



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0102369
(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/381 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0192437
(22) 출원일자 2021년12월30일
심사청구일자 2021년12월30일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호
보로니나 나탈리아
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호
(74) 대리인
특허법인이상

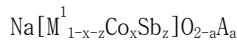
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 나트륨계 전극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지

(57) 요약

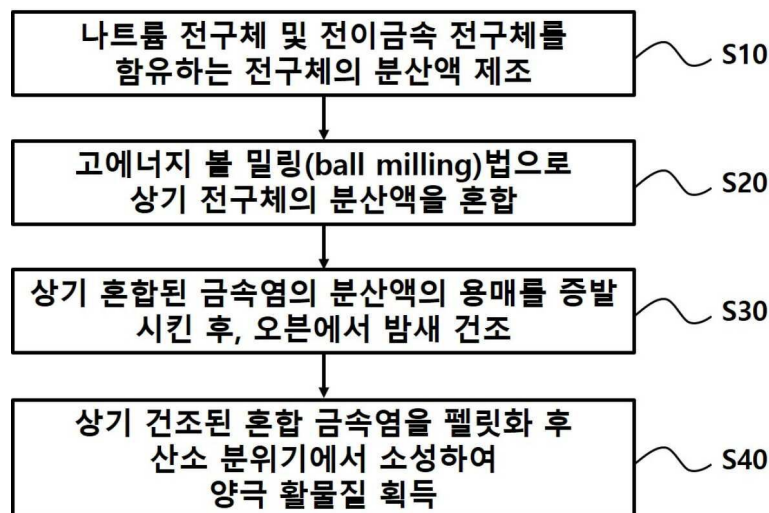
본 발명은 나트륨계 전극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 하기 화학식 1의 나트륨계 전극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고; $0 < x < 0.66$; 및 $0 < z < 0.33$ 이며; 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/52 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	2020R1A6A1A03043435(20210106)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구지원사업
연구과제명	하이브리드재료응용연구소
기 여 율	50/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120722
과제번호	2020R1A2B5B01095954(20210299)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견후속연구사업
연구과제명	에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

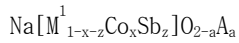
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고;

$0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이며;

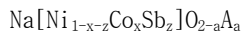
상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이고;

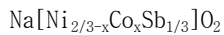
상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

[화학식 3]



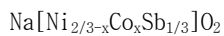
상기 화학식 2에서, $0 < x < 2/3$ 이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

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

[화학식 4]



상기 화학식 2에서, $0 < x < 1/3$ 이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 인 나트륨계 전극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활물질은 충방전시 M^1 은 산화/환원 반응이 가역적으로 일어나고, 코발트 및 안티몬은 산화/환원에 참여하지 않고 Co^{3+} 및 Sb^{5+} 상태를 유지하는, 나트륨계 전극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 1.5 내지 5.0 V의 전압 범위에서 이용되는, 나트륨계 전극 활물질.

청구항 8

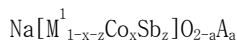
제1항에 있어서,

상기 전극 활물질은 나트륨 이차전지용 양극 활물질인, 전극 활물질.

청구항 9

- (a) 나트륨 전구체 및 전이금속 전구체를 함유하는 전구체의 분산액을 제조하는 단계;
 - (b) 상기 전구체의 분산액을 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하는 단계;
 - (c) 상기 혼합된 금속염의 분산액의 용매를 증발시키고 건조하는 단계;
 - (d) 상기 건조된 혼합 금속염을 펠릿화하는 단계; 및
 - (e) 상기 펠릿화(pelletizing)된 혼합 금속염을 소성하는 단계;를 포함하는,
- 상기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고;

$0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이며;

상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질은 $Na[Ni_{1/2}Co_{1/6}Sb_{1/3}]O_2$ 인 나트륨계 전극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계 (a)의 나트륨 전구체 및 전이금속 전구체는 나트륨염 또는 나트륨 산화물, 및 전이금속염 또는 전이금속 산화물, 나트륨계 전극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 볼 밀링은 상온 또는 산소 분위기에서 속도가 250 내지 450 rpm로 볼밀링하는, 전극 활물질 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 소성은 산소 분위기에서 온도가 700 내지 1000 ℃에서 소성하는, 전극 활물질 제조방법.

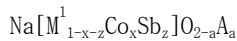
청구항 14

하기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질을 함유하는 양극;

음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고;

$0 < x < 0.66$; 및 $0 < z < 0.33$ 이며;

상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 이차전지는 충방전시 M^1 은 산화/환원 반응이 가역적으로 일어나고, 코발트 및 안티몬은 산화/환원에 참여하지 않고 Co^{3+} 및 Sb^{5+} 상태를 유지하는, 나트륨계 전극 활물질.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 이차전지는 1.5 내지 5.0 V의 전압 범위에서 이용되는, 나트륨계 전극 활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지의 전극 활물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나트륨계 전극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 그 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극 활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되고(충전), 이후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동된다. 이러한 리튬 이차전지는 에너지 밀도 및 출력 밀도 등이 우수하고 경량화에 유효하기에 현재 상용화되어 소형 전자기기인 휴대기기부터 전기자동차용 중대형 에너지 저장 장치에 이르기까지 그 범위가 확대되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다. 그러나, 리튬 이차전지에서 양극 활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물(예컨대 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등)은 희소금속원소를 포함하고 있어 수요 증대에 부응하지 못할 염려가 있다.

[0003] 이에 따라, 공급량이 풍부하고 저비용인 나트륨을 양극 활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 관한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-013300호에 양극 활물질로서 $\text{A}_x\text{MnPO}_4\text{F}$ (A = Li 또는 Na, $0 < x \leq 2$)을 개시되어 있으나, 나트륨 이차전지의 용량 향상 및 사이클 특성의 향상이 요구되고 있다. 또한, 층상계

구조를 갖는 금속산화물 NaMO_2 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ 등)이 우수한 전기화학 특성 발현을 통하여 상용화 가능성이 높은 양극 활물질로 주목받고 있으나, 전해질 분해, 비가역적인 반응물 생성, 낮은 작동 전압, 여러 단계의 상변화로 인한 용량 감소 등의 해결되어야 할 문제점들을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 구조적 안정성이 우수하고, 용량 유지율 및 안정성이 개선된 이차전지용 나트륨계 전극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질을 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{Na}[M^{1}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Sb}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

[0010] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고; $0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이며; 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

[0011] 또한, 본 발명은

[0012] (a) 나트륨 전구체 및 전이금속 전구체를 함유하는 전구체의 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 전구체의 분산액을 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하는 단계; (c) 상기 혼합된 금속염의 분산액의 용매를 증발시키고 건조하는 단계; (d) 상기 건조된 혼합 금속염을 펠릿화하는 단계; 및 (e) 상기 펠릿화(pelletizing)된 혼합 금속염을 소성하는 단계;를 포함하는, 상기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 나타내어지는 전극 활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 함유하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[M^{1}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Sb}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ 는 상기 활물질 내에 Co^{3+} 가 유지되어 전기화학 반응에는 참여하지 않아 충방전시 안정적인 결정구조를 유지하면서도, 전도성 네트워크를 제공하여 높은 C-rate에서도 Na^+ 가 확산할 수 있어, 상기 활물질을 양극 활물질로 함유하는 이차전지의 성능이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.

도 2는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 구조를 분석한 도이다.

도 3은 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)를 EXAFS로 분석한 도이다.

도 4는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 TEM 이미지, HR-TEM 이미지, 영역 축을 따라 촬영한 선택영역 전자 회절 패턴 및 Na, Ni, Co, Sb 및 O의 EDS 매핑 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 SEM 이미지 및 EDX 매핑 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 충방전 용량, 속도 성능 및 사이클링 성능을 나타낸 도이다.

도 7은 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 구조적 진화를 확인한 도이다.

도 8은 o-XRD 데이터를 통해 계산한 슬래브 간 거리(위), a-axis 매개변수(중간) 및 Na+ 농도/충방전 프로파일(하단)을 나타낸 도이다.

도 9는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0, 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 구조를 DFT-SCAN 계산을 통해 모델링한 결과를 나타낸 도이다.

도 10은 개방회로(OCV)에서 충전(4.3 V) 및 방전(2.0 V)시 측정된 XANES 스펙트럼 결과를 나타낸 도이다.

도 11은 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 0$ 및 $1/6$)의 총 상태 밀도를 나타낸 도이다.

도 12는 첫 충방전 중 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 상전이를 개략적으로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성 요소들을 나타낸다.

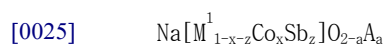
[0019] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0020] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지고" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] <양극 활물질>

[0023] 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질을 제공한다.

[0024] [화학식 1]



[0026] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고; $0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이며; 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0027] 상기 Co 및 Sb는 O3형 나트륨 이차전지 및 이의 유사체(예컨대 $\text{O}'3\text{-NaNiO}_2$)의 탈나트륨 과정에서 여러 $\text{O}'3\text{-P}'3\text{-P}''3\text{-O}'3\text{-O}'3\text{-O}'3$ 상 전이를 겪으며 사이클링 동안 점진적으로 발생하는 용량 페이드를 완화하기 위해 전기 활성 요소(Co, Mn, Fe 및 Cu) 및 전기 비활성 요소(Mg, Zn, Al, Bi, Sn 및 Sb)를 도입하는 과정에서 추가될 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에서 상기 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2로 나타내어질 수 있다.

[0029] [화학식 2]



[0031] 상기 화학식 2에서, $0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 일 수 있고; 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1 일 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 3으로 나타내어질 수 있다.

- [0033] [화학식 3]
- [0034] $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$
- [0035] 상기 화학식 3에서, $0 < x < 2/3$ 일 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 4로 나타내어질 수 있다.
- [0037] [화학식 4]
- [0038] $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$
- [0039] 상기 화학식 4에서 $0 < x < 1/3$ 일 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 나트륨계 전극 활물질은 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 로 나타내어질 수 있다.
- [0041] 상기 전극 활물질은 나트륨 이차전지용 양극 활물질로 활용할 수 있다.
- [0043] 상기 전이금속 M^1 은 충방전시 산화/환원 반응이 가역적으로 일어날 수 있다. 구체적으로 Ni의 1/3이 치환되어 Ni의 산화수를 +2로 낮출 수 있고, 이는 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 안정적인 산화/환원 반응이 가능하게 하며, Ni^{2+} 와 전이금속 사이의 강한 정전기적 반발은 용량을 감소시키지 않으면서 비교적 높은 작동 전압을 가지게 되기 때문에 일반 층상계 구조 소재에 비해 전기화학적으로 유리한 장점이 있을 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 코발트 및 안티몬은 충방전 시에도 산화/환원에 참여하지 않고 Co^{3+} 및 Sb^{5+} 로 산화 상태를 유지할 수 있다. 상기 Co^{3+} 및 Sb^{5+} 는 상기 전이금속 이온이 가역적으로 이동할 수 있도록 결정구조를 유지하여 장기 사이클링 안정성 개선에 기여할 수 있다.
- [0045] 상기 Co는 low spin Co^{3+} 에서 high spin Co^{2+} 로 환원하는 과정이 어렵기 때문에 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로 산화한 후 환원되지 않고 산화수가 유지되고, 전기화학 반응에 참여없이 전도성 네트워크를 제공하는 데만 기여할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 환원되지 않은 Co^{3+} 는 상기 화학식 1인 $\text{Na}[\text{Ni}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Sb}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$ 에 남아 전도성 네트워크를 제공하여 높은 C-rate(구체적으로 최대 50 C-rates)에서 Na^+ 의 확산을 용이하게 할 수 있고, 상전이(phase transition) 및 슬래브간 거리의 확장(expansion)을 억제할 수 있어 구조적으로 안정화되고 우수한 장기 순환성을 갖는 전극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0047] 또한, 전압을 0 V까지 감소시킬 경우 상기 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 환원될 수 있으므로, 본 발명의 나트륨계 전극 활물질은 1.5 내지 5.0 V에서, 구체적으로 1.5 내지 4.8 V에서, 바람직하게는 1.8 내지 4.5 V의 전압 범위에서 사용할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은
- [0050] (a) 나트륨 전극체 및 전이금속 전극체를 함유하는 전극체의 분산액을 제조하는 단계;
- [0051] (b) 상기 전극체의 분산액을 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하는 단계;
- [0052] (c) 상기 혼합된 금속염의 분산액의 용매를 증발시키고 건조하는 단계;
- [0053] (d) 상기 건조된 혼합 금속염을 펠릿화하는 단계; 및
- [0054] (e) 상기 펠릿화(pelletizing)된 혼합 금속염을 소성하는 단계;를 포함하는,
- [0055] 하기 화학식 1로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질의 제조방법:
- [0056] [화학식 1]
- [0057] $\text{Na}[\text{M}_{1-x-z}^1\text{Co}_x\text{Sb}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$

- [0058] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고;
- [0059] $0 < x < 0.7$; 및 $0 < z < 0.4$ 이며;
- [0060] 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.
- [0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 상기 나트륨계 전극 활물질은 $Na[Ni_{1/2}Co_{1/6}Sb_{1/3}]O_2$ 로 나타내어질 수 있다.
- [0063] 상기 단계 (a)에서 나트륨 전구체는 나트륨염 또는 나트륨 산화물일 수 있고, 전이금속 전구체는 전이금속염 또는 전이금속 산화물일 수 있으며, 상기 나트륨 전구체는 $NaNO_3$, Na_2CO_3 또는 $NaHCO_3$ 일 수 있고; 상기 전이금속 전구체는 니켈 전구체, 망간 전구체 및 철 전구체를 포함할 수 있으며, 상기 니켈 전구체는 NiO , Ni_2O_3 , $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ 또는 $NiCl_2$ 일 수 있고, 상기 망간 전구체는 $MnSO_4$, $MnCl_2$ 및 $Mn(NO_3)_2$ 일 수 있으며, 상기 철 전구체는 $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeCl_2$ 및 $Fe(NO_3)_3$ 일 수 있고; 상기 코발트 전구체는 Co_3O_4 , CoN_2O_6 또는 $CoCl_2$ 일 수 있으며; 상기 안티몬 전구체는 Sb_2O_3 , Sb_2O_4 또는 $SbCl_4$ 일 수 있으나 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 단계 (b)에서 볼 밀링은 무수 에탄올, 에탄올, 아세톤 등의 유기 용매를 이용하여 습식 혼합할 수 있으며, 2시간 내지 4시간 동안 습식 혼합할 수 있으나 이로 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 볼 밀링은 상온 또는 산소 분위기에서 할 수 있고, 볼 밀링 속도가 250 내지 450 rpm, 구체적으로 250 내지 400 rpm, 바람직하게는 300 내지 400 rpm에서 할 수 있다.
- [0065] 상기 단계 (c)에서 분산액의 용매의 증발은 100 내지 150 °C, 구체적으로 120 °C로 할 수 있고, 상기 혼합된 금속염 용액의 건조는 100 내지 150 °C, 구체적으로 120 °C에서 할 수 있다.
- [0066] 상기 단계 (d)에서 펠릿화(pelletizing)는 건조된 혼합 금속염에 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형상으로 제조하는 것으로, 상기 압력은 100 내지 200 kg/cm² 일 수 있다.
- [0067] 상기 단계 (e)의 소성과정에서 소성 온도 및 산소농도는 탈질 효율에 영향을 줄 수 있으므로, 상온 또는 산소 분위기에서 할 수 있으나 산소 분위기에서 하는 것이 바람직하고, 10 내지 15시간 동안 소성할 수 있으며, 700 내지 1200 °C에서 소성하는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 또한, 상기 1000 °C 이상에서 소성하는 과정에 의하여 코발트가 Co^{2+} 로 안정화될 수 있다. 일 예로 하기 반응식에 의하여 코발트 염의 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 안정화될 수 있다.
- [0069] 반응식 : $2Co_3O_4 \rightarrow 6CoO + O_2 \uparrow$
- [0071] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0072] 도 1을 참조하면, 본 발명은 나트륨 함유 화합물 일 예로서, 나트륨염 또는 나트륨 산화물과 전이금속 염 또는 전이금속 산화물을 혼합하여 나트륨계 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명은 적용 가능한 이차전지 중 나트륨 이차전지를 제공한다.
- [0075] **나트륨 이차전지**
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 위에서 설명한 나트륨계 전극 활물질을 함유하는 양극, 나트륨이 탈삽입 될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 포함한다.
- [0078] <양극>
- [0079] 하기 화학식 1에 기재된 나트륨계 전극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다.
- [0080] [화학식 1]

- [0081] $\text{Na}[\text{M}^{1}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Sb}_z]\text{O}_{2-a}\text{A}_a$
- [0082] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Ni, Mn 및 Fe로 구성된 군에서 선택되는 하나의 금속이고; $0 < x < 0.66$, 및 $0 < z < 0.33$ 이며; 상기 A는 N, O, F 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.
- [0083] 상기 화학식 1에 기재된 전극 활물질은 안정적인 결정구조를 가질 수 있다. 다만, 상기 화학식 1에 기재된 전극 활물질은 탈나트륨 과정에서 전이금속 대비 나트륨의 몰비가 1보다 적어질 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 전극 활물질 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부, 구체적으로 3 내지 20 중량부, 바람직하게는 3 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 3 내지 12 중량부일 수 있으며, 일 예로서 5 내지 7 중량부로 함유될 수 있다.
- [0084] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 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.
- [0085] 상기 나트륨염이 추가된 경우, 상기 도전재는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부, 구체적으로 4 내지 7 중량부, 바람직하게는 5 내지 6 중량부일 수 있고, 상기 결합제는 상기 양극 활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부, 바람직하게는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있다.
- [0087] <음극>
- [0088] 음극활물질은 Na 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0089] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다.
- [0090] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0091] 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; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성 자성 극성 용매 로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0092] 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 방법은 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법 및 스프레이 코팅법으로 도포할 수 있다.
- [0094] <전해질>
- [0095] 전해질은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaSbF_6 , NaBF_4 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 저급 지방족 카르복실산나트륨염, NaAlCl_4 로 구성된 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 상기 유기 용매는 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, 디메틸술포시드, 1,3-프로판술포탄 등의 황 함유 화합물;로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0097] 또는, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 상기 고체 전해질은 폴리에틸렌옥사이드계의 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. 또한, 무기계 고체 전해질인 $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 이용할 수도 있다.

[0098] 상기 고체 전해질을 이용시 나트륨 이차전지의 안전성을 보다 높일 수 있고, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 할 수도 있다.

[0100] <세퍼레이터>

[0101] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다.

[0102] 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 갖는 재료일 수 있다.

[0103] 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고 내부 저항이 작아진다는 점에서 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm , 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0105] <나트륨 이차전지의 제조방법>

[0106] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시켜 나트륨 이차전지를 제조할 수 있다. 또는 양극, 고체전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차전지를 제조할 수 있다.

[0108] 이하, 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예를 통해 보다 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이지 본 발명의 권리범위를 이로 한정하는 것을 의도하지 않는다.

[0110] <실시예 1> $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 제조방법

[0111] 고상법(solid state process)으로 나트륨 전구체, 니켈 전구체, 코발트 전구체 및 안티모니 전구체를 이용하여 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0112] 구체적으로, 에탄올에서 시작물질인 Na_2CO_3 , NiO , Co_3O_4 및 Sb_2O_3 를 3시간 동안 350 rpm으로 고에너지 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하고, 120 $^\circ\text{C}$ 에서 에탄올을 증발 후 120 $^\circ\text{C}$ 오븐에서 상기 혼합물을 밤새 건조하였다.

[0113] 상기 건조된 혼합물을 펠릿화(Pelletizing)후 1000 $^\circ\text{C}$ 의 산소 분위기에서 완전히 소성하여 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0114] 상기 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 제조를 위한 전구체의 질량은 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

전극 활물질	m(Na ₂ CO ₃), g	m(NiO), g	m(Co ₃ O ₄), g	m(Sb ₂ O ₃), g
Na[Ni _{1/2} Co _{1/6} Sb _{1/3}]O ₂ (x = 1/6)	0.590	0.416	0.149	0.541
Na[Ni _{1/3} Co _{1/3} Sb _{1/3}]O ₂ (x = 1/3)	0.590	0.277	0.298	0.541
Na[Co _{2/3} Sb _{1/3}]O ₂ (x = 2/3)	0.589	-	0.595	0.540

<비교예 1> Na[Ni_{2/3}Sb_{1/3}]O₂(Co-free)의 제조방법

상기 실시예 1에서 코발트염인 Co₃O₄를 포함하지 않는 것을 제외하고 <실시예 1>의 제조방법을 따라 제조하였다.

상기 Na[Ni_{2/3}Sb_{1/3}]O₂(Co-free)의 제조를 위한 전구체의 질량은 하기 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2

전극 활물질	m(Na ₂ CO ₃), g	m(NiO), g	m(Co ₃ O ₄), g	m(Sb ₂ O ₃), g
Na[Ni _{2/3} Sb _{1/3}]O ₂ (x = 0; Co-free)	0.590	0.554	-	0.541

<실험예 1> Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3) 구조 분석

<1-1> XRD 분석

상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3)에 대해 XRD를 측정하고 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.

도 2는 상기 전극 활물질을 분석한 도면으로, 도 2의 a는 XRD 데이터의 Rietveld 정제 결과이고, 도 2의 b는 계산된 격자 매개변수(lattice parameters) 및 부피 셀(volume cell)이며, 도 2의 c는 XRD 및 DFT 데이터를 활용한 상기 전극 활물질의 구조 확인 결과이다.

구체적으로, Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3)의 구조를 C2/M 공간 그룹이 있는 단사정 구조(monoclinic structure)로 가정하고 X-선 회절 패턴을 풀프로프 리트벨트(FullProf Rietveld) 정제 프로그램으로 정량분석하였다(도 2a 참조).

그 결과, 정제과정에서 Ni, Co 및 Sb 이온이 팔면체 부위를 차지하였고, 정제 결과 관찰된 패턴이 계산된 것과 일치함을 확인하였다. 또한, 2θ = 20 내지 30° 에서 관찰된 피크를 확인한 결과, Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3)의 상부 구조에서 Sb/Ni(Co)의 양이온 순서를 확인하였다.

또한, Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3)의 XRD 측정 결과로부터 격자정수(lattice parameters) 및 부피 셀(volume cell)을 측정한 결과, Co 함량이 증가함에 따라 선형으로 증가함을 확인하여(도 2b), Na[Ni_{2/3-x}Co_xSb_{1/3}]O₂(Co-free, x = 1/6, 1/3 및 2/3)에서 Ni²⁺(0.69 Å)를 Co²⁺(0.745 Å)로 치환하는 것이 합리적임을 확인하였다.

<1-2> ICP-AES 분석

상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질의 화학적 조성을 증명하기 위해 ICP-AES(Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy)로 Na_{0.999}[Ni_{0.665}Sb_{0.335}]O₂, Na_{0.999}[Ni_{0.501}Co_{0.167}Sb_{0.332}]O₂, Na_{0.999}[Ni_{0.334}Co_{0.332}Sb_{0.334}]O₂ 및 Na_{0.979}[Co_{0.671}Sb_{0.329}]O₂를 분석한 결과를 도 2d 및 도 2e에 나타내었다.

- [0132] 도 2의 d는 상기 전극 활물질의 Ni K-edge의 XANES 스펙트럼이며 도 2의 e는 Co K-edge의 XANES 스펙트럼이다.
- [0133] 그 결과, Ni 및 Co의 평균 산화 상태는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 1/6$) 화합물에서 Ni^{2+} 및 Co^{2+} 로 안정됨을 확인하였다(도 2d 및 도 2e).
- [0134] 또한, $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 와 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 pre-edge를 비교한 결과, Co의 평균 산화 상태는 Co^{2+} 임을 확인하였다.
- [0136] **<1-3> EXAFS 분석**
- [0137] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질의 화학적 조성을 증명하기 위해 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)로 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free, $x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)를 분석한 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0138] 도 3은 상기 전극 활물질의 EXAFS 분석 결과를 나타낸 도면으로, 도 3의 a는 Ni K-edge의 EXAFS 스펙트럼이고, 도 3의 b는 Co K-edge의 EXAFS 스펙트럼이다.
- [0140] 그 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 Ni-O의 거리는 동일한 반면, 인접한 Ni-Metal(Ni/Co/Sb)거리는 Co^{2+} 에 의해 증가함을 확인하였다(도 3a 참조). 또한, $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 Co-O 거리는 동일한 반면, $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 인접 Co-Metal(Ni/Co/Sb)거리는 Co^{2+} (0.745 Å) 및 Ni^{2+} (0.69 Å)의 이온 반지름 차이에 의해 증가함을 확인하였다(도 3b 참조).
- [0141] 이를 통해 $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 화합물에서 Ni 및 Co의 평균 산화상태가 2+임을 확인하였다.
- [0143] **<1-5> SEM 및 TEM 분석**
- [0144] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질의 화학적 조성을 증명하기 위해 SEM(Scanning electron microscopy) 및 TEM(Transmission electron microscopy)으로 분석한 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.
- [0145] 도 4는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 TEM 이미지 및 EDS 매핑 결과를 나타낸 도면이고, 도 5는 상기 전극 활물질의 SEM 이미지 및 EDX 매핑 결과를 나타낸 도면으로 도 5의 a는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 분석결과이고 도 5의 b는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 분석결과 이다.
- [0147] 그 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 Na, Ni, Co, Sb 및 O 원소가 균일한 균포를 가짐을 확인하였다(도 4 참조). 또한, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 SEM 및 EDX를 매핑하여 확인한 결과 Na, Ni, Co, Sb 및 O 원소가 균일한 균포를 가짐을 확인하였다(도 5b 참조).
- [0149] **<실험예 2> $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free, $x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$) 성능 분석**
- [0150] **<2-1> 충전용량 및 방전용량 분석**
- [0151] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free, $x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)에 대해 10 mA/g(0.05 C)에서 2 내지 4.3 V에서의 충전 용량(charge capacity) 및 방전 용량(discharge capacity)을 확인한 결과를 도 6a에 나타내었다.

- [0152] 도 6의 a는 2 내지 4.3 V 전압범위 및 10 mA/g 전류에서 첫 충방전 곡선이다.
- [0154] 그 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free})$ 의 충전 용량은 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 충전용량은 동일하게 132 mAh/g인 반면, $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 충전용량은 120 mAh/g임을 확인하여 Co^{2+} 가 Co^{3+} 로 산화되면 충전 용량이 증가함을 확인하였다(도 6a 참조).
- [0155] 또한, 방전 용량은 수준이 작았지만 Co의 함량이 감소함에 따라 감소함을 확인하여 방전시 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 환원되지 않아 방전 용량이 감소함을 확인하였다.
- [0156] 또한, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서는 방전 시 2개의 전압 평형(voltage plateaus)가 뚜렷했고, 상위 전압 평형은 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 경우 3.6 V 에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 및 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 경우 3.9 V로 증가함을 확인하였다.
- [0157]
- [0158] <2-2> 사이클링 및 속도 성능 분석
- [0159] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free}, x = 1/6, 1/3 \text{ 및 } 2/3)$ 에 대해 사이클링 성능을 확인한 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free}; 116 \text{ mAh/g})$ 가 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(99 \text{ mAh/g})$ 보다 방전 용량이 더 높지만, 사이클링 동안 용량이 급격히 저하하고, 100회 주기 후 용량이 30 % 만이 유지됨을 확인하였다. 반면, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 100회 주기 후 용량이 93% 유지됨을 확인하여 용량 유지가 개선됨을 확인하였다(도 6 b참조).
- [0160] 도 6의 b는 0.05 C(10 mA/g)에서 측정된 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(x = 2/3)$ 의 해당 사이클링 안정성을 나타낸 도이다.
- [0161] 또한, 상기 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free}, x = 1/6, 1/3 \text{ 및 } 2/3)$ 의 속도 성능을 0.05 내지 50 C(10 내지 10000 mA/g)에서 확인한 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 경우, 5 C(1 A/g)이상에서는 비활성화된 반면, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 경우 50 C(10 A/h)까지 활성이었고 용량이 대략 45 mAh/g임을 확인하였다(도 6 c, d 및 e 참조).
- [0162] 도 6의 c는 0.05 내지 50 C에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(x = 1/6)$ 의, 도 6의 d는 0.05 내지 50 C에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(x = 1/6)$ 의, 도 6의 e는 0.05 내지 50 C에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(x = 0, 1/6)$ 의 사이클링 결과데이터이다.
- [0164] 결론적으로, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 2 C(400 mA/g)에서 1000회 주기 후 용량이 대략 72.5% 유지됨을 확인하여 탁월한 사이클링 안정성을 확인하여 Ni의 일부를 Co로 치환하는 경우사이클링 안정성 및 속도 능력이 크게 향상됨을 확인하였다(도 6 f 참조).
- [0165] 도 6의 f는 2 C에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 장기 사이클링 결과데이터이다.
- [0167] <2-3> 상전이 분석
- [0168] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free}, x = 1/6, 1/3 \text{ 및 } 2/3)$ 의 탈나트륨 과정동안의 구조적 변화를 확인하기 위해 Operando XRD(o-XRD) 분석한 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0169] 도 7은 상기 전극 활물질의 구조적 진화를 확인한 도면으로, 도 7의 a는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free})$ 의 o-XRD 데이터의 2D 이미지이고, 도 7의 b는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(x = 1/6)$ 의 o-XRD 데이터의 2D 이미지이며, 도 7의 c

는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 XRD 데이터의 Rietveld 정제 결과이다.

- [0171] 그 결과, <비교예 1>의 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free)의 전극은 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y=0.19$ 로 추출됨에 따라 새로운 P'3 상이 나타났고, O'3 상 및 P'3 상이 전압 평형인 3.3 V를 따라 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y=0.36$ 로 추출될 때 우세하였으나 이후 O'3 상은 나타나지 않는 반면, P'3상이 상위 전압 평형인 대략 3.6 V를 따라 $y=0.57$ 로 추출될 때 지배적인 위상이 되었다. 추가 탈나트륨 과정에서 새로운 O1 상이 형성되었고 이는 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y=0.34$ 로 추출될 때까지 유지됨을 확인하였다. 상기 상전이는 O1-P'3-O'3에서 O'3- $\text{Na}_{0.92}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 으로 방전 시 가역적이었다.
- [0172] 반면 <실시예 1>에서 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ ($x = 1/6$)의 충전시 상전이는 O'3상이 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y = 0.07$ 로 추출됨에 따라 육각형(hexagonal) O3 상으로 변환되고, O3 상은 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y = 0.1$ 로 추출됨에 따라 조정됨을 확인하였다(도 7 b 참조).
- [0173] 또한, O'3상 및 O3 상은 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y = 0.19$ 로 추출될 때 까지 공존함을 확인하였고, 초기 O'3 상의 Bragg peak는 (001), (002), (130), (131) 및 (131) 평면에서 16.5° , 33.4° , 34.3° , 35.7° 및 40.8° (2θ)에서 O3 상의 Bragg peak가 (003), (006), (011) 및 (014) 평면에서 16.3° , 32.9° , 34.8° , 36.1° 및 41.1° (2θ)로 성장함을 확인하였다.
- [0174] 추가 탈나트륨 과정이 진행됨에 따라 P'3 상이 형성되었고, O'3상과 함께 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 $y = 0.28$ 일 때 나타났고, O'3상 및 O3상의 소멸은 (001) 및 (002) 반사가 더 높은 각도로 선형 이동하여 P'3의 고용체(solid-solution) 생성으로 이어짐을 확인하였다.
- [0175] 또한, 특히 조정된 P'3 상은 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 나트륨 이온이 $y = 0.19$ 내지 0.57 로 추출될 경우에서 $\text{Na}_{1-y}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 $y = 0.19$ 내지 0.62 로 추출될 경우로 확장됨을 확인하였다(도 7 C-2 참조).
- [0177] 결론적으로 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 O'3-O3-P'3-O1의 다중 상전이를 통해 132 mAh/g의 충전 용량을 가질 수 있고, 방전시 충전된 $\text{Na}_{0.34}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 가 육각형의 O3 상으로 돌아가지만(도 7b 참조), 기존 발견되었던 O'3상은 다시 나타나지 않음을 확인하였다.
- [0178] 또한, 방전 중인 O1- $\text{Na}_{0.34}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 O'3- $\text{Na}_{0.92}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 로의 부피 차이(volume difference)는 5.2% 인 반면, O1- $\text{Na}_{0.34}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 O3- $\text{Na}_{0.84}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 로의 부피 차이는 대략 3 %로 감소함을 확인하여 상전이 과정에서도 붕괴되지 않아 장기간 순환에도 안정할 수 있음을 확인하였다(도 8 a 및 b 참조).
- [0179] 도 8은 상기 전극 활물질의 o-XRD 데이터를 통해 계산한 슬래브 간 거리(위), a-axis 매개변수(중간) 및 Na⁺ 농도/충방전 프로파일(하단)을 나타낸 도면으로, 도 8의 a는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 계산 결과이고, 도 8의 b는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 계산결과이다.
- [0181] <실험예 3> DFT계산을 이용한 모델링
- [0182] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free, $x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 Co의 영향을 모델링 및 연구하여 나트륨계 전극 활물질의 구조의 예측하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0183] 도 9는 상기 전극 활물질의 구조를 DFT-SCAN 계산을 통해 모델링한 결과를 나타낸 도면으로, 도 9의 a는 O1- $\text{Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이고, 도 9의 b는 O1- $\text{Na}_{0.33}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이며, 도 9의 c는 O'3- $\text{Na}_{0.83}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이고, 도 9의 d는 O3- $\text{Na}_{0.83}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이다.

- [0185] 구체적으로, $0'3\text{-Na}_{0.83}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 Na, Ni 및 Sb의 가장 유리한 배열을 결정하기 위해 $0'3\text{-Na}_{10}[\text{Ni}_8\text{Sb}_4]\text{O}_{24}$ 슈퍼셀(supercell)을 고려하여 가능한 구성을
- [0186] 1) 12개의 Na 부위에서 10개의 Na^+ ;
- [0187] 2) 12개의 전이 금속 부위에서 6개의 Ni^{2+} , 2개의 Ni^{3+} 및 4개의 Sb^{5+} ; 및
- [0188] 3) O의 전하상태는 2-;로 간주하고 정전기 에너지가 가장 낮은 구조물을 결정하기 위해 DFT-SCAN 계산을 수행하여 모델링 하였다(도 9c 참조).
- [0190] 또한, $03\text{-Na}_{0.83}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 모델링하기 위해 $03\text{-Na}_9[\text{Ni}_6\text{Sb}_3]\text{O}_{18}$ 슈퍼셀을 고려하여 가능한 구성을
- [0191] 1) 9개의 Ni/Sb 부위에서 6개의 Ni^{2+} 및 3개의 Sb^{5+} ; 및
- [0192] 2) Na 및 O의 전하상태는 1+;로 간주하고 정전기 에너지가 가장 낮은 구조물예를 결정하기 위해 DFT-SCAN 계산을 수행하였다. 그리고 Co 양이온의 위치를 찾기 위해 $03\text{-Na}_{30}[\text{Ni}_{18}\text{Co}_6\text{Sb}_{12}]\text{O}_{72}$ 슈퍼셀을 고려하여 가능한 구성을
- [0193] 1) O-TM-O layer에서 $2\text{Co} \rightarrow 2\text{Ni}$; 및
- [0194] 2) 각 세번째 O-TM-O layer에서 $6\text{Co} \rightarrow 6\text{Ni}$;에서 1)의 구성이 더 유리한 것으로 나타나 1)의 구성으로 배열을 결정하고, 구조를 생성하여 상기 $03\text{-Na}_{30}[\text{Ni}_{18}\text{Co}_6\text{Sb}_{12}]\text{O}_{72}$ 의 Na 이온의 배열을 결정한 후 쿨롱 에너지가 가장 낮은 구조에 대해 DFT-SCAN 계산을 수행하여 모델링 하였다(도 9d 참조).
- [0196] 또한, $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 모델링하기 위해 $01\text{-Na}_4[\text{Ni}_8\text{Sb}_4]\text{O}_{24}$ 슈퍼셀을 고려하여 가능한 구성을
- [0197] 1) 12개의 Na 부위에서 4개의 Na^+ ;
- [0198] 2) 양이온의 배열은 해당 03 상의 O-TM-O layer에서 관찰된 것과 동일; 및
- [0199] 3) 상기 $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 전하 균형을 위하여 Na는 1+, Ni는 3+, Sb는 5+ 및 O는 2-;로 전하상태를 간주하고, 정전기 에너지가 가장 낮은 구조물을 결정하기 위해 DFT-SCAN 계산을 수행하여 모델링 하였다(도 9a 참조).
- [0201] 또한, $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 모델링하기 위해
- [0202] 1) 양이온의 배열은 해당 03 상의 O-TM-O layer에서 관찰된 것과 동일; 및
- [0203] 2) 4개의 Na는 1+, 6개의 Ni는 3+, 2개의 Co는 3+, 4개의 Sb는 5+ 및 24개의 O는 2-;로 전하상태를 간주하고, 정전기 에너지가 가장 낮은 구조물을 결정하기 위해 DFT-SCAN 계산을 수행하여 Co가 도핑된 01 상의 가장 적합한 구조를 모델링 하였다(도 9b 참조).
- [0205] 결론적으로 DFT-SCAN 계산 결과, $\text{Na}_{0.83}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 경우 0'3상이 03상보다 에너지적으로 유리한 반면, $\text{Na}_{0.83}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 경우 03상이 0'3상보다 에너지적으로 유리함을 확인하였다(도 8 참조).
- [0207] <실험예 4> XANES 스펙트럼 분석
- [0208] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ (Co-free, $x = 1/6, 1/3$ 및 $2/3$)의 Co의 산화 상태를 확인하기 위해 XANES(ex situ X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) 스펙트럼을 이용하여 Co의 K-엣지(edge)를 분석한 결과를 도 10에 나타내었다.

- [0209] 도 10은 개방회로(OCV)에서 충전(4.3 V) 및 방전(2.0 V)시 측정된 XANES 스펙트럼 결과를 나타낸 도면으로, 도 10의 a는 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 Ni K-edge이고, 도 10의 b는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Sb}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 Ni K-edge이며, 도 10의 c는 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Sb}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 Co K-edge이고, 도 10의 d는 각각 $03\text{-Na}_{0.83}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{d-1})$, $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{d-2})$, $03\text{-Na}_{0.83}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{d-3})$ 및 $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{d-4})$ 의 스핀 밀도 플롯이다.
- [0211] 그 결과, $\text{Na}_{0.34}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 4.3 V로 충전시 Co^{2+} 가 Co^{3+} 로 산화함을 확인하였다. 또한, 상기 Co^{3+} 는 2 V, $\text{Na}_{0.84}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 로 방전된 상태에도 유지된다는 점을 확인하여 Co의 산화상태는 2 내지 4.3 V의 전압 범위에서 비가역적임을 확인하였다(도 10c 참조). 구조의 경우 기존의 $0'3$ 상으로 회복되진 않으나 육각형 03 상으로 이동함을 확인하였다.
- [0212] 또한, Sb는 결합 에너지를 변경하지 않고 충방전시 산화상태가 $5+$ 유지됨을 확인하였다.
- [0213] 또한, 충전된 $\text{Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free})$ 에서 50 %의 충전 상태에서는 Ni의 산화상태는 $4+$ 이고, 그 외에는 $2+$ 이며, 평균 산화 상태는 $3+$ 로 Ni의 K-엣지를 분석한 결과와 동일함을 확인하였다(도 10a 참조). Co-도핑된 $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 에서 Ni의 66.6%는 $3+$ 로 산화되고 Ni의 16.67%가 $4+$ 로 되며 Ni의 평균 산화 상태는 $3+$ 로 Ni의 K-엣지를 분석한 결과와 동일함을 확인하였다(도 10b 참조).
- [0215] <실험예 5> 전기 전도도 측정
- [0216] 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질인 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2(\text{Co-free}, x = 1/6, 1/3 \text{ 및 } 2/3)$ 의 Co는 작동 범위에서 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로의 산화는 활성인 반면, Co^{3+} 에서 Co^{2+} 로의 환원은 비활성이기 때문에 초기 용량은 적게 측정되지만(<실험예 2> 참조), Co^{3+} 의 전기전도성은 Co^{3+} 의 teg 준위가 oxygen 2p 궤도와 겹치기 때문에 상당한 전기전도 능력을 제공한다.
- [0217] 구체적으로 상기 <실시예 1> 및 <비교예 1>에서 제조한 나트륨계 전극 활물질의 Co 치환의 효능을 확인하기 위해 4 탐침 기술(four-point probe technique)로 분석한 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0218] 도 11은 상기 전극 활물질의 총 상태 밀도를 나타낸 도면으로, 도 11의 a는 $0'3\text{-Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이고, 도 11의 b는 $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이며, 도 11의 c는 $0'3\text{-Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이고, 도 11의 d는 $01\text{-Na}_{0.33}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 이다.
- [0220] 그 결과, $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 전기전도도는 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 인 반면, $\text{Na}[\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 전기전도도는 $7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 임을 확인하였다(도 11 참조).
- [0223] 종합적으로 $\text{Na}[\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 가역적 $0'3 \leftrightarrow P'3 \leftrightarrow 01$ 상전이를 통한 $2/3$ 의 Na가 탈나트륨 되는 반면, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 $03 \leftrightarrow P'3 \leftrightarrow 01$ 상전이를 통한 $1/2$ Na가 탈나트륨 됨을 확인하였다.
- [0224] 또한, $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 비가역성 $0'3 \rightarrow 03$ 상전이는 비가역적 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 반응에 의한 것으로 Co^{3+} 는 상전이 및 슬래브 간 거리의 확장을 억제하여 구조적 안정화에 기여하고(도 12 참조), 이로 인해 장기 사이클링 안정성 개선에 기여함을 확인하였다.
- [0225] 도 12는 상기 전극 활물질의 첫 충방전 중 상전이를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0226] 또한, 상기 Co^{3+} 는 산화환원의 어려움으로 인하여 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Sb}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 산화물 매트릭스(matrix) 전체에 남아있

어 전기전도도가 최대 50 C-rates까지 Na⁺의 확산을 용이하게 하여 전극 성능의 현저한 개선에 기여함을 확인하였다.

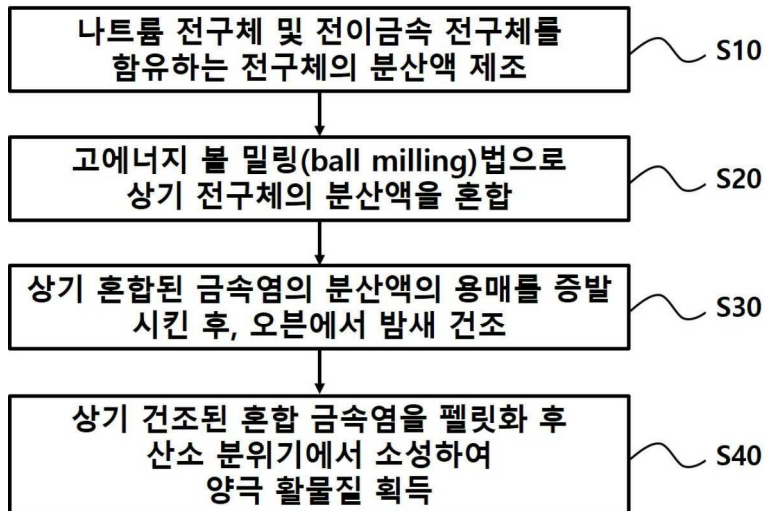
[0227] 또한, 본 발명의 Na[Ni_{1/2}Co_{1/6}Sb_{1/3}]O₂는 첫 사이클에서는 초기 용량이 다소 낮은 반면, 다양한 C-rate에서 용량 유지가 개선됨을 확인하였다(표 3 참조). 하기 표 3에서 AM은 활성물질이다.

표 3

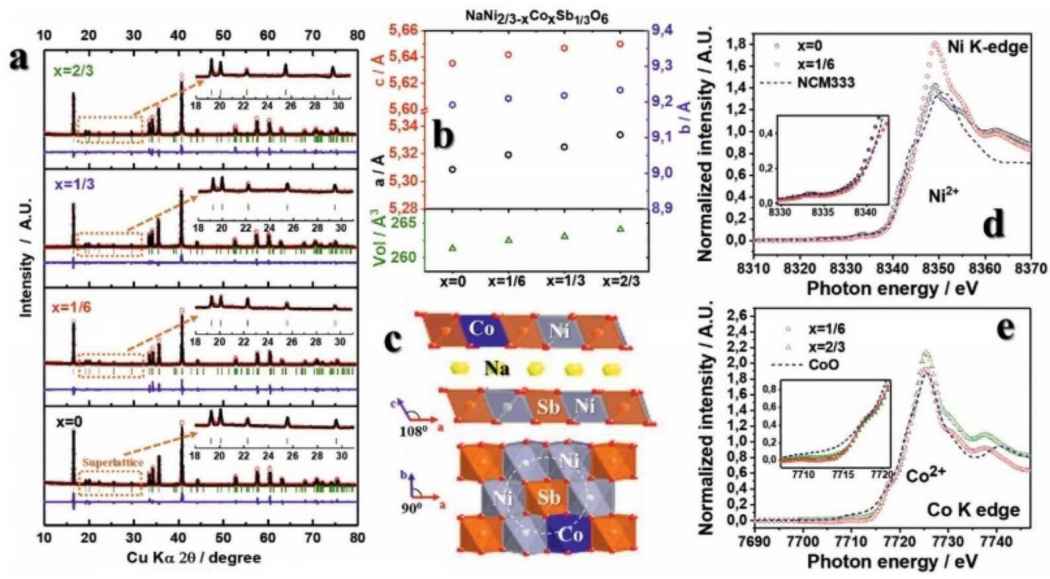
Material	Electrode composition (AM:carbon:binder)	Loading mass [mg/cm ²]	Capacity [mAh/g] (low current)	Retention [%] (rate), cycles	Capacity [mAh/g] (high current)	Retention [%] (rate), cycles
Na[Ni _{1/2} Co _{1/6} Sb _{1/3}]O ₂	80 : 10 : 10	3.5	99 (0.05 C)	93 (0.05 C) 100 cycles	약 78 (2 C) 약 64 (10 C)	72.5 (2 C) 1000 cycles

도면

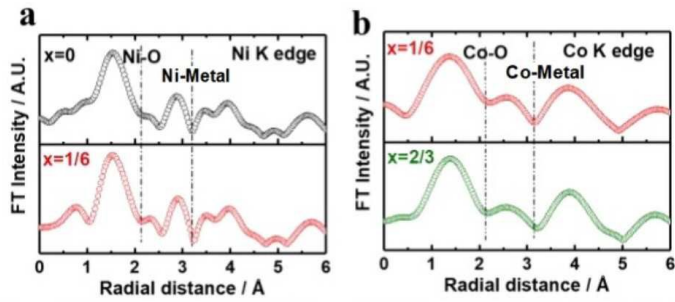
도면1



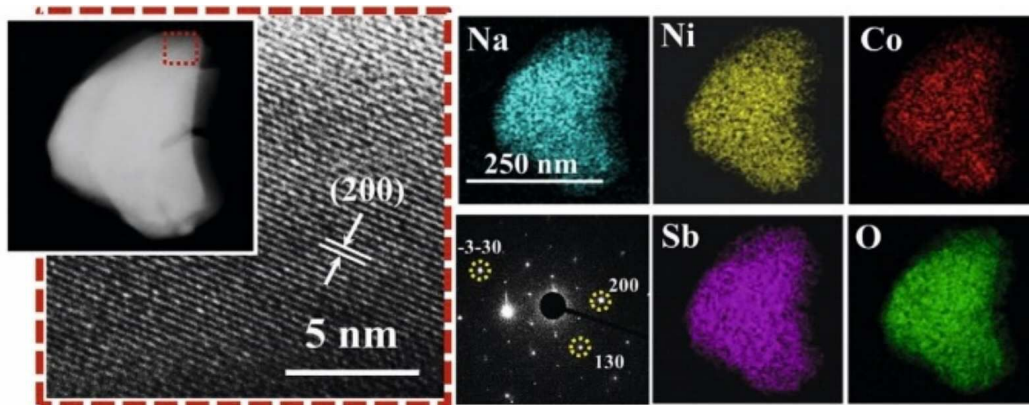
도면2



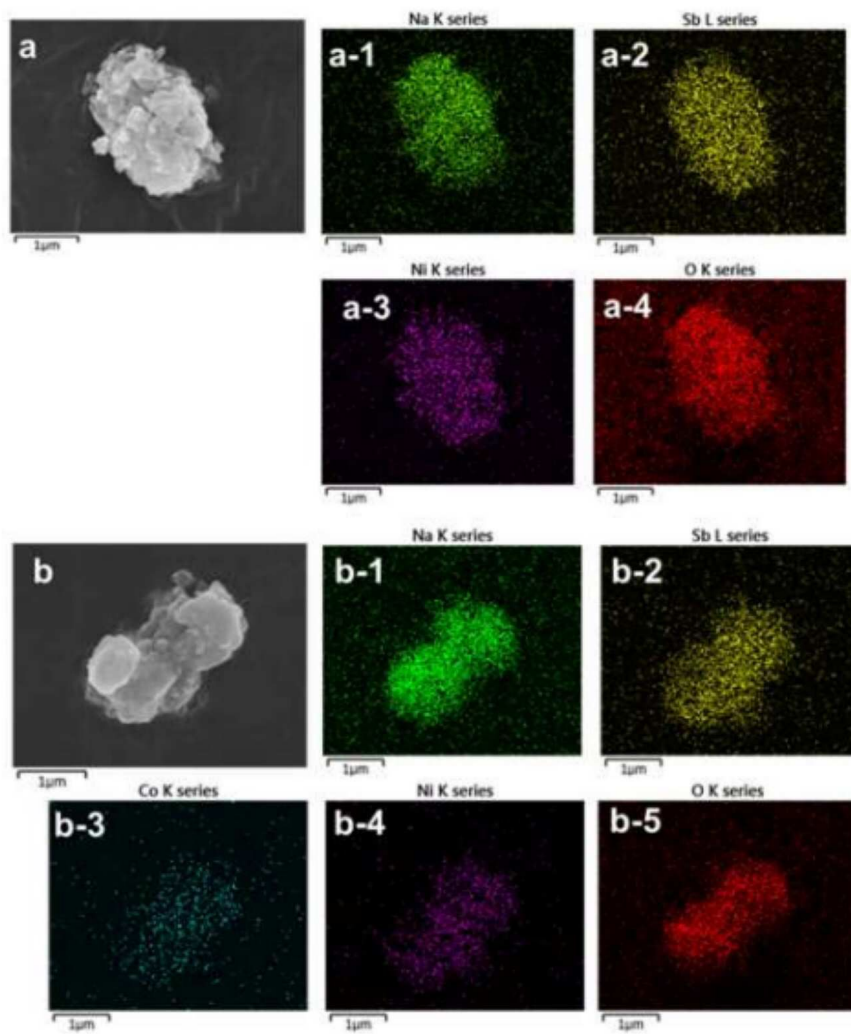
도면3



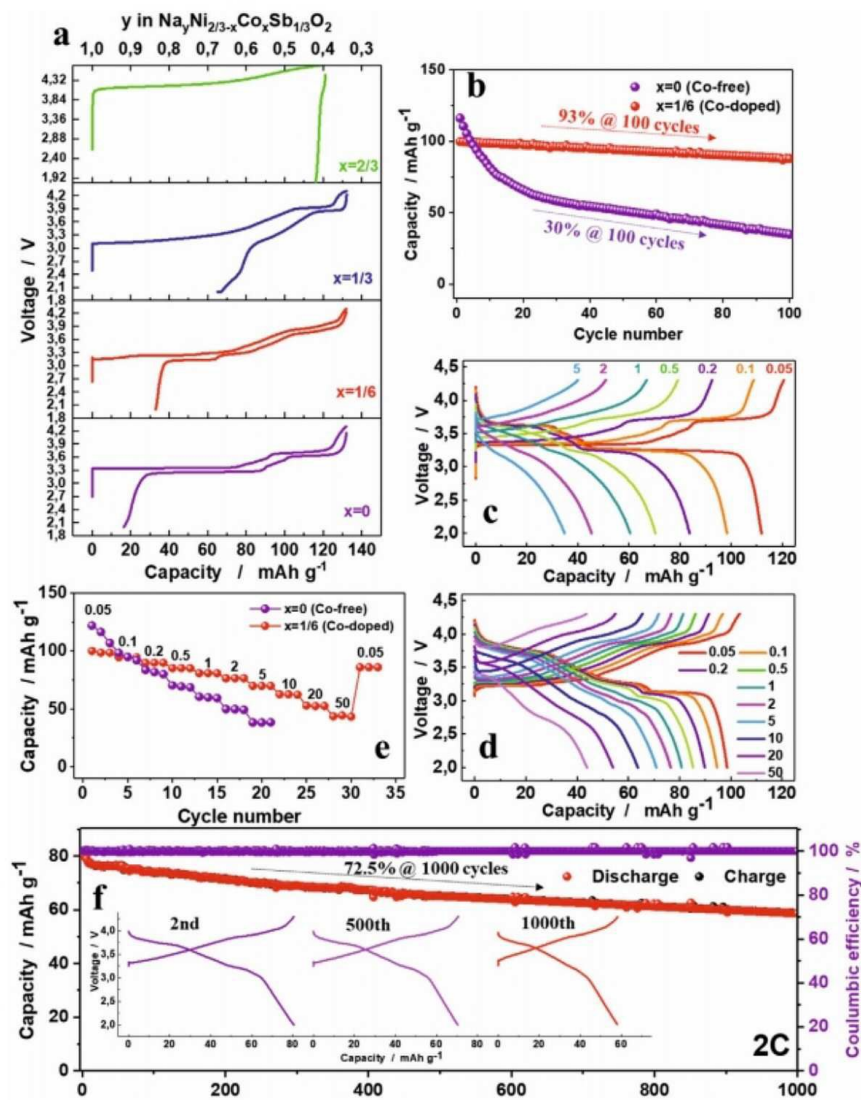
도면4



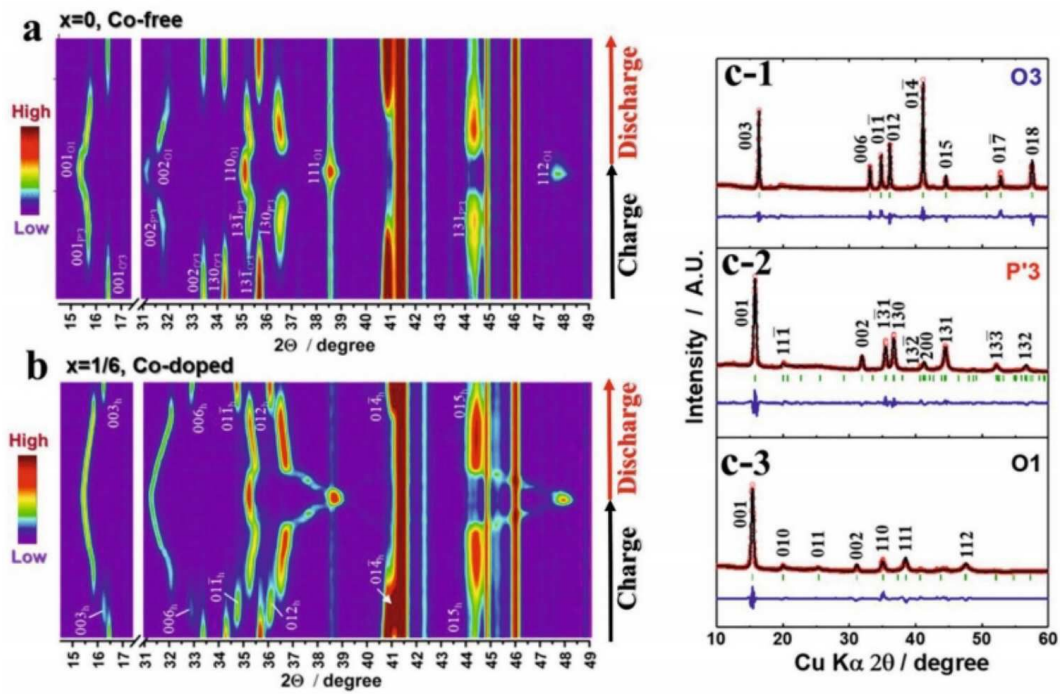
도면5



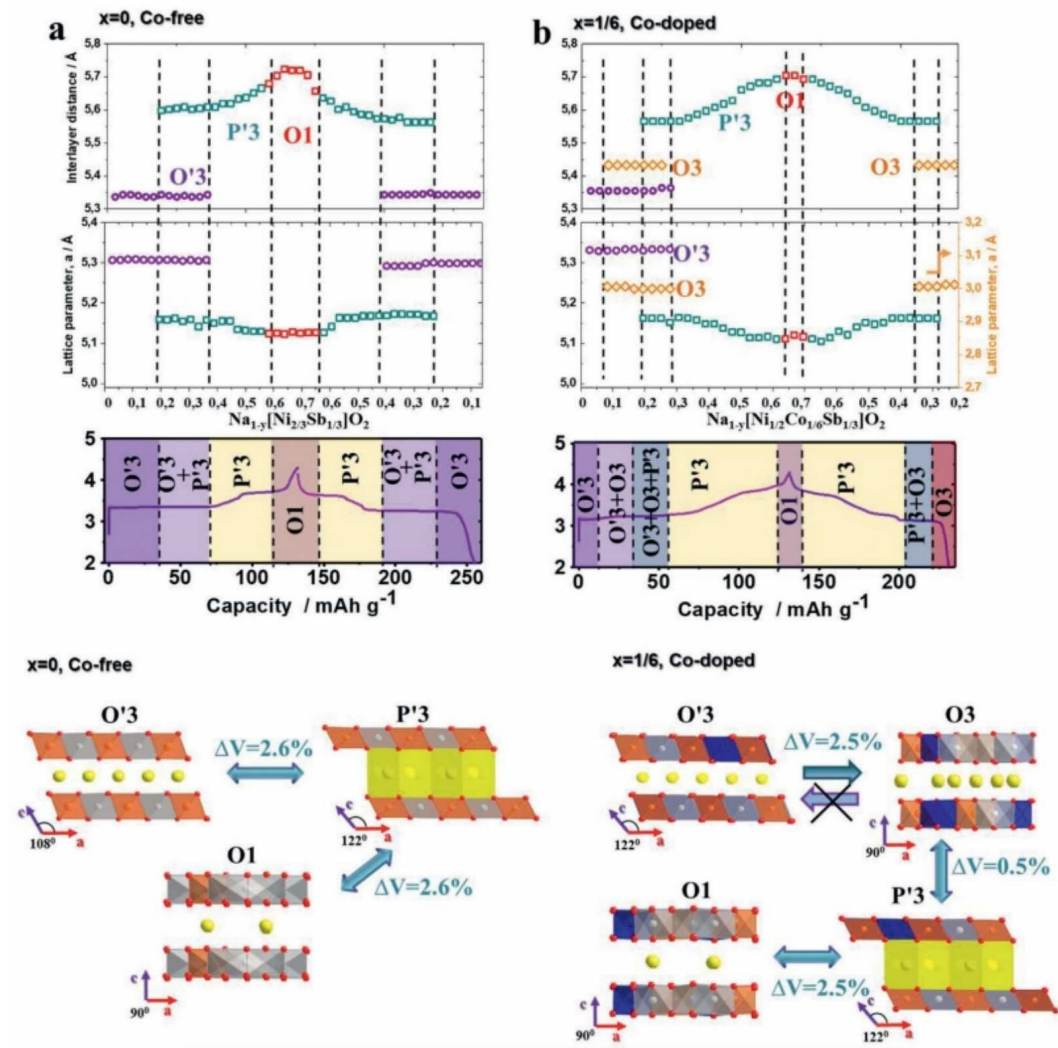
도면6



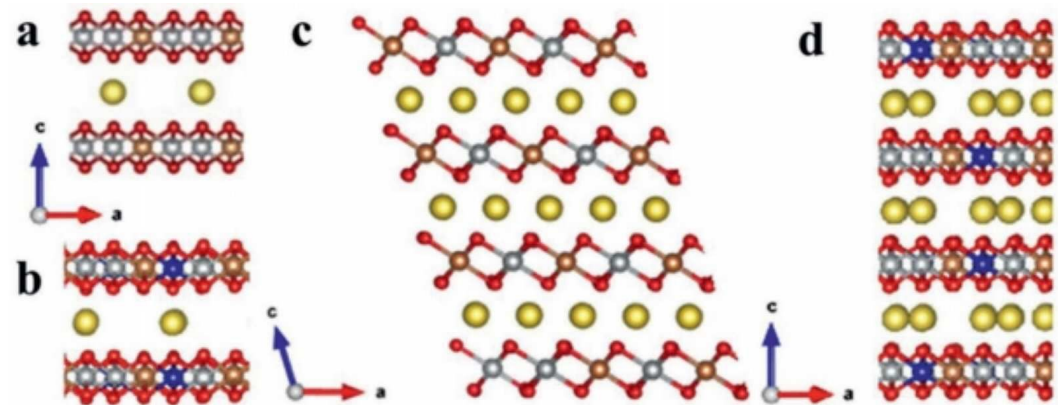
도면7



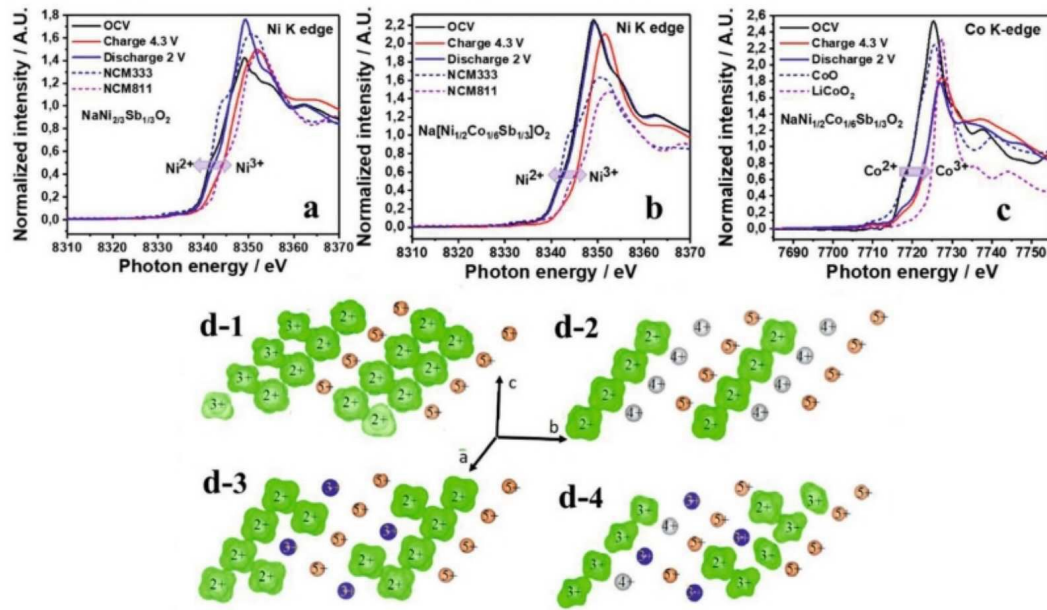
도면8



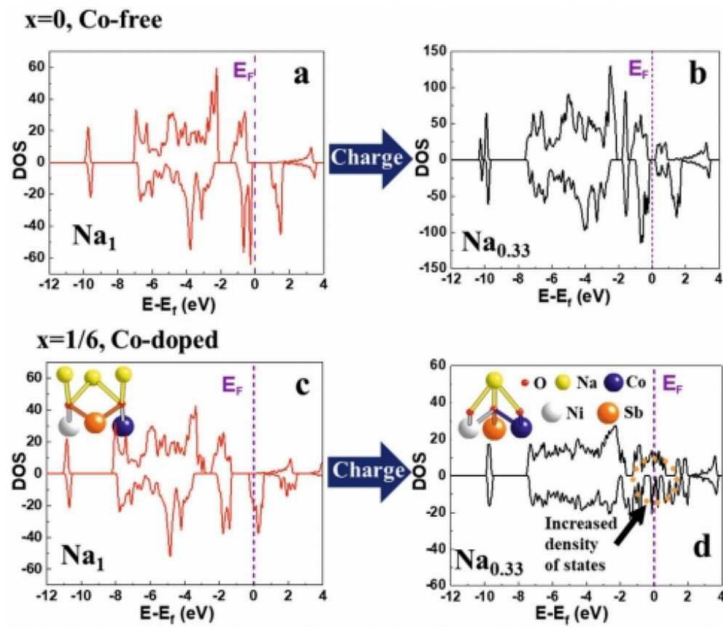
도면9



도면10



도면11



도면12

