



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월06일  
(11) 등록번호 10-2395389  
(24) 등록일자 2022년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/1391 (2010.01) HO1M 10/054 (2010.01)  
HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 4/131 (2010.01)  
HO1M 4/505 (2010.01) HO1M 4/525 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/1391 (2013.01)  
HO1M 10/054 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0153788  
(22) 출원일자 2019년11월26일  
심사청구일자 2019년11월26일  
(65) 공개번호 10-2021-0064964  
(43) 공개일자 2021년06월03일  
(56) 선행기술조사문헌  
CHEM. COMMUN., 2017, 53, pp.  
8588-8591(2017.07.10. 공개)\*  
TRENDS IN CHEMISTRY  
CN108417825 A  
KR1020170116995 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
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  
(74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 16 항

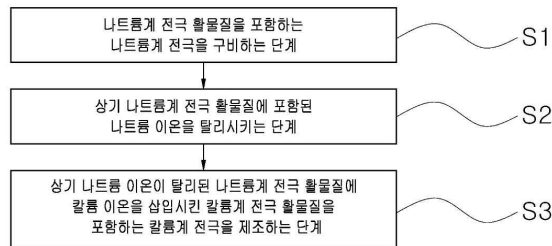
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 칼륨계 전극 제조방법 및 이 칼륨계 전극을 포함하는 이차전지

(57) 요약

칼륨계 전극 제조방법을 제공한다. 상기 칼륨계 전극 제조방법은 나트륨 이온을 포함하는 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 나트륨계 전극에서 상기 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 칼륨 이온으로 교환시킨 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조하는 칼륨계 전극 제조단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/0459* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711065342
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	교육부-한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기여율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2019.02.04 ~ 2020.01.03

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

나트륨계 전극 활물질을 포함하는 나트륨계 전극을 제조하는 단계;

양극으로 상기 나트륨계 전극을 구비하고, 나트륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 나트륨계 전지를 제조하는 단계;

상기 나트륨계 전지를 복수회 충방전하는 단계 이후, 상기 나트륨계 전지를 충전시켜, 상기 나트륨계 전극으로부터 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 탈리시키는 단계;

양극으로 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극을 구비하고, 칼륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 칼륨계 전지를 제조하는 단계; 및

상기 칼륨계 전지를 방전시켜, 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온을 삽입시킨 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조하는 단계를 포함하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 것을 특징으로 하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 5**

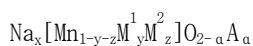
제1항에 있어서,

상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 것을 특징으로 하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인, 하기 화학식 1a로 나타내어지고, 상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인, 하기 화학식 1b로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 칼륨계 전극 제조방법:

[화학식 1a]



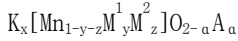
상기 화학식 1a에서,

x은 0.5 내지 0.95이고,

M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,  
 A는 N,O,F, 또는 S이고,  
 a는 0 내지 0.1이고,  
 [화학식 1b]



상기 화학식 1b에서,  
 x은 0.5 내지 0.95이고,

M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

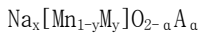
y는 0 내지 0.25이고,  
 z는 0 내지 0.25이고,  
 A는 N,O,F, 또는 S이고,  
 a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 화학식 1a로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2a로 나타내어지고, 상기 화학식 1b로 나타내어지는 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmc<sub>2</sub>m이고, 하기 화학식 2b로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 칼륨계 전극 제조방법:

[화학식 2a]

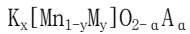


상기 화학식 2a에서, x은 0.5 내지 0.95이고,

M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,  
 A는 N,O,F, 또는 S이고,  
 a는 0 내지 0.1이고,

[화학식 2b]



상기 화학식 2b에서, x은 0.5 내지 0.95이고,

M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,  
 A는 N,O,F, 또는 S이고,  
 a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

x는 0.65 내지 0.75인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

y는 0.025 내지 0.1인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

M은 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 11**

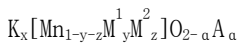
제10항에 있어서,

M은 Ni 또는 Co인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극 제조방법.

**청구항 12**

하기 화학식 1b로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmcn인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극:

[화학식 1b]



상기 화학식 1에서,

x은 0.5 내지 0.95이고,

M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

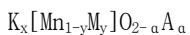
a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 화학식 1b로 나타내어지는 전극 활물질은 하기 화학식 2b로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 칼륨계 전극:

[화학식 2b]



상기 화학식 2에서, x은 0.5 내지 0.95이고,

M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

A는 N,O,F, 또는 S이고,

a는 0 내지 0.1이다.

**청구항 14**

제12항에 있어서,  
x는 0.65 내지 0.75인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극.

**청구항 15**

제13항에 있어서,  
y는 0.025 내지 0.1인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극.

**청구항 16**

제13항에 있어서,  
M은 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극.

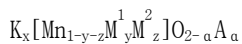
**청구항 17**

제16항에 있어서,  
M은 Ni 또는 Co인 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극.

**청구항 18**

하기 화학식 1b로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmc21인 양극 활물질을 포함하는 양극;  
음극 활물질을 함유하는 음극; 및  
상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지.

[화학식 1b]



상기 화학식 1에서,

x은 0.5 내지 0.8이고,

M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi이고,

y는 0 내지 0.25이고,

z는 0 내지 0.25이고,

A는 N, O, F, 또는 S이고,

a는 0 내지 0.1이다.

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

**배경 기술**

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는

(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 칼륨을 양극활물질로 사용하는 칼륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서  $A_xMnPO_4F$ ( $A=Li$  또는  $Na$ ,  $0 < x \leq 2$ )을 개시하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 그러나, 현재까지 개발된 칼륨 양극 재료들은 여전히 구조적 안정성이 우수하지 못하며, 이를 사용한 전지는 수명 및 용량에 대한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다.

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 수명 및 용량이 개선된 칼륨계 전극 제조방법 및 이 칼륨계 전극을 포함하는 이차전지를 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 칼륨계 전극 제조방법을 제공한다. 상기 칼륨계 전극 제조방법은 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 나트륨계 전극을 구비하는 단계, 상기 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 탈리시키는 단계 및 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온을 삽입시킨 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조하는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 나트륨 이온을 탈리시키는 단계는 양극으로 상기 나트륨계 전극을 구비하고, 나트륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 나트륨계 전지를 제조하는 단계 및 상기 나트륨계 전지를 충전시켜, 상기 양극으로부터 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 탈리시키는 단계를 포함할 수 있다.

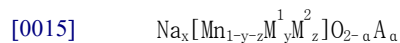
[0010] 상기 칼륨계 전극을 제조하는 단계는 양극으로 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극을 구비하고, 칼륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 칼륨계 전지를 제조하는 단계 및 상기 칼륨계 전지를 방전시켜, 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 칼륨계 전극 활물질은 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온을 삽입시킨 것일 수 있다.

[0011] 상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이  $Cmcm$ 일 수 있다.

[0012] 상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이  $Cmcm$ 일 수 있다.

[0013] 상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이  $Cmcm$ 인 하기 화학식 1a로 나타내어질 수 있고, 상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이  $Cmcm$ 인, 하기 화학식 1b로 나타내어질 수 있다.

[0014] [화학식 1a]



[0016] 상기 화학식 1a에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고,  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.

[0017] [화학식 1b]



[0019] 상기 화학식 1b에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고,  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.

- [0021] 상기 화학식 1a로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2a로 나타내어질 수 있고, 상기 화학식 1b로 나타내어지는 칼륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2b로 나타내어질 수 있다.
- [0022] [화학식 2a]
- [0023]  $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-a}A_a$
- [0024] 상기 화학식 2a에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0025] [화학식 2b]
- [0026]  $K_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-a}A_a$
- [0027] 상기 화학식 2b에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0029] 상기 화학식들에서 x는 0.65 내지 0.75일 수 있고, y는 0.025 내지 0.1일 수 있다.
- [0030] 상기 화학식들에서 M은 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg일 수 있고, 나아가 M은 Ni 또는 Co일 수 있다.
- [0032] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 전극을 제공한다. 상기 전극은 하기 화학식 1b로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmc<sub>2</sub>m인 전극 활물질을 포함하는 전극이다.
- [0033] [화학식 1b]
- [0034]  $K_x[Mn_{1-y-z}M_y^1M_z^2]O_{2-a}A_a$
- [0035] 상기 화학식 1b에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고, M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0037] 상기 화학식 1b로 나타내어지는 활물질은 하기 화학식 2b로 나타내어질 수 있다.
- [0038] [화학식 2b]
- [0039]  $K_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-a}A_a$
- [0040] 상기 화학식 2b에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있고, M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0042] 상기 화학식들에서 x는 0.65 내지 0.75일 수 있고, y는 0.025 내지 0.1일 수 있다.
- [0043] 상기 화학식들에서 M은 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg일 수 있고, 나아가 M은 Ni 또는 Co일 수 있다.
- [0045] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 하기 화학식 1b로 나타내어지고, 사방정계 결정구조를 가지며 공간군이 Cmc<sub>2</sub>m양극활물질을 포함하는 양극, 음극활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 이차전지이다.
- [0046] [화학식 1b]
- [0047]  $K_x[Mn_{1-y-z}M_y^1M_z^2]O_{2-a}A_a$
- [0048] 상기 화학식 1b에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있고, M<sup>1</sup>과 M<sup>2</sup>는 서로에 관계없이 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있고, y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.



**발명의 효과**

[0049] 본 발명에 따르면, 구조적 안정성이 우수한 칼륨계 활물질을 포함하는 전극의 제조방법, 상기 칼륨계 전극 및 상기 칼륨계 전극이 포함된 이차전지를 제공한다.

[0050] 또한 상기 칼륨계 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmc<sub>2</sub>m인 화학식 1b로 기재된 칼륨계 활물질은 안정적인 결정구조를 가짐에 따라, 이를 양극 활물질로 함유하는 이차 전지의 수명 및 용량이 개선될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법을 나타내는 플로우차트이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법 중 나트륨 이온을 탈리시키는 단계를 나타내는 플로우차트이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법 중 칼륨계 전극을 제조하는 단계를 나타내는 플로우차트이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> 이온교환반응을 통한 칼륨계 전극 활물질의 합성 개념도이다.
- 도 5는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 나트륨계 전극 활물질 Na<sub>0.7</sub>(Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>을 포함하는 나트륨계 전극을 구비하는 전지의 초기 사이클 과정에서 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 데이터이다.
- 도 6a는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)에 대한 Rietveld refinement(XRD) 데이터이다.
- 도 6b는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)에 대한TEM (EDS mapping) 데이터이다.
- 도 6c는 나트륨계 전극 활물질(Na<sub>0.7</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)에 대한 XRD 데이터이다.
- 도 6d는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.86</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)의 XRD 데이터이다.
- 도 7은 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)을 전극으로 사용한 전지의 충, 방전 곡선 데이터이다. 충전은
- 도 8a는 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)을 전극으로 사용한 전지의 에너지 밀도이다.
- 도 8b는 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)을 전극으로 사용한 전지의 율속 특성 데이터이다.
- 도 9a는 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)의 Mn 이온에 대한 충방전간 XANES 데이터이다.
- 도 9b는 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질(K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>)의 Ni 이온에 대한 충방전간 XANES 데이터이다.
- 도 10a는 칼륨계 전극 제조에 2에 따른 코발트가 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.
- 도 10b는 칼륨계 전극 제조에 3에 따른 알루미늄이 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.
- 도 10c는 칼륨계 전극 제조에 4에 따른 구리가 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.
- 도 10d는 칼륨계 전극 제조에 5에 따른 철이 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.
- 도 10e는 칼륨계 전극 제조에 6에 따른 아연이 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.
- 도 10f는 칼륨계 전극 제조에 7에 따른 티타늄이 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.

도 10g는 칼륨계 전극 제조에 8에 따른 마그네슘이 도핑된 나트륨계 전극 활물질의 XRD 데이터이다.

도 11은 전극 제조에 2 내지 8에 따른 이중전이금속인 코발트, 알루미늄, 구리, 철, 아연, 티타늄, 마그네슘이 도핑된 칼륨계 전극 활물질의 XRD 결과를 하나의 그래프에 겹쳐 놓은 XRD 데이터이다.

도 12a는 전지 제조에 2에 따른 코발트가 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12b는 전지 제조에 3에 따른 알루미늄이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12c는 전지 제조에 4에 따른 구리가 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12d는 전지 제조에 5에 따른 철이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12e는 전지 제조에 6에 따른 아연이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12f는 전지 제조에 7에 따른 티타늄이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

도 12g는 전지 제조에 8에 따른 마그네슘이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0052] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0053] 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.
- [0055] <양극>
- [0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법을 나타내는 플로우차트이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법 중 나트륨 이온을 탈리시키는 단계를 나타내는 플로우차트이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법 중 칼륨계 전극을 제조하는 단계를 나타내는 플로우차트이다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼륨계 전극 제조방법은 나트륨계 전극 활물질을 포함하는 나트륨계 전극을 구비하는 단계(S1), 상기 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 탈리시키는 단계(S2) 및 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온을 삽입시킨 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조하는 단계(S3)를 포함한다.
- [0058] 상기 나트륨계 전극 활물질은 나트륨 이온을 포함하는 전이금속 물질로 상기 전이금속 물질은 전이금속 산화물, 전이금속 황산화물, 전이금속 규산화물, 전이금속 불산화물일 수 있다.
- [0059] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른  $Na^+/K^+$  이온교환반응을 통한 칼륨계 전극 활물질의 합성 개념도이다. 도 1 내지 4를 참조하면, 나트륨계 전극 활물질에서 나트륨 이온이 탈리되는 경우, 즉 나트륨계 전지가 충전되는 경우, 구조가 P' 2 상(공간군:Cmcm)에서 OP4 상(공간군:P-6m2)으로 바뀌고, 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨을 삽입하면 P' 2상(공간군:Cmcm)으로 바뀌는 것을 알 수 있다. 또한 충방전을 통해 칼륨 이온이 나트륨 이온보다 직경이 더 큰에도 칼륨 이온이 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 삽입됨을 알 수 있다.
- [0061] 상기 나트륨 이온을 탈리시키는 단계는 먼저, 양극으로 상기 나트륨계 전극을 구비하고, 나트륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 나트륨계 전지를 제조하고(S21), 상기 나트륨계 전지를 충전시켜, 상기 양극으로부터 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온을 탈리시킬 수 있다(S22).

- [0062] 상이 나트륨계 전지의 충방전 횟수는 3회 내지 20회일 수 있다. 구체적으로 5회 내지 15회, 더 구체적으로 7회 내지 13회일 수 있다. 상기 복수회의 충방전이 필요한 이유는 1회의 충전만으로 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온의 탈리가 완전히 일어나지 않기 때문으로 상기 복수회의 충방전 후 충전으로 나트륨계 전극 활물질에 포함된 거의 모든 나트륨 이온의 탈리는 이루어질 수 있다. 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온의 탈리가 완전히 일어나지 않으면 칼륨 이온과 나트륨 이온이 혼재하게 되고 각각의 이온들의 크기가 달라져 결정 구조가 반복되는 충방전으로 붕괴될 수 있어 전지의 수명을 감소시킬 수 있다. 상기 충방전 횟수가 3회 미만인 경우에는 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온의 탈리가 미흡할 수 있고, 상기 충방전 횟수가 20회 초과인 경우에는 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온의 탈리가 거의 이루어져 있어 더 이상의 탈리는 미미할 수 있다.
- [0063] 상기 칼륨계 전극을 제조하는 단계는 먼저, 양극으로 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극을 구비하고, 칼륨 이온의 이동에 의해 전류 및 전압을 발생시키는 칼륨계 전지를 제조하고(S31), 상기 칼륨계 전지를 방전시켜, 칼륨계 전극 활물질을 포함하는 칼륨계 전극을 제조(S32)할 수 있으며, 상기 칼륨계 전극 활물질은 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온을 삽입시킨 것일 수 있다.
- [0064] 상이 칼륨계 전지의 방전 횟수는 2회 내지 15회일 수 있다. 구체적으로 2회 내지 12회, 더 구체적으로 2회 내지 10회일 수 있다. 상기 복수회의 충방전이 필요한 이유는 1회의 방전만으로 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온의 삽입이 완전히 일어나지 않기 때문으로 상기 복수회의 충방전 후 방전으로 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온의 삽입이 충분히 이루어지도록 할 수 있다. 상기 충방전 횟수가 2회 미만인 경우에는 칼륨 이온의 삽입이 미흡할 수 있고, 상기 충방전 횟수가 15회 초과인 경우에는 칼륨 이온의 삽입이 거의 이루어져 있어 더 이상의 삽입은 미미할 수 있다.
- [0065] 상기와 같은 전지의 충방전을 통한 나트륨계 전극 활물질에서 나트륨 이온을 칼륨 이온으로 교환시키는 방법은 나트륨계 전극 활물질의 구조를 유지하면서 나트륨 이온을 탈리시키고 상기 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질에 칼륨 이온의 삽입할 수 있는 장점이 있다.
- [0066] 상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm일 수 있다. 상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm일 수 있다. 상기 구조는 안정적인 결정구조로 높은 작동 전압에서 구조의 붕괴를 막을 수 있다.
- [0067] 한편, 상기 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 나트륨계 전극 활물질은 칼륨계 전극 활물질의 구조가 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm이 되게 하는 원인이 될 수 있다. 즉 나트륨계 전극 활물질에 포함된 나트륨 이온의 위치에 크기가 더 큰 칼륨 이온이 위치하게 되어 격자간격이 커진 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 구조가 유지될 수 있기 때문이다. 상기 이온 교환을 통해 형성되는 칼륨계 전극 활물질은 구체적으로 상기 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 나트륨계 전극 활물질은 충전 과정에서 나트륨 이온이 탈리되면서 OP4구조(공간군:P-6m2)로 상변화가 나타날 수 있고, 나트륨 이온이 탈리된 OP4구조(공간군:P-6m2)의 나트륨계 전극 활물질에 나트륨 이온보다 크기가 더 큰 칼륨 이온을 삽입할 수 있으며, 칼륨 이온이 삽입되면 다시 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 구조로 상변화할 수 있다.
- [0068] 상기 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 칼륨계 전극 활물질은 칼륨 이차 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 상기 나트륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 하기 화학식 1a로 나타내어질 수 있고, 상기 칼륨계 전극 활물질은 사방정계 결정구조를 가지고, 공간군이 Cmcm인 하기 화학식 1b로 나타내어질 수 있다.
- [0070] [화학식 1a]
- [0071]  $Na_x[Mn_{1-y-z}M_y^1M_z^2]O_{2-a}A_a$
- [0072] 상기 화학식 1a에서, x는 0.5 내지 0.95일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75일 수 있다.  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로에 관계없이 전이금속(transition metal) 또는 전이후 금속(post-transition metal)으로서 예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있다.  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로 같거나 다를 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.

- [0073] [화학식 1b]
- [0074]  $K_x[Mn_{1-y-z}M_y^1M_z^2]O_{2-a}A_a$
- [0075] 상기 화학식 1b에서, x은 0.5 내지 0.95일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75 일 수 있다.  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로에 관계없이 전이금속(transition metal) 또는 전이후 금속(post-transition metal)으로서 예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있다.  $M^1$ 과  $M^2$ 는 서로 같거나 다를 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있고, z는 0 내지 0.25일 수 있고, A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0077] 일 예에서, 상기 화학식 1a로 나타내어지는 나트륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2a로 나타내어질 수 있고, 상기 화학식 1b로 나타내어지는 칼륨계 전극 활물질은 하기 화학식 2b로 나타내어질 수 있다.
- [0078] [화학식 2a]
- [0079]  $Na_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-a}A_a$
- [0080] 상기 화학식 2a에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75 일 수 있다. M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Mg 또는 Bi일 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, y는 0 내지 0.2, 구체적으로 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 또한, y는 0.02 내지 0.25, 또는 0.025 내지 0.1일 수 있다. A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0081] [화학식 2b]
- [0082]  $K_x[Mn_{1-y}M_y]O_{2-a}A_a$
- [0083] 상기 화학식 2b에서, x은 0.5 내지 0.8일 수 있다. 일 예로서, x는 0.6 내지 0.8, 구체적으로 0.65 내지 0.75 일 수 있다. M은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Pb, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, 또는 Bi일 수 있다. y는 0 내지 0.25일 수 있다. 일 예로서, y는 0 내지 0.2, 구체적으로 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 또한, y는 0.02 내지 0.25, 또는 0.025 내지 0.1일 수 있다. A는 N,O,F, 또는 S일 수 있고, a는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [0085] 상기 화학식들에서 M은 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg일 수 있고, 나아가 M은 Ni일 수 있다. M이 Ni인 경우 충방전 용량이 상기 금속 Co, Al, Ni, Cu, Fe, Zn, Ti 또는 Mg들 중에서 가장 높을 수 있고 Co가 두번째로 높을 수 있다.
- [0087] 상기 나트륨계 전극에는 상기 화학식 1a 또는 화학식 2a로 나타내어지는 양극활물질뿐만 아니라 도전재 및 결합제를 더 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0089] 양극재료를 상기 나트륨계 전극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 나트륨계 전극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전재일 수 있다. 양극재료를 상기 나트륨계 전극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0091] <음극>
- [0092] 음극활물질은 칼륨 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물,

금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0093] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0094] 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0096] <전해질>

[0097] 전해질은  $KClO_4$ ,  $KPF_6$ ,  $KAsF_6$ ,  $KSbF_6$ ,  $KBF_4$ ,  $KCF_3SO_3$ ,  $KN(SO_2CF_3)_2$ , 저급 지방족 카르복실산칼륨염,  $KAICl_4$  등일 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술폴란, 디메틸술폰옥시드, 1,3-프로판술폰 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0098] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편,  $K_2S-SiS_2$ ,  $K_2S-GeS_2$ ,  $KTi_2(PO_4)_3$ ,  $KFe_2(PO_4)_3$ ,  $K_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_2(PO_4)$ ,  $Fe_2(MoO_4)_3$  등의 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 칼륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0100] <세퍼레이터>

[0101] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재료로 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. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200  $\mu m$  정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40  $\mu m$ 일 수 있다.

[0103] <칼륨 이차 전지의 제조>

[0104] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 칼륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 칼륨 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0106] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.



[0108] [실형예들; Examples]

[0109] 칼륨계 전극 제조예들

[0110] 칼륨계 전극 제조예 1:  $K_{0.7}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$  및  $K_{0.86}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$  제조

[0111] 0.08몰의 질산나트륨(Sodium nitrate), 0.08몰의 질산망간 4수화물(Manganese(II) nitrate tetrahydrate), 0.08몰의 질산니켈 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate), 구연산(Citric acid), 및 수크로오스(Sucrose)을 증류수에 용해시키고 충분히 섞일 수 있도록 마그네틱 바를 이용하여 12시간 이상 교반하여 주었다. 상기 구연산은 상기 질산염들 무게 대비 0.2배, 상기 수크로오스는 상기 질산염들 무게 대비 0.05배의 비율로 사용하였다. 교반된 용액을 초음파 스프레이의 노즐을 통해 일정한 속도로 400°C로 유지된 석영 튜브 안으로 분사시켜, 고체 분말을 얻었다. 이 고체 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣고, 21vol.%의 O<sub>2</sub>와 79vol.%의 N<sub>2</sub>를 함유한 건조 공기 분위기에서, 상기 알루미늄 도가니를 40°C로 20분 유지한 후, 1200°C까지 5°C/min의 속도로 4시간 승온한 후, 1200°C로 12시간동안 유지시킨 후, 30°C까지 2°C/min의 속도로 서서히 냉각하여 Na<sub>0.7</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> 분말을 제조하였다.

[0112] 이후 Na<sub>0.7</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> 분말과 도전체(Super-P:KS-6=1:1) 및 결합체(Poly vinylidene fluoride, pvdf)를 8:1:1의 비율로 혼합한 재료를 도전체에 코팅하여 전극을 제조하고, 전해질 NaPF<sub>6</sub>(0.5M), 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액, Glass fiber를 주재료로 하는 분리막, 나트륨 금속을 음극으로 하는 나트륨계 전지를 제조하여 10번의 충전 및 방전을 통해 나트륨 이온을 탈리시킨 후, 전해질 KPF<sub>6</sub>(0.5M), 유기용매 에틸렌 카보네이트(EC, 50vol.%) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 50vol.%)를 함유하는 비수전해액, Glass fiber를 주재료로 하는 분리막, 칼륨 금속을 음극으로 하는 칼륨계 전지를 제조하여 5번의 충전 및 방전을 통해 칼륨 이온을 삽입시켜, 삽입된 칼륨 이온의 용량에 따라 K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> 내지 K<sub>0.86</sub>[Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>의 전극을 제조하였다.

[0114] 칼륨계 전극 제조예 2 내지 8:  $Na_{0.7}[Mn_{0.95}M_{0.05}]O_2$  제조

[0115] 칼륨계 전극 제조예 1에서 질산니켈 6수화물(Nickel(II) nitrate hexahydrate) 대신 하기 표 1에 기재한 금속(M)의 염을 구연산 및 수크로오스와 더불어 증류수에 용해한 것을 제외하고는 활물질 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 K<sub>0.69</sub>[Mn<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub>를 제조하였다.

**표 1**

[0116]

칼륨계 전극 제조예	금속(M)의 염
2	질산코발트 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate)
3	질산알루미늄 9수화물(Aluminum nitrate nonahydrate)
4	질산구리 3수화물(Copper(II) nitrate trihydrate)
5	질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate)
6	질산아연 수화물(Zinc nitrate hydrate)
7	질산티타늄 4수화물(Titanium(IV) nitrate tetrahydrate)
8	질산마그네슘 6수화물(Manganese(II) Nitrate Hexahydrate)

[0117] 상기 표 1을 참조하면, 상기 금속(M)의 염으로서, 칼륨계 전극 제조예 2에서는 질산코발트 6수화물(Cobalt(II) nitrate hexahydrate), 칼륨계 전극 제조예 3에서는 질산알루미늄 9수화물(Aluminum nitrate nonahydrate), 칼륨계 전극 제조예 4에서는 질산구리 3수화물(Copper(II) nitrate trihydrate), 칼륨계 전극 제조예 5에서는 질산철 9수화물(Iron(III) nitrate nonahydrate), 칼륨계 전극 제조예 6에서는 질산아연 수화물(Zinc nitrate hydrate), 칼륨계 전극 제조예 7에서는 질산티타늄 4수화물(Titanium(IV) nitrate tetrahydrate), 칼륨계 전극 제조예 8에서는 질산마그네슘 6수화물(Manganese(II) Nitrate Hexahydrate)을 사용하였다.

[0119] 전지 제조예 1 내지 8: 칼륨계 전극 제조예 1 내지 8로 제조한 전극을 포함하는 전지 제조

[0120] 칼륨계 전극 제조예 1 내지 8에서 제조된 전극으로 양극을 형성하였고, 음극으로 금속 칼륨을 사용하였고, 유리 필터를 분리막으로 사용하고, 전해질 KPF<sub>6</sub>와 유기용매 프로필렌 카보네이트(PC, 98vol.%)와 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, 2vol.%)를 함유하는 비수전해액을 사용하여 전지를 제조하였다.

[0122] 도 5는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 나트륨계 전극 활물질  $\text{Na}_{0.7}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ 을 포함하는 나트륨계 전극을 구비하는 전지의 초기 사이클 과정에서 양극 활물질들의 인시츄 싱크로트론 XRD 데이터이다. 이 때, 전압범위 1.5 - 4.3V, 정전류 20mAh으로 충전과 방전을 실시하였다.

[0123] 도 5를 참고하면, 양극 활물질로  $\text{Na}_{0.7}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ 를 사용한 전지에서 양극 활물질들은 공통적으로 충전 과정에서 OP4구조(공간군:P-6m2)로 상변화를 나타내었고, 반대로 방전 과정에는 다시 사방정계 구조로 가역적 상변화를 나타내었다. 한편,  $\text{Na}_{0.7}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ 의 경우, 15.6도와 16도 사이의 2θ 영역에서 초격자 구조(Superstructure 또는 Superlattice)가 관찰되었다.

[0125] 도 6a는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 대한TEM (EDS mapping) 데이터이다. 도 6b는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 대한 Rietveld refinement(XRD) 데이터이다. 도 6c는 나트륨계 전극 활물질( $\text{Na}_{0.7}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 대한 XRD 데이터이다. 도 6a를 참조하면, TEM 이미지에서 판상 형태를 보이며 평균 크기 1μm 이하의 입자를 확인할 수 있다. 또한 도 6b 및 도 6c를 참조하면, 나트륨계 전극 활물질( $\text{Na}_{0.7}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 대한 2θ 값보다 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 대한 2θ 값이 감소한 것을 알 수 있다. 이는 칼륨 이온이 OP4 구조(공간군:P-6m2)의 나트륨 이온이 탈리된 나트륨계 전극 활물질( $\text{Na}_{0.7}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )에 삽입되면서 활물질을 구성하는 입자들 간의 격자간격이 커진 것으로 판단할 수 있다.

[0126] 도 6d는 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.86}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )의 XRD 데이터이다. 도 6d를 참조하면, Cmc<sub>2</sub>m인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0127] [표 2]

Crystal system		Orthorhombic			
Space group		C m c m			
Atom	x	y	z	g	B/Å <sup>2</sup>
K1	0	-0.0700	0.25	0.31	0.8
K2	0	0.3189	0.25	0.38	0.6
Mn	0	0	0	0.95	1.0
Ni	0	0	0	0.05	1.0
O	0	0.6538	0.0316	1.0	1.0
<i>a</i> -axis / Å				3.3754(1)	
<i>b</i> -axis / Å				6.0255(1)	
<i>c</i> -axis / Å				12.6217(2)	
<i>R</i> <sub>wp</sub> / %				9.08 %	

[0128]

[0129] 상기 표 2은 칼륨계 전극 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )의 Rietveld refinement 결과이다. Rietveld refinement(XRD) 데이터에 대한 표 2를 참고하면, *R*<sub>wp</sub>가 9.08%로 계산 결과와 흡사함을 알 수 있고, 이로부터 상기 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )이 Cmc<sub>2</sub>m인 공간군을 갖는 사방정 구조임을 알 수 있다.

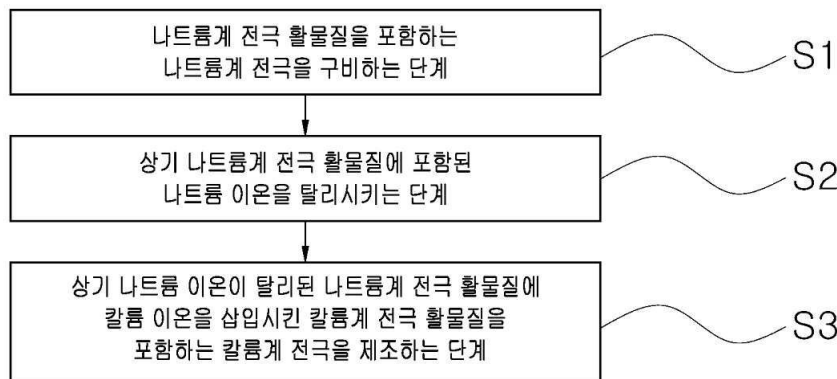
[0130] 도 7은 전지 제조에 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $\text{K}_{0.69}[\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_2$ )을 전극으로 사용한 전지의 충, 방전 곡선 데이터이다. 충전은 4.3V까지 26 mA/g으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 1.5V까지 행하였다. 충방전은 각각 5 사이클 및 55 사이클 진행하였다.

[0131] 도 7을 참조하면, 5 사이클 진행 후 충방전 용량이 180 mAh/g이며, 55 사이클 진행 후에도 충방전 용량이 5 사이클 진행 후와 비교해 크게 차이나지 않음을 알 수 있다.

- [0132] 도 8a는 전지 제조예 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $K_{0.69}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$ )을 전극으로 사용한 전지의 에너지 밀도이다. 도 8a를 참조하면, 에너지 밀도가 단위질량당 전류가 0 mA/g에서 1300 mA/g까지 증가함에 따라 약 500Wh  $kg^{-1}$ 에서 약 200Wh  $kg^{-1}$ 까지 감소하는 우수한 에너지 밀도 성능을 나타냄을 알 수 있다.
- [0133] 도 8b는 전지 제조예 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $K_{0.69}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$ )을 전극으로 사용한 전지의 율속 특성 데이터이다. 도 8b를 참조하면, 26, 52, 130, 260, 520, 780, 1300 mA/g 각각에 대한 전압을 측정하여 얻은 율속 특성을 나타낸 그래프로, 26 mA/g에서 충방전 용량이 약 180 mAh/g 이고, 1300 mA/g에서 충방전 용량이 약 90 mAh/g임을 알 수 있다. 즉 26 mA/g보다 50배 빠른 충전 속도에서 충방전 용량이 50% 유지됨을 알 수 있다.
- [0135] 도 9a는 전지 제조예 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $K_{0.69}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$ )의 Mn 이온에 대한 충방전간 XANES 데이터이다. 도 9b는 전지 제조예 1에 따른 칼륨계 전극 활물질( $K_{0.69}[Mn_{0.95}Ni_{0.05}]O_2$ )의 Ni 이온에 대한 충방전간 XANES 데이터이다. 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 충·방전간 산화수 변화를 통해  $Mn^{3+/4+}$  및  $Ni^{2+/3+}$ 의 산화환원쌍이 형성됨을 알 수 있다.
- [0136] 도 10a 내지 도 10g는 칼륨계 전극 제조예 2 내지 8에 따른 코발트, 알루미늄, 구리, 철, 아연, 티타늄 및 마그네슘이 도핑된 나트륨계 전극 활물질( $Na_{0.7}[Mn_{0.95}M_{0.05}]O_2$ , M은 Co, Al, Cu, Fe, Zn, Ti, Mg)의 XRD 데이터이다. 도 10a 내지 도 10g를 참조하면, Cmcn인 공간군을 갖는 사방정 구조의 특징적인 피크들이 나타나는 것으로 미루어 보아 Cmcn인 공간군을 갖는 사방정 구조의  $Na_{0.7}[Mn_{0.95}M_{0.05}]O_2$ (M은 Co, Al, Cu, Fe, Zn, Ti, Mg)들이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0137] 도 11은 칼륨계 전극 제조예 2 내지 8에 따른 이중전이금속인 코발트, 알루미늄, 구리, 철, 아연, 티타늄, 마그네슘이 도핑된 칼륨계 전극 활물질의 XRD 결과를 하나의 그래프에 겹쳐 놓은 XRD 데이터이다. 도 11을 참조하면, 상기 이중전이금속이 도핑된 칼륨계 전극 활물질들이 모두 Cmcn인 공간군을 갖는 사방정 구조의 XRD 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0138] 도 12a 내지 도 12g는 전지 제조예 2 내지 8에 따른 코발트, 알루미늄, 구리, 철, 아연, 티타늄 및 마그네슘이 도핑된 칼륨계 전극 활물질을 전극으로 사용한 전지의 충방전 곡선 데이터이다. 도 12a 내지 도 12g를 참조하면, 상기 이중전이금속이 도핑된 칼륨계 전극 활물질들 중 코발트가 도핑된 칼륨계 전극 활물질의 충방전 용량이 약 150 mAh/g으로 가장 우수함을 알 수 있다.
- [0140] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

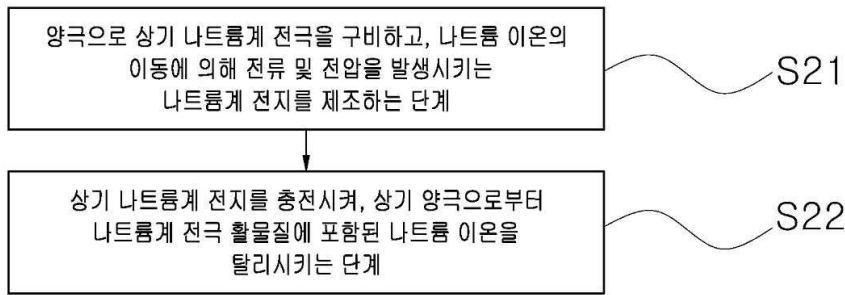
**도면**

**도면1**

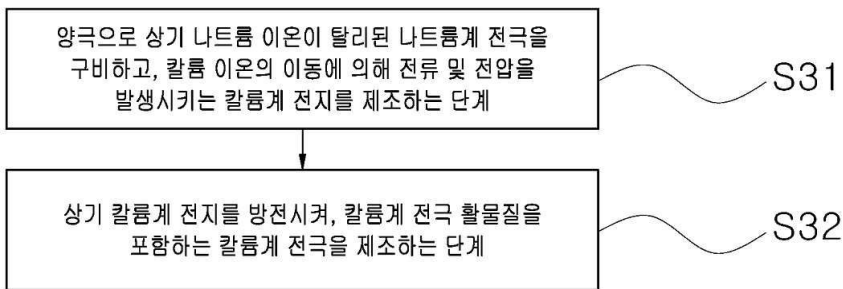




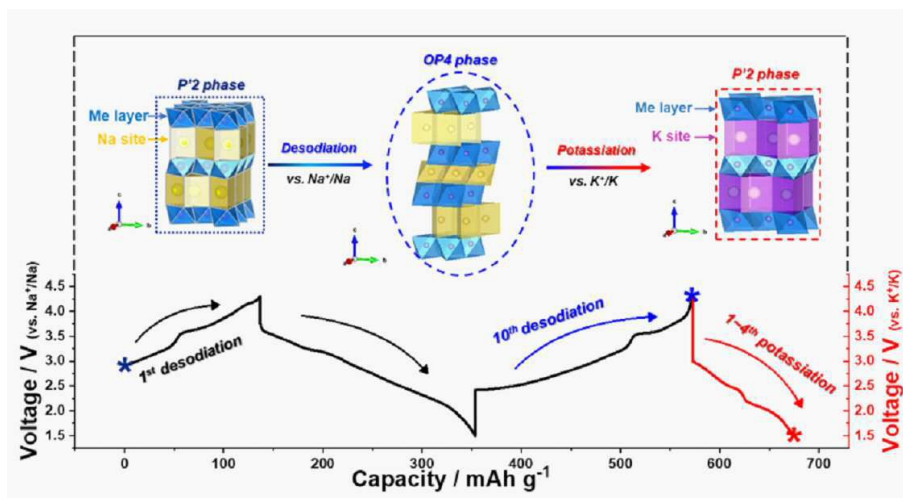
도면2



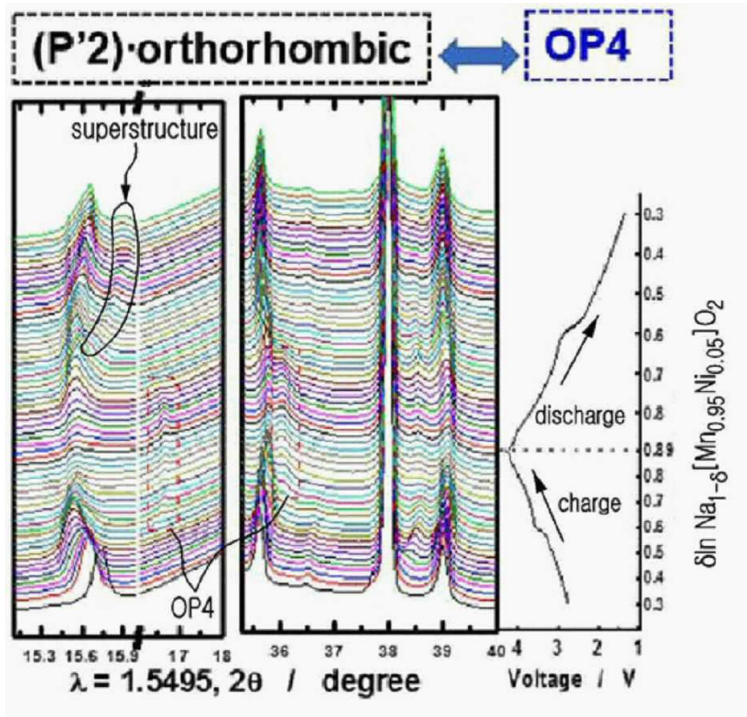
도면3



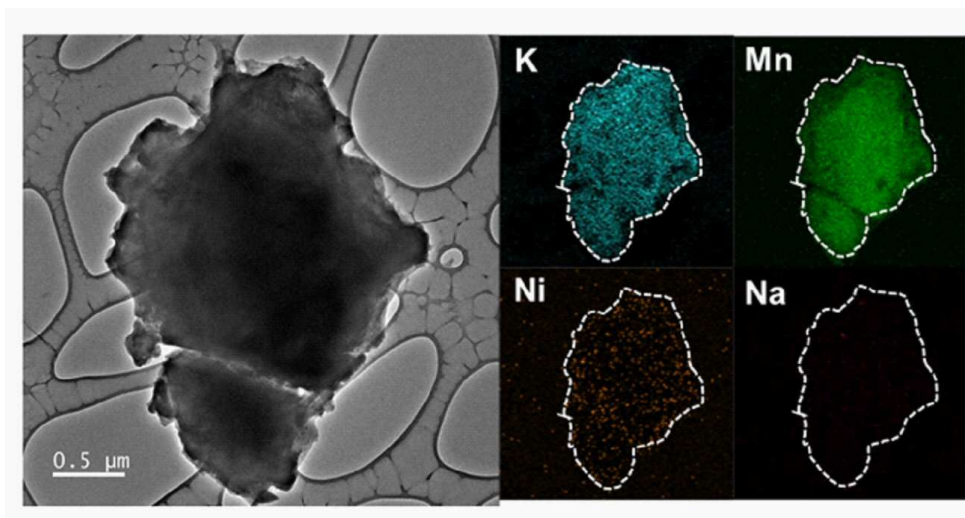
도면4



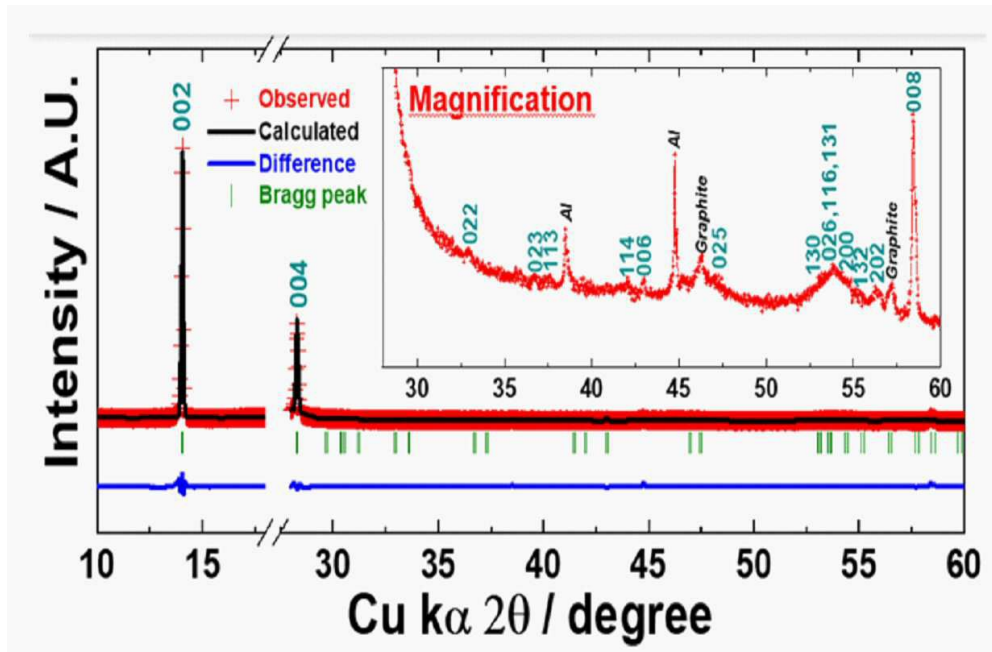
도면5



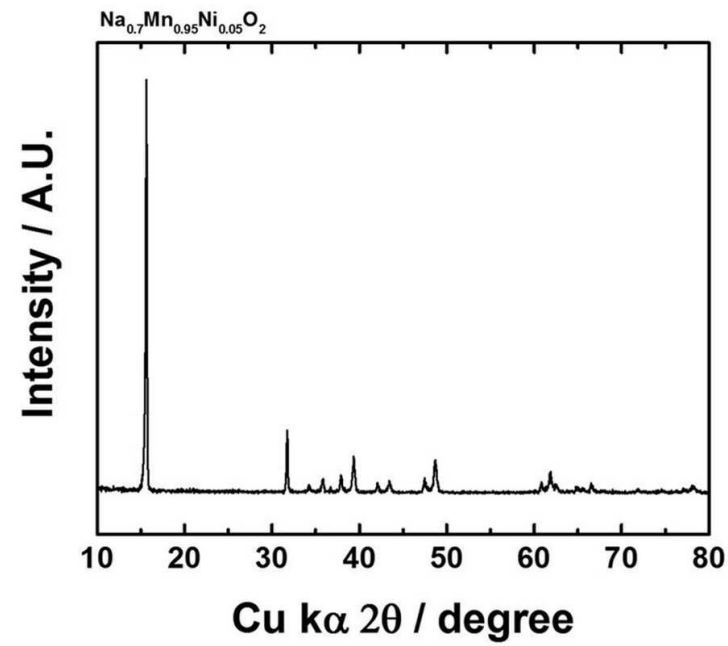
도면6a



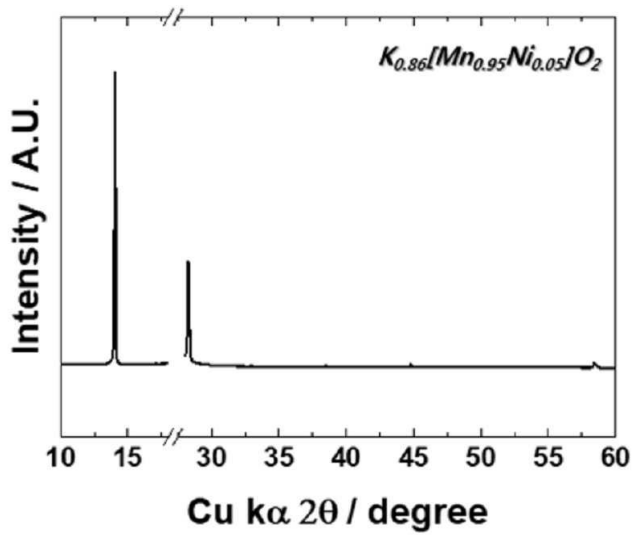
도면6b



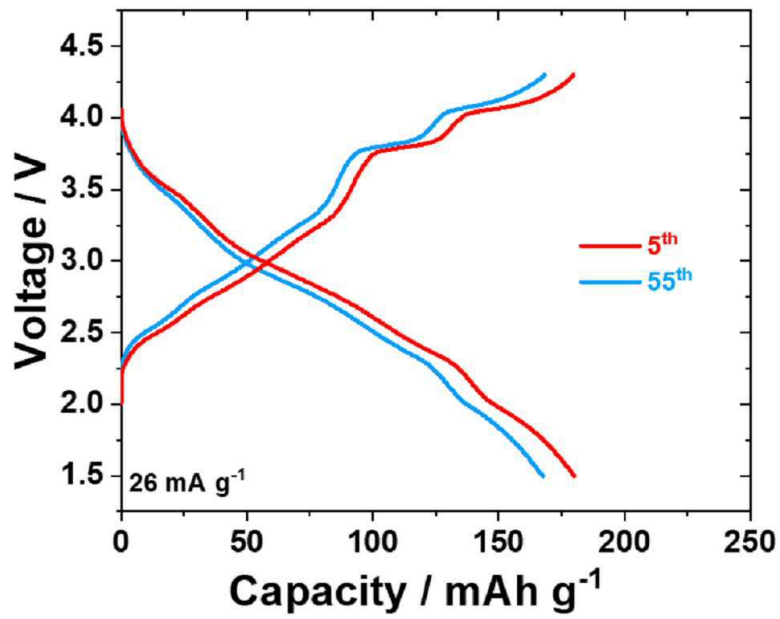
도면6c



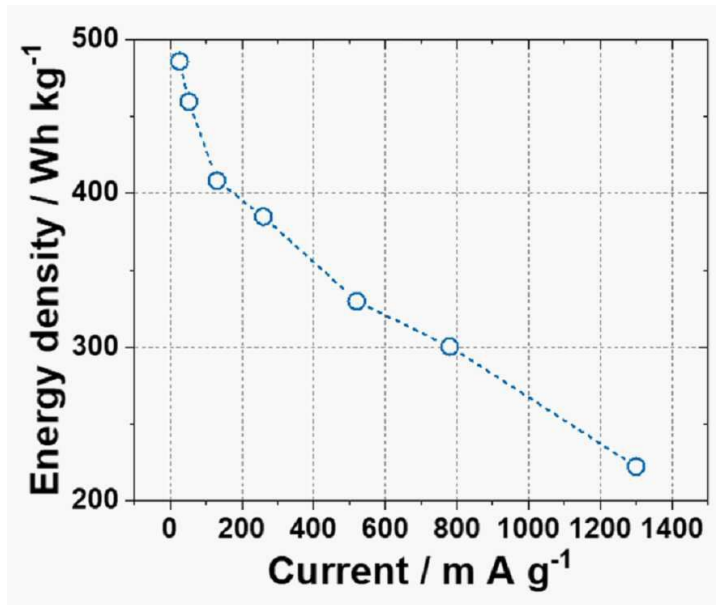
도면6d



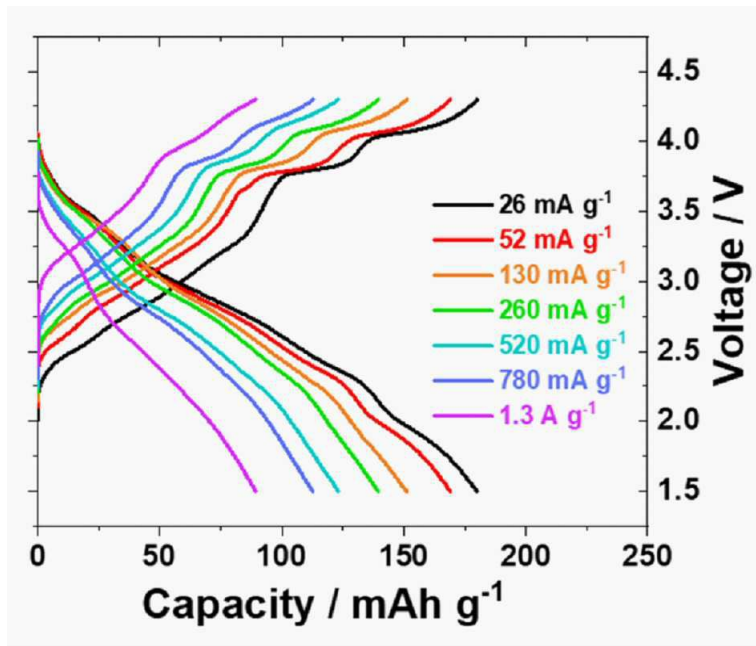
도면7



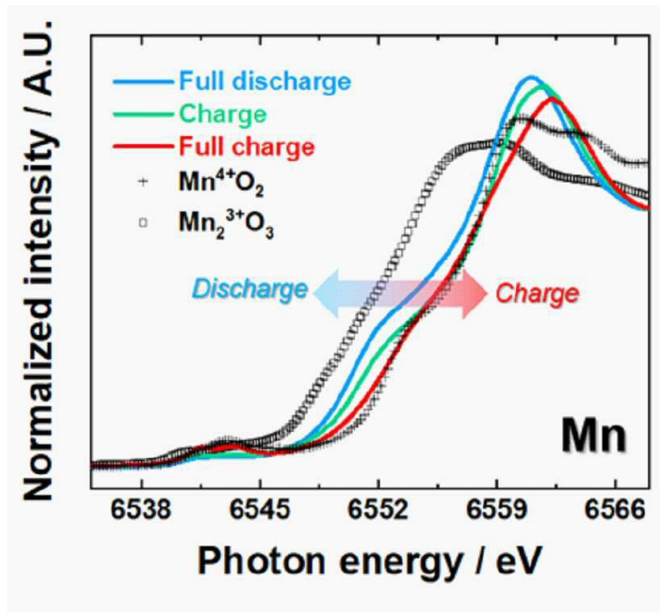
도면8a



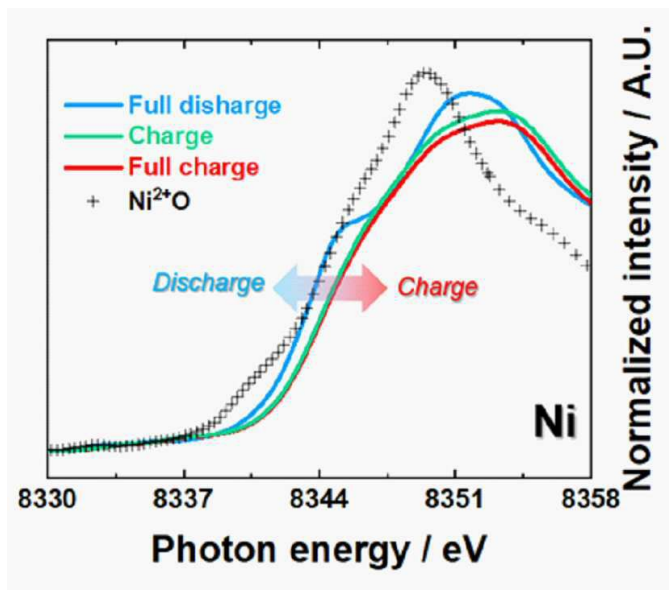
도면8b



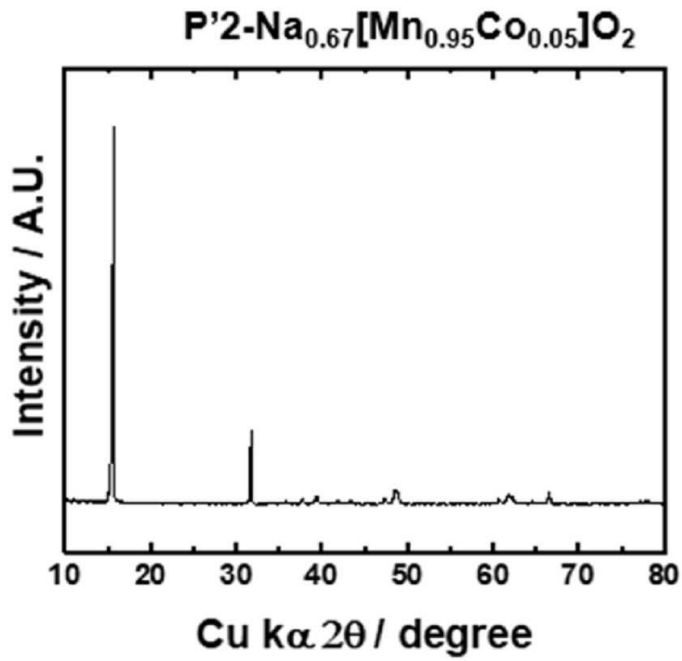
도면9a



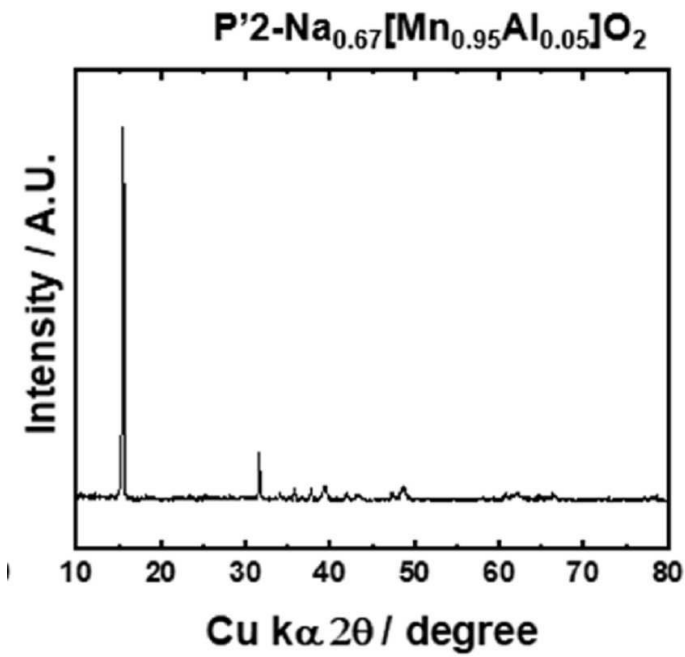
도면9b



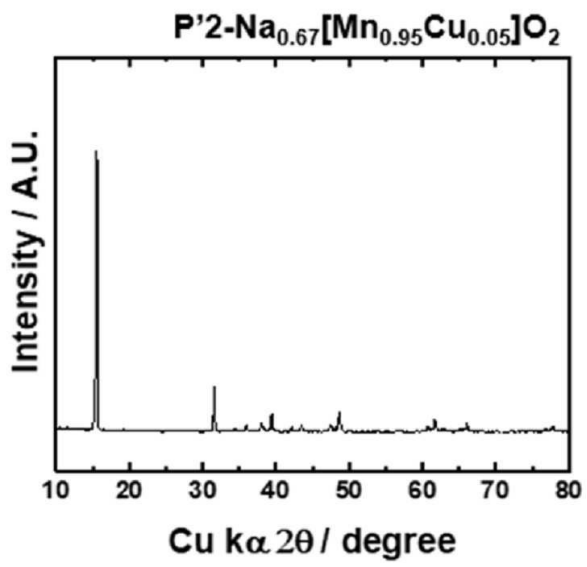
도면10a



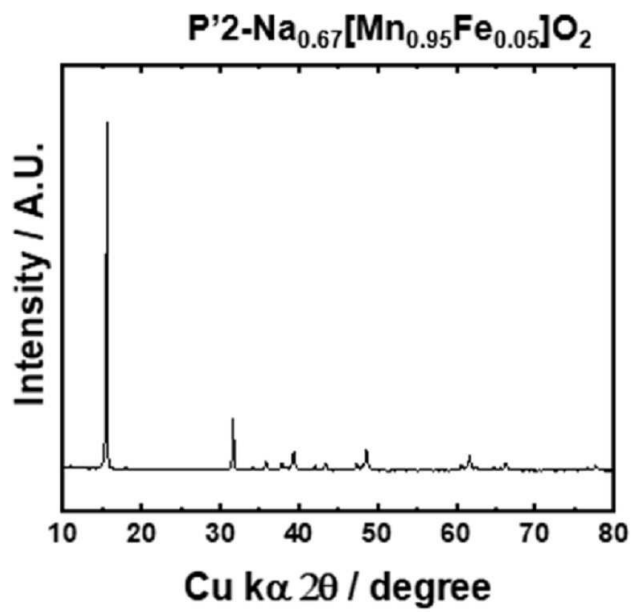
도면10b



도면10c

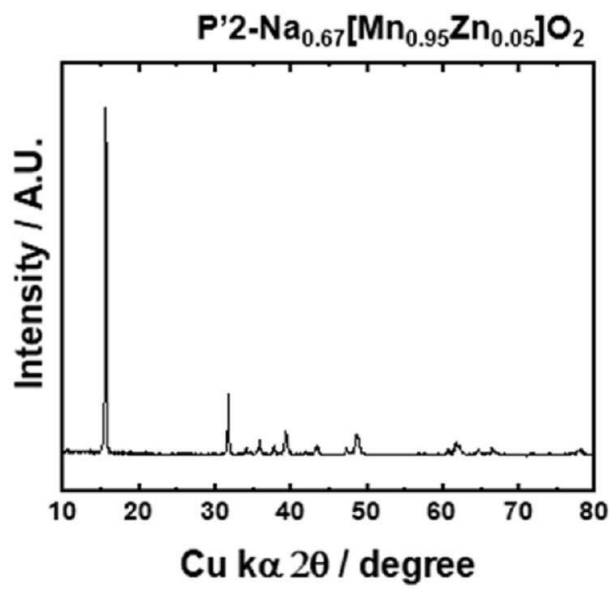


도면10d

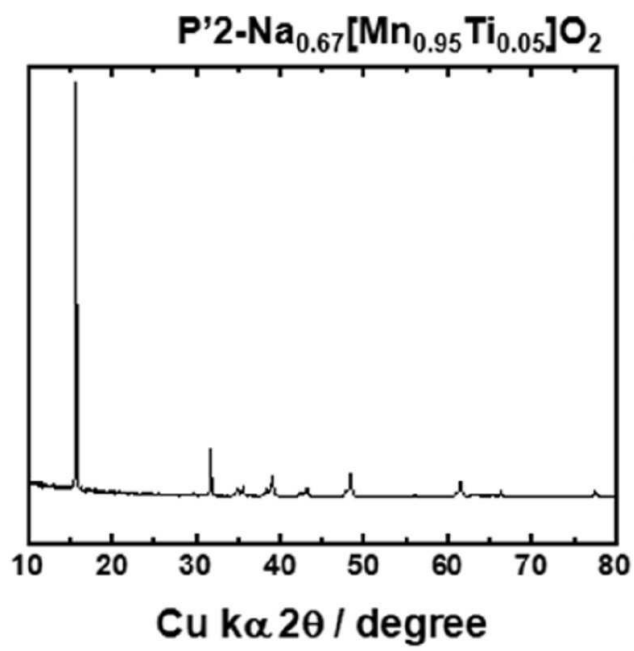




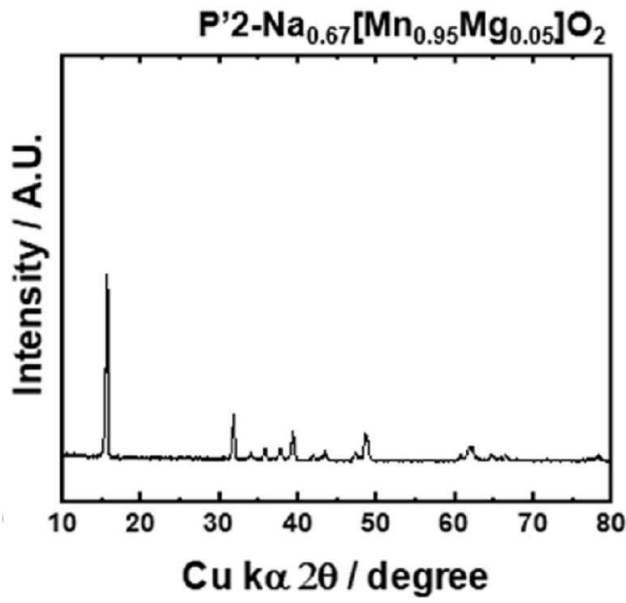
도면10e



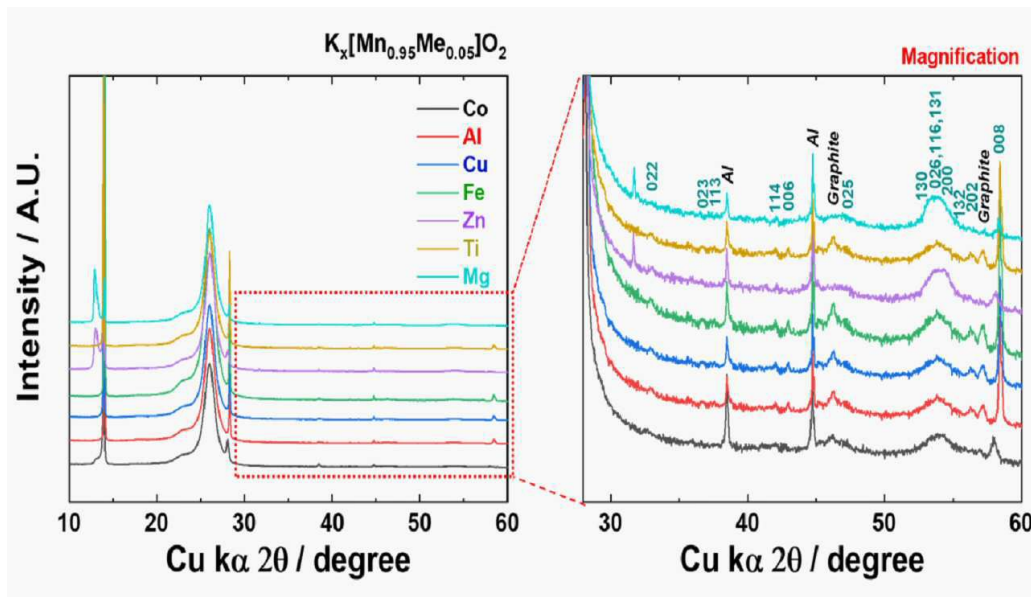
도면10f



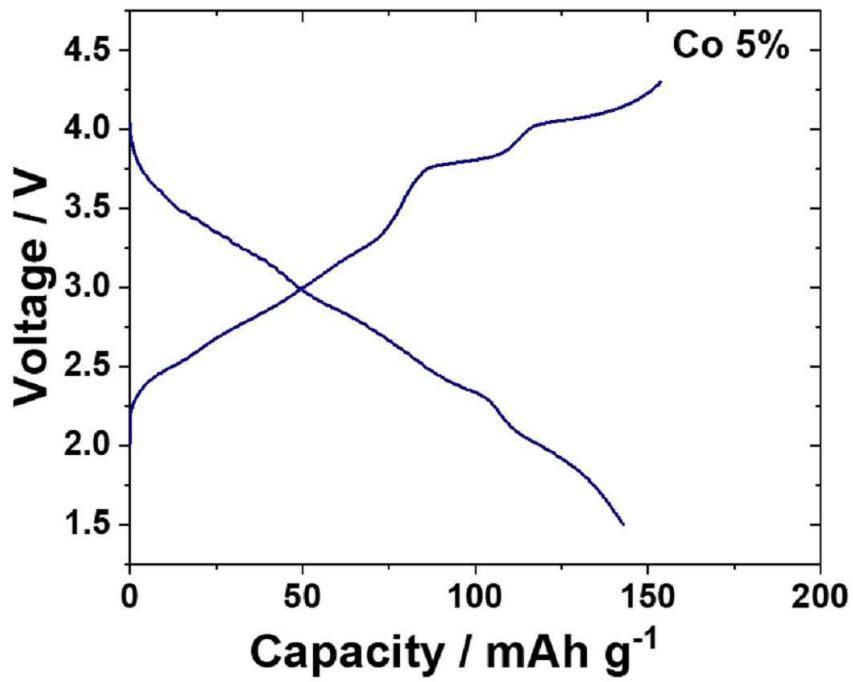
도면10g



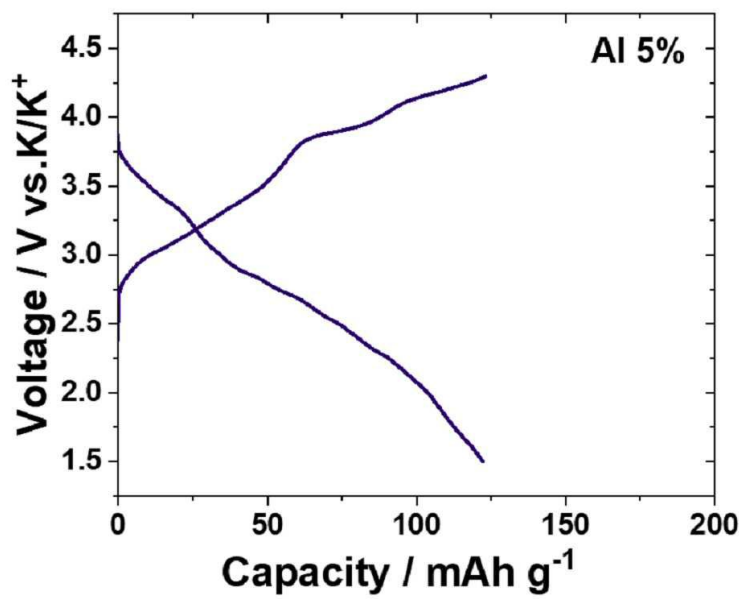
도면11



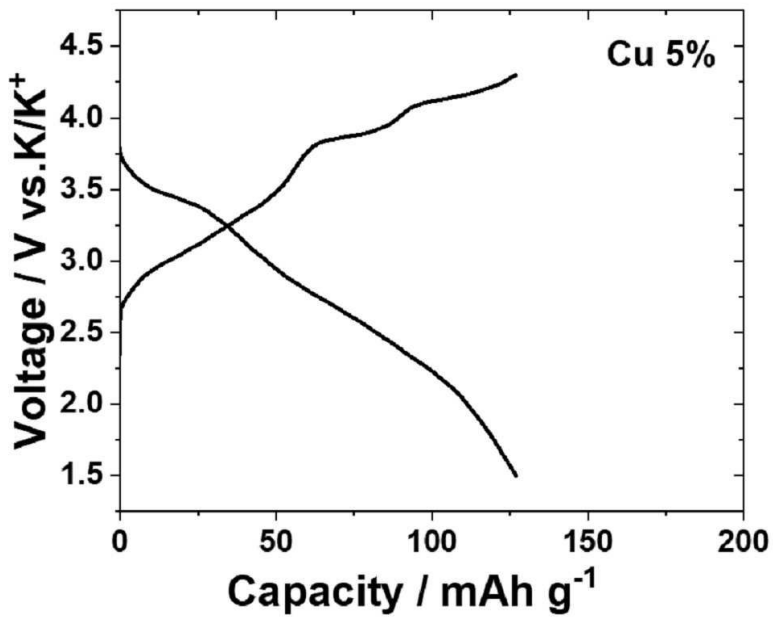
도면12a



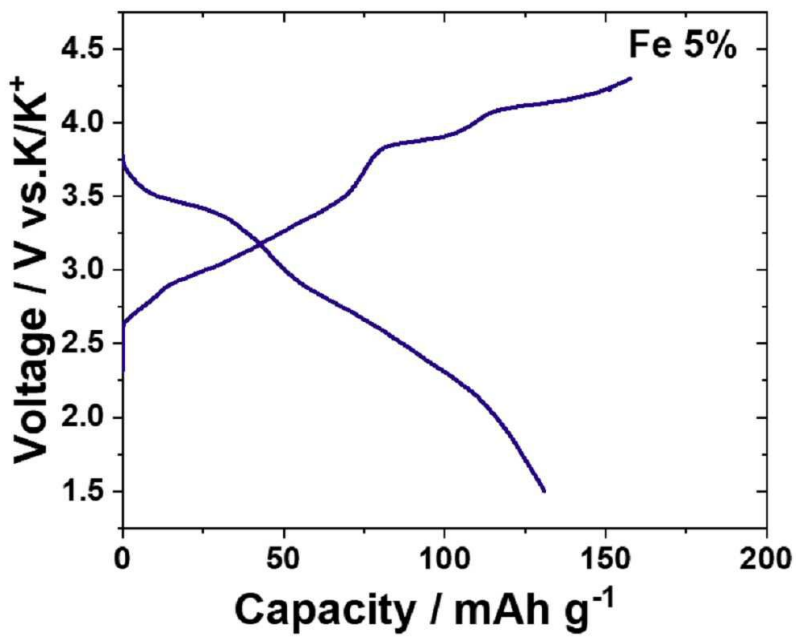
도면12b



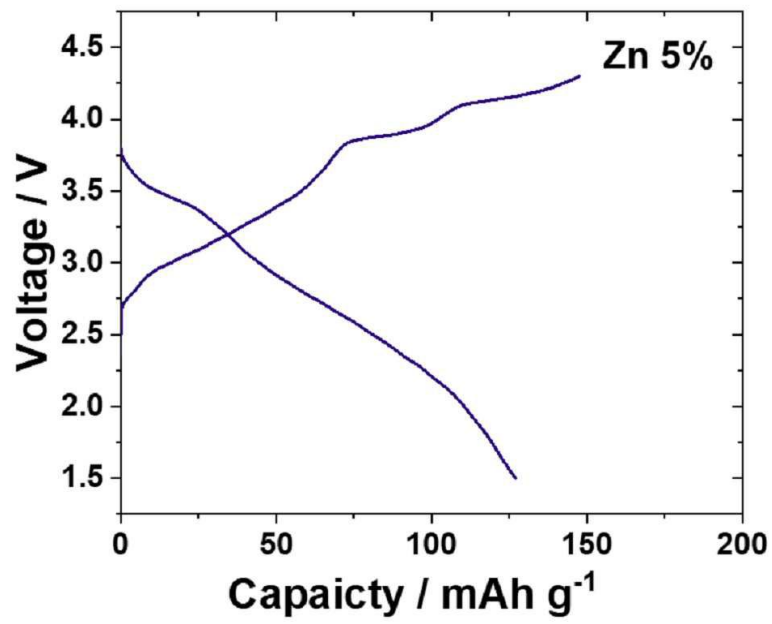
도면12c



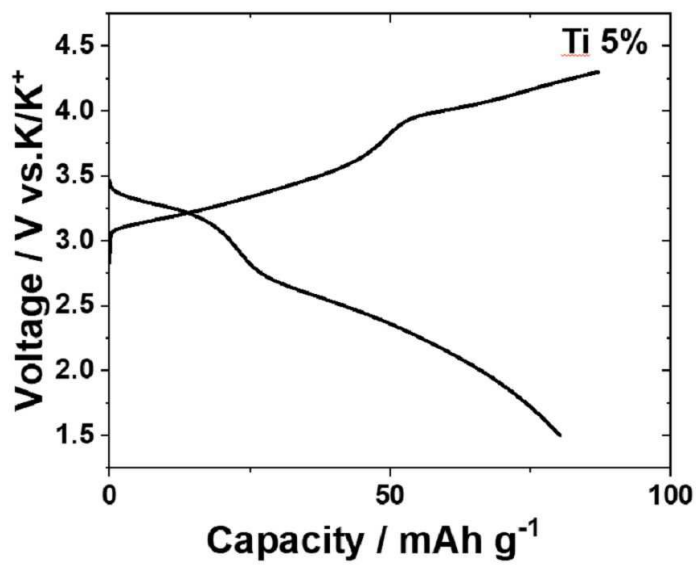
도면12d



도면12e



도면12f



도면12g

