



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139839
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01G 37/02 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01G 37/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0034016
(22) 출원일자 2023년03월15일
심사청구일자 2023년03월15일

(71) 출원인
국립순천대학교산학협력단
전라남도 순천시 중앙로 255(매곡동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
손기선
서울특별시 성동구 행당로 82 한진해모로 113동 1801호
표명호
전라남도 순천시 삼산로 135-5 삼성아파트 9동 1302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이온 전지용 양극 활물질, 나트륨 이온 전지 및 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법

(57) 요약

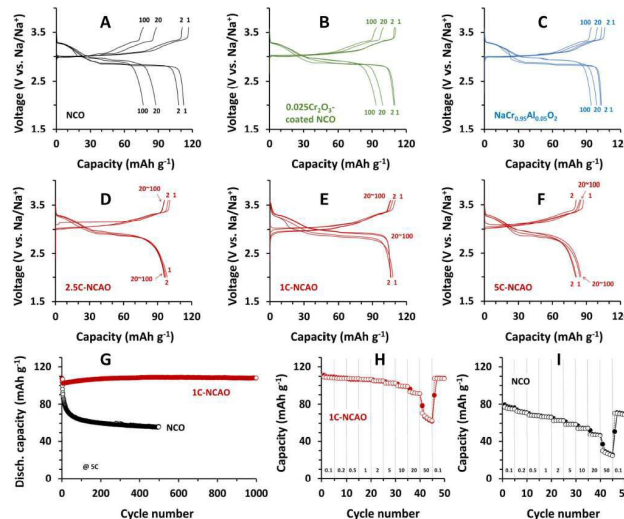
본 발명은 사이클 안정성이 우수하고 습도에 대한 내구성이 있는 나트륨 이온 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 나트륨 이온 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 양극 활물질은, 하기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어(core) 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]

$\text{Na}(\text{Cr}_{1-2x}\text{Al}_{2x})\text{O}_2$ (x 는 0.001 ~ 0.1)

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

박운배

전라남도 순천시 삼산초등길 19, 202동 1201호(매곡동, 신매곡서한이다음)

아몰 바이루바 이케

전라남도 순천시 중앙로 255 (석현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180672
과제번호	20012196
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명	AI 기반 초임계 소재
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.04.01 ~ 2022.12.31

명세서

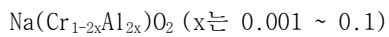
청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어(core) 입자와,

상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 크롬 산화물은 Cr_2O_3 인 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 크롬 산화물은 $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (x 는 $0.001 \sim 0.1$)의 몰비율로 코팅되는 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 셸의 두께는 $1 \sim 30 \text{ nm}$ 인 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 공기 중 수분 또는 물에 대해 비활성인 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질.

청구항 6

양극과,

상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과,

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과,

상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며,

상기 양극은, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트

륨 이온 전지.

청구항 7

나트륨(Na) 전구체, 크롬(Cr) 전구체 및 알루미늄(Al) 전구체를 용매에 용해하여 용액을 만드는 단계;

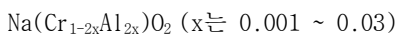
상기 용액에 킬레이트제를 첨가하고 교반하는 단계;

상기 용액을 건조하여 나트륨, 크롬 및 알루미늄을 포함하는 화합물을 얻는 단계;

상기 화합물을 400 ~ 600℃에서 가열하여 상기 화합물에 포함된 탄소를 제거하는 단계; 및

상기 탄소가 제거된 화합물을 700 ~ 1,000℃에서 소결하여 하기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 양극 활물질을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 킬레이트제는 시트르산인 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사이클 안정성이 우수하고 습도에 대한 내구성이 있는 나트륨 이온 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 나트륨 이온 전지 및 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 나트륨 이온 전지는 현재 시장을 지배하는 리튬 이온 전지의 잠재적 대안으로 연구되고 있다. 나트륨 이온 전지의 양극 활물질로는 대표적으로 폴리음이온계 화합물과 층상 전이 금속산화물이 있다.

[0004] 폴리음이온계 화합물(예를 들어, 인산염, 피로인산염, 플루오로포스페이트, NASICON-구조, 황산염, 실리케이트)는 일반적으로 전이 금속 다면체 유닛과 상호 연결된 사면체 음이온 유닛으로 구성되어 높은 작동 전위 및 사이클 안정성을 가지지만, 표면 또는 형상 개질이 없으면 낮은 전자 전도도와 불충분한 속도 특성을 가지는 문제점이 있다.

[0005] 층상 전이금속 산화물은 상대적으로 높은 전자/이온 전도도를 가지기 때문에 빠른 충/방전이 가능하지만, 충/방전 동안 다중 상전이가 발생하여 사이클 안정성이 떨어질 뿐 아니라, 습도에 대한 민감도가 높아 전극을 제조하거나 이를 장기 보관하는 것을 어렵게 만든다.

[0006] $\text{O}_3\text{-NaCrO}_2$ 는 적절한 수준의 가역 용량, 거의 평탄한 충/방전 전압 및 높은 열 안정성 덕분에 층상 전이 금속 산화물 중에서 가장 유망한 양극 활물질 중 하나인데, $\text{O}_3\text{-NaCrO}_2$ 도 충/방전 동안에 다중 상 전이가 일어나는데,

$\text{Na}_{0.4-0.5}\text{CrO}_2$ 까지 Na^+ 가 추출되면 $\text{O}3/\text{O}'3$, $\text{O}'3$, $\text{O}'3/\text{P}'3$ 및 $\text{P}'3$ 로 가역적으로 상 전이가 발생한다. 그리고 Na^+ 의 추가적인 추출은 부수적인 크롬 이온 이동과 함께 층상 구조에서 압연 구조로 비가역적인 구조 변화를 초래한다. 이러한 구조 변화를 고려하여 디소디에이션(de-sodiation)을 $\text{Na}_{0.5}\text{CrO}_2$ 로 제한하더라도 충/방전이 반복됨에 따라 용량이 지속적으로 감소하는 현상이 발생하며, 일반적으로 $\text{O}3\text{-NaCrO}_2$ 는 100회의 충/방전 사이클 내에서 초기 용량의 80% 미만의 용량 유지를 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제2022-0131268호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 우수한 사이클 특성과 습도에 대한 내구성이 있는 나트륨 이온 전지용 양극 활물질과 이 양극 활물질을 포함하는 나트륨 이온 전지를 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 우수한 사이클 특성과 습도에 대한 내구성이 있는 코어-셸 구조의 나트륨 이온 전지용 양극 활물질을 원 포트(one pot) 공정으로 제조할 수 있는 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 제 1 측면은, 하기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $\text{Na}(\text{Cr}_{1-2x}\text{Al}_{2x})\text{O}_2$ (x 는 0.001 ~ 0.1)

[0015] 본 발명의 제 2 측면은, 양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며, 상기 양극은 상기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 나트륨 이온 전지를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 제 3 측면은, 나트륨(Na) 전구체, 크롬(Cr) 전구체 및 알루미늄(Al) 전구체를 용매에 용해하여 용액을 만드는 단계; 상기 용액에 킬레이트제를 첨가하고 교반하는 단계; 상기 용액을 건조하여 나트륨, 크롬 및 알루미늄을 포함하는 화합물을 얻는 단계; 상기 화합물을 400 ~ 600℃에서 가열하여 상기 화합물에 포함된 탄소를 제거하는 단계; 및 상기 탄소가 제거된 화합물을 700 ~ 1,000℃에서 소결하여 상기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 양극 활물질을 얻는 단계;를 포함하는 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 양극 활물질은 나트륨 이온 전지의 양극에 적용되었을 때, 우수한 사이클 안정성과 물에 대한 내구성을 나타낸다.

[0019] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법에 의하면, 표면에 사이클 안정성을 높이고 습도에 대한 내구성을 향상

시키는 셸이 형성된 코어-셸 구조의 양극 활물질을 간단한 원-포트 공정으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 합성된 NCO 및 xC-NCAO(x=1, 2.5, 5)의 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 2는 합성된 NCO 및 xC-NCAO(x=1, 2.5, 5)의 XRD 패턴이다.
- 도 3은 1C-NCAO의 풀-패턴 리트벨트 분석 결과이다.
- 도 4는 xC-NCAO에 있어서 x에 따른 격자 치수의 변화와 Cr₂O₃의 mol%를 나타낸 것이다.
- 도 5(A)는 NCO 및 xC-NCAO를 위한 Na, Cr 및 Al의 XPS 스펙트럼이고, 도 5(B)는 1C-NCAO의 STEM 이미지와 관련된 EDX 맵핑 결과이고, 도 5(C)는 1C-NCAO의 고해상 TEM 이미지이고, 도 5(D)는 도 5(C)에서 사각형으로 표시된 부분의 전자 회절패턴이다.
- 도 6(A) 내지 도 6(G)는 각 샘플들의 100 사이클 동안 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이고, 도 6(H)는 1C-NCAO의 충방전 속도(rate)를 변화시켰을 때 용량의 변화를 나타낸 것이고, 도 6(I)는 NCO의 충방전 속도를 변화시켰을 때 용량의 변화를 나타낸 것이다.
- 도 7(A)는 공기 중에 노출되는 시간에 따른 NCO 및 1C-NCAO의 XRD 패턴이고, 도 7(B)는 열중량 곡선이고, 도 7(C)는 공기 중에 24시간 동안 노출된 후의 NCO 및 1C-NCAO의 FTIR 스펙트럼이고, 도 7(D)는 물에 침지된 상태의 NCO 및 1C-NCAO의 차이를 보이는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0023] 또한, 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [0029] 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 양극 활물질은 하기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $\text{Na}(\text{Cr}_{1-2x}\text{Al}_{2x})\text{O}_2$ (x는 0.001 ~ 0.1)
- [0032] 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 x는 0.001 미만일 경우 형성되는 Cr₂O₃ 셸의 두께가 충분하지 않아 사이클 특성 및 물에 대한 저항성이 저하될 수 있고, 0.1을 초과할 경우 용량이 저하되므로 0.001 ~ 0.1의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게 x는 0.001 ~ 0.09, 0.001 ~ 0.08, 0.001 ~ 0.07, 0.0015 ~ 0.06, 0.002 ~

0.05, 0.0025 ~ 0.004, 0.003 ~ 0.035, 0.0035 ~ 0.003, 0.004 ~ 0.0025, 0.0045 ~ 0.002, 0.005 ~ 0.018, 0.006 ~ 0.017, 0.007 ~ 0.016, 0.008 ~ 0.015 일 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 크롬 산화물은 Cr_2O_3 일 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코어 입자에는 상기 크롬 산화물이 $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (x 는 0.001 ~ 0.03)의 몰비율로 코팅되는 것일 수 있다. 상기 x 는 0.001 ~ 0.09, 0.001 ~ 0.08, 0.001 ~ 0.07, 0.0015 ~ 0.06, 0.002 ~ 0.05, 0.0025 ~ 0.004, 0.003 ~ 0.035, 0.0035 ~ 0.003, 0.004 ~ 0.0025, 0.0045 ~ 0.002, 0.005 ~ 0.018, 0.006 ~ 0.017, 0.007 ~ 0.016, 0.008 ~ 0.015 일 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 셸의 두께는 1 ~ 30 nm 일 수 있다. 상기 셸의 두께가 1nm 미만일 경우 사이클 특성 및 물에 대한 저항성이 저하될 수 있고, 30 nm 초과할 경우 용량이 저하될 수 있으므로, 1 ~ 30 nm 범위로 형성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게 상기 셸의 두께는 1.5 ~ 25 nm, 2 ~ 20nm, 2.5 ~ 10nm, 3 ~ 8 nm, 4 ~ 6 nm 일 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 양극 활물질은 공기 중 수분 또는 물(H_2O)에 대해 비활성일 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지는, 양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며, 상기 양극은 상기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 양극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 집전체는 금속 집전체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 알루미늄 박(foil)이 사용될 수 있다. 상기 양극 활물질층은, 양극 활물질 분말과, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 형태의 조성물로 준비되어, 성형되어 상기 금속 집전체 상에 라미네이션되거나, 상기 금속 집전체에 코팅되는 형태로 양극이 제조될 수 있다.

[0039] 상기 음극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 음극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질 분말, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 준비된 후, 금속 집전체 상에 직접 코팅되어 건조되거나, 음극활물질 조성물을 별도의 기판 상에 캐스팅한 후 기판으로부터 분리하여 금속 집전체 상에 라미네이션하는 방법으로 제조될 수 있다. 상기 음극 활물질로는 나트륨 이온 전지에 사용되어, 나트륨 이온의 가역적 삽입/추출이 가능한 물질이라면 특별하게 제한되지 않는다.

[0040] 상기 분리막은, 전해질에 포함된 이온의 이동에 대하여 저항이 낮으면서도 전해액의 흡습 특성이 양호한 것이 바람직하다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하며, 리튬 이온 전지에 많이 사용되는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 있을 수 있다.

[0041] 상기 전해질은 비수계 전해질로 바람직하게 유기물로 이루어질 수 있으며, 상기 유기물에는 나트륨 염이 용해되어 있을 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 양극 활물질의 제조방법은, 나트륨(Na) 전구체, 크롬(Cr) 전구체 및 알루미늄(Al) 전구체를 용매에 용해하여 용액을 만드는 단계; 상기 용액에 킬레이트제를 첨가하고 교반하는 단계; 상기 합성된 화합물을 건조하여 나트륨, 크롬 및 알루미늄을 포함하는 화합물을 얻는 단계; 상기 화합물을 400 ~ 600℃에서 가열하여 상기 화합물에 포함된 탄소를 제거하는 단계; 및 상기 탄소가 제거된 화합물을 700 ~ 1,000℃에서 소결하여 상기 [화학식 1]의 조성으로 이루어진 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 크롬 산화물로 이루어진 셸(shell)을 포함하는 양극 활물질을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 킬레이트제는 바람직하게 시트르산일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 바람직하게 물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] <실시예>

- [0047] 본 발명의 실시예에 사용된 모든 화학 물질(순도 >99.5%)은 머크(Merck)사에서 구입한 것이다. NaCrO_2 및 xCr_2O_3 -코팅된 $\text{Na}(\text{Cr}_{1-2\text{x}}\text{Al}_{2\text{x}})\text{O}_2$ ($\text{x} = 0.01, 0.025$ 및 0.5)는 시트르산을 킬레이트제로 사용하여 졸-겔법을 통해 제조하였다.
- [0048] 이들 물질을 합성하기 위해, NaNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 몰비 = 1:1:x로 물 50mL에 용해시켰다. 그런 다음 시트르산을 용액에 첨가하고 70℃에서 몇 시간 동안 교반한 다음 150℃로 진공오븐에서 건조하였다. 이를 통해 생성된 블랙-그린 전구체를 공기 중에서 500℃의 온도에서 6시간 동안 탈탄소화한 후, $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)$ 분위기 하의 900℃의 온도에서 소결하여 NaCrO_2 및 xCr_2O_3 코팅된 $\text{Na}(\text{Cr}_{1-2\text{x}}\text{Al}_{2\text{x}})\text{O}_2$ 분말을 합성하였다.
- [0049] 또한, 비교를 위하여 알루미늄이 도핑된 $\text{Na}(\text{Cr}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 와 $0.025\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 크롬 산화물이 코팅된 NaCrO_2 도 위와 같은 과정으로 합성하였다. 분위기에 포함된 수분으로 인한 상 변화 및 표면 반응을 방지하기 위해 합성된 모든 물질은 아르곤이 채워진 글로브 박스에 보관되었다.
- [0051] 합성된 화합물의 성분 및 구조 분석
- [0052] 본 발명의 실시예에서는 단순히 Cr 및 Na 전구체를 포함하는 용액에 Al 전구체를 화학양론적 비율로 첨가하였다. 이때 Al의 양을 Cr의 2, 5, 10 mol%로 변화시킴으로써, $0.01\text{Cr}_2\text{O}_3$ 코팅된 $\text{NaCr}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ (이하, '1C-NCAO'라 함), $0.025\text{Cr}_2\text{O}_3$ 코팅된 $\text{NaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (이하, '2.5C-NCAO'라 함) 및 $0.05\text{Cr}_2\text{O}_3$ 코팅된 $\text{NaCr}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (이하, '5C-NCAO'라 함)를 합성하였다. 한편, NaCrO_2 는 'NCO'로 표기한다.
- [0053] 이러한 원-포트(one-pot) 합성을 통해 Al이 도핑된 NaCrO_2 코어와 Cr_2O_3 셸의 자발적인 형성이 이루어지는지를 조사하였다.
- [0054] 도 1은 합성된 NCO 및 xC-NCAO($\text{x}=1, 2.5, 5$)의 주사전자현미경 이미지이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 전술한 졸-겔법에 의해 합성된 모든 화합물은 층상 화합물의 특성을 반영하는 판상 형상을 가진다.
- [0055] 도 2는 합성된 NCO 및 xC-NCAO($\text{x}=1, 2.5, 5$)의 XRD 패턴이다. 도 2에서 확인되는 바와 같이, 합성된 xC-NCAO($\text{x} = 1, 2.5$ 및 5)의 XRD 피크는 NCO의 XRD 피크와 편차를 나타내지 않는다. 즉, 합성된 xC-NCAO($\text{x} = 1, 2.5$ 및 5)는 O3 타입 구조를 가진다. 그런데 Al의 첨가에 따라, 작은 새로운 피크가 나타나기 시작하고 Al 함량이 증가함에 따라 더욱 두드러진다. 이 새로운 피크는 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ((012) 및 (116))의 회절 피크에 해당하며, 이는 혼합물이 Cr_2O_3 및 NCO 기반의 상으로 상 분리됨을 의미한다.
- [0056] 합성된 xC-NCAO($\text{x} = 1, 2.5$ 및 5)에 있어서, NCO 구조에 Al이 도핑되었는지를 확인하기 위하여 XRD 패턴에 대해 리트벨트 분석을 하였다.
- [0057] 도 3은 1C-NCAO의 피팅 프로파일이고, 도 4는 xC-NCAO에 있어서 x에 따른 격자 치수의 변화와 분석을 통해 얻은 Cr_2O_3 의 mol%를 나타낸 것이다. 도 4에서 확인되는 바와 같이, 리트벨트 분석을 통해 얻은 격자 매개변수는 Al을 추가하여 단위 셀 치수(a 및 c 축 길이와 단위 셀 부피의 지속적인 감소)의 점진적인 수축을 나타낸다. 이러한 거동은 베가드(Vegard) 법칙에 따라 큰 크기의 $\text{Cr}^{3+}(0.615\text{\AA})$ 가 작은 크기의 $\text{Al}^{3+}(0.535\text{\AA})$ 로 대체되는 것을 의미한다. 또한, 코팅되는 Cr_2O_3 분율은 첨가된 Al의 mol%의 절반과 거의 일치한다. 즉 2개의 상(xCr_2O_3 및 $\text{Na}(\text{Cr}_{1-2\text{x}}\text{Al}_{2\text{x}})\text{O}_2$)이 형성되어 있음이 확인되었다.
- [0058] 다음으로, 합성된 화합물이 Cr_2O_3 와 NCAO의 혼합물이 아니라 Cr_2O_3 셸과 NCAO 코어로 구성되어 있는지를 확인하기 위하여, XPS를 사용하여 Al 첨가에 따른 표면 조성의 변화를 조사하였다.
- [0059] 도 5(A)는 NCO 및 xC-NCAO를 위한 Na, Cr 및 Al의 XPS 스펙트럼이고, 도 5(B)는 1C-NCAO의 STEM 이미지와 관련된 EDX 맵핑 결과이고, 도 5(C)는 1C-NCAO의 고해상 TEM 이미지이고, 도 5(D)는 도 5C에서 사각형으로 표시된 부분의 전자 회절패턴이다.
- [0060] 도 5(A) 내지 도 5(D)를 참조하면, Al의 첨가에 따라, NCO의 Na_{1s} 피크 강도에 비해 1C-NCAO, 2.5C-NCAO 및 5C-NCAO의 피크 강도는 각각 0.35, 0.23 및 0.20으로 급격하게 감소하였다. 합성된 물질이 단순히 Cr_2O_3 및 NCAO의

혼합물로 이루어진 경우라면 Na_{1s} 피크 강도는 Al 함량이 증가함에 따라 점진적으로 감소(예: 98%, 95% 및 90%) 하였을 것이나, Na_{1s} 피크의 급격한 감소는 NCAO가 코어로 존재함을 나타낸다. 한편, Cr_{2p} 피크 강도는 반대의 거동을 보였다. NCO의 강도와 비교하여 Cr_{2p} 피크 강도는 1C-NCAO, 2.5C-NCAO 및 5C-NCAO에서 각각 1.35, 1.82 및 3.03으로 급격하게 증가하였다. Cr의 원소 농도는 거의 변하지 않기 때문에 Cr_{2p} 피크 강도의 현저한 증가는 NCAO 표면에 Cr_2O_3 셸(shell)이 형성되었음을 나타낸다.

[0061] 합성된 물질에 형성된 코어-셸 구조를 반영하여, Al_{2p} 피크도 Al 첨가에 따라 비선형 거동을 보였다. 예를 들어, 2.5C-NCAO에서 Al_{2p} 피크 강도는 Al 함량이 2.5배 증가했음에도 불구하고 1C-NCAO 보다 겨우 1.12배 증가하였다.

[0062] 구성 원소의 상대적인 원자%와 NCAO 코어 및 Cr_2O_3 셸의 형성도 STEM을 통해 확인하였다. EDX 맵핑에서 Na의 경우 $24.5 \pm 0.3\%$, Cr의 경우 $24.4 \pm 0.2\%$, Al의 경우 $0.6 \pm 0.2\%$, O의 경우 $50.5 \pm 0.9\%$ 의 원자%로 Na, Cr, Al 및 O의 균일한 분포를 나타내었으며, 이는 1C-NCAO의 상대 원자 비율과 거의 일치한다. Cr_2O_3 셸의 존재를 확인하기 위해 입자 가장자리 부분에 고해상도 TEM 촬영을 하였다. TEM 촬영 결과, 약 5nm 두께의 밝은 표면층이 분명하게 나타나는 명확한 암흑 콘트라스트가 관찰되었으며, 주변부의 전자 회절 패턴을 통해 상기 표면층이 Cr_2O_3 로 구성되어 있음을 확인하였다(도 5(D)).

[0063] 즉, 전술한 줄-겔법을 통해 Al이 도핑된 NaCrO_2 상의 코어와 Cr_2O_3 의 셸로 이루어진 입자가 합성되었음을 확인하였다.

[0065] 사이클 특성 평가

[0066] 전기 화학 시험을 위한 양극을 다음과 같이 제조하였다.

[0067] 먼저, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)에 합성된 활물질(80 wt%)과 카본블랙(10 중량%, Super P) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(10 중량%, HSV900, MTI)를 혼합하여 양극 슬러리를 준비하였다. 준비된 양극 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고 6시간 동안 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극은 금속 나트륨을 음극으로 하는 코인 셀(CR2032, Wellcos)로 조립되었다. 코인 셀의 전해질은 1.0M NaPF_6 을 포함하는 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합물(EC:DMC = 1:1)이었다. 전극 준비 및 셀 조립을 위한 모든 공정은 아르곤이 채워진 글러브 박스(O_2 , $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm)에서 수행되었다.

[0068] 정전류식 충/방전 사이클 테스트는 자동 WBCS 3000 배터리 사이클러(WonATech사)를 사용하여 수행되었다.

[0069] 상대 전극으로 Na 금속을 사용한 E충/방전MC에서 1.0M NaPF_6 용액에서 0.2C(1C = 120 mA/g에 기초한 24 mA/g)의 비율로 정전류 충/방전 동안 xC-NCAO의 전기화학적 특성이 테스트되었다. 또한, xC-NCAO 특성과의 비교를 위하여, NCO, 0.025 Cr_2O_3 코팅된 NCO(Al 도핑 없음), Al 도핑된 $\text{NaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (Cr_2O_3 코팅 없음)도 동일한 충/방전 사이클 테스트를 하였다.

[0070] 도 6(A)는 100 사이클 동안 NCO의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 고전압 컷오프 3.6V로 제한되었지만(즉, Na^+ 최대 $\text{Na}_{0.5}\text{CrO}_2$ 까지 추출), 반복되는 충/방전 사이클 동안 지속적인 Cr 용해와 비활성 P'3 상의 형성으로 인해 사이클 특성은 충분하지 못하였다. 112.3 mAh/g의 1차 방전 용량은 100회의 충/방전 후 76.6 mAh/g으로 지속적으로 감소하였으며 페이딩 속도(fading rate)는 $-0.36 \text{ mAhg}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$ 로 이전에 보고된 값과 유사한 값을 나타내었다.

[0071] 도 6(B)는 100 사이클 동안 0.025 Cr_2O_3 코팅된 NCO(Al 도핑 없음)의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 105.6 mAh/g의 첫 번째 방전 용량은 100 충/방전 후 93.4 mAh/g으로 감소하여 $-0.12 \text{ mAhg}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$ 의 페이딩 속도를 나타내었다. 즉, Cr_2O_3 코팅을 통해 NCO의 방전 용량 유지 특성이 현저하게 개선되었음을 알 수 있다.

[0072] 도 6(C)는 100 사이클 동안 Al 도핑된 $\text{NaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (Cr_2O_3 코팅 없음)의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것

이다. 첫 번째 방전 용량은 103.7 mAh/g 로 약간 감소됨과 함께 페이딩 속도가 $-0.10 \text{ mAhg}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$ 로 개선되었다.

[0073] 0.025Cr₂O₃ 코팅된 NCO(Al 도핑 없음), Al 도핑된 NaCr_{0.95}Al_{0.05}O₂(Cr₂O₃ 코팅 없음)의 페이딩 속도는 각각 $-0.12 \text{ mAhg}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$ 및 $-0.10 \text{ mAhg}^{-1} \text{ cycle}^{-1}$ 이므로, 추가적인 개선이 필요하다.

[0074] 도 6(D)는 100 사이클 동안 2.5C-NCAO의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 초기 2회의 충/방전 사이클 동안 98.6 mAh/g 에서 96.2 mAh/g 으로 극히 작은 방전 용량의 페이딩이 있었으나, 이후의 사이클 동안에는 96mAh/g 로 유지되었고, 쿨롱 효율도 초기 몇 사이클을 제외하고는 거의 100%였다. 즉, 2.5C-NCAO의 경우 전기적으로 비활성인 Cr₂O₃ 셸과 Al³⁺ 도펀트의 포함으로 인해 용량이 다소 감소되었다.

[0075] 도 6(E)는 100 사이클 동안 1C-NCAO의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 첫번째 사이클 동안 107.9 mAh/g 의 높은 방전 용량을 제공하였으며, 두번째 사이클에서 방전 용량이 106.3 mAh/g 으로 약간 감소했지만, 세번째 사이클부터는 더 이상의 페이딩이 관찰되지 않았다.

[0076] 도 6(F)는 100 사이클 동안 5C-NCAO의 충/방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 이 물질은 2.5C-NCAO보다 더 두꺼운 Cr₂O₃ 층 및 더 많은 양의 Al³⁺ 도펀트를 가지므로 사이클 안정성은 우수하지만 가역 용량의 감소가 더 발생하였다.

[0077] 한편, 도 6(G)에서 확인되는 바와 같이, 1C-NCAO의 경우, 5C에서 1000회의 충/방전 사이클 동안 1C-NCAO는 가역 용량이 악화되지 않는 것으로 나타났다. 방전 용량은 초기에 약간의 감소(106.6 → 102.2 mAh/g) 후, 후속되는 충/방전 사이클 동안 점진적인 증가가 이어졌다. 결과적으로 1C-NCAO는 대부분의 충/방전 사이클 동안 107 ~ 108 mAh/g의 방전 용량을 유지하였다. 이와 대조적으로, 첫번째 충/방전 사이클 동안 108.5 mAh/g 의 방전 용량을 나타내었던 NCO는 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량이 크게 감소하여 100회 및 500회 충/방전 후에는 각각 64 mAh/g 및 56 mAh/g 이 되었다.

[0078] 또한, 1C-NCAO는 NCO의 장점 중 하나인 우수한 속도 특성을 가진다. 코팅층의 존재에도 불구하고, 1C-NCAO의 가역 용량은 높은 C-레이트에서 크게 감소하지 않았다(도 6(H)). 10C에서 99.2 mAh/g의 용량을 나타내었고, 이는 0.1C에서의 91%에 해당한다. 5C에서 사이클링을 한 후 0.1C로 C-rate가 역전될 경우 용량의 즉각적인 회복을 보인다. 비교를 위한 NCO도 동일한 순서의 단계적 속도 변화를 나타내었다(도 6(I)).

[0080] 수분 저항성 평가

[0081] NCO와 같은 층상 구조의 나트륨 이온 전지용 양극 활물질은 습한 공기에 민감한 것으로 알려져 있으며, 물 분자는 양극 활물질의 Na 층으로 삽입되어 c축의 확장을 일으킬 수 있다.

[0082] 합성된 1C-NCAO와 NCO의 수분 안정성을 평가하기 위하여, 분말화된 양극 활물질을 공기(습도 = 약 3000ppm)에 노출시켰다.

[0083] 도 7(A)는 24시간 동안 NCO와 1C-NCAO를 공기 중에 노출시킬 때의 XRD 패턴이다. 1C-NCAO는 패턴에 변화가 없지만, NCO는 3시간 노출 후 새로운 피크가 나타나기 시작하고 시간이 지남에 따라 피크는 성장하는데 이는 물이 삽입된 NCO 및 표면 부산물인 Na₂CO₃에 해당한다.

[0084] NCO와 1C-NCAO를 공기 중에 24시간 동안 노출시킨 후 900℃로 가열하였다. 도 7(B)에서 확인되는 바와 같이, 가열 중에 1C-NCAO의 경우 중량 손실은 최소(99.4%)로 XRD의 결과와 일치하였으며, NCO의 경우에는 100~600℃에서 5.8~12.6%의 현저하고 지속적인 중량 손실을 보였는데 이는 표면 수분 방출(-5.8%)과 Na 층에 삽입된 물 분자의 탈수(-12.6%) 때문이다.

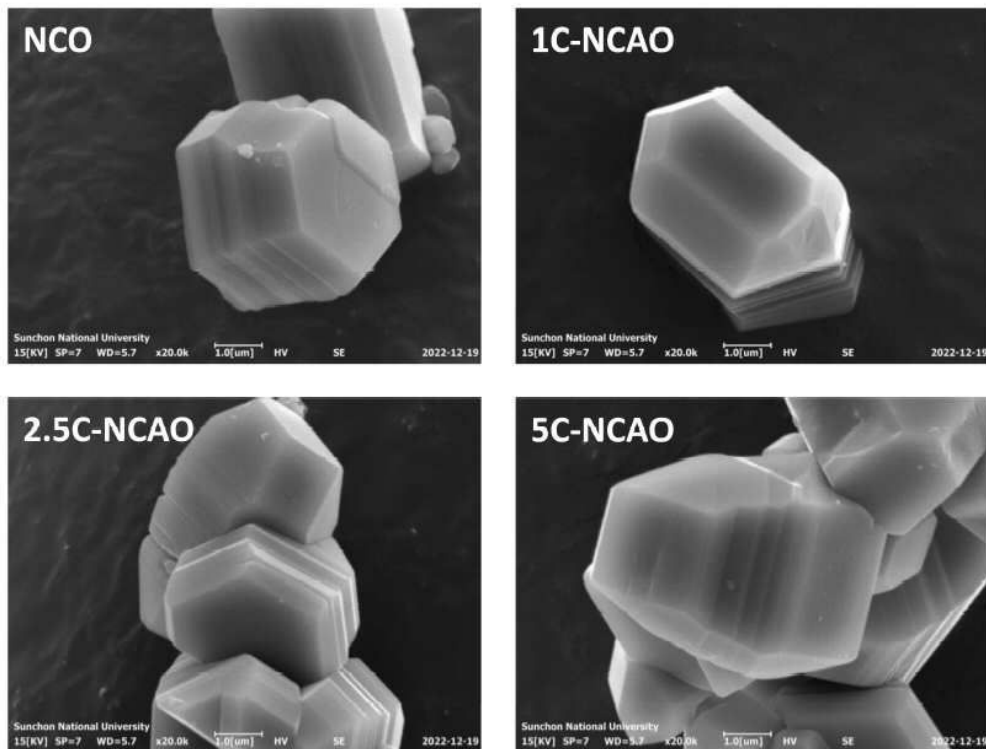
[0085] 도 7(C)의 FTIR 스펙트럼도 습한 공기에서 1C-NCAO의 안정성을 나타내었다. NCO는 표면 흡착수(1460 cm⁻¹) 및 Cr(III)-OH 결합(866 cm⁻¹)의 특징적인 피크를 나타내었지만, 1C-NCAO에서는 물이 존재하는 것에 관한 징후가 관찰되지 않았다.

[0086] 1C-NCAO에 존재하는 Cr₂O₃ 셸의 물에 대한 저항성이 수용액에서도 작용하는지를 확인하기 위하여, 도 7(D)와 같

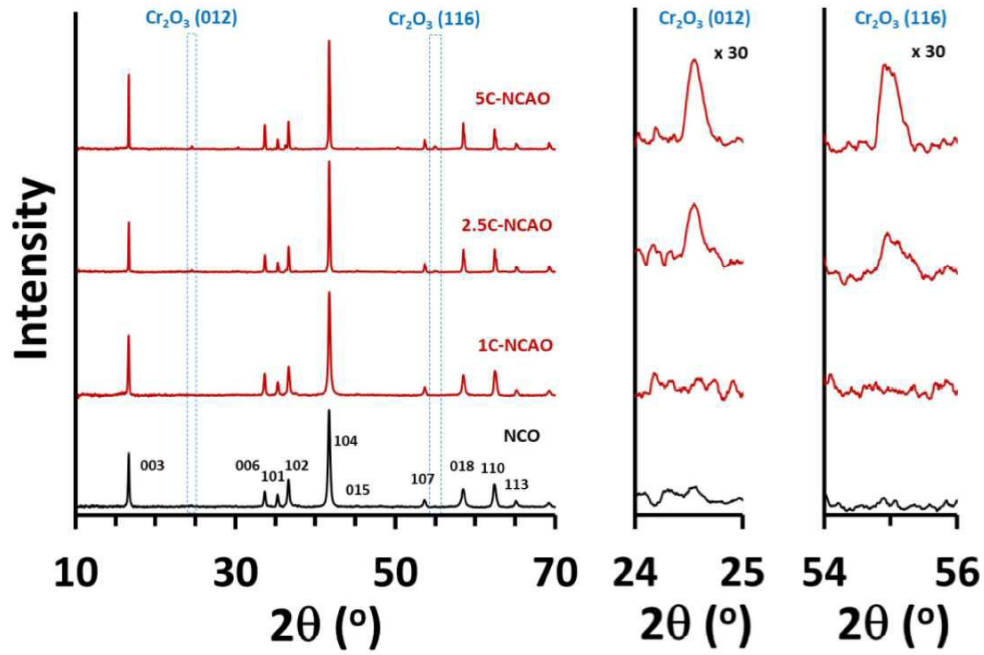
이 NCO와 1C-NCAO 분말을 물에 투입하였다. NCO 분말은 물에 대한 친화력을 보이는 것으로 보이나, 점진적인 침전이 발생하여 NCO 표면에 물이 흡착되고 용해되어 황록색 액이 남는다. 또한, NCO를 함유한 용액에서 pH가 1시간 후 7.03에서 11.55로, 24시간 후 12.25로 증가하면서 시간이 지남에 따라 pH가 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 증가는 대부분의 O3형 Na 층상 물질에서 발생하는 Na^+/H^+ 교환($\text{NaMO}_2 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{1-x}\text{H}_x\text{MO}_2 + x\text{NaOH}$)에 기인한다. 이에 비해, 1C-NCAO를 포함하는 용액에서는 상호작용 또는 물과의 반응(색 변화 없음)의 어떤 징후도 관찰되지 않았으며, pH 변화는 상대적으로 작았다(7.03에서 7.15 및 7.22). 이로부터, 1C-NCAO에 형성된 얇은 Cr_2O_3 셀은 공기 중의 수분은 물론 물 속에서도 비활성 특성을 제공함을 알 수 있다.

도면

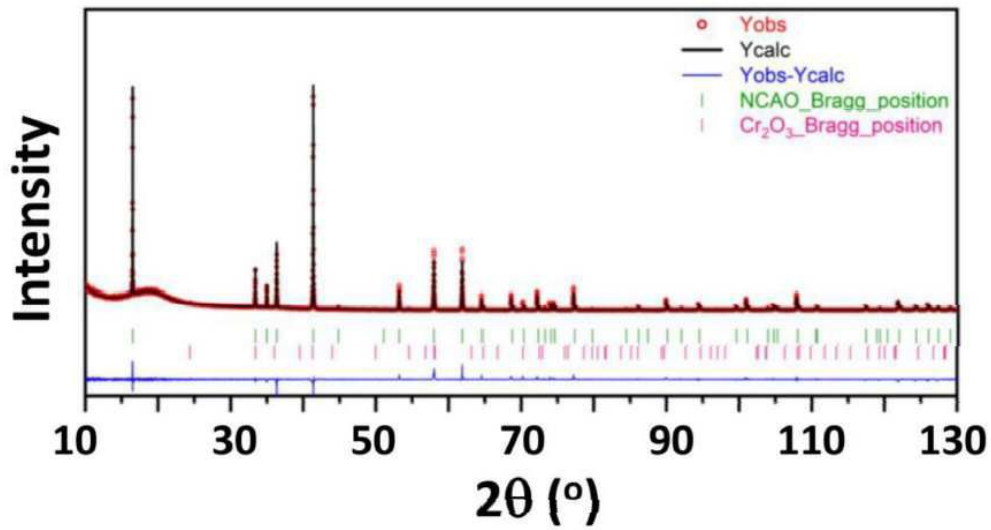
도면1



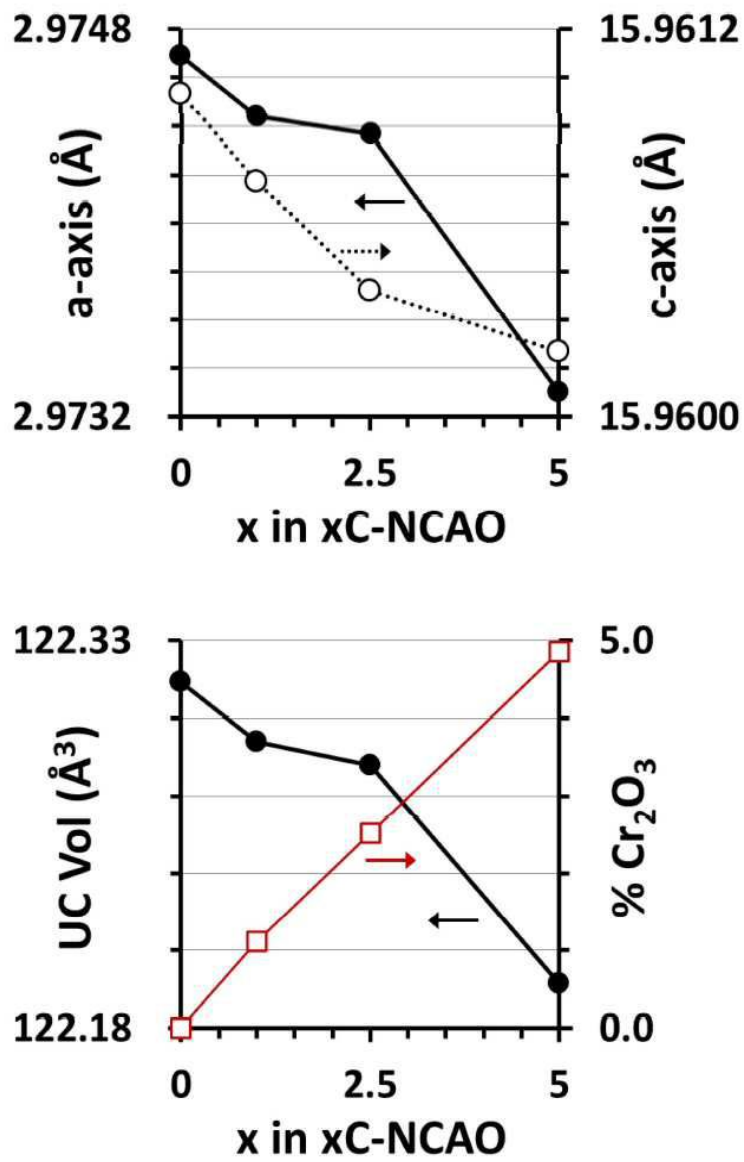
도면2



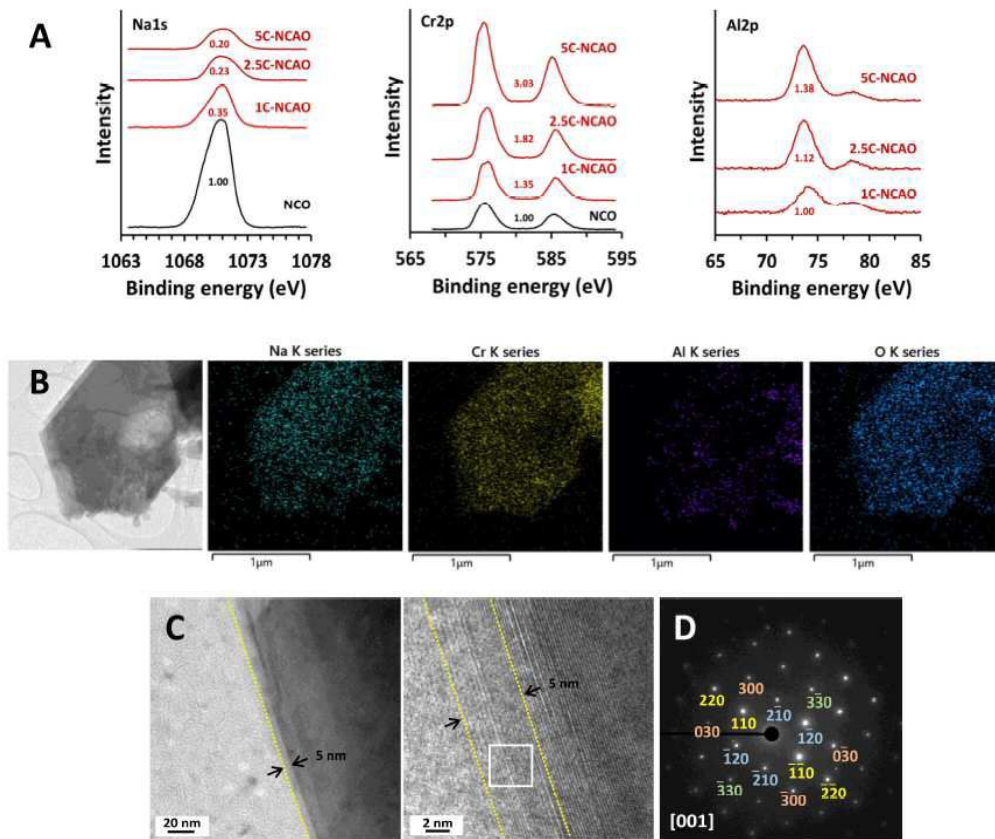
도면3



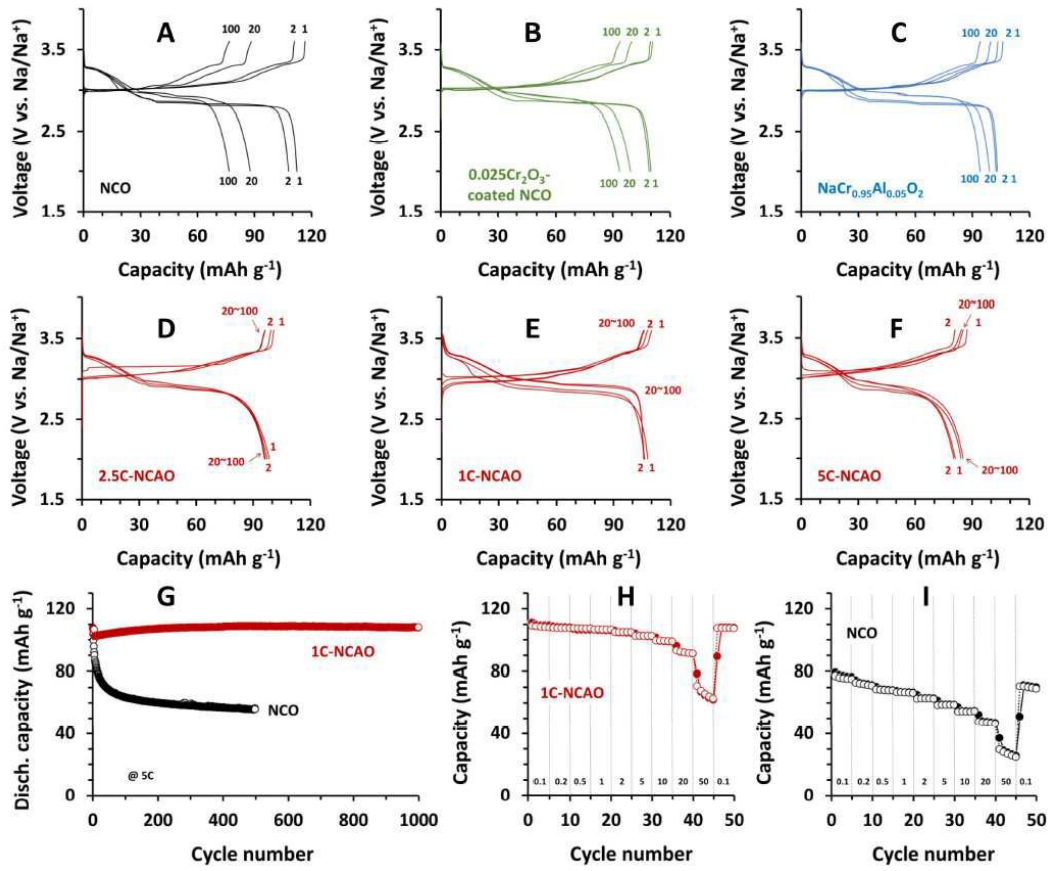
도면4



도면5



도면6



도면7

