(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117911
(43) 공개일자 2024년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/50 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/502 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0010329
(22) 출원일자 2023년01월26일
심사청구일자 2023년01월26일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호
안준서
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호
(74) 대리인
특허법인이상

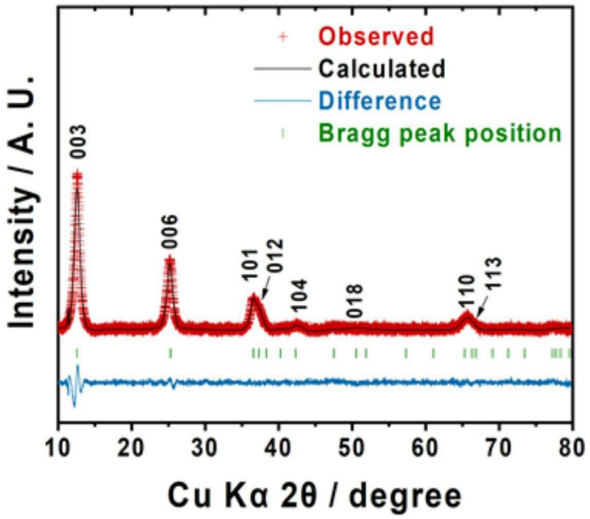
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **아연이온전지용 양극활물질 및 이를 이용한 아연이온전지**

(57) 요 약

본 발명은 아연이온전지용 양극활물질 및 이를 이용한 아연이온전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 아연이온전지용 양극활물질은 알칼리금속 망간 산화물을 포함하는 수화물의 형태로서 층상구조를 갖고, 전지의 방전 반응 시 비수계 전해질 내의 아연 이온과 양극활물질 내 알칼리금속 이온이 빠져나가는 이온 탈리 반응이 수행되고, 상기 이온 탈리 반응을 통해서 빠져나온 알칼리금속 이온은 전해질 내의 아연염 음이온과 결합하여 이온성 화합물을 형성할 수 있다. 이러한 양극활물질을 적용한 아연이온전지는 안정적인 아연이온의 탈삽입 반응을 유도하여 전지의 용량유지율을 우수하게 유지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345352688
과제번호 2020R1A6A1A03043435(20220143)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구지원사업
연구과제명 하이브리드재료응용연구소
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415184637
과제번호 20012196(20220670)
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명 AI 기반 초임계 소재
기 여 율 25/100
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711169602
과제번호 2020R1A2B5B01095954(20220243)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견후속연구사업
연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극소재 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711149062
과제번호 2020K1A3A1A30103765(20211192)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 국가간협력기반조성(R&D)
연구과제명 비수계 아연이온전지용 신규 양극소재 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2021.12.01 ~ 2022.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 알칼리금속 망간 산화물을 포함하는 아연이온전지용 양극활물질:

[화학식 1]

$M_xMnO_2 \cdot zH_2O$

상기 화학식 1에서, M은 알칼리금속이고, x는 0.2 내지 0.4, z는 0 내지 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리금속 망간 산화물은 5 내지 10Å 길이의 층상 거리(interslab space)를 갖는, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리금속 망간 산화물은 전지의 충방전 반응이 수행되기 이전, 전해액과 접촉하는 과정에서 전해질 내에 포함된 아연염과 자발적으로 반응하는, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전해질은 아연염 및 유기용매를 포함하는 비수계 전해질인, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 반응은 상기 알칼리금속 망간 산화물 내 알칼리금속 이온의 적어도 일부가 전해질 중으로 용해되어 빠져나오는 이온 탈리 반응인, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는, 아연이온전지용 양극활물질:

[화학식 2]

$M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O$

상기 화학식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만이다.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 이온 탈리 반응을 통해서 전해질 중으로 빠져나온 알칼리금속 이온은 상기 아연염의 음이온과 결합하여 전기화학 반응에 참여하지 않는 안정한 이온성 화합물을 형성하는, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 아연염의 음이온은 1가의 단분자 또는 고분자 음이온으로서 ClO_4^-, CH_3COO^-, NO_3^-, BF_4^- 및 Cl^- 중에서 선택되는 1종인, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 이온성 화합물은 모양 및 크기가 불규칙한 구형의 입자 형태로서 양극활물질의 적어도 일부의 표면 내지 내부에 분포되는, 아연이온전지용 양극활물질.

청구항 10

하기 화학식 1로 표시되는 알칼리금속 망간 산화물을 함유하는 양극활물질을 포함하는 양극;

아연금속을 포함하는 음극; 및

아연염 및 유기용매를 포함하는 비수계 전해질;을 포함하는 아연이온전지:

[화학식 1]

$M_xMnO_2 \cdot zH_2O$

상기 화학식 1에서, M은 알칼리금속이고, x는 0.2 내지 0.4, z는 0 내지 1이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알칼리금속 망간 산화물은 5 내지 10 Å 길이의 층상 거리(interslab space)를 갖는, 아연이온전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 아연염은 $Zn(TFSI)_2$ (Zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]), $Zn(ClO_4)_2$ (Zinc perchlorate), $Zn(CH_3COO)_2$ (Zinc acetate), $Zn(NO_3)_2$ (Zinc nitrate), $Zn(BF_4)_2$ (Zinc tetrafluoroborate), $ZnCl_2$ (Zinc chloride) 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나인, 아연이온전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 알칼리금속 망간 산화물은 전지의 충방전 반응이 수행되기 이전, 전해액과 접촉하는 과정에서 전해질 내에 포함된 아연염과 자발적으로 반응하는, 아연이온전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 반응은 상기 알칼리금속 망간 산화물 내 알칼리금속 이온의 적어도 일부가 전해질 중으로 용해되어 빠져나오는 이온 탈리 반응인, 아연이온전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는, 아연이온전지:

[화학식 2]

$M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O$

상기 화학식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만이다.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물이 적용된 전지의 충방전 반응은 하기 반응식 2로 표시되는, 아연이온전지:

[반응식 2]

(충전) $M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O + cZn^{2+} \leftrightarrow M_{(x-a)}Zn_cMnO_2 \cdot zH_2O$ (방전)

상기 반응식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만, c는 0.1 내지 0.6일 수 있다.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 이온 탈리 반응을 통해서 전해질 중으로 빠져나온 알칼리금속 이온은 상기 아연염의 음이온과 결합하여 전기화학 반응에 참여하지 않는 안정한 이온성 화합물을 형성하는, 아연이온전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 이온성 화합물은 모양 및 크기가 불규칙한 구형의 입자 형태로서 양극활물질의 적어도 일부의 표면 내지 내부에 분포되는, 아연이온전지.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 이온성 화합물은 K(TFSI) (Potassium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), $K(ClO_4)_2$ (Potassium perchlorate), $K(CH_3COO)_2$ (Potassium acetate), $K(NO_3)_2$ (Potassium nitrate), $K(BF_4)_2$ (Potassium tetrafluoroborate), KCl (Potassium chloride) 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나인, 아연이온전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아연이온전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아연이온전지용 양극활물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어 휴대용 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동 전원으로 사용되는 이차전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이차전지의 예로 니켈카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지, 리튬이차전지 등이 있다. 이 중 리튬이차전지는 재충전이 가능하고 작동 전압이 높으며 단위중량 당 에너지 밀도가 높은 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 한편, 플렉서블(flexible)을 넘어서 최근, 웨어러블(wearable) 전자 기기에 대한 다양한 기술이 개발됨에 따라, 이차전지 역시 폭발의 위험성이 없으며 안정성이 높은 물질로 작동되는 이차전지에 대한 수요가 증대하고 있다. 특히, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬, 코발트 등의 희소 금속 원소를 포함하고 있어서 값비싸며, 제한된 공급량으로 인해 수요 증대에 적절히 부응하지 못할 염려가 있다. 반면, 아연 이차전지는 다른 이차전지에 비하여 높은 안정성을 가지며, 친환경적이고, 독성이 적으며, 다른 알칼리금속 대비 경제적이라는 장점을 가지므로, 현재 아연금속을 전극물질로 사용하는 아연 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 일반적인 아연이온전지의 전해질은 이온전도도가 높고 화재 위험성이 낮은 수계 용매를 사용하고 있다. 그러나, 전지의 충방전이 실시되는 전압 범위의 한계가 있고, 유기용매 대비 높은 이온전도도로 인해 아연 덴드라이트의 발생 확률이 높은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 과제는 비수계 전해질을 적용한 아연금속전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 아연금속전지를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 알칼리금속 망간 산화물을 포함하는 아연이온전지용 양극활물질을 제공할 수 있다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $M_xMnO_2 \cdot zH_2O$

[0010] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리금속이고, x는 0.2 내지 0.4, z는 0 내지 1이다.

[0011] 상기 알칼리금속 망간 산화물은 5 내지 10 Å 길이의 층상 거리(interslab space)를 갖는 것일 수 있다.

[0012] 상기 알칼리금속 망간 산화물은 전지의 충방전 반응이 수행되기 이전, 전해액과 접촉하는 과정에서 전해질 내에 포함된 아연염과 자발적으로 반응할 수 있다.

[0013] 상기 전해질은 아연염 및 유기용매를 포함하는 비수계 전해질일 수 있다.

[0014] 상기 반응은 상기 알칼리금속 망간 산화물 내 알칼리금속 이온의 적어도 일부가 전해질 중으로 용해되어 빠져나오는 이온 탈리 반응일 수 있다.

[0015] 상기 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0016] [화학식 2]

[0017] $M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O$

[0018] 상기 화학식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만이다.

[0019] 상기 이온 탈리 반응을 통해서 전해질 중으로 빠져나온 알칼리금속 이온은 상기 아연염의 음이온과 결합하여 전기화학 반응에 참여하지 않는 안정한 이온성 화합물을 형성할 수 있다.

[0020] 상기 아연염의 음이온은 1가의 단분자 또는 고분자 음이온으로서 ClO_4^-, CH_3COO^-, NO_3^-, BF_4^- 및 Cl^- 중에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0021] 상기 이온성 화합물은 양극활물질의 적어도 일부의 표면 내지 내부에 적층될 수 있다.

[0022] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 상술한 화학식 1로 표시되는 알칼리금속 망간 산화물을 함유하는 양극활물질을 포함하는 양극; 아연금속을 포함하는 음극; 및 아연염 및 유기용매를 포함하는 비수계 전해질;을 포함하는 아연이온전지를 제공할 수 있다.

[0023] 상기 아연염은 $Zn(TFSI)_2$ (Zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]), $Zn(ClO_4)_2$ (Zinc perchlorate), $Zn(CH_3COO)_2$ (Zinc acetate), $Zn(NO_3)_2$ (Zinc nitrate), $Zn(BF_4)_2$ (Zinc tetrafluoroborate), $ZnCl_2$ (Zinc chloride) 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0024] 상기 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물이 적용된 전지의 충방전 반응은 하기 반응식 2로 표시될 수 있다.

[0025] [반응식 2]

[0026] (충전) $M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O + cZn^{2+} \leftrightarrow M_{(x-a)}Zn_cMnO_2 \cdot zH_2O$ (방전)

[0027] 상기 반응식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만, c는 0.1 내지 0.6일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 아연이온전지용 양극활물질은 알칼리금속 망간 산화물을 포함하는 수화물의 형태로서 층상구조를 갖고, 전지의 방전 반응 시 비수계 전해질 내의 아연 이온과 양극활물질 내 알칼리금속 이온이 빠져나가는 이온 탈리 반응이 수행되고, 상기 이온 탈리 반응을 통해서 빠져나온 알칼리금속 이온은 전해질 내의 아연염 음이온과 결합하여 이온성 화합물을 형성할 수 있다. 이러한 양극활물질을 적용한 아연이온전지는 안정적인 아연이온의 탈삽입 반응을 유도하여 전지의 용량유지율을 우수하게 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 열중량 분석법(TGA; Thermogravimetric analysis)의 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 주사전자현미경(SEM) 결과(a, b), 투과전자현미경(TEM) 결과(c, d) 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(e, f, g)이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 충방전 사이클 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 율 특성(Rate performance) 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 *operando* XRD 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 투과전자현미경(TEM) 결과(a, b, c) 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(d, e, f, g, h)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0031] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0032] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0034] 아연이온전지

[0035] 아연의 표준전극전위($Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$)는 -0.76 V(vs. SHE)이며, 이론 질량 비용량은 412 mAh/g로서, 아연금속은 한정된 부피에 많은 용량 저장능력을 필요하는 전지의 음극 물질로써 가능한 후보 재료 중 하나이다. 또한, 상기 아연금속은 통상 리튬금속 대비 상당히 저렴하므로 리튬금속의 불안정한 공급문제를 해결할 수 있고, 리튬금속에 비해 반응성이 낮으므로 비교적 안정한 전지를 제작할 수 있는 장점이 있다.

[0037] 양극

[0038] 본 발명의 아연이온전지용 양극은 양극활물질, 바인더 및 도전재를 함유하는 슬러리가 집전체 상에 형성된 것일 수 있다.

[0039] 상기 양극활물질은 알칼리금속 망간 산화물을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 알칼리금속 망간 산화물은 수화물의 형태로 존재할 수 있으며, 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0041] [화학식 1]

[0042] $M_xMnO_2 \cdot zH_2O$

[0043] 상기 화학식 1에서, M은 알칼리금속이고, x는 0.2 내지 0.4, z는 0 내지 1일 수 있다. 구체적으로는, x는 0.25 내지 0.38, z는 0 내지 0.5일 수 있고, 더욱 구체적으로는 x는 0.3 내지 0.35, z는 0 내지 0.3일 수 있다.

[0044] 상기 알칼리금속은 일 예로 칼륨일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 화학식 1로 나타낸 양극활물질은 육방정계 결정 구조(hexagonal crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 구조를 가지고 공간군(space group)은 R3m이며, 층상 구조를 갖는 화합물일 수 있다. 또한, 상기 알칼리금속 망간 산화물은 (003) 면에서 5 내지 10 Å, 구체적으로 6 내지 9 Å, 일 예로 7 Å 길이의 층상 거리(interslab space)를 갖는 것일 수 있다.

[0046] 일 구체예에서, 상기 알칼리금속 망간 산화물은 $M_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상술한 알칼리금속 망간 산화물의 조성은 합성된 직후의 상태, 또는 전지의 충방전 반응이 수행되기 이전에 전지로 전해질이 주입되기 이전의 초기 상태를 의미할 수 있다. 상기 화학식 1로서 초기 상태인 알칼리금속 망간 산화물은 전해질과 접촉하는 과정에서 전해질 내에 포함된 아연염과 자발적으로 반응할 수 있다. 구체적으로, 상기 반응은 상기 알칼리금속 망간 산화물 내 알칼리금속 이온, 예컨대 칼륨이온의 적어도 일부가 전해질 중으로 용해되어 빠져나오는 이온 탈리 반응일 수 있다.

[0048] 이때, 상기 이온 탈리 반응은 하기 반응식 1에 따라 표시될 수 있다.

[0049] [반응식 1]

[0050] $M_xMnO_2 \cdot zH_2O + bZnA_2 \rightarrow M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O + bZn^{2+} + aMA$

[0051] 상기 반응식 1에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, b>0.5a, A는 아연염의 음이온으로서 1가의 단분자 또는 고분자 음이온을 나타낼 수 있다. 일 예로, 상기 A는 ClO_4^-, CH_3COO^-, NO_3^-, BF_4^- 및 Cl^- 중에서 선택될 수 있고, 일 구체예에서 상기 A는 ClO_4^-일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상술한 이온 탈리 반응이 진행된 이후의 알칼리금속 망간 산화물을 아연이온전지의 양극활물질로 적용된 아연이온전지의 충방전 구동을 수행할 수 있다. 혹은 이온 탈리 반응을 진행시키지 않은 초기 상태의 알칼리금속 망간 산화물을 사용하여 아연이온전지를 조립한 후 전해질을 주입하여 자발적인 이온 탈리 반응을 진행시키고 이를 양극활물질로 적용할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 이온 탈리 반응이 완료된 상태의 양극활물질의 조성은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0054] [화학식 2]

[0055] $M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O$

[0056] 상기 화학식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만일 수 있다. 구체적으로는, x>a>0, x-a는 0.001 내지 0.3, 더욱 구체적으로는 x>a>0, x-a는 0.01 내지 0.1일 수 있고, 일 예에서 x-a는 0.01 내지 0.05일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 화학식 2의 양극활물질은 층상 구조를 유지할 수 있다.

[0058] 일 구체예에서, 상기 화학식 2는 $M_{0.04}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 이온 탈리 반응을 통해서 양극활물질로부터 빠져나온 알칼리금속 이온, 예컨대 칼륨이온은 전해질에 포함된 아연염의 음이온과 결합하여 이온성 화합물(상기 반응식 1의 MA로 표기)을 형성할 수 있다. 이러한 이온성 화합물은 전기화학적으로 반응성이 극히 적은, 예컨대 없는 물질로서 전기화학반응에 참여하지 않고 화학적으로 안정하며 양극활물질의 적어도 일부의 표면 내지 내부에 분포될 수 있다. 상기 이온성 화합물의 형상은 모양 및 크기가 불규칙한 구형의 입자 형태일 수 있다. 이로써 상기 이온성 화합물이 표면에 적층된 양극활물질은 아연이온전지의 충방전 과정 동안 망간산화물 기반의 양극활물질이 상전이로 인해 부피 변화를 억제하는 효과를 가질 수도 있다.

[0061] 상술한 반응식 1로 표기되는 이온 탈리 반응이 진행되는 동안 아연염(ZnA_2로 표기)과 이온성 화합물(MA로 표기)이 모두 생성될 수 있도록 충분히 높은 전해질의 농도로 적절히 조절될 수 있다.

[0062] 한편, 전해질 중으로 빠져나오지 않고 잔류하는 알칼리금속 이온, 예컨대 칼륨이온은 전지의 충방전 과정 동안의 전기화학 반응에 참여하지 않고, 아연이온전지의 구동전압 범위 내에서 아연이온이 양극활물질로부터 탈삽입하는 동안에도 양극활물질 구조 내에 안정적으로 고정되는 것일 수 있다. 알칼리이온, 예컨대 칼륨이온은 물 분자와의 강한 결합력을 갖기 때문에 수화물 형태의 양극활물질 구조 내에만 고정되므로, 아연 이온의 탈삽입 반응이 수행되는 동안 양극활물질의 안정적인 구조 유지에 영향을 줄 수 있다.

[0064] 상기 이온 탈리 반응을 통해서 양극활물질은 아연이온전지의 양극활물질로 적용될 수 있고, 전지의 방전 반응이 수행될 시 양극활물질의 층상구조 내로 아연 이온의 삽입이 일어나고, 전지의 충전 반응이 수행될 시 양극활물질의 층상구조로부터 아연 이온의 탈착이 일어나며, 아연 이온의 삽입 및 탈착 반응이 일어날 수 있다. 전지의 방전 반응 시, 망간 이온의 산화수는 Mn^{4+}에서 Mn^{3+}으로 변화할 수 있고, 전지의 충전 반응 시, Mn^{3+}에서 Mn^{4+}으로 변화할 수 있다. 이러한 전지의 충방전 반응이 진행되는 동안 양극활물질의 조성은 하기 반응식 2를 통해 나타낼 수 있다.

[0065] [반응식 2]

[0066] (충전) $M_{(x-a)}MnO_2 \cdot zH_2O + cZn^{2+} \leftrightarrow M_{(x-a)}Zn_cMnO_2 \cdot zH_2O$ (방전)

[0067] 상기 반응식 2에서, M, x 및 z는 화학식 1에 기재된 바와 같고, x>a>0, x-a는 0 초과 0.4 미만, c는 0.1 내지 0.6일 수 있다. 구체적으로는, x-a는 0.001 내지 1, c는 0.2 내지 0.5,일 수 있고, 더욱 구체적으로는 x-a는 0.01 내지 0.1, c는 0.3 내지 0.4일 수 있다.

[0069] 본 발명의 알칼리금속 망간 산화물을 갖는 양극활물질을 적용한 아연이온전지는 전지의 구동 전압 범위는 0.4 내지 3.0 V, 0.5 내지 2.5 V, 구체적으로 0.6 내지 2.0 V일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 전해질

[0072] 전해질은 아연(Zn) 이온이 이동할 수 있도록 하는 이온 전달 매개체로서, 아연염 및 유기용매를 포함하는 비수계 전해액일 수 있다.

[0073] 상기 아연염은 전지 내에서 아연 이온의 공급원으로 작용하며 유기용매 내에 용해 가능한 물질일 수 있다.

특히, 상기 아연염의 음이온은 상기 양극활물질에서 빠져나온 알칼리금속 양이온, 예컨대 칼륨 양이온(K^+)과 반응하여 이온성 화합물을 형성할 수 있는 1가의 단분자 또는 고분자 음이온을 포함할 수 있다.

[0074] 상기 아연염은, 예를 들어 $Zn(TFSI)_2$ (Zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]), $Zn(ClO_4)_2$ (Zinc perchlorate), $Zn(CH_3COO)_2$ (Zinc acetate), $Zn(NO_3)_2$ (Zinc nitrate), $Zn(BF_4)_2$ (Zinc tetrafluoroborate), $ZnCl_2$ (Zinc chloride) 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일 구체예에서 상기 아연염은 $Zn(ClO_4)_2$ (Zinc perchlorate)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 상기 알칼리금속 양이온과 아연염의 음이온이 이온 결합하여 형성된 이온성 화합물은 아연이온전지의 양극 표면 내지 내부에 형성되고, 고상(solid phase)의 형태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 이온성 화합물은 입자로 형성되거나 박막으로 코팅될 수도 있다. 구체적으로, 상기 이온성 화합물은 모양 및 크기가 불규칙한 구형의 입자 형태로 양극활물질의 적어도 일부의 표면 내지 내부에 분포되는 것일 수 있다. 또한, 상기 이온성 화합물은 아연이온전지의 충방전 과정 중의 전기화학 반응에 참여하지 않는 안정한 화합물일 수 있다.

[0076] 상기 알칼리금속 양이온, 예컨대 칼륨이온과 아연염의 음이온이 반응하여 형성된 안정한 이온성 화합물은, 예를 들어 K(TFSI) (Potassium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), $K(ClO_4)_2$ (Potassium perchlorate), $K(CH_3COO)_2$ (Potassium acetate), $K(NO_3)_2$ (Potassium nitrate), $K(BF_4)_2$ (Potassium tetrafluoroborate), KCl (Potassium chloride) 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 이온성 화합물은 $K(ClO_4)_2$ (Potassium perchlorate)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 본 발명의 전해질은 아연이온전지에서 전지의 전기화학적인 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매개질 역할을 하고, 구체적으로 유기용매를 사용한 비수계전해질일 수 있다. 특히, 아연이온전지에서 유기용매를 사용한 비수계 전해질을 사용할 시 수계용매 대비 낮은 이온전도 특징으로 인해 전지 단락(short-circuit) 문제를 야기하는 아연 덴드라이트의 성장을 지연시킬 수 있는 장점이 있다. 반면, 아연이온전지에서 수계 용매를 사용한 수계 전해질을 사용할 시, 망간산화물(MnO_2) 기반의 양극활물질을 사용할 시 수계 용매 내에서 상전이 반응으로 양극활물질의 큰 부피 변화를 초래하여 집전체로부터 양극활물질이 박리되는 단점이 발생할 수 있다. 또한, 수계 용매 사용 시, 전지의 오랜 사이클 반응 동안 수계 용매가 갖는 낮은 전위 창(potential window)으로 인해 수계 용매가 분해되어 수소 가스(H_2 gas)의 발생 및 축적되어 셀 팽창(swelling) 현상이 나타나는 문제가 나타날 수 있다. 따라서, 본 발명의 아연이온전지에서 전해질의 용매로 유기용매를 사용하는 비수계전해질이 바람직하다.

[0078] 상기 유기용매로는 아연이온전지에서 통상적으로 사용되는 종류의 것이라면 제한되지 않고 사용 가능하다.

[0079] 상기 유기용매는 고리형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 이들의 불소 치환된 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0080] 상기 고리형 카보네이트는 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 디옥솔란(Dioxolane) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0081] 상기 사슬형 카보네이트는 예를 들어, 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropylcarbonate, EPC), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate, MEC) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0082] 사슬형 및/또는 고리형 카보네이트의 불소 치환된 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,4,5-트리플루오로에틸렌카보네이트, 4,4,5,5-테트라플루오로에틸렌카보네이트, 4-플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 4-플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로-4-메틸에틸렌카보네이트, 4,4,5-트리플루오로-5-메틸에틸렌카보네이트, 트리플루오로메틸에틸렌카보네이트, 메틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(Ethyl 2,2,2-trifluoroethylene carbonate), 에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(Ethyl 2,2,2-trifluoroethylene carbonate) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0084] 음극

[0085] 아연이온전지용 음극은 아연이온을 저장하고 전지의 용량을 결정하는 역할을 할 수 있다.

[0086] 상기 음극은 아연금속, 표면이 개질된 아연금속 또는 아연합금을 포함할 수 있다. 아연합금은 아연과 다른 금속의 합금일 수 있다. 상기 음극은 포일형태 또는 flake 형태일 수 있다.

[0087] 또한, 상기 음극으로 사용되는 상기 아연금속 또는 상기 아연합금은 전해질과 음극의 직접적인 접촉을 방지하는 목적으로 상기 음극의 표면상에 형성된 보호막층, 비제한적인 예로 아연산화물, 아연합금층 등을 추가로 포함할 수도 있다.

[0089] 분리막

[0090] 분리막은 상기 음극 및 상기 양극 사이에 배치되어 상기 전극들을 전기적으로 절연시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 분리막은 상기 전해질 액에 충분히 함침되어 있고, 다공성 내부로 인해 음극으로부터 양극으로의 및 양극으로부터 음극으로의 아연이온의 이동이 가능하다.

[0091] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐알코올 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 유리섬유, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 것을 사용할 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0095] 실시예: $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 조성을 갖는 아연이온전지용 양극 활물질의 제조

[0096] 먼저, $KMnO_4$ 분말을 초순수(DI water)에 투입한 후 교반기에서 200 rpm 속도로 1시간 동안 용해시킨 이후, 이를 테프론 라이닝 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)로 이동시키고 공기 분위기 하에서 200 ℃ 12시간 동안 열처리를 진행하여 수열합성법을 이용한 양극활물질의 합성을 수행한다. 이후 얻어진 분말을 DI water를 이용하여 pH가 중성에 도달할때까지 여러번 필터링을 진행한다. 그 다음, 80 ℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 조성을 갖는 양극활물질 분말을 제조하였다.

[0098] 전지예:

[0099] 상기 실시예로 제조한 양극활물질을 사용하고 유기용매, 바인더 및 도전재를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 양극활물질 : 도전재 : 바인더의 비율은 8:1:1의 질량비를 맞추어 사용하였다. 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로라이드(PVdF; Polyvinylidene fluoride)을 사용하고, 상기 도전재는 슈퍼 P(Super P) 및 덴카블랙(Denka black)을 1:1 질량비로 혼합하여 사용하고, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP; N-methyl-2-pyrrolidone)을 사용하였다. 상기 슬러리는 스테인리스-스틸(stainless-steel) 집전체 상에 닥터블레이드법으로 도포하고 110 ℃에서 12시간 건조한 이후 양극으로 사용한다. 음극은 직경 14 mm의 아연금속을 사용한다. 분리막은 유리섬유(glass-fiber) 분리막을 사용한다. 전해질은 1 M 농도의 $Zn(ClO_4)_2$를 혼합 비수계 용매에 용해하여 전해질로 사용한다. 상기 혼합 비수계 용매는 프로필렌 카보네이트(PC; Propylene carbonate) 및 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC; Fluoroethylene carbonate)의 혼합용매일 수 있고, 이의 혼합 비율은 95:5의 부피비로 사용한다. 모든 제작과정은 글러브 박스 안에서 수행되었다. 상술한 방법으로 제작된 아연이온전지는 구동 전압 범위가 0.6 내지 2.0 V이고, 전류 밀도는 0.2 C 기준 42 mA/g가 되도록 사용한다.

[0101] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.

[0102] 도 1을 참조하면, 리트벨트 정련법(Rietveld refinement)을 적용한 분석 결과, 본 발명의 아연이온전지용 양극활물질, 구체적으로 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$의 결정구조는 R-3m의 육방정계(hexagonal) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0104] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 열중량 분석법(TGA; Thermogravimetric analysis)의 결과이다.

[0105] 도 2를 참조하면, 본 발명의 아연이온전지용 양극활물질($K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)에 대한 결정수의 값을 파악하기 위하여 열중량 분석법을 실시하였다. 따라서 본 발명의 아연이온전지용 양극활물질은 300 ℃ 이하에서 증발된 물분자의 총량(total evaporation)은 9.6 wt%로 측정되었으며, 이를 통해 파악한 결정 구조 내의 결정수를 통해 화학식 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$를 도출할 수 있다.

[0107] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 주사전자현미경(SEM) 결과(a, b), 투과전자현미경(TEM) 결과(c, d) 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(e, f, g)이다.

[0108] 도 3을 참조하면, 주사전자현미경(SEM) 결과(a, b)를 통해 본 발명의 양극활물질($K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)이 바늘 모양의 뾰족한 형상을 가짐을 알 수 있다. 또한, 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(e, f, g)를 통해 본 발명의 양극활물질의 표면 및/또는 내부에 전이금속 및 알칼리 이온이 활물질 입자에 균일하게 잘 퍼져서 합성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 투과전자현미경(TEM) 결과(c, d)를 통해 격자 이미지를 통하여 활물질 입자가 층상 구조를 가지며, 동시에 (003) 면에서 7 Å 길이의 층상 거리(interslab space)를 갖는 것을 확인할 수 있다.

표 1

[0110]

양극활물질	측정된 원자 비(atomic ratio)	
	K	Mn
이온 탈리 전 ($K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)	0.321	1
이온 탈리 후 ($K_{0.04}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)	0.04	1

[0112] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질($K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$) 및 이온 탈리 반응이 완료된 양극활물질($K_{0.04}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)의 ICP-AES 분석 결과를 나타낸 표이다.

[0113] 표 1을 참조하면, 이온 탈리 반응을 위하여 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 조성의 파우더를 1 M $Zn(ClO_4)_2$ 아연염이 PC/FEC 혼합 유기용매에 용해된 비수계전해질에 12시간 함침한 이후 건조하였다. 이를 통해 상기 이온 탈리 반응은 외부 에너지의 주입 없이 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있고, 반응 전/후 각각의 양극활물질에 대하여 칼륨 및 망간의 원자 비가 각각 0.32:1 및 0.04:1로 측정되었음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 양극활물질은 전해질과 접촉하는 것만으로도 이온 탈리 반응이 일어나 $K_{0.04}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 조성으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0115] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질의 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray

absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼이다.

[0116] 도 4를 참조하면, 본 발명의 양극활물질($K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)의 방전 반응 시 Mn 이온이 Mn^{4+}에서 Mn^{3+}으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 충방전 사이클 그래프이다.

[0119] 도 5를 참조하면, 본 발명의 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 활물질을 적용한 아연이온전지는 0.5 C 조건(a)에서 200 사이클 동안 88 %의 용량유지율을 나타내고, 2 C 조건(b)에서는 700 사이클 동안 54 %의 용량유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 율 특성(Rate performance) 그래프이다.

[0122] 도 6(a) 및 6(b)를 참조하면, 본 발명의 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 활물질을 적용한 아연이온전지는 높은 충방전 속도에서도 우수한 용량을 나타내며, 또한 0.1 C에서 회복 용량은 초기 용량 대비 100 %의 유지율 및 206 mAh/g의 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 *operando* XRD 분석 결과이다.

[0125] 도 7을 참조하면, 본 발명의 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 활물질을 적용한 아연이온전지는 전지의 사이클 이후에도 가역적인 충방전 거동과 활물질 내부로 이온의 층간 삽입(intercalation) 반응을 확인할 수 있다.

[0127] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.

[0128] 도 8을 참조하면, 리트벨트 정련법(Rietveld refinement)을 적용한 분석 결과, 본 발명의 아연이온전지용 양극활물질은 전지의 사이클 반응 이후 기존의 $K_{0.04}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$의 상과 더불어 $KClO_4$ 상이 나타남을 확인할 수 있다.

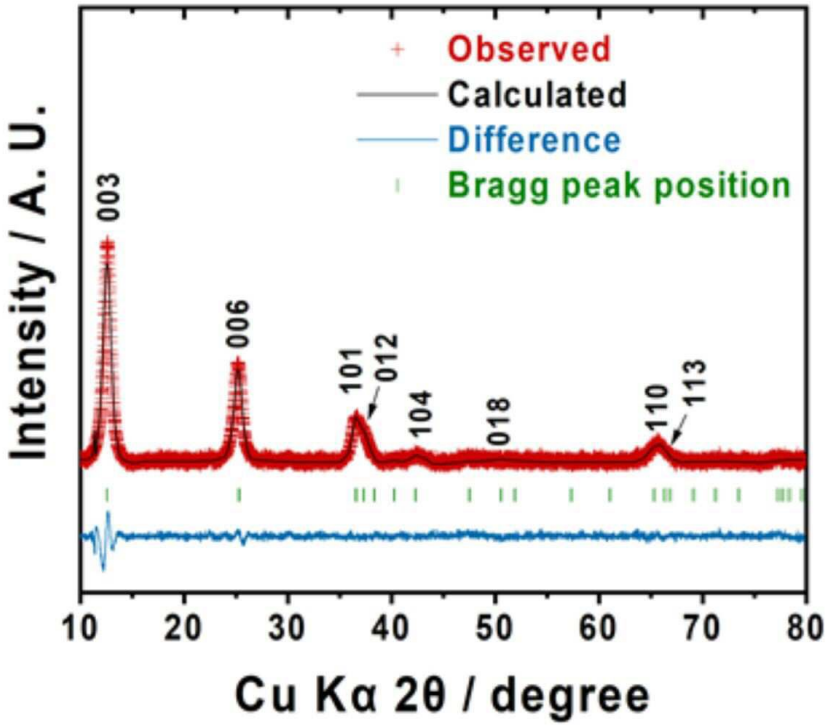
[0130] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온전지용 양극활물질을 적용한 아연이온전지의 사이클 이후의 투과전자현미경(TEM) 결과(a, b, c) 및 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(d, e, f, g, h)이다.

[0131] 도 9를 참조하면, 투과전자현미경(TEM) 결과(a, b, c)를 통해 본 발명의 $K_{0.32}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$ 활물질은 전지의 사이클 이후($K_{0.32}Zn_{0.34}MnO_2 \cdot 0.15H_2O$)에도 본래의 층상 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있으며, 에너지 분산형 분광분석법(EDS) 원소 맵핑 결과(d, e, f, g, h)를 통해 K, Mn, O, Zn 원소와 함께 $KClO_4$의 성분 원소인 Cl 원소의 존재를 추가로 확인할 수 있고, 해당 원소들이 활물질 입자에 균일하게 형성되어 존재하는 것을 확인할 수 있다.

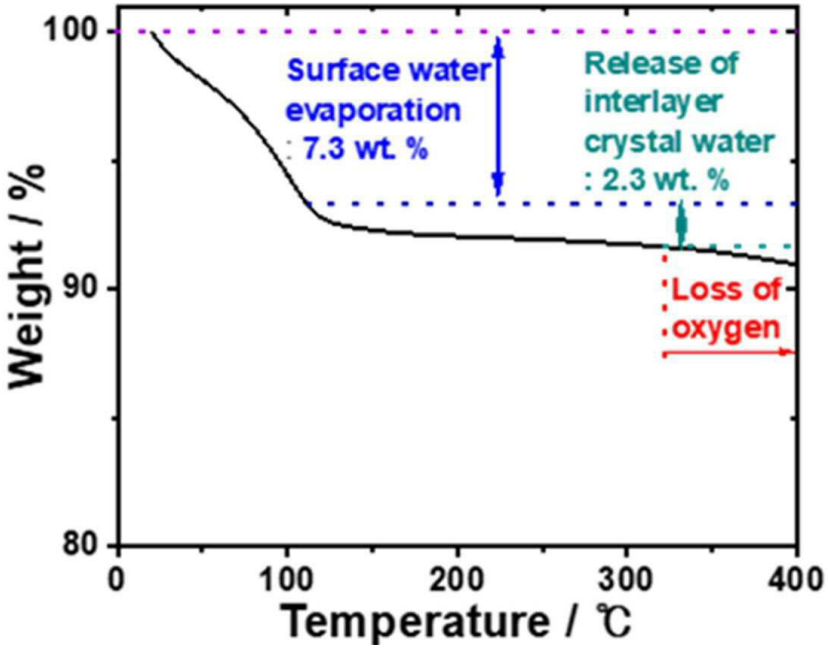
[0133] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

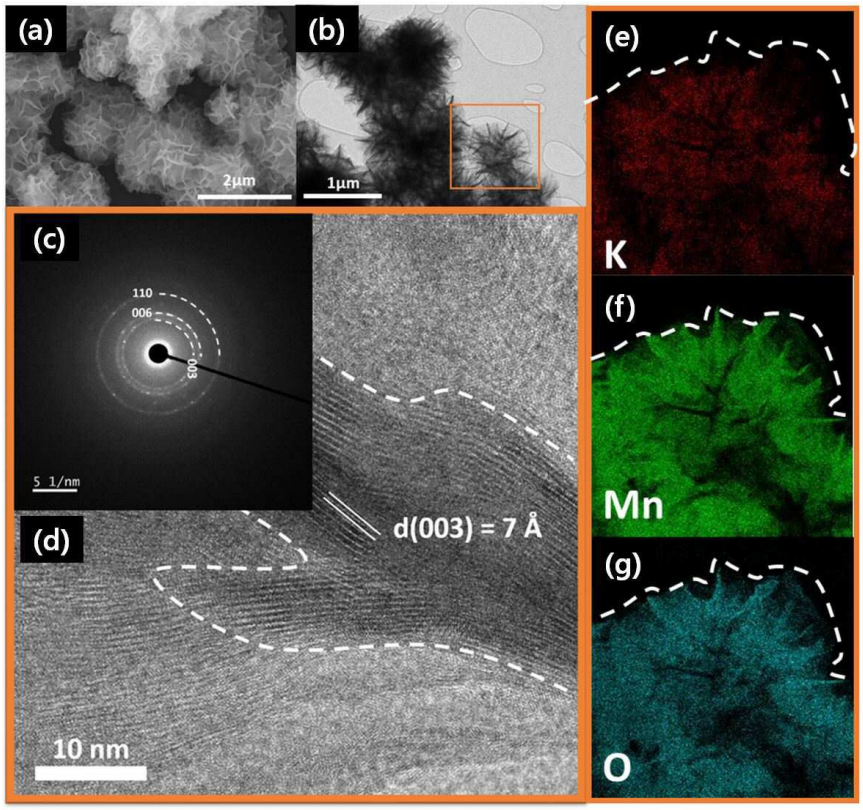
도면1


Observed
Calculated
Difference
Bragg peak position
Intensity / A. U.
003
006
101
012
104
018
110
113
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu Kα 2θ / degree

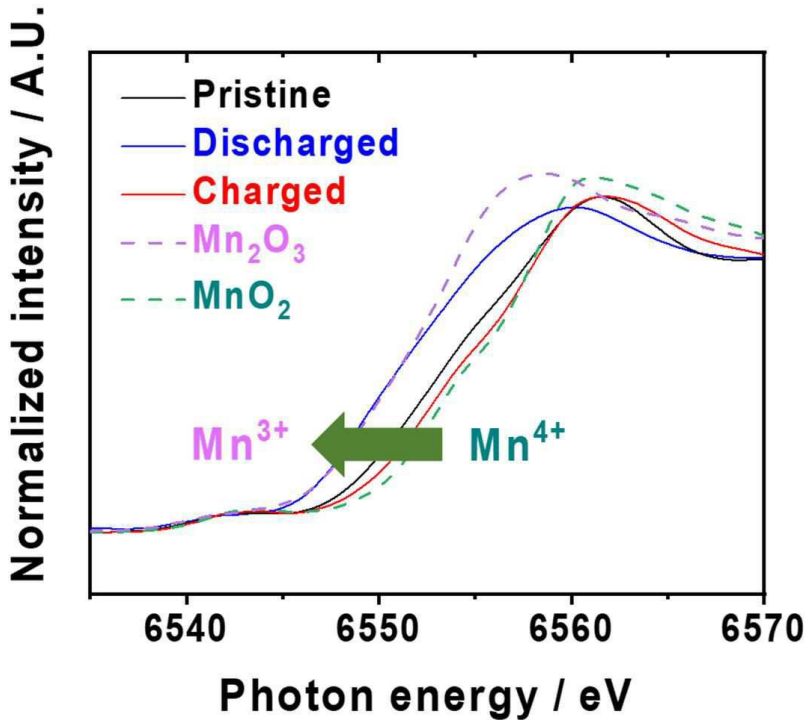
도면2


100
90
80
Weight / %
Surface water evaporation : 7.3 wt. %
Release of interlayer crystal water : 2.3 wt. %
Loss of oxygen
0
100
200
300
400
Temperature / ℃

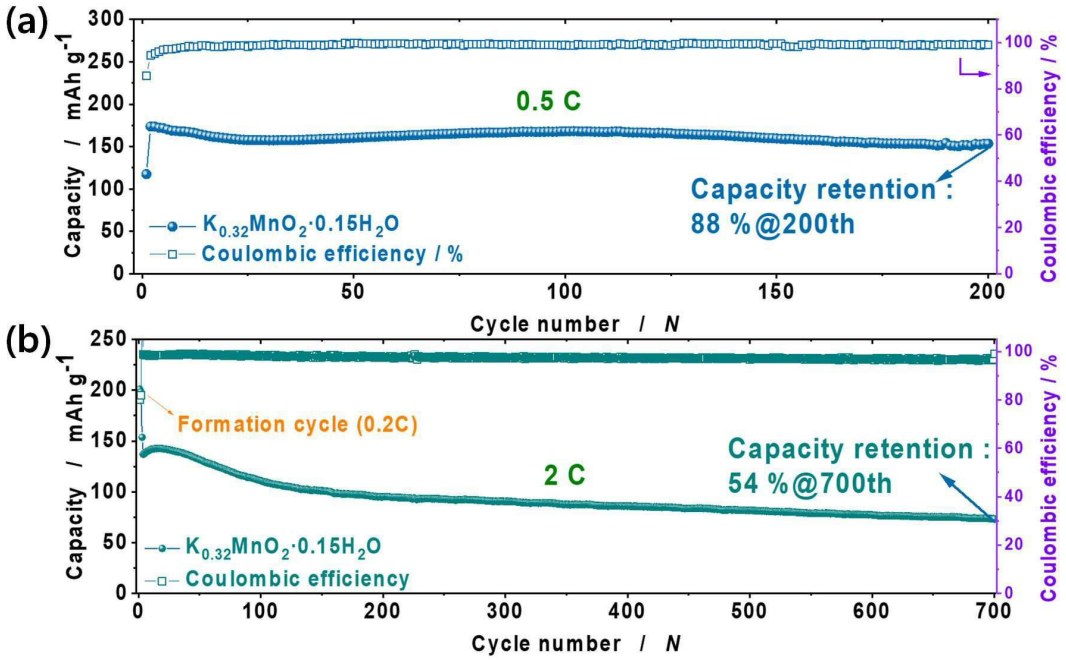
도면3


(a)
2μm
(b)
1μm
(c)
110
006
003
5 1/nm
(d)
d(003) = 7 Å
10 nm
(e)
K
(f)
Mn
(g)
O

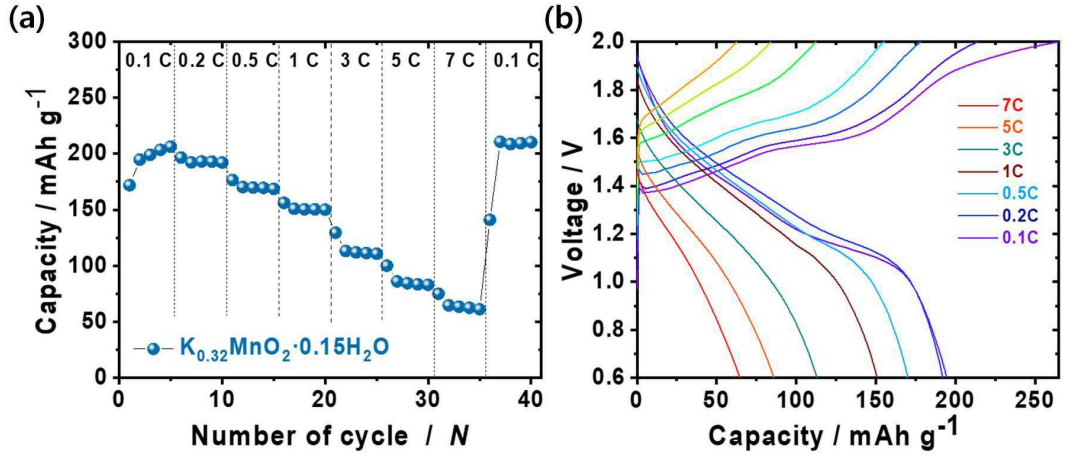
도면4


Pristine
Discharged
Charged
Mn2O3
MnO2
Mn3+
Mn4+
Normalized intensity / A.U.
6540
6550
6560
6570
Photon energy / eV

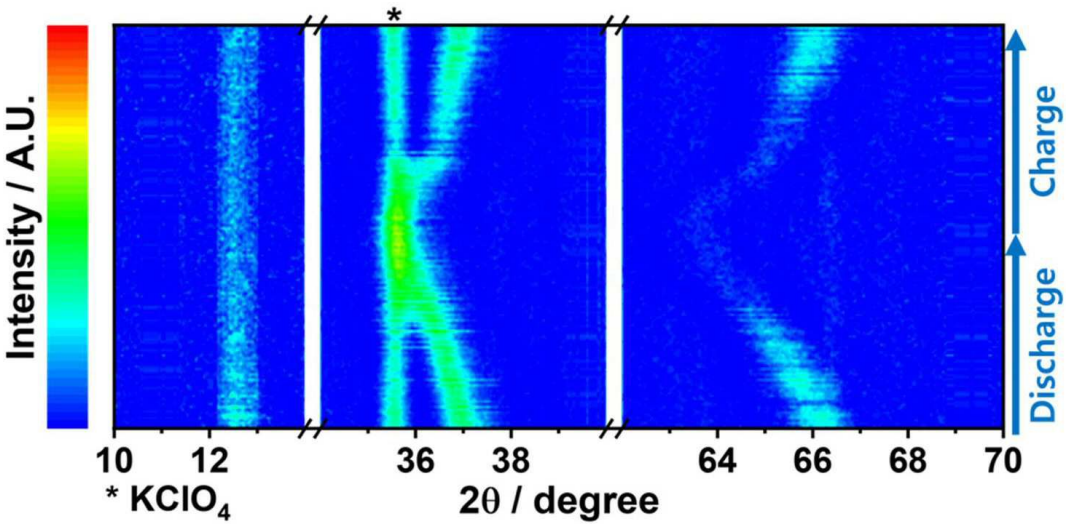
도면5


(a)
Capacity / mAh g-1
Coulombic efficiency / %
0.5 C
Capacity retention :
88 %@200th
K0.32MnO2·0.15H2O
Coulombic efficiency / %
Cycle number / N
(b)
Capacity / mAh g-1
Coulombic efficiency / %
Formation cycle (0.2C)
2 C
Capacity retention :
54 %@700th
K0.32MnO2·0.15H2O
Coulombic efficiency
Cycle number / N

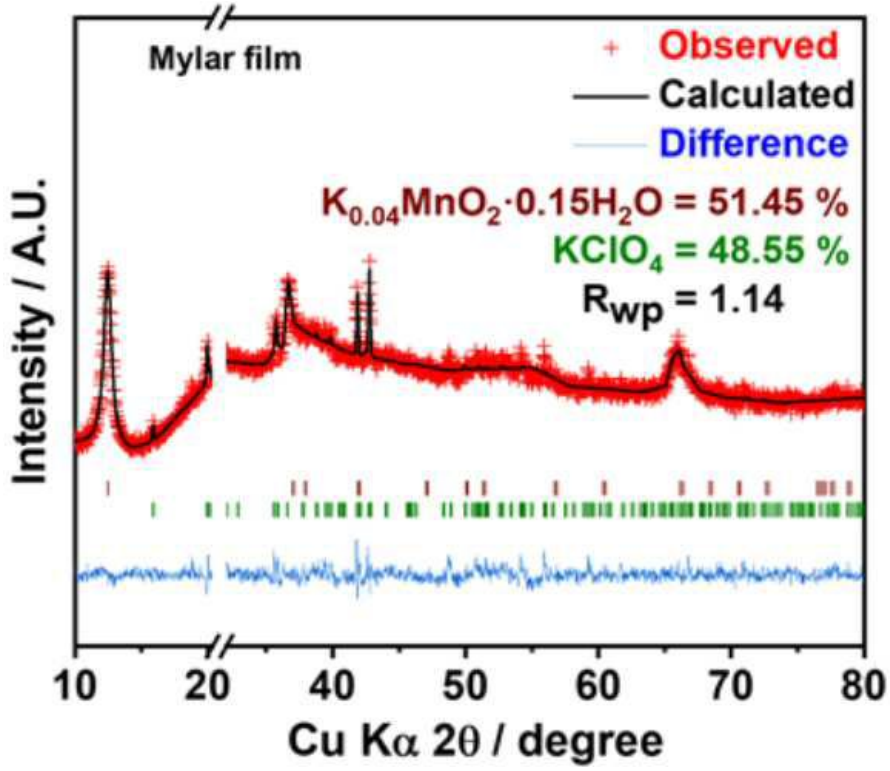
도면6


(a)
0.1 C
0.2 C
0.5 C
1 C
3 C
5 C
7 C
0.1 C
Capacity / mAh g-1
K0.32MnO2·0.15H2O
Number of cycle / N
(b)
Voltage / V
7C
5C
3C
1C
0.5C
0.2C
0.1C
Capacity / mAh g-1

도면7


Intensity / A.U.
*
Charge
Discharge
10
12
36
38
64
66
68
70
* KClO4
2θ / degree

도면8


Mylar film
Observed
Calculated
Difference
K0.04MnO2·0.15H2O = 51.45 %
KClO4 = 48.55 %
Rwp = 1.14
Intensity / A.U.
10
20
40
50
60
70
80
Cu Kα 2θ / degree

도면9

