



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월28일
(11) 등록번호 10-2149169
(24) 등록일자 2020년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/58 (2015.01) HO1M 10/054 (2010.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/5815 (2013.01)
HO1M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0117268
(22) 출원일자 2018년10월02일
심사청구일자 2018년10월02일
(65) 공개번호 10-2020-0037921
(43) 공개일자 2020년04월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170045300 A*
US04405695 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
손기선
서울특별시 강남구 언주로146길 18, 4동 302호
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 임홍철

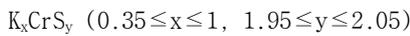
(54) 발명의 명칭 사이클 안정성과 고율 특성이 우수한 칼륨 이차 전지용 양극 활물질 및 칼륨 이차 전지

(57) 요약

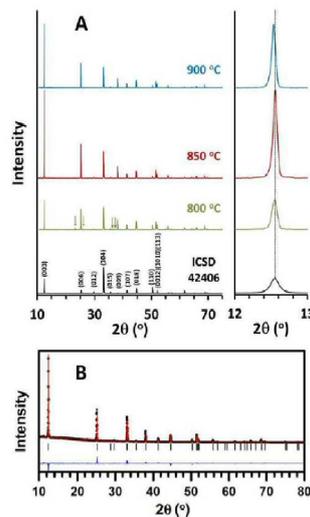
본 발명은 사이클 안정성이 우수하고 고율특성이 우수한 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 칼륨 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 양극 활물질은, 하기 [식 1]의 조성으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[식 1]



대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065337

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

하기 [식 1]의 조성으로 이루어지고,
 충방전 과정에, P3 상과 O'3 상 간의 가역적인 상전이가 일어나며,
 상기 P3 상과 O'3 상 간의 조성 변화는 $K_{0.39}CrS_2$ 와 $K_{0.8}CrS_2$ 사이에서 이루어지고,
 상기 P3 상의 공간군은 R3m이고, 상기 O'3 상의 공간군은 C2/m인, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

[식 1]



청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질은, 층상형 결정구조를 가지는, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며,
 상기 양극은, 제1항 또는 제3항에 기재된 양극 활물질을 포함하는, 칼륨 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 칼륨 이차 전지에 관한 것으로, 특히 사이클 안정성과 고율 특성이 우수한 칼륨 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 석유 및 석탄과 같은 화석 연료의 고갈과 화석 연료에 사용에 따른 환경 오염으로 인해 생산된 에너지의 효율적 사용이 요구되고 있고, 태양광 에너지 풍력 에너지와 같은 친환경적인 방식으로 생산하는 에너지는 생산량이 일정하지 않기 때문에, 생산된 에너지를 저장하여 필요한 수요에 대응하도록 하는 대용량 이차 전지에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 현재까지 이차 전지로 가장 각광을 받고 있는 것은 리튬 이온 전지인데, 리튬 이온 전지는 높은 밀도로 장기간에 걸쳐 전기 에너지의 충/방전이 가능하며, 이동용 전자기와 전기 자동차의 전원용으로 사용이 급속하게 증대되고 있을 뿐 아니라, 발전소에서 생산된 전력을 저장하거나 태양광 에너지나 풍력 에너지와 같은 방식으로

생산된 전기 에너지를 효율적으로 관리하기 위한 ESS(Energy Storage System)용으로도 널리 사용되고 있다.

- [0005] 그런데 리튬 이온 전지에 사용되는 리튬은 한정된 자원이 특정 지역에 편재되어 있어, 가격이 비쌀 뿐 아니라, 증대되고 있는 전지 및 에너지 저장 장치에 대한 수요에 대응하기 어려운 문제점이 있다.
- [0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 리튬을 주 원료로 사용하지 않는 비리튬 이차 전지에 대한 관심이 높아지고 있으며, 비리튬 이차 전지는, 리튬을 제외한 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족 금속, 전이 금속 등을 사용한다.
- [0007] 알칼리 금속이온인 Na^+ 이온, K^+ 이온에 기반한 이차 전지는 부존량이 많아 가격이 리튬 이온 전지에 비해 현저하게 저렴하기 때문에, 특히 ESS용 전지에 적합하게 사용될 수 있다.
- [0008] 이중, 나트륨 이온 전지용 양극 활물질로는, O3, P2, P3 형태의 층상 구조의 금속 산화물, 개방형 골격 구조를 갖는 프러시안블루(prussian blue), 인산염, 형광 인산염, 피로 인산염, 황화물 등이 개발되어 있다. 그러나 신뢰성 있게 Na^+ 삽입/탈리가 가능한 음극이 부족하여 성능이 우수한 양극이 개발되고 있음에도 나트륨 이온 전지의 상용화가 지연되고 있다.
- [0009] 최근 칼륨 이온 전지가 충전용 배터리 분야에서 리튬 이온 전지의 대안으로 주목 받고 있는데, 신뢰성이 있는 흑연과 같은 탄소성 음극이 K^+ 이온을 가역적으로 수용할 수 있어, 양극 물질에 연구의 초점을 맞출 수 있고, 우수한 양극 활물질이 개발될 경우 칼륨이온 전지의 상용화를 촉진할 수 있는 이점이 있기 때문이다.
- [010] 칼륨 이온 전지용 양극 활물질로는, 예를 들어, FeSO_4F , $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, KVP_2O_7 , KVOPO_4 등의 폴리아니온 화합물이나, K_xMnO_2 , $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{K}_{0.67}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$, K_xCoO_2 , $\text{K}_{0.69}\text{CrO}_2$ 등의 층상형 화합물이 제안되고 있다.
- [011] 그런데 이들 물질 대부분의 용량 유지 특성은 나트륨 이온 전지 또는 리튬 이온 전지에 비해 낮은데, 그 이유는 상대적으로 큰 K^+ 이온의 삽입/탈리가 충방전 시에 양극 물질의 구조적 변화를 초래하기 때문이다.
- [012] 일반적으로 충방전에 따른 용량 저하는, 층상형 구조를 갖는 양극에서 더 뚜렷하게 나타난다. 예를 들어, P3- $\text{K}_{0.5}\text{MnO}_2$ 의 경우, 초기 용량은 약 95mAh/g이나 50 사이클 후의 용량은 약 65mAh/g로 급격하게 감소한다. 이러한 용량 유지 특성의 저하 문제를 고려할 때, 칼륨 이온 전지용 양극 활물질의 개발에 있어서 충분한 용량과 함께 우수한 사이클 안정성을 갖는 물질의 개발이 중요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) C. Liu, S. Luo, H. Huang, Z. Wang, A. Hao, Y. Zhai, Z. Wang, Electrochem. Commun. 2017, 82, 150.
- (비특허문헌 0002) Y. Hironaka, K. Kubota, S. Komaba, Chem. Commun. 2017, 53, 3693.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 사이클 안정성과 고율 특성이 우수한 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이 물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 하기 [식 1]의 조성으로 이루어지는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

- [0018] [식 1]

[0019] K_xCrS_y ($0.35 \leq x \leq 1$, $1.95 \leq y \leq 2.05$)

[0020] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 측면은, 양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며, 상기 양극은, 상기 식 1의 양극 활물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 칼륨 이차 전지는, 상기 양극 활물질이 소프트(soft)한 황화물 프레임으로 이루어져 있기 때문에, Li^+ 나 Na^+ 에 비해 큰 K^+ 이온의 삽입/탈리가 이루어지는 충방전 과정에도 구조적 안정성을 유지할 수 있어 우수한 사이클 특성을 구현할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은 고율(high rate)에서도 우수한 전지 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 800℃, 850℃, 900℃에서 합성한 $KCrS_2$ 분말에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 칼륨 탈리/삽입과 관련된 구조적 변화를 싱크로트론 X-선을 사용한 In-situ XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 완전히 충전된 $K_{0.39}CrS_2$ 와 완전히 방전된 $K_{0.80}CrS_2$ 사이의 결정학적인 변화에 대한 분석을 위한 리트벨트 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 C-레이트 0.05, 1회 및 5회 충방전에서, (A)는 2.8V, (B) 3.0V, (C) 3.1V, (D) 3.3V의 E^{high} 에서의 전압 프로파일을 비교한 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 양극 활물질을 사용한 전지에서, 장기간의 충방전 시의 전기화학적 특성을 평가한 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 양극 활물질을 사용한 전지에서, 다양한 사이클 수에 해당하는 충방전 프로파일을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 종래의 양극 활물질의 특성을 대비한 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 예시적인 구현예들에 따른 양극 활물질과 이를 포함하는 양극을 구비한 칼륨 이차 전지에 관하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 구현예들은 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의된다.

[0027] 본 발명자들은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질로 개발된 종래의 물질이 갖는 낮은 사이클 안정성과 속도 특성을 향상시키기 위해 연구한 결과, 하기 [식 1]의 조성으로 이루어지는 조성물을 칼륨 이차 전지용 양극 활물질로 사용할 경우, 소프트한 프레임을 통해 K^+ 이온의 삽입/탈리 과정에 발생하는 구조적 변화에 따른 사이클 안정성 저하를 줄이고, 동시에 우수한 고율 특성을 얻을 수 있음을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.

[0028] [식 1]

[0029] K_xCrS_y ($0.35 \leq x \leq 1$, $1.95 \leq y \leq 2.05$)

[0030] 또한, 상기 [식 1]의 양극 활물질은, 층상형 결정구조를 가질 수 있다.

[0031] 또한, 상기 [식 1]의 양극 활물질의 최초 충전 전의 조성은, 바람직하게, $KCrS_2$ 일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 [식 1]의 양극 활물질은 충방전 과정에, P3형 결정구조와 O'3형 결정구조 간의 가역적인 상전이 일어날 수 있다.

[0033] 또한, 상기 P3형 결정구조를 갖는 물질의 조성은 $K_{0.39}CrS_2$ 일 수 있고, 상기 O'3형 결정구조를 갖는 물질의 조성

은 $K_{0.8}CrS_2$ 일 수 있다.

- [0034] 또한, 본 발명은 양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하며, 상기 양극은 전술한 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 양극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0036] 상기 집전체는 금속 집전체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 알루미늄 박(foil)이 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 양극 활물질층은, 상기한 조성을 갖는 양극 활물질 분말과, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 형태의 조성물로 준비되어, 성형되어 상기 금속 집전체 상에 라미네이션되거나, 상기 금속 집전체에 코팅되는 형태로 양극이 제조될 수 있다. 그러나 상기 열거된 방법에 한정되는 것은 아니고 상기 방법 이외의 형태일 수도 있다. 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 칼륨 이차 전지에 요구되는 특성에 맞추어 그 함량이 조절될 수 있으며, 필요에 따라서는 하나 이상을 사용하지 않을 수도 있다.
- [0038] 상기 음극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 음극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 음극 활물질층은, 음극 활물질 분말, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 준비된 후, 금속 집전체 상에 직접 코팅되어 건조되거나, 음극활물질 조성물을 별도의 기관 상에 캐스팅한 후 기관으로부터 분리하여 금속 집전체 상에 라미네이션하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0040] 상기 음극 활물질로는 칼륨 이차 전지에 사용되어, 칼륨 이온의 가역적 삽입/탈리가 가능한 물질이라면 특별하게 제한되지 않으며, 예를 들어, 칼륨 금속, 칼륨 합금, 탄소계 물질 등이 있다.
- [0041] 상기 탄소계 물질의 경우, 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, 플레이크(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.
- [0042] 상기 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 칼륨 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매의 함량이 조절되거나 일부 성분이 생략될 수 있다.
- [0043] 상기 분리막은, 전해질에 포함된 이온의 이동에 대하여 저항이 낮으면서도 전해액의 흡습 특성이 양호한 것이 바람직하다.
- [0044] 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하며, 리튬 이온 전지에 많이 사용되는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 있을 수 있다.
- [0045] 상기 전해질은 비수계 전해질로 바람직하게 유기물로 이루어질 수 있으며, 상기 유기물에는 칼륨염이 용해되어 있을 수 있다.
- [0046] 상기 유기용매는 이 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ

-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

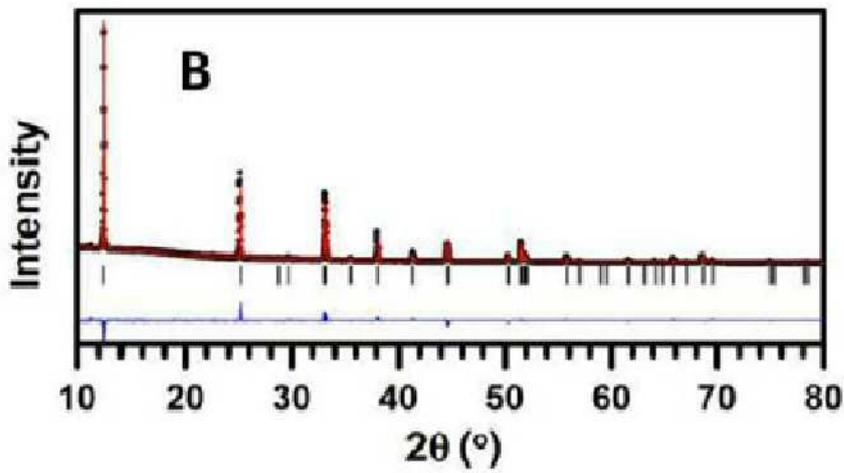
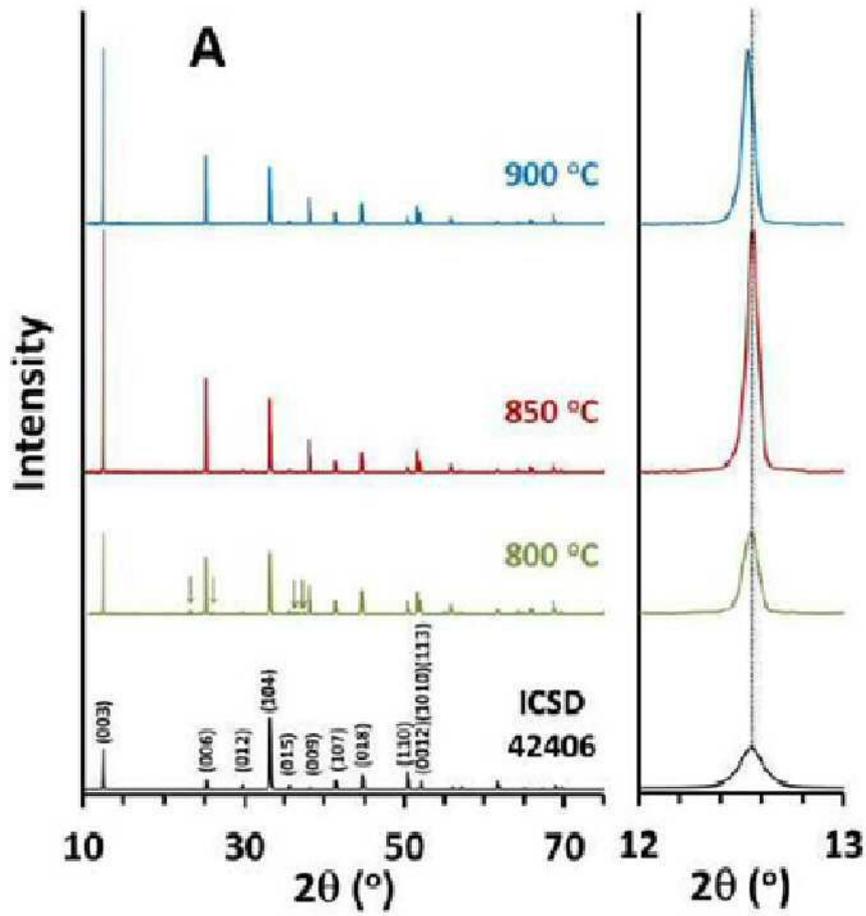
- [0047] 상기 칼륨염도 이 기술분야에서 칼륨염으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 전해질은 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등의 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0049] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, 보론산화물일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 고체 전해질은 스피터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0051] 상기 양극, 음극, 분리막 및 전해질은, 리튬 이차 전지와 같이 일반적인 전지의 제조방법과 동일하게 케이스(case)에 수용되어 최종적으로 전지로 만들어진다.
- [0052] 이때, 상기 양극, 음극 및 분리막은 적층되어 와인딩하거나, 다층으로 폴딩하는 방법으로 케이스에 수용한 후, 케이스 내에 전해질을 주입하여 밀봉하는 방법으로 제조된다. 상기 케이스의 재질은 금속, 플라스틱 등 다양한 재료의 물질이 사용될 수 있고, 케이스의 형태도, 원통형, 각형, 파우치형 등 다양한 형태로 이루어질 수 있다.
- [0053] 이하의 실시예들을 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0055] [실시예]
- [0056] 양극 활물질의 제조
- [0057] 양극 활물질은 고상법을 통해 제조되었다. 구체적으로, 화학량론비가 1:2:4가 되도록 K₂CO₃(무수 99.99%, Sigma-Aldrich), Cr(99.9%, Sigma-Aldrich) 및 S(99.99%, Sigma-Aldrich)를 교반기를 사용하여 교반한 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에는 소결시 환원 분위기를 만들기 위해 0.5몰의 탄소(TIMCAL SUPER C45, MTI사)를 첨가하였다.
- [0058] 탄소를 첨가한 혼합물을 알루미늄 튜브로에 장입하고, 5°C/min의 승온 속도로 850°C까지 올린 후, 아르곤 가스의 연속적인 흐름 하에서 10시간 동안 유지하여 K, Cr 및 S의 화합물을 합성한 후, 자연 냉각된 샘플을 Ar-글로브 박스로 옮겼다.
- [0059] 또한, 합성온도의 차이에 따른 결정 상태의 차이를 비교하기 위하여, 합성 온도만 각각 800°C와 900°C로 달리하여, K, Cr 및 S의 화합물을 합성하였다.
- [0060] 그리고, 5mM, 7mM 및 10mM의 요오드를 함유한 아세토니트릴 용액에서, 합성한 화합물 분말을 12시간 동안 처리하여, 화학적으로 산화된 샘플도 제조하였다.
- [0062] 조성 분석
- [0063] 먼저, 850°C에서 합성된 화합물의 화학 조성을 ICP-AES 분석으로 수행하였다. 분석결과, K, Cr 및 S의 상대 원자 퍼센트는 K_{0.97}CrS_{1.98}에 상응하는 것으로 각각 24.6%, 25.3% 및 50.1%로 확인되었다. 또한, 합성된 샘플의 조성은 EDX로도 조사하였는데, 원소 맵핑에서 K, Cr 및 S의 균일한 분포를 보였으며, 조성은 각각 25.9%, 24.7% 및 49.4%로 K_{1.05}CrS₂로 분석되었으므로, 850°C에서 합성된 화합물을 화학양론적으로 KCrS₂로 간주할 수 있다.
- [0065] 구조 분석
- [0066] 제조된 샘플의 결정구조를 Cu K α 선($\lambda=1.5406\text{\AA}$)이 장착된 XRD(Rigaku ULTIMA4)를 사용하여 분석하였다. 샘플의 조성은 ICP-AES (Varian 720ES) 및 FESEM (JEOL JSM-7100F)에 구비된 EDX 분석을 통해 확인하였다. 크롬의 화학적 상태는 XPS(Thermo Fisher X-선 광전자 분광기, Al K α X-선)에 의해 조사되었다. 또한, 싱크로트론 X-선을 사용하여 인시투-XRD 패턴을 수집하여 충전전 과정에서 발생할 수 있는 구조적 변화를 모니터링하였다.

- [0067] 먼저, 다양한 온도에서 합성한 화합물의 XRD 패턴을 비교하였다. 도 1A에서 확인되는 바와 같이, 800°C에서 합성된 화합물은 $KCrS_2$ 가 주상이고 일부 불순물이 포함되어 있음을 나타내었으며, 이들 불순물은 K_2S_2 와 Cr_2O_3 로부터 발생한 것으로 보인다.
- [0068] 합성온도가 상승함에 따라 불순물 피크의 강도는 줄어들는데, 850°C에서 합성된 화합물의 경우 $KCrS_2$ 로 이루어지고 2차상이 없었으며, XRD 패턴은 $KCrS_2$ 의 표준 패턴과 잘 합치되었다(ICSD 42406). 이 패턴은 공간군 $R\bar{3}m(O3$ 형)으로 능면체(rhombohedral) 결정계에 해당한다.
- [0069] 900°C에서 합성된 화합물은 850°C에서 합성된 화합물의 XRD 패턴과 비교할 때 별다른 차이가 관찰되지 않았으나, (003) 피크 위치가 약간 낮은 각도로 이동하였는데(도 1A의 우측 그래프), 이는 K^+ 손실로 인한 c-축 팽창을 의미한다.
- [0070] 이러한 결과를 통해, 850°C에서의 합성하는 공정 조건이 $KCrS_2$ 의 합성에 최적의 온도라고 할 수 있다. 이하의 결과는 모두 850°C에서 합성한 것을 사용한 것이다.
- [0071] 또한, 합성된 샘플의 격자 정보를 알기 위해, 리트벨트 분석(Rietveld refinement)을 $KCrS_2$ 의 XRD 패턴에서 수행하였다(도 1B). 분석 중에 (003) 피크의 고강도를 설명하기 위해 우선방위가 적용되었고, 관측된 데이터와 계산된 데이터 사이의 최적 맞춤을 얻기 위해 이방성 피크 브로드닝이 적용되었다. 실험(검은 점) 및 계산(적색 선) 프로파일은 $R\bar{3}m$ 공간군의 육면체 결정과 잘 일치하였다. 단위 셀 파라미터는 $a = b = 3.62445(4)\text{\AA}$ 및 $c = 21.2702(1)\text{\AA}$ 이다.
- [0073] 충방전시의 구조 변화
- [0074] Ar 분위기에서 N-메틸-2-피롤리돈에 합성된 $KCrS_2$ 80중량%, 아세틸렌 블랙 10중량% 및 폴리테트라플루오로에틸렌 10중량%를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 알루미늄 호일 위에 슬러리를 코팅한 전극 필름을 천공하고, 유리 필터(Whatman, USA)를 사용하여 2032 코인 셀로 조립하였다. 이때, 칼륨 금속 음극을 대향/기준전극으로 사용하였다. 전해질은 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트(1/1, EC/DEC)에 1M 비스(플루오로설포닐)이미드를 사용하였다.
- [0075] 도 2는 칼륨 탈리/삽입과 관련된 구조적 변화를 싱크로트론 X-선을 사용하여 분석한 In-situ XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0076] 도 2에서 확인되는 바와 같이, 1회 충전 시에 $O3-KCrS_2$ 에서 (003) 피크가 완전히 사라진 후, 3.0V에서 $K_{0.39}CrS_2$ 에 도달할 때까지 새로운 피크가 더 낮은 2 θ 로 연속적으로 이동한다. 전류 흐름이 역전되었을 때(1회 방전 시), 새로운 피크가 점차적으로 2 θ 에서 $K_{0.68}CrS_2$ 로 점차적으로 이동하면서 고용 거동이 유지된다. $K_{0.68}CrS_2$ 에서 $K_{0.73}CrS_2$ 사이의 짧은 2상 영역을 통과한 후에, 더 많은 방전이 이루어지면 $K_{0.80}CrS_2$ 까지 순수 단상 상태를 형성하였다. 제2 충전 동안의 XRD 패턴은 제1 방전 시의 것과 정확히 반대되는 거동을 나타내었으며, 이는 본 발명의 실시예에 따른 물질의 가역성이 양호함을 의미한다.
- [0077] 완전히 충전된 $K_{0.39}CrS_2$ 와 완전히 방전된 $K_{0.80}CrS_2$ 사이의 결정학적인 변화에 대한 심층 분석을 위해, 완전히 충전된 $K_{0.39}CrS_2$ (도 3A)의 인시투 XRD 패턴에 리트벨트 분석을 수행하였다. 완전히 충전된 $K_{0.39}CrS_2$ 의 XRD 패턴은 $R3m$ 공간군 ($P3$ 상)과 잘 맞았다. 또한, 완전히 방전된 $K_{0.80}CrS_2$ 의 인시투 XRD 패턴이 초기 $KCrS_2$ 의 것과 상이하므로 피크 인덱싱을 사용하여 격자 파라미터를 평가하기 위해 르 베일(Le Bail) 분석을 수행하였다(도 3B). 르 베일 분석에 의하면, $K_{0.8}CrS_2$ 가 $C2/m$ 공간군의 단사정계(monoclinic) 상으로 확인되었고, 이 단사정계 상은 $O'3$ 상으로 표시한다.
- [0079] 전기화학적 특성
- [0080] 전기 화학적 평가는 1.8~3.0V vs. K/K^+ 의 전위 범위에서 배터리 테스트 스테이션(WBCS 3000, WonATech)으로 수행하였다.

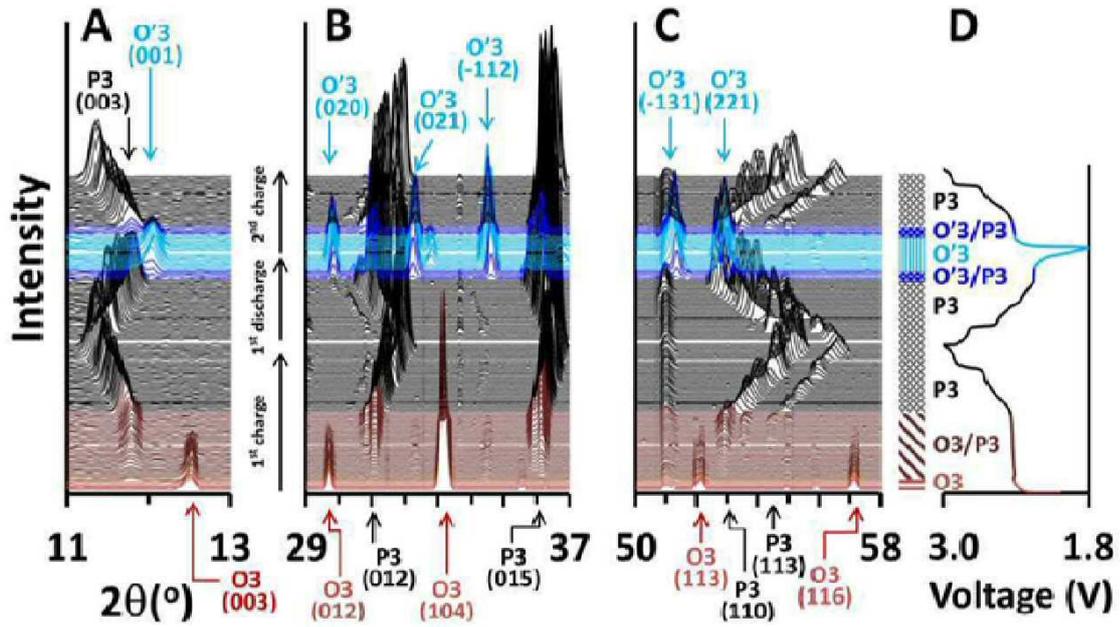
- [0081] 도 4는 C-rate 0.05, 1회 및 5회 충방전에서, (A)는 2.8V, (B) 3.0V, (C) 3.1V, (D) 3.3V의 E^{high} 에서의 전압 프로파일을 비교한 것이다. 도 4A 및 도 4B에서 확인되는 바와 같이, E^{high} 가 3.0V 이하이면, 이후의 방전은 가역적인 K^+ 의 삽입 거동을 나타내며, 두 경우 모두 1회 충방전에 대한 낮은 쿨롱 효율은 빠르게 5회 충방전에서 약 100%에 도달하였고, 이때 방전용량은 약간 감소하는 결과를 나타내었다. 이에 비해, E^{high} 가 3.0V를 초과하면 (도 4C 및 4D) 가역성은 악화되었고, 이들이 더 높은 방전용량을 나타내지만 사이클 안정성이 저하되어 5회 방전에서 방전용량의 상당한 감소를 나타내었다. 그러므로, 가역성과 사이클 안정성을 고려할 때, $KCrS_2$ 의 E^{high} 는 3.0V 이하로 제어되는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0082] 도 5는 본 발명에 따른 양극 활물질을 사용한 전지에서, 장기간의 충방전 시의 전기화학적 특성을 평가한 것이다.
- [0083] 도 5A는 0.05C에서 300 사이클 동안의 용량 유지를 나타낸다. 초기의 몇 사이클 동안에는 용량이 71mAh/g에서 60.5mAh/g으로 떨어지며 이후에는 실질적인 변화가 없고, 최종적으로 300 사이클의 충방전 후에 61mAh/g의 용량을 나타내었다. 또한, 2회째 충방전 동안 거의 100%의 쿨롱 효율을 나타내었고 이는 후속 사이클 동안 계속 유지되었다. 한편 도 5A의 점선 원은 충방전 시험 과정에 있었던 1개월 휴지기를 의미한다.
- [0084] 다양한 사이클 수에 해당하는 충방전 프로파일을 도 6에 나타내었으며, 도 6에서 확인되는 바와 같이, 300회 충방전 사이클 동안 전압 프로파일 모양에 왜곡이 없음을 알 수 있다. 오히려 과전압은 사이클이 진행함에 따라 감소하였다. 이와 같이 충방전 사이클링이 진행됨에 따른 가역성의 향상은 전기화학 임피던스 분광법(EIS)에 의해 확인되었다. 제조된 셀에서의 높은 전하이동저항(Rct)은 1회 충전 후(도 5B)에 1241 Ω/cm^2 로 감소하였다. 300회 충방전 사이클 후에, Rct는 1081 Ω/cm^2 로 더 감소되었으며, 이는 본 발명에 따른 양극 활물질의 물리적인 붕괴 및 화학적 표면 패시베이션이 발생하지 않음을 의미한다.
- [0085] $KCrS_2$ 의 탁월한 용량 유지율은 1000사이클 1C의 조건에서도 동일하게 구현되었다(도 5C). 이때, 셀은 초기에 0.05C로 충전되었고, 이어서 1C로 충방전 사이클링이 수행되었다. 1000 사이클 후에 나타나는 약 90%의 용량 유지율은 $KCrS_2$ 의 사이클 특성이 속도(rate)에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다.
- [0086] 또한, 다양한 전류 밀도에서 전극을 단계적으로 사이클링시켜 $KCrS_2$ 의 특성을 평가하였다(도 5D). 본 발명에 따라 제조된 전극은 뛰어난 속도 동역학을 나타내었는데, 예를 들어, 5C에서 용량은 42.8 mAh/g이었고 이는 0.05C 용량의 약 68%에 해당한다. 그리고 전류 밀도를 0.05C로 되돌리면 즉시 약 66 mAh/g의 높은 용량을 나타내었다.
- [0087] 다양한 전류 밀도에서의 대표적인 충방전 프로파일을 도 5E에 나타내었다. 도 5E에서 관찰된 사이클 안정성과 속도 성능은, 도 7에서 확인되는 바와 같이, 종래의 산화물 기반의 층상 재료나 다중 음이온 양극재와 비교할 때 동등 이상의 성능을 나타낸다.
- [0088] 이러한 우수한 성능과 함께, 본 발명의 실시예에 따른 $KCrS_2$ 양극 활물질은 흑연 음극을 통해 전지 구성이 가능하다는 점에서 상당한 가치가 있다고 할 수 있다.

도면

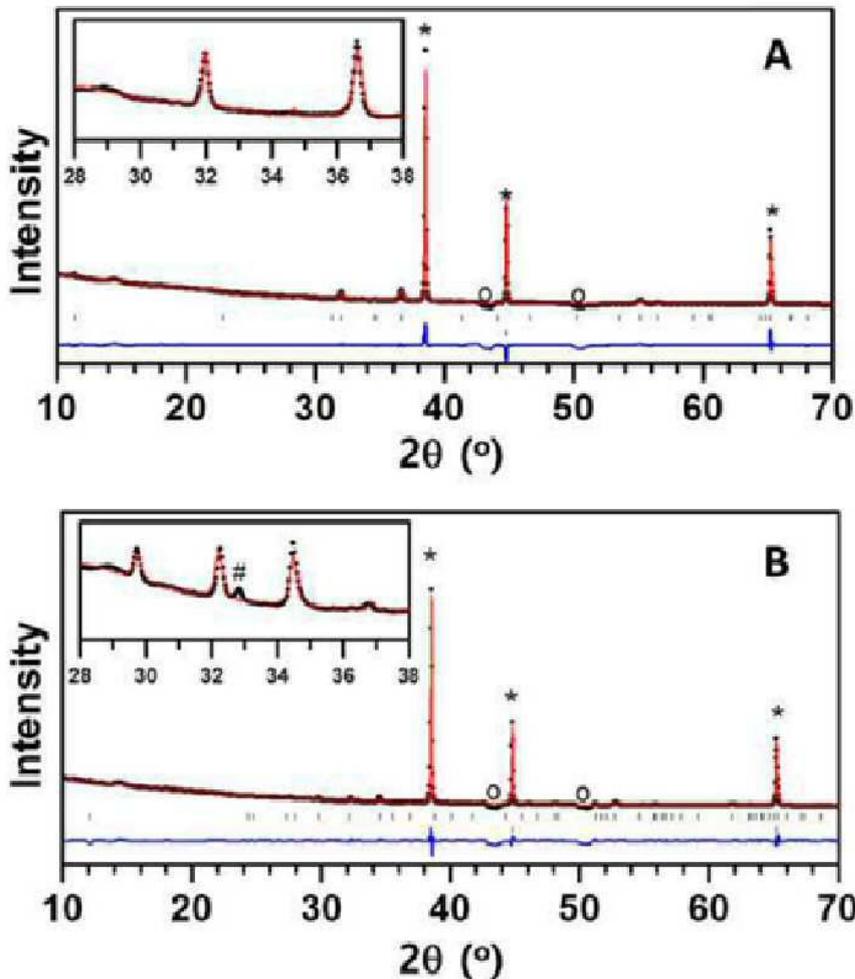
도면1



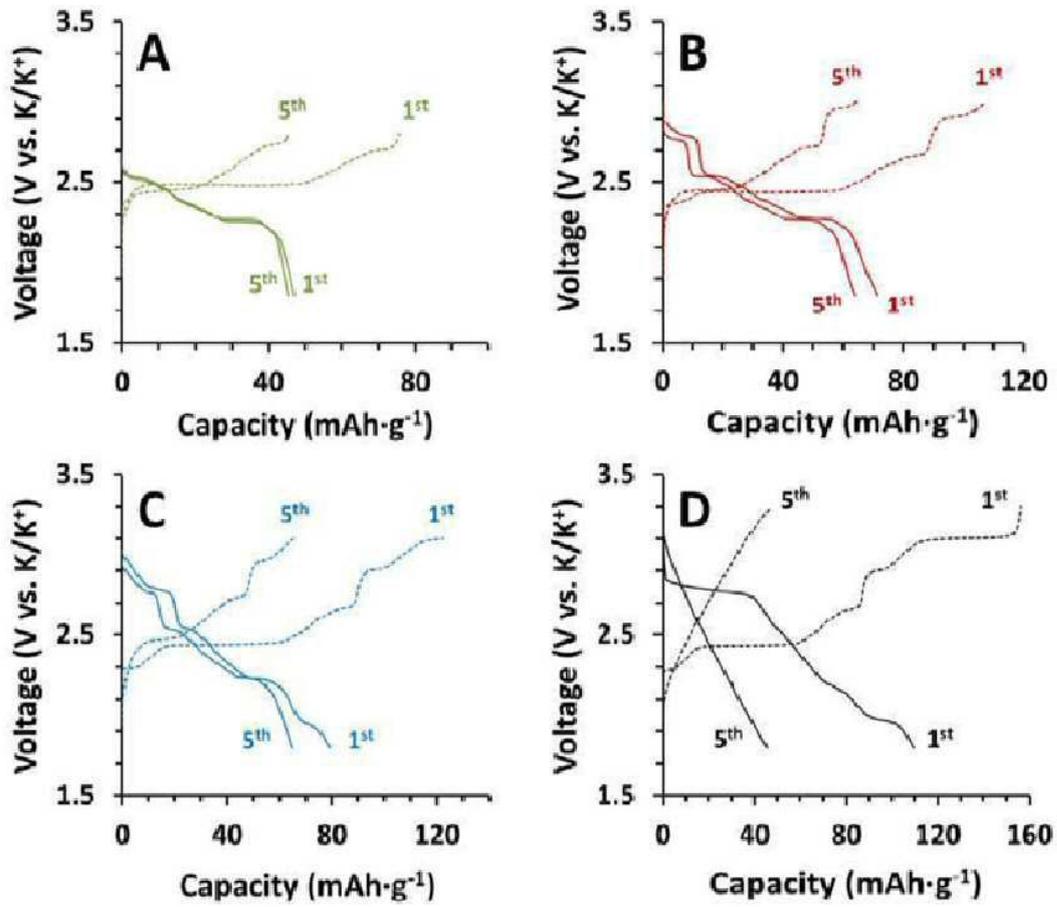
도면2



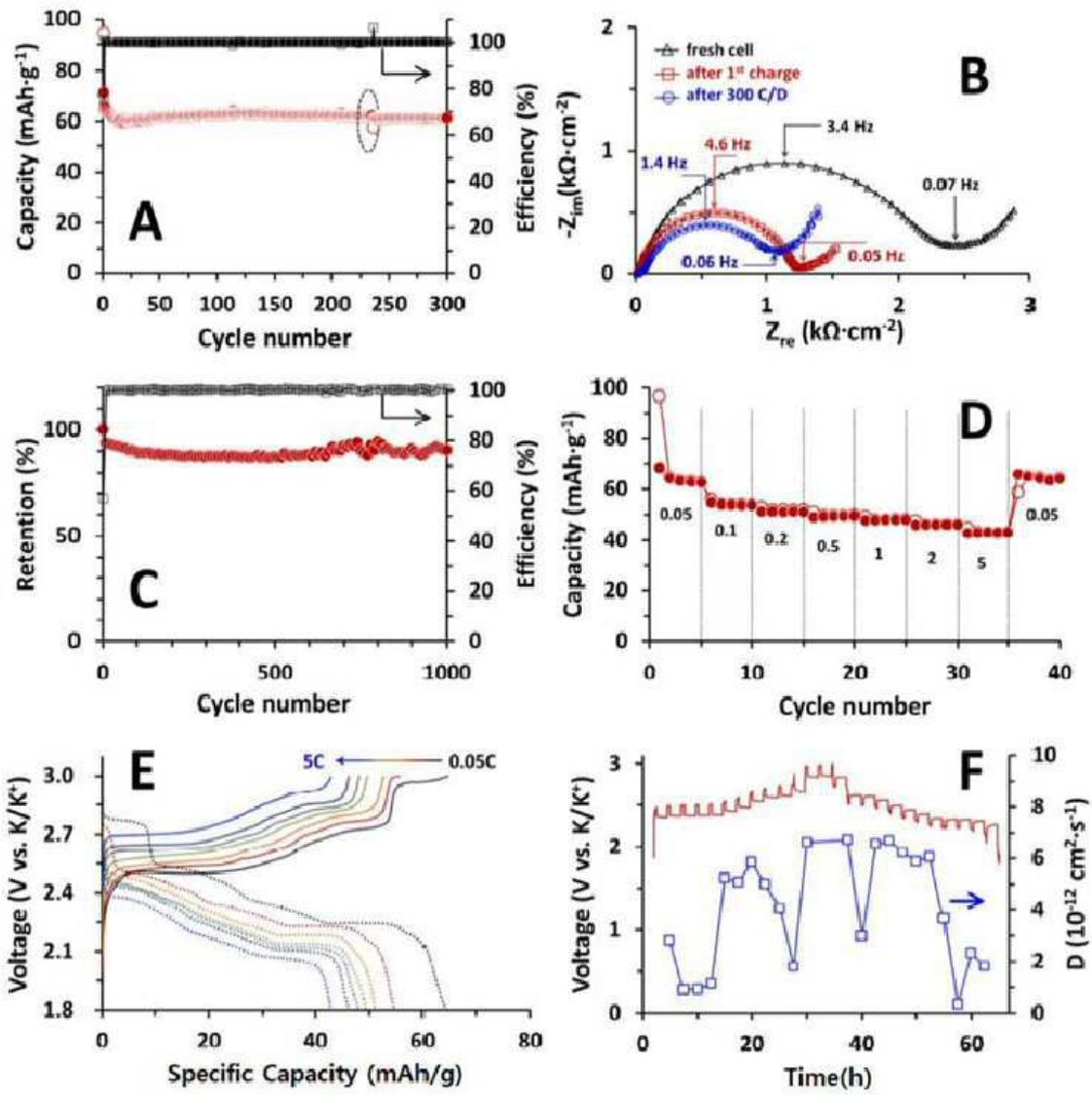
도면3



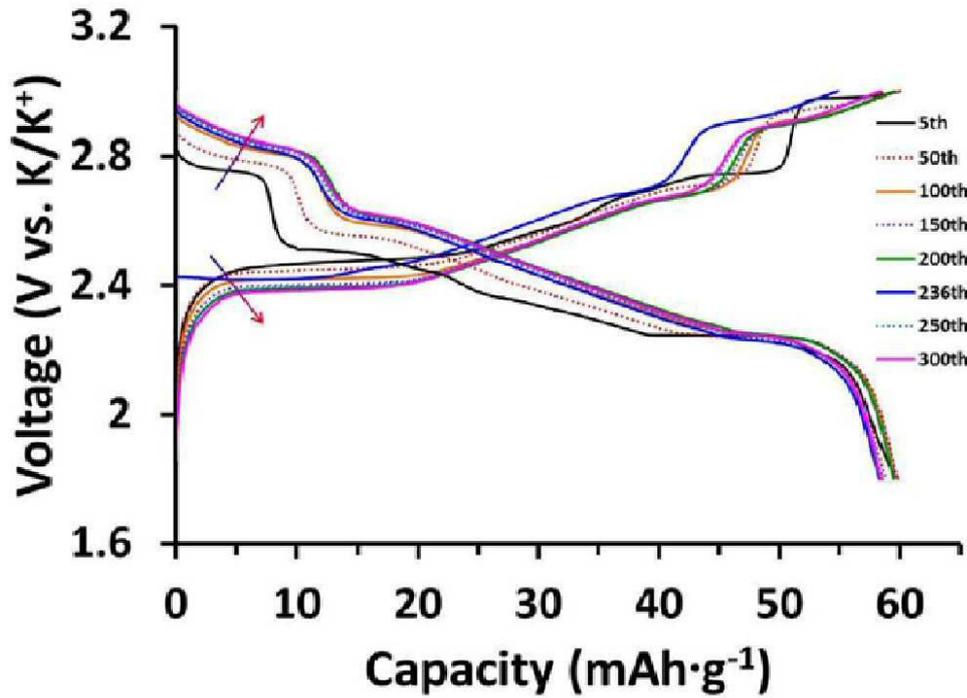
도면4



도면5



도면6



도면7

물질	Capacity/rate (mAh·g ⁻¹ /mA·g ⁻¹)	Retention/rate/no. of cycles (%/mA·g ⁻¹ /-)	비고
K _{0.5} MnO ₂	38/300	70/20/50	14
K _{0.7} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ nanowire	54/1000	70/20/45	15
K _{0.67} Ni _{0.17} Co _{0.17} Mn _{0.66} O ₂	49/100	87/20/100	16
K _{0.41} CoO ₂	40/472	90/12/30	17
K _{0.69} CrO ₂	85/100	65/100/1000	18
Na _{0.52} CrO ₂	54/500	71/250/100	28
K _{0.3} MnO ₂	43/558	57/27.9/685	32
K _{0.6} CoO ₂	43/150	60/100/120	33
V ₂ O ₅ ·0.6H ₂ O xerogel	30/500	78/50/100	34
FePO ₄ amorphous	N/A	70/4/50	35
C@KTi ₂ (PO ₄) ₃ nanocube	68/640	90/64/100	10
KVP ₂ O ₇	37/505	81/25/100	12
KVOPO ₄	84/6.7	~100/6.7/50	13
KVPO ₄ F	44/300	75/5/30	36
K ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C	21/200	96/20/100	11
KCrS ₂	43/865	90/173/1000	실시예