



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0044119
(43) 공개일자 2021년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0127316

(22) 출원일자 2019년10월14일

심사청구일자 2019년10월14일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 140
2호(주약동, 삼환 나우빌)

안주현

경상남도 진주시 충의로 67,502동 1401호 (충무공
동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지, 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 음극; 양극; 및 양극과 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함하는 것이고, 상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/0445 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

조규봉

경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 1702호(주약동, 주약현대아파트)

김창현

경상남도 김해시 인제로 167-1, 204동 2504호(어방동, 화인아파트)

김기원

경상남도 진주시 새평거리 30, 113동 304호 (평거동, 엠코타운더프라하)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동)

차승환

경상남도 진주시 진주대로 501(가좌동)

김희훈

경상남도 진주시 집현면 진산로 675, 103동 406호(현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019-0318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	후속연구지원(도전)
연구과제명	안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019-0217
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

음극;

양극; 및

양극과 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함하고,

상기 음극은

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함하는 것이고,

상기 전해질은

에테르계 용매 및 금속염을 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속층은 금속층 전체 100 질량%를 기준으로 상기 금속이 97 질량% 이상 포함된 것인,

이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속층은 두께가 1 μ m 내지 2mm 인 것인,

이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속층은 금속 포일 형태인 것인,

이차 전지.

청구항 6

제1항에 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), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethyleneoxide, PEO), 및 다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극은 CuS, Cu₂S, NiS, Ni₃S₂, NiS₂, TiS₂, 및 MoS₃을 포함하는 군에서 선택된 것인,

이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함하고,

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

이차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

기공이 1 μm 내지 50 μm인 마이크로 기공 분리막을 더 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속층은

Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 2 이상의 금속층을 포함하고,

각각의 금속층은 서로 상이한 금속을 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 11

금속을 압연하여 금속층이 형성된 음극을 제조하는 단계; 및

상기 음극, 전해질, 및 양극을 포함하는 전지를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함하는 것이고,

상기 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 것인,

이차 전지 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 음극을 제조하는 단계 이후에

상기 금속층을 포함하는 음극, 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)을 구성하여 완전 방전한 후 일부 충전하는 단계를 더 포함하는 것인,

이차 전지 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전극을 제조하는 단계는

제1 금속을 압연하여 제1 금속층이 형성하고,

상기 제1 금속층 상에 제2 금속을 압연하여 제2 금속층을 형성하는 것이고,

상기 제1 금속 및 제2 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하고,

상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이한 금속인 것인,

이차 전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 이차 전지, 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함하는 음극, 및 에테르계 전해질을 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 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.
- [0004] 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.
- [0005] 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.
- [0006] 이에, 소듐 이온전지 등에 적용하더라도 높은 용량을 달성할 수 있는 새로운 음극의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 충방전 사이클 특성 및 전극 용량이 향상된 음극, 및 에테르계 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 음극, 양극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 전해질을 포함한다.

[0011] 상기 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 금속층은 금속층 전체 100 질량%를 기준으로 상기 금속이 97 질량% 이상 포함된 것일 수 있다. 구체적으로, 97 내지 100 질량%, 98 내지 100 질량%, 99 내지 100 질량%, 또는 99.8 내지 100 질량%일 수 있다. 잔부로서, 기타 금속 또는 불순물을 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 금속층은 두께가 1 μ m 내지 2mm 인 것일 수 있다. 구체적으로, 10 μ m 내지 2mm, 20 μ m 내지 2mm, 30 μ m 내지 2mm, 50 μ m 내지 2mm, 100 μ m 내지 2mm, 150 μ m 내지 2mm, 또는 200 μ m 내지 2mm일 수 있다.

[0016] 상기 금속층은 금속 포일 형태인 것일 수 있다.

[0017] 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), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethyleneoxide, PEO), 및 다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 양극은 CuS, Cu₂S, NiS, Ni₃S₂, NiS₂, TiS₂, 및 MoS₃을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0019] 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0020] 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.

[0021] 상기 분리막은 기공이 1 μ m 내지 50 μ m인 마이크로 기공 분리막인 것일 수 있다. 구체적으로, 3 μ m 내지 50 μ m, 5 μ m 내지 50 μ m, 10 μ m 내지 50 μ m, 또는 15 μ m 내지 50 μ m 일 수 있다.

[0022] 상기 나노 기공 분리막의 두께는 5 μ m 내지 1mm일 수 있다. 구체적으로, 10 μ m 내지 1mm, 15 μ m 내지 1mm, 20 μ m 내지 1mm, 25 μ m 내지 1mm 일 수 있다.

[0023] 상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 1 μ m 내지 50 μ m인 것일 수 있다. 구체적으로, 3 μ m 내지 50 μ m, 5 μ m 내지 50 μ m, 8 μ m 내지 50 μ m, 또는 10 μ m 내지 50 μ m일 수 있다.

[0024] 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.

[0025] 상기 분리막은 나노 기공 분리막 및 마이크로 기공 분리막을 포함하는 다중 분리막일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이차 전지에서, 상기 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 2 이상의 금속층을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 2 이상의 금속층은 각각 서로 상이한 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지 제조 방법은 금속을 압연하여 금속층이 형성된 음극을 제조하는 단계;

및 상기 음극, 전해질, 및 양극을 포함하는 전지를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0029] 상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 상기 음극을 제조하는 단계 이후에 상기 금속층을 포함하는 음극 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)을 구성하여 완전 방전 후 일부 충전하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이차 전지 제조방법에서, 상기 전극을 제조하는 단계는 제1 금속을 압연하여 제1 금속층이 형성하고, 상기 제1 금속층 상에 제2 금속을 압연하여 제2 금속층을 형성하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 제1 금속 및 제2 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이한 금속인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 음극을 적용함으로써 음극 용량 향상이 가능하다.

[0037] 에테르계 용매를 포함하는 전해질을 적용함으로써, 음극의 충·방전 사이클 특성 향상이 가능하다.

[0038] 결과적으로, 용량 및 사이클 특성이 향상된 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전지에 포함된 음극의 개략도이다.

도 2는 실시예 1-1 음극의 실제 사진이다.

도 3은 전극 평가를 위한 하프-셀 구조를 나타낸 도면이다.

도 4는 0.1 C (84.7 mA/g)의 전류밀도에서 실시예 1-1 음극의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 0.1 C의 전류밀도에서 실시예 1-1 음극의 50번째 사이클의 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 6은 0.01 C의 전류밀도에서 실시예 1-1 음극의 충·방전 곡선을 나타낸다.

도 7은 실시예 1-1의 전류밀도에 따른 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 8은 0.01 C의 전류밀도에서 본 발명의 실시예 1-2의 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 9는 0.5 C 및 1 C의 전류밀도에서 100사이클 동안 실시예 1-1 음극의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층 표면의 SEM 사진이다.

도 11은 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층의 EDS mapping 사진이다.

도 12는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층의 EDS spectrum 이다.

도 13은 실시예 1-1 음극 Sn 금속층의 XRD 결과이다.

도 14는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층이 Na와 완전히 반응한 상태의 사진이다.

도 15는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층이 Na와 완전히 반응한 상태의 SEM 사진이다.

도 16은 실시예 1-1 음극의 20사이클 후 금속층의 실물 사진이다.

도 17은 실시예 1-1의 음극과 NVP[Na₃V₂(PO₄)₃] 양극을 이용한 풀-셀의 구조를 나타낸 도면이다.

도 18은 Na/NVP 하프-셀의 구조를 나타낸 도면이다.

도 19는 1A/g의 전류밀도에서 Na/NVP 하프-셀의 충·방전 곡선 그래프이다.

도 20은 실시예 1-1 음극과 NVP 양극으로 이루어진 풀-셀(full-cell)의 율특성 및 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 21은 1 A/g의 전류밀도에서 실시예 1-1 음극과 NVP 양극으로 이루어진 풀-셀(full-cell)의 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 22은 실시예 2 음극의 실제사진이다.

도 23는 실시예 2 음극의 XRD 결과이다.

도 24은 0.01 C(4.85 mA/g)의 전류밀도에서 실시예 2 음극의 충·방전 곡선이다.

도 25는 실시예 3 음극의 사진이다.

도 26은 0.1 C(3.85 mA/g)의 전류밀도에서 실시예 3 음극의 충·방전 곡선이다.

도 27은 0.01 C에서 실시예 3 음극의 충·방전 곡선이다.

도 28은 실시예 4 음극의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 29는 0.01 C에서 실시예 4 음극을 적용한 하프-셀의 초기 충·방전 곡선이다.

도 30은 0.1 C의 전류밀도에서 10사이클 동안 카보네이트 전해질을 적용한 전지의 사이클 특성 그래프이다.

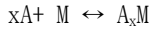
도 31은 0.1C의 전류밀도에서 10사이클 동안 카보네이트 전해질을 적용한 전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 32는 비교예 2-1과 2-2의 사이클 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 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.
- [0043] 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.
- [0044] 충, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우뿐 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.
- [0045] 본 명세서에서, 금속층은 두께와 면적을 가지는 판상(판 형태)의 금속을 포함하는 의미로 사용한다.
- [0047] 본 명세서에서 합금화 소재는 소듐 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 전기화학적으로 반응하여 합금 화합으로써 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 흡수하고, 방출할 수 있는 금속은 이에 포함될 수 있다.
- [0048] 상기 합금화 소재와의 합금화 및 탈합금화 반응을 통하여 흡수 및 방출될 수 있는 물질은 알칼리 금속, 또는 알

칼리 토금속일 수 있으며, 합금화 및 탈합금화 반응은 다음의 화학반응식을 갖는다.



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 충·방전할 때, 전극 활물질에서 합금화 및 탈합금화가 일어나고, 합금화 소재에 부피 팽창 및 수축의 부피변화를 발생시키는 본질적인(intrinsic) 문제를 야기시킨다. 즉, 충·방전에 의한 부피변화는 합금화 소재 내에 내부응력(internal stress)을 야기시키고, 이는 전극 활물질(충)의 균열(crack) 생성으로 이어지며, 균열이 성장하여 전극 활물질(충)이 쪼개지고, 이는 전극 활물질이 더 작은 입자로 분쇄(pulverization)되는 과정으로 이어진다. 이 같은 전극 활물질(충)의 분쇄 등에 의하여 전극 활물질(충)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 메커니즘을 갖는 전극은 짧은 충·방전 사이클 수명을 갖게 된다.

이러한 전극 활물질의 충·방전시 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.

충·방전시 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 감소

시키게 된다.

- [0060] 또한, 분말을 이용한 전극은 가공밀도 (tap density) 가 낮기 때문에 반드시 압축공정이 들어가게 되는데, 압축공정을 거치더라도 분말을 이용한 전극의 가공밀도는 하나의 덩어리로 이루어진 전극보다 낮을 수 밖에 없으며, 미세 입자들을 포함하는 전극의 가공밀도를 증가시키는 것도 일반적으로 매우 어렵다. 마찬가지로 이유로 면적당 전극의 적재량을 향상시키기 위해 두께를 증가시키기도 어렵다.
- [0061] 더욱이, 위와 같은 방법을 모두 사용하여도, 본질적인 문제인 충·방전 사이클 중 발생하는 부피변화에 의한 전극 활물질층의 분쇄, 용량 감소, 및 사이클 특성 저하 문제를 근본적으로 해결할 수 없다.
- [0063] 본원의 이차 전지에 포함되는 음극은 높은 용량을 가지는 합금화 소재의 전극 활물질을 금속층 형태로 포함함으로써, 높은 밀도 및 높은 용량을 가지는 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다. 또한, 본원의 이차 전지에 포함되는 음극은 도전재 및/또는 바인더를 필수적으로 포함하지 않을 수 있으므로, 전극 용량 및 전지 용량 향상에 기여할 수 있다. 금속층이 전극 활물질층과 집전체의 역할을 함께 수행할 수 있어 향상된 용량 확보와 함께 부피를 최소화할 수 있다.
- [0064] 더불어 이러한 합금화 소재의 전극 활물질을 이용하는 경우 충·방전시 큰 부피 변화율로 인한 충·방전 사이클 특성이 저하 문제를 해결할 수 있는 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0066] **이차 전지**
- [0067] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 음극; 양극; 및 양극과 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함한다.
- [0068] 상기 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함하는 것이고, 상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함한다.
- [0069] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속으로는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 또는 Bi 등이 있다.
- [0070] 상기 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0071] 이러한 금속들은 앞서 설명한 바와 같이, 높은 이론용량을 가지나, 합금화에 따른 부피 팽창이 크다는 문제가 있었다. 즉, 전극에 적용시 충·방전이 반복됨에 따라 활물질층이 분쇄되고, 집전체로부터 이탈하여 전기적 연결이 끊어지게 되며, 사이클 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0072] 이에 따라, 이러한 금속들은 일반적으로 나노 입자화하여 사용되고 있으나, 이 경우에도 여전히 큰 부피 변화율로 인하여, 사이클 특성이 저하되는 문제를 완전히 해소할 수 없다.
- [0073] 그러나, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 이러한 높은 이론용량을 가지는 상술한 금속을 금속층 형태로 이차 전지 음극에 적용할 수 있다.
- [0074] 상기 금속층은 금속층 100 질량%를 기준으로 상기 금속이 97 질량% 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속은 97 내지 100 질량%, 98 내지 100 질량%, 99 내지 100 질량%, 또는 99.5 내지 100 질량% 포함할 수 있다. 잔부로는 기타 금속 및/또는 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.
- [0075] 가장 바람직하게는 상기 금속을 100 질량% 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예와 같이 이차 전지용 음극에 높은 이론용량을 가지는 상술한 금속을 금속층 형태로 사용하는 경우 분말 형태의 활물질을 이용한 경우와 비교하여 압축밀도(tap density)가 높고, 전기화학적으로 반응하지 않는 바인더 및/또는 도전재를 필요로 하지 않으므로, 음극의 용량을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0078] 상기 음극은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함하는 금속층을 포함한다. 상기 음극은 집전체를 더 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 이는 상기 금속층은 전도성을 가지는 금속으로 구성되어 있으므로, 금속층은 활물질층 및 집전체로서의 역할을 함께 수행할 수 있기 때문이다.

- [0080] 상기 전해질은 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 상기 에테르계 용매는 DME, TEGDME, DEGDME, PEGDME, 및 PEO를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0082] 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(Polyethyleneoxide, PEO), 및 다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0083] 에테르계 용매를 사용하는 경우, 전지의 충·방전 과정에서 SEI(solid electrolyte interface)층이 형성되지 않거나, 매우 얇게 형성될 수 있다. 따라서, 충·방전 과정에서 금속층의 균열 또는 분쇄가 발생하더라도 팽창시에 균열 또는 분쇄된 금속층이 서로 접촉이 가능하여, 금속층의 전기적 연결이 유지될 수 있기 때문에 반복적인 충·방전이 가능할 수 있다. 결과적으로, 에테르계 용매를 사용하는 경우 금속층의 충·방전시 큰 부피변화율에도 불구하고, 활물질층의 분쇄에 따른 집전체로부터의 활물질 입자의 이탈 및/또는 활물질층의 전기적 연결이 끊어지는 문제를 해소할 수 있다.
- [0084] 상기 금속층은 두께가 1 μ m 내지 2mm 일 수 있다. 금속층의 두께는 필요로 하는 전극의 용량에 따라 조절될 수 있다. 다만, 본원의음극은 포일 형태의 금속층을 포함하기 때문에 도금 방식의 금속층보다 두꺼운 금속층, 및/또는 금속 활물질층을 형성할 수 있는 이점이 있다. 구체적으로, 후술하는 본 발명의 일 구체 실시예에서는 활물질 금속을 압연함으로써 금속층을 형성하고 있다. 이 경우 간단한 방법의 의하여 원하는 용량에 따라 원하는 두께의 금속층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 두께에 따라 고용량의 음극을 용이하게 형성할 수 있다는 이점이 있다. 활물질층이 곧 전극 전체이고 금속결합으로 형상을 유지하고 있기 때문에 활물질의 탈리 위험 없이도 제단하여 용이하게 특정 모양의 전극으로 제조할 수 있다.
- [0086] 상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 금속염은 NaPF₆, NaClO₄, NaCF₃SO₃, NaBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiBF₄, LiTFSI, Mg(PF₆)₂, Mg(ClO₄)₂, Mg(CF₃SO₃)₂, Mg(BF₄)₂, Mg(TFSI)₂, Mg(HMDS)₂, 및 MgCl₂ 를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 양극은 CuS, Cu₂S, NiS, Ni₃S₂, NiS₂, TiS₂, 및 MoS₃을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 해당 기술분야의 기술 상식으로 적용될 수 있는 것을 포함한다.
- [0090] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는, 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 분리막은 나노 기공 분리막일 수 있다.
- [0092] 상기 나노 기공 분리막은 기공이 10nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0093] 상기 범위를 만족하는 경우 전지 충·방전에 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, 충·방전 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.
- [0094] 상기 나노 기공 분리막의 두께는 5 μ m 내지 1mm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 분쇄된 금속층으로부터 이탈하지 않도록 충분한 물리적 장벽 역할을 수행하여, 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다.
- [0095] 후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 나노 기공 분리막으로 Celgard 2400(두께 25 μ m, 기공 100 nm 이하)를 사용하였다.

- [0097] 상기 분리막은 마이크로 기공 분리막일 수 있다.
- [0098] 상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0099] 상기 마이크로 기공 분리막은 두께가 0.2mm 내지 2mm 인 것일 수 있다.
- [0100] 상기 수치범위를 만족하는 경우 마이크로 기공 분리막은 충·방전 과정에서 전극 표면에 생성되는 수지상(dendrite) 형성에 따른 전지 내부 단락을 방지할 수 있다.
- [0101] 후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 마이크로 기공 분리막으로 glass fiber filter(두께 약 1mm , 기공 $10\mu\text{m}$ 이상)를 사용하였다.
- [0103] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 마이크로 기공 분리막 및/또는 마이크로 기공 분리막을 복수개 포함할 수 있다.
- [0104] 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 위치한 것일 수 있다.
- [0105] 이 경우, glass fiber filter의 역할은 소듐 금속 또는 양극의 수지상으로 인한 내부 단락의 시간을 지연시킬 수 있다.
- [0106] 또한, 양극과 접하는 Celgard 2400은 양극의 수지상 생성을 억제시킬 수 있다.
- [0107] 음극과 접하는 Celgard 2400은 나노 기공으로 분쇄된 금속층 입자들이 음극과 분리되는 것을 방지하고, 양극의 수지상 생성으로 인한 내부단락을 지연시킬 수 있습니다.
- [0108] 결과적으로, 전극의 충·방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0110] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 금속층은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 제1 금속을 포함하는 제1 금속층과 상기 제1 금속층 상에 위치하는 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 제2 금속을 포함하는 제2 금속층을 포함할 수 있다.
- [0111] 상기 제1 금속과 제2 금속은 서로 상이한 금속인 것일 수 있다.
- [0112] 이 경우 제한된 부피 내에서 요구되는 전지의 전압과 용량의 설계가 용이하다.
- [0114] 상기 금속층은 제1 금속층과 상기 제2 금속층 사이에 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층을 더 포함하는 것일 수 있다. 이는 본 발명의 제조방법에서 기인하는 것일 수 있다. 구체적으로, 제1 금속층 상에 제2 금속을 압연하여 제2 금속층을 형성하는 과정에서 제1 금속층과 제2 금속층의 계면에 제1 금속과 제2 금속의 합금이 형성되는 것일 수 있다.
- [0115] 후술하는 본 발명의 일 구체 실시예에서는 Pb 금속층, 및 Sn 금속층이 순차 적층된 음극을 개시한다.
- [0117] *
- [0118] **이차 전지의 제조방법**
- [0119] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 제조방법은 금속층이 형성된 음극을 제조하는 단계; 및 상기 음극, 전해질, 및 양극을 포함하는 전지를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0120] 상기 전해질은 에테르계 용매 및 금속염을 포함하는 것이고, 상기 금속층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온의 가역적 흡수, 및 방출이 가능한 금속을 포함한다.
- [0121] 상기 금속층이 형성된 음극을 제조하는 단계는 금속을 압연하여 금속층이 형성된 음극을 제조하는 것일 수 있다.

- [0122] 본 발명의 일 구현예에 따르는 경우 압연에 의하여 간단한 방법으로 음극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 두께 조절 및 음극의 용량 조절이 용이할 수 있다. 이 뿐만 아니라, 대면적 음극, 및 다양한 형태의 음극을 간단한 방법으로 제조할 수 있는 이점이 있다.
- [0124] 상기 음극을 제조하는 단계 이후에 상기 금속층이 형성된 음극, 및 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)을 구성하여 완전 방전 후 일부 충전하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 초기 가역용량을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 충전량 조절에 따라, 음극의 용량을 제어할 수 있다. 구체적으로 충전량이 적을수록 음극에서 수용할 수 있는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온이 양이 커지게 된다.
- [0125] 상기 일부 충전이라 함은 완전 충전, 즉, 100% 충전하지 않는 것을 의미한다. 상기 단계에서 완전 충전하는 경우, 금속층에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 수용한도의 최대로 삽입되어 합금화를 형성하게 된다. 따라서, 상기 하프-셀 단계에서 완전 충전된 음극을 풀-셀에 적용하는 경우, 음극에서는 전해질을 통해 양극으로부터 음극으로 이동한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 수용할 수 없기 때문이다.
- [0127] 상기 전극을 제조하는 단계는 제1 금속을 압연하여 제1 금속층이 형성하고, 상기 제1 금속층 상에 제2 금속을 압연하여 제2 금속층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0128] 상기 제1 금속 및 제2 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하고, 상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이한 금속일 수 있다.
- [0130] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] **실시예 1- Sn 금속층을 포함하는 음극**
- [0133] Sn금속을 압연하여 두께 27 μm 의 Sn 금속층을 형성하고, 각각 직경 6mm, 10mm로 편칭하여, 실시예 1-1, 및 실시예 1-2 음극을 제조한다.
- [0134] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전지에 포함된 음극의 개략도이다. 상기 음극은 Sn 금속층을 포함하는 것을 나타낸다.
- [0135] 도 2는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층의 실제 사진이다. 금속 광택을 가지는 금속층을 확인할 수 있다.
- [0137] **평가예 1-1 - 실시예 1 음극을 적용한 하프-셀 특성 평가**
- [0138] 도 3은 전극 평가를 위한 전지의 설계 도면이다. 본 발명 전극의 특성을 평가하기 위하여 하프-셀(half-cell) 시험을 하였고, 이를 위하여 대극으로는 소듐 금속, 분리막(separator membrane)으로는 Celgard 2400과 GF/D 필터(glass fiber filter)를 같이 사용하였다. 분리막 위에 실시예의 전극을 적층하고 전지를 밀봉함으로써 밀폐된 하프-셀을 구성하여 전극 성능 평가를 하였다. 1M NaPF₆ + DME 전해질을 충분히 삽입하여, 모든 전극과 분리막을 적셔줌으로써, 전해질을 통한 이온전달이 끊어지지 않도록 하였다.
- [0139] 하프-셀 실험에서 단일 Celgard 2400 (두께 = 25 μm)의 사용은 소듐 금속 대극의 충·방전 과정에서 대극 표면에 수지상(dendrite)을 형성을 억제할 수 없고, 사이클이 진행될 수록 수지상이 성장하여, 내부단락(internal short-circuit)이 발생시킨다.
- [0140] 따라서, 소듐 금속 대극의 수지상 성장을 억제하기 위하여 두꺼운 glass fiber filter (두께 = 약 1 mm)를 사용하였다.
- [0141] 소듐 금속과 닿은 Celgard 2400은 나노기공으로 인한 소듐 금속의 수지상을 억제시킬 수 있다. 또한, 실시예 1 음극과 닿은 Celgard 2400은 나노기공으로 분쇄된 금속층 금속 입자들이 음극과 떨어지지 않게 하면서 소듐의 수지상으로 인한 내부단락을 지연시킬 수 있다.

- [0143] 도 4는 실시예 1-1 음극의 0.1 C (84.7 mA/g)의 전류밀도에서 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 초기 방전 용량은 767 mAh/g으로 나타났으며, 초기 충전 용량은 666 mAh/g으로 나타났다. 5사이클 이후 방전 용량과 충전 용량 모두 800 mAh/g으로 충·방전 효율이 100%를 달성하였다. 이후 점차적인 용량 감소가 일어나지만 100사이클 이후에도 692mAh/g의 높은 용량을 유지하였다.
- [0145] 도 5는 실시예 1-1 음극의 0.1 C의 전류밀도에서 50번째 사이클의 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 방전 용량과 충전 용량 모두 725 mAh/g로 높게 나타났으며, 충전시에 4개의 평탄 전압 구간이 뚜렷하게 나타났다.
- [0147] 도 6는 실시예 1-1 음극의 0.01 C에서의 충·방전 곡선을 나타낸다. 초기 방전 용량은 857 mAh/g으로 나타났으며, 초기 충전 용량은 777 mAh/g으로 나타났다. 충방전 과정동안 4개의 평탄구간이 뚜렷하게 나타났으며, 3사이클 후에 충방전 용량 모두 800 mAh/g으로 100%의 충방전 효율을 나타내었다.
- [0149] 도 7은 실시예 1-1의 여러 가지 전류밀도에 따른 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 0.1C, 0.2C, 0.4C, 0.8C, 1.6C 에서 충전 용량은 각각 781 mAh/g, 778 mAh/g, 671 mAh/g, 245 mAh/g, 49 mAh/g으로 나타났으며, 충방전 효율은 전류밀도에 관계 없이 100%이다.
- [0151] 도 8은 본 발명의 실시예 1-2의 0.01C의 전류밀도에서 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 사이클이 진행됨에 따라 용량 감소는 일어나지 않으며, 6사이클 후에 685 mAh/g의 높은 용량을 유지한다.
- [0153] 도 9는 실시예 1-1 음극의 0.5 C 및 1 C의 전류밀도에서 100사이클 동안의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 0.5C 전류밀도에서 초기 방전 용량은 569 mAh/g이며 초기 충전 용량은 547 mAh/g이고 39 사이클까지 용량이 증가하여 충방전 용량 모두 719 mAh/g의 높은 용량이 나타났으며, 100 사이클 후 694 mAh/g의 높은 용량을 유지한다. 1C의 전류밀도에서 초기 방전 용량은 279 mAh/g이고 초기 충전 용량은 242 mAh/g이며 100사이클 후 충방전 용량 모두 164 mAh/g로 나타났다.
- [0155] 도 10은 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층 표면의 SEM 사진이다. 매끈한 금속 표면을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0157] 도 11은 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층의 EDS mapping 사진이다.
- [0158] Sn 금속층은 주석으로만 이루어져 있음을 알 수 있다.
- [0160] 도 12는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층의 EDS spectrum 이다.
- [0161] 주석에 해당하는 피크만 나타남으로써, Sn 금속층은 주석만 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 13은 실시예 1-1 음극 Sn 금속층의 XRD 결과이다.
- [0164] 도 13에서는 실시예 1-1 음극 Sn 금속층 결정구조를 나타내는 XRD 결과를 보면, 주석 분말에서 나타나는 JCPDS#894898과 유사한 피크가 나타난다. 그러나, XRD의 피크 비율로 보아 실시예 1-1 음극 Sn 금속층은 우선방위(優先方位, preferred orientation)을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 실시예 1-1의 음극 Sn 금속층이 분말로 이루어지지 않았음을 확인할 수 있고, Sn 금속층 제조시 금속을 압연하는 공정을 이용하기 때문인 것을 알 수 있다.

- [0166] 도 14는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층이 Na와 완전히 반응한 상태의 사진을 나타낸 것이다. (기준자 2mm)
- [0167] 금속층 표면이 Na와 반응에 의하여 금속 광택을 잃은 것을 알 수 있으며, Na와 반응 후에도 금속층 상에 가시적인 균열이 확인되지 않는다.
- [0169] 도 15는 실시예 1-1 음극의 Sn 금속층이 Na와 완전히 반응한 상태의 SEM 사진이다. 금속층 표면이 Na와 반응에 의하여 금속 광택을 잃은 것을 알 수 있으며, Na와 반응 후에도 금속층 상에 가시적인 균열이 확인되지 않는다.
- [0171] 도 16은 실시예 1-1 음극의 20사이클 후 금속층의 실물 사진이다(기준자 2mm). 20사이클 후에도 금속층의 표면에 육안으로 확인되는 가시적인 균열이 없음을 확인하였다.
- [0173] **평가예 1-2 : 실시예 1 음극을 적용한 풀-셀 특성 평가**
- [0174] 도 17은 실시예 1-1의 음극과 NVP[Na₃V₂(PO₄)₃] 양극을 이용한 풀-셀의 구조를 나타낸 도면이다.
- [0175] 실시예 1-1 음극, Celgard 2400, GF/D glass fiber filter, Celgard 2400, NVP 양극 순서로 적층하고, 전해질로서 1M NaPF₆ + DME를 주입한 후, 전지를 밀봉하여 전지를 구성하였다.
- [0176] 이때, 실시예 1-1의 음극은 도 3의 하프-셀(half-cell)을 구성하여 0.01 C에서 완전히 방전 후, 약 350 mAh/g까지 충전하였다. 이 충전 용량의 값은 주석 전극의 충전 곡선에서 0.15V 부근의 첫 평탄 전압영역의 끝까지 충전한 것을 의미한다. 즉, 하프-셀을 이용하여 실시예 1-1의 음극을 미리 소듐과 반응시켰으며, 이를 하프-셀로부터 분리하여, NVP 전극과 풀-셀을 구성하였다. 최초 조립된 풀-셀은 충전과정을 먼저 진행한 후, 충·방전 시험을 진행하였다.
- [0178] 도 18은 NVP 양극의 특성을 확인하기 위한 Na/NVP 하프-셀의 구조를 나타낸 도면이다.
- [0179] Sn/NVP 풀-셀의 평가를 하기 전에 NVP 양극의 특성을 확인하기 위하여 Na/NVP 하프-셀의 시험을 진행하였다. NVP 양극, Celgard 2400, GF/D glass fiber filter, 및 소듐 금속을 순차로 적층하여 하프-셀을 구성하였다.
- [0181] 도 19는 Na/NVP 하프-셀의 1A/g의 전류밀도에서 충·방전 곡선 그래프이다. 방전 용량은 97 mAh/g으로 나타났으며, 방전시 평탄 전압은 3.35V, 충전시 평탄 전압은 3.40V로 나타났다.
- [0183] 도 20은 실시예 1-1의 음극과 NVP 양극으로 이루어진 풀-셀(full-cell)의 율특성 및 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 0.1A/g, 1A/g, 2A/g, 4A/g의 전류에서 5사이클씩 율특성을 진행한 결과 방전 용량은 각각 105mAh/g, 99mAh/g, 91mAh/g, 81 mAh/g으로 나타났으며, 이후 1A/g으로 300사이클 후 방전 용량은 97 mAh/g으로 나타났다.
- [0185] 도 21은 실시예 1-1의 음극과 NVP 양극으로 이루어진 풀-셀(full-cell)의 1 A/g의 전류밀도에서 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 방전시 평탄 전압은 3.23V, 충전시 평탄 전압은 3.34 V로 나타났다.
- [0187] 전류밀도, 전극의 두께, 전해질의 종류, 분리막의 종류, 전극의 형상 등에 따라 전압은 가감될 수 있다.
- [0189] **실시예 2 - Pb 금속층을 포함하는 음극**

- [0190] Pb 금속을 30 μm 두께로 압연하고, 직경 10 mm 로 펀칭하여, Pb 금속층을 포함하는 실시예 2의 음극을 제조한다.
- [0192] 도 22은 실시예 2 음극의 실제사진이다. 납 금속 표면을 가지는 금속층을 확인할 수 있다.
- [0194] 도 23는 실시예 2 음극 Pb 금속층의 XRD 결과이다.
- [0195] 실시예 2 음극 Pb 금속층의 결정구조를 나타내는 XRD 결과를 보면, 납 분말에서 나타나는 JCPDS#870663과 유사한 피크를 나타낸다. 그러나, 실시예 2 음극 Pb 금속층은 분말로 이루어지지 않았고 압연공정을 이용하기 때문에 우선방위(優先方位, preferred orientation)을 가질 수 있음을 확인하였다.
- [0197] **평가예 2-1 : 실시예 2 음극을 적용한 하프-셀 특성 평가**
- [0198] 도 24은 실시예 2 음극 Pb 금속층의 0.01 C(4.85 mA/g)의 전류밀도에서 충·방전 곡선이다.
- [0199] 실시예 2 음극을 이용하여 도 3의 구조를 가지는 하프-셀을 제조하였다. 초기 방전 용량은 498mAh/g으로 나타났으며, 초기 충전 용량은 434 mAh/g으로 나타났다. 초기 방전시 0.32V, 0.15V, 0.10V에 3개의 평탄 전압 구간을 나타냈으며, 초기 충전시 0.13V, 0.20V, 0.38V, 0.51V에서 4개의 평탄 전압 구간을 나타냈다. 두 번째 방전시 0.50V, 0.34V, 0.17V, 0.10V의 4개의 평탄 전압 구간을 나타내며 이는 초기 충전시에 나타나는 평탄 전압구간과 잘 대응하는 전압구간이다. 그뿐만 아니라 두 번째 방전 용량은 441 mAh/g로 초기 충전 용량 대비 거의 100%에 달하는 충방전 효율을 나타낸다.
- [0201] **실시예 3 - Bi 금속층을 포함하는 음극**
- [0202] Bi 금속을 200 μm 두께로 압연하고, 직경 6mm로 펀칭하여, Bi 금속층을 포함하는 실시예 3의 음극을 제조한다.
- [0204] 도 25는 실시예 3 음극의 Bi 금속층의 사진이다. 제조된 실시예 3 음극의 Bi 금속층은 매끈한 금속 표면을 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0206] **평가예 3-1 : 실시예 3 음극을 적용한 하프-셀 특성 평가**
- [0207] 도 26은 실시예 3 음극의 0.1 C에서의 충·방전 곡선이다.
- [0208] 실시예 3 음극을 이용하여 도 3과 동일한 구조의 하프-셀을 조립하였다.
- [0209] 실시예 3 음극은 130 사이클에서도 321 mAh/g의 가역적인 용량을 나타내며, 이론 용량(385 mAh/g) 대비 83.4%의 용량을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0211] 도 27은 실시예 3 음극의 0.01 C에서의 충·방전 곡선이다.
- [0212] 실시예 3 음극을 이용하여 도 3과 동일한 구조의 하프-셀을 조립하였다. 20 사이클에서도 367 mAh/g의 가역적인 용량을 나타내며, 이론 용량 대비 95.3%의 용량을 유지한다.
- [0214] **실시예 4 - Pb 금속층, 및 Sn 금속층이 순차 적층된 음극**
- [0215] Pb 금속을 압연하여 30 μm 두께의 Pb 금속층을 형성하고, Pb 금속층 상에서 Sn 금속을 압연하여 27 μm 두께의 Sn 금속층을 형성하고, 이를 직경 10mm 원형으로 펀칭하여 2개의 금속층을 포함하는 실시예 4 음극을 제조하였다.
- [0216] 도 28은 실시예 4 음극의 구조를 나타낸 개략도이다. Pb 금속층, 및 Sn 금속층이 위치하는 것을 나타낸다.

[0218] **평가예 4-1 : 실시예 4 음극을 적용한 하프-셀 특성 평가**

[0219] 도 29는 실시예 4 음극을 이용하여 도 3의 구조를 가지는 하프-셀을 조립하고 0.01 C에서 초기 충·방전 곡선을 나타낸 것이다.

[0220] 초기 방전 용량과 충전 용량은 약 570 mAh/g과 500 mAh/g으로 나타난다. 방전 곡선과 충전 곡선 모두에서 뚜렷한 평탄 구간이 나타나며, 이 평탄 구간은 주석 포일 전극에서 나타나는 4개의 평탄 구간과 납 포일 전극에서 나타나는 4개의 평탄 구간을 포함할 수 있으며, 주석-납 합금에 의한 평탄구간이 나타날 수 있다. 이중 금속 활물질의 순차적 적층 구조는 전극의 용량을 용이하게 설계할 수 있으며, 충방전 전압을 유동적으로 설계하는 것에 용이하다.

[0222] **평가예 5 - 에테르계 전해질 적용에 따른 전지 특성 평가**

[0223] 발명예 1로서, 소듐 금속, Celgard 2400, GF/D glass fiber filter, Celgard 2400, 실시예 1-1 음극 순서로 적층하고, 에테르계 용매인 DME와 금속염 1M NaPF₆를 포함하는 전해질을 주입한 후, 전지를 밀봉하여 전지를 구성하였다.

[0224] 비교예1로서, 소듐 금속, Celgard 2400, GF/D glass fiber filter, Celgard 2400, 실시예 1-1 음극 순서로 적층하고, 카보네이트계 용매인 EC/DEC (ethylene carbonate/diethyl carbonate, 1:1 부피비)와 금속염 1M NaClO₄, 첨가제 FEC(fluoroethylene carbonate, 5%)를 포함하는 전해질을 주입한 후, 전지를 밀봉하여 전지를 구성하였다.

[0225] 도 30은 상기 기술한 카보네이트 전해질을 이용한 전지의 10사이클 동안 0.1C의 전류밀도에서 사이클 특성 그래프이다. 초기 방전 용량은 1.25 mAh/g으로 나타났으며, 초기 충전 용량은 0.1 mAh/g으로 나타났다. 10사이클 후 용량의 증가 없이 0.1 mAh/g 미만의 가역용량이 나타났다.

[0226] 도 31은 상기 기술한 카보네이트 전해질을 이용한 전지의 10사이클 동안 0.1C의 전류밀도에서 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 평탄 전압 구간 없이 충방전이 이루어지며, 용량이 거의 나타나지 않는다.

[0227] 본원 발명예 1의 전지의 사이클 특성 및 충방전 곡선을 도 4 와 도 5에 나타내었다.

[0228] 도 4는 실시예 1-1의 음극과 소듐 금속으로 이루어진 하프-셀(half-cell)의 0.1C(84.7mA/g)의 전류밀도에서 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 초기 방전 용량은 767 mAh/g으로 나타났으며, 초기 충전 용량은 666 mAh/g으로 나타났다. 5사이클 이후 방전 용량과 충전 용량 모두 800 mAh/g으로 충·방전 효율이 100%를 달성하였다. 이후 점차적인 용량 감소가 일어나지만 100사이클 이후에도 692mAh/g의 높은 용량을 유지하였다. 도 5는 본원 발명예 1 전지의 0.1C의 전류밀도에서 50번째 사이클의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 방전 용량과 충전 용량 모두 725 mAh/g로 높게 나타났으며, 충전시에 4개의 평탄 전압 구간이 뚜렷하게 나타났다.

[0229] 즉, 실시예 1-1의 음극에 에테르계 전해질이 아닌 카보네이트계 전해질을 적용하는 경우 용량이 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[0231] **평가예 6 - 3중 분리막 적용에 따른 전지 특성 평가**

[0232] 발명예 1과 동일하게 도 3과 같이소듐 금속, Celgard 2400, GF/D glass fiber filter, Celgard 2400, 실시예 1-1 음극 순서로 적층하고, 에테르계 용매인 DME와 금속염 1M NaPF₆를 포함하는 전해질을 주입한 후, 전지를 밀봉하여 전지를 구성한다.

[0233] 비교예 2-1로서, 상기 발명예 1과 동일하되 분리막으로서 Celgard 2400만을 사용하여 전지를 구성한다.

[0234] 비교예 2-2으로서, 상기 발명예 1과 동일하되 분리막으로서 GF/D glass fiber filter 만을 사용하여 전지를 구성한다.

[0236] *도 32는 비교예 2-1과 2-2의 사이클 특성 그래프이다. 두 경우 모두 초기 사이클 에서는 600mAh/g이 넘는 가역용량을 나타내었지만, 100사이클 동안 용량이 458 mAh/g과 330 mAh/g으로 급격하게 감소하였다. 분리막으로

Celgard2400만을 사용한 비교예 2-1의 경우 20사이클 후에 충전 용량이 방전용량에 비하여 크게 증가하는 경우를 관찰할 수 있는데, 이것은 glass fiber filter의 부재로 인하여 소듐의 수지상(dendrite) 형성에 따른 내부 단락에 따른 것으로 파악된다. 분리막으로 Glass fiber filter만 사용한 비교예 2-2의 경우 용량이 꾸준히 감소하며, 이는 전극이 분쇄되어 집전체 및 분리막으로 부터 탈리되어 활물질이 감소하기 때문인 것으로 파악된다. 즉, 마이크로 기공 분리막 또는 나노 기공 분리막 만을 사용한 경우 모두 안정한 사이클 특성을 나타낼 수 없음을 확인하였다.

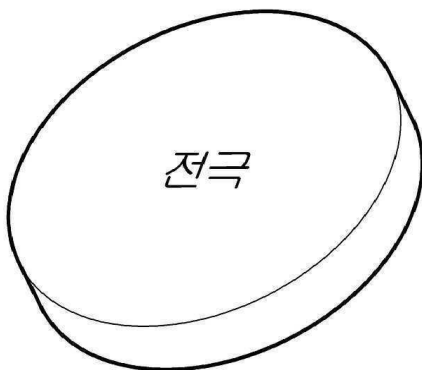
[0237] 이와 달리, 도 4의 발명에 1 전지 충·방전 곡선을 나타낸 그래프를 보면, 초기 사이클의 가역용량은 665mAh/g을 나타내고 100사이클 후의 가역용량은 692 mAh/g로써 충방전이 수행되는 경우에도 가역 용량의 감소가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0238] 즉, 나노 기공 분리막과 마이크로 기공 분리막을 포함하는 다중 분리막을 사용함으로써, 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0240] 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

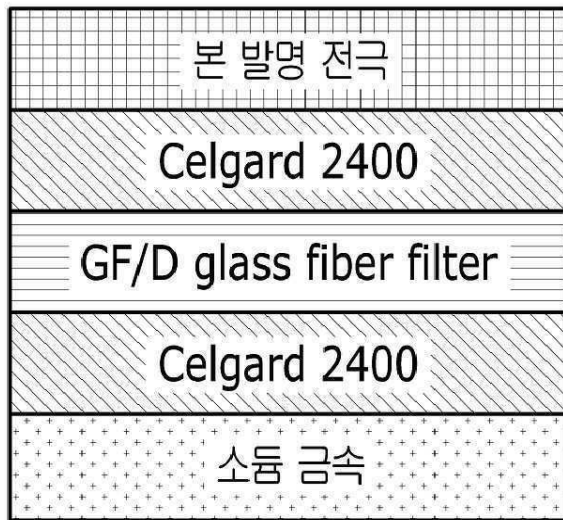
도면1



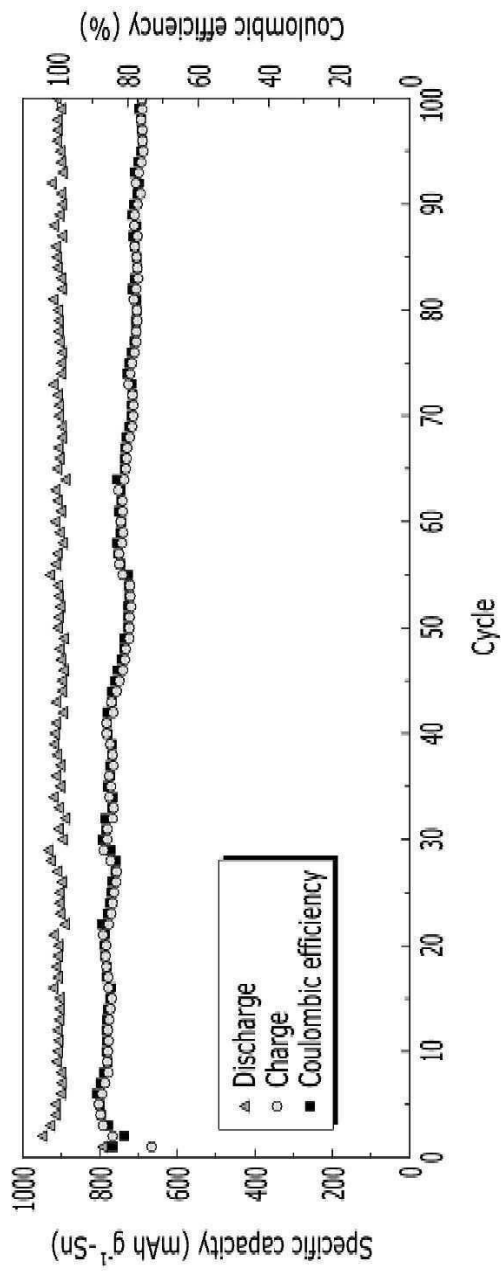
도면2



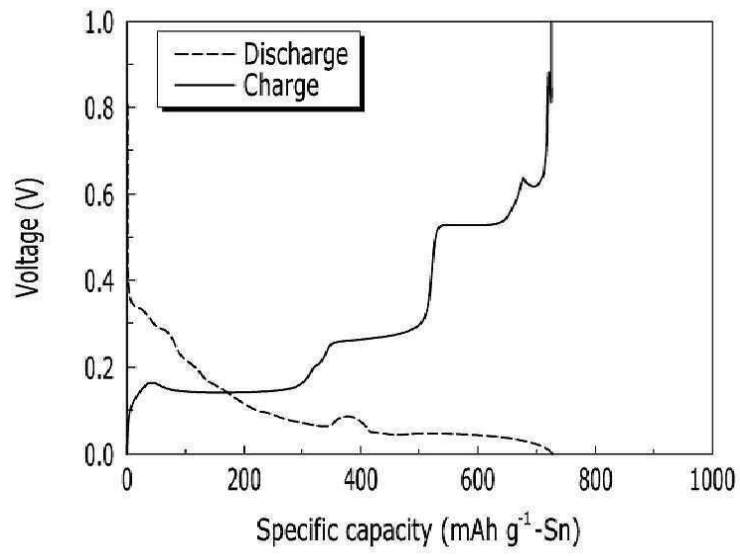
도면3



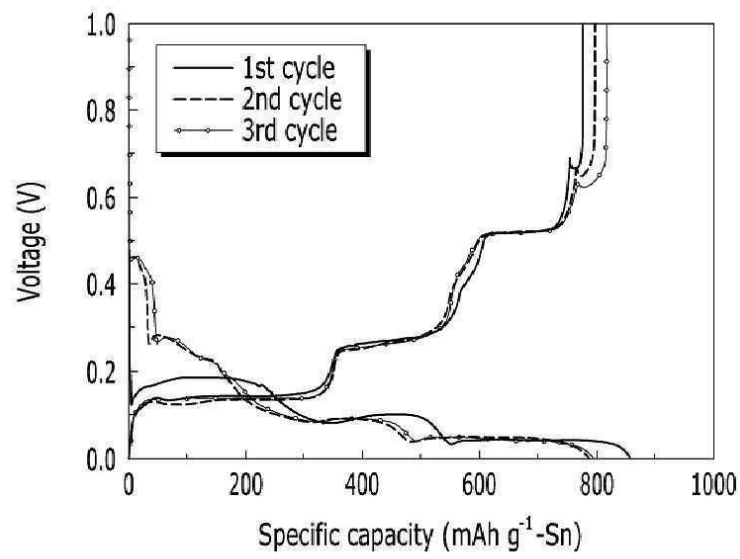
도면4



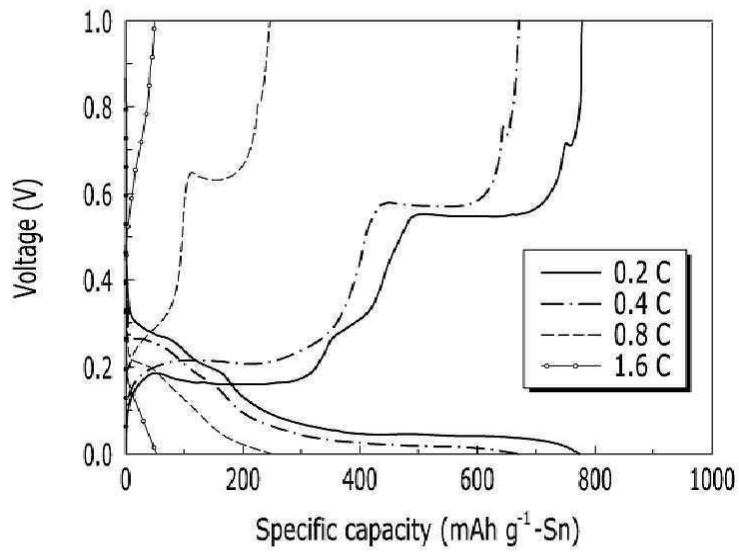
도면5



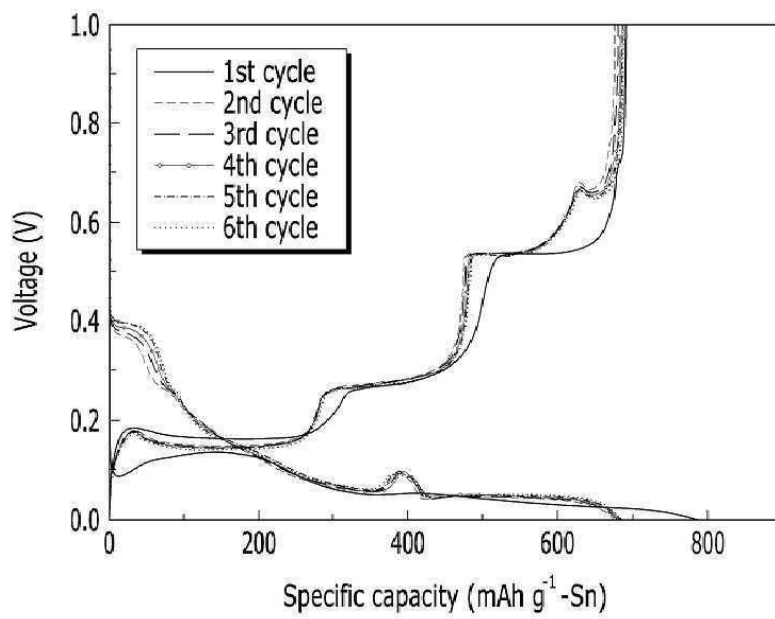
도면6



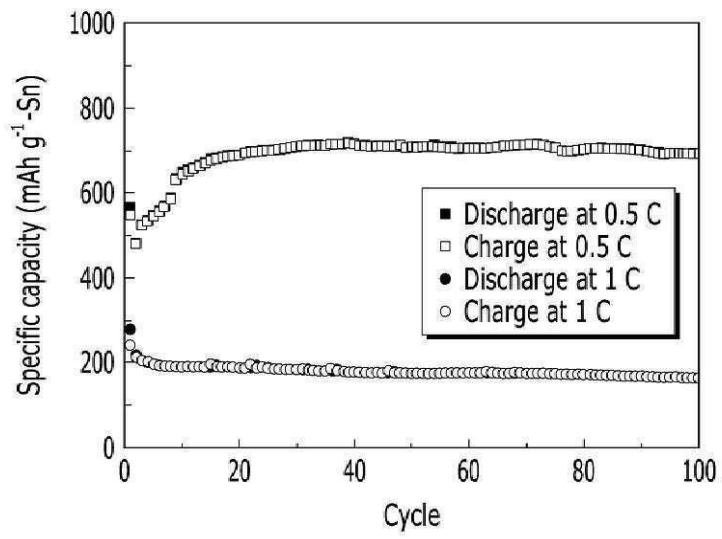
도면7



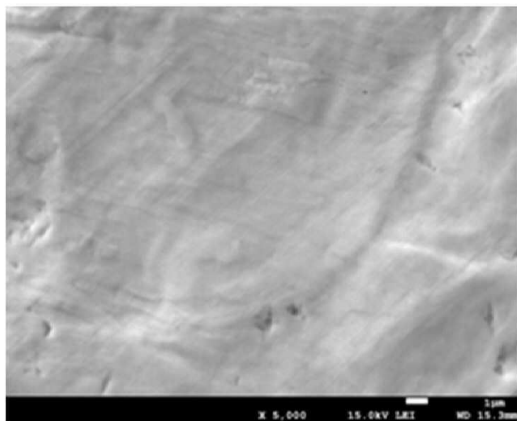
도면8



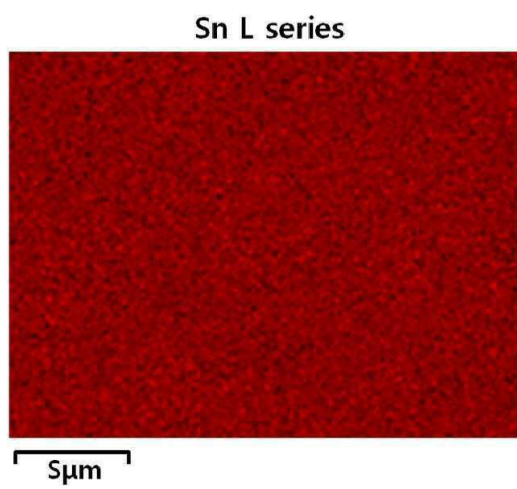
도면9



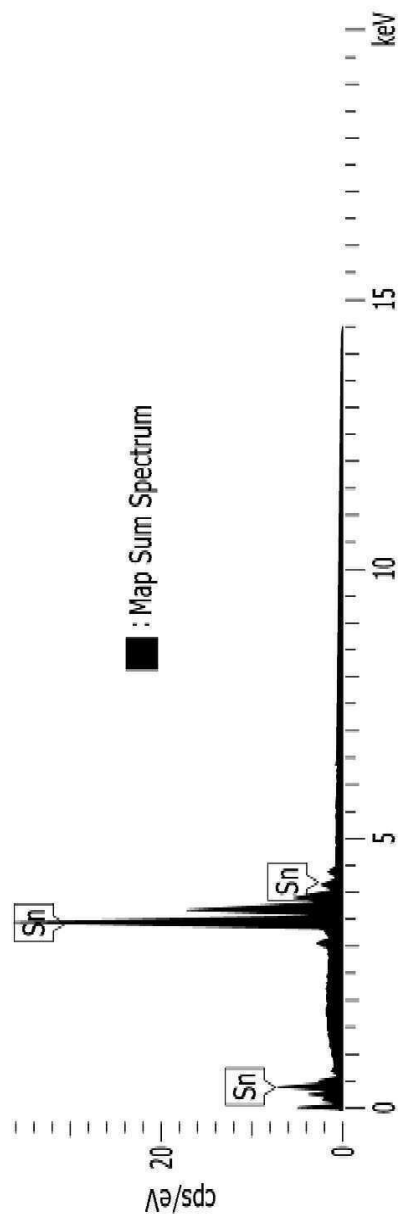
도면10



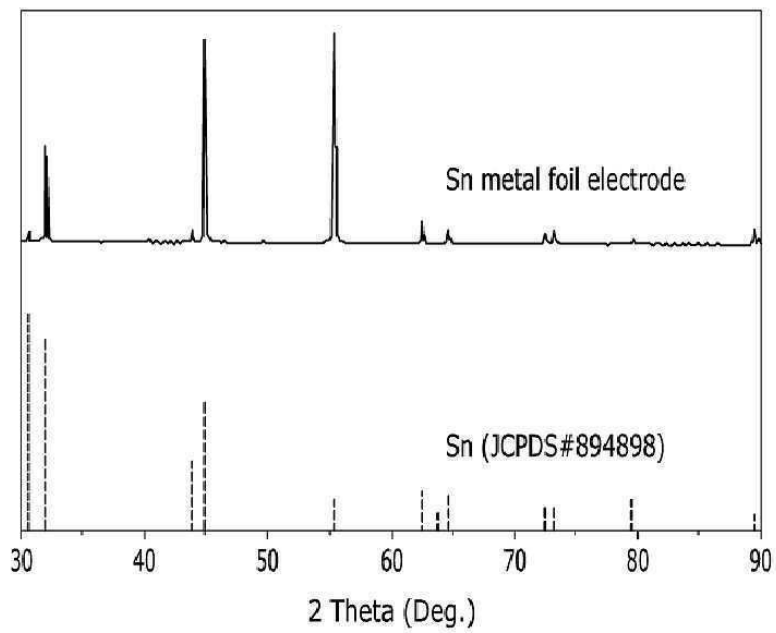
도면11



도면12



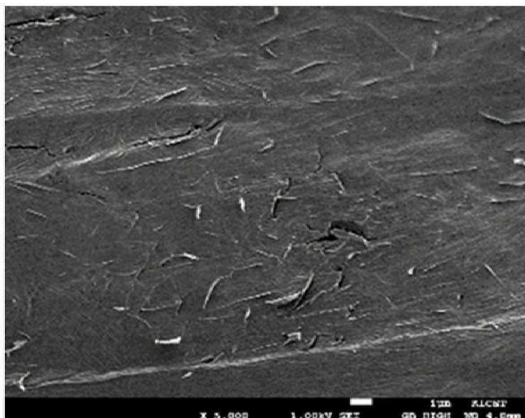
도면 13



도면14



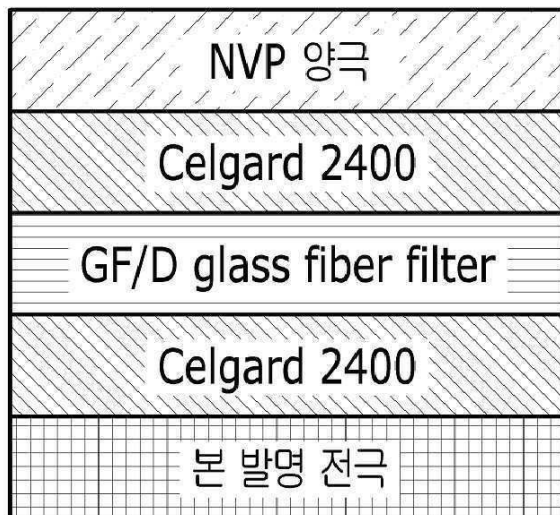
도면 15



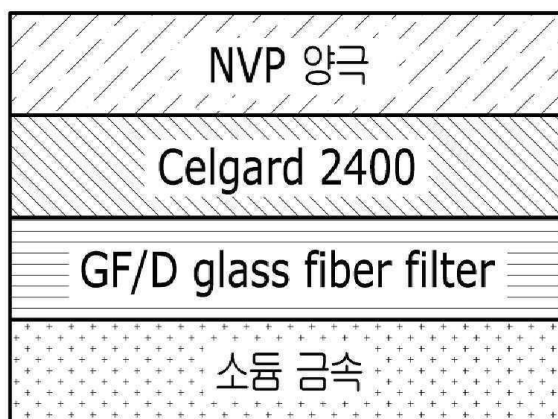
도면16



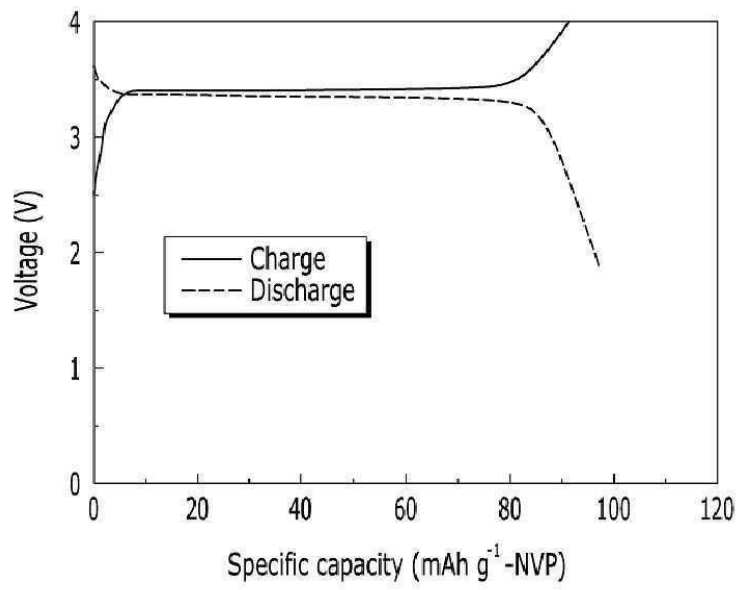
도면17



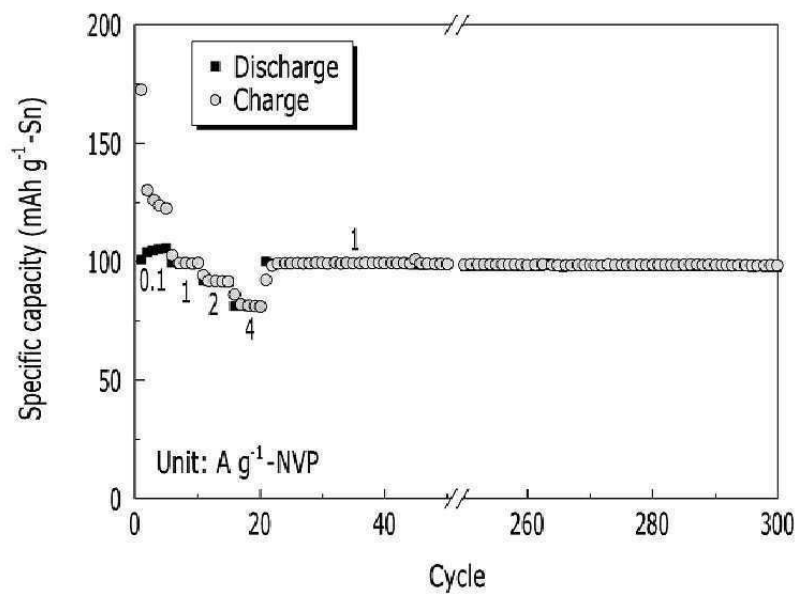
도면18



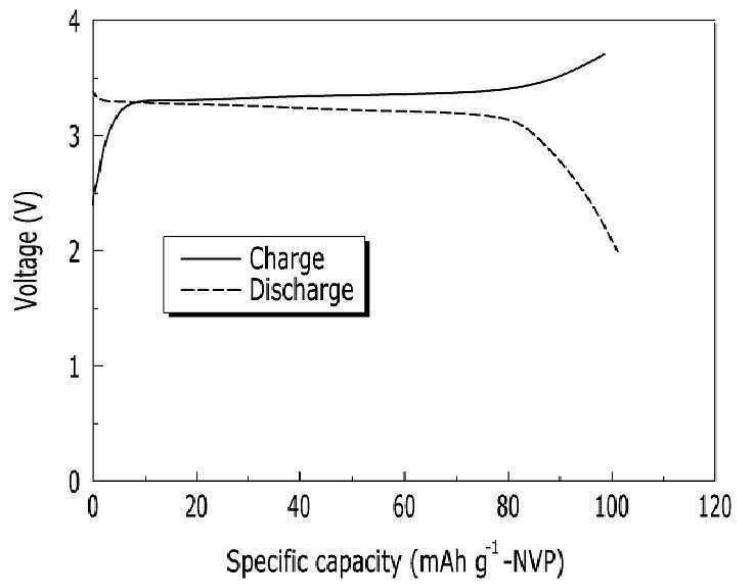
도면19



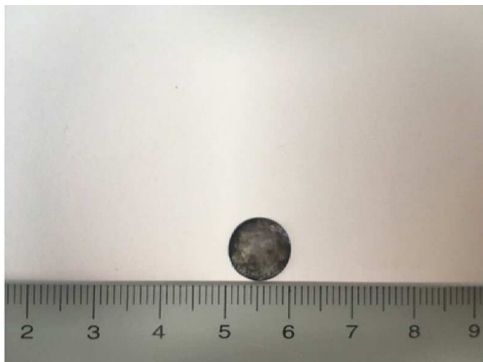
도면20



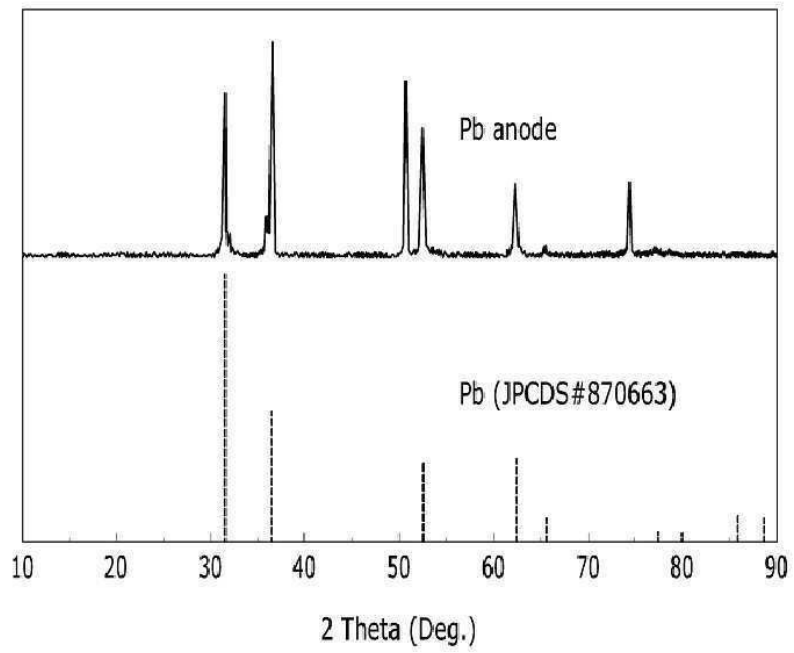
도면21



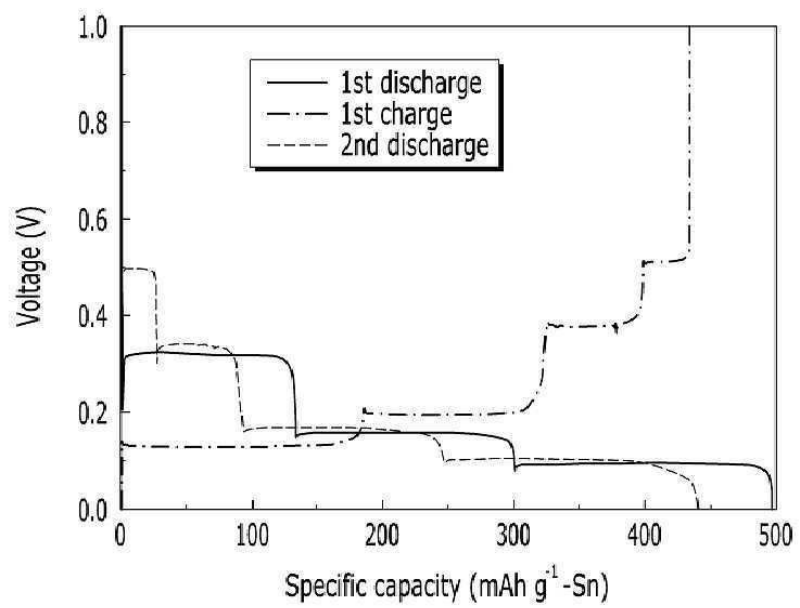
도면22



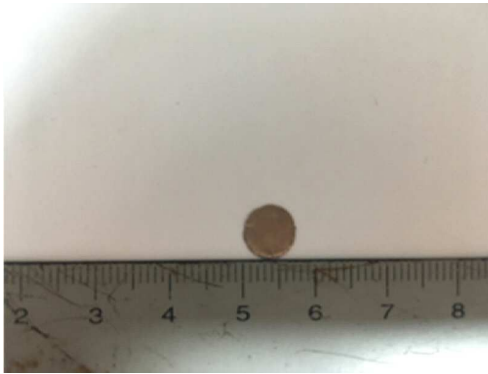
도면23



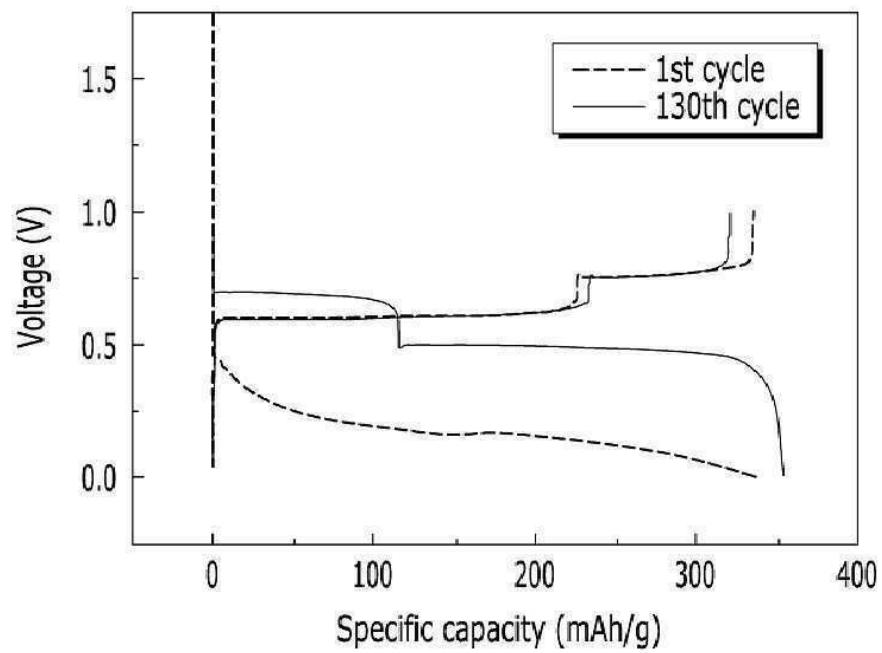
도면24



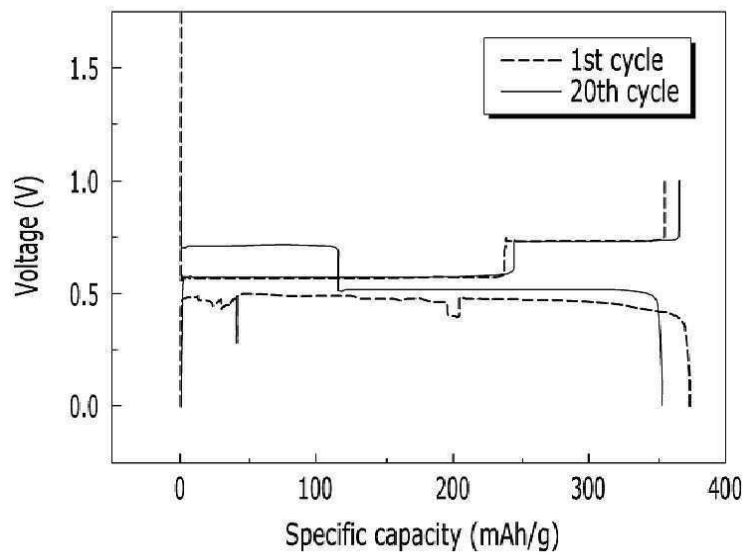
도면25



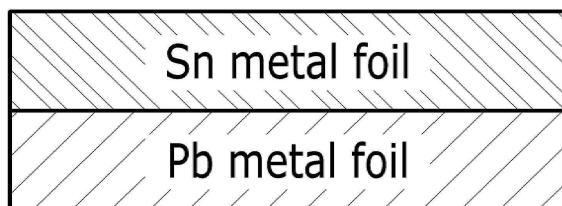
도면26



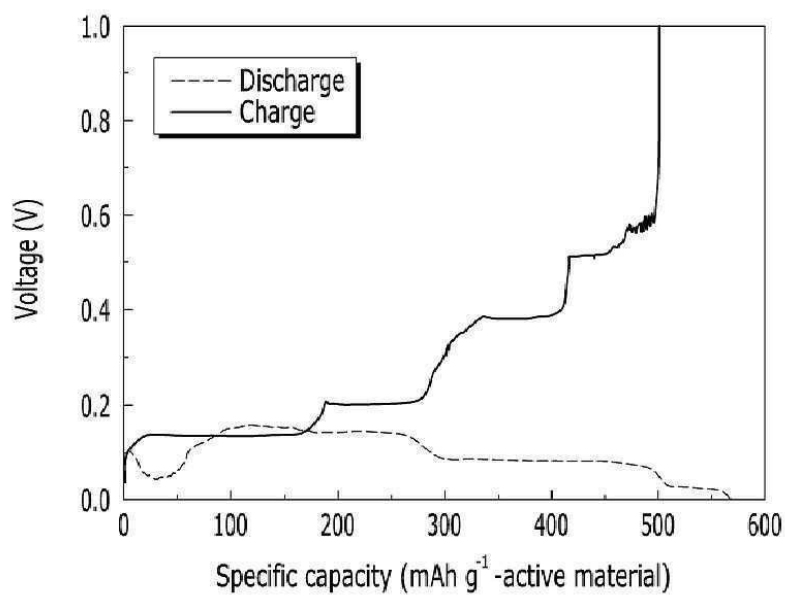
도면27



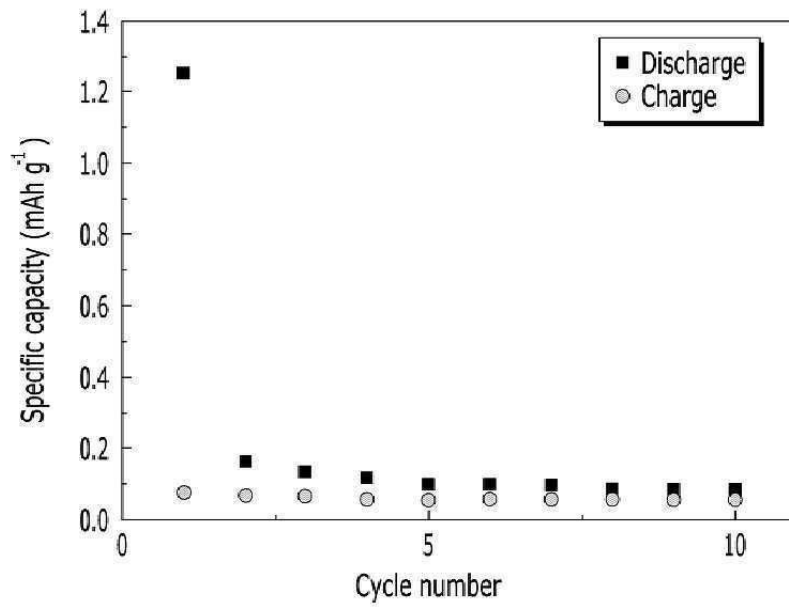
도면28



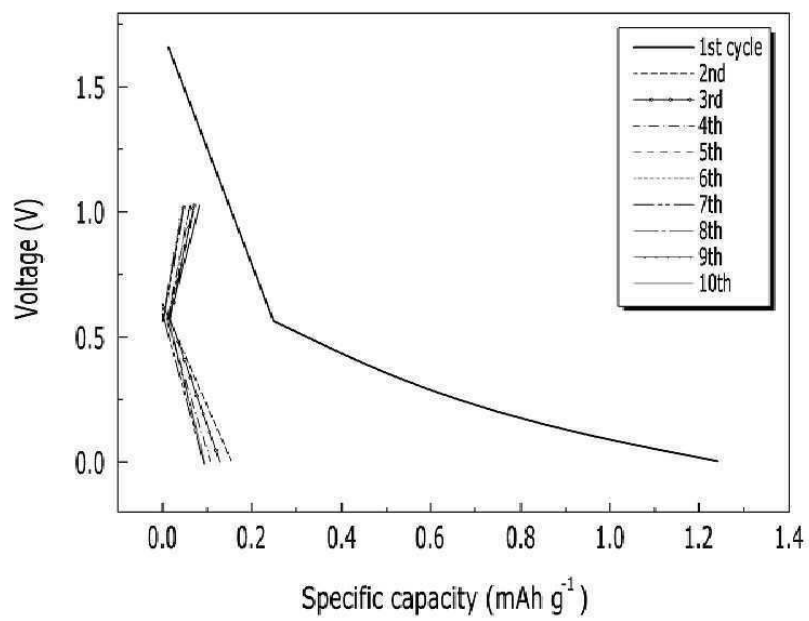
도면29



도면30



도면31



도면32

