

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 3월 5일 (05.03.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/045793 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/005526

(22) 국제출원일: 2019년 5월 14일 (14.05.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0101469 2018년 8월 28일 (28.08.2018) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 유충열 (YOO, Chung-yul); 34048 대전시 유성구 엑스포로 501, 106-905, Daejeon (KR). 윤하나 (YOON, Ha-na); 34140 대전시 유성구 어은로 57,

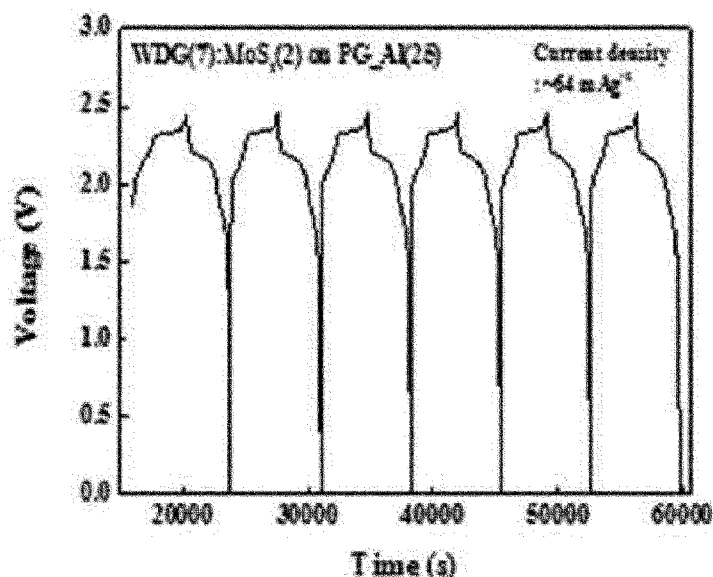
109-703, Daejeon (KR). 조용현 (CHO, Younghyun); 31455 충청남도 아산시 탕정면 탕정면로 37, 201-3002, Chungcheongnam-do (KR). 박상현 (PARK, Sang-hyun); 34071 대전시 유성구 지족로 343, 206-1503, Daejeon (KR). 이영아 (LEE, Young A); 34008 대전시 유성구 송강로42번길 61, 511-403, Daejeon (KR). 박종현 (PARK, Jong Hyun); 35356 대전시 서구 원도안로 100, 110-1902, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 문환구 (MOON, Hwan-Goo); 06228 서울시 강남구 논현로 318, 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: ALUMINUM SECONDARY BATTERY USING COMPOSITE OF EXFOLIATED TRANSITION METAL CHALCOGENIDE AND GRAPHENE AS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차 전지 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to an aluminum secondary battery using a composite of exfoliated transition metal chalcogenide and graphene as a positive electrode active material, and to a method of manufacturing same. The secondary battery and the method of manufacturing same according to the present invention, by using a composite of exfoliated transition metal chalcogenide and graphene, can improve intercalation-deintercalation of ions, thereby improving the charge/discharge capacity of an aluminum secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 이차전지 및 이의 제조 방법은 박리화된 전이금속 칼코게나이드와 그래핀의 복합체를 사용함에 따라 이온들의 인터칼레이션-디인터칼레이션을 개선하여 알루미늄 이차전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/045793 A1



SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 고용량 알루미늄 이차전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 전기자동차 및 에너지저장시스템에 사용되는 리튬이차전지는 시장의 급속한 성장으로 리튬의 수요가 급격히 증가할 것으로 전망되나, 리튬 자원 수급의 불균형과 제한된 공급자에 의한 과도한 가격 상승으로 가격 절감이 쉽지 않아 대용량화에 한계가 있다. 이에 따라 리튬 이차전지보다 높은 에너지 밀도 및 용량, 저렴한 가격, 친환경적인 재료, 높은 안정성 및 우수한 사이클 수명 등 더 나은 특성을 갖는 전지에 대한 요구가 증가되고 있으며, Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} 등의 신규 이온 캐리어를 이용한 다양한 에너지저장소재 기반의 이차전지 연구에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [3] 알루미늄은 리튬 이차전지를 대체할 만한 재료로 높은 에너지 밀도와 우수한 안정성 및 가격 경쟁력으로 주목받고 있다. 특히 부피당 에너지밀도는 8046 mAh/cm^3 로 리튬 금속(2456 mAh/cm^3)보다 3 배 이상 높다. 알루미늄 이차전지는 알루미늄 이온을 사용하여 에너지를 저장하는 최신 기술로서 알루미늄은 많은 자원이 존재하고, 가격이 저렴하며, 친환경적이어서 향후 장기적으로 범용적으로 기존의 리튬이차전지를 대체할 수 있는 가능성이 매우 높은 기술이다. 알루미늄은 산소와 규소 다음으로 지구상에서 3번째로 많은 원소로(약 8.23%)로 리튬(0.006%)과 같은 자원 고갈의 문제가 없으며, 전 세계에 골고루 분포되어 있어 현재 알루미늄의 원료인 보크사이트는 탄산리튬의 1/300, 알루미늄 완제품의 가격은 리튬의 1/10로 리튬을 대체할 경우 원재료 가격을 획기적으로 낮출 수 있다. 또한, 알루미늄의 낮은 인화성 및 3전자 산화 환원 반응 특성으로 인해, 알루미늄 기반의 이차전지는 저비용, 고속 충방전, 고용량 및 고안전성을 제공할 수 있어 차세대 에너지 저장 장치로 큰 관심을 받고 있다. 하지만, 알루미늄 이차전지에 연구는 낮은 전압, 리튬 이차전지에 비하여 낮은 용량, 빠른 전지 용량 감소 등의 문제점이 있다.
- [4] 대한민국 공개특허 2016-0145557호는 알루미늄 이온 배터리에 관한 것으로, 레이어드 활성 재료를 포함하는 캐소드를 구비한 알루미늄 이차전지를 개시한다. 양극물질 개선으로 에너지 밀도 및 출력 밀도를 개선하여, 알루미늄 이차전지의 난제인 양극물질 개선의 가능성을 나타낸다. 그러나 상기 특허는 전체적인 성능이 리튬 이차전지에 비해 떨어지는가 하면 안전성의 확보가

의문시된다. 따라서, 알루미늄 기반 에너지저장소자의 각 요소기술(양극, 음극, 전해질)의 개발 및 개선을 통하여 장기적으로 리튬 이온전지 성능을 넘어서는 초저가의 고용량, 고출력, 고안전성의 차세대 알루미늄 이차전지의 개발이 요구된다.

[5] [선행기술문헌]

[6] [특허문헌]

[7] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 2016-0145557호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 전술한 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명자들은 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 알루미늄 이차전지의 양극활물질로 사용함에 따라 이온들의 인터칼레이션-디인터칼레이션을 개선하여 알루미늄 이차전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[10] 본 발명은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지로, 상기 이차전지는 음극 집전체 및 알루미늄 음극을 포함하는 음극부; 양극 집전체 및 충상구조의 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및 상기 양극부 및 음극부 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부를 포함하고, 상기 활물질은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀의 복합체인, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.

[11] 본 발명은 또한, 상기 전이금속 칼코게나이드는 MX_2 로 표현될 수 있고, 여기서, M은 전이금속이고, X는 칼코겐 원소이며, 상기 M은 Mo, W 및 Ti 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이고, 상기 X는 S, Se 및 Te 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.

[12] 본 발명은 또한, 상기 복합체는 박리화된 전이금속 칼코게나이드 화합물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부의 그래핀이 혼합된, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.

[13] 본 발명은 또한, 상기 박리화된 전이금속 칼코게나이드는 단일층 내지 다중층인, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.

[14] 본 발명은 또한, 상기 전해질은 할로젠화 알루미늄과 이온성액체의 혼합물인,

박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.

- [15] 본 발명은 또한, 상기 할로젠화 알루미늄과 이온성 액체의 몰비는 1:1.1 내지 1:2.0인, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.
- [16] 본 발명은 또한, 상기 할로젠화 알루미늄은 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 및 AlI_3 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지를 제공한다.
- [17] 본 발명은 또한, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법으로, 상기 방법은, 음극 집전체에 알루미늄 음극을 적층하여 음극부를 준비하는 단계; 양극 집전체에 양극 활물질을 코팅하여 양극부를 준비하는 단계; 및 상기 음극부의 음극과 상기 양극부의 양극 활물질 사이에 전해질을 개재하는 전해질부 형성 단계를 포함하고, 상기 양극 활물질은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀이 분산된 용액에 바인더를 첨가한 혼합액을 양극 집전체에 코팅하여 형성하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [18] 본 발명은 또한, 상기 바인더는 폴리테트라 플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무 및 카르복시메틸 셀룰로스 나트륨염으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [19] 본 발명은 또한, 상기 전이금속 칼코게나이드, 그래핀 및 바인더는 바람직하게 7:2:1의 중량비(%)로 혼합되는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.
- [20] 본 발명은 또한, 상기 알루미늄 음극은 할로젠화 알루미늄과 이온성 액체가 혼합되어 있는 전해액에 1초 내지 48시간 담그는 전처리 과정을 수행하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 및 이의 제조 방법은 박리화된 전기금속 칼코게나이드와 그래핀의 복합체를 양극 활물질로 사용함에 따라 이온들의

인터칼레이션-디인터칼레이션을 개선하여 알루미늄 이차전지의 충방전 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 한 구현예에 따른 전이금속 칼코게나이드를 박리하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 한 구현예에 따른 상용 MoS_2 나노입자 분말 (a), 암모늄이 치환된 MoS_2 (b), 박리화된 MoS_2 (c)의 X-선 회절패턴이다.
- [24] 도 3은 본 발명의 한 구현예에 따른 박리화된 MoS_2 잉크의 투과전자현미경 관찰결과(왼쪽) 및 잉크의 실제 사진(오른쪽)을 나타낸다.
- [25] 도 4는 본 발명의 한 구현예에 따른 박리화된 MoS_2 /그래핀이 코팅된 PG양극을 이용한 알루미늄 이온전지 충방전 결과를 나타낸다.
- [26] 도 5는 본 발명의 한 구현예에 따른 코인형 셀의 충전 및 방전을 수행한 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다. 여기서, 본 발명의 실시 형태를 설명하기 위한 전체 도면에 있어서, 동일한 기능을 갖는 것은 동일한 부호를 붙이고, 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [28] 한 양태에서 본 발명은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지로, 상기 이차전지는 음극 집전체 및 알루미늄 음극을 포함하는 음극부; 양극 집전체 및 층상구조의 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및 상기 양극부와 음극부 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부를 포함한다.
- [29] 본 발명의 알루미늄 이차전지는 알루미늄 음극(anode), 층상 구조를 이루는 활물질(cathode) 전극을 사용하며, 상기 알루미늄 음극은 전해질과 접하면서 가역적인 용해와 침적이 가능하고, 양극에서 음이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 반응이 일어난다. 충전 과정 동안에 일어나는 알루미늄 이차전지의 작동 메커니즘은 다음과 같다(참고문헌: Chem. Mater. 29, 4484 (2017)), 음극 측에서, 충전 및 방전 반응 동안 각각 금속 Al, AlCl_4^- 및 Al_2Cl_7^- 가 활성종(active species)으로 작용한다. 양극 측에서는, 충전 및 방전 반응 동안 흑연 층 평면 사이의 공간 내로 주로 AlCl_4^- 가 각각 인터칼레이션 및 디인터칼레이션된다.
- [30] (음극): $4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3e^- \rightleftharpoons 7\text{AlCl}_4^- + \text{Al}$

- [31] (양극): $x\text{C} + \text{AlCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Cx}(\text{AlCl}_4^-) + e^-$
- [32] 상기 양극 활물질 재료로는 층상 구조를 가지는 물질이 사용될 수 있으며, 본 발명에서는 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 사용한다. 상기 박리화된 전이금속 칼코게나이드는 벌크 전이금속 칼코게나이드를 단일층 내지 다중층으로 박리된 층상 구조물질이다. 전이금속 칼코게나이드를 이루는 전이금속 원자와 칼코젠 원자는 공유결합 형태로 존재하며 층과 층 사이에는 약한 반데르발스 힘[Van der Waals(VdW) interaction]으로 연결되어 있어 물리적 박리, 화학적 박리가 가능하다. 상기 박리화는 스카치 테이프를 이용하여 물리적으로 떼어내거나 적절한 용매에서 박리과정을 진행시키는 방법, 또는 금속 원소(칼륨)나 유기-알칼리 화합물인 부틸리튬, 나트륨 나프탈레니드 등을 사용하여 알칼리 금속을 인터칼레이션시켜 층상 물질을 박리시키는 방법 등을 사용할 수 있다. 한 구현예에서 상기 전이금속 칼코게나이드는 MX_2 로 표현될 수 있고, 여기서, M은 전이금속이고, X는 칼코젠 원소이며 상기 M은 Mo, W 및 Ti 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이고, 상기 X는 S, Se 및 Te 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이며, 바람직하게 MoS_2 이다.
- [33] 상기 벌크 전이금속 칼코게나이드는 나노입자들이 응집되어 있어 본 발명의 이차전지에 있어서 이온들이 층간에 인터칼레이션 및 디인터칼레이션되기 매우 어렵기 때문에 박리화를 수행하여 이온들의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 효율을 향상시킬 수 있다. 한 구현예에서 상기 박리화는 알칼리 금속을 벌크 전이금속 칼코게나이드 층간에 인터칼레이션시켜 층상 물질을 박리시키는 방법을 사용한다. 상기 방법은 도 1과 같이 수행될 수 있으며, 알칼리 금속이 벌크 전이금속 칼코게나이드에 인터칼레이션되고, 층간 간격이 증가하게 되면 MoS_2 의 층간 결합력이 약화된다. 인터칼레이션된 알칼리 금속을 양이온, 예를 들면 NH_4^+ 와 이온교환하고, 증류수로 세척하면 층간의 NH_4^+ 가 H^+ 로 교환되면서 쉽게 벌크 전이금속 칼코게나이드를 단일층 내지 다중층으로 박리화할 수 있다.
- [34] 본 발명의 알루미늄 이차전지는 양극 활물질로 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 사용하는데, 비교적 전기 전도도가 낮은 전이금속 칼코게나이드 물질의 전기 전도도를 증기시키기 위해 그래핀을 혼합하여 복합체를 사용한다. 본 발명의 복합체는 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 효율과 전도도를 향상시킴으로써 알루미늄 이차전지의 충방전 용량을 더욱 높일 수 있다. 상기 복합체는 인터칼레이션 효율과 전도도를 최적화하기 위해 한 구현예에서 박리화된 전이금속 칼코게나이드 화합물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부의 그래핀이 혼합된다.
- [35] 상기 전해질은 할로젠화 알루미늄과 이온성액체의 혼합물을 사용하고, 할로젠화 알루미늄 대 이온성 액체의 몰비는 1.1 이상에서 2.0 이하가 바람직하다. 한 구현예에서 상기 할로젠화 알루미늄은 AlCl_3 , AlBr_3 및 AlI_3 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드,

1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함한다. 바람직하게 할로젠화 알루미늄은 AlCl_3 이고, 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, [EMIM]Cl)이다.

- [36] 또 다른 측면에서 본 발명은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법으로, 상기 방법은, 음극 집전체에 알루미늄 음극을 적층하여 음극부를 준비하는 단계; 양극 집전체에 양극 활물질을 코팅하여 양극부를 준비하는 단계; 및 상기 음극부의 음극과 상기 양극부의 양극 활물질 사이에 전해질을 개재하는 전해질부 형성 단계를 포함한다. 상기 양극 활물질은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀이 분산된 용액에 바인더를 첨가한 혼합액을 양극 집전체에 코팅하여 형성하는 것이다. 상기 양극 활물질은 벌크 전이금속 칼코게나이드를 박리화하고, 이를 잉크로 제조하고 그래핀과 혼합하여 복합체를 제조하여 사용한다. 한 구현예에서 상기 복합체는 박리화된 전이금속 칼코게나이드 화합물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부의 그래핀이 혼합된다. 상기 혼합된 복합물에 바인더를 더 첨가하여 이를 양극 집전체에 코팅하여 사용할 수 있다. 한 구현예에서 상기 바인더는 폴리테트라 플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무 및 카르복시메틸 셀룰로스 나트륨염으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함한다. 상기 전이금속 칼코게나이드, 그래핀 및 바인더는 바람직하게 7:2:1의 중량비(%)로 혼합되어 사용될 수 있다. 한 구현예에서 상기 알루미늄 음극은 할로젠화 알루미늄과 이온성 액체가 혼합되어 있는 전해액에 1초 내지 48시간 담그는 전처리 과정을 수행한다. 상기 전처리 공정을 통하여 음극 표면의 산화막 제거하고, 음극을 활성화시킬 수 있다.
- [37] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[38] 실시예

[39] 실시예 1 알루미늄 이차전지 제조

[40] 실시예 1-1 박리화된 전이금속 칼코게나이드 제조

[41] 본 발명의 알루미늄 이차전지의 양극활물질인 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 제조하였다. 상기 박리화된 전이금속 칼코게나이드를 제조하기 위해 도 1과 같은 방법을 사용하였다. 상용 MoS_2 나노입자(sigma-aldrich) 분말을 노르말 부틸 리튬 용액($n\text{-BuLi}(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li})$ in hexane)과 반응시켜 MoS_2 층간에 Li^+ 을 삽입시키고, 삽입된 Li^+ 를 NH_4^+ 와 이온교환하여(NH_4Cl 수용액과 반응) MoS_2 의 층간 간격을 증가시켜 MoS_2 의 층간 결합력을 약화시켰다. 이를 증류수로 세척하였으며 층간에 존재하는 NH_4^+ 를 H^+ 로 교환하여 MoS_2 를 박리하였다. 상기 생성물을 여과 깔때기를 이용하여

박리화된 MoS_2 분말을 수득하였다. 상기 MoS_2 분말을 물에 분산시키고 초음파 충격을 인가하여 단일층-수층의 구조를 갖는 MoS_2 잉크를 제작하였다.

[42] 실시예 1-2 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극활물질로 사용한 알루미늄 이차전지 제조

[43] 알루미늄 이차전지용 고용량 및 고안전성 양극 제조를 위하여, 증류수에 박리화된 MoS_2 잉크(농도: 15 mg/mL) 및 그래핀 나노시트(농도: 15 mg/mL)에 바인더를 넣고 혼합하여 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀의 복합체를 형성하였다. 먼저 증류수에 분산되어 있는 MoS_2 잉크와 그래핀 나노시트를 7:2 비율로 복합체 혼합물을 제조하고, 여기에 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR)와 카르복시메틸 셀룰로스 나트륨염(carboxymethyl cellulose sodium salt, CMC)이 1:1 질량비로 혼합된 바인더 혼합물을 상기 복합체 혼합물과 9:1의 질량비로 첨가하여 최종적으로 박리화된 전이금속 칼코게나이드:그래핀:바인더가 7:2:1로 혼합된 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 양극 집전체인 열분해 흑연 호일(pyrolytic graphite foil, PG foil) 위에 슬러리를 고르게 코팅한 뒤, 120°C 진공오븐에서 10시간 동안 충분히 건조시켜 양극활물질을 제조하였다. 건조된 전극이 일정한 두께를 갖도록 롤-프레스(roll-press)를 이용하여 압착하여 직경 18mm 크기의 코인형(coin type) 전극으로 제조하였다. 음극은 알루미늄 호일(10nm ~ 300 μm 두께)을 사용하였으며, 알루미늄 호일이 집전체 겸 음극 역할을 수행하였다. 알루미늄 음극 전극은 직경 18mm 크기의 코인형(coin type) 전극으로 만들었다. 상기 양극활물질과 알루미늄 음극 사이에 18mm 크기의 유리 섬유(glass fiber) 분리막(Whatman glass microfiber filters, Grade GF/B)을 사용하였고, 전해질은 $\text{AlCl}_3\text{:}[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (1.5:1 몰비) 이온성 액체 전해액을 사용하였다.

[44] 실시예 2 알루미늄 이차전지 분석

[45] 상기 실시예 1에 따라 제조한 알루미늄 이차전지를 분석하였다. 도 2는 본 발명의 박리화된 전이금속 칼코게나이드의 회절피크를 분석한 것이다. 상용 나노 MoS_2 입자에 암모늄이 인터칼레이션 되면 MoS_2 결정의 층간 거리가 증가하여 회절 피크들이 낮은 2 θ 지역으로 이동하는 것을 확인하였다. 또한 박리화된 MoS_2 의 경우는 회절 피크가 나타나지 않은 무정형 상태임을 확인하였다. 도 3은 투과 전자 현미경결과 및 잉크의 침전형성에 관한 이미지이다. 본 발명의 박리화를 통하여 제작된 MoS_2 잉크는 MoS_2 입자의 침전이 관찰되지 않았으며, TEM 분석결과 단결정에 가까운 단일-수층의 MoS_2 층들로 이루어져 있음을 확인하였다.

[46] 이차전지의 전기화학 테스트를 수행하기 위해 충방전 실험을 수행하였다. 도 4는 제작된 코인형 셀을 1C 속도 충전 및 방전시킨 결과의 그래프이다. 하기 표 1에서 나타낸 바와 같이 박리화된 MoS_2 /그래핀이 복합체가 코팅된 열분해 흑연(pyrolytic graphite, PG)을 양극부로 사용한 경우, 기존의 PG 전극 대비하여 충방전 용량을 10%이상 증가시킬 수 있음을 확인하였고, 충방전 효율의 경우도

대체적으로 변화가 없음을 확인하였다.

[47] [표 1]

[48]

충방전 속도 (1C)	비용량 (mAh g ⁻¹)	
	일본에 출원	박리화된 MoS ₂ 및 그래핀 복합체가 코팅된 일본에 출원
충전용량	60 mAh/g	67 mAh/g
방전용량	~57 mAh/g	~63 mAh/g
충방전 효율	~95%	~94%

[49] 도 5는 코인형 셀의 1 내지 3 C 속도로 충전 및 방전을 수행한 결과 그래프로, 높은 충방전 속도에서 알루미늄 이차전지의 충방전 효율이 유지되는 것을 확인하였다.

[50] 본 발명의 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극활물질로 사용한 알루미늄 이차전지는 이온들의 인터칼레이션-디인터칼레이션을 개선하여 충방전 용량 향상이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지로,
상기 이차전지는 음극 집전체 및 알루미늄 음극을 포함하는 음극부;
양극 집전체 및 층상구조의 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및
상기 양극부 및 음극부 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부를 포함하고,
상기 활물질은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀의 복합체인,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 칼코게나이드는 MX_2 로 표현될 수 있고, 여기서, M은 전이금속이고, X는 칼코젠 원소이며,
상기 M은 Mo, W 및 Ti 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이고,
상기 X는 S, Se 및 Te 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나인,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 복합체는 박리화된 전이금속 칼코게나이드 화합물 100 중량부 대비 10 내지 50 중량부의 그래핀이 혼합된,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 박리화된 전이금속 칼코게나이드는 단일층 내지 다중층인,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 전해질은 할로젠화 알루미늄과 이온성액체의 혼합물인,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 할로젠화 알루미늄과 이온성 액체의 몰비는 1:1.1 내지 1:2.0인,
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 할로젠화 알루미늄은 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 및 AlI_3 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하고,

상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지.

[청구항 8] 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법으로, 상기 방법은, 음극 집전체에 알루미늄 음극을 적층하여 음극부를 준비하는 단계;

양극 집전체에 양극 활물질을 코팅하여 양극부를 준비하는 단계; 및 상기 음극부의 음극과 상기 양극부의 양극 활물질 사이에 전해질을 개재하는 전해질부 형성 단계를 포함하고,

상기 양극 활물질은 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀이 분산된 용액에 바인더를 첨가한 혼합액을 양극 집전체에 코팅하여 형성하는,

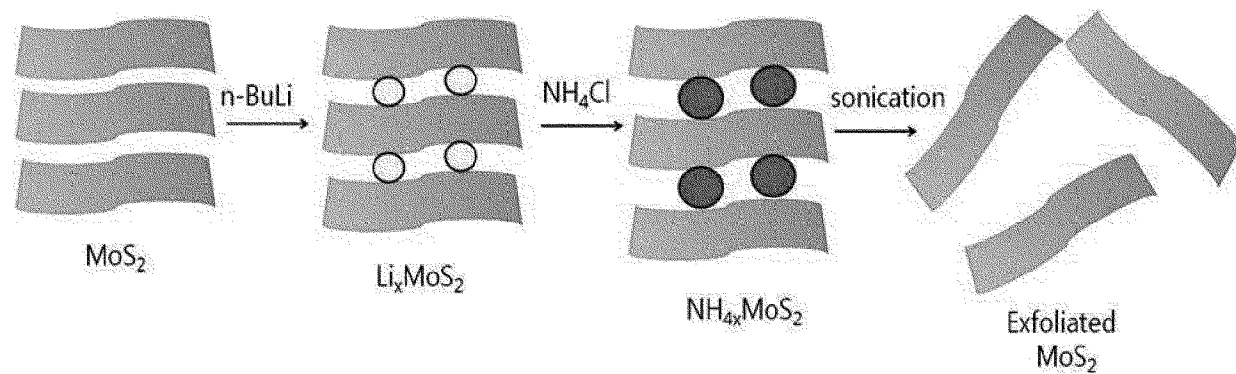
박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리테트라 플루오로에틸렌, 스티렌 부타디엔 고무 및 카르복시메틸 셀룰로스 나트륨염으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법.

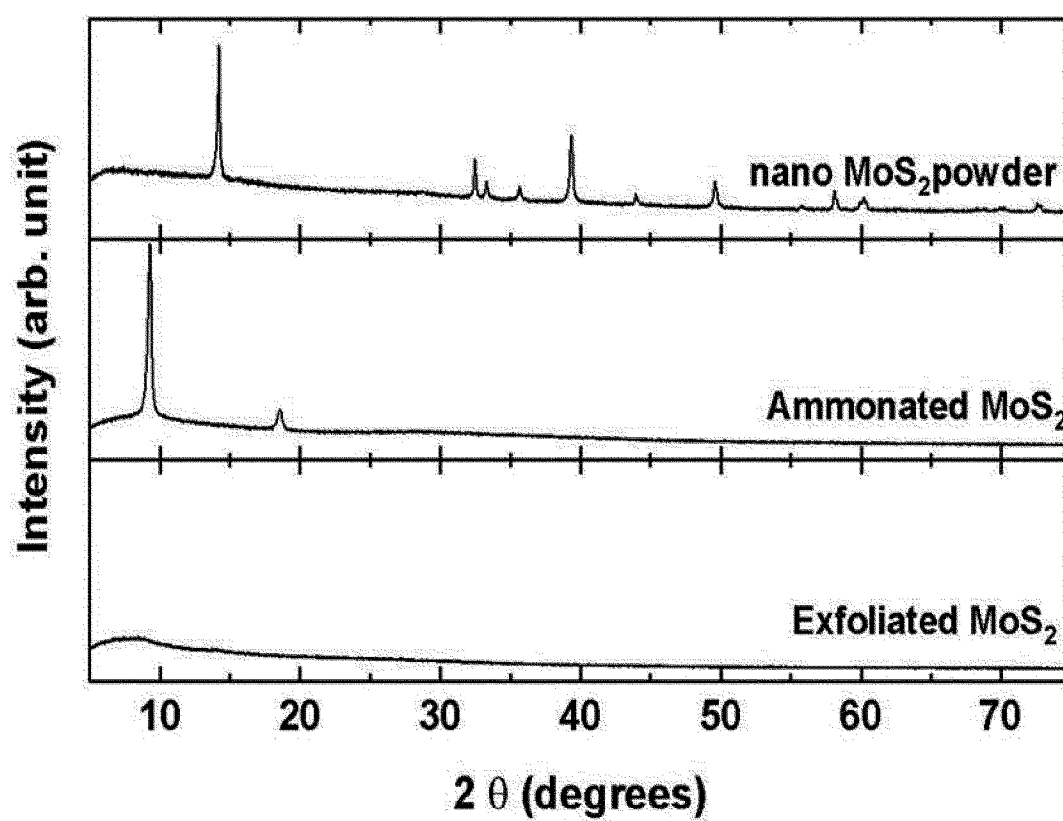
[청구항 10] 제 8 항에 있어서, 상기 전이금속 칼코게나이드, 그래핀 및 바인더는 7:2:1의 중량비(%)로 혼합되는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법.

[청구항 11] 제 8 항에 있어서, 상기 알루미늄 음극은 할로젠화 알루미늄과 이온성 액체가 혼합되어 있는 전해액에 1초 내지 48시간 담그는 전처리 과정을 수행하는, 박리화된 전이금속 칼코게나이드 및 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용한 알루미늄 이차전지의 제조방법.

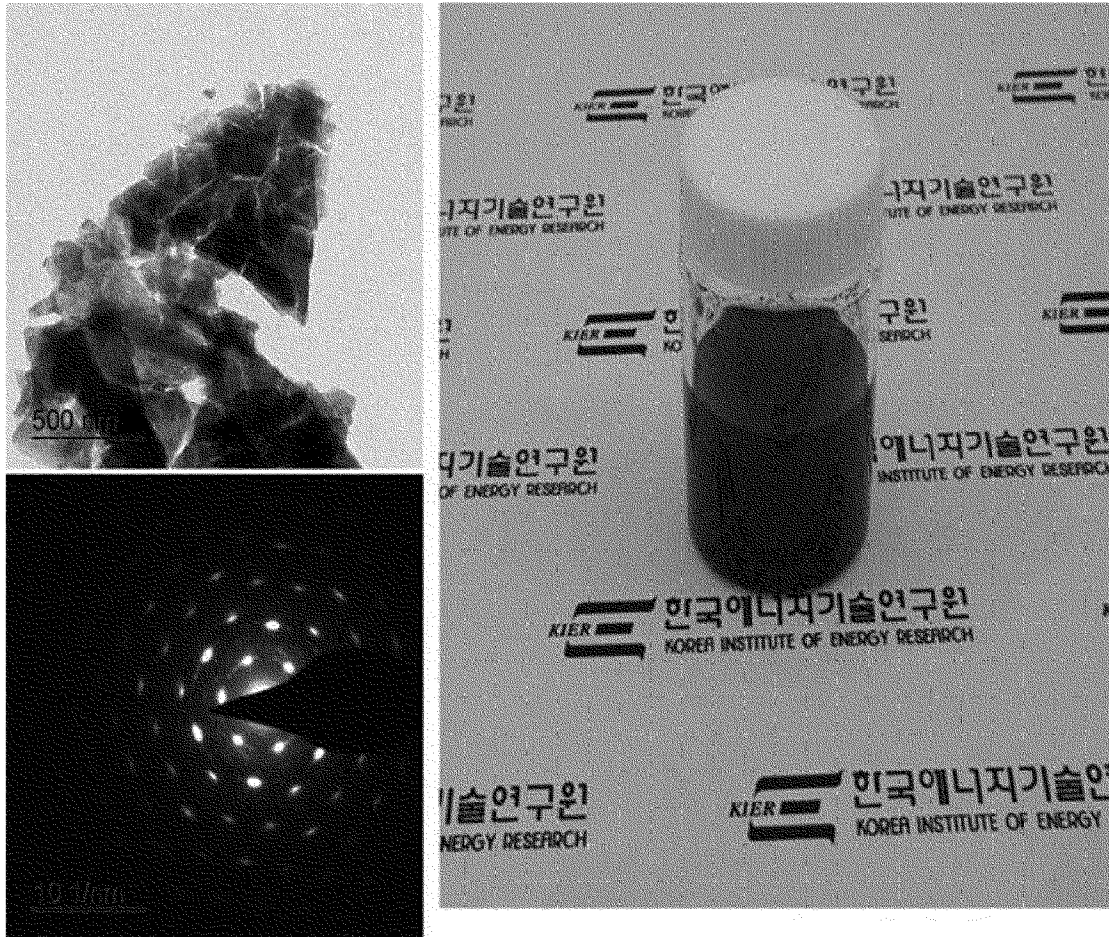
[도1]



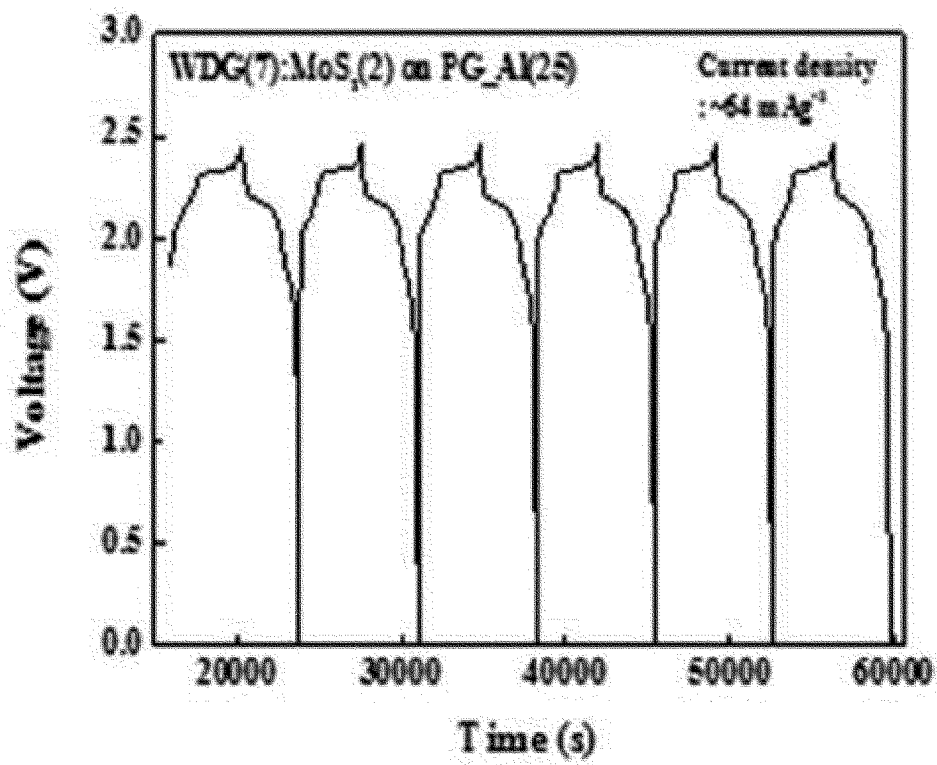
[도2]



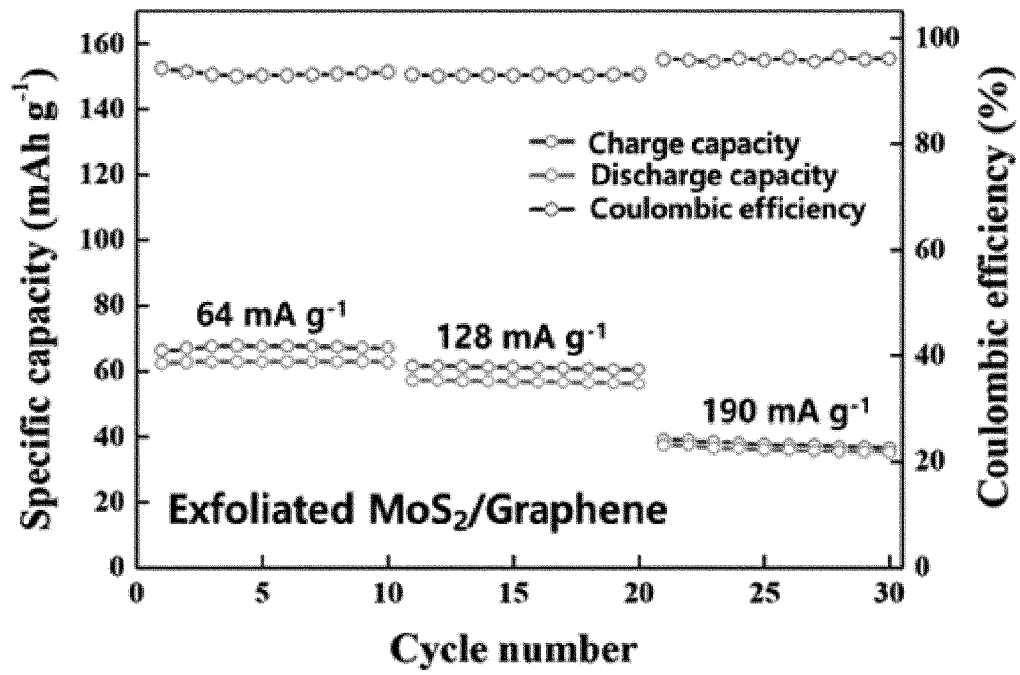
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/005526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0566(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/1397; H01M 4/04; H01M 10/0566; H01M 10/058; H01M 10/054

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: exfoliation, chalcogenide, graphene, aluminum secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0145557 A (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY et al.) 20 December 2016 See paragraphs [0019]-[0024], [0054]-[0055] and claim 1.	1-11
Y	LIU, Hong. et al. Liquid-exfoliated MoS ₂ nanosheets/graphene composites with high capacity and excellent cycle stability for lithium-ion batteries. Chemical Engineering Journal. 2017, vol. 311, pages 293-301 (online 15 November 2016) See abstract, pages 294-295 and Fig.1.	1-11
Y	KR 10-2018-0012358 A (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 February 2018 See paragraphs [0134]-[0136].	8-11
A	LI, Zhanyu. et al. Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS ₂ Microsphere Cathode. ACS Applied Materials & Interfaces. 22 February 2018, vol. 10, pages 9451-9459 See abstract and Scheme 1.	1-11
A	CN 104393290 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, BEIJING et al.) 04 March 2015 See claims 1-12.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Date of mailing of the international search report

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/005526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0145557 A	20/12/2016	CN 106471660 A	01/03/2017
		EP 3111504 A1	04/01/2017
		EP 3111504 B1	10/04/2019
		JP 2017-506812 A	09/03/2017
		RU 2016138363 A	30/03/2018
		RU 2016138363 A3	22/10/2018
		RU 2684622 C2	10/04/2019
		TW 201543733 A	16/11/2015
		TW 1583038 B	11/05/2017
		US 2015-0249261 A1	03/09/2015
		US 9843070 B2	12/12/2017
		WO 2015-131132 A1	03/09/2015
KR 10-2018-0012358 A	06/02/2018	KR 10-1950070 B1	20/02/2019
CN 104393290 A	04/03/2015	CN 104393290 B	24/08/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0566(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/054(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/1397; H01M 4/04; H01M 10/0566; H01M 10/058; H01M 10/054

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 박리(exfoliation), 칼코게나이드(chalcogenide), 그래핀(graphene), 알루미늄 이차전지(aluminum secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0145557 A (더 보드 오브 트러스트스 오브 더 리랜드 스탠포드 주니어 유니버시티 등) 2016.12.20 단락 [0019]-[0024], [0054]-[0055] 및 청구항 1 참조.	1-11
Y	LIU, HONG. 등, "Liquid-exfoliated MoS2 nanosheets/graphene composites with high capacity and excellent cycle stability for lithium-ion batteries", Chemical Engineering Journal, 2017년, 311권, 페이지 293-301 (온라인 2016.11.15) 요약, 페이지 294-295 및 Fig. 1 참조.	1-11
Y	KR 10-2018-0012358 A (재단법인대구경북과학기술원) 2018.02.06 단락 [0134]-[0136] 참조.	8-11
A	LI, ZHANYU. 등, "Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS2 Microsphere Cathode", ACS Applied Materials & Interfaces, 2018.02.22., 10권, 페이지 9451-9459 요약 및 Scheme 1 참조.	1-11
A	CN 104393290 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, BEIJING 등) 2015.03.04 청구항 1-12 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 09월 09일 (09.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 09일 (09.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



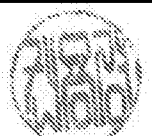
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0145557 A	2016/12/20	CN 106471660 A EP 3111504 A1 EP 3111504 B1 JP 2017-506812 A RU 2016138363 A RU 2016138363 A3 RU 2684622 C2 TW 201543733 A TW I583038 B US 2015-0249261 A1 US 9843070 B2 WO 2015-131132 A1	2017/03/01 2017/01/04 2019/04/10 2017/03/09 2018/03/30 2018/10/22 2019/04/10 2015/11/16 2017/05/11 2015/09/03 2017/12/12 2015/09/03
KR 10-2018-0012358 A	2018/02/06	KR 10-1950070 B1	2019/02/20
CN 104393290 A	2015/03/04	CN 104393290 B	2016/08/24