

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032385

(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

C01G 53/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0111338

(22) 출원일자 2018년09월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

조민경

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

최지웅

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

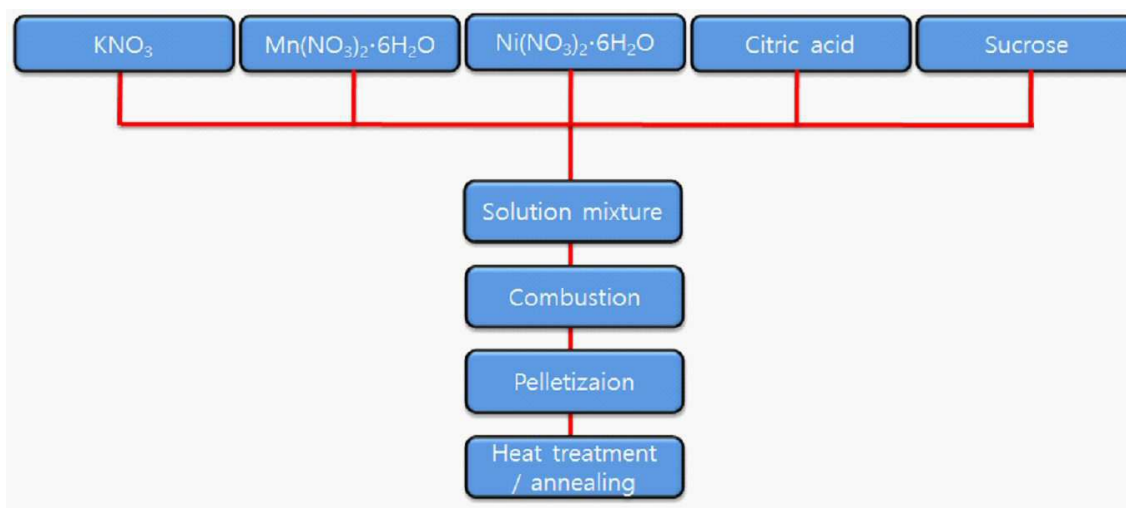
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 연소 합성법을 이용한 포타슘 이차전지용 양극 활물질

(57) 요약

연소 합성법을 이용한 포타슘 이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 본 발명은 연소 합성법을 통해 합성된 신규 층상 구조 포타슘 전이금속 산화물을 특징으로 한다. 또한, 포타슘 망가니즈 니켈 옥사이드 $K_{0.55}[Ni_{x}Mn_{1-x}]O_2$ ($x=0, 0.1$)의 합성 방법 및 이를 양극활물질로 사용하는 포타슘이차전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711068935

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온전지용 고용량 양극 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065342

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하고, 포타슘 전이금속 산화물이고, 층상의 결정구조를 갖는 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 포타슘 이차전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 포타슘 전이금속 산화물의 전이금속은 망간 또는 니켈을 포함하는 것인, 포타슘 이차전지용 양극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포타슘 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 포타슘 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 고갈, 유가상승, 지구 온난화 등으로 인해 효율적인 에너지 저장 장치에 대한 개발이 전 세계적인 화두로 급증하고 있다. 그 중에서도 리튬이차전지는 고에너지 밀도 및 고용량으로 인해 활발히 연구가 진행되고 있는 중이며 소형전지, 중대형 전지뿐만 아니라 친환경 전기 자동차에도 활용되는 등 그 범위가 다양하다. 반면, 이에 따른 수요와 공급의 증가에 의해 리튬이차전지에 대한 의존성은 증가하고 있지만, 리튬 금속은 그 자원의 분포와 매장량이 한정되어 있어서 향후 리튬시장에서의 가격 원가 상승 및 특정지역 분포에 따른 자원무기화로 인해 한계를 보일 것으로 예측된다. 따라서 리튬이차전지를 대체할 수 있는 ‘포스트 리튬이차전지’의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 리튬이차전지 다음으로 개발이 많이되는 것으로는 나트륨이차전지가 있다. 나트륨은 지구상에서 풍부한 원소중 하나로서 가격 경쟁력이 우수하고, 리튬이차전지와 삽입 탈리 반응이 유사하다는 장점이 있다. 그러나 나트륨은 흑연으로의 가역적인 삽입 탈리가 어려우며, 작동 전압과 에너지 밀도 또한 리튬이차전지보다 낮아서 상업화에는 아직 한계를 보이고 있는 실정이다. 이에 따라 현재 포타슘이차전지에 대한 연구가 진행되고 있는데, 포타슘은 나트륨보다 풍부하고, 낮은 표준 환원전위($K/K^+ : -2.9 \text{ V}$ 및 $Na/Na^+ : -2.7 \text{ V}$ 표준 수소 전극 대비)를 가지고 있다. 실제로 에틸렌 카보네이트 / 디 에틸 카보네이트 (EC / DEC) 전해질에서 K/K^+ 의 표준 산화 환원 전위가 Li/Li^+ 의 표준 산화 환원 전위보다 약 0.15 V 낮다. 이러한 관점에서 포타슘이차전지가 리튬이차전지를 대체할 수 있는 또 다른 에너지 저장 장치로서 등장하고 있다. 최근에 발표된 포타슘 이차전지의 양극 소재로서 Prussian 계열, sulfur 계열, Metal oxide 계열, 층상구조 계열 등이 있다. 상기 특허와 비교군인 포타슘이차전지용 층상구조 양극 활물질의 경우, 대부분 전지 성능이 리튬이차전지 대비 비효율적이다. 이를 위해 거듭된 반응 후에도 구조적 안정성이 유지되며 전기화학적 특성이 우수한 물질의 개발 및 연구가 절실하게 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2018-0102821호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 연소 합성 공정을 통해 신규 층상 결정구조를 갖는 포타슘 전이금속 산화물을 합성의 가능성을 확인하고, 상이한 전이금속을 망가니즈 옥사이드 전이금속 층에 치환하여 본래 물질의 한계점을 극복하고 놀라운 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 본 발명에 따른 층상구조의 포타슘 전이금속 산화물은 비용이 합리적이고 매우 쉬운 방법으로 합성되었다. 또한 기존 연구 결과에 대비하여 방전지의 초기 충, 방전 용량 특성이 우수하고 향상된 용량 유지율을 보이는 것을 확인하였다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 포타슘 망가니즈 니켈 옥사이드 $K_{0.55}[Ni_{1-x}Mn_x]O_2$ ($x=0, 0.1$)의 합성 방법 및 이를 양극활물질로 사용하는 포타슘이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0006] 본 발명에 따르면, 연소 합성 공정을 통해 신규 층상 결정구조를 갖는 포타슘 전이금속 산화물을 합성의 가능성을 확인하고, 상이한 전이금속을 망가니즈 옥사이드 전이금속 층에 치환하여 본래 물질의 한계점을 극복하고 놀라운 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 본 발명에 따른 층상구조의 포타슘 전이금속 산화물은 비용이 합리적이고 매우 쉬운 방법으로 합성되었다. 또한 기존 연구 결과에 대비하여 방전지의 초기 충, 방전 용량 특성이 우수하고 향상된 용량 유지율을 보이는 것을 확인하였다.

[0007] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연소합성법을 이용한 포타슘 전이금속 산화물을 합성을 도식화한 것이다.
 도 2는 본 발명의 포타슘 전이금속 산화물 분말의 Rietveld refinement 데이터 결과를 나타낸 것이다.
 도 3은 본 발명의 포타슘 전이금속 산화물 분말의 입자 형상 및 이온 분포를 TEM 및 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.
 도 4 및 도 5는 본 발명의 포타슘 이차전지의 충,방전 특성 및 사이클 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0010] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0011] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0012] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.

[0014] 상기 발명에서 사용된 합성방법은 연소 합성법이다. 합성방법은 0.5몰의 질산칼륨(KNO_3)과 0.5몰의 질산망간 6수화물(Manganese(II) nitrate hexahydrate)과 0.5몰의 질산니켈 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate)와 킬레이트제의 용도로 구연산(Citric acid), 설탕(Sucrose)을 사용하며 각각 질산염 대비 0.2배, 0.05배를 100mL의 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 교반하여 준다. 교반한 용액은 박스 오븐 기기의 작동온도를 110℃로 유지시켜주면서 하룻밤 이상 보관하고 용액이 잘 연소할 수 있도록 한다. 후에 얻어진 파우더를 수거하여 한 번 더 태워서 남아있는 질산염을 없애고, 일정한 압력으로 펠레타이징 시킨 후에 알루미늄 도가니에 넣는다. 주위 분위기에서 $K_{0.55}[Ni_{1-x}Mn_x]O_2$ ($x=0, 0.1$)를 900℃까지 20C/min으로 승

온, 작업시간을 5시간, 10C/min을 냉각하는 과정을 통하면 P3구조의 $KO_{0.55}[Ni_xMn_{1-x}]O_2$ ($x=0, 0.1$) 분말을 얻게 된다. 상기 과정은 도면 1에 도식화하여 제시하였다.

[0015] 이렇게 생성된 신규 양극 활물질 $KO_{0.55}[Ni_xMn_{1-x}]O_2$ ($x=0, 0.1$)의 단일상을 확인하였으며 Rietveld refinement 데이터 결과를 도면 2에 도식화하였다.

[0016] 상기에서 얻어진 $KO_{0.55}[Ni_xMn_{1-x}]O_2$ ($x=0, 0.1$)분말의 입자 형상 및 이온 분포를 TEM 및 EDS 분석을 통해 확인하였으며 이를 도면 3에 도식화하였다. 관찰 형태가 모여 하나의 입자를 형성하는 형태를 보이며 평균 2-3 μm 의 크기를 보인다.

[0017] 상기에서 얻어진 분말들은 K metal을 음극으로 이용한 반전지로 제작하여 전기화학적 성능을 확인하였다. 특히, 새로운 합성 방법을 이용하였으며 Ni 10%가 도핑된 물질은 현재 발표된 포타슘 양극 활물질의 전극 성능 중에서 가장 우수한 방전 용량을 구현하였다. 이에 대한 초기 충, 방전 곡선 및 사이클 특성을 도면 4, 5에 나타내었다.

[0018] 본 발명에 따른 연소 합성법을 통한 포타슘이차전지용 신규 양극 활물질은 뛰어난 전지 특성을 구현하였고 특히 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 공정법으로 사용될 수 있다.

[0019] 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 표 1은 포타슘 전이금속 산화물 샘플의 Rietveld refinement 결과이다.

표 1

Atom	x	y	z	g	B/Å
K	0.0000	0.0000	0.5000	0.5500	1.0000
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.5000
O	0.0000	0.0000	0.3707	1.0000	1.0000
a-axis (=b)	2.8642Å		c-axis	21.1411Å	
R _{wp} / %			14.8%		

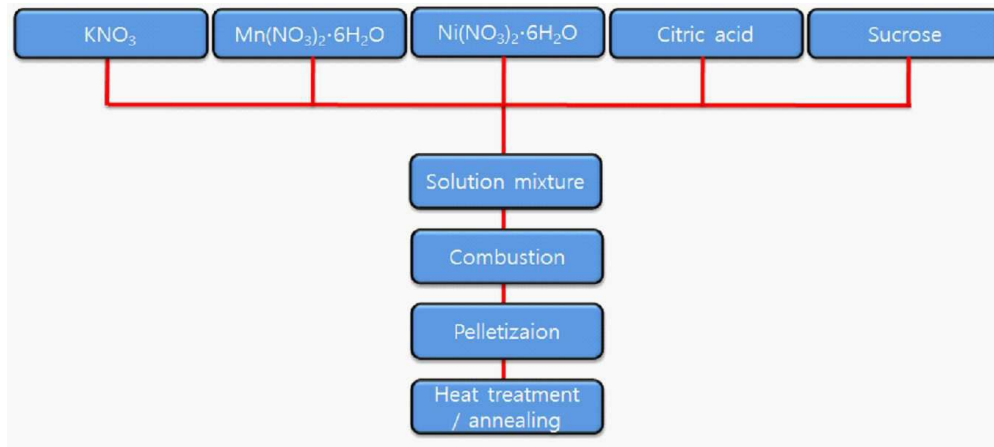
Atom	x	y	z	g	B/Å
K	0.0000	0.0000	0.5000	0.5500	1.0000
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.1000	0.5000
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.9000	0.5000
O	0.0000	0.0000	0.3635	1.0000	1.0000
a-axis (=b)	2.8875Å		c-axis	21.1743Å	
R _{wp} / %			15.9%		

[0021]

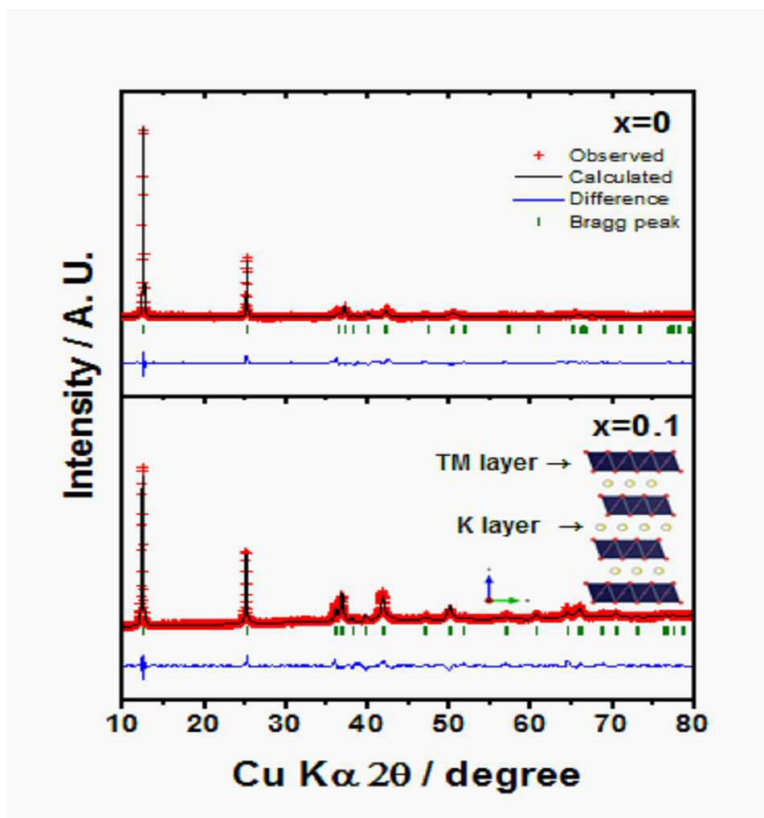
[0022] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

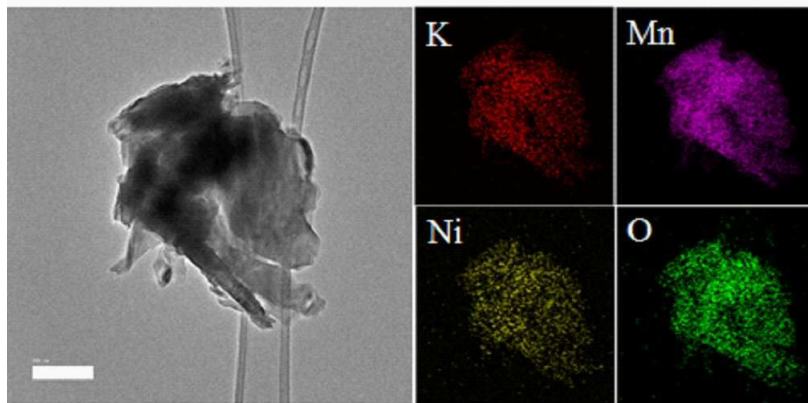
도면1



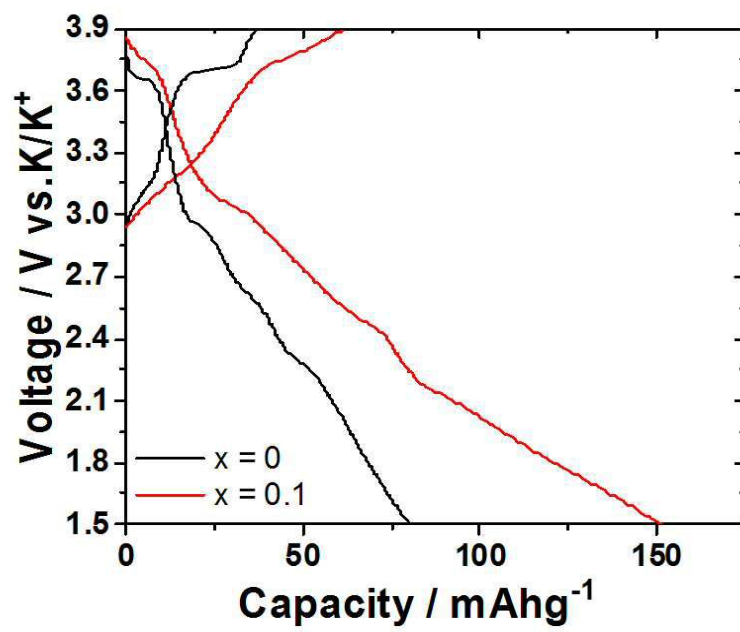
도면2



도면3



도면4



도면5

