



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월19일
(11) 등록번호 10-2002101
(24) 등록일자 2019년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
C01G 53/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7012110
(22) 출원일자(국제) 2013년10월08일
심사청구일자 2018년09월20일
(85) 번역문제출일자 2015년05월08일
(65) 공개번호 10-2015-0068458
(43) 공개일자 2015년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/052620
(87) 국제공개번호 WO 2014/057258
국제공개일자 2014년04월17일
(30) 우선권주장
1218047.7 2012년10월09일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004002141 A*
KR1020040111484 A*
KR1020120020962 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
파라디온 리미티드
영국 에스1 4디피 셰필드 217 포토벨로 더 이노베이션 센터
(72) 발명자
바커 제레미
영국 오엑스7 6이에이치 옥스포드셔 쿼핑 노튼 쉽튼-언더-위치우드 홈 팜 클로즈 10
힙 리차드
영국 오엑스2 9피티 옥스포드셔 옥스포드 컴너 노리스 로드 46
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 조우정

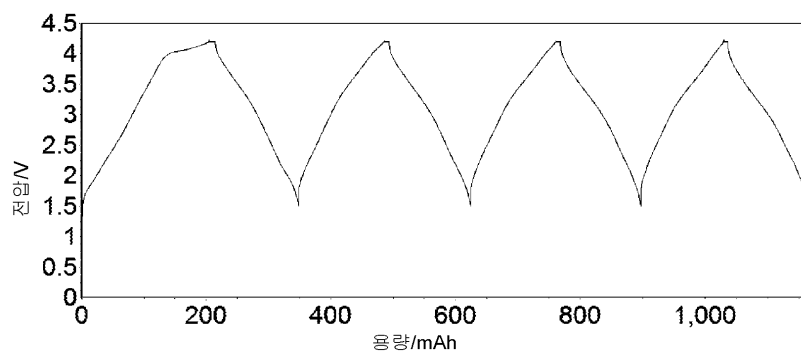
(54) 발명의 명칭 도핑된 니켈레이트 화합물

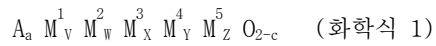
(57) 요약

본 발명은 화학식 1을 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유하는 신규의 전극에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2a





여기서,

A는 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;

M^1 은 4+ 이하의 산화 상태인 니켈이고,

M^2 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^4 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고

M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

여기서,

$$0 \leq a \leq 1$$

$$v > 0$$

w와 y 중 적어도 하나 > 0

$$x \geq 0$$

$$z \geq 0$$

$$c > 0.1$$

여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택된다.

이와 같은 재료는, 예를 들면, 소듐-이온 전지의 용도의 전극 재료로서 유용하다.

(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

C01G 53/66 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/36 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

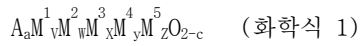
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1을 포함하는 화합물:



여기서,

A는 소듐을 포함하고;

M^1 은 0 초과 4+ 이하의 산화 상태인 니켈이고,

M^2 는 0 초과 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^4 는 0 초과 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

여기서,

$$0 \leq a \leq 1,$$

$$v > 0,$$

w와 y 중 적어도 하나는 0보다 크고,

x 및 z 중 하나는 0 이상이고, 다른 하나는 0보다 크며,

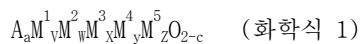
$$c > 0.1$$

여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 1을 포함하는, 화합물:



여기서,

A는 소듐을 포함하고;

M^1 은 4+의 산화 상태인 니켈이고,

M^2 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

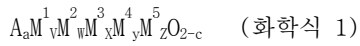
M^4 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함함.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

화학식 1을 포함하는, 화합물:



여기서,

$$0 < v < 0.5;$$

$$0 < w \leq 0.5;$$

$$0 \leq x < 0.5;$$

$$0 < y < 0.5;$$

$$c \geq 0.11.$$

청구항 4

제 1 항에 있어서,

M^2 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; M^3 는 마그네슘, 칼슘, 구리, 아연 및 코발트 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; M^4 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; 그리고 M^5 는 알루미늄, 철, 코발트, 몰리브덴, 크롬, 바나듐, 스칸듐 및 이트륨 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하는, 화합물.

청구항 5

제 1 항에 따른 화합물을 포함하는 전극.

청구항 6

제 1 에 따른 화합물을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 7

제 5 항에 따른 전극을 포함하는 충전식 전지.

청구항 8

제 5 항에 따른 전극을 포함하는 전기화학적 장치.

청구항 9

제 5 항에 따른 전극을 포함하는 일렉트로크로믹 장치.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

대전극(counter electrode) 및 하나 이상의 전해질 재료와 함께 사용되는, 전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전해질 재료는 수성 전해질 재료를 포함하는, 전극.

청구항 12

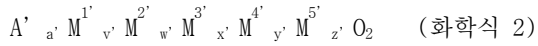
제 10 항에 있어서,

상기 전해질 재료는 비수성 전해질 재료를 포함하는, 전극.

청구항 13

소듐-이온 셀에서 제 1 항에 따른 산화물-함유 캐소드 화합물의 비충전 용량을 최적화하는 방법으로서,

a) 화학식 2에 따른 산화물-함유 캐소드 화합물을 포함하는 소듐-이온 셀을 형성하는 단계:



여기서,

A'은 소듐을 포함하고;

M^{1'}은 2+의 산화 상태인 니켈이고,

M^{2'}은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^{3'}은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^{4'}은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^{5'}은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$$1 \leq a' < 2;$$

$$0 < v' < 0.5;$$

$$0 < w' \leq 0.5;$$

$$0 \leq x' < 0.5;$$

$$0 \leq y' < 0.5;$$

$$z' \geq 0;$$

여기서 v', w', x', y' 및 z'은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택됨,

b) 선택적으로 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 산화환원 쌍에 기초하여 표준적인 이론적 용량 내의 셀 전압으로 상기 셀을 충전하는 단계;

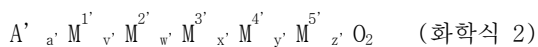
c) 활성 캐소드 재료가 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 산화환원 쌍에 기초한 표준적인 이론적 용량을 초과하여 충전되는 셀 전압까지 상기 셀을 충전하는 단계; 및

d) 충전 프로세스 중에 형성되는 기체를 제거하기 위해 얻어지는 Na-이온 셀을 탈기시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

Na-이온 셀에서 제 1 항에 따른 산화물-함유 캐소드 화합물을 이용하는 방법으로서,

a) 화학식 2의 활성 산화물-함유 캐소드 재료를 포함하는 Na-이온 셀을 형성하는 단계:



여기서,

A'은 소듐을 포함하고;

M^{1'}은 2+의 산화 상태인 니켈이고,

$M^{2'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$M^{3'}$ 은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$M^{4'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$M^{5'}$ 은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$$1 \leq a' < 2;$$

$$0 < v' < 0.5;$$

$$0 < w' \leq 0.5;$$

$$0 \leq x' < 0.5;$$

$$0 \leq y' < 0.5;$$

$$z' \geq 0;$$

x 및 z 중 하나는 0 이상이고, 다른 하나는 0보다 크며,

여기서 v' , w' , x' , y' 및 z' 은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택됨,

b) 선택적으로 Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초하여 표준적인 이론적 용량 내의 셀 전압으로 상기 셀을 충전하는 단계;

c) 화학식 2의 활성 산화물-함유 캐소드 재료가 Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초한 표준적인 이론적 용량을 초과하여 충전되는 셀 전압까지 Na-이온 셀을 충전하는 단계;

d) 충전 프로세스 중에 형성되는 기체를 제거하기 위해 얻어지는 Na-이온 셀을 탈기시키는 단계; 및

e) Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초하여 정상 전압 한계 내의 전압에서 단계 b)로부터의 Na-이온 셀을 순환시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 15

Na-이온 셀에서 제 3 항에 따른 산화물-함유 캐소드 화합물을 이용하는 방법으로서,

a) 화학식 1의 상기 산화물-함유 캐소드 화합물을 포함하는 Na-이온 셀을 형성하는 단계; 및

b) Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초하여 정상 전압 한계 내의 전압에서 단계 a)로부터 상기 Na-이온 셀을 순환시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 16

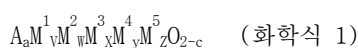
제 1 항에 있어서,



를 포함하는 화합물.

청구항 17

화학식 1을 포함하는 화합물:



여기서,

A는 소듐을 포함하고;

M^1 은 4+의 산화 상태인 니켈이고,

M^2 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^4 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

여기서,

$a = 0$,

$v > 0$,

w와 y 중 적어도 하나는 0보다 크고,

x 및 z 중 하나는 0 이상이고, 다른 하나는 0보다 크며,

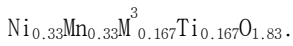
$0.1 < c \leq 0.5$

여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택됨.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

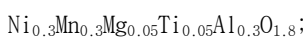
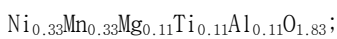
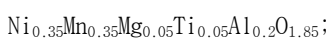
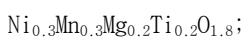
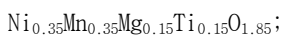
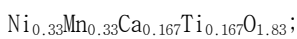
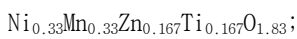
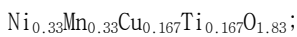
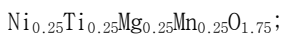
하기를 포함하는, 화합물.

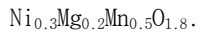
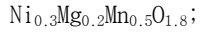
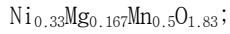
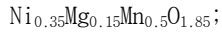
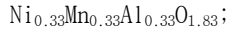
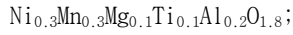
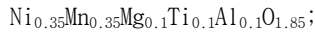


청구항 19

제 17 항에 있어서,

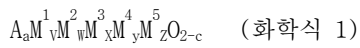
하기 중 하나 이상을 포함하는, 화합물.



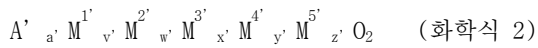


청구항 20

하기의 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법으로서:



$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 의해 결정되는 표준적(conventional)인 이론적 비용량(specific capacity)을 초과하는 하기와 같이 정의되는 화학식 2의 하나 이상의 활성 캐소드 재료를 함유하는 전기화학적 셀을 충전하는 단계를 포함하는 방법:



여기서,

A' 은 소듐을 포함하고;

$\text{M}^{1'}$ 은 2+의 산화 상태인 니켈이고,

$\text{M}^{2'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$\text{M}^{3'}$ 은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$\text{M}^{4'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고

$\text{M}^{5'}$ 은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$$1 \leq a' < 2;$$

$$0 < v' < 0.5;$$

$$0 < w' \leq 0.5;$$

$$0 \leq x' < 0.5;$$

$$0 \leq y' < 0.5;$$

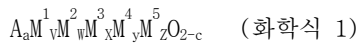
$$z' \geq 0;$$

x 및 z 중 하나는 0 이상이고, 다른 하나는 0보다 크며,

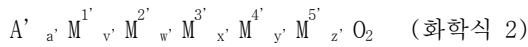
여기서 v' , w' , x' , y' 및 z' 은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택됨.

청구항 21

하기의 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법으로서:



하기와 같이 정의되는 화학식 2의 하나 이상의 활성 캐소드 재료로부터 Na_2O 의 순손실(net loss)을 유발하는 단계를 포함하는 방법:



여기서,

A' 은 소듐을 포함하고;

$M^{1'}$ 은 2+의 산화 상태인 니켈이고,

$M^{2'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$M^{3'}$ 은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$M^{4'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고

$M^{5'}$ 은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

$$1 \leq a' < 2;$$

$$0 < v' < 0.5;$$

$$0 < w' \leq 0.5;$$

$$0 \leq x' < 0.5;$$

$$0 \leq y' < 0.5;$$

$$z' \geq 0;$$

x 및 z 중 하나는 0 이상이고, 다른 하나는 0보다 크며,

여기서 v' , w' , x' , y' 및 z' 은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택됨.

청구항 22

Na-이온 셀에서 이용하는 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 화합물을 제조하는 방법으로서,

- 산화물-함유 캐소드 화합물을 포함하는 전기화학적 셀을 형성하는 단계;
- 상기 산화물-함유 캐소드 화합물로부터 상기 산소의 손실을 유발함으로써 상기 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 화합물을 형성하기 위해 상기 전기화학적 셀 내의 상기 산화물-함유 캐소드 화합물을 충전하는 단계를 포함하는, Na-이온 셀에서 이용하는 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 화합물을 제조하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 산화물-함유 캐소드 화합물이 소듐-이온을 상실할 때까지 상기 Na-이온 셀을 충전하는 단계를 포함하는, Na-이온 셀에서 이용하는 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 화합물을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물 및 그것의 제조 방법, 신규의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 함유하는 전극, 및 이들 전극의, 예를 들면, 에너지 저장 장치에서의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 소듐-이온 전지는 현재 보통 사용되는 리튬-이온 전지와 여러 가지로 유사하다. 즉, 이들 전지의 양자 모두는 애노드(음극), 캐소드(양극) 및 전해질 재료를 포함하는 재사용 가능한 이차 전지이고, 양자 모두는 에너지를 저장할 수 있고, 그리고 이들 전지의 양자 모두는 유사한 반응 메커니즘을 통해 충전 및 방전한다. 소듐-이온(또는 리튬-이온 전지)가 충전 중일 때, Na^+ (또는 Li^+) 이온은 캐소드로부터 디인터칼레이션(de-intercalation)되어 애노드 내에 삽입된다. 한편 전하 평형 전자는 캐소드로부터 충전기를 포함하는 외부 회로를 통해 전지의 애노드로 이동한다. 방전 중에는 동일하지만 반대 방향의 프로세스가 발생한다.
- [0003] 최근에 리튬-이온 전지 기술은 주요 관심사이고, 현재 사용 중인 대부분의 전자 장치를 위한 바람직한 휴대형 전지를 제공하지만, 리튬은 조달을 위해 저렴하지 않은 금속이고, 대규모 용도로의 사용의 경우 지나치게 고가로 생각된다. 이에 반해 소듐-이온 전지 기술은 아직 비교적 미성숙 단계에 있으나, 유리한 것으로 간주된다. 즉, 소듐은 리튬보다 훨씬 풍부하고, 일부의 연구자는 이것이 장래에 특히 배전망 상에 에너지를 저장하는 것과 같은 대규모 용도를 위해 더 저렴하고 더 내구성을 갖는 에너지 저장 방법을 제공할 것이라고 예상한다. 그럼에도 불구하고 소듐-이온 전지의 상업적 실현에 앞서 많은 연구가 실시되어왔다.
- [0004] $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 는 니켈이 Ni^{2+} 로서 존재하는 한편 망가니즈는 Mn^{4+} 로서 존재하는 공지된 Na-이온 재료이다. 이 재료는 구조 내의 불연속 사이트(site)에 존재하는 Na 원자 및 Ni 원자로 규칙화되어 있다. 니켈 이온(Ni^{2+})은 가역적 비용량에 기여하는 산화환원 원소이고, 망가니즈 이온(Mn^{4+})은 구조 안정제의 역할을 한다. 화합물 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 는 Ni^{2+} 이온이 활성의 산화환원 중심을 제공하고, Ti^{4+} 이온이 구조 안정화를 위해 존재하는 점에서 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 와 유사하다. Li-이온 용도를 위해 $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ 이온 교환에 의해 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 를 제조하기 위한 전구물질로서의 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (및 보다 작은 정도의 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$)의 제조를 설명하는 많은 문헌이 있다. 이러한 Li 재료를 제조하기 위한 직접 합성법에 의하면, 예를 들면, 구조 사이트를 공유하는 리튬 및 니켈 원자로 인해 바람직하지 않은 불규칙화 재료가 얻어진다. 그러나, Komaba 등에 의해 보고된 최근의 전기화학적 연구(Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 3859)는 프로필렌 카보네이트 전해질 용액 내의 경질 탄소 및 층상 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 전극의 소듐 삽입 성능을 설명한다. 얻어진 결과는 비록 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 가 약간의 가역적 충전 및 방전 능력을 나타내지만, 재료의 용량은 불과 40 사이클 후에 25% 이상 약화된다는 것을 보여준다.
- [0005] 통상적으로 Ni^{2+} 로부터 Ni^{4+} 산화환원 프로세스에 기초하여 소듐 및 리튬 니켈레이트 화합물의 최대 충전 용량을 예측할 수 있으나, 종후아 루(Zhonghua Lu) 및 제이. 알 댄, 주니어(J. R. Dahn, J.가 설명(전기화학학회 Society, 149 (7) A815-A822 (2002))하는 바와 같이, 화합물, 예를 들면, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ (여기서, $x=1/6, 1/4, 1/3$ 및 $5/12$)을 함유하는 리튬을 사용하여 제조되는 셀의 전기화학적 거동은 이러한 전통적인 지식을 항상 따르지 않는다. 이들 연구자는, 리튬-니켈레이트 재료를 함유하는 셀이 최대 4.45V의 전압으로 충전되는 경우, 이것은 Mn의 산화 상태가 4+에 도달할 때까지 리튬의 제거를 유발하므로 2x의 예상 충전 용량을 제공한다고 보고하였다. 그러나, $x < 1/2$ 인 경우의 리튬 셀이, 예를 들면, 4.5 내지 4.7V의 더 높은 전압까지 충전되는 경우, 이것은 대략 $1-2x$ 에 대응하는 긴 플래토(plateau)를 보이고, 이러한 플래토 후에 이들 재료는 225mAh/g를 초과하는 용량으로 가역적으로 순환된다. 간단히 말하면, 화학식 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ (여기서, 니켈의 양은 0.5 미만)의 리튬-함유 화합물은 표준적(conventional)인 이론적 계산으로부터 예측될 수 있는 것보다 상당히 높은 충전 용량을 보인다. 이에 반해, 루(Lu) 및 댄(Dahn)은 $x = 0.5$ 인 경우, 즉 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 인 경우에 리튬의 전부를 제거하도록 충분한 니켈이 존재하므로 유사한 충전 용량의 증가는 관찰되지 않는다는 것에 주목하였다. 예상보다 높은 충전 용량 현상을 설명하기 위해, 루 및 댄은, 리튬 재료가 더 높은 전압으로 충전되는 경우, 이 리튬 재료는 산소의 비가역적 손실을 겪고, 그러면 이러한 산소 결핍 재료는 리튬과 가역적으로 반응한다는 것을 증명하였다. 그럼에도 불구하고, 비록 이러한 증가된 충전 용량은 잠재적으로 흥미로운 발견이지만, 이와 같은 화합물의 상업적 이용은 위에서 논의된 바와 같이 리튬의 높은 비용으로 인해 지연되었다.
- [0006] US2007/0218361은 소듐-함유 전이 금속 산화물 $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{M}_x\text{O}_{2\pm a}$ 를 포함하는 양극 활성화 재료를 포함하는 소듐 이온 이차 전지를 교시한다. M은 망가니즈, 철, 코발트 및 니켈 중 적어도 2 개를 포함한다. 이와 같은 재료에서 소듐의 양이 지나치게 많거나 지나치게 적지 않은 것이 분명히 매우 중요하다(지나치게 많으면 과잉의 소듐 산화물 또는 소듐 수소화물이 생성되고, 이것은 양극을 높은 수분 흡수성이 되게 한다). 후자의 경우, 인터칼레이션 및 디인터칼레이션될 수 있는 소듐 이온의 양은 감소되는 것으로 알려져 있고, 그 결과 높은 방전 용량은 얻

어질 수 없게 된다. 이러한 종래의 기술은 소듐의 최적의 양, 즉 a 의 값은 바람직하게는 0.6 내지 1.1, 더 바람직하게는 0.9 내지 1.1, 더 바람직하게는 1이라고 설명한다. 한편 산소의 양도 성능에 중요한 것으로 설명된다. 지나치게 많은 산소는 천이 금속 및/또는 알칼리 금속 사이트를 점유한다고 알려져 있고, 아마도 이것은 충전/방전 중에 소듐 이온의 리인터칼레이션(re-intercalation)을 방해할 것이다. 지나치게 적은 산소는 다량의 결함을 갖는 결정 구조의 재료를 생성하는 것으로 알려져 있다. a 의 최적 범위는 0 내지 0.1이다. US2007/0218361에 설명된 특정 실시예의 다른 특징은 이들 모두가 +3의 산화 상태인 망가니즈를 함유한다는 것이다. 이것은 망가니즈 산화 프로세스($Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+4}$)에 의한 소듐 추출을 가능하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 표준적인 이론적 계산으로부터 예측되는 것보다 상당히 높은 비충전 용량(specific charge capacity)을 달성할 수 있는 활성 재료를 함유하는 비용 효율적인 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다. 더욱이, 이와 같은 활성 재료는 제조가 간단하고, 취급 및 보관이 쉬운 것이 바람직하다. 더욱이, 본 발명은 충전 용량의 상당한 손실 없이 여러 차례 재충전될 수 있는 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히 본 발명은 소듐-이온 셀 또는 소듐 금속 셀에서 사용하기 위한 본 발명의 전극을 사용하는 에너지 저장 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 그러므로 제 1 양태에서 본 발명은 화학식 1을 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유하는 전극을 제공한다.

[0009] $A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_{2-c}$ (화학식 1)

[0010] 여기서,

[0011] A는 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;

[0012] M^1 은 4+ 이하의 산화 상태인 니켈이고,

[0013] M^2 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0014] M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0015] M^4 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고

[0016] M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0017] 여기서,

[0018] $0 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0 \leq a < 0.5$

[0019] $v > 0$, 바람직하게는 $0 < v < 0.5$

[0020] w와 y 중 적어도 하나 > 0

[0021] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$

[0022] $z \geq 0$

[0023] $c > 0.1$, 바람직하게는 $0.1 < c \leq 0.5$

[0024] 여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택된다.

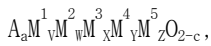
[0025] 본 발명의 바람직한 전극은 화학식 1을 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유한다.

[0026] $A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_{2-c}$ (화학식 1)

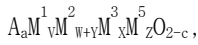
[0027] 여기서,

- [0028] A는 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;
- [0029] M^1 은 4+의 산화 상태인 니켈이고,
- [0030] M^2 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0031] M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0032] M^4 는 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고
- [0033] M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0034] 여기서,
- [0035] $0 \leq a < 1$, 바람직하게는 $0 \leq a < 0.5$
- [0036] $v > 0$, 바람직하게는 $0 < v < 0.5$
- [0037] w와 y 중 적어도 하나 > 0
- [0038] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$
- [0039] $z \geq 0$
- [0040] $c > 0.1$, 바람직하게는 $0.1 < c \leq 0.5$
- [0041] 여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택된다.
- [0042] 특히 바람직한 전극은 화학식 1을 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유한다.
- [0043] $A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_{2-c}$ (화학식 1)
- [0044] 여기서,
- [0045] A는 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;
- [0046] M^1 은 4+ 미만의 산화 상태인 니켈이고,
- [0047] M^2 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0048] M^3 는 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0049] M^4 는 4+ 이하의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고
- [0050] M^5 는 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0051] 여기서,
- [0052] $0 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0 \leq a < 0.5$
- [0053] $v > 0$, 바람직하게는 $0 < v < 0.5$
- [0054] w와 y 중 적어도 하나 > 0
- [0055] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$
- [0056] $z \geq 0$
- [0057] $c > 0.1$, 바람직하게는 $0.1 < c \leq 0.5$
- [0058] 여기서 a, v, w, x, y, z 및 c는 전기적중성을 유지하도록 선택된다.
- [0059] 금속 M^2 및 M^4 는 4+ 이하의 산화 상태인 동일하거나 상이한 금속일 수 있다. 더욱이 M^2 및 M^4 는 상호 교환가능

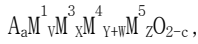
하다. $M_2 = M^4$ 이면 화학식 1은 아래와 같이 쓸 수 있다.



[0061] 또는



[0063] 또는



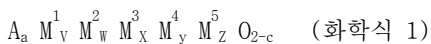
[0065] 이들 모든 화학식의 형태는 등가인 것으로 간주되어야 한다.

[0066] 선택된 알칼리 금속으로서 소듐만을 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

[0067] 바람직하게, M^2 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; M^3 은 마그네슘, 칼슘, 구리, 아연 및 코발트 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; M^4 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함하고; 그리고 M^5 는 알루미늄, 철, 코발트, 몰리브덴, 크로뮴, 바나듐, 스칸듐 및 이트륨 중 하나 이상으로부터 선택되는 금속을 포함한다.

[0068] 이하에서 논의되는 바와 같이, 화학식 1의 활성 재료는 놀랍게도 표준적인 이론적 계산으로부터 예측되는 것보다 상당히 높은 비충전 용량을 제공할 수 있다.

[0069] 특히 바람직한 전극은 하기의 화학식 1을 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유한다.



[0071] 여기서,

[0072] $0 \leq a \leq 1$; 바람직하게는 $0 \leq a < 0.5$; 더 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.4$; 그리고 매우 바람직하게는 $0.1 \leq a \leq 0.4$;

[0073] $v > 0$, 바람직하게는 $0 < v < 0.5$;

[0074] $0 < w \leq 0.5$;

[0075] $0 \leq x < 0.5$; 바람직하게는 $0 < x < 0.5$;

[0076] $0 < y < 0.5$;

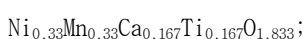
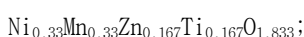
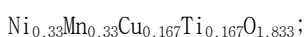
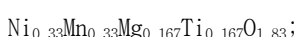
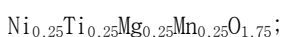
[0077] $z \geq 0$; 그리고

[0078] $c \geq 0.11$; 바람직하게는 $c \geq 0.13$ 그리고 매우 바람직하게는 $c \geq 0.15$, 바람직하게 c 의 상한은 ≤ 0.5 이고,

[0079] 여기서 a, v, w, x, y, z 및 c 는 전기적중성을 유지하도록 선택된다.

[0080] 본 발명의 매우 바람직한 활성 재료에서, 특히 $M^2 = Mn$ 및/또는 Ti 일 때, $(v+w) < 0.8$ 이다.

[0081] 본 발명의 유리한 전극은 하기를 포함하는 하나 이상의 활성 재료를 함유한다.



[0087]	$\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.95};$
[0088]	$\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.85};$
[0089]	$\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8};$
[0090]	$\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.9};$
[0091]	$\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.9};$
[0092]	$\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.85};$
[0093]	$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}\text{Al}_{0.11}\text{O}_{1.83};$
[0094]	$\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.8};$
[0095]	$\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.85};$
[0096]	$\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.8};$
[0097]	$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{1.83};$
[0098]	$\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9};$
[0099]	$\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.85};$
[0100]	$\text{Ni}_{0.333}\text{Mg}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.833};$
[0101]	$\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.8};$
[0102]	$\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9};$
[0103]	$\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.85};$
[0104]	$\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.8};$
[0105]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.85};$
[0106]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.933};$
[0107]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Cu}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.933};$
[0108]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Zn}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.933};$
[0109]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Ca}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.933};$
[0110]	$\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.975};$
[0111]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.95};$
[0112]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.9};$
[0113]	$\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.95};$
[0114]	$\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.95};$
[0115]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.95};$
[0116]	$\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Mg}_{0.111}\text{Ti}_{0.111}\text{Al}_{0.11}\text{O}_{1.933};$

- [0117] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.9}$;
- [0118] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.95}$;
- [0119] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.9}$;
- [0120] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Al}_{0.333}\text{O}_{1.933}$;
- [0121] $\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}$;
- [0122] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}$;
- [0123] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.333}\text{Mg}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.933}$;
- [0124] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}$;
- [0125] $\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}$;
- [0126] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.95}$; 그리고
- [0127] $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}$.
- [0128] $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{M}^3_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.833}$ 및 $\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{M}^3_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.933}$ 는 가장 유리한 재료이다.
- [0129] 본 발명의 전극에서 사용되는 활성 재료는 임의의 공지된 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 그러나, 특히 편리한 방법은 하기와 같이 정의되는 화학식 2의 하나 이상의 활성 캐소드 재료로부터 Na_2O 의 순손실을 유발하는 단계를 포함한다.
- [0130] $\text{A}'_a\text{M}^{1'}_v\text{M}^{2'}_w\text{M}^{3'}_x\text{M}^{4'}_y\text{M}^{5'}_z\text{O}_2$ (화학식 2)
- [0131] 여기서,
- [0132] A' 은 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;
- [0133] $\text{M}^{1'}$ 은 2+의 산화 상태인 니켈이고,
- [0134] $\text{M}^{2'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0135] $\text{M}^{3'}$ 은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0136] $\text{M}^{4'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고
- [0137] $\text{M}^{5'}$ 은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,
- [0138] $1 \leq a' < 2$;
- [0139] $0 < v' < 0.5$;
- [0140] $0 < w' \leq 0.5$;
- [0141] $0 \leq x' < 0.5$;
- [0142] $0 \leq y' < 0.5$;
- [0143] $z' \geq 0$;
- [0144] 그리고 여기서 v' , w' , x' , y' 및 z' 은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택된다.
- [0145] 화학식 1의 조성물을 제조하는 높은 효율의 프로세스는,
- [0146] $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 의해 결정되는 바와 같은 표준적인 이론적 비용량(specific capacity)을 초과하는 하기

와 같이 정의되는 화학식 2의 하나 이상의 활성 캐소드 재료를 함유하는 전기화학적 셀을 충전하는 단계를 포함한다.

[0147] $A'_a \cdot M^{1'}_{v'} \cdot M^{2'}_{w'} \cdot M^{3'}_{x'} \cdot M^{4'}_{y'} \cdot M^{5'}_{z'} O_2$ (화학식 2)

[0148] 여기서,

[0149] A' 은 소듐 또는 소듐이 주 성분인 혼합된 알칼리 금속을 포함하고;

[0150] $M^{1'}$ 은 2+의 산화 상태인 니켈이고,

[0151] $M^{2'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0152] $M^{3'}$ 은 2+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0153] $M^{4'}$ 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고, 그리고

[0154] $M^{5'}$ 은 3+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0155] $1 \leq a' < 2$;

[0156] $0 < v' < 0.5$;

[0157] $0 < w' \leq 0.5$;

[0158] $0 \leq x' < 0.5$;

[0159] $0 \leq y' < 0.5$;

[0160] $z' \geq 0$;

[0161] 그리고 여기서 v' , w' , x' , y' 및 z' 은 모두 전기적중성을 유지하도록 선택된다.

[0162] 화학식 2의 화합물은 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 본 출원인의 특허출원 GB1212263.6, GB1212268.5 및 GB1212261.0에 개시되어 있다.

[0163] 과충전 프로세스는 180mAh/g를 초과하는 비용량까지 하나 이상의 활성 캐소드 재료를 함유하는 전기화학적 셀을 충전하는 단계를 포함한다. 통상적으로 이것은 적어도 4.2V까지 Na-이온 셀을 충전하는 단계를 의미한다. 활성 재료를 먼저 그 "정상" 비용량까지 충전한 다음 이 재료를 과충전하는 프로세스를 수행할 수 있으나, 과충전 프로세스가 활성 재료 상에 수행되는 최초의 충전인 것이 바람직하다.

[0164] 화학식 2의 도핑된 소듐 니켈레이트 화합물을 그 이론적 용량까지 충전하면 Ni^{2+} 로부터 Ni^{4+} 로의 산화 및 격자로부터 일부의 소듐 이온의 제거가 유발된다. 이에 반해, 이와 같은 화합물은 그 표준적인 이론적 용량을 초과하여 충전하면, 즉 "과충전"하면 화학식 1의 재료가 제조되고, 여기서

[0165] M^1 은 4+의 산화 상태인 니켈이고,

[0166] M^2 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0167] M^4 은 4+의 산화 상태인 금속을 포함하고,

[0168] $0 \leq a < 1$, 바람직하게는 $0 \leq a < 0.5$ 이고,

[0169] $C > 0.1$, 바람직하게는 $0.1 < c \leq 0.5$ 이다.

[0170] 화학식 2의 재료가 "과충전"되었을 때 관찰되는 개선된 충전 용량(또는 비정상적 충전 용량)은 과충전이 실행될 때 발생하는 여러가지 변화에 기인된다. 넓게 말하면, 이것은 Ni^{2+} 로부터 Ni^{4+} 로의 산화만을 이용하는 표준적인 (또는 "정상") 충전 프로세스와, (종래의 이론으로부터) 예측된 소듐 이온의 수보다 더 많은 제거 및 O_{2-c} --함유 활성 재료를 생성하기 위한 산소의 비가역적 부분 손실과 같은 더 높은 전압에서만 발생하는 다른 구조적 변화와의 조합이다.

- [0171] 그러므로 본 발명은 Na-이온 셀에서 이용하는 산화물-함유 캐소드 조성물의 비충전 용량을 증가시키는 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방법은,
- [0172] 상기 산화물-함유 캐소드 조성물로부터 산소의 손실을 유발함으로써 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 조성물을 형성하기 위해 전기화학적 셀 내의 산화물-함유 캐소드 조성물을 충전하는 단계를 포함한다.
- [0173] 더욱이 본 발명은, 예를 들면, 상기 방법을 이용하여 제조되는 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 조성물을 제공한다.
- [0174] 유리하게 본 발명은, 예를 들면, 상기 방법을 이용하여 제조되는 산소 결핍 산화물-함유 캐소드 조성물을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0175] 과충전 프로세스 중에 활성 캐소드 조성물로부터 산소가 상실되는 메커니즘은 산화물-함유 활성 캐소드 조성물이 층상 구조물을 포함하는 경우에 가장 효율적으로 작용한다. 층상 A_xMO_2 재료는 여러 가지의 매우 유사한 구조 유형을 취하는 것으로 알려져 있고, 가장 잘 알려진 것은 델마스(Delmas) 등에 의해 "O3, P2 및 P3"로서 분류되었다(*Physica B+C*, 91, (1980), 81). 이러한 표기법은 층의 적층 상태를 설명하는 것으로서, 문자는 산소 이온과 알칼리 이온의 배위 방식을 지칭하는 것이고, 문자 O는 8면체 배위를 나타내고, 문자 P는 프리즘상 배위를 나타낸다. 숫자는 단위 셀 내에 수용되는 MO_2 층의 수를 지칭한다. 본 발명의 전극에서 사용되는 충전되지 않은 활성 캐소드 재료의 경우, 이것은 O3 결정 구조를 갖는 층상의 α - $NaFeO_2$ 형 구조(공간 그룹 R-3m, 번호 166)을 채택하는 것이 바람직하다. 충전 후, 이들 재료는 O3, P2 또는 P3 또는 이들 결정 구조의 변형형을 취하는 것으로 생각되지만, 또한 다른 결정 구조를 취하는 것도 가능하다.
- [0176] 본 출원인은, 예를 들면, 화학식 2의 층상의 활성 캐소드 재료가 Na-이온 셀 내에서 과충전되는 경우, 이것은 구조적 변화를 겪고, 이것은 원 상태의 전구물질 재료(예를 들면, 충전 전의 화학식 2의 재료) 및 예를 들면 $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{4+}$ 에 기초하는 그것의 표준적인 이론적 용량까지 충전된 후의 전구물질 재료의 양자 모두에 비해 단위 셀의 체적의 감소를 발생한다는 것에 주목하였다. 이와 같은 단위 셀 체적 감소는 알칼리 금속-이온의 손실 및 산소 손실과 일치하는 것으로 생각된다. 이것은 이하에서 구체적 실시예와 관련하여 더욱 논의된다. 과충전된 산화물-함유 캐소드 조성물의 다른 특징은 (충전되지 않은 재료에 비교하여) 결정성을 상실하는 것으로 보인다는 것인데, 이것은 XRD 패턴의 003 피크의 FWHM에 의해 설명된다.
- [0177] 재료의 "과충전"은 특정 재료의 전압 곡선을 관찰함으로써 결정된다. 표준적인 이론적 최대 충전 용량(즉, Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍) 미만 또는 근접하는 용량에서 제 1 전압 특징이 보인다. 그러나, 곡선은 추가의 또는 "과충전" 상의 제 2 전압 특징까지 계속하여 상승한다. 재료는 이 제 2 전압 특징의 초기로부터 "과충전"되었다고 말한다.
- [0178] 그러므로 본 발명은 소듐-이온 셀에서 사용하기 위한 산화물-함유 캐소드 조성물의 비충전 용량을 최적화하는 방법으로서, 산화물-함유 캐소드 조성물이 표준적인 이론적 최대 충전 용량을 초과하여 충전됨으로써 관찰되는 적어도 일부의 전압 특징 상에 조성물을 충전하는 단계를 포함한다.
- [0179] 본 발명은 또한 소듐-이온 셀 내의 산화물-함유 캐소드 조성물의 비충전 용량을 최적화하는 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방법은,
- [0180] a) Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초한 표준적인 이론적 캐소드의 용량을 초과하여 소듐-이온 셀을 충전하는 단계; 및
- [0181] b) 상기 충전 프로세스 중에 형성되는 기체를 제거하기 위해 상기 Na-이온 셀을 탈기시키는 단계를 포함한다.
- [0182] Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초한 이론적 비용량까지 충전된 화학식 2의 도핑된 소듐 니켈레이트는 방전될 때 산소 손실이 없는 화합물을 재생성한다. 즉, 이 레벨에서 충전은 가역적인 것으로 보인다. 그러나, "과충전된" 화학식 2의 화합물을 방전하면, 화학식 1의 재료가 생성되고, 여기서,
- [0183] M^1 은 4+ 미만의 산화 상태인 니켈이고,
- [0184] M^2 및 M^4 중 적어도 하나는 4+ 미만의 산화 상태인 금속을 포함하고,

- [0185] $0 < a \leq 1$
- [0186] $0 < v < 0.5$; 그리고
- [0187] $c > 0.1$, 바람직하게는 $0.1 < c < 0.5$ 이다.
- [0188] 결과적으로, 화학식 2의 과충전된 화합물의 방전 중에 니켈은 4+의 산화 상태에서부터 2+의 산화 상태로 환원되고, 소듐-이온의 일부 또는 전부는 격자 내에 재삽입되고, 상실된 산소 원자는 치환되지 않는다. 더욱이, 비록 금속 M^2 및/또는 M^4 가 초기의 과충전 프로세스에 전혀 기여하지 않지만, 과충전된 재료의 방전 시, 금속 M^2 및/또는 M^4 중 적어도 하나는 4+ 미만의 산화 상태까지 또한 환원된다. 이것은 최초의 "과충전" 중에 제거된 소듐 이온의 일부 또는 전부가 재료 내에 재삽입되도록 허용하므로 더 높은 방전 용량을 갖는 재료를 생성한다. 본 설명으로부터 본 발명의 충전되지 않은 재료에서 Mn^{4+} (또는 Ti^{4+})의 역할은 셀 방전 중에 환원(Na 삽입) 프로세스를 가능하게 하는 것임이 분명하다. 이것은 최초의 충전 프로세스 중에 Mn 산화 프로세스 $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ 에 의해 Na 추출을 허용하는 US2007/0218361에서의 망가니즈의 역할과 정반대이다.
- [0189] M^3 및 M^5 금속의 역할은 화학식 1의 도핑된 니켈레이트 재료에서 니켈의 양을 감소시킴으로써 구조로부터 산소가 방출될 때 "과충전" 메커니즘이 발생할 수 있도록 하는 것이다. 또한 M^3 및 M^5 금속의 존재는 이러한 재료의 화학식량(formula mass; formula weight)을 감소시키므로 전극 재료의 비용 효율을 더욱 개선한다. 이례적 용량을 달성하기 위해, 원 상태의 재료(예를 들면, 화학식 2) 내에 니켈이 존재하는 경우, 모든 Ni^{2+} 이 Ni^{4+} 로 산화되는 경우, 재료 내에 여전히 다소의 Na가 잔류함으로써 재료가 과충전되어 산소를 방출할 때 제거될 수 있도록, 소듐의 양은 2 배를 초과해야 한다. 이것은 $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 의 경우에 이례적 용량이 관찰되지 않는 이유를 설명하는데, 이 경우 Na의 전부를 제거하도록 충분한 Ni^{2+} 가 존재한다. $a' = 1$ 인 화학식 2의 화합물의 각각에서, 위의 요건에 따라 0.5 Ni 미만이 존재해야 하고, 전체 재료는 전기적중성이어야 한다. 이들 2 개의 조건을 만족시키는 것은 M^3 금속, 및/또는 M^5 금속의 존재에 의해 촉진된다.
- [0190] 산화물-함유 캐소드 조성물이 설명된 과충전/방전 프로세스를 거친 경우, 이 조성물은 Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍을 위한 정상 전압 한계들 사이에서 Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍 내에서 순환될 수 있고, 통상적으로 이것은 1 내지 4V로 예측되고, 추가의 비표준적(unconventional) 전압 플래토는 형성되지 않는다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 과충전된/방전된 조성물을 정상 전압 한계에서 순환시키면 표준적인 이론적 계산으로부터 예측되는 것보다 높은 비용량이 유지된다. 즉, 과충전된/방전된 산화물-함유 캐소드 조성물은 동일한 정상 전압 한계를 이용하여 순환되는 경우의 원 상태의 화합물보다 더 우수한 성능을 갖는다.
- [0191] 따라서 본 발명은 Na-이온 셀에서 화학식 1에 따른 산화물-함유 캐소드 조성물을 이용하는 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방법은
- [0192] a) Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍에 기초하여 캐소드 재료의 표준적인 이론적 용량을 초과하는 셀 전압으로 화학식 2에 따른 산화물-함유 캐소드 조성물을 포함하는 Na-이온 셀을 충전하는 단계;
- [0193] b) 상기 충전 프로세스 중에 형성되는 기체를 제거하기 위해 상기 Na-이온 셀을 탈기시키는 단계; 및
- [0194] c) Ni^{2+}/Ni^{4+} 산화환원 쌍의 정상 전압 한계 내의 전압 범위에 걸쳐, 화학식 1에 따른 산화물-함유 캐소드 조성물을 포함하는 얻어지는 Na-이온 셀을 순환시키는 단계를 포함한다.
- [0195] 위에서 언급된 바와 같이, 본 발명의 최적화된 산화물-함유 캐소드 조성물은 화학식 2의 화합물을 과충전하는 것에 의존하지 않는 방법에 의해 제조될 수 있다는 것이 구상된다. 따라서, 본 발명은 임의의 공정계획에 의해 제조되는 최적화된 산화물-함유 캐소드 조성물을 포함한다.
- [0196] 본 발명에 따른 전극은 많은 상이한 용도, 예를 들면, 에너지 저장 장치, 충전식 전지, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹(electrochromic) 장치에서의 사용에 적합하다.
- [0197] 유리하게, 본 발명에 따른 전극은 대전극(counter electrode) 및 하나 이상의 전해질 재료와 연결하여 사용된다. 전해질 재료는 임의의 표준적인 재료 또는 공지된 재료일 수 있고, 수성 전해질(들) 또는 비수성 전

해질(들)을 포함할 수 있다.

- [0198] 또한 본 발명은 위에서 설명된 활성 재료를 포함하는 전극을 활용하는 에너지 저장 장치, 특히 소듐-이온 셀 및 /또는 소듐이 주요 가동 이온인 셀로서의 사용을 위한 에너지 저장 장치를 제공하는 것으로서, 셀 내에서 소듐은 주요 알칼리 금속-이온이고, 양자는 비수성 전해질계 또는 수성 전해질계로서 사용될 수 있다.
- [0199] 이온 교환 프로세스를 이용하여 소듐-이온 유도체를 리튬-이온/소듐-이온의 혼합 재료로 변환시킬 수 있다.
- [0200] $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ -이온 교환을 달성하기 위한 통상적인 방법은 하기를 포함한다.
- [0201] 1. 소듐-이온 재료와 리튬-함유 재료(예를 들면, LiNO_3)를 혼합하고, LiNO_3 의 융점(264°C)을 초과하여 가열하고, 냉각 후 과잉의 LiNO_3 및 반응 부산물을 제거하기 위해 세척하는 단계;
- [0202] 2. 리튬 염의 수용액, 예를 들면, 1M의 LiCl 수용액으로 Na -이온 재료를 처리하는 단계; 및
- [0203] 3. 리튬 염의 비수용성 용액, 예를 들면, 헥사놀, 프로판올 등과 같은 하나 이상의 지방족 알코올 내의 LiBr 로 Na -이온 재료를 처리하는 단계.
- [0204] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.

도면의 간단한 설명

- [0205] 도 1a는 a) 전구물질 출발 재료인 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, b) 120mAh/g로 충전된 후 셀로부터 회수된 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 를 원초적으로 함유하는 전극, 및 c) 230mAh/g로 충전된 후 셀로부터 회수된 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 를 원초적으로 함유하는 전극에 대한 XRD 프로파일의 비교도이고;
- 도 1b는 프로필렌 카보네이트(PC) 내의 0.5M 소듐 과염소산염의 전해질을 사용하는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 셀에 대해 230mAh/g까지 충전하는 최초의 충전 프로세스(Na -이온 셀 전압[V] 대 캐소드 비충전 용량[mAh/g])를 도시하고;
- 도 2a는 1.5 내지 4.2V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 최초의 4 회의 사이클에 대한 충전-방전 전압 프로파일(Na -이온 셀 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;
- 도 2b는 1.5 내지 4.2V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 사이클 라이프 성능(캐소드 비용량[mAh/g] 대 사이클 수)을 도시하고;
- 도 2c는 1.5 내지 4.2V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 방전 전압 프로파일(Na -이온 셀 전압[V] 대 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;
- 도 2d는 1.5 내지 4.2V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 미분 용량 프로파일(미분 용량[mAh/g/V] 대 Na -이온 셀 전압[V])을 도시하고;
- 도 3a는 1.5 내지 4.4V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 최초의 4 사이클에 대한 충전-방전 전압 프로파일(Na -이온 셀 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;
- 도 3b는 1.5 내지 4.4V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 사이클 라이프 성능(캐소드 비용량[mAh/g] 대 사이클 수)을 도시하고;
- 도 3c는 1.5 내지 4.4V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 방전 전압 프로파일(Na -이온 셀 전압[V] 대 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;
- 도 3d는 1.5 내지 4.4V에서 순환되는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 미분 용량 프로파일(미분 용량[mAh/g/V] 대 Na -이온 셀 전압[V])을 도시하고;
- 도 4a는 원 상태의 재료, 120mAh/g까지 충전된 재료 및 230 mAh/g까지 충전된 재료로서 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 에 대한 a 및 c 셀 파라미터에서 관찰되는 변화를 도시하고; 그리고
- 도 4b는 원 상태의 재료, 120mAh/g까지 충전된 재료 및 230 mAh/g까지 충전된 재료로서 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

에 대한 단위 셀 체적의 변화를 도식한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0206] 위에서 설명된 전구물질 재료(화학식 2)를 제조하기 위해 임의의 편리한 프로세스가 사용될 수 있다. 예를 들면, 다음의 일반적 방법이 사용될 수 있다.
- [0207] 일반적 방법:
- [0208] 1) 정확한 화학양론비로 출발 재료들을 친밀하게 혼합하고, 압착하여 펠릿을 형성한다.
- [0209] 2) 반응 생성물이 형성될 때까지 400℃ 내지 1500℃의 노 온도에서 대기 분위기, 또는 유동하는 불활성 분위기(예를 들면, 아르곤 또는 질소)를 사용하여 노 내에서 얻어진 혼합물을 가열한다.
- [0210] 3) 생성물을 냉각시킨 후 분쇄하여 분말화한다.
- [0211] 이하의 표 1은 화학식 2의 예시적인 전구물질 재료 1 내지 12를 제조하기 위해 사용되는 출발 재료 및 가열 조건의 목록이다.

표 1

	화학식 2의 전구물질 재료	출발 재료	노의 조건
i	$\text{NaNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 Mg(OH)_2 MnO_2 TiO_2	1) 공기/800°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
ii	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 Mg(OH)_2 MnO_2 TiO_2	1) 공기/800°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
iii	$\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 MnO_2 Mg(OH)_2 TiO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
iv	$\text{NaNi}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Mg}_{0.20}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 MnO_2 Mg(OH)_2 TiO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
v	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Ti}_{0.50}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 TiO_2 Mg(OH)_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간 2) /900°C, 8 시간의 체류 시간.
vi	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Ti}_{0.40}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 TiO_2 , Mg(OH)_2 MnO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
vii	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 Mg(OH)_2 MnO_2 TiO_2 Al(OH)_3	1) 공기/800°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
viii	$\text{NaNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 MnO_2 CuO TiO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
ix	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 MnO_2 CaCO_3 TiO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 3) 공기/950°C, 8 시간의 체류 시간.
x	$\text{NaNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Zn}_{0.10}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 MnO_2 CuO TiO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.
xi	$\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 TiO_2 Mg(OH)_2 MnO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간. 2) 공기/950°C, 8 시간의 체류 시간.
xii	$\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2$	Na_2CO_3 NiCO_3 TiO_2 , Mg(OH)_2 MnO_2	1) 공기/900°C, 8 시간의 체류 시간.

[0212]

[0213]

실시예 1: $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 의 제조

[0214]

위에서 설명된 일반적 방법을 이용하여 제조된 활성 전구물질 도핑된 니켈레이트 재료($\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (표 1의 화합물 xi)가 프로필렌 카보네이트 내에 0.5M의 NaClO_4 를 포함하는 전해질을 사용하는 경질 탄소 애노드/ $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 캐소드 셀로 제작되었다(도 1a의 a) 참조). 230mAh/g까지의 충전 프로세스 후, 캐소드 재료는 셀로부터 제거되고, 청정한 디메틸 카보네이트로 수회 세척되고, 70°C에서 건조되었다. 도 1a의 c)를 보면, 230mAh/g까지의 충전 프로세스 후에 얻어지는 재료는 도 1a의 b)(120mAh/g까지 충전됨) 또는 원래의 활성의 전구물질 도핑된 니켈레이트 재료($\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (도 1a의 a)에 도시됨))의 것과 동일하지 않음이 분명하다. 230mAh/g까지의 충전 프로세스 후에 얻어지는 생성물을 위해 제안되는 조성물은 다음의 질량 손실

시험에 의해 결정되는 바와 같은 $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ 이다.

[0215] $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ 의 조성물을 결정하기 위한 질량 손실 실험

[0216] 캐소드 재료 = $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

[0217] 애노드 = 경질 탄소

[0218] 전해질 = 프로필렌 카보네이트 내의 0.5 M의 NaClO_4 .

[0219] 제조된 상태의 캐소드의 활성량 = 21.5 mg

[0220] 230 mAh/g까지의 충전 프로세스 후에 캐소드 전극 디스크는 셀로부터 제거되었고, 전해질을 제거하기 위해 청정한 디메틸 카보네이트 내에서 여러 차례 세척된 다음 70 °C에서 건조되었다.

[0221] 도 1b에 도시된 바와 같이 최초의 충전 프로세스 후 세척된 캐소드의 활성량은 16.1 mg이다.

[0222] 따라서, 활성의 질량 손실 = (21.5 mg - 16.1 mg) = 5.4 mg이고, 이것은 다음과 같다.

[0223] %질량 손실 = 25.1 %

[0224] 만일 충전 프로세스가 Na-이온 추출에 의해서만 실행된다면 질량 손실은 다음과 같아야 한다.

[0225] 출발 조성물 = $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

[0226] 분자량 = 101.4 g/몰

[0227] $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 프로세스에만 기초한 셀 충전 시, 식 단위(formula unit) 당 0.5 개의 Na-이온을 추출할 수 있을 뿐이다. 즉,

[0228] $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 + 0.5 \text{Na}^+ + 0.5 \text{e}^-$ (1)

[0229] 그러므로, 이러한 반응 (1)에 기초한 이론적 용량은 다음과 같이 주어질 수 있다.

[0230] **이론적 비용량 = (0.5 x 96485)/(101.4 x 3.6) = 132 mAh/g**

[0231] **따라서, 반응 (1)에 대한 예측된 %질량 손실 = (11.5/101.4) x 100 = 11.3 %**

[0232] 도 1b에 도시된 바와 같이 충전 프로세스는 230 mAh/g의 실제 캐소드 비용량과 일치한다. 즉, 132 mAh/g의 예측된 이론적 비용량을 크게 초과한다.

[0233] 따라서, 다음의 전체 충전 메커니즘은 다음과 같다.

[0234] $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 + 0.5 \text{Na}^+ + 0.5 \text{e}^-$ (1)

[0235] 이어서,

[0236] $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75} + 0.5 \text{Na}^+ + 0.125 \text{O}_2 + 0.5 \text{e}^-$ (2)

[0237] Na의 완전한 추출에 의존하는 다음의 전체 프로세스로부터 판단하면,

[0238] $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75} + 1.0 \text{Na}^+ + 0.125 \text{O}_2 + 1.0 \text{e}^-$ (3)

[0239] 이러한 반응 (3)에 기초한 이론적 용량은 다음과 같이 주어질 수 있다.

[0240] **이론적 비용량 = (1.0 x 96485)/(101.4 x 3.6) = 264 mAh/g.**

[0241] 이것은 230 mAh/g의 실제로 달성된 용량에 충분히 필적한다.

[0242] 또한 **반응 (3)에 대한 예측된 질량 손실 = ((101.4-74.4)/101.4) x 100 % = 26.5 %**로부터 판단하면, 마찬가지로 이러한 백분율 질량 손실은 관찰되는 25.1%에 매우 근접한다.

[0243] 따라서, 비용량 및 예측된 질량 손실에 대한 이론적 결과와 실제 결과 사이의 밀접한 대응성이 존재한다는 것에

기초하여, 본 출원인은 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 가 제 2 비표준적인 전압 플래토의 말기까지 충전되는 경우에 $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$ 가 얻어진다는 것을 높은 신뢰도로 결정할 수 있었다.

[0244] 위의 반응 (3)으로부터, 이례적 용량은 Na_2O 의 손실, 즉 활성의 Na^+ -이온의 생성 및 O_2 의 유리로 인해 발생하고, 이것은 도 1a의 a)의 XRD와 도 1a의 c)의 XRD의 비교에 의해 확인되는 바와 같이 새로운 층상 산화물 활성 재료 ($\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{1.75}$)를 생성한다는 것이 제안된다. 이것은 통상적인 충전 메커니즘, 즉 캐소드로부터 단 순한 Na^+ 추출이 아니라 재료로부터 Na^+ 및 산소를 방출하여 새로운 조성물을 생성하는 구조적 변화이므로 놀라 운 것이다.

[0245] 실시예 2: $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ -c의 제조

[0246] 도 2a, 2b, 2c 및 2d에 도시된 데이터는 Na-이온 셀 내의 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ (표 1의 화합물 iii)인 활성 의 전구물질 캐소드 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것이고, 여기서 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P/J) 애노드 재료와 결합되어 있다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M의 NaClO_4 용액이다. 정전류 데이터는 1.50 V의 전압 한계와 4.20 V의 전압 한계 사이에서 약 0.10 mA/cm^2 의 전류 밀도에 서 수집된다. Na-이온 셀을 완전히 충전하기 위해, 이것은 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V에 정전압으로 유지된다. 시험은 실온에서 실시된다. 셀 충전 프로세스 중에, 소듐-이온은 캐소드 활성 재료로부터 추출되어 경질 탄소 애노드 내에 삽입된다. 후속의 방전 프로세스 중에, 소듐-이온은 경질 탄소로부터 추출되어 캐소드 활성 재료 내에 삽입된다.

[0247] 도 2a는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 최초의 4 회의 충전-방전 사이클(Na-이온 셀 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 최초의 충전 프로세스 중에 이례적으로 높은 충전 용량이 실현되고 (215 mAh/g의 캐소드 비용량이 달성됨), 이 수치는 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 활성 재료의 이론적 비용량(이것은 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 기초하여 178 mAh/g임)보다 상당히 크다. 특히, 초기의 셀 충전 단계 중에 2 부분의 전압 프로파일이 명백하게 보인다. 약 4.0 V 미만의 셀 전압에서, 경사 프로파일이 명백하게 보이는데, 이것은 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 전구물질 재료로부터의 통상적인 Na 추출 프로세스를 반영하는 것으로 추정된다. 약 4.0 V를 초과하는 셀 전압에서, 더 평평한 전압 영역이 명백하게 보이고, 이것은 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 전구 물질 재료의 경우에 발생하는 새로운(즉 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 기초하지 않는) Na 추출 프로세스를 반영하 는 것으로 추정된다. 이례적으로 높은 비용량을 생성하는 활성 재료는 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ -c인 것으로 이 해된다. 중요하게도, 이하에서 입증되는 바와 같이, 이러한 2 부분의 충전 거동은 후속의 셀 충전 프로파일 상 에서는 분명하게 보이지 않는다.

[0248] 도 2b는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀의 사이클 라이프 성능(캐소드 비용량[mAh/g] 대 사이클 수)을 도시한다. 이 셀은 4 회의 사이클 후 약 135 mAh/g에 도달하는 생성된 캐소드 비용량을 갖는 우수한 가역성을 보여준다.

[0249] 도 2c는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 방전 전압 프로파일(Na-이온 셀 전압[V] 대 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이 사이클에서의 캐소드 비용량은 130 mAh/g에 대응한다.

[0250] 도 2d는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀을 위한 제 3 사이클 미분 용량 프로파일(미분 용량[mAh/g/V] 대 Na-이온 셀 전압[V])을 도시한다. 이러한 대칭적 데이터는 이러한 Na-이온 셀에서의 이온-삽입 반응의 탁월한 가역성을 입증한다.

[0251] 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ (재료 =X0474A) 셀#204064

[0252] 도 3a, 3b, 3c 및 3d에 도시된 데이터는 Na-이온 셀 내의 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ (표 1의 화합물 iii)) 활성의 전구물질 재료를 위한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것이고, 여기서 이 캐소드 재료는 경질 탄소 (Carbotron P/J) 애노드 재료와 결합되어 있다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M의 NaClO_4 용 액이다. 정전류 데이터는 1.50 V의 전압 한계와 4.40 V의 전압 한계 사이에서 약 0.10 mA/cm^2 의 전류 밀도에서

수집된다. 셀을 완전히 충전하기 위해, Na-이온 셀은 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.4 V에 정전압으로 유지된다. 시험은 실온에서 실시된다. 셀 충전 프로세스 중에, 소듐-이온은 캐소드 활성 재료로부터 추출되어 경질 탄소 애노드 내에 삽입된다. 후속의 방전 프로세스 중에, 소듐-이온은 경질 탄소로부터 추출되어 캐소드 활성 재료 내에 삽입된다.

[0253] 도 3a는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 셀(Cell#204064)을 위한 최초의 4 회의 충전-방전 사이클(Na-이온 셀 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 최초의 충전 프로세스 중에 이례적으로 높은 충전 용량이 실현되고(226 mAh/g의 캐소드 비용량이 달성됨), 이 수치는 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 활성 재료의 이론적 비용량(이것은 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 기초하여 178 mAh/g임)보다 상당히 크다. 특히, 초기의 셀 충전 단계 중에 2 부분의 전압 프로파일이 명백하게 보인다. 약 4.0 V 미만의 셀 전압에서, 경사 프로파일이 명백하게 보이는데, 이것은 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 활성물질 재료로부터의 통상적인 Na 추출 프로세스를 반영하는 것으로 추정된다. 약 4.0 V를 초과하는 셀 전압에서, 더 평평한 전압 영역이 명백하게 보이고, 이것은 $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ 활성 전구물질 재료의 경우에 발생하는 새로운(즉 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 산화환원 쌍에 기초하지 않는) Na 추출 프로세스를 반영하는 것으로 추정된다. 중요하게도, 이러한 2 부분의 충전 거동은 후속의 셀 충전 프로파일 상에서는 분명하게 보이지 않는다.

[0254] 도 3b는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ 셀의 사이클 라이프 성능(캐소드 비용량[mAh/g] 대 사이클 수)을 도시한다. 이 셀은 4 회의 사이클 후 약 130 mAh/g에 도달하는 생성된 캐소드 비용량을 갖는 우수한 가역성을 보여준다.

[0255] 도 2c는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ 셀을 위한 제 3 사이클 방전 전압 프로파일(Na-이온 셀 전압[V] 대 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이 사이클에서의 캐소드 비용량은 125 mAh/g에 대응한다.

[0256] 도 2d는 경질 탄소// $\text{NaNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ 셀을 위한 제 3 사이클 미분 용량 프로파일(미분 용량[mAh/g/V] 대 Na-이온 셀 전압[V])을 도시한다. 이러한 대칭적 데이터는 이러한 Na-이온 셀에서의 이온-삽입 반응의 탁월한 가역성을 입증한다.

[0257] 다른 소듐 도핑된 니켈레이트 전극 재료도 이례적 충전 용량을 보이는 것으로 밝혀졌다.

표 2

전구물질 [화학식 2]	생성물 [화학식 1]	오로지 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 에 기초한 이론적 충전 용량[mAh/g]	모든 Na의 제거에 기초한 이론적 충전 용량[mAh/g]	실제 충전 용량[mAh/g]
실시예 3. $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2$	$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.833}$	169	256	239
실시예 4. $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Cu}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2$	$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Cu}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_{1.833}$	159	241	221

[0259] 에너지 저장 장치에서 충전 및 방전 중에 전극 재료는 안전한 것이 바람직하다. 현재 일반적으로 사용되는 Li-이온 전지는 안전성/납용 시험을 받는데, 이와 같은 시험의 결과 리튬 산화물계 캐소드 재료는 산소를 유리시키는 경향이 있다는 것이 밝혀지고, 이것은 열폭주(thermal runaway)로 알려져 있는 바람직하지 않은 프로세스의 주 요인이다. 본 발명의 이전에 소듐 산화물계 재료에서도 유사한 열폭주 프로세스가 관찰되고, 이와 같은 소듐 산화물계 재료는 불안정하고 및/또는 충전식 전지 용도에서 과충전에 의해 완전히 효력이 없어지게 된다는 것이 예상되었다. 그러나, 본 발명은 놀랍게도, 이러한 소듐계 재료가 과충전된 경우, (열폭주의 원인이 될 수 있는) '불안정한' 산소가 구조로부터 제거되고, 이것은 열역학적으로 매우 안정한 그리고 가역적 캐소드 재료에서 사용되는 경우에 극히 효과적이고 안전한 본 발명의 재료를 생성한다는 것을 입증하였다.

[0260] XRD를 이용한 생성물 분석

[0261] 원하는 표적 재료가 제조된 것을 확인하고, 생성물 재료의 상 순도(phase purity)를 설정하고, 존재하는 불순물

의 유형을 결정하기 위해, 지멘스(Siemens) D5000 분말 회절계를 사용하여 X선 회절법에 의한 분석이 실시되었다. 이러한 정보로부터 단위 셀의 격자 상수를 결정하는 것이 가능하다.

[0262] 전구물질의 전극 재료를 분석하기 위해 사용된 XRD의 동작 조건은 다음과 같다.

[0263] 슬릿 크기: 1 mm, 1 mm, 0.1 mm

[0264] 범위: $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$

[0265] X선 파장 = 1.5418 Å(용스트롬)(Cu K α)

[0266] 속도: 1.0 초/스텝

[0267] 증분: 0.025°

[0268] 전극의 현장의 분석을 위해 사용되는 XRD 동작 조건은 다음과 같다.

[0269] 슬릿 크기: 1 mm, 1 mm, 0.1 mm

[0270] 범위: $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$

[0271] X선 파장 = 1.5418 Å(용스트롬)(Cu K α)

[0272] 속도: 8.0 초/스텝

[0273] 증분: 0.015°

[0274] 전기화학적 결과

[0275] i) 리튬 금속 애노드 시험 셀을 이용하여, 또는 ii) 경질 탄소 애노드를 사용하는 Na-이온 시험 셀을 이용하여 표적 재료가 시험되었다. 흑연 애노드를 구비하는 Li-이온 셀을 사용하여 시험할 수도 있다. 셀은 다음의 프로시저를 이용하여 제조될 수 있다.

[0276] 리튬 금속 전기화학적 시험 셀을 제조하기 위한 일반적인 프로시저

[0277] 양극은 활성 재료, 도전성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-주조함으로써 제조된다. 사용된 도전성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF 코폴리머(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)는 결합제로서 사용되고, 아세톤은 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 유리 상에 주조되고, 용매가 증발함에 따라 독립형 전극 막이 형성된다. 다음에 전극은 약 80 °C에서 더 건조된다. 전극 막은 중량%로 표현되는 다음의 성분을 함유한다. 80%의 활성 재료, 8%의 Super P 탄소, 및 12% Kynar 2801 결합제. 임의로, 알루미늄 집전기는 양극에 접촉하기 위해 사용된다. 구리 집전기 상의 금속 리튬은 음극으로서 사용될 수 있다. 전해질은 다음 중 하나를 포함한다. (i) 1:1의 중량비의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC) 중의 LiPF₆의 1 M 용액; (ii) 1:1의 중량비의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC) 중의 LiPF₆의 1 M 용액; 또는 (iii) 프로필렌 카보네이트(PC) 중의 LiPF₆의 1 M 용액. 유리 섬유 분리기(Whatman, GF/A) 또는 전해질에 의해 습윤된 다공질 폴리프로필렌 분리기(예를 들면, Celgard 2400)이 양극과 음극 사이에 개재된다.

[0278] 활성 재료를 함유하는 Na-이온 전기화학적 시험 셀은 다음과 같이 구성된다.

[0279] 경질 탄소 Na-이온 셀을 제조하기 위한 일반적 프로시저

[0280] 활성 재료, 도전성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-주조함으로써 양극이 제조된다. 사용된 도전성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF 코폴리머(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)는 결합제로서 사용되고, 아세톤은 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 유리 상에 주조되고, 용매가 증발함에 따라 독립형 전극 막이 형성된다. 다음에 전극은 약 80 °C에서 더 건조된다. 전극 막은 중량%로 표현되는 다음의 성분을 함유한다. 80%의 활성 재료, 8%의 Super P 탄소, 및 12% Kynar 2801 결합제. 임의로, 알루미늄 집전기는 양극에 접촉하기 위해 사용된다.

[0281] 음극은 경질 탄소 활성 재료 (Kureha에 의해 제공되는 Carbotron P/J), 도전성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-주조함으로써 제조된다. 사용된 도전성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF 코폴리머(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)는 결합제로서 사용되고, 아세톤은 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 유리 상에 주조되고, 용매가 증발함에 따라 독립형 전극 막이 형성된다. 다음에 전극은 약 80 °C에서 더 건조된다. 전극 막은 중량%로 표현되는 다음의 성분을 함유한다. 84% 활성 재료, 4% Super P 탄소, 및 12% Kynar 2801 결합

제. 임의로, 구리 집전기는 음극에 접촉하기 위해 사용된다.

[0282] 흑연 Li-이온 셀을 제조하기 위한 일반적 프로시저

[0283] 양극은 활성 재료, 도전성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-주조함으로써 제조된다. 사용된 도전성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF 코폴리머(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)는 결합제로서 사용되고, 아세톤은 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 유리 상에 주조되고, 용매가 증발함에 따라 독립형 전극 막이 형성된다. 다음에 전극은 약 80 °C에서 더 건조된다. 전극 막은 중량%로 표현되는 다음의 성분을 함유한다. 80% 활성 재료, 8% Super P 탄소, 및 12% Kynar 2801 결합제. 임의로, 알루미늄 집전기는 양극에 접촉하기 위해 사용된다.

[0284] 음극은 흑연 활성 재료 (Conoco Inc.에 의해 제공되는 결정성 흑연), 도전성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매-주조함으로써 제조된다. 사용된 도전성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF 코폴리머(예를 들면, Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)는 결합제로서 사용되고, 아세톤은 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 유리 상에 주조되고, 용매가 증발함에 따라 독립형 전극 막이 형성된다. 다음에 전극은 약 80 °C에서 더 건조된다. 전극 막은 중량%로 표현되는 다음의 성분을 함유한다. 92% 활성 재료, 2% Super P 탄소, 및 6% Kynar 2801 결합제. 임의로, 구리 집전기는 음극에 접촉하기 위해 사용된다.

[0285] 셀 시험

[0286] 셀은 다음과 같이 정전류 사이클링 기법을 이용하여 시험된다.

[0287] 셀은 사전 설정된 전압 한계들 사이의 소정의 전류 밀도에서 순환된다. Maccor Inc.(Tulsa, OK, USA)로부터의 상업용 전지 사이클러(cycler)가 사용된다. 충전 시, 소듐 (리튬)-이온은 캐소드 활성 재료로부터 추출된다. 방전 중에, 소듐 (리튬)-이온은 캐소드 활성 재료 내에 재삽입된다.

[0288] $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (전구물질 재료 xiii)를 원초적으로 함유하는 전극의 다양한 충전 상태에서의 셀 파라미터

[0289] 비록 재료는 충전 시 구조를 변화시킬 수 있으나, 표 3에 제공된 셀 파라미터를 계산하기 위해, 모든 충전 상태에서의 계산을 위해 R-3m 공간군(space group)이 사용되었다.

[0290] 표 3은 상이한 충전 상태에서의 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 을 위한 계산된 셀 파라미터(괄호 안은 표준편차)이다.

표 3

	a (Å)	c (Å)	체적 (Å ³)
충전되지 않음	2.9839(2)	16.076(2)	143.135
120 mAh/g	2.9149(5)	16.852(7)	143.185
230 mAh/g	2.873(1)	14.82(1)	122.326

[0291]

[0292] 원 상태의 재료가 120 mAh/g까지 충전됨에 따라, 니켈은 Ni^{2+} (CN 6을 위한 IR = 0.69 Å)로부터 Ni^{4+} (CN 6을 위한 IR = 0.48 Å)로 산화되므로 크기가 감소되고, 이것은 a-파라미터에 반영된다. 그러나 120 mAh/g까지의 충전 시 c-파라미터는 증가하는데, 이것은 소듐-이온이 제거될 때 전기적 음성인 인접 층들 사이의 반발력의 증가에 기인한다.

[0293] 이 전극을 230 mAh/g까지 추가로 충전하면, 추가의 니켈 산화는 무시해도 좋은 정도이므로 니켈의 산화 상태는 단위 셀의 체적 변화에 더 이상 기여하지 않는다. 본 출원인은 다음의 설명에 엄격하게 구속되는 것을 원하지는 않지만, 추가로 산화능(oxidative potential)을 적용하면 격자 내에서 O^{2-} 를 산화시킬 수 있으므로 구조로부터 O_2 로서 이것을 방출하고, 이와 동시에 잔류 소듐-이온이 제거된다는 것이 출원인의 현재의 신념이다. 이러한 방식으로 소듐 및 산소의 양자 모두의 상실은 a-파라미터와 c-파라미터의 양자 모두의 관찰된 감소 및 결과적으로

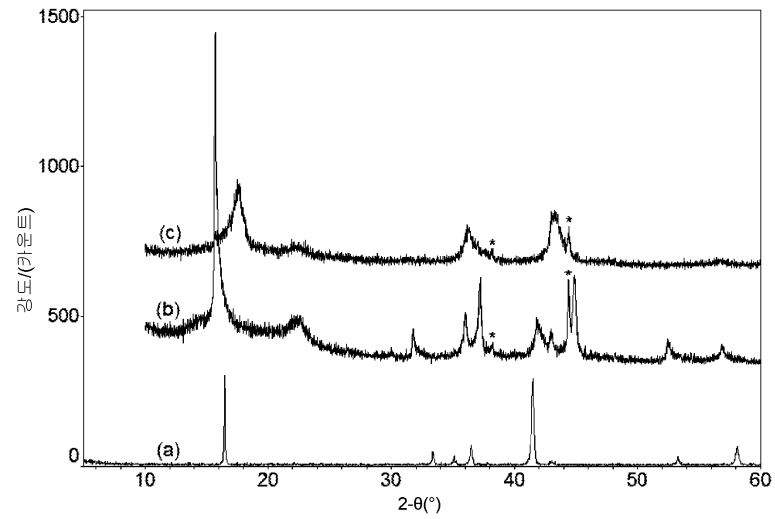
전체 단위 셀 체적의 감소를 설명하는 것으로 생각된다.

[0294]

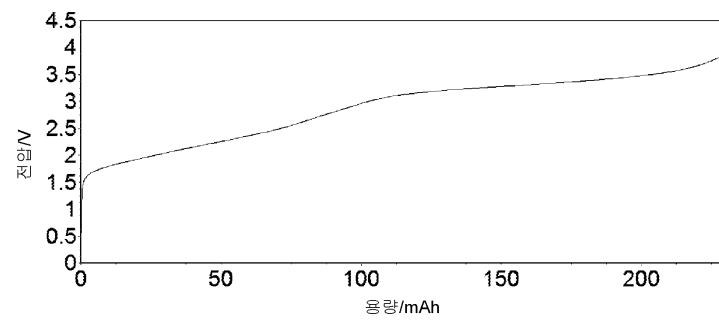
이러한 결과는 도 4a 및 도 4b에 도시되어 있다.

도면

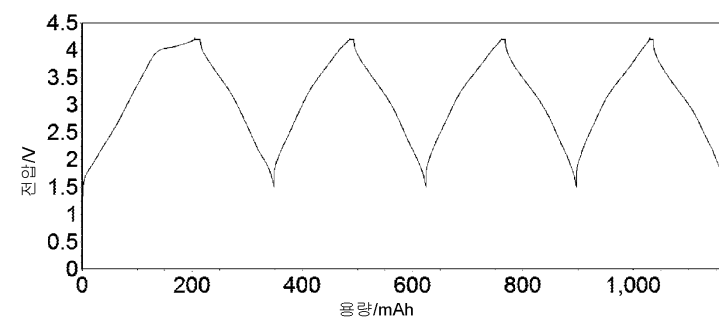
도면1a



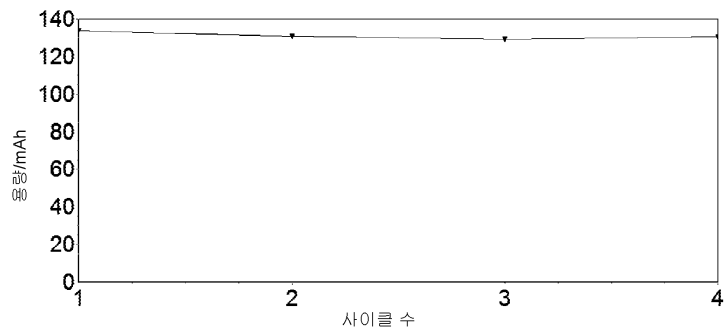
도면1b



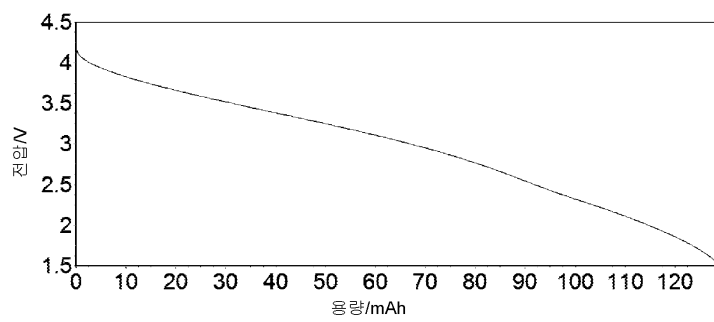
도면2a



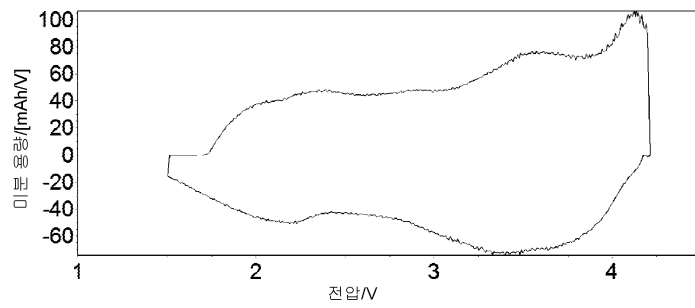
도면2b



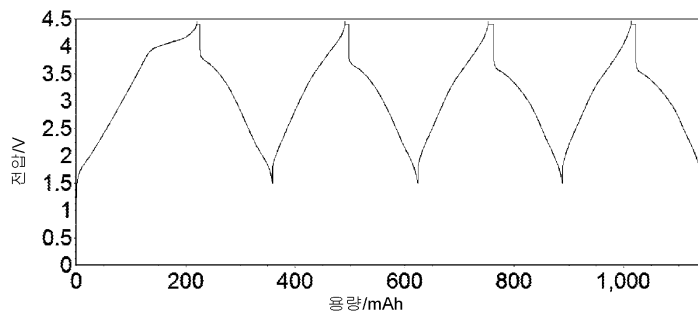
도면2c



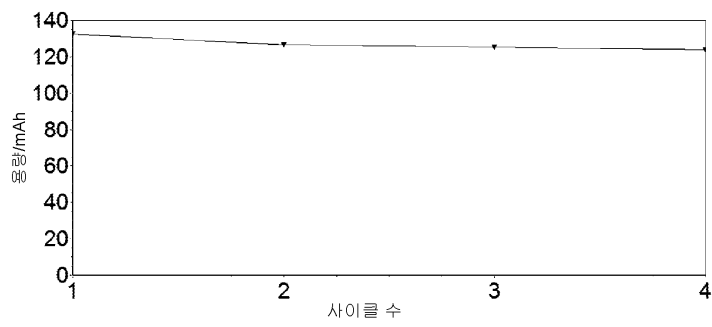
도면2d



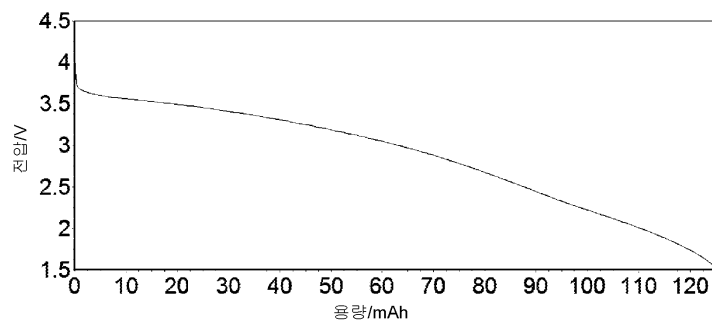
도면3a



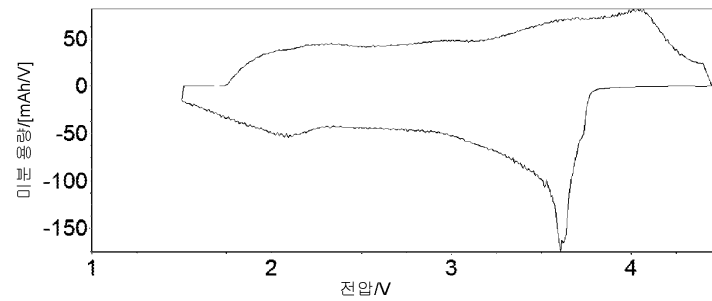
도면3b



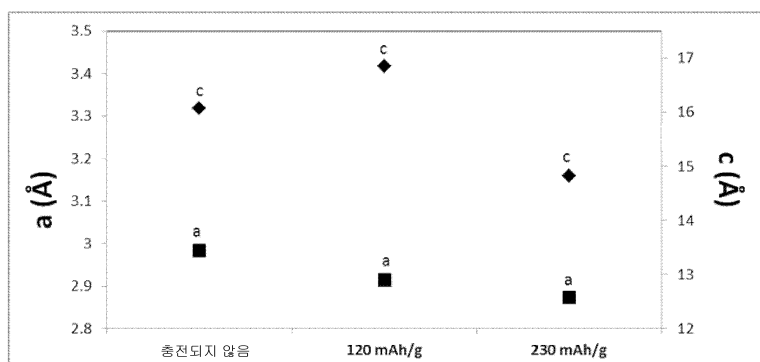
도면3c



도면3d



도면4a



도면4b

