



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0119165
(43) 공개일자 2015년10월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7024806
(22) 출원일자(국제) 2014년01월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2014/058459
(87) 국제공개번호 WO 2014/122546
국제공개일자 2014년08월14일
(30) 우선권주장
61/762,972 2013년02월11일 미국(US)
- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
가르수호 아른트
독일 67063 루트빅샤펜 에쎄바흐스트라쎄 36
고마바 신이치
일본 사이타마켄 가와구치 양요-도하치 46-85
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 캐소드 활물질 및 재충전가능한 전기화학 셀에서의 이의 용도

(57) 요약

본 발명은, 하기 화학식 I의 캐소드 활물질에 관한 것이다:



상기 식에서,

M은 알칼리 금속이고,

M¹은 V, Cr, Mn, Fe 또는 Co이고,

M²는 Ge, Sn, Ti 또는 Zr이고,

x는 0.7 내지 1.3 범위이고,

a는 0.15 내지 0.4 범위이고,

b는 0.2 내지 0.7 범위이고,

c는 0.15 내지 0.4 범위이되,

이때 a + b + c = 1이다.

본 발명은 또한, 상기 캐소드 활물질을 포함하는 전극 물질, 상기 전극 물질로부터 또는 이를 사용하여 제조된 전극, 및 상기 전극을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 화학식 I의 캐소드 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

야부치 나오히코

일본 지바켄 우라야스 기타자카에 2-15-35-401

요시다 히로아키

일본 도쿄도 하치오우지 미나미노 4-5-7

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 캐소드 활물질:



상기 식에서,

M은 알칼리 금속이고,

M^1 은 V, Cr, Mn, Fe 또는 Co이고,

M^2 는 Ge, Sn, Ti 또는 Zr이고,

x는 0.7 내지 1.3 범위이고,

a는 0.15 내지 0.4 범위이고,

b는 0.2 내지 0.7 범위이고,

c는 0.15 내지 0.4 범위이되,

이때 $a + b + c = 1$ 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

M이 Na인, 캐소드 활물질.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

M^1 이 Fe인, 캐소드 활물질.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

M^2 가 Ti인, 캐소드 활물질.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 Na이고, M^1 이 Fe이고, M^2 가 Ti이고, a 및 c가 둘 다 0.33 내지 0.34 범위이고, b가 0.32 내지 0.34 범위인, 캐소드 활물질.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질이, X-선 회절에 의해 확인된 알파-NaFeO₂-유형 층상 구조를 갖는, 캐소드 활물질.

청구항 7

(A) 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 활물질,

- (B) sp^2 -혼성화된 탄소 원자를 60% 이상 포함하는 탄소 다형체(polymorph), 및
(C) 임의적으로, 결합체로서의 하나 이상의 중합체를 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀용 전극 물질.

청구항 8

제 7 항에 따른 전극 물질로부터 또는 이를 사용하여 제조된 전극.

청구항 9

제 8 항에 따른 전극을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 10

제 9 항에 따른 재충전가능한 전기화학 셀을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 배터리.

청구항 11

자동차, 전동기로 조작되는 자전거, 항공기, 선박 또는 주유소(stationary energy store)에서의 제 9 항에 따른 재충전가능한 전기화학 셀의 용도.

청구항 12

제 9 항에 따른 재충전가능한 전기화학 셀을 하나 이상 포함하는 장치.

청구항 13

(a) M, Ni, M^1 및 M^2 의 산화물들의 혼합물 또는 하소 동안 산화물을 형성하는 이들 금속의 화합물들의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 금속들이 상기 혼합물 중에서 하기 몰 비로 이용가능한, 단계:

0.9 내지 1.1 몰 당량의 M,

0.15 내지 0.45 몰 당량의 Ni,

0.1 내지 0.7 몰 당량의 M^1 , 및

0.15 내지 0.45 몰 당량의 M^2 ,

(b) 임의적으로, 상기 공정 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 펠릿화하는 단계,

(c) 상기 공정 단계 (a) 또는 (b)에서 형성된 혼합물을 300℃ 내지 1200℃의 온도 범위, 바람직하게는 800℃ 내지 1000℃의 온도 범위로 하소시키는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 하기 화학식 I의 캐소드 활물질의 제조 방법:



상기 식에서, x는 0.9 내지 1.1 범위이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 하기 화학식 I의 캐소드 활물질에 관한 것이다:



[0003] 상기 식에서,

[0004] M은 알칼리 금속이고,

- [0005] M^1 은 V, Cr, Mn, Fe 또는 Co이고,
- [0006] M^2 는 Ge, Sn, Ti 또는 Zr이고,
- [0007] x는 0.7 내지 1.3 범위이고,
- [0008] a는 0.15 내지 0.4 범위이고,
- [0009] b는 0.2 내지 0.7 범위이고,
- [0010] c는 0.15 내지 0.4 범위이되,
- [0011] 이때 $a + b + c = 1$ 이다.
- [0012] 본 발명은 또한, 상기 캐소드 활물질을 포함하는 전극 물질, 상기 전극 물질로부터 또는 이를 사용하여 제조된 전극, 및 상기 전극을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 화학식 I의 캐소드 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

- [0013] 2차 배터리, 축전지 또는 재충전가능한 배터리는, 발전(generation) 후 전기 에너지를 저장하고 필요시 이를 사용할 수 있는 몇몇 실시양태이다. 상당히 더 우수한 전력 밀도로 인해, 최근에는 수계(water-based) 2차 배터리에서 벗어나, 전기 셀에서의 전하 전달이 리튬 이온에 의해 달성되는 배터리를 개발하려는 움직임이 있었다.
- [0014] 지상에서 리튬의 존재비(abundance)는 나트륨 또는 칼륨의 존재비에 비해 수십배 더 낮기 때문에, 나트륨-이온계 재충전가능한 전기화학 셀의 개발이 시작되었다.
- [0015] 미국 특허 출원 공개 제 2010/0015256 호는, 나트륨-이온 2차 배터리를 기술하고 있으며, 여기서 캐소드 활물질은, 예를 들어 NaMn_2O_4 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaFeO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 또는 NaCrO_2 이다.
- [0016] 국제 특허 출원 공개 제 WO 2012/060295 호는, P2 구조를 갖는 나트륨, 철, 망간 및 산소로 이루어진 복합 금속 산화물을 기술하고 있으며, 이때 이러한 복합 금속 산화물은 나트륨 2차 배터리를 위한 캐소드 활물질이다.
- [0017] 문헌[Sathiya et al., Chem. Mater. 2012, 24, 1846-1853]은, 층상 나트륨 삽입 캐소드 물질($\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)의 합성, 구조 및 전기화학적 특성을 개시하고 있다.
- [0018] 선행 기술로부터 공지된 나트륨-이온 배터리 및 이의 구성요소, 특히 캐소드 활물질은, 전기화학 셀 또는 배터리의 실용적 조작성, 방전 용량, 기계적 안정성, 속도(rate) 성능, 열 안정성 및 수명 특성 중 하나 이상에 대해 개선되어야 한다.

발명의 내용

- [0019] 이러한 목적은 하기 화학식 I의 캐소드 활물질에 의해 달성된다:
- [0020]
$$\text{M}_x\text{Ni}_a\text{M}^1_b\text{M}^2_c\text{O}_2 \quad (\text{I})$$
- [0021] 상기 식에서, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다.
- [0022] M은 알칼리 금속, 예컨대 Li, Na, K, Rb 또는 Cs, 바람직하게는 Li 또는 Na, 특히 Na이다.
- [0023] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, M이 Na인 것을 특징으로 한다.
- [0024] M^1 은 V, Cr, Mn, Fe 또는 Co, 특히 Fe이다.
- [0025] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, M^1 이 Fe인 것을 특징으로 한다.
- [0026] M^2 는 Ge, Sn, Ti 또는 Zr, 특히 Ti이다.

- [0027] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, M^2 가 Ti인 것을 특징으로 한다.
- [0028] x는 0.7 내지 1.3 범위, 바람직하게는 0.9 내지 1.1 범위이고,
- [0029] a는 0.15 내지 0.4 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.35 범위, 특히 0.33 내지 0.34 범위이고,
- [0030] b는 0.2 내지 0.7 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.4 범위, 특히 0.32 내지 0.34 범위이고,
- [0031] c는 0.15 내지 0.4 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.35 범위, 특히 0.33 내지 0.34 범위이되,
- [0032] 이때 $a + b + c = 1$ 이다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, 변수 a 및 c가 서로, 이들 두 변수 중 더 큰 값에 대해 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만으로 다른 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, M이 Na이고, M^1 이 Fe이고, M^2 가 Ti이고, a 및 c가 둘 다 0.33 내지 0.34이고, b가 0.32 내지 0.34 범위인 것을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이후로 캐소드 활물질 (A)로도 지칭되는, 본 발명의 화학식 $I(M_xNi_aM^1_bM^2_cO_2)$ 의 캐소드 활물질은, 바람직하게는 층상 구조, 특히 알파-NaFeO₂-유형 층상 구조를 가진다. 이러한 구조 유형은 X-선 회절로 확인될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은, X-선 회절에 의해 확인되는 알파-NaFeO₂-유형 층상 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 화학식 I의 캐소드 활물질은 입자 형태이다. 바람직하게는, 상기 물질의 2차 입자는 3 내지 10 μm 범위의 직경을 가진다. 이러한 2차 입자는 상기 캐소드 활물질 (A)의 1차 입자로 구성되며, 이때 상기 1차 입자는 바람직하게는 0.5 내지 2.0 μm 범위의 직경을 가진다. 입자의 직경은, 부피 평균으로 측정시 평균 입자 직경을 의미하는 것으로 이해된다. 입자의 크기는 투과 전자 현미경(TEM) 측정에 따라 결정될 수 있다.
- [0038] 본 발명은 또한,
- [0039] (a) M, Ni, M^1 및 M^2 의 산화물들의 혼합물 또는 하소 동안 산화물을 형성하는 이들 금속의 화합물들의 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 금속들이 상기 혼합물 중에서 하기 몰 비로 이용가능한, 단계:
- [0040] 0.9 내지 1.1 몰 당량의 M,
- [0041] 0.15 내지 0.45 몰 당량의 Ni,
- [0042] 0.1 내지 0.7 몰 당량의 M^1 , 및
- [0043] 0.15 내지 0.45 몰 당량의 M^2 ,
- [0044] (b) 임의적으로, 상기 공정 단계 (a)에서 형성된 혼합물을 펠릿화하는 단계,
- [0045] (c) 상기 공정 단계 (a) 또는 (b)에서 형성된 혼합물을 300℃ 내지 1200℃ 온도 범위, 바람직하게는 800℃ 내지 1000℃ 온도 범위로 하소시키는 단계
- [0046] 를 포함하는,
- [0047] 전술된 바와 같은 하기 화학식 I의 캐소드 활물질을 제조하는 방법을 제공한다:
- [0048] $M_xNi_aM^1_bM^2_cO_2$ (I)
- [0049] 상기 식에서, x는 0.9 내지 1.1 범위이다.

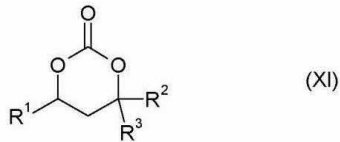
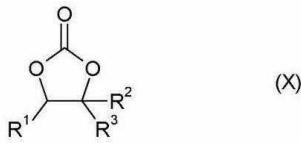
- [0050] 상기 공정에서, M, M¹ 및 M²는 각각, 특히 이들의 바람직한 실시양태에 대해 상기 정의된 바와 같다.
- [0051] M, Ni, M¹ 및 M²의 산화물들의 혼합물 또는 하소 동안 산화물을 형성하는 이들 금속의 화합물들의 혼합물은 원칙상 당업자에게 공지되어 있다. 하소 동안 산화물을 형성하는 이들 금속의 적합한 화합물은, 예를 들어 대응 하이드록사이드, 카보네이트, 아세테이트, 나이트레이트, 셀페이트, 할라이드 또는 옥살레이트이다.
- [0052] 바람직한 알칼리 금속 화합물은 Na₂CO₃, NaHCO₃ 또는 Na₂O₂, 특히 Na₂CO₃이다. 바람직한 니켈 화합물은 Ni(OH)₂, Ni(NO₃)₂, NiO, Ni(아세테이트)₂, NiSO₄ 또는 Ni(옥살레이트), 특히 Ni(OH)₂이다. 바람직한 철 화합물은 Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(시트레이트), Fe(NO₃)₃, FeSO₄ 또는 Fe₂(옥살레이트)₃, 특히 Fe₃O₄이다. 바람직한 티탄 화합물은 TiO₂ 또는 TiOSO₄, 특히 TiO₂이다. 열거된 출발 화합물은 물, 특정 경우, 명확한 양의 결정화 물을 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 공정 단계 (a)에서는, 출발 화합물들의 혼합물이 제조된다. 일반적으로, 상기 혼합물 중의 M, Ni, M¹ 및 M²의 몰 비는 화학식 I의 최종 캐소드 활물질 중의 이들 금속의 목적하는 비에 근접하거나 이러한 비와 거의 동일하다. 출발 화합물들은 가루 형태로 함께 또는 특정량의 액체 분산 매질과 함께 혼합될 수 있다. 이러한 혼합물은 전형적인 공업용 혼합기 또는 블렌더, 예컨대 볼 밀, V-형 혼합기 또는 유성식 혼합기 내에서 제조될 수 있다. 바람직하게는, 출발 화합물은 균질화를 위해 함께 혼합될 뿐만 아니라, 매우 미세한 분말로서 이들 화합물의 매우 균질 혼합물을 수득하기 위해 분쇄된다.
- [0054] 임의적 공정 단계 (b)에서는, 상기 공정 단계 (a)에서 제조된 혼합물을 취급하기 쉽게 하기 위해 상기 혼합물을 펠릿화한다.
- [0055] 상기 공정 단계 (c)에서는, 상기 공정 단계 (a) 또는 (b)에서 형성된 혼합물을 300℃ 내지 1200℃의 온도 범위, 바람직하게는 800℃ 내지 1000℃의 온도 범위로 하소시킨다. 하소 시간은 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 바람직하게는, 하소 시간은 2시간 내지 48시간 범위, 더욱 바람직하게는 6시간 내지 18시간 범위이다. 이러한 하소 단계는 출발 화합물의 특성에 따라 공기 대기, 비활성 대기, 환원성 대기 또는 산화성 대기에서 수행될 수 있다.
- [0056] 전술된 바와 같은 본 발명의 화학식 I의 캐소드 활물질 (A)는, 재충전가능한 전기화학 셀용 전극 물질의 구성요소로서 특히 적합하다. 재충전가능한 전기화학 셀용 전극 물질은, 상기 캐소드 활물질 (A)에 더하여, sp²-혼성화된 탄소 원자를 60% 이상 포함하는 탄소 다형체 및 임의적으로, 결합체로서의 하나 이상의 중합체를 포함한다.
- [0057] 본 발명은 또한,
- [0058] (A) 전술된 바와 같은 본 발명의 캐소드 활물질,
- [0059] (B) sp²-혼성화된 탄소 원자를 60% 이상 포함하는 탄소 다형체, 및
- [0060] (C) 임의적으로, 결합체로서의 하나 이상의 중합체
- [0061] 를 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀용 전극 물질을 제공한다.
- [0062] 재충전가능한 전기화학 셀용 본 발명의 전극 물질은, 본 발명의 캐소드 활물질 (A)뿐만 아니라, sp²-혼성화된 탄소 원자를 60% 이상, 바람직하게는 sp²-혼성화된 탄소 원자를 75% 내지 100% 포함하는 탄소 다형체를 포함한다. 본 발명의 문맥에서, 이러한 탄소는 축약하여 탄소 (B)로도 지칭되며, 그 자체로 공지되어 있다. 탄소 (B)는 탄소의 전기 전도성 다형체이다. 탄소 (B)는, 예를 들어 흑연, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀(graphene) 및 전술된 성분들 2개 이상의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 탄소 (B)는 카본 블랙이다. 카본 블랙은, 예를 들어 램프 블랙, 퍼니스 블랙, 플레임(flame) 블랙, 썬열(thermal) 블랙, 아세틸렌 블랙 및 인더스트리얼 블랙으로부터 선택될 수 있다. 카본 블랙은 불순물, 예를 들어 탄화수소, 특히 방향족 탄화수소, 또는 산소-함유 화합물 또는 산소-함유 기, 예컨대 OH 기를 포함할 수 있다. 또한, 황- 또는 철-함유 불순물이 카본 블랙 중에 존재할 수 있다.
- [0064] 하나의 변형에서, 탄소 (B)는, 부분적으로 산화된 카본 블랙이다.

- [0065] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 탄소 (B)는 탄소 나노튜브를 포함한다. 탄소 나노튜브 (축약하여, CNT), 예컨대 단일벽 탄소 나노튜브 (SW CNT), 바람직하게는 다중벽 탄소 나노튜브 (MW CNT)가 그 자체로 공지되어 있다. 이의 제조 방법 및 일부 특성은, 예를 들어 문헌[A. Jess et al. in Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, 94-100]에 기술되어 있다.
- [0066] 본 발명의 문맥에서, "그래핀"은, 단일 흑연 층과 유사한 구조의 거의 이상적이거나 이상적인 2차원 육방 탄소 결정을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0067] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 탄소 (B)는 흑연, 그래핀, 활성탄, 특히 카본 블랙으로부터 선택된다.
- [0068] 탄소 (B)는, 예를 들어 0.1 내지 100 μm , 바람직하게는 2 내지 20 μm 범위의 직경을 갖는 입자 형태일 수 있다. "입자 직경"은, 부피 평균으로서 결정되는, 상기 입자들의 평균 직경을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0069] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 탄소 (B) 및 특히 카본 블랙은 ISO 9277에 따라 측정시 20 내지 1500 m^2/g 범위의 BET 표면적을 가진다.
- [0070] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 2종 이상, 예를 들어 2종 또는 3종의 상이한 종류의 탄소 (B)가 혼합된다. 상이한 종류의 탄소 (B)는, 예를 들어 입자 직경, BET 표면적 또는 오염 정도 면에서 다를 수 있다.
- [0071] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 선택되는 탄소 (B)는 2가지 상이한 카본 블랙들의 조합이다.
- [0072] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 선택되는 탄소 (B)는 카본 블랙과 흑연의 조합이다.
- [0073] 또한, 재충전가능한 전기화학 셀용 본 발명의 전극 물질은 임의적으로, 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 및 탄소 (B)뿐만 아니라, 결합체로서의 하나 이상의 추가의 중합체(이는, 본 발명의 문맥에서, 축약하여 결합체 (C)로도 지칭됨)를 포함한다. 결합체 (C)는 원칙상 본 발명의 전극 물질의 기계적 안정화를 제공한다.
- [0074] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 결합체 (C)는 유기 (공)중합체로부터 선택된다. 적합한 유기 (공)중합체의 예는 할로겐화되거나 할로겐이 없는 것일 수 있다. 그 예는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스타이렌-부타다이엔 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로알킬 비닐 에터 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체(임의적으로, 알칼리 금속 염 또는 암모니아로 적어도 부분적으로 중화됨), 에틸렌-메타크릴산 공중합체(임의적으로, 알칼리 금속 염 또는 암모니아로 적어도 부분적으로 중화됨), 에틸렌-(메트)아크릴산 에스터 공중합체, 폴리이미드 및 폴리이소부텐이다.
- [0075] 적합한 결합체는 특히 폴리비닐 알코올 및 할로겐화된 (공)중합체, 예를 들어 폴리비닐 클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드, 특히 불화된 (공)중합체 예컨대 폴리비닐 플루오라이드, 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다.
- [0076] 결합체 (C)의 평균 분자량(M_w)은 넓은 범위 이내에서 선택될 수 있고, 적합한 예는 20,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol이다.
- [0077] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 전극 물질은 구성요소 (A), (B) 및 (C)의 총 질량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 8 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 6 중량% 범위의 결합체를 포함한다.
- [0078] 결합체 (C)는 다양한 공정에 의해 본 발명의 전극 물질 내로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 가용성 결합체 (C) (예컨대, 폴리비닐 알코올)를 적합한 용매 또는 용매 혼합물(예를 들어, 물/이소프로판올이 폴리비닐 알코올에 적합함)에 용해시키고, 전극 물질의 다른 구성성분들과의 현탁액을 제조할 수 있다. 이러한 용매 또는 용매 혼합물을 적합한 기재에 적용한 후, 예를 들어 증발시켜 제거하여, 본 발명의 전극 물질로 구성된 전극을 수득한다. 폴리비닐리덴 플루오라이드에 적합한 용매는 NMP이다.
- [0079] 결합체 (C)로서 난용성 중합체, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체를 사용하는 것이 바람직한 경우, 해당 결합체 (C)의 입자들 및 전극 물질의 다른 구성요소들의 현탁액을 제조하고, 가열하면서 함께 가압한다.
- [0080] 전술된 바와 같은 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 및 본 발명의 전극 물질은 전극으로서 또는 전극의 제조에, 특

히 나트륨-함유 배터리의 캐소드의 제조에 특히 적합하다. 본 발명은, 재충전가능한 전기화학 셀용 전극으로서 또는 이의 제조를 위한 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질의 용도를 제공한다.

- [0081] 본 발명은 또한, 전술된 바와 같은 본 발명의 전극 물질로부터 또는 이를 사용하여 제조된 전극을 제공한다.
- [0082] 또한, 본 발명의 전극은 그 자체로 통상적인 다른 구성요소, 예를 들어 출력 전도체(이는 금속 와이어, 금속 그리드, 금속 메쉬, 팽창된(expanded) 금속, 금속 시트 또는 금속 호일 형태로 구성될 수 있음, 스테인레스 강 이 금속으로서 특히 적합함)를 가질 수 있다.
- [0083] 본 발명의 문맥에서, 방전 (작업) 동안 환원 작용을 하는 전극이 캐소드로 지칭된다.
- [0084] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질은, 예를 들어 배터리 제조자에 의해 가공되는 연속 벨트 형태로 캐소드로 가공된다.
- [0085] 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질로부터 제조된 캐소드는, 예를 들어 20 내지 500 μm , 바람직하게는 40 내지 200 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 이는, 예를 들어 막대 형태, 원형, 타원형 또는 사각 기둥 형태, 또는 입방 형태, 또는 편평한 캐소드 형태일 수 있다.
- [0086] 본 발명은 또한, 전술된 바와 같은 본 발명의 전극을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀을 제공한다.
- [0087] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은, 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질뿐만 아니라, 하나 이상의 애노드(이는, 알칼리 금속, 바람직하게는 리튬 또는 나트륨, 특히 나트륨을 포함함)도 포함한다. 알칼리 금속, 특히 나트륨이, 순수한 알칼리 금속 형태로, 알칼리 금속과 하나 이상의 다른 금속의 합금 형태로, 또는 알칼리 금속 탄소 삽입(intercalation) 화합물 형태로 존재할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 다른 실시양태에서, 전술된 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은, 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질뿐만 아니라, 리튬-함유 전도성 염을 포함하는 액체 전해질도 포함한다.
- [0089] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은, 본 발명의 캐소드 활물질 (A) 또는 본 발명의 전극 물질 및 다른 전극, 특히 나트륨-함유 전극뿐만 아니라, 하나 이상의 비수성 용매(이는 실온에서 액체 또는 고체일 수 있으며, 바람직하게는 실온에서 액체이며, 바람직하게는 중합체, 환형 또는 비환형 에터, 환형 또는 비환형 아세탈, 환형 또는 비환형 유기 카보네이트 및 이온성 액체로부터 선택됨)도 포함한다.
- [0090] 적합한 중합체의 예는 특히 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 폴리에틸렌 글리콜은, 공중합된 형태의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글리콜을 20 mol% 이하로 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 이중 메틸- 또는 에틸-캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이다.
- [0091] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 400 g/mol 이상일 수 있다.
- [0092] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량(M_w)은 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [0093] 적합한 비환형 에터의 예는, 예를 들어, 다이이소프로필 에터, 다이-n-부틸 에터, 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄이며, 1,2-다이메톡시에탄이 바람직하다.
- [0094] 적합한 환형 에터의 예는 테트라하이드로푸란 및 1,4-다이옥산이다.
- [0095] 적합한 비환형 아세탈의 예는, 예를 들어, 다이메톡시메탄, 다이에톡시메탄, 1,1-다이메톡시에탄 및 1,1-다이에톡시에탄이다.
- [0096] 적합한 환형 아세탈의 예는 1,3-다이옥산, 특히 1,3-다이옥솔산이다.
- [0097] 적합한 비환형 유기 카보네이트의 예는 다이메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 다이에틸 카보네이트이다.

[0098] 적합한 환형 유기 카보네이트의 예는 하기 화학식 X 및 XI의 화합물이다:

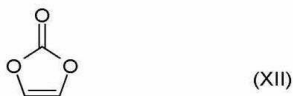


[0099]

[0100] 상기 식에서, R¹, R² 및 R³은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 수소 및 C₁-C₄-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸 및 3급-부틸로부터 선택되며, 이때 R² 및 R³은 바람직하게는 둘 다 3급-부틸인 것은 아니다.

[0101] 특히 바람직한 실시양태에서, R¹은 메틸이고, R² 및 R³은 각각 수소이거나, R¹, R² 및 R³은 각각 수소이다.

[0102] 다른 바람직한 환형 유기 카보네이트는 하기 화학식 XII의 비닐렌 카보네이트이다:



[0103]

[0104] 소위 무수 상태의(즉, 예를 들어 칼 피셔(Karl Fischer) 적정에 의해 결정 시, 1 ppm 내지 0.1 중량% 범위의 물 함량을 갖는) 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0105] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 하나 이상의 전도성 염, 바람직하게는 나트륨 염을 포함한다. 적합한 나트륨 염의 예는 NaPF₆, NaBF₄, NaClO₄, NaAsF₆, NaCF₃SO₃, NaC(CF₃SO₂)₃, 나트륨 이미드, 예컨대 NaN(CF₃SO₂)₂(이때, n은 1 내지 20 범위의 정수임), NaN(SO₂F)₂, Na₂SiF₆, NaSbF₆, NaAlCl₄, 및 구조식 (C_nF_{2n+1}SO₂)_mXNa의 염(이때, m은 하기와 같이 정의됨:

[0106] X가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우, m = 1,

[0107] X가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우, m = 2, 및

[0108] X가 탄소 및 규소로부터 선택되는 경우, m = 3)

[0109] 이다.

[0110] 바람직한 전도성 염은 NaCF₃SO₃, NaC(CF₃SO₂)₃, NaN(CF₃SO₂)₂, NaPF₆, NaBF₄, NaClO₄로부터 선택되며, NaPF₆ 및 NaCF₃SO₃이 특히 바람직하다.

[0111] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 하나 이상의 분리막(separator)(이것에 의해 전극들이 서로 기계적으로 분리됨)을 포함한다. 적합한 분리막은, 알칼리 금속, 특히 금속 나트륨에 대해, 및 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀 내의 전해액에 대해 비반응성인 중합체 필름, 특히 다공성 중합체 필름이다.

[0112] 폴리올레핀 분리막, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 분리막은 35 내지 45% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 기공 직경은, 예를 들어 30 내지 500 nm 범위이다.

[0113] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 선택되는 분리막은, 무기 입자로 충전된 PET 부직포로 구성된 분리막일 수 있다. 이러한 분리막은 40 내지 55% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 기공 직경은, 예를 들어, 80 내지 750 nm 범위이다.

[0114] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 재충전가능한 배터리, 바람직하게는 재충전가능한 알칼리 금속 이온 배

터리, 특히 재충전가능한 나트륨-이온 배터리로 조립될 수 있다.

[0115] 따라서, 본 발명은 또한, 재충전가능한 배터리, 특히 재충전가능한 나트륨-이온 배터리에서의 전술된 바와 같은 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 용도를 제공한다.

[0116] 본 발명은 또한, 전술된 바와 같은 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀을 하나 이상 포함하는 재충전가능한 배터리를 제공한다. 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀들은 본 발명의 재충전가능한 배터리 내에서, 예를 들어 직렬 연결로 또는 병렬 연결로 서로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다.

[0117] 본 발명의 전기화학 셀은 특히 고 용량, 심지어 반복된 충전 후의 고 성능 및 매우 지연된 셀 수명종료로 유명하다. 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 자동차, 전동기로 조작되는 자전거, 예를 들어 페달렉(pedelec), 항공기, 선박 또는 주유소에 사용하기에 매우 적합하다. 이러한 용도는 본 발명의 청구 대상의 다른 부분을 형성한다.

[0118] 본 발명은 또한, 자동차, 전동기로 조작되는 자전거, 항공기, 선박 또는 주유소에서의 전술된 바와 같은 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 용도를 제공한다.

[0119] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀을 장치에 사용하면, 재충전 이전에 장기 실행 시간 및 장기 실행 시간 과정에서 더 작은 용량 손실의 이점을 제공한다. 더 낮은 에너지 밀도를 갖는 전기화학 셀을 사용하여 동일한 실행 시간을 달성하기 위해서는, 전기화학 셀의 더 높은 중량이 허용되어야 할 것이다.

[0120] 따라서, 본 발명은 또한, 장치, 특히 모바일 장치에서의 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 용도를 제공한다. 모바일 장치의 예는 차량, 예를 들어 자동차, 자전거, 항공기, 또는 수상 차량, 예컨대 보트 또는 선박이다. 모바일 장치의 다른 예는 휴대용 장치, 예를 들어 컴퓨터, 특히 랩탑, 전화기 또는 전동 공구, 예를 들어 건설 부문으로부터의 전동 공구, 특히 드릴, 배터리-구동식 스크류드라이버 또는 배터리-구동식 태커(tacker)이다.

[0121] 본 발명은 또한, 전술된 바와 같은 재충전가능한 전기화학 셀을 하나 이상 포함하는 장치를 제공한다.

[0122] 본 발명은, 본 발명을 제한하지 않는 하기 실시예에 의해 예시된다.

[0123] 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 도면에서 %는 각각 중량%에 기초한다.

[0124] 캐소드 활물질은 X-선 회절법 및 주사 전자 현미경법에 의해 특성이 분석된다. 캐소드 활물질의 구조적 개선은, 실험실에서 제조한 부가 장치를 사용하여 공기 노출 없이 Cu K α 조사를 사용하는 X-선 회절계(멀티플렉스(MultiFlex), 리가쿠 캄파니(Rigaku Co.))를 사용하여 수득된 회절 패턴을 사용하여 수행된다. 캐소드 활물질 시료의 형태적 특징은 주사 전자 현미경(카를 차이츠 인코포레이티드(Carl Zeiss Inc.), SUPRA40, 독일)을 사용하여 관찰하였다.

[0125] I. 캐소드 활물질의 제조

[0126] I.1. $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ (ACM-1)의 합성

[0127] 단일 상이고 잘 결정화된 O3-유형 $\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 를 고체 상태 반응에 의해 제조하였다. $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 를 화학량론적 양의 Na_2CO_3 (순도 99.0%), Fe_3O_4 (순도 95.0%), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (순도 99.0%), 및 TiO_2 (순도 99.0%)로부터 제조하였다. 전구체들을 볼 밀을 사용하여 혼합하였다(600 rpm, 12 h). 생성 혼합물을 펠릿화하였다. 이어서, 이렇게 수득된 펠릿을 공기 대기 하에 900°C에서 12시간 동안 가열하였다.

[0128] I.1. ACM-1의 특성 분석

[0129] 캐소드 활물질을 X-선 회절법 및 주사 전자 현미경법으로 특성을 분석하였다. ACM-1의 모든 브래그(Bragg) 회절선을 불순물 상으로부터의 임의의 회절 선 없이 알파- NaFeO_2 유형 구조(공간 군(space group): R-3m)로 지정하였다. SEM 이미지로부터, 1차 입자의 크기는 0.5 내지 1 μm 였다.

- [0130] II. 캐소드 활물질의 전기화학 시험
- [0131] ACM-1(E-1)을 포함하는 전극을 포함하는 전기화학 셀의 조립 및 조작
- [0132] 코인-유형 셀(2032 유형)을 조립하여, ACM-1의 전극 성능을 평가하였다. 양극은 80 중량%의 ACM-1, 10 중량%의 아세틸렌 블랙, 및 10 중량%의 폴리(비닐리덴 플루오라이드)로 이루어졌으며, 이들을 NMP와 혼합하고, Al 호일 상에 바르고, 이어서 진공 중에서 80℃로 건조하였다. 금속 나트륨을 음극으로 사용하였다. 사용되는 전해질 용액은, 전해질 첨가제로서 불화된 에틸렌 카보네이트(2 중량%)를 갖는 프로필렌 카보네이트(키시다 케미칼 캄파니 리미티드(Kishida Chemical Co. Ltd.), 일본)에 용해된 1.0 mol/L의 NaClO_4 였다. 유리 섬유 필터(GB-100R, 어드밴테크 캄파니 리미티드(ADVANTEC Co. Ltd.), 일본)를 분리막으로 사용하였다. 이 셀을 12.1 mA/g (C/20)의 전류 밀도에서 전기화학적으로 사이클링하였다.
- [0133] ACM-1 전극을, 상이한 컷-오프(cut-off) 상한 전압을 사용하여 Na 셀에서 시험하였다. 이는, 120 mAh/g 이상의 방전 용량 및 비교적 작은 분극 및 높은 작업 전압을 제공하였다. 30 사이클 시험 후에, 우수한 용량 보유율이 발견되었다. 제 1 사이클에 대한 가역 용량은, 컷-오프 전압을 증가시킴으로써 증가되었다. 가역 용량 및 용량 보유율은, Fe 대신 Ni/Ti 대체를 사용하지 않은 NaFeO_2 의 성능에 비해 훨씬 우수하였다.