



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036324
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01G 51/50 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0115831
(22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 2018년09월28일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
최지웅
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
조민경
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

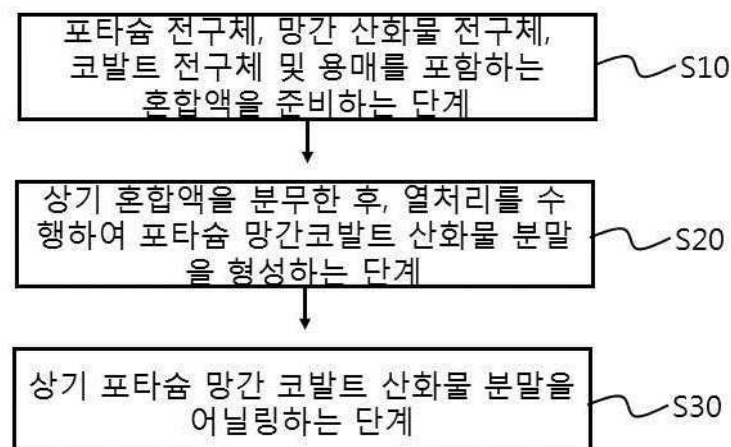
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조되는 양극 및 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지

(57) 요약

포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법, 이를 포함하여 제조되는 양극 및 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지를 제공한다. 본 발명의 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법은, 포타슘 전구체, 망간 산화물 전구체, 코발트 전구체 및 용매를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계 및 혼합액을 분무하여 액적상으로 제조하고, 액적상을 열처리하여 포타슘 망간코발트 산화물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면, 포타슘 망간코발트 산화물인 양극 활물질을 제공함으로써, 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지의 수명특성 및 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 나아가, 초음파분무 열분해법을 사용한 포타슘 망간코발트 산화물 제조방법을 제공함으로써, 보다 간편한 공정으로도 균일한 결정성을 가지면서도 구조적 안정성이 확보된 양극 활물질을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (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

포타슘 전구체, 망간 산화물 전구체, 코발트 전구체 및 용매를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계; 및
상기 혼합액을 분무하여 액적상으로 제조하고, 상기 액적상을 열처리하여 포타슘 망간코발트 산화물을 형성하는 단계를 포함하는, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 망간 산화물 전구체는 질산망간 수화물인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 코발트 전구체는 질산코발트 수화물인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 용매는 물인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 열처리는 상기 망간 산화물 전구체를 열분해하여 망간 산화물을 형성하고, 상기 망간 산화물의 적어도 일부 조성은 상기 코발트 전구체로부터 얻어진 코발트 이온으로 치환되는 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 열처리 후 승온하여 어닐링하여 상기 포타슘 망간코발트 산화물을 소성하는 단계를 더 포함하는 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 9

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, 조성식 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)의 포타슘 망간코발트 산화물 입자인 양극 활물질을 포함하는 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 포타슘 망간코발트 산화물은 P3 결정구조인 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극.

청구항 12

집전체; 및

상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은, 조성식 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)인 포타슘 망간코발트 산화물 입자인 양극 활물질을 포함하는 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극;

음극 활물질을 구비하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 포타슘이온 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)인 것인, 포타슘이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 현재 전 세계적으로 리튬이온 전지는 에너지 저장 장치로서 소형전지에서 중대형전지뿐만 아니라 친환경 전기자동차에도 광범위하게 활용되고 있다. 리튬이온 전지의 수요와 공급의 증가에 의해 리튬이온 전지의 의존성은 증가하고 있지만, 리튬의 경우 지구상에서 매장량이 제한되어 원료의 원가 상승 및 특정지역 분포에 따른 자원 무기화로 인해 리튬이온 전지의 시장은 한계를 보일 것으로 예측되었다.

[0003] 이에, 리튬이온 전지를 대신할 수 있는 대체 에너지 시스템으로서, 비용측면에서 효율적인 나트륨 및 마그네슘이온 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 나트륨 및 마그네슘은 리튬 대비 비효율적인 표준 산화 환원 전위를 가져 작동 전압과 에너지 밀도가 낮게 구현되는 문제점이 있으며, 현재까지 개발된 나트륨 전지의 양극 활물질은 충분한 수준의 용량, 수명 특성을 만족할만한 수준에 이르지 못하고 있다.

[0004] 이러한 관점에서 볼 때, 포타슘 이온은 나트륨보다 풍부하고, 낮은 표준 환원 전위, 이온의 이동도가 우수하다는 장점들을 가지고 있어, 이는 향후 포타슘이온 전지가 잠재적으로 나트륨이온 전지와 나아가, 리튬이온 전지보다도 높은 셀 전압을 제공할 수 있음을 의미한다.

[0005] 그러나, 현재, 리튬이온 전지 또는 나트륨이온 전지에 비하면, 포타슘이온 전지용 양극 활물질에 대하여는 거의 연구가 이루어지지 않고 있다. 그나마 현재까지 개발된 포타슘이온 전지의 양극 활물질의 경우에도, 이를 포함하는 전지의 성능이 리튬이온 전지에 비하여 아직까지 비효율적이라는 문제점이 있으며, 따라서, 포타슘이온 전

지, 특히, 포타슘이온 전지의 양극 활물질에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0053803호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전지의 수명특성 및 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있기 위한 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다. 상기 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질 제조방법은, 포타슘 전구체, 망간 산화물 전구체, 코발트 전구체 및 용매를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계 및 상기 혼합액을 분무하여 액적상으로 제조하고, 상기 액적상을 열처리하여 포타슘 망간코발트 산화물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 망간 산화물 전구체는 질산망간 수화물일 수 있다. 상기 코발트 전구체는 질산코발트 수화물일 수 있다. 상기 용매는 물일 수 있다. 상기 열처리하는 상기 망간 산화물 전구체를 열분해하여 망간 산화물을 형성하고, 상기 망간 산화물의 적어도 일부 조성은 상기 코발트 전구체로부터 얻어진 코발트 이온으로 치환될 수 있다.

[0010] 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)일 수 있다. 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)일 수 있다. 상기 열처리 후 승온하여 어닐링하여 상기 포타슘 망간코발트 산화물을 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 포타슘이온 이차전지용 양극을 제공한다. 상기 포타슘이온 이차전지용 양극은, 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 조성식 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)인 포타슘 망간코발트 산화물 입자인 양극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)일 수 있다. 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 P3 결정구조일 수 있다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면은 포타슘이온 이차전지를 제공한다. 상기 포타슘이온 이차전지는, 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은, 조성식 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)인 포타슘 망간코발트 산화물 입자인 양극 활물질을 포함하는 것인, 포타슘이온 이차전지용 양극, 음극 활물질을 구비하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다. 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 포타슘 망간코발트 산화물인 양극 활물질을 제공함으로써, 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지의 수명특성 및 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 나아가, 초음파분무 열분해법을 사용한 포타슘 망간코발트 산화물 제조방법을 제공함으로써, 보다 간편한 공정으로도 균일한 결정성을 가지면서도 구조적 안정성이 확보된 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[0014] 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

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 제조에 1 양극 활물질의 리트벨트 구조분석법(Rietveld refinement)을 이용한 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 제조에 1 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 엑스레이(EDX) 분석결과이다.
- 도 4는 본 발명의 제조에 1 양극 활물질에 대한 층방전간 엑스레이 흡광분석(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)결과이다.
- 도 5는 본 발명의 제조에 1 양극 활물질의 인-시튜(in situ) X선 회절분석(XRD) 결과이다
- 도 6은 본 발명의 제조에 1 양극 활물질에 대한 원소비율별 X선 회절분석(XRD) 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 제조에 3 반전지의 충, 방전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 제조에 3 반전지의 율속특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 포타슘 이온 이차전지는 양극, 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다. 이러한 이차전지는 포타슘 이온(K^+)이 양극에서 나와 전해질을 통해 음극으로 이동하는 충전과정과 포타슘 이온이 음극에서 나와 전해질을 통해 양극으로 이동하는 방전과정을 여러번 수행할 수 있는 것으로, 상기 포타슘 이온은 활성금속 이온이라고 명명할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 포타슘이온 이차전지용 양극은, 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하되, 상기 양극 활물질층은 활성금속 이온, 즉, 포타슘 이온(K^+)의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.
- [0023] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질은 포타슘 전이금속 산화물, 구체적으로, 포타슘 망간코발트 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$)의 조성을 갖는 것일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 양극 활물질은 $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$, $0.495 \leq y \leq 0.505$), 보다 구체적으로, $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$), 일 예로서, $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 의 조성을 갖는 것일 수 있으며, 육방정계 P3 결정구조(공간군: R-3m)를 갖는 것일 수 있다. 상기 양극 활물질은 층상구조, 구체적으로는 K 이온의 층(layer)과 $(Mn_{1-y}Co_y)$ 의 층(layer)이 교대로 적층된 구조일 수 있다.
- [0024] 상기 양극 활물질을 제조하는 방법으로는, 먼저, 포타슘 전구체, 망간 산화물 전구체, 코발트 전구체 및 용매를 포함하는 혼합액을 준비할 수 있다(S10). 상기 포타슘 전구체는, 활성금속 이온인 포타슘 이온을 제공할 수 있는 것이라면 크게 제한이 있지는 않으나, 예를 들어, 상기 포타슘 전구체는 포타슘염, 일 예로서, 질산포타슘(KNO_3) 또는 탄산포타슘(K_2CO_3)일 수 있다.
- [0025] 상기 망간 산화물 전구체는 예를 들어, 질산망간(Manganese nitrate), 구체적으로, 질산망간 수화물(cobalt(II) nitrate hydrate), 일 예로서, 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)일 수 있다. 상기 코발트 전구체는 질산코발트(cobalt nitrate), 구체적으로, 질산코발트 수화물(cobalt(II) nitrate hydrate), 일 예로서, 질산코발트 6수화물(cobalt(II) nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)일 수 있다. 상기

혼합액 내에서 상기 망간 산화물 전구체 및 코발트 전구체는 0.5:1 내지 1:0.5, 일 예로, 1:1의 몰비로 혼합될 수 있다.

- [0026] 상기 용매는 증류수일 수 있다. 상기 혼합액 내에는 추후 양극 활물질의 형성을 돕기 위한 킬레이트제(chelating agent) 물질, 일 예로, 구연산(Citric acid) 및 설탕(Sucrose)을 더 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 물질들은 상기 혼합물 내 총 금속이온 1 중량 대비 각각 0.02 내지 0.5 중량, 일 예로, 상기 구연산은 0.2 중량, 상기 설탕은 0.05 중량으로 혼합될 수 있다.
- [0027] 상기 혼합액은 상기 혼합액 내 물질들이 상기 용매 내에 잘 혼합될 수 있도록 일 예로, 마그네틱 바를 이용한 기계적 교반을 수행할 수 있다. 상기 교반은 12시간 이상, 예를 들어, 12시간 내지 15시간 동안 수행될 수 있다.
- [0028] 상기 혼합액을 분무한 후, 열처리를 수행하여 양극 활물질인 포타슘 망간코발트 산화물을 형성할 수 있다(S20). 상기 분무는 상기 혼합액을 일 예로, 스프레이 기기, 구체적으로, 초음파를 이용한 스프레이 기기를 이용하여 분사하여 액적을 제조하는 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 혼합액을 1MHz 내지 5MHz의 진동자를 갖는 초음파 스프레이 기기를 이용하여 노즐을 통해 일 예로, 석영 튜브 내로 분사시켜 액적을 형성할 수 있다.
- [0029] 상기 분무, 일 예로, 초음파 분무 공정은 상기 혼합액 내 전구체 물질들의 혼합을 향상시킴으로써, 추후 형성될 포타슘 망간코발트 산화물이 보다 균일한 결정성을 갖도록 하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0030] 상기 열처리는 상기 초음파 스프레이 기기 내의 온도를 예를 들어, 300℃ 내지 500℃, 일 예로, 400℃으로 유지하거나, 경우에 따라서는 액적상의 혼합용액을 일 예로, 상기 온도를 유지하는 반응로 내에 통과시키는 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 액적 내의 용매는 제거되고 상기 혼합물 내 전구체들을 열분해할 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 열처리에 의하여 상기 망간 산화물 전구체, 예를 들어, 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)은 망간 산화물(manganese oxide), 구체적으로, 이산화망간(MnO_2)으로 열분해되고, 상기 망간 산화물은 상기 포타슘이온과 반응하여 포타슘 망간 산화물을 형성할 수 있다. 이때, 상기 코발트 전구체, 즉, 질산코발트 6수화물(cobalt(II) nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 또한 열분해되어 상기 망간 산화물의 적어도 일부 조성이 코발트이온으로 치환되는 반응을 형성할 수 있다. 이로써, $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.445 \leq x \leq 0.555$, $0.450 \leq y \leq 0.550$), 구체적으로, $K_x[Mn_{1-y}Co_y]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$, $0.495 \leq y \leq 0.505$), 더 구체적으로, $K_x[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)일 예로서, $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 의 조성을 갖는 본 발명의 양극활물질, 즉, 포타슘 망간코발트 산화물이 형성될 수 있다. 상기 포타슘 망간코발트 산화물은 분말(powder)형태일 수 있다.
- [0032] 상기 포타슘 망간코발트 산화물 분말을 어닐링(annealing)하여 본 발명의 양극 활물질인 포타슘 망간코발트 산화물 입자를 형성할 수 있다(S30). 상기 어닐링은 상기 열처리 온도 보다는 높은 온도, 예를 들어, 500℃ 이상, 일 예로, 700℃ 내지 800℃까지 승온하는 것일 수 있다. 이후 상기 어닐링 온도를 유지한 다음 서냉할 수 있다.
- [0033] 일 예로서, 상기 포타슘 망간코발트 산화물 분말을 금속 도가니, 일 예로, 알루미늄 도가니에 넣고, 공기(dry air) 분위기(ex. $O_{2(g)}:N_{2(g)}=21\%:79\%$)에서 40℃의 온도에서 20분간 유지한 후, 750℃까지 승온한 다음 4시간 내지 6시간, 일 예로, 5시간 동안 유지할 수 있다. 이어서 0.5℃/min 내지 1.5℃/min의 속도로 서냉할 수 있다.
- [0035] 기존의 양극 활물질인 $K_{0.5}MnO_2$ 의 조성을 가지는 포타슘 망간 산화물의 경우에는 망간 3가이온(Mn^{3+}), 망간 4가이온(Mn^{4+})을 모두 포함하고 있는데, 이중 망간 3가이온(Mn^{3+})은, 특히 방전(discharge) 말기에서 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)이라고 불리는 구조변화를 야기할 수 있다. 이에, 양극 활물질 결정 내에 Mn^{3+} 의 함량이 많을수록 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)의 정도는 증가하고 이는 수명특성을 단축시킨다.
- [0036] 본 발명의 양극 활물질, 구체적으로, 포타슘 망간코발트 산화물, 일 예로, $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질은, 합성 시에 상기 망간 3가이온(Mn^{3+})을 거의 모두 코발트 3가이온(Co^{3+})으로 치환됨으로써, 망간 3가이온(Mn^{3+})에 의한 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)구조 변화를 현저히 줄일 수 있다.

- [0037] 이에 더하여, 본 발명의 $K_{0.5}[Mn_{0.5}CO_{0.5}]O_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질은, 불안정한 망간 3가이온(Mn^{3+})에 의한 활물질 표면 부산물의 형성 우려를 줄일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 망간 3가이온(Mn^{3+})은 전극의 표면에서 불안정한 Mn^{3+} 가 동종간 주고 받기 반응을 통해서 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 변하게 되는데, 이때 생성된 Mn^{2+} 가 산성 전해질에 녹아서 활물질의 양이 감소하게 되고, 음극에서 금속으로 석출되어 포타슘이온의 이동을 방해하게 된다. 이는 결과적으로 용량감소(capacity fading)를 초래하게 되고, 이차전지의 수명특성을 단축시키는 문제점이 발생하게 된다.
- [0038] 그러나, 본 발명의 양극 활물질은, 합성 시에 상기 망간 3가이온(Mn^{3+})이 거의 모두 코발트 3가이온(Co^{3+})으로 치환됨으로써, 망간 3가이온(Mn^{3+})에 의한 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)구조 변화 및 활물질 표면 부산물의 형성 우려를 현저히 줄여, 활성금속 이온인 포타슘 이온의 이온확산을 증가시키는 효과를 발휘할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 양극 활물질을 사용하는 포타슘이온 이차전지는 수명특성, 초기 용량 및 율속 특성 등의 전지의 성능을 향상될 수 있다.
- [0039] 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조방법으로, 습식 공정인 초음파 분무 열분해법(Spray pyrolysis method)을 사용함으로써, 보다 간단한 공정으로도 양극 활물질, 즉, 포타슘 망간코발트 산화물이 보다 균일한 결정성을 갖도록 하면서도 양극 활물질의 구조적 안정성을 확보하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0041] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질 이외에 도전재 및 바인더등을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.
- [0042] 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 20 중량부로 함유될 수 있다.
- [0043] 상기 양극을 형성하는 방법으로는, 상기 양극 활물질, 상기 도전재, 상기 바인더 및 용매를 포함하는 양극 슬러리를 상기 집전체 상에 도포하여 고착화하여 양극 활물질층을 형성하는 것일 수 있다. 상기 용매는 유기 용매, 예를 들어, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 상기 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 포타슘이온 이차전지는 상기 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다. 상기 음극활물질은 포타슘 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 포타슘 금속, 포타슘 합금, 탄소계 물질 등이 있다. 상기 탄소계 물질로는, 종래의 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이다. 상기 결정질 탄소는 예를 들어 무정형, 판상, 플레이크상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연; 또는 인조 흑연이며, 상기 비정질 탄소는 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0045] 상기 전해질은 포타슘염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질, 예를 들어, 비수계 액체 전해질일 수 있다. 상기 포타슘염은 이 기술분야에서 포타슘염으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 용매는 이 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란 등일 수 있다.
- [0046] 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 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.

- [0047] 상기 포타슘이온 이차전지는 예를 들어, 중대형 디바이스(device)의 전원인 전지모듈에 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 중대형 디바이스는 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 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0050] <제조예 1: 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질($K_{0.5}[Mn_{0.5}CO_{0.5}]O_2$)>
- [0051] 0.08몰의 질산포타슘(KNO_3)과 0.08몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate)과 0.08몰의 질산코발트 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate)과 킬레이트제로 사용될 구연산(Citric acid)(총 금속이온 대비 0.2중량), 설탕(Sucrose)(총 금속이온 대비 0.05중량)을 준비하였다. 상기 물질들을 증류수에 용해시키고, 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하였다. 이때, 추후 열처리 과정에서 포타슘이온이 부족한 현상을 방지하기 위하여, 8 wt%의 질산포타슘을 추가로 첨가하였다. 이후, 교반한 용액을 스프레이 기기 내 작동온도를 $400^{\circ}C$ 를 유지시켜 주면서 노즐을 통해 일정한 속도로 석영 튜브 안에 분사시켜 합성하였다. 그런 다음, 합성된 파우더 샘플을 도가니에 넣은 뒤, 공기분위기(ex. $O_{2(g)}:N_{2(g)}=21\%:79\%$)에서 $40^{\circ}C$ 에서 20분간 유지, $750^{\circ}C$ 까지 6시간 25분동안 승온, $750^{\circ}C$ 온도를 5시간 유지한 다음에, $1^{\circ}C/min$ 으로 서냉하여 단일상의 $K_{0.5}[Mn_{0.5}CO_{0.5}]O_2$ 분말을 얻었다.
- [0053] <비교예 1: 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질($K_{0.5}MnO_2$)>
- [0054] 기존의 양극 활물질인 $K_{0.5}MnO_2$ 분말을 합성하였다.
- [0056] <제조예 2: 포타슘이온 이차전지용 양극>
- [0057] 제조예 1에서 제조된 양극 활물질 분말, 도전재(슈퍼-P(Super-P):덴카블랙(Denka black)=1:1) 및 결합재(폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 8:1:1의 중량비로 혼합하여 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에 분산시킨 슬러리를 제조하였다. 그 다음, 상기 슬러리를 알루미늄 포일상에 도포한 후 진공 분위기에서 $80^{\circ}C$, 하룻밤(overnight) 동안 건조시켜 양극을 제조하였다.
- [0059] <비교예 2: 기존 양극 활물질을 포함하는 양극>
- [0060] 비교예 1의 양극 활물질인 $K_{0.5}MnO_2$ 분말을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0062] <제조예 3: 포타슘이온 반전지 제조>
- [0063] 상기 제조예 2에서 제조한 양극, 음극인 포타슘 금속판, 그리고 전해질 KPF_6 와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 아르곤 분위기(Ar-filled glove box)에서 포타슘이온 반전지를 제조하였다.
- [0065] <비교예 3: 포타슘이온 반전지 제조>

- [0066] 비교예 2의 양극을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 포타슘이온 반전지를 제조하였다.
- [0068] <평가예 1: 포타슘이온 반전지 사이클 특성 평가>
- [0069] 제조예 3에서 얻어진 포타슘이온 반전지를 충전은 3.8V까지 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 사이클 특성을 평가하는 경우, 충방전은 총 30 사이클 진행하였다.
- [0071] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 제조예 1 양극 활물질의 리트벨트 구조분석법(Rietveld refinement)을 이용한 분석 결과이다.
- [0072] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 제조예 1의 양극 활물질은 구체적으로 $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 조성을 갖는 단일상의 입자임을 확인할 수 있다.
- [0074] 도 3은 본 발명의 제조예 1 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 엑스레이(EDX) 분석결과이다.
- [0075] 도 3을 참조하면, 제조예 1 양극 활물질은 관상 형태를 가지며 평균 크기가 약 $1\mu m$ 이하인 입자를 형성한 것을 확인할 수 있다. 또한, 제조예 1의 양극 활물질에서 K, Mn, Co 및 O 원소가 검출된 것을 확인하였다.
- [0077] 도 4는 본 발명의 제조예 1 및 비교예 1 양극 활물질에 대한 충방전간 엑스레이 흡광분석(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)결과이다.
- [0078] 도 4를 참조하면, 개회로전압(open circuit voltage, OCV)-충전(charge)-방전(discharge)에서의 제조예 1 양극 활물질, 즉, $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 의 망간과 코발트의 산화수 변화, 비교예 1 양극 활물질, 즉, $K_{0.5}MnO_2$ 의 산화수 변화는 다음과 같음을 확인하였다.
- [0079] <제조예 1 : $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ >
- [0080] 망간: $4^+ \rightarrow 4^+ \rightarrow 3^+$ 영역 (OCV $\rightarrow$ 충전 $\rightarrow$ 방전)
- [0081] 코발트: $3^+ \rightarrow 4^+ \rightarrow 3^+$ 영역 (OCV $\rightarrow$ 충전 $\rightarrow$ 방전)
- [0082] <비교예 1: $K_{0.5}MnO_2$ >
- [0083] 망간: 대략 $3.4^+ \rightarrow 4^+ \rightarrow 3^+$ 영역 (OCV $\rightarrow$ 충전 $\rightarrow$ 방전)
- [0084] 즉, 제조예 1의 $K_{0.5}[Mn_{0.5}Co_{0.5}]O_2$ 의 분말은 비교예 1의 $K_{0.5}MnO_2$ 분말(Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 동시 공존)에 비하여 구조적 뒤틀림을 야기하는 Mn^{3+} 의 비율이 상대적으로 낮음을 보여준다.
- [0086] 도 5는 본 발명의 제조예 1 양극 활물질의 인-시튜(in situ) X선 회절분석(XRD) 결과이다.
- [0087] 도 5를 참조하면, 1 사이클(cycle) 동안 구조변화를 살펴본 결과, 어떠한 상전이라도 보이지 않았음을 확인하였다. 이로써, 제조예 1의 경우, Co에 의하여 Mn으로 인한 국소적 뒤틀림이 억제되어 구조적으로 안정한 단일상 반응을 보인 것으로 해석할 수 있다.
- [0089] 도 6은 본 발명의 제조예 1 양극 활물질의 원소비율별 X선 회절분석(XRD) 결과이다.
- [0090] 도 6 및 도 4를 함께 참조하면, 본 발명의 양극 활물질은 개회로전압(open circuit voltage, OCV)에서의 상기 물질의 산화수는 Mn^{4+} , Co^{3+} 을 갖는 것을 근거하여, X선 회절분석(XRD) 결과, 본 발명의 양극 활물질은 $K_x[Mn_{1-x}$

$y\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$, $0.495 \leq y \leq 0.505$), 더 구체적으로는, $\text{K}_x[\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_{0.5}]\text{O}_2$ ($0.450 \leq x \leq 0.550$)의 조성 범위를 가질 때, P3 결정구조를 갖게되는 것을 확인할 수 있다.

[0092] 도 7은 본 발명의 제조예 3 및 비교예 3 방전지의 충, 방전 곡선을 나타낸 그래프이고, 도 8은 본 발명의 제조예 3 및 비교예 3 방전지의 율속특성을 나타낸 그래프이다.

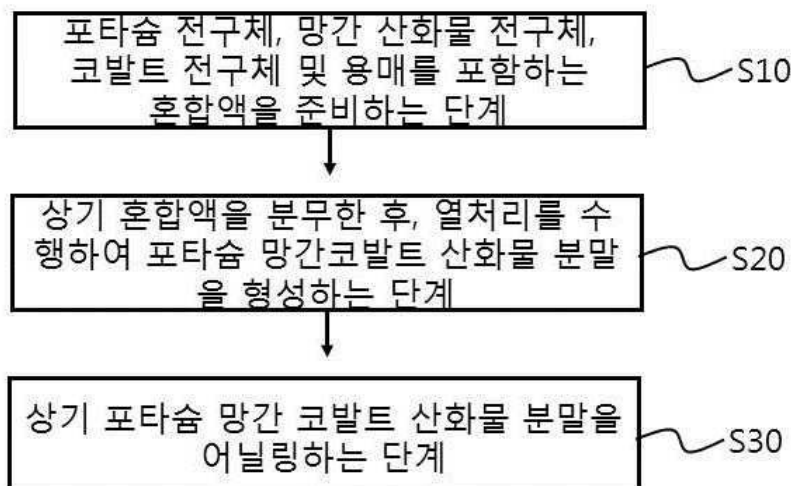
[0093] 도 7 및 도 8을 함께 참조하면, 비교예 3 및 제조예 3 모두 30 사이클의 충방전을 진행한 결과, 제조예 3의 방전용량(초기 사이클: 115 mAhg^{-1} , 30 사이클: 69 mAhg^{-1})은 비교예 3의 방전용량(초기 사이클: 60 mAhg^{-1} , 30 사이클: 28 mAhg^{-1}) 대비 사이클이 늘어나더라도 우수한 방전용량을 나타냄을 확인하였다. 이와 같이, 제조예 3의 방전지는 우수한 수명특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한, C-rate를 높여가면서(즉, 방전 속도를 높이면서) 실험한 결과, 제조예 3의 방전지는 비교예 3에 비하여 우수한 율속 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0094] 이로써, 본 발명의 양극 활물질인 $\text{K}_{0.5}[\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_{0.5}]\text{O}_2$ 은 불안정한 망간 3가이온(Mn^{3+})의 양을 현저히 줄임으로써, 망간 3가이온(Mn^{3+})에 의한 야안-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)구조 변화 및 활물질 표면 부산물의 형성 우려를 현저히 낮춤으로써, 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지의 수명특성, 초기 용량 및 율속 특성 등의 전지의 성능을 향상시킨 효과를 발휘하였음을 증명하였다.

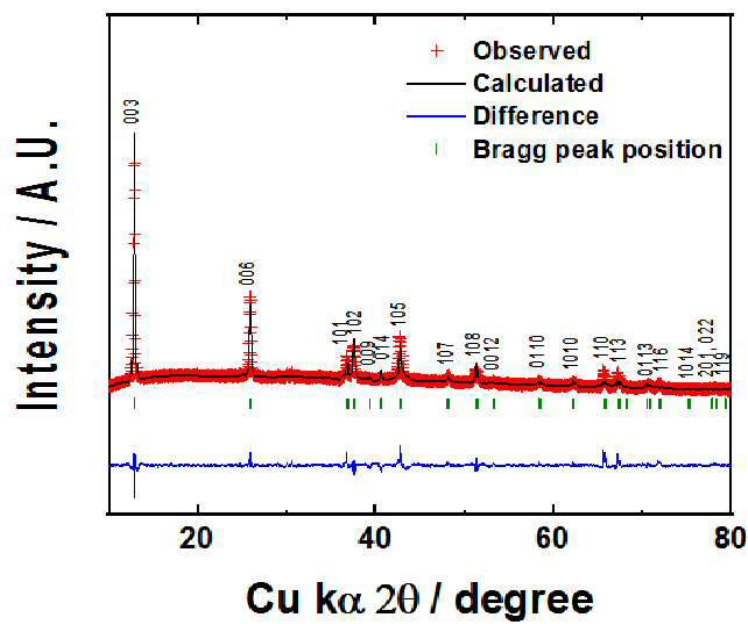
[0096] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

도면1



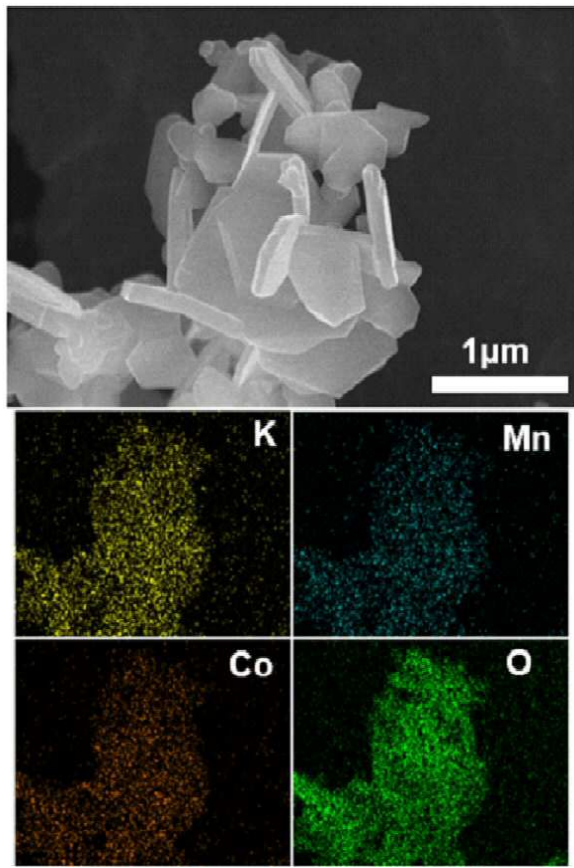
도면2a



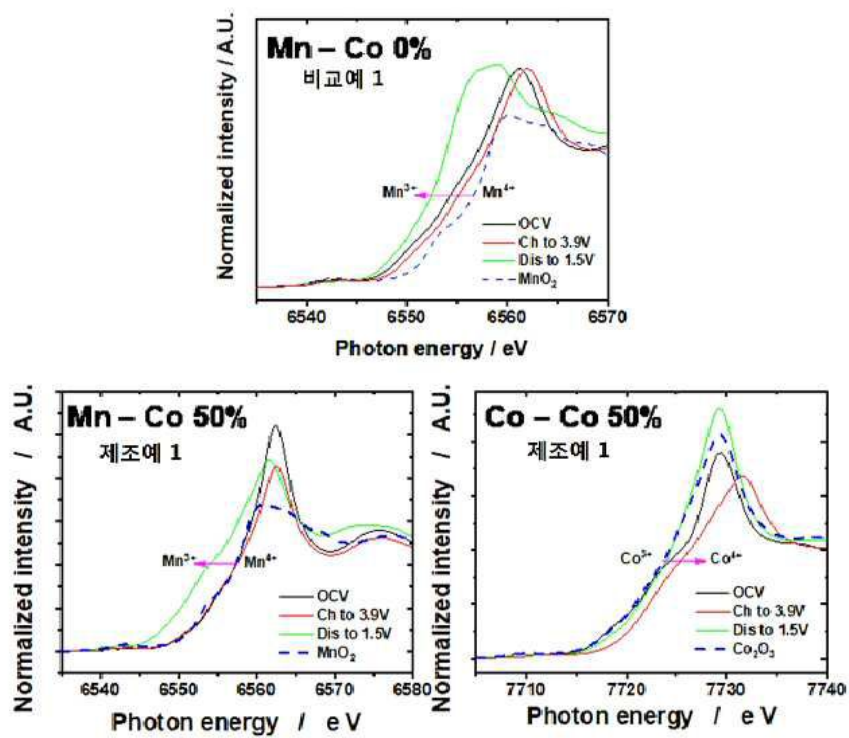
도면2b

Formula	$K_{0.5}[Co_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$				
Crystal system	Hexagonal				
Space group	R -3 m				
Atom	x	y	z	g	B/Å
K	0	0	0.5	0.5	1.0
Co	0	0	0	0.5	0.5
Mn	0	0	0	0.5	0.5
O	0	0	0.26	1.0	1
a-axis (=b)	2.8403(6)				
c-axis	20.6063(8)				
R_{wp} / %	14.2%				

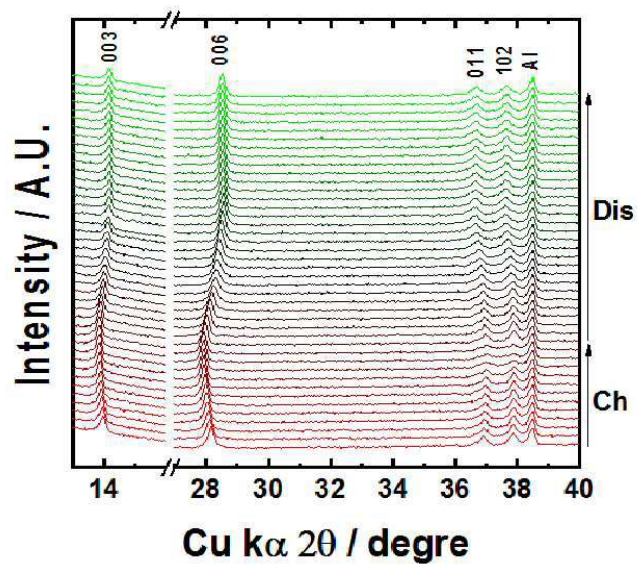
도면3



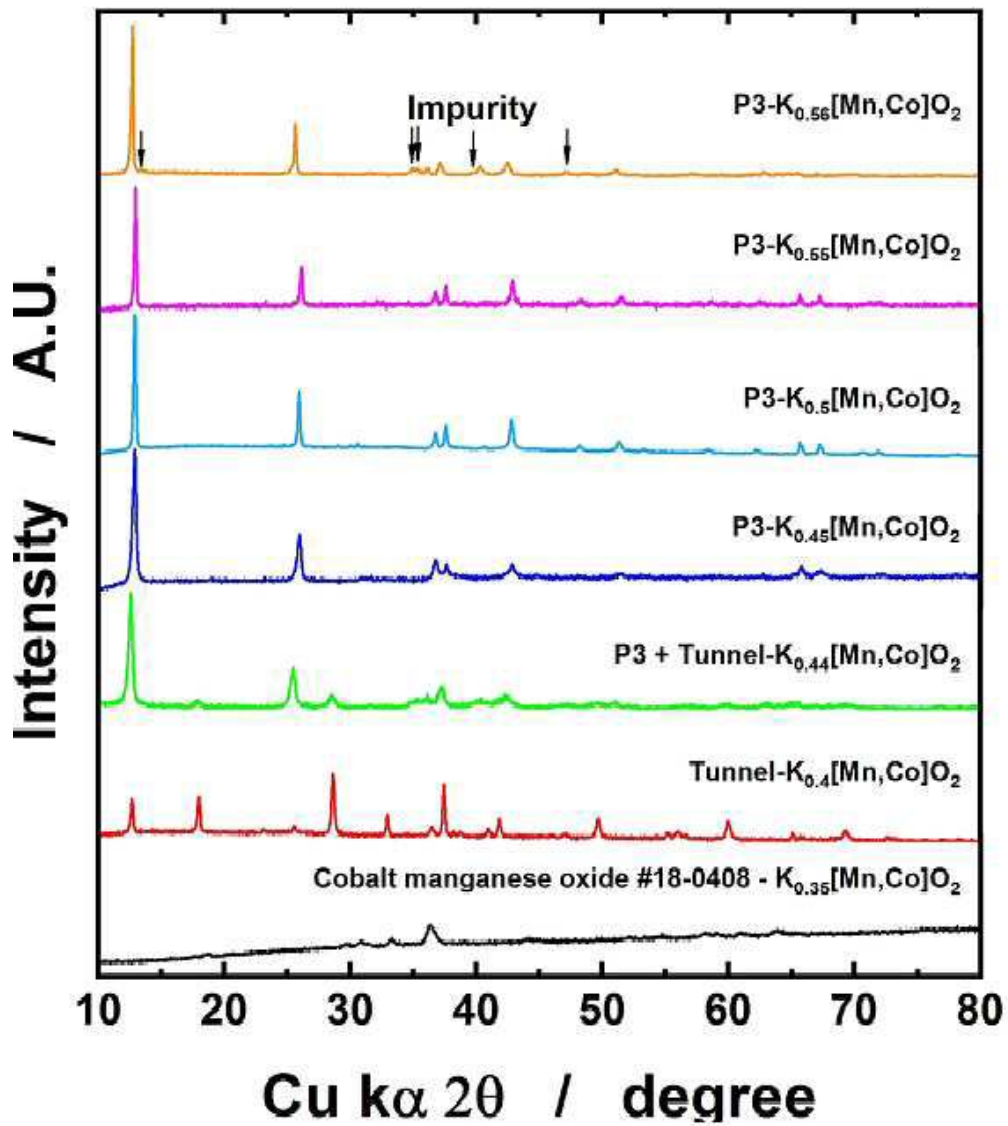
도면4



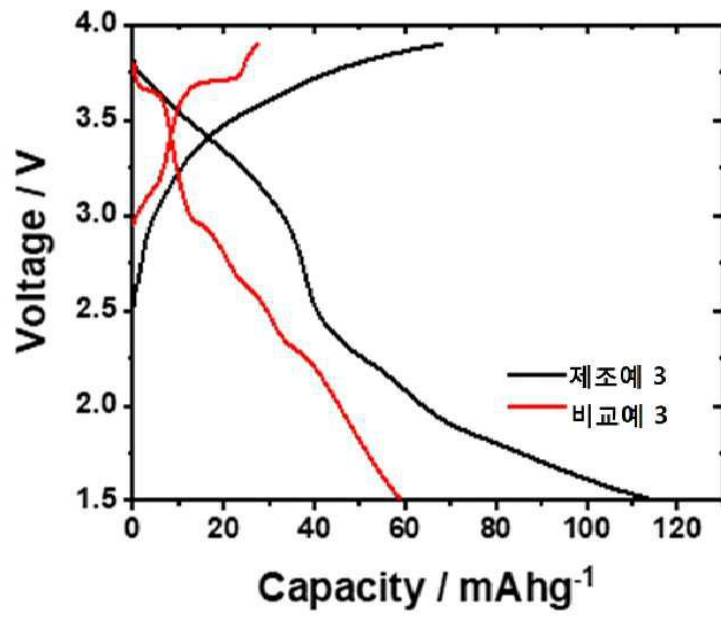
도면5



도면6



도면7



도면8

