

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0122953

(43) 공개일자 2019년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) *B22F 9/04* (2006.01)*H01M 10/0525* (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)*H01M 4/134* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)*B22F 9/04* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0046505

(22) 출원일자 2018년04월23일

심사청구일자 2018년04월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이재철

서울특별시 도봉구 덕릉로 371, 103동 2101호 (창동, 대우그린아파트)

최용석

서울특별시 관악구 성현로 80, 103동 1703호 (봉천동, 관악드림타운아파트)

(74) 대리인

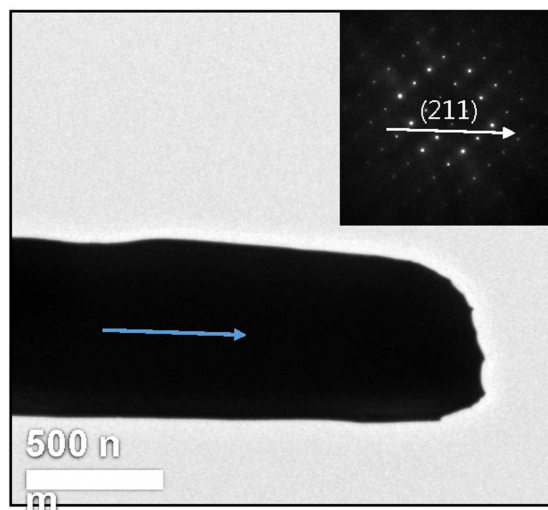
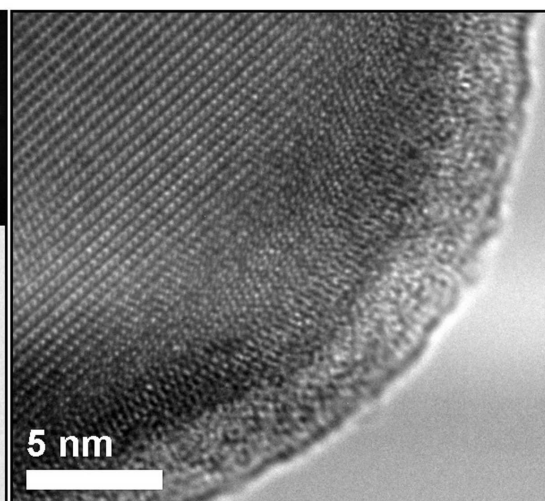
김중선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 명세서는 Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 막대형상이며, 막대형상은 단일 결정인 음극활물질과 (a) 금속판을 준비하는 단계; (b) 금속판 상에서 동일 배향인 결정립을 구별하는 단계; 및 (c) 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계를 포함하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 개시한다.

대표도 - 도1**(a)****(b)**

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/387 (2013.01)

B22F 2009/045 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 막대형상이며, 상기 막대형상은 단일 결정인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 막대형상의 직경이 0.5 μm 내지 3 μm 사이인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 막대형상의 높이가 10 μm 내지 20 μm 사이인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

(a) 금속판을 준비하는 단계;

(b) 상기 금속판 상에서 동일 배향인 결정립을 구별하는 단계; 및

(c) 상기 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법;

단, 상기 금속판은 Si, Ge, Sn, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함한다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계는 집속이온빔을 활용하여 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 막대형상의 직경이 0.5 μm 내지 3 μm 사이인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 막대형상의 높이가 10 μm 내지 20 μm 사이인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 음극활물질;

바인더; 및

도전재;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 9

제 8항에 따른 이차전지용 음극;

이차전지용 양극;

분리막;

소듐 양이온을 포함하는 전해질; 및

상기 이차전지용 음극 및 상기 이차전지용 양극을 외부도선을 통하여 연결하는 집전체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 주석 등을 포함하는 음극활물질, 상기 음극활물질이 포함된 음극, 상기 음극이 포함된 이차전지 및 집속이온빔을 활용한 음극활물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬이차전지는 양극과 음극 및 전해질을 필수로 포함하는 전지로서 리튬 양이온이 전극에 가역적으로 삽입(Interkalation) 또는 탈리(Deintercalation)되며 충전과 방전이 이루어지는 것을 특징으로 한다. 충전 및 방전 과정에서, 집전체를 통하여 전극으로 들어온 전자와 리튬 양이온은 전하중성을 이루는 역할을 하며, 리튬 양이온은 전극 내에 전기 에너지를 저장하는 매개체 역할을 수행한다.

[0004] 리튬이차전지의 양극(Cathode)은 리튬이차전지의 방전과정에서 리튬 양이온이 삽입되는 전극을 지칭한다. 리튬 양이온의 삽입과 함께 외부 도선을 통하여 전하가 양극으로 이동되므로, 양극은 방전과정에서 환원되는 것을 특징으로 한다. 통상적으로 리튬이차전지의 양극에는 전이금속산화물이 포함된다. 양극에 포함된 전이금속 산화물을 달리 양극활물질이라고 하며, 상기 양극활물질은 일반적으로 반복적이고 입체적인 구조를 가진다.

[0005] 반대로, 리튬이차전지의 음극(Anode)은 리튬이차전지의 방전과정에서 리튬 양이온이 탈리되는 전극을 지칭한다. 리튬 양이온의 탈리와 함께 외부도선을 통하여 전하가 빠져나가게 되므로, 음극은 방전과정에서 산화되는 것을 특징으로 한다. 통상적으로 리튬이차전지의 음극에는 리튬 금속, 탄소재, 비탄소재 등이 포함되며, 음극에 포함된 탄소재 등을 달리 음극활물질이라고 한다.

[0006] 리튬이차전지의 성능을 극대화하기 위하여 음극활물질이 일반적으로 갖추어야 할 핵심적인 조건은 다음과 같다. i) 단위 중량당 저장할 수 있는 전기량이 많아야 하며, ii) 단위 부피당 음극활물질의 밀도가 높아야 한다. 또한 iii) 리튬이온의 삽입 및 탈리에 따른 구조의 변화가 작아야 한다. 구조의 변화가 클 경우에는 충·방전이 진행됨에 따라 구조 내에 스트레인(Strain)을 축적하게 되며, 그 결과 리튬이온의 비가역적인 삽입 및 탈리가 유발될 수 있기 때문이다.

[0007] 특히, 실리콘(4200 mAh/g) 및 주석계(994 mAh/g)의 재료들은 탄소계(372 mAh/g) 재료들에 비하여 이론상 개선된 용량을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 단위 중량당 저장할 수 있는 전기량을 증가시킬 수 있다는 점에서 실리콘 및 주석계 등의 재료를 음극활물질로서 사용하고자 하는 연구가 지속되고 있다.

[0008] 다만, 실리콘 및 주석계 재료들은 단독으로 사용될 경우에 리튬이온의 삽입 및 탈리 과정에서 극심한 부피변화를 경험하게 되는 것으로 알려져 있다. 이는 필연적으로 충·방전이 진행됨에 따라 상술한 바와 같이 구조 내에 스트레인(Strain)을 축적하게 됨을 의미한다. 스트레인의 과도한 축적은 곧 음극활물질의 손실로 이어지며, 음극활물질의 손실은 전지의 수명 및 용량 감소 등을 초래하게 된다.

[0009] 또한, 충·방전 속도가 빠른 탄소계 음극활물질에 비하여, 양이온의 느린 확산속도에 의해, 실리콘 및 주석계 재료들은 충·방전 속도가 상대적으로 느린 것으로 알려져 있다. 고용량뿐만 아니라 고용특성에 대한 요구 또한 증대되는 상황에서, 낮은 율속특성은 실리콘 및 주석계 음극활물질의 또 다른 한계점이라고 할 수 있다.

[0010] 종래, 실리콘 및 주석계 음극활물질의 충·방전 속도를 개선하기 위한 일 접근방법으로서, 나노구조화가 제시된 바 있다. 나노구조화란, 나노 구조체를 제작하여 넓은 표면적을 확보하는 방법이다. 그러나, 통상적으로 나노구조화를 활용 할 시에는 나노구조를 도입하기 위하여 복잡한 공정이 요구되거나, 양이온이 음극활물질의 내부까지 완전히 확산되지 못하는 등의 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0048504호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술한 기술적 과제를 해결하기 위하여 개발된 것으로서, 본 발명은 수명특성, 율속특성, 사이클 특성 등이 개선된 음극활물질을 제공하는 것을 대목적으로 한다.

[0014] 특히, 본 발명은 완충 시에도 그 표면 등에 균열이 발생하지 않는 음극활물질을 제공하는 것을 세부목적으로 한다.

[0015] 더불어, 본 발명은 상술한 특징을 가지는 음극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 제조된 음극활물질의 품질을 균일하게 유지할 수 있으며, 재현성을 갖춘 음극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 명세서는 Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 막대형상이며, 막대형상은 단일 결정인 음극활물질을 개시한다.

[0020] 본 발명의 각 음극활물질에 있어서, 막대형상의 직경은 0.5 μm 내지 3 μm 사이인 것이 바람직하며, 막대형상의 높이는 10 μm 내지 20 μm 사이인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 막대형상의 애스펙트 비(aspect ratio)는 3 내지 100 사이인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 본 명세서는 (a) 금속판을 준비하는 단계; (b) 금속판 상에서 동일 배향인 결정립을 구별하는 단계; 및 (c) 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 개시한다. 단, 본 발명의 금속판은 Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 각 음극활물질의 제조방법에 있어서, (c) 단계는 집속이온빔을 활용하여 결정립 중 하나 이상을 막대

형상으로 가공하는 단계인 것이 바람직하며, 막대형상의 직경은 0.5 μm 내지 3 μm 사이인 것이 더욱 바람직하고, 막대형상의 높이는 10 μm 내지 20 μm 사이인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 막대형상의 애스펙트 비는 3 내지 100 사이인 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 본 명세서는 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질; 바인더; 및 도전재;를 포함하는 이차전지용 음극을 개시하며, 나아가 본 발명의 각 이차전지용 음극; 이차전지용 양극; 분리막; 소듐 양이온을 포함하는 전해질; 및 이차전지용 음극 및 이차전지용 양극을 외부도선을 통하여 연결하는 집전체;를 포함하는 이차전지를 개시한다.

발명의 효과

[0028] 상술한 수단을 채용함으로써, 본 발명의 결정구조 내지 배향이 균일하여 본 발명은 완충 시에도 그 표면 등에 균열이 발생하지 않는 특유의 효과를 제공한다.

[0029] 나아가, 본 발명의 음극활물질은 개선된 수명특성, 율속특성, 사이클 특성 등을 제공한다.

[0030] 더불어, 본 발명의 음극활물질의 제조방법을 통하여, 음극활물질의 품질을 균일하게 유지할 수 있으며, 음극활물질의 재현성(再現性)을 구비할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 음극활물질을 XRD를 통하여 분석한 결과 및 HRTEM으로 촬영한 결과이다.

도 2는 본 발명의 음극활물질과 비교예의 확산속도를 비교하기 위하여 실시간으로 TEM 촬영한 결과이다.

도 3은 본 발명의 음극활물질의 확산속도를 반복적으로 측정하여 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 음극활물질과 비교예의 균열발생여부를 확인하기 위하여 실시간으로 TEM 촬영한 결과이다.

도 5는 본 발명의 비교예의 균열발생여부를 확인하기 위하여 TEM 촬영한 결과이다.

도 6은 본 발명의 음극활물질과 비교예의 내부확산정도를 비교하기 위하여, 충전도중 각각의 단면을 절삭 및 TEM 촬영한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0034] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0036] 본 명세서는 Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 막대형상이며, 막대형상은 단일 결정인 음극활물질을 개시한다. 이하에서는, 본 발명의 음극활물질 제조방법에 대한 설명을 기초로 하여, 본 발명의 음극활물질의 특성에 대하여 상세히 서술하고자 한다.

[0038] <1. 음극활물질의 제조방법>

[0039] 또한, 본 명세서는 (a) 금속판을 준비하는 단계; (b) 금속판 상에서 동일 배향인 결정립을 구별하는 단계; 및

(c) 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극활물질의 제조방법을 개시한다. 단, 본 발명의 금속판은 Si, Ge, Sn, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명은 금속판을 준비하는 단계를 포함한다. 상기 단계는 폴리싱(polishing)을 통하여 수행될 수 있다. 상기 폴리싱의 예시로서 버핑(buffing) 또는 텀블링(tumbling)을 고려할 수 있다. 또한, 상기 폴리싱은 수동으로 수행되거나, 기계를 활용하여 자동으로 수행될 수 있다. 상기 폴리싱을 통하여 상기 금속판의 표면을 균일하게 만들 수 있다.

[0042] 아울러, 본 발명의 폴리싱으로서, 추가적으로 또는 대안적으로 화학적인 처리가 수반될 수 있다. 화학적 폴리싱에 사용되는 용액은 산성 용액일 수 있다. 특히, 인산(H_3PO_4), 질산(HNO_3), 황산(H_2SO_4)과 같은 강산을 사용하여, 상기 금속판의 표면에 부착된 유기물 등을 분해할 수 있다. 또한, 첨가제로서 폴리싱의 대상이 되는 금속의 이온화합물을 부가할 수 있다.

[0043] 다만, 본 발명의 금속판을 준비하는 단계는 상기 금속판의 일부분의 결정립을 명확히 하고, 차후 만들어질 음극활물질 표면의 불순물을 제거하기 위함이다. 따라서, 특정한 방식의 폴리싱 내지 첨가제에 의하여 본 발명의 특징이 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명은 금속판 상에서 동일한 배향인 결정립을 확인하는 단계를 포함한다. 상기 단계는 EBSD(Electron Backscattering Diffraction)에 의하여 수행될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 결정립(grain)이란 결정의 배향이 다른 결정들의 집합체를 의미한다. 따라서, 하나의 결정립은 그 결정립을 구성하는 금속원자가 동일한 배향인 것을 전제로 한다. 본 발명의 음극활물질을 제작함에 있어서, 금속판 상의 동일한 결정립을 사용함으로써, 본 발명의 음극활물질 특유의 고율특성, 재현성 등을 확보할 수 있게 된다. 이에 관하여는 후술하기로 한다.

[0046] 한편, 상기 EBSD는 집속이온빔과 함께 구비되는 경우가 빈번한 바, EBSD를 활용하여 동일한 배향인 결정립을 활용하는 것은 별도의 장비를 추가로 구비하지 않아도 된다는 장점을 가진다. 더불어, EBSD를 사용하는 것은 본 발명의 음극활물질의 제조방법을 수행함에 있어서, 시료의 이동 및 노출 등을 최소화할 수 있으며, 제조단가 및 공정시간의 절약에 기여할 수 있다.

[0048] 본 발명은 결정립 중 하나 이상을 막대형상으로 가공하는 단계를 포함한다. 상기 단계는 집속이온빔(Focus ion-beam)에 의하여 수행되는 것이 바람직하다. 집속이온빔은 시료의 표면에 고도로 집속한 이온 빔을 주사(scanning)하는 방식이다. 집속이온빔에 높은 전압을 인가한 경우, 시료표면의 스퍼터링(sputtering) 내지 밀링(milling)이 가능하다.

[0049] 특히, 집속이온빔을 사용한 밀링을 통하여 본 발명의 결정립을 막대형상으로 가공하는 단계를 수행할 수 있다. 집속이온빔 장치를 이용하여, 상기 결정립의 일정영역을 밀링하여 막대형상의 음극활물질을 얻을 수 있다. 상기 막대형상의 직경은 $0.5\ \mu m$ 내지 $3\ \mu m$ 사이인 것이 바람직하고, 막대형상의 높이는 $10\ \mu m$ 내지 $20\ \mu m$ 사이인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 막대형상의 애스펙트 비는 3 내지 100 사이인 것이 가장 바람직하다. 이 점에 관해서는 후술한다.

[0051] 본 발명은 배향이 동일한 결정립을 집속이온빔으로 밀링하여 막대형상의 음극활물질을 제조하는 것을 특징으로 한다. 상술한 바와 같은 제조방법의 수행 중 결정립의 배향이 변경될 여지가 부재하여, 음극활물질의 배향을 정확히 제어할 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극활물질의 제조방법은 균일한 품질의 음극활물질을 반복적으로 제조할 수 있다는 일 장점을 확보한다.

[0052] 동일한 맥락에서, 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 음극활물질에 포함된 금속원자의 결정은 그 배향이 동일한 것을 특징으로 한다. 배향의 동일성으로 인하여, 이차전지의 충·방전 시에 결정립의 경계 사이의 균열 형성 등이 미연에 방지된다. 또한, 리튬 양이온, 소듐 양이온과 같은 양이온의 확산 시에 확산방향이 균일하며, 불규칙한 구조로 인한 확산의 방해가 최소화 되어 확산속도가 향상되는 특징점을 가지게 된다.

- [0054] 한편, 상기 밀링을 수행하는 집속이온빔 장치는 액체금속 이온소스(LMIS: Liquid Metal Ion Source)로부터 발생하는 집속이온빔을 이용할 수 있다. 상기 액체금속 이온소스로는 예를 들어 갈륨(Ga)을 이용할 수 있다. 즉, 액체금속 이온소스를 에미터 전극에 흘려 금속막을 형성하고 에미터 전극에 높은 전계를 가해 금속이온이 금속막으로부터 인출될 수 있다. 그 밖에 공지의 이온광학 시스템을 포함하는 집속이온빔 장치일 수 있다.
- [0056] 한편, 본 발명의 음극활물질의 제조방법은 집속이온빔을 활용하는 것을 특징으로 하는 바, 본 발명의 금속관은 집속이온빔에 의하여 밀링이 가능하면 충분하다. 따라서, 본 발명의 음극활물질은 Si, Ge, Sn, 및 Sb로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 한편, 제조단가 및 부피팽창에 의한 응력증가가 상대적으로 적다는 점에서 음극활물질은 Sn을 포함하는 것이 바람직하다. Sn이 음극활물질인 경우, 소듐 양이온이 삽입되어도 상대적으로 부피팽창이 적게 유발된다.
- [0058] <2. 본 발명의 음극활물질>
- [0059] 본 발명의 음극활물질은 후술하는 것과 같은 특징을 구비한다. 한편, 후술하는 특징을 구비한 음극활물질은 상기 <1. 음극활물질의 제조방법>에서 다루어진 음극활물질의 제조방법을 통하여서도 제조될 수 있다. 따라서, 상기 <1. 음극활물질의 제조방법>의 기재사항을 준용하여 본 발명의 음극활물질을 이해할 수 있다.
- [0061] <2-1. 본 발명의 음극활물질의 구성>
- [0062] 본 명세서는 상술한 바와 같이 Si, Ge, Sn, 및 Sb으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 막대형상이며, 막대형상은 단일 결정인 음극활물질을 개시한다.
- [0063] 본 발명의 음극활물질에 있어서, 상기 막대형상이 단일 결정이라는 것은 단일 배향을 가지는 것을 의미한다. 구체적으로, 단일 배향만을 구비함으로써, 본 발명의 음극활물질의 수명특성, 율속특성, 사이클 특성 등이 개선된다. 특히 전술한 바와 같이 확산속도의 개선이 유도되며, 리튬 양이온 등의 삽입 시에도 균열발생이 최소화되는 바 수명특성 또한 개선되는 것을 특징으로 한다.
- [0065] 또한, 본 발명의 음극활물질은 Si, Ge, Sn, 및 Sb로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 제조단가 및 부피팽창에 의한 응력증가가 상대적으로 적다는 점에서 음극활물질은 Sn을 포함하는 것이 바람직하다. Sn이 음극활물질인 경우, 소듐 양이온이 삽입되어도 상대적으로 부피팽창이 적게 유발된다.
- [0067] 한편, 본 발명의 음극활물질은 단일 배향을 가지는 단일 결정 외에 배향 또는 구성이 구별되는 표면층을 더 포함할 수 있다. 가령, 상기 표면층은 금속산화물 층일 수 있으며, 음극활물질과 배향 방향이 상이할 수 있다. 상기 표면층에 구별하는 의미에서 본 발명의 음극활물질을 구성하는 단일 결정을 내부영역이라고 별칭한다. 본 발명의 음극활물질은 최소한 그 내부영역이 단일 결정인 것이 바람직하다.
- [0068] 또한, 본 발명의 음극활물질은 막대형상인 것이 바람직하다. 본 발명자들은 Si, Ge, Sn, 및 Sb로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 음극활물질의 경우, 막대형상일 때에 응력의 조절이 가장 용이한 것을 발견하였다. 이 때, 상기 응력이란 음극활물질에 리튬 양이온 등이 삽입되었을 시에 부피 팽창된 음극활물질의 내부에서 발생하는 수축력을 의미한다. 응력이 증가할수록 음극활물질의 부피팽창 시 균열발생이 용이해지는 바, 본 발명의 막대형상은 부피팽창 시 균열발생이 최소화된다는 일 특징점을 가진다.
- [0070] 또한, 본 발명의 각 음극활물질에 있어서, 막대형상의 직경은 0.5 μm 내지 3 μm 사이인 것이 바람직하다. 상기 막대형상의 직경이 0.5 μm 미만인 경우, 음극활물질의 기계적 물성이 저하되어 외력에 의한 물리적 손상이 용이하며, 제작단가가 증가한다는 한계점이 있다. 반대로 상기 막대형상의 직경이 3 μm 를 초과하는 경우, 충전 시 유발되는 부피팽창에 의하여 일정 이상의 응력이 발생하여 막대형상에 균열이 발생할 수 있으며, 음극활물질의

내부까지 완전히 리튬 양이온 등이 삽입되지 않는 문제점이 있다.

[0072] 더불어, 막대형상의 높이는 10 μm 내지 20 μm 사이인 것이 바람직하다. 집속이온빔을 활용하여 막대형상의 음극활물질을 제조한다는 점에 기초로 하였을 때, 제작단가 및 균일한 품질의 음극활물질의 제조 관점에서 막대형상의 높이는 10 μm 내지 20 μm 사이인 것이 바람직하다. 막대형상의 높이가 10 μm 미만인 경우, 집속이온빔을 통하여 제작을 반복 재현하기가 난해하며, 20 μm 이상인 경우, 경제성을 확보하기 어렵다.

[0074] 또한, 본 발명의 막대형상의 애스펙트 비(aspect ratio)는 3 내지 100 사이인 것이 바람직하다. 애스펙트 비가 3 미만인 경우에는, 막대형상이 아닌 구형에 가까워져 리튬 양이온 등이 완전히 삽입되었을 때, 음극활물질 상에 균열이 발생할 수 있다. 상기 충전 시 발생한 균열은 방전 시 음극활물질의 손상을 초래하는 가장 근본적인 원인 중 하나인바, 3 미만인 경우에는 전지의 수명특성 등이 저하된다. 또한, 애스펙트 비가 3 미만인 경우, 음극활물질의 최종심부까지 리튬 양이온 등이 삽입되지 않을 수 있으며, 이는 용량특성의 감소로 이어진다. 반대로 애스펙트 비가 100 이상인 경우에는, 음극활물질의 기계적 물성의 감소로 인하여, 음극활물질의 물리적 변형이 쉽게 야기될 수 있다는 한계점이 있다.

[0076] <2-2. 본 발명의 음극활물질의 특성>

[0077] 상기 <2-1. 본 발명의 음극활물질의 구성>의 기재한 바의 연장선상에서 본 발명의 음극활물질은 개선된 전기화학적 특성을 확보할 수 있다. 특히 본 발명의 음극활물질은 그 내부영역이 단일 결정인 바, 종래의 음극활물질에 비하여 향상된 수명특성, 고율특성, 용량특성, 사이클 특성 등을 구현할 수 있다.

[0078] 본 발명의 음극활물질은 부피팽창 시, 부피팽창의 양상이 일정하고 응력이 고르게 분산되어 균열의 발생이 초래되지 않는다. 그 결과, 부피팽창에 의한 음극활물질의 손상뿐만 아니라, 결정구조의 회복이 용이하여 부피수축에 의한 음극활물질의 손상 또한 최소화될 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극활물질은 개선된 수명특성을 가진다.

[0079] 한편, 본 발명의 음극활물질은 확산경로가 일정하고, 상대적으로 증가된 표면적을 특징으로 하는 바, 종래의 음극활물질에 비하여 개선된 율속특성을 가진다. 개선된 율속특성은 충전 시뿐만 아니라 방전 시에도 나타나므로, 개선된 확산속도는 균일한 결정구조에 기인하는 것으로 사료된다.

[0080] 더불어, 본 발명의 음극활물질은 그 내부까지 완전하게 리튬 양이온 등이 확산될 수 있다. 특히, 본 발명의 음극활물질이 직경이 4 μm 이하이거나, 애스펙트 비가 3 이상인 경우에는 리튬 양이온 등이 본 발명의 음극활물질의 최종심부까지 확산될 수 있으며, 이는 곧 본 발명의 음극활물질의 용량특성 및 효율성이 종래에 비하여 현저히 개선되었음을 의미한다.

[0081] 또한, 본 발명의 음극활물질은 리튬 양이온 등의 균일한 확산 및 균일한 부피팽창수축이 가능하다. 따라서, 본 발명의 음극활물질을 포함하는 음극은 반복적이고 일정한 사이클 특성을 가질 수 있다. 개선된 사이클 특성은 한편, 이차전지의 수명 등의 증가로 이어진다.

[0083] <3. 본 발명의 음극 및 이차전지>

[0084] 본 명세서는 본 발명의 각 이차전지용 음극활물질; 바인더; 및 도전재;를 포함하는 이차전지용 음극을 개시한다. 상기 음극활물질과 관련하여, 상기 <2. 본 발명의 음극활물질>에 기재된 내용을 준용한다.

[0086] 또한, 본 발명의 음극에 포함되는 바인더로서, 통상의 바인더가 사용될 수 있다. 가령, 폴리불화비닐리덴(PVdF)으로 대표되는 유계 바인더와 스티렌-부타디엔 러버(Styrene-butadiene rubber, SBR)로 대표되는 수계 바인더의 사용이 가능하다. 더불어, 음극활물질과 강한 σ 결합을 형성할 수 있는 산소원자가 포함된 당류 등을 본 발명의 바인더로 음극에 포함하는 것이 가능하다. 가령, 일 예시로서 CMC(Carboxy Methyl Cellulose) 등의 사용이 가능하다. 한편, 상기 도전재로서 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

- [0088] 본 발명의 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 음극활물질에 용매, 바인더, 도전재, 분산제 등을 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 금속인 집전체에 도포(내지 코팅) 및 압축한 뒤 어닐링하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0090] 나아가, 본 명세서는 본 발명의 각 이차전지용 음극; 이차전지용 양극; 분리막; 소듐 양이온을 포함하는 전해질; 및 이차전지용 음극 및 이차전지용 양극을 외부도선을 통하여 연결하는 집전체;를 포함하는 이차전지를 개시한다. 본 발명의 음극과 마찬가지로, 상기 음극활물질과 관련하여, 상기 <2. 본 발명의 음극활물질>에 기재된 내용을 준용한다.
- [0092] 한편, 본 발명의 이차전지는 리튬이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬이온 이차전지, 또는 리튬이온 폴리머 이차전지 등을 위시한 통상적인 리튬이차전지를 모두 포함한다. 또한, 본 발명의 이차전지는 소듐이차전지, 소듐이온전지 등 통상적인 소듐이차전지를 모두 포함한다. 특히, 소듐이차전지의 경우, 그 제조단가가 리튬이차전지에 비하여 저렴하고, 원료의 수급이 용이하다는 장점을 가진다. 더불어, 용량특성 등이 개선된 본 발명의 음극과 병용할 시에 종래 소듐이차전지의 문제점이라고 할 수 있는 낮은 율속, 용량 등을 개선할 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 소듐이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 세퍼레이터를 넣고 전해질을 투입하여 제조할 수 있다. 소듐이차전지의 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극활물질에 용매, 바인더, 도전재, 분산제 등을 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 금속인 집전체에 도포(내지 코팅) 및 압축한 뒤 어닐링하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0095] 양극에 포함되는 양극활물질로는 특별한 제한이 없다. 층상구조를 가지는 LiCoO_2 (LCO), 스피넬 구조를 가지는 LiMn_2O_4 (LMO), 올리빈 구조를 가지는 LiFePO_4 (LFP), 다양한 상과 결정구조를 가질 수 있는 바나듐 산화물(LVO)을 모두 사용할 수 있다. 또한, 양극활물질의 용출을 방지하기 위하여 양극의 표면을 유기고분자 등으로 코팅하거나, 양극활물질 각각을 유기고분자 등으로 코팅하는 공정이 추가될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 소듐이차전지는 전해질로서 당 분야에서 통상적으로 사용되는 고체전해질을 포함할 수 있으며, 양극과 음극을 물리적으로 분리시키며 소듐 이온에 대해 선택적으로 전도성을 갖는 물질이면 무방하다. 소듐 이온의 선택적 전도를 위해 전지 분야에서 통상적으로 사용되는 고체전해질이면 족하다. 따라서, 본 발명의 이차전지에 베타 알루미나(β -alumina) 등의 적용이 가능하다.
- [0098] 또한, 본 발명의 소듐이차전지의 전해질로서 액체전해질의 사용이 가능하다. 가령, 액체전해질의 비한정적인 예시로서, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 고분자화합물에 NaClO_4 , NaPF_6 와 같은 소듐소스를 용해하여 준비할 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 소듐전지에 있어서, 충·방전 특성 내지 난연성 등의 개선을 목적으로 하여 이하의 첨가물이 더 포함될 수 있다. 가령, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이시(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 더 첨가될 수도 있다.
- [0101] 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있다. 또한, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propenesultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함할 수

있다.

[0103] 본 발명의 음극을 구비한 소?이차전지는 향상된 충전 특성, 사이클 특성, 고율 특성을 가지므로 다양한 전자 기기의 전원으로 이용될 수 있다. 전자기기의 예시로는, 에어컨, 세탁기, TV, 냉장고, 냉동고, 냉방 기기, 노트북, 태블릿, 스마트폰, PC 키보드, PC용 디스플레이, 데스크탑형 PC, CRT 모니터, 프린터, 일체형 PC, 마우스, 하드 디스크, PC 주변기기, 다리미, 의류 건조기, 원도우팬, 트랜시버, 송풍기, 환기팬, TV, 음악 레코더, 음악 플레이어, 오븐, 레인지, 세정 기능이 있는 변기, 온풍 히터, 차량 음향장치(car component), 차량 내비게이션, 회중 전등, 가습기, 휴대 노래방 기계, 환기팬, 건조기, 공기 청정기, 휴대전화, 비상용 전등, 게임기, 혈압계, 커피 분쇄기, 커피 메이커, 코타즈, 복사기, 디스크 체인저, 라디오, 면도기, 주서, 슈레더(shredder), 정수기, 조명 기구, 제습기, 식기 건조기, 전기밥솥, 스테레오, 스토브, 스피커, 바지 다리미, 청소기, 체지방계, 체중계, 가정용 소형 체중계(bathroom scales), 비디오 플레이어, 전기장판, 전기밥솥, 전기스탠드, 전기 주전자, 전자 게임기, 휴대용 게임기, 전자사전, 전자수첩, 전자레인지, 전자조리기, 전자 계산기, 전동 카트, 전동 휠체어, 전동 공구, 전동 칫솔, 전기 발 온열 장치, 이발기구, 전화기, 시계, 인터폰, 에어 서큘레이터, 전격 살충기, 핫 플레이트, 토스터, 헤어 드라이어, 전동 드릴, 급탕기, 패널 히터, 분쇄기, 납땀인두, 비디오 카메라, VCR, 팩시밀리, 푸드 프로세서, 이불 건조기, 헤드폰, 마이크, 마사지기, 믹서, 재봉틀, 떡을 치는 기계, 바닥 난방 패널, 랜턴, 리모컨, 냉온고, 냉수기, 냉풍기, 워드 프로세서, 거품기, 전자 악기, 오토바이, 장난감류, 잔디 깎는 기계, 낚시 찌, 자전거, 자동차, 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 철도, 배, 비행기, 비상용 축전지 등을 들 수 있다.

[0105] 본 발명에 따른 소?이차전지는 특히 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 노트북, 태블릿, 스마트폰, 전동 카트, 전동 휠체어 등에 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 소?이차전지는 종래의 리튬이차전지에 비하여 개선된 사용 안정성을 확보하고 있는바, 오토바이 자동차, 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 철도, 배, 비행기, 비상용 축전지 등의 전원으로 바람직하게 사용될 수 있다.

[0107] {실시에 및 비교예}

[0108] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장 되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0110] 실시예 1. 최소 직경이 0.5 μm 인 막대형상의 음극활물질

[0111] 본 발명의 음극활물질을 제조하기 위하여, 우선적으로 β -Sn 금속판의 폴리싱을 수행하였다. 폴리싱된 β -Sn 금속판을 EBSD 촬영하여, 각 결정립을 확인한 후, 특정 결정립 내에서 집속이온빔을 통해 배향이 일정하고 최소직경이 0.5 μm 인 막대형상의 음극활물질을 제조하였다. 상기 음극활물질의 최대직경은 약 2 μm 였으며, 높이는 대략 10 μm 였다.

[0113] 실시예 2. 최대 직경이 3 μm 인 막대형상의 음극활물질

[0114] 실시예 1과 동일하게 음극활물질을 제조하되, 음극활물질의 최대직경이 3 μm 인 막대형상의 음극활물질을 제조하였다.

[0116] 비교예 1. 평균 직경이 4 μm 인 막대형상의 음극활물질

[0117] 실시예 1과 동일하게 음극활물질을 제조하되, 음극활물질의 평균직경이 4 μm 인 막대형상의 음극활물질을 제조

하였다.

[0119] 비교예 2. 초기 직경이 10 μm 인 구형상의 음극활물질

[0120] 시판되는 구형의 주석 나노입자(Sigma Aldrich 제)를 비교예 2로 사용하였다. 소듐 양이온이 삽입되기 전, 비교예 2의 음극활물질의 초기 직경은 10 μm 였다.

[0122] 평가 1. 균일성 평가

[0123] 도 1은 본 발명의 음극활물질을 XRD를 통하여 분석한 결과 및 HRTEM으로 촬영한 결과이다. 도 1의 (a)는 TEM으로 실시예 1의 음극활물질의 표면을 관찰한 것이다. 축적은 500 nm였으며, 도 1의 (a)에 표시된 화살표는 XRD로 결정의 배향을 분석한 방향이다. 도 1의 (a)의 우측상단에 도시된 것은 본 발명의 실시예 1의 음극활물질을 XRD로 촬영한 것이며, 표시된 화살표 및 숫자는 본 발명의 실시예 1의 음극활물질 내에 포함된 주석 원자의 배향이 (2.1.1)로 동일한 것을 의미한다. 이는, 본 발명의 음극활물질의 제조방법을 통하여 제조된 음극활물질이 상술한 바와 같이 고도로 균일한 결정 구조 및 배향을 가지는 것을 의미한다.

[0124] 상기 XRD로 해석한 바와 동일한 결과를 도 1의 (b)에서 재확인할 수 있다. 도 1의 (b)는 HRTEM(High Resolution TEM)으로 본 발명의 실시예 1의 음극활물질을 촬영한 것이다. 축적은 5 nm였다. 도 1의 (b)의 촬영 결과를 참조하면, 본 발명의 음극활물질이 표면층(약 4 nm 정도의 두께)를 제외하고는 매우 고르고 반복적인 배열을 가지는 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 여러 특성이 도 1에 나타난 배향 내지 결정 구조의 균일성에서 초래된다는 것은 전술한 바와 같다.

[0126] 평가 2. 확산속도 평가

[0127] 도 2는 본 발명의 음극활물질과 비교예의 확산속도를 비교하기 위하여 실시간으로 TEM 촬영한 결과이다. 확산속도의 변화양상을 명확하게 측정하기 위하여, 실시예 1의 음극활물질의 일면에 금속 소듐을 접촉하여 소듐의 확산을 유도하였다. 따라서, 경계면을 통한 소듐 양이온의 확산은 일정한 방향성을 가질 수 있었다. 한편, 비교예 2의 음극활물질 또한 동일한 조건에서 실험을 수행하였다. 도 2의 (a)에 표시된 점은 소듐이 확산되고 있는 경계면의 위치를 나타낸다. 경계면 위쪽은 소듐이 삽입되어 상대적으로 경계면의 아래쪽에 비해 부피가 팽창된 것을 확인할 수 있다.

[0129] 주목할 점은 다음과 같다. 도 2의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 음극활물질은 완전히 충전에 이르기까지 1분여의 시간 밖에 소요되지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면, 구형의 비교예 2는 최소한 구 표면에서 완전히 충전되기 까지 150분 이상이 소요되었다. 이는 본 발명의 음극활물질이 단순한 구형의 음극활물질에 비하여 현저히 개선된 확산속도를 가지는 것을 의미하며, 전지의 측면에서는 개선된 율속특성을 확보하였음을 의미한다.

[0131] 또한, 본 발명의 실시예 1의 음극활물질의 충전 과정을 자세히 살펴보면, 도 2의 (a)에서 도시된 바와 같이, 소듐 양이온이 삽입된 영역이 비교적 일정한 속도로 확장되는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1의 음극활물질과 소듐의 접촉이 일면에서만 이루어졌다는 것을 고려하면, 이와 같은 결과는 소듐 양이온의 확산이 일정한 패턴으로 균일하게 일어나고 있음을 알 수 있다.

[0133] 도 3은 본 발명의 음극활물질의 확산속도를 반복적으로 측정하여 도시한 것이다. 도 3의 (a)는 x 축을 시간(s), y 축을 확산길이(μm)로 설정하고, 3회에 걸쳐서 실시예 1의 양극활물질 내에서의 소듐 양이온의 확산속도를 도시한 것이다. 도 3의 (b)는 x 축을 시간(s), y 축을 단면적(μm^2)로 설정하고, 3회에 걸쳐서 실시예 1의 양극활물질 내에서의 소듐 양이온의 확산속도를 도시한 것이다. 도 3의 (a) 및 (b)의 결과를 종합하면, 본 발명의 음극활물질에 있어서, 소듐 양이온의 확산 시 단면적의 증가가 시간의 경과에 따라 비교적 일정하게 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 음극활물질의 균일한 결정구조 및 배향에 기인하는 것으로서, 본 발명의

음극활물질이 개선된 율속특성 뿐만 아니라 사이클 특성을 가지는 것을 의미한다. 반복된 충·방전 시에도 동일한 율속특성을 갖췄음은 본 발명의 음극활물질이 율속?성에 있어서 재현성(再現性)을 확보하였음을 의미한다.

[0135] 평가 3. 균열발생 평가

[0136] 도 4는 본 발명의 음극활물질과 비교예의 균열발생여부를 확인하기 위하여 실시간으로 TEM 촬영한 결과이다. 도 4의 (a)는 본 발명의 실시예 2의 음극활물질의 충전과정을 촬영한 것이고, 도 4의 (b)는 비교예 2의 음극활물질의 충전과정을 촬영한 것이다. 그 외의 조건은 도 2와 동일하다.

[0137] 도 4의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시예 2의 음극활물질은 600여초 만에 사실상 충전이 완료된 것을 확인할 수 있다. 다만, 최대 3000초까지 추가적인 충전이 가능하며, Sn 1당량 당 3.75 당량의 Na^+ 가 삽입될 수 있다. 도 4의 (a)를 통하여, 음극활물질에 소듐 양이온이 완전히 삽입되어도 균열이 미미함을 확인할 수 있다.

[0138] 반면, 도 4의 (b)를 참조하면, 비교예 2의 음극활물질의 경우, 3.75 당량의 Na^+ 가 삽입될 시에 표면에 현저한 균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 비교예 2에서와 같이 완충 시 발생하는 균열은 차후 방전 시 음극활물질이 결정구조를 회복하지 못하고 전해질로 용출되는 결정적인 원인 중 하나이다. 따라서, 도 4의 관찰결과를 종합하면, 본 발명의 음극활물질이 구형의 음극활물질에 비하여, 개선된 수명특성을 가짐을 알 수 있다.

[0140] 도 5는 본 발명의 비교예의 균열발생여부를 확인하기 위하여 TEM 촬영한 결과이다. 도 5의 (a)는 소듐 양이온이 삽입되기 전 본 발명의 비교예 1의 음극활물질을 촬영한 것이다. 축적은 $5\ \mu\text{m}$ 였다. 도 5의 (b)는 소듐 양이온이 삽입된 후 본 발명의 비교예 1의 음극활물질을 촬영한 것이다. 축적은 $5\ \mu\text{m}$ 였다.

[0141] 도 5의 (b)를 참조하면, 비교예 1의 음극활물질의 측면 및 하단에 일부 균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 도면 상 하단에 소듐판이 존재하는 것을 고려하면, 이와 같은 균열의 발생은 본 발명의 실시예 1 및 2에서는 관찰되지 않은 균열이다. 전술한 바와 같이, 이와 같은 실험결과는 막대형상의 직경이 $3\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 충전 시 유발되는 부피 팽창에 의해 일정 이상의 응력이 발생하여 막대형상에 균열이 발생할 수 있음을 의미한다.

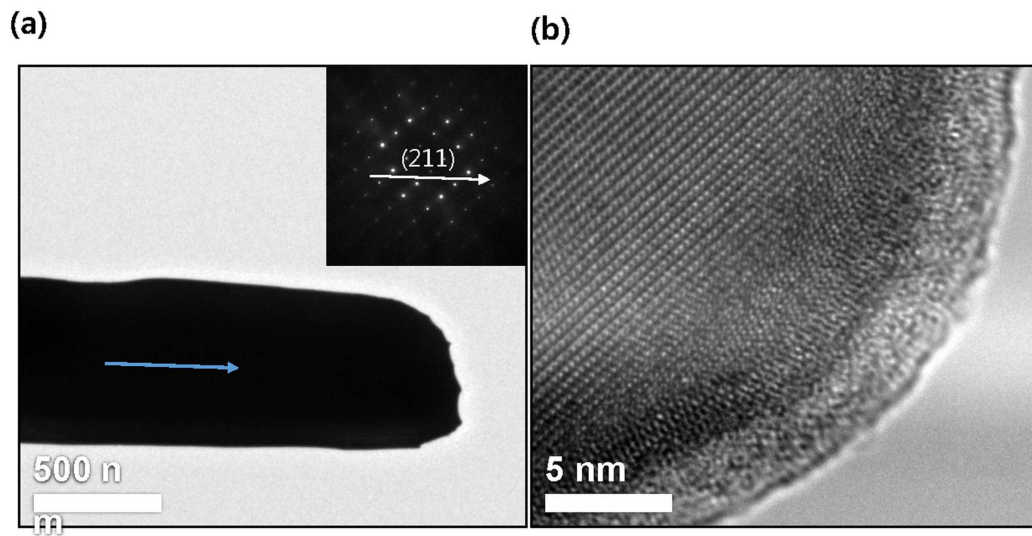
[0143] 평가 4. 내부확산 평가

[0144] 도 6은 본 발명의 음극활물질과 비교예의 내부확산정도를 비교하기 위하여, 충전도중 각각의 단면을 절삭 및 TEM 촬영한 결과이다. 충전 과정은 도 2와 동일하게 진행되었으며, 단면을 확인하고자 집속이온빔을 사용하였다. 도 6의 (a)의 상자로 표시된 부분의 음극활물질을 음극활물질의 길이방향으로 절단하여 확대도시하였으며, 도 6의 (b)의 상자로 표시된 부분의 음극활물질을 음극활물질을 절단하여 그 단면을 확대도시하였다. 도 6의 축적은 각각 $3\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ 였고, 단면촬영의 경우 축적은 각각 $400\ \text{nm}$, $3\ \mu\text{m}$ 였다.

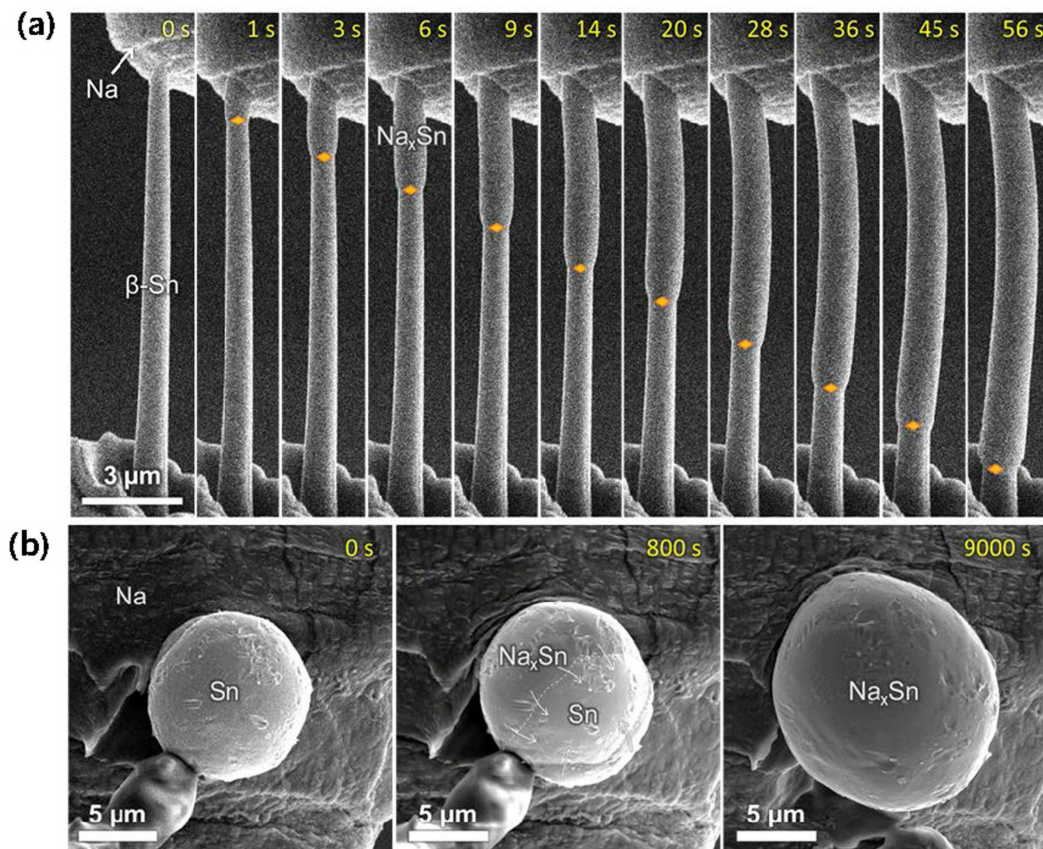
[0145] 도 6의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시예 1의 음극활물질의 경우, 그 내부까지 완전히 소듐 양이온이 삽입되는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 음극활물질이 낮은 제조단가로도 개선된 용량특성을 확보하였음을 의미한다. 반대로 도 6의 (b)를 참조하면, 9000여초의 충전에도 불구하고 비교예 2의 음극활물질의 경우, 그 내부까지 소듐 양이온의 삽입이 완전히 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는, 본 발명의 음극활물질이 향상된 율속특성뿐만 아니라, 종래에 비하여 개선된 용량특성을 가진다는 점을 의미한다.

도면

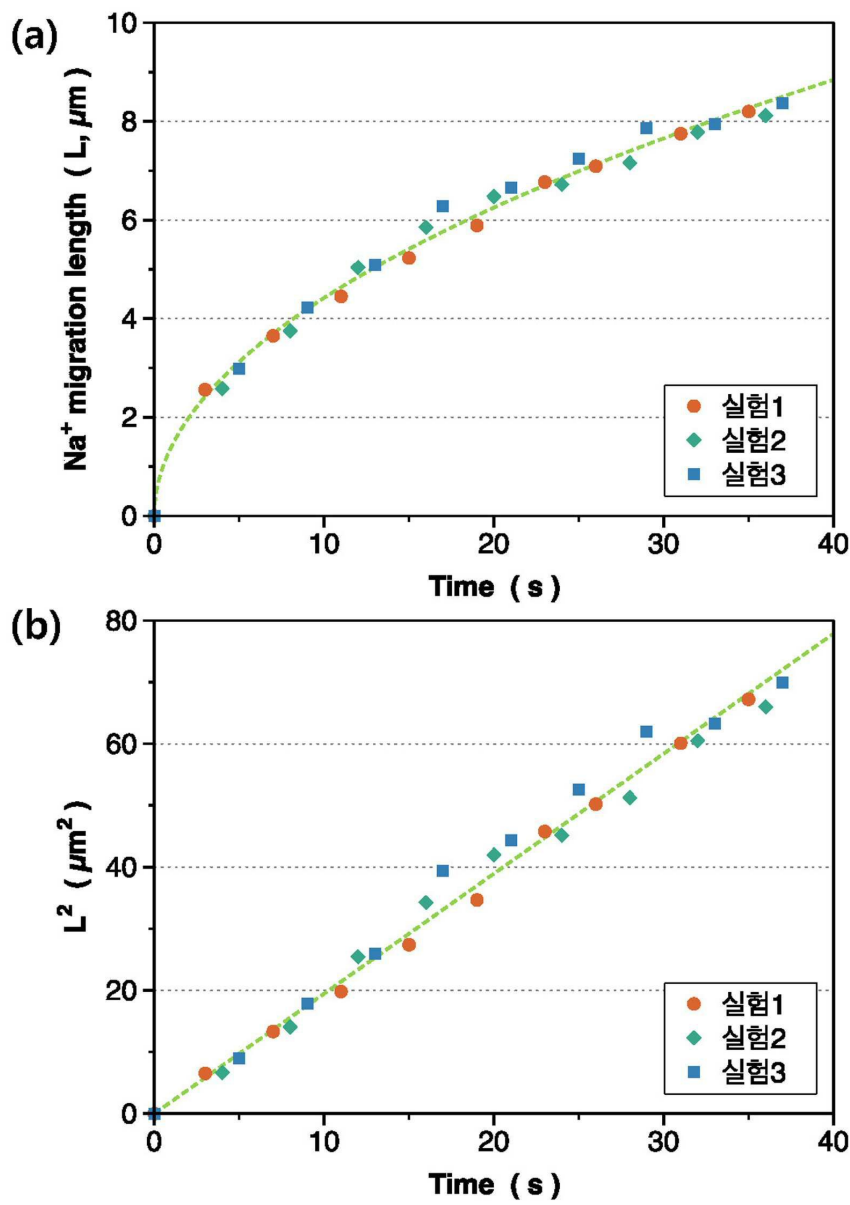
도면1



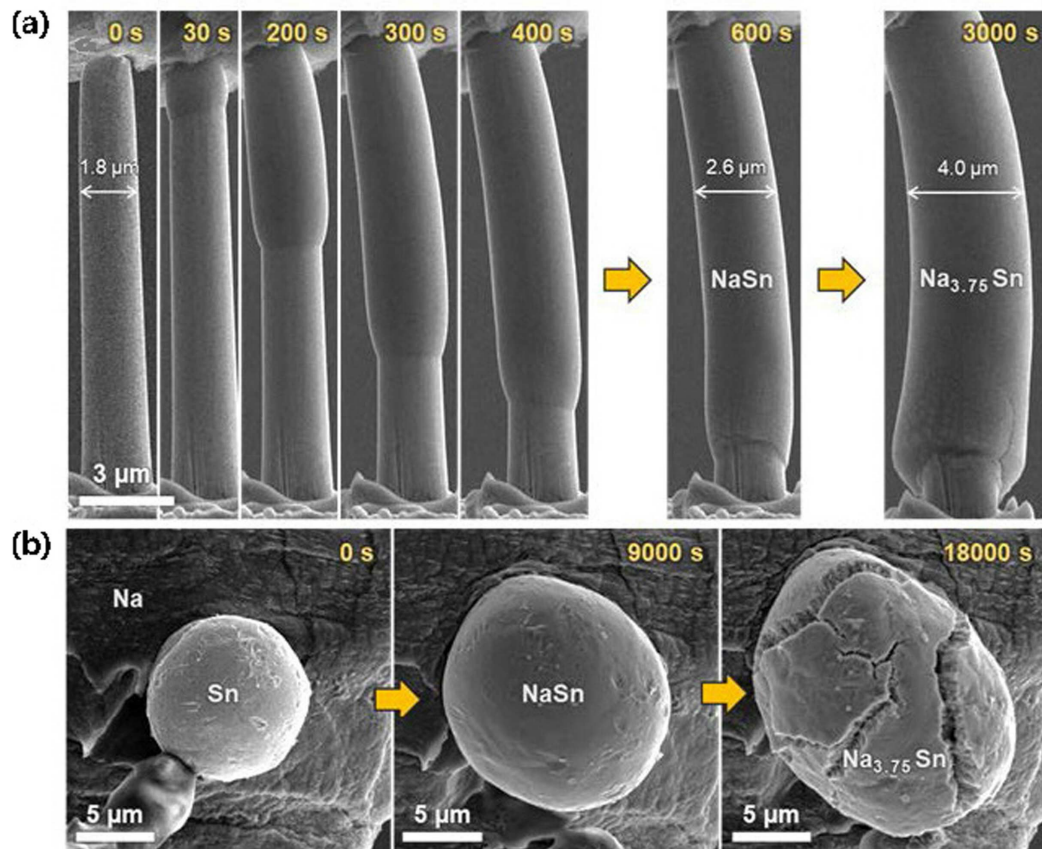
도면2



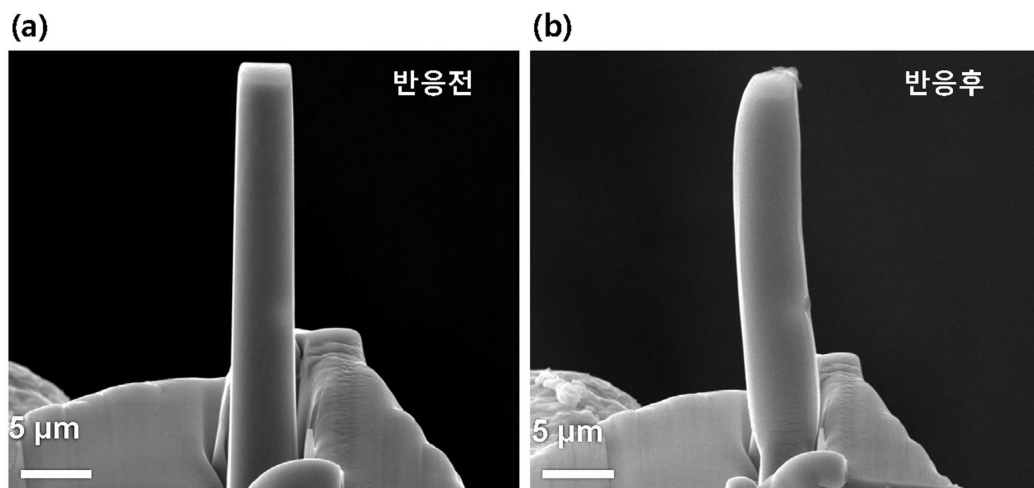
도면3



도면4



도면5



도면6

