(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0089775
(43) 공개일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0008567
(22) 출원일자 2019년01월23일
심사청구일자 2019년01월23일
(30) 우선권주장
1020180008142 2018년01월23일 대한민국(KR)
1020180115726 2018년09월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
조재현
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
최지웅
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

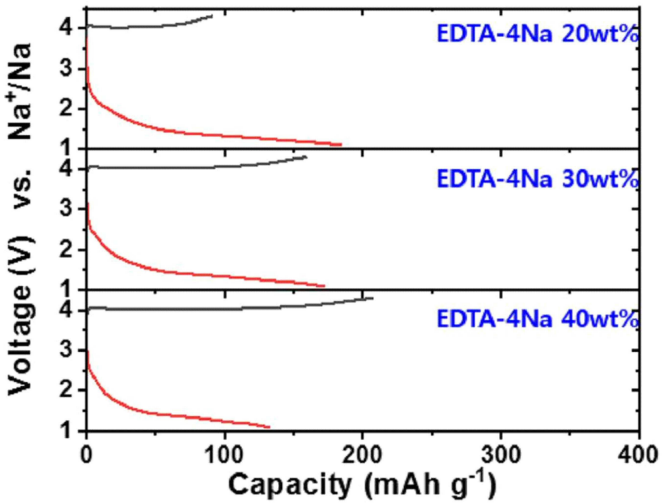
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **금속 유기산염 함유 양극을 구비하는 이차전지**

(57) 요 약

금속 이온 이차전지를 제공한다. 상기 금속 이온 이차전지는 활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 양극활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유하는 양극; 음극 활물질을 구비하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

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
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

명 세 서

청구범위

청구항 1

활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 양극활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유하는 양극;

음극 활물질을 구비하는 음극; 및

전해질을 포함하는 금속 이온 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활성 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 아연 이온 또는 마그네슘 이온인 금속 이온 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은 탄소 재료인 금속 이온 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 카복실레이트염(metal carboxylate salt) 또는 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 술포네이트염(metal sulfonate salt)인 금속 이온 이차전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 폴리카복실레이트염은 하기 화학식 1로 나타낸 금속 아미노폴리카복실레이트염인 금속 이온 이차전지:

[화학식 1]

$$A - xM^{m+} \cdot (n-mx)H$$

상기 화학식 1에서,

A는 2 또는 5 개의 카복실기가 포함된 아미노폴리카복실레이트(aminopolycarboxylate)이고,

M은 활성 금속 이온으로, Na, K, Zn, 또는 Mg이고, m은 활성 금속 이온의 산화수로서, 활성 금속 이온의 종류에 따라서 1 또는 2이고,

n은 상기 아미노폴리카복실레이트에 포함된 카복실기의 개수로서 2 내지 5이고,

n-mx는 0 이상을 만족하는 범위 내에서 x는 1 내지 5의 정수이다.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)-nM이고, 여기서 M은 Na, K, Zn, 또는 Mg이고, M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 4이고, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 내지 2인 금속 이온 이차전지.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 DTPA(Diethylene Triamine Pentacetic Acid)-nM이고, 여기서 M은 Na, K, Zn, 또는 Mg이고, M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 5, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 내지 2인 금속 이온 이차전지.

청구항 8

활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유하는 전극을 구비하는 금속 이온 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 활성 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 아연 이온 또는 마그네슘 이온인 금속 이온 이차전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 카복실레이트염(metal carboxylate salt) 또는 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 술포네이트염(metal sulfonate salt)인 금속 이온 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 폴리카복실레이트염은 하기 화학식 1로 나타낸 금속 아미노폴리카복실레이트염인 금속 이온 이차전지:

[화학식 1]

$$A - xM^{m+} \cdot (n-mx)H$$

상기 화학식 1에서,

A는 2 또는 5 개의 카복실기가 포함된 아미노폴리카복실레이트(aminopolycarboxylate)이고,

M은 활성 금속 이온으로, Na, K, Zn, 또는 Mg이고, m은 활성 금속 이온의 산화수로서, 활성 금속 이온의 종류에 따라서 1 또는 2이고,

n은 상기 아미노폴리카복실레이트에 포함된 카복실기의 개수로서 2 내지 5이고,

n-mx는 0 이상을 만족하는 범위 내에서 x는 1 내지 5의 정수이다.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)-nM이고, 여기서 M은 Na, K, Zn, 또는 Mg이고, M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 4이고, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 내지 2인 금속 이온 이차전지.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 금속 유기산염은 DTPA(Diethylene Triamine Pentacetic Acid)-nM이고, 여기서 M은 Na, K, Zn, 또는 Mg이고, M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 5, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 내지 2인 금속 이온 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 차세대 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 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 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부고 값싼 금속을 양극활물질로 사용하는 차세대 이차전지가 연구되고 있다. 이러한 차세대 이차전지의 일 예로서, 나트륨 이온을 사용하는 나트륨 이차전지가 연구되고 있고, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 나트륨 이차전지 양극활물질로서 Na_xMnPO_4F(0 < x ≤ 2)을 개시하고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 나트륨 이차전지 양극활물질은 결정구조 내에 나트륨의 함량이 부족하거나 혹은 비활성 나트륨의 함량이 높은 것이 일반적인다. 이 경우, 음극에 나트륨 이온 소오스가 없는 풀셀(full cell)로 전지를 구성하는 경우 충분한 초기 충전용량을 나타낼 수 없다. 이러한 문제점은 다른 차세대 금속이온 이차전지를 풀셀로 구성할 경우에도 나타날 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 초기 충전용량이 크게 개선된 차세대 금속이온 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속 이온 이차전지를 제공한다. 상기 금속 이온 이차전지는 활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 양극활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유하는 양극; 음극 활물질을 구비하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

[0007] 상기 활성 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 아연 이온 또는 마그네슘 이온일 수 있다. 상기 음극 활물질은 탄소 재료일 수 있다. 상기 금속 유기산염은 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 카복실레이트염(metal carboxylate salt) 또는 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 술포네이트염(metal sulfonate salt)일 수 있다.

[0008] 상기 금속 폴리카복실레이트염은 하기 화학식 1로 나타낸 금속 아미노폴리카복실레이트염일 수 있다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $A - xM^{m+} \cdot (n-mx)H$

[0011] 상기 화학식 1에서, A는 2 또는 5 개의 카복실기가 포함된 아미노폴리카복실레이트(aminopolycarboxylate)이고, M은 활성 금속 이온으로, Na, K, Zn, 또는 Mg이고, m은 활성 금속 이온의 산화수로서, 활성 금속 이온의 종류에 따라서 1 또는 2이고, n은 상기 아미노폴리카복실레이트에 포함된 카복실기의 개수로서 2 내지 5이고, n-mx는 0 이상을 만족하는 범위 내에서 x는 1 내지 5의 정수이다.

[0012] 상기 금속 유기산염은 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)-nM이고, 여기서 M은 Na, K, Zn, 또는 Mg이고, M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 4의 정수이고, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 또는 2일 수 있다.

[0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속 이온 이차전지를 제공한다. 상기 금속 이온 이차전지는 활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유하는 전극을 구비한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 금속 유기산염에 포함된 활성 금속 이온은 전지의 초기 충전과정에서 활성 금속 이온의 공급원 역할을 할 수 있다. 이 경우, 금속이온 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 대한 순환전압주사(cyclic voltammetry) 그래프이다.

도 2는 양극 비교예 A2에 따른 전극 및 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 4.5V를 인가하여 완전히 충전시킨 후의 양극에 대한 XRD (X-ray Diffraction) 패턴을 나타낸다.

도 3은 양극 비교예 A3에 따른 전극과 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 A3에 따른 반전지를 충전시키는 과정에서 3.83V, 3.86V, 4.2V, 및 4.5V인가한 후의 양극들에 대한 FT-IR 패턴을 나타낸다.

도 4는 양극 비교예 A2에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

도 5는 양극 비교예 A1에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 A1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

도 6은 양극 제조예 A1에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 A1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

도 7은 양극 제조예들 A1, A2, 및 A3에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 A1, A2, 및 A3에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선들을 나타낸다.

도 8은 반전지 비교예 B2에 따른 반전지에 대한 순환전압주사(cyclic voltammetry) 그래프이다.

도 9는 양극 비교예 B2에 따른 전극(a) 및 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 B2에 따른 반전지를 4.5V로 완전 충전시킨 후의 양극(b)에 대한 SEM 및 EDS mapping 결과들을 나타낸다.

도 10은 양극 비교예 B2에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 B2에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

도 11은 양극 비교예 B3에 따른 전극을 양극으로 구비하는 반전지 비교예 B3에 따른 반전지를 충전시키는 과정에서 전압을 인가하지 않거나(OCV, open circuit volatge), 3.89V, 3.92V, 4.03V, 및 4.5V를 인가한 후의 양극들에 대한 FT-IR 패턴을 나타낸다.

도 12는 양극 제조예 B1에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 B1에 따른 반전지와 양극 비교예 B1에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 B1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0017] 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.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 이온 이차전지는 양극, 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다. 이러한 이차전지는 금속 이온이 양극에서 나와 전해질을 통해 음극으로 이동하는 충전과정과 금속 이온이 음극에서 나와 전해질을 통해 양극으로 이동하는 방전과정을 여러번 수행할 수 있는 것으로, 상기 금속 이온은 활성 금속 이온이라고 명명할 수 있다.

[0020] 본 실시예에서 상기 활성 금속 이온은 나트륨 이온, 칼륨 이온, 아연 이온 또는 마그네슘 이온일 수 있다. 이와 같이 리튬 이온이 아닌 금속 이온을 활성 금속 이온으로 사용하는 금속 이온 이차전지는 비리튬 이차전지라고 명명하기도 한다. 그러나, 이에 한정되지 않고 본 실시예에 따른 금속 이온 이차전지는 리튬 이온 이차전지에도 적용할 수 있다.

[0022] **양극**

[0023] 양극은 양극재료를 함유하는 양극 활물질층을 구비할 수 있다. 이 때, 양극재료는 활성 금속 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 양극활물질과 상기 활성 금속의 유기산염인 금속 유기산염(organic acid metal salt)을 함유할 수 있다.

[0024] 상기 활성 금속 이온이 나트륨 이온인 경우에, 상기 양극활물질은 나트륨 전이금속산화물 또는 나트륨을 함유하지 않는 결정성 물질일 수 있다. 상기 나트륨을 함유하지 않는 결정성 물질은 일 예로서, 인 β-FeOOH일 수 있다. 상기 나트륨 전이금속산화물은 $Na_x[M^1_{1-y-z}M^2_yM^3_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$ ($0<x\leq1$, $0\leq y<1$, $0\leq z<1$, $0\leq \alpha \leq 0.1$, M^1, M^2, 및 M^3는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N,O,F, 또는 S임) 일 예로서, Na_xFeO_2, Na_xMnO_2, Na_xNiO_2, Na_xCoO_2, Na_xCrO_2, $Na_xNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ($0<x\leq1$)등일 수 있다. 일 예로서, x는 0.4 내지 0.7일 수 있다.

[0025] 상기 활성 금속 이온이 칼륨 이온인 경우에, 상기 양극 활물질은 니켈 헥사시아노페레이트(Nickel hexacyanoferrate) 또는 구리 헥사시아노페레이트(Copper hexacyanoferrate)일 수 있다. 상기 활성 금속 이온이 마그네슘 이온인 경우에, 상기 양극 활물질은 $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$ (y=0,1, 또는 2), α-MnO_2, MoS_2, WSe_2, 또는 TiS_2일 수 있다. 상기 활성 금속 이온이 아연 이온인 경우에, 상기 양극 활물질은 α-MnO_2, $Na_{0.95}MnO_2$, 또는 NiOOH일 수 있다.

[0026] 상기 금속 유기산염은 상기 활성 금속의 카복실레이트염인 금속 카복실레이트염(metal carboxylate salt) 또는 상기 활성 금속의 술포네이트염인 금속 술포네이트염(metal sulfonate salt)일 수 있다.

[0027] 상기 금속 카복실레이트염은 하나의 분자 내에 다수의 카복실레이트기와 활성 금속 이온을 갖는 금속 폴리카복실레이트염일 수 있다. 일 예로서, 금속 폴리카복실레이트염은 하기 화학식 1로 나타낸 금속 아미노폴리카복실레이트염일 수 있다.

[0028] [화학식 1]

[0029] $A - xM^{m+} \cdot (n-mx)H$

[0030] 상기 화학식 1에서, A는 2 또는 5 개의 카복실기가 포함된 아미노폴리카복실레이트(aminopolycarboxylate)일 수 있다. M은 활성 금속 이온으로, Na, K, Zn, 또는 Mg일 수 있다. m은 활성 금속 이온의 산화수로서, 활성 금속 이온의 종류에 따라서 1 또는 2일 수 있다. n은 상기 아미노폴리카복실레이트에 포함된 카복실기의 개수로서 2 내지 5일 수 있고, n-mx는 0 이상을 만족하는 범위 내에서 x는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0031] 상기 아미노폴리카복실레이트는 일 예로서, EDTA (ethylene diamine tetra acetate), DTPA (diethylene triamine penta acetate), EGTA (Ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N′ ,N′ -tetraacetate), IDA (2,2'-azanediyldiacetate), NTA (2,2',2''-nitrilotriacetate), BAPTA (1,2-bis(o-aminophenoxy)ethane-N,N,N',N'-tetraacetate), DOTA (1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetate), NOTA (2,2',2''-(1,4,7-triazanonane-1,4,7-triyl)triacetate), Nicotianamine, EDDHA(2-[2-[[2-Hydroxy-1-(2-hydroxyphenyl)-2-oxoethyl]amino]ethylamino]-2-(2-hydroxyphenyl)acetate) 등이 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 일 예로서, 상기 금속 유기산염이 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)-xM(M이 Na 또는 K일 때 x은 1 내지 4, M이 Zn 또는 Mg일 때 x은 1 내지 2) 또는 상기 금속 유기산염이 DTPA(Diethylene Triamine Pentacetic Acid)-nM(M이 Na 또는 K일 때 n은 1 내지 5, M이 Zn 또는 Mg 일 때 n은 1 내지 2)일 수 있다. 일 예로, 상기 활성 금속 이온이 나트륨인 경우에, 상기 금속 카복실레이트염은 EDTA-4Na 또는 DTPA-5Na일 수 있다. 이러한 금속 유기산염에 포함된 활성 금속 이온은 전지의 초기 충전과정에서 활성 금속 이온의 공급원 역할을 할 수 있다. 이 경우, 금속이온 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 금속 유기산염의 첨가량은 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 1 내지 50 중량부, 구체적으로 3 내지 40 중량부로 함유될 수 있으나, 이에 한정되지 않고 상기 양극활물질이 활성 금속 이온을 함유하는지 여부에 따라 달라질 수 있다.

[0033] 상기 양극재료는 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0034] 상기 양극재료는 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0035] 상기 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0037] **음극**

[0038] 음극재료는 음극활물질을 포함하는데, 이 음극활물질은 상기 활성 금속 이온을 삽입/탈리하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다. 그러나, 이차전지를 풀셀로 구성하는 경우 음극은 탄소 재료를 음극활물질로 구비할 수 있다.

[0039] 상기 음극재료는 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0040] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극 집전체 상에 음극 활물질층을 형성할 수 있다.

[0042] **전해질**

[0043] 전해질은 상기 활성 금속 이온의 염과 유기용매의 혼합물일 수 있다.

[0044] 상기 활성 금속 이온이 나트륨인 경우, 상기 활성 금속 이온의 염은 $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, $NaAlCl_4$ 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 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, 디메틸술폭시드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다. 상기 활성 금속 이온이 아연인 경우, 상기 활성 금속 이온의 염은 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_2F_6O_6S_2Zn$ 등 일 수 있으며, 2종을 혼용하여 사용 할 수도 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 활성 금속 이온의 염은 공지된 물질들 중 하나를 사용할 수 있다.

[0045] 이와는 달리, 고체 전해질을 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, Na_2S-SiS_2, Na_2S-GeS_2, $NaTi_2(PO_4)_3$, $NaFe_2(PO_4)_3$, $Na_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요

로 하지 않는 경우도 있다.

[0047] **세퍼레이터**

[0048] 양극과 음극 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 ㎛ 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0050] **이차 전지의 제조 방법**

[0051] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0053] 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.

[0055] [실험예들; Examples]

[0056] <제조예들>

[0057] 양극 제조예 A1: EDTA·4Na 함유 양극 제조

[0058] 양극 활물질인 β-FeOOH, 금속 유기산염인 EDTA ·4Na (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid Tetrasodium), 도전재인 카본 블랙, 및 바인더인 PVdF(polyvinylidene fluoride)를 60:20:10:10의 중량비율로 용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 내에 넣고 혼합한 후, 집전체인 알루미늄 호일 상에 100 ㎛로 코팅하여 알루미늄 호일 상에 양극 활물질층을 형성하였다. 코팅된 양극 활물질층을 포함하는 전극을 건조하였다.

[0060] 양극 제조예 A2: EDTA·4Na 함유 양극 제조

[0061] β-FeOOH, EDTA·4Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 50:30:10:10의 중량비율로 사용한 것을 제외하고는 양극 제조예 A1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0063] 양극 제조예 A3: EDTA·4Na 함유 양극 제조

[0064] β-FeOOH, EDTA·4Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 40:40:10:10의 중량비율로 사용한 것을 제외하고는 양극 제조예 A1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0066] 양극 비교예 A1

[0067] EDTA·4Na를 제외한 양극 활물질인 β-FeOOH, 카본 블랙, 및 PVdF를 80:10:10의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는 것을 제외하고는 양극 제조예 A1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0069] 양극 비교예 A2

[0070] 양극 활물질인 β-FeOOH 제외한 EDTA·4Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 80:10:10의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는

것을 제외하고는 양극 제조예 A1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0072] 양극 비교예 A3

[0073] 양극 활물질인 β-FeOOH 제외한 EDTA·4Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 89:10:1의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는 것을 제외하고는 양극 제조예 A1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0075] 반전지 제조예들 A1, A2, 및 A3

[0076] 상기 양극 제조예 A1, A2, 및 A3 중 어느 하나에 따른 양극을 사용하고, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질로서 $NaPF_6$와 유기용매로서 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 R2032 크기의 반전지를 제조하였다.

[0078] 반전지 비교예 A1, A2, 및 A3

[0079] 상기 양극 비교예 A1, A2, 및 A3 중 어느 하나에 따른 양극을 사용한 것을 제외하고는 반전지 제조예 A1와 동일한 방법을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0081] 양극 제조예 B1: DTPA·5Na 함유 양극 제조

[0082] 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$, 금속 유기산염인 DTPA·5Na (Diethylene Triamine Pentaacetic Acid Pentasodium), 도전재인 카본 블랙, 및 바인더인 PVdF(polyvinylidene fluoride)를 72:8:10:10의 중량비율로 용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 내에 넣고 혼합한 후, 집전체인 알루미늄 호일 상에 100 ㎛로 코팅하여 알루미늄 호일 상에 양극 활물질층을 형성하였다. 코팅된 양극 활물질층을 포함하는 전극을 건조하였다.

[0083]

[0084] 양극 비교예 B1

[0085] DTPA·5Na를 제외한 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$, 카본 블랙, 및 PVdF를 80:10:10의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는 것을 제외하고는 양극 제조예 B1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0087] 양극 비교예 B2

[0088] 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$ 제외한 DTPA·5Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 80:10:10의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는 것을 제외하고는 양극 제조예 B1와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0090] 양극 비교예 B3

[0091] DTPA·5Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 87:10:3의 중량비율로 NMP 내에서 혼합하는 것을 제외하고는 양극 제조예 B2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0093] 반전지 제조예 B1

[0094] 상기 양극 제조예 B1에 따른 양극을 사용하고, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질로서 $NaPF_6$와 유기용매로서 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 R2032 크기의 반전지를 제조하였다.

[0096] 반전지 비교예 B1, B2, 및 B3

[0097] 상기 양극 비교예 B1, B2, 및 B3 중 어느 하나에 따른 양극을 사용한 것을 제외하고는 반전지 제조예 B1와 동일한 방법을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0099] 상기 제조예들 및 비교예들을 하기 표에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0100]

양극		반전지
양극 제조예 A1	β-FeOOH, **EDTA·4Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 60:**20**:10:10)	반전지 제조예 A1
양극 제조예 A2	β-FeOOH, **EDTA·4Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 50:**30**:10:10)	반전지 제조예 A2
양극 제조예 A3	β-FeOOH, **EDTA·4Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 40:**40**:10:10)	반전지 제조예 A3
양극 비교예 A1	β-FeOOH, 카본블랙, PVdF (중량비: 80:10:10)	반전지 비교예 A1
양극 비교예 A2	**EDTA·4Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 80:10:10)	반전지 비교예 A2
양극 비교예 A3	**EDTA·4Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: **89**:10:1)	반전지 비교예 A3
양극 제조예 B1	$Na_{0.44}MnO_2$, **DTPA·5Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 72:8:10:10)	반전지 제조예 B1
양극 비교예 B1	$Na_{0.44}MnO_2$, 카본블랙, PVdF (중량비: 80:10:10)	반전지 비교예 B1
양극 비교예 B2	**DTPA·5Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: 80:10:10)	반전지 비교예 B2
양극 비교예 B3	**DTPA·5Na**, 카본블랙, PVdF (중량비: **87**:10:3)	반전지 비교예 B3

[0102] <전지의 충방전 특성 시험>

[0103] 전지를 하루정도 안정화시킨 후에, 30mA/g의 전류밀도 및 1.1-4.3V의 전압범위 조건에서 충전을 수행한 후 방전을 수행하였다. 다만, 충전과 방전 사이에 10분 정도 휴지시간을 주었다.

[0105] 도 1은 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 대한 순환전압주사(cyclic voltammetry) 그래프이다. 이는 반전지 비교예 A2에 따른 전지를 하루정도 안정화시킨 후에, 양극에 0.5 mV/s 로 1.5-4.3V의 전압을 인가하면서 순환전압주사(Cyclic Voltammetry)법을 시행하여 얻은 결과이다.

[0106] 도 1을 참고하면, 양극 비교예 A2에 따른 전극(동작전극, 양극)에 인가하는 전압을 증가시키는 과정에서 인가되는 전압이 약 4V에 이르면 양극 비교예 A2에 따른 전극에 흐르는 전류가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, 인가전압을 1.5V까지 감소시키는 과정에서는 양극 비교예 A2에 따른 전극에 흐르는 전류의 변화는 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0107] 이로부터, 양극 비교예 A2에 따른 전극 즉, 양극 활물질인 β-FeOOH를 함유하지 않고 EDTA·4Na를 함유하는 전극에 4V 근처의 전압이 인가되면 EDTA·4Na가 급격하게 산화하는 것을 알 수 있다. 이는 EDTA·4Na로부터 Na^+ 이온들이 탈리되는 것을 의미할 수 있다. 그러나, 양극 비교예 A2에 따른 전극에 인가전압을 1.5V까지 감소시키는 과정에서는 전류 피크가 나타나지 않는 것으로 보아, 탈리되었던 Na^+이온들은 다시 EDTA와 결합하지는 못하는 것으로 이해되었다.

[0109] 도 2는 양극 비교예 A2에 따른 전극 및 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 4.5V를 인가하여 완전히 충전시킨 후의 양극에 대한 XRD (X-ray Diffraction) 패턴을 나타낸다.

[0110] 도 2를 참조하면, 양극 비교예 A2에 따른 전극 (Fresh EDTA-4Na)은 매우 다양한 XRD 피크들을 나타내나, 충전 과정을 거친 후(Charged EDTA-4Na)에는 기존의 피크들 중 대부분이 사라지고 매우 넓은 폭을 가진 새로운 피크들이 생성된 것을 확인 할 수 있다. 이 새로운 피크들의 일부는 명확히 확인되지 않는 물질(비정질상태의 EDTA-4Na로 추정)과 다른 일부는 C_3N에 대한 피크들로 확인되었다. 이로부터, EDTA-4Na는 완전충전 후에는 완전히 분해되어 카본과 관련된 피크들로 변한다는 것을 확인 할 수 있다.

[0111]

[0112] 도 3은 양극 비교예 A3에 따른 전극과 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 A3에 따른 반전지를 충전시키는 과정에서 3.83V, 3.86V, 4.2V, 및 4.5V인가한 후의 양극들에 대한 FT-IR 패턴을 나타낸다.

[0113] 도 3을 참조하면, 양극 비교예 A3에 따른 전극(Fresh EDTA-4Na)은 EDTA·4Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 89:10:1의 중량비로 함유하는 바, 이에 대한 FT-IR 패턴의 피크들은 주로 EDTA·4Na에 기인하는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 이 전극에 3.83V(1 step)인가된 경우 피크들이 점차로 사라지며 3.86V(2 step)인가된 이후부터는 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, EDTA-4Na는 충전과정에서 분해되어 완전 충전 후에는 완전히 분해되어 버린다는 것을 다시 한번 확인할 수 있다.

[0114]

[0115] 도 4는 양극 비교예 A2에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 A2에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

[0116] 도 4를 참조하면, 반전지 비교예 A2에 따른 반전지는 첫 번째 사이클의 충전과정에서 약 430 mAh/g의 충전 용량을 나타내었으나, 방전 용량은 미미한 것으로 나타났고, 이에 따라 두 번째 사이클에서의 충전과 방전은 이루어지지 못한 것으로 나타났다.

[0117] 도 1 및 도 4를 동시에 참조하면, 양극 비교예 A2에 따른 전극 즉, 양극 활물질인 β-FeOOH를 함유하지 않고 EDTA·4Na를 함유하는 양극은, 충전 과정에서 Na^+이온들을 충분히 공급하지만, 양극 활물질을 함유하지 않으므로 공급된 Na^+이온들을 다시 흡수하지는 못하는 것을 알 수 있다.

[0119] 도 5는 양극 비교예 A1에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 A1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

[0120] 도 5를 참조하면, EDTA·4Na를 함유하지 않으면서 양극 활물질인 β-FeOOH를 함유하는 양극을 구비하는 전지는 첫 번째 사이클에서 충전이 제대로 이루어지지 않아 약 4 mAh/g의 초기충전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 양극 내에 나트륨 이온 소오스가 존재하지 않기 때문인 것으로 이해되었다. 한편, 상기 전지는 약 180 mAh/g의 방전용량을 나타내었는데, 이는 나트륨 금속인 음극으로부터 나트륨 이온이 공급되었기 때문으로 이해되었다.

[0122] 도 6은 양극 제조예 A1에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 A1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

[0123] 도 6을 참조하면, 양극 활물질인 β-FeOOH와 더불어 EDTA·4Na를 함유하는 양극을 구비하는 전지는 첫 번째 사이클에서 충전이 충분히 이루어져 약 109 mAh/g의 충전용량을 나타내고 또한 약 200 mAh/g의 방전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 도 5에 따른 결과와 비교할 때, 초기 충전용량의 큰 증가와 더불어서 초기 방전용량 또한 다소 증가된 것을 알 수 있다. 이는 EDTA·4Na가 충전과정에서 Na+ 이온의 공급원 역할을 하였기 때문으로 추정되었다.

[0125] 도 7은 양극 제조예들 A1, A2, 및 A3에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 A1, A2, 및 A3에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선들을 나타낸다.

[0126] 도 7을 참조하면, EDTA-4Na의 첨가된 양이 증가 될수록 충전되는 용량도 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만, 많은 양의 첨가제 예를 들어 40 wt% 이상의 EDTA-4Na를 사용한 반전지 제조예 A3의 경우 전극활물질의 양이 감소되어 전극물질의 방전용량에 약간 감소되는 경향이 있다. 이러한 결과로부터 전극 내에 첨가제의 사용가능한 양은 약 40wt% 미만 나아가 30 wt% 이하인 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0128] 도 8은 반전지 비교예 B2에 따른 반전지에 대한 순환전압주사(cyclic voltammetry) 그래프이다. 이는 반전지 비교예 B2에 따른 전지를 하루정도 안정화시킨 후에, 양극에 0.2 mV/s 로 1.5-4.3V의 전압을 인가하면서 순환전

압주사(Cyclic Voltammetry)법을 시행하여 얻은 결과이다.

[0129] 도 8을 참고하면, 양극 비교예 B2에 따른 전극(동작전극, 양극)에 인가하는 전압을 증가시키는 과정에서 인가되는 전압이 약 3.61V에 이르면 양극 비교예 A2에 따른 전극에 흐르는 전류가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, 인가전압을 1.5V까지 감소시키는 과정에서는 양극 비교예 B2에 따른 전극에 흐르는 전류의 변화는 거의 없는 것을 알 수 있다.

[0130] 이로부터, 양극 비교예 B2에 따른 전극 즉, 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$를 함유하지 않고 DTPA·5Na를 함유하는 전극에 3.6V 근처의 전압이 인가되면 DTPA·5Na가 급격하게 산화하는 것을 알 수 있다. 이는 DTPA·5Na로부터 Na^+이온들이 탈리되는 것을 의미할 수 있다. 그러나, 양극 비교예 B2에 따른 전극에 인가전압을 1.5V까지 감소시키는 과정에서는 전류 피크가 나타나지 않는 것으로 보아, 탈리되었던 Na^+이온들은 다시 DTPA와 결합하지는 못하는 것으로 이해되었다.

[0132] 도 9는 양극 비교예 B2에 따른 전극(a) 및 이를 양극으로 구비하는 반전지 비교예 B2에 따른 반전지를 4.5V로 완전 충전시킨 후의 양극(b)에 대한 SEM 및 EDS mapping 결과들을 나타낸다.

[0133] 도 9를 참조하면, 양극 비교예 B2에 따른 전극(a)에는 많은 양의 DTPA-5Na의 Na 원소들이 검출된 것을 확인할 수 있다. 그러나, 완전 충전시킨 후의 양극(b)에는 매우 소량의 Na 원소들((a) 대비 약 2%)만 검출된 것을 확인할 수 있다. 이로부터, DTPA-5Na를 양극 첨가제로 함유하는 전극을 충전하면 Na 이온은 양극으로부터 방출되는 것을 알 수 있다.

[0135] 도 10은 양극 비교예 B2에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 B2에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

[0136] 도 10을 참조하면, 반전지 비교예 B2에 따른 반전지는 첫 번째 사이클의 충전과정에서 약 375 mAh/g의 충전 용량을 나타내었으나, 방전 용량은 미미한 것으로 나타났고, 이에 따라 두 번째 사이클에서의 충전과 방전은 이루어지지 못한 것으로 나타났다.

[0137] 도 8 및 도 10을 동시에 참조하면, 양극 비교예 B2에 따른 전극 즉, 양극 활물질을 함유하지 않고 DTPA-5Na를 함유하는 양극은, 충전 과정에서 Na^+이온들을 충분히 공급하지만, 양극 활물질을 함유하지 않으므로 공급된 Na^+이온들을 다시 흡수하지는 못하는 것을 알 수 있다.

[0139] 도 11은 양극 비교예 B3에 따른 전극을 양극으로 구비하는 반전지 비교예 B3에 따른 반전지를 충전시키는 과정에서 전압을 인가하지 않거나(OCV, open circuit volatge), 3.89V, 3.92V, 4.03V, 및 4.5V를 인가한 후의 양극들에 대한 FT-IR 패턴을 나타낸다.

[0140] 도 11을 참조하면, 양극 비교예 B3에 따른 전극(OCV 상태, step 1)은 DTPA·5Na, 카본 블랙, 및 PVdF를 87:10:3의 중량비로 함유하는 바, 이에 대한 FT-IR 패턴의 피크들은 주로 DTPA·5Na에 기인하는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 이 전극에 3.89 V(step 2)와 3.92 V(step 3)가 인가된 경우 인가된 점압이 증가할수록 FT-IR 패턴의 피크들이 점차로 사라지며, 4.03 V(step 4)가 인가된 이후부터는 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, DTPA·5Na는 충전과정에서 분해되어 완전 충전 후에는 완전히 분해되어 버린다는 것을 확인할 수 있다.

[0141]

[0142] 도 12는 양극 제조예 B1에 따른 양극을 사용한 반전지 제조예 B1에 따른 반전지와 양극 비교예 B1에 따른 양극을 사용한 반전지 비교예 B1에 따른 반전지에 대한 충방전 곡선을 나타낸다.

[0143] 도 12를 참조하면, DTPA·5Na를 함유하지 않으면서 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$를 함유하는 양극을 구비하는 전지(반전지 비교예 B1, Bare $Na_{0.44}MnO_2$)는 첫 번째 사이클에서 약 81 mAh/g의 초기충전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 상기 전지는 초기충전용량에 비해 더 큰 약 109 mAh/g의 방전용량을 나타내었는데, 이는 나트륨 금속인

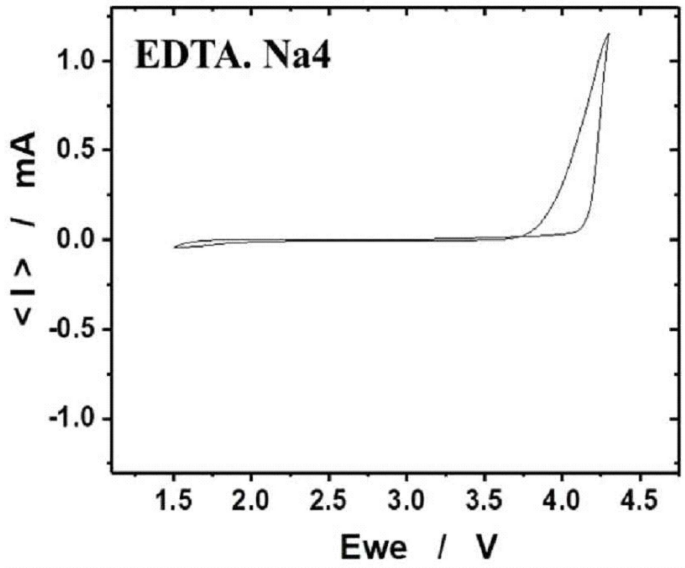
음극으로부터 나트륨 이온이 공급되었기 때문으로 이해되었다.

[0144] 한편, 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$와 더불어 DTPA·5Na를 함유하는 양극을 구비하는 전지(반전지 제조예 B1, $Na_{0.44}MnO_2$/ DTPA·5Na 10 wt%)는 첫 번째 사이클에서 약 115 mAh/g의 충전용량을 나타내고 약 109 mAh/g의 방전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 DTPA·5Na를 함유하지 않으면서 양극 활물질인 $Na_{0.44}MnO_2$를 함유하는 양극을 구비하는 전지(반전지 비교예 B1, Bare $Na_{0.44}MnO_2$)와 비교할 때, 초기 충전용량이 크게 증가됨을 알 수 있다. 이는 DTPA·5Na가 충전과정에서 Na+ 이온의 공급원 역할을 하였기 때문으로 추정되었다.

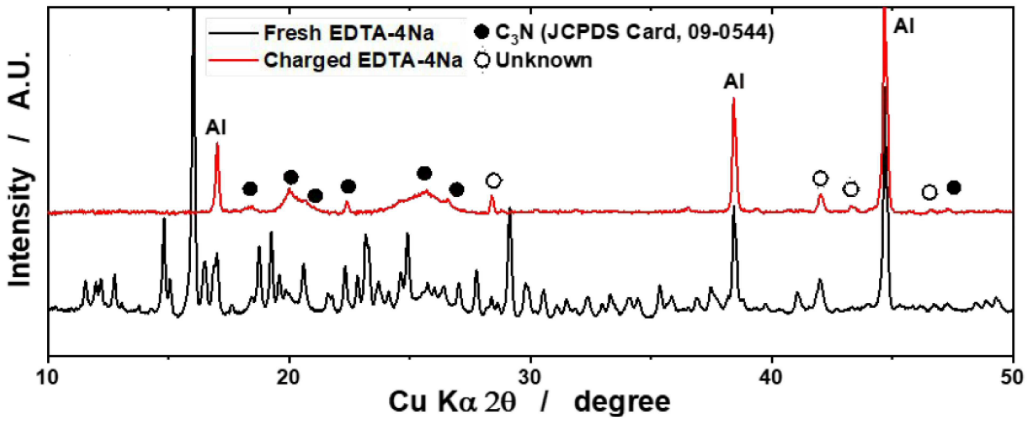
[0146] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

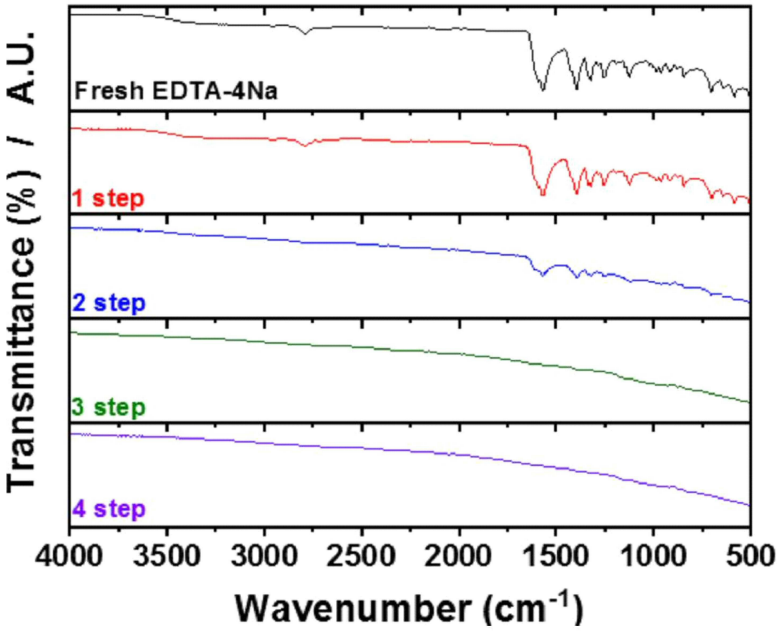
도면1



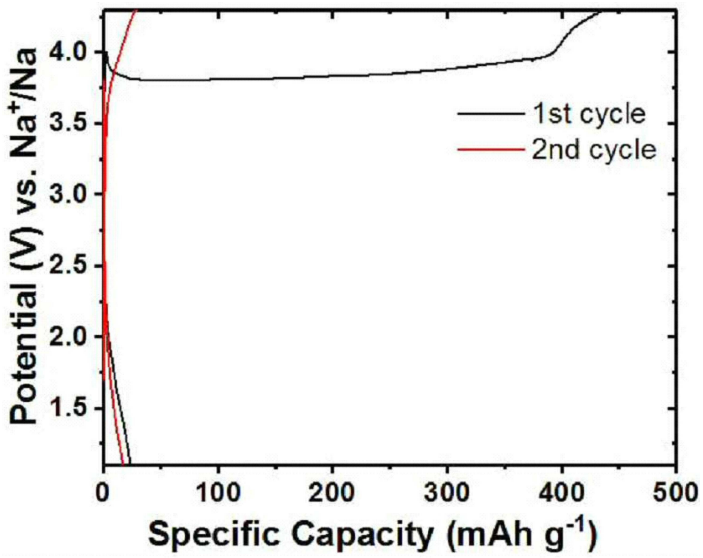
도면2



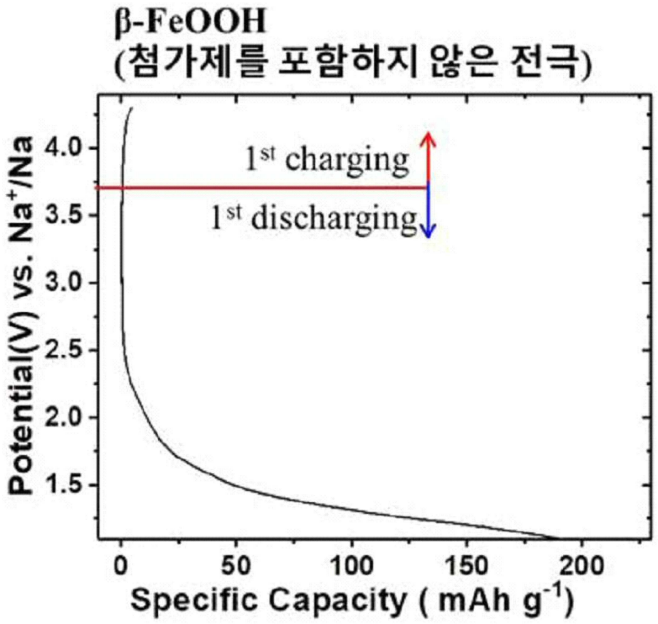
도면3


Fresh EDTA-4Na
1 step
2 step
3 step
4 step
Transmittance (%) / A.U.
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

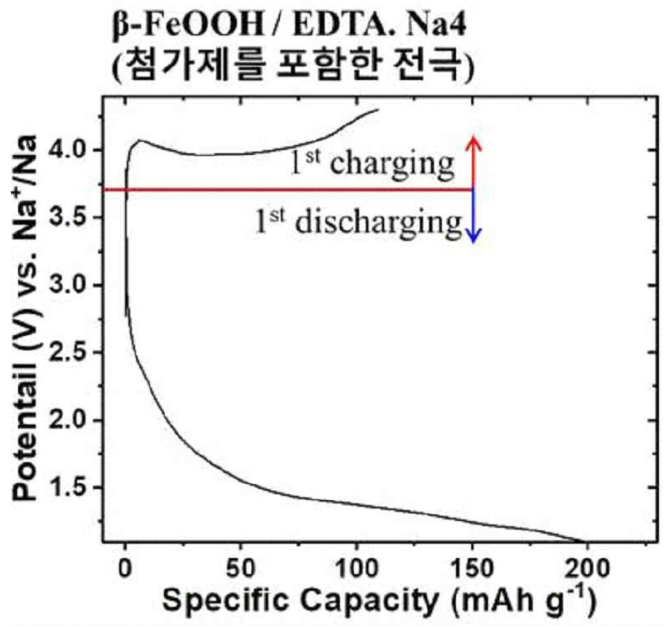
도면4


1st cycle
2nd cycle
Potential (V) vs. Na+/Na
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
100
200
300
400
500
Specific Capacity (mAh g-1)

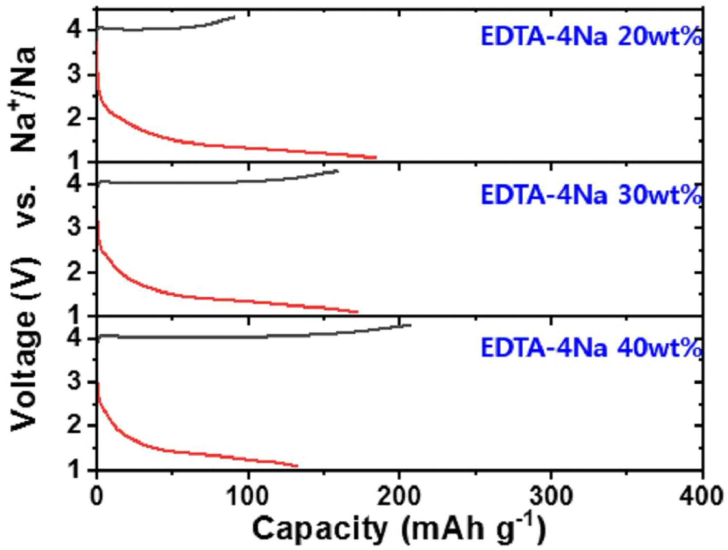
도면5


β-FeOOH
(첨가제를 포함하지 않은 전극)
1st charging
1st discharging
Potential(V) vs. Na+/Na
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
Specific Capacity (mAh g-1)

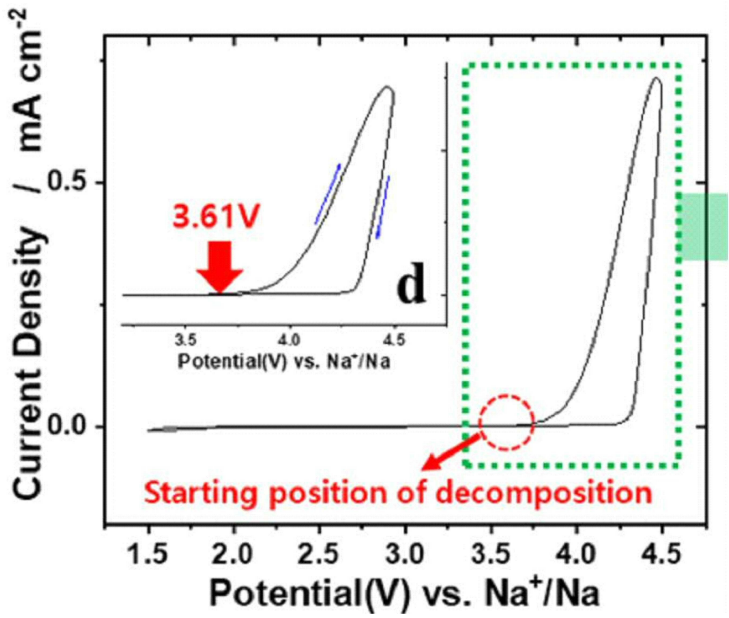
도면6


β-FeOOH / EDTA. Na4
(첨가제를 포함한 전극)
1st charging
1st discharging
Potentail (V) vs. Na+/Na
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
Specific Capacity (mAh g-1)

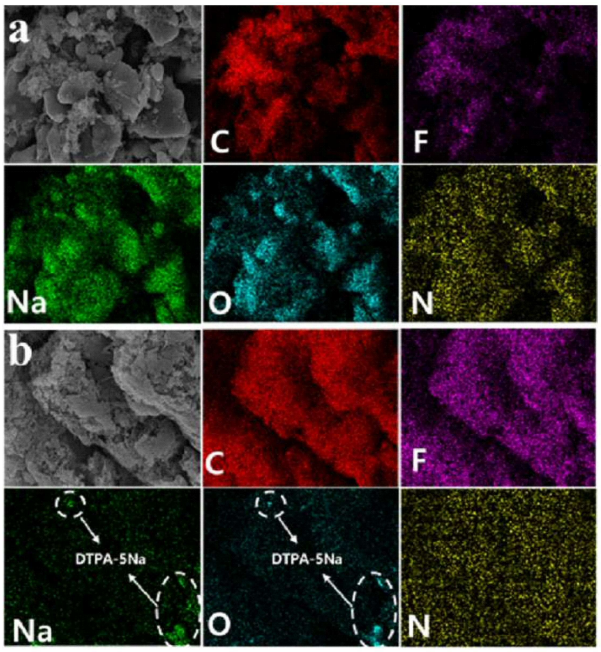
도면7


EDTA-4Na 20wt%
EDTA-4Na 30wt%
EDTA-4Na 40wt%
Voltage (V) vs. Na+/Na
Capacity (mAh g-1)
0
100
200
300
400
1
2
3
4

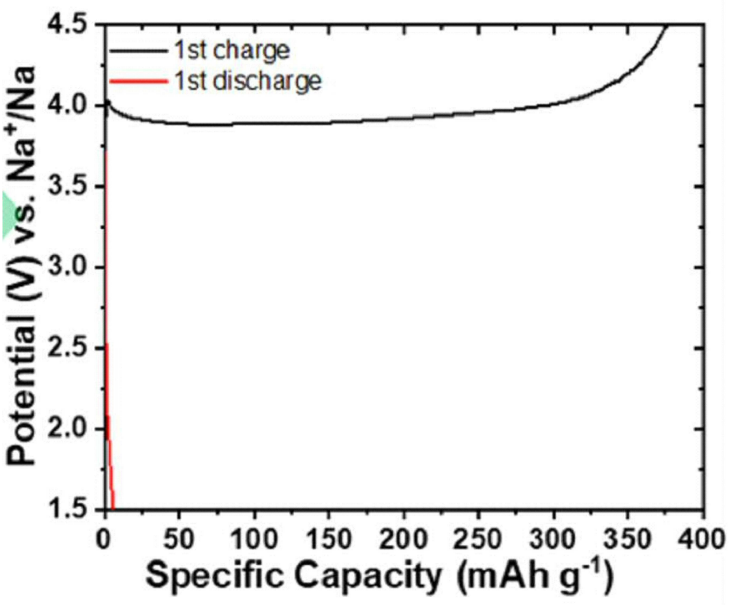
도면8


Current Density / mA cm-2
0.5
0.0
3.61V
d
3.5
4.0
4.5
Potential(V) vs. Na+/Na
Starting position of decomposition
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
Potential(V) vs. Na+/Na

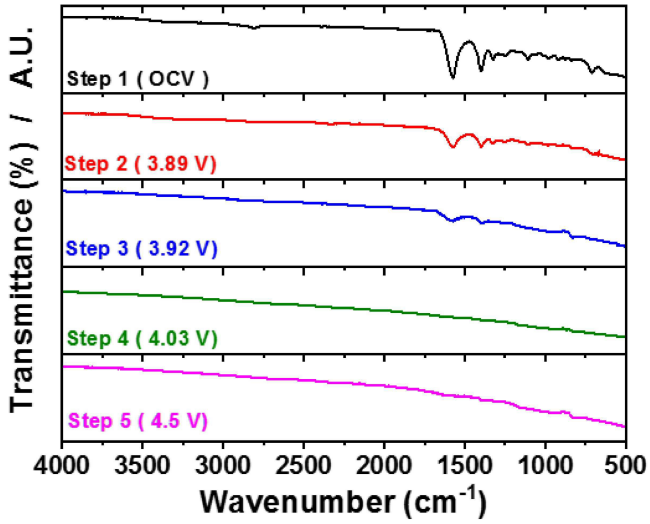
도면9


a
C
F
Na
O
N
b
C
F
DTPA-5Na
DTPA-5Na
Na
O
N

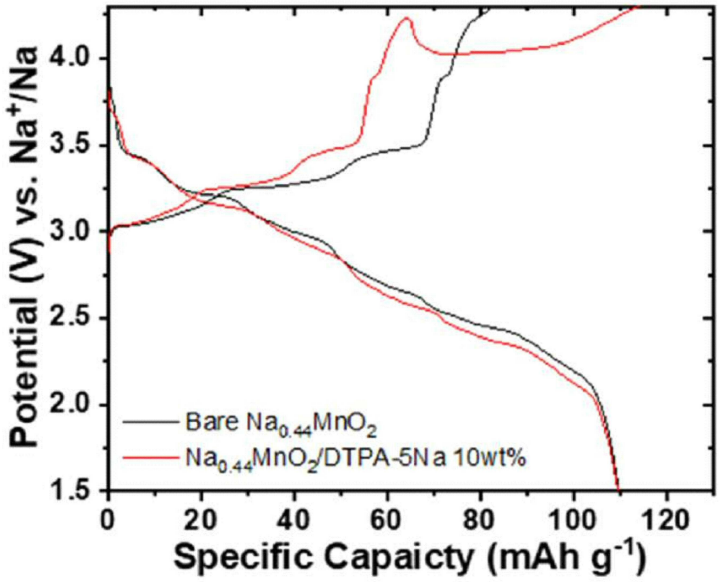
도면10


1st charge
1st discharge
Potential (V) vs. Na+/Na
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Specific Capacity (mAh g-1)

도면11


Transmittance (%) / A.U.
Step 1 (OCV)
Step 2 (3.89 V)
Step 3 (3.92 V)
Step 4 (4.03 V)
Step 5 (4.5 V)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumber (cm-1)

도면12


Potential (V) vs. Na+/Na
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0 20 40 60 80 100 120
Specific Capaicty (mAh g-1)
Bare Na0.44MnO2
Na0.44MnO2/DTPA-5Na 10wt%