

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0042293
(43) 공개일자 2020년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0122698

(22) 출원일자 2018년10월15일

심사청구일자 2018년10월15일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

최원창

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김형우

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

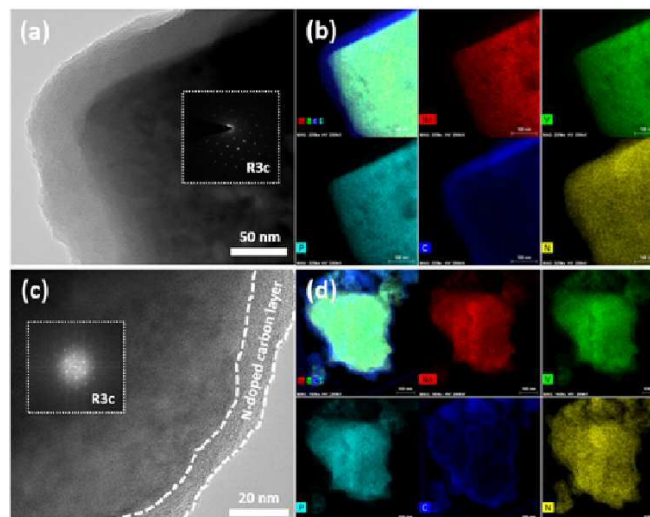
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 폴리도파민 전구체로부터 형성된 질소 도핑된 카본으로 둘러싸인 소듐이온전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리도파민 전구체로부터 형성된 질소 도핑된 카본으로 둘러싸인 소듐이온전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 소듐이온전지용 양극 활물질은 나시콘(NASICON)계 화합물의 표면에 폴리도파민을 탄화시켜 형성한 질소 도핑된 다공성 카본 층을 코팅하여 향상된 전기 전도성 함께 높은 표면적을 통해 소듐 활성 자리를 증가시키고, 양극 소재의 고율 및 고온에서의 성능을 크게 향상시킨다. 또한, 추가적인 도핑 전구체를 사용할 필요가 없고, 독성이 없기 때문에 친환경적인 방법으로 양극 활물질을 제조할 수 있으며, 폴리도파민의 높은 접착성을 바탕으로 질소 도핑된 다공성 카본 층을 균일하게 형성하는 구동력을 부여할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

임효준

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김형석

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김상욱

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

정훈기

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

임희대

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

정경운

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

오시형

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김도원

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

장지혜

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065673

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 폐실리콘오일 기반 고용량 음극 안정화기술 및 고용량 요크-셀 나노입자 설계를 통한 장수명 소듐이온전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

나시콘계 화합물 입자; 및

상기 나시콘계 화합물 입자의 표면에 코팅된 질소 도핑된 다공성 카본 층;을 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질로서,

상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 폴리도파민을 탄화시켜 형성된 것인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 분자식을 가지는 화합물이고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Mn 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질소 도핑된 다공성 카본 층의 두께는 10 내지 50 nm인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 직경이 1 내지 5 nm인 다수의 메조기공을 가지는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 소듐이온전지용 양극 활물질은 30 내지 100 m g^{-1} 의 표면적을 갖는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 소듐이온전지 양극 활물질은 상기 카본을 5 내지 30 중량% 포함하는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질.

청구항 7

나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계;

상기 나시콘계 화합물 입자 및 도파민 전구체를 트리스 완충액(tris-buffer solution)에 투입하고 교반하여 상기 나시콘계 화합물 입자 표면에 자가 중합(self-polymerization)된 폴리도파민 층을 형성시키는 단계; 및

상기 폴리도파민 층을 열처리하여 질소가 도핑된 다공성 탄소 층을 형성시키는 단계;를 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 분자식을 가지는 화합물이고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Mn 및 Fe로 이루어진

군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 이고,

상기 나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계는,

NH_4VO_3 , CH_3COONa , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 시트르산(citric acid)을 50 내지 70 °C의 증류수에 투입하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계;

상기 혼합액을 교반하는 중에 80 내지 100 °C까지 승온하여 겔(gel)을 제조하는 단계;

상기 겔을 분말 형태로 분쇄하고 Ar 분위기 하에, 300 내지 400 °C의 온도에서 3 내지 7시간동안 열처리하고 분말을 회수하는 단계; 및

상기 분말을 Ar 분위기 하에, 700 내지 900 °C의 온도에서 5 내지 10시간동안 열처리하는 단계;를 포함하는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 트리스 완충액의 pH는 8 내지 10인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 교반은 상온에서 15 내지 30 °C의 온도에서 3 내지 10 시간 동안 초음파를 이용하여 이루어지는 것인 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 도파민 전구체는 dopamine hydrochloride, 3-hydroxytyramine hydrobromide, dopamine-1,1,2,2- d_4 hydrochloride 및 N-Octanoyl dopamine으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 소듐이온전지 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 폴리도파민 층의 두께는 30 내지 100 nm인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 열처리는 환원분위기에서 500 내지 1000 °C의 온도 및 2 내지 12 시간 동안 이루어지는 것인 소듐이온전지 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 질소 도핑된 다공성 카본 층의 두께는 10 내지 50 nm인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 직경이 1 내지 5 nm인 다수의 메조기공을 가지는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 17

제7항에 있어서,

상기 소듐이온전지용 양극 활물질은 30 내지 100 m^2g^{-1} 의 표면적을 갖는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제7항에 있어서,

상기 소듐이온전지 양극 활물질은 상기 카본을 5 내지 30 중량% 포함하는 것인 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제6항의 소듐이온전지 양극 활물질을 포함하는 소듐이온전지 양극.

청구항 20

제18항의 소듐이온전지 양극을 포함하는 소듐이온전지.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 소듐이온전지는 25 ℃에서 20 C로 1000 사이클 충/방전 시험 후 방전 용량 유지율이 90 내지 97%인 것인 소듐이온전지.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 소듐이온전지는 60 ℃에서 0.5 C로 500 사이클 충/방전 시험 후 방전 용량 유지율이 90 내지 95%인 것인 소듐이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리도파민 전구체로부터 형성된 질소 도핑된 카본으로 둘러싸인 소듐이온전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 소듐이온전지는 차세대 배터리 시스템을 연구하는 연구자들에게 해수에서 무한정 얻을 수 있는 소듐 원료에 대한 기대감으로 많은 주목을 받아왔다. 또한 이차전지 분야의 많은 연구 그룹들은 도전재(conductive material)와 바인더(binder)와 같은 기존 리튬이온전지에서 쌓아온 주변 소재기술들을 바탕으로 이미 개발된 전극 개발 기술들을 리튬이온전지와 비슷한 구동 원리를 갖는 소듐이온전지의 핵심 소재기술로 확장시킬 수 있었다. 그러나 소듐 이온(102 pm)은 리튬 이온(76 pm)에 비해 큰 이온반경을 갖기 때문에 충/방전 시 확산 속도가 느리고, 전극 물질로 탈/삽입 시 큰 부피 변화가 발생하는 문제가 있다. 이러한 문제들은 소듐이온전지의 낮은 출력 특성과 수명 특성을 초래하였다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 최근 이온 전도체를 기반으로 하는 양극 소재 개발이 보고되고 있으며, 특히 NASICON(Na super ionic conductor) 구조로 알려져 있는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 2010년에 Yamaki 연구팀에 의해 가역적인 소듐 이온 탈/삽입 반응을 하는 것으로 발견되었다. 많은 양극 소재에 대한 연구는 2차원의 이온 확산 거동을 갖는 NaCoO_2 , $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 등의 층상 구조 산화물 계

또는 1차원의 이온 확산 거동을 갖는 NaFePO_4 과 같은 올리빈 계 소재 등이 보고되었으나, 이들은 모두 제한된 소듐 이온 확산 방향을 갖고 있기 때문에 낮은 이온 전도 특성을 보였다. 그러나 이와는 대조적으로 NASICON 구조는 3차원의 이온 전도 경로를 가짐으로써 높은 이온 전도도와 구조 안정성을 보여주었다. 게다가 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 양극 구동 시 높은 작동전압($\sim 3.4 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$)에서 나타나는 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 의 redox couple에서 얻어지는 안정적인 평탄 전위 구간과 함께 높은 이론 에너지밀도($\sim 400 \text{ Wh}^{-1}$)의 장점을 가지고 있다.

[0003] 그럼에도 불구하고, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 리튬이온전지의 양극 소재로서 잘 알려진 인산염 계 물질(LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)과 같이 본질적으로 낮은 전기 전도성을 갖는 문제가 있다. 따라서 낮은 전도도 문제를 해결하기 위하여 탄소 계 소재와 복합화하거나 탄소 매트릭스(matrix) 상에 외부 결함을 발생시켜 탄소의 전기 전도도를 높이고 소듐 이온의 원활한 확산을 돕는 활성 자리를 증가시키기 위한 목적으로 비금속 원자를 도핑 시키는 등의 기술이 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 1. 한국 등록특허 제10-1720970호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 나시콘(NASICON)계 화합물 입자의 표면에 질소 도핑된 다공성 카본 층을 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질로서 양극 소재의 고율 및 고온 조건에서 성능이 향상되고 수명 안정성이 확보된 소듐이온전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 소듐이온전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기한 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 나시콘계 화합물 입자; 및 상기 나시콘계 화합물 입자의 표면에 코팅된 질소 도핑된 다공성 카본 층;을 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질로서, 상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 폴리도파민을 탄화시켜 형성된 것인 소듐이온전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계; 상기 나시콘계 화합물 입자 및 도파민 전구체를 트리스 완충액(tris-buffer solution)에 투입하고 교반하여 상기 나시콘계 화합물 입자 표면에 자가 중합(self-polymerization)된 폴리도파민 층을 형성시키는 단계; 및 상기 폴리도파민 층을 열처리하여 질소가 도핑된 다공성 탄소 층을 형성시키는 단계;를 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 소듐이온전지용 양극 활물질을 포함하는 소듐이온전지 양극을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 소듐이온전지용 양극을 포함하는 소듐이온전지를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 소듐이온전지용 양극 활물질은 높은 이온 전도도를 가짐에도 심각하게 낮은 전기전도도로 인하여 출력 특성과 수명 안정성이 떨어지는 나시콘(NASICON)계 화합물의 표면에 폴리도파민을 탄화시켜 형성한 질소 도핑된 다공성 카본 층을 코팅하여 향상된 전기 전도성 함께 높은 표면적을 통해 소듐 활성 자리를 증가시키고, 양극 소재의 고율 및 고온에서의 성능과 수명 안정성을 크게 향상시킨다.

[0011] 또한, 폴리도파민은 질소를 포함하는 카본 전구체로서, 추가적인 도핑 전구체를 사용할 필요가 없고, 독성이 없기 때문에 친환경적인 방법으로 양극 활물질을 제조할 수 있다. 게다가 폴리도파민은 무기(inorganic) 표면에 높은 접착성을 가지고 있기 때문에, 나시콘계 화합물의 표면에 질소 도핑된 다공성 카본 층을 균일하게 형성하는 구동력을 부여할 수 있다. 폴리도파민을 형성하는 도파민 전구체는 수용액 상에서 높은 용해도를 가지고, 염

기분위기에서 자가 중합(self-polymerization) 반응을 일으키는 공정상의 유리함을 가지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열무게 측정 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광 분석(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 및 비교예의 전계 방사형-주사 전자현미경 분석(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 나타낸 이미지와 비표면적 분석(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5a는 본 발명에 따른 실시예의 폴리도파민의 탄화 공정을 실시하기 전에 회수한 NVP의 투과 전자 현미경 분석(transmission electron microscopy, TEM) 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5b는 본 발명에 따른 실시예의 폴리도파민의 탄화 공정을 실시하기 전에 회수한 NVP의 에너지 분산형 분광 분석(energy dispersive spectroscopy mapping, EDS mapping) 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5c는 본 발명에 따른 실시예의 폴리도파민의 탄화 공정 이후 얻은 실시예의 투과 전자 현미경 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5d는 본 발명에 따른 실시예의 폴리도파민의 탄화 공정 이후 얻은 실시예의 에너지 분산형 분광 분석 결과를 나타낸 이미지이다.

도 6a는 0.5 C의 전류 밀도 하에서 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 장 수명/방전 사이클 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6b는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 고율 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6c는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 고율 장 수명 충/방전 사이클 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 고온(60 ℃) 장 수명 충/방전 사이클 평가의 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0014]

본 발명은 본질적으로 낮은 전기 전도성을 보이는 문제를 가진 나시콘계 화합물의 표면에 질소 도핑된 다공성 카본 층을 형성한 소듐이온전지용 양극 활물질에 관한 것이다. 질소와 탄소를 모두 포함하는 폴리도파민을 질소 도핑된 카본을 얻는 전구체로서 활용하여 높은 접착성을 갖는 폴리도파민이 자발적으로 나시콘계 화합물의 무기(inorganic) 표면에 잘 침착되도록 하였다. 또한 상기 폴리도파민의 탄화 공정을 통해 얻어진 카본 소재는 양극 물질 입자를 전체적으로 감싸며 질소 도핑으로 얻어진 높은 전기 전도도와 함께 다공성 구조를 갖게 되어 높은 이온 전도도를 양극 소재에 제공하였다. 이는 고율 및 고온의 가혹한 조건에서의 양극 구동 시 전기화학적 성능을 잘 유지하도록 하고, 다공 구조 및 도핑된 질소 작용기가 존재하는 표면 특성으로 인해 소듐이온의 동역학적(kinetic) 거동을 효과적으로 향상시켜 소듐이온전지의 성능이 현저하게 향상할 수 있다.

[0015]

종래 기술에 따라 탄소계 물질을 코팅하는 경우, 코팅이 표면에 균일하게 분포하도록 하는 구동력이 부족하여 효과적인 코팅이 이루어지지 못하고 재현성이 떨어지는 문제가 발생하게 된다. 또한 기존의 방법에는 탄소계 물질에 비금속 원자를 도핑하기 위하여 멜라민, Na₂-EDTA, 폴리피롤(polypyrrole), 엽산(folic acid) 등의 추가적인 도핑 전구체를 필요로 하는데, 이러한 전구체들은 회소하여 가격이 비싸고 독성 또한 존재하여 산업적으로 응용하는 것이 용이하지 않았다.

[0016]

이에 본 발명자들은 질소를 포함하는 카본 전구체로써, 독성이 없고, 높은 접착성을 가지며, 염기 분위기 하에서 자발적으로 자가중합(self-polymerization) 반응을 일으키는 폴리도파민을 활용하여 질소 도핑된 다공성 카본 층을 나시콘계 화합물 입자의 표면에 형성시켜 본 발명을 완성하게 되었다. 완성된 양극 소재는 고율, 고온

에서 성능이 크게 향상되었으며, 뛰어난 수명 안정성이 확보되었다.

- [0017] 본 발명은 나시콘계 화합물 입자; 및 상기 나시콘계 화합물 입자의 표면에 코팅된 질소 도핑된 다공성 카본 층; 을 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질로서, 상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 폴리도파민을 탄화시켜 형성된 것인 소듐이온전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0018] 본 발명에 의하면, 상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 분자식을 가지는 화합물이고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Mn 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 일 수 있다. 상기 나시콘(Na super ionic conductor) 구조를 가지는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)는 소듐 이온이 자유롭게 드나드는 3차원 이온 전도 경로를 가져 높은 이온 전도도와 구조 안정성을 보인다. 게다가 NVP는 양극 구동 시 높은 작동전압($\sim 3.4 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$)에서 나타나는 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 의 산화환원쌍(redox couple)에서 얻어지는 안정적인 평탄 전위 구간과 함께 높은 이론 에너지밀도($\sim 400 \text{ Wh}^{-1}$)의 장점을 가지고 있기 때문에 바람직하다.
- [0019] 폴리도파민(polydopamine)은 홍합의 족사(bysuss)에서 발견되는 고분자 접착제로서 고분자, 금속, 세라믹 등의 다양한 종류의 물질에도 잘 침착되는 높은 접착성을 갖고 있기 때문에 나시콘계 화합물 입자 표면을 전체적으로 잘 감쌀 수 있는 구동력을 제공할 수 있다. 게다가 탄소와 질소를 모두 포함하므로 추가적인 도핑 전구체를 요구하지 않으며, 독성이 없어 친환경적이라는 장점이 있다. 또한 폴리도파민은 수용액 상에서 높은 용해도를 가지며, 염기 분위기 하에서 자발적으로 산화 및 자가중합(self-polymerization) 반응을 일으키기 때문에 공정이 간단하다는 장점을 가져 NVP 표면에 코팅된 질소를 포함하는 카본 전구체로 사용되기에 적합하다.
- [0020] 본 발명에 의하면, 상기 질소 도핑된 다공성 카본 층의 두께는 10 내지 50 nm일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 30 nm, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 nm일 수 있다. 상기 범위 미만의 두께를 가지는 경우 소듐 이온의 반복된 탈/삽입에 의해 발생하는 응력을 경감시키는 효과가 감소하여 구조적 안정성을 보장할 수 없으며, 상기 범위를 초과하는 경우 두꺼운 카본 층이 소듐이온의 이동을 방해하여 전기화학적 특성을 저하시킬 수 있어 바람직하지 못하다.
- [0021] 또한 질소 도핑된 다공성 카본 층은 직경이 1 내지 5 nm인 다수의 메조기공을 가지는 것일 수 있으며, 상기 소듐이온전지용 양극 활물질은 30 내지 100 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 다수의 메조기공은 폴리도파민의 탄화(carbonization) 과정에서 발생하는 가스로 인하여 생성된 것으로, 순수한 NVP는 기공이 거의 없는 구조를 가지고 약 14 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는 것에 비해 대조된다. 이러한 다공성 입자 구조는 넓은 표면적을 갖도록 하며, 고속 충/방전 시 높은 소듐 이온 전도도를 보장할 수 있어 고출력의 양극 소재를 구현할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 의하면, 상기 소듐이온전지 양극 활물질은 상기 카본을 5 내지 30 중량% 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 범위 미만의 카본을 함유하는 경우, 카본의 코팅에 의한 전기 전도성 향상을 기대하기 어려울 수 있고, 상기 범위를 초과하는 카본을 함유하는 경우, 소듐 이온의 원활하게 확산되지 못하여 출력 밀도 향상 효과가 감소될 수 있다.
- [0026] 이와 같은 본 발명에 따른 소듐이온전지용 양극 활물질은 높은 이온 전도도를 가짐에도 심각하게 낮은 전기전도도로 인하여 출력 특성과 수명 안정성이 떨어지는 나시콘(NASICON) 구조의 화합물 표면에 폴리도파민을 탄화시켜 형성한 질소 도핑된 다공성 카본 층을 코팅하여 향상된 전기 전도성 함께 표면의 높은 표면적을 통해 소듐 활성 자리를 증가시키고, 양극 소재의 고율 및 고온에서의 성능을 크게 향상시킨다.
- [0028] 본 발명은 상기 소듐이온전지 양극 활물질을 포함하는 소듐이온전지 양극을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 소듐이온전지 양극을 포함하는 소듐이온전지를 제공한다.
- [0029] 본 발명에 의하면, 상기 소듐이온전지는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 C로 1000 사이클 충/방전 시험 후 방전 용량 유지율이 90 내지 97%일 수 있다.

- [0030] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 소재는 우수한 고율 특성 및 안정성을 가진다. 이는 나시콘계 화합물의 표면을 감싸는 질소 도핑된 카본 층이 높은 전기전도도를 가질 수 있도록 하며, 다공성 구조에 의한 넓은 표면적이 표면에서 반응을 추가적으로 얻을 수 있기 때문이다. 또한, 질소 도핑된 카본 층은 나시콘 구조에서 반복되는 소듐이온의 탈/삽입에 의해 발생하는 응력을 경감시켜 안정성을 확보할 수 있다.
- [0031] 본 발명에 의하면, 상기 소듐이온전지는 60 ℃에서 0.5 C로 500 사이클 충/방전 시험 후 방전 용량 유지율이 90 내지 95%일 수 있다.
- [0032] 나시콘 구조를 갖는 화합물은 고온의 가혹한 조건에서 구조적으로 심각하게 불안정하며, 전해질과의 부반응이 심화되어 SEI(solid-electrolyte interphase)층이 두꺼워져 소듐 이온의 이동을 저하하기 때문에 현저한 사이클 열화를 보이게 된다. 그러나 본 발명에 따른 양극 활물질 소재는 질소 도핑된 카본 층이 고온에서도 나시콘계 화합물 입자의 표면 구조 안정성을 보장함과 동시에, 전극과 전해질 계면에서의 부반응을 막는 보호 층의 역할을 하므로 고온의 사용 조건에서도 매우 우수한 안정성을 보인다.
- [0034] 다음으로, 본 발명은 나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계; 상기 나시콘계 화합물 입자 및 도파민 전구체를 트리스 완충액(tris-buffer solution)에 투입하고 교반하여 상기 나시콘계 화합물 입자 표면에 자가 중합(self-polymerization)된 폴리도파민 층을 형성시키는 단계; 및 상기 폴리도파민 층을 열처리하여 질소가 도핑된 다공성 탄소 층을 형성시키는 단계;를 포함하는 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 의하면, 상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 분자식을 가지는 화합물이고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Mn 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 일 수 있다.
- [0036] 상기한 본 발명에 따른 소듐이온전지용 양극 활물질의 제조방법은 폴리도파민은 질소를 포함하는 카본 전구체로서, 추가적인 도핑 전구체를 사용할 필요가 없고, 독성이 없기 때문에 친환경적인 방법으로 양극 활물질을 제조할 수 있다. 게다가 폴리도파민은 무기(inorganic) 표면에 높은 접착성을 가지고 있기 때문에, 나시콘계 화합물의 표면에 질소 도핑된 다공성 카본 층을 균일하게 형성하는 구동력을 부여할 수 있다. 폴리도파민을 형성하는 도파민 전구체는 수용액 상에서 높은 용해도를 가지고, 염기분위기에서 자가 중합(self-polymerization) 반응을 일으키는 공정상의 유리함을 가지는 효과가 있다.
- [0037] 상기 나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계에서 NVP를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 졸겔 법(sol-gel process)을 통하여 제조할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 의하면 상기 나시콘계 화합물은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 이고, 상기 나시콘계 화합물 입자를 준비하는 단계는, NH_4VO_3 , CH_3COONa , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 시트르산(citric acid)을 50 내지 70 ℃의 증류수에 투입하고 교반하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액을 교반하는 중에 80 내지 100 ℃까지 승온하여 겔(gel)을 제조하는 단계; 상기 겔을 분말 형태로 분쇄하고 Ar 분위기 하에, 300 내지 400 ℃의 온도에서 3 내지 7시간동안 열처리하고 분말을 회수하는 단계; 및 상기 분말을 Ar 분위기 하에, 700 내지 900 ℃의 온도에서 5 내지 10시간동안 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 의하면, 상기 트리스 완충액의 pH는 8 내지 10일 수 있다.
- [0040] 상기한 바와 같이, 본 발명은 나시콘계 화합물 표면에 질소가 도핑된 다공성 탄소 층을 코팅하기 위한 전구체로 폴리도파민 층을 형성시킨다. 도파민은 염기 수용액 내에서 산화 및 자가중합 반응이 일으키기 때문에 상기 범위의 pH에서 도파민 전구체를 투입하여 자가중합 반응을 유도하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 pH 8 내지 9, 가장 바람직하게는 pH 8.5를 유지하는 것이 좋다.
- [0041] 본 발명에 의하면, 상기 교반은 상온에서 15 내지 30 ℃의 온도에서 3 내지 10 시간 동안 초음파를 이용하여 이루어지는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 의하면, 상기 도파민 전구체는 dopamine hydrochloride, 3-hydroxytyramine hydrobromide, dopamine-1,1,2,2-d₄ hydrochloride 및 N-Octanoyl dopamine으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 도파민의 자가 중합을 일으킬 수 있는 것이라면 상기 기재에 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 의하면, 상기 폴리도파민 층의 두께는 30 내지 100 nm일 수 있다. 상기 범위의 폴리도파민 층을 형성

하는 것이 향후 폴리도파민의 탄화 공정 이후 적절한 두께의 질소 도핑된 다공성 카본 층을 형성할 수 있다.

[0044] 본 발명에 의하면, 상기 열처리하는 환원분위기에서 500 내지 1000 °C의 온도 및 2 내지 12 시간 동안 이루어지는 것일 수 있다. 예를 들어, Ar 분위기 하 700 내지 800 °C에서 3 내지 5시간 동안 이루어질 수 있다.

[0045] 본 발명에 의하면, 상기 질소 도핑된 다공성 카본 층의 두께는 10 내지 50 nm일 수 있다. 상기 카본 층의 두께의 범위에 관한 구체적인 값은 상기 소듐이온전지용 양극 활물질에서 언급한 바와 같다.

[0046] 본 발명에 의하면, 상기 질소 도핑된 다공성 카본 층은 직경이 1 내지 5 nm인 다수의 메조기공을 가질 수 있으며, 상기 소듐이온전지용 양극 활물질은 30 내지 100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는 것일 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0050] 실시예. 질소 도핑된 카본으로 코팅된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NC@NVP)

[0051] $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)는 졸-겔 공정을 통해 수득하였다. 화학양론적인 양의 NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich, 99.0%)를 증류수에 용해시킨 후, 60 °C의 온도에서 교반하는 중에 CH_3COONa (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma-Aldrich, 98%), 시트르산(citric acid, Sigma-Aldrich, 99.5%)을 함께 용해시켰다. 이후 지속적인 교반 하에서 80 °C로 승온시켜 물을 증발시켜 용액을 겔 형태로 만들었다. 건조된 겔은 유발에서 분말 형태로 분쇄시킨 뒤 Ar 분위기 하 350 °C에서 5시간 동안 열처리를 실시하였다. 열처리 이후 회수된 분말을 다시 800 °C에서 동일 분위기 하 8시간 동안 열처리를 실시하여 최종적으로 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 분말을 수득하였다.

[0052] 다음으로, 10 mM의 tris(hydroxymethyl)aminomethane(Sigma-Aldrich, 99.8%)를 pH 8.5의 트리스 완충액(tris-buffer solution)을 얻기 위해 50 mL의 증류수에 용해시켰다. 완성된 pH 8.5의 트리스 완충액에 0.2 g의 NVP 분말을 투입하고 초음파를 활용하여 30분간 분산시켰다. 그리고 0.5 g의 dopamine (2-(3,4-Dihydroxyphenyl)ethylamine, Sigma-Aldrich)를 분산액에 용해시킨 후 6시간 동안 상온에서 교반시켰다. 폴리도파민으로 코팅된 NVP 분말을 원심분리를 통해 에탄올과 증류수를 활용하여 세척 및 회수한 후 80 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 최종적으로 Ar 분위기 하 750 °C에서 4시간 동안 열처리 공정을 거쳐 NC@NVP 분말을 수득하였다.

[0054] 비교예. NASICON 구조의 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)

[0055] $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)는 졸-겔 공정을 통해 수득하였다. 화학양론적인 양의 NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich, 99.0%)를 증류수에 용해시킨 후, 60 °C의 온도에서 교반하는 중에 CH_3COONa (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Sigma-Aldrich, 98%), 시트르산(citric acid, Sigma-Aldrich, 99.5%)을 함께 용해시켰다. 이후 지속적인 교반 하에서 80 °C로 승온시켜 물을 증발시켜 용액을 겔 형태로 만들었다. 건조된 겔은 유발에서 분말 형태로 분쇄시킨 뒤 Ar 분위기 하 350 °C에서 5시간 동안 열처리를 실시하였다. 열처리 이후 회수된 분말을 다시 800 °C에서 동일 분위기 하 8시간 동안 열처리를 실시하여 최종적으로 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 분말을 수득하였다.

[0057] 실험예 1. X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)

[0058] 실시예 및 비교예의 결정 구조를 확인하기 위해 합성된 샘플들에 대하여 10~80 °의 2θ 구간에서 X선 회절 분석을 실시하였다. 도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[0059] 상기 도 1에서 알 수 있듯이, 카본 층이 존재하지 않는 비교예(pristine NVP)의 경우 불순물 또는 제 2상의 peak 없이 뚜렷하게 (012), (104), (110), (113), (006), (024), (211), (116), (300)의 주요 peak들이 나타났다. 나타난 모든 peak들은 JCPDS card #53-0018의 R3c 공간군을 갖는 NASICON 구조의 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 일치함을

확인 할 수 있었다. 실시예(NC@NVP 분말)의 경우 비교예(pristine NVP)와 X선 회절패턴이 일치하였다. 따라서 NASICON 구조가 질소 도핑된 카본의 형성을 위한 열처리 공정 이후에도 잘 유지됨을 확인하였다. 한편, NVP의 높은 결정성으로 인해 카본에 해당하는 비정질 상의 broad peak는 잘 보이지 않았다.

[0061] 실험예 2. 열무게 측정 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)

[0062] X선 회절 분석으로는 잘 나타나지 않는 질소 도핑된 카본 층의 존재를 확인하기 위하여 실시예 및 비교예에 대하여 25 ~ 800 °C 의 온도범위에서 TGA 분석을 실시하였다. 도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 열무게 측정 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[0063] 상기 도 2의 TGA 곡선에서 나타난 것과 같이 실시예와 비교예 모두 약 50 ~ 300 °C 구간에서 뚜렷한 무게 감소가 보이는데, 이는 분말 샘플에 포함된 물 분자의 증발에 의한 것이다. 한편, 실시예(NC@NVP)의 경우 300 ~ 450 °C 구간에서 카본의 분해가 진행되어 무게가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이런 이유로 실시예(NC@NVP)에는 약 15.43%의 질소 도핑된 카본이 각 NVP 입자들을 둘러싸고 있는 것으로 예상할 수 있다. 추가적으로, 500 °C 이후에 실시예와 비교예 모두 무게가 약간 증가하는 현상을 확인할 수 있는데, 이는 NVP에 포함된 바나듐 이온이 3+에서 4+ 또는 5+로 산화되면서 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0065] 실험예 3. X선 광전자 분광분석(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)

[0066] 실시예의 카본에 도핑된 질소 원자의 존재를 확인하기 위해 실시예에 대하여 XPS 분석을 실시하였으며, C1s와 N1s 스펙트럼 각각에 대한 peak deconvolution을 진행하였다. 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[0067] 상기 도 3에서 확인할 수 있듯이, 실시예(NC@NVP)의 경우 C1s에서는 284.6 eV에서 sp² carbon의 C=C 결합에 해당하는 peak가 강하게 나타났으며, sp³ carbon에 해당하는 C-O 결합의 경우 285.8, 287.7, 289.5 eV에서 각각 C-O, C=O, O=C-O peak들로 분리되어 나타났다. 질소 도핑으로 형성되는 C=N, C-N 결합은 일반적으로 C-O, C=O 결합의 peak 위치와 중첩되기 때문에 별도의 N1s spectrum 분석을 통해 카본 matrix 내의 질소 원자의 결합의 존재를 알아보았다. N1s의 경우 보이는 바와 같이 3개의 주요 peak들로 deconvolution을 할 수 있는데, 각각 398.6 eV에서 나타나는 pyridinic N, 400.8 eV의 pyrrolic N, 403.2 eV의 quaternary N으로 구분되었다. 실시예(NC@NVP)의 경우 이 peak들이 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있고, 이로써 질소 원자가 카본 골격 내에 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0069] 실험예 4. 전계 방사형-주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 분석 및 비표면적(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 분석

[0070] 비교예(NVP) 및 실시예(NC@NVP) 입자의 형태와 크기를 분석하기 위해 주사전자현미경을 활용하여 열처리 후 얻어진 분말 샘플들을 관찰하였다. 또한, 이전 연구에서 보고된 바와 같이 폴리도파민의 탄화 시 발생하는 가스로 인하여 얻어질 수 있는 미세 기공구조를 확인하고자 분말 샘플의 BET 분석을 실시하였다. 상기 BET 분석은 질소 입자의 흡/탈착 isotherm 거동을 활용하여 진행되었다. 도 4는 실시예 및 비교예의 전계 방사형-주사 전자현미경 분석을 나타낸 이미지와 비표면적 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0071] 상기 도 4에서 확인할 수 있듯이, 비교예(NVP 분말) 입자의 경우 크기 분포와 그 형상이 불규칙적인 것을 확인할 수 있고, 실시예(NC@NVP)의 경우 비교예(NVP)와 동일한 입자 형상 및 크기 분포를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0072] 또한 상기 도 4의 BET 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, 비교예(NVP)는 type III의 isotherm에 해당하며 plot 내에 포함된 기공 크기 분포에서도 보이듯이 기공이 거의 없는 구조로 판명되었다. 이와는 대조적으로 실시예(NC@NVP)의 경우 type IV의 isotherm에 해당하는 plot이 나타나며, 이는 메조 기공이 존재하는 다공성 구조임을 알 수 있었고, ~3.93 nm에 해당하는 평균 기공 크기 분포를 확인할 수 있었다. 입자의 표면적의 경우 비교예(NVP)는 13.8 m² g⁻¹의 값을 갖는 것에 반해 실시예(NC@NVP)는 다공성 구조로 인하여 43.2 m² g⁻¹의 높은 표면적을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 넓은 표면적의 다공성 입자 구조의 경우 고속 충/방전 시 높은 소듐 이온전도도를 보장할 수 있어 고출력의 양극소재를 구현하는데 도움을 줄 수 있다.

- [0074] **실험예 5. 투과 전자 현미경 분석(transmission electron microscopy, TEM) 및 에너지 분산형 분광 분석(energy dispersive spectroscopy, EDS)**
- [0075] 상기 실시예의 제조 과정에서 폴리도파민의 탄화 공정 이전에 NVP 표면에 폴리도파민 층이 코팅되었는지 여부와 폴리도파민의 탄화 공정 이후 질소 도핑된 카본 층이 형성되는지 여부를 확인하기 위하여 투과 전자 현미경 분석 및 에너지 분산형 분광 분석을 실시하였다.
- [0076] 도 5a는 본 발명에 따른 실시예의 폴리도파민의 탄화 공정을 실시하기 전에 회수한 NVP의 투과 전자 현미경 분석 결과를 나타낸 이미지이고, 도 5b는 에너지 분산형 분광 분석 결과를 나타낸 이미지이다. 도 5c는 폴리도파민의 탄화 공정 이후 얻은 실시예의 투과 전자 현미경 분석 결과를 나타낸 이미지이고, 도 5d는 에너지 분산형 분광 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- [0077] 상기 도 5a에서 확인할 수 있는 바와 같이, 폴리도파민의 코팅 이후, 폴리도파민의 탄화 공정 이전에 약 ~50 nm의 코팅 층이 확인되었다. 사진 내에 포함된 SAED(selected area electron diffraction) 패턴과 같이 NVP의 R3c 구조가 폴리도파민 코팅 후에도 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0078] 또한 상기 도 5b는 에서 보이는 바와 같이 EDS(energy dispersive spectroscopy) mapping의 분석결과 폴리도파민에 포함된 탄소 및 질소에 해당하는 신호가 입자 전체에 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 상온에서 자가중합반응을 통해 만들어지는 폴리도파민 층이 NVP의 표면에 잘 침착되어 일정 두께로 균일하게 형성되었음이 확인하였다.
- [0079] 그리고 상기 도 5c인 HR-TEM 이미지에서 보이는 바와 같이, 폴리도파민의 탄화 공정 이후 얻어진 NC@NVP는 약 18 nm의 질소 도핑된 카본 층이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었고, SAED 패턴에서 보이는 점 패턴을 통해 열처리 이후 NVP가 구조를 잘 유지하는 것이 확인되었다. 이러한 코팅 층은 입자 간에도 잘 형성되어 NVP 입자들을 전체적으로 잘 둘러싸고 있었음을 확인할 수 있었다.
- [0080] 또한 상기 도 5d의 EDS mapping 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, C, N 원소가 탄화 공정 전과 마찬가지로 입자 전체에 균일하게 잘 분포하고 있음을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 폴리도파민은 질소를 포함하는 카본 전구체로서 질소 도핑된 카본 층을 균일한 분포와 높은 수율로 효과적으로 얻을 수 있음을 알 수 있었다.
- [0082] **실험예 6. 상온(25 ℃) 장 수명 충/방전 사이클 평가, 고율 특성 평가 및 고율(20 C) 장 수명 충/방전 사이클 평가**
- [0083] 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 수명 특성을 평가하기 위하여 상온(25 ℃)에서 장 수명 충/방전 사이클 평가를 진행하였다. 도 6a는 0.5 C의 전류 밀도 하에서 실시예 및 비교예의 장 수명/방전 사이클 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0084] 상기 도 6a에서 확인할 수 있듯이, 비교예(NVP)의 경우, 첫 사이클에서 99.44, 100 cycle에서 94.91 mAh g⁻¹의 방전 용량을 보여주었고, 95.44%의 용량 유지율을 보였다. 실시예(NC@NVP)의 경우, 각각 102.6, 101 mAh g⁻¹의 방전 용량을 보였는데, 이는 98.44%의 용량 유지율에 해당한다. 비교예(NVP)의 높은 용량 유지율은 비교예(NVP)에 포함된 카본의 역할에서 기인하는 것으로 보인다. 그럼에도 100 사이클까지 실시예(NC@NVP)는 여전히 비교예(NVP)보다 더 높은 방전 용량을 나타내었으며, 좋은 장 수명 특성을 보여주었다.
- [0085] 질소 도핑된 카본의 우수한 전기전도성 효과를 확인하기 위하여 각 전극의 고율특성을 평가하였다. 도 6b는 실시예 및 비교예의 고율 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6b에 나타난 바와 같이, 비교예(NVP)의 경우 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 C에서 각각 105.1, 99.06, 94.61, 89.1, 80.75, 72.51 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타내었고, 20 C부터는 급격하게 떨어져 59.57 mAh g⁻¹, 심지어 50 C, 100 C에서는 양극으로서 거의 의미가 없는 1.672, 0.041 mAh g⁻¹의 무시할만한 용량을 보여주었다. 이와는 대조적으로, 실시예(NC@NVP)의 경우 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 C에서 각각 106.8, 103.2, 99.46, 96.7, 91.22, 86.89, 82.41, 70.88, 49.21 mAh g⁻¹의 높은 방전용량을 잘 유지하였으며, 마지막 0.2 C 사이클링에서 다시 106.4 mAh g⁻¹로 잘 회복되면서 뛰어난 율 특성을 나타내었다. 이러한 고율에서의 안정한 사이클링은 NVP를 균일하게 감싸고 있는 질소 도핑된

카본의 전자전도 매트릭스(matrix)에 의하여 보장되는 높은 전기 전도도가 고율에서 소듐 이온의 탈/삽입이 원활하게 일어나도록 돕기 때문이다.

[0086] 또한, 높은 전류 밀도 상황에서 수명 특성을 확인하기 위하여 고율(20 C) 장 수명 충/방전 사이클 평가를 진행하였다. 도 6c는 실시예 및 비교예의 고율 장수명 충/방전 사이클 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6c에 나타난 바와 같이, 20 C의 높은 전류밀도 상황에서의 장 수명 사이클링에서 비교예(NVP)의 경우, 고율에서의 거듭되는 충/방전 과정에서 NASICON 구조에 주어지는 과도한 응력에 의해 75.37 mAh g^{-1} 의 초기 용량이 1000^{th} 사이클에서 16.74 mAh g^{-1} 로 크게 감소하여 단 22.21%의 낮은 용량 유지율을 보였던 반면, 실시예(NC@NVP)의 경우 87.62 mAh g^{-1} 의 초기 용량이 1000^{th} 사이클에서 여전히 83.04 mAh g^{-1} 로서 94.77%의 높은 용량 유지율을 보였다. 실시예가 더욱 높은 전기 용량을 보여준 이유는 상기한 바와 같이, NVP를 감싸는 질소 도핑된 카본 매트릭스(matrix)가 높은 전기 전도도와 함께 넓은 표면적 및 다공성의 구조를 만들어 주어 표면에서의 반응을 추가적으로 일어나도록 하기 때문이다. 또한 실시예가 더욱 안정한 장 수명 성능을 가진 이유는 NVP 구조에 반복되는 소듐이온의 거듭되는 탈/삽입으로 발생하는 응력을 경감시켜 주어 NC@NVP가 가혹한 충/방전 조건에서도 전극의 안정성을 잘 유지하기 때문이다.

[0087]

[0088] 실험예 7. 고온(60 ℃) 장 수명 충/방전 사이클 평가

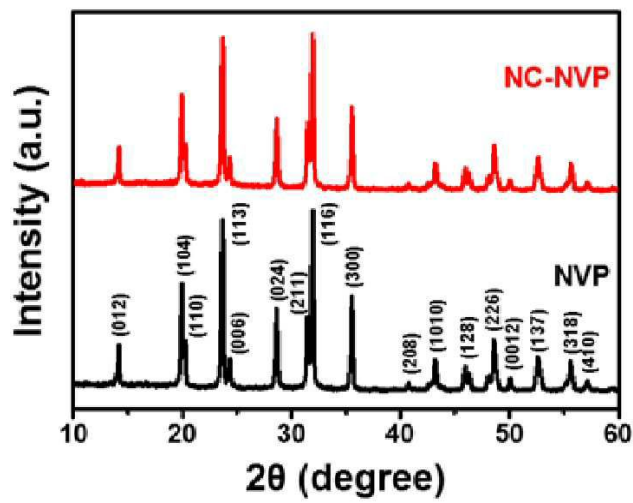
[0089] 질소 도핑된 카본층을 가지는 NVP가 가혹한 조건에서도 전기화학 반응이 원활히 이루어지는지 여부를 확인하기 위하여 실시예 및 비교예의 전극에 대하여 60 ℃에서 0.5 C로 500 사이클의 장 수명 사이클링 평가를 진행하였다. 도 7은 고온(60 ℃) 장 수명 충/방전 사이클 평가의 결과를 나타내는 그래프이다.

[0090] 상기 도 7에서 확인할 수 있듯이, 비교예(NVP) 및 실시예(NC@NVP) 모두 고온 사이클에서 각각 $104.1 (94.91 \text{ mAh g}^{-1}, 25 \text{ }^{\circ}\text{C})$, $116.7 \text{ mAh g}^{-1} (101.0 \text{ mAh g}^{-1}, 25 \text{ }^{\circ}\text{C})$ 의 상온보다 높은 초기 용량을 보이는데, 이는 고온에서 소듐 이온의 동역학적 거동이 향상되는 현상에서 기인한다. 비교예(NVP)는 사이클링 도중 지속적으로 현저한 사이클 열화를 보이면서 500^{th} 사이클에서 70.74 mAh g^{-1} 로 67.93%의 용량 유지율을 보이며 방전용량의 심각한 하락을 보였다. 이에 반해 실시예(NC@NVP)의 경우 500^{th} 사이클에서 107.3 mAh g^{-1} 로 92.0%의 매우 뛰어난 용량 유지율과 함께 주목할 만한 고온 사이클 성능을 보였다. 이는 비교예(NVP)의 고온에서의 심각한 구조적 불안정과 전해질과의 부반응의 심화로 인한 SEI(solid-electrolyte interphase) 층이 두꺼워지므로 표면의 열화가 극심해져 소듐 이온의 동역학적 거동이 심각하게 저하하기 때문이다. 반면, 실시예(NC@NVP)의 경우 균일하게 둘러싼 질소 도핑된 카본 매트릭스(matrix)가 전극에 충분한 전기 전도도를 제공하고, 고온에서도 NVP 입자의 표면 구조 안정성을 보장함과 함께, 전극과 전해질 계면에서 부반응의 증가를 막는 보호 층의 역할을 수행하기 때문에 뛰어난 고온 특성을 가질 수 있었다.

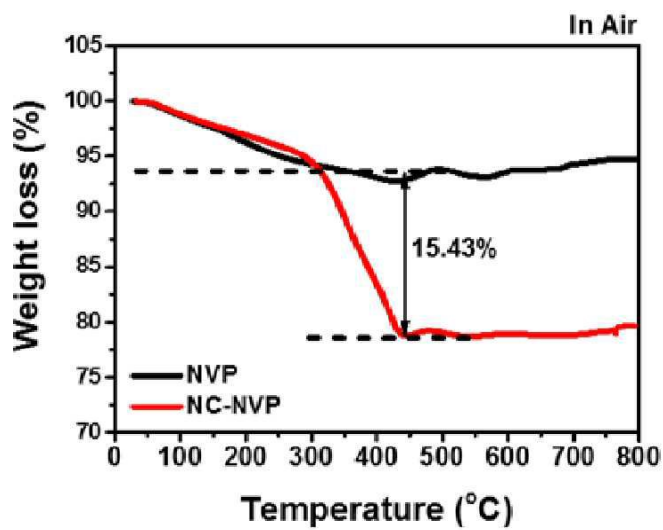
[0092] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

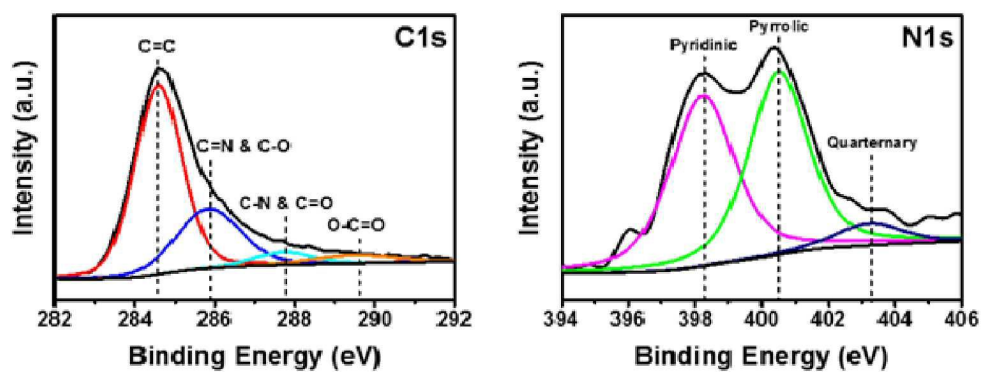
도면1



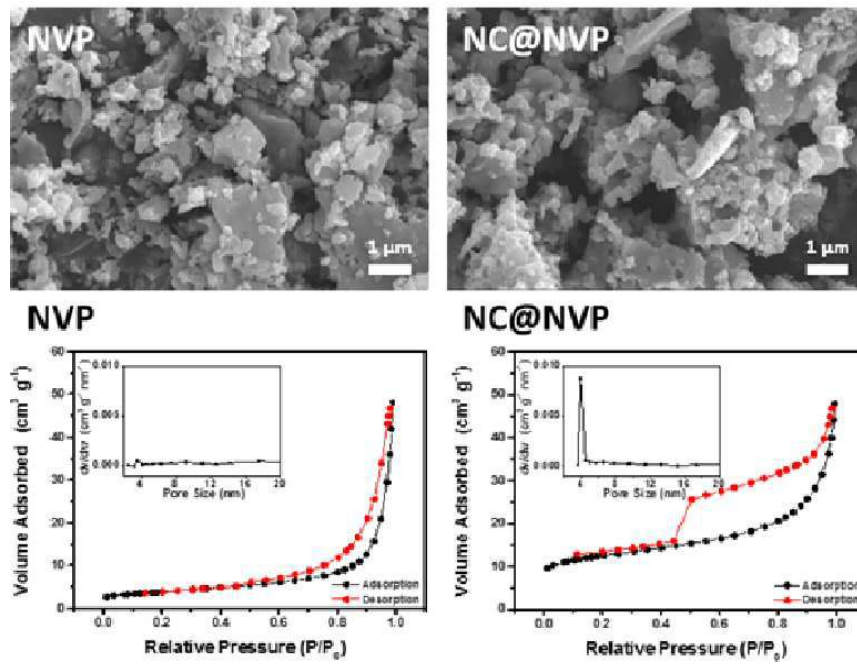
도면2



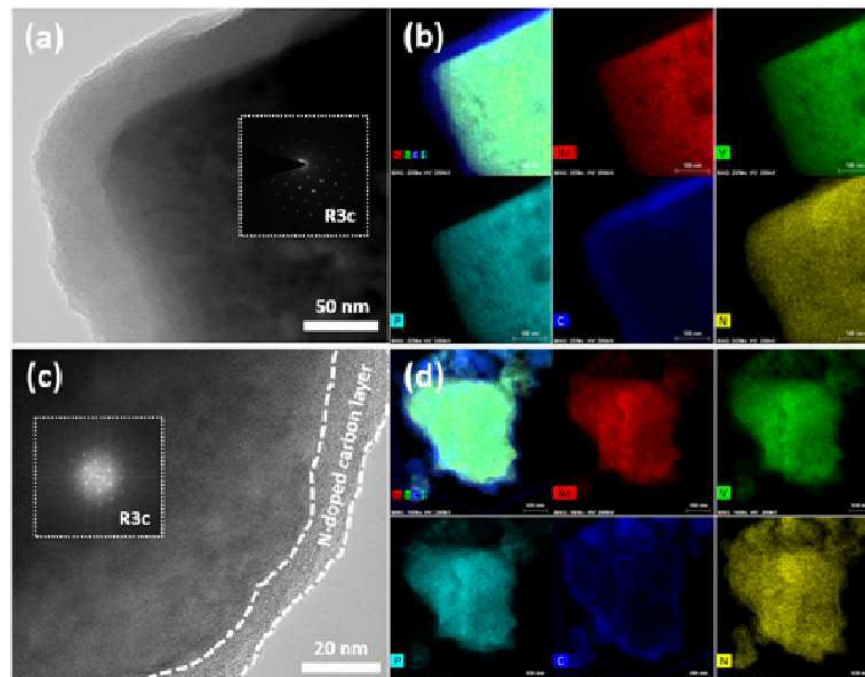
도면3



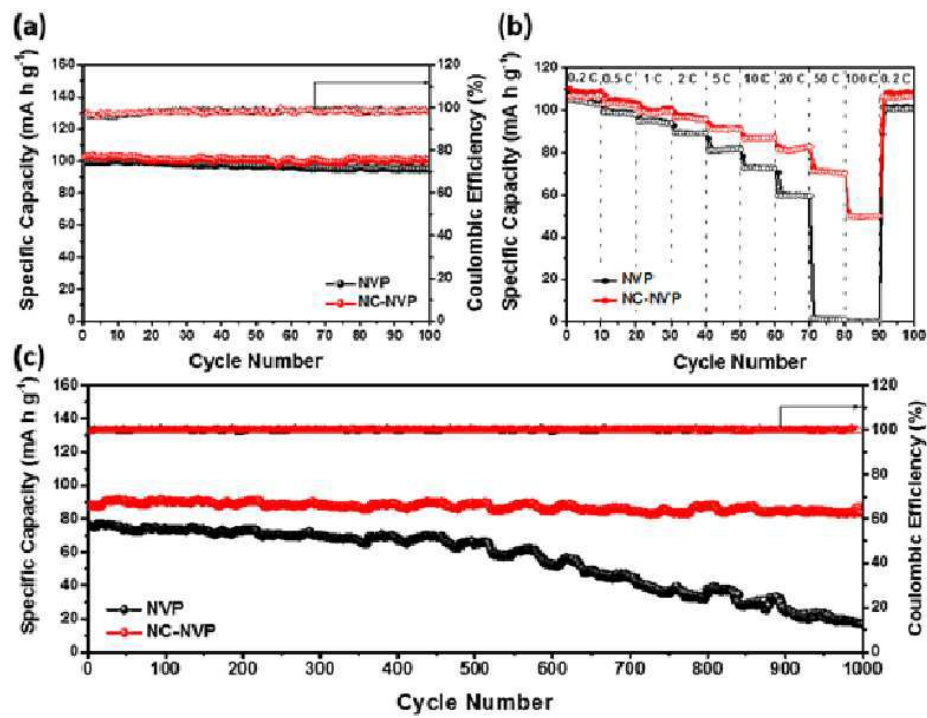
도면4



도면5



도면6



도면7

