



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월05일  
(11) 등록번호 10-2236024  
(24) 등록일자 2021년03월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/505 (2010.01) HO1M 10/054 (2010.01)  
HO1M 4/485 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
HO1M 4/505 (2013.01)  
HO1M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0114799
- (22) 출원일자 2019년09월18일  
심사청구일자 2019년09월18일
- (65) 공개번호 10-2020-0032662
- (43) 공개일자 2020년03월26일
- (30) 우선권주장  
1020180111378 2018년09월18일 대한민국(KR)  
1020180112787 2018년09월20일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020150138208 A\*  
KR1020170116996 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
세종대학교산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자  
명승택  
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호  
김희재  
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호  
아이슈악 코나로브  
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
- (74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 7 항

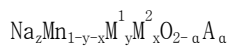
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

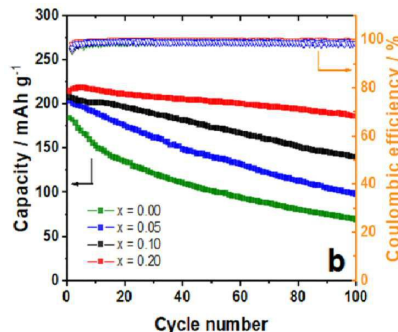
나트륨계 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조를 갖는다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, z는 0.45 내지 0.8이고, M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고, M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co, Ni, Ti, V, Cr, Fe, 또는 Cu이고, y는 0.1 내지 0.3이고, x는 0.05 내지 0.25이고, A는 N, O, F, 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01M 4/485* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711065342
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2018.02.04 ~ 2019.02.03

---

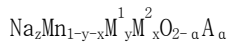
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조의 전극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

z은 0.45 내지 0.6이고,

M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고,

M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co이고,

y는 0.2 내지 0.3이고,

x는 0.2 내지 0.25이고,

A는 N, O, F, 또는 S이고,

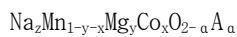
a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 하기 화학식 2로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, A, x, y, z, 및 a는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

z는 0.5 내지 0.6이고,

y는 0.2 내지 0.25인 전극 활물질.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 전극활물질의 공간군은 P6<sub>3</sub>/mmc인 전극 활물질.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

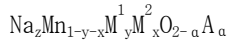
제1항에 있어서,

상기 Mn은 3.75 내지 4의 원자가 상태에 있는 전극 활물질.

**청구항 7**

하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조의 전극활물질을 양극활물질로 구비하는 양극;  
음극활물질을 함유하는 음극; 및  
상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고,  
이차전지의 충전전압은 4 내지 4.6 V 인 이차전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

z은 0.45 내지 0.6이고,

M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고,

M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co이고,

y는 0.2 내지 0.3이고,

x는 0.2 내지 0.25이고,

A는 N, O, F, 또는 S이고,

a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 양극은 나트륨염을 더 포함하는 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전 원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극 활물질로서 A<sub>x</sub>MnPO<sub>4</sub>F(A=Li 또는 Na, 0 < x ≤ 2)을 개시하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0004] 그러나, 현재까지 개발된 나트륨 양극 재료들은 여전히 구조적 안정성이 우수하지 못하며, 이를 사용한 전지는 방전용량유지율 및 안정성에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.
- [0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 방전용량유지특성 및 안정성이 개선된 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조를 갖는다.
- [0007] [화학식 1]
- [0008]  $Na_zMn_{1-y-x}M^1_yM^2_xO_{2-a}A_a$
- [0009] 상기 화학식 1에서, z는 0.45 내지 0.8이고, M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고, M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co, Ni, Ti, V, Cr, Fe, 또는 Cu이고, y는 0.1 내지 0.3이고, x는 0.05 내지 0.25이고, A는 N, O, F, 또는 S이고, a는 0 내지 0.1이다.
- [0010] 상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 2로 나타내어질 수 있다.
- [0011] [화학식 2]
- [0012]  $Na_zMn_{1-y-x}Mg_yCo_xO_{2-a}A_a$
- [0013] 상기 화학식 2에서, A, x, y, z, 및 a는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [0014] 상기 화학식 1 또는 2에서 z는 0.5 내지 0.6이고, y는 0.2 내지 0.25이고, x는 0.2 내지 0.25일 수 있다. 상기 전극활물질의 공간군은 P6<sub>3</sub>/mmc일 수 있다. 상기 화학식 1 또는 2에서, 상기 Mn은 3.5 내지 4의 원자가 상태에 있을 수 있다. 나아가, 상기 Mn은 3.75 내지 4의 원자가 상태에 있을 수 있다.
- [0015] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 이차전지를 제공한다. 이차전지는 상기 화학식 1로 나타내어지고 육방정계 P2 구조의 전극활물질을 양극활물질로 구비하는 양극, 음극활물질을 함유하는 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.
- [0016] 상기 이차전지의 충전전압은 4 내지 4.6 V일 수 있다. 상기 양극은 나트륨염을 더 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따르면, 화학식 1로 나타낸 전극활물질은 Mn의 원자가가 3보다 클 수 있어 얀-텔러(Jahn-Teller)효과로 인한 결정구조 왜곡이 완화되어, 이차전지의 용량유지율을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 이러한 양극활물질을 사용한 이차전지는 M<sup>2</sup> 구체적으로, Co의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈이 겹칠 수 있어 4 V 이상으로 충전할 때 산소의 산화가 발생할 수 있고 이후 방전과정에서 산소가 안정적으로 환원될 수 있는 등 충방전시 산소의 가역적 산화환원이 안정적으로 일어남에 따라 용량을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0019] 이에 더하여, M<sup>2</sup> 구체적으로, Co의 도핑으로 인해 양극활물질의 밴드갭이 Co 도핑 전 대비 줄어들 수 있어 이를 사용한 나트륨 이차전지는 고속충방전이 가능해질 수 있다.
- [0020] 또한, M<sup>2</sup> 구체적으로, Co의 도핑으로 인해 나트륨 이온의 확산을 위한 활성화 장벽 에너지 또한 낮아질 수 있어 이온전도도 또한 향상될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸다.

도 2a는 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1,$  및  $0.2$ )를 리트벨트 정련 (Rietveld refinement) 법을 사용하여 공간군  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 을 기준으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2b는 활물질 제조예 4에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0.3$ )의 XRD 그래프이다.

도 3은 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1,$  및  $0.2$ )의 격자 파라미터 값들의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  입자들을 촬영한 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 이미지들((a)  $x = 0,$  (b)  $x = 0.05,$  (c)  $x = 0.1,$  및 (d)  $x = 0.2$ )을 나타낸다.

도 5는 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들 각각의 1번째, 2번째, 10번째, 50번째, 및 100번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 5b는 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들의 사이클수에 따른 방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들의 율특성 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 전지 제조예 3에 따른 반전지의 5C에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 제조예 3 및 비교예에 따른 반전지들의 전기화학반응동안 Mn K-edge, Co K-edge, 및 O K-edge에 대한 ex-situ XANES (X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼들을 나타낸다.

도 9는  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ ),  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.125$ ), 및  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )의 0 2p, Mn 3d, Co 3d 오비탈들의 예상 DOS (projected Density of State)를 나타낸다.

도 10은  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )에서  $\text{Na}_1\text{-Na}_2$  환산 경로 (a)와  $\text{Na}^+$  환산을 위한 활성화 장벽 에너지를 나타낸 그래프(b)를 보여준다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

#### [0024] 양극 활물질

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0026] [화학식 1]



[0028] 상기 화학식 1에서, z는 0.45 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, z는 0.5 내지 0.7, 구체적으로 0.5 내지 0.65, 또는 0.5 내지 0.6일 수 있다.  $\text{M}^1$ 은 2가의 산화수를 갖는 금속으로 알칼리 토금속 또는 Zn일 수 있다. 알칼리 토금속은 Be, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba일 수 있으나 일 예로서, Mg일 수 있다.  $\text{M}^2$ 는 Co, Ni, Ti, V, Cr, Fe, 또는 Cu일 수 있다.  $\text{M}^3$ 는 3가의 산화수를 가질 수 있다. y는 0.1 내지 0.3일 수 있다. 구체적으로 y는 0.15 내지 0.25, 일 예로서 0.2 내지 0.25일 수 있다. x는 0.05 내지 0.25일 수 있다. 구체적으로 x는 0.1 내지 0.25, 나아가 0.15 내지 0.23, 일 예로서 0.2 내지 0.23일 수 있다. A는 N, O, F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0029] 일 예에서, 상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[0030] [화학식 2]

- [0031]  $\text{Na}_z\text{Mn}_{1-y-x}\text{Mg}_y\text{Co}_x\text{O}_{2-a}\text{A}_a$
- [0032] 상기 화학식 2에서, A, x, y, z, 및 a는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [0033] 상기 화학식 1 또는 2로 나타낸 양극활물질은 육방정계 결정 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 P2 구조를 가진 나트륨층과 금속산화물층이 서로 교대로 적층된 층상화합물이며, 공간군(space group)은  $P6_3/mmc$ 일 수 있다.
- [0034] 층방전에 참여하지 않은 원래의 상태(pristine)에서의 상기 양극활물질은 +2의 원자가를 갖는 알칼리토금속 또는 Zn (즉,  $M^1$ )이 도핑됨과 더불어서 +3의 원자가를 갖는  $M^2$ 가 도핑됨에 따라, Mn의 원자가 상태는 3.5 내지 4일 예로서, 3.75 내지 4일 수 있다. 이와 같이, Mn의 원자가가 3보다 큰 경우의 양극활물질은 얀-텔러(Jahn-Teller)효과로 인한 결정구조 왜곡이 완화되어, 이차전지의 용량유지율을 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 양극활물질을 사용한 나트륨 이차전지는  $M^2$  구체적으로, Co의 3d 오비탈과 O의 2p 오비탈이 겹칠 수 있어 4V 이상으로 충전할 때 산소의 산화가 발생할 수 있고 이후 방전과정에서 산소가 안정적으로 환원될 수 있는 등 층방전 시 산소의 가역적 산화환원이 안정적으로 일어남에 따라 용량을 더욱 향상시킬 수 있다. 이에 더하여,  $M^2$  구체적으로, Co의 도핑으로 인해 양극활물질의 밴드갭이 Co 도핑 전 대비 줄어들 수 있어 이를 사용한 나트륨 이차전지는 고속충방전이 가능해질 수 있다. 또한,  $M^2$  구체적으로, Co의 도핑으로 인해 나트륨 이온의 확산을 위한 활성화 장벽 에너지 또한 낮아질 수 있어 이온전도도 또한 향상될 수 있다.
- [0035] 이러한 고용량 특성을 갖는 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위 전지로 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차(Electric Vehicle, EV); E-바이크(E-bike), E-스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 또는 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 이하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0038] 먼저, 나트륨염, 망간염, 제1 금속(상기 화학식 1에서,  $M^1$ )의 염, 및 제2 금속(상기 화학식 1에서,  $M^2$ )의 염을 함유하는 금속염 용액을 제조할 수 있다. 상기 금속염 용액 내의 나트륨, 망간, 제1 금속(상기 화학식 1에서,  $M^1$ ), 제2 금속(상기 화학식 1에서,  $M^2$ )의 몰비는  $z:1-y-x:y:x$  (x, y, 및 z는 화학식 1에서 정의된 바와 같음)일 수 있다. 상기 금속염은 금속 탄산염, 금속 질산염, 또는 금속 옥살산염일 수 있다. 나트륨염은  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 또는  $\text{NaHCO}_3$ 일 수 있고, 망간염은  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 일 수 있다. 이러한 금속염들은 수화물의 형태를 가질 수 있다. 상기 금속염 용액은 용매로서 증류수를 함유할 수 있다.
- [0039] 상기 금속염 용액 내에 킬레이트제를 더 추가할 수 있다. 상기 킬레이트제는 주석산, 우레아, 구연산, 포름산, 글리콜산, 폴리아크릴산, 아디픽산, 및 글리신으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 킬레이트제는 상기 금속염의 중량 대비 10wt% 내지 30wt%로 함유될 수 있다. 한편, 상기 금속염 용액 내에 결정 성장 억제제(crystal growth inhibitor)를 더 포함할 수 있다. 상기 결정 성장 억제제는 사카라이드 또는 이의 유도체로서 예를 들어, 글루코오스(glucose), 수크로오스(sucrose), 또는 이의 유도체일 수 있다. 이러한 결정 성장 억제제는 상기 금속염의 중량 대비 1wt% 내지 10wt%로 함유될 수 있다.
- [0040] 상기 금속염 용액을 교반하여 충분히 혼합할 수 있다.
- [0041] 이 후, 상기 금속염 용액을 초음파 분무 열분해(ultrasonic spray pyrolysis)하여 고체 분말을 얻을 수 있다. 상기 초음파 분무 열분해는, 고상법에 비해 낮은 온도와 짧은 시간 동안 순수한 조성의 금속 산화물을 얻을 수 있는 장점이 있는 방법으로서, 초음파를 사용하여 상기 금속염 용액을 분무하여 액적을 만든 후, 이 액적을 열분해하는 방법이다. 상기 열분해 과정에서 금속염 등은 금속산화물로 변화될 수 있다.
- [0042] 이 후, 상기 고체 분말을 건조 공기 분위기에서 열처리하여 양극 활물질을 얻을 수 있다. 상기 건조 공기 분위기는 15vol.% 내지 100vol.%의 건조된 산소 분위기, 구체적으로 20vol.% 내지 100vol.%의 산소와 나머지의 비활성 기체를 함유하는 건조 분위기일 수 있다. 이 때, 상기 비활성 기체는 질소일 수 있다. 본 명세서 내에서 건조 분위기관 수분을 포함하지 않은 분위기를 의미할 수 있다. 이러한 분위기에서의 열처리 과정에서는 나트륨의 휘발을 막을 수 있는 장점이 있다. 또한, 열처리는 800℃ 내지 1000℃에서 수행할 수 있다.

[0044] **나트륨 이차전지**

[0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨 이차전지를 나타낸다.

[0046] 도 1을 참조하면, 나트륨 이차전지는 위에서 설명한 양극활물질을 함유하는 양극(120), 음극활물질을 함유하는 음극(140), 및 이들 사이에 위치하는 전해질(160)을 구비한다. 상기 양극(120)은 양극 집전체(110) 상에 위치할 수 있고, 상기 음극(140)은 음극 집전체(150) 상에 위치할 수 있다. 또한, 상기 양극(120)과 상기 음극(140)은 세퍼레이터(130)에 의해 분리될 수 있고, 상기 양극(120)과 상기 음극(140) 사이에 전해질(160)이 배치될 수 있다.

[0048] <양극>

[0049] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다.

[0050] 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질은 안정적인 결정구조를 가질 수 있어 수분에 의한 열화 정도가 낮고 또한 작동 전압을 낮출 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상기 화학식 1에 기재된 양극활물질은 전이금속(화학식 1에서 Mn, M<sup>1</sup>, 및 M<sup>2</sup>) 대비 나트륨의 몰비가 1보다 적어, 다시 말해서 상기 화학식 1에서 z가 1보다 작은 값을 나타내므로, z가 1이상인 다른 양극활물질 대비 나트륨의 함량이 적을 수 있다. 이를 보완하기 위해 상기 양극재료 내에 나트륨염을 추가할 수 있다. 상기 나트륨염에 포함된 Na 이온은 전지의 초기 충전과정에서 환원되어 추가적인 Na 공급원 역할을 할 수 있다. 이 경우, 나트륨 이차전지의 초기 충전용량을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 나트륨염의 첨가량은 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부, 구체적으로 3 내지 20 중량부 또는 3 내지 15 중량부 더 구체적으로는 3 내지 12 중량부 일 예로서 5 내지 7 중량부로 함유될 수 있다.

[0051] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 나트륨염이 추가된 경우, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있고, 상기 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부 구체적으로는 4 내지 7 중량부 더 구체적으로는 5 내지 6 중량부로 함유될 수 있다.

[0053] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0055] <음극>

[0056] 음극활물질은 Na 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.

[0057] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0058] 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메



틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성 자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0060] <전해질>

[0061] 전해질은  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaAsF}_6$ ,  $\text{NaSbF}_6$ ,  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , 저급 지방족 카르복실산나트륨염,  $\text{NaAlCl}_4$  등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술폴사이드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0062] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편,  $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$ ,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0064] <세퍼레이터>

[0065] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리에틸렌 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200  $\mu\text{m}$  정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0067] <나트륨 이차 전지의 제조 방법>

[0068] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0070] 이러한 나트륨 이차전지는 4 내지 5V, 일 예로서, 4.2 내지 4.6V의 충전전압으로 구동될 수 있고, 1 내지 1.5V의 방전전압으로 구동될 수 있다. 충전전압이 4 나아가 4.2V 이상일 때 상기 화학식 1 또는 2로 나타낸 양극활물질에서 산소가  $\text{O}^{2-}$ 에서  $\text{O}^{-1}$ 로 가역적으로 산화될 수 있다. 또한,  $\text{M}^2$  구체적으로, Co의 3d 오비탈와 O의 2p 오비탈이 겹칠 수 있어 이러한 충전과정에서의 산소의 산화 및 추후 방전과정에서의 산소의 환원은 안정적으로 나타날 수 있어, 화학식 1 또는 2로 나타낸 양극활물질을 구비하는 나트륨 이차전지는 용량의 큰 증가와 더불어 우수한 용량유지율을 나타낼 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0074] [실험예들; Examples]

[0075] 활물질 제조예들

[0076] 활물질 제조예들 1 내지 4:  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.05, 0.1, 0.2, 및 0.3) 제조

[0077] 질산나트륨(Sodium nitrate,  $\text{NaNO}_3$ , 99%, 삼천), 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), 질산마그네슘 6수화물(Magnesium nitrate hexahydrate,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98.0\%$ , Sigma-Aldrich), 질산코발트 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98.0\%$ , 시그마-알드리치), 구연산(Citric acid,  $\geq 99.5$ , 준세이), 및 수크로오스(Sucrose,  $\geq 99.5$ , 삼천)을 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하여 주었다. 상기 구연산은 상기 질산염들 무게 대비 0.2배, 상기 수크로오스는 상기 질산염들 무게 대비 0.05배의 비율로 사용하였다. 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 400°C로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜, 고체 분말을 얻었다. 이 고체 분말을 일정한 압력으로 펠레타이징시킨 후, 알루미늄 도가니에 넣고, 21vol.%의  $\text{O}_2$ 와 79vol.%의  $\text{N}_2$ 를 함유한 건조 공기 분위기에서, 상기 알루미늄 도가니를 5°C/min의 속도로 승온한 후, 870°C로 10 시간동안 유지시킨 후, 30°C까지 3°C/min의 속도로 서서히 냉각하여 P2 타입  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (제조예 1:  $x=0.05$ , 제조예 2:  $x=0.1$ , 제조예 3:  $x=0.2$ , 제조예 4:  $x=0.3$ )를 제조하였다.

[0079] 활물질 비교예 :  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$  제조

[0080] 질산코발트 6수화물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 P2 타입  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0082] 도 2a는 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ , 및  $0.2$ )를 리트벨트 정련(Rietveld refinement) 법을 사용하여 공간군  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 을 기준으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 2b는 활물질 제조예 4에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0.3$ )의 XRD 그래프이다.

[0083] 도 2a를 참조하면, 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ , 및  $0.2$ ) 모두에서 관찰된 X-선 회절(XRD) 패턴이 육방정(hexagonal) P2구조 공간군  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 의 계산된 패턴과 잘 일치하고, 불순물이 검출되지 않았음을 알 수 있다.

[0084] 도 2b를 참조하면, 활물질 제조예 4에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0.3$ )에서 관찰된 X-선 회절(XRD) 패턴은 육방정 P2구조 공간군  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 의 계산된 패턴과 일부 부합하지는 않지만, 표시된 바와 같이 불순물에 의한 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 Co 함량 증가에 따라 불순물이 생성된 것을 의미하며, 이러한 불순물은 용량에 기여하지 못하고 저항으로 작용함에 따라, 이를 활물질로 사용한 이차전지는 용량 및 율특성이 활물질 제조예들 1 내지 3을 사용한 이차전지 대비 좋지 않을 수 있다.

[0086] 도 3은 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ , 및  $0.2$ )의 격자 파라미터 값들의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0087] 도 3을 참조하면, Co의 함량의 증가에 따라 격자 파라미터 값들의 감소가 나타나는 것을 알 수 있다.  $\text{Co}^{3+}$  (0.545 Å),  $\text{Mn}^{3+}$  (0.645 Å), 및  $\text{Mn}^{4+}$  (0.53 Å)의 이온반경을 고려하면, 이러한 격자 파라미터 값들의 감소는  $\text{Co}^{3+}$ 가 산화수가 같은  $\text{Mn}^{3+}$ 를 선택적으로 치환하면서 편입되었기 때문으로 추정되었다.

[0089] 도 4는 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  입자들을 촬영한 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 이미지들((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.1$ , 및 (d)  $x = 0.2$ )을 나타낸다.

[0090] 도 4를 참조하면, 활물질 제조예들 1 내지 3 및 활물질 비교예에 따른  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  입자들((a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.1$ , 및 (d)  $x = 0.2$ )은 모두 1차입자들이 응집한 2차입자의 형태를 타나내며, 입자 몰폴러지의 차이가 크지 않은 것으로 나타났다.

[0091] 전지 제조예들

[0092] 전지 제조예 1:  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.05$ )를 사용한 양극 및 반전지 제조

[0093] 활물질 제조예 1에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.05$ ) 분말, 도전재(Super-P), 및 결합제(Poly

vinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량비로 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합하여 슬러리를 형성한 후, 이 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 캐스팅하여 양극을 형성하였다.

- [0094] 이 후, 금속 나트륨을 음극으로 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질 0.5 M NaPF<sub>6</sub>와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 반전지를 제조하였다.
- [0096] 전지 제조예 2:  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.1)를 사용한 양극 및 반전지 제조
- [0097] 활물질 제조예 1에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.05) 분말 대신에 활물질 제조예 2에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.1) 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0099] 전지 제조예 3:  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.2)를 사용한 양극 및 반전지 제조
- [0100] 활물질 제조예 1에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.05) 분말 대신에 활물질 제조예 3에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.2) 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0102] 전지 비교예:  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0)를 사용한 양극 및 반전지 제조
- [0103] 활물질 제조예 1에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0.05) 분말 대신에 활물질 비교예에서 제조된  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  (x=0) 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0105] 도 5는 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들 각각의 1번째, 2번째, 10번째, 50번째, 및 100 번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이고, 도 5b는 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들의 사이클수에 따른 방전용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.6V까지 0.1C (26 mA $g^{-1}$ )로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다.
- [0106] 도 5a를 참조하면, 양극 활물질인  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ 에서 x가 0, 0.05, 0.1, 및 0.2일 때, 183, 202, 207 및 214 mAh $g^{-1}$ 의 초기 방전 용량을 나타내었다. Co가 도핑되기 전(x=0) 대비 Co가 도핑된 후 (x=0.05, 0.1, 0.2) 4V 미만에서의 충전용량의 감소가 나타났는데, 이는 충전시 Mn<sup>4+</sup>로 산화될 수 있는 Mn<sup>3+</sup> 농도의 희석에 기인한다. 그러나, Mn의 평균 산화 상태가 4인  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 경우, 4V 미만에서 관찰된 충전 용량은 Mn<sup>4+</sup>가 더 이상 산화될 수 없음을 고려하면 Co<sup>3+</sup>가 Co<sup>4+</sup>로 산화되었기 때문에 발생했을 가능성이 있다.
- [0107] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 4V 이상에서 달성된 용량은 Co-free 전극의 용량보다 Co가 도핑된 경우 높았는데, 이는 Co 치환이 반전지의 사이클링 성능을 향상시켰음이 명백하다. x가 0.0, 0.05, 0.1 및 0.2인 양극을 갖는 반전지들은 100 사이클 동안 초기 용량의 36 %, 45 %, 67 % 및 87 %를 각각 유지했다.
- [0109] 도 6은 전지 제조예들 1 내지 3 및 전지 비교예에 따른 반전지들의 율특성 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.6V까지 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V 까지 행하였다.
- [0110] 도 6을 참조하면,  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ 에서 x가 0.2일 때 7C에서도 107 mAh $g^{-1}$ 의 용량을 나타냈으며, 이는 0.1C에서의 용량인 214 mAh $g^{-1}$  대비 50 %에 해당하며,  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ 에서 x가 0.05 및 0.1일 때에는 7C에서 초기 0.1 C에서의 용량의 40 %를 나타내었다. 반면,  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 에서는 7C에서 초기 0.1 C에서의 용량의 30% 밖에 나타내지 못하였다. 이와 같이, Mn을 Co로 대체함에 따라 탁월한 속도 성능을 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [0112] 도 7은 전지 제조예 3에 따른 반전지의 5C에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

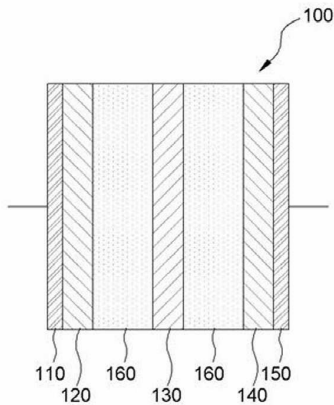
- [0113] 도 7을 참조하면,  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  전극에서  $x$ 가 0.2일 때 5C ( $1.3\text{Ag}^{-1}$ )에서 1000 사이클 동안 72 % 이상의 용량 유지율을 보여주는 등 우수한 장기 사이클링 안정성을 보여주었다.
- [0115] 도 8은 제조예 3 및 비교예에 따른 반전지들의 전기화학반응동안 Mn K-edge, Co K-edge, 및 O K-edge에 대한 ex-situ XANES (X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼들을 나타낸다.
- [0116] 도 8을 참조하면, pristine 상태의 Mn K-edge 스펙트럼을 먼저 살펴보면 Mn의 평균 산화상태는  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ , 비교예)에서 +3.75이고,  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0.2$ , 제조예 3)에서는 +4로 Co의 함량이 증가함에 따라 증가한 것으로 나타났다.
- [0117]  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ , 비교예)의 경우, 4.6V 충전시 망간은 3.75+에서 4+로 산화되어 스펙트럼이 약간 높은 에너지쪽으로 이동하였고, 1.5V 방전시 초기상태(pristine) 보다 낮은 에너지로 이동하였으나  $\text{Mn}^{3+}$  보다는 높게 유지된 것을 알 수 있다. 한편, 비교예에 따른 반전지는 초기 충전용량이  $120\text{mAhg}^{-1}$ 을 나타내었는데, 이는 Mn의 최대 산화상태가 4+인 점을 고려하면 Mn의 산화상태가 3.75+에서 4+로 산화된 것과 더불어 산소가  $\text{O}^{2-}$ 에서  $\text{O}^{-1}$ 로 산화된 것에 따른 결과로 추정되었다. 또한, 초기 방전용량이  $183\text{mAhg}^{-1}$ 인 것 또한 산소가  $\text{O}^{-1}$ 에서  $\text{O}^{-2}$ 로 환원된 것과 더불어 Mn이  $\text{Mn}^{4+}$ 에서  $\text{Mn}^{3.5+}$ 로 환원된 것에 따른 결과로 추정되었다(a).
- [0118]  $\text{Na}_{0.6}[\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.2$ , 제조예 3)의 경우, 초기 상태에서 Mn의 산화상태가 4+이므로 충전시 Mn K-edge 스펙트럼에는 변화가 없고 (b),  $\text{Co}^{3+}$ 에서  $\text{Co}^{4+}$ 로의 Co 산화가 Co K-edge 스펙트럼에서 관찰되었다 (c). 또한, O K-edge 스펙트럼에서 4.15V로의 충전시 대비 4.6V로의 충전시 530eV에서 새로운 피크가 나타나는데, 이는 도 5a의 제조예 3에 대한 충방전 특성을 나타낸 그래프에서 4V 이상에서 안정 전압 (voltage plateau)이 나타나는 것과 관련이 있으며 산소가  $\text{O}^{2-}$ 에서  $\text{O}^{-1}$ 로 산화된 것에 따른 결과로 추정되었다 (d). 이러한 결과로부터 제조예 3에 따른 반전지의 초기 충전용량  $150\text{mAhg}^{-1}$ 은 4V 미만에서  $\text{Co}^{3+}$ 에서  $\text{Co}^{4+}$ 로의 산화 및 4V 초과에서 산소가  $\text{O}^{2-}$ 에서  $\text{O}^{-1}$ 로 산화된 것에 따른 결과로 추정되었다. 또한, 초기 방전용량이  $214\text{mAhg}^{-1}$ 인 것은  $\text{Co}^{4+}$ 에서  $\text{Co}^{3+}$ 로의 환원, 및 산소가  $\text{O}^{-1}$ 에서  $\text{O}^{-2}$ 로 가역적으로 환원된 것과 더불어 Mn이  $\text{Mn}^{4+}$ 에서  $\text{Mn}^{3.62+}$ 로 환원된 것에 따른 결과로 추정되었다(b, c, d).
- [0120] 도 9는  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ ),  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.125$ ), 및  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )의 O 2p, Mn 3d, Co 3d 오비탈들의 예상 DOS (projected Density of State)를 나타낸다. 예상 DOS는 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional)을 사용하여 얻어졌다.
- [0121] 도 9를 참조하면,  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ ),  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.125$ ), 및  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ ) 모두에서 페르미 레벨( $E_F$ ) 근처의 전자 점유 상태(electron-occupied state)는 Mn 3d보다 O 2p의 pDOS에 의해 영향을 받는 것으로 나타났는데, 이로부터 Mg의 치환에 의해  $\text{O}^{2-}/\text{O}^{-1}$  산화환원 반응이 가능해짐을 알 수 있다. 또한,  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.125$ ), 및  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )에서와 같이 Mn을 Co로 치환하고 치환량이 커짐에 따라 밴드갭의 크게 낮아지는 것을 알 수 있다. 이로 인해 전도도가 향상되고 또한 고율에서의 원활한 전하전달을 가능하게 됨을 추정할 수 있다. 한편,  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.125$ ), 및  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )에서의 O 2p와 Co 3d의 오비탈 중첩으로 인해 고용량이 나타날 수 있고 또한 밴드갭의 감소 또한 나타나 고율에서의 원활한 전하전달이 가능해 짐에 따라 고율에서의 장기 사이클링 안정성 또한 얻을 수 있다.
- [0123] 도 10은  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ )에서  $\text{Na}_1\text{-Na}_2$  확산 경로 (a)와  $\text{Na}^+$  확산을 위한 활성화 장벽 에너지를 나타낸 그래프(b)를 보여준다. 이 때, 활성화 장벽 에너지는 NEB (nudged elastic band) 계산을 통해 얻어졌다.
- [0124] 도 10을 참조하면,  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.25$ ) 구조에서 ab 평면 내  $\text{Na}^+$  이온 확산에는 약 538 meV의 활성화

화 장벽 에너지가 필요하며, 이는  $\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $x=0$ ) 대비 줄어든 값이다. 이를 통해, Mn을 Co로 치환할 때 이온 전도도 또한 향상될 수 있으며 이는 우수한 전력 능력(power capability)로 나타날 수 있다.

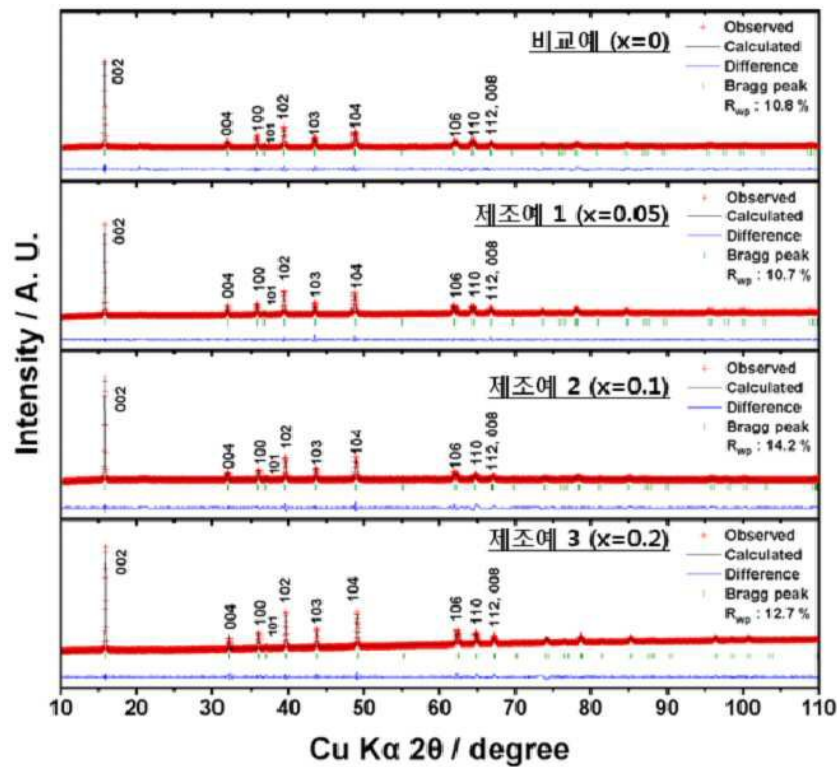
[0126] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

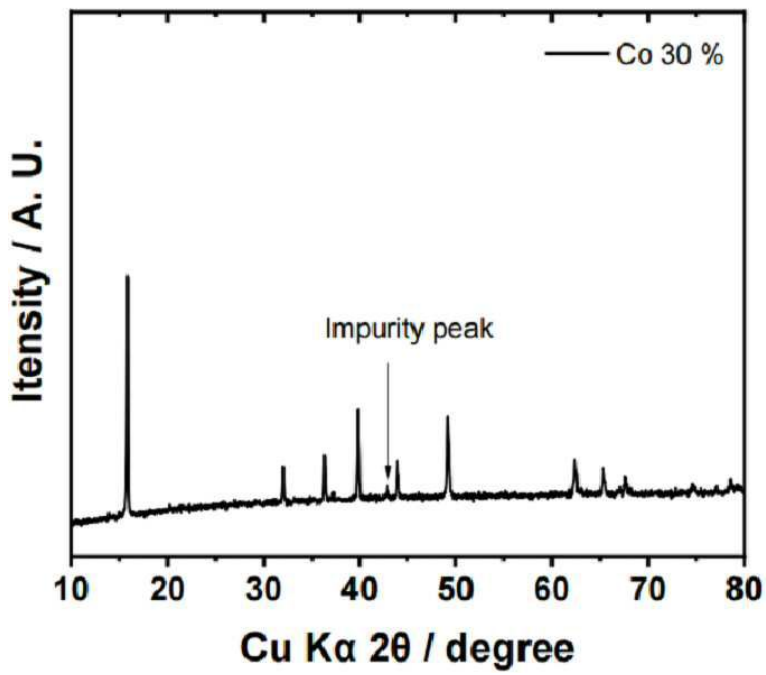
도면1



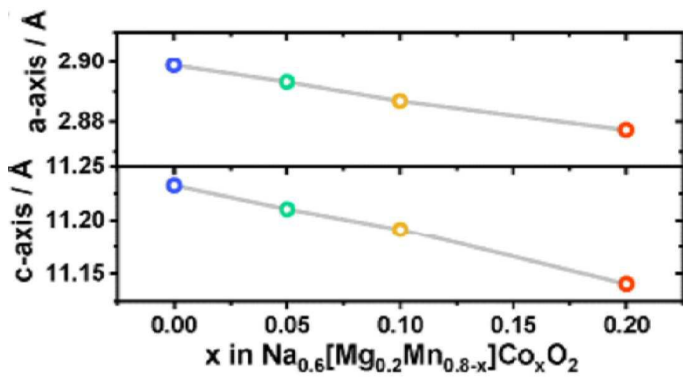
도면2a



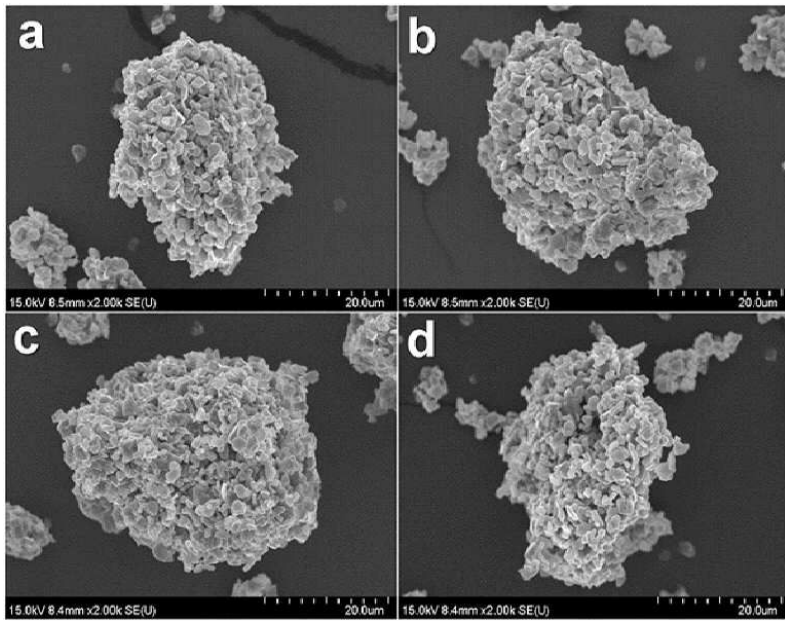
도면2b



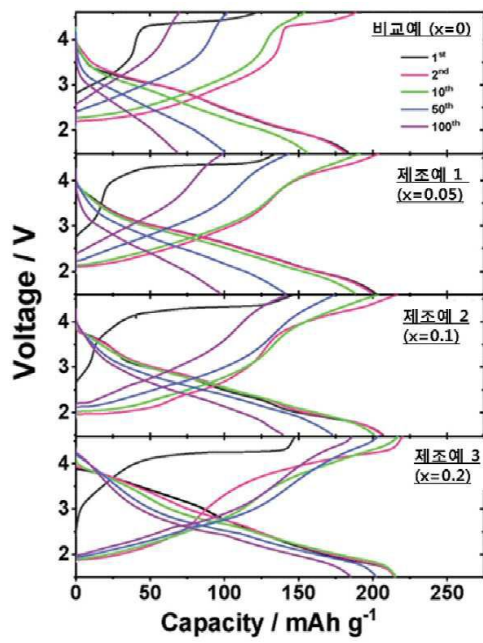
도면3



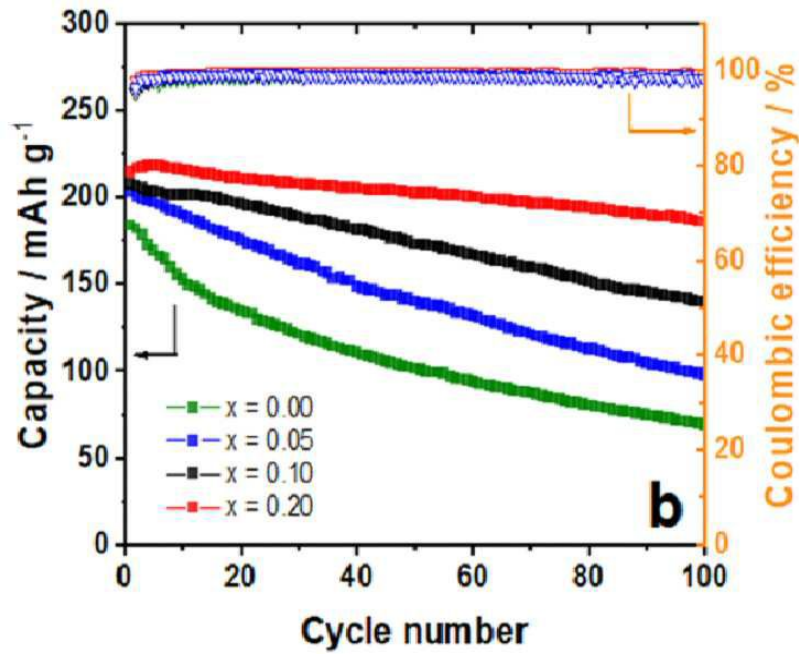
도면4



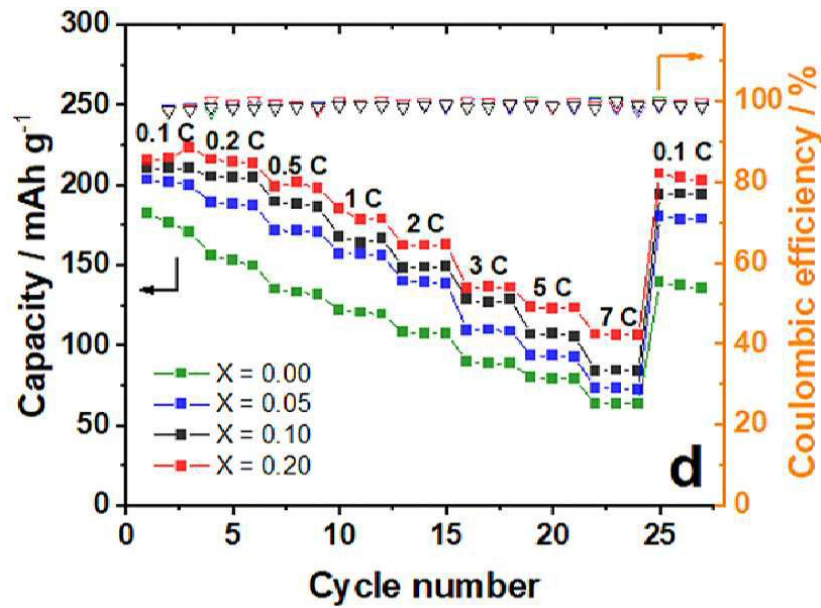
도면5a



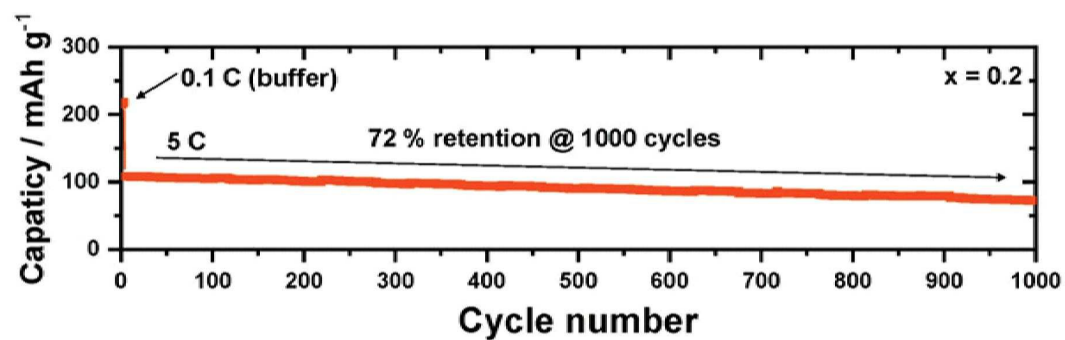
도면5b



도면6

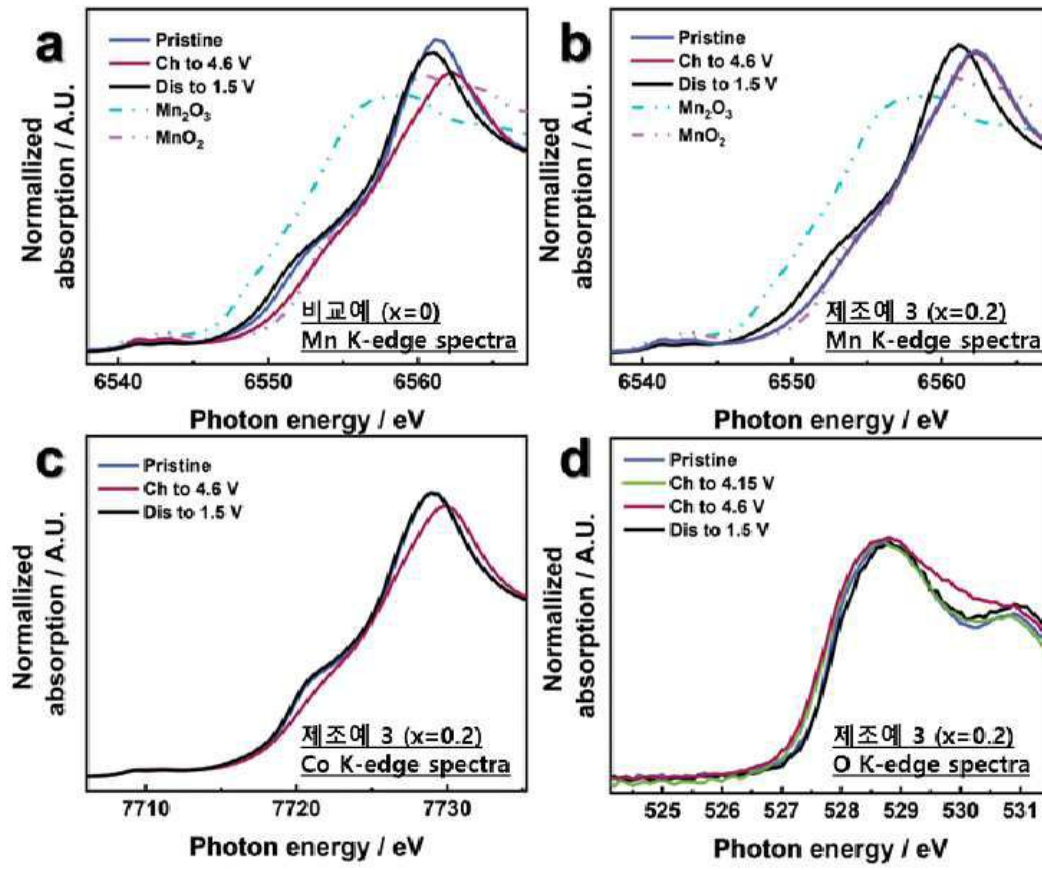


도면7

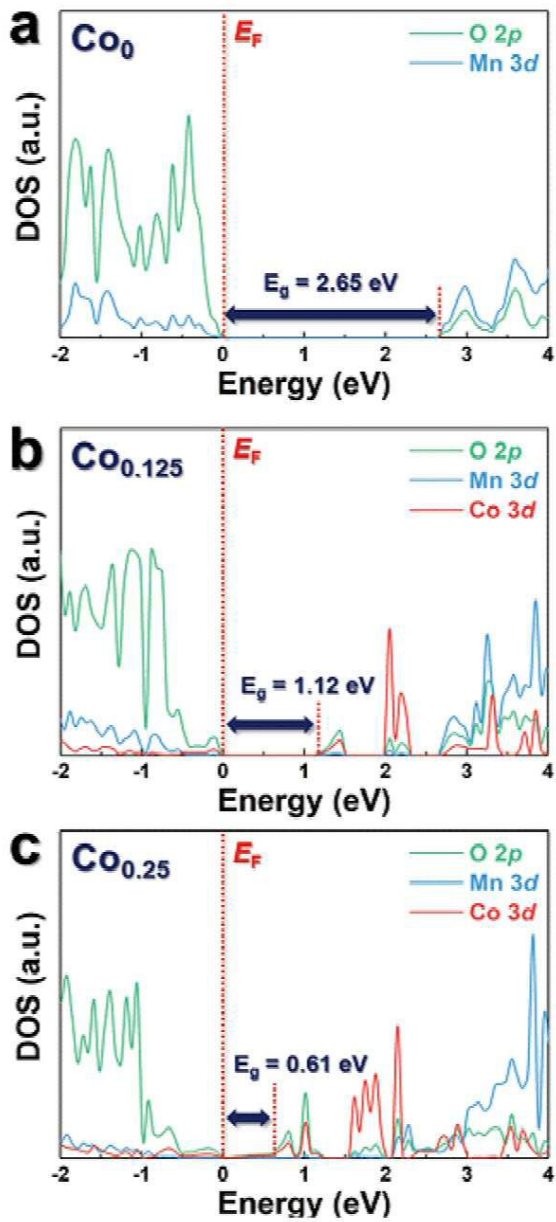




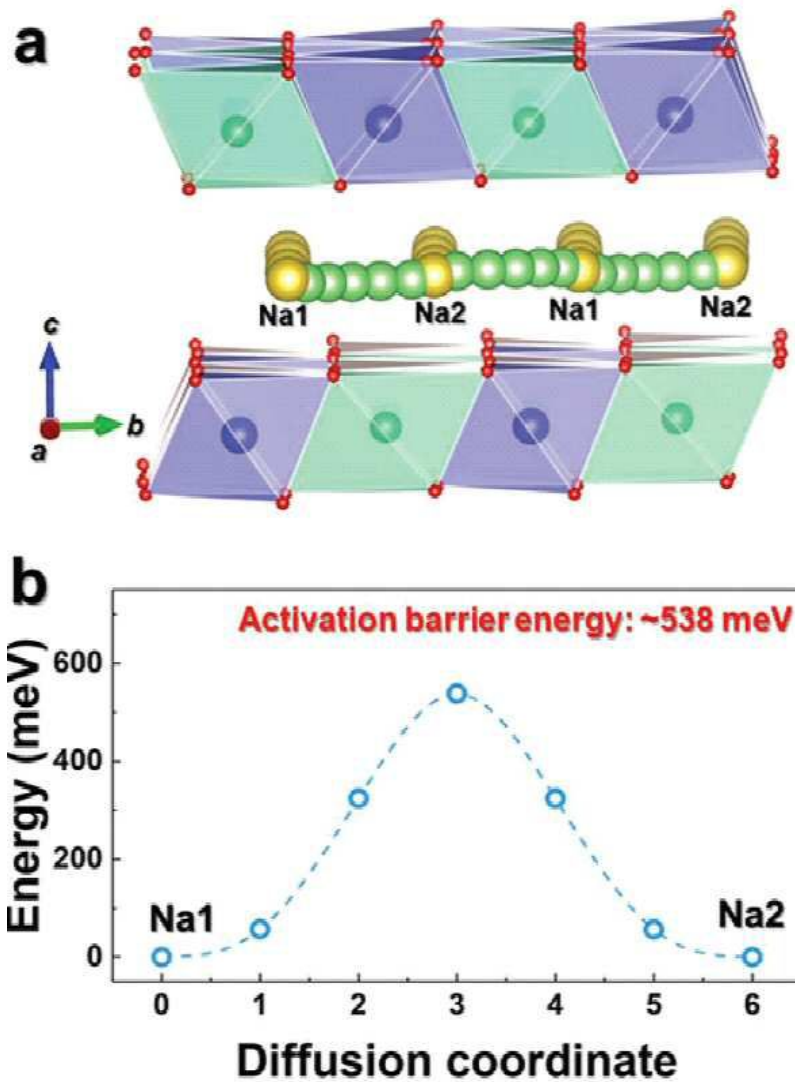
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 상기 화학식 2로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 2]



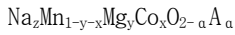
상기 화학식 2에서, A, x, y, z, 및 a는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내어지는 활물질은 하기 화학식 2로 나타내어지는 전극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, A, x, y, z, 및 a는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

**【직권보정 2】**

**【보정항목】** 청구범위

**【보정세부항목】** 청구항 7

**【변경전】**

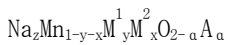
하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조의 전극활물질을 양극활물질로 구비하는 양극;

음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고,

상기 이차전지의 충전전압은 4 내지 4.6 V 인 이차전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

z은 0.45 내지 0.6이고,

M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고,

M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co이고,

y는 0.2 내지 0.3이고,

x는 0.2 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

a는 0 내지 0.1이다.

**【변경후】**

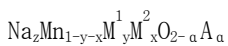
하기 화학식 1로 나타내어지고, 육방정계 P2 구조의 전극활물질을 양극활물질로 구비하는 양극;

음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고,

이차전지의 충전전압은 4 내지 4.6 V 인 이차전지.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

z은 0.45 내지 0.6이고,

M<sup>1</sup>은 2가의 산화수를 갖는 알칼리 토금속 또는 Zn이고,

M<sup>2</sup>는 3가의 산화수를 갖는 Co이고,

y는 0.2 내지 0.3이고,

x는 0.2 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

a는 0 내지 0.1이다.