



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월20일
(11) 등록번호 10-1960453
(24) 등록일자 2019년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)
D04H 1/728 (2012.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0141032
(22) 출원일자 2017년10월27일
심사청구일자 2017년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130117023 A*
KR1020170063540 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
손종태
대전광역시 서구 둔산로 201, 305동 507호(둔산동, 국화아파트)
신미라
전라북도 정읍시 샘골로 158, 207동 1205호(수성동, 부영2차아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 14 항

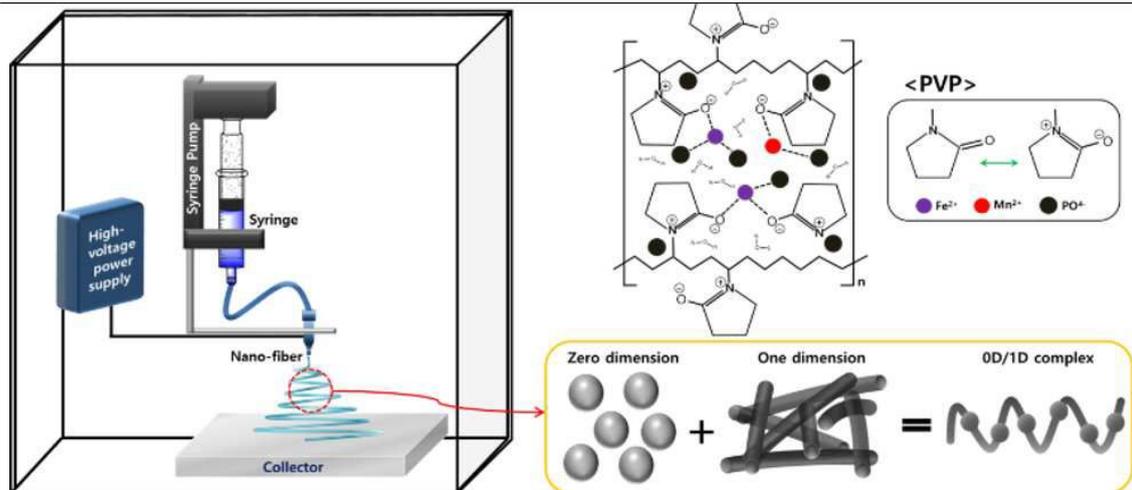
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 2차전지

(57) 요약

본 발명은 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 2차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)의 조성식에 맞추어 화학적 양론비로 정량된 원료물질과 킬레이트제를 용매에 혼합하여 점성용액을 제조하는 제1단계; 상기 점성용액을 전기 방사하여 나노섬유 전구체를 제조하는 제2단계; 상기 나노섬유 전구체를 건조하는 제3단계; 및 상기 건조된 나노섬유 전구체를 소성하는 제4단계;를 통하여, 나노섬유의 길이방향에 따라 구형 입자가 분포된 0D/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질 제조하고, 이를 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D04H 1/728 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

김경태

경기도 구리시 이문안로155번길 21, 103동 402호(수택동, 우림아파트)

(72) 발명자

신지웅

충청북도 옥천군 옥천읍 성암1길 30, 101동 509호(현대아파트)

배진주

서울특별시 금천구 독산로24나길 13, A동 304호(시흥동, 시흥아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415146432
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업전문인력역량강화
연구과제명	분산전원용 에너지저장 시스템
기 여 율	1/1
주관기관	한국교통대학교 산학협력단
연구기간	2017.03.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

조성식이 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $M = \text{Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti}$ 또는 Zr)이고, 1 차원의 나노섬유의 길이 방향을 따라 0 차원의 구형 입자가 분포된 형태를 갖는 나트륨-철-금속인산화물 나노섬유; 및
 상기 나트륨-철-금속인산화물 나노섬유의 표면에 코팅된 탄소층;을 포함하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 표면에 코팅된 탄소층의 두께가 복합 나노섬유 양극활물질 전체 직경의 50% 이하인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 나노섬유의 평균 직경은 50 내지 800 nm, 입자의 평균 직경은 0.5 내지 4 μm 인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 조성식에서 M은 Mn인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 포함하는 나트륨이온 2차전지.

청구항 6

$\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $M = \text{Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti}$ 또는 Zr)의 조성식에 맞추어 화학적 양론비로 정량된 원료물질과 킬레이트제를 용매에 혼합하여 점성용액을 제조하는 제1단계;
 상기 점성용액을 전기 방사하여 나노섬유 전구체를 제조하는 제2단계;
 상기 나노섬유 전구체를 건조하는 제3단계; 및
 상기 건조된 나노섬유 전구체를 500 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하는 제4단계;를 포함하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법으로서,
 상기 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질은 조성식이 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $M = \text{Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti}$ 또는 Zr)이고, 1 차원의 나노섬유의 길이 방향을 따라 0 차원의 구형 입자가 분포된 형태를 갖는 나트륨-철-금속인산화물 나노섬유; 및
 상기 나트륨-철-금속인산화물 나노섬유의 표면에 코팅된 탄소층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 킬레이트제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 킬레이트제의 농도를 조절하여, 그 형태를 1 차원의 나노섬유, 또는 1 차원의 나노섬유의 길이 방향을 따라 0 차원의 구형 입자가 분포된 형태로 조절하는 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 산 및 알코올을 혼합한 복합용매인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제1단계에서 제조된 점성용액의 점도는 0.1 내지 1.5 Pa·s인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 제2단계에서 전기방사는 10 내지 30 kV의 전압 및 5 내지 20 cm의 TCD(tip-to-collector distance) 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 제3단계는 대기압 또는 진공분위기에서 100℃ 이상의 온도로 12 시간 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 제4단계가 불활성 기체와 산소 중에서 선택되는 1종 이상의 기체를 포함하는 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유의 제조방법.

청구항 15

제6항에 있어서,

상기 조성식에서 M은 Mn인 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 나트륨 이온 2차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기방사법을 이용하여 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질 제조하고, 이를 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 2 차 전지는 휴대형 애플리케이션 및 여러 소비자 제품에 중요한 에너지원으로 사용되며, 자동차에 적용할 수 있는 에너지 저장 장치로서 엄청난 관심을 불러 일으켰다. 가까운 장래에 많은 전기 자동차와 확장된 범위의 전기 자동차는 대규모 리튬 이온 축전지에 의해 구동될 것이다. 비록 리튬은 지구의 지각에 널리 분포되어 있지만, 분포가 고르지 않기 때문에 풍부한 원소로 간주될 수 없다. 더욱이, 대규모 리튬 기반 에너지 저장 시스템의 사용은 불가피하게 제한될 것이다. 따라서 나트륨 이온 전지(SIB)는 친환경적이며, 비용이 저렴하며, 지구상의 지각과 해양에 풍부하게 존재하기 때문에 차세대 2차 전지시스템인 리튬 이온 전지(LIB)의 가장 유망한 대안으로 고려된다. 나트륨은 주기율표의 리튬 아래에 위치하여, 이온 전하, 전기 음성도 및 전기 화학적 반응성을 포함하여 유사한 화학적 특성을 공유한다.

[0003] 최근 많은 연구자들은 양극 재료로 층상 전이산화물과 다가음이온성 인산염을 연구하고 있다. 그들의 연구에 따르면, SIB의 인산염 양극 물질(NaMPO_4 ($M = \text{Fe}$ 등))은 전기 화학 전도성과 에너지 밀도가 낮다. 이러한 문제를 해결하기 위해 여러 연구자들이 많은 노력을 기울였다. 예를 들어, NaMPO_4 에 대한 전기적 접촉은 탄소 코팅 및 초-원자가 이온 도핑에 의해 개선될 수 있는 반면, 평균 자유 경로는 입자 크기를 감소시킴으로써 감소될 수 있다.

[0004] 한편, 나노구조에 대한 다양한 현대적 합성 방법 중 전기방사를 통한 직접 형성은 전기장이 있는 1mm 노즐을 통해 액체 제트를 밀어 나노섬유의 불침투성 직물을 만드는 기회를 제공한다. 따라서, 전기방사는 나노구조를 제조하는 쉬운 방법이다. 또한, 인산염 양극 물질에 대한 연구는 망간과 함께 표면에서 진화하기 시작한 새로운 특성을 보고했다. 탄소가 균일하게 분산된 나노섬유는 단일 모세관 전기방사를 통해 쉽게 제조되었다. 그들의 마이크로미터와 나노미터 크기 덕분에, 나노섬유는 높은 표면적을 가지고 있어 삽입/탈리 문제를 해결할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 전기 방사는 리튬 이온 확산 거리를 줄이는 좋은 방법이다. 또한 전기 화학적 전도도를 향상시킬 것으로 기대된다.

[0005] 따라서, 본 발명자는 전기방사법을 이용하여 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질 제조하면, 이를 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Lee, Kyu Tae, et al. Chemistry of Materials 23.16 (2011): 3593-3600.
 (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2. Chung, Sung-Yoon, Jason T. Bloking, and Yet-Ming Chiang. Nature materials 1.2 (2002): 123-128.
 (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3. Weihai, Li, et al. Science China Materials 59.4 (2016): 287-321.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 전기방사법을 이용하여 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질 제조하고, 이를

채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질로서, 조성식이 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)인 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태를 갖고, 그 표면이 탄소층으로 코팅된 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 제공한다.
- [0009] 상기 표면에 코팅된 탄소층의 두께가 복합 나노섬유 양극활물질 전체 직경의 50% 이하일 수 있다.
- [0010] 상기 나노섬유의 평균 직경은 50 내지 400 nm, 구형 입자의 평균 직경은 0.5 내지 4 μm 일 수 있다.
- [0011] 상기 조성식에서 M은 Mn일 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 포함하는 나트륨 이온 2차전지를 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)의 조성식에 맞추어 화학적 양론비로 정량된 원료물질과 킬레이트제를 용매에 혼합하여 점성용액을 제조하는 제1단계; 상기 점성용액을 전기 방사하여 나노섬유 전구체를 제조하는 제2단계; 상기 나노섬유 전구체를 건조하는 제3단계; 및 상기 건조된 나노섬유 전구체를 소성하는 제4단계;를 포함하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 상기 킬레이트제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 킬레이트제의 농도를 조절하여, 그 형태를 1D 또는 OD/1D 형태로 조절할 수 있다.
- [0016] 상기 용매는 증류수, 산 및 알코올을 혼합한 복합용매일 수 있다.
- [0017] 상기 제1단계에서 제조된 점성용액의 점도는 0.1 내지 1.5 Pa · s일 수 있다.
- [0018] 상기 제2단계에서 전기방사는 10 내지 30 kV의 전압 및 5 내지 20 cm의 TCD(tip-to-collector distance) 조건에서 수행될 수 있다.
- [0019] 상기 제3단계는 대기압 또는 진공분위기에서 100℃ 이상의 온도로 12 시간 이상 수행될 수 있다.
- [0020] 상기 제4단계는 500 내지 1000 ℃에서 수행될 수 있다.
- [0021] 상기 제4단계가 불활성 기체와 산소 중에서 선택되는 1종 이상의 기체를 포함하는 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 조성식에서 M은 Mn일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 전기방사법을 이용하여 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질 제조하고, 이를 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예로부터 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유가 제조되는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 X-선 회절분석(XRD) 결과 그래프이다.

도 3은 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 X-선 회절분석 결과를 기반으로 한 격자 파라미터를 나타낸 표이다.

도 4는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 원소 분포도(mapping) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 원자력 현미경(AFM) 이미지이다.

도 7은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 열중량 분석(TG-DTA) 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 양극활물질 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유 양극활물질의 복합 저항 분석(AC impedance) 결과 그래프이다.

도 9는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 양극활물질 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유 양극활물질의 초기 충방전 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0026] 본 발명은 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질로서, 조성식이 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)인 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태를 갖고, 그 표면이 탄소층으로 코팅된 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 제공한다. 상기와 같은 형태를 갖춤으로써, 높은 표면적을 갖고 이온 확산 경로가 감소하여 나트륨 이온의 삽입/탈리가 용이한 효과가 있다.
- [0027] 상기 표면에 코팅된 탄소층의 두께가 복합 나노섬유 양극활물질 전체 직경의 50% 이하일 수 있다. 상기 탄소층은 올리빈계열 물질의 단점인 낮은 작동 전압 및 느린 이온 전도도 문제를 해결하는데 효과적이다.
- [0028] 상기 나노섬유의 평균 직경은 50 내지 400 nm, 바람직하게는 150 내지 200 nm, 구형 입자의 평균 직경은 0.5 내지 4 μm , 바람직하게는 1 내지 2 μm 일 수 있다.
- [0029] 상기 조성식에서 M은 Mn일 수 있으며, Mn일 경우에는 다른 종류의 금속을 사용하는 경우에 비하여 현저히 우수한 전기화학적 특성을 갖는 것을 확인하였다.
- [0030] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지를 제공할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 양극활물질 제조방법은 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)의 조성식에 맞추어 화학적 양론비로 정량된 원료물질과 킬레이트제를 용매에 혼합하여 점성용액을 제조하는 제1단계; 상기 점성용액을 전기 방사하여 나노섬유 전구체를 제조하는 제2단계; 상기 나노섬유 전구체를 건조하는 제3단계; 및 상기 건조된 나노섬유 전구체를 소성하는 제4단계;를 포함한다.
- [0032] 우선 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)의 조성식에 맞추어 화학적 양론비로 정량된 원료물질과 킬레이트제의 양을 조절된 용매에 각각 혼합하여 점성용액을 제조한다(제1단계).
- [0033] 상기 제1단계는 전기방사를 적용할 수 있도록 원료물질의 정량과 킬레이트제의 양을 다르게 한 용매를 혼합하여

점성용액을 제조하는 단계이다.

- [0034] 원료물질은 졸-겔법에 의하여 조성식의 물질을 생성할 수 있는 물질들이며, Na염, Fe염, 첨가되는 금속(M)의 염 및 인산염을 이용한다. 첨가되는 금속(M)은 Fe과 치환되는 물질이며, 첨가량(X)이 0 내지 1의 값을 가진다.
- [0035] 상기 킬레이트제는 양극활물질의 형태조절 및 점성용액의 점도를 조절하는 점도 조절제의 역할을 하며, 그 양을 조절하여 1D 또는 OD/1D 형태로 조절하거나 점성용액의 점도가 전기방사에 적합하도록 0.1 내지 1.5 Pa·s, 바람직하게는 0.7 내지 1.0 Pa·s의 범위로 조절한다.
- [0036] 나아가 본 발명의 킬레이트제는 점도를 조절하는 역할과 함께 소성단계에서 탄소를 공급하는 역할을 할 수 있도록 고분자 유기물질인 것이 좋고, 구체적으로 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리3-4에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 용매는 증류수, 알코올 및 산으로 구성된 복합용매를 이용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 다음으로, 제1단계에서 제조된 점성용액을 전기방사하여 나노섬유 전구체를 제조한다(제2단계).
- [0039] 전기 방사는 고압 전기방사기를 이용하여, SUS를 콜렉터로 사용하고, 10 내지 30kV, 바람직하게는 15 내지 25 kV의 전압 및 5 내지 20 cm의 TCD(tip-to-collector distance) 조건에서 수행될 수 있다.
- [0040] 다음으로, 제2단계에서 제조된 나노섬유 전구체를 건조한다(제3단계).
- [0041] 제3단계는 나노섬유 전구체에 포함된 유기물과 불순물을 제거하는 단계로서, 진공오븐 또는 대기압 상태의 오븐에서 100 ℃로 12 시간 이상 건조하여 수행될 수 있다.
- [0042] 마지막으로 제3단계에서 건조된 나노섬유 전구체를 불활성 기체와 산소 중에서 선택되는 1종 이상의 기체를 포함하는 가스 분위기 조건으로, 500 내지 1000 ℃, 바람직하게는 700 내지 900 ℃에서 소성하여 조성식이 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, M = Mn, Ni, Co, V, Cr, Cu, Ti, Zr)인 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태를 갖고, 그 표면이 탄소층으로 코팅된 것을 특징으로 하는 나트륨-철-금속인산화물-탄소 복합 나노섬유 양극활물질을 제조한다(제4단계).
- [0043] 상기 제4단계는 전구체 물질이 실질적으로 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 상을 형성하는 단계이며, 동시에 킬레이트제에 의해 나노섬유 길이 방향에 따라 구형 입자가 형성되고, 킬레이트제의 탄소가 나노섬유 표면에 코팅되어 표면에 탄소층을 형성하는 단계이다.
- [0044] 소성단계에서 나노섬유의 표면에 코팅된 탄소층의 두께는 나노섬유 직경의 50% 이하이다.
- [0045] 상기 조성식에서 M은 Mn일 수 있으며, Mn일 경우에는 다른 종류의 금속을 사용하는 경우에 비하여 현저히 우수한 전기화학적 특성을 갖는 것을 확인하였다.
- [0046] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.
- [0047] **실시예: OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 제조**
- [0048] 원료물질로 질산나트륨(NaNO_3), 질산 제2철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 질산 제2망간 4수화물($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 인산 2수소 안모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)를 이용하고, 킬레이트제로 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 이용하였다.
- [0049] 원료물질과 킬레이트제(2.0 내지 3.0 g)를 화학적 양론에 맞추어 혼합하고, 증류수와 질산 및 메탄올을 혼합한 복합용매를 이용하여 점도가 0.7 내지 1.0 Pa·s인 점성용액을 제조하였다. 상기 제조된 점성용액을 15 내지 25 kV의 전압 및 15 cm의 TCD(tip-to-collector distance) 조건에서 전기방사하여 나노섬유 전구체를 수득한 후, 진공 오븐에서 100 ℃로 약 12 시간 동안 건조시켰다. 마지막으로, 건조된 나노섬유 전구체를 아르곤 분위기에 서 800 ℃로 5 시간 동안 소성하여, $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 조성식을 갖는 나노섬유 표면에 탄소층이 코팅되고, OD/1D

형태를 갖는 복합 나노섬유를 제조하였다.

[0050] **비교예: 1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 나노섬유의 제조**

[0051] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 킬레이트제를 혼합하지 않은 원료물질 및 복합용매로 제조된 용액을 전기방사하고, 건조 및 소성하여 NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 조성식을 갖고, 1D 형태를 갖는 나노섬유를 제조하였다.

[0052] 도 1은 본 발명의 실시예로부터 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유가 제조되는 과정을 나타낸 모식도이다.

[0053] 도 1을 통하여 본 발명에 따른 복합 나노섬유가 OD/1D 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 2는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유의 X-선 회절분석(XRD) 결과 그래프이고, 도 3은 (a) 비교예로부터 제조된 1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유의 X-선 회절분석 결과를 기반으로 한 격자 파라미터를 나타낸 표이다. x-선 회절분석은 Cu-Kα 파장(λ=1.5406 Å)을 이용하여 2θ= 10° ~70°의 범위에서 Siemens D-5000 회절계를 사용하여 분석하였다.

[0055] 도 2 및 3을 참조하면, 본 발명의 실시예로부터 제조된 OD/1D 복합 나노섬유는 공간군(space group)이 Pnma 또는 Pnmb에 속하는 사방정계(orthorombic) 구조를 가지고, PVP의 양에 의한 구조의 변화가 관측되지 않으며, 모두 동일한 올리빈 계열의 복합금속산화물임을 확인할 수 있다.

[0056] 도 4는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.

[0057] 도 4를 참조하면, 비교예로부터 제조된 나노섬유는 소성 후 평균 직경이 500 내지 600 nm 범위이고, 매끈한 표면을 갖는 균일한 형태의 일반적인 1D의 구조를 이루는 것을 확인할 수 있고, 실시예로부터 제조된 복합 나노섬유는 소성 후 평균 직경이 140 내지 200 nm 범위이고, 나노섬유의 중심부마다 직경이 1 내지 2 μm인 구형 입자가 균일하게 분포된 OD/1D의 구조를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 또한, 킬레이트 제로서의 PVP의 비율은 소성 공정 중에 섬유의 형태 및 미세 구조를 결정하는 데 중요한 역할을 한 것으로, 구형 입자는 킬레이트 시약 중합체 (PVP)의 영향으로 형성된 것으로 판단된다. FE-SEM 분석 결과를 통하여, 복합 나노섬유의 높은 표면적은 Na 이온들이 삽입/탈리를 용이하게 할 수 있는 짧은 확산 경로를 유도할 수 있음을 나타내며, 이는 복합 나노섬유의 전기화학적 성능에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

[0059] 도 5는 본 발명의 실시예로부터 제조된 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유의 원소 분포도(mapping) 이미지이다.

[0060] 도 5를 참조하면, 실시예의 복합 나노섬유에서 Na, Fe, Mn, P, O, 및 C 원소가 균일하게 분포됨을 확인할 수 있다. 또한, 탄소가 복합 나노섬유 표면에 코팅되어 있음을 확인할 수 있고, 800 °C에서 소성 시 PVP의 분해로 인하여 섬유의 직경이 작아졌음을 확인할 수 있다. 이러한 특이한 구조로 인하여 본 발명에 따른 복합 나노섬유는 높은 탭밀도(tap density)를 보일 것으로 판단된다.

[0061] 도 6은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D NaFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ 복합 나노섬유의 원자력 현미경(AFM) 이미지이다.

[0062] 도 6을 참조하면, 비교예의 나노섬유에 비하여 실시예의 복합 나노섬유는 훨씬 거칠고, 직경은 약간 줄어든 것을 확인할 수 있다. 실시예의 복합 나노섬유는 비교예의 나노섬유가 3.339 nm인 데 반해, 5.595 nm의 거칠기 값을

을 갖는 것으로 관측되었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 복합 나노섬유의 높은 표면적은 이온의 확산 경로 길이가 짧아져, Na 이온의 삽입/탈리가 용이하다는 것을 나타낸다.

[0063] 도 7은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유의 열중량 분석(TG-DTA) 결과 그래프이다.

[0064] 도 7을 참조하면, 비교예와 실시예 각각 카본 비율이 32.21% 및 16.01%를 나타내는 것으로 보아 비정질 탄소가 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 도 8은 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 양극활물질 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유 양극활물질의 복합 저항 분석(AC impedance) 결과 그래프이다.

[0066] 도 8을 참조하면, 비교예의 나노섬유 및 실시예의 복합 나노섬유 전극의 R_{ct} 값이 각각 422 Ω 및 110 Ω 임을 보여준다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 복합 나노섬유는 비정상적으로 변형된 형태 및 구조로 인하여, Na 이온의 삽입/탈리 동안 계면 저항이 현저히 감소한다는 것을 나타낸다.

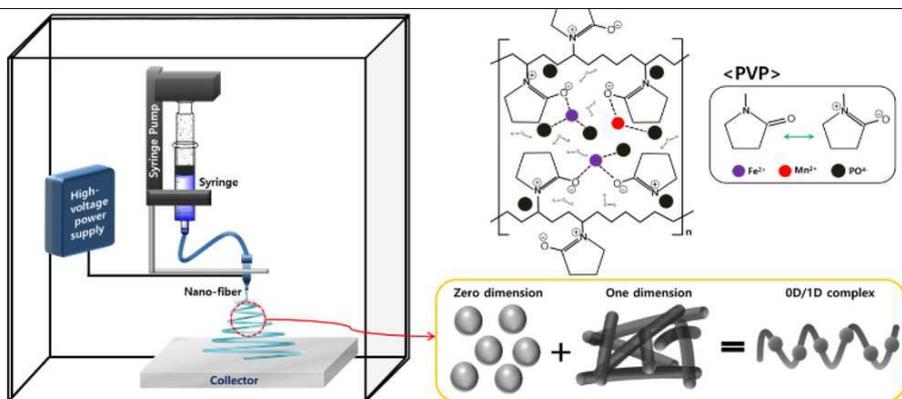
[0067] 도 9는 본 발명의 (a) 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 양극활물질 및 (b) 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유 양극활물질의 초기 충전 전 결과 그래프이다. 해당 측정은 2.0 내지 4.5 V 범위에서 실시되었고, 가해진 전류량은 7.6 mA g^{-1} 로 본 측정에서 0.05 C에 해당한다.

[0068] 도 9를 참조하면, 실시예로부터 제조된 OD/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 복합 나노섬유 양극활물질의 쿨롱 효율이 약 89.65%로, 비교예로부터 제조된 1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ 나노섬유 양극활물질보다 높게 나타났고, 초기 방전 용량은 모두 약 26 mAh/g 부근을 나타내었다.

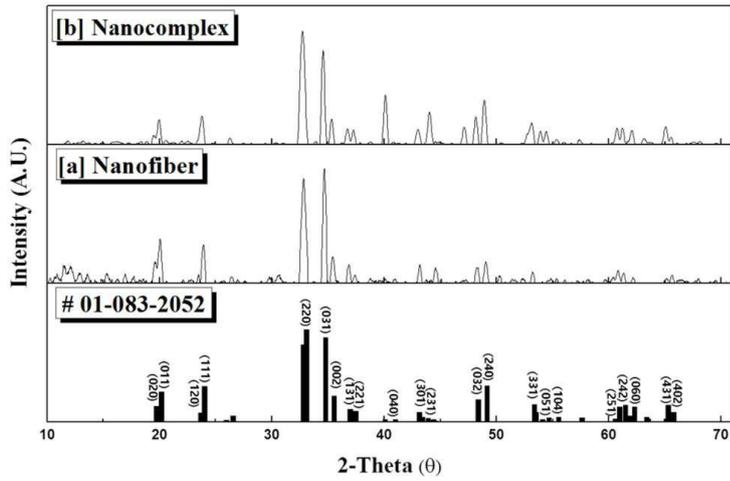
[0069] 그러므로, 본 발명에 따르면, 나노섬유의 길이 방향을 따라 구형 입자가 분포된 OD/1D 형태의 나트륨-철-금속인산화물-탄소 양극활물질을 제공할 수 있으며, 이를 채용하여 탭밀도가 높고 출력 특성이 향상된 나트륨 이온 2차전지로 응용할 수 있다.

도면

도면1



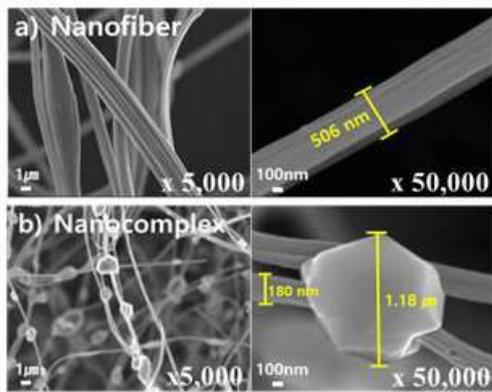
도면2



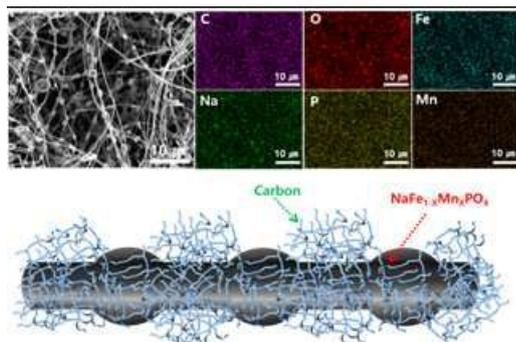
도면3

	Lattice parameter			Cell volume (Å ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Nanofiber	6.8631 (±0.0003)	8.9922 (±0.0007)	5.0490 (±0.0005)	311.53 (±0.01)
Nanocomplex	6.8611 (±0.0004)	8.9871 (±0.0002)	5.0452 (±0.0003)	311.08 (±0.02)

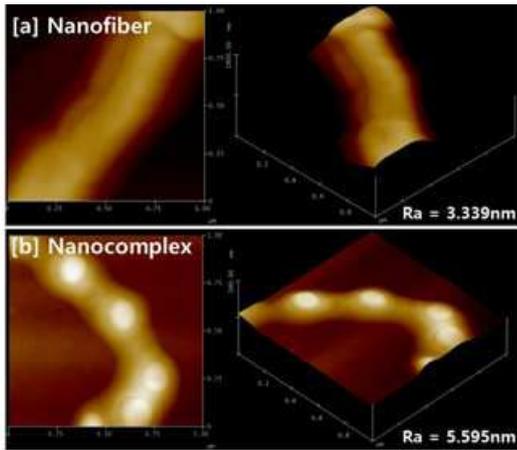
도면4



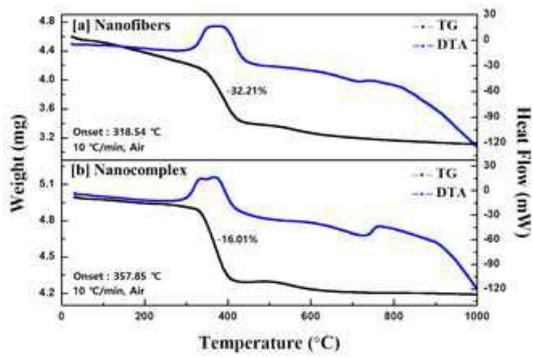
도면5



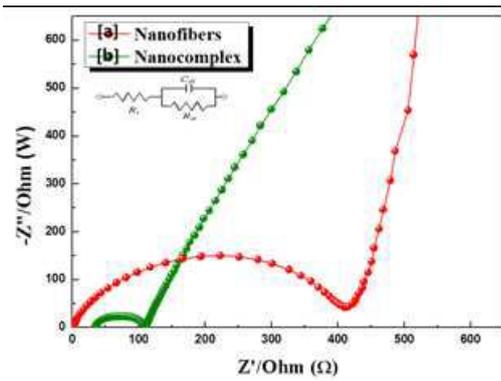
도면6



도면7



도면8



도면9

