(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071426
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0158530
(22) 출원일자 2020년11월24일
심사청구일자 2020년11월24일

(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)
샤지, 니티샤
경기도 수원시 영통구 청명로59번길 44, B03호(영통동)
(74) 대리인
특허법인 하나

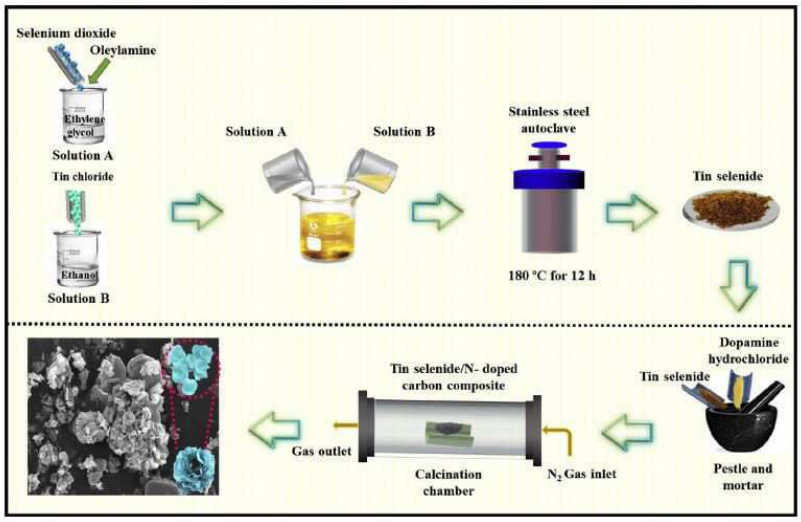
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨이차전지용 질소-도핑된 탄소가 코팅된 음극 활물질 및 그 제조방법**

(57) 요 약

주석-셀레나이드; 및 상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물;을 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질이 개시된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/581 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (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 산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

주석-셀레나이드; 및

상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물;을 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주석-셀레나이드는 SnSe 및 $SnSe_2$을 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은 나노 플레이크(Nanoflake) 형태인 나트륨이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 평균 두께는 10~30㎚인 나트륨이차전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질의 평균 기공 직경은 10~20㎚인 나트륨이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나트륨이차전지용 음극 활물질, 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) 용매에 주석 전구체 및 셀레늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계;

(b) 상기 (a)의 혼합물을 밀폐된 반응기에 투입하여 150~200℃, 10~15시간의 조건에서 반응시켜 주석-셀레나이드를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 주석-셀레나이드 및 탄소 전구체와 혼합 및 건식 분쇄한 후 질소 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 주석-셀레나이드 표면의 적어도 일부에 질소 도핑된 탄소 코팅층이 형성되는 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는 400~600℃, 1~3시간 조건에서 수행되는 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 나트륨이차전지용 질소-도핑된 탄소가 코팅된 음극 활물질 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] 이를 해결하기 위해, 나트륨이온전지를 위한 음극재료로 금속 칼코게나이드(metal chalcogenides)가 주목받고 있고, 그 중 주석 칼코게나이드는 사이클링 과정에서 전환 및 합금 반응에 따른 고용량을 제공할 수 있으나, 종래 금속화합물의 문제점인 나트륨 이온의 삽입/방출에 따른 부피팽창과 입자의 응집발생이 여전히 발생되므로, 나트륨이온전지의 전기화학적 성능을 저하시키는 요인으로 작용하고 있다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

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

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면 주석-셀레나이드; 및 상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물;을 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 주석-셀레나이드는 SnSe 및 $SnSe_2$을 포함할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질은 나노 플레이크(Nanoflake) 형태일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질의 평균 두께는 10~30㎚일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질의 평균 기공 직경은 10~20㎚일 수 있다.

[0012] 다른 일 측면에 따르면, 상기 나트륨이차전지용 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된, 나트륨이차전지용 음극이 제공된다.

[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] 또 다른 일 측면에 따르면 (a) 용매에 주석 전구체 및 셀레늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)의 혼합물을 밀폐된 반응기에 투입하여 150~200℃, 10~15시간의 조건에서 반응시켜 주석-셀레나이드를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 주석-셀레나이드 및 탄소 전구체와 혼합 및 건식 분쇄한 후 질소 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법이 제공된다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서, 상기 주석-셀레나이드 표면의 적어도 일부에 질소 도핑된 탄소 코팅층이 형성될 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는 400~600℃, 1~3시간 조건에서 수행될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 하소는 1분 당 5℃를 상승시키는 조건에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 일 측면에 따르면, 주석-셀레나이드; 및 상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물이 코팅된 음극 활물질을 이차전지에 적용함으로써, 충방전 과정에서 발생하는 부피팽창을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지의 수명 특성과 전기적 특성을 동시에 개선할 수 있다.

[0019] 본 명세서의 일 측면의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 XRD 및 라만 스펙트럼 분석 결과이다.

도 3은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 XPS 분석 결과이다.

도 4은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 HR FE-SEM 및 EDX 분석 결과이다.

도 5은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 FE-TEM 및 HR FE-TEM 분석 결과이다.

도 6은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 질소 흡착/탈착 등온선 그래프 및 BJH 기공 크기 분석 결과이다.

도 7은 본 명세서의 일 실시예 및 비교예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 방전곡선의 미분 용량(dQ/dV)의 그래프 및 성능 평가 그래프이다.

도 8은 본 명세서의 일 실시예 및 비교예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 성능 평가 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 명세서의 일 측면을 설명하기로 한다. 그러나 본 명세서의 기재사항은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 명세서의 일 측면을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0022] 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.

[0023] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.

[0024] 일 측면에 따르면 주석-셀레나이드; 및 상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물;을 포함하는 나트륨이차전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0025] 나트륨이차전지에 있어서, 종래 나트륨 이온 반경에 따른 불리한 동력학적 특성을 개선하기 위한 나트륨이차전지용 음극재료로 금속 칼코게나이드(metal chalcogenides)이 제안되었고, 그 중 주석 칼코게나이드는 사이클링 과정에서 전환 및 합금 반응에 따른 고용량을 제공할 수 있으나, 나트륨 이온의 삽입/방출에 따른 부피팽창과 입자의 응집발생이 여전히 발생되는 문제점이 있다.

[0026] 이를 해결하기 위해 상기 주석-셀레나이드는 표면 중 적어도 일부에 결합된 질소 도핑된 탄소계 화합물을 포함할 수 있고, 구체적으로 질소 도핑된 탄소계 화합물이 코팅될 수 있다. 상기 질소 도핑된 탄소계 화합물(N-doped Carbon matrix)은 나트륨 이온의 삽입/방출 시 부피 팽창을 최소화하여 전기 전도도를 증가시켜 최종적으로 이차전지에 적용될 시 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 탄소계 화합물에 도핑된 질소는 전기 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 표면 습윤성을 높일 수 있고, 나트륨 이온의 확산을 위한 확산 부위를 증가시킬 수 있는 외부 결함을 제공할 수 있다.

[0027] 상기 음극 활물질은 질소 도핑된 도전성 탄소 매트릭스 연속상에 주석-셀레나이드가 분산된 것일 수 있다. 상기 매트릭스가 질소 도핑되면 나트륨 이온에 의한 주석-셀레나이드의 부피 팽창을 더욱 억제할 수 있다.

[0028] 비제한적인 일 예시에 따르면, 상기 음극 활물질은 상기 주석-셀레나이드 표면 중 적어도 일부에 도파민 하이드로클로라이드를 코팅하고, 질소 분위기 하에서 하소시킴으로써 최종적으로 질소가 도핑된 탄소계 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같이 독성 물질인 히드라진(hydrazine)의 사용 없이 질소를 도핑시키면 보다 친환경적일 뿐만 아니라, 질소가 보다 안정적으로 도핑될 수 있다.

[0029] 상기 주석-셀레나이드는 SnSe 및 $SnSe_2$을 포함할 수 있다. 상기 주석-셀레나이드는 SnSe 및 $SnSe_2$를 모두 포함함으로써, 합금/탈합금 반응이 활발하게 수행될 수 있어 나트륨 이온을 용이하게 포획 및 방출할 수 있다.

[0030] 상기 음극 활물질은 나노 플레이크(Nanoflake) 형태일 수 있고, 상기 나노 플레이크 구조에 따른 층상 결정 구조로 인해 나트륨 이온 확산을 위한 전송 채널 및 활성 영역이 증가하여 상기 음극 활물질의 전기화학적 성능이 향상될 수 있다.

[0031] 한편, 상기 음극 활물질의 평균 두께는 10~30㎚일 수 있고, 예를 들어, 10㎚, 11㎚, 12㎚, 13㎚, 14㎚, 15㎚, 16㎚, 17㎚, 18㎚, 19㎚, 20㎚, 21㎚, 22㎚, 23㎚, 24㎚, 25㎚, 26㎚, 27㎚, 28㎚, 29㎚ 또는 30㎚일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 음극 활물질의 평균 두께가 10㎚ 미만이면 층상 결정 구조의 균열이 발생할 수 있고, 30㎚ 초과이면 활성 영역이 감소하여 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.

[0032] 상기 음극 활물질의 평균 기공 직경은 10~20㎚일 수 있고, 예를 들어, 10㎚, 11㎚, 12㎚, 13㎚, 14㎚, 15㎚, 16㎚, 17㎚, 18㎚, 19㎚ 또는 20㎚일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 음극 활물질의 평균 기공 직경이 10㎚ 미만이면 나트륨 이온의 확산이 저하되어 전기화학적 성능이 저하될 수 있고, 20㎚ 초과이면 필요 이상으로 직경이 커져 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.

[0033] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 다른 일 측면에 따르면, 상기 나트륨이차전지용 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된, 나트륨이차전지용 음극이 제공된다.

[0034] 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.

[0035] 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, 덴카블랙, 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.

[0036] 상기 나트륨이차전지용 음극 활물질, 바인더 및 도전재의 중량비는 각각 50~95 : 1~25 : 1~25일 수 있다. 상기 음극 활물질의 중량비가 50 미만이면 전지의 수명 특성 및 전도성이 저하될 수 있고, 95 초과이면 바인더, 도전재의 함량이 상대적으로 감소하여 접착력이 저하될 수 있다.

[0037] 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.

[0038] 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극 조립체에 나트륨염 함유 전해질이 함침된 구조로 이루어질 수 있다.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법을 도식화한 것이다. 도 1을 참조하면, 나트륨이차전지용 음극 활물질의 제조방법은, (a) 용매에 주석 전구체 및 셀레늄 전구체를 투입하여 혼합하는 단계; (b) 상기 (a)의 혼합물을 밀폐된 반응기에 투입하여 150~200℃, 10~15시간의 조건에서 반응시켜 주석-셀레나이드를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 주석-셀레나이드 및 탄소 전구체와 혼합 및 건식 분쇄한 후 질소 분위기 하에서 하소시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 (a) 단계에서, 상기 주석 전구체 및 셀레늄 전구체는 각각 용매에 첨가하고 교반시켜 각각의 용액, 예를 들어, 주석 전구체가 포함된 A 용액, 셀레늄 전구체가 포함된 B 용액으로 제조된 다음, 상기 A 및 B 용액을 혼합하여 균일한 혼합물을 제조할 수 있다.

[0048] 상기 (a) 단계에서 제조된 혼합물을 상기 (b) 단계에서 밀폐된 반응기에 투입하고, 150~200℃, 10~15시간의 조건에서 반응시켜 주석-셀레나이드를 제조할 수 있다. 상기 반응기에서의 반응이 종료된 생성물은 상온에서 냉각될 수 있고, 상기 생성물은 세척 용액에서 세척되는 세척 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 세척이 종료된 후 50~100℃, 10~15시간의 조건에서 건조시켜 흑색의 주석-셀레나이드 분말을 제조할 수 있다.

[0049] 종래 셀레나이드의 합성방법은 히드라진 용액에 셀레늄 파우더가 용해된 셀레늄 전구체를 사용하였으나, 히드라진 수화물은 독성이 강하여 건강에 악영향을 끼치는 문제점이 있다. 상기 (a) 단계에서는, 주석 전구체 및 셀레늄 전구체를 용매에 각각 첨가하여 각각의 용액을 제조하고, 상기 용액을 혼합하고, (b) 단계에서 150~200℃, 10~15시간의 조건에서 반응시켜 주석-셀레나이드를 제조함으로써 히드라진 수화물의 사용없이 주석-셀레나이드를 제조할 수 있다. 또한, 불안정한 히드라진 수화물을 사용하여 주석-셀레나이드를 제조하면 활물질로 적용 시 율 특성이 저하될 수 있으나, 상기 합성방법은 보다 친환경적으로 주석-셀레나이드를 제조할 뿐만 아니라 제조된 주석-셀레나이드의 구조적 안정성 또한 개선될 수 있다.

[0050] 상기 (c) 단계에서, 상기 주석-셀레나이드 분말 및 탄소 전구체, 예를 들어, 도파민 하이드로클로라이드를 막자 사발에 투입하고, 0.5~2시간 동안 별도의 용매없이 물리적인 분쇄를 진행하여 종래 대비 간단하게 혼합물을 제조할 수 있다. 분쇄 후, 질소 분위기 하에서 하소시켜 음극 활물질을 제조할 수 있고, 상기 음극 활물질은 상기 주석-셀레나이드 표면의 적어도 일부에 질소 도핑된 탄소계 화합물 코팅층이 형성될 수 있다. 한편, 상기 (c) 단계의 하소는 400~600℃, 1~3시간 조건에서 수행될 수 있고, 하소 온도는 1분 당 5℃를 상승시키는 조건에서 수행될 수 있다.

[0051] 이하, 본 명세서의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 명세서의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 명세서의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0052] 아래의 본 발명의 일 실시예에 따라 Tin selenide/NC가 제조될 수 있으나, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다. /NC는 상기 Tin selenid에 N 도핑된 탄소가 코팅된 상태를 의미한다.

[0053] 시료

[0054] 틴(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트(Tin (IV) chloride pentahydrate, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$), 에틸알코올, 에틸렌글리콜은 대정 케미칼 사에서 구입하였고, 도파민 하이드로클로라이드, 올레일아민은 Sigma Aldrich 사에서 구입하였으며, 셀레늄 디옥사이드(SeO_2)는 Kanto Chemicals 사에서 구입하였다. 모든 화학 물질은 분석 등급을 만족하였고, 추가 정제과정 없이 사용되었다.

[0055] 실시예

[0056] 25mM의 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$를 에틸알코올 30㎖에 지속적으로 교반하면서 첨가하여 용액 A를 제조하였다. 50mM의 SeO_2를 에틸렌글리콜 45㎖에 지속적으로 교반하면서 첨가한 다음 5㎖의 올레일아민을 첨가하여 투명한 황색의 용액 B를 제조하였다. 용액 A를 용액 B에 적가하고 15분 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 제조된 혼합 용액을 테플론-라이닝된 오토 클레이브로 옮긴 후 180℃에서 12시간 동안 가열하였다. 반응이 종료된 후 오토 클레이브를 상온에서 냉각하여 검은색 생성물을 수집하였다.

[0057] 수집된 검은색 생성물을 톨루엔 : 에틸알코올이 1 : 2로 혼합된 용액으로 상청액이 무색이 될 때 까지 세척하였다. 세척 후 생성물을 80℃에서 12시간 동안 건조하여 흑색의 Tin selenide 분말을 수득하였다. 0.3g의 Tin selenide 분말 및 0.074의 도파민 하이드로클로라이드를 막자 사발을 이용하여 물리적으로 혼합 및 분쇄하였다. 상기 분쇄된 분말은 질소 분위기 하에서 5℃/min의 속도로 500℃에서 2시간 동안 소성시켜 질소가 도핑된 탄소가 코팅된 Tin selenide/NC 분말을 제조하였다.

[0058] 비교예

[0059] 코팅이 생략된 Tin selenide 분말을 준비하였다.

[0060] 실험예 1: XRD 및 Raman spectrum분석

[0061] 도 2는 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 XRD 및 라만 스펙트럼 분석 결과이다. XRD 분석은 Cu-Kα 방사선(1.5406 Å)의 X선 회절법(XRD, M18XHF-SRA, Mac Science)을 이용하여 결정 구조를 분석하였고, 라만스펙트럼 분석은 HR-라만 분광계(inVia Raman microscopes)를 이용하여 분석하였다.

[0062] 도 2(a)를 참조하면, Tin selenide, Tin selenide/NC, 질소가 도핑된 탄소(N-doped carbon)의 XRD 패턴을 나타내는 것이다. 질소가 도핑된 탄소는 피크를 나타내지 않았으며, 이는 질소가 도핑된 탄소가 비정질인 것에 기인한 것임을 확인할 수 있다. 또한, Tin selenide는 JCPDS no. 48-1224 (SnSe) 뿐만 아니라 JCPDS no. 23-0602($SnSe_2$)의 피크가 관찰되었다. 표준 회절 피크에 따르면 준비된 샘플에는 사방정계의 SnSe 및 육각형의 $SnSe_2$가 혼합된 상이 포함되어 있음을 확인할 수 있다. Tin selenide/NC는 Tin selenide와 유사한 회절 피크를 나타내었으며, 비정질 탄소의 형성으로 인해 질소가 도핑된 탄소의 피크는 나타나지 않았다. 상기 Tin selenide 및 Tin selenide/NC의 날카로운 회절 피크는 결정이 잘 형성되었음을 나타내는 것이다.

[0063] 탄소의 존재를 확인하기 위해, Tin selenide/NC의 라만 분석을 수행하였고, 이를 도 2(b)에 나타내었다. 도 2(b)를 참조하면, Tin selenide/NC의 E_g 및 A_{1g} 모드의 특성은 각각 116cm^{-1}, 185cm^{-1}를 나타내었다. 이에 반해, 1350cm^{-1} 및 1596cm^{-1}에 위치한 피크는 sp^2 결합 탄소 원자의 면에서의 진동과 비정질 탄소에서 sp^3 결합 탄소 원자의 진동 모드로 인해 D 및 G 밴드가 형성되었음을 확인할 수 있다. 이에 따라, 라만 분석에 의해 Tin selenide/NC에서의 탄소의 존재를 확인할 수 있다.

[0064] 실험예 2: XPS 분석

[0065] 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 XPS 분석 결과이고, 구체적으로 단색 Al X선(Al-Kα 라인: 1486.6 eV)을 사용한 X선 광전자 분광법(XPS, MultiLab2000, Thermo VG Scientific System)을 이용하여 원소 표면의 조성 및 화학적 균형 상태를 분석하였다.

[0066] 도 3(a)에서 Tin selenide/NC에 Sn, Se, C, N 원소가 존재함을 나타내는 스캔 스펙트럼을 확인할 수 있다. 도 3(b)는 Sn 3d의 코어 레벨 스펙트럼을 나타낸 것으로, 486.8eV 및 495.3eV에서 두 개의 피크가 관찰되고, 이는 각각 Sn $3d_{5/2}$ 및 Sn $3d_{3/2}$의 광전자 방출에 따른 것임을 확인할 수 있다. 종래 보고되어진 SnSe and $SnSe_2$에 관한 문헌에 따르면, Tin selenide/NC에서 Sn^{2+} 및 Sn^{4+}의 산화 상태의 부분적인 발생이 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 도 3(c)에서 54.1eV 및 55.2eV에 위치한 피크는 Se 3d의 광전자 방출을 나타내는 것으로, Se의 Se^{2-} 산화 상태를 의미하는 것이다. 또한, 도 3(d) 및 (e)는 Tin selenide/NC에 존재하는 질소가 도핑된 탄소 매트릭스의 C 1s 및 N 1s 피크를 나타낸 것이다. 상기 C 1s 스펙트럼은 284.5 eV, 285 eV 및 286 eV에서 피크를 나타내며, 각각 CeC, CeN 및 CeO에 의한 것임을 확인할 수 있다. 또한, N 1s 코어 레벨 스펙트럼은 피리디닉-N(pyridinic-N), 피롤릭-N(pyrrolic-N) 및 그래피틱-N(graphitic-N)의 피크를 포함하는 것을 확인할 수 있다. 상기 Tin selenide/NC에 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 그래피틱-N(graphitic-N)가 존재함으로써 상기 Tin selenide/NC가 나트륨이차전지에 적용될 시 저항 계면을 감소시키고, 나트륨 이온 확산을 향상시켜 Tin selenide/NC의 물성을 향상시킬 것으로 예상된다.

[0068] 실험예 3: SEM 및 EDX 분석

[0069] 도 4은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 HR FE-SEM 및 EDX 분석 결과이고, 에너지 분산형 X선 분광계(EDX, Oxford Instruments)가 장착된 고해상도 전계 방출 주사 전자 현미경(HR FE-SEM, MERLIN, Carl Zeiss)을 이용하여 분석하였다.

[0070] 도 4(a) 내지 도 4(d)를 참조하면, Tin selenide/NC는 응집된 입자의 크기가 균일하지 않은 나노 플레이크로 형성되었음을 확인할 수 있고, 상기 나노 플레이크 입자의 평균 두께는 약 20㎚임을 확인할 수 있다.

[0071] 나트륨이차전지에서 나노 플레이크 구조에 따른 층상 결정 구조는 전기화학적 성능에 유리할 수 있다. 구체적으로 상기 나노 플레이크 구조는 나트륨 이온 확산을 위한 더 많은 전송 채널과 활성 영역을 제공하기 위하여 전극 접촉 면적을 현저하게 증가시켜 속도를 향상시키고, 이에 따라 향상된 사이클링을 구현할 수 있다.

[0072] 도 4(g) 내지 (j)는 Tin selenide/NC의 원소 조성을 나타낸 것이다.

[0073] 도 4(g) 내지 (j)를 참조하면, Tin selenide/NC의 원소는 전체적으로 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 특히, Tin selenide/NC에서 질소가 도핑된 탄소 매트릭스의 균일한 분포는 전도성을 향상시킬 뿐만 아니라 합금/탈합금 반응이 진행하는 동안 발생할 수 있는 극심한 부피 변화 및 응집을 감소시킬 수 있다.

[0074] 실험예 4: TEM 분석

[0075] 도 5은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 FE-TEM 및 HR FE-TEM 분석 결과이고, 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM, JEOL JEM-2100F)을 이용하여 분석하였다.

[0076] 도 5(a) 내지 (e)는 Tin selenide/NC의 FE-TEM 이미지로, Tin selenide/NC는 응집된 나노 플레이크를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 상기 나노 플레이크의 결정면은 푸리에 변환(Fourier transform, FT) 패턴과 제한시야 전자 회절(selected-area electron diffraction, SAED) 패턴을 얻을 수 있는 FE-TEM을 조사함으로써 분석할 수 있다.

[0078] 도 5(e)에서 육각형의 $SnSe_2$의 (101)면에 해당하는 나노 플레이크의 평면도인 것으로 평면 간의 간격이 약 0.29 nm인 평행 격자 무늬임을 확인할 수 있다. 특히, 도(e)에 명확하게 나타난 회절 지점의 제한시야 전자 회절 패턴은 Tin selenide/NC이 다결정 특성을 가지고 있음을 나타내고 있다. 또한, (411) 및 (311) 결정면에 따른 회절 지점은 사방정계 SnSe을 나타내고, (101) 결정면은 육각형의 $SnSe_2$를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0079] 이에 따라, Tin selenide/NC에 SnSe 및 $SnSe_2$ 상이 준수하게 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0080] 실험예 5: 기공 크기 분석

[0081] 도 6은 본 명세서의 일 실시예에 의한 나트륨이차전지용 음극 활물질의 질소 흡착/탈착 등온선 그래프 및 BJH 기공 크기 분석 결과이고, 표면 분석기(BELSORP-max, MP), Brunauer-Emmett-Teller (BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 법을 이용하여 평균 기공 직경, 분포 및 비표면적을 분석하였다.

[0082] 도 6(a)는 Tin selenide/NC의 흡착/탈착 등온선을 나타내는 것으로, 등온선은 IV형의 히스테리시스 곡선을 나타내며, 이에 따라 Tin selenide/NC는 전형적인 메조포러스 기공을 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 평균 기공 직경 및 비표면적은 각각 14.9nm 및 21.6m^2g^{-1}로 나타냄을 확인할 수 있다. 상기 메조포러스 구조는 나트륨 이온 동력학을 용이하게 할 뿐만 아니라 사이클링이 수행되는 동안 전극으로의 전해질 확산을 향상시킬 수 있다.

[0083] 대기 중에서 1분 당 10℃의 램핑속도 조건으로 30~900℃ 조건에서 열중량 분석(TGA)을 수행하여 Tin selenide/NC에 존재하는 질소가 도핑된 탄소의 양을 분석하였다. Tin selenide/NC와 Tin selenide의 중량 손실율은 각각 34.8% 및 50.1%이고, Tin selenide/NC에 질소가 도핑된 탄소의 양은 23.4%였다.Tin selenide/NC 및 Tin selenide의 전기전도도는 4-포인트 프로브법(4-point probe method, MCP-T610, Mitsubishi)에 의해 측정되었다. 실온에서 Tin selenide의 전기전도도는 4.6 x 10^{-6} Scm^{-1}로 나타내었고, Tin selenide/NC의 전기전도도는 2.9 x 10^{-4} Scm^{-1}로 나타내었다. 이에 따라 질소가 도핑된 탄소가 코팅됨에 따라 Tin selenide/NC는 전기전도도가 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0084] 제조예

[0085] 실시예에 따라 제조된 Tin selenide/NC(음극 활물질), 덴카블랙(도전재), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, 바인더)를 각각 80 : 10 : 10의 중량비로 혼합된 물질을 정제수에 용해시켜 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 닥터 블레이드 법을 이용하여 도포하고 자연 건조시킨 후, 건조 오븐으로 80℃, 5시간 동안 건조시켜 잔여 수분을 제거하고, 롤 프레스로 압연한 후, 원형의 디스크에 펀칭하고 진공 분위기 하에서 80℃, 3시간 동안 유지하여 전극을 제조하였고, Coin형 CR2032 타입 셀을 준비된 전극 디스크를 사용하여 기준 전극으로서 연마되고 유리섬유(Whatman, GF/D)로 이루어진 분리막으로 인해 나트륨 영역과 차단된 나트륨이차전지용 음극을 제조하였다.

[0086] 상기 제조된 음극, 순수한 나트륨 금속 호일을 양극으로 사용하며, 유리섬유(Whatman, GF/D)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.

[0087] 비교제조예

[0088] 비교예에 따라 제조된 Tin selenide(음극 활물질), 덴카블랙(도전재), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, 바인더)를 각각 80 : 10 : 10의 중량비로 혼합된 물질을 정제수에 용해시켜 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 닥터 블레이드 법을 이용하여 도포하고 자연 건조시킨 후, 건조 오븐으로 80℃, 5시간 동안 건조시켜 잔여 수분을 제거하고, 롤 프레스로 압연한 후, 원형의 디스크에 펀칭하고 진공 분위기 하에서 80℃, 3시간 동안 유지하여 전극을 제조하였고, Coin형 CR2032 타입 셀을 준비된 전극 디스크를 사용하여 기준 전극으로서 연마되고 유리섬유(Whatman, GF/D)로 이루어진 분리막으로 인해 나트륨 영역과 차단된 나트륨이차전지용 음극을 제조하였다.

[0089] 상기 제조된 음극, 순수한 나트륨 금속 호일을 양극으로 사용하며, 유리섬유(Whatman, GF/D)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.

[0090] 실험예 6: 이차전지의 성능 평가 1

[0091] 도 7은 본 명세서의 일 실시예 및 비교예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 방전곡선의 미분 용량(dQ/dV)의 그래프 및 성능 평가 그래프이고, 충방전 용량 성능 평가는 전기화학적 사이클러(Battery Tester 05001, HTC)를 이용하여 0.01~3.0V에서 분석을 수행하였다.

[0092] 도 7(a) 및 (b)는 각각 제조예 및 비교예의 음극을 포함하는 나트륨이차전지 방전곡선의 미분 용량(dQ/dV)의 그래프로, 0.01~3.0V 범위에서 수행된 것이다. 초기 환원 프로세스는 1.0V 및 0.78V에서 환원 피크를 가지며, 이는 전환 및 합금 반응과 고체전해질 계면(SEI) 층의 형성에 의해 발생한 것으로 분석된다. 다만, Tin selenide/NC 전극에 의해 나타나는 환원 피크는 Tin selenide 전극의 환원 피크에 비하여 날카로운 형태로 나타나며, 이는 Tin selenide/NC 전극에서 질소가 도핑된 탄소가 결합됨에 따라 고체전해질 계면의 형성이 증가함에 따른 것으로 분석된다.

[0093] 또한, 사이클의 수가 증가함에 따라 날카로운 피크는 감소하며, 이는 고체전해질 계면의 형성이 안정되고, 첫 번째 사이클에서 제한되는 것을 확인할 수 있다. 첫 번째 사이클 후, 환원 영역에서 두 개의 뚜렷한 피크가 나타나고, 이는 Tin selenide/NC 전극에 고체전해질 계면 층이 안정적으로 형성되면서 우수한 가역성을 나타내는 것으로 분석된다. 또한, 1V에서 관찰되는 피크는 Tin selenide가 Sn과 Na_2Se로 분해됨으로써 나타내는 것이며, 이는 Sn과 Na의 합금 반응에서 ~0.78V 및 ~0.2V에서 관찰되는 피크에 의해 확인할 수 있다.

[0094] 한편, 산화 영역에 따르면, 0.2V 및 0.66V에서 산화 피크가 나타남을 확인할 수 있고, 이는 $Na_{3.75}Sn$의 탈합금 반응으로 인한 금속 Sn의 형성에 인한 것으로 분석된다. 또한, ~1.4V 및 ~1.5V에서 나타나는 피크는 가역적 전환 반응과 Tin selenide의 형성에 따른 것으로 분석된다.

[0095] 전체적인 전기화학적 반응 메커니즘은 하기 식 (1) 내지 (4)와 같다.

[0096] (1) $SnSe + 2Na^+ + 2e^- \leftrightarrow Sn + Na_2Se$

[0097] (2) $Sn + 3.75Na^+ + 3.75e^- \leftrightarrow Na_{3.75}Sn$

[0098] (3) $SnSe_2 + 4Na^+ + 4e^- \leftrightarrow Sn + 2Na_2Se$

[0099] (4) $Sn + 3.75Na^+ + 3.75e^- \leftrightarrow Na_{3.75}Sn$

[0100] 한편, 첫 번째 사이클 이후의 모든 산화 환원 피크는 거의 중첩되어 Tin selenide/NC 전극의 가역적인 전기화학적 거동을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, Tin selenide 전극의 미분 용량 그래프는 Tin selenide/NC 전극에 비해 약간의 변동 및 불안정적이면서 유사한 피크를 나타냄을 확인할 수 있고, 피크의 강도는 사이클 수에 따라 감소하는데, 이는 Tin selenide 전극의 낮은 사이클링 성능을 나타낸다.

[0101] 도 7(c) 및 (d)는 Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극의 0.01~3.0V 전압 범위 및 200mAg^{-1}의 전류 밀도에서 1, 2, 10, 50 사이클에 대한 충방전 특성을 나타내는 것이다. Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극은 유사한 전기화학적 반응을 나타내며, 충방전 특성에서 평탄영역(plateaus)은 미분 용량 그래프에서 관찰된 피크에 상응되는 것으로 분석된다.

[0102] 한편, Tin selenide 전극의 초기 방전 용량은 436mAhg^{-1}을 나타내었고, Tin selenide/NC 전극의 초기 방전 용량은 428mAhg^{-1}로 나타냄을 확인할 수 있다. 이와 같이 Tin selenide/NC 전극의 초기 방전 용량은 Tin selenide 전극에 비해 약간 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 질소가 도핑된 탄소 매트리스의 존재는 용량 개선에 영향을 미치지 않으나, 합금/탈합금 반응이 수행되는 동안 부피 팽창/수축에 따른 문제점을 개선하고 전도도를 향상하는데 도움을 주는 것으로 분석된다. 이에 따라 상기 Tin selenide/NC 전극의 1~50 사이클에서의 충방전 특성은 가역성이 향상된 나트륨 저장성으로 인해 유사하게 나타냄을 확인할 수 있다. 이에 반해, Tin selenide 전극의 충방전 특성을 살펴보면 뚜렷한 변화를 나타냄을 확인할 수 있고, 이는 전기화학적 반응이 수행되는 동안 전극의 구조적 안정성 및 가역성의 저하됨에 따른 것으로 분석된다.

[0103] 도 7(e) 및 (f)는 Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극의 200mAg^{-1}의 전류 밀도에서 싸이클링 성능을 나타낸 것이다. 상기 Tin selenide 전극의 초기 방전 용량은 463mAhg^{-1}로 나타내었고, 사이클 수가 증가함에 따른 100번째 사이클에서 99mAhg^{-1}의 충방전 용량을 나타내었다. 반면에, Tin selenide/NC 전극의 초기 방전 용량은 460mAhg^{-1}로 나타내었으며, 사이클 수가 증가함에 따른 200mAg^{-1}의 전류 밀도에서 100번째 사이클이 종료될 때까지 348mAhg^{-1}의 충방전 용량으로 수렴하였고, 이는 Tin selenide 전극에 비해 3.5배 높은 값으로 나타냄을 확인할 수 있다.

[0104] 실험예 7: 이차전지의 성능 평가 2

[0105] 도 8은 본 명세서의 일 실시예 및 비교예에 의한 나트륨이차전지용 음극을 포함하는 이차전지의 성능 평가 그래프이다.

[0106] 도 8(a)는 Tin selenide/NC 전극의 400mAg^{-1}의 전류 밀도에서 싸이클링 성능을 나타낸 것으로, 150번째 사이클에서 260mAhg^{-1}의 방전 용량을 나타내었다. 이에 따라, Tin selenide/NC 전극은 전극의 순환성을 나타내는 사이클 수와 전류 밀도가 증가함에 따라 전기화학적 성능이 향상되었음을 확인할 수 있고, 개선된 전기전도도를 얻기 위해 질소가 도핑된 탄소의 백분율을 증가시킴으로써, 용량을 유지할 수 있는 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 첫 번째 사이클은 95%의 쿨롱 효율을 나타낸 반면, 이 후에 고체전해질 계면층의 안정적인 형성으로 인해 첫 번째 사이클 이후에는 쿨롱 효율이 98%로 증가하였음을 확인할 수 있다. 이에 따라, Tin selenide/NC에 존재하는 나노 플레이크 구조와 질소가 도핑된 탄소 매트리스의 존재는 나트륨이차전지용 음극으로 적용될 시 전기화학적 특성을 향상시킬 것으로 예측할 수 있다.

[0107] 도 8(b)는 Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극의 율특성을 평가하기 위한 것으로, 50~1600 mAg^{-1}의 전류 밀도 범위에서 수행되었다. 상세하게는 Tin selenide/NC 전극은 50mAg^{-1}, 100 mAg^{-1}, 200 mAg^{-1}, 400 mAg^{-1}, 800 mAg^{-1} 및 1600 mAg^{-1} 전류를 인가하였고, 그 결과가 각각 503 mAhg^{-1}, 405 mAhg^{-1}, 377mAhg^{-1}, 334 mAhg^{-1}, 285 mAhg^{-1}, 및 234 mAhg^{-1}로 나타내어 우수한 율특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 50mAg^{-1}의 전류를 재인가 시 용량 손실없이 507 mAhg^{-1}의 가역 용량을 나타내어 가역성이 우수함을 확인할 수 있다. 이는, 1600mAg^{-1}의 높은 전류 밀도에서 사이클링 후에도 Tin selenide/NC 전극은 우수한 가역성 및 구조적으로 안정성에 기인한 것으로 분석된다. 이에 반해, Tin selenide 전극은 1600mAg^{-1}의 전류 인가 시 39mAhg^{-1}의 방전 용량을 나타내었으며, 50mAg^{-1}의 전류를 재 인가 시 362 mAhg^{-1}의 가역 방전 용량을 나타내어 낮은 가역성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0108] 도 8(c)는 전류 밀도에 따른 충방전 특성 그래프를 나타낸 것으로, Tin selenide/NC 전극은 높은 전류 밀도에서도 높은 충방전 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해, Tin selenide 전극은 1600mAg^{-1}의 전류 밀도에서 80% 이상 낮은 충방전 용량을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 전기화학적 성능의 차이는 질소

가 도핑된 탄소 매트리스에 기인한 것으로, Tin selenide 전극은 사이클링이 진행되는 동안 낮은 전도도와 부피 팽창 및 수축에 따라 전기화학적 성능이 저하된 것으로 분석된다.

[0109] 도 8(d) 및 (e)는 각각 Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 EIS(Electrochemical Impedance System) 측정 분석한 결과이고, 5mV의 진폭으로 100kHz~0.01Hz의 주파수 범위에서 전기화학 분석기(Iviumstat, Ivium Technologies)를 이용하여 분석하였다. Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극에 대한 개방 회로 전압 조건(open circuit potential, OCP)에서 프레시 셀(fresh cell)과 1, 2, 3일의 노화된 셀의 EIS 플롯을 나타낸 것이다. 모든 EIS 프로파일은 전하 이동 저항(R_{ct})에 따른 고주파 영역에서 하나의 반원을 포함하고 와버그(Warburg) 임피던스로 알려진 저주파 영역의 선형 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히 도 8(e)에서 Tin selenide/NC 전극의 전하 이동 저항(R_{ct}) 값은 프레시 셀, 1, 2, 3일의 노화가 진행된 셀에서 각각 1015Ω, 964Ω, 686Ω 및 230Ω을 나타냄을 확인할 수 있다. 이에 반해, 도 8(d)에서 Tin selenide 전극의 전하 이동 저항(R_{ct}) 값은 프레시 셀, 1, 2, 3일 노화가 진행된 셀에서 각각 1977Ω, 1612Ω, 987Ω 및 676Ω을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0110] 또한, Tin selenide 전극 및 Tin selenide/NC 전극에 대한 반원의 반경은 프레시 셀에서 1일, 2일, 3일 노화된 셀로 시간에 흐름에 따라 감소함으로써 습윤성이 증가하여 노화에 따른 전하 이동 저항(R_{ct}) 값이 감소하였음을 확인할 수 있다. Tin selenide/NC 전극은 질소가 도핑된 탄소 매트리스에 따른 향상된 전도도에 의해 제공되는 전하가 용이하게 이동할 수 있어, Tin selenide 전극에 비해 전하 이동 저항(R_{ct}) 값이 낮게 나타냄을 확인할 수 있고, 이는 질소가 도핑된 탄소 매트리스가 코팅된 복합체로 형성됨으로써 활물질 간의 전자 접촉이 향상되면서도 개선된 전극 무결성이 기인한 것으로 분석된다.

[0111] 일반적으로, EIS 스펙트라에서의 경계 확산은 낮은 주파수 영역에 해당되며, 이러한 경계 확산은 대부분 입자의 크기와 형태에 따라 결정된다. 또한, 도 8(f)에서 나타난 바와 같이, 와버그 임피던스는 Tin selenide/NC 전극의 프레시 셀, 1, 2, 3일 노화된 셀을 기반으로 측정한 것을 나타낸 것이다. 도 8(f)를 참조하면, Tin selenide/NC 전극은 노화 기간이 증가할수록 낮은 와버그 임피던스 값을 나타내었고, 이는 충방전 사이클이 진행되는 동안의 나트륨 이온의 확산성이 향상된 것에 따른 것으로 분석되고, 이에 따라 질소가 도핑된 탄소 매트릭스가 나트륨이차전지의 전기화학적 성능 향상에 중요한 역할을 수행하고 있음을 확인할 수 있다.

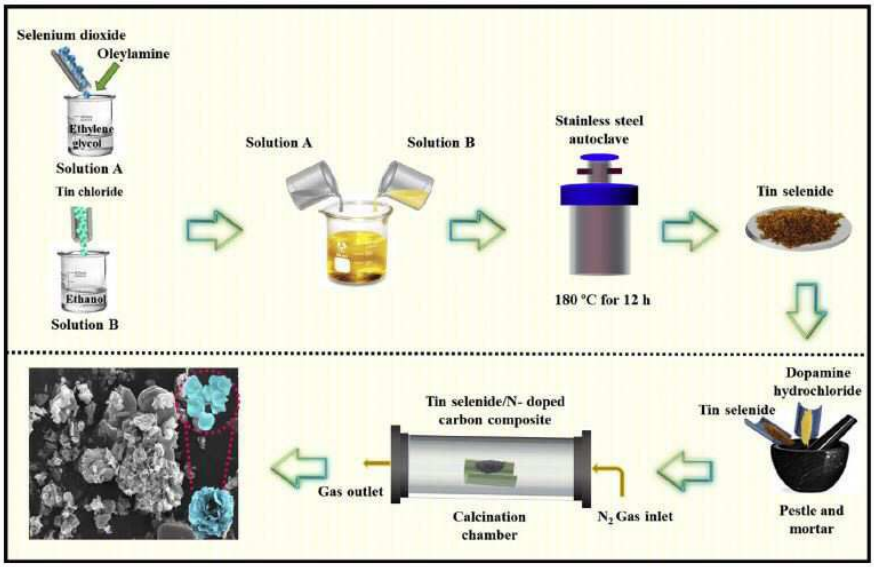
[0112] 전극의 구조정 안정성을 확인하기 위해 20 사이클 후 전극을 분석하였다. Tin selenide 전극은 20사이클 이후 부피 팽창/수축이 발생하여 다수의 균열이 발생하였다. Tin selenide/NC 전극은 Tin selenide 전극과 달리 20 사이클 동안 균열이 발생하지 않았다. Tin selenide는 부피 팽창/수축과 낮은 전도도로 인해 전극의 수명 특성을 저하시킬 수 있으나, 질소가 도핑된 탄소 매트릭스를 도입하면 이러한 문제점을 개선하여 사이클 중의 부피 변화를 완충시킴으로써 전극의 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0113] 전술한 본 명세서의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 일 측면이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서에 기재된 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.

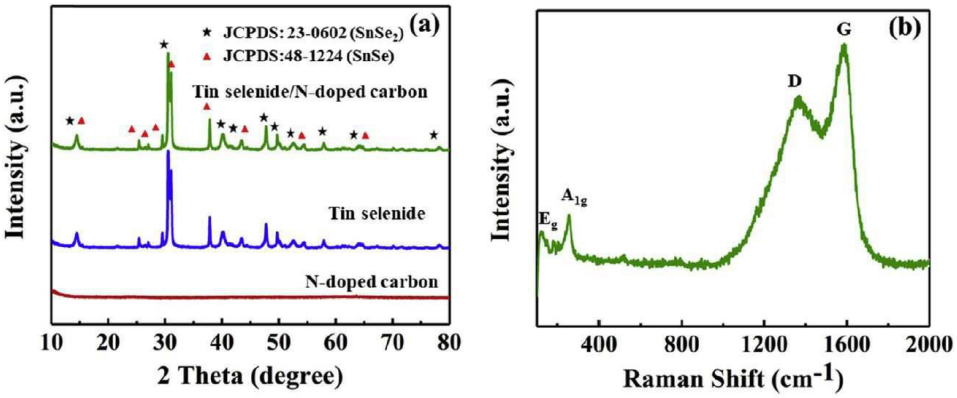
[0114] 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

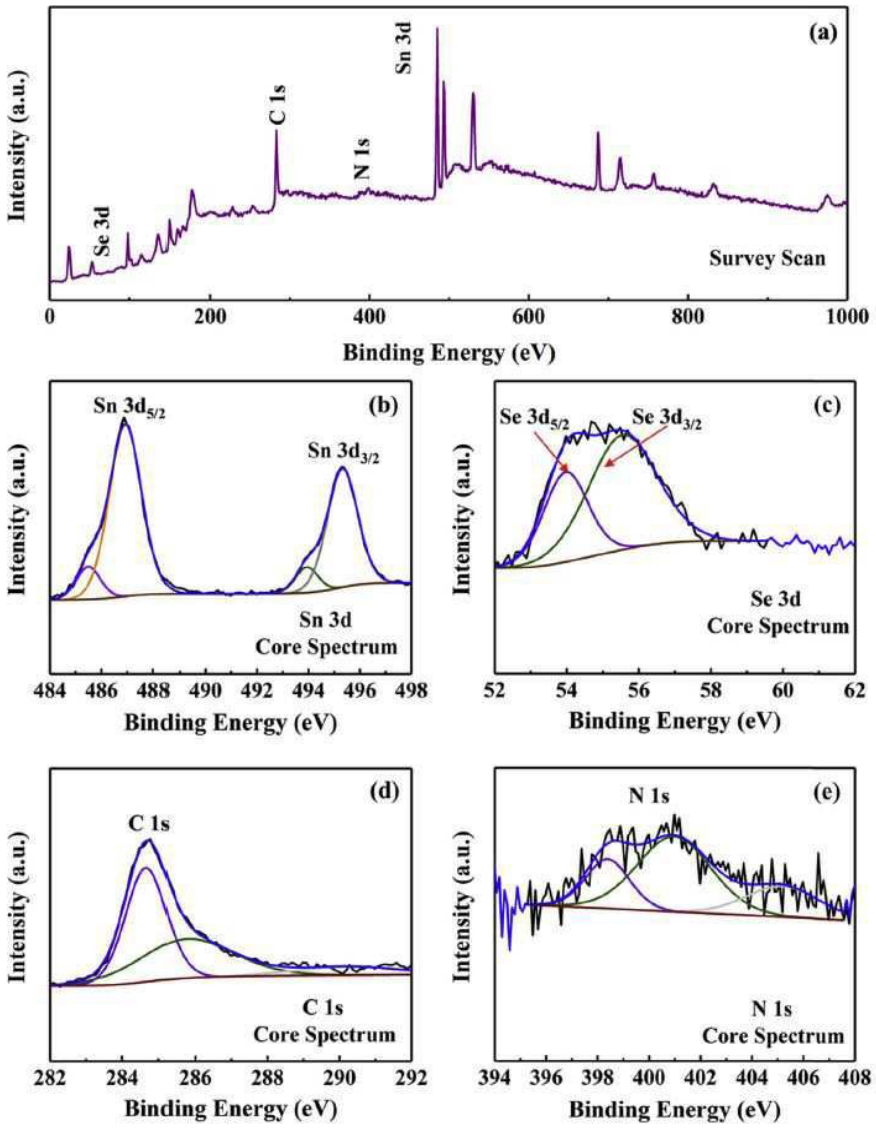
도면1


Selenium dioxide
Oleylamine
Ethylene glycol
Solution A
Tin chloride
Ethanol
Solution B
Solution A
Solution B
Stainless steel autoclave
180 °C for 12 h
Tin selenide
Dopamine hydrochloride
Tin selenide
Pestle and mortar
Tin selenide/N- doped carbon composite
Gas outlet
Calcination chamber
N2 Gas inlet

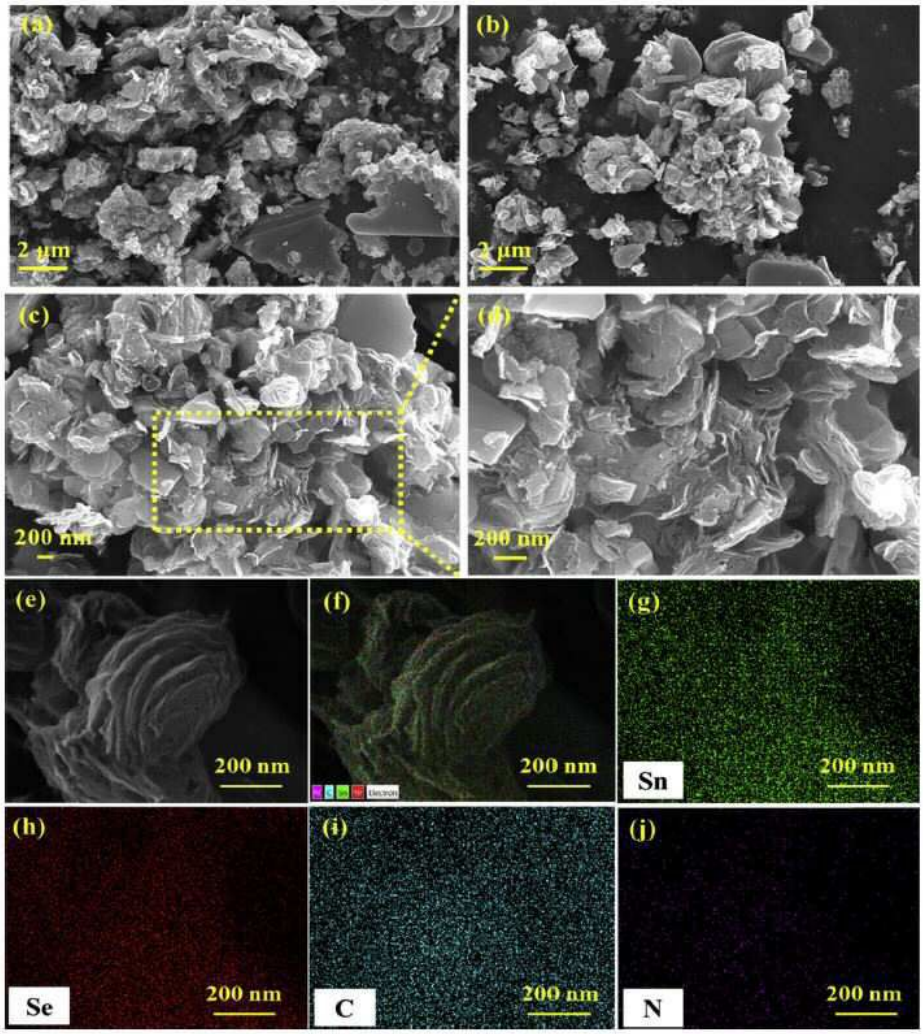
도면2


(a)
JCPDS: 23-0602 (SnSe2)
JCPDS:48-1224 (SnSe)
Tin selenide/N-doped carbon
Tin selenide
N-doped carbon
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2 Theta (degree)
(b)
G
D
A1g
Eg
Intensity (a.u.)
400 800 1200 1600 2000
Raman Shift (cm-1)

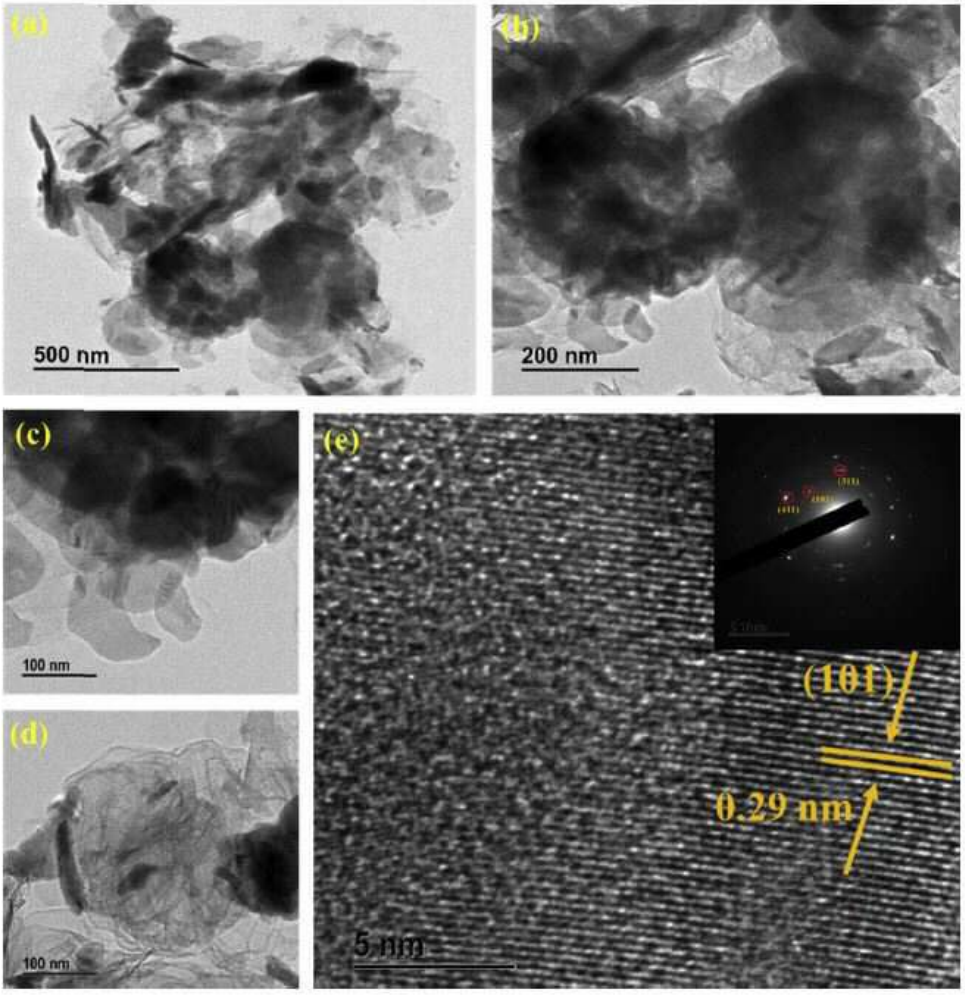
도면3


(a)
Intensity (a.u.)
Se 3d
C 1s
N 1s
Sn 3d
Survey Scan
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)
(b)
Sn 3d5/2
Sn 3d3/2
Sn 3d
Core Spectrum
484
486
488
490
492
494
496
498
Binding Energy (eV)
(c)
Se 3d5/2
Se 3d3/2
Se 3d
Core Spectrum
52
54
56
58
60
62
Binding Energy (eV)
(d)
C 1s
C 1s
Core Spectrum
282
284
286
288
290
292
Binding Energy (eV)
(e)
N 1s
N 1s
Core Spectrum
394
396
398
400
402
404
406
408
Binding Energy (eV)

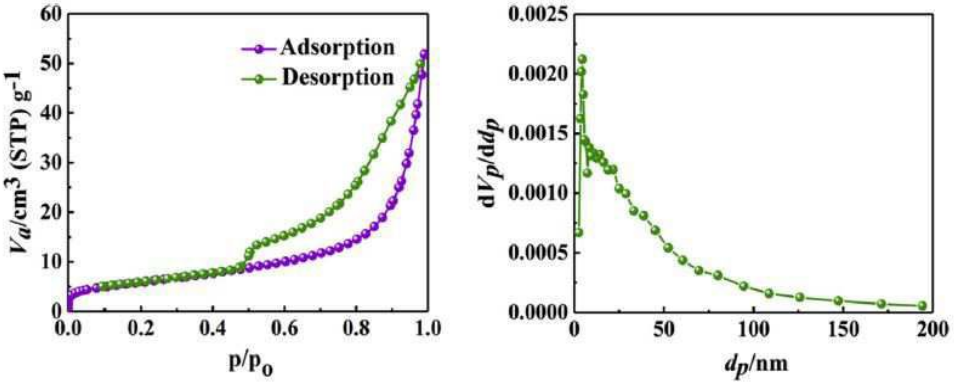
도면4


(a)
2 μm
(b)
2 μm
(c)
200 nm
(d)
200 nm
(e)
200 nm
(f)
200 nm
(g)
Sn
200 nm
(h)
Se
200 nm
(i)
C
200 nm
(j)
N
200 nm

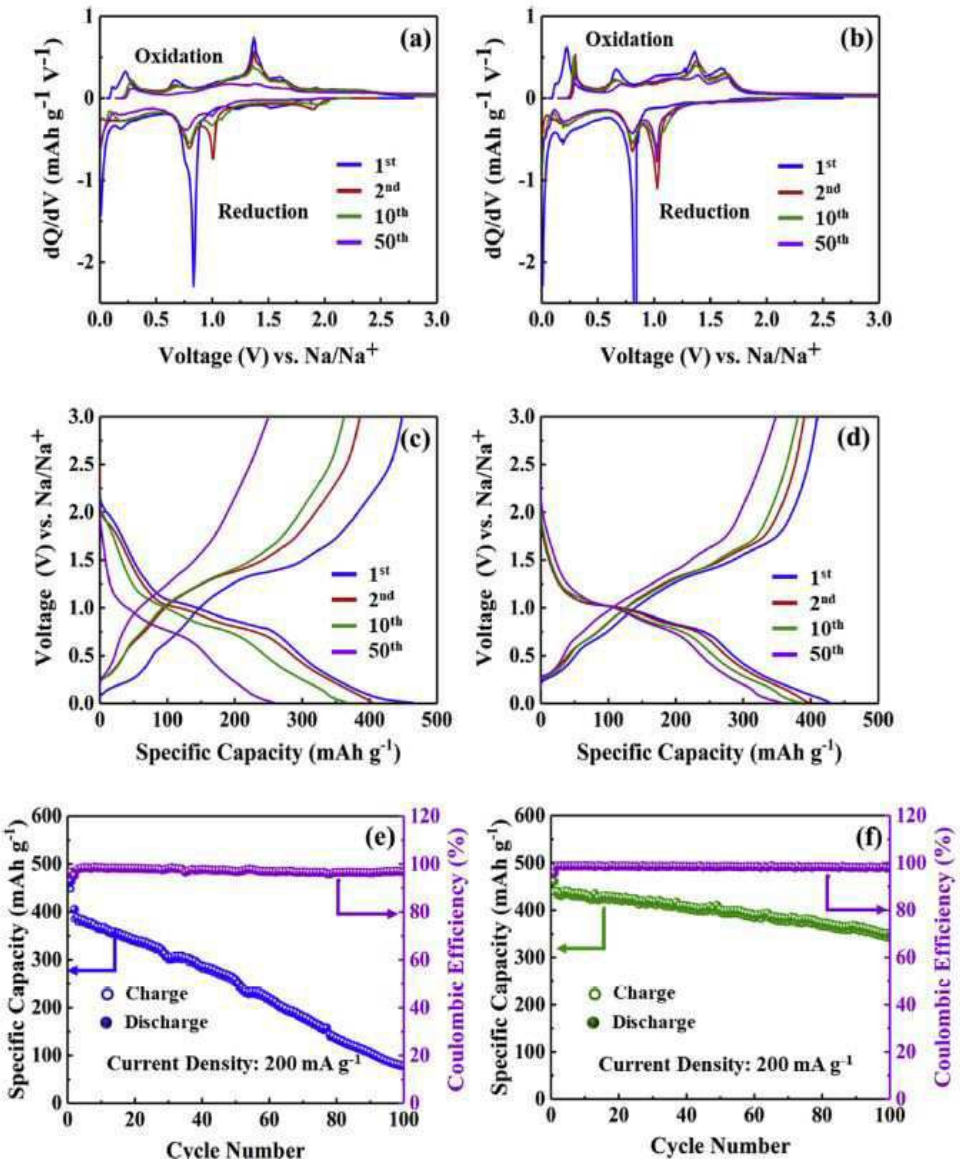
도면5


(a)
500 nm
(b)
200 nm
(c)
100 nm
(d)
100 nm
(e)
(101)
0.29 nm
5 nm

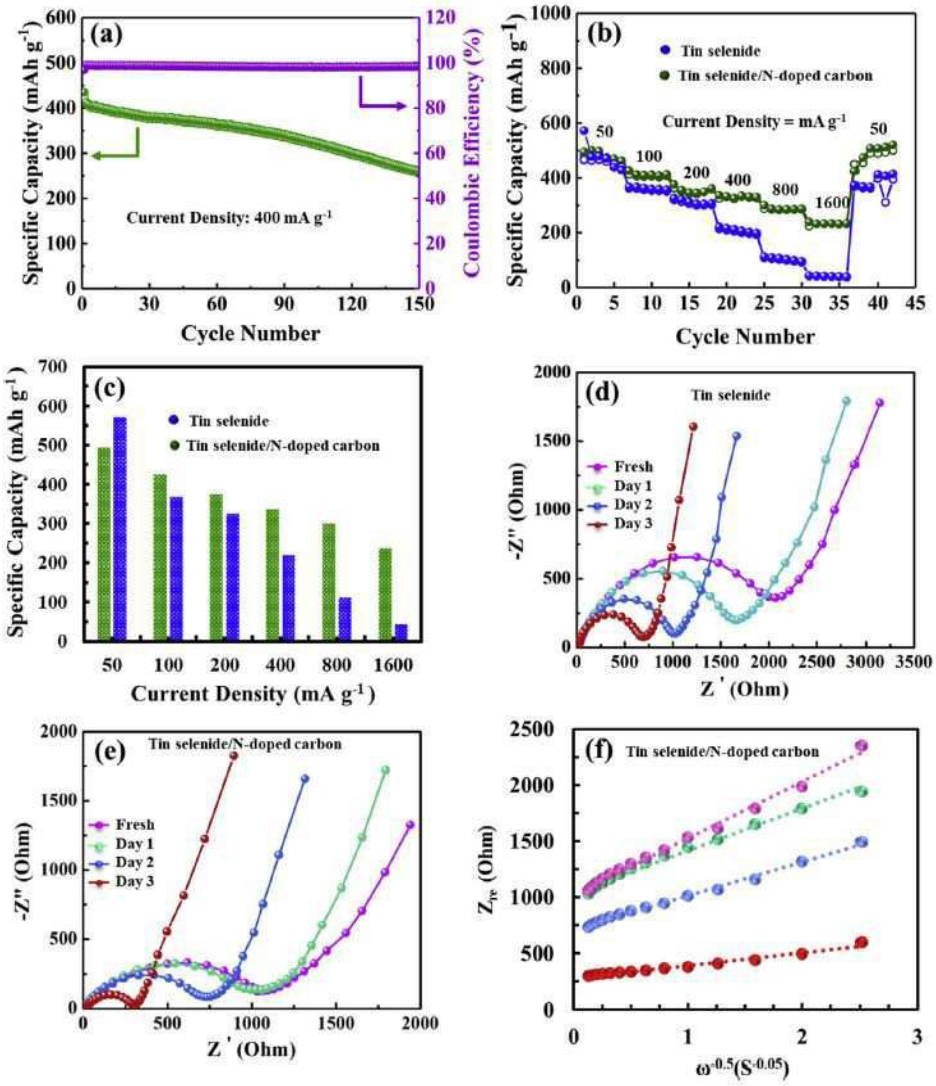
도면6


Adsorption
Desorption
V_a/cm^3 (STP) g^{-1}
p/p$_0$
dV_p/dd_p
d_p/nm

도면7


(a)
Oxidation
Reduction
1st
2nd
10th
50th
dQ/dV (mAh g-1 V-1)
Voltage (V) vs. Na/Na+
(b)
Oxidation
Reduction
1st
2nd
10th
50th
dQ/dV (mAh g-1 V-1)
Voltage (V) vs. Na/Na+
(c)
1st
2nd
10th
50th
Voltage (V) vs. Na/Na+
Specific Capacity (mAh g-1)
(d)
1st
2nd
10th
50th
Voltage (V) vs. Na/Na+
Specific Capacity (mAh g-1)
(e)
Charge
Discharge
Current Density: 200 mA g-1
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
(f)
Charge
Discharge
Current Density: 200 mA g-1
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number

도면8


(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Current Density: 400 mA g-1
Cycle Number
(b)
Tin selenide
Tin selenide/N-doped carbon
Current Density = mA g-1
50
100
200
400
800
1600
50
Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
(c)
Tin selenide
Tin selenide/N-doped carbon
Specific Capacity (mAh g-1)
Current Density (mA g-1)
(d)
Tin selenide
Fresh
Day 1
Day 2
Day 3
-Z'' (Ohm)
Z ' (Ohm)
(e)
Tin selenide/N-doped carbon
Fresh
Day 1
Day 2
Day 3
-Z'' (Ohm)
Z ' (Ohm)
(f)
Tin selenide/N-doped carbon
Zre (Ohm)
ω-0.5(S-0.05)