(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0116995
(43) 공개일자 2017년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *C01D 13/00* (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
C01D 13/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0047609
(22) 출원일자 2017년04월12일
심사청구일자 2017년04월12일
(30) 우선권주장
1020160045097 2016년04월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
최지웅
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
조창흠
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

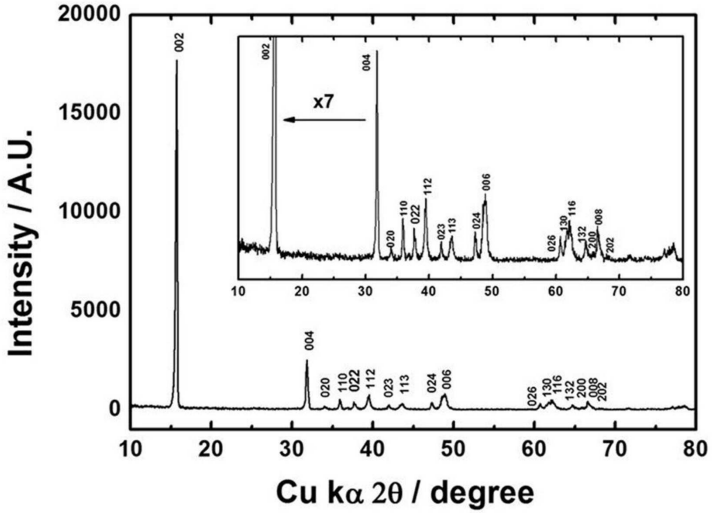
나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 물질이다.

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

상기 화학식 1에서, x은 0.5 내지 0.8이고, M^1과 M^2는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0 내지 0.25이고, z는 0 내지 0.25이고, A는 N,O,F, 또는 S이고, α는 0 내지 0.1이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711035525
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율 1/2
주관기관 세종대학교
연구기간 2016.04.04 ~ 2017.04.03이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711043227
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인연구지원
연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율 1/2
주관기관 세종대학교
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질:

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

상기 화학식 1에서,

x은 0.5 내지 0.8이고,

M^1과 M^2는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

α는 0 내지 0.1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

[화학식 2]

$Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-\alpha}A_\alpha$

상기 화학식 2에서, x은 0.5 내지 0.8이고,

M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

α는 0 내지 0.1이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 3으로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 3]

Na_xMnO_2(x는 0.5 내지 0.8).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 4로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 4]

$Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$

상기 화학식 4에서,

x은 0.5 내지 0.8이고,

M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0.02 내지 0.25이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

x는 0.65 내지 0.75인 전극 활물질.

청구항 6

제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

y는 0.025 내지 0.1인 전극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $Na_{0.7}MnO_2$인 전극 활물질.

청구항 8

제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

M은 Al, Co, Cd, Nd, Rh, Sc, Zn, Fe, 또는 Ni인 전극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

M은 Fe 또는 Ni인 전극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질은 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 (004)면을 나타내는 제2 피크의 강도 대비 5 내지 8.5배를 나타내는 전극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질은 (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 0.2 내지 0.3인 전극 활물질.

청구항 12

나트륨염과 망간염을 함유하는 금속염 용액을 제조하는 단계;

상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체 분말을 얻는 단계; 및

상기 고체 분말을 열처리하여 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질을 얻는 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법:

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

상기 화학식 1에서,

x은 0.5 내지 0.8이고,

M^1과 M^2는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

α는 0 내지 0.1이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열처리는 1100℃ 내지 1300℃에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 열처리는 15 vol.% 내지 100vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체 분위기에서 수행하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 분위기는 건조 분위기인 전극 활물질 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 비활성 기체는 질소인 전극 활물질 제조방법.

청구항 17

하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm양극활물질을 포함하는 양극;

음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지.

[화학식 1]

$Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

상기 화학식 1에서,

x은 0.5 내지 0.8이고,

M^1과 M^2는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

α는 0 내지 0.1이다.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 양극은 나트륨염을 더 포함하는 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 나트륨염은 $NaNO_2$인 이차전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 $NaNO_2$는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 3 내지 20 중량부로 함유되는 이차전지.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 양극은 도전재를 더 포함하고,

상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 이차전지.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 양극은 결합제를 더 포함하고,

상기 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는 (방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서 A_xMnPO_4F(A=Li 또는 Na, $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 양극 재료들은 여전히 구조적 안정성이 우수하지 못하며, 이를 사용한 전지는 방전용량유지율 및 안정성에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 방전용량유지특성 및 안정성이 개선된 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 물질이다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

[0009] 상기 화학식 1에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. M^1과 M^2는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있다. z는 0 내지 0.25일 수 있다. A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, α는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0010] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 2로 나타내어질 수 있다.

[0011] [화학식 2]

[0012] $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-\alpha}A_\alpha$

[0013] 상기 화학식 2에서, x은 0.5 내지 0.8이고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0 내지 0.25이고, A는 N,O,F, 또는 S이고, α는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0014] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 3으로 나타내어질 수 있다.

[0015] [화학식 3]

[0016] Na_xMnO_2(x는 0.5 내지 0.8)

[0017] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 4로 나타내어질 수 있다.

[0018] [화학식 4]

[0019] $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$

[0020] 상기 화학식 4에서, x은 0.5 내지 0.8이고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0.02 내지 0.25일 수 있다.

[0021] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $Na_{0.7}MnO_2$일 수 있다.

[0022] 상기 화학식들에서 x는 0.65 내지 0.75일 수 있고, y는 0.025 내지 0.1일 수 있다. 또한, M은 Al, Co, Cd, Nd, Rh, Sc, Zn, Fe, 또는 Ni일 수 있고, 나아가 M은 Fe 또는 Ni일 수 있다.

[0023] 상기 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질은 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 (004)면을 나타내는 제2 피크의 강도 대비 5 내지 8배를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 0.2 내지 0.3일 수 있다.

[0024] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 전극 활물질 제조방법을 제공한다. 먼저, 나트륨염과 망간염을 함유하는 금속염 용액을 제조한다. 상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체 분말을 얻는다. 상기 고체 분말을 열처리하여 상기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질을 얻는다.

[0025] 상기 열처리는 1100℃ 내지 1300℃에서 수행할 수 있다. 상기 열처리는 상기 열처리는 15 vol.% 내지 100vol.%

의 산소와 나머지의 비활성 기체 분위기에서 수행할 수 있다.

[0026] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 상기 화학식 1로 나타내어진 양극활물질을 포함하는 양극, 음극활물질을 함유하는 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.

[0027] 상기 양극은 나트륨염을 더 포함할 수 있다. 상기 나트륨염은 $NaNO_2$일 수 있다. 상기 $NaNO_2$는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 3 내지 12 중량부로 함유될 수 있다. 상기 양극은 도전재를 더 포함하고, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유될 수 있다. 또한, 상기 양극은 결합제를 더 포함하고, 상기 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 사방정 구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 화학식 1로 기재된 나트륨계 활물질은 안정적인 결정구조를 가짐에 따라, 이를 양극 활물질로 함유하는 이차 전지의 방전용량 유지특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우챠트이다.

도 2는 활물질 제조예들 1 내지 4 및 활물질 비교예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 XRD 분석결과를 확대하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 활물질 제조예들 5 내지 8에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 결정구조를 예측한 모식도이다.

도 6은 활물질 제조예 1 및 활물질 비교예 2에 따른 고체 분말들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 7 내지 도 25는 각각 활물질 제조예들 9 내지 27에 따른 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 26a, 도 26b, 도 26c, 및 도 26d는 전지 제조예 1 및 전지 비교예들 1 내지 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.

도 27a 및 도 27b는 전지 제조예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성 및 방전용량을 각각 나타낸 그래프들이다.

도 28 내지 도 46은 전지 제조예들 2 내지 20에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.

도 47은 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 48은 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지의 초기 사이클 과정에서 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 그래프를 나타낸다.

도 49는 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지가 충전 상태일 때, 양극 활물질들의 인시츄 고온 XRD 그래프를 나타낸다.

도 50a는 반전지 제조예 25에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 50b은 반전지 제조예 25에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 51a는 반전지 제조예 26에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 51b은 반전지 제조예 26에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 52a는 온전지(full-cell) 제조예에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 52b는 온전지 제조예에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0031] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0032] <u>양극 활물질</u>

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0034] [화학식 1]

[0035] $Na_x[Mn_{1-y-z}M^1_yM^2_z]O_{2-\alpha}A_\alpha$

[0036] 상기 화학식 1에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75일 수 있다. M^1과 M^2는 서로에 관계없이 전이금속(transition metal) 또는 전이후 금속(post-transition metal)으로서 예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있다. M^1과 M^2는 서로 같거나 다를 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있다. z는 0 내지 0.25일 수 있다. A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, α는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0037] 일 예에서, 상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[0038] [화학식 2]

[0039] $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-\alpha}A_\alpha$

[0040] 상기 화학식 2에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75일 수 있다. M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, y는 0 내지 0.2, 구체적으로 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 또한, y는 0.02 내지 0.25, 또는 0.025 내지 0.1일 수 있다. A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, α는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0041] 상기 화학식 1 또는 2로 나타낸 양극활물질은 사방정계 결정 구조(orthorhombic crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 사방정 구조를 가지고, 나트륨층과 전이금속산화물층이 서로 교대로 적층된 층상화합물이며, 공간군(space group)은 Cmcm이다. 이러한 활물질은 XRD 그래프에서 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 (004)면을 나타내는 제2 피크의 강도 대비 5 내지 8배를 나타낼 수 있다. 또한, 이러한 활물질은 XRD 그래프에서 (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 약 0.2 내지 약 0.3 구체적으로, 약 0.21 내지 약 0.24일 수 있다.

[0042] 나아가, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 3 또는 4로 나타내어질 수 있다.

[0043] [화학식 3]

[0044] Na_xMnO_2

[0045] 상기 화학식 3에서, x는 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75일 수 있다.

[0046] [화학식 4]

[0047] $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$

[0048] 상기 화학식 4에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75일 수 있다. M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있다. y는 0.02 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, y는 0.02 내지 0.2, 구체적으로 y는 0.025 내지 0.1일 수 있다.

[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우챠트이다.

[0050] 도 1을 참조하면, 나트륨염과 망간염을 함유하는 금속염 용액을 제조할 수 있다(S10). 상기 금속염 용액은 나

트륨염과 망간염 외의 금속염(들) 을 더 혼합할 수 있다. 상기 금속염 용액 내의 나트륨, 망간, 그외 제1 금속(상기 화학식 1에서, M^1), 그외 제2 금속(상기 화학식 1에서, M^2)의 몰비는 x:1-y-z:y:z (x, y, 및 z는 화학식 1에서 정의된 바와 같음)일 수 있다. 상기 금속염은 금속 탄산염, 금속 질산염, 또는 금속 옥살산염일 수 있다. 나트륨염은 $NaNO_3$, Na_2CO_3, 또는 $NaHCO_3$일 수 있고, 망간염은 $Mn(NO_3)_2$일 수 있다. 이러한 금속염들 구체적으로, 나트륨염, 망간염, 및 망간 외 금속의 염은 수화물의 형태를 가질 수 있다. 상기 금속염 용액은 용매로서 증류수를 함유할 수 있다.

[0051] 상기 금속염 용액 내에 킬레이트제를 더 추가할 수 있다. 상기 킬레이트제는 주석산, 우레아, 구연산, 포름산, 글리콜산, 폴리아크릴산, 아디픽산, 및 글리신으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 킬레이트제는 상기 금속염의 중량 대비 10wt% 내지 30wt%로 함유될 수 있다. 한편, 상기 금속염 용액 내에 결정 성장 억제제(crystal growth inhibitor)를 더 포함할 수 있다. 상기 결정 성장 억제제는 사카라이드 또는 이의 유도체로서 예를 들어, 글루코오스(glucose), 수크로오스(sucrose), 또는 이의 유도체일 수 있다. 이러한 결정 성장 억제제는 상기 금속염의 중량 대비 1wt% 내지 10wt%로 함유될 수 있다.

[0052] 상기 금속염 용액을 교반하여 충분히 혼합할 수 있다.

[0053] 이 후, 상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체 분말을 얻을 수 있다(S20). 상기 초음파 분무 열분해는, 고상법에 비해 낮은 온도와 짧은 시간 동안 순수한 조성의 금속 산화물을 얻을 수 있는 장점이 있는 방법으로서, 초음파를 사용하여 상기 금속염 용액을 분무하여 액적을 만든 후, 이 액적을 열분해하는 방법이다. 상기 열분해 과정에서 금속염 등은 금속산화물로 변화될 수 있다.

[0054] 이 후, 상기 고체 분말을 건조 공기 분위기에서 열처리하여 양극 활물질을 얻을 수 있다(S30). 상기 건조 공기 분위기는 15vol.% 내지 100vol.%의 건조된 산소 분위기, 구체적으로 20vol.% 내지 100vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체를 함유하는 건조 분위기일 수 있다. 이 때, 상기 비활성 기체는 질소일 수 있다. 본 명세서 내에서 건조 분위기란 수분을 포함하지 않은 분위기를 의미할 수 있다. 이러한 분위기에서의 열처리 과정에서는 나트륨의 휘발을 막을 수 있는 장점이 있다. 또한, 열처리는 1100℃ 내지 1300℃에서 수행할 수 있다.

[0055] 상기 화학식들에 기재된 사방정 구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 양극활물질은 나트륨 이차 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 또한 고용량 특성을 갖는 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위 전지로 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차(Electric Vehicle, EV); E-바이크(E-bike), E-스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 또는 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 아래에서는 적용가능한 이차전지 중 나트륨 이차전지에 대해 설명한다.

[0058] <u>나트륨 이차전지</u>

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 위에서 설명한 양극활물질를 함유하는 양극, 나트륨이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.

[0060] <양극>

[0061] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다.

[0062] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질은 안정적인 결정구조를 가질 수 있어 수분에 의한 열화 정도가 낮고 또한 작동 전압을 낮출 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질은 전이금속(화학식 1에서 Mn, M^1, 및 M^2) 대비 나트륨의 몰비가 1보다 적어, 다시 말해서 상기 화학식 1에서 x가 1보다 작은 값을 나타내므로, x가 1이상인 다른 양극활물질 대비 나트륨의 함량이 적을 수 있다. 이를 보완하기 위해 상기 양극재료 내에 나트륨염을 추가할 수 있다. 상기 나트륨염에 포함된 Na 이온은 전지의 초기 충전과정에서 환원되어 추가적인 Na 공급원 역할을 할 수 있다. 이 경우, 나트륨 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 나트륨염은 $NaNO_2$일 수 있고, 상기 나트륨염의 첨가량은 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부, 구체적으로 3 내지 20 중량부 또는 3 내지 15 중량부 더 구체적으로는 3 내지 12 중량부일 예로서 5 내지 7 중량부로 함유될 수 있다.

[0063] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 나트륨염이 추가된 경우, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있고, 상기 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있다.

[0065] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0066] <음극>

[0067] 음극활물질은 Na 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0068] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0069] 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0070] <전해질>

[0071] 전해질은 $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaSbF_6$, $NaBF_4$, $NaCF_3SO_3$, $NaN(SO_2CF_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, $NaAlCl_4$ 등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술폭시드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0072] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, Na_2S-SiS_2, Na_2S-GeS_2, $NaTi_2(PO_4)_3$, $NaFe_2(PO_4)_3$, $Na_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Fe_2(MoO_4)_3$ 등의 무기계 고체 전

해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0073] <세퍼레이터>

[0074] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 ㎛ 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 ㎛일 수 있다.

[0075] <나트륨 이차 전지의 제조 방법>

[0076] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] [실험예들; Examples]

[0079] 활물질 제조예들

[0080] 활물질 제조예 1: $Na_{0.7}MnO_2$ 제조

[0081] 0.056몰의 질산나트륨(Sodium nitrate), 0.08몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate), 구연산(Citric acid), 및 수크로오스(Sucrose)을 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하여 주었다. 상기 구연산은 상기 질산염들 무게 대비 0.2배, 상기 수크로오스는 상기 질산염들 무게 대비 0.05배의 비율로 사용하였다. 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 400℃로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜, 고체 분말을 얻었다. 이 고체 분말을 일정한 압력으로 펠레타이징시킨 후, 알루미나 도가니에 넣고, 21vol.%의 O_2와 79vol.%의 N_2를 함유한 건조 공기 분위기에서, 상기 알루미나 도가니를 5℃/min의 속도로 승온한 후, 1200℃로 10 시간동안 유지시킨 후, 30℃까지 3℃/min의 속도로 서서히 냉각하여 $Na_{0.7}MnO_2$를 제조하였다.

[0082] 활물질 제조예들 2 및 3 : $Na_{0.7}MnO_2$ 제조

[0083] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1150℃로 10 시간동안 열처리(활물질 제조예 2)하거나 1100℃로 10 시간동안 열처리한 것(활물질 제조예 3)을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}MnO_2$를 제조하였다.

[0084] 활물질 제조예 4: $Na_{0.7}MnO_2$ 제조

[0085] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1300℃로 10 시간동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}MnO_2$를 제조하였다.

[0086] 활물질 제조예 5 내지 8: $Na_{0.7}MnO_2$ 제조

[0087] 펠레타이징시킨 고체 분말을 하기 표 1에 기재된 건조 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}MnO_2$를 제조하였다.

[0088] 활물질 제조예 9 내지 27: $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$ 제조

[0089] 질산나트륨(Sodium nitrate), 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate), 및 그 외 금속(M)의 염을 하기 표 1에 기재한 당량 만큼 구연산 및 수크로오스와 더불어 증류수에 용해한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$를 제조하였다. 상기 금속(M)의 염으로서, 활물질 제조예 9에서는 질산은(Silver nitrate), 활물질 제조예들 10 및 11에서는 질산알루미늄 9수화물(Aluminum nitrate

nonahydrate), 활물질 제조예 12에서는 질산비스무스 5수화물(Bismuth(III) nitrate pentahydrate), 활물질 제조예들 13 및 14에서는 질산코발트 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate, 활물질 제조예 15에서는 질산카드뮴 4수화물(Cadmium nitrate tetrahydrate), 활물질 제조예들 16 및 17에서는 질산구리 3수화물(Copper(II) nitrate trihydrate, 활물질 제조예 18에서는 질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate), 활물질 제조예 19에서는 질산인듐 수화물(Indium(III) nitrate hydrate), 활물질 제조예 20에서는 질산네오디뮴 수화물(Neodymium(III) nitrate hydrate), 활물질 제조예들 21 및 22에서는 질산니켈 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate), 활물질 제조예 23에서는 질산납(Lead(iii) nitrate), 활물질 제조예 24에서는 질산로듐수화물(Rhodium(III) nitrate hydrate), 활물질 제조예 25에서는 질산스칸듐 수화물(Scandium(III) nitrate hydrate), 그리고 활물질 제조예들 26 및 27에서는 질산아연 수화물(Zinc nitrate hydrate)을 사용하였다.

[0090] 활물질 비교예 1: $Na_{0.7}MnO_2$ 제조

[0091] 펠레타이징시킨 고체 분말을 1000℃로 10 시간동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}MnO_2$를 제조하였다.

[0092] 활물질 비교예 2

[0093] 펠레타이징시킨 고체 분말을 건조 공기가 아닌 일반 대기 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 열처리된 고체 분말을 얻었다.

[0094] 활물질 비교예 3 : $Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$ 제조

[0095] 0.056몰의 질산나트륨(Sodium nitrate), 0.06몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate), 및 0.02몰의 질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate), 구연산(Citric acid), 및 수크로오스(Sucrose)를 함유하는 용액을 사용하고, 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 600℃로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜 고체 분말을 얻고, 펠레타이징시킨 고체 분말을 900℃로 10 시간동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$를 제조하였다.

[0096] 활물질 비교예 4 : $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$ 제조

[0097] 0.056몰의 질산나트륨(Sodium nitrate), 0.04몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate), 0.04몰의 질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate), 구연산(Citric acid), 및 수크로오스(Sucrose)를 함유하는 용액을 사용하고, 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 600℃로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜 고체 분말을 얻고, 펠레타이징시킨 고체 분말을 1000℃로 10 시간동안 열처리한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$를 제조하였다.

표 1

[0098]

	조성	열처리 분위기		열처리 온도 [℃]
		O_2 [vol.%]	N_2 [vol.%]	
활물질 제조예 1	$Na_{0.7}MnO_2$	21	79	1200
활물질 제조예 2				1150
활물질 제조예 3				1100
활물질 제조예 4				1300
활물질 제조예 5		100	-	1200
활물질 제조예 6		30	70	
활물질 제조예 7		50	50	
활물질 제조예 8		70	30	

활물질 제조예 9	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Ag_{0.025})O_2$	21	79	1200
활물질 제조예 10	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Al_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 11	$Na_{0.7}(Mn_{0.9}Al_{0.1})O_2$			
활물질 제조예 12	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Bi_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 13	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Co_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 14	$Na_{0.7}(Mn_{0.9}Co_{0.1})O_2$			
활물질 제조예 15	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Cd_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 16	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Cu_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 17	$Na_{0.7}(Mn_{0.9}Cu_{0.1})O_2$			
활물질 제조예 18	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Fe_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 19	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}In_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 20	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Nd_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 21	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 22	$Na_{0.7}(Mn_{0.9}Ni_{0.1})O_2$			
활물질 제조예 23	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Pb_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 24	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Rh_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 25	$Na_{0.7}(Mn_{0.975}Sc_{0.025})O_2$			
활물질 제조예 26	$Na_{0.7}(Mn_{0.95}Zn_{0.05})O_2$			
활물질 제조예 27	$Na_{0.7}(Mn_{0.9}Zn_{0.1})O_2$			
활물질 비교예 1	$Na_{0.7}MnO_2$	21	79	1000
활물질 비교예 2	Mn_3O_4	일반 대기 분위기		1200
활물질 비교예 3	$Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$	21	79	900
활물질 비교예 4	$Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$	21	79	1000

[0099] 도 2는 활물질 제조예들 1 내지 4 및 활물질 비교예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이고, 도 3은 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 XRD 분석결과를 확대하여 나타낸 그래프이며, 도 4는 활물질 제조예들 5 내지 8에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0100] 도 2를 참조하면, 1000℃로 열처리한 비교예 1에 다른 $Na_{0.7}MnO_2$은 $P6_3/mmc$ 및 Cmcm인 공간군을 갖는 육방정(hexagonal) 위주의 P2구조의 XRD 피크를 나타내는 반면, 1100 내지 1300℃로 열처리한 활물질 제조예들 1 내지 4에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$은 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0101] 도 3을 참조하면, 1200℃로 열처리한 활물질 제조예 1에 다른 $Na_{0.7}MnO_2$은 제조예들 2 내지 4에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$와 마찬가지로 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크를 나타냄을 알 수 있다. 구체적으로, Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 $Na_{0.7}MnO_2$는 약 15도에서 (002)면을 나타내는 제1 피크와 약 32도에서 (004)면을 나타내는 제2 피크가 나타났다. 다만, 1200℃로 열처리한 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$은 활물질 제조예들 2 내지 4에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$에 비해 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크들이 다소 선명함을 알 수 있다.

[0102] 도 4를 참조하면, 21vol.%의 O_2와 79vol.%의 N_2를 함유한 건조 공기 분위기에서 열처리한 활물질 제조예들 1 내지 4에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$와 동일하게 30, 50, 70, 및 100vol.%의 O_2를 함유한 건조 공기 분위기(나머지 N_2)에서 열처리한 활물질 제조예들 5 내지 8에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$ 또한 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크를 나타

내는 것을 알 수 있다.

[0103] 한편, 도 2, 도 3, 및 도 4을 다시 참조하면, Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 활물질은 약 15도에서 (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 약 0.2 내지 약 0.3 구체적으로, 약 0.21 내지 약 0.24일 수 있다. 또한, 제1 피크의 강도는 제2 피크의 강도에 비해 약 5배 내지 약 8.5배 구체적으로, 약 5.47배 내지 약 8.076배정도인 것으로 나타났다. 그러나, 비교예 1에 따른 $P6_3/mmc$ 및 Cmcm인 공간군을 갖는 육방정 (hexagonal) 위주의 P2구조의 활물질은 제1 피크의 강도는 제2 피크의 강도 대비 약 2 배 정도인 것으로 나타났다.

[0104] 이와 같이, (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭이 0.3 이하인 것, 이에 더하여 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도가 매우 큰 것은 본 제조예들에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$가 결정성이 매우 좋다는 것을 의미할 수 있다. 또한, (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도가 (004)면을 나타내는 제2 피크의 강도에 비해 5 이상의 비를 나타내는 것은 층상 구조 내에 (002)면이 지속적으로 형성된 것을 의미할 수 있다.

[0105] 이에 더하여, 본 실험예들에 따른 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 활물질은 약 25도 부근에서 나타나는 불순물 피크가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 다시 말해서, 25도 부근에서 나타나는 불순물 피크의 강도에 대한 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 약 100 배 이상일 수 있다. 이는 본 실험예들에 따른 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 활물질이 매우 우수한 결정구조를 갖는 것을 의미할 수 있다.

[0106] 도 5는 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 결정구조를 예측한 모식도로서, 상기 XRD 피크들로부터 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 결정구조를 예측하여 도시하였다.

[0107] 도 5를 참조하면, 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$의 결정구조는 나트륨층과 망간산화물층이 서로 교대로 적층된 층상화합물임을 알 수 있다.

[0108] 도 6은 활물질 제조예 1 및 활물질 비교예 2에 따른 고체 분말들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0109] 도 6을 참조하면, 건조 공기 분위기에서 1200℃로 열처리한 제조예 1에 다른 고체 분말은 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 $Na_{0.7}MnO_2$를 나타내는 반면, 일반 대기 분위기에서 1200℃로 열처리한 비교예 2에 따른 고체 분말은 Mn_3O_4를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 일반 대기 분위기가 아닌 건조 공기 분위기에서의 열처리를 통해 나트륨의 휘발을 막을 수 있음을 보여준다.

[0110] 도 7 내지 도 25는 각각 활물질 제조예들 9 내지 27에 따른 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$들의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프들이다.

[0111] 도 7 내지 25를 참조하면, 약 15도에서 (002)면을 나타내는 제1 피크와 약 32도에서 (004)면을 나타내는 제2 피크가 나타남과 더불어서, 도 2에서 살펴본 바와 같이 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 특징적인 피크들이 나타나는 것으로 미루어 보아 Cmcm인 공간군을 갖는 사방정 구조의 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$들이 형성되었음을 알 수 있다.

[0112] 또한, 도 2 및 4에서 살펴본 것과 마찬가지로, 활물질 제조예들 9 내지 27에 따른 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$들 또한, (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 약 0.2 내지 약 0.3 구체적으로, 약 0.21 내지 약 0.24일 수 있다. 또한, 제1 피크의 강도는 제2 피크의 강도에 비해 약 5배 내지 약 8.5배 구체적으로, 약 5.47배 내지 약 8.076배정도일 수 있다. 이에 더하여, 활물질 제조예들 9 내지 27에 따른 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$들 또한 약 25도 부근에서 나타나는 불순물 피크가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 다시 말해서, 25도 부근에서 나타나는 불순물 피크의 강도에 대한 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 약 100 배 이상일 수 있다.

[0113] <u>전지 제조예 1: 사방정계 $Na_{0.7}MnO_2$를 사용한 양극 및 반전지 제조</u>

[0114] 활물질 제조예 1에서 제조된 사방정계 $Na_{0.7}MnO_2$ 분말, 도전재(Super-P, KS-6), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 85:7.5:7.5의 중량비로 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 양극을 형성하였다.

[0115] 이 후, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질 $NaPF_6$와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0116] 전지 제조예들 2 내지 20: 사방정계 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$를 사용한 양극 및 반전지 제조

[0117] 활물질 제조예 1에서 제조된 사방정계 $Na_{0.7}MnO_2$ 분말 대신에 활물질 제조예들 9 내지 27에서 제조된 사방정계 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$ 중 어느 하나를 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극들 및 반전지들을 제조하였다.

[0118] 전지 비교예 1: 육방정계 $Na_{0.7}MnO_2$를 사용한 양극 및 반전지 제조

[0119] 활물질 제조예 1에서 제조된 $Na_{0.7}MnO_2$ 분말 대신에 활물질 비교예 1에서 제조된 육방정계 $Na_{0.7}MnO_2$분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0120] 전지 비교예 2: 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$를 사용한 양극 및 반전지 제조

[0121] 활물질 제조예 1에서 제조된 $Na_{0.7}MnO_2$ 분말 대신에 활물질 비교예 3에서 제조된 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0122] 전지 비교예 3: 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$를 사용한 양극 및 반전지 제조

[0123] 활물질 제조예 1에서 제조된 $Na_{0.7}MnO_2$ 분말 대신에 활물질 비교예 4에서 제조된 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0124] 도 26a, 도 26b, 도 26c, 및 도 26d는 전지 제조예 1 및 전지 비교예들 1 내지 3에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 2 사이클 진행하였다.

[0125] 도 26a, 도 26b, 도 26c, 및 도 26d를 참조하면, 육방정계 결정구조를 갖는 $Na_{0.7}MnO_2$ (전지 비교예 1, 도 26b), $Na_{0.7}(Mn_{0.75}Fe_{0.25})O_2$ (전지 비교예 2, 도 26c), 및 $Na_{0.7}(Mn_{0.5}Fe_{0.5})O_2$ (전지 비교예 3, 도 26d)를 사용하여 제조한 반전지 대비, 사방정계 결정구조를 갖는 $Na_{0.7}MnO_2$을 사용하여 반전지를 제조한 경우(전지 제조예 1, 도 26a) 방전용량이 200 $mAhg^{-1}$를 넘는 등 우수한 고용량의 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0126] 도 27a 및 도 27b는 전지 제조예 1에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성 및 방전용량을 각각 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 25 사이클 진행하였다.

[0127] 도 27a 및 도 27b를 참조하면, 사방정계 결정구조를 갖는 $Na_{0.7}MnO_2$을 사용하여 반전지를 제조한 경우 충방전 사이클이 늘더라도 방전용량 저하가 크지 않은(25사이클에서 약 90%) 다시 말해서 용량유지율이 우수하고 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 이와 같이, 방전용량 유지특성의 개선은 양극 활물질로 사용된 사방정계이면서 구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 $Na_{0.7}MnO_2$가 안정적인 결정구조를 가짐에 따라 나타나는 결과라고 사료된다.

[0128] 도 28 내지 도 46은 전지 제조예들 2 내지 20에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 2 사이클 진행하였다.

[0129] 도 28 내지 도 46을 참조하면, 사방정계 결정구조를 갖는 $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$을 사용하여 반전지를 제조한 경우 전지의 작동이 이루어짐을 알 수 있다. 특히, $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_2$에서 M이 Al, Co, Cd, Nd, Rh, Sc, Zn인 경우 방전용량이 150 $mAhg^{-1}$이상을 나타내고, 나아가 M이 Fe 및 Ni인 경우에는 방전용량이 200 $mAhg^{-1}$을 넘는 등 우수한 고용량의 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0130] 도 47은 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 50 사이클 진행하였다.

[0131] 도 47을 참조하면, 전지 제조예 1에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$를 사용한 반전지의 경우 50 사이클 경과후 초기 방전 용량 대비 75%의 방전 용량을 나타내었다. 그러나, 전지 제조예 14

에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 21에 따른 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용한 반전지의 경우 50 사이클 경과후 초기 방전 용량 대비 92%의 방전 용량을 나타내어 수명특성이 더 향상된 것을 알 수 있다.

[0132] 도 48은 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지의 초기 사이클 과정에서 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 그래프를 나타낸다. 이 때, 전압범위 1.5 - 4.3V, 정전류 20mAh으로 충전과 방전을 실시하였다.

[0133] 도 48을 참고하면, 전지 제조예 1에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$를 사용한 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 21에 따른 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용한 반전지 모두에서 양극 활물질들은 공통적으로 충전 과정에서 OP4구조(공간군:P-6m2)로 상변화를 나타내었고, 반대로 방전 과정에는 다시 사방정계 구조로 가역적 상변화를 나타내었다. 한편, $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$의 경우, 15.6도와 16도 사이의 2Θ 영역에서 초격자 구조(Superstructure 또는 Superlattice)가 관찰되었다.

[0134] 도 49는 전지 제조예 1에 따른 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지가 충전 상태일 때, 양극 활물질들의 인시츄 고온 XRD 그래프를 나타낸다. 이 때, 반전지는 전압 4.3V까지 정전류 20mAh로 충전된 상태(나트륨이 양극 활물질로부터 탈리된 상태)였고, 양극 활물질을 상온에서 600℃까지 승온시키면서 그리고 다시 상온에서 XRD 데이터를 수득하였다.

[0135] 도 49를 참조하면, 전지 제조예 1에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 1에 따른 $Na_{0.7}MnO_2$를 사용한 반전지와 전지 제조예 14에 따른 반전지 즉, 양극 활물질로 활물질 제조예 21에 따른 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용한 반전지 모두에서 양극 활물질들은 OP4구조(Main)와 사방정 구조의 피크들이 관찰되었다. 또한, 100 내지 150 ℃의 온도범위에서는 수화물 피크의 강도가 모두 감소되었는데, 이는 대기에 존재하는 물 또는 습기에 의한 피크로 물이 증발된 것을 의미한다. 이후, 고온영역에서는 나트륨의 및 산소의 증발로 인해 망간 산화물(Manganese oxide)이 관찰되는데, 망간 산화물은 MnO_2 위주로 존재함에 따라 Mn의 주요 산화수는 4가임을 유추할 수 있다.

[0136] 한편, $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$의 경우, 15.6도와 16도 사이의 2Θ 영역에서 초격자 구조(Superstructure 또는 Superlattice)가 관찰되었다.

[0137] <u>반전지 제조예 25: 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$ 및 첨가제를 사용한 양극 및 반전지 제조</u>

[0138] 활물질 제조예 21에서 제조된 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$ 분말, 첨가제인 $NaNO_2$, 도전재(Super-P, KS-6), 및 결합제(Poly vinylidene fluoride)를 85:6:4.5:4.5의 중량비로 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅한 후 프레스하여 양극을 형성하였다.

[0139] 이 후, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질 $NaPF_6$와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.

[0140] <u>반전지 제조예 26: 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.7}Fe_{0.3})O_2$ 및 첨가제를 사용한 양극 및 반전지 제조</u>

[0141] 활물질 제조예 21에서 제조된 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$ 분말 대신에 활물질 제조예 32에서 제조된 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.7}Fe_{0.3})O_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 반전지 제조예 25와 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.

[0142] <u>온전지(full-cell) 제조예</u>

[0143] 금속 나트륨을 음극으로 사용한 것 대신에, 하드카본인 음극활물질과 도전재로서 카본 블랙 및 바인더로서 PVdF를 70:15:15의 중량비로 NMP 내에서 혼합을 하고 집전체로 사용되는 구리 호일에 코팅을 한 후 건조시켜 완성된 음극을 사용한 것을 제외하고는 반전지 제조예 25와 동일한 방법을 사용하여 온전지를 제조하였다.

[0144] 도 50a는 반전지 제조예 25에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 50b은 반전지 제조예 25에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 도 51a는 반전지 제조예 26에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 51b은 반전지 제조예 26에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 20 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기

충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 2 사이클 진행하였다.

[0145] 하기 표 2는 상기 반전지 제조예들 14, 24, 25, 및 26에 따른 반전지의 초기 충전용량과 초기방전용량을 정리하여 나타낸다.

표 2

[0146]

	활물질	첨가제	충전용량 (mAh)	방전용량 (mAh)
반전지 제조예 14	사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$	-	0.263	0.351
반전지 제조예 25		$NaNO_2$	0.362	0.361
반전지 제조예 24	육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.7}Fe_{0.3})O_2$	-	0.166	0.204
반전지 제조예 26		$NaNO_2$	0.234	0.223

[0147] 도 50a, 50b, 51a, 및 51b, 그리고 표 2를 참조하면, 첨가제인 $NaNO_2$를 양극 내에 첨가한 경우, 양극 활물질로 활물질 제조예 21에 따른 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용한 경우와 활물질 제조예 32에 따른 육방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.7}Fe_{0.3})O_2$를 사용한 경우 모두에서 초기 충전용량의 큰 증가와 더불에서 초기 방전용량이 다소 증가되었음을 알 수 있다. 이는 첨가제인 $NaNO_2$가 충전과정에서 Na+ 이온의 공급원 역할을 하였기 때문으로 추정되었다. 특히, 양극 활물질로 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용하고 첨가제를 추가한 경우 초기 충전용량이 0.362 mAh로 일반 P2 구조의 양극 활물질을 사용하는 나트륨 이차전지에 비해 크게 향상된 것을 알 수 있다.

[0148] 또한, 첨가제를 사용하지 않은 경우 대비 첨가제를 사용한 경우 수명특성이 더 향상된 것을 알 수 있다.

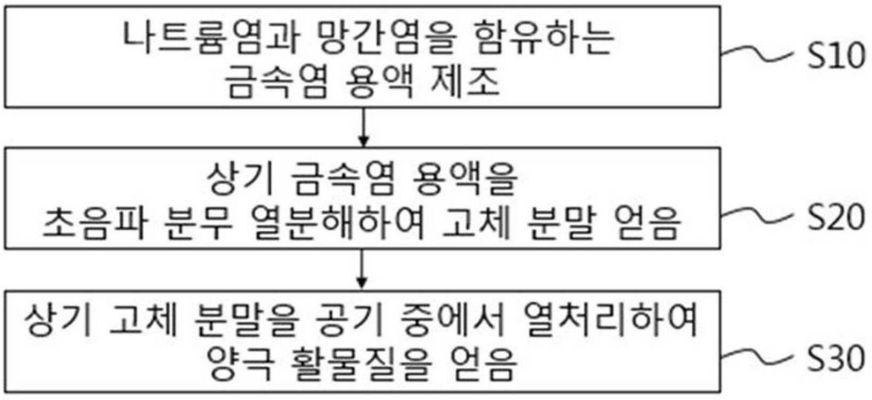
[0149] 도 52a는 온전지(full-cell) 제조예에 따른 반전지의 충방전 특성을 각각 나타낸 그래프이고, 도 52b는 온전지 제조예에 따른 반전지의 사이클 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

[0150] 도 52a 및 도 52b를 참조하면, 양극 활물질로 활물질 제조예 21에 따른 사방정계 $Na_{0.7}(Mn_{0.95}Ni_{0.05})O_2$를 사용하고 첨가제를 추가하여 양극을 형성하고 이를 사용하여 온전지를 구성한 경우 초기 충전용량이 약 0.362 mAh로 일반 P2 구조의 양극 활물질을 사용하는 나트륨 이차전지에 비해 크게 향상되었으며, 수명특성이 향상된 것을 알 수 있다.

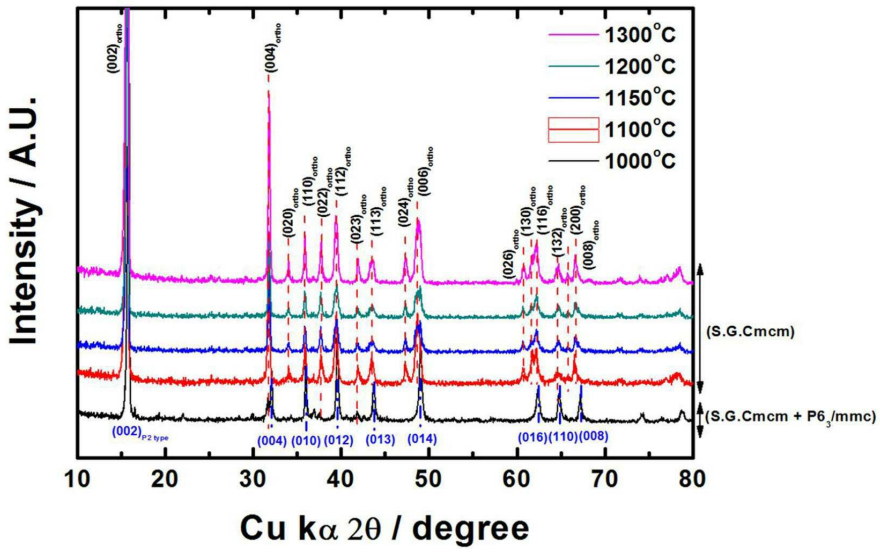
[0151] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

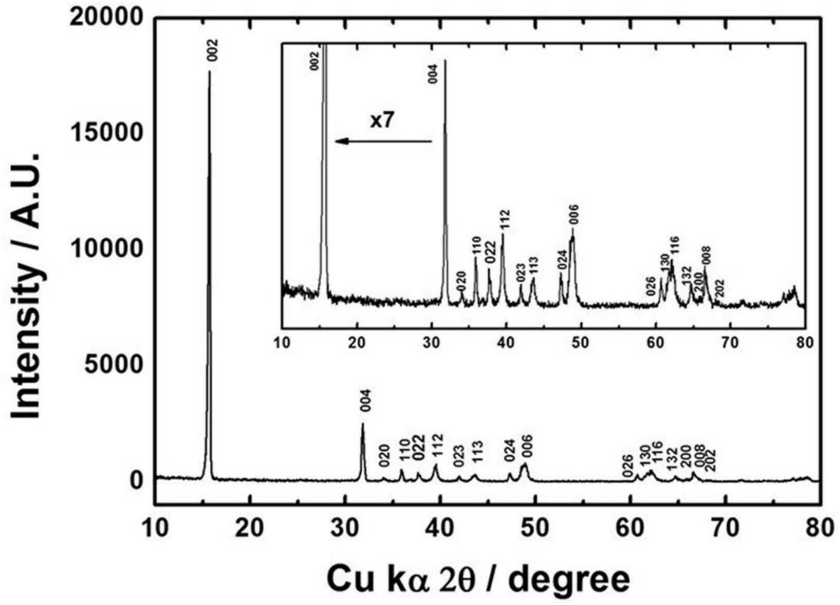
도면1



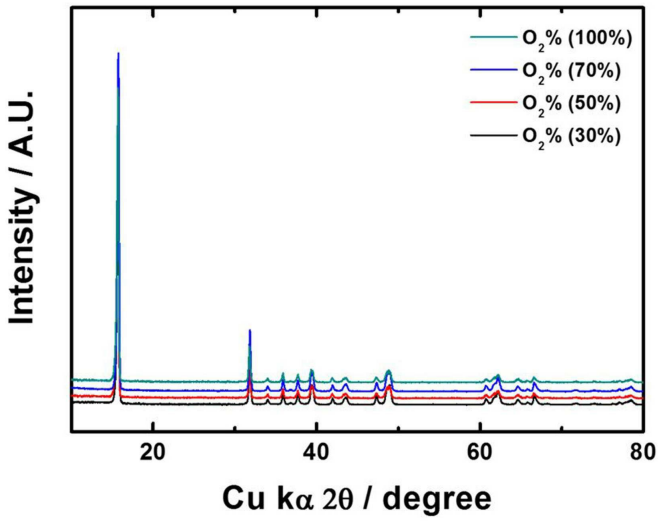
도면2


Intensity / A.U.
Cu kα 2θ / degree
1300°C
1200°C
1150°C
1100°C
1000°C
(S.G.Cmcm)
(S.G.Cmcm + P6$_3$/mmc)
(002)$_{ortho}$
(004)$_{ortho}$
(020)$_{ortho}$
(110)$_{ortho}$
(022)$_{ortho}$
(112)$_{ortho}$
(023)$_{ortho}$
(113)$_{ortho}$
(024)$_{ortho}$
(006)$_{ortho}$
(026)$_{ortho}$
(130)$_{ortho}$
(116)$_{ortho}$
(132)$_{ortho}$
(200)$_{ortho}$
(008)$_{ortho}$
(002)$_{P2\ type}$
(004) (010) (012) (013) (014)
(016)(110)(008)

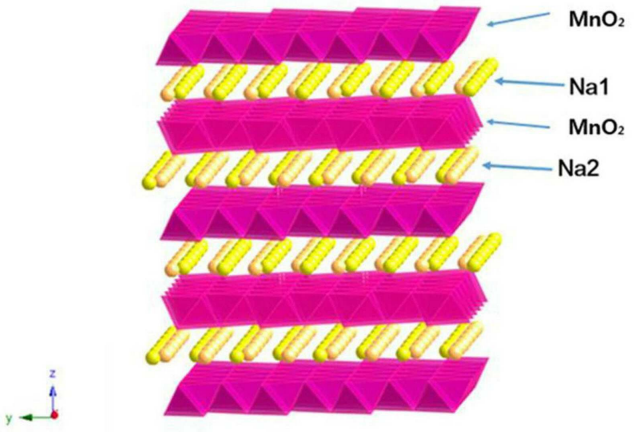
도면3


Intensity / A.U.
Cu kα 2θ / degree
x7
002
004
020
110
022
112
023
113
024
006
026
130
116
132
200
008
202

도면4

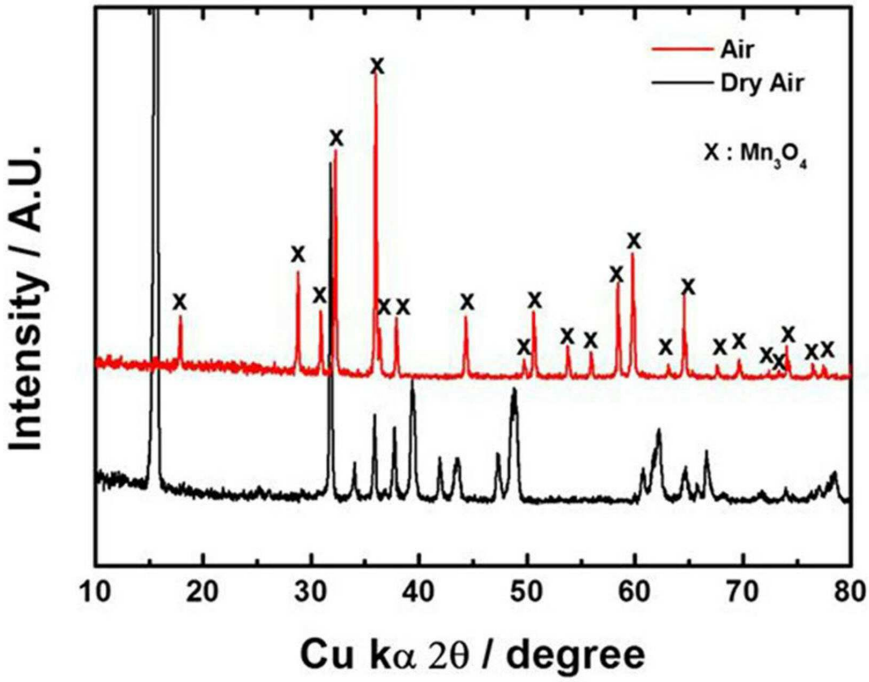


도면5

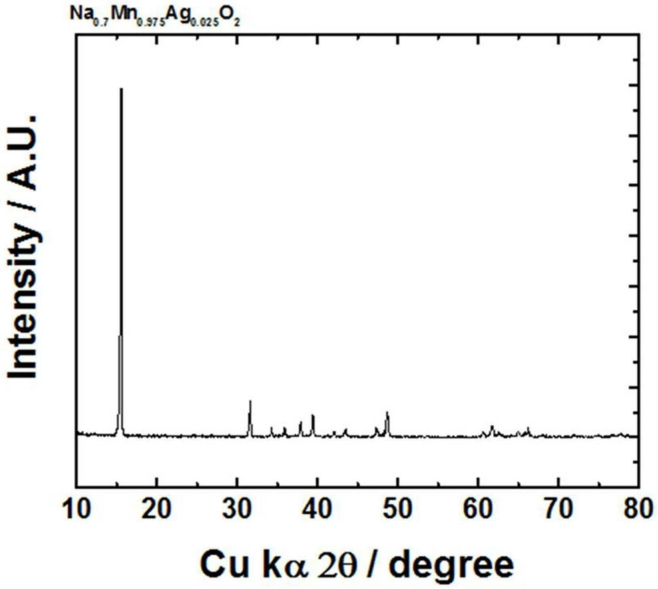


Cell parameters			
a	b	c	Vol
2.8317	5.3055	11.1387	167.34

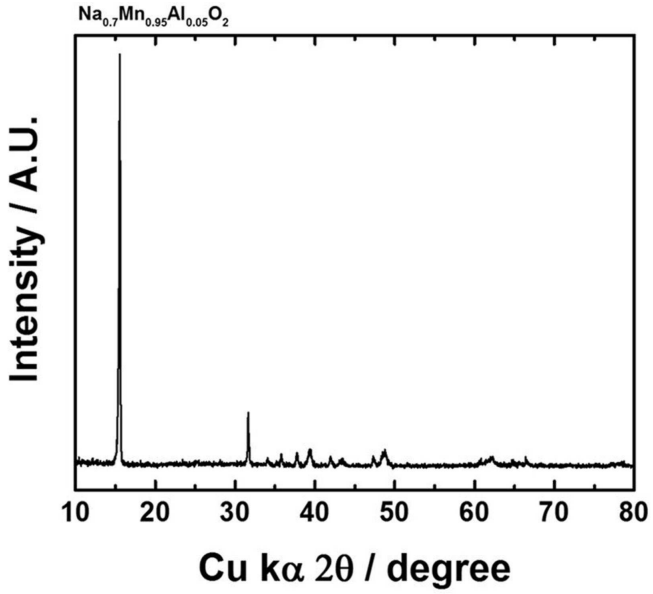
도면6


Air
Dry Air
X : Mn3O4
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

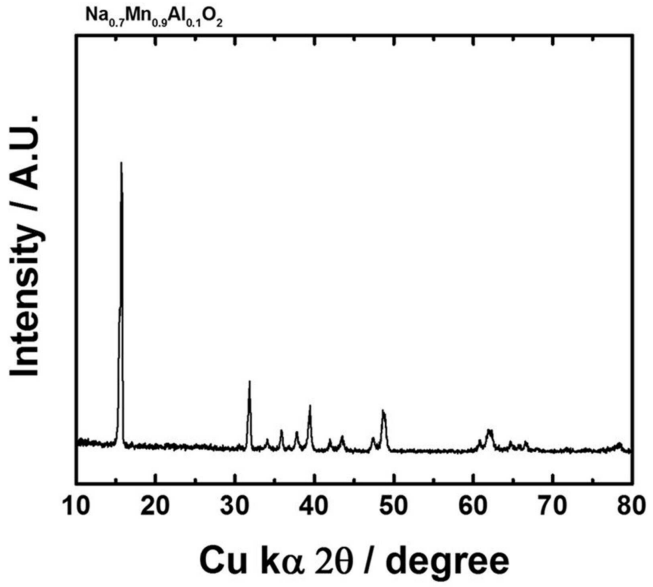
도면7


Na0.7Mn0.975Ag0.025O2
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

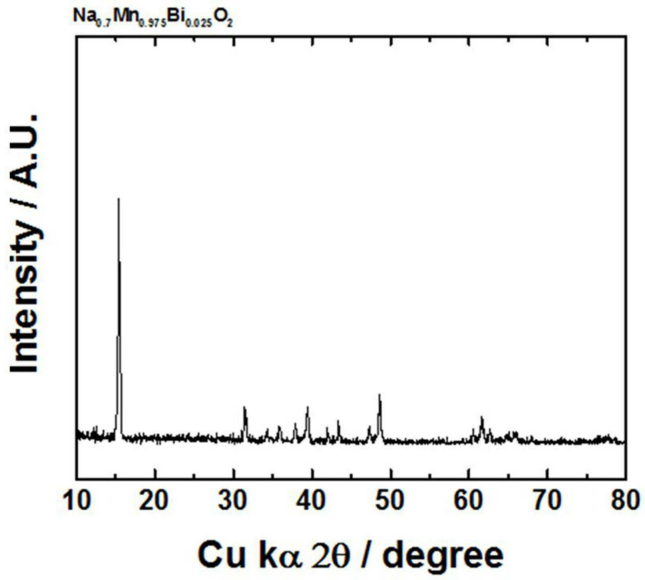
도면8


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

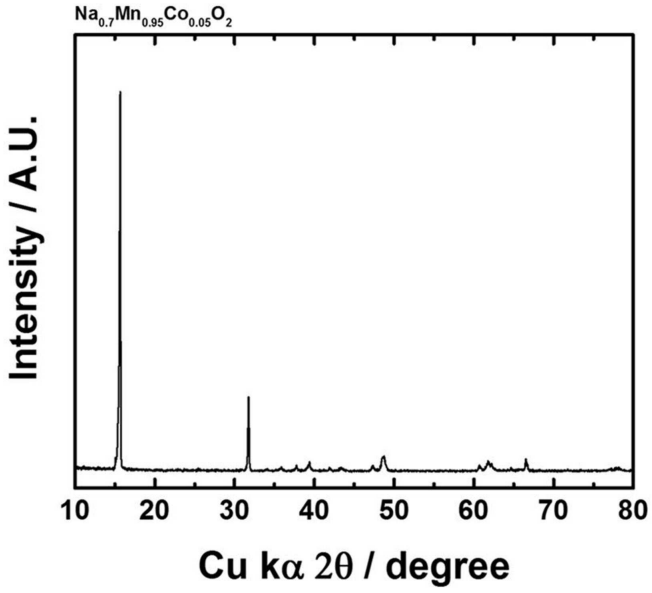
도면9


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

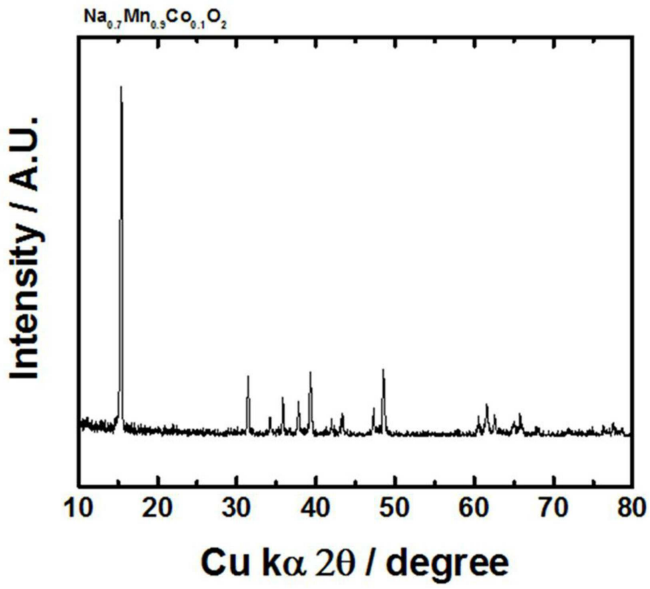
도면10


$Na_{0.7}Mn_{0.975}Bi_{0.025}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

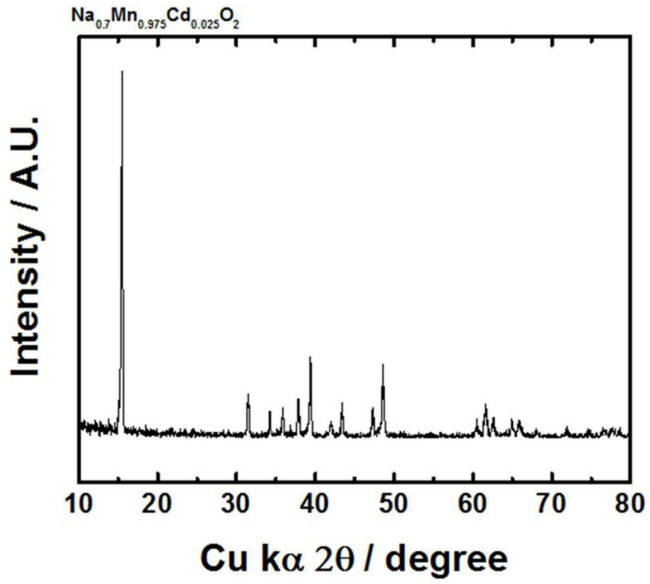
도면11


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

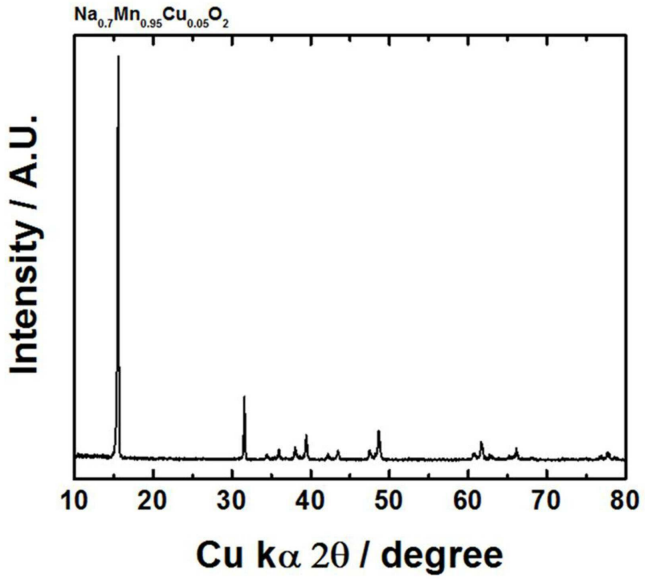
도면12


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

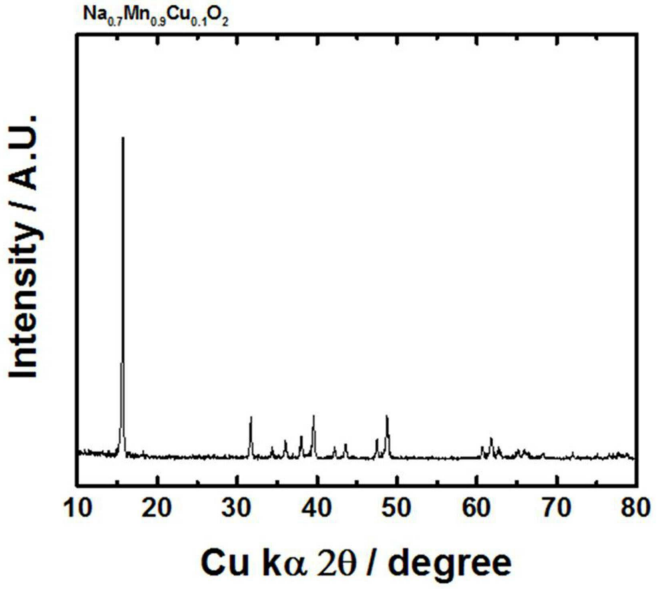
도면13


$Na_{0.7}Mn_{0.975}Cd_{0.025}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

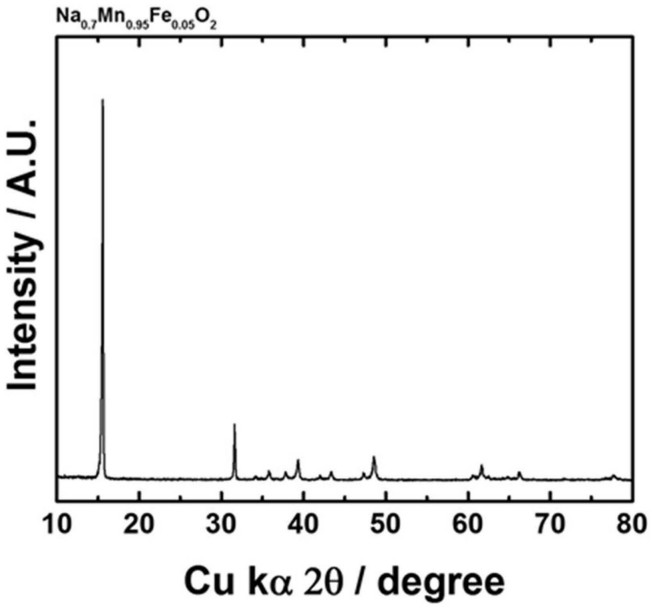
도면14


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Cu_{0.05}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

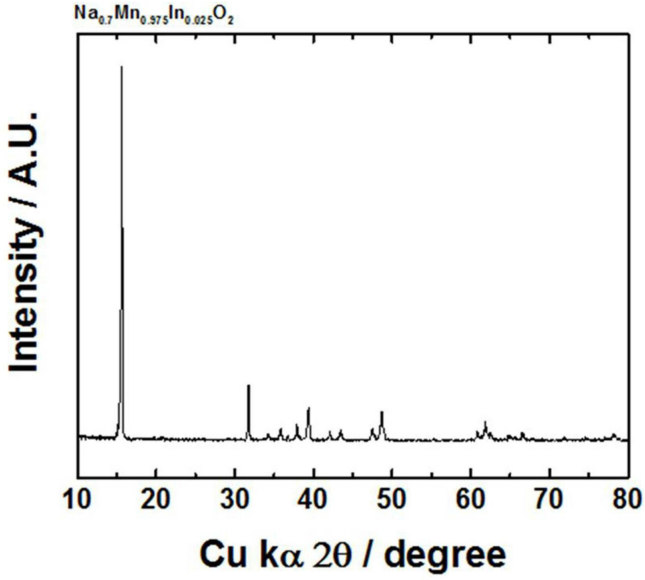
도면15


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

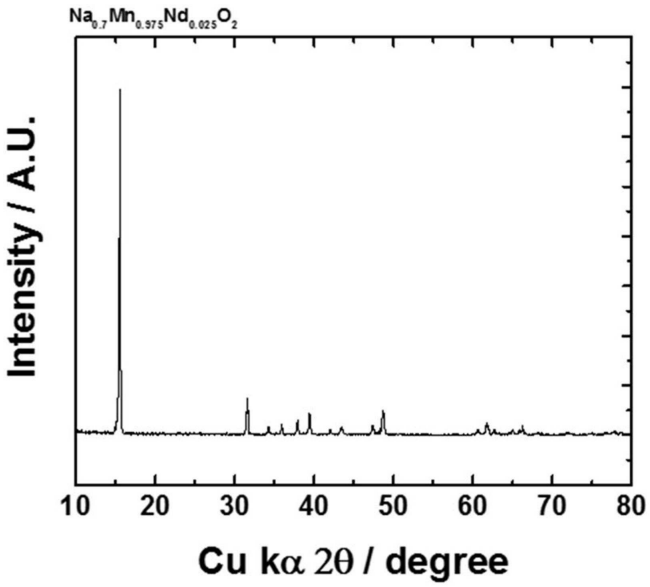
도면16


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

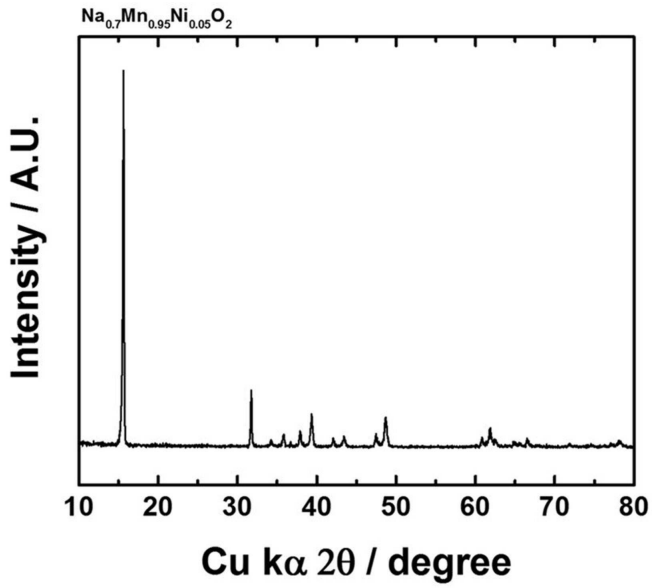
도면17


$Na_{0.7}Mn_{0.975}In_{0.025}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

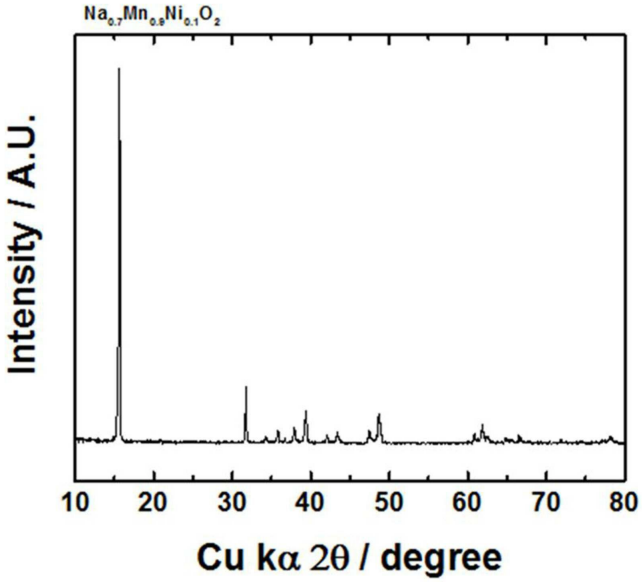
도면18


$Na_{0.7}Mn_{0.975}Nd_{0.025}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

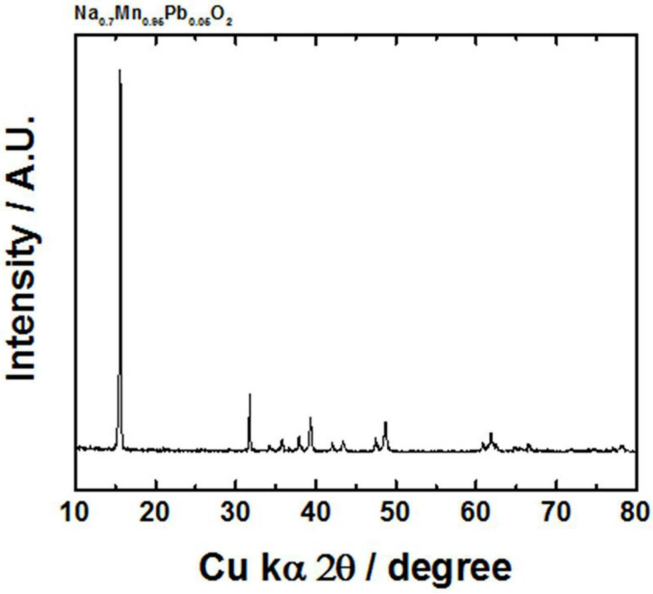
도면19


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Ni_{0.05}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

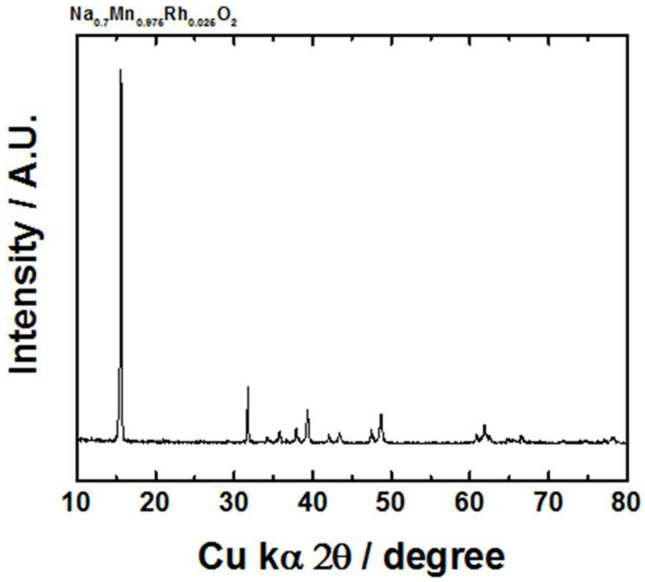
도면20


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

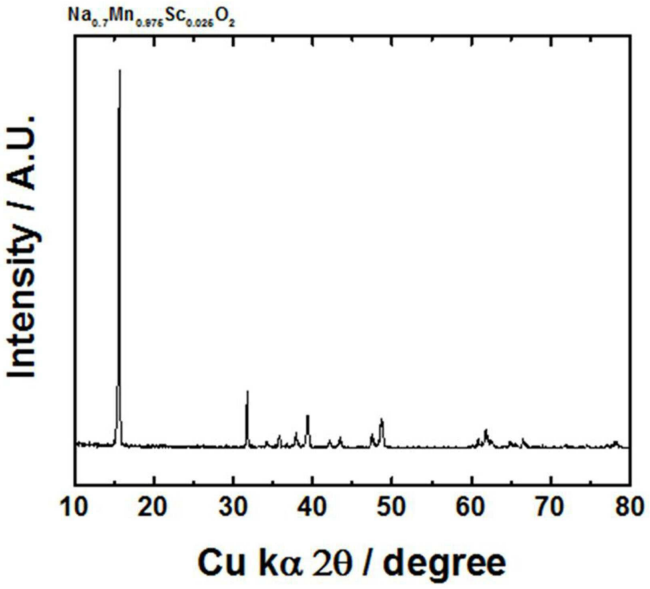
도면21


$Na_{0.7}Mn_{0.96}Pb_{0.06}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

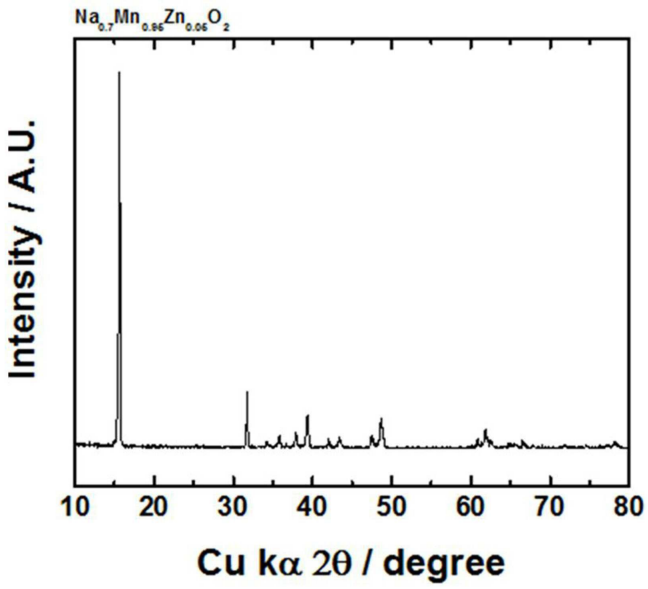
도면22


$Na_{0.7}Mn_{0.976}Rh_{0.026}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

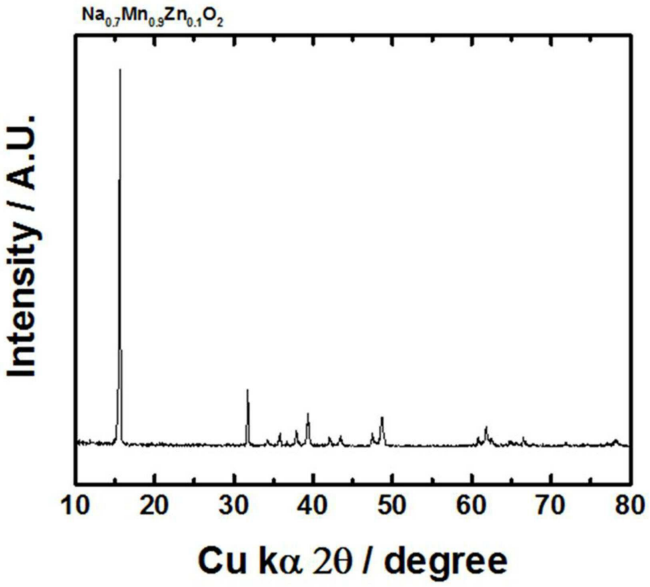
도면23


$Na_{0.7}Mn_{0.976}Sc_{0.026}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

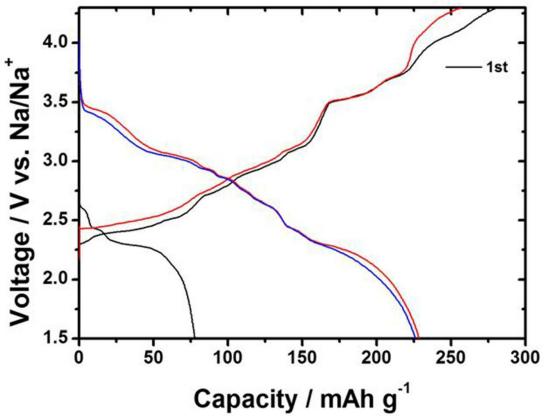
도면24


$Na_{0.7}Mn_{0.96}Zn_{0.06}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

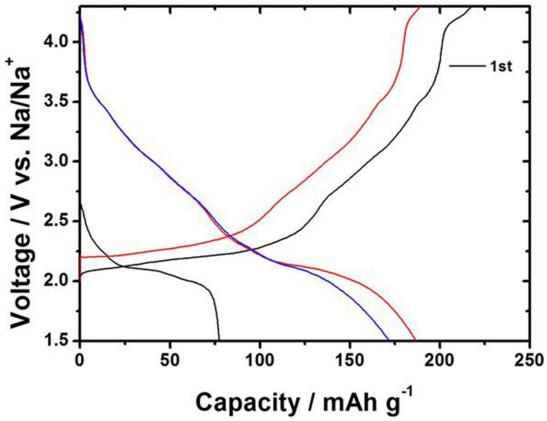
도면25


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Zn_{0.1}O_2$
Intensity / A.U.
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

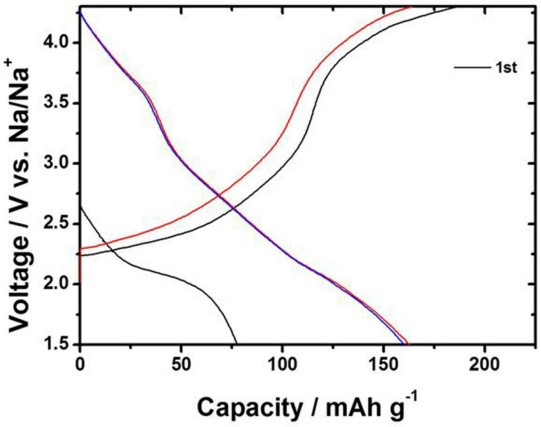
도면26a



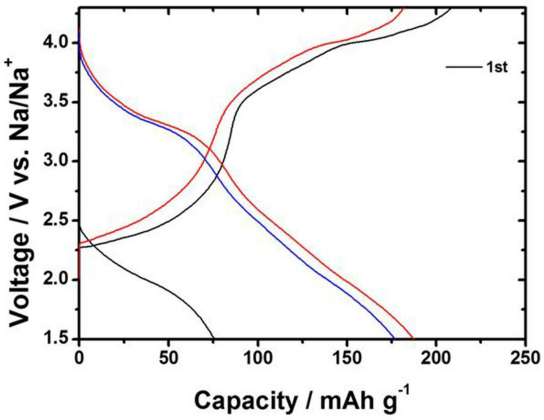
도면26b



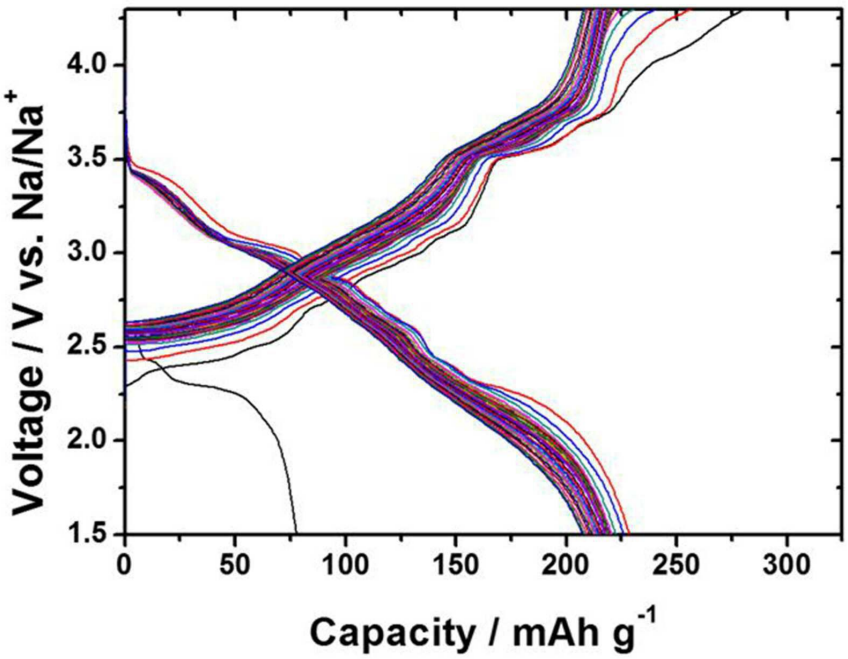
도면26c



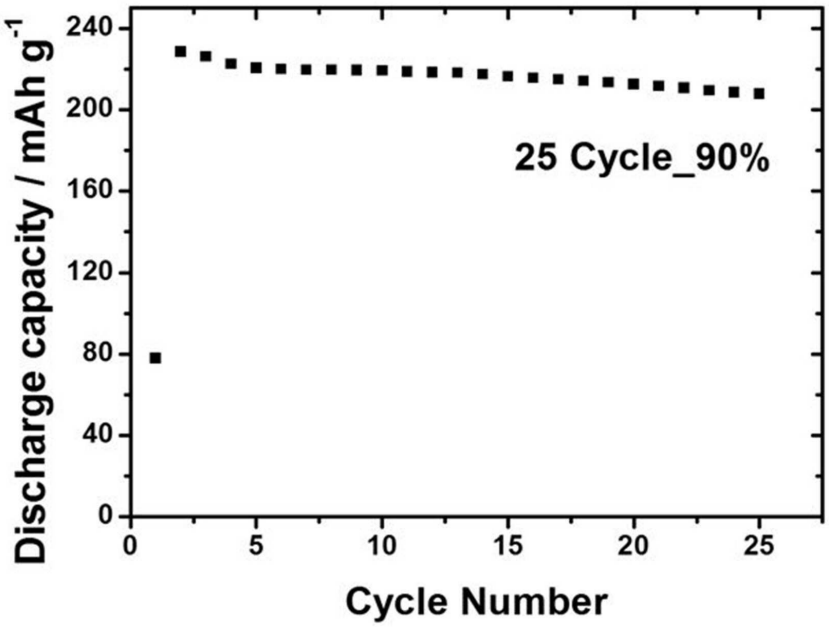
도면26d


Voltage / V vs. Na/Na+
Capacity / mAh g-1
1st
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250

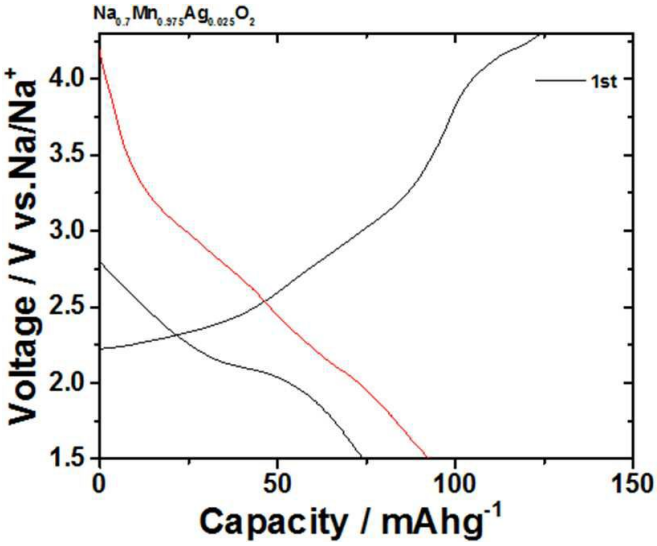
도면27a


Voltage / V vs. Na/Na+
Capacity / mAh g-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
300

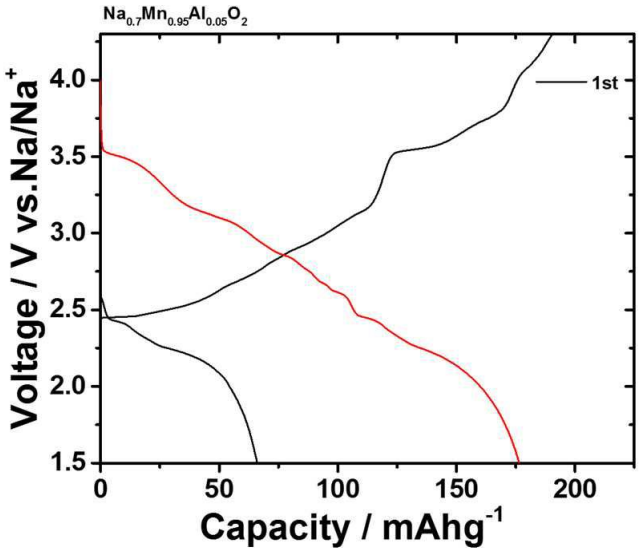
도면27b


Discharge capacity / mAh g-1
240
200
160
120
80
40
0
0
5
10
15
20
25
Cycle Number
25 Cycle_90%

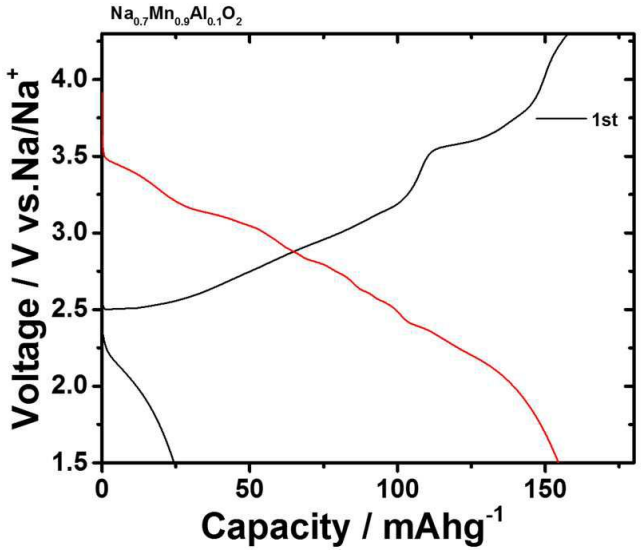
도면28


Na0.7Mn0.975Ag0.025O2
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1
1st

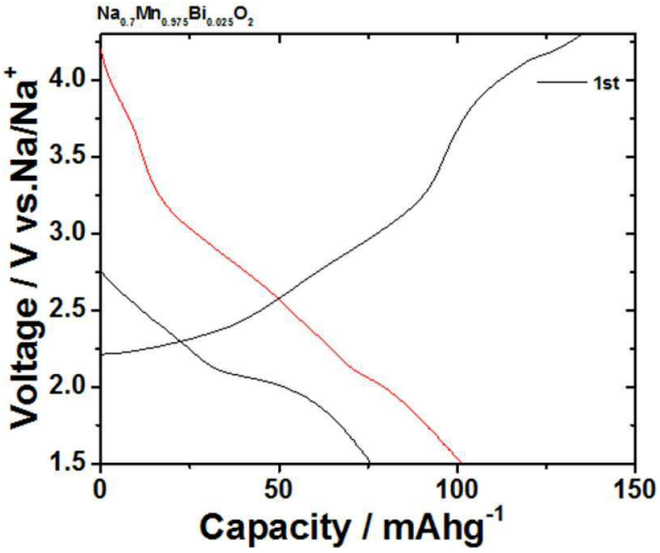
도면29


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
Capacity / mAhg-1

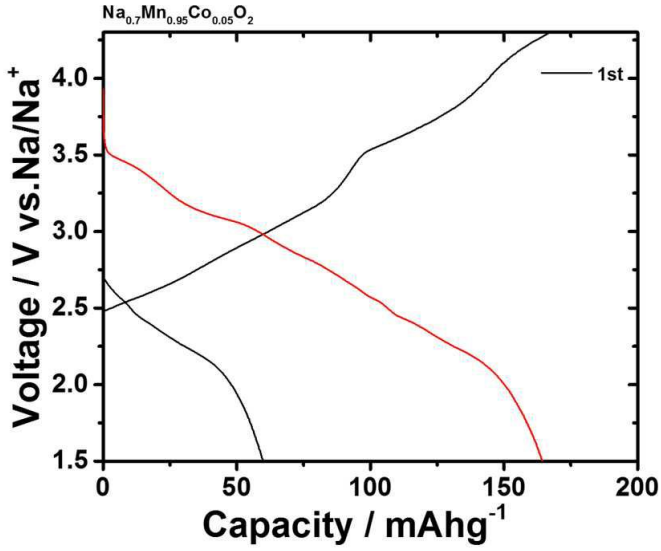
도면30


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

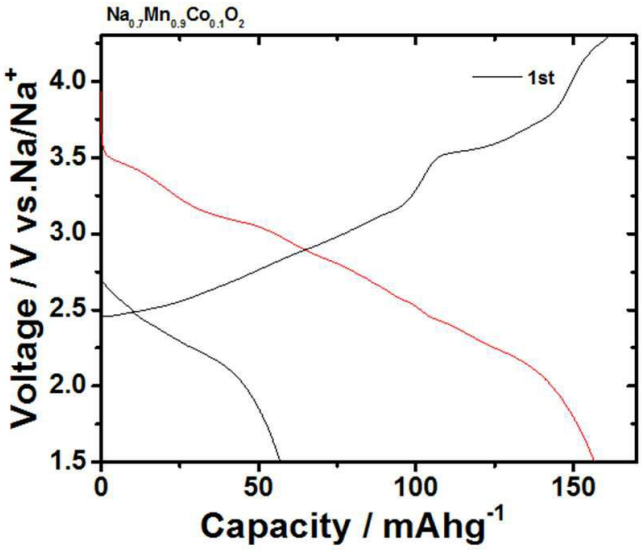
도면31


$Na_{0.7}Mn_{0.975}Bi_{0.025}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

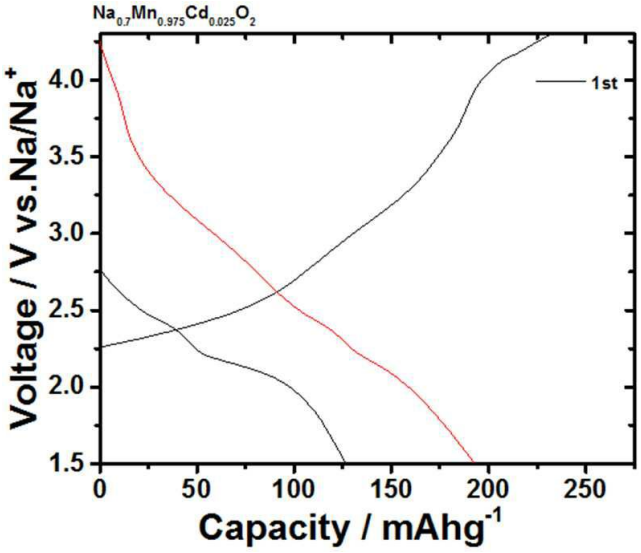
도면32


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Co_{0.05}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
Capacity / mAhg-1

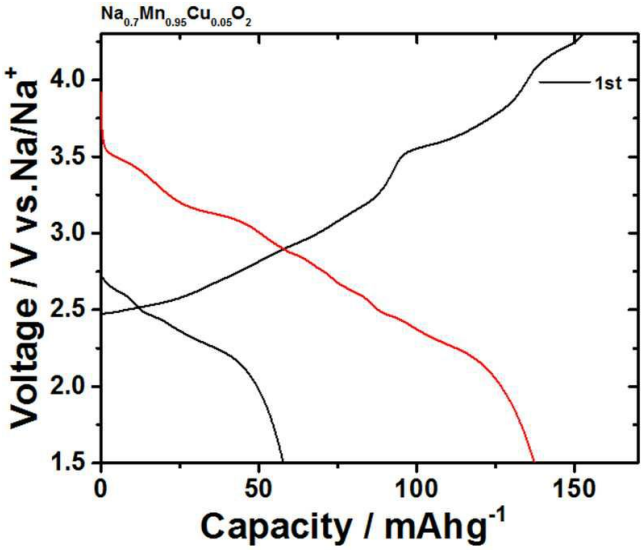
도면33


Na0.7Mn0.9Co0.1O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

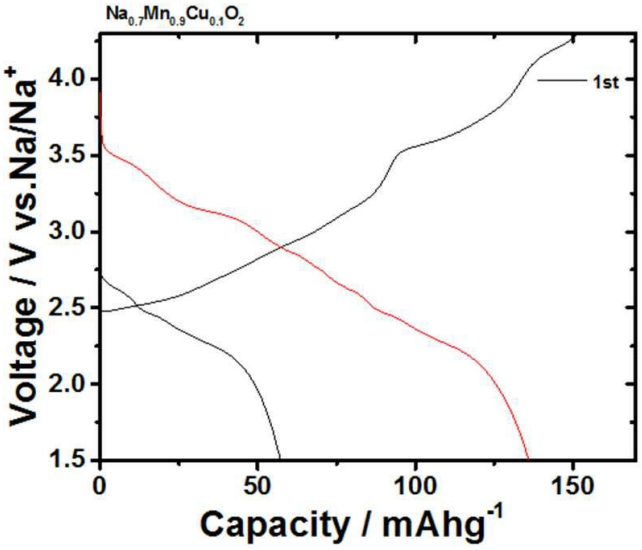
도면34


Na0.7Mn0.975Cd0.025O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
Capacity / mAhg-1

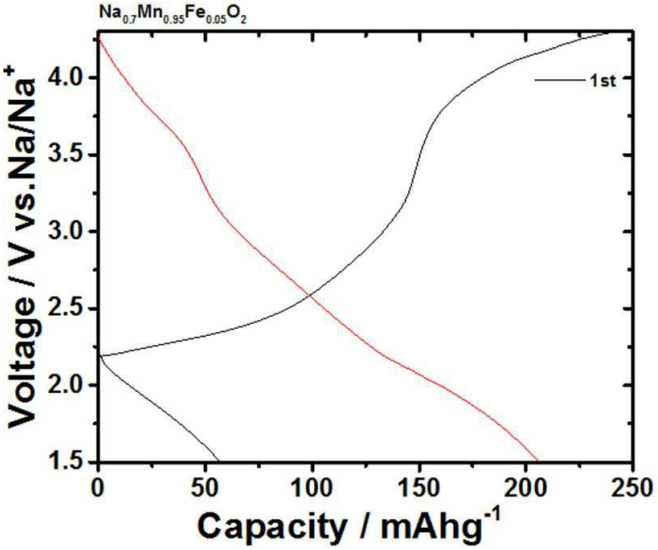
도면35


$Na_{0.7}Mn_{0.95}Cu_{0.05}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

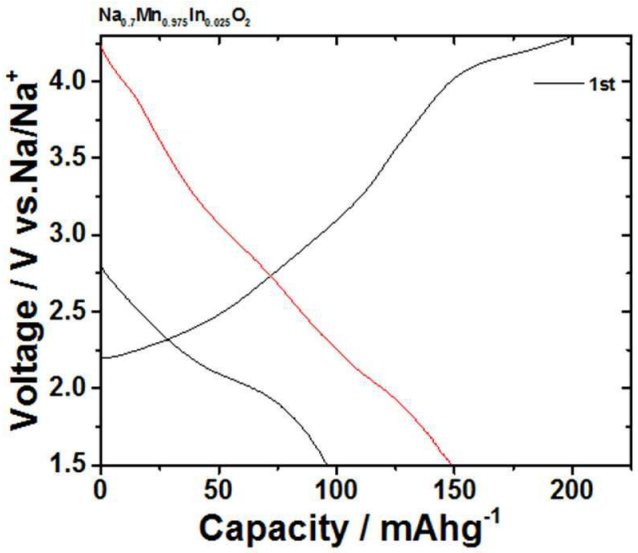
도면36


$Na_{0.7}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_2$
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

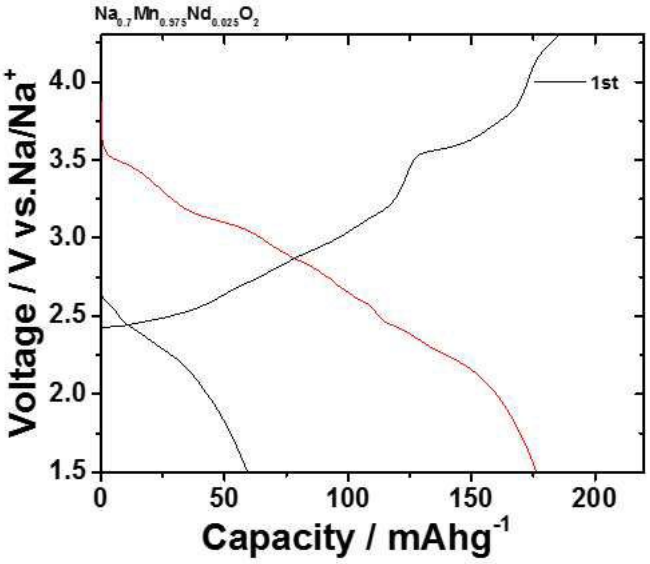
도면37


Na0.7Mn0.95Fe0.05O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250

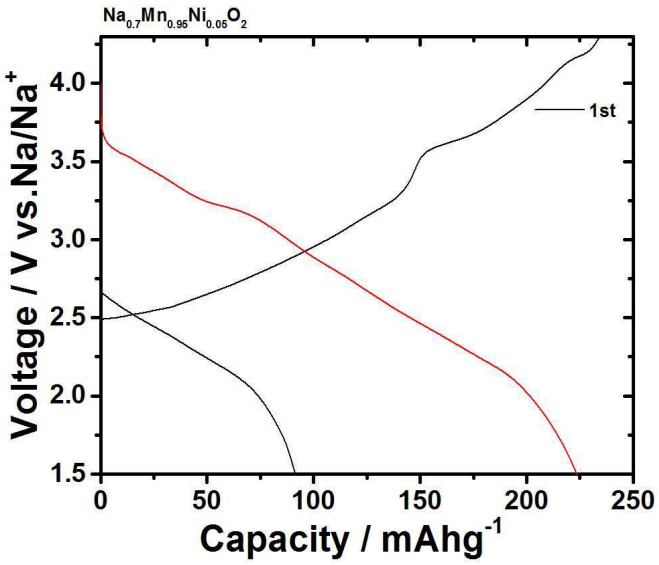
도면38


Na0.7Mn0.975In0.025O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200

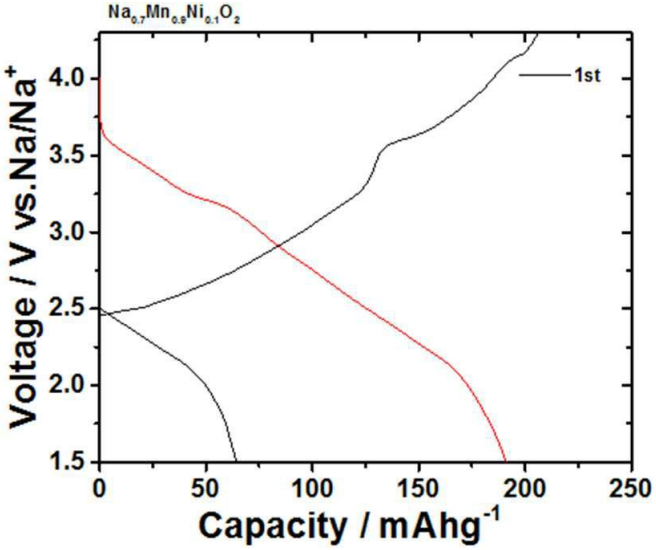
도면39


Na0.7Mn0.575Nd0.025O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
Capacity / mAhg-1

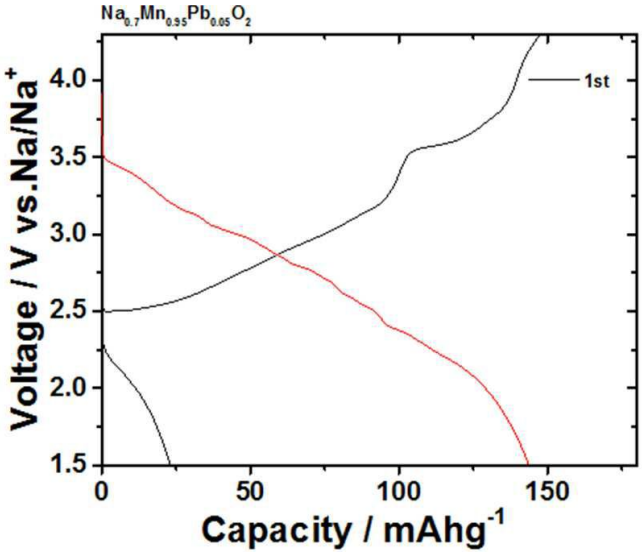
도면40


Na0.7Mn0.95Ni0.05O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
Capacity / mAhg-1

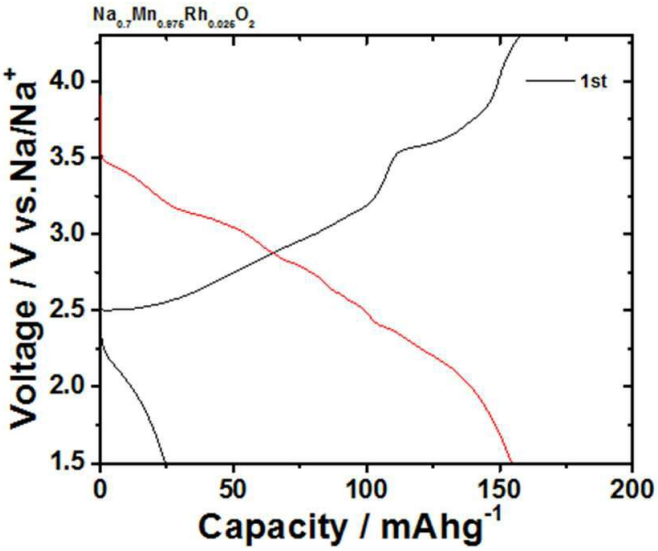
도면41


Na0.7Mn0.9Ni0.1O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200
250
Capacity / mAhg-1

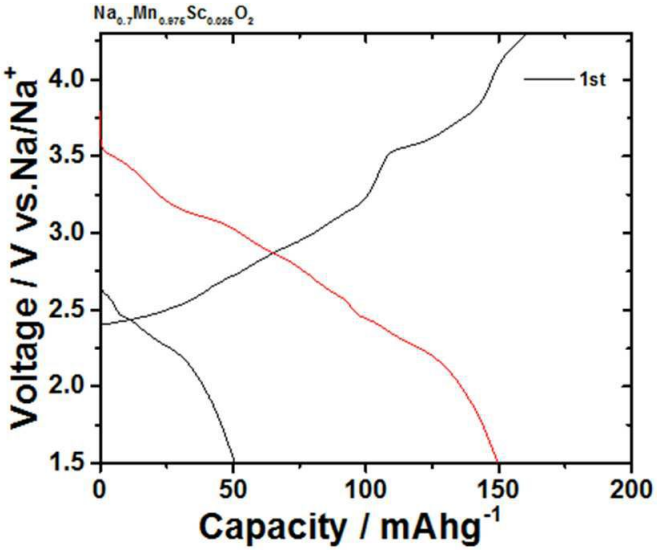
도면42


Na0.7Mn0.95Pb0.05O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
Capacity / mAhg-1

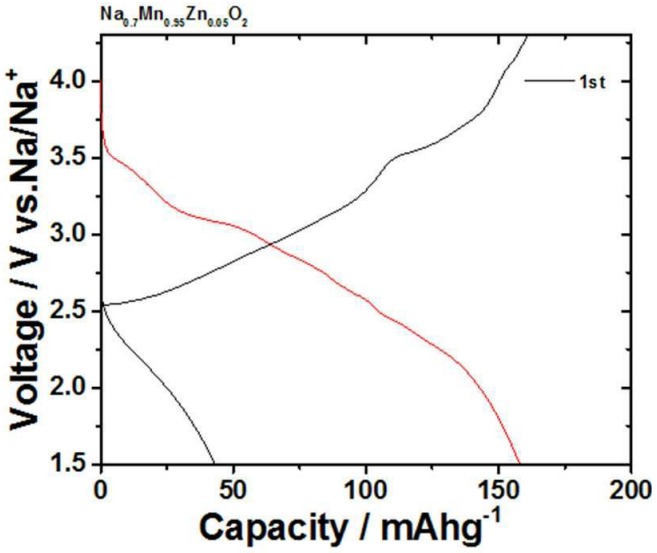
도면43


Na0.7Mn0.976Rh0.026O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200

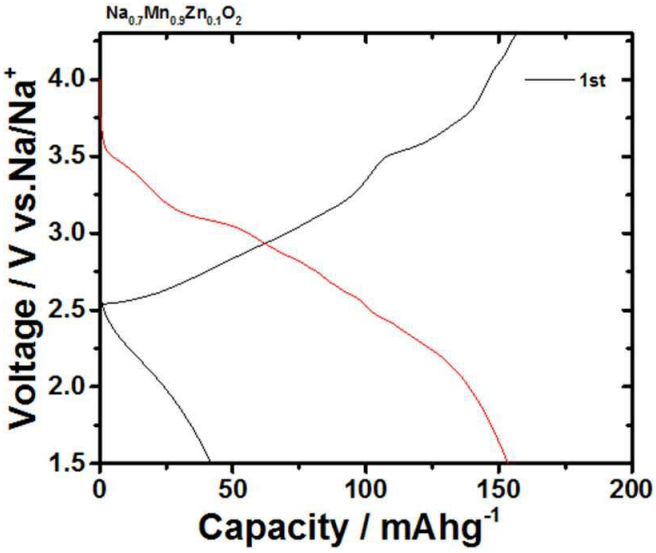
도면44


Na0.7Mn0.976Sc0.026O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200

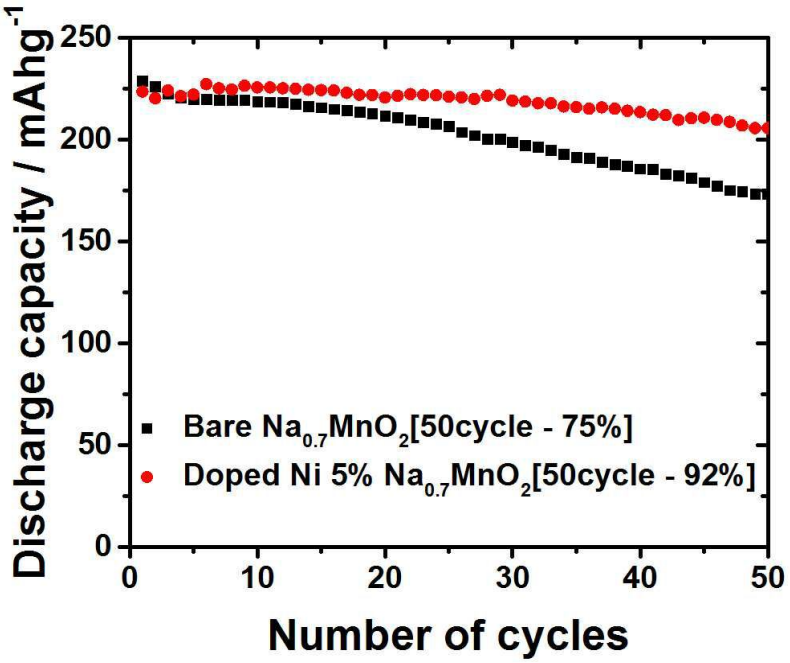
도면45


Na0.7Mn0.95Zn0.05O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200

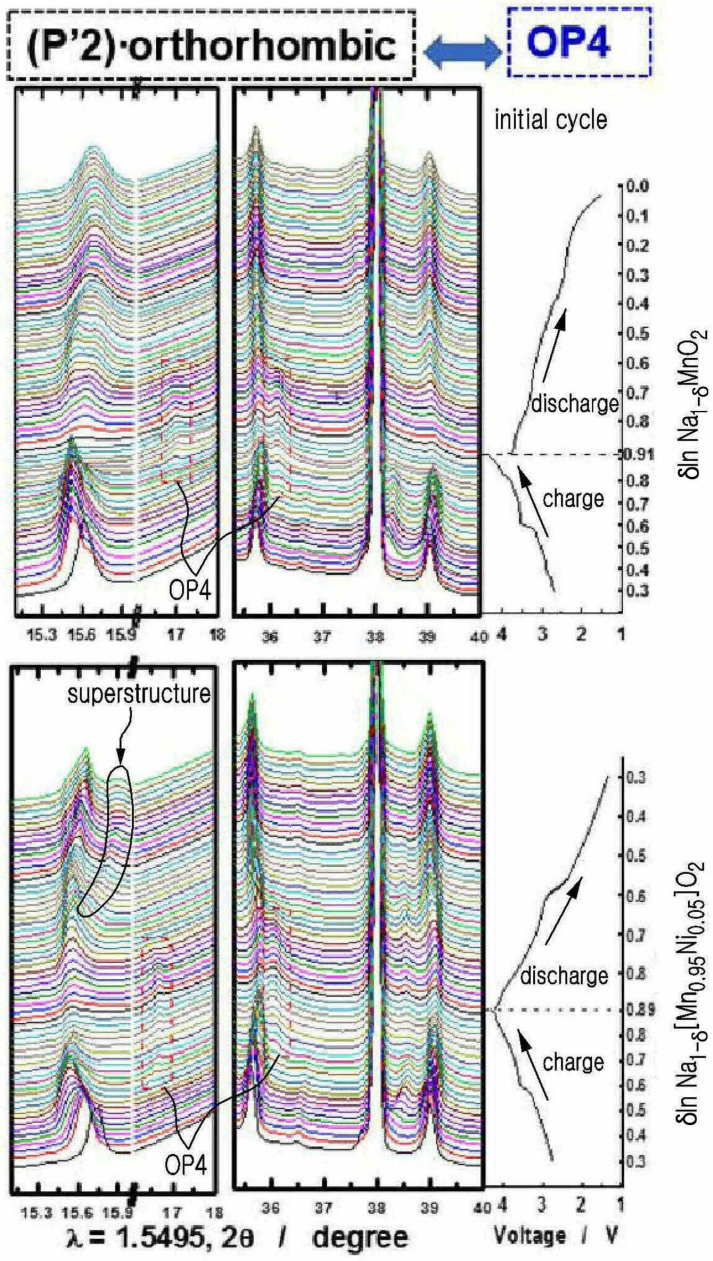
도면46


Na0.7Mn0.9Zn0.1O2
1st
Voltage / V vs.Na/Na+
Capacity / mAhg-1
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
0
50
100
150
200

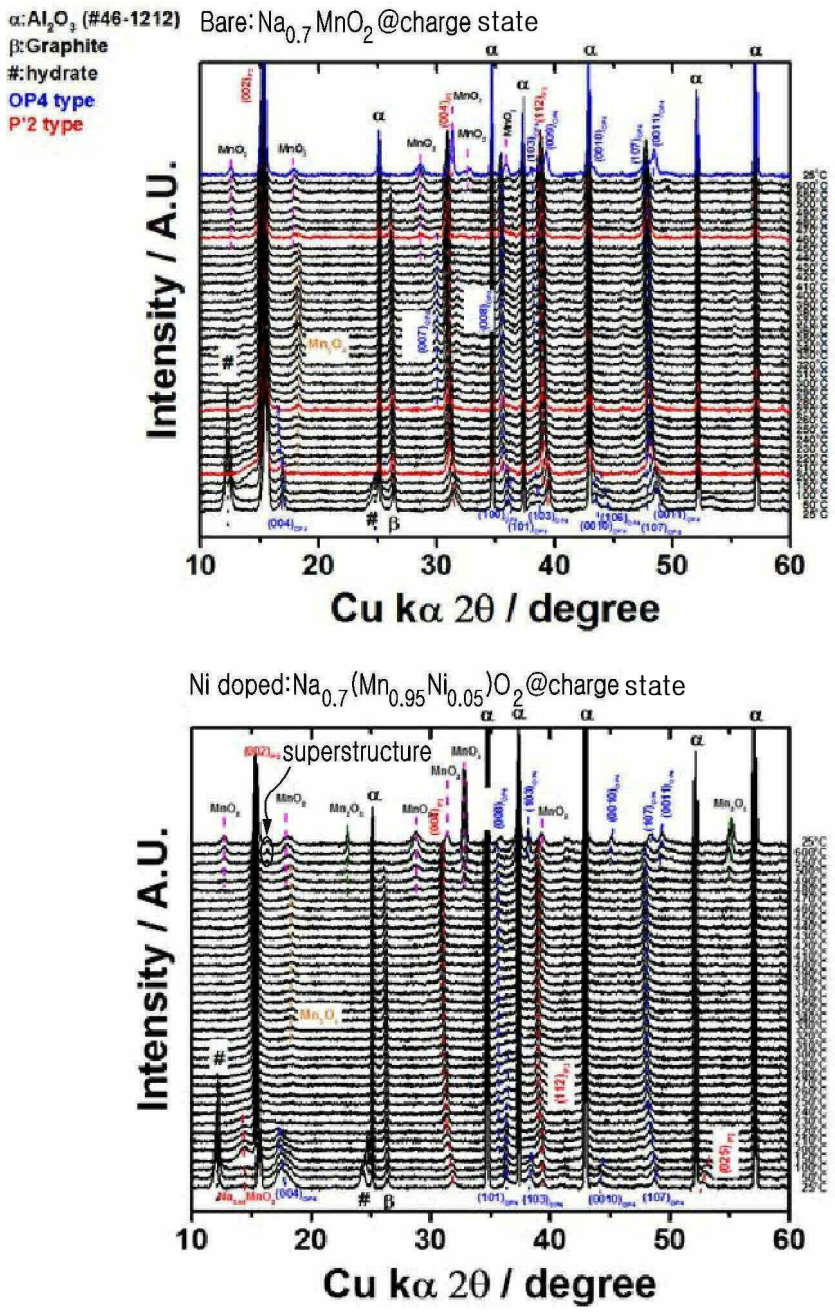
도면47


Discharge capacity / mAhg-1
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
Number of cycles
Bare Na0.7MnO2[50cycle - 75%]
Doped Ni 5% Na0.7MnO2[50cycle - 92%]

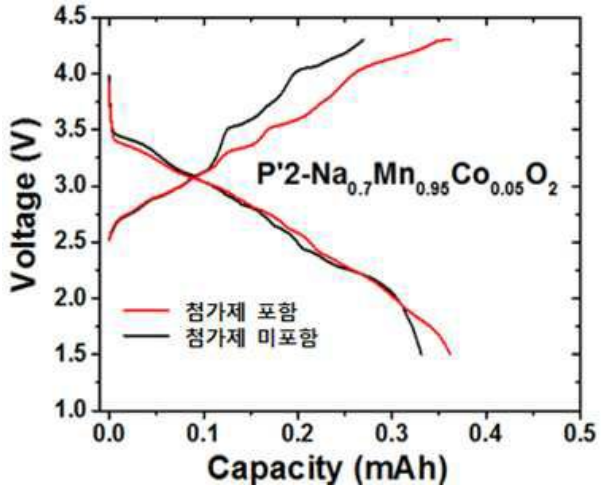
도면48


(P'2)·orthorhombic
OP4
initial cycle
discharge
charge
OP4
δin $Na_{1-\delta}MnO_2$
superstructure
discharge
charge
OP4
δin $Na_{1-\delta}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$
λ = 1.5495, 2θ / degree
Voltage / V

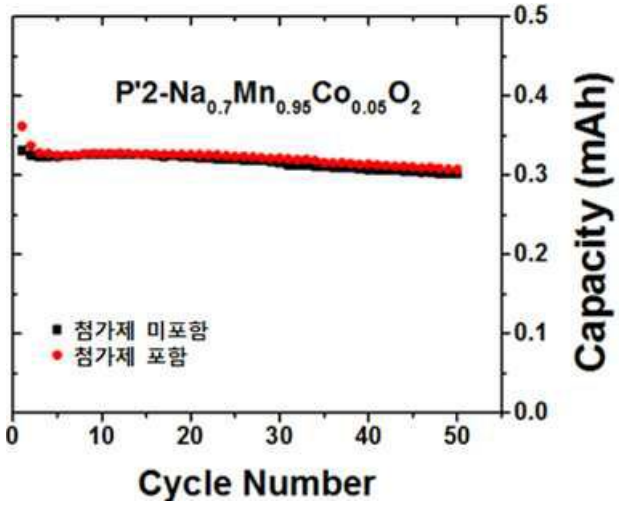
도면49


α:Al2O3 (#46-1212)
β:Graphite
#:hydrate
OP4 type
P'2 type
Bare: Na0.7MnO2 @charge state
Intensity / A.U.
Cu kα 2θ / degree
Ni doped: Na0.7(Mn0.95Ni0.05)O2 @charge state
superstructure
Intensity / A.U.
Cu kα 2θ / degree

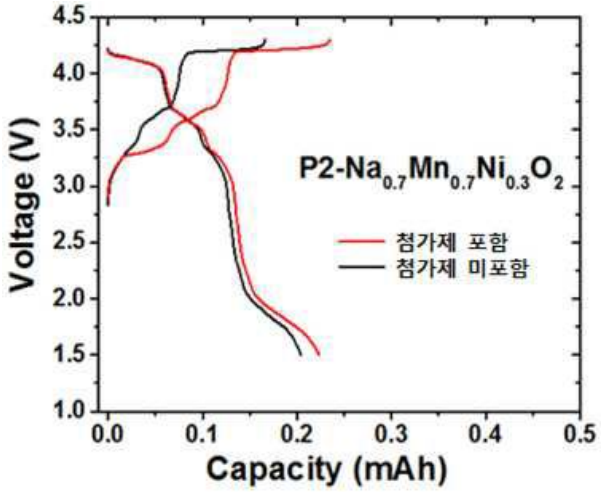
도면50a



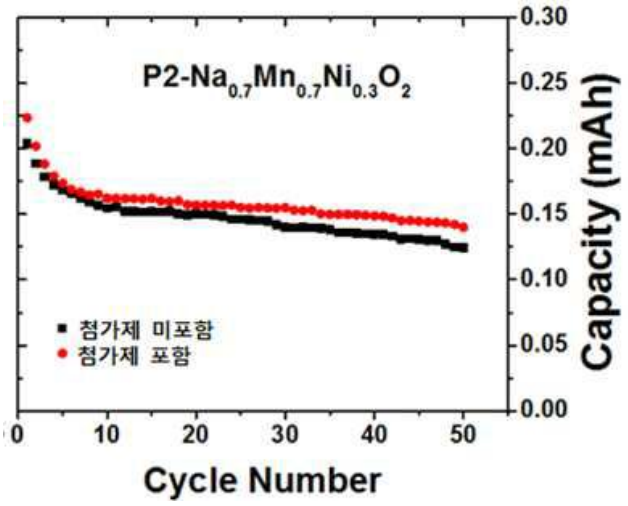
도면50b



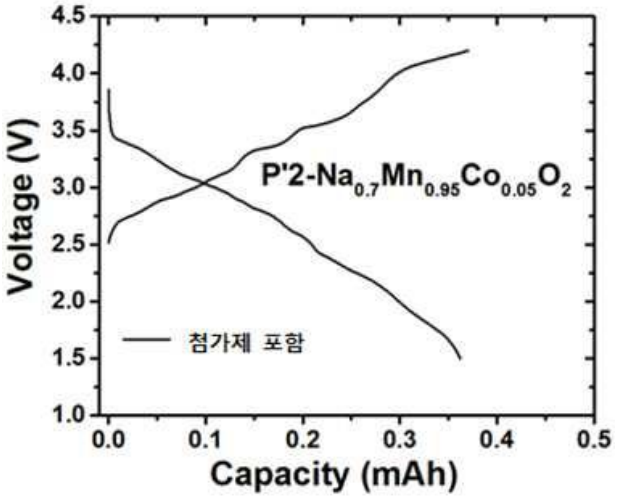
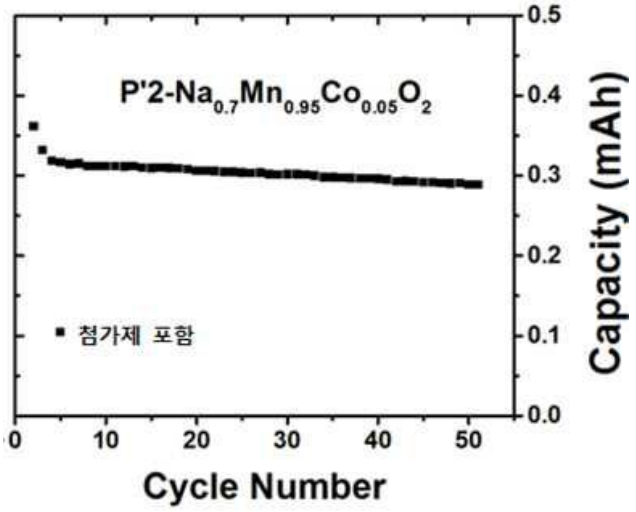
도면51a



도면51b



도면52a



도면52b