(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월28일
(11) 등록번호 10-2282912
(24) 등록일자 2021년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (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 4/40 (2006.01) *H01M 4/46* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0127318
(22) 출원일자 2019년10월14일
심사청구일자 2019년10월14일
(65) 공개번호 10-2021-0044368
(43) 공개일자 2021년04월23일
(56) 선행기술조사문헌
Chenchen Wang et al., Bulk Bismuth as a High-Capacity and Ultralong Cycle-Life Anode for Sodium-Ion Batteries by Coupling with Glyme-Based Electrolytes, Adv. Mater. 2017, 29, 1702212 (2017.07.14.)*
Yi Cui et al., Electrochemical behavior of tin foil anode in half cell and full cell with sulfur cathode, Electrochimica Acta 294, 2019, 60-67 (2018.10.12.)*
Biao Zhang et al., Microsized Sn as Advanced Anodes in Glyme-Based Electrolyte for Na-Ion Batteries, Adv. Mater. 2016, 28, 9824-9830 (2016.09.20.)*
KR1020160063773 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안효준
경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환 나우빌)
안주현
경상남도 진주시 충의로 67,502동 1401호 (충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

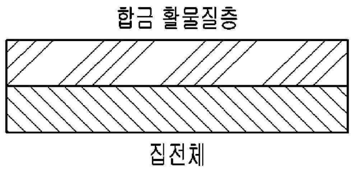
전체 청구항 수 : 총 15 항　　　　심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 **음극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 제1 금속을 포함하는 집전체; 및 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층;을 포함하고, 상기 집전체와 합금 활물질층에 포함되는 제1 금속은 동일한 금속이고, 상기 제 1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것이고, 상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것이고, 상기 합금 활물질층은 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/0445 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/40 (2013.01)
H01M 4/405 (2013.01)
H01M 4/466 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)

(72) 발명자

조규봉

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

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동)

김기원

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

김창현

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

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

공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 금속을 포함하는 집전체; 및

제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층;을 포함하고,

상기 집전체와 합금 활물질층에 포함되는 제1 금속은 동일한 금속이고,

상기 제 1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것이고,

상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것이고,

상기 집전체와 상기 합금 활물질층은 집전체와 합금 활물질층을 연결하는 원자 결합을 가지고,

상기 합금 활물질층은 마이크로 금속 입자가 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 것이고,

상기 합금 활물질층은 하기 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 포함하는 것인, 음극.

[화학식 1]

Na_aGa

(상기 화학식 1에서 $0 < a < 1/4$)

[화학식 2]

Na_bGe

(상기 화학식 2에서 $0 < b < 1$)

[화학식 3]

Na_cIn

(상기 화학식 3에서 $0 < c < 5/8$)

[화학식 4]

Na_dSn

(상기 화학식 4에서 $0 < d < 1$)

[화학식 5]

Na_eSb

(상기 화학식 5에서 $0 < e < 1$)

[화학식 6]

Na_fTl

(상기 화학식 6에서 $0 < f < 1/2$)

[화학식 7]

Na_gPb

(상기 화학식 7에서 $0 < g < 1$)

[화학식 8]

Na_hBi

(상기 화학식 8에서 $0 < h < 1$)

[화학식 9]

Li_iGa

(상기 화학식 9에서 $0 < i < 1/2$)

[화학식 10]

Li_jGe

(상기 화학식 10에서 $0 < j < 3$)

[화학식 11]

Li_kIn

(상기 화학식 11에서 $0 < k < 2$)

[화학식 12]

Li_lSn

(상기 화학식 12에서 $0 < l < 1$)

[화학식 13]

Li_mSb

(상기 화학식 13에서 $0 < m < 2$)

[화학식 14]

Li_nTl

(상기 화학식 14에서 $0 < n < 1$)

[화학식 15]

Li_oPb

(상기 화학식 15에서 $0 < o < 1$)

[화학식 16]

Li_pBi

(상기 화학식 16에서 $0 < p < 1$)

[화학식 17]

Mg_qGa

(상기 화학식 17에서 $0 < q < 1/2$)

[화학식 18]

Mg_rGe

(상기 화학식 18에서 $0 < r < 2$)

[화학식 19]

Mg_sIn

(상기 화학식 19에서 0 < s < 1/2)

[화학식 20]

Mg_tSn

(상기 화학식 20에서 0 < t < 2)

[화학식 21]

Mg_uSb

(상기 화학식 21에서 0 < u < 3/2)

[화학식 22]

Mg_vTl

(상기 화학식 22에서 0 < v < 1)

[화학식 23]

Mg_wPb

(상기 화학식 23에서 0 < w < 2)

[화학식 24]

Mg_yBi

(상기 화학식 24에서 0 < y < 3/2)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 합금 활물질층은 합금 활물질층 100질량% 기준으로 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 97 질량% 이상 포함하는 것인,

음극.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 마이크로 금속 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5 ㎛ 인 것인,

음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 합금 활물질층은 공극도가 50 내지 90 부피%인 것인,

음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 집전체 두께 대비 합금 활물질층의 두께(합금 활물질층 두께/집전체 두께)는 0.01 내지 200 인 것인,

음극.

청구항 8

제1항에 있어서,

하프셀에서 0.01 C의 전류밀도로 방전시 1사이클 방전용량 대비, 100사이클 방전용량의 유지율(retention)이 95% 이상인 것인,

음극.

청구항 9

제1항에 있어서,

하프셀에서 0.01 C의 전류밀도로 방전시 1사이클 방전용량 대비, 30사이클 방전용량의 유지율(retention)이 92% 이상인 것인,

음극.

청구항 10

제1항에 있어서,

하프셀에서 0.01 C의 전류밀도로 방전시 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이가 5% 이하인 것인,

음극.

청구항 11

제1 금속을 포함하는 금속 포일 음극, 및 제2 금속을 포함하는 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계;

상기 하프-셀(half-cell)을 방전 그래프 상의 최초 평탄 전압 구간 경계점의 방전용량 미만으로 방전시켜 상기 금속 포일 음극의 일면에 합금 활물질층이 형성하는 단계; 및

상기 일면에 합금 활물질층이 형성된 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 제1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi 를 포함하는 군에서 선택된 것이고,

상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것이고,

상기 합금 활물질층은 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하고,

상기 합금 활물질층이 형성된 음극은 집전체와 상기 합금 활물질층이 집전체와 합금 활물질층을 연결하는 원자 결합을 가지고,

상기 합금 활물질층은 마이크로 금속 입자가 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 합금 활물질층이 형성하는 단계에서

방전용량을 1107mAh/g 미만으로 제어하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서

상기 알칼리 금속이 Li인 경우,

상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 1623mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 700mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 660mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 525mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 569mAh/g 미만으로 제어하는 것이고,

상기 알칼리 금속이 Na인 경우,

상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 96mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 369mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 145mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 220mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 65mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 129mAh/g 미만으로 제어하는 것이고,

상기 알칼리 금속이 Mg인 경우,

상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 452mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 738mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 116mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 330mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 131mAh/g 미만으로 제어하거나,

상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 259mAh/g 미만으로 제어하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계 이전에,

금속을 압연하여 금속 포일 음극을 형성하는 단계를 더 포함하는 것인,

이차 전지의 제조 방법.

청구항 16

양극;

전해질; 및

제1항, 제3항, 및 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 것인,

이차 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것인.

이차 전지.

청구항 18

제17항에 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), 다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것인,

이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수 방출할 수 있는 합금 활물질층을 포함하는 음극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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] 그러나, 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] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 고용량, 및 우수한 사이클 특성을 가지는 합금 활물질층을 포함하는 음극, 및 이를 포함하는 이차 전지, 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 제1 금속을 포함하는 집전체; 및

[0011] 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층;을 포함한다.

[0012] 상기 집전체와 합금 활물질층에 포함되는 제1 금속은 동일한 금속일 수 있다.

[0013] 상기 제 1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0014] 상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0015] 상기 합금 활물질층은 하기 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] Na_aGa

[0018] $0 < a < 1/4$

[0019] [화학식 2]

[0020] Na_bGe

[0021] $0 < b < 1$

[0022] [화학식 3]

[0023] Na_cIn

[0024] $0 < c < 5/8$

[0025] [화학식 4]

[0026] Na_dSn

[0027] $0 < d < 1$

[0028] [화학식 5]

[0029] Na_eSb

[0030] $0 < e < 1$

[0031] [화학식 6]

[0032] Na_fTl

[0033] $0 < f < 1/2$

[0034] [화학식 7]

[0035] Na_gPb

[0036] $0 < g < 1$

[0037] [화학식 8]

[0038] Na_hBi

[0039] $0 < h < 1$

[0040] [화학식 9]

[0041] Li_iGa

[0042] $0 < i < 1/2$

[0043] [화학식 10]

[0044] Li_jGe

[0045] $0 < j < 3$

[0046] [화학식 11]

[0047] Li_kIn

[0048] $0 < k < 2$

[0049] [화학식 12]

[0050] Li_lSn

[0051] $0 < l < 1$

[0052] [화학식 13]

[0053] Li_mSb

[0054] $0 < m < 2$

[0055] [화학식 14]

[0056] Li_nTl

[0057] $0 < n < 1$

[0058] [화학식 15]

[0059] Li_oPb

[0060] $0 < o < 1$

[0061] [화학식 16]

[0062] Li_pBi

[0063] $0 < p < 1$

[0064] [화학식 17]

[0065] Mg_qGa

[0066] $0 < q < 1/2$

[0067] [화학식 18]

[0068] Mg_rGe

[0069] $0 < r < 2$

[0070] [화학식 19]

[0072] *Mg_sIn

[0073] $0 < s < 1/2$

[0074] [화학식 20]

[0076] *Mg_tSn

[0077] $0 < t < 2$

[0078] [화학식 21]

[0079] Mg_uSb

[0080] $0 < u < 3/2$

[0081] [화학식 22]

[0082] Mg_vTl

[0083] $0 < v < 1$

[0084] [화학식 23]

[0085] Mg_wPb

[0086] $0 < w < 2$

[0087] [화학식 24]

[0088] Mg_yBi

[0089] $0 < y < 3/2$

[0090] 상기 집전체와 상기 합금 활물질층은 집전체와 합금 활물질층을 연결하는 원자 결합을 가지는 것일 수 있다.

[0091] 상기 합금 활물질층은 합금 활물질층 100질량% 기준으로 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 97 질량% 이상 포함하는 것일 수 있다.

[0092] 상기 합금 활물질층은 마이크로 금속 입자가 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0093] 상기 마이크로 금속 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5 ㎛ 인 것일 수 있다.

[0094] 상기 합금 활물질층은 공극도가 50 내지 90 부피%인 것일 수 있다.

[0095] 상기 집전체 두께 대비 합금 활물질층의 두께(합금 활물질층 두께/집전체 두께)는 0.01 내지 200 인 것일 수 있다.

[0096] 1사이클 방전용량 대비, 100사이클 방전용량의 유지율(retention)이 95% 이상인 것일 수 있다.

[0097] 1사이클 방전용량 대비, 30사이클 방전용량의 유지율(retention)이 92% 이상인 것일 수 있다.

[0098] 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이가 5% 것일 수 있다.

[0099] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지 제조 방법은 금속 포일 음극, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계; 상기 하프-셀(half-cell)을 방전 그래프 상의 최초 평탄 전압 구간 경계점 미만으로 방전시켜 상기 금속 포일 음극의 일면에 합금 활물질층이 형성하는 단계; 및 상기 일면에 합금 활물질층이 형성된 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0100] 상기 금속 포일 음극은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi 를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0101] 상기 합금 활물질층이 형성하는 단계에서 방전 용량을 1107mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0102] 상기 합금 활물질층이 형성하는 단계는 하기 계산식 1을 만족하도록 방전용량을 제어하는 것일 수 있다.

[0103] [계산식 1] 0 < 100 * (초기 평탄 전압 구간 경계점의 방전용량/완전 방전시 전체 이론 방전용량) < 100.

[0104] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서 상기 알칼리 금속이 Li인 경우, 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 1623mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 700mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 660mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 525mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 569mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0105] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서 상기 알칼리 금속이 Na인 경우, 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 96mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 369mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 145mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 220mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 65mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 129mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0106] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서 상기 알칼리 금속이 Mg인 경우, 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 452mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 738mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 116mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 330mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 131mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 259mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0107] 상기 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계 이전에, 금속을 압연하여 금속 포일 음극을 형성하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0108] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 양극; 전해질; 및 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 포함하는 것일 수 있다.

[0109] 상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0110] 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), 다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0111] 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0112] 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.

[0114] *상기 분리막은 기공이 1μm 내지 50μm인 마이크로 기공 분리막인 것일 수 있다. 구체적으로, 3μm 내지 50μm, 5μm 내지 50μm, 10μm 내지 50μm, 또는 15μm 내지 50μm 일 수 있다.

[0115] 상기 나노 기공 분리막의 두께는 5μm 내지 1mm일 수 있다. 구체적으로, 10μm 내지 1mm, 15μm 내지 1mm, 20μm 내지 1mm, 25μm 내지 1mm 일 수 있다.

[0116] 상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 1μm 내지 50μm인 것일 수 있다. 구체적으로, 3μm 내지 50μm, 5μm 내지 50μm, 8μm 내지 50μm, 또는 10μm 내지 50μm일 수 있다.

[0117] 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.

[0118] 상기 분리막은 나노 기공 분리막 및 마이크로 기공 분리막을 포함하는 다중 분리막일 수 있다.

발명의 효과

[0120] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화 및 탈합금화에 의해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 흡수하고 방출할 수 있는 합금 활물질층을 적용함으로써, 전극 용량을 향상시킬 수 있다.

[0121] 합금 활물질층의 조성, 및 합금화 정도를 제어함으로써, 충방전시 활물질의 부피 변화에 따른 활물질층이 균열, 및 분쇄를 억제하고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0123] 도 1은 본원 일 구현예에 따른 전극의 구조를 나타낸 개략도이다.

도 2는 하프-셀의 구조를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 음극을 제조하기 위한 전기화학적 반응 구간을 표시한 방전 그래프이다.

도 4는 실시예 1 음극의 합금 활물질층의 사진이다.

도 5는 실시예 1 음극의 집전체의 사진이다.

도 6은 실시예 1 음극의 합금 활물질층의 SEM사진이다.

도 7은 실시예 1 음극의 EDS spectrum 이다.

도 8은 실시예 1 음극의 0.01 C의 전류밀도에서 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9은 실시예 1 음극의 0.01 C의 전류밀도에서 충·방전 곡선을 나타낸다.

도 10는 실시예 2 음극의 합금 활물질층의 사진이다.

도 11은 실시예 2 음극의 집전체 사진이다.

도 12은 실시예 2 음극의 0.01 C에서의 충·방전 곡선이다.

도 13 실시예 2 Bi 전극의 방전 그래프이다.

도 14 실시예 2의 Bi 음극 1 내지 30 사이클 동안의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 15는 실시예 1의 전극($Na_{0.22}Sn$ 합금 활물질층을 포함하는 음극)을 1회 충방전 사이클을 수행한 후의 전극 실제 사진이다.

도 16 은 비교예 1 전극의 실제 사진이다.

도 17은 비교예 2 전극의 분리막 제거 후 실제 사진이다.

도 18은 Sn 전극 방전 그래프이다.

도 19은 풀-셀의 구조를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0124] 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.

[0126] 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.

[0127] 층, 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.

[0128] 본 명세서에서 평탄 전압 구간은 분극 및 전압강하에 의한 전압 변동이 없는 정상적인 연속된 방전과정에서, 1 mAh/g용량의 미소영역 내에 임의의 지점의 기울기가 -0.1dv/d(mAh/g) 내지 0.1dv/d(mAh/g)로 연속적으로 연결된 전압 구간으로 정의한다. 최초 평탄 전압 구간은 이러한 구간 중에 방전시의 첫번째로 나타나는 구간으로 정의한다. 다시 설명하자면, 평탄 전압 구간은 GITT (galvanostatic Intermittent Titration Technique) 실험에서 OCV(Open circuit voltage)가 방전과정에서 동일한 구간으로 정의하며, 방전 시작 후 10 mAh/g 이후의 OCV가 동일하게 유지되는 곳까지를 최초 평탄 전압 구간이라고 정의한다.

[0129] 즉, 방전을 하면서 OCV를 같이 측정하는 GITT로 방전을 하게 되면, 동일한 평탄 전압 구간에서 동일한 OCV가 나타나게 되므로, 동일한 OCV를 연속적으로 가지는 구간을 평탄 전압 구간으로 볼 수 있다.

[0130] 본 명세서에서 최초 평탄 전압 구간 경계점은 방전시의 첫번째로 나타나는 평탄 전압 구간이 종료되는 지점을 의미한다.

[0131] 도 18은 평탄 전압 구간의 이해를 돕기 위하여, Sn 금속을 양극으로, Na금속을 음극으로 한 하프-셀의 방전 그래프를 나타낸 것이다. 도 18을 보면, 방전용량이 0 내지 226 mAh/g-Sn 인 구간에 최초 평탄 전압 구간이고, 226 mAh/g-Sn 인 지점이 최초 평탄 전압 구간 경계점임을 확인할 수 있다.

[0133] 본 명세서에서 합금화 소재는 소듐 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 전기화학적으로 반응하여 합금화함으로써 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 흡장 방출할 수 있는 금속은 이에 포함될 수 있다.

[0134] 상기 합금화 소재와의 합금화 및 탈합금화 반응을 통하여 흡수 및 방출될 수 있는 물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속일 수 있으며, 합금화 및 탈합금화 반응은 다음의 화학반응식을 갖는다.

[0135] $xA + M \leftrightarrow A_xM$

[0136] 상기 화학반응식에서 A는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고, M은 합금화 소재이다.

[0137] 이때, x의 값이 대부분 1을 넘기 때문에 합금화 소재는 대부분 높은 이론용량을 나타낸다.

[0138] 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.

[0139] 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

[0141]

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

[0142] 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 충방전할 때, 전극 활물질에서 합금화 및 탈합금화가 일어나고, 합금화 소재에 부피 팽창 및 수축의 부피변화를 발생시키는 본질적인(intrinsic) 문제를 야기시킨다. 즉, 충방전에 의한 부피 변화는 합금화 소재 내에 내부응력(internal stress)을 야기시키고, 이는 전극 활물질(층)의 균열(crack) 생성으로 이어지며, 마침내는 균열이 성장하여, 전극 활물질(층)이 쪼개지고, 이는 전극 활물질이 더 작은 입자로 분쇄(pulverization)되는 과정으로 이어진다. 이 같은 전극 활물질(층)의 분쇄 등에 의하여 전극 활물질(층)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 메카니즘을 갖는 전극은 짧은 충방전 사이클 수명을 갖게 된다.

[0143] 이러한 전극 활물질의 충방전시 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.

[0144] 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.

[0145] 충방전시 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 감소시키게 된다.

[0146] 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. 마찬가지 이유로 면적당 전극의 적재량을 향상시키기 위해 두께를 증가시키기도 어렵다.

[0147] 더욱이, 위와 같은 방법을 모두 사용하여도, 본질적인 문제인 충방전 사이클 중 발생하는 부피변화에 의한 전극 활물질층의 분쇄, 용량 감소, 및 사이클 특성 저하 문제를 근원적으로 해결할 수 없다.

[0149] 본원은 높은 용량을 가지는 전극 활물질을 포함함으로써, 고용량 전극을 실현할 수 있을 뿐만 아니라, 집전체와 활물질층 간의 견고한 결합, 및 접촉성이 우수한 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다. 결과적으로, 이러한 음극을 적용한 이차 전지는 향상된 충방전 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0150] 더불어, 미세화된 전극 활물질 분말을 이용하지 않고도 미세한 전극 활물질 입자가 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 합금 활물질층을 형성할 수 있으며, 간단한 방법에 의하여 저비용으로 전해질과의 접촉성이 향상된 고용량의 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 전지를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[0151] 또한, 본원의 이차 전지용 음극의 활물질층은 도전재 및/또는 바인더를 필수적으로 포함하지 않으므로, 전지 용량을 향상시킬 수 있다.

[0153] <u>음극</u>

[0154] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 제1 금속을 포함하는 집전체, 및 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층을 포함한다.

[0155] 상기 집전체와 합금 활물질층에 포함되는 제1 금속은 동일한 금속이고, 상기 제 1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것이고, 상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된다.

[0156] 상기 합금 활물질층은 하기 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 포함한다.

[0157] [화학식 1]

[0158] Na_aGa

[0159] (상기 화학식 1에서 $0 < a < 1/4$)

[0160] [화학식 2]

[0161] Na_bGe

[0162] (상기 화학식 2에서 $0 < b < 1$)

[0163] [화학식 3]

[0164] Na_cIn

[0165] (상기 화학식 3에서 $0 < c < 5/8$)

[0166] [화학식 4]

[0167] Na_dSn

[0168] (상기 화학식 4에서 $0 < d < 1$)

[0169] [화학식 5]

[0170] Na_eSb

[0171] (상기 화학식 5에서 $0 < e < 1$)

[0172] [화학식 6]

[0173] Na_fTl

[0174] (상기 화학식 6에서 $0 < f < 1/2$)

[0175] [화학식 7]

[0176] Na_gPb

[0177] (상기 화학식 7에서 $0 < g < 1$)

[0178] [화학식 8]

[0179] Na_hBi

[0180] (상기 화학식 8에서 $0 < h < 1$)

[0181] [화학식 9]

[0182] Li_iGa

[0183] (상기 화학식 9에서 $0 < i < 1/2$)

[0184] [화학식 10]

[0185] Li_jGe

[0186] (상기 화학식 10에서 $0 < j < 3$)

[0187] [화학식 11]

[0188] Li_kIn

[0189] (상기 화학식 11에서 $0 < k < 2$)

[0190] [화학식 12]

[0191] Li_lSn

[0192] (상기 화학식 12에서 $0 < l < 1$)

[0193] [화학식 13]

[0194] Li_mSb

[0195] (상기 화학식 13에서 $0 < m < 2$)

[0196] [화학식 14]

[0197] Li_nTl

[0198] (상기 화학식 14에서 $0 < n < 1$)

[0199] [화학식 15]

[0200] Li_oPb

[0201] (상기 화학식 15에서 $0 < o < 1$)

[0202] [화학식 16]

[0203] Li_pBi

[0204] (상기 화학식 16에서 $0 < p < 1$)

[0205] [화학식 17]

[0206] Mg_qGa

[0207] (상기 화학식 17에서 $0 < q < 1/2$)

[0208] [화학식 18]

[0209] Mg_rGe

[0210] (상기 화학식 18에서 $0 < r < 2$)

[0211] [화학식 19]

[0212] Mg_sIn

[0213] (상기 화학식 19에서 0 < s < 1/2)

[0214] [화학식 20]

[0215] Mg_tSn

[0216] (상기 화학식 20에서 0 < t < 2)

[0217] [화학식 21]

[0218] Mg_uSb

[0219] (상기 화학식 21에서 0 < u < 3/2)

[0220] [화학식 22]

[0221] Mg_vTl

[0222] (상기 화학식 22에서 0 < v < 1)

[0223] [화학식 23]

[0224] Mg_wPb

[0225] (상기 화학식 23에서 0 < w < 2)

[0226] [화학식 24]

[0227] Mg_yBi

[0228] (상기 화학식 24에서 0 < y < 3/2)

[0230] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 나타낸 도면이다. 제1 금속을 포함하는 집전체, 및 집전체 상에 제1 금속과 제2 금속의 합금을 포함하는 합금 활물질층이 위치하는 구조를 가진다.

[0232] 상기 집전체와 합금 활물질층은 원자 결합을 가지는 것일 수 있다.

[0233] 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 음극은 제1 금속 포일의 일면에 합금 활물질층을 형성함으로써 제조되는 것으로, 바인더 등을 포함하는 활물질 조성물을 집전체 상에 도포하거나, 별도로 제조된 활물질층을 집전체 상에 부착하는 것이 아니다. 즉, 본원의 음극은 집전체와 활물질층이 초기에 같은 물질내의 원자 결합을 하고 있었으며, 활물질층이 형성된 후에도 집전체와 활물질층 간의 원자 결합은 완전히 끊어지지 않는다. 따라서, 집전체와 합금 활물질층 간의 접착력이 강하기 때문에 집전체로부터 활물질층의 이탈을 억제할 수 있고, 사이클 특성이 우수하며, 계면에서의 접촉특성이 우수하다는 이점이 있다.

[0235] 제1 금속은 제2 금속과의 합금화 및 탈합금화에 의하여 제2 금속을 흡수 및 방출할 수 있는 금속이다. 구체적으로, 상기 제 1 금속은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 제2 금속은 Na, Li, 및 Mg를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0236] 상술한 제1 금속들은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과의 합금화에 의해 높은 용량을 구현할 수 있는 이점이 있다. 그러나, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과의 합금화시 큰 부피 변화로 인하여 반복적인 충방전 수행시 활물질층에 균열이 발생하고, 분쇄되어 활물질층의 전기적 연결이 끊어지거나, 집전체로부터 탈락되어 싸이클 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0237] 본 발명의 일 구현예에 따르는 경우, 화학식 1 내지 24로 표시되는 합금 활물질층을 포함하는 음극을 적용함으로써, 반복적인 충방전에 따른 균열 발생 및 활물질 입자 및/또는 활물질층이 분쇄되어 활물질층의 전기적 연결이 끊어지는 문제를 해결할 수 있다.

[0239] 상기 합금 활물질층은 합금 활물질층 100 질량% 기준으로 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 97 질량% 이상 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 화학식 1 내지 24 중 어느 하나로 표시되는 합금을 97 내지 100 질량%, 99 내지 100 질량%, 99.7 내지 100 질량%, 97 질량% 이상 및 100 질량% 미만, 99 질량% 이상 및

100 질량% 미만, 또는 99.7 질량% 이상 및 100 질량% 미만포함하는 것일 수 있다. 더불어, 잔부로서 불가피한 불순물 또는 기타 금속이 포함될 수 있다.

[0242] 이와 같이 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 바인더 또는 도전재 등 전기화학적으로 반응하지 않는 물질을 포함하지 않고, 거의 100 질량%의 활물질로 구성됨으로써, 전극의 전체 용량을 증가시킬 수 있다. 또한, 분말 형태의 활물질을 이용하여 제조한 활물질층과 비교하여 가공밀도가 높은 이점이 있다.

[0244] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극, 및 이의 합금 활물질층은 다음과 같은 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0245] 상기 합금 활물질층은 마이크로 금속 입자가 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0246] 상기 합금 활물질층은 공극도가 50 내지 90 부피% 인 것일 수 있다. 구체적으로, 60 내지 90 부피%, 70 내지 90 부피%, 또는 75 내지 85 부피%일 수 있다.

[0247] 상기 마이크로 금속 입자는 평균 직경이 0.1 내지 5㎛ 인 것일 수 있다. 구체적으로, 0.1 내지 3 ㎛, 0.1 내지 2 ㎛, 0.2 내지 1 ㎛, 0.2 내지 0.8 ㎛, 또는 0.2 내지 0.5 ㎛일 수 있다.

[0248] 이러한 합금 활물질층의 형태는 활물질층의 비표면적을 증가시켜, 전해질과의 접촉 면적을 증가시키기 때문에 단위면적당 전류를 감소시킴으로써, 전지의 내부저항 감소, 과전압 감소, 및 충방전 속도 향상이 가능하다.

[0249] 이러한 합금 활물질층의 형태는, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법에 의하여 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0251] 상기 집전체 두께 대비 합금 활물질층의 두께(합금 활물질층 두께/집전체 두께)는 0.01 내지 200 인 것일 수 있다. 구체적으로, 0.1 내지 180, 또는 0.5 내지 160 일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 음극은 제1 금속 포일의 일면에 합금 활물질층을 형성함으로써 제조되는 것으로서, 합금 활물질층 제조시 방전 그래프 상에서 최초 평탄 전압 구간 경계점 미만으로 방전시켜 화학식 1 내지 24 중에서 선택된 합금을 포함하는 합금 활물질층을 형성하는 방법에 의한다. 따라서, 이와 같은 제조 방법으로 제조된 음극의 경우 집전체 두께 대비 합금 활물질층의 두께가 상기 범위 내인 음극이 제조될 수 있다.

[0253] 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 음극은 제1 금속 포일의 일면에 합금 활물질층을 형성함으로써 제조되는 것으로, 바인더 등을 포함하는 활물질 조성물을 집전체 상에 도포하거나, 별도로 제조된 활물질층을 집전체 상에 부착하는 것이 아니다. 즉, 본원의 음극은 집전체와 활물질층이 초기에 같은 물질내의 원자 결합을 하고 있었으며, 활물질층이 형성된 후에도 집전체와 활물질층 간의 원자 결합은 완전히 끊어지지 않는다. 따라서, 집전체와 합금 활물질층 간의 접착력이 강하기 때문에 집전체로부터 활물질층의 이탈을 억제할 수 있고, 사이클 특성이 우수하며, 계면에서의 접촉특성이 우수하다는 이점이 있다.

[0255] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 1사이클 방전용량 대비 100사이클 방전용량의 유지율(retention)이 95% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 97 내지 100%. 98 내지 100%, 99 내지 100%, 또는 99.5 내지 100%일 수 있다. 이는 후술하는 실시예 1의 사이클 특성 그래프를 보면, 1사이클 방전용량 대비 100사이클 방전용량이 거의 99% 이상, 거의 100%에 가깝게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 집전체와 활물질층이 초기에 같은 물질내의 원자 결합을 하고 있었으며, 활물질층의 격자 내로 이온을 흡수하여 새로운 상을 만들더라도 활물질층과 집전체 사이에 원자간 결합을 유지하기 때문이다.

[0256] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 1사이클 방전용량 대비 30사이클 방전용량의 유지율(retention)이 85% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로, 85 내지 100%. 90 내지 100%, 92 내지 100%, 또는 93 내지 100%일 수 있다.

[0258] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극은 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이가 5% 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 0 % 초과 및 5 % 이하, 0 % 초과 및 3 % 이하, 0 % 초과 및 1 % 이하, 또는 0 % 초과 및 0.3 % 이하인 것일 수 있다.

[0259] 후술하는 실시예 1의 사이클 특성 그래프를 보면, 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이가 0%에 가깝게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 활물질층의 활성화가 1사이클에 완전히 종료되며 2사이클부터 집전체와 활물질층이 원자간 결합을 유지하면서 충방전이 이루어지기 때문인 것으로 파악된다.

[0261] <u>이차 전지의 제조 방법</u>

[0262] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 제조 방법은 금속 포일 음극, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을

포함하는 금속 전극을 포함하는 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계; 상기 하프-셀(half-cell)을 방전 그래프 상의 최초 평탄 전압 구간 경계점 미만으로 방전시켜 상기 금속 포일 음극의 일면에 합금 활물질층이 형성하는 단계; 및 상기 일면에 합금 활물질층이 형성된 음극, 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 풀-셀(full-cell)를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0263] 상기 금속 포일 음극은 Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, 및 Bi 를 포함하는 군에서 선택된 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0265] 상기 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계는 금속 포일 음극을 양극에 배치하고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 금속 전극을 음극에 배치하여 하프-셀을 구성하는 것일 수 있다.

[0266] 이때, 금속 포일 음극에서는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 합금화가 발생하여 금속 포일 음극의 일면에 합금 활물질층이 형성된다.

[0267] 도 2는 하프-셀(half-cell)의 구조를 일 예시로서 도시하고 있다.

[0268] 상기 금속 포일 음극의 일면에 합금 활물질층이 형성하는 단계는 상기 하프-셀(half-cell)을 방전 그래프 상의 최초 평탄 전압 구간 경계점 미만으로 방전시키는 것일 수 있다.

[0269] 상기 합금 활물질층이 형성하는 단계에서 방전 용량을 1107mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0270] 제1 금속, 및 제2 금속의 종류에 따라 초기 평탄 전압 구간 경계점의 방전용량, 및 완전 방전시 전체 이론 방전용량이 달라질 수 있다. 각각의 금속에 따른 구체적인 값은 하기 표 2에 기재하였다.

[0271] 너무 많이 방전시키는 경우 금속 포일 음극에 균열이 발생하여, 전극의 사이클 특성이 열위해질 수 있고 집전체가 완전히 활물질층으로 변하는 문제가 발생할 수 있다. 너무 적게 방전 시키는 경우 가용 용량이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 상기 최초 평탄 전압 구간 경계점 미만으로 방전시키는 경우 균열이 발생하지 않은 합금 활물질층을 형성할 수 있다. 균열이 발생하지 않으면 활물질층의 어떠한 방향으로도 전자의 이동이 용이하기 때문에 활물질층의 모든 활물질 원자들이 반응하기에 용이할 수 있다.

[0273] 구체적으로, 상기 합금 활물질층이 형성하는 단계는 하기 계산식 1을 만족하도록 방전용량을 제어하는 것일 수 있다.

[0274] [계산식 1] 0 < 100 * (초기 평탄 전압 구간 경계점의 방전용량/완전 방전시 전체 이론 방전용량) < 100.

표 2

[0276]

	Li				Na				Mg			
	A_xM에서 x값	(완전 방전시) 전체 방전용량 (mAh/g)	최초 평탄 전압 구간평탄 전압 구간 경계점의 방전용량 (mAh/g)	계산식 1	A_xM에서 x값	(완전 방전시) 전체 방전용량 (mAh/g)	초기 평탄 전압 구간평탄 전압 구간 경계점의 방전용량 (mAh/g)	계산식 1	A_xM에서 x값	(완전 방전시) 전체 방전용량 (mAh/g)	초기 평탄 전압 구간평탄 전압 구간 경계점의 방전용량 (mAh/g)	계산식 1
Sn	<1	993	226	<22.7	<1	847	226	<26.7	<2	452	452	<100
Bi	<1	385	128	<33.3	<1	385	128	<33.3	<3/2	192	192	<100
Ga	<1/2	769	192	<25	<1/4	217	96	<44.3	<1/2	961	192	<20
Ge	<3	1623	1107	<68.2	<1	1107	369	<33.3	<2	738	738	<100
In	<2	700	467	<66.7	<5/8	233	145	<62.5	<1/2	664	116	<17.6
Sb	<2	660	440	<66.7	<1	660	220	<33.3	<3/2	330	330	<100
Tl	<1	525	131	<25	<1/2	787	65	<8.3	<1	328	131	<40
Pb	<1	569	129	<22.7	<1	485	129	<26.7	<2	259	259	<100

[0277] 표 2의 A_xM에서 A는 제2 금속이고, M은 제1 금속이다.

[0278] 제1 금속, 및 제2 금속의 종류에 따라 방전 그래프에서 평탄 전압 구간평탄 전압 구간은 1개 이상일 수 있다. 예를 들어, 제2 금속이 마그네슘(Mg)이고, 제1 금속이 Sn, Bi, Ge, Sb, 또는 Pb 인 경우 평탄 전압 구간평탄 전

압 구간은 1개일 수 있다. 이와 같이 평탄 전압 구간평탄 전압 구간이 1개인 경우, 방전 용량은 해당 평탄 전압 구간평탄 전압 구간이 종료되는 지점(즉, 완전 방전되는 지점)이 최초 평탄 전압 구간평탄 전압 구간 경계점이다. 즉, 이러한 경우, 합금 활물질층을 형성하는 단계는 완전 방전되는 지점 미만으로 제어되는 것일 수 있다.

[0280] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서, 상기 알칼리 금속이 Li인 경우,

[0281] 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 1623mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 700mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 660mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 525mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 569mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0283] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서 상기 알칼리 금속이 Na인 경우,

[0284] 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 226mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 128mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 96mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 369mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 145mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 220mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 65mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 129mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0286] 상기 합금 활물질층을 형성하는 단계에서 상기 알칼리 금속이 Mg인 경우,

[0287] 상기 금속 포일 음극은 Sn 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 452mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Bi 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ga 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 192mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Ge 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 738mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 In 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 116mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Sb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 330mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Tl 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 131mAh/g 미만으로 제어하거나, 상기 금속 포일은 Pb 금속 포일 음극이고, 방전용량을 0 초과, 및 259mAh/g 미만으로 제어하는 것일 수 있다.

[0289] 상기 합금 활물질층이 형성하는 단계에서 방전 전류를 0.01 C-rate 내지 1 C-rate로 제어하는 것일 수 있다. 구체적으로 방전 전류는 0.01 C-rate 내지 0.1 C-rate에서 방전하는 시간으로 제어할 수 있다. 방전 전류가 너무 큰 경우 금속 포일 음극의 합금화 반응이 잘 이루어 지지 않을 수 있으며, 방전 전류가 너무 작은 경우 공정 시간이 길어져 공정 효율이 저하될 수 있다.

[0291] 상기 하프-셀(half-cell)를 구성하는 단계 이전에, 금속 포일 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다

[0292] 상기 금속 포일 전극을 형성하는 단계는 금속을 압연하여 금속 포일 음극을 형성하는 것일 수 있다.

[0293] 이에 따라 간단한 방법으로 금속 포일 전극을 형성할 수 있고, 전극의 두께, 모양 및 크기를 용이하게 조절할 수 있다.

[0294] 또한, 해당 금속 포일 전극의 일면에 합금 활물질층을 형성함으로써, 간단한 공정에 의하여 사이클 특성이 향상된 고용량 음극을 제조할 수 있다.

[0296] 도 19는 일 예시로서 풀-셀(full-cell)의 구조를 도시하고 있다.

[0297] 상기 풀-셀(full-cell)를 제조하는 단계는 도 19와 같은 구조로 풀-셀(full-cell)을 구성하는 것일 수 있다.

[0299] <u>이차 전지</u>

[0300] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 양극; 전해질; 및 상술한 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 포함한

다.

[0301] 상기 전해질은 금속염, 및 에테르계 용매를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 금속염은 $NaPF_6$, $NaClO_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaBF_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiBF_4$, LiTFSI, $Mg(PF_6)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Mg(CF_3SO_3)_2$, $Mg(BF_4)_2$, $Mg(TFSI)_2$, $Mg(HMDS)_2$, 및 $MgCl_2$ 를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다.

[0302] 상기 에테르계 용매는 DME, TEGDME, DEGDME, PEGDME, 및 PEO를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0303] 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),다이옥솔란(Dioxolane, DOL) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다. 상기 용매를 포함하는 경우 금속 표면에 SEI 형성 억제, 이온전도도 향상, 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 전극에 대하여 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0304] 상기 양극은 CuS. Cu_2S, NiS, Ni_3S_2, NiS_2, TiS_2, 및 MoS_3 를 포함하는 군에서 선택된 것을 포함할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 해당 기술분야에서 이차 전지의 양극으로 적용될 수 있는 것은 이에 포함될 수 있다.

[0306] 도 19는 일 예시로서 풀-셀(full-cell)의 구조를 도시하고 있다.

[0307] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는, 상기 양극과 음극 사이에 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0308] 상기 분리막은 나노 기공 분리막일 수 있다.

[0309] 상기 나노 기공 분리막은 기공이 10nm 내지 100nm일 수 있다.

[0310] 상기 범위를 만족하는 경우 전지 충방전에 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, 충방전 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.

[0311] 상기 나노 기공 분리막의 두께는 5μm 내지 1mm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 분쇄된 금속층으로부터 이탈하지 않도록 충분한 물리적 장벽 역할을 수행하여, 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다.

[0312] 후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 나노 기공 분리막으로 Celgard 2400(두께 25 ㎛, 기공 100 nm 이하)를 사용하였다.

[0314] 상기 분리막은 마이크로 기공 분리막일 수 있다.

[0315] 상기 마이크로 기공 분리막은 기공이 1μm 내지 50μm인 것일 수 있다.

[0316] 상기 마이크로 기공 분리막은 두께가 0.2mm 내지 2mm인 것일 수 있다.

[0317] 상기 수치범위를 만족하는 경우 마이크로 기공 분리막은 충방전 과정에서 전극 표면에 생성되는 수지상(dendrite) 형성에 따른 전지 내부 단락을 방지할 수 있다.

[0319] *후술하는 본 발명의 일 실시예에서는 마이크로 기공 분리막으로 glass fiber filter(두께 약 1 mm, 기공 10 ㎛ 이상)를 사용하였다.

[0321] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 마이크로 기공 분리막 및/또는 마이크로 기공 분리막을 복수개 포함할 수 있다.

[0322] 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 위치시킨 것일 수 있다.

[0323] 이 경우, glass fiber filter의 역할은 소듐 금속 또는 양극의 수지상으로 인한 내부 단락의 시간을 지연시킬

수 있다.

[0324] 또한, 양극과 접하는 Celgard 2400은 양극의 수지상 생성을 억제시킬 수 있다.

[0325] 음극과 접하는 Celgard 2400은 나노 기공으로 분쇄된 금속층 입자들이 음극과 분리되는 것을 방지하고, 양극의 수지상 생성으로 인한 내부단락을 지연시킬 수 있습니다.

[0326] 결과적으로, 전극의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0328] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0330] <u>실시예 1: $Na_{0.22}Sn$ 합금 활물질층을 포함하는 음극</u>

[0331] Sn 금속을 두께 30㎛로 압연하고, 직경이 6mm 크기로 펀칭하여 Sn 금속 포일 음극을 제조하였다.

[0332] 도 2와 같이, 상기 Sn 금속 포일을 양극에 배치하고, Na 금속 전극을 음극에 배치하여, 하프-셀을 제조하였다. 방전 전류를 0.01 C-rate로 하여, 방전용량 50 mAh/g까지 방전시켜, Sn 집전체 상에 $Na_{0.22}Sn$ 합금 활물질층이 형성된 실시예 1 음극을 제조하였다. 제조된 음극의 Sn 집전체 두께는 23.4㎛이고, $Na_{0.22}Sn$ 합금 활물질층의 두께는 14.51㎛이다.

[0334] 도 3은 실시예 1 음극을 제조하기 위한 전기화학적 반응 구간을 표시한 그래프이다. 최초 평탄 전압 구간 경계점은 방전용량 226 mAh/g인 지점이며, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극을 제조하기 위해서는 방전용량을 226 mAh/g 미만으로 제어하여야 하는 것을 알 수 있다. 너무 많이 방전시키는 경우 앞서 설명한 바와 같이 집전체가 완전히 활물질층으로 변하기 때문에 합금 활물질층에 균열이 발생할 수 있다. 그래프를 보면, 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 합금 활물질층의 Na/Sn의 비율은 0 초과, 및 1 미만임을 알 수 있다.

[0336] 도 4는 실시예 1 음극의 합금 활물질층의 사진이다. Sn 포일이 Na와 반응하여 금속 광택을 잃은 표면을 확인할 수 있다.

[0338] 도 5는 실시예 1 음극의 집전체의 사진이다. 합금 활물질층 이면의 Sn 집전체는 금속 광택을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 집전체가 금속으로 구성되어 있고 활물질층이 집전체와 견고하게 연결되어 있기 때문에 집전체로부터 활물질층의 이탈, 또는 탈락을 발생시키지 않고 구부러지거나, 휘어질 수 있는 특성을 가짐을 알 수 있다.

[0340] 도 6은 실시예 1 음극의 합금 활물질층의 SEM사진이다. 합금 활물질층 표면은 평균 직경 0.25 내지 0.5 ㎛인 합금 활물질 입자들이 상하로 적층 결합된 복수의 기둥 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 합금 활물질층의 공극도는 81 부피%이다.

[0342] 도 7은 실시예 1 음극의 합금 활물질층 EDS spectrum 이다.

[0343] 하기 표 3은 실시예 1 음극의 합금 활물질층 성분 함량을 분석한 것이다. C는 전해질의 용매, F는 전해질의 용질로부터 유래한 것이고, O는 산화에 의해, Cu는 SEM의 홀더에 의해서 나타난 것이며, 음극 합금 활물질층에 포함된 성분으로 볼 수 없다. 이와 같이 성분 측정시 불가피하게 포함되는 성분을 제외하면, 본원의 실시예 1 음극 합금 활물질층 내의 Na, Sn함량은 음극 전체 100 중량% 대비 99 중량% 이상임을 알 수 있다. 바람직하게는 불순물이 전혀 없이, 음극 내의 Na, Sn함량은 100중량%인 것으로 파악될 수 있다.

표 3

[0344]

성분	함량(중량%)
C	4.8
O	10.15
F	2.31
Na	5.37
Cu	1.64
Sn	75.73
합계	100

[0345] 도 8은 실시예 1 음극의 0.01 C의 전류밀도에서 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 100사이클 동안 매우 안정적

인 50 mAh/g의 용량을 나타낸다. 특히, 1사이클 방전용량 대비 100사이클 방전용량의 유지율(retention)이 99% 이상으로 거의 100%에 가까운 용량 유지율을 보이며, 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이 또한 1 % 이하로 거의 0 %에 가까운 것을 알 수 있다. 집전체와 활물질층이 초기에 같은 물질내의 원자 결합을 하고 있었으며, 활물질층의 격자내로 이온을 흡수하여 새로운 상을 만들더라도 활물질층과 집전체 사이에 원자간 결합을 유지하기 때문에 충방전 과정에서 용량감소는 거의 존재하지 않을 수 있다.

[0347] 도 9은 실시예 1 음극의 0.01 C의 전류밀도에서 충·방전 곡선을 나타낸다. 10사이클 이후부터 가역 용량은 50 mAh/g로 안정화 되었으며, 100사이클 동안 충전 전압 평탄구간이 하나의 구간으로 변한다. 최종적으로 완성된 하나의 평탄구간은 전지전압의 제어를 용이하게 만들어 줄 수 있다. 사이클이 진행될수록 방전 곡선의 전압은 증가하기 때문에 과전압이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 팽창에 대한 내부저항의 영향이 거의 사라진 것을 의미한다. 충방전 과정에서 활물질층의 팽창과 수축이 원활하게 이루어질 수 있다.

[0349] **실시예 2: NaBi 합금 활물질층을 포함하는 음극**

[0350] Bi 금속을 두께 2㎜로 압연하고, 4㎜ x 4㎜크기로 펀칭하여 Bi 금속 포일 음극을 제조하였다.

[0351] 도 2와 같이, 상기 Bi 금속 포일을 양극에 배치하고, Na 금속 전극을 음극에 배치하여, 하프-셀을 제조하였다. 방전 전류를 0.01 C-rate로 하여, 방전용량 128 mAh/g까지 방전시켜, Bi 집전체 상에 NaBi 합금 활물질층이 형성된 실시예 2 음극을 제조하였다. 제조된 음극의 Bi 집전체 두께는 0.02㎜이고, NaBi 합금 활물질층의 두께는 3㎜이다. 합금 활물질층 두께/집전체 두께의 비는 150이다.

[0353] 도 10는 실시예 2 음극의 합금 활물질층의 사진이다. Na와 반응하여 금속 광택을 잃은 표면을 확인할 수 있다.

[0355] 도 11은 실시예 2 음극의 집전체 사진이다. Bi 금속 광택을 유지한 표면을 확인할 수 있다.

[0357] 도 12은 실시예 2 음극의 0.01 C에서의 충·방전 곡선이다. 충·방전 과정에서 127 mAh/g의 매우 가역적인 용량을 나타낸다.

[0359] 도 13 실시예 2에 해당하는 Bi 전극의 제조를 하기 위한 전기화학적 반응 구간(최초 평탄 전압 구간)을 빨간색 영역으로 표기한 Bi 전극의 방전 그래프이다. 방전 그래프를 따라 방전 용량이 128 mAh/g이 되는 지점이 Bi 전극의 최초 평탄 전압 구간 경계점을 확인할 수 있다.

[0360] 도 14 실시예 2의 Bi 음극 1 내지 30회 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 1사이클 방전용량 대비 30사이클 방전용량의 유지율(retention)이 93.4%로 매우 높은 용량 유지율을 가지고, 1사이클 방전용량과 2사이클 방전용량 차이 또한 0.5% 로 매우 작은 것을 알 수 있다.

[0362] **평가예 1 - 충방전 사이클 후 전극 형태 평가**

[0363] 도 15는 실시예 1의 전극($Na_{0.22}Sn$ 합금 활물질층을 포함하는 음극)을 1회 충방전 사이클을 수행한 후의 전극 실제 사진이다.

[0364] 도 16 (a)는 비교예 1 전극의 실제사진을 나타낸 것이고, 도 16(b)는 실시예1과 동일한 조건으로 비교예 전극을 1회 충방전 사이클을 수행한 후의 전극을 실제사진을 각각 나타낸 것이다. 구체적으로 비교예 1 전극은 Sn 금속 포일을 $Na_{15}Sn_4$까지 완전 방전한 후 충전하여 1회 충방전 수행한 것이다.

[0366] 도 15 실시예 1의 전극과 도 16의 비교예 1의 전극은 전극만 상이하고, 다른 실험 조건은 모두 동일하게 제어하여 실험을 수행하였다.

[0368] 실시예 1의 전극의 경우 전극 활물질층이 집전체로부터 이탈되지 않고 안정적으로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0369] 반면 비교예 1의 전극의 경우 1회 충방전 사이클 수행 후 전극 활물질 및 전극 활물질의 부피 팽창, 및 수축으로 인하여 전극 활물질층이 파단되어 전기적 연결이 완전히 끊어진 것을 확인할 수 있다.

[0370] 이는 실시예 1 전극의 경우 집전체와 활물질층이 초기에 같은 물질내의 원자 결합을 하고 있었으며, 집전체를 일부 합금화하여 집전체 상에 활물질층이 형성되더라도, 활물질층과 집전체 사이에 원자간 결합을 유지하기 때문에 집전체와 활물질층간의 결합이 견고할 수 있다. 결과적으로, 충방전 사이클 특성 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있다

[0372] **평가예 2 - 집전체 및 합금 활물질층 간의 접착력 평가**

[0373] 도 17은 분리막 제거 후 비교예 2 전극의 실제 사진을 나타낸 것이다.

[0374] 구체적으로, Sn분말 70 wt%, MWCNT (multi walled carbon nanotube) 도전재 20 wt%, PVdF 바인더 10 wt% 조성의 분말을 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매와 함께 볼밀링하여 슬러리 제조하였다. 이를, Cu foil에 도포하고 건조하여 비교예 2 주석 전극을 제조하였다.

[0375] 소듐/분리막+전해질/비교예 2 주석 전극 순서로 적층하여 비교예 2 전지를 구성하여, 충방전 사이클 1회 수행 후 전지, 및 분리막을 제거한 전극의 사진을 도 16에 나타내었다.

[0376] 도 17을 보면, 분리막 제거시 전극 활물질층이 Cu foil로부터 분리되어 구리 집전체가 노출되는 것을 확인할 수 있다.

[0377] 도 15는 비교예 2의 주석 전극 대신 실시예 1의 전극을 사용한 것을 제외하고는 비교군 1과 동일하게 전지를 제조하여 충방전 사이클 1회 수행 후 전지, 및 분리막을 제거한 전극의 사진이다.

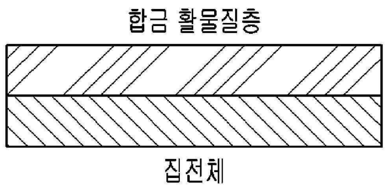
[0378] 분리막을 제거한 후에도 전극 활물질층이 집전체로부터 분리되지 않고, 전극 활물질층의 형태를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0379] 즉, 실시예 1의 음극은 비교예 2의 전극보다 집전체와 활물질층의 접착력이 강하고 견고함을 알 수 있다. 이는 본원의 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 음극은 제1 금속 포일의 일면에 합금 활물질층을 형성함으로써 제조되는 것으로, 집전체와 합금 활물질층 간의 접착력이 강하기 때문에 집전체로부터 활물질층의 이탈을 억제할 수 있고, 사이클 특성이 우수하며, 계면에서의 접촉특성 향상에 기여할 수 있다.

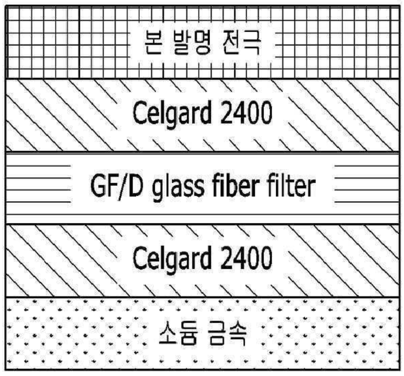
[0381] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

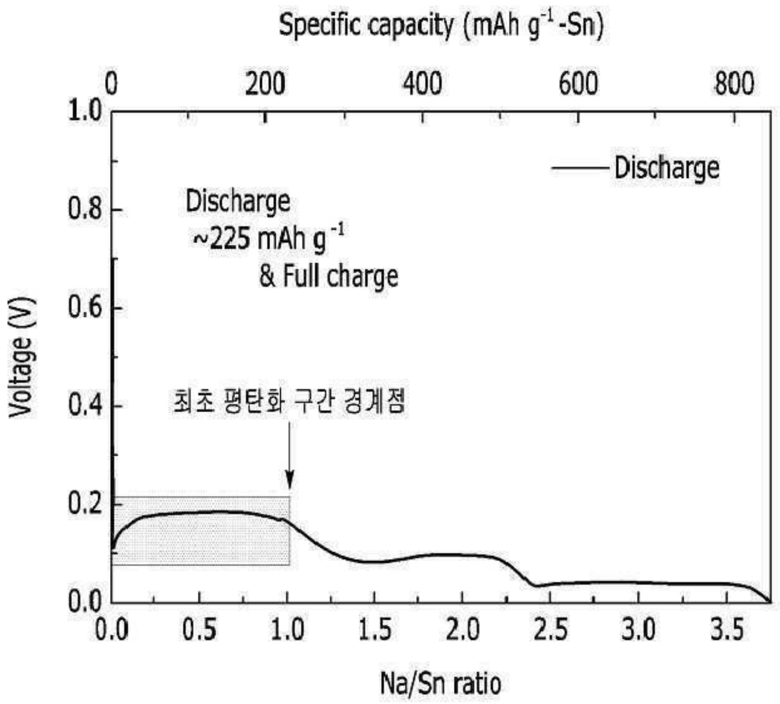
도면1



도면2



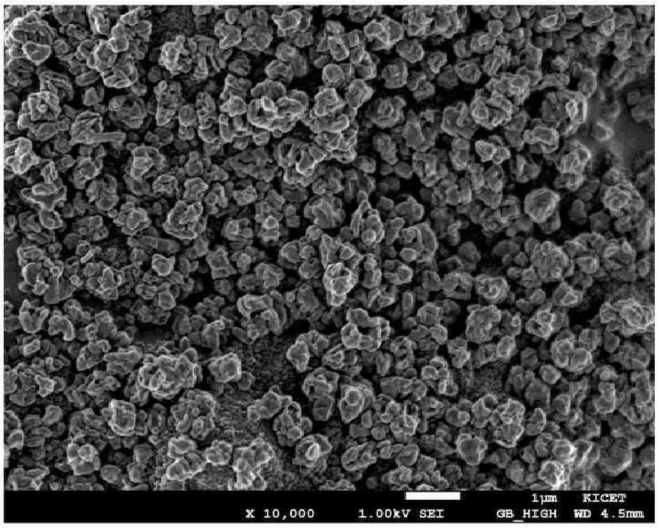
도면3


Specific capacity (mAh g-1-Sn)
0
200
400
600
800
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
Discharge
Discharge
~225 mAh g-1
& Full charge
최초 평탄화 구간 경계점
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Na/Sn ratio

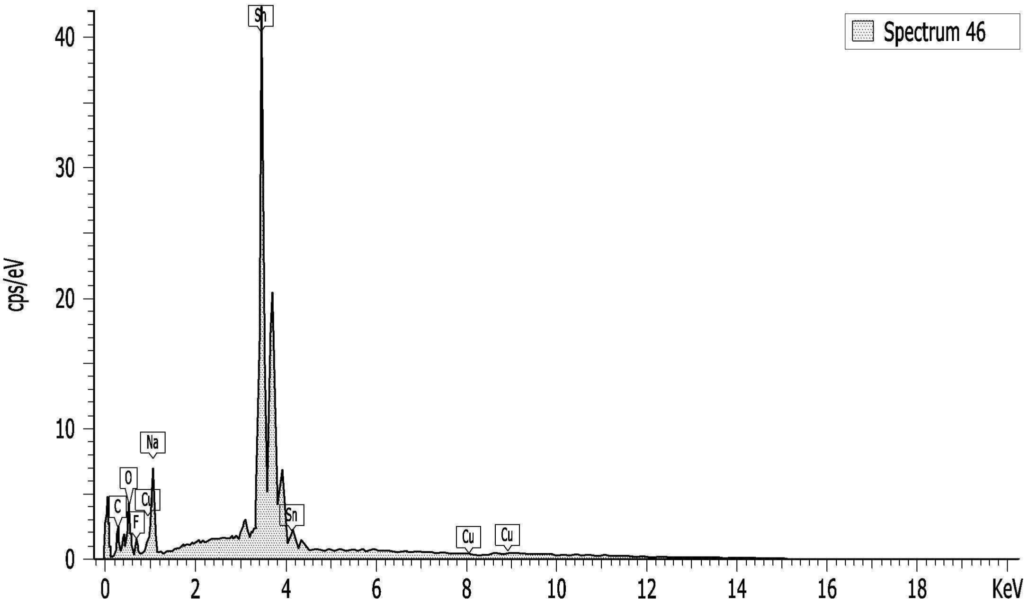
도면4

도면5

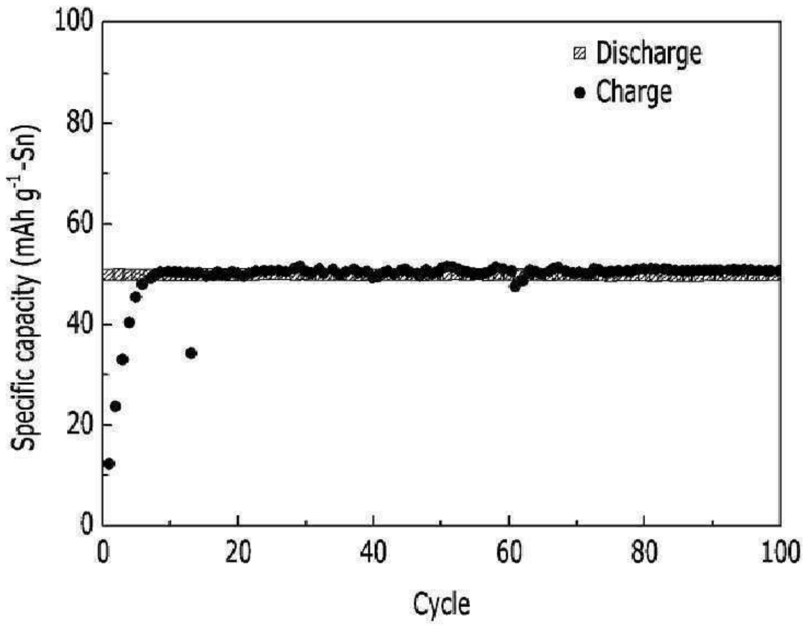
도면6


1μm KICET
X 10,000 1.00kV SEI GB_HIGH WD 4.5mm

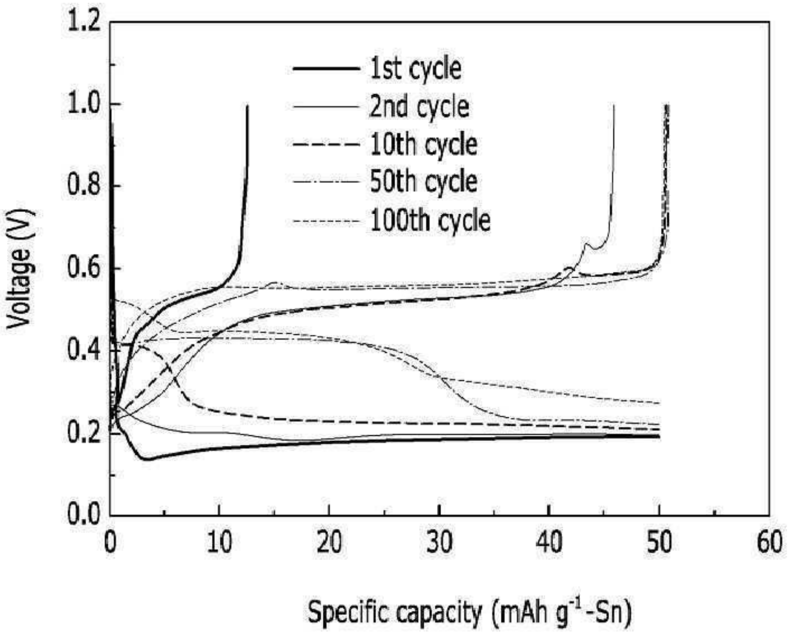
도면7


Spectrum 46
cps/eV
KeV
Sn
Na
O
C
Cu
F
Sn
Cu
Cu

도면8


Discharge
Charge
Specific capacity (mAh g-1-Sn)
Cycle
0
20
40
60
80
100

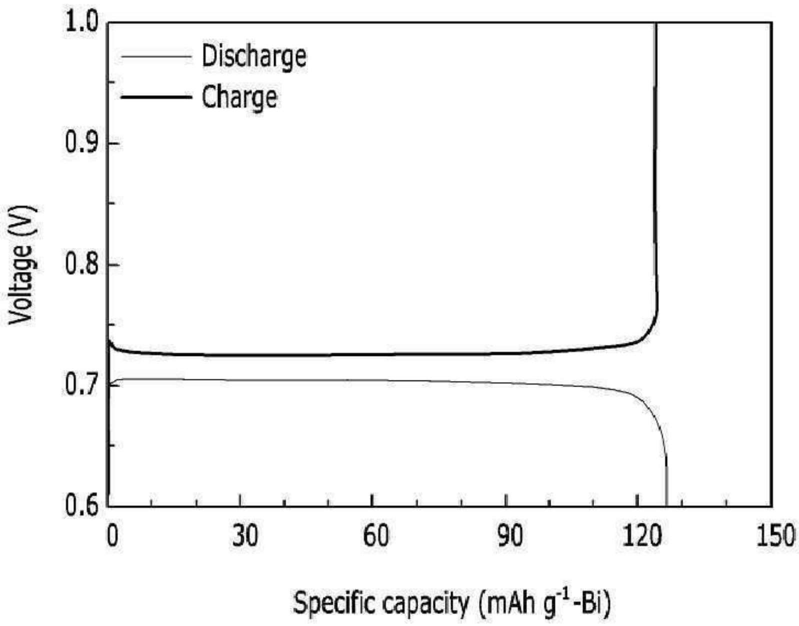
도면9


1st cycle
2nd cycle
10th cycle
50th cycle
100th cycle
Voltage (V)
Specific capacity (mAh g-1-Sn)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
10
20
30
40
50
60

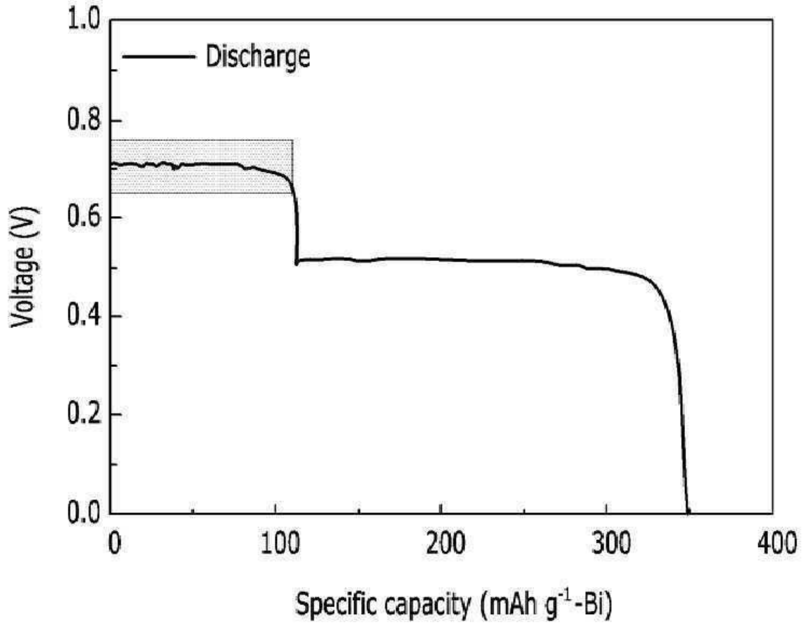
도면10

도면11

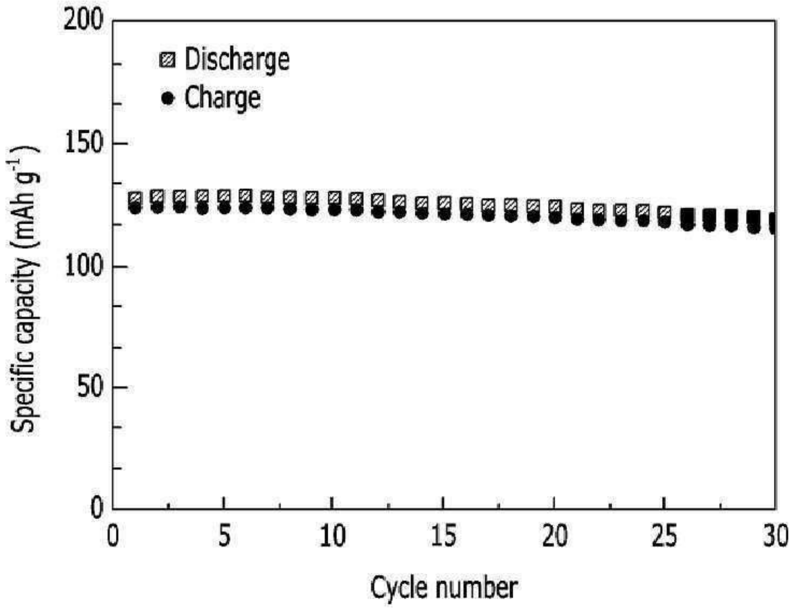
도면12



도면13


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
Discharge
0
100
200
300
400
Specific capacity (mAh g-1-Bi)

도면14


200
150
100
50
0
Specific capacity (mAh g-1)
Discharge
Charge
0
5
10
15
20
25
30
Cycle number

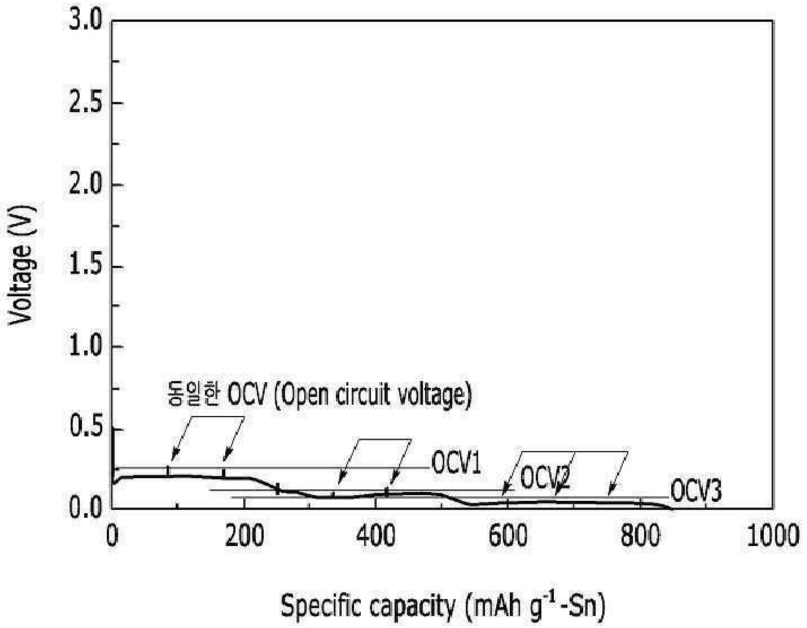
도면15

도면16

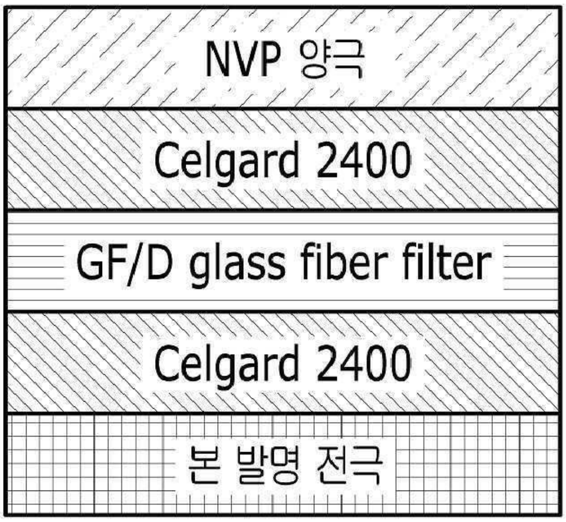
(a) (b)

도면17

도면18


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage (V)
동일한 OCV (Open circuit voltage)
OCV1
OCV2
OCV3
0
200
400
600
800
1000
Specific capacity (mAh g-1-Sn)

도면19


NVP 양극
Celgard 2400
GF/D glass fiber filter
Celgard 2400
본 발명 전극