

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0090596
(43) 공개일자 2025년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2025.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2025.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0180398
(22) 출원일자 2023년12월13일
심사청구일자 2023년12월13일
- (71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
- (72) 발명자
김주형
경상남도 진주시 진주대로 501
정수환
경상남도 진주시 진주대로 859
- (74) 대리인
김중석

전체 청구항 수 : 총 13 항

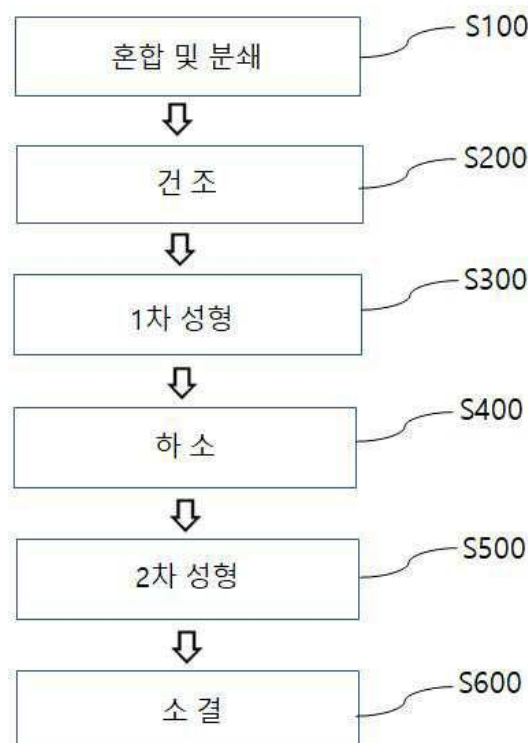
(54) 발명의 명칭 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 충상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질

(57) 요약

본 발명은 금속산화물 분말에서 치환하는 금속산화물 전구체 함량을 조절하여 추가적인 공정 없이 합성단계에서 양극활물질 제조 후 향상된 전기화학 성능을 구현할 수 있는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 충상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명은 고상합성법을 이용한 양극활물질의 제조 공정으로 합성한 원소 치환을 통한 향상된 성능을 가진 P2형 층상구조로써, 원소 치환이 용이하며, 원소 치환에 따른 양극활물질의 구조 제어가 가능하여 기존의 양극활물질에 비해 안정된 전기화학적 성능을 제공할 수 있는 효과가 있다. 또한 충전과정에서 지속적인 나트륨 이온의 탈리에 따른 구조 붕괴에도 고전압 영역대에서 비교적 안정한 구조를 유지함에 따라 우수한 수명특성도 함께 제공할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 고상합성법을 이용한 원소 치환이 용이한 공정으로, 금속산화물 분말에서 치환하는 금속산화물 전구체 함량을 조절하여 추가적인 공정 없이 합성단계에서 양극활물질 제조 후 향상된 전기화학 성능을 구현할 수 있는 효과가 있다. 따라서 본 발명에 따라 제조된 나트륨 이차전지는 장기 수명특성을 필요로 하는 자동차용 전지 또는 대용량의 에너지 저장 시스템 등에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192494
과제번호	2022R1C1C1011386
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	이온 전달 교란층 기반의 텐드라이트 위상 제어를 통한 고안정성 나트륨 금속 음극
개발	
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370810
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율	1/3
과제수행기관명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간	2023.04.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181305
과제번호	2021R1A4A1030318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	분자 네트워크 제어 기반 고에너지 융합소재 기초연구실
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

나트륨 전구체와 금속산화물 전구체를 매질과 혼합 및 분쇄하여 금속산화물 분말을 제조하는 혼합 및 분쇄 단계(S100);

상기 금속산화물 분말을 가열 교반을 통해 매질을 증발시킨 후 합성된 금속산화물 분말을 포집하는 건조 단계(S200);

포집한 금속산화물 분말을 성형수단을 이용하여 펠릿(pellet)을 성형하는 1차 성형 단계(S300);

1차 성형한 펠릿(pellet)을 1차 열처리하여 고상합성하는 소결 단계(S400);

1차 열처리한 펠릿(pellet)을 분쇄후, 성형수단을 이용하여 재성형하는 2차 성형 단계(S500); 및

2차 성형한 펠릿(pellet)을 2차 열처리하여 고상합성하는 하소 단계(S600);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합 및 분쇄 단계(S100)에서,

나트륨 전구체는 Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaOH 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합 및 분쇄 단계(S100)에서,

금속산화물 전구체는 Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 또는 Al_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합 및 분쇄 단계(S100)에서,

매질은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤 또는 헥센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 건조 단계(S200)에서,

금속산화물 분말은 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 가열 교반하여 건조시키는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 1차 성형 단계(S300)에서,

포집한 금속산화물 분말은 $10 \pm 2 \text{ MPa}$, $20 \pm 2 \text{ sec}$ 의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 소결 단계(S400)에서,

1차 성형한 펠릿(pellet)은 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 4 ± 0.5 시간 동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2차 성형 단계(S500)에서,

재성형은 분쇄한 1차 펠릿(pellet)을 $10 \pm 2 \text{ MPa}$, $40 \pm 4 \text{ sec}$ 의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 하소 단계(S600)에서,

2차 성형한 펠릿(pellet)을 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 15 ± 1 시간 동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

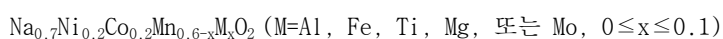
청구항 10

제1항에 있어서,

상기 하소 단계(S600)에서,

하소한 펠릿(pellet)은 하기 [화학식 1]로 표기되는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 11

제10항에 있어서,

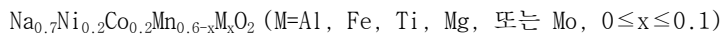
상기 하소 단계(S600)에서,

하소한 펠릿(pellet)은 P2형 층상구조인 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 양극활물질로서, 하기 [화학식 1]로 표기되는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질.

[화학식 1]



청구항 13

청구항 12의 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질을 포함하는 양극재를 구비한 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질에 관한 것으로, 구체적으로는 금속산화물 분말에서 치환하는 금속산화물 전구체 함량을 조절하여 추가적인 공정 없이 합성단계에서 양극활물질 제조 후 향상된 전기화학 성능을 구현할 수 있는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전 세계적 탄소중립 정책에 따라 유럽은 신차의 이산화탄소 배출량을 제한하고, 미국은 연비 규제 강화 및 전기차에 대한 연방보조금 대상 확대 등으로 전기차의 보급이 확대되고 있으며, 이러한 전기차는 리튬 이차전지를 동력원으로 사용하고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 크기와 두께를 작고 가늘게 만들 수 있으며, 고밀도로 에너지를 저장할 수 있고, 고전압까지 가능하다는 장점이 있지만, 안정성이 떨어지는 편이라 과방전 시 용량 감소가 매우 크고, 과충전 시에는 매우 불안정해져서 내부 전극에서 쇼트가 나거나 축전지에 충격을 주면 폭발할 수 있는 위험이 있을 뿐만 아니라, 리튬 원자재의 불안정한 수급 상황 등의 단점이 있다.

[0005] 최근에는 리튬 이차전지에 비해 에너지 밀도가 낮고 다소 성능이 다소 떨어져도, 원료가 풍부하고 가격이 저렴한 나트륨 이차전지가 리튬 이차전지를 대체할 수 있는 차세대 전지로서 관심이 높아지면서 상용화를 위한 다양한 연구개발이 추진되고 있다.

[0006] 이차전지용 소재들 중 양극재는 이차전지의 용량과 수명 및 안정성을 결정하는 핵심 소재로서, 높은 이론 용량과 작동 전압을 확보하여야 하지만, 기존의 양극활물질은 충전과정에서 지속적인 나트륨 이온의 탈리에 따른 구조 붕괴 현상이 발생함에 따라 고전압 영역대에서 불안정하며, 수명특성도 짧아지는 현상이 발생하는 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 본 출원인은 고전압 영역대에서 비교적 안정한 구조를 유지하고, 우수한 수명 특성을 제공하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2015-176678호(2015.10.05.공개)
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0118751호(2021.10.01.공개)
(특허문헌 0003) 중국 공개특허공보 제114188529호(2022.03.15.공개)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) (특허문헌 1) Jie Zhao a, Jing Xu b, Dae Hoe Lee b, Nikolay Dimov c, Ying Shirley Meng b, Shigeto Okada c, Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_2/3\text{Fe}_1/3\text{Mn}_2/3\text{O}_2$ for Na-ion batteries, Journal of Power Sources Volume 264, 15 October 2014, Pages 235-239.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 금속산화물 분말에서 치환하는 금속산화물 전구체 함량을 조절하여 추가적인 공정 없이 합성단계에서 양극활물질 제조 후 향상된 전기화학 성능을 구현할 수 있는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 나트륨 전구체와 금속산화물 전구체를 매질과 혼합 및 분쇄하여 금속산화물 분말을 제조하는 혼합 및 분쇄 단계(S100); 상기 금속산화물 분말을 가열 교반을 통해 매질을 증발시킨 후 합성된 금속산화물 분말을 포집하는 건조 단계(S200); 포집한 금속산화물 분말을 성형수단을 이용하여 펠릿(pellet)을 성형하는 1차 성형 단계(S300); 1차 성형한 펠릿(pellet)을 1차 열처리하여 고상합성하는 소결 단계(S400); 1차 열처리한 펠릿(pellet)을 분쇄후, 성형수단을 이용하여 재성형하는 2차 성형 단계(S500); 및 2차 성형한 펠릿(pellet)을 2차 열처리하여 고상합성하는 하소 단계(S600);를 포함하는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 과제의 해결 수단으로 한다.
- [0015] 상기 혼합 및 분쇄 단계(S100)에서, 나트륨 전구체는 Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaOH 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하고, 금속산화물 전구체는 Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 또는 Al_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 하며, 매질은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤 또는 헥센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 건조 단계(S200)에서, 금속산화물 분말은 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 가열 교반하여 건조시키는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 1차 성형 단계(S300)에서, 포집한 금속산화물 분말은 $10 \pm 2 \text{ MPa}$, $20 \pm 2 \text{ sec}$ 의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 소결 단계(S400)에서, 1차 성형한 펠릿(pellet)은 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 4 ± 0.5 시간 동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 2차 성형 단계(S500)에서, 재성형은 분쇄한 1차 펠릿(pellet)을 $10 \pm 2 \text{ MPa}$, $40 \pm 4 \text{ sec}$ 의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 하소 단계(S600)에서, 2차 성형한 펠릿(pellet)을 800~900℃에서 15±1시간 동안 열처리를 수행하며, 하소 한 펠릿(pellet)은 P2형 층상구조로서, 하기 [화학식 1]로 표기되는 것을 특징으로 한다.

[0021] [화학식 1]

[0022] $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Al, Fe, Ti, Mg, 또는 Mo, $0 \leq x \leq 0.1$)

[0024] 그리고 본 발명의 바람직한 다른 실시 예는 상기의 방법에 의해 제조되는 양극활물질로서, 하기 [화학식 1]로 표기되는 것을 특징으로 하는 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질을 제공하는 것을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

[0025] [화학식 1]

[0026] $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Al, Fe, Ti, Mg, 또는 Mo, $0 \leq x \leq 0.1$)

[0028] 그리고 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예는 상기의 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질을 포함하는 양극재를 구비한 이차전지를 제공하는 것을 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 고상합성법을 이용한 양극활물질의 제조 공정으로 합성한 원소 치환을 통한 향상된 성능을 가진 P2형 층상구조로써, 원소 치환이 용이하며, 원소 치환에 따른 양극활물질의 구조 제어가 가능하여 기존의 양극활물질에 비해 안정된 전기화학적 성능을 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 또한 본 발명은 충전과정에서 지속적인 나트륨 이온의 탈리에 따른 구조 붕괴에도 고전압 영역대에서 비교적 안정한 구조를 유지함에 따라 우수한 수명특성도 함께 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 고상합성법을 이용한 원소 치환이 용이한 공정으로, 금속산화물 분말에서 치환하는 금속산화물 전구체 함량을 조절하여 추가적인 공정 없이 합성단계에서 양극활물질 제조 후 향상된 전기화학 성능을 구현할 수 있는 효과가 있다.

[0033] 따라서 본 발명에 따라 제조된 나트륨 이차전지는 장기 수명특성을 필요로 하는 자동차용 전지 또는 대용량의 에너지 저장 시스템 등에 응용이 가능할 것이다.

[0034] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법을 설명하기 위한 공정블럭도이고,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예에 따른 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 정전류전압 특성을 나타낸 도면이며,

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예에 따른 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 cut-off 전압 영역대에 따른 사이클 특성을 나타낸 도면이며,

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 양극활물질의 층상구조 유지 효과를 나타낸 개략도이며,

도 5는 다양한 함량의 Mn, Ni을 이용하여 합성한 금속 산화물인 양극활물질의 SEM 이미지이며,

도 6 및 도 7은 도 5의 금속 산화물인 양극활물질의 XRD 측정 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시 예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0039] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0040] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다
- [0042] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질에 대하여 설명하기로 한다.
- [0044] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 혼합 및 분쇄 단계(S100); 건조 단계(S200); 1차 성형 단계(S300); 소결 단계(S400); 2차 성형 단계(S500); 및 하소 단계(S600);를 포함한다.
- [0045] 본 발명의 기술적 차별성은 두번의 소성 과정을 거치는 고상합성법을 이용한 양극활물질의 제조 공정으로, 원소 치환이 용이하며, 원소 치환에 따른 양극활물질 구조 제어에 의해 전기화학적 성능이 우수한 것이 특징이다.
- [0046] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법을 설명하기 위한 공정블럭도이다.
- [0048] 혼합 및 분쇄 단계(S100)는 나트륨 전구체와 금속산화물 전구체를 매질과 혼합 및 분쇄하여 금속산화물 분말을 제조하는 혼합 및 분쇄 단계로서, 본 단계에서 혼합하는 원료는 나트륨 전구체와 금속산화물 전구체인 Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 , Al_2O_3 의 몰비는 하기 [화학식 1]에서 한정하는 몰비인 것이 바람직하다.
- [0049] 혼합 원료의 몰비가 상기에서 한정된 범위를 벗어날 경우에는 고상합성시 미반응의 원료에 의해 합성한 금속산화물 분말인 양극활물질의 순도가 저하하며, P2형의 층상형체가 제대로 형성하지 않을 우려가 있다.
- [0050] 본 단계에서 원료는 매질과 혼합하고, 볼밀을 이용하여 혼합 원료를 12 ± 2 시간 동안 충분히 분쇄한다.
- [0051] 나트륨 전구체는 Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaOH 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 Na_2CO_3 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] 금속산화물 전구체는 Co_3O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 또는 Al_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 매질은 나트륨 전구체와 금속산화물 전구체를 혼합하여 볼밀에 의해 잘 분쇄되도록 하기 위한 것으로, 메탄올,

에탄올, 프로판올, 아세톤 또는 헥센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 또는 그 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 에탄올인 것이 더욱 바람직하다.

[0054] 이때 사용하는 매질의 양은 불밀하고자 하는 고형물의 양에 따라 적절히 조정하여 사용할 수 있다.

[0056] 건조 단계(S200)는 상기 금속산화물 분말을 가열 교반을 통해 매질을 증발시킨 후 합성된 금속산화물 분말을 포집하는 단계로서, 금속산화물 분말은 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 가열 교반하여 건조시키는 것이 바람직하다.

[0057] 건조 온도가 상기에서 한정한 범위 미만인 경우에는 매질이 충분하게 증발되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 매질의 증발 효율은 가열온도의 상승에 비례하여 더 이상 증발 효율이 상승하지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 수 있다. 한정 범위 미만의 경우에는 충분히 증발되지 않아 예상보다 분말 내에서 많은 습기를 지니고 있어서 차후 해당 분말로 양극활물질을 조립하게 될 경우, 전기화학적 성능에도 영향을 미칠 수 있습니다.

[0058] 상기 건조 조건은 상기에서 한정한 조건이 바람직하지만, 반드시 상기의 반응 조건에만 반드시 한정되지 아니하고, 건조 공정의 환경에 따라 필요시 적절히 조정되어질 수 있다.

[0060] 1차 성형 단계(S300)는 포집한 금속산화물 분말을 성형수단을 이용하여 펠릿(pellet)을 성형하는 1차 성형 단계로서, 전단계에서 포집한 금속산화물 분말을지름이 약 20mm인 1축 몰드를 이용하여 10 ± 2 MPa, 20 ± 2 sec의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것이 바람직하다.

[0061] 성형 조건은 상기에서 한정한 범위 미만인 경우에는 금속산화물 분말로부터 펠릿(pellet)이 양호하게 성형되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 초과 조건에 비례하여 펠릿(pellet)의 성형성이 비례하여 양호해지지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 수 있다.

[0062] 상기 성형 조건은 상기에서 한정한 조건이 바람직하지만, 반드시 상기의 반응 조건에만 반드시 한정되지 아니하고, 성형 공정의 환경에 따라 필요시 적절히 조정되어질 수 있다.

[0064] 소결 단계(S400)는 1차 성형한 펠릿(pellet)을 1차 열처리하여 고상합성하는 단계로서, 1차 성형한 펠릿(pellet)은 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 4 ± 0.5 시간 동안 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0065] 소결 조건은 상기에서 한정한 범위 미만인 경우에는 성형한 펠릿(pellet)이 충분하게 소결되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 초과 조건에 비례하여 펠릿(pellet)의 소결성이 비례하여 양호해지지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 수 있다.

[0066] 상기 소결 조건은 상기에서 한정한 조건이 바람직하지만, 반드시 상기의 반응 조건에만 반드시 한정되지 아니하고, 소결 공정의 환경에 따라 필요시 적절히 조정되어질 수 있다.

[0068] 2차 성형 단계(S500)는 1차 열처리한 펠릿(pellet)을 분쇄후, 성형수단을 이용하여 재성형하는 2차 성형 단계로서, 재성형은 분쇄한 1차 펠릿(pellet)을 지름이 약 20mm인 1축 몰드를 이용하여 10 ± 2 MPa, 40 ± 4 sec의 조건으로 가압하여 펠릿(pellet) 형상으로 성형하는 것이 바람직하다.

[0069] 2차 성형 조건을 한정한 사유는 상기 1차 성형 단계(S300)에서 설명한 사유와 동일하므로 여기서는 그 설명은 생략하기로 한다.

[0071] 하소 단계(S600)는 2차 성형한 펠릿(pellet)을 2차 열처리하여 고상합성하는 단계로서, 2차 성형한 펠릿(pellet)을 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 15 ± 1 시간 동안 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0072] 하소 조건을 한정한 사유는 상기 소결 단계(S400)에서 설명한 사유와 동일하므로 여기서는 그 설명은 생략하기로 한다.

[0073] 본 발명은 상기 소결 단계(S400) 및 하소 단계(S600)를 거쳐 2회의 소성과정을 거쳐 고상합성을 진행하며, 합성

된 펠릿(pellet) 형상의 금속산화물인 양극활물질은 도 4에 도시된 바와 같은 P2형 층상구조를 갖는 화합물로서, 하기 [화학식 1]로 표기된다.

[화학식 1]

$\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Al, Fe, Ti, Mg, 또는 Mo, $0 \leq x \leq 0.1$)

상기의 방법에 의해 제조한 양극활물질은 고상합성법을 이용한 원소 치환이 용이한 공정으로, 원소 치환에 따른 양극활물질의 구조 제어가 가능하여 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 수 있는 효과가 있다.

그리고 상기의 양극활물질을 이용하여 코인 전지를 제조하는 방법은 아래의 내용과 같다.

상기 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질 70~90 wt%, 케천블랙(ketjen black) 5~20 wt%, 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 바인더 5~10 wt%를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조한다.

제조한 슬러리를 Al 금속박(foil) 위에 도포하고, 도포가 완료된 Al 금속박(foil)은 80℃에서 12±2시간 진공건조를 통해 양극을 제작한다.

그리고 Na 금속을 음극, GFD 분리막과 1M NaPF₆가 EC/DMC/FEC (49/49/2 v/v)에 용해된 용액을 전해질로 하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조한다.

상기 분리막은 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

참고로 상기에서 전해질로 사용되는 화합물로서, EC(ethylene carbonate)와 DMC(dimethyl carbonate)는 일반적으로 소듐이온 배터리에서 쓰이는 전해질 (용매)이며, FEC(fluoroethylene carbonate)는 전해질의 첨가제 역할로 전해액의 이온전도도와 초기 충,방전 시 형성되는 SEI layer의 안정적인 형성과 더불어 전반적인 전지 특성을 개선하는 목적을 지닌다.

이하, 본 발명에 따른 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질을 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

1. 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조

(실시에 1)

Na₂CO₃로 표시되는 나트륨 전구체와 Co₃O₄, Ni(OH)₂, Mn₂O₃, Al₂O₃를 상기 [화학식 1]로 표기되는 물비로 에탄올 180ml에 혼합하여 12시간 동안 볼밀(Ball mill)을 이용하여 분쇄하였다. 이후 85℃에서 가열 교반을 통해 에탄올을 증발시킨 후 합성된 금속산화물 분말을 포집하여 지름이 20mm인 1축 몰드를 이용하여 10 MPa, 20 sec의 조건으로 1차 펠릿(pellet)을 성형하였다. 펠릿(pellet) 성형 완료 후 500℃에서 4시간 동안 열처리를 진행한 다음, 체(sieve)를 이용해 펠릿(pellet)을 부순 다음, 지름이 20mm인 1축 몰드를 이용하여 10 MPa, 40 sec의 조건으로 2차 펠릿(pellet)을 성형한 다음, 900℃에서 15시간 동안 열처리하여 상기 [화학식 1]로 표기되는 양극활물질(이하, NCMA2'라 한다.)을 제조하였다.

(비교예 1)

상기 실시예 1의 원료의 금속산화물 전구체 중에서 Al₂O₃를 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 양극활물질(이하, NCM'이라 한다.)을 제조하였다.

2. 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질을 포함하는 이차전지의 제조

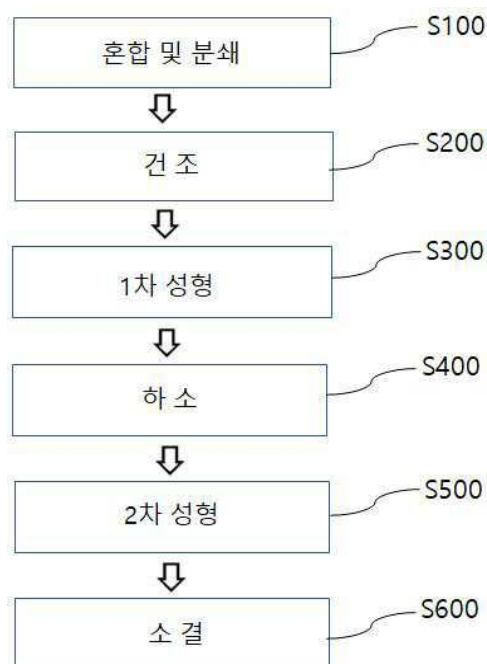
- [0095] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조한 금속산화물 분말을 양극활물질로 하여 케천블랙(ketjen black), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 바인더와 70:20:10의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조한 후 Al 금속박(foil) 위에 도포하였다. 도포가 완료된 Al 금속박(foil)은 80℃에서 12시간 진공건조를 통해 양극을 제조하였다. 그리고 Na 금속(metal)을 음극, GFD 분리막과 1M NaPF₆가 EC/DMC/FEC (49/49/2 v/v)에 용해된 용액을 전해질로 하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다..
- [0097] 3. 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 평가
- [0098] 실시예 1(도 2a 참조) 및 비교예 1(도 2b 참조)에 따른 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 정전류 전압 특성을 살펴보면, 0.1 C-rate에서 초기 방전용량은 비교예 1이 204.51 mAh g⁻¹, 실시예 1이 196.22 mAh g⁻¹로 비교예 1이 미세하게 크지만, 10 사이클 이후에는 비교예 1이 153.85 mAh g⁻¹, 실시예 1이 186.95 mAh g⁻¹로 실시예 1이 충방전 과정을 거치며 비교예 1에 비해 안정한 구조로 인해 초기 방전 대비 더 우수한 용량 유지율을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 2는 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 정전류전압 특성을 나타낸 도면으로, (a)는 실시예 1, (b)는 비교예 1을 각각 나타낸 것이다.
- [0101] 그리고, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 cut-off 전압 영역대에 따른 사이클 특성을 살펴보면, 넓은 cut-off 전압 영역대에서 실시예 1과 비교예 1의 용량 유지율 격차가 좁은 cut-off 전압 영역대에서 실시한 전기화학특성 평가 보다 큰 것을 확인함에 따라 원소 치환에 따른 고전압 영역대에서 비가역적인 상전이를 완화하는 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 3은 양극활물질로 제조한 나트륨 이차전지 코인셀의 cut-off 전압 영역대에 따른 사이클 특성을 나타낸 도면이다.
- [0104] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질은 도 4에 도시된 바와 같이, 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 양극활물질을 통해 충,방전 시 전기화학적 성능 향상 및 안정적인 층상구조 유지 효과를 나타낼 수 있다.
- [0105] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 양극활물질의 층상구조 유지 효과를 나타낸 개략도이다.
- [0107] 도 5는 다양한 함량의 Mn, Ni을 이용하여 비교예 1의 제조방법으로 합성한 양극활물질의 x10,000 배율에서 측정된 SEM 이미지를 나타낸 것으로, Co의 함량은 고정된 채로 Mn의 함량은 증가시키고 Ni의 함량은 감소시켜 차례로 NCM622 (Mn함량 20wt%), NCM523 (Mn함량 30wt%), NCM424 (Mn함량 40wt%), NCM325 (Mn함량 50wt%), NCM226 (Mn함량 60wt%) 이다.
- [0108] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도 6 및 도 7은 도 5의 양극활물질의 XRD 측정 결과를 나타낸 도면으로, 도 6(a)는 일반적인 P2 타입 층상형 구조 양극소재의 XRD 그래프(비특허문헌 1 참조)를 나타낸 것이고, 도 6(b)는 비교예 1의 방법으로 제조한 양극활물질에서 Mn 함량이 많아질수록 불순물의 감소 및 안정적인 상(phase)을 구현하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0110] 본 발명에서 고상합성법으로 실시한 층상형계 산화물 양극활물질의 화학양론비는 상기 [화학식 1]에 표기된 바와 같이, 우선적으로 Na의 몰비율을 0.7로 고정해야 P2형의 층상형계가 나오게 되며, NCM 양극재에서 Co는 Ni과 Mn에 비해 전기화학반응에 참여하는 비중이 적기 때문에 성능 극대화를 위해 Ni과 Mn의 함량에 변조를 두는 것이 특징이다.
- [0111] P2 타입의 층상형계 산화물은 육방정계(Hexagonal)의 결정구조를 가지며 SEM 이미지 상에서 육각형의 이미지를 관찰해야하며, XRD에서는 P₆₃/mmc의 공간군을 가지는 피크를 확인하여야 한다.

[0112] 따라서, 도5와 도6에서 확인할 수 있듯이 둘 다 NCM226의 조성이 본 발명에서 목표로 하는 NCM에 가장 최적화되어 있으며, Ni의 함량이 높아질수록 육각형 형태를 띄워, 표면에 부산물들이 점점 증가하는 것을 확인하였다. 또한 XRD 상에서는 30-50 부근에서 나타나는 5~6개의 피크가 Ni의 함량이 많아질수록 피크도 폭이 넓어지고 (broad), 숄더(shoulder) 피크도 뜨는 것을 보아 점점 형상을 잃어가는 것을 확인하였다. 도 7은 P2 타입에서 확인해야할 메인 피크의 영역대들을 중점적으로 확대하여 나타낸 도면이다.

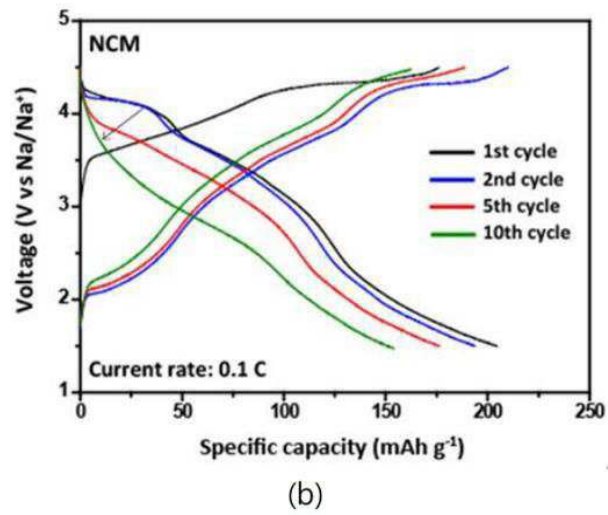
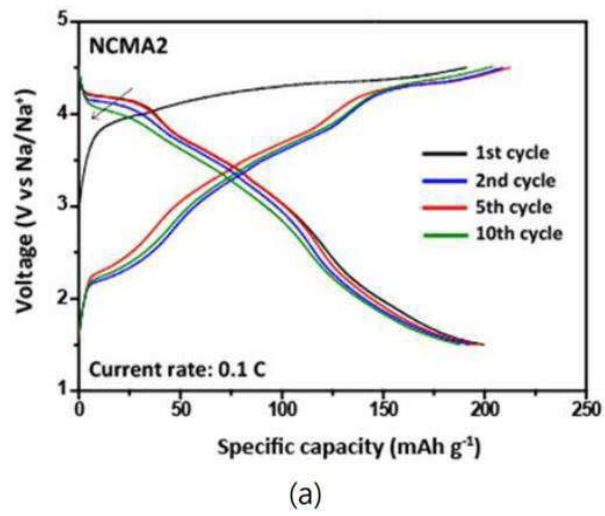
[0114] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 원소 치환을 통한 나트륨 이차전지용 층상구조 양극활물질의 제조방법 및 이 방법에 의해 제조되는 양극활물질을 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

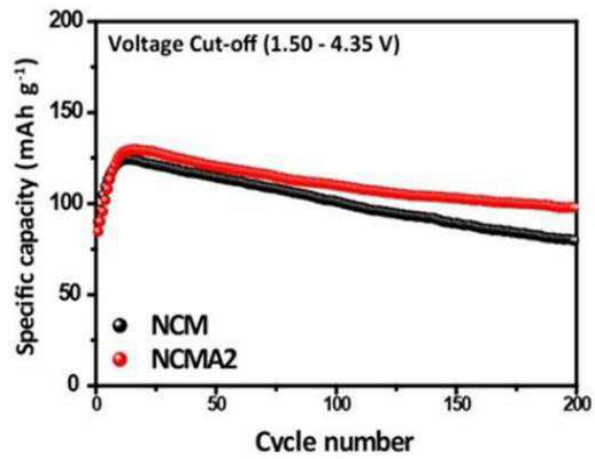
도면1



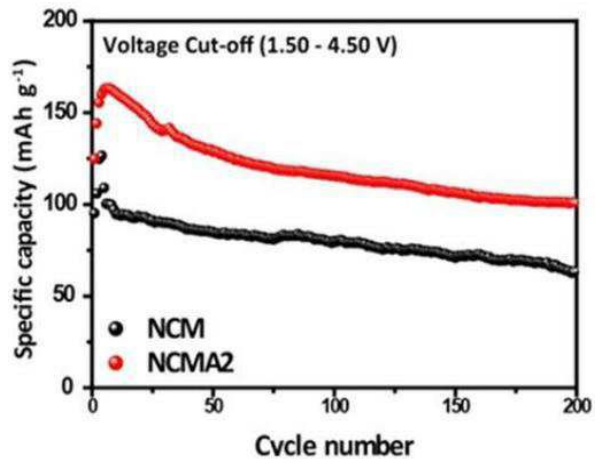
도면2



도면3

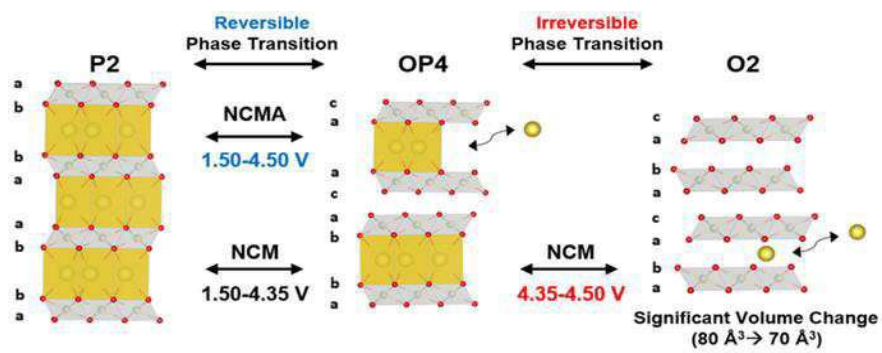


(a)

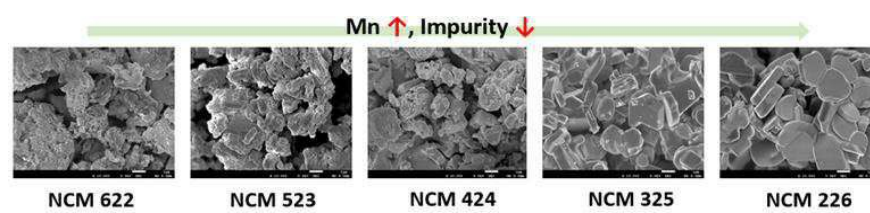


(b)

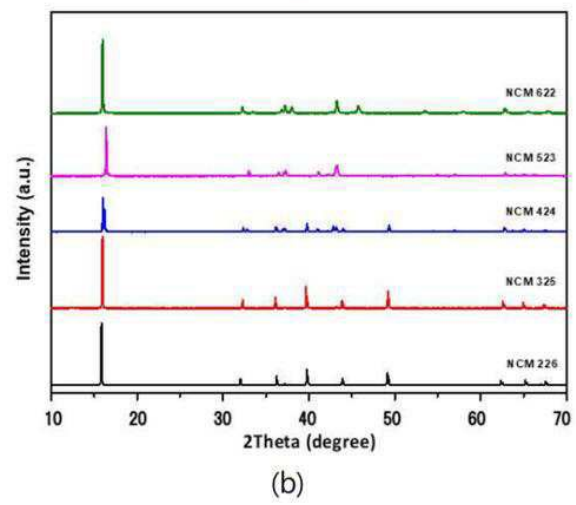
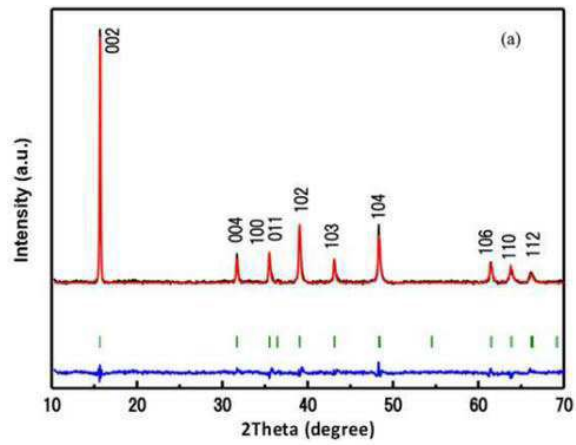
도면4



도면5



도면6



도면7

