



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월13일

(11) 등록번호 10-2144457

(24) 등록일자 2020년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/587 (2010.01) C01B 32/21 (2017.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

C01B 32/21 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2019-0041196

(22) 출원일자 2019년04월09일

심사청구일자 2019년04월09일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090052220 A*

KR1020160063773 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

정경윤

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

정훈기

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

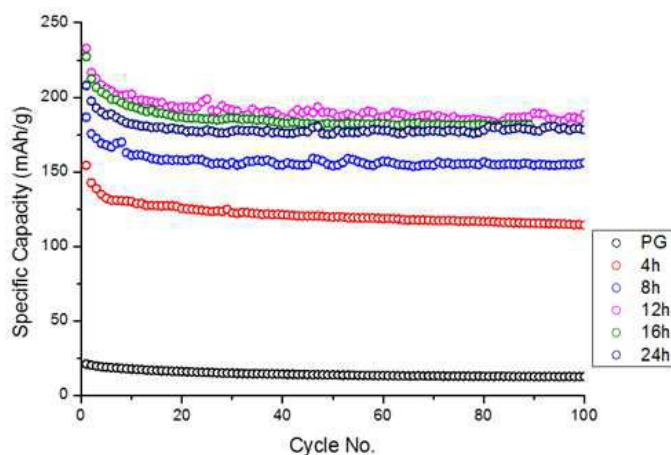
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 전지용 음극소재

(57) 요약

본 발명은 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 전지용 음극소재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 볼밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지며, 특히 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 갖는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

C01P 2002/80 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

김형석

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

임희대

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

이수찬

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

전성찬

서울특별시 종로구 진흥로 438-4, 401호(구기동, 동진스위트빌라)

박재호

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김상욱

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

최원창

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

오시형

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017M1A2A2044482

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 NCM계 양극/고체 전해질 설계에 기반한 전고체 전지 핵심 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2017.08.01 ~ 2021.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연에 있어서,

상기 흑연의 NEXAFS 분석 결과, 290 내지 293 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도 IA와, 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 IB의 강도비(IB/IA)는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연은 상기 흑연의 ex-situ XPS 분석 결과, 282.5 내지 287.5 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 0.08 내지 0.7이고, 528 내지 540 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 2 내지 5이며, 상기 강도비(ID/IC)는 상기 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 나타나는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 흑연의 ex-situ XPS 분석 결과, 282.5 내지 287.5 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 0.08 내지 0.7이고, 528 내지 540 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 2 내지 5이며, 상기 강도비(ID/IC)는 상기 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 나타나고;

상기 흑연의 XPS 분석 결과, O의 농도가 9 내지 15 원자%이며;

상기 흑연의 라만 분광분석 결과, 1280 내지 1400 cm^{-1} 및 1560 내지 1650 cm^{-1} 에서 두 개의 비정질 피크를 보이며;

상기 흑연의 BET 비표면적은 250 내지 350 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 흑연의 XPS 분석 결과, Zr의 농도가 0.01 내지 0.4 원자%이고;

상기 흑연의 X-선 회절 분석 결과, 2θ 값 29 내지 31° 범위에서 유효피크를 보이는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 흑연을 포함하는 나트륨 이온 전지용 음극소재.

청구항 6

제5항에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 나트륨 이온 전지.

청구항 7

제5항에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 8

흑연을 기계적으로 분쇄하는 단계를 포함하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법으로서,

상기 흑연의 NEXAFS 분석 결과, 290 내지 293 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도 IA와, 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 IB의 강도비(IB/IA)는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 흑연은 천연 흑연 또는 인조 흑연 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 분쇄에 사용되는 장치로는 볼밀(ball mill), 비드 밀(beads mill), 어트리션 밀(attrition mill), 아펙스 밀(apex mill), 슈퍼 밀(super mill), 유성형 볼밀(planetary ball mill) 및 바스켓 밀(basket mill)을 단독으로 또는 조합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 분쇄는 볼밀 장치를 사용하여 수행되고,

상기 볼밀은 350 내지 450 rpm 및 10 내지 14 시간 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 흑연은 천연 흑연이고,

상기 분쇄는 볼밀 장치를 사용하여 수행되며,

상기 볼밀의 회전 속도는 390 내지 410 rpm이며,

상기 볼밀의 수행 시간은 11 내지 13 시간인 것을 특징으로 하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 전지용 음극소재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 볼밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 장치의 주요 사용처가 휴대용 전자 기기에서 전기 자동차, 대용량 전력 저장 장치, 그리드 스케일의 ESS 등 중소형 장치에서 대형 장치까지 그 범위가 넓어지고 있다. 에너지 저장 장치의 크기가 커짐에 따

라 경제성 측면에서 에너지 저장 장치의 원자재 값이 중요하게 작용한다. 경제성 측면에서 볼 때 리튬 이온 배터리의 리튬은, 매장량이 많지 않은 금속으로 고가의 원재료를 필요로 한다. 특히 최근 배터리 사용량이 증가함에 따라 리튬 원자재인 Lithium carbonate의 가격이 크게 상승하고 있다. 이러한 상황에서 중대형 전지 시장의 성공적인 안착을 위해서는 저비용의 전지 개발이 필수적이다.

[0003] 저비용의 차세대 전지 개발이라는 관점에서 나트륨 이온 전지는 리튬 이온 전지와 유사성의 측면에서 주목받고 있다. 같은 알칼리계 금속이면서 저비용인 나트륨 이온을 이용함으로써 기존 리튬 이온배터리와 유사한 구조 및 제조 공정을 유지하면서 생산 비용은 크게 낮출 수 있다. 다만, 나트륨 이온 전지 개발 초기에 예상했던 것과는 달리 리튬 이온 배터리에서 우수한 성능을 보이던 전극 소재들이 나트륨 이온 전지에서는 좋지 않은 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다. 특히, 리튬 이온 배터리에서 음극 소재로서 우수한 특성을 보이던 흑연 소재가 나트륨 이온 배터리에서는 사용되기 힘들다. 흑연 소재의 경우 우수한 특성뿐만 아니라 저렴한 비용이 장점인 소재로서 나트륨 이온 배터리의 성공적인 상용화를 위해서는 흑연 소재를 대체할 수 있는 음극 소재 개발이 필수적이다.

[0004] 현재 나트륨 이온 전지 소재로서 가장 주목받는 것은 인이다. 인의 경우 우수한 용량, 적당한 전압 등의 장점이 있지만 conversion 반응을 이용하는 특성으로 인해 수명 특성이 좋지 않고 탄소 소재에 비해 원재료 비용이 높다는 단점이 있다. 저 비용이 핵심적인 장점인 나트륨 이온 배터리에서 비용은 가장 중요한 요소 중 하나로서 기존 리튬 이온 배터리 대비 성능-가격 경쟁력 확보를 위해서는 탄소 소재를 이용한 음극 소재 개발이 필수적이다.

[0005] 현재 연구된 나트륨 이온 전지 탄소 기반 음극 소재의 대표적인 것은 하드 카본이다. 하드 카본의 경우 우수한 용량이 장점이지만 출력 특성이 좋지 못하고 나트륨 이온 전지의 대표적인 첨가제인 FEC(fluoroethylene carbonate)를 사용할 시 용량이 저하된다는 단점이 있어 FEC가 필요한 양극재와 함께 사용되기 힘들다는 단점이 있다. 또한 낮은 평탄 전위로 인해 Na metal plating 현상이 발생할 수 있다는 단점이 존재한다.

[0006] 기존 리튬 이온 배터리 산업 기반 활용의 측면에서 볼 때 흑연 소재를 기반으로 제작된 음극 소재를 사용하는 것이 초기 투자 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다. 현재 흑연을 직접 사용하는 방법은 ether 기반의 전해질을 사용하는 방법이 있다. 기존 carbonate 기반의 전해질 하에서는 현재까지의 연구 결과에 따르면 흑연은 나트륨 이온을 거의 저장할 수 없다.

[0007] 따라서, 본 발명자는 기계적 볼밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 등록특허 공보 제10-2015-0027423호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 공개특허 공보 제10-1528333호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 기계적 볼밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연에 있어서,

상기 흑연의 NEXAFS 분석 결과, 290 내지 293 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도 IA와, 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 IB의 강도비(IB/IA)는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 흑연을 포함하는 나트륨 이온 전지용 음극소재에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 나트륨 이온 전지에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면은 흑연을 기계적으로 분쇄하는 단계를 포함하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 기계적 불밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예 2 내지 6으로부터 불-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 불-밀링되기 전의 흑연을 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 방전 용량 그래프이다[비교예 1: PG, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 5: 16h, 실시예 6: 24h].

도 2는 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자를 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 고율특성에서의 수명특성 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자를 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 율특성 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 6로부터 불-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 불-밀링되기 전의 흑연의 X-선 회절특성(XRD) 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3로부터 불-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 불-밀링되기 전의 흑연의 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다[비교예 1: PG, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h].

도 6은 흑연의 그래핀 적층 규칙에 따른 AB 적층 구조 및 AA 적층 구조를 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자의 불-밀링 시간에 따른 BET 비표면적의 변화를 나타낸 그래프이다[불-밀링 속도: 300 내지 500 rpm].

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 4 시간(실시예 2) 및 12 시간(실시예 4) 동안 불-밀링된 흑연 입자의 (a) 근단 X-선 흡수의 미세구조 분광분석(NEXAFS) 결과 그래프 및 (b) 나트륨 이온 삽입-탈착 그래프이다[불-밀링 속도: 300 내지 500 rpm].

도 9는 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1의 흑연 입자의 나트륨 이온 충·방전에 따른 ex-situ X-선 광전자(XPS) 그래프이다[실시예 4: Milled Graphite, 비교예 1: Pristine Graphite/회색 solid 라인: 충·방전이 수행되지 않은 고유 흑연 입자, 색깔 solid 라인: 충전, 색깔 dot 라인: 방전].

도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 6으로부터 불-밀링된 흑연 입자의 라만 분광 분석 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].

도 11은 본 발명의 (a) 비교예 1, (b) 실시예 2 및 (c) 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자의 X-선 광전자

(XPS) 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 6으로부터 불-밀링된 흑연 입자의 X-선 회절특성(XRD) 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0018] 종래 대표적인 나트륨 이온 전지의 탄소 기반 음극소재인 하드 카본의 경우 우수한 용량이 장점이지만 출력 특성이 좋지 못하고 나트륨 이온 전지의 대표적인 첨가제인 FEC(fluoroethylene carbonate)를 사용할 시 용량이 저하된다는 단점이 있어 FEC가 필요한 양극재와 함께 사용되기 힘들다는 단점이 있다. 또한 낮은 평탄 전위로 인해 나트륨 도금(Na metal plating) 현상이 발생할 수 있다는 단점이 존재한다.
- [0019] 한편, 리튬 이온 배터리에서 음극 소재로서 우수한 특성을 보이던 흑연 소재가 나트륨 이온 배터리에서는 좋은 못한 특성을 나타내어 사용되기 힘들고, 현재 흑연을 직접 사용하는 방법은 ether 기반의 전해질을 사용하는 방법이 있으며, 기존 carbonate 기반의 전해질 하에서는 현재까지의 연구 결과에 따르면 흑연은 나트륨 이온을 거의 저장할 수 없다.
- [0020] 이에 따라 본 발명에서는 흑연의 분쇄 조건에 따른 기계적 활성화를 통하여 carbonate 기반의 전해질을 사용하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연으로서, 나트륨 이온 저장 능력이 향상된 흑연을 제공하고자 한다.
- [0021] 본 발명의 일 측면은 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연에 있어서, 상기 흑연의 NEXAFS 분석 결과, 290 내지 293 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도 IA와, 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 IB의 강도비(IB/IA)는 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연을 제공한다.
- [0022] 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연은 종래의 나트륨 이온 전지 음극소재로서 금속 활물질을 사용하는 경우에 비하여, 금속 기반의 활물질 사용없이도 가격면에서 우위에 있는 탄소 소재만을 사용함에도 불구하고 현저히 우수한 나트륨 이온의 충방전 용량을 나타낼 수 있는 특징이 있다. 종래에는 금속 기반의 활물질에 탄소를 혼합하여 분쇄하는 과정이 공지되어 있기는 하나, 이는 금속 화합물과 탄소와의 복합체를 형성시키는, 본 발명과는 전혀 다른 메커니즘을 갖는 반응이며, 이때 탄소 소재는 금속 화합물에 소량으로 코팅되는 등 단지 금속 활물질의 보호를 위하여 작용한다는 점에서 본 발명과는 구성 및 효과에서 차이가 있는 것이다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 흑연의 ex-situ XPS 분석 결과, 282.5 내지 287.5 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 0.08 내지 0.7이고, 528 내지 540 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 2 내지 5이며, 상기 강도비(ID/IC)는 상기 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 나타날 수 있다.
- [0024] 다른 구현예에 따르면, 상기 흑연의 ex-situ XPS 분석 결과, 282.5 내지 287.5 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 0.08 내지 0.7이고, 528 내지 540 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와, 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 2 내지 5이며, 상기 강도비(ID/IC)는 상기 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 나타나며; 상기 흑연의 XPS 분석 결과, 0의 농도가 9 내지 15 원자%이며; 상기 흑연의 라만 분광분석 결과, 1280 내지 1400 cm^{-1} 및 1560 내지 1650 cm^{-1} 에서 두 개의 비정질 피크를 보이며; 상기 흑연의 BET 비표면적은 250 내지 350 m^2/g 일 수 있다.
- [0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 흑연의 XPS 분석 결과, Zr의 농도가 0.01 내지 0.4 원자%이고; 상기 흑연의 X-선 회절 분석 결과, 2θ 값 29 내지 31° 범위에서 유효피크를 보일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연은 불밀에 의한 분쇄 과정을 통하여, 불밀의 불 소재가 일부 함유됨을 확인하였다. 상기 불 소재는 지르코니아 외에도 알루미늄불, 질화규소불 등의 통상적으로 불밀 공정에서 사용되는 불 소재가 모두 포함될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 흑연을 포함하는 나트륨 이온 전지용 음극소재에 관한 것이다.

- [0028] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 나트륨 이온 전지에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지용 음극소재를 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 측면은 흑연을 기계적으로 분쇄하는 단계를 포함하는 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 흑연은 천연 흑연 또는 인조 흑연 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 천연 흑연을 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 분쇄에 사용되는 장치로는 볼밀(ball mill), 비드 밀(beads mill), 어트리션 밀(attrition mill), 아펙스 밀(apex mill), 슈퍼 밀(super mill), 유성형 볼밀(planetary ball mill) 및 바스켓 밀(basket mill)을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 볼밀 장치를 이용하여 볼-밀링을 수행할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분쇄에 사용되는 볼밀 방식은, 중공 형태의 용기 내부에 흑연 입자와 함께 분쇄를 위한 구형의 볼 또는 유사 형태의 볼을 혼합하여 자전 혹은 공전시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분쇄는 100 내지 800 rpm, 바람직하게는 200 내지 600 rpm, 더욱 바람직하게는 350 내지 450 rpm 및 1 내지 30 시간, 바람직하게는 4 내지 20 시간, 더욱 바람직하게는 10 내지 14 시간 조건으로 수행될 수 있다. 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용될 시 더욱 바람직한 분쇄 속도(350 내지 450 rpm) 및 시간 범위(10 내지 14 시간)를 벗어날 경우에는 방전 용량이 현저히 감소함을 확인하였다.
- [0035] 본 발명에 따른 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법에서는 흑연의 분쇄 속도 및 시간에 따라 나트륨 이온 저장 능력이 변화를 나타냄을 확인하였다.
- [0036] 일반적으로, 볼밀 시간에 따라 입자가 분쇄되어 비표면적이 증가하다가 입자가 더 이상 분쇄되지 않는 시점에서 입자의 비표면적도 더 이상 증가하지 않고 멈출 것으로 예측되는 데 반해, 도 7의 볼밀 시간에 따른 비표면적 변화 그래프를 통해 확인할 수 있듯이, 분쇄 속도를 300 내지 500 rpm으로 고정한 상태에서, 활성화 초기인 1 내지 6 시간(phase 1) 동안은 흑연 입자의 크기가 줄어드는 분쇄 공정이 주를 이루며 이 시기 동안 흑연의 표면적이 크게 증가하였고, 특이하게도, 활성화 7 내지 20 시간(phase 2) 동안은 흑연 입자의 무질서도 및 결함(defect)이 크게 증가하며 표면적의 경우 공정 시간이 증가함에 따라 오히려 감소함을 확인할 수 있다. 또한 흑연 층(layer) 사이의 간격이 증가하고 무질서도가 증가함에 따라 본래 흑연은 불가능하던 나트륨 이온의 저장 가능해짐을 확인하였다.
- [0037] 이러한 흑연의 무질서도 증가는 나트륨 이온 저장 능력에 큰 영향을 미치는데, 도 8에 나타난 4 시간(phase 1) 및 12 시간(phase 2) 동안 볼-밀링된 흑연 입자의 근단 X-선 흡수의 미세구조 분광분석(NEXAFS) 결과를 참조하면, Carbon k-edge 그래프에서 12 시간일 때만 명백한 C=O 결합의 변화가 가역적으로 발생하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 이러한 C=O 결합을 포함하는 화학 반응을 통하여 나트륨 이온 저장 능력이 발휘되는 것으로 확인하였다.
- [0038] 이 기간이 지나 활성화 20 시간을 초과(phase 3)하게 되면 더 이상의 분쇄 효과는 없어지며(해당 볼 크기에 따라 분쇄될 수 있는 최소 입자 크기를 달성할 수 있고, 볼 크기가 작을수록 최대 분쇄 효과는 커짐), 볼밀 용기가 고온의 온도일 경우 일부 무질서도가 감소하며 분쇄된 입자끼리 뭉침 현상이 발생함으로써 표면적이 현저히 감소함을 확인하였다.
- [0039] 상기 phase 1 내지 3에 의해 생성된 입자의 경우 나트륨 이온을 저장하는 주요 메커니즘이 다른데, phase 1의 경우 큰 표면적에 의한 표면 반응을 통해 주로 나트륨 이온이 저장되고, phase 2 부터는 표면적이 감소함에 따라 표면 반응은 감소하고 무질서도, 결함(defect), 층간 삽입(intercalation) 등의 반응을 통해 나트륨 이온을 저장할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 가장 바람직한 구현예에 따른 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연은 NEXAFS 분석 결과, 290 내지 293 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서 상기 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도 IA와 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 IB의 강도비(IB/IA)는 3 내지 5이다.

- [0041] 또한, 이때 상기 흑연의 ex-situ XPS 분석 결과, 282.5 내지 287.5 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 0.08 내지 0.7이고, 528 내지 540 eV 범위에서 형성되는 유효피크에 있어서, 상기 흑연의 고유 피크의 강도 IC와 상기 흑연의 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도 ID의 강도비(ID/IC)는 2 내지 5이며, 상기 강도비(ID/IC)는 상기 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 나타난다.
- [0042] 또한, 이때 상기 흑연의 XPS 분석 결과, 0의 농도가 9 내지 15 원자%이며; 상기 흑연의 라만 분광분석 결과, 1280 내지 1400 cm^{-1} 및 1560 내지 1650 cm^{-1} 에서 두 개의 비정질 피크를 보이며; 상기 흑연의 BET 비표면적은 250 내지 350 m^2/g 인 것을 특징으로 한다.
- [0043] 이러한 나트륨 이온 전지의 음극소재용 흑연은 본 발명에 따른 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법에 의해서만 제조될 수 있음을 확인하였는데, 특히 상술한 바와 같은, 종래에 공지된 금속 기반의 활물질에 탄소를 혼합하여 분쇄하는 과정을 통하여 형성된 복합체에서는 본 발명에서 수행한 NEXAFS 분석, ex-situ XPS 분석, XPS 분석, 라만 분광분석, BET 비표면적 분석을 동일하게 수행하더라도 본 발명의 미세물성과는 전혀 상이한 미세물성을 나타냄을 확인하였다.
- [0044] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 흑연의 나트륨 이온 저장 능력 활성화 방법에 있어서, 다양한 종류의 흑연에 대해 분쇄 장치 및 분쇄 조건을 변화시켜 흑연 입자를 분쇄하고, 상기 분쇄된 흑연 입자를 나트륨 이차전지의 음극에 적용하여, 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 1 내지 300 회 충·방전을 실시한 후 각 충·방전 횟수마다 고해상도투과전자현미경(HRTEM)을 통하여 흑연 입자의 구조를 관찰하였다.
- [0045] 그 결과, (i) 흑연은 천연 흑연이고, (ii) 분쇄는 볼밀 장치를 사용하여 수행되며, (iii) 볼밀의 회전 속도는 390 내지 410 rpm이며, (iv) 볼밀의 수행 시간은 11 내지 13 시간인 조건을 모두 만족하였을 때 특이하게도, 1 내지 300 회의 모든 충·방전 횟수에서 관찰한 흑연 입자의 구조는 AA 적층 구조만을 나타내어, AB 적층 구조와 혼합되어 존재하는 경우에 비하여 나트륨 이온의 확산속도가 현저히 우수함을 확인하였다.
- [0046] 다만 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 1 내지 300 회의 모든 충·방전 횟수에서 관찰한 흑연 입자의 구조는 AA 적층 구조뿐만 아니라, AB 적층 구조를 함께 나타내어, 나트륨 이온의 확산속도가 AA 적층 구조만을 나타내는 경우에 비하여 현저히 저하됨을 확인하였다. 이와 같은 성능의 차이는 위 가장 바람직한 구현예에 열거한 물성들이 모두 충족되는지 여부에 기인한다는 점을 또한 본 발명에서 확인하였다.
- [0047] 이하에서 상기 AA 적층 구조 및 AB 적층 구조에 대하여 도 6을 참고하여 구체적으로 설명한다.
- [0048] 흑연은 탄소원자의 이차원 구조체인 그래핀의 적층체로서, 그래핀의 적층 규칙에 따라 종류가 결정되는데, 도 6a와 같이 그래핀의 적층 규칙이 ABAB..인 것을 AB 흑연(Bernal graphite), 도 6b와 같이 AAAA..인 것을 AA 흑연이라 정의한다. 특히, AA 적층 구조를 갖는 AA 흑연은 결정학적 측면에서는 가능하나, AA 적층이 에너지적으로 불안정하여 자연적으로는 존재할 수 없고, 다만 AB 적층 흑연에 Li 등의 원소가 강제 삽입(intercalation)될 경우에 AA 흑연을 얻을 수 있다.
- [0049] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.
- [0050] **실시예 1 내지 6**
- [0051] 천연 흑연을 볼밀 장치에 투입하고 400 rpm의 속도로 각각 1, 4, 8, 12, 16 및 24 시간 동안 볼-밀링을 수행하여 흑연 입자를 제조하였고, 상기 분쇄 시간에 따라 각각 실시예 1 내지 6으로 하였다.
- [0052] **비교예 1**
- [0053] 천연 흑연을 분쇄하지 않고 사용하였다.
- [0054] 도 1은 본 발명의 실시예 2 내지 6으로부터 볼-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 볼-밀링되기 전의 흑연을 나트

를 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 방전 용량 그래프이다[비교예 1: PG, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 5: 16h, 실시예 6: 24h]. 방전 용량 측정 시 나트륨 이온 전지는 carbonate 기반의 전해질을 사용하였다.

- [0055] 도 1을 참조하면, 불-밀링 시간에 따라 방전 용량의 변화가 있음을 확인할 수 있으며, 불-밀링 시간이 12 시간 일 경우 가장 높은 방전 용량을 나타내으며, 12 시간 이후 16 시간 및 24 시간 경과시에는 방전용량이 약간씩 감소하는 경향을 보임을 확인할 수 있다.
- [0056] 도 2는 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자를 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 고율특성에서의 수명특성 그래프이다. 수명특성 확인 시 나트륨 이온 전지는 carbonate 기반의 전해질을 사용하였다.
- [0057] 도 2를 참조하면, 12 시간 동안 불-밀링되어 활성화된 흑연 입자가 음극소재로 적용된 나트륨 이온 전지의 수명 특성은 매우 우수함을 확인할 수 있다.
- [0058] 도 3은 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자를 나트륨 이온 전지의 음극소재로 적용할 경우의 율특성 그래프이다. 율특성 확인 시 나트륨 이온 전지는 carbonate 기반의 전해질을 사용하였다.
- [0059] 도 3을 참조하면, 12 시간 동안 불-밀링되어 활성화된 흑연 입자가 음극소재로 적용된 나트륨 이온 전지의 출력 특성은 매우 우수함을 확인할 수 있다.
- [0060] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 4 및 6로부터 불-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 불-밀링되기 전의 흑연의 X-선 회절특성(XRD) 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].
- [0061] 도 4를 참조하면, 불-밀링 시간이 증가함에 따라 무질서도가 증가함을 확인할 수 있고, 특히 실시예 3 내지 6의 경우 2θ 값 29 내지 31° 범위에서 유효피크를 나타내어 ZrO_2 가 함유됨을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3로부터 불-밀링된 흑연 입자 및 비교예 1의 불-밀링되기 전의 흑연의 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다[비교예 1: PG, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h].
- [0063] 도 5를 참조하면, 불-밀링 시간이 증가함에 따라 흑연 입자의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0064] 도 7은 본 발명의 실시예 4로부터 불-밀링된 흑연 입자의 불-밀링 시간에 따른 BET 비표면적의 변화를 나타낸 그래프이다[불-밀링 속도: 300 내지 500 rpm].
- [0065] 상술한 바와 같이, 일반적으로, 불밀 시간에 따라 입자가 분쇄되어 비표면적이 증가하다가 입자가 더 이상 분쇄되지 않는 시점에서 입자의 비표면적도 더 이상 증가하지 않고 멈출 것으로 예측되는 데 반해, 도 7의 불밀 시간에 따른 비표면적 변화 그래프를 통해 확인할 수 있듯이, 분쇄 속도를 300 내지 500 rpm으로 고정된 상태에서, 활성화 초기인 1 내지 6 시간(phase 1) 동안은 흑연 입자의 크기가 줄어드는 분쇄 공정이 주를 이루며 이 시기 동안 흑연의 표면적이 크게 증가하였고, 특이하게도, 활성화 7 내지 20 시간(phase 2) 동안은 흑연 입자의 응집(aggregation) 반응 위주로 발생하여 무질서도 및 결함(defect)이 크게 증가하며 표면적의 경우 공정 시간이 증가함에 따라 오히려 감소함을 확인할 수 있다. 또한 흑연 층(layer) 사이의 간격이 증가하고 무질서도가 증가함에 따라 본래 흑연은 불가능하던 나트륨 이온의 저장에 가능해짐을 확인하였다.
- [0066] 도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 4 시간(실시예 2) 및 12 시간(실시예 4) 동안 불-밀링된 흑연 입자의 (a) 근단 X-선 흡수의 미세구조 분광분석(NEXAFS) 결과 그래프 및 (b) 나트륨 이온 삽입-탈착 그래프이다[불-밀링 속도: 300 내지 500 rpm].
- [0067] 상술한 바와 같이, 도 8에 나타난 4 시간 (phase 1) 및 12 시간 (phase 2) 동안 불-밀링된 흑연 입자의 근단 X-선 흡수의 미세구조 분광분석(NEXAFS) 결과를 참조하면, Carbon k-edge 그래프에서 290 내지 293 eV 범위에서

형성되는 유효피크($C=O$ 결합)는, 흑연의 나트륨 이온 방전시 발생하는 피크 강도와 나트륨 이온 충전시 발생하는 피크 강도의 겹 차이가 약 3 배 이상 발생됨을 통하여, 4 시간일 때에 비하여 12 시간일 때 명백한 $C=O$ 결합의 변화가 가역적으로 발생하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 이러한 $C=O$ 결합을 포함하는 화학 반응을 통하여 나트륨 이온 저장 능력이 발휘되는 것으로 확인하였다.

[0068] 도 9는 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1의 흑연 입자의 나트륨 이온 충·방전에 따른 ex-situ X-선 광전자(XPS) 그래프이다[실시예 4: Milled Graphite, 비교예 1: Pristine Graphite/회색 solid 라인: 충·방전이 수행되지 않은 고유 흑연 입자, 색깔 solid 라인: 충전, 색깔 dot 라인: 방전]. 충·방전 용량 측정시 나트륨 이온 전지는 carbonate 기반의 전해질을 사용하였다.

[0069] 도 9를 참조하면, C와 O 원자에 대한 피크에서 실시예 4의 흑연은 충·방전이 수행되지 않은 고유 흑연의 피크 강도와 나트륨 이온의 충전시 발생하는 피크 강도의 겹 차이가 약 2 배 이상 발생되고, 이는 흑연 입자의 내부와 표면 모두에서 발생됨을 확인할 수 있다. 그러나 비교예 1의 경우 입자의 내부로 들어갈수록 상기와 같은 겹차이는 관측되지 않았다. 이를 통하여, 실시예 4의 경우 나트륨 이온의 저장에 가능하여 충전이 수행되었고, 비교예 1의 경우 나트륨 이온의 저장이 불가능하여 충전이 수행되지 못하였음을 확인할 수 있다.

[0070] 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 6으로부터 볼-밀링된 흑연 입자의 라만 분광 분석 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].

[0071] 도 10을 참조하면, 볼-밀링 8 시간 이후부터 1280 내지 1400 cm^{-1} 및 1560 내지 1650 cm^{-1} 에서 두 개의 비정질 피크를 보여, 결정질의 흑연 입자가 본 발명에 따른 기계적 분쇄를 통하여 비정질화됨을 확인할 수 있다.

[0072] 도 11은 본 발명의 (a) 비교예 1, (b) 실시예 2 및 (c) 실시예 4로부터 볼-밀링된 흑연 입자의 X-선 광전자(XPS) 그래프이다.

[0073] 도 11을 참조하면, carbon 1s 그래프에서 c-c픽이 브로드 해지고, oxygen 작용기의 농도가 높아짐과 동시에 원소 분석에서 Zr이 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

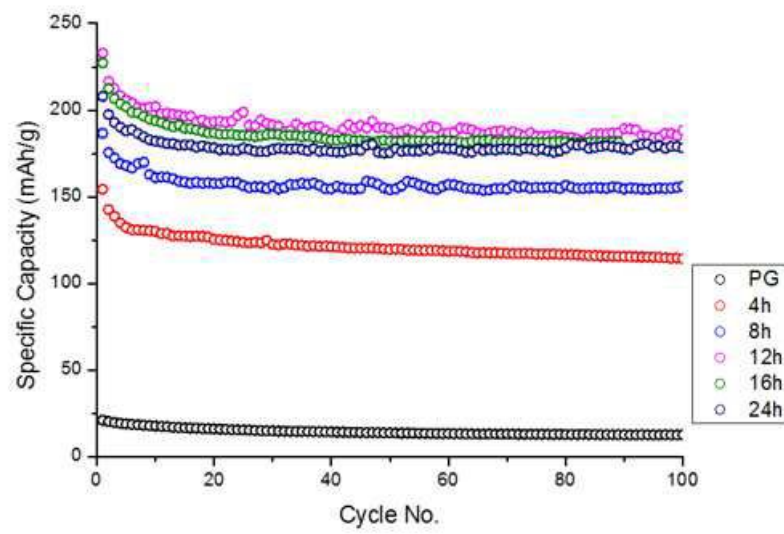
[0074] 도 12는 본 발명의 실시예 1 내지 6으로부터 볼-밀링된 흑연 입자의 X-선 회절특성(XRD) 그래프이다[비교예 1: Pristine, 실시예 1: 1h, 실시예 2: 4h, 실시예 3: 8h, 실시예 4: 12h, 실시예 6: 24h].

[0075] 도 12를 참조하면, 실시예 3 내지 6의 경우 2θ 값 29 내지 31° 범위에서 유효피크를 나타내어 ZrO_2 가 함유됨을 확인할 수 있다.

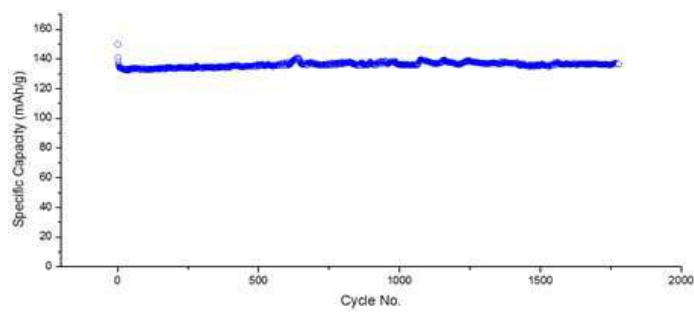
[0076] 그러므로 본 발명에 따르면, 기계적 볼밀 공정을 통해 흑연의 나트륨 이온 저장 능력을 활성화시키고, 이를 이용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지며, 특히 우수한 수명 특성 및 출력 특성을 갖는 흑연 기반 나트륨 이온 전지용 음극소재로 응용할 수 있다.

도면

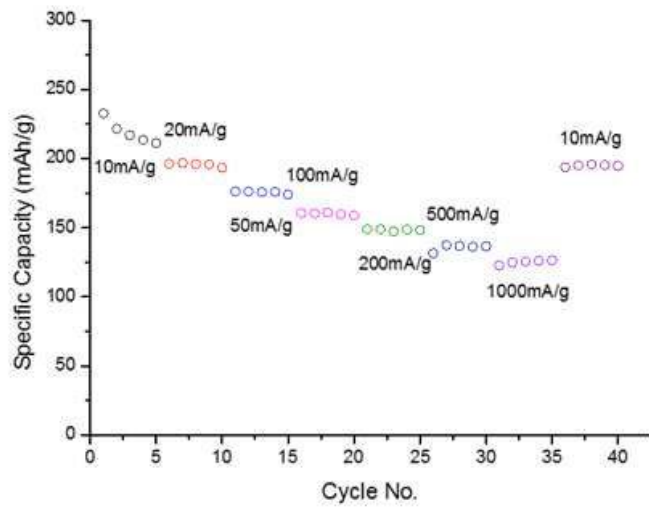
도면1



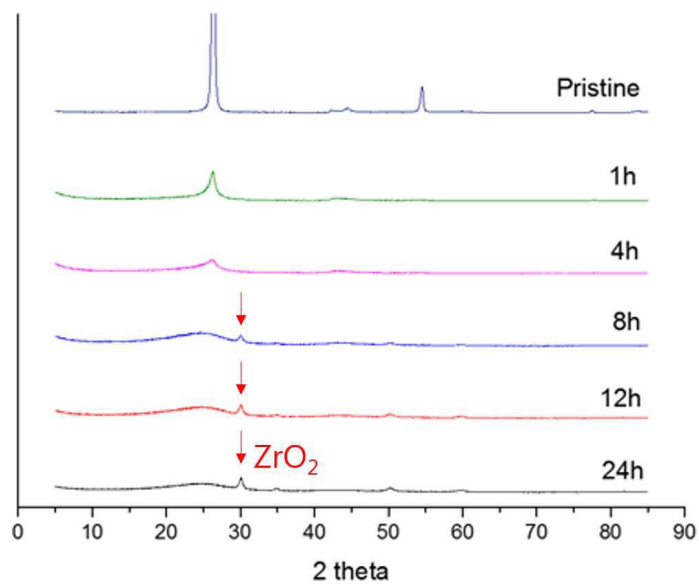
도면2



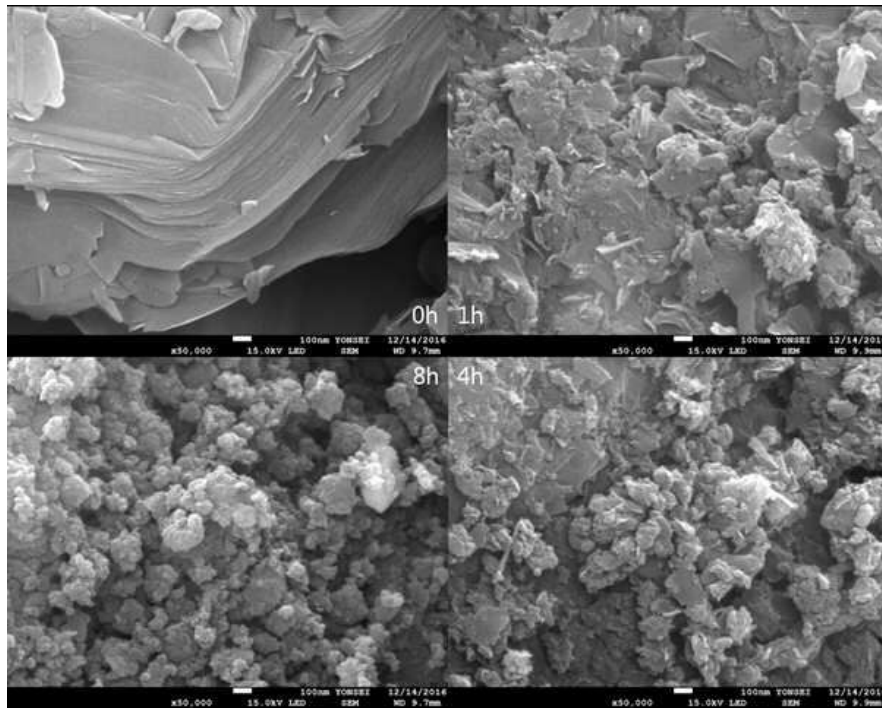
도면3



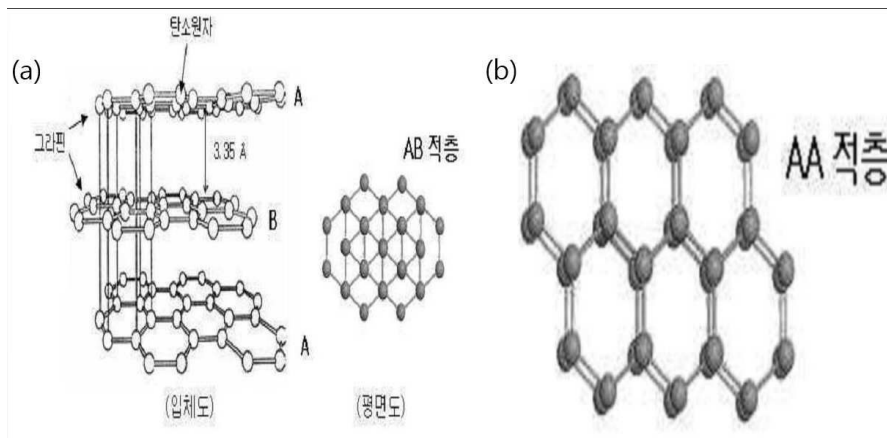
도면4



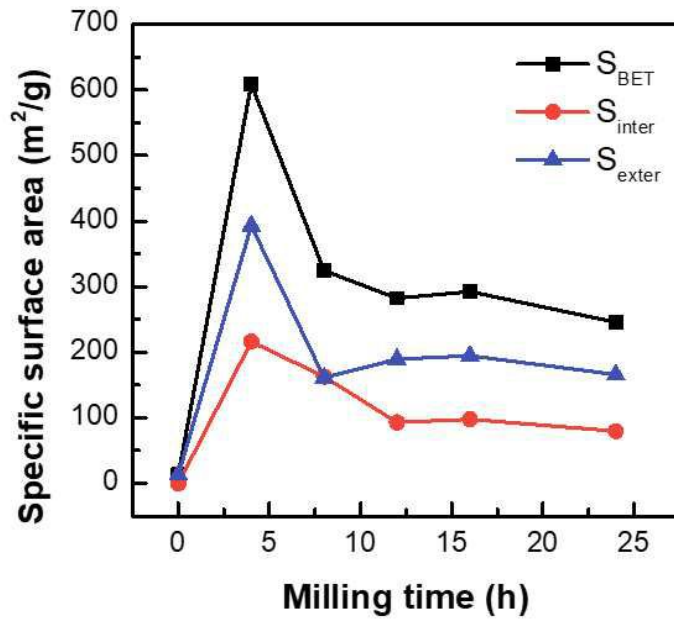
도면5



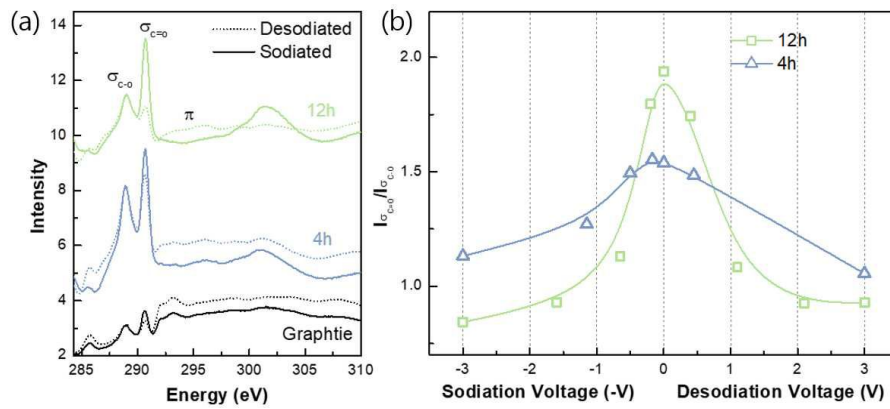
도면6



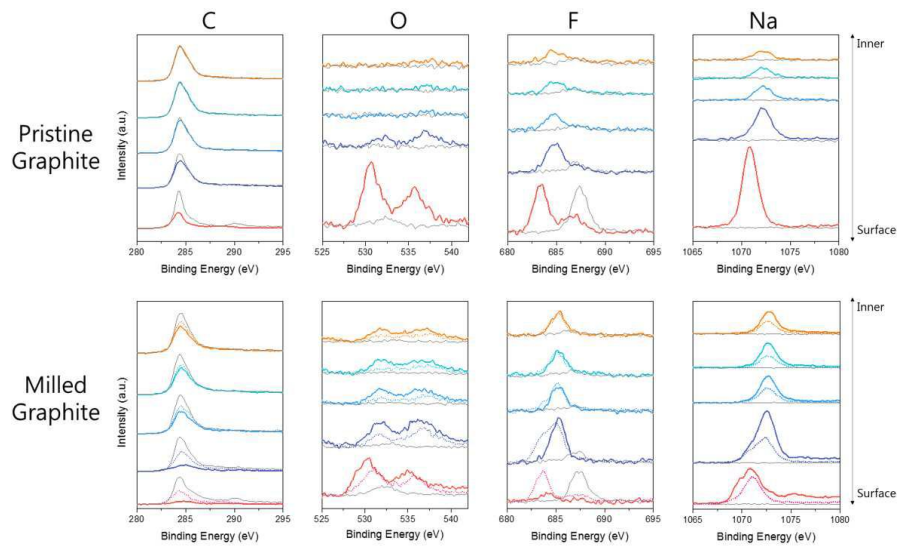
도면7



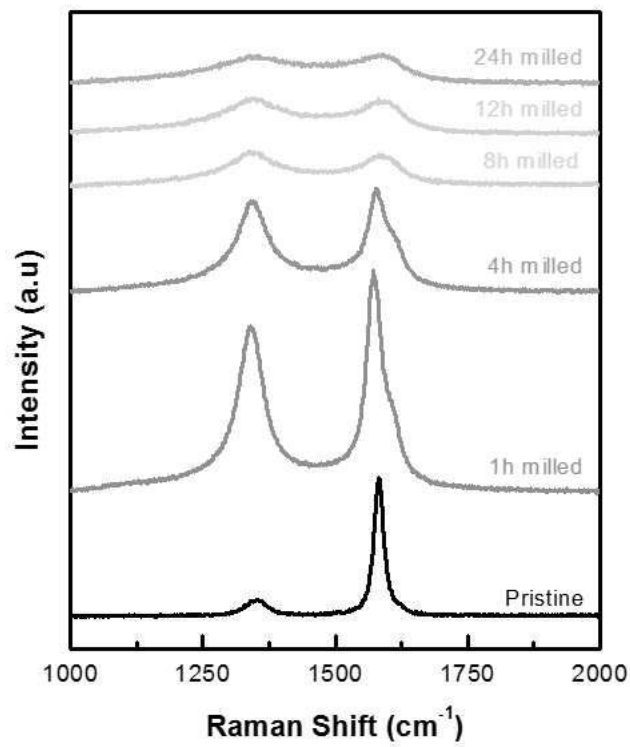
도면8



도면9



도면10



도면11

