



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0032736
(43) 공개일자 2021년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0114131

(22) 출원일자 2019년09월17일

심사청구일자 2019년09월17일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

강석주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 104동 701-2호

박재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 104동 701-10호

안석훈

전라북도 전주시 덕진구 세병로 85, 506동 1501호 (송천동2가, 에코시티 데시앙)

(74) 대리인

김중선, 이형석

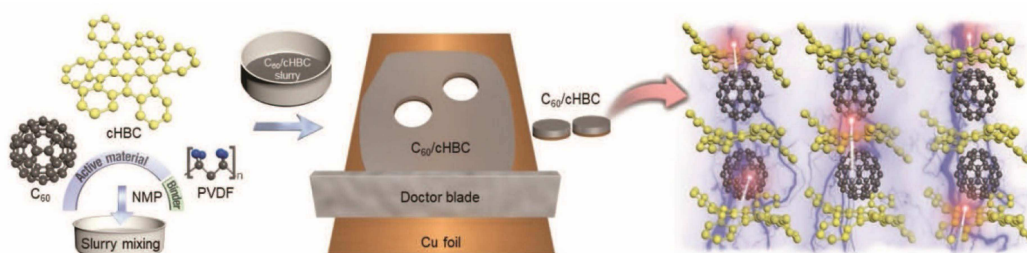
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체(Co-crystal)를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 이용한 이차전지용 음극의 제조방법 및 본 발명의 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 리튬이온 및 소듐이온의 저장 용량이 향상되고, 전기전도도가 높아 별도의 전도성 물질을 혼합할 필요가 없어 이차전지의 제조 단가를 낮추는 효과를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 음극의 제조방법에 의하면 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 결정상을 일정하게 유도함으로써 고율로 충-방전이 가능하며 수명이 크게 향상된 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163570
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지인력양성사업-연구개발고급인력자원
연구과제명	도시광산의 회소금속 재자원화 기술 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체(Co-crystal)를 포함하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공결정체는 사방정계 구조인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공결정체의 3차원에서의 공간군(Space group)은 Pnnm형의 결정 구조인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공결정체에서 상기 풀러렌은 2 개의 풀러렌과 6개의 휘어진 헥사벤조코로넨으로 둘러싸인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 휘어진 헥사벤조코로넨의 중심과 상기 풀러렌의 중심 사이의 거리는 7.0 Å 내지 7.5 Å 이내의 범위인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인접한 풀러렌들의 중심 사이의 거리는 9.5 Å 내지 10.0 Å 이내의 범위인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 휘어진 헥사벤조코로넨과 상기 풀러렌의 몰비가 1 : 1 내지 1 : 2 이내의 범위인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극활물질.

청구항 8

휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체(Co-crystal)를 포함하는, 이차전지용 음극활물질;

상기 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더; 및

상기 음극활물질 및 상기 바인더를 분산시키는 용매를 포함하는 이차전지용 음극;

이차전지용 양극;

상기 이차전지용 음극 및 상기 이차전지용 양극 사이에 배치되는 분리막; 및

극성 비양자성의 용매로 이루어진 전해액을 포함하는, 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 이차전지용 양극은 리튬 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는, 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 리튬 금속인 것을 특징으로 하는, 이차전지.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 이차전지용 양극은 소듐 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는, 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 소듐 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 소듐 금속인 것을 특징으로 하는, 이차전지.

청구항 13

휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체(Co-crystal)를 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 마련하는 단계; 및

상기 이차전지용 음극활물질 및 상기 이차전지용 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계를 포함하는, 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 음극용 슬러리를 마련하는 단계 이후에, 120 ℃내지 360 ℃이내의 온도 조건에서 상기 음극용 슬러리를 어

닐링하는 단계를 더 포함하는, 이차전지용 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 활용하여 개선된 충-방전특성 및 율속특성 등을 제공하는 음극활물질, 이를 이용한 음극의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 자동차 등과 같이 고성능의 화학에너지 저장장치에 대한 요구가 급격히 증가함에 따라, 고효율특성을 가지는 고용량의 에너지 저장 시스템에 대한 개발 연구 및 개발 또한 광범위하게 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들어 PDA, 이동전화, 노트북 및 컴퓨터 등 정보통신을 위한 휴대용 전자 기기나 전기 자전거, 전기 자동차 등에 사용되는 리튬 이차 전지는 기존의 전지에 비해 2배 이상의 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극활물질로는 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2), 또는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물($\text{Li}[\text{NiCoMn}]_2\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_2\text{O}_2$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이금속으로 이루어진 산화물을 사용할 수 있다.

[0006] 한편, 음극활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료 및 규소와 같은 비탄소계 물질에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0007] 그러나 활물질의 저전도성으로 인해 전지가 충-방전시 전자를 수송하기 위한 별도의 전도성 물질(도전재)이 필요하지만, 탄소계 물질과 같은 전도성이 높은 도전재에 의해 전극의 중량 감소로 인한 배터리의 에너지 밀도를 궁극적으로 감소시킬 수 있기 때문에 배터리 성능을 저하시킨다. 전도성 및 리튬 이온 수송을 증가시키기 위해 고체 전해질 인터페이스(Solid electrolyte interface, SEI) 코팅, 금속성 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 전도성 바인더 및 완충 매트릭스(Buffering matrix)와 같은 대안들이 있었으나 이들의 경우에도 주요 활물질은 여전히 저전도성을 나타낸다. 따라서 리튬 이온의 저장을 위한 높은 전도성 활물질을 개발하는 것이 필요하다.

[0008] 이에 대한 하나의 대안으로서 반도체성 유기 물질은 저비용, 전자 수용/공여 그룹으로의 유연한 구조 다양성, 리튬 이온의 저장 매체로의 타당성 및 공액 올리고머를 따라 전자를 수송하는 능력으로 인해 유망한 활물질로 떠오르고 있다. 그러나 반도체성 유기 물질은 적절한 전기 바이어스 없이 적절한 컨덕턴스를 제공하지 않기 때문에 최근 제안된 카르보닐 화합물, 유기계 염 및 공액 중합체와 같은 유기 활물질은 여전히 낮은 전도도를 가지며, 이를 위해 전자를 효율적으로 수송하기 위한 도전재를 전극에 포함시켜야 한다는 문제가 있다. 이러한 문제를 보완하기 위해 첨가제로 들어가는 전도성이 높은 카본 물질에 의해 전극의 성능이 떨어지는 문제점들이 있어서 새로운 대체재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0128450호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 단순 확산 외의 메커니즘에 따라 고율로 리튬이온 또는 소듐이온의 대용량으로 충-방전이 가능한 이차전지용 음극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 별도의 전도성 물질을 혼합할 필요가 없이 전기전도도가 높은 이차전지용 음극활물질을 포함하는 이차전지용 음극을 제공하는 것을 두번째 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 고율로 충-방전이 가능하며 고용량인 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극의 제조방법을 제공하는 것을 세번째 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 이차전지용 음극활물질은 휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체를 포함한다.
- [0014] 여기서, 상기 공결정체는 사방정계 구조일 수 있다..
- [0015] 여기서, 상기 공결정체의 3차원에서의 공간군(Space group)은 Pnnm형의 결정 구조일 수 있다.
- [0016] 여기서, 상기 공결정체에서 상기 풀러렌은 2 개의 풀러렌과 6개의 휘어진 헥사벤조코로넨으로 둘러싸인 것일 수 있다.
- [0017] 여기서, 상기 휘어진 헥사벤조코로넨의 중심과 상기 풀러렌의 중심 사이의 거리는 7.0 Å 내지 7.5 Å 이내의 범위인 것이 바람직하다.
- [0018] 여기서, 상기 인접한 풀러렌들의 중심 사이의 거리는 9.5 Å 내지 10.0 Å 이내의 범위인 것이 바람직하다.
- [0019] 여기서, 상기 휘어진 헥사벤조코로넨과 상기 풀러렌의 물비가 1 : 1 내지 1 : 2 이내의 범위인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명에 따른 이차전지는 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 상기 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더 및 상기 음극활물질 및 바인더를 분산시키는 용매를 포함하는 이차전지용 음극, 이차전지용 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 배치되는 분리막 및 극성 비양자성의 용매로 이루어진 전해액을 포함한다.
- [0021] 여기서, 상기 양극은 리튬 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함할 수 있다.
- [0022] 여기서, 상기 리튬 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 리튬 금속일 수 있다.
- [0023] 여기서, 상기 양극은 소듐 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함할 수 있다.
- [0024] 여기서, 상기 소듐 이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질은 소듐 금속일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 이차전지용 음극의 제조방법은 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질을 마련하는 단계, 상기 이차전지용 음극활물질 및 상기 이차전지용 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계 포함한다.
- [0026] 여기서, 상기 음극용 슬러리를 마련하는 단계 이후에, 120 ℃내지 360 ℃이내의 온도 조건에서 상기 음극용 슬러리를 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 상술한 바에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 커패시터와 유사한 메커니즘에 따라 고율로 리튬이온 또는 소듐이온의 대용량으로 충-방전이 가능한 효과를 제공할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 본 발명의 음극활물질에 의하면 리튬이온 및 소듐이온의 저장용량이 향상되고, 전기전도도가 높아 별도의 전도성 물질을 혼합할 필요가 없어 이차전지의 제조 단가를 낮추는 효과를 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 본 발명의 음극의 제조방법에 의하면 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 결정상을 일정하게 유도함으로써 고율로 충-방전이 가능하며 수명이 크게 향상된 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 본 발명의 이차전지용 음극 제조 과정 모식도 및 전자 이동 메커니즘을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 통하여 촬영한 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 GIWAXS(Grazing incidence wide-angle X-ray scattering) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 어닐링 온도 변화에 따른 GIWAXS(Grazing incidence wide-angle X-ray scattering) 패턴의 변화를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 GIWAXS 패턴과 Pnnm형의 결정 구조를 가지는 공지의 결정상의 XRD 패턴 분석 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질에서 공결정체의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질에서 공결정체의 입체구조를 보다 확대하여 여러 방향에서 바라본 모습을 3차원으로 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극의 구조를 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 통하여 촬영한 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 저항을 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 측정하여 나이퀴스트 선도(Nyquist diagram)로 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일과 율속특성을 도시한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 구성하는 이차전지용 음극활물질에서 리튬 이온이 삽입된 공결정체의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일을 휘어진 헥사벤조코로넨 및 폴러렌의 공결정체 상에 리튬 이온이 삽입되는 단계별로 재구성하여 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 음극의 순환전압곡선(Cyclic voltammogram)을 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 이리 실시예에 따른 소듐 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일 및 충-방전 사이클 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0032]

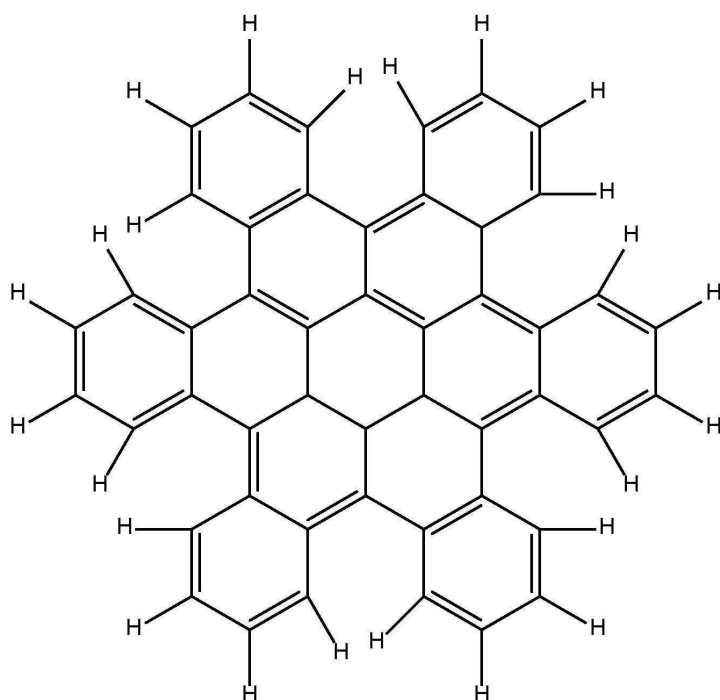
한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세

서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0033] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서에는 휘어진 헥사벤조코로넨(Contorted- hexabenzocoronene, c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene, C_{60})의 공결정체(co-crystal)를 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 개시한다.

[0034] 본 명세서에서 "휘어진 헥사벤조코로넨"이라 함은 굽은구조(Contorted structure)를 의미하며, 보다 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨은 굽은구조를 형성함에 따라 양방향으로 배향된 오목면을 포함한다.

화학식 1



[0035]

[0036] 상기 화학식 1을 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 구성하는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자는 방향족성 고리 13개를 포함한다. 또한, 상기 휘어진 헥사벤조코로넨 분자는 벤조코로넨에 해당하는 내부의 방향족성 고리 7개와 외부의 방향족성 고리 6개로 나눌 수 있다. 특히, 오각고리-동일면 상호작용(Syn-pentane interaction)과 같은 입체 장애에 의하여, 외부의 방향족성 고리는 인접한 외부의 방향족성 고리와 동일면에 위치할 수 없다.

[0037] 한편, 본 명세서에서 "풀러렌"이라 함은 탄소 원자 60개가 지름이 약 1 nm인 축구공 모양으로 결합하여 생긴 탄소의 클러스터를 말한다. 12개의 5원환과 20개의 6원환으로 이루어져 있으며, 각각의 5원환에는 5개의 6원환이 인접해 있다.

[0038] 한편, 본 명세서에서 "공결정체"라 함은 두 개 이상의 성분이 특정한 비율로 하나의 새로운 결정을 형성하는 결정체를 말한다.

[0039] 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 유기물 반도체인 공 모양의 풀러렌 분자와 이를 잘 잡을 수 있는 글러브 모양을 가지는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 형성된 공결정체이다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 {실시예 및 평가}에서 상세하게 설명한다.

[0040] 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 공결정체는 사방정계 구조인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 공결정체는 3차원에서의 공간군(Space group)은 Pnnm

형의 결정 구조의 위상을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0041] 본 발명의 이차전지용 음극활물질이 사방정계의 공결정체를 형성함에 따라 리튬이온 및 소듐이온의 반복적인 삽입 및 방출에도 강한 구조적 안정성을 보이게 되고, 단순 확산에 의한 충-방전이 아닌, 표면 산화-환원과 같은 커패시터 방식의 충-방전이 가능하다.
- [0042] 더하여, 공결정체를 형성하는 휘어진 헥사벤조코로넨의 굽은구조는 양방향으로 배향된 오목면을 포함하고 있으므로, 충전시에 전기적으로 상이한 두 위치에 리튬이온 또는 소듐이온의 삽입이 이루어지게 된다. 그 결과, 본 발명의 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질은 이차전지의 용량 특성을 개선시키는 효과가 있다.
- [0043] 본 발명의 이차전지용 음극활물질의 상기 공결정체에서 상기 풀러렌은 2 개의 풀러렌과 6개의 휘어진 헥사벤조코로넨으로 둘러싸인 구조를 형성한다. 즉 3 개의 풀러렌 분자와 6 개의 휘어진 헥사벤조코로넨 분자가 하나의 공결정체 유닛셀을 구성한다는 것을 의미한다.
- [0044] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 휘어진 헥사벤조코로넨의 중심과 상기 풀러렌의 중심 사이의 거리는 7.0 Å 내지 7.5 Å 이내의 범위인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 휘어진 헥사벤조코로넨의 중심과 상기 풀러렌의 중심 사이의 거리는 7.4 Å인 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 인접한 풀러렌의 중심 사이의 거리는 9.5 Å 내지 10.0 Å 이내의 범위인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 인접한 풀러렌의 중심 사이의 거리는 9.8 Å인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 {실시에 및 평가}에서 상세하게 설명한다.
- [0046] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 휘어진 헥사벤조코로넨과 상기 풀러렌의 몰비가 1 : 1 내지 1 : 2 이내의 범위인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 상기 휘어진 헥사벤조코로넨과 상기 풀러렌의 몰비가 1 : 1인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 {실시에 및 평가}에서 상세하게 설명한다.
- [0047] 한편, 본 명세서에는 휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(C₆₀)의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질, 상기 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더 및 상기 음극활물질과 바인더를 분산시키는 용매를 포함하는 이차전지용 음극을 추가로 개시한다.
- [0048] 본 발명의 이차전지용 음극은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 재료로서 전도성 물질(도전재)을 포함하지 않는 것에 본 발명의 일 특징이 있다. 이는 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질의 높은 전기전도도에 기인하며, 이에 따라 기존 이차전지용 음극에서 전기전도도를 높이기 위해 사용되는 전도성 물질(도전재)을 포함할 필요가 없게 된다. 이와 관련하여 구체적인 내용은 하기 {실시에 및 평가}에서 상세하게 설명한다.
- [0049] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 상기 음극의 총 질량을 기준으로 20 질량% 내지 90 질량%인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 상기 음극의 총 질량을 기준으로 40 질량% 내지 70 질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 바인더는 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분이면 충분하다. 가령, 폴리비닐리덴플루오라이드(Poly vinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤지미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐설파이드, 폴리이미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0051] 여기서, 상기 바인더의 함량은 음극활물질 100 질량부를 기준으로 하여 약 1 질량부 내지 약 50 질량부일 수 있다. 예를 들어 음극활물질 100 질량부를 기준으로 하여 1 질량부 내지 30 질량부, 1 질량부 내지 20 질량부, 1 질량부 내지 10 질량부, 2 질량부 내지 7 질량부의 범위로 바인더를 첨가할 수 있다. 상기 바인더의 함량이 상

기 범위, 예를 들어, 약 1 질량부 내지 약 10 질량부인 경우, 음극의 집전체에 대한 접착력의 강도가 적절한 수준에 이를 수 있다.

[0052] 통상적으로, 음극의 집전체는 3~500 μm 의 두께로 제조된다. 이러한 음극의 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 구리, 강철, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결된 탄소, 구리나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등을 사용할 수 있다. 음극의 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성해 음극활물질의 접촉력을 높일 수 있고, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태를 취할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 용매는 바인더의 종류에 따라 선택적으로 사용될 수 있고, 예를 들어 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 이소프로필 알코올, 아세톤 등의 유기용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극활물질, 및 선택적으로 바인더를 포함하는 고형분의 농도가 50 질량% 내지 95 질량%, 바람직하게 70 질량% 내지 90 질량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0054] 한편, 본 명세서는 상기 이차전지용 음극, 이차전지용 양극, 상기 이차전지용 음극 및 이차전지용 양극 사이에 배치되는 분리막 및 극성 비양자성의 용매로 이루어진 전해액을 포함하는 이차전지를 추가로 개시한다.

[0055] 또한 본 발명의 이차전지용 양극은 이차전지용 양극활물질, 바인더 및 용매를 포함할 수 있다. 본 발명의 이차전지용 양극은 본 발명의 이차전지용 음극과 마찬가지로 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 도전성을 가지는 재료로서 전도성 물질(도전재)을 포함하지 않는 것에 본 발명의 일 특징이 있다. 이는 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 이차전지용 음극활물질의 높은 전기전도도에 기인하며, 이에 따라 기존 이차전지용 양극에서 전기전도도를 높이기 위해 사용되는 전도성 물질(도전재)을 포함할 필요가 없게 된다.

[0056] 또한, 본 발명의 이차전지용 양극에 포함되는 바인더 및 용매는 상기 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 바인더 및 용매와 동일할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 또한, 본 발명의 이차전지용 양극의 집전체는 3-500 μm 의 두께로 제조된다. 이러한 이차전지용 양극의 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않고, 높은 도전성을 갖는 것이면 된다. 예를 들어, 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 소결된 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면을 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철이 형성되어 양극활물질의 집착력을 높일 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포 등 다양한 형태가 가능하다.

[0058] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서, 상기 이차전지용 양극은 리튬이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 이차전지용 양극인 경우 상기 양극활물질은, 리튬 금속 또는 리튬을 함유하는 전이금속 산화물인 것이 바람직하다. 예를 들어, Li , Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a + b + c = 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$), 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1개 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 황화물, 셀렌화물, 할로젠 화물 등도 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 각 이차전지에 있어서 상기 이차전지용 양극은 소듐이온의 삽입-탈리가 가능한 양극활물질을 포함하는 것이 바람직하다. 소듐 이차전지용 양극인 경우 상기 양극활물질은, 소듐 금속은 물론 NaFeO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , NaCoO_2 와 같이 화학식 NaM_aO_2 로 표시되는 산화물(단, M^1 은 적어도 하나 이상의 전이금속이고, $0 \leq a < 1$ 임) 또는 $\text{NaMn}_{1-a}M^1_a\text{O}_2$ 로 표시되는 화합물(단, M^1 은 적어도 하나 이상의 전이금속이고, $0 \leq a < 1$ 임)과 같이 소듐이온의 삽입이 가역적으로 일어나는 화합물일 수 있다. 대표적인 양극활물질의 예시로서, Na로 표시되는 소듐 금속, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 등; $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a}M^1_a\text{O}_2$ 로 표시되는 산화물, $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a}M^1_a\text{O}_{2.05}$ (단, M^1 은 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $0 \leq a < 1$)로 표시되는 산화물; $\text{Na}_x\text{M}^2_{1-x}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 으로 표시되는 산화물(단, M^2 는 적어

도 하나의 전이금속 원소이고, $2 \leq b \leq 6$ 및 $2 \leq c \leq 5$ 이고, 예를 들어 $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 또는 $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 임); ; $\text{Na}_d\text{M}_e^3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 로 표시되는 산화물(단, M^3 은 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $3 \leq d \leq 6$ 및 $1 \leq e \leq 2$ 이고, 예를 들어 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 또는 $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ 임); $\text{Na}_f\text{M}_g^4\text{Si}_2\text{O}_6$ 로 표시 되는 산화물(단, M^4 는 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, $1 \leq f \leq 2$ 및 $1 \leq g \leq 2$ 이고, 예를 들어 $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_6$ 임); NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 등과 같은 인산염; NaFeBO_4 또는 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 와 같은 붕산염; $\text{Na}_h\text{M}_i^5\text{F}_6$ 로 표시되는 불화물(단, M^5 는 적어도 하나의 전이금속 원소이고, $2 \leq h \leq 3$ 이고, 예를 들어 Na_3FeF_6 또는 Na_2MnF_6 임), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ 등과 같은 플루오로인산염을 고려할 수 있다. 더하여, 본 발명의 양극활물질은 전술한 것들에 의하여 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 사용되는 임의의 적절한 양극활물질이 사용될 수 있다.

[0060] 한편, 리튬 이차전지에 포함되는 전해액은 다음과 같은 리튬염을 포함할 수 있다. 가령, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 한편, 소듐 이차전지에 포함되는 전해액은 다음과 같은 소듐염을 포함할 수 있다. 예를 들어, NaClO_4 , NaPF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등을 포함할 수 있다. 액체 전해질은 바람직하게는 NaClO_4 , NaPF_6 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 소듐염은 전술한 것들에 한정되지 않고, 해당 분야에서 소듐염으로서 사용될 수 있는 임의의 염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 전지에서 리튬 염으로 사용되는 염 중 리튬이 소듐으로 치환된 형태일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 전해액에 포함된 리튬염 또는 소듐염의 농도는 특별히 한정되는 것은 아니다. 가령, 전해액에 포함된 리튬염 또는 소듐염의 농도는 각각 0.1 M 내지 2.0 M 이내의 범위에 속할 수 있고, 한편으로 0.5 M 내지 1.5 M 사이일 수 있다.

[0063] 한편, 상기 전해액은 리튬염 또는 소듐염을 용해할 수 있는 것이 충분하고, 용매 중에 극성 비양자성 용매일 수 있다. 극성 비양자성 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, 테카놀라이드, 발레로락톤, 메발로노락톤, 카프로락톤, 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디메톡시에탄, 2-메틸 테트라히드로푸란, 2,2-디메틸 테트라히드로푸란, 2,5-디메틸 테트라히드로푸란, 시클로헥사논, 트리에틸아민, 트리페닐아민, 트리에테르 포스핀 옥사이드, 아세토니트릴, 디메틸 포름아미드, 1,3-디옥솔란, 및 설포란 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 유기용매로 사용될 수 있는 임의의 용매를 사용하는 것이 허용된다. 일부 구현예에서, 상기 용매는 바람직하게는 카보네이트 에스테르를 포함하고, 보다 바람직하게는 프로필렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0064] 한편, 상기 분리막로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 다공성 올레핀 필름 및 폴리머 전해질을 사용할 수 있다. 상기 분리막은 둘 이상의 다공성 물질이 적층된 구조일 수 있다. 상기 분리막의 기공직경은 약 0.01 μm 내지 약 10 μm 의 범위일 수 있고, 상기 세퍼레이터의 두께는 약 5 μm 내지 약 300 μm 의 범위일 수 있다.

[0065] 본 발명의 이차전지는 상기 이차전지용 양극과 상기 이차전지용 음극 사이에 분리막을 배치하고, 전해질을 공급함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 이차전지용 음극, 분리막 및 이차전지용 양극을 순차적으로 적층하고; 상기 적층된 구조물을 권취하거나 접은 다음, 원통형 또는 직사각형의 전지케이스 또는 파우치에 권취되거나 접힌 구조물을 봉입한 다음, 액체 전해질을 상기 전지케이스 또는 파우치에 배치하여 제조될 수 있다. 상기 액체 전해질을 상기 케이스 또는 파우치에 배치하는 방법은, 예를 들어 액체 전해질을 주입하는 것일 수 있다.

[0066] 한편, 본 명세서는 휘어진 헥사벤조코로넨(c-HBC) 및 풀러렌(C_{60})의 공결정체를 포함하는, 이차전지용 음극활물질을 마련하는 단계, 상기 이차전지용 음극활물질 및 상기 이차전지용 음극활물질과 집전체 사이의 응집을 촉진하는 성분을 포함하는 바인더를 용매에 분산시켜 음극용 슬러리를 마련하는 단계를 포함하는, 이차전지용 음극

의 제조방법을 추가로 개시한다.

- [0067] 여기서, 상기 음극용 슬러리를 마련하는 단계 이후에, 240 ℃내지 360 ℃이내의 온도 조건에서 상기 음극용 슬러리를 어닐링하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명의 음극용 슬러리가 특히, 120 ℃이상 내지 360 ℃이하의 온도 조건에서 어닐링됨으로써, 음극용 슬러리에 포함된 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 공결정체가 사방정계의 3차원에서의 공간군(Space group)이 Pnnm형의 결정 구조를 형성하게 된다.
- [0069] 가령, 추가적인 어닐링의 온도 조건이 120 ℃미만인 경우에는, 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 공결정체의 결정상 변화가 유의미하게 이루어지지 않을 수 있다. 반대로, 추가적인 어닐링의 온도 조건이 360 ℃초과인 경우에는, 지나친 가열에 의하여 상기 이차전지용 음극의 물리적 또는 화학적 구조변화 등이 유발될 수 있다.
- [0070] 따라서 본 발명의 이차전지용 음극활물질인 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 사방정계의 3차원에서의 공간군이 Pnnm형의 결정 구조를 충분히 유도할 수 있다는 관점에서 추가적인 어닐링의 온도 조건은 120 ℃이상 내지 360 ℃이하의 범위를 고려할 수 있고, 250 ℃이상 내지 330 ℃ 이하의 온도 조건이 바람직하며, 보다 구체적으로 약 330 ℃의 온도 조건이 더욱 바람직하다.
- [0071] 한편, 본 명세서는 본 발명의 이차전지용 음극의 제조방법에 따라 제조된 이차전지용 음극을 추가로 개시한다. 본 발명의 이차전지용 음극의 제조방법에 따라 제조된 이차전지용 음극은 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하는 음극활물질을 포함하고, 상기 공결정체는 사방정계의 3차원에서의 공간군이 Pnnm형의 결정 구조를 형성함으로써 리튬 이온 및 소듐 이온의 반복적인 삽입 및 방출에도 강한 구조적 안정성을 나타내고, 단순 확산에 의한 충-방전이 아닌 표면 산화-환원과 같은 커패시터 방식의 충-방전이 가능하다.
- [0072] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [0074] {실시예 및 평가}
- [0075] 실시예 1. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1이고, 어닐링의 온도 조건이 330 ℃일 때의 음극
- [0076] 본 발명의 이차전지용 음극을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨(Contorted- hexabenzocoronene, c-HBC) 및 풀러렌(Fullerene)의 공결정체를 이차전지용 음극활물질로서 채용하였다. 이때 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비는 1 : 1로 혼합하였다. 상기 음극용 슬러리를 제조하기 위하여 상기 이차전지용 음극활물질에 해당하는 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더와 9 : 1의 질량비로 혼합(Blend)하였다. 이후 상기 혼합물에 점도를 조절하기 위하여 N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)을 고형분의 함량이 30 질량% 내지 50 질량% 이내의 범위가 되도록 첨가하여 음극용 슬러리를 제조하였다. 이후 상기 음극용 슬러리를 닥터블레이드(Doctor-blade) 공법에 의하여 18 μm 두께의 구리 집전체 상에 도포하여 증착시켰다. 이후 120 ℃의 진공오븐에서 상기 음극용 슬러리를 약 12 시간동안 건조하여 용매 및 수분을 증발시켰다. 건조된 음극용 슬러리를 기준으로 음극에 로딩된 질량은 1.5 mg/cm^2 이었다. 추가로 330 ℃의 온도 조건 및 비활성 분위기에서 30 분간 상기 음극용 슬러리를 열적으로 어닐링하여, 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 1'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0078] 실시예 2. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1이고, 어닐링의 온도 조건이 250 ℃일 때의 음극
- [0079] 상기 음극(음극용 슬러리)을 250 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 2'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0081] 실시예 3. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1이고, 어닐링의 온도 조건이 215 ℃일 때의 음극

- [0082] 상기 음극(음극용 슬러리)을 215 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 3'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0084] 실시예 4. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1이고, 어닐링의 온도 조건이 120 ℃일 때의 음극
- [0085] 상기 음극(음극용 슬러리)을 120 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 4'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0087] 실시예 5. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 2이고, 어닐링의 온도 조건이 330 ℃일 때의 음극
- [0088] 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비를 1 : 2로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 5'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0090] 실시예 6. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 2이고, 어닐링의 온도 조건이 250 ℃일 때의 음극
- [0091] 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비를 1 : 2로 혼합하고, 상기 음극(음극용 슬러리)을 250 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 6'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0093] 실시예 7. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 2이고, 어닐링의 온도 조건이 215 ℃일 때의 음극
- [0094] 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비를 1 : 2로 혼합하고, 상기 음극(음극용 슬러리)을 215 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 7'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0096] 실시예 8. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 2이고, 어닐링의 온도 조건이 120 ℃일 때의 음극
- [0097] 본 발명의 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비를 1 : 2로 혼합하고, 상기 음극(음극용 슬러리)을 120 ℃온도 조건에서 열적으로 어닐링한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지용 음극(이하, '실시예 8'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0099] 비교예 1. 휘어진 헥사벤조코로넨으로만 이루어지고, 어닐링의 온도 조건이 330 ℃일 때의 음극
- [0100] 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 풀러렌 없이 휘어진 헥사벤조코로넨만을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지용 음극(이하, '비교예 1'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0102] 비교예 2. 풀러렌으로만 이루어지고, 어닐링의 온도 조건이 330 ℃일 때의 음극
- [0103] 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨 없이 풀러렌만을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지용 음극(이하, '비교예 2'이라 한다)을 얻을 수 있었다.
- [0105] 비교예 3. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 2 : 1이고, 어닐링의 온도 조건이 330 ℃일 때의 음극
- [0106] 이차전지용 음극활물질을 제조하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비를 2 : 1로 혼합한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지용 음극(이하, '비교예 3'이라 한다)을 얻을 수 있었다.

- [0108] 평가 1. 본 발명의 이차전지용 음극활물질의 구조적 특성 평가
- [0109] 이하는 상술한 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3의 음극과 관련하여, 각 음극에 포함된 음극 활물질의 구조적 특성을 평가한 것이다.
- [0110] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 본 발명의 이차전지용 음극 제조 과정 모식도 및 전자 이동 메커니즘을 도시한 것이다.
- [0111] 도 1을 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 포함하고, 본 발명의 이차전지용 음극의 제조시 별도로 전도성 물질(도전재)을 혼합하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 구조적 특성으로 인해 높은 전기전도도를 나타내기 때문이다.
- [0112] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 통하여 촬영한 결과를 도시한 것이다.
- [0113] 도 2를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 5에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 수백 나노미터(nm) 크기의 평평한 표면 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌 사이의 강한 분자 상호작용으로 인해 특정 혼합비에서 초분자 구조를 형성하는 것을 유추할 수 있다. 한편, 비교예 3에 따른 이차전지용 음극활물질은 비교예 1 및 비교예 2에 따른 각각의 이차전지용 음극활물질의 구조와 유사한 형태를 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 몰비가 2 : 1인 경우 즉, 비교예 3에 따른 이차전지용 음극활물질의 경우 공결정체 형성이 원활하게 이루어지지 않는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0114] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 XRD(X-ray Diffraction) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.
- [0115] 도 3을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 5에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 $2\theta = 8^\circ$ 및 9° 에서 2 개의 넓고 약한 회절 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이들 피크는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌 결정에 해당하지 않으며, 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체 구조의 형성으로 나타나는 피크인 것을 확인할 수 있다. 그러나, 비교예 3에 따른 이차전지용 음극활물질에서는 $2\theta = 10^\circ$ 및 11° 에서 2 개의 별개의 회절 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 이들 피크는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 각각의 결정에 해당하는 피크이며, 이 경우 공결정체가 형성되지 않음을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 1 및 실시예 5에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 $2\theta = 8^\circ$ 및 9° 에서의 넓은 회절 피크는 구리(Cu) 집전체의 결정 배향으로 인한 것일 수 있다.
- [0116] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 GIWAXS(Grazing incidence wide-angle X-ray scattering) 패턴 분석 결과를 도시한 것이다.
- [0117] 도 4를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 5에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체에 대한 회절은 산란벡터(q) 값 = 0.55 및 $0.65 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 유의미한 회절 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1 및 비교예 2에 따른 회절 값인 산란벡터(q) 값 = 0.77 및 $0.72 \text{ \AA}^{-1}$ 와 비교할 때 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체 구조의 형성으로 나타나는 피크인 것을 확인할 수 있다.
- [0118] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 어닐링 온도 변화에 따른 GIWAXS(Grazing incidence wide-angle X-ray scattering) 패턴의 변화를 도시한 것이다.
- [0119] 도 5를 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1인 경우(실시예 1 내지 실시예 4)가 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 2(실시예 5 내지 실시예 8)인 경우보다 공결정체에 대한 회절 값인 산란벡터(q) 값 = 0.55 및 $0.65 \text{ \AA}^{-1}$ 에서의 유의미한 회절 피크가 더 크게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 형성하기 위한 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 최적 몰비가 1 : 1인 것을 유추할 수 있다.
- [0120] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질의 GIWAXS 패턴과 Pnnm형의 결정 구조를 가지는 공지의 결정상의 XRD 패턴 분석 결과를 비교하여 나타낸 것이다.
- [0121] 도 6을 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 GIWAXS

패턴 값이 Pnnm형의 결정 구조를 가지는 공지의 결정상의 XRD 패턴 값과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 산란벡터(q) 값 $\approx 0.539, 0.670, 0.723, 0.837$ 및 $0.844 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 눈에 띄는 유의미한 피크가 관찰되고, 이는 각각 (101), (002), (011), (111) 및 (200) 평면에 의한 산란이 관측되었음을 의미한다. 이로부터 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 사방정계 구조를 가지는 Pnnm형의 결정 구조를 형성한다는 것을 유추할 수 있다.

[0122] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질에서 공결정체의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 것이다. 도 7의 공결정체의 입체구조는 몬테 카를로 시뮬레이션 어닐링(Monte Carlo simulated annealing)에 의하여 다양한 공결정체 구조를 샘플링하여 전산 연구를 수행한 것이다. 여기서, 휘어진 헥사벤조코로넨 분자는 노란색으로 표시되었으며, 풀러렌 분자는 회색으로 표시되었다. 한편, 도 7a 내지 도 7e의 좌측 하단에 도시된 화살표 및 숫자는 입체구조가 도시된 좌표계의 방향을 의미한다. 이 때, (100)은 상면을 의미할 수 있다.

[0123] 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 단위셀의 격자 매개변수는 $a = 14.9 \text{ \AA}$, $b = 9.8 \text{ \AA}$, $c = 18.8 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$ 및 $\gamma = 90.0^\circ$ 인 것을 확인할 수 있다. 이는 결정상이 사방정계 구조를 가지는 보다 구체적으로, 3차원에서의 공간군(Space group)은 Pnnm형의 결정 구조 특성으로서 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 Pnnm형의 결정 구조를 형성한다는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 7d 및 도 7e를 참조하면, 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체를 형성하기 위하여 휘어진 헥사벤조코로넨 분자와 풀러렌 분자가 (010) 방향을 따라 적층되어 기둥 구조를 형성하고, 동시에 (100) 및 (001) 방향을 따라 배열되는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질에서 공결정체의 입체구조를 보다 확대하여 여러 방향에서 바라본 모습을 3차원으로 도시한 것이다. 도 8의 공결정체의 입체구조도 마찬가지로 몬테 카를로 시뮬레이션 어닐링(Monte Carlo simulated annealing)에 의하여 다양한 공결정체 구조를 샘플링하여 전산 연구를 수행한 것이다. 여기서, 휘어진 헥사벤조코로넨 분자는 노란색으로 표시되었으며, 풀러렌 분자는 회색으로 표시되었다. 한편, 도 8a 내지 도 8c의 좌측 하단에 도시된 화살표 및 숫자는 입체구조가 도시된 좌표계의 방향을 의미한다. 이 때, (100)은 상면을 의미할 수 있다.

[0125] 도 8을 참조하면, 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체에서 각 풀러렌 분자는 2 개의 풀러렌 분자와 6 개의 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 둘러싸여 있는 것을 확인할 수 있다. 즉 3 개의 풀러렌 분자와 6 개의 휘어진 헥사벤조코로넨 분자가 하나의 공결정체 유닛셀을 구성한다는 것을 의미한다. 또한, 상기 본 발명의 공결정체에서 풀러렌 분자와 휘어진 헥사벤조코로넨 분자 중심 사이의 거리는 $7.4 \text{ \AA}$ 이고, 상기 인접한 풀러렌들의 중심 사이의 거리는 $9.8 \text{ \AA}$ 인 것을 확인할 수 있다.

[0127] 평가 2. 본 발명의 이차전지용 음극의 구조적 특성 평가

[0128] 이하는 상술한 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 3의 음극과 관련하여, 각 음극의 구조적 특성을 평가한 것이다.

[0129] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극의 구조를 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 통하여 촬영한 결과를 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 9a 내지 도 9c는 투과전자현미경을 이용하여 순서대로 $5 \mu\text{m}$, 100 nm , 5 nm 축척 바(Scale bar)를 기준으로 측정된 것이다.

[0130] 한편, 도 9에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극의 50 nm 내지 100 nm 이내의 얇은 두께의 박막은 다이아몬드 나이프를 포함하는 울트라마이크로톰(Ultramicrotome, RMC CR-X)에 의해 성형되었다. 도 9를 참조하면, 본 발명의 이차전지용 음극의 단면적 전체에서 균일하게 직사각형 모양으로 분포된 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정상을 확인할 수 있다. 또한, 상기 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정상은 0.68 nm 의 층간 간격(d-spacing)으로 정렬된 격자 구조의 결정상인 것을 확인할 수 있다. 특히, 본 발명의 이차전지용 음극에서 선택적 영역의 전자회절(Selective area electron diffraction, SAED)이 강하게 관측된 것을 알 수 있다. 이로부터 본 발명의 이차전지용 음극에 포함되는 이차전지용 음극활물질이 다수의 공결정체를 포함하는 것을 추론할 수 있다.

[0132] 제조예 1. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 몰비가 1 : 1 일 때 본 발명의 이차전지용 음극을 포함하는 리튬

이차전지

- [0133] 상기 실시예 1의 이차전지용 음극을 작동전극으로 하고, 300 μm 의 리튬 포일을 상대전극으로 하는 2032 타입의 코인셀을 제조하였다. 이때 분리막은 폴리에틸렌 필름이었으며, 전해액은 1 M의 LiPF_6 를 포함하며, 용매는 EC/DEC (30/70 질량%)에 10 wt.%의 FEC를 추가한 혼합액이었다. 코인셀 용접(Welding) 후 본 발명의 이차전지(이하, '제조예 1'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0135] 제조예 2. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 물비가 1 : 2 일 때 본 발명의 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지
- [0136] 상기 실시예 5의 이차전지용 음극을 작동전극으로 하는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지(이하, '제조예 2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0138] 제조예 3. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 물비가 1 : 1 일 때 본 발명의 이차전지용 음극을 포함하는 소듐 이차전지
- [0139] 소듐 포일을 상대전극으로 사용하고 전해액은 1M의 NaPF_6 를 포함하며, 용매는 EC/DEC (30/70 질량%)에 10 wt.%의 FEC를 추가한 혼합액인 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 이차전지(이하, '제조예 3'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0141] 비교제조예 1. 휘어진 헥사벤조코로넨으로만 이루어진 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지
- [0142] 상기 비교예 1의 이차전지용 음극을 작동전극으로 하는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지(이하, '비교제조예 1'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0144] 비교제조예 2. 풀러렌으로만 이루어진 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지
- [0145] 상기 비교예 2의 이차전지용 음극을 작동전극으로 하는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지(이하, '비교제조예 2'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0147] 비교제조예 3. 휘어진 헥사벤조코로넨과 풀러렌의 물비가 2 : 1 일 때 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지
- [0148] 상기 비교예 3의 이차전지용 음극을 작동전극으로 하는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하여 이차전지(이하, '비교제조예 3'이라 한다)를 얻을 수 있었다.
- [0150] 평가 3. 본 발명의 리튬 이차전지의 특성 평가
- [0151] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 저항을 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 측정하여 나이키스트 선도(Nyquist diagram)로 도시한 것이다.
- [0152] 도 10을 참조하면, 비교제조예 1 내지 비교제조예 3에 따른 리튬 이차전지의 저항은 높은 전하 전달 저항을 나타내는 반면에, 제조예 1 및 제조예 2에 따른 본 발명의 리튬 이차전지의 저항은 고주파 영역에서 작은 반원 형태를 형성하며 낮은 전하 전달 저항을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명의 리튬이차전지에 있어 특정 혼합비로 형성된 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 전자 수송을 상당히 향상시키는 것을 유추할 수 있다.
- [0153] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일을 도시한 것이다. 이와 같은 전기화학적 분석을 위해 정전류 충-방전 프로파일은 WBCS 배터리 테스터(Wonatech제)를 사용하여 0.1 A/g의 고정 전류 밀도로 Li/Li^+ 에 대해 0.01 V 내지 3.00 V의 전압 범위에서 측정되었다.

- [0154] 도 11을 참조하면, 비교제조에 1 및 비교제조에 2에 따른 리튬 이차전지의 경우 각각 80 mAh/g 및 25 mAh/g의 열악한 가역 용량(Reversible capacity)을 나타내는 반면에, 제조에 1 및 제조에 2에 따른 본 발명의 리튬 이차전지의 경우 각각 360 mAh/g 및 260 mAh/g의 높은 가역 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 휘어진 헥사벤조코로넨만을 포함하는 음극활물질을 이용하여 이차전지용 음극을 제조하는 경우 슈퍼파(Super P)와 같은 전도성 물질(도전재)과 혼합했을 때 약 250 mAh/g의 가역 용량을 나타내는 것에 비추어(미도시), 제조에 1 및 제조에 2에 따른 본 발명의 리튬 이차전지의 경우 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체가 Li^+ 의 저장을 위한 더 많은 빈 공간을 효율적으로 생성한다는 것을 유추할 수 있다. 특히 이는 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 유기물 반도체인 공 모양의 풀러렌 분자와 이를 잘 잡을 수 있는 글러브 모양을 가지는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 형성된 공결정체의 구조적 특성으로부터 기인한다는 것을 추론할 수 있다.
- [0155] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일과 율속특성을 도시한 것이다. 마찬가지로 정전류 충-방전 프로파일은 WBCS 배터리 테스트(Wonatech제)를 사용하여 측정하였으며, 제조에 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지를 0.1 A/g 내지 3.0 A/g의 전류 밀도로 Li/Li^+ 에 대해 0.01 V 내지 3.00 V의 전압 범위에서 측정되었다.
- [0156] 도 12a 및 도 12b를 참조하면, 제조에 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지의 경우 전류 밀도가 증가함에 따라 가역 용량이 감소하지만, 전도성 물질(도전재) 없이도 고전류에서 가역적으로 작동하는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어 2.0 A/g의 전류 밀도에서 110 mAh/g의 가역 용량을 유지하는데, 이는 종래의 흑연으로 구성된 이차전지용 음극의 해당 전류 밀도에서의 가역 용량(미도시)보다 상당히 높다. 이러한 높은 전류 밀도에서의 높은 비용량은 본 발명의 이차전지용 음극활물질에서 유기물 반도체인 공 모양의 풀러렌 분자와 이를 잘 잡을 수 있는 글러브 모양을 가지는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 형성된 공결정체의 구조적 특성으로부터 기인한다는 것을 추론할 수 있다. 더하여, 제조에 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지의 음극은 상당한 변화 없이 60번째 사이클에서 300 mAh/g 이상에 달하는 회복된 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 구성하는 이차전지용 음극활물질에서 리튬 이온이 삽입된 공결정체의 입체구조를 Edge on 3D를 이용하여 3차원으로 도시한 것이다. 도 13의 공결정체의 입체구조는 몬테카를로 시뮬레이션 어닐링(Monte Carlo simulated annealing) 및 밀도 기능 이론 계산(Density functional theory calculation)에 의하여 다양한 공결정체 구조를 샘플링하여 전산 연구를 수행한 것이다. 여기서, 휘어진 헥사벤조코로넨 분자는 노란색으로 표시되었으며, 풀러렌 분자는 회색으로 표시되었으며, 리튬 이온은 초록색, 파란색 및 보라색으로 표시되었다. 한편, 도 13a 내지 도 13d의 좌측 하단에 도시된 화살표 및 숫자는 입체구조가 도시된 좌표계의 방향을 의미한다. 이 때, (100)은 상면을 의미할 수 있다.
- [0158] 도 13을 참조하면, 제조에 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지를 구성하는 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 단위 셀 내에서 리튬 이온(Li^+)이 에너지 보존의 관점에서 유리하게 삽입되는 부위는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자 사이의 부위, 풀러렌 분자 사이의 부위 및 휘어진 헥사벤조코로넨 분자 및 풀러렌 분자 사이의 부위인 것을 확인할 수 있다.
- [0159] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일을 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체 상에 리튬 이온이 삽입되는 단계별로 재구성하여 도시한 것이다.
- [0160] 도 14를 참조하면, 제조에 1에 따른 본 발명에 따른 리튬 이차전지를 구성하는 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 단위 셀 내에서 리튬 이온(Li^+)이 상술한 바와 같이 단계별로 삽입될 수 있다는 점을 착안해 3개의 전압 안정 부분이 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 특히, 도 13 및 도 14를 참조하면, 도 14의 단계 1에서 리튬 이온(도 13 초록색 표시)은 우선적으로 2개의 인접한 휘어진 헥사벤조코로넨 분자의 가장자리에 있는 음으로 하전된 구부러진 육각형의 방향족 고리 사이에 삽입하게 된다. 이 때 휘어진 헥사벤조코로넨의 육각형의 방향족 고리와 리튬 이온의 중심 사이의 평균 거리는 1.92 Å이다. 삽입된 리튬 이온은 가장 강한 비공유 결합력인 방향족 탄소의 π -전자와 상호작용하게 된다.
- [0162] 한편, 도 14의 단계 2에서 다른 리튬 이온(도 13 파란색 표시)은 풀러렌의 오각형 방향족 고리와 상호 인접한 다른 풀러렌의 육각형 방향족 고리 사이에 삽입되고, 또한 휘어진 헥사벤조코로넨의 육각형의 방향족 고리와 풀러렌의 오각형 또는 육각형 방향족 고리 사이에 삽입된다. 이 때 리튬 이온의 중심과 헥사벤조코로넨의 육각형의 방향족 고리의 중심 사이의 평균 거리는 1.95 Å이고, 리튬 이온의 중심과 풀러렌의 육각형 방향족 고리 및 오각형의 방향족 고리의 중심 사이의 평균 거리는 각각 1.97 Å 및 2.07 Å이다. 여기서, 굵은 구조 특성을 지

닌 휘어진 헥사벤조코로넨의 오목한 곡률과 구형의 형태를 가지는 풀러렌의 곡률이 리튬 이온이 삽입될 수 있는 공간을 제공할 수 있고, 삽입된 리튬 이온은 상기 휘어진 헥사벤조코로넨 분자 및 풀러렌 분자의 π -전자와 강한 상호작용을 하게 된다.

[0163] 또한, 도 14의 단계 3에서 또 다른 리튬 이온(도 13 보라색 표시)은 휘어진 헥사벤조코로넨의 육각형의 방향족 고리의 상부 또는 풀러렌의 상부에 삽입된다. 본 발명의 리튬 이차전지를 방전하는 동안 전압 강하를 유도하는 상기 세 단계에 걸쳐 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 단위 셀 상에 총 34개의 리튬 이온이 삽입되는 것을 확인하였다.

[0164] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 음극의 순환전압곡선(Cyclic voltammogram)을 도시한 것이다. 상기 순환전압곡선은 다채널 전위계(Multichannel potentiostats, BioLogic제, VSP-300)를 사용하여 0.1 mV/s 내지 0.6 mV/s의 스캔 속도에서 측정되었다. 도 15에 내삽된 도면은 0.1 mV/s의 스캔 속도에서 측정된 순환전압곡선을 확대하여 도시한 것이다.

[0165] 도 15를 참조하면, 제조예 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지는 일반적으로 커패시터의 충-방전 특성과 유사한 경향을 보이며 보다 개선된 고속 충-방전 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 음극의 충-방전 사이클 특성을 도시한 것이다. 도 16의 가로축은 충-방전 사이클 횟수를 나타내고 세로축은 각각 비용량(mAh/g) 및 쿨롱 효율(%)을 나타낸다. 도 16에 도시된 화살표는 각 플롯이 연관된 세로축을 표시한다. 이때 전류 밀도는 1000 mA/g로 일정하였다.

[0167] 도 16을 참조하면, 제조예 1에 따른 본 발명의 리튬 이차전지용 음극이 600 회의 충-방전 사이클을 반복하여도 약 99.0 %의 쿨롱효율과 약 150 mAh/g 이상의 비용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 리튬 이차전지가 약 80 % 이상의 비용량을 유지하는 것을 의미한다. 특히, 여기서 250 회의 충-방전 사이클까지 상승 사이클에 따른 특정 용량 증가는 리튬 이온(Li^+)의 반복적인 삽입 및 추출 과정을 통한 본 발명의 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체 상의 활성화 부위의 성장에 기인한다는 것을 유추할 수 있다. 즉 이는 본 발명의 이차전지용 음극활물질인 유기물 반도체인 공 모양의 풀러렌 분자와 이를 잘 잡을 수 있는 글러브 모양을 가지는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 형성된 공결정체의 구조적 특성으로부터 기인한다는 것을 추론할 수 있다.

[0169] 평가 4. 본 발명의 소듐 이차전지의 특성 평가

[0170] 도 17은 본 발명의 이리 실시예에 따른 소듐 이차전지의 음극 정전류 충-방전 프로파일 및 충-방전 사이클 특성을 도시한 것이다. 정전류 충-방전 프로파일은 WBCS 배터리 테스터(Wonatech제)를 사용하여 0.02 V 내지 3.00 V vs Na/Na^+ 범위에서 측정되었다.

[0171] 도 17을 참조하면, 제조예 3에 따른 본 발명의 소듐 이차전지는 100회의 충-방전 사이클을 반복하여도 0.1 A/g의 고정 전류 밀도에서 약 200 mAh/g의 우수한 가역 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 이차전지용 음극활물질인 유기물 반도체인 공 모양의 풀러렌 분자와 이를 잘 잡을 수 있는 글러브 모양을 가지는 휘어진 헥사벤조코로넨 분자로 형성된 공결정체의 넓은 격자공간(d-spacing) 특성을 보임으로써 리튬보다 더 큰 소듐 이온 또한 효과적으로 잡아낼 수 있음을 추론할 수 있다.

[0172] 한편, 소듐 이온은 리튬 이온 보다 큰 반지름을 가지므로, 충전 과정에서 표면 산화-환원 작용이 더욱 활발하게 이루어지게 된다. 그 결과, 본 발명의 소듐 이차전지용 음극은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극에 비하여 더욱 커패시터에 가까운 충-방전 특성을 보이게 된다(미도시).

[0173] 상술한 점을 종합하였을 때, 본 발명의 리튬 이차전지의 음극 및 본 발명의 소듐 이차전지의 음극은 안정적인 율속특성 및 고율특성, 충방전 특성을 모두 갖춘 것으로 판단된다.

[0174] 상술한 바에 따른 본 발명의 이차전지용 음극활물질은 커패시터와 유사한 메커니즘에 따라 고율로 리튬이온 또는 소듐이온의 대용량으로 충-방전이 가능한 효과를 제공할 수 있다.

[0175] 또한, 상기 본 발명의 음극활물질에 의하면 리튬이온 및 소듐이온의 저장용량이 향상되고, 전기전도도가 높아 별도의 전도성 물질을 혼합할 필요가 없어 이차전지의 제조 단가를 낮추는 효과 뿐만 아니라 높은 에너지밀도를 제공할 수 있다.

[0176] 또한, 상기 본 발명의 음극의 제조방법에 의하면 휘어진 헥사벤조코로넨 및 풀러렌의 공결정체의 결정상을 일정

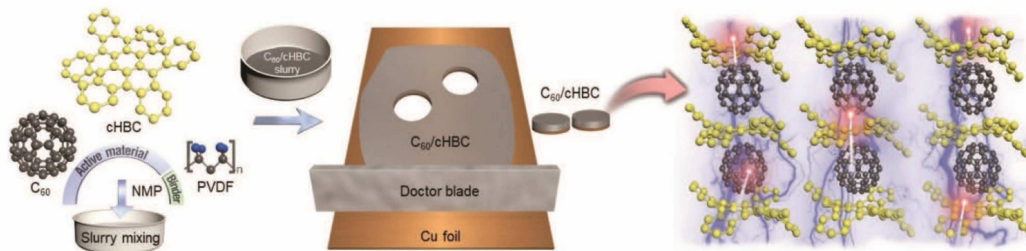
하게 유도함으로써 고율로 충-방전이 가능하며 수명이 크게 향상된 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극을 제조할 수 있다.

[0177] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에
서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가
능할 것이다.

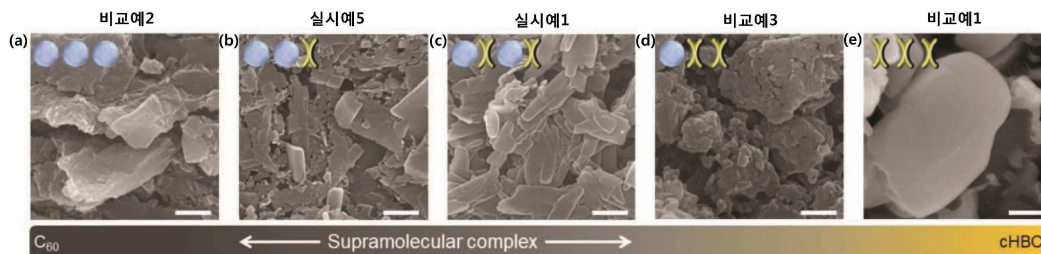
[0178] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한
것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는
아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위
에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

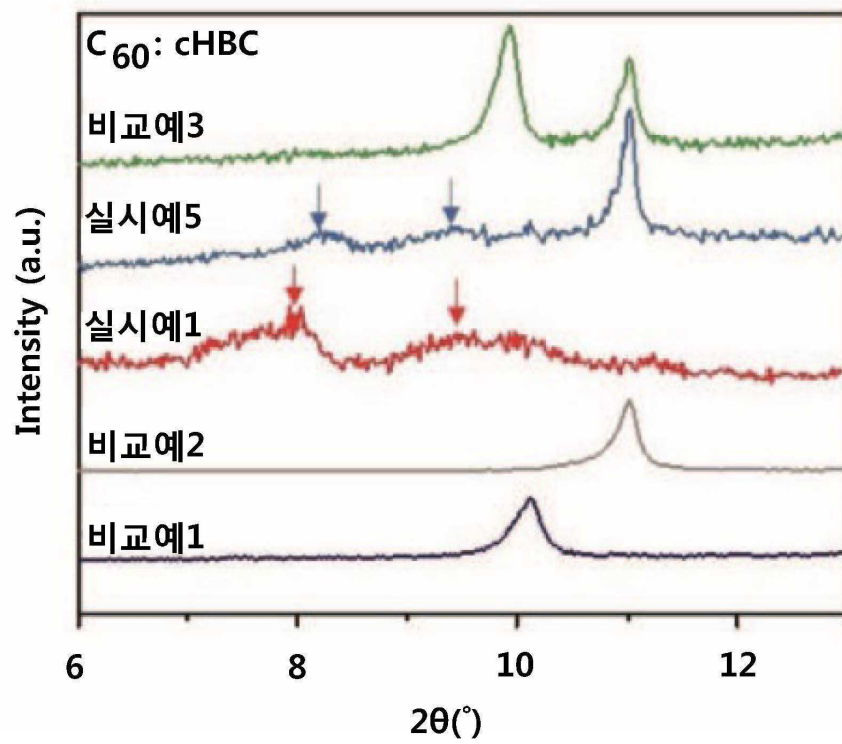
도면1



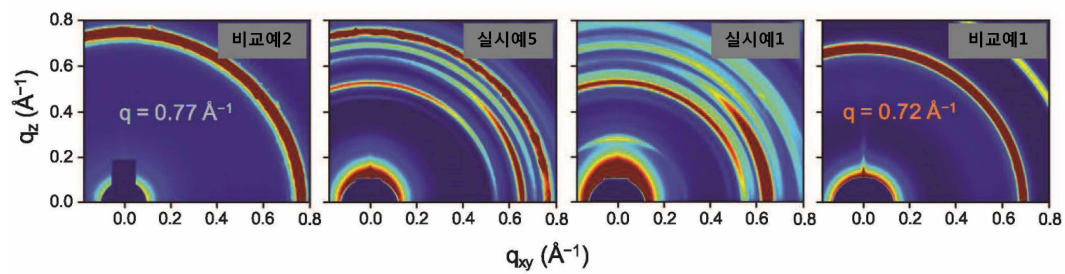
도면2



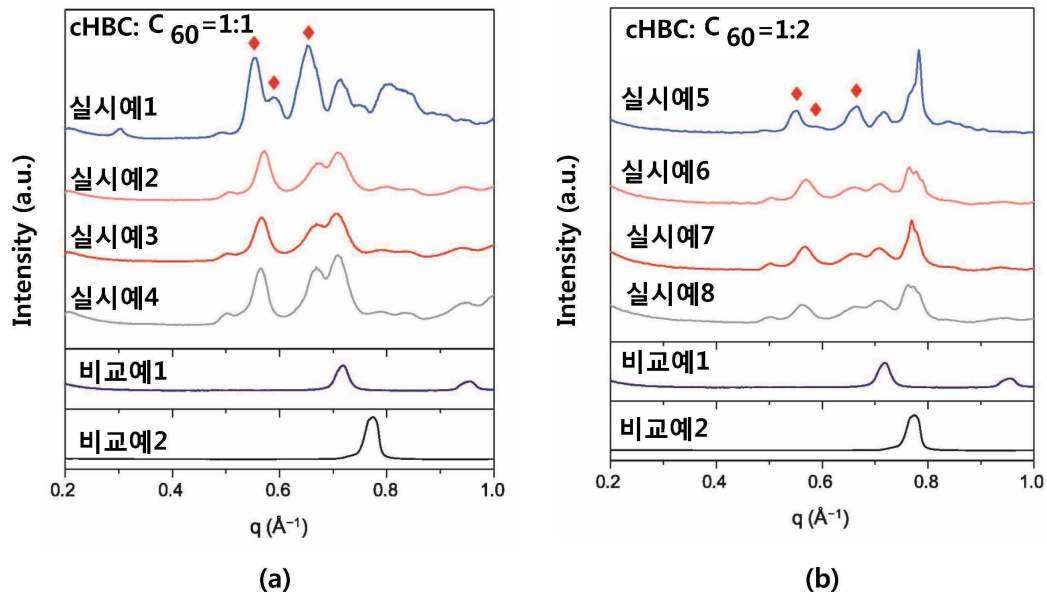
도면3



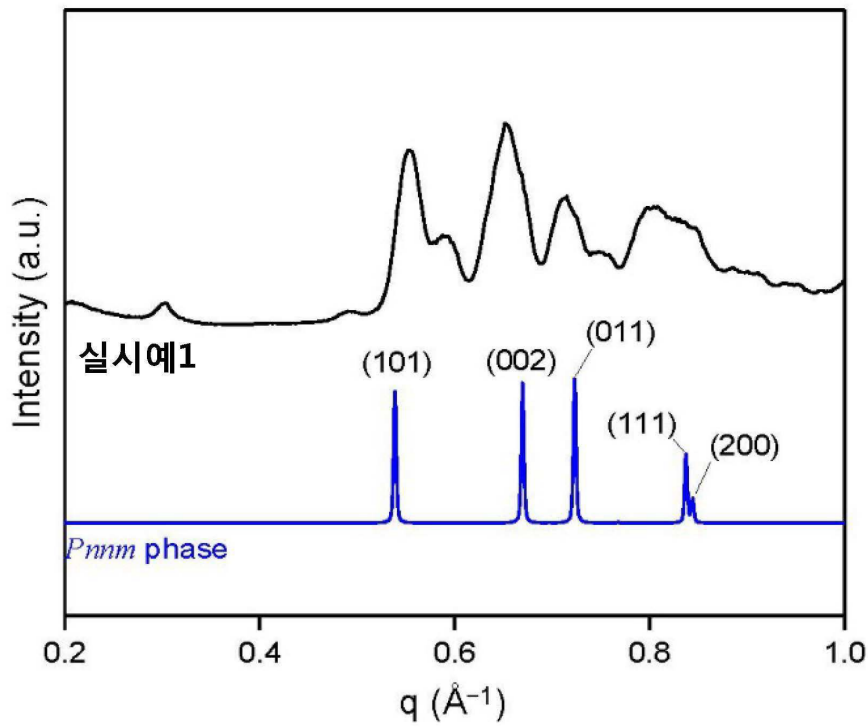
도면4



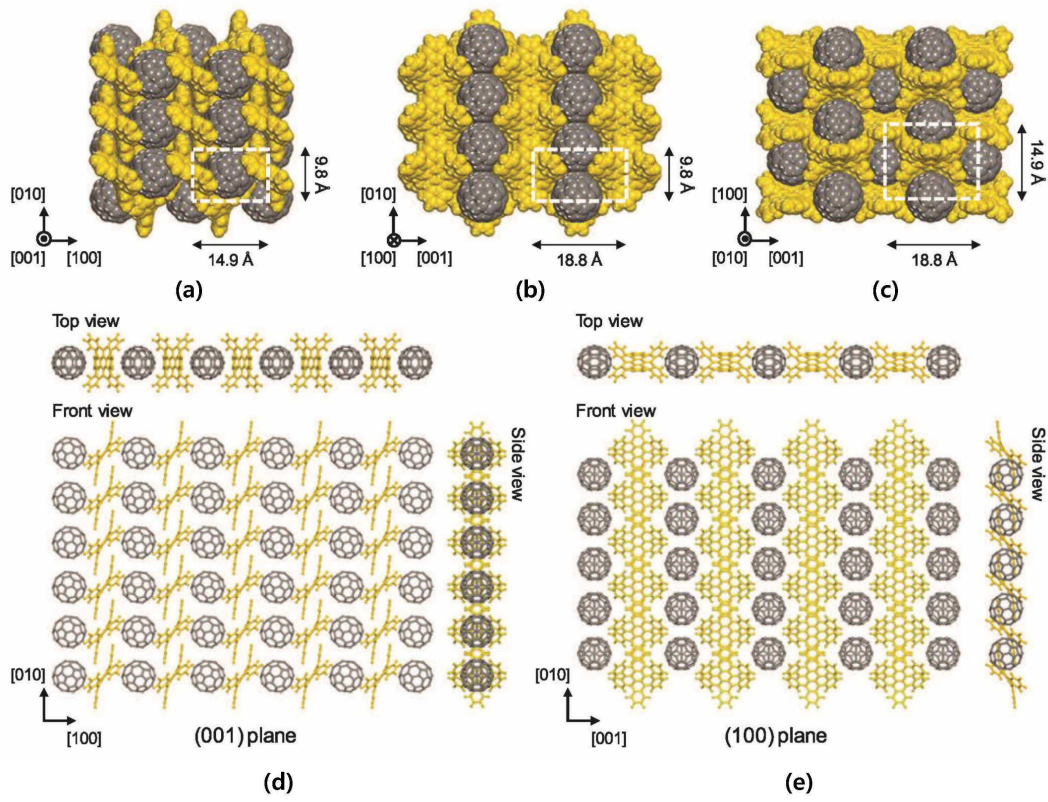
도면5



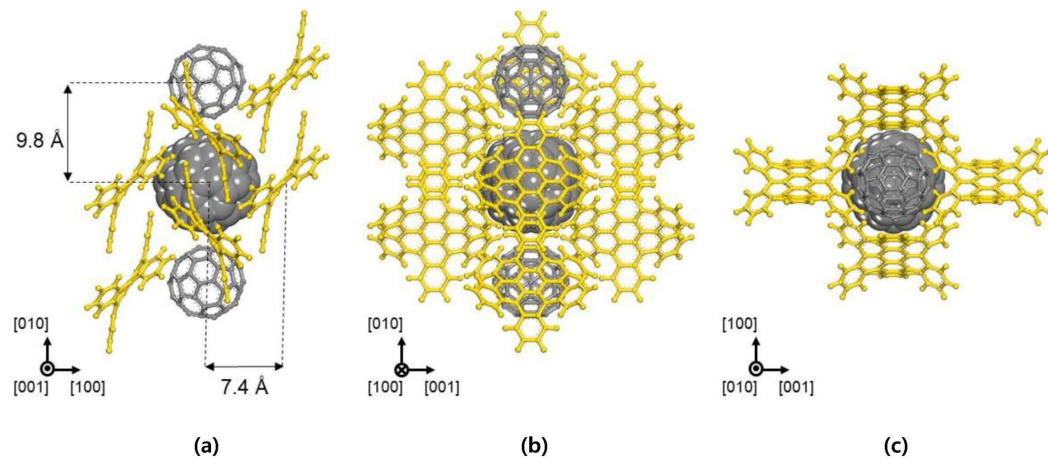
도면6



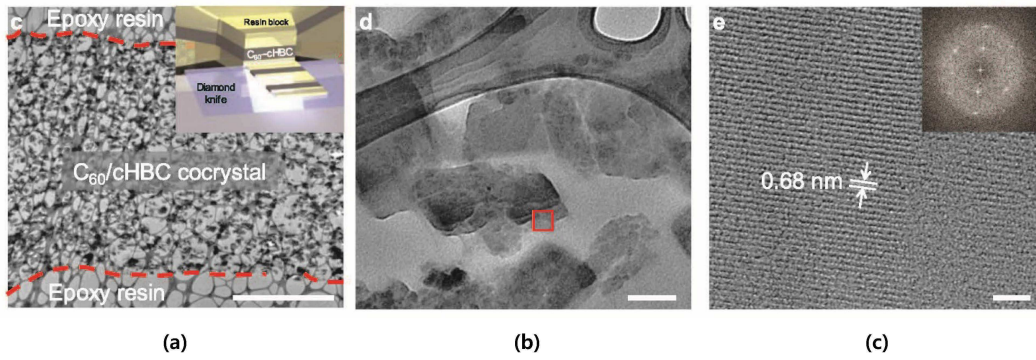
도면7



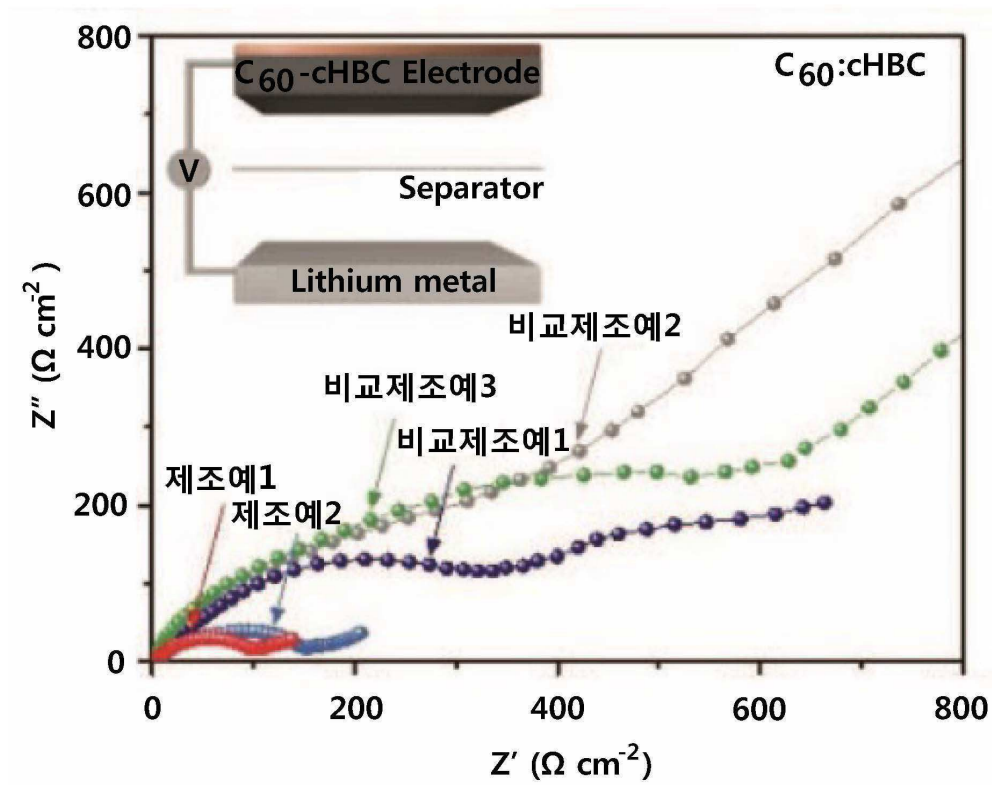
도면8



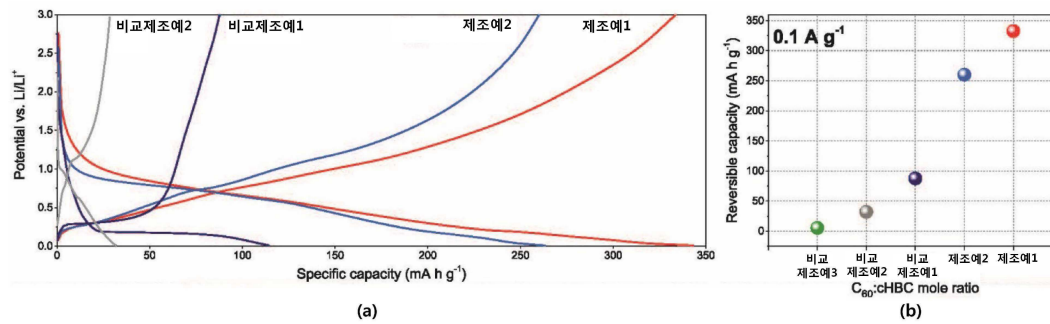
도면9



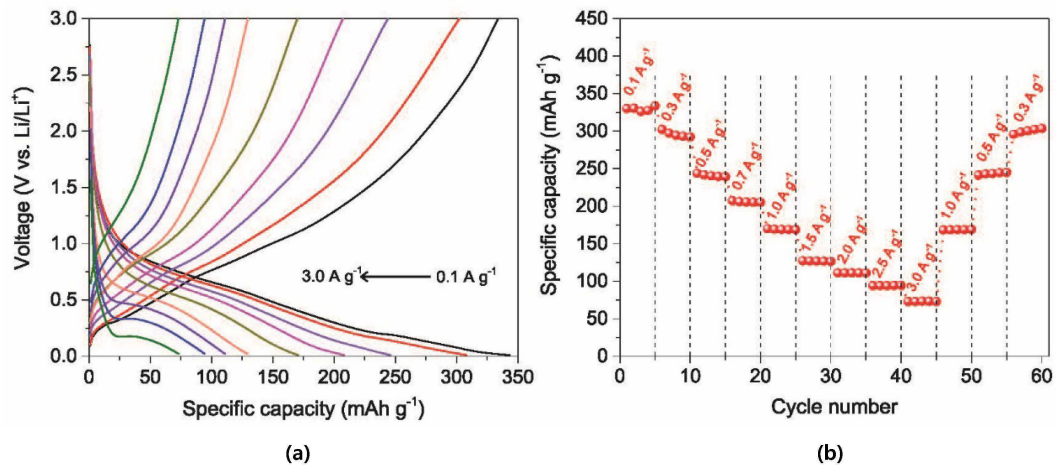
도면10



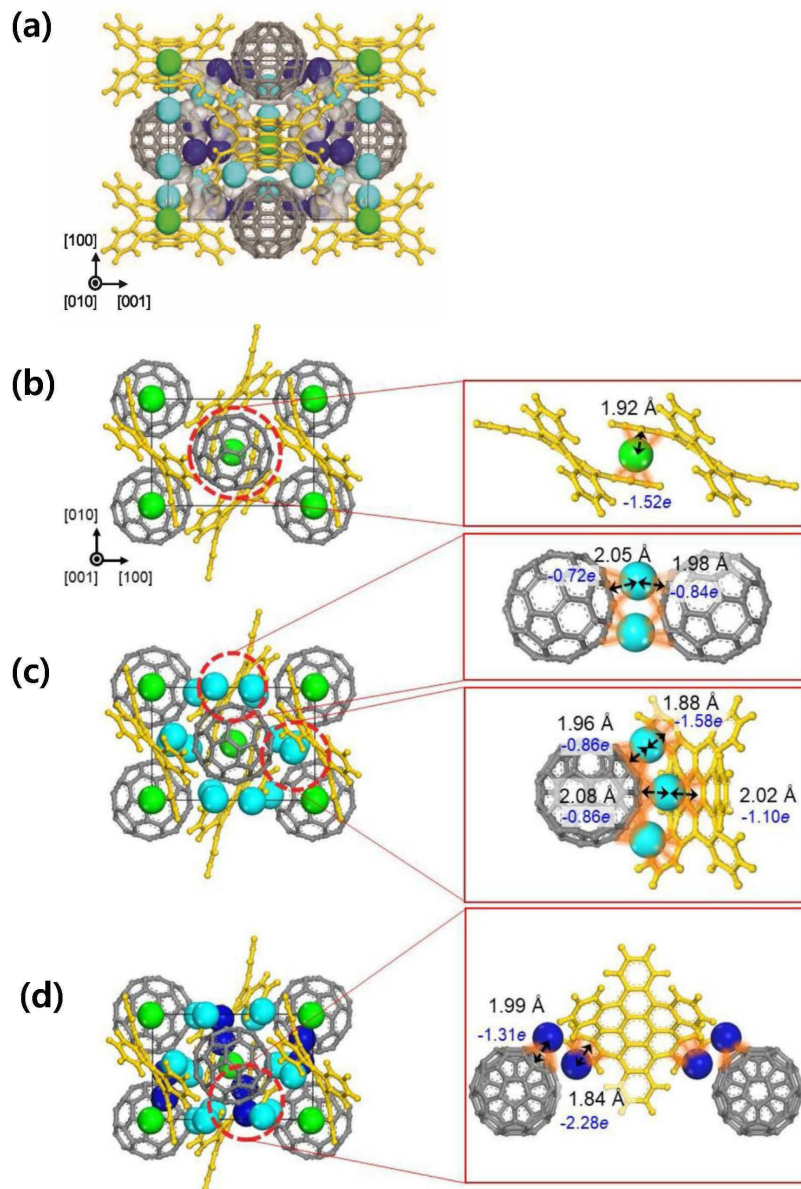
도면11



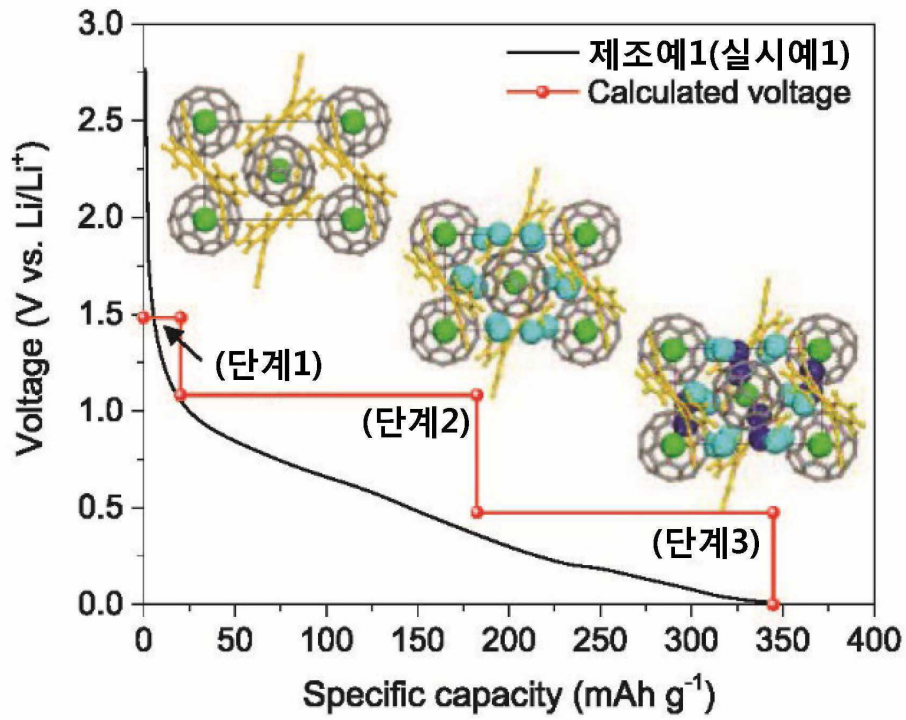
도면12



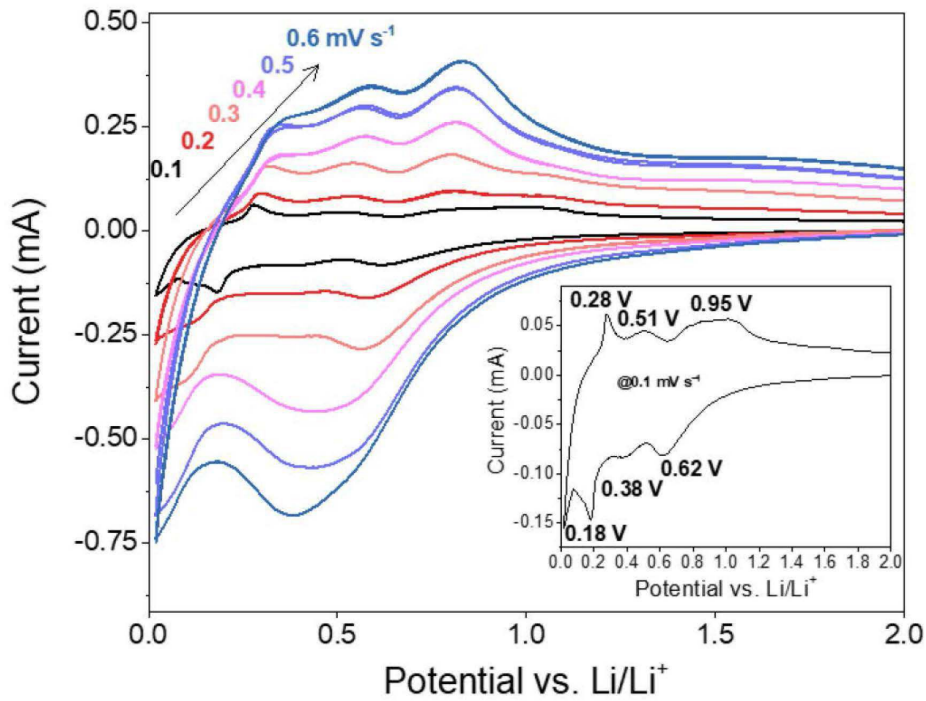
도면13



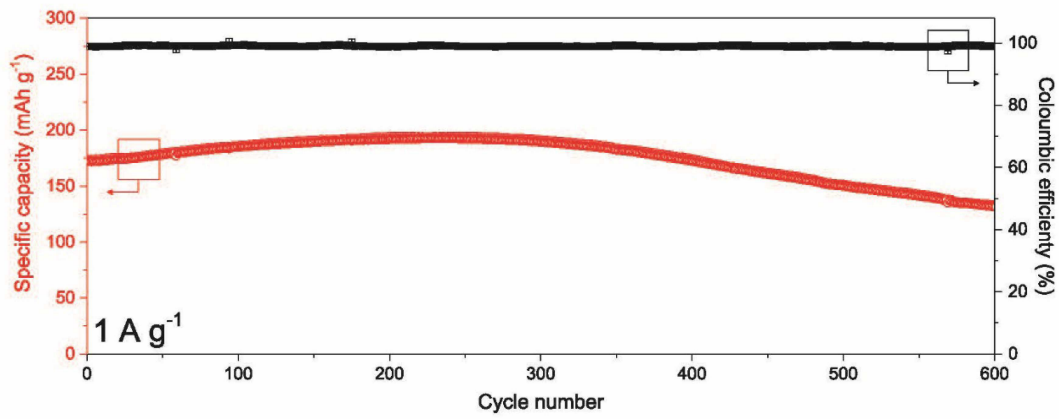
도면14



도면15



도면16



도면17

