



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0147011  
 (43) 공개일자 2016년12월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/054* (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)  
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)  
*H01M 4/485* (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 10/054* (2013.01)  
*H01M 4/131* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7033225
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월29일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년11월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/028121
- (87) 국제공개번호 WO 2015/168201  
 국제공개일자 2015년11월05일
- (30) 우선권주장  
 61/987,789 2014년05월02일 미국(US)
- (71) 출원인  
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자  
 오브로백 마크 엔  
 캐나다 비3에이치 1엔4 노바 스코티아 할리팩스 레지나 테라스 6215  
 브라운 자처리 엘  
 캐나다 비3케이 0에이3 노바 스코티아 할리팩스 글래드스톤 스트리트 2677 유닛 206  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이온 배터리용 애노드 조성물 및 이의 제조 방법

### (57) 요약

나트륨 이온 배터리는, 나트륨을 포함하는 캐소드; 및 화학식:

$A_aB_bC_cD_dO$ , 을 갖는 재료를 포함하는 애노드 조성물

- A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고, B는 티타늄이고, C는 바나듐이고, D는 티타늄 또는 바나듐 외의 하나 이상의 전이 금속 원소이고,  $a + b + c + d \leq 1$ ,  $a \geq 0$ ,  $b + c > 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ 이고, 상기 재료는 일메나이트(ilmenite) 구조, 삼사(triclinic)  $VFeO_4$  구조, 큐빅(cubic)  $Ca_5Co_4(VO_4)_6$  구조, 디크로메이트(dichromate) 구조, 사방정(orthorhombic)  $\nabla-CoV_3O_8$  구조, 브란네라이트(brannerite) 구조, 토르트바이타이트(thortveitite) 구조, 사방정  $\exists-CrPO_4$  구조, 또는 의사-루타일(pseudo rutile) 구조를 포함함 - 을 포함한다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/133* (2013.01)

*H01M 4/364* (2013.01)

*H01M 4/485* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*Y02E 60/12* (2013.01)

*Y02P 70/54* (2015.11)

(72) 발명자

**필렌 라이언 아이**

캐나다 비2브이 1비1 노바 스코티아 닥터머스 노바

테라스 49

**스미스 스테파니 에이**

캐나다 앰2제이 4티7 온타리오 토론토 체로키 불러

버드 165 아파트먼트 255

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

나트륨 이온 배터리로서,

나트륨을 포함하는 캐소드; 및

화학식:  $A_aB_bC_cD_dO$ , (I)

을 갖는 재료를 포함하는 애노드 조성물 - A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고, B는 티타늄이고, C는 바나듐이고, D는 티타늄 또는 바나듐 외의 하나 이상의 전이 금속 원소이고,  $a + b + c + d \leq 1$ ,  $a \geq 0$ ,  $b + c > 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$  이고, 상기 재료는 일메나이트(ilmenite) 구조, 삼사(triclinic)  $VFeO_4$  구조, 큐빅(cubic)  $Ca_5Co_4(VO_4)_6$  구조, 디크로메이트(dichromate) 구조, 사방정(orthorhombic)  $\nabla-CrV_3O_8$  구조, 브란네라이트(brannerite) 구조, 토르트바이타이트(thortveitite) 구조, 사방정  $\exists-CrPO_4$  구조, 또는 의사-루타일(pseudo rutile) 구조를 포함함 - 을 포함하는 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $(b + c)/d \geq 1$ 인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  $b = 0$ 인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,  $c = 0$ 인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,  $b > 0$ 이고  $c > 0$ 인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,  $a > 0.05$ 인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, D는 철, 니켈, 코발트, 망간, 크롬, 또는 이들의 조합인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 8

나트륨 이온 배터리로서,

나트륨을 포함하는 캐소드; 및

화학식:  $A'_eB'_fC'_gO$ , (II)

-  $A'$ 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고,  $B'$ 는 티타늄이고,  $C'$ 는 바나듐이고,  $e + f + g \leq 1$ ,  $e \geq 0$ ,  $f > 0$ , 및  $g > 0$ 임 - 을 갖는 재료를 포함하는 애노드 조성물을 포함하는 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, A 또는  $A'$ 는 나트륨, 리튬, 마그네슘, 칼슘, 또는 이들의 조합인 나트륨 이온 배터리.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 나트륨 이온 배터리는 나트륨을 포함하는 전해질을 추가로 포함하는 나트륨 이온 배터리.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 나트륨 이온 배터리를 포함하는 전자 장치.

### 청구항 12

나트륨 이온 배터리의 제조 방법으로서, 상기 방법은,

나트륨을 포함하는 캐소드를 제공하는 단계;

바나듐, 티타늄 또는 이들의 조합, 및 선택적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 선택적으로 티타늄 또는 바나듐 외의 전이 금속을 포함하는 애노드를 제공하는 단계; 및

캐소드와 애노드를, 전해질을 포함하는 배터리 내에 통합시키는 단계 - 전해질은 나트륨을 포함함 - 를 포함하는 나트륨 이온 배터리의 제조 방법.

### 청구항 13

나트륨 이온 배터리로서,

나트륨을 포함하는 캐소드; 및

$\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$ ,  $\text{CoV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$  또는  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  중에서 선택된 하나 이상의 재료를 포함하는 애노드 조성물을 포함하는 나트륨 이온 배터리.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이온 배터리용 애노드로서 유용한 조성물 및 이를 제조하고 사용하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 이차 나트륨 이온 배터리에서 사용하기 위한 다양한 애노드 조성물이 도입되었다. 이러한 조성물은, 예를 들면, 문헌[Jiang Wei Wang et al., "Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction", *Nano Letters*]; 문헌[Yunhua Xu et Al., "Electrochemical Performance of Porous Carbon/Tin Composite Anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*]; 문헌[Lifen Xiao et. al, "High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications", *Chem. Comm.* 48 (2012) 3321]; 미국 특허 출원 공개 제 2012/0199785호; 문헌[Tuan T. Tran et. al, "Alloy Negative Electrodes for High Energy Density Metal-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1411]; 문헌[V. L. Chevrier et al., "Challenges for Na-ion Negative Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1011]; 및 문헌[Shanmugan et al., "Na<sub>2</sub>/3Ni<sub>1</sub>/3Ti<sub>2</sub>/302: "Bi-Functional" Electrode Materials for Na-Ion Batteries", *Electrochem. Lett.*, 3 (2014) A23]에 기재되어 있다.

### 발명의 내용

[0003] 일부 실시 형태에서, 나트륨 이온 배터리가 제공된다. 나트륨 이온 배터리는, 나트륨을 포함하는 캐소드; 및 화학식:

[0004]  $A_aB_bC_cD_dO$ , (I) 을 갖는 재료를 포함하는 애노드 조성물

[0005] - A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고, B는 티타늄이고, C는 바나듐이고, D는 티타늄 또는 바나듐 외의 하나 이상의 전이 금속 원소이고,  $a + b + c + d \leq 1$ ,  $a \geq 0$ ,  $b + c > 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ 이고, 상기 재료는 일메나이트(ilmenite) 구조, 삼사(triclinic)  $\text{VFeO}_4$  구조, 큐빅(cubic)  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$  구조, 디크로메이트(dichromate) 구조, 사방정(orthorhombic)  $\text{V}-\text{CoV}_3\text{O}_8$  구조, 브란네라이트(brannerite) 구조, 토르

트바이타이트(thortveitite) 구조, 사방정  $\exists\text{-CrPO}_4$  구조, 또는 의사-루타일(pseudo rutile) 구조를 포함함 - 을 포함한다.

[0006] 일부 실시 형태에서, 나트륨 이온 배터리가 제공된다. 나트륨 이온 배터리는, 나트륨을 포함하는 캐소드; 및 화학식:

[0007]  $A^e_eB^f_fC^g_gO$ , (II)

[0008] -  $A'$ 는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고,  $B'$ 는 티타늄이고,  $C'$ 는 바나듐이고,  $e + f + g \leq 1$ ,  $e \geq 0$ ,  $f > 0$ , 및  $g > 0$ 임 - 을 갖는 재료를 포함하는 애노드 조성물을 포함한다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 나트륨 이온 배터리의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은, 나트륨을 포함하는 캐소드, 및 애노드를 제공하는 단계를 포함한다. 애노드는 바나듐, 티타늄, 또는 이들의 조합, 및 선택적으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 선택적으로 티타늄 또는 바나듐 외의 전이 금속을 포함한다. 상기 방법은 캐소드와 애노드를, 나트륨을 포함하는 전해질을 포함하는 배터리에 통합시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0010] 일부 실시 형태에서, 나트륨 이온 배터리가 제공된다. 나트륨 이온 배터리는, 나트륨을 포함하는 캐소드; 및  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$ ,  $\text{CoV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$  또는  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  중에서 선택된 하나 이상의 재료를 포함하는 애노드 조성물을 포함한다.

[0011] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점이 상세한 설명으로부터 그리고 청구범위로부터 명백할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 본 발명은 첨부 도면과 함께 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 고찰함으로써 더욱 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 의사-브루카이트(pseudobrookite) 구조를 갖는  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  재료의 XRD 패턴을 도시한다.

도 2는 도 1의  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  재료의 전압 용량 곡선을 도시한다.

도 3은 일메나이트 구조를 갖는  $\text{NiTiO}_3$  재료의 XRD 패턴을 도시한다.

도 4는 도 3의  $\text{NiTiO}_3$  재료의 전압 용량 곡선을 도시한다.

도 5a는 실시예 2의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{CoTiO}_3$ 의 알려진 피크 위치들(분말 회절 파일(PDF#00-15-0866)을 도시하고, 도 5b는 실시예 2의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 6a는 실시예 3의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{VFeO}_4$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-38-1372)을 도시하고, 도 6b는 실시예 3의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 7a는 실시예 4의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-052-1884)을 도시하고, 도 7b는 실시예 4의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 8a는 실시예 5의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-038-0193)을 도시하고, 도 8b는 실시예 5의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 9a는 실시예 6의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{CoV}_3\text{O}_8$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-022-0598)을 도시하고, 도 9b는 실시예 6의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 10a는 실시예 7의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-35-0139)을 도시하고, 도 10b는 실시예 7의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 11a는 실시예 8의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-073-1806)을 도시하고, 도 11b는 실시예 8의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

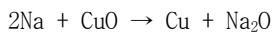
도 12a는 실시예 9의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $MnTiO_3$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-089-3742)을 도시하고, 도 12b는 실시예 9의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 13a는 실시예 10의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $CrVO_4$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-038-1376)을 도시하고, 도 13b는 실시예 10의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

도 14a는 실시예 11의 실험적 XRD 패턴 및 다이아몬드로 표시된  $TiVO_4$ 의 알려진 피크 위치들(PDF# 00-077-0332)을 도시하고, 도 14b는 실시예 11의 재료로 제조한 셀에 대한 대응하는 전압 곡선을 도시한다.

나트륨 이온 배터리는, 예를 들어, 전기 자동차 또는 거치형 그리드 저장장치(stationary grid storage) 응용물에서 사용하기 위한 저-비용, 고 에너지 밀도 배터리 화학으로서 중요하다. 경질 탄소(hard carbon)가 나트륨 이온 배터리에서 사용하기 위한 적합한 음극 재료로서 제안되어왔다. 그러나, 경질 탄소는 단지 약 450 Ah/L의 체적 용량, 또는 리튬-이온 셀에서의 흑연의 체적 용량의 2/3보다 대략 작은 체적 용량을 가진다.

나트륨은 낮은 전압에서  $CuO$ 와 같은 금속 산화물 내로 삽입될 수 있음이 알려져 왔다. 그러나, 이러한 금속 산화물은 전형적으로 하기 유형의 치환(또는 전환) 반응을 겪는다.



이들 반응은 가역적이지만, 이러한 금속 산화물을 활성 애노드 재료로서 포함하는 전극은 낮은 효율 및 짧은 사이클 수명을 가졌다.

나트륨은 낮은 전압에서, 티타네이트(예컨대,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) 내로 삽입될 수 있음이 또한 알려져 왔다. 이 재료에서 나트륨화를 위한 메커니즘은 가역적 인터칼레이션(intercalation) 메커니즘을 통한 것이다. 그러나,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 은 전형적인 티타네이트인 백색 절연성 분말이다. 이러한 재료는 작은 크기로 연마되어 대량의 탄소질 재료(예컨대, 카본 블랙)와 혼합되지 않는 한, 전극 내에서 기능하지 않는다. 결과적으로, 이러한 재료로 제조된 전극은 낮은 체적 용량을 갖는 것으로 여겨진다. 따라서, 위에 기술된 결함과 관련되지 않은 나트륨 이온 배터리에서 사용하기 위한 음극 재료가 요구된다.

놀랍게도, 특정 전이 금속 티타네이트 및 바나듐 산화물이, 대량의 탄소질 재료를 필요로 하지 않고, 낮은 전압에서 나트륨 이온 배터리를 위한 효율적인 음극으로서 동작할 수 있음이 발견되었다. 구체적으로, 특정 전이 금속 티타네이트 및 바나듐 산화물은 매우 가역적인 반응을 통해 나트륨화하는 것이 발견되었다.

### 정의

본 명세서에서,

용어 "나트륨화하다(sodiate)" 및 "나트륨화(sodiation)"는 전극 재료에 나트륨을 첨가하는 프로세스를 지칭하며;

용어 "탈나트륨화하다(desodiate)" 및 "탈나트륨화(desodiation)"는 전극 재료로부터 나트륨을 제거하는 프로세스를 지칭하며;

용어 "충전하다" 및 "충전"은 셀에 전기화학 에너지를 제공하는 프로세스를 지칭하며;

용어 "방전하다" 및 "방전"은, 예를 들어, 원하는 작업을 수행하기 위하여 셀을 이용할 때, 셀로부터 전기화학 에너지를 제거하는 프로세스를 지칭하며;

용어 "캐소드"는 방전 프로세스 동안 전기화학적 환원 및 나트륨화가 발생하는 전극(종종 양극으로 칭해짐)을 지칭하며;

용어 "애노드"는 방전 프로세스 동안 전기화학적 산화 및 탈나트륨화가 발생하는 전극(종종 음극으로 칭해짐)을 지칭하며;

용어 "힙금"은 금속, 준금속(metalloid), 반금속(semimetal) 중의 어느 하나 또는 전부를 포함하는 물질을 지칭하며;

용어 "분말"은 입자의 평균 크기가 200 마이크로미터 미만인 다수의 입자를 포함하는 미립자 형태로 존재하는 재료를 지칭한다.

본 명세서에서 사용되는 바와 같이, PDF#는 [International Centre for Diffraction Data PDF-2, Release 2002]를 참조하는 것으로 이해될 수 있다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단수 형태 ("a", "an" 및 "the")는 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상(referent)을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에서 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 일반적으로 그 내용이 명백히 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 사용된다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4 및 5를 포함한다).

달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시 형태에 사용되는, 성분의 양, 특성의 측정치 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서의 교시 내용을 이용하여 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 최소한으로, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자의 개수의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

일부 실시 형태에서, 본 발명은 나트륨 이온 배터리를 위한 애노드 조성물에 관한 것이다. 애노드 조성물은 화학식:

$A_aB_bC_cD_dO$ , (I) 을 갖는 재료

- A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고, B는 티타늄이고, C는 바나듐이고, D는 티타늄 또는 바나듐 외의 하나 이상의 전이 금속 원소이고, O는 산소이며,  $a + b + c + d \leq 1$ ,  $a \geq 0$ ,  $b + c > 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$ ,  $d > 0$ 이고, 상기 재료는 일메나이트 구조, 삼사 VFe<sub>0.4</sub> 구조, 큐빅 Ca<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 구조, 디크로메이트 구조, 사방정  $\nabla$ -CoV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 구조, 브란네라이트 구조, 토르트바이타이트 구조, 사방정  $\exists$ -CrP<sub>0.4</sub> 구조, 또는 의사-루타일 구조를 포함함 - 를 포함할 수 있다. 다양한 실시 형태에서,  $(b + c)/d \geq 1$ , 2, 또는 3;  $a = 0$ , 또는  $> 0.05$ , 0.1 또는 0.2;  $a + b + c + d < 1$ , 0.7, 0.6, 또는 = 0.5;  $b + c > 0.2$ , 0.3, 0.4, 또는 = 0.5 이다. 예시적인 실시 형태에서, D는 니켈, 코발트, 망간, 철, 크롬 또는 이들의 조합이다. 일부 실시 형태에서,  $b > 0$ 이고  $c = 0$ 이다. 일부 실시 형태에서,  $b = 0$ 이고  $c > 0$ 이다. 일부 실시 형태에서,  $b > 0$ 이고  $c > 0$ 이다. 다양한 실시 형태에서, A는 나트륨, 리튬, 마그네슘 또는 칼슘이다.

애노드 조성물은 화학식:

$A'_eB'_fC'_gO$ , (II)

- A'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 조합이고, B'는 티타늄이고, C'는 바나듐이고, O는 산소이며,  $e + f + g \leq 1$ ,  $e \geq 0$ ,  $f > 0$ 이고  $g > 0$ 임 - 을 갖는 재료를 추가로 포함할 수 있다. 다양한 실시 형태에서, A'는 나트륨, 리튬, 마그네슘 또는 칼슘이다. 일부 실시 형태에서, 상기 재료는 의사-루타일 구조를 가진다.

다양한 실시 형태에서, 애노드 조성물의 구체적인 예는, 화학식 CoTiO<sub>3</sub>, Ca<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, CoV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NiTiO<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 또는 MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>를 갖는 것들을 포함할 수 있다.

일부 실시 형태에서, 본 발명의 애노드 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예를 들면, 결합제, 전도성 희석제, 충전제, 접착 촉진제, 코팅 점도 개질을 위한 증점제, 예를 들면, 카복시메틸셀룰로즈, 폴리아크릴산, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 리튬 폴리아크릴레이트, 카본 블랙, 및 당업계의 숙련가들에 의해 공지된 기타의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 애노드 조성물은, 문헌[D.A. Stevens and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A803.]에 기재되어 있는 것과 같이, 경질 탄소(접전기(current collector))를 제외하고, 전극 구성요소들의 총 중량에 기반하여, 최대 10 중량%, 20 중량%, 50 중량% 또는 70 중량%)와 같은 다른 활성 애노드 재료를 추가로 포함할 수 있다.

일부 실시 형태에서, 본 발명의 전기화학적 활성 애노드 재료를 포함하는 애노드는, 나트륨 이온 배터리에 통합되어 다수의 충전/방전 사이클을 통해 사이클링될 때, 높은 비용량(mAh/g) 보유(즉, 개선된 사이클 수명)를 가질 수 있다. 예를 들면, 이러한 애노드는, 배터리가 0V와 2V 사이 또는 5mV와 1.2V vs. Na 사이에서 사이클링 되고 온도가 약 실온(25°C)에서 또는 30°C에서 또는 60°C 또는 심지어 더 높은 온도에서 유지될 때, 50mAh/g 초

과, 100mAh/g 초파, 500mAh/g 초파, 또는 심지어 1000mAh/g 초파의 비용량을 가질 수 있다.

추가로, 본 발명은 상기에 기재된 애노드 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 예시적인 애노드 조성물은 임의의 공지된 방법, 예를 들면, 퍼니스(furnace)에서 전구체 재료를 전형적으로 300°C 보다 높은 온도에서 가열함으로써 제조될 수 있다. 가열 프로세스 동안의 대기(atmosphere)는 제한되지 않는다. 대기는 공기(air), 불활성 대기(inert atmosphere), 수소 가스를 함유하는 것과 같은 환원성 대기(reducing atmosphere), 또는 가스들의 혼합물일 수 있다. 전구체 재료 또한 제한되지 않는다. 적합한 전구체 재료는 하나 이상의 금속 산화물, 금속 카르보네이트, 금속 니트레이트, 금속 설페이트, 금속 클로라이드 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 전구체 재료는 분쇄, 기계적 밀링, 용액으로부터의 침전 또는 해당 분야에 공지된 기타 방법에 의하여 조합될 수 있다. 전구체 재료는 또한 층-겔의 형태일 수 있다. 소성(firing) 후에, 산화물은 추가의 공정으로, 이를 테면 비정질 또는 나노결정질 구조를 얻기 위한 기계적 밀링(milling), 분쇄 및 입도 정립(particle sizing), 표면 코팅에 의해 그리고 해당 분야에 공지된 기타 방법에 의해 처리될 수 있다. 예시적인 애노드 조성물은 또한 소성없이 전구체 재료의 기계적 밀링에 의해 제조될 수 있다. 적합한 밀링은 다양한 기법, 이를 테면 수직식 볼 밀링, 수평식 볼 밀링 또는 당업자에게 공지된 기타 밀링 기법을 사용함으로써 수행될 수 있다.

본 발명은 추가로 나트륨 이온 배터리용 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 상기 방법은, 코팅 분산액 또는 코팅 혼합물을 형성하기 위해, 상기한 애노드 재료를 임의의 침가제, 예를 들면, 결합제, 전도성 회석제, 충전제, 접착 촉진제, 코팅 점도 개질을 위한 중점제 및 당업계의 숙련가들에 의해 공지된 기타의 침가제와 함께, 물 또는 N-메틸파롤리디논과 같은 적합한 코팅 용매 내에서 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 분산액을 철저히 혼합한 다음, 나이프 코팅(knife coating), 노치 바아 코팅(notched bar coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 전기분무 코팅(electrospray coating), 또는 그라비어 코팅(gravure coating)과 같은 임의의 적절한 코팅 기술에 의해 호일 침전기에 도포할 수 있다. 침전기는, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 스테인리스 강, 또는 니켈 호일과 같은 전도성 금속의 얇은 호일일 수 있다 슬러리를 침전기 호일 상에 코팅한 다음 공기 또는 진공에서 건조되도록 하고, 선택적으로 가열 오븐에서, 전형적으로 약 80 ° 내지 약 300°C에서 약 1시간 동안 건조시킴으로써 용매를 제거할 수 있다.

다양한 실시 형태에서, 본 발명의 전극은 나트륨 이온 배터리용 음극으로서 특히 유용할 수 있다. 배터리를 제조하기 위해, 음극은 전해질 및 캐소드와 조합될 수 있다. 적합한 캐소드의 예는 화학식  $\text{Na}_x\text{M}_2$ 의 나트륨 전이 금속 산화물과 같은 나트륨 함유 캐소드를 포함하며, 여기서, M은 전이 금속이고, x는 0.7 내지 1.2이다. 적합한 캐소드 재료의 구체적인 예는,  $\text{NaCrO}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 를 포함한다. 전해질은 액체, 고체, 또는 젤의 형태일 수 있다. 전해질은 통상적으로 염 및 용매를 포함한다. 고체 전해질 용매의 예는 중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불소-함유 공중합체, 및 이들의 조합을 포함한다. 액체 전해질 용매의 예는 에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 플루오에틸렌 카르보네이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 전해질 염의 예는 나트륨 함유 염, 예를 들면,  $\text{NaPF}_6$  및  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  및  $\text{NaBF}_4$ 를 포함한다. 미세다공성 분리막, 예를 들면, 노스캐롤라이나주 샬롯에 소재하는 셀가드 엘엘씨(Celgard LLC)로부터 입수 가능한 미세다공성 재료를 배터리에 혼입하여, 음극이 양극과 직접 접촉하는 것을 방지하는데 사용할 수 있다.

개시된 전기화학 셀은 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이, 개인 휴대용 정보 단말기, 이동 전화, 전동 장치(예를 들면, 개인 또는 가정용 가전 및 자동차), 장비, 조명 장치(예를 들면, 손전등) 및 난방 장치를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 장치에서 사용될 수 있다. 본 발명의 하나 이상의 전기화학 셀은 조합되어 배터리 팩을 제공할 수 있다.

이하의 상세한 실시예와 관련하여 본 개시 내용의 작동에 대해 더 설명할 것이다. 이들 실시예는 다양한 특정 실시 형태 및 기술을 추가로 예시하기 위하여 제공된다. 그러나, 본 발명의 범주 내에 있으면서 많은 변형 및 수정이 이루어질 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

#### 실시예

##### 비교예 1 - $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ (의사-브루카이트 구조)의 제조

$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 를 제조하기 위해, 4.00g의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (5  $\mu\text{m}$ , ≥99%, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))와 2.00g의  $\text{TiO}_2$ (퓨리스(puriss), 99 내지 100.5%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 각각의 화합물의 화학양론적 양을 사용하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스펙스 서티프렙(Spx Certiprep)) 내에서 30분 동안 볼 밀

령하였다. 이어서, 분말을 아르곤에서 1000°C에서 24시간 동안 가열하였다. 합성 후, 샘플들을 공기 노출 없이 아르곤 충전된 글로브 박스로 바로 옮겼다.

샘플들을 Cu 애노드 X-선 튜브 및 이중 검출기가 장착된 리가쿠 울티마(Rigaku Ultima) IV X-선 회절계를 사용하여 X-선 분말 회절(XRD)에 의해 특성화하였다. 회절 빔 모노크로메이터(diffracted beam monochromator)를 구비한 신틸레이션(scintillation) 검출기를 사용하여 분말 샘플의 XRD 패턴들을 측정하였다.

분말 XRD 샘플을 아르곤 충전된 글로브 박스 내의 기밀(gas tight) X-선 샘플 홀더(캐나다 노바스코샤주 헤브릴 소재의 디피엠 솔루션(DPM Solutions)) 내에 넣었다. 샘플 홀더는 입사 및 산란 X-선 빔에 수직이고 측정된 XRD 패턴들에 기여하지 않도록 활 모양으로 마운팅된 알루미늄 처리된 마일라(Mylar) 창을 가졌다 X-선 샘플 홀더는 XRD 측정 동안에 헬륨 가스의 연속 유동(continuous flow)을 가능하게 하는 가스용 기구(gas fittings)를 구비하였다. 이렇게 제조된 분말의 분말 회절 데이터의 프로파일 매칭 및 리트벨트 정제법(Rietveld refinement)을 리에티카(Rietica) 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 이 방법에 의해, 제조된  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  샘플이 의사-브루카이트 구조를 가짐이 결정되었다.

2325 타입 코인 셀을 조립하여 나트륨 셀의 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극은 8:1:1 중량비의  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  샘플, 카본 블랙(슈퍼 P, 이라켐(Erachem) 유럽), 및 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드, 카이날 HSV 900)로 구성하였다. 이들 구성요소들을 렛츠(Retsch) PM200 회전식 압연기(100 rpm, 1 시간)에서 두 개의 텅스텐 카바이드 볼과 N-메틸-2-필로리돈(시그마-알드리치, 무수 99.5%) 내에서 철저히 혼합하여 균일한 블랙 슬러리를 생성하였다. 이어서, 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고, 진공 하에서 120°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 면적이 2cm<sup>2</sup>인 원판 전극을 결과적인 코팅으로부터 천공시켰다. 코인 셀 제조를 아르곤 충전된 글로브 박스 내에서 수행하였다. 나트륨 호일 디스크 애노드를 나트륨 잉곳(시그마 알드리치, ACS 시약 등급)으로부터 롤링된 얇은 호일(0.015 인치)로부터 천공시켰다. 전해질은 프로필렌 카르보네이트(노볼라이트 테크놀로지(Novolyte Technologies))에 용해된 1 M  $\text{NaPF}_6$ (시그마-알드리치 98%)였다. 하나의 셀가드 3501과 하나의 BMF(취입(blown) 마이크로섬유 분리막, 쓰리엠 컴퍼니(3M Company))를 분리막으로서 사용하였다. 셀을 맥코르(Maccor) 시리즈 4000 자동화 사이클러에서 시험하였고, 0.005V로부터 4.3V까지의 전압 사이클링을 위해 112mAh/g 용량을 기준으로 계산된 C/10의 정전류에서 사이클링시켰다.

도 1은 의사-브루카이트 구조를 갖는 비교예 1의  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  재료의 XRD 패턴을 도시한다.

도 2는 비교예 1의  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  재료의 전압 용량 곡선을 도시한다. 이것은 매우 낮은 용량, 즉 얕은 전압 범위에 걸쳐 단지 45mAh/g의 가역적 용량을 가진다.

#### 실시예 1 - $\text{NiTiO}_3$ (일메나이트 구조)의 제조

$\text{NiTiO}_3$ 를 제조하기 위해, 2.90g의 NiO(-325 메시, 99%, 알파 아이사(Alfa Aesar))와 3.10g의  $\text{TiO}_2$ (퓨리스, 99 내지 100.5%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 각각의 화합물의 화학양론적 양을 사용하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스페스 서티프렙) 내에서 30분 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 1000°C에서 10시간 동안 가열하였다.

샘플을 Cu 애노드 X-선 튜브 및 이중 검출기가 장착된 리가쿠 울티마 IV X-선 회절계를 사용하여 X-선 분말 회절(XRD)에 의해 특성화하였다. 회절 빔 모노크로메이터를 구비한 신틸레이션 검출기를 사용하여 분말 샘플의 XRD 패턴을 측정하였다.

분말 XRD 샘플을 아르곤 충전된 글로브 박스 내의 기밀 X-선 샘플 홀더(캐나다 노바스코샤주 헤브릴 소재의 디피엠 솔루션) 내에 넣었다. 샘플 홀더는 입사 및 산란 X-선 빔에 수직이고 측정된 XRD 패턴에 기여하지 않도록 활 모양으로 마운팅된 알루미늄 처리된 마일라 창을 가졌다. X-선 샘플 홀더는 XRD 측정 동안에 헬륨 가스의 연속 흐름을 가능하게 한 가스용 기구를 구비하였다. 이렇게 제조된 분말의 분말 회절 데이터의 프로파일 매칭 및 리트벨트 정제법을 리에티카 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 이 방법에 의해, 제조된  $\text{NiTiO}_3$  샘플이 일메나이트 구조를 가짐이 결정되었다.

2325 타입 코인 셀을 조립하여 나트륨 셀의 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극은 8:1:1 중량비의  $\text{NiTiO}_3$  샘플, 카본 블랙(슈퍼 P, 이라켐 유럽), 및 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드, 카이날 HSV 900)로 구성하였다. 이들 구성요소들을 렛츠 PM200 회전식 압연기(100 rpm, 1 시간)에서 두 개의 텅스텐 카바이드 볼과 N-메틸-2-필

로리돈(시그마-알드리치, 무수 99.5%) 내에서 철저히 혼합하여 균일한 블랙 슬러리를 생성하였다 이어서, 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고, 진공 하에서 120°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 면적이 2cm<sup>2</sup>인 원판 전극을 결과적인 코팅으로부터 천공시켰다. 코인 셀 제조를 아르곤 충전된 글로브 박스 내에서 수행하였다. 나트륨 호일 디스크 애노드를 나트륨 잉곳(시그마-알드리치, ACS 시약 등급)으로부터 롤링된 얇은 호일(0.015 인치)로부터 천공시켰다. 전해질은 프로필렌 카르보네이트(노블라이트 테크놀로지)에 용해된 1 M NaPF<sub>6</sub>(시그마-알드리치 98%)였다. 하나의 셀가드 3501과 하나의 BMF(취입 마이크로섬유 분리막, 쓰리엠 컴퍼니)를 분리막으로서 사용하였다. 셀을 맥코르 시리즈 4000 자동화 사이클러에서 시험하였고, 0.005V와 4.3V 사이에서 173mAh/g 용량을 기준으로 계산된 C/10의 정전류에서 사이클링시켰다.

도 3은 일메나이트 구조를 갖는 실시예 1의 NiTiO<sub>3</sub> 재료의 XRD 패턴을 도시한다.

도 4는 실시예 1의 NiTiO<sub>3</sub> 재료의 전압 용량 곡선을 도시한다. 이것은 175 mAh/g의 가역적 용량을 보여준다. 1 볼트 미만에서 경사진 저 전압 플래토(plateau)가 존재한다.

샘플 제조 - 실시예 2 내지 실시예 11

실시예	조성물 & 격자 구조
실시 예 2	CoTiO <sub>3</sub> (일메나이트 구조)
실시 예 3	VFeO <sub>4</sub> (삼사 VFeO <sub>4</sub> 구조)
실시 예 4	Ca <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (큐빅 Ca <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> 구조)
실시 예 5	Co <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (디크로메이트 구조)
실시 예 6	CoV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (사방정 ∇-CoV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 구조)
실시 예 7	MnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (브란네라이트 구조)
실시 예 8	Mn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (토르트바이타이트 구조)
실시 예 9	MnTiO <sub>3</sub> (일메나이트 구조)
실시 예 10	CrVO <sub>4</sub> (사방정 ∃-CrPO <sub>4</sub> 구조)
실시 예 11	TiVO <sub>4</sub> (의사-루타일 구조)

#### 실시예 2 - CoTiO<sub>3</sub>(일메나이트 구조)의 제조

2g의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(< 10 μm, 시그마-알드리치)와 2g의 TiO<sub>2</sub>(퓨리스, 99 내지 100.5%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프렙) 내에서 2시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 800°C에서 10시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 3 - VFeO<sub>4</sub>(삼사 VFeO<sub>4</sub> 구조)

2.13g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(> 99.6%, 시그마-알드리치)와 1.87g의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(< 5 μm, > 99%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프렙) 내에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 550°C에서 24시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 4 - Ca<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(큐빅 Ca<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 구조)의 제조

0.725g의 CaO(99.9%, 시그마-알드리치), 0.956g의 CoO(-325 메시, 시그마-알드리치), 및 2.319g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프렙) 내에서 아르곤에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 아르곤에서 750°C에서 10시간 동안 가열하였다. 합성 후, 분말을 공기 노출 없이 아르곤 충전된 글로브 박스로 바로 옮겼다.

#### 실시예 5 - Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(디크로메이트 구조)의 제조

1.88g의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(< 10 μm, 시그마-알드리치)와 2.12g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프렙) 내에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 600°C에서 30시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 6 - CoV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(사방정 ∇-CoV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 구조)의 제조

0.88g의 CoO(-325 메시, 시그마-알드리치), 0.98g의 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(99.9% 미량 금속 기준) 및 2.14g의 V205(> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml의 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 아르곤에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 아르곤에서 600°C에서 12시간 동안 가열하였다. 합성 후, 분말을 공기 노출 없이 아르곤 충전된 글로브 박스로 바로 옮겼다.

#### 실시예 7 - MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(브란네라이트 구조)의 제조

1.21g의 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-325 메시, 99%, 시그마-알드리치)와 2.79g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 600°C에서 30시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 8 - Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (토르트바이타이트 구조)의 제조

1.75g의 MnO(-60 메시, 99%, 시그마-알드리치)와 2.25g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 800°C에서 30시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 9 - MnTiO<sub>3</sub>(일메나이트 구조)의 제조

3.13g의 MnO<sub>2</sub>(60 내지 230 메시, > 99%, 시그마-알드리치)와 2.87g의 TiO<sub>2</sub>(퓨리스, 99 내지 100.5%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 아르곤에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 아르곤에서 1100°C에서 10시간 동안 가열하였다. 합성 후, 분말을 공기 노출 없이 아르곤 충전된 글로브 박스로 바로 옮겼다.

#### 실시예 10 - CrVO<sub>4</sub>(사방정 Ξ-CrPO<sub>4</sub>구조)의 제조

1.82g의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 μm, > 98%, 시그마-알드리치)와 2.18g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 1시간 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 공기에서 800°C에서 30시간 동안 가열하였다.

#### 실시예 11 - TiVO<sub>4</sub>(의사-루타일 구조)의 제조

2.94g의 TiO<sub>2</sub> (퓨리스, 99 내지 100.5%, 시그마-알드리치)와 3.06g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (> 99.6%, 시그마-알드리치)를 40ml 볼 밀링 바이알에 첨가하였다. 전구체를 고 에너지 볼 밀(스팩스 서티프랩) 내에서 아르곤에서 30분 동안 볼 밀링하였다. 이어서, 분말을 아르곤에서 1000°C에서 16시간 동안 가열하였다. 합성 후, 분말을 공기 노출 없이 아르곤 충전된 글로브 박스로 바로 옮겼다.

#### 특징 및 평가 - 실시예 2 내지 11

실시예 2 내지 11을 Cu 애노드 X-선 투브 및 이중 검출기를 구비한 리가쿠 울티마 IV X-선 회절계를 사용하여 X-선 분말 회절(XRD)에 의해 특성화하였다. 회절 빔 모노크로메이터를 구비한 신틸레이션 검출기를 사용하여 분말 샘플의 XRD 패턴을 측정하였다.

실시예 2 내지 11에서 제조된 재료를 사용하여, 2325 타입 코인 셀을 조립하여 나트륨 셀의 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극은 8:1:1 중량비의 샘플, 카본 블랙(슈퍼 P, 이라켐 유럽), 및 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드, 카이날 HSV 900)로 구성하였다. 이를 구성요소들을 렛츠 PM200 회전식 압연기(100 rpm, 1 시간)에서 두 개의 텅스텐 카바이드 볼과 N-메틸-2-필로리돈(시그마-알드리치, 무수 99.5%) 내에서 철저히 혼합하여 균일한 블랙 슬러리를 생성하였다. 이어서, 슬러리를 알루미늄 또는 구리 호일에 코팅하고, 진공 하에서 120°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 면적이 2cm<sup>2</sup>인 원판 전극을 결과적인 코팅으로부터 천공시켰다. 코인 셀 제조를 아르곤 충전된 글로브 박스 내에서 수행하였다. 나트륨 호일 디스크 애노드를 나트륨 잉곳(시그마-알드리치, ACS 시약 등급)으로부터 룰링된 얇은 호일(0.015 인치)로부터 천공시켰다. 전해질은 3/6/1 에틸렌 카르보네이트/디에틸 카르보네이트/모노플루오로에틸렌 카르보네이트(모두 노볼라이트 테크놀로지로부터 입수) 내에 용해된 1 M NaPF<sub>6</sub> (시그마-알드리치 98%)였다. 두 개의 셀가드 2300과 하나의 BMF(취입 마이크로섬유 분리막, 쓰리엠 컴퍼니)를 분리막으로서 사용하였다. 셀을 맥코르 시리즈 4000 자동화 사이클러에서 시험하였고, 0.005V로부터 2.5V까지 및/또는 0.005V로부터 4.5V까지 사이클링하기 위해, 100 내지 200mAh/g의 용량을 기준으로 계산된, 각각 C/20

및 C/80로의 트리클 방전(trickle discharge)을 갖는 C/10 및 C/40의 정전류 속도에서 사이클링시켰다.

#### 실험적 결과 - 실시예 2 내지 실시예 11

도 5는  $\text{CoTiO}_3$ 의 문헌 패턴(literature pattern)과 비교된 실시예 2의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 2의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 2는 R-3 (148) 공간군(space group)(일메나이트 구조)을 갖는 순수-상(phase pure)  $\text{CoTiO}_3$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 6은  $\text{VFeO}_4$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 3의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 3의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 3은 P-1 (2) 공간군(삼사  $\text{VFeO}_4$  구조)을 갖는 순수-상  $\text{VFeO}_4$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 7은  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 4의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 4의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 순수-상이 얻어지지 않았고; Ia-3d (230) 공간군(큐빅  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$  구조)을 갖는  $\text{Ca}_5\text{Co}_4(\text{VO}_4)_6$  상이 미량의  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  불순물과 함께 존재한다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 8은  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 5의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 5의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 5는 P21/c (14) 공간군(디크로메이트 구조)을 갖는 순수-상  $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 9은  $\text{CoV}_3\text{O}_8$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 6의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 6의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 순수-상이 얻어지지 않았고; Cmce (64) 공간군(사방정  $\nabla$ - $\text{CoV}_3\text{O}_8$  구조)을 갖는  $\text{CoV}_3\text{O}_8$  상이 미량의 코발트/바나듐 산화물 불순물과 함께 존재한다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 10은  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 7의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 7의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 7은 C2/m (12) 공간군(브란네라이트 구조)을 갖는 순수-상  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 11은  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 8의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 8의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 8은 C2/m (12) 공간군(토르트바이타이트 구조)을 갖는 순수-상  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 12는  $\text{MnTiO}_3$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 9의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 9의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 9는 R-3 (148) 공간군(일메나이트 구조)을 갖는 순수-상  $\text{MnTiO}_3$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

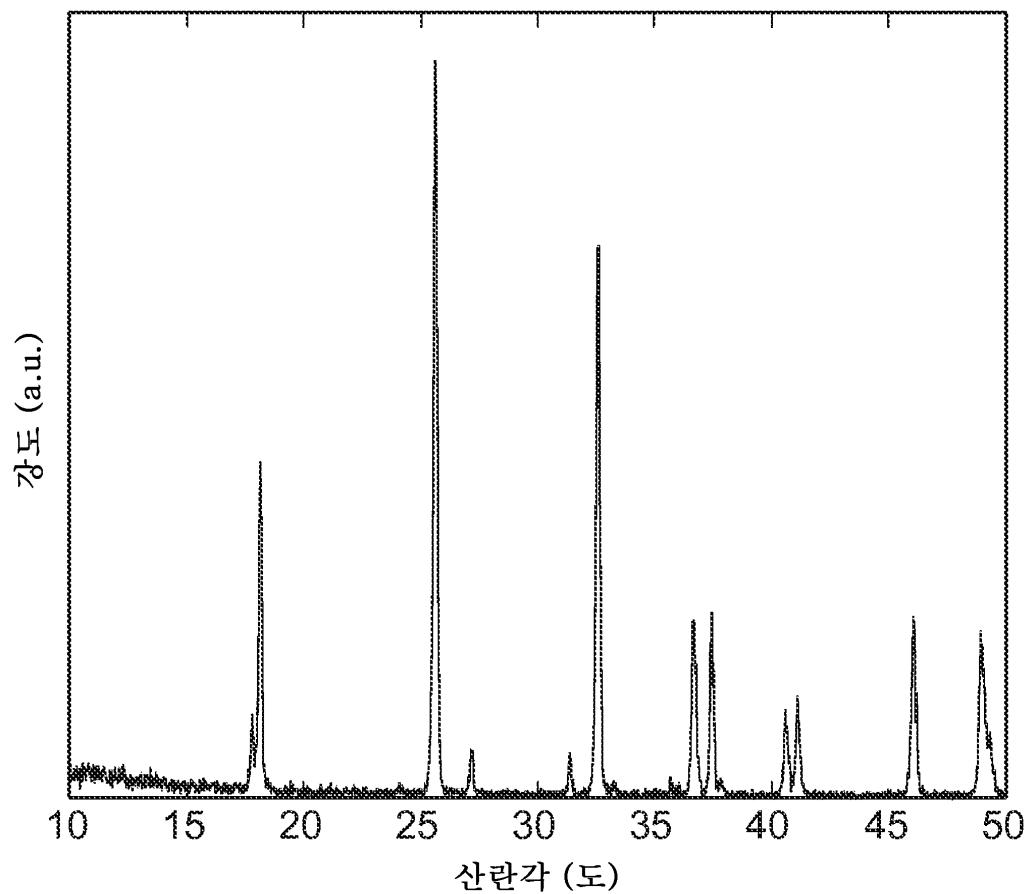
도 13은  $\text{CrVO}_4$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 10의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 10의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 10은 Cmcm (63) 공간군(사방정  $\exists$ - $\text{CrPO}_4$  구조)를 갖는 순수-상  $\text{CrVO}_4$ 이고, 미량의 미확인 불순물과 함께 존재한다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

도 14는  $\text{TiVO}_4$ 의 문헌 패턴과 비교된 실시예 11의 실험적 XRD 패턴(상부) 및 실시예 11의 재료로 제조된 셀에 대한 대응하는 전압 곡선(하부)을 도시한다. 실시예 11은 P42/mmm (136) 공간군(의사-루타일 구조)을 갖는 순

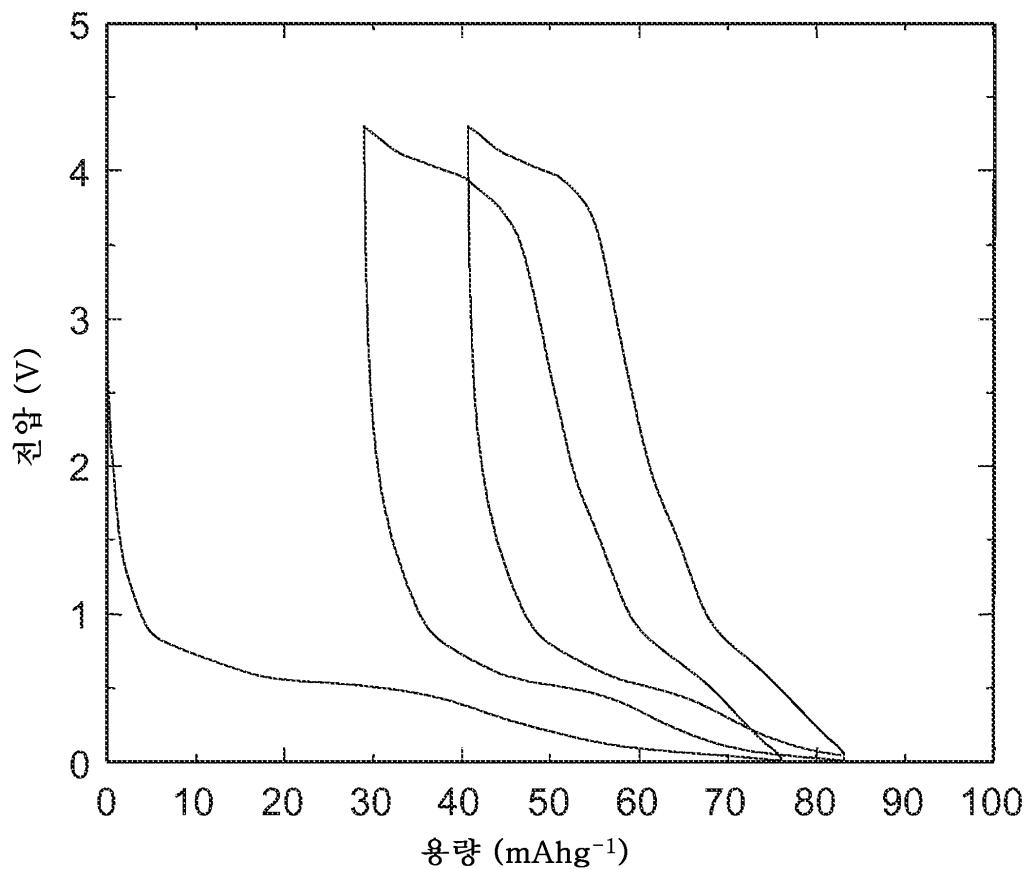
수-상  $TiVO_4$ 이다. 이 재료는 나트륨 이온 배터리에서 음극 재료로서의 사용 가능성을 보여주는 가역적인 낮은 평균 전압 용량을 가진다.

## 도면

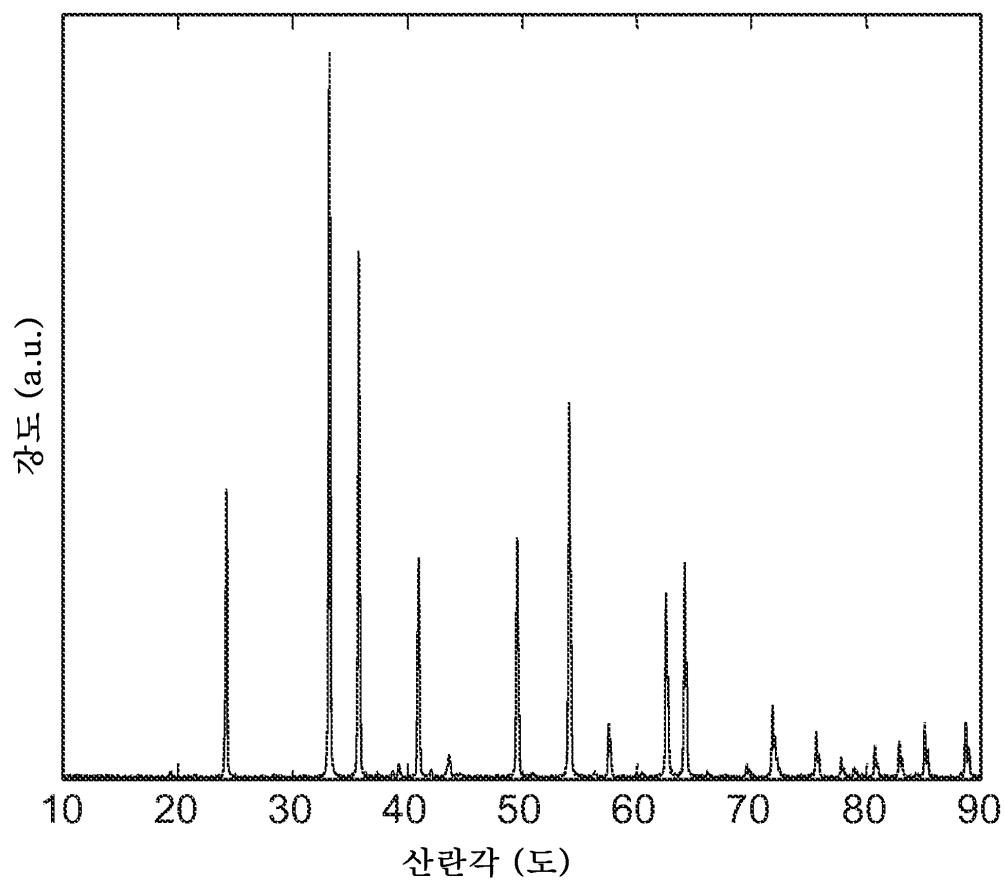
### 도면1



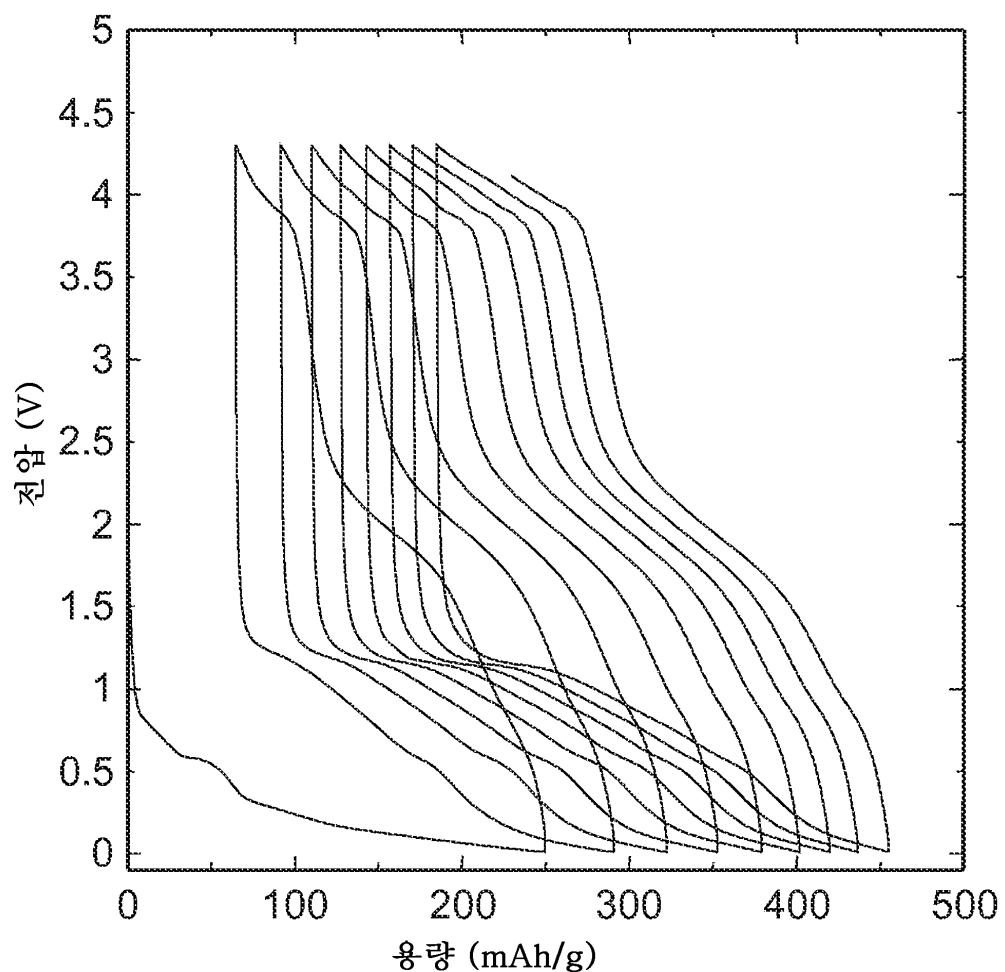
도면2



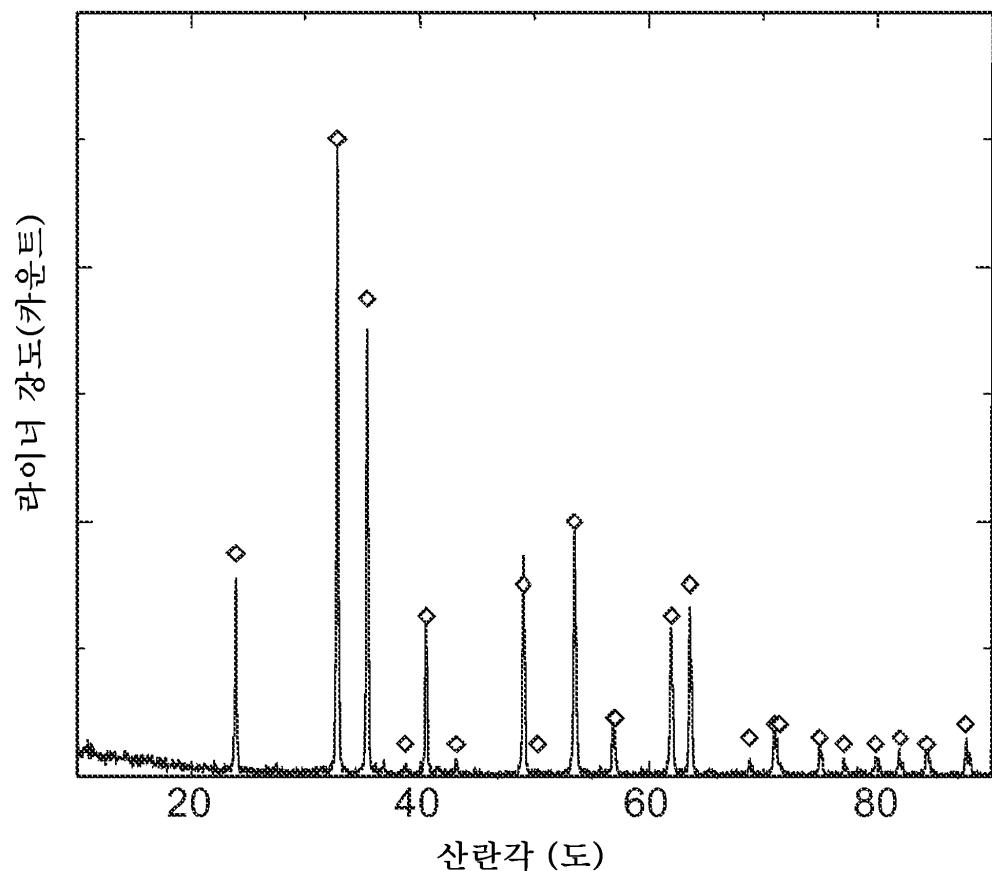
도면3



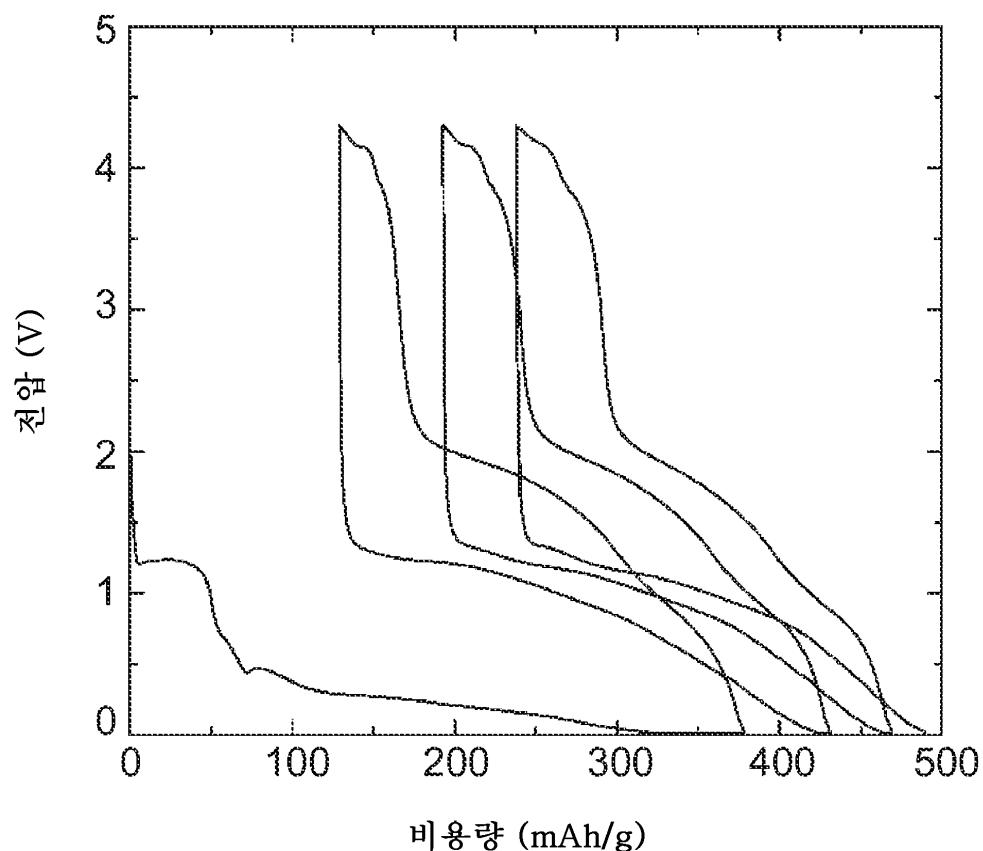
도면4



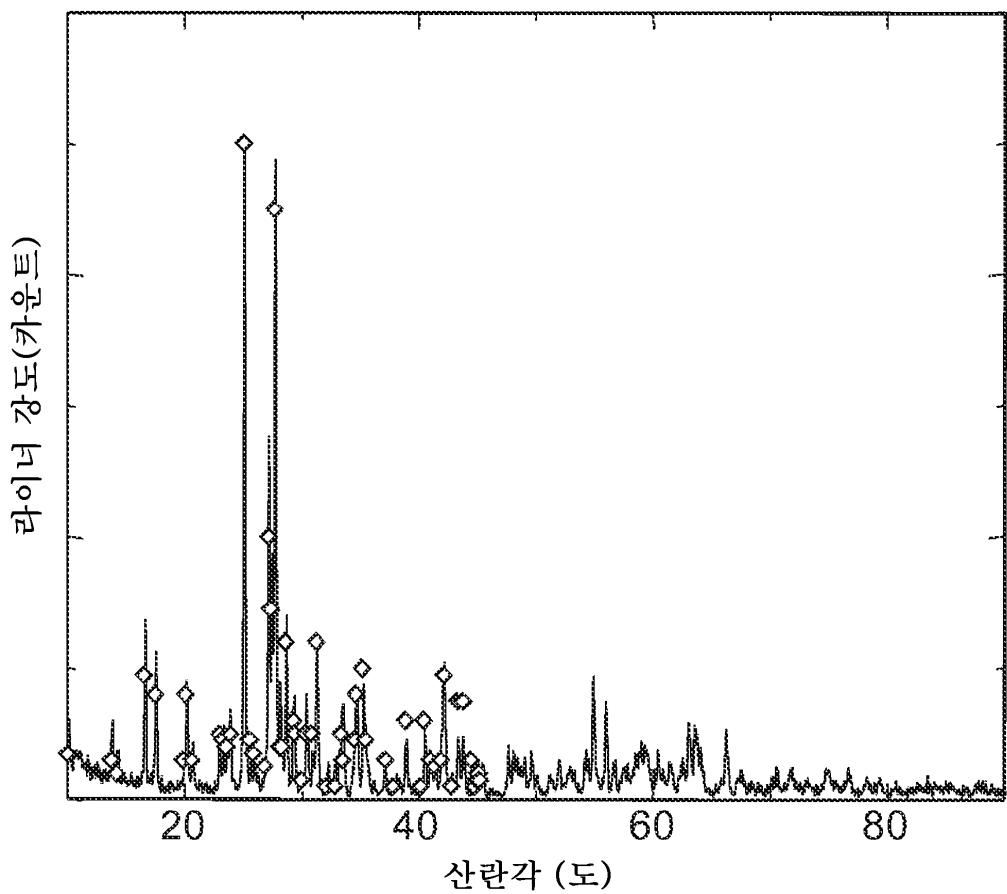
도면5a



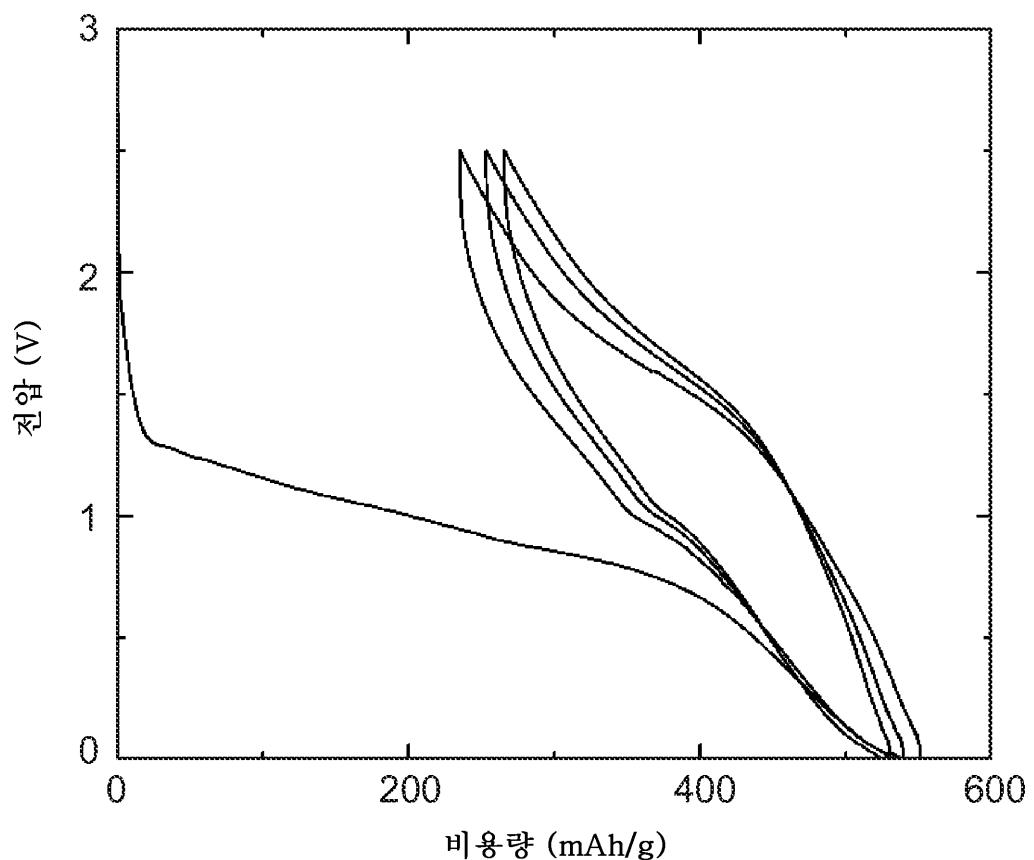
도면5b



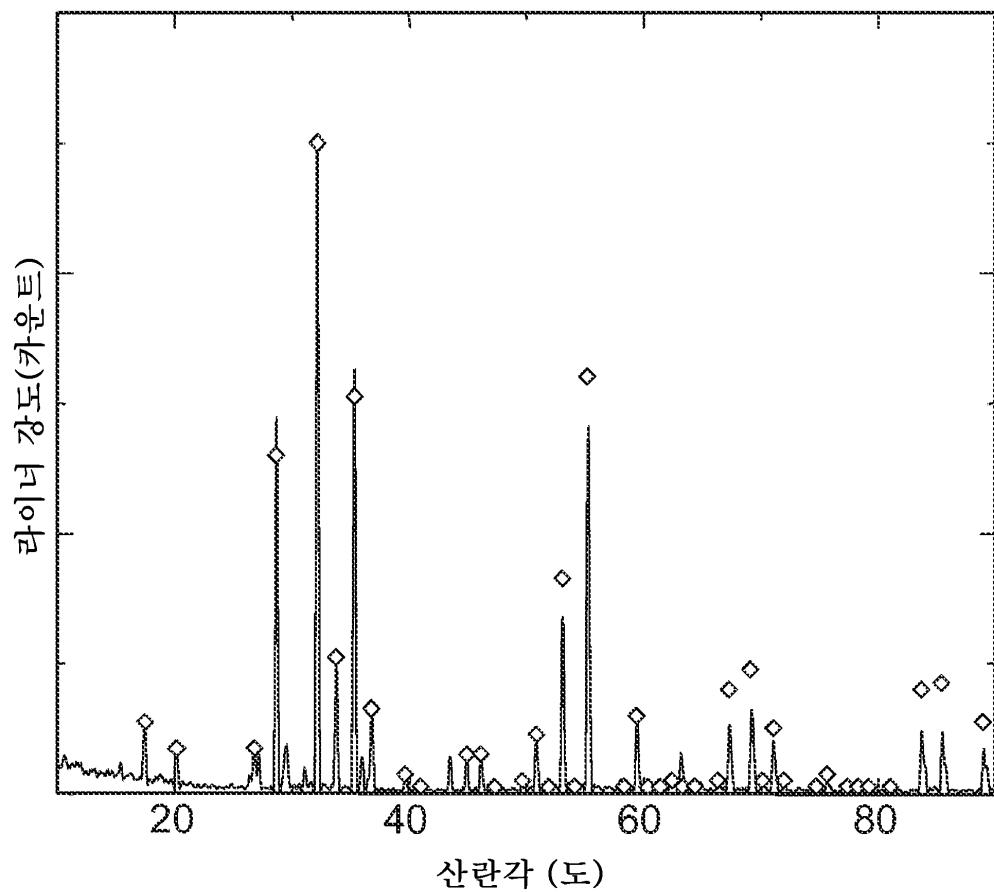
### 도면6a



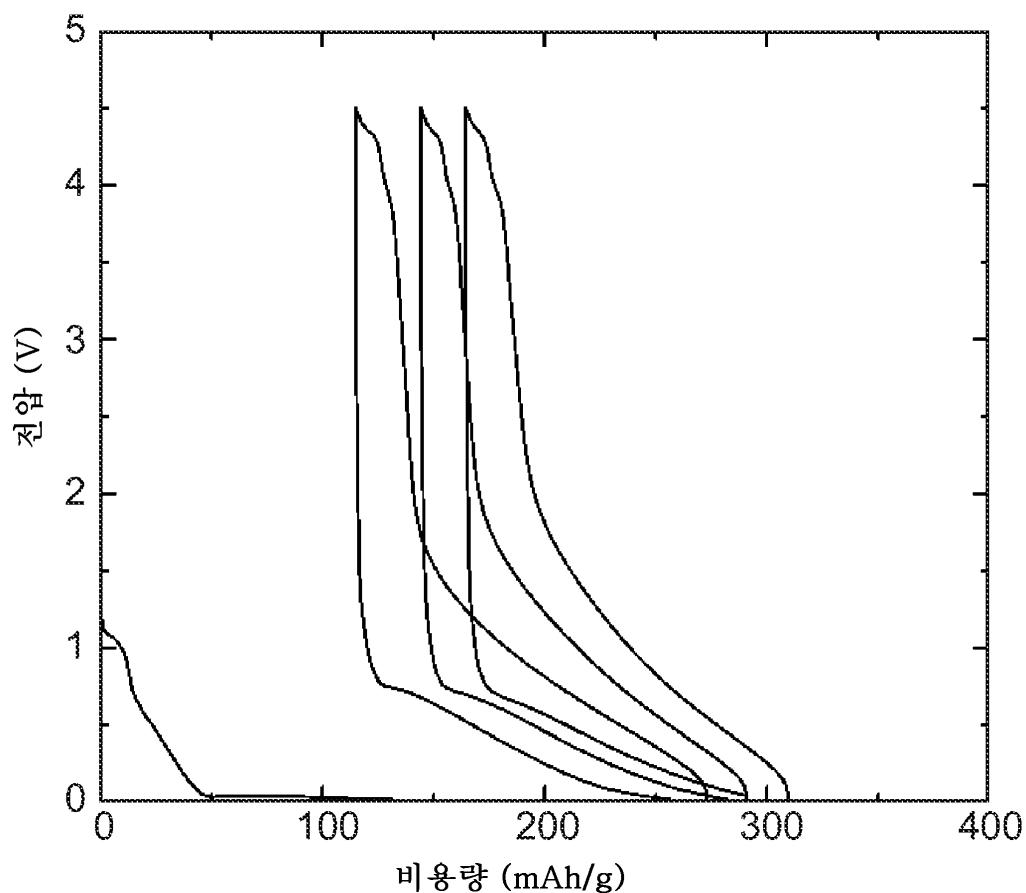
도면6b



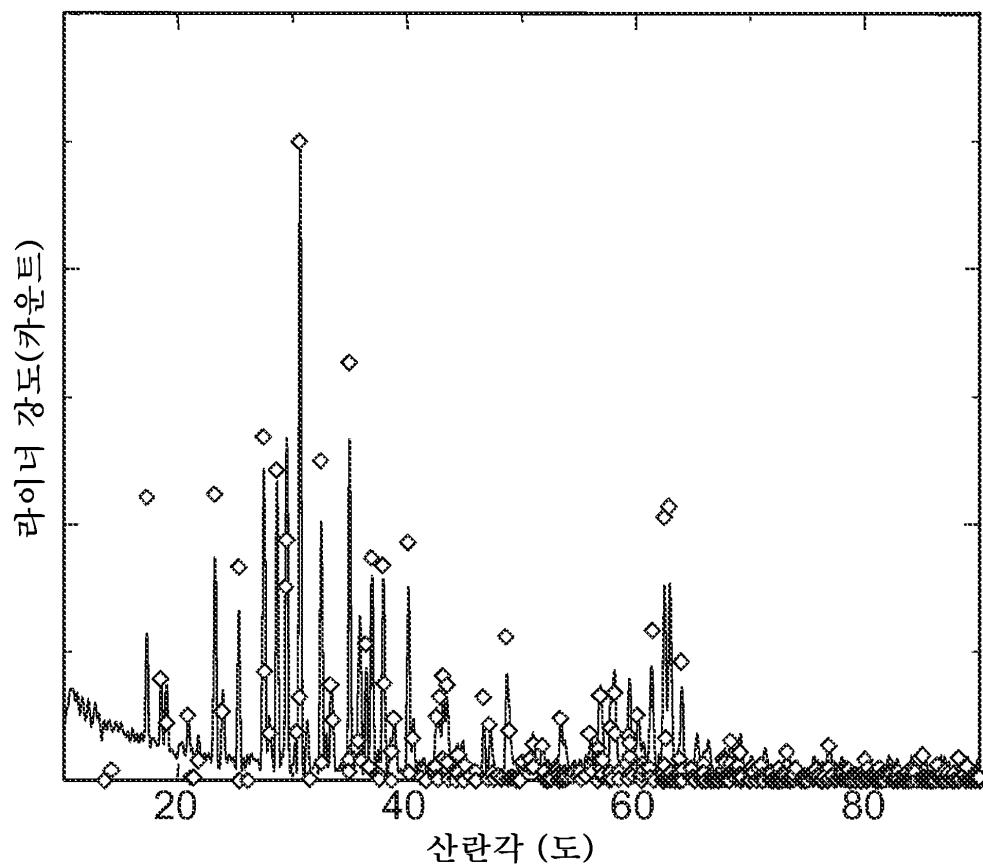
도면7a



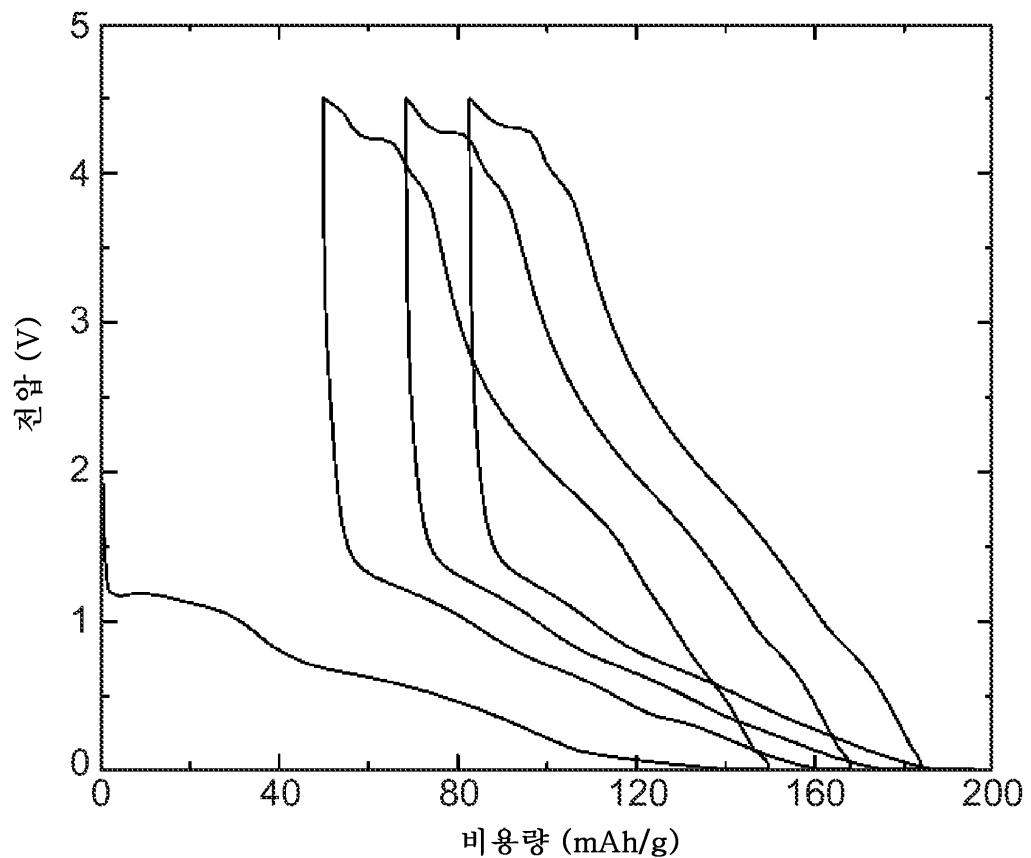
도면7b



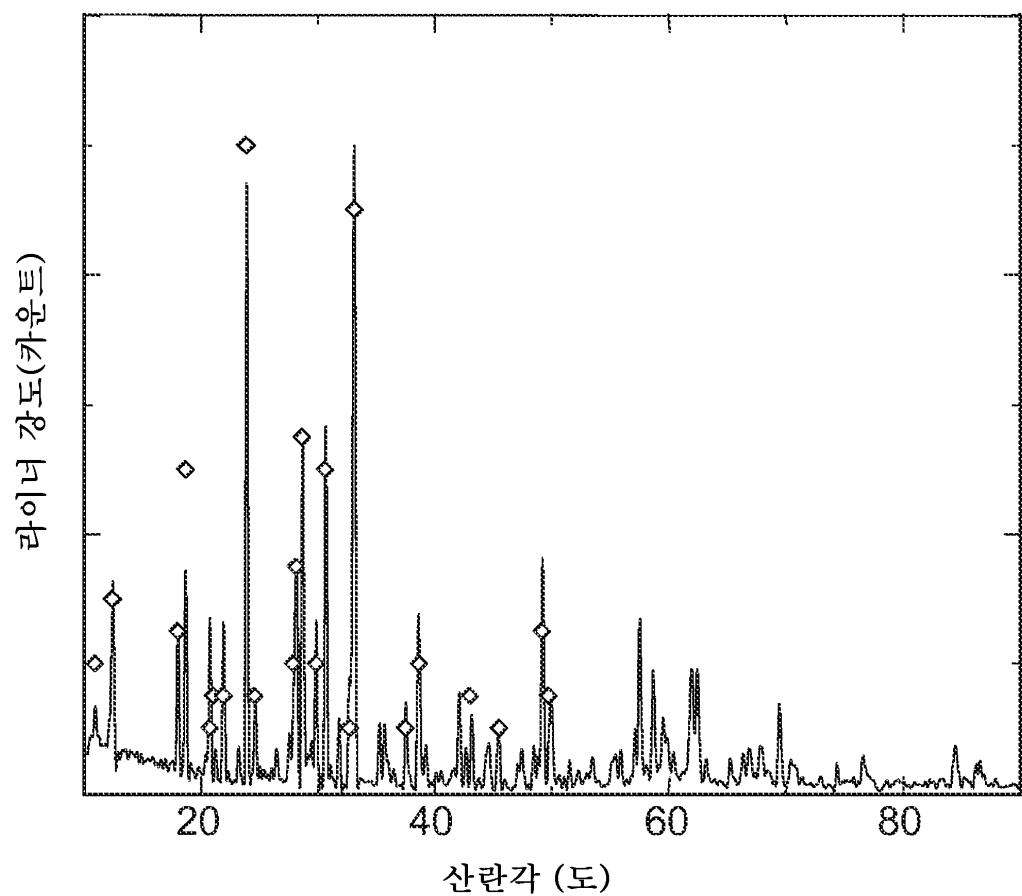
도면8a



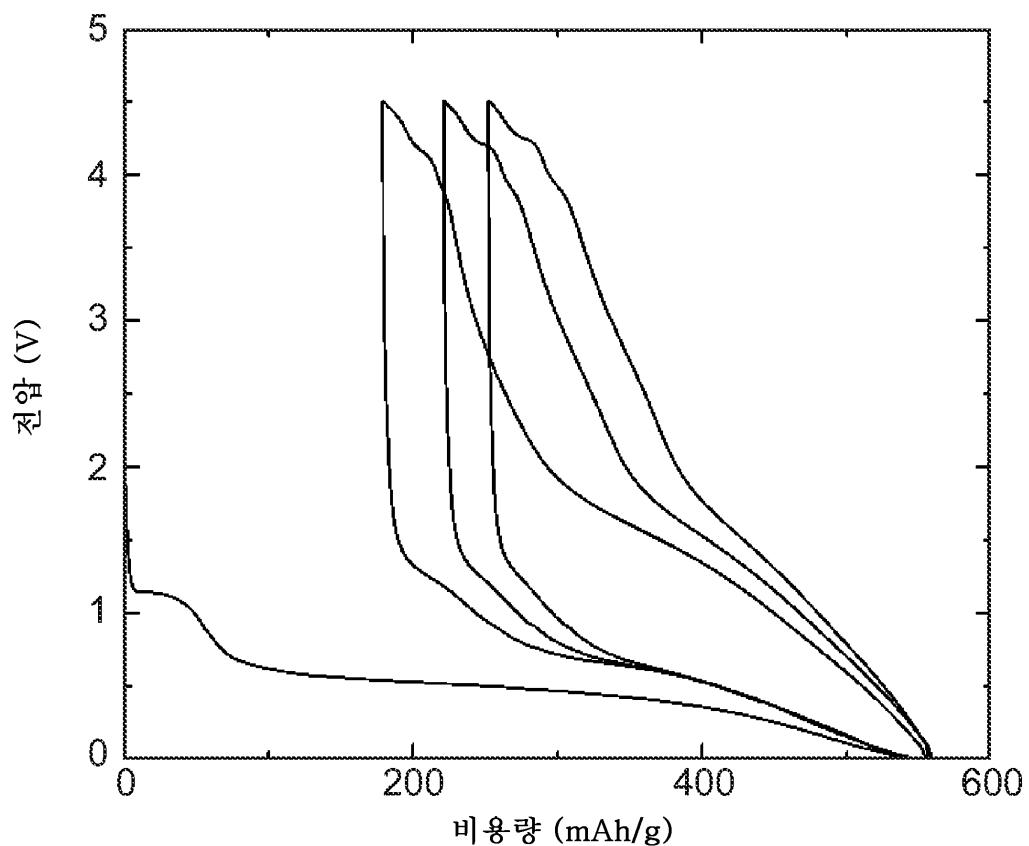
도면8b



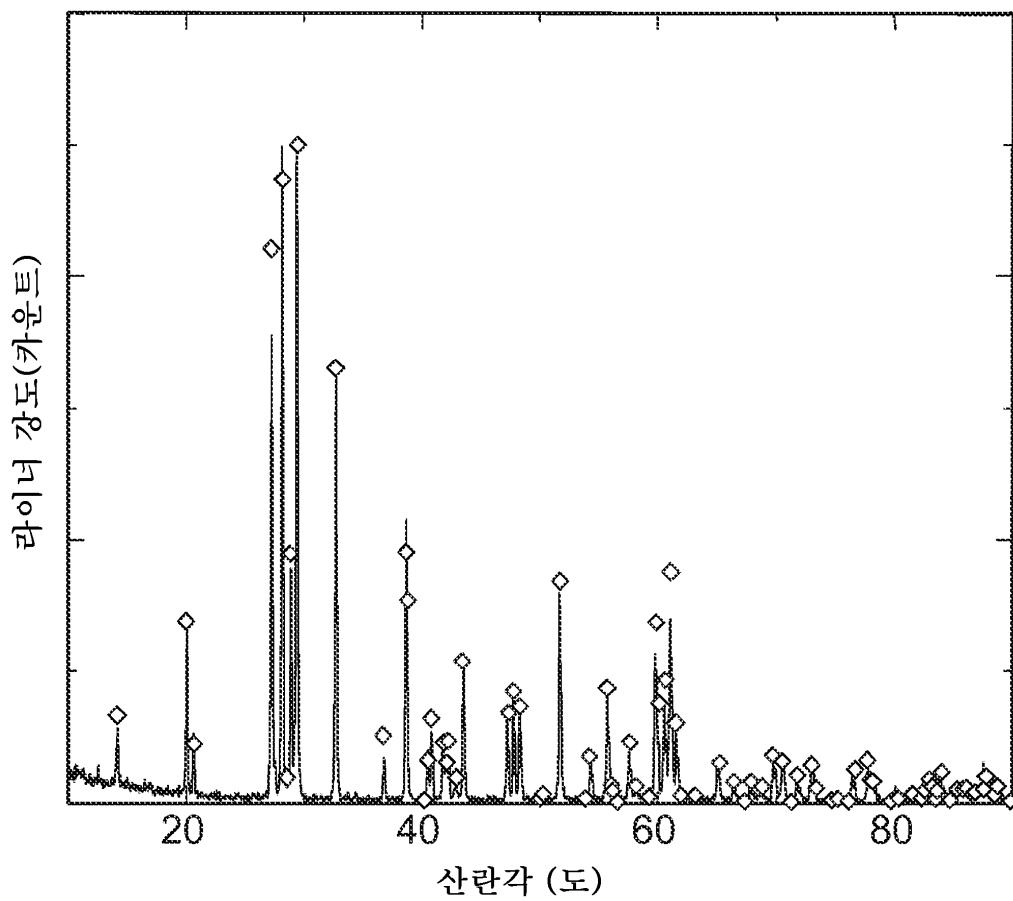
도면9a



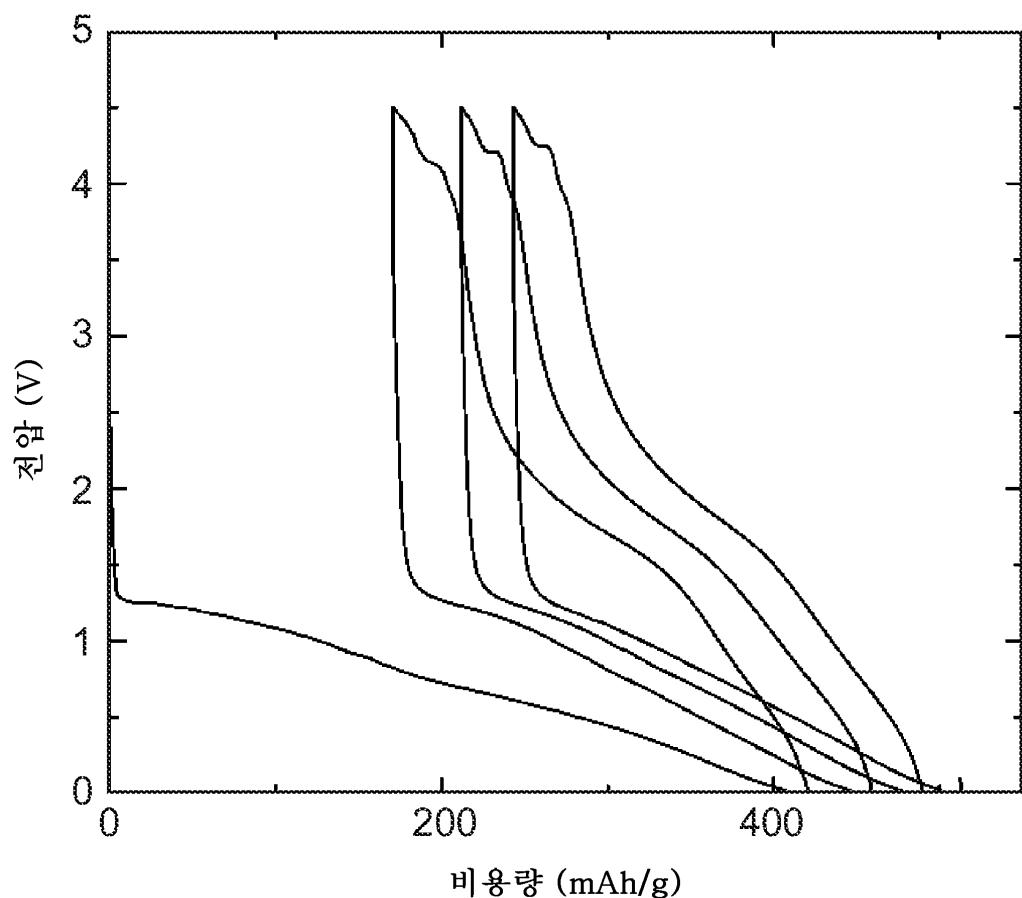
도면9b



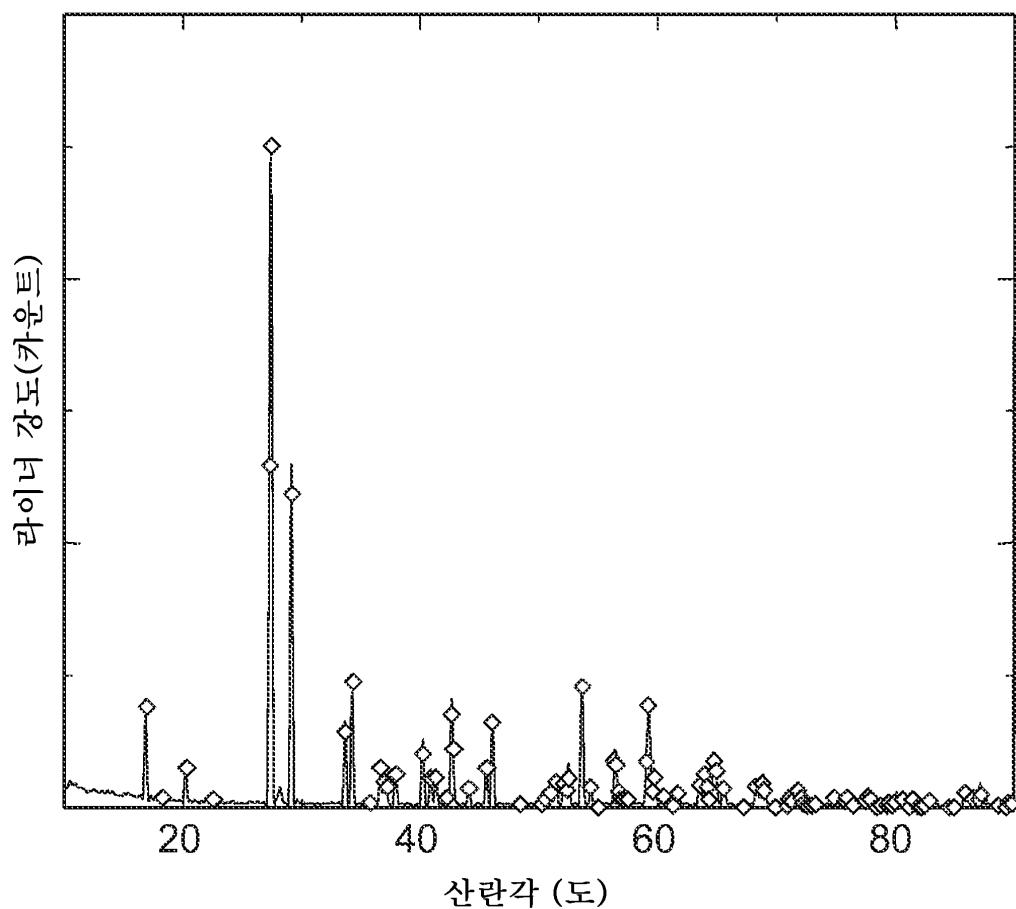
도면10a



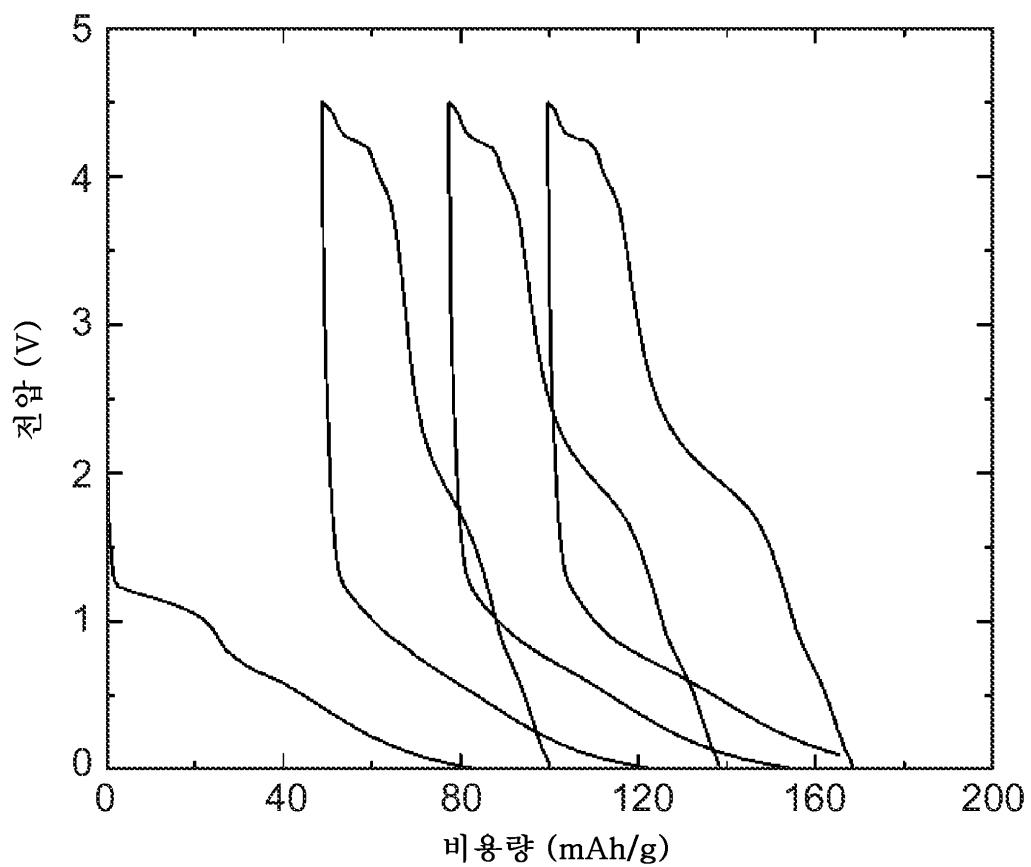
도면10b



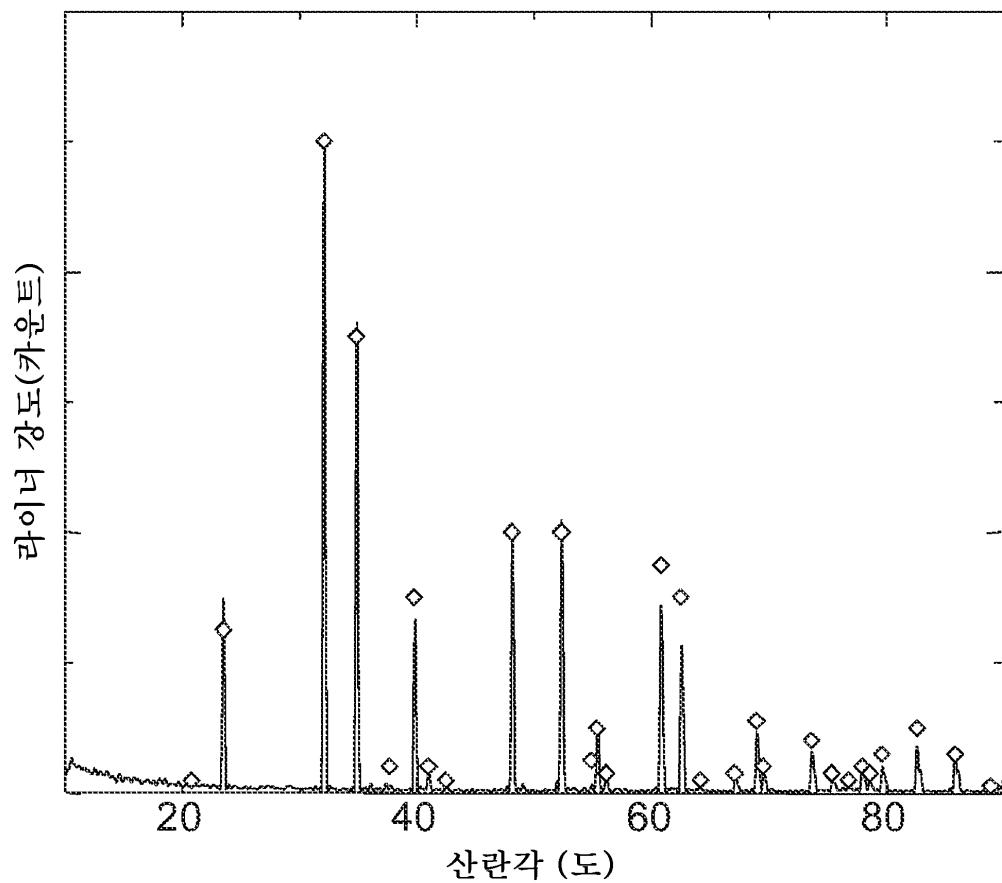
도면11a



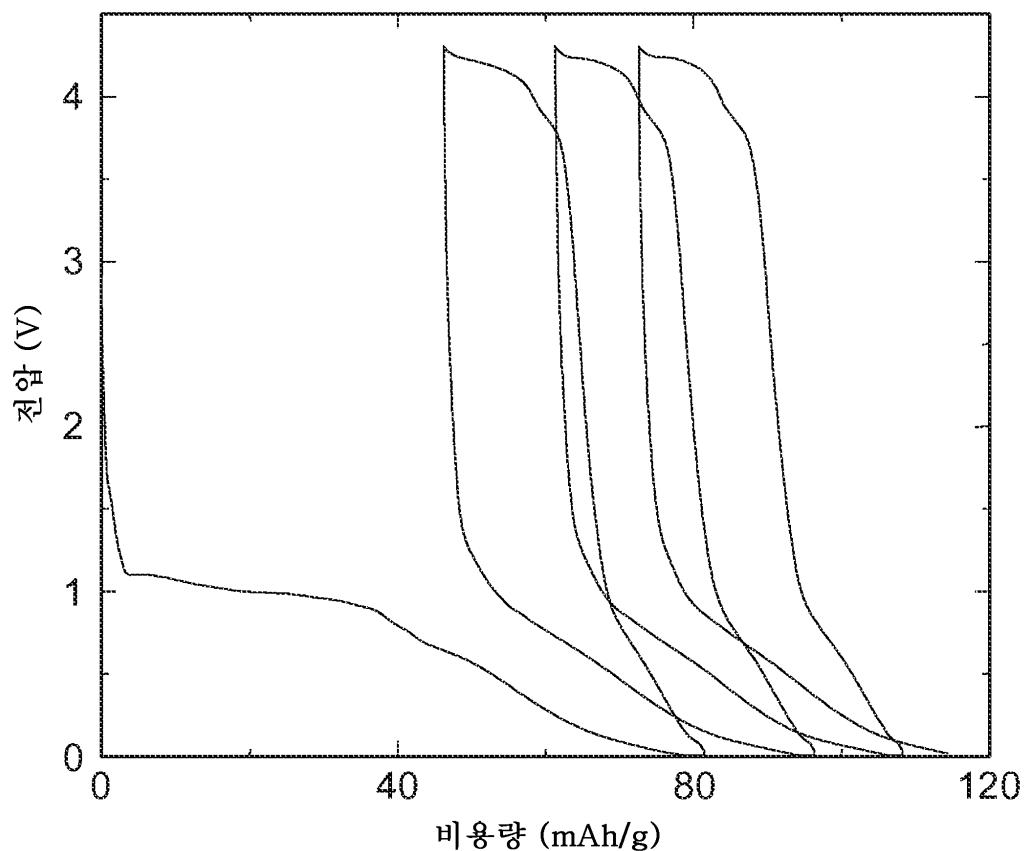
도면11b



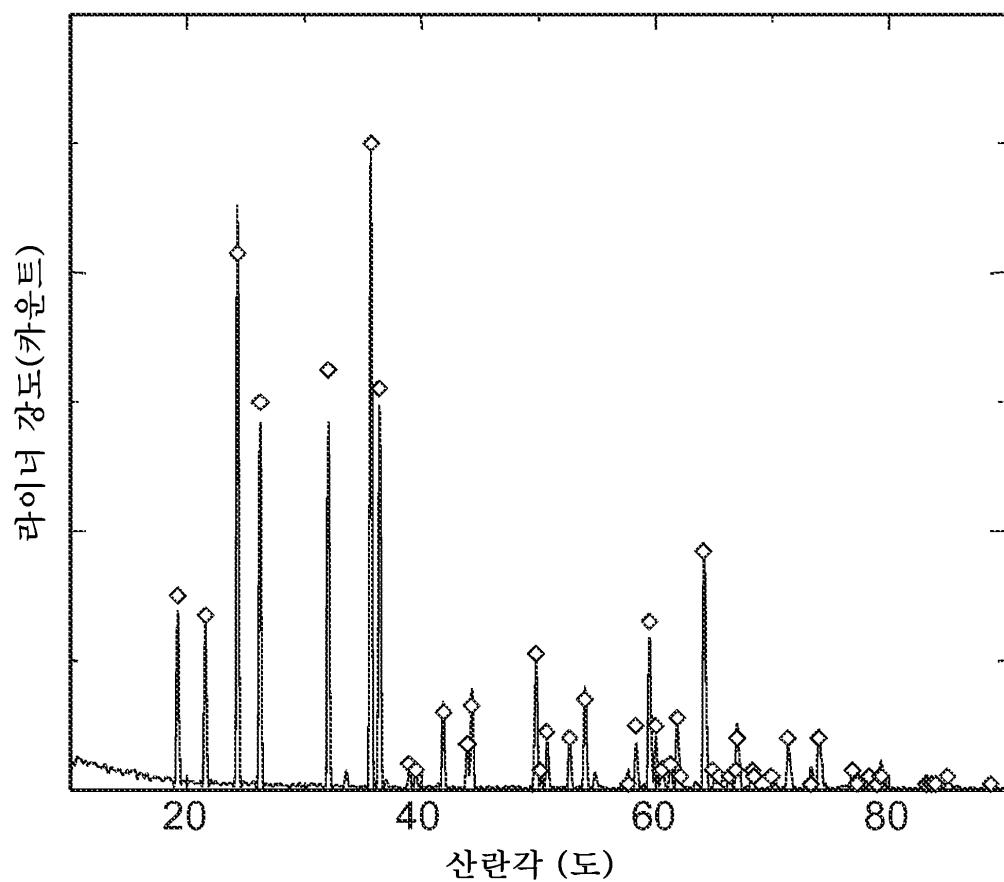
도면12a



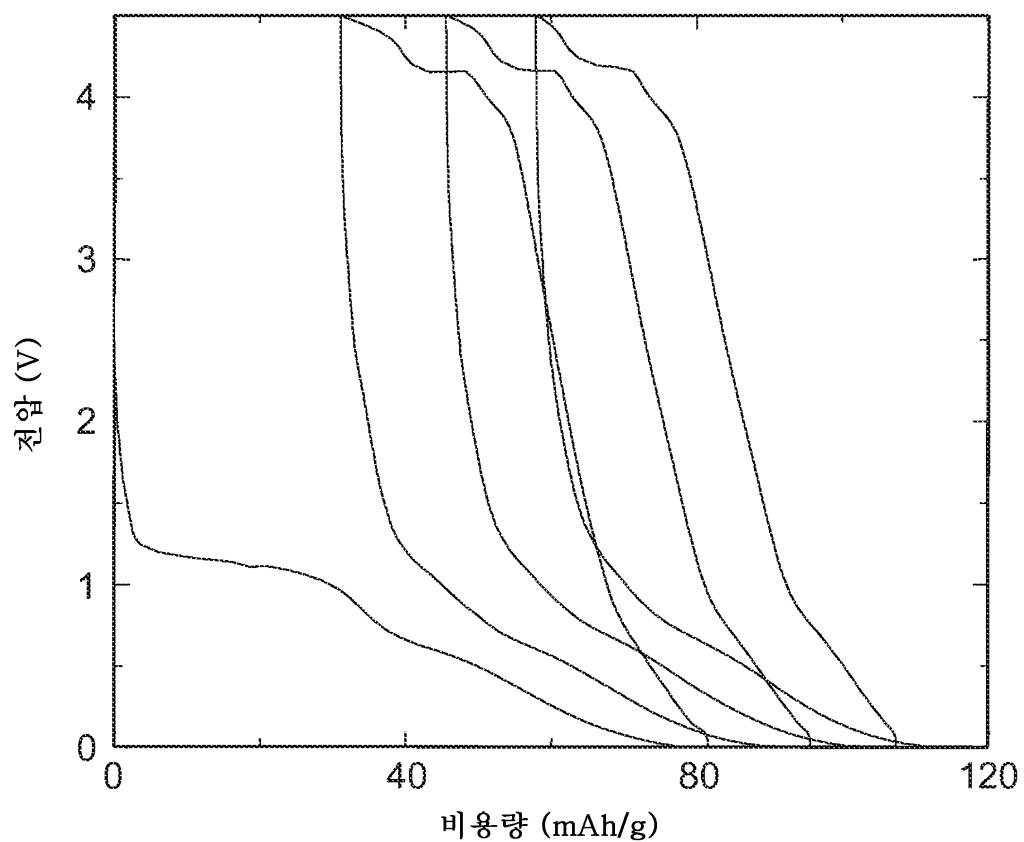
도면12b



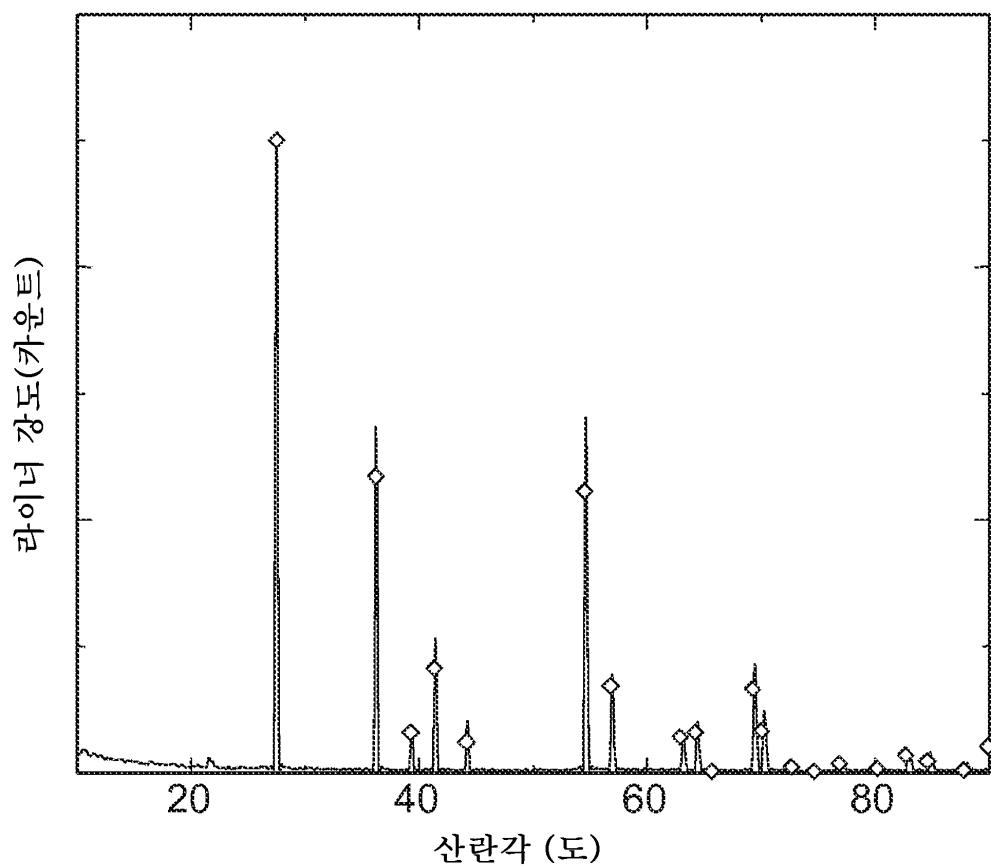
도면13a



도면13b



도면14a



도면14b

