



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월06일

(11) 등록번호 10-2130528

(24) 등록일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 45/12 (2006.01) C01G 39/00 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01G 45/1228 (2013.01)

C01G 39/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0115894

(22) 출원일자 2018년09월28일

심사청구일자 2018년09월28일

(65) 공개번호 10-2020-0036356

(43) 공개일자 2020년04월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170116995 A*

KR101613435 B1*

JP2017537041 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

최지웅

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

조재현

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 12 항

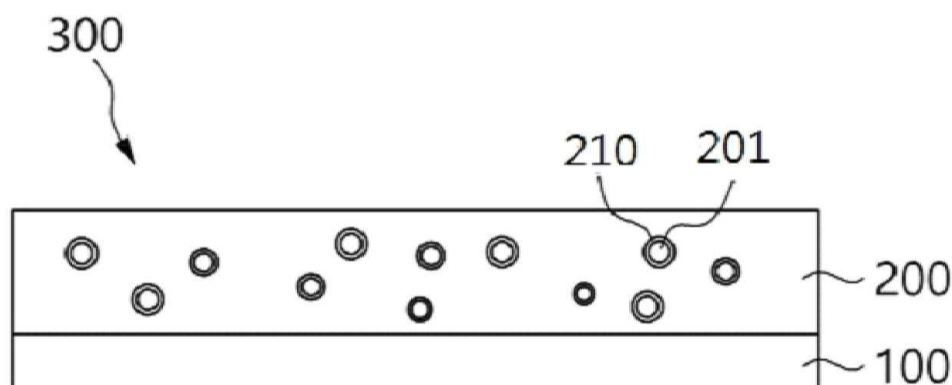
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조된 양극 및 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지

(57) 요약

나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조된 양극 및 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지를 제공한다. 본 발명의 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법은, 나트륨 전이금속 산화물 분말을 폴리브덴 산화물 전구체와 혼합한 후 열처리하여, 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면에 폴리브덴산 금속염인 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성함으로써, 이를 포함하는 양극을 사용하는 나트륨이온 이차전지의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/84 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065342

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

나트륨 전이금속 산화물 분말을 몰리브덴 산화물 전구체와 혼합한 후 열처리하여, 상기 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면에 몰리브덴산 나트륨 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 나트륨 전이금속 산화물은 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임) 이고, 상기 몰리브덴산 나트륨은 Na_2MoO_4 인 것인,

나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 산화물은 나트륨 망간 산화물인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 산화물은 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합은 나트륨 전이금속 산화물 분말 및 몰리브덴 산화물 전구체를 밀링하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물 전구체는, 몰리브덴산 암모늄 수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리는 상기 몰리브덴 산화물 전구체를 열분해하여 몰리브덴 산화물을 형성하고, 상기 몰리브덴 산화물은 상기 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면에 잔류하는 나트륨 화합물과 반응하여 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4) 코팅층을 형성하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리는 건조한 분위기에서 수행되는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 8

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임)의 화학식을 갖는 나트륨 전이금속 산화물 입자 및 상기 나트륨 전이금속 산화물 입자 표면 상에 형성된 Na_2MoO_4 의 화학식을 갖는 몰리브덴산 나트륨 코팅층으로 구성된 양극 활물질을 포함하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 산화물은 터널 구조인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극.

청구항 10

코어로서 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임)의 화학식을 갖는 나트륨 전이금속 산화물 입자; 및

상기 나트륨 전이금속 산화물 입자 표면 상에 형성된 Na_2MoO_4 의 화학식을 갖는 몰리브덴산 나트륨 코팅층을 포함하는 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질.

청구항 11

집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임)의 화학식을 갖는 나트륨 전이금속 산화물 입자 및 상기 나트륨 전이금속 산화물 입자 표면 상에 형성된 Na_2MoO_4 의 화학식을 갖는 몰리브덴산 나트륨 코팅층으로 구성된 양극 활물질을 포함하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극;

음극 활물질을 구비하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 나트륨이온 이차전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질인 것인, 나트륨이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나트륨 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전 세계적으로 에너지 저장장치에 관한 관심이 급증하고 있다. 그 중에서 리튬이차전지는 스마트폰, 노트북, 컴퓨터 등의 이동용 정보통신기기의 에너지원으로 사용되는 고성능의 소형 리튬 이차전지와 전기자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV) 등의 고출력 대형 수송기기용 이차전지 등으로 활용 되고 있는 실정이다.

이러한 전력저장장치의 수요가 급증함에 따라 리튬이차전지의 수요는 더욱 증가할 것으로 예상된다.

[0003] 하지만 리튬의 한정적인 매장량에 따른 가격상승 등으로 인해 자원의 무기화로 번질 가능성이 있고 종래의 기술의 발전이 이미 한계에 다다랐다는 예측도 나오고 있는 시점이다. 이에 따라 이러한 리튬이차전지를 대체 할 수 있는 포스트(post) 리튬이차전지의 개발이 시급한 상황이다.

[0004] 지구상에 존재하는 여러 자원들 중 소듐(Na)은 풍부한 자원 중 하나이다. 이것은 바닷물을 통해 쉽게 접근하고 채취할 수 있다. 현재 리튬이차전지를 대체하기 위해 소듐을 이용한 소듐이차전지에 관한 연구가 진행되고 있다. 소듐이차전지는 리튬이차전지와 유사한 삽입, 탈리 반응을 함으로써 이차전지로서의 상당한 가능성을 가지고 있다.

[0005] 그러나, 소듐이온전지의 연구는 현재 기초수준 단계라서 전극재료의 합성에 대한 체계적인 연구는 미비한 실정이다. 또한, 일반적인 소듐 이차전지용 양극활물질의 경우 전기화학적 반응이 반복될수록 비가역적인 반응이 증가하고, 구조적 붕괴 등에 의한 안정성이 저하되어 용량 감소가 발생하는 문제점들을 가지고 있다. 따라서, 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 이차전지, 특히, 소듐 이차전지용 양극 활물질에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0148269호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 코팅층을 구비하는 양극 활물질 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 사용하는 나트륨이온 이차전지의 우수한 전기적 특성을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은, 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법은, 나트륨 전이금속 산화물 분말을 몰리브덴 산화물 전구체와 혼합한 후 열처리하여, 상기 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면에 몰리브덴산 나트륨인 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 나트륨 전이금속 산화물은 나트륨 망간 산화물일 수 있다. 상기 나트륨 전이금속 산화물은 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 인 것일 수 있다. 상기 혼합은 나트륨 전이금속 산화물 분말 및 몰리브덴 산화물 전구체를 밀링하는 것일 수 있다. 상기 몰리브덴 산화물 전구체는, 몰리브덴산 암모늄 수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)인 것일 수 있다.

[0010] 상기 열처리는 상기 몰리브덴 산화물 전구체를 열분해하여 몰리브덴 산화물을 형성하고, 상기 몰리브덴 산화물은 상기 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면에 잔류하는 나트륨 화합물과 반응하여 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)인 상기 코팅층을 형성하는 것일 수 있다. 상기 열처리는 건조한 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은, 나트륨이온 이차전지용 양극을 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지용 양극은, 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 나트륨 전이금속 산화물 입자 및 상기 나트륨 전이금속 산화물 입자 표면 상에 형성된, 몰리브덴산 나트륨인 코팅층을 구비하는 것일 수 있다. 상기 나트륨 전이금속 산화물은 터널 구조인 것일 수 있다. 상기 코팅층은 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)인 것일 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은, 나트륨이온 이차전지를 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지는 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 나트륨 전이금속 산화물 입자 및 상기 나트륨 전이금속 산화물 입자 표면 상에 형성된, 몰리브덴산 나트륨인 코팅층을 구비하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극, 음극 활물질을 구비하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된

전해질을 포함할 수 있다.

- [0013] 상기 코팅층은 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)인 것일 수 있다. 상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성함으로써, 이를 포함하는 양극을 사용하는 나트륨이온 이차전지의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0015] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지용 양극을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 양극 활물질의 코팅층 형성방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질 분말의 X선 회절분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질의 X선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 제조예 2 및 비교예 2의 양극 활물질의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 제조예 3 및 비교예 3의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0018] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0019] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지는 양극, 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다. 이러한 이차전지는 나트륨 이온이 양극에서 나와 전해질을 통해 음극으로 이동하는 충전과정과 나트륨 이온이 음극에서 나와 전해질을 통해 양극으로 이동하는 방전과정을 여러 번 수행할 수 있는 것으로, 상기 나트륨 이온은 활성 금속 이온이라고 명명할 수 있다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지용 양극을 나타낸 모식도이고, 도 2는 본 발명의 코팅층을 구비하는 양극 활물질의 형성방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
- [0023] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 나트륨이온 이차전지용 양극(300)은 집전체(100)상에 형성된 양극 활물질층(200)을 포함하되, 상기 양극 활물질층(200)은 양극활물질(입자)(201) 및 상기 양극활물질(입자)(201)의 표면에 형성된 코팅층(210)을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질(201)은 활성금속 이온, 즉, 나트륨 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 것으로, 예를 들어, 나트륨 전이금속 산화물일 수 있다. 일 예로, 상기 양극 활물질(201)은 분말(powder) 형태일 수 있다.
- [0024] 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임)일 수 있다. 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_2$ ($0.5 < x \leq 0.9$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $\text{M}^1 = \text{Mn}$, M^2 , M^3 는 각각 서로에 관계없이 Ni, Co 또는 Fe

일 수 있다. 일 예로서, 상기 나트륨 전이금속산화물은 NaFeO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaCrO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 일 수 있다.

[0025] 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_{0.7}[\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$, 또는 Fe), 구체적으로, $\text{Na}_{0.7}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$), 일 예로서, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 일 수 있다.

[0026] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질(201), 즉, 나트륨 전이금속 산화물은 망간계 산화물 Na_xMnO_2 ($0 \leq x \leq 1$), 보다 구체적으로, 상기 나트륨 전이금속 산화물은 터널형 결정구조를 갖는 망간계 산화물 Na_xMnO_2 ($0.4 \leq x \leq 1$), 일 예로, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 일 수 있다. 이로써, 터널구조를 갖는 상기 양극 활물질(201)은 상기 활성금속 이온인 나트륨 이온의 우수한 이온확산경로(ion diffusion path)를 확보할 수 있다.

[0027] 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 표면 상에 형성된 것이되, 상기 양극 활물질(201)의 표면 나트륨 잔류물과 반응하여 형성된 화합물, 일 예로, 나트륨염이, 예를 들어, 100nm 이하의 평균 두께를 갖는 층의 형태로 형성된 것일 수 있다. 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 주로 표면의 나트륨 잔류물과 반응하여 형성된 것으로, 상기 양극 활물질(201)의 표면 개질막일 수도 있다. 이러한 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 구조에 영향을 미치지 않으면서 상기 양극 활물질(201), 즉, 터널구조를 갖는 상기 양극 활물질(201)의 나트륨 이온의 확산 효과를 보다 증대시킬 수 있다.

[0028] 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201) 분말을 형성하는 과정에서 유래되어 표면에 잔류하는 나트륨 화합물과 금속 산화물, 예를 들어, 몰리브덴 산화물, 일 예로서, 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)과 반응하여 형성된 것일 수 있다. 일 예로, 상기 코팅층(210)은 몰리브덴산 나트륨(Sodium molybdate)(Na_2MoO_4)일 수 있다.

[0029] 다시 말해서, 상기 코팅층(210), 일 예로, 몰리브덴산 나트륨(Sodium molybdate)(Na_2MoO_4)은 상기 양극 활물질(201)의 활성 금속이온인 나트륨 이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킴으로써, 이에 따라, 터널구조(tunnel structure)를 갖는 양극 활물질(201) 분말 내 나트륨 이온의 확산을 더욱 증가시킬 수 있다. 이로써, 상기 양극을 포함하는 나트륨이온 이차전지 소자의 전기화학적 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층(210)은 5nm 내지 30nm, 구체적으로, 10nm 내지 20nm의 두께 범위를 가질 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 코팅층(210)을 구비하는 양극 활물질(201)의 제조방법은 다음과 같을 수 있다. 먼저, 양극 활물질(201) 분말을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질(201)은 건조된 분말(powder) 형태일 수 있다. 일 예로서, 상기 양극 활물질(201), 즉, 나트륨 전이금속 산화물은 터널형 결정구조를 갖는 망간계 산화물인, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 일 수 있다.

[0032] 상기 양극 활물질(201) 분말을 형성하기 위하여, 나트륨 전구체 및 전이금속 산화물이 준비될 수 있다(S10). 상기 나트륨 전구체는 나트륨 이온을 제공할 수 있는 것이라면, 크게 제한이 있지는 않으나, 예를 들어, 상기 나트륨 전구체는 나트륨과 음이온이 염(salt)을 형성하고 있는 화합물, 일 예로, 탄산나트륨(Na_2CO_3)일 수 있다.

[0033] 상기 전이금속 산화물은 상기 양극 활물질에서 상기 나트륨 이온과 터널구조를 형성할 수 있는 중심금속인 전이금속을 공급할 수 있는 것으로, 예를 들어, 상기 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 일 예로서, 상기 전이금속은 Mn 일 수 있으며, 상기 전이금속 산화물은 산화망간, 구체적으로, 이산화망간(MnO_2) 일 수 있다.

[0034] 상기 나트륨 전구체 및 전이금속 산화물을 혼합한 후, 제1 열처리를 수행할 수 있다(S20). 상기 혼합은 상기 나트륨 전구체 및 상기 전이금속 산화물을 0.5:1.5 내지 1.5:0.5, 일 예로, 1:1의 몰비로, 일 예로, 몰탈 믹서(mortar mixer)를 사용하여 기계적 밀링(milling) 하는 것일 수 있다.

[0035] 삭제

[0036] 상기 제1 열처리는 상기 나트륨 전구체, 일 예로, 탄산나트륨(Na_2CO_3)의 나트륨이온이 상기 전이금속 산화물, 일 예로, 이산화망간(MnO_2)과 화합물을 형성하는 것일 수 있다. 상기 화합물은 나트륨 전이금속 산화물, 일 예로,

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 일 수 있다.

- [0037] 상기 제1 열처리는 적어도 2회 이상 일 예로, 2회 연속하여 열처리를 수행하는 연속 열처리일 수 있다. 예를 들어, 상기 연속 열처리는 상기 혼합 후 혼합물을 예를 들어, 100℃ 내지 900℃, 구체적으로, 200℃ 내지 800℃, 더 구체적으로, 250℃ 내지 800℃의 온도 범위 내에서, 일 예로 2회 연속하여 열처리를 수행하는 것일 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 상기 연속 열처리는 상기 혼합물을 1차 열처리한 후 1차 서냉 및 2차 열처리한 이후 2차 서냉을 연속하여 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 1차 열처리 및 2차 열처리는, 각 열처리 후 각 서냉을 시작하기 전에 7시간 내지 10시간 동안 온도를 유지시키는 공정을 더 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 연속 열처리는 1차 열처리-유지-1차 서냉 및 2차 열처리-유지-2차 서냉을 연속하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0039] 일 예로서, 상기 혼합물을 금속 도가니, 일 예로, 알루미늄 도가니에 넣고, 300℃까지 2℃/min 내지 7℃/min, 일 예로, 5℃/min의 속도로 승온하는 1차 열처리를 수행한 다음, 일 예로, 8시간 동안 유지시킨 후, 2℃/min 내지 7℃/min, 일 예로, 4℃/min의 속도로 서냉시키는 1차 서냉을 수행할 수 있다. 이어서, 750℃까지 2℃/min 내지 7℃/min, 일 예로, 5℃/min의 속도로 승온하는 2차 열처리를 수행한 다음, 일 예로, 9시간 동안 유지시킨 후, 2℃/min 내지 7℃/min, 일 예로, 4℃/min의 속도로 서냉시키는 2차 서냉을 수행할 수 있다.
- [0040] 상기 연속 열처리는 건조한(dry) 분위기, 구체적으로, 건조한 공기(dry air) 분위기(ex. $\text{O}_{2(g)}:\text{N}_{2(g)}=21\%:79\%$)에서 수행될 수 있다.
- [0041] 즉, 본 발명의 양극 활물질(201) 분말은 용매를 포함하지 않고, 건조한 공기 분위기에서 열처리를 수행하는 일 예로, 고상법(solid state reaction)에 의하여 형성될 수 있다. 이로써, 터널구조를 갖는 나트륨 전이금속 산화물, 일 예로, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말을 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 나트륨 전이금속 산화물 분말과 금속 산화물 전구체, 일 예로, 몰리브덴 산화물 전구체를 혼합(믹싱)한 후 제2 열처리할 수 있다(S30). 상기 몰리브덴 산화물 전구체는 몰리브덴 산화물을 제공할 수 있는 것이라면 크게 제한이 있지는 않다. 예를 들어, 상기 몰리브덴 산화물은 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)일 수 있으며, 상기 몰리브덴 산화물 전구체는 몰리브덴산 암모늄, 구체적으로, 몰리브덴산 암모늄 수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 일 수 있다.
- [0043] 상기 혼합은 일 예로, 몰탈 믹서(mortar mixer)를 사용하여 기계적 밀링(milling) 하는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 제2 열처리는, 상기 몰리브덴 산화물 전구체, 즉, 몰리브덴산 암모늄 수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 열분해하여 몰리브덴 산화물, 일 예로, 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)을 형성(반응식 1의 (1))하고, 상기 몰리브덴 삼산화물(MoO_3)은 상기 양극 활물질(201), 구체적으로, 나트륨 전이금속 산화물, 일 예로, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말과 반응하여 화합물을 형성하는 것일 수 있다. 상기 제2 열처리 온도는 예를 들어, 300℃ 내지 400℃. 일 예로 350℃일 수 있다.
- [0045] 상기 화합물은 상기 양극 활물질(201) 분말, 구체적으로, 나트륨 전이금속 산화물 분말 표면 상에 형성된 코팅층(210)일 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅층(210)은 상기 몰리브덴 산화물이 일 예로, 나트륨 전이금속 산화물 분말, 일 예로, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말 표면에 잔류하는 나트륨 화합물, 예를 들어, NaCO_3 , NaOH , Na_2O 등과 반응하여 상기 양극 활물질(201)의 주로 표면에 형성된 것일 수 있다(반응식 1 (2)).
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 코팅층(210)은 상기 제2 열처리, 구체적으로, 300℃ 내지 400℃. 일 예로 350℃의 온도 범위에서 열처리를 수행함으로써, 상기 몰리브덴 산화물이 상기 잔류하는 나트륨 화합물 중 주로 NaOH 와 반응하여 형성된, 몰리브덴산 금속염, 즉, 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)일 수 있다(반응식 1 (2)-(i)).
- [0047] <반응식 1>
- [0048] (1) $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_3 \text{ (350}^\circ\text{C)}$
- [0049] (2) $\text{MoO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O(g)} \cdots (i)$
- [0050] $\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}_2(\text{g}) \cdots (ii)$
- [0051] 이러한 본 발명의 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201) 표면에 잔류하는 나트륨 화합물과의 반응을 통하여 형성된 화합물로서, 상기 잔류하는 나트륨 화합물을 제거하여, 상기 양극 활물질(201)의 활성 금속이온인 나

트륨 이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시키는 효과를 발휘할 수 있다. 이에 따라, 터널구조(tunnel structure)를 갖는 양극활물질 분말 내 나트륨 이온의 확산을 더욱 증가시킴으로써, 상기 양극을 포함하는 나트륨이온 이차전지 소자의 전기화학적 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0052] 상기 제2 열처리는 3시간 내지 5시간, 일 예로, 4시간 동안 수행되고, 건식 열처리, 즉, 건조한 공기(dry air) 분위기(ex. $O_{2(g)}:N_{2(g)}=21\%:79\%$)에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 제2 열처리는 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 일 예로, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 수행될 수 있다.

[0053] 상기 양극 활물질층(200)은 상기 양극 활물질(201) 이외에 도전재(미도시), 바인더(미도시) 등을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극활물질(201) 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0054] 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질(201) 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0055] 상기 양극(300)을 형성하는 방법으로는, 상기 코팅층(210)이 형성된 양극 활물질(201), 상기 도전재, 상기 바인더 및 용매를 포함하는 양극 슬러리를 상기 집전체(100) 상에 도포하여 고착화하여 양극 활물질층(200)을 형성하는 것일 수 있다. 상기 용매는 유기 용매, 예를 들어, 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. 상기 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다.

[0057] 본 발명의 나트륨이온 이차전지는 상기 양극(300), 음극 활물질을 포함하는 음극(미도시) 및 상기 양극(300)과 상기 음극(미도시) 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다. 상기 음극활물질은 금속 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용할 수 있다.

[0058] 상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다. 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, NaAlCl_4 , 저급 지방족 카르복실산 나트륨염 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 용매는 유기 용매일 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; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포ไซด์, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0059] 상기 양극(300)과 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.

[0061] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0062] <제조예 1: 코팅층을 구비하는 양극 활물질 분말>

[0063] 0.02몰의 탄산나트륨(Sodium carbonate)과 0.02몰의 이산화망간 (Manganese(II) oxide)를 충분히 섞일 수 있도록 몰탈 믹서(mortar mixer)에서 밀링하였다. 이후, 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣은 뒤, 건조한 공기(Dry Air ($O_2:N_2=21\%:79\%$)) 분위기에서 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 300°C 까지 승온, 8시간 유지, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 서냉, 다시 750°C 까지 승온, 9시간 유지, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 서냉을 차례로 수행하여 터널(Tunnel) 구조의

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (S.G.Pbam) 분말을 얻었다. 상기 분말과 몰리브덴산 암모늄을 몰탈 믹서(mortar mixer)에서 믹싱한 후, 건조한 공기(Dry Air ($\text{O}_2:\text{N}_2=21\%:79\%$)) 분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 350°C 에서 4시간 동안 건식 열처리를 수행하였다. 이로써, 표면에 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)이 코팅된 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (S.G.Pbam) 분말을 형성하였다.

[0065] <비교예 1: 양극 활물질 분말(코팅층 미형성)>

[0066] 몰리브덴산 암모늄을 이용하여 코팅층을 형성하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 분말인 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (S.G.Pbam) 분말을 합성하였다.

[0068] <제조예 2: 코팅층을 구비하는 양극 활물질을 포함하는 양극>

[0069] 제조예 1에서 제조된 양극 활물질 분말, 도전재(슈퍼-P(Super-P):덴카블랙(Denka black)=1:1) 및 결합재(폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 8:1:1의 중량비로 혼합하여 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에 분산시킨 슬러리를 제조하였다. 그 다음, 상기 슬러리를 알루미늄 포일상에 도포한 후 진공 분위기에서 80°C , 하룻밤(overnight) 동안 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0071] <비교예 2: 기존 양극 활물질을 포함하는 양극>

[0072] 비교예 1의 양극 활물질 분말인 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (S.G.Pbam) 분말을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0074] <제조예 3: 나트륨이온 반전지 제조>

[0075] 상기 제조예 2에서 제조한 양극, 음극인 나트륨 금속판, 그리고 전해질 NaPF_6 와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 아르곤 분위기(Ar-filled glove box)에서 나트륨이온 반전지를 제조하였다.

[0077] <비교예 3: 나트륨이온 반전지 제조>

[0078] 비교예 2의 양극을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 나트륨이온 반전지를 제조하였다.

[0080] <평가예 1: 나트륨이온 반전지 사이클 특성 평가>

[0081] 제조예 3에서 얻어진 나트륨이온 반전지를 충전은 4.3V까지 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 사이클 특성을 평가하는 경우, 충방전은 총 50 사이클 진행하였다.

[0083] 도 3은 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질 분말의 X선 회절분석 결과이다.

[0084] 도 3을 참조하면, 비교예 1인 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말의 터널구조의 결정상이 확인되며, 제조예 1의 몰리브덴산 나트륨이 코팅된 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말(Na_2MoO_4 coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말) 또한 동일한 터널구조의 결정상이 확인되었다. 이로써, 본 발명의 코팅층의 제조방법은 순수한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 터널구조에 영향을 끼치지 않고 양극 활물질 표면에만 작용했다는 것을 증명한다.

[0086] 도 4는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0087] 도 4를 참조하면, 제조예 1의 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말(Na_2MoO_4 coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말)표면에서 Na, Mn, Mo 및 O 원소가 검출된 것으로 확인되었다. 이로써, 비교예 1인 기존 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말의 형태를 유지하며 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말 표면에 몰리브덴 옥사이드가 균일하게 코팅(Na_2MoO_4 coated $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말-제조예 1)되어 있음을 증명한다.

[0089] 도 5는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 양극 활물질의 X선 광전자 분광법(XPS) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0090] 도 5를 참조하면, 비교예 1의 경우 Mo의 시그널(signal)이 없는 반면, 제조예 1의 경우, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 분말 표면에 Mo^{6+} 에 해당하는 시그널이 확인되었다.

[0092] 도 6은 본 발명의 제조예 2 및 비교예 2의 양극의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과를 나타낸 것이다.

[0093] 도 6을 참조하면, 비교예 2의 양극의 경우, Mo^{6+} 의 양전하 파편(fragment)이 전혀 검출되지 않은 반면, 제조예 2의 양극(코팅층을 포함하는 양극활물질 분말 포함)의 경우, 매우 강한 Mo^{6+} 의 양전하 파편(fragment)이 검출되었다(a). 또한, NaMoO_4^- , MoO_4^{2-} , MoO_4^+ 들의 양전하/음전하 파편(negative/positive fragment)들은 오직 제조예 2의 Na_2MoO_4 코팅된 양극에서만 검출된 것을 확인할 수 있었다(d,e,b).

[0094] 이로써, 도 3 내지 도 5를 함께 참조할 때, 제조예 2의 코팅층은 Na_2MoO_4 의 조성을 가지고 있음을 증명하였다.

[0095] 또한, 전술된 반응식 1의 Na_2MoO_4 코팅층의 형성 메커니즘과 관련하여, NaOH , Na_2CO_3 와 관련된 비행시간형 이차 이온질량분석(TOF-SIMS) 파편(NaCO_2^+ , NaO_3H_3^-)을 확인해본 결과, 비교예 1에 비해 제조예 1에서 상대적으로 낮은 파편 강도(intensity)가 검출된 것을 확인할 수 있다(c,f). 이는 상기 Na_2MoO_4 코팅층을 형성하면서 잔류 나트륨들이 소비되었다는 것을 증명한다.

[0097] 도 7은 본 발명의 제조예 3 및 비교예 3의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

[0098] 도 7a 내지 도 7c를 참조하면, 비교예 3 및 제조예 3 모두 50 사이클의 충방전을 진행한 결과, 제조예 3의 방전 용량(초기 사이클: 120 mAhg^{-1} , 50 사이클: 108 mAhg^{-1})은 비교예 3의 방전용량(초기 사이클: 110 mAhg^{-1} , 50 사이클: 80 mAhg^{-1}) 대비 사이클이 늘어나더라도 우수한 방전율을 나타냄을 확인하였다. 이와 같이, 제조예 3, 즉, 양극 활물질 표면의 코팅층을 구비하는 반전지는 우수한 수명특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한, C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 제조예 3의 반전지는 비교예 3에 비하여 우수한 율속 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0099] 즉, 이는 본 발명의 양극 활물질 분말 표면의 코팅층으로 인하여 충·방전 간 나트륨이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킴으로써, 양극 활물질의 표면을 보호하여 전기화학적 성능이 향상된 것으로 해석된다.

[0101] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

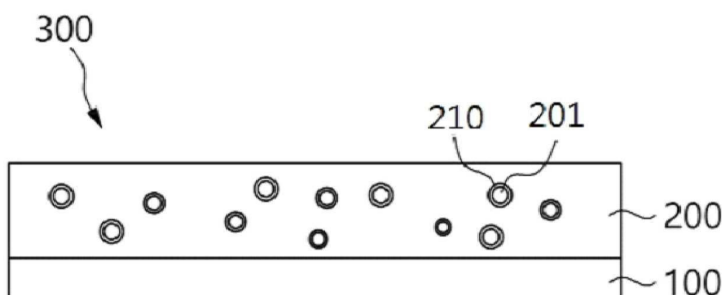
부호의 설명

[0102]

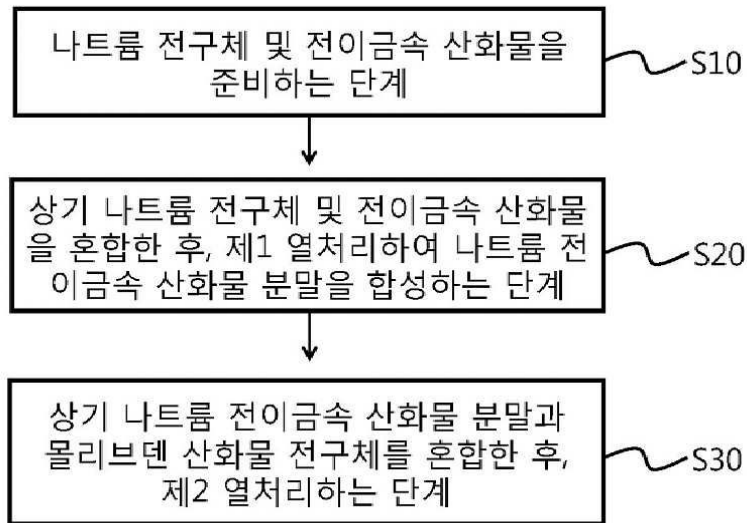
100: 집 전체	200: 양극 활물 질층
201: 코팅층	210: 양극 활물 질 (분말)
300: 양극	

도면

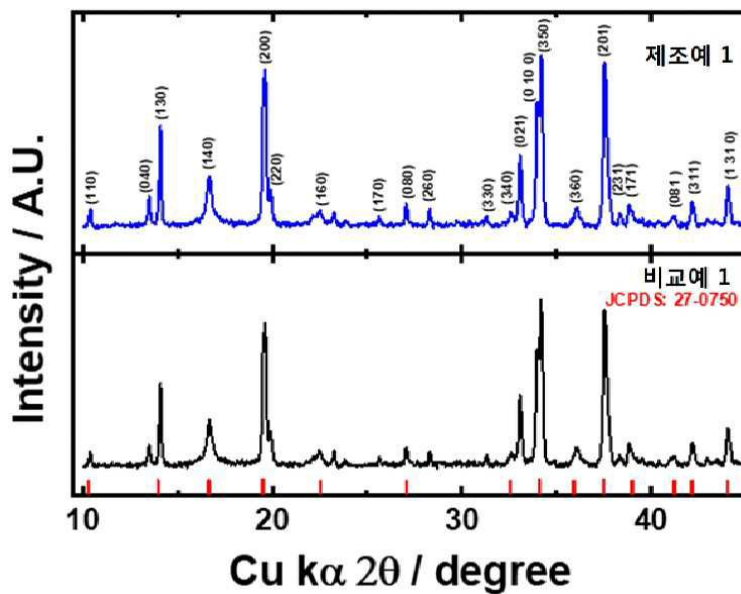
도면1



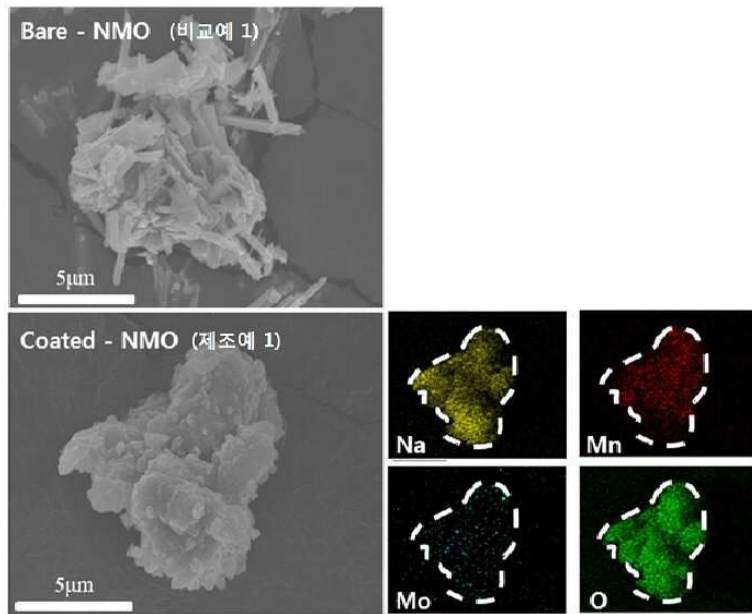
도면2



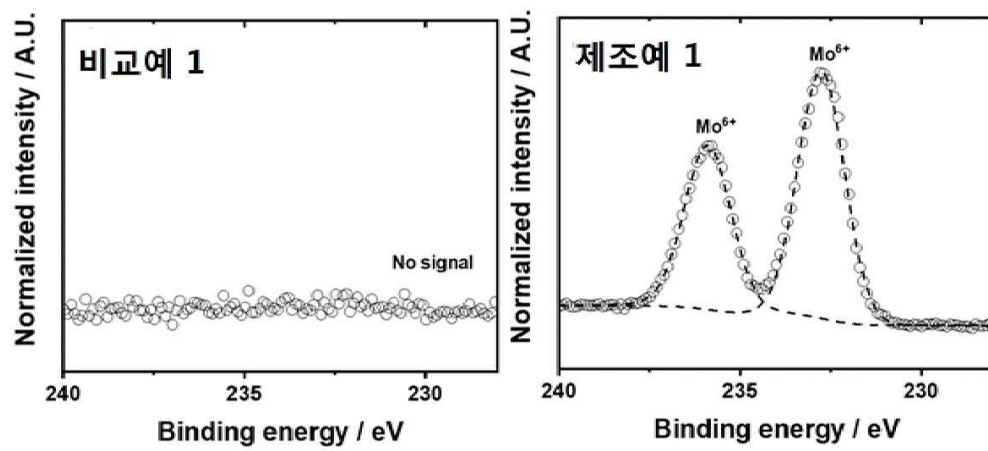
도면3



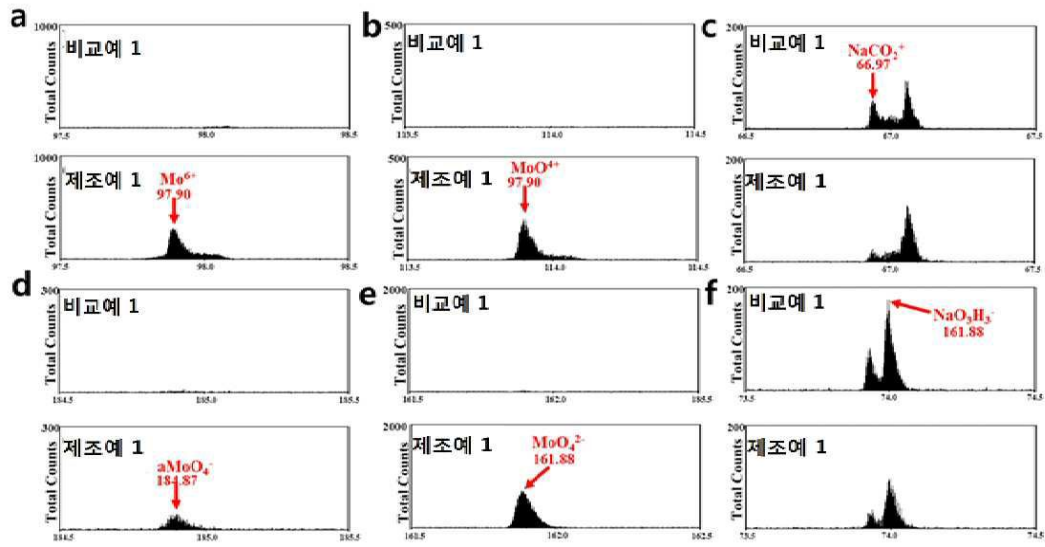
도면4



도면5



도면6



도면7

