(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036517
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 49/00* (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 49/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0116262
(22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 2018년09월28일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
최지웅
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
박윤지
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

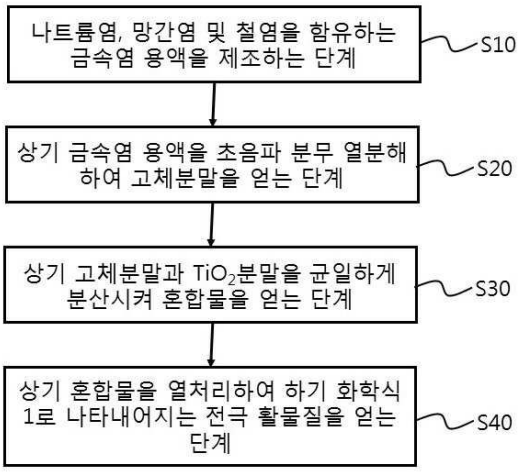
나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질로서,

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

상기 화학식 1에서, x는 0.5 내지 0.8이고, y는 0.05 내지 0.4이고, z는 0.01 내지 0.2이다. 본 발명에 따라 제공되는 나트륨계 활물질은 안정적인 결정구조를 가지므로, 이를 양극 활물질로 함유하는 이차 전지는 우수한 용량유지율, 율특성 및 수명특성을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/009 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065342
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교
연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질:

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

상기 화학식 1에서,

x는 0.5 내지 0.8이고,

y는 0.05 내지 0.25이고,

z는 0.05 내지 0.25이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

x는 0.55 내지 0.75인 전극 활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

y는 0.075 내지 0.225인 전극 활물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

z는 0.075 내지 0.225인 전극 활물질.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 하기 화학식 2로 나타내어지는 전극 활물질 :

[화학식 2]

$Na_{0.7}[Mn_{0.7}Fe_yTi_z]O_2$

상기 화학식 2에서,

y는 0.18 내지 0.2이고,

z는 0.1 내지 0.2이다.

청구항 6

나트륨염, 망간염 및 철염을 함유하는 금속염 용액을 제조하는 단계;

상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체분말을 얻는 단계;

상기 고체분말과 TiO_2분말을 혼합시켜 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질을 얻는 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법:

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

상기 화학식 1에서,

x는 0.5 내지 0.8이고,

y는 0.05 내지 0.25이고,

z는 0.05 내지 0.25이다.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 열처리는 1030℃ 내지 1250℃에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 열처리는 1050℃ 내지 1210℃에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 열처리는 15 vol.% 내지 100vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체 분위기에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 분위기는 건조 분위기인 전극 활물질 제조방법.

청구항 11

청구항 5에 있어서,

상기 비활성 기체는 질소인 전극 활물질 제조방법.

청구항 12

하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지:

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

상기 화학식 1에서,

x는 0.5 내지 0.8이고,

y는 0.05 내지 0.25이고,

z는 0.05 내지 0.25이다.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 양극은 나트륨염을 더 포함하는 이차전지.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 나트륨염은 $NaNO_3$인 이차전지.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 $NaNO_3$는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 3 내지 20 중량부로 함유되는 이차전지.

청구항 16

청구항 11에 있어서,

상기 양극은 도전재를 더 포함하고,

상기 도전재는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 이차전지.

청구항 17

청구항 11에 있어서,

상기 양극은 결합제를 더 포함하고,

상기 결합제는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극 활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극 활물질의 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 사용 가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극 활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극 활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극 활물질로서 A_xMnPO_4F(A=Li 또는 Na, $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 양극 재료들은 여전히 구조적 안정성이 우수하지 못하며, 이를 사용한 전지는 방전용량유지율 및 안정성에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 초음파 분무 열분해법 및 고상법의 혼용 공정을 통해, 층상 구조의 나트륨 전이 금속 산화물을 이용한 나트륨 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 활물질이다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

[0009] 상기 화학식 1에서, x는 0.5 내지 0.8일 수 있다. y는 0.05 내지 0.25일 수 있다. z는 0.05 내지 0.25일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 화학식 1에서 x는 0.55 내지 0.75일 수 있다. y는 0.075 내지 0.225일 수 있다. z는 0.075 내지 0.225일 수 있다.

[0011] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 하기 화학식 2로 나타내어지는 전극 활물질 일 수 있다.

[0012] [화학식 2]

[0013] $Na_{0.7}[Mn_{0.7}Fe_yTi_z]O_2$

[0014] 상기 화학식 2에서, y는 0.18 내지 0.2일 수 있다. z는 0.1 내지 0.2dolf 수 있다.상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 전극 활물질 제조방법을 제공한다. 먼저, 나트륨염, 망간염 및 철염을 함유하는 금속염 용액을 제조한다. 상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체분말을 얻는다. 상기 고체분말과 TiO_2분말을 혼합시켜 혼합물을 얻는다. 상기 혼합물을 열처리하여 상기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질을 얻는다.

[0015] 상기 열처리는 1030℃ 내지 1250℃에서 수행할 수 있다. 자세하게는, 상기 열처리는 상기 열처리는 1050℃ 내지 1210℃에서 수행할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 열처리는 15 vol.% 내지 100vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체 분위기에서 수행할 수 있다. 상기 분위기는 건조 분위기일 수 있다. 상기 비활성 기체는 질소일 수 있다.

[0017] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 상기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.

[0018] 상기 양극은 나트륨염을 더 포함할 수 있다. 상기 나트륨염은 $NaNO_3$일 수 있다. 상기 $NaNO_3$는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 3 내지 20 중량부로 함유될 수 있다. 상기 양극은 도전재를 더 포함하고, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유될 수 있다. 상기 양극은 결합제를 더 포함하고, 상기 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 사방정 구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 화학식 1로 기재된 나트륨계 활물질은 안정적인 결정구조를 가짐에 따라, 이를 양극 활물질로 함유하는 이차 전지는 우수한 용량유지율, 율특성 및 수명특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

도 3은 활물질 제조예 1a 내지 1b 및 비교예들 1 내지 3에 따른 양극 활물질의 온도별 결정구조 변화에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 활물질 제조예 1b에 따른 양극 활물질의 리트벨트 구조검증(Rietveld refinement) 그래프 및 결과 데이터이다.

도 5는 본 발명의 활물질 제조예 1b에 따른 양극 활물질의 입자 형상 및 원소 분포에 대한 SEM 및 EDX 분석결과를 나타낸 것이다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 충방전 특성 및 사이클 횟수에 따른 방전용량을 각각 나타낸 그래프이다. 도 6c는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 C-rate 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7a는 본 발명의 활물질 제조예 2 및 3에 따른 활물질의 XRD 분석 결과 그래프이며, 도 7b는 본 발명의 전지 제조예 2 및 3에 따른 나트륨 이온 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 8a 및 8b는 본 발명의 전지 비교예 1 내지 4에 따른 나트륨 이온 반전지의 충방전 특성 및 사이클 횟수에 따른 방전용량을 각각 나타낸 그래프이다.

도 9 및 도 10은 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 XRD 그래프로서, 초기 사이클 과정에서의 인시츄(in-situ) XRD 및 엑스시츄(ex-situ) XRD를 나타낸 것이다.

도 11a 및 11b는 본 발명의 일 제조예에 따른 나트륨 이온 반전지의 200 사이클 이후의 각각 엑스시츄(ex-situ) XRD 그래프 및 본 발명의 일 제조예에 따른 활물질의 TEM을 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0022] 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. 또한, “n 내지 n+x”의 수치범위는 n과 n+x 사이에 존재하며 가능한 실수를 모두 포함하는 것으로 해석할 수 있다.

[0024] **양극 활물질**

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0026] [화학식 1]

[0027] $Na_x[Mn_{1-y-z}Fe_yTi_z]O_2$

[0028] 상기 화학식 1에서, x는 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.55 내지 0.75 또는 0.6 내지 0.72일 수 있다. y는 0.05 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, 0.075 내지 0.225 또는 0.175 내지 0.225일 수 있다. 구체적으로, 0.18 내지 0.2일 수 있다. z는 0.05 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, 0.075 내지 0.225일 수 있다. 구체적으로, 0.1 내지 0.2일 수 있다.

[0029] 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질은 사방정계 결정 구조(orthohombic crystal system)를 가질 수 있으며, 공간군이 Cmcm일 수 있다. 층상구조의 사방정계 결정구조를 갖는 화합물을 제조하기 위하여, 1-y-z 값은 y 값 보다 클 수 있다.

[0030] 전지의 활물질은 Fe를 포함함으로써, 전지의 전기전도도 및 율속 특성이 증가할 수 있다. 아래의 제조예 및 비교예에서 살펴보는 바와 같이, Fe가 포함되어 있는 활물질을 이용한 전지는 Fe가 포함되어 있는 활물질을 이용한 전지보다 상대적으로 더 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 전지의 활물질이 Ti를 포함함으로써, 전지는 고용량 유지율 및 장수명 특성을 가질 수 있다. 아래의 제조예 및 비교예에서 살펴보는 바와 같이, Ti가 포함되어 있는 활물질을 이용한 전지는 Ti가 포함되어 있는 활물질을 이용한 전지보다 상대적으로 더 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 결과는 Ti를 포함한 활물질의 구조적 안정성이 높은 것에 기인한 것으로 볼 수 있다. 결과적으로, 본 발명은, 전지의 활물질이 Ti를 함유함으로써 전지의 전기전도도가 감소되는 것을 억제하기 위하여, 전지의 활물질이 Fe를 함유하여 전지의 전기전도도를 증가시키고 율속 특성을 증가시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 활물질의 조성비와 관련하여 더욱 자세하게는, 아래에서 활물질 제조예들 및 비교예들을 통해 상세히 설명한다.

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.

[0034] 본 발명은 초음파 분무 열분해법에 의한 합성 단계와 고상법에 의한 합성단계를 거친 혼합물을 제공할 수 있다.

[0035] 도 1을 참조하면, 나트륨염, 망간염 및 철염을 함유하는 금속염 용액을 제조할 수 있다(S10). 나트륨염은 $NaNO_3$(Sodium nitrate), Na_2CO_3(Sodium carbonate) 또는 $NaHCO_3$(Sodium bicarbonate)일 수 있다. 망간염은 $Mn(NO_3)_2$(Manganese(Ⅱ) nitrate)일 수 있다. 또한, 철염은 $Fe(NO_3)_3$(Iron(Ⅲ) nitrate)일 수 있다. 이러한 망간염 및 철염은 수화물의 형태를 가질 수 있다. 상기 금속염 용액은 용매로서 증류수를 함유할 수 있다.

[0036] 상기 금속염 용액 내에 킬레이트제를 더 추가할 수 있다. 상기 킬레이트제는 주석산(tartaric acid), 우레아, 구연산(citric acid), 포름산(formic acid), 글리콜산(glycolic acid), 폴리아크릴산, 아디픽산(adipic acid) 및 글리신(glycine)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 킬레이트제는 상기 금속염의 중량 대비 10wt% 내지 30wt%로 함유될 수 있다. 한편, 상기 금속염 용액 내에 결정 성장 억제제(crystal growth inhibitor)를 더 포함할 수 있다. 상기 결정 성장 억제제는 사카라이드 또는 이의 유도체로서 예를 들어, 글루코오스(glucose), 수크로오스(sucrose) 또는 이의 유도체일 수 있다. 이러한 결정 성장 억제제는 상기 금속염의 중량 대비 1wt% 내지 10wt%로 함유될 수 있다.

[0037] 상기 금속염 용액을 교반하여 충분히 혼합할 수 있다.

[0038] 이 후, 상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체분말을 얻을 수 있다(S20). 상기 초음파 분무 열분해는, 고상법에 비해 낮은 온도와 짧은 시간 동안 순수한 조성의 금속 산화물을 얻을 수 있는 장점이 있는 방법으로서, 초음파를 사용하여 상기 금속염 용액을 분무하여 액적을 만든 후, 이 액적을 열분해하는 방법이다. 상기 열분해 과정에서 금속염 등은 금속산화물로 변화될 수 있다.

[0039] 이 후, 상기 고체분말과 TiO_2분말을 고체상태에서 혼합하여 혼합물을 얻을 수 있다(S30). 핸드 밀링(hand milling) 또는 볼 밀링(ball milling) 공정을 이용할 수 있다. 혼합물은 수분이 없는 장소인 드라이룸 및 아르곤이 채워진 글로브박스 내에서 보관할 수 있다. 이 때, 상기 혼합물 내의 나트륨, 망간, 철 및 티타늄의 몰비는 x:1-y-z:y:z (x, y, 및 z는 화학식 1에서 정의된 바와 같음)일 수 있다.

[0040] 마지막으로, 상기 혼합물을 건조 공기 분위기에서 열처리하여 양극 활물질을 얻을 수 있다(S30). 상기 건조 공기 분위기는 15vol.% 내지 100vol.%의 건조된 산소 분위기, 구체적으로 70vol.% 내지 90vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체를 함유하는 건조 분위기일 수 있다. 이 때, 상기 비활성 기체는 질소일 수 있다. 본 명세서 내에서 건조 분위기란 수분을 포함하지 않은 분위기를 의미할 수 있다. 이러한 분위기에서의 열처리 과정에서는 나트륨의 휘발을 막을 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 열처리는 1030℃ 내지 1250℃에서 수행할 수 있다. 일예로서, 1050℃ 내지 1210℃에서 수행할 수 있다. 구체적으로, 열처리는 1100℃ 내지 1200℃에서 수행할 수 있다.

[0041] 상기 화학식 1로 나타나지고 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 양극 활물질은 나트륨 이차 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0042] 또한 고용량 특성을 갖는 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위 전지로 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차(Electric Vehicle, EV); E-바이크(E-bike), E-스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 또는 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 아래에서는 적용 가능한 이차전지 중 나트륨 이차전지에 대해 설명한다.

[0046] **나트륨 이차전지**

[0047] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

[0048] 도 2를 참조하면, 이차전지(100)는 나트륨이 탈삽입될 수 있는 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층(120), 위에서 설명한 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함한다. 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)

은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.

[0050] <양극>

[0051] 상기 화학식 1에 기재된 양극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다.

[0052] 상기 화학식 1에 기재된 양극 활물질은 안정적인 결정구조를 가질 수 있어 수분에 의한 열화 정도가 낮고 또한 작동 전압을 낮출 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 화학식 1에 기재된 양극 활물질은 전이금속(화학식 1에서 Mn, Fe 및 Ti) 대비 나트륨의 몰비가 1보다 적어, 다시 말해서 상기 화학식 1에서 x가 1보다 작은 값을 나타내므로, x가 1이상인 다른 양극 활물질 대비 나트륨의 함량이 적을 수 있다. 이를 보완하기 위해 상기 양극 재료 내에 나트륨염을 추가할 수 있다. 상기 나트륨염에 포함된 Na 이온은 전지의 초기 충전과정에서 환원되어 추가적인 Na 공급원 역할을 할 수 있다. 이 경우, 나트륨 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 나트륨염은 $NaNO_3$일 수 있고, 상기 나트륨염의 첨가량은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부, 구체적으로 3 내지 20 중량부 또는 3 내지 15 중량부 더 구체적으로는 3 내지 12 중량부 일 예로서 5 내지 7 중량부로 함유될 수 있다.

[0053] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 나트륨염이 추가된 경우, 상기 도전재는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있고, 상기 결합제는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있다.

[0055] 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 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, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0057] <음극>

[0058] 음극 활물질은 Na 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0059] 음극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0060] 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0062] <전해질>

[0063] 전해질은 $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, $NaAlCl_4$ 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 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; 술포란, 디메틸술폭시드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0064] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥시드계의 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, Na_2S-SiS_2, Na_2S-GeS_2, $NaTi_2(PO_4)_3$, $NaFe_2(PO_4)_3$, $Na_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0066] <세퍼레이터>

[0067] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 ㎛ 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0069] <나트륨 이차 전지의 제조 방법>

[0070] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0072] 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.

[0074] [실험예들; Examples]

[0075] 활물질 제조예 1a : $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 제조

[0076] 0.08몰의 질산나트륨(Sodium nitrate), 0.08몰의 질산망간 4수화물(Manganese(Ⅱ) nitrate tetrahydrate), 0.08몰의 질산철 9수화물(Iron(Ⅲ) nitrate nonahydrate), 구연산(Citric acid) 및 수크로오스(Sucrose)를 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하여 주었다. 상기 구연산은 상기 질산염들 무게 대비 0.2배, 상기 수크로오스는 상기 질산염들 무게 대비 0.05배의 비율로 사용하였다. 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 400℃로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜, 고체

분말을 얻었다.

[0077] 상기 고체분말과 TiO_2분말(Anatase)을 9:1의 몰 비율로 모르타르에서 20분간 그라인딩 시켰다.

[0078] 상기 혼합물을 일정한 압력으로 펠레타이징시킨 후, 알루미나 도가니에 넣고, 21vol.%의 O_2와 79vol.%의 N_2를 함유한 건조 공기 분위기에서, 상기 알루미나 도가니를 5℃/min의 속도로 승온한 후, 1100℃ 10시간 동안 유지시킨 후, 30℃까지 3℃/min의 속도로 서서히 냉각하여 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$를 제조하였다.

[0080] 활물질 제조예 1b : $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 제조

[0081] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1200℃로 10시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

[0083] 활물질 제조예 2 내지 3 : $Na_{0.7}Mn_{0.8-z}Fe_{0.2}Ti_zO_2$ 제조

[0084] 상기 화학식 1에서 y 값이 0.2를 갖기 위하여 활물질의 당량을 조절한 것 및 초음파 분무 열분해법에 의해 합성된 고체분말과 TiO_2분말(Anatase)을 하기 표 1에 기재한 당량만큼 첨가한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

[0086] 활물질 비교예 1

[0087] 펠레타이징시킨 고체 분말을 900℃로 10시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

[0089] 활물질 비교예 2

[0090] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1000℃로 10시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

[0092] 활물질 비교예 3

[0093] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1210℃로 10시간 동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

[0095] 활물질 비교예 4 내지 7 : $Na_{0.7}Mn_{1-y}Fe_yO_2$ 제조

[0096] 질산나트륨(Sodium nitrate), 질산망간 4수화물(Manganese(Ⅱ) nitrate tetrahydrate) 및 질산철 9수화물(Iron(Ⅲ) nitrate nonahydrate)을 사용하되, 초음파 분무 열분해법에 의해 합성된 고체분말과 TiO_2분말(Anatase)을 9:1의 몰 비율로 모르타르에서 그라인딩 시키는 고상법 단계를 거치지 않는 것을 제외하고는 활물질 제조예 1a와 동일한 방법을 수행하여 활물질을 제조하였다.

표 1

[0098]

	조성	열처리온도(℃)	전지 제조
활물질 제조예 1a	$Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$	1100	전지 제조예 1
활물질 제조예 1b	$Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$	1200	
활물질 제조예 2	$Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$	1200	전지 제조예 2

활물질 제조예 3	$Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$	1200	전지 제조예 3
활물질 비교예 1	$Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$	900	-
활물질 비교예 2	$Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$	1000	-
활물질 비교예 3	$Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$	1210	-
활물질 비교예 4	$Na_{0.7}MnO_2$	1200	전지 비교예 1
활물질 비교예 5	$Na_{0.7}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_2$	1200	전지 비교예 2
활물질 비교예 6	$Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$	1200	전지 비교예 3
활물질 비교예 7	$Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_2$	1200	전지 비교예 4

[0100] 도 3은 활물질 제조예 1a 내지 1b 및 비교예들 1 내지 3에 따른 활물질의 온도별 결정구조 변화에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0101] 도 3을 참조하면, 900℃로 열처리한 활물질 비교예 1에 따른 활물질은 R-3m 공간군을 갖는 육방정계(hexagonal) 구조의 P3상과 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 육방정계(hexagonal) 구조의 P2상으로 나타나며, 두가지 상의 XRD 피크가 관찰된다. 1000℃로 열처리한 활물질 비교예 2에 따른 활물질은 $P6_3/mmc$ 공간군을 갖는 육방정계(hexagonal) 구조를 가지며, P2상의 XRD 피크만이 관찰된다. 1100℃로 열처리한 활물질 제조예 1a에 따른 활물질의 경우, Cmcm 공간군을 갖는 사방정계(Orthorhombic) 구조의 P'2상에 해당하는 XRD 피크만이 관찰되는 것을 알 수 있다. 1200℃로 열처리한 활물질 제조예 1b에 따른 활물질 역시, Cmcm 공간군을 갖는 사방정계(Orthorhombic) 구조의 P'2상에 해당하는 XRD 피크만이 그래프를 통해 관찰된다. 또한, 1210℃로 열처리한 활물질 비교예 3에 따른 활물질의 경우, $MnFe_2O_4$ 등의 불순물이 검출되었다.

[0102] 이에 따라, 본 발명의 활물질 제조예 1a 내지 1b에 따라 1100℃ 내지 1200℃로 열처리시, P'2 층상 결정 구조의 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 화합물을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0104] 도 4는 본 발명의 활물질 제조예 1b에 따른 양극 활물질의 리트벨트 구조검증(Rietveld refinement) 그래프 및 결과 데이터이다.

[0106] 도 5는 본 발명의 활물질 제조예 1b에 따른 양극 활물질의 입자 형상 및 원소 분포에 대한 SEM 및 EDX 분석결과를 나타낸 것이다.

[0107] 도 5의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지를 살펴보면, 활물질 제조예 1b에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 입자는 Na, Mn, Fe 및 Ti 원소로 구성되어 있다. 또한, Na, Mn, Fe 및 Ti 원소는 제조예에 따른 활물질 입자 내에 각각 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0109] 전지 제조예 1 : 나트륨 이온 반전지 제조

[0110] 활물질 제조예 1a 내지 1b에 따라 합성된 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 분말, 도전재(Super-P 및 tjen black), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 85:7.5:7.5의 중량비로 유기 용매(NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 양극을 형성하였다.

[0111] 이 후, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 튜리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질 $NaPF_6$와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0113] 전지 제조예 2 내지 3

[0114] 활물질 제조예 1a 내지 1b에서 제조된 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 분말 대신에 활물질 제조예 2 내지 3에서 제조된 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0116] 전지 비교예 1 내지 4

[0117] 활물질 제조예 1a 내지 1b에서 제조된 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$ 분말 대신에 활물질 비교예 4 내지 7에서 제조된 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0119] 도 6a 및 도 6b는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 충방전 특성 및 사이클 횟수에 따른 방전용량을 각각 나타낸 그래프이다.

[0120] 이 때, 충전은 4.3V까지 26mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 200 사이클 진행하였다.

[0121] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 사방정계 결정구조를 갖는 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$을 활물질로 이용하여 반전지를 제조한 경우, 반전지의 방전용량은 $150mAhg^{-1}$ 이상을 나타내고, 200 사이클이 경과하여도 높은 용량이 유지되며, 초기 방전 용량 대비 방전용량 저하가 크지 않으며, 우수한 용량유지율과 수명특성이 나타남을 알 수 있다. 이와 같이, 방전용량 유지특성의 개선은, 사방정계 결정구조를 가지면서 공간군이 Cmcm인 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$의 안정적인 결정구조에 따라 나타나는 결과라고 사료된다.

[0122] 도 6c는 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 C-rate 특성을 나타낸 그래프이다.

[0123] 이 때, 0.1C-rate와 5C-rate의 범위 내에서 충방전을 수행하여, 싸이클에 따른 비-용량(specific capacity)을 측정하였다.

[0124] 도 6c를 참조하면, 0.26mA/g(0.1C-rate)에서부터 1,300mA/g(5C-rate)에 이르는 방전 전류밀도에도 불구하고, 용량 저하가 크지 않으며, 거의 일정한 크기의 용량이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 활물질 제조예 1a 내지 1b에 따른 활물질 $Na_{0.7}Mn_{0.72}Fe_{0.18}Ti_{0.1}O_2$이 고율 충전 및 방전을 견딜 수 있는 것으로, 이와 같이, 활물질 제조예 1a 내지 1b에 따른 양극 활물질을 포함하는 반전지의 경우, 우수한 율특성을 가지며, C-rate의 변화에 대하여 우수한 수명 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0126] 도 7a는 본 발명의 활물질 제조예 2 및 3에 따른 활물질의 XRD 분석 결과 그래프이며, 도 7b는 본 발명의 전지 제조예 2 및 3에 따른 나트륨 이온 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

[0127] 도 7a를 참고하면, 제조예 2에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$ 및 제조예 3에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$는 Cmcm 공간군을 갖는 사방정계(Orthorhombic) 구조의 P'2상에 해당하는 XRD 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 도 7b를 참고하면, 전지 제조예 2 및 3에 따른 전지의 경우, 200 사이클이 진행된 이후에도 전지 비교예 3(활물질로 $Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$를 이용) 대비 방전 용량의 저하가 크지 않음을 알 수 있다. 제조예 2에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$ 및 제조예 3에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$는 Ti를 포함함으로써, 이를 이용한 전지는 고용량 유지율을 가질 수 있다. 따라서, 제조예 2에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$ 및 제조예 3에 따른 활물질인 $Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$는 Ti를 포함함으로써 활물질의 구조적 안정성을 높일 수 있음을 알 수 있다. 이에 따라 제조된 전지는 장수명 특성을 가질 수 있다. 더욱 자세하게는, 활물질 제조예 2에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$를 이용한 전지 제조예 2에 해당하는 전지의 용량 유지율은 활물질 제조예 3에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$를 이용한 전지 제조예 3에 해당하는 전지의 용량 유지율에 비하여 더욱 높게 나타나므로, 활물질 제조예 2에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$를 이용한 전지 제조예 2에 해당하는 전지가 상대적으로 더 우수한 특성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1에서 z가 0.1 내지 0.2인 경우, z가 0인 경우 대비하여, 전지는 우수한 고용량 유지율 및 장수명 특성을 가질 수 있다. 바람직하게는, z가 0.1인 경우, 전지의 특성

이 더욱 우수할 수 있다.

[0129] 도 8a 및 8b는 본 발명의 전지 비교예 1 내지 4에 따른 나트륨 이온 반전지의 충방전 특성 및 사이클 횟수에 따른 방전용량을 각각 나타낸 그래프이다.

[0130] 이 때, 충전은 4.3V까지 26mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 50 사이클 진행하였다.

[0131] 도 8a 및 8b를 참고하면, 전지 비교예 1 내지 4에 따른 활물질을 이용하여 반전지를 제조한 경우, 반전지의 방전용량은 180mAhg^{-1} 이상을 나타낸다. 전지 비교예 1(활물질 비교예 4 $Na_{0.7}MnO_2$ 이용), 전지 비교예 2(활물질 비교예 5 $Na_{0.7}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ 이용), 전지 비교예 3(활물질 비교예 6 $Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$ 이용) 내지 전지 비교예 4(활물질 비교예 7 $Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_2$이용)는 활물질이 Fe를 포함함으로써, 전지의 전기전도도 및 율속 특성이 증가하는 것을 알 수 있다. 더욱 자세하게는, 활물질 비교예 5에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_2$를 이용한 전지 비교예 2 내지 활물질 비교예 6에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$를 이용한 전지 비교예 3에 해당하는 전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량은 여타 비교예 대비 더욱 높은 수치를 나타낸다. 따라서, 활물질 비교예 5에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_2$를 이용한 전지 비교예 2 내지 활물질 비교예 6에 따른 $Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$를 이용한 전지 비교예 3에 해당하는 전지가 상대적으로 더 우수한 특성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1에서 y가 0.1 내지 0.2인 경우, y가 0인 경우 대비하여, 전지는 전기전도도 및 율속 특성이 우수할 수 있다.

[0132] 도 7a, 도 7b, 도 8a 및 8b에 따라, Ti는 전기전도도가 낮으므로, 본 발명의 실시예에 따라 Ti가 포함된 활물질을 이용하여 제조된 전지의 경우, 전지의 방전용량이 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 도 7a 및 7b의 그래프를 참고하면, Ti가 포함된 활물질을 이용하여 제조된 전지(전지 제조예 2 내지 3)는 200 사이클이 진행된 이후에도 Ti가 포함되지 않은 활물질을 이용하여 제조된 전지(전지 비교예 1 내지 4) 대비 고용량 유지율을 가질 수 있다. 이는 Ti가 본 발명의 일 실시예에 따른 분말의 표면에 불용성 산화막을 생성시켜, 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 내식성을 증가시킬 수 있음에 따라 나타나는 결과임을 유추할 수 있다. 따라서, Ti는 구조적 안정성을 유도하여, 이를 포함하는 전지는 장수명 특성을 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명은, 전지의 활물질이 Ti를 함유함으로써 전지의 전기전도도가 감소되는 것을 억제하기 위하여, 전지의 활물질이 Fe를 함유하여 전지의 전기전도도를 증가시키고 율속 특성을 증가시킬 수 있다.

[0134] 도 9 및 도 10은 본 발명의 전지 제조예 1에 따른 나트륨 이온 반전지의 XRD 그래프로서, 초기 사이클 과정에서의 인시츄(in-situ) XRD 및 엑스시츄(ex-situ) XRD를 나타낸 것이다.

[0135] 초기 충방전시, 충전은 4.3V까지, 방전은 1.5V까지 행하였다.

[0136] 도 9 및 도 10을 참조하면, 전류의 크기가 0인 상태의 전압(OCV, open circuit voltage) 상태, 4.3V까지의 충전 및 1.5V까지의 방전 과정을 거쳐 1 사이클이 행해진 경우에도, (002), (110) 및 (112)의 결정면의 피크를 비롯한 모든 결정면 피크는 약간의 쉬프트(shift)를 가지나, 본 발명의 활물질 제조예 1a 내지 1b에 따른 활물질이 결정구조를 계속해서 유지함을 알 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 제조예에 따른 활물질은 단일 구조로 형성되며, 전기화학적 반응이 진행되는 경우에도 활물질이 단일 구조 형태임을 그래프를 통해 확인할 수 있다.

[0138] 도 11a 및 11b는 본 발명의 일 제조예에 따른 나트륨 이온 반전지의 200 사이클 이후의 각각 엑스시츄(ex-situ) XRD 그래프 및 본 발명의 일 제조예에 따른 활물질의 TEM을 각각 나타낸 것이다.

[0139] 본 발명의 일 실시예에 따라 Ti를 포함하는 활물질을 이용하여 제조된 전지의 경우, 전기전도성이 감소하므로, 충전시에 양극 활물질 내에 있던 나트륨 이온의 이동양이 활물질이 Ti를 포함하지 않은 전지 대비 적을 수 있다. 이는, 전지의 활물질에 Ti가 포함됨으로써, 활물질의 구조가 변화되는 것을 제어할 수 있음을 의미한다. 즉, 사이클이 반복되는 동안, 활물질 구조의 부피 변화를 통해 활물질의 구조가 유지되지 않고 붕괴되는 것을 억제하여, 전지의 특성이 증가될 수 있도록 할 수 있다. 이에 따라, 충전 말단에서도, 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질의 구조는 단일 결정으로서 P'2 구조를 유지하고 있으므로, 활물질은 구조적으로 뛰어난 안정성을

가진다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질을 포함하는 이차전지는 나트륨의 삽입 및 방출 반응시 나타나는 체적변화를 감소시켜, 나트륨 이차전지의 수명 및 율특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있게 된다.

[0141] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명되었으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

[0143] 100 : 이차 전지

110 : 음극 집전체

120 : 음극 활물질층

130 : 세퍼레이터

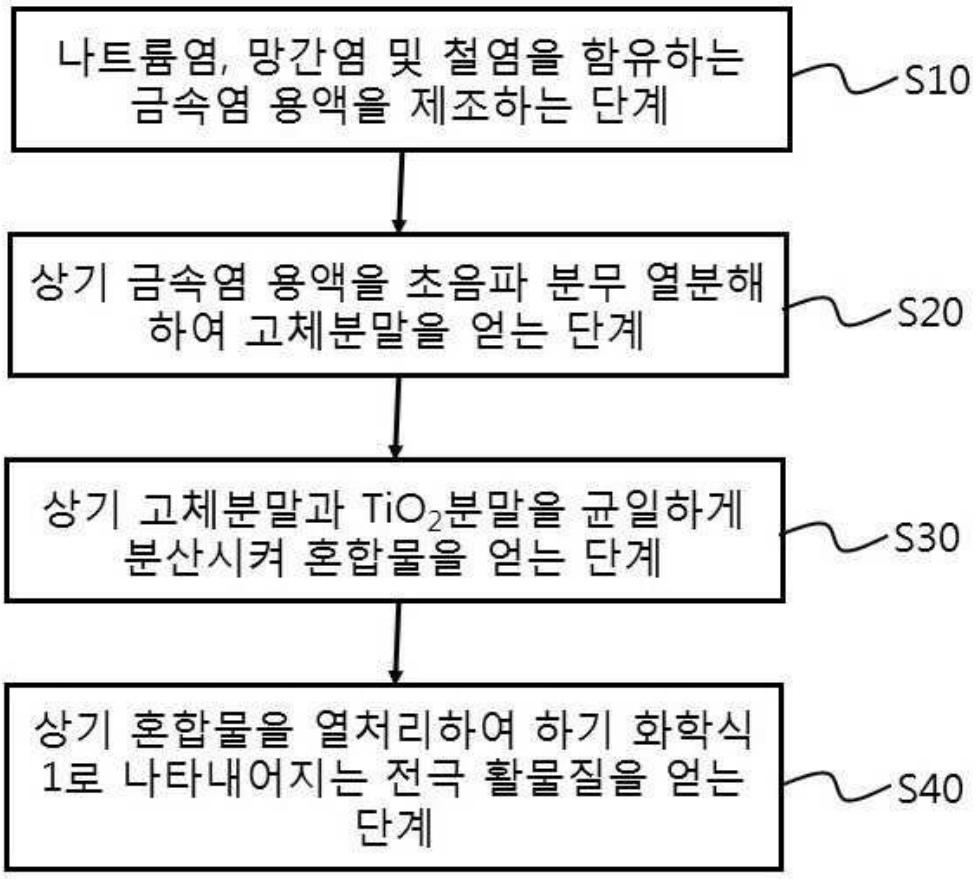
140 : 양극 활물질층

150 : 양극 집전체

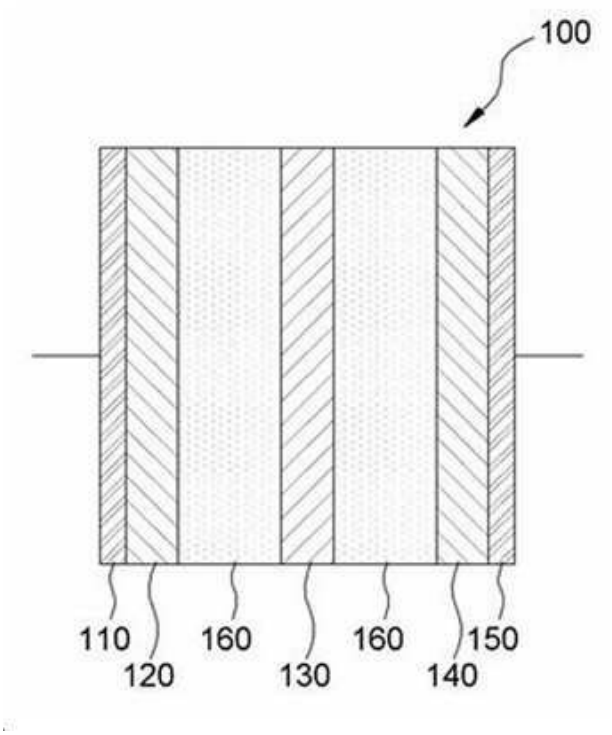
160 : 전해질

도면

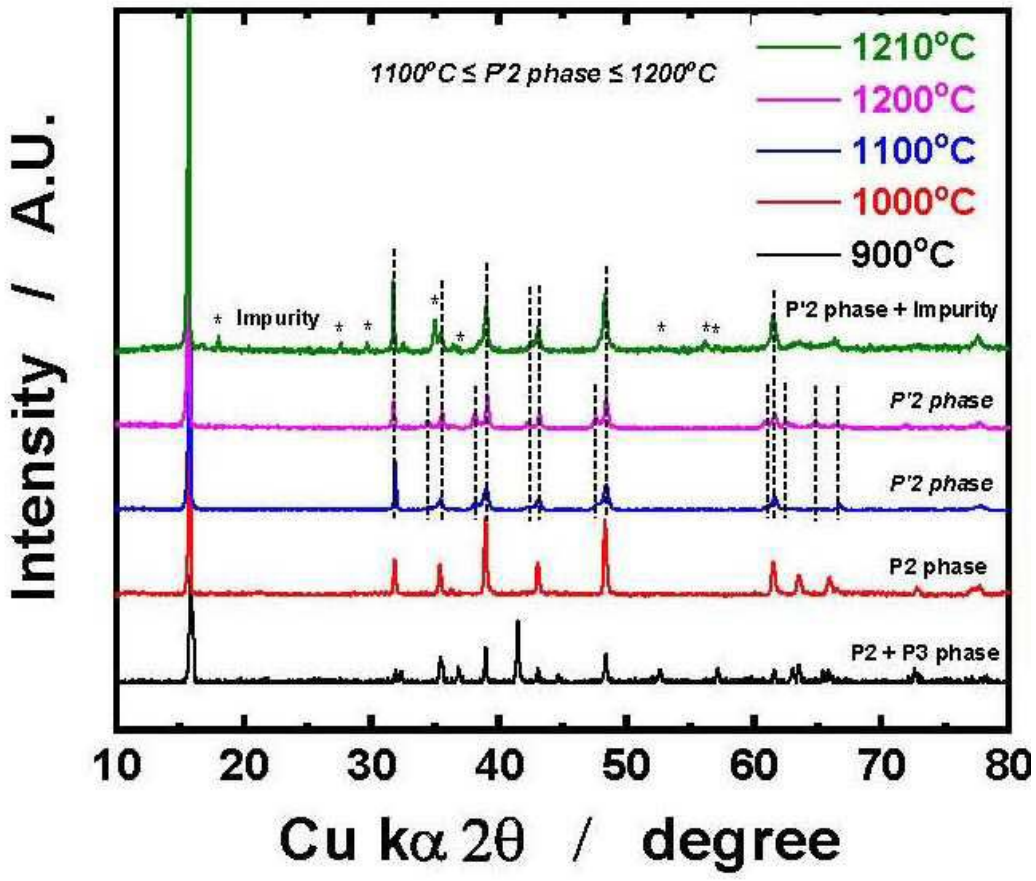
도면1



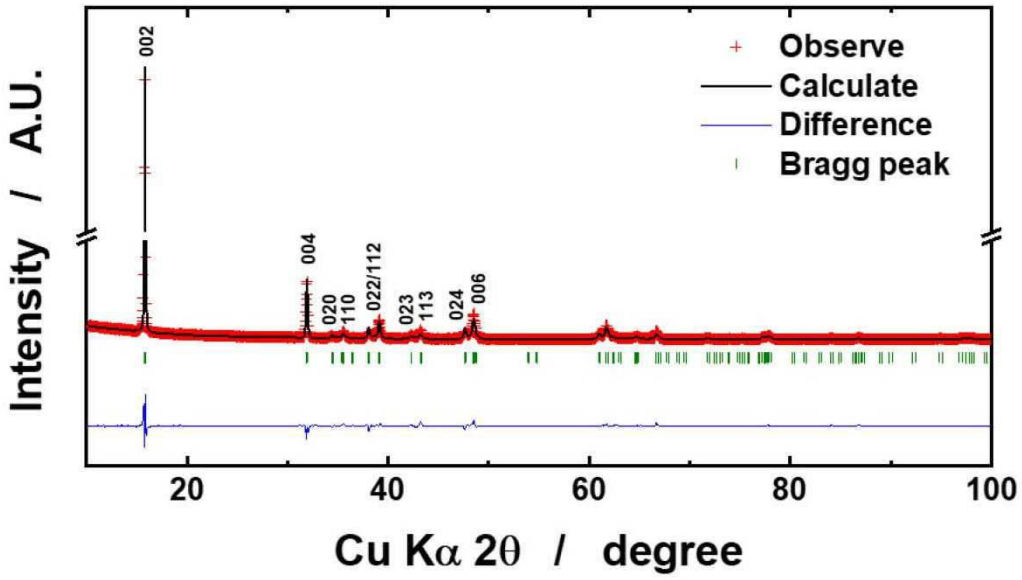
도면2


100
110
120
160
130
160
140
150

도면3

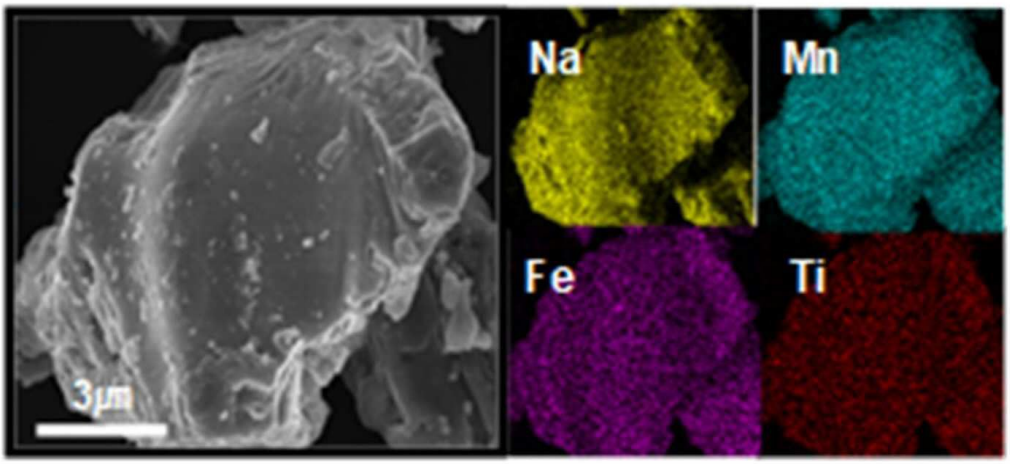

1100°C ≤ P'2 phase ≤ 1200°C
1210°C
1200°C
1100°C
1000°C
900°C
* Impurity
P'2 phase + Impurity
P'2 phase
P'2 phase
P2 phase
P2 + P3 phase
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

도면4

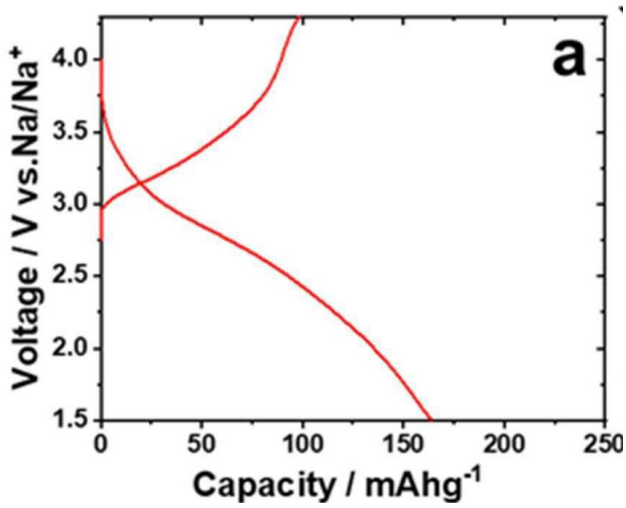


Atom	x	y	z	B/Å	g	R_{wp} / %
Na_f	0.0	-0.0808	0.25	3.05	0.181	
Na_e	0.0	0.6397	0.25	2.8	0.391	
Mn	0.0	0.0	0.0	0.8	0.72	
Fe	0.0	0.0	0.0	0.8	0.18	13.0%
Ti	0.0	0.0	0.0	0.8	0.1	
O	0.0	0.6229	0.8929	1.0	1.0	
a(Å)	*2.8897(4)*	*b(Å)*	*5.2198(7)*	*c(Å)*	*11.1892(5)*	

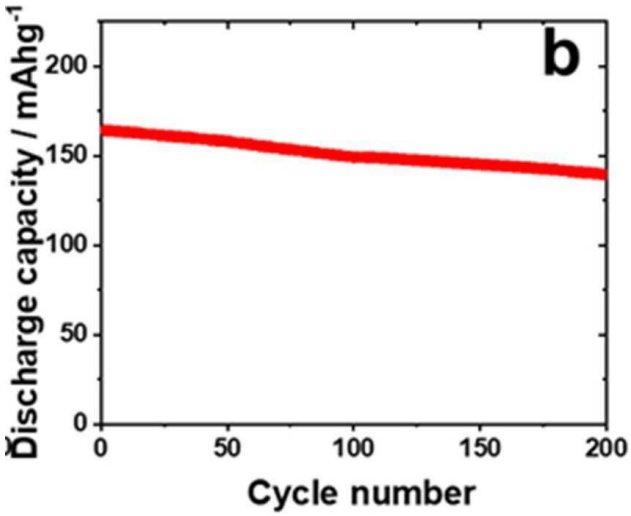
도면5



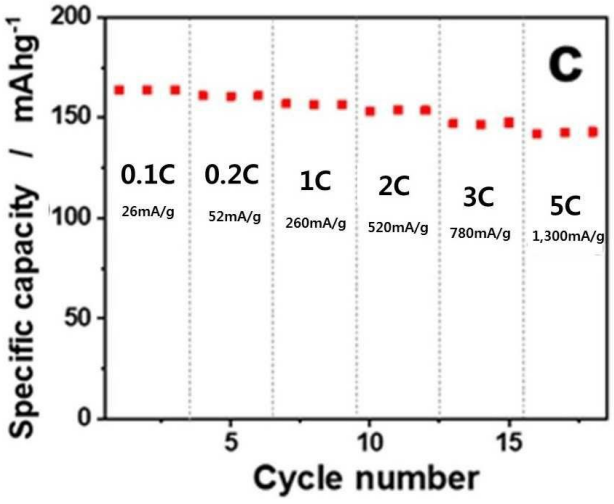
도면6a



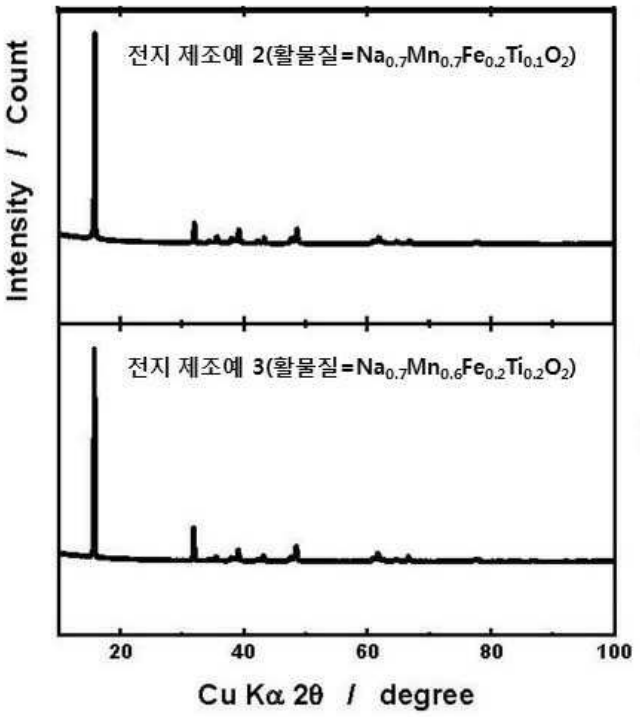
도면6b



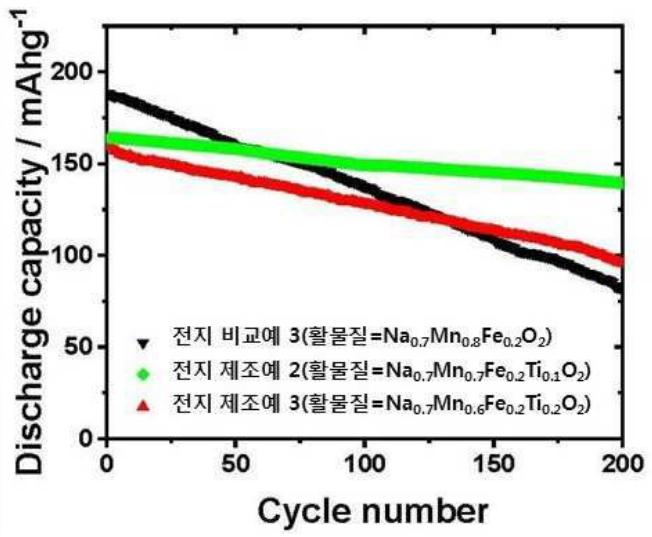
도면6c



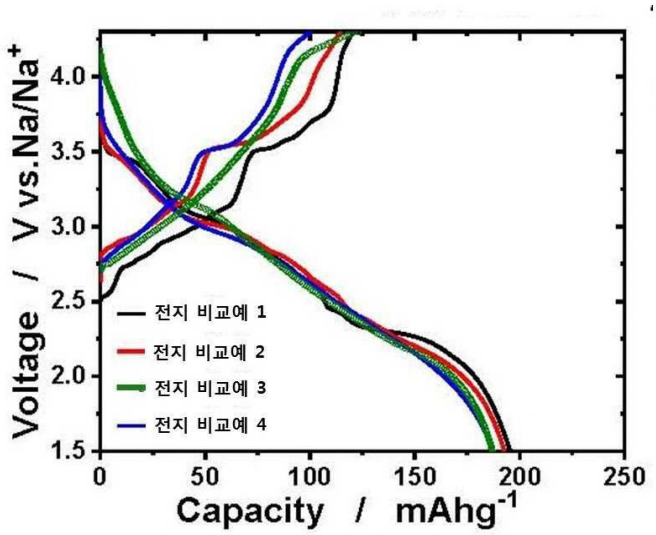
도면7a


전지 제조예 2(활물질=$Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$)
전지 제조예 3(활물질=$Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$)
Intensity / Count
20
40
60
80
100
Cu Kα 2θ / degree

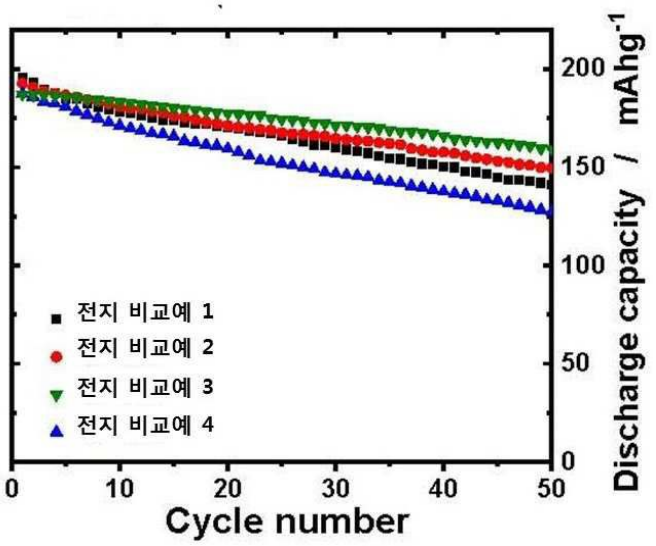
도면7b


Discharge capacity / $mAhg^{-1}$
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
Cycle number
전지 비교예 3(활물질=$Na_{0.7}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_2$)
전지 제조예 2(활물질=$Na_{0.7}Mn_{0.7}Fe_{0.2}Ti_{0.1}O_2$)
전지 제조예 3(활물질=$Na_{0.7}Mn_{0.6}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O_2$)

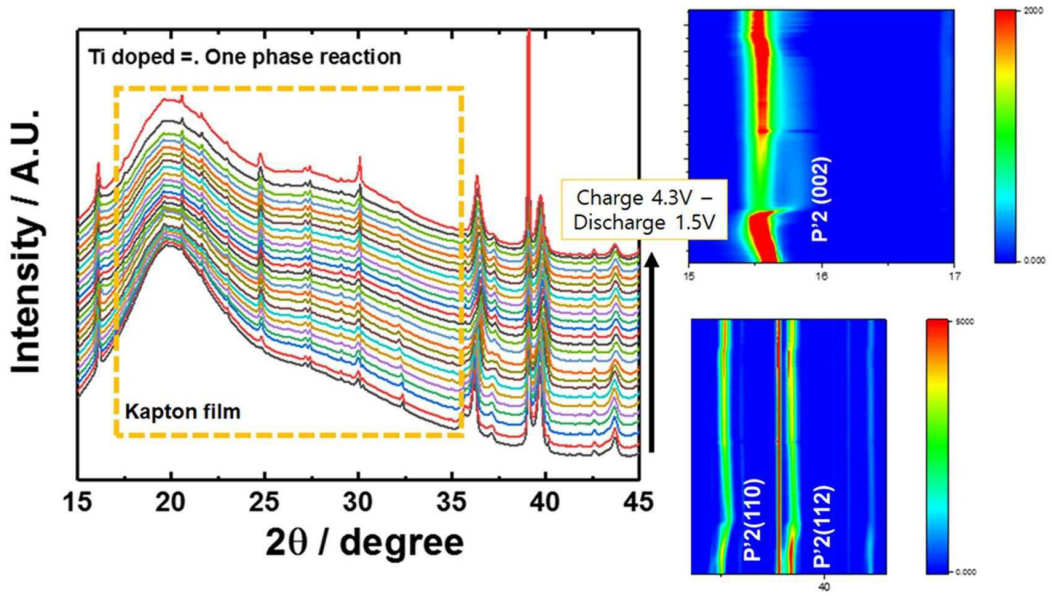
도면8a


Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
Capacity / mAhg-1
전지 비교예 1
전지 비교예 2
전지 비교예 3
전지 비교예 4

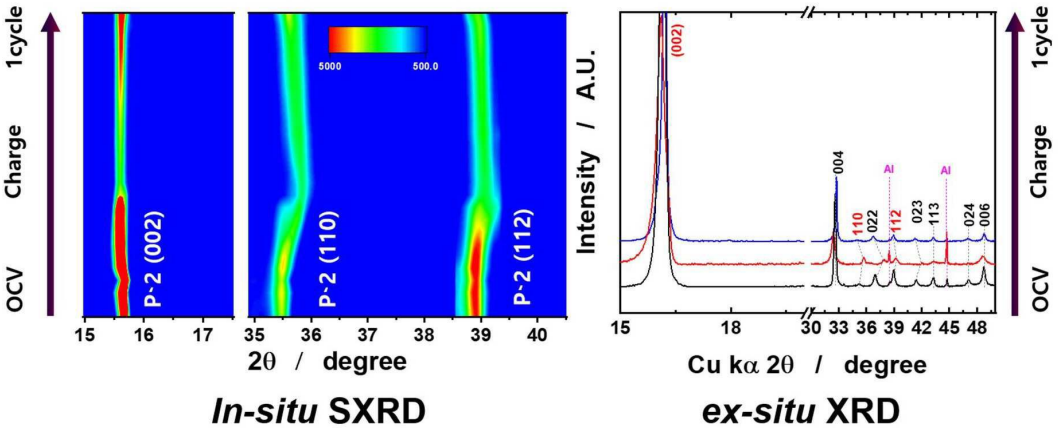
도면8b


Discharge capacity / mAhg-1
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
Cycle number
전지 비교예 1
전지 비교예 2
전지 비교예 3
전지 비교예 4

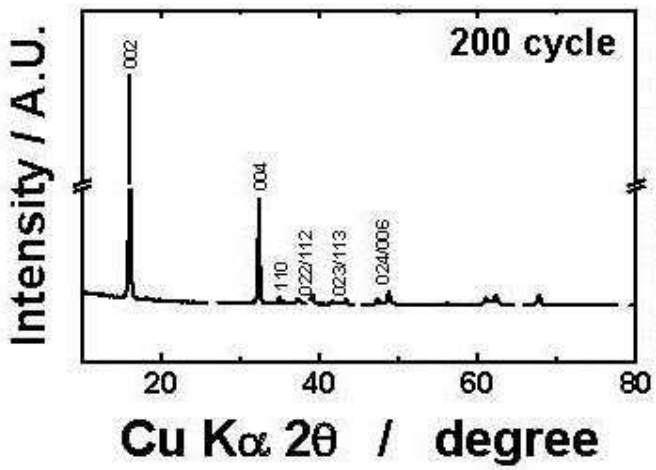
도면9



도면10



도면11a



도면11b

