



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102255
(43) 공개일자 2022년07월20일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/36$ (2006.01) $C01G\ 45/12$ (2006.01)
 $C01G\ 49/00$ (2006.01) $H01M\ 10/052$ (2010.01)
 $H01M\ 10/0525$ (2010.01) $H01M\ 10/054$ (2010.01)
 $H01M\ 4/131$ (2010.01) $H01M\ 4/505$ (2010.01)
 $H01M\ 4/525$ (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $H01M\ 4/364$ (2013.01)
 $C01G\ 45/1228$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0004391
 (22) 출원일자 2021년01월13일
 심사청구일자 2021년01월13일</p> | <p>(71) 출원인
 한림대학교 산학협력단
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)</p> <p>(72) 발명자
 한동욱
 강원도 춘천시 근화길15번길 26, 112동 1003호(근화동, 신성근화미소지움아파트)</p> <p>최동규
 경기도 의왕시 장안중앙로 23, 206동 704호(삼동, 의왕푸르지오포레움)</p> <p>(74) 대리인
 김남혁</p> |
|---|--|

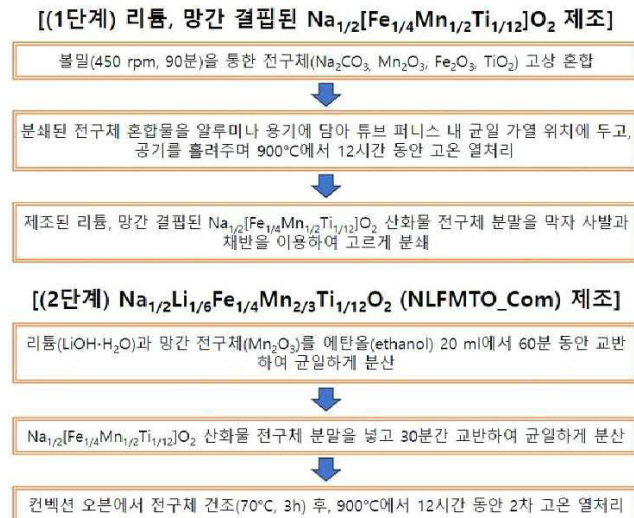
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **양극 활물질 및 이를 포함하는 전극**

(57) 요약

양극 활물질 및 이를 포함하는 전극에 관한 것으로 보다 상세하게는, 철, 망간, 타이타늄 삼원계 전이금속이 포함된 층상 구조 양극 활물질 제조를 위한 차별화된 복합화 과정으로 제조된 양극 활물질 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C01G 49/009 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 과 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 를 복합화하여 제조된 $\text{Na}_x\text{Li}_{\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_z+\alpha\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 조성의 양극 활물질;

상기 $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha-\beta \leq 1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 는,

Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 를 혼합한 후 불밀하여 삼원계 활물질 혼합 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 삼원계 활물질 혼합 전구체를 산소 분위기 및 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성 방법으로 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것인, 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 는,

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 Mn_2O_3 전구체를 용매에 분산시킨 후, 진공 및 50 내지 100℃에서 1시간 내지 5시간 동안 용매를 증발시켜 복합화 활물질 혼합 전구체 분말을 제조하는 단계; 및

상기 복합화 활물질 혼합 전구체를 아르곤 분위기 및 500 내지 1,000℃의 온도에서 5시간 내지 15시간 동안 고상합성 방법으로 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것인, 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합화는 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 에 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 을 넣고 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성 방법으로 합성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것인, 양극 활물질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전극.

청구항 6

제5항의 전극을 포함하는 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전지는 리튬이온전지, 리튬 금속 전지, 소듐이온이차전지 또는 리튬-소듐 복합전지인 것인, 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 전극에 관한 것으로 보다 상세하게는, 철, 망간, 타이타늄 삼원계 전

이금속이 포함된 층상 구조 양극 활물질 제조를 위한 차별화된 복합화 과정으로 제조된 양극 활물질 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기는 물론 자동차의 구동전원으로까지 리튬이차전지가 사용되면서 이러한 리튬이차전지의 용량을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 휴대 전자기기의 다기능화에 따른 에너지 소비량이 커짐에 따라 리튬이차전지의 용량 증가에 대한 요구는 더욱 높아지고 있으며, HEV, PHEV, EV 등 중대형 디바이스의 전원으로 사용하기 위해 높은 출력과 더불어 사용 SOC 구간에서 안정적으로 출력을 유지할 수 있는 고용량 리튬이차전지의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.
- [0003] 이러한 리튬 이차전지들 중 리튬 코발트계 산화물을 양극 활물질로 사용하는 전지는 우수한 전극 수명과 높은 고속 충방전 효율로 인해 가장 많이 사용되고 있는 전지이다. 그러나, 이러한 리튬 코발트 산화물은 고온 안전성이 떨어지고 원료로서 사용되는 코발트가 고가의 물질이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.
- [0004] 이에, 양극활물질로서 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, 스피넬 구조의 리튬 함유 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하며 합성이 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 용량이 작고 부반응에 의한 수명 특성 저하가 있으며 사이클 특성 및 고온 특성이 열악하다는 단점을 가지고 있다.
- [0005] 그 결과, 스피넬의 저용량 문제를 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안전성을 확보하기 위한 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많은 층상 구조의 $a\text{Li}_2\text{MnO}_{3-(1-a)}\text{LiMO}_2$ 은 초기 비가역 용량이 다소 크다는 단점은 있지만 양극전위 기준으로 44V이상의 전압에서 충전 시 매우 큰 용량을 발현한다.
- [0006] 즉, 초기 충전 시 양극전위 기준으로 4.4V 이상(바람직하게는 4.5V 이상)의 고전압에서 과충전할 경우 4.5V ~ 4.8V에 이르는 평탄준위구간을 나타내면서 다량의 산소 및 이산화탄소 등 가스의 발생과 함께 250mAh/g이 넘는 큰 용량을 보인다.
- [0007] 이와 같이 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 고전압에서 충전시 리튬이온의 과잉 탈리 및 산소 등의 탈리로 인해 남아있는 일부의 Li 및 전이금속 등이 이동(migration)할 수 있으며, 이를 통해 유사스피넬(spinel-like structure)로의 상전이가 유추되고 있다. 특히, 이 경우 추가적으로 나타나는 3V 근처에서의 용량 발현은 상기 유사스피넬(spinel-like structure) 구조로의 전이 때문인 것으로 추측된다.
- [0008] 그러나, 상기와 같이 유사스피넬(spinel-like structure) 구조로 전이되는 경우, 3V 영역(2.7V 내지 3.1V)에서는 전기전도성이 부족하여 그 자체만으로는 소망하는 출력 특성 및 사이클 내구성을 보장할 수 없게 된다.
- [0009] 한편, 비화학양론적인(Nonstoichiometric) LFMO와 LMTO를 일반 고온 열처리 공정(고상 합성법)으로 합성하여 LFMO 및 LMTO에 대한 XRD 분석 결과, 층상 결정구조가 아닌 불완전한 스피넬 결정구조(불순물 peak 관찰)의 양극 산화물이 제조되는 것이 확인되었으며, 스피넬 결정구조 산화물(ex LiMn_2O_4)과 유사한 거동의 충·방전 곡선이 관찰되나, 불순물의 존재로 인해 초기 방전 용량/사이클 수명이 저하되는 문제가 있다.
- [0010] 이처럼, (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물의 결정구조 내 알칼리 이온 자리(site)가 리튬 이온(Li^+)들로만 채워질 경우, 층상형 결정구조가 생성되지 않는 문제가 있어 관련 기술에 대한 연구가 꾸준히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2017-0063409호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2016-0012778호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 따라서, 본 발명은 상기한 실정을 고려하여 종래 기술들에서 야기되는 여러 가지 결점 및 문제점들을 해결하고자 하는 것으로서, 층상 구조가 유지될 수 있는 신규한 방법의 복합화 과정으로 제조된 양극 활물질 및 이를 포함하는 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제들은 이상에서 언급된 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 과 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 를 복합화하여 제조된 $\text{Na}_x\text{Li}_{\alpha\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 조성의 양극 활물질이 제공되고, 상기 $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha \leq 1$ 이다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 는, Na_2CO_3 , Mn_2O_3 , FeO_3 를 혼합한 후 볼밀하여 삼원계 활물질 혼합 전구체를 제조하는 단계 및 상기 삼원계 활물질 혼합 전구체를 산소 분위기 및 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 는, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Mn_2O_3 전구체를 용매에 분산시킨 후, 진공 및 50 내지 100℃에서 1시간 내지 5시간 동안 용매를 증발시켜 복합화 활물질 혼합 전구체 분말을 제조하는 단계 및 상기 복합화 활물질 혼합 전구체를 아르곤 분위기 및 500 내지 1,000℃의 온도에서 5시간 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합화는 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 에 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 를 넣고 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 어느 하나의 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전극이 제공된다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 전술한 전극을 포함하는 전지가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전지는 리튬이온전지, 리튬 금속 전지, 소듐이온이차전지 또는 리튬-소듐 복합전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 신규한 방법의 복합화 과정에 따라 제조된 리튬-소듐 혼합형(hybrid) 층상(layered) 결정구조의 양극 활물질은 일반 고온 열처리 공정을 통해 제조된 양극 활물질에 비해 사이클 진행에 따른 충·방전 곡선 개형의 변화가 적고 높은 평균 방전 전압을 제공할 수 있는 이점이 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 신규한 방법의 복합화 과정은 2단계의 복합화 과정을 거침으로써 활물질 제조시 층상 결정 구조 내 리튬 화합물의 상 분율이 높아지는데, 이로 인해 양극 활물질에 대한 구조적 안정성과 평균 전압이 높아지는 이점이 있다.
- [0023] 아울러, 본 발명의 신규한 방법의 복합화 과정에 따라 제조된 양극 활물질은 동일한 조성의 양극 활물질에 비해 사이클 수명 특성 또한 향상되는 이점이 있다.
- [0024] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급된 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 비교예 1, 비교예 2의 XRD 패턴, 충·방전 곡선 및 사이클 수명을 도시한 그래프이다.
- 도 2는 비교예 3, 실시예 1, 및 실시예 2의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1, 2의 충·방전 및 평균 방전 전압 변화 곡선을 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 2의 사이클 수명을 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 1의 실험 순서를 도시한 순서도이다.

도 6은 실시예 2의 실험 순서를 도시한 순서도이다.

도 7은 비교예 및 실시예의 충·방전 성능 평가 순서도이다.

도8은 초기 Na 함량이 감소하면, 터널 결정구조의 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물이 제조되는 것을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0027] 본 발명은 철, 망간, 타이타늄 삼원계 전이금속이 포함된 리튬-소듐 혼합형(hybrid) 층상(layered) 결정구조의 양극 산화물 제조를 위한 차별화된 복합화 공정이 제공되며, 일 실시예에 따라, $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 과 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 를 복합화하여 제조된 $\text{Na}_x\text{Li}_{\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 조성의 양극 활물질이 제공되고 이때 상기 $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha \leq 1$ 이다.
- [0028] 보다 구체적으로, 고상법으로 1차 제조한 리튬, 망간 결핍된 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 산화물에 $\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 상(phase)을 복합화(composition) 함으로써 신규 층상구조의 $\text{Na}_x\text{Li}_{\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 양극 산화물을 제조 가능하며, 2단계 복합화 반응식은 다음과 같다.
- [0029] [반응식]
- [0030] $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2 + \alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_x\text{Li}_{\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$
- [0031] (단, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha \leq 1$)
- [0032] 보다 더 구체적으로, 상기 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 는, Na_2CO_3 , Mn_2O_3 , FeO_3 를 혼합한 후 불밀하여 삼원계 활물질 혼합 전구체를 제조하는 단계 및 상기 삼원계 활물질 혼합 전구체를 산소 분위기 및 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 는, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Mn_2O_3 전구체를 용매에 분산시킨 후, 진공 및 50 내지 100℃에서 1시간 내지 5시간 동안 용매를 증발시켜 복합화 활물질 혼합 전구체 분말을 제조하는 단계 및 상기 복합화 활물질 혼합 전구체를 아르곤 분위기 및 500 내지 1,000℃의 온도에서 5시간 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 복합화는 $\text{Na}_x[\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{Ti}_w]\text{O}_2$ 에 $\alpha\text{Li}_\beta\text{MnO}_2$ 을 넣고 700 내지 1,000℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 고상합성법으로 합성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 전술한 어느 하나의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 전극이 제공될 수 있으며, 보다 구체적으로 양극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 전류 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 적용할 수 있는 바인더로는 당해 기술분야에서 사용되는 것은 제한없이 사용할 수 있으며, 비제한적으로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸단위 셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필단위 셀룰로오즈, 재생 단위 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에텐-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0037] 용매의 비제한적인 예로는 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드

(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 이러한 용매들은 전류집전체 표면에 대해 소망하는 수준으로 슬러리 도포 층이 만들어질 수 있도록 적절한 수준의 점도를 제공한다.

[0038] 도전재 및 분산제는 당업계에 공지되어 있고 통상적으로 사용되는 것이라면 비제한적으로 사용 가능하다. 예를 들면, 도전재는 양극활물질 입자에 추가로 혼합될 수 있다. 이러한 도전재는 예컨대 양극활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0039] 양극 전류집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 그의 비제한적인 예로는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등 또는 이들의 조합에 의하여 제조될 있다. 한편, 음극 전류집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 그의 비제한적인 예로는 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조될 있다.

[0040] 전류집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0041] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라, 상기 전지는 리튬이온전지, 리튬 금속 전지, 소듐이온이차전지 또는 리튬-소듐 복합전지일 수 있다.

[0042] 본 발명의 전지는 통상적으로 음극, 분리막 및 양극을 포함하는 단위셀을 포함하는 것으로서 이러한 단위 셀이 기본적으로 적어도 하나 이상, 바람직하게는 다수의 단위 셀이 포함된다. 단위 셀은, 극성이 다른 전극 사이에 분리막이 개재된 단위 셀 구조를 적어도 하나 이상 포함하되 최외측에 위치한 양 전극의 극성이 서로 다른 단위 셀 구조를 갖거나, 또는 극성이 다른 전극 사이에 분리막이 개재된 단위 셀 구조를 적어도 하나 이상 포함하되 최외측에 위치한 양 전극의 극성이 서로 같은 단위 셀 구조를 가질 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 음극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 음극 활물질(통상적으로, 입자 형태를 취함)을 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.

[0044] 상기 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 예컨대 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite), 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), Li_xWO_2 ($0 < x < 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x < 1$; $1 = y = 3$; $1 = z = 8$)의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_{203} , Pb_{304} , Sb_{203} , Sb_{204} , Sb_{205} , GeO , GeO_2 , Bi_{203} , Bi_{204} , Bi_{205} 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료, 바람직하게는 Si, Sn 등의 비탄소계 물질 등이 사용 가능하다.

[0045] 상기 분리막은 통상적으로 다수의 기공을 갖는 다공성 막 형태를 갖는다. 이러한 다공성 분리막은 특별히 되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 필름, 부직포 또는 직포 형태로 제조할 수 있다. 상기 분리막의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 코폴리머(cyclicolefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 필름, 부직포 또는 직포 형태일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 다공성 분리막은 당업계에서 알려져 있는 바와 같이 무기물 입자 및 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA, polyacrylic acid), 폴리에틸렌글리콜(PEG, polyethylene glycol), 폴리프로필렌글리콜(PPG, polypropylene glycol), 톨루엔 다이이소시아네이트(TDI, toluene diisocyanate), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 단위 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 단위 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 단위 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 단위 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸 단위 셀룰로오스(carboxyl methylcellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0047] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염을 포함한다. 여기서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온, 바람직하게는 Li^+ 이온을 포함한다. B^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $N(CN)^{2-}$, SCN , ClO_4^- , AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)^{2-}$, $C(CF_2SO_2)^{3-}$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_3^{2-}$, $(CF_3)_5PF_3^-$, $(CF_3)_6P^-$, $(CF_3CF_2SO_2)^{2-}N$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함한다. 바람직하게는, 이러한 A^+B^- 구조의 염은 리튬염이다.

[0048] 이러한 A^+B^- 구조의 염은 유기 용매에 용해 또는 해리된다. 유기 용매의 예로는 비제한적으로 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 다이프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 다이메톡시에탄, 다이에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것이 있다. 한편, 전지의 제조시 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0052] 비교예 1- 목표 화학조성 : $Li_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ (LFMO)

[0053] (1) 고에너지볼밀 장비를 이용하여 450 rpm의 속도로 90분간 전구체(Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3)를 하기 중량비로 고상 혼합 및 분쇄하였다.

표 1

[0054] [활물질 10g 기준 계산]

	Li_2CO_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3
질량(g)	2.6767	4.3385	4.2893

[0055] (2) 분쇄된 전구체 혼합물을 알루미늄(Al_2O_3) 용기에 담아 튜브 퍼니스(tube furnace) 내 균일 가열 위치에 두고, 공기(air)를 흘려주며 900°C 에서 12시간 동안 고온 열처리하였다.

[0056] 비교예 2 - 목표 화학조성 : $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{5/6}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ (LMT0)

[0057] (1) 고에너지 볼밀 장비를 이용하여 450 rpm의 속도로 90분간 전구체(Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , TiO_2)를 하기 중량비로 고상 혼합 및 분쇄하였다.

표 2

[0058] [활물질 10g 기준 계산]

	Li_2CO_3	Mn_2O_3	TiO_2
질량(g)	2.7250	7.2778	1.4726

[0059] (2) 분쇄된 전구체 혼합물을 알루미늄 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900°C 에서 12시간 동안 고온 열처리하였다.

[0060] 비교예 3 - $\text{Na}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{2/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ (NFMTO)

[0061] (1) 고에너지볼밀 장비를 이용하여 450 rpm의 속도로 90분간 전구체(Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2)를 하기 중량비로 고상 혼합 및 분쇄하였다.

표 3

[0062] [활물질 10g 기준 계산]

	Na_2CO_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	TiO_2
질량(g)	2.7018	2.0354	5.3661	0.6786

[0063] (2) 분쇄된 전구체 혼합물을 알루미늄 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900°C 에서 12시간 동안 고온 열처리하였다.

[0064] 실시예 1- 목표 화학조성 : $\text{Na}_{1/2}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{2/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ (NLFMTO Ref)

[0065] (1) 도 5는 실시예 1의 실험 순서를 도시한 순서도이다. 도 5를 참조하면, 고에너지볼밀 장비를 이용하여 450 rpm의 속도로 90분간 전구체(Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2)를 하기 중량비로 고상 혼합 및 분쇄하였다.

표 4

[0066] [활물질 10g 기준 계산]

	Na_2CO_3	Li_2CO_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	TiO_2
질량(g)	2.6703	0.06206	2.0116	5.3036	0.6707

[0067] (2) 분쇄된 전구체 혼합물을 알루미늄 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900°C 에서 12시간 동안 고온 열처리하였다.

[0068] 실시예 2(복합화 공정)- 목표 화학조성 : $\text{Na}_{1/2}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{2/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ (NLFMTO_Com)

[0069] (1-1) 도 6은 실시예 2의 실험 순서를 도시한 순서도이다. 도 6을 참조하면, 고에너지볼밀 장비를 이용하여 450 rpm의 속도로 90분간 전구체(Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2)를 하기 중량비로 고상 혼합 및 분쇄하였다.

표 5

[0070] [활물질 10g 기준 계산]

	Na ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	TiO ₂
질량(g)	2.9801	2.2450	4.4391	0.7485

[0071] (1-2) 분쇄된 전구체 혼합물을 알루미늄 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900° C에서 12시간 동안 1차 고온 열처리(1-3) 고상법으로 1차 제조한 리튬, 망간 결핍된 Na_{1/2}[Fe_{1/4}Mn_{1/2}Ti_{1/12}]O₂ 산화물 전구체 분말(powder)을 막자 사발과 채반을 이용하여 고르게 분쇄하였다. (2-1) 리튬(LiOH·H₂O)과 망간 전구체(Mn₂O₃)를 에탄올(ethanol) 20 ml에서 60분간 교반하여 균일하게 분산시켰다.

[0072] (2-2) 상기 에탄올 분산 용액에 중간 제조한 Na_{1/2}[Fe_{1/4}Mn_{1/2}Ti_{1/12}]O₂ 산화물 전구체 분말을 넣은 후 30분간 교반하여 균일하게 분산시켰다.

표 6

[0073]

	Na _{1/2} [Fe _{1/4} Mn _{1/2} Ti _{1/12}]O ₂	LiOH·H ₂ O	Mn ₂ O ₃
질량(g)	1	0.0787	0.1480

[0074] (2-3) 70° C 진공오븐에서 3시간 건조하여 에탄올을 완전히 휘발시킨 후, 최종 혼합 전구체 분말 수득(2-4) 최종 전구체 혼합물을 알루미늄 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900° C에서 12시간 동안 2차 고온 열처리하였으며, 2단계 복합화 반응식은 하기와 같다. Na_{1/2}[Fe_{1/4}Mn_{1/2}Ti_{1/12}]O₂ + 1/6LiMnO₂ → Na_{1/2}Li_{1/6}[Fe_{1/4}Mn_{2/3}Ti_{1/12}]O₂

[0075] 충·방전 성능 평가

[0076] 도 7은 비교예 및 실시예의 충·방전 성능 평가 순서도이다. 도 7을 참조하면, 비교예와 실시예를 통해 제조된 양극 활물질들의 충·방전 성능 평가를 위해, 2032 코인형 반쪽 셀(half cell)을 제작하였다.

[0077] 활물질 0.3g, 도전재(super-P) 0.0375g, 바인더(polyvinylidene fluoride, PvdF) 0.0375g을 비수계 유기용매(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 혼합하여 얻은 슬러리(slurry)를 Al 집전체에 페이스트팅(pasting) 하여, 평가용 양극(활물질:도전재:바인더=80:10:10 in wt%)을 제조하였으며, 평가용 양극, Li 금속 음극, 1M LiPF₆ in EC:EMC:DMC(1:1:1 in vol%) 유기 전해질, 다공성 고분자 분리막으로 구성된 2032 코인 셀을 글러브 박스(Ar 분위기) 내에서 조립하였다.

[0078] 또한, 0.1C-10C의 전류밀도 범위 내 선택된 전류를 조립된 2032 코인 셀에 일정하게 인가하여, 2.0-4.5 V (vs. Li⁺/Li)의 전압 범위에서 충방전 시험을 진행하였다.

[0079] 도 1은 비교예 1, 비교예 2의 XRD 패턴, 충·방전 곡선 및 사이클 수명을 도시한 그래프이다. 도 1을 참조하면, 비화학양론적인(Nonstoichiometric) LFMO[비교예1] 및 LMTO[비교예2]를 일반 고온 열처리 공정(고상 합성법)으로 합성하여 LFMO 및 LMTO에 대한 XRD 분석 결과, 층상 결정구조가 아닌 불완전한 스피넬 결정구조(불순물 peak 관찰)의 양극 산화물 제조가 확인되며, 스피넬 결정구조 산화물(ex LiMn₂O₄)과 유사한 거동의 충·방전 곡선이 관찰되나, 불순물의 존재로 인해 초기 방전 용량/사이클 수명 저하의 원인이 된다. 이처럼 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물의 결정구조 내 알칼리 이온 자리(site)가 리튬 이온(Li⁺)들로만 채워질 경우, 층상형 결정구조가 생성되지 않는 문제가 있다.

[0080] 도 2는 비교예 3, 실시예 1, 및 실시예 2의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다. 도 2를 참조하면, Na_{2/3}Fe_{1/4}Mn_{2/3}Ti_{1/12}O₂ (NFMTO) [비교예3]은 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물 구조 내 알칼리 이온 자리의 최소 50% 이상이 소듐 이온(Na⁺)들로 채워질 경우, 층상형 결정구조 생성된다. 한편, 알칼리 이온 자리 중 50%가 소듐 이온으로, 그 외 남은 알칼리 이온 자리중 일부가 리튬 이온들로 채워질 경우에도, 층상형 결정구조 유지됨을 확인할 수 있다(일반 고온 열처리 공정 : Na_{1/2}Li_{1/6}Fe_{1/4}Mn_{2/3}Ti_{1/12}O₂ (NLFMTO_Ref)[실시예1] → 2단계 복합화 공정 : Na_{1/2}Li_{1/6}Fe_{1/4}Mn_{2/3}Ti_{1/12}O₂ (NLFMTO_Com)[실시예2]).

[0081] 단, 리튬 이온이 첨가됨에 의해 추가적인 리튬 화합물(Li compound) 상(phase)이 부분적으로 생성됨을 XRD 분석

을 통해 확인할 수 있으며, 층상 결정구조의 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물과 함께 생성되는 이러한 리튬 화합물 상의 종류 및 분율은 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물 조성 및 제조 공정 조건에 따라 변화된다.

[0082] 도 3은 실시예 2의 충·방전 및 평균 방전 전압 변화 곡선을 도시한 그래프이다. 도 3을 참고하면, NLFMTO_Com 샘플(2단계 복합화 공정)의 경우, 동일한 조성의 NLFMTO_Ref(일반 고온 열처리 공정)에 비해 사이클 진행에 따른 충·방전 곡선개형의 변화가 작고 평균 방전 전압은 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 2단계 복합화 공정으로 NLFMTO 제조 시 층상 결정구조 내 리튬 화합물 상 분율이 높아지는데, 이로 인해 NFMT0에 대한 구조적 안정성과 평균 전압이 높아진 것으로 판단된다.

[0083] 도 4는 실시예 1, 2의 사이클 수명을 도시한 그래프이다. 도 4를 참조하면, NLFMTO_Com 샘플의 경우, 동일 조성의 NLFMTO_Ref 대비 사이클 수명 특성 또한 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 도8은 초기 Na 함량이 감소하면, 터널 결정구조의 (Fe, Mn, Ti) 삼원계 양극 산화물이 제조되는 것을 보여주는 그래프이다. 하기의 목표 화학조성에서 초기 Na^+ 함량(x)의 범위가 $0.5 \leq x < 1$ 인 경우에는 리튬-소듐 혼합형 층상 결정구조의 양극 산화물이 제조되나, $0 < x < 0.5$ 인 경우에는 Li 포함 유무나 제조공정에 관계없이 상 전이(Layered to tunnel)가 발생하여 터널 결정구조의 양극산화물이 제조된다 (단, $x=0$ 의 경우 비교예1과 비교예2에서의 불완전한 스피넬 결정구조가 확인됨).

[0085] $\text{Na}_x\text{Li}_{1-\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$ (단, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha \leq 1$)

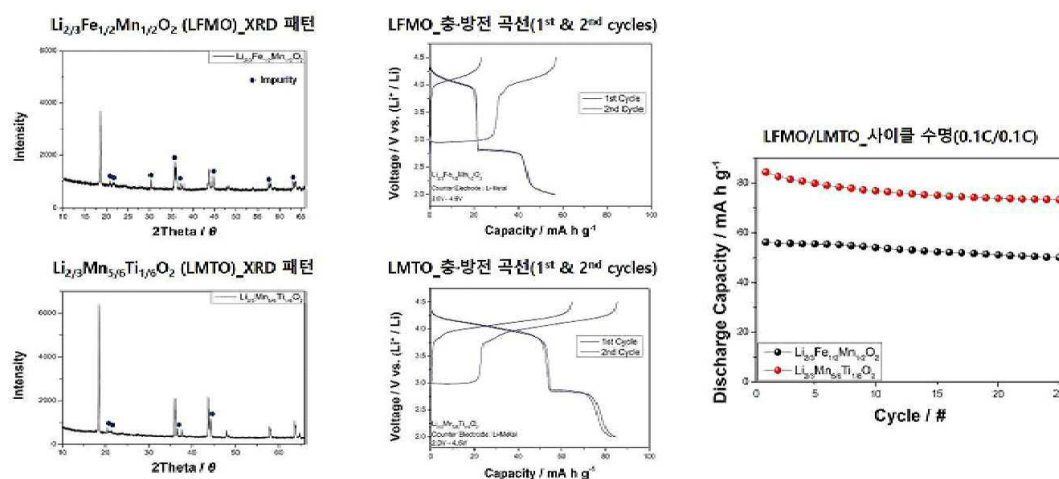
[0086] 또한, 초기 알칼리 이온(Na^+ , Li^+) 함량의 합계($x+\alpha \beta$)가 1을 초과하는 경우에도 층상 결정구조가 생성되지 않으므로, 알칼리 이온 함량의 합계 범위를 다음과 같이 한정한다.

[0087] $\text{Na}_x\text{Li}_{1-\alpha-\beta}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{z+\alpha}\text{Ti}_w]\text{O}_2$ (단, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y, z, w$, $\alpha < 1$, $y+z+w+\alpha=1$, $0 < \beta$, $0.5 < x+\alpha \leq 1$)

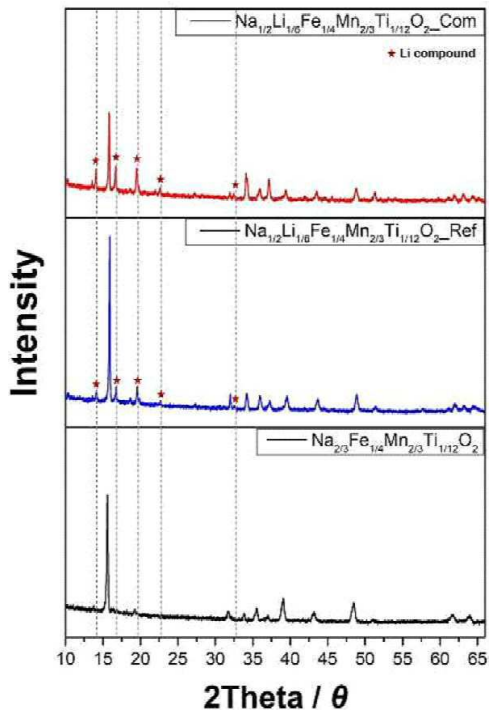
[0089] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

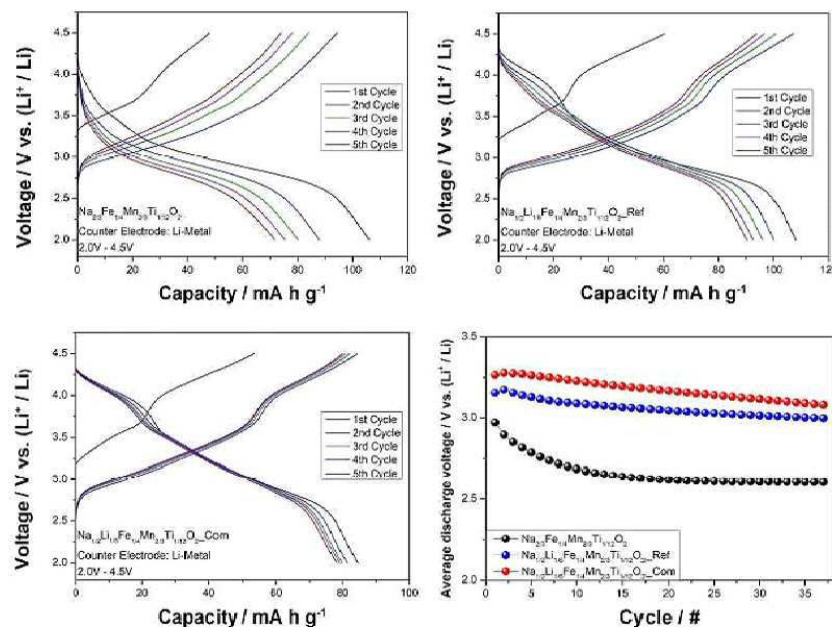
도면1



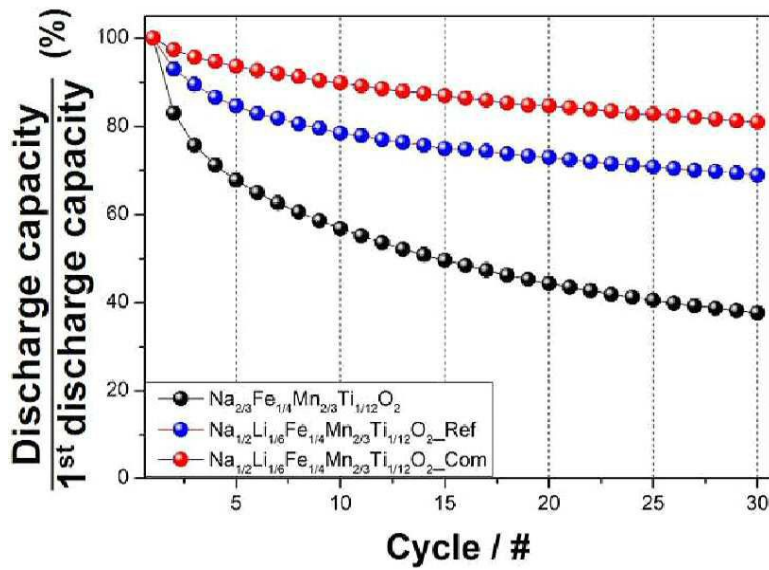
도면2



도면3



도면4



도면5

[$\text{Na}_{1/2}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{2/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ (NLFMTO_Ref) 제조]

볼밀(450 rpm, 90분)을 통한 전구체(Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) 고상 혼합



분쇄된 전구체 혼합물을 알루미나 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900°C에서 12시간 동안 고온 열처리

도면6

[(1단계) 리튬, 망간 결핍된 $\text{Na}_{1/2}[\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/12}]\text{O}_2$ 제조]

불밀(450 rpm, 90분)을 통한 전구체(Na_2CO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) 고상 혼합



분쇄된 전구체 혼합물을 알루미나 용기에 담아 튜브 퍼니스 내 균일 가열 위치에 두고, 공기를 흘려주며 900°C에서 12시간 동안 고온 열처리



제조된 리튬, 망간 결핍된 $\text{Na}_{1/2}[\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/12}]\text{O}_2$ 산화물 전구체 분말을 막자 사발과 채반을 이용하여 고르게 분쇄

[(2단계) $\text{Na}_{1/2}\text{Li}_{1/6}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{2/3}\text{Ti}_{1/12}\text{O}_2$ (NLFMTO_Com) 제조]

리튬($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)과 망간 전구체(Mn_2O_3)를 에탄올(ethanol) 20 ml에서 60분 동안 교반하여 균일하게 분산



$\text{Na}_{1/2}[\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/12}]\text{O}_2$ 산화물 전구체 분말을 넣고 30분간 교반하여 균일하게 분산



컨벡션 오븐에서 전구체 건조(70°C, 3h) 후, 900°C에서 12시간 동안 2차 고온 열처리

도면7

[전극 제조, 셀 조립 및 충·방전 성능 평가]

평가용 양극(활물질:도전재:바인더=80:10:10 in wt%) 제조



평가용 양극, Li 금속 음극, 유기 전해질, 다공성 고분자 분리막으로 구성된 2032 코인 셀을 글러브 박스(Ar 분위기) 내에서 조립



0.1C~10C의 전류밀도 범위 내 선택된 전류를 조립된 2032 코인 셀에 일정하게 인가하여, 2.0~4.5 V (vs. Li^+/Li)의 전압 범위에서 충·방전 시험 진행

도면8

