

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032423

(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 49/00 (2006.01)

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

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

C01G 49/0072 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0111442

(22) 출원일자 2018년09월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

박윤지

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

최지웅

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

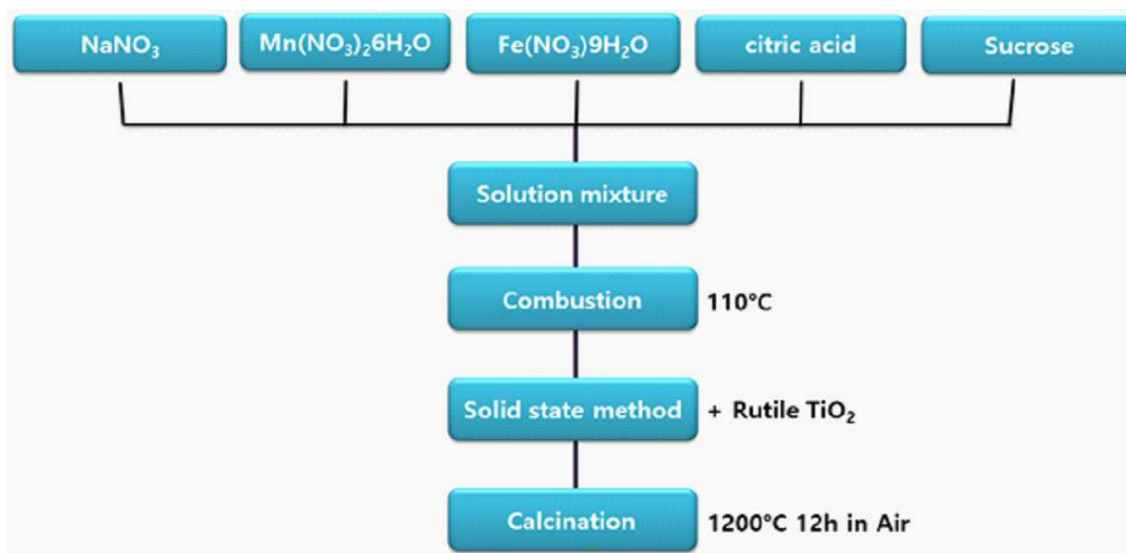
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 양극 활물질

(57) 요약

본 출원의 발명자들은 심도있는 연구와 다양한 실험을 거듭하여 연소합성법 및 고상법의 혼용된 기술을 이용하여 기존 우수한 특성을 보였던 층상구조의 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_2$ 물질에 Ti를 도핑을 진행하는 합성의 구현성을 확인하고 전기화학적 특성의 안정화를 통한 용량 유지율 증가 등 매우 긍정적인 효과를 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065342

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

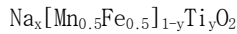
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지고, P2 층상구조인 전극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0.5 내지 0.8이고,

y는 0.001 내지 0.5이다.

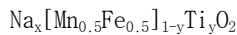
청구항 2

하기 화학식 1로 나타내어지고, P2 층상구조인 전극 활물질을 포함하는 양극;

음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x는 0.5 내지 0.8이고,

y는 0.001 내지 0.5이다.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 2000년대 들어서서 전 세계적으로 대체 에너지 및 에너지 저장장치에 관한 관심이 급증하고 있고 휴대기기, 노트북과 같은 IT기기의 보급이 급속도로 확대되고 있다. 또한 최근 Electric Vehicle(EV) 관련 기술도 개발됨에 따라 전력저장장치로서 재사용이 가능한 리튬이차전지에 대한 수요가 증가하였고, 이에 대한 연구도 전 세계에 걸쳐 활발히 진행되고 있다. 리튬이온전지는 현재 매우 높은 시장점유율을 차지하고 있으나, 리튬의 한정적인 매장량과 종래의 기술의 발전이 이미 한계에 다다랐다는 예측이 나오고 있는 시점에서 자원의 무기화 가능성 및 가격 상승이 불가피하다. 따라서 리튬이차전지를 대체할 수 있는 ‘포스트 리튬이차전지’의 개발이 필요한 상황이다.

[0004] 위와 같은 이유 때문에 리튬을 대체할 만한 매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 새로운 에너지 저장장치에 대한 연구 개발이 필요한 시점이다. 현재 차세대 전지로서 가장 각광받고 있는 에너지 저장매체는 나트륨 이온전지로 리튬과 대비했을 때 풍부한 자원분포와 저렴한 원자재 가격 및 이온의 삽입, 탈리 반응이 리튬과 유사하여 새로운 이온전지로의 개발이 매우 용이하다. 아직 전 세계적으로 기초연구단계인 나트륨이차전지 분야의 활발한 연구를 통해 원천기술을 확보하고 지속적인 기술 우위를 선점하여 독보적인 기술수준을 구축하고 국가 경쟁력 향

상에 기여할 수 있다.

[0006] 비록, 현재까지 개발된 나트륨 이온전지는 나트륨의 에너지 밀도와 평균작동전압, 안전성 등이 리튬과 비교하여 상대적으로 약간 낮아 전기자동차 등의 고성능 전지로서는 적용이 다소 어렵지만, 에너지 저장장치(ESS) 및 스마트 그리드 저장장치 등의 활용방안으로서 연구개발의 필요성 및 시장 잠재성이 매우 크다. 따라서 지속적인 연구개발을 통하여 고성능 전지의 대체재로서의 가능성 또한 보여 지고 있는 상황이다. 또한, 특정구조를 갖는 물질의 경우 반응이 지속될수록 비가역적인 반응과 물질의 구조적인 안정성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 이를 위해 구조적 안정성 및 전기화학적 특성이 우수한 물질개발이 절실하게 필요한 상태이다. 이러한 이유로 나트륨 이온전지는 차세대 이온전지로서 현재 리튬기반의 이온전지 시장을 대체하기 위하여 활발한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 나트륨 이차전지 양극 활물질의 전기화학적 특성 안정화를 통한 용량유지율을 증가시킬 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 연소합성법 및 고상법의 혼용된 기술을 통해 구현된 층상 구조의 삼성분계 소듐 전이금속 산화물을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명은 상기와 같은 기존 기술의 문제점을 극복하고 차후 연구개발에 필요한 기술력 향상에 보탬이 되는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 출원의 발명자들은 심도있는 연구와 다양한 실험을 거듭하여 연소합성법 및 고상법의 혼용된 기술을 이용하여 기존 우수한 특성을 보였던 층상구조의 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]\text{O}_2$ 물질에 Ti를 도핑을 진행하는 합성의 구현성을 확인하고 전기화학적 특성의 안정화를 통한 용량 유지율 증가 등 매우 긍정적인 효과를 기대할 수 있다.

[0011] P2 층상구조 나트륨 산화물 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 의 합성 방법 및 Ti를 도핑하는데 있어 모든 양의 Ti 도핑량을 포함한다.

발명의 효과

[0012] 전기화학적 특성 안정화를 통한 용량유지율을 증가된 나트륨 이차전지 양극 활물질을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도면 1은 실험 예에서 소듐 전이금속 산화물 $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0.05$) 물질에 대한 합성 방법이다.

도면 2는 상기 물질의 합성 온도별 XRD 데이터이다.

도면 3은 상기 물질의 Rietveld refinement 데이터이다.

도면 4는 상기 물질을 전극으로 사용한 반전지의 충, 방전 특성 및 용량 데이터 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 실시 예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0016] 상기 발명에서 사용된 합성방법은 연소합성법과 고상법이다. 먼저 연소합성법을 이용한 합성방법은 0.5몰의 질산나트륨(NaNO_3)과 0.5몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate)과 0.5몰의 질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate)와 킬레이트제의 용도로 구연산(Citric acid), 설탕(Sucrose)을 사용하며 각각 질산염 대비 0.2배, 0.05배를 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하여 준다. 교반한 용액을 110° C의 오븐에 하루동안 보관하여 용액이 잘 건조 할 수 있도록 하고,

하루 이상 건조된 분말을 수거하여 알루미늄 도가니에서 한 번 더 태워서 남은 질산염을 없애준다.

[0018] 이렇게 연소합성법을 통해 얻은 혼합물과 티타늄 디옥사이드(Titanium oxide)를 100 : 5 몰비로 혼합하여 몰탈로 30분간 섞어준다. 이후에, 일정한 압력으로 펠레타이징 시킨 후에 알루미늄 도가니에 넣은 뒤, Air gas(O_2/N_2 21%를 사용) 분위기에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1200^\circ C$ 열처리 작업을 10시간동안 가해주고 $30^\circ C$ 까지 $4^\circ C/min$ 의 서냉 과정을 통하면 Hexagonal 구조에 공간군이 $P6_3/mmc$ 인 $P2-Na_{0.67}[Mn_{0.5}Fe_{0.5}]_{1-x}Ti_xO_2$ ($x=0.05$) 분말을 얻게 된다. 이렇게 생성된 분말은 XRD 분석 결과 단일상의 $Na_{0.67}[Mn_{0.5}Fe_{0.5}]_{1-x}Ti_xO_2$ ($x=0.05$) 결정임을 확인하였고, 이와 같은 합성 방법은 도식화하여 도면 1에 제시하였다.

[0020] 이렇게 합성조건을 특정하기까지 $900^\circ C$ 에서 $1250^\circ C$ 까지 열처리 작업을 진행하였고, 이러한 온도별 결정구조의 차이는 도면 2에 제시되어 있다. $900^\circ C$ 에서는 Hexagonal 구조의 P3 단일상(공간군 : $R-3m$)이 관찰되었고, $1000^\circ C - 1100^\circ C$ 사이에서는 P2상과 P3상 모두 관찰되었다. 1200° 에서는 P2 단일상이 확인되었으며 1200° 이상에서는 Fe_3O_4 등 불순물이 검출되어 Hexagonal 구조의 $P2-Na_{0.67}[Mn_{0.5}Fe_{0.5}]_{1-x}Ti_xO_2$ ($x=0.05$) 분말의 생성 열처리 온도 범위는 $1100^\circ C - 1200^\circ C$ 로 특정 지을 수 있다.

[0022] 상기에서 획득한 $Na_{0.67}[Mn_{0.5}Fe_{0.5}]_{1-x}Ti_xO_2$ ($x=0.05$) 분말들은 Na metal을 이용한 반전지로 제작하여 전기화학적 성능을 측정하였고 도면 4에 그에 대한 충, 방전 곡선을 제시하였다.

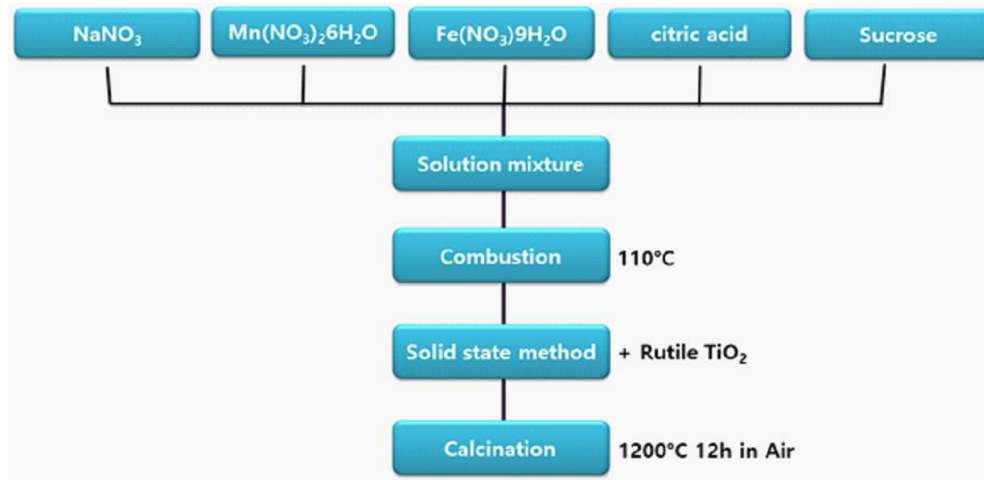
[0024] 본 발명에 따른 연소합성법 및 고상법을 통한 나트륨 이온전지 공정법은 나트륨 이차전지 뿐만 아니라 리튬, 포타슘 이차전지 공정에도 적용 가능하며 특히 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 공정법으로 사용될 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 중대형 디바이스는, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차(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 전기이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

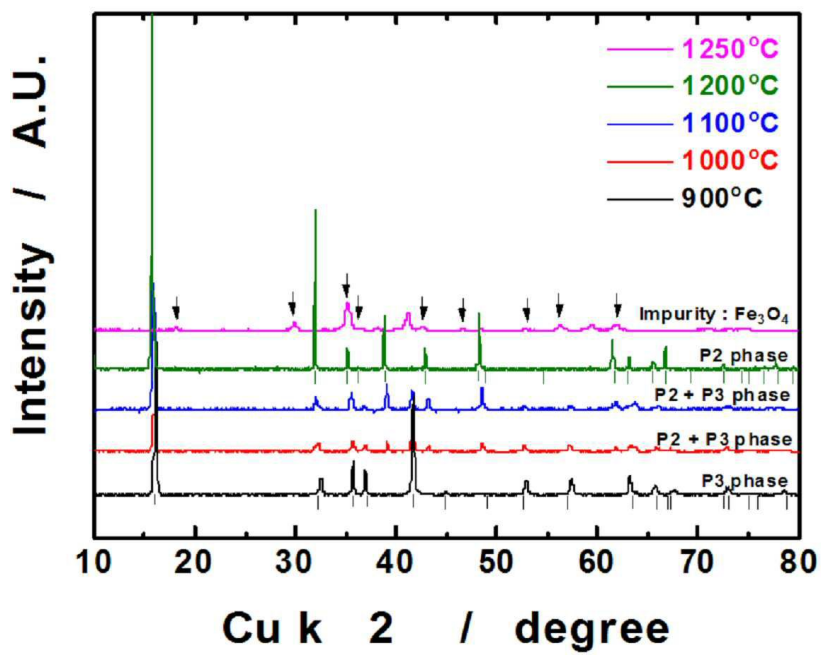
[0028] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

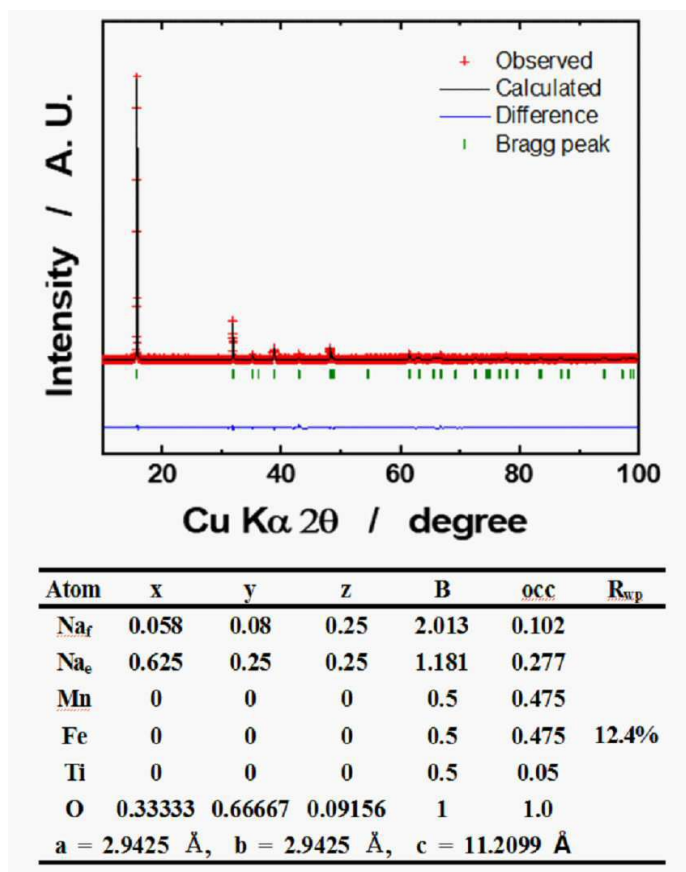
도면1



도면2



도면3



도면4

