

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0137821 (43) 공개일자 2014년12월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/40 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01) (21) 출원번호 10-2013-0058912 (22) 출원일자 2013년05월24일 심사청구일자 2014년01월14일	(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교) (72) 발명자 명승택 서울 광진구 능동로 209, 광개토관 626호 (군자동, 세종대학교) 유찬엽 서울 광진구 능동로 209, 광개토관 706호 (군자동, 세종대학교) (74) 대리인 특허법인이상	

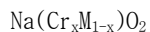
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

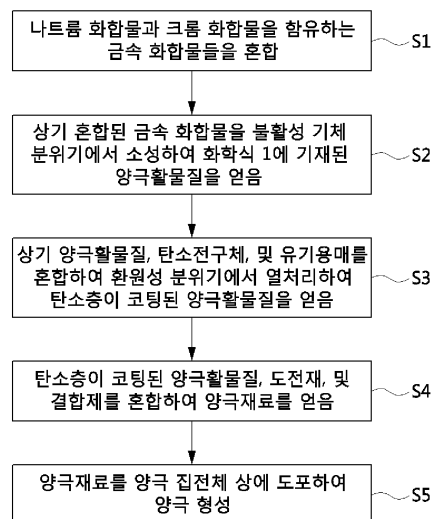
나트륨 이차 전지용 양극 재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공한다. 상기 양극 재료는 하기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질 및 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고, x는 0.8 내지 1이다.

대표도 - 도1

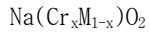


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질 및 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함하는 나트륨 이차 전지용 양극 재료.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고,

x는 0.8 내지 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소층은 0.1 내지 500nm의 두께를 갖는 양극 재료.

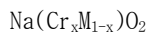
청구항 3

나트륨 화합물과 크롬 화합물을 함유하는 금속 화합물들을 혼합하는 단계;

상기 혼합된 금속 화합물을 불활성 기체 분위기에서 소성하여 하기 화학식 1에 기재된 양극활물질을 얻는 단계; 및

상기 양극활물질, 탄소전구체, 및 유기용매를 혼합하여 환원성 분위기에서 열처리하여 탄소층이 코팅된 양극활물질을 얻는 단계를 포함하는 나트륨 이차 전지의 양극 재료 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고,

x는 0.8 내지 1이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 소성 과정에서의 온도는 600 내지 1200도인 나트륨 이차 전지의 양극 재료 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 탄소전구체는 피치(pitch)인 양극 재료 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 1500도에서 수행하는 양극 재료 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 나트륨 화합물은 탄산나트륨이고, 상기 크롬 화합물은 산화크롬인 양극 재료 제조방법.

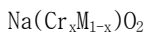
청구항 8

하기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질 및 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 함유하는 양극 재료를 포함하는 양극;

나트륨이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극 재료를 구비하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 나트륨 이차전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고,

x는 0.8 내지 1이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소층은 0.1 내지 500nm의 두께를 갖는 나트륨 이차전지.

명세서

기술분야

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

배경기술

[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 전원으로도 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 풍부고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서 $\text{A}_x\text{MnPO}_4\text{F}$ (A=Li 또는 Na, $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 양극 재료들은 여전히 방전용량유지율 및 속도특성 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 방전용량유지특성 및 속도특성이 개선된 나트륨 이차전지용 양극재료 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지용 양극 재료를 제공한다. 상기 양극 재료는 하기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질 및 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함한다:
- [0007] [화학식 1]
- [0008] $\text{Na}(\text{Cr}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$
- [0009] 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고, x는 0.8 내지 1이다.
- [0010] 상기 탄소층은 약 0.1 내지 500nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지용 양극 재료 제조방법을 제공한다. 먼저, 나트륨 화합물과 크롬 화합물을 함유하는 금속 화합물들을 혼합한다. 상기 혼합된 금속 화합물을 불활성 기체 분위기에서 소성하여 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질을 얻는다. 상기 양극활물질, 탄소전구체, 및 유기용매를 혼합하여 환원성 분위기에서 열처리하여 탄소층이 코팅된 양극활물질을 얻는다.
- [0012] 상기 소성 과정에서의 온도는 약 600 내지 1200도일 수 있다. 상기 탄소전구체는 피치(pitch)일 수 있다. 상기 열처리는 약 200 내지 1500도에서 수행할 수 있다. 상기 나트륨 화합물은 탄산나트륨이고, 상기 크롬 화합물은 산화크롬일 수 있다.
- [0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차 전지를 제공한다. 나트륨 이차 전지는 상기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질 및 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 함유하는 양극 재료를 포함하는 양극, 나트륨이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극 재료를 구비하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 안정적인 결정구조를 갖는 화학식 1에 기재된 산화물을 양극활물질로 사용하고 또한 이 양극활물질의 표면 상에 탄소층을 균일하게 코팅함으로써, 양극활물질의 결정구조를 더욱 안정화시킴과 동시에 전도성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 이차 전지의 방전용량 유지특성 및 속도 특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 2는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO_2 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO_2 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3a 및 도 3b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO_2 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO_2 분말을 각각 촬영한 사진들이다.
- 도 4a 및 도 4b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO_2 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO_2 분말을 각각 촬영한 TEM 사진들이다.
- 도 5a 및 도 5b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.
- 도 6는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 7a는 제조예 4에 따른 반전지의 율(rate) 특성을 나타낸 그래프이다. 도 7b는 제조예 4에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 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 구체화

될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

- [0017] 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.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 양극활물질과 이의 표면 상에 코팅된 탄소층을 포함하는 양극재료를 함유하는 양극, 나트륨이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.
- [0019] <양극>
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $\text{Na}(\text{Cr}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$
- [0023] 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au이고, x는 0.8 내지 1이다.
- [0024] 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질은 층상 암염(layered rock salt)구조를 나타내는 물질이며, Cr은 비활성 분위기에서 산화수 감소가 일어나지 않아 비교적 안정적으로 층상구조를 유지할 수 있다.
- [0025] 탄소층은 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질의 표면 상에 코팅되어 있을 수 있다. 탄소층은 약 0.1 내지 500nm의 균일한 두께를 가질 수 있다. 이러한 탄소층은 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질의 층상구조 즉, 결정구조를 안정화시킬 뿐 아니라, 도전성을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 금속 화합물들 즉, 나트륨 화합물과 크롬 화합물을 혼합할 수 있다(S1). 이 때, 크롬 외 전이금속 화합물을 더 혼합할 수 있다. 혼합된 금속 화합물 중 나트륨, 크롬, 크롬 외 전이금속의 몰비는 1:x:1-x(x는 0.8 내지 1)일 수 있다. 크롬 외 전이금속 화합물은 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 또는 Au 화합물일 수 있다. 금속 화합물들은 금속 산화물 또는 분해 및/또는 산화했을 때 금속 산화물이 될 수 있는 화합물, 예를 들면 금속 수산화물, 금속 탄산염, 금속 질산염, 금속 할로겐화물, 또는 금속 옥살산염일 수 있다. 나트륨 화합물은 Na_2CO_3 , NaHCO_3 , 또는 Na_2O_2 일 수 있고, 크롬 화합물은 Cr_2O_3 일 수 있다. 크롬 외 전이금속 화합물은 TiO_2 , Ti_2O_3 , V_2O_5 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, NiO_2 등이 될 수 있다.
- [0028] 혼합된 금속 화합물을 불활성기체 분위기에서 소성하여 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질을 얻을 수 있다(S2). 불활성기체 분위기는 구체적으로, 아르곤 분위기 또는 질소 분위기일 수 있다. 또한, 소성온도는 약 600 내지 1200도, 구체적으로 약 800 내지 1000도, 더 구체적으로는 약 900도일 수 있다.
- [0029] 이 후, 추가적으로 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질을 분쇄할 수도 있다. 이 때, 양극활물질이 수분과 접촉하지 않는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질, 탄소전구체, 및 유기용매를 섞은 후, 환원성분위기에서 열처리하여, 탄소층이 코팅된 양극활물질을 얻을 수 있다(S3). 구체적으로, 탄소전구체를 약 0.001 내지 50wt%로 함유하는 유기용매 내에 양극활물질을 넣을 수 있다. 탄소전구체는 피치, 또는 탄화수소계 물질 예를 들어, 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone), 아스코르브산(ascorbic acid), 카르복실산(carboxylic acid), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 아디프산(adipic acid), 말산(malic acid), 시트르산(citric acid), 아세트산(acetic acid), 글루코오스(glucose), 또는 수크로오스(sucrose)일 수 있다. 환원성 분위기는 불활성 기체 분위기 또는 수소 분위기일 수 있다. 또한, 열처리 온도는 약 200 내지 1500도일 수 있다. 유기용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 일 수 있다.
- [0031] 양극활물질을 형성하는 과정에서 금속산화물과 탄소재료를 섞어 탄소층이 코팅된 양극활물질을 얻을 수도 있다. 그러나, 이 경우 금속산화물이 반응하여 양극활물질의 결정상을 형성하는 과정에 탄소재료가 존재함에 따라, 이

과정을 통해 형성된 양극활물질은 양호하지 않은 결정상을 가질 수 있다. 그러나, 본 실시예에서는 결정상을 갖는 양극활물질을 미리 얻은 후 탄소층을 코팅함으로써, 양극활물질의 결정상을 양호한 상태로 유지할 수 있다.

[0032] 탄소층이 코팅된 양극활물질을 얻은 후, 잔존하는 용매를 건조시킬 수 있다.

[0033] 탄소층이 코팅된 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다(S4). 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0034] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다(S5). 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 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.

[0035] <음극>

[0036] 음극활물질은 Na 이온을 탈삽입하거나 전환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0037] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0038] 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0039] <전해질>

[0040] 전해질은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl_4 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

- [0041] 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, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.
- [0042] <세퍼레이터>
- [0043] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0044] <나트륨 이차 전지의 제조 방법>
- [0045] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0046] 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.
- [0047] [실험예들; Examples]
- [0048] **제조예 1: NaCrO_2 분말 제조**
- [0049] 1몰의 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 1몰의 산화크롬(Cr_2O_3)을 정량한 뒤, 유발에서 충분히 섞어주었다. 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣은 뒤, 900℃에서 아르곤 분위기로 반응시켰다. 이 때, 얻어진 NaCrO_2 분말은 수분과 반응하지 않도록 최대한 빠른 시간 내에 아르곤이 채워진 글로브 박스 안에서 보관하였다.
- [0050] **제조예 2: 탄소코팅된 NaCrO_2 분말 제조**
- [0051] 제조예 1에서 제조된 NaCrO_2 분말을 피치 10wt%를 함유한 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣어주었다. 그 후, 하루 정도 건조시켜 NMP를 제거한다. NMP가 제거된 NaCrO_2 분말과 피치의 혼합물을 다시 아르곤 분위기에서 700도로 열처리하여 NaCrO_2 분말의 표면 상에 카본을 코팅하였다. 모든 과정에서 얻어진 분말은 수분과의 접촉을 피하기 위하여 글로브 박스에서 보관되었다.
- [0052] **제조예 3: NaCrO_2 분말을 사용한 양극 및 반전지 제조**
- [0053] 제조예 1에서 제조된 NaCrO_2 분말, 도전제(Super-P, KS-6), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 양극을 형성하였다.

- [0054] 이 후, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 전해질 NaClO₄와 유기용매 프로필렌카보네이트를 함유하는 비수전 해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.
- [0055] **제조예 4: 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말을 사용한 양극 제조**
- [0056] 제조예 1에서 제조된 NaCrO₂ 분말 대신 제조예 2에서 제조된 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말을 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0057] 도 2는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO₂ 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말 역시 탄소코팅되지 않은 NaCrO₂ 분말과 동일한 결정구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 탄소코팅층은 결정구조를 갖지 않는 것을 알 수 있다.
- [0059] 도 3a 및 도 3b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO₂ 분말을 각각 촬영한 사진들이다.
- [0060] 도 3a 및 도 3b를 참조하면 탄소코팅되지 않은 NaCrO₂ 분말은 연두색을 띄는 반면 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말은 검정색을 띄는 것을 알 수 있다.
- [0061] 도 4a 및 도 4b는 제조예 2에 따른 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말과 제조예 1에 따른 NaCrO₂ 분말을 각각 촬영한 TEM 사진들이다.
- [0062] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말은 약 50nm의 균일한 탄소코팅층을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0063] 도 5a 및 도 5b는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 도 6는 제조예 4에 따른 반전지와 제조예 3에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 3.6V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 2.0V까지 행하였다. 충방전은 총 50 사이클 진행하였다.
- [0064] 도 5a, 도 5b, 및 도 6를 참조하면, 탄소코팅되지 않은 NaCrO₂ 분말을 사용하여 형성한 양극(도 5b, 도 6)은 충방전 사이클이 늘어남에 따라 방전용량이 크게 떨어지는(50사이클에서 약 80%) 등 충방전 특성이 열화되는 것을 알 수 있다. 반면, 탄소코팅된 NaCrO₂ 분말을 사용하여 형성한 양극(도 5a, 도 6)은 총 50 사이클의 충방전을 진행하였음에도 불구하고 방전용량이 거의 변화되지 않는(초기값: 108mAhg⁻¹; 50사이클 진행 후: 105mAhg⁻¹, 방전용량 유지율이 약 97%) 등 균일한 충방전 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0065] 도 7a는 제조예 4에 따른 반전지의 율(rate) 특성을 나타낸 그래프이다. 도 7b는 제조예 4에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 3.6V까지 동일하게 10mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 각 사이클에서 방전은 C-rate를 달리하면서 정전류 방전을 2.0V까지 행하였다.
- [0066] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 총 30회의 사이클을 진행함에 있어 세 사이클씩을 동일한 C-rate에서 방전을 진행하였고, 점차 C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 50C-rate에서도 약 98mAhg⁻¹를 나타내는 등 우수한 율특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0067] 이와 같이, 방전용량 유지특성 및 속도 특성의 개선은 안정적인 결정구조를 갖는 NaCrO₂를 양극활물질로 사용하고 또한 이 양극활물질의 표면 상에 탄소층을 균일하게 코팅함으로써, 양극활물질의 결정구조를 더욱 안정화시

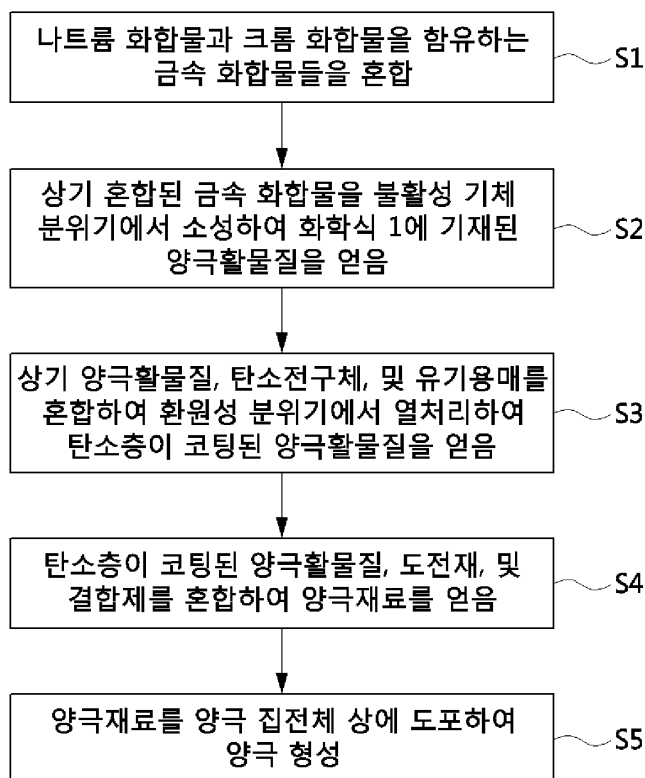
킴과 동시에 전도성을 향상시킴에 따른 결과라고 사료된다.

[0068] 또한, 제조예 2와는 달리 피치의 함량을 1 내지 50wt% 사이에서 변화시킨 경우 또는 NaCrO_2 분말과 피치의 혼합물을 아르곤 분위기에서 750도로 열처리하여 카본을 코팅하는 경우에도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

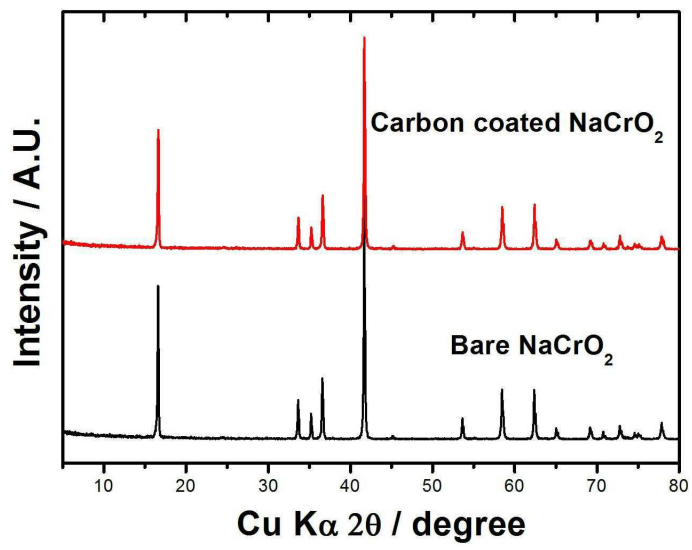
[0069] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

도면1



도면2



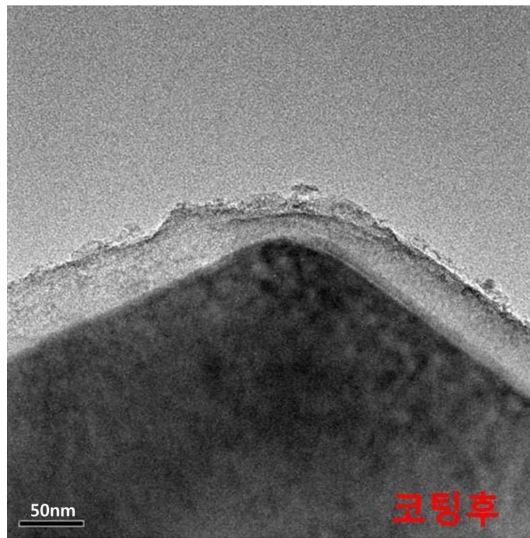
도면3a



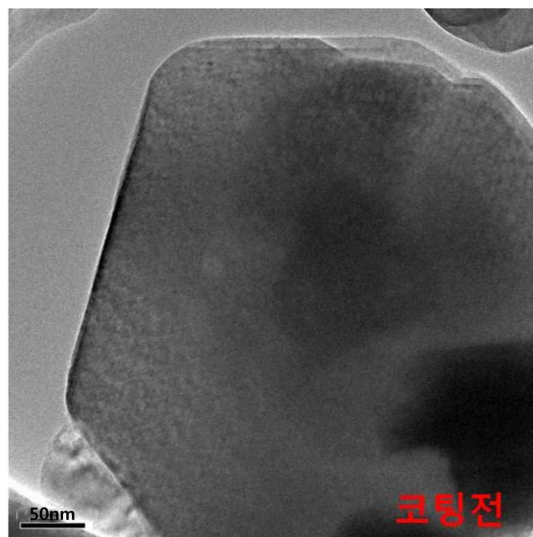
도면3b



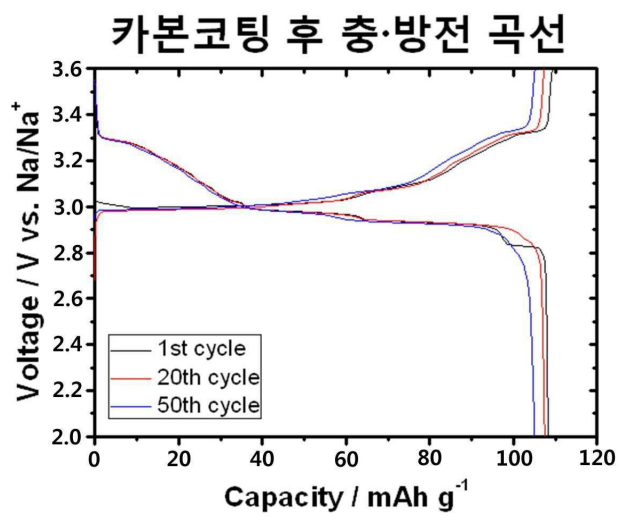
도면4a



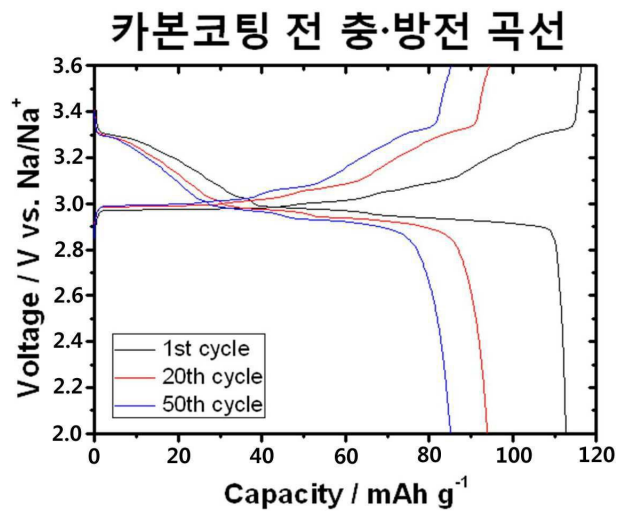
도면4b



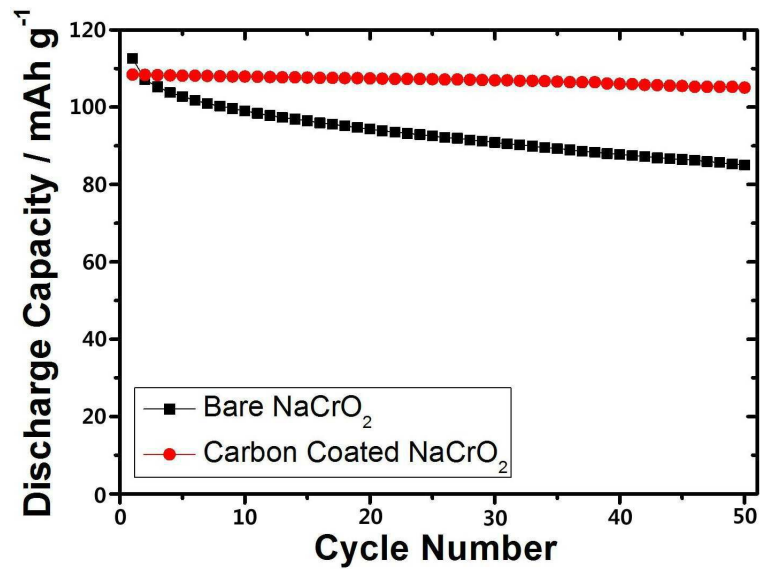
도면5a



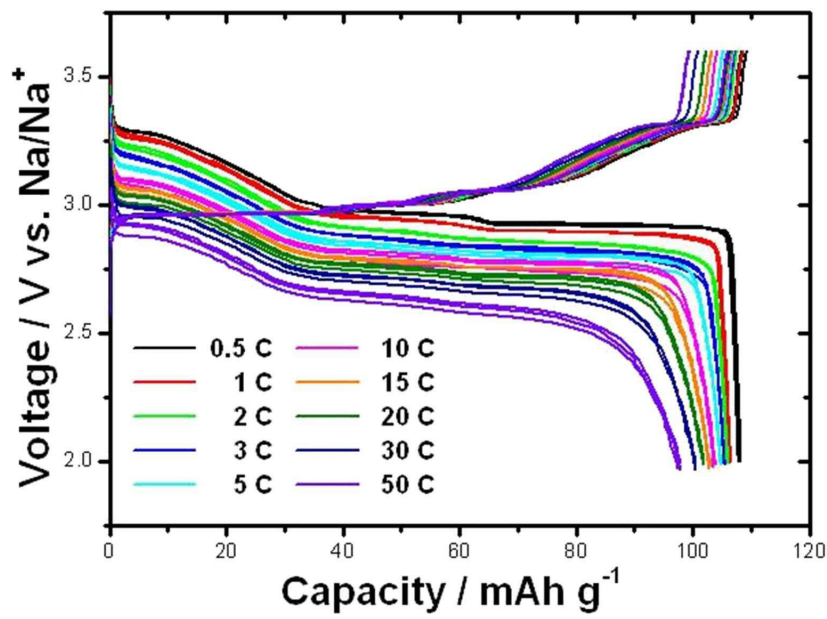
도면5b



도면6



도면7a



도면7b

