



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0103430
(43) 공개일자 2018년09월19일

(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 10-2017-0030364
(22) 출원일자 2017년03월10일
심사청구일자 2017년03월10일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
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

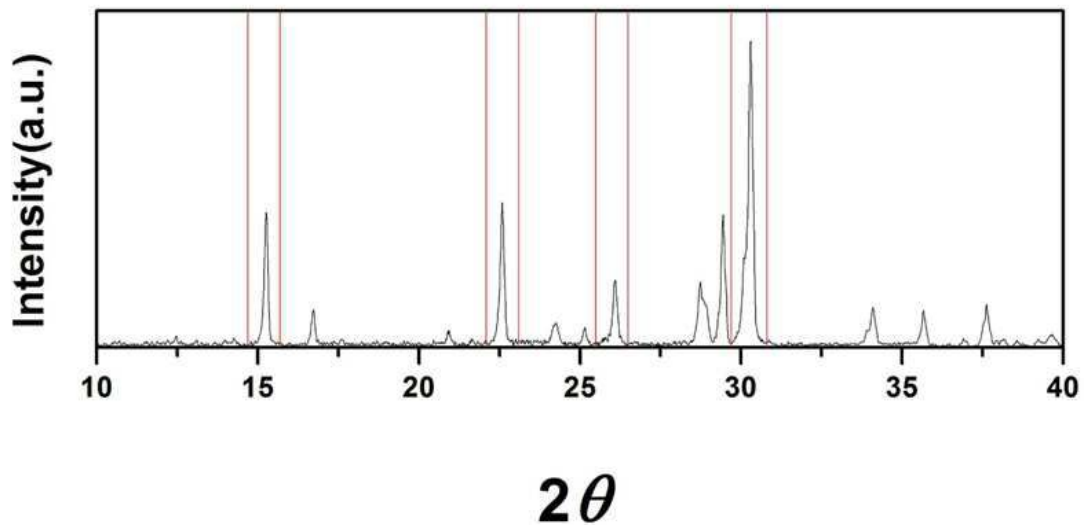
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **칼륨 이차 전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 칼륨 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 본 발명에 따른 양극 활물질은, K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로, 상기 물질의 분말 X선 회절 패턴에 있어서, 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 60/12 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D1A1069705

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 무기소재 창제 연구

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교

연구기간 2016.04.04 ~ 2017.04.03

명세서

청구범위

청구항 1

K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로,

상기 물질의 분말 X선 회절 패턴에 있어서, 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하는,

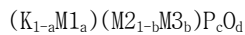
칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정성 물질은 [화학식 1]의 조성을 갖는, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상, M2 및 M3는 전이금속 원소 중 1종 이상, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전이금속은, V, Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 결정성 물질은, Li, Na, Rb, Al, La, Gd 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 결정성 물질은,

KVP_2O_7 , $KTiP_2O_7$, $KCrP_2O_7$, $KFeP_2O_7$, $KMoP_2O_7$ 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

칼륨 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

양극, 음극 및 전해질을 포함하고,

상기 양극은,

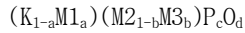
K, 전이금속, P 및 O를 포함하고, 분말 X선 회절 패턴에 있어서, 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하는, 양극 활물질을

포함하는,
칼륨 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 양극 활물질은 하기 [화학식 1]의 구성을 갖는, 칼륨 이차 전지.

[화학식 1]



(M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 중 1종 이상, M2 및 M3는 전이금속 원소 중 1종 이상, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$)

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,
상기 전이금속은, V, Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
칼륨 이차 전지.

청구항 9

제6항에 있어서,
상기 양극 활물질은, Li, Na, Rb, Al, La, Gd 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
칼륨 이차 전지.

청구항 10

제6항에 있어서,
상기 양극 활물질은,
 KVP_2O_7 , $KTiP_2O_7$, $KCrP_2O_7$, $KFeP_2O_7$ 및 $KMoP_2O_7$ 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
칼륨 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 칼륨 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 현재까지 이차 전지로 가장 각광을 받고 있는 것은 리튬 이차 전지인데, 리튬 이차 전지는 높은 밀도로 장기간에 걸쳐 전기 에너지의 충방전이 가능하여, 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 Storagy System)용으로도 널리 사용되고 있다.

[0004] 그런데 리튬 이차 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.

- [0005] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 리튬을 주 원료로 사용하지 않는 비리튬 전지에 대한 관심이 높아지고 있으며, 비리튬 전지는, 리튬을 제외한 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3A족 금속, 전이 금속 등을 사용한다.
- [0006] 알칼리 금속이온인 Na^+ , K^+ 에 기반한 이차 전지는 부존량이 많아 가격이 리튬이온 전지에 비해 현저하게 저렴하여, 특히 ESS용 전지에 적합하게 사용될 수 있다.
- [0007] 이중, 나트륨이온 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.
- [0008] 칼륨은 리튬과 전위가 비슷하고, 칼륨 이온의 이동도가 우수하여 이차 전지로의 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 알려져 있으나, 리튬 이차 전지 또는 나트륨 이차 전지에 비하면, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은 거의 연구가 이루어지지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국등록특허공보 제9385370호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 칼륨 이차 전지용 양극 활물질로 사용될 수 있는 물질과 이 물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 구현예에서는, K, 전이금속, P 및 O를 포함하는 결정질 물질로, 상기 물질의 분말 X선 회절 패턴에 있어서, 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하는, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 물질은 [화학식 1]의 조성을 가질 수 있다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] 본 발명은 화학식 $(\text{K}_{1-a}\text{M1}_a)(\text{M2}_{1-b}\text{M3}_b)\text{P}_c\text{O}_d$ 로(M1는 Li, Na, Rb, Mg 및 Ca 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함하고, M2와 M3는 V, Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함함)로 나타내는 양극 활물질로써, 분말 X선 회절 패턴에 있어서, 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 a, b, c 및 d는 $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 인 양극 활물질을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 칼륨이온의 가역적인 삽입/탈리가 용이하고 구조적 안정성이 우수하여, 충,방전 사이클 특성이 우수하여, 특히 ESS용으로 적합하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은, 비수계 전해질을 사용할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 칼륨 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 칼륨 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은, 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 양극 활물질의 선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 부분을 표시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 실시예 1~18에 따라 합성된 양극 활물질의 선 회절 패턴을 표시한 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예 19~36에 따라 합성된 양극 활물질의 선 회절 패턴을 표시한 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예 37에 따라 합성된 양극 활물질의 선 회절 패턴을 표시한 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예 1~6에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 6는, 본 발명의 실시예 7~12에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예 12~18에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 19~24에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예 25~30에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 10은, 본 발명의 실시예 31~36에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 11은, 본 발명의 실시예 37에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 첫 번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 12는, 본 발명의 실시예 1~6에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 13은, 본 발명의 실시예 7~12에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 14는, 본 발명의 실시예 12~18에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 15는, 본 발명의 실시예 19~24에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 16은, 본 발명의 실시예 25~30에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 17은, 본 발명의 실시예 31~36에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.
- 도 18은, 본 발명의 실시예 37에 따라 합성된 양극 활물질에 대한 10번째 충방전 결과를 표시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 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.
- [0020] 본 발명에 따른 칼륨 이차 전지용 양극 활물질은, K, 전이금속, P 및 O를 포함하며, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 높은 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하는 물질일 수 있다.
- [0021] 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, 비수전 해질을 사용한 전지를 구성할 수 있다.
- [0022] 또한, 칼륨 이차 전지용 양극 활물질에는, 바람직하게 Li, Na, Rb, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 양극 활물질은 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0024] [화학식 1]
- [0025] $(K_{1-a}M1_a)(M2_{1-b}M3_b)P_2O_4$
- [0026] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 및

알칼리토류 금속 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 M2와 M3는 전이금속 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0027] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0028] [화학식 2]

[0029] $(K_{1-a}M1_a)(M2_{1-b}M3_b)P_cO_d$

[0030] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 및 알칼리토류 금속 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 M2와 M3는 V, Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0031] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 하기 [화학식 3]으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0032] [화학식 3]

[0033] $(K_{1-a}M1_a)(V_{1-b}M3_b)P_cO_d$

[0034] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.7$, $1.8 \leq c \leq 2.2$, $6.8 \leq d \leq 7.2$ 이고, 상기 M1은 K를 제외한 알칼리 금속원소 및 알칼리토류 금속원소 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 상기 M3는 Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, La, Gd, Lu 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0035] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 구체적으로 KVP_2O_7 , $KTiP_2O_7$, $KCrP_2O_7$, $KFeP_2O_7$ 또는 $KMoP_2O_7$ 일 수 있다.

[0036] 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 전지일 수 있다.

[0037] 상기 양극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.

[0038] 상기 집전체는 금속 집전체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 알루미늄 박(foil)이 사용될 수 있다.

[0039] 상기 양극 활물질층은, 상기한 조성을 갖는 양극 활물질 분말과, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 형태의 조성물로 준비되고 성형되어 상기 금속 집전체 상에 라미네이션(lamination)되거나, 상기 금속 집전체에 코팅되는 형태로 양극이 제조될 수 있다.

[0040] 그러나 상기 열거된 방법에 한정되는 것은 아니고 상기 방법 이외의 형태일 수도 있다.

[0041] 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, 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.

[0042] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크로니트릴, 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.

[0043] 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 칼럼 이차 전지에 요구되는 특성에 맞추어 그 함량이 조절될 수 있으며, 필요에 따라서는 하나 이상을 사용하지 않을 수도 있다.

[0044] 상기 음극은, 집전체와 이 집전체 상에 형성되는 음극 활물질층을 포함하여 이루어질 수 있다.

[0045] 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.

[0046] 상기 음극 활물질로는 칼륨 이차 전지에 사용되어, 칼륨 이온의 가역적 삽입/탈리가 가능한 물질이라면 특별하

게 제한되지 않으며, 예를 들어, 칼륨 금속, 칼륨 합금, 탄소계 물질 등이 있다.

- [0047] 상기 칼륨 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.
- [0048] 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.
- [0049] 상기 분리막은, 전해질에 포함된 이온의 이동에 대하여 저항이 낮으면서도 전해액의 흡습 특성이 양호한 것이 바람직하다.
- [0050] 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.
- [0051] 상기 전해질은 비수계 전해질로 바람직하게 유기물로 이루어질 수 있으며, 상기 유기물에는 칼륨염이 유기용매에 용해되어 있을 수 있다.
- [0052] 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, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0053] 상기 칼륨염도 이 기술분야에서 칼륨염으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 전해질은 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등의 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0055] 상기 양극, 음극, 분리막 및 전해질은, 리튬 이차 전지와 같이 일반적으로 전지의 제조방법과 동일하게 케이스(case)에 수용되어 최종적으로 전지로 만들어진다.
- [0056] 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.
- [0057] 이하의 실시예들을 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0058] 칼륨 이차 전지 양극 활물질 제조
- [0059] 이하, 본 발명에 따른 칼륨 이차 전지 양극 활물질의 제조방법을 상세하게 설명한다.
- [0060] 칼륨 이차 전지 양극 활물질 제조 원료로는 주요 성분인 K, V, Ti, Fe, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, P 의 경우, 탄산칼륨(K_2CO_3), 산화바나듐(V_2O_5), 이산화타이타늄(TiO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화몰리브덴(Mo_2O_5), 산화망간(Mn_2O_3), 산화코발트(Co_2O_3), 산화니켈(NiO), 인산암모늄($(NH_4)HPO_4$) 분말을 사용하였다.
- [0061] 상기 원료물질들은 소정의 조성이 되도록 칭량하여 혼합하였는데, 이때 샘플당 혼합물의 양은 3g이 되도록 하였다. 이상과 같은 원료물질의 혼합작업은 대기 분위기에서 수작업으로 30분 동안 혼합하였다.
- [0062] 이와 같이 얻어진 혼합물 샘플들을 대기압 이상 20기압 이하의 질소 가스를 주성분으로 하여 H_2 가스가 0~25% 이루어지는 질소 가스 분위기 또는 Air 상태에서 수행한다. 또한, 소성온도는 $700^\circ C \sim 1100^\circ C$ 가 바람직하며 고품질의 칼륨 이차 전지 양극 활물질을 얻기 위해서는 $800^\circ C$ 가 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소성시간은 30분~100시간의 범위 내로 할 수 있는데, 품질과 생산성 등을 고려할 때 2시간~24시간이 바람직하다.

- [0063] 이하, 보다 구체적인 실시예를 참조하여 본 발명의 칼륨 이차 전지 양극 활물질을 상세하게 설명한다.
- [0064] [실시예 1]
- [0065] 실시예 1의 칼륨 이차 전지 양극 활물질 조성물의 원료분말은, K_2CO_3 0.4888g, V_2O_5 0.6432g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8680g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 3g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 3g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 주성분으로 하여 H_2 가스가 15% 이루어지는 혼합 가스를 분당 500cc 흘려주어 800℃에서 24시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 칼륨 이차 전지 양극 활물질 조성물을 얻었다.
- [0066] 또한, 제조된 칼륨 이차 전지 양극 활물질의 성능을 평가하기 위해 칼륨 반전지를 제조한다. 칼륨 반전지는 이상과 같은 방법으로 합성된 KVP_2O_7 이루어진 양극 활물질 분말과, 도전제인 탄소 분말(Super P) 그리고 결합제인 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PvdF)를 75:15:15의 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.
- [0067] 이상과 같이 제조된 양극과 음극의 사이에 다공성 폴리에틸렌막으로 이루어진 분리막을 배치한 후, 전해액(0.5M KPF6 / FEC(Fluoroethylene carbonate) : EMC(Ethyl methyl carbonate))를 주입하여, 코인 셀(coin cell)을 제조하였다.
- [0068] [실시예 2]
- [0069] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4952g, V_2O_5 0.3258g, TiO_2 0.2863g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8927g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0070] [실시예 3]
- [0071] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4952g, V_2O_5 0.3259g, Fe_2O_3 0.2861g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8929g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0072] [실시예 4]
- [0073] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4528g, V_2O_5 0.2979g, $CrCl_3$ 0.5188g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7305g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0074] [실시예 5]
- [0075] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4683g, V_2O_5 0.3082g, MoO_2 0.4335g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7900g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0076] [실시예 6]
- [0077] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4958g, V_2O_5 0.3262g, Mn_2O_3 0.2832g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8949g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0078] [실시예 7]
- [0079] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4950g, V_2O_5 0.3257g, Co_3O_4 0.2875g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8918g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0080] [실시예 8]
- [0081] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4983g, V_2O_5 0.3279g, NiO 0.2693g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9045g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0082] [실시예 9]
- [0083] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4974g, V_2O_5 0.2182g, TiO_2 0.1917g, Fe_2O_3 0.1916g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9011g으로 한 것

을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0084] [실시예 10]

[0085] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4680g, V_2O_5 0.2053g, TiO_2 0.1804g, $CrCl_3$ 0.3575g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7888g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0086] [실시예 11]

[0087] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4790g, V_2O_5 0.2101g, TiO_2 0.1846g, MnO_2 0.2956g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8307g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0088] [실시예 12]

[0089] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4978g, V_2O_5 0.2184g, TiO_2 0.1918g, Mn_2O_3 0.1895g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9025g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0090] [실시예 13]

[0091] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4972g, V_2O_5 0.2181g, TiO_2 0.1916g, Co_3O_4 0.1925g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9005g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0092] [실시예 14]

[0093] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4995g, V_2O_5 0.2191g, TiO_2 0.1925g, NiO 0.1799g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9090g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0094] [실시예 15]

[0095] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4680g, V_2O_5 0.2053g, Fe_2O_3 0.1803g, $CrCl_3$ 0.3575g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7889g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0096] [실시예 16]

[0097] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4790g, V_2O_5 0.2101g, Fe_2O_3 0.1845g, MnO_2 0.2956g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8308g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0098] [실시예 17]

[0099] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4978g, V_2O_5 0.2184g, Fe_2O_3 0.1917g, Mn_2O_3 0.1895g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9026g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0100] [실시예 18]

[0101] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4973g, V_2O_5 0.2181g, Fe_2O_3 0.1915g, Co_3O_4 0.1925g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9006g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0102] [실시예 19]

[0103] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4995g, V_2O_5 0.2191g, Fe_2O_3 0.1924g, NiO 0.1800g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9091g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0104] [실시예 20]

[0105] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4517g, V_2O_5 0.1981g, $CrCl_3$ 0.3450g, MoO_2 0.2788g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7264g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

[0106] [실시예 21]

[0107] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4684g, V_2O_5 0.2055g, $CrCl_3$ 0.3578g, Mn_2O_3 0.1783g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7901g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.

- [0108] [실시예 22]
- [0109] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4679g, V_2O_5 0.2052g, $CrCl_3$ 0.3574g, Co_3O_4 0.1812g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7883g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0110] [실시예 23]
- [0111] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4699g, V_2O_5 0.2061g, $CrCl_3$ 0.3589g, NiO 0.1693g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.7958g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0112] [실시예 24]
- [0113] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4793g, V_2O_5 0.2103g, MoO_2 0.2958g, Mn_2O_3 0.1825g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8321g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0114] [실시예 25]
- [0115] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4789g, V_2O_5 0.2101g, MoO_2 0.2955g, Co_3O_4 0.1854g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8302g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0116] [실시예 26]
- [0117] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4809g, V_2O_5 0.2110g, MoO_2 0.2968g, NiO 0.1733g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8381g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0118] [실시예 27]
- [0119] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4976g, V_2O_5 0.2183g, Mn_2O_3 0.1895g, Co_3O_4 0.1927g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9019g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0120] [실시예 28]
- [0121] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4999g, V_2O_5 0.2193g, Mn_2O_3 0.1903g, NiO 0.1801g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9105g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0122] [실시예 29]
- [0123] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4993g, V_2O_5 0.2190g, Co_3O_4 0.1933g, NiO 0.1799g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.9084g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0124] [실시예 30]
- [0125] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4432g, V_2O_5 0.6481g, Li_2CO_3 0.0263g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8823g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0126] [실시예 31]
- [0127] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4416g, V_2O_5 0.6456g, Na_2CO_3 0.0376g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8752g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0128] [실시예 32]
- [0129] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4351g, V_2O_5 0.6362g, Rb_2O_3 0.0808g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8478g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0130] [실시예 33]
- [0131] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4934g, V_2O_5 0.5844g, V_2O_3 0.0364g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8858g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0132] [실시예 34]

- [0133] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4806g, V_2O_5 0.5692g, Al_2O_3 0.1133g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8369g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0134] [실시예 35]
- [0135] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4786g, V_2O_5 0.5668g, La_2O_3 0.1255g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8291g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0136] [실시예 36]
- [0137] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4766g, V_2O_5 0.5645g, Gd_2O_3 0.1372g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.8217g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0138] [실시예 37]
- [0139] 원료분말의 조성을, K_2CO_3 0.4345g, MoO_3 0.9050g, $(NH_4)_2HPO_4$ 1.6605g 으로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 양극을 제조하고, 코인 셀을 제조하였다.
- [0140] XRD 분석
- [0141] 실시예 1~36에 따라 합성된 양극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여, 분말 X-선 회절분석(Powder X-ray diffraction)을 수행하였으며, 그 결과를 도 1~도 3에 나타내었다.
- [0142] 상기 엑스레이 회절 분석은, 구리-칼륨(Cu-K)의 알파 방사(α radiation)를 이용하는 회절계(제조사: Rigaku, 모델명: D/MAX2500V/PC powder diffractometer, $\lambda = 1.5405\text{\AA}$) 기기를 사용하여, 2세타(2θ)가 10 내지 80° 인 범위 내이고, 분당 0.2° 로 변화하는 조건으로 수행하였다.
- [0143] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 XRD 회절분석 결과를 나타낸 것으로, 본원 청구범위에 특정한, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 결정구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0144] 도 2~도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 2 내지 실시예 37도 실시예 1과 동일하게, 상기 브래그 각도 (2θ) 가 $14.7^\circ \sim 15.7^\circ$, $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$, $25.5^\circ \sim 26.5^\circ$, $29.7^\circ \sim 30.8^\circ$ 인 범위에서 상대 강도 5% 이상인 회절피크를 나타내는 결정구조를 갖는다.
- [0145] 전지 특성 평가
- [0146] 이상과 같이 제조한 코인 셀을 가지고 전지 특성을 평가하였으며, 그 결과를 도 5~도 18에 나타내었으며, 도 4~도 18에 기재된 숫자는 실시예 순번을 의미한다.
- [0147] 전지특성 평가 조건은 C-rate : 12mA/g, Cut off : 2.0 V ~ 5.4 V로 하였다.
- [0148] 아래 표 1은 실시예 1~실시예 37에 따라 제조한 양극을 이용한 코인 셀의 1사이클 및 10 사이클의 용량을 나타낸 것이다.

표 1

실시예	1번째 사이클 용량(mAh/g)		10번째 사이클 용량(mAh/g)	
	충전	방전	충전	방전
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

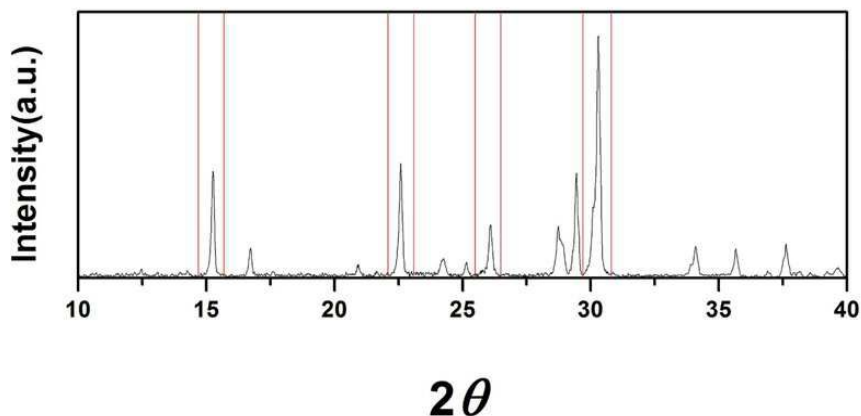
12	36.7565	7.5408	10.6169	8.5019
13	36.7565	7.5408	10.6169	8.5019
14	286.0406	38.9994	37.7916	31.3147
15	182.0785	14.6451	24.1489	12.7888
16	242.3889	16.4903	79.7147	34.9506
17	117.0702	17.5034	26.0003	16.1618
18	242.2863	13.0562	35.6631	25.7841
19	329.7233	24.8532	34.0221	17.0443
20	631.0279	34.4352	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

[0150] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1~37에 따라 제조된 양극은 2차 전지로서 기능하는 것으로 확인되었다.

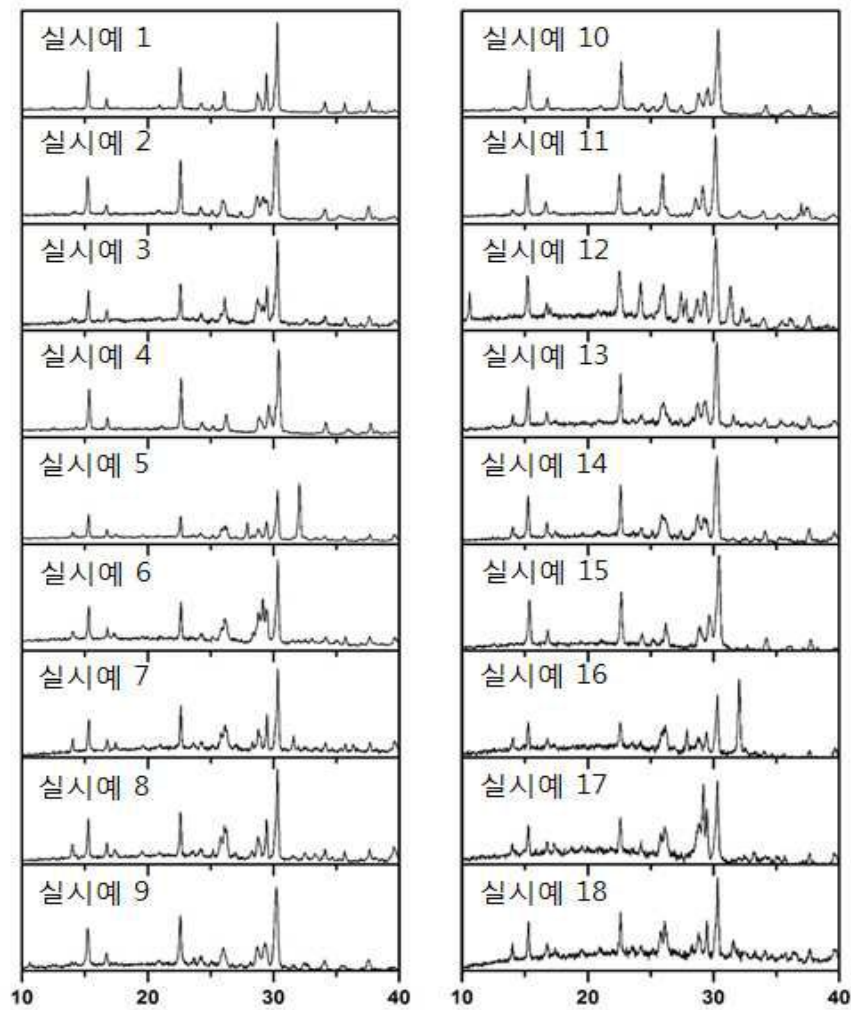
[0151] 특히, 실시예 1, 실시예 30, 실시예 31, 실시예 32, 실시예 33은 1사이클째의 방전용량이 50mAh/g을 초과하면서, 10 사이클째의 방전용량의 감소율이 낮아 방전용량 유지율이 우수할 것으로 예상된다.

도면

도면1

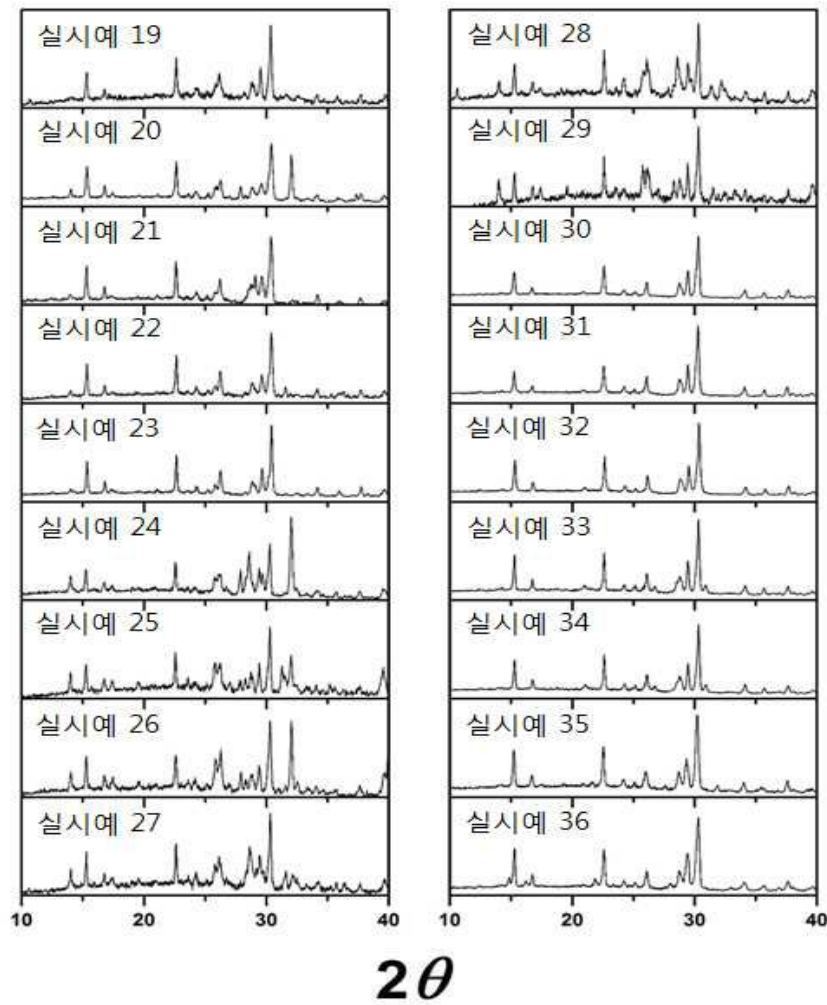


도면2

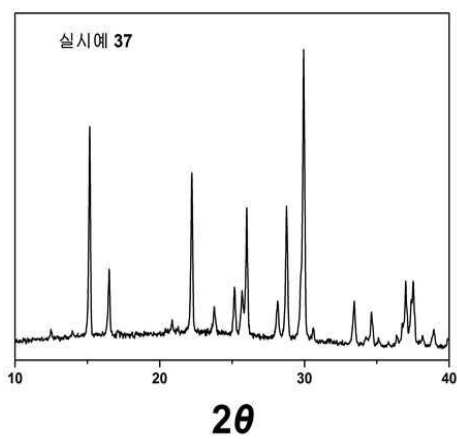


2θ

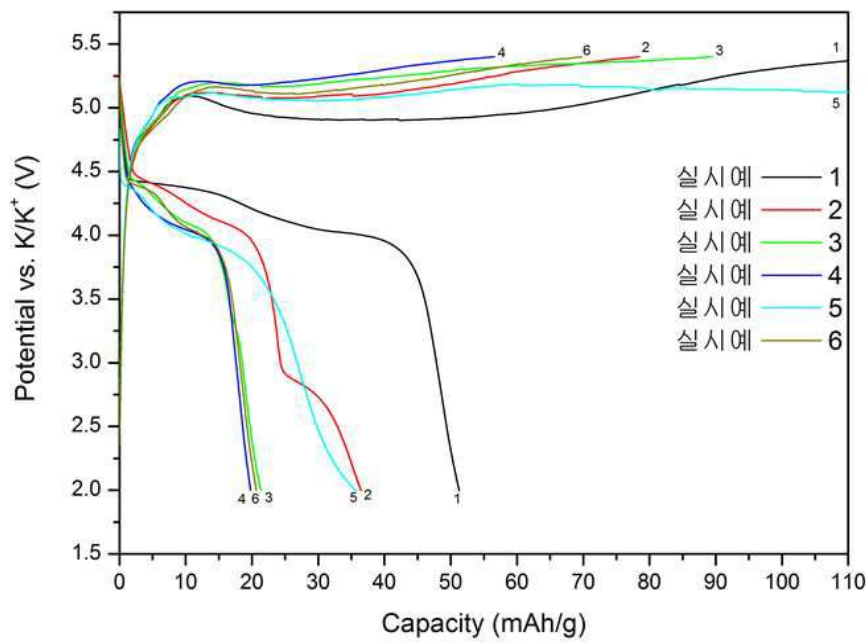
도면3



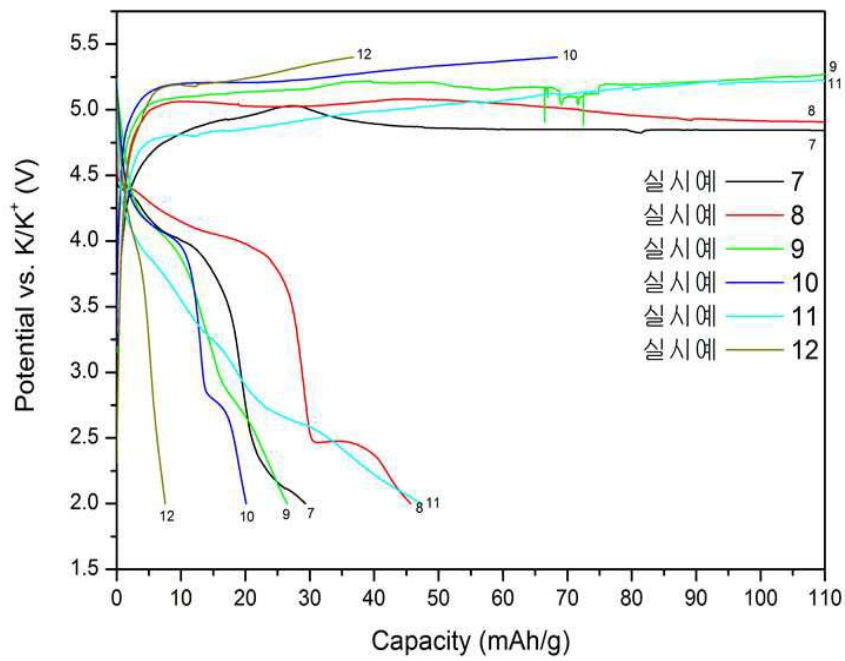
도면4



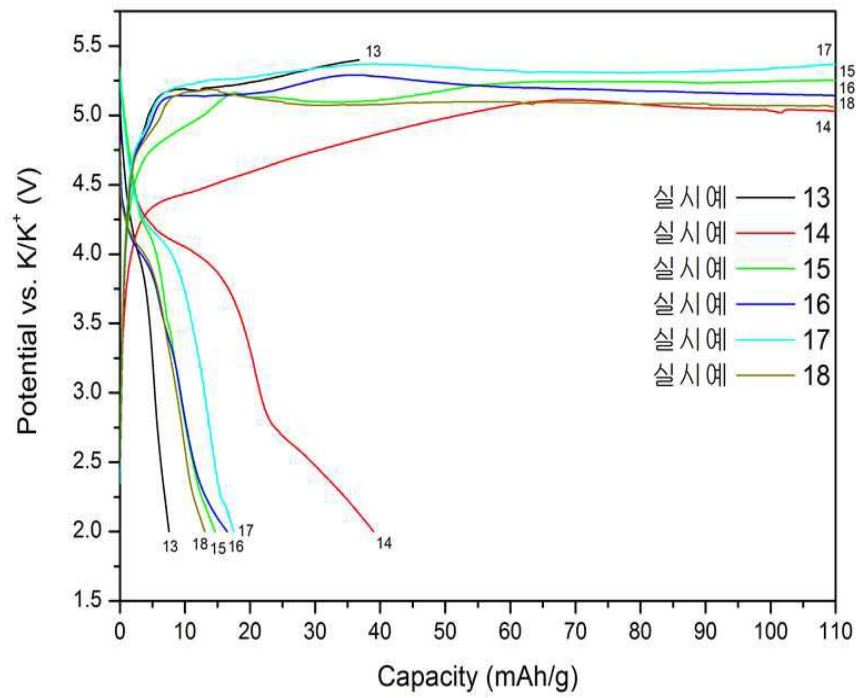
도면5



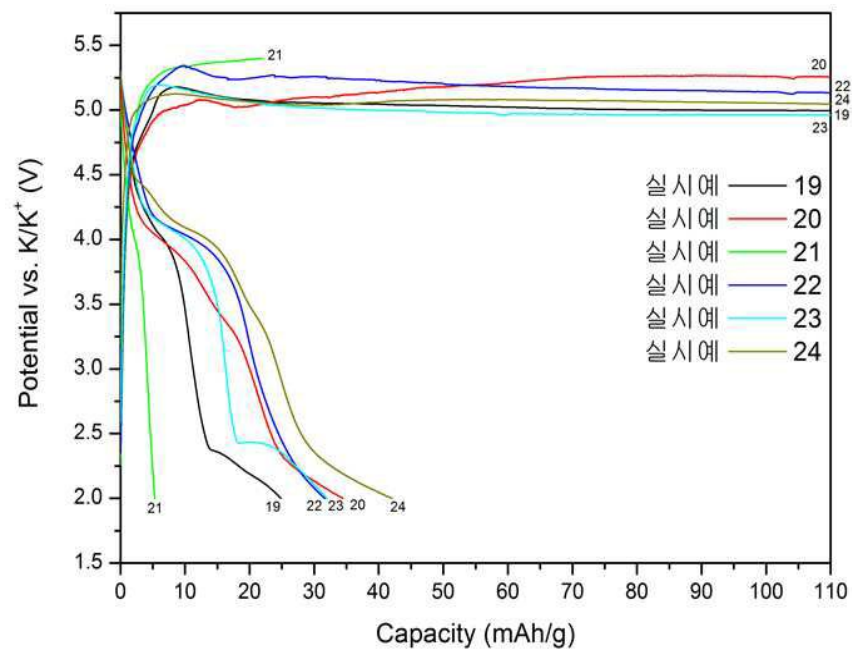
도면6



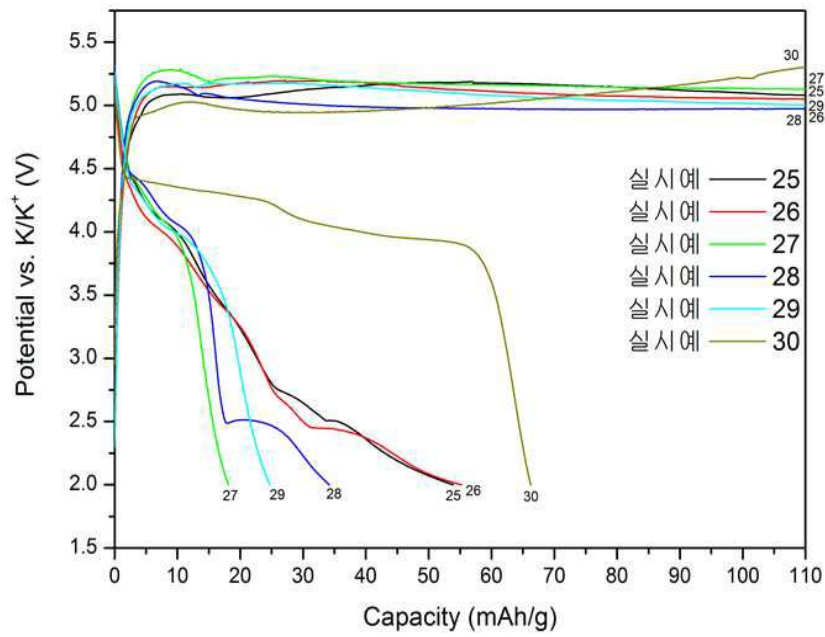
도면7



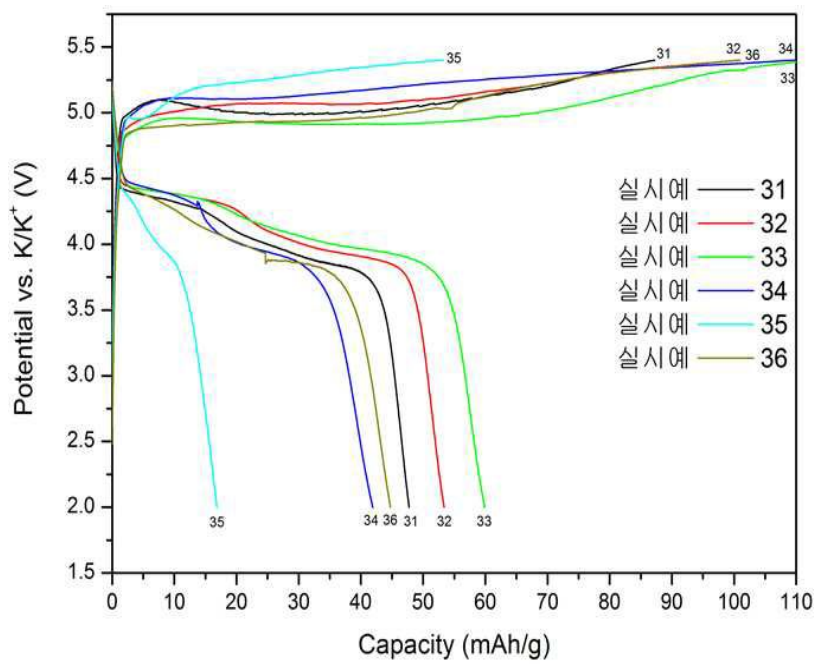
도면8



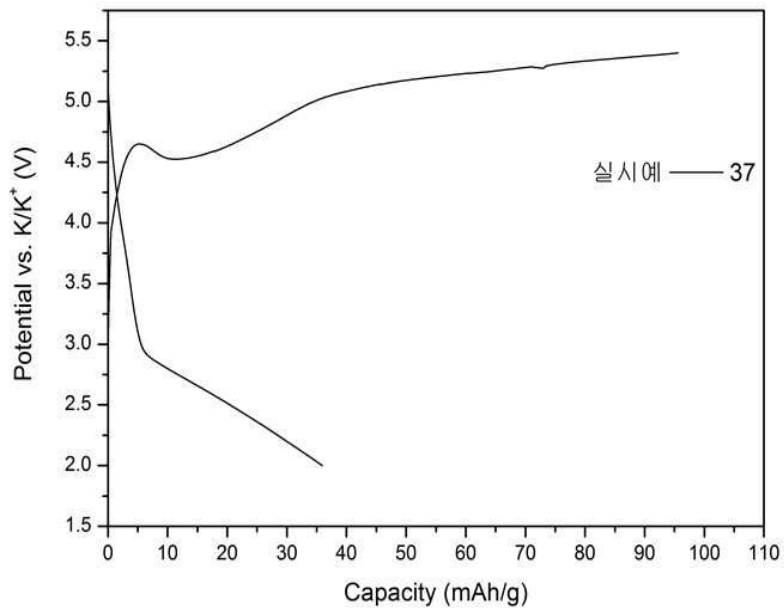
도면9



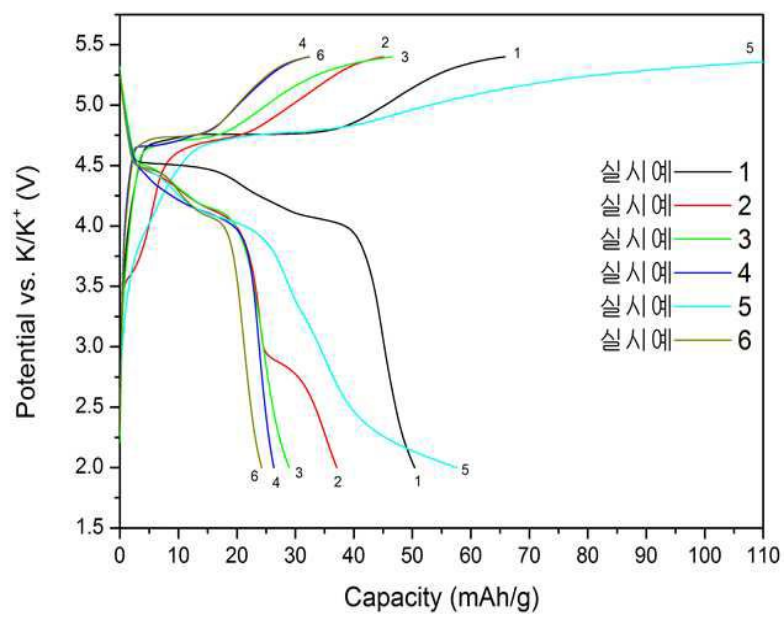
도면10



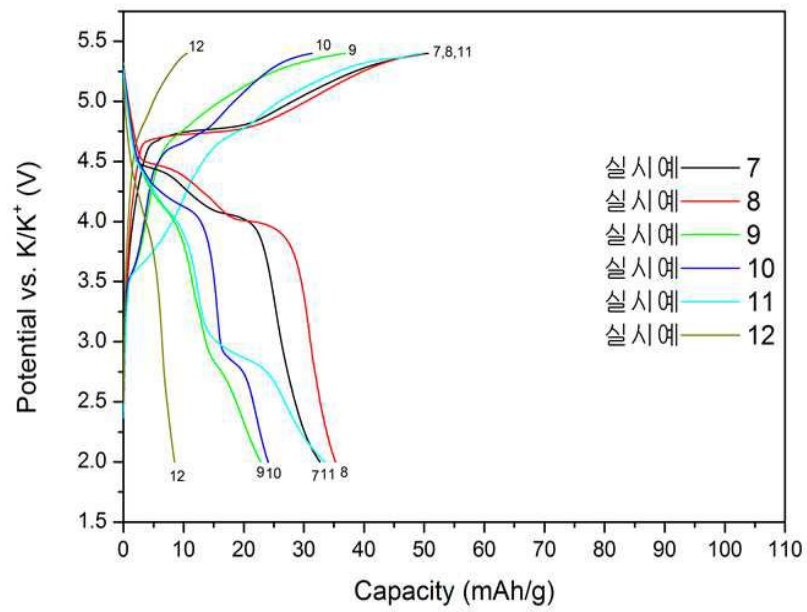
도면11



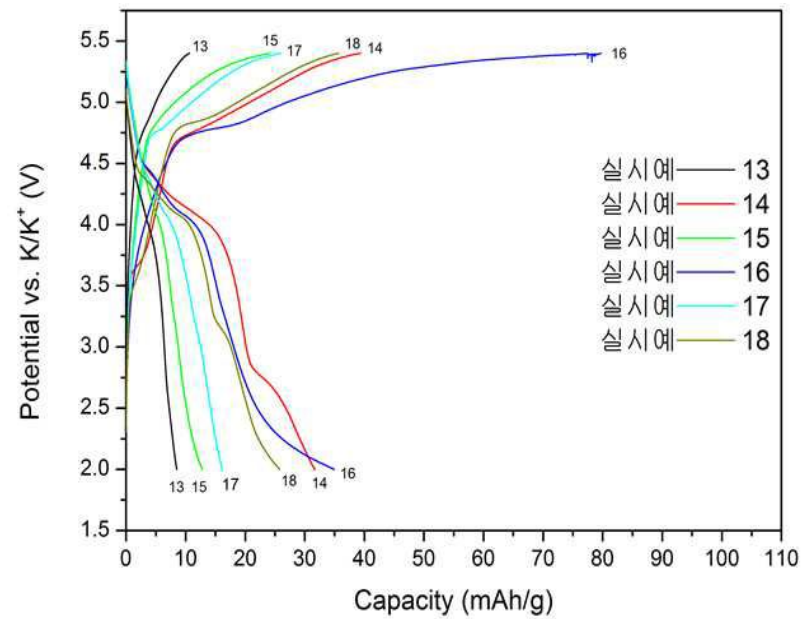
도면12



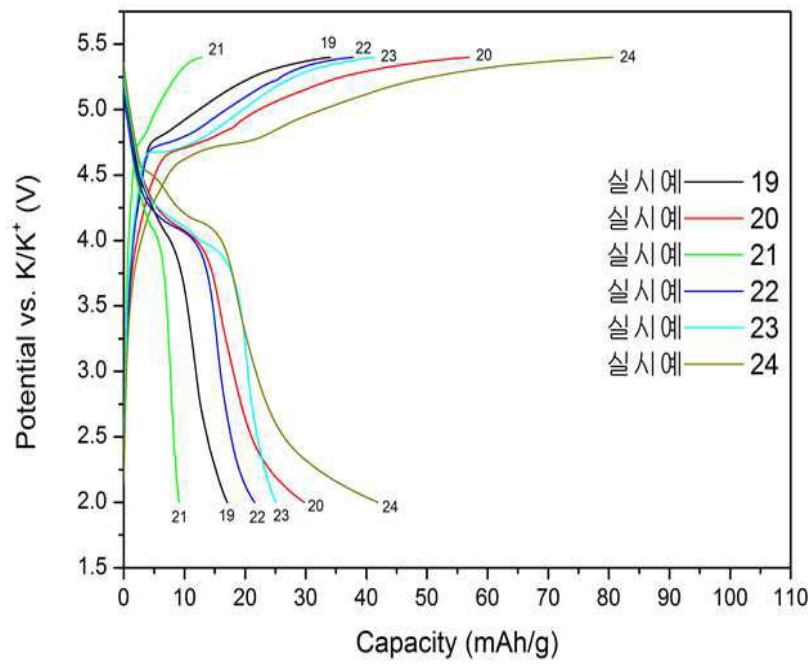
도면13



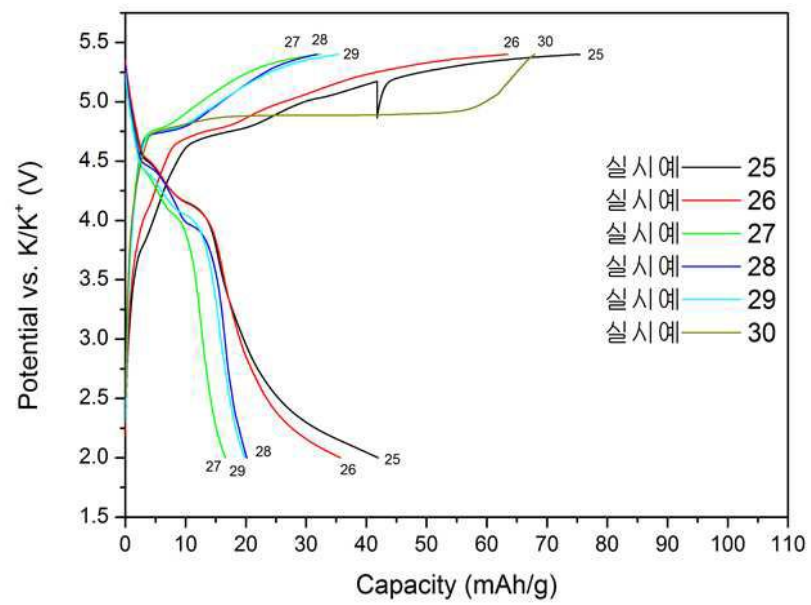
도면14



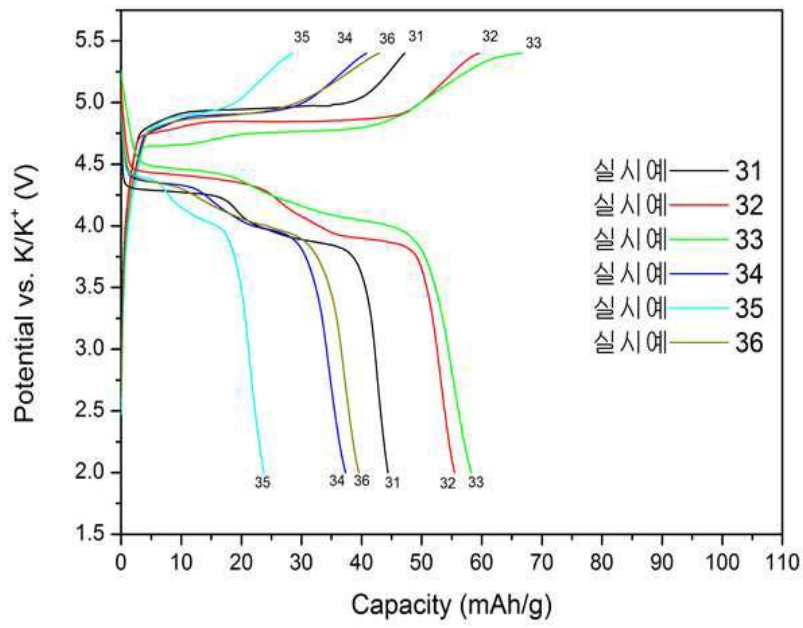
도면15



도면16



도면17



도면18

