(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0124003
(43) 공개일자 2020년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
C01G 49/06 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2019-0047308
(22) 출원일자 2019년04월23일
심사청구일자 2019년04월23일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이창우
경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호 (영천동, 동탄 파크 푸르지오)
강형섭
제주특별자치도 제주시 성신로 16, 나동 501호 (연동, 연동대일아파트)
(74) 대리인
특허법인 하나

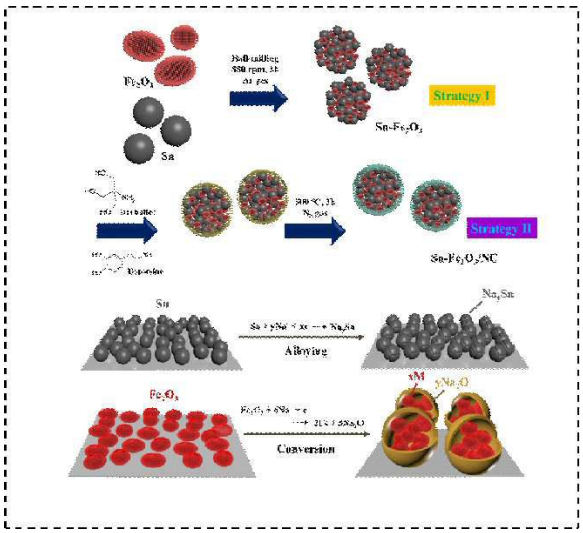
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 측면은 금속산화물을 포함하는 너트; 및 상기 너트 표면 중 적어도 일부에 결합된 N-도핑된 탄소쉘;을 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 49/06 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116659
과제번호	2017H1D8A2031138
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 공학연구자 육성사업
연구과제명	미래청정 SMART 에너지 플랫폼연구 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2017.05.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속산화물을 포함하는 너트; 및

상기 너트 표면 중 적어도 일부에 결합된 N-도핑된 탄소 쉘;을 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 산화철(Fe_2O_3)인, 나트륨이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 너트는 주석-금속산화물 나노 복합체인, 나트륨이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 주석의 평균 입경은 10~150㎛인, 나트륨이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속산화물의 평균 입경은 0.1~0.5㎛인, 나트륨이차전지용 음극활물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나트륨이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된, 나트륨이차전지용 음극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈, 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 나트륨이차전지용 음극.

청구항 8

(a) 금속산화물을 포함하는 너트를 준비하는 단계;

(b) 완충용액 중에서 상기 너트 표면의 적어도 일부에 탄소 쉘 전구체를 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계의 생성물을 질소(N_2) 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

(a1) 순수한 주석 입자 및 금속산화물 입자를 1~8 : 1 몰비로 혼합 및 분쇄하는 단계; 및

(a2) 상기 (a1)의 혼합물을 비활성 분위기 하에서 볼 밀링하여 주석-금속산화물 나노 복합체 너트를 제조하는 단계;를 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a2) 단계의 비활성 분위기는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택된 하나의 비활성 기체로 형성되는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (a2) 단계의 볼 밀링은 지르코니아 볼 : 분말 입자의 부피비가 5~15 : 1인, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (a2) 단계의 볼 밀링은 250~350rpm, 2~3시간의 조건에서 수행되는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계의 하소는 250~750℃, 2~3시간 조건에서 수행되는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계의 하소는 1분 당 5℃를 상승시키는 조건에서 수행되는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나트륨이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휴대용 전자기기 및 전기자동차 등 리튬이온전지의 적용 분야가 확대되면서 고전력, 대용량, 장수명 리튬이온전지에 대한 수요가 증대하고 있다. 다만, 리튬의 매장량이 충분하지 않으며 리튬이온전지의 수요 증가를 만족시키기 위한 가격 경쟁력이 낮고, 이식 가능한 생의학적 디바이스와 이와 비슷한 건강체크가 가능한 전자피부 기능 등의 어플리케이션에 적용하기에 생체 적합성이 저하되는 한계가 있다.

[0003] 이에 반해, 나트륨이온전지는 나트륨의 매장량이 풍부하여 리튬이온전지에 비해 10배 가까이 저렴하고 우수한 생체 적합성 및 리튬과 유사한 전기화학적 성질을 가지고 있어 리튬이온전지의 대체 전지로 주목받고 있다. 그러나 나트륨 이온은 리튬 이온보다 이온 반경이 55% 크며, 이 때문에 에너지 밀도를 저하시켜 나트륨 이온을 삽입 및 추출하는데 있어 불리한 동력학적 특성을 나타낸다. 크기가 큰 나트륨 이온은 탄소 재료의 흑연층에 삽입하는 것이 곤란하고 그에 따라 흑연 재료는 일반적으로 나트륨이온전지에서 음극재료로 적용이 불가능하였다.

[0004] 또한, 실리콘과 같은 이론 용량이 높은 음극재가 제안되었고, 실리콘은 전압 분포, 비용, 친환경성의 측면에서 유리한 것으로 알려져 있으나, 나트륨이온전지로 적용 시 충방전 간 부피팽창 및 낮은 전도성으로 인해 상업화

에 어려움이 있다. 특히, 실리콘의 부피팽창은 분쇄를 일으키고, 집전 장치(구리 호일)과의 접속을 해제시켜 전극의 구조를 변형시키며, 충방전 순환 간 급격한 용량 손실을 야기하여 전지의 수명을 단축시킨다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 나트륨이온전지에 적합하면서도 전지의 수명 특성 및 충방전 용량이 향상된 나트륨이차전지용 음극활물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 수명 특성 및 충방전 용량이 우수한 나트륨이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면은 금속산화물을 포함하는 너트; 및 상기 너트 표면 중 적어도 일부에 결합된 N-도핑된 탄소쉘;을 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 산화철(Fe_2O_3)일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 너트는 주석-금속산화물 나노 복합체일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 주석의 평균 입경은 10~150㎛일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 금속산화물의 평균 입경은 0.1~0.5㎛일 수 있다.

[0012] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 나트륨이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된, 나트륨이차전지용 음극을 제공한다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈, 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0014] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 금속산화물을 포함하는 너트를 준비하는 단계; (b) 완충용액 중에서 상기 너트 표면의 적어도 일부에 탄소 쉘 전구체를 코팅하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 질소(N_2) 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함하는, 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법을 제공한다.일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계는, (a1) 순수한 주석 입자 및 금속산화물 입자를 1~8 : 1 몰비로 혼합 및 분쇄하는 단계; (a2) 상기 (a1)의 혼합물을 비활성 분위기 하에서 볼 밀링하여 주석-금속산화물 나노 복합체 너트를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (a2) 단계의 비활성 분위기는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택된 하나의 비활성 기체로 형성될 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 (a2) 단계의 볼 밀링은 지르코니아 볼 : 분말 입자의 부피비가 5~15 : 1일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 (a2) 단계의 볼 밀링은 250~350rpm, 2~3시간의 조건에서 수행될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 하소는 250~750℃, 2~3시간 조건에서 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 하소는 1분 당 5℃를 상승시키는 조건에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 측면에 따른 너트-쉘 구조로 이루어진 음극활물질을 이차전지에 적용함으로써, 충방전 과정에서 발생하는 부피팽창을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지의 수명 특성과 전기적 특성을 동시에 개선할 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 전기화학적 반응을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 FE-SEM 이미지(a, b), FE-TEM 이미지(c, d) 및 두께 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 원소별 분포도(a) 및 EDS (b) 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 XPS 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 방전곡선의 미분 용량(dQ/dV)의 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 성능 평가 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법 및 이의 전기화학적 반응을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 나트륨이차전지용 음극활물질은 금속산화물을 포함하는 너트; 및 상기 너트 표면 중 적어도 일부에 결합된 N-도핑된 탄소 쉘;을 포함할 수 있다.

[0027] 본 명세서에 사용된 용어 "너트(nut)"는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질의 너트-쉘(nut-shell) 구조 중 내부에 위치한 금속산화물 등의 위치적인 특성을 의미하기 위한 것일 뿐, 그 외의 구성적 요소를 한정하기 위한 것이 아니다.

[0028] 상기 음극활물질은 너트 표면을 N-도핑된 탄소 쉘이 코팅하는 너트-쉘 구조를 가지고, 이에 따라 종래의 금속산화물 음극활물질의 문제점인 부피팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.상기 금속산화물은, 예를 들어, 칼슘, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 철, 니켈, 주석, 코발트, 지르코늄, 실리콘, 티타늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 상기 너트는 주석-금속산화물 나노 복합체일 수 있다. 상기 주석은 합금화 반응(alloying reaction)으로 나트륨 이온을 포획할 수 있고, 상기 금속산화물은 전환 반응(conversion reaction)으로 나트륨 이온을 포획할 수 있다. 따라서, 상기 주석-금속산화물 나노 복합체를 포함하는 음극활물질은 합금화 및 전환 반응이 모두 가능하여 나트륨 이온을 용이하게 포획 및 방출할 수 있다.

[0030] 상기 주석은 순수한 주석이 바람직하고, 상기 주석의 평균 입경은 10~150㎛일 수 있다. 상기 평균 입경이 10㎛ 미만이면 나트륨 이온과의 반응성이 저하되어 전지의 성능이 저하될 수 있고, 150㎛ 초과이면 충방전 시 부피팽창이 발생할 수 있다.

[0031] 상기 주석은 금속산화물과 볼 밀링 공정에 의해 주석-금속산화물 나노 복합체가 형성될 수 있고, 상기 금속산화물의 평균 입경은 0.1~0.5㎛일 수 있다. 상기 금속산화물의 평균 입경은 0.1㎛ 미만이면 나트륨 이온과의 반응성이 저하되어 전지의 성능이 저하될 수 있고, 0.5㎛ 초과이면 충방전 시 부피팽창이 발생할 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속산화물은 산화철(Fe_2O_3)일 수 있다.

[0032] 상기 음극활물질은, 예를 들어, 도파민 하이드로클로라이드가 코팅된 너트를 질소 분위기 하에서 하소시킴으로써 최종적으로 질소가 도핑된 탄소 쉘을 상기 금속산화물을 포함하는 너트 표면 상에 결합시킬 수 있다.

[0033] 상기 탄소 쉘은 도전성이 우수하여 상기 음극활물질의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 또한 상기 탄소 쉘에 질소가 도핑되면 일종의 완충액과 유사하게 작용하여 음극활물질의 전도성을 향상시킴과 동시에 부피팽창을 억제하여 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0034] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 나트륨이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된, 나트륨이차전지용 음극을 제공한다.

[0035] 상기 바인더가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈, 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 도전재가 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 전도성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 전도성 위스키; 산화 티탄 등의 전도성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 소재일 수 있다.

[0037] 상기 나트륨이차전지용 음극활물질, 바인더 및 도전재의 중량비는 각각 50~100 : 1~20 : 1~20일 수 있다. 상기 음극활물질의 중량비가 50 미만이면 전지의 수명 특성 및 전도성이 저하될 수 있고, 100 초과이면 바인더, 도전재의 함량이 상대적으로 감소하여 접착력이 저하될 수 있다.

[0038] 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체가 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다. 상기 집전체의 두께는 3㎛ 내지 500㎛일 수 있다.

[0039] 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극 조립체에 나트륨염 함유 전해질이 함침된 구조로 이루어질 수 있다.

[0040] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01㎛ 내지 10㎛이고, 두께는 5㎛ 내지 300 ㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막이 내화학성 및 소수성 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등일 수 있다. 또한, 전해질로 폴리머 등의 고체전해질이 사용되는 경우에는 고체전해질이 분리막 역할을 수행할 수도 있다.

[0041] 상기 나트륨염 함유 전해질은 나트륨염 및 용매로 구성되며, 선택적으로 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 전해질의 용매는 수계 또는 비수계일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전해질은 유기, 무기성 액체 또는 고체전해질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 첨가제는 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 터셔리-디플루오로에틸렌카보네이트(tertiary-difluoroethylene carbonate, t-DFEC), 비닐카보네이트(vinyl carbonate, VC), 에틸렌설파이트(ethylene sulfite, ES) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 용매의 일 예시로 비수계 유기용매가 있으며, 이러한 비수계 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 전해질의 일 예시로 유기 고체전해질이 있으며, 이러한 유기 고체전해질은 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌옥사이드 유도체, 인산에스테르폴리머, 폴리에지테이션리신(agitation lysine), 폴리에스테르술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 상기 전해질의 일 예시로 무기 고체전해질이 있으며, 이러한 무기 고체전해질은 Na_2S-SiS_2, Na_2S-GeS_2, $NaTi_2(PO_4)_3$, $NaFe_2(PO_4)_3$, $Na_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 나트륨염의 일 예시로 $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$, 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 $NaN(SO_2CF_3)$로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0047] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 나트륨이차전지용 음극활물질의 제조방법이, (a) 금속산화물을 포함하는 너트를 준비하는 단계; (b) 완충용액 중에서 상기 너트 표면의 적어도 일부에 탄소 쉘 전구체를 코팅하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 질소(N_2) 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0048] 상기 너트, 금속산화물의 종류 및 특성에 대하여는 전술한 바와 동일하다.

[0049] 상기 (a) 단계는, (a1) 순수한 주석 입자 및 금속산화물 입자를 1~8 : 1 몰비로 혼합 및 분쇄하는 단계; 및 (a2) 상기 (a1)의 혼합물을 비활성 분위기 하에서 볼 밀링하여 주석-금속산화물 나노 복합체 너트를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.상기 (a1) 단계에서, 순수한 주석 입자 및 금속산화물 입자를 1~8 : 1, 2~6 : 1 또는 3~5 : 1의 몰비로 혼합 및 분쇄할 수 있다. 상기 주석 입자 및 금속산화물 입자는 막자사발에 투입되어 물리적으로 1차 혼합 및 분쇄될 수 있고, 상기 (a2) 단계의 볼 밀링 공정에서 2차 혼합 및 분쇄될 수 있다. 상기 1차 및 2차 혼합 및 분쇄에 의해 제조된 주석-금속산화물 나노 복합체는 입자의 입경이 감소됨으로써 전해질로의 접근성이 향상될 수 있어 전기화학적 활성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 상기 (a2) 단계의 비활성 분위기는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택된 하나의 비활성 기체로 형성될 수 있다. 상기 (a2)의 볼 밀링은 지르코니아 볼 : 분말 입자의 부피비가 5~15 : 1, 7~13 : 1 또는 9~11 : 1일 수 있다. 상기 볼과 상기 분말의 부피비가 상기 범위를 벗어나면 주석-금속산화물 나노 복합체의 평균 입도를 요구되는 수준으로 구현할 수 없다. 상세하게는, 상기 볼 밀링은 입자 간의 마찰열에 의한 응집, 융착을 유도함으로써 이들의 연속상(continuous phase)으로 전환시킬 수 있고, 이에 따라 요구되는 수준의 전도성을 확보할 수 있다.

[0051] 상기 볼 밀링은 250~350rpm, 2~3시간의 조건에서 수행될 수 있고, 상기 조건을 벗어나는 범위, 즉 구속속도 및 시간이 상기 범위 미만이면 입자 간의 응집, 융착을 유도하기 어렵고, 상기 범위 초과이면 입자가 과도하게 비대해져 최종적으로 이차전지의 반응성이 저하될 수 있다.

[0052] 상기 (b) 단계에서, 완충용액에 금속산화물을 포함하는 너트 및 탄소 쉘 전구체를 분산시켜 상기 너트 표면의 적어도 일부에 상기 탄소 쉘 전구체를 코팅할 수 있다. 이러한 탄소 쉘 전구체의 일 예시로는 도파민 하이드로클로라이드를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 (c) 단계에서, 상기 탄소 쉘 전구체가 코팅된 너트 분말을 질소 분위기 하에서 하소시킴으로써, N-도핑된 탄소 쉘이 생성될 수 있다. 하소는 250~750℃ 또는 400~600℃의 온도에서 2~3시간 동안 수행될 수 있고, 하소 온도는 1분 당 5℃를 상승시키는 조건에서 수행될 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0055] 아래의 본 발명의 일 실시예에 따라 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체가 제조될 수 있으나, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다. Sn-Fe_2O_3는 Sn 및 Fe_2O_3가 상호 혼합된 상태를 의미하고, /NC는 상기 Sn-Fe_2O_3에 N 도핑된 탄소가 코팅된 상태를 의미한다.

[0056] 실시예

[0057] 순수한 입경이 150㎛ 이하인 주석 입자 및 입경이 5㎛이하인 산화철 입자를 4 : 1의 몰비로 막자사발에 투입하고, 30분 동안 막자로 저어 물리적으로 혼합 및 분쇄하였다. 상기 분쇄된 분말을 지르코니아 볼 : 분말의 비율을 10 : 1로 하여 스테인리스스틸 볼 밀 용기에 투입하고, 아르곤 분위기 하에서 350rpm, 3시간 조건 하에서 분쇄하여, 주석-산화철 나노 복합체(이하, Sn-Fe_2O_3)를 제조하였다.

[0058] 탈이온수 250mL에 트리스 완충염기 15.142g을 혼합하여 균질 용액을 수득하고, 미량의 HCl을 적가하여 pH7~8의

트리스 완충용액을 제조하였다. 제조된 Sn-Fe_2O_3 분말 2g과 도파민 하이드로클로라이드 0.08g을 트리스 완충용액(pH8) 100mL에 분산시키고 5시간 동안 교반하여 상등액을 제조하였다. 상기 상등액을 원심분리하고, 탈이온수로 3회 세척한 후 70℃에서 24시간 동안 건조시켜 Sn-Fe_2O_3@PDA 분말을 수득하였다.

[0059] 건조된 Sn-Fe_2O_3 분말을 알루미나 보트에 투입하고, 질소 분위기 하에서 15분 간 유지시킨 후, 5℃/분 상승 속도의 조건으로 가열하여 500℃에서 3시간 동안 하소시키고 자연 냉각시켜 Sn-Fe_2O_3/NC 분말을 제조하였다.

[0060] 비교예

[0061] 순수한 주석 입자 및 산화철 입자를 4 : 1의 몰비로 막자사발에 투입하고, 30분 동안 막자로 저어 물리적으로 혼합 및 분쇄하였다. 상기 분쇄된 분말을 지르코니아 볼 : 분말의 비율을 10 : 1로 하여 스테인리스스틸 볼 밀 용기에 투입하고, 아르곤 분위기 하에서 350rpm, 3시간 조건 하에서 분쇄하여, 주석-산화철 나노 복합체(이하, Sn-Fe_2O_3)를 제조한 후, 이후의 단계를 생략하였다.

[0062] 실험예 1: XRD분석

[0063] 도 2는 상기 실시예 및 비교예의 Sn-Fe_2O_3 및 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체에 대한 XRD(X-ray diffraction, X선 회절법, D8 Advance, Bruker) 분석 결과를 순수 Sn 및 Fe_2O_3와 비교한 것이다. 상기 분석은 10°~80 ° 사이에서 분당 3°의 스캐닝 속도 로 Cu-Kα 방사선을 사용하여 분석을 진행하였다. 도 2를 참고하면, 도 2(a) 그래프에서 (200), (201), (220), (211), (301), (112), (400), (321), (420), (411) (302)의 피크를 형성하여 순수 주석(Sn)의 회절 패턴과 매칭됨을 확인할 수 있다. 다음으로, 도 2(b) 그래프에서 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (030)의 피크를 형성하여 α- Fe_2O_3의 회절 패턴과 매칭 됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 2(c) 및 도 2(d) 그래프에서 실시예 및 비교예에 Sn-Fe_2O_3 및 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체에서 주석 및 Fe_2O_3 상들이 공존하는 회절 패턴을 확인할 수 있고, 도 2(c)에서 $SnFe_2O_3$의 회절 피크 강도가 다소 감소하나, 도 2(d) 그래프에서의 피크 강도의 증가는 질소(N), 탄소(C)를 코팅하는 하소 공정 및 결정성 증가에 기인한 것으로 분석된다.

[0064] 실험예 2: FE-SEM, FE-TEM 분석

[0065] 도 3은 상기 실시예 및 비교예에 따른 Sn-Fe_2O_3 및 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체에 표면 형태, 조직 및 입자 크기에 대한 FE-SEM(field emission-scanning electron microscope, 전계방출 주사전자현미경, LEO SUPRA 55, Carl Zeiss) 및 FE-TEM(field emission-transmission electron microscope, 전계방출 투과전자현미경, JEM-2100F, JEOL) 이미지이다. FE-SEM 이미지인 도 3(a) 및 (b)를 참고하면, 각각의 Sn-Fe_2O_3 및 Sn-Fe_2O_3/NC는 나노 복합체의 입자가 응집되어 2차 입자를 형성한 것처럼 보이나, 상기 2차 입자는 평균 직경이 7㎛, 비틀린 원형으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Sn-Fe_2O_3/NC는 나노 복합체의 입자 및 표면 확대 이미지로 표면의 질감이 Sn-Fe_2O_3와 유사한 평균 직경 7㎛의 입자임을 확인할 수 있다.

[0066] 또한, FE-TEM 이미지인 도 3(c) 및 (d)를 참고하면, Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체는 표면이 거칠고 평균 입경이 80~150㎚이고, 탄소 및 질소로 구성된 얇은 층이 코팅되어 상기 입자를 균일하게 둘러쌈으로써 너트-쉘 구조를 형성하였다. 이러한 코팅층의 두께는 상기 이미지로부터 약 2~3㎚임을 확인할 수 있다.

[0067] 실험예 3: EDS 분석

[0068] 도 4은 상기 실시예에 따른 Sn-Fe_2O_3 및 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체의 화학적, 원소 분석에 대한 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy, 에너지 분산형 X선 분광법, Oxford INCA) 분석 이미지이다. 도 4(a)의 (i) 내지 (vi)를 참고하면, Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체를 이루는 각각의 원소 분포도를 확인할 수 있다. 또한, 도 4(b)를 참고하면 각각 원소의 스펙트럼 피크가 나타나 존재함을 확인할 수 있다.

[0069] 실험예 4: XPS 분석

[0070] 도 5는 상기 실시예에 따른 Sn-Fe_2O_3/NC 나노 복합체의 원자 상태에 대해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법, K-Alpha, Thermo Electron) 분석 결과를 나타낸다. 도 5(a)를 참고하면, 주석(Sn), 철(Fe), 산소(O), 질소(N) 및 탄소(C)의 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 도 5(b)를 참고하면,

Sn3d 스펙트럼을 나타낸 것으로, 결합에너지가 484.7eV 및 493.2eV를 나타내어 각각 $Sn3d_{5/2}$ 및 $Sn3d_{3/2}$ 피크로 존재함을 확인할 수 있다. 도 5(c) 에서는 Fe2p 스펙트럼을 나타낸 것으로, 결합에너지가 714.8eV를 나타내어 Fe^{3+}가 존재함을 확인할 수 있고, 724.1eV 너머의 위성 피크를 검토하면, 709.1eV 및 711.7eV의 결합에너지를 나타내어 다른 스핀 상태에서 존재할 수 있는 Fe^{0} 및 Fe^{3+} 피크를 확인할 수 있다. 도 5(d)를 참고하면, O1s 스펙트럼은 산화물이 형성됨을 나타낸다. 도 5(e)를 참고하면, 탄소 화합물은 C-C, C-O 및 O-C=O의 다양한 기능기로 존재함을 확인할 수 있다. 도 5(f)를 참고하면, N1s 스펙트럼은 피리딘, 피롤린, 그래핀-질소 작용기에 의해 396.4eV, 397.7eV, 399.1eV의 결합에너지가 나타남을 확인할 수 있고, 탄소 및 질소 다기능성기의 존재는 도파민 하이드로클로라이드의 열분해 과정이 흑연과 질소 작용기에 영향을 미친 것일 수 있다. 또한, 이러한 모든 결과는 Sn-Fe_2O_3/NC 상의 형성을 의미한다.

[0071] 제조예

[0072] Sn-Fe_2O_3/NC(음극활물질), 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF, 바인더), 전도성 카본블랙(도전재)를 각각 70 : 10 : 20의 중량비로 혼합된 물질을 N-메틸피롤리돈에 용해시켜 슬러리를 제조한 후, 10㎛의 알루미늄 호일에 도포하고 컨벡션 오븐으로 120℃, 5시간 동안 건조시킨 다음, 16㎜ 다이의 롤 프레스로 압연한 후, 진공 분위기 하에서 120℃, 5시간 동안 유지하여 전극을 제조하였고, Coin형 CR2032 타입 셀을 준비된 전극 디스크를 사용하여 작용 전극으로서 적층하였고, 기준 전극으로서 연마되고 유리섬유(GE-Whatman, GF/D grade)로 이루어진 분리막으로 인해 나트륨 영역과 차단된 나트륨이차전지용 음극을 제조하였다.

[0073] 상기 제조된 음극, 나트륨 집전체로 이루는 양극, 및 유리섬유(GE-Whatman, GF/D grade)로 이루어진 분리막을 사용하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기 전극 조립체를 파우치에 넣고 리드선을 연결한 후, 1M의 $NaClO_4$염이 녹아있는 부피비 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC)와 프로필렌카보네이트(PC) 용액에 5wt%의 플루오르에틸렌카보네이트(FEC)가 첨가제로 포함된 용액을 전해질로 주입하고, 습도 및 산소 함량이 5ppm 이하로 유지되는 아르곤 글로브 박스 내에서 밀봉하여 나트륨이차전지를 조립하였다. 모든 전기화학적 측정은 명시되지 않는 한 25℃에서 수행되었다.

[0074] 비교제조예

[0075] Sn-Fe_2O_3(음극활물질), 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF, 바인더), 전도성 카본블랙(도전재)를 각각 70 : 10 : 20의 중량비로 혼합된 물질을 N-메틸피롤리돈에 용해시켜 슬러리를 제조한 후, 10㎛의 알루미늄 호일에 도포하고 컨벡션 오븐으로 120℃, 5시간 동안 건조시킨 다음, 16㎜ 다이의 롤 프레스로 압연한 후, 진공 분위기 하에서 120℃, 5시간 동안 유지하여 전극을 제조하였고, Coin형 CR2032 타입 셀을 준비된 전극 디스크를 사용하여 작용 전극으로서 적층하였고, 기준 전극으로서 연마되고 유리섬유(GE-Whatman, GF/D grade)로 이루어진 분리막으로 인해 나트륨 영역과 차단된 나트륨이차전지용 음극을 제조하였다.

[0076] 상기 제조된 음극, 나트륨 집전체로 이루는 양극, 및 유리섬유(GE-Whatman, GF/D grade)로 이루어진 분리막을 사용하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기 전극 조립체를 파우치에 넣고 리드선을 연결한 후, 1M의 $NaClO_4$염이 녹아있는 부피비 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC)와 프로필렌카보네이트(PC) 용액에 5wt%의 플루오르에틸렌카보네이트(FEC)가 첨가제로 포함된 용액을 전해질로 주입하고, 습도 및 산소 함량이 5ppm 이하로 유지되는 아르곤 글로브 박스 내에서 밀봉하여 나트륨이차전지를 조립하였다. 모든 전기화학적 측정은 명시되지 않는 한 25℃에서 수행되었다.

[0077] 실험예 5: 이차전지 성능 평가 1

[0078] 도 6은 제조예의 음극을 포함하는 나트륨이차전지 방전곡선의 미분 용량(dQ/dV)의 그래프이다. Na/Na^{+}에 대한 0.005~2.0V 전압에서 수행된 1차 및 2차 싸이클에 대한 초기 미분 용량 변화를 살펴보면, 1차 싸이클에서 0.33V 및 0.17V 환원 피크를 가지며, 이는 주석(Sn) 환원 및 고체전해질 계면 간의 상이한 상호작용에 의해 발생한 것으로 분석된다. 또한, $Na_{15}Sn_4$, Na_9Sn_4, NaSn, 및 $NaSn_5$ 형성에 따라 각각 0.25V, 0.46V, 0.56V, 및 0.7V의 산화 피크를 나타내었다.

[0079] 2차 싸이클에서 0.39V에서 뚜렷한 환원 피크가 나타났고, 뒤이어 0.22V 및 0.17V에서 두개의 환원 피크가 나타남을 확인할 수 있고, 이는 1차 싸이클 동안 0.33V 환원 피크 위치에 시프트됨을 확인할 수 있었고, 뒤 이은 두 환원 피크는 주석 및 철 사이의 나트륨화(sodiation) 반응에 기인한 것을 알 수 있다.

[0080] $Sn-Fe_2O_3/NC$ 전극은 각각의 1차 및 2차 싸이클동안 서로 중첩되는 거동을 나타내고, 나트륨화/탈나트륨화 반응 메커니즘은 하기 식(1) 내지 (5)와 같다.

[0081] **합금화 반응(Alloying reactions)**

[0082] (1) $Na + Sn \rightarrow NaSn_3*$

[0083] (2) $Na + NaSn_3* \rightarrow NaSn$

[0084] (3) $5Na + 4NaSn \rightarrow Na_9Sn_4*$

[0085] (4) $6Na + Na_9Sn_4* \rightarrow Na_{15}Sn_4$

[0086] **전환 반응(Converstion reactions)**

[0087] (5) $Fe_2O_3 + 6Na \rightarrow 2Fe + 3Na_2O$

[0088] 실험예 6: 이차전지 성능 평가 2

[0089] 도 7은 제조예 및 비교제조예의 음극을 포함하는 나트륨이차전지를 0.005~2.5V의 전압 범위에서 0.1C의 충방전율로 충전 및 방전 순환을 반복하여 성능 평가를 수행한 결과이다.

[0090] 도 7(a) 및 (b)를 참고하면, 비교제조예의 음극을 포함하는 나트륨이차전지의 초기 충방전 용량이 373~207 $mAhg^{-1}$으로 수렴하였고, 쿨롬 효율이 약 55% 수준을 유지한 것으로 나타난 반면에, 제조예의 음극을 포함하는 나트륨이차전지의 초기 충방전 용량은 423~196 $mAhg^{-1}$에 수렴하였고, 2차 및 3차 싸이클을 거치면서 249 $mAhg^{-1}$, 207 $mAhg^{-1}$, 248 $mAhg^{-1}$, 235 $mAhg^{-1}$에 수렴하여 비교제조예에 비해 제조예의 충방전 특성, 즉, 전지의 전도성 및 수명 특성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

[0091] 도 7(c)는 30싸이클 동안 Sn, $Sn-Fe_2O_3$ 및 $Sn-Fe_2O_3/NC$의 충방전 용량을 나타낸 것이다. 제조예인 $Sn-Fe_2O_3/NC$음극을 포함하는 이차전지는 Sn, $Sn-Fe_2O_3$에 비해 싸이클이 진행됨에 따라 향상된 충방전 특성이 안정적으로 나타남을 확인할 수 있다.

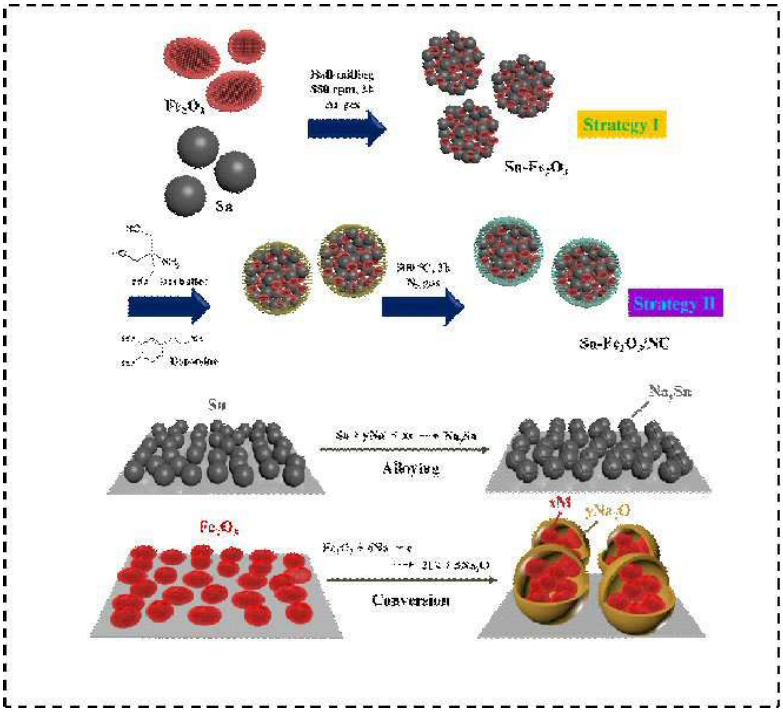
[0092] 도 7(d)는 전류세기에 따른 율특성을 평가하기 위해 $Sn-Fe_2O_3$ 및 $Sn-Fe_2O_3/NC$에 15 mAg^{-1}, 20 mAg^{-1}, 50 mAg^{-1}, 100 mAg^{-1}, 200 mAg^{-1}의 전류를 인가하였고, 그 결과가 각각 256 $mAhg^{-1}$, 26 $mAhg^{-1}$, 17 $mAhg^{-1}$, 9 $mAhg^{-1}$ 및 330 $mAhg^{-1}$, 107 $mAhg^{-1}$, 98 $mAhg^{-1}$, 86 $mAhg^{-1}$로 나타나 높은 전류를 인가할 수 록 충방전 용량이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 다만, 15 mAg^{-1}의 전류를 재 인가 시 제조예의 $Sn-Fe_2O_3/NC$ 방전 용량이 103 $mAhg^{-1}$을 나타내며, 비교제조예의 $Sn-Fe_2O_3$보다 제조예의 $Sn-Fe_2O_3/NC$의 충방전 용량 및 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0093] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

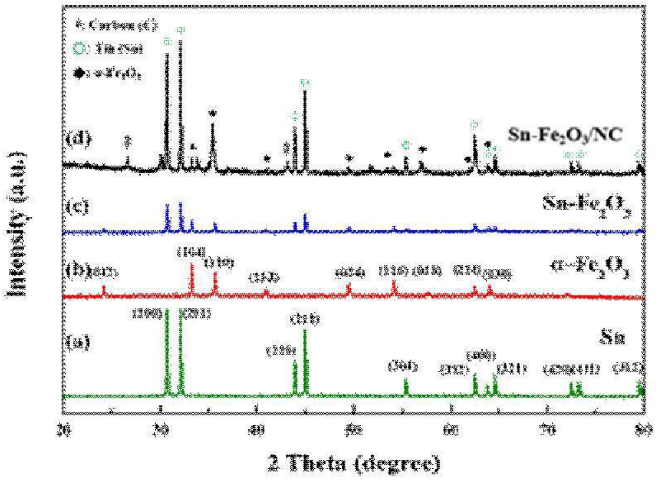
[0094] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

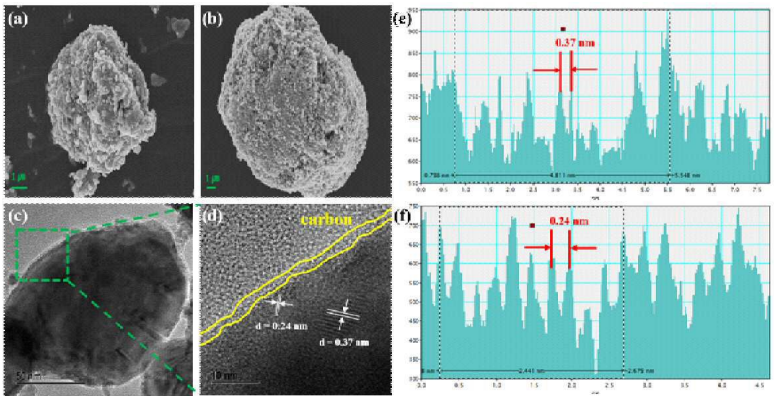
도면1


Strategy I
Strategy II
Alloying
Conversion

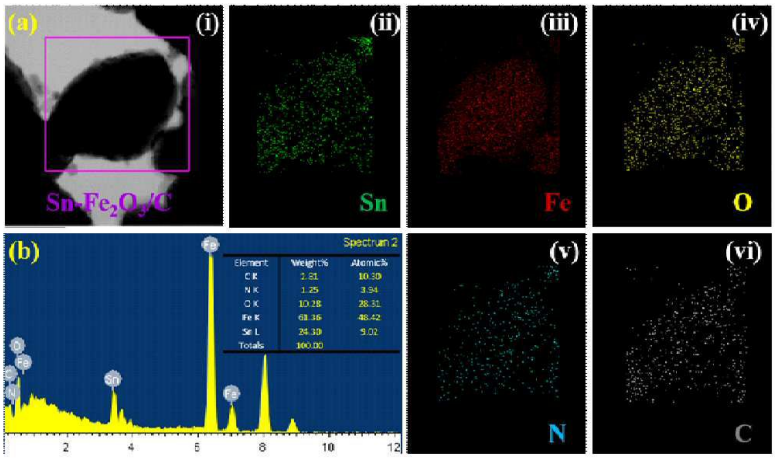
도면2


Sn-Fe2O3/NC
Sn-Fe2O3
α-Fe2O3
Sn
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)

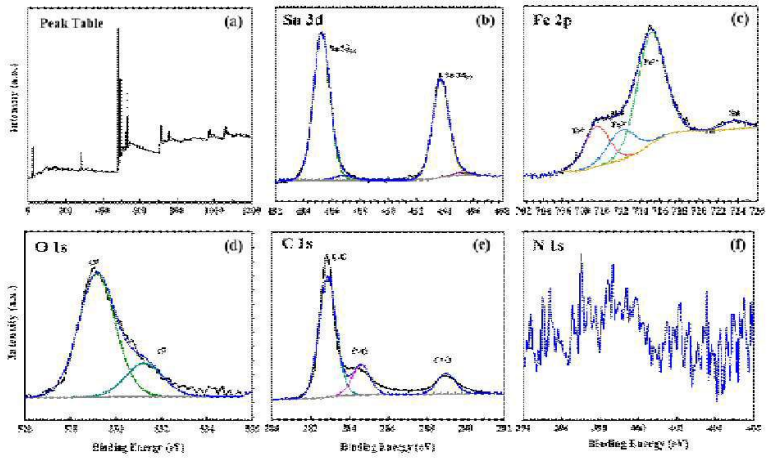
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
carbon
d = 0.24 nm
d = 0.37 nm
(e)
0.37 nm
(f)
0.24 nm

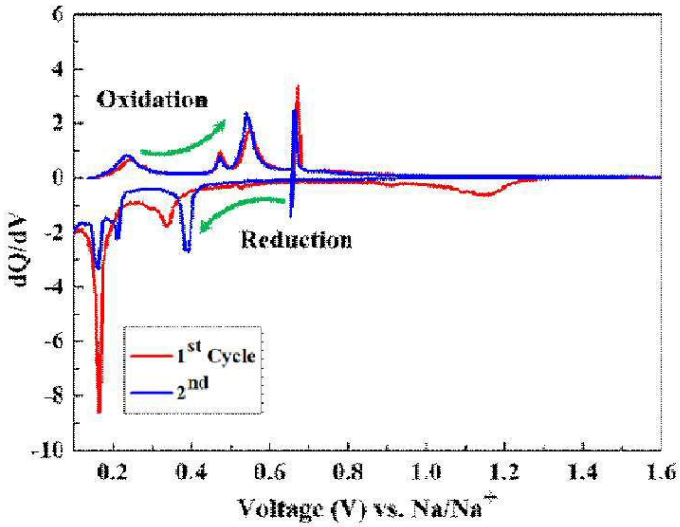
도면4


(a)
(i)
Sn-Fe2O3/C
(ii)
Sn
(iii)
Fe
(iv)
O
(b)
Spectrum 2
Element
Weight%
Atomic%
O K
Fe K
Sn L
Totals
(v)
N
(vi)
C

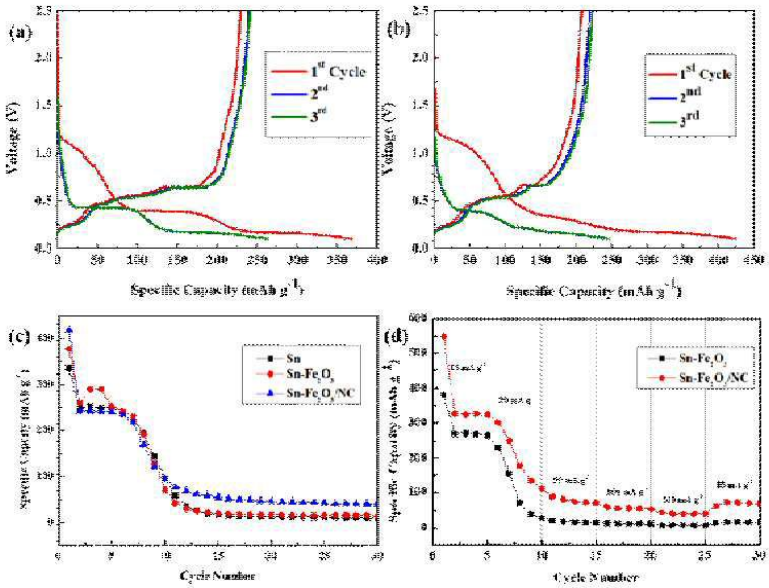
도면5


Peak Table
(a)
Sn 3d
(b)
Fe 2p
(c)
O 1s
(d)
C 1s
(e)
N 1s
(f)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

도면6


Oxidation
Reduction
1st Cycle
2nd
dQ/dV
Voltage (V) vs. Na/Na+

도면7


(a)
(b)
(c)
(d)
1st Cycle
2nd
3rd
Sn
Sn-Fe2O3
Sn-Fe2O3/NC
Voltage (V)
Cycle Number