



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월28일
(11) 등록번호 10-1953228
(24) 등록일자 2019년02월22일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0119779
(22) 출원일자 2017년09월18일
심사청구일자 2017년09월18일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2017526106 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김용일
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인지원</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 이차 전지

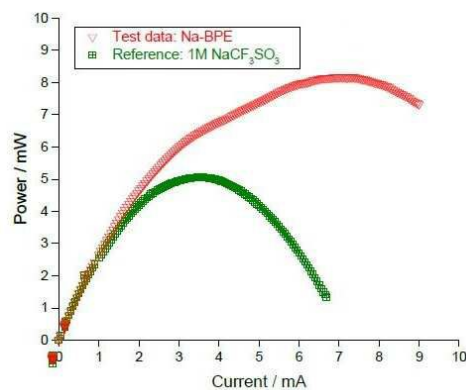
(57) 요약

본 발명은 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 염을 포함하는 전해액을 포함하는 이차 전지에 대한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 상기 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액을 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 반복적인 충방전에 따른 용량 감소의 정도가 기존의 이차 전지보다 획기적으로 감소된 효과가 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 12/06 (2013.01)

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

(72) 발명자

유혜인

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

시루 구로 어 탄 가르 셸틸 킬마르

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명세서

청구범위

청구항 1

페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 상기 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액;
및

상기 전해액과 혼합되어, 반고체 상태의 복합체를 형성하는 활물질;

을 포함하는,

이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페닐계 화합물은,

바이페닐(biphenyl), 오쏘-테르페닐(ortho-terphenyl), 메타-테르페닐(meta-terphenyl), 파라-테르페닐(para-terphenyl) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는,

이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페닐계 화합물에 대한 상기 알칼리 금속의 몰 비율은 0 초과 1.5 이하인,

이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 상기 용매 내에서 포화상태로 용해되어 있는,

이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해액은,

상기 용매에 의하여 용해되어, 상기 용매 내에서 상기 제1 염과 혼합되어 있는 제2 염

을 포함하는,

이차 전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제2 염은,

MClO_4 , MPF_4 , MPF_6 , MAsF_6 , MTFSI , MCF_3SO_3 , MNO_3 , $\text{M}[\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3](\text{MFAP})$, $\text{M}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{MBOB})$, $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2](\text{MFSI})$, M
 Bet i ($\text{MN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

여기서, M 은 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택되는,

이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 M 은,

상기 페닐계 화합물과 반응한 알칼리 금속과 같은 알칼리 금속인,

이차 전지.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 활물질은, 입자 상태이며,

상기 이차 전지는,

상기 활물질의 표면에 코팅되어 있는 무기물층;

을 더 포함하는,

이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이차 전지는,

이온 함유 용액을 포함하는 양극부;

를 더 포함하는,

이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 이온 함유 용액은 해수인,

이차 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 이차 전지는,
상기 전해액과 상기 이온 함유 용액의 혼합을 방지하는 세퍼레이터;
를 더 포함하는,
이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 염을 포함하는 전해액을 포함하는 이차 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 이차 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써, 화학 에너지와 전기 에너지 간의 전환을 통해 충전과 방전이 가능한 전지를 의미한다. 이러한 이차 전지는 차량이나 선박 등 대용량의 전력 저장이 요구되는 곳에 주로 사용된다. 이차 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다. [특허문헌 1]

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0004] 다만, 리튬은 지구 상에 한정된 양만이 존재하며, 일반적으로 광물, 염호 등으로부터 어려운 공정을 통해 수득되고 있다. 이에 전지의 제조를 위해 고비용과 고에너지가 사용되는 문제가 있어, 리튬을 대체할 수 있는 차세대 이차 전지가 필요한 실정이다.

[0005] 최근, 자연적으로 풍부하게 존재하고, 환경친화적이며, 리튬에 비하여 매우 저렴한 소듐 금속(Na metal)을 활물질로 사용한 이차 전지가 연구되고 있다. 그러나, 소듐 금속(Na metal)은 반응성이 커서, 안전한 이차 전지를 구현하기 어려운 문제점이 있다. 또한, 소듐 금속(Na metal)을 활물질로 사용한 이차 전지는 출력이 비교적 낮은 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 한국등록특허 제10-1023919호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 페닐계 화합물을 포함하는 전해액을 포함하는 새로운 이차 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 높은 출력 특성과 우수한 사이클 특성(cycle ability)을 가진 이차 전지를 제공하는 것을 그

목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적들은 이상에 언급되는 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적들을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 상기 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액; 을 포함할 수 있다.

[0011] 실시예에서, 상기 페닐계 화합물은, 바이페닐(biphenyl), 오쏘-테르페닐(ortho-terphenyl), 메타-테르페닐(meta-terphenyl), 파라-테르페닐(para-terphenyl) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0012] 실시예에서, 상기 페닐계 화합물에 대한 상기 알칼리 금속의 몰 비율은 0 초과 1.5 이하일 수 있다.

[0013] 실시예에서, 상기 알칼리 금속은 상기 용매 내에서 포화상태로 용해되어 있을 수 있다.

[0014] 실시예에서, 상기 전해액은, 상기 용매에 의하여 용해되어, 상기 용매 내에서 상기 제1 염과 혼합되어 있는 제2 염을 포함할 수 있다.

[0015] 실시예에서, 상기 제2 염은, MClO_4 , MPF_4 , MPF_6 , MAsF_6 , MTFSI , MCF_3SO_3 , MNO_3 , $\text{M}[\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3](\text{MFAP})$, $\text{M}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{MBOB})$, $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2](\text{MFSI})$, M Bet i ($\text{MN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서, M은 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 실시예에서, 상기 M은, 상기 페닐계 화합물과 반응한 알칼리 금속과 같은 알칼리 금속일 수 있다.

[0017] 실시예에서, 상기 이차 전지는, 상기 전해액과 혼합되어, 반고체 상태의 복합체를 형성하는 활물질; 을 더 포함할 수 있다.

[0018] 실시예에서, 상기 활물질은, 입자 상태이며, 상기 이차 전지는, 상기 활물질의 표면에 코팅되어 있는 무기물층; 을 더 포함할 수 있다.

[0019] 실시예에서, 상기 이차 전지는, 이온 함유 용액을 포함하는 양극부; 를 더 포함할 수 있다.

[0020] 실시예에서, 상기 이온 함유 용액은 해수일 수 있다.

[0021] 실시예에서, 상기 이차 전지는, 상기 전해액과 상기 이온 함유 용액의 혼합을 방지하는 세퍼레이터; 를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기한 목적들을 달성하기 위한 구체적인 사항들은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술될 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0023] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 서로 다른 다양한 형태로 구성될 수 있으며, 본 발명의 개시가 완전하도록 하고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, "통상의 기술자")에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과들을 가진다.

[0025] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 반복적인 충방전에 따른 용량 감소의 정도가 기존의 이차 전지보다 획기적으로 감소된 효과가 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 기존의 소듐 이온 기반의 전해액을 포함하는 이차 전지보다 높은 출력 특성을 가지고 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 우수한 사이클 특성(cycle ability)을 가지고 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 포함되어 있는 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 염을 함유한 전해액의 반응성이 작아, 안전성이 매우 높은 장점이 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는, 종래 소듐 이온 기반 전해액을 포함하는 이차 전지보다 저렴하여, 상용화 및 대량 생산에 유리한 장점이 있다.

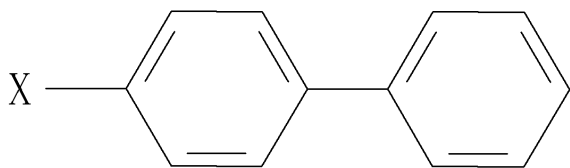
도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지를 도시한 도면이다.
 도 2 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 성능에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

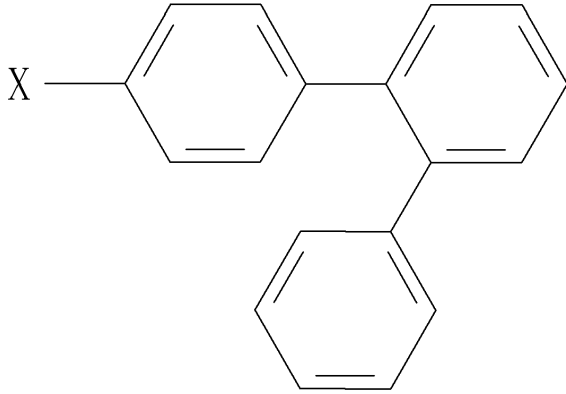
- [0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 이를 상세히 설명하고자 한다.
- [0032] 청구범위에 개시된 발명의 다양한 특징들은 도면 및 상세한 설명을 고려하여 더 잘 이해될 수 있을 것이다. 명세서에 개시된 장치, 방법, 제법 및 다양한 실시예들은 예시를 위해서 제공되는 것이다. 개시된 구조 및 기능상의 특징들은 통상의 기술자로 하여금 다양한 실시예들을 구체적으로 실시할 수 있도록 하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 개시된 용어 및 문장들은 개시된 발명의 다양한 특징들을 이해하기 쉽게 설명하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0033] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0034] 이하, 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 구성을 설명한다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지를 도시한 도면이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 본 실시예에 따른 이차 전지는 음극부(10), 양극부(20) 및 세퍼레이터(30)를 포함할 수 있다.
- [0037] 음극부(10)는 전해액(100)과 활물질(미도시)을 포함할 수 있다.
- [0038] 전해액(100)은 제1 염, 제2 염 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0039] 제1 염은 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 혼합하면 발생하는 화학 반응에 의하여 제1 염이 제조될 수 있다.
- [0040] 페닐계 화합물은 바이페닐(biphenyl), 오쏘-테르페닐(ortho-terphenyl), 메타-테르페닐(meta-terphenyl), 파라-테르페닐(para-terphenyl) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0041] 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염은 하기 화학식 1 내지 4 중 하나의 화학식으로 표시되는 염일 수 있다.

화학식 1



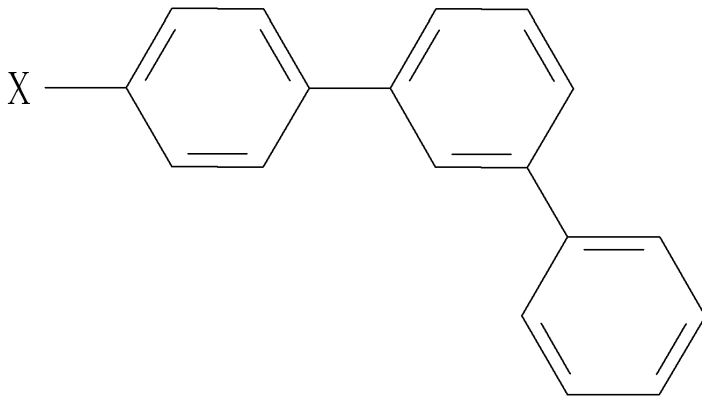
[0042]

화학식 2



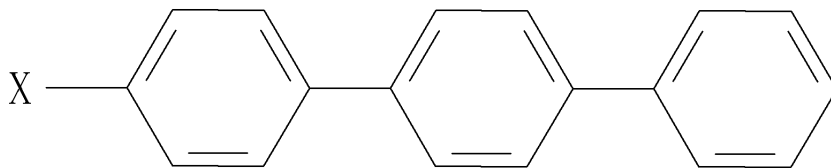
[0043]

화학식 3



[0044]

화학식 4

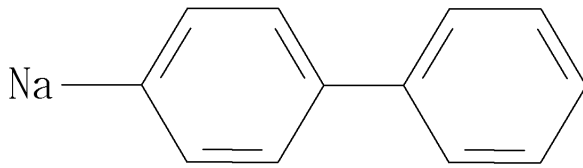


[0045]

[0046] 화학식 1 내지 4에서, X는 페닐계 화합물과 반응한 알칼리 금속이다.

[0047] 예를 들어, 소듐(Na)과 바이페닐(biphenyl)을 반응시켜 제조된 제1 염은 하기 화학식 5로 표시되는 소듐-바이페닐 일 수 있다.

화학식 5



[0048]

[0049] 이때, 페닐계 화합물에 대한 알칼리 금속의 몰 비율은 특정되지 않으며, 사용 목적과 환경에 따라 다양한 값을 가질 수 있다. 예를 들어, 페닐계 화합물에 대한 알칼리 금속의 몰 비율은 0 초과 1.5 이하의 값을 가질 수 있다.

[0050] 즉, 전해액(100)에 포함된 페닐계 화합물의 몰 농도와, 알칼리 금속의 몰 농도는 상이할 수 있다.

[0051] 예를 들어, 전해액(100)에 포함된 페닐계 화합물의 몰 농도는 임의의 값인 반면, 알칼리 금속은 포화상태일 수 있다.

[0052] 전해액 이온이 많을수록 전기전도도(conductivity)가 높아지게 된다. 즉, 전해액(100)에 포함된 알칼리 금속이 포화상태이면, 이차 전지(1)의 전기전도도가 높아지는 효과가 있다.

[0053] 제2 염은 본 발명의 필수 구성 요소는 아니며, 실시예에 따라 이차 전지(1)에 포함되지 않을 수도 있다. 제2 염은 제1 염과 혼합되어 있을 수 있다. 제1 염과 제2 염의 혼합 비율은 특정되지 않으며, 사용 목적과 환경에 따라 적절한 비율로 혼합될 수 있다.

[0054] 제2 염은 MClO_4 , MPF_4 , MPF_6 , MASF_6 , MTFSI , MCF_3SO_3 , MNO_3 , $\text{M}[\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ (MFAP), $\text{M}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (MBOB), $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (MFSI), M Beti ($\text{MN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 여기서 M은 알칼리 금속으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0055] 바람직하게는, M은 X와 같은 알칼리 금속일 수 있다. 즉, M은 제1 염이 제조될 때, 페닐계 화합물과 반응한 알칼리 금속과 같은 알칼리 금속일 수 있다.

[0056] 예를 들어, 제1 염이 소듐 바이페닐(Na-BPE)인 경우, 제2 염은 과염소산나트륨(NaClO_4)일 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 제2 염은 제1 염과 화학 반응을 일으키지 않는 물질일 수 있다.

[0058] 용매는 제1 염과 제2 염을 용해시킨다. 제1 염과 제2 염은 용매에 의하여 용해되어, 용매 내에서 혼합되어 있을 수 있다.

[0059] 용매는 에테르계 용매, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0060] 용매는 제1 염 및/또는 제2 염을 쉽게 용해시킬 수 있어, 본 실시예에 따른 이차 전지의 충방전 용량 향상에 기여할 수 있다. 즉, 용매는 제1 염 및/또는 제2 염에 대한 용해도가 매우 높을 수 있다.

[0061] 일 예로, 제1 염이 소듐-바이페닐(Na-BPE)이고, 용매가 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME)인 경우, 제1 염은 용매에 최대 5M 까지 용해될 수 있다.

[0062] 전해액(100)은 이온들이 이동할 수 있는 이온 전도도를 가지고 있다. 또한, 전해액(100)은 전자가 이동할 수 있는 전자 전도도도 가지고 있다.

[0063] 즉, 전해액(100)은, 본 실시예에 따른 이차 전지(1) 내에서 금속 이온을 이동시키는 매질의 역할(이하, 전해액의 역할이라 함)을 함과 동시에, 화학적 반응에 의하여 전기 에너지를 생성하는 역할(이하, 활물질의 역할이라 함)을 할 수도 있다.

[0064] 따라서, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)는, 반복적인 충방전에 따른 용량 감소의 정도가, 기존의 이차 전지보다 획기적으로 감소된 효과가 있다.

- [0065] 구체적으로, 이차 전지는 충방전이 반복됨에 따라 활물질의 특성 변화로 인하여 용량이 감소하게 된다.
- [0066] 그러나, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)에 포함된 전해액(100)은, 특성이 변한 활물질 일부를 대신하여 본 실시예에 따른 이차 전지(1) 내에서 활물질의 역할을 할 수 있다. 따라서, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)는 충방전의 반복에 따른 용량 감소가 억제되는 효과가 있다.
- [0067] 전해액(100)은, 본 실시예에 따른 이차 전지(1) 내에서 전해액의 역할을 함과 동시에, 활물질의 역할을 할 수도 있기 때문에, 활물질은 본 발명의 필수 구성 요소는 아니다. 즉, 실시예에 따라서는 별도의 활물질이 없는 이차 전지(1)로 본 발명이 구현될 수도 있다.
- [0068] 다만, 활물질이 포함되면 이차 전지(1)의 체적 출력 밀도가 향상되기 때문에, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)에는 활물질이 포함되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 높은 체적 출력 밀도를 나타낼 수 있도록, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)에는 고체 상태이면서, 고에너지를 갖는 활물질이 포함될 수 있다.
- [0069] 활물질은, 메탈 금속, 메탈 합금 또는 메탈 인터칼레이션(intercalation) 화합물, 합금계 재료, 탄소계 재료, 유기물계 재료, 나트륨 인터칼레이션 물질 화합물을 포함할 수 있다.
- [0070] 예를 들어, 활물질은, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, Cu_2Se , TiS_2 , Cu_2S , MoS_2 , NiCO_2O_4 , FeS_2 , CuS , $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, Ni_3S_2 , CuO , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{TiO}_2\text{-NT}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Graphite, $\text{Na}_{0.66}(\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78})\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Ge, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Hard Carbon, SnO_2 , Pb, Sb, SnSb, Sn, Sb_2O_4 , Fe_3O_4 , NiP_3 , P 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0071] 활물질은 집전체(미도시)의 표면 상에 마련될 수 있다. 이 경우, 필요에 따라 활물질은 도전재, 바인더 등과 혼합되어 있을 수 있다.
- [0072] 도전재는 활물질의 전자 전도도를 높여 전극의 특성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 바인더는 활물질 및/또는 도전재를 집전체의 표면 상에 접촉시키는 역할을 할 수 있다.
- [0073] 또는, 활물질은 전해액(100)과 혼합되어, 반고체 또는 반액체 상태의 복합체를 형성하고 있을 수도 있다.
- [0074] 전해액(100)과 활물질이 혼합된 복합체의 형성 방법의 일 예를 설명한다.
- [0075] 우선, 활물질을 작은 크기의 입자 상태로 만든다.
- [0076] 그리고, 입자 상태의 활물질의 표면을 무기물로 코팅하여, 활물질의 표면에 무기물층을 형성한다. 무기물은 전해액(100)과 화학 반응을 하지 않는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0077] 그리고, 무기물로 코팅된 활물질과 전해액(100)을 혼합하면, 반고체 또는 반액체 상태의 복합체가 형성된다.
- [0078] 한편, 전해액(100)은 반응성이 매우 작아, 활물질과 화학 반응을 일으키기 않는다. 즉, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)는 전해액(100)의 반응성이 매우 작아, 매우 안전한 장점이 있다.
- [0079] 양극부(20)는 이온 함유 용액(200)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이온 함유 용액(200)은 나트륨, 리튬, 마그네슘 등을 포함하는 해수일 수 있다. 이온 함유 용액이 해수인 경우, 본 실시예에 따른 이차 전지는 해수 전지가 된다.
- [0080] 다만, 본 실시예에 따른 이차 전지(1)가 해수 전지에만 한정되는 것은 아니며, 에어 전지 등 다양한 종류의 이차 전지로 구현될 수 있다.
- [0081] 세퍼레이터(30)는 음극부(10)와 양극부(20)의 사이에 마련될 수 있다. 세퍼레이터(30)는 전해액(100)과 이온 함유 용액(200)이 혼합되는 것을 방지할 수 있다. 세퍼레이터(30)를 구성하는 물질은, 금속 이온을 선택적으로 투과시킬 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0082] 바람직하게는, 세퍼레이터(30)를 구성하는 물질은 전해액(100)과 이온 함유 용액(200)에 대하여 안정한 물질일 수 있다. 또한, 세퍼레이터(30)를 구성하는 물질은, 금속 이온의 투과 속도가 빠른 물질일 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 세퍼레이터(30)를 구성하는 물질은 나시콘(Nasicon), 리시콘(Lisicon), 비정질 이온 전도성 물질, 세라믹 이온 전도성 물질 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0084] 이하, 도 2 내지 5를 참조하여, 본 발명의 다양한 실험예 및 비교예를 설명한다. 다만, 본 발명이 이하의 실험예 및 비교예에 의하여 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실험예 및 비교예는 통상의 기술자에게 본 발

명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0085] 실험예 1 : 이차 전지 충방전 실험 ①

[0086] 본 실험예에서, 이차 전지는 해수 전지이다.

[0087] 본 실험예에서, 활물질은 소듐 메탈(Na Metal), 전해액은 소듐-바이페닐(Na-BPE)이 사용되었다.

[0088] 본 실험예에서, 각 사이클에서 충전 및 방전 각각은 10시간 동안 수행되었다. 충방전 사이클을 반복하면서, 전압을 측정하여, 이차 전지의 충방전 그래프를 얻었다. 한편, 본 실험예에서, 충방전시 전류의 크기는 0.2 mA 로 유지되었다.

[0089] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 첫 번째 사이클(Na-BPE_1st) 및 세 번째 사이클(Na-BPE_3rd)에서 충방전 과정에서의 전압 변화를 시간에 따라 도시한 그래프이다.

[0090] 도 2를 참조하면, 본 실험예에 따른 이차 전지는, 각 사이클의 충전 과정에서 최대 약 3.8 V 의 전압값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 한편, 이차 전지의 성능 저하를 방지하기 위하여, 각 사이클의 방전 과정에선 약 2.9 V 까지 이차 전지를 방전시켰다.

[0091] 실험예 1의 결과로부터, 본 실험예에 따른 이차 전지는 충방전이 매우 원활하게 진행된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 상기 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액은, 이차 전지의 전해액으로 적합한 물질이라는 것을 확인할 수 있다.

[0092] 실험예 2 : 이차 전지 충방전 실험 ②

[0093] 본 실험예에서, 이차 전지는 해수 전지이다.

[0094] 본 실험예에서, 활물질은 하드 카본(Hard Carbon)이 사용되었고, 전해액으로는 소듐-바이페닐(Na-BPE)이 사용되었다.

[0095] 본 실험예에서, 0.2 C-rate 로 이차 전지를 충방전 하였다. 충방전 사이클을 반복하면서, 전압, 비용량, 쿨롱 효율 등을 측정하여, 이차 전지의 비용량 및 쿨롱 효율 그래프를 얻었다.

[0096] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 각 사이클에서, 충방전에 따른 전압 변화를 비용량에 따라 도시한 그래프이고, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 각 사이클에서, 비용량 및 쿨롱 효율을 도시한 그래프이다.

[0097] 도 3a를 참조하면, 방전 과정에서, 다른 사이클들에선 약 200 mAh/g 부근에서 전압이 급격하게 감소하는 반면, 첫 번째 사이클에선 400 mAh/g 이후에서 전압이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0098] 한편, 도 3b의 비용량 그래프를 참조하면, 다른 사이클들에선 충방전 과정에서 약 250 mAh/g 의 비용량 값이 나타난 반면, 첫 번째 사이클의 방전 과정에선 약 950 mAh/g 의 비용량 값이 나타났다는 것을 확인할 수 있다.

[0099] 또한, 도 3b의 쿨롱 효율 그래프를 참조하면, 다른 사이클들에선 약 100 % 의 쿨롱 효율이 나타난 반면, 첫 번째 사이클에선 약 380 % 의 쿨롱 효율이 나타났다는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 이는, 첫 번째 사이클의 방전 과정에서, 전해액으로 사용된 소듐-바이페닐(Na-BPE)이 활물질의 역할도 하여, 이차 전지의 비용량 및 쿨롱 효율이 증가하였기 때문이다.

[0101] 즉, 실험예 2의 결과로부터, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 상기 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액은 이차 전지에서 활물질의 역할도 할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0102] 또한, 실험예 2의 결과로부터, 본 실험예의 이차 전지는 두 번째 사이클 이후에도 약 250 mAh/g 의 충분한 비용량 값 및 100%의 충분한 쿨롱 효율 값이 유지된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 실험예의 이차 전지는 10회 이상의 충방전 사이클 이후에도 충분한 비용량 및 쿨롱 효율이 유지된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 실험예의 이차 전지는 사이클 특성(cycle ability)이 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0103] 실험예 3 : 이차 전지 충방전 실험 ③

[0104] 본 실험예에서, 이차 전지는 해수 전지이다.

[0105] 본 실험예에서, 전해액으로는 소듐-바이페닐(Na-BPE)을 디에틸렌글리콜디메틸에테르(DEGDME)에 용해시킨 용액이 사용되었다.

- [0106] 구체적으로, 본 실험예에서 사용된 전해액은 1M 농도의 바이페닐을 디에틸렌글리콜디메틸에테르(DEGDME)에 용해시킨 용액에 과량의 소듐 메탈(Na metal)을 넣은 뒤 충분한 반응 시간을 거치는 방법으로 제조된 Saturated Na-1M BP /DEGDME 이다. 전술한 바와 같이 소듐 메탈을 포화시키면 이차 전지의 전기 전도도가 향상되는 효과가 있다.
- [0107] 본 실험예에서, 각 사이클에서 충전 및 방전 각각은 5시간 동안 수행되었다. 충방전 사이클을 반복하면서, 전압을 측정하여, 이차 전지의 충방전 그래프를 얻었다. 한편, 본 실험예에서, 충방전시 전류의 크기는 0.15 mA 로 유지되었다.
- [0108] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지의 시간에 대한 전압 변화 그래프이다.
- [0109] 도 4를 참조하면, 본 실험예에 따른 이차 전지는 600 시간 동안 수십 회의 충방전 사이클을 거치는 동안 충방전이 매우 원활하게 진행된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 또한, 본 실험예에 따른 이차 전지는 600 시간 동안 수십 회의 충방전 사이클을 거치는 동안 충분한 전압이 유지된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0111] 실험예 3의 결과로부터, 본 실험예에 따른 이차 전지는 사이클 특성이 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0112] 비교예 : 이차 전지 출력 테스트
- [0113] 본 비교예에서, 테스트 이차 전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지이고, 기준 이차 전지는 종래의 이차 전지이다.
- [0114] 본 비교예에서, 테스트 이차 전지 및 기준 이차 전지는 모두 해수 전지이다. 본 비교예에서, 테스트 이차 전지 및 기준 이차 전지에 포함된 활물질은 모두 소듐 메탈(Na Metal) 이다.
- [0115] 본 비교예에서, 테스트 이차 전지에 포함된 전해액은 소듐-바이페닐(Na-BPE)을 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME)에 용해시킨 용액이다.
- [0116] 본 비교예에서, 기준 이차 전지에 포함된 전해액은 NaCF_3SO_3 를 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME)에 용해시킨 용액이다. 테스트 이차 전지 및 기준 이차 전지를 각각 방전시키면서, 각 전지의 전력과 전류를 측정하여 전류에 대한 전력 그래프를 얻었다.
- [0117] 도 5는 테스트 이차 전지와 기준 이차 전지의 출력을 비교한 그래프이다.
- [0118] 도 5를 참조하면, 테스트 이차 전지가 기준 이차 전지에 비하여 거의 2배에 이르는 전력 및 전류를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0119] 즉, 페닐계 화합물과 알칼리 금속을 반응시켜 제조된 제1 염과, 제1 염을 용해시키는 용매를 포함하는 전해액을 포함하는 이차 전지는, 종래의 이차 전지에 비하여 매우 높은 출력 특성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0120] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 통상의 기술자라면 본 발명의 본질적인 특성이 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능할 것이다.
- [0121] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

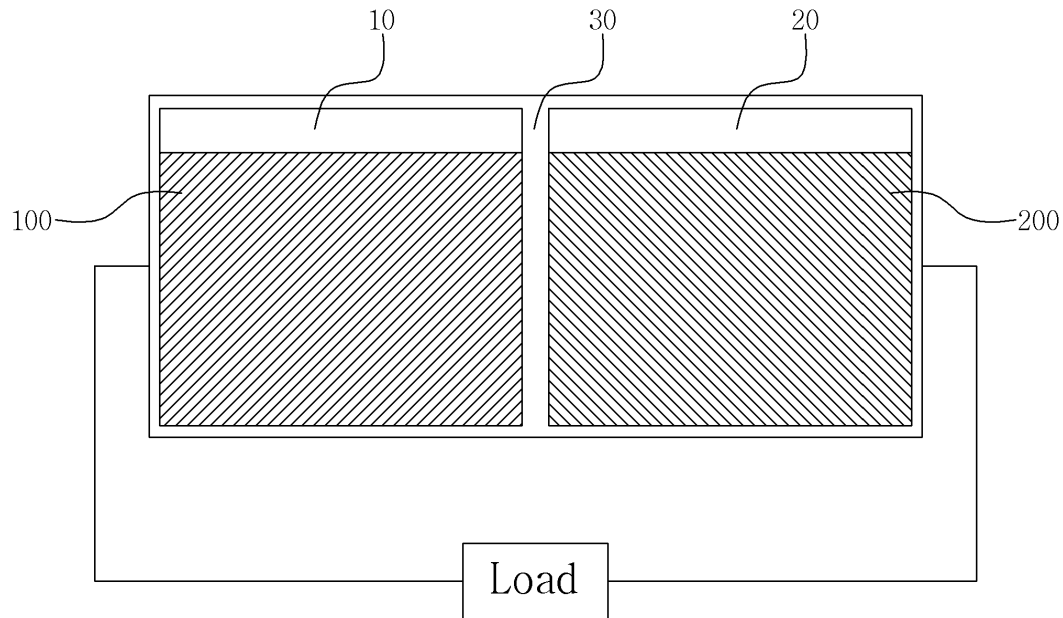
부호의 설명

- [0123]
- | | |
|-----------|----------------|
| 1 : 이차 전지 | 10 : 음극부 |
| 20 : 양극부 | 30 : 세퍼레이터 |
| 100 : 전해액 | 200 : 이온 함유 용액 |

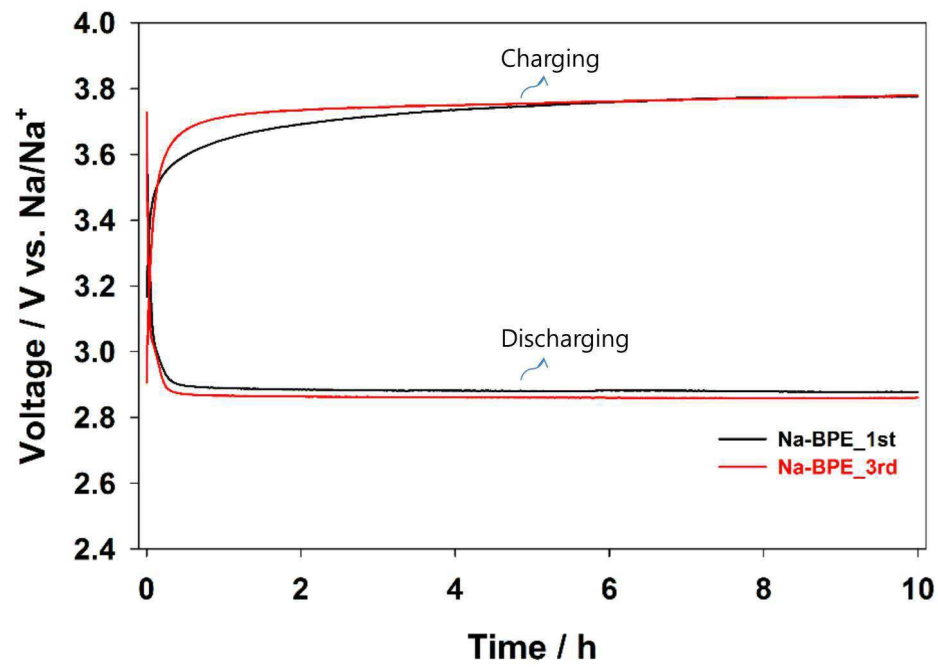
도면

도면1

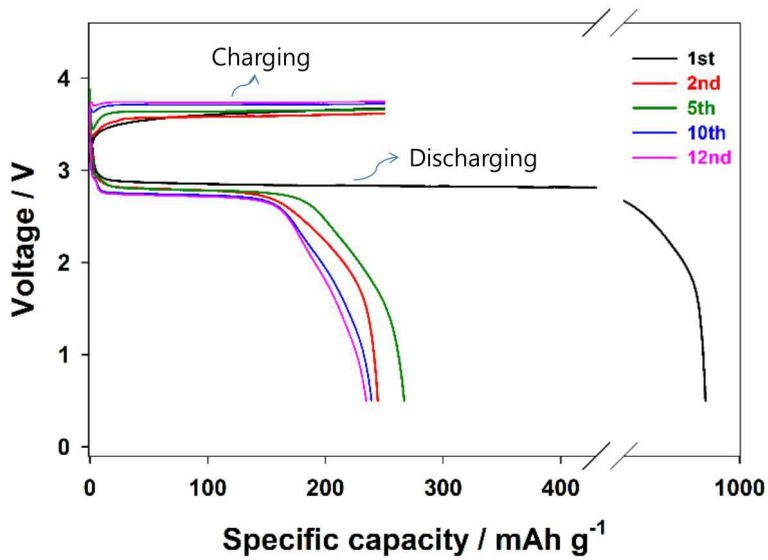
1



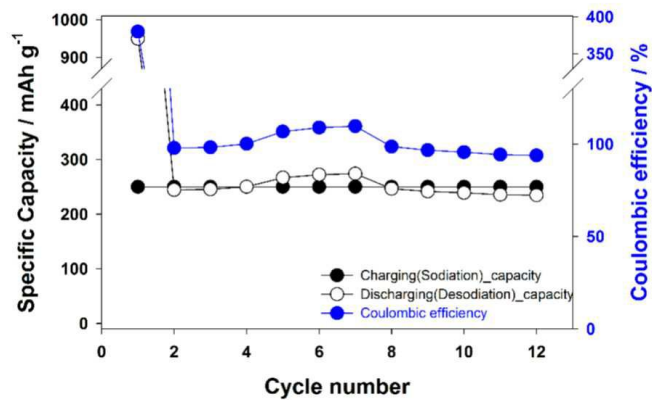
도면2



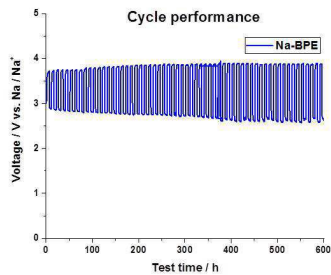
도면3a



도면3b



도면4



도면5

