(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098224
(43) 공개일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 1/00 (2006.01) *C01D 13/00* (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01) *H01M 4/40* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021011
(22) 출원일자 2013년02월27일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020120019777 2012년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김정수
대전광역시 유성구 지족동 반석마을3단지 311동 302호
선희영
대전광역시 서구 둔산동 1388 삼성한마루아파트 3동 905호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

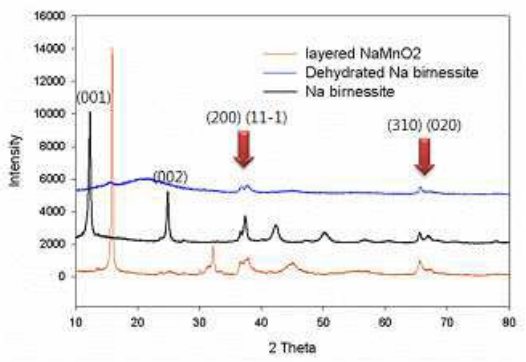
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **난층 나트륨 버네싸이트 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, (001) 면에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°인 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김영솔

대전광역시 서구 둔산1동 목련아파트 302동 1103호

채제현

대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 108동 1304호

이규태

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 동문굿모닝힐아파트 105동 303호

우승희

경기도 구리시 수택1동 영풍마드레빌 1차 603동 2403호

최민

부산광역시 해운대구 우1동 경동아파트 105-1203

특허청구의 범위

청구항 1

Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {001} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°인 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트(Turbostratic Na birnessite).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, 2Θ=10 내지 13°에 회절 피크가 존재하지 않는 난층 나트륨 버네싸이트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크가 존재하지 않는 난층 나트륨 버네싸이트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°인 난층 나트륨 버네싸이트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 관계식 1 내지 3을 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트.

(관계식 1)

$0.1 \leq It\{200\}/Ir\{200\} \leq 1$

(관계식 2)

$0.1 \leq It\{11\text{-}1\}/Ir\{11\text{-}1\} \leq 1$

(관계식 3)

$0.1 \leq It\{310\}/Ir\{310\} \leq 1$

(상기 관계식 1에서 It{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며,

상기 관계식 2에서 It{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며,

상기 관계식 3에서 It{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도

를 의미한다)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 화학식 1을 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트.

(화학식 1)

$Na_xMnO_2 \cdot yH_2O$

(화학식1에서 $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이다)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트 하기 화학식 2를 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트.

(화학식 2)

$Na_xA_zMnO_2 \cdot yH_2O$

(화학식2에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이며, $0<z\leq0.7$인 실수이다)

청구항 8

제 1항 내지 제7항에서 선택된 어느 한 항에 있어서,

상기 난층 나트륨 버네싸이트는 나트륨 이차전지용 양극활물질인 난층 나트륨 버네싸이트.

청구항 9

제 1항 내지 제7항에서 선택된 어느 한 항의 난층 나트륨 버네싸이트를 함유하는 이차전지용 양극 활물질.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 양극 활물질은 탄소를 더 함유하는 양극 활물질.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 5 중량% 내지 25 중량%의 탄소를 더 함유하는 양극 활물질.

청구항 12

제 9항의 양극 활물질을 함유하는 이차전지용 양극.

청구항 13

제12항의 양극이 구비된 나트륨 이차전지.

청구항 14

제 1항 내지 제7항에서 선택된 어느 한 항의 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법으로,

a) 하기 화학식 3의 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계; 및

b) 열 에너지를 가하여 a) 단계에서 준비된 나트륨 버네싸이트에 함유된 물 분자를 부분적으로 제거하는 단계;

를 포함하는 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법.

(화학식 3)

$Na_xA_qMnO_2 \cdot pH_2O$

(화학식3에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0.5\leq p\leq2$인 실수이며, $0\leq q\leq0.7$인 실수이다)

청구항 15

제 14항에 있어서,

b) 단계는 진공 중 100 내지 300℃의 열처리로 수행되는 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트, 이를 함유하는 나트륨 이차전지용 양극 활물질, 나트륨 이차전지용 양극, 나트륨 이차전지 및 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나트륨 이차 전지는 기존의 리튬 이차 전지와 달리 풍부한 나트륨 자원량을 갖고 있기 때문에 나트륨 자원의 값이 싸서 전극 소재 제조 및 전지의 가격경쟁력 관점에서 매우 매력적이다. 하지만 나트륨 이차 전지의 심각한 문제점 중의 하나는 나트륨 이온이 리튬 이온 보다 훨씬 더 크기 때문에 전극 소재의 구조내에서 나트륨 이온이 삽입되고 탈리되는 과정에서 수십%의 부피변화를 보이게 되며, 이로 인해 이온의 확산 속도가 느려 전지의 속도 특성이 나빠지게 된다. 또한 충방전시 전극의 큰 부피변화로 인해 전극 퇴화가 발생하여 전지의 싸이클 특성도 나빠지는 문제점을 안고 있다. 이를 극복하기 위해 일본공개특허 제 2007-112674호, 일본공개특허 제2009-209037호의 $NaMnO_2$,$Na(Ni,Fe)MnO_2$와 같이 결정성 층상 산화물을 사용하여 전지의 성능을 개선하고자 하는 노력이 있어왔다. 그러나 이러한 노력은 대부분 결정성 층상구조 소재의 층상간 거리가 매우 작아 부피 변화에 의한 전극의 변형 문제 및 속도특성 문제를 극복하는데 한계를 가지며, 따라서 나트륨 이온의 탈삽입에 구조적으로 안정한 전극 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제 2007-112674호

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2009-209037호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 나트륨 이온 탈삽입시 향상된 가역성을 가지며, 이온 반경이 큰 나트륨 이온의 원활한 확산이 이루어지며, 전해질 분해가 억제되어 특성 열화가 방지되고, 안정적인 충방전 싸이클 특성을 가지며, 고속 충방전이 가능한 나트륨 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {001} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°인 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트(Turbostratic Na

birnessite)를 포함한다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, 2Θ=10 내지 13°에 회절 피크가 존재하지 않는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크가 존재하지 않는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°인 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 관계식 1 내지 3을 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0010] (관계식 1)

[0011] $0.1 \leq It\{200\}/Ir\{200\} \leq 1$

[0012] (관계식 2)

[0013] $0.1 \leq It\{11\text{-}1\}/Ir\{11\text{-}1\} \leq 1$

[0014] (관계식 3)

[0015] $0.1 \leq It\{310\}/Ir\{310\} \leq 1$

[0016] 상기 관계식 1에서 It{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, 상기 관계식 2에서 It{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, 상기 관계식 3에서 It{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 화학식 1을 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0018] (화학식 1)

[0019] $Na_xMnO_2 \cdot yH_2O$

[0020] 화학식1에서 $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 화학식 2를 만족하는 난층 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0022] (화학식 2)

[0023] $Na_xA_zMnO_2 \cdot yH_2O$

[0024] 화학식2에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이며, $0<z\leq0.7$인 실수이다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 나트륨 이차전지용 양극활물질일 수 있다.

[0026] 본 발명은 상술한 난층 나트륨 버네싸이트를 함유하는 이차전지용 양극 활물질을 포함한다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 탄소를 더 함유할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 5 내지 25 중량%의 탄소를 함유할 수 있다.

[0029] 본 발명은 상술한 양극 활물질을 함유하는 이차전지용 양극을 포함한다.

[0030] 본 발명은 상술한 양극이 구비된 나트륨 이차전지를 포함한다.

[0031] 본 발명은 상술한 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법은 a) 하기 화학식 3의 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계; 및 b) 열 에너지를 가하여 a) 단계에서 준비된 나트륨 버네싸이트에 함유된 물 분자를 부분적으로 제거하는 단계;를 포함한다.

[0032] (화학식 3)

[0033] $Na_xA_qMnO_2 \cdot pH_2O$

[0034] (화학식3에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0.5\leq p\leq2$인 실수이며, $0\leq q\leq0.7$인 실수이다)

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계는 진공 중 100 내지 300℃의 열처리로 수행되는 경우를 포함한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 난층 나트륨 버네싸이트는 나트륨 이온의 원활한 확산 경로를 가지며, 나트륨 이온의 삽입/탈리 가역성이 향상되고, 삽입/탈리 속도가 매우 빠르며, 전해질과의 부반응에 의한 특성 열화가 방지되는 장점이 있으며, 본 발명의 양극 활물질, 양극 및 이차전지는 우수한 충/방전 싸이클 특성, 매우 빠른 충/방전 특성 및 우수한 수명을 가지며, 높은 충방전 용량을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 제조예에서 제조된 나트륨 산화물, 나트륨 버네싸이트 및 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 결과를 도시한 도면이며,

도 2는 제조예에서 제조된 난층 나트륨 버네싸이트의 주사전자현미경 사진이며,

도 3은 제조예에서 제조된 나트륨 버네싸이트 및 난층 나트륨 버네싸이트의 열분석결과를 도시한 도면이며,

도 4는 제조예에서 제조된 나트륨 이차전지의 충방전 속도 특성을 측정 도시한 도면이며,

도 5는 제조예에서 제조된 나트륨 이차전지의 싸이클 특성을 측정 도시한 도면이며,

도 6은 제조예에서 제조된 나트륨 이차전지의 싸이클별 충방전 곡선을 측정 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 본 출원인은 나트륨 이차전지에 대한 연구를 심화한 결과, C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트(Turbostratic Na birnessite)가 향상된 나트륨 이온의 삽입/탈리의 가역성을 가지고, 안정적인 충방전을 가지며, 극히 빠른 충방전이 가능하고, 전해질과의 부반응이 억제되어 향상된 안정성을 가짐을 발견하여 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

[0040] 이하, 본 발명에 따른 난층 나트륨 버네싸이트를 상술한다.

[0041] 본 발명에 따른 일 실시예에 있어, C축으로 무질서화된 난층 나트륨 버네싸이트는, 결정학적으로 결정성 층상구조에서 C축으로 변이가 발생한 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있으며, X-선 회절 패턴 특성에 의해 규정될 수

있다.

[0042] 본 발명에 따른 일 실시예는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {001} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°, 바람직하게 3 내지 7°, 보다 바람직하게 4 내지 6°인 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트(Turbostratic Na birnessite)를 포함한다.

[0043] 난층 나트륨 버네싸이트의 C축 무질서화 정도에 의해 {001} 면족에 의한 회절 피크의 위치가 변화될 수 있으며, 실질적으로, {001} 면족에 의한 회절 피크는 $12<2\theta\leq19^{\circ}$에 위치하는 피크의 위치를 포함하며, 보다 실질적으로, {001} 면족에 의한 회절 피크는 $14\leq2\theta\leq17^{\circ}$에 위치하는 피크의 위치를 포함할 수 있다.

[0044] 즉, 본 발명에 따른 일 실시예는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, $12<2\theta\leq19^{\circ}$에 위치하는 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°, 바람직하게 3 내지 7°, 보다 바람직하게 4 내지 6°인 C축으로 무질서화(disordering)된 난층 나트륨 버네싸이트(Turbostratic Na birnessite)를 포함할 수 있다.

[0045] Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴은 분말상 X-선 회절 결과를 포함하며, 상온, 상압에서 θ-2θ법에 의해 측정된 X-선 회절 결과를 포함하며, 2°/min의 속도(scan rate)로 측정된 X-선 회절 결과를 포함한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 층상 구조를 가지며, 층상구조의 층간 거리가 넓어 상대적으로 큰 이온 반경을 갖는 나트륨 이온의 확산 경로를 효과적으로 제공하여 나트륨 이온의 고속 탈/삽입이 가능할 뿐만 아니라, 층상 구조가 난층 구조(Turbostratic structure)를 가짐에 따라 나트륨 이온의 삽입 및 탈리 과정에서 발생하는 부피 변화를 최소화 할 수 있는 장점이 있으며, 물 분자에 의한 넓은 층간 거리는 유지하면서도 물 분자에 의한 나트륨 이온의 확산 저하 및 전해질 분해를 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, 2θ=10 내지 13°에 회절 피크가 존재하지 않는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명을 상술함에 있어, Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴상 특정면 또는 면족의 회절 피크가 존재하지 않는다는 의미는 X-선 회절 패턴 상의 노이즈(noise)레벨에 상응하는 강도만이 검출되는 경우를 포함한다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트에 있어, 나트륨 버네싸이트의 C축 무질서화 정도에 의해 {002} 면족에 의한 회절 피크의 위치(2θ) 및/또는 강도가 변화될 수 있다. 이때, 강도의 변화는 {002} 면족에 의한 회절 피크가 존재하지 않는 경우를 포함한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크가 존재하지 않는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는, Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴, 실질적으로, $12<2\theta\leq19^{\circ}$에 회절 피크가 검출되지 않는 나트륨 버네싸이트, 보다 실질적으로, $14\leq2\theta\leq17^{\circ}$에 위치에 회절 피크가 검출되지 않는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, {002} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°, 바람직하게 3 내지 7°, 보다 바람직하게 4 내지 6°인 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는, Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴에서, 실질적으로, $12<2\theta\leq19^{\circ}$, 보다 실질적으로, $14\leq2\theta\leq17^{\circ}$에 위치하는 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)이 0.5 내지 7°, 바람직하게 3 내지 7°, 보다 바람직하게 4 내지 6°인 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 관계식 1 내지 3을 만족하는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0055] (관계식 1)

[0056] $0.1\leq It\{200\}/Ir\{200\}\leq1$

[0057] (관계식 2)

[0058] $0.1 \leq It\{11\text{-}1\}/Ir\{11\text{-}1\} \leq 1$

[0059] (관계식 3)

[0060] $0.1 \leq It\{310\}/Ir\{310\} \leq 1$

[0061] 상기 관계식 1에서 It{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{200}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트(Na birnessite)의 X-선 회절 패턴에서 {200}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, 상기 관계식 2에서 It{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{11-1}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {11-1}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, 상기 관계식 3에서 It{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미하며, Ir{310}은 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트의 X-선 회절 패턴에서 {310}면족에 의한 X-선 회절 피크의 강도를 의미한다.

[0062] C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트는 Na-Mn계 산화물 1몰에 대해 0.5몰 이상의 수분을 함유하며, 실질적으로 0.5몰 내지 2몰의 수분을 함유할 수 있다.

[0063] 즉, C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트는 $Na_xMnA_kO_2 \cdot pH_2O$($0<x\leq0.7$, $0\leq k\leq0.7$, $0.5\leq p\leq2$, A=Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소)의 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있으며, 아래의 화학식 1 또는 화학식 2와 비교하여, C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트는 $Na_xMnO_2 \cdot pH_2O$또는 $Na_xA_zMnO_2 \cdot pH_2O$를 포함할 수 있다.

[0064] C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴상, {001} 면족에 의한 회절 피크가 가장 큰 강도를 가지며, {002} 면족에 의한 회절 피크가 {001} 면족에 의한 피크 다음으로 큰 강도를 갖는 나트륨 버네싸이트를 포함하며, {001} 면족에 의한 피크의 강도를 {002} 면족에 의한 피크의 강도로 나눈 상대 강도 비가 2 내지 4인 나트륨 버네싸이트를 포함하며, 2Θ=10 내지 13°에 {001} 면족에 의한 회절 피크가 위치하며, 2Θ=23 내지 27°에 {002} 면족에 의한 회절 피크가 위치하는 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0065] C축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트는 실질적으로, $Na_{0.44}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$를 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 난층 나트륨 버네싸이트를 포함할 수 있다.

[0067] (화학식 1)

[0068] $Na_xMnO_2 \cdot yH_2O$

[0069] 화학식1에서 $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이다.

[0070] (화학식 2)

[0071] $Na_xA_zMnO_2 \cdot yH_2O$

[0072] 화학식2에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0<y\leq0.2$인 실수이며, $0<z\leq0.7$인 실수이다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 나트륨 이차전지용 양극활물질일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트는 우수한 충방전 싸이클 특성 가지며, 고속 충방전 특성을 가질 뿐만 아니라, 충방전의 반복에 의한 특성 열화 및 양극활물질과 접하는 전해질과의 부반응에 의한 특성 열화를 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0074] 본 발명은 상술한 난층 나트륨 버네싸이트를 함유하는 이차전지용 양극 활물질을 포함한다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 나트륨 이차전지용 양극 활물질을 포함한다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 난층 나트륨 버네싸이트를 함유함에 따라, 우수한 충방전 싸이클 특성, 고속 충방전 특성을 가질 뿐만 아니라, 충방전에 따른 부피 변화가 억제되며, 충방전의 반복에 의한 특성 열화 및 양극활물질과 접하는 전해질과의 부반응에 의한 특성 열화를 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 0.5C, 2.0~4.0전압 범위의 충방전 조건에서 5회의 충방전 싸이클 반복시의 용량(specific capacity, mAh/g, SC5)을 기준으로, 30회의 충방전 싸이클 반복시의 용량(SC30)의 변화((SC5-SC30)/SC5*100%)가 99% 이내인 극히 우수한 싸이클 안정성 및 고속 충방전 특성을 갖는 장점이 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 2.0~4.0V의 전압범위에서 충방전 조건 및 2C rate의 고속 전류밀도에서도50 mAh/g 이상의 용량을 갖는 장점이 있다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 상술한 난층 나트륨 버네싸이트와 함께 탄소를 더 함유할 수 있으며, 상세하게, 양극 활물질은 5 내지 25 중량%의 탄소를 더 함유할 수 있다. 이를 통해 전극의 전기전도도를 향상시켜 전지의 출력특성을 개선할 수 있다.

[0080] 본 발명은 상술한 양극 활물질을 함유하는 이차전지용 양극을 포함한다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 나트륨 이차전지용 양극을 포함한다.

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 상술한 양극 활물질 및 집전체를 포함할 수 있으며, 집전체의 적어도 일 면에 양극 활물질이 도포 또는 코팅된 양극 활물질층이 형성될 수 있다.

[0083] 본 발명은 상술한 양극이 구비된 나트륨 이차전지를 포함한다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 나트륨을 함유하는 음극, 상술한 난층 나트륨 버네싸이트를 함유하는 양극 활물질이 구비된 양극 및 양극과 음극 사이에 구비되며 나트륨 이온에 대해 이온 전도도를 갖는 전해질을 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 나트륨을 함유하는 음극, 상술한 양극 활물질을 함유하는 양극 및 전해질이 모두 고체인 전고체형 나트륨 이차전지를 포함하며, 액상의 전해질이 구비되는 나트륨 이차전지를 포함하며, 전해질과 함께 양극 전해액이 구비되는 나트륨 이차전지를 포함하며, 필요시 분리막이 더 구비될 수 있다. 전해액(또는 액상전해질)이 구비되는 경우, 고체전해질에서 전도된 나트륨 이온이 활물질에 효과적으로 전달될 수 있도록, 양극 및/또는 음극은 전해액 내에 위치할 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지에 있어, 음극은 나트륨을 함유하는 음극 활물질을 포함하며, 전해질은 나트륨염을 함유하는 유기 용매를 포함한다. 실질적인 일 예로, 음극은 나트륨 금속일 수 있으며, 전해질에 함유되는 나트륨염은 $NaAsF_6$,$NaPF_6$,$NaClO_4$,$NaB(C_6H_5)$,$NaAlCl_4$,NaBr,$NaBF_4$또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 유기용매는 에틸렌 카르보네이트 (ethylene carbonate), 디메틸 카르보네이트 (dimethyl carbonate), 메틸에틸 카르보네이트 (methylethyl carbonate), 프로필렌 카르보네이트 (propylene carbonate) 또는 이들의 혼합물을 함유할 수 있으나, 본 발명이 음극의 종류, 전해질의 종류 또는 전지의 구조에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0087] 본 발명은 상술한 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 일 실시예에 따른 난층 나트륨 버네싸이트의 제조방법은 a) 하기 화학식 3의 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계; 및 b) 열 에너지를 가하여 a) 단계에서 준비된 나트륨 버네싸이트에 함유된 물 분자를 부분적으로 제거하는 단계;를 포함한다.

[0088] (화학식 3)

[0089] $Na_xA_qMnO_2 \cdot pH_2O$

[0090] 화학식3에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$인 실수이며, $0.5\leq p\leq2$인 실수이며, $0\leq q\leq0.7$인 실수이다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계는 목적하는 조성(Na, A, Mn의 조성)을 갖는 C 축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트를 제조하는 단계이며, b) 단계는 제조된 C 축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트를 C 축으로 무질서화 시키는 단계이다.

[0092] 즉, a) 단계는 일정한 층간 간격을 갖는 층상 구조의 나트륨 버네싸이트를 제조하는 단계이며, b) 단계는 a) 단

계에서 제조된 나트륨 버네싸이트에 함유된 물 분자를 열 에너지를 이용하여 부분적으로 제거하여 C 축으로 무질서화된 난층 나트륨 버네싸이트를 제조하는 단계이다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴상, a) 단계는 {001} 면족에 의한 회절 피크가 가장 큰 강도를 가지며, {002} 면족에 의한 회절 피크가 {001} 면족에 의한 피크 다음으로 큰 강도를 갖는 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계, {001} 면족에 의한 피크의 강도를 {002} 면족에 의한 피크의 강도로 나눈 상대 강도 비가 2 내지 4인 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계, 2Θ=10 내지 13°에 {001} 면족에 의한 회절 피크가 위치하며, 2Θ=23 내지 27°에 {002} 면족에 의한 회절 피크가 위치하는 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계 또는 이러한 X-선 회절 특성을 모두 만족하는 나트륨 버네싸이트를 준비하는 단계를 포함한다.

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계의 물분자의 부분적 제거는 Cu Kα선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴상, (001) 면에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)가 0.5 내지 7°의 값을 갖도록 제거되는 경우를 포함한다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계는 C 축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트의 공지된 제조방법을 이용하여 수행하면 족하다.

[0096] 비 한정적인 일 예로, a) 단계는 a1) 침전법과 열처리를 이용하여 나트륨-망간 복합산화물을 제조하는 단계 및 a2) a1) 단계에서 얻어진 복합산화물과 나트륨 염을 함유하는 용액을 혼합하여 C 축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0097] 이때, a2) 단계에서 나트륨 염 이외의 다른 염을 사용할 수 있으며, 사용된 염에 따라 화학식 3의 나트륨 버네싸이트를 제조할 수 있다.

[0098] (화학식 3)

[0099] $Na_xA_qMnO_2 \cdot pH_2O$

[0100] 화학식3에서 A는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소이며, $0<x\leq0.7$ 인 실수이며, $0.5\leq p\leq2$인 실수이며, $0\leq q\leq0.7$인 실수이다.

[0101] 비 한정적인 일 예로, a1) 단계는 침전법을 이용하여 수행될 수 있다. 전구체 용액을 이용한 침전법은 목적하는 물질 및 조성을 갖는 나트륨 버네싸이트의 제조가 용이할 뿐만 아니라, 원료의 혼합비에 의해 목적하는 물질의 엄밀한 조성 제어가 쉽다는 장점이 있다. 일 예로, 제조하고자 하는 나트륨 버네싸이트의 조성을 만족하도록 망간 전구체와 나트륨 전구체를 포함하는 전구체 물질들을 칭량하고 용매에 혼합하여 침전물을 수득한 후, 건조된 침전물을 열처리하여 나트륨-망간 복합산화물을 제조할 수 있다. 실질적인 일 예로, 분말의 열처리는 300 내지 500℃에서 이루어질 수 있다.

[0102] a1) 단계의 침전법에 의한 제조시 사용 가능한 전구체의 비 한정적인 일 예로, 수산화물, 할로겐화물, 질산을 포함한 질화합물, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0103] a2) 단계는 제조된 복합산화물을 이용하여 나트륨 버네싸이트를 제조하는 단계로, 나트륨 전구체 및/또는 Li, Mg, Ca, 및 H 에서 하나 이상 선택된 원소의 전구체(이하, 금속 전구체)를 용매에 용해한 후, 10 내지 50℃의 온도에서 a1) 단계에서 얻어진 복합산화물을 첨가하고 교반하여 반응을 시켜서 복합산화물에 존재하는 기존의 Na과 목적하는 조성의 이온간 교환을 통하여 화학식 3의 나트륨 버네싸이트를 준비할 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계의 열 에너지의 열원은 전기적 줄열, 광 조사에 의한 열 및 물리적 진동에 의한 열에서 하나 이상 선택될 수 있으며, 비 한정적인 일 예로, 저항이 큰 발열체를 이용한 전기적 줄열을 들 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계의 물분자의 부분적 제거는 a) 단계의 나트륨 버네싸이트(화학식 3)를 진공 중 100 내지 300℃의 온도로 열처리하여 수행될 수 있다.

[0106] b) 단계의 진공은 실질적으로 0.1 내지 0.01 atm의 압력을 포함하며, b) 단계가 진공중에서 수행됨에 따라, 단시간에 보다 균질하게 물분자를 부분적으로 제거할 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, 상술한 바와 같이, 물분자를 부분적으로 제거하는 온도는 100 내지 300℃를 포함한다. 온도가 너무 낮은 경우 물분자가 나트륨 버네싸이트 입자 외부로 확산 배출되는데 소요되

는 시간이 길어져 생산성이 떨어질 수 있으며, 나트륨 버네싸이트 표면에 인접한 영역과 나트륨 버네싸이트 내부 중심 영역 간 비균질한 물분자의 제거가 이루어질 수 있다. 또한 온도가 너무 높은 경우 C축으로 무질서화된 나트륨 버네싸이트가 아닌 나트륨-망간 산화물이 부분적으로 형성될 위험이 있으며, 마찬가지로 나트륨 버네싸이트 표면에 인접한 영역과 나트륨 버네싸이트 내부 중심 영역 간 비균질한 물분자의 제거가 이루어질 수 있다.

[0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계의 물분자의 부분적 제거시, 물분자의 제거 정도는 b) 단계가 수행되는 온도, 압력 및 시간에서 하나 이상 선택된 인자를 이용하여 조절될 수 있다.

[0109] 일 예로, 상술한 온도 및 압력 범위에서 1 내지 12시간 동안 나트륨 버네싸이트(화학식 3)를 열처리하여 Cu Kα 선을 이용하여 얻어지는 X-선 회절 패턴상, (001) 면에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)가 0.5 내지 7°의 값을 갖는, 물분자의 부분적 제거에 의해 C축으로 무질서화된 난층 나트륨 버네싸이트를 제조할 수 있다.

[0110]

[0111] 이하 실 제조예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명을 좀더 명확하게 이해하기 위하여 제시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해질 것이다.

[0112]

[0113] 제조예 : 난층 나트륨 버네싸이트의 제조

[0114] 망간 전구체인 $Mn(C_2H_3O_2)_2 \circ 4H_2O$ 44g과 나트륨 전구체인 $NaNO_3$ 15g을 증류수 200ml에 완전히 녹인 후 침전물을 수득하여, 수득된 침전물을 100℃에서 건조하였다. 건조된 침전물을 가열로를 이용하여 공기중, 400℃에서 10시간 동안 열처리하여, $NaMnO_2$의 나트륨 산화물을 제조하였다.

[0115] 제조된 나트륨산화물($NaMnO_2$)과 $NaNO_3$를 1 : 20의 몰 비로 증류수에 투입(나트륨산화물 기준, 0.3g당 증류수 150ml)하고 10시간 동안 교반을 수행하였다. 교반을 수행한 후 필터링을 이용하여 입자상을 분리 수득하였으며, 수득된 입자상을 30℃의 온도로 1시간 동안 건조하여 $Na_{0.44}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$의 나트륨 버네싸이트를 제조하였다.

[0116] 제조된 나트륨 버네싸이트($Na_{0.44}MnO_2 \cdot 0.7H_2O$)를 진공 오븐에 장입한 후, 0.01atm 압력 및 120℃의 온도로 10 시간 동안 열처리를 수행하여, $Na_{0.44}MnO_2 \cdot 0.05H_2O$의 난층 나트륨 버네싸이트를 제조하였다.

[0117]

[0118] 분석 대상 물질만을 제외하고 동일한 X-선 측정 조건으로, 제조된 나트륨 산화물(도 1의 layered $NaMnO_2$),제조된 나트륨 버네싸이트(as-synthesis) (도 1의 Na birnessite) 및 제조된 난층 나트륨 버네싸이트(도 1의 Dehydrated Na birnessite) 각각에 대한 X-선 회절 분석 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1의 상세 X-선 측정 조건은 Cu Kα선, 2°/min 의 스캔 속도, 상온, 상압, 동일한 XRD 홀더, 동일한 분석 질량(0.5g)이었다.

[0119] 도 1에서 알 수 있듯이, 침전법에 의해 결정성을 갖는 $NaMnO_2$가 제조됨을 알 수 있으며, 질산나트륨 용액과의 혼합에 의해 층간 간격이 일정한, 즉, C 축으로 무질서화되지 않은 나트륨 버네싸이트가 제조됨을 확인하였다. 나트륨 버네싸이트(as-synthesis)의 {001} 면족에 의한 회절 피크의 2Θ=12.3°이었으며, {002} 면족에 의한 회절 피크의 2Θ=24.9°이었으며, {001}면족에 의한 회절 피크와 {002}면족에 의한 회절 피크의 상대 강도비(I001/I002)는 1.9이었으며, {001}면족에 의한 회절 피크의 FWHM은 0.35°, {002}면족에 의한 회절 피크의 FWHM은 0.38° 이었다.

[0120] 제조된 난층 나트륨 버네싸이트의 X-선회절시험 결과, 나트륨 버네싸이트(as-synthesis)의 {001} 면족에 의한 회절 피크의 FWHM(Full-Width Half-Maximum)은 5°이었고, {002} 면에 의한 회절 피크는 검출되지 않았다.

[0121] 제조된 나트륨 버네싸이트(as-synthesis)와 제조된 난층 나트륨 버네싸이트의 상대적 강도를 비교한 결과, {200} 면족에 의한 회절 피크의 상대적 강도비, 즉, 난층 나트륨 버네싸이트의 {200} 회절 피크의 강도 / 나트륨 버네싸이트(as-synthesis)의 {200}회절 피크의 강도 = 0.6이었으며, {11-1} 면족에 의한 회절 피크의 상대적 강도비는 0.2이었으며, {310} 면족에 의한 회절 피크의 상대적 강도비는 0.7이었다.

[0122] 도 2는 제조된 난층 나트륨 버네싸이트의 주사전자현미경 사진으로, 입자의 크기가 약 200~300 nm 정도인 것을

확인할 수 있었다.

[0123] 도 3은 열분석(TGA)을 통해서 제조예에서 제조된 나트륨 버네싸이트 및 난층 나트륨 버네싸이트 각각의 구조내에 남아있는 물의 잔존양을 측정 도시한 것으로 구조의 물은 약 100도 정도에서 급격하게 제거되는데, 진공에서 열처리를 하지 않은 경우 10중량%의 물($0.7H_2O$에 해당)이 구조내에 존재하는 반면, 열처리를 한 경우 1wt% ($0.05H_2O$에 해당)의 물이 남아있음을 확인할 수 있었다.

[0124]

[0125] 제조예 2 : 나트륨 이차전지의 제조

[0126] 전극은 활물질:도전재(카본 블랙(super P)):바인더(PVdF; Polyvinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량비로 제조하였으며, N-메틸 피롤리돈(NMP) 용액을 이용하여 슬러리를 제조한 후, 제조한 슬러리를 알루미늄 포일 위에 도포하고, 120℃ 진공오븐에서 10시간 동안 건조하였다. 건조된 전극은 글로브 박스 안에서 나트륨 메탈을 반대전극으로, 0.8M $NaClO_4$ / (ethylenecarbonate+diethylenecarbonate, 1:1vol.ratio)을 전해질로 사용하여 전지를 제조하였다.

[0127]

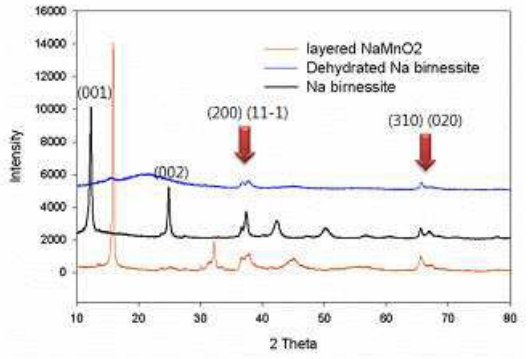
[0128] 도 4는 제조된 나트륨 이차전지의 속도 특성을 평가한 결과로, C/20 내지 20C로 4V-2V의 충방전을 실시하였다. 도 4에 도시한 바와 같이 C/20의 전류밀도에서는 145 mAh/g 이상의 가역 용량을 보였으며, 1C에서는 90 mAh/g 이상의 가역 용량을, 2C에서는 50 mAh/g 이상의 가역 용량을 보였다. 따라서 높은 전류밀도에서도 높은 가역용량이 유지됨을 확인하였다.

[0129] 도 5는 C/20 또는 C/2 및 4V-2V의 충방전 조건으로 수행된 싸이클 특성을 측정하여 도시한 결과로, C/2의 조건에서 5회의 충방전 싸이클 반복시의 용량(specific capacity, mAh/g, SC5)을 기준으로, 30회의 충방전 싸이클 반복시의 용량(SC30)의 변화((SC5-SC30)/SC5*100%)가 99%임을 확인하였다. C/2의 전류밀도로 충방전을 진행한 경우, 5회 충방전 싸이클 이후의 쿨롱효율은 약 97%로 안정화되었으며, 이러한 높은 쿨롱 효율을 통해 나트륨 이온이 가역적으로 구조내에 삽입/탈리됨을 확인하였다.

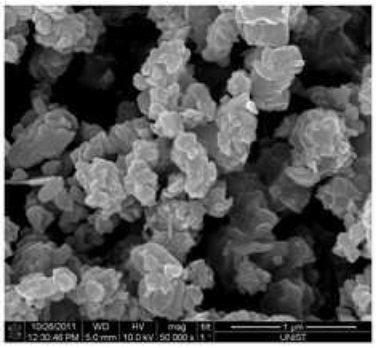
[0130] 도 6은 C/20 및 4V-2V의 충방전 조건으로 수행된 싸이클별 충방전 곡선을 측정 도시한 것으로, 첫번째 싸이클 방전에서는 $Na_{0.44}MnO_2 \cdot 0.05H_2O$에서 산화수가 4^+인 망간으로 인해 추가적으로 전기화학반응에 의해 나트륨 이온이 삽입되면서 모든 망간의 산화수가 3^+가 된다. 이후 충전에서는 전기화학적으로 삽입된 나트륨 이온뿐 아니라 기존에 존재하던 버네싸이트 구조 내에 존재하는 0.44Na도 함께 나오게 되서 첫번째 싸이클의 경우 방전용량보다 충전용량이 크게 된다. 이 이후 두번째 싸이클부터는 모든 나트륨 이온이 가역적으로 삽입/탈리되는 전기화학반응이 일어남을 확인할 수 있다.

도면

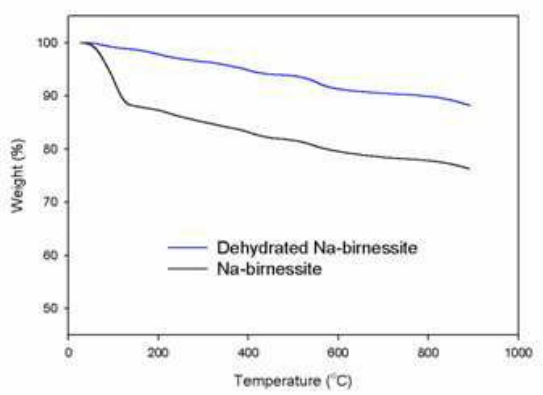
도면1



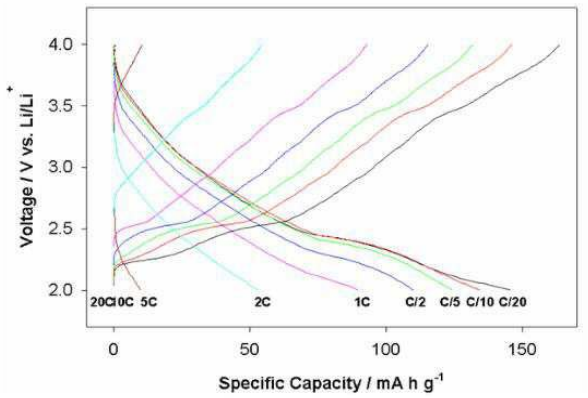
도면2



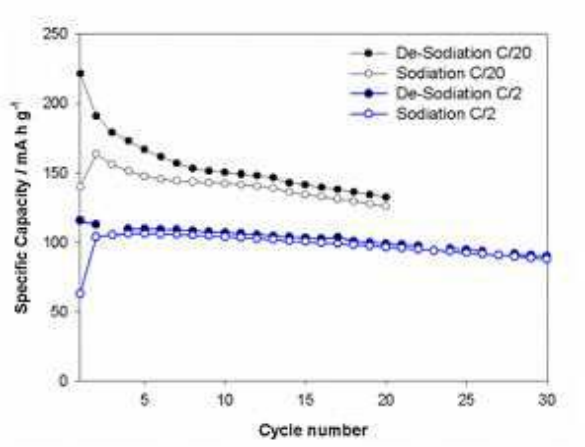
도면3


Weight (%)
Temperature (°C)
Dehydrated Na-birnessite
Na-birnessite

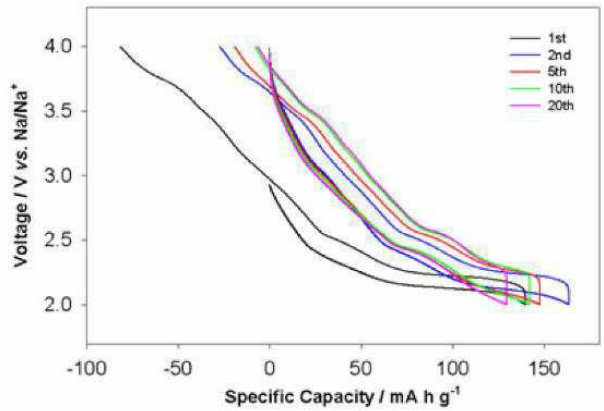
도면4


Voltage / V vs. Li/Li+
Specific Capacity / mA h g-1
20C 10C 5C 2C 1C C/2 C/5 C/10 C/20

도면5


De-Sodiation C/20
Sodiation C/20
De-Sodiation C/2
Sodiation C/2
Specific Capacity / mA h g-1
Cycle number
0
50
100
150
200
250
5
10
15
20
25
30

도면6


1st
2nd
5th
10th
20th
Voltage / V vs. Na/Na+
Specific Capacity / mA h g-1
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
-100
-50
0
50
100
150