

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0102101

(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/04 (2015.01)

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/46 (2006.01) H01M 4/50 (2010.01)

H01M 4/52 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/381 (2013.01)

H01M 10/04 (2022.05)

(21) 출원번호 10-2021-0191982

(22) 출원일자 2021년12월30일

심사청구일자 2021년12월30일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호

보로니나 나탈리아

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호

유준호

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 Ru를 함유하는 나트륨 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

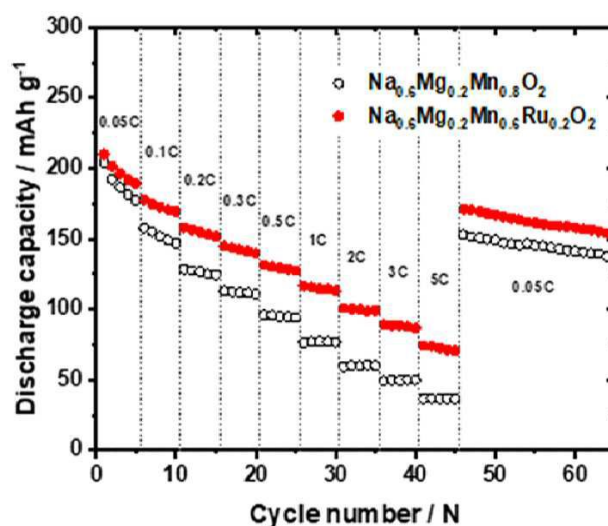
(57) 요약

Ru를 함유하는 나트륨 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공한다. 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[화학식 1] $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{TM}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 또는 이들의 조합이고, A는 N, O, F 또는 S이고, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.05 \leq z \leq 0.25$, 그리고 $0 \leq a \leq 0.5$ 이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/02 (2022.01)

H01M 4/466 (2013.01)

H01M 4/50 (2013.01)

H01M 4/52 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	2020R1A6A1A03043435(20210106)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구지원사업
연구과제명	하이브리드재료응용연구소
기 여 율	34/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120722
과제번호	2020R1A2B5B01095954(20210299)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견후속연구사업
연구과제명	에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133294
과제번호	2019H1D8A2106002(20210206)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대공학연구자육성사업
연구과제명	Power-to-gas 융합에너지 기술 분야 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	33/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2022.02.28

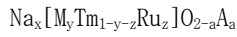
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 나트륨 이차전지용 양극활물질;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 또는 이들의 조합이고, A는 N, O, F 또는 S이고, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.05 \leq z \leq 0.25$, 그리고 $0 \leq a \leq 0.5$ 이다.

청구항 2

청구항 1에서,

상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 hexagonal P2 구조를 가지며, 공간군은 $P6_3/mmc$ 인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

청구항 1에서,

상기 M은 Mg인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

청구항 1에서,

y는 0.15 내지 0.28인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

청구항 1에서,

상기 TM은 Mn인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

청구항 1에서,

상기 양극활물질로부터 Na이온의 삽입/탈리시 Ru는 4개로 고정되는 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

청구항 1에서,

z는 0.1 내지 0.2인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

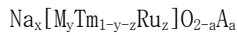
청구항 8

하기 화학식 1로 나타낸 양극활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하여 배치되고, 음극활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고 나트륨 이온을 전도하는 전해질을 포함하는 나트륨 이차전지;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 또는 이들의 조합이고, A는 N, O, F 또는 S이고, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.05 \leq z \leq 0.25$, 그리고 $0 \leq y \leq 0.5$ 이다.

청구항 9

청구항 8에서,

상기 나트륨 이차전지의 충방전시 양극활물질의 Ru는 4가로 고정되고, $\text{TM}^{3+}/\text{TM}^{4+}$ 의 산화환원 및 O^{2-}/O^- 의 산화환원이 이용되는 나트륨 이차전지.

청구항 10

청구항 8에서,

상기 양극활물질은 hexagonal P2 구조를 가지며, 공간군은 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 인 나트륨 이차전지.

청구항 11

청구항 8에서,

상기 M은 Mg인 나트륨 이차전지.

청구항 12

청구항 8에서,

y는 0.15 내지 0.28인 나트륨 이차전지.

청구항 13

청구항 8에서,

상기 TM은 Mn인 나트륨 이차전지.

청구항 14

청구항 8에서,

z는 0.1 내지 0.2인 나트륨 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 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 전원으로 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 금속을 양극활물질로 사용하는 차세대 이차전지가 연구되고 있다. 이러한 차세대 이차전지의 일 예로서, 나트륨 이온을 사용하는 나트륨 이차전지가 연구되고 있고, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 나트륨 이차전지 양극활물질로서 $\text{Na}_x\text{MnPO}_4\text{F}(\text{O})$

$x \leq 2$)을 개시하고 있다.

[0004] 나트륨 이차전지는 비교적 크기가 큰 나트륨 이온의 삽입/탈리에 의해 충방전이 일어나므로, 충방전 시 활물질의 구조적 안정성이 유지되기 어려울 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 충방전시 활물질의 구조적 안정성이 향상되어 수명특성이 개선된 이차전지를 제공함에 있다.

[0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 나타낸 나트륨 이차전지용 양극활물질을 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Tm}_{1-y}\text{Ru}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

[0010] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, Tm은 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 또는 이들의 조합이고, A는 N, O, F 또는 S이고, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.05 \leq z \leq 0.25$, 그리고 $0 \leq a \leq 0.5$ 이다.

[0011] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 hexagonal P2 구조를 가지며, 공간군은 $P6_3/mmc$ 일 수 있다.

[0012] 상기 M은 Mg일 수 있다. y는 0.15 내지 0.28일 수 있다. 상기 Tm은 Mn일 수 있다. 상기 양극활물질로부터 Na이온의 삽입/탈리시 Ru는 4개로 고정될 수 있다. z는 0.1 내지 0.2일 수 있다.

[0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나트륨 이차전지를 제공한다. 상기 나트륨 이차전지는 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하여 배치되고, 음극활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고 나트륨 이온을 전도하는 전해질을 포함한다.

[0014] 상기 나트륨 이차전지의 충방전시 양극활물질의 Ru는 4개로 고정되고, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{4+}$ 의 산화환원 및 O^{2-}/O^- 의 산화환원이 이용될 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 나트륨 이차전지용 양극활물질에서 알칼리토금속은 전지 충방전 과정에서 나트륨 이온의 삽입/탈리가 일어날 때, Tm의 산화수 변화에 따른 안-텔러 변형(Jahn-teller distortion)을 줄일 수 있다. 또한, Ru는 충방전 동안 산화환원 반응에 참여하지 않고 +4가의 산화수를 유지하고 4d 전이금속으로 강한 인력을 가져 충전시에도 부분적 공유결합(partial covalent bonding)을 유지함에 따라, 알칼리토금속 즉, Mg가 나트륨층으로 이동하는 것을 저해할 수 있다. 그 결과, Tm 구체적으로 Mn의 뒤틀림이 억제되어 전지충방전 동안 구조적 안정성이 더 향상되고, 나아가 분극현상이 억제되어 나트륨의 삽입/탈리를 방해하지 않아 나트륨 이온의 확산계수가 향상되어, 높은 율속에서도 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸 개략도이다.

도 2는 양극활물질 제조에 2에서 얻어진 양극활물질의 Rietveld refinement 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 3은 양극활물질 제조에 2에서 얻어진 양극활물질의 SEM 사진 및 EDS 원소 맵핑 결과를 보여준다.

도 4는 전지 제조에 2와 전지 비교예에 따른 전지의 충방전 그래프이다.

도 5는 전지 제조에 2와 전지 비교예에 따른 전지의 GITT (galvanostatic intermittent titration technique) 결과 그래프 및 그에 따른 나트륨이온의 확산계수 계산 값을 나타낸다.

도 6은 전지 제조예와 전지 비교예에 따른 전지의 충방전 시 활물질의 Mn K edge 및 Ru K edge 에 대한 XANES 그래프이다.

도 7은 전지 제조예들 1 내지 3에 따른 전지의 충방전 그래프이다.

도 8은 전지 제조예 2와 4에 따른 전지의 충방전 그래프이다.

도 9는 전지 제조예 2와 전지 비교예에 따른 전지의 율 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0020] 나트륨 이차전지용 양극활물질
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.
- [0022] [화학식 1]
- [0023] $\text{Na}_x[\text{M}_y\text{Tm}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$
- [0024] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 또는 이들의 조합이고, A는 N, O, F 또는 S이고, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.05 \leq z \leq 0.25$, 그리고 $0 \leq a \leq 0.5$ 이다.
- [0025] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 결정구조가 층상 P2 구조이고, 구체적으로는 hexagonal P2 구조를 가지며, 공간군은 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 이다. 이 층상구조는 나트륨층과 $[\text{M}_y\text{Tm}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ 층이 교대로 반복적층되는 구조를 갖는다.
- [0026] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 전지 충방전 과정에서 나트륨 이온의 삽입/탈리가 일어날 때, $\text{Tm}^{3+}/\text{Tm}^{4+}$ 의 산화환원과 더불어 O^{2-}/O^- 의 산화환원을 이용할 수 있다.
- [0027] 상기 TM은 망간(Mn)일 수 있다. Mn은 다른 전이금속에 비하여 가격이 저렴하며, 우수한 열적안정성을 갖는 장점이 있다. 또한, Mn은 전지 충방전 과정에서 나트륨 이온의 삽입/탈리가 일어날 때, $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ 으로 산화수가 변할 수 있다(충전시 산화수가 커지고 방전시 산화수가 작아짐). 이에 따라 용량이 증대될 수 있다.
- [0028] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질에서 알칼리토금속은 2가의 산화수를 갖는 금속으로 일 예로서, 마그네슘(Mg)일 수 있다. 상기 알칼리토금속은 TM의 위치에 치환될 수 있다. 알칼리토금속의 치환되는 정도 즉, y값은 0.15 내지 0.28 구체적으로는 0.17 내지 0.25 더 구체적으로는 0.18 내지 0.22일 수 있다. 그 결과, 전지 충방전 과정에서 나트륨 이온의 삽입/탈리가 일어날 때, TM의 산화수 변화에 따른 얇-텔러 변형(Jahn-teller distortion)을 줄일 수 있다. 이에 따라, 충방전시 안정적인 층상구조가 유지되어 가역적 상전이가 가능함에 따라 수명특성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 전지의 충전말단 전압을 4V 이상으로 향상시켜 상기 활물질 내의 산소를 산화시키는 등, 산소 리독스 반응을 전지 충방전에 이용하는 경우에도 가역적 상전이가 가능할 수 있다. 그 결과, 전지의 용량이 크게 향상될 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 활물질이 Ru를 포함하지 않는 경우에는 전지가 4V 이상에서 완전 충전된 상태일 때, 상기 알칼리토금속 즉, Mg는 나트륨층으로 이동하며 $[\text{M}_y\text{Tm}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ 층에서 Tm 구체적으로 Mn의 뒤뜰림이 일어날 수 있다. 이러한 불균형 때문에 분극현상이 생겨나, 나트륨의 삽입/탈리가 방해받을 수 있다. 그 결과, 충전말단과 방전 초기에 전압곡선의 경로차가 커지는 현상 즉, 전압이력이 커지는 현상이 나타날 수 있다. 이 반응은 가역적이기는 하지만, 일부 알칼리토금속 즉, Mg가 나트륨층에 남아 용량 유지율을 감소시킬 수 있다.
- [0030] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 화학식 1에 따른 활물질은 Tm을 Ru로 치환하고, Ru는 충방전 동안 산화환원 반응에 참여하지 않고 +4가의 산화수를 유지하고 4d 전이금속으로 강한 인력을 가져 충전시에도 부분적 공유결

합(partial covalent bonding)을 유지함에 따라, 알칼리토금속 즉, Mg가 나트륨층으로 이동하는 것을 저해할 수 있다. 그 결과, Tm 구체적으로 Mn의 뒤튕림이 억제되어 전지충방전 동안 구조적 안정성이 더 향상되고, 나아가 분극현상이 억제되어 나트륨의 삽입/탈리를 방해하지 않을 수 있다. 다시 말해서, Ru를 포함하는 경우 나트륨 이온의 확산계수가 Ru를 포함하지 않은 경우에 비해 향상되어, 높은 율속에서도 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다. Ru의 치환되는 정도 즉, z값은 0.07 내지 0.24 구체적으로는 0.1 내지 0.2 더 구체적으로는 0.15 내지 0.23일 수 있다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸 개략도이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 나트륨 이차전지(100)는 전술된 양극활물질을 포함하는 양극(10, 50), 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극(40, 60), 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질 및 분리막(20)을 포함한다.

[0035] 양극

[0036] 양극은 양극 집전체(50) 및 이의 상부에 배치된 양극활물질층(10)을 구비할 수 있다. 상기 양극 집전체(50)는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다.

[0037] 상기 양극활물질층(10)은 양극활물질, 도전재, 및 바인더를 혼합하여 양극재료를 얻은 후, 상기 양극재료를 상기 양극 집전체(50) 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 양극활물질은 위에서 설명한 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 입자들일 수 있다.

[0038] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0039] 양극재료를 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; 에틸렌옥사이드, 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, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0041] 음극

[0042] 음극은 음극 집전체(60) 및 이의 상부에 배치된 음극활물질층(40)을 구비할 수 있다. 상기 음극 집전체(60)는 구리호일 수 있다.

[0043] 상기 음극활물질층(40)은 음극활물질을 포함하는데, 이 음극활물질은 나트륨 이온을 삽입/탈리하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 나트륨 금속, 나트륨합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다. 상기 음극활물질이 나트륨 금속호일인 경우, 상기 음극 집전체는 생략될 수도 있다.

[0044] 상기 음극활물질층(40)은 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0046] 전해질

[0047] 전해질은 나트륨 이온의 염과 유기용매의 혼합물일 수 있다.

- [0048] 상기 나트륨 이온의 염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실 산나트륨염, NaAlCl_4 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직할 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, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.
- [0049] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 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, $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 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.
- [0051] 분리막
- [0052] 분리막(20)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 분리막(20)의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 분리막(20)의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0054] 이차 전지의 제조 방법
- [0055] 양극, 분리막, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0057] 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.
- [0059] [실험예들; Examples]
- [0060] <제조예들>
- [0061] 양극활물질 제조예들 1 내지 4: $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_2$
- [0062] 몰비에 맞는 Na_2CO_3 (열처리시 유실 대비 5mol% 추가), MgO , Mn_2O_3 및 RuO_2 를 에탄올을 분산매로 하여 380 rpm의 속도에서 6시간동안 고-에너지 볼밀링(high-energy ballmilling)을 진행하고, 이렇게 얻어진 분산액을 완전 건조시켰다. 상기 방법으로 얻어진 분말을 펠렛화한 이후 900°C에서 12시간동안 산소 분위기에서 열처리를 진행하였다. 이후 분말을 잘 갈아주어 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{Ru}_z]\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 양극활물질 분말을 얻었다.

[0064] 양극 제조예들 1 내지 4

[0065] 상기 양극활물질 제조예에서 얻어진 양극활물질, 바인더인 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 및 도전제인 Super P를 중량비 8 : 1 : 1로 정량 후, NMP을 이용하여 슬러리 제작, 닥터블레이드를 이용하여 100 um의 두께로 집전체인 Al foil에 도포하고, 이후 80 °C에서 12시간 동안 건조하여 양극을 얻었다.

[0067] 전지 제조예들 1 내지 4

[0068] 글러브 박스 내에서 상기 양극 제조예에 따른 양극을 사용하고, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질로서 0.5M NaPF₆와 유기용매로서 프로필렌 카보네이트(PC)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 98:2의 부피비로 함유하는 비수전해액을 사용하여 R2032 코인형 전지를 제조하였다.

[0070] 하기 표 1은 양극활물질, 양극, 및 전지 제조예들 1 내지 4에서의 양극활물질 조성을 나타낸다.

표 1

			활물질 조성	Na _{0.6} [Mg _y Mn _{1-y-z} Ru _z]O ₂		
				y	1-y-z	z
양극활물질 제조예 1	양극 제조예 1	전지 제조예 1	Na _{0.6} [Mg _{0.15} Mn _{0.65} Ru _{0.2}]O ₂	0.15	0.65	0.2
양극활물질 제조예 2	양극 제조예 2	전지 제조예 2	Na _{0.6} [Mg _{0.2} Mn _{0.6} Ru _{0.2}]O ₂	0.2	0.6	0.2
양극활물질 제조예 3	양극 제조예 3	전지 제조예 3	Na _{0.6} [Mg _{0.28} Mn _{0.52} Ru _{0.2}]O ₂	0.28	0.52	0.2
양극활물질 제조예 4	양극 제조예 4	전지 제조예 4	Na _{0.6} [Mg _{0.2} Mn _{0.7} Ru _{0.1}]O ₂	0.2	0.7	0.1

[0072] <비교예들>

[0073] 양극활물질 비교예 : Na_{0.6}[Mg_{0.2}Mn_{0.8}]O₂

[0074] 물비에 맞는 Na₂CO₃ (열처리시 유실 대비 5% 추가), MgO, 및 Mn₂O₃를 사용한 것을 제외하고는 양극활물질 제조예와 동일한 방법을 사용하여 Na_{0.6}[Mg_{0.2}Mn_{0.8}]O₂의 조성을 갖는 양극활물질 분말을 얻었다.

[0076] 양극 비교예

[0077] 상기 양극활물질 비교예에서 얻어진 양극활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 양극 제조예와 동일한 방법을 사용하여 양극을 얻었다.

[0079] 전지 제조예

[0080] 상기 양극 비교예에서 얻어진 양극을 사용한 것을 제외하고는 상기 전지 제조예와 동일한 방법을 사용하여 전지를 얻었다.

[0082] 도 2는 양극활물질 제조예 2에서 얻어진 양극활물질의 Rietveld refinement 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[0083] 도 2를 참조하면, 양극활물질 제조예 2에서 얻어진 양극활물질 Na_{0.6}[Mg_{0.2}Mn_{0.6}Ru_{0.2}]O₂은 공간군 P6₃/mmc의 육방구조를 가지는 것을 알 수 있다.

- [0085] 도 3은 양극활물질 제조에 2에서 얻어진 양극활물질의 SEM 사진 및 EDS 원소 맵핑 결과를 보여준다.
- [0086] 도 3을 참조하면, $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 활물질 내에서 나트륨 및 전이금속들은 입자 내에 균일하게 퍼진 것이 확인되며, 이는 물질 합성 간 원소 도핑이 잘 이루어진 것을 의미할 수 있다.
- [0088] 도 4는 전지 제조에 2와 전지 비교예에 따른 전지의 충방전 그래프이다. 구체적으로 충전은 4.5V까지 0.05C로 수행하고, 방전은 1.5V까지 0.05C로 수행하였다.
- [0089] 도 4를 참조하면, 양극 활물질 비교예에 따른 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 비교예의 경우 204 mAh g^{-1} 의 방전용량을 보였으나, 양극 활물질 제조에 2에 따른 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 제조에 2의 경우 210 mAh g^{-1} 의 방전용량을 보였다.
- [0090] 여기서, $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 제조에 2의 경우, $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 비교예에 비하여, 충전시 전압 증가 경로와 방전시 전압 감소 경로가 상이한 정도가 줄어든 것, 즉, 히스테리시스(hysteresis)가 감소한 것을 알 수 있다.
- [0091] 또한, 충전시 약 50mAh g^{-1} 까지의 충전용량은 Mn의 산화수가 증가함(+3에서 +4로)에 의한 것이고, 이 후 약 4V 이상에서 나타내는 두번째 플래투(plateau)에서는 산소의 산화수가 증가하는(-2에서 -1로) 것으로 추정되었다.
- [0093] 도 5는 전지 제조에 2와 전지 비교예에 따른 전지의 GITT (galvanostatic intermittent titration technique) 결과 그래프 및 그에 따른 나트륨이온의 확산계수 계산 값을 나타낸다.
- [0094] 도 5를 참조하면, 나트륨이온의 확산계수는 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질의 경우, $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질에 비하여, 더 높게 특히, 충전말단과 방전초기에 훨씬 높게 나타났다. 이는 전지충방전 시 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질 내에서 나트륨 이온의 삽입/탈리가 더 양호하게 일어남을 의미할 수 있다.
- [0096] 도 6은 전지 제조예와 전지 비교예에 따른 전지의 충방전 시 활물질의 Mn K edge 및 Ru K edge 에 대한 XANES 그래프이다.
- [0097] 도 6을 참조하면, 전지 비교예의 경우 충방전 과정에서 양극 활물질 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 Mn은 4.5V까지 충전하였을 때 Mn의 산화수는 +4에 이르고 1.5V까지 방전하였을 때 Mn의 산화수는 +3에 가까워지는 것으로 이해되었다. 전지 제조예의 경우 충방전 과정에서 양극 활물질 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 Mn 또한 4.5V까지 충전하였을 때 Mn의 산화수는 +4에 이르고 1.5V까지 방전하였을 때 Mn의 산화수는 +3에 가까워지는 것으로 이해되었다. 그러나, 양극 활물질 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 Mn의 초기산화수는 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 Mn의 초기 산화수 대비 낮았다.
- [0098] 한편, 전지 제조예의 경우 충방전 과정에서 양극 활물질 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 Ru의 산화수는 +4가로 고정된 것을 확인하였다.
- [0100] 도 7은 전지 제조예들 1 내지 3에 따른 전지의 충방전 그래프이다. 구체적으로 충전은 4.5V까지 0.05C로 수행하고, 방전은 1.5V까지 0.05C로 수행하였다.
- [0101] 도 7을 참조하면, 약 50 mAh g^{-1} 에 이르기까지 나타나는 Mn 리독스(redox) 및 그 이후의 산소 리독스에 따라 용량이 차이가 나지만, Mg의 몰수가 0.15 내지 0.28인 전지 제조예들 1 내지 3에서 모두 산소 리독스에 의한 고용량을 보였다.
- [0103] 도 8은 전지 제조에 2와 4에 따른 전지의 충방전 그래프이다. 구체적으로 충전은 4.5V까지 0.05C로 수행하고,

방전은 1.5V까지 0.05C로 수행하였다.

[0104] 도 8을 참조하면, Ru의 몰수가 0.1과 0.2일 때 히스테리시스 감소 폭에 약간의 차이가 나지만 모든 범위에서 감소효과가 나타난 것을 알 수 있다.

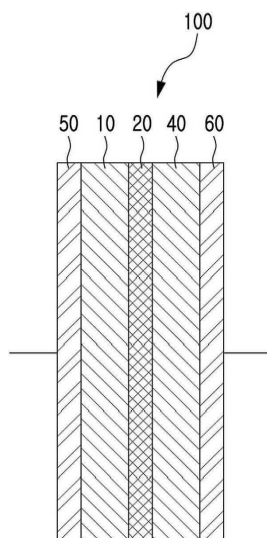
[0106] 도 9는 전지 제조예 2와 전지 비교예에 따른 전지의 율 특성을 나타낸 그래프이다.

[0107] 도 9를 참조하면, 양극 활물질 비교예에 따른 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 비교예에 대비하여, 양극 활물질 제조예 2에 따른 $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 포함한 전지 제조예 2의 경우 Ru의 도핑으로 0.05C 대비 5C에서의 용량 유지율이 18 퍼센트에서 35 퍼센트로 향상되는 등, 높은 율속에서도 안정적인 용량 유지율을 보여주는 것으로 확인되었다.

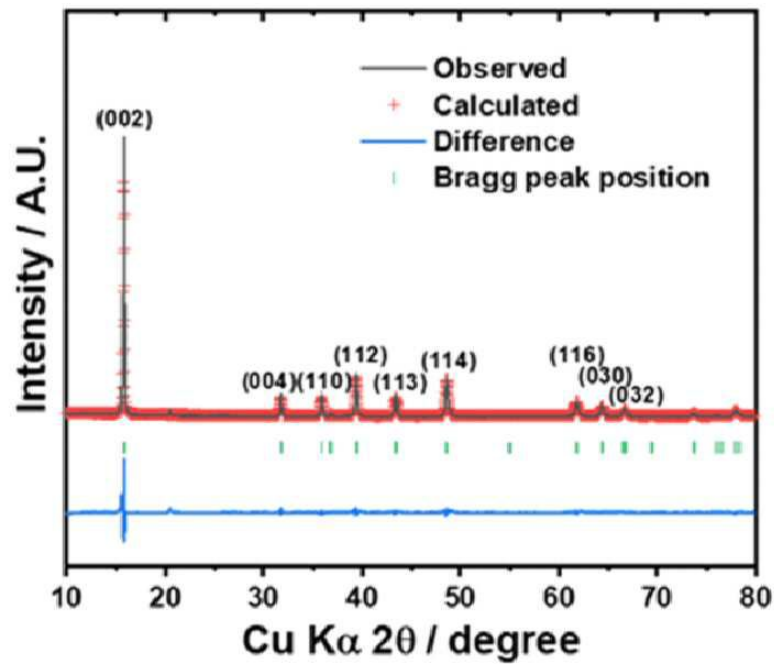
[0109] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

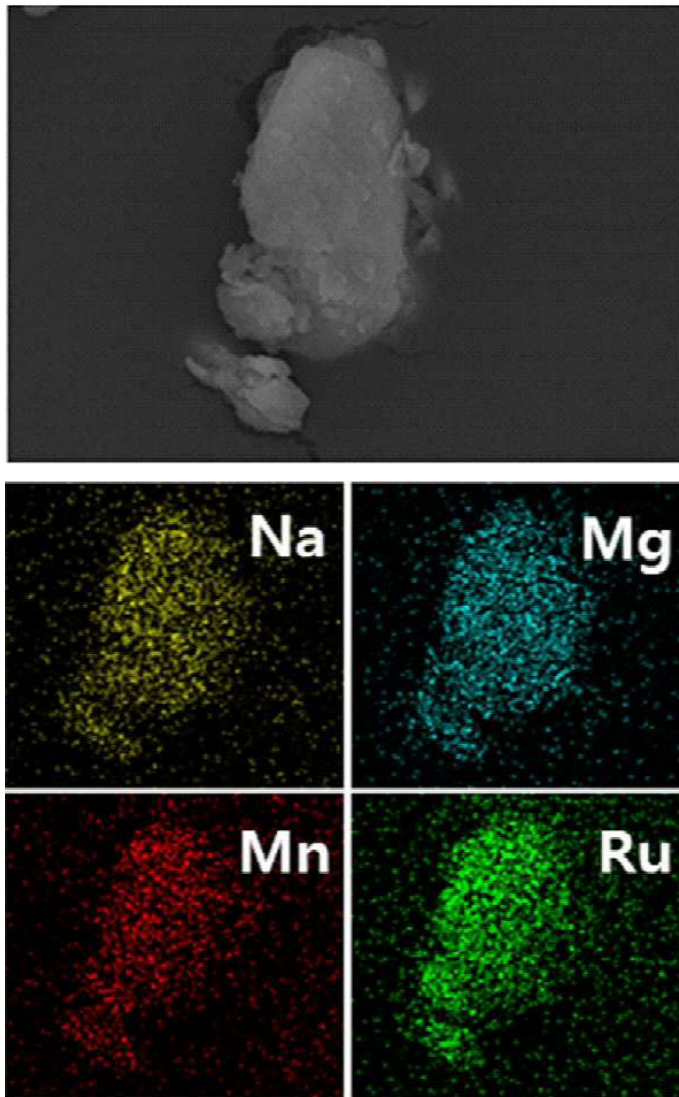
도면1



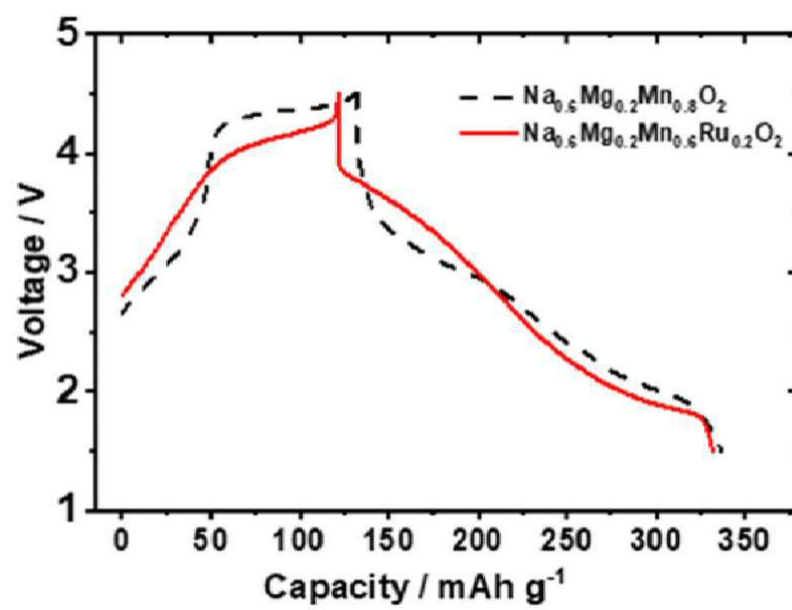
도면2



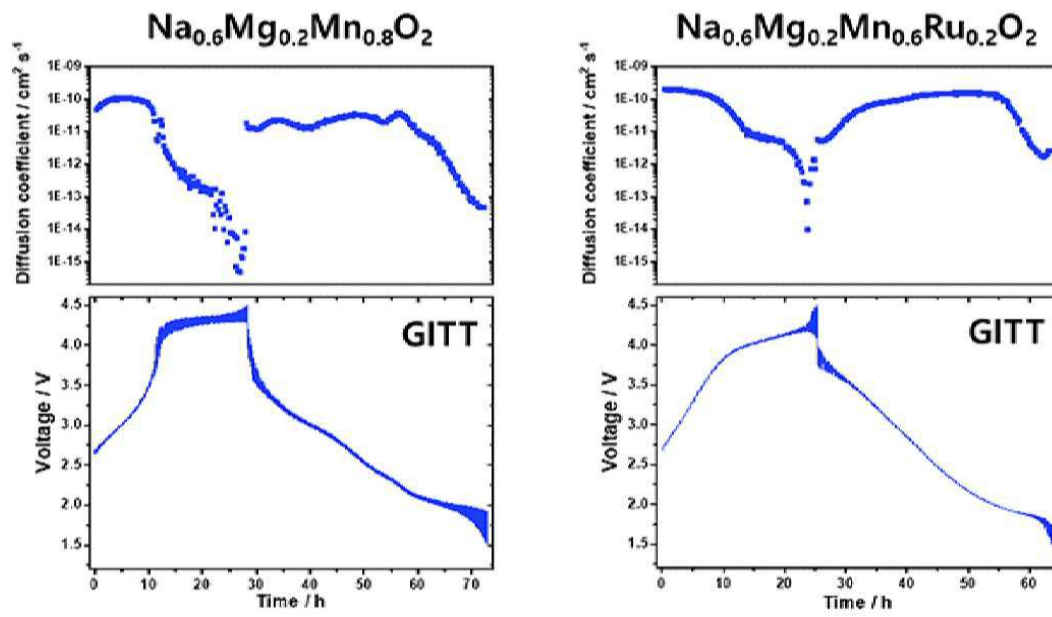
도면3



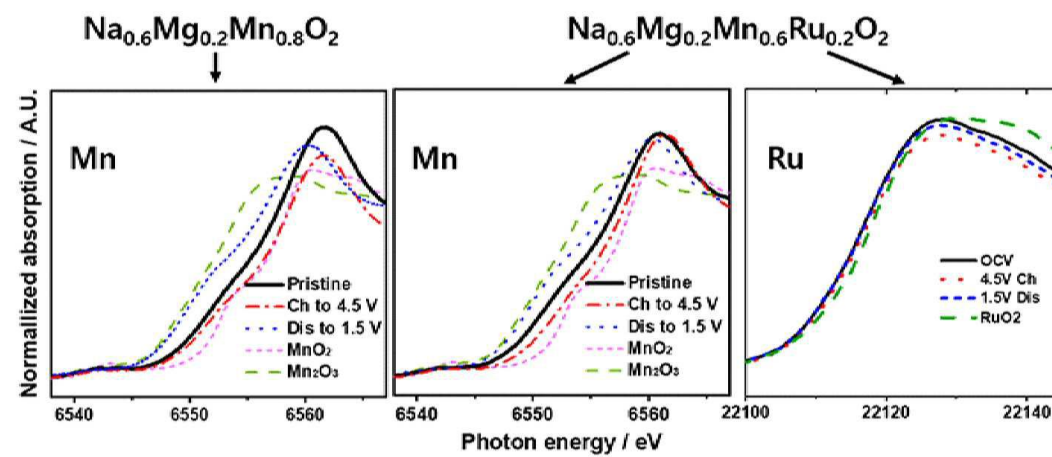
도면4



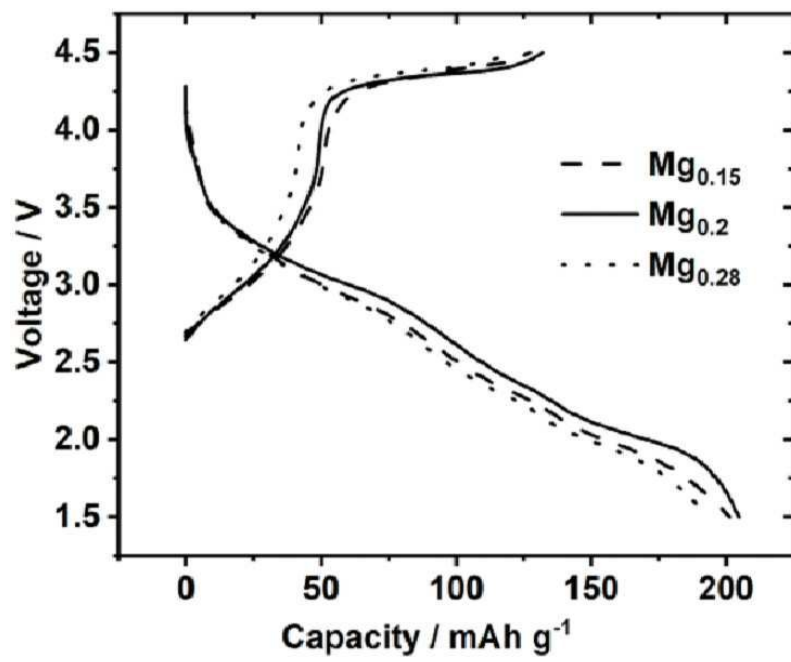
도면5



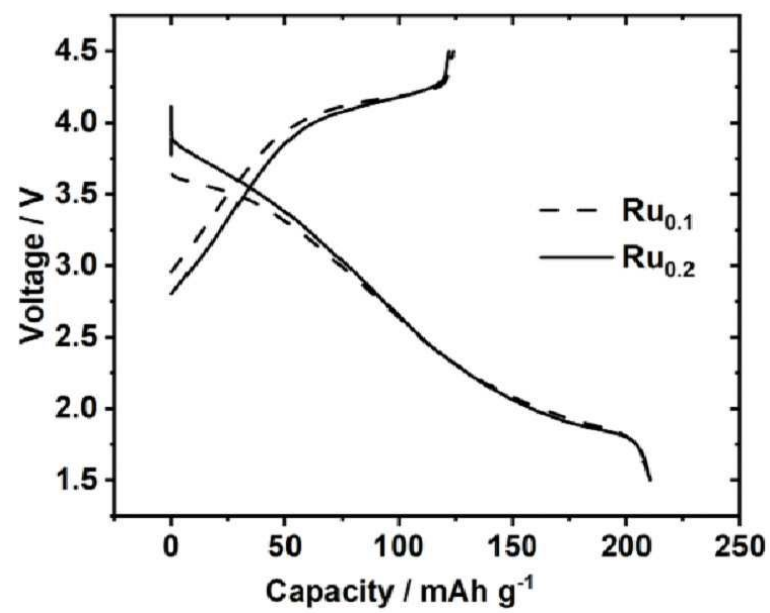
도면6



도면7



도면8



도면9

