



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109337
(43) 공개일자 2022년08월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0011713
(22) 출원일자 2022년01월26일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020210012077 2021년01월28일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대
학교내)
- (72) 발명자
선양국
서울특별시 강남구 삼성로 150 111동 801호
유태연
충남 보령시 주교면 창미길 54
- (74) 대리인
특허법인이상

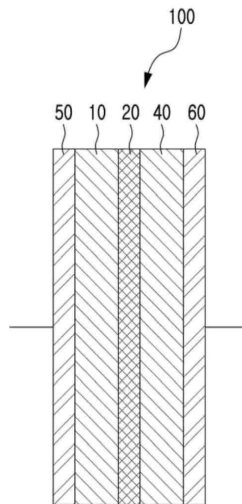
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적으로 비활성원소가 치환된 나트륨 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

본 발명은 층상계 나트륨 전이금속 산화물 입자 내의 니켈 위치에 마그네슘 원소가 치환된 구조를 갖는 나트륨 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나트륨 이차전지는 니켈 망간 산화물 양극활물질 내부의 니켈이 전기화학적으로 안정한 마그네슘 원소로 치환된 양극활물질을 사용함으로써, 양극활물질이 충방전 과정 중에도 구조 가역성 및 구조 안정성을 나타냄으로써 전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169057
과제번호	20184010201720(202000000002148)
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	산업기술혁신사업 / 에너지인력양성사업 / 에너지인력양성사업(RCMS)
연구과제명	차세대 리튬이온 전지 GET-Future 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2020.05.01 ~ 2021.02.28

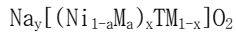
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 나트륨 이차전지용 양극활물질;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Mg이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.7 \leq y \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

청구항 2

청구항 1에서,

충방전시 TM은 4개로 고정되고, Ni는 $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ 으로 산화수가 변하는 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

청구항 1에서,

상기 양극활물질은 충전시 OP2 구조를 나타내는 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

청구항 2 또는 3에서,

상기 충전은 4 V 초과와 전압으로 진행된 것인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

청구항 1에서,

상기 양극활물질은 결정구조가 O_3 구조인, 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

청구항 5에서,

상기 양극활물질은 X선 회절 그래프에서 불순물 피크를 나타내지 않는 나트륨 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

청구항 6에서,

상기 불순물 피크는 $\text{Ni}_b\text{Mg}_{1-b}\text{O}$ ($0 < b < 1$)에 해당하는 불순물 피크인 나트륨 이차전지용 양극활물질.

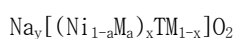
청구항 8

하기 화학식 1로 나타낸 나트륨 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하여 배치되고, 음극활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고 나트륨 이온을 전도하는 전해질을 포함하는 나트륨 이차전지;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Mg이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.7 \leq y \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서 A_xMnPO_4F ($A=Li$ 또는 Na , $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 나트륨 이차전지에서 사용되는 양극활물질의 개선을 통해 사이클 특성 향상을 구현함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차전지용 양극활물질을 제공한다. 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0007] [화학식 1] $Na_y[(Ni_{1-a}M_a)_xTM_{1-x}]O_2$

[0008] 상기 화학식 1에서, M은 Mg이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.7 \leq y \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

[0009] 상기 M은 Mg일 수 있다. 상기 TM은 Mn일 수 있다. 충방전시 TM은 4가로 고정되고, Ni는 $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+} \leftrightarrow Ni^{4+}$ 로 산화수가 변할 수 있다. 상기 양극활물질은 충전시 OP2 구조를 나타낼 수 있다. 상기 충전은 4 V 초과의 전압으로 진행된 것 구체적으로, 상기 충전은 4 V 초과 4.5 V 이하의 전압으로 진행된 것일 수 있다.

[0010] 상기 양극활물질은 결정구조가 O_3 구조 구체적으로 hexagonal O_3 구조일 수 있다.

[0011] 상기 양극활물질은 X선 회절 그래프에서 불순물 피크를 나타내지 않을 수 있다. 상기 불순물 피크는 $Ni_bMg_{1-b}O$ ($0 < b < 1$)에 해당하는 불순물 피크일 수 있다. 상기 양극활물질은 구형의 형상을 갖는 입자일 수 있다.

[0012] x는 0.45 내지 0.55일 수 있다. a는 0.1 내지 0.3일 수 있다. 구체적으로, a는 0.15 내지 0.25일 수 있다.

[0014] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 나트륨 이차전지를 제공한다. 상기 나트륨 이차전지는 하기 화학식 1로 나타낸 나트륨 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하여 배치되고, 음극활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고 나트륨 이온을 전도하는 전해질을 포함한다.

다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $\text{Na}_y[(\text{Ni}_{1-a}\text{M}_a)_x\text{TM}_{1-x}]\text{O}_2$

[0017] 상기 화학식 1에서, M은 Mg이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.7 \leq y \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 양극활물질은 층상계 나트륨 전이금속 산화물 입자 내의 니켈이 알칼리토금속 특히 마그네슘으로 치환되어 구조가 안정화됨으로써, 충방전 과정 중 구조 안정성을 향상시켜 수명특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸 개략도이다.

도 2는 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예의 과정 중 얻어진 양극활물질 전구체들을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope)사진들을 보여준다.

도 3은 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예에 따른 양극활물질들을 촬영한 SEM 사진들을 보여준다.

도 4는 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예에 따른 양극활물질들에 대한 X선 회절 그래프이다.

도 5는 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 충방전 과정에서, 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 그래프를 나타낸다.

도 6은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 충전상태 (4.3V)에서의 XRD 그래프를 나타낸다.

도 7은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 율특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 나트륨 이차전지용 양극활물질

[0025] 본 발명은 층상계 나트륨 전이금속 산화물 내 니켈 일부에 알칼리토금속 원소가 치환된 구조를 갖는 것을 특징

으로 하는 나트륨 이차전지용 양극활물질을 제공한다. 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0026] [화학식 1]

[0027] $\text{Na}_y[(\text{Ni}_{1-a}\text{M}_a)_x\text{TM}_{1-x}]\text{O}_2$

[0028] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.7 \leq y \leq 1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

[0029] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 결정구조가 O_3 구조이고, 구체적으로는 hexagonal O_3 구조를 가지며, 상기 M 원소는 니켈 위치에 치환될 수 있다. 일 예로서, 상기 양극활물질에서 상기 M 원소는 마그네슘(Mg)일 수 있고, 상기 TM은 망간(Mn)일 수 있다.

[0030] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질은 충방전시 TM은 4가로 고정 일 예로서, Mn은 Mn^{4+} 로 고정되고, Ni는 $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ 으로 산화수가 변할 수 있다(충전시 산화수가 커지고 방전시 산화수가 작아짐). 이를 위해, x는 0.3 내지 0.7 구체적으로, 0.4 내지 0.6 더 구체적으로 0.45 내지 0.55일 수 있다.

[0031] 한편, 0.7몰 이상의 비교적 다량 즉, 1몰의 Na를 가져 O_3 구조를 나타내는 양극활물질은 불안정하여 충방전시 가역적 상전이가 어려워 충전 말단에서 $\text{O}3^+$ 구조가 나타나고, 이에 따라 수명 특성이 우수하지 못한 것으로 알려져 있다. 그러나, 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질과 같이 Ni를 알칼리토금속 구체적으로, Mg로 치환하는 경우 충방전시 가역적 상전이가 가능함에 따라 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0032] 상기 양극활물질에서 a는 0.01 이상 0.5 이하의 값을 가질 수 있다. 구체적으로, a는 0.05 내지 0.4 더 구체적으로는 0.1 내지 0.3 일 예로서, 0.15 내지 0.25일 수 있다. 상기 범위에서, 전기화학적으로 안정한 마그네슘 원소가 니켈 위치에 치환됨에 따라, 넓은 전압영역 내에서 충방전 진행으로 발생하는 양극활물질의 비가역적 상전이가 억제되고, 결정구조가 안정적으로 유지되어 사이클 특성이 우수하게 나타날 수 있다. 이와 같은 양극활물질은, 충전말단에서 OP2 구조가 나타나되, a 값이 0.15 내지 0.25인 경우, OP2 구조에 해당하는 피크의 세기가 다른 경우 대비 낮아 구조적 안정성이 더 우수할 수 있다.

[0033] 상기 양극활물질의 충전은 4 V 초과 전압, 구체적으로 4 V 초과 4.5 V 이하, 더 구체적으로는 4.2 내지 4.4 V의 전압으로 진행될 수 있다.

[0035] 상기 양극활물질은 공침법을 사용하여 제조될 수 있고, 제조된 양극활물질은 구형의 형상을 갖는 2차입자일 수 있다. 이러한 양극활물질은 X선 회절 그래프에서 불순물 피크를 나타내지 않을 수 있다. 구체적으로, 상기 불순물 피크는 $\text{Ni}_b\text{Mg}_{1-b}\text{O}$ ($0 < b < 1$)에 해당하는 불순물 피크일 수 있다.

[0037] 상기 나트륨 이차전지용 양극활물질의 제조방법은 니켈염, 알칼리토금속염, 및 상기 화학식 1의 TM의 염(망간염, 티타늄염, 지르코늄염, 주석염 중 적어도 1종)을 포함하는 금속 혼합 수용액과, 암모늄 이온 공급체를 포함하는 수용액을 반응조에 공급하여 혼합하고, 가성 알칼리 수용액을 공급하여 공침 반응시켜 금속 복합 수산화물을 제조하는 단계를 포함한다.

[0038] 사용 가능한 니켈염, 알칼리토금속염, 및 상기 화학식 1의 TM의 염(망간염, 티타늄염, 지르코늄염, 주석염 중 적어도 1종)은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 황산염, 질산염 또는 염화물 중 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 금속 혼합 수용액의 염농도는, 각 염의 합계로 1 내지 2.2 M로 할 수 있다. 만일, 상기 금속 혼합 수용액의 염농도가 1 M 미만이면, 염농도가 낮아, 금속 복합 수산화물의 결정이 충분히 성장하지 않을 수 있으며, 2.2 M를 초과하면, 상온에서의 포화 농도를 초과하기 때문에, 결정핵의 발생이 많아 미세한 입자가 많아지므로 원하는 크기의 입자를 형성시키지 못하는 문제가 있다.

[0040] 반응 용액 중의 암모늄 이온 농도는, 5 내지 20 g/l의 범위로 할 수 있다. 암모늄 이온 농도로 5 g/l 미만에서는, 반응 용액 중의 니켈염, 알칼리토금속염, 및 상기 화학식 1의 TM의 염의 용해도가 낮아, 수산화물 입자의 결정 성장이 충분하지 않는 문제가 있다. 또한, 암모늄 이온 농도가 20 g/l를 초과하면, 공침 속도가 저하되어 생산성이 악화되는 문제가 있다. 상기 암모늄 이온 농도는, 암모늄 이온 공급체를 반응 용액에 첨가함

으로써 제어할 수 있다. 암모늄 이온 공급체는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 암모니아, 황산암모늄 또는 염화암모늄 중 적어도 1종일 수 있다.

[0041] 반응 용액의 pH는, 가성 알칼리 수용액을 공급함으로써 제어할 수 있다. 가성 알칼리 수용액은, 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 수용액을 이용할 수 있다. 알칼리 금속 수산화물을, 직접, 반응 용액에 첨가할 수도 있지만, pH 제어가 용이하다는 점에서 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다. 가성 알칼리 수용액의 첨가 방법도 특별히 한정되는 것은 아니며, 반응 용액을 충분히 교반하면서, 정량 펌프 등의 유량 제어가 가능한 펌프로, 액온 25℃ 기준으로 pH가 11 내지 13의 범위가 되도록 첨가할 수 있다. pH가 11 미만에서는, 금속 복합 수산화물의 입자가 조대해지고, pH가 13을 초과하면, 금속 복합 수산화물의 공침 속도가 느려지고, 미세한 입자가 많아져 버린다. 미세한 입자가 지나치게 많아지면, 비표면적이 증가하고, 이후 양극활물질의 제조시에, 이들이 소결되어 응집 분말을 발생시킨다고 하는 문제가 있다.

[0042] 공침 공정에서는, 반응 용액의 개방면과 접촉하는 반응조 내의 분위기의 산소 농도를 0.2 용량% 이하로 유지할 수 있다. 산소 농도를 0.2 용량% 이하로 유지함으로써, 반응 용액 중에서의 금속 원소, 특히 망간의 산화가 억제되고, 일차 입자가 발달하여 고결정성의 입자를 얻을 수 있다. 반응조 내의 산소 농도의 제어는, 예컨대, 반응조 내에 불활성 가스, 예컨대 질소 가스(N₂) 등을 공급함으로써 제어할 수 있다.

[0043] 또한, 공침 공정에서는, 반응 용액의 온도를 20 내지 70℃로 유지할 수 있다. 이에 의해, 금속 복합 수산화물의 결정이 성장할 수 있다.

[0044] 제조된 금속 복합 수산화물에 대해 이후 세척, 여과 및 건조 공정을 추가로 수행할 수 있다.

[0045] 상기 금속 복합 수산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 2]

[0047] $[(\text{Ni}_{1-a}\text{M}_a)_x\text{TM}_{1-x}](\text{OH})_2$

[0048] M은 알칼리토금속 원소이고, TM은 망간(Mn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 주석(Sn) 중에 선택되는 적어도 1종이고, $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0.3 \leq x \leq 0.7$ 이다.

[0050] 상기 금속 복합 수산화물에 나트륨염을 혼합하고 열처리하여, 상기 화학식 1의 양극활물질을 제조할 수 있다. 이때, 나트륨염으로는 수산화나트륨 또는 탄산나트륨을 사용할 수 있다. 상기 금속 복합 수산화물 1몰에 대해 상기 나트륨염은 0.7 내지 1.05 몰 구체적으로, 1 내지 1.03몰로 혼합될 수 있다. 상기 열처리는 600~850℃에서 20~30시간 동안 수행할 수 있다. 이후, 상온까지 냉각시켜 상기 화학식 1에 나타난 양극활물질을 수득할 수 있다.

[0052] 나트륨 이차전지

[0053] 또한, 본 발명은 상기 층상계 나트륨 전이금속 산화물 내 니켈 일부에 마그네슘 원소가 치환된 구조를 갖는 양극활물질을 포함하는 나트륨 이차전지를 제공한다.

[0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸 개략도이다.

[0055] 도 1을 참조하면, 나트륨 이차전지(100)는 전술된 양극활물질을 포함하는 양극(10, 50), 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극(40, 60), 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질 및 분리막(20)을 포함한다.

[0056] 양극, 음극 및 분리막이 와인딩되거나 접혀서 전지케이스 내부에 수용될 수 있다. 전지케이스 내부에는 유기전해액이 주입될 수 있고, 캡(cap) 어셈블리로 밀봉되어 있다. 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0057] 양극 및 음극 사이에 분리막이 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체는 코인셀 구조일 수 있고, 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉됨으로써 형성될 수 있다.

- [0058] 이하에서는, 각 구성에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0060] 양극
- [0061] 양극은 양극 집전체(50) 및 이의 상부에 배치된 양극활물질층(10)을 구비할 수 있다. 상기 양극 집전체(50)로는 Cu 호일을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 양극활물질층(10)은 양극활물질, 도전재, 및 바인더를 혼합하여 양극재료를 얻은 후, 상기 양극재료를 상기 양극 집전체(50) 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 양극활물질은 위에서 설명한 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 입자들일 수 있다.
- [0063] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 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 적어도 1종을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 바인더는 양극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극활물질을 양극 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, 폴리아크릴산, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 음극
- [0067] 음극은 음극 집전체(60) 및 이의 상부에 배치된 음극활물질층(40)을 구비할 수 있다. 상기 음극 집전체(60)로는 구리 박, 알루미늄 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(form), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0068] 음극활물질층(40)은 나트륨 금속, 나트륨 금속 기반의 합금, 나트륨 삽입 화합물(sodium intercalating compound) 또는 탄소계 재료를 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며, 당 업계에서 음극활물질로 사용될 수 있는 것으로서 나트륨을 포함하거나 나트륨을 삽입 및 탈리할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 여기서 나트륨 금속 기반의 합금으로는 예를 들어 알루미늄, 주석, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등과 나트륨의 합금을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0069] 일 예로서, 음극활물질층(40)은 3 내지 500 μm 두께의 금속 상태의 나트륨이 사용될 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0070] 나트륨 금속 또는 나트륨 합금 이외의 음극활물질을 이용하는 경우, 그래핀 구조를 가지는 탄소계 재료 등을 이용할 수 있다. 흑연 또는 흑연화탄소 등의 재료가 혼합된 음극이나, 탄소계 재료와 금속 또는 합금과의 혼합음극, 복합음극을 사용할 수 있다. 탄소계 재료로는 나트륨 이온을 전기화학적으로 삽입/탈리할 수 있는 천연흑연, 인조흑연, 메소페이즈탄소, 팽창흑연, 탄소섬유, 기상성장법 탄소섬유, 피치계 탄소질재료, 니들코크스, 석유코크스, 폴리아크릴로나이트릴계 탄소섬유, 카본블랙 등의 탄소질재료, 또는 5원환 또는 6원환의 환식 탄화수소 또는 환식 함산소 유기화합물을 열분해에 의해서 합성한 비정질계 탄소재료 등이 사용될 수 있다.
- [0071] 상기 음극활물질층(40)은 또한 바인더를 포함할 수 있으며, 선택적으로 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 바인더는 음극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리아크릴산, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하

지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질, 폴리페닐렌유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0074] 상기 양극과 상기 음극은 각각 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 음극집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

[0076] 전해질

[0077] 상기 전해질은 액체 전해액일 수 있으며, 상기 액체 전해액은 나트륨염 및 수용액 혹은 유기 용매를 포함한 용매를 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 나트륨 이차전지에서 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 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0079] 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 이소프로필메틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, 감마-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술포ไซด์, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0080] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 적어도 1종을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있을 수 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 분리막의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 분리막을 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0082] 분리막

[0083] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고, 나트륨 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 나트륨 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 이들의 조합 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 나트륨 이차전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 분리막이 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 제조예(example) 및 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 제조예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0087] 양극활물질 제조예들 1 내지 3 : $\text{Na}(\text{Ni}_{1-a}\text{Mg}_a)_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (a는 0.1, 0.2 및 0.3)

[0088] <양극활물질 제조예 1 : $\text{NaNi}_{0.45}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극활물질의 제조>

- [0089] 공침 반응기(용량 30 리터, 회전모터의 출력 750 W 이상)에 증류수 4.5 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 5 리터/분의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 황산니켈, 황산마그네슘, 및 황산망간의 물비가 45:5:50인 2 M 농도의 금속 수용액을 0.187 리터/시간으로, 10.5 M 농도의 암모니아 용액을 0.036 리터/시간으로, 그리고 4 M 농도의 수산화나트륨 용액을 0.196 리터/시간으로 반응기에 25~30 시간 동안 연속적으로 투입하여 $[Ni_{0.45}Mg_{0.05}Mn_{0.5}](OH)_2$ 금속 복합 수산화물을 제조하였다.
- [0090] 제조된 $[Ni_{0.45}Mg_{0.05}Mn_{0.5}](OH)_2$ 금속 복합 수산화물을 물 세척하고, 여과한 후에 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합수산화물과 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 1:1.01의 물비로 혼합한 후에 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ /분의 승온 속도로 가열한 후 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 소성시켜 $NaNi_{0.45}Mg_{0.05}Mn_{0.5}O_2$ 양극 활물질분말을 얻었다.
- [0092] <양극활물질 제조예 2 : $NaNi_{0.4}Mg_{0.1}Mn_{0.5}O_2$ 양극활물질의 제조>
- [0093] 황산니켈, 황산마그네슘, 및 황산망간의 물비가 40:10:50인 것을 제외하고는 양극 활물질 제조예 1과 동일한 방법으로 $NaNi_{0.4}Mg_{0.1}Mn_{0.5}O_2$ 양극 활물질을 제조하였다.
- [0095] <양극활물질 제조예 3 : $NaNi_{0.35}Mg_{0.15}Mn_{0.5}O_2$ 양극활물질의 제조>
- [0096] 황산니켈, 황산마그네슘, 및 황산망간의 물비가 35:15:50인 것을 제외하고는 양극 활물질 제조예 1과 동일한 방법으로 $NaNi_{0.35}Mg_{0.15}Mn_{0.5}O_2$ 양극 활물질을 제조하였다.
- [0098] <양극활물질 비교예 : 마그네슘이 치환되지 않은 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 양극활물질의 제조>
- [0099] 황산니켈과 황산망간의 물비가 50:50인 것을 제외하고는 양극 활물질 제조예 1과 동일한 방법으로 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 양극 활물질을 제조하였다.
- [0101] **나트륨 이차전지의 제조예들 1 내지 3**
- [0102] <나트륨 이차전지 제조예 1>
- [0103] 양극활물질 제조예 1에서 제조된 양극활물질을 이용하여 양극을 제조하였다. 구체적으로, 85wt%의 양극활물질, 10wt%의 전도성 탄소재(Super P) 및 5wt%의 PVdF 바인더를 N-메틸 피롤리돈(NMP)에 분산시킨 후, 30분간 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 제조된 슬러리를 구리 호일 상에 도포한 후, 진공하에서 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0104] 상기에서 제조된 양극, 음극 및 기준전극으로서 나트륨 디스크, 유리 섬유 분리막 및 전해질을 사용하여 코인셀을 구성하였다. 분리막은 유리 섬유를 사용하고, 전해질은 $180\mu\text{l}$ 의 1.0M $NaPF_6$ 를 포함하는 PC:FEC=98:2(v/v)(PC: propylene carbonate, FEC: fluoroethylene carbonate)를 사용하였다.
- [0106] <나트륨 이차전지 제조예 2>
- [0107] 양극활물질 제조예 1에서 제조된 양극활물질 대신에 양극활물질 제조예 2에서 제조된 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 나트륨 이차전지 제조예 1과 동일한 방법으로 나트륨 이차전지를 제조하였다.
- [0109] <나트륨 이차전지 제조예 3>
- [0110] 양극활물질 제조예 1에서 제조된 양극활물질 대신에 양극활물질 제조예 3에서 제조된 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 나트륨 이차전지 제조예 1과 동일한 방법으로 나트륨 이차전지를 제조하였다.

- [0112] <나트륨 이차전지 비교예>
- [0113] 양극활물질 제조예 1에서 제조된 양극활물질 대신에 양극활물질 비교예에서 제조된 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 나트륨 이차전지 제조예 1과 동일한 방법으로 나트륨 이차전지를 제조하였다.
- [0114] 도 2는 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예의 과정 중 얻어진 양극활물질 전구체들을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope)사진들을 보여준다. 도 3은 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예에 따른 양극활물질들을 촬영한 SEM 사진들을 보여준다.
- [0115] 도 2를 참조하면, 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예의 과정 중 얻어진 양극활물질 전구체들 ($[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.5}](\text{OH})_2$, $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)은 Mg의 치환량에 관계없이 모두 유사한 형태를 나타내었다.
- [0116] 도 3을 참조하면, 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예의 과정 중 얻어진 양극활물질들 ($\text{Na}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$, $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)은 Mg의 치환량에 관계없이 모두 유사한 형태를 나타내었다.
- [0119] 도 4는 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예에 따른 양극활물질들에 대한 X선 회절 그래프이다.
- [0120] 도 4를 참조하면, 양극활물질 제조예들 1 내지 3 및 양극활물질 비교예에 따른 양극활물질들 즉, $\text{Na}(\text{Ni}_{1-a}\text{Mg}_a)_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (a 는 0, 0.1, 0.2 및 0.3) 혹은 $\text{NaNi}_{0.5-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (x 는 0, 0.05, 0.1 및 0.15)에서 a 가 0.3 즉, x 가 0.15인 양극 활물질 제조예 3에 따른 양극활물질은 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 즉, $\text{Ni}_b\text{Mg}_{1-b}\text{O}$ ($0 < b < 1$)에 해당하는 불순물 피크가 나타나고, 그 외의 양극활물질들은 모두 03 구조를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0122] 도 5는 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 충방전 과정에서, 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 그래프를 나타낸다. 이 때, 전압범위 2 - 4.3V, 정전류 20mAh으로 충전과 방전을 실시하였다.
- [0123] 도 6은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 충전상태 (4.3V)에서의 XRD 그래프를 나타낸다.
- [0124] 도 5 및 도 6을 참고하면, 나트륨 이차전지 비교예($x=0$)에 따른 나트륨 이차전지는 충전상태에서 (001) 피크의 2θ 가 약 20도 근처로 이동하여 $03''$ 가 생성되는 등 충방전 과정에서 구조적 안정성이 양호하지 못한 것으로 나타났다. 한편, 나트륨 이차전지 제조예 1 ($x=0.05$)에 따른 나트륨 이차전지는 충전상태에서 (001) 피크의 2θ 가 약 17도 근처로 이동하지만 나트륨 이차전지 비교예 ($x=0$) 대비 이동정도가 크지 않아 구조적 안정성은 양호한 것으로 나타났다.
- [0125] 또한, 나트륨 이차전지 제조예 2 및 3($x=0.1, 0.15$)에 따른 나트륨 이차전지들은 충전상태에서 (001) 피크는 거의 이동하지 않되 OP2 상이 함께 나타났다. 그러나, 나트륨 이차전지 제조예 3($x=0.15$)에 따른 나트륨 이차전지는 충전과 방전 과정의 비대칭 거동이 나트륨 이차전지 제조예 2($x=0.1$)에 따른 나트륨 이차전지에 비해 커지는 것으로 미루어 충전상태의 OP2 상에서 P상의 성분이 더 많을 것으로 예상되었다.
- [0126] 이상으로부터, 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 ($x=0.05, 0.1, 0.15$)에 따른 나트륨 이차전지는 구조적 안정성이 우수하며, 특히 나트륨 이차전지 제조예 2($x=0.1$)에 따른 나트륨 이차전지는 충전과 방전 과정에서 상전이 거동이 대칭적으로 나타나 가장 구조적 안정성이 우수한 것으로 나타났다.
- [0128] 도 7은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 또한, 도 8은 나트륨 이차전지 제조예들 1 내지 3 및 나트륨 이차전지 비교예에 따른 나트륨 이차전지들의 율특성을 나타낸 그래프이다.
- [0129] 도 7 및 도 8을 참조하면, 니켈 원소를 마그네슘 원소로 균일하게 치환한 양극활물질을 사용한 나트륨 이차전지

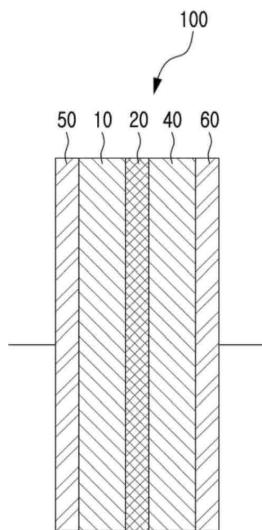
는 충방전 과정 중에서 비가역적 상전이가 억제되어 반복적인 나트륨 이온의 삽입 및 탈리가 일어나더라도 우수한 용량유지율을 보여준다.

[0130] 또한, 마그네슘 함량이 15%까지 증가하여도 넓은 전압 영역대에서 충방전 진행에도 안정적인 사이클 특성이 확인된다. 따라서, 본 발명에 따른 나트륨 이차전지는 니켈 망간 산화물 양극활물질 내부의 니켈이 마그네슘 원소로 치환된 양극활물질을 사용함으로써, 양극활물질이 충방전 과정 중에도 구조 가역성 및 구조 안정성을 나타냄으로써 전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다.

[0132] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

도면1



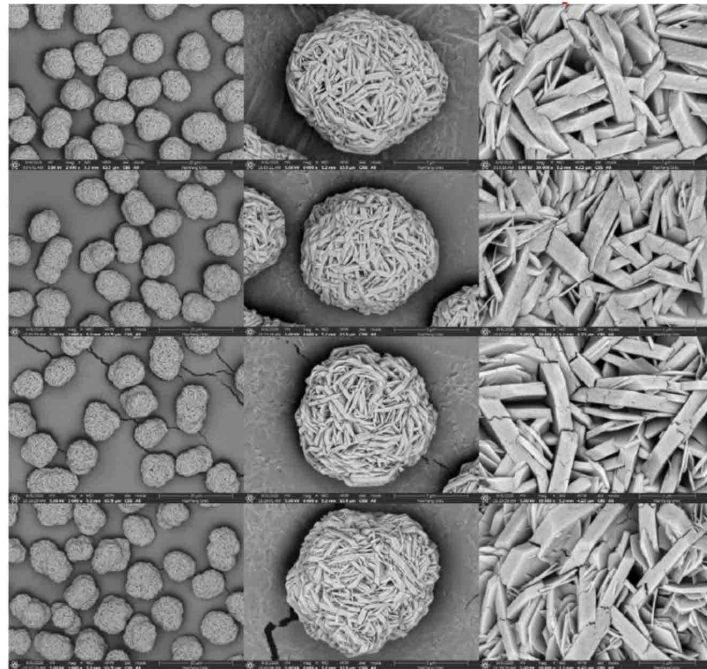
도면2

양극활물질 비교예
NM5050
($x=0$)

양극활물질 제조예 1
NMM450550
($x=0.05$)

양극활물질 제조예 2
NMM401050
($x=0.1$)

양극활물질 제조예 3
NMM351550
($x=0.15$)



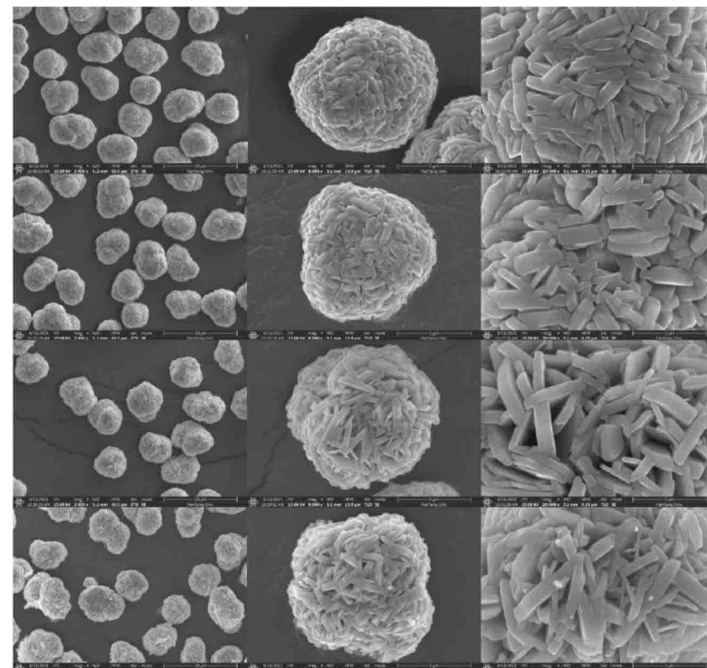
도면3

양극활물질 비교예
NM5050
($x=0$)

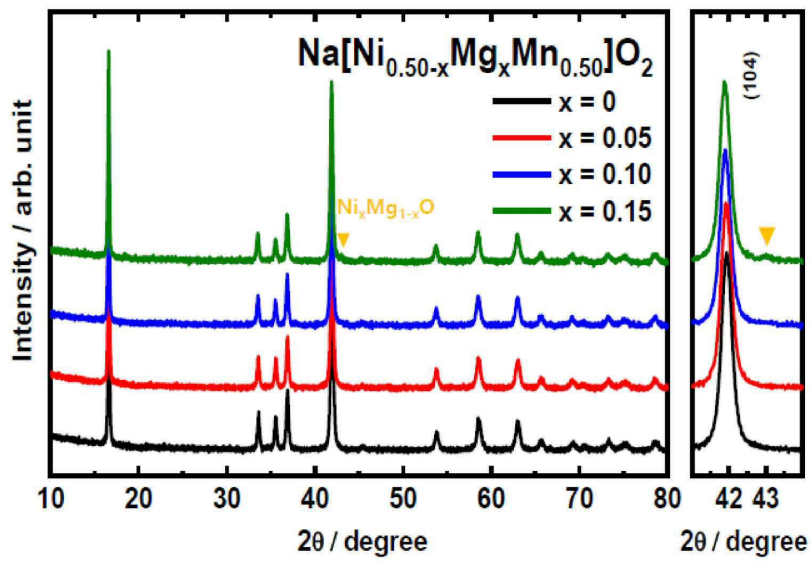
양극활물질 제조예 1
NMM450550
($x=0.05$)

양극활물질 제조예 2
NMM401050
($x=0.1$)

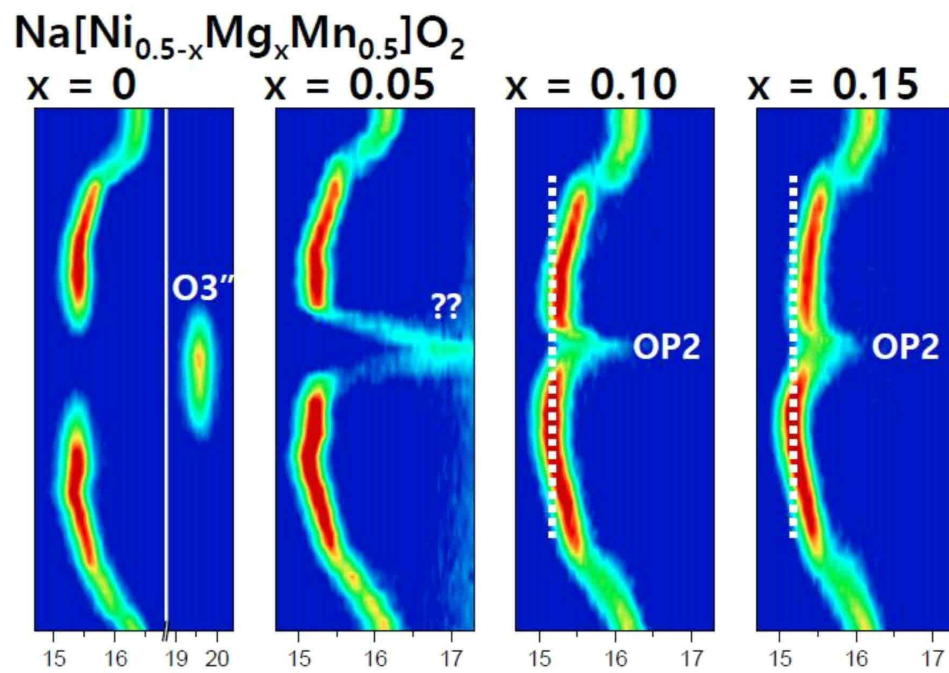
양극활물질 제조예 3
NMM351550
($x=0.15$)



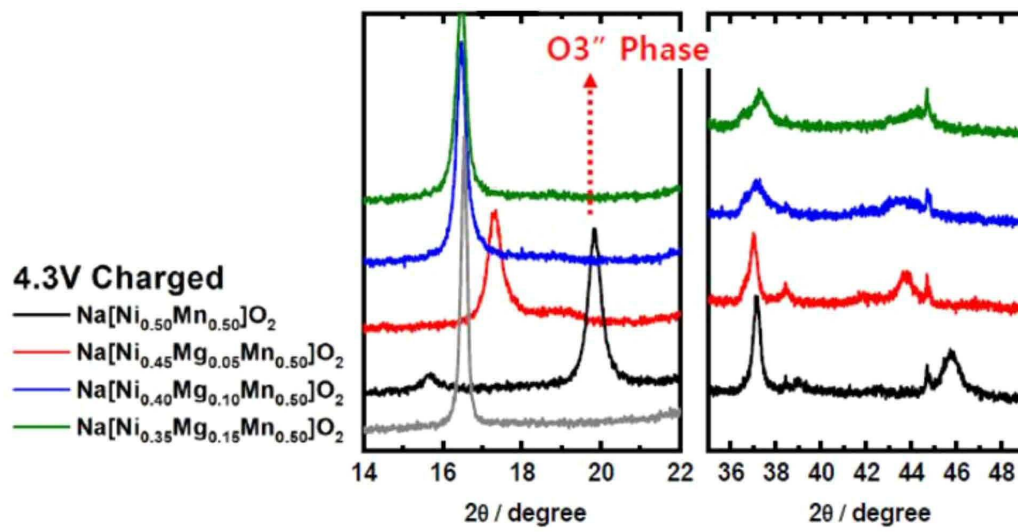
도면4



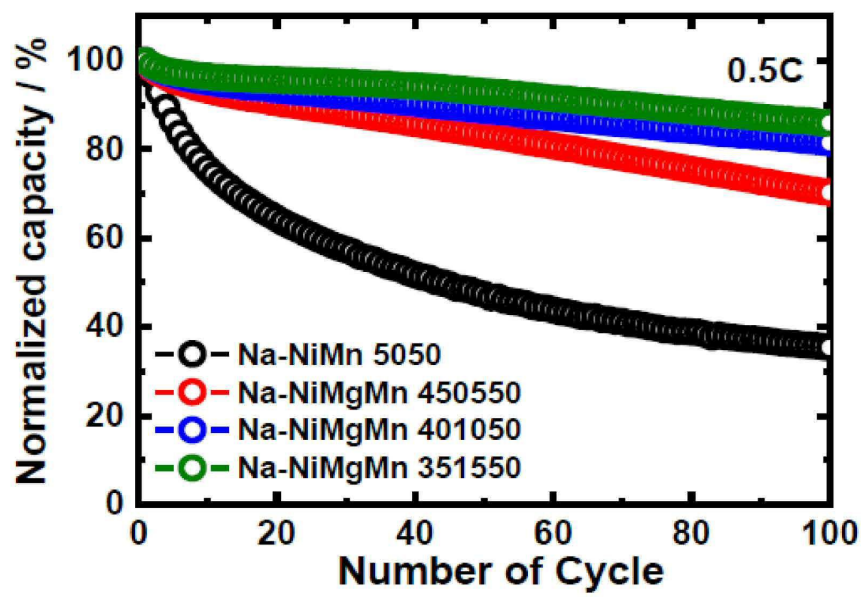
도면5



도면6



도면7



도면8

