



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034298
(43) 공개일자 2020년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) C01B 25/30 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
C01B 25/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0113915
(22) 출원일자 2018년09월21일
심사청구일자 2018년09월21일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
조재현
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
최지웅
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

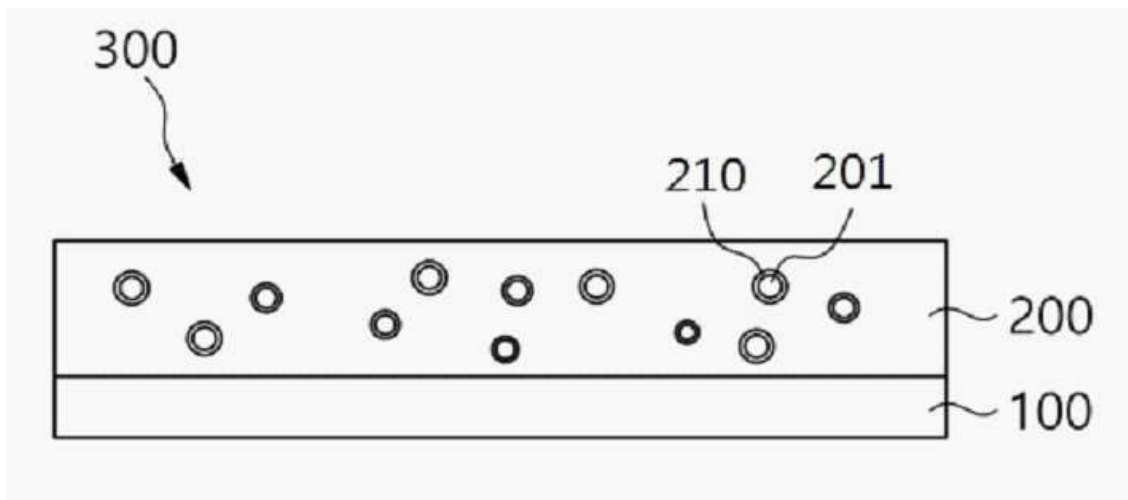
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 코팅층을 구비하는 양극활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조된 양극 및 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지

(57) 요약

코팅층을 구비하는 양극활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조된 양극 및 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지를 제공한다. 본 발명의 양극활물질 제조방법은, 양극 활물질 분말을 준비하는 단계, 메타인산 전구체를 제1 열처리하여 메타인산을 형성하는 단계 및 메타인산 및 양극 활물질 분말을 교반한 후 제2 열처리하여, 양극 활물질 분말 표면에 금속 인산염인 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 양극 활물질 상에 코팅층을 형성함으로써, 양극 활물질 표면을 보호할 수 있다. 이에 따라, 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711068935
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 세종대학교
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065342
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 미래소재디스커버리지원
 연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 세종대학교
 연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질 분말을 준비하는 단계;

메타인산 전구체를 제1 열처리하여 메타인산을 형성하는 단계; 및

상기 메타인산 및 상기 양극 활물질 분말을 교반한 후 제2 열처리하여, 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 금속 인산염인 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 분말은 나트륨 전이금속산화물인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메타인산 전구체는 암모늄 포스페이트인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 메타인산 전구체는 모노암모늄 포스페이트인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 열처리는 승온하는 동안에 상기 메타인산 전구체를 열분해하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 교반은 진조한 분위기에서 수행되는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서

상기 제2 열처리는 공기 분위기에서 수행되는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 열처리는 상기 메타인산을 용융시키고, 상기 용융된 메타인산은 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 잔류하는 나트륨 화합물과 반응하여 나트륨인산염을 형성하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나트륨인산염은 메타인산나트륨인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법.

청구항 10

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, 양극 활물질 분말 및 상기 양극 활물질 표면 상에 형성된, 금속 인산염인 코팅층을 구비하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질 분말은 나트륨 전이금속 화합물인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속 인산염은 메타인산나트륨인 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극.

청구항 13

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, 양극 활물질 분말 및 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 형성된, 금속 인산염인 코팅층을 구비하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극;

음극 활물질을 구비하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 나트륨이온 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 금속 인산염은 메타인산나트륨인 것인, 나트륨이온 이차전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질인 것인, 나트륨이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나트륨이온 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전 세계적으로 에너지 저장장치에 관한 관심이 급증하고 있다. 그 중에서 리튬이차전지는 스마트폰, 노트북, 컴퓨터 등의 이동용 정보통신기기의 에너지원으로 사용되는 고성능의 소형 리튬 이차전지와 전기자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV) 등의 고출력 대형 수송기기용 이차전지 등으로 활용 되고 있는 실정이다. 이러한 전력저장장치의 수요가 급증함에 따라 리튬이차전지의 수요는 더욱 증가할 것으로 예상된다.

[0003] 하지만 리튬의 한정적인 매장량에 따른 가격상승 등으로 인해 자원의 무기화로 변질 가능성이 있고 종래의 기술의 발전이 이미 한계에 다다랐다는 예측도 나오고 있는 시점이다. 이에 따라 이러한 리튬이차전지를 대체 할 수 있는 포스트(post) 리튬이차전지의 개발이 시급한 상황이다.

[0004] 지구상에 존재하는 여러 자원들 중 소듐(Na)은 풍부한 자원 중 하나이다. 이것은 바닷물을 통해 쉽게 접근하고

채취할 수 있다. 현재 리튬이차전지를 대체하기 위해 소듐을 이용한 소듐이차전지에 관한 연구가 진행되고 있다. 소듐이차전지는 리튬이차전지와 유사한 삽입, 탈리 반응을 함으로써 이차전지로의 상당한 가능성을 가지고 있다.

[0005] 그러나, 소듐이온전지의 연구는 현재 기초수준 단계라서 전극재료의 합성에 대한 체계적인 연구는 미비한 실정이다. 또한, 일반적인 소듐 이차전지용 양극활물질의 경우 전기화학적 반응이 반복될수록 비가역적인 반응이 증가하고, 구조적 붕괴 등에 의한 안정성이 저하되어 용량 감소가 발생하는 문제점들을 가지고 있다. 따라서, 이러한 문제점들을 개선하기 위하여 이차전지, 특히, 소듐 이차전지용 양극 활물질에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0148269호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 양극활물질 표면 상에 코팅층을 형성하는 제조방법을 제공함에 있다. 이에 의하여 제조된 상기 코팅층을 구비하는 양극활물질을 포함하는 나트륨이온 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법을 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지용 양극활물질 제조방법은, 양극 활물질 분말을 준비하는 단계, 메타인산 전구체를 제1 열처리하여 메타인산을 형성하는 단계 및 상기 메타인산 및 상기 양극 활물질 분말을 교반한 후 제2 열처리하여, 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 금속 인산염인 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 양극 활물질 분말은 나트륨 전이금속산화물일 수 있다. 상기 메타인산 전구체는 암모늄 포스페이트일 수 있다. 상기 메타인산 전구체는 모노암모늄 포스페이트일 수 있다. 상기 제1 열처리는 승온하는 동안에 상기 메타인산 전구체를 열분해할 수 있다. 상기 교반은 건조한 분위기에서 수행될 수 있다.

[0010] 상기 제2 열처리는 공기 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 제2 열처리는 상기 메타인산을 용융시키고, 상기 용융된 메타인산은 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 잔류하는 나트륨 화합물과 반응하여 나트륨인산염을 형성할 수 있다. 상기 나트륨인산염은 메타인산나트륨일 수 있다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나트륨이온 이차전지용 양극을 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지용 양극은, 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 양극 활물질 분말 및 상기 양극 활물질 표면 상에 형성된, 금속 인산염인 코팅층을 구비할 수 있다.

[0012] 상기 양극 활물질 분말은 나트륨 전이금속 화합물일 수 있다. 상기 금속 인산염은 메타인산나트륨일 수 있다.

[0013] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 나트륨이온 이차전지를 제공한다. 상기 나트륨이온 이차전지는, 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 양극 활물질 분말 및 상기 양극 활물질 분말 표면 상에 형성된, 금속 인산염인 코팅층을 구비하는 것인, 나트륨이온 이차전지용 양극, 음극 활물질을 구비하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 금속 인산염은 메타인산나트륨일 수 있다. 상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 양극 활물질 상에 코팅층을 형성하여 양극 활물질 표면을 보호하고, 상기 양극 활물질 표면의 잔류물들을 제거함으로써, 이에 따라, 이를 포함하는 나트륨이온 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수

있다.

[0016] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지용 양극을 나타낸 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 양극 활물질의 코팅층 형성방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
 도 3은 양극 활물질 분말의 메타인산나트륨 코팅층 형성을 증명한 실험의 X선 회절분석 결과이다.
 도 4는 본 발명의 제조예 1의 X선 회절분석 결과이다.
 도 5는 본 발명의 제조예 1의 EDS 매핑(Energy dispersive spectrometer mapping)분석 결과이다.
 도 6은 본 발명의 제조예 1의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과이다.
 도 7은 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 투과전자현미경(TEM)사진이다.
 도 8을 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 라만 분석 결과이다.
 도 9a는 본 발명의 평가예 1-1의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과를 나타낸 것이다. 도 9b는 평가예 1-1의 결과를 설명하기 위한 반응식이다.
 도 10은 본 발명의 평가예 1-1을 수행한 후의 양극 활물질 표면을 관찰한 투과전자현미경(TEM)사진이다.
 도 11a 내지 도 11d는 본 발명의 평가예 1의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0019] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지는 양극, 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다. 이러한 이차전지는 나트륨 이온이 양극에서 나와 전해질을 통해 음극으로 이동하는 충전과정과 나트륨 이온이 음극에서 나와 전해질을 통해 양극으로 이동하는 방전과정을 여러번 수행할 수 있는 것으로, 상기 나트륨 이온은 활성 금속 이온이라고 명명할 수 있다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨이온 이차전지용 양극을 나타낸 모식도이고, 도 2는 본 발명의 양극 활물질의 코팅층 형성방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.

[0023] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 금속이온 이차전지용 양극(300)은, 집전체(100)상에 형성된 양극 활물질층(200)을 포함하되, 상기 양극 활물질층(200)은 양극활물질(201) 및 상기 양극활물질(201)의 표면에 형성된 코팅층(210)을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 양극 활물질(201)은 활성 금속이온, 즉, 나트륨 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 것으로, 예를 들어, 나트륨 전이금속산화물일 수 있다.

[0025] 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq a \leq 0.1$, M^1 , M^2 , 및 M^3 는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 서로 다른 금속이고, A는 N, O, F, 또는 S임)일 수 있다. 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_x[\text{M}_{1-y-z}^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3]\text{O}_2$ ($0.5 < x \leq 0.9$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $\text{M}^1 = \text{Mn}$, M^2 , M^3 는 각각 서로에 관계없이 Ni, Co 또는 Fe)일 수 있다. 일 예로서, 상기 나트륨 전이금속산화물은 NaFeO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , NaCoO_2 , NaCrO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

일 수 있다.

- [0026] 상기 나트륨 전이금속산화물은 $\text{Na}_{0.7}[\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$, 또는 Fe), 구체적으로, $\text{Na}_{0.7}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$), 일 예로서, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 일 수 있다. 일 예로, 상기 양극 활물질(201)은 분말(powder) 형태일 수 있다.
- [0027] 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 표면 상에 형성된 것이되, 상기 양극 활물질(201)의 표면 나트륨 잔류물과 반응하여 형성된 화합물, 일 예로, 나트륨염이, 예를 들어, 100nm 이하의 평균 두께를 갖는 층의 형태로 형성된 것일 수 있다. 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 주로 표면의 나트륨 잔류물과 반응하여 형성된 것으로, 구체적으로, 상기 양극 활물질(201)의 표면 개질막일 수 있다. 이러한 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 구조에 영향을 미치지 않으면서 상기 양극 활물질(201)의 표면을 보호하는 역할을 할 수 있다.
- [0028] 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201) 분말의 주로 표면에 형성되되, 상기 양극 활물질(201)분말을 형성하는 과정에서 유래되어 표면에 잔류하는 나트륨 화합물과 인산이온이 반응하여 형성된 것일 수 있다. 상기 코팅층(210)은 상기 양극 활물질(201)의 상기 나트륨 잔류물과 음이온, 일 예로, 인산이온이 반응하여 형성된 나트륨 인산염일 수 있다. 일 예로, 상기 코팅층(210)은 메타인산나트륨(NaPO_3)일 수 있다.
- [0029] 상기 코팅층(210) 일 예로, 메타인산나트륨(NaPO_3)에 의하여 상기 양극 활물질(201)의 표면을 개질함으로써, 일 예로, 불산(HF) 등의 전해질 부산물에 의한 양극 활물질(201) 표면의 붕괴로부터 상기 양극 활물질(201)을 보호할 수 있다. 이에 대하여는, 후술되는 도 9를 통하여 보다 구체적으로 서술될 것이다.
- [0030] 이에 따라, 상기 코팅층(210), 일 예로, 메타인산나트륨(NaPO_3)은 상기 양극 활물질(201)의 활성 금속이온인 나트륨 이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라, 고이온 전도성(10^{-6} S cm)을 갖는 상기 메타인산나트륨이 나트륨 이온의 확산을 더욱 증가시킬 수 있다. 이로써, 상기 양극을 포함하는 나트륨이온 이차 전지 소자의 전기화학적 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0031] 상기 코팅층(210)은 양극 활물질 표면을 붕괴로부터 충분히 보호할 수 있기 위하여 예를 들어, 5nm 내지 30nm, 구체적으로, 10nm 내지 20nm의 두께 범위를 가질 수 있다.
- [0033] 양극 활물질(201) 상에 코팅층(210)을 형성하는 방법은 다음과 같을 수 있다. 양극 활물질(201)이 준비될 수 있다(S10). 구체적으로, 상기 양극 활물질(201)은 건조된 분말(powder) 형태일 수 있다. 상기 양극 활물질(201)은 나트륨 전이금속산화물, 예를 들어, $\text{Na}_{0.7}[\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$, $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$), 구체적으로, $\text{Na}_{0.7}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$ ($0.1 < x \leq 0.9$)일 수 있다. 일 예로서, 상기 양극 활물질(201)은 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말일 수 있다.
- [0034] 메타인산 전구체를 준비할 수 있다. 상기 메타인산 전구체는 메타인산(HPO_3)을 제공할 수 있는 것일 수 있다. 상기 메타인산 전구체는 무수 상태의 화합물일 수 있다. 이에 따라, 수분에 취약한 나트륨 이온을 수분으로부터 보호하여 후후 나트륨 이온과 메타인산(HPO_3)의 반응성을 보다 증가시키는 효과를 발휘할 수 있다. 일 예로, 상기 메타인산 전구체는 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate), 구체적으로, 모노암모늄 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)일 수 있다.
- [0035] 상기 메타인산 전구체를 제1 열처리하여 상기 메타인산(HPO_3)을 형성할 수 있다(S20). 상기 제1 열처리는 일 예로, 150℃ 내지 350℃의 범위 내에서 온도를 점점 승온시키면서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 상기 제1 열처리 온도 범위는 180℃ 내지 310℃일 수 있다.
- [0036] 상기 제1 열처리는 열처리 수행 시 승온되는 동안에 상기 메타인산 전구체를 열분해하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1 열처리 수행 시 예를 들어, 180℃ 내지 200℃, 일 예로, 190℃의 온도 범위에서는, 상기 암모늄 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)가 열분해되어 인산(H_3PO_4)과 암모니아(NH_3)(g)를 주로 형성할 수 있다(반응식 1(1)). 이후, 이어서 승온되어 200℃ 내지 220℃, 구체적으로, 215℃의 온도 범위에서는, 상기 인산(H_3PO_4)은 또다시 피로인산(pyrophosphoric acid, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)으로 주로 열분해될 수 있다(반응식 1(2)). 이후, 계속해서 승온되어 290℃ 내지 310℃, 구체적으로, 300℃ 에서는 상기 피로인산(pyrophosphoric acid, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)이 메타인산(HPO_3)으로 거의

열분해될 수 있다(반응식 1(3)).

[0037]

<반응식 1>

[0038]



[0039]



[0040]



[0041]

즉, 상기 제1 열처리에 의하여 상기 메타인산 전구체는 거의 대부분 메타인산(HPO_3)으로 열분해될 수 있다. 이에 따라, 상기 메타인산(HPO_3)을 다량 수득함으로써, 추후, 상기 양극 활물질(201)의 나트륨 이온과의 반응성을 증가시킬 수 있다.

[0042]

상기 양극 활물질(201) 및 상기 메타인산(HPO_3)을 교반한 후 제2 열처리할 수 있다(S30). 상기 교반은, 상기 메타인산(HPO_3)을 상기 양극 활물질(201) 1 중량 대비, 0.03 내지 0.07, 일 예로, 0.05 중량으로 정량한 후, 일 예로, 아게이트 몰타(Agate-mortar) 등의 교반기 내에 함께 넣고 30분 내지 2시간, 일 예로 1시간 동안 혼합시키는 것일 수 있다. 상기 교반에 의하여 상기 양극 활물질(201), 구체적으로, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말과 상기 메타인산(HPO_3)은 고루 섞일 수 있다.

[0043]

상기 교반은 일 예로, 드라이룸(dry room)을 사용하여 매우 건조한 분위기에서 수행될 수 있다. 이로써, 수분에 취약한 나트륨 전이금속산화물을 수분으로부터 보호하는 효과를 발휘할 수 있다. 상기 드라이룸(dry room)은 예를 들어, 이슬점이 영하 30도 이하, 구체적으로, 영하 60도 이하인 분위기일 수 있다.

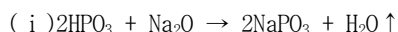
[0044]

상기 제2 열처리에 의하여 상기 메타인산(HPO_3)은 용융되고, 상기 양극 활물질(201), 구체적으로, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말과 반응하여 화합물을 형성할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 용융된 메타인산(HPO_3)은 상기 양극 활물질(201) 분말의 표면에 잔류하는 나트륨 화합물, 예를 들어, NaCO_3 , NaOH , Na_2O 등과 반응하여 상기 양극 활물질(201)의 주로 표면에 코팅층(210)을 형성할 수 있다(반응식 i, ii, iii). 일 예로, 상기 코팅층(210)은 메타인산나트륨(NaPO_3)일 수 있다.

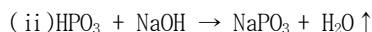
[0045]

<반응식 2>

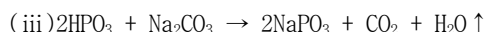
[0046]



[0047]



[0048]



[0049]

상기 제2 열처리는 예를 들어, 250°C 내지 350°C , 일 예로, 300°C 에서, 3시간 내지 5시간, 일 예로 4시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리는 고순도의 공기(air) 분위기에서 수행될 수 있다.

[0050]

상기 양극 활물질층(200)은 상기 양극 활물질(201) 이외에 도전재(미도시), 바인더(미도시) 등을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극활물질(201) 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0051]

상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질(201) 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.

[0052]

상기 양극(300)을 형성하는 방법으로는, 상기 코팅층(210)이 형성된 양극 활물질(201), 상기 도전재, 상기 바인더 및 용매를 포함하는 양극 슬러리를 상기 집전체(100) 상에 도포하여 고착화하여 양극 활물질층(200)을 형성하는 것일 수 있다. 상기 용매는 유기 용매, 예를 들어, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 상기 집전체는 Al, Ni,

스테인레스 등의 도전체일 수 있다.

[0054] 본 발명의 나트륨이온 이차전지는 상기 양극(300), 음극 활물질을 포함하는 음극(미도시) 및 상기 양극(300)과 상기 음극(미도시) 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다. 상기 음극활물질은 금속 이온을 탈삽입하거나 변환 (conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인 조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 전해질은 나트륨염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다. 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, NaAlCl_4 , 저급 지방족 카르복실산 나트륨염 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 용매는 유기 용매일 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 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, 디메틸술포ไซด์, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0056] 상기 양극(300)과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다.

[0058] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0060] <제조예 1: 코팅층을 구비하는 양극 활물질 분말>

[0061] 암모늄 디하이드로젠 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)를 300°C 까지 승온시키면서 열처리를 진행하여 투명한 메타인산(HPO_3)을 얻었다. 그 다음, 양극 활물질 분말인 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 1g 대비 5wt%의 무게 분율로 메타인산(HPO_3)를 정량하였다. 상기 양극 활물질 분말 및 메타인산(HPO_3)를 아게이드 몰타에 넣은 후, 매우 건조한 분위기의 드라이룸(dry room) 안에서 약 한 시간 정도 물리적인 교반을 수행하였다. 그 다음, 혼합된 물질들을 고순도 공기(Air gas) 분위기에서 300°C 로 4시간 열처리를 하였다. 이에 상기 메타인산(HPO_3)은 용융되어 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말 표면에 분포하고 있는 잔류나트륨화합물(NaCO_3 , NaOH , Na_2O)과 반응하여, $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말 표면 상에 메타인산나트륨(NaPO_3) 코팅층을 형성하였다.

[0063] <비교예 1: 기존 양극 활물질 분말>

[0064] 양극 활물질 분말인 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 을 합성하였다.

[0066] <제조예 2: 코팅층을 구비하는 양극 활물질을 포함하는 양극>

[0067] 제조예 1에서 제조된 양극 활물질 분말, 도전재(슈퍼-P(Super-P):덴카블랙(Denka black)=1:1) 및 결합재(폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 8:1:1의 중량비로 혼합하여 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에 분산시킨 슬러리를 제조하였다. 그 다음, 상기 슬러리를 알루미늄 포일상에 도포한 후 진공 분위기에서 80°C , 하룻

밤(overnight) 동안 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0069] <비교예 2: 기존 양극 활물질을 포함하는 양극>

[0070] 비교예 1의 양극 활물질 분말인 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0072] <제조예 3: 나트륨이온 반전지 제조>

[0073] 상기 제조예 2에서 제조한 양극, 음극인 나트륨 금속판, 그리고 전해질 NaPF_6 와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 아르곤 분위기(Ar-filled glove box)에서 나트륨이온 반전지를 제조하였다.

[0075] <비교예 3: 나트륨이온 반전지 제조>

[0076] 비교예 2의 양극을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 나트륨이온 반전지를 제조하였다.

[0078] <평가예 1: 나트륨이온 반전지 사이클 특성 평가>

[0079] 제조예 3에서 얻어진 나트륨이온 반전지를 충전은 4.3V까지 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 사이클 특성을 평가하는 경우, 충방전은 총 50 사이클 진행하였다.

[0081] <평가예 1-1 : 코팅층에 의한 양극 활물질 표면붕괴 방지 특성 평가>

[0082] 평가예 1을 수행하는 동안 사이클링 전후의 활물질 분말 표면상의 부산물의 존재를 확인하였다. 평가 방법으로는, 사이클링 이차 이온 질량 분광기(ToF-SIMS, PHI TRIFT V NanoTOF, ULVAC-PHI) 표면 분석기를 사용하여 전극을 분석하였다. (조건: 액체 Bi^+ 이온 소스 및 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 영역에서의 펄스 전자 플러딩)

[0084] 도 3은 양극 활물질 분말의 메타인산나트륨 코팅층 형성을 증명한 실험의 X선 회절분석 결과이다. 실험 방법으로는, 메타인산(HPO_3)과 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 에탄올에 녹인 후, 80℃에서 에탄올이 증발할 때까지 교반을 시켰다. 에탄올이 증발한 다음 얻어진 파우더를 습득하여 300℃에서 4시간 열처리하였다.

[0085] 도 3을 참조하면, 흰색의 불투명한 파우더가 형성된 것을 확인할 수 있다. 상기 파우더의 X-선 회절분석 결과 메타인산나트륨(NaPO_3)으로 확인되었다. 이로써, 상기 메타인산(HPO_3)이 제조예 1의 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말 표면에 잔류하는 나트륨 화합물, 즉, NaCO_3 , NaOH 및 Na_2O 와 반응하여 상기 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말 표면에 메타인산나트륨(NaPO_3) 코팅층을 형성하는 것을 증명한다.

[0087] 도 4는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 X선 회절분석 결과이다.

[0088] 도 4를 참조하면, 비교예 1인 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말의 단일상 결정이 확인되며 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 의 공간군을 갖는 것을 확인하였다. 또한, 제조예 1의 메타인산나트륨 코팅층이 형성된 $\text{NaPO}_3\text{-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 도 동일한 단일상 결정과 공간군을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이로써, 본 발명의 코팅층의 제조방법은 순수한 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 구조에 영향을 끼치지 않고 양극 활물질 표면에만 작용했다는 것을 증명한다.

- [0090] 도 5는 본 발명의 제조예 1의 EDS 매핑(Energy dispersive spectrometer mapping)분석 결과이다.
- [0091] 도 5를 참조하면, 양극 활물질($\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) 분말 표면에서 인(P) 원소가 검출된 것으로 확인되었다. 이로써, 제조예 1의 양극 활물질 표면에 P-계열 물질, 즉, 메타인산나트륨(NaPO_3)이 형성된 것으로 해석된다.
- [0093] 도 6은 본 발명의 제조예 1의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과이다.
- [0094] 도 6을 참조하면, 검출된 P^+ , NaP^+ , NaPO_3^+ , NaPO_2^+ , PO_2^+ 의 파편을 통해 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말 표면에 메타인산나트륨(NaPO_3) 코팅층이 형성된 것을 증명하였다.
- [0096] 도 7은 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 투과전자현미경(TEM)사진이다.
- [0097] 도 7을 참조하면, 비교예 1 분말의 경우, 표면에 아무것도 덮여있지 않은 반면, 메타인산(HPO_3)을 이용하여 메타인산나트륨(NaPO_3) 코팅층이 형성된 $\text{NaPO}_3\text{-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 분말의 표면을 보면 약 20nm 두께의 균일한 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 도 8을 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1의 라만 분석 결과이다.
- [0100] 도 8을 참조하면, 본래 메타인산나트륨(NaPO_3) 물질이 나타내는 POP, $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ 피크가 제조예 1에서 나타나는 것으로 보아, 코팅층(NaPO_3)의 형성을 다시 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1의 경우, 상기 POP, $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ 피크는 검출되지 않았다.
- [0102] 도 9a는 본 발명의 평가예 1-1의 비행시간형 이차이온질량분석(TOF-SIMS) 결과를 나타낸 것이다. 도 9b는 평가예 1-1의 결과를 설명하기 위한 반응식이다.
- [0103] 도 9a를 참조하면, NiF^+ 와 MnF^+ 의 양이 제조예 3에 비하여 비교예 3의 활물질(Bare)에서 현저히 높게 검출되었다. 이는 전해질 부산물인 불산(HF)의 공격에 의해 비교예 3의 활물질(Bare)이 많은 피해를 받은 것을 증명한다. 반면, 제조예 3의 경우, NiF^+ 와 MnF^+ 의 양은 거의 검출되지 않았고, NaHPO_4^+ , POH^+ 등의 물질이 제조예 3에서만 대부분 검출된 것을 확인할 수 있었다. 이는 NaPO_3 코팅층이 HF의 공격을 막아준 것으로 해석된다.
- [0104] 도 9b를 참조하여 보다 구체적으로 설명하면, 나트륨이온 이차전지의 전해질로 사용되는 염인 NaPF_6 는 분해가 되어 HF를 생성한다(a). 이러한, HF는 양극활물질인 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 를 공격하여 반응식 (b)와 같은 전이금속의 용출을 야기한다. 그러나, 제조예 3의 경우, 코팅층인 NaPO_3 이 직접 HF와 반응하게 된다(c)
- [0105] 다시 말해서, 본 발명의 양극 활물질 분말 표면에 형성된 NaPO_3 코팅층은 일 예로, 불산(HF) 등의 전해질 부산물에 의한 양극 활물질 표면의 붕괴를 막는 효과를 발휘한다.
- [0107] 도 10은 본 발명의 평가예 1-1을 수행한 후의 양극 활물질 표면을 관찰한 투과전자현미경(TEM)사진이다.
- [0108] 도 10을 참조하면, 장기간 계속적인 충·방전 후 양극 활물질의 표면을 관찰하면, 비교예 3의 양극 활물질 표면에는 충·방전 도중에 생성된 여러 부산물이 축적되어 있는 것으로 보아 표면이 손상을 받았음을 알 수 있다. 반면, 제조예 3의 경우, 약 10 내지 20nm 두께의 균일한 코팅층이 유지되어 있음을 확인할 수 있다. 즉, 코팅층으로 인하여 충·방전 간 나트륨이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킬 수 있고, 양극 활물질의 표면을 보호하여 전기화학적 성능이 향상된 것으로 해석된다.

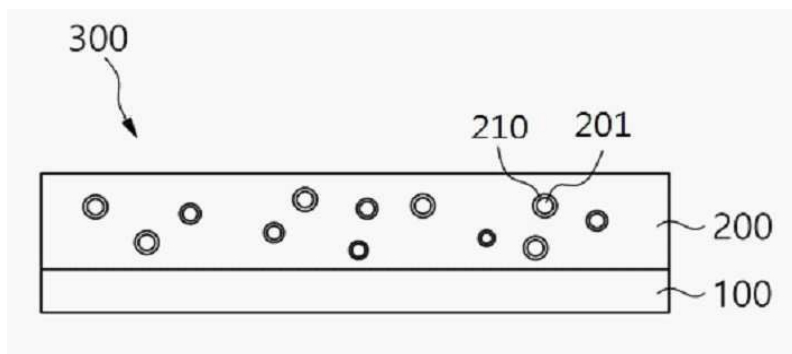
- [0110] 도 11a 내지 도 11d는 본 발명의 평가에 1의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0111] 도 11a 내지 도 11b를 참조하면, 비교예 3의 경우 충방전 사이클이 거듭됨에 따라, 방전용량이 크게 떨어지는 (50 사이클에서 66%)것을 알 수 있다. 반면, 제조예 3의 경우, 충방전 사이클이 늘어나더라도 방전율(100 사이클에서도 80%)이 훨씬 양호함을 알 수 있다. 이와 같이, 제조예 3, 즉, 양극 활물질 표면의 코팅층을 구비하는 반전지는 우수한 수명특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0112] 도 11c 및 도 11d를 참조하면, C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 제조예 3의 방전지는 비교예 3에 비하여 우수한 율속 특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 제조예 3의 경우, 사이클이 반복되더라도 거의 100%에 달하는 쿨롱 효율(coulombic efficiency(%))을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 코팅층으로 인하여 충·방전 간 나트륨이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킴으로써, 양극 활물질의 표면을 보호하여 전기화학적 성능이 향상된 것으로 해석된다.
- [0114] 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.

부호의 설명

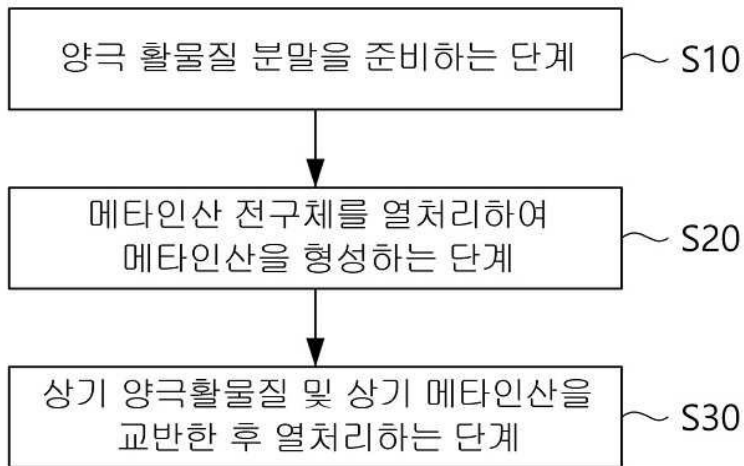
- [0115] 100: 집전체 200: 양극 활물질층
201: 코팅층 210: 양극 활물질(분말)
300: 양극

도면

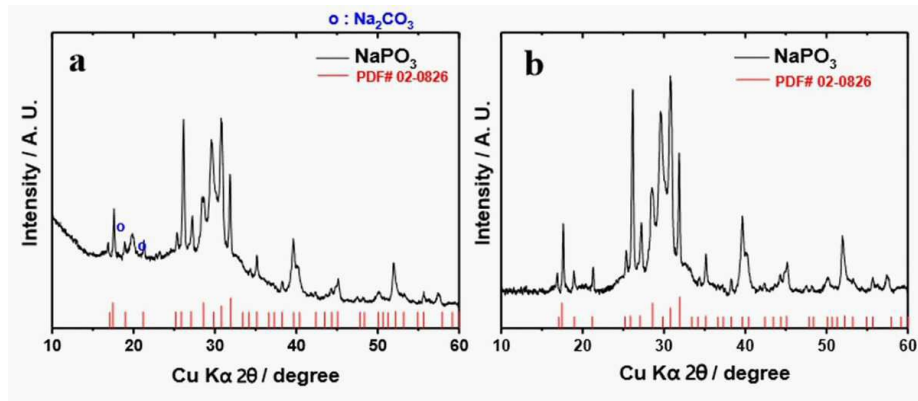
도면1



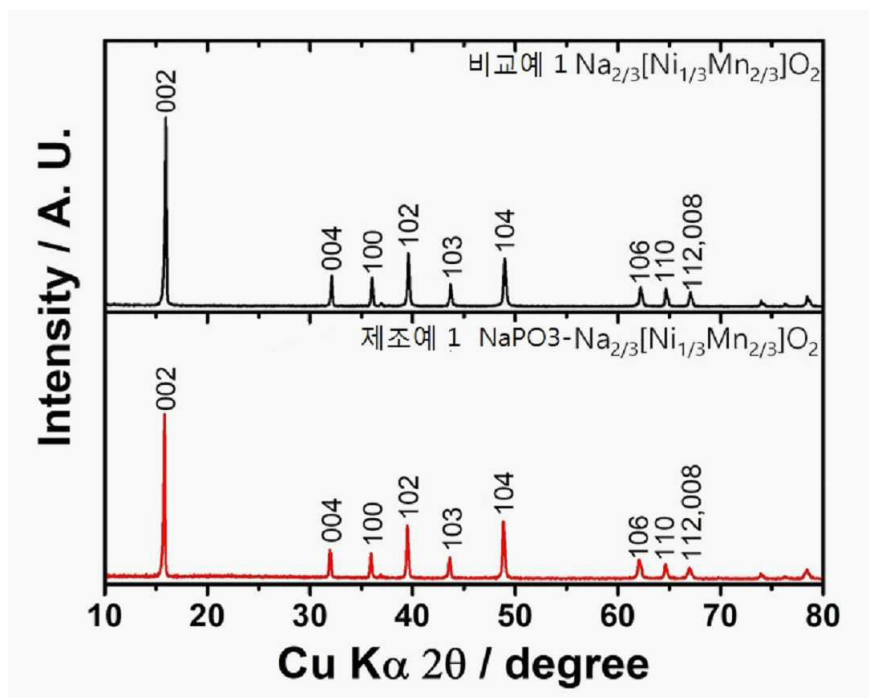
도면2



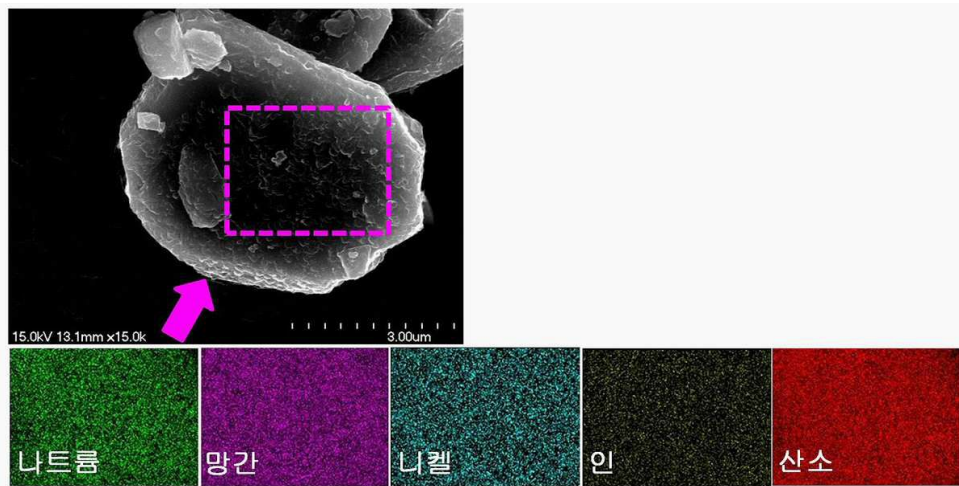
도면3



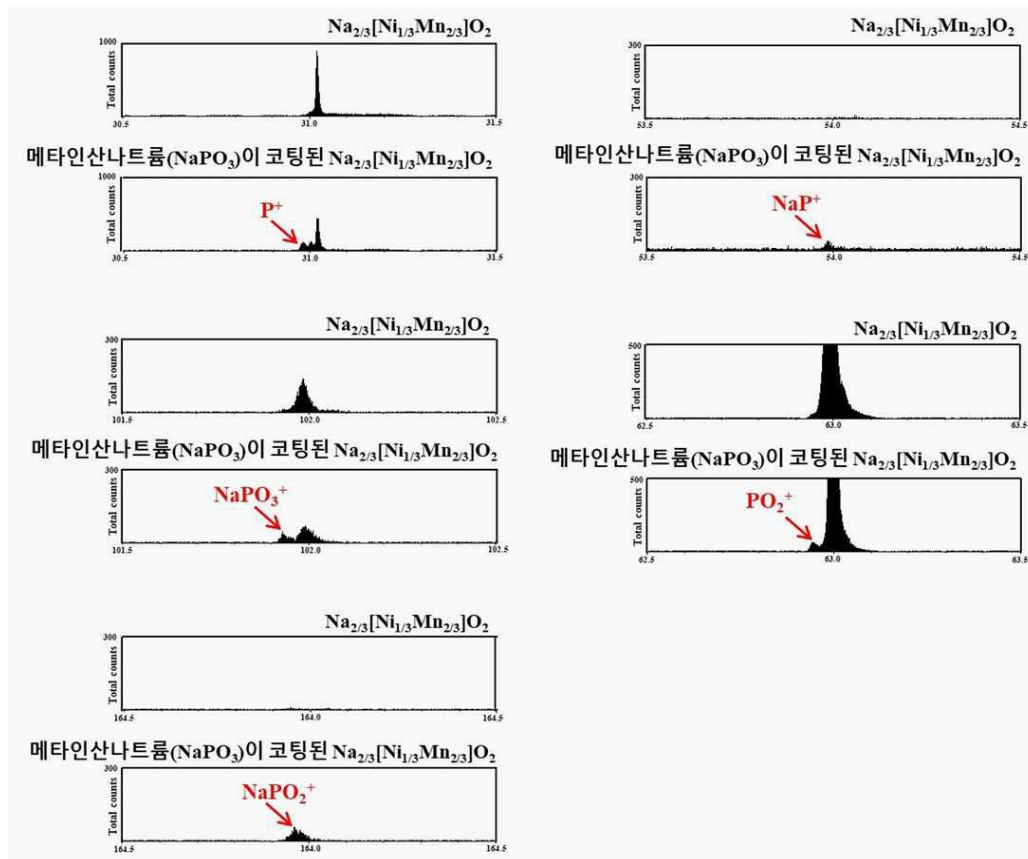
도면4



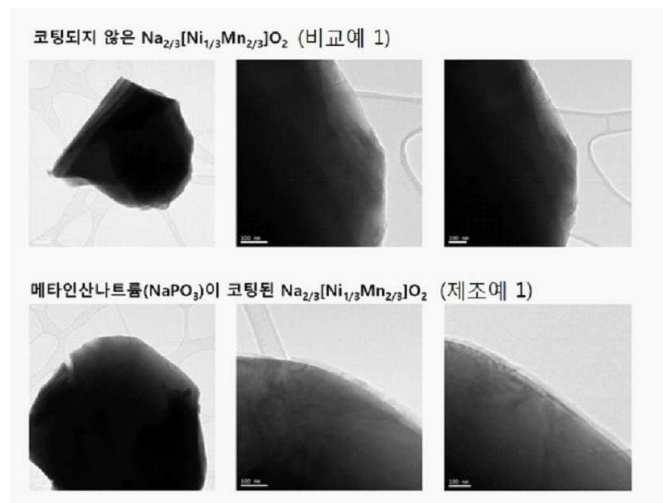
도면5



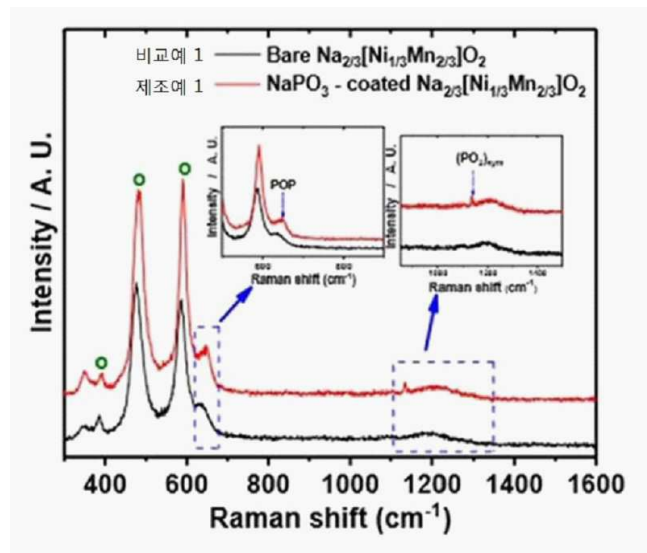
도면6



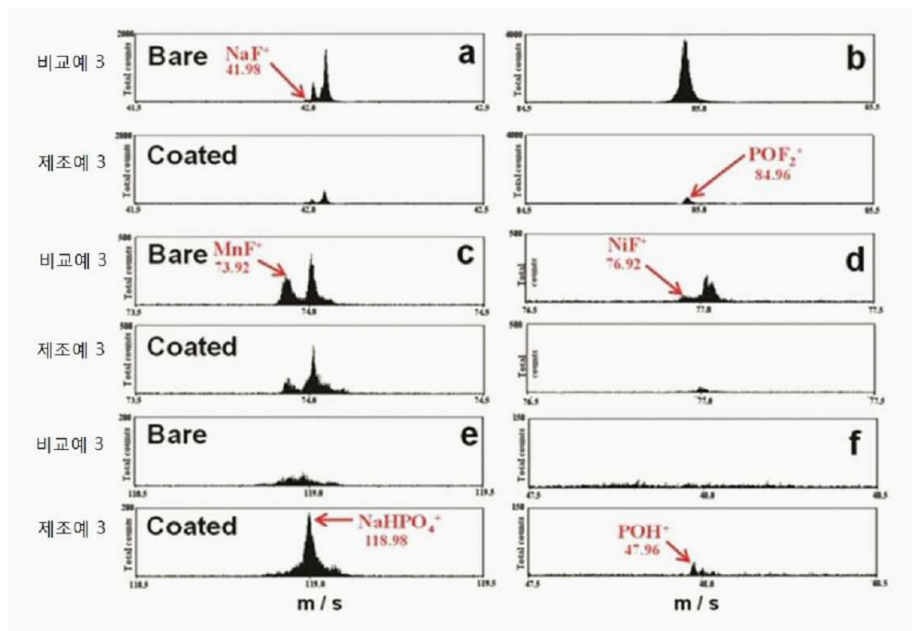
도면7



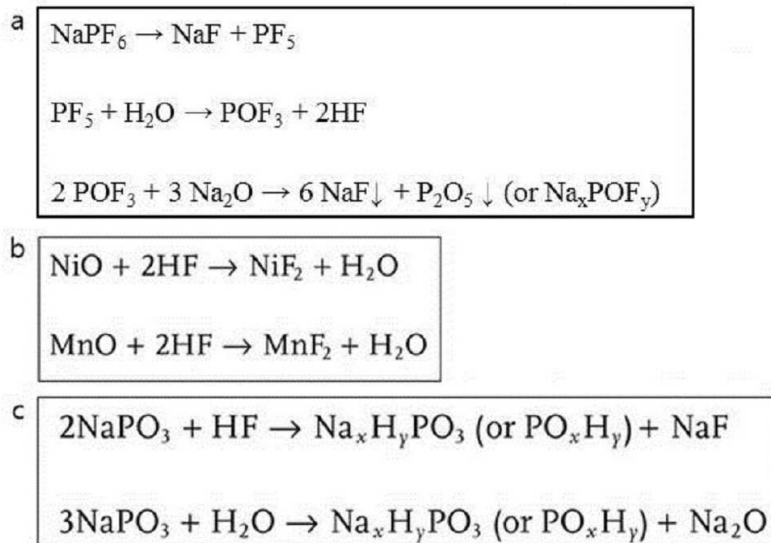
도면8



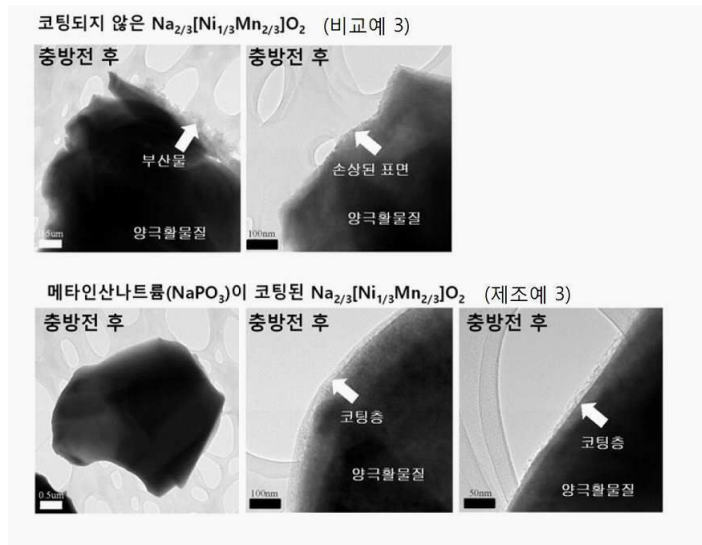
도면9a



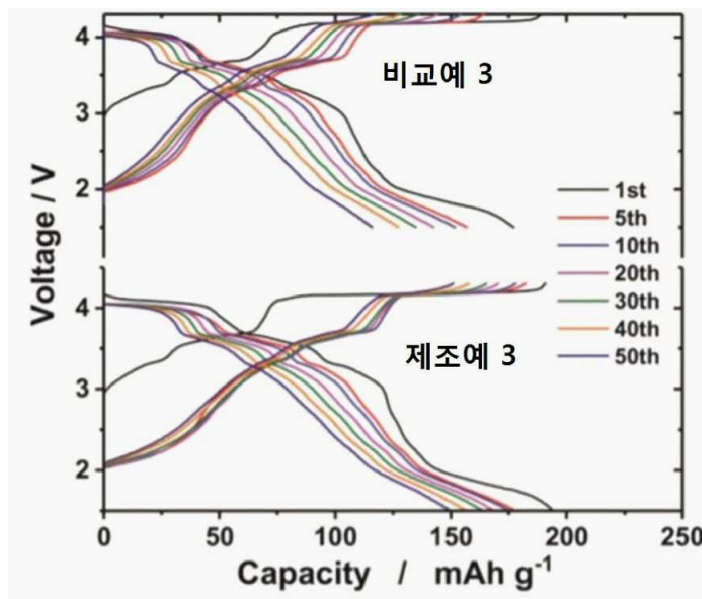
도면9b



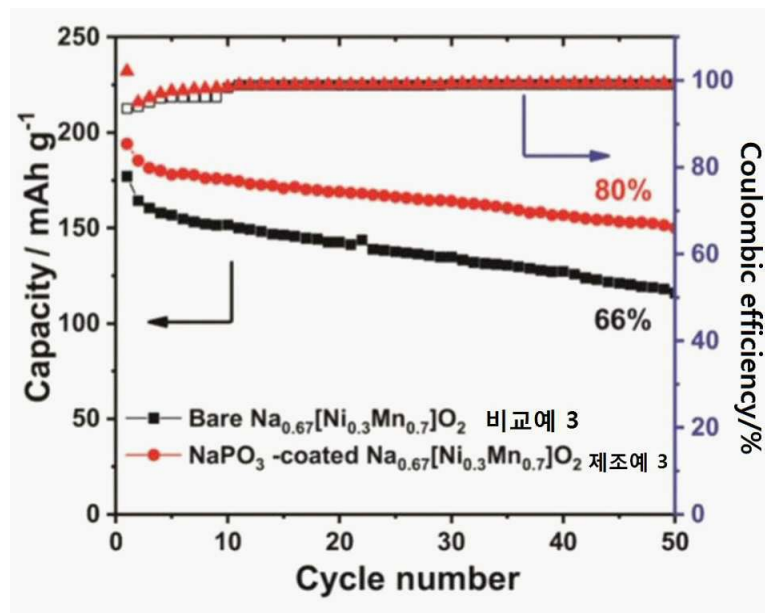
도면10



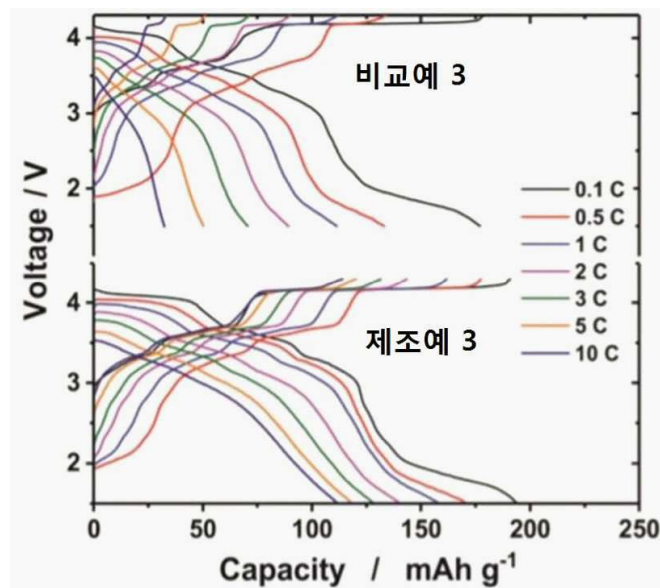
도면11a



도면11b



도면11c



도면11d

