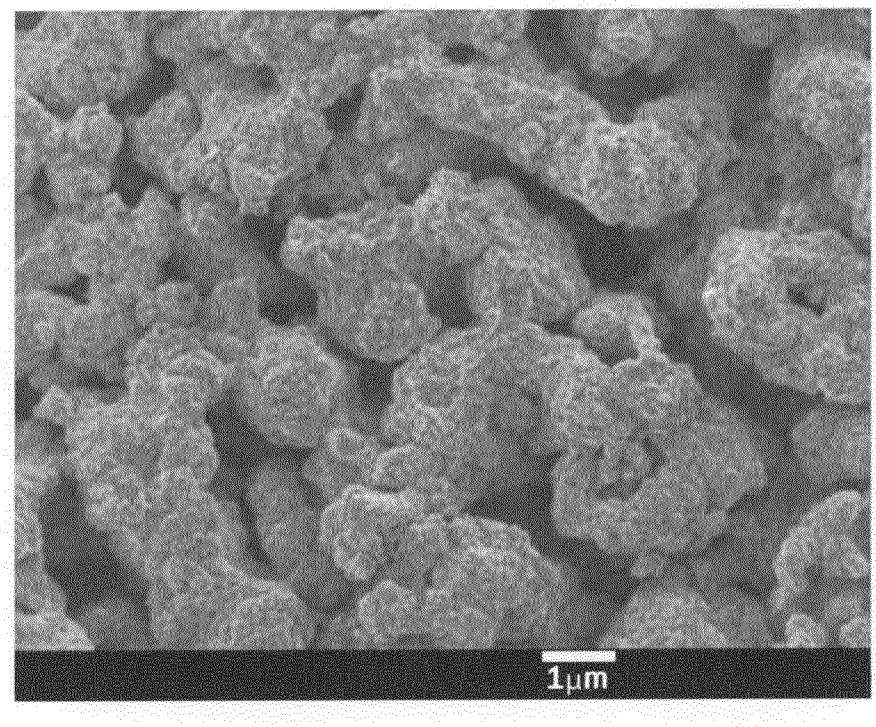
【도 4】



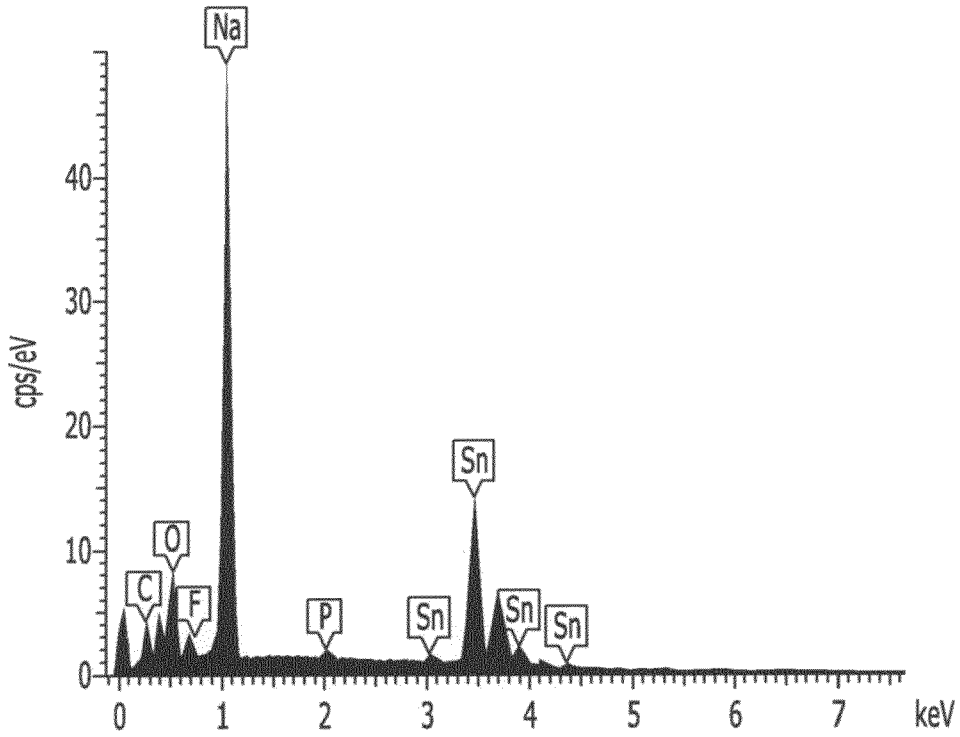
【도 5】



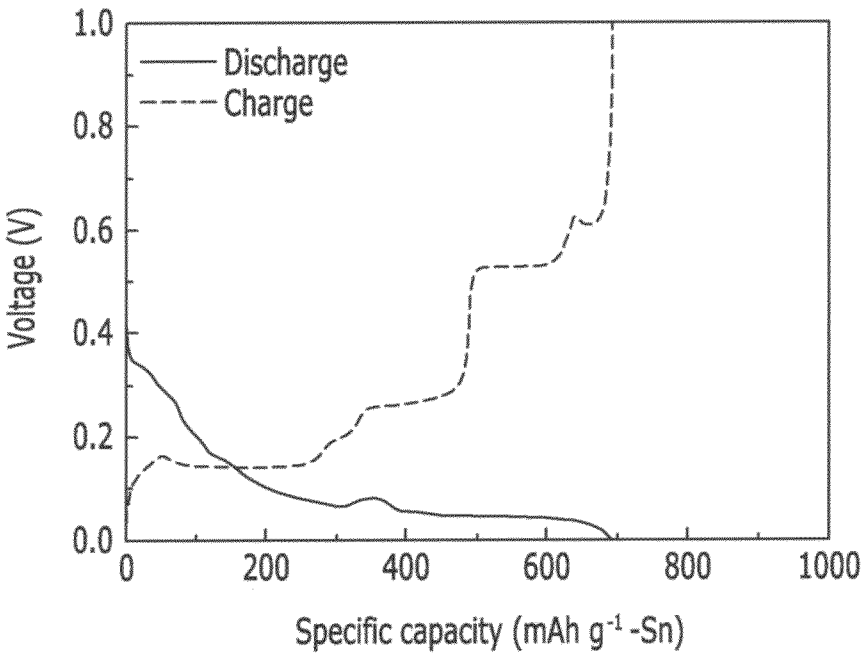
【도 6】



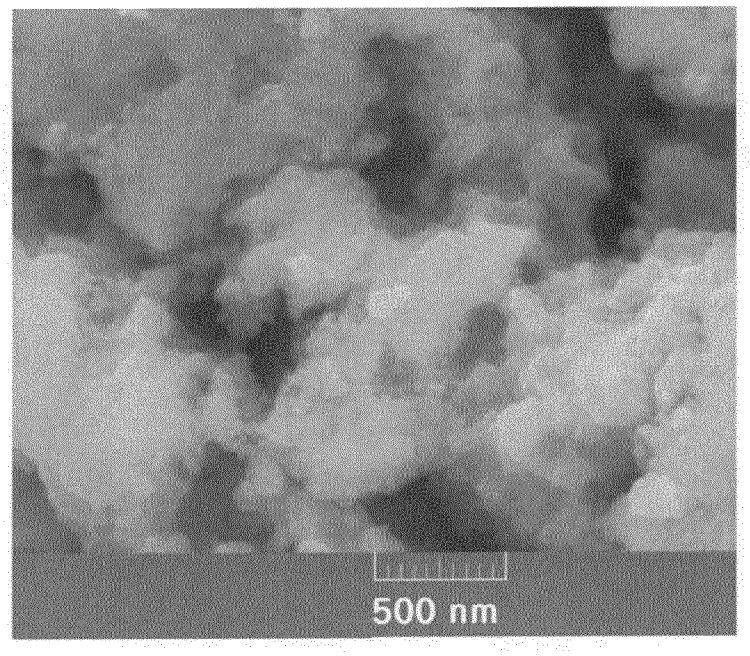
【도 7】


Na
O
C
F
P
Sn
Sn
Sn
Sn
cps/eV
0
10
20
30
40
0
1
2
3
4
5
6
7
keV

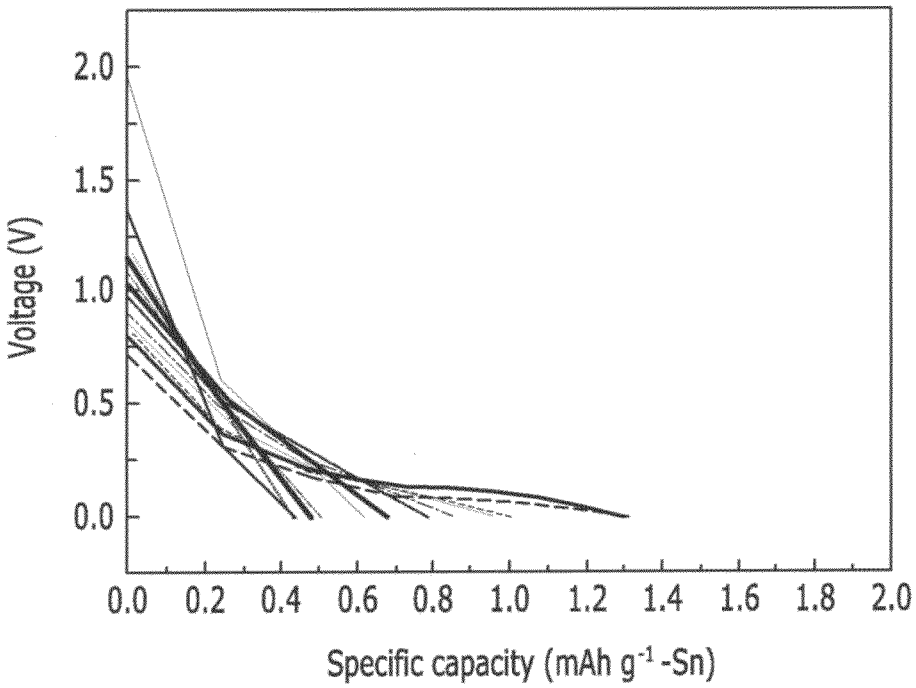
【도 8】


Discharge
Charge
Voltage (V)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
200
400
600
800
1000
Specific capacity (mAh g-1 -Sn)

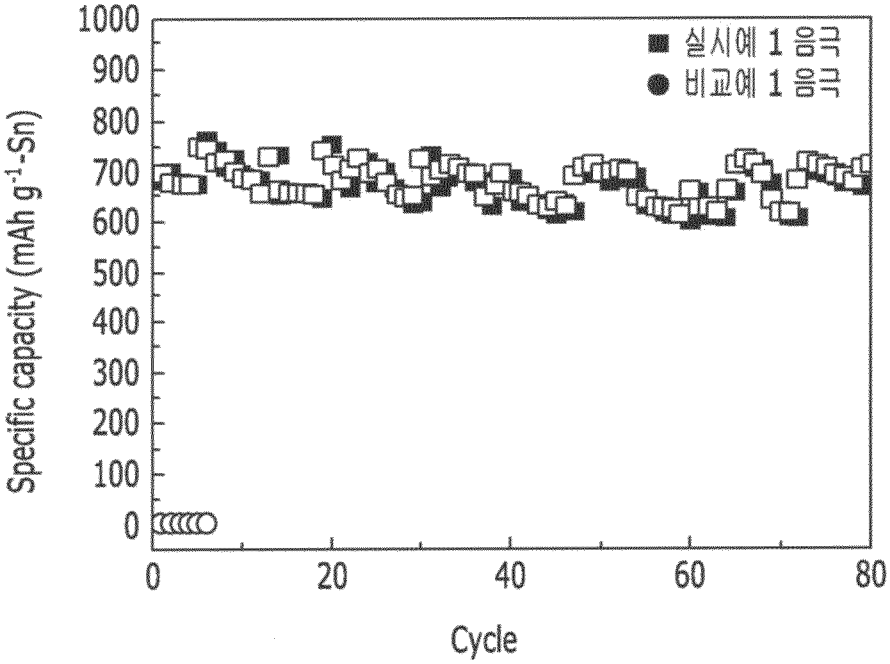
【도 9】


500 nm

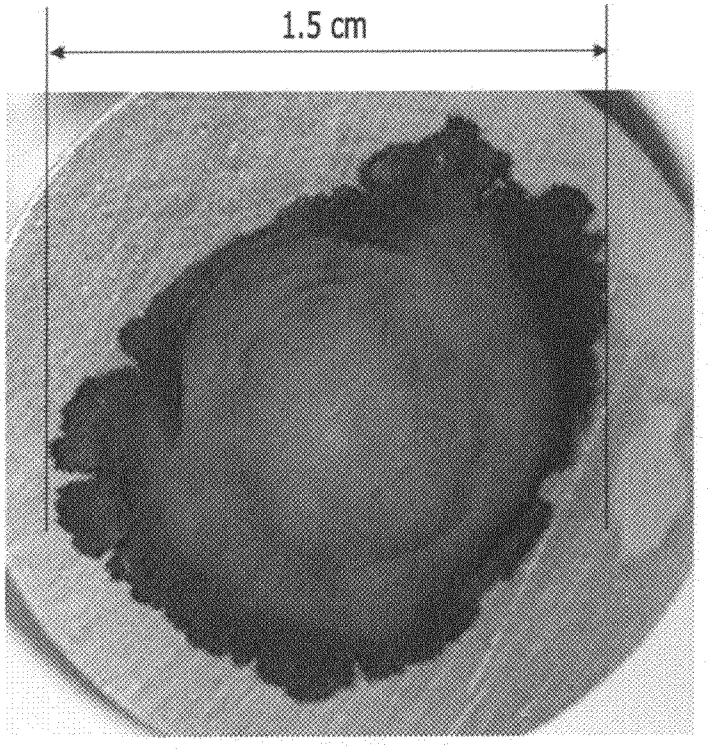
【도 10】


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage (V)
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0
Specific capacity (mAh g-1 -Sn)

【도 11】

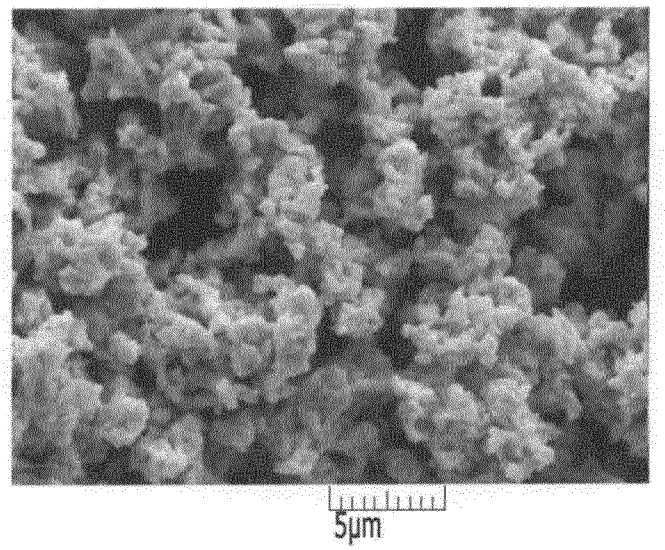

■ 실시예 1 음극
● 비교예 1 음극
Specific capacity (mAh g-1-Sn)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
20
40
60
80
Cycle

【도 12】

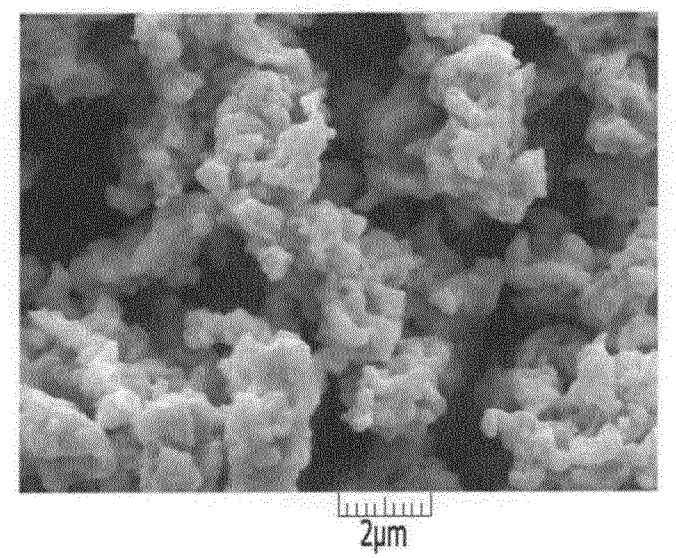

1.5 cm

【도 13】

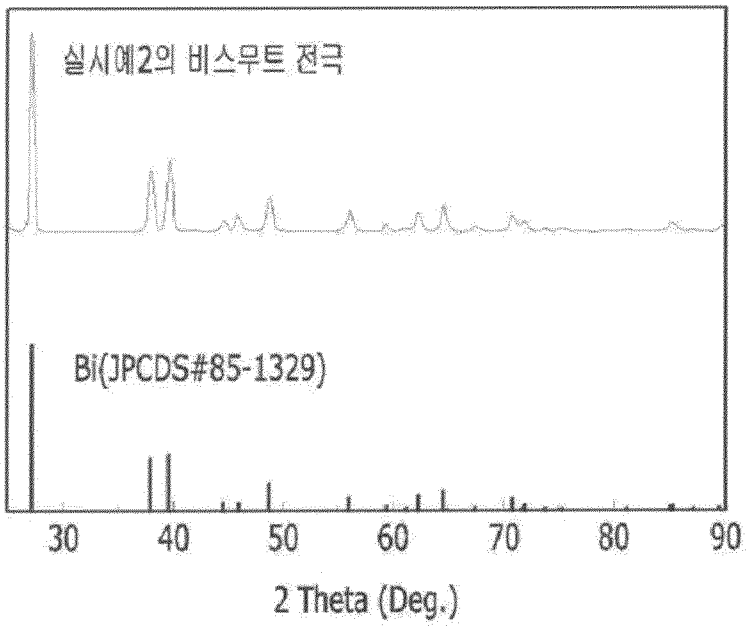
(a)



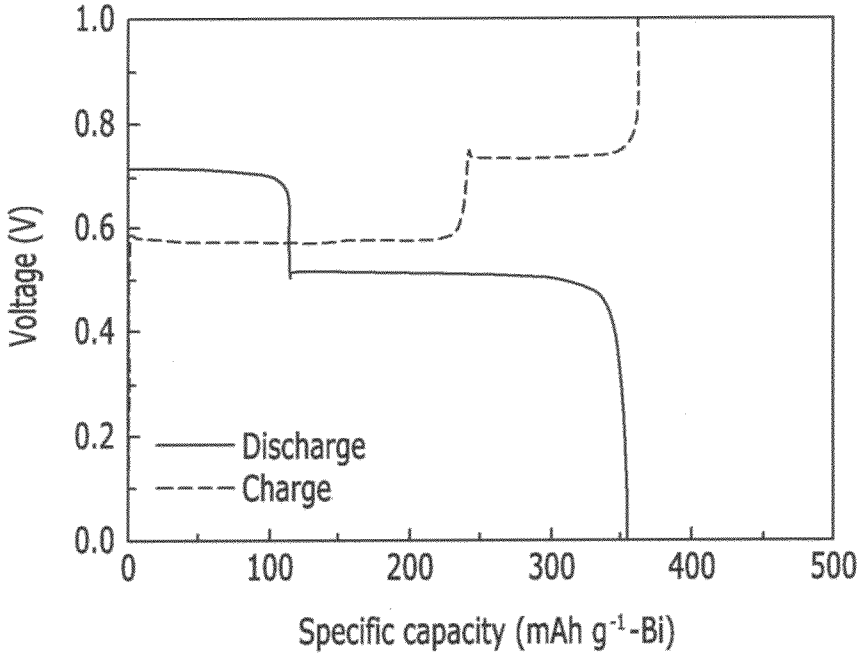
(b)



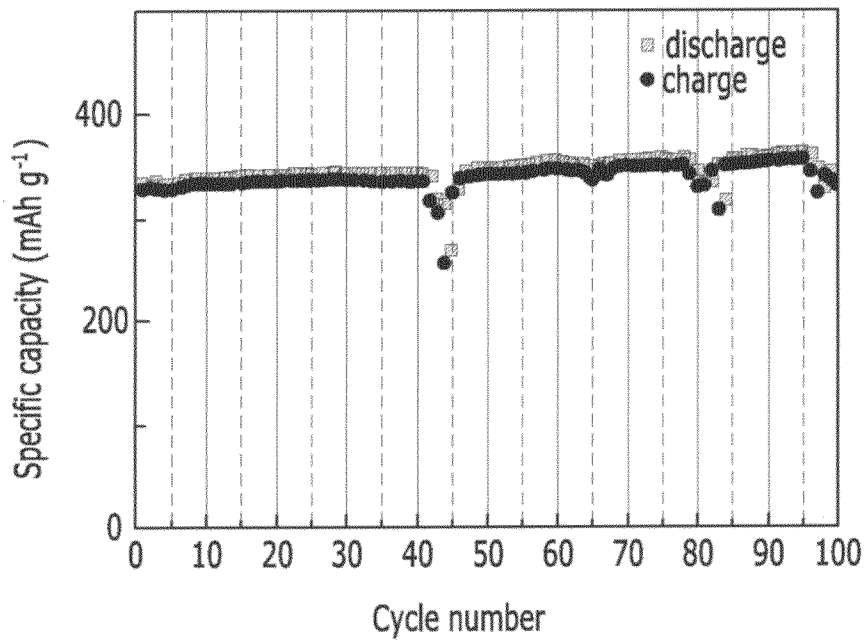
【도 14】



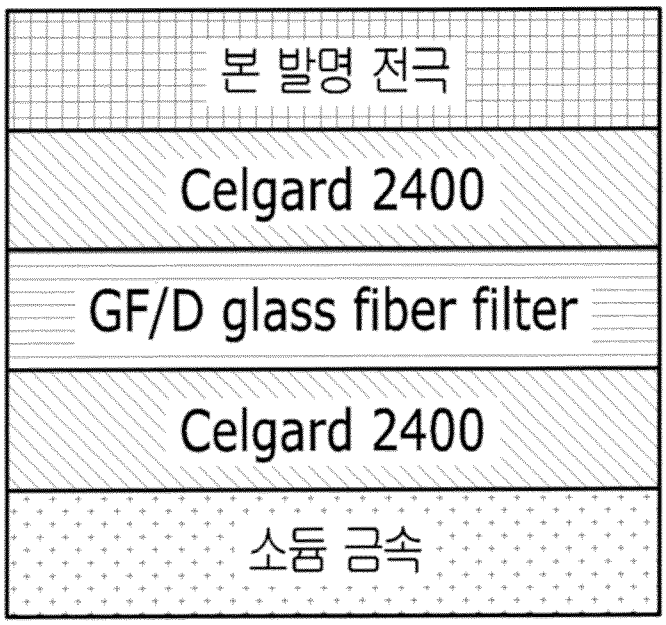
【도 15】


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
Discharge
Charge
0
100
200
300
400
500
Specific capacity (mAh g-1-Bi)

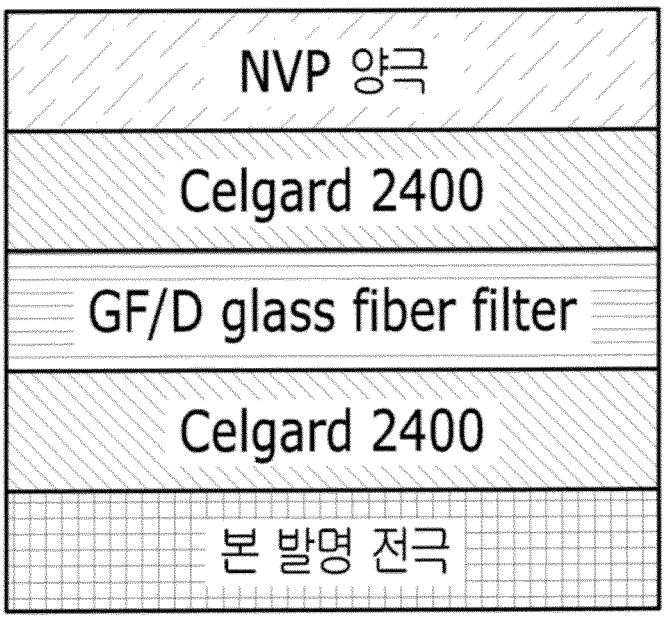
【도 16】


discharge
charge
400
200
0
Specific capacity (mAh g-1)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cycle number

【도 17】


본 발명 전극
Celgard 2400
GF/D glass fiber filter
Celgard 2400
소듐 금속

【도 18】


NVP 양극
Celgard 2400
GF/D glass fiber filter
Celgard 2400
본 발명 전극

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/014204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/40(2006.01)i, H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 4/134; H01M 10/0525; H01M 10/054; H01M 10/38; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/587; H01M 4/40; H01M 4/46; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sodium ion battery, porous metal layer, three-dimensional network, microparticles, anode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017-0110717 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 20 April 2017 See paragraphs [0012], [0040], [0042], [0062], [0063], [0067] and [0070]; and claims 1, 4 and 6.	1-9,15-17
A		10-14
A	KR 10-2018-0010693 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 31 January 2018 See entire document.	1-17
A	KR 10-2016-0032807 A (ORANGE POWER LTD.) 25 March 2016 See entire document.	1-17
A	US 2016-0285089 A1 (MITLIN, David) 29 September 2016 See entire document.	1-17
A	KR 10-2003-0086348 A (VALENCE TECHNOLOGY, INC.) 07 November 2003 See entire document.	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 JULY 2020 (08.07.2020)	**08 JULY 2020 (08.07.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/014204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Changhyeon et al. A self-healing Sn anode with an ultra-long cycle life for sodium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A. 2018, vol. 6, pp. 22809-22818 See entire document. ※ The above document is a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/014204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2017-0110717 A1	20/04/2017	US 10147936 B2	04/12/2018
KR 10-2018-0010693 A	31/01/2018	None	
KR 10-2016-0032807 A	25/03/2016	WO 2016-043362 A1	24/03/2016
US 2016-0285089 A1	29/09/2016	US 10326131 B2	18/06/2019
		WO 2016-154617 A1	29/09/2016
KR 10-2003-0086348 A	07/11/2003	CA 2442257 A1	05/12/2002
		CA 2442257 C	08/01/2013
		CA 2601912 A1	05/10/2006
		CA 2679048 A1	12/09/2008
		CA 2750707 A1	05/12/2002
		CN 101176225 A	07/05/2008
		CN 101627493 A	13/01/2010
		CN 1723578 A	18/01/2006
		EP 1430555 A2	23/06/2004
		EP 1866998 A2	19/12/2007
		EP 1866998 A4	02/09/2009
		EP 2115802 A2	11/11/2009
		EP 2115802 A4	30/10/2013
		JP 2004-533706 A	04/11/2004
		JP 2008-535182 A	28/08/2008
		JP 2009-266821 A	12/11/2009
		JP 2013-030494 A	07/02/2013
		JP 4643903 B2	02/03/2011
		JP 5384935 B2	08/01/2014
		JP 5411575 B2	12/02/2014
		KR 10-0814540 B1	17/03/2008
		KR 10-1326426 B1	07/11/2013
		KR 10-1524883 B1	01/06/2015
		KR 10-2007-0116156 A	06/12/2007
		KR 10-2009-0120476 A	24/11/2009
		US 2002-0192553 A1	19/12/2002
		US 2005-0238961 A1	27/10/2005
		US 2007-0072034 A1	29/03/2007
		US 2007-0160519 A1	12/07/2007
		US 2011-0052986 A1	03/03/2011
		US 2011-0210288 A1	01/09/2011
		US 6872492 B2	29/03/2005
		US 7759008 B2	20/07/2010
		US 8313719 B2	20/11/2012
		WO 2006-105253 A2	05/10/2006
		WO 2006-105253 A3	06/12/2007
		WO 2008-109602 A2	12/09/2008
		WO 2008-109602 A3	30/10/2008

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/014204

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/40(2006.01)i, H01M 4/46(2006.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/134; H01M 10/0525; H01M 10/054; H01M 10/38; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/587; H01M 4/40; H01M 4/46; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 10/0569

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 소듐 이온 전지(sodium ion battery), 다공성 금속층(porous metal layer), 3차원 네트워크(three dimensional network), 마이크로 입자(microparticles), 음극(anode)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2017-0110717 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2017.04.20 단락 [0012], [0040], [0042], [0062], [0063], [0067], [0070]; 및 청구항 1, 4, 6 참조.	1-9,15-17
A		10-14
A	KR 10-2018-0010693 A (연세대학교 산학협력단) 2018.01.31 전체 문헌 참조.	1-17
A	KR 10-2016-0032807 A ((주)오렌지파워) 2016.03.25 전체 문헌 참조.	1-17
A	US 2016-0285089 A1 (MITLIN, DAVID) 2016.09.29 전체 문헌 참조.	1-17
A	KR 10-2003-0086348 A (발렌스 테크놀로지, 인코포레이티드) 2003.11.07 전체 문헌 참조.	1-17

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 07월 08일 (08.07.2020)	2020년 07월 08일 (08.07.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/014204

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KIM, CHANGHYEON 등. 'A self-healing Sn anode with an ultra-long cycle life for sodium-ion batteries.' Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6권, 페이지 22809-22818 전체 문헌 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-9

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/014204

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2017-0110717 A1	2017/04/20	US 10147936 B2	2018/12/04
KR 10-2018-0010693 A	2018/01/31	없음	
KR 10-2016-0032807 A	2016/03/25	WO 2016-043362 A1	2016/03/24
US 2016-0285089 A1	2016/09/29	US 10326131 B2	2019/06/18
		WO 2016-154617 A1	2016/09/29
KR 10-2003-0086348 A	2003/11/07	CA 2442257 A1	2002/12/05
		CA 2442257 C	2013/01/08
		CA 2601912 A1	2006/10/05
		CA 2679048 A1	2008/09/12
		CA 2750707 A1	2002/12/05
		CN 101176225 A	2008/05/07
		CN 101627493 A	2010/01/13
		CN 1723578 A	2006/01/18
		EP 1430555 A2	2004/06/23
		EP 1866998 A2	2007/12/19
		EP 1866998 A4	2009/09/02
		EP 2115802 A2	2009/11/11
		EP 2115802 A4	2013/10/30
		JP 2004-533706 A	2004/11/04
		JP 2008-535182 A	2008/08/28
		JP 2009-266821 A	2009/11/12
		JP 2013-030494 A	2013/02/07
		JP 4643903 B2	2011/03/02
		JP 5384935 B2	2014/01/08
		JP 5411575 B2	2014/02/12
		KR 10-0814540 B1	2008/03/17
		KR 10-1326426 B1	2013/11/07
		KR 10-1524883 B1	2015/06/01
		KR 10-2007-0116156 A	2007/12/06
		KR 10-2009-0120476 A	2009/11/24
		US 2002-0192553 A1	2002/12/19
		US 2005-0238961 A1	2005/10/27
		US 2007-0072034 A1	2007/03/29
		US 2007-0160519 A1	2007/07/12
		US 2011-0052986 A1	2011/03/03
		US 2011-0210288 A1	2011/09/01
		US 6872492 B2	2005/03/29
		US 7759008 B2	2010/07/20
		US 8313719 B2	2012/11/20
		WO 2006-105253 A2	2006/10/05
		WO 2006-105253 A3	2007/12/06
		WO 2008-109602 A2	2008/09/12
		WO 2008-109602 A3	2008/10/30