



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0109991  
(43) 공개일자 2020년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)  
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/366 (2013.01)  
H01M 10/054 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0029924  
(22) 출원일자 2019년03월15일  
심사청구일자 2019년03월15일

(71) 출원인  
세종대학교산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)  
(72) 발명자  
김중순  
서울특별시 용산구 백범로90길 74, 103동 1006호 (문배동, 이안용산)  
고원석  
경기도 성남시 수정구 공원로 340 청구아파트 103동 108호  
(74) 대리인  
특허법인이상

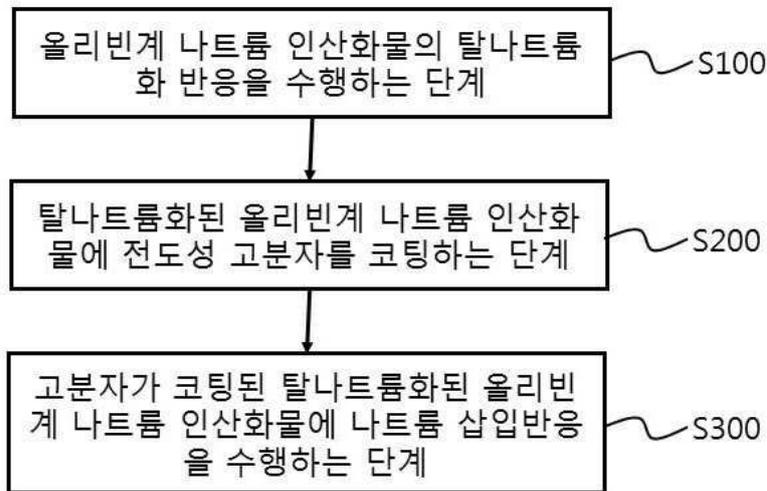
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 전극 활물질 및 그의 제조방법을 제공한다. 상기 전극 활물질의 제조방법은 올리빈계 나트륨 인산화물의 탈나트륨화 반응을 수행하는 단계, 상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 전도성 고분자를 코팅하는 단계 및 상기 고분자가 코팅된 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 나트륨 삽입 반응을 수행하여 전도성 고분자-올리빈계 나트륨 인산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것으로, 본 발명에 따른 전극 활물질을 포함하는 이차전지는 우수한 고율 특성 및 고용량 특성 등의 전기화학적 특성이 향상되는 효과를 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/5825* (2013.01)

*H01M 4/622* (2013.01)

*H01M 4/624* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711070531                      |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                       |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                          |
| 연구사업명       | 방사선기술개발사업(R&D)                  |
| 연구과제명       | 방사광 기술 기반 비리튬계 신개념 이차전지 소재기술 개발 |
| 기 여 율       | 1/1                             |
| 과제수행기관명     | 세종대학교 산학협력단                     |
| 연구기간        | 2018.03.01 ~ 2019.02.28         |

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

올리빈계 나트륨 인산화물의 탈나트륨화 반응을 수행하는 단계;

상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 전도성 고분자를 코팅하는 단계; 및

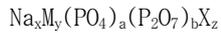
상기 고분자가 코팅된 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 나트륨 삽입 반응을 수행하여 전도성 고분자-올리빈계 나트륨 인산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것인 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 1 내지 9의 정수이고,

M은 전이 금속 또는 전이후 금속이고,

y는 1 내지 4의 정수이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

b는 0 내지 4의 정수이고,

X는 N, O, F 또는 S이고,

z는 0 내지 4의 정수이다.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 탈나트륨화 반응은 산화제/유기 용매의 용액 내에 상기 올리빈계 나트륨 인산화물이 첨가되어 교반시키는 방법으로 수행되며,

상기 산화제는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물 몰수 대비 0.1 내지 0.5배로 사용되는 것인 전극 활물질의 제조 방법.

**청구항 4**

청구항 3에 있어서,

상기 산화제는  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 를 이용하는 것인 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 탈나트륨화 반응은 40℃ 내지 60℃의 온도 조건 하에서 수행되는 것인 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리(p-페닐렌 설파이드)(polyphenylene sulfide), 폴리파라페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리 3 알킬 티오펜(poly(3-alkyl thiophene)), 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene)), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly(pphenylenevinylene)), 폴리 티에닐렌비닐렌(poly(thienylenevinylene)), 폴리파라페닐렌(poly(pphenylene)), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리셀레노펜(polyselenophenes), 폴리텔루로펜(polytellurophene) 이들 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는 것인 전극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 고분자 코팅은 상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물을 전도성 고분자의 모노머 용액에 침지시키는 방법으로 수행되는 것인 전극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 전도성 고분자 모노머 용액에 도펀트 물질을 추가하는 것인 전극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 도펀트 물질은 퍼설파이트(persulfate)를 포함하는 것인 전극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 10

올리빈계 나트륨 인산화물; 및

상기 올리빈계 나트륨 인산화물이 전도성 고분자로 코팅되어 있는 전극 활물질.

#### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리(p-페닐렌 설파이드)(polyphenylene sulfide), 폴리파라페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리 3 알킬 티오펜(poly(3-alkyl thiophene)), 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene)), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly(pphenylenevinylene)), 폴리 티에닐렌비닐렌(poly(thienylenevinylene)), 폴리파라페닐렌(poly(pphenylene)), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리셀레노펜(polyselenophenes), 폴리텔루로펜(polytellurophene) 이들 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는 것인 전극 활물질.

#### 청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 전도성 고분자는 도펀트(dopant)로 도핑되는 것인 전극 활물질.

#### 청구항 13

청구항 12에 있어서,

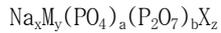
상기 도펀트(dopant)는 퍼설파이트(persulfate)를 포함하는 것인 전극 활물질.

#### 청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 1 내지 9의 정수이고,

M은 전이 금속 또는 전이후 금속이고,

y는 1 내지 4의 정수이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

b는 0 내지 4의 정수이고,

X는 N, O, F 또는 S이고,

z는 0 내지 4의 정수이다.

#### 청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질은 하기 화학식 2인 전극 활물질:

[화학식 2]



x는 2 내지 7의 정수이고,

M은 전이 금속 또는 전이후 금속이고,

y는 1 내지 4의 정수이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

X는 N, O, F 또는 S이고,

z는 0 내지 4의 정수이다.

#### 청구항 16

청구항 10에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질은 하기 화학식 3인 전극 활물질:

[화학식 3]



#### 청구항 17

청구항 10에 있어서,

상기 전도성 고분자는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 25 중량%로 코팅되는 것인 전극 활물질.

#### 청구항 18

청구항 10에 있어서,

상기 전도성 고분자는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물의 표면에 2 내지 30nm의 두께로 코팅층을 형성하는 것인 전극 활물질.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전극 활물질에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이차전지는 방전 뿐 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 전원으로도 사용 가능할 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.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2012-0133300호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 나트륨계 전극 활물질 및 그 제조방법을 제공함에 있다. 또한, 이를 이용하여 우수한 고율 특성 및 고용량 특성을 갖는 이차전지를 제공함에 있다.

[0006] 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**

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법을 제공한다. 상기 전극 활물질의 제조방법은 올리빈계 나트륨 인산화물의 탈나트륨화 반응을 수행하는 단계, 상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 전도성 고분자를 코팅하는 단계 및 상기 고분자가 코팅된 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 나트륨 삽입 반응을 수행하여 전도성 고분자-올리빈계 나트륨 인산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 탈나트륨화 반응은 산화제/유기 용매의 용액 내에 상기 올리빈계 나트륨 인산화물이 첨가되어 교반시키는 방법으로 수행되며, 상기 산화제는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물 몰수 대비 0.1 내지 0.5배로 사용되는 것일 수 있다.

[0009] 상기 산화제는 NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>를 이용하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 탈나트륨화 반응은 40℃ 내지 60℃의 온도 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리(p-페닐렌 설파이드)(polyphenylene sulfide), 폴리파라페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리 3 알킬 티오펜(poly(3-alkyl thiophene)), 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene)), 폴리파라페닐렌비닐렌

(poly(pphenylenevinylene)), 폴리 티에닐렌비닐렌(poly(thienylenevinylene)), 폴리파라페닐렌(poly(pphenylene)), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리셀레노펜(polyselenophenes), 폴리텔루로펜(polytellurophene) 이들 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

- [0012] 상기 전도성 고분자 코팅은 상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물을 전도성 고분자의 모노머 용액에 침지시키는 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 전도성 고분자 모노머 용액에 도펀트 물질을 추가하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 도펀트 물질은 퍼설페이트(persulfate)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 올리빈계 나트륨 인산화물 및 상기 올리빈계 나트륨 인산화물이 전도성 고분자로 코팅되어 있는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 것일 수 있다.
- [0017] 상기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질은 하기 화학식 2 또는 화학식 3일 수 있다.
- [0018] 상기 전도성 고분자는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 25 중량%로 코팅되는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 전도성 고분자는 상기 올리빈계 나트륨 인산화물의 표면에 2 내지 30nm의 두께로 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0020] 상술한 바와 같이 본 발명은 전극 활물질로서 올리빈계 나트륨 인산화물 상에 고분자를 코팅하여 우수한 고용 특성 및 고용량 특성 등의 전기화학적 특성이 향상되는 효과를 나타낼 수 있다.
- [0021] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법에 대한 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 pristine Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 및 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT- Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 FT-IR(푸리에 변환 적외선 분광법) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT-Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 HRTEM(High resolution transmission electron microscopy) 이미지이다.
- 도 5a, 도 5b는 각각 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT-Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- 도 6은 pristine Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 및 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT-Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 결과 분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 pristine Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, 전극 활물질 제조예에서 얻어지는 Na<sub>2-x</sub>FePO<sub>4</sub>F 및 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT-Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT-Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F 복합체의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 이차전지 제조예 및 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.2V까지 행하였으며, 방전은 2.0V까지 이루어졌으며, 1C는 124mA/g로 수행하였다.
- 도 10 및 도 11은 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 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.
- [0024] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0025] 본 출원에서 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 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 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.
- [0026] 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 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0027] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0029] **전극 활물질**

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 전도성 고분자로 코팅되어 있는 올리빈계 나트륨 인산화물로서, 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0033] 상기 화학식 1에서, x는 1 내지 9의 정수일 수 있다. 일 예로서, x는 2 내지 7의 정수일 수 있다. 자세하게는, 2 내지 4의 정수일 수 있다. M은 전이 금속(transition metal) 또는 전이후 금속(post-transition metal)일 수 있으며, 예를 들어, 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, 또는 Bi일 수 있다. 바람직하게는, Fe 또는 V일 수 있다. y는 1 내지 4의 정수일 수 있다. a는 1 내지 3의 정수일 수 있다. b는 0 내지 4의 정수일 수 있다. X는 N, O, F 또는 S일 수 있으며, z는 0 내지 4의 정수일 수 있다. 화학식 1을 만족하는 올리빈계 나트륨 인산화물의 일 예로서,  $Na_9V_3(PO_4)_2(P_2O_7)_3$ ,  $Na_7V_4(PO_4)(P_2O_7)_4$ ,  $Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ ,  $Na_3V_2(PO_4)_3F_3$ ,  $Na_3V_2(PO_4)_3$  또는  $Na_2Fe(PO_4)F$ 일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 일 예에 따라, 상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[0035] [화학식 2]



[0037] 상기 화학식 2에서, x는 2 내지 7의 정수일 수 있다. 자세하게는, 2 내지 4의 정수일 수 있다. M은 전이금속(transition metal) 또는 전이후 금속(post-transition metal)일 수 있으며, 예를 들어, 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, 또는 Bi일 수 있다. 바람직하게는, Fe 또는 V일 수 있다. y는 1 내지 4의 정수일 수 있다. 일 예로서, y는 2 또는 3일 수 있다. a는 1 내지 3의 정수일 수 있다. X는 N, O, F 또는 S일 수 있으며, z는 0 내지 4의 정수일 수 있다. 화학식 2를 만족

하는 올리빈계 나트륨 인산화물의 일 예로서,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  또는  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)\text{F}$ 일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 다른 예에 따라, 상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

[0039] [화학식 3]

[0040]  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)\text{F}$

[0041] 상기 올리빈계 나트륨 인산화물은 전도성 고분자로 코팅되는 것일 수 있다. 전도성 고분자의 예에는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리(p-페닐렌 설파이드)(polyphenylene sulfide), 폴리파라페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리 3-알킬 티오펜(poly(3-alkyl thiophene)), 폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene)), 폴리파라페닐렌비닐렌(poly(pphenylenevinylene)), 폴리 티에닐렌비닐렌(poly(thienylenevinylene)), 폴리파라페닐렌(poly(pphenylene)), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리셀레노펜(polyselenophenes), 폴리텔루로펜(polytellurophene) 이들 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체가 포함될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 전도성 고분자는 도펀트(dopant)를 사용하여 도핑함으로써, 전기 전도도가 향상될 수 있다. 도펀트는 고분자의 파이 밴드 함수의 일부에 전하를 제공하거나 제거하여 전하 운송체 역할을 하는 물질로서, 전하 균형을 유지시켜줄 수 있는 반대 전하(counter ion) 역할을 수행하는 것일 수 있다. 전도성 고분자에 전하를 제공하는 경우 n-도핑(n-type doping)일 수 있으며, 전도성 고분자로부터 전하를 제거하는 경우 p-도핑(p-type doping)일 수 있다. 일 예로서, 전도성 고분자가 p-도핑되는 경우, 반대 전하로 퍼설파이트(persulfate), 토실레이트(tosylate), 클로라이드(chloride) 또는 폴리스타이렌설포네이트(polystyrene sulfonate)를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 전도성 고분자는 올리빈계 나트륨 인산화물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 25 중량%로 코팅되는 것일 수 있다. 일 예로서, 5 내지 20 중량%로 코팅되는 것일 수 있으며, 더 자세하게는 10 내지 15 중량%로 코팅되는 것일 수 있다. 코팅량이 상기 수치 범위 내에 있는 경우 올리빈계 나트륨 인산화물의 전기 전도도가 향상될 수 있으며, 전극 활물질의 양이 적어져 이를 포함하는 이차전지의 용량이 줄어드는 문제가 발생하지 않을 수 있다.

[0044] 상기 전도성 고분자는 올리빈계 나트륨 인산화물의 표면에 2 내지 30nm의 두께로 비정질(amorphous)의 코팅층을 형성하는 것일 수 있다. 자세하게는, 2 내지 8nm일 수 있다. 상기 코팅 두께에 관한 수치 범위의 상한 값을 초과하는 경우, 나트륨 이온의 이동을 방해할 수 있다. 또한, 하한 값 미만인 경우에는 균일한 코팅이 어려워 전기 전도성을 충분히 확보하기 어려울 수 있다.

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법에 대한 흐름도이다.

[0047] 도 1을 참조하면, 올리빈계 나트륨 인산화물의 탈나트륨화 반응을 수행하는 단계(S100)를 포함할 수 있다. 탈나트륨화 반응은 산화제/유기 용매의 용액 내에 올리빈계 나트륨 인산화물이 첨가되어 교반시키는 방법으로 이루어질 수 있다. 올리빈계 나트륨 인산화물은 상기의 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

[0048] 탈나트륨화 반응에 이용되는 산화제는  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 일 수 있다. 산화제는 올리빈계 나트륨 인산화물 몰수 대비 0.1 내지 0.5배로 사용되는 것일 수 있다. 일 예로서, 0.2 내지 0.4배일 수 있으며, 바람직하게는 0.3배로 사용되는 것일 수 있다. 상기 수치를 만족한 경우, 올리빈계 나트륨 인산화물이 충분히 탈나트륨화 반응을 진행할 수 있다. 유기 용매는 아세토니트릴, 헥산올, 에탄올, 메탄올 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 유기 용매로 아세토니트릴을 이용할 수 있다.

[0049] 이 때, 탈나트륨화 반응은 40℃ 내지 60℃의 온도 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 비반응성 기체 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있다. 비반응성 기체 분위기의 일 예로서, 질소( $\text{N}_2$ ) 또는 아르곤(Ar) 분위기를 말하는 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 탈나트륨화 반응은 하기의 반응식 1로 나타내어질 수 있다.

[0051] [반응식 1]

- [0052]  $Na_xM_y(PO_4)_a(P_2O_7)_bX_z + rNO_2BF_4 \rightarrow Na_{x-r}M_y(PO_4)_a(P_2O_7)_bX_z + rNaBF_4 + rNO_2$
- [0053] 상기 반응식 1에서 x, M, y, a, b, X 및 z는 상기 화학식 1에서 나타낸 바와 같다. 또한, r은 x와 같거나 x보다 작은 값을 나타내는 것이다.
- [0054] 상기 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물을 아세토니트릴 등의 용액으로 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0055] 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 전도성 고분자를 코팅하는 단계(S200)를 포함할 수 있다. 전도성 고분자 코팅은 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물을 전도성 고분자의 모노머 용액에 침지시켜 중합하는 것일 수 있다. 중합시키는 방법으로는 화학적 중합, 전기화학적 중합, 열중합 등이 이용될 수 있다. 여기서, 화학적 중합은 산화중합으로, 산화제를 전도성 고분자 모노머 용액에 첨가하여 중합이 용이하도록 모노머를 산화시킨 다음, 전도성 고분자로 중합시키는 것일 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 전도성 고분자 모노머 용액에 도펀트(dopant) 물질을 추가할 수 있다. 일 예로서, 전도성 고분자의 p-도핑을 위하여, 도펀트 물질로 산화제를 이용할 수 있다. 산화제의 일 예로서, 소듐 퍼설페이트(Sodium persulfate), 포타슘 퍼설페이트( $K_2S_2O_8$ ) 또는 암모늄 퍼설페이트( $(NH_4)_2S_2O_8$ )일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산화제는 도펀트로서 전기 전도도를 향상시키는 역할을 수행할 수 있으며, 나아가 모노머의 산화 중합을 개시하는 역할을 수행할 수도 있다. 따라서, 전도성 고분자 모노머의 양이온과 반대 전하(counter ion)가 전기적 인력에 의해 긴 사슬 형태로 중합되어 전도성 고분자를 형성하고, 모노머가 p-도핑되어 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0057] 또한, 올리빈계 나트륨 인산화물 내에 포함된 전이금속(M)은 올리빈계 나트륨 인산화물이 탈나트륨화됨에 따라 산화수가 증가할 수 있으며, 그 결과 산화된 전이금속은 이온성 산화제로서 전도성 고분자 모노머의 중합을 촉진시키는 역할을 수행할 수 있다.
- [0058] 이에 따라, 상기 전도성 고분자의 모노머가 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물의 표면에 중합됨으로써, 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 코팅되어 피막을 형성하는 것일 수 있다.
- [0059] 일 예로서, 전도성 고분자의 모노머인 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)이 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물의 표면에서 중합되어 코팅될 수 있다. 표면에 코팅된 전도성 고분자는 PEDOT으로, 이는 반대 전하(counter ion)로 퍼설페이트( $S_2O_8^{2-}$ , persulfate)을 이용하여 p-도핑될 수 있으며, 그 결과 PEDOT 고분자의 전기전도도가 향상될 수 있다.
- [0060] 상기 전도성 고분자가 코팅된 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물에 나트륨 삽입 반응을 수행하는 단계(S300)를 포함할 수 있다. 그 결과 전도성 고분자-올리빈계 나트륨 인산화물 복합체가 형성될 수 있다. 나트륨 삽입 반응은 NaI/유기 용매의 용액을 이용하여 수행할 수 있다. 즉, 나트륨 삽입 반응은 산화제/유기 용매의 용액 내에 탈나트륨화된 올리빈계 나트륨 인산화물이 첨가되어 교반시키는 방법으로 이루어질 수 있다. 유기 용매는 아세토니트릴, 헥산올, 에탄올, 메탄올 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 유기 용매로 아세토니트릴을 이용할 수 있다. 이 때, 교반은 비반응성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따라 고분자를 코팅하는 경우 저온 공정방법을 통해 수행되는 것일 수 있다. 따라서, 전기전도성을 향상시키기 위하여 탄소를 코팅하는 경우와는 달리, 환경오염의 문제가 되는 휘발성 물질(VOCs, CO, CO<sub>2</sub> 등)이 발생되지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법을 이용하여 전극 활물질을 제조하는 경우, 오염의 위험성이 억제될 수 있다.
- [0063] 아래에서는 적용 가능한 이차전지 중 나트륨 이차전지에 대하여 설명하도록 한다.

[0065] **나트륨 이차전지**

- [0066] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- [0067] 도 2를 참조하면, 이차전지(100)는 알칼리 금속이 탈삽입될 수 있는 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층(120), 위에서 설명한 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를

포함한다. 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.

[0069]

<양극>

[0070]

양극은 상기에서 설명한 전극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻어 제조되는 것일 수 있다.

[0071]

도전재는 전극에 도전성을 향상시키기 위하여 이용되는 것으로, 본 발명에 따라 구성되는 이차전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성의 특성을 부여할 수 있는 재료이면 사용가능하다. 바람직하게는 흑연계 물질, 카본계 물질, 금속계 또는 금속 화합물계 물질 및 전도성 고분자 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 물질의 일 예로서, 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있다. 상기 카본계 물질의 일 예로서, Super P carbon black, 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등 일 수 있다. 상기 금속계 또는 금속 화합물계 물질로는 산화주석, 인산주석, 산화티타늄 또는 페로브스카이트 물질 일 수 있다. 또한, 도전재의 물질은 이에 한정되는 것이 아니다. 이 때, 도전재의 함량은 적절하게 조절하여 사용할 수 있으며, 일 예로서 도전재는 양극 활물질 100 중량부에 대해 10 내지 30 중량부로 함유되는 것일 수 있다.

[0072]

결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 결합제는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 것일 수 있다.

[0073]

상기에 따라 얻어진 양극 활물질과 결합제를 용매에 녹여 슬러리를 제조할 수 있다. 얻어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 몰리브덴(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 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. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0075]

<음극>

[0076]

음극 활물질은 나트륨 이온을 탈삽입하거나 컨버전(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 황화물, 및 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0077]

음극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0078]

음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 몰리브덴(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0080]

<전해질>

[0081] 전해질은  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{NaSbF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , 저급 지방족 카르복실산나트륨염,  $\text{NaAlCl}_4$  등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 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,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0082] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 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 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0084] <세퍼레이터>

[0085] 양극과 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. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200  $\mu\text{m}$  정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0087] <이차 전지의 제조 방법>

[0088] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0090] 고용량 특성을 갖는 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위 전지로 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차(Electric Vehicle, EV); E-바이크(E-bike), E-스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 또는 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0092] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0094] [실험예들; Examples]

[0095] 전극 활물질 제조예

- [0096] 1. 탈나트륨화
- [0097] 물 비(molar ratio)가 약 1:0.3인  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 와  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 를 고순도의 아세토니트릴(acetonitrile)(Aldrich, 98%)에 넣어, 60°C의 온도 조건 및 아르곤 분위기 하에서 충분히 교반하여 주었다.
- [0098] 교반이 끝난 혼합물은 아세토니트릴을 이용하여 필터 및 세척시킨 뒤, 충분히 건조시켜  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$  파우더를 얻었다.
- [0099] 2. 코팅
- [0100] 상기 탈나트륨화 반응에 따라 얻어진 0.5g의  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$ , 1g의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (sodium persulfate) 및 0.4mL의 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)를 12mL의 에탄올에 넣고, 35°C에서 하룻동안 충분히 교반시켜 주었다. 이에 따라 어두운 푸른색을 띠는 혼합물을 얻을 수 있었다. 이 혼합물은 아세토니트릴과 에탄올을 이용하여 필터 및 세척시킨 뒤, 80°C의 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 PEDOT이 코팅된  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$  파우더를 얻었다.
- [0101] 3. 나트륨 삽입
- [0102] 상기의 PEDOT이 코팅된  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$ 와 NaI를 고순도의 아세토니트릴(acetonitrile)(Aldrich, 98%)에 넣어, 아르곤 분위기 하에서 충분히 교반하여 PEDOT이 코팅된  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체)를 얻었다.
- [0104] 도 3은 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  및 전극 활물질 제조에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 FT-IR(푸리에 변환 적외선 분광법) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0105] 도 3을 참고하면, PEDOT이 코팅되지 않은 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 의 그래프와 비교하여 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 그래프는  $1320\text{cm}^{-1}$ 에서 고분자 p-도핑 대역의 추가적인 진동을 가지는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 상기 복합체 내에 PEDOT이 형성된 것임을 알 수 있다.
- [0107] 도 4는 전극 활물질 제조에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 HRTEM(High resolution transmission electron microscopy) 이미지이다.
- [0108] 도 4의 HRTEM 이미지를 살펴보면, 200nm의 입자가 5nm 두께를 갖는 비정질층에 의해 코팅된 것임을 확인할 수 있다.
- [0110] 도 5a, 도 5b는 각각 전극 활물질 제조에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 이미지이다.
- [0111] 도 5a를 참조하면, 비정질층은 황 원소를 함유하는 PEDOT임을 확인할 수 있다. 또한, 도 5b에 따른 원소 라인 스캔 분석을 살펴보면, 입자의 가장자리에서 철 및 인의 양은 황의 양보다 낮은 것을 알 수 있다.
- [0112] 따라서, 도 3, 도 4 및 도 5의 분석을 통해, 상기 복합체의 구조는  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 의 입자의 표면에 PEDOT이 코팅되어 있는 것임을 확인할 수 있다.
- [0114] 도 6은 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  및 전극 활물질 제조에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 결과 분석을 나타낸 그래프이다.
- [0115] 도 6을 참고하면, PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 전하-트랜스퍼(transfer) 저항이 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 에 비하여 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 이는, 복합체 내의 PEDOT이  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 의 전기 전도성을 향상시키는 역할을 하는 것을 의미하는 것일 수 있다.

[0117] 도 7은 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ , 전극 활물질 제조예에서 얻어지는  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$  및 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0118] 또한, 하기의 표 1은 전극 활물질 제조예에서 얻어지는  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$ 의 리트벨트 구조검증(Rietveld refinement)에 따른 결과 데이터이다.

[0119] [표 1]

| Atom | Multiplicity | x          | y          | z           | $B_{\text{iso}}$ | Occupancy |
|------|--------------|------------|------------|-------------|------------------|-----------|
| Fe1  | 8            | 0.2396(13) | 0.0114(5)  | 0.3253(4)   | 1.12(12)         | 1         |
| P1   | 8            | 0.1940(12) | 0.3816(6)  | 0.0868(6)   | 0.74(14)         | 1         |
| Na1  | 8            | 0.268(2)   | 0.2384(9)  | 0.3322(7)   | 0.24(14)         | 0.998(4)  |
| Na2  | 8            | 0.252(2)   | 0.1288(8)  | 0.0864(5)   | 0.24(14)         | 0.999(3)  |
| F1   | 4            | 0          | 0.1202(15) | 0.25        | 1.2(2)           | 1         |
| F2   | 4            | 0.5        | 0.0977(13) | 0.25        | 1.2(2)           | 1         |
| O1   | 8            | 0.269(4)   | 0.3796(13) | -0.0332(10) | 1.57(17)         | 1         |
| O2   | 8            | 0.296(3)   | 0.2821(12) | 0.1345(9)   | 1.57(17)         | 1         |
| O3   | 8            | -0.097(2)  | 0.3926(12) | 0.1052(9)   | 1.57(17)         | 1         |
| O4   | 8            | 0.362(3)   | 0.4599(10) | 0.1482(11)  | 1.57(17)         | 1         |

[0120]

[0121] 도 7 및 상기의 표 1을 참조하면,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  구조는 화학적 탈나트륨화 반응에 의해 오염되거나 상 변화를 일으키지 않으나,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  구조로부터 나트륨 이온이 분리되었음을 알 수 있다.

[0123] 도 8은 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0124] 또한, 하기의 표 2는 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ , 전극 활물질 제조예에서 얻어지는  $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$  및 전극 활물질 제조예에 따라 제조된 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 격자 상수를 정리한 것이다.

[0125] [표 2]

|       | Pristine $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ | $\text{Na}_{2-x}\text{FePO}_4\text{F}$ | $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ -PEDOT |
|-------|---|--|---|
| a (Å) | 5.2350(4)                                   | 5.2151(6)                              | 5.2352(2)                                 |
| b (Å) | 13.8367(6)                                  | 13.903(3)                              | 13.8365(4)                                |
| c (Å) | 11.7732(9)                                  | 11.5697(14)                            | 11.7728(3)                                |

[0126]

[0127] 도 8 및 상기의 표 2를 참조하면, PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체의 구조는 화학적 나트륨 삽입과 고분자 코팅을 거친 후이나, 상기 반응에 의해 복합체의 오염되거나 상 변화를 일으키지 않으며, 복합체의 최종 구조는 나트륨 이온이 삽입된  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  임을 확인할 수 있다.

[0128] 즉, PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체 형성에 따른 코팅 과정에서 비가역적 반응이 일어나지 않았으며, 상기 PEDOT- $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  복합체는 불순물이 없는 순수한 상을 나타내는 것임을 알 수 있다.

[0130] 이차전지 제조예

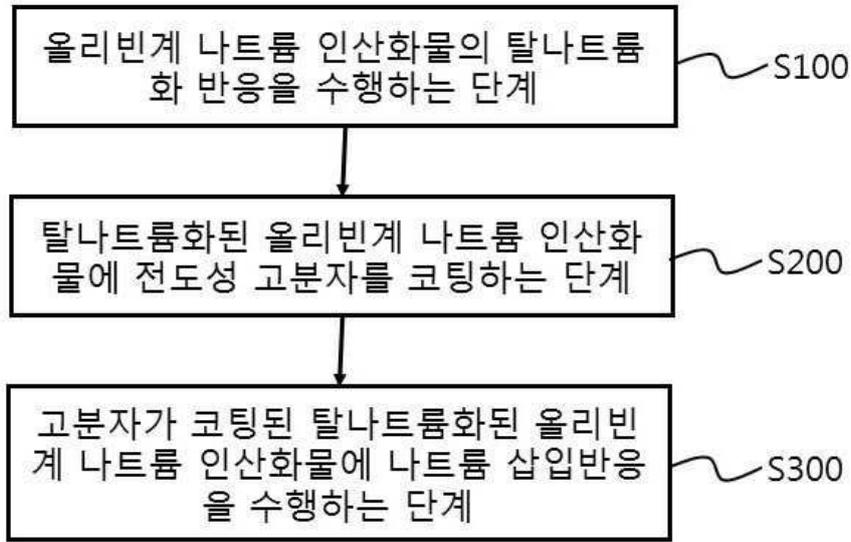
- [0131] 상기 전극 활물질 제조예와 동일한 방법으로 제조된 전극 활물질로 PEDOT이 코팅된  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (74중량%의  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 와 6중량%의 PEDOT 이용), 도전재로 Super-P 및 결합제로 PVDF(poly vinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량%로 유기용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅하고 프레스하여 기준 전극을 형성하였다.
- [0132] 이 후, 아르곤이 충전된 글로브박스 내에서, 금속 나트륨을 상대 전극으로 사용하였고, GF/F 유리 필터를 세퍼레이터로 사용하였으며, 전해질로 1M의  $\text{NaPF}_6$ 와 유기용매로 1:1 부피비의 에틸 카보네이트/프로필렌 카보네이트(EC/PC)를 함유하는 전해액을 사용하여, CR2032형 코인셀을 제조하였다.
- [0134] 이차전지 비교예
- [0135] 이차전지 제조예에서 사용된 전극 활물질로 PEDOT이 코팅된  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  대신 pristine  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 를 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예와 동일한 방법을 사용하여 양극 및 코인셀을 제조하였다.
- [0137] 도 9는 이차전지 제조예 및 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 C-rate에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.2V까지 행하였으며, 방전은 2.0V까지 이루어졌으며, 1C은 124mA/g로 수행하였다.
- [0138] 도 9를 참조하면, 이차전지 비교예에 따른 이차전지의 경우 다양한 C-rate에서 나타나는 최대 용량이 대략 20mAh/g를 상회하는 값을 갖는다. 그러나, 이차전지 제조예에 따른 이차전지는 C/5-rate에서 대략 120mAh/g를 갖는 것을 알 수 있으며, 이는 이론 용량에 가까운 값이다. 또한, 전류 속도가 빠른 10C-rate에서도 대략 70.5mAh/g의 용량을 가지며, 이는 이차전지 비교예에 따른 이차전지보다 10배 이상 큰 값이다. 따라서, 이차전지 비교예에 따른 이차전지 대비 이차전지 제조예에 따른 이차전지가 훨씬 더 높은 용량을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0140] 도 10 및 도 11은 이차전지 제조예 및 이차전지 비교예에 따라 제조된 이차전지의 사이클 횟수에 따른 충방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.
- [0141] 도 10을 참조하면, 이차전지 제조예에 따른 이차전지는 99%의 높은 쿨롱효율을 가지며, 1C-rate에서 700 사이클의 충방전을 실시한 후에도 초기 용량의 약 60%를 유지하였다. 또한 도 11과 비교하여, 이차전지 비교예에 따른 이차전지 대비 이차전지 제조예에 따른 이차전지는 현저하게 향상된 사이클 성능을 가지며 우수한 용량 유지율을 갖는 것임을 알 수 있다.
- [0143] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

### 부호의 설명

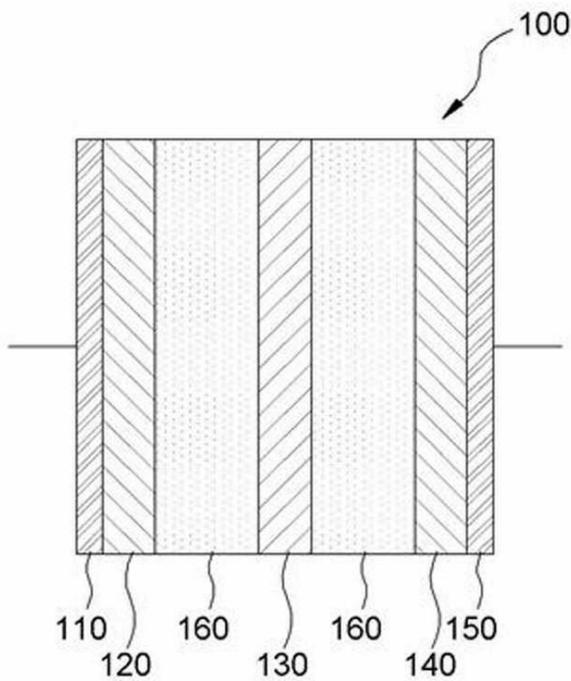
- [0145] 100 : 이차 전지  
 110 : 음극 집전체  
 120 : 음극 활물질층  
 130 : 세퍼레이터  
 140 : 양극 활물질층  
 150 : 양극 집전체  
 160 : 전해질

도면

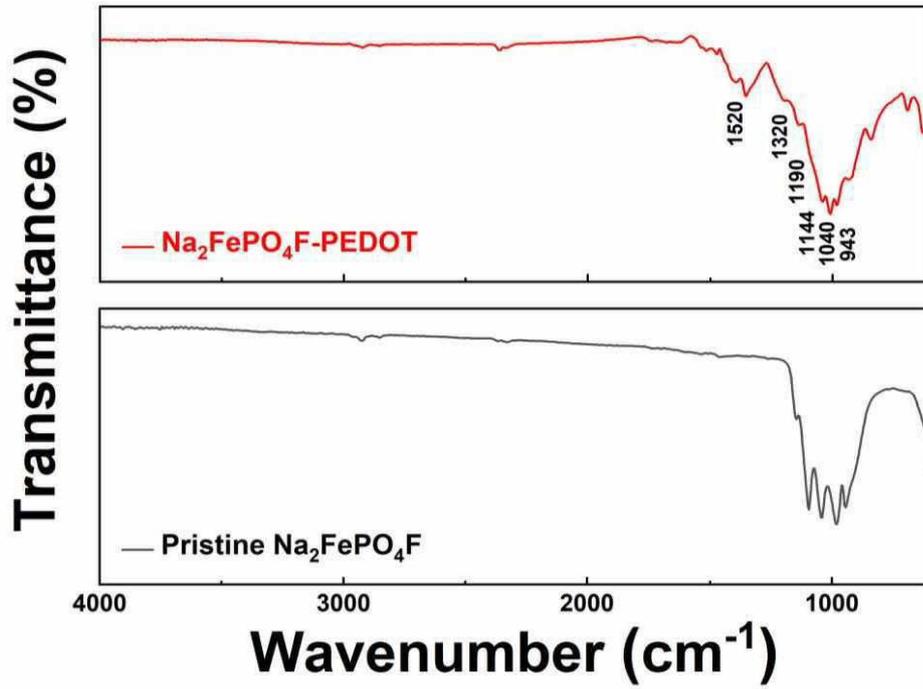
도면1



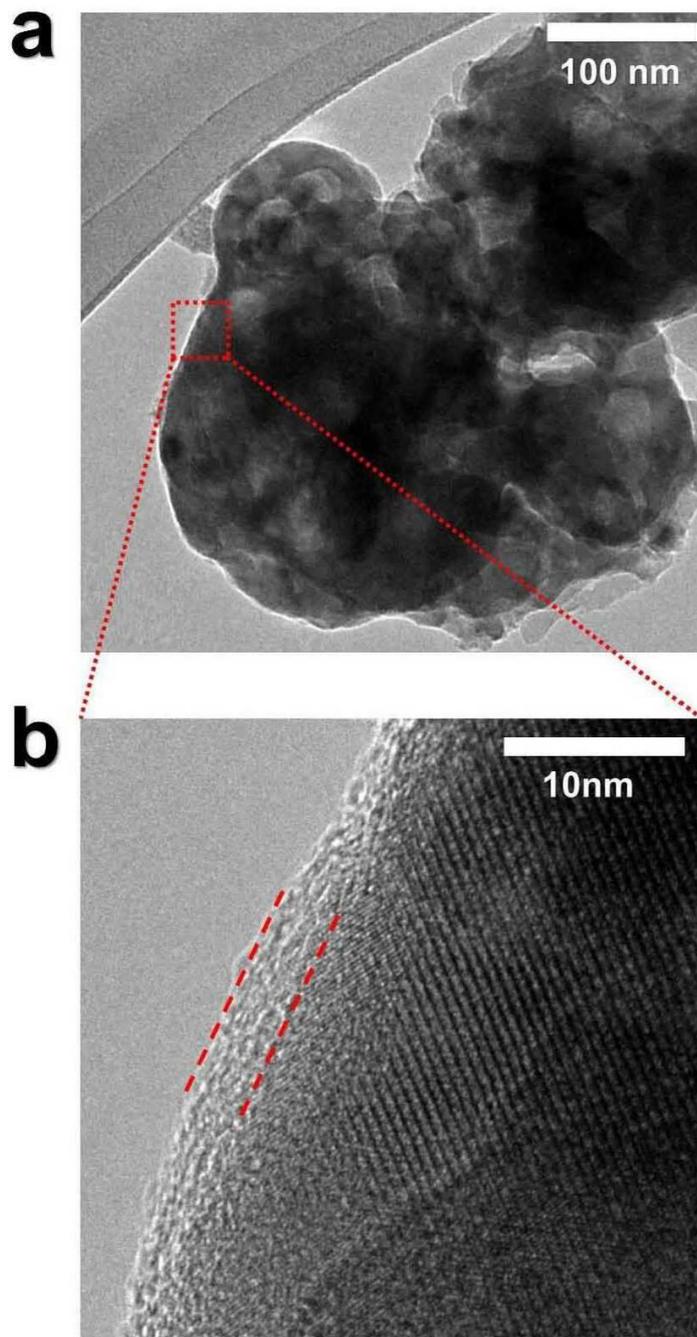
도면2



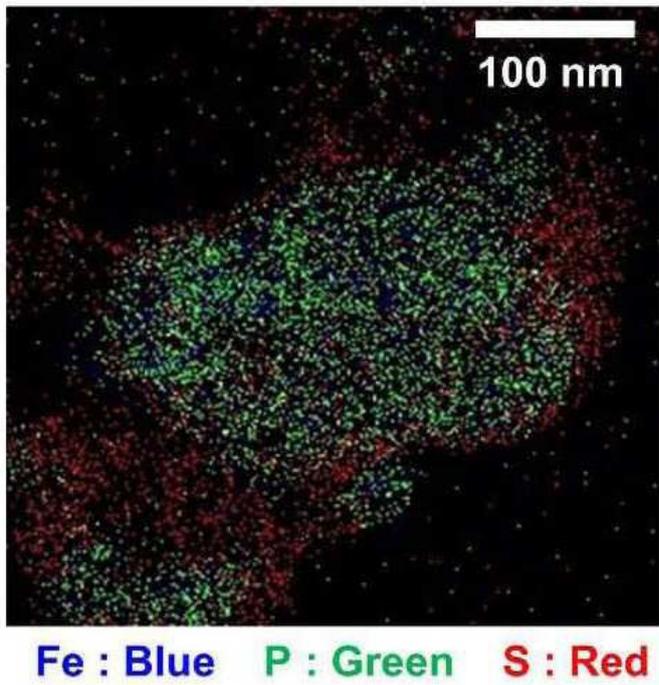
도면3



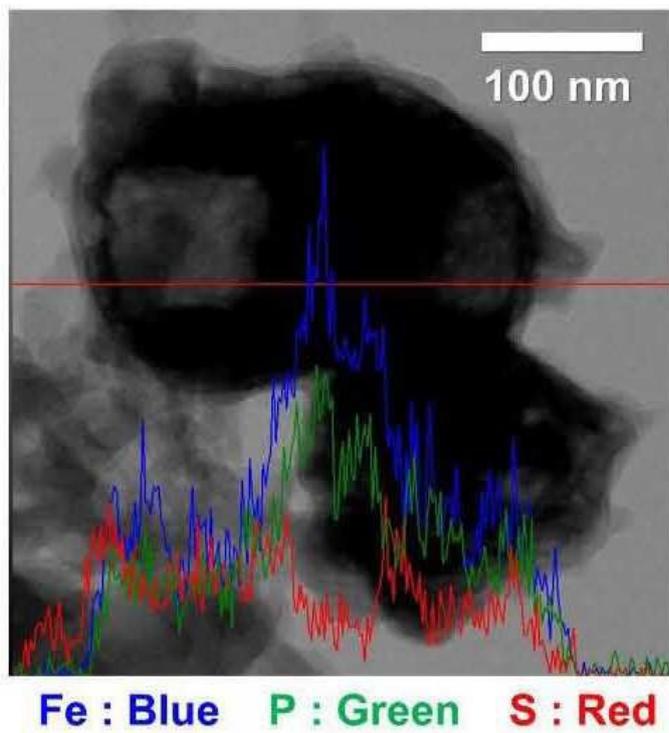
도면4



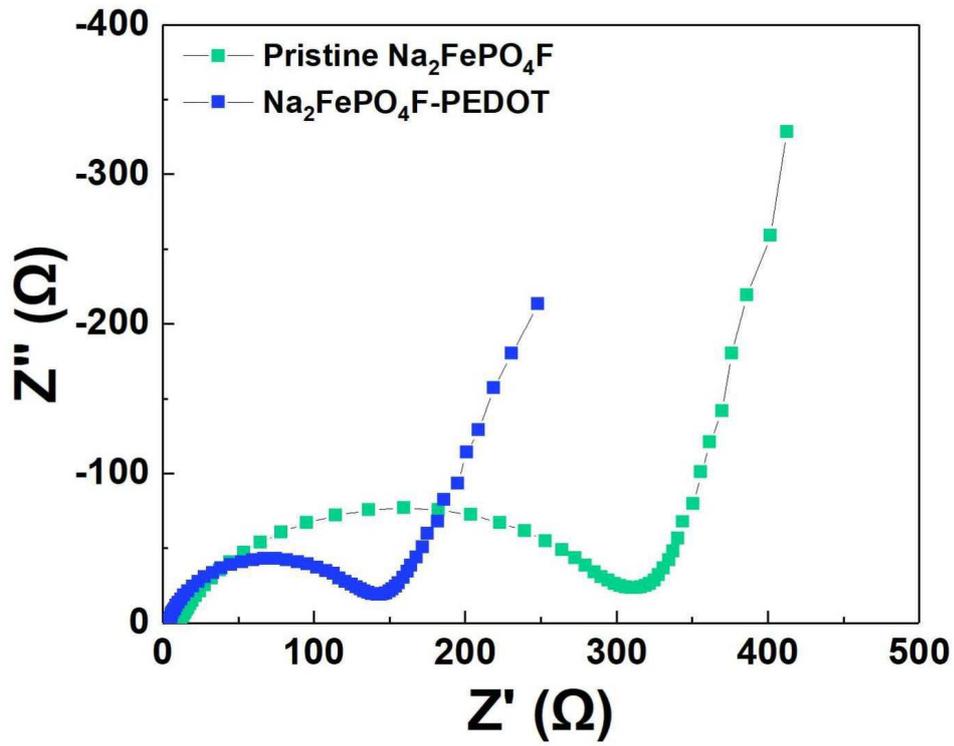
도면5a



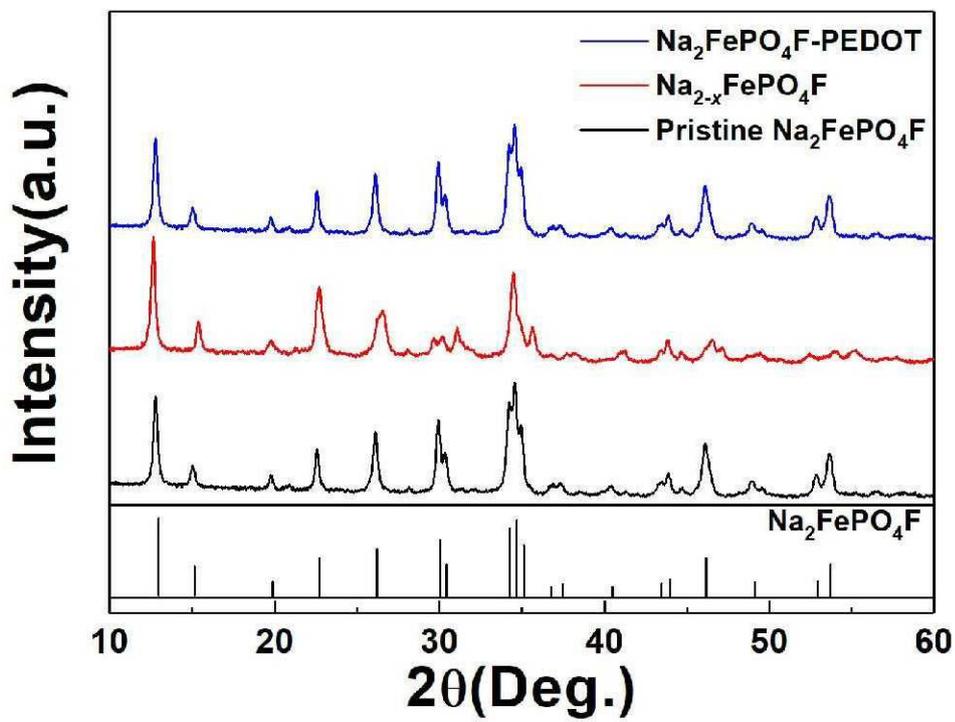
도면5b



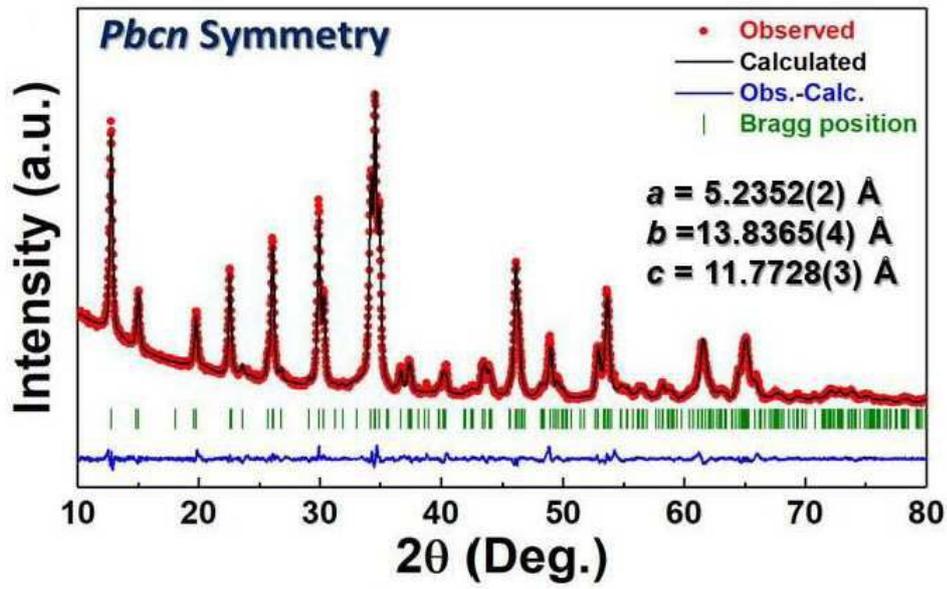
도면6



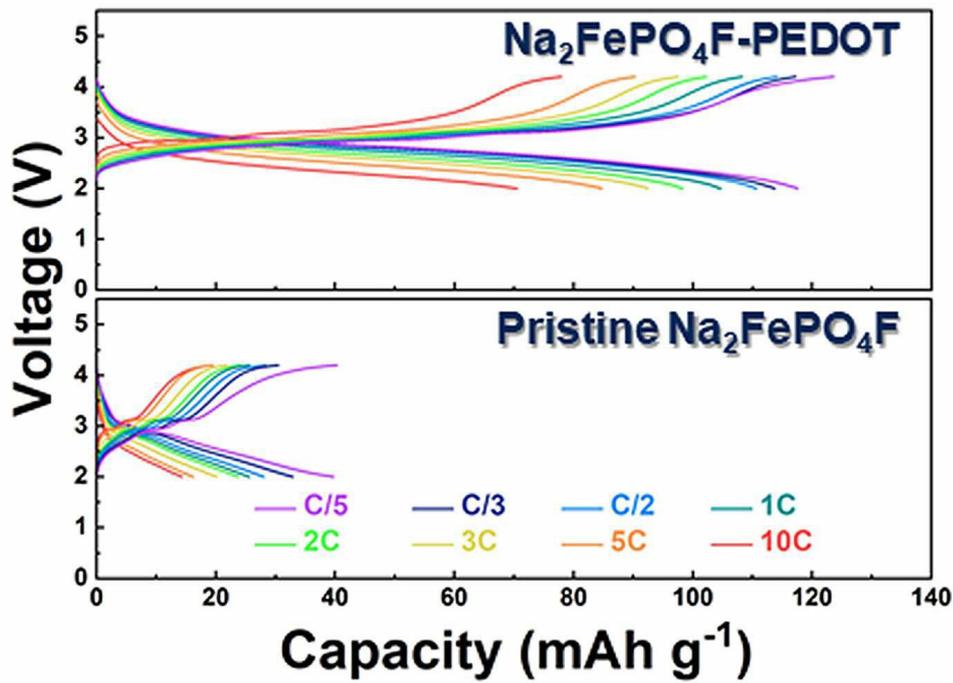
도면7



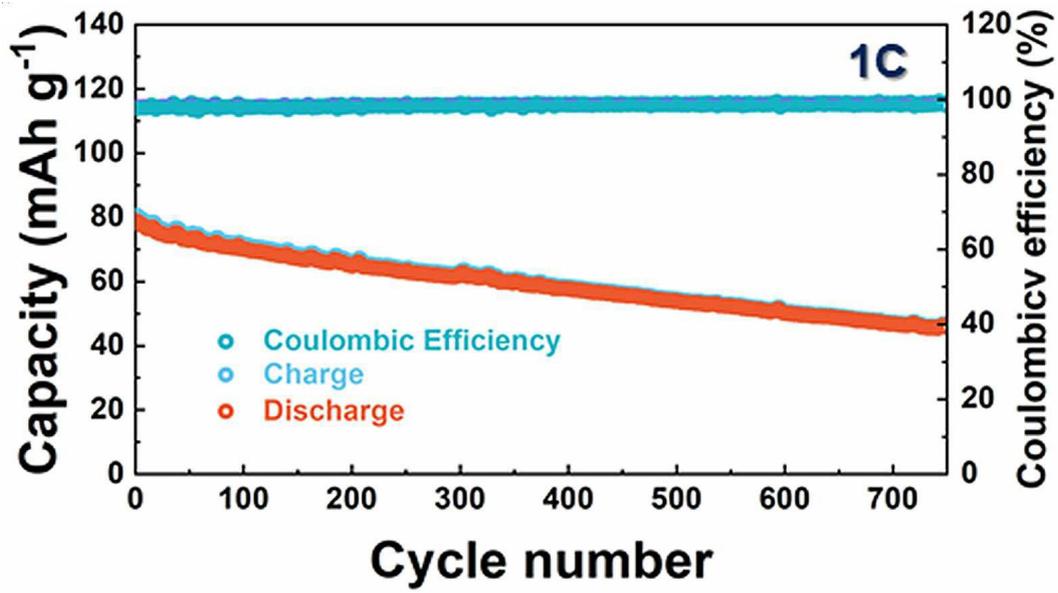
도면8



도면9



도면10



도면11

