



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월29일
(11) 등록번호 10-2307224
(24) 등록일자 2021년09월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) G02F 1/155 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
G02F 1/155 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7013072(분할)
(22) 출원일자(국제) 2015년05월20일
심사청구일자 2020년05월07일
(85) 번역문제출일자 2020년05월07일
(65) 공개번호 10-2020-0053633
(43) 공개일자 2020년05월18일
(62) 원출원 특허 10-2016-7034455
원출원일자(국제) 2015년05월20일
심사청구일자 2020년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/051482
(87) 국제공개번호 WO 2015/177544
국제공개일자 2015년11월26일
(30) 우선권주장
1409163.1 2014년05월22일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010129509 A
US20100264381 A1
W02008081839 A1
W02014057258 A1
- (73) 특허권자
파라디온 리미티드
영국 에스1 4디피 셰필드 217 포토벨로 더 이노베이션 센터
- (72) 발명자
세이어스 루쓰
영국 에스10 4디취 셰필드 사우쓰 요크셔 반클리프 로드 53
바커 제레미
영국 오엑스7 6이에이치 쿼핑 노튼 옥스포드셔 쉽톤-언더-위치우드 홈 팜 클로즈 10
힐 리차드
영국 오엑스14 3엔에이 옥스포드셔 애빙던 셔우드 애비뉴 65
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 도핑된 니켈레이트 화합물을 함유한 조성물

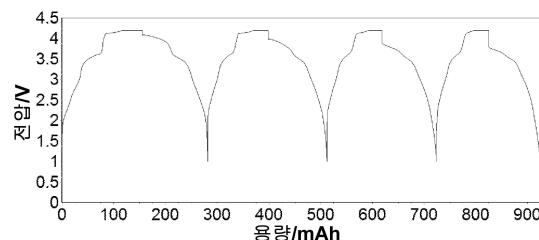
(57) 요약

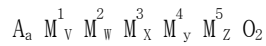
본 발명은 제 1 성분-유형, 및 제 2 성분-유형과 제 3 성분-유형로부터 선택된 하나 이상의 성분 유형을 포함하는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극에 관한 것으로,

상기 제 1 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 03 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,

(뒷면에 계속)

대표도





여기서,

A는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

M^2 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M^4 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M^5 은 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

여기서,

$$0.85 \leq a \leq 1;$$

$$0 < v < 0.5;$$

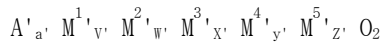
w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,

$$x \geq 0;$$

$$z \geq 0;$$

여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,

상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



여기서,

A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

M'^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

M'^2 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M'^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M'^4 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M'^5 은 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

여기서,

$$0.4 \leq a' < 1;$$

$$0 < v' < 0.5;$$

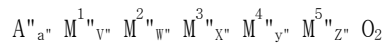
w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,

$$x' \geq 0, \text{ 바람직하게는 } x' > 0;$$

$$z' \geq 0;$$

여기서, a', v', w', x', y' 및 z'는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,

상기 제 3 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



여기서,

A''는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

M¹''은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

M²''는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M³''는 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M⁴''는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

M⁵''는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

여기서,

$$0.4 \leq a'' < 1,$$

$$0 < v'' < 0.5,$$

w'' 및 y'' 중 하나 이상은 0을 초과하고,

$$x'' \geq 0;$$

$$z'' \geq 0;$$

여기서, a'', v'', w'', x'', y'' 및 z''는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

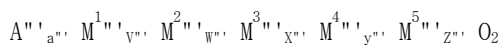
H01M 4/525 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

혼합상 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극으로서,
 상기 전극은 03 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 1 성분-유형을 포함하고,
 상기 전극은 제 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형으로부터 선택되는 하나 이상을 더 포함하며,
 상기 2 성분-유형은 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
 상기 제 3 성분-유형은 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하며,
 상기 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 다음의 가중 평균 화학식으로 표시되고,



여기서,

$A^{''}$ 는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

$M^{1''}$ 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

$M^{2''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

$M^{3''}$ 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

$M^{4''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

$M^{5''}$ 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

여기서,

$$0.4 \leq a^{''} < 1;$$

$$0 < v^{''} < 0.5;$$

$w^{''}$ 및 $y^{''}$ 중 하나 이상은 0을 초과하고;

$$x^{''} \geq 0;$$

$$z^{''} \geq 0;$$

여기서, $a^{''}$, $v^{''}$, $w^{''}$, $x^{''}$, $y^{''}$ 및 $z^{''}$ 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되는, 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합상 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은

i) 03 구조를 가진 하나 이상의 성분을 함유하는 불연속 영역, 및 P2 구조 및 P3 구조 중 하나 또는 양자 모두를 가진 성분의 불연속 영역을 포함하는 단일 화합물, 또는

ii) 03 구조를 가진 하나 이상의 화합물, 및 P2 구조 및/또는 P3 구조를 가진 하나 이상의 화합물을 포함하는 물리적 혼합물, 또는

iii) i)과 ii)의 혼합물

을 포함하는, 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합상 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에서, $x'' > 0$ 인, 전극.

청구항 4

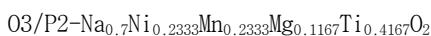
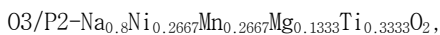
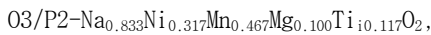
제 1 항에 있어서,

상기 혼합상 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에서, 상기 M^2 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 M^3 는 마그네슘, 칼슘, 구리, 아연 및 코발트로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 M^4 는 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 M^5 는 알루미늄, 철, 코발트, 몰리브데넘, 크롬, 바나듐, 스칸듐 및 이트륨으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는, 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 혼합상 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은,



로부터 선택된 가중 평균 화학식을 갖는, 전극.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전극을 응용 장치에서 사용하는, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 응용 장치는 에너지 저장 장치, 배터리, 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치, 일렉트로크로믹 장치 및 Na-이온 전지로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는, 응용 장치.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함한 새로운 전극, 배터리, 특히 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치와 같은 에너지 저장 장치에서 이들 전극 중 하나 이상의 사용방법, 및 특정의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 하나 이상의 전극을 포함하는 에너지 저장 장치에 관한 것이다. 본 발명은 더 나아가 새로운 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나트륨-이온 배터리는 현재 보통 사용되는 리튬-이온 배터리와 많은 점에서 유사하다. 이 둘은 모두 애노드(음극), 캐소드(양극) 및 전해질 재료를 포함하는 재사용가능한 이차 배터리이고, 에너지를 저장할 수 있고, 유사한 반응 메커니즘을 통해 충전 및 방전한다. 나트륨-이온 배터리(또는 리튬-이온 배터리)가 충전 중인 경우, Na^+ (또는 Li^+) 이온은 캐소드로부터 탈리되어 애노드 내로 삽입된다. 한편 충전 평형화 전자는 캐소드로부터 충전기를 포함하는 외부 회로를 통해 배터리의 애노드로 진행된다. 방전 중에는 동일한 프로세스가 반대 방향으로 발생된다.

[0003] 리튬-이온 배터리 기술은 최근에 많은 주목을 받고 있고, 오늘날 사용되는 대부분의 전자 장치를 위한 바람직한 휴대용 배터리를 제공하지만, 리튬은 조달하기가 저렴하지 않은 금속이고, 대규모의 용도로 사용하기에는 지나치게 고가인 것으로 생각된다. 이에 반해 나트륨-이온 배터리 기술은 여전히 비교적 미성숙 단계에 있지만 유리한 것으로 예상된다. 나트륨은 리튬보다 훨씬 더 풍부하고, 일부의 연구자들은 특히 배전망에 에너지를 저장하는 것과 같은 대규모의 용도로 미래에 에너지를 저장하기 위한 더 값싸고 더 내구성 있는 방식을 제공할 것으로 예측한다. 그럼에도 불구하고 나트륨-이온 배터리가 상업적으로 실현되기에 앞서 아직 해야 할 일이 많다.

[0004] 일반 화학식 A_xMO_2 (여기서, A는 하나 이상의 알칼리 금속 이온이고, M은 하나 이상의 금속 이온이고, 그 중 하나 이상은 다수의 산화 상태임, 예를 들면, 천이 금속)을 갖는 금속 산화물은 다수의 상이한 층상 구조로 결정화되는 것으로 알려져 있다. 이것은 C. Delmas 등("Structural Classification and Properties of the Layered Oxides", Physica 99B(1980) 81-85.)에 의해 상세히 설명되었다. 요약하면, 이 구조는 모두 $(\text{MO}_2)_n$ 시트를 형성하는 MO_6 능 공유 팔면체(edge sharing octahedra)로 구성된다. 이러한 시트는 적층식으로 적층되고, 알칼리 금속 원자에 의해 분리되고, 알칼리 금속의 정확한 위치는 이 금속 산화물의 전체 구조가 팔면체(octahedral; O), 사면체(tetrahedral; T) 또는 각주(prismatic; P)로 표현될 것인지를 여부를 결정한다. 육방정계 시트로 구성된 격자에는 관례적으로 A, B 및 C로 명명되는 산소 원자를 위한 3 개의 가능한 위치가 있다. 이것은 이들 시트가 O, T 및 P 환경에 이르도록 함께 충전(pack)되는 순서이다. 이 층에 대해 수직의 반복 단위로 알칼리 금속 층의 번호를 기재하기 위해 번호 2 또는 3이 사용되기도 한다. 예를 들면, 이 층들이 ABCABC의 순서로 충전되면, O3 구조가 얻어진다. 이것은 반복 단위의 3 개의 알칼리 금속 층으로 변환되고, 각각의 알칼리 금속은 팔면체 환경에 있게 된다. 이러한 재료는 팔면체 배향의 알칼리 금속 이온을 특징으로 하고, 이러한 구조의 전형적인 화합물은 A_xMO_2 ($x \leq 1$)이다. 사면체 배향인 알칼리 금속 이온의 ABAB 순서는 A_2MO_2 화합물에 의해 상징되는 T1 구조를 산출한다. ABBA 순서로 시트를 충전하면 P2 구조가 산출되고, 여기서 프리즘(prism)의 1/2은 MO_6

팔면체와 능(edge)을 공유하고, 다른 1/2은 면(face)을 공유하고, 전형적인 화합물은 $A_{0.7}MO_2$ 이다. 그리고 마지막으로, ABBCCA 순서로 충전하면 P3 구조의 유형이 산출되고, 여기서 모든 프리즘은 하나의 MO_6 팔면체와 1 개의 면을, 그리고 다음의 시트의 3 개의 MO_6 팔면체와 3 개의 능을 공유한다. $A_{0.5}MO_2$ 화합물은 P3 구조를 채택하는 것으로 밝혀졌다. A_xMO_2 재료 내에 존재하는 알칼리 금속의 양은 금속 산화물의 전체 구조에 직결되는 것에 주목해야 한다.

[0005] 더 나아가, Y. J. Shin 등은 "Solid State Ionics 132 (2000) 131-141"에서 층형 산화물 $Na_xNi_{x/2}Ti_{1-x/2}O_2$ (여기서, x 는 $0.6 \leq x \leq 1.0$)의 제조 및 구조적 특성을 보고하였다. 특히, 이들 연구자는 $0.72 < x \leq 1.0$ 인 경우에 능면체정(유형 O)이 관찰되고, $0.6 \leq x \leq 0.72$ 인 경우에 육방정 격자(유형 P)가 관찰되고, 1223 K(약 950 °C)에서 고체 상태 프로세스로 생성물이 제조되는 경우, 양 구조 유형 O 및 P가 혼합물로서 존재한다는 것을 개시한다.

[0006] 최근 10 년에 걸쳐 수많은 연구자들이 P2 구조 또는 O3 구조를 갖는 단일상의 금속 산화물의 전기화학적 특성을 연구해 왔다. 예를 들면, C. Delmas 등은 P2- Na_xCoO_2 의 상변태 및 전기화학적 거동을 보고하였다(예를 들면, J. Solid State Chem., 2004, 177, 2790-2802 and Inorg. Chem., 2009, 48, 9671-9683 참조). 더 나아가, Delmas 등은 층상의 O3 유형의 재료인 Na_xVO_2 , Na_xCrO_2 , Na_xMnO_2 및 Na_xFeO_2 가 충전 및 방전 시에 Na-이온을 호스팅(hosting)할 수 있고, 탁월한 비용량 성능을 가질 수 있음에도 불구하고 이들은 상당한 용량 페이딩(fading)을 겪는다고 보고하였다. Lu 및 Dahn, J.(Electrochem. Soc., 2001, 148, A710-715)는 P2-층상 산화물 ($Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$)이 나트륨 만전지에서 Na-이온을 가역적으로 교환할 수 있다는 것을 입증하였으나, 이들 산화물 화합물은 특히 C/100에서 2.3 - 4.5 V의 부족한 사이클링 성능을 보일 것으로 예상된다.

[0007] 더 최근에, Kim 등(Adv. Energy Mater., 2011, 1, 333-336)은 $Na_{1.0}Li_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ 와 같은 단일상 P2 리튬 치환형 화합물 내의 리튬의 존재는 사이클링 중에 구조적 안정성을 일부 개량한다고 보고하였으나, 이들 화합물의 가역 용량은 제한된 양(25%)의 레독스 활성의 2가 Ni에 기인되어 여전히 지나치게 낮다. 이 용량은 이론값인 180 mAhg^{-1} 에 더 근접시키기 위한 시도가 2014년 6월 10 부터 14일에 걸쳐 이탈리아의 코모(Como)에서 개최된 제 17차 국제회의에서 Kim 등에 의해 발표된 초록에서 보고되었고, $Na_{1-x}Li_xNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (Na/Li=1.0)을 사용하는 것이 관련된다. 이러한 연구의 과정 중에, Kim 등은 이러한 재료 내의 P2 및 O3 층상의 상의 중간성장물의 존재를 인지하였고, 이들은 이것이 결정 구조를 안정화함으로써 가역 용량을 개선한다고 가정하였다. $x=0.3$ 화합물의 경우에 최상의 용량 결과가 보고되었고, 또한 이것은 최고의 백분율의 P2를 가진 화합물과 대응한다. O3 적층된 $x=0$ 재료는 최저의 기능을 수행한다. 그리고 Y. Shirley Meng 및 D. H. Lee에 의한 또 다른 최근의 논문(Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 3304)에서 탁월한 사이클링 및 고율의 성능을 보이는 P2- $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 가 보고되었으나, 이들 결과는 재료가 4.22V 미만으로 충전된 경우에 달성된 것에 불과하고, 4.22V를 초과하는 경우에는 P2로부터 O2로의 상변태에 기인되어 사이클링 중에 충전 성능이 유지되지 않는다.

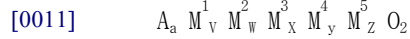
[0008] 결론적으로, 위에서 설명한 연구된 금속 산화물은 특히 광범위한 충전 전압의 전체에 걸쳐 낮은 비충전 용량 또는 빈약한 사이클링 안정성이라는 방해 요인이 있고, 그 결과 Na 이온 전지에서 이들 화합물의 상업적 적용은 제한된다.

[0009] 최근 연구자들은 사이클 시에 페이딩이 거의 없거나 전혀 없고, 동시에 탁월한 비용량 성능을 발휘할 수 있는 특별한 도핑된-니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 새로운 전극을 개발하고 있다. 더욱이, 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된-니켈레이트-함유 조성물은 전형적으로 이들의 P2로부터 O2로의 상변태를 유발할 수 있는 전압 조건 하에서 탁월한 성능을 달성하는 것이 발견되었고, 이것은 종래 기술에서 설명되는 전극에서 사용되는 화합물에 비해 상당히 개선된 것이다. 따라서, 본 발명은 충전 용량을 상당히 손실시킴이 없이 다수회 재충전될 수 있는 전극을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 유리하게도, 이들 전극은 배터리, 특히 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치에서 사용될 수 있다.

발명의 내용

[0010] 그러므로 본 발명은 제 1 성분-유형, 및 제 2 성분-유형과 제 3 성분-유형으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 유형을 포함하는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극을 제공하고, 상기 제 1 성분-유형은 다음의

일반 화학식의 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



[0012] 여기서,

[0013] A는 나트륨, 리튬 및 포타슘으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고;

[0014] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

[0015] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0016] M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0017] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0018] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0019] 여기서,

[0020] $0.85 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0.90 \leq a \leq 1$, 더 바람직하게는 $0.95 \leq a \leq 1$;

[0021] $0 < v < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v \leq 0.333$;

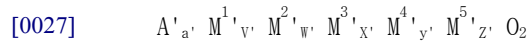
[0022] w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,

[0023] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$;

[0024] $z \geq 0$;

[0025] 여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,

[0026] 상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



[0028] 여기서,

[0029] A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

[0030] M'^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

[0031] M'^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0032] M'^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0033] M'^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0034] M'^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0035] 여기서,

[0036] $0.4 \leq a' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a' \leq 0.7$;

[0037] $0 < v' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v' \leq 0.333$;

[0038] w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,

[0039] $x' \geq 0$, 바람직하게는 $x' > 0$;

[0040] $z' \geq 0$;

[0041] 여기서, a', v', w', x', y' 및 z'는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,

- [0042] 상기 제 3 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0043] $A''_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$
- [0044] 여기서,
- [0045] A''는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0046] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0047] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0048] M^3 는 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0049] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0050] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0051] 여기서,
- [0052] $0.4 \leq a'' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a'' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a'' \leq 0.7$;
- [0053] $0 < v'' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v'' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v'' \leq 0.333$;
- [0054] w'' 및 y'' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0055] $x'' \geq 0$, 바람직하게는 $x'' > 0$;
- [0056] $z'' \geq 0$;
- [0057] 여기서, a'', v'', w'', x'', y'' 및 z''는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0058] 바람직하게 알칼리 금속 A 및/또는 A' 및/또는 A''는 나트륨 또는 이 나트륨이 주성분인 혼합된 알칼리 금속으로부터 선택된다.
- [0059] 바람직한 전극은 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하고, 이 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은,
- [0060] 다음의 일반 화학식의 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 1 성분-유형,
- [0061] $A_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$
- [0062] 여기서,
- [0063] A는 나트륨, 리튬 및 포타슘으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고;
- [0064] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0065] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0066] M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0067] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0068] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0069] 여기서,
- [0070] $0.95 \leq a \leq 1$;
- [0071] $0.3 \leq v \leq 0.333$;
- [0072] w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,

- [0073] $x > 0$;
- [0074] $z \geq 0$;
- [0075] 여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0076] 및
- [0077] 상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0078] $A'a' M^1_v' M^2_w' M^3_x' M^4_y' M^5_z' O_2$
- [0079] 여기서,
- [0080] A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0081] M^1 '은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0082] M^2 '는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0083] M^3 '은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0084] M^4 '는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0085] M^5 '는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0086] 여기서,
- [0087] $0.6 < a' < 0.85$;
- [0088] $0.25 < v' \leq 0.333$;
- [0089] w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0090] $x' > 0$;
- [0091] $z \geq 0$;
- [0092] 여기서, a', v', w', x', y' 및 z'는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0093] O3 구조를 가진 바람직한 제 1 성분은 다음을 포함한다.
- [0094] $Na_{1-\sigma}Ni_{(1-\sigma)/3}Mn_{1-\sigma}/3}Mg_{(1/6)-(1/6)\sigma}Ti_{(1/6)+(5/6)\sigma}O_2$, 여기서 $0 \leq \sigma \leq 0.15$, 바람직하게는 $0.001 \leq \sigma \leq 0.05$,
- [0095] $Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 및
- [0096] $NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2$.
- [0097] P2 구조를 가진 바람직한 제 2 성분은 다음을 포함한다.
- [0098] $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$,
- [0099] $Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$,
- [0100] $Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$,
- [0101] $Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$,
- [0102] $Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$,
- [0103] $Na_{0.67}Ni_{0.25}Mn_{0.667}Mg_{0.083}O_2$.
- [0104] P3 구조를 가진 바람직한 제 3 성분은 다음을 포함한다.

- [0105] $\text{Na}_{0.667}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.65}\text{Mg}_{0.0835}\text{Ti}_{0.0165}\text{O}_2$,
- [0106] $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.28}\text{Mn}_{0.6530}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.047}\text{O}_2$,
- [0107] $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.594}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.056}\text{O}_2$,
- [0108] $\text{Na}_{0.667}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.0835}\text{Ti}_{0.1165}\text{O}_2$.
- [0109] 금속 M^2 및 금속 M^4 는 +4의 산화 상태의 동일하거나 상이한 금속(들)일 수 있다. 더욱이 M^2 및 M^4 는 서로 교환 가능하다. $\text{M}^2 = \text{M}^4$ 인 경우, O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 1 성분-유형은 다음과 같이 같이 쓸 수 있고.
- [0110] $\text{A}_a \text{M}_V^1 \text{M}_W^2 \text{M}_X^3 \text{M}_Y^4 \text{M}_Z^5 \text{O}_2$,
- [0111] 또는
- [0112] $\text{A}_a \text{M}_V^1 \text{M}_{W+Y}^2 \text{M}_X^3 \text{M}_Z^5 \text{O}_2$,
- [0113] 또는
- [0114] $\text{A}_a \text{M}_V^1 \text{M}_X^3 \text{M}_{Y+W}^4 \text{M}_Z^5 \text{O}_2$,
- [0115] 이러한 형태의 모드 식은 균등한 것으로 간주된다.
- [0116] P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 2 성분-유형의 $\text{M}^{2'}$ 및 $\text{M}^{4'}$ 의 경우, 및 또한 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 3 성분-유형의 $\text{M}^{2''}$ 및 $\text{M}^{4''}$ 의 경우에도 마찬가지이다.
- [0117] 바람직하게는 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물의 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 내의 성분들 중 적어도 하나는 선택된 알칼리 금속으로서 나트륨만을 포함한다.
- [0118] 또한 본 발명의 더 바람직한 전극에서, 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에서 M^2 , $\text{M}^{2'}$ 및 $\text{M}^{2''}$ 는 각각 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고, M^3 , $\text{M}^{3'}$ 및 $\text{M}^{3''}$ 는 각각 마그네슘, 칼슘, 구리, 아연 및 코발트로부터 선택된 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고, M^4 , $\text{M}^{4'}$ 및 $\text{M}^{4''}$ 는 각각 망가니즈, 타이타늄 및 지르코늄으로부터 선택된 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고, M^5 , $\text{M}^{5'}$ 및 $\text{M}^{5''}$ 는 알루미늄, 철, 코발트, 몰리브데넘, 크롬, 바나듐, 스칸듐 및 이트륨으로부터 선택된 +3의 산화상태인 하나 이상의 금속을 포함한다.
- [0119] 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물 내에서 제 1 성분-유형(O3) : 제 2 성분-유형(P2) : 제 3 성분-유형(P3) 사이의 일련의 가능한 비가 존재하고, 이것은 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형의 선택에 따라 변화된다. 실제로, 선택된 비는 요구되는 탁월한 비용량 및 사이클 성능을 제공하기 위해 실험에 의해 발견된 것이다. 적절한 비의 예는 다음을 포함한다.
- [0120] 1(O3):1(P2):0(P3),
- [0121] 1(O3):3(P2):0(P3),
- [0122] 3(O1):3(P2):0(P3),
- [0123] 1(O3):1(P2):1(P3).
- [0124] 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 제 1 성분-유형을 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 이상의 성분 유형과 혼합함으로써 제조될 수 있고, 상기 제 1 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0125] $\text{A}_a \text{M}_V^1 \text{M}_W^2 \text{M}_X^3 \text{M}_Y^4 \text{M}_Z^5 \text{O}_2$

- [0126] 여기서,
- [0127] A는 나트륨, 리튬 및 포타슘으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고;
- [0128] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0129] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0130] M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0131] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0132] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0133] 여기서,
- [0134] $0.85 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0.90 \leq a \leq 1$, 더 바람직하게는 $0.95 < a \leq 1$;
- [0135] $0 < v < 0.5$, 더 바람직하게는 $0 < v \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v \leq 0.333$;
- [0136] w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0137] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$;
- [0138] $z \geq 0$;
- [0139] 여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0140] 상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0141] $A'_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$
- [0142] 여기서,
- [0143] A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0144] M^1 '은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0145] M^2 '은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0146] M^3 '은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0147] M^4 '는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0148] M^5 '는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0149] 여기서,
- [0150] $0.4 \leq a' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a' \leq 0.7$;
- [0151] $0 < v' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v' \leq 0.333$;
- [0152] w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0153] $x' \geq 0$, 바람직하게는 $x' > 0$;
- [0154] $z' \geq 0$;
- [0155] 여기서, a', v', w', x', y' 및 z'는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0156] 상기 제 3 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0157] $A''_a M^1_v M^2_w M^3_x M^4_y M^5_z O_2$

- [0158] 여기서,
- [0159] A"는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0160] M¹"은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0161] M²"는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0162] M³"는 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0163] M⁴"는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0164] M⁵"는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0165] 여기서,
- [0166] $0.4 \leq a'' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a'' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a'' \leq 0.7$;
- [0167] $0 < v'' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v'' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v'' \leq 0.333$;
- [0168] w" 및 y" 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0169] $x'' \geq 0$, 바람직하게는 $x'' > 0$;
- [0170] $z'' \geq 0$;
- [0171] 여기서, a", v", w", x", y" 및 z"는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0172] 위의 방법은 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형을 구성하는 별개의 성분(이 경우 별개의 화합물)의 물리적 혼합물을 포함하는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 생성한다. 이 별개의 화합물은 임의의 편리한 방법, 예를 들면, 500-1200 °C에서 고체 상태 방법을 이용하여 제조된다. 또한 적절한 방법은 PCT/GB2013/051821, PCT/GB2013/051822, PCT/2013/051808, PCT/GB2013/051824, 및 PCT/GB2013/052620에 설명되어 있다.
- [0173] 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형의 성분은 공지된 임의의 방법으로 혼합될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 혼합은 막자사발, 미분쇄기 또는 믹서 밀(mill)을 이용하여 고체 상태 혼합법에 의해 수행될 수 있다. 분산제(예를 들면, 아세톤과 같은 저비점의 재료)를 사용하면 혼합 프로세스를 도와주기 위해 유용하다는 것이 밝혀졌으나, 이 분산제는 합성 전에, 즉 가열 단계 전에 적어도 실질적으로 제거되어야 한다. 제 1 성분-유형의 성분과 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 또는 양자 모두의 성분이 친밀하게 혼합되도록 보장하는 것이 특히 유리하다. 전극 슬러리를 제조하기 위한 프로세스 중에 제 1 성분-유형의 성분과 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 또는 양자 모두의 성분을 혼합시키는 것도 가능하다.
- [0174] 대안적 방법에서, 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은, 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형의 성분이 존재하는 단일 화합물을 산출하기 위해, 제 1 성분-유형의 성분의 전구물질 재료를 2 성분-유형의 제 2 성분 및 제 3 성분-유형의 제 3 성분 중 하나 또는 양자 모두와 반응시킴으로써 직접 합성된다. 이러한 단일 화합물은 위에서 정의된 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 1 성분-유형, 및 위에서 정의된 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 2 성분-유형과 위에서 정의된 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 3 성분-유형 중 하나 또는 양자 모두를 포함하는 자신의 구조 내에 불연속 영역을 포함할 수 있다. 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 이상은 원하는 조성을 위해 요구되는 나머지의 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형용의 전구물질 재료와 혼합되기 전에 사전-제조될 수도 있다.
- [0175] 따라서, 제 2 양태에서, 본 발명은
- [0176] 제 1 성분-유형 및/또는 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 제조하기 위한 전구물질 재료; 및
- [0177] 제 2 성분-유형 및/또는 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 제조하기 위한 전구물질 재료 및 제 3 성분-유형 및/또는 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 제조하기 위한 전구물질 재료로부터 선택된 하나 이상의 성분-유형;

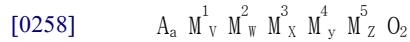
- [0178] 을 화학적 및/또는 물리적으로 혼합하는 단계를 포함하는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 제조하기 위한 프로세스를 제공하고, 상기 제 1 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0179] $A_a M_v^1 M_w^2 M_x^3 M_y^4 M_z^5 O_2$
- [0180] 여기서,
- [0181] A는 나트륨, 리튬 및 포타슘으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고;
- [0182] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0183] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0184] M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0185] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0186] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0187] 여기서,
- [0188] $0.85 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0.90 \leq a \leq 1$, 더 바람직하게는 $0.95 < a \leq 1$;
- [0189] $0 < v < 0.5$, 더 바람직하게는 $0 < v \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v \leq 0.333$;
- [0190] w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0191] $x \geq 0$, 바람직하게는 $x > 0$;
- [0192] $z \geq 0$;
- [0193] 여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0194] 상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0195] $A'_a M'^1_v M'^2_w M'^3_x M'^4_y M'^5_z O_2$
- [0196] 여기서,
- [0197] A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0198] M'^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0199] M'^2 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0200] M'^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0201] M'^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0202] M'^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0203] 여기서,
- [0204] $0.4 \leq a' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a' \leq 0.7$;
- [0205] $0 < v' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v' \leq 0.333$;
- [0206] w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0207] $x' \geq 0$, 바람직하게는 $x' > 0$;
- [0208] $z' \geq 0$;

- [0209] 여기서, a' , v' , w' , x' , y' 및 z' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0210] 상기 제 3 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0211] $A''_a M^1_{v''} M^2_{w''} M^3_{x''} M^4_{y''} M^5_{z''} O_2$
- [0212] 여기서,
- [0213] A'' 는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0214] $M^1_{v''}$ 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0215] $M^2_{w''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0216] $M^3_{x''}$ 는 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0217] $M^4_{y''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0218] $M^5_{z''}$ 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0219] 여기서 $0.4 \leq a'' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a'' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a'' \leq 0.7$;
- [0220] $0 < v'' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v'' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v'' \leq 0.333$;
- [0221] w'' 및 y'' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0222] $x'' \geq 0$, 바람직하게는 $x'' > 0$;
- [0223] $z'' \geq 0$;
- [0224] 여기서, a'' , v'' , w'' , x'' , y'' 및 z'' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0225] 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형 중 하나 이상과 함께 제 1 성분-유형의 가중 평균을 사용하는 화학식으로 편리하게 설명된다. 예를 들면, $03-Na_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2$ 와 같은 03 화합물을 포함하는 제 1 성분-유형 및 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.300}Mn_{0.600}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 와 같은 P2 화합물을 포함하는 2 성분-유형을 가진 도핑된 니켈레이트-함유 조성물(여기서, 03:P2는 1:1임)은 다음과 같은 가중 평균 화학식으로 설명될 수 있다. $Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$.
- [0226] 도핑된 니켈레이트-함유 조성물이 화학적 혼합에 의해 제조되는 경우, 제 1 성분-유형, 2 성분-유형 및 제 3 성분-유형의 각각의 성분의 정확한 구조는 실제로 03, P2 및 P3 상을 위해 열역학적으로 가장 안정한 구조가 어느 것인지에 의해 결정될 가능성이 있고, 이것은 사용된 전구물질의 비에 기초한다는 것은 주목할 가치가 있다. 따라서, 위의 실시예에서, 03 상 및 P2 상은 각각 $Na_{1-\epsilon}Ni_{0.33 \pm \epsilon}Mn_{0.33 \pm \epsilon}Mg_{0.167 \pm \epsilon}Ti_{0.167 \pm \epsilon}O_2$ 및 $Na_{0.67 \pm \epsilon}Ni_{0.300 \pm \epsilon}Mn_{0.600 \pm \epsilon}Mg_{0.033 \pm \epsilon}Ti_{0.067 \pm \epsilon}O_2$ 로 표현될 수 있고, 여기서 ϵ 는 미지의 양을 말한다.
- [0227] 제 3 양태에서, 본 발명은 03 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 1 성분-유형, 및 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 2 성분-유형과 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하는 제 3 성분-유형으로부터 선택되는 하나 이상의 성분 유형을 포함하고, 다음의 일반 화학식으로 표현되는 가중 평균 화학식을 가진 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극을 제공하고,
- [0228] $A'''_a M^1_{v'''} M^2_{w'''} M^3_{x'''} M^4_{y'''} M^5_{z'''} O_2$
- [0229] 여기서,
- [0230] A''' 는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0231] $M^1_{v'''}$ 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0232] $M^2_{w'''}$ 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

- [0233] $M^{3''}$ 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0234] $M^{4''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0235] $M^{5''}$ 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0236] 여기서,
- [0237] $0.4 \leq a'' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a'' \leq 0.95$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a'' \leq 0.9$, 그리고 이상적으로는 $0.7 \leq a'' \leq 0.9$;
- [0238] $0 < v'' < 0.5$, 더 바람직하게는 $0 < v'' \leq 0.45$, 이상적으로는 $0 < v'' \leq 0.333$, 그리고 대안적으로는 $0 \leq v'' \leq 0.333$;
- [0239] w'' 및 y'' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0240] $x'' \geq 0$, 바람직하게는 $x'' > 0$;
- [0241] $z'' \geq 0$;
- [0242] 여기서, a'' , v'' , w'' , x'' , y'' 및 z'' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0243] A'' 는 A, A' 및 A'' 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하고, $M^{1''}$ 은 M^1 , $M^{1'}$ 및 $M^{1''}$ 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하고, $M^{2''}$ 는 M^2 , $M^{2'}$ 및 $M^{2''}$ 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하고, $M^{3''}$ 는 M^3 , $M^{3'}$ 및 $M^{3''}$ 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하고, $M^{4''}$ 는 M^4 , $M^{4'}$ 및 $M^{4''}$ 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하고; 그리고 $M^{5''}$ 는 M^5 , $M^{5'}$ 및 $M^{5''}$ 에 대해 위에서 정의된 것과 동일하다.
- [0244] 본 발명의 전극에서 사용되는 바람직한 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 다음의 가중 평균 화학식으로 설명된다.
- [0245] $03/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$,
- [0246] $03/P2-Na_{0.750}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$,
- [0247] $03/P2-Na_{0.85}Ni_{0.4}Mn_{0.5}Mg_{0.025}Ti_{0.075}O_2$,
- [0248] $03/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$,
- [0249] $03/P2-Na_{0.8}Ni_{0.2667}Mn_{0.2667}Mg_{0.1333}Ti_{0.3333}O_2$,
- [0250] $03/P2-Na_{0.75}Ni_{0.25}Mn_{0.25}Mg_{0.125}Ti_{0.375}O_2$, 및
- [0251] $03/P2-Na_{0.7}Ni_{0.2333}Mn_{0.2333}Mg_{0.1167}Ti_{0.4167}O_2$.
- [0252] 본 발명의 전극은, 예를 들면, 배터리, 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치와 같은 에너지 저장 장치에서 광범위하게 사용될 수 있는 나트륨 이온 전지 및/또는 리튬 이온 전지 및/또는 포타슘 이온 전지를 포함하는 많은 상이한 용도에서 사용하기에 적합하다. 바람직하게 본 발명의 전극은 대전극(counter electrode) 및 하나 이상의 전해질 재료와 관련하여 사용될 수 있다. 전해질 재료는 임의의 종래의 재료 또는 공지된 재료일 수 있고, 수성 전해질(들) 또는 비수성 전해질(들)을 포함할 수 있다.
- [0253] 본 발명의 전극은 캐소드 전극인 것이 유리하다.
- [0254] 제 4 양태에서, 본 발명은 배터리, 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치와 같은 에너지 저장 장치에서, 위에서 설명한 바와 같은, 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극의 용도를 제공한다.
- [0255] 제 5 양태에서, 본 발명은, 위에서 설명한 바와 같은, 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 포함하는 전극을 포함하는 배터리, 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치와 같은 에너지 저장 장치를 제공한다.
- [0256] 제 6 양태에서, 본 발명은 제 1 성분-유형, 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형으로부터 선택되는 하나 이상의 성

본 유형을 포함하는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 제공하고,

[0257] 상기 제 1 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 O3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



[0259] 여기서,

[0260] A는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

[0261] M^1 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

[0262] M^2 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0263] M^3 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0264] M^4 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0265] M^5 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0266] 여기서,

[0267] $0.85 \leq a \leq 1$, 바람직하게는 $0.90 \leq a \leq 1$, 더 바람직하게는 $0.95 \leq a \leq 1$;

[0268] $0 < v < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v \leq 0.333$;

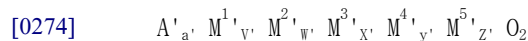
[0269] w 및 y 중 하나 이상은 0을 초과하고,

[0270] $x \geq 0$;

[0271] $z \geq 0$;

[0272] 여기서, a, v, w, x, y 및 z는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,

[0273] 상기 2 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P2 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,



[0275] 여기서,

[0276] A'는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,

[0277] M^1' 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,

[0278] M^2' 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0279] M^3' 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0280] M^4' 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0281] M^5' 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,

[0282] 여기서,

[0283] $0.4 \leq a' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a' \leq 0.7$;

[0284] $0 < v' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v' \leq 0.333$;

[0285] w' 및 y' 중 하나 이상은 0을 초과하고,

[0286] $x' \geq 0$, 바람직하게는 $x' > 0$;

[0287] $z' \geq 0$;

- [0288] 여기서, a' , v' , w' , x' , y' 및 z' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택되고,
- [0289] 상기 제 3 성분-유형은 다음의 일반 화학식의 P3 구조를 가진 하나 이상의 성분을 포함하고,
- [0290] $A''_a M^1_{v''} M^2_{w''} M^3_{x''} M^4_{y''} M^5_{z''} O_2$
- [0291] 여기서,
- [0292] A'' 는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0293] $M^1_{''}$ 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0294] $M^2_{''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0295] $M^3_{''}$ 는 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0296] $M^4_{''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0297] $M^5_{''}$ 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0298] 여기서,
- [0299] $0.4 \leq a'' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a'' < 0.85$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a'' \leq 0.7$;
- [0300] $0 < v'' < 0.5$, 바람직하게는 $0 < v'' \leq 0.45$, 그리고 이상적으로는 $0 < v'' \leq 0.333$;
- [0301] w'' 및 y'' 중 하나 이상은 0을 초과하고,
- [0302] $x'' \geq 0$;
- [0303] $z'' \geq 0$;
- [0304] 여기서, a'' , v'' , w'' , x'' , y'' 및 z'' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0305] 본 발명의 바람직한 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에서, x , x' 및 x'' 중 적어도 하나는 0을 초과한다.
- [0306] 본 발명의 제 6 양태에 따른 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 다음의 가중 평균 화학식으로 표현될 수 있고,
- [0307] $A'''_a M^1_{v'''} M^2_{w'''} M^3_{x'''} M^4_{y'''} M^5_{z'''} O_2$
- [0308] 여기서,
- [0309] A''' 는 나트륨, 리튬 및 포타슘로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속을 포함하고,
- [0310] $M^1_{'''}$ 은 +2의 산화 상태인 니켈이고,
- [0311] $M^2_{'''}$ 은 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0312] $M^3_{'''}$ 은 +2의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0313] $M^4_{'''}$ 는 +4의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0314] $M^5_{'''}$ 는 +3의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 포함하고,
- [0315] 여기서,
- [0316] $0.4 \leq a''' < 1$, 바람직하게는 $0.5 \leq a''' \leq 0.95$, 더 바람직하게는 $0.6 \leq a''' \leq 0.9$, 그리고 이상적으로는 $0.7 \leq a''' \leq 0.9$;
- [0317] $0 < v''' < 0.5$, 더 바람직하게는 $0 < v''' \leq 0.45$, 이상적으로는 $0 < v''' \leq 0.333$, 그리고 대안적으로는 $0.2 \leq v''' \leq 0.333$;
- [0318] w''' 및 y''' 중 하나 이상은 0을 초과하고,

- [0319] $x''' \geq 0$, 바람직하게는 $x''' > 0$;
- [0320] $z''' \geq 0$;
- [0321] 여기서, a'' , v'' , w'' , x'' , y'' 및 z'' 는 전기적 중성을 유지하기 위해 선택된다.
- [0322] A , A' , A'' , A''' , M^1 , M^1' , M^1'' , M^1''' , M^2 , M^2' , M^2'' , M^2''' , M^3 , M^3' , M^3'' , M^3''' , M^4 , M^4' , M^4'' , M^4''' , M^5 , M^5' , M^5'' , M^5''' 의 모두는 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 관련되어 위에서 정의된 바와 같다. 위의 설명으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제 6 양태의 조성물은 i) O3 구조를 가진 하나 이상의 성분, 및 P2 구조 및 P3 구조 중 하나 또는 양자 모두의 성분을 함유하는 불연속 영역을 포함하는 단일 화합물이거나, 또는 ii) O3 구조를 가진 하나 이상의 화합물, 및 P2 구조 및 P3 구조 중 하나 또는 양자 모두를 가진 하나 이상의 화합물을 포함하는 물리적 혼합물이거나, 또는 iii) i)과 ii)의 혼합물일 수 있다.
- [0323] 본 발명의 제 6 양태에 따른 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 배터리, 재충전가능 배터리, 전기화학적 장치 및 일렉트로크로믹 장치와 같은 에너지 저장 장치에서 사용될 수 있다. 이러한 에너지 저장 장치의 전극에서의 사용이 바람직하다.
- [0324] 본 발명의 제 6 양태에 따른 가장 바람직한 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 다음으로부터 선택된다.
- [0325] $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$,
- [0326] $O3/P2-Na_{0.750}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$,
- [0327] $O3/P2-Na_{0.85}Ni_{0.4}Mn_{0.5}Mg_{0.025}Ti_{0.075}O_2$,
- [0328] $O3/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$,
- [0329] $O3/P2-Na_{0.8}Ni_{0.2667}Mn_{0.2667}Mg_{0.1333}Ti_{0.3333}O_2$,
- [0330] $O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.25}Mn_{0.25}Mg_{0.125}Ti_{0.375}O_2$,
- [0331] $O3/P2-Na_{0.7}Ni_{0.2333}Mn_{0.2333}Mg_{0.1167}Ti_{0.4167}O_2$.
- [0332] 제 6 양태에 따른 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 위에서 설명한 프로시저에 따라 제조될 수 있다.
- [0333] 도핑된 니켈레이트-함유 조성물의 제조 시, 이온 교환 프로세스를 이용하여 나트륨-이온 유도체를 혼합된 리튬-이온/나트륨-이온 재료로 전환하는 것도 가능하다.
- [0334] Na로부터 Li으로의 이온 교환을 달성하기 위한 전형적인 방법은,
- [0335] 1. 리튬-함유 재료 예를 들면, $LiNO_3$ 와 나트륨-이온 재료를 혼합하는 단계, $LiNO_3$ 의 용융점($264^\circ C$)을 초과하여 가열하는 단계, 냉각 단계 후에 과잉의 $LiNO_3$ 및 부반응 생성물을 제거하기 위해 세척하는 단계;
- [0336] 2. 리튬 염의 수용액, 예를 들면, 수중의 1M $LiCl$ 로 Na-이온 재료를 처리하는 단계; 및
- [0337] 3. 리튬 염의 비수용액, 예를 들면, 헥사놀, 프로판올 등과 같은 하나 이상의 지방족 알코올 중의 $LiBr$ 로 Na-이온 재료를 처리하는 단계.
- [0338] 이하, 다음의 도를 참조하여 본 발명을 설명한다.

도면의 간단한 설명

- [0339] 도 1a는 실시예 1에서 사용된 공지된 화합물 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;
- 도 1b는 경질 탄소// $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;
- 도 1c는 0.5M $NaClO_4$ 중에서 $30^\circ C$ 에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 를 포함하고, 세퍼레이터로서 프로필렌 카보네이트(PC) 및 유리 여과지(GF/A)를 사용한 완전

Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 2a는 실시예 2에서 사용된 화합물 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;

도 2b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 2c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)를 도시하고;

도 3a는 실시예 3에서 사용된 화합물 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;

도 3b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 2c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $P3-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ 를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)를 도시하고;

도 4a는 실시예 4에서 사용된 화합물 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mn_{0.667}Mg_{0.083}O_2$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;

도 4b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mn_{0.667}Mg_{0.083}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 4c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mn_{0.667}Mg_{0.083}O_2$ 를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)를 도시하고;

도 2a는 실시예 5에서 사용된 화합물 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_5$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;

도 5b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 2c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $P5-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)를 도시하고;

도 6a는 실시예 6에서 사용된 재료 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1563}Ti_{0.2083}O_2$ (비교 재료)에 대한 XRD 프로파일이고;

도 6b는 경질 탄소// $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1563}Ti_{0.2083}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 2c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha) 및 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1563}Ti_{0.2083}O_2$ 를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)를 도시하고;

도 7a는 경질 탄소//((75 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 및 25 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1563}Ti_{0.2083}O_2$) 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 7b는 실시예 7에서 사용된 바와 같은 0.5M $NaClO_4$ 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30℃에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ (75%) 및 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1563}Ti_{0.2083}O_2$ (25%)의 물리적 혼합물을 포함하는 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물 및 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는

완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 8a는 경질 탄소/(50 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 50 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$) 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 8b는 실시예 8에서 사용된 바와 같은 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30 °C에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ (50%) 및 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ (50%)의 물리적 혼합물을 포함하는 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물 및 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 9a는 실시예 9에서 사용된 바와 같은 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 대한 XRD 프로파일이고;

도 9b는 경질 탄소//혼합상 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 9c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30 °C에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물과 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 10a는 실시예 10에서 사용된 바와 같은 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.753}Ni_{0.296}Mn_{0.509}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 대한 XRD 프로파일이고;

도 10b는 경질 탄소//혼합상 $O3/P2-Na_{0.753}Ni_{0.296}Mn_{0.509}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 10c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30 °C에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.753}Ni_{0.296}Mn_{0.509}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물과 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 11a는 실시예 11에서 사용된 바와 같은 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 대한 XRD 프로파일이고;

도 11b는 경질 탄소//혼합상 $O3/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 10c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30 °C에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물과 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 12a는 실시예 12에서 사용된 바와 같은 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물에 대한 XRD 프로파일이고;

도 12b는 경질 탄소//혼합상 $O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 전지의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고;

도 12c는 0.5M $NaClO_4$, 프로필렌 카보네이트(PC) 및 GF/A 중에서 30 °C에서 1.0-4.2V의 전압 범위에서 가중 평균 화학식 $O3/P2-Na_{0.75}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 를 가진 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물과 경질 탄소(Carbotron P(J) Kureha)를 포함하는 완전 Na-이온 전지의 정전류 사이클링(CC/CV)을 도시하고;

도 13은 가중 평균 화학식 $P3/P2-Na_{0.666}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ (샘플 번호 S0842)의 X-선 회절 무늬를 도시하고;

도 14는 가중 평균 화학식 $P3/P2-Na_{0.6667}Ni_{0.2500}Mn_{0.5833}Mg_{0.0833}Ti_{0.0833}O_2$ (샘플 번호 S1430A)의 X-선 회절 무늬를 도시

하고;

도 15는 가중 평균 화학식 $03/P2/P3-Na_{0.8292}Ni_{0.2886}Mn_{0.4622}Mg_{0.126}Ti_{0.1233}O_2$ (샘플 번호 S1458B)의 X-선 회절 무늬를 도시하고;

도 16은 가중 평균 화학식 $03/P2/P3-Na_{0.8188}Ni_{0.2860}Mn_{0.4561}Mg_{0.1234}Ti_{0.1346}O_2$ (샘플 번호 S1459B)의 X-선 회절 무늬를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0340] 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 제조하기 위해 임의의 편리한 프로세스가 사용될 수 있고, 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형 중 하나 이상의 기제조된 성분들 사이의 화학 반응을 이용하여 직접 제조될 수 있다. 대안적으로, 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형 중 하나 이상의 성분용 전구물질이 상호 반응을 유발할 수 있다. 추가의 대안적으로, 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형을 위한 하나 이상의 기제조된 성분, 및 이들을 위한 하나 이상의 전구물질의 조합이 사용될 수 있다.
- [0341] 편리한 화학 반응은 다음의 일반적 방법을 사용할 수 있다.
- [0342] 일반적인 방법:
- [0343] 1) 정확한 화학양론비로 출발 재료(이 출발 재료는 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형의 하나 이상의 성분을 위한 전구물질, 또는 이들의 기제조된 성분, 또는 전구물질과 기제조된 성분의 조합일 수 있음)를 친밀하게 혼합하고, 펠릿으로 압축시키고;
- [0344] 2) 얻어진 혼합물을 400℃ 내지 1500℃의 노 온도에서, 예를 들면, 대기, 질소 또는 불활성 분위기(예를 들면, 아르곤)(이 기체는 유동될 수 있음)를 포함하는 적절한 분위기 하에서 노 내에서 반응 생성물이 형성될 때까지 가열하고; 그리고
- [0345] 3) 생성물을 냉각시킨 후, 선택적으로 분쇄하여 분말화한다.
- [0346] 대안적으로, 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형 사이의 화학 반응 없이 위에서 설명한 제 1 성분-유형, 제 2 성분-유형, 및 제 3 성분-유형의 성분(즉, 기제조된 성분)의 물리적 혼합에 의해 제조될 수 있다. 별개의 성분의 각각은 위에서 설명한 일반적인 방법을 이용하여 사전 제조될 수 있고, 본 발명의 전극에서 사용되는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 제조하기 위해 혼합함으로써 단계 2) 또는 단계 3)으로부터 제조된 바와 같이 직접 사용될 수 있다.
- [0347] 이하의 표 1에는 도핑된 니켈레이트-함유 조성물을 제조하기 위해 사용되는 출발 재료 및 가열 조건이 기재되어 있다.

표 1

실시에 번호 (샘플 번호)	도핑된 니켈레이트-함유 조성물	출발 재료	노 조건
1 (X1657)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ (공지의 재료)	0.333 Na_2CO_3 0.333 $NiCO_3$ 0.667 MnO_2	900 °C, 공기, 8 시간
2 (X1659)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ (비교 실시예) 일반 화학식: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 여기서 $x = 1/30$ 및 $y = 1/15$	0.333 Na_2CO_3 0.300 $NiCO_3$ 0.600 MnO_2 0.033 $Mg(OH)_2$ 0.067 TiO_2	900 °C, 공기, 8 시간

3 (X1663)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ (비교 실시예) 일반 화학식: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 여기서 $x = 1/15$ 및 $y = 2/15$	0.333 Na_2CO_3 0.267 $NiCO_3$ 0.533 MnO_2 0.067 $Mg(OH)_2$ 0.133 TiO_2	900 ℃, 공기, 8 시간
4 (X1684)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ (비교 실시예) 일반 화학식: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mg_xMn_{(2/3)}O_2$, 여기서 $x = 1/12$	0.333 Na_2CO_3 0.250 $NiCO_3$ 0.083 $Mg(OH)_2$ 0.667 MnO_2	900 ℃, 공기, 10 시간
5 (X1713)	$P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ (비교 실시예) 일반 화학식: $Na_{(2/3)}Ni_{(1/3)-x}Mn_{(2/3)-y}Mg_xTi_yO_2$, 여기서 $x = 1/20$ 및 $y = 1/10$	0.333 Na_2CO_3 0.283 $NiCO_3$ 0.567 MnO_2 0.050 $Mg(OH)_2$ 0.100 TiO_2	900 ℃, 공기, 10 시간
6 (X1714)	$O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ (비교 실시예) 일반 화학식: $Na_{1-x}Ni_{(1-x)/3}Mn_{(1-x)/3}Mg_{(1/6)-(1/6)x}Ti_{(1/6)+(5/6)x}O_2$, 여기서 $x = 0.05$	0.475 Na_2CO_3 0.3167 $NiCO_3$ 0.3167 MnO_2 0.1583 $Mg(OH)_2$ 0.2083 TiO_2	900 ℃, 공기, 10 시간
7 (X1713 / X1714)	물리적 혼합물: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 및 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ P2:O3 75:25	75 wt. % X1713 25 wt. % X1714	막자 사발을 이용하여 손으로 혼합됨
8 (X1713 / X1714)	물리적 혼합물: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 및 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ P2:O3 50:50	50 wt. % X1713 50 wt. % X1714	막자 사발을 이용하여 손으로 혼합됨
9 (X1682)	가중 평균 화학식: $P2/O3-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ 일반 화학식: $1-x NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2 : x Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$, 여기서 $x = 0.5$	0.4167 Na_2CO_3 0.3167 $NiCO_3$ 0.467 MnO_2 0.1 $Mg(OH)_2$ 0.1167 TiO_2	900 ℃, 공기, 10 시간
10 (X1692)	가중 평균 화학식: $P2/O3-Na_{0.750}Ni_{0.296}Mn_{0.508}Mg_{0.079}Ti_{0.117}O_2$ 일반 화학식: $1-x NaNi_{0.33}Mn_{0.33}Mg_{0.167}Ti_{0.167}O_2 : x Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$, 여기서 $x = 0.75$	0.3675 Na_2CO_3 0.295 $NiCO_3$ 0.509 MnO_2 0.079 $Mg(OH)_2$ 0.117 TiO_2	900 ℃, 공기, 10 시간
11 (X1696C)	가중 평균 화학식: $P2/O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 일반 화학식: $Na_{1-\sigma}Ni_{(1-\sigma)/3}Mn_{(1-\sigma)/3}Mg_{(1/6)-(1/6)\sigma}Ti_{(1/6)+(5/6)\sigma}O_2$, 여기서 $\sigma = 0.05$ 짧은 체류 시간으로 인해 극소량의 P2 상이 발견	0.475 Na_2CO_3 0.3167 $NiCO_3$ 0.3167 MnO_2 0.1583 $Mg(OH)_2$ 0.2083 TiO_2	900 ℃, 공기, 4 분

12 (X1700)	가중 평균 화학식: $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 일반 화학식: $1-x \text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.167}\text{Ti}_{0.167}\text{O}_2$: $x\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, 여기서 $x = 0.75$	P2/O3- 0.3750 Na_2CO_3 0.2958 NiCO_3 0.5083 MnO_2 0.0792 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1167 TiO_2	900 °C, 공기, 10 시간
13 (S0842)	가중 평균 화학식: $\text{Na}_{0.666}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ 일반 화학식: $\text{Na}_{(2/3)}\text{Ni}_{((1/3)-\alpha)}\text{Mn}_{((2/3)-\beta)}\text{Mg } \alpha \text{Ti } \beta \text{O}_2$	P3/P2- 0.333 Na_2CO_3 0.06 ($2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.6 MnO_2 0.033 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.067 TiO_2	800 °C, 공기, 6 시간
14 (S1430A)	가중 평균 화학식: $\text{Na}_{0.6667}\text{Ni}_{0.2500}\text{Mn}_{0.5833}\text{Mg}_{0.0833}\text{Ti}_{0.0833}\text{O}_2$ 일반 화학식: $\text{Na}_{(1-\sigma)}\text{Ni}_{(-1/4\sigma+1/3)}\text{Mn}_{(2/3-1/12)\sigma+7/9}\text{Mg}_{(-1/4\sigma+1/6)}\text{Ti}_{(13/12\sigma-5/18)}\text{O}_2$ 여기서 $\sigma=0.3333$	P3/P2- 0.3334 Na_2CO_3 0.0500 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5833 MnO_2 0.0833 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.0833 TiO_2	800 °C, 공기, 6 시간
15 (S1458B)	가중 평균 화학식: $\text{Na}_{0.8292}\text{Ni}_{0.2886}\text{Mn}_{0.4622}\text{Mg}_{0.126}\text{Ti}_{0.1233}\text{O}_2$ 일반 화학식: $1-x \text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$: x $\text{Na}_{0.7083}\text{Ni}_{0.2604}\text{Mn}_{0.6076}\text{Mg}_{0.0937}\text{Ti}_{0.0382}\text{O}_2$, 여기서 $x = 0.5$	P3/P2/O3- 0.4146 Na_2CO_3 0.0577 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.4622 MnO_2 0.1260 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1233 TiO_2	750 °C, 공기, 6 시간
16 (S1459B)	가중 평균 화학식: $\text{Na}_{0.8188}\text{Ni}_{0.2860}\text{Mn}_{0.4561}\text{Mg}_{0.1234}\text{Ti}_{0.1346}\text{O}_2$ 일반 화학식: $1-x \text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$: x $\text{Na}_{0.6875}\text{Ni}_{0.2552}\text{Mn}_{0.5955}\text{Mg}_{0.0885}\text{Ti}_{0.0608}\text{O}_2$, 여기서 $x = 0.5$	P3/P2/O3- 0.4094 Na_2CO_3 0.0572 $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.4561 MnO_2 0.1234 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1346 TiO_2	750 °C, 공기, 6 시간

[0349] XRD를 이용한 생성물의 분석을 원하는 목표 도핑된 니켈레이트-함유 조성물이 제조되었는지를 확인하고, 생성물 재료의 상 순도를 규정하고, 존재하는 불순물의 유형을 결정하기 위해 지멘스 D5000 분말 회절계를 이용한 X-선 회절 기법에 의한 분석이 실시되었다. 이러한 정보로부터 단위 격자의 격자 상수를 결정하는 것이 가능하다.

[0350] 재료를 분석하기 위해 사용된 일반적인 XRD 작동 조건은 다음과 같다.

[0351] 슬릿 크기: 1 mm, 1 mm, 0.1 mm

[0352] 범위: $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$

[0353] X-선 파장 = 1.5418 Å (옹스트롬) (Cu Kα)

[0354] 속도: 1.0 초/단계

[0355] 증가분: 0.025°

[0356] 전기화학적 결과

[0357] 목표 도핑된 니켈레이트-함유 조성물은 경질 탄소 애노드를 사용하는 Na-이온 시험 전지를 사용하여 시험되었다. 전지는 다음의 프로시저를 이용하여 제조되었다.

- [0358] 활성 재료를 함유하는 Na-이온 전기화학적 시험 전지는 다음과 같이 구성된다.
- [0359] 경질 탄소 Na-이온 전지를 제조하기 위한 일반적 프로시저
- [0360] 양극은 활성 재료, 전도성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매 캐스팅함으로써 제조된다. 사용된 전도성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF가 결합제로서 사용되고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 알루미늄 포일 상에 캐스팅되고, 대부분의 용매가 증발되어, 전극막이 형성될 때까지 가열된다. 다음에 이 전극은 약 120℃에서 동적 진공 하에서 건조된다. 이 전극막은 중량%로 표현된 다음의 성분을 함유한다: 80% 활성 재료(도핑된 니켈레이트-함유 조성물), 6% Super P 탄소, 및 6% PVdF 결합제.
- [0361] 음극은 경질 탄소 활성 재료(Carbotron P/J, supplied by Kureha), 전도성 탄소, 결합제 및 용매의 슬러리를 용매 캐스팅함으로써 제조된다. 사용된 전도성 탄소는 Super P(Timcal)이다. PVdF가 결합제로서 사용되고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이 용매로서 사용된다. 다음에 슬러리가 알루미늄 포일 상에 캐스팅되고, 대부분의 용매가 증발되어, 전극막이 형성될 때까지 가열된다. 다음에 이 전극은 약 120℃에서 동적 진공 하에서 더 건조된다. 이 전극막은 중량%로 표현된 다음의 성분을 함유한다: 89% 활성 재료, 2% Super P 탄소, 및 9% PVdF 결합제.
- [0362] 전지 시험
- [0363] 전지는 정전류 사이클링 기법을 사용하여 다음과 같이 시험된다.
- [0364] 전지는 사전-설정된 전압 한계들 사이의 주어진 전류 밀도에서 사이클링된다. Maccor Inc.(Tulsa, OK, USA)로부터의 상용 배터리 사이클러가 사용된다. 충전 시, 캐소드 활성 재료로부터 알칼리 이온이 추출된다. 방전 중에, 알칼리 이온은 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.
- [0365] **결과의 설명**
- [0366] **실시예 1: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$**
- [0367] 도 1a는 공지의 재료 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ (샘플 번호 X1657)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 이 재료가 층상의 P2-형 구조에 부합함을 보여준다.
- [0368] 도 1b 및 도 1c를 참조하면,
- [0369] 도 1b 및 도 1c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#311044) 중의 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.
- [0370] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.
- [0371] 도 1b는 경질 탄소// $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 크다는 것을 설명해 주고, 이것은 이러한 캐소드 재료 내에서 Na-이온 추출-삽입 반응의 비교적 불충분한 속도론적 가역성을 나타낸다.
- [0372] 도 1c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소// $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 127 mAh/g이다. 사이클 20의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 61 mAh/g이다. 이것은 20 사이클에 대해 약 52%, 또는 사이클 당 평균 2.6%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 비교적 불충분한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.
- [0373] **실시예 2: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$**
- [0374] 도 2a는 $Na_{0.67}Ni_{0.3}Mn_{0.6}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ (샘플 번호 X1659)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 샘플이 층상의

P2-형 구조에 부합함을 보여준다.

[0375] 도 2b 및 도 2c를 참조하면,

[0376] 도 2b 및 도 2c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#311051) 중의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.30}Mn_{0.60}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합된다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC) 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.2 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.

[0377] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0378] 도 2b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.30}Mn_{0.60}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고; 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0379] 도 2c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.30}Mn_{0.60}Mg_{0.033}Ti_{0.067}O_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 117 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 106 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 9.4 %, 또는 사이클 당 평균 0.3%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0380] **실시예 3: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$**

[0381] 도 3a는 $Na_{0.67}Ni_{0.267}Mn_{0.533}Mg_{0.067}Ti_{0.133}O_2$ (샘플 번호 X1663)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 샘플이 층상의 P2-형 구조에 부합함을 보여준다.

[0382] 도 3b 및 도 3c를 참조하면,

[0383] 도 3b 및 도 3c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#311058) 중의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Ti_{0.133}Mg_{0.067}Mn_{0.533}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트(PC) 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.2 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.

[0384] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0385] 도 3b는 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Ti_{0.133}Mg_{0.067}Mn_{0.533}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0386] 도 3c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소// $P2-Na_{0.67}Ni_{0.267}Ti_{0.133}Mg_{0.067}Mn_{0.533}O_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 105 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 101 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 3.8 %, 또는 사이클 당 평균 0.13%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

- [0387] **실시예 4: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$**
- [0388] 도 4a는 $Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ (샘플 번호 X1684)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 샘플이 층상의 P2-형 구조에 부합함을 보여준다.
- [0389] 도 4b 및 도 4c를 참조하면,
- [0390] 도 4b 및 도 4c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#312020) 중의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합된다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.
- [0391] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.
- [0392] 도 4b는 경질 탄소/ $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.
- [0393] 도 4c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소/ $P2-Na_{0.67}Ni_{0.25}Mg_{0.083}Mn_{0.667}O_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 96 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 95 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 1.0 %, 또는 사이클 당 평균 0.03%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.
- [0394] **실시예 5: $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$**
- [0395] 도 5a는 $Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ (샘플 번호 X1713)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 샘플이 층상의 P2-형 구조에 부합함을 보여준다.
- [0396] 도 5b 및 도 5c를 참조하면,
- [0397] 도 5b 및 도 5c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401018) 중의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합된다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.
- [0398] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.
- [0399] 도 5b는 경질 탄소/ $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 전지의 최초의 4회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.
- [0400] 도 5c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소/ $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.1}O_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전

비용량은 약 97 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 92 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 5.2 %, 또는 사이클 당 평균 0.17%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0401] 실시예 6: $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$

[0402] 도 6a는 공지의 재료 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ (샘플 번호 X1714)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 샘플이 층상의 03 형 구조에 부합함을 보여준다.

[0403] 도 6b 및 도 6c를 참조하면,

[0404] 도 6b 및 도 6c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401020) 중의 $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M NaClO_4 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30°C에서 실시되었다.

[0405] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0406] 도 6b는 경질 탄소// $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0407] 도 6c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소// $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 145 mAh/g이다. 사이클 15의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 134 mAh/g이다. 이것은 15 사이클에 대해 약 7.6 %, 또는 사이클 당 평균 0.51%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 충분한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0408] 실시예 7: 75 질량%의 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 및 25 질량%의 $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$

[0409] 도 7a - 도 7b를 참조하면

[0410] 도 7a - 도 7b에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401021) 중의 75 질량%의 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 및 25 질량%의 $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 를 포함하는 물리적으로 혼합된 활성 캐소드에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소 (Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M NaClO_4 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30°C에서 실시되었다.

[0411] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0412] 도 7a는 경질 탄소//(75 질량%의 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.283}\text{Mn}_{0.567}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 및 25 질량%의 $03\text{-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$) 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반

응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0413] 도 7b는 경질 탄소/(75 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 25 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$)에 대한 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 113 mAh/g이다. 사이클 15의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 110 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 2.7 %, 또는 사이클 당 평균 0.09%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0414] **실시예 8: 50 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 50 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$**

[0415] 도 8a 및 도 8b를 참조하면

[0416] 도 8a - 도 8b에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401023) 중의 50 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 50 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 를 포함하는 물리적으로 혼합된 활성 캐소드에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소 (Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30°C에서 실시되었다.

[0417] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0418] 도 8a는 경질 탄소/(50 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 50 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$) 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0419] 도 8b는 경질 탄소/(50 질량%의 $P2-Na_{0.67}Ni_{0.283}Mn_{0.567}Mg_{0.05}Ti_{0.10}O_2$ 및 50 질량%의 $O3-Na_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$)에 대한 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 123 mAh/g이다. 사이클 15의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 118 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 4.1 %, 또는 사이클 당 평균 0.14%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0420] **실시예 9: $P2/O3-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$**

[0421] 도 9a는 가중 평균 화학식 $Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ (샘플 번호 X1682)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P2 형 및 O3 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.

[0422] 도 9b 및 도 9c를 참조하면,

[0423] 도 9b 및 도 9c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#312017) 중의 혼합상 $O3/P2-Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.100}Ti_{0.117}O_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M $NaClO_4$ 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30°C에서 실시되었다.

[0424] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

- [0425] 도 9b는 경질 탄소//혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.
- [0426] 도 9c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소//혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.833}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.467}\text{Mg}_{0.100}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 124 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 127 mAh/g이다. 캐소드 비용량은 최초의 30 사이클에 걸쳐 약 2.4% 만큼 향상되었다. 시험 하의 캐소드 재료는 발군의 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.
- [0427] **실시예 10: $\text{P2/O3-Na}_{0.750}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$**
- [0428] 도 10a는 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.750}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ (샘플 번호 X1692)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P2 형 및 O3 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.
- [0429] 도 10b 및 도 10c를 참조하면,
- [0430] 도 10b 및 도 10c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401003) 중의 혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.753}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M NaClO_4 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강해질 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30°C에서 실시되었다.
- [0431] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.
- [0432] 도 10b는 경질 탄소//혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.753}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.
- [0433] 도 10c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소//혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.753}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.509}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 103 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 104 mAh/g이다. 캐소드 비용량은 최초의 30 사이클에 걸쳐 약 1 % 만큼 향상되었다. 시험 하의 캐소드 재료는 발군의 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.
- [0434] **실시예 11: $\text{P2/O3-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$**
- [0435] 도 11a는 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ (샘플 번호 X1696C)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P2 형 및 O3 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.
- [0436] 도 11b 및 도 11c를 참조하면,
- [0437] 도 11b 및 도 11c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401003) 중의 혼합상 $\text{O3/P2-Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M NaClO_4 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 0.125 mA/cm^2 의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의

10%까지 강하될 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.

[0438] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0439] 도 11b는 경질 탄소//혼합상 O3/P2- $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 전지의 최초의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시한다. 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0440] 도 11c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소//혼합상 O3/P2- $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.3167}\text{Mn}_{0.3167}\text{Mg}_{0.1583}\text{Ti}_{0.2083}\text{O}_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 134 mAh/g이다. 사이클 30의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 129 mAh/g이다. 이것은 30 사이클에 대해 약 3.7 %, 또는 사이클 당 평균 0.12%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0441] **실시예 12: P2/O3- $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$**

[0442] 도 12a는 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ (샘플 번호 X1700)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P2 형 및 O3 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.

[0443] 도 12b 및 도 12c를 참조하면,

[0444] 도 12b 및 도 12c에 도시된 데이터는 Na-이온 전지(Cell#401003) 중의 혼합상 O3/P2- $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 캐소드 활성 재료에 대한 정전류 사이클링 데이터로부터 유도된 것으로, 이 캐소드 재료는 경질 탄소(Carbotron P(J)) 애노드 재료와 결합되었다. 사용된 전해질은 프로필렌 카보네이트 중의 0.5 M NaClO_4 용액이었다. 정전류 데이터는 1.00 내지 4.20 V의 전압 한계 사이에서 1.00 mA/cm²의 근사 전류 밀도로 수집되었다. Na-이온 전지가 확실하게 완전히 충전되도록 하기 위해, 전지는 전류 밀도가 정전류 값의 10%까지 강하될 때까지 정전류 충전 프로세스의 말기에 4.2 V의 정전압으로 유지되었다. 이 시험은 30℃에서 실시되었다.

[0445] 전지 충전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 캐소드 활성 재료로부터 추출되고, 경질 탄소 애노드 내로 삽입된다. 후속 방전 프로세스 중에, 나트륨 이온이 경질 탄소로부터 추출되고, 캐소드 활성 재료 내로 재삽입된다.

[0446] 도 12b는 경질 탄소//혼합상 O3/P2- $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지의 4 회 충전/방전 사이클에 대한 전지 전압 프로파일(즉, Na-이온 전지 전압[V] 대 누적 캐소드 비용량[mAh/g])을 도시하고, 이들 데이터는 전압 히스테리시스의 레벨(즉, 충전 프로세스와 방전 프로세스 사이의 전압 차이)가 작다는 것을 설명해 주고, 이것은 Na-이온 추출-삽입 반응의 탁월한 속도론적 가역성을 나타낸다. 또한, 충전/방전 전압 프로파일의 일반적으로 대칭적 특성은 추출-삽입 반응의 탁월한 가역성을 확인해 준다.

[0447] 도 12c는 정전류 사이클 수명 프로파일, 즉, 방전을 위한 캐소드 비용량[mAh/g]과 경질 탄소//혼합상 O3/P2- $\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.296}\text{Mn}_{0.508}\text{Mg}_{0.079}\text{Ti}_{0.117}\text{O}_2$ 전지를 위한 사이클 수 사이의 관계를 도시한다. 사이클 1의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 103 mAh/g이다. 사이클 200의 경우, 캐소드의 방전 비용량은 약 93 mAh/g이다. 이것은 200 사이클에 대해 약 9.7 %, 또는 사이클 당 평균 0.05%의 용량 페이딩에 상당한다. 시험 하의 캐소드 재료는 탁월한 용량 보존 거동을 명확하게 증명한다.

[0448] **실시예 13: P3/P2- $\text{Na}_{0.666}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$**

[0449] 도 13은 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.666}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{Mg}_{0.033}\text{Ti}_{0.067}\text{O}_2$ (샘플 번호 S0842)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P3 형 및 P2 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.

[0450] **실시예 14: P3/P2- $\text{Na}_{0.6667}\text{Ni}_{0.2500}\text{Mn}_{0.5833}\text{Mg}_{0.0833}\text{Ti}_{0.0833}\text{O}_2$**

[0451] 도 14는 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.6667}\text{Ni}_{0.2500}\text{Mn}_{0.5833}\text{Mg}_{0.0833}\text{Ti}_{0.0833}\text{O}_2$ (샘플 번호 S1430A)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P3 형 및 P2 형 구조의 양자 모두의 존재를 보여준다.

[0452] 실시예 15: P3/P2/O3- $\text{Na}_{0.8292}\text{Ni}_{0.2886}\text{Mn}_{0.4622}\text{Mg}_{0.126}\text{Ti}_{0.1233}\text{O}_2$

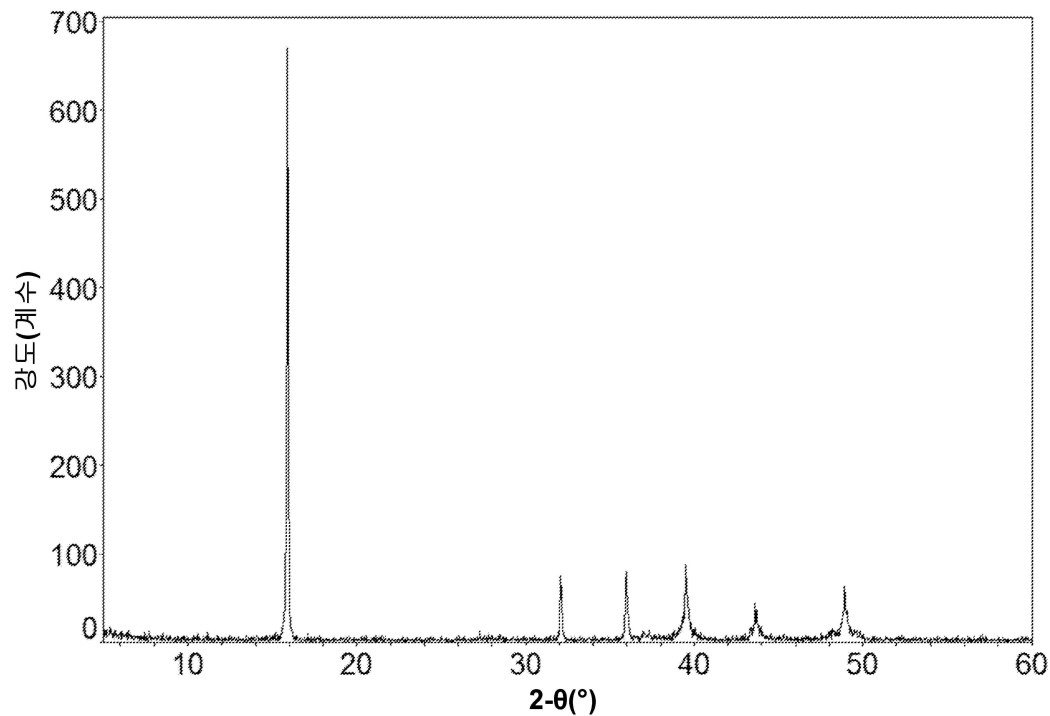
[0453] 도 15는 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.8292}\text{Ni}_{0.2886}\text{Mn}_{0.4622}\text{Mg}_{0.126}\text{Ti}_{0.1233}\text{O}_2$ (샘플 번호 S1458B)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P3 형, P2 형 및 O3 형 구조의 존재를 보여준다.

[0454] 실시예 16: P3/P2/O3- $\text{Na}_{0.8188}\text{Ni}_{0.2860}\text{Mn}_{0.4561}\text{Mg}_{0.1234}\text{Ti}_{0.1346}\text{O}_2$

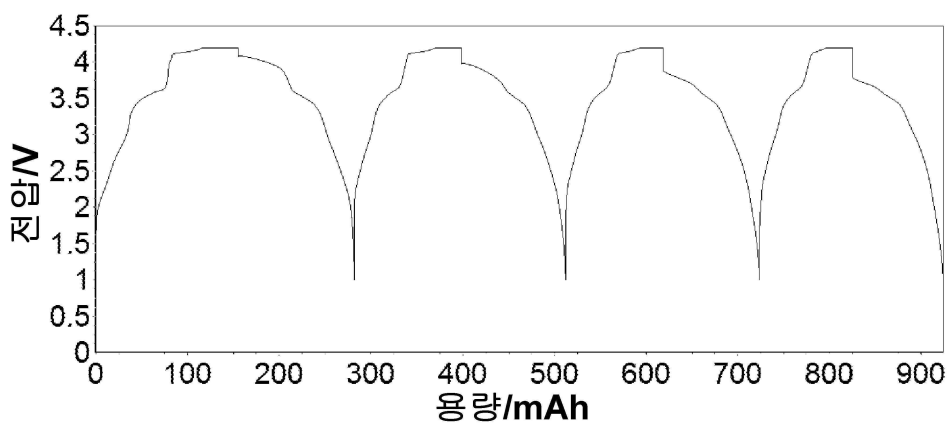
[0455] 도 16은 가중 평균 화학식 $\text{Na}_{0.8188}\text{Ni}_{0.2860}\text{Mn}_{0.4561}\text{Mg}_{0.1234}\text{Ti}_{0.1346}\text{O}_2$ (샘플 번호 S1459B)의 X-선 회절 무늬를 도시한다. 이 무늬는 P3 형, P2 형 및 O3 형 구조의 존재를 보여준다.

도면

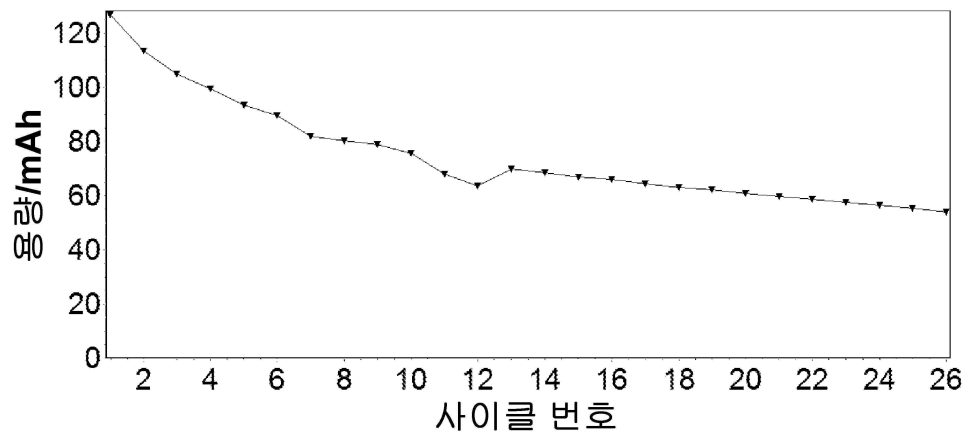
도면1a



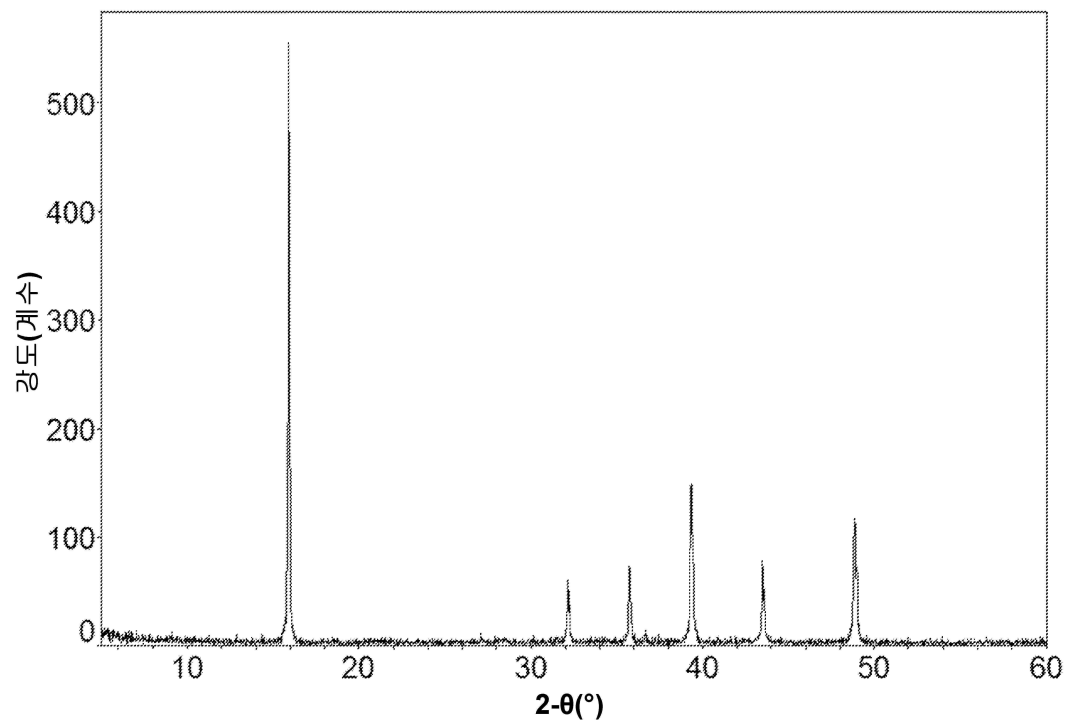
도면1b



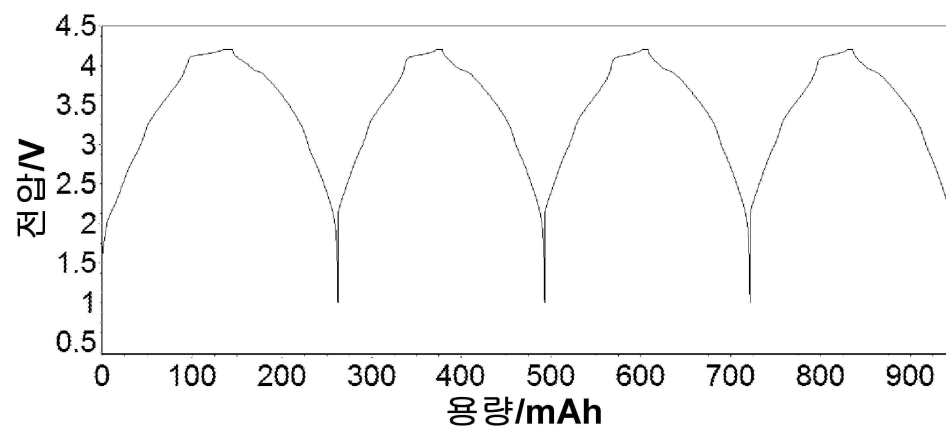
도면1c



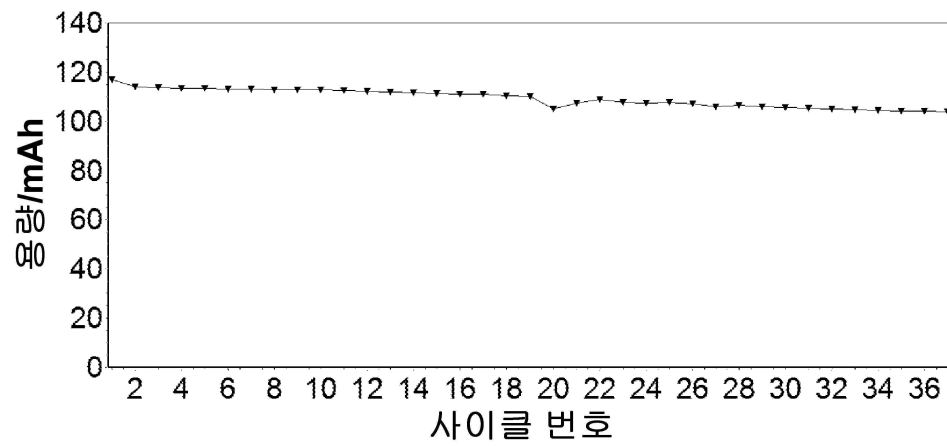
도면2a



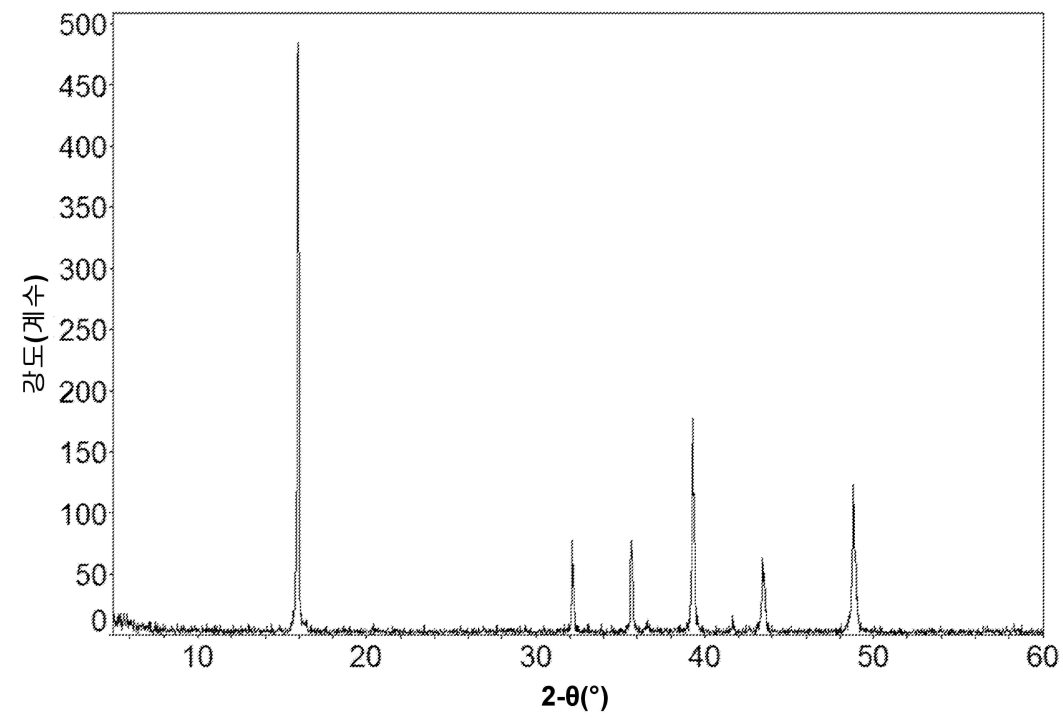
도면2b



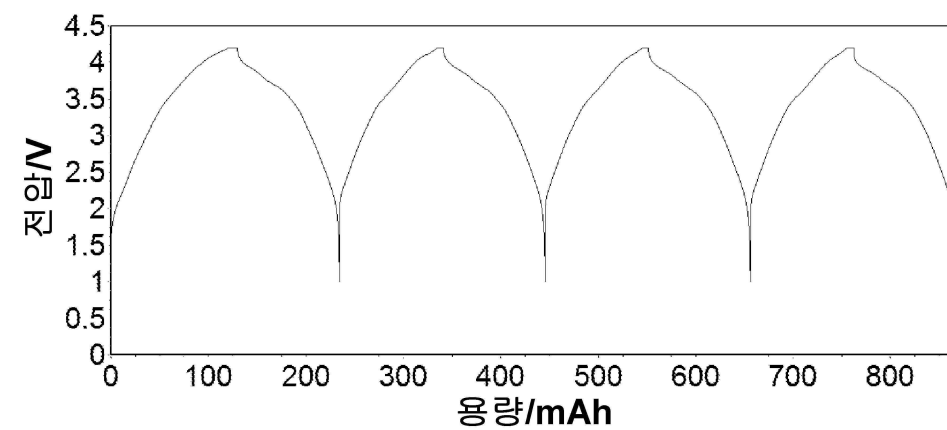
도면2c



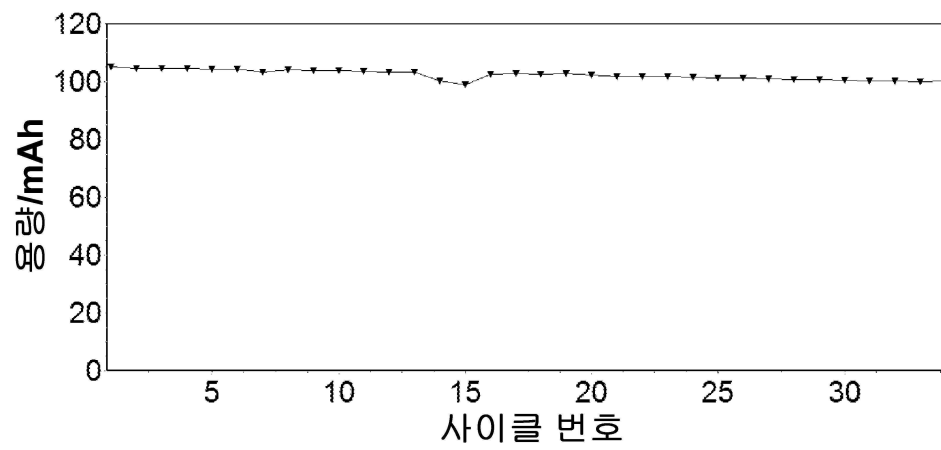
도면3a



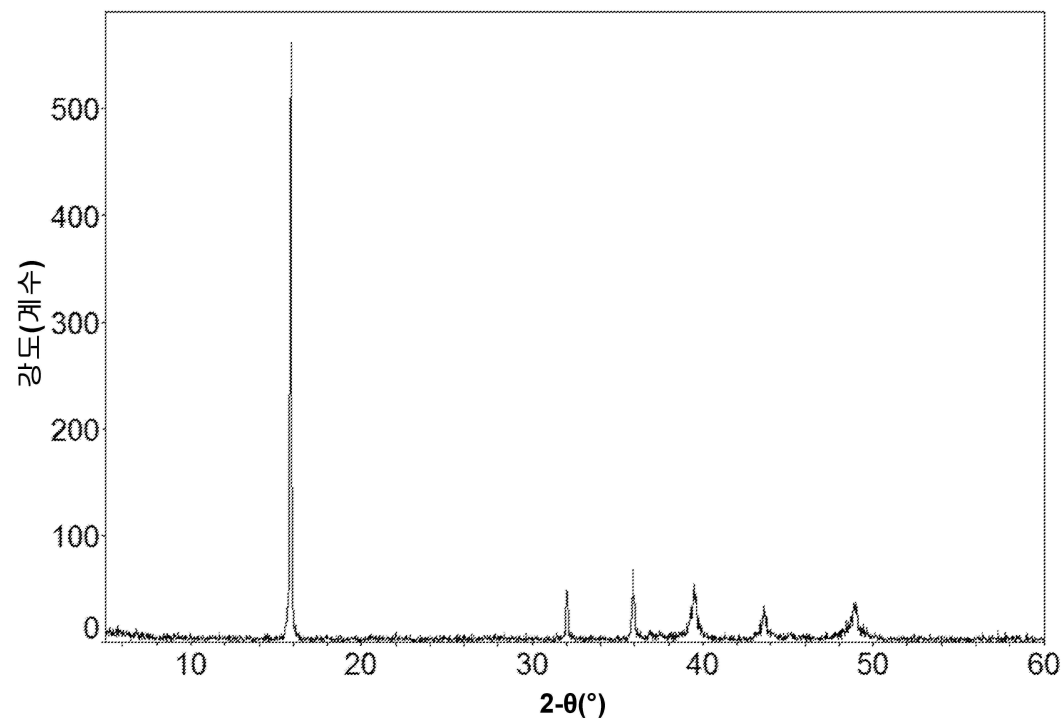
도면3b



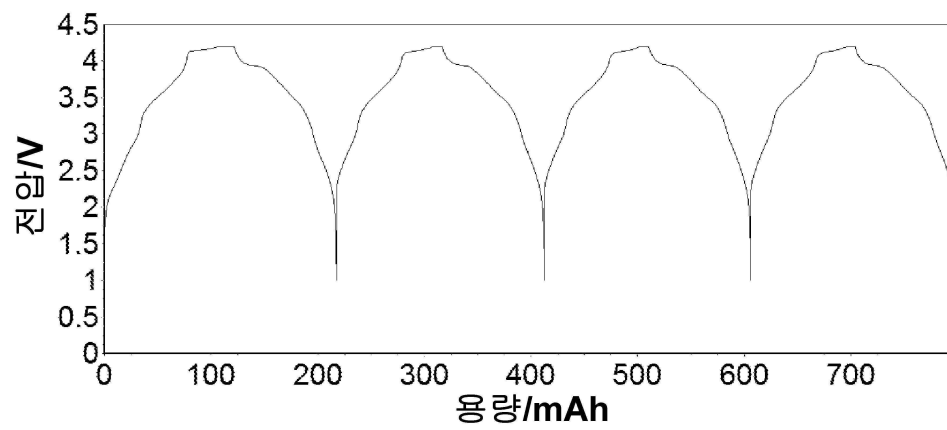
도면3c



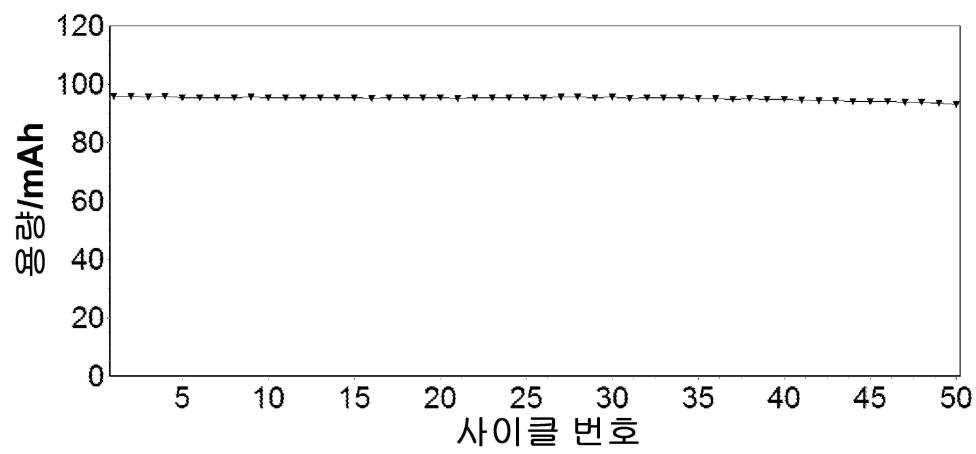
도면4a



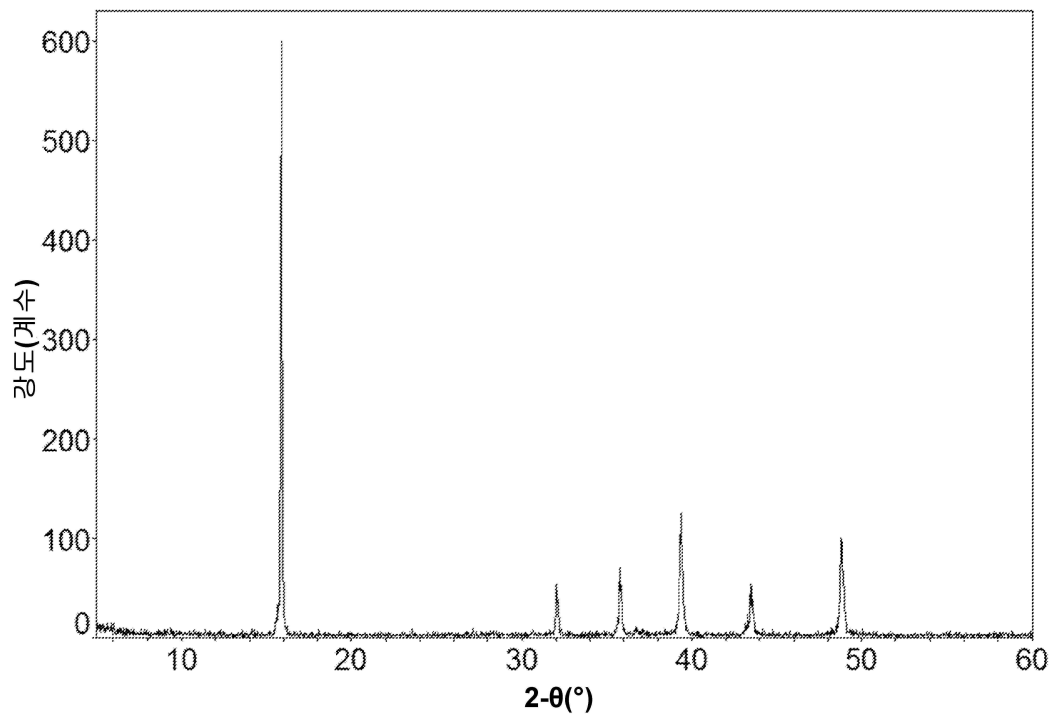
도면4b



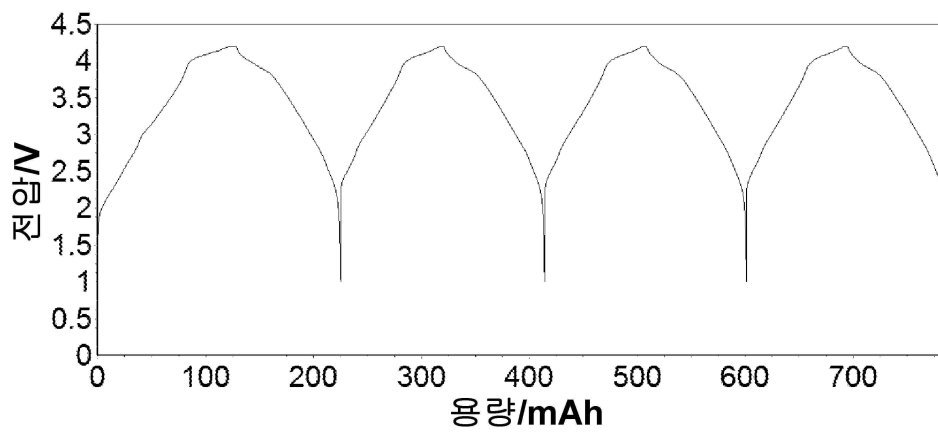
도면4c



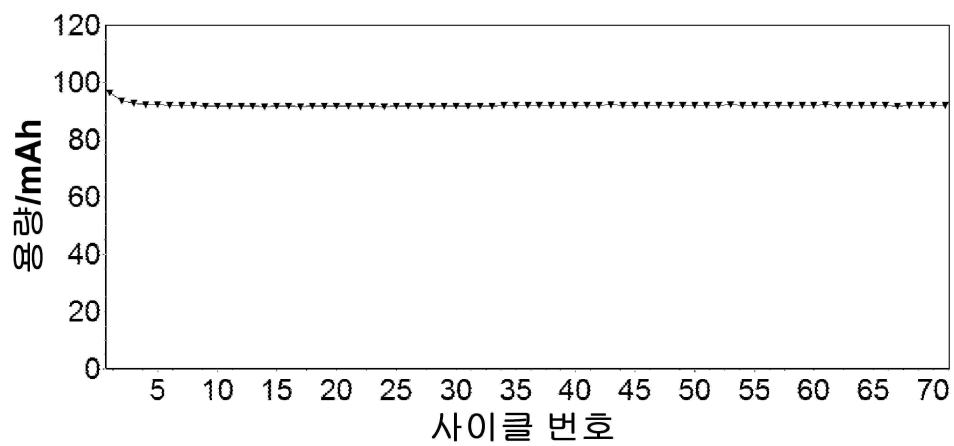
도면5a



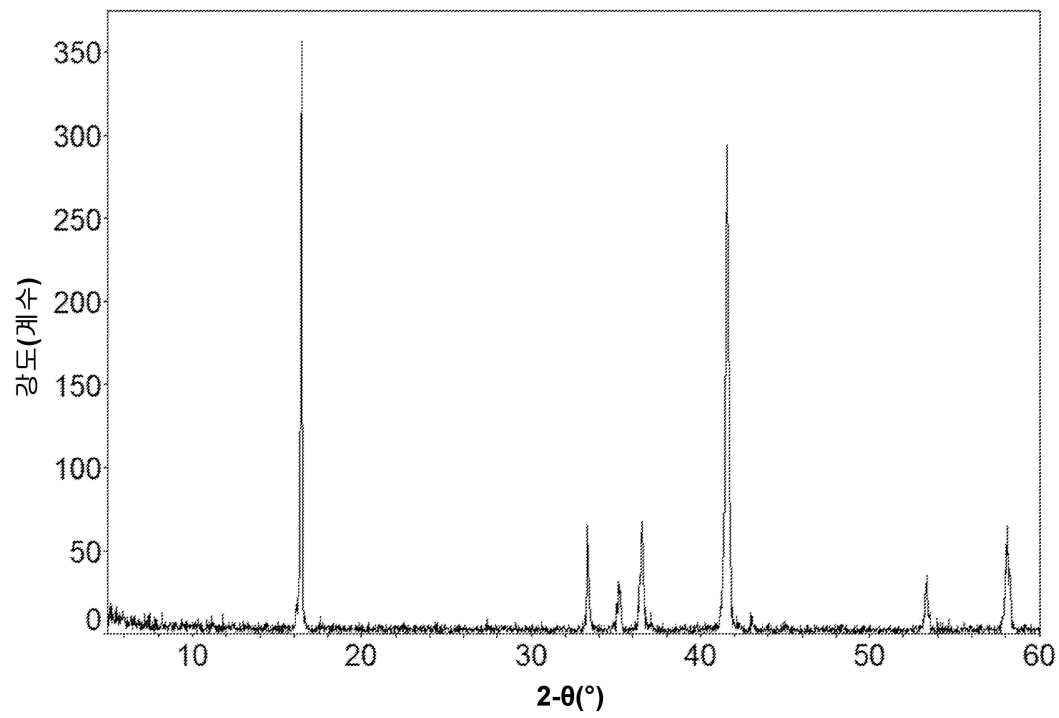
도면5b



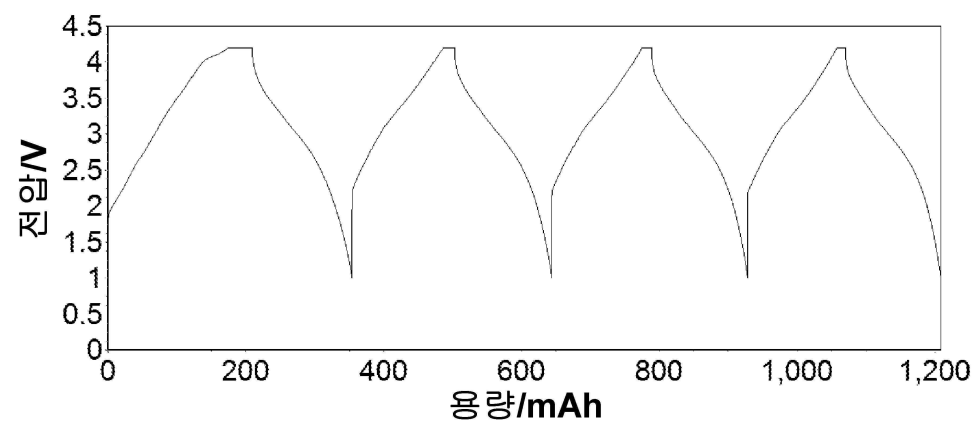
도면5c



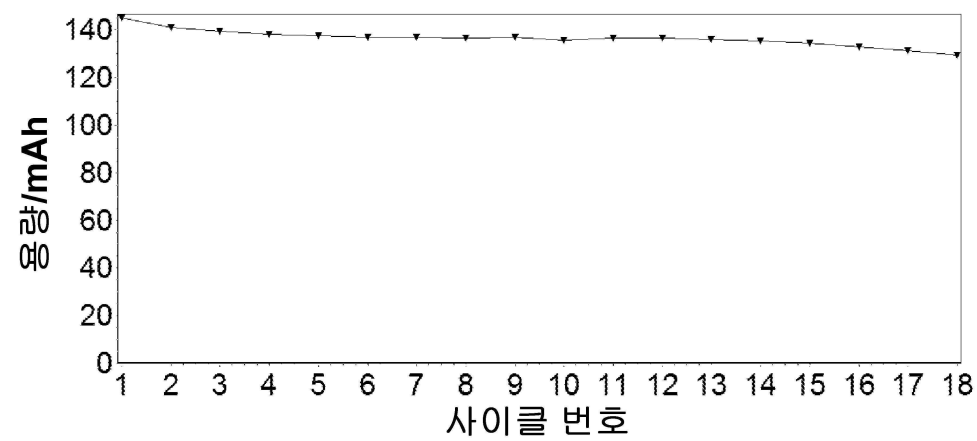
도면6a



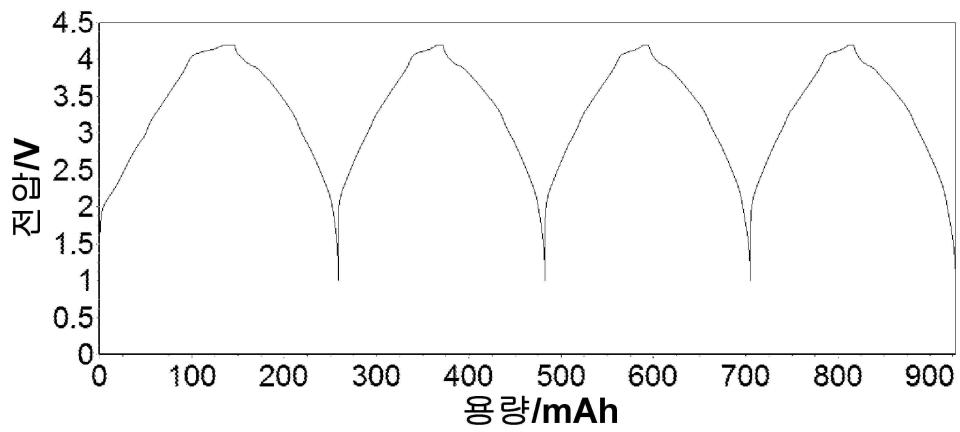
도면6b



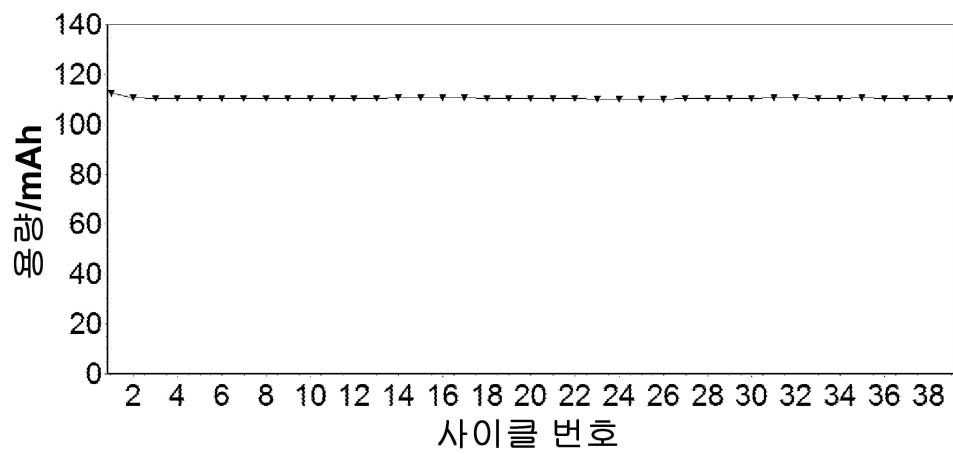
도면6c



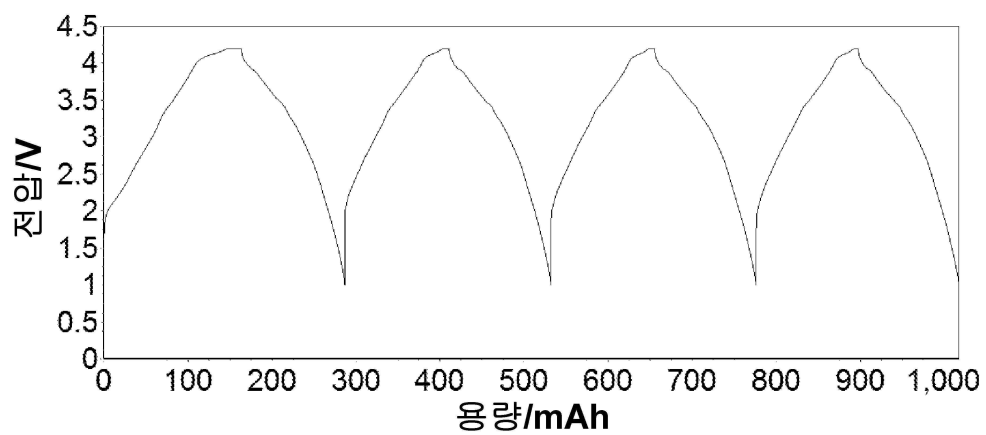
도면7a



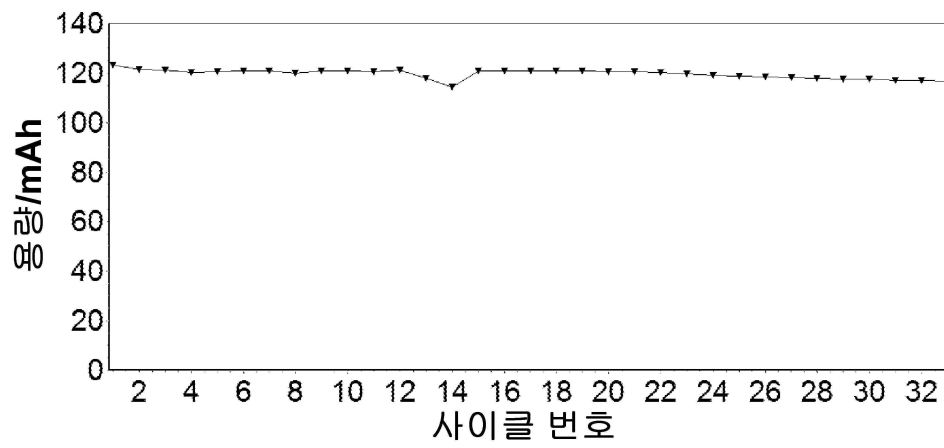
도면7b



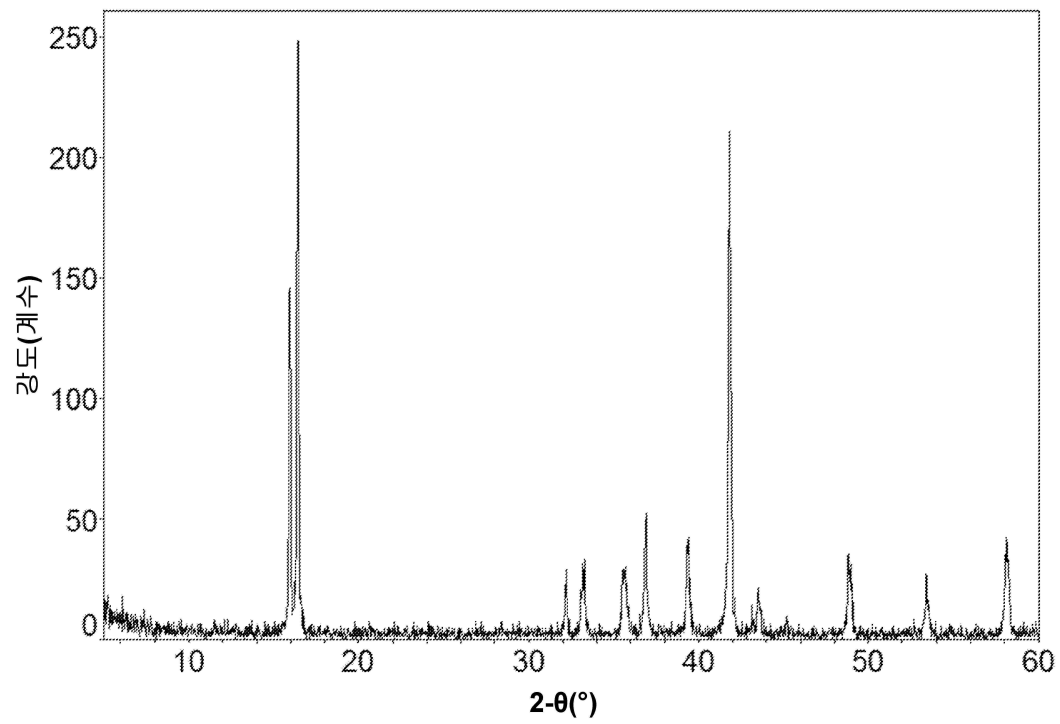
도면8a



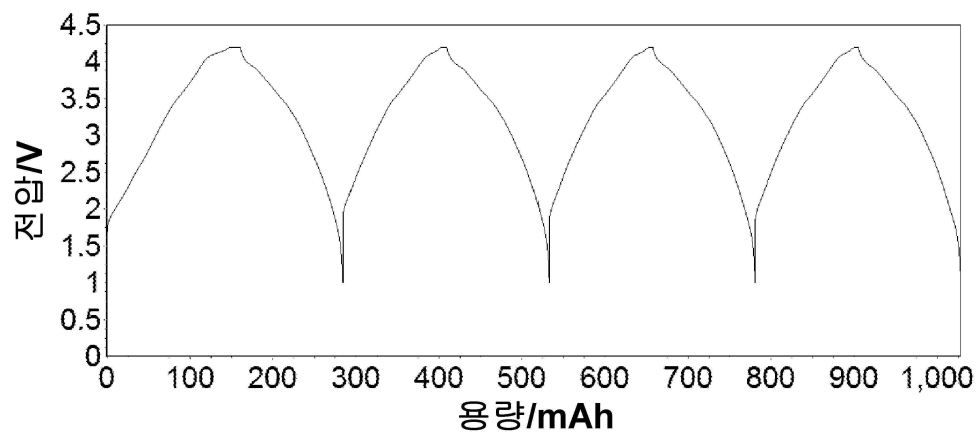
도면8b



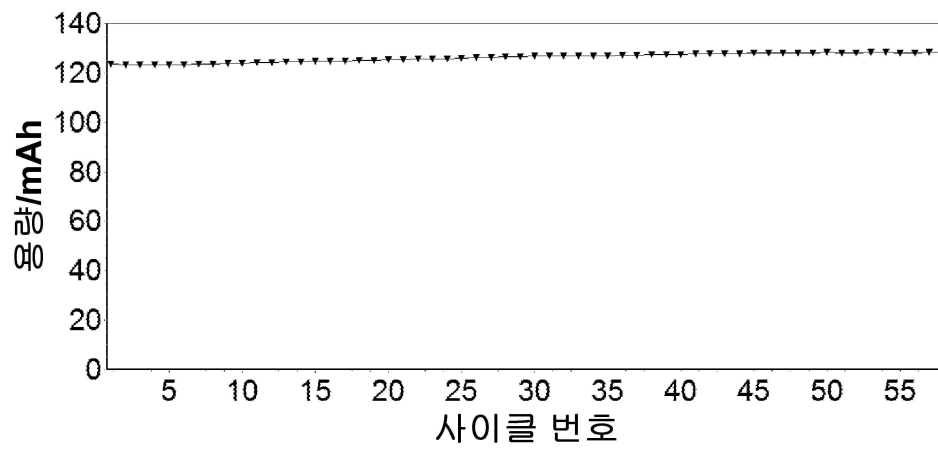
도면9a



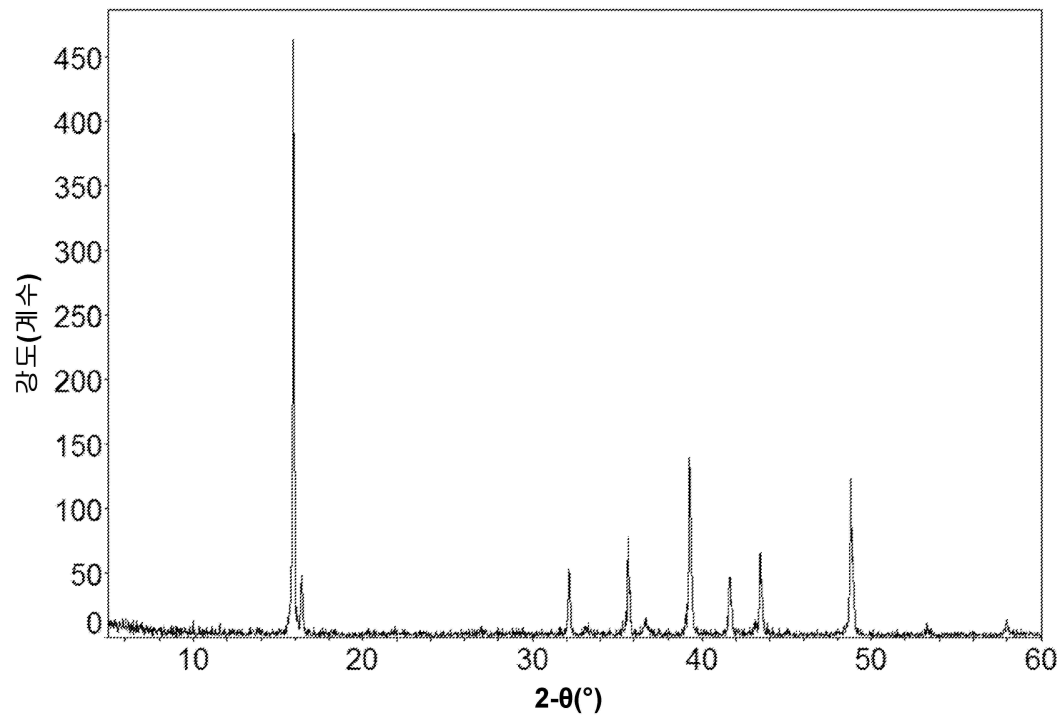
도면9b



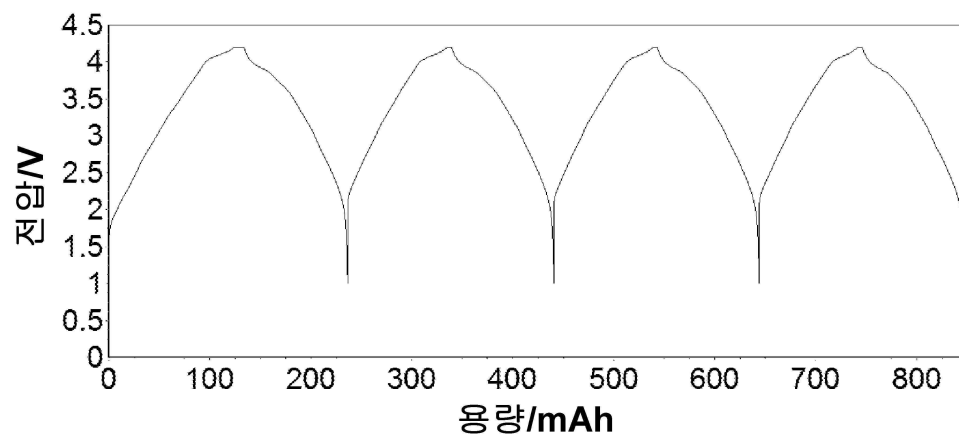
도면9c



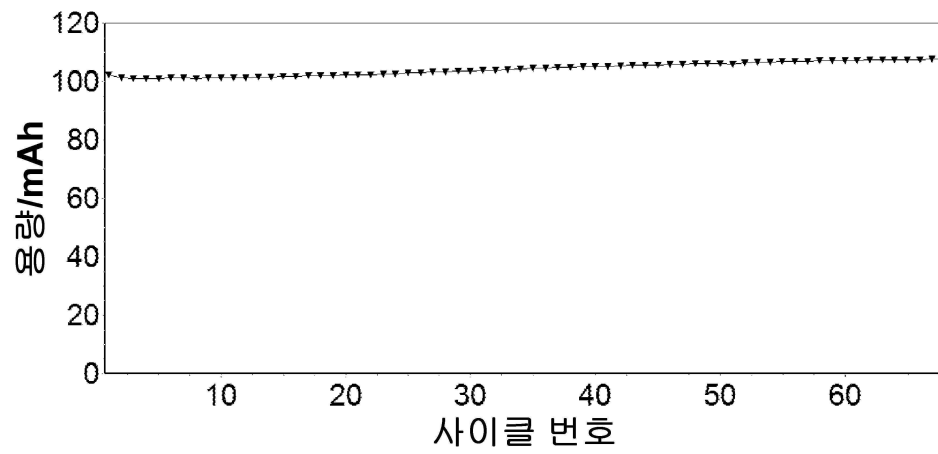
도면10a



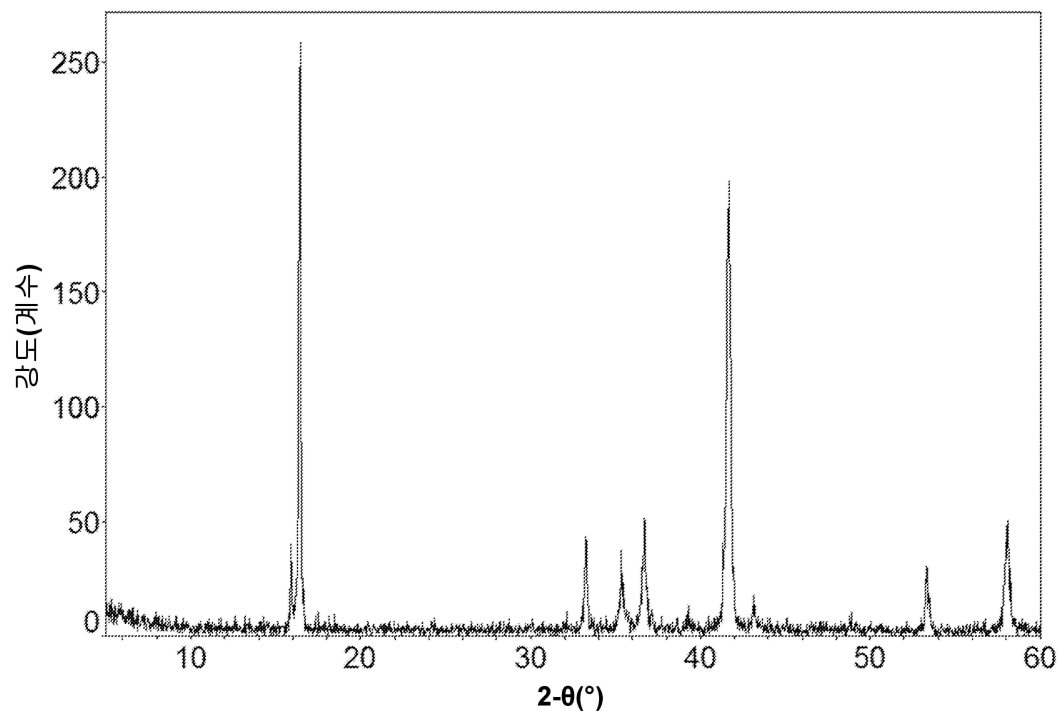
도면10b



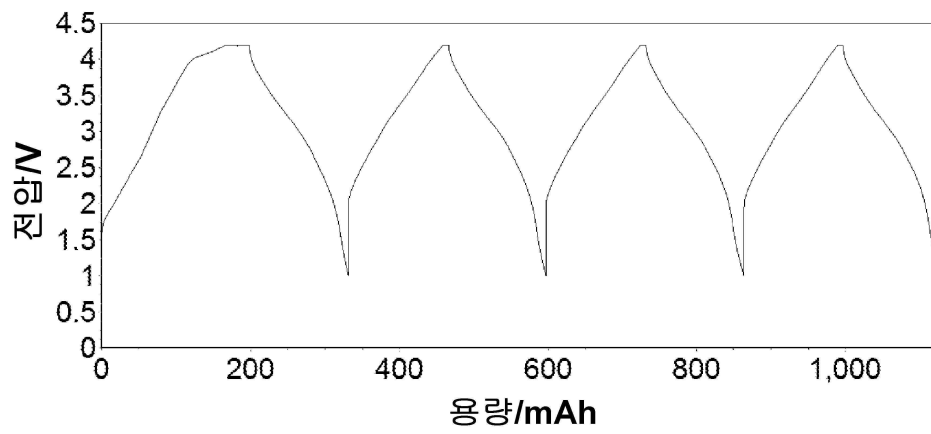
도면10c



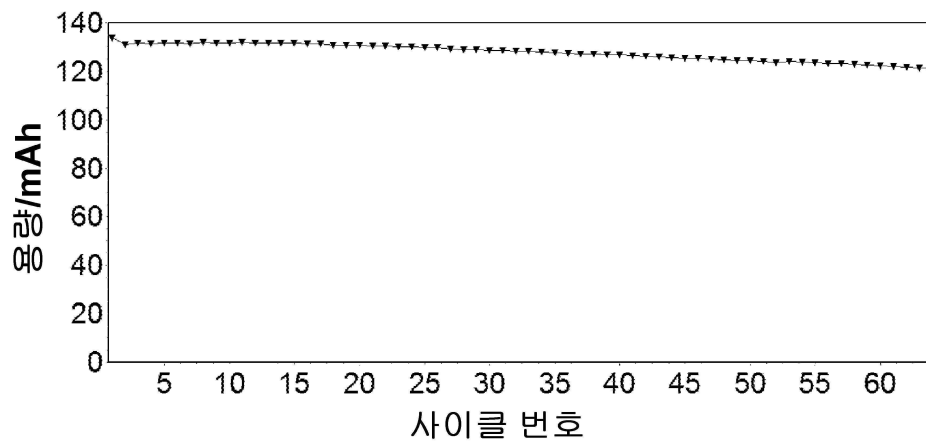
도면11a



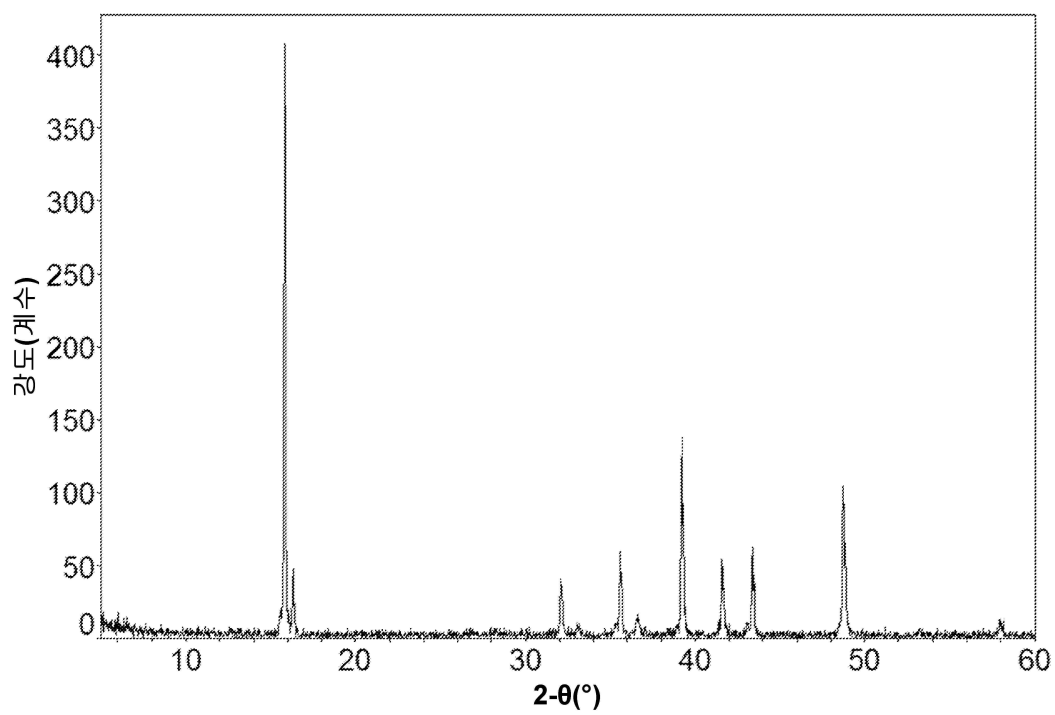
도면11b



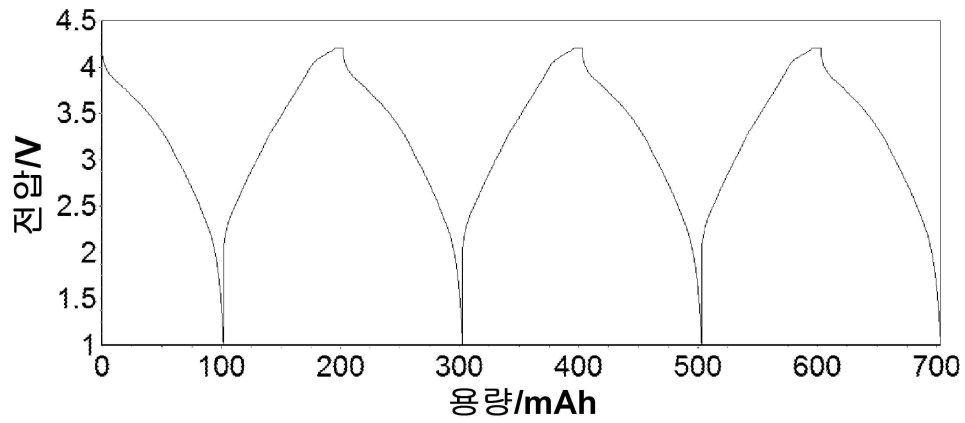
도면11c



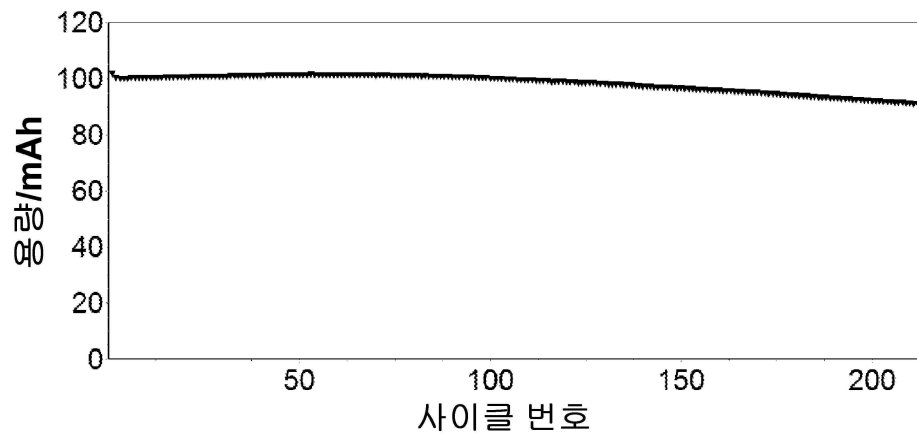
도면12a



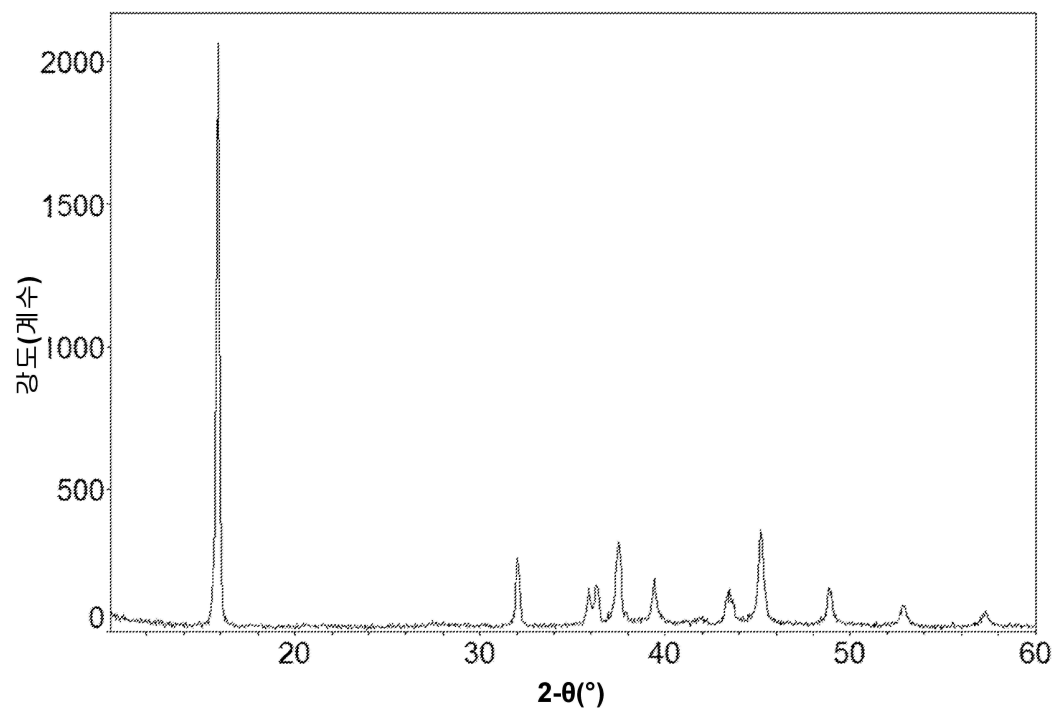
도면12b



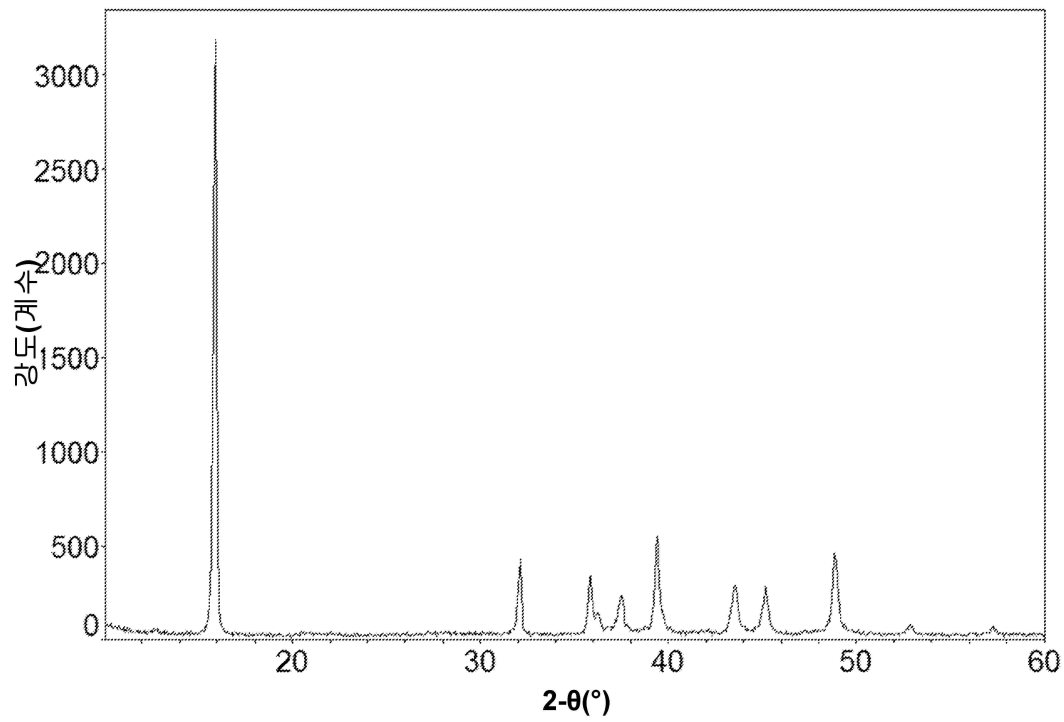
도면12c



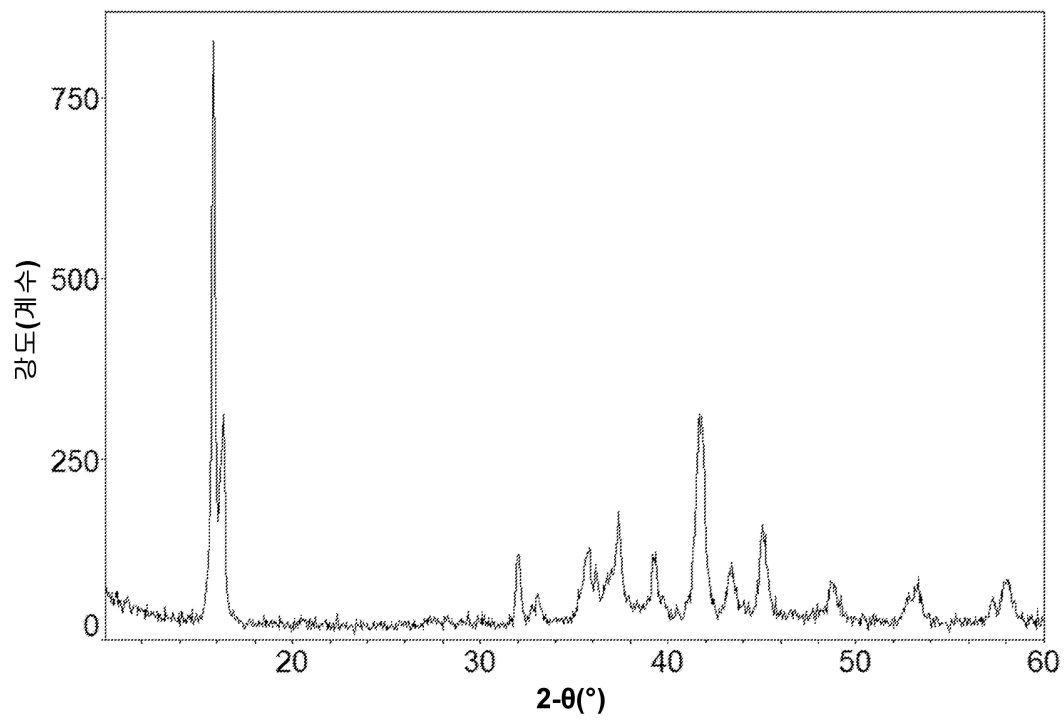
도면13



도면14



도면15



도면16

