



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0128394
(43) 공개일자 2014년11월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7024369
- (22) 출원일자(국제) 2013년01월30일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년08월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2013/050198
- (87) 국제공개번호 WO 2013/114102
 국제공개일자 2013년08월08일
- (30) 우선권주장
 1201717.4 2012년02월01일 영국(GB)

- (71) 출원인
파라디온 리미티드
 영국 에스1 4디피 쉐필드 217 포토벨로 더 이노베이션 센터
- (72) 발명자
바커 제레미
 영국 오엑스7 6이에이치 옥스포드셔 취핑 노튼 쉽튼-언더-위치우드 흄 팜 클로즈 10
- (74) 대리인
유미특허법인

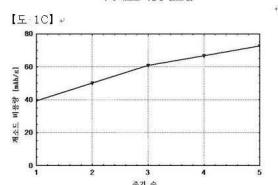
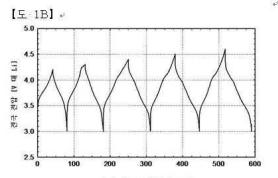
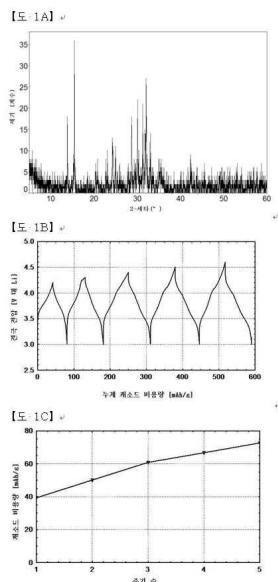
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **설페이트 전극**

(57) 요 약

본 발명은 화학식: $A_aM_b(SO_4)_cX_x$ 의 활물질을 함유하는 전극에 관한 것으로, 위의 화학식에서, A는 나트륨, 칼륨, 나트륨과 혼합된 리튬, 칼륨과 혼합된 리튬, 또는 나트륨 및 칼륨과 혼합된 리튬 중 하나 이상을 포함하는 단일 또는 혼합된 알칼리 금속 상(alkali metal phase)이고; M은 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속(metalloid)으로부터 선택되고; X는 할로겐 및 OH로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 잔기이며; a는 $1 < a < 3$ 의 범위에 있고; b는 $0 < b \leq 2$ 의 범위에 있고; c는 $2 \leq c \leq 3$ 의 범위에 있으며; x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위에 있다. 이러한 전극은 예를 들면, 나트륨 이온 전지에서의 적용에 유용하다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식의 활물질(active material)을 함유하는 전극:



위의 화학식에서,

A는 나트륨, 칼륨, 나트륨과 혼합된 리튬, 칼륨과 혼합된 리튬, 및 나트륨 및 칼륨과 혼합된 리튬으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하는 단일 또는 혼합된 알칼리 금속 상(alkali metal phase)이고;

M은 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속(metalloid)으로부터 선택되고;

X는 할로겐, O 및 OH로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 잔기이며;

a는 $1 < a < 3$ 의 범위에 있고; b는 $0 < b \leq 2$ 의 범위에 있고; c는 $2 \leq c \leq 3$ 의 범위에 있으며; x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위에 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

M이 티타늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 하프늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 오스뮴, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 스칸듐, 이트륨, 지르코늄, 테크네튬, 레늄, 루테늄, 로듐, 이리듐, 수은, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 비스무트 및 셀레늄, 마그네슘, 칼슘, 베릴륨, 스트론튬, 바륨, 봉소, 규소, 게르마늄, 비소, 안티몬 및 텔루륨으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속을 포함하는, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 3

제2항에 있어서,

M이 하나 이상의 니켈, 코발트, 망간 및 철로부터 선택되는, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

화학식이 $Na_2M(SO_4)_2$ 인 경우, M이 하나 이상의 철 및 망간으로부터 선택되는, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

화학식이 $Na_2M_2(SO_4)_3$ 인 경우, M이 하나 이상의 철 및 망간으로부터 선택되는, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 6

다음 화학식의 활물질을 함유하는 전극:



위의 화학식에서,

M은 티타늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 하프늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 오스뮴, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 스칸듐, 이트륨, 지르코늄, 테크네튬, 레늄, 루테늄, 로듐, 이리듐, 수은, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 비스무트 및 셀레늄, 마그네슘, 칼슘, 베릴륨, 스트론튬, 바륨, 봉소, 규소, 게르마늄, 비소, 안티몬 및 텔루륨으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는

준금속을 포함한다.

청구항 7

제1항에 있어서,

a:b:c의 몰 비(molar ratio)가 1:1:1.5인, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

a:b:c의 몰 비(molar ratio)가 1:0.5:1인, 활물질을 함유하는 전극.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따른 상대 전극(counter electrode) 및 하나 이상의 전해질 물질을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전해질 물질이 수용성 전해질 물질을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전해질 물질이 비수용성 전해질을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 에너지 저장 디바이스.

청구항 13

제12항에 있어서,

하나 이상의, 나트륨 및/또는 리튬 이온 및/또는 칼륨 전지, 나트륨 및/또는 리튬 및/또는 칼륨 금속 이온 전지, 비수용성 전해질 나트륨 및/또는 리튬 및/또는 칼륨 이온 전지, 수용성 전해질 나트륨 및/또는 리튬 및/또는 칼륨 이온 전지로서 사용하기에 적합한, 에너지 저장 디바이스.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따른 전극, 및/또는 전기화학 전지, 및/또는 에너지 저장 디바이스를 포함하는 충전식 전지(rechargeable battery).

청구항 15

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따른 전극, 및/또는 전기화학 전지, 및/또는 에너지 저장 디바이스를 포함하는 전기화학 디바이스(electrochemical device).

청구항 16

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따른 전극, 및/또는 전기화학 전지, 및/또는 에너지 저장 디바이스를 포함하는 전기변색 디바이스(electrochromic device).

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 설페이트 기(sulfate group)를 포함하는 활물질을 함유하는 전극, 및 이러한 전극의 용도, 예를

들면, 나트륨 이온 전지에서의 적용에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 특정 신규 물질 및 이들 물질의 용도, 예를 들면 전극 물질로서의 사용에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 나트륨-이온 전지는 오늘날 흔히 사용되는 리튬-이온 전지와 많은 방식에서 유사하다. 이들 전지는 모두 애노드(anode: 음극), 캐소드(cathode: 양극), 및 전해질 물질을 포함하는 재사용가능한 이차 전지이고, 캐소드의 화학 결합에서 에너지를 축적시킴으로써 콤팩트 시스템 내 전력을 저장할 수 있으며, 유사한 반응 메카니즘을 통해 충방전한다. 나트륨-이온(또는 리튬-이온 전지)의 충전시, 나트륨 이온(Na^+) 또는 리튬 이온(Li^+)은 캐소드로부터 탈리되고 애노드를 향하여 이동한다. 반면, 전하 평형 전자(charge balancing electron)는 캐소드로부터 충전기(charger)를 포함하는 외부 회로를 통과하여 전지의 애노드로 이동한다. 방전시에는, 동일한 과정이 발생하지만, 상이한 방향으로 발생한다.
- [0003] 리튬-이온 전지 기술은 최근에 많은 주목을 받고 있으며, 오늘날 대부분의 전자 디바이스를 사용하는 데 있어서 바람직한 휴대용 전지를 제공한다. 그러나, 리튬은 저렴한 금속 공급원이 아니며, 대규모 적용에서 사용시 상당히 고가이다. 대조적으로, 나트륨-이온 전지 기술은 이와는 상대적으로 여전히 개발 초기에 있으나, 나트륨이 리튬보다 훨씬 더 풍부하며, 나트륨-이온 전지 기술이 장래에 에너지를 저장하는 데 있어서, 특히, 전력망 상에 에너지를 저장하는 것과 같은 대규모 적용에 있어서, 보다 저렴하고 보다 지속적인 방식을 제공할 것으로 연구자들이 예견한다는 점에서 유리하다. 그럼에도 불구하고 나트륨-이온 전지가 현실적으로 상용화되기 위해서는 많은 연구가 수행되어야 한다.
- [0004] 선행기술, 예를 들면, 특히 출원 국제공개공보 WO제2011078197호에는, 전이 금속 인산 나트륨의 혼합물 및 복합금속 산화물의 분말을 포함하는 전극 활물질을 함유하는 나트륨-이온 전지의 제조가 공지되어 있다. 유사하게는, EP제2239805호에는 나트륨 혼합 전이 금속 산화물을 포함하는 전극이 개시되어 있고, US제6872492호에는 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{XY}_4)_c\text{Z}_d$ (여기서, A는 나트륨, M은 더 높은 원자가 상태로의 산화를 진행할 수 있는 하나의 금속을 포함하는 하나 이상의 금속이고, XY₄는 인산염 또는 유사 그룹이고, z는 OH 또는 할로겐이다)을 포함하는 전극 활물질을 포함하는 나트륨-이온 전지를 교시하고 있다. 또한, 선행기술, EP제0743692호는 화학식: $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (여기서, $0 < x < 2$)의 양극 물질을 교시하고 있으며, US제5908716호는 화학식: $\text{A}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 의 화합물을 개시하고, 구체적으로는 x=3이고, z=3이며, 여기서, x=1이고 z=2인 화합물을 개시한다.
- [0005] 제1 국면에서, 본 발명은 제조하기 쉽고 취급 및 보관이 용이한 활물질을 함유하는 효율적인 비용의 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 또 다른 목적은 초기 충전 고용량(high initial charge capacity)을 가지며 충전 용량의 상당한 손실 없이 수회 재충전될 수 있는 전극을 제공하는 것이다.
- [0006] 따라서, 본 발명은 화학식: $\text{A}_a\text{M}_b(\text{SO}_4)_c\text{X}_x$ 의 활물질을 함유하는 전극을 제공한다.
- [0007] 위의 화학식에서,
- [0008] A는 나트륨, 칼륨, 나트륨과 혼합된 리튬, 칼륨과 혼합된 리튬, 및 나트륨 및 칼륨 둘 다와 혼합된 리튬 중 하나 이상을 포함하는 단일 또는 혼합된 알칼리 금속 상(alkali metal phase)이고;
- [0009] M은 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속(metalloid)으로부터 선택되고;
- [0010] X는 할로겐 및 OH로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 잔기이며;
- [0011] a는 $1 < a < 3$ 의 범위에 있고; b는 $0 < b \leq 2$ 의 범위에 있고; c는 $2 \leq c \leq 3$ 의 범위에 있으며, x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위에 있다.
- [0012] 위의 화학식의 하나의 양태에서, a, b, c 및 x 중 하나 이상은 정수, 즉, 모든 수이다. 하나의 양태에서, a=2인 경우가 바람직하다. 다른 양태에서, a, b, c 및 x 중 하나 이상은 비-정수, 즉, 분수이다.
- [0013] 다른 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식: $\text{A}_a\text{M}_b(\text{SO}_4)_c\text{X}_x$ 의 활물질을 함유하는 전극에 관한 것이다:
- [0014] 위의 화학식에서,

- [0015] A는 하나 이상의 알칼리 금속으로부터 선택되고;
- [0016] M은 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속(metalloid)으로부터 선택되고;
- [0017] X는 할로겐 및 OH로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 잔기이며,
- [0018] a=2; b=1 또는 2; c=2 또는 3 및 x=0 또는 1이다.
- [0019] 특히, 본 발명은 활물질이, 티타늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 하프늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 오스뮴, 코발트, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 스칸듐, 이트륨, 지르코늄, 테크네튬, 레늄, 루테늄, 로듐, 이리듐, 수은, 갈륨, 인듐, 주석, 납, 비스무트 및 셀레늄, 마그네슘, 칼슘, 베릴륨, 스트론튬, 바륨, 봉소, 규소, 게르마늄, 비소, 안티몬 및 텔루륨으로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속 및/또는 비-전이 금속 및/또는 준금속(M)을 포함하는, 위의 기술한 바와 같은 전극을 제공한다.
- [0020] 잔기 X는 바람직하게는, 불소, 염소, 브롬, 요오드, 및 하이드록사이드(hydroxide)로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 전극에서, M은 니켈, 코발트, 망간 및 철로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 전극에서, a:b:c의 몰 비(molar ratio)는 1:1:1.5이다.
- [0023] 적합한 화합물의 예로는 일반 화학식: $A_2M_2(SO_4)_3$ 으로 나타내어지는 화합물을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 다른 바람직한 전극에서, a:b:c의 몰 비(molar ratio)는 1:0.5:1이다.
- [0025] 적합한 화합물의 예로는 일반 화학식: $A_2M_2(SO_4)_2$ 로 나타내어지는 화합물을 포함한다.
- [0026] 본 발명의 기타 바람직한 물질은 $Na_2Fe(SO_4)_2$, $Na_2Fe_2(SO_4)_3$, $Na_2Mn(SO_4)_2$ 및 $Na_2Mn_2(SO_4)_3$ 와 같은 $Na_2M(SO_4)_2$ 및 $Na_2M_2(SO_4)_3$ 을 포함한다.
- [0027] 본 발명에 따른 전극은 다수의 상이한 적용, 예를 들면, 에너지 저장 디바이스, 충전식 전지, 전기화학 디바이스 및 전기변색 디바이스에서 사용하기 적합하다. 유리하게는, 본 발명에 따른 전극은 상대 전극(counter electrode) 및 하나 이상의 전해질 물질과 함께 사용된다. 전해질 물질은 임의의 통상적인 또는 공지된 물질일 수 있고, 수용성 전해질(들) 또는 비수(non-aqueous) 전해질(들) 또는 이의 혼합물 중의 하나를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 활물질은 임의의 공지되고/되거나 통상적인 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 수용매 또는 기타 용매를 사용하는 용액 반응을 사용하여 제조될 수 있다. 그러나, 이상적으로는, 출발 물질은 입자 형태에서 직접적으로 혼합된다. 이들은 다양한 방법으로 달성될 수 있는데, 예를 들면, 막자(pestle) 및 모르타르(mortar) 또는 볼밀(ball mill)을 별개로 사용하여 물질을 미세하게 분쇄한 다음, 이들을 함께 혼합하거나, 또는 물질이 미세하게 분쇄되는 동안 물질을 혼합할 수 있다. 분쇄 및 혼합은 균일하게 혼합되고 미세하게 분쇄된 분말을 생산하는데 충분한 기간 동안 수행된다. 아세톤 또는 용이하게 제거되는 다른 물질, 예를 들면, 저비점 액체와 같은 용매를 사용하여 분쇄/혼합 공정을 보조할 수 있으며, 이를 용매는 가열 단계 이전에 제거되는 것이 바람직하다. 또한, 고에너지 볼 밀링(high energy ball milling) 및 마이크로파 활성화 같은 기타 공지된 기술을 사용하여 출발 물질을 제조하는데 기여할 수 있는데, 예를 들면, 출발 물질의 반응성을 증가시키는데 사용할 수 있다.
- [0029] 일부 반응, 특히 일부 용액 반응이 실온에서 진행된다. 그러나, 활물질은 전구체 물질을, 예를 들면, 로(furnace)에서 가열함으로써 제조되는 것이 일반적이다. 이는, 반응이 고체 상태 반응 공정, 즉, 모든 반응물이 고체 형태로 존재하고 용매와 같은 임의의 반응 매질이 실질적으로 함유되지 않은 반응인 경우 특히 유용하다. 용매 또는 기타 저비점 액체를 사용하여 반응물의 혼합을 돋는 경우, 위의 기술한 바와 같이, 이를 용매는 가열 단계 이전에 실질적으로 제거된다.
- [0030] 가열 단계는, 전형적으로, 단일 온도에서, 또는 일정 범위 이상의 온도, 예를 들면, 적어도 25°C 이하, 바람직하게는, 적어도 50°C 이하, 보다 바람직하게는 적어도 150°C 이하, 보다 더욱 바람직하게는 600°C 이하에서 반응 혼합물을 가열하는 과정을 포함하지만, 일부 반응물에 대해서는, 단일 온도 또는 1200°C 이하의 반응 온도의 범위가 요구될 수 있다. 편리하게는, 대기압 및 비-산화 대기(non-oxidising atmosphere), 예를 들면, 질소, 아르곤 또는 다른 불활성 가스, 또는 진공 하에서, 반응이 수행된다. 또한, 사용된 목표 물질과 전구체에 따라,

반응은 밀봉된 반응 용기에서 수행될 수 있다. 유리하게는, 정확한 시간이 출발 물질의 반응성에 좌우될 지라도, 반응 온도는 0.5 내지 12 시간 동안으로 유지된다. 8시간의 지속시간이 다수의 반응을 위해 충분한 것으로 밝혀졌다.

[0031] 나트륨-이온 풍부 물질에서 리튬-이온 풍부 물질로의 전환은 이온 교환 과정을 사용하여 달성될 수 있다.

[0032] Na에서 Li로의 이온 교환을 달성하는 전형적인 방식은 다음을 포함한다:

1. 나트륨-이온 풍부 물질을 과량의 리튬-이온 물질, 예를 들면, LiNO_3 과 혼합하고, LiNO_3 의 녹는점(264°C) 이상으로 가열하고, 냉각시킨 다음, 세척하여, 과량의 LiNO_3 를 제거하는 단계;

2. 나트륨-이온 풍부 물질을 리튬 염의 수용액, 예를 들면, 물 중 1M LiCl 로 처리하는 단계; 및

3. 나트륨-이온 풍부 물질을 리튬 염의 비-수용액, 예를 들면, 헥산올, 프로판올, 등과 같은 하나 이상의 지방족 알코올류 중 LiBr 로 처리하는 단계.

[0033] 추가의 국면에서, 본 발명은, 하나 이상의, 나트륨 이온 및/또는 리튬 이온 및/또는 칼륨 이온 전지; 나트륨 금속 및/또는 리튬 금속 및/또는 칼륨 금속 이온 전지; 비수 전해질 나트륨 이온 및/또는 리튬 이온 및/또는 칼륨 이온 전지; 및 수용성 전해질 나트륨 이온 및/또는 리튬 이온 및/또는 칼륨 이온 전지로서 사용하기 위한, 위의 기술한 바와 같은 전극을 포함하는 에너지 저장 디바이스를 제공한다. 구체적으로, 상기 에너지 저장 디바이스는 전지(battery)일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 본 발명은 다음 도면을 참조하여 기술될 것이다.

도 1A는 실시예 1에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0176)의 XRD이다;

도 1B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0176)(실시예 1)의 정전류 주기[전극 전위 대 누계 비용량(Cumulative Specific Capacity)]을 도시한다;

도 1C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0176)(실시예 1)의 정전류 주기[방전 비용량 대 주기 수]를 도시한다;

도 2A는 실시예 2에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126)의 XRD이다;

도 2B는 EVS 시험 결과로부터, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126)(실시예 2)의 전극 전위(리튬 대비) 대 캐소드 비전위를 도시한다;

도 2C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126)(실시예 2)에 대한 미분 용량(Differential Capacity) 대 전극 전위에 대한 제1 주기 데이터를 도시한다;

도 3A는 실시예 3에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)의 XRD이다;

도 3B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)(실시예 3)의 정전류 주기(전극 전위 대 누계 비용량)를 도시한다;

도 3C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)(실시예 3)의 정전류 주기(방전 비용량 대 주기 수)를 도시한다;

도 4A는 실시예 4에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)의 XRD이다;

도 4B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)(실시예 4)의 정전류 주기(전극 전위 대 누계 비용량)를 도시한다;

도 4C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)(실시예 4)의 정전류 주기(방전 비용량 대 주기 수)를 도시한다;

도 5A는 실시예 5에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)의 XRD이다;

도 5B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)(실시예 5)의 정전류 주기[전극 전위(나트륨 기준 대비) 대 누계 비용량]을 도시한다;

도 5C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)(실시예 5)의 정전류 주기[미분 용량 대 전극 전위(나트륨 기준 대비)]를 도시한다;

도 6A는 실시예 6에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)의 XRD이다;

도 6B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)(실시예 6)의 정전류 주기[전극 전위(나트륨 기준 대비) 대 누계 비용량]을 도시한다;

도 6C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)(실시예 6)의 정전류 주기[미분 용량 대 전극 전위(나트륨 기준 대비)]를 도시한다;

도 7A는 실시예 7에 따라 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)의 XRD이다;

도 7B는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)(실시예 7)의 정전류 주기[전극 전위(나트륨 기준 대비) 대 누계 비용량]을 도시한다;

도 7C는 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)(실시예 7)의 정전류 주기[미분 용량 대 전극 전위(나트륨 기준 대비)]를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

본 발명에 사용된 활물질은 다음의 일반적인 방법을 사용하여 실험실 규모로 제조된다.

[0039]

일반적인 합성 방법:

[0040]

전구체 물질의 요구량을 직접적으로 함께 혼합한다. 이후, 생성 혼합물은, 반응 산물이 형성될 때까지 적어도 50°C의 로 온도(furnace tempearture)에서, 유동 불활성 대기(예를 들면, 아르곤 또는 질소) 또는 주변 대기 (ambient air atmosphere) 중의 하나를 사용하여튜브 로(tube furnace) 또는 챔버 로(chamber furnace)에서 가열된다. 냉각시, 반응 산물은 로에서 제거되고 분말로 분쇄된다.

[0041]

위의 방법을 사용하여, 본 발명의 실시예 1 내지 7에서 제조되어 사용된 활물질들이 아래 표 1에 요약되어 있다.

표 1

[0042]

실시예	목표 화합물 (ID 코드)	출발 물질들	특정 혼합 조건들	로 조건들
1	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0176) XRD 스캔 매개변수 (scan parameters): Cu K α (1.5418Å) $2\theta=5^\circ \sim 60^\circ$ 증분: 0.015° /단계 속도: 0.5 초/단계	0.48g Na_2CO_3 2.20g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.13g 카본 맥아 식초 (Malt vinegar)	출발 물질을 막자 및 모르타르를 사용하여 직접적으로 혼합한 다음, 맥아 식초에 담그고 로에 가열하기 전에 72시간 동안 건조되도록 둔다.	N_2 5°C/분, 430°C 이하, 지속시간: 8시간.
2	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) $2\theta=5^\circ \sim 60^\circ$ 증분: 0.015° /단계 속도: 1.0 초/단계	0.48g Na_2CO_3 4.33g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.13g 카본	출발 물질을 수동 혼합(hand-mixing)하였다.	N_2 5°C/분, 450°C 이하, 지속시간: 8시간.
3	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) $2\theta=5^\circ \sim 60^\circ$ 증분: 0.015° /단계 속도: 0.5 초/단계	1.45g Na_2SO_4 2.84g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	출발 물질을 수동 혼합하였다.	N_2 5°C/분, 430°C 이하, 지속시간: 8시간.

4	Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ (X0224) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) 2 θ =5° ~60° 증분: 0.015° /단계 속도: 0.5 초/단계	1.45g Na ₂ SO ₄ 2.84g FeSO ₄ .7H ₂ O 0.15g 카본	출발 물질을 초미분쇄기 (microniser)에서 균질하게 혼합한 다음, 녹는 점으로 가열하였다.	N ₂ 5°C/분, 400°C 이하, 지속시간: 8시간.
5	Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ (X0960) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) 2 θ =5° ~60° 증분: 0.025° /단계 속도: 1.0 초/단계	0.48g Na ₂ CO ₃ 2.20g Fe ₂ (SO ₄) ₃ .H ₂ O 0.16g 수크로스 (Sucrose)	출발 물질을 5g 아세톤을 사용하여, 초미분쇄기에서 균질화시켰다.	N ₂ 5°C/분, 340°C 이하, 지속시간: 8시간.
6	Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ (X0968) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) 2 θ =5° ~60° 증분: 0.025° /단계 속도: 1.0 초/단계	0.18g Na ₂ CO ₃ 0.24g Na ₂ SO ₄ 0.68g Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0.06g 수크로스	출발 물질을 5g 아세톤을 사용하여, 초미분쇄기에서 균질화시켰다.	N ₂ 5°C/분, 340°C 이하, 지속시간: 8시간.
7	Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ (X0985) XRD 스캔 매개변수: Cu K α (1.5418Å) 2 θ =5° ~60° 증분: 0.025° /단계 속도: 1.0 초/단계	0.48g Na ₂ CO ₃ 1.25g FeSO ₄ .7H ₂ O 2.16g NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O 0.08g 수크로스	출발 물질을 5g 탈이온수를 사용하여 막자 및 모르타르에서 수동으로 혼합하였다.	N ₂ 5°C/분, 340°C 이하, 지속시간: 8시간.

[0043] XRD를 사용한 산물 분석

모든 산물 물질을 지멘스 D5000 분말 회절기(Siemens D5000 powder diffractometer)를 사용하여 X-선 회절 기술로 분석하여 바람직한 목표 물질이 제조되는 것을 확인하고, 산물 물질의 상 순도(phase purity)를 확립하며, 존재하는 불순물의 종류를 결정하였다. 이러한 정보로부터, 단위 전지 격자 매개변수(unit cell lattice parameters)를 결정하는 것이 가능해진다.

[0045] 전기화학 결과

목표 물질들을 리튬 또는 나트륨 금속 애노드 시험 전기화학 전지들에서 시험하여 이들의 비용량을 결정하였고, 또한, 이들이 충방전 주기를 진행하는 전위를 갖는 지에 대한 여부를 확립하였다. 이들 활물질을 함유하는 시험 전기화학 전지들은 다음과 같이 제작된다:

[0047] 리튬 금속 시험 전기화학 전지를 제조하는 일반적인 절차

양극은 활물질, 전도성 카본, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-캐스팅(solvent-casting) 방식으로 제조된다. 사용된 전도성 카본은 수퍼 피(Super P)(제조원: Timcal)이다. PVdF 공중합체(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)가 결합제로서 사용되며, 아세톤이 용매로서 사용된다. 이 후, 상기 슬러리를 유리 위로 캐스팅(casting)하고, 상기 용매를 증발시켜 프리-스탠딩(free-standing) 전극 필름이 형성된다. 이 후, 전극을 약 80°C에서 추가로 건조시킨다. 상기 전극 필름은 다음 성분들: 80 중량% 활물질, 8 중량% 수퍼 피 카본, 및 12 중량% 키나르(Kynar) 2801 결합제를 함유한다. 선택적으로는, 알루미늄 집전체를 사용하여 양극을 접촉시킬 수 있다. 구리 집전체 상의 금속성 리튬은 음극으로 사용될 수 있다. 전해질은 (i) 1:1의 중량비의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC) 중 1M 용액의 LiPF₆; (ii) 1:1의 중량비의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC) 중 1M 용액의 LiPF₆; 또는 (iii) 프로필렌 카보네이트(PC) 중 1M 용액의 LiPF₆ 중의 하나를 포함한다. 전해질에 의해 습윤된 유리 섬유 세퍼레이터(glass fibre separator)(제조원: Whatman, GF/A) 또는 다

공성 폴리프로필렌 세퍼레이터(예를 들면, Celgard 2400)는 양극과 음극 사이에서 개재(interpose)된다.

[0049] 나트륨 금속 시험 전기화학 전지를 제조하는 일반적인 절차

양극은 활물질, 전도성 카본, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-캐스팅(solvent-casting) 방식으로 제조된다. 사용된 전도성 카본은 수퍼 피(Super P)(제조원: Timcal)이다. PVDF 공중합체(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)가 결합제로서 사용되며, 아세톤이 용매로서 사용된다. 이 후, 상기 슬러리를 유리 위로 캐스팅(casting)하고, 상기 용매를 증발시켜 프리-스탠딩(free-standing) 전극 필름이 형성된다. 이 후, 전극을 약 80 °C에서 추가로 건조시킨다. 상기 전극 필름은 다음 성분들: 80 중량% 활물질, 8 중량% 수퍼 피 카본, 및 12 중량% 키나르(Kynar) 2801 결합제를 함유한다. 선택적으로는, 알루미늄 집전체를 사용하여 양극을 접촉시킬 수 있다. 구리 집전체 상의 금속성 리튬은 음극으로 사용될 수 있다. 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC) 중 0.5M 용액의 NaClO_4 를 포함한다. 전해질에 의해 습윤된 유리 섬유 세퍼레이터(glass fibre separator)(제조원: Whatman, GF/A) 또는 다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에서 개재(interpose)된다.

[0051] 전지 시험

전지들을 두 가지 방식 중의 하나로 시험한다:

(i) **정전류 주기(Constant Current Cycling)**. 전지는 미리 정해진 전압 제한치 사이의 주어진 전류 밀도로 순환된다. 시판용 전지 사이클러(battery cycler)(제조사: Maccor Inc., 미국 오클라호마주 털사 소재)를 사용한다. 충전 중에는, 나트륨(리튬) 이온들이 활물질로부터 추출된다. 방전 중에는, 나트륨(리튬) 이온들이 활물질로 재-삽입된다.

(ii) **전기화학 전압 분광학 (Electrochemical Voltage Spectroscopy: EVS)**.

고해상도 전기화학 측정을 전기화학 전압 분광학(EVS) 기술을 사용하여 수행한다. EVS는 전압 단계 방법으로, 조사중인 전기화학 시스템용 개회로 전압 곡선(open circuit voltage curve)에 근접한 고해상도를 제공한다. 미분 용량 데이터(differential capacity data)는 인터칼레이션 시스템(intercalation system)에서 순서-비순서(order-disorder) 및 구조적 정렬 현상의 효과적인 특성을 가능하게 함을 입증하였다. 상기 EVS 방법은 충방전을 위한 C/20 속도와 거의 동등하다.

전기화학 결과:

[0057] 실시예 1에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과

도 1B를 참조한다. 전지 #112032는 상기 기재된 실시예 1에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 활물질(X0176)에 대한 정전류 주기 데이터를 도시한다. 상기 제조된 전지의 개회로 전압(Open Circuit Voltage: OCV)은 리튬(Li) 대비 3.37 V이었다. 정전류 데이터를, 리튬 금속 상대 전극을 사용하여 전압 제한치 1.00 내지 4.20 V 사이에서 약 0.01 mA/cm^2 의 전류 밀도로 수집하였다. 상한 전압 제한치를 후속 주기에서 0.1 볼트(V)씩 증가시켰다. 상기 시험은 상온에서 수행되었다. 전지의 초기 충전 동안 나트륨 이온들이 활물질로부터 추출되는 것으로 나타난다. 42 mAh/g 의 물질 비용량과 동등한 전하가 활물질로부터 추출된다.

열역학을 고려하면, 초기 충전 공정 동안 나트륨이 상기 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 활물질로부터 추출되고, 전해질이 유입되며, 이후 리튬 금속 애노드 상에 치환 도금(displacement 'plated')(즉, 더 많은 리튬이 전해질 내로 방출됨)될 것으로 예측된다. 따라서, 전지의 후속 방전 동안에는, 리튬 및 나트륨 이온의 혼합이 활물질 내로 재-삽입되는 것으로 추정된다. 상기 재-삽입 공정은 40 mAh/g 에 상응하며, 이는 이온 추출-삽입 공정의 가역성(reversibility)을 의미한다. 또한, 충방전 곡선의 전반적으로 대칭적인 특성은 상기 시스템의 뛰어난 가역성을 나타낸다.

전지의 후속 주기는 상기 이온 추출-삽입 반응의 가역성을 보여준다. 상한 전압 제한치가 증가할수록, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 구조내에서 더 많은 나트륨 이온이 접근하는 것이 가능해진다. 도 1C에서 도시된 바와 같이, 리튬(Li) 대비 전압 범위 3.0 내지 4.6 V 내에서, 72 mAh/g 의 가역적 방전 비용량이 달성된다. 또한, 전압 이력(voltage hysteresis) 정도(즉, 충방전 공정 사이의 전압차)는 상당히 작으며, 추출-삽입 반응의 뛰어난 동력학(kinetics)을 의미한다. 이는 고율 활물질 생산에 유용한 중요한 특성이다.

[0061] 실시예 2에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과

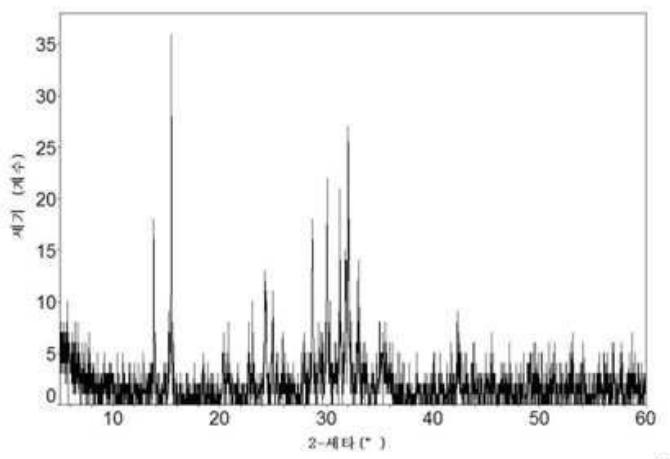
- [0062] 상기 실시예 2에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126)에 대한 도 2B(전지 #111066)는, 상기 물질에 대한 제1 주기 EVS 시험을 도시한다. 충전(나트륨(Na) 이온 추출) 공정은 약 42 mAh/g의 비전하 용량과 동등하다. 또한, 후속 방전 공정(나트륨(Na) 이온 삽입)은 상기 물질의 뛰어난 쿨롱(전하) 가역성을 나타내는 42 mAh/g의 비용량을 입증한다. 충전과 방전 사이의 전압 이력은 상당히 작으며, 이는 충방전 공정의 뛰어난 동력학을 의미한다. 도 2C에 도시된 미분 용량 프로파일의 대칭적인 특성으로 상기 물질의 뛰어난 충방전 가역성이 확인된다.
- [0063] 실시예 3에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과
- [0064] 도 3B(전지 #201009)는, EC/DMC 중 1M LiPF_6 에서, 리튬(Li)[4.5 V의 윈도우 오프닝(window opening)] 대비 3.0 내지 4.2V의 전압 범위로 실시예 3에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)의 전극 전위 대 누계 비용량을 도시한다. 활물질이, 리튬(Li) 대비 3.0 내지 4.5 V의 전압 범위에서 약 46mAh/g(4차 방전)의 방전 비용량임을 입증하고, 상기 물질의 충방전 가역성을 확인한다.
- [0065] 도 3C는 EC/DMC 중 1M LiPF_6 에서, 리튬(Li)(4.6 V의 윈도우 오프닝) 대비 3.0 내지 4.2V의 전압 범위로 실시예 3에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)의 정전류 주기(방전 비용량 대 주기 수)를 도시한다. 또한, 활물질이, 리튬(Li) 대비 3.0 내지 4.5 V의 전압 범위에서 약 46mAh/g(4차 방전)의 방전 비용량임을 입증한다.
- [0066] 실시예 4에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과
- [0067] 도 4B(전지 #201022)는, EC/DMC 중 1M LiPF_6 에서, 리튬(Li)[4.5 V의 윈도우 오프닝(window opening)] 대비 3.0 내지 4.2V의 전압 범위로 실시예 4[전극 전위 대 누계 비용량]에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)의 정전류 주기를 도시한다. 활물질이, 리튬(Li) 대비 3.0 내지 4.5 V의 전압 범위에서 약 45mAh/g(4차 방전)의 방전 비용량임을 입증하고, 상기 물질의 충방전 가역성을 확인한다.
- [0068] 도 4C는 EC/DMC 중 1M LiPF_6 에서, 리튬(Li)(4.6 V의 윈도우 오프닝) 대비 3.0 내지 4.2V의 전압 범위에서 실시예 4에 의해 제조된 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)의 정전류 주기(방전 비용량 대 주기 수)를 도시한다. 또한, 활물질이, 리튬(Li) 대비 3.0 내지 4.5 V의 전압 범위에서 약 45mAh/g(4차 방전)의 방전 비용량임을 입증한다.
- [0069] 실시예 5에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과
- [0070] 도 5B 및 도 5C는 프로필렌 카보네이트 중 0.5M NaClO_4 의 전해질에서, 나트륨(Na) 대비 2.00 내지 4.20 V의 전압 범위로 수행한, 활물질 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960) 전지 #212012의 정전류 시험을 도시한다. 상기 제조된 전지의 개회로 전압(OCV)은 나트륨(Na) 대비 3.17 V이었다. 정전류 데이터를, 나트륨 금속 상대 전극을 사용하여, 나트륨(Na) 대비 전압 제한치 2.00 내지 4.20 V 사이에서 약 0.02 mA/cm^2 의 전류 밀도로 수집하였다. 상기 시험은 30 °C에서 수행되었다.
- [0071] 도 5B는 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 및 누계 비용량(단위: mAh/g) 사이의 관계를 도시한다. 도 5C는 제2 정전류 주기에 대한 미분 용량(C/V) 및 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 사이의 관계를 도시한다. 제1 충전 공정 동안에는, 88 mAh/g의 활물질 비용량이 달성된 반면, 제1 방전 공정 동안에는, 49 mAh/g의 활물질 비용량이 달성되었다.
- [0072] 충방전 곡선의 전반적으로 대칭적인 특성은 상기 시스템의 뛰어난 가역성을 나타낸다. 전압 이력 정도(즉, 충방전 공정 사이의 전압차)는 상당히 작으며, 추출-삽입 반응의 뛰어난 동력학(kinetics)을 의미한다. 이는 고율 활물질 생산에 유용한 중요한 특성이다. 추가로, 미분 용량 프로파일의 대칭적인 특성은 이온 삽입/추출 반응의 가역성을 나타낸다.
- [0073] 실시예 6에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과
- [0074] 도 6B 및 도 6C는 프로필렌 카보네이트 중 0.5M NaClO_4 의 전해질에서, 나트륨(Na) 대비 전압 범위 2.50 내지 4.20 V로 수행한, 활물질 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968) 전지 #211083의 정전류 시험을 도시한다. 상기 제조된 전지의 개회로 전압(OCV)은 나트륨(Na) 대비 3.14 V이었다. 정전류 데이터를, 나트륨 금속 상대 전극을 사용하여, 나트륨(Na) 대비 전압 제한치 2.50 내지 4.20 V 사이에서 약 0.02 mA/cm^2 의 전류 밀도로 수집하였다. 상기 시험은 30 °C에서 수행되었다.

- [0075] 도 6B는 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 및 누계 비용량(단위: mAh/g) 사이의 관계를 도시한다. 도 6C는 제2 정전류 주기에 대한 미분 용량(C/V) 및 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 사이의 관계를 도시한다. 제1 충전 공정 동안에는, 88 mAh/g의 활물질 비용량이 달성된 반면, 제1 방전 공정 동안에는, 60 mAh/g의 활물질 비용량이 달성되었다.
- [0076] 충방전 곡선의 전반적으로 대칭적인 특성은 상기 시스템의 뛰어난 가역성을 나타낸다. 전압 이력 정도(즉, 충방전 공정 사이의 전압차)는 상당히 작으며, 충방전 공정 사이의 동력학(kinetics)을 의미한다. 이는 고율 활물질 생산에 유용한 중요한 특성이다. 추가로, 미분 용량 프로파일의 대칭적인 특성은 이온 삽입/추출 반응의 가역성을 나타낸다.
- [0077] 실시예 7에 의해 제조된 활물질에 대한 전기화학 결과
- [0078] 도 7B 및 도 7C는 프로필렌 카보네이트 중 0.5M NaClO₄의 전해질에서, 나트륨(Na) 대비 전압 범위 2.50 내지 4.20 V로 수행한, 활물질 Na₂Fe(SO₄)₂(X0985) 전지 #212012의 정전류 시험을 도시한다. 상기 제조된 전지의 개회로 전압(OCV)은 나트륨(Na) 대비 3.21 V이었다. 정전류 데이터를, 나트륨 금속 상대 전극을 사용하여, 나트륨(Na) 대비 전압 제한치 2.50 내지 4.20 V 사이에서 약 0.02 mA/cm²의 전류 밀도로 수집하였다. 상기 시험은 30 °C에서 수행되었다.
- [0079] 도 7B는 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 및 누계 비용량(단위: mAh/g) 사이의 관계를 도시한다. 도 7C는 제2 정전류 주기에 대한 미분 용량(C/V) 및 전극 전위(V 대 나트륨 기준) 사이의 관계를 도시한다. 제1 충전 공정 동안에는, 74 mAh/g의 활물질 비용량이 달성된 반면, 제1 방전 공정 동안에는, 51 mAh/g의 활물질 비용량이 달성되었다.
- [0080] 충방전 곡선의 전반적으로 대칭적인 특성은 상기 시스템의 뛰어난 가역성을 나타낸다. 전압 이력 정도(즉, 충방전 공정 사이의 전압차)는 상당히 작으며, 충방전 공정 사이의 동력학(kinetics)을 의미한다. 이는 고율 활물질 생산에 유용한 중요한 특성이다. 추가로, 미분 용량 프로파일의 대칭적인 특성은 이온 삽입/추출 반응의 가역성을 나타낸다.

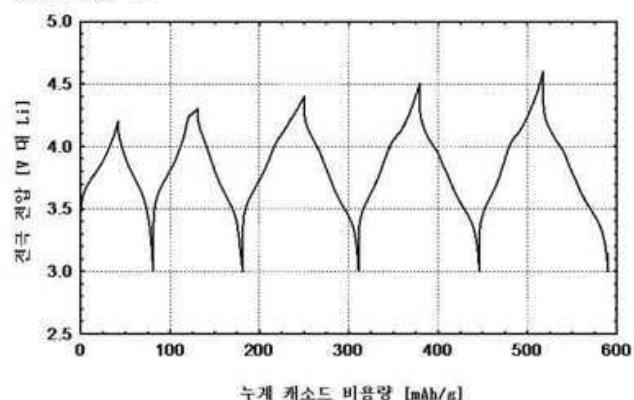
도면

도면1

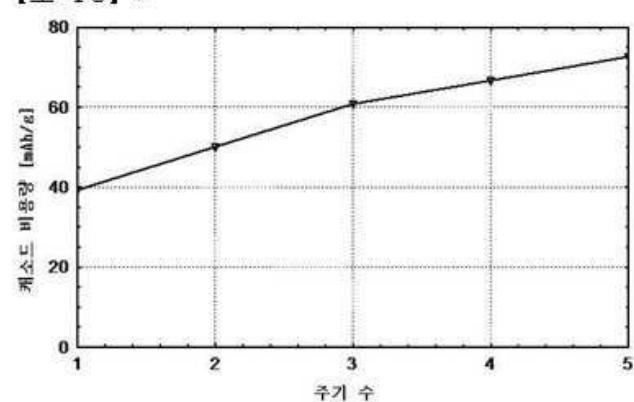
【도 1A】



【도 1B】

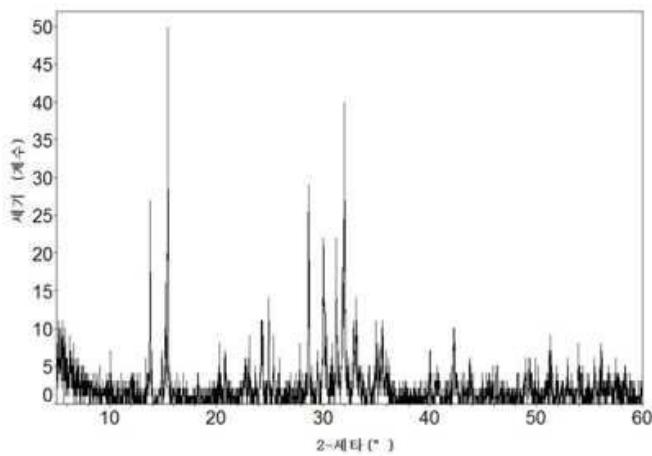


【도 1C】

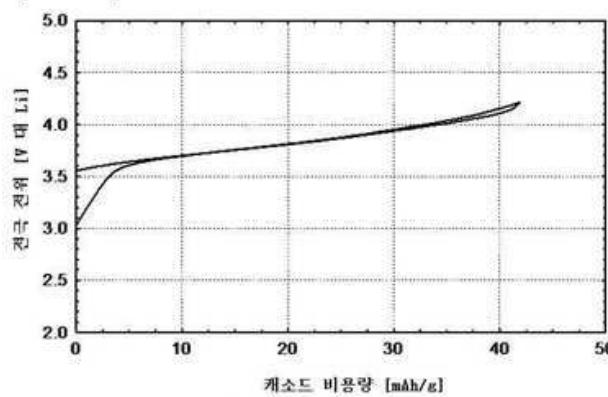


도면2

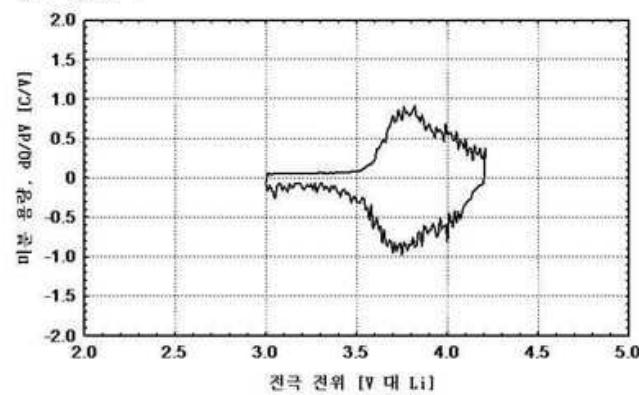
【도 2A】



【도 2B】

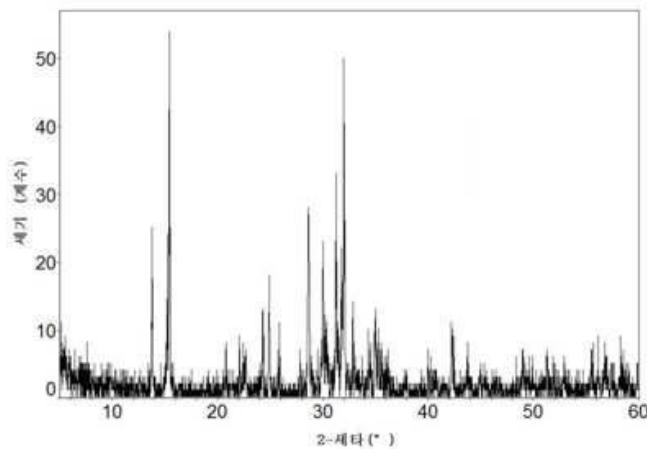


【도 2C】

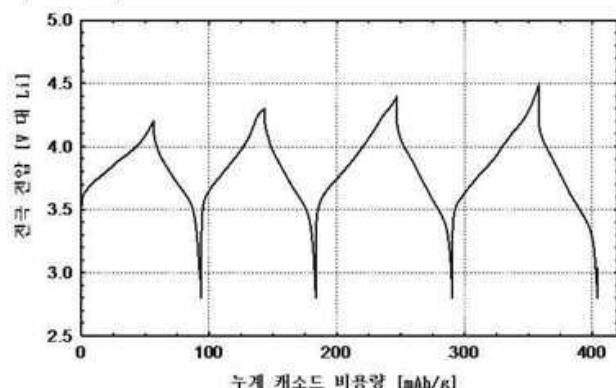


도면3

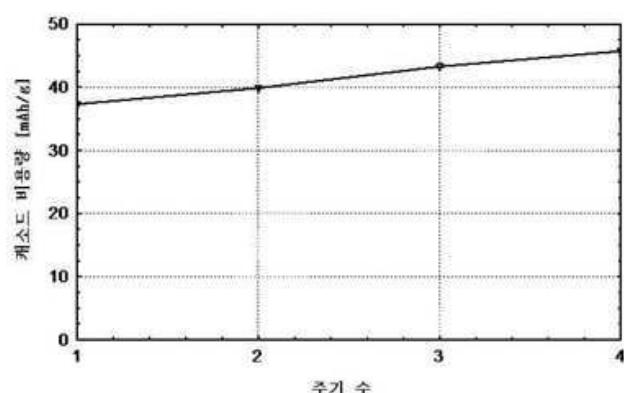
【도-3A】



【도-3B】

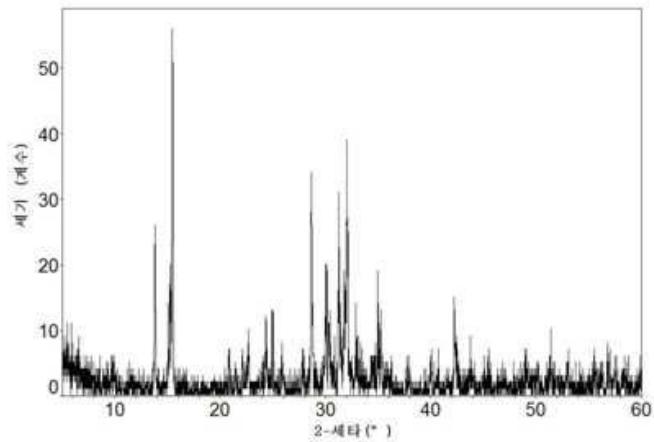


【도-3C】

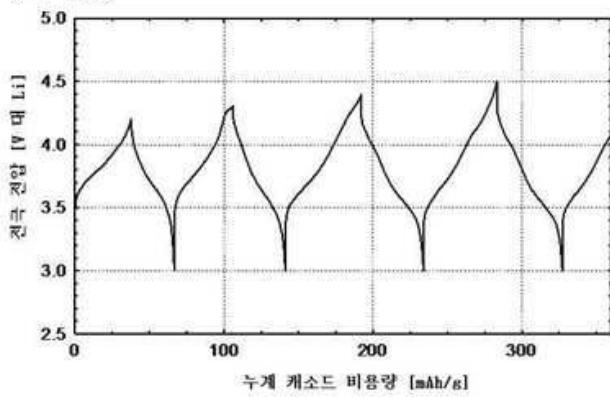


도면4

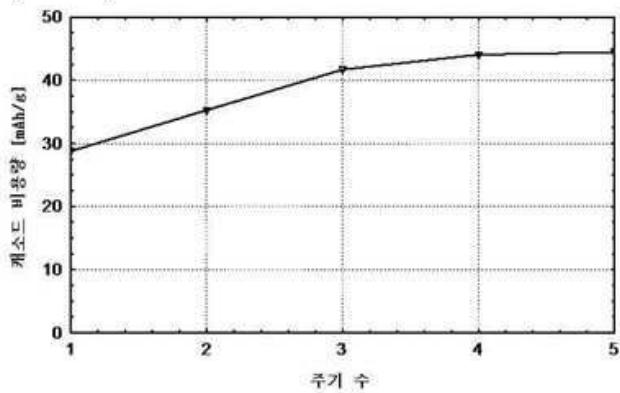
【도-4A】



【도-4B】

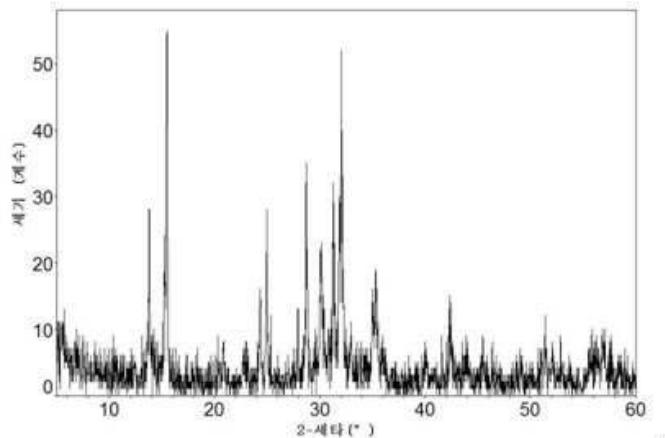


【도-4C】

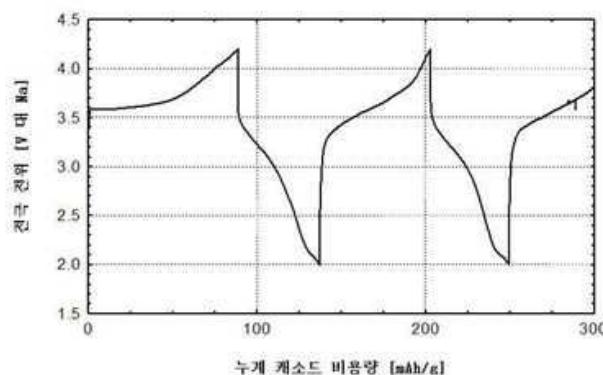


도면5

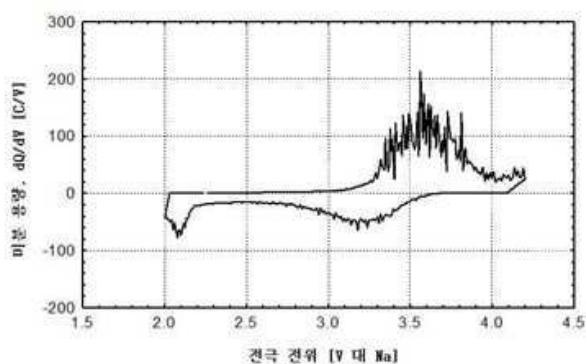
【도 5A】



【도 5B】

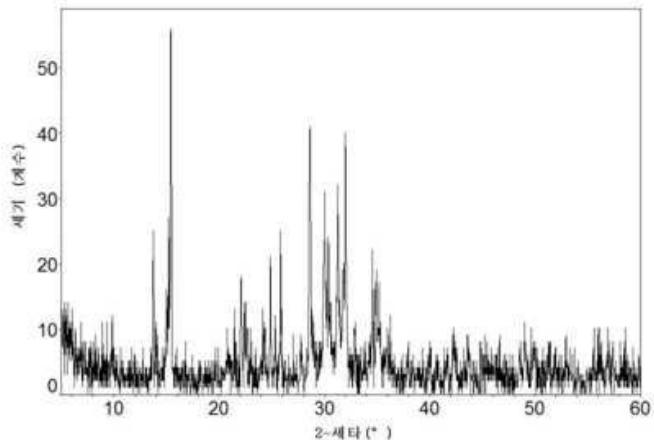


【도 5C】

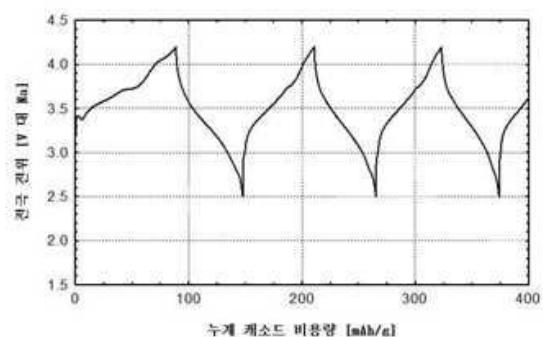


도면6

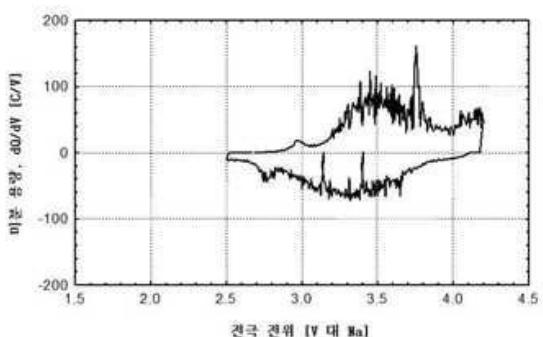
【도 6A】



【도 6B】

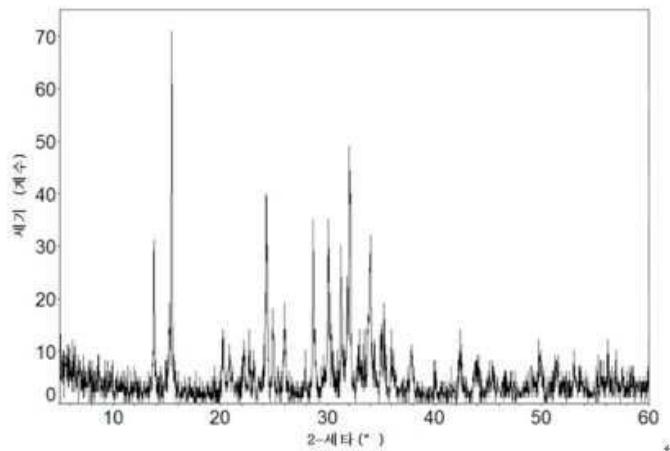


【도 6C】

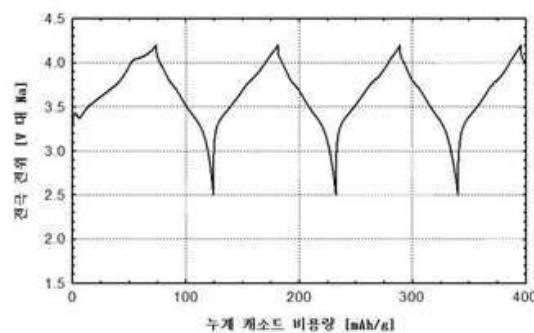


도면7

【도 7A】



【도 7B】



【도 7C】

