(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0126673
(43) 공개일자 2020년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/39* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/583* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/39 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0050601
(22) 출원일자 2019년04월30일
심사청구일자 2019년04월30일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최준환
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 305동 1004호
안철우
경상남도 창원시 진해구 해원로32번길 10
(74) 대리인
이인행

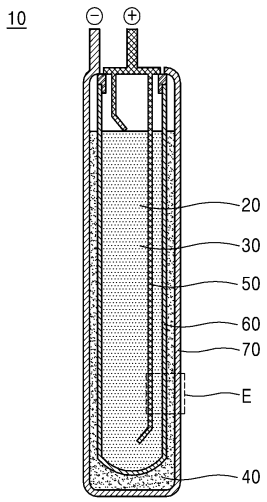
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨/금속-탄소 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 충전에 따른 전자 전도도가 감소를 방지할 수 있는 나트륨 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 일 관점에 의한 상기 나트륨/금속-탄소 이차 전지는 염화나트륨(NaCl) 및 금속-탄소 분말복합체를 포함하는 캐소드를 구비한다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속-탄소 분말복합체는, 금속분말 및 탄소분말과, 상기 금속분말 및 탄소분말을 서로 결합시키는 바인더를 포함하는 것일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/381 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 2300/0074 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20172420108430
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 고안전성 나트륨-염화페로니켈 전지의 고용량화 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 건국대학교 산학협력단
연구기간 2017.12.01 ~ 2020.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

염화나트륨(NaCl) 및 금속-탄소 분말복합체를 포함하는 캐소드를 구비하되,

상기 금속-탄소 분말복합체는

금속분말 및 탄소분말과,

상기 금속분말 및 탄소분말을 서로 결합시키는 바인더를 포함하는 것인,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속-탄소 분말복합체에 있어서,

탄소분말의 중량을 바인더의 중량으로 나눈 값의 범위가 1.1 내지 2.45인 나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속-탄소 분말복합체에 있어서,

상기 금속분말과 상기 탄소분말은 볼-밀링 처리되어 서로 결합되어 있는,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질인 금속분말은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 분말을 포함하는,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소분말은 카본블랙, 카본 파이버, CNT 및 그라핀 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 융점이 250℃ 이상의 값을 가지는 고분자 물질인,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 폴리이미드, 아라미드, 테트라플루오르에틸렌, 폴리아크릴로니트릴 중 적어도 어느 하나를 포함

하는, 나트륨/금속-탄소 이차 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

용융 나트륨을 포함하는 애노드부; 및

나트륨 이온이 관통하여 이동할 수 있도록, 상기 캐소드부와 상기 애노드부 사이에 개재된 고체 전해질로 이루어진 베이스부;

을 구비하는,

나트륨/금속-탄소 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나트륨/금속-탄소 이차 전지에 관한 것으로서, 더 상세하게는 용융 나트륨을 아노드 활물질로 사용하고, 금속의 염화물을 캐소드 활물질로 이용하는 나트륨 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전지는 일회용의 일차전지와 여러 차례 충전이 가능한 이차전지로 구분할 수 있다. 이 중, 이차전지는 여러 차례 사용이 가능하다는 점에서, 노트북, 캠코더, 및, 핸드폰과 같은 휴대용 전자기기의 필수적인 에너지원으로 대중화되었다. 최근, 이차전지는 전력 저장을 위한 대용량전지, 운송 수단에 적용되는 중형전지, 및 휴대용 기기의 전원으로 사용되는 소형 전지에 이르기까지 그 사용 목적에 따라 전지의 형태 및 크기가 변화되어 사용 범위가 확대되고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 이차전지는 음극, 양극, 전해질 및 집전체로 구성된다. 양극에서는 음극에서 발생된 전자에 의한 환원반응이 발생하며, 집전체는 전지의 방전 시에 음극으로부터 발생되는 전자를 양극 활물질로 공급하거나 충전 시에는 양극으로부터 공급되는 전자를 음극 활물질로 공급하는 역할을 한다. 이차전지 중에서 나트륨 이차전지는, 지구상에 풍부한 나트륨을 이용함에 따라 재료 수급성 및 제조원가 측면에서 뛰어난 경쟁력을 갖추고 있으며, 대용량의 전지를 리튬이온전지 대비 단순한 구조로 만들 수 있는 장점을 갖고 있다. 이에 따라, 나트륨 이차전지는 기존 이차전지와 유사한 에너지밀도를 가지면서도 값이 싸고, 전력보존 시간도 길게 제작할 수 있어서 태양광이나 풍력 등 신재생 에너지 저장용 이차전지로 활용될 경우, 대용량의 전력을 효율적으로 저장할 수 있는 차세대 저장 매체로 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 충전에 따른 전자 전도도가 감소를 방지할 수 있는 나트륨 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 관점에 의한 상기 나트륨/금속-탄소 이차 전지는 염화나트륨(NaCl) 및 금속-탄소 분말복합체를 포함하는 캐소드를 구비한다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속-탄소 분말복합체는, 금속분말 및 탄소분말과, 상기 금속분말 및 탄소분말을 서로 결합시키는 바인더를 포함하는 것일 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속-탄소 분말복합체에 있어서, 탄소분말의 중량을 바인더의 중량으로 나눈 값의 범위가 1.1 내지 2.45일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속-탄소 분말복합체에 있어서, 상기 금속분말과 상기 탄소분말은 볼-밀

링 처리되어 서로 결합된 형태를 가질 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 활물질인 금속분말은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 분말을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소분말은 카본블랙, 카본 파이버, CNT 및 그라핀 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 바인더는 융점이 250℃ 이상의 값을 가지는 고분자 물질을 포함할 수있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 바인더는 아라미드, 테트라플루오르에틸렌, 폴리아크릴로니트릴 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 나트륨/금속-탄소 이차 전지는, 용융 나트륨을 포함하는 애노드부; 및 나트륨 이온이 관통하여 이동할 수 있도록, 상기 캐소드부와 상기 애노드부 사이에 개재된 고체 전해질로 이루어진 베이스부;을 구비할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 충전이 진행되더라도 전자전도도가 감소하는 현상이 나타나지 않아 나트륨 이차 전지의 충전특성을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 효과는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 단위셀을 개념적으로 도해하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 단위셀에서 충전과 방전 과정에서 이루어지는 반응을 도식적으로 나타낸 도면이다.

도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행되기 전의 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이다.

도 3b는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 불량한 연결상태를 도해하는 도면이다.

도 4는 본 발명의 실험예에 따른 최대 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 적어도 일부의 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면에서 동일한 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0017] 명세서 전체에 걸쳐서, 층 또는 영역과 같은 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 위치한다고 언급할 때는, 상기 하나의 구성요소가 직접적으로 상기 다른 구성요소 "상에" 접하거나, 그 사이에 개재되는 또 다른 구성요소들이 존재할 수 있다고 해석될 수 있다. 반면에, 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 상에" 위치한다고 언급할 때는, 그 사이에 개재되는 다른 구성요소들이 존재하지 않는다고 해석된다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 단위셀을 개념적으로 도해하는 도면이고, 도 2는 도 1의 E 영역에서 충전과 방전 과정에서 이루어지는 반응을 도식적으로 나타낸 도면이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지는 $Na/NiCl_2$ 전지 또는 ZEBRA 전지에서 개선된 형태의 전지로 이해할 수 있다.

[0019] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 단위셀(10)은 양극인 캐소드(cathode)부와 음극인 애노드(anode)부를 구비한다.

[0020] 캐소드부는 활물질을 포함하는 혼합체(20) 및 캐소드 집전체(50)을 포함한다. 상기 혼합체(20)은, 선택적으로,

나트륨 이온이 신속하게 이동할 수 있도록 하기 위하여 용융 상태의 $NaAlCl_4$(융점 150~160℃)와 같은 2차 전해질(30)을 더 포함할 수 있다. 애노드부는 용융 나트륨(40) 및 애노드 집전체(70)를 포함한다. 캐소드 집전체(50)는 니켈로 이루어질 수 있으며, 애노드 집전체(70)가 전지의 외곽부에 구비될 수 있다.

[0021] 캐소드부와 애노드부 사이에는 고체 전해질로 이루어진 베이스(BASE, beta-alumina solid electrolyte)부(60)가 개재될 수 있다. 베이스부(60)를 구성하는 고체 전해질은, 예를 들어, 베타 알루미나를 포함할 수 있다. 베타 알루미나의 결정구조는 조밀 충전된 층과 느슨하게 충진된 층이 교대로 이루어진 구조를 가질 수 있다. 종래의 Na/S(나트륨/황) 전지에서는 베타 알루미나 고체 전해질(beta-alumina solid electrolyte)로 이루어진 베이스부의 파괴 시에 고온에서 양극의 S와 음극의 Na이 집적 반응을 일으켜, 폭발의 위험성이 있었다. 또한 셀을 구성하는 재료들이 부식성이 강하여 사용하는 재료 선정이 매우 곤란하였다. 하지만, 본 발명의 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지에서는, 양극에서 S 대신에 NaCl을 사용함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 베이스부(60)의 나트륨 이온 전도도는 온도 의존성을 가지므로(예를 들어, 260℃에서 $\geq 0.2\ Scm^{-1}$), 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 동작 온도는 소정의 범위를 가질 수 있다.

[0022] 상기 캐소드부를 구성하는 혼합체(20)는 염화나트륨(NaCl), 활물질인 금속분말 및 전자전도체인 탄소분말을 포함할 수 있다. 본 발명의 기술사항에 의하면, 상기 금속분말과 탄소분말은 바인더로 서로 결합된 형태이며, 이하 이를 '금속-탄소 분말복합체'로 지칭하며, 이에 대해서는 자세하게 후술하도록 한다.

[0023] 상기 활물질로서의 금속분말은 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 분말을 포함할 수 있다. 또한 상기 탄소분말은 카본블랙, 카본 파이버, CNT 및 그라핀 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 기술사상에 의하면, 상기 활물질인 금속분말은 캐소드부 내에서 전자전도체로서의 역할을 수행하게 되며, 상기 탄소분말은 역시 상기 금속분말과 같이 전자전도를 담당하는 2차 전자전도체의 역할을 수행하게 된다. 따라서 본 발명의 일 실시예에 따르면, 첨가된 탄소가 2차 전자전도체의 역할을 수행함에 따라 금속분말의 역할 중 양극 활물질로서의 역할의 비중을 높임으로써 나트륨/금속 2차 전지의 충/방전 용량을 현저히 향상 시킬 수 있다.

[0025] 이하에서는 캐소드부는 금속분말로서, Ni 분말 및 보조적으로 소량의 Fe 분말이 포함된 혼합분말을 사용한 경우를 예를 들어 본 발명의 기술사상에 대해서 상세하게 기술한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 단위셀(10)에서, 금속분말로서 Ni 분말 및 Fe 분말이 혼합된 혼합분말을 사용할 경우, 나트륨/금속-탄소 이차 전지의 충전시 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 Ni, Fe의 개방회로전압(open circuit voltage, OCV)보다 더 크므로 충전시 Ni 및 Fe는 모두 아래와 같은 충전 반응에 참여하게 된다. 구체적으로, 상기 컷-오프 전압은 2.67 ~ 2.7 V이며, Ni및 Fe의 개방회로전압(OCV)은 각각 2.58 V 및 2.35 V이다.

[0027] 반응식 (1) : $Ni + 2NaCl \rightarrow NiCl_2 + 2Na^+ + 2e^-$

[0028] 반응식 (2) : $Fe + 2NaCl \rightarrow FeCl_2 + 2Na^+ + 2e^-$

[0029] 한편, 반응식 (1)은 충전 과정의 양극 반응에 해당하며, 이에 대응하는 충전 과정의 음극반응은 반응식 (3)과 같다.

[0030] 반응식 (3) : $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

[0031] 이 때 Ni은 활물질이면서 양극 내 전자전도체 역할을 수행한다. 즉, 충전 시 나트륨 이온은 캐소드부에서 고체 전해질로 이루어진 베이스부(60) 쪽으로 이동하며, 전자는 서로 연결된 니켈 입자들을 통해서 캐소드부의 집전체(50) 쪽으로 이동한다. 만약 니켈 입자들 간의 연결상태가 좋지 않으면 전자전도가 잘 되지 않아 전지성능이 떨어진다.

[0032] 도 3a는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행되기 전의 니켈 분말 입자들의 양호한 연결상태를 도해하는 도면이고, 도 3b는 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지의 단위셀에서 충전이 진행됨에 따라 니켈 분말 입자들의 불량한 연결상태를 도해하는 도면이다.

[0033] 도 3a를 참조하면, 충전이 진행되기 전이나 초기의 충전 과정에서는 니켈 입자들(22a)이 서로 연결되어 전자 전

도도가 확보될 수 있다.

[0034] 도 3b를 참조하면, 충전이 진행됨에 따라서 니켈 입자들(22a)의 표면에서 전기적 부도체인 $NiCl_2$(24)을 포함하는 반응 생성물(24)이 나타나며, 반응에 의하여 니켈이 소모됨에 따라서 니켈 입자들(22a) 간의 연결 부위가 가늘어지는 경우(A)나 끊어지는 경우(B)가 발생한다. 반응 생성물(24)인 $NiCl_2$는 부도체이므로 충전이 진행됨에 따라 니켈 입자들(22a) 및 반응 생성물(24)을 통한 전자 전도성은 나빠지게 된다. 즉, 본 발명의 비교예에 따른 나트륨 이차 전지에서는 니켈 분말이 양극활물질과 전자 전도체로 모두 활용되기 때문에 원천적으로 니켈 분말 입자 간의 연결상태에 따라 성능의 차이가 현저하며, 원천적으로 충전이 진행될수록 전자전도도가 떨어질 수 밖에 없는 문제점이 있다.

[0035] 따라서, 종래에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 이론적으로 필요한 Ni 함량을 초과하여 과잉의 Ni을 첨가하였다. 즉, 이론 상 첨가된 Ni이 모두 전지반응에 참여하기 위해서는 Ni 및 NaCl의 비율은 질량비로 1:2로 하여야 한다. 그러나, 상술한 바와 같이 충전시 Ni의 표면에 $NiCl_2$가 형성되는 문제가 있음에 따라 이론적인 비율보다 과잉으로 Ni을 첨가하여 왔으며, 통상 질량비로 Ni:NaCl=1.6~1.9:1 범위로 첨가하였다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨/금속-탄소 이차 전지에서는, 양극 구성물질 중 전지반응에 참여하지 않으면서 전자전도체의 역할을 수행하는 물질로 탄소를 사용하는 것을 기술적 특징으로 한다. 탄소분말은 충전이 진행되더라도 전지반응에 참여하지 않으므로 전자전도성은 악화되지 않는다.

[0037] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따르면, 첨가된 탄소를 보조적인 전자전도체로서 전자전도를 담당하게 하여, Ni 입자를 양극활물질로서의 비중을 더 증대시킴으로써, 나트륨/금속 2차 전지의 충/방전 용량을 현저히 향상 시킬 수 있다. 또한 종래와 같이 과잉의 Ni을 첨가하지 않고 Ni: NaCl의 질량비는 이론값인 질량비 1:2로 유지하더라도 종래와 같이 전지특성이 열화되는 현상이 나타나지 않게된다. 이로인해 종래와 비교하여 Ni 사용에 소요되는 비용을 감소시킬 수 있는 경제적인 효과를 얻을 수 있다.

[0038] 전지반응에 의해 활물질인 금속분말에서 만들어진 전자가 탄소분말을 통해 집전체로 잘 전도되기 위해서는 금속분말과 탄소분말이 물리적으로 서로 잘 결합되어 있어야 한다. 이를 구현하기 위하여. 상기 금속분말과 탄소분말을 결합시키기 위한 바인더가 이용될 수 있다. 따라서 본 발명의 일 실시예에 의하면, 캐소드부는 금속분말과 탄소분말이 바인더에 의해 서로 결합된 형태인 금속-탄소 분말복합체로 구성될 수 있다.

[0039] 이러한 바인더는 고분자 소재를 포함하며, 나트륨/금속 2차 전지의 충/방전 온도를 고려하여 250℃ 이상의 융점, 바람직하게는 300℃ 이상의 융점을 가질 수 있다. 융점이 상기 수치범위의 미만일 경우 나트륨/금속 2차 전지 충/방전 과정에서 바인더의 용융에 의해 캐소드부를 구성하는 금속-탄소 분말복합체가 분리되는 등의 문제가 발생할 수 있다. 이러한 바인더로는, 예를 들어 폴리이미드를 포함할 수 있다. 폴리이미드 이외에 아라미드, 테트라플루오르에틸렌, 폴리아크릴로니트릴 등이 사용될 수 있다.

[0040] 금속분말과 탄소를 바인더로 결합시킨 후 추가적으로 볼-밀링에 의해 밀링처리함으로써 금속분말과 탄소의 결합력을 향상시킬 수 있다. 이 경우 금속-탄소 분말복합체의 미세조직은 볼-밀링 과정에서 볼에 의해 기계적으로 합금화된 형태의 볼-밀링 조직을 가질 수 있다.

[0041] 금속-탄소 분말복합체 내에서, 첨가되는 탄소의 비율은 양극활물질인 금속분말의 역할 수행의 최적화 측면에서 적절하게 정해질 수 있다. 첨가되는 탄소의 비율이 너무 높을 경우, 상대적으로 양극활물질인 금속분말의 비율이 감소하게 되면서 이에 따른 전지특성의 감소가 나타날 수 있다. 반면, 지나치게 작은 값을 가질 경우에는 상기 수치범위 미만일 경우 2차 전도체로서의 탄소의 역할이 충분히 수행되지 않을 수 있다.

[0042] 금속-탄소 분말복합체 내에서, 첨가되는 바인더의 비율은 금속분말과 탄소의 결합력 및 전기전도도 측면을 모두 고려하여 적절하게 정해질 수 있다. 상기 바인더의 첨가 비율이 지나치게 작을 경우, 금속분말과 탄소를 서로 결합시키는 역할의 수행이 원활하지 않아 전지 특성의 향상이 나타나지 않을 수 있다. 반면, 지나치게 많이 첨가될 경우에는 부도체인 바인더가 금속분말과 탄소 사이에 개재되는 비율이 증가하면서 금속분말과 탄소 사이의 절연효과에 의해 전기전도가 원활하게 이루어지지 않을 수 있으며, 이는 전지특성의 열화로 이어지게 된다. 이러한 측면에서, 금속-탄소 분말복합체 내에서, 탄소의 중량을 바인더의 중량으로 나눈 값은 1.1 내지 2.45의 범위, 바람직하게는 1.3 내지 2.0의 범위를 가질 수 있다.

[0043] 이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예를 제시한다. 하기 제시된 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실험예로 한정되는 것은 아니다.

[0044] 실험예로서 금속분말-탄소 분말복합체(이하 '복합체'라고 함)를 제조하기 위하여 금속분말, 탄소 및 바인더로서 각각 Ni 분말, 카본블랙 및 폴리이미드를 준비하였다. 표 1에는 준비된 각 재료의 중량이 나타나 있다.

[0045] 준비된 폴리이미드를 용매인 메탄올에 용해하였다. 폴리이미드가 용해된 용액에 카본블랙 분말을 추가한 후 교반기로 충분히 교반하여 폴리이미드와 카본블랙 분말이 전체적으로 균일하게 혼합되도록 하였다. 교반이 완료된 후 상기 혼합액과 Ni 분말을 같이 볼-밀 장비에 투입하고 볼-밀링 처리함으로 복합체를 제조하였다.

[0046] 표 1에서 C/P는 복합체 내에서 카본블랙의 중량을 폴리이미드의 중량으로 나눈 값이다.

[0047] 한편, 비교예로서, 양극재료로 Ni 분말만 사용한 결과(표 1의 시편 1)와, 바인더 없이 Ni 분말과 카본블랙 분말만을 볼-밀링하여 제조한 복합체를 사용한 결과(표1의 시편 2)도 표 1에 나타내었다.

표 1

[0048]

시편	니켈 (g)	카본블랙 (g)	폴리이미드 (g)	C/P	최대 용량 (mAh/g)
1	1.0	0	0	-	217
2	1.0	0.02	0	-	-
3	0.5	0.125	0.18	0.69	157
4	0.5	0.125	0.09	1.39	263
5	0.5	0.125	0.0625	2.0	363
6	0.5	0.125	0.05	2.5	196

[0049] 표 1의 실험예 및 비교예를 이용하여 도 1에 도시된 이차 전지를 구성한 후 충방전 시험을 수행하여 상기 이차 전지의 최대 용량을 조사하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 도 4에는 C/P 값에 따른 최대 용량을 도시하였다.

[0050] 표 1 및 도 4를 참조하면, 양극재료로 니켈 분말만 사용한 시편 1에 비해 복합체를 사용한 시편 4 및 시편 5의 결과가 더 높은 최대 용량 결과를 나타내었다.

[0051] 반면 Ni 분말과 카본블랙 분말만을 볼-밀링 처리하였던 시편 2의 경우에는 정상적인 전지반응이 나타나지 않았으며, 이에 최대 용량을 측정할 수 없었다. 이로부터 Ni 분말과 카본블랙 분말만을 볼-밀링으로 처리하는 방법으로는 전지 특성의 향상을 기대할 수 없다는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 이에 비해 바인더를 사용한 시편 4 및 5의 경우에는 시편 1에 비해 우수한 최대 용량을 나타내었다. 이는 바인더인 폴리이미드를 사용할 경우, Ni 분말과 카본블랙분말이 서로 물리적으로 결합될 확률이 증가하여 두 분말간의 양호한 결합상태가 유지되기 때문으로 해석된다.

[0053] 다만, 복합체 내에서 폴리이미드의 중량이 가장 높은 시편 3의 경우에는 오히려 시편 1에 비해 더 낮은 최대 용량을 나타내었다. 이는 복합체 내에 폴리이미드의 양이 지나치게 많이 포함될 경우, 전기적 부도체인 폴리이미드가 Ni 분말과 카본블랙분말 사이에 과량으로 개재됨에 따라 양 분말 간의 전기적 연결이 열악해지기 때문으로 해석된다.

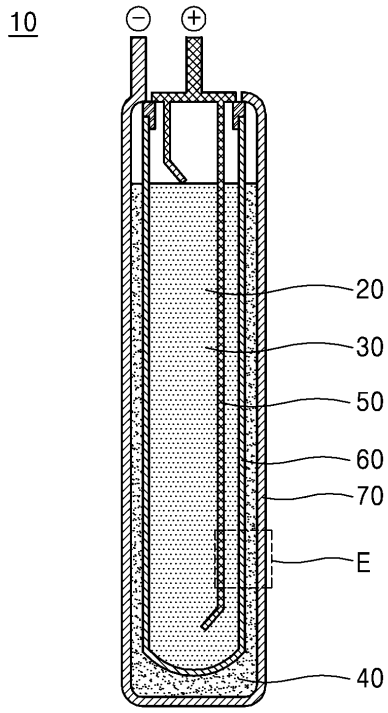
[0054] 또한 복합체 내에서 폴리이미드의 중량이 가장 작은 시편 6의 경우에도 시편 1에 비해 더 낮은 최대 용량을 나타내었으며, 이는 바인더인 폴리이미드의 함량이 적정 범위 보다 작은 경우에는 니켈 분말과 카본블랙의 결합력 향상에 큰 영향을 주지 못하고 오히려 전지 특성을 열화시키는 것으로 해석된다.

[0055] 도 4의 그래프로부터 비교예인 시편 1의 최대 용량인 217 mAh/g 보다 큰 값을 나타내는 C/P의 범위(도 4의 화살표 표시)는 1.1 내지 2.45 범위를 가지는 것을 알 수 있다.

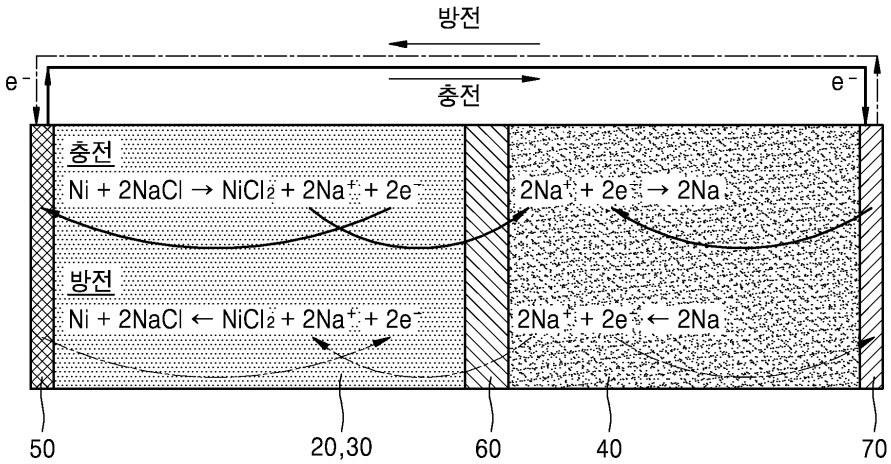
[0056] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

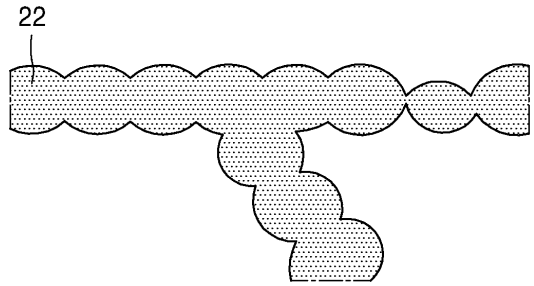
도면1


10
⊖
⊕
20
30
50
60
70
E
40

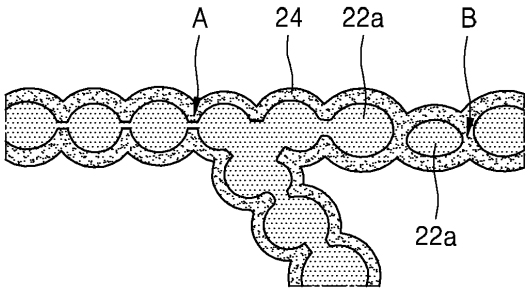
도면2


방전
충전
e⁻
e⁻
충전
Ni + 2NaCl → NiCl₂ + 2Na⁺ + 2e⁻
2Na⁺ + 2e⁻ → 2Na
방전
Ni + 2NaCl ← NiCl₂ + 2Na⁺ + 2e⁻
2Na⁺ + 2e⁻ ← 2Na
50
20,30
60
40
70

도면3a



도면3b



도면4

