



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월15일
(11) 등록번호 10-1528333
(24) 등록일자 2015년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/40 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0065237
(22) 출원일자 2013년06월07일
심사청구일자 2013년06월07일
(65) 공개번호 10-2014-0143859
(43) 공개일자 2014년12월18일
(56) 선행기술조사문헌
Electrochemistry Communications 13 (20100)
pp938-941

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
김형선
서울 강서구 양천로14길 118, 101동 701호 (방화동, 방화3차우림필유)
조병원
서울 은평구 가좌로7나길 35, 101동 1402호 (응암동, 경남아파트)
(74) 대리인
특허법인 티앤아이

전체 청구항 수 : 총 8 항

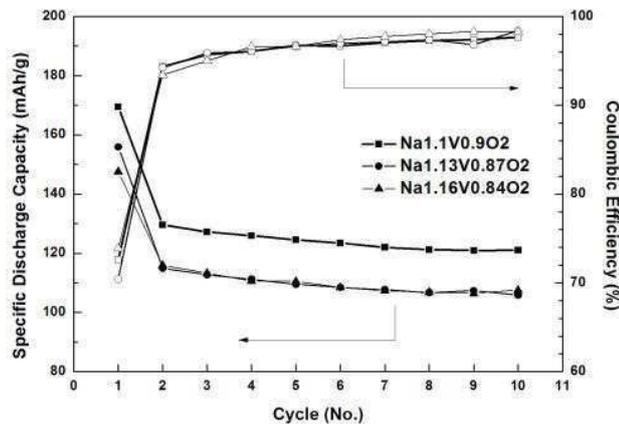
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 나트륨이차전지용 나트륨 바나듐 산화물 음극소재, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

본 발명은 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 바나듐 산화물(V_2O_5) 등의 전구체 입자들을 혼합하고 이를 질소와 10 mol%의 수소가스로 구성된 혼합 가스상에서 고상 반응(Solid-State Reaction)에 의해 열분해하는 방법으로 합성된 나트륨이차전지용 나트륨 바나듐 산화물계 ($\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$) 음극소재의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의해 개발된 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재는 초기의 비가역 용량과 계속되는 충/방전 반응에 의한 부피변화가 작기 때문에 안정된 충/방전 특성 및 사이클 성능을 갖는 차세대 나트륨이차전지를 제공한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

오시형

경상북도 경주시 도지동 72

안주현

서울 영등포구 도림로110길 7-7, (도림동)

이용호

인천 연수구 청량로185번길 73, 202동 803호 (옥련동, 우성2차아파트)

최원창

경기 용인시 기흥구 동백죽전대로 455-17, 106동 1007호 (동백동, 동원로얄듀크아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재.

청구항 2

나트륨 소스물질과 바나듐 소스물질을 혼합하는 제1 단계;

상기 제1 단계에서 얻은 혼합물을 일부 환원분위기 하에서 500~1300℃ 로 열처리하는 제2 단계; 및

상기 제2 단계에서 열처리된 혼합물을 일부 환원분위기 하에서 500~1300℃ 로 다시 열처리하되, 제2 단계의 열처리 온도보다 높은 온도에서 열처리하여 고상반응을 통하여 나트륨 바나듐 산화물을 제조하는 제3 단계;

를 포함하는 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나트륨 소스물질은 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3)를 포함하는 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 바나듐 소스물질은 바나듐 산화물(V_2O_3)을 포함하는 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 일부 환원분위기는 질소 90몰% 및 수소 10몰%의 혼합가스 분위기인 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 제1 공정은 상기 나트륨 소스물질의 입자와 상기 바나듐 소스물질의 입자를 기계적으로 밀링하여 혼합되는 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나트륨 소스물질의 입자 및 상기 바나듐 소스물질의 입자의 평균 입경이 100nm ~ 20 μ m 인 Na_{1+x}V_{1-x}O₂ (x=0.1~0.2)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

양극;

음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및

전해질을 포함하고,

상기 음극은 Na_{1+x}V_{1-x}O₂ (x=0.1~0.2)의 조성식을 가지는 재료를 포함하는 나트륨이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨이차전지용 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 나트륨이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 바나듐 산화물계 음극소재는 일부 선행 연구들이 나트륨 이차전지에 적용되고 있으나 이는 양극소재에 국한 되고 있으며 대부분은 주로 리튬이차전지용 음극소재 제조를 위하여 리튬 카보네이트(Li₂CO₃)와 바나듐 산화물(V₂O₃) 등의 전구체를 이용하여 순수한 질소 분위기하에서 열분해하는 방법으로 리튬 바나듐 산화물계 음극소재를 제조하고 있다.

[0003] 구체적으로 리튬이차전지용 리튬 바나듐 산화물계 음극소재에 관한 종래의 기술들을 나열하면, Li₂CO₃, V₂O₅ 등의 전구체와 (COOH)₂ 등의 유기산을 혼합하여 소성하는 방법 (출원번호: 2007-0120974, (주)삼성 에스디아이), LiNiVO₄, LiMnVO₄ 등의 결정형 바나듐을 이용한 음극소재 제조 방법(출원번호: 2004-0056699, 한국전기연구원), Li_{0.1-2.5}M_{0-0.5}V_{0.5-1.5}O_{2-2.5} 이며 M은 Al, Cr, Mo, Ti, W 및 Zr로 구성된 음극소재(등록번호: 10-056537, (주)삼성 에스디아이), Li_aMg_bVO_c(0.05<=a<=3, 0.12<=b<=2, 2<=2c-a-2b<=5)로 구성된 음극소재(일본공개 특허번호: 2002-216753, 스미토모), 리튬염, 바나듐염 등을 이용한 졸-겔 법에 의한 리튬바나듐 산화물계 음극소재 제조 방법(출원번호: 2007-0037983 ~ 0037988, (주)삼성 에스디아이), 리튬염, 바나듐염, 첨가물염 등의 수열용매와 혼합하여 활물질 전구체를 제조하는 방법 및 이를 환원 하소하여 음극소재를 제조하는 방법(출원번호: 2007-0073377, (주)삼성 에스디아이), Li_aMg_bVO_c (0.05<=a<=3, 0.12<=b<=2, 2<=c-a-2b<=5) 형태의 음극소재 혹은 Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_{1.9} 산화물을 포함하는 리튬 바나듐 산화물계 음극소재 제조방법(US patent 2008/0241688), Li_{1.1}Ti_{0.1}V_{0.9}O₂ 리튬 바나듐 산화물 음극소재 표면에 SiO₂ 등의 무기 산화물을 피복하는 표면처리 방법에 의한 제조방법(US patent 2008/0118840), 리튬 바나듐 산화물과 ZrO₂, Y₂O₃ 등의 첨가제와 혼합하여 음극소재를 제조하는 방법(출원번호: 2007-0120978, (주)삼성 에스디아이), 리튬 바나듐 산화물에 탄소계 물질을 피복하는 표면처리 방법에 의한 제조방법(등록특허: 10-08056123, (주)삼성 에스디아이) 등이 있다.

[0004] 이와 같이 리튬이차전지용 리튬 바나듐 산화물계 음극소재는 지금까지 여러 종류의 소재가 개발되어 왔으며 리튬이차전지 시장 및 산업이 급속히 신장할 것으로 예견됨에 따라 그 수요가 크게 증가할 것으로 전망되고 있다. 그러나 전극소재의 합성에 필수적인 금속인 리튬이나 관련 화합물은 국내에는 부존되어 있지 않기 때문에 전량 해외에서 수입하여 사용하고 있다.

[0005] 따라서 우리나라와 같이 부존자원이 없는 국가에서는 이를 대체할 수 있는 새로운 음극소재의 개발이 필요하다. 본 발명은 이러한 리튬 자원을 대체하기 위한 수단으로 나트륨을 이용한 음극소재인 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재의 상용화에 가장 큰 문제점으로 작용하는 초기의 낮은 충/방전 효율과 출력 특성 및 사이클 성능을 개선한 나트륨이차전지용 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 기존의 카본계 음극소재, 전이 금속계 음극소재 등의 음극소재에 비해 전극 합제 밀도가 향상된 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재를 제공함으로써 고출력, 고용량, 장수명의 특성을 갖는 나트륨이온이차전지를 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명은 Na_2CO_3 , V_2O_5 등의 전구체 입자들을 다양한 화학양론비로 혼합하여 이를 아르곤, 질소 등의 비활성 가스와 수소 가스로 구성된 혼합가스를 이용하여 고온으로 열처리함으로써 제조된 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$) 나트륨이차전지용 음극소재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 제1 측면은 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재일 수 있다.

[0010] 본 발명의 제2 측면은 나트륨 소스물질과 바나듐 소스물질을 혼합하는 제1 단계 및 상기 제1 단계에서 얻은 혼합물을 일부 환원분위기 하에서 가열하여 고상반응을 통하여 나트륨 바나듐 산화물을 제조하는 제2 공정을 포함하는 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법일 수 있다.

[0011] 나트륨 소스물질은 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3)를 포함할 수 있으며, 바나듐 소스물질은 바나듐 산화물(V_2O_5)을 포함할 수 있다.

[0012] 일부 환원분위기는 질소 90몰% 및 수소 10몰%의 혼합가스 분위기일 수 있다.

[0013] 제1 공정은 상기 나트륨 소스물질의 입자와 상기 바나듐 소스물질의 입자를 기계적으로 밀링하여 혼합함으로써 수행할 수 있다.

[0014] 나트륨 소스물질의 입자 및 바나듐 소스물질의 입자의 평균 입경이 100nm ~ 20 μm 일 수 있다.

[0015] 제2 공정의 가열 온도는 500 $^\circ\text{C}$ ~1300 $^\circ\text{C}$ 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 제3 측면은 양극, 음극, 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해질을 포함하고, 음극은 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 재료를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명은 친환경적이고 단순한 공정으로 이루어지기 때문에 본 발명에 의하면 기존의 방법에 비해 불순물이 적고 경제적이면서 성능이 우수한 나트륨이차전지용 음극소재를 대량으로 생산할 수 있다.

[0018] 본 발명에 의하면 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재의 상용화에 가장 큰 문제점으로 작용하는 초기의 낮은 충/

방전 효율과 출력 특성 및 사이클 성능을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물 분말에 대한 X-선 회절분석 결과이다.
- 도 2는 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물 분말에 대한 주사전자현미경 사진이다((a): 실시예 1, (b): 실시예 2, (c): 실시예 3).
- 도 3은 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물을 음극소재로 사용한 전지의 충/방전 전압특성곡선이다.
- 도 4는 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물을 음극소재로 사용한 전지의 사이클 특성 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.
- [0021] 본 발명의 제1 측면은 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재일 수 있다. x 가 0.2보다 크면 충방전 특성 및 사이클 특성이 저하될 수 있다. x 의 하한은 0.1로 기재하였는데, 이는 나트륨이차전지용 음극소재에 나트륨이 포함된다는 점을 나타낸다.
- [0022] 본 발명의 제2 측면은 나트륨 소스물질과 바나듐 소스물질을 혼합하는 제1 공정 및 상기 제1 공정에서 얻은 혼합물을 일부 환원분위기 하에서 가열하여 고상반응을 통하여 나트륨 바나듐 산화물을 제조하는 제2 공정을 포함하는 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재의 제조방법일 수 있다. 이하에서는 공정별로 살펴본다.
- [0023] 먼저, 나트륨 소스물질과 바나듐 소스물질을 화학양론적 비율로 혼합할 수 있다(제1 단계).
- [0024] 나트륨 소스물질은 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3) 등 반응시 나트륨을 제공할 수 있는 물질일 수 있다. 바나듐 소스물질은 바나듐 산화물(V_2O_3) 등 반응시 바나듐을 제공할 수 있는 물질일 수 있다.
- [0025] 나트륨 소스물질의 입자 및 바나듐 소스물질의 입자의 평균 입경이 100nm ~ 20 μ m 일 수 있다.
- [0026] 제1 공정은 나트륨 소스물질의 입자와 상기 바나듐 소스물질의 입자를 기계적으로 밀링하여 혼합함으로써 수행할 수 있다. 볼-밀링은 지르코니아(ZrO_2) 볼을 이용하여 320 rpm의 회전속도로 2시간 동안 수행할 수 있다. 그러나 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 공지의 다른 방법을 통하여 수행할 수도 있다.
- [0027] 기타 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim 0.2$)의 조성식을 가지는 나트륨이차전지용 음극소재에 관한 사항은 앞에서 설명한 바와 동일하다.
- [0028] 다음으로, 혼합물을 일부 환원분위기 하에서 가열하여 고상반응을 통하여 나트륨 바나듐 산화물을 제조할 수 있다(제2 공정).
- [0029] 일부 환원 분위기는 환원성 기체와 비활성 기체를 혼합하여 형성할 수 있다. 환원성 기체로는 수소 가스 등을 사용할 수 있다. 비활성 기체로는 질소 가스, 아르곤 가스 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 일부 환원 분위기는 질소 90몰% 및 수소 10몰%의 혼합가스 분위기일 수 있다. 특히, 볼-밀링된

전구체(소스물질)들을 알루미늄이나 도가니에 옮긴 후, 지름 10 cm의 관형로(tubular furnace)에 장입시키고, 열처리를 하기 전에 1시간 동안 90몰% 질소가스와 10 mol%의 수소가스로 구성된 혼합 가스를 관형로에 주입할 수 있다. 이로써 관형로에 남아있는 잔류 산소를 제거함으로써 열처리시 전구체들의 산화를 방지하고 불순물이 생성되지 않도록 할 수 있다.

[0031] 가열 온도는 500℃~1,300℃ 일 수 있으며, 열처리 시간은 5~20 시간일 수 있다. 이러한 조건에서 바나듐의 산화수가 과도하게 변화하지 않아, 바나듐의 산화수 변화로 인한 불순물 생성을 방지할 수 있다. 바람직하게는 우선 600℃에서 10시간 열처리 한 후, 5℃/분의 속도로 1,000℃까지 온도를 올리는 2단계 열 처리법에 의한 것이 좋다.

[0032] 열처리하고 냉각한 후, 열처리된 혼합물을 막자 사발로 분쇄하고 200 ~ 270 메쉬(mesh)의 체로 걸러 균일화된 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ 음극소재를 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명의 제3 측면은 양극, 음극, 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해질을 포함하고, 음극은 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim0.2$)의 조성식을 가지는 재료를 포함하는 나트륨이차전지일 수 있다.

[0034] 양극으로는 나트륨금속을 사용할 수 있고, 음극으로는 $Na_{1+x}V_{1-x}O_2$ ($x=0.1\sim0.2$)의 조성식을 가지는 재료를 포함할 수 있다. 분리막은 양극과 음극 사이에 위치하여 이온들은 통과시키면서 전기적으로 양극과 음극을 분리하는 기능을 수행할 수 있으며, 이러한 분리막으로는 폴리프로필렌을 사용할 수 있다. 전해질은 나트륨 이온을 포함하는 용액을 사용할 수 있다.

[0035] 본 측면에 따른 나트륨이차전지용 음극은 다음과 같은 방법에 따라 제조할 수 있다. 음극소재로는 본 발명의 제2 측면에 따라 제조된 나트륨 바나듐 산화물, 결합제(binder)로는 sodium caboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액, 도전재로는 카본 블랙(denka black) 을 사용할 수 있으며, 이들을 혼합, 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다.

[0036] 음극소재는 50 ~ 90 중량%, 결합제(binder)는 10 ~ 50 중량%, 도전재는 10 ~ 30 중량%로 할 수 있다. 가장 이상적인 비율은 음극소재 80 중량%, 결합제 5 중량%, 도전재 15 중량%이며, 이를 혼합하여 적절한 점도(viscosity), 즉 1,000 ~ 3,000 centi-poise의 점도를 유지할 수 있다. 상기 슬러리를 균질하게 혼합하기 위하여 혼합기(homogenizer)를 사용하여 5,000 rpm의 회전속도로 30분간 교반시킬 수 있다.

[0037] 균질화된 슬러리를 음극의 집전체로 사용되는 22 μm 두께의 구리박막(copper foil)에 닥터블레이드 방법을 이용하여 일정한 두께, 예컨대 30 ~ 200 μm로 도포함으로써 나트륨 바나듐 산화물 음극소재를 사용한 음극을 제조할 수 있다.

[0038] 기타 양극, 분리막, 전해질 등에 관한 사항은 당업계에서 일반적인 기술을 사용하여 제조할 수 있다.

[0039] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0040] **실시예 1**

[0041] 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3) 분말, 바나듐 산화물(V_2O_5) 분말을 나트륨과 바나듐의 몰 비율이 1.1:0.9이 되도록 화학양론적으로 칭량하여 기계적 밀링을 통하여 혼합하였다.

[0042] 이 혼합분말을 도가니에 담아 관형로에 넣고 질소가스90 몰% 와 수소가스10 몰% 로 구성된 혼합가스 분위기하 600℃에서 10시간 동안 열처리 한 후 자연 냉각하였다. 다시 동일한 분위기에서 1000℃에서 10시간 동안 2차 열처리를 하고 자연 냉각하였다.

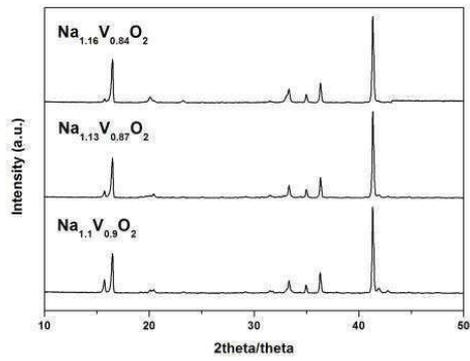
[0043] 이때 혼합분말의 산화를 방지하기 위해 열처리하기 전에 미리 질소가스90 몰% 와 수소가스10 몰% 가 혼합된 혼합가스를 1시간 동안 흘려주어 산소를 제거하였다.

[0044] 열처리된 혼합물을 막자 사발에서 분쇄하고 200 메쉬의 체로 걸러 입자 크기가 균일한 크기가 균일화된 $Na_{1.1}V_{0.9}O_2$ 입자를 얻었다.

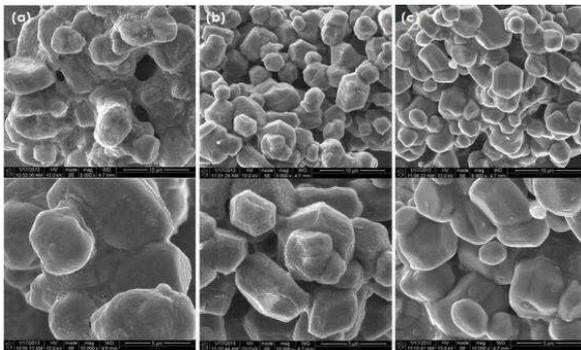
- [0045] **실시예 2**
- [0046] 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3) 분말, 바나듐 산화물(V_2O_5) 분말을 나트륨과 바나듐의 몰 비율이 1.13:0.87가 되도록 화학양론적으로 칭량한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 $\text{Na}_{1.13}\text{V}_{0.87}\text{O}_2$ 입자를 얻었다.
- [0047] **실시예 3**
- [0048] 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3) 분말, 바나듐 산화물(V_2O_5) 분말을 나트륨과 바나듐의 몰 비율이 1.16:0.84가 되도록 화학양론적으로 칭량한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 $\text{Na}_{1.16}\text{V}_{0.84}\text{O}_2$ 입자를 얻었다.
- [0049] **평가**
- [0050] 실시예 1~3에 따라 제조된 분말에 대하여 X-선 회절분석(XRD)을 실시하여 나트륨 바나듐 산화물이 형성되었는지 여부에 대하여 확인하였으며, 각각에 대한 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분말상을 확인하였다.
- [0051] 또한, 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물 분말을 음극소재로 사용한 전지를 제조하여 충방전 특성 및 사이클 특성을 평가하였다. 구체적으로는 각 실시예에 따른 나트륨 바나듐 음극소재 3 g, 도전제로서 카본블랙 0.56 g, 결합제로서 sodium caboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액 5 g을 혼합하여 구리박막에 도포하기 쉬운 점도인 2,000 centi-poise로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 5,000 rpm의 고속으로 30분간 교반하였다. 교반된 슬러리를 22 μm 두께의 구리박막(copper foil)에 닥터블레이드 방법을 이용하여 80 μm 두께로 도포하여 이를 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조하여 음극을 제조하였다. 건조된 음극을 일정한 크기로 편칭한 후 음극과 나트륨 금속전극을 적층하여 구성하고 두 전극 사이에 폴리프로필렌(PP) 격리막을 위치시켰다. 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트가 부피비로 1:1:1로 혼합된 유기용매에 1M NaClO_4 가 용해되어 있는 전해액을 주입하고, CR2032 코인셀을 이용한 전지를 조립하였으며, 이에 대하여 충/방전 전압특성과 사이클 성능을 조사하였다.
- [0052] 도 1은 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물 분말에 대한 XRD 패턴을 비교하여 나타내었다. 도 1을 참조하면, 실시예 1~3은 비록 화학양론비는 다르지만 모두 단일상을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0053] 도 2는 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물 분말에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 도 2를 참조하면, 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재들은 구형에 가까운 모양을 하고 있으며 나트륨의 함량이 많을수록 크기가 작아지는 경향을 보임을 확인할 수 있다.
- [0054] 도 3은 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물을 음극 소재로 이용하여 제작한 코인셀에 대한 13mA/g의 전류량으로 충/방전한 경우의 충/방전 전압 특성 곡선을 나타내었다. 도 3을 참조하면, 충전 시에 2.0V, 1.75V, 0.75V 부근에서 평탄전위를 나타내고 방전 시에도 이와 유사한 전위부근에서 평탄전위를 나타냄을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명에 의해 제조된 나트륨 바나듐 산화물계 음극들은 가역적인 충/방전 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0055] 도 4는 실시예 1~3에 따른 나트륨 바나듐 산화물을 음극소재로 이용하여 제작한 코인셀에 대하여 13mA/g의 전류량으로 충/방전하고 0.005~2.25V 전위구간에서 실시된 사이클 특성을 나타낸 그림이다. 도 4를 참조하면, 실시예 1($\text{Na}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$)의 초기 방전용량이 170 mAh/g로 가장 크고, 이후 10 사이클까지 130 mAh/g의 안정된 사이클 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 사이클 효율은 모든 음극소재에서 98%에 가까운 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0056] 앞에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 나트륨 바나듐 산화물계 음극소재는 일반적으로 이차전지에 요구되는 특성을 만족하기 때문에 나트륨전지의 음극소재로 충분히 적용할 수 있다.

도면

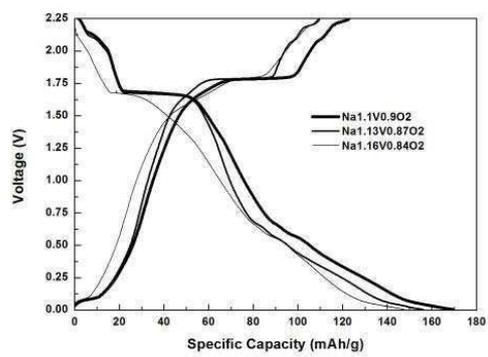
도면1



도면2



도면3



도면4

