



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117748

(43) 공개일자 2024년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0009952

(22) 출원일자 2023년01월26일

심사청구일자 2023년01월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

한국기초과학지원연구원

대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)

(72) 발명자

김영근

서울특별시 강남구 압구정로 321, 72동 1109호 (압구정동 한양아파트)

강용목

서울시 종로구 송월길 99 (홍파동, 경희궁자이 2단지) 207동 902호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최훈식

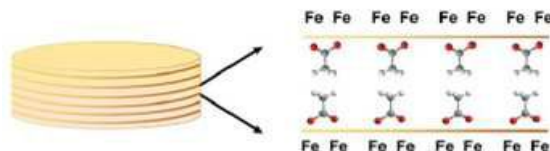
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

본 발명은 층상결정구조를 갖고, 유기음이온을 갖는 철산화물을 포함하는 나노플레이트로 형성되고, 상기 나노플레이트는 복수개로 구비되어 제1 간격으로 이격된 적층구조로 형성된 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

조지웅

경기도 의왕시 내손중앙2길 63

박범철

서울시 성동구 마장로 137(상왕십리동, 텐즈힐)

이대법

서울특별시 동대문구 약령사로 5-3(제기동) 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711169952
과제번호	2019R1A2C3006587
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)(유형2)중견연구(연평균연구비 2억원~4억원이내)
연구과제명	금속 및 금속산화물 기반 항암 면역치료용 복합스캐폴드 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711150891
과제번호	2021COMPA핵심기술(신규)03
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술일자리 진흥원
연구사업명	연구장비 개발 및 고도화 지원사업
연구과제명	대기 민감형 소재 분석용 in-situ SEM 핵심기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기초과학지원연구원
연구기간	2021.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

층상결정구조를 갖고,

유기음이온을 갖는 철산화물을 포함하는 나노플레이트로 형성되고,

상기 나노플레이트는 복수개로 구비되어 제1 간격으로 이격된 적층구조로 형성된 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철산화물은 FeOOH 또는 Fe_3O_4 를 포함하고,

상기 유기음이온은 아세테이트 (acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함하는 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기음이온은 아세테이트기를 포함하고,

상기 아세테이트기는 상기 철산화물과 이좌배위 결합 (bidentate bridging)에 의하여 연결되는 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노플레이트는 레피도크로사이트 (lepidocrocite)-유형 구조를 가지는 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노플레이트는 사방정계 레피도크로사이트 (orthorhombic lepidocrocite)의 격자 간격에 대하여 1.8 배 내지 2 배인 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 층상결정구조는 격자상수가 $a = 3.035 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b = 22.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.8120 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 인 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 간격은 (101)면 사이의 간격으로 1.14 nm 내지 1.29 nm인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

충방전 과정에서 FeOOH 나노입자에서 Fe₃O₄ 나노입자 가역적으로 변환되고,
 상기 FeOOH 나노입자 및 Fe₃O₄ 나노입자의 각각의 평균직경은 10 nm 이하이고,
 상기 Fe₃O₄ 나노입자의 결정성은 FeOOH 나노입자의 결정성보다 높은 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 나노플레이트는 디스크형 모폴로지를 갖고,
 상기 나노플레이트는 너비 27 ± 5 nm이고, 축방향 두께가 19 ± 6 nm인 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질은 반복적으로 적층된 나노플레이트 구조를 포함하고,
 나트륨 이온의 인터칼레이션과 생물학적 반응형태 (biotic-reaction-type) 변환 반응을 수행하는 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,
 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고,
 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe₃O₄ 나노입자이고,
 상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe₃O₄ 나노입자로 환원되고, 상기 아세테이트기는 산화되고,
 상기 아세테이트기의 산화에 의하여 중탄산염이 형성되어, 나트륨 이온 저장을 위한 호스트로 작용하는 것인 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,
 상기 아세테이트기는 산화되어 중탄산 이온 (HCO_3^-)를 생성하고,
 상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO_3) 및 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 중 어느 하나 이상을 생성하는 나트륨 이차전지용 음극활물질.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극; 및
 나트륨을 포함하는 양극;을 포함하고,
 상기 음극의 표면에는 Na₂CO₃ 또는 Na₂O를 포함하되,
 Na₂CO₃는 Na₂O보다 더 많은 양으로 구비되는 것인 나트륨 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,
 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고,
 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe₃O₄ 나노입자이고,

상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe_3O_4 나노입자로 환원되고,

상기 아세테이트기는 산화되어 중탄산 이온 (HCO_3^{3-})를 생성하고,

상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO_3) 및 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 중 어느 하나 이상을 생성하는 나트륨 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 충방전 효율이 향상되고, 고용량 및 고안정성을 갖는 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신재생 에너지의 개발 및 이산화탄소의 절감이 필수적인 가운데, 생산되는 에너지를 효율적으로 사용하기 위해서는 전력을 저장할 수 있는 이차전지의 기술 개발이 필수적이다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 그러나, 리튬 이차 전지는 코발트, 니켈, 리튬 등의 희소 금속을 많이 사용하고 있기 때문에, 대형 이차 전지 수요 증대에 따른 상기 희소 금속의 공급이 염려되고 있다.

[0003] 이에 리튬을 대체하기 위한 물질이 연구되고 있으며, 최근에는 높은 산화-환원 전위값 및 에너지 밀도를 가지는 나트륨 이차전지의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 나트륨 이차전지는 나트륨을 포함하는 양극활물질을 포함하는 양극과, 나트륨 이온을 가역적으로 흡장 및 탈리할 수 있는 음극활물질을 포함하는 음극, 및 전해질로 구성되며, 나트륨 이온이 전해질을 통해 음극과 양극 사이를 왕복함으로써 전지의 충방전이 일어난다.

[0005] 반면, 나트륨 이온은 리튬 이온보다 사이즈가 커서 확산속도가 느리고 반응 활성 또한 매우 낮다. 이 같은 나트륨 이온의 특성으로 인해 나트륨 이차 전지의 음극에 사용가능한 물질이 제한된다. 구체적으로 나트륨 이차전지용 전극에 사용가능한 활물질은 일차 입자의 크기가 작아야 하며, 확산속도도 커야 한다. 또, 통상 리튬 이차 전지에서 사용되는 전극 소재를 나트륨 이차 전지에 적용하는 경우 리튬 이차 전지에서 나타내었던 특성에 비하여 용량이 발현되지 않거나, 급격한 용량 퇴화 및 특성 저하를 가져오는 경우가 대부분이다.

[0006] 이에 나트륨 이차전지에서 전기화학특성이 효율적으로 유지되는 음극활물질에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다.

[0007] 선행특허 : 한국등록특허 10-1470602 (2014.12.02)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 신규한 음극활물질을 이용함으로써, 산화-환원 전환반응 과정에서 발생하는 철 이온의 급격한 산화수 변화를 제어하고 안정적인 화학 반응을 유도할 수 있는 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공하기 위한 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 수산화철과 아세테이트 성분을 층상구조 방식으로 결합시킴으로써, 격자상수가 확장된 형태의 결정구조를 갖는 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 실시예들은 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 포함한다.

- [0011] 일 실시예에 있어서, 층상결정구조를 갖고, 유기음이온을 갖는 철산화물을 포함하는 나노플레이트로 형성되고, 상기 나노플레이트는 복수개로 구비되어 제1 간격으로 이격된 적층구조로 형성된 것인 나트륨 이차전지용 음극 활물질을 포함한다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 철산화물은 FeOOH 또는 Fe_3O_4 를 포함하고, 상기 유기음이온은 아세테이트(acetate ; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 유기음이온은 아세테이트기를 포함하고, 상기 아세테이트기는 상기 철산화물과 이와 배위 결합 (bidentate bridging)에 의하여 연결될 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 나노플레이트는 레피도크로사이트(lepdocrocite)-유형 구조를 가질 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 나노플레이트는 사방정계 레피도크로사이트 (orthorhombic lepidocrocite)의 격자 간격에 대하여 1.8 배 내지 2 배일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 층상결정구조는 격자상수가 $a = 3.035 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b = 22.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.8120 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 간격은 (101)면 사이의 간격으로 1.14 nm 내지 1.29 nm일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 층방전 과정에서 FeOOH 나노입자에서 Fe_3O_4 나노입자 가역적으로 변환되고, 상기 FeOOH 나노입자 및 Fe_3O_4 나노입자의 각각의 평균직경은 10 nm 이하이고, 상기 Fe_3O_4 나노입자의 결정성은 FeOOH 나노입자의 결정정보다 높을 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 나노플레이트는 디스크형 모폴로지를 갖고, 상기 나노플레이트는 너비 $27 \pm 5 \text{ nm}$ 이고, 축방향 두께가 $19 \pm 6 \text{ nm}$ 일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질은 반복적으로 적층된 나노플레이트 구조를 포함하고, 나트륨 이온의 인터칼레이션와 생물학적 반응형태 (biotic-reaction-type) 변환 반응을 수행할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고, 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe_3O_4 나노입자이고, 상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe_3O_4 나노입자로 환원되고, 상기 아세테이트기는 산화되고, 상기 아세테이트기의 산화에 의하여 중탄산염이 형성되어, 나트륨 이온 저장을 위한 호스트로 작용할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 아세테이트기는 산화되어 중탄산 이온 (HCO_3^-)를 생성하고, 상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO_3) 및 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 중 어느 하나 이상을 생성할 수 있다.
- [0023] 전술한 나트륨 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극; 및 나트륨을 포함하는 양극;을 포함하고, 상기 음극의 표면에는 Na_2CO_3 또는 Na_2O 을 포함하되, Na_2CO_3 는 Na_2O 보다 더 많은 양으로 구비되는 것인 나트륨 이차전지를 포함한다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고, 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe_3O_4 나노입자이고, 상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe_3O_4 나노입자로 환원되고, 상기 아세테이트기는 산화되어 중탄산 이온 (HCO_3^-)를 생성하고, 상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO_3) 및 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 중 어느 하나 이상을 생성할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 수산화철과 아세테이트 성분을 층상구조 방식으로 결합시켜 층간 간격을 더 크게 확장시킴으로써, 리튬보다 원자 반경이 큰 나트륨 원자의 탈리 및 삽입이 용이하게 하는 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따르면 자연 상태에서의 생물학적인 철(Fe)의 산화-환원 반응을 모사하여 수산화철-아세테이트 혼합 하이브리드 전극 구조를 갖는 나트륨 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공할

수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 모폴로지를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 변환반응을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 층간 공간이 확장된 FAHP의 특성을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 모폴로지를 나타낸 도면이다.

도 5은 본 발명의 실시예에 따른 FAHP와 레피도크로사이트의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 FAHP의 표면분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 FAHP의 열상 변환을 이용한 조성 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 FAHP의 전기화학적 특성을 확인한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 FAHP와 FeOOH의 100 mA g⁻¹에서 사이클당 리텐션 용량이다.

도 10은 본 실시예에 따른 FAHP의 충방전 프로세스 변환 메커니즘을 확인한 결과이다.

도 11은 본 실시예에 따른 FAHP의 2D in situ XRD 분석 결과이다.

도 12는 본 실시예에 따른 FAHP의 Mossbauer 스펙트럼을 나타내었다.

도 13은 변환 반응에 따른 FAHP의 상 변환을 나타내었다.

도 14는 본 실시예에 따른 FAHP의 충방전 과정에서 발생하는 미세구조 변화를 확인한 결과이다.

도 15는 FAHP 변환 반응에서 수행한 원소 분석 결과이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 FAHP 음극의 표면 반응을 분석한 결과이다.

도 17은 Fe2p XP에서 얻은 변환 반응 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 표면분석 결과이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다.

도 20은 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 20 사이클 및 50 사이클에서의 변환 반응을 분석한 결과이다.

도 21은 레피도크로사이트의 표면 반응을 분석한 결과이다.

도 22는 본 발명의 실시예에 따른 FAHP와 레피도크로사이트의 표면 반응을 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0029]

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

[0030]

또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는

기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

- [0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 모폴로지를 나타낸 도면이다. 본 실시예에 따른 음극활물질에서, 나노플레이트 형태로 층층이 적층된 형태를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0032] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 변환반응을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 층상결정구조를 갖고, 유기음이온을 갖는 철산화물을 포함하는 나노플레이트로 형성될 수 있다. 또한, 상기 나노플레이트는 복수개로 구비되어 제1 간격으로 이격된 적층구조로 형성될 수 있다.
- [0034] 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질에서, 상기 철산화물은 FeOOH 또는 Fe_3O_4 를 포함하고, 상기 유기음이온은 아세테이트(acetate; CH_3COO^-)계 화합물을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 아세테이트계 화합물은 소듐 아세테이트(sodium acetate), 포타슘 아세테이트(acetate) 및 암모늄 아세테이트(ammonium) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 유기음이온은 상기 철산화물에 코디네이팅되어 상기 나노플레이트 사이의 제1 간격을 확장시킬 수 있고, 이에 따라 리튬 이온 보다 크기가 큰 나트륨 이온 ($0.3 \text{ \AA}$)의 삽입 및 방출이 용이하다. 따라서, 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질을 채용한 나트륨 이차전지에서, 종래 나트륨 이온의 크기가 커서 문제되던 열악한 전기 화학 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 구조적으로도 높은 안정성을 가짐으로써, 충방전 사이클을 수행하는 과정에서 구조의 붕괴 없이 유지될 수 있다.
- [0036] 상기 유기음이온은 상기 철산화물과 코디네이팅되어 구비될 수 있으며, 상기 유기음이온에 의하여 상기 제1 간격이 확장된 상태로 유지되면서, 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 유기음이온은 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질에 대해서 충방전 사이클을 수행하는 과정에서, 산화되어 나트륨 이온의 호스트로 작용할 수 있다.
- [0037] 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 높은 가역성을 갖는 철산화물의 산화 및 환원 변환과 함께, 상기 유기음이온의 산화에 의하여 나트륨 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 유기음이온은 아세테이트기를 포함하고, 상기 아세테이트기는 상기 철산화물과 이좌배위 결합(bidentate bridging)에 의하여 연결될 수 있다.
- [0039] 상기 나노플레이트는 서로 이웃한 철산화물의 팔면체 구조가 엣지 셰어링(edge sharing)과 유기음이온에 의한 코너 셰어링(corner sharing)에 의해 지그재그형 구조를 가질 수 있다.
- [0040] 구체적으로, a축 방향은 철산화물의 팔면체 속 Fe 원자의 엣지 셰어링에 의해 기존의 층상결정구조를 갖는 다른 FeOOH 와 비슷하나, c축 방향은 상기 유기 음이온에 의하여 뒤틀림이 발생해 엣지 셰어링은 깨지고, 코너 셰어링에 의하여 Fe 원자들이 붙어있으며, 뒤틀린 상태로 b 축 방향으로 나노플레이트렛이 넓은 층상 간격을 갖으며 적층된 기존의 층상결정구조의 FeOOH 와 다른 층상결정구조를 가질 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 상기 층상결정구조는 격자상수가 $a = 3.035 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b = 22.86 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.8120 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 일 수 있다.
- [0042] 상기 나노플레이트는 레피도크로사이트(lepidocrocite)-유형 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 나노플레이트는 사방정계 레피도크로사이트(orthorhombic lepidocrocite)의 격자 간격에 대하여 1.8 배 내지 2 배일 수 있다. 상기 격자 간격이 1.8 배 미만이면, 크기가 너무 작아서 나트륨 이온의 삽입이 용이하지 않고, 2 배 초과이면 구조적 안정성이 저하되어 문제된다.
- [0043] 구체적으로, 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 층상결정구조를 갖는 철산화물을 포함할 수 있

다. 구체적으로, 상기 철산화물은 산화철 또는 수산화철일 수 있으며, 예컨대, 상기 철산화물이 FeOOH인 경우, 상기 FeOOH가 결정화되는 과정에서 아세테이트의 인터칼레이션을 유도하고, 상기 레피도크로사이트가 b축 방향으로 1.5 배 내지 2.5 배, 또는 2 배 내지 2.5 배가 된 나트륨 이차전지용 음극활물질인 FeOOH-아세테이트 하이브리드 나노플레이트(FeOOH-acetate hybrid nanoplatelets, FAHP)로 구비될 수 있다.

[0044] 상기 나노플레이트는 복수개가 적층되어 구비될 수 있는데, 서로 이웃하는 나노플레이트는 제1 간격으로 이격되어 구비될 수 있다. 상기 제1 간격은 (101)면 사이의 간격으로 1.14 nm 내지 1.29 nm일 수 있다. 상기 제1 간격은 전술한 범위로 구비됨으로써, 나트륨 이온의 호스트로 안정적으로 작용함으로써 상기 나트륨 이차전지의 전기화학특성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 상기 나노플레이트는 디스크형 모폴로지를 갖도록 구비될 수 있으며, 너비 27 ± 5 nm이고, 축방향 두께가 19 ± 6 nm로 구비될 수 있다.

[0046] 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 다음과 같은 방식으로 변환 메커니즘을 갖을 수 있다. 순차적으로 (1) 1V에서 나트륨 이차전지용 음극활물질의 층간 간격에 의하여 나트륨 이온의 삽입이 촉진되고, (2) 철산화물의 일종인 FeOOH 나노플레이트의 표면에서 아세테이트 모이어티의 분리될 수 있다. 이어서 0.75 및 0.5 V에서 NaHCO_3 가 형성되고, (3) 완전한 방전 상태에서 Na_2CO_3 로 캡슐화되면서 철산화물인 FeOOH가 Fe_3O_4 나노입자 (크기 < 10 nm)로 변환될 수 있다. (4) 완전한 충전 상태에서 결정성 Fe_3O_4 나노입자가 저결정성 FeOOH 나노입자 (크기 < 10 nm)로 변환되고, Na_2CO_3 의 분해가 나타날 수 있다. 본 변환 메커니즘에서, (3) 및 (4)는 나트륨 이차전지의 사이클의 전반에 걸쳐 반복되어 수행될 수 있다.

[0047] 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 종래와는 완전히 다른 것이다. 구체적으로, 기존 FeOOH 시스템의 대부분의 변환 반응은 산화철 산화환원 반응만으로 설명되었으나, 본 실시예에 따른 시스템은 FeOOH와 아세테이트의 산화 환원 커플링 반응에서 파생되어 두 가지 동시 변환 반응을 포함한다. 구체적으로, (i) 결정성 Fe_3O_4 와 저결정 FeOOH 사이의 변형 및 (ii) Na_2CO_3 의 형성-분해로 나타난다.

[0048] 최대 약 1 V versus Na/Na^+ 의 초기 방전시, 나트륨 이온은 나노플레이트의 층간 공간에 삽입된다. 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 종래 작은 격자 파라미터를 나타내는 음극 시스템보다 확장된 제1 간격인 d-간격을 가짐으로써 나트륨 이온의 인터칼레이션을 용이하게 할 수 있다.

[0049] 또한, 상기 철산화물의 Fe와 코디네이트된 아세테이트 모이어티는 1 V versus Na/Na^+ 에서 1V 미만이 되면, 표면에서 탈착된다. 탈착된 아세테이트 모이어티는 H_2O 와 직접 반응하여 HCO_3^- 를 생성할 수 있으며, 이는 Na^+ 와 반응하여 NaHCO_3 를 형성하고 Na_2CO_3 로 추가 변환된다. HCO_3^- 형성에 필요한 H_2O 는 FeOOH에서 Fe_3O_4 로 변환하는 동안 탈수 공정에 의해 제공될 수 있다. Na_2CO_3 의 형성은 FeOOH 표면에서 FeOOH로부터 Fe_3O_4 로의 상변환과 동시에 일어나므로, Na_2CO_3 는 나노결정 Fe_3O_4 (크기 < 10 nm)를 캡슐화 하면서 Fe와 안정한 계면을 형성하였다.

[0050] 초기 방전 프로세스에서 비가역적 반응은 생지화학 (biogeochemical) Fe 사이클로 알려진 미생물 매개 생물학적 Fe 산화환원 반응과 매우 유사하게 나타난다. 생지화학 Fe 사이클 중 가장 널리 알려진 박테리아 중 하나인 *Geobacter sulfurreducens*는 FeOOH의 Fe_3O_4 로의 환원으로 아세테이트의 산화에 의하여 형성된 중탄산염을 형성한다. Fe와 아세테이트 작용기의 환원 커플링 반응에 의하여 형성된 중탄산염 및 탄산염 모이어티는 Na^+ 저장을 위한 호스트로 작용한다. FeOOH와 아세테이트가 반복적으로 층층이 쌓인 나노플레이트 구조는 균일한 Na^+ 인터칼레이션 및 생물학적 반응형태 (biotic-reaction-type) 변환 반응을 가능하게 하여, 가역적인 사이클 특성을 향상시킨다.

[0051] Na_2CO_3 매트릭스에 내장된 (embed) Na_2CO_3 나노입자의 모폴로지는 반복적인 충방전의 사이클을 수행하는 과정에서, 변환 반응을 안정적으로 진행되도록 할 수 있다. 초기 충전 프로세스는 Fe_3O_4 의 FeOOH로의 산화 반응 및 Na_2CO_3 의 분해를 포함한다. Na_2CO_3 에서 분해된 탄산염은 FeOOH의 표면에 결합하는 중탄산염 및 아세테이트 모이어티로 존재하며, 이에 따라 이어지는 방전 사이클에서 Na_2CO_3 를 생성할 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질에서, 충방전 과정에서 FeOOH 나노입자에서 Fe_3O_4 나노입자 가역

적으로 변환되고, 상기 FeOOH 나노입자 및 Fe₃O₄ 나노입자의 각각의 평균직경은 10 nm 이하일 수 있다. 또한, 상기 Fe₃O₄ 나노입자의 결정성은 FeOOH 나노입자의 결정성보다 높게 구비될 수 있다.

[0053] 상기 나트륨 이차전지용 음극활물질은 반복적으로 적층된 나노플레이트 구조를 포함하고, 나트륨 이온의 인터칼레이션과 생물학적 반응형태 (biotic-reaction-type) 변환 반응을 수행할 수 있다.

[0054] 예컨대, 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고, 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe₃O₄ 나노입자이고, 상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe₃O₄ 나노입자로 환원되고, 상기 아세테이트기는 산화될 수 있다. 상기 아세테이트기의 산화에 의하여 중탄산염이 형성되어, 나트륨 이온 저장을 위한 호스트로 작용할 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 아세테이트기는 산화되는 경우, 중탄산 이온 (HCO³⁻)를 생성할 수 있는데, 상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO₃) 및 탄산나트륨 (Na₂CO₃) 중 어느 하나 이상을 생성할 수 있다.

[0056] 상기 나트륨 이차전지는 가역 용량이 50mA g⁻¹에서 567mA hg⁻¹이고, 전류밀도 100 mA g⁻¹에서 100 사이클을 진행한 후에서 리텐션 용량이 266mA hg⁻¹로 우수하게 나타냈다. 또한, 전해액도 기존 나트륨 이차전지용 전해액을 그대로 이용할 수 있으며, 예컨대 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC/DEC, 1:1 vol%)의 1M NaClO₄ 용액을 전해액을 이용할 수 있다. 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 종래 카본화합물, 또는 FeOOH를 음극으로 이용한 경우보다 향상된 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0057] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 나트륨 이차전지용 음극활물질을 포함하는 음극; 및 나트륨을 포함하는 양극;을 포함하고, 상기 음극의 표면에는 Na₂CO₃ 또는 Na₂O를 포함하되, Na₂CO₃는 Na₂O보다 더 많은 양으로 구비되는 것인 나트륨 이차전지를 포함한다.

[0058] 상기 음극활물질은 아세테이트기를 갖는 철산화물을 포함하고, 상기 철산화물은 FeOOH 나노입자 또는 Fe₃O₄ 나노입자이고, 상기 음극활물질은 충전시 FeOOH 나노입자에서 Fe₃O₄ 나노입자로 환원될 수 있다. 또한, 상기 아세테이트기는 산화되어 중탄산 이온 (HCO³⁻)를 생성하고, 상기 중탄산 이온은 나트륨 이온이온 저장을 위한 호스트로 작용하여 탄산수소나트륨 (NaHCO₃) 및 탄산나트륨 (Na₂CO₃) 중 어느 하나 이상을 생성할 수 있다.

[0060] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0062] 1. FAHP (FeOOH-acetate hybrid nanoplatelet) 합성

[0063] Fe³⁺ 전구체로 염화철 6수화물 (FeCl₃ · 6H₂O)을 사용하였고, 수산기 이온 공급원으로 아세트산나트륨 (NaOAc) 및 탈이온수 (Millipore Direct-Q UV 3)를 사용하여 FAHP 합성을 위한 개질된 폴리올 방법을 사용하였다.

[0064] 3 mmol의 FeCl₃ · 6H₂O를 7.2 mL의 탈이온수 중에 녹이고, 이어서 15 분 동안 약한 초음파 처리하면서 15 mmol의 NaOAc를 50 mL의 에틸렌 글리콜에 녹였다. 여기서, 에틸렌 글리콜은 변형된 폴리올 방법에서 환원제 및 용매로 작용한다. Fe 및 NaOAc 용액을 25 °C에서 15 분 동안 기계적 교반하여 혼합한 다음, 200 °C에서 8 시간 동안 환류시켰다. 환류 과정에서 황갈색의 탁한 용액은 점차 적갈색으로 변했다. 25 °C에서 자연 냉각시킨 후 적갈색 침전물을 물과 에탄올로 5 회 이상 세척하여 부산물을 제거하였다. 세척된 시료는 진공오븐에서 40 °C에서 밤새 건조하고 막자사발을 사용하여 고운 분말이 되도록 분쇄한 후 질소 분위기에서 보관하였다.

[0066] 2. FAHP의 특성 평가 방법

[0067] FAHP의 모폴로지와 구조를 확인하기 위하여, 300 kV 또는 80 kV에서 작동하는 이중 Cs 단색 TEM 시스템 (double Cs monochromated TEM system, FEI, TITAN)을 이용하여 TEM 평가를 수행하였고, bright-field, SAED, 및 STEM

이미지를 확보하였다.

[0068] FAHP에서 전자빔에 취약한 FeOOH 및 아세테이트 모이어티 (moiety)가 분해되는 것을 방지하기 위하여 낮은 배율에서 확인하였다. 0.0 5mg/mL 농도의 FAHP를 포함하는 에탄올 용액 7 μ L를 그리드에 놓고 TEM 샘플을 준비하였다. TEM 및 SEM 이미지에서, 평균 $n > 50$ 이 되도록 FAHP의 크기를 평균화하였다. 15.0 kV의 가속 전압에서 작동하는 전계 방출 SEM 시스템 (field emission SEM system, SU-70, Hitachi)을 사용하여 SEM 평가를 수행하였다. SEM 평가를 수행하기 전, 건조된 FAHP 분말을 10 A에서 60 초 동안 백금으로 스퍼터 코팅을 수행하였다. FAHP의 XP 스펙트럼은 단색 Al K α (1486.6eV) 소스를 사용하여 K-알파 플러스 분광계 (K-alpha plus spectrometer, Thermo Scientific, USA)로 레코딩하였다. 50 eV의 패스 에너지에서 Fe2p, O1s, C1s 및 O2p에 대하여 좁은 범위로 스캔하였다. Shirley 형 백그라운드를 제외한 후, Gaussian-Lorentzian 함수에 의하여 광전자방출 라인을 피팅했다. FAHP의 결정 구조를 특성화하기 위해 포항 가속기 연구소 (한국, 포항시)의 9B-HRXPDP 빔라인으로 HRXPDP 분석을 수행하였다. 거울을 이용하여 X-ray 입사선을 의해 수직하게 시준하고 (vertically collimated), 이중 결정 Si(111) 모노크로메이터를 이용하여 1.5216 Å의 파장으로 단색화하였다. 데이터 세트는 0.01°의 2 θ 스텝으로 5° $\leq$ 2 θ $\leq$ 146.5°의 범위에서 수집되었습니다. FAHP의 HRXPDP 패턴은 Pawley 방법을 사용하여 b-축을 따라 이중 확장된 레피도크로사이트 격자 (lepidocrocite lattice)에 따라서 피팅되고 인덱싱되었다. 마이너한 잔류 피크는 고타이트 (goethite)에 의하여 피팅되었다.

[0069] TOPAS 프로그램 및 pseudo-Voigt 프로파일-피팅 함수를 이용하여 Pawley refinement 방법을 수행하였다. FAHP의 열상 변화를 확인하기 위하여, Cu K α 방사선원 ($\lambda = 1.5418$ Å)을 갖는 in situ thermal XRPD (PANalytical, X'Pert Pro MPD-HTK1200N hot stage) 분석을 수행하였다. SDT Q 600 열중량 분석기 (TA instruments)를 이용하여 TGA 분석을 수행하였고, FAHP 조성을 확인하였다. 진공 건조된 샘플을 공기 흐름 하에서 10 °C min⁻¹의 램프 속도로 실온에서 800 °C까지 가열하였다. in situ thermal XRPD 및 TGA를 이용하여 중량변화를 계산하여 조성을 확인하였다.

[0071] 3. 전기화학적 특성 평가 방법

[0072] FAHP 전극은 NMP (N-methyl pyrrolidinone)를 용매로 사용하여 FAHP, Super P 및 PAA (Polyacrylic acid)를 70:20:10의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 Cu 호일에 캐스팅하고 진공 오븐에서 120 °C에서 5시간 동안 건조시켰다. 활물질이 코팅된 구리 호일을 전극으로 사용하기 위하여 직경 12 mm의 디스크를 이용하여 구멍을 형성하였다. 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 제작된 전극과 나트륨 호일을 사용하여 CR2032 코인 셀을 조립하였다. 코인 셀의 분리막으로 유리 섬유 (GF/D, Whatman)를 사용하고, 전해질로는 EC/DEC (1:1, v/v), 1M NaPF₆를 사용하였다. 모든 전기화학적 테스트 결과는 WonATech 시스템을 사용하여 0.005 - 3.0 V (versus Na/Na⁺) 전압 창에서 측정되었다. EIS 데이터는 실온에서 10⁻² ~ 105 Hz의 주파수 범위에서 진폭 5 mA의 IVIUMSTAT 임피던스 분석기를 사용하여 측정하였다.

[0074] 4. in situ XRPD 평가 방법

[0075] in situ XRPD 분석을 측정하기 위하여 Li 금속을 양극으로, 파우치형 배터리 셀로 조립하였고, 실온에서 Cu-K α 소스를 사용하는 PANalytical X'Pert Pro 회절계를 이용하였다. FeOOH 슬러리를 Al 호일에 캐스팅하고 진공 챔버 내에서 밤새 건조시켰다. FeOOH 전극의 면적당 질량-로딩 (mass-loading)은 ~ 4.15 mg cm⁻²이다. 전기화학적 사이클은 전류 밀도 20 mA g⁻¹, 전위 0.05 - 3.0 V로 수행하였다. 사이클 과정에서 PIXcel 1D 검출기 (PANalytical)를 이용하여 단일 X-선 회절 (XRD) 패턴을 30분 동안 연속적으로 기록하였다. XRD 패턴의 2D 이미지는 Highscore Plus software (PANalytical)를 사용하였다.

[0077] 5. ex situ 전환 반응 분석

[0078] TEM, EELS, XPS, FT-IR 및 Mossbauer 분석을 위하여 ex situ 샘플에 대해서 20mA g⁻¹에서 정전류 순환 테스트 동안 셋팅된 컷오프 전압값 또는 전류값으로 충방전 사이클의 다양한 단계로 수행하였다. 사이클 후 충분한 휴지기를 유지한 후, 수압 분해 프레스 (hydraulic disassembling press)를 사용하여 글러브 박스에서 코인 셀을

개봉하고 추가 분석을 위해 디메틸 카보네이트 (DMC)에 보관하였다. Bright-field TEM/HRTEM/SAED 이미지를 얻기 위하여 200 kV에서 작동하는 열 전계 방출 건이 장착된 JEM-F200 전자 현미경 (JEOL Ltd.)을 사용하였다. HAADF-STEM/EDX/EELS 결과는 저온 전계 방출 건이 장착된 Cs-corrected STEM 시스템과, 200 kV에서 작동하는 965 GIF Quantum ER EELS 검출기를 이용하였다. 630 ~ 830 eV 사이의 EEL 스펙트럼은 2 초의 획득 시간에서 1 nm 프로브를 사용하여 200 kV에서 얻었다. 모든 스펙트럼은 dual-EELS 모드로 저장되면서 동시에 zero-loss peak에 대해서 보정되었다. XPS는 한국기초과학지원연구원 (KBSI) 부산센터에서 2개의 플러드 건 (저에너지 전자 및 Ar 이온 공급)으로 전하보상으로 직경 400 μm 지점에서 단색 Al K α X선 소스 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, 가속 전압 = 12 kV, 전력 = 72 W)을 이용한 K-ALPHA⁺XPS 시스템 (Thermo Fisher Scientific Inc., UK)로 수행되었다. 제조업체에서 제공한 Advantage 소프트웨어는 분광계 제어 및 스펙트럼 분석에 이용하였다. 측정하는 동안, 터보 펌프 분석 챔버의 기본 압력은 1×10^{-9} mbar (UHV)로 유지하였다. 조사 스펙트럼은 300 eV의 통과 에너지와 1 eV의 분해능에서 기록되었고, 고해상도 스펙트럼은 50 eV의 통과 에너지와 0.1 eV의 분해능에서 얻었다. 획득된 모든 결합 에너지 (binding energy, BE)는 284.6eV에서 우발적 탄소 (adventitious carbon, C1s) 코어 레벨 피크로 보정하였다. FT-IR 스펙트럼은 Thermo-Fisher iS10 분광계를 사용하여 4000-600 cm^{-1} 의 파장 범위에서 기록되었다. ATR 모드는 샘플을 특성화하는 데 사용되었다. Mossbauer 스펙트럼은 초기 활성이 50mCi의 초기 활성을 갖는 ⁵⁷Co in Rh 매트릭스 소스를 사용하여 일정 가속 변환기로 기록되었다. 각 채널에 대한 속도 교정은 ⁵⁷Fe 호일을 사용하여 수행되었다. 샘플의 Mossbauer 스펙트럼은 이중선에 대해서 피팅되었다.

[0080] 6. 확장된 레피도크로사이트형 (lepidocrocite-type) 무기-유기 하이브리드 나노플레이트의 특성 평가

[0081] 도 3은 층간 공간이 확장된 FAHP의 특성을 나타낸 도면이다. 도 3에서, FAHP의 (a) TEM 및 (b) STEM 이미지이다. 삽입 이미지는 bright-field TEM을 통하여 얻은 층상구조의 확대도이다. 삽입된 흰색 화살표는 도 3의 (c)에 묘사된 라인 프로파일에 꺾적으로 나타내었다. (c) TEM 이미지에서 측정된 FAHP의 너비 및 b 축 크기의 Gaussian distribution ($n = 100$)이다. 도 3의 (a)에 삽입 이미지로부터 확보한 (020) 층간 거리의 측정은 1.29 nm의 저면간격 (basal spacing)을 나타내었다. (d) FFT 패턴, (e) 단일 FAHP 및 (f) 다중 FAHP에서 얻은 SAED 패턴이다. (g) FAHP의 FT-IR 스펙트럼으로, 이차배위 결합 (bidentate bridging)를 통한 아세테이트의 층간 삽입을 나타내었다. (h) Fe^{3+} 다중선으로 지정된 피크를 갖는 Deconvoluted Fe2p XP (파란색), Fe^{3+} 표면 (하늘색), 및 Fe^{3+} 새틀라이트 (satellite) (녹색) 순서대로 결합 에너지가 감소하였다. (i) FAHP의 싱크로트론 (Synchrotron) HRXRPD 패턴이다. 삽입된 도식은 레피도크로사이트 (lepidocrocite)와 관련하여 두배의 b 파라미터를 갖는 FAHP의 원자 배치의 가설을 나타내었다.

[0082] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질의 모폴로지를 나타낸 도면이다. 도 4에서, (a) 저배율, (b) 고배율에서 확인한 SEM 이미지이다. (c)는 저배율로 확인한 TEM 이미지이다. 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 [010] 방향으로 나노플레이트의 시트 형태로 적층된 형태로 구비될 수 있다.

[0083] 도 5은 본 발명의 실시예의 FAHP와 레피도크로사이트의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

[0084] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 FAHP의 표면분석 결과이다.

[0085] 도 6에서, (a) Deconvoluted O 1s XP 스펙트럼으로, 결합에너지 (BE)가 증가하는 순서대로 COO^- (녹색), CO-Fe (하늘색) 및 $\text{sp}^3 \text{C}$ (파란색)로 표시하였다. (b) Deconvoluted O 1s XP 스펙트럼으로, 결합에너지가 증가하는 순서대로 H_2O (녹색), OH^- (하늘색) 및 O_2^- (파란색)으로 표시하였다. (c) O 2p 및 원자가 XP 스펙트럼이다. 각 범위 내의 피크에서 O 2p는 23.3 및 21.1 eV로 표시하였다.

[0086] 도 7은 FAHP의 열상 변환을 이용한 조성 분석 결과이다. (a) FAHP의 열중량 및 시차 열 분석 결과이다. 점선은 해당 온도 범위에서 분해된 요소를 나타내었다. (b) 공기 흐름 중에 확인한 FAHP의 열 XRD 패턴이다. XRD 패턴은 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하는 동안과 실온으로 냉각한 후 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 간격으로 확인하였다. 각 온도에서 생성된 산화철의 상은 $\text{FeOOH} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{COO}$ (25 및 100 $^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200, 300, 및 400 $^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (500, 600, 및 700 $^{\circ}\text{C}$)로 확인되었다.

[0087] 본 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 음극활물질은 FAHP를 포함할 수 있는데, 상기 FAHP는 수정된 폴리올 방법

을 이용하여 제조되었고, 저면간격 (basal spacing)이 1.29 nm인 하이브리드 무기-유기 구조를 갖도록 제조되었다. 저배율 투과전자현미경 (low-magnification transmission electron microscopy, TEM)과 고각 환영 암시야 스캐닝 투과전자현미경 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)을 통하여 넓은 저면간격을 갖는 FAHP를 확인하였다. 상기 FAHP는 디스크형 모폴로지, 균일한 폭, 27 ± 5 및 19 ± 6 nm의 축 두께, 평균 14 - 15 레이어를 갖는 것을 확인할 수 있었다 (도 4). 싱글 FAHP에 대해서 얻은 라인 프로파일과 FFT (Fast Fourier-Transform)에 의하여 적층된 2D 시트 사이의 1.29 nm의 균일한 간격을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 수많은 FAHP에 대해서 획득한 SAED (selected area electron diffraction)에 따르면, $d = 1.29$ nm에서 강한 링 패턴이 확인되었고, 이는 2D 시트가 균일한 간격으로 이격되어 적층된 층상결정구조로 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0088] FAHP에서 싱크로트론 고해상도 X선 분말 회절 (Synchrotron high-resolution X-ray powder diffraction, HRXRPD) 분석이 수행되었다. 강한 (0k0) 반사와 더 높은 각도에서 상대적으로 덜 강한 반사가 확인되었고, 이는 높은 배향성과 낮은 대칭성을 갖는 층상결정구조의 특징이다 (도 3i). FAHP의 회절 패턴은 레피도크로사이트 (lepidocrocite) 및 green rust ($[\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ 또는 $[(x/n)\text{A}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$)를 포함하고, 층상결정구조를 갖는 대표적인 FeOOH 상과 정확하게 일치하지는 않았다.

[0089] FAHP에 대한 인덱스 브래그 (indexed Bragg) 위치는, 고타이트 (α -FeOOH)로 추정되는 소량의 마이너한 상이 존재하지만, 사방정계 레피도크로사이트 (orthorhombic lepidocrocite)의 격자 간격 b 파라미터의 두배로 설명될 수 있다. Pawley 방법은 TOPAS 프로그램을 사용하여 계산된 6.57 %의 R_{wp} 로 적합성을 확인하였다. Pawley refinement를 기본으로, b축이 확장된 레피도크로사이트의 HRXRPD 데이터는 $a = 3.035(3)$ Å, $b = 22.86(2)$ Å 및 $c = 3.8120(10)$ Å의 사방정계 격자로 인덱싱될 수 있다. 1.14nm의 $d_{(020)}$ 에서의 이와 같은 결과는 TEM을 통해 관찰되는 FAHP의 저면간격과 유사하게 나타났다.

[0090] FAHP의 확장된 층간 스택킹 (stacking)은 2D FeOOH 시트의 표면에 코디네이팅된 아세테이트 모이어티의 인터칼레이션에 기인하고, 레피도크로사이트에서 FAHP로의 토평택틱 전이를 유발하였다 (도 5). FAHP의 FT-IR (Fourier transform infrared) 스펙트럼은 1716 cm^{-1} 에서 C=O 피크가 나타나지 않았고, 아세테이트 배위에 대한 $\Delta(\nu_{as}(\text{COFe}) - \nu_s(\text{COOFe}))$ 의 평균 쉬프트는 145 cm^{-1} 로 나타났으며, 이는 탈양성자화된 아세테이트보다 작았다 (도 1g). 따라서 Fe의 아세테이트 코디네이팅을 이좌배위 결합 (bidentate bridging)으로 확인할 수 있었다.

[0091] HRXRPD 패턴에서 높은 각도에서 넓고 낮은 강도의 회절 피크의 존재는 Fe와 코디네이팅된 아세테이트 모이어티의 위치를 결정하는 것을 복잡하게 하였다. FeO_6 팔면체의 배열이 FeOOH의 결정구조를 결정하기 때문에 레피도크로사이트의 ac-평면 배열을 유지하면서 아세테이트 코디네이팅을 고려하였다. 따라서 레피도크로사이트의 결정구조에서 아세테이트 그룹이 결합하는 인접한 산소 원자 사이의 거리를 고려할 때, 아세테이트의 이좌배위 결합 (bidentate bridging)에 의한 코디네이팅이 a-축과 평행한 방향으로 형성되고, b-축 방향으로 적층되어 확장을 확인할 수 있었다(도 3i 및 도 5).

[0092] Fe2p 및 O1s의 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 결과는 FeOOH 폴리모프 (polymorph)의 전형적인 프로파일과 밀접하게 일치했다. Fe2p XPS 프로파일에 나타나는 Fe^{3+} 다중선 (4개의 블로우 피크)에 기인한 피크는 FAHP의 Fe가 Fe^{3+} 상태로 존재함을 나타낸다 (도 3h). O1s XPS 프로파일은 격자 산소 (Fe-O)보다 1.85배 더 높은 표면 산소 (Fe-OH) 함량을 나타냈었다 (도 6). C1s XPS 프로파일에서 각각 284.8, 286.2 및 288.3 eV인 sp^3 , CO 및 COO 피크는 아세테이트 분자에 할당된다. TGA (thermogravimetric analysis) 및 *in situ* XRPD (thermal X-ray powder diffraction)에서 나노프레이트의 조성은 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.95\text{CH}_3\text{COO}^-$ 로 추정되었고, 이는 $\text{FeOOH} \cdot 0.48\text{CH}_3\text{COO}^-$ 로도 표현될 수 있다 (도 7). FAHP가 마그헤마이트 (maghemite) ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)와 헤마이트 (hematite) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 순차적인 열적상변화하는 동안, 대기 조건으로 120 °C를 넘는 온도에서 FAHP를 가열 탈수에 의하여 생성되는 H_2O 의 비율을 계산하였다.

[0094] 7. FAHP의 나트륨 저장 특성

- [0095] 도 8은 FAHP의 전기화학적 특성을 확인한 결과이다. 도 8에서, (a) 0.1 mV s^{-1} 에서 측정된 CV 프로파일이고, (b) 전류 밀도 100 mA g^{-1} 에서 측정된 정전류 충방전 프로파일이고, (c) 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 사이클 특성이고, (d) 다양한 전류 밀도 ($20\text{--}1000 \text{ mA g}^{-1}$)에서 측정된 사이클 특성이다.
- [0096] 도 9는 FAHP와 FeOOH의 100 mA g^{-1} 에서 사이클당 리텐션 용량이다.
- [0097] FAHP의 나트륨 저장 거동은 상대 전극으로 Na 금속을 채택한 하프셀을 통해 확인하였다. 도 8a는 $0.005 - 3 \text{ V}$ 의 전압 창에서 FAHP의 순환 전압 전류법 (CV) 프로파일을 나타낸다. 초기 음극 프로세스에서, 두 개의 강한 피크가 1.28 및 0.92 V 에서 나타났고, 이어서 더 높은 전압에서 훨씬 더 넓은 피크가 나타났다. 초기 양극 프로세스에서는 0.43 V 에서 하나의 강한 피크가 지배적이었고, 더 높은 전압에서 두 개의 작은 피크가 함께 존재하였다.
- [0098] 전술한 바와 같이, 본 실시예에 따른 FAHP의 하프셀의 CV 프로파일은 SIB에서 음극으로 사용되는 다른 FeOOH 폴리모프 (polymorph)의 CV 프로파일과 다르게 나타난 반면, LIB의 $\beta\text{-FeOOH}$ 음극과 매우 유사하게 나타났다. 즉, 본 실시예에 따른 Na와 FAHP 사이의 반응 경로는 Na와 FeOOH 사이의 반응 경로가 아니라 Li와 FeOOH 사이의 경로와 유사함을 확인할 수 있었다.
- [0099] FeOOH의 초기 리튬화 (lithiation)는 Li가 FeOOH로 삽입됨으로써 발생한다. 반면, 흑연 음극에서 관찰되는 바와 같이, Na^+ 의 크기가 커서 SIB에서 FeOOH 음극으로 삽입되는 것이 쉽지 않다. 따라서 Na의 층간 삽입은 벌크보다는 주로 표면에서 일어나고, FeOOH가 Fe^{3+} 에서 Fe^0 로 부분적으로 환원되므로, Li와의 전환 반응보다 훨씬 낮은 가역 용량을 나타내었다.
- [0100] 다른 FeOOH 폴리모프와 비교하면, 본 실시예에 따른 FAHP는 아세테이트기로 인하여 층간 간격이 확대되었고, 따라서 Na의 벌크 삽입을 향상시킬 수 있다. 반면, Li와 Na 사이의 산화환원반응의 차이에 의하여 FAHP 음극과 Na 사이의 반응은 FeOOH 음극과 Li 사이의 반응의 경로를 따르지 못함을 확인할 수 있었다.
- [0101] 구체적으로, $\beta\text{-FeOOH}$ 와 Li 사이는, 첫번째 사이클에 이어지는 산화 피크가 현저하게 쉬프트되고, 높은 전압에서 낮은 강도의 환원 피크들이 나타나는 것으로 확인할 수 있었다. 즉, 본 실시예에 따른 FAHP는 LIB에서는 낮은 용량을 나타내나, Na의 벌크 삽입 과정에서, SIB에서 FeOOH보다 FAHP에서 더 높은 가역 용량을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0102] Fe_2O_3 내에서 Fe^0 에서 Fe^{2+} 로 산화 및 Fe^{2+} 에서 Fe^{3+} 로 산화에 대응하는 2개의 피크와 다르게, LIB 및 SIB의 $\beta\text{-FeOOH}$ 음극의 CV 프로파일에서 최소 4개의 환원 피크가 확인되었다. FeOOH의 반응 메커니즘은 다른 물질보다 복잡하고, 따라서 이러한 FeOOH의 환원 피크를 지정하는 것은 쉽지 않다. 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 정전류 방전-충전 프로파일에 따르면 (도 8b), FAHP는 479 mA hg^{-1} 의 가역 용량을 나타낸다. 첫 번째 사이클에서 $\sim 58\%$ 의 쿨롱 효율, 두 번째 사이클에서 $\sim 89\%$, 10번째 사이클 후에 $\sim 99\%$ 의 쿨롱 효율로 사이클이 증가하는 과정에서 효율이 증감함을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2c에 도시된 바와 같이, 100 사이클에서 리텐션 용량이 266 mA hg^{-1} 이며, 이는 SIB에서 FeOOH 폴리모프보다 더 높게 나타났다 (도 9). 또한 FAHP는 우수한 율별 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다 (도 8d).
- [0104] 8. 구조에 따른 in situ 및 ex situ 특성 평가
- [0105] 도 10은 본 실시예에 따른 FAHP의 충방전 프로세스 변환 메커니즘을 확인한 결과이다. 도 10에서, (a) 정전류 프로파일에서 얻은 in situ XRPD 컬러 맵으로, Na 이온의 인터칼레이션 및 프린스틴 (pristine) 산화철 상의 전환을 나타낸다. (b) 20 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 FAHP/Na 전지의 정전류 충방전 프로파일이다. TEM의 ex situ 데이터 포인트는 해당 숫자 (1-7)에 대해서 화살표로 표시하였다. (c) 초기 방전 프로세스의 단계 1 내지 단계 4에 대한 HR-TEM 이미지 및 이에 따른 SAED 패턴이고, (d) 두 번째 사이클까지 완전한 충방전 프로세스의 단계 4 내지 단계 7에 대한 HR-TEM 이미지 및 이에 따른 FFT 패턴이다.
- [0106] 도 11은 FAHP의 2D in situ XRD 분석 결과이다. 도 11에서, (a)는 20 mA g^{-1} 의 전류밀도로 $0.01 - 3.0 \text{ V}$ 의 전위 범위로 FAHP의 첫번째 사이클 동안 분석결과이고, (b)는 10사이클을 수행한 후 분석결과이다. 사이클을 수행하는 과정에서 단일 XRD 패턴이 1시간 이상 유지되었다. 컬러바 (color bar)는 XRD 패턴의 피크 강도를 나타낸

다.

- [0107] 도 12는 FAHP의 Mossbauer 스펙트럼을 나타내었다. (a) 0.41 mm s^{-1} 의 이성질체 쉬프트 (전극) 및 0.65 mm s^{-1} ($\gamma\text{-FeOOH}$)의 사중극자 분할 (quadrupole splitting)을 나타내고, (b) 0.3 mm s^{-1} 의 이성질체 쉬프트 및 0.8 mm s^{-1} 의 사중극자 분할 (Fe_3O_4)를 갖는 첫번째 나트륨화된 FAHP 전극을 나타내었다. 샘플의 Mossbauer 스펙트럼은 이중선에 핏팅하였다.
- [0108] 도 13은 변환 반응에 따른 FAHP의 상 변환을 나타내었다. 첫번째 및 두번째 충방전 사이클을 수행한 후의 FAHP 전극의 *ex situ* bright-field TEM 이미지와, SAED 패턴이다. $D = 2.83, 2.53, 2.51, 1.42, 1.20$ 및 1.01 nm 에서 선명한 링패턴은 나트륨화된 샘플에서 확보한 것으로, Fe_3O_4 상의 결정이 존재함을 의미한다. $d = 2.15$ 및 1.52 nm 에서의 확산된 링패턴은 저결정성 FeOOH 상이 존재함을 의미한다.
- [0109] 도 14는 본 실시예에 따른 FAHP의 충방전 과정에서 발생하는 미세구조 변화를 확인한 결과이다. 도 14에서, (a)는 충방전 사이클 전 및 후에서의 Fe $L_{2,3}$ 에지 (edge)에서의 EEL 스펙트럼, (b) EEL 스펙트럼에서 L_3 및 L_2 피크 강도 사이의 비율이다. (a)와 (b)에서 회색 점선으로 표시된 가역적 피크 쉬프트는 충방전 주기에 관찰되었고, 탈나트륨화 (desodiation) 시에는 FOOH 에서 Fe^{3+} 상태이고, 나트륨화 (sodiation) 시에는 Fe_3O_4 상에서 부분적으로 환원된 상태 (Fe^{3+} 및 Fe^{2+})가 형성됨을 의미한다. (c) HAADF-STEM 이미지 및 (d) 초기 방전 및 충전 프로세스에 따라 기록된 FFT 패턴 및 원소 맵이다. 각 원소는 (c)와 (d)에서 고유한 색상으로 표시되었다. Fe는 빨간색, Na는 녹색, O는 노란색, C는 파란색이다.
- [0110] 도 15는 FAHP 변환 반응에서 수행한 원소 분석 결과이다. *ex situ* EDS 원소 맵으로, 서로 다른 단계에서의 사이클된 전극을 확인하였다. (a) 0.5V 방전, (b) 초기 완전 방전, (c) 초기 완전 충전 및 (d) 두번째 완전 방전을 각각 의미한다. 각 원자 요소는 Fe (빨간색), Na (녹색), O (노란색) 및 C (파란색)으로 표시하였다.
- [0111] 충방전 과정에서 구조적 변형을 확인하기 위하여, *in situ* XRPD 및 *ex situ* TEM를 수행하였다. *in situ* XRPD 패턴에서는 프린스턴 상태에서도 주 피크만 구별할 수 있었다 (도 10a). 1 V로 방전하는 동안 7.5° 의 주 피크는 유지되나, 더 낮은 각도로 계속 이동하였다. 이는 FAHP의 층간 간격이 확장됨을 의미하고, 이에 따라서 Na^+ 의 층간 삽입이 용이하게 된다.
- [0112] 1 V보다 낮은 전압까지 추가 방전하는 과정에서, 피크가 감지되지 않았고 이는 구조가 파괴되어 변환 반응 과정에서 초미세 입자가 형성됨을 의미하였다. 상기 초미세 입자를 확인하기 위하여 *ex situ* TEM을 수행하였다 (도 10b-d). 단계 1에서 단계 7에 대해서 정전류 프로파일과 고해상도 TEM (HR-TEM) 이미지를 참고하여, 충방전 과정에서 서로 다른 전위의 전극을 준비하였다 (도 10b).
- [0113] 먼저 초기 방전 과정을 분석하기 위하여, $2.5 \text{ V versus Na/Na}^+$ 의 평형 전위에서 반응을 시작하였다 (도 10c). 1 V를 초과하는 전위 (단계 2)에서 방전된 전극의 경우 FAHP의 층상구조를 유지하면서 활성화 과전압에 도달하기 전에 낮은 용량 ($\sim 11\%$)이 기록되었다. 이러한 전극의 경우, 모폴로지 및 SAED 패턴은 큰 변화가 없으며 (도 10c (1), (2)), 이는 XRPD 결과와 일치하였고, Na^+ 의 인터칼레이션이 이 단계를 지배함을 의미한다 (도 10a 및 도 11). 0.5V까지 지속적으로 방전하면 (단계 3), 나노플레이트의 각 개별층이 흩어진 조각으로 무작위로 붕괴됨을 확인할 수 있었고, 이는 *in situ* XRPD 데이터에서 브래그 반사가 없이 SAED 패턴의 저면간격에서 파생된 내부 링이 사라지는 것과 일치한다 (도 10c (3)).
- [0114] 0 V로 완전히 방전시킨 후 (단계 4), FAHP 상은 10 nm 보다 작은 크기의 Fe_3O_4 나노입자로 변환되었고, 이는 SAED 패턴에서 Fe_3O_4 의 인버스 (inverse) 스피넬 구조인 (111), (220), (311), (400), (422), (440) 및 (533) 평면에 각각 기인한 $d = 4.85, 2.96, 2.53, 2.10, 1.72, 1.48$ 및 1.28 nm 에서의 링패턴으로 확인되었다 (도 10 c(4)).
- [0115] FFT 패턴은 [011] 존 축을 따라 나타난 인버스 스피넬 결정구조에 기인한 단결정 스폿 패턴을 나타내며, 이는 초기 방전 프로세스 과정에서 나노 결정질 Fe_3O_4 가 형성되었음을 의미한다 (도 10d (4)). 이러한 상은 Na 인터칼레이션을 겪지 않은 순수한 Fe_3O_4 로 구성됨을 의미한다.
- [0116] 이전 보고와 유사하게, *in situ* XRPD 패턴에서는 방전 과정에서 생성된 작은 크기의 Fe_3O_4 결정은 나타나지 않았다. 프린스턴 FAHP 및 초기 나트륨이 충전된 FAHP 전극의 Mossbauer 스펙트럼은 각각 수 나노미터의 크기를 갖

는 레피도크로사이트 및 초상자성 (superparamagnetic) Fe_3O_4 의 스펙트럼과 유사하게 나타났다 (도 12). 즉, Na 이온의 인터칼레이션에 의하여 Fe^{3+} 상태의 철을 감소시키고 FeOOH 를 Fe_3O_4 나노입자로 변화시킴을 의미한다.

[0117] 후속 충방전 사이클에서, FAHP의 충상 구조는 충전 과정에 의해 회복되지 않았다 (도 10d). 탈나트륨화 (desodiation) (단계 5)는 비결정성의 FFT 패턴을 생성하였다 (도 10d (5)). SAED 패턴에서 $d = 0.15$ 및 0.26 nm에서 확산된 회절 링 패턴은 FeOOH 의 낮은 결정도를 의미하고, 이는 FeOOH 합성 과정에서 나타난 회절 패턴과 일치하였다 (도 13). 두번째 사이클에서 나트륨화 (sodiation) (단계 6)는 Fe_3O_4 재생시켰고, 이어지는 탈나트륨화 (단계 7)는 낮은 결정성의 FeOOH 를 생성함으로써, 결정성 Fe_3O_4 및 낮은 결정성 FeOOH 사이에서 가역적으로 전환됨을 확인할 수 있었다 (도 10d (6), (7)).

[0118] 이러한 가역적 전환 반응의 발생은 EEL (electron energy-loss) 스펙트럼에서 확인할 수 있었다. EEL 스펙트럼의 화학적 쉬프트와 충방전 과정에서 L_3/L_2 강도 비율의 변화는 가역적으로 나타났다 (도 14a 및 b). 충방전 사이클 과정에서, $\text{Fe}2p$ L_3 에지의 피크 위치는 711.3 eV (FeOOH)와 710.1 eV (Fe_3O_4) 사이에서 반복적으로 화학적으로 쉬프트되었고, 이는 FeOOH (Fe^{3+}) 및 Fe_3O_4 (Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 혼합 상태)에서의 Fe의 산화 상태가 가역적으로 변화함을 의미한다 (도 14a). 첫번째 및 두번째 사이클에서 나트륨화된 전극에 의하여 낮은 값의 L_3/L_2 가 나타났고, 이는 방전 프로세스 이후 Fe 상태가 약간 감소된 산화 상태임을 의미한다 (도 14b).

[0119] 종래의 FeOOH 음극에 대한 전기화학 반응 메커니즘은 $\text{FeOOH} \leftrightarrow \text{Fe}$ 또는 $\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}$ 의 가역적 변환에 의한 것이다. 반면, 본 실시예에 따른 FAHP 음극은 FeOOH 가 금속성의 Fe로 환원되지 않고 부분적으로 환원된 Fe_3O_4 로 변환되는 점에서 특징이 있다. 이때, Fe^{3+} (FAHP)에서 Fe^{2+} (Fe_3O_4)로의 부분적인 환원은 전기화학적 테스트에서 결정된 것보다 상당히 낮은 용량을 나타낸다. 즉, 가역적 및 비가역적 나트륨화에 기여하는 그 외의 다른 반응이 존재함을 확인할 수 있었다.

[0120] 도 14c, d 및 도 15는 충방전 프로세스를 진행한 후, HAADF-STEM 및 에너지 분산형 X선 분광법 (EDS)에 따른 원소 매핑 이미지를 나타내었다.

[0121] 초기 방전 프로세스를 수행한 후, 10 nm보다 작은 Fe_3O_4 나노입자가 개별적으로 비정질 매트릭스에 캡슐화되고 서로 다른 결정학적 배향을 갖도록 응집되었다. EDS 원소 매핑 이미지에서, Fe_3O_4 나노입자에는 Na 가 존재하지 않았고, 매트릭스에는 Na 와 C 가 풍부하게 나타났다 (도 14c). bright-field HR-TEM 이미지에서, Fe_3O_4 나노입자에서 비정질 층을 확인할 수 있었다 (도 10d (4 및 6)).

[0122] 초기 방전 후, 탈나트륨화된 전극 중 FeOOH 상은 결정성이 좋지 않았으며 나트륨화된 전극 중 관찰되는 Fe_3O_4 나노입자와 유사한 크기의 입자 몰폴로지가 존재함을 확인할 수 있었다 (도 14d). 강도의 변화 (Z -contrast)는 유기 모이어티와 FeOOH 나노입자가 조밀한 복합 상태를 형성함을 의미한다. 반면, 나트륨화된 전극의 원소 맵에서 FeOOH 와 Na 사이의 경계가 모호하게 나타났고, 이는 충전과정에서 Na 가 분해됨을 의미한다. 이는 Na 염 (탄산염과 유사)과 관련된 매트릭스는 전기화학적 용량의 주요 소스 중 하나이며, Fe^{3+} 의 부분적 환원에 의하여 상기 전기화학적 용량에 부분적으로만 기여함을 의미한다.

[0124] 9. 표면 반응 분석

[0125] 도 16은 본 발명의 실시예에 FAHP 음극의 표면 반응을 분석한 결과이다. 도 16에서, (a) XP 및 FT-IR 스펙트럼으로, ex situ 데이터 포인트는 20mA g^{-1} 의 전류 밀도로 사이클 된 FAHP/ Na 셀의 정전류 충방전 프로파일에서 각 화살표와 해당 숫자 (1-8)로 표시하였다. $\text{Fe}2p$ XP 스펙트럼은 (b) 초기 방전 프로세스인 단계 1 내지 단계 5, (c) 첫번째 및 두번째 충방전 사이클에서 단계 5 내지 단계 8로 나타내었다. Fe^{3+} 표면과 Fe^{3+} 격자의 위치는 (b)와 (c)에 회색 점선으로 표시하였다. (d) 충방전 사이클에서 단계 1 내지 단계 8의 $\text{C}1s$ XP 스펙트럼이다. deconvoluted 피크는 중탄산염 (보라색), 탄산염 (주황색), 산화된 탄소 (녹색) 및 sp^3 C로 각각 나타내었다. (e) $\text{C}1s$ XP 스펙트럼으로부터 샘플의 표면 조성을 개략적으로 나타냈다. (f) 두번째 사이클까지 충방전 프로세

스를 완료한 프린스틴 FAHP, 프린스틴 전극 및 전극에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. (f)에서 CH_3COO , Na_2CO_3 및 FeOHCO_3 (표면 결합 HCO_3^-)의 진동 피크의 위치는 각각 회색, 주황색 및 보라색 실선으로 나타냈다.

- [0126] 도 17은 $\text{Fe}2p$ XP에서 얻은 변환 반응 그래프이다. 각각 (a) FAHP 및 (b) 레피도크로사이트에 대한 $\text{Fe}2p$ XP 프로파일을 나타내었다.
- [0127] 도 18은 표면분석 결과이다. (a) 충방전 사이클에서의 XPS 결과이고, (b) 충방전 사이클 동안의 Na 1s XPS 프로파일이다. 1071.8 eV의 피크는 Na_2CO_3 에 해당하는 것으로, Na_2O (1070.7 eV)보다 더 높은 강도로 나타났다. (c) 충방전 과정에서 확인한 O 1s XPS 프로파일로, Na_2O 는 O 1s 프로파일에 크게 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0128] 도 19는 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a)는 프린스틴 FAHP, (b) 프린스틴 전극, (c) 최초 나트륨화된 전극, (d) 최초 탈나트륨화된 전극, (e) 두번째 나트륨화된 전극, (f) 두번째 탈나트륨화된 전극으로, 각각의 FT-IR 결과이다. 각 스펙트럼의 진동 모드는 회색 (아세테이트), 녹색 (PAA 바인더), 보라색 (FeOOH 표면에 코디네이팅된 HCO_3^-) 및 주황색 (Na_2CO_3)으로 표시하였다.
- [0129] 도 20은 20 사이클 및 50 사이클에서의 변환 반응을 분석한 결과이다. (a) 20 사이클 및 50 사이클에서 완전 방전 및 충전에 대해서 C1s XP 스펙트럼을 나타내었다. Na_2CO_3 (주황색), COO^- (녹색), CO-Fe (하늘색) 및 sp^3C (파란색) 및 sp^2C (회색)으로 deconvoluted 피크를 표시하였고, 결합에너지 (BE)가 증가하는 순서대로 나타내었다. Na_2CO_3 는 가역적으로 형성 및 분해되면서 모든 샘플에 남아 있고, 특히 방전된 샘플에서 Na_2CO_3 가 우세한 비율로 남아있었다. 20 사이클 및 50 사이클에서 완전 방전 및 충전 단계에서 (b) Na 1s 및 (c) O1s XP 스펙트럼을 나타내었다. 50 사이클에서의 (d) HR-TEM 이미지, (e) SAED 패턴, 및 (f) EEL 스펙트럼이다. 50 사이클 동안 충방전을 수행한 후에도, Fe_3O_4 에서 FeOOH 으로의 변환 반응을 잘 수행되었다. 특히, 20 사이클 및 50 사이클 후 Na_2CO_3 는 부분적으로 안정화되었으나, Na_2CO_3 의 형성과 분해가 반복적으로 수행되었다. 또한, 연속적인 사이클은 Fe_3O_4 결정의 크기를 약간 미세하게 감소시켰다 (< 5 nm).
- [0130] 도 21은 레피도크로사이트의 표면 반응을 분석한 결과이다. 충방전 과정에서 레피도크로사이트의 (a) C1s XPS 프로파일 및 (b) FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. C1s XP 스펙트럼의 디콘볼루션 피크에서, 중탄산염 (보라색), 탄산염 (주황색), 산화 탄소 (녹색) 및 sp^3C (파란색)로 표시하였다.
- [0131] 도 22는 FAHP와 레피도크로사이트의 표면 반응을 분석한 결과이다. (a) FAHP 및 (b) 레피도크로사이트에 대해서 각각의 충방전 과정에서 FT-IR를 기록한 결과이다.
- [0132] 탄소는 FAHP에서 아세테이트 모이어티에만 존재하기 때문에, 아세테이트 모이어티에만 주로 표면 반응이 발생한다. 반응 경로를 확인하기 위하여, 단계 1 내지 8의 서로 다른 단계에서 준비된 전극에 대해서 XPS 및 FT-IR 분석법을 확인하였다 (도 16). 또한 FAHP의 표면 반응과 레피도크로사이트의 확장된 구조를 확인하기 위하여, 층간 삽입된 아세테이트 분자가 결합된 레피도크로사이트의 표면 반응과 비교하였다.
- [0133] $\text{Fe}2p$ XP 스펙트럼에서 712 eV의 피크는 초기 방전 프로세스 (단계 1-3) 과정에서 0.75 V까지 쉬프트하지 않았다 (도 16b). 이는 Fe^{3+} 의 국부 구조가 대략 유지되었으나, Na 이온은 층간 공간에 삽입됨을 의미한다. 715 eV에서 표면 피크의 강도는 단계 1-3 동안 점차 증가하여 프린스틴 레피도크로사이트와 유사한 XPS 프로파일에서 최고 값을 나타내었다. 전술한 TEM 결과와 같이, 1 V 미만의 전위에서 FAHP로부터 아세테이트 모이어티가 절단되고, 그 결과 FAHP가 레피도크로사이트형 표면 상태를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0134] 단계 4 및 단계 5 동안 표면에 생성된 Na가 XPS의 제한된 검출 깊이 (~5nm)에 의해 XPS 신호의 감지를 방해하였고, 이에 Fe 신호의 강도가 크게 감소하였다. 즉, 최대 0.5V (단계 4)의 평탄한 전압 안정기 (plateau)에 걸쳐 FAHP의 층상 구조가 붕괴되고 동시에 표면에 생성되었다. 반면, 6단계 (완전한 탈나트륨화) 동안, $\text{Fe}2p$ XPS 신호가 다시 나타났다. 이 단계는 원래의 Fe^{3+} 로 복원되는 것으로, Na의 분해와 저결정성 FeOOH 의 형성에 기인한다. 이러한 현상은 두번째 충방전 사이클에서 재현되었다. 이와 반대로, 레피도크로사이트 시스템은 탈나트륨화 시 Fe^{3+} 상태로 회복되지 않아 금속성 Fe^0 및 Fe^{2+} 상태를 생성하였다 (도 17).
- [0135] C1s 스펙트럼의 디콘볼루션에 의해 얻은 C1s XP 스펙트럼 (도 16d) 및 표면 조성 (도 16E)은 충방전 사이클 과

정에서 Na의 형성 및 분해를 나타낸다. C1s XP 스펙트럼 중 단계 1-3에서는 sp^3 탄소에 의한 284.5eV에서 피크 강도가 점차 감소하고 285.5eV 및 286.5eV에서 산화 탄소 (C-O) 신호가 증가하였다. sp^3 탄소는 FAHP에 삽입된 아세테이트 모이어티에서 유래하였다. 즉, 레피도크로사이트의 C1s XPS 프로파일은 sp^3 탄소 피크를 나타내지 않았다. 따라서 sp^3 의 감소는 FAHP (특히 3단계)에서 아세테이트 모이어티의 탈착을 나타낸다.

[0136] Na가 표면을 지배하는 4단계에서는 중탄산염 (HCO_3^-)에서 유래하는 290.1 eV의 강렬한 피크가 나타났다. 5단계 (완전한 나트륨화)에서 중탄산염은 탄산염으로 전환되어 Na-탄산나트륨 (Na_2CO_3)과 함께 보다 안정한 화합물을 생성하였다. 나트륨화된 전극의 Na1s 및 O1s XP 스펙트럼과 같이, Na_2CO_3 는 Na_2O 보다 더 많이 존재하고, 이는 산화철 시스템에 의해 생성된 고체-전해질 계면 (SEI)을 의미하였다 (도 18).

[0137] 단계 6의 충전 프로세스에서 289.2 eV의 탄산염 피크의 강도가 급격히 감소하였으나, 290.1 eV의 중탄산염 피크와 아세테이트와 관련된 산화 탄소 및 sp^3 탄소 피크가 다시 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 Na_2CO_3 의 분해의 두 가지 반응 경로로, (i) FeOOH 표면에 중탄산염이 결합하여 $FeOHCO_3$ 형성 및 (ii) 아세테이트로의 재전환을 의미한다.

[0138] 충방전 과정에서 FT-IR 스펙트럼은 Na_2CO_3 의 가역적인 형성 및 분해를 나타낸다 (도 16f 및 도 19). 프린스틴 FAHP와 전극의 FT-IR 스펙트럼은 FAHP에 삽입된 아세테이트가 전극 표면의 주성분임을 의미한다. 첫번째 및 두번째 사이클에서 생성된 나트륨화된 전극의 FT-IR 스펙트럼은, FT-IR 스펙트럼의 현저한 진동 피크는 Na_2CO_3 및 $NaHCO_3$ 로 표시되었다. 반면, 첫번째 및 두번째 사이클 과정에서 생성된 탈나트륨화된 전극의 스펙트럼에서는 탄산염 성분에 해당하는 피크 강도가 크게 감소하였다.

[0139] FT-IR 스펙트럼은 주로 FeOOH 표면에 복합화된 아세테이트 및 중탄산염 모이어티에 기인한 피크로 이루어진다. 또한, 충방전 과정에서 피크 위치의 변화가 XP 및 FT-IR 스펙트럼 모두에서 가역적으로 나타났다. $FeOOH-Fe_3O_4$ 전환 반응에 수반되는 Na_2CO_3 의 가역적인 형성과 분해는 20 사이클 및 50 사이클 각각에서 쿨롱 효율이 대략 100%로 나타났다(도 20). 아세테이트 인터칼레이션이 없는 레피도크로사이트의 경우 C1s 스펙트럼에서 sp^3 탄소 피크의 가역적 거동이 나타나지 않고, Na에 대한 FT-IR 스펙트럼에서 피크 강도는 FAHP보다 크게 낮게 나타났다 (도 21 및 도 22). Na_2CO_3 는 SIB 양극에서 일반적으로 검출되는 SEI 화합물이나, 본 실시예의 결과보다 가역성이 낮다고 보고되어 있다.

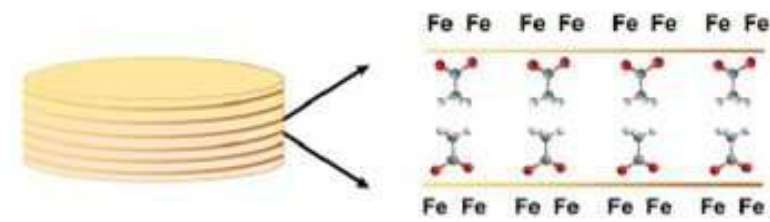
[0141] 본 발명에 따른 실시예는 유기분자가 층간 삽입된 확장된 레피도크로사이트형 나노플레이트 구조가 SIB 음극활물질로 이용할 수 있음을 확인하였다. FAHP의 확장된 층간 공간 사이에 Na 이온의 삽입은 단일 FeOOH 층의 전체 표면에 걸쳐 균일한 변환 반응을 가능하게 하여 높은 비표면적을 유도할 수 있다. FAHP는 생물 반응과 유사한 새로운 변환 반응에 의한 것으로, 무기 및 유기 성분의 산화 환원 반응이 시너지 효과를 일으켜 전기 화학적 용량과 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0142] 또한, 본 실시예에 따른 나트륨이차전지용 음극활물질에서, 산화환원 반응에 의해 생성된 중탄산염 및 탄산염 모이어티는 Na 이온에 대한 안정한 가역 호스트가 됨을 확인할 수 있었다. 본 실시예에 따른 변환 반응은 기존 FeOOH 시스템의 낮은 보유 안정성 및 용량의 한계를 극복할 수 있다.

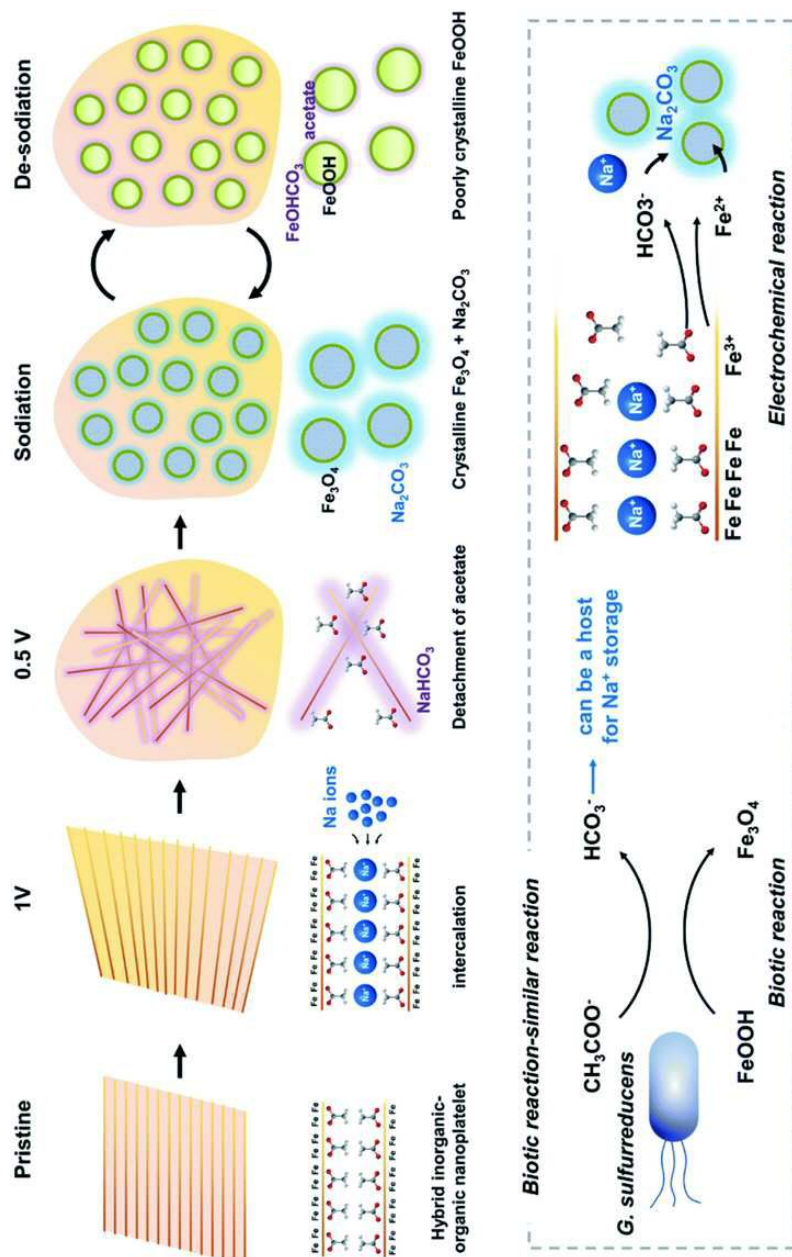
[0144] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

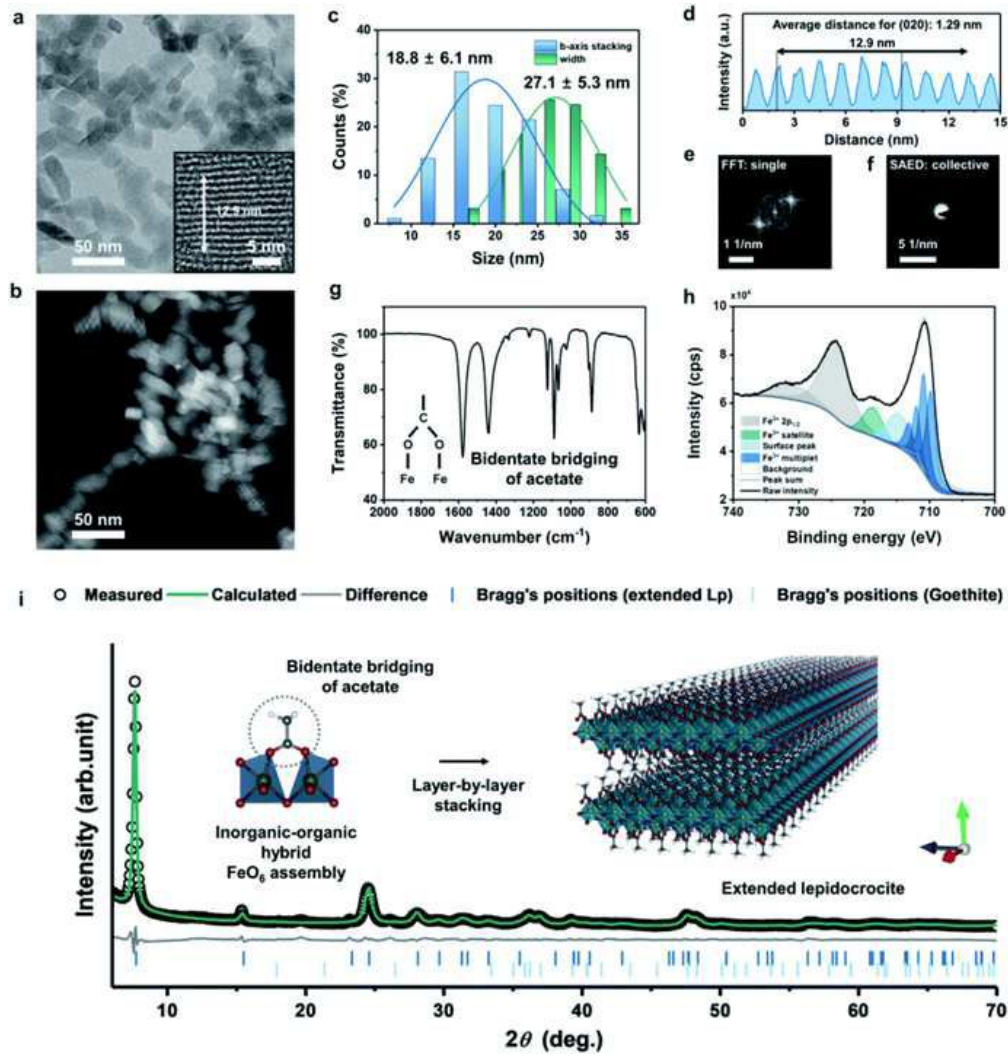
도면1



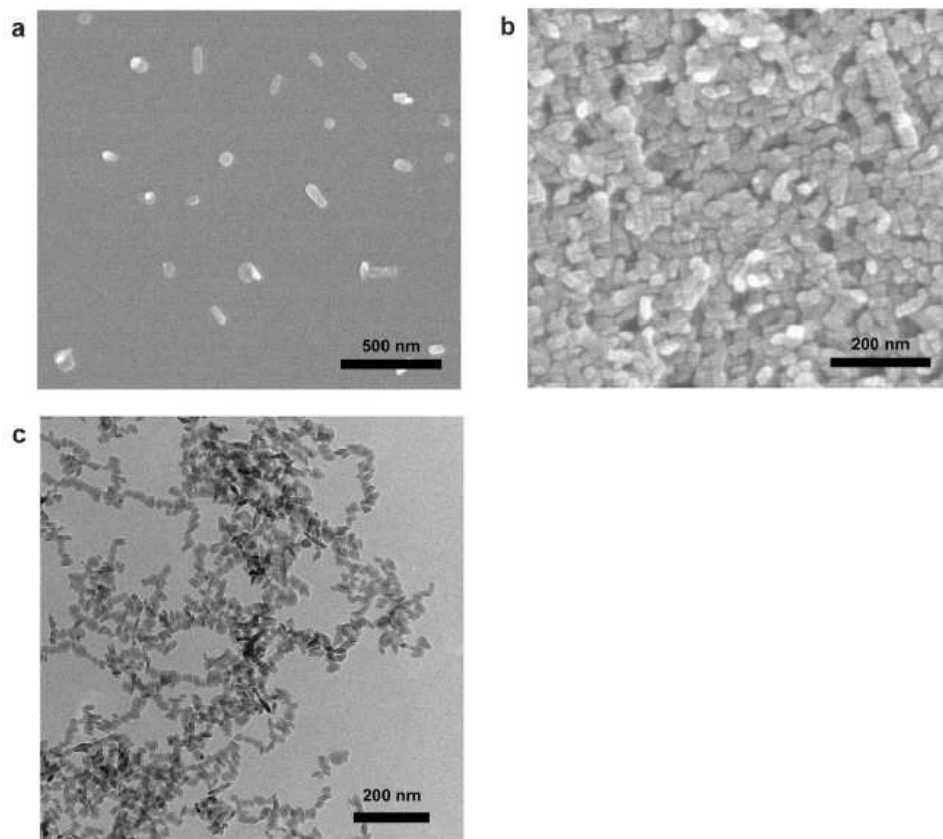
도면2



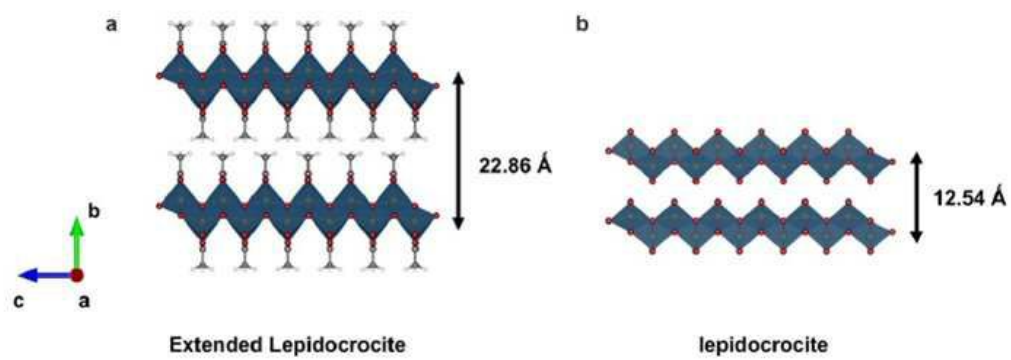
도면3



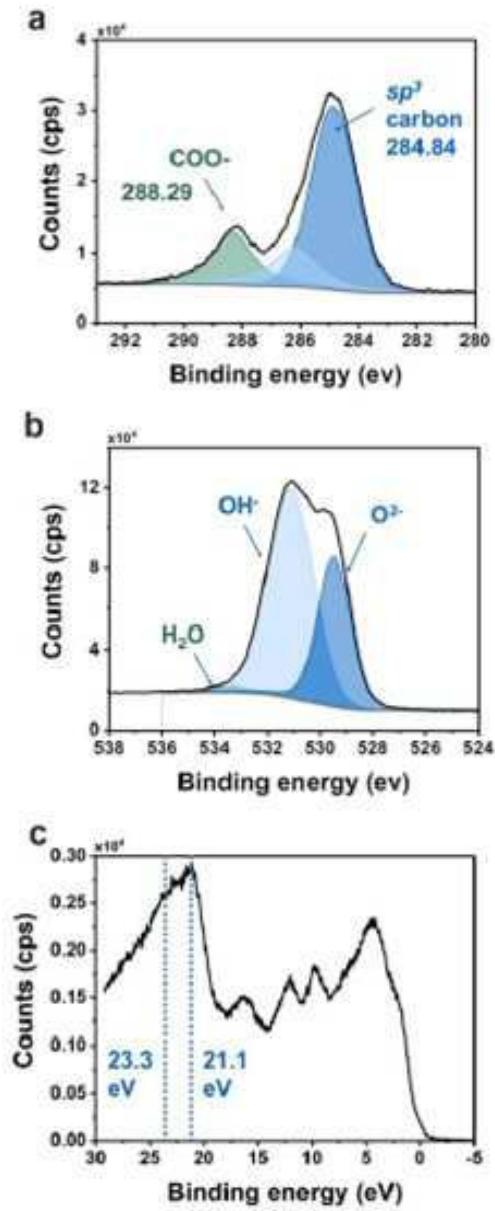
도면4



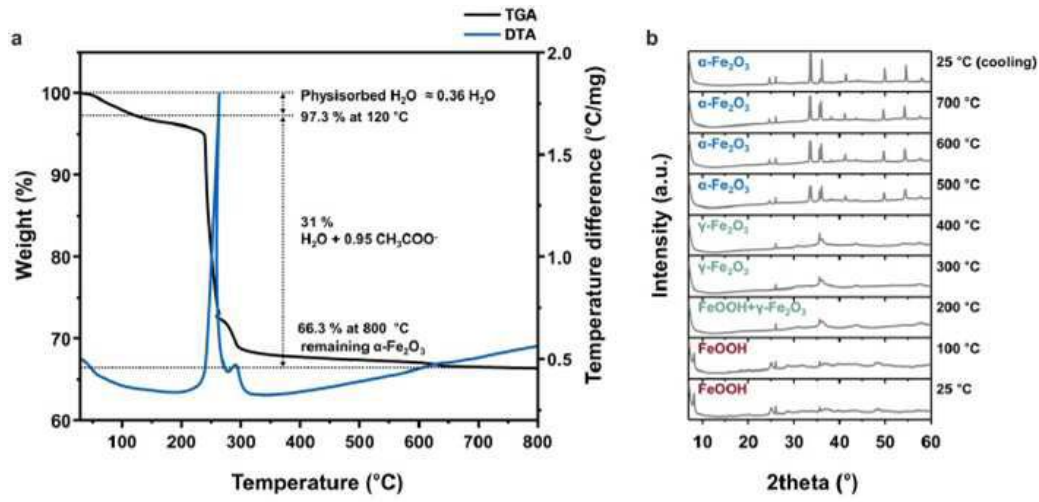
도면5



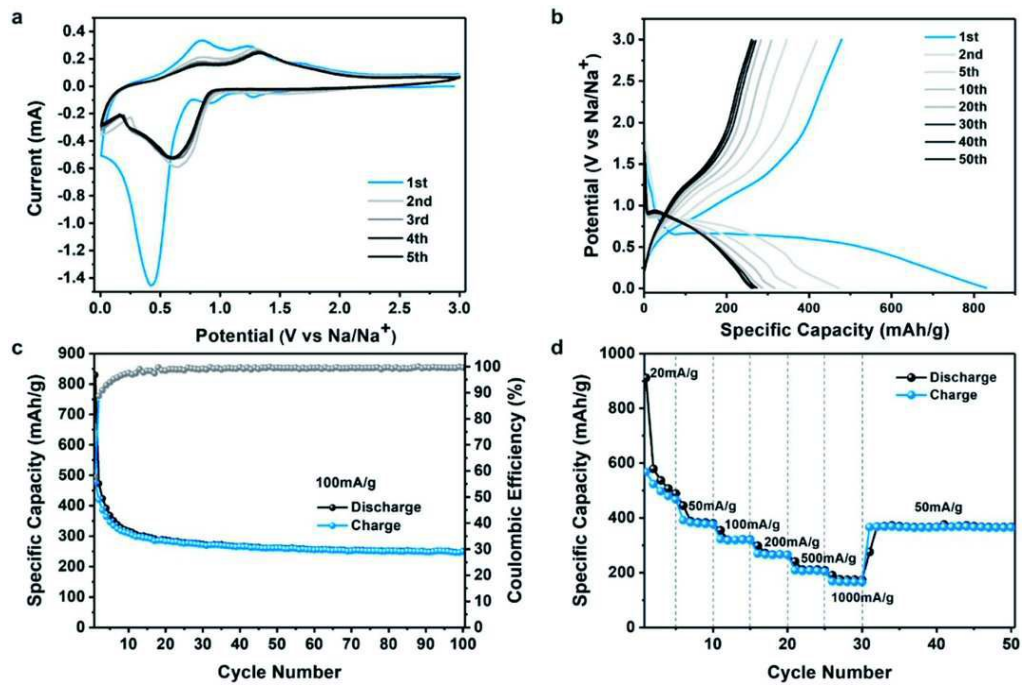
도면6



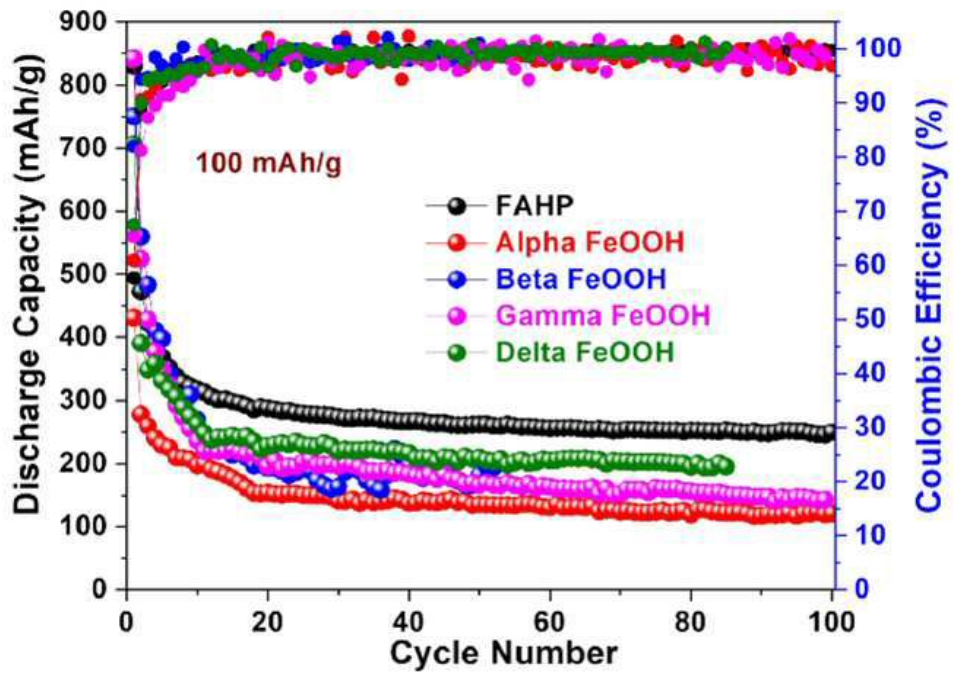
도면7



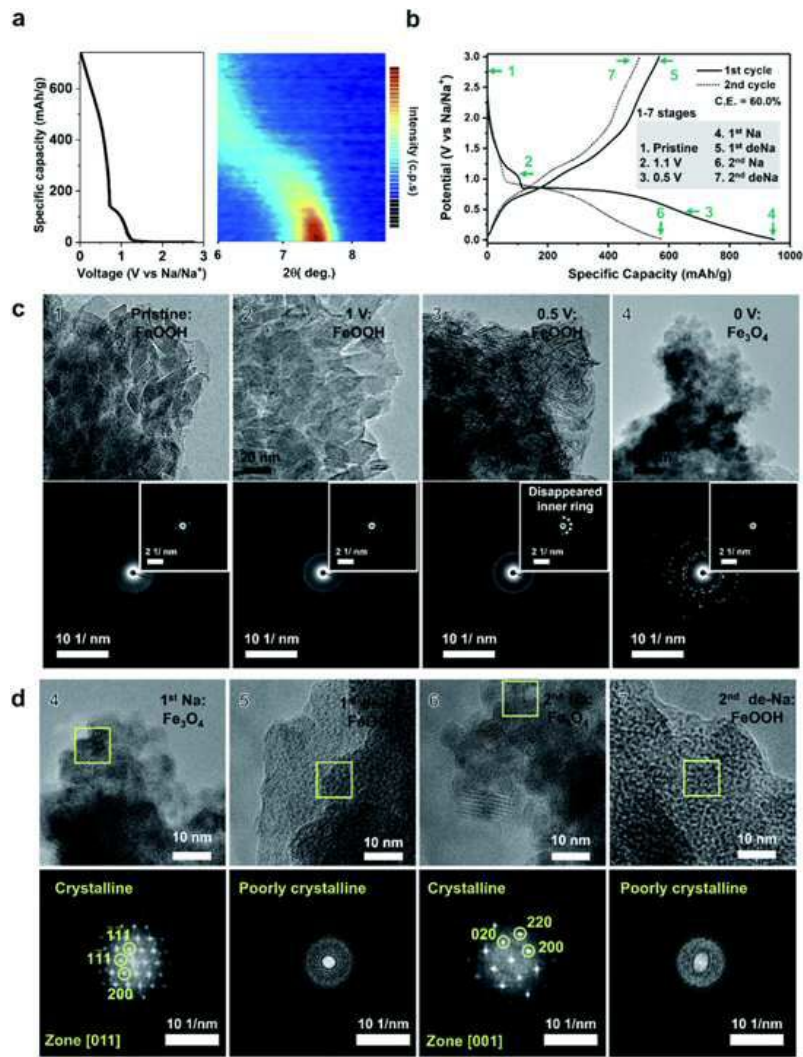
도면8



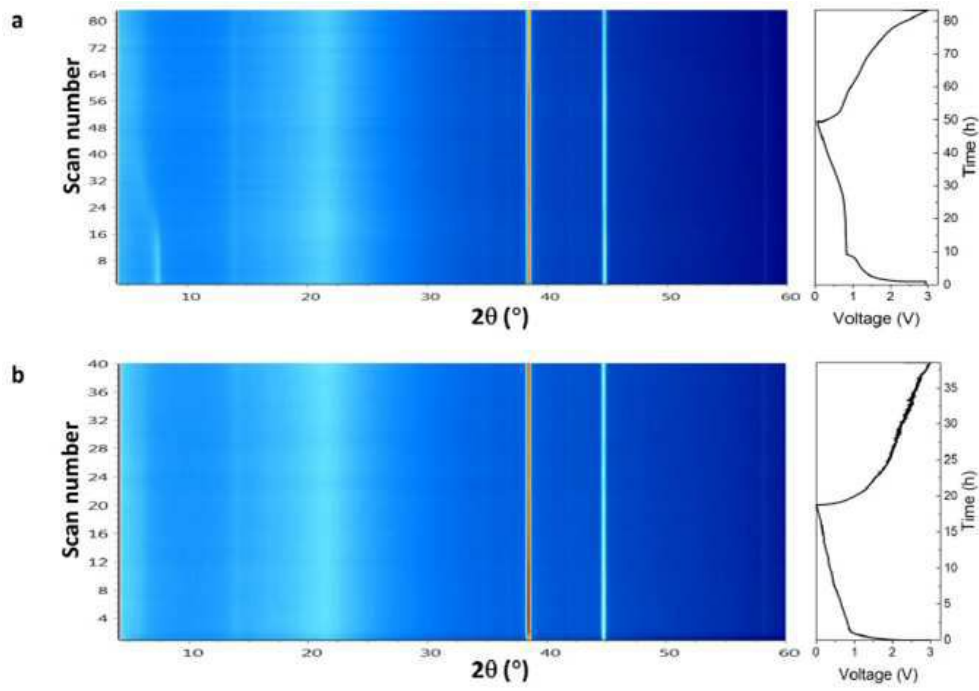
도면9



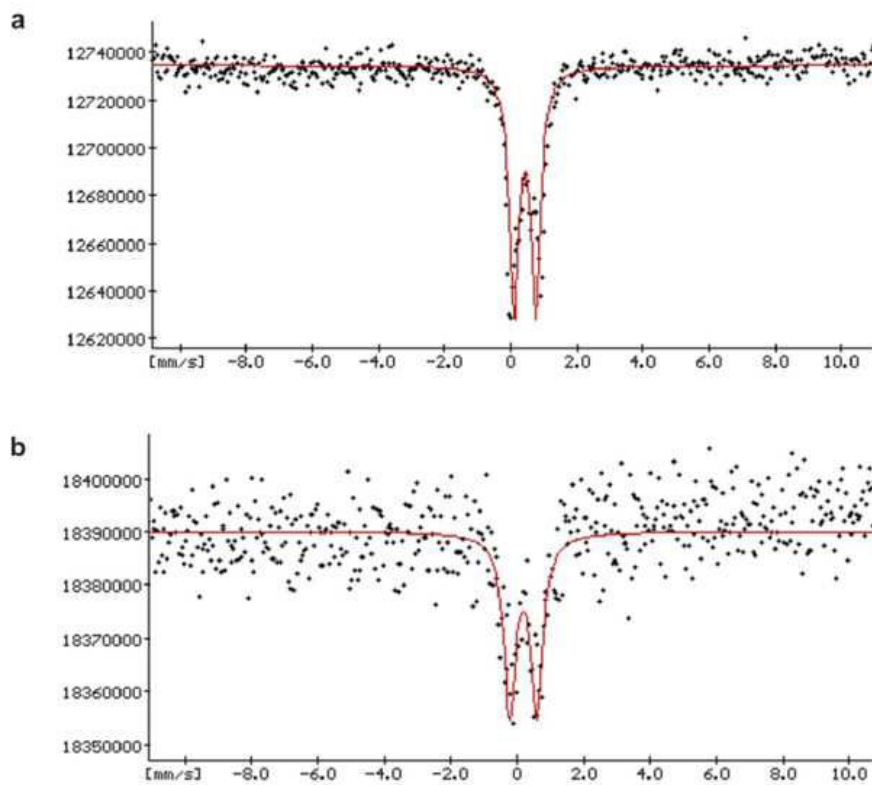
도면10



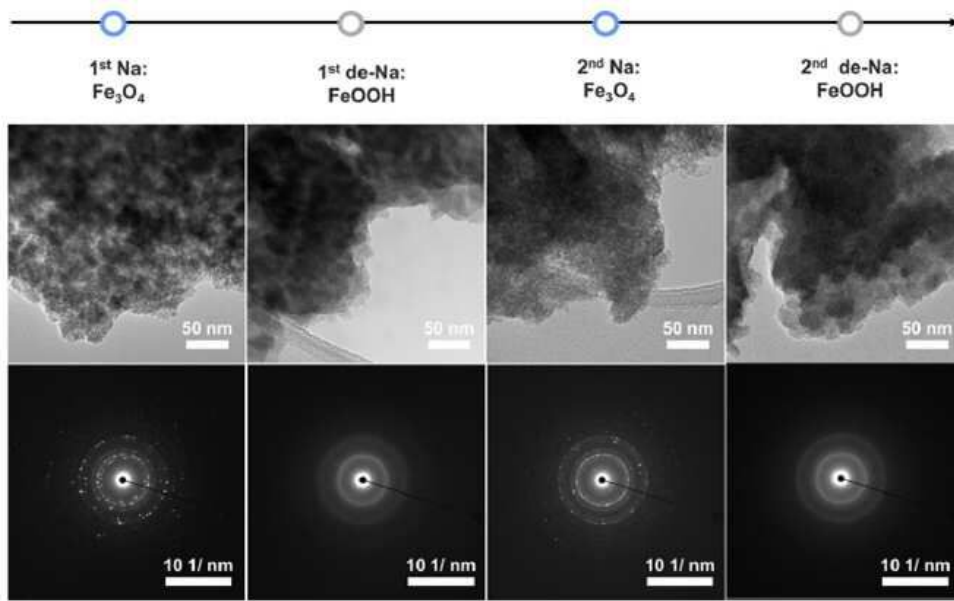
도면11



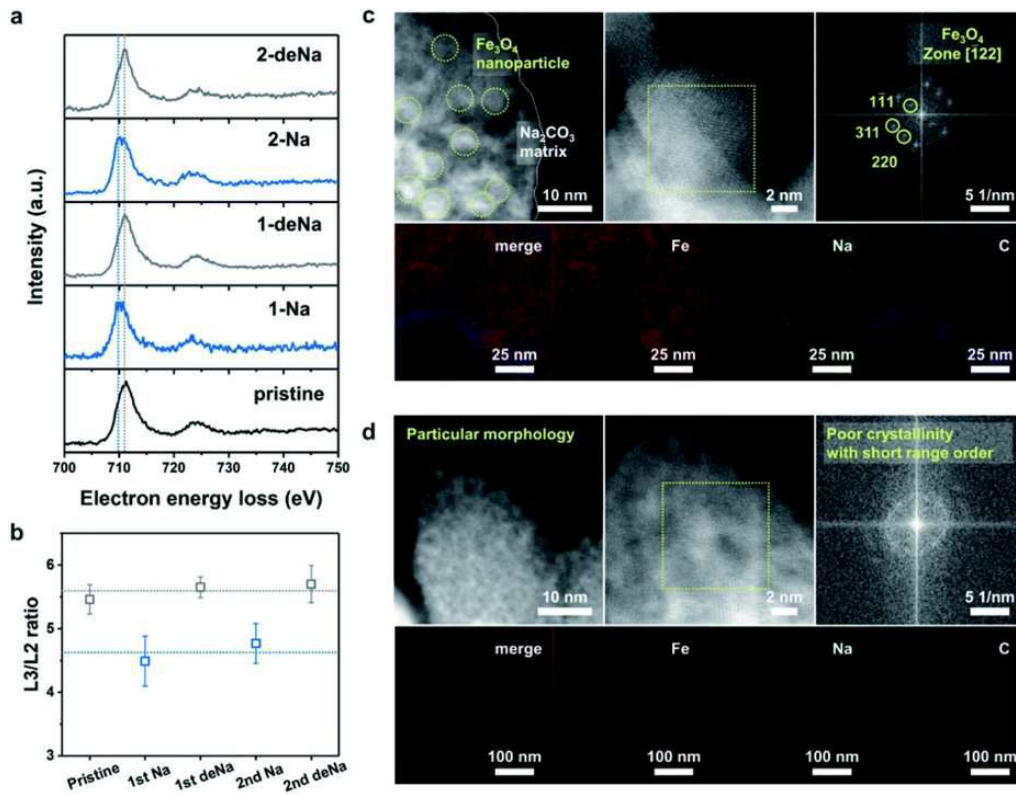
도면12



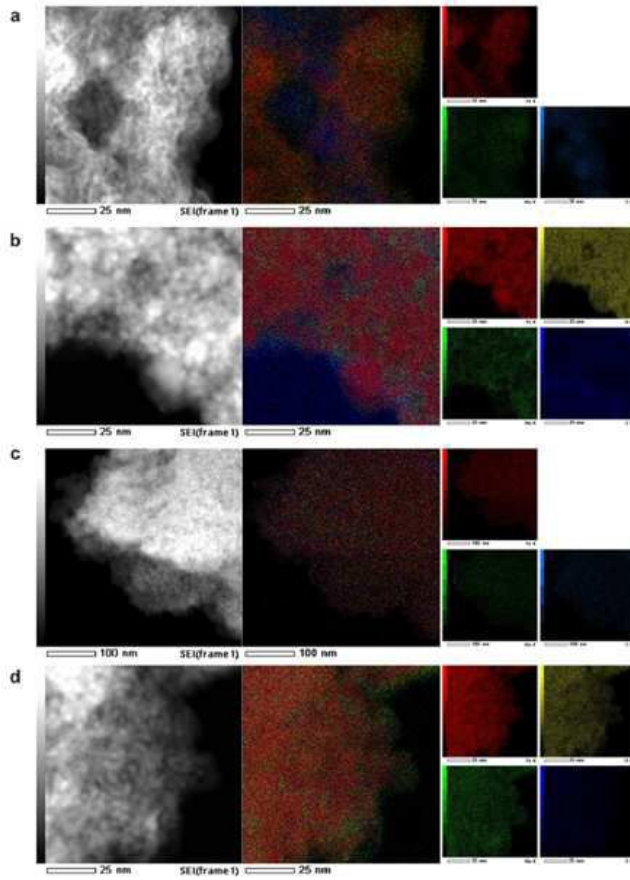
도면13



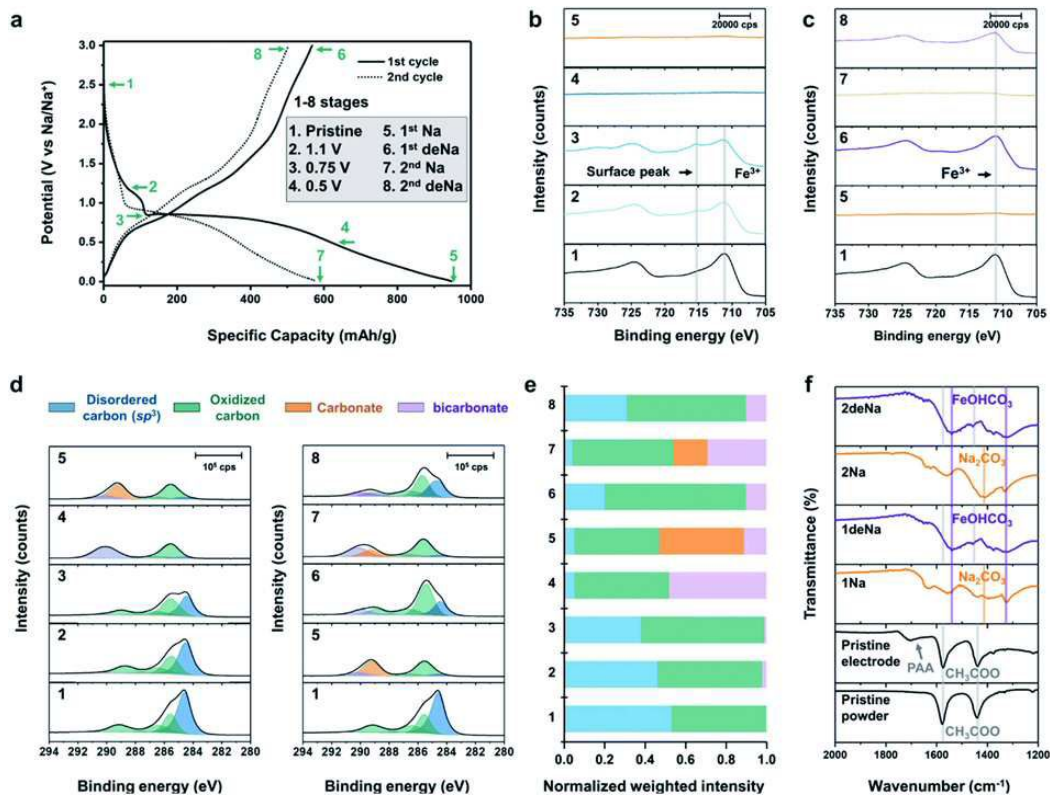
도면14



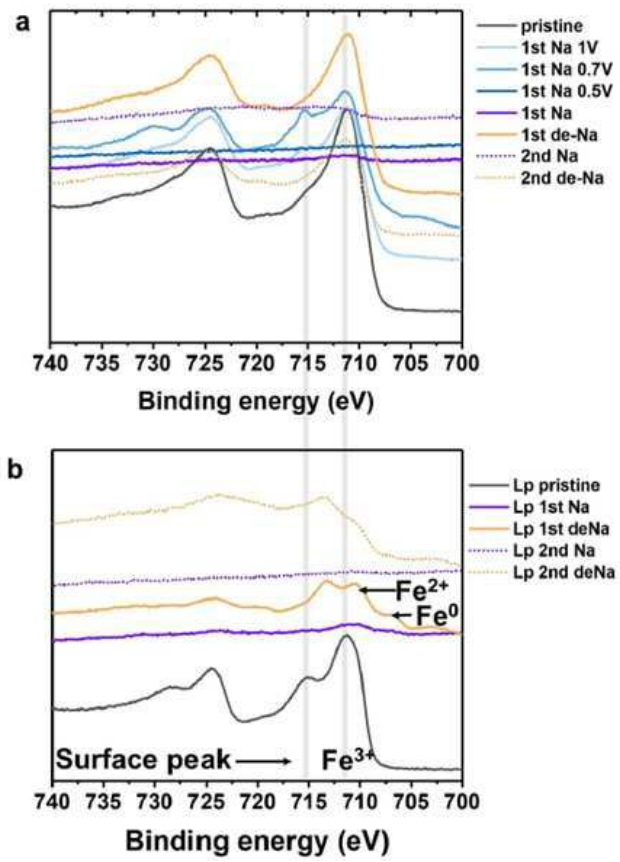
도면15



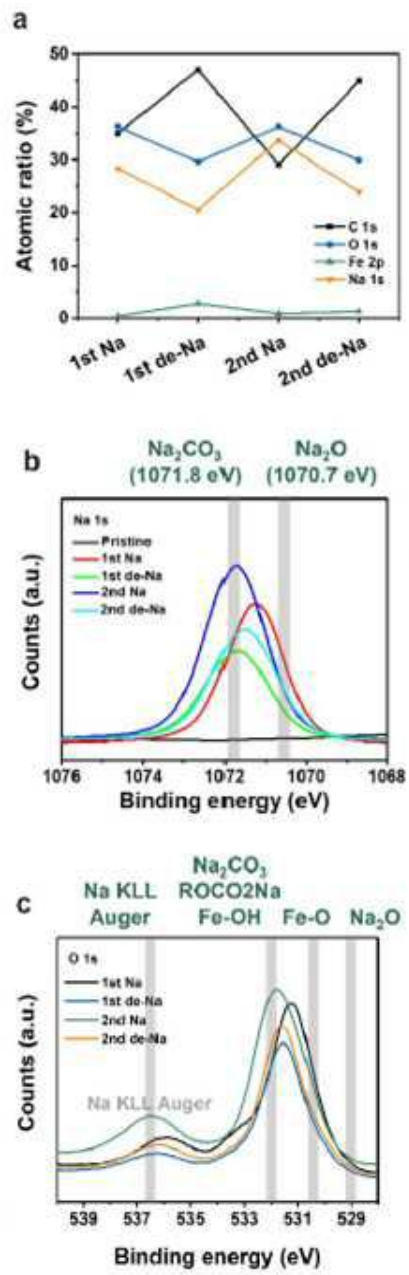
도면16



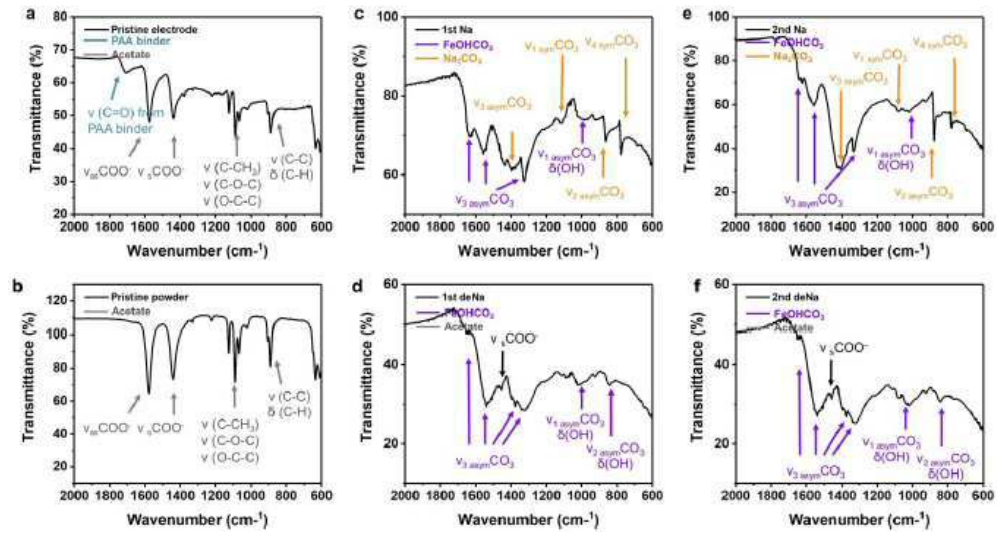
도면17



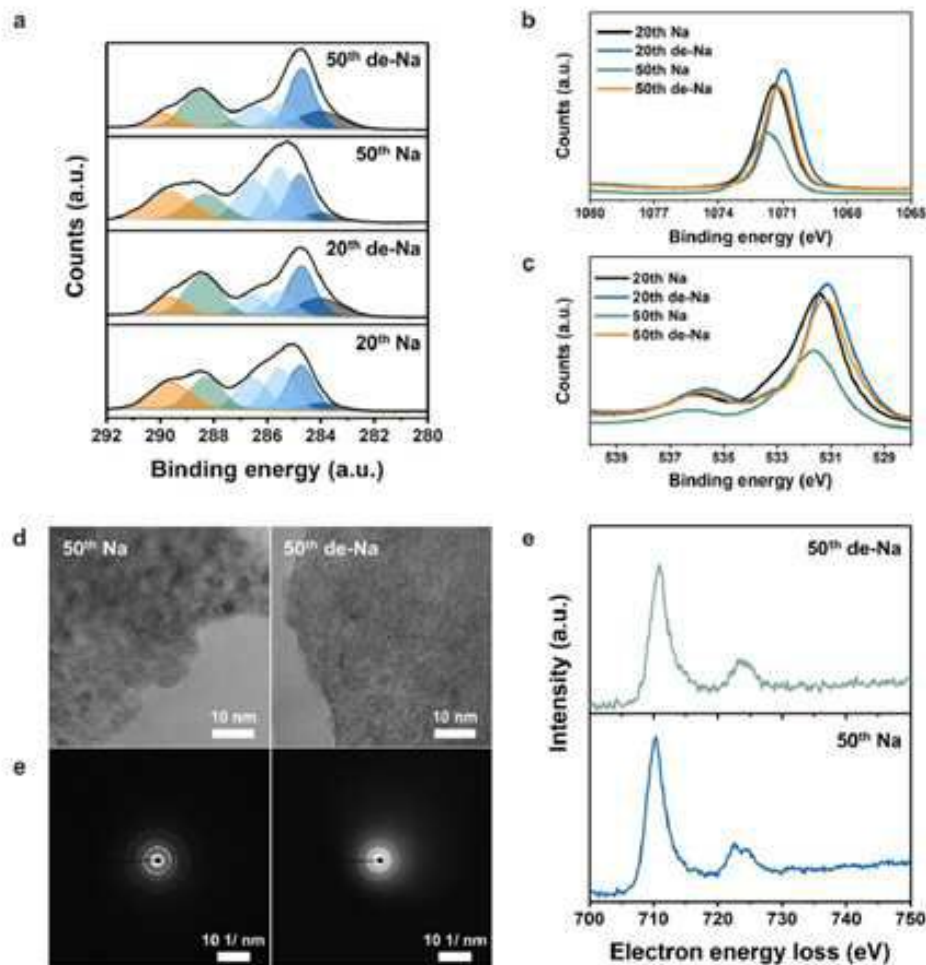
도면18



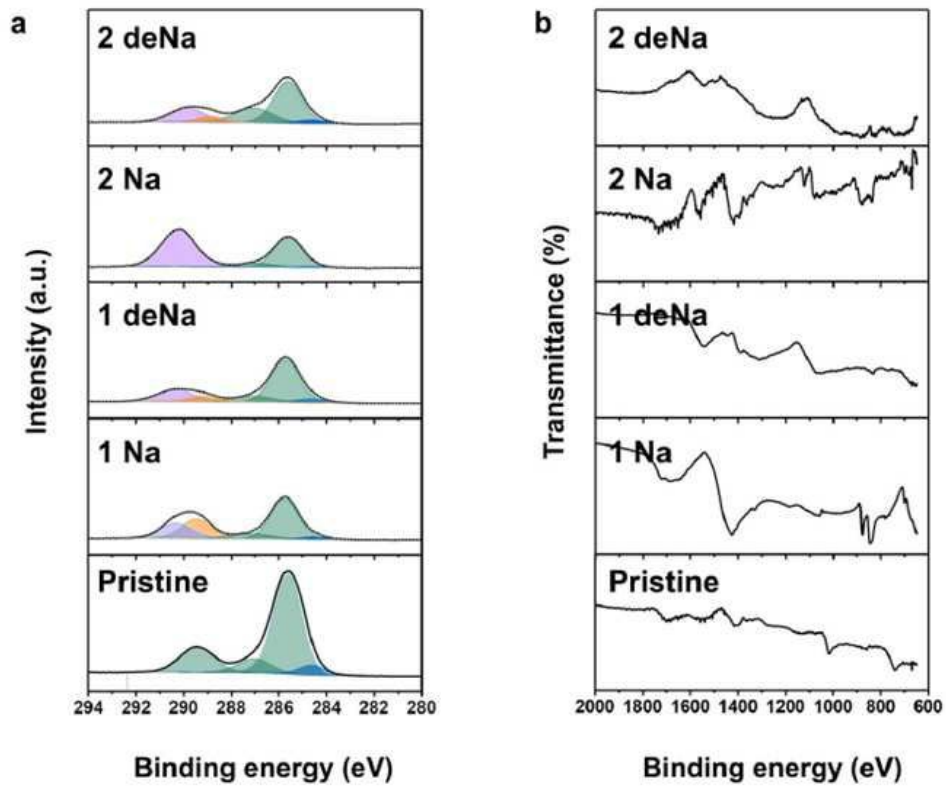
도면19



도면20



도면21



도면22

