



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월13일

(11) 등록번호 10-2144326

(24) 등록일자 2020년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1397 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 10/05 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0024562

(22) 출원일자 2019년03월04일

심사청구일자 2019년03월04일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Power Sources 196, 2011, 1461-1468

These-College de France, 2016

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김중순

서울특별시 용산구 백범로90길 74, 103동 1006호 (문배동, 이안용산)

이용석

경기도 구리시 건원대로34번길 51 삼환아파트 510동 1101호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 이차전지용 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

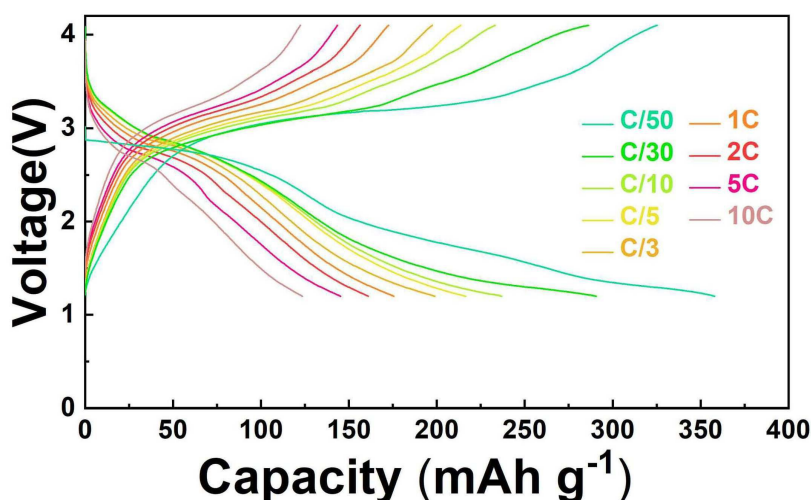
본 발명은 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지는 나타내어지는 것으로,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 1족 알칼리 금속이고, x는 1 내지 5의 정수이고, y는 2 내지 9의 정수이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있다. 본 발명에 따라 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지는 컨버전 반응 기반을 이용하면서도 고용량 및 고에너지 밀도 특성을 가질 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711070531

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 방사선기술개발사업(R&D)

연구과제명 방사광 기술 기반 비리튬계 신개념 이차전지 소재기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질과 도전재를 고에너지 볼밀(high energy ball mill)을 이용하여 400 내지 800rpm의 속도로 분쇄 및 혼합하여 나노 입자화된 활물질-도전재 복합체 파우더를 제조하는 단계;

상기 활물질-도전재 복합체 파우더 및 결합제를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 및

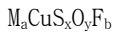
상기 슬러리를 집전체에 도포 및 건조하는 단계를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질을 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 1족 알칼리 금속이고,

x는 1 내지 5의 정수이고,

y는 2 내지 9의 정수이고,

a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 2인 이차전지용 전극의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 1에서,

a는 0 또는 1이고,

M은 1족 알칼리 금속이고,

x는 1 내지 5의 정수이고,

y는 2 내지 9의 정수이다.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 화학식 1의 M은 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)인 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 황 산소산음이온은 SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), SO_3^{2-} (sulfite), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate), $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (dithionite), $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (disulfite), $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (dithionate), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (disulfate), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxydisulfate) 또는 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetrathionate)인 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 밀링 공정은 10시간 내지 24시간 동안 실시하는 것인 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이차전지용 활물질을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[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 사용 가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극 활물질로서 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소 금속 원소를 포함하고 있어, 자원의 한정적이고 편재된 매장량에 비추어 자원의 공급에 한계에 다다르게 될 염려가 있으며, 폭발적인 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다.

[0004] 이에 따라, 리튬 뿐만 아니라 나트륨을 양극 활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 나트륨의 경우 공급량이 풍부하고 낮은 가격대를 형성하고 있기 때문이다. 특히, 기존의 리튬 이차전지 시스템에서 단순히 리튬을 나트륨으로 대체하여 리튬 이차전지와 유사한 성능을 구현하고자 하는 노력이 지속되고 있다. 따라서, 전극에서 나트륨 이온의 삽입(interpolation) 및 탈리(deintercalation) 기반의 전극 활물질에 대한 연구가 많이 진행되었다. 그러나, 나트륨 이온은 리튬 이온보다 상대적으로 큰 이온 반경을 가지고 있어, 구

조 내로 삽입, 외부로의 탈리 및 구조 내에서의 이온 확산도가 떨어져 충방전 성능이 저하되는 단점을 가지고 있다. 따라서, 낮은 가격의 이점에도 불구하고, 삽입 및 탈리 기반의 나트륨 전극 활물질의 재료들은 높은 용량 및 에너지 밀도 특성을 갖는 이차전지를 제조하는 데 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2012-0133300호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 컨버전 반응 기반의 이차전지용 활물질 및 이를 이용하여 전기화학적 특성이 개선된 이차전지를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 이차전지용 활물질을 제공한다. 상기 이차전지용 활물질은 화학식 1로 나타내어지는 것일 수 있다.

[0009] 상기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 2일 수 있다.

[0010] 상기 화학식 1의 M은 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)일 수 있다.

[0011] 상기 화학식 1의 S_xO_y 는 황 산소산음이온(sulfur oxyanions)으로 -2의 전하를 갖는 음이온일 수 있다.

[0012] 상기 황 산소산음이온은 SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), $S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate), $S_2O_4^{2-}$ (dithionite), $S_2O_5^{2-}$ (disulfite), $S_2O_6^{2-}$ (dithionate), $S_2O_7^{2-}$ (disulfate), $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate) 또는 $S_4O_6^{2-}$ (tetrathionate)일 수 있다.

[0013] 상기 이차전지용 활물질의 입자 크기가 나노 크기일 수 있다.

[0014] 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다. 상기 이차전지용 전극의 제조방법은 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질과 도전재를 혼합하는 단계, 상기 이차전지용 활물질-도전재 복합체를 밀링 공정으로 분쇄 및 혼합하는 단계, 상기 복합체, 결합제를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계 및 상기 슬러리를 집전체에 도포 및 건조하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 밀링 공정은 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill) 또는 진동밀(vibrating mill)일 수 있다.

[0017] 상기 밀링 공정은 400 내지 800rpm의 속도로 실시하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 밀링 공정은 10시간 내지 24시간 동안 실시하는 것일 수 있다.

[0019] 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 실시예는 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 하기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 상술한 바와 같이 본 발명에 따라 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지는 컨버전 반응 기반을 이용하면서도 고용량 및 고에너지 밀도 특성을 가질 수 있다.

[0021] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

도 2는 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 전류 충방전 속도 C/50-rate에서 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0026] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0028] 이차전지용 활물질

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0030] [화학식 1]

[0031] $M_aCuS_xO_yF_b$

[0032] 상기 화학식 1에서, M은 1족 알칼리 금속일 수 있으며, 예를 들어, 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)일 수 있다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있다. x는 1 내지 5의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 1, 2, 3 또는 4일 수 있다. y는 2 내지 9의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8일 수 있다. S_xO_y 는 황 산소산염 이온(sulfur oxyanions)으로, -2의 전하를 갖는 음이온일 수 있다. 일 예로서, SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), $S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate), $S_2O_4^{2-}$ (dithionite), $S_2O_5^{2-}$ (disulfite), $S_2O_6^{2-}$ (dithionate), $S_2O_7^{2-}$ (disulfate), $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate), $S_4O_6^{2-}$ (tetrathionate)일 수 있다.

- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1로 나타낸 이차전지용 활물질은 전기 음성도가 높은 원소인 F를 포함함에 따라, 유발 효과(inductive effect)를 극대화시킬 수 있다. 따라서, 컨버전 반응 기반의 이차 전지는 낮은 산화-환원 전위를 극복할 수 있어, 상기 알칼리 금속 활물질을 포함하는 이차전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있다.
- [0034] 일 예에서, 상기 이차전지용 활물질은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0035] [화학식 2]
- [0036] $M_aCuS_xO_y$
- [0037] 상기 화학식 2에서, M은 1족 알칼리 금속일 수 있으며, 예를 들어, 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)일 수 있다. a는 0 또는 1일 수 있다. x는 1 내지 5의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 1, 2, 3 또는 4일 수 있다. y는 2 내지 9의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8일 수 있다. S_xO_y 는 황 산소산음이온(sulfur oxyanions)으로, -2의 전하를 갖는 음이온일 수 있다. 일 예로서, SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), $S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate), $S_2O_4^{2-}$ (dithionite), $S_2O_5^{2-}$ (disulfite), $S_2O_6^{2-}$ (dithionate), $S_2O_7^{2-}$ (disulfate), $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate) 또는 $S_4O_6^{2-}$ (tetrathionate)일 수 있다.
- [0038] 더욱 구체적으로, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있다.
- [0039] [화학식 3]
- [0040] M_aCuSO_4
- [0041] 상기 화학식 3에서, M은 1족 알칼리 금속일 수 있으며, 예를 들어, 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)일 수 있다. a는 0 또는 1일 수 있다.
- [0042] 위에서 설명한 이차전지용 활물질은 양극 활물질로 이용될 수 있으며, 음극 활물질로 이용될 수도 있다.
- [0044] 아래에서는 상기 양극 활물질을 적용할 수 있는 이차 전지에 대해 설명하도록 한다.
- [0046] **이차전지**
- [0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- [0048] 도 1을 참조하면, 이차전지(100)는 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층(120), 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함한다. 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.
- [0050] <양극>
- [0051] 양극은 위에서 설명한 이차전지용 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻어 제조되는 것일 수 있다.
- [0052] 우선, 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질과 도전재를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 이차전지용 활물질-도전재 복합체를 얻을 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.
- [0053] [화학식 1]
- [0054] $M_aCuS_xO_yF_b$
- [0055] 또한, 일 예에서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타낼 수 있다.
- [0056] [화학식 2]
- [0057] $M_aCuS_xO_y$

- [0058] [화학식 3]
- [0059] M_aCuSO_4
- [0060] 이 때, 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서 M, a, x, y 및/또는 b는 상기 이차전지용 활물질에서 설명한 바와 같다.
- [0061] 도전재는 전극에 도전성을 향상시키기 위하여 이용되는 것으로, 본 발명에 따라 구성되는 이차전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성의 특성을 부여할 수 있는 재료이면 사용가능하다. 바람직하게는 흑연계 물질, 카본계 물질, 금속계 또는 금속 화합물계 물질 및 전도성 고분자 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 물질의 일 예로서, 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있다. 상기 카본계 물질의 일 예로서, Super P carbon black, 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등 일 수 있다. 상기 금속계 또는 금속 화합물계 물질로는 산화주석, 인산주석, 산화티타늄 또는 페로브스카이트 물질 일 수 있다. 또한, 도전재의 물질은 이에 한정되는 것이 아니다. 이 때, 도전재의 함량은 적절하게 조절하여 사용할 수 있으며, 일 예로서 도전재는 양극 활물질 100 중량부에 대해 10 내지 30 중량부로 함유되는 것일 수 있다.
- [0062] 상기에서 얻어진 이차전지용 활물질-도전재 복합체를 밀링 공정으로 분쇄 및 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 밀링 공정은 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill) 또는 진동밀(vibrating mill)으로 실시하는 것일 수 있으며, 이에 한정되지 않고 통상적으로 이용되는 밀링 장치 또는 밀링법을 이용할 수 있다.
- [0063] 상기 밀링 공정은 400 내지 800rpm의 속도로 실시할 수 있으며, 10시간 내지 24시간 동안 이루어질 수 있다. 일 예로서, 500 내지 700rpm의 속도에서, 12시간 내지 20시간 동안 이루어지는 것일 수 있다. 상기 혼합 공정 속도 및 시간에 해당하는 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 평균 입자 크기가 컨버전 반응을 빠르게 수행할 수 있을 정도로 나노 입자화될 수 있다.
- [0064] 이차전지용 활물질-도전재 복합체는 밀링 공정을 통해 나노 입자화됨으로써, 양극 활물질-도전재 복합체의 입자 크기가 나노 크기를 가짐에 따라 입자의 표면적이 증대될 수 있다. 따라서, 이에 따른 양극 활물질-도전재 복합체 입자는 이차전지 내에서 빠른 컨버전 반응을 유도하여 이차전지의 전기화학적 성능을 극대화시킬 수 있다.
- [0065] 결합체는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 결합체는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 것일 수 있다.
- [0066] 상기에 따라 얻어진 이차전지용 활물질-도전재 복합체와 결합체를 용매에 녹여 슬러리를 제조할 수 있다. 얻어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 몰리브덴(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 슬러리를 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; 에틸렌옥사이드, 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.
- [0068] <음극>
- [0069] 음극 활물질은 컨버전(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 황화물, 및 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0070] 음극 활물질, 도전재 및 결합체를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합체는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0071] 음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테

인레스스틸(SUS), 몰리브데늄(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 음극 재료를 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 동일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0073] <전해질>

[0074] 전해질은 알칼리 금속염을 함유하는 것일 수 있다. 알칼리 금속염은 MClO_4 , MPF_6 , MAF_6 , MSbF_6 , MBF_4 , MCF_3SO_3 , $\text{MN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산알칼리금속염, MAlCl_4 동일 수 있고, 여기서 M은 알칼리 금속으로 리튬(Li) 또는 나트륨(Na)일 수 있다. 또한, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수 전해액으로서 이용할 수 있다. 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; 아세트니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0075] 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 비수 전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, Li_3N , LiI , Li_3Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0077] <세퍼레이터>

[0078] 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 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0080] < 이차 전지의 제조 방법>

[0081] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0083] 본 발명에 따른 이차전지의 경우, 충방전시 알칼리 금속 이온이 구조 자체와 반응하는 컨버전 반응(conversion reaction) 기반으로 진행되는 것일 수 있다. 본 발명에 따른 이차전지용 활물질은 방전시 금속인 Cu^0 와 알칼리 금속염으로 전환될 수 있으며, 충전시 다시 가역적으로 이차전지용 활물질로 전환되는 것일 수 있다.

[0084] 상기의 일 실시예에 따른 화학식 1의 이차전지용 활물질이 충방전 진행에 따라 하기의 반응식 1과 같이 컨버전 반응을 진행하는 것일 수 있다.

[0085] [반응식 1]

- [0086] $M_aCuS_xO_yF_b + zM^+ + 2e \leftrightarrow Cu + M_2S_xO_y + bMF$
- [0087] 이 때, 상기 반응식 1에서 M, a, x, y 및 b는 상기 이차전지용 활물질에서 설명한 바와 같으며, z는 화학양론을 맞추기 위한 계수이다.
- [0088] 상기에서 설명한 바와 같이, 컨버전 반응 기반의 이차전지용 활물질의 경우 삽입 및 탈리 기반의 이차전지용 활물질에 비하여 더 많은 알칼리 금속을 저장할 수 있는 이점이 존재할 수 있다.
- [0089] 한편, 컨버전 반응 기반의 전극에서는 알칼리 금속과의 화학적 결합으로 인해 구조의 재배열 및 분해가 반복되므로, 보다 용이한 충방전을 위해서는 입자의 표면적을 증대시키는 것이 중요할 수 있다. 이에 대하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 활물질은 이차전지용 활물질-도전재 복합체의 밀링 공정을 통하여 나노 입자화 과정을 거쳐, 활물질 입자의 표면적을 증대시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 이차전지는 우수한 특성을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 이차전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있으므로, 삽입 및 탈리 기반의 이차전지에 비하여 고에너지 밀도를 가지는 이차전지를 얻을 수 있다.
- [0091] 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.
- [0093] [실험예들; Examples]
- [0094] 양극 제조예
- [0095] $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 를 500℃로 열처리하여 건조 시켜, 하얀색에 가까운 회색 빛의 $CuSO_4$ 파우더를 얻었다. 얻어진 $CuSO_4$ 80wt%와 Super P carbon black 20wt%를 고에너지 볼밀 공정으로 분쇄 및 혼합하는 단계를 진행하였다. 볼밀은 500rpm에서 15시간 동안 질화물(nitride) 소재의 볼 및 용기에서 진행되었으며, 30개의 볼이 사용되었다. 이에 따라, N- $CuSO_4/C$ 파우더를 얻었다.
- [0096] 상기 얻어진 파우더 90wt%와 polyvinylidene fluoride 10wt%를 유기 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 녹여, 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리는 Al 호일에 닥터 블레이드를 이용하여 균일한 두께로 도포하고, 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조하여, N- $CuSO_4/C$ 양극을 제조하였다.
- [0098] 양극 비교예
- [0099] 고에너지 볼밀을 진행하여 나노 입자화 과정을 거치는 것을 제외하고는 양극 활물질 제조예와 동일한 과정을 수행하여 pristine $CuSO_4$ 파우더를 얻어, pristine $CuSO_4$ 양극을 제조하였다.
- [0101] 이차전지 제조예
- [0102] 상기 양극 제조예에 따른 양극으로 이용하며, 아르곤 환경의 글로브 박스 내에서, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하여, 1M NaPF₆ 전해질과 유기 용매 EC;DMC:FEC(49:49:2의 vol.%)를 함유하는 전해액을 사용하여 R2032형 cell을 제작하였다.
- [0104] 이차전지 비교예
- [0105] 상기 양극 제조예에 따른 N- $CuSO_4/C$ 양극 대신에 상기 양극 비교예에 따른 pristine $CuSO_4$ 양극을 사용한 것을 제외하고는 이차전지 제조예와 동일한 방법을 사용하여 이차전지를 제조하였다.
- [0107] 도 2는 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 특히, 도 3은 전류 충방전 속도 C/50-rate에서 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 이 때, 30℃ 환경에서, 충전은 4.1V까지 행하였으며, 방전은 1.2V까지 이루어졌다.
- [0108] 도 2 및 도 3을 참조하면, C/50-rate에서부터 10C-rate까지의 다양한 전류 충방전 속도에서 충방전을 실시함에 따라, 이차전지 제조예에 따른 이차전지의 평균적인 작동 전압은 3V로 나타났다. 이를 통해, 이차전지 제조예에 따른 이차전지는 우수한 에너지 밀도를 가질 수 있음을 알 수 있다. 특히, C/50-rate의 전류 충전시, 충전 용량이 325mA/g로 높은 용량을 가지며, 이는 이론 용량인 335mAh/g와 비교하여 91%에 도달하는 것임을 알 수 있다. 또한, 10C-rate 전류 충방전의 경우, 충방전 속도가 빠르게 진행되에도 불구하고, 이차전지의 충방전 용량이 122mA/g로 유지되는 것으로 나타나는 것으로, 높은 전류에서도 우수한 충전속도 특성을 나타내는 것을 확인할

수 있다. 또한, 이차전지는 99% 이상의 높은 쿨롱 효율을 갖는 것임을 알 수 있다.

[0110] 도 4는 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

[0111] 자세하게는, 첫번째 사이클은 C/3-rate의 전류 충방전 속도에서 진행하였으며, 그 이후에는 1C-rate에서 사이클을 진행시켜 총 200사이클의 충방전을 실시한 결과를 측정한 그래프이다. 도 4를 참조하면, 1C-rate에서 200 사이클의 충방전을 실시한 뒤의 용량은 127mAh/g를 나타내었다. 이는, 충방전 사이클 횟수가 200회가 진행된 경우에도, 초기 용량 대비 72%의 용량을 유지한 것으로, 본 발명의 이차전지 제조예에 따른 이차전지는 우수한 용량 유지율을 가지며 안정성이 뛰어난 것임을 알 수 있다.

[0113] 도 5는 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이며, 도 6은 이차전지 제조예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량을 나타낸 그래프이다.

[0115] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 전기화학적 특성은 양극 활물질로 사용된 파우더가 밀링 공정을 수행하여 나노 입자화 과정을 거침에 따라, 입자의 표면적이 증대됨에 따라 우수하게 나타나는 결과로 사료된다. 이에 따라, 고용량 및 고에너지 밀도 특성을 갖는 이차전지를 제공할 수 있게 된다.

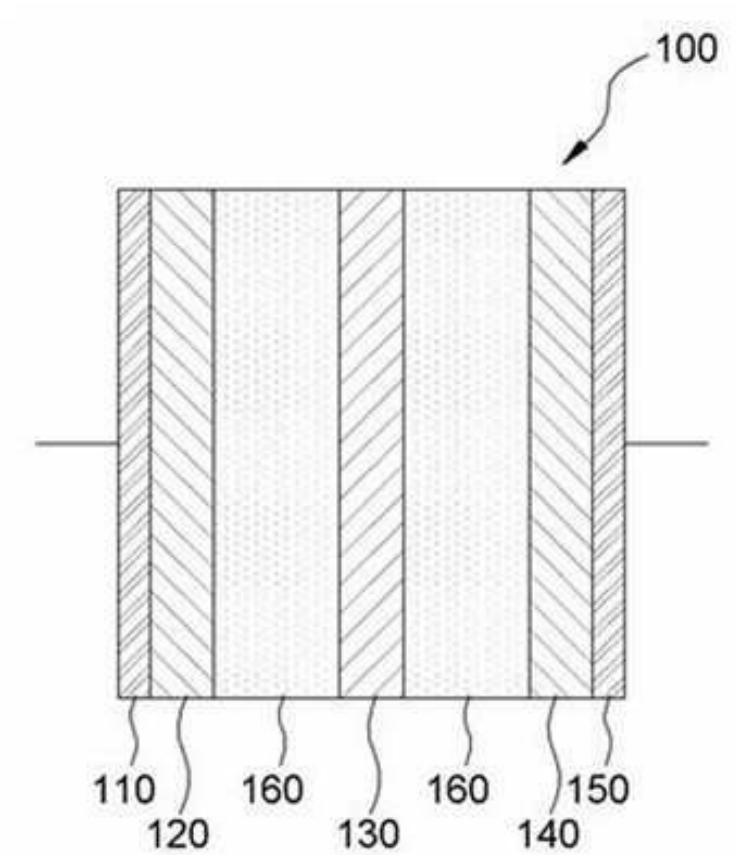
[0117] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

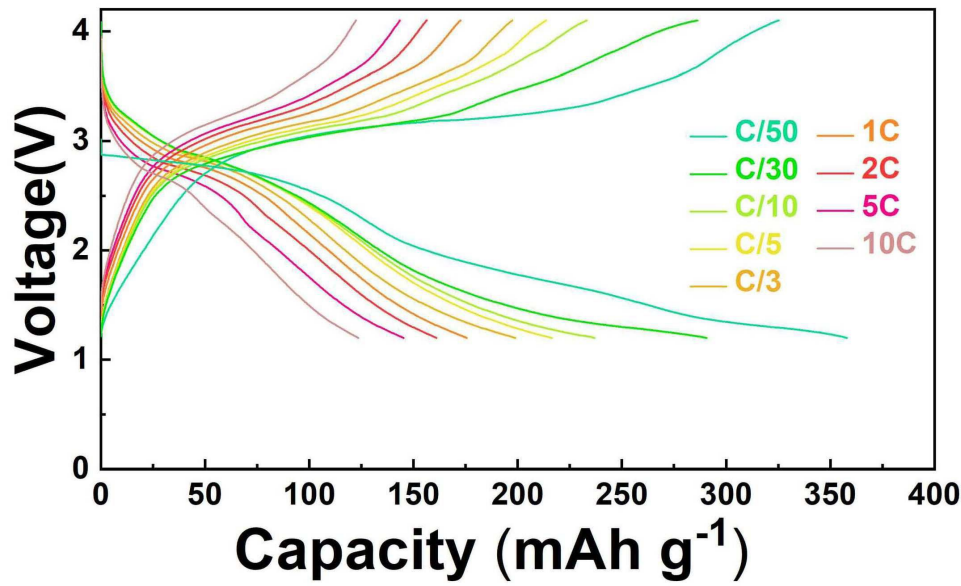
- [0119] 100 : 이차 전지
110 : 음극 집전체
120 : 음극 활물질층
130 : 세퍼레이터
140 : 양극 활물질층
150 : 양극 집전체
160 : 전해질

도면

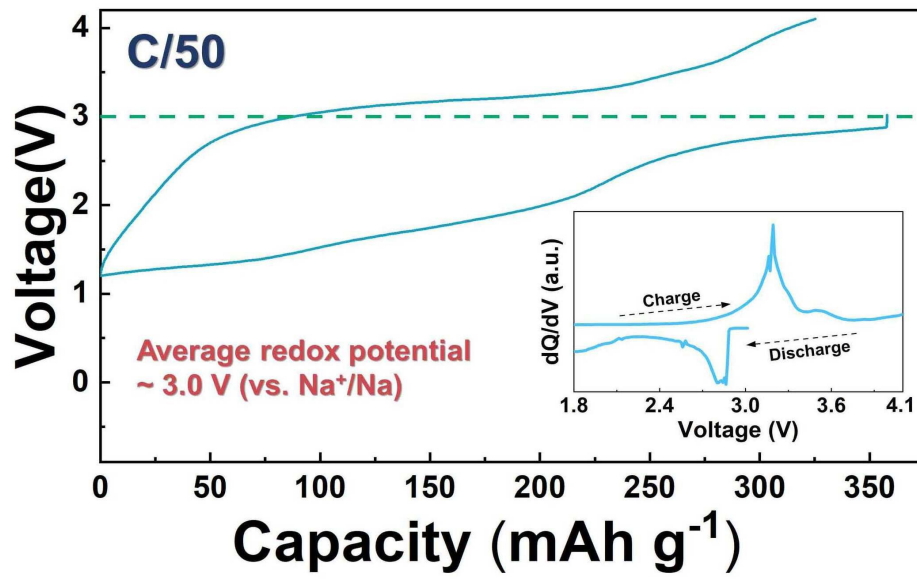
도면1



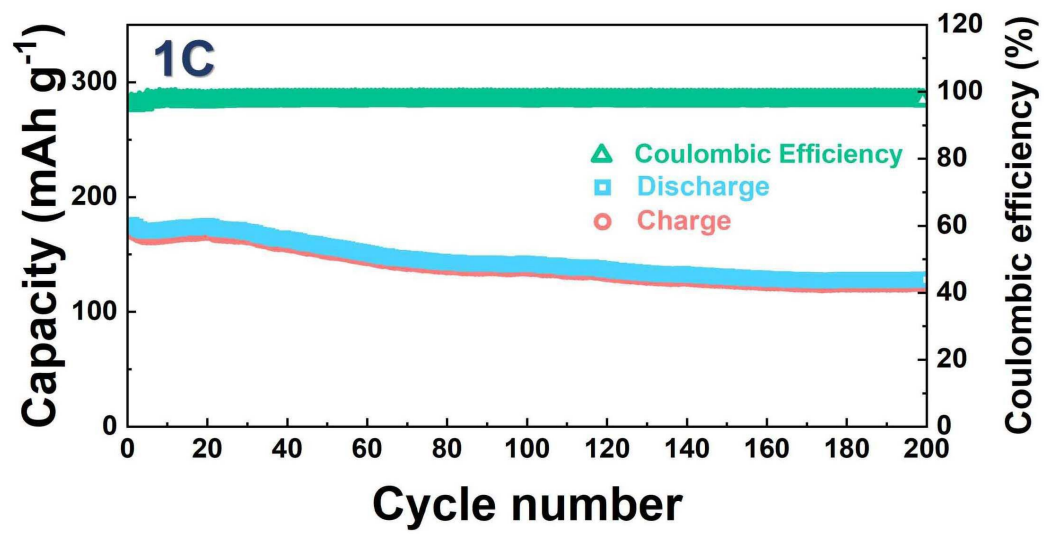
도면2



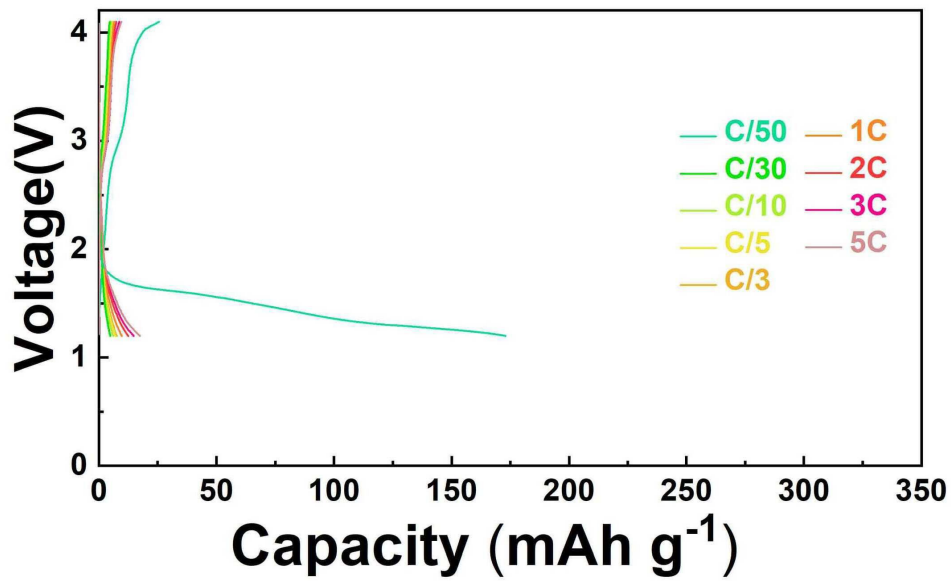
도면3



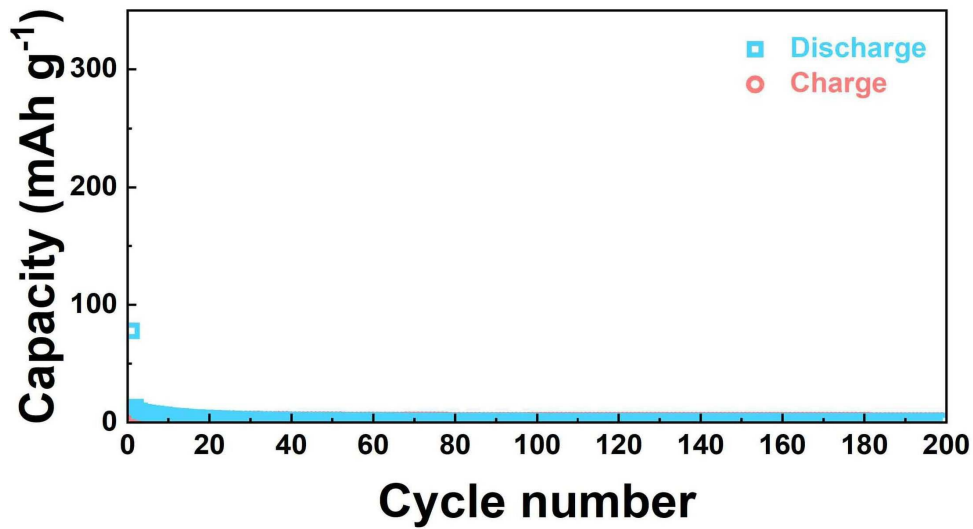
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

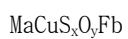
【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

청구항 1에 있어서,

상기 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질을 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 1족 알칼리 금속이고,

x는 1 내지 5의 정수이고,

y는 2 내지 9의 정수이고,

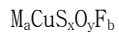
a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

【변경후】

청구항 1에 있어서,

상기 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지는 이차전지용 활물질을 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 1족 알칼리 금속이고,

x는 1 내지 5의 정수이고,

y는 2 내지 9의 정수이고,

a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.