



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0101724
(43) 공개일자 2023년07월06일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 55/00 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01G 55/002 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0184750
(22) 출원일자 2022년12월26일
심사청구일자 2022년12월26일</p> <p>(30) 우선권주장
1020210191232 2021년12월29일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교 교)</p> <p>(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호</p> <p>보로니나 나탈리아
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호</p> <p>(74) 대리인
특허법인이상</p> |
|--|--|

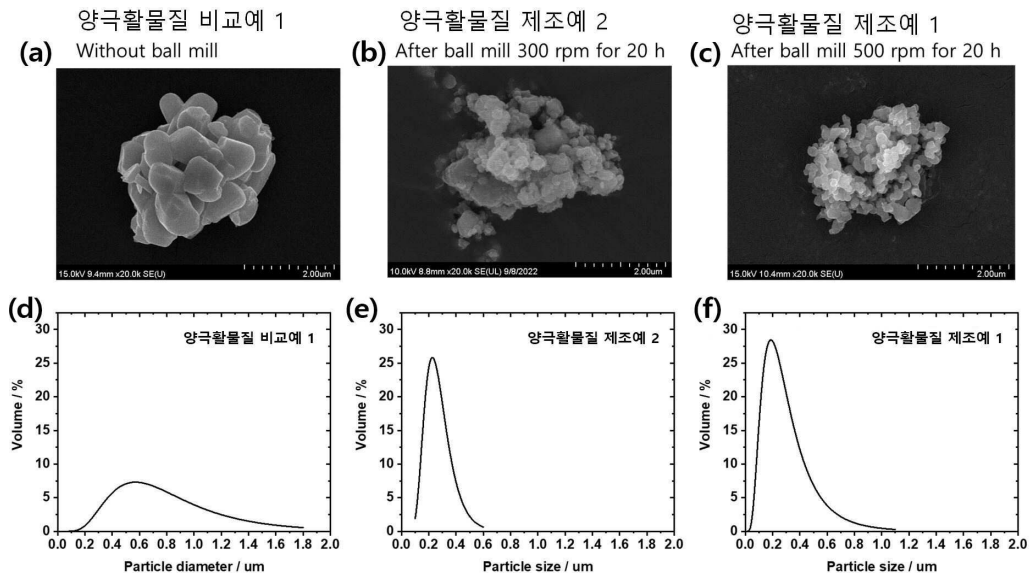
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법 및 이를 이용한 나트륨 이차전지

(57) 요약

본 발명은 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법은 나노 크기의 1차 입자를 포함하므로 전해질과 접촉 가능한 표면적이 증가하는 효과를 갖는다. 이로써, 이를 이용한 나트륨 이차전지는 양극재료 내에서 나트륨 이온의 확산 사이트가 증가하므로 확산계수가 증가하고, 전지의 충방전 반응 시 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 반응 및 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응이 함께 수행되어 전지의 작동 전압 및 용량을 향상시키는 효과를 나타낸다. 또한, 본 발명의 양극활물질은 전기화학적으로 안정한 Ru^{5+} 를 함유함으로써 전지의 충방전 동안 양극활물질의 부피 변화를 최소화하고 나트륨 이온의 탈삽입 반응 동안 구조적 안정성을 유지하는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2022.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/381 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345352688
 과제번호 2020R1A6A1A03043435
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 대학중점연구지원사업
 연구과제명 하이브리드재료응용연구소
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 세종대학교
 연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415180672
 과제번호 20012196
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트
 연구과제명 AI 기반 초임계 소재
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
 연구기간 2022.04.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711169602
 과제번호 2020R1A2B5B01095954
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 중견후속연구사업
 연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 세종대학교
 연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711149062
 과제번호 2020K1A3A1A30103765
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 한-벨라루스협력기반조성사업
 연구과제명 비수계 아연이온전지용 신규 양극소재 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 세종대학교
 연구기간 2021.12.01 ~ 2022.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

나트륨염 및 전이금속 전구체를 용매에 고에너지 분산하여 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 분산액을 건조하고, 산소 분위기 하에 열처리하여 하기 화학식 1로 나타나는 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 1]



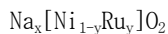
상기 화학식 1에서, x는 0.8 내지 1이고, y는 0.3 내지 0.4이고, TM은 Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ir, Os 또는 Ru이다. A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타나는 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, x는 0.8 내지 1이고, y는 0.3 내지 0.4이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 1차 입자 크기가 0.1 내지 1.1 μm 인 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나트륨염은 Na_2CO_3 을 포함하고, 상기 전이금속 전구체는 NiO 및 RuO_2 을 포함하는 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고에너지 분산은 고에너지 밀링 방법을 포함하는 것인 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고에너지 밀링 방법은 300 내지 600 rpm의 속도로 5 내지 25 시간 동안 수행되는 것인 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리는 900 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 수행되는 것인 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용매는 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올 중 선택되는 1종인 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

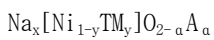
하기 화학식 1로 나타나는 양극활물질을 포함하는 양극;

나트륨 이온이 탈삽입되는 음극활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되고, 나트륨 이온을 포함하는 전해질;을 포함하되,

전지의 충방전 과정에서 양이온성(cationic) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 반응 및 음이온성(anionic) $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응이 함께 일어나는 나트륨 이차전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, x는 0.8 내지 1이고, y는 0.2 내지 0.5이고, TM은 Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ir, Os 또는 Ru이다. A는 N, O, F 또는 S이고, α는 0 내지 0.1이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극활물질은 1차 입자 크기가 0.1 내지 1.1 μm인 나트륨 이차전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전지의 충전 과정에서 상기 양극활물질은 03-0' 3-0' 3-P3-01의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타내는 나트륨 이차전지.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 전지의 방전 과정에서 상기 양극활물질은 01-P3-0' 3-0' 3-03의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타내는 나트륨 이차전지.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 양극활물질을 포함하는 전지의 작동 전압 범위가 2.0 내지 4.1 V인 나트륨 이차전지.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 양극활물질에 포함된 Ru은 충방전 동안 산화수가 5개로 유지되는 나트륨 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이후 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 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.
- [0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 나트륨 이차전지의 전지 시스템은 기존 리튬 이차전지에서의 층상구조 양극소재와 유사한 층방전 매커니즘을 가지기 때문에 기존의 선행 기술들을 무리 없이 적용 가능하다는 점에서 상당한 강점이 있다. 그러나, 나트륨 이온의 경우 리튬 이온의 이온 반경비보다 대략 70% 크기 때문에 실제적인 합성 및 전기화학 반응의 동역학(kinetics) 측면에서 단점을 갖고 있다. Na^+ 이온의 큰 이온 반경은 층상구조 내에서 탈/삽입 시 격자의 부피를 크게 변화시키기 때문에 층방전 과정 동안 양극활물질 구조 내의 전이금속과 산소 이온 사이의 결합을 유지하기 위해 계속해서 복잡한 상전이(phase transformation)를 일으키며 불안정한 구조를 나타낸다. 더 많은 용량을 얻기 위해 높은 전위까지 충전시킬 경우, 비가역적인 상전이가 발생하여 사이클을 거듭할수록 가역용량이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서, 나트륨 이온의 확산이 용이한 구조를 가지며, 화학적으로 안정한 나트륨 이차전지용 양극활물질 소재의 개발이 중요한 이슈이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 기술적 과제는 전지의 작동 전압 향상되고 구조적 안정성이 개선된 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 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

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 나트륨염 및 전이금속 전구체를 용매에 고에너지 분산하여 분산액을 제조하는 단계; 상기 분산액을 완전히 건조하는 단계; 및 상기 완전히 건조된 분산액을 산소 분위기 하에 열처리하여 양극활물질 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨 이온전지용 양극활물질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0008] 상기 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1-y}\text{TM}_y]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$
- [0011] 상기 화학식 1에서, x는 0.8 내지 1일 수 있고, y는 0.3 내지 0.4일 수 있고, TM은 5가의 산화수를 가질 수 있는 금속, 예를 들어 Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ir, Os 또는 Ru일 수 있다. A는 양극활물질 제조과정에서 함유될 수 있는 불순물로서 N, O, F 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0012] 상기 화학식 1로 나타나는 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0013] [화학식 2]
- [0014] $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1-y}\text{Ru}_y]\text{O}_2$
- [0015] 상기 화학식 2에서, x는 0.8 내지 1일 수 있고, y는 0.3 내지 0.4일 수 있다. 일 구체예에서, x는 1일 수 있고, y는 0.33일 수 있다.

- [0016] 상기 화학식 2로 나타나는 활물질은 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0017] 상기 양극활물질은 1차 입자 크기가 0.1 내지 1.1 μm 일 수 있다.
- [0018] 상기 나트륨염은 Na_2CO_3 을 포함하고, 상기 전이금속 전구체는 NiO 및 RuO_2 을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 고에너지 분산은 고에너지 밀링 방법을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 고에너지 밀링 방법은 300 내지 600 rpm의 속도로 5 내지 25 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 열처리는 900 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 용매는 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올 중 선택되는 1종의 유기용매일 수 있다.
- [0023] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 상술한 양극활물질을 포함하는 양극; 나트륨 금속을 포함하는 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되고, 나트륨 이온을 포함하는 전해질;을 포함하는 나트륨 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0024] 상기 양극활물질은 1차 입자 크기가 0.1 내지 1.1 μm 일 수 있다.
- [0025] 상기 전지의 충전 과정에서 상기 양극활물질은 03-0' 3-0" 3-P3-01의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타낼 수 있다.
- [0026] 상기 전지의 방전 과정에서 상기 양극활물질은 01-P3-0" 3-0' 3-03의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타낼 수 있다.
- [0027] 상기 양극활물질을 포함하는 전지의 작동 전압 범위가 2.0 내지 4.1 V일 수 있다.
- [0028] 상기 양극활물질에 포함된 Ru는 산화수가 5가로 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명의 나트륨 이온전지용 양극활물질의 제조방법은 나노크기의 1차 입자를 포함하므로 전해질과 접촉 가능한 표면적이 증가하는 효과를 갖는다. 이로써, 이를 이용한 나트륨 이온전지는 양극 재료 내에서 나트륨 이온의 확산계수가 증가하고, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 반응 및 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응이 함께 수행되어 전지의 작동 전압을 향상시키는 효과를 나타낸다. 또한, 본 발명의 양극활물질은 전기화학적으로 안정한 Ru^{5+} 를 함유함으로써 전지의 충방전 동안 양극활물질의 부피 변화를 최소화하고 나트륨 이온의 탈삽입 반응 동안 구조적 안정성을 유지하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 결정구조에 대한 모식도 및 이의 XRD 그래프이다.
- 도 2(a) 내지 2(f)는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질 입자를 촬영한 SEM(Scanning electron microscope) 이미지 및 입자 크기 분포도(particle size distribution)를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질 분말을 촬영한 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지, EDX 및 SAED 분석 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 충방전 반응 동안 발생하는 산화환원반응의 종류 및 양극활물질 결정구조의 변화를 나타내는 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ni K-edge XANES 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ni K-edge EXAFS 스펙트럼이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반

방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ru K-edge XANES 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ru K-edge EXAFS 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ru 3p XPS 스펙트럼이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 O K-edge XANES 스펙트럼이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 O1의 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0032] 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 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0033] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0034] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 “상”에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명에서 사용되는 용어 “1차 입자(primary particle)”는 입자의 집합체 중 최소 단위가 되는 입자를 의미할 수 있고, 대부분 나노 크기를 가질 수 있으며, 복수의 1차 입자들이 집합, 결합 또는 조립화하여 2차 입자를 형성할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 사용되는 용어 “2차 입자(secondary particle)”은 개개의 1차 입자가 집합, 결합 또는 조립화하여 형성된 집합체(aggregate) 또는 응집체(agglomerate)로서, 상기 1차 입자들이 집합 또는 응집하여 마치 하나의 입자로서 거동하는 것을 의미할 수 있다.
- [0038] 양극활물질
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.
- [0040] [화학식 1]
- [0041] $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1-y}\text{TM}_y]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$
- [0042] 상기 화학식 1에서, x는 0.8 내지 1일 수 있고, y는 0.2 내지 0.5일 수 있다. 구체적으로는, x는 0.9 내지 1일 수 있고, y는 0.3 내지 0.4일 수 있고, 더욱 구체적으로는 x는 1일 수 있고, y는 0.33일 수 있다. TM은 5가의 산화수를 가질 수 있는 금속, 예를 들어 Co, Fe, Mn, Cr, Mo, Ir, Os 또는 Ru일 수 있다. A는 양극활물질 제조 과정에서 함유될 수 있는 불순물로서 N, O, F 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0043] 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질은 육방정계 결정 구조(hexagonal crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 구조를 가지고 공간군(space group)은 R3m이며, 나트륨층과 전이금속 산화물층이 서로 교대로 적층된 층상형 화합물이다.

- [0044] 상기 화학식 1로 나타나는 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0045] [화학식 2]
- [0046] $\text{Na}_x[\text{Ni}_{1-y}\text{Ru}_y]\text{O}_2$
- [0047] 상기 화학식 2에서, x는 0.8 내지 1일 수 있고, y는 0.2 내지 0.5일 수 있다. 구체적으로, x는 0.9 내지 1일 수 있고, y는 0.3 내지 0.4일 수 있고, 더욱 구체적으로는 x는 1일 수 있고, y는 0.33일 수 있다. 일 구체예에서, 상기 화학식 2로 나타나는 활물질은 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0048] 만일, 양극활물질 내에 Ru 원자가 포함되지 않는 경우이거나 Ru 함유량이 작은 경우, 즉 상기 화학식 2에서 y가 0을 포함하여 0.2 미만인 경우, 충방전 사이클이 진행되면서 O_2 가스가 발생되고, 결정격자 내의 산소의 함량이 감소하는 문제가 있다. 한편, Ru 원자의 함유량이 0.5 초과하여 과다하게 함유될 경우, Ru는 전기화학적으로 다소 안정한 구성성분으로 산화환원 반응에 참여하지 않기 때문에, 전지의 용량이 충분히 확보되지 못하는 문제점이 있다.
- [0050] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 결정구조에 대한 모식도 및 이의 XRD 그래프이다.
- [0051] 도 1을 참조하면, 본 발명의 양극활물질은 Na 원자층 및 전이금속(TM) 원자층은 ABCABC 시퀀스로 z 방향을 따라 적층된 산소 격자구조 내에서 교대로 분포된 결정구조를 갖는다. 전이금속(TM) 원자층은 Ni 및 Ru 원자를 포함하고 있으며, Ru 원자의 존재는 전지의 용량 및 충방전 과정에서 구조적 변화에 안정적이다.
- [0052] 양극활물질의 결정격자 내에서 Ru는 산화수가 5가로 존재하며, Ru^{5+} 은 안정화되어 전기적으로 비활성(nonelectroactive)인 특징을 가지므로 전압을 인가하여 전지의 충방전을 실시하여도 산화환원 반응에 참여하지 않고, Ru^{5+} 으로 유지된다. 이로 인해 Ru^{5+} 을 함유하는 양극활물질의 결정 격자구조는 우수한 구조적 안정성을 갖기 때문에 전지의 전압범위 향상에 효과적이다. 또한, 이러한 우수한 구조적 안정성으로 인해 충방전 사이클 동안 양극활물질의 부피 변화가 ~2.9% 이내로 작은 효과가 있다.
- [0054] 양극활물질의 제조방법
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 제조방법은 나트륨염 및 전이금속 전구체 입자를 용매에 고에너지 분산하여 분산액을 제조하는 단계; 상기 분산액을 완전히 건조하는 단계; 및 상기 완전히 건조된 분산액을 산소 분위기 하에 열처리하여 양극활물질 분말을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0056] 먼저, 나트륨염 및 전이금속 전구체를 용매에 고에너지 분산하여 분산액을 제조할 수 있다.
- [0057] 상기 용매는 나트륨염 및 전이금속 전구체 입자를 고르게 분산하는 분산용매로서, 입자의 화학적 성질을 변화시키지 않을 수 있는 것이라면 그 종류가 제한되는 것은 아니나, 상기 용매는 유기용매로서 알코올, 예를 들어 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올 중 선택되는 1종이 사용될 수 있다. 일 구체예에서, 상기 용매는 에탄올일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 고에너지 분산은 분말의 크기를 마이크로 스케일에서 나노 스케일로 감소시키고 입자의 형상을 둥글게 형성하는 방법, 일 예로 고에너지 밀링 방법을 포함할 수 있다. 상기 고에너지 밀링 방법은 200 내지 600 rpm, 구체적으로 350 내지 550 rpm, 더욱 구체적으로 300 내지 500 rpm의 속도로 5 내지 25시간 동안, 구체적으로 10 내지 24시간, 더욱 구체적으로 15 내지 23시간 동안 수행될 수 있다. 일 구체예에서 상기 고에너지 밀링 방법은 300 rpm에서 20 시간 동안 또는 500 rpm에서 20 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 다음으로, 상기 분산액을 완전히 건조하고, 산소 분위기 하에 열처리하여 양극활물질 분말을 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 분산액을 건조시키는 방법은 딱히 제한되는 것은 아니나, 공기 분위기에서 상기 용매가 완전히 휘발되어 분말 내에 존재하지 않는 방법, 예를 들어 건조, 블로잉, 오븐 건조, 핫 플레이트 건조 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 열처리는 산소 분위기 하에서 900 내지 1200 °C, 구체적으로 1000 내지 1100 °C의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 수행될 수 있다. 일 구체예에서, 상기 열처리는 산소 분위기 하에서 1050 °C에서 10 시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0062] 상기 제조된 양극활물질 분말을 구성하는 입자는 나노 크기의 입자들로 이루어진 것일 수 있으며, 상기 입자는 1차 입자일 수 있다. 상기 1차 입자의 평균 크기는 0.1 내지 1.1 μm 일 수 있다. 만일 상기 1차 입자의 평균 크기가 1.1 μm 를 초과하는 경우 마이크로 크기의 입자 크기 분포가 균일하지 않고, 나트륨 이차전지에서 양극재료로 적용될 시 전해질과 접촉 가능한 표면적이 작아지므로 용량이 감소하는 단점이 있다. 또한, 상기 양극활물질 분말을 구성하는 입자들이 1차 입자를 포함하고 있되, 추가로 상기 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 2차 입자를 포함하고 있는 경우에도 전해질과 접촉 가능한 표면적이 감소할 수 있다. 따라서, 양극활물질 분말을 구성하는 입자는 되도록 대부분이 나노 스케일을 갖는 1차 입자로 구성되는 것이 표면적을 넓히는 측면에서 유리할 수 있다. 구체적으로는 상기 1차 입자의 평균 크기는 0.15 내지 0.5 μm 일 수 있고, 더욱 구체적으로는 0.17 내지 0.3 μm 일 수 있다. 일 구체예에서 상기 1차 입자의 평균 크기가 약 0.2 μm 일 수 있고, 이때 양극활물질에 적용되기에 높은 표면적 및 높은 전지 용량을 나타낼 수 있다.
- [0063] 상기 고에너지 밀링 방법을 이용하여 제조된 양극활물질 분말의 대부분은 나노크기의 1차 입자를 포함하므로 전해질과 접촉 가능한 표면적이 증가하는 효과를 갖는다. 이로써, 이를 이용한 나트륨 이차전지는 양극재료 내에서 나트륨 이온의 확산 사이트가 증가하므로 확산계수가 증가할 수 있고, 전지의 충방전 반응 시 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 및 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응이 동시에 수행됨으로서 전지의 작동 전압을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.
- [0065] 나트륨 이차전지
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 상술한 양극활물질을 포함하는 양극, 나트륨 이온이 탈삽입되는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하고, 나트륨 이온을 포함하는 전해질을 구비할 수 있다.
- [0068] <양극>
- [0069] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질, 도전재, 및 바인더를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다.
- [0070] 상기 양극활물질은 위에서 설명한 방법을 사용하여 형성된 것일 수 있고, 화학식 1로 나타낸 조성을 가질 수 있다.
- [0071] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 카본 블랙일 수 있다. 상기 도전재는 양극재료 100 중량부에 대해 2 내지 15 중량부, 구체적으로는 8 내지 12 중량부로 함유될 수 있다. 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. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리불화비닐리덴일 수 있다. 상기 바인더는 양극재료 100 중량부에 대해 2 내지 15 중량부, 구체적으로는 8 내지 12 중량부로 함유될 수 있다.
- [0072] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형 방법, 또는 유기용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 열건조하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 유기용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 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, 슬롯다이 코팅법, 바코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다. 집전체 상에 도포된 양극재료의 두께는 10 내지 500 μm 구체적으로는 50 내지 150 μm 일 수 있다.
- [0074] <음극>
- [0075] 음극활물질은 Na 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 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0076] 음극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이때, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑

연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 카본 블랙일 수 있다. 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. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리불화비닐리덴일 수 있다.

[0077] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형 방법, 또는 유기용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 열건조하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 유기용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 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, 슬롯다이 코팅법, 바코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0079] <전해질>

[0080] 전해질은 Na 이온의 이동할 수 있도록 하는 이온 전달 매개체로서, 나트륨염, 유기용매 및 첨가제를 함유할 수 있다.

[0081] 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl_4 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 나트륨염은 NaPF_6 을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기 나트륨염을 유기용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 상기 유기용매로는, 예를 들면 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 이소프로필메틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, 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; 술폴란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0083] 상기 첨가제로는 예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등이 사용할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 유기용매와 첨가제의 부피 총합에 대하여 0.1 내지 5 부피%로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차전지의 안정성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0086] <세퍼레이터>

[0087] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 유리 섬유, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 상기 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 상기 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도 일 수 있다.

- [0089] <나트륨 이차전지의 제조방법>
- [0090] 양극, 세퍼레이터 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 동전 타입의 조립형 나트륨 이차전지를 제조할 수 있다. 한편, 필요에 따라 상기 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차전지를 제조할 수도 있다.
- [0092] 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.
- [0094] <양극활물질 제조예 1: 1차 입자의 크기가 약 0.2 μm 인 양극활물질 제조>
- [0095] 전이금속 전구체 입자로서 Na_2CO_3 0.829 g, NiO 0.779 g 및 RuO_2 0.694 g의 파우더를 에탄올에 분산시킨 후, 20 시간 동안 500 rpm의 속도로 고에너지 볼 밀링(high-energy ball milling) 처리를 진행하여 분산액을 얻었다. 이때, Na_2CO_3 의 혼합량은 열처리 공정 시 유실되는 양을 감안하여 정량 대비 5 wt% 추가된 양을 사용한 것이다. 이렇게 얻어진 분산액을 공기중에서 완전 건조시킨 후, O_2 분위기 하에서 1050 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 10시간 동안 열처리하여 양극활물질 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 양극활물질은 O3 구조를 갖는 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 로 나타낼 수 있다.
- [0097] <양극활물질 제조예 2: 약 0.2 μm 크기의 1차 입자를 포함하는 양극활물질 제조>
- [0098] 20시간 동안 300 rpm의 속도로 고에너지 볼 밀링(high-energy ball milling) 처리한 것을 제외하고는, 양극활물질 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극활물질을 제조하였다.
- [0100] <양극활물질 비교예 1: 1차 입자의 크기가 약 1 μm 인 양극활물질 제조>
- [0101] 고에너지 볼 밀링(high-energy ball milling) 처리를 진행하지 않은 것을 제외하고는, 양극활물질 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극활물질을 제조하였다.
- [0103] <전지 실시예 1>
- [0104] 양극활물질 제조예 1에서 제조된 $\text{O3-Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 양극활물질 분말, 도전재(Super-P) 및 바인더(polyvinylidene fluoride)을 8:1:1의 중량비로 유기 용매(NMP; N-methyl-2-pyrrolidone) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 닥터 블레이드를 이용하여 100 μm 두께로 코팅하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 12시간 동안 건조하여 양극을 형성하였다. 이후, 금속 나트륨 포일을 음극으로 사용하였고, 유리 섬유(Glass Fiber)를 세퍼레이터로 사용하였다. 전해질은 0.5 M 농도의 NaPF_6 와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98 vol%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2 vol%)를 함유하는 비수전해액을 사용하였다. 상기 제조한 양극, 세퍼레이터 및 음극을 차례로 적층하고, R2032 coin type 전지를 조립하고, 상기 제조한 전해질을 주입하였다. 모든 제작과정은 Ar 가스가 충전된 글러브박스 안에서 수행하였다.
- [0106] <전지 실시예 2>
- [0107] 양극활물질 제조예 2에서 제조된 양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는, 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 전지를 제조하였다.
- [0109] <전지 비교예 1>

- [0110] 양극활물질 비교예 1에서 제조된 양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는, 전지 제조에 1과 동일한 방법을 사용하여 전지를 제조하였다.
- [0112] 도 1을 다시 참조하면, 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 양극활물질은 육방정계 결정 구조(hexagonal crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 구조를 가지고 공간군(space group)은 $R\bar{3}m$ 이다. XRD 데이터를 통해, 상기 양극활물질은 Na 원자층 및 전이금속(TM) 원자층은 ABCABC 시퀀스로 z 방향을 따라 적층된 산소 격자 구조 내에서 교대로 분포된 결정구조를 가지며, 나트륨층과 전이금속 산화물층이 서로 교대로 적층된 층상형 화합물임을 알 수 있다. 여기에서 계산된 격자 매개변수(lattice parameter)는 $a = 3.0310(9) \text{ \AA}$ 및 $c = 15.9353(9) \text{ \AA}$ 이다.
- [0114] 도 2(a) 내지 2(f)는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질 분말을 촬영한 SEM(Scanning electron microscope) 이미지 및 입자 크기 분포도(particle size distribution)를 나타낸다.
- [0115] 도 2(a) 내지 2(c)를 참조하면, 양극활물질 제조예 1(도 2(c, f))의 양극활물질 입자는 고에너지 밀링 방법(500 rpm, 20시간)을 이용하여 제조한 것으로, 비교적 균일한 크기의 1차 입자들, 구체적으로 평균 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1.1 \mu\text{m}$, 더욱 구체적으로 $0.15 \mu\text{m}$ 내지 $0.5 \mu\text{m}$, $0.17 \mu\text{m}$ 내지 $0.3 \mu\text{m}$, 일 예로 약 $0.2 \mu\text{m}$ 인 입자들로 구성되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 양극활물질 제조예 2(도 2(b, e))의 양극활물질 입자는 상기 제조예 1보다는 낮은 에너지의 밀링 방법(300 rpm, 20시간)을 사용하였고 1차 입자의 평균 크기는 구체적으로 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $0.6 \mu\text{m}$, 더욱 구체적으로 $0.15 \mu\text{m}$ 내지 $0.4 \mu\text{m}$, $0.17 \mu\text{m}$ 내지 $0.3 \mu\text{m}$, 일 예로 약 $0.2 \mu\text{m}$ 인 입자들로 구성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 제조예 2의 양극활물질 입자는 약 $0.2 \mu\text{m}$ 인 일차 입자와 함께, 상기 일차 입자들이 뭉쳐진 2차 입자를 다량 포함하는 것을 확인할 수 있다. 종합하면, 제조예 1 및 2 모두 입자 크기 분포도에서 $1.1 \mu\text{m}$ 초과인 평균 크기를 갖는 1차 입자는 측정되지 않으며, 이로써 고에너지 밀링 방법을 사용할수록 제작된 양극활물질의 입자는 상당히 작고 균일한 것을 알 수 있다. 다른 한편, 양극활물질 비교예 1(도 2(a, d))의 양극활물질 입자는 입자의 크기가 일정하지 않은 데다가, 1차 입자의 크기가 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $1.8 \mu\text{m}$ 의 넓은 분포를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 1의 입자는 불규칙한 모양을 갖는 복수개의 1차 입자들이 모이고 결합하여 이루어진 2차 입자인 것이 확인된다. 따라서, 고에너지 밀링 방법을 이용하여 제조된 제조예 1 또는 2의 양극활물질 입자는 대다수가 나노크기를 갖는 1차 입자들로 포함되고, 이로써 나트륨 이차전지에서 양극 재료로 적용될 시 전해질과 접촉 가능한 표면적이 보다 클 것으로 판단할 수 있다.
- [0117] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질 분말을 촬영한 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지, EDX 및 SAED 분석 결과를 나타낸다.
- [0118] 도 3을 참조하면, 투과 전자 현미경(TEM) 및 선택 영역 전자 회절 패턴(SAED; Selected-area electron diffraction pattern) 결과(b-5로 표기)는 본 발명의 실시예를 통해 제작한 양극활물질의 구조가 육각형(hexagonal) 대칭을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 에너지 분산 X선 분광법(EDX; Energy-dispersive X-ray spectrometry) 매핑 분석(b-1 내지 b-4로 표기)을 통해 본 발명의 양극활물질이 Na, Ni, Ru 및 O 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0120] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 첫 번째 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- [0121] 도 4를 참조하면, 전지 실시예 1과 전지 비교예 1을 사용한 경우 양극활물질에 사용한 분말의 입자 사이즈에 따라서 나트륨 이차전지의 충방전 성능 특성을 비교할 수 있다. 전압 조건은 2.0 내지 4.1 V이고, 전류 밀도는 10.5 mA g^{-1} (0.05 C)일 때, 첫 번째 사이클에서 전지의 충전(산화) 용량은 전지 실시예 1, 전지 비교예 1이 각각 약 181 mAh/g , 약 165 mAh/g 을 나타내었다. 구체적으로, 전지 실시예 1에서 전하 곡선은 약 3.0V 부근에서 첫 번째 plateau를 형성하고, 그 다음 최대 약 3.8 V 부근에서 두 번째 plateau를 형성하였다. 방전(환원) 반응에서는 전지 실시예 1, 전지 실시예 2 및 전지 비교예 1이 각각 약 163 mAh/g , 약 162 mAh/g , 및 약 154 mAh/g 의 방전 용량을 나타내었다. 따라서, 양극활물질의 1차 입자의 평균 크기가 $1 \mu\text{m}$ 이하일 때 방전 용량이 약 10 mAh/g 큰 것을 확인할 수 있다. 충방전 과정이 진행되는 동안 양이온성(cationic) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 반응 및

음이온성(anionic) O^{2-}/O^{1-} 산화환원 반응이 함께 일어나는데, 특히 전지 실시예 1의 경우, 양극활물질 분말의 입자 크기가 작은 1차 입자들로 이루어지고, 이로 인해 작동 전압 약 3.8 V 부근에서 O^{2-}/O^{1-} redox plateau가 보다 넓게 분포되어 가장 큰 방전용량을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나, 전지 비교예 1의 경우, 충전 반응에서 두 번째 plateau의 길이가 훨씬 짧은 것을 보아 양극활물질 분말의 입자 크기가 보다 크므로, O^{2-}/O^{1-} 산화환원 반응이 원활히 수행되지 않는 것을 알 수 있었다.

[0123] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

[0124] 도 5를 참조하면, 본 발명의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 양극활물질을 사용한 나트륨 이차전지는 첫 번째 사이클 이후 O^{2-}/O^{1-} redox plateau가 더 짧아지는 것을 알 수 있다. 또한, 전지의 방전 용량은 100번째 사이클(0.05C, 10.5 mA/g)에서 약 125 mAh/g이며, 이는 첫 번째 방전 용량의 약 8도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 충방전 반응 동안 발생하는 산화환원반응의 종류 및 양극활물질 결정구조의 변화에 관한 모식도이다.

[0125] 도 5를 참조하면, 본 발명의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 양극활물질을 사용한 경우, 2.0 내지 4.1 V의 전압 범위의 충전 과정에서 상기 양극활물질은 $O3-O' \rightarrow 3-O'' \rightarrow 3-P3-O1$ 의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타내는 것을 알 수 있다. 고전압 영역에서는 O^{2-}/O^{1-} redox 반응이 수행되며, O1상의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 전극의 활성을 나타내고, 중간전압 영역에서는 Ni^{3+}/Ni^{2+} redox 반응이 수행되고 P3 상인 $Na_{0.67}[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 전극의 활성이 우세하다. 이러한 과정이 진행되는 동안 본 발명의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 양극활물질에 포함된 Ru^{5+} 는 전기화학적으로 안정하여 전지의 산화환원 반응에 관여하지 않으므로, 전지의 충방전 동안 양극활물질의 부피 변화를 최소화하고 나트륨 이온의 탈삽입 반응 동안 구조적 안정성을 유지할 수 있다. 반면, 방전 과정에서는 충전 과정과는 반대로 양극활물질은 $O1 \rightarrow P3 \rightarrow O'' \rightarrow 3-O' \rightarrow 3-O3$ 의 순서대로 가역적인 다중 상변화를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0127] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

[0128] 도 6을 참조하면, 본 발명의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 양극활물질을 사용한 나트륨 이차전지는 첫 번째 사이클 이후 O^{2-}/O^{1-} redox plateau가 더 짧아지는 것을 알 수 있다. 또한, 전지의 방전 용량은 100번째 사이클(0.05 C, 10.5 mA/g)에서 약 125 mAh/g이며, 이는 첫 번째 방전 용량의 약 81 %를 유지하는 수준으로 유지하였다. 또한, 1 C(210mA/g)의 경우에서도 200번째 사이클 이후에는 첫 번째 방전 용량의 약 79%를 나타내어, 고속의 장기간 사이클 특성에서도 전지의 용량을 우수하게 유지하는 것을 확인하였다.

[0130] 도 7 내지 11은 순서대로 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 Ni K-edge XANES 스펙트럼, Ni K-edge EXAFS 스펙트럼, Ru K-edge XANES 스펙트럼, Ru K-edge EXAFS 스펙트럼 및 Ru 3p XPS 스펙트럼이다. 본 발명의 $Na[Ni_{0.67}Ru_{0.33}]O_2$ 양극활물질을 함유하는 전극의 내부에서 Ni 및 Ru이 나타내는 국부적인 구조적 변화를 관찰하기 위해 XANES(X-ray absorption near edge structure), EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 및 XPS(X-ray photoemission spectroscopy) 분석을 사용하였다.

[0131] 도 7을 참조하면, Ni K-edge XANES 분석을 통해, 충전 시 Ni K-edge는 전체 충전 과정 동안 더 높은 광자 에너지(photon energy)를 가지며, Ni^{3+} 은 절반 충전(3.2 V) 및/또는 완전 충전(4.1 V) 상태에서 NCM 811($Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$)의 결과와 유사하게 나타남을 알 수 있다. 한편, 방전 시 Ni K-edge는 초기 상태의 광자 에너지로 돌아가며 산화된 Ni^{3+} 은 Ni^{2+} 으로 환원되었음을 알 수 있으며, 이 과정은 가역적인 것으로 파악된다.

[0132] 도 8을 참조하면, Ni K-edge EXAFS 분석을 통해, 충방전 과정 동안 Ni-O 결합 거리의 변화를 나타낸다. 이를 통해, Ni^{2+} 및 Ni^{3+} 는 산화환원 쌍으로 존재함을 알 수 있다. $Ni^{2+}/^{3+}$ 산화환원 반응에 기초하여, Ni 산화환원에 의

해 달성된 용량은 140 mAh/g인 것으로 계산된다.

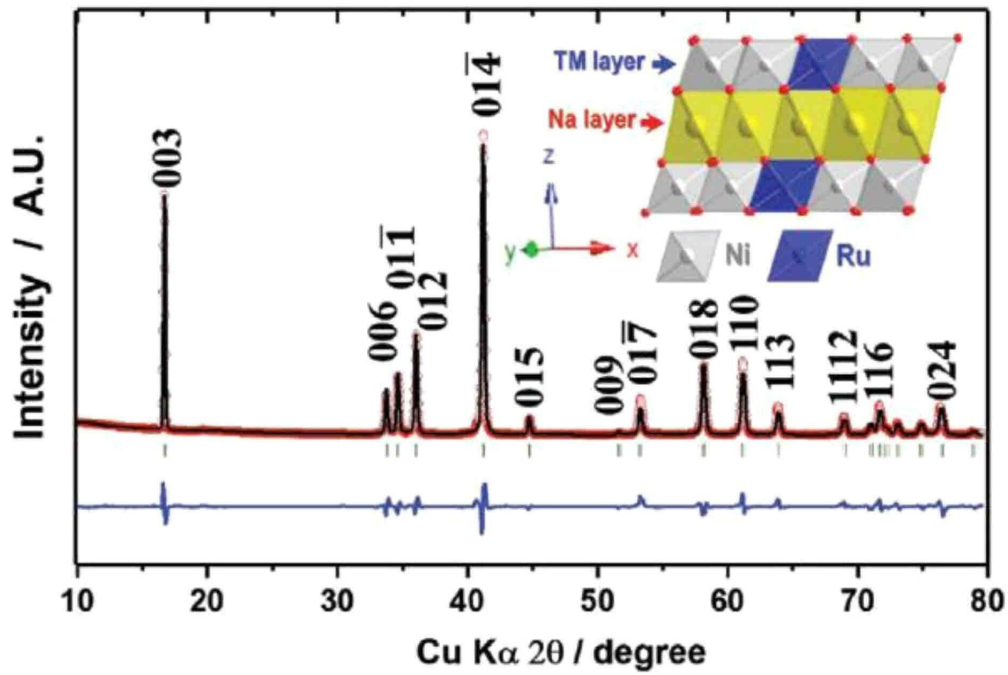
- [0133] 따라서, Ni K-edge XANES 및 EXAFS 분석을 통해, 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극 내 존재하는 Ni은 전지의 충방전 과정 동안 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 쌍에 의하여 가역적인 산화환원 반응이 수행됨을 알 수 있다.
- [0134] 도 9를 참조하면, Ru K-edge XANES 분석을 통해, 충전이 종료된 후 $\text{O1-Na}_{0.21}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 에 존재하는 Ru K-edge는 변화되지 않았다. 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극에 존재하는 Ru의 산화수는 5+이고, 2 내지 4.1 V의 작동 전압 범위에서는 더 이상의 산화가 불가능함을 알 수 있다. 한편, 일반적으로 화합물에 Ru^{4+} 가 존재할 때 약 22.120 keV에서 pre-edge가 관찰되는데, 방전 시에는 pre-edge를 나타내지 않았으며, 이때 양극활물질은 $\text{O3-Na}_{0.94}\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 임을 알 수 있다.
- [0135] 도 10을 참조하면, Ru K-edge EXAFS 분석을 통해, 충방전 시 Ru-O 결합 거리는 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나, 이웃하는 Ru-Ru/Ni 껍질에서는 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화환원 반응과 관련되어 국부적인 구조적 변화가 있음을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 11을 참조하면, Ru 3p XPS 분석을 통해 2 내지 4.1 V의 전압 범위에서 전지의 첫 번째 충방전 사이클 동안 Ru의 비활성을 확인할 수 있다. Ru^{5+} -O 결합 에너지에 해당하는 Ru 3p $^{3/2}$ 및 Ru 3p $^{1/2}$ 코어 피크를 각각 465 및 487 eV에서 나타남을 확인하였고, 충방전 시 전체 범위에서 결합 에너지의 이동이 관찰되지 않았다.
- [0137] 따라서, 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극 내에서 Ru는 전지의 충방전 전압 범위 내의 첫 번째 사이클 동안 5+ 산화수를 일정하게 유지하였고, 이는 Ru의 불활성을 나타내는 결과이다. 이의 결과는 상술한 Ru K-edge XANES 및 EXAFS 분석결과와 일맥상통하였다.
- [0139] 도 12 및 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 대해 OCV, 절반 충전(3.2 V), 완전 충전(4.1 V), 절반 방전(3 V) 및 완전 방전(2 V) 상태에서 측정된 O K-edge XANES 스펙트럼 및 O1의 XPS 스펙트럼이다.
- [0140] 도 12를 참조하면, O K-edge XANES 스펙트럼 분석을 통해, TM 3d/4d-O2p t_{2g} 및 e_g 혼성화 상태에 해당하는 2개의 피크가 529.6 eV 및 530.7 eV에서 나타남을 알 수 있다. 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극을 3.2 V로 충전하면 529.6 eV에서 t_{2g} 피크의 강도가 증가하지만 530.7 eV에서 e_g 피크의 강도는 감소하였다. 또한, 4.1 V로 추가 충전할 시, 529.6 eV에서 피크의 강도가 증가하고, 530.7 eV의 피크는 사라지는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 충전 시 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 의 산소가 O^{2-} 에서 O^{-} 으로 산화되는 것을 의미한다. 한편, 2 V로 방전하는 동안에는 529.6 eV 피크의 세기가 낮아지고 530.7 eV의 피크는 회복되는 역과정이 발생하는 결과를 나타냈다.
- [0141] 도 13을 참조하면, ex situ O1 XPS 스펙트럼 분석을 통해, 529.6 eV(격자산소, O^{2-}), 약 530.2 eV(격자산소 O^{n-} , $n < 2$) 및 532.7 eV에서 산소의 산화환원 반응을 알 수 있다. 3.2 V로 충전한 후에는 OCV와 비교하여 뚜렷히 비교되는 변화는 없지만, 4.1 V로 충전한 후에는 O^{2-} 가 peroxo 유사 이량체(O_2^{n-})로 산화되는 새로운 피크(약 530.2 eV)가 형성되었다. 이러한 peroxo 유사 이량체 관련 피크는 3 V로 방전하는 동안 여전히 확인되고, 2 V에서 사라졌다. 이는 산화된 격자 산소가 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 에서 O^{2-} 로 환원되었음을 의미한다. 따라서, O K-edge XANES 및 O1의 XPS 분석을 통해, 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극을 이용한 전지의 충방전 시 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 가역적인 산화환원 반응을 확인할 수 있었다. 이를 통해, $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산소 산화환원에 의해 기여되는 용량은 약 25 mAh/g이고, O1 상 영역에서 우세한 결과를 알 수 있다.
- [0142] 따라서, 상술한 분석을 통해 본 발명의 $\text{Na}[\text{Ni}_{0.67}\text{Ru}_{0.33}]\text{O}_2$ 전극 내에서 전지의 충방전 과정 동안 가역적인 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응을 확인하였고, 본 발명의 나트륨 이차전지는 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 및 $\text{O}^{2-}/\text{O}^{1-}$ 산화환원 반응이 함께 수행되어 전지의 작동 전압 및 용량을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

[0144]

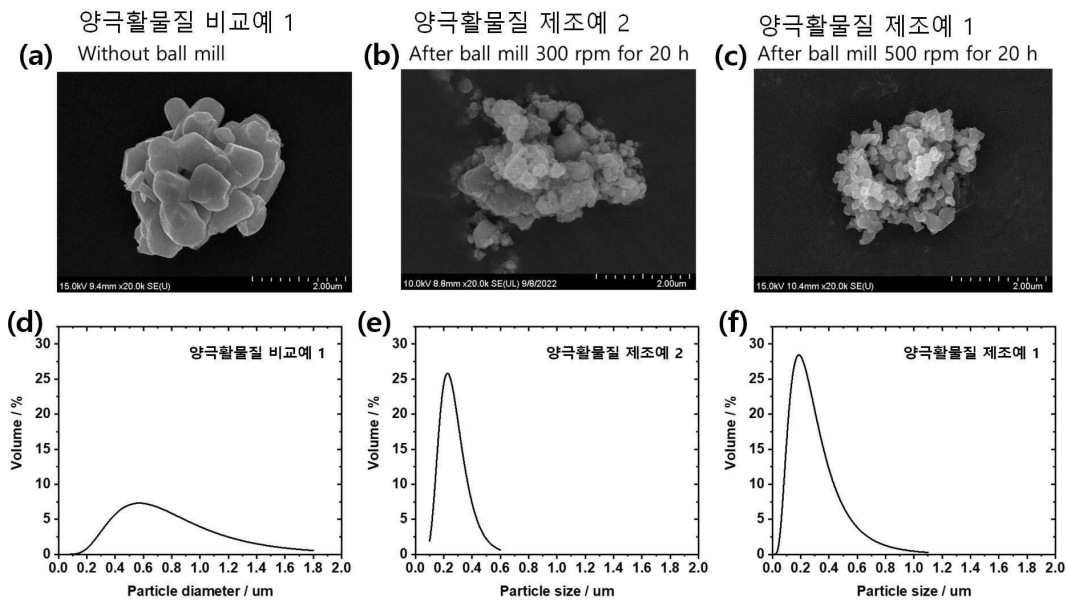
한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

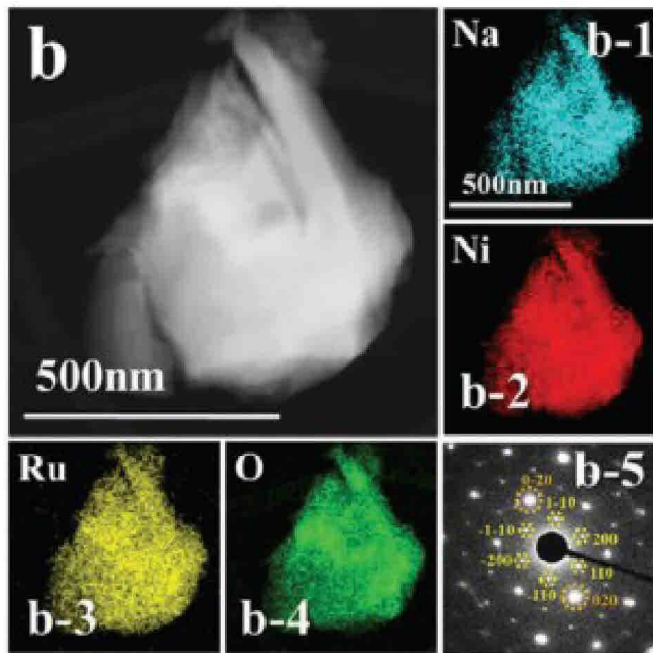
도면1



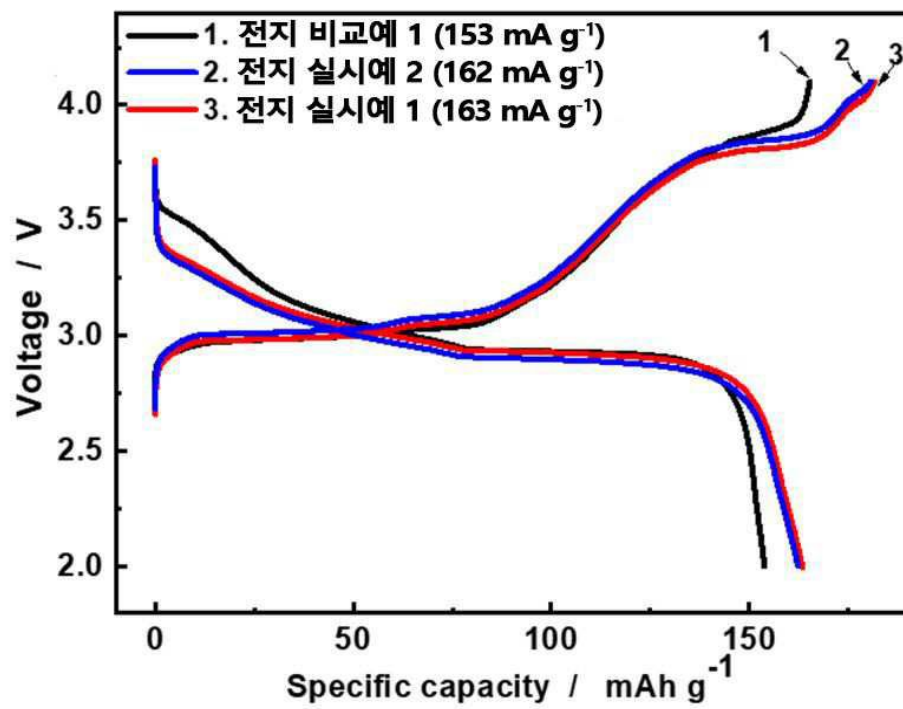
도면2



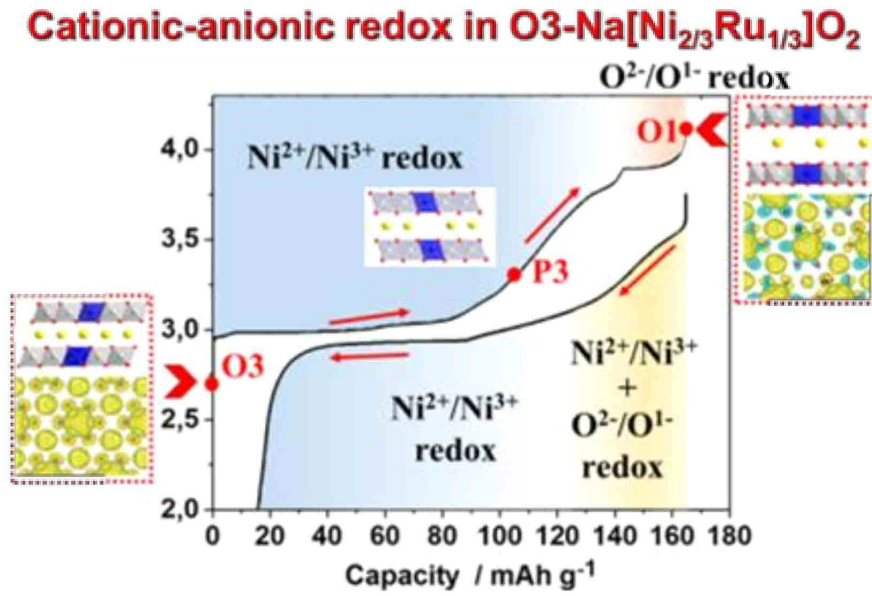
도면3



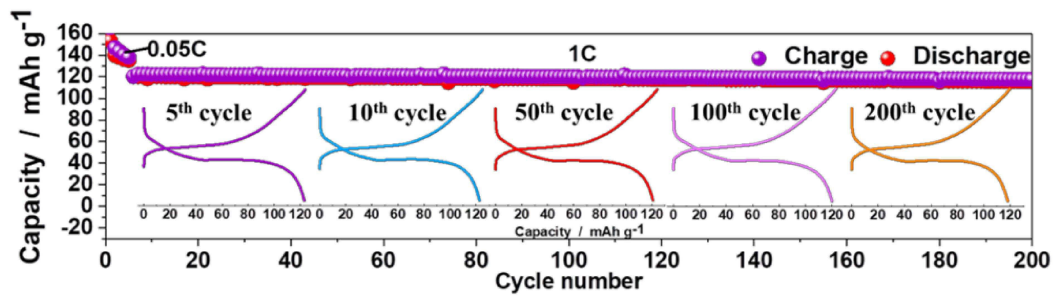
도면4



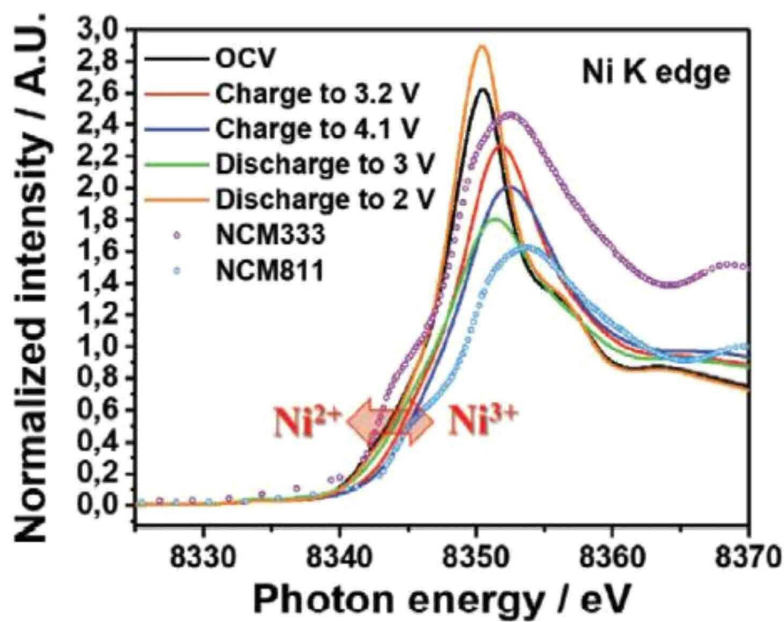
도면5



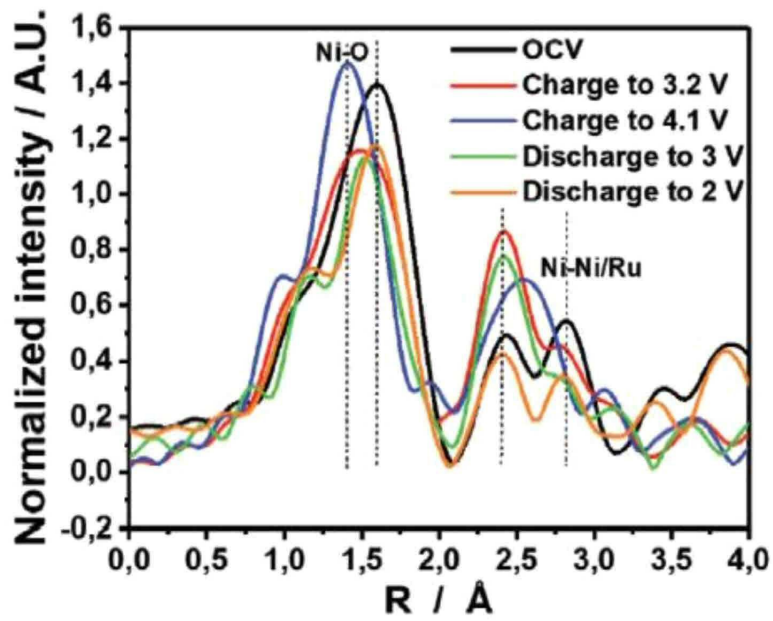
도면6



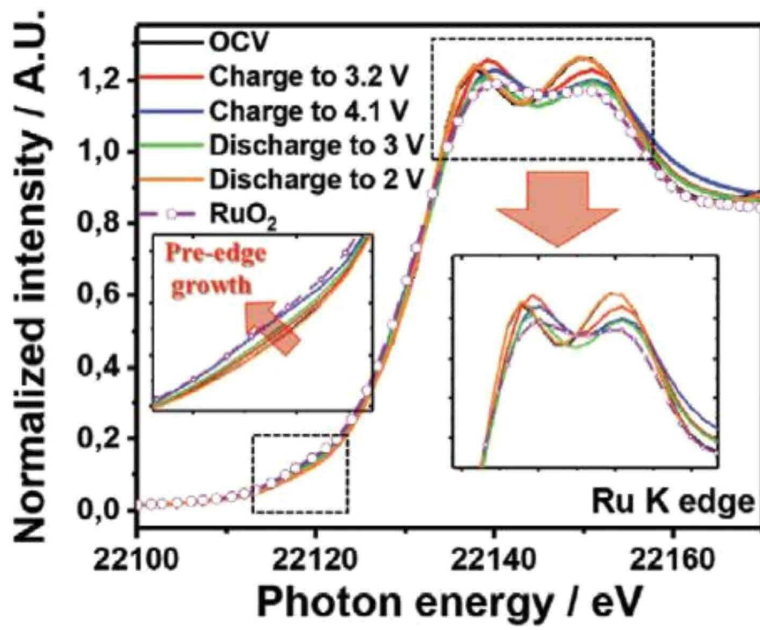
도면7



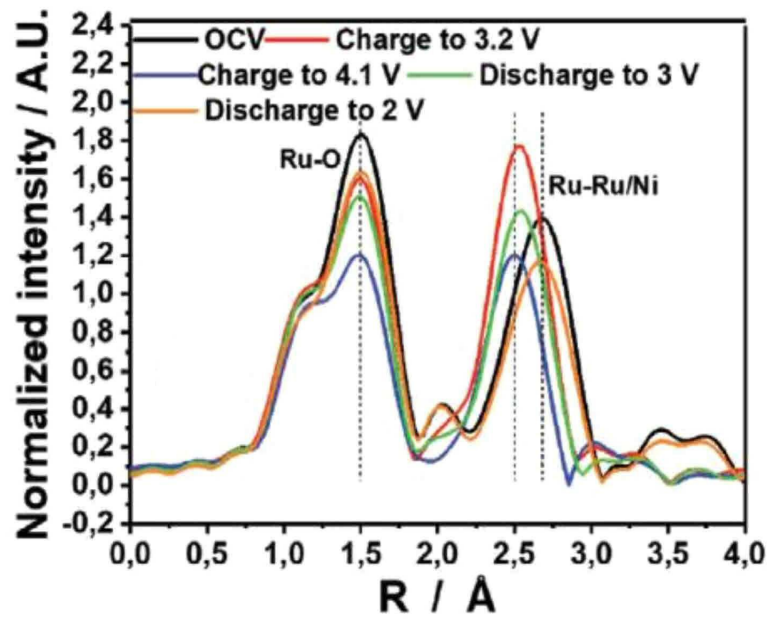
도면8



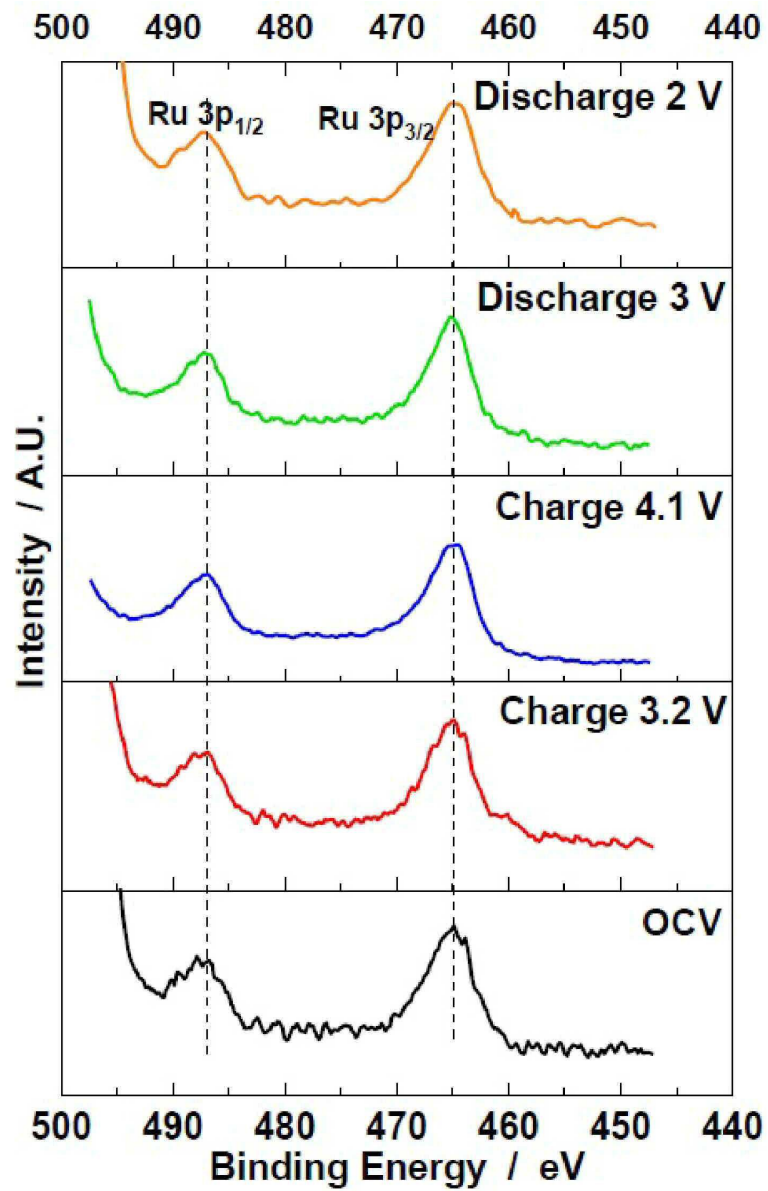
도면9



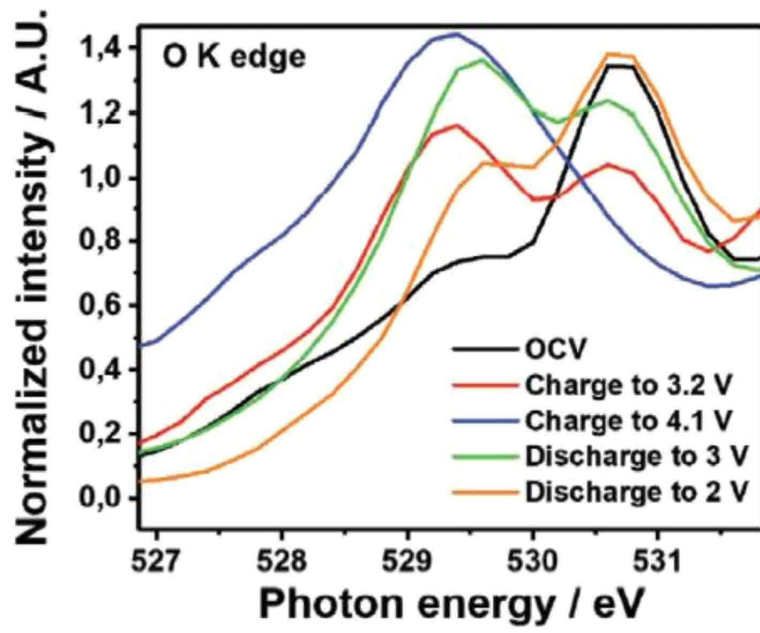
도면10



도면11



도면12



도면13

