(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0000490
(43) 공개일자 2014년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2010.01) *C01B 25/45* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0067551
(22) 출원일자 2012년06월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김정수
대전광역시 유성구 지족로 362 (지족동, 반석마을아파트)
김영솔
대전광역시 서구 둔산남로 127 (둔산동, 목련아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

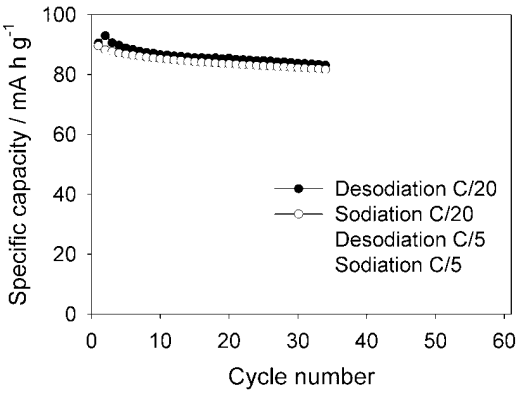
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 양극 활물질**

(57) 요 약

본 발명은 이차전지용 양극활물질에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 이차전지용 양극활물질은 $Na_{3.12-x2}A^{c}_{x1}M_1^{a}{}_{y1}M_2^{b}{}_{y2}(P_2O_7)_2$을 만족하는 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유하며, 올리빈 구조의 나트륨 전이금속 인산염이 갖는 강한 P-O 결합에 따른 구조적 안정성의 장점을 가지면서도, 이온 반경이 큰 Na 이온의 원활한 삽입 및 탈리가 수행되어 충방전시의 가역성 및 충방전 속도를 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도6



(72) 발명자

채제현

대전광역시 유성구 배울2로 6 (관평동, 한화꿈에그린)

선희영

대전광역시 서구 둔산북로 160 (둔산동, 한마루아파트)

이규태

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25 (울산구영동문굿모닝힐)

우승희

경기도 구리시 벌말로 226-6 (수택동, 영풍마드레빌1차아파트)

하광호

대구광역시 달서구 월배로14길 43 (진천동, 진천역현대2차아파트) 101동 608호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유하는 이차전지용 양극활물질.

(화학식 1)

$Na_{3.12-x2}A^{c}_{x1}M_1^{a}{}_{y1}M_2^{b}{}_{y2}(P_2O_7)_2$

(화학식 1에서 A^{c}는 1 또는 2인 c의 원자가를 갖는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(A)를 의미하며, x1는 $0 \leq x1 \leq 0.5$인 실수이고, x2는 c와 x1의 곱 (x2 = x1 * c)이며, M_1^{a}는 a의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_1)를 의미하고, M_2^{b}는 b의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소 (M_2)를 의미하며, a와 b는 서로 같거나 상이하며, a와 b는 서로 독립적으로 2 내지 4의 정수이며, y1은 $0 < y1 \leq 2.44$인 실수이고, y2는 $0 \leq y2 \leq 2.44$인 실수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 피로인산염은 삼사정계(Triclinic phase)인 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 피로인산염은 P-1 공간군(space group)인 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 피로인산염은 화학식 1에서, (y1 * a) + (y2 * b) = 4.88을 만족하는 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로, Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소인 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 A는 Li, Na, Mg 및 Ca에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소인 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 나트륨 전이금속 피로인산염은 적어도 철(Fe), 망간(Mn) 또는 철과 망간을 함유하는 이차전지용 양극활물질.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양극활물질은 1.7V/4.0V 및 0.05C의 충방전 조건에서 80mAh/g 이상의 용량을 갖는 이차전지용 양극활물질.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 양극활물질은 나트륨 이차전지용인 이차전지용 양극활물질.

청구항 10

제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 양극활물질은 탄소를 더 함유하는 이차전지용 양극활물질.

청구항 11

제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 나트륨 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 상세하게 구조 내 매우 빠른 이온의 삽입/탈리가 가능한 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지의 $LiFePO_4$와 같은 올리빈 구조의 포스페이트(phosphate)계열 소재는 상용화된 양극 소재중의 하나로써 강한 P-O 결합으로 인해서 매우 안정성이 우수한 소재이다.

[0003] 따라서 나트륨 이차 전지에서도 이러한 유사한 구조의 소재를 양극 소재로 이용하고자 하는 노력이 있어왔다. 최근 들어 미국 공개공보 제20110008233호와 같이$NaMPO_4$(M=Fe,Co,Ni,Mn)와 같은 올리빈 포스페이트 소재를 나트륨 이차전지에 활용하고자 하는 기술적 접근이 이뤄지고 있다. 그러나, 나트륨 이온은 리튬 이온 크기 보다 훨씬 큰 이온 크기를 가짐에 따라, 이온의 크기에 의해 Na 이온의 가역적인 삽입/탈리가 원활하지 않아 동적 특성(kinetic 측면)에서 문제가 많기 때문에, 아직 만족스러운 전지 성능을 보이지 않고 있다. 따라서 기존의 $NaFePO_4$계 소재보다 훨씬 더 우수한 동적 특성을 갖는 새로운 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국 공개공보 제20110008233호

(특허문헌 0002)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 구조적 안정성이 우수하면서도 가역적인 이온의 삽입 및 탈리가 극히 원활히 발생하는 이차전지용 양극 활물질 및 이를 구비한 이차전지를 제공하는 것이다.

[0006]

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 이차전지용 양극활물질을 제공하며, 본 발명에 따른 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1을 만족

하는 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유한다.

[0008] (화학식 1)

[0009] $Na_{3.12-x2}A^{c}_{x1}M_1^{a}{}_{y1}M_2^{b}{}_{y2}(P_2O_7)_2$

[0010] 화학식 1에서 A^{c}는 1 또는 2인 c의 원자가를 갖는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(A)를 의미하며, x1는 $0 \leq x1 \leq 0.5$인 실수이고, x2는 c와 x1의 곱 (x2 = x1 * c)이며, M_1^{a}는 a의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_1)를 의미하고, M_2^{b}는 b의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소 (M_2)를 의미하며, a와 b는 서로 같거나 상이하며, a와 b는 서로 독립적으로 2 내지 4의 정수이며, y1은 $0 < y1 \leq 2.44$인 실수이고, y2는 $0 \leq y2 \leq 2.44$인 실수이다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염은 삼사정계(Triclinic phase)일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염은 P-1 공간군(space group)일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염은 화학식 1에서 (y1 * a) + (y2 * b) = 4.88을 만족할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염의 M1 및 M2는 서로 독립적으로, Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염의 A는 Li, Mg 및 Ca에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염은 적어도 철(Fe), 망간(Mn) 또는 철과 망간을 함유할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 1.7V/4.0V 및 0.05C의 충방전 조건에서 80mAh/g 이상의 용량을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 나트륨 이차전지용일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 탄소를 더 함유할 수 있다.

[0020] 본 발명은 상술한 양극활물질을 포함하는 나트륨 이차전지를 포함한다.

[0021]

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 이차전지용 양극활물질은 화학식 1에 따른 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유함에 따라, 올리빈 구조의 나트륨 전이금속 인산염이 갖는 강한 P-O 결합에 따른 구조적 안정성의 장점을 가지면서도, 이온 반경이 큰 Na 이온의 원활한 삽입 및 탈리가 수행되어 충방전시의 가역성 및 충방전 속도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0023]

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 제조된 나트륨 철 피로인산염을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,

도 2는 제조된 나트륨 철 피로인산염, 철-망간 ($Fe_{1.22}Mn_{1.22}$)피로산염, 망간 피로산염의 X-선 회절 분석결과를 도시한 도면이며,

도 3은 제조된 나트륨 철 피로인산염을 GSAS프로그램을 사용하여 Rietveld refinement통해 결정구조를 분석한

도면이며,

도 4는 제조된 나트륨 철 피로인산염의 결정 구조를 도시한 모식도이며,

도 5는 제조된 나트륨 철 피로인산염 이차전지의 충방전 특성을 도시한 도면이며,

도 6는 제조된 나트륨 철 피로인산염 이차전지의 충방전 싸이클 횟수에 따른 가역 용량을 도시한 도면이며,

도 7은 제조된 나트륨 철 피로인산염 이차전지의 전류밀도의 증가에 따른 가역 용량의 변화 (속도특성)를 도시한 도면이며,

도 8은 제조된 나트륨 철 피로인산염을 충전상태의 나트륨 철 피로인산염을 GSAS프로그램을 사용하여 Rietveld refinement통해 결정구조를 분석한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명에 따른 양극활물질을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0026] 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1을 만족하는 나트륨 전이금속 피로인산염(Na Transition Metal Pyrophosphate)을 함유한다.

[0027] (화학식 1)

[0028] $Na_{3.12-x2}A^{c}_{x1}M_1^{a}{}_{y1}M_2^{b}{}_{y2}(P_2O_7)_2$

[0029] 화학식 1에서 A^{c}는 1 또는 2인 c의 원자가를 갖는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(A)를 의미하며, x1는 $0 \leq x1 \leq 0.5$인 실수이고, x2는 c와 x1의 곱 (x2 = x1 * c)이며, M_1^{a}는 a의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_1)를 의미하고, M_2^{b}는 b의 원자가를 갖는 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소 (M_2)를 의미하며, a와 b는 서로 같거나 상이하며, a와 b는 서로 독립적으로 2 내지 4의 정수이며, y1은 $0 < y1 \leq 2.44$인 실수이고, y2는 $0 \leq y2 \leq 2.44$인 실수이다.

[0030] 이하, 화학식을 상술함에 있어, A, M_1또는 M_2와 같이 원자가(a, b, c)를 병기하지 않은 경우, 원자가를 제외한 기호(A, M_1또는 M_2)는 화학식 1에 따른 화합물에 함유되는 원소를 의미하며, A^{c},M_1^{a},M_2^{b}와 같이 원자가를 같이 병기하는 경우, 원자가를 포함한 기호(A^{c},M_1^{a},M_2^{b})는 화학식 1에 따른 화합물 구조 내에서 각 원소의 해당 원자가의 이온 상태, 즉, +c, +a, +b가의 원소 이온을 지칭할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1에서, M_1및 M_2는 서로 다른 원자가를 갖는 동일한 원소일 수 있으며, 서로 다른 원자가를 갖는 서로 다른 원소일 수 있다. 또한, M_1은 a의 원자가를 갖는, 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있으며, M_2는 b의 원자가를 갖는, 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1에서, A는 나트륨(Na)를 제외한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, M_1또는 M_2는 적어도 전이금속을 함유할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1에 따른 나트륨 전이금속 피로인산염은 $(y1 * a) + (y2 * b) = 4.88$을 만족할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Th, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au군을 포함할 수 있으며, 12 내지 14족은

Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn 및 Pb군을 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 알칼리 금속은 Li, K, Rb 및 Cs군을 포함할 수 있으며, 알칼리 토금속은 Be, Mg, Ca, Sr 및 Ba군을 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1의 나트륨 전이금속 피로인산염(Na Transition Metal Pyrophosphate)은 양극 활물질의 방전상태 조성일 수 있다. 이때, 방전상태는 양극활물질을 함유하는 양극이 구비된 나트륨 이차전지를 1.7(방전)~4.0V(충전) vs. Na/Na+ 전압 범위에서 0.05C로 충방전을 수행할 때 1.7V로 방전이 완료된 상태를 의미할 수 있으며, 첫번째 충방전 싸이클(충전-방전의 순)의 방전상태를 포함할 수 있다. 상세하게, 충방전 싸이클이 수행되는 나트륨 이차전지는 본 발명에 따른 양극활물질:도전재:바인더를 7:1.5:1.5의 중량비로 혼합하고 N-메틸 피롤리돈(NMP) 용액을 투입하여 제조된 양극활물질 슬러리를 알루미늄 포일 위에 도포하고, 120℃ 진공오븐에서 10시간 동안 건조하여 제조된 양극 및 나트륨 메탈을 반대전극으로, 0.8M $NaClO_4$/(ethylenecarbonate+diethylenecarbonate,1:1vol.ratio)을 전해질로 사용한 전지를 포함할 수 있다.

[0038] 나트륨 이차전지용 양극 활물질에 $NaFePO_4$와 같은 나트륨 전이금속 인산염(phosphate)을 사용하고자 하는 시도가 있어왔으나, 나트륨 전이금속 인산염은 올리빈 구조를 가짐에 따라, Na 이온과 같이 이온 반경이 매우 큰 경우, 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 원활하지 않는 구조적 한계를 가진다. 이에 따라, 올리빈 구조의 나트륨 전이금속 인산염을 이차전지의 양극 활물질로 사용하는 경우, 반응의 가역성뿐만 아니라, 충방전 속도가 매우 떨어지는 문제점이 있다.

[0039] 본 발명에 따른 나트륨 이차전지용 양극 활물질은 화학식 1의 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유함에 따라 강한 P-O 결합에 따른 이온의 삽입 및 탈리시에도 견고한 구조적 안정성을 가지면서도, Na 이온과 같이 이온 반경이 큰 이온의 원활한 삽입 및 탈리가 수행되어 충방전시의 가역성 및 충방전 속도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염은 삼사정계(Triclinic phase)일 수 있으며, P-1 공간군의 결정 구조를 가질 수 있다. 이러한 구조에 의해 나트륨 전이금속 피로인산염은 [100] 및 [010] 방향으로 나트륨 이온(Na^+)의 원활한 이동이 이루어지는 터널 구조를 가질 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 나트륨 전이금속 피로인산염에 함유되는 A는 Li, Mg 및 Ca에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소일 수 있다. Li, Mg 및 Ca는 Na와 유사한 이온 반경을 가져, 나트륨 전이금속 피로인산염의 결정 구조에서 나트륨(나트륨 이온)의 자리(site)에 치환될 수 있으며, 치환형 고용체(substitutional solid solution)을 이룰 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1에 따른 나트륨 전이금속 피로인산염에 함유되는 M_1및 M_2는 서로 독립적으로, Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 적어도 하나 이상 선택된 것일 수 있다. 바람직하게, 화학식 1에 따른 나트륨 전이금속 피로인산염에 함유되는 전이금속인 M1 및 M2는 서로 상이한 원소일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 화학식 1에 따른 나트륨 전이금속 피로인산염에 함유되는 M_1및 M_2는 서로 독립적으로, Co, Ni, Fe 및 Mn에서 적어도 하나 또는 둘 이상 선택된 것일 수 있으며, 바람직하게, M_1과 M_2는 서로 상이한 원소일 수 있다.

[0044] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1-1을 만족하는 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유할 수 있다.

[0045] (화학식 1-1)

[0046] $Na_{3.12}M_3^{II}{}_{2.44-y5}M_4^{b}{}_{y4}(P_2O_7)_2$

[0047] 화학식 1-1에서, M_3^{II}는 2의 원자가를 갖는 Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_3)이며, M_4^{b}는 b의 원자가를 갖는 Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_4)이며, b는 3 또는 4의 정수이며, y5 = y4 * b이며, y5은 $0 \leq y5 \leq 2.44$인 실수이다.

[0048] Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb는 서로 유사한 이온 반경을 가짐에 따라, 나트륨 전이금속 피로인산염의 결정 구조에서 전이금속(일 예로, Fe)의 자리(site)에 치환될 수 있으며, 치환형 고용체(substitutional solid solution)을 이룰 수 있다.

[0049] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1-2을 만족하는 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유할 수 있다.

[0050] (화학식 1-2)

[0051] $Na_{3.12}M_5^{II}{}_{2.44}(P_2O_7)_2$

[0052] 화학식 1-2에서, M_5^{II}는 2의 원자가를 갖는 Co, Mn, Ni 및 Fe에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소(M_5)이다.

[0053] Co, Mn, Ni 및 Fe는 모두 전기 화학적으로 산화 환원 반응 가능함에 따라 충전 및 방전 반응에 관여할 수 있으며, 서로 유사한 이온 반경을 가짐에 따라, 나트륨 전이금속 피로인산염의 결정 구조에서 전이금속(일 예로, Fe)의 자리(site)에 치환될 수 있으며, 치환형 고용체(substitutional solid solution)을 이룰 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 입자상의 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유할 수 있다. 상세하게, 이차전지용 양극활물질은 500nm 내지 10㎛의 평균 1차 입자 크기를 갖는 입자상의 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유할 수 있다. 상세하게, 이차전지용 양극활물질은 1차 입자들로 이루어지며 10㎛ 내지 500㎛ 평균크기를 갖는 2차 입자인 나트륨 전이금속 피로인산염을 함유할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 탄소를 더 함유할 수 있다. 양극활물질에 함유되는 탄소는 통상의 이차전지 양극 활물질에 사용되는 탄소이면 족하며, 일 예로, 아세틸렌 블랙, 흑연, 소프트카본 또는 하드카본을 들 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 양극활물질에 함유되는 나트륨 전이금속 피로인산염은 입자상이며, 입자 표면에 탄소가 코팅된 코팅층이 형성될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질에 있어, 양극활물질은 나트륨 전이금속 피로인산염 100 중량부를 기준으로 1 내지 43 중량부의 탄소를 더 함유할 수 있다. 이때, 양극활물질에 함유되는 탄소는 나트륨 전이금속 피로인산염과 균질하게 혼합된 상태일 수 있으며, 나트륨 전이금속 피로인산염 입자의 표면에 코팅된 코팅층으로 존재할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 1.7/4.0V 및 0.05 내지 0.2C(전류밀도)의 충방전 조건에서 80mAh/g 이상의 용량을 가질 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은 나트륨 이차전지용 양극활물질일 수 있다. 이때, 나트륨 이차전지는 용융 Na를 음극으로 갖는 나트륨 이차전지 또는 전고체형 Na 이차전지일 수 있다.

[0060] 본 발명은 상술한 이차전지용 양극활물질을 포함하는 나트륨 이차전지용 양극을 포함한다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 상술한 양극 활물질 및 집전체를 포함할 수 있으며, 집전체의 적어도 일 면에 양극 활물질이 도포 또는 코팅된 양극 활물질층이 형성될 수 있다. 상세하게, 양극 활물질층을 형성하기 위해, 집전체에 양극활물질 슬러리가 도포 또는 코팅될 수 있으며, 양극활물질 슬러리는 상술한 양극 활물질과 함께 이차전지 활물질 제조에 통상적으로 사용되는 분산매, 바인더 및 도전제를 함유할 수 있다.

[0062] 본 발명은 상술한 양극이 구비된 나트륨 이차전지를 포함한다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 나트륨을 함유하는 음극, 상술한 양극 활물질이 구비된 양극 및 양극과 음극 사이에 구비되며 나트륨 이온에 대해 이온 전도도를 갖는 전해질을 포함할 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 나트륨을 함유하는 음극, 상술한 양극 활물질을 함유하는 양극 및 전해질이 모두 고체인 전고체형 나트륨 이차전지를 포함하며, 액상의 전해질이 구비되는 나트륨 이차전지를 포함하며, 고체형 전해질(일 예로, NASICON)과 함께 양극 전해액이 구비되는 나트륨 이차전지를 포함하며, 필요시 분리막이 더 구비될 수 있다. 전해액(또는 액상전해질)이 구비되는 경우, 고체전해질에서 전도된 나트륨 이온이 활물질에 효과적으로 전달될 수 있도록, 양극 및/또는 음극은 전해액 내에 위치할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 있어, 음극은 나트륨을 함유하는 음극 활물질을 포함하며, 전해

질은 나트륨염을 함유하는 유기 용매를 포함할 수 있다. 실질적인 일 예로, 음극은 나트륨 금속일 수 있으며, 전해질에 함유되는 나트륨염은 $NaAsF_6$,$NaPF_6$,$NaClO_4$,$NaB(C_6H_5)$,$NaAlCl_4$,NaBr,$NaBF_4$또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 유기용매는 에틸렌 카르보네이트 (ethylene carbonate), 디메틸 카르보네이트 (dimethyl carbonate), 메틸에틸 카르보네이트 (methylethyl carbonate), 프로필렌 카르보네이트 (propylene carbonate) 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있으나, 본 발명이 음극의 종류, 전해질의 종류 또는 전지의 구조에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0066] 이하, 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 대해 상술한다.

[0067] 본 발명에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법은 a) 나트륨 전구체, 금속 전구체 및 인산전구체를 혼합하여 전구체 원료를 제조하는 단계; b) 전구체 원료를 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하여 수행된다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, b) 단계는 b1) 전구체 원료를 200 내지 400℃의 불활성 기체 분위기에서 열처리하여 제1전구체 원료를 제조하는 단계; 및 b2) 제1전구체 원료를 분쇄하는 단계; b3) 분쇄된 제1전구체 원료를 500 내지 700℃의 불활성 기체 분위기에서 열처리하여 나트륨 전이금속 피로인산염을 제조하는 단계; 를 포함할 수 있다. 이때, b3) 단계에서 수득된 산물을 양극활물질에 적합한 크기를 갖도록 물리적으로 파쇄하는 분쇄 단계(b4)가 더 수행될 수 있음은 물론이다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 나트륨 전구체는 탄산나트륨(Na_2CO_3),나트륨 아세테이트(NaOCH2CH3), 나트륨 카보네이트(Na2CO3), 수산화나트륨(NaOH) 및 이들의 수화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다. 금속 전구체는 금속의 옥살산염, 아세테이트, 카보네이트 및 이들의 수화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다. 인산 전구체는 $(NH_4)_2HPO_4$,$NH_4H_2PO_4$,및 H_3PO_4에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 금속 전구체의 금속은 전이금속 및 12 내지 14족에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소일 수 있으며, 상세하게, 전이금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Th, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au군을 포함할 수 있으며, 12 내지 14족은 Zn, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn 및 Pb군을 포함할 수 있다. 바람직하게, 금속 전구체의 금속은 Co, Ni, Fe, Mn, V, Cu, Ti, Al, Cr, Mo 및 Nb에서 적어도 하나 이상 선택된 원소일 수 있다. 보다 상세하게, 금속 전구체의 금속은 Co, Ni, Fe 및 Mn에서 적어도 하나 이상 선택된 것일 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 전구체 원료의 제조시, Na : 금속 : 인산이 3 내지 3.3 : 2.2 내지 2.5 : 1의 몰비가 되도록 각 전구체 물질이 혼합될 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 전구체 원료의 제조시, 전구체들의 혼합은 밀링에 의해 수행될 수 있으며, 이러한 밀링은 볼밀, 로드밀 또는 어트리션밀과 같이 파우더들의 균질한 혼합 및 분쇄에 사용되는 통상적으로 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 제조된 원료는 아르곤, 헬륨, 네온, 질소 또는 이들의 혼합기체를 포함하는 불활성 기체 분위기에서 열처리 된다.

[0074] 상세하게, 제조된 원료는 불활성 기체 분위기에서 200 내지 400℃의 온도로 저온 열처리 된 후, 저온 열처리에 의해 수득된 생성물을 분쇄하여 다시 불활성 기체 분위기에서 500 내지 700℃의 온도로 고온 열처리 될 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 양극활물질용 나트륨 전이금속 피로인산염의 제조방법에 있어, 전구체 원료에 대해 저온 및 고온의 2단 열처리를 수행하고, 저온 열처리에 의해 수득된 생성물을 볼밀, 로드밀 또는 어트리션밀을 포함하는 밀링을 통해 다시 분쇄 및 혼합한 후 고온 열처리를 수행함으로써, 조성적 균일성이 우수하고, 마이크로 미터 오더의 1차 입자 크기를 갖는 나트륨 전이금속 피로인산염을 제조할 수 있다.

[0076]

[0077] 이하 실 제조예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀더 명확하게 이해하기 위하여 제시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특

허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해질 것이다.

[0078]

[0079] (제조예1)

[0080] 나트륨 철 피로인산염의 제조

[0081] 1.06g Na_2CO_3, 1.8g $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 및 2.64g $(NH_4)_2HPO_4$을 혼합하여 볼 밀링한 후, 이를 300℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 열처리(1차)하였다. 1차 열처리된 원료에 대해 볼 밀링을 수행하여 다시 섞은 후 600℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 다시 열처리(2차)하여, 나트륨 철 피로인산염을 제조하였다.

[0082] (제조예2)

[0083] 나트륨 망간 철 피로인산염의 제조

[0084] 1.06g Na_2CO_3, 0.9g $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0.9g $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 및 2.64g $(NH_4)_2HPO_4$을 혼합하여 볼 밀링한 후, 이를 300℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 열처리(1차)하였다. 1차 열처리된 원료에 대해 볼 밀링을 수행하여 다시 섞은 후 600℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 다시 열처리(2차)하여, 나트륨 망간 철 피로인산염을 제조하였다.

[0085] (제조예3)

[0086] 나트륨 망간 피로인산염의 제조

[0087] 1.06g Na_2CO_3, 1.8g $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 및 2.64g $(NH_4)_2HPO_4$을 혼합하여 볼 밀링한 후, 이를 300℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 열처리(1차)하였다. 1차 열처리된 원료에 대해 볼 밀링을 수행하여 다시 섞은 후 600℃에서 6시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 다시 열처리(2차)하여, 나트륨 망간 피로인산염을 제조하였다.

[0088] (제조예4)

[0089] 나트륨 이차전지의 제조

[0090] 제조예 1, 제조예 2 또는 제조예 3에서 제조한 나트륨 전이금속 피로인산염:도전재(카본 블랙(super P)):바인더(PVdF; Polyvinylidene fluoride)를 7:1.5:1.5의 중량비로 혼합하고, N-메틸 피롤리돈(NMP) 용액을 이용하여 슬러리를 제조한 후, 제조한 슬러리를 알루미늄 포일 위에 도포하고, 120℃ 진공오븐에서 10시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다. 글로브 박스 안에서 제조된 양극과 함께 나트륨 메탈을 반대전극으로, 0.8M $NaClO_4$을 함유하는 에틸렌카보네이트/디에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate/diethylenecarbonate)(1/1 부피비)을 전해질로 사용하여 전지를 제조하였다.

[0091] 제조된 나트륨 이차전지에 대해, 1.7(방전)-4.0(충전)V vs. Na/Na^+ 전압범위에서 0.05 및 0.2C로 충방전을 실시하였다. 충방전 싸이클은 충전-방전 순으로 수행되었다.

[0092]

[0093] 도 1은 제조예 1에서 제조된 나트륨 철 피로인산염을 관찰한 주사전자현미경 사진으로 도 1(a)는 고배율 주사전자현미경 사진이며, 도 1(b)는 저배율 주사전자현미경 사진이다. 도 1에서 알 수 있듯이, 수 ㎛의 크기를 갖는 일차 입자들이 뭉쳐 형성된 2차 입자상으로 나트륨 철 피로인산염이 제조됨을 확인하였다.

[0094] 도 2는 제조예 1 내지 제조예 3에서 제조된 나트륨 전이금속 피로인산염의 X-선 회절 분석결과를 도시한 도면으로, 도 2에서 알 수 있듯이, 삼사정계의 제조예 1에서 $Na_{3.12}Fe_{2.44}(P_2O_7)_2$,제조예 2에서 $Na_{3.12}(Fe_{1.22}Mn_{1.22})(P_2O_7)_2$및 제조예 3에서 $Na_{3.12}Mn_{2.44}(P_2O_7)_2$가 제조됨을 확인하였다. 도 3은 x선 회결 결과에 의한 구조 및 측정 조성에 기반한 구조 시뮬레이션(GSAS rietveld refinement) 결과로, 제조된 나트륨 전이금속 피로인산염이 P-1 공간군을 가짐을 알 수 있었으며, 도 4과 같이, [100] 및 [010] 방향으로 거대한 채널이 형성되어 이온 반경이 큰 나트륨 이온의 탈 삽입 통로를 제공함을 알 수 있다.

[0095] 도 5는 제조예 1에서 제조된 나트륨 철 피로인산염을 양극활물질로 함유하는 제조예 4의 나트륨 이차전지의 충방전 특성을 평가한 결과로, 1.7(방전)-4.0(충전)V vs. Na/Na^+ 전압범위에서 0.05C로 충방전을 수행한 결과이다. 도 5의 결과에서 알 수 있듯이, 첫번째 충방전시, 제조 직후 나트륨 철 피로인산염에 함유된 나트륨

이온의 탈착이 이루어진 후, 방전시 나트륨 이온이 삽입이 되는 가역적인 나트륨 이온의 탈/삽입 반응이 이루어지며, 약 85 mAh/g 이상의 가역 용량을 가짐을 알 수 있다.

[0096] 도 6는 제조예 1에서 제조된 나트륨 철 피로인산염을 양극활물질로 함유하는 제조예 4의 나트륨 이차전지의 충방전 싸이클 횟수에 따른 가역 용량을 정리 도시한 도면으로, 1.7(방전)-4.0(충전)V vs. Na/Na^+ 전압범위에서 0.05C(도 6의 C/20) 및 0.2C(도 6의 C/5)로 충방전을 수행한 결과이다. 도 6에서 알 수 있듯이, 나트륨 이온의 가역적인 삽입 및 탈착이 원활히 수행됨을 알 수 있으며, 60회 싸이클까지도 안정적인 충방전 특성을 가짐을 알 수 있으며, 충방전 싸이클에서는 나트륨 철 피로인산염 구조에 2개의 Na^+가 가역적으로 삽입/탈리됨을 알 수 있다.

[0097] 도 7은 제조예 1에서 제조된 나트륨 철 피로인산염을 양극활물질로 함유하는 제조예 4의 나트륨 이차전지의 1C(도 7의 1C) 내지 0.05C(도 7의 C/20)의 전류 밀도에 따른 가역 용량의 변화를 도시한 도면이다. 도 7에서 알 수 있듯이 0.1C(도 6의 C/10)의 전류 밀도에서도 $80mAhg^{-1}$이상의 가역 용량을 가짐을 알 수 있으며, 1C(도 6의 1C)의 전류 밀도에서도 $65mAhg^{-1}$이상의 가역 용량이 유지됨을 알 수 있다.

[0098] 도 8은 구조적 변화 여부를 확인하기 위해, 충전상태의 나트륨 철 피로인산염을 GSAS프로그램을 사용하여 Rietveld refinement통해 결정구조를 분석한 도면으로, 도 9의 충전 상태에서의 양극 활물질에 대한 Rietveld refinement 결정구조 분석 결과에서 알 수 있듯이, 나트륨 이온의 삽입 또는 탈리시에도 삼사정계 구조가 유지됨을 확인하였다.

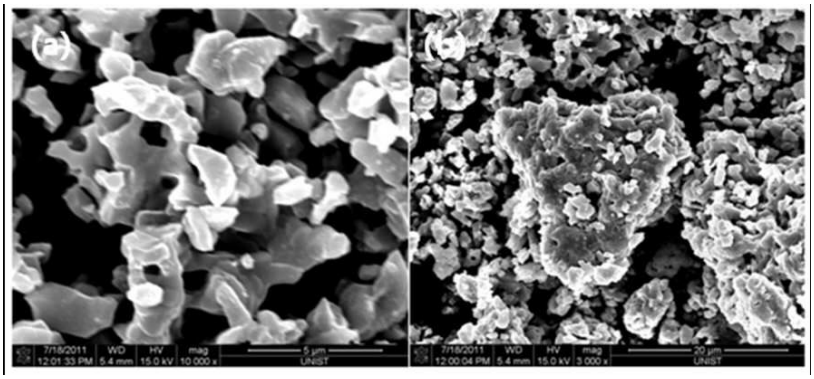
[0099] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0100] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

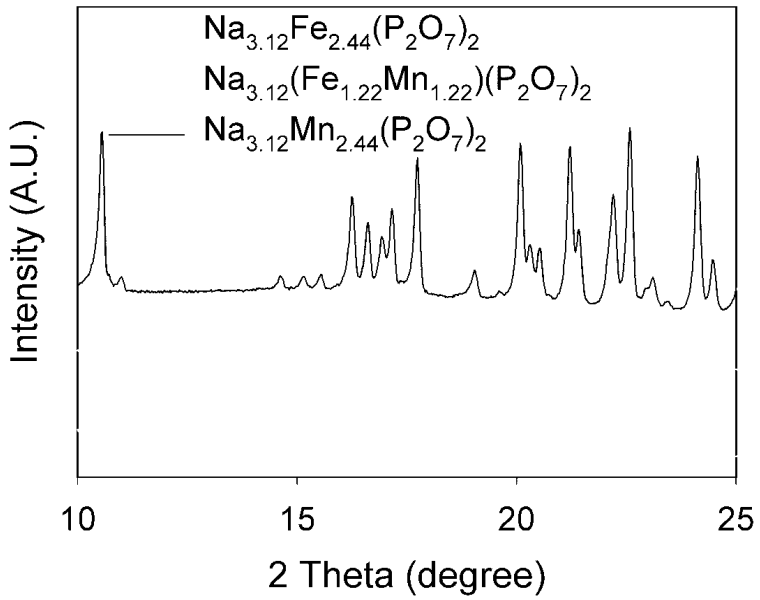
[0101]

도면

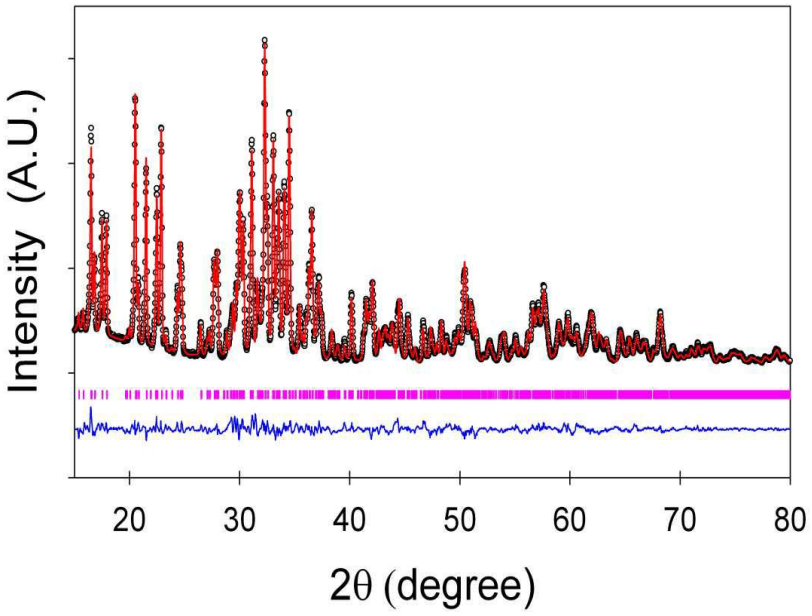
도면1



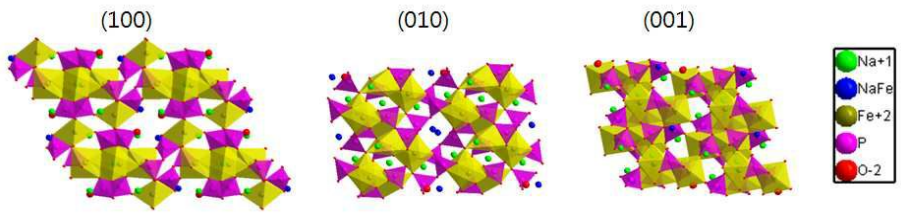
도면2


Na3.12Fe2.44(P2O7)2
Na3.12(Fe1.22Mn1.22)(P2O7)2
Na3.12Mn2.44(P2O7)2
Intensity (A.U.)
10
15
20
25
2 Theta (degree)

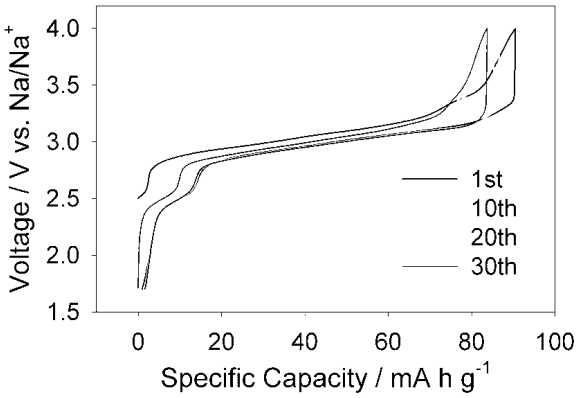
도면3


Intensity (A.U.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

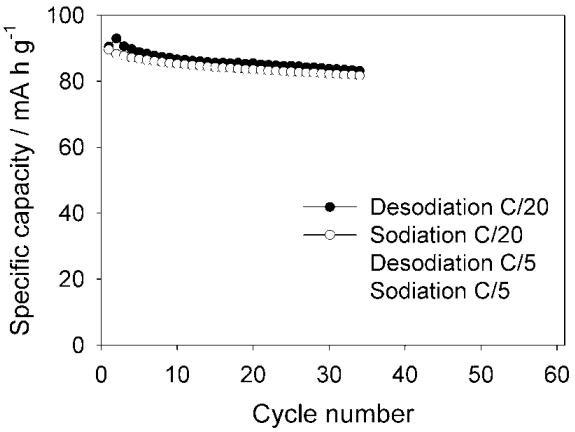
도면4


(100)
(010)
(001)
Na+1
NaFe
Fe+2
P
O-2

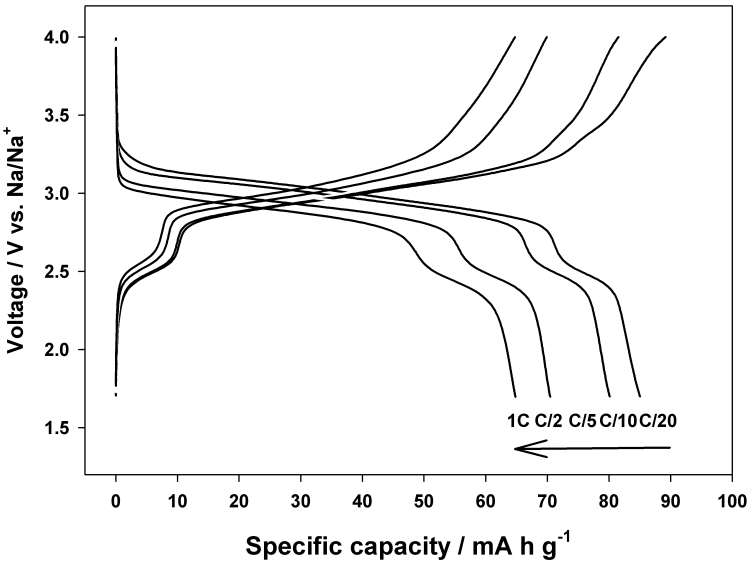
도면5


Voltage / V vs. Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
20
40
60
80
100
Specific Capacity / mA h g-1
1st
10th
20th
30th

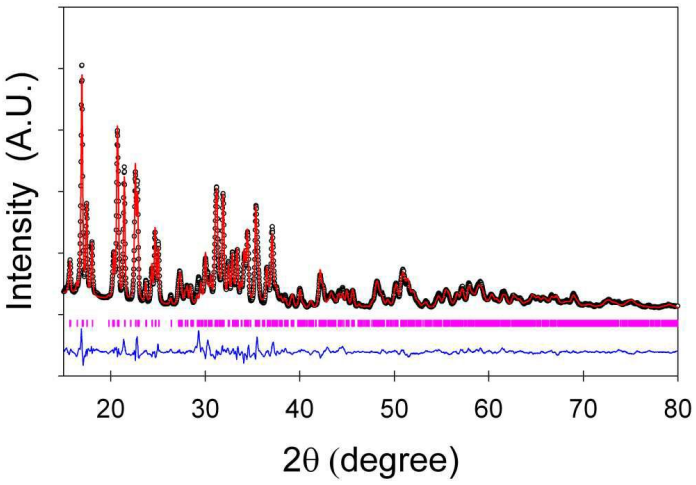
도면6


Specific capacity / mA h g-1
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
Cycle number
Desodiation C/20
Sodiation C/20
Desodiation C/5
Sodiation C/5

도면7


Voltage / V vs. Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Specific capacity / mA h g-1
1C C/2 C/5 C/10 C/20

도면8


Intensity (A.U.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)