

特許証

(CERTIFICATE OF PATENT)

特許第6800322号
(PATENT NUMBER)

発明の名称
(TITLE OF THE INVENTION)

カリウム二次電池用正極活物質、これを含むカリウム二次電池

特許権者
(PATENTEE)

大韓民国, 05006 ソウル, クァンジン
グ, ヌンドンロー, 209
国籍・地域 大韓民国
インダストリー アカデミー コー
ペレーション ファウンデーション
オブ セジョン ユニバーシティー

発明者
(INVENTOR)

ソン, キーソン
パク, ウンーベ

出願番号
(APPLICATION NUMBER)

特願2019-518361

出願日
(FILING DATE)

平成30年 3月 7日(March 7, 2018)

登録日
(REGISTRATION DATE)

令和 2年11月26日(November 26, 2020)

この発明は、特許するものと確定し、特許原簿に登録されたことを証する。
(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE JAPAN PATENT OFFICE.)

令和 2年11月26日(November 26, 2020)

特許庁長官
(COMMISSIONER, JAPAN PATENT OFFICE)

糟谷敏秀



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6800322号

(P6800322)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月26日(2020. 11. 26)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/58 (2010. 01) HO 1 M 4/58
HO 1 M 10/054 (2010. 01) HO 1 M 10/054
CO 1 B 25/45 (2006. 01) CO 1 B 25/45 Z

請求項の数 16 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2019-518361 (P2019-518361)	(73) 特許権者	518448323
(86) (22) 出願日	平成30年3月7日(2018. 3. 7)		インダストリー アカデミー コーオペレ
(65) 公表番号	特表2019-523540 (P2019-523540A)		ーション ファウンデーション オブ セ
(43) 公表日	令和1年8月22日(2019. 8. 22)		ジョン ユニバーシティー
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/002700		大韓民国, 05006 ソウル, クァンジ
(87) 国際公開番号	W02018/164477		ング, ヌンドンーロ, 209
(87) 国際公開日	平成30年9月13日(2018. 9. 13)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成30年12月18日(2018. 12. 18)		特許業務法人HARAKENZO WOR
(31) 優先権主張番号	10-2017-0030364		LD PATENT & TRADEMA
(32) 優先日	平成29年3月10日(2017. 3. 10)		RK
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	ソン, キーソン
(31) 優先権主張番号	10-2017-0182017		大韓民国, 06057 ソウル, ガンナム
(32) 優先日	平成29年12月28日(2017. 12. 28)		ーグ, オンジューロ 146ーギル, 18
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		, 4ー302

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カリウム二次電池用正極活物質、これを含むカリウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

K、遷移金属、PおよびOを含む結晶質物質であり、

前記結晶質物質の粉末X線回折パターンにおいて、最も強度が高い回折ピークの相対強度を100%としたとき、前記X線回折パターンのブラッグ角(2θ)が14.7°~15.7°、22.1°~23.1°、25.5°~26.5°、29.7°~30.8°である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す相を主相として含み、

前記結晶質物質は、化学式1の組成を有し、

前記結晶質物質は、充放電過程で単斜晶系結晶構造と三斜晶系結晶構造への相転移(p h a s e t r a n s i t i o n)が動的になされる、カリウム二次電池用正極活物質。

[化学式 1]

(K_{1-a} M_{1a}) (M_{21-b} M_{3b}) P_c O_d

(M₁ は、Kを除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、M₂およびM₃は、遷移金属元素のうち1種以上であり、0 ≤ a ≤ 0.2、0 ≤ b ≤ 0.7、1.8 ≤ c ≤ 2.2、6.8 ≤ d ≤ 7.2である)

【請求項 2】

前記遷移金属は、V、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、La、GdおよびLuの中から選ばれる1種以上を含む、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記結晶質物質は、 Li 、 Na 、 Rb 、 Al 、 La 、 Gd および Lu の中から選ばれる1種以上を含む、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記結晶質物質は、

KVPO_7 、 KTiPO_7 、 KCrPO_7 、 KFePO_7 、 KMoPO_7 の中から選ばれる1種以上を含む、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】

前記結晶質物質は、

充電状態では単斜晶系結晶構造を有し、

放電状態では三斜晶系結晶構造を有する、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。 10

【請求項6】

前記結晶質物質は、充電状態では化学式1の組成を有し、放電状態では化学式2の組成を有する、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

[化学式1]



(ここで、 $0 < a < 0.1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $1.8 < c < 2.2$ 、 $6.8 < d < 7.2$ であり、前記 M_1 は、 K を除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、前記 M_2 は、 Ti 、 Fe 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Al 、 La 、 Gd 、 Lu の中から選ばれる少なくとも一つの元素である) 20

[化学式2]



(ここで、 $0 < a < 0.1$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $1.8 < c < 2.2$ 、 $6.8 < d < 7.2$ 、 $0.55 < e < 0.65$ であり、前記 M_1 は、 K を除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、前記 M_2 は、 Ti 、 Fe 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Al 、 La 、 Gd 、 Lu の中から選ばれる少なくとも一つの元素である)

【請求項7】

前記結晶質物質は、充電状態での空間グループは、 $\text{P}2_1/c$ であり、放電状態での空間グループは、

【数1】

$$\text{P}\bar{1}$$

である、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】

前記結晶質物質は、充電状態では KVPO_7 の組成を有し、放電状態では $\text{K}_{1-x}\text{VPO}_7$ ($0.55 < x < 0.65$)の組成を有する、請求項1に記載のカリウム二次電池用正極活物質。

【請求項9】

正極、負極および電解質を含み、

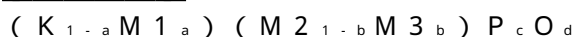
前記正極は、

K 、遷移金属、 P および O を含み、粉末X線回折パターンにおいて、最も強度が高い回折ピークの相対強度を100%としたとき、前記X線回折パターンのブラッグ角 (2θ) が $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$ 、 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 、 $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 、 $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す相を主相として含む、正極活物質を含み、

前記正極活物質は、下記化学式1の組成を有し、

前記主相は、充放電過程で単斜晶系結晶構造と三斜晶系結晶構造への相転移 (phase transition) が動的になされる、カリウム二次電池。

[化学式1]



30

40

50

(M1は、Kを除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、M2およびM3は、遷移金属元素のうち1種以上である、 $0 \leq a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 、 $6.8 \leq d \leq 7.2$ である)

【請求項10】

前記遷移金属は、V、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、La、GdおよびLuの中から選ばれる1種以上を含む、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【請求項11】

前記正極活物質は、Li、Na、Rb、Al、La、GdおよびLuの中から選ばれる1種以上を含む、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【請求項12】

前記正極活物質は、

$KV_1P_2O_7$ 、 $KTiP_2O_7$ 、 $KCrP_2O_7$ 、 $KFeP_2O_7$ および $KMoP_2O_7$ の中から選ばれる1種以上を含む、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【請求項13】

前記正極活物質は、

充電状態では単斜晶系結晶構造を有し、放電状態では三斜晶系結晶構造を有する、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【請求項14】

前記正極活物質は、充電状態では化学式1の組成を有し、放電状態では化学式2の組成を有する、請求項9に記載のカリウム二次電池。

[化学式1]



(ここで、 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 、 $6.8 \leq d \leq 7.2$ であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、前記M2は、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Luの中から選ばれる少なくとも一つの元素である)

[化学式2]



(ここで、 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 、 $6.8 \leq d \leq 7.2$ 、 $0.55 \leq e \leq 0.65$ であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、前記M2は、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Luの中から選ばれる少なくとも一つの元素である)

【請求項15】

前記正極活物質は、充電状態での空間グループは、 $P2_1/c$ であり、放電状態での空間グループは、

【数2】



である、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【請求項16】

前記正極活物質は、充電状態では $KV_1P_2O_7$ の組成を有し、放電状態では $K_{1-x}V_1P_2O_7$ ($0.55 \leq x \leq 0.65$)の組成を有する、請求項9に記載のカリウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カリウム二次電池用正極活物質とこれを含むカリウム二次電池に関する。

【背景技術】

10

20

30

50

【 0 0 0 2 】

石油および石炭のような化石燃料の枯渇と、化石燃料の使用による環境汚染に起因して、生産されたエネルギーの効率的な使用が要求されており、太陽光エネルギーや風力エネルギーのような環境親和的な方式で生産するエネルギーは、生産量が一定でないため、生産されたエネルギーを貯蔵して必要な需要に対応するようにする大容量二次電池に対する関心が高まっている。

【 0 0 0 3 】

現在まで二次電池として最も注目されているものは、リチウム二次電池であるが、リチウム二次電池は、高い密度で長期間にわたって電気エネルギーの充放電が可能で、移動用電子機器と電気自動車の電源用としての使用が急速に増大していると共に、発電所で生産された電力を貯蔵したり太陽光エネルギーや風力エネルギーのような方式で生産された電気エネルギーを効率的に管理するためのESS (Energy Storage System) 用に広く使用されている。

10

【 0 0 0 4 】

ところが、リチウム二次電池に使用されるリチウムは、限定された資源が特定地域に偏在しているため、価格が高いたけでなく、増大している電池およびエネルギー貯蔵装置に対する需要に対応しにくいという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

このような問題点を解決するために、リチウムを主原料として使用しない非リチウム電池に対する関心が高まっており、非リチウム電池は、リチウムを除いたアルカリ金属、アルカリ土類金属、3A族金属、遷移金属等を使用する。

20

【 0 0 0 6 】

アルカリ金属イオンである Na^+ 、 K^+ に基づく二次電池は、賦存量が多くて、価格がリチウムイオン電池に比べて顕著に安いため、特にESS用電池に好適に使用することができる。

【 0 0 0 7 】

このうち、ナトリウムイオン電池用正極活物質としては、 O_3 、 P_2 、 P_3 形態の層状構造の金属酸化物、開放型骨格構造を有するプルシアンブルー、リン酸塩、蛍光リン酸塩、ピロリン酸塩、硫化物等が開発されているが、まだ十分な水準の容量、寿命等を満たす物質が珍しい。

30

【 0 0 0 8 】

カリウムは、リチウムと電位が類似しており、カリウムイオンの移動度に優れていて、二次電池への潜在性は相当であるが、現在までほとんど注目されていない。これに伴い、カリウム二次電池用正極活物質としては、主としてプルシアンブルー類似物質 ($\text{KFe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$) に対する研究が活発に行われており、 K_xTiS_2 、 K_xCoO_2 、 K_xMnO_2 等の物質も、正極活物質に使用することができると知られているが、リチウム二次電池またはナトリウム二次電池と比較すれば、カリウム二次電池用正極活物質は、ほとんど研究が行われていない。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

40

【 0 0 0 9 】

本発明は、カリウム二次電池用正極活物質として使用することができる物質と、この物質を含むカリウム二次電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

前記目的を達成するための本発明の一態様は、K、遷移金属、PおよびOを含む結晶質物質であって、前記物質の粉末X線回折パターンにおいて、最も強度が高い回折ピークの相対強度を100%としたとき、前記X線回折パターンのブラッグ角 (2θ) が $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$ 、 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 、 $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 、 $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す相を主相として含む、カリウム

50

二次電池用正極活物質を提供する。

【0011】

前記目的を達成するための本発明の他の態様は、正極、負極および電解質を含み、前記正極は、K、遷移金属、PおよびOを含み、粉末X線回折パターンにおいて、最も強度が高い回折ピークの相対強度を100%としたとき、前記X線回折パターンのブラッグ角(2θ)が14.7°~15.7°、22.1°~23.1°、25.5°~26.5°、29.7°~30.8°である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す相を主相として含む、正極活物質を含む、カリウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の一具現例によれば、カリウムイオンの可逆的な挿入/脱離が容易であり、構造的安定性に優れていて、充放電サイクル特性に優れているため、特にESS用に好適に使用することができるものと期待される。

【0013】

また、本発明の一具現例によるカリウム二次電池用正極活物質は、非水系電解質を使用することができる。

【0014】

本発明の他の具現例によれば、前記カリウム二次電池用正極活物質を含むカリウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の実施例1によって合成された正極活物質の回折パターンのブラッグ角(2θ)が14.7°~15.7°、22.1°~23.1°、25.5°~26.5°、29.7°~30.8°である部分を示す図である。

【図2】図2は、本発明の実施例1~18によって合成された正極活物質の回折パターンを示す図である。

【図3】図3は、本発明の実施例19~36によって合成された正極活物質の回折パターンを示す図である。

【図4】図4は、本発明の実施例37によって合成された正極活物質の回折パターンを示す図である。

【図5】図5は、本発明の実施例1~6によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図6】図6は、本発明の実施例7~12によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図7】図7は、本発明の実施例12~18によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図8】図8は、本発明の実施例19~24によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図9】図9は、本発明の実施例25~30によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図10】図10は、本発明の実施例31~36によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図11】図11は、本発明の実施例37によって合成された正極活物質に対する1回目の充放電結果を示す図である。

【図12】図12は、本発明の実施例1~6によって合成された正極活物質に対する10回目の充放電結果を示す図である。

【図13】図13は、本発明の実施例7~12によって合成された正極活物質に対する10回目の充放電結果を示す図である。

【図14】図14は、本発明の実施例12~18によって合成された正極活物質に対する10回目の充放電結果を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 15】図 15 は、本発明の実施例 19 ~ 24 によって合成された正極活物質に対する 10 回目の充放電結果を示す図である。

【図 16】図 16 は、本発明の実施例 25 ~ 30 によって合成された正極活物質に対する 10 回目の充放電結果を示す図である。

【図 17】図 17 は、本発明の実施例 31 ~ 36 によって合成された正極活物質に対する 10 回目の充放電結果を示す図である。

【図 18】図 18 は、本発明の実施例 37 によって合成された正極活物質に対する 10 回目の充放電結果を示す図である。

【図 19】図 19 は、本発明の実施例および比較例による正極活物質のサイクリックボルタンメトリーと、この過程で現れた物質の色相変化の有無を示す図である。

10

【図 20】図 20 は、 KTiP_2O_7 、 KVP_2O_7 および KMOP_2O_7 の定電流充放電結果を示す図である。

【図 21】図 21 は、 KVP_2O_7 と、これを NO_2BF_4 により化学的に酸化させた $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ の形状と組成を F E S E M と E D X で調査した結果を示す図である。

【図 22】図 22 は、 KVP_2O_7 と $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ の X R D 分析結果を示す図である。

【図 23】図 23 は、P 1 - P 2 ボンドに沿って投影されたとき、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 相と KVP_2O_7 相の PO_4 四面体形態の差異を示す。

【図 24】図 24 は、Synchrotron in situ X R D 分析を通じて充放電過程の正極活物質の構造変化を調査した結果を示す図である。

20

【図 25】図 25 は、本発明の実施例によって製造された正極活物質を使用したコインセルの電池特性の評価結果を示す図である。

【発明の実施のための最善の形態】

【0016】

以下、例示的な具現例による正極活物質とこれを含む正極を具備したカリウム二次電池についてより詳細に説明する。しかしながら、下記具現例は、例示として提示されるものであり、これにより本発明が制限されず、本発明は、後述する請求の範囲の範疇によって定義される。

【0017】

本発明によるカリウム二次電池用正極活物質は、K、遷移金属、P および O を含み、粉末 X 線回折パターンにおいて最も強度が高い回折ピークの相対強度を 100 % としたとき、前記 X 線回折パターンのブラッグ角 (2θ) が $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$ 、 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 、 $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 、 $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ である範囲で相対強度 5 % 以上の回折ピークを示す相を主相として含む物質であってもよい。

30

【0018】

このような正極活物質は、有機物に比べて相対的に安定性に優れた無機物からなり、前記 X 線回折パターンを有する場合、トンネル形態の結晶構造を有するようになって、リチウムやナトリウムに比べて相対的に大きいイオン半径を有するカリウムイオンが容易に挿入され脱離し得るため、構造的安定性に優れて、充放電サイクル特性に優れるようになり、非水電解質を使用した電池を構成することができる。

40

【0019】

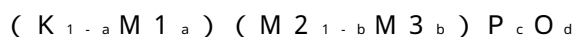
また、カリウム二次電池用正極活物質には、好ましくは Li、Na、Rb、Al、La、Gd、Lu の中から選ばれる 1 種以上をさらに含むことができる。

【0020】

また、前記正極活物質は、下記化学式 1 で表される化合物であってもよい。

【0021】

[化学式 1]



【0022】

上記式中、 $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.7$ 、 $1.8 < c < 2.2$ 、 $6.8 < d < 7$ 、

50

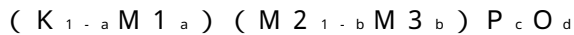
2であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属の中から選ばれる少なくとも一つの元素であり、前記M2とM3は、遷移金属の中から選ばれる少なくとも一つの元素である。

【0023】

例えば、前記正極活物質は、下記化学式2で表される化合物であってもよい。

【0024】

[化学式2]



【0025】

上記式中、0 \leq a \leq 0.2、0 \leq b \leq 0.7、1.8 \leq c \leq 2.2、6.8 \leq d \leq 7.2であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属の中から選ばれる少なくとも一つの元素であり、前記M2とM3は、V、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Luの中から選ばれる少なくとも一つの元素である。

【0026】

例えば、前記正極活物質は、下記化学式3で表される化合物であってもよい。

【0027】

[化学式3]



【0028】

上記式中、0 \leq a \leq 0.2、0 \leq b \leq 0.7、1.8 \leq c \leq 2.2、6.8 \leq d \leq 7.2であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素の中から選ばれる少なくとも一つの元素であり、前記M3は、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Luの中から選ばれる少なくとも一つの元素である。

【0029】

例えば、前記正極活物質は、具体的にKVP₂O₇、KTiP₂O₇、KCrP₂O₇、KFeP₂O₇またはKMOP₂O₇であってもよい。

【0030】

また、本発明の一具現例によれば、K、遷移金属、PおよびOを含む結晶質物質であり、充放電過程で単斜晶系結晶構造と三斜晶系結晶構造への相転移(phase transition)が動的になされるカリウム二次電池用正極活物質が提供される。

【0031】

本発明による正極活物質は、充放電過程で単斜晶系結晶構造と三斜晶系結晶構造への相転移が動的になされる過程を通じて向上した容量と優れた高率特性を得ることができる。

【0032】

また、前記結晶質物質は、充電状態では単斜晶系結晶構造を有し、放電状態では三斜晶系結晶構造を有することができる。

【0033】

また、前記結晶質物質は、充電状態では化学式1の組成を有し、放電状態では化学式2の組成を有することができる。

【0034】

[化学式1]



【0035】

(ここで、0 \leq a \leq 0.1、0 \leq b \leq 0.7、1.8 \leq c \leq 2.2、6.8 \leq d \leq 7.2であり、前記M1は、Kを除いたアルカリ金属元素のうち1種以上であり、前記M2は、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Luの中から選ばれる少なくとも一つの元素である)

【0036】

[化学式2]

10

20

30

40

50

(K_{1-a} M_{1a}) (V_{1-b-e} M_{2b}) P_c O_d

【 0 0 3 7 】

(ここで、 0 ≤ a ≤ 0.1、 0 ≤ b ≤ 0.7、 1.8 ≤ c ≤ 2.2、 6.8 ≤ d ≤ 7.2、 0.55 ≤ e ≤ 0.65 であり、前記 M₁ は、K を除いたアルカリ金属元素のうち 1 種以上であり、前記 M₂ は、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Al、La、Gd、Lu の中から選ばれる少なくとも一つの元素である)

【 0 0 3 8 】

また、前記結晶質物質は、充電状態での空間グループは、P2₁/c であり、放電状態での空間グループは、

【 数 1 】

P₁⁻

10

であってもよい。

【 0 0 3 9 】

また、前記結晶質物質は、好ましくは充電状態では K V P₂ O₇ の組成を有し、放電状態では K_{1-x} V P₂ O₇ (0.55 ≤ x ≤ 0.65) の組成を有することができる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の他の具現例によれば、前記組成および結晶構造を有する正極活物質を含む正極と、前記正極と所定の間隔をもって配置される負極と、前記正極と負極との間に配置される分離膜と、前記正極と負極および分離膜の間に充填される電解質とを含むカリウム二次電池であってもよい。

20

【 0 0 4 1 】

前記正極は、集電体と、該集電体上に形成される正極活物質層とを含んでなり得る。

【 0 0 4 2 】

前記集電体は、金属集電体を使用することができ、例えばアルミニウム箔 (f o i l) を使用することができる。

【 0 0 4 3 】

前記正極活物質層は、上記の組成を有する正極活物質粉末と、導電材、結合剤および溶媒が混合された形態の組成物で用意され、成形されて、前記金属集電体上にラミネーションされるか、前記金属集電体にコートされる形態で正極が製造され得る。

30

【 0 0 4 4 】

しかしながら、前記列挙された方法に限定されるわけではなく、前記方法以外の形態であってもよい。

【 0 0 4 5 】

前記導電材としては、カーボンブラック、黒鉛微粒子等を使用することができるが、これらに限定されず、当該技術分野において導電材として使用することができるものであれば、すべて使用することができる。例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ハーネスブラック、ランプブラック、サマーブラック等のカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維；アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウム等からなる導電性ウィスカー；酸化チタン等の導電性金属酸化物；およびポリフェニレン誘導体等の導電性素材等を使用することができる。

40

【 0 0 4 6 】

前記結合剤としては、ビニリデンフルオライド / ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド (P V D F)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレンおよびその混合物またはスチレンブタジエンゴム系ポリマー等を使用することができるが、これらに限定されず、当該技術分野において結合剤として使用することができるものであれば、すべて使用することができる。

【 0 0 4 7 】

前記溶媒としては、N - メチルピロリドン、アセトンまたは水等を使用することができ

50

るが、これらに限定されず、当該技術分野において使用することができるものであれば、すべて使用することができる。前記正極活物質、導電剤、結合剤および溶媒の含量は、カリウム二次電池に要求される特性に合わせてその含量を調節することができ、必要に応じては一つ以上を使用しなくてもよい。

【0048】

前記負極は、集電体と、該集電体上に形成される負極活物質層とを含んでなることができる。

【0049】

前記負極活物質層は、負極活物質粉末、導電材、結合剤および溶媒を混合して用意した後、金属集電体上に直接コートされて乾燥されるか、負極活物質組成物を別途の基板上にキャストした後、基板から分離して、金属集電体上にラミネーションする方法で製造され得る。

【0050】

前記負極活物質としては、カリウム二次電池に使用されて、カリウムイオンの可逆的挿入／脱離が可能な物質であれば、特に制限されず、例えば、カリウム金属、カリウム合金、炭素系物質等がある。

【0051】

前記カリウムイオンを可逆的に挿入および脱離できる物質としては、炭素系物質であって、従来のリチウム二次電池において一般的に使用される炭素系負極活物質であれば、すべて使用することができる。例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物である。前記結晶質炭素は、例えば無定形、板状、フレーク状、球形または繊維型の天然黒鉛；または人造黒鉛であり、前記非晶質炭素は、例えばソフトカーボン（低温焼成炭素）またはハードカーボン、メソフェースピッチ炭化物、焼成されたコークス等であってもよい。

【0052】

前記負極活物質、導電材、結合剤および溶媒の含量は、カリウム二次電池の用途および構成によって前記導電材、結合剤および溶媒の含量が調節されたり、一部の成分が省略され得る。

【0053】

前記分離膜は、電解質に含まれたイオンの移動に対して抵抗が低いながらも、電解液の含湿特性が良好なものが好ましい。

【0054】

このような分離膜としては、例えば、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）またはこれらの組合せの中から選ばれるものであって、不織布または織布形態であってもよく、リチウムイオン電池に多く使用されるポリエチレン、ポリプロピレン等がありえる。

【0055】

前記電解質は、非水系電解質であり、好ましくは有機物からなることができ、前記有機物には、カリウム塩が有機溶媒に溶解していてもよい。

【0056】

前記有機溶媒は、この技術分野において有機溶媒として使用することができるものであれば、すべて使用することができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチrolakton、ジオキソラン、4-ジオキソラン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物等である。

【 0 0 5 7 】

前記カリウム塩も、この技術分野においてカリウム塩として使用することができるものであれば、特に制限なしに使用することができる。

【 0 0 5 8 】

また、前記電解質は、有機固体電解質、無機固体電解質等の固体電解質であってもよい。固体電解質が使用される場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

前記正極、負極、分離膜および電解質は、リチウム二次電池のように、一般的に電池の製造方法と同一にケースに収容されて最終的に電池に製作される。

【 0 0 5 9 】

この際、前記正極、負極および分離膜は、積層されてワインディングされるか、多層でフ
ォールディングする方法でケースに収容した後、ケース内に電解質を注入して密封する方
法で製造される。前記ケースの材質は、金属、プラスチック等、多様な材料の物質を使用
することができ、ケースの形態も、円筒形、角形、パウチ型等多様な形態からなり得る。

【 0 0 6 0 】

以下の実施例を通じて本発明をより詳細に説明するが、本発明が下記実施例に限定され
ると解釈されてならない。

【 0 0 6 1 】

〔カリウム二次電池の正極活物質の製造〕

以下、本発明によるカリウム二次電池の正極活物質の製造方法を詳細に説明する。

【 0 0 6 2 】

カリウム二次電池の正極活物質の製造原料としては、主な成分であるK、V、Ti、Fe、Cr、Mo、Mn、Co、Ni、Pの場合、炭酸カリウム(K_2CO_3)、酸化バナジウム(V_2O_5)、二酸化チタニウム(TiO_2)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化クロム(Cr_2O_3)、酸化モリブデン(Mo_2O_5)、酸化マンガン(Mn_2O_3)、酸化コバルト(Co_2O_3)、酸化ニッケル(NiO)、リン酸アンモニウム($(NH_4)HPO_4$)粉末を使用した。

【 0 0 6 3 】

前記原料物質は、所定の組成になるように称量して混合したが、この際、サンプル当たり混合物の量は、3 gになるようにした。以上のような原料物質の混合作業は、大気雰囲気
で手作業で30分間混合した。

【 0 0 6 4 】

このように得られた混合物サンプルを大気圧以上20気圧以下の窒素ガスを主成分とし
て H_2 ガスが0~25%からなる窒素ガスの雰囲気またはAir状態で行う。また、焼成
温度は、700~1100が好ましく、高品質のカリウム二次電池の正極活物質を得
るためには、800以上がより好ましい。また、焼成時間は、30分~100時間の範
囲内とすることができるが、品質と生産性等を考慮するとき、2時間~24時間が好まし
い。

【 0 0 6 5 】

以下、より具体的な実施例を参照して、本発明のカリウム二次電池の正極活物質を詳細
に説明する。

【 0 0 6 6 】

〔実施例1〕

実施例1のカリウム二次電池の正極活物質組成物の原料粉末は、 K_2CO_3 0.48
88 g、 V_2O_5 0.6432 g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8680 gをそれぞれ
称量した後、大気雰囲気で乳鉢を使用して手作業で混合する方式で3 gの原料粉末混合物
を得た。このように混合された原料粉末混合物3 gをるつぽに充填し、焼成炉の内部に窒
素ガスを主成分として H_2 ガスが15%からなる混合ガスを1分当たり500 cc流して、
800で24時間の間加熱する焼成処理を行った後、粉碎することによって、カリウム
二次電池の正極活物質組成物を得た。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

また、製造されたカリウム二次電池の正極活物質の性能を評価するために、カリウム半電池を製造する。カリウム半電池は、以上のような方法で合成された KVP_2O_7 からなる正極活物質粉末と、導電材である炭素粉末(Super P)、そして結合剤であるポリビニリデンフルオライド(PVDF)を75:15:15の重量比で混合した後、これに溶媒であるN-メチルピロリドン(NMP)を投入し、混合および攪拌して、正極スラリーを製造した。このスラリーを集電体であるアルミニウム箔に塗布した後、オーブンを使用して120℃で8時間以上乾燥させて正極を製造した。また、負極および基準電極としては、カリウム箔を使用した。

【0068】

以上のように製造された正極と負極の間に多孔性ポリエチレン膜からなる分離膜を配置した後、電解液(0.5MのKPF6/フルオロエチレンカーボネート(FEC):エチルメチルカーボネート(EMC))を注入して、コインセルを製造した。

【0069】

[実施例2]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4952g、 V_2O_5 0.3258g、 TiO_2 0.2863g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8927gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0070】

[実施例3]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4952g、 V_2O_5 0.3259g、 Fe_2O_3 0.2861g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8929gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0071】

[実施例4]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4528g、 V_2O_5 0.2979g、 $CrCl_3$ 0.5188g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7305gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0072】

[実施例5]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4683g、 V_2O_5 0.3082g、 MoO_2 0.4335g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7900gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0073】

[実施例6]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4958g、 V_2O_5 0.3262g、 Mn_2O_3 0.2832g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8949gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0074】

[実施例7]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4950g、 V_2O_5 0.3257g、 Co_3O_4 0.2875g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8918gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0075】

[実施例8]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4983g、 V_2O_5 0.3279g、 NiO 0.2693g、 $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9045gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0076】

[実施例9]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4974g、 V_2O_5 0.2182g、 TiO

2 0.1917 g、 Fe_2O_3 0.1916 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9011 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。
【0077】

[実施例10]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4680 g、 V_2O_5 0.2053 g、 TiO_2 0.1804 g、 CrCl_3 0.3575 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7888 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。
【0078】

[実施例11]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4790 g、 V_2O_5 0.2101 g、 TiO_2 0.1846 g、 MnO_2 0.2956 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8307 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。 10

【0079】

[実施例12]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4978 g、 V_2O_5 0.2184 g、 TiO_2 0.1918 g、 Mn_2O_3 0.1895 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9025 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0080】

[実施例13]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4972 g、 V_2O_5 0.2181 g、 TiO_2 0.1916 g、 Co_3O_4 0.1925 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9005 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。 20

【0081】

[実施例14]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4995 g、 V_2O_5 0.2191 g、 TiO_2 0.1925 g、 NiO 0.1799 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9090 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0082】

[実施例15]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4680 g、 V_2O_5 0.2053 g、 Fe_2O_3 0.1803 g、 CrCl_3 0.3575 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7889 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。 30

【0083】

[実施例16]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4790 g、 V_2O_5 0.2101 g、 Fe_2O_3 0.1845 g、 MnO_2 0.2956 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8308 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0084】

[実施例17]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4978 g、 V_2O_5 0.2184 g、 Fe_2O_3 0.1917 g、 Mn_2O_3 0.1895 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9026 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。 40

【0085】

[実施例18]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4973 g、 V_2O_5 0.2181 g、 Fe_2O_3 0.1915 g、 Co_3O_4 0.1925 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9006 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0086】

[実施例19]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4995 g、 V_2O_5 0.2191 g、 Fe_2 50

O_3 0.1924 g、 NiO 0.1800 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9091 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0087】

[実施例20]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4517 g、 V_2O_5 0.1981 g、 CrCl_3 0.3450 g、 MoO_2 0.2788 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7264 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0088】

[実施例21]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4684 g、 V_2O_5 0.2055 g、 CrCl_3 0.3578 g、 Mn_2O_3 0.1783 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7901 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

10

【0089】

[実施例22]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4679 g、 V_2O_5 0.2052 g、 CrCl_3 0.3574 g、 Co_3O_4 0.1812 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7883 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0090】

[実施例23]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4699 g、 V_2O_5 0.2061 g、 CrCl_3 0.3589 g、 NiO 0.1693 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.7958 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

20

【0091】

[実施例24]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4793 g、 V_2O_5 0.2103 g、 MoO_2 0.2958 g、 Mn_2O_3 0.1825 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8321 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0092】

[実施例25]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4789 g、 V_2O_5 0.2101 g、 MoO_2 0.2955 g、 Co_3O_4 0.1854 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8302 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

30

【0093】

[実施例26]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4809 g、 V_2O_5 0.2110 g、 MoO_2 0.2968 g、 NiO 0.1733 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8381 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0094】

[実施例27]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4976 g、 V_2O_5 0.2183 g、 Mn_2O_3 0.1895 g、 Co_3O_4 0.1927 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9019 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

40

【0095】

[実施例28]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4999 g、 V_2O_5 0.2193 g、 Mn_2O_3 0.1903 g、 NiO 0.1801 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9105 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0096】

[実施例29]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4993 g、 V_2O_5 0.2190 g、 Co_3

50

O_4 0.1933 g、 NiO 0.1799 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.9084 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0097】

[実施例30]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4432 g、 V_2O_5 0.6481 g、 Li_2CO_3 0.0263 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8823 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0098】

[実施例31]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4416 g、 V_2O_5 0.6456 g、 Na_2CO_3 0.0376 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8752 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

10

【0099】

[実施例32]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4351 g、 V_2O_5 0.6362 g、 Rb_2O_3 0.0808 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8478 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0100】

[実施例33]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4934 g、 V_2O_5 0.5844 g、 V_2O_3 0.0364 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8858 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

20

【0101】

[実施例34]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4806 g、 V_2O_5 0.5692 g、 Al_2O_3 0.1133 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8369 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0102】

[実施例35]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4786 g、 V_2O_5 0.5668 g、 La_2O_3 0.1255 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8291 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

30

【0103】

[実施例36]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4766 g、 V_2O_5 0.5645 g、 Gd_2O_3 0.1372 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.8217 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

【0104】

[実施例37]

原料粉末の組成を、 K_2CO_3 0.4345 g、 MoO_2 0.9050 g、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.6605 gとしたことを除いて、実施例1と同一に正極を製造し、コインセルを製造した。

40

【0105】

[XRD分析]

実施例1～36によって合成された正極活物質の結晶構造を分析するために、粉末X線回折分析(Powder X-ray diffraction)を行い、その結果を図1～図3に示した。

【0106】

前記X線回折分析は、銅-カリウム(Cu-K)のアルファ放射(α radiation)を利用する回折計(製造社: Rigaku、モデル名: D/MAX2500V/P

50

C powder diffractometer、 $\lambda = 1.5405$) 機器を使用して、2シータ(2θ) が $10 \sim 80^\circ$ の範囲内であり、1分当り 0.2° で変化する条件で行った。

【0107】

図1は、本発明の実施例1によるXRD回折分析結果を示す図であり、本願の請求の範囲に特定した、前記X線回折パターンブラッグ角(2θ) が $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$ 、 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 、 $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 、 $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す結晶構造を有することを特徴とする。

【0108】

図2～図4に示されたように、本発明の実施例2～実施例37も、実施例1と同一に、
前記ブラッグ角(2θ) が $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$ 、 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 、 $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$ 、 $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ である範囲で相対強度5%以上の回折ピークを示す結晶構造を有する。 10

【0109】

〔電池特性の評価〕

以上のように製造したコインセルをもって電池特性を評価し、その結果を図5～図18に示したのであり、図4～図18に記載された数字は、実施例の順番を意味する。

【0110】

電池特性の評価条件は、C-rate: 12mA/g 、Cutoff: $2.0\text{V} \sim 5.4\text{V}$ とした。 20

【0111】

下記の表1は、実施例1～実施例37によって製造した正極を利用したコインセルの1サイクルおよび10サイクルの容量を示す図である。

【0112】

【表 1】

実施例	1 回目のサイクル容量 (mA h / g)		10 回目のサイクル容量 (mA h / g)	
	充電	放電	充電	放電
1	117.5479	51.2634	65.8395	50.4012
2	78.4740	32.3062	45.0536	37.0842
3	89.4762	21.3546	46.4025	28.9539
4	56.5535	19.7825	32.3475	26.3301
5	56.5535	19.7825	32.3475	26.3301
6	69.7685	20.6473	32.2046	24.2256
7	174.3166	29.2949	50.7070	32.6744
8	270.5535	45.6793	49.9893	35.2444
9	253.4519	26.4667	36.9736	22.7879
10	68.4465	20.1204	31.3705	24.0434
11	187.1293	47.4293	49.6825	33.4117
12	36.7565	7.5408	10.6169	8.5019
13	36.7565	7.5408	10.6169	8.5019
14	286.0406	38.9994	37.7916	31.3147
15	182.0785	14.6451	24.1489	12.7888
16	242.3889	16.4903	79.7147	34.9506
17	117.0702	17.5034	26.0003	16.1618
18	242.2863	13.0562	35.6631	25.7841
19	329.7233	24.8532	34.0221	17.0443
20	631.0279	34.4352	56.9538	29.7499
21	21.9084	5.3025	12.8840	9.1126
22	754.5139	31.6436	37.7865	21.5670
23	257.4543	31.9925	41.2541	25.0494
24	711.8794	42.0565	80.6237	41.9073
25	1044.5680	53.9011	75.4187	41.9463
26	864.5000	55.2004	63.4230	35.6992
27	411.7310	18.1105	32.4082	16.6592
28	221.5977	34.1472	31.7954	20.1695
29	599.0928	24.7310	35.4204	19.8390
30	127.3513	66.2378	67.9234	64.9929
31	87.2183	47.7411	47.1652	44.3857
32	100.9744	53.3868	59.5881	55.4505
33	112.6637	59.8933	66.7075	58.2496
34	109.7573	41.9130	40.8234	37.3324
35	53.2168	16.8569	28.5120	23.7850
36	100.8606	44.7452	42.9312	39.5275
37	95.5956	35.9387	38.4399	34.1995

【0113】

前記表 1 に示されたように、本発明の実施例 1 ~ 37 によって製造された正極は、2 次電池として機能するものと確認された。

【0114】

特に、実施例 1、実施例 30、実施例 31、実施例 32、実施例 33 は、1 サイクル目の放電容量が 50 mA h / g を超過しつつ、10 サイクル目の放電容量の減少率が低いた

め、放電容量の維持率に優れているものと予想される。

【発明を実施するための形態】

【0115】

正極活物質は、固相法で合成された。合成された物質は、本発明の実施例において KVTiP_2O_7 と共に、カリウム二次電池用正極活物質への可能性を確認するために、 KTiP_2O_7 、 KMOP_2O_7 、 $\text{KCo}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ 、 KCrP_2O_7 、 KFeP_2O_7 、 $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{K}_2(\text{VO}_3)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 、および KMnVO_4 も共に合成した。

【0116】

この際、 K_2CO_3 は、カリウム前駆体として使用され、 $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ または $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ は、リン(P)の前駆体として使用された。多様な遷移金属酸化物または炭酸塩(TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 MnCO_3 および MnO) が各合成物で金属元素の前駆体として使用された。

【0117】

具体的に、前記化学組成に合うように出発物質を用意して、出発物質を粉砕し、混合した後、各物質に合う温度で焼結させた。焼結は、800 で還元雰囲気(アルゴンまたは15% H_2/N_2) 下で行い、 $\text{KCo}(\text{PO}_3)_3$ は、700、 $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ は、600、 KCrP_2O_7 は、1050 で行った。

【0118】

また、製造されたカリウム二次電池の正極活物質の性能を評価するために、カリウム半電池を製造した。カリウム半電池は、以上のような方法で合成された正極活物質粉末と、導電材であるアセチレンブラック、そして結合剤であるポリビニリデンフルオライド(PVDF)を65:20:15の重量比で混合した後、これに溶媒であるN-メチルピロリドン(NMP)を投入し、混合および攪拌して、正極スラリーを製造した。このスラリーを集電体であるアルミニウム箔に塗布した後、オーブンを使用して120 で8時間以上乾燥させて、正極を製造した。また、負極および基準電極としては、カリウム箔を使用した。

【0119】

以上のように製造された正極と負極の間に多孔性ポリエチレン膜からなる分離膜を配置した後、電解液(0.5Mの KPF_6 /エチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC))を注入して、コインセルを製造した。

【0120】

〔サイクリックボルタンメトリー(CV)試験〕

図19は、前記のような過程を通じて合成された物質のCV測定結果と、この過程で現れた物質の色相変化の有無を示す図である。

【0121】

図19に示されたように、合成された物質の構造と組成によって明確に区分される酸化還元電位とピーク電流を示した。

【0122】

特に、合成された物質のうち KTiP_2O_7 、 KVP_2O_7 および KMOP_2O_7 のみが注目するほどの酸化還元ピークペアを示した。このうち $\text{K}_2(\text{VO}_3)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ および KMnVO_4 の場合、電気活性が観察されなかった。

【0123】

図19で左側および右側の列に示したイメージは、それぞれ合成物と化学的に酸化した粉末を示す図である。図19から確認されるように、電気不活性化化合物の初期色相は、酸化後にも維持されたが、 KTiP_2O_7 、 KVP_2O_7 および KMOP_2O_7 の場合、目につく色変化を示す。

【0124】

このような電気的活性と酸化による色変化間の相関関係は、合成物で K^+ 抽出が特定の種類の構造的弛緩とこれによる光学特性の変化を伴うものと見ることができる。

10

20

30

40

50

【0125】

ところが、ピロリン酸塩の制限された理論容量を考慮するとき、高いエネルギー密度を得るためには、高い酸化還元電位が必要であるが、図1から確認されるように、 KTiP_2O_7 と KMOP_2O_7 は、酸化還元電位が非常に低いという問題点がある。

【0126】

図20は、 KTiP_2O_7 、 KVP_2O_7 および KMOP_2O_7 の定電流充放電結果を示す図である。図20A(KTiP_2O_7)および図20B(KMOP_2O_7)から確認されるように、これらの二つの物質は、非常に低い放電容量を示した。

【0127】

これに対し、本発明の実施例(KVP_2O_7)による正極活物質の場合、図20Cおよび20Dから確認されるように、前記二つの物質に比べて向上した放電容量を示した。

【0128】

〔形状および成分分析〕

図21は、 KVP_2O_7 とこれを NO_2BF_4 により化学的に酸化させた $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ の形状と組成をFESSEMとEDXで調査した結果を示す図である。

【0129】

合成された KVP_2O_7 粉末は、特定の方向に成長しない形状であり、粒子サイズは、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であった。このような形状は、図21から確認されるように、 NO_2BF_4 による化学的酸化を行った後にも維持された。

【0130】

また、合成された KVP_2O_7 粒子に対するEDX元素分析は、 $\text{K}_{0.96}\text{VP}_{1.9}\text{O}_7$ と分析され、化学的に酸化した $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ の組成は、 $\text{K}_{0.39}\text{VP}_{1.7}\text{O}_7$ とそれぞれ分析された。定量化の不確実性を考慮するとき、合成された物質と化学的に酸化した物質の組成は、それぞれ KVP_2O_7 と $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ と見ることができ、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ の生成が可能であることは、 KVP_2O_7 が高い容量を具現することができることを意味する。

【0131】

〔構造分析〕

図22は、 KVP_2O_7 と $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ のXRD分析結果を示す図である。

【0132】

図22から確認されるように、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ の結晶構造は、 KVP_2O_7 の結晶構造と完全に異なることが分かった。また、2点探針法で測定した電子伝導度も変更されるが、 KVP_2O_7 の 10^{-9} S/cm は、相転移を通じて約 10^{-9} S/cm に急激に変化し、これは、速い放電に有利に作用することができる。他方で、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ の結晶構造は、高温で安定していなかった。

【0133】

図22cは、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ を5% H_2/N_2 下の800℃で熱処理したものであるが、図22cに示されたように、最初の KVP_2O_7 と同じパターンと色相を回復した。したがって、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 相は、局部エネルギーが最小に安定化した準安定相である可能性が大きい。

【0134】

$\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 相に対して粉末XRD基盤構造分析過程で相を分析した結果、

【数2】

$P\bar{1}$

空間グループの三斜晶(*triclinic*)相と分析され、これは、 $P2_1/c$ 空間グループの単斜晶(*monoclinic*)相である KVP_2O_7 と全く異なるものである。

【0135】

図23は、 $P1-P2$ ボンドに沿って投影されたとき、 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 相と KVP

10

20

30

40

50

2 0 7 相の PO_4 四面体形態の差異を示す。

【 0 1 3 6 】

図 2 4 は、Synchrotron in situ XRD 分析を通じて充放電過程の正極活物質の構造変化を調査した結果を示す図である。図 2 4 から確認されるように、放電の間に $\text{P} 2_{1/2}$ から

【 数 3 】

$\text{P} 1_{1/2}$

への相転移が発生し、充電の間に $\text{P} 2_{1/2}$ への回復を示す。すなわち、電気化学的充放電の間に可逆的な相転移が発生した。

【 0 1 3 7 】

ただし、化学的酸化とは異なって、2 0 の電気化学的充電では、 $\text{P} 2_{1/2}$ から

【 数 4 】

$\text{P} 1_{1/2}$

へ完全に相転移が起こらず、これは、2 0 で相対的に低い可逆容量を示す結果と一致する（図 2 0 参照）。

【 0 1 3 8 】

これにより、 $\text{P} 2_{1/2}$ から

【 数 5 】

$\text{P} 1_{1/2}$

への完全な相転移は、正極活物質の電気化学的特性の向上に大きな影響を及ぼす因子であることが分かる。

【 0 1 3 9 】

〔電池特性評価〕

以上のように製造したコインセルをもって電池特性を評価したのであり、その結果を図 2 5 に示した。

【 0 1 4 0 】

図 2 5 の A は、5 0 で電流密度が 0 . 2 5 C から 1 0 C に増加したとき、1 回目の充放電プロファイルの変化を示す図である。図 2 5 の A から確認されるように、0 . 2 5 C で 6 0 m A h / g の最大放電容量が得られ、電気化学的充放電結果は、前述した化学的酸化のように、可逆的に 0 . 6 K^+ を抽出 / 挿入が可能であることを示す。

【 0 1 4 1 】

一方、電流密度の増加は、過電圧の増加を誘発して、高電位酸化還元反応を制限して、放電容量を低減する。高電位放電容量は、電流密度によって持続的に減少して、1 0 . 0 C で 3 7 m A h / g の可逆容量に到達した。

【 0 1 4 2 】

ところが、電流密度の増加に伴い、放電容量および平均放電電位の減少にもかかわらず、図 2 5 の B に示されたように、1 0 5 W / k g の出力密度で非常に優れた 2 5 3 W h / k g のエネルギー密度を示し、このエネルギー密度は、1 6 2 5 W / k g の出力密度で 1 8 8 W h / k g に徐々に減少する傾向を示す。

【 0 1 4 3 】

このような結果は、充放電速度が顕著に増加したにもかかわらず、エネルギー密度は、最も高い数値の 7 5 % に達するものであって、優れた速度 (r a t e) 性能を示すものであると言える。

【 0 1 4 4 】

G I T T を使用して放電深さがある拡散係数 (D s) の進化を調査し、その結果は、図 2 5 の C に示した。

【 0 1 4 5 】

4 . 5 7 V の高い電位プラトーで D s が相対的に低い (約 $2 \sim 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$)

/ s)、D sの急激な増加が約4.45 Vでの電位勾配で生じる。そして、4.23 Vでの低電位放電以後、D sは、突然減少し、以後着実に増加する傾向を示した。

【0146】

このようなD sの変動にもかかわらず、平均D値は、50で約 $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{s}$ であり、 $\text{KV P}_2\text{O}_7$ の大きい大きさの K^+ の輸送が大きく妨害されないほど低くなかった。この値は、 LiFePO_4 ($10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{s}$) および LiMn_2O_4 ($10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$) と比較するとき、多少高かった。本発明の実施例による $\text{KV P}_2\text{O}_7$ の速い K^+ 拡散性は、 $\text{KV P}_2\text{O}_7$ で速い充放電の間高いエネルギー密度を維持する主要な要因と見られる。

【0147】

また、強い P_2O_7 ネットワークによって、図25のDに示されたように、 $\text{KV P}_2\text{P}_7$ は、優れたサイクル特性を示した。

【0148】

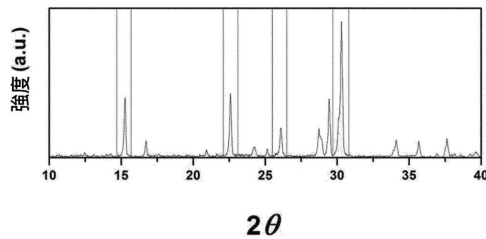
初期20充放電サイクルの間60 mAh / gの初期容量は、51 mAh / gに減少したが、次の80サイクルは、無視できるほどの容量減少を示した。

【0149】

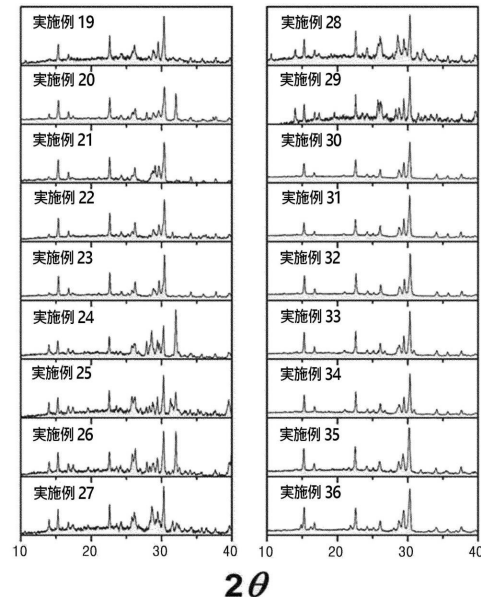
本発明は未来創造科学部が支援し財団法人韓国研究財団が主管した未来素材ディスカバリー事業(課題番号:20150899、課題名:ヒューリスティックス電算ベース無機素材創製研究)から支援を受けて行われた研究結果である。

10

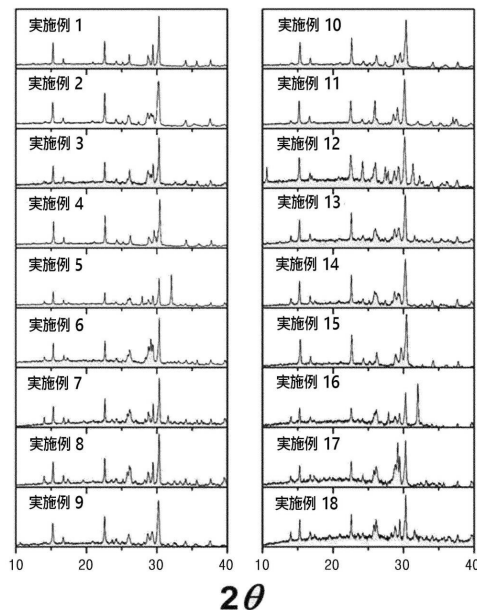
【図1】



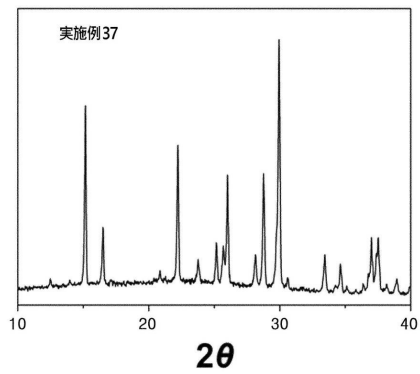
【図3】



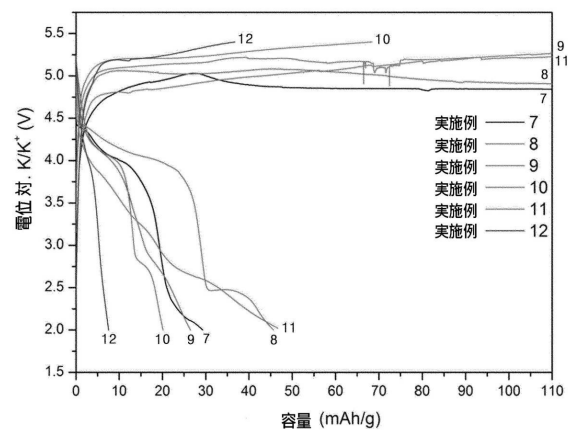
【図2】



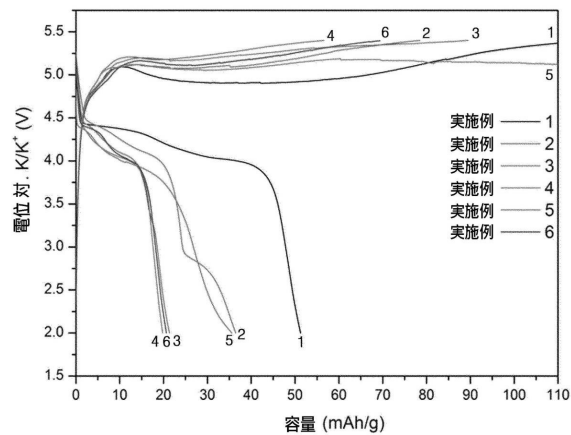
【图 4】



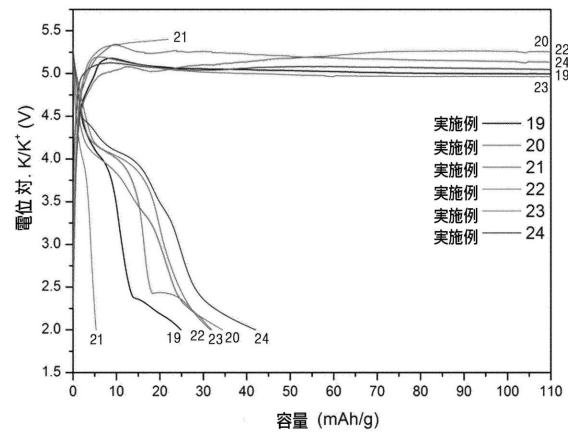
【图 6】



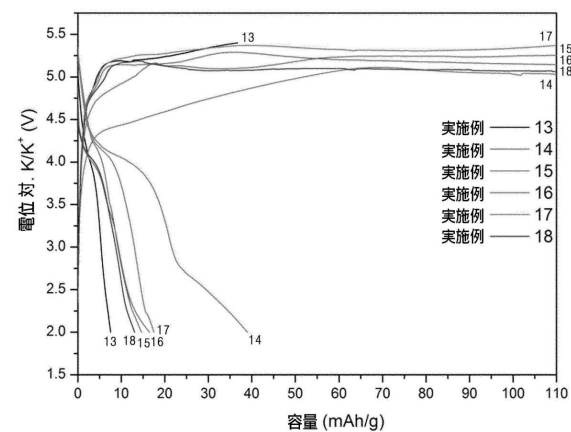
【图 5】



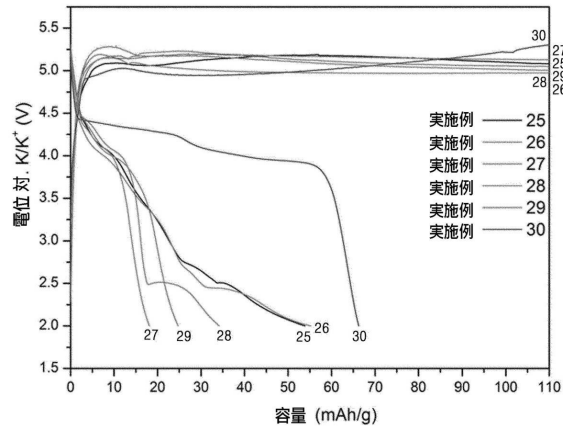
【图 8】



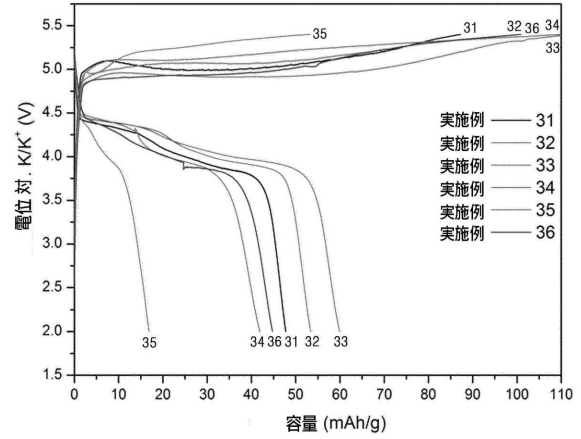
【图 7】



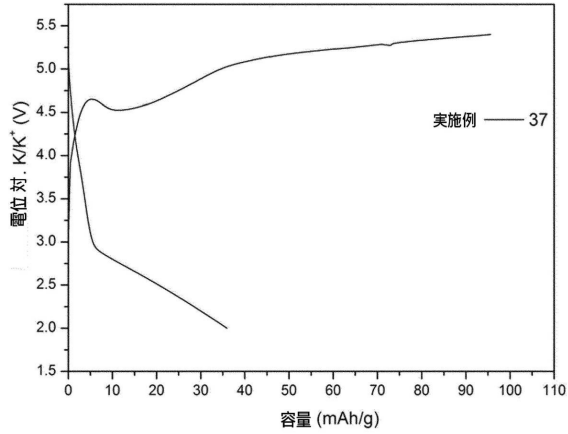
【図 9】



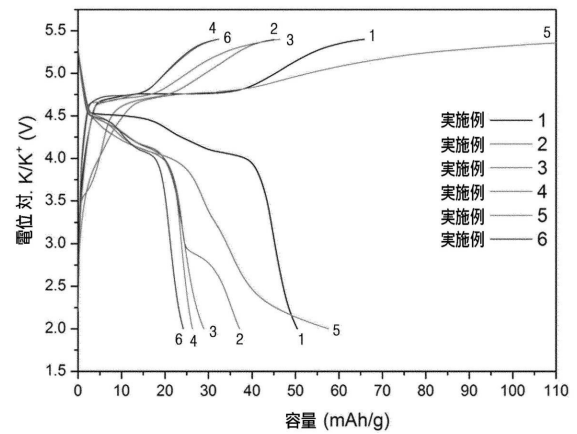
【図 10】



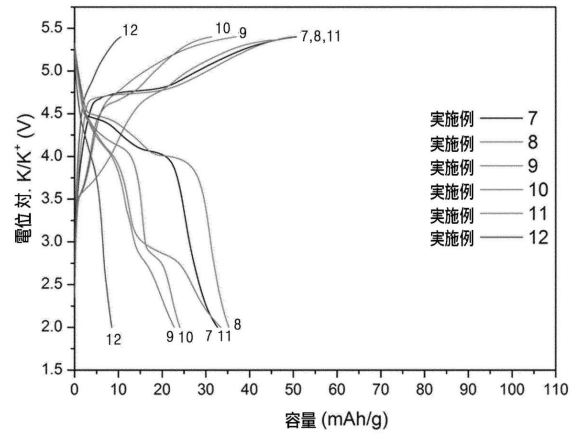
【図 11】



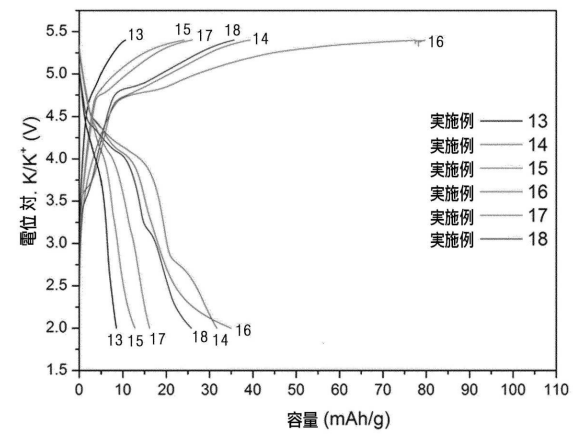
【図 12】



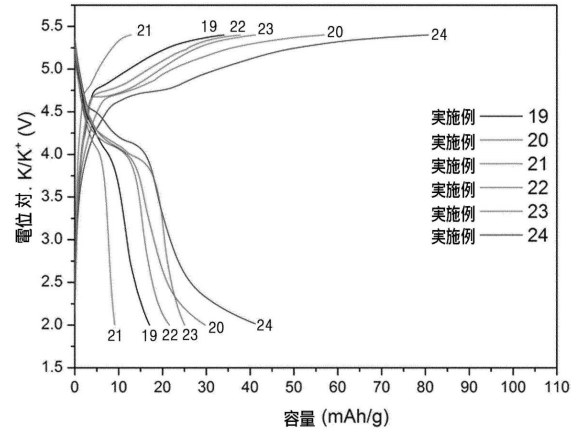
【図 1 3】



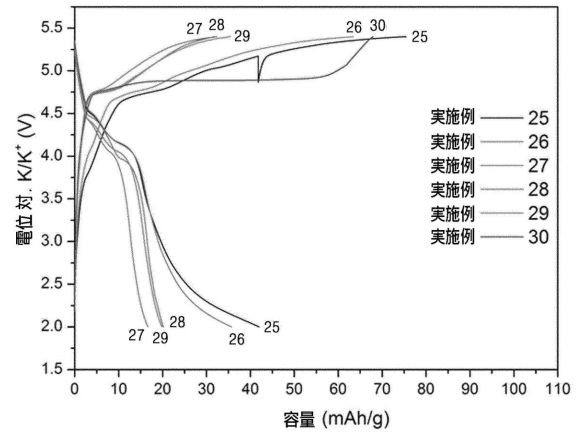
【図 1 4】



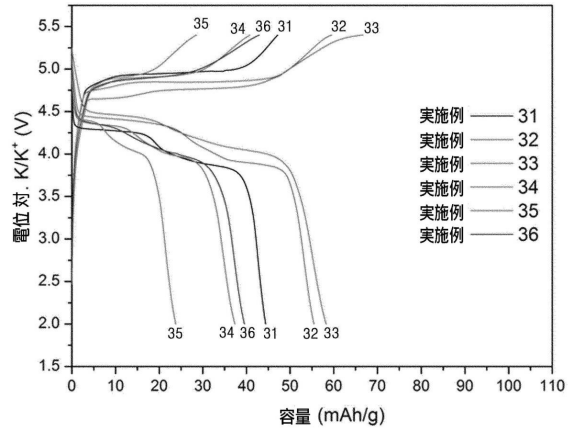
【図 1 5】



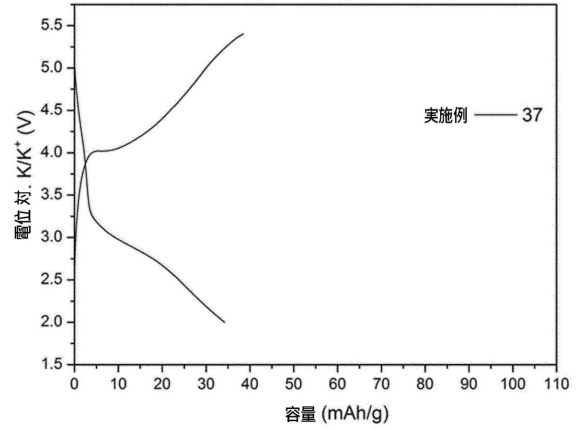
【図 1 6】



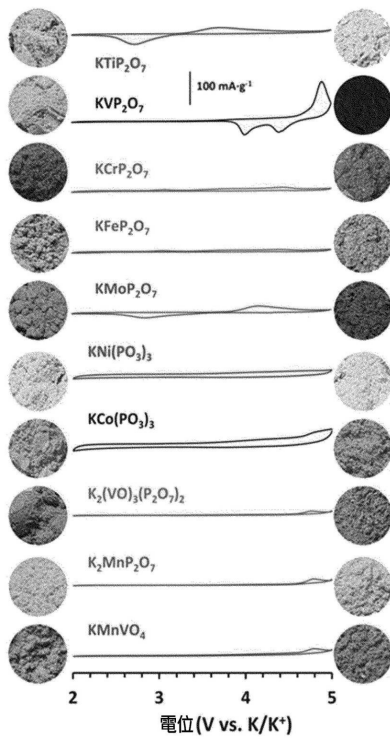
【図 17】



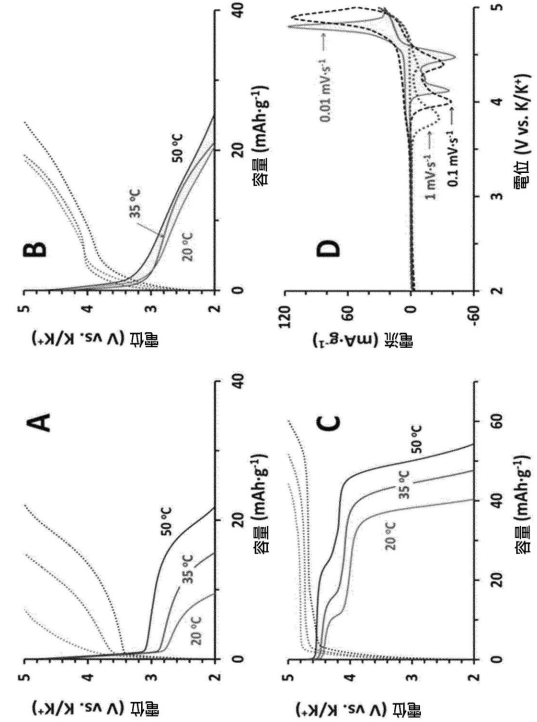
【図 18】



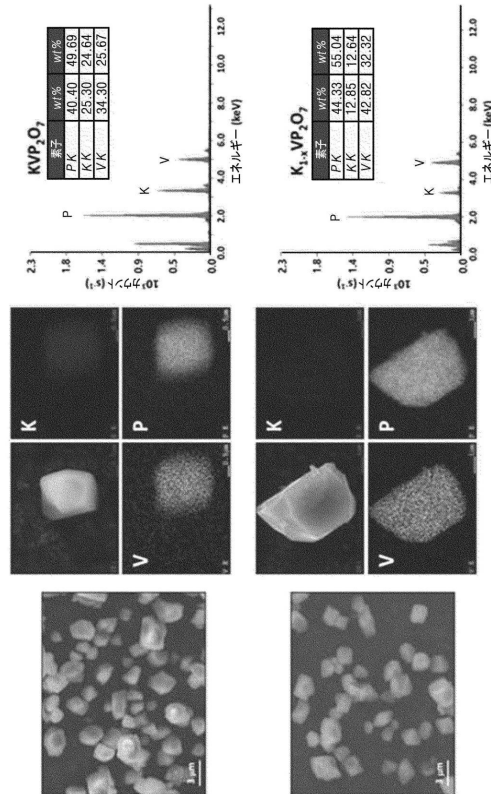
【図 19】



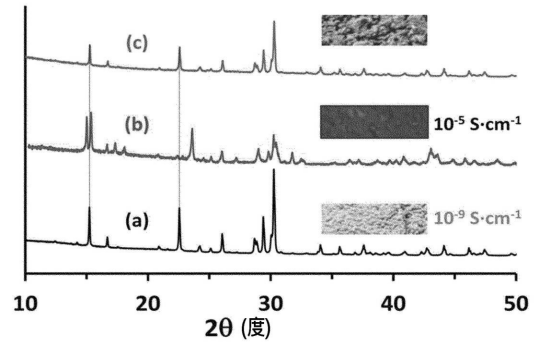
【図 20】



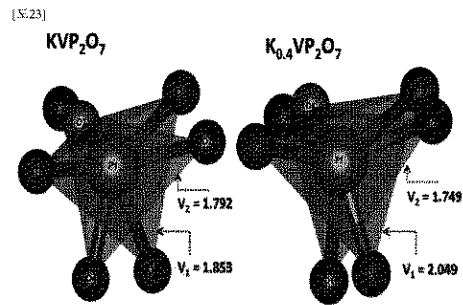
【図 2 1】



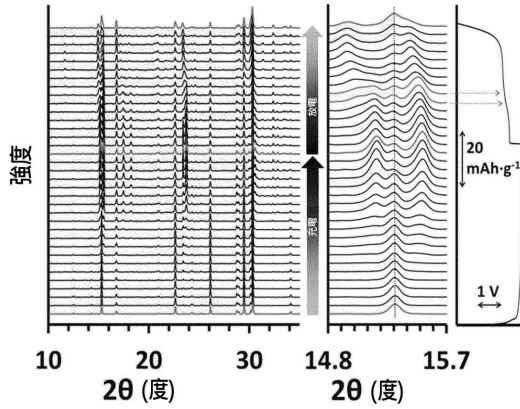
【図 2 2】



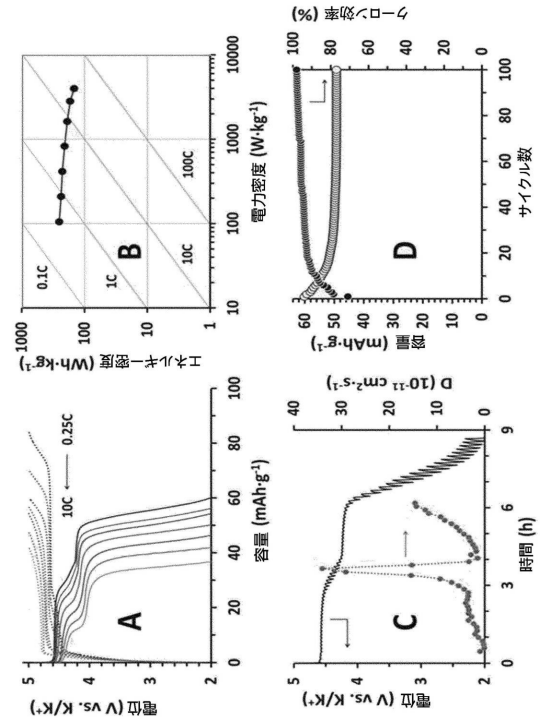
【図 2 3】



【図 2 4】



【図 2 5】



フロントページの続き

(72)発明者 バク, ウン - ベ

大韓民国, 5 7 7 5 1 チョルラナム - ド, クァンヤン - シ, クァンヤン - ウップ, ゲソン 2 -
ギル, 3 8 - 5

審査官 富士 美香

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 7 / 0 1 6 0 5 1 9 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

C 0 1 B 2 5 / 4 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 4