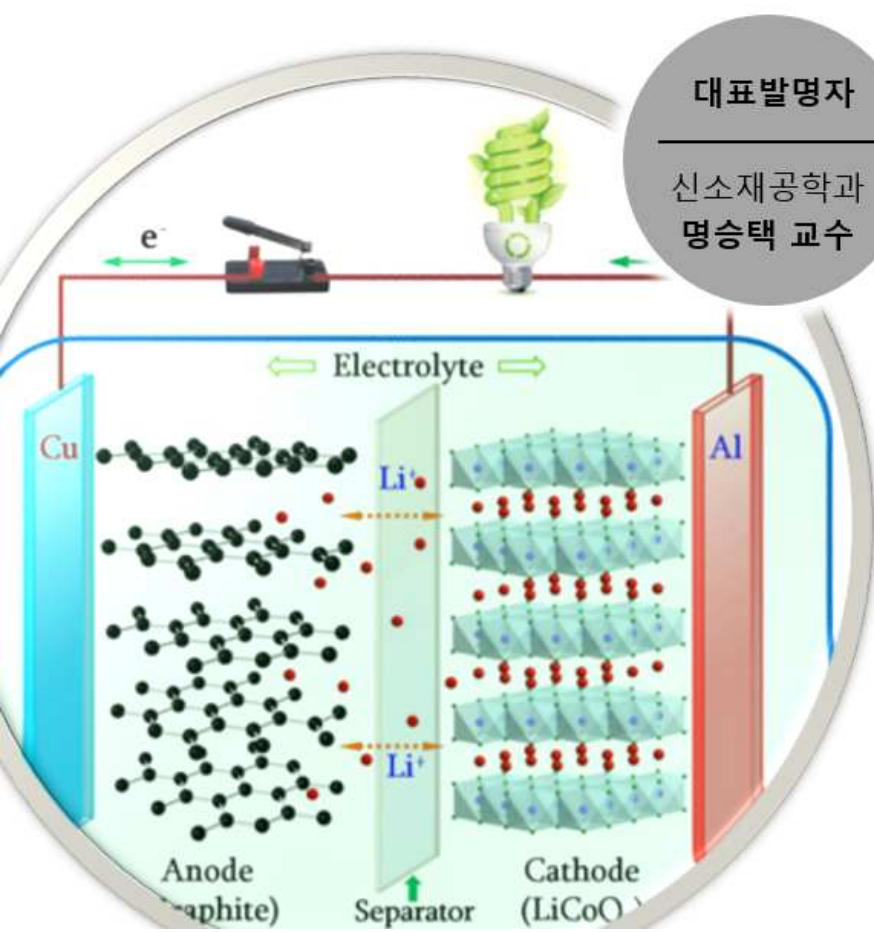


나트륨 이차전지용 전극 활물질인 $\text{Na}_x[\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y]\text{O}_2$

본 기술은 나트륨 이차전지의 양극재료에
관한 것으로,
사방정계 결정구조 & 공간군이 Cmcm인
안정한 결정구조를 가져 수명특성을
향상시킬 수 있는 나트륨 전이금속 산화물
양극재료에 관한 것임

대표발명자

신소재공학과
명승택 교수



세종대학교
산학협력단

01 발명의 명칭

나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

02 종래기술 대비 본 기술의 개요 및 특징

■ 종래 기술의 문제점

- 이차전지의 수요가 폭발적으로 증대되고 있는 상황에서 리튬 등 주요 원소가 수요 증대에 부응하기 어려울 것이 예상됨에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 활용하는 이차전지에 대한 연구가 진행중임
- 현재까지 개발된 나트륨을 함유하는 양극재료들을 적용한 이차전지는 방전용량 유지율 및 속도특성 관련 개선이 필요함

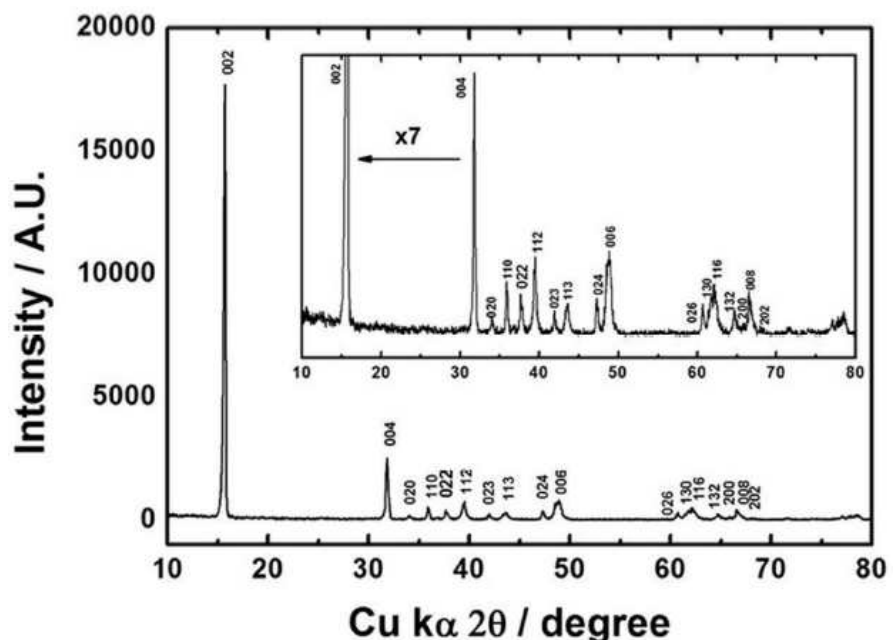
■ 기술의 간략한 설명

- 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질은 우수한 결정구조를 가져 크기가 큰 나트륨 이온의 탈삽입에도 수명 및 안정성이 우수함

[화학식 1] $\text{Na}_x[\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}^1_y\text{M}^2_z]\text{O}_{2-\alpha}\text{A}_\alpha$

- 나트륨-전이금속 산화물과 더불어 양극재료 내에 나트륨염인 NaNO_2 를 추가함에 따라 초기충전 용량의 향상 및 50 사이클 경과 후에도 우수한 방전용량 유지특성을 나타냄

■ 대표도면



[$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ 의 XRD 그래프]

■ 기술의 특징 및 우수성 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmc₂m인 Na_x[Mn_{1-y-z}M¹_yM²_z]O_{2-α}A_α (심사중)

- 하기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmc₂m인 전극 활물질:



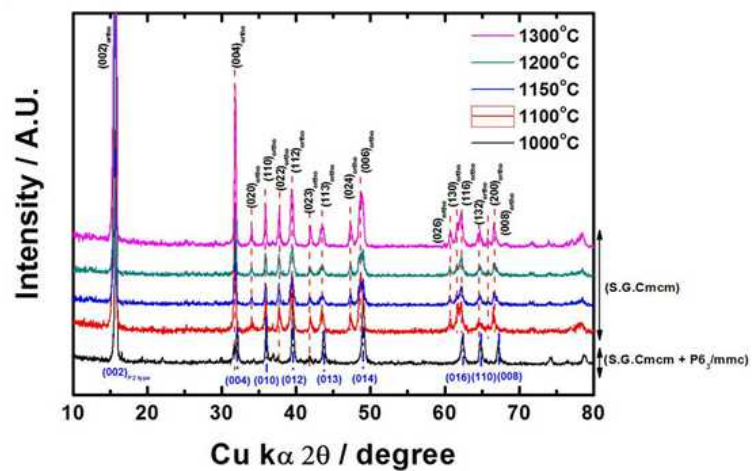
x은 0.5 내지 0.8이고, M¹과 M²는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0 내지 0.25이고, z는 0 내지 0.25이고, A는 N,O,F, 또는 S이고, α는 0 내지 0.1임

- 상기 활물질은 상기 화학식 2로 나타내어질 수 있음:

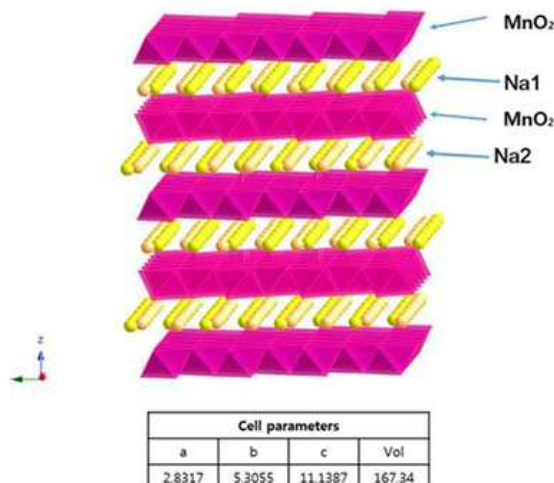


x은 0.5 내지 0.8이고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0 내지 0.25이고, A는 N,O,F, 또는 S이고, α는 0 내지 0.1임

- 상기 활물질은 (002)면을 나타내는 제1 피크의 강도는 (004)면을 나타내는 제2 피크의 강도 대비 5 내지 8.5배를 나타낼 수 있음
- 상기 활물질은 (002)면을 나타내는 제1 피크의 반치폭은 0.2내지 0.3일 수 있음



[열처리 온도를 달리하여 제조된 Na_{0.7}MnO₂들의 XRD 그래프]



[Na_{0.7}MnO₂의 결정구조를 예측한 모식도]

- 우수한 결정구조를 가져 크기가 큰 나트륨 이온의 탈삽입에도 수명 및 안정성이 우수함

사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 $\text{Na}_x[\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}^1_y\text{M}^2_z]\text{O}_{2-\alpha}\text{A}_\alpha$ 제조방법 (심사중)

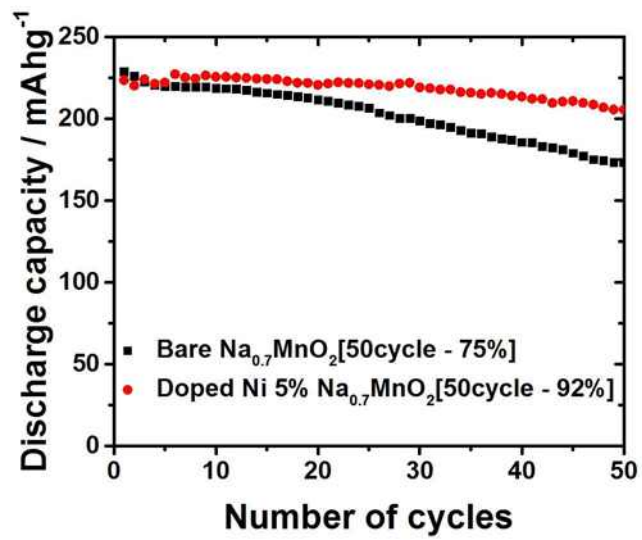
- 1) 나트륨염과 망간염을 함유하는 금속염 용액을 제조하는 단계; 2) 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체 분말을 얻는 단계; 및 3) 고체 분말을 열처리하여 상기 화학식 1로 나타내어지고, 사방정 구조를 가지며 공간군이 Cmcm인 전극 활물질을 얻는 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법
- 열처리온도는 1100°C 내지 1300°C에서 수행할 수 있음

나트륨-전이금속 산화물과 NaNO_2 를 함유하는 양극을 포함하는 이차전지 (KR 등록)

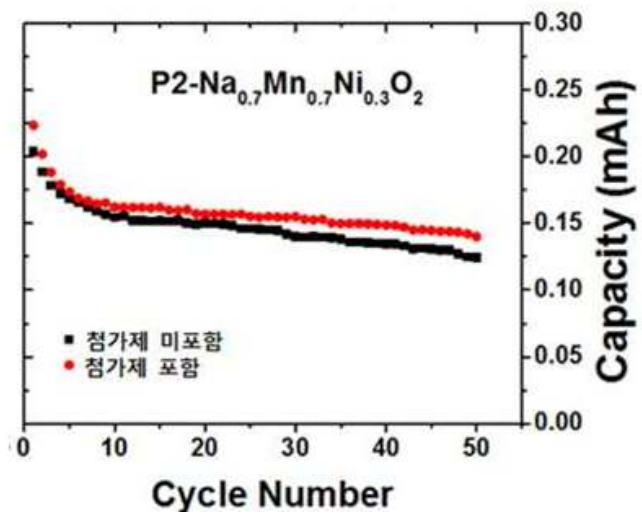
- 에지-쉐어드 나트륨 사이트(edge-shared Na site)와 페이스-쉐어드 나트륨 사이트(face-shared Na site)를 동시에 갖는 결정구조의 **나트륨-전이금속 산화물**인 양극활물질과 **NaNO_2** 를 포함하는 양극; 음극활물질을 함유하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지
- 상기 나트륨-전이금속 산화물은 나트륨층과 전이금속산화물층이 서로 교대로 적층된 층상구조인 **P2 구조**일 수 있음
- 상기 나트륨-전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 나타내어질 수 있음
[화학식 1] $\text{Na}_x[\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}^1_y\text{M}^2_z]\text{O}_{2-\alpha}\text{A}_\alpha$
x는 0.5 내지 0.99이고, M^1 과 M^2 는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고, y는 0 내지 0.25이고, z는 0 내지 0.25이고, A는 N, O, F, 또는 S이고, α 는 0 내지 0.1임
- edge-shared Na site와 face-shared Na site를 동시에 갖는 결정구조의 나트륨-전이금속 산화물은 안정적인 결정구조를 가질 수 있는 장점이 있으나, **전이금속 대비 나트륨의 몰비가 1보다 적어 나트륨의 함량이 부족할 수 있는데, 양극재료 내에 나트륨염인 NaNO_2 를 추가함에 따라 나트륨 함량을 보충할 수 있음**
- 이에 따라, NaNO_2 내의 Na 이온은 전지의 초기 충전과정에서 환원되어 추가적인 Na 공급원 역할을 할 수 있어, **나트륨 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상**

기술의 우수성

- $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ 또는 $\text{Na}_{0.7}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ 를 양극 활물질로 사용한 반전지들은 **초기 방전용량이 200 mAhg⁻¹를 넘는 등 우수한 고용량의 성능**을 나타내면서도 50 사이클 경과 후 **우수한 방전용량 유지특성**을 나타냄
- 나트륨-전이금속 산화물과 더불어 **양극재료 내에 나트륨염인 NaNO_2 를 추가함에 따라 초기충전 용량의 향상** 및 50 사이클 경과 후에도 **우수한 방전용량 유지특성**을 나타냄



[Na_{0.7}MnO₂와 Na_{0.7}Mn_{0.95}Ni_{0.05}O₂을 양극활물질로 사용한 반전지의 수명특성]



[Na_{0.7}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₂ 또는 Na_{0.7}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₂ & NaNO₂를 양극재료로 사용한 반전지의 수명특성]

■ 기술의 우수성

- ① 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 $Cmcm$ 인 나트륨 전이금속 산화물은 우수한 결정구조를 가져 크기가 큰 나트륨 이온의 탈삽입에도 수명 및 안정성이 우수함
- ② 나트륨-전이금속 산화물과 더불어 양극재료 내에 나트륨염인 $NaNO_2$ 를 추가함에 따라 초기충전 용량의 향상 및 우수한 방전용량 유지특성을 나타냄

종래기술 문제점	<ul style="list-style-type: none"> 비싸고 풍부하지 못한 리튬을 사용하는 리튬이차전지는 수요증대에 부응하는데 한계가 있음 나트륨 이차전지는 값싼 나트륨을 활용하는 장점은 있으나 현재까지는 방전용량유지율, 속도특성 등이 개선될 필요성이 있음
해결방안	<ul style="list-style-type: none"> 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 $Cmcm$인 나트륨 전이금속 산화물을 제공함 나트륨-전이금속 산화물과 더불어 양극재료 내에 나트륨염인 $NaNO_2$를 추가함
기술의 특징 및 우수성	<ul style="list-style-type: none"> 크기가 큰 나트륨 이온의 탈삽입에도 수명 및 안정성이 우수함 양극 내에 나트륨염인 $NaNO_2$를 추가하여 초기충전용량의 향상

■ 기술의 효과

- 리튬 이차전지의 기술적 한계 도달이 임박한 상황에서 차세대 전지가 개발되고 있으며, 나트륨 이차전지는 차세대 전지 중 하나로 리튬 대신 값싼 나트륨을 사용할 수 있어 저가화에 용이함
- 나트륨 이차전지의 양극활물질의 결정성 향상을 통한 수명특성의 향상
- 추가적으로, 양극 내에 나트륨염을 추가하여 초기충전용량을 향상시킴

■ 기술의 완성도(TRL)

기초 연구 단계		실험 단계		시작품 단계		제품화 단계		사업화
기본원리 파악	기본개념 정립	기능 및 개념 검증	연구실환경 테스트	유사환경 테스트	파일럿현장 테스트	상용모델 개발	실제 환경 최종테스트	상용운영
			●					

■ 기술 키워드

한글키워드	나트륨 이차전지, 양극활물질, 층상구조, P2, 나트륨염
영문키워드	Sodium Ion Battery, Cathode Material, layer structure, P2, sodium salt

03 기술적용분야 및 경쟁력

■ 기술의 적용분야

- 나트륨 이차전지
- 나트륨 이차전지의 양극재료 제조

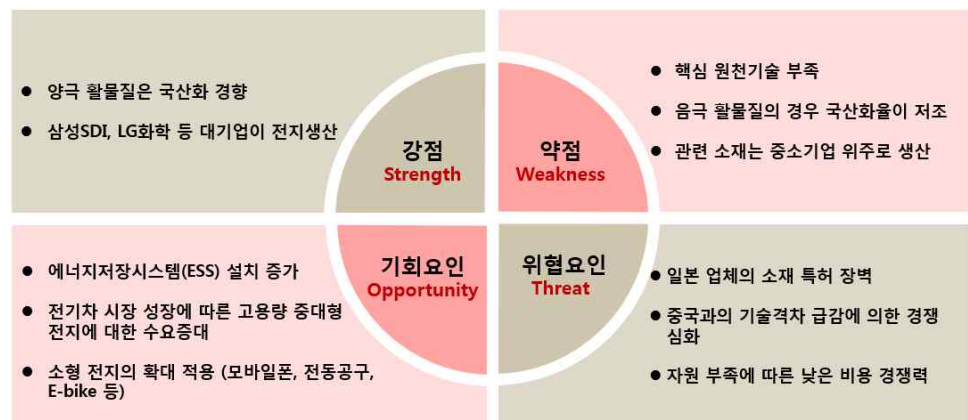
■ 기술경쟁력

- 이차전지의 저가화 및 수요증대에 부응가능
- 나트륨 전이금속산화물의 결정구조 안정화를 통한 수명특성 향상
- 나트륨 전이금속산화물 내 함유된 나트륨 이온의 부족을 나트륨염 첨가로 보완하여 초기충전용량 향상

■ 기술실시에 따른 기업에서의 이점

- 가격경쟁력 있으면서도 우수한 성능을 나타낼 수 있는 나트륨 이차전지 생산가능

[국내 이차전지 분야의 SWOT 분석]



■ 특허현황

구분	발명의 명칭	출원번호 (출원일)	등록번호 (등록일)	출원 국가
1	나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지	10-2017-0047609 (2017.04.12)	10-1989668 (2019.06.10.)	한국
2	나트륨계 전극 활물질과 나트륨염을 함유하는 양극을 구비하는 이차전지	10-2017-0047610 (2017.04.12)	10-1936501 (2019.01.02)	한국
3	나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지	PCT/KR2017/003981 (2017.04.12)	-	PCT
4	SODIUM-BASED ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME	16/093,042 (2018.10.11)	-	US



교수명	명 승택 (Advanced Battery Materials Lab.)
소속	세종대학교 공과대학 나노신소재공학과
E-mail	smyung@sejong.ac.kr
연구분야	양극활물질 디자인 및 합성, 전극물질 구조 및 전기화학 분석 전극/전해질 계면 분석, 집전체의 전기화학적 거동, 하이브리드 전기차를 위한 high-rate 리튬-이온 전지

■ 경력

- 2003 ~ 2006 VK 수석 연구원
- 2006 ~ 2007 3M 선임 연구원
- 2007 ~ 2011 일본 Iwate University 교수
- 2011 ~ 현재 세종대학교 교수

■ 대표 연구실적

Journals

- Unraveling the Role of Earth-Abundant Fe in the Suppression of Jahn-Teller Distortion of P'2-Type Na₂/3MnO₂: Experimental and Theoretical Studies, Acs Applied Materials & Interfaces 10 (2018)
- Conversion Chemistry of Cobalt Oxalate for Sodium Storage, Acs Applied Materials & Interfaces 10 (2018)
- Development of P3-K_{0.69}CrO₂ as an ultra-high-performance cathode material for K-ion batteries, Energy & Environmental Science 11 (2018)
- Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries, Advanced Functional Materials 28 (2018)
- Open-Structured Vanadium Dioxide as an Intercalation Host for Zn Ions: Investigation by First-Principles Calculation and Experiments, Chemistry Of Materials 30 (2018)
- Highly enhancement of the SiO_x nanocomposite through Ti-doping and carbon-coating for high-performance Li-ion battery, Journal Of Power Sources 400 (2018)
- Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries, ACS Energy Letters 3 (2018)
- Unexpectedly high electrochemical performances of a monoclinic Na₂4V₂(PO₄)₃/conductive polymer composite for Na-ion batteries, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018)
- Role of the Mn substituent in Na₃V₂(PO₄)₃ for high-rate sodium storage, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018)
- Marcasite iron sulfide as a high-capacity electrodematerial for sodium storage, Journal of Materials Chemistry A 6 (2018)
- Quaternary Transition Metal Oxide Layered Framework: O3-Type Na[Ni(0.32)Fec(0.13)Co(0.15)Mn(0.40)]O-2 Cathode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries, Journal Of Physical Chemistry C 122 (2018)
- Rocksalt-type metal sulfide anodes for high-rate sodium storage , Journal of Materials Chemistry A 6 (2018)
- Bioinspired Surface Layer for the Cathode Material of High-Energy-Density Sodium-Ion Batteries, Advanced Energy Materials 8 (2018)

학술발표

- High capacity Na-Mn-O compounds for rechargeable sodium batteries , Work Shop on Lithium Ion Battery and Next Generation Batteries among Three Important Countries (Chinese Academy of Sciences), 2018-11
- Approach to Prove the Active Sites on VO₃(B) for Ultrahigh Energy Zn-Ion Aqueous Battery: Combined Studies Using First-Principles Calculaion and Experiment , 69th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (International Society of Electrochemistry), 2018-09





세종대학교
산학협력단