



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147643
(43) 공개일자 2022년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01C 3/08 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01C 3/08 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7033415
(22) 출원일자(국제) 2021년11월04일
심사청구일자 2022년09월26일
(85) 번역문제출일자 2022년09월26일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2021/128648
(87) 국제공개번호 WO 2022/121570
국제공개일자 2022년06월16일
(30) 우선권주장
202011423372.7 2020년12월08일 중국(CN)

(71) 출원인
컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드
중국, 후지안 프로빈스, 닝저 시티, 자오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(72) 발명자
티안 지아루이
중국, 후지안 352100, 닝저 시티, 지아오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
구오 용성
중국, 후지안 352100, 닝저 시티, 지아오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

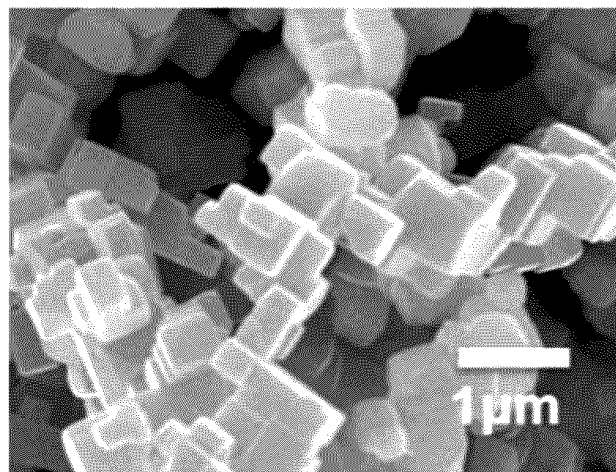
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물, 그 제조 방법, 및 관련 양극판, 이차 전지, 배터리 모
듈, 배터리 팩 및 장치

(57) 요약

본 출원의 실시예는 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물, 그 제조 방법, 및 관련 양극판, 이차 전지, 배터리 팩 및 장치에 관한 것이다. 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물은 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하고; 여기서, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태이다. 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물은 낮은 그 램 용량의 문제로 인해 나트륨 이온 배터리의 에너지 밀도가 떨어져, 나트륨 이온 배터리의 상업적 적용에 영향 을 미친다. 2차 입자는 입자의 입도 및 분체 다짐밀도를 증가시킬 수 있고, 양극판의 다짐밀도를 향상시킬 수도 있으며, 양극판의 활성 이온 수송 성능 및 전자 도전성을 동시에 개선함으로써, 이를 사용한 이차 전지의 에너지 밀도 및 배율 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/58 (2019.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

오우양 추잉

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

장 신신

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

후양 리팅

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

수 슈오지안

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

린 웬구양

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

장 진위

중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오첸 디스트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물에 있어서,
상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 2차 입자의 내각은 $150^{\circ} \sim 300^{\circ}$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 1차 입자의 곡률 반경은 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 체적 평균 입경(D_v50)은 $\geq 1 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 5

제1항에 있어서,
600 MPa의 압력 하에서 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 $1.7 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 $AxM^1[M^2(\text{CN})_6]_y$ 를 포함하고,
A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며;
 M^1 은 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되고;
 M^2 는 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며;
 $1.5 \leq x \leq 2$ 이고;
 $0.6 \leq y \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 7

제1항에 있어서,
12 MPa의 압력 하에서 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항은 $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 140 mAh/g~170 mAh/g인 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물.

청구항 9

전이 금속 양이온을 포함하는 제1 용액을 제공하되, 상기 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 ≥ 0.1 mol/L인 단계(S1);

전이 금속 시아네이트를 포함하는 A염의 제2 용액을 제공하되, 상기 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 ≥ 0.1 mol/L이고, A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되는 단계(S2);

교반 조건 하에서, 10 cm/s~100 m/s의 유속으로 0.5 h~48 h의 시간 동안, 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액 중 하나를 다른 하나에 첨가하여 혼합하고, 공동 침전 화학 반응을 발생하여, 현탁액을 얻되; 상기 하나의 용액의 온도는 10℃~40℃이며, 상기 다른 하나의 용액의 온도는 40℃~180℃인 단계(S3);

교반 및 40℃~180℃의 조건 하에서, 상기 현탁액을 ≥ 0.5 h 동안 에이징시키는 단계(S4);

분리, 세척, 건조시켜, 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 얻되, 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 복수의 1차 입자를 포함하며, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태인 단계(S5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

단계(S1)에서, 상기 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 0.2 mol/L~4 mol/L인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

단계(S2)에서, 상기 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 0.2 mol/L~4 mol/L인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

단계(S1)의 상기 제1 용액 또는 단계(S2)의 상기 제2 용액에 A 공급원을 더 포함하되,

A 공급원은 A의 염소산염, A의 질산염, A의 황산염, A의 수산화물, A의 포르메이트, A의 아세테이트, A의 옥살레이트, A의 인산염, A의 과염소산염, A의 벤조에이트, A의 시트르산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

단계(S1)의 상기 제1 용액 또는 단계(S2)의 상기 제2 용액에 황산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

단계(S3)에서, 상기 혼합의 유속은 50 cm/s~10 m/s인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

단계(S3)에서, 상기 혼합의 시간은 1 h~24 h인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

단계(S3)에서, 상기 다른 하나의 용액의 온도는 60℃~140℃인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

단계(S4)에서, 상기 에이징의 온도는 60℃~140℃이고; 및/또는,

단계(S4)에서, 상기 에이징의 시간은 1 h~24 h인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

양극 재료를 포함하되, 상기 양극 재료는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물 또는 제9항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 얻은 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극판.

청구항 19

제18항에 따른 양극판을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 20

제19항에 따른 이차 전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 모듈.

청구항 21

제19항에 따른 이차 전지, 또는 제20항에 따른 배터리 모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 팩.

청구항 22

제19항에 따른 이차 전지, 제20항에 따른 배터리 모듈, 또는 제21항에 따른 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2020년 12월 8일에 출원된 명칭이 "프리시안 블루계 전이 금속 시안화물, 그 제조 방법, 및 관련 양극판, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치"인 중국특허출원 202011423372.7의 우선권을 주장하고, 해당 출원의 모든 내용은 원용을 통해 본 명세서에 결합된다.

[0002] 본 출원은 에너지 저장 장치 기술 분야에 속하고, 구체적으로 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물, 그 제조 방법, 및 관련 양극판, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 몇 년 동안, 리튬 이온 배터리가 전 세계적으로 신에너지 자동차 및 전기화학 에너지 저장과 같은 신형 분야에서 대규모로 보급됨에 따라, 리튬 및 예컨대 코발트, 니켈과 같은 기타 귀금속 자원 풍도는 점차 우려를 불러일으키고 있다. 이는 수요가 급격히 증가하여 이러한 자원의 매장량이 줄어 들거나, 추출 또는 채굴 비용이 현저하게 증가할 수 있기 때문이다. 따라서, 낮은 에너지 저장 비용을 달성하는 자원이 풍부한 새로운 전기화학 에너지 시스템의 연구가 점차 관심을 받고 있다.

[0004] 나트륨 이온 배터리를 비롯한 기타 시스템의 이차 전지는 리튬 이온 배터리의 에너지 저장 원리와 유사하나, 차이점은 충전 사이클 동안 양극 및 음극에서 왕복 이동하는 이온은 리튬 이온에서 나트륨 이온과 같은 활성 이

온으로 변환된다는 점이다. 나트륨 원소는 풍부하기에, 잠재적인 넓은 응용 전망을 갖고, 특히 저속 전기 자동차, 대규모 에너지 저장 분야에서 비교적 큰 잠재적 응용 가치를 갖는다.

[0005] 양극 재료는 나트륨 이온 배터리와 같은 이차 전지의 가장 중요한 구성 부분이다. 나트륨 이온 배터리의 산업화를 위한 대안적인 양극 재료는 주로 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물, 층상 전이 금속 산화물, 폴리아니온 산화물 등을 포함한다. 기타 양극 재료 대비, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 저비용, 고비용량, 제조가 편리한 3가지 핵심 산업적 우세를 가지고 있고, 가장 산업화 전망을 가지고 있다. 그러나, 일반적으로 사용되는 리튬 이온 배터리의 양극 재료에 비해, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 여전히 낮은 그래프 용량 문제가 존재하여, 나트륨 이온 배터리의 에너지 밀도가 떨어지고, 나트륨 이온 배터리의 상업적 적용에 영향을 미친다.

발명의 내용

[0006] 본 출원의 제1양태는 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 제공하고; 여기서, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태이다.

[0007] 본 출원의 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 복수의 구형 또는 준구형 형태의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하여, 입자의 입도 및 분체 다짐밀도를 증가시킬 수 있고, 양극판의 다짐밀도를 향상시킬 수도 있으며, 양극판의 활성 이온 수송 성능 및 전자 도전성을 동시에 개선함으로써, 이를 사용한 이차 전지의 에너지 밀도 및 배율 성능을 향상시킬 수 있다.

[0008] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 2차 입자의 내각은 $150^{\circ} \sim 300^{\circ}$ 이고; 선택적으로 $180^{\circ} \sim 270^{\circ}$, 또는 $200^{\circ} \sim 250^{\circ}$ 이다. 입자 표면에 둔각이 비교적 많은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 입자와 입자의 상호 접촉 면적 증가에 도움이 되어, 전극판의 다짐밀도가 향상되도록 함으로써, 배터리의 에너지 밀도 및 배율 성능을 개선한다.

[0009] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 2차 입자에서, 1차 입자의 곡률 반경은 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 이고; 선택적으로 $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$, 또는 $0.8 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 이다. 적절한 곡률 반경은 전극판의 다짐밀도 향상을 도움으로써, 배터리의 배율 성능 및 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

[0010] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 체적 평균 입경(D_{50})은 $\geq 1 \mu\text{m}$ 이고; 선택적으로 $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, 또는 $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 이다. 적절한 입경 범위는 전극판의 다짐밀도 향상에 도움이 되므로, 배터리의 에너지 밀도와 배율 성능 향상에 도움이 된다.

[0011] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 600 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐 밀도는 $1.7 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 이고; 선택적으로 $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 이다. 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 커서, 입자와 도전제의 접촉에 도움이 되고, 전극판 다짐밀도의 향상도 도움으로써, 배터리의 에너지 밀도 및 배율 성능을 향상시킨다.

[0012] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 $A_xM^1[M^2(\text{CN})_6]_y$ 를 포함하고, 여기서, A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며; M^1 은 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되고; M^2 는 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며; $1.5 \leq x \leq 2$ 이고; $0.6 \leq y \leq 1$ 이다. 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 결합 정도가 비교적 작아, 그래프 용량이 높을수록, 배터리의 에너지 밀도를 더 향상시킬 수 있다.

[0013] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 12 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항은 $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 이고; 선택적으로 $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 분체 비저항이 적절한 범위 내에 있을 경우, 배터리의 배율 성능을 개선할 수 있다.

[0014] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 $140 \text{ mAh/g} \sim 170 \text{ mAh/g}$ 이고; 선택적으로 $150 \text{ mAh/g} \sim 165 \text{ mAh/g}$ 이다. 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량이 비교적 커서, 배터리의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

[0015] 본 출원의 제2양태는

[0016] 전이 금속 양이온을 포함하는 제1 용액을 제공하되, 상기 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 $\geq 0.1 \text{ mol/L}$ 인 단계(S1);

- [0017] 전이 금속 시아네이트를 포함하는 A염의 제2 용액을 제공하되, 상기 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 $\geq 0.1 \text{ mol/L}$ 이고, A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되는 단계(S2);
- [0018] 교반 조건 하에서, $10 \text{ cm/s} \sim 100 \text{ m/s}$ 의 유속으로 $0.5 \text{ h} \sim 48 \text{ h}$ 의 시간 동안, 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액 중 하나를 다른 하나에 첨가하여 혼합하고, 공동 침전 화학 반응을 발생하여, 현탁액을 얻되; 상기 하나의 용액의 온도는 $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 이며, 다른 하나의 용액의 온도는 $40^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 인 단계(S3);
- [0019] 교반 및 $40^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 의 조건 하에서, 상기 현탁액을 $\geq 0.5 \text{ h}$ 동안 에이징시키는 단계(S4);
- [0020] 분리, 세척, 건조시켜, 상기 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물을 얻되, 상기 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물은 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 복수의 1차 입자를 포함하며, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태인 단계(S5)를 포함하는 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 제1 용액 및 제2 용액에서, 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도가 너무 크면, 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 수율을 높이고, 생산 원가를 낮출 수 있다.
- [0022] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S1)에서 상술한 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 $0.2 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$ 이고; 선택적으로 $0.3 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ 이다.
- [0023] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S2)에서 상술한 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 $0.2 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$ 이고; 선택적으로 $0.3 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ 이다.
- [0024] 제1 용액의 전이 금속 양이온과 제2 용액의 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 적절한 범위 내에 있으면, 안정적인 농도를 유지하여 반응을 수행하도록 결정 농도가 열역학적으로 포화 용해도보다 작도록 하여 액상을 나타내어, 본 출원의 상술한 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물을 얻을 수 있다.
- [0025] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S1)에서 상술한 제1 용액 또는 단계(S2)에서 상술한 제2 용액에 A 공급원을 더 포함하되, 여기서, A 공급원은 A의 염소산염, A의 질산염, A의 황산염, A의 수산화물, A의 포르메이트, A의 아세테이트, A의 옥살레이트, A의 인산염, A의 과염소산염, A의 벤조에이트, A의 시트르산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되고; 선택적으로, A 공급원은 A의 염소산염, A의 질산염, A의 황산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다.
- [0026] A 공급원의 첨가는 A가 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 골격으로 이동하는 것을 촉진할 수 있어, 완전한 산물 구조에 유리하고, 따라서 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량을 향상시킴으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0027] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S1)에서 상술한 제1 용액 또는 단계(S2)에서 상술한 제2 용액에 항산화제를 포함한다. 항산화제는 반응 용액에서 전이 금속이 산화되는 것을 억제하여, 산물에 산화된 불순물이 도핑될 확률을 줄이고, 따라서 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량을 향상시킴으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0028] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상술한 혼합의 유속은 $50 \text{ cm/s} \sim 10 \text{ m/s}$ 이고; 선택적으로 $1 \text{ m/s} \sim 5 \text{ m/s}$ 이다. 이 유속 범위 내에서 혼합하고, 반응에 의해 생성된 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분산성은 비교적 우수하며, 입자 사이는 쉽게 과도하게 응집되지 않지만 과도하게 분산되지도 않아, 1차 입자가 구형을 유지하는 상태에서 2차 입자를 형성하도록 할 수 있음으로써, 전극판의 비저항을 줄이고, 전극판의 다짐 밀도를 향상시키므로, 배터리의 에너지 밀도 및 배율 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상술한 혼합의 시간은 $1 \text{ h} \sim 24 \text{ h}$ 이고; 선택적으로 $2 \text{ h} \sim 12 \text{ h}$ 이다. 이 시간 범위 내에서 혼합하여, 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물이 비교적 큰 입경을 갖도록 할 수 있음으로써, 전극판의 비저항을 줄이는 동시에, 전극판의 다짐밀도를 향상시키므로, 배터리의 에너지 밀도 및 배율 성능을 향상시키는데 도움이 된다.
- [0030] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상술한 다른 하나의 용액의 온도는 $60^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 이고; 선택적으로 $70^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 이다. 용액의 온도를 제어하여 산물의 화학식에서 금속(A) 및 전이 금속(M2) 함량을 증가시켜, 결정 구조를 더욱 완전하게 하고, 결함을 줄일 수 있으며, 따라서 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물이 더 높은 그램 용량을 나타내도록 함으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0031] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 온도는 $60^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 이고; 선택적으로 70°C

~110℃이다. 이 온도 범위 내에서 에이징시켜, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량 및 배터리의 에너지 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다. 나아가, 배터리의 배율 성능도 향상된다.

- [0032] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 시간은 1 h~24 h이고; 선택적으로 2 h~12 h이다. 이 시간 범위 내에서 에이징시키면, 산물 화학식에서 Na 함량 비율을 향상시킬 수 있음으로써, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량 및 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0033] 본 출원의 제3양태는 양극 재료를 포함하되, 상기 양극 재료는 본 출원의 제1양태에 따른 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 또는 본 출원의 제2양태에 따른 제조 방법에 의해 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 포함하는 양극판을 제공한다.
- [0034] 본 출원의 양극판은 본 출원의 양극 재료를 사용하였기에, 이를 사용한 나트륨 이온 배터리가 비교적 높은 에너지 밀도를 갖도록 할 수 있다.
- [0035] 본 출원의 제4양태는 본 출원의 제3양태에 따른 양극판을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 선택적으로, 이차 전지는 나트륨 이온 배터리이다.
- [0036] 본 출원의 이차 전지는 본 출원의 양극판을 사용하였기에, 비교적 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [0037] 본 출원의 제5양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다.
- [0038] 본 출원의 제6양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지, 또는 본 출원의 제5양태에 따른 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다.
- [0039] 본 출원의 제7양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지, 본 출원의 제5양태에 따른 배터리 모듈, 또는 본 출원의 제6양태에 따른 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 장치를 제공한다.
- [0040] 본 출원의 배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치는 본 출원에 따른 이차 전지를 포함하므로, 적어도 상기 이차 전지와 동일하거나 유사한 기술적 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 본 발명의 실시예의 기술 방안을 더욱 명백하게 설명하기 위해, 이하 본 출원의 실시예에 필요한 첨부 도면을 간단히 설명하도록 하고, 이하 설명하는 첨부 도면은 본 출원의 일부 실시형태에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 있어서, 창조적인 노동을 들이지 않는 전제하에서 첨부 도면에 기초하여 다른 첨부 도면을 얻을 수 있는 것은 자명한 것이다.
- 도 1은 비교예 1에서 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 실시예 1에서 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1에서 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 이온 연마 단면의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 2차 입자의 내각의 개략도이다.
- 도 5는 실시예 1에서 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 X선 회절(XRD) 사진이고, 결과는 재료가 전형적인 단사정상(Monoclinic)을 이루는 것을 나타낸다.
- 도 6은 이차 전지의 일 실시형태의 개략도이다.
- 도 7은 도 6의 분해도이다.
- 도 8은 배터리 모듈의 일 실시형태의 개략도이다.
- 도 9는 배터리 팩의 일 실시형태의 개략도이다.
- 도 10은 도 9의 분해도이다.
- 도 11은 이차 전지를 전원으로 사용하는 장치의 일 실시형태의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 출원의 발명 목적, 기술 방안 및 유익한 기술 효과를 더욱 명백하게 하기 위해, 이하 실시예에 결부하여, 본

출원을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 본 명세서에서 설명하는 실시예는 단지 본 출원을 해석하기 위한 것이고, 본 출원을 한정하고자 하는 것이 아님을 이해해야 한다.

[0043] 간결을 위해, 본 명세서에서 단지 일부 수치의 범위만 명백하게 개시하였다. 그러나, 임의의 하한은 임의의 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있고; 임의의 하한은 다른 하한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있으며, 마찬가지로 임의의 상한은 임의의 다른 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다. 그 외, 명백하게 기재하지는 않았으나 범위의 종점 사이의 각각의 포인트 수치 또는 단일 수치는 모두 해당 범위 내에 포함된다. 따라서 각각의 포인트 수치 또는 단일 수치는 자체의 하한 또는 상한으로서 임의의 다른 포인트 수치 또는 단일 수치와 조합되거나 다른 하한 또는 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다.

[0044] 본 명세서의 설명에서, 달리 명시되지 않는 한, "이상", "이하"는 그 수치 자체를 포함하고, "한가지 또는 여러가지"에서 "여러가지"의 의미는 두 가지 또는 두 가지 이상이다.

[0045] 본 명세서의 설명에서, 달리 명시되지 않는 한, 용어 "또는"은 포괄적이다. 예를 들어, 문구 "A 또는 B"는 "A, B, 또는 A 및 B 양자"를 나타낸다. 더욱 구체적으로, 이하 임의의 조건은 모두 조건 "A 또는 B"를 충족시킨다는 것은, A는 진실(또는 존재)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음)이며; A는 거짓(또는 존재하지 않음)이지만 B는 진실(또는 존재)이거나; A 및 B는 모두 진실(또는 존재)인 것을 의미한다.

[0046] 본 출원의 상술한 발명 내용은 본 출원 중 각 개시된 실시형태 또는 각 구현 형태를 설명하고자 하는 것이 아니다. 이하의 설명은 예시적 실시형태를 더욱 구체적으로 예를 들어 설명한다. 명세서 전반의 여러 설명을 거쳐, 일련의 실시예를 통해 지도를 제공하였고, 이러한 실시예는 각종 조합의 형태로 사용될 수 있다. 각 예시에서 대표적인 그룹을 예로 들었고, 철저히 해석하는 것으로 이해해서는 아니된다.

[0047] 발명자는 연구를 거쳐, 기존의 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 입자가 작고, 분체 다짐밀도가 낮으며, 도전성이 열악한 문제로 인해, 이차 전지의 에너지 밀도가 낮고, 이차 전지의 생산 난이도도 증가하며, 설비에 대한 요구가 높다. 이 현상을 초래하는 주요 원인은 공동 침전 반응 단계에서 얻은 산물 형태가 일반적으로 입방체로 되어 있어, 전극판의 활물질 입자와 입자 사이의 틈이 커서 충전되기 어렵고, 활물질 입자와 도전제 입자 사이의 연결이 긴밀하지 않기 때문이다. 따라서, 입자와 입자 사이의 접촉을 강화하고, 틈을 감소시키는 것은 나트륨 이온 배터리와 같은 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키는 핵심이다.

[0048] 따라서, 본 발명자는 더욱 많은 연구를 거쳐, 본 출원의 제1양태에서 복수의 1차 입자를 포함하는 2차 입자를 포함하는 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물을 제공하고; 여기서, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태이다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같다.

[0049] 본 출원에서, 1차 입자 및 2차 입자는 본 기술 분야의 공지된 의미이다. 1차 입자는 응집 상태를 형성하지 않은 입자를 지칭한다. 2차 입자는 두 개 또는 두 개 이상의 1차 입자가 모여 형성된 응집 형태의 입자이다. 1차 입자와 2차 입자, 및 입자 형태는 주사 전자 현미경으로 촬영한 SEM 사진을 사용하여 쉽게 구분할 수 있다.

[0050] 발명자는 연구를 거쳐, 독립적으로 분산된 1차 입자에 비해, 2차 입자의 입도는 증가하고, 2차 입자 중 1차 입자 사이는 피상 직접 접촉이므로, 접촉이 더욱 긴밀한 것을 발견하였다. 구형 또는 준구형 형태의 1차 입자가 제공하는 곡면은 각 독립적으로 분산된 활물질 입자와 입자 사이의 접촉면을 증가시키고, 다짐 조건 하에서의 공극률은 감소되어, 공간 이용률을 향상시키며, 도 3에 도시된 바와 같다. 따라서, 본 출원의 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물을 사용하여, 비교적 높은 분체 다짐밀도 및 전극판 다짐밀도를 획득함으로써, 이차 전지의 질량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 이 외에, 활물질 입자 사이의 긴밀한 접촉은 활성 이온 고상 수송 성능을 향상시킬 수 있고, 1차 입자가 제공하는 곡면은 또한 활물질 입자로 하여금 도전제 입자(예를 들어 Super P 등)와 긴밀하게 접촉할 수 있도록 하여, 전극판의 도전성을 향상시킴으로써, 이차 전지가 비교적 높은 에너지 밀도를 획득하는 동시에 배율 성능을 개선할 수 있다.

[0051] 일부 실시형태에 있어서, 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 2차 입자의 내각은 150° ~ 300° 이고, 예를 들어 170° ~ 270° , 180° ~ 270° , 200° ~ 270° , 210° ~ 265° , 215° ~ 250° , 215° ~ 240° , 또는 200° ~ 250° 일 수 있다.

[0052] 도 4에 도시된 바와 같이, 내각은 2차 입자 표면 내측의 각도 범위이고, 2차 입자에서 다른 1차 입자와 인접하지 않은 1차 입자 표면 내측 각도, 및 인접한 1차 입자에 의해 형성된 협각 내측 각도를 포함한다. 2차 입자 내각의 예시적인 테스트 방법은 다음과 같다. ZEISS Gemini SEM 300 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여, 10k의 배율에서 후방 산란 전자 모드를 선택하고, 3개의 임의의 상이한 위치의 사진을 촬영하며; 각 사진에서 2개의 2차

입자를 무작위로 찾고, 이 2개의 2차 입자는 모두 입도가 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 D_{50} 이상인 1차 입자로 구성되며; 각각의 2차 입자의 최대 내각을 측정한다. 3장의 사진에서 6개의 2차 입자의 최대 내각의 측정값의 평균치를 취하면, 즉 2차 입자 내각이다.

[0053] 입자 표면에 둔각이 비교적 많은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은, 자체 단위 격자가 비교적 긴 배위 결합에 의해 형성된 골격이기에, 입자는 탄성을 갖는다. 또한, 입자 표면의 둔각은 입자 사이의 상호 접촉 면적을 증가시키는데 더욱 도움이 된다. 따라서, 해당 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 사용하여 전극판의 다짐 밀도를 향상시킬 수 있고, 도전성 네트워크 구조는 더욱 원활함으로써, 배터리의 에너지 밀도 및 배율 성능을 개선할 수 있다.

[0054] 일부 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 2차 입자에서, 1차 입자곡률 반경은 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ 이다. 100미크론 척도 내에서, 1차 입자의 곡률 반경이 클수록, 그 형태도 구형에 가까워진다. 선택적으로, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 1차 입자의 곡률 반경은 $0.2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m} \sim 18 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, 또는 $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0055] 곡률 반경은 일정한 직경의 원을 이용하여 피팅하고, 피팅된 원의 반경은 측정물의 곡률 반경이다. 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 1차 입자의 곡률 반경의 예시적인 테스트 방법은 다음과 같다. ZEISS Gemini SEM 300주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 10kV의 배율에서 후방 산란 전자 모드를 선택하고, 3개의 임의의 상이한 위치의 사진을 촬영하며; 각 사진에서 2개의 2차 입자를 무작위로 찾고, 이 2개의 2차 입자는 입도가 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 D_{50} 이상인 1차 입자로 구성되며; 2차 입자에서 1차 입자의 임의의 부분의 곡률 반경을 측정하고; 3장의 사진에서 6개의 2차 입자에서 1차 입자의 곡률 반경 측정값의 평균치를 취하면, 1차 입자의 곡률 반경이다.

[0056] 적절한 곡률 반경은 프러시안 블루 입자와 입자 사이의 긴밀한 맞물림에 도움이 되고, 따라서 전극판의 다짐 밀도의 향상, 이온과 전자 수송의 원활함을 도움으로써, 배터리의 배율 성능 및 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

[0057] 일부 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 체적 평균 입경은 (D_{50}) $\geq 1 \mu\text{m}$ 이다. 선택적으로, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 D_{50} 은 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$, $4 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, 또는 $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 적절한 입경 범위는 전극판의 다짐밀도의 향상에 도움이 되고, 이온 및 전자의 전도도 비교적 빠르며, 따라서 배터리의 에너지 밀도와 배율 성능의 향상에 도움이 된다.

[0058] 일부 실시형태에 있어서, 600 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 $1.7 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 이다. 선택적으로, 600 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$, $1.74 \text{ g/cm}^3 \sim 2.02 \text{ g/cm}^3$, $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$, $1.85 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$, $1.71 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$, 또는 $1.71 \text{ g/cm}^3 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 일 수 있다.

[0059] 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 커서, 입자와 도전체의 접촉을 도움으로써, 배터리의 배율 성능을 향상시킨다. 이 외에, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 전극판의 다짐밀도의 향상에도 도움이 되고, 따라서 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0060] 일부 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 $A_x M^1 M^2 (\text{CN})_y$ 를 포함하고, 여기서, A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며; M^1 은 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되고; M^2 는 Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Cr 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택되며; $1.5 \leq x \leq 2$ 이고; $0.6 \leq y \leq 1$ 이다. 여기서, x는 A의 함량을 나타내고, y는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 결합 정도를 나타낸다. A의 함량이 클수록, 결합의 정도는 적고, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 높다.

[0061] 일부 실시예에서, A는 Na, K, Zn, Li 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 하나의 예시로서, A는

Na로부터 선택된다.

- [0062] 일부 실시예에서, M^1 은 Mn, Ni, Co, Fe 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다. 하나의 예시로서, M^1 은 Mn으로부터 선택된다.
- [0063] 일부 실시예에서, M^2 는 Mn, Ni, Co, Fe 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다. 하나의 예시로서, M^2 는 Fe로부터 선택된다.
- [0064] 일부 실시예에서, $1.7 \leq x \leq 2$, $1.8 \leq x \leq 2$, 또는 $1.9 \leq x \leq 2$ 이다.
- [0065] 일부 실시예에서, $0.8 \leq y \leq 1$, $0.9 \leq y \leq 1$, 또는 $0.95 \leq y \leq 1$ 이다.
- [0066] 높은 x, y 수치는 원소 원자수가 낮아지도록 하고, 충전 과정에서 원자수가 높아질 수 있는 원소 비율은 증가하며, 따라서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 향상됨으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0067] 일부 실시형태에 있어서, 12 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항은 $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 선택적으로, 12 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항은 $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 70 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 80 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 70 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 60 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, 또는 $40 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 60 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 분체 비저항이 적절한 범위 내에 있으면, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 입자 사이의 맞물림이 긴밀하고, 전극판이 비교적 높은 이온 전도도를 획득하도록 도움으로써, 배터리의 배율 성능을 개선할 수 있음을 나타낸다.
- [0068] 일부 실시형태에 있어서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 $120 \text{ mAh/g} \sim 170 \text{ mAh/g}$ 이다. 선택적으로, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량은 $140 \text{ mAh/g} \sim 170 \text{ mAh/g}$, $145 \text{ mAh/g} \sim 165 \text{ mAh/g}$, $150 \text{ mAh/g} \sim 165 \text{ mAh/g}$, $155 \text{ mAh/g} \sim 165 \text{ mAh/g}$, 또는 $155 \text{ mAh/g} \sim 160 \text{ mAh/g}$ 이다. 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량이 비교적 커서, 배터리의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.
- [0069] 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 체적 평균 입경(D_{50})은 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어, 레이저 회절 입도 분석법이다. 예시로서, 표준 GB/T 19077.1-2016을 참조하고, 레이저 입도 분석기(예를 들어 Malvern Master Size 3000)를 사용하여 측정할 수 있다. 테스트에서, 매질은 예를 들어 물이고, 흰광도는 예를 들어 1.567이다. 여기서, D_{50} 은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 누적 체적 분포 백분율이 50%에 도달할 경우에 대응되는 입경이다.
- [0070] 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도는 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어 표준 GB/T24533-2009를 참조하고, 전자 압력 시험기(예를 들어 UTM7305형)를 사용하여 측정한다. 예시적인 테스트 방법은 다음과 같다. 1 g의 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 샘플을 칭량하고, 바닥 면적이 1.327 cm^2 인 몰드에 넣으며, 600 MPa까지 가압하고, 30 s 동안 압력을 유지한 후, 해제하며, 10 s 동안 유지한 후, 600 MPa의 압력 하에서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 다짐밀도를 기록하고 계산한다. 구체적으로, 버니어 캘리퍼스를 사용하여 가압 후 슬리브 외부로 노출된 상단 컬럼 높이(H_1)를 측정하고, 샘플의 다짐밀도 = $m/(S \times (H_1 - H_0))$ 를 계산할 수 있으며, 여기서,
- [0071] m: 샘플 질량;
- [0072] H_1 : 샘플이 다져진 후 슬리브 외부로 노출된 상단 컬럼의 높이;
- [0073] H_0 : 샘플을 넣지 않은 경우 슬리브 외부에 노출된 상단 컬럼의 높이;
- [0074] S: 상단 컬럼의 횡단면적이다.
- [0075] 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 화학적 조성은 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어 유도 결합 플라즈마 분광계 ICP(예를 들어 Spectroblue형)는 샘플의 재료에서 각 원소가 차지하는 비율을 측정한다.
- [0076] 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항은 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어 GB/T 30835-2014를 참조하고, PRCD1100 분체 비저항계를 사용하여 테스트할 수 있다.

- [0077] 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량은 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예시적인 테스트 방법은 다음과 같다. 제조된 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물, 도전체(예를 들어 아세틸렌 블랙(Denka, Denka Black)), 바인더(예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema, HSV 900))를 7:2:1의 질량비에 따라 용매 N-메틸피롤리돈(NMP)에 균일하게 혼합하여, 슬러리를 제조하고; 제조된 슬러리를 알루미늄박 집전체에 코팅하며, 오븐에서 건조시킨 후 나중에 사용한다. 나트륨 금속판을 상대 전극으로, 세라믹 분리막, 1 mol/L NaPF_6 의 프로필렌 카보네이트(PC) 전해액과 함께, 아르곤 가스 보호 글로브 박스에서 2025형 버튼형 배터리로 조립된다. 얻은 버튼형 배터리를 12시간 동안 정치한 후, 청색 전기 테스트로 25℃에서, 0.1C배율로 4V가 될 때까지 정전류 충전하고, 다시 전류가 $\leq 0.05\text{C}$ 가 될 때까지 정전압 충전하며; 5분 동안 정치하고, 다시 0.1C배율의 전류로 2V가 될 때까지 정전류 방전하고, 방전 용량을 기록한다. 방전 용량과 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 질량의 비율은 제조된 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량이다.
- [0078] 본 출원의 제2양태는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제조 방법을 제공하고, 해당 제조 방법에 따라 상술한 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 제조하여 얻을 수 있다. 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제조 방법은 이하 단계를 포함한다.
- [0079] 단계(S1)에서, 전이 금속 양이온을 포함하는 제1 용액을 제공하되, 상기 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 $\geq 0.1 \text{ mol/L}$ 이다.
- [0080] 단계(S2)에서, 전이 금속 시아네이트를 포함하는 A염의 제2 용액을 제공하되, 상기 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 $\geq 0.1 \text{ mol/L}$ 이고, A는 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토금속 이온 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다.
- [0081] 단계(S3)에서, 교반 조건 하에서, 10 cm/s~100 m/s의 유속으로 0.5 h~48 h의 시간 동안, 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액 중 하나를 다른 하나에 첨가하여 혼합하고, 공동 침전 화학 반응을 발생하여, 현탁액을 얻되; 여기서, 상기 하나의 용액의 온도는 10℃~40℃이며, 다른 하나의 용액의 온도는 40℃~180℃이다.
- [0082] 단계(S4)에서, 교반 및 40℃~180℃의 조건 하에서, 상기 현탁액을 $\geq 0.5 \text{ h}$ 동안 에이징시키고;
- [0083] 단계(S5)에서, 분리, 세척, 건조시켜, 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 얻되; 여기서, 상기 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 2차 입자를 포함하고, 상기 2차 입자는 복수의 1차 입자를 포함하며, 상기 1차 입자는 구형 또는 준구형 형태이다.
- [0084] 단계(S1)에서, 전이 금속 양이온을 제공하는 물질은 전이 금속 염소산염, 전이 금속 질산염, 전이 금속 황산염, 전이 금속 수산화물, 전이 금속 포르메이트, 전이 금속 아세테이트, 전이 금속 옥살레이트, 전이 금속 인산염, 전이 금속 아인산염, 전이 금속 아황산염, 전이 금속 티오황산염, 전이 금속 과염소산염, 전이 금속 벤조에이트, 전이 금속 시트르산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 선택적으로, 전이 금속 공급원은 전이 금속 염소산염, 전이 금속 질산염, 전이 금속 황산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다. 여기서 전이 금속은 M^1 일 수 있다. 구체적인 예시로서, 전이 금속 양이온을 제공하는 물질은 염화망간, 황산망간, 질산망간, 염화니켈, 황산니켈, 질산니켈, 염화코발트, 황산코발트 및 질산코발트 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.
- [0085] 일부 실시형태에 있어서, 제1 용액에서 전이 금속 양이온 농도는 0.2 mol/L~4 mol/L이다. 선택적으로, 제1 용액에서 전이 금속 양이온의 농도는 0.25 mol/L~3.5 mol/L, 0.3 mol/L~3 mol/L, 0.2 mol/L~2 mol/L, 0.35 mol/L~2 mol/L, 또는 0.4 mol/L~1 mol/L이다.
- [0086] 단계(S2)에서, 전이 금속 시아네이트의 전이 금속은 M^2 일 수 있다. 예를 들어, 전이 금속 시아네이트는 페리시아네이트, 망간 시아네이트, 코발트 시아네이트, 니켈 시아네이트 및 구리 시아네이트 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. A는 본 명세서에 설명된 금속일 수 있다. 예시로서, 전이 금속 시아네이트의 A염은 페리시아나트륨, 페리시아칼륨, 페로시아나트륨, 페로시아리튬, 나트륨 니켈 시안화물, 아연 코발트 시안화물, 칼륨 코발트 시안화물 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.
- [0087] 일부 실시형태에 있어서, 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 0.2 mol/L~4 mol/L이다. 선택적으로, 제2 용액에서 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 0.25 mol/L~3.5 mol/L, 0.3 mol/L~3 mol/L, 0.2 mol/L~2 mol/L, 0.35 mol/L~2 mol/L, 또는 0.4 mol/L~1 mol/L이다.

- [0088] 제1 용액 및 제2 용액의 용매는 각각 독립적으로 물, 중수, 아세토니트릴, 아디포니트릴, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 아세톤, 글리세롤, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 제1 용액 및 제2 용액의 용매는 탈이온수와 같은 물로부터 선택될 수 있다.
- [0089] 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도가 비교적 크면, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 수율을 높이고, 생산 원가를 낮출 수 있다. 특히, 제1 용액의 전이 금속 양이온 및 제2 용액의 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도가 적절한 범위 내에 있을 경우, 안정적인 농도를 유지하여 반응을 수행하도록 반응에 의해 생성된 결정의 농도가 열역학적으로 포화 용해도보다 작도록 하여 액상을 나타내어, 본 출원의 상술한 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 얻을 수 있다.
- [0090] 일부 실시형태에 있어서, 제1 용액 또는 제2 용액에 선택적으로 A 공급원을 더 포함한다. A 공급원은 A의 염소산염, A의 질산염, A의 황산염, A의 수산화물, A의 포르메이트, A의 아세테이트, A의 옥살레이트, A의 인산염, A의 과염소산염, A의 벤조에이트, A의 시트르산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다. 선택적으로, A 공급원은 A의 염소산염, A의 질산염, A의 황산염 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택된다.
- [0091] 일부 실시형태에 있어서, 제1 용액 또는 제2 용액에 첨가되는 A 공급원의 농도는 0.05 mol/L~10 mol/L이고; 선택적으로 0.05 mol/L~5 mol/L, 1 mol/L~5 mol/L, 3 mol/L~8 mol/L, 2 mol/L~6 mol/L, 4 mol/L~9 mol/L, 또는 4 mol/L~7 mol/L이다.
- [0092] A 공급원의 첨가는 A가 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 골격으로 이동하는 것을 촉진할 수 있어, 완전한 산물 구조에 유리하고, 따라서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량을 향상시킴으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0093] 일부 실시형태에 있어서, 제1 용액 또는 제2 용액에 항산화제를 포함한다. 예시로서, 항산화제는 아스코르브산, 아스코르브산나트륨, 티오황산, 티오황산나트륨, 시트르산, 시트르산나트륨으로부터 선택될 수 있다. 항산화제는 반응 용액에서 전이 금속이 산화되는 것을 억제하여, 산물에 산화된 불순물이 도핑될 확률을 줄이고, 따라서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량을 향상시킴으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0094] 단계(S3)에서, 임의의 설비 및 방법을 사용하여 제1 용액 및 제2 용액 중 하나를 다른 하나에 첨가하는 유속 및 시간을 조절 및 제어할 수 있다. 예시로서, 직경이 0.3 mm~2 mm인 주사기, 연동 펌프 또는 자동 시료 주입기를 사용할 수 있다. 혼합 시간, 유속과 주입관 직경 사이의 관계를 계산하여, 특정 유속 및 특정 시간 조건 하에서 용액의 혼합을 수행한다.
- [0095] 용액의 혼합 순서는 산물의 물리적 특성에 영향을 미칠 수 있고, 예를 들어 제2 용액을 제1 용액에 첨가하는 경우에 비해 제1 용액을 제2 용액에 첨가하여, 얻은 2차 입자의 내각은 줄어들지만, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료의 D_{50} 은 증가하며, 분체 비저항도 향상될 수 있다.
- [0096] 일부 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상술한 혼합의 유속은 10 cm/s~20 m/s이다. 선택적으로, 단계(S3)에서 상술한 상기 혼합 유속은 50 cm/s~20 m/s, 10 cm/s~10 m/s, 50 cm/s~10 m/s, 50 cm/s~5 m/s, 1 m/s~8 m/s, 1 m/s~5 m/s, 2 m/s~5 m/s, 또는 50 cm/s~2 m/s이다. 적절한 유속 범위 내에서, 액체에 첨가된 전이 금속 양이온 또는 전이 금속 시아네이트 음이온은 혼합액에서 일정한 국부 농도를 형성할 수 있다. 혼합 계면에서, 첨가 액체 및 액체가 첨가되는 전이 금속 양이온 또는 전이 금속 시아네이트 음이온 농도는 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 포화도를 초과하고, 과포화도가 비교적 크기에, 핵을 형성하는 경향이 있다. 핵 형성이 발생하는 순간, 비교적 빠른 유속을 이용하여 결정핵을 혼합액에 신속하게 분산시켜, 최종 입자의 분산성을 향상시키고, 입자 사이는 과응집되지 않지만 과분산되지 않아, 1차 입자가 구형을 유지하는 상태에서 2차 입자를 형성하도록 할 수 있다. 따라서, 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 적합한 입도 분포 및 형태를 가져, 전극판의 다짐밀도를 향상시키는데 도움이 되고, 전극판의 비저항을 줄이며, 따라서 배터리의 에너지 밀도를 개선하는데 도움이 된다.
- [0097] 일부 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상술한 혼합의 시간은 1 h~24 h이다. 선택적으로, 단계(S3)에서 상술한 혼합의 시간은 4 h~20 h, 6 h~12 h, 2 h~12 h, 0.5 h~10 h, 5 h~15 h, 8 h~24 h, 10 h~48 h, 또는 1 h~4 h이다. 적절한 혼합 시간 범위 내에서, 결정립은 과포화 상태에서 더 성장하여, 비교적 큰 입경을 얻음으로써, 전극판의 비저항을 줄여, 배터리의 그램 용량을 개선하고, 전극판의 다짐밀도 및 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

- [0098] 일부 실시형태에 있어서, 단계(S3)에서 상기 다른 하나의 용액의 온도는 60℃~140℃이다. 선택적으로, 단계(S3)에서 상술한 다른 하나의 용액의 온도는 60℃~120℃, 70℃~110℃, 또는 80℃~100℃이다. 용액의 온도를 제어하여 산물의 화학식에서 금속(A) 및 전이 금속(M2)의 함량을 증가시켜, 결정 구조를 더욱 완전하게 하고, 결합을 줄일 수 있으며, 따라서 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물이 더 높은 그래프 용량을 나타내도록 함으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0099] 일부 실시형태에 있어서, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 온도는 60℃~140℃이다. 선택적으로, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 온도는 60℃~120℃, 70℃~110℃, 또는 80℃~100℃이다.
- [0100] 일부 실시형태에 있어서, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 시간은 1 h~24 h이다. 선택적으로, 단계(S4)에서 상술한 에이징의 시간은 2 h~12 h, 5 h~15 h, 8 h~20 h, 10 h~15 h, 또는 6 h~12 h이다.
- [0101] 적절한 에이징 온도 및 시간 범위 내에서, 침전 산물은 개질되어, 더 많은 Na원소가 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 구조에 진입하여, 산물 중 Na의 비율을 향상시킴으로써, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그래프 용량 및 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0102] 단계(S5)의 분리, 세척, 건조는 본 기술 분야의 공지된 수단을 사용할 수 있다. 예시로서, 침출법을 이용하여 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 산물을 반응 용액에서 분리한다. 세척은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 산물을 탈이온수로 3~5회 세척하고, 무수 에탄올로 1~5회 세척할 수 있다. 건조는 120℃~180℃의 진공 건조 오븐에서 12~48시간 동안 건조할 수 있다.
- [0103] 성공적으로 합성된 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물은 전형적인 단사정상(Monoclinic)이고, 도 5에 도시된 바와 같다.
- [0104] 본 출원의 제3양태는 양극 재료를 포함하되, 상기 양극 재료는 본 출원의 임의의 한가지 또는 여러 가지 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 포함하는 양극판을 제공한다.
- [0105] 본 출원의 양극판은 본 출원의 양극 재료를 사용하였기에, 이를 사용한 나트륨 이온 배터리가 비교적 높은 에너지 밀도를 갖도록 할 수 있다. 나아가, 나트륨 이온 배터리는 비교적 높은 배율 성능을 견비할 수도 있다.
- [0106] 본 출원의 양극판은 양극 집전체 및 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 마련되고 양극 재료를 포함하는 양극 필름층을 포함한다. 하나의 예시로서의 양극판에서, 양극 집전체는 그 두께 방향에서 대향하는 두 개의 표면을 갖고, 양극 필름층은 양극 집전체의 두 개의 대향 표면의 임의의 하나 또는 양자에 적층되어 마련될 수 있다.
- [0107] 본 출원의 양극판에서, 상기 양극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 박을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 금속 재료(알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 고분자 기판 상에 마련하여 형성될 수 있다.
- [0108] 본 출원의 양극판에서, 양극 필름층은 양극 재료를 포함하고, 양극 재료는 본 출원의 임의의 한가지 또는 여러 가지 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물을 포함한다.
- [0109] 일부 실시형태에 있어서, 양극 재료는 나트륨 이온 배터리 양극에 사용되는 다른 양극 활물질을 더 포함할 수 있다. 다른 양극 활물질의 예시는 $\text{Na}_{0.9}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, NaMnO_2 , NaFeO_2 , NaCoO_2 , $\text{NaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 와 같은 층상 금속 산화물, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NaFePO_4 , $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과 같은 폴리아니온 양극 재료를 포함할 수 있다.
- [0110] 본 출원의 이차 전지에서, 상기 양극 필름층은 일반적으로 양극 재료 및 선택적으로 바인더와 선택적으로 도전제를 포함하고, 일반적으로 양극 슬러리에 의해 코팅되며, 건조, 냉각 압착을 거쳐 형성된다. 양극 슬러리는 일반적으로 양극 활물질 및 선택적으로 도전제 및 바인더 등을 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)일 수 있다.
- [0111] 양극 필름층의 바인더는 양극에 사용되는 본 기술 분야의 공지된 바인더를 사용할 수 있다. 예시로서, 양극 필름층에 사용되는 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 아크릴로니트릴 다중 공중합체(LA133) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.
- [0112] 일부 실시형태에 있어서, 양극 필름층에서 바인더가 차지하는 질량 비중은 1%~20%이고; 선택적으로 1%~10%, 2%~5%, 2%~12%, 3%~8%, 5%~10%, 5%~15%, 또는 10%~20% 등이다. 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 입도는 증가하여, 양극 슬러리의 가공 성능을 개선할 수 있고, 전극판이 비교적 높은 접착력을 획득하도록 하는 동시에 바인더 용량을 줄일 수 있음으로써, 이차 전지의 에너지 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0113] 양극 필름층의 도전체는 양극에 사용되는 본 기술 분야의 공지된 도전체를 사용할 수 있다. 예시로서, 양극 필름층에 사용되는 도전체는 초전도 탄소, 카본 블랙(예를 들어 Super P, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙), 탄소점, 탄소나노튜브, 그래핀 및 탄소나노섬유 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.
- [0114] 일부 실시형태에 있어서, 양극 필름층에서 도전체가 차지하는 질량 비중은 1%~20%이고; 선택적으로 1%~10%, 2%~5%, 2%~12%, 3%~8%, 5%~10%, 5%~15%, 또는 10%~20% 등이다. 본 출원에서, 프러시안 블루계 전이 금속 시안 화물 입자는 도전체와 긴밀하게 접촉할 수 있고, 전극판이 비교적 높은 도전성을 획득하도록 하는 동시에 도전체 용량을 줄일 수 있음으로써, 이차 전지의 배율 성능 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0115] 일부 실시형태에 있어서, 양극 필름층의 다짐밀도는 $1.2 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 이고; 예를 들어 $1.25 \text{ g/cm}^3 \sim 1.55 \text{ g/cm}^3$, $1.3 \text{ g/cm}^3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$, 또는 $1.35 \text{ g/cm}^3 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ 일 수 있다. 양극 필름층의 다짐밀도는 비교적 커서, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0116] 양극 필름층의 다짐밀도는 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야에 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어 일면이 코팅되고 냉각 압착된 양극판(양면 코팅된 전극판이면, 그 중 일면의 양극 필름층을 먼저 닦아낼 수 있음)을 취하여, 양극 필름층의 두께를 테스트한 후, 하기 방법에 따라 양극 필름층의 표면 밀도를 테스트하며, 양극 필름층의 다짐밀도=양극 필름층의 표면 밀도/양극 필름층의 두께이다.
- [0117] 양극 필름층의 표면 밀도는 본 기술 분야의 공지된 의미이고, 본 기술 분야의 공지된 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어 일면이 코팅되고 냉각 압착된 양극판(양면 코팅된 전극판이면, 그 중 일면의 양극 필름층을 먼저 닦아낼 수 있음)을 취하여, 면적이 S1인 작은 원형 조각으로 편칭하고, 중량을 칭량하여, M1로 표시한다. 다음 상술한 칭량된 양극판의 양극 필름층을 닦아내고, 양극 집전체의 중량을 칭량하여, M0으로 표시하며, 양극 필름층의 표면 밀도 = (양극판의 중량(M1) - 양극 집전체의 중량(M0))/S1이다.
- [0118] 본 출원의 제4양태는 양극판을 포함하는 이차 전지를 제공하고, 상기 양극판은 본 출원의 임의의 양극판이다.
- [0119] 본 출원의 이차 전지는 활성 이온(A)의 상이함에 따라 나트륨 이온 배터리, 마그네슘 이온 배터리, 칼륨 이온 배터리, 아연 이온 배터리, 리튬 이온 배터리와 같은 상이한 종류의 이차 전지로 구분될 수 있다.
- [0120] 본 출원의 이차 전지는 본 출원의 양극판을 사용하였기에, 비교적 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [0121] 본 출원의 이차 전지는 음극판 및 전해질을 더 포함한다. 배터리의 충방전 과정에서, 활성 이온은 양극판과 음극판 사이에서 왕복으로 삽입 및 탈리될 수 있다. 전해질은 양극판과 음극판 사이에서 이온을 전달하는 역할을 한다.
- [0122] 본 출원의 이차 전지에서, 음극판은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 하나의 표면에 마련되는 음극 필름층을 포함한다.
- [0123] 본 출원의 이차 전지에서, 음극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 박 또는 동박을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 금속 재료(알루미늄, 알루미늄 합금, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 고분자 기판 상에 마련하여 형성될 수 있다.
- [0124] 음극 필름층은 음극 재료를 포함한다. 본 출원의 이차 전지는 이차 전지에 사용될 수 있는 본 기술 분야의 공지된 음극 재료를 사용할 수 있다. 예시로서, 음극 재료는 천연 흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 실리콘계 재료, 주석계 재료 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다. 실리콘계 재료는 단체 규소, 실리콘 옥사이드, 실리콘 카본 복합물 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 주석계 재료는 단체 주석, 주석 산화물, 주석 합금 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.
- [0125] 본 출원의 이차 전지에서, 음극 필름층은 일반적으로 음극 재료 및 선택적으로 바인더, 선택적으로 도전체 및 선택적으로 다른 보조제를 포함하고, 일반적으로 음극 슬러리를 코팅 및 건조시켜 형성된다. 음극 슬러리 코팅은 일반적으로 음극 활물질 및 선택적으로 도전체 및 바인더 등을 용매에 분산시키고 균일하게 교반하여 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 탈이온수일 수 있다.
- [0126] 예시로서, 도전체는 초전도 탄소, 카본 블랙(예를 들어 Super P, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙), 탄소점, 탄소나노튜브, 그래핀 및 탄소나노섬유 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.
- [0127] 예시로서, 바인더는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리비닐리덴플루오라이드, 아크릴로니트릴 다중 공중합체 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

- [0128] 선택적으로 다른 보조제는 예를 들어 증점제(예를 들어 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC-Na), PTC 서미스터 재료 등이다.
- [0129] 본 출원의 이차 전지는 전해질의 종류에 대해 특별히 한정하지 않고, 필요에 따라 선택할 수 있다. 예를 들어, 전해질은 고체 상태 전해질 및 액체 상태 전해질(즉 전해액) 중 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [0130] 일부 실시형태에 있어서, 전해질은 전해액을 사용한다. 전해액은 전해질염 및 용매를 포함한다.
- [0131] 일부 실시형태에 있어서, 전해질염은 NaPF_6 , NaClO_4 , NaBF_4 , KPF_6 , KClO_4 , KBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{Zn}(\text{PF}_6)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 전해질염은 NaPF_6 , NaClO_4 , NaBF_4 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.
- [0132] 일부 실시형태에 있어서, 용매는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸 아세테이트(EA) 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.
- [0133] 일부 실시형태에 있어서, 전해액에 선택적으로 첨가제를 더 포함한다. 예를 들어 첨가제는 음극 막성형 첨가제를 포함할 수 있고, 양극 막성형 첨가제를 포함할 수도 있으며, 예컨대 배터리 과충전 성능을 개선하는 첨가제, 배터리 고온 성능을 개선하는 첨가제, 배터리 저온 성능을 개선하는 첨가제와 같은 배터리의 특정 성능을 개선할 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0134] 일부 실시형태에 있어서, 본 출원의 이차 전지에 분리막을 더 포함한다. 분리막은 양극판과 음극판 사이에 마련되어 격리시키는 작용을 한다. 본 출원은 분리막의 종류를 특별하게 한정하지 않고, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 갖는 임의의 공지된 다공 구조 분리막을 선택하여 사용할 수 있다. 예시로서, 분리막은 유리섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드 중 한가지 또는 여러 가지의 단일층 또는 다층 복합 필름으로부터 선택될 수 있다.
- [0135] 일부 실시형태에 있어서, 양극판, 음극판 및 분리막은 와인딩 공정 또는 적층 공정을 통해 전극 어셈블리를 제조할 수 있다.
- [0136] 일부 실시형태에 있어서, 이차 전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 외부 패키지는 경질 플라스틱 케이스, 알루미늄 케이스, 스틸 케이스와 같은 경질 케이스일 수 있다. 외부 패키지는 파우치형 소프트 패키지와 같은 소프트 패키지일 수도 있다. 소프트 패키지의 재질은 플라스틱일 수 있고, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 중 한가지 또는 여러 가지이다.
- [0137] 본 출원은 이차 전지의 형상에 대해 특별히 한정하지 않고, 원통형, 직사각형 또는 기타 임의의 형상일 수 있다. 도 6은 하나의 예시로서의 직사각형 구조의 이차 전지(5)이다.
- [0138] 일부 실시형태에 있어서, 도 7을 참조하면, 외부 패키지는 하우징(51) 및 커버판(53)을 포함할 수 있다. 여기서, 하우징(51)은 바닥판 및 바닥판에 연결된 측판을 포함할 수 있고, 바닥판 및 측판이 둘러싸여 수용 캐비티를 형성한다. 하우징(51)은 수용 캐비티와 연통되는 개구를 갖고, 커버판(53)은 상기 수용 캐비티를 폐쇄하도록 상기 개구를 덮을 수 있다. 양극판, 음극판 및 분리막은 와인딩 공정 또는 적층 공정을 거쳐 전극 어셈블리(52)를 형성할 수 있다. 전극 어셈블리(52)는 상기 수용 캐비티에 패키징된다. 전해액은 전극 어셈블리(52)에 침윤된다. 이차 전지(5)에 포함되는 전극 어셈블리(52)의 수량은 하나 또는 복수일 수 있고, 필요에 따라 조절될 수 있다.
- [0139] 본 출원의 제5양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다. 일부 실시형태에 있어서, 이차 전지는 배터리 모듈로 조립될 수 있고, 배터리 모듈에 포함되는 이차 전지의 수량은 복수개일 수 있으며, 구체적인 수량은 배터리 모듈의 응용 및 용량에 따라 조절될 수 있다.
- [0140] 도 8은 하나의 예시로서의 배터리 모듈(4)이다. 도 8을 참조하면, 배터리 모듈(4)에서, 복수의 이차 전지(5)는 배터리 모듈(4)의 길이방향을 따라 순차적으로 배열되어 마련될 수 있다. 물론, 다른 임의의 방식에 따라 배열할 수도 있다. 나아가 체결부재를 통해 상기 복수의 이차 전지(5)를 고정시킬 수 있다.
- [0141] 선택적으로, 배터리 모듈(4)은 수용 공간을 갖는 하우징을 더 포함할 수 있고, 복수의 이차 전지(5)는 상기 수용 공간에 수용된다.
- [0142] 본 출원의 제6양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지, 또는 본 출원의 제5양태에 따른 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다. 일부 실시형태에 있어서, 상기 배터리 모듈은 배터리 팩으로 조립될 수도 있고, 배

터리 팩에 포함되는 배터리 모듈의 수량은 배터리 팩의 응용 및 용량에 따라 조절될 수 있다.

- [0143] 도 9 및 도 10은 하나의 예시로서의 배터리 팩(1)이다. 도 9 및 도 10을 참조하면, 배터리 팩(1)은 배터리 케이스 및 배터리 케이스에 마련된 복수의 배터리 모듈(4)을 포함할 수 있다. 배터리 케이스는 상부 케이스 바디(2) 및 하부 케이스 바디(3)를 포함하고, 상부 케이스 바디(2)는 하부 케이스 바디(3)에 커버 마련될 수 있으며, 배터리 모듈(4)을 수용하기 위한 폐쇄 공간을 형성한다. 복수의 배터리 모듈(4)은 임의의 방식에 따라 배터리 케이스에 배열될 수 있다.
- [0144] 본 출원의 제7양태는 본 출원의 제4양태에 따른 이차 전지, 본 출원의 제5양태에 따른 배터리 모듈, 또는 본 출원의 제6양태에 따른 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 장치를 제공한다. 상기 이차 전지는 장치의 전원으로 사용될 수 있고, 상기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수도 있다. 본 출원의 장치는 본 출원에서 제공하는 이차 전지를 사용하였으므로, 적어도 상기 이차 전지와 동일한 우세를 갖는다.
- [0145] 상기 장치는 모바일 기기(예를 들어 휴대폰, 랩톱 등), 전기 자동차(예를 들어 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 기차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0146] 상기 장치는 사용 요구에 따라 이차 전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩을 선택할 수 있다.
- [0147] 도 11은 하나의 예시로서의 장치이다. 상기 장치는 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 자동차 등이다. 이차 전지의 고전력 및 고에너지 밀도에 대한 상기 장치의 요구 사항을 충족시키기 위해, 배터리 팩 또는 배터리 모듈을 사용할 수 있다.
- [0148] 다른 예시로서의 장치는 휴대폰, 태블릿 컴퓨터, 랩톱 컴퓨터 등일 수 있다. 상기 장치는 일반적으로 얇고 가벼운 것이 요구되고, 이차 전지를 전원으로 사용할 수 있다.
- [0149] 실시예
- [0150] 본 출원의 발명의 목적 기술적 방안 및 유익한 효과를 더욱 명확하게 하기 위해, 이하 실시예에 결부하여 본 출원을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 그러나, 본 출원의 실시예는 단지 본 출원을 해석하기 위한 것이고, 본 출원을 한정하고자 하는 것이 아니며, 본 출원의 실시예는 명세서에 기재된 실시예에 한정되는 것이 아님을 이해해야 한다. 실시예에 구체적인 실험 조건 또는 동작 조건이 명시되지 않은 것은 통상적인 조건에 따라 제조되거나, 재료의 공급업체에서 권장하는 조건에 따라 제조된다.
- [0151] 실시예 1
- [0152] 단계(S1)에서, 25℃의 조건 하에서, 6.292 g의 염화망간, 35 g의 염화나트륨, 2.48 g의 티오황산나트륨(항산화제)을 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 제1 용액을 얻는다.
- [0153] 단계(S2)에서, 25℃의 조건 하에서, 19.203 g의 페로시아나트륨을 100 mL의 탈이온수에 분산시켜 제2 용액을 얻는다.
- [0154] 단계(S3)에서, 제1 용액을 80℃로 가열한 후, 내경이 0.6 mm인 주사 바늘을 사용하여 2 m/s의 유속으로, 10 h 동안 25℃의 제2 용액을 제1 용액에 주입하여, 공동 침전 화학 반응을 발생하도록 하는 동시에 800 rpm/min의 속도로 자기 교반을 수행한다. 주사 바늘의 바늘은 액면 이하로 삽입되어 혼합 효과를 보장한다.
- [0155] 단계(S4)에서, 얻은 현탁액을 80℃로 유지하고 교반을 유지하는 조건 하에서 24시간 동안 에이징시켜, 작은 결정립이 용해되도록 하며, 큰 결정립이 연속적으로 성장한다.
- [0156] 단계(S5)에서, 침출, 수세, 에탄올 세척, 건조를 거쳐, 백색 준구형 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 재료 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 를 얻는다.
- [0157] 실시예2, 11
- [0158] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 1 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0159] 실시예3
- [0160] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.5 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.

- [0161] 실시예4
- [0162] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 1 g의 아스코르브산나트륨이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0163] 실시예5
- [0164] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 2 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0165] 실시예6
- [0166] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.5 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0167] 실시예7
- [0168] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.1 g의 아스코르브산나트륨과0.48 g의 티오황산나트륨이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0169] 실시예8
- [0170] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.1 g의 아스코르브산과 0.48 g의 티오황산나트륨이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0171] 실시예9~10
- [0172] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.2 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0173] 실시예 12
- [0174] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.5 g의 아스코르브산이고; 단계(S3)에서, 제2 용액을 80℃로 가열한 후, 내경이 0.6 mm인 주사 바늘을 사용하여 25℃의 제1 용액을 제2 용액에 주입하며; 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0175] 실시예 13
- [0176] 실시예 1과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.5 g의 아스코르브산이고, 제1 용액을 95℃로 가열하며, 주사 바늘의 내경은 0.4 mm이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0177] [실시예 14
- [0178] 실시예 13과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 0.3 g의 아스코르브산과 0.48 g의 티오황산나트륨이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0179] 실시예 15
- [0180] 실시예 13과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 1 g의 아스코르브산나트륨이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0181] 실시예 16~17
- [0182] 실시예 13과 유사하나, 차이점은 제1 용액의 항산화제가 1 g의 아스코르브산이고, 나머지 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0183] 실시예 18~21, 비교예 1~6, 8
- [0184] 실시예 1과 유사하나, 상이한 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0185] 비교예 7
- [0186] 실시예 13과 유사하나, 상이한 파라미터는 표 1을 상세하게 참조한다.
- [0187] 테스트 부분

- [0188] (1) 혼합 유속 (m/s): 고속 카메라(CCD)를 이용하여 주사기 출구 위치에서 유체의 분사 속도를 측정한다.
- [0189] (2) 혼합 시간(h): 주사기가 액체를 분사하기 시작해서 종료될 때까지 소요되는 시간이다.
- [0190] (3) 가열된 용액의 온도(℃): 열전대를 이용하여 용액의 바닥에 삽입하여 측정한다.
- [0191] (4) 에이징 시간(h): 주사기가 액체 분사를 종료하는 시각부터 타이밍을 시작한다.
- [0192] (5) 에너지 밀도(Wh/kg):
- [0193] 단계(S1)에서, 각 실시예 또는 비교예에서 양극 재료(프러시안 블루전이 금속 시안화물), 도전체 아세틸렌 블랙(Denka, Denka Black), 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema, HSV 900)를 90 : 5 : 5의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에 분산시키고, 충분히 교반하며 균일하게 혼합하여, 고체 함량이 30%인 양극 슬러리를 얻는다. 금은 칼을 사용하여 상기 양극 슬러리를 두께가 12 μm 인 알루미늄박의 양측에 코팅하여, 두께가 각각 120 μm 인 습식 코팅층을 형성한다. 오븐에 옮기고, 150℃의 온도 하에서 60분 동안 건조시키며, 냉각 프레스를 사용하여 60톤의 압력으로 냉각 압착을 수행하여, 알루미늄박 양측의 양극 필름층 두께가 각각 130 μm 이고, 다짐밀도가 각각 1.3 g/cm^3 인 양극판을 얻는다.
- [0194] 단계(S2)에서, 음극 재료 하드카본, 도전체 아세틸렌 블랙, 바인더 스티렌 부타디엔 고무, 증점제 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스를 95 : 2 : 2 : 1의 중량비로 탈이온수 용매에 분산시키고, 충분히 교반하며 균일하게 혼합하여, 고체 함량이 15%인 음극 슬러리를 얻고, 금은 칼을 사용하여 상기 음극 슬러리를 두께가 12 μm 인 알루미늄박의 양측에 코팅하여, 두께가 각각 120 μm 인 습식 코팅층을 형성한다. 오븐에 옮기고, 150℃의 온도 하에서 60분 동안 건조시키며, 냉각 프레스를 사용하여 50톤의 압력으로 냉각 압착을 수행하여, 알루미늄박 양측의 음극 필름층 두께가 각각 60 μm 이고, 다짐밀도가 각각 0.95 g/cm^3 인 음극판을 얻는다.
- [0195] 단계(S3)에서, 양극판, 분리막, 음극판을 순차적으로 와인딩하여, 사이즈가 16 cm $\times$ 10 cm $\times$ 2.8 cm인 와인딩 적층 구조의 배어셀을 형성한다. 배어셀을 스틸 케이스의 외부 패키지에 넣고, 스틸 케이스에 150 g의 전해액을 주입하며, 패키징 후 이차 전지를 얻을 수 있다. 상기 전해액은 조성이 1 mol/L의 NaPF_6 인 프로필렌 카보네이트(PC) 용액이다.
- [0196] 25℃에서, 0.1C의 배율로 정격 전압이 4.0V가 될 때까지 배터리를 정전류 충전하고, 30분 동안 정전압 충전한 후, 0.1C의 배율에서 1.5V가 될 때까지 정전류 방전하여, 정전류 방전에 의해 방출되는 에너지를 기록하며, 배터리 전체의 질량으로 나누면 배터리의 에너지 밀도이다.
- [0197] (6) 배율 성능(%):
- [0198] 25℃에서, 0.1C의 배율로 정격 전압이 4.0V가 될 때까지 배터리를 정전류 충전하고, 30분 동안 정전압 충전한 후, 0.1C의 배율에서 1.5V가 될 때까지 정전류 방전하여, 정전류 방전에 의해 방출되는 용량을 C1로 기록한다.
- [0199] 25℃에서, 0.1C의 배율로 정격 전압이 4.0V가 될 때까지 배터리를 정전류 충전하고, 30분 동안 정전압 충전한 후, 1C의 배율에서 1.5V가 될 때까지 정전류 방전하여, 정전류 방전에 의해 방출되는 용량을 C2로 기록한다.
- [0200] C2를 C1로 나누어 100%를 곱하면, 배터리의 배율 성능이다.

[0201]

표 1: 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제조 공정

순번	원료	혼합 유속 (m/s)	혼합 시간 (h)	전이 금속 양이온 농도 (mol/L)	전이 금속 시 아네이트 음 이온 농도 (mol/L)	가열 용액 온도 (°C)	에이징 시간 (h)
실시예 1	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	12
실시예 2	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	0.1	10	0.5	0.5	80	12
실시예 3	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	0.5	10	0.5	0.5	80	12
실시예 4	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	20	10	0.5	0.5	80	12
실시예 5	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	100	10	0.5	0.5	80	12
실시예 6	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	2	0.5	0.5	80	12
실시예 7	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	0.5	0.5	0.5	80	12
실시예 8	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	48	0.5	0.5	80	12
실시예 9	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	2	0.2	80	12
실시예 10	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.2	2	80	12
실시예 11	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	180	12
실시예 12	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	12
실시예 13	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	12
실시예 14	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	5	10	0.5	0.5	80	12
실시예 15	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	2	2	0.5	0.5	80	12
실시예 16	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	2	10	2	0.2	80	12
실시예 17	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	2	10	0.2	2	80	12
실시예 18	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	0.5
실시예 19	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	1
실시예 20	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	24
실시예 21	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	48
비교예 1	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	0.001	10	0.5	0.5	80	12
비교예 2	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	직접 혼합	10	0.5	0.5	80	12
비교예 3	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	0.1	0.5	0.5	80	12
비교예 4	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	96	0.5	0.5	80	12
비교예 5	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.01	0.01	80	12
비교예 6	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	10	12
비교예 7	NiSO ₄ , Na ₄ Co(CN) ₆	직접 혼합	10	0.5	0.5	80	12
비교예 8	MnCl ₂ , Na ₄ Fe(CN) ₆	2	10	0.5	0.5	80	0.1

[0202]

[0203]

표 1에서, 가열 용액의 온도는, 제1 용액 및 제2 용액 중 하나를 다른 하나에 첨가하여 혼합할 때, 다른 하나의 용액이 가열될 수 있고, 이 용액의 온도가 가열 용액의 온도이다.

[0204]

표 2: 프리시안 블루계 전이 금속 시안화물의 제품 특징

순번	산물 화학식	주요 입자 유형	2차 입자 내각 (°)	1차 입자 형태	1차 입자 곡률 반경 (μm)	Dv50 (μm)	분체 다짐 밀도 (g/cm ³)	분체 비저항 (kΩ·cm)
실시예 1	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	20
실시예 2	Na _{1.82} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.96}	2차 입자	224	구형	2	8	1.81	12
실시예 3	Na _{1.89} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.97}	2차 입자	226	구형	3	10	1.81	20
실시예 4	Na _{1.99} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	235	구형	6.5	45	1.87	40
실시예 5	Na _{1.98} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	264	구형	6	35	1.87	15
실시예 6	Na _{1.95} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	223	구형	4.5	30	1.72	50
실시예 7	Na _{1.8} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.95}	2차 입자	173	구형	70	24	1.92	20
실시예 8	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	2차 입자	228	구형	0.8	8	1.86	60
실시예 9	Na _{1.98} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	250	구형	2.5	5	1.83	80
실시예 10	Na _{1.95} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.98}	2차 입자	263	구형	2.3	5	1.82	70
실시예 11	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	2차 입자	268	구형	15	3	1.78	15
실시예 12	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	2차 입자	215	구형	5	30	1.85	70
실시예 13	Na ₂ Ni[Co(CN) ₆]	2차 입자	219	구형	18	25	1.9	18
실시예 14	Na _{1.99} Ni[Co(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	216	구형	42	36	2.02	10
실시예 15	Na _{1.97} Ni[Co(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	227	구형	12	18	1.86	60
실시예 16	Na _{1.99} Ni[Co(CN) ₆] _{0.98}	2차 입자	244	구형	7.2	15	1.78	72
실시예 17	Na _{1.95} Ni[Co(CN) ₆] _{0.99}	2차 입자	239	구형	6	10	1.79	90
실시예 18	Na _{1.5} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.8}	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	18
실시예 19	Na _{1.93} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.95}	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	16
실시예 20	Na _{1.93} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.95}	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	16
실시예 21	Na _{1.6} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.85}	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	17
비교예 1	Na _{0.31} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.78}	1차 입자	140	구형	0.2	0.1	0.62	8
비교예 2	Na _{1.1} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.78}	1차 입자	310	직사각형	0.1	0.08	1.58	120
비교예 3	Na _{1.56} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.88}	2차 입자	300	직사각형	0.05	30	1.85	20
비교예 4	Na _{0.35} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.59}	2차 입자	175	직사각형	0.06	0.08	1.58	20
비교예 5	Na _{1.98} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.99}	1차 입자	100	직사각형	0.15	5	1.86	130
비교예 6	Na _{0.28} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.57}	2차 입자	280	직사각형	0.01	0.05	1.61	6
비교예 7	Na _{1.1} Ni[Co(CN) ₆] _{0.79}	1차 입자	320	직사각형	0.1	0.008	1.62	180
비교예 8	Na _{1.2} Mn[Fe(CN) ₆] _{0.7}	2차 입자	235	구형	3	10	1.88	29

[0205]

[0206]

표 2에서, 주요 입자 유형은, 전자현미경(ZEISS Gemini SEM 300) 10k 배율의 시야 하에서, 50% 이상을 차지하는 입자의 입자 유형을 지칭한다. 비교예의 직사각형 입자의 곡률 반경은 인접한 두 개의 면의 협각에서 취하여 테스트한다.

[0207] 표 3: 양극 재료가 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물인 배터리 성능

순번	그램 용량 (mAh/g)	에너지 밀도 (Wh/kg)	배율 성능 (%)	순번	그램 용량 (mAh/g)	에너지 밀도 (Wh/kg)	배율 성능 (%)
실시예 1	160	121.5	92	실시예 16	152	109.2	84
실시예 2	150	118.6	89	실시예 17	153	110.4	84
실시예 3	157	119.8	88	실시예 18	120	85.2	75
실시예 4	158	119.3	92	실시예 19	153	110.6	86
실시예 5	154	116.4	91	실시예 20	153	113.9	87
실시예 6	157	109	85	실시예 21	132	92.5	78
실시예 7	151	116.8	94	비교예 1	42	13.5	52
실시예 8	163	122.5	93	비교예 2	76	48.5	78
실시예 9	159	118.6	92	비교예 3	21	17.8	79
실시예 10	157	117.9	90	비교예 4	57	38.9	83
실시예 11	158	114.8	84	비교예 5	118	84.9	74
실시예 12	163	121.9	94	비교예 6	48	38.6	76
실시예 13	157	120.2	93	비교예 7	69	45.1	69
실시예 14	155	120.1	94	비교예 8	90	69.8	72
실시예 15	154	117.2	90				

[0208]

[0209]

실시예 1~5 및 비교예 1~2의 비교로부터 알 수 있다시피, 혼합 유속은 2차 입자의 내각, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경에 영향을 미칠 수 있다. 샘플 주입 시 용액을 직접 혼합하는 방식 외에, 2차 입자의 내각, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경은 대략 혼합 유속의 증가에 따라 증가하는 현상을 나타낸다. 용액의 직접 혼합 방식에서, 혼합 시의 입자 상태가 일치하지 않기 때문에, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경이 너무 작게 된다. 비교적 큰 혼합 유속을 사용할 경우, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물 화학식에서 Na 함량이 대폭 증가하여, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량 및 입경을 향상시킬 수 있고, 전극판의 다짐밀도를 향상시킬 수 있음으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시킨다.

[0210]

실시예 1, 6~8 및 비교예 3~4의 비교로부터 알 수 있다시피, 혼합 시간은 산물의 화학적 조성, 2차 입자의 내각, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경에 영향을 미칠 수 있다. 비교예 3로부터 알 수 있다시피, 혼합 시간이 너무 짧으면 1차 입자가 다량으로 응집되어, 큰 입경의 2차 입자를 얻는다. 또한, 혼합 시간이 너무 짧으면 1차 입자의 곡률 반경이 너무 작아서, 직사각형의 입자를 얻는다. 혼합 시간이 0.5 h~48 h인 범위에서, 입자는 먼저 응집된 후, 점차적으로 해체되므로, 입경은 먼저 증가한 후 감소되는 현상을 나타내고, 혼합 시간이 0.5 h~48 h인 범위에서, 곡률 반경도 먼저 증가한 후 감소되는 상황을 나타낸다. 비교예 4의 화학식 및 그램 용량으로부터 알 수 있다시피, 반응 시간이 너무 길면 전이 금속 원소가 산화되는 현상을 초래하고, 입자는 심각하게 해체되며, 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경은 감소된다. 따라서, 적절한 혼합 시간은 입자의 입경 및 형태를 효과적으로 제어함으로써, 배터리의 에너지 밀도를 대폭 향상시킬 수 있다.

[0211]

실시예 1, 9~10 및 비교예 5의 비교로부터 알 수 있다시피, 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도는 2차 입자의 내각 및 1차 입자의 곡률 반경에 비교적 큰 영향을 미친다. 전이 금속 양이온 또는 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도가 너무 낮으면, 2차 입자의 내각 및 1차 입자의 곡률 반경은 비교적 작아서, 직사각형의 1차 입자를 얻는다. 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도가 모두 0.1 mol/L 이상이지만, 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온의 농도차가 커지면, 2차 입자의 내각은 커지나, 재료의 입경은 작아진다. 따라서, 적절한 전이 금속 양이온 및 전이 금속 시아네이트 음이온 농도는 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0212]

실시예 1, 11 및 비교예 6의 비교로부터 알 수 있다시피, 가열 용액의 온도는 1차 입자의 곡률 반경 및 재료 입경에 영향을 미칠 수 있다. 용액의 온도가 너무 낮으면, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 과포화도는 대폭 증가하여, 결정으로 하여금 빠르게 핵을 형성하도록 하고, 작은 입경의 입자를 형성한다. 용액의 온도가 너무 낮아도 직사각형 입자가 생성될 수 있다. 용액의 온도가 비교적 높으면, 결정의 2차 입자가 쉽게 해체되어, 비교적 작은 2차 입자를 얻는다. 그러나 비교적 높은 용액의 온도도 1차 입자의 곡률 반경을 증가시키는데 도움이 되어, 구형도가 비교적 높다. 용액 온도의 증가는 또한 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 Na 함량을 대폭 증가시킬 수 있음으로써, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량 및 입경을 향상시키고, 전극판의

다짐밀도를 향상시킬 수 있으며, 따라서 배터리의 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

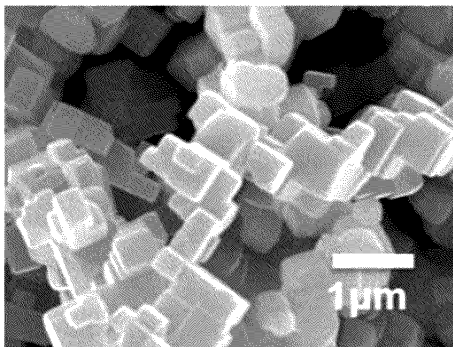
[0213] 실시예 1, 12의 비교로부터 알 수 있다시피, 첨가 순서는 1차 입자곡률 반경 및 재료 입경에 영향을 미칠 수 있다. 제1 용액을 제2 용액에 첨가하는 방식을 사용하면 비교적 큰 2차 입자를 얻을 수 있지만, 전체 입자의 입경에 대한 1차 입자의 곡률 반경의 비율은 감소되고, 얻은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 그램 용량은 더 높으며, 따라서 배터리가 비교적 높은 에너지 밀도를 갖도록 하는데 도움이 된다.

[0214] 실시예 1, 18~21, 비교예 8의 비교로부터 알 수 있다시피, 에이징 시간은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 구조 완전성에 영향을 미칠 수 있다. 적절한 에이징 시간은 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 구조적 완전성을 향상시켜, Na함량이 상승하고 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 결함이 감소되도록 할 수 있다. 또한 활성 Na 이온 증가로 인해, 프러시안 블루계 전이 금속 시안화물의 분체 비저항을 줄임으로써, 배터리의 배율 성능 및 사이클 성능을 개선할 수 있다.

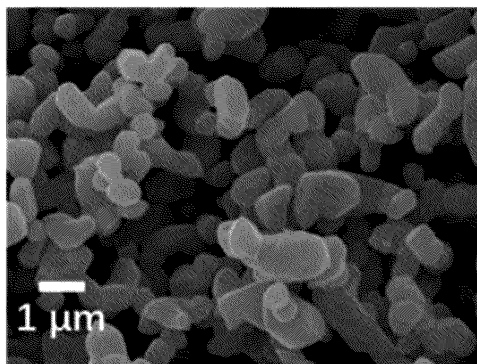
[0215] 상술한 설명서의 개시 및 지도에 따라, 본 출원의 당업자는 상술한 실시형태에 대해 적절한 변경 및 보정을 진행할 수도 있음을 추가로 설명해야 한다. 따라서, 본 출원은 위에서 개시 및 설명한 구체적인 실시형태에 한정되지 않고, 본 출원의 일부 보정 및 변경도 본 출원의 청구범위의 보호범위에 포함되어야 한다. 이 외에, 본 명세서에서 일부 특정 용어를 사용하였지만, 이러한 용어는 단지 설명의 편의를 위한 것이고, 본 출원의 구성을 한정하는 것은 아니다.

도면

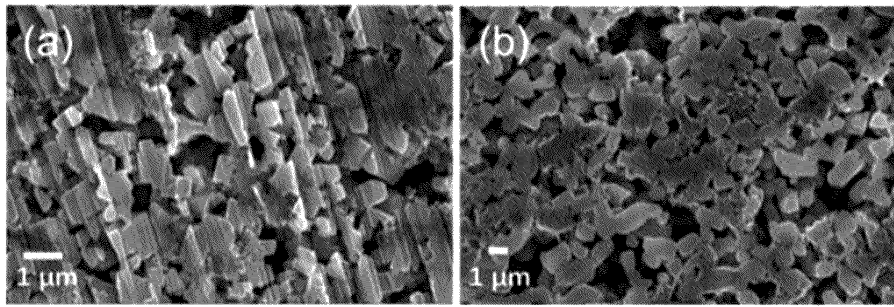
도면1



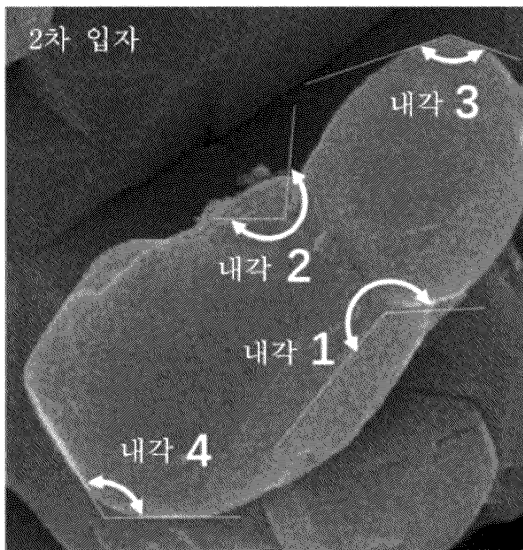
도면2



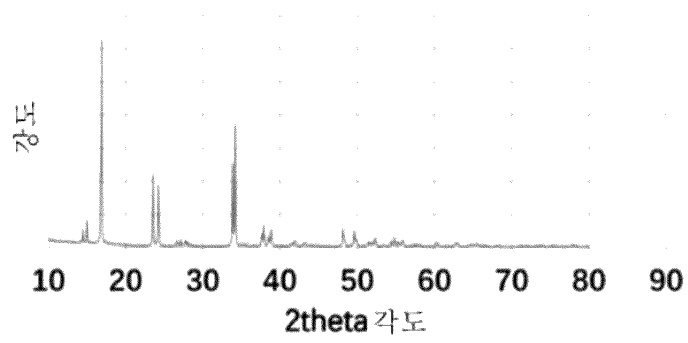
도면3



도면4

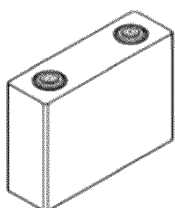


도면5

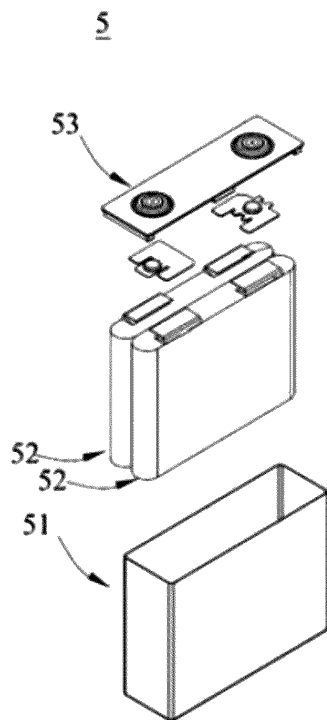


도면6

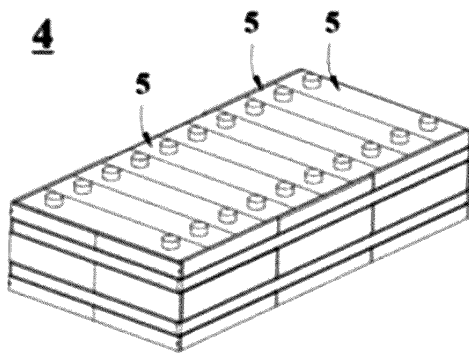
5



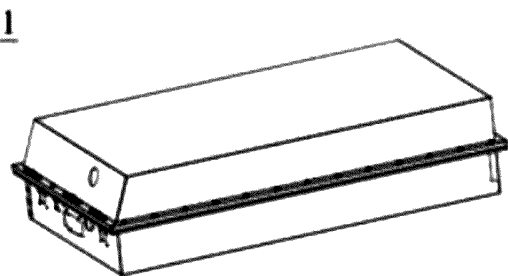
도면7



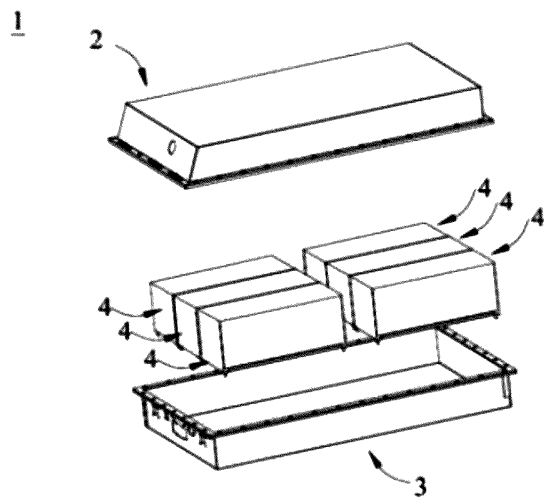
도면8



도면9



도면10



도면11

