



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월29일
(11) 등록번호 10-1983608
(24) 등록일자 2019년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/054 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0182017
(22) 출원일자 2017년12월28일
심사청구일자 2017년12월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016504257 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
박운배
전라남도 광양시 광양읍 개성2길 38-5
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 8 항

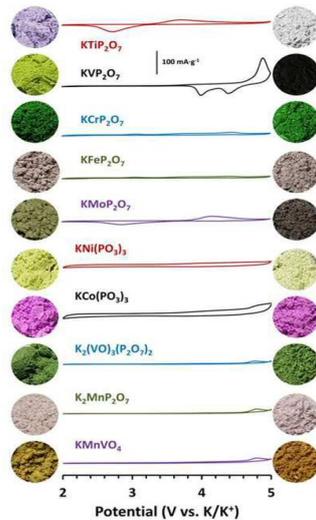
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 칼륨 이차 전지용 양극 활물질 및 칼륨 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로, 충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)이 동적으로 이루어지는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20150899

부처명 미래부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반 연구자 사업

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.04 ~ 2021.12.03

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

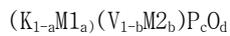
청구항 1

K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로,

충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)이 동적으로 이루어지고,

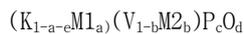
상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 [화학식 1]의 조성을 가지고, 방전 상태에서는 [화학식 2]의 조성을 갖는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)

[화학식 2]



(여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$, $0.55 \leq e \leq 0.65$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정질 물질은,

충전 상태에서는 단사정계 결정구조를 가지고,

방전 상태에서는 삼사정계 결정구조를 가지는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 결정질 물질은, 충전 상태에서의 공간그룹은 $P2_1/c$ 이고, 방전 상태에서의 공간그룹은 $\bar{P}1$ 인 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 KVP_2O_7 의 조성을 가지고, 방전상태에서는 $K_{1-x}VP_2O_7$ ($0.55 \leq x \leq 0.65$)의 조성을 갖는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

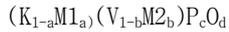
청구항 6

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, K, 전이금속, P 및 O를 포함하고, 충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)이 동적으로 이루어지는 결정질 물질을 포함하고,

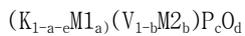
상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 [화학식 1]의 조성을 가지고, 방전 상태에서는 [화학식 2]의 조성을 갖는 칼륨 이차 전지.

[화학식 1]



(여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)

[화학식 2]



(여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$, $0.55 \leq e \leq 0.65$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 결정질 물질은,

충전 상태에서는 단사정계 결정구조를 가지고, 방전 상태에서는 삼사정계 결정구조를 가지는 칼륨 이차 전지.

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 결정질 물질은, 충전 상태에서의 공간그룹은 $P2_1/c$ 이고, 방전 상태에서의 공간그룹은 $\bar{P}1$ 인 칼륨 이차 전지.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 KVP_2O_7 의 조성을 가지고, 방전상태에서는 $K_{1-x}VP_2O_7(0.55 \leq x \leq 0.65)$ 의 조성을 갖는 칼륨 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 칼륨 이차 전지에 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 일

정하지 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 전자기기와 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^+ , K^+ 에 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 개발되고 있으나, 아직까지 충분한 수준의 용량, 수명 등을 만족하는 물질이 드물다.
- [0009] 칼륨은 리튬과 전위가 비슷하고, 칼륨 이온의 이동도가 우수하여 이차 전지로서의 잠재성은 상당하나, 현재까지 거의 주목을 받지 못하고 있다. 이에 따라 칼륨 이차 전지용 양극 활물질로는 주로 하기 특허문헌에 개시된 프러시안블루 유사물질($\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$)에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있고, K_xTiS_2 , K_xCoO_2 , K_xMnO_2 등의 물질도 양극 활물질로 사용될 수 있다고 보고되고 있으나, 리튬 이차 전지 또는 나트륨 이차 전지에 비하면, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은 거의 연구가 이루어지지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 미국등록특허공보 제9385370호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 에너지 밀도가 우수하고 충방전 특성이 우수한 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이 물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로, 충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)가 동적으로 이루어지는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 일 구현예에 따른 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은, 칼륨이온의 가역적인 삽입/탈리가 용이하고 구조적 안정성이 우수하여, 충, 방전 사이클 특성이 우수하여, 특히 ESS용으로 적합하게 사용될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은, 비수계 전해질을 사용할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 cyclic voltammogram과, 이 과정에서 나타난 물질의 색상 변화 여부를 나타낸 것이다.
- 도 2는 KTiP_2O_7 , KVP_2O_7 및 KMoP_2O_7 의 정전류 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 KVP_2O_7 과 이를 NO_2BF_4 에 의해 화학적으로 산화시킨 $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 형상과 조성을 FESEM과 EDX로 조사한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 KVP_2O_7 와 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 P1-P2 본드를 따라 투영되었을 때, $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 상과 KVP_2O_7 상의 PO_4 사면체 형태의 차이를 보여준다.
- 도 6은 Synchrotron in situ XRD 분석을 통해 충방전 과정의 양극 활물질의 구조변화를 조사한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극 활물질을 사용한 코인 셀의 전지 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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.
- [0022] 본 발명의 일 구현예에 의하면, K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로, 충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)가 동적으로 이루어지는 칼륨 이차 전지용 양극 활물질이 제공된다.
- [0023] 이러한 양극 활물질은 유기물에 비해 상대적으로 안정성이 우수한 무기물로 이루어지며, 상기 X선 회절 패턴을 가질 경우 터널 형태의 결정구조를 가지게 되어 리튬이나 나트륨에 비해 상대적으로 큰 이온 반경을 갖는 칼륨 이온이 쉽게 삽입되고 탈리될 수 있어 구조적 안정성이 우수해져 충방전 사이클 특성이 우수하게 되며, 비수전해질을 사용한 전지를 구성할 수 있다.
- [0024] 특히, 본 발명에 따른 양극 활물질은 충/방전 과정에서 단사정계 결정구조와 삼사정계 결정구조로의 상전이(phase transition)가 동적으로 이루어지는 과정을 통해 향상된 용량과 우수한 고율 특성을 얻을 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 단사정계 결정구조를 가지고, 방전 상태에서는 삼사정계 결정구조를 가질 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 결정질 물질은, 충전 상태에서는 [화학식 1]의 조성을 가지고, 방전 상태에서는 [화학식 2]의 조성을 가질 수 있다.
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $(\text{K}_{1-a}\text{M1}_a)(\text{V}_{1-b}\text{M2}_b)\text{P}_c\text{O}_d$
- [0029] (여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)
- [0030] [화학식 2]
- [0031] $(\text{K}_{1-a-e}\text{M1}_a)(\text{V}_{1-b}\text{M2}_b)\text{P}_c\text{O}_d$
- [0032] (여기서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$, $0.55 \leq e \leq 0.65$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상이고, 상기 M2는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다)

- [0033] 또한, 상기 결정질 물질은, 충전 상태에서의 공간그룹은 $P2_1/c$ 이고, 방전 상태에서의 공간그룹은 $P\bar{1}$ 일 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 결정질 물질은, 바람직하게 충전 상태에서는 KVP_2O_7 의 조성을 가지고, 방전상태에서는 $K_{1-x}VP_2O_7$ ($0.55 \leq x \leq 0.65$)의 조성을 가질 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 상기 조성의 양극 활물질을 포함하는 양극과, 상기 양극과 소정 간격을 두고 배치되는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막과, 상기 양극과 음극 및 분리막 사이에 충전되는 전해질을 포함하는 칼럼 이차 전지가 제공된다.
- [0036] 상기 양극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0037] 상기 집전체는 금속 집전체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 알루미늄 박(foil)이 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 양극 활물질층은, 상기한 조성을 갖는 양극 활물질 분말과, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 형태의 조성물로 준비되고 성형되어 상기 금속 집전체 상에 라미네이션(lamination)되거나, 상기 금속 집전체에 코팅되는 형태로 양극이 제조될 수 있다.
- [0039] 그러나 상기 열거된 방법에 한정되는 것은 아니고 상기 방법 이외의 형태일 수도 있다.
- [0040] 상기 도전제로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등으로 이루어진 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0041] 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.
- [0042] 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, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 칼럼 이차 전지에 요구되는 특성에 맞추어 그 함량이 조절될 수 있으며, 필요에 따라서는 하나 이상을 사용하지 않을 수도 있다.
- [0043] 상기 음극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 음극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0044] 상기 음극 활물질층은, 음극 활물질 분말, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 준비된 후, 금속 집전체 상에 직접 코팅되어 건조되거나, 음극활물질 조성물을 별도의 기판 상에 캐스팅한 후 기판으로부터 분리하여 금속 집전체 상에 라미네이션하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0045] 상기 음극 활물질로는 칼럼 이차 전지에 사용되어, 칼럼 이온의 가역적 삽입/탈리가 가능한 물질이라면 특별하게 제한되지 않으며, 예를 들어, 칼럼 금속, 칼럼 합금, 탄소계 물질 등이 있다.
- [0046] 상기 칼럼 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소계 물질로서, 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.
- [0047] 상기 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 칼럼 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매의 함량이 조절되거나 일부 성분이 생략될 수 있다.
- [0048] 상기 분리막은, 전해질에 포함된 이온의 이동에 대하여 저항이 낮으면서도 전해액의 흡습 특성이 양호한 것이 바람직하다.
- [0049] 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.

- [0050] 상기 전해질은 비수계 전해질로 바람직하게 유기물로 이루어질 수 있으며, 상기 유기물에는 칼륨염이 유기용매에 용해되어 있을 수 있다.
- [0051] 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, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설포사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0052] 상기 칼륨염도 이 기술분야에서 칼륨염으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 전해질은 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등의 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0054] 상기 양극, 음극, 분리막 및 전해질은, 리튬 이차 전지와 같이 일반적으로 전지의 제조방법과 동일하게 케이스(case)에 수용되어 최종적으로 전지로 만들어진다.
- [0055] 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.
- [0056] 이하의 실시예들을 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0058] 양극 활물질의 제조
- [0059] 양극 활물질은 고상법으로 합성되었다. 합성된 물질은 본 발명의 실시예로 KVP_2O_7 과 함께, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질로의 가능성을 확인하기 위하여, $KTiP_2O_7$, $KMoP_2O_7$, $KCo(PO_3)_3$, $KNi(PO_3)_3$, $KCrP_2O_7$, $KFeP_2O_7$, $KNi(PO_3)_3$, $K_2(VO_3)(P_2O_7)_2$, $K_2MnP_2O_7$, 및 $KMnVO_4$ 도 함께 합성하였다.
- [0060] 이때, K_2CO_3 는 칼륨 전구체로 사용되었, $H_2(NH_4)PO_4$ 또는 $H(NH_4)_2PO_4$ 는 인(P)의 전구체로 사용되었다. 다양한 전이 금속 산화물 또는 탄산염(TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_2 , Co_3O_4 , NiO , $MnCO_3$ 및 MnO)이 각 합성물에서 금속원소의 전구체로 사용되었다.
- [0061] 구체적으로 상기 화학조성에 맞게 출발물질을 준비하여 출발물질을 분쇄하고 혼합한 후 각 물질에 맞는 온도로 소결시켰다. 소결은 800℃에서 환원분위기(아르곤 또는 15% H_2/N_2) 하에서 수행하였고, $KCo(PO_3)_3$ 는 700℃, $KNi(PO_3)_3$ 는 600℃, $KCrP_2O_7$ 는 1050℃에서 수행하였다.
- [0062] 또한, 제조된 칼륨 이차 전지 양극 활물질의 성능을 평가하기 위해 칼륨 반전지를 제조하였다. 칼륨 반전지는 이상과 같은 방법으로 합성된 양극 활물질 분말과, 도전체인 아세틸렌 블랙, 그리고 결합체인 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PvdF)를 65:20:15의 중량비로 혼합한 후, 여기에 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)를 투입하고 혼합 및 교반하여 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 집전체인 알루미늄 박에 도포한 후 오븐을 사용하여 120℃에서 8시간 이상 건조시켜 양극을 제조하였다. 또한, 음극 및 기준 전극으로는 칼륨 호일을 사용하였다.
- [0063] 이상과 같이 제조된 양극과 음극의 사이에 다공성 폴리에틸렌막으로 이루어진 분리막을 배치한 후, 전해액(0.5M KPF_6 /에틸렌카보네이트(EC):디에틸카보네이트(DEC))를 주입하여, 코인 셀(coin cell)을 제조하였다.
- [0065] CV(Cyclic Voltammetry) 시험
- [0066] 도 1은 상기와 같은 과정을 통해 합성된 물질의 CV 측정 결과와, 이 과정에서 나타난 물질의 색상 변화 여부를 나타낸 것이다.
- [0067] 도 1에 나타난 바와 같이, 합성된 물질의 구조와 조성에 따라 확연하게 구분되는 산화환원 전위와 피크 전류를

나타내었다.

- [0068] 특히, 합성된 물질 중에서 KTiP_2O_7 , KVP_2O_7 및 KMoP_2O_7 만이 주목할만한 산화환원 피크 쌍을 보였다. 이 중 $\text{K}_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 및 KMnVO_4 의 경우 전기 활성이 관찰되지 않았다.
- [0069] 도 1에서 좌측 및 우측 열에 나타난 이미지는 각각 합성물과 화학적으로 산화된 분말을 나타낸 것이다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, 전기 불활성 화합물의 초기 색상은 산화후에도 유지되었지만, KTiP_2O_7 , KVP_2O_7 및 KMoP_2O_7 의 경우 눈에 띄는 색 변화를 나타낸다.
- [0070] 이러한 전기적 활성과 산화에 의한 색 변화 사이의 상관관계는 합성물에서 K^+ 추출이 특정 유형의 구조적 이완과 이에 따른 광학 특성의 변화를 수반하는 것으로 볼 수 있다.
- [0071] 그런데, 피로인산염의 제한된 이론용량을 고려할 때, 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는 높은 산화환원 전위가 필요한데, 도 1에서 확인되는 바와 같이, KTiP_2O_7 와 KMoP_2O_7 는 산화환원 전위가 너무 낮은 문제점이 있다.
- [0072] 도 2는 KTiP_2O_7 , KVP_2O_7 및 KMoP_2O_7 의 정전류 충방전 결과를 나타낸 것이다. 도 2A(KTiP_2O_7) 및 도 2B(KMoP_2O_7)에서 확인되는 바와 같이, 이들 두 물질은 매우 낮은 방전용량을 나타내었다.
- [0073] 이에 비해 본 발명의 실시예(KVP_2O_7)에 따른 양극 활물질의 경우, 도 2C 및 2D에서 확인되는 바와 같이, 상기 두 물질에 비해 향상된 방전용량을 나타내었다.
- [0075] 형상 및 성분 분석
- [0076] 도 3은 KVP_2O_7 과 이를 NO_2BF_4 에 의해 화학적으로 산화시킨 $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 형상과 조성을 FESEM과 EDX로 조사한 결과를 나타낸 것이다.
- [0077] 합성된 KVP_2O_7 분말은 특정 방향으로 성장하지 않은 형상이며, 입자 크기는 1~3 μm 범위였다. 이러한 형상은 도 3에서 확인되는 바와 같이, NO_2BF_4 에 의한 화학적 산화를 수행한 후에도 유지되었다.
- [0078] 또한, 합성된 KVP_2O_7 입자에 대한 EDX 원소 분석은 $\text{K}_{0.96}\text{VP}_{1.9}\text{O}_7$ 으로 분석되었고, 화학적으로 산화된 $\text{K}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 조성은 $\text{K}_{0.39}\text{VP}_{1.7}\text{O}_7$ 으로 각각 분석되었다. 정량화의 불확실성을 고려할 때, 합성된 물질과 화학적으로 산화된 물질의 조성은 각각 KVP_2O_7 과 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 로 볼 수 있다. $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 생성이 가능하다는 것은 KVP_2O_7 이 높은 용량을 구현할 수 있음을 의미한다.
- [0080] 구조 분석
- [0081] 도 4는 KVP_2O_7 와 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- [0082] 도 4에서 확인되는 바와 같이, $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 결정구조는 KVP_2O_7 의 결정구조와 완전히 다른 것으로 나타났다. 또한, 2점 탐침법으로 측정된 전자전도도도 변경되는데, KVP_2O_7 의 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ 은 상전이를 통해 약 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ 로 급격하게 변화하며, 이는 빠른 방전에 유리하게 작용할 수 있다. 반면, $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 의 결정구조는 고온에서 안정하지 못했다.
- [0083] 도 4c는 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 를 5% H_2/N_2 하의 800 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 것인데, 도 4c에 나타난 바와 같이, 최초의 KVP_2O_7 와 동일한 패턴과 색상을 회복하였다. 그러므로 $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 상은 국부에너지가 최소로 안정화된 준안정상일 가능성이 크다.
- [0084] $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 상에 대해 분말 XRD 기반 구조분석 과정으로 상을 분석한 결과, $\bar{P}1$ 공간그룹의 삼사정(triclinic) 상으로 분석되었으며, 이는 P21/c 공간그룹의 단사정(monoclinic) 상인 KVP_2O_7 와 전혀 다른 것이다.
- [0085] 도 5는 P1-P2 본드를 따라 투영되었을 때, $\text{K}_{0.4}\text{VP}_2\text{O}_7$ 상과 KVP_2O_7 상의 PO_4 사면체 형태의 차이를 보여준다.
- [0086] 도 6은 Synchrotron in situ XRD 분석을 통해 충방전 과정의 양극 활물질의 구조변화를 조사한 결과를 나타낸

것이다. 도 6에서 확인되는 바와 같이, 충전 동안에 $P2_1/c$ 에서 $P1$ 으로의 상전이가 발생하였고, 방전 후에 $P2_1/c$ 로의 회복을 보여준다. 즉, 전기화학적 충방전 동안에 가역적인 상전이가 발생하였다.

[0087] 다만, 화학적 산화와 달리 20°C의 전기화학적 충전에서는 $P2_1/c$ 에서 $P1$ 로 완전히 상전이가 일어나지 못했고, 이는 20°C에서 상대적으로 낮은 가역 용량을 나타내는 결과와 일치한다(도 2 참조).

[0088] 이로부터, $P2_1/c$ 에서 $P1$ 로 완전한 상전이는 양극 활물질의 전기화학적 특성의 향상에 큰 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

[0090] 전지 특성 평가

[0091] 이상과 같이 제조한 코인 셀을 가지고 전지 특성을 평가하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0092] 도 7A는 50°C에서 전류밀도가 0.25C에서 10C로 증가하였을 때, 1회째의 충방전 프로파일의 변화를 나타낸 것이다. 도 7A에서 확인되는 바와 같이, 0.25C에서 60mAh/g의 최대 방전 용량이 얻어졌으며 전기화학적 충방전 결과는 전술한 화학적 산화에서와 같이 가역적으로 $0.6K^+$ 를 추출/삽입이 가능함을 나타낸다.

[0093] 한편, 전류밀도의 증가는 과전압의 증가를 유발하여 고전위 산화환원 반응을 제한하여 방전 용량을 낮춘다. 고전위 방전 용량은 전류밀도에 따라 지속적으로 감소하여 10.0C에서 37mAh/g의 가역 용량에 도달했다.

[0094] 그런데 전류밀도의 증가에 따라 방전 용량 및 평균 방전 전위의 감소에도 불구하고, 도 7B에 나타난 바와 같이, 105W/kg의 출력밀도에서 매우 우수한 253Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내며, 이 에너지 밀도는 1625W/kg의 출력밀도에서 188Wh/kg으로 점진적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

[0095] 이와 같은 결과는 충방전 속도가 현저하게 증가하였음에도 불구하고 에너지 밀도는 가장 높은 수치의 75%에 달하는 것으로 우수한 속도(rate) 성능을 나타내는 것이라고 할 수 있다.

[0096] GITT를 사용하여 방전깊이가 있는 확산계수(Ds)의 진화를 조사하였고, 그 결과는 도 7C에 나타내었다.

[0097] 4.57V의 높은 전위 플래토에서 Ds가 상대적으로 낮지만(약 $2-4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$), Ds의 급격한 증가가 약 4.45V에서의 전위 구배에서 생긴다. 그리고 4.23 V에서의 저전위 방전 이후 Ds는 갑자기 감소하고 이후 꾸준한 증가하는 경향을 나타내었다.

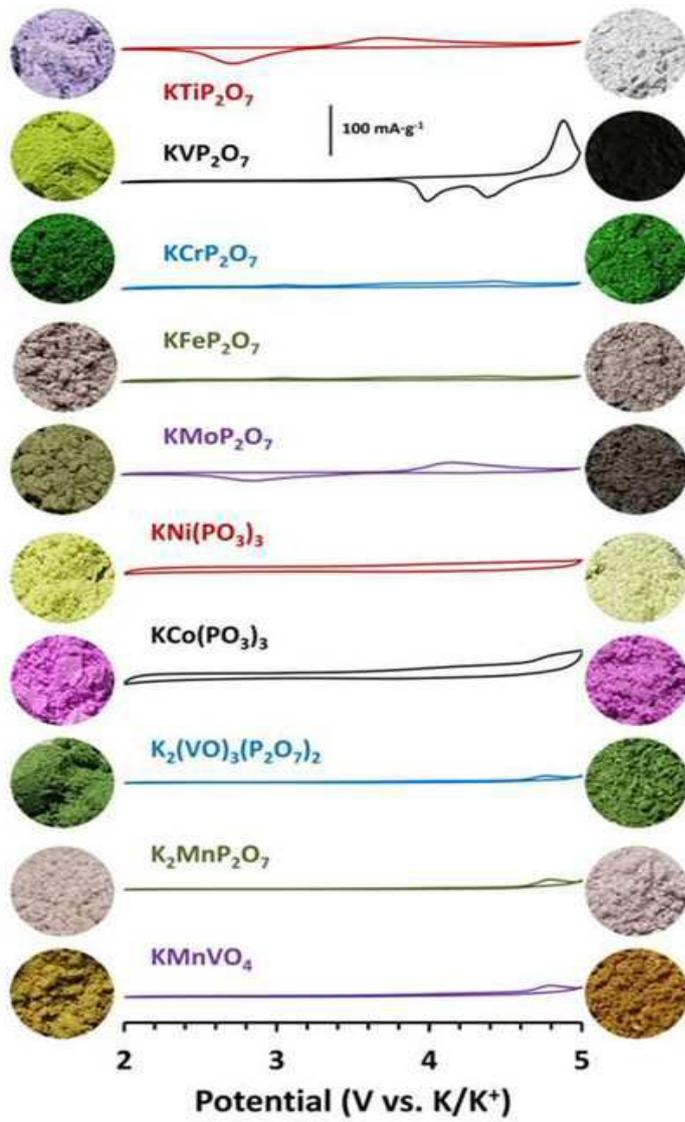
[0098] 이러한 Ds의 변동에도 불구하고 평균 D 값은 50에서 약 $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 KVP_2O_7 의 큰 크기의 K^+ 의 수송이 크게 방해받지 않을 정도로 낮지는 않았다. 이 값은 $LiFePO_4$ ($10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) 및 $LiMn_2O_4$ ($10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)와 비교할 때 다소 높았다. 본 발명의 실시예에 따른 KVP_2O_7 의 빠른 K^+ 확산성은 KVP_2O_7 에서 빠른 충방전 동안 높은 에너지 밀도를 유지하는 주요한 요인으로 보인다.

[0099] 또한, 강한 P_2O_7 네트워크로 인해, 도 7D에 나타난 바와 같이, KVP_2P_7 은 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

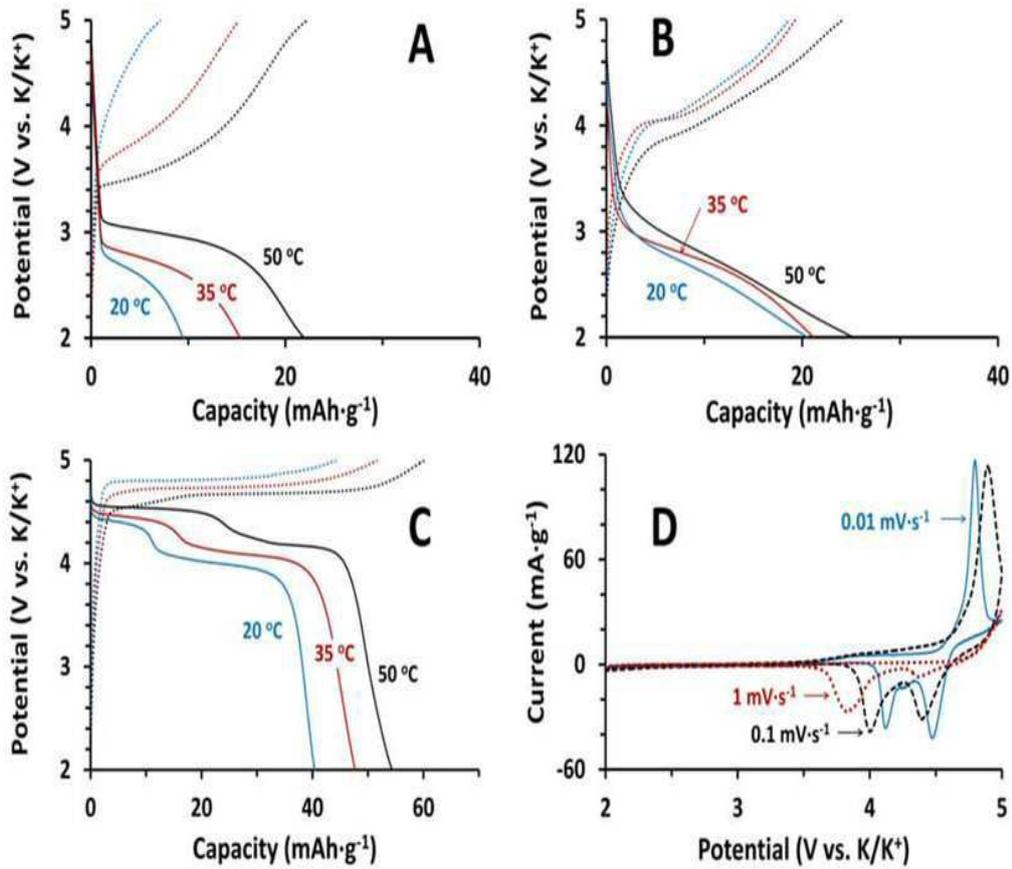
[0100] 초기 20 충방전 사이클 동안 60 mAh/g의 초기 용량은 51 mAh/g로 감소되었지만 다음 80 사이클은 무시할 수 있을 정도의 용량 감소를 보였다.

도면

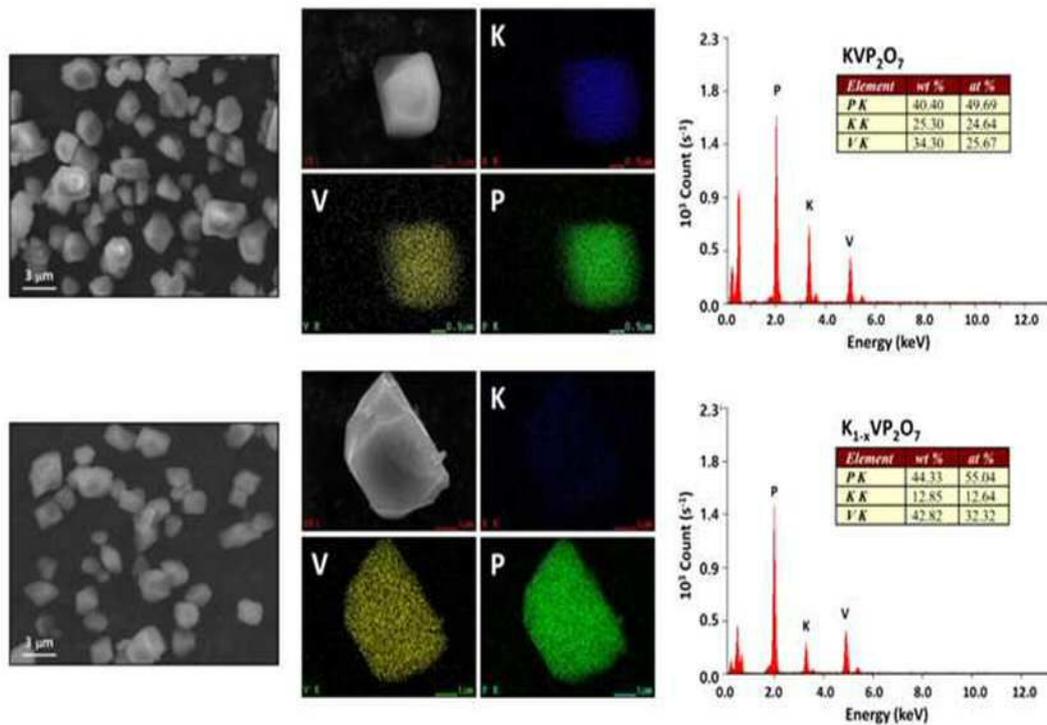
도면1



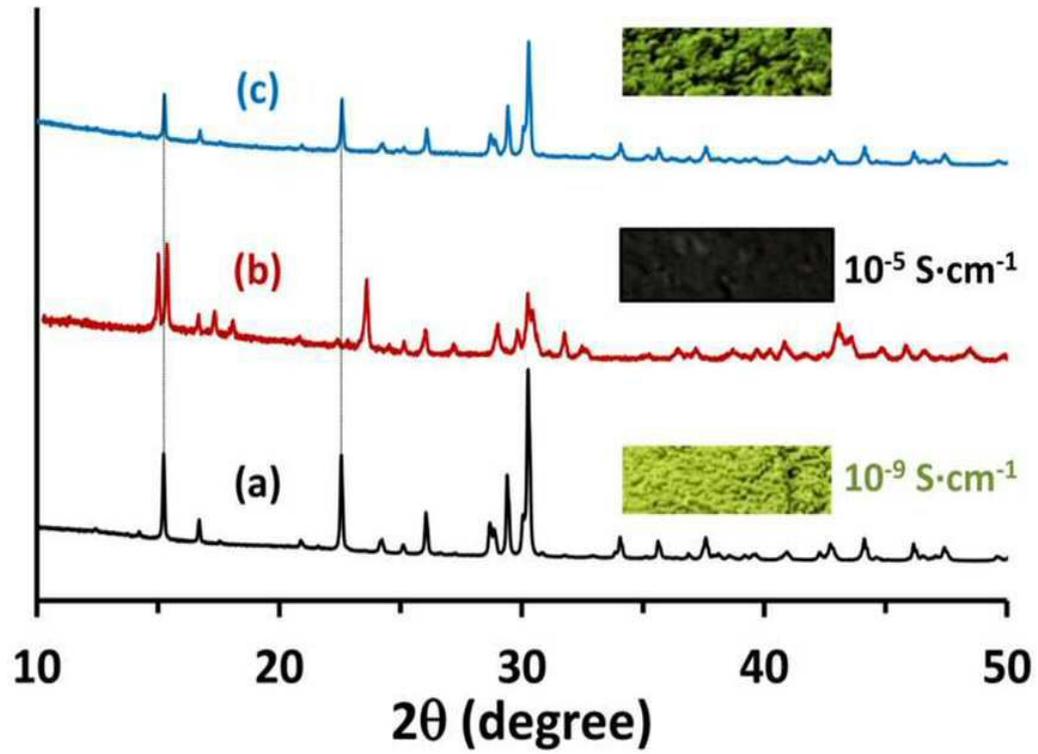
도면2



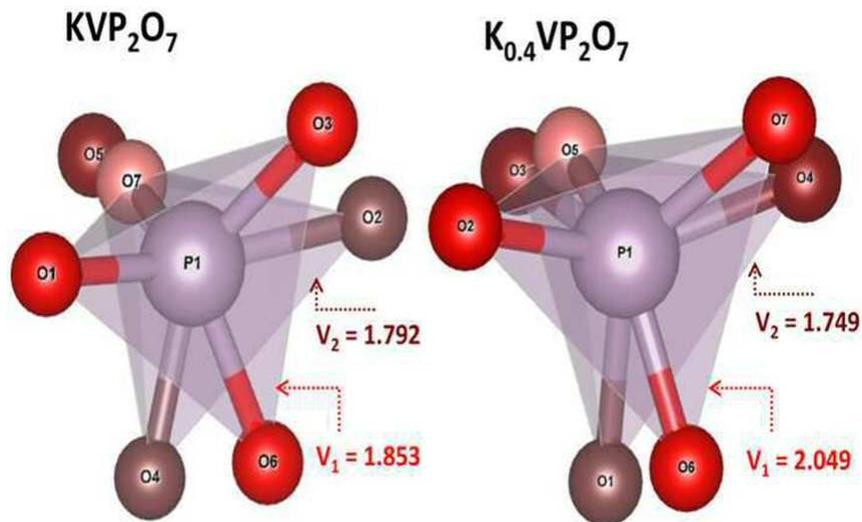
도면3



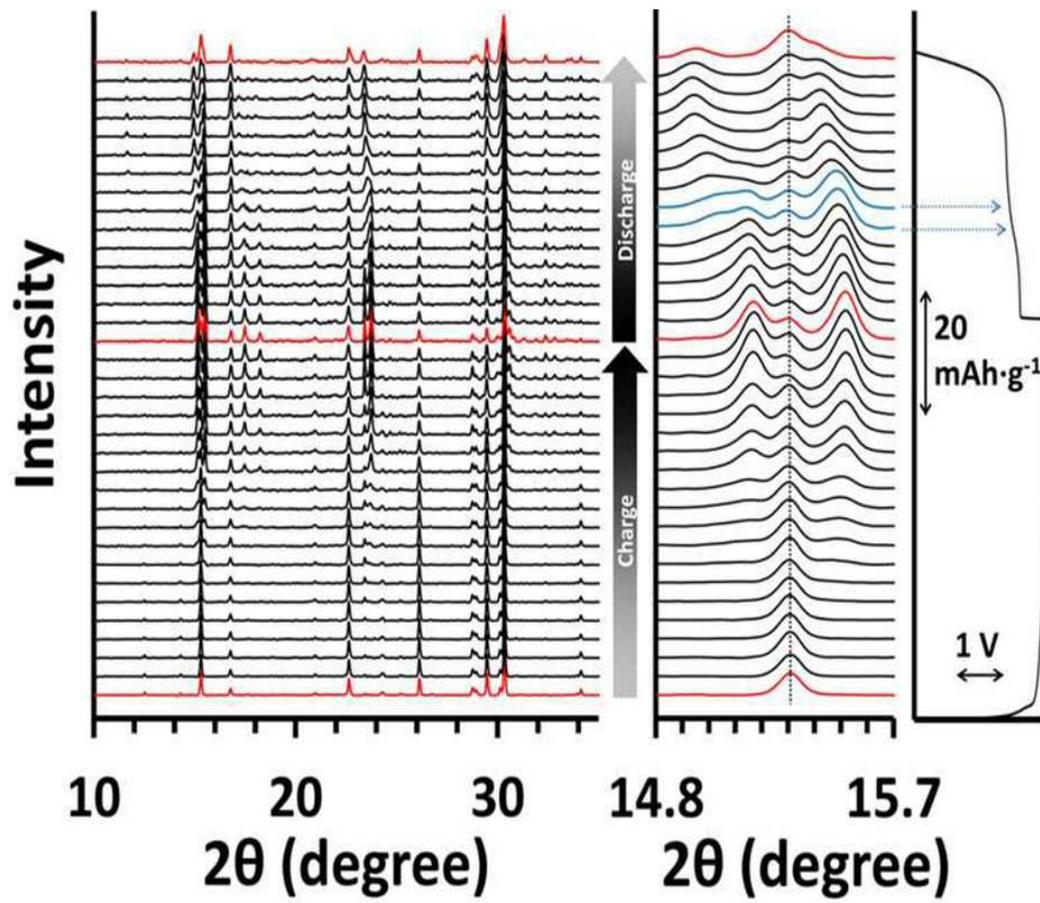
도면4



도면5



도면6



도면7

