



등록특허 10-2743837



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월17일

(11) 등록번호 10-2743837

(24) 등록일자 2024년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 25/455 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

C01B 25/455 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7011926

(22) 출원일자(국제) 2016년10월13일

심사청구일자 2021년09월17일

(85) 번역문제출일자 2018년04월26일

(65) 공개번호 10-2018-0072708

(43) 공개일자 2018년06월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/074597

(87) 국제공개번호 WO 2017/064189

국제공개일자 2017년04월20일

(30) 우선권주장

1559709 2015년10월13일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030086348 A*

JP2014179317 A*

KR1020090120476 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에프 옥스 에너지
시스 엘터네이티브즈

프랑스 파리 에프-75015 바띠멍 르 뽀낭 데 뒤
르블랑 25

쎄뜨레 나티오날 데 라 르세르쉬 생띠끄

프랑스 75016 파리 뒤 미셀 엔지 3

유니베르시떼 드 피까르디 줄 베른

프랑스 아미앵 슈망 뒤 툴 80025

(72) 발명자

홀 니키타

프랑스, 38000 그르노블, 40 비스 뒤 드 모르티에

보울리뉴 실뱅

프랑스, 80000 아미앵, 37 블러바드 드'알자스-로
렌

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 18 항

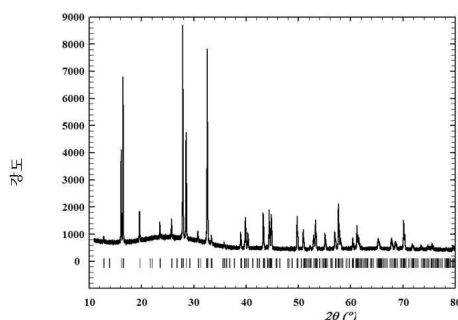
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 미립자 물질의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 물질의 제조방법에 관한 것으로, 적어도 하기로 구성된 단계를 포함한다: a) 원소 탄소의 부재시 및 적어도 하나의 인산염-음이온 전구체의 존재 시에 바나듐 인산염인 VPO₄를 형성하기 위하여 환원성 분위기 하에서 산화 바나듐인 V₂O₅를 환원하는 단계; 및 b) 불활성 분위기 하에서, Na₃V₂(PO₄)₂F₃ 화합물을 형성하기 위하여 단계 a)에서 수득된 VPO₄ 물질과 유효한 양의 불화 나트륨인 NaF, 및 원소 탄소의 원천인 적어도 하나의 탄화수소-계 및 산소-함유 화합물의 혼합물을 상기 혼합물의 하소에 적합한 온도 조건 하에 노출시키는 단계. 추가로 본 발명은 본 발명에 따른 물질을 사용한 전극 물질, 전극 및 이차 나트륨 전지에 관한것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)

(72) 발명자

크로기넥 로렌스

프랑스, 33650 세인트 셀브, 15 비스 루트 드'안드
롱

로노아 세바스티엔

프랑스, 38100 그르노블, 18 뤼 앙드레 리보이레

마스켈리어 크리스티안

프랑스, 80440 보베스, 21 뤼 드 코망단트 잔

시모닌 로이에크

프랑스, 38470 비네이, 263 슈망 듀 리프

명세서

청구범위

청구항 1

a) 원소 탄소의 부재시 및 적어도 하나의 인산염-음이온 전구체의 존재 시에 바나듐 인산염, VPO_4 를 형성하기 위하여 환원성 분위기(reducing atmosphere) 하에서 산화 바나듐, V_2O_5 를 환원하는 단계, 및

b) 불활성 분위기 하에서, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 화합물을 형성하기 위하여 단계 a)에서 수득된 VPO_4 물질과 유효한 양의 불화 나트륨, NaF, 및 원소 탄소의 원천(source)인 적어도 하나의 탄화수소-계 및 산소-함유 화합물의 혼합물을 상기 혼합물의 하소에 적합한 온도 조건 하에 노출시키는 단계

로 구성된 단계들을 적어도 포함하는 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질의 제조 방법으로서,

상기 단계 a)와 상기 단계 b) 사이에 기계적 압축 단계가 없는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환원성 분위기는 환원제로 2수소(dihydrogen)를 사용하는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 인산염-음이온 전구체는 H_3PO_4 , $H(NH_4)_2PO_4$ 및 $H_2NH_4PO_4$ 로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 a)는 2 부피% 2수소로 풍부화된(enriched) 아르곤 분위기 하에서, 800 °C의 온도에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 b)의 상기 탄화수소-계 및 산소-함유 화합물은 당 및 탄수화물로부터 선택되는 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 b)의 상기 하소는 800 °C 불활성 분위기 하에서 수행되는 것인, 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질은 2 μm 미만의 평균 치수를 가지며 응집체(aggregate)의 구성 입자인 일차 입자 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

2 μm 미만의 평균 치수를 가진 일차 입자로 이루어지고 전도성 탄소로 표면-코팅된 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질로서,

상기 물질은 하기 격자 상수(lattice parameter)를 갖는 Amam 공간 그룹(space group)의 사방정계 격자(orthorhombic lattice)를 갖는, 물질:

- a는 9.028 내지 9.030이고,

- b는 9.044 내지 9.046이고,

- c는 10.749 이상이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%의 전도성 탄소를 함유하는, 물질.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 입자는 응집체 형태인, 물질.

청구항 12

제9항에 있어서, 적어도 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적(specific surface area)을 갖는, 물질.

청구항 13

제9항에 있어서, 최대 1 중량%의 V^{4+} 양이온 함량을 갖는, 물질.

청구항 14

제9항에 있어서, 제1항에 정의된 방법에 따라 수득되는, 물질.

청구항 15

전극 활성 물질로서 제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 정의된 물질을 사용하여, 전극 활성 물질을 제조하는 방법.

청구항 16

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 정의된 적어도 하나의 물질을 포함하는 전극 활성 물질.

청구항 17

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 정의된 물질로 완전히 또는 부분적으로 이루어진 전극.

청구항 18

제17항에 있어서, 또한 중합체 또는 결합체를 포함하는, 전극.

청구항 19

제17항에서 청구된 전극을 포함하는 2차 나트륨 또는 나트륨-이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 분야에 관한 것이다. 본 발명은 이차전극용, 특히 나트륨-이온 전지의 캐소드용 활성 물질을 제조하는 방법을 제공하는 것을 더 특별히 목적으로 한다.

배경 기술

[0002] 리튬-이온 전지에 대한 요구는 휴대 전화 및 전기 자동차와 같은 다양한 전자 장치에서의 사용의 관점에서 최근 증가되어왔다. 그러나, 리튬계 화합물은 비교적 비싸고 천연 리튬 자원은 지구상에 불균등하게 분포되어 있으며 소수의 국가에 위치해있기 때문에 접근하기가 쉽지 않다. 따라서 이 요소에 대한 대안을 찾아왔다. 이 목적을 위해, 나트륨-이온 전지가 개발되었다. 나트륨은 사실 매우 풍부하고 균일하게 분포되어 있으며, 유리하게 비독성이며 경제적으로 더 유리하다.

[0003] 그러나, Na^+/Na 커플의 산화 환원 전위(redox potential)는 -2.71V vs. ESH 이고, 따라서 3배의 몰 질량에 대해 Li^+/Li 커플의 산화 환원 전위 (-3.05V vs. ESH)보다 크다. 이러한 특수성은 호스트 물질(host material)의 선

택을 어렵게 한다. 최근, NaVPO_4F 물질은 나트륨-이온 전지의 캐소드 물질로 제안되어왔다. 마찬가지로, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 는 그 전기화학적 성능 수준의 관점에서 특히 유리한 물질임이 증명되었다.

[0004] 따라서 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질의 제조 방법이 개발되어왔다. 통상적으로, V_2O_5 는 인산 또는 후자의 전구체 존재 시 환원되어 VPO_4 를 형성하고, 후자는 NaF 의 존재 시 불활성 대기 하에서 하소되어 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 를 형성한다.

[0005] V_2O_5 환원의 첫 번째 단계에 관하여, 몇 가지 대안을 현재 사용할 수 있다. 그러나, 이들 중 어느 것도 실제로 상당한 양의 제조로 추정될 수 없으며, 따라서 공업적 규모로 사용하기에는 적합하지 않다.

[0006] 따라서, Barker et al.은 미국 특허 제6,872,492호에서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 카본 블랙을 혼합하여 V_2O_5 환원을 수행하는 것을 제안한다. 이 통상적인 방법은 원소 탄소를 환원제로서 사용한다. 이 환원 방법은 탄소열 환원(carbothermic reduction)으로도 알려져 있다. 환원제로서 원소 탄소의 사용은 두 가지 측면에서 유리하다. 첫째로, 자연적으로 우수한 도체인 원소 탄소는 V_2O_5 와 관련하여 효과적인 환원제인 것으로 입증된다. 또한, 초과 사용은 우수한 전도성을 갖는 복합 재료의 형성을 야기한다. 그러나, 이와 같이 수득된 물질은 크기가 수 마이크로미터인 일차 입자(primary particle)의 응집체(aggregate) 형태이다.

[0007] 또한 전구체들이 다같이 극히 가깝다는 사실은 열처리 동안 더 나은 반응성과 탄소의 역할 감소의 최적화를 허용함을 주의해야 한다. 이러한 목적을 위해, 이 종래의 방법은 두 압축 단계를 필요로 한다: VPO_4 의 형성을 야기하는 첫 번째 하소 반응 전에 수행되는 첫 번째 단계는 전구체 사이의 반응성 및 탄소에 의한 동질적 환원을 촉진시킬 수 있고, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 형성을 야기하는 두 번째 하소 반응 전의 두 번째 단계는 반응성을 촉진시키고, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 형성을 허용하는 어닐링(annealing) 또는 냉각 중에 산화의 원천(source)이 될 수 있는 대기와의 접촉을 최소화한다. 또한 일차 입자의 너무 큰 성장을 피할 수 있게 한다. 그러나, 이러한 압축 단계는 산업적 관점에서 꼭 바람직하지는 않다.

[0008] 더욱이, 이하의 실시예 3에 도시된 바와 같이, 압축 단계 없이 탄소열 환원의 실시는 보다 적은 전기화학적 성질을 갖는 물질을 초래한다.

[0009] 탄소열 환원에 대한 대안은 아르곤으로 희석된 형태의 환원제로서 수소의 사용을 선호한다. 따라서, Chihara et al. (참고 문헌 1)은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 존재시 수소 부피에 의해 5%로 희석된 아르곤 분위기(atmosphere of argon) 하에서 V_2O_5 의 환원 단계를 고려한다. 이와 같이 형성된 VPO_4 물질을 NaF 와 혼합하고, 전체를 압축한 후 하소시켜 예상되는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 를 형성한다. 그러나, 이 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질의 탄소 농축(carbon enrichment) 단계는 유리한 전도성을 부여하기 위해 그 다음에 필요하다. 따라서, 이러한 실시양태 또한 산업 규모로 사용하기에는 부적합한 것으로 입증되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 결과적으로, 산업 규모상 실시예에 적합하고, 따라서 적어도 100 g의 생산 규모에서 이 물질의 생산에 적합하고, 산업적 규모의 실행에 적합한 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 제조 방법의 필요성이 남아있다.

[0011] 중간 생성물을 치밀화(densifying)하기 위한 압축 단계를 요구하지 않는 방법의 필요성 또한 남아있다.

[0012] 유리하게 또는 개선된 전기화학적 성능 수준도 갖는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질을 수득하는 것을 가능하게 하는 방법의 필요성 또한 남아있다.

[0013] 본 발명의 목적은 이러한 필요성을 정확하게 충족시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 따라서, 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질의 제조 방법에 관한 것으로, 적어도 하기로 구성된 단계를 포함한다.

[0015] a) 바나듐 인산염인 VPO_4 를 형성하기 위해 원소 탄소의 부재시 및 적어도 하나의 인산염-음이온 전구체의 존재시

환원성 분위기(reducing atmosphere) 하에 산화 바나듐인 V_2O_5 의 환원 단계, 및

- [0016] b) 불활성 분위기 하에서, 상기 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 화합물을 형성하도록 단계 a)에서 수득된 VPO_4 물질과 유효한 양의 불화 나트륨인 NaF, 및 원소 탄소의 원천인 적어도 하나의 탄화수소-계(hydrocarbon-based) 및 산소-함유 화합물의 혼합물을 상기 혼합물의 하소에 적합한 온도 조건 하에 노출시키는 단계.
- [0017] 본 발명의 방법에 따라, $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질은 분말 상태로 수득된다. 더 구체적으로, $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질은 2 μm 미만의 평균 치수를 가지며 응집체의 구성 입자인 일차 입자 형태로 존재한다.
- [0018] 유리하게, 응집체의 평균 크기는 25 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만, 및 특히 3 내지 10 μm 이고, 상기 응집체를 형성하는 일차 입자의 평균 치수는 200 nm 내지 2000 nm, 바람직하게는 200 내지 600 nm이다.
- [0019] 예상치 못하게, 본 발명자들은 NaF 및 원소 탄소 유기 전구체의 존재 하에 VPO_4 하소 단계를 수행하는 것이 상기 언급된 모든 기대를 구체적으로 충족시킬 수 있음에 특히 주목해왔다.
- [0020] 더 특별히, 본 발명에 따른 물질은 다음의 격자 상수(lattice parameter)를 갖는 $Aman$ 공간 그룹(space group)의 사방정계 격자(orthorhombic lattice)에서 결정화된다:
- [0021] - a는 9.028 내지 9.030, 바람직하게는 실질적으로 9.029와 같고,
- [0022] - b는 9.044 내지 9.046, 바람직하게는 실질적으로 9.045와 같고,
- [0023] - c는 10.749 이상이며 바람직하게는 실질적으로 10.751과 같다.
- [0024] 우선, 이러한 유기 전구체의 사용은 환원성 분위기 하에서 및 원소 탄소의 부재 하에 V_2O_5 의 환원을 고려할 수 있게 한다.
- [0025] 본 발명에 따른 방법은 통상적으로 요구되는 기계적 압축 작업을 생략할 수 있게 하고, 생산 배치(batch) 당 100g을 초과하는 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 의 양을 생산하는 데 효율적임을 입증함으로써, 산업 규모상 실시예에 적합하게 만든다.
- [0026] 본 발명에 따라 수득된 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질은 유리하게는 100g 이상의 스케일에서 탄소열 환원을 필요로 하는 방법의 말기에 수득된 물질과 비교하여 현저히 감소된 미립자 크기를 갖는다. 이 감소된 크기는 후자가 전극의 활성 물질로서 사용될 때 물질에서의 이온 확산에 특히 유리하다.
- [0027] 본 발명에 따라 수득된 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질은 유리하게는 적어도 1 m^2/g 및 바람직하게는 3 m^2/g 내지 20 m^2/g 범위의 BET 비표면적(specific surface area)을 갖는다.
- [0028] 더욱이, $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질을 이루는 응집체를 구성하는 일차 입자는 상기 물질의 전도성을 현저하게 증가시킬 수 있는 원소 탄소의 코팅을 갖는다.
- [0029] 마지막으로, 제1단계 동안 환원 분위기는 V^{5+} 의 V^{3+} 로의 환원을 증가시킬 수 있게 하고, 제2단계 동안 원소 탄소 전구체의 존재는 V^{3+} 이온의 V^{4+} 로의 산화를 가능한 많이 제한할 수 있게 하고 일차 입자의 성장을 제한하여 물질의 전기화학적 성능 수준을 증가시킨다.
- [0030] 예상치 못하게, 본 발명에 따른 방법은 따라서 높은 V^{3+} 이온 함량 아니면 낮은 V^{4+} 함량을 갖는 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질을 수득할 수 있게 한다. 이러한 증가된 V^{3+} 이온 함량 및 낮은 V^{4+} 함량과 관련하여, 본 발명에 따라 수득된 물질의 전기화학적 성능 수준은 특히 실시예 3에서 확인된다.
- [0031] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따라, 본 발명은 2 μm 미만, 특히 200 nm 내지 2000 nm, 바람직하게는 1 μm 미만, 및 한층 더 특히 200 내지 600 nm의 평균 치수를 가진 일차 입자로 이루어지고 전도성 탄소에 표면-코팅된 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명에 따른 $Na_3V_2(PO_4)2F_3$ 물질은 더 특별히, 다음의 격자 상수를 갖는 $Aman$ 공간 그룹의 사방정계 격자를 갖는다:

- [0033] - a는 9.028 내지 9.030, 바람직하게는 실질적으로 9.029와 같고,
- [0034] - b는 9.044 내지 9.046, 바람직하게는 실질적으로 9.045와 같고,
- [0035] - c는 10.749 이상이며 바람직하게는 실질적으로 10.751과 같다.
- [0036] 전도성 탄소는 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 비율로 존재한다.
- [0037] 일차 입자는 응집체의 형태로 물질 내에 존재한다.
- [0038] 이러한 화합물은 이차 전지, 특히 나트륨 또는 나트륨-이온 전지용 전극의 활성 물질로서 특히 유리한 것으로 입증된다.
- [0039] 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 본 발명에 따른 화합물을 전극 물질, 특히 나트륨 또는 나트륨-이온 배터리용 양극 물질로서의 사용에 관한 것이다. 또한, 이러한 전극 물질 및 이렇게 형성된 전극에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명의 주제는 위에서 정의된 전극 물질을 포함하는 나트륨 또는 나트륨-이온 전지이다.
- [0040] 전극은 본 발명에 따라 수득된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질, 중합체 또는 결합체 및 임의로 탄소계 화합물과 같은 추가적인 전도성 화합물을 포함한다.
- [0041] 본 발명에 따른 화합물을 전극 물질로서 사용하는 것은 여러 측면에서 유리한 것으로 입증된다.
- [0042] 우선, 본 발명에 따라 형성된 전극은 축전지의 제조를 위해 특히 요구되는 특성인 우수한 유연성 및 경도(lightness, 輕度)를 갖는다.
- [0043] 그들은 우수한 화학적, 열적 및 전기화학적 안정성을 갖는다.
- [0044] 본 발명에 따른 화합물, 그의 제조 방법 및 그의 용도의 다른 특징, 변형 및 이점은 본 발명의 비제한적인 예시로 제공되는 하기의 설명, 실시예 및 도면을 읽음으로써 더욱 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1: VPO_4 로부터 실시예 1에서 합성된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 X-선 회절 특성화(characterization) (H_2 에 의한 환원)
- 도 2: Ar/H_2 /셀룰로스 경로를 통한 실시예 1에 따라 수득된 본 발명에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질 (NVPF-HC)의 SEM 사진.
- 도 3: 실시예 2에 따른 탄소열 환원에 의해 제조된 본 발명에 따르지 않는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질 (NVPF-CB)의 SEM 사진.
- 도 4: 실시예 2 (진한 회색 선)의 NVPF-CB의 전기화학적 성능 수준 및 실시예 1 (연한 회색 선)의 NVPF-HC 물질.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 본 발명에 따른 제조 방법
- [0047] a) 산화 바나듐 환원
- [0048] 전술한 바와 같이, 본 방법의 제1단계는 환원 분위기 하에서 V_2O_5 물질의 환원을 필요로 한다.
- [0049] 본 발명의 목적을 위해, 환원 분위기라는 용어는 이 분위기 하에서 수행되는 반응에 대해 환원 효과를 제공할 수 있는 가스 또는 가스 혼합물을 나타낸다.
- [0050] 이 환원은 원소 탄소의 부재 하에 본 발명에 따라 수행된다.
- [0051] 이와 관련하여, 본 발명에 따라 고려되는 환원 단계는 탄소열 환원과 상이하다.
- [0052] 따라서, 산화 바나듐, 특히 카본 블랙과 같은 원소 탄소의 환원에 적합한 실험 조건 하에서는 환원제로서 사용하지 않는다.
- [0053] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 환원제로서 2수소(dihydrogen)를 사용한다.

- [0054] 따라서, 본 발명에 따라 고려되는 환원 분위기는 유리하게는 전체적으로 또는 부분적으로 수소로 이루어진다. 따라서, 예를 들어 아르곤 또는 질소와 같은 하나 이상의 다른 불활성 가스로 희석된 순수한 2수소 또는 2수소 일 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 부피에 대해 98% : 2%의 비율로 각각 존재하는 아르곤 및 2수소의 혼합물일 수 있다.
- [0056] 인산염-음이온 전구체와 관련하여, 이는 환원 실험 조건 하에서 인산염 음이온을 생성할 수 있는 화합물이다. 일반적으로, 이는 하나 이상의 인산염 음이온, 하나 이상의 양이온, 예컨대 알칼리, 알칼리-토금속 또는 전이 금속, 아니면 양이온 착물, 예를 들어 암모늄 이온 또는 4차 암모늄에 연결된 염 또는 화합물이다.
- [0057] 본 발명의 목적을 위해, 인산염-음이온 원천인 화합물은 특히 H_3PO_4 , $H(NH_4)_2PO_4$ 및 $H_2NH_4PO_4$ 중에서 선택될 수 있다. 우선적으로는, $H_2NH_4PO_4$ 이다.
- [0058] 인산염-음이온 원천인 화합물의 양과 관련하여, 예상되는 VPO_4 유도체를 수득하도록 당연히 조정된다.
- [0059] 출발 산물, 즉 V_2O_5 및 인산염-음이온 전구체는 혼합되고, 선택된 환원성 분위기, 바람직하게는 2수소를 사용하여 2%로 희석된 아르곤에 노출되며, 전체 혼합물은 바람직한 환원을 수행하기에 적합한 온도로 가열되는데, 일반적으로 약 800 °C 이다.
- [0060] 온도 증가 속도 및 반응 시간과 같은 실험적인 변수의 조정은 분명히 당업자 역량의 일부이다.
- [0061] 이하의 실시예 1에서 도시된 바와 같이, 출발 산물의 혼합물은 10 °C/분의 온도 흐름으로 800 °C까지 가열될 수 있고, 이 온도에서 3시간 동안 유지될 수 있다.
- [0062] b) 바나듐 인산염의 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 로의 전환
- [0063] 환원 단계의 마지막에서 수득된 바나듐 인산염은 예상되는 생성물을 형성하기 위하여 유리하게 연속적으로 처리된다.
- [0064] 진술한 바와 같이, 본 발명에 따라 수득된 바나듐 인산염은 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 로의 전환 전에, 밀도를 증가시키기 위해 꼭 채워지거나 그렇지 않으면 압축될 필요가 없다.
- [0065] 따라서 본 발명에 따른 방법은 유리하게 기계적 압축 단계, 특히 산화 바나듐을 바나듐 인산염으로 환원시키는 단계와 후자의 예상되는 화합물로 전환하는 단계 사이의 기계적 압축 단계가 없다.
- [0066] 바나듐 인산염 전환 단계는 나트륨 이온 및 불소 이온의 원천으로서 불화 나트륨과, 원소 탄소를 생성할 수 있는 적어도 하나의 탄화수소-계 및 산소-함유 화합물을 사용한다.
- [0067] 상기 수소-계 및 산소-함유 화합물에 관해서는, 특히 예를 들어 글루코스, 수크로스 또는 프룩토스와 같은 당, 또는 예를 들어 녹말(starch) 또는 셀룰로오스-계 유도체와 같은 탄수화물일 수 있다.
- [0068] 우선적으로, 이는 셀룰로오스-계 유도체이며, 더욱 특히 미결정(microcrystalline) 셀룰로오스이다.
- [0069] 상술한 바와 같이, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 를 형성하기 위해 바나듐 인산염 VPO_4 과 NaF가 반응하는 동안 이러한 탄화수소-계 화합물의 분해는, 한편으로는 탄소를 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 로 포함시키고, 다른 한편으로는 열 처리 중 V^{4+} 로의 산화 현상에 맞서 증가된 보호를 가진 바나듐 이온 V^{3+} 를 제공한다.
- [0070] $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질의 구성 응집체 내부 및 표면상 탄소의 존재는 전도 성능 수준을 증가시킬 수 있다.
- [0071] 유리하게, 원소 탄소는 적어도 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질을 형성하는 응집체를 구성하는 일차 입자의 외부 표면 전부 또는 일부 상에 코팅의 형태로 존재한다.
- [0072] 탄소 전구체의 양 및 화학적 성질은 바나듐 인산염 전환을 위해 선택된 실험 조건하에 코팅을 제공하도록 조정된다. 이러한 조정은 명백히 분명히 당업자의 역량 내에 있다.
- [0073] 예를 들어, 이 유도체가 셀룰로오스인 경우, 이는 물질 총 중량의 0.5 중량% 내지 5 중량%를 나타내는 탄소 코팅물을 수득하기에 적합한 비율로 사용될 수 있다.
- [0074] 일반적으로, 불화 나트륨인 NaF를 포함하는 모든 원료 물질은 혼합되고, 이렇게 형성된 혼합물은 불활성 대기

하에서, 및 예상되는 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 미립자 물질의 하소에 의한 형성에 적합한 가열 온도 및 시간 조건 하에서 가열된다.

- [0075] 예를 들어, 온도, 온도 증가 속도 및 온도-유지 시간과 같은 동작 변수의 조정은 분명히 당업자의 역량 내에 있다.
- [0076] 예시로서, 하소는 예를 들어 약 1시간 동안 혼합물을 불활성 분위기 하에서 800 °C로 가열함으로써 수행될 수 있다.
- [0077] $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질의 냉각은 빠를 수 있고, 800 °C 오븐에서 형성된 생성물을 간단히 취함으로써 유리하게 즉시 수행된다.
- [0078] 본 발명에 따른 방법의 마지막에서, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 정제된다. 이러한 정제 단계는 일반적으로 물로 세척하는 단계 및 연속 건조 단계를 포함한다.
- [0079] 이 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 전극 형성을 위한 전도성 물질로 사용하기에 적합하다.
- [0080] 본 발명에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질
- [0081] 본 발명에 따른 이 물질은 명세서의 나머지 부분에서 약자 NVPF-H로도 식별된다.
- [0082] 전술한 바와 같이, 본 발명은 또한 2 μm 미만의 평균 치수를 갖는 일차 입자로 이루어지고 전도성 탄소로 표면-코팅된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질을 목표로 삼는다. 일차 입자는 특히 25 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만, 및 특히 3 내지 10 μm 의 평균 크기를 갖는 응집체를 형성한다.
- [0083] 평균 미립자 크기는 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 측정될 수 있다.
- [0084] $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 적어도 1 m^2/g 및 바람직하게는 3 m^2/g 내지 20 m^2/g 범위의 BET 비표면적을 갖는다.
- [0085] 이 표면적은 특히 BET (Brunauer, Emmett and Teller) 기술에 따른 질소 흡착에 의해 측정될 수 있다.
- [0086] 유리하게는, 본 발명에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 총 중량에 대해 0.5 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 전도성 탄소를 함유한다.
- [0087] 전술한 바와 같이, 이 탄소는 자연적인 전도도 덕분에 재료의 전도 성능 수준에 기여한다.
- [0088] 본 발명에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 또한 높은 V^{3+} 이온 함량 아니면 그것의 낮은 V^{4+} 함량과 관련하여 증가된 순도를 갖는다. 이러한 순도의 증가는 특히 실시예 3에서 본 발명에 따라 수득되는 물질의 전기화학적 성능 수준을 통해 입증된다.
- [0089] 간행물 Paula Serras et al. (참조 문헌 2)에서 명시된 바와 같이, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질에서 V^{3+} 및 V^{4+} 양이온의 존재는 x가 0 내지 2인 화학식 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ 에 의해 통상적으로 예시된다.
- [0090] x가 0일 때, 이 식은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 이고, 바나듐 원소는 V^{3+} 형태로 존재한다.
- [0091] x가 2일 때, 이 식은 $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ 이고, 바나듐 원소는 V^{4+} 형태로 존재한다.
- [0092] 바나듐이 이러한 유형의 물질에서 V^{3+} 형태로 우세하게 존재하는 한, 이를 나타내기 위해 통상적으로 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 식이 사용된다.
- [0093] 본 발명에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질은 유리하게 다음의 격자 상수를 갖는 Aman 공간 그룹의 사방정계 격자를 갖는다:
- [0094] - a는 9.028 내지 9.030, 바람직하게는 실질적으로 9.029와 같고,
- [0095] - b는 9.044 내지 9.046, 바람직하게는 실질적으로 9.045와 같고,

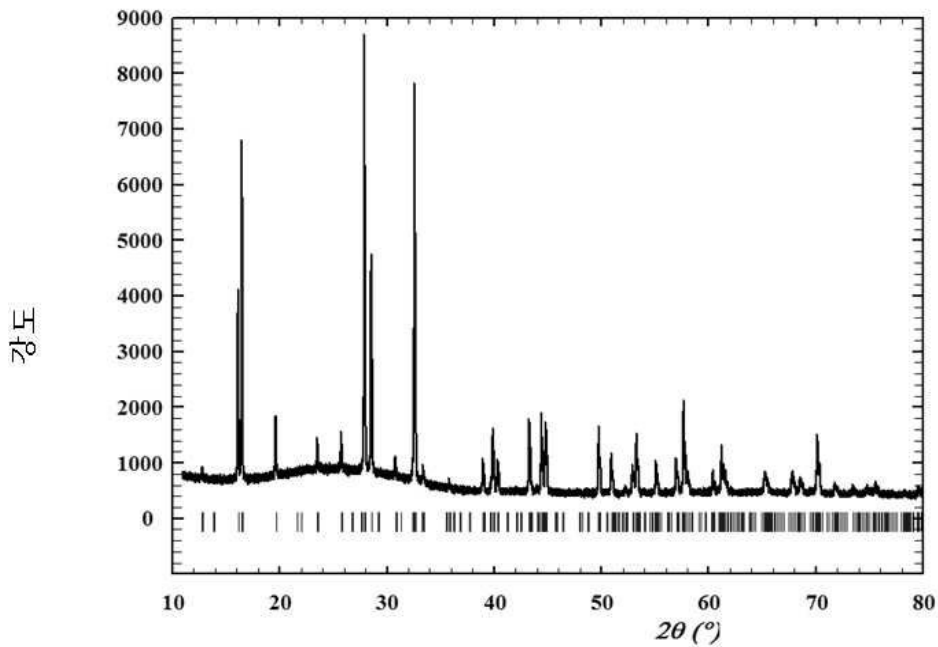
- [0096] - c는 10.749 이상이며 바람직하게는 실질적으로 10.751과 같다.
- [0097] 본 발명과 관련하여, V^{4+} 양이온의 비율은 동일한 존재 물질에 비하여 현저하게 감소되었다. 따라서, 본 발명에 따른 물질은 유리하게는 1 중량% 이하의 V^{4+} 양이온 함량을 갖는다. 이러한 낮은 비율은 특히 5% 미만 및 우선적으로는 1% 미만의 V^{4+}/V^{3+} 몰비로 나타낼 수 있다.
- [0098] **전극 활성 물질**
- [0099] 상기 명시된 바와 같이, 본 발명에 따른 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질은 전극의 활성 물질로서 특히 유리하다.
- [0100] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따라, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 적어도 하나의 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 물질을 포함하는 전극의 활성 물질에 관한 것이다.
- [0101] 이 물질은 통상적으로 사용되는 하나 이상의 추가적 화합물, 예컨대 결합제 또는 전도성 첨가제와 함께 사용될 수 있다.
- [0102] 상기 전자-전도성 첨가제는 탄소 섬유, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 흑연 및 이들의 유사체로부터 선택될 수 있다.
- [0103] 결합제는 플루오르화 결합제, 특히 폴리테트라플루오르에틸렌 (polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 카복시메틸셀룰로오스-유도 중합체, 다당류 및 라텍스, 특히 스티렌-부타디엔 고무 유형 중에서 유리하게 선택될 수 있다.
- [0104] 이렇게 제조된 전극은 전자-전도성 집전 장치(current collector)에 부착(deposited)된다. 이 집전 장치는 알루미늄일 수 있다.
- [0105] 바람직하게는, 전극 물질은 전극의 총 중량의 10 내지 95 중량%, 특히 40 중량% 초과, 더욱 특히 40 내지 80 중량%를 나타낸다.
- [0106] 본 발명에 따른 전극은 리튬 발생기 또는 나트륨 발생기의 양극으로서 사용될 수 있다.
- [0107] 유리하게는, 이차 나트륨 또는 나트륨-이온 전지용 양극으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0108] 전술한 바와 같이, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 전극을 포함하는 이차 나트륨 전지에 관한 것이다.
- [0109] 본 발명에 따른 이차 나트륨 전지는 본 발명에 따른 양극 및 그 양극과 동일한 유형의 방법에 따라 제조된 예컨대 불규칙한(disordered) 탄소로 구성되어있는 음극을 포함할 수 있다. 이차 리튬 전지에 반해, 리튬 이온과 달리 나트륨 이온은 합금을 형성하기 위해 알루미늄과 반응하지 않는다는 사실을 감안할 때 알루미늄 집전 장치에 부착될 수 있다.
- [0110] 음극 물질은 보다 특별하게는 작은 비표면적($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖는 불규칙한 탄소이며, 그 입자 크기는 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 $10 \mu\text{m}$ 이다. 경질 탄소 (비-흑연화성 탄소) 또는 연질 탄소 (흑연화성 탄소) 중에서 선택될 수 있다.
- [0111] 본문에서, “...과 ...사이” 및 “범위가 ...에서 ...에 이르는” 및 “...에서 ...까지 다양한”이라는 표현은 달리 언급되지 않는 한, 동등한 의미이며 경계가 포함됨을 의미한다.
- [0112] 달리 언급되지 않는 한, 표현 “하나를 함유/포함하는”은 “적어도 하나를 함유/포함하는”을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0113] 본 발명은 이제 당연히 본 발명의 비제한적인 설명으로 제공된 이하의 도면 및 실시예에 의해 설명될 것이다.
- [0114] **참고 문헌**
- [0115] 참고 문헌. 1: Kuniko Chihara et al., Journal of Power Sources 227 (2013) 80-85
- [0116] 참고 문헌. 2: Paula Serras et al., J. Mater. Chem., 2012, 22, 22301
- [0117] **재료 및 방법**
- [0118] EPR 스펙트럼은 100 k 에서 ER-4192-ST 및 ER-4131 VT 캐비티(cavity)를 갖춘 Bruker EMX 분광계를 사용하여 생성된다.

- [0119] SEM 특성화(characterization)는 Zeiss LEO 1530 스캐닝 현미경을 사용하여 수행된다.
- [0120] XR 특성화는 구리 캐소드를 가진 Empyrean PANalytical 회절계를 사용하여 수행된다.
- [0121] **실시예 1**
- [0122] VPO_4 는 밀(mill)에서 V_2O_5 (110g) 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (140g) 전구체의 예비혼합에 의해 사전에 수득된다. 이어서, 생성된 혼합물은 800 °C까지 10 °C/분의 가열 속도로 오븐에서 가열되고 2% H_2 가 풍부한 아르곤 분위기하에서 3시간 동안 이 온도에서 유지된다. 이렇게 수득된 회색 분말은 X-선 회절에 의해 특성화되었다.
- [0123] 이어서, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질 (> 100g)은 NaF (70g)와 함께 화학양론적 조건 (2:3)하에서 상기 제조된 VPO_4 (160g) 및 셀룰로오스 (23g)의 혼합물로부터 제조되었다. 이 혼합물은 1시간 동안 800 °C에서 아르곤 분위기 하에 하소되었다. 하소 단계의 마지막에서, 수득된 물질은 빠르게 냉각되기 위해 800 °C 오븐에서 꺼내진다. 그런 다음 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질 (NVPF-HC)은 물로 세척되고 24시간 동안 80 °C에서 건조된다.
- [0124] 도 1은 아래에서 $a = 9.02940(2) \text{ \AA}$, $b = 9.04483(2) \text{ \AA}$ 및 $c = 10.75145(2) \text{ \AA}$ 상수를 가진 사방정계 격자 (Aman 공간 그룹)로 색인된 이 제품의 X-선 회절 특성화를 보여준다.
- [0125] 도 2는 본 발명에 따른 이 물질의 SEM 특성화를 보여준다.
- [0126] **비교예 2**
- [0127] $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 물질 또한 실시예 1에 기술된 프로토콜에 따라 제조되었으나, 탄화열 환원을 선호하였다. 이하 NVPF-CB라고도 한다.
- [0128] 실시예 1의 프로토콜과 비교되는 본질적 차이는 이렇게 형성되는 생성물의 미립자 표면 탄소의 형성을 야기하는 카본 블랙 (Timcal super C65, 18g)의 사용으로 구성된다. 본 발명과는 대조적으로, 일차 입자의 표면 탄소는 이중의 형태이고 매우 조밀한 침착물(dense deposit)이 아니다.
- [0129] 도 3은 이 물질의 SEM 특성화를 보여준다.
- [0130] **실시예 3: 본 발명(NVPF-H)에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 특성화 Vs. 실시예 2 (NVPF-CB)에 따른 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 특성화**
- [0131] 이 두 물질의 특성화는 일정한 수의 구조적 및 형태학적 차이를 나타내며, 그 중 가장 중요한 것은 EPR 분광학, XRD 및 SEM에 의해 발견할 수 있다.
- [0132] 도 2 및 도 3의 비교는 이러한 차이점을 강조할 수 있게 한다.
- [0133] 따라서, SEM 분석은 일차-입자 크기 및 이러한 입자의 탄소-계 표면 코팅의 측면에서 명백한 차이를 드러낸다.
- [0134] 카본 블랙 (NVPF-CB)을 사용하여 합성된 물질의 일차 입자는 2 μm 초과와 평균 크기를 갖지만, 본 발명 (NVPF-H)에 따른 물질의 입자는 2 μm 미만, 바람직하게는 1 μm 미만, 더 바람직하게는 200 내지 600 nm이다.
- [0135] 탄소-계 코팅의 존재 또한 잘 알려져 있다.
- [0136] 또한, 레이저 입자 크기 분석(측정 장치: Malvern Mastersizer S model MSS)에 의해, NVPF-CB 물질의 응집체는 25 μm 보다 훨씬 큰 부피 평균 직경(volume average diameter) $d(v0.5)$ 를 갖는 것으로 관찰되었다. 한편, 본 발명에 따른 물질의 응집체의 부피 평균 직경 $d(v0.5)$ 는 10 μm 미만이다.
- [0137] 두 물질 사이의 중요한 차이 또한 각 EPR 스펙트럼의 비교에 의해 관찰된다.
- [0138] NVPF-H 물질은 유리하게 훨씬 더 높은 V^{3+} 함량, 특히 99%이상을 드러낸다.
- [0139] 본 명세서에서 상세하게 설명된 바와 같이, V^{4+} 함량은 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 의 산화된 종인 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ 에 기인한다.
- [0140] 이 산화된 종은 Seras et al. (참고 문헌 2)에 의해 특성화되었다. 제 2 합성 단계 동안 탄소-원천 물질의 결합(incorporation)은, 일차 입자의 탄소-계 코팅을 형성함으로써, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 를 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ 로의 산화 현상으로부터 명백히 효율적으로 보호한다.

- [0141] 다른 한편으로는, NVPF-CB 물질은 약 1% 내지 5%의 V^{4+} 함량을 갖는 것으로 알려져 있다.
- [0142] 따라서 이들 결과는 본 발명에 따른 방법의 이점을 명백히 드러내며, 이는 최대 10%이기 때문에 아주 높지 않은 V^{4+} 함량을 갖는 NVPF-H 물질의 생산을 보장하는 동시에 산업적 생산 규모에서 예상되지 않을 수 있는 압축 단계를 생략하는 것을 가능하게 한다.
- [0143] 두 물질의 전기화학적 성능 수준 또한 2 V 내지 4.3 V 전압 제한 사이 및 12.8 mA/g의 정전류 밀도(constant current density)에서 정전류 모드(galvanostatic mode)로 시험되었다. 도 4는 이러한 측정값을 보여준다.
- [0144] 애노드로서 경질 탄소 전극을 사용하는 버튼형 전지에서 비용량 및 각 물질의 첫 번째 사이클에서의 비가역성 또한 밝혀졌다.
- [0145] NVPF-CB 및 NVPF-H 물질은 각각 122 mAh/g 및 128 mAh/g의 초기 비용량과 30 % 및 23 %의 비가역성을 갖는 것으로 나타났다.

도면

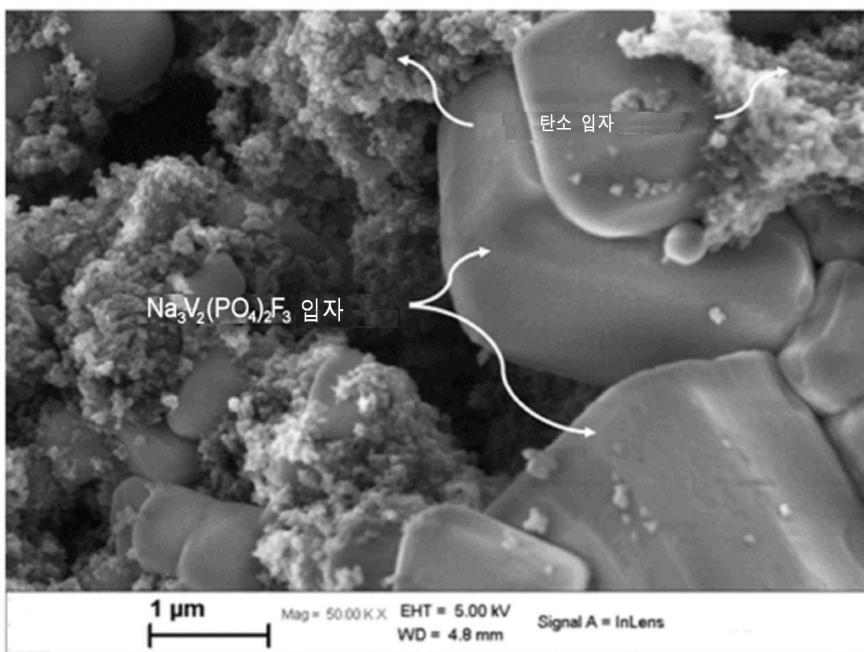
도면1



도면2



도면3



도면4

