(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0068354
(43) 공개일자 2017년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/44 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7037258
(22) 출원일자(국제) 2015년06월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년12월31일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/081802
(87) 국제공개번호 WO 2016/008350
국제공개일자 2016년01월21일
(30) 우선권주장
201410342541.2 2014년07월17일 중국(CN)

(71) 출원인
인스티튜트 오브 피직스, 더 차이니즈 아카데미 오브 사이언시즈
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
(72) 발명자
후, 용셩
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
리, 윤밍
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이건주, 김정훈

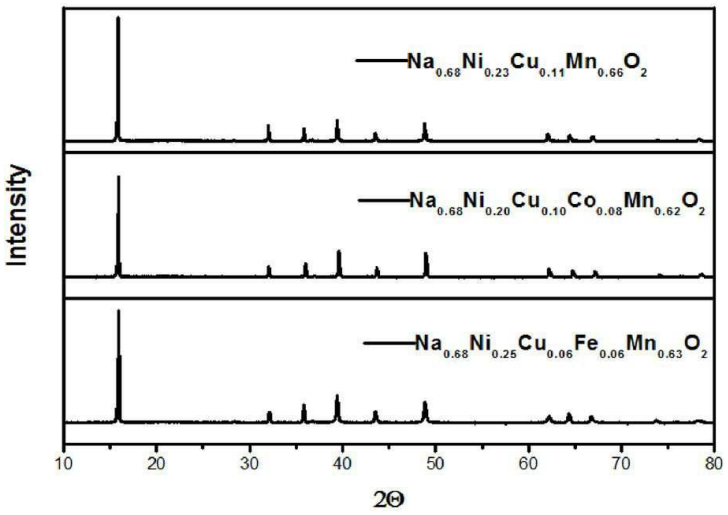
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **층상 구리 함유 산화물 물질 및 이의 제조방법 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 층상 구리 함유 산화물 물질 및 이의 제조방법 및 용도를 제공한다. 이 물질은 일반 화학식 $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$로 표시되고, 여기서 Ni, Cu, M 및 Mn은 각각 여기에 가장 인접한 6개의 산소 원자와 함께 8면체 구조를 형성하고, 이 8면체 구조는 공통의 모서리를 가진 배열을 보유하고 전이금속 층을 구성하며; 알칼리 금속 이온 Na^+는 모든 두 전이금속 층 사이마다 위치하고; M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이고; a, b, c, d, e, δ 및 m은 (0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+δ), 및 b+c+d+e=1을 충족시킨다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2002/20 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
(72) 발명자
슈, 슈인
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
왕, 위에셩
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
첸, 리취엔
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8
황, 슈에지에
중국, 100190 베이징 하이디안 디스트릭트, 종구안천, 3 사우스 스트리트, 넘버 8

명 세 서

청구범위

청구항 1

일반 화학식 $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$로 표시되는 층상 구리 함유 산화물 물질(layered copper-containing oxide material)로서, 여기서 Ni, Cu 및 Mn은 전이금속 원소이고, M은 전이금속 착물화 시에 도핑(doping) 및 치환을 수행하는 원소이며; Ni, Cu, Mn 및 M은 각각 여기에 가장 인접한 6개의 산소 원자와 함께 8면체 구조를 형성하고, 다수의 8면체 구조는 공통의 모서리를 가진 배열을 보유하고 전이금속 층을 구성하며; 알칼리 금속 이온 Na^+는 모든 두 전이금속 층 사이마다 위치하고; M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이고; M의 원자가는 m이고, 여기서 m은 구체적으로 일원자가, 이원자가, 삼원자가, 사원자가, 오원자가 또는 육원자가이고; a, b, c, d, e 및 δ는 각각 해당 원소가 차지하는 몰 백분율이며; a, b, c, d, e, δ 및 m 사이의 관계식은 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$를 충족시키고, 또한 $b+c+d+e=1$을 충족시키며, 여기서 $-0.08\leq a\leq 0.08$; $0<b\leq 0.38$; $0<c<0.38$; $0\leq d<0.36$; $0<e\leq 0.7$; 및 $-0.02<\delta<0.02$인 층상 구리 함유 산화물 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 층상 구리 함유 산화물 물질이 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질에 적용되는 층상 구리 함유 산화물 물질.

청구항 3

제 1 항에 기재된 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로서, 이 방법이 고체상 방법이고,

화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 안분 비례(in proportion)로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

볼밀링(ball-milling) 법을 사용하여 전구체를 균일하게 혼합하여 전구체 분말을 수득하는 단계;

전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계; 및

열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계를 함유하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로서, 이 방법은 분무건조법이고,

화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 안분 비례로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

상기 전구체에 에탄올 또는 물을 첨가하여 슬러리를 만들고, 균일하게 교반하는 단계;

슬러리에 대해 분무건조를 수행하여 전구체 분말을 수득하는 단계;

전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계; 및

열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계를 함유하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로서, 이 방법은 졸겔법이며,

화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 아세트산나트륨 및 필요한 화학적 용량의 전이 금속 질산염 및 원소 M을 함유하는 질산염을 특정 부피의 탈이온수에 용해하고, 80℃에서 자석 교반한 뒤, 여기에 구연산을 서서히 첨가하고, 증발 건조하여 전구체 겔을 형성시키는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

상기 전구체 겔을 도가니에 넣고 250℃ 내지 500℃의 공기 대기 하에서 2h 동안 예비-소결시키는 단계;

추가로 750℃ 내지 1000℃에서 5h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계;

열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계를 함유하는 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 전이 금속이 Ni, Cu 및 Mn을 함유하는 제조방법.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법을 사용하여 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질의 용도로서, 상기 층상 구리 함유 산화물 물질이 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 이용되는 용도.

청구항 8

나트륨 이온 이차 전지의 양극편(positive pole piece)으로써, 이 양극편이

전류 집전체, 전도성 첨가제 및 전류 집전체에 코팅된 결합제, 및 제1항에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질을 함유하는 양극편.

청구항 9

제 8 항에 기재된 양극편을 함유하는 나트륨 이온 이차 전지.

청구항 10

제 9 항에 기재된 나트륨 이온 이차 전지의 용도로서, 이 나트륨 이온 이차 전지가 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 적용되는 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물질 기술 분야, 특히 층상 구리 함유 산화물 물질 및 이의 제조 방법과 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 통상의 화석 에너지, 예컨대 석탄, 석유 및 천연가스는 인간 사회에 주요 에너지를 제공하지만, 화석 에너지의 점진적인 고갈과 생태학적 환경 악화와 같은 최종 문제의 심각도가 증가함에 따라 많은 국가들은 재생되고 환경 친화적인 신에너지에 대한 연구에 매진하고 있다. 최근, 풍력 및 태양 에너지와 같은 재생 에너지가 활발히 개발되고 있지만, 재생 에너지의 특징, 예컨대 간헐성 및 불안정성은 재생 에너지의 개발을 제한한다. 따라서, 대규모 에너지 저장 시스템이 풍력 및 태양 전력망을 매끄럽게 연결하는데 필요하고, 전력망의 피크 부하 조정(peak load shifting)에 적용되어, 전력 공급의 원가를 줄이고, 전력 공급 효율, 전력망의 안정성 및 신뢰성을 향상시켜야 한다. 기존 이차 전지는 주로 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 납-산 축전지, 리튬 이온 전지 등을 포함한다. 리튬 이온 전지는 작은 부피, 적은 중량 및 높은 비에너지(specific energy), 비메모리 효과(non-

memory effect), 제로 오염(zero pollution), 낮은 자기 방전 및 긴 수명과 같은 특징들로 인해 널리 적용된다. 하지만, 리튬 자원은 제한적이고 추출 원가는 높기 때문에, 리튬 이온 전지의 원가가 증가해서, 낮은 원가로 대규모 이용성의 요건을 만족시킬 수 없다. 이와 반대로, 리튬과 동일한 주요 그룹에 속하고 리튬과 유사한 이화학적 성질을 가진 나트륨은 자원이 풍부하고 원가도 저렴하다. 따라서, 나트륨 이온 이차 전지를 대규모 에너지 저장 장치로써 사용하기 위한 개발은 다시 사람들의 관심을 끌고있다.

[0003] 최근 나트륨 이온 전지의 전극 물질은 광범위하게 연구되고 있고, 나트륨 이온 전지의 다량의 캐소드 물질이 보고되었으며, 주로 인산염, 산화물, 플루오르화물, 유기 화합물 등을 포함한다. 플루오르화물은 이의 약한 동적 성능으로 인해 이용되기가 어렵고, 반면 캐소드로서 사용된 유기 화합물은 고전압으로 충전될 때 분해할 수 있어서, 고전압을 달성할 수 없고, 이로써 이의 에너지 밀도를 제한한다. 인산염 캐소드 물질인 경우, 이의 다음 이온(polyanion)은 전압 증가에 도움을 줄 수 있지만, 비교적 큰 질량으로 인해 용량(capacity)이 낮아져, 이의 실질적 이용분야를 제한한다. 높은 나트륨 이온 전도성을 가진 NASICON 구조는 큰 관심을 끌고 있는 인산염 캐소드 물질의 한 종류로써, 일반적으로 $Na_3V_2(PO_4)_3$이다. 용-셍 후 등(Yong-sheng Hu et al.)은 최초로 이 물질 위에 탄소 코팅 및 전해질 최적화를 통해 이 물질의 3.4V 안정기(plateau)에서의 용량이 107 mAh/g에 도달하고, 이의 순환 안정성이 상당히 향상된다는 것을 제안했다[Electrochem. Commun., 2012, 14, 86-89, Adv. Energy Mater., 2013, 3, 156-160]. 다른 전형적인 물질은 최고 평균 전압 3.95V 및 용량 120 mAh/g를 가진 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 이다[J.Mater.Chem., 2012, 22, 20535-20541]. $Na_3V_2(PO_4)_3$은 우수한 성능을 나타내지만, 바나듐 자원이 충분히 풍부하지 않고 5가 바나듐은 독성이기 때문에 추가 개발에 방해가 된다.

[0004] 또한, 산화물 캐소드 물질은 2가지 타입, 즉 층상 구조 타입 및 터널 구조 타입으로 분류된다. 터널 구조의 산화물은 큰 S형 채널을 보유한 $Na_{0.44}MnO_2$를 포함한다. 카오 등(Cao et al.)은 $Na_{0.44}MnO_2$의 나노와이어를 연구했고, 용량 유지율이 전류 밀도 0.5C에서 1000회 순환 후 77%이지만[Adv. Mater., 2011, 23, 3155-3160], 초기 충전 용량은 이 용량의 절반뿐이었고, 용량의 다른 절반은 나트륨 금속 애노드에서 유래된다는 것을 발견했다. 하지만, 애노드는 실제 이용분야에서 나트륨을 제공하지 않아서, 이 물질은 이용되기가 곤란하다. 층상 산화물은 나트륨 이온의 주위 환경 및 산소의 축적 방식에 따라 P2상 및 O3상으로 분류될 수 있다[Physical B&C, 1980, 99, 81-85]. O3상 산화물은 약한 전기화학 순환 성능 및 공기와 물에 대한 민감성인 것으로 인해, 적용하기가 곤란하다. P2상 산화물은 비교적 큰 용량일 뿐만 아니라 나트륨 이온이 비교적 큰 공간에 위치하기 때문에 전기화학적 순환 동안 뛰어난 안정성을 나타낸다. 하지만, 대부분의 P2상 물질은 공기 중에서 안정하지 않다. 2001년, 루 등(Lu et al.)은 P2상 물질 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$을 제조했고, 이의 전기화학 성능에 대한 특성화를 수행했다. 이 물질은 2.0V 내지 4.5V 하에서 160 mAh/g의 용량을 보유하지만[Z.H.Lu and J.R.Dahn, J.Electrochem. Soc., 2001, 148, A1225-A1229], 이의 전기화학 곡선에는 다수의 안정기가 존재하고, 순환 안정성이 매우 약하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 양태들은 층상 구리 함유 산화물 물질 및 이의 제조방법 및 용도를 제공한다. 층상 구리 함유 산화물 물질은 간단한 제조 방법, 풍부한 원료 자원 및 낮은 원가를 특징으로 하고, 오염물이 없는 환경친화적 물질이며, 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질에 적용될 수 있다. 본 발명의 층상 구리 함유 산화물 물질을 이용하는 나트륨 이온 이차 전지는 비교적 높은 작동 전압(working voltage) 및 초기 쿨롬 효율(coulombic efficiency), 공기 중 안정성, 순환 안정성 및 뛰어난 안전성 성능을 보유하며, 태양발전소, 풍력 발전소 또는 지능형 전력망의 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 적용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 제1 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 일반 화학식 $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$로 표시되는 층상 구리 함유 산화물 물질로써, 여기서 Ni, Cu 및 Mn은 전이금속 원소이고, M은 전이금속 착물화 시에 도핑(doping) 및 치환을 수행하는 원소이며; Ni, Cu, Mn 및 M은 각각 여기에 가장 인접한 6개의 산소 원자와 함께 8면체 구조를 형성하고, 다수의 8면체 구조는 공통의 모서리를 가진 배열을 보유하고 전이금속 층을 구성하며; 알칼리 금속 이온 Na^+는 모든 두 전이금속 층 사이마다 위치하고; M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+},

V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이고; M의 원자가는 m이고, 여기서 m은 구체적으로 일원자가, 이원자가, 삼원자가, 사원자가, 오원자가 또는 육원자가이고; a, b, c, d, e 및 δ는 각각 해당 원소가 차지하는 몰 백분율이며; a, b, c, d, e, δ 및 m 사이의 관계식은 $(0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+\delta)$를 충족시키고, 또한 $b+c+d+e=1$을 충족시키며, 여기서 $-0.08\leq a\leq 0.08$; $0<b\leq 0.38$; $0<c<0.38$; $0\leq d<0.36$; $0<e\leq 0.7$; 및 $-0.02<\delta<0.02$인 물질을 제공한다.

[0007] 바람직하게는, 층상 구리 함유 산화물 물질은 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질에 적용된다.

[0008] 제2 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제1 관점에 기술된 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로써, 이 방법은 고체상 방법이며,

[0009] 화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 안분 비례(in proportion)로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

[0010] 볼밀링(ball-milling) 법을 사용하여 전구체를 균일하게 혼합하여 전구체 분말을 수득하는 단계;

[0011] 전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계; 및

[0012] 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질(layered copper-containing oxide material)을 수득하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0013] 제3 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제1 관점에 기술된 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로써, 이 방법은 분무건조법이며,

[0014] 화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 안분 비례로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

[0015] 상기 전구체에 에탄올 또는 물을 첨가하여 슬러리를 만들고, 균일하게 교반하는 단계;

[0016] 슬러리에 대해 분무건조를 수행하여 전구체 분말을 수득하는 단계;

[0017] 전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계; 및

[0018] 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0019] 제4 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제1 관점에 기술된 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로써, 이 방법은 졸겔법이며,

[0020] 화학적 용량이 필요한 나트륨 용량의 102wt% 내지 108wt%인 아세트산나트륨 및 필요한 화학적 용량의 전이 금속 질산염 및 원소 M을 함유하는 질산염을 특정 부피의 탈이온수에 용해하고, 80℃에서 자석 교반한 뒤, 여기에 구연산을 서서히 첨가하고, 증발 건조하여 전구체 겔을 형성시키는 단계(여기서, M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다);

[0021] 상기 전구체 겔을 도가니에 넣고 250℃ 내지 500℃의 공기 대기 하에서 2h 동안 예비-소결시키는 단계;

[0022] 추가로 750℃ 내지 1000℃에서 5h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계;

[0023] 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계를 함유하는 방법을 제공한다.

[0024] 바람직하게는, 전이 금속은 Ni, Cu 및 Mn을 포함한다.

[0025] 제5 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제2 관점, 제3 관점 또는 제4 관점에 전술한 바와 같은 방법을 사용하

여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질의 용도를 제공하며, 여기서 층상 구리 함유 산화물 물질은 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 지능형 전력망의 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 적용된다.

[0026] 제6 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 나트륨 이온 이차 전지의 양극편(positive pole piece)으로써, 이 양극편이

[0027] 전류 집전체, 전도성 첨가제 및 전류 집전체에 코팅된 결합제, 및 제1 관점에서 전술한 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질을 포함하는 양극편을 제공한다.

[0028] 제7 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제6 관점에서 전술한 바와 같은 양극편을 포함하는 나트륨 이온 이차 전지를 제공한다.

[0029] 제8 관점에 따르면, 본 발명의 한 양태는 제7 관점에 전술한 바와 같은 나트륨 이온 이차 전지의 용도로써, 이 나트륨 이온 이차 전지가 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 지능형 전력망의 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 적용되는 용도를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 양태들에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질은 간단한 제조 방법, 풍부한 원료 자원 및 낮은 원가를 특징으로 하고, 오염물이 없는 환경친화적 물질이고, 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질에 적용될 수 있다. 본 발명의 층상 구리 함유 산화물 물질을 이용하는 나트륨 이온 이차 전지는 비교적 높은 작동 전압 및 초기 쿨롬 효율, 순환 안정성 및 뛰어난 안전성 성능을 보유하고, 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 지능형 전력망의 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 이하에는 다시 본 발명의 양태들의 기술적 해법을 첨부 도면과 양태를 참고로 하여 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명의 양태 1에 따른 원소들의 다른 분자 백분율을 가진 다수의 층상 구리 함유 산화물 물질의 XRD 패턴이다;

도 2는 본 발명의 양태 2에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조 방법의 흐름도이다;

도 3은 본 발명의 양태 3에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질의 다른 제조 방법의 흐름도이다;

도 4는 본 발명의 양태 4에 따른 층상 구리 함유 산화물 물질의 또 다른 제조 방법의 흐름도이다;

도 5는 본 발명의 양태 5에 따른 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 SEM 다이어그램이다;

도 6은 본 발명의 양태 5에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 7은 본 발명의 양태 6에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 8은 본 발명의 양태 7에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 9는 본 발명의 양태 8에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 10은 본 발명의 양태 9에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 11은 본 발명의 양태 10에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 12는 본 발명의 양태 11에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 13은 본 발명의 양태 12에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 14는 본 발명의 양태 13에 따른 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Ti_{0.16}Mn_{0.5}O_2$의 SEM 다이어그램이다;

도 15는 본 발명의 양태 13에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다;

도 16은 본 발명의 양태 14에 따른 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전의 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서 본 발명은 양태들을 참고로 하여 상세하게 설명되지만, 이 양태들은 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것으로 생각되지 않아야 한다.

[0033] **양태 1**

[0034] 본 발명의 양태 1은 일반 화학식 $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$로 표시되는 층상 구리 함유 산화물 물질로써, 여기서 Ni, Cu 및 Mn은 전이금속 원소이고, M은 전이금속 착물화 시에 도핑(doping) 및 치환을 수행하는 원소이며; M은 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이고; M의 원자가는 m이고, 여기서 m은 구체적으로 일원자가, 이원자가, 삼원자가, 사원자가, 오원자가 또는 육원자가이고;

[0035] a, b, c, d, e 및 δ는 각각 해당 원소가 차지하는 몰 백분율이며; a, b, c, d, e, δ 및 m 사이의 관계식은 (0.68+a)+2(b+c)+md+4e=2(2+δ)를 충족시키고, 또한 b+c+d+e=1을 충족시키며, 여기서 $-0.08 \leq a \leq 0.08$; $0 < b \leq 0.38$; $0 < c < 0.38$; $0 \leq d < 0.36$; $0 < e \leq 0.7$; 및 $-0.02 < \delta < 0.02$인 물질을 제공한다.

[0036] $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$의 구조에서, Ni, Cu, M 및 Mn은 각각 여기에 가장 인접한 6개의 산소 원자와 함께 8면체 구조를 형성한다. 다수의 8면체 구조는 공통의 모서리를 가진 배열을 보유하고 전이금속 층을 구성한다. 알칼리 금속 이온 Na^+는 모든 두 전이금속 층 사이마다 위치하여, 층상 구조를 형성한다.

[0037] 도 1은 여러 분자 백분율의 원소를 가진 다수의 층상 구리 함유 산화물 물질의 X선 회절(XRD) 패턴을 도시한 것으로, 이로부터 본 양태에서 제공된 $Na_{0.68+a}Ni_bCu_cM_dMn_eO_{2+\delta}$의 결정 구조가 층상 구조의 P2상 산화물인 것을 관찰할 수 있다.

[0038] 이 양태에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질은 간단한 제조 방법, 풍부한 원료 자원 및 낮은 원가를 특징으로 하고, 오염물이 없는 환경친화적 물질이며, 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질에 적용될 수 있다. 본 발명의 층상 구리 함유 산화물 물질을 이용하는 나트륨 이온 이차 전지는 비교적 높은 작동 전압 및 초기 쿨롬 효율, 공기 중 안정성, 순환 안정성 및 뛰어난 안전성 성능을 보유한다.

[0039] **양태 2**

[0040] 본 양태는 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조 방법으로써, 구체적으로 고체상 방법인 제조 방법을 제공한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 이 방법은 다음과 같은 단계들을 포함한다:

[0041] 단계 201: 화학적 용량이 나트륨 필요 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 안분 비례로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계.

[0042] 구체적으로, M은 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상일 수 있다.

[0043] 단계 202: 전구체를 볼-밀링(ball-milling) 방법을 사용하여 균일하게 혼합하여 전구체 분말을 수득하는 단계.

[0044] 단계 203: 전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계.

[0045] 단계 204: 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계.

[0046] 본 양태에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조 방법은 양태 1에서 전술한 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질을 제조하는데 사용될 수 있다. 이 양태에 제공된 방법은 간단하고 용이하게 수행되며, 원가가 저렴하고 대규모 제조에도 적용할 수 있다.

[0047] **양태 3**

[0048] 본 양태는 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로써, 구체적으로 분무건조법을 제공한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

[0049] 단계 301: 화학적 용량이 나트륨 필요 용량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 필요한 화학적 용량의 산화니

켈, 산화구리, 이산화망간 및 M의 산화물과 전구체용의 안분 비례로 칭량하는 단계.

[0050] 구체적으로, M은 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상일 수 있다.

[0051] 단계 302: 전구체에 에탄올 또는 물을 첨가하고, 균일하게 교반하여 슬러리를 제조하는 단계.

[0052] 단계 303: 슬러리에 분무 건조를 수행하여 전구체 분말을 수득하는 단계.

[0053] 단계 304: 전구체 분말을 머플로(muffle furnace)에 넣고, 여기서 750℃ 내지 1,000℃의 공기 대기 하에서 10h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계.

[0054] 단계 305: 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계.

[0055] 본 양태에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조 방법은 양태 1에 전술한 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질을 제조하는데 사용될 수 있다. 이 양태에 제공된 방법은 간단하고 용이하게 수행되고, 원가가 저렴하고, 대규모 제조에도 적용할 수 있다.

[0056] **양태 4**

[0057] 본 양태는 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조방법으로써, 구체적으로 졸겔법인 제조 방법을 제공한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

[0058] 단계 401: 화학적 용량이 나트륨 필요 용량의 102wt% 내지 108wt%인 아세트산나트륨 및 필요한 화학적 용량의 전이 금속 질산염 및 원소 M을 함유하는 질산염을 특정 부피의 탈이온수에 용해하고, 80℃에서 자석 교반한 뒤, 여기에 적당량의 구연산을 서서히 첨가하고, 증발 건조하여 전구체 겔을 형성시키는 단계.

[0059] 전이금속은 Ni, Cu 및 Mn을 포함할 수 있다. M은 전이금속 착물화에 도핑 및 치환을 수행하는 원소이고, 구체적으로 Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, B^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, Ru^{4+}, Nb^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+} 및 Te^{6+} 중 하나 이상이다.

[0060] 단계 402: 상기 전구체 겔을 도가니에 넣고 250℃ 내지 500℃의 공기 대기 하에서 2h 동안 예비-소결시키는 단계.

[0061] 단계 403: 추가로 750℃ 내지 1000℃에서 5h 내지 24h 동안 열처리를 수행하는 단계.

[0062] 단계 404: 열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계.

[0063] 본 양태에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질의 제조 방법은 양태 1에 전술한 바와 같은 층상 구리 함유 산화물 물질을 제조하는데 사용될 수 있다. 이 양태에 제공된 방법은 간단하고 용이하게 수행되고, 원가가 저렴하고, 대규모 제조에 적용할 수 있다.

[0064] 이하에서는 다수의 구체예를 사용하여 본 발명의 양태 2에 제공된 방법을 통해 층상 구리 함유 산화물 물질을 제조하는 구체적 절차뿐만 아니라 이 물질을 이차 전지에 적용하는 방법 및 전지의 특성에 대해 기술한다.

[0065] **양태 5**

[0066] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0067] Na_2CO_3(분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO 및 MnO_2를 필요한 화학 용량에 따라 혼합하고, 막자사발에서 0.5h 동안 마쇄하여 전구체를 수득하고; 그 다음 이 전구체 물질을 Al_2O_3 도가니로 옮기고, 머플로에서 900℃ 하에 15h 동안 처리하여 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 암색(dark) 분말을 수득했다. 도 1은 이의 XRD 패턴을 도시한 것으로, 이로부터 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 결정 구조가 층상 구조의 P2상 산화물인 것을 관찰할 수 있다. 도 5는 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 주사전자현미경(SEM) 그래프로써, 이로부터 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 입자 크기 분포가 대부분 1㎛ 내지 5㎛ 범위이고, 약간의 막대형 입자를 동반한다는 것을 관찰할 수 있다.

[0068] 앞서 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질은 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의

제조에 이용했다. 구체적 단계들은 다음과 같다: 제조된 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$의 분말을 아세틸렌 블랙 및 결합제, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 질량비 80:10:10에 따라 함께 혼합하고, 여기에 적당량의 1-메틸-2-피롤리디논(NMP) 용액을 첨가했다. 그 결과 수득되는 혼합물을 실온에서 무수 환경 하에 마쇄하여 슬러리를 형성시켰다. 그 다음, 이 슬러리를 구리 호일의 집전장치에 균일하게 코팅하고, 적외선 램프 하에서 건조한 다음, (8x8) ㎟ 극편(pole piece)으로 절단했다. 극편을 100℃에서 10h 동안 진공 조건 하에 건조한 뒤, 즉시 사용하기 위해 글러브 박스로 옮겼다.

[0069] 모의 전지의 어셈블링은 글로브 박스에서 아르곤 가스(Ar) 대기 하에 수행했다. 나트륨 금속을 대향 전극으로써 사용하고, $NaClO_4$/디에틸 카보네이트(EC:DEC)의 용액을 전해질로써 사용하여 CR2032 버튼 전지(button battery)로 조립했다. 충전 및 방전 시험은 C/10의 전류 밀도에서 정전류 충전/방전 방식으로 수행했다. 방전 컷오프 전압이 2.5V이고 충전 컷오프 전압이 4.2V인 조건 하에서 시험 결과는 도 6에 제시했다. 도 6은 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 순환의 곡선을 도시한 것이고, 이로부터 초기의 비방전용량(specific discharge capacity)이 88.5mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 87.6%이고 순환이 매우 안정적이었음을 관찰할 수 있다.

[0070] **양태 6**

[0071] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0072] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO 및 MnO_2의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.28}Cu_{0.06}Mn_{0.66}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0073] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 7에 제시했다. 도 7은 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 86.4 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 88.4%이며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0074] **양태 7**

[0075] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0076] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 MgO의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.22}Cu_{0.06}Mg_{0.06}Mn_{0.66}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0077] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 8에 제시했다. 도 8은 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 84.3 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 91.3%이며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0078] **양태 8**

[0079] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0080] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 ZnO의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.22}Cu_{0.08}Zn_{0.04}Mn_{0.66}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0081] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와

동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 9에 제시했다. 도 9는 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 91.2 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 89.6%였음을 관찰할 수 있다.

[0082] **양태 9**

[0083] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0084] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 B_2O_3의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.21}Cu_{0.10}B_{0.06}Mn_{0.63}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0085] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 10에 제시했다. 도 10은 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 88.3 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 93.6%였으며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0086] **양태 10**

[0087] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0088] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 Al_2O_3의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.24}Cu_{0.08}Al_{0.04}Mn_{0.64}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0089] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 11에 제시했다. 도 11은 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 71.5 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 92.8%였으며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0090] **양태 11**

[0091] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0092] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 Co_2O_3의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.20}Cu_{0.10}Co_{0.08}Mn_{0.62}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다. 이의 XRD 패턴은 도 1에 도시했다.

[0093] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 12에 제시했다. 도 12는 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 73 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 85.7%였으며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0094] **양태 12**

[0095] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0096] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 Fe_2O_3의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화

물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.25}Cu_{0.06}Fe_{0.06}Mn_{0.63}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다. 이의 XRD 패턴은 도 1에 제시했다.

[0097] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 13에 제시했다. 도 13은 1차 순환, 2차 순환 및 3차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 83.5 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 84.6%이며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0098] **양태 13**

[0099] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0100] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 TiO_2의 화학적 용량이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Ti_{0.16}Mn_{0.50}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0101] 도 14는 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Ti_{0.16}Mn_{0.50}O_2$의 주사전자현미경(SEM) 그래프로써, 이로부터 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Ti_{0.16}Mn_{0.50}O_2$의 입자 크기 분포가 대부분 10㎛ 미만 내지 20㎛ 범위라는 것을 관찰할 수 있다.

[0102] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 15에 제시했다. 도 15는 1차 순환, 3차 순환 및 5차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 103.2 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 87%였으며, 우수한 순환 안정성을 나타낸다는 것을 관찰할 수 있다.

[0103] **양태 14**

[0104] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0105] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 TiO_2의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.28}Cu_{0.06}Ti_{0.16}Mn_{0.50}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0106] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 도 16에 제시했다. 도 16은 1차 순환, 2차 순환 및 3차 순환의 충전 및 방전 곡선을 도시한 것이다. 이로부터 초기 비방전용량이 106.2 mAh/g에 도달할 수 있고, 초기 쿨롬 효율이 약 84.9%였음을 관찰할 수 있다.

[0107] **양태 15**

[0108] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0109] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 Mn_2O_3의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.08}Mn_{0.69}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0110] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

[0111] **양태 16**

[0112] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사

용했다.

[0113] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 V_2O_3의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.22}Cu_{0.08}V_{0.08}Mn_{0.62}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0114] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

[0115] **양태 17**

[0116] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0117] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 SnO_2의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.24}Cu_{0.10}Mn_{0.54}Sn_{0.12}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0118] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

[0119] **양태 18**

[0120] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0121] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 Nb_2O_5의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.68}Ni_{0.26}Cu_{0.10}Mn_{0.60}Nb_{0.04}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0122] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

[0123] **양태 19**

[0124] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0125] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, 및 MnO_2의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.72}Ni_{0.24}Cu_{0.12}Mn_{0.64}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0126] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

[0127] **양태 20**

[0128] 본 양태에서는 양태 2에서 전술한 바와 같은 고체상 방법을 사용하여 제조한 층상 구리 함유 산화물 물질을 사용했다.

[0129] 본 양태에서 구체적인 제조 절차는 사용된 전구체 화합물, Na_2CO_3 (분석적 순수), NiO(분석적 순수), CuO, MnO_2 및 MgO의 화학적 용량 비율이 양태 5의 용량과 다른 점을 제외하고는 양태 5에서와 동일했고, 층상 구리 함유 산화물 물질 $Na_{0.70}Ni_{0.22}Cu_{0.08}Mg_{0.05}Mn_{0.65}O_2$의 흑색 분말이 수득되었다.

[0130] 상기 제조된 층상 구리 함유 산화물 물질을 전지 캐소드 물질의 활성 물질로써 사용했고, 나트륨 이온 전지의 제조에 적용했으며, 전기화학적 충전 및 방전 시험을 수행했다. 제조 방법 및 이의 시험 방법은 양태 5에서와 동일했다. 시험 전압 범위는 2.5V 내지 4.2V였고, 시험 결과는 이하 표 1에 제시했다.

표 1

[0131]

양태	전극 활성 물질	1차 순환 비충전용량 (mAh/g)	1차 순환 비방전용량 (mAh/g)
15	$Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.08}Mn_{0.69}O_2$	112	88
16	$Na_{0.68}Ni_{0.22}Cu_{0.08}V_{0.08}Mn_{0.62}O_2$	103	84
17	$Na_{0.68}Ni_{0.24}Cu_{0.10}Mn_{0.54}Sn_{0.12}O_2$	110	87
18	$Na_{0.68}Ni_{0.26}Cu_{0.10}Mn_{0.60}Nb_{0.04}O_2$	105	81
19	$Na_{0.72}Ni_{0.24}Cu_{0.12}Mn_{0.64}O_2$	118	94
20	$Na_{0.70}Ni_{0.22}Cu_{0.08}Mg_{0.05}Mn_{0.65}O_2$	114	91

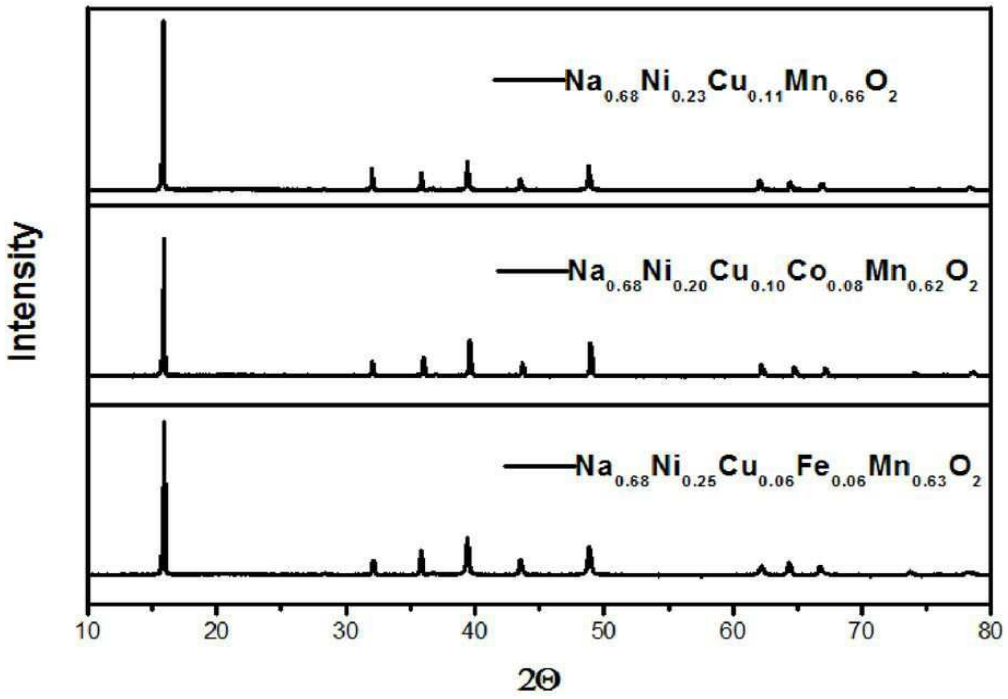
[0132] 상기 양태 5 내지 양태 20은 본 발명의 양태 2에 제공된 방법을 사용하여 층상 구리 함유 산화물 물질을 제조하는 구체적인 절차뿐만 아니라, 이 물질을 이차 전지에 적용하는 방법 및 전지의 특성을 기술하고 있지만, 상기 양태 5 내지 양태 20에 사용된 물질 제조 방법은 본 발명의 양태 2에 제공된 고체상 방법에 제한되지 않는다. 당업자라면, 상기 양태 5 내지 양태 20의 층상 구리 함유 산화물 물질은 본 발명의 양태 3에 제공된 분무건조법 또는 양태 4에 제공된 졸겔법을 사용하여 제조할 수도 있음을 쉽게 인식할 것이다.

[0133] 본 발명의 상기 양태들에 제공된 층상 구리 함유 산화물 물질은 간단한 제조 방법, 풍부한 원료 자원 및 낮은 원가를 특징으로 하고, 오염물이 없는 환경친화적 물질이며, 나트륨 이온 이차 전지의 양극 활성 물질로써 사용될 수 있고, 나트륨 이온 이차 전지에 이용될 수 있다. 이러한 방식으로 제조된 나트륨 이온 이차 전지는 비교적 높은 작동 전압과 초기 쿨롬 효율, 공기 중 안정성, 순환 안정성 및 뛰어난 안전성 성능을 나타내고, 태양력 발전소, 풍력 발전소 또는 지능형 전력망의 피크 부하 조절 및 분포 발전소의 대규모 에너지 저장 장치, 또는 통신 기지국의 예비전력설비에 이용될 수 있다.

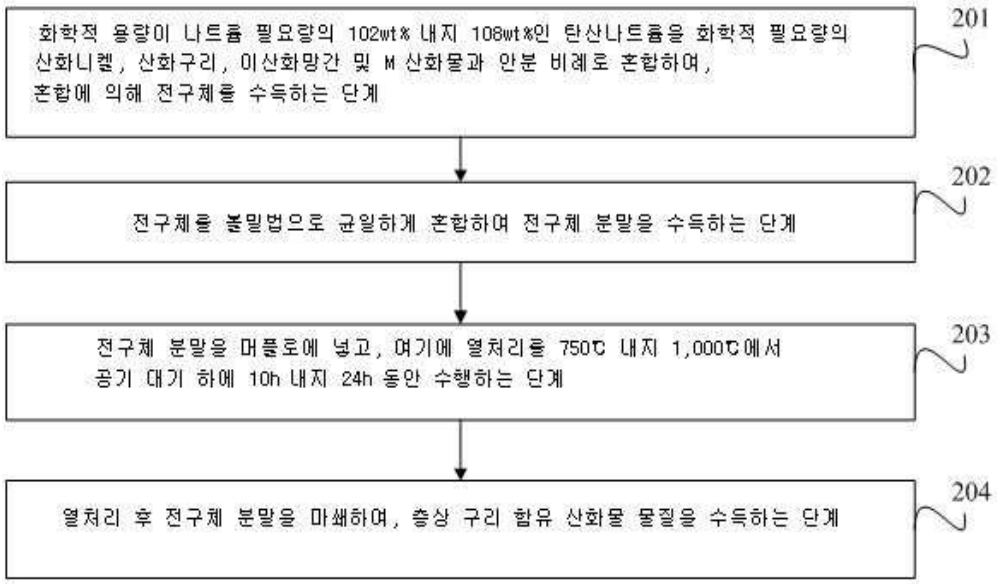
[0134] 또한, 상기 구체적인 실행 방식은 본 발명의 목적, 기술적 해법 및 유리한 효과를 더 상세하게 설명한다. 상기 설명은 본 발명의 구체적 실행 방식을 단순히 보여주는 것으로, 본 발명의 보호 범위를 제한하려는 것이 아님을 알고 있어야 한다. 본 발명의 취지 및 원리 내에서 만들어진 임의의 변형, 등가 대체물 또는 변화는 모두 본 발명의 보호 범위에 속하는 것이다.

도면

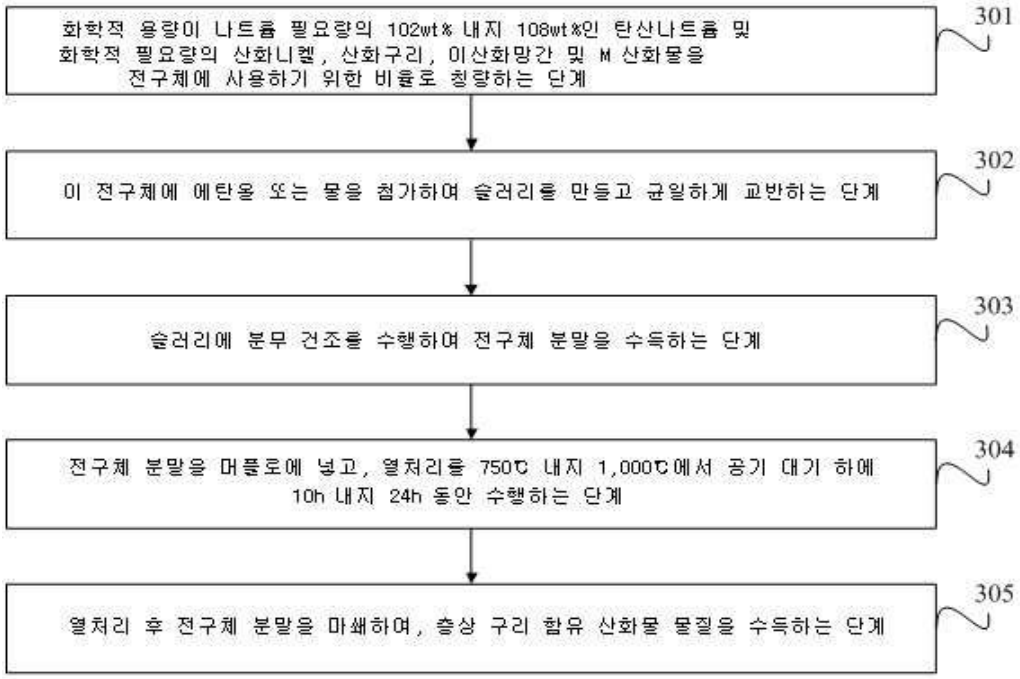
도면1


Intensity
$Na_{0.68}Ni_{0.23}Cu_{0.11}Mn_{0.66}O_2$
$Na_{0.68}Ni_{0.20}Cu_{0.10}Co_{0.08}Mn_{0.62}O_2$
$Na_{0.68}Ni_{0.25}Cu_{0.06}Fe_{0.06}Mn_{0.63}O_2$
10
20
30
40
50
60
70
80
2Θ

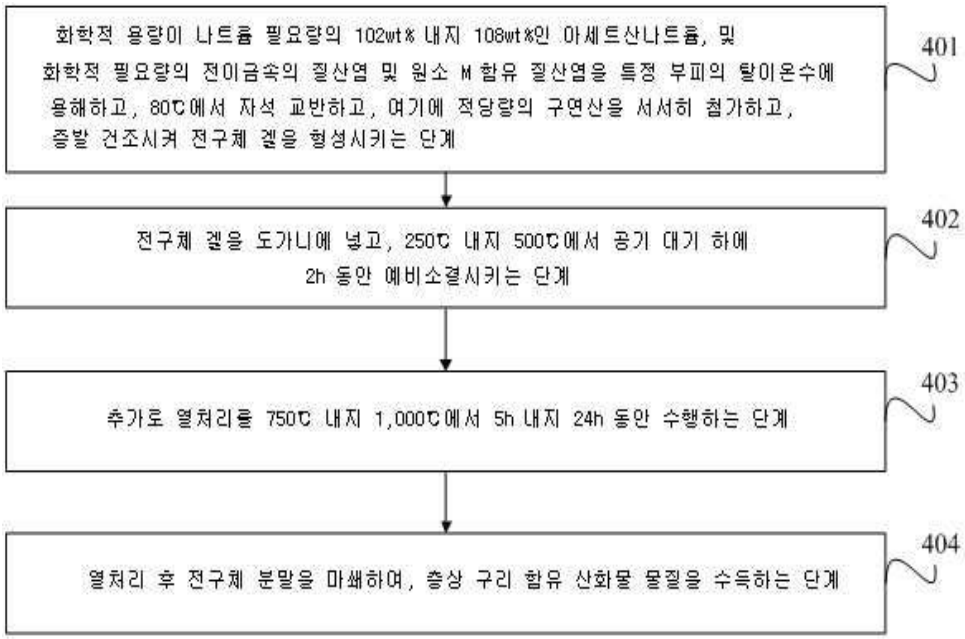
도면2


화학적 용량이 나트륨 필요량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨을 화학적 필요량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M 산화물과 안분 비례로 혼합하여, 혼합에 의해 전구체를 수득하는 단계
201
전구체를 볼밀법으로 균일하게 혼합하여 전구체 분말을 수득하는 단계
202
전구체 분말을 머플로에 넣고, 여기에 열처리를 750℃ 내지 1,000℃에서 공기 대기 하에 10h 내지 24h 동안 수행하는 단계
203
열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여, 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계
204

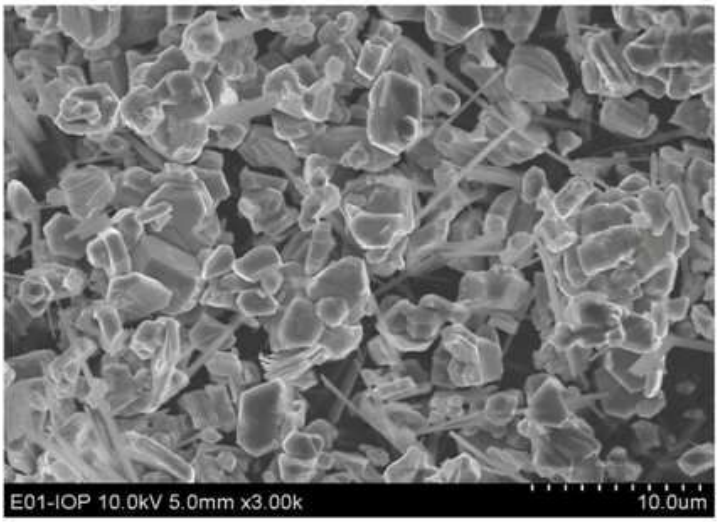
도면3


화학적 용량이 나트륨 필요량의 102wt% 내지 108wt%인 탄산나트륨 및 화학적 필요량의 산화니켈, 산화구리, 이산화망간 및 M 산화물을 전구체에 사용하기 위한 비율로 칭량하는 단계
301
이 전구체에 에탄올 또는 물을 첨가하여 슬러리를 만들고 균일하게 교반하는 단계
302
슬러리에 분무 건조를 수행하여 전구체 분말을 수득하는 단계
303
전구체 분말을 머플로에 넣고, 열처리를 750℃ 내지 1,000℃에서 공기 대기 하에 10h 내지 24h 동안 수행하는 단계
304
열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여, 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계
305

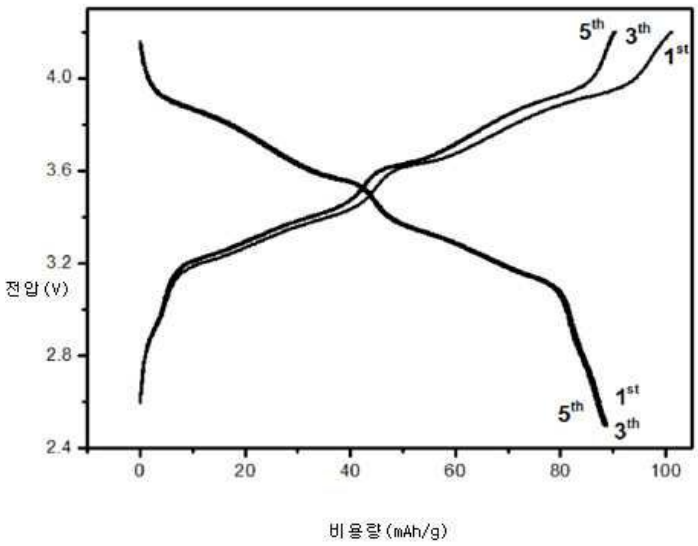
도면4


화학적 용량이 나트륨 필요량의 102wt% 내지 108wt%인 아세트산나트륨, 및 화학적 필요량의 전이금속의 질산염 및 원소 M 함유 질산염을 특정 부피의 탈이온수에 용해하고, 80℃에서 자석 교반하고, 여기에 적당량의 구연산을 서서히 첨가하고, 증발 건조시켜 전구체 겔을 형성시키는 단계
401
전구체 겔을 도가니에 넣고, 250℃ 내지 500℃에서 공기 대기 하에 2h 동안 예비소결시키는 단계
402
추가로 열처리를 750℃ 내지 1,000℃에서 5h 내지 24h 동안 수행하는 단계
403
열처리 후 전구체 분말을 마쇄하여, 층상 구리 함유 산화물 물질을 수득하는 단계
404

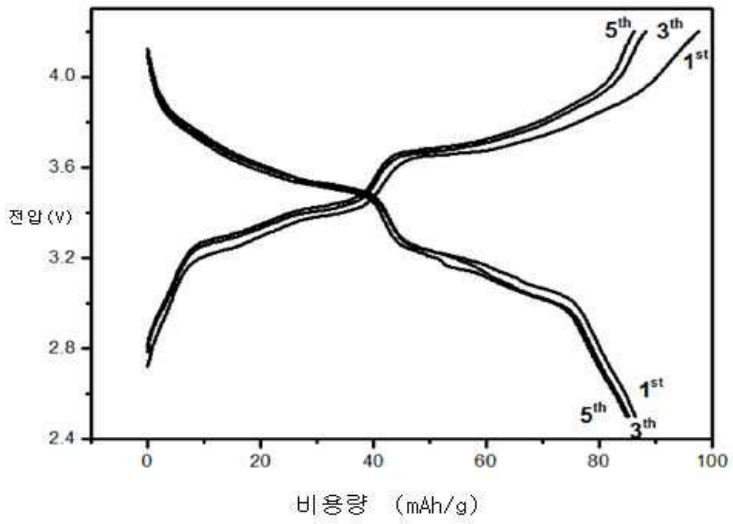
도면5


E01-IOP 10.0kV 5.0mm x3.00k
10.0um

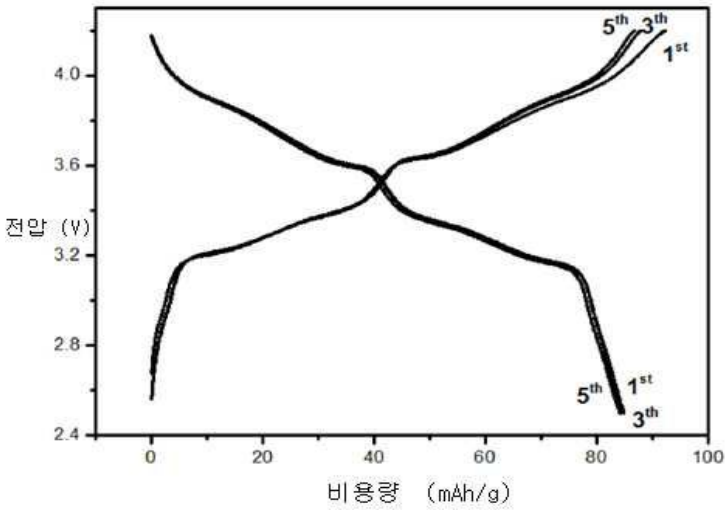
도면6


5th
3th
1st
4.0
3.6
3.2
2.8
2.4
전압(V)
0
20
40
60
80
100
비용량(mAh/g)

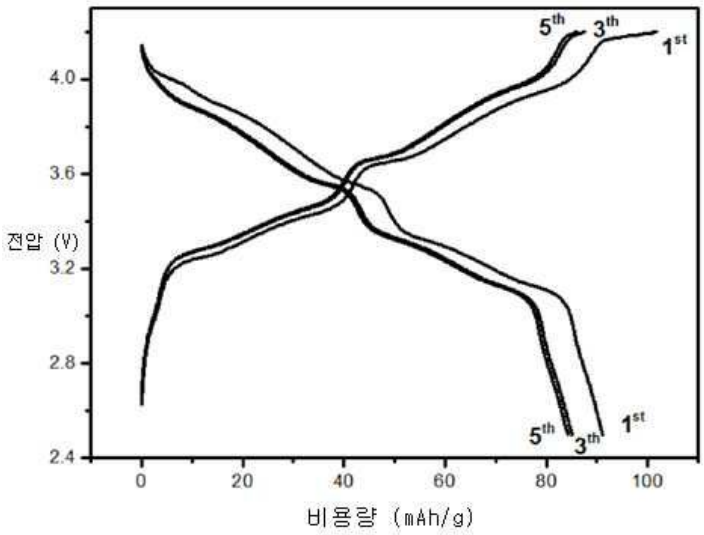
도면7


5th
3th
1st
4.0
3.6
전압(V)
3.2
2.8
2.4
1st
5th
3th
0
20
40
60
80
100
비용량 (mAh/g)

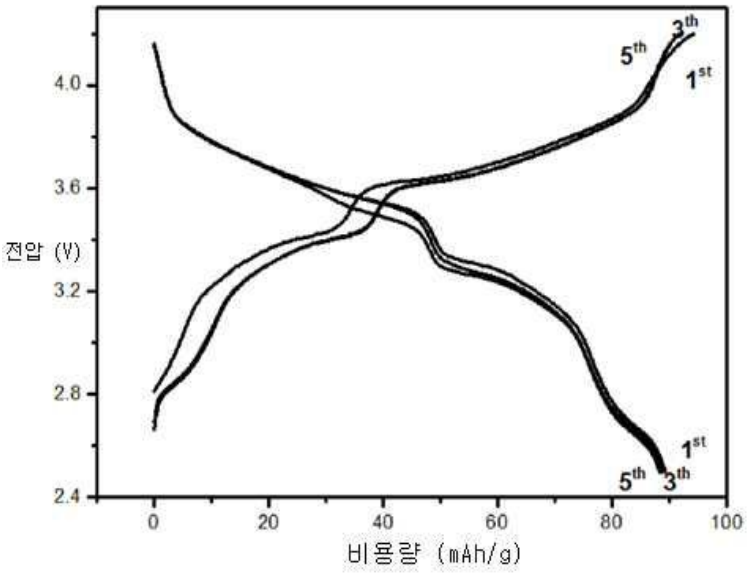
도면8


5th
3th
1st
4.0
3.6
전압 (V)
3.2
2.8
2.4
5th
1st
3th
0
20
40
60
80
100
비용량 (mAh/g)

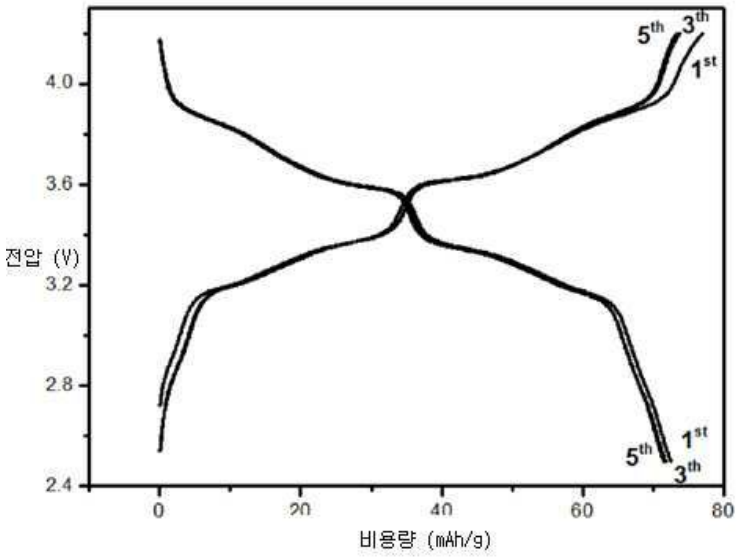
도면9


5th
3th
1st
4.0
3.6
전압 (V)
3.2
2.8
2.4
0
20
40
60
80
100
비용량 (mAh/g)

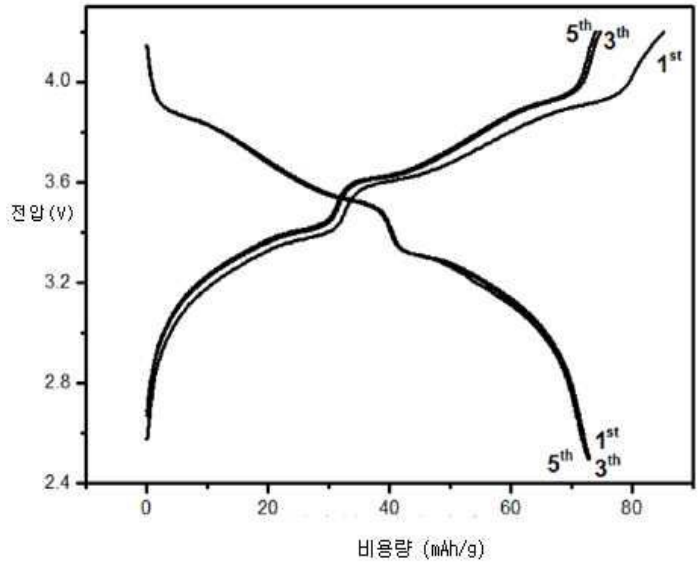
도면10


3th
5th
1st
4.0
3.6
전압 (V)
3.2
2.8
2.4
0
20
40
60
80
100
비용량 (mAh/g)

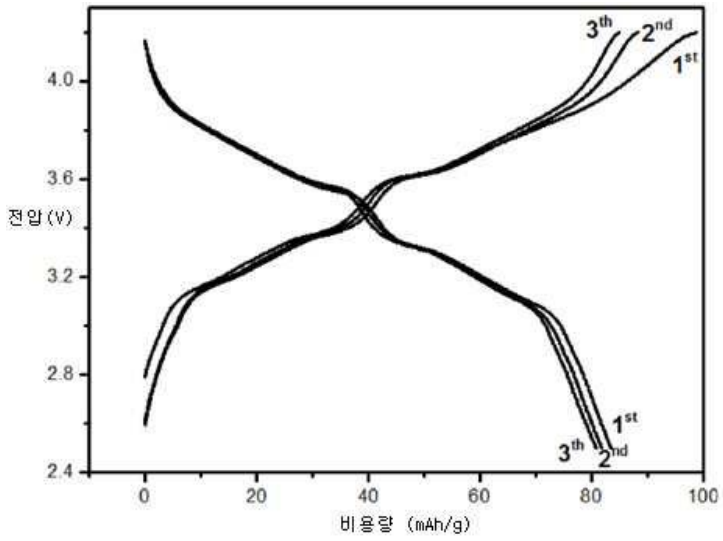
도면11


5th
3th
1st
4.0
3.6
전압 (V)
3.2
2.8
2.4
5th
1st
3th
0
20
40
60
80
비용량 (mAh/g)

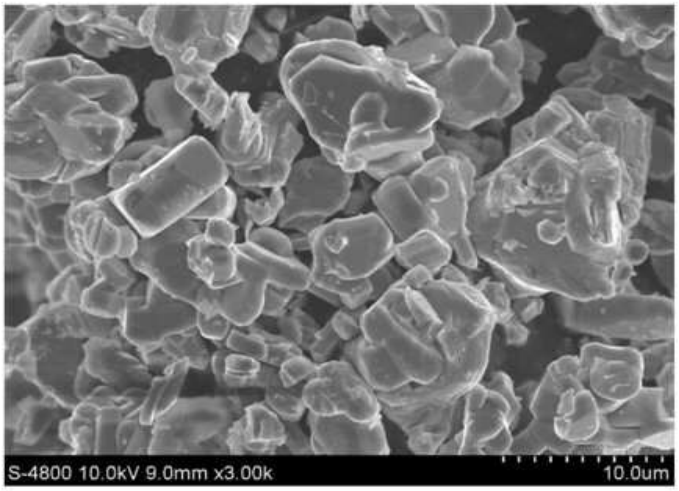
도면12


5th
3th
1st
4.0
3.6
전압(V)
3.2
2.8
2.4
1st
5th
3th
0
20
40
60
80
비용량 (mAh/g)

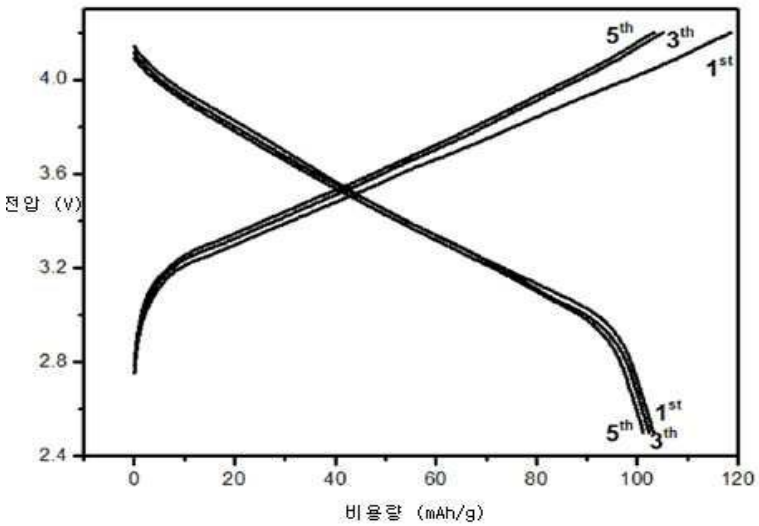
도면13



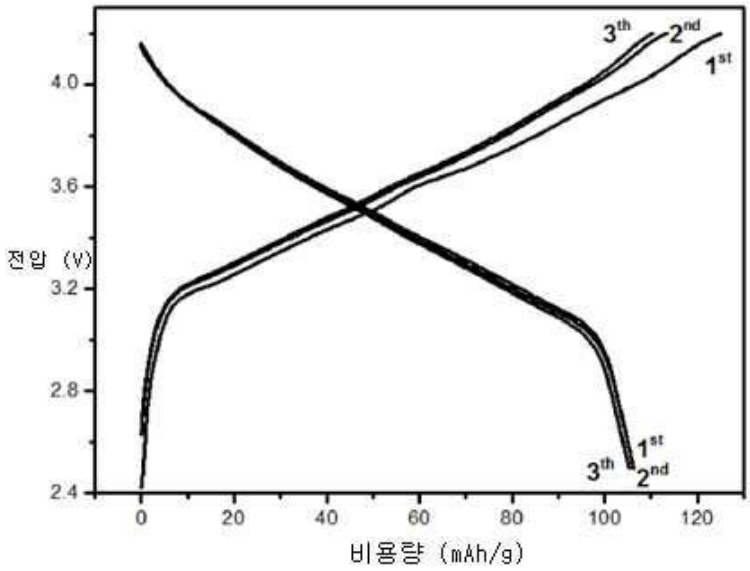
도면14



도면15



도면16


3th
2nd
1st
4.0
3.6
전압 (V)
3.2
2.8
2.4
1st
3th
2nd
0
20
40
60
80
100
120
비용량 (mAh/g)