(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0032089
(43) 공개일자 2015년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0112125
(22) 출원일자 2013년09월17일
심사청구일자 2013년09월17일

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김영식
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50 501-4호
(74) 대리인
유미특허법인

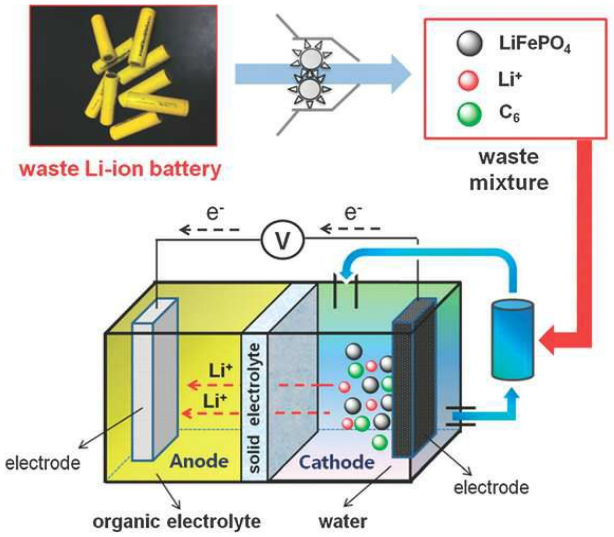
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템**

(57) 요 약

리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템에 관한 것으로, 리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부;

액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및

상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액은, 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리튬 수용액은, 폐전지를 분쇄시킨 후 이를 수용액(aqueous water)에 투입하여 폐전지 내 잔여 리튬을 추출한 리튬 수용액인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질을 포함하고,

상기 음극 활물질은, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina, sodium beta-alumina), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 또는 나시콘(Na superionic conductor, NASICON)을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극부는 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전도성 첨가제는 탄소계 물질인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 탄소계 물질은, 리튬 함유 용액 내 분산성 개선을 위해 표면이 개질된 탄소계 물질인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13

리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부;

액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및

상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하고, 상기 양극부와 상기 음극부 사이로 선택적으로 리튬 이온을 투과시키는 고체 전해질;부를 포함하는 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액은 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액으로, 상기 리튬 이차 전지 시스템은 폐전지 내 존재하는 리튬을 재이용하는 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 리튬 함유 용액은, 폐전지를 분쇄시킨 후 이를 수용액에 투입하여 폐전지 내 잔여 리튬을 추출한 리튬 수용액인 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질을 포함하고,

상기 음극 활물질은, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물인 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 고체 전해질은, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina, sodium beta-alumina), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 또는 나시콘(Na superionic conductor, NASICON)을 포함하는 것인 리튬 이차 전지 시스템.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 양극부는 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지 시스템.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템에 관한 것이다. 보다 구체적으로 폐전지를 이용한 리튬 이차 전지 및

리튬 이차 전지 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것을 의미한다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

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

[0004] 보다 구체적으로, 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2(0<x<1)$, $LiMnO_2$ 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0005] 보다 구체적으로 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 탄소계, 실리콘계, 리튬 산화물계 등이 사용될 수 있다. 또한, 유기 전해액에는 리튬염 등이 포함될 수 있다.

[0006] 이러한, 리튬 이차 전지는 일정한 기간을 사용하게 되면 특성이 감소하게 되어 결국 폐기되게 된다. 이렇게 폐기된 리튬 이차 전지에는 전술한 바와 같이 다양한 형태로 리튬 이온이 여전히 남아 있게 된다.

[0007] 폐전지 내 리튬 이온을 회수하기 위한 다양한 연구가 보고되고 있으나, 아직 상용화된 시스템은 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자는 폐전지 내 리튬 이온을 회수함과 동시에 이를 활용할 수 있는 새로운 형태의 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템을 개발하였다. 이에 대한 구체적인 설명은 후술하기로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0010] 상기 리튬 함유 용액은, 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액일 수 있다.

[0011] 상기 리튬 수용액은, 폐전지를 분쇄시킨 후 이를 수용액(aqueous water)에 투입하여 폐전지 내 잔여 리튬을 추출한 리튬 수용액일 수 있다.

[0012] 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 리튬염을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0014] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0015] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물일 수 있다.

[0017] 상기 고체 전해질은 리튬 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질로서, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina, sodium beta-alumina), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 또는 나시콘(Na superionic conductor, NASICON)일 수 있다. 보다 구체적인 예로는 LiPON, $Li_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, Na-Silicates, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$ (M = Nd, Gd, Dy), $Li_4ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, 또는 $Li_4NbP_3O_1$ 일 수 있다. 이러한 물질들은 U.S.Pat.No.4,985,317 에 잘 명시 되어있다.

[0018] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$ ($x \leq 0.8$ and $0 \leq y \leq 1.0$), M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and/or Yb, 를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 및 $0 \leq y \leq 0.6$), Q = Al or Ga, 를 포함할 수 있다. 이러한 물질들은 OHARA Coporation, Japan 에서 구입할수 있으며, 이러한 물질들은 U.S. Pat. Nos. 5,702,995, 6,030,909, 6,315,881 및 6,485,622에 명시 되어 있다.

[0020] 상기 양극부는 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 전도성 첨가제는 탄소계 물질일 수 있다.

[0022] 상기 탄소계 물질은, 리튬 함유 용액 내 분산성 개선을 위해 표면이 개질된 탄소계 물질일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하고, 상기 양극부와 상기 음극부 사이로 선택적으로 리튬 이온을 투과시키는 고체 전해질;부를 포함하는 리튬 이차 전지 시스템을 제공한다.

[0024] 상기 리튬 함유 용액은 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액으로, 상기 리튬 이차 전지 시스템은 폐전지 내 존재하는 리튬을 재이용할 수 있다.

[0025] 상기 리튬 함유 용액은, 폐전지를 분쇄시킨 후 이를 수용액에 투입하여 폐전지 내 잔여 리튬을 추출한 리튬 수용액일 수 있다.

[0026] 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 리튬염을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물일 수 있다.

[0029] 상기 고체 전해질은 리튬 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질로서, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina, sodium beta-alumina), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 또는 나시콘(Na superionic conductor, NASICON)일 수 있다. 보다 구체적인 예로는 LiPON, $Li_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, Na-Silicates, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$ (M = Nd, Gd, Dy), $Li_4ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, 또는 $Li_4NbP_3O_1$ 일 수 있다. 이러한 물질들은 U.S.Pat.No.4,985,317 에 잘 명시 되어있다.

[0030] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$ ($x \leq 0.8$ and $0 \leq y \leq 1.0$), M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and/or Yb, 를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 및 $0 \leq y \leq 0.6$), Q = Al or Ga, 를 포함할 수 있다. 이러한 물질들은 OHARA Coporation, Japan 에서 구입할수 있으며, 이러한 물질들은 U.S. Pat. Nos. 5,702,995,

6,030,909, 6,315,881 및 6,485,622에 명시 되어 있다.

[0032] 상기 양극부는 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템에 관한 것이다. 보다 구체적으로 폐전지를 이용한 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템에 관한 것이다.

[0034] 보다 구체적으로, 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템을 이용하는 경우, 폐전지로부터 리튬의 회수가 용이하다. 또한, 상기 리튬의 회수 단계는 저전력일 수 있다.

[0035] 이러한 전지 구성 및 시스템은 기존에 보고된 바가 없는 신규 시스템으로 추후 다양한 분야에 활용될 것으로 예상된다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이다.

도 2는 0.1mA · cm^{-2}에서의 사용한 폐전지 내 리튬의 원료별로 충전 전압 평가 데이터 및 이러한 원료의 혼합시의 충전 전압 평가 데이터(0.2mA · cm^{-2}, the molar ratio of $LiFePO_4$: LiC_6 : $LiPF_6$ = 1 : 1 : 3)이다.

도 3(a)은 스테인리스 스틸만을 음극에 사용한 0.1mA · cm^{-2}에서의 충방전 곡선 이다.

도 3(b) 는 그라파이트를 음극에 사용한 충방전 곡선이다.

도 4는 $Li_4Ti_5O_{12}$를 음극 활물질로 사용한 전지의 충방전 곡선(a) 및 c-rate 별 방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0039] 상기 리튬 함유 용액은, 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액일 수 있다. 즉, 상기 리튬 이차 전지는 보다 구체적으로 폐전지를 이용한 리튬 이차 전지일 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로, 리튬 이차 전지 및 리튬 이차 전지 시스템을 이용하는 경우, 폐전지로부터 리튬의 회수가 용이하다. 또한, 상기 리튬의 회수 단계는 저전력일 수 있다.

[0041] 이러한 전지 구성 및 시스템은 기존에 보고된 바가 없는 신규 시스템으로 추후 다양한 분야에 활용될 것으로 예상된다.

[0042] 상기 리튬 수용액은, 폐전지를 분쇄시킨 후 이를 수용액(aqueous water)에 투입하여 폐전지 내 잔여 리튬을 추출한 리튬 수용액일 수 있다. 분쇄 방법은 일반적인 물리적 분쇄 방법이면 제한 없이 이용 가능하다. 상기 수용액은 초순수(DI water)일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 리튬염을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0045] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사

용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

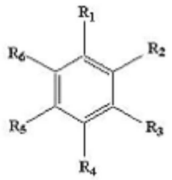
[0046] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0048] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0049] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0050] [화학식 1]



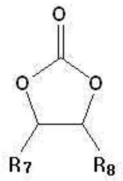
[0051]

[0052] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0053] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0054] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8는 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R_7과 R_8중 적어도 하나는 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.

[0058] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0059] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0060] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질은, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.

[0063] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x($0 < x < 2$), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0064] 상기 전이 금속 화합물로는 리튬을 가역적으로 인터칼레이션/디인터갈레이션 할수 있는 물질로서, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiVO_2$, $LiTiS_2$, $LiVS_2$, KNb_5O_{13}, $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ 등을 예로 들수 있다.

[0065] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

[0066] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역

할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0068] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 음극은 활물질, 바인더, 및 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 상기 고체 전해질은, 상기 고체 전해질은 리튬 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질로서, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina, sodium beta-alumina), 리시콘 (Li superionic conductor, LISICON), 또는 나시콘(Na superionic conductor, NASICON)일 수 있다. 보다 구체적인 예로는 LiPON, $Li_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, Na-Silicates, $Li_{0.3}LaO_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$ (M = Nd, Gd, Dy), $Li_4ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, 또는 $Li_4NbP_3O_1$ 일 수 있다. 이러한 물질들은 U.S.Pat.No.4,985,317 에 잘 명시 되어있다.

[0071] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$ ($x \leq 0.8$ and $0 \leq y \leq 1.0$), M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and/or Yb, 를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 고체 전해질은, $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ and $0 \leq y \leq 0.6$), Q = Al or Ga, 를 포함할 수 있다. 이러한 물질들은 OHARA Coporation, Japan 에서 구입할수 있으며, 이러한 물질들은 U.S. Pat. Nos. 5,702,995, 6,030,909, 6,315,881 및 6,485,622에 명시 되어 있다.

[0073] 상기 양극부는 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 전도성 첨가제는 양극부 내의 전자 이동을 용이하게 해줄 수 있다. 또한, 전도성 첨가제는 양극부 용액 내 분산이 잘 될 수 있도록 표면이 개질될 수 있다. 이때, 표면 개질은 유기 작용기를 상기 전도성 첨가제 표면에 도입하는 방법을 이용할 수 있다.

[0074] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 함유 용액 및 상기 리튬 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하고, 상기 양극부와 상기 음극부 사이로 선택적으로 리튬 이온을 투과시키는 고체 전해질;부를 포함하는 리튬 이차 전지 시스템을 제공한다.

[0075] 상기 리튬 함유 용액은 폐전지로부터 추출된 리튬 수용액으로, 상기 리튬 이차 전지 시스템은 폐전지 내 존재하는 리튬을 재이용하는 것인 리튬 이차 전지 시스템일 수 있다.

[0076] 이러한 각 시스템의 구성에 대한 구체적인 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지와 동일하기 때문에 그 설명을 생략하도록 한다.

[0077] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] **실시예: 리튬 이차 전지의 제조**

[0079] 폐전지로 $LiFePO_4$ 양극, 그라파이트 음극, 및 1M $LiPF_6$-EC:DEC 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 이용하였다. 이러한 구성을 포함하는 폐전지를 분쇄하여 수용액에 투입하였다. 상기 과정을 통해 제조된 리튬 함유 용액에 전도성 첨가제로 탄소 물질(Vulcan XC-72)의 표면에 -ph-SO_3H 작용기를 도입하였다.

[0080] 상기 제조된 리튬 함유 용액, 및 탄소종이 집전체를 양극부로 사용하였다.

[0081] 음극부의 음극으로는 스테인리스 스틸 자체를 사용하거나, 여기에 그라파이트를 음극 활물질로 사용하거나, 리튬 티타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$)을 음극 활물질로 사용하였다.

[0082] 이 때 음극부 내 사용된 유기 전해질은 1M $LiPF_6$ (in EC:DEC=1:1)이다.

[0083] 사용한 고체 전해질은 $Li_{(1+x+y)}Ti_{(2-x)}Al_{(x)}P_{(3-y)}Si_yO_{12}$($0 \leq x \leq 1$, 및 $0 \leq y \leq 1$)이다. OHARA 사의 LIC-GC G79-3 N49 제품을 구매하였다.

[0084] 고체 전해질은 음극쪽의 유기전해질과 양극쪽의 수용액을 완전히 물리적으로 분리를 해야하기 때문에, 고체 전해질로 전지의 음극쪽을 에폭시 (Epoxy Adhesive Tube Kit, 1839 B/A Green, 3M Scotch-Weld) 를 사용하여 완전 실링하였다. 실링된 에폭시는 수용액 및 유기 용액과 물리적으로 접촉이 되기 때문에 둘과 화학적으로 안정해야한다.

[0085] **실험예 1: 폐전지 내 리튬 원료별 충전 전압 측정**

[0086] 도 2는 $0.1mA \cdot cm^{-2}$에서의 사용한 폐전지 내 리튬의 원료별로 충전 전압 평가 데이터 및 이러한 원료의 혼합시의 충전 전압 평가 데이터($0.2mA \cdot cm^{-2}$, the molar ratio of $LiFePO_4$: LiC_6 : $LiPF_6$ = 1 : 1 : 3)이다.

[0087]

[0088] 보다 구체적으로, 양극 ($LiFePO_4$), 음극 (LiC_6), 그리고 전해질 (1M $LiPF_6$-EC:DEC) 물질 각각이 수용액 속에 있을 때, 리튬 이온이 전지 충전을 통해 추출될 수 있는지 여부를 측정하였다 (도 2(a)). 수용액 속에 있는 $LiFePO_4$ 는 약 3.5 V 영역에서 리튬 이온이 추출됨을 확인하였다. 수용액에 담겨진 LiC_6 는 약 3.7 V 영역에서 리튬 이온이 추출됨을 확인하였다. 수용액과 혼합된 유기용액 전해질에서는 약 4.0V 영역에서 리튬이온이 추출됨을 확인하였다. 음극 및 유기용액 전해질이 수용액의 혼합으로 인해 화학성분이 바뀌게 되지만, 그 속에 있는 리튬 이온들은 여전히 추출될 수 있는 것을 보여준다.

[0089] 양극 ($LiFePO_4$), 음극 (LiC_6), 및 전해질 (1M $LiPF_6$-EC:DEC) 물질을 포함하는 폐전지를 수용액에 다 같이 넣은 다음 전지를 충전했을 때, 도 2(b) 에서 두 개의 뚜렷한 충전 커브를 보여주는데, 처음 것은 리튬 이온이 양극에서 나오는 것을 보여주며, 수용액 속에 있는 양극에서 리튬을 모두 추출한 뒤에는, 수용액 속에 혼합된 전해질 또는 LiC_6 에서 리튬 이온 추출되는 것을 좀더 높은 방전 전위에서 관찰할 수 있다.

[0090] **실험예 2: 음극 활물질별 전지 특성 평가**

[0091] 도 3(a)은 스테인리스 스틸만을 음극에 사용한 $0.1mA \cdot cm^{-2}$에서의 충방전 곡선 이다. 첫 번째 충전 시간이 그 다음에 일어나는 충방전 시간에 비해 긴 것 알 수 있다. 이것은 첫 충전 때 리튬과 전해질 부반응이 일어나 리튬 표면에 박막이 형성되기 때문이다. 첫 충전 후부터는 (즉, 리튬 표면 박막 형성 후), 충방전은 반복적으로 지속될 수 있다.

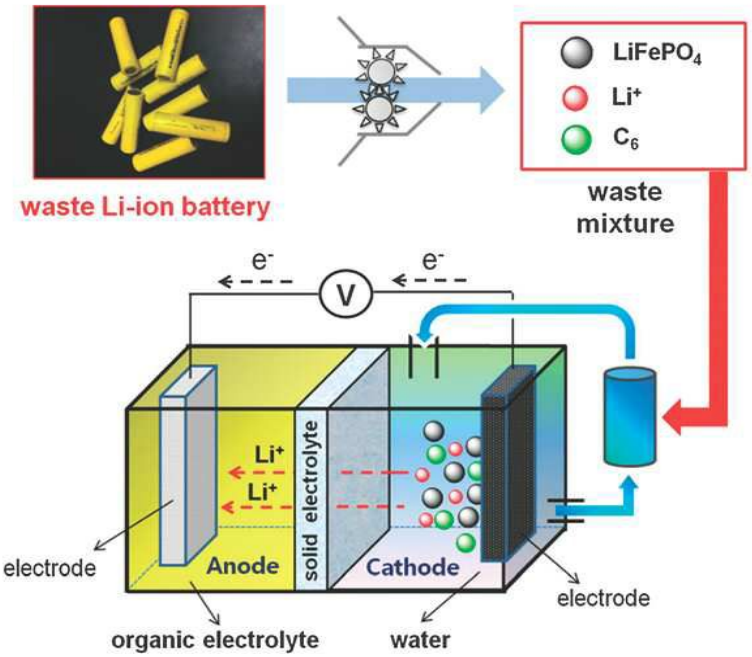
[0092] 도 3(b) 는 그라파이트를 음극에 사용한 충방전 곡선이다. 리튬 메탈과 마찬가지로, 첫 번째 충전 때 전해질과의 부반응으로 충전시간이 길어지고, 이후의 충방전은 리튬 메탈과 대비 비교적 안정적이다.

[0093] 또한, 도 4는 $Li_4Ti_5O_{12}$를 음극 활물질로 사용한 전지의 충방전 곡선(a) 및 c-rate 별 방전 곡선이다. $Li_4Ti_5O_{12}$는 전해질과 안정하므로, 기타 부반응이 없다. 이러한 부반응은 첫 번째 충전에서도 발견되지 않았다. 즉, 충방전 특성이 상당히 안정적인 것을 알 수 있다.

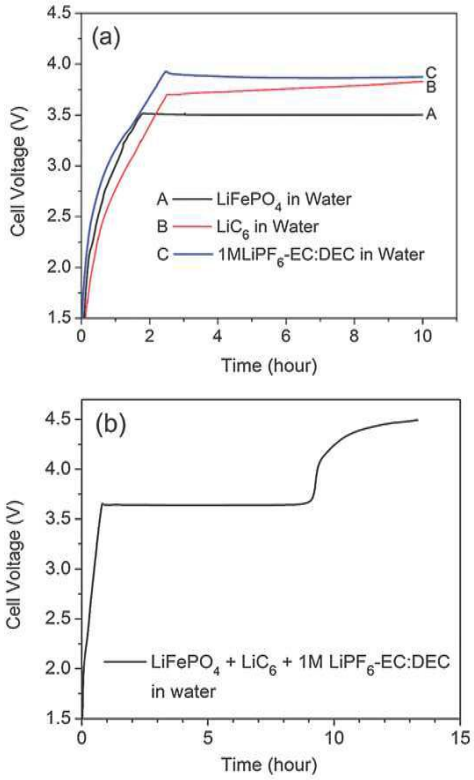
[0094] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

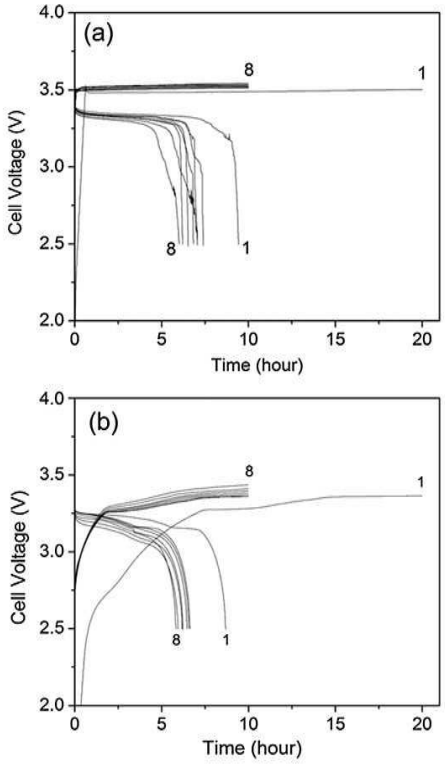
도면1



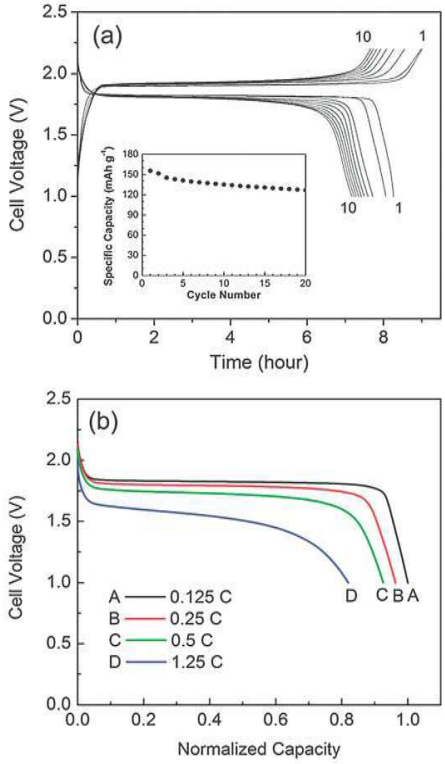
도면2


(a)
Cell Voltage (V)
Time (hour)
A
B
C
A LiFePO4 in Water
B LiC6 in Water
C 1MLiPF6-EC:DEC in Water
(b)
Cell Voltage (V)
Time (hour)
LiFePO4 + LiC6 + 1M LiPF6-EC:DEC in water

도면3


(a)
Cell Voltage (V)
Time (hour)
8
1
(b)
Cell Voltage (V)
Time (hour)
8
1

도면4


(a)
10
1
10
1
Cell Voltage (V)
Time (hour)
Specific Capacity (mAh g⁻¹)
Cycle Number
(b)
A 0.125 C
B 0.25 C
C 0.5 C
D 1.25 C
D C B A
Cell Voltage (V)
Normalized Capacity