

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0078820 (43) 공개일자 2016년07월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 10/054</i> (2010.01) <i>H01M 10/0567</i> (2010.01) <i>H01M 4/587</i> (2010.01) (21) 출원번호 10-2014-0189062 (22) 출원일자 2014년12월24일 심사청구일자 2014년12월24일	(71) 출원인 주식회사 포스코 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동) 재단법인 포항산업과학연구원 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 이규태 울산 울주군 범서읍 구영로 75-25, 106동 1303호 (동문굿모닝힐아파트) 김영진 충북 충주시 능암3길 12 (금릉동) 김용일 부산 사상구 모라2동 (74) 대리인 유미특허법인

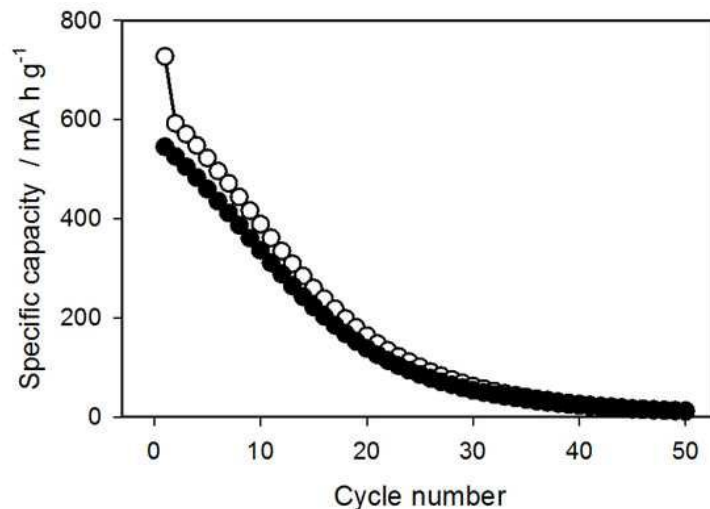
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

나트륨 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지가 개시된다. 본 발명의 일 구현예는, 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물; 및 탄소 재료;를 포함하고, 상기 화합물 및 탄소 재료는 나노 크기이고, 전지의 충전 상태에서, 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물; 및 탄소 재료;를 포함하고,
상기 화합물 및 탄소 재료는 나노 크기이고,
전지의 충전 상태에서, 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인,
나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 음극 활물질은 전지의 충전 상태에서,
 Na_2Se 매트릭스 내 Sn이 임베디드된 형태인 것인,
나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 음극 활물질은 전지의 방전 상태에서,
SnSe 구조의 화합물을 포함하는 것인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 나트륨 이차전지용 음극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이고, $0.9 \leq y \leq 2.1$ 이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 주석 셀레나이드(SnSe) 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도는 50nm 내지 10 μ m 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 재료는 카본블랙, 슈퍼 피(Super P) 블랙, 흑연, 그래핀, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함하는, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 탄소 재료의 입도는 2nm 내지 1 μ m 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 나트륨 이차전지용 음극 활물질에 대한 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질.

청구항 10

주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물을 준비하는 단계;

상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;

를 포함하고,

상기 화합물 및 탄소 재료는 나노 크기이고,

전지의 충전 상태에서, 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인,

나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물;은 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

[화학식 1]

Sn_xSe_y

상기 화학식 1에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이고, $0.9 \leq y \leq 2.1$ 이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 주석 셀레나이드(SnSe) 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도는 50nm 내지 10 μm 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 탄소 재료는 카본블랙, 슈퍼 피(Super P) 블랙, 흑연, 그래핀, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함하는, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 탄소 재료의 입도는 2nm 내지 1 μm 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 17

제 10 항에 있어서,

상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계;에서,

상기 혼합물에 대한 상기 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;는,

200 내지 500 rpm으로 2 내지 5 시간 동안 이루어지는, 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극; 및

전해질;

를 포함하는, 나트륨 이차전지.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 나트륨 이차전지는 첨가제를 더 포함하는 것인, 나트륨 이차전지.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 첨가제는 FEC(fluoroethylene carbonate), VC(Vinylene carbonate), 또는 이들의 조합을 포함하는, 나트륨 이차전지.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 나트륨 이차전지는 세퍼레이터를 더 포함하는 것인, 나트륨 이차전지.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 또는 이들의 조합을 포함하는, 나트륨 이차전지.

청구항 24

제 19 항에 있어서,

상기 양극은 NaMn_2O_4 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaFeO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, NaCrO_2 , $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 또는 이들의 조합으로 이루어지는, 양극 활물질 층을 포함하는 나트륨 이차전지.

청구항 25

제 19 항에 있어서,

상기 전해질은 액체 전해액, 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 액체 전해액은 나트륨염, 유기용매, 또는 이들의 조합을 포함하며,

상기 고체 전해질은 고분자 화합물을 포함하는 유기계 고체 전해질, 무기계 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는, 나트륨 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명의 일 구현예는 나트륨 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 신재생 에너지의 개발 및 이산화탄소의 절감이 필수적인 가운데, 생산되는 에너지를 효율적으로 사용하기 위해서는 전력을 저장할 수 있는 이차전지의 기술 개발이 필수적이다.
- [0003] 최근에는 대용량 및 전력 저장장치에 적용 가능한 형태의 기술개발이 활발하게 진행되고 있으며, 그 중에서도 보다 많은 전력을 저렴한 비용으로 저장할 수 있는 나트륨 이차전지의 개발이 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 구현예는, 고용량, 고효율, 장수명 특성을 갖는 나트륨 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 구현예는, 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물; 및 탄소 재료;를 포함하고, 상기 화합물 및 탄소 재료는 나노 크기이고, 전지의 충전 상태에서, 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.
- [0006] 상기 음극 활물질은 전지의 충전 상태에서, Na_2Se 매트릭스 내 Sn이 임베디드된 형태일 수 있다.
- [0007] 상기 음극 활물질은 전지의 방전 상태에서, SnSe 구조의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0008] 상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0009] [화학식 1]
- [0010] Sn_xSe_y
- [0011] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이고, $0.9 \leq y \leq 2.1$ 이다.
- [0012] 상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 주석 셀레나이드(SnSe) 일 수 있다.
- [0013] 상기 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도는 50nm 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0014] 상기 탄소 재료는 카본블랙, 슈퍼 피(Super P) 블랙, 흑연, 그래핀, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 탄소 재료의 입도는 2nm 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0016] 상기 나트륨 이차전지용 음극 활물질에 대한 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 구현예는, 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물을 준비하는 단계; 상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;를 포함하는 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물;은 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태일 수 있다.
- [0019] 상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0020] [화학식 1]
- [0021] Sn_xSe_y

- [0022] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이고, $0.9 \leq y \leq 2.1$ 이다.
- [0023] 상기 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물은 주석 셀레나이드(SnSe) 일 수 있다.
- [0024] 상기 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도는 50nm 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0025] 상기 탄소 재료는 카본블랙, 슈퍼 피(Super P) 블랙, 흑연, 그래핀, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 탄소 재료의 입도는 2nm 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0027] 상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계;에서, 상기 혼합물에 대한 상기 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 일 수 있다.
- [0028] 상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;는, 200 내지 500 rpm으로 2 내지 5 시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예는, 전술한 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하는, 나트륨 이차전지를 제공한다.
- [0030] 상기 나트륨 이차전지는 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 첨가제는 FEC(fluoroethylene carbonate), VC(vinylene carbonate), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 나트륨 이차전지는 세퍼레이터를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 세퍼레이터는 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 양극은 NaMn_2O_4 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaFeO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, NaCrO_2 , $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 양극 활물질 층을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 전해질은 액체 전해액, 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 액체 전해액은 나트륨염, 유기용매, 또는 이들의 조합을 포함하며, 상기 고체 전해질은 고분자 화합물을 포함하는 유기계 고체 전해질, 무기계 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 고용량, 고효율, 장수명 특성을 갖는 나트륨 이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 탄소 재료의 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상인 경우, 주석 셀레나이드(SnSe)의 수명주기 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 2는 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도가 50nm 미만인 경우의 충·방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 3은 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도가 $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우의 수명주기 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 FE-SEM 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내 Sn의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내 Se의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내 C의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 Raman 측정결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 2에서 제조된 전극과, 일반적인 Sn 전극의 수명 주기를 나타낸 그래프이다.

도 12는 100 mA_g⁻¹의 전류 밀도로 실시예 2에서 제조된 전극의 정전류 충·방전 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 100 mA_g⁻¹의 전류 밀도로 일반적인 Sn 전극의 정전류 충·방전 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 14은 GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)로 얻은 실시예 2에서 제조된 전극의 QOCV(Quasi Open Circuit Voltage)가 포함된 그래프이다.

도 15는 실시예 2에서 제조된 전극의 반응 메커니즘을 확인하기 위해, (i) OCV(Open Circuit Voltage), (ii) 0.6V, (iii) 0V, (iv) 0.5V, (v) 2V에서 각각 ex situ XRD를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 ex situ HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다.

도 17은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 Sn의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 18은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 Se의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 19는 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 C의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 20은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 Na의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 21은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 ex situ HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다.

도 22는 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 Sn의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 23은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 Se의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 24는 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 C의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

도 25는 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 Na의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0039] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0040] 본 발명의 일 구현예는, 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물; 및 탄소 재료;를 포함하고, 상기 화합물 및 탄소 재료는 나노 크기이고, 전지의 충전 상태에서, 상기 주석(Sn)이 상기 셀레늄(Se)에 임베디드된 형태인, 나트륨 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따른 나트륨 이차전지용 음극 활물질에서, 상기 화합물 및 탄소 재료가 나노 크기인 경우, 상기 탄소에 의한 전기 전달이 원활하여, 충·방전 시 상기 화합물의 부피 변화에도 전기적 단락이 이루어지지 않는 이점이 있다.

[0042] 도 1은 탄소 재료의 크기가 1 μ m 이상인 경우, 주석 셀레나이드(SnSe)의 수명주기 그래프를 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 상기 탄소에 의한 전기 전달이 원활하지 못하여, 전기적 단락이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 도 1에서는, 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물의 일례로서 주석 셀레나이드(SnSe)를 들어 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 보다 구체적으로, 상기 음극 활물질은 전지의 충전 상태에서, Na₂Se 매트릭스 내 Sn이 임베디드된 형태일 수 있다.

[0044] 한편, 상기 음극 활물질은 전지의 방전 상태에서, SnSe 구조의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

- [0045] 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물;은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0046] [화학식 1]
- [0047] Sn_xSe_y
- [0048] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$ 이고, $0.9 \leq y \leq 2.1$ 이다.
- [0049] 예컨대, 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물;은 주석 셀레나이드(SnSe) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물;이 주석 셀레나이드(SnSe)인 경우, 그 입도는 50nm 내지 10 μm 인 것이 바람직하다. 상기 주석 셀레나이드의 입도가 50nm 미만인 경우 비표면적이 매우 커서 초기 사이클에서 SEI 형성으로 인한 큰 비가역적 용량손실이 발생하는 문제점이 있고, 10 마이크로미터를 초과하는 경우에는 충·방전 시 급격한 부피팽창으로 인해 사이클 특성이 좋지 못한 문제점이 있다.
- [0051] 도 2는 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도가 50nm 미만인 경우의 충·방전 곡선을 나타낸 것이고, 도 3은 주석 셀레나이드(SnSe)의 입도가 10 μm 를 초과하는 경우의 수명주기 그래프를 나타낸 것이다.
- [0052] 본 명세서에서, “입도”는 입자가 구 모양인 경우에는 상기 입자의 지름을 말하고, 입자가 복잡한 형상으로 이루어진 경우에는 일정 방향으로의 지름을 다수 측정한 평균값을 의미한다.
- [0053] 본 발명의 일 구현예에서, 탄소 재료는 카본블랙, 슈퍼 피(Super P) 블랙, 흑연, 그래핀, 하드카본, 소프트카본, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 탄소 재료의 그 입도는 2nm 내지 1 μm 인 것이 바람직하다. 상기 탄소 재료의 입도가 2 nm 미만인 경우 전극 제조 공정상의 균일한 슬러리의 형성에 어려움이 있는 문제점이 있고, 1 μm 를 초과하는 경우에는 전극의 전기전도도를 향상시키는 못하는 문제점이 있다.
- [0055] 이 때, 상기 나트륨 이차전지용 음극 활물질에 대한 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.5 내지 0.92 일 수 있다. 상기 나트륨 이차전지용 음극 활물질에 대한 상기 주석(Sn) 및 셀레늄(Se)을 포함하는 화합물의 무게비가 0.1 미만인 경우에는 에너지 밀도가 낮아지는 문제점이 있고, 0.99를 초과하는 경우에는 전기전도도가 떨어져 용량 발현이 저하되는 문제점이 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 구현예는, 주석(Sn); 및 셀레늄(Se);을 포함하는 화합물을 준비하는 단계; 상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;를 포함하는 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 이 때, 본 발명의 다른 구현예에 따른 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법의, 상기 화합물과 탄소 재료를 혼합하는 단계;에서, 상기 혼합물에 대한 상기 화합물의 무게비는 0.1 내지 0.99 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.5 내지 0.92 일 수 있다. 상기 혼합물에 대한 상기 화합물의 무게비가 0.1 미만인 경우에는 에너지 밀도가 낮아지는 문제점이 있고, 0.99를 초과하는 경우에는 전기전도도가 떨어져 용량 발현이 저하되는 문제점이 있다.
- [0058] 본 발명의 다른 구현예에 따른 나트륨 이차전지용 음극 활물질의 제조방법에서, 상기 혼합물을 환원 분위기에서 불밀하는 단계;는, 200 내지 500 rpm으로 2 내지 5 시간 동안 이루어지는 것일 수 있다. 상기 불밀이 상기 범위의 속도로, 상기 범위의 시간 동안 이루어지는 경우, 다른 합성법에 비해 낮은 에너지로 단 시간에 합성이 가능한 이점이 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 구현예는, 전술된 음극 활물질을 포함하는 음극, 양극, 전해질, 세퍼레이터, 및 첨가제를 포함하는, 나트륨 이차전지를 제공한다.
- [0060] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함하며, 상기 음극 활물질 층은 전술한 음극 활물질을 포함한다.
- [0061] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0062] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피

폴리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0063] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 집전체로는 구리 박, 알루미늄 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 도전성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0066] 본 발명의 일 구현예로, 상기 양극 활물질로 나트륨의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이온 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 양극 활물질로서는, 특별히 한정되지 않으나, 나트륨-천이금속복합 산화물이 바람직하다. 나트륨-천이금속복합 산화물로서는, 예를 들면 NaMn_2O_4 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaFeO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, NaCrO_2 , $\text{Na}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는 2종류 이상의 정극 활물질이 병용될 수 있다.
- [0067] 물론, 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용으므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0068] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0069] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용으로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 전해질은 액체 전해액 또는 고체 전해질 일 수 있다.
- [0074] 상기 액체 전해액은 나트륨 염 및 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 나트륨 이차 전지에서 사용할 수 있는 나트륨염으로는 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 ,

NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl_4 등을 들 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 및 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0076] 또한, 상기 유기 용매로는 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포시드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 상기 유기 용매 중 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0077] 상기 액체 전해액 대신에 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는, 예를 들면 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질을 사용할 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해질 용액을 유지시킨, 이른바 겔 타입의 것을 이용할 수도 있다. 또한 $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여, 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 본 발명의 나트륨 이차 전지에 있어서, 고체 전해질을 이용하는 경우에는, 고체 전해질이 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0078] 상기 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고, 나트륨 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 나트륨 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 나트륨 이차 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0079] 상기 첨가제는 FEC(fluoroethylene carbonate), VC(Vinylene carbonate), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0080] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 일 실시예 일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 실시예

[0082] 실시예 1: 재료의 합성

[0083] 입도가 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 SnSe(Aldrich, 순도 99.995%)와, 입도가 2nm 내지 50nm 인 Super-P를 무게비로 7:3으로 하여 유발에서 균일하게 혼합한다. 아르곤 분위기에서 상기 혼합물을 지르코니아 볼과 1:10의 비율로 볼밀 용기에 담아 300rpm 으로 3시간 동안 볼밀하였다.

[0084] 실시예 2: 전극 및 나트륨 이차전지의 제조

[0085] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물과 바인더(polyacrylic acid, PAA) 및 도전재(Super-P)를 7:2:1의 중량비로 혼합하여 수용액 형태의 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0086] 한편, 음극 활물질 집전체로서 알루미늄 박을 준비하였다. 준비한 집전체의 한쪽 표면에, 상기에서 제조한 음극 활물질 슬러리를 도포한 후, 이를 120°C 의 오븐에서 12시간 이상 건조하여 전극을 제조하였다.

[0087] 상기 전극을 음극으로 두고, 나트륨 금속을 양극으로 사용하여 CR2032 규격의 코인 타입 하프셀을

제조하였다. 이 때, 전해액으로는 1 M의 전해질염(NaClO_4)을 2 wt%의 첨가제(fluoroethylene carbonate, FEC)와 함께 비수용매[에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)와, 디에틸렌 카보네이트(diethylenecarbonate, DEC)를 부피비 1:1로 혼합]에 용해시킨 것을 이용하였다.

[0088] **평가**

[0089] **평가 1: 음극 활물질의 평가**

[0090] 1. X선 회절분석(XRD)

[0091] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 XRD 측정결과를 도 1에 나타내었다. 상기 XRD의 측정 조건은 2θ 가 $10-80^\circ$ 인 Cu-K α 파장, Voltage 40kV, Current 200mA 으로 Rigaku D/MAX2500V/PC의 분말 회절계로 수집되었다.

[0092] 도 1을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질은 결정성을 나타내며, 불순물 피크가 관찰되지 않는 것을 알 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질은 공간군(space group)이 Pnma 인, 사방정계(orthorhombic) 결정 구조를 갖는다.

[0093] 2. FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope) 측정

[0094] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 FE-SEM 측정결과를 도 2에 나타내었다.

[0095] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 음극 활물질은 수십 나노미터의 1차 입자들로 이루어진 약 500 nm의 이차입자의 형상을 나타낸다.

[0096] 3. HR-TEM/EDS(High-resolution Transmission Electron Microscope / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 측정

[0097] 도 3은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다. 도 4 내지 도 6은 각각 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 내의 Sn, Se, C의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

[0098] 도 3 내지 도 6을 참조하면, Sn, Se, C 각각이 나노 스케일로 혼합되어 있음을 확인할 수 있다. 코팅된 카본은 전기전도도를 향상시켜 전기화학 성능의 향상에 기여한다.

[0099] 4. Raman 측정

[0100] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 Raman 측정결과를 도 7에 나타내었다.

[0101] 도 7을 참조하면, G band (1600 cm^{-1}) area와 D band (1350 cm^{-1}) area의 라만변이(Raman shift)가 관찰된다. 이 결과는 카본 코팅이 고르게 코팅되어 있음을 의미한다.

[0102] **평가 2: 전기화학적 특성 평가**

[0103] 1. 사이클 특성

[0104] 도 8은 실시예 2에서 제조된 전극과, 일반적인 Sn 전극의 수명 주기를 나타낸 그래프이다. 실시예 2에서 제조된 전극의 cut-off 전압은 0V-2V (vs. Na/Na+) 이고, Sn 전극의 경우는 0V-1.5V (vs. Na/Na+) 이다.

[0105] 도 8을 참조하면, 실시예 2에서 제조된 전극과, Sn 전극은 707 mA h_g^{-1} 의 유사한 가역 용량을 발현한다. 그러나, 실시예 2에서 제조된 전극은 Sn 전극에 비해 훨씬 더 개선된 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0106] 도 9 및 도 10은 각각 100 mA_g^{-1} 의 전류 밀도로 실시예 2에서 제조된 전극과, 일반적인 Sn 전극의 정전류 충·방전 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

[0107] 도 9를 참조하면, 실시예 2에서 제조된 전극의 첫 번째 사이클(1C)에서의 전위 평탄면은 0.9V와, 0.01V에서 나

타남을 알 수 있다.

[0108] 도 11은 GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique) 로 얻은 실시예 2에서 제조된 전극의 QOCV(Quasi Open Circuit Voltage)가 포함된 그래프이다.

[0109] 도 11은 C/20의 전류밀도로 1시간 동안 전류를 주사하고, 2시간 동안 rest를 주는 실험을 0-1.5V의 전압범위에서 반복적으로 수행하여 얻은 그래프이며, QOCV 를 통해 전위 평탄면과 곡선 부분에서 각각 2상 반응과 단일상 반응임을 확인할 수 있다.

[0110] 2. 반응 메커니즘

[0111] 도 12는 실시예 2에서 제조된 전극의 반응 메커니즘을 확인하기 위해, (i) OCV(Open Circuit Voltage), (ii) 0.6V, (iii) 0V, (iv) 0.5V, (v) 2V에서 각각 ex situ XRD를 측정한 결과이다.

[0112] 도 12를 참조하면, 반응이 진행되면서 점차 비정질화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, (ii)에서 Sn 과 Se의 결합이 끊어지고 Sn 과 Na₂Se가 형성됨을 확인할 수 있다. (iii)에서는 Sn의 피크가 보이지 않는데, 이는 Na_xSn의 비정질 상이 형성되는 반응이 진행되었기 때문이다. 완전 방전 이후, 최초의 결정성이 아닌 비정질 상태로 관찰된다.

[0113] 도 13은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 ex situ HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다. 도 14 내지 도 17은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 충전 상태(0V)에서의 Sn, Se, C, Na 각각의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

[0114] 도 13 내지 도 17을 참조하면, Sn은 나노 사이즈화 되어 넓은 영역에 고르게 분산되어 있고, Se은 넓은 영역에 매트릭스를 형성하며 분포하고 있음을 알 수 있다. 이에, 실시예 2에서 제조된 나트륨 이차전지는 수명주기 동안 Sn 나노 결정체들이 셀레늄(Se) 매트릭스에 임베드되고, 따라서 Sn의 열화가 억제된다.

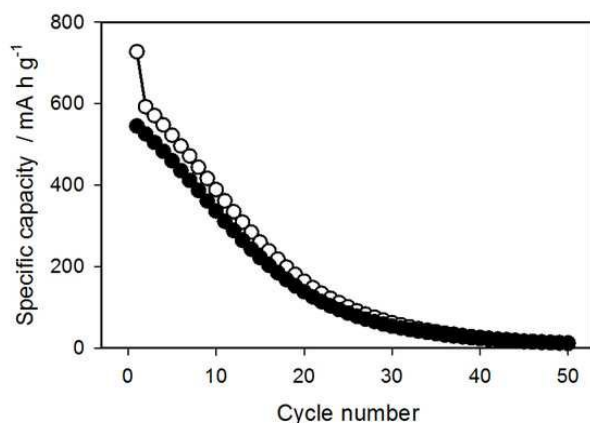
[0115] 도 18은 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 ex situ HR-TEM 측정결과를 나타낸 것이다. 도 19 내지 도 22는 실시예 2에서 제조된 전극의 완전 방전 상태(2V)에서의 Sn, Se, C, Na 각각의 EDS 측정결과를 나타낸 것이다.

[0116] 도 18 내지 도 22을 참조하면, Sn과, Se의 EDS 측정결과가 일치하는 것으로 볼 때, 완전 방전 상태에서 가역적으로 SnSe가 생성되는 것을 알 수 있다.

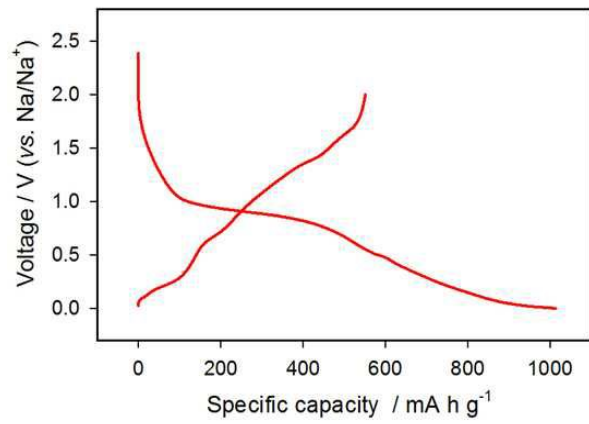
[0117] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

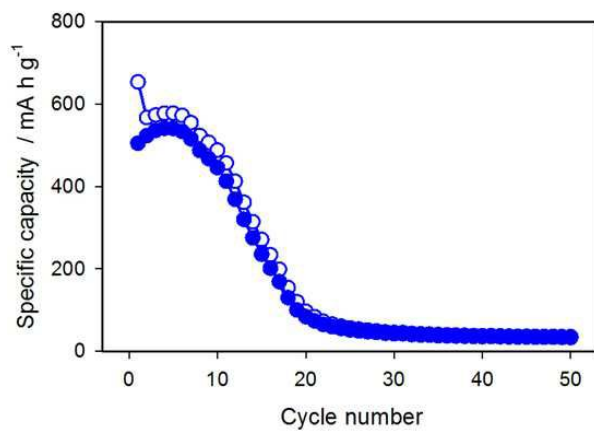
도면1



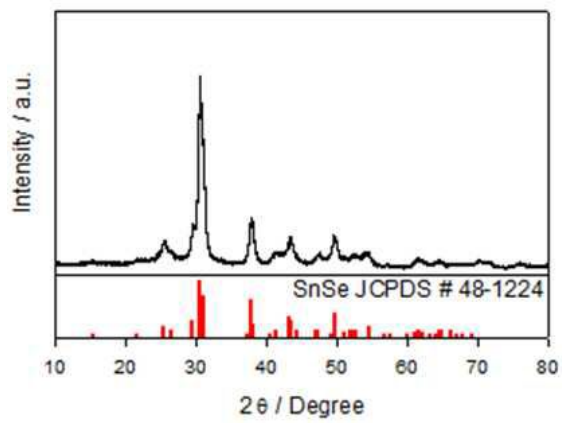
도면2



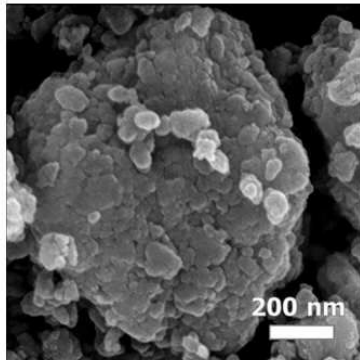
도면3



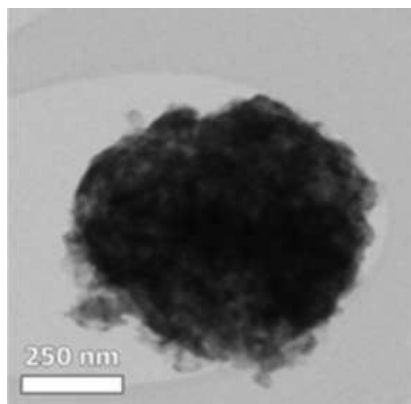
도면4



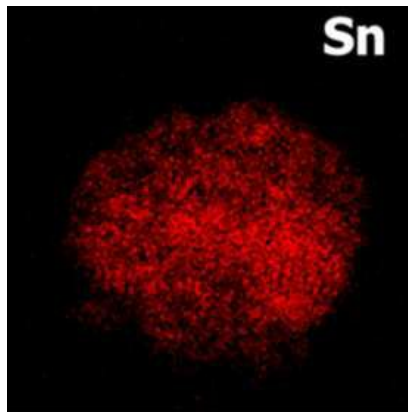
도면5



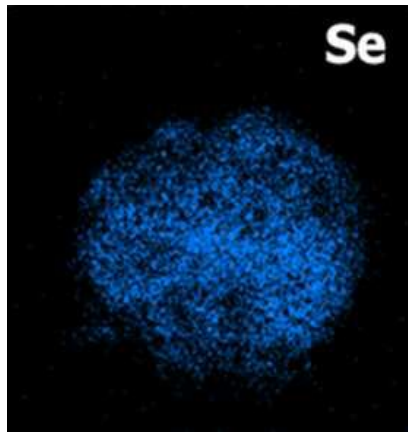
도면6



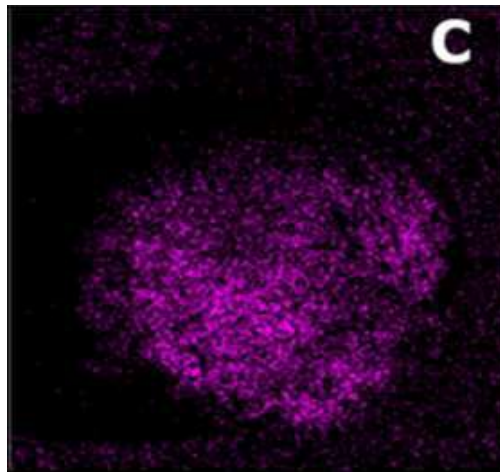
도면7



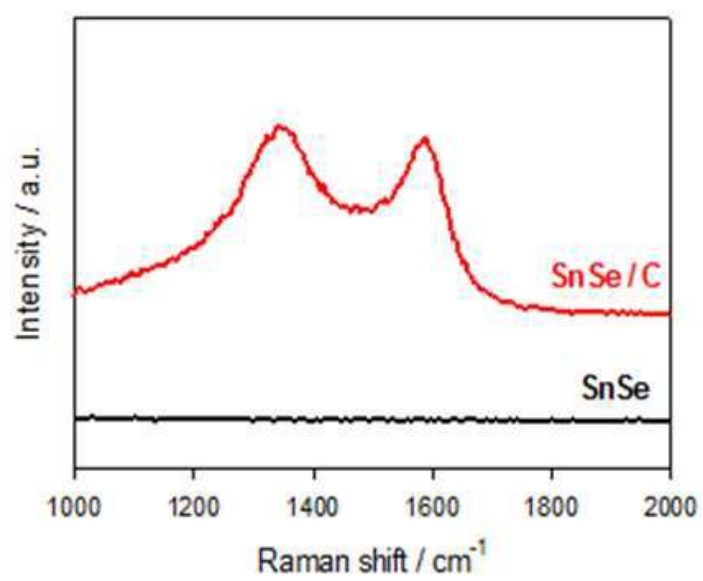
도면8



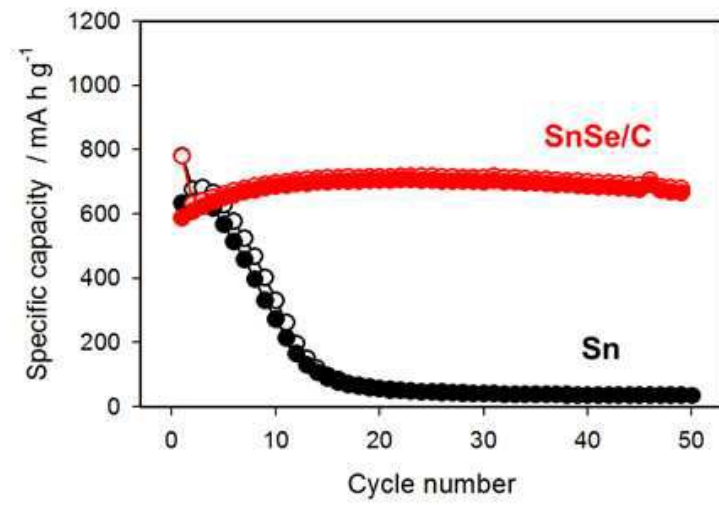
도면9



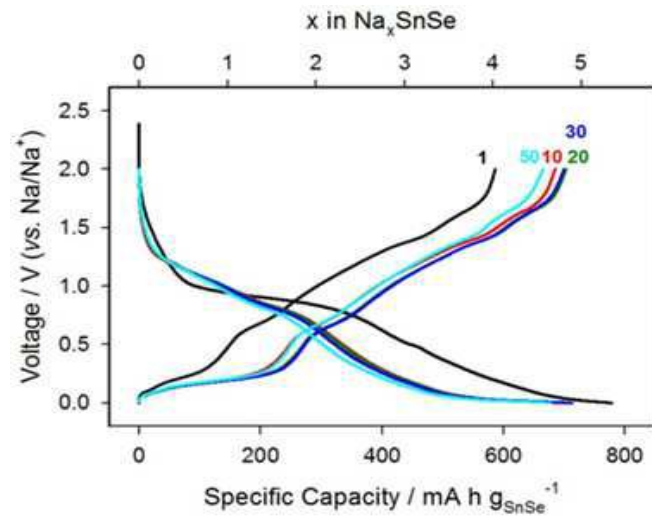
도면10



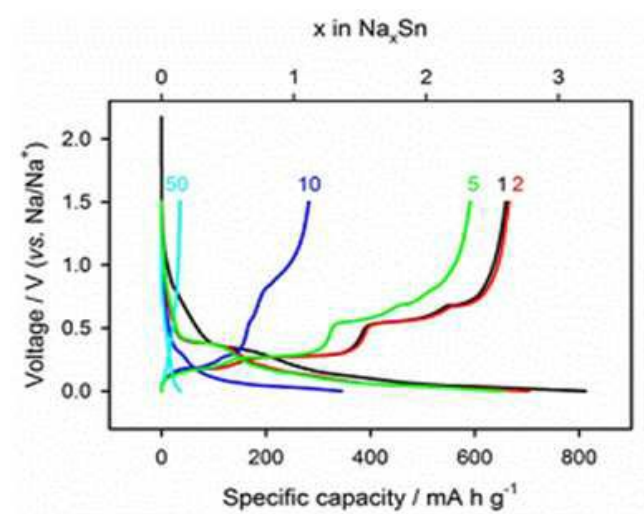
도면11



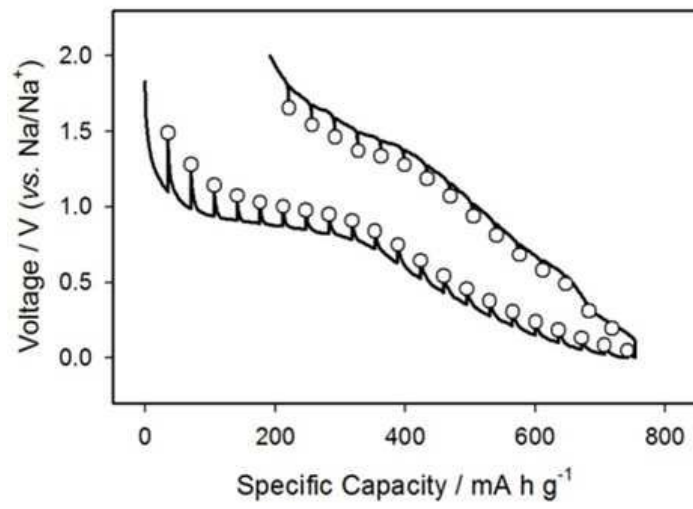
도면12



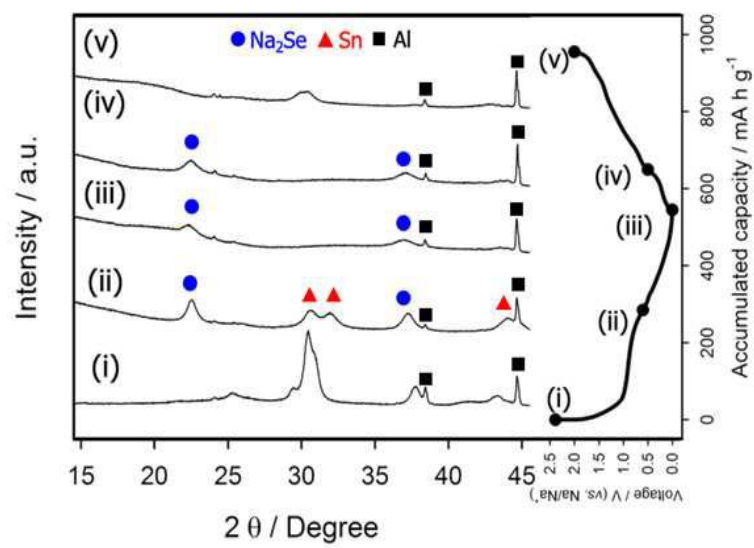
도면13



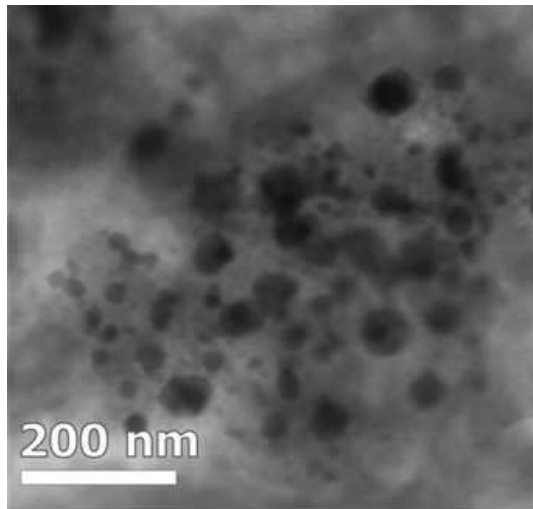
도면14



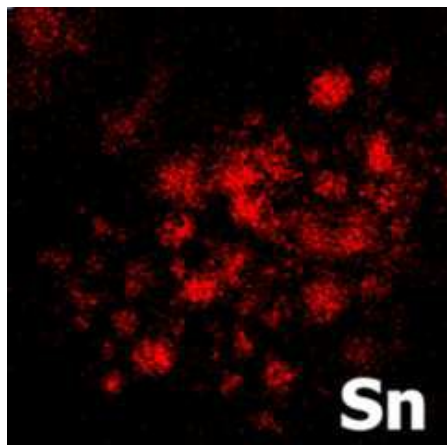
도면15



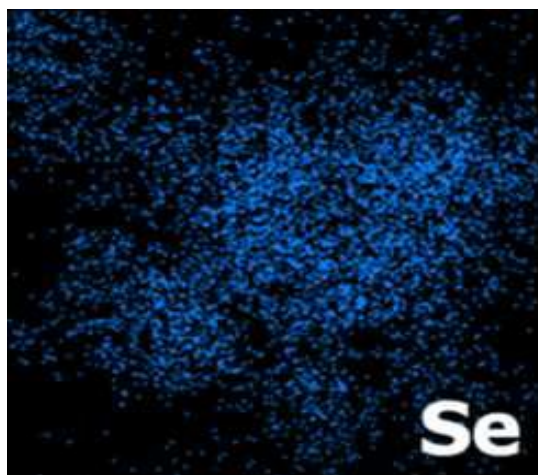
도면16



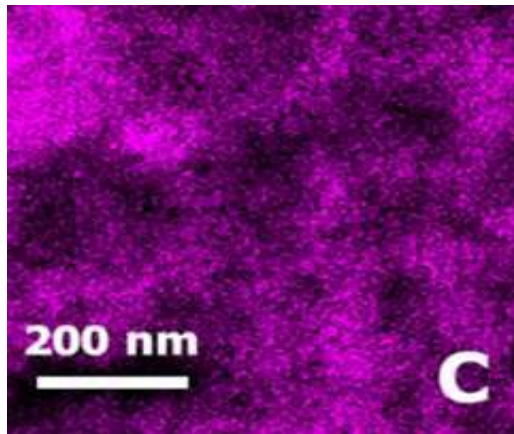
도면17



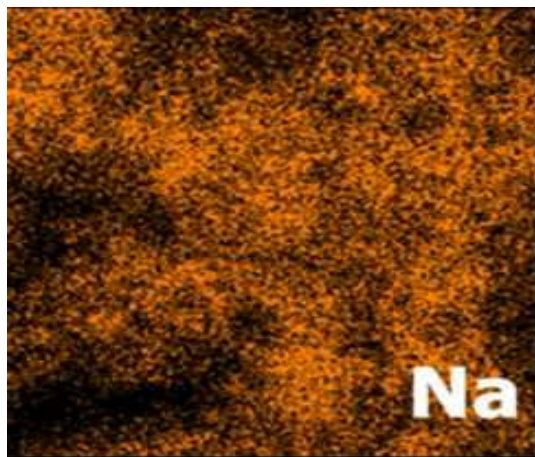
도면18



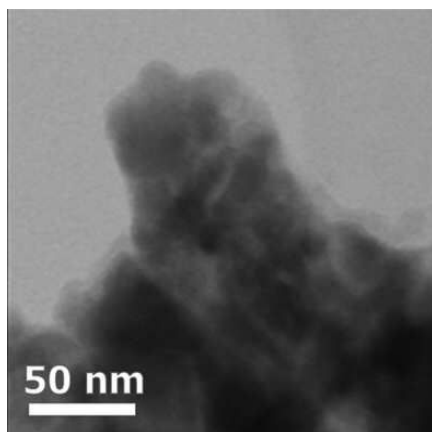
도면19



도면20



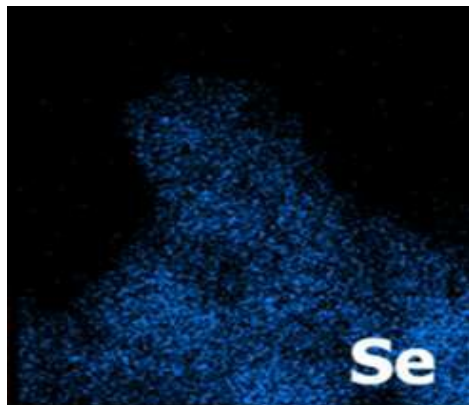
도면21



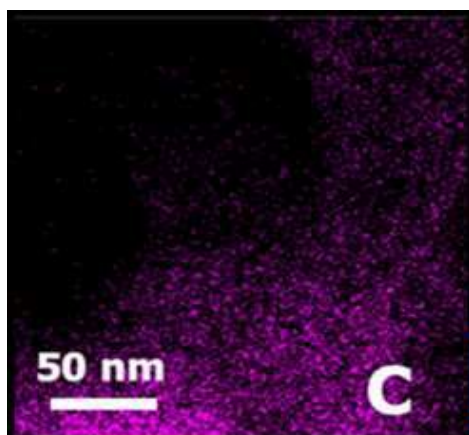
도면22



도면23



도면24



도면25

