

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0140100

(43) 공개일자 2023년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) C01G 31/02 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/48 (2013.01)

C01G 31/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0038787

(22) 출원일자 2022년03월29일

심사청구일자 2022년03월29일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안전형

경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호(충무공동, 혁신도시충흥에스-클래스트럴시티4단지)

유근

경상북도 예천군 예천읍 봉덕로 39

(74) 대리인

특허법인 무한

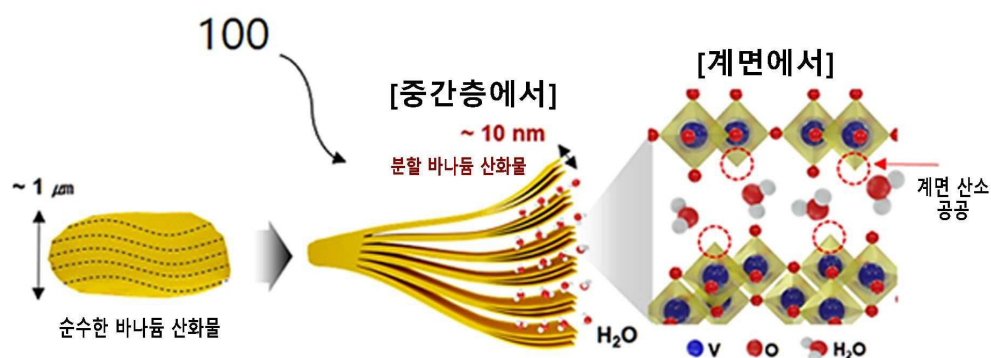
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지

(57) 요약

본 발명은 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 산소 공공(vacancy, V_o) 바나듐 산화물 나노입자; 및 상기 산소 공공 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 삽입된 물(H_2O);을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/64 (2022.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2300/0011 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711144112
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산소 공공(vacancy, V_o) 바나듐 산화물 나노입자; 및
상기 산소 공공 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 삽입된 물(H_2O);
을 포함하는,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 바나듐 산화물의 계면(interfacial)은 순수한(bare) 바나듐 산화물로부터 분할(split)된 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 순수한 바나듐 산화물의 직경은 $0.1\ \mu m$ 내지 $5\ \mu m$ 인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 분할된 바나듐 산화물의 두께는 $20\ nm$ 이하인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 5

제2항에 있어서,
상기 분할된 바나듐 산화물의 층간 간격은, $0.1\ nm$ 내지 $10\ nm$ 인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 산소 공공 바나듐 산화물은 계면 산소 공공이 포함된 바나듐 산화물인 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 바나듐 산화물 나노입자는,

V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_7 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_6O_{13} 및 V_7O_{13} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 8

금속 호일 상에 바나듐 산화물 나노입자를 코팅하는 단계; 및

상기 바나듐 산화물 나노입자 코팅된 금속 호일을 작업전극으로 포함하는 전지를 풀 셀(full cell) 조건에서 충방전 반응을 수행하여 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 호일은, 스테인레스 스틸(SUS), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 전지는, Zn 상대전극 및 $ZnSO_4$ 전해질을 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 충방전 반응은,

30 사이클 내지 100사이클 동안 $0.1 A g^{-1}$ 의 $1 A g^{-1}$ 의 전류밀도에서 충방전 시험을 수행하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계 이후에,

상기 금속 호일로부터 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분리하는 단계;

상기 분리된 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분쇄한 분말, 바인더 및 전도성 물질과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합물을 집전체 상에 형성하는 단계;

를 더 포함하는,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 또는 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재를 포함하는 음극;

아연-이온 전지용 양극;

상기 음극 및 상기 아연-이온 전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및

전해질;

을 포함하는,

아연-이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화석 연료 사용에 대한 환경적 우려와 에너지 문제는 태양열과 풍력과 같은 재생 가능 에너지원을 사용하여 전기 에너지를 생성하는데 점점 더 많은 관심을 불러 일으켰다. 그러나, 태양열과 풍력의 출력은 예기치 않게 다양한 환경 및 지리적 조건으로 인해 정기적으로 안정적이지 않고 일정하지 않다. 가변 재생 에너지 및 청정 에너지를 효율적으로 활용하기 위해 높은 에너지/전력 밀도와 우수한 사이클링 안정성을 달성할 수 있는 대규모 전기 에너지 저장(electrical energy storage; EES) 시스템이 필요하다.

[0004] 리튬 이온 배터리(LIB)는 가장 많이 사용되는 에너지 저장 장치이다. 그러나, 리튬의 사용은 낮은 안전성, 제한된 공급, 고르지 않은 분포, 높은 비용이라는 단점을 보유한다. 이와 관련하여 재충전 전지, 특히 지구에 풍부한 Al, Mg 및 Zn을 기반으로 하는 수계 전지는 비용이 저렴하고 안전한 수성 전해질을 사용하기 때문에 주목받고 있다. 그 중 아연 이온 배터리 (ZIB)는 저가, 무독성, 820 mA h g^{-1} 의 높은 이론적 비 용량으로 인해 LIB를 대체 할 수 있는 합리적인 대안으로서 관심을 끌고있다. 그럼에도 불구하고 ZIB는 제한된 용량과 낮은 율속 성능을 보이는 음극 물질이라는 한계점을 보유하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안정적인 이온 확산 공정, 증가된 활성 부위 수, 향상된 전기 전도도 및 향상된 젖음성을 가지는 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.
- [0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 산소 공공(vacancy, V_o) 바나듐 산화물 나노입자; 및 상기 산소 공공 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 삽입된 물(H_2O);을 포함한다.
- [0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물의 계면(interfacial)은 순수한(bare) 바나듐 산화물로부터 분할(split)된 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 순수한 바나듐 산화물의 직경은 $0.1 \mu m$ 내지 $5 \mu m$ 인 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 분할된 바나듐 산화물의 두께는 20 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 분할된 바나듐 산화물의 층간 간격은, 0.1 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소 공공 바나듐 산화물은 계면 산소 공공이 포함된 바나듐 산화물인 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물 나노입자는, V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_7 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_6O_{13} 및 V_7O_{13} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법은, 금속 호일 상에 바나듐 산화물 나노입자를 코팅하는 단계; 및 상기 바나듐 산화물 나노입자 코팅된 금속 호일을 작업전극으로 포함하는 전지를 풀 셀(full cell) 조건에서 충방전 반응을 수행하여 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 호일은, 스테인레스 스틸(SUS), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 전지는, Zn 상대전극 및 $ZnSO_4$ 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 충방전 반응은, 30 사이클 내지 100사이클 동안 0.1 A g^{-1} 의 1 A g^{-1} 의 전류밀도에 서 충방전 시험을 수행하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계 이후에, 상기 금속 호일로부터 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분리하는 단계; 상기 분리된 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분쇄한 분말, 바인더 및 전도성 물질과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 혼합물을 집전체 상에 형성하는 단계;를 더 포함한다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이차전지는, 본 발명의 일 실시예의 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재를 포함하는 음극; 아연-이온 전지용 양극; 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재를 포함하는 음극 및 상기 아연-이온 전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 바나듐 산화물 나노입자의 계면이 물

(H₂O)이 삽입되는 공정에 의해 분할되고, 바나듐 산화물 나노입자의 계면에 물(H₂O) 삽입에 의해 산소가 사용되어 계면 산소 공공(V_o)을 형성하게 된다. 이는 아연 이온의 삽입/탈리를 위한 개방 채널 역할을 하여 전하 확산 속도와 전기 전도도가 향상됨에 따라 고속 성능과 사이클링 안정성을 제공할 수 있다. 따라서, 차세대 에너지 저장 장치에서 아연-이온 저장 메커니즘의 응용의 엔지니어링 잠재력을 향상시키는데 도움이 될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의하여 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 물(H₂O)를 삽입 시켰을 때 벌어진 격자로 인하여 아연-이온의 확산 능력을 향상시킬 수 있고, 더불어 산소 공공의 존재로 인하여 전기전도도가 향상시킬 수 있다. 이를 토대로 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능 및 수명 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 바나듐 산화물 나노입자의 물(H₂O) 삽입에 의한 벌어진 격자로 인하여 아연 이온 확산 능력이 향상되고, 산소 공공으로 인하여 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장성능 및 수명 안정성을 향상 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 개략적인 도면이다.

도 2는 (a) 종래 Zn-이온 배터리(ZIB), (b) ZIB 캐소드의 에이징 공정, (c) 에이징 공정 동안 용량이 증가함에 따라 바나듐 산화물(V₂O₅) 캐소드의 구조적 변형, 및 (d) 에이징 공정 후 ZIB 음극의 열악한 안정성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 전기화학적 활성화 공정, (b) 안정된 음극의 제조, (c) 에이징 공정 없이 안정된 음극을 사용하여 조립된 ZIB의 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V₂O₅의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 및 확대된 SEM 이미지 (a 및 b) 및 H₂O-삽입 계면을 가진 나노 크기 분할 V₂O₅의 SEM 이미지 및 확대된 SEM 이미지(NSVOHI, c 및 d); 순수한 V₂O₅의 고배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지 (e 및 f) 및 NSVOHI의 고배율 TEM 이미지 (g 및 h)이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V₂O₅ 및 NSVOHI의 (a) X선 회절(XRD) 패턴, (b) 확대된 XRD 패턴 20.2~20.5°의 범위, (c) 계산된 격자 파라미터의 플롯, (d) Williamson-Hall 플롯, (e) V 2p_{3/2} 및 (f) C 1s X선 광전자 분광법(XPS) 결과, (g) 전기 전도도, (h) 열중량 분석(TGA) 곡선, (i) 시차 주사 열량 측정(DSC) 곡선, (j) Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 결과 및 (k) V₂O₅의 접촉각 측정 및 (i) NSVOHI의 접촉각 측정 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V₂O₅ 및 NSVOHI 전극의 동역학 분석: (a) Nyquist 플롯; (b) 보드 플롯; (c) Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관관계; (d) Zn-이온 확산 계수. NSVOHI 전극의 (e) 0.1 ~ 1.0 mVs⁻¹의 스캔 속도에서 CV 곡선; (f) CV 곡선에서 log(i) 대 log(v)의 기울기에 따른 4개의 피크 전류의 b 값 결정; (g) 1.0 mVs⁻¹에서 용량성 거동 및 삽입 반응 기여도; (h) 다른 스캔 속도에서 전체 삽입 용량에 대한 용량성 저장의 정규화된 기여 비율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V₂O₅ 및 NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB의 전기화학적 성능: (a) 충전-방전 곡선; (b) 율속 성능; (c) 제조된 ZIB의 율속 성능과 이전에 보고된 ZIB의 성능 비교; (d) 사이클 안정성; (e) NSVOHI 전극을 사용하여 제조된 ZIB의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른: (a 및 b) 초기 순수한 V₂O₅ 전극; (c 및 d) 초기 NSVOHI 전극; (e 및 f) 사이클링 V₂O₅ 전극; 및 (g 및 h) 사이클링 NSVOHI 전극의 3D 표면 이미지 및 결과 높이 플롯을 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 테스트 후 순수한 V₂O₅ 및 NSVOHI 전극의 가역성: (a) 순수한 V₂O₅ 전극 및 (b) NSVOHI 전극의 단면 SEM 이미지 및 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 매핑; (c) EDS 매핑에서 얻은 Zn

대 V의 비율을 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 NSVOHI 전극과 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능: (a) 전고체 ZIB 구조의 개략도; (b) 나이퀴스트 플롯; (c) 율속 성능; (d) 사이클링 안정성; 및 (e) NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 전고체 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯을 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 NSVOHI 전극의 실제 적용의 실험: (a) 블루투스 장치, 마이크로 컨트롤러 및 전극의 직선, 접합, 절단 상태 및 심지어 물 속에서 연결된 스마트폰의 전압 상태를 보여주는 사진, (b) 직렬로 연결된 5개 소자의 충방전 곡선, 및 (c) 제조된 ZIB에 의한 발광 다이오드의 동작을 보여주는 사진이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 성능에 대한 NSVOHI 전극의 안정적인 이온 확산 공정, 증가된 활성 부위 수, 향상된 전기 전도도 및 향상된 젖음성의 시너지 효과를 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 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] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0034] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0036] 이하, 본 발명의 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 산소 공공(vacancy, V_o) 바나듐 산화물 나노입자; 및 상기 산소 공공 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 삽입된 물(H_2O);을 포함한다.
- [0039] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 안정적인 이온 확산 공정, 증가된 활성 부위 수, 향상된 전기 전도도 및 향상된 젖음성을 가진다.

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 개략적인 도면이다.
- [0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재(100)는, 나노 크기로 분할된 바나듐 산화물 격자 사이에 물(H_2O)이 삽입된 것일 수 있다.
- [0042] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물의 계면(interfacial)은 도면에 도시된 바와 같이, 순수한(bare) 바나듐 산화물로부터 분할(split)된 것일 수 있다.
- [0043] 일 실시형태에 있어서, 상기 순수한 바나듐 산화물의 직경은 $0.1\ \mu m$ 내지 $5\ \mu m$; $0.1\ \mu m$ 내지 $3\ \mu m$; $0.1\ \mu m$ 내지 $1\ \mu m$; $1\ \mu m$ 내지 $5\ \mu m$; $3\ \mu m$ 내지 $5\ \mu m$;인 것일 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 분할된 바나듐 산화물의 두께는 $20\ nm$ 이하; $18\ nm$ 이하; $16\ nm$ 이하; $14\ nm$ 이하; $12\ nm$ 이하; 또는 $10\ nm$ 이하;인 것일 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 분할된 바나듐 산화물의 두께는 $10\ nm$ 내지 $15\ nm$ 인 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 분할된 바나듐 산화물의 층간 간격은, $0.1\ nm$ 내지 $10\ nm$; $0.1\ nm$ 내지 $8\ nm$; $0.1\ nm$ 내지 $5\ nm$; $0.1\ nm$ 내지 $3\ nm$; $0.1\ nm$ 내지 $1\ nm$; $1\ nm$ 내지 $10\ nm$; $1\ nm$ 내지 $8\ nm$; $1\ nm$ 내지 $5\ nm$; $1\ nm$ 내지 $3\ nm$; $3\ nm$ 내지 $10\ nm$; $3\ nm$ 내지 $8\ nm$; $3\ nm$ 내지 $5\ nm$; $5\ nm$ 내지 $10\ nm$; $5\ nm$ 내지 $8\ nm$; 또는 $8\ nm$ 내지 $10\ nm$;인 것일 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소 공공 바나듐 산화물은 도면에 도시된 바와 같이, 계면 산소 공공이 포함된 바나듐 산화물인 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물 나노입자는, V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_7 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_6O_{13} 및 V_7O_{13} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 바나듐 산화물 나노입자는, V_2O_5 인 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 물(H_2O)이 삽입된 계면을 가지는 나노 크기 분할된 V_2O_5 (Nano-sized split V_2O_5 with H_2O -intercalated interfaces; NSVOHI)인 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 바나듐 산화물 나노입자의 계면이 물(H_2O)이 삽입되는 공정에 의해 분할되고, 바나듐 산화물 나노입자의 계면에 물(H_2O) 삽입에 의해 산소가 사용되어 계면 산소 공공(V_o)을 형성하게 된다. 이는 아연 이온의 삽입/탈리를 위한 개방 채널 역할을 하여 전하 확산 속도와 전기 전도도가 향상됨에 따라 고속 성능과 사이클링 안정성을 제공할 수 있다. 따라서, 차세대 에너지 저장 장치에서 아연-이온 저장 메커니즘의 응용의 엔지니어링 잠재력을 향상시키는데 도움이 될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법은, 금속 호일 상에 바나듐 산화물 나노입자를 코팅하는 단계; 및 상기 바나듐 산화물 나노입자 코팅된 금속 호일을 작업전극으로 포함하는 전지를 풀 셀(full cell) 조건에서 충방전 반응을 수행하여 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0054] 본 발명의 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법은 전기화학적 방법을 이용하여 바나듐 산화물 나노입자 격자 내에 물(H_2O)을 삽입시킬 수 있다. 상기 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 물(H_2O)을 삽입시킴으로써 격자가 벌어져 아연 이온을 저장하기에 유리한 구조로 제어할 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 호일은, 스테인레스 스틸(SUS), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 바람직하게는, 상기 금속 호일은 스테인레스 스틸(SUS)인 것일 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 전지는, Zn 상대전극 및 $ZnSO_4$ 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 충방전 반응은, 30 사이클 내지 100사이클; 30 사이클 내지 80사이클; 30 사이클 내지 50사이클; 50 사이클 내지 100사이클; 또는 80 사이클 내지 100사이클; 동안 $0.1\ A\ g^{-1}$ 의 $1\ A\ g^{-1}$; $0.1\ A$

g^{-1} 의 0.8 A g^{-1} ; 또는 0.1 A g^{-1} 의 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서 충방전 시험을 수행하는 것일 수 있다.

- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 제조하는 단계 이후에, 상기 금속 호일로부터 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분리하는 단계; 상기 분리된 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분쇄한 분말, 바인더 및 전도성 물질과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 혼합물을 집전체 상에 형성하는 단계;를 더 포함한다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 호일로부터 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분리하는 단계는, 필-오프(peel-off) 공정으로 수행하는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리된 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분쇄한 분말, 바인더 및 전도성 물질과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계는, 상기 물(H_2O) 삽입된 나노 크기 분할된 바나듐 산화물을 분쇄한 분말 및 그래파이트의 미립자, 아세틸렌 블랙, 케친 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스와 같은 전도성 물질을 바인더와 혼합하는 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물을 집전체 상에 형성하는 단계는, 상기 혼합물을, 집전체 상에 도포하여 음극을 형성하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 집전체는, 그래파이트인 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의하여 바나듐 산화물 나노입자의 격자 내에 물(H_2O)을 삽입 시켰을 때 벌어진 격자로 인하여 아연-이온의 확산 능력을 향상시킬 수 있고, 더불어 산소 공공의 존재로 인하여 전기전도도가 향상시킬 수 있다. 이를 토대로 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능 및 수명 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0066] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이차전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재를 포함하는 음극; 아연-이온 전지용 양극; 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극 및 아연-이온 전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 상기의 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 또는 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재를 포함하는 것일 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 양극은 양극 활물질, 도전제 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 케첸블랙, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 결합제는 열가소성 수지, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지; 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매를 포함하는 것일 수 있다.

- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들어, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 나이프 코팅법 또는 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재와 아연-이온 전지용 양극 사이에 분리막이 배치될 수 있다. 이러한 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막의 두께는, 예를 들어, 5 μm 내지 200 μm 정도일 수 있고, 바람직하게는, 5 μm 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0077] 일 실시형태에 있어서, 상기 전해질은, 아연염을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 인 것일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 바나듐 산화물 나노입자의 물(H_2O) 삽입에 의한 벌어진 격자로 인하여 아연 이온 확산 능력이 향상되고, 산소 공공으로 인하여 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 전기화학 반응 면적이 상승하여 에너지 저장성능 및 수명 안정성을 향상 향상시킬 수 있다.
- [0080] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0081] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 본 발명의 실시예에서는 안정적인 ZIB 음극을 제조하기 위해 2-전극 시스템을 사용하는 전기화학적 활성화 공정을 통해 H_2O 를 V_2O_5 중간층에 삽입하였다. N-메틸 2-피롤리돈(N-Methyl 2-pyrrolidine; NMP)에 V_2O_5 분말과 PVDF(Polyvinylidene difluoride)(질량비 7:3)로 구성된 페이스트를 스테인레스 스틸 호일에 캐스팅한 후 호일을 건조하여 작동 전극으로서 사용했다. Zn 호일과 2 M 황산아연(ZnSO_4)을 상대전극과 전해질로 각각 사용하였다. 다음으로, 0.4 V 내지 1.6 V의 전압 범위 및 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 60사이클 동안 충/방전 공정을 수행하여 전기화학적 활성화 공정을 수행하였다. 이어서, 음극으로 사용된 NSVOHI를 스테인레스 스틸 호일에서 분리하고 NMP로 세척하였다.
- [0085] 유도 결합 플라즈마-질량 분석기(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)를 사용하여 전기화학적 활성화 공정 후의 순수한 V_2O_5 (bare V_2O_5) 및 NSVOHI의 구성을 조사했다. V_2O_5 와 NSVOHI의 모폴로지는 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)을 사용하여 조사되었다. 순수한 V_2O_5 와 NSVOHI의 결정 특성과 화학적 결합 상태는 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)과 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 사용하여 조사되었다. 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI에 대한 산소 공공(oxygen vacancies)의 존재는 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance; EPR) 분광법으로 확인하였다. 홀 효과 측정(Hall effect measurement)을 이용하여 제조된 음극의 전기 전도도를 측정하였다. 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI의 화학적 조성은 100~400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 주변 대기에서 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 이용하여 조사되었다. 또한, 시차 주사 열량측정법(Differential Scanning calorimetry; DSC) 분석을 공기 중에서 수행하였다. 음극재의 기공 부피와 비표면적은 질소 흡착 및 탈착을 사용하는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 및 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법을 통해 측정되었다.
- [0087] 전극/전해질 계면에서 전해질의 습윤성은 접촉각 측정을 사용하여 조사하였다. 전기화학적 거동과 에너지 저장

성능은 NSVOHI 음극, Zn 호일 양극 및 3M 아연 트리플루오로메탄설포네이트($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) 전해질로 구성된 코인형 전지를 사용하여 평가하였다. 활물질로서 NSVOHI, 바인더로서 PVDF, 도전재로서 카본 블랙(질량비 7:2:1의 질량비)을 NMP를 혼합한 슬러리를 집전체 상에 코팅하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하여 음극을 제조하였다. 이어서, 10^5 내지 10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 인가하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 수행하였다. 전극의 전기화학적 반응은 0.1 mV s^{-1} 내지 1.0 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 포텐셔스탯/갈바노스탯(potentiostat/galvanostat)을 사용하여 얻은 CV 곡선을 조사하여 획득하였다. 전지의 율속 성능(rate capability)은 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 테스트하였다. 사이클링 안정성은, 각각, 200 및 1,000 사이클 동안 1.3 및 5.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 조사하였다. 사이클링 테스트 후, 3D 표면 공초점 레이저 주사 현미경(3D Surface Confocal Laser Scanning Microscope, 3D 표면 현미경)과 에너지 분산 X-선 분광기(energy-dispersive X-ray spectroscopy; EDS)가 장착된 단면 주사 전자 현미경을 사용하여 전극 구조를 관찰했다. 또한, 활물질로서 NSVOHI, 양극으로서 Zn 호일, 분리막으로서 셀룰로오스 종이와 3mL 증류수 중에 3.3 g $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 및 1.45 g 폴리비닐 알코올(PVA, M_w : 89,000 ~ 98,000)로 구성된 겔 전해질을 사용하여 전고체 ZIB를 조립하였다. 배터리 성능은 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 0.3 A g^{-1} 의 전류 밀도에서의 율속 성능 측정과 최대 100 사이클 동안 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서의 사이클링 안정성 테스트를 사용하여 평가하였다.

[0089] 결과 및 토의

[0090] 도 2는 (a) 종래 Zn-이온 배터리(ZIB), (b) ZIB 캐소드의 에이징 공정, (c) 에이징 공정 동안 용량이 증가함에 따라 바나듐 산화물(V_2O_5) 캐소드의 구조적 변형, 및 (d) 에이징 공정 후 ZIB 음극의 열악한 안정성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0091] V_2O_5 음극, Zn 호일 양극, 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 전해질 및 유리 섬유 분리막으로 구성된 종래 ZIB의 구성도를 도 2의 (a)에 도시하였다. ZIB의 주요 에너지 저장 반응은 사이클링 동안 Zn^{2+} 를 음극으로 삽입하는 것을 포함한다. 그러나, 음극의 균열 (도 2의 (b))은 사이클링 동안 V_2O_5 의 큰 부피 팽창으로 인한 구조적 변형 (도 2의 (c))으로 인해 불안정한 용량 거동으로 이어진다. 구체적으로, V_2O_5 중간층에 Zn과 H_2O 의 삽입은 큰 부피 팽창으로 인한 V_2O_5 의 구조적 변형으로 인해 사이클링 동안 음극의 용량을 지속적으로 증가시킨다. 따라서, 여러 연구에서 ZIB용 V_2O_5 음극의 에이징 공정을 조사했다. 그러나 전극의 균열 및 공극으로 인해 에이징 공정은 도 2의 (d)에 도시된 바와 같이, 전극 전위의 완전한 활용을 가능하게 하지 않는다. 따라서, 고성능 ZIB를 얻기 위해서는 V_2O_5 음극의 효율을 극대화할 수 있는 에이징 공정이 없는 연구가 필수적이다.

[0093] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 전기화학적 활성화 공정, (b) 안정된 음극의 제조, (c) 에이징 공정 없이 안정된 음극을 사용하여 조립된 ZIB의 개략도이다.

[0094] ZIB를 위한 안정적인 음극으로 V_2O_5 를 준비하는 데 사용되는 전기화학적 활성화 공정의 개략도는 도 3의 (a)에 도시하였다. 전기화학적 활성화 공정을 위해 작업전극으로서 스테인레스 스틸 호일 상의 순수한 V_2O_5 , 상대전극으로서 Zn 호일 및 전해질로서 2 M ZnSO_4 를 사용하여 NSVOHI를 얻기 위해 60사이클 동안 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서 충방전 시험을 수행하였다.

[0095] 또한, 전기화학적 활성화 공정 후에 전도성 물질의 부재로 인해 14 mA h g^{-1} 의 낮은 비용량을 얻었다. $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 전해질 대신에 ZnSO_4 전해질을 사용했는데, 그 이유는 가격이 저렴하고 V_2O_5 를 가지는 V_2O_5 의 결합 엔지니어링이 용이하기 때문이다. 전기화학적 활성화 공정 후 NSVOHI는 스테인레스 스틸 호일에서 분리되고 (도 3의 (b)) NMP로 세척했다. NSVOHI의 DSC 결과는 세척 공정 후 잔류 PVDF가 없음을 나타낸다. 또한, 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI의 ICP-MS 결과는 표 1과 같이 전기화학적 활성화 공정 후 Zn 이온이 거의 존재하지 않음을 나타

낸다.

표 1

[0097]

Electrolyte	Element (mg/L)	
	V	Zn
Bare V_2O_5	21.37	0.00
NSVOHI	18.71	0.01

[0098]

그 후, 집전체로 사용되었던 흑연 시트에 에이징 공정 없이 안정적인 ZIB 음극을 성공적으로 제조했다 (도 3의 (c)).

[0100]

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V_2O_5 의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 및 확대된 SEM 이미지 (a 및 b) 및 H_2O -삽입 계면을 가진 나노 크기 분할 V_2O_5 의 SEM 이미지 및 확대된 SEM 이미지 (NSVOHI, c 및 d); 순수한 V_2O_5 의 고배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지 (e 및 f) 및 NSVOHI의 고배율 TEM 이미지 (g 및 h)이다.

[0101]

V_2O_5 의 형태에 대한 전기화학적 활성화 공정의 영향을 조사하기 위해 순수한 V_2O_5 (도 4의 (a) 및 (b))와 NSVOHI (도 4의 (c) 및 (d))의 저배율 및 고배율 SEM 이미지를 얻었다. 순수한 V_2O_5 는 직경이 1-3 μm 범위인 블록 모양을 나타냈다 (도 4의 (a)). 또한, 순수한 V_2O_5 (도 4의 (b))는 매끄러운 표면을 나타낸다. 따라서, 마이크로 크기의 V_2O_5 의 매끄러운 표면으로 인해 에이징 공정과 사이클링 동안의 긴 이온 확산 경로로 인해 $Zn(CF_3SO_3)_2$ 전해질에서 최대 잠재력을 활용할 수 없다. 대조적으로, NSVOHI는 전기화학적 활성화 공정으로 인해 조각난 표면을 나타내어 V_2O_5 계면이 H_2O 삽입 공정에 의해 분할되었음을 나타낸다 (도 4의 (c) 및 (d)). H_2O 의 삽입을 통한 분할 구조의 발달은 TEM 이미지에서 추가로 확인되었다 (도 4의 (e) 내지 (h)).

[0102]

또한, TEM 이미지는 NSVOHI의 구조 (도 4의 (g) 및 (h))가 직경 10-15 nm로 완전히 분할된 반면, 순수한 V_2O_5 의 TEM 이미지에서 어두운 대비를 갖는 미세 구조가 관찰되었음을 보여준다 (도 4의 (e) 및 (f)). 또한, NSVOHI는 순수한 V_2O_5 (도 4의 (f))보다 더 큰 층간 간격(도 4의 (h))을 나타냈는데, 이는 순수한 V_2O_5 에 비해 NSVOHI의 확장된 (110) 면간 간격 때문일 수 있다. 또한, NSVOHI의 TEM 이미지에서 다른 대조가 관찰되었으며, 이는 전기화학적 활성화 공정 동안 메조포러스 구조의 형성을 나타낸다 (도 4의 (h)). 이러한 결과는 V_2O_5 의 층상 구조를 분할하는 H_2O 의 삽입이 나노 크기 효과를 통해 효율적인 이온 및 전자 확산 경로를 제공했음을 나타낸다.

[0104]

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI의 (a) X선 회절(XRD) 패턴, (b) 확대된 XRD 패턴 20.2~20.5°의 범위, (c) 계산된 격자 파라미터의 플롯, (d) Williamson-Hall 플롯, (e) V 2p_{3/2} 및 (f) C 1s X선 광전자 분광법(XPS) 결과, (g) 전기 전도도, (h) 열중량 분석(TGA) 곡선, (i) 시차 주사 열량 측정(DSC) 곡선, (j) Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 결과 및 (k) V_2O_5 의 접촉각 측정 및 (i) NSVOHI의 접촉각 측정 이미지이다.

[0105]

도 5의 (a)는 순수한 V_2O_5 와 NSVOHI의 XRD 결과를 보여준다. 순수한 V_2O_5 의 특성 회절 피크는 각각 (020), (001), (110) 및 (031) 평면에 해당하는 15.40, 20.30, 26.17 및 31.04°에서 관찰되었다. 대조적으로, NSVOHI의 XRD 패턴에서 회절 피크는 더 낮은 각도로 이동하여 에이징 공정에 의한 V_2O_5 격자의 특정 변화를 나타낸다 (도 5의 (b)). NSVOHI의 증가된 격자 파라미터 (도 5의 (c))는 V_2O_5 중간층에 삽입된 H_2O 가 매트릭스에서 인장력을 유도했음을 나타낸다. 이것은 Zn 이온 저장을 위한 효과적인 활성 사이트를 제공하는 V_2O_5 중간층 사이에 H_2O 가 형성되었기 때문일 수 있다. 또한, 구조적 뒤틀림과 관련된 격자 변형률(ϵ)에 대한 격자 매개변수

의 영향은 하기 식 1과 같이 William-Hall 방법을 사용하여 구했다:

[식 1]

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

여기서, β 는 회절 피크의 반치폭, θ 는 브래그 각도, k 는 형상 인자, λ 는 X선 파장, D 는 입자 크기이다. 도 5의 (d)에서 볼 수 있듯이 NSVOHI(0.075 %)의 ($\beta \cos \theta$) 대 ($4 \sin \theta$) 관계에서 선형 맞춤의 기울기를 사용하여 결정된 ε 은 V_2O_5 (0.064 %) 보다 높다. 이것은 V_2O_5 중간층에서 H_2O 의 삽입이 V_2O_5 매트릭스의 격자 거리를 확장했음을 추가로 확인한다. 따라서 사이클링 동안 Zn 이온의 삽입/탈락을 향상시킨다.

순수한 V_2O_5 와 NSVOHI의 화학적 결합 상태는 XPS를 사용하여 조사되었으며 그 결과는 도 5의 (e)와 (f)에 도시하였다. 두 가지 특징적인 피크는 ~516.21 및 ~517.36에서의 샘플들의 $V\ 2p_{3/2}$ XPS 결과 (도 5의 (e))에서 관찰되었으며, 이는 각각 V_2O_5 단계와 관련된 V^{4+} 및 V^{5+} 의 결합 에너지에 해당한다. NSVOHI의 XPS 결과에서 V^{4+}/V^{5+} 면적 비율의 증가가 관찰되었으며, 이는 V^{5+} 의 감소에 기인할 수 있다. 이러한 결과는 V_2O_5 계면으로 H_2O 의 삽입에 산소가 사용되었음을 나타낸다. 결과적으로 이것은 Zn 이온의 삽입/탈리를 위한 개방 채널 역할을 하는 산소 공공(V_o)의 제공으로 인해 전극의 전기 전도도를 향상시켰다 (도 5의 (g)). 또한, C 1s 전극의 XPS 결과 (도 5의 (f))는 C-C(~284.5 eV), C-O(~286.2 eV) 및 O-C-O(~289.3 eV) 피크를 포함한 세 가지 특성 영역으로 나눌 수 있다. H_2O 의 삽입으로 인한 하이드록시기(hydroxy group)의 증가는 V^{4+}/V^{5+} 의 거동과 유사한 V_o 의 존재와 유사한 경향을 보였다. 이것은 V_o 의 증가가 전자 수송을 위한 여분의 캐리어를 공급함으로써 전극의 전기 전도도를 향상시켰음을 시사한다. 전자 상자성 공명 신호에서 NSVOHI의 강한 강도는 상자성 중심의 농도 증가에 기인하며, 이는 V_o 의 존재와 짝을 이루지 않은 전자에 대한 국제화의 수정을 반영한다. 순수한 V_2O_5 와 NSVOHI의 조성 TGA를 사용하여 조사되었으며 결과는 도 5의 (h)에 나와 있다. 순수한 V_2O_5 에서 0.0%의 중량 손실이 관찰되어 단 하나의 상만 존재함을 나타낸다. 대조적으로, NSVOHI는 6.5 %의 중량 손실을 보였으며, 이는 V_2O_5 중간층에 삽입된 H_2O 의 존재에 기인할 수 있다. 또한, 150.0~380.0 °C 범위에서 NSVOHI의 DSC 곡선에서 발열 피크가 관찰되었으며, 이는 V_2O_5 중간층에서 삽입된 H_2O 의 열분해에 해당한다 (도 5의 (i)). BJH 결과(도 5의 (j))는 NSVOHI가 타입 IV 등온선 곡선을 나타내었고 순수한 V_2O_5 보다 더 높은 기공 부피를 나타냈으며 이는 NSVOHI의 메조포러스 구조에 기인할 수 있다.

BJH 결과는 V_2O_5 계면으로의 H_2O 의 삽입이 메조포러스 분할 구조의 형성을 포함함을 나타낸다. 또한, V_2O_5 와 NSVOHI의 비표면적은 각각 3.2와 7.8 $m^2\ g^{-1}$ 을 나타냈다. 접촉각 측정은 재료의 젖음 특성을 특성화하는 잘 알려진 기술이다. 샘플의 습윤 특성을 조사한 결과, NSVOHI (도 5의 (i))의 접촉각이 노출된 V_2O_5 (121°, 도 5의 (k))보다 접촉각(103°)(도 5의 (c))이 더 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 V_2O_5 계면으로의 H_2O 의 삽입에 기인할 수 있는 NSVOHI의 향상된 젖음성을 명확하게 보여주며, 이는 전극-전해질 계면의 효율적인 작동으로 인해 NSVOHI의 속도 성능과 장기 안정성을 향상시켰다. 이러한 물리적/화학적 결과는 V_2O_5 중간층으로의 H_2O 삽입의 최적화된 효과가 전기화학적 동역학의 활성화를 가능하게 하여 용량, 속도 성능 및 사이클링 안정성 측면에서 ZIB 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 전기화학적 운동 특성은 EIS 및 CV를 사용하여 조사되었으며 결과는 도 6에 도시하였다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 동역학 분석: (a) Nyquist 플롯; (b) 보드 플롯; (c) Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관관계; (d) Zn-이온 확산 계수. NSVOHI 전극의 (e) 0.1 ~ 1.0 mVs^{-1} 의 스캔

속도에서 CV 곡선; (f) CV 곡선에서 $\log(i)$ 대 $\log(v)$ 의 기울기에 따른 4개의 피크 전류의 b 값 결정; (g) 1.0 mVs^{-1} 에서 용량성 거동 및 삽입 반응 기여도; (h) 다른 스캔 속도에서 전체 삽입 용량에 대한 용량성 저장의 정규화된 기여 비율을 나타낸 그래프이다.

[0115] 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 EIS Nyquist 플롯 (도 6의 (a))은 고주파 영역과 저주파 영역에서의 경사 라인은 각각 전하-이동 저항 및 Warburg 임피던스에 해당한다. 그러나, NSVOHI 전극의 전하-이동 저항은 순수한 V_2O_5 전극보다 작았고, 이는 NSVOHI의 우수한 전하-이동 공정을 의미하며, 이는 계면 V_o 로 인한 NSVOHI 전극의 전기 전도도가 향상되었기 때문일 수 있다.

[0116] 또한, NSVOHI는 순수한 V_2O_5 보다 낮은 Warburg 임피던스를 나타내어 NSVOHI의 향상된 이온 확산 능력을 의미한다. 이 거동은 도 6의 (b)와 같이 주파수 의존 위상각 플롯 (Bode 플롯)을 사용하여 추가로 조사되었으며, 이는 저주파에서의 용량성 거동이 이온 확산에 기인할 수 있음을 보여주었다. 이완 시간 상수(τ_0)는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다: $\tau_0 = 1/f_0$. NSVOHI 전극의 τ_0 (0.65 ms)는 순수한 V_2O_5 (1.15 ms)보다 짧았고, 이는 NSVOHI의 향상된 이온 확산 능력을 의미한다. 또한, Zn-이온 확산 계수(D)는 하기 식 2 및 식 3을 사용하여 계산되었다.

[0118] [식 2]

[0119]
$$Z_{real} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-\frac{1}{2}}$$

[0120] [식 3]

[0121]
$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2$$

[0122] 여기서 R_s 는 벌크 저항, D는 이온 확산 계수, R은 기체 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자당 전자 수, F는 패러데이 상수, C는 이온 몰 농도. 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 σ_w 값은 Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 간의 상관 관계를 사용하여 계산되었으며, 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 σ_w 값은 각각 1.91 및 1.04 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 였다 (도 6의 (c)). 또한, 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 해당 Zn 이온 확산 계수는 각각 0.61 및 $2.07 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다 (도 6의 (d)).

[0123] 이러한 결과는 나노 크기의 분할 구조를 갖는 NSVOHI의 향상된 Zn-이온 확산 성능을 확인시켜준다. 전하 저장 메커니즘이 확산 제어 또는 비확산 제어 프로세스에 의해 지배되는지 여부를 확인하기 위해 NSVOHI 전극의 CV 측정을 0.1 ~ 10 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 수행했으며 결과는 도 6의 (e)에 도시하였다. 스캔 속도가 증가함에 따라 산화 곡선 내의 주요 피크가 더 높은 전압으로 이동했다.

[0124] 대조적으로, 감소 곡선의 주요 피크는 스캔 속도가 증가함에 따라 더 낮은 전압으로 이동했다. 피크 위치의 CV 분석은 총 용량에 대한 용량성 및 확산 제어의 기여도를 정량화하기 위해 수행되었다. 피크 전류 밀도(i) 수율과 스캔 속도(v) 간의 관계는 다음을 사용하여 추정할 수 있다: $i = a v^b$. 주요 음극 및 양극 피크에서의 b 값은 앞서 언급한 식을 사용하여 구했으며, 그 값은 도 5의 (f)에 나타났다. b가 1.0에 접근하면 용량성 프로세스의 우세를 나타내는 반면, 0.5에 가까운 값은 전기화학적 확산 제어 공정의 우세를 나타낸다.

[0125] 산화 피크 1과 2의 b 값은 각각 0.92와 1.0이었고, 환원 피크 3과 4의 b 값은 각각 0.88과 0.97로 전하 저장 메커니즘이 주로 이온 확산 공정보다는 의사 용량 거동(pseudocapacitive behavior)에 의해 지배됨을 나타낸다. 도 6의 (g)의 CV 곡선은 다음 방정식을 사용하여 뛰어난 유사 정전용량($k_1 v$) 및 이온 확산($k_2 v^{1/2}$) 영역으로 구분된다:

[0126] [식 4]

[0127]
$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

[0128] 결과는 전체 용량의 74.1 %가 1.0 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 의사 용량 기여도에 해당하는 것으로 나타났다. 스캔 속도가 증가함에 따라 의사 용량 동작의 기여도는 69.9, 70.4, 71.2 및 74.1 %로 증가했다(도 6의 (h)). 또한, NSVOHI 전극의 의사용량 기여도는 모든 스캔 속도에서 순수한 V_2O_5 전극보다 높았다. 이러한 결과는 (i) 나노 크기의 분할 구조로 인해 활성 사이트 수가 증가하고, (ii) 면간 간격이 확장되어 이온 확산 능력이 향상되고, (iii) 계면 V_0 로 인해 전기 전도도가 향상되기 때문이다. 따라서, NSVOHI 전극은 놀라운 에너지 저장 성능을 나타낼 것으로 기대되었다.

[0130] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB의 전기화학적 성능: (a) 충전-방전 곡선; (b) 율속 성능; (c) 제조된 ZIB의 율속 성능과 이전에 보고된 ZIB의 성능 비교; (d) 사이클 안정성; (e) NSVOHI 전극을 사용하여 제조된 ZIB의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯 그래프이다.

[0131] 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 에너지 저장 성능을 조사하기 위해 코인형 셀을 사용하여 ZIB를 제조하였으며, 여기서 Zn 호일과 $3 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 는 각각 양극과 전해질로 사용되었다. 도 7의 (a)는 첫 번째 사이클에서 0.1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 0.4~1.6 V의 전압 범위에서 측정된 셀의 충전/방전 곡선을 보여준다. CV 결과의 경향과 유사한 충전 방전 공정에서 주목할만한 안정기가 관찰되었다. 또한, 순수한 V_2O_5 는 63 mA hg^{-1} 의 낮은 방전 용량을 나타내는 반면 NSVOHI는 457 mA hg^{-1} 의 높은 방전 용량을 나타냈으며, 이는 계면 개방 채널에서 반응성 Zn 이온의 원활한 수용도에 기인할 수 있다. V_2O_5 계면에 삽입된 H_2O 때문이다. 또한, 사이클링 중에 유사한 충전/방전 용량이 얻어졌다. 따라서, 높은 쿨롱 효율이 고도로 가역적인 Zn 이온 삽입/추출 공정과 관련이 있음을 추가로 확인했다.

[0132] 도 7의 (b)는 $0.1\text{-}2.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 속도 성능을 보여준다 (각 단계 위의 숫자로 표시). 순수한 V_2O_5 전극의 용량은 초기 사이클 동안 증가했으며 30 사이클 후에 피크에 도달했다. 이 현상은 사이클링 동안 Zn-이온 삽입/추출에 의한 V_2O_5 의 활성화에 기인할 수 있다. 이 현상은 실제 전자 장치의 배터리 셀에서 순수한 V_2O_5 전극의 실제 적용을 제한한다. 대조적으로, NSVOHI 전극은 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.1, 1.5, 1.7 및 2.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 457, 438, 426, 411, 386, 349, 318, 303 및 272 mA hg^{-1} 의 안정적이고 뛰어난 비용량, 및 0.1 A g^{-1} 에서 434 mA hg^{-1} 의 탁월한 복구 용량 (용량 유지율 96 %)을 나타냈다.

[0133] 이러한 결과는 (i) V_2O_5 계면으로 삽입된 H_2O 에 의한 계면 개방 채널로 인한 Zn-이온의 가속화된 확산 능력, 및 나노 크기의 분할 구조에 의한 사이클링 동안 안정적인 상태 및 감소된 이온 확산 경로 제공 및 (ii) V_2O_5 계면에서 H_2O 를 형성하기 위한 산소 흡수로 인한 계면 V_0 의 존재로 인한 전기 전도도의 향상에 기인한다. 또한, NSVOHI 전극의 율속 성능은 이전에 보고된 ZIB 전극의 속도 성능보다 높았다 (도 7의 (c)). 1.3 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 200 사이클 동안 순수한 V_2O_5 전극 및 NSVOHI 전극의 장기 사이클링 안정성을 도 7과 같이 비교했다. NSVOHI 전극은 91 %의 뛰어난 우수한 용량 유지율을 나타냈다. 또한, 1,000 사이클 동안 5.0 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 NSVOHI 전극은 사이클링 안정성을 보였다. NSVOHI 전극의 뛰어난 장기 안정성은 H_2O 가 V_2O_5 계면으로 삽입되어 전극/전해질 계면을 가로지르는 이온 전달을 촉진하여 향상된 습윤성에 기인한다. 또한, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 는 V_2O_5 기반 ZIB의 전해질로 ZnSO_4 보다 선호되는데, 그 이유는 용매 효과가 감소하고 Zn 이온을 둘러싼 물 분자의 수를 줄여 고용량을 제공할 수 있기 때문이다. Ragone 플롯은 NSVOHI 전극의 에너지 및 전력 밀도가 이전에 보고된 다른 ZIB의 에너지 및 전력 밀도와 유사함을 보여준다 (도 7의 (e)). NSVOHI 전극은 $270 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 전력밀도에서 395 W h kg^{-1} 의 최대 에너지 밀도를 보였고, $1,170 \text{ W kg}^{-1}$ 의 전력밀도에서 305 W h kg^{-1}

의 최대 에너지 밀도를 나타냈다.

- [0135] 사이클링 후 ZIB의 구조적 안정성을 조사하기 위해 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 표면 특성을 3차원(3D) 표면 현미경을 사용하여 조사하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0136] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른: (a 및 b) 초기 순수한 V_2O_5 전극; (c 및 d) 초기 NSVOHI 전극; (e 및 f) 사이클링 V_2O_5 전극; 및 (g 및 h) 사이클링 NSVOHI 전극의 3D 표면 이미지 및 결과 높이 플롯을 나타낸 도면이다.
- [0137] 초기 순수한 V_2O_5 (도 8의 (a) 및 (b)) 및 NSVOHI(도 8의 (e) 및 (f)) 전극의 라인 프로파일에서 어두운 이미지와 매끄러운 표면이 관찰되었다. 사이클링 테스트 후, 순수한 V_2O_5 (도 8의 (c) 및 (d)) 전극은 밝은 이미지와 ~40 μm 의 큰 계단형 원뿔을 가진 고르지 않은 표면을 나타냈으며, 이는 V_2O_5 중간층에서 Zn 이온의 삽입/탈리로 인한 큰 부피 팽창에 기인할 수 있다. 대조적으로, NSVOHI (도 8의 (g) 및 (h)) 전극은 사이클링 후에도 평평한 표면으로 초기 색상과 모양을 유지했다. 이러한 결과는 V_2O_5 중간층에 삽입된 H_2O 가 전극 부피의 팽창 없이 Zn 이온의 삽입/추출을 위한 안정적인 조건을 효과적으로 제공했음을 나타낸다. 따라서 ZIB의 장기 안정성을 향상시킨다.
- [0139] 사이클링 테스트 후 전극 구조를 더 조사하기 위해 도 8과 같이 단면 SEM 이미지와 EDS 매핑을 얻었다.
- [0140] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 테스트 후 순수한 V_2O_5 및 NSVOHI 전극의 가역성: (a) 순수한 V_2O_5 전극 및 (b) NSVOHI 전극의 단면 SEM 이미지 및 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 매핑; (c) EDS 매핑에서 얻은 Zn 대 V의 비율을 나타낸 도면이다.
- [0141] 각 이미지에서 밝은 영역은 평균 직경이 ~20 μm 인 전극 재료에 해당하고, 어두운 영역은 전류 수집기에 해당한다. 노출된 V_2O_5 전극 (도 9의 (a))에서 현저한 균열이 관찰되었으며, 에이징 공정과 인장 응력으로 인해 사이클링 테스트 중에 발생할 수 있는 집전체의 붕괴가 관찰되었다. 대조적으로, NSVOHI 전극 (도 9의 (b))은 균열이나 공극 없이 매끄러운 표면과 안정적인 집전체를 나타냈다. 따라서, 전극의 우수한 사이클링 안정성을 확인하였다.
- [0142] 사이클링 테스트 후 각 ZIB의 가역성은 해당 EDS 매핑에서 얻은 Zn 대 V 비율을 사용하여 추가로 확인하였다 (도 9의 (c)). 사이클링 테스트 후 NSVOHI 전극은 순수한 V_2O_5 전극(0.81)과 비교하여 0.49의 Zn:V 비율로 우수한 가역성을 나타냈다. 이러한 결과는 ZIB용 NSVOHI 음극의 안정성에 기인할 수 있다. 특히, 나노 크기의 분할 구조와 V_2O_5 계면에 삽입된 H_2O 는 전극 물질과 집전체 사이에서 Zn 이온과 전자의 효율적인 이동을 촉진시켰다. 이러한 결과는 가역성이 높은 NSVOHI 전극이 전고체 ZIB에 적용될 수 있음을 나타낸다.
- [0144] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 NSVOHI 전극과 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능: (a) 전고체 ZIB 구조의 개략도; (b) 나이퀴스트 플롯; (c) 율속 성능; (d) 사이클링 안정성; 및 (e) NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 전고체 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯을 나타낸 도면이다.
- [0145] NSVOHI 전극의 잠재적인 실제 응용을 더 조사하기 위해 도 10의 (a)와 같이 3.0 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ 및 PVA로 구성된 겔 전해질을 사용하여 전고체 상태 ZIB를 제조했다. ZIB에 겔 전해질을 사용하면 가혹한 조건에서 전고체 ZIB의 안정성을 향상시킬 수 있는 뛰어난 기계적 특성 및 Zn 덴드라이트 성장 방지와 같은 강력한 장점을 보장할 수 있다. 모든 고체 상태 ZIB의 전기화학적 운동 특성은 도 10의 (b)와 같이 EIS Nyquist 플롯을 사용하여 조사되었다.
- [0146] NSVOHI 전극은 개선된 전기 전도성으로 인해 순수한 V_2O_5 전극보다 낮은 Warburg 임피던스를 나타냈다. ZIB의 속도 성능은 0.3-2.0 $A\ g^{-1}$ 의 전류 밀도에서 테스트되었으며 결과는 도 10의 (c)에 나타내었다 (각 단계 위의 숫자로 표시). NSVOHI 전극은 각각 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 $A\ g^{-1}$ 의 전류 밀도에서 259, 213, 170, 146 및

125 mA hg⁻¹의 비용량 및 0.3 A g⁻¹에서 230 mA hg⁻¹의 복구 용량을 제공했다 (유지율 88 %).

[0147] 또한, NSVOHI 전극은 순수한 V₂O₅ 전극과 비교하여 0.5 A g⁻¹의 전류 밀도에서 150사이클 동안 우수한 장기 안정성을 나타냈다 (도 10의 (d)). 특히, 초기 사이클링 동안 순수한 V₂O₅ 전극의 용량이 급격히 증가하여 실제 응용에 적합하지 않음을 나타낸다. 대조적으로, NSVOHI 전극은 안정적인 용량 거동을 나타내어 전원 공급 장치의 음극으로서 탁월한 잠재력을 나타낸다. 또한, Ragone 플롯은 NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB가 270 W · h · kg⁻¹의 전력 밀도에서 233 W · kg⁻¹의 주목할만한 에너지 밀도를 나타냄을 보여주었으며, 이는 이전에 보고된 전고체 상태 에너지 저장 장치의 에너지 밀도와 유사하다 (도 10의 (e)).

[0149] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 NSVOHI 전극의 실제 적용의 실험: (a) 블루투스 장치, 마이크로 컨트롤러 및 전극의 직선, 접합, 절단 상태 및 심지어 물 속에서 연결된 스마트폰의 전압 상태를 보여주는 사진, (b) 직렬로 연결된 5개 소자의 충방전 곡선, 및 (c) 제조된 ZIB에 의한 발광 다이오드의 동작을 보여주는 사진이다.

[0150] NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 ZIB의 실제 응용을 더 자세히 조사하기 위해 도 11의 (a)와 같이 블루투스 장치, 마이크로 컨트롤러 및 스마트 폰을 ZIB에 연결했다. 사진에서 ZIB는 직선, 접합, 절단 상태는 물론 수중에서도 안정적인 전압 상태를 유지하고 있음을 확인했다. 특히, 직렬로 연결된 NSVOHI 전극을 사용하여 제작된 5개의 ZIB의 충방전 전압은 원래의 특정 용량 범위보다 약 5배 더 컸다 (도 11의 (b)). 또한, 이 프레임워크는 적색 발광 다이오드(LED)를 성공적으로 작동시켰다 (도 11의 (c)). 따라서, NSVOHI 전극의 실제 응용을 확인하였다.

[0152] 요약하면, 본 발명의 실시예의 결과는 ZIB의 전기화학적 성능에 대한 V₂O₅의 전기화학적 활성화 공정의 다기능적 효과를 보여주었다.

[0153] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 성능에 대한 NSVOHI 전극의 안정적인 이온 확산 공정, 증가된 활성 부위 수, 향상된 전기 전도도 및 향상된 젖음성의 시너지 효과를 보여주는 개략도이다.

[0154] 도 12에 도시된 바와 같이, V₂O₅ 계면의 층간 삽입된-H₂O는 층간 거리를 확장하여 이온 확산 공정에 안정적인 조건을 제공한다. 한편, V₂O₅ 중간층에 H₂O가 삽입되어 나노 크기의 분할 구조가 형성되면서 전기화학적 활성 부위의 수가 증가하였다. 또한, V⁵⁺ 사이트의 환원에 의한 VO의 공급은 전극의 전기 전도도를 향상시켰다. 마지막으로, 향상된 젖음성은 전극/전해질 계면의 효과적인 활용을 가능하게 하였다. 이러한 시너지 효과로 인해 제조된 ZIB는 우수한 비용량, 우수한 속도 성능, 우수한 장기 안정성 및 높은 에너지 밀도를 나타냈다. 또한, 겔 전해질을 사용하여 전고체 ZIB를 제조함으로써 NSVOHI 전극의 잠재적인 실제 적용을 확인했으며 LED와 같은 구성 요소의 우수한 기계적 유연성 및 작동 능력을 확인했다.

[0156] 결론

[0157] 본 발명에서 안정적인 NSVOHI는 ZIB의 안정적인 음극으로서 제조하였다. NSVOHI의 에너지 저장 거동뿐만 아니라 안정적인 이온 확산 공정, 활성 부위 수 증가, 전기 전도성 향상 및 전극의 젖음성 향상의 시너지 효과를 확인했다. 결과적으로, NSVOHI 전극은 0.1 A g⁻¹의 전류 밀도에서 457 mA hg⁻¹의 탁월한 비용량, 2.0 A g⁻¹, 1.3 A g⁻¹의 전류 밀도에서 200 사이클 동안 91 %의 탁월한 장기 안정성을 나타내었다.

[0158] 이러한 결과는 (i) 전기화학적 활성화 공정이 이온 확산 능력을 향상시키고 활성 부위의 수를 증가시켜 전극의 전체 비용량을 향상시켰고, (ii) V⁵⁺ 사이트는 전극의 전기 전도도를 향상시켜 속도 성능을 향상시켰고, (iii) V₂O₅ 중간층에 H₂O를 삽입하면 전극/전해질 계면의 효과적인 활용을 가능하게 하여 전극의 젖음성이 향상되었다. 따라서 뛰어난 사이클링 안정성을 제공한다. 또한 NSVOHI는 사이클링 테스트 후 우수한 구조적 안정성과 높은 가역성을 나타냈으며, 이는 확장된 층간 거리로 인한 안정적인 이온 확산 공정에 기인할 수 있다.

[0159] 또한, NSVOHI 전극과 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB를 준비하였으며, ZIB는 전기화학적 성능이 우수하고 직선,

접힌 상태, 절단 상태 및 심지어 수중에서도 LED가 작동할 때 전압 변동 없이 우수한 기계적 실현성을 나타내었다. 본 발명의 실시예의 결과는 NSVOHI 전극이 에이징 공정 없이 진보되고 안정적인 ZIB 설계를 위한 유망한 전략과 유용한 통찰력을 제공할 수 있음을 나타낸다.

[0161] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

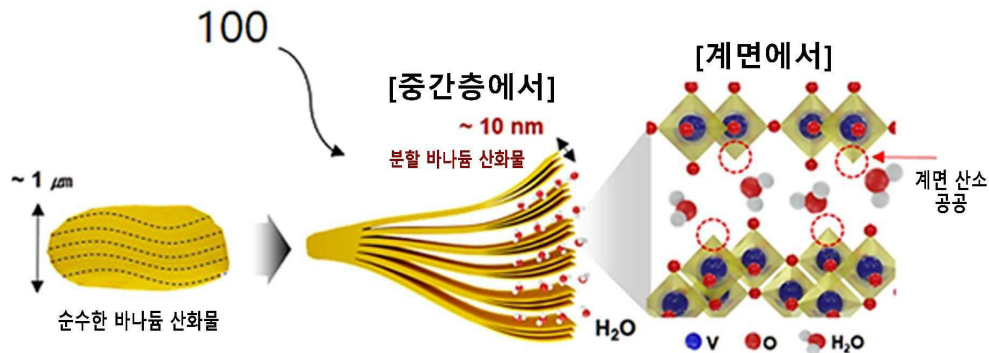
[0162] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

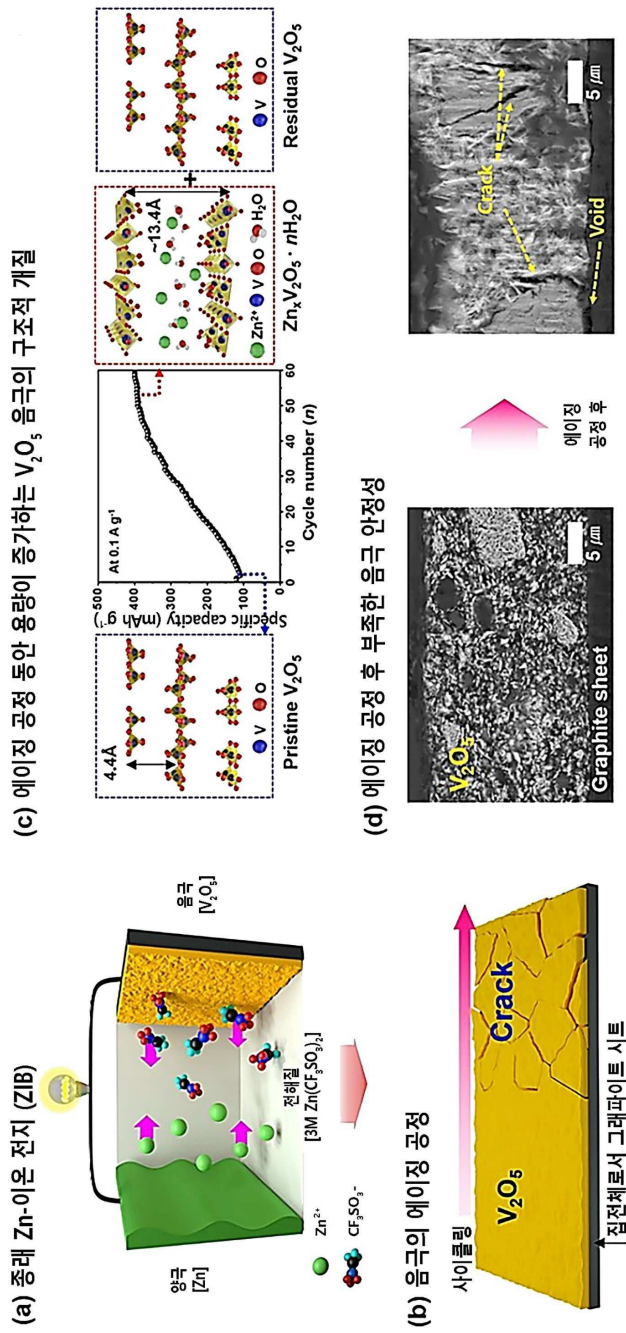
[0164] 100: 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재

도면

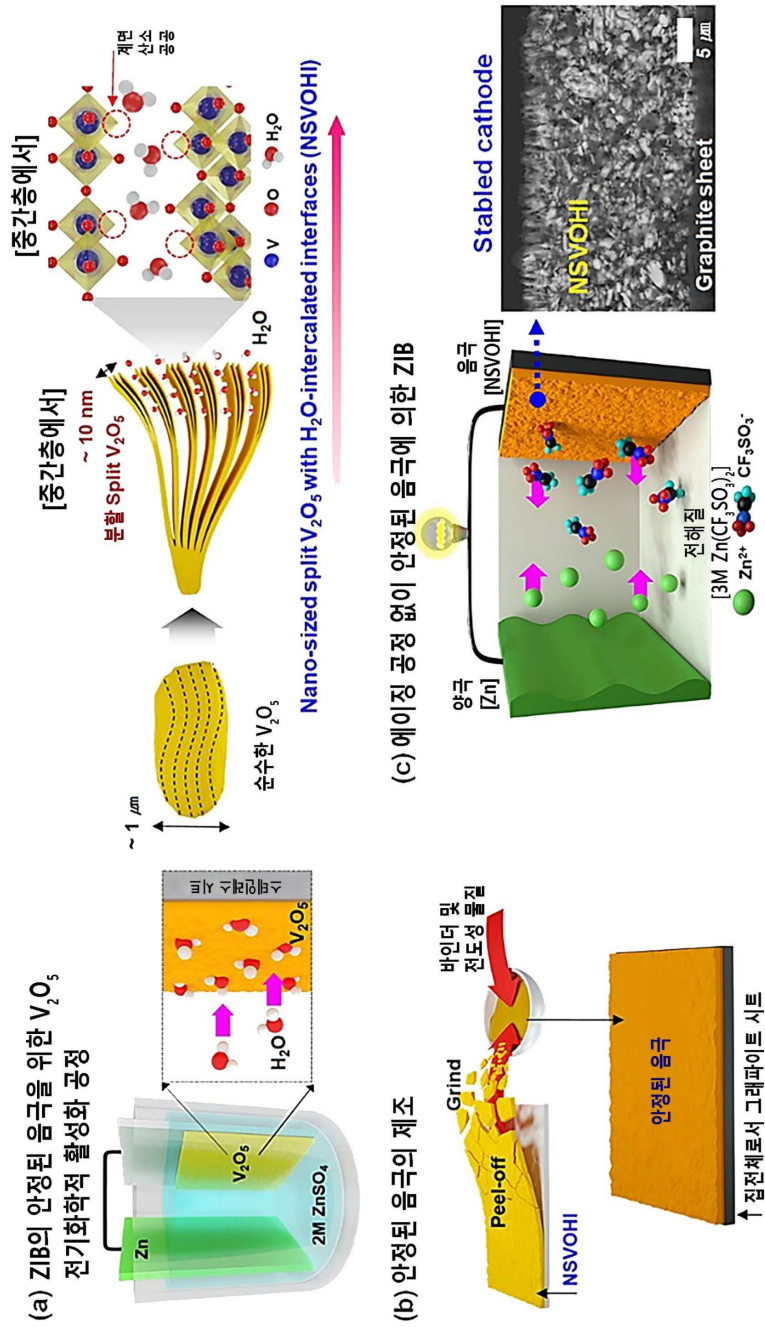
도면1



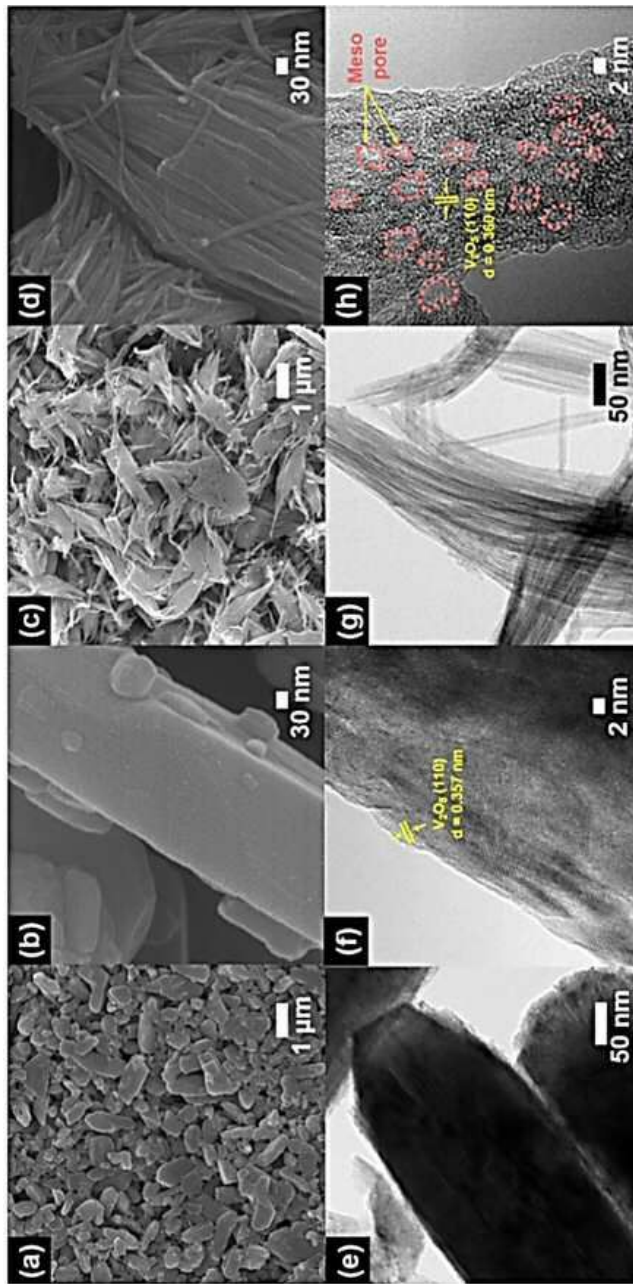
도면2



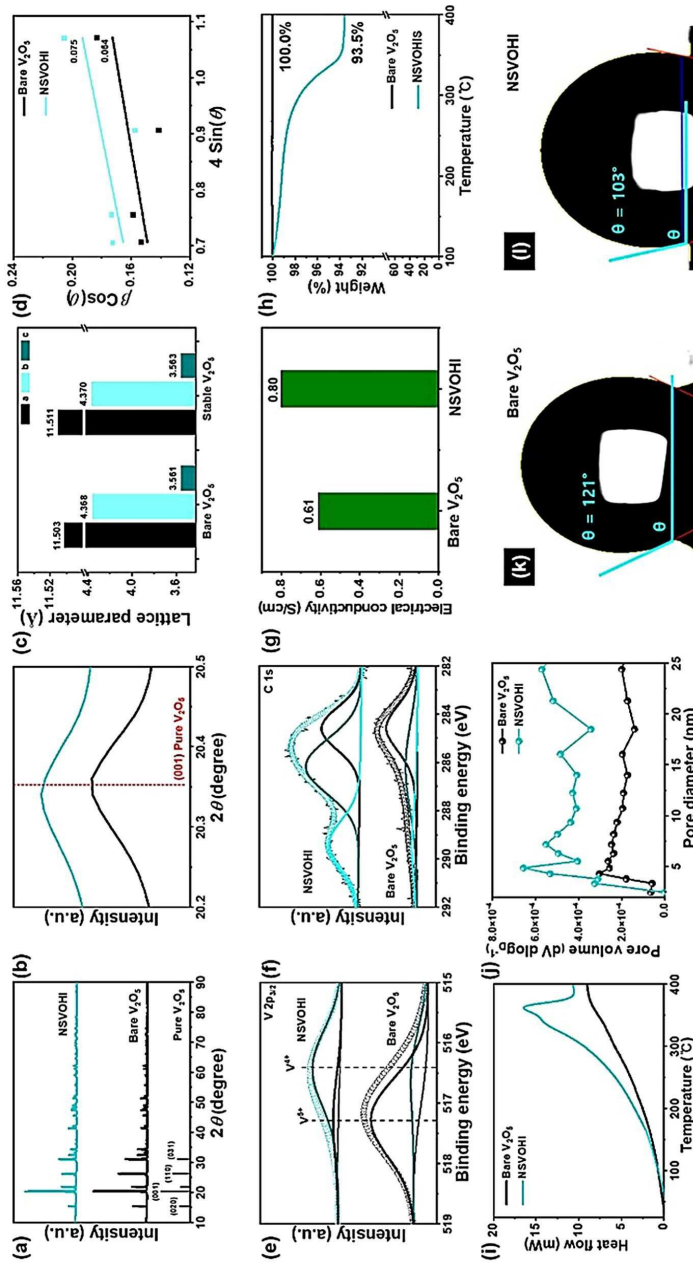
도면3



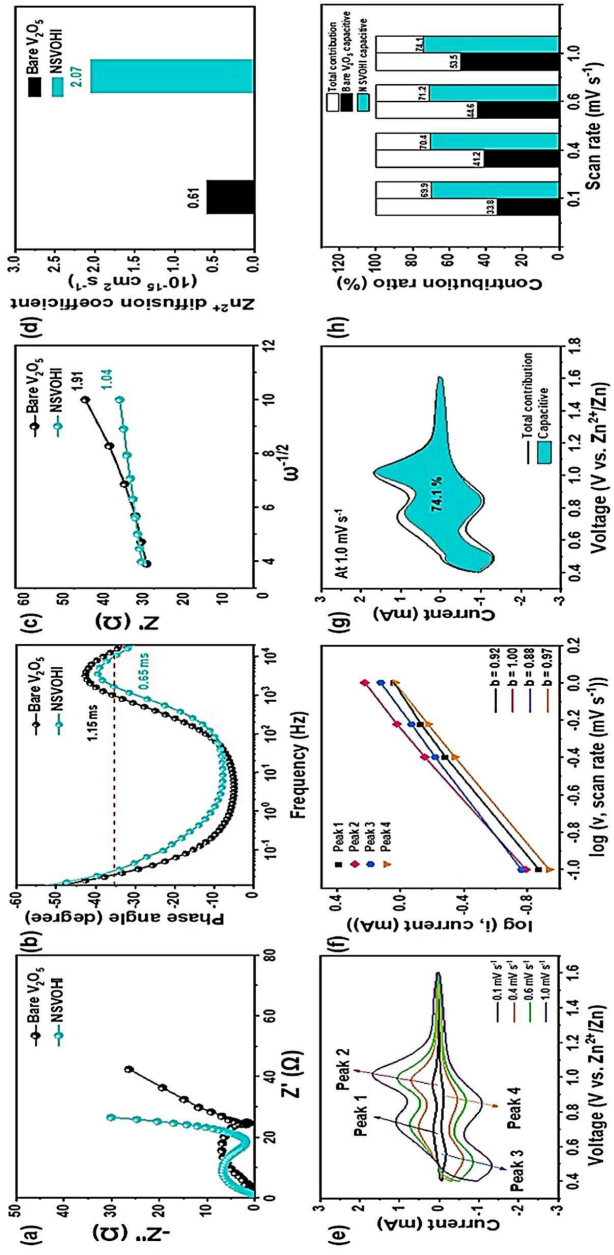
도면4



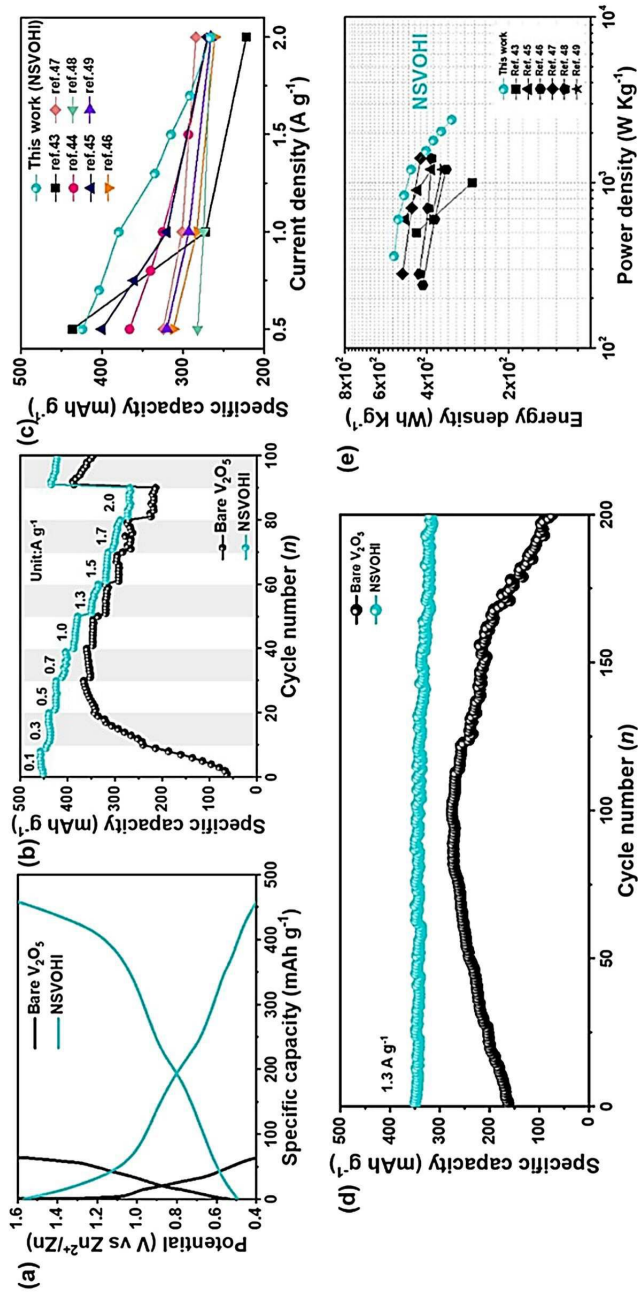
도면5



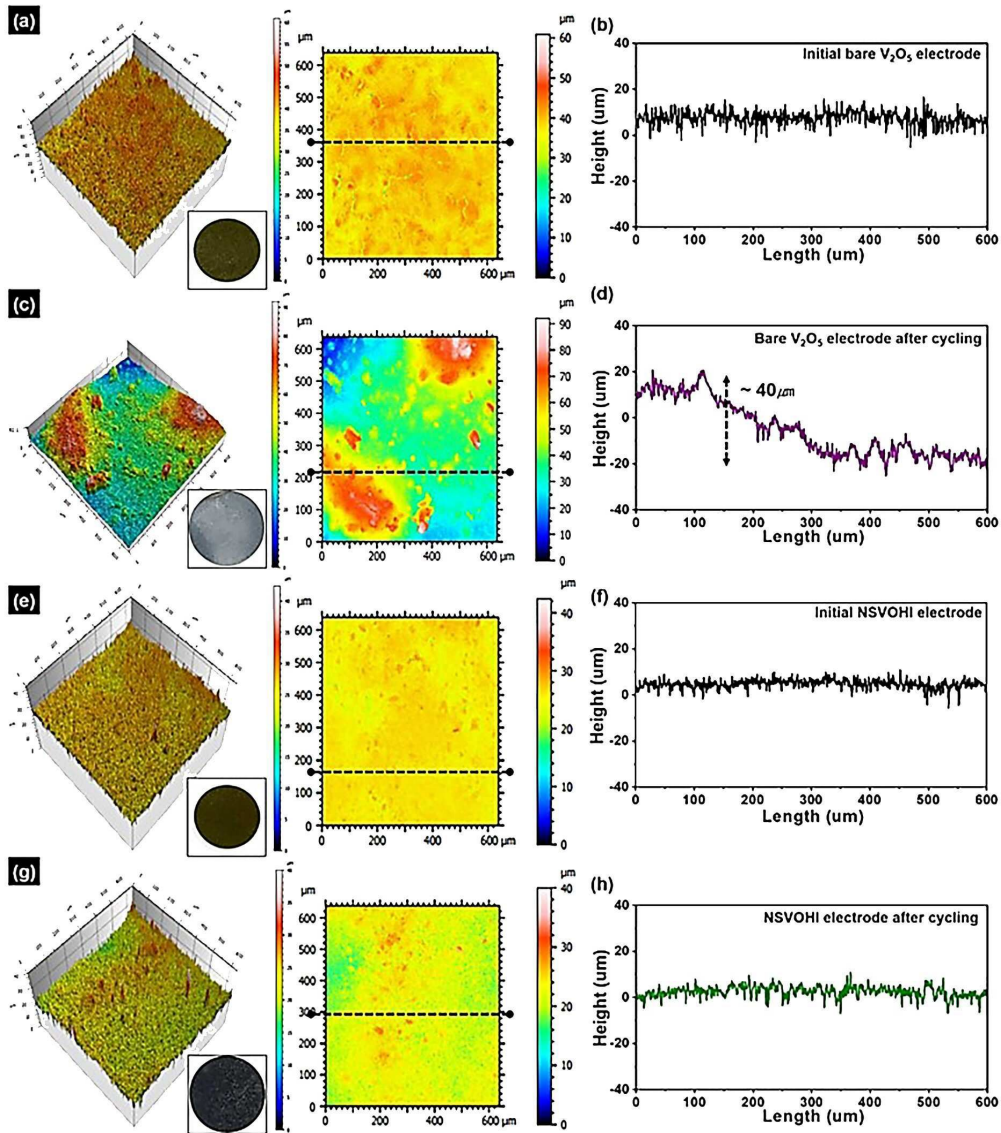
도면6



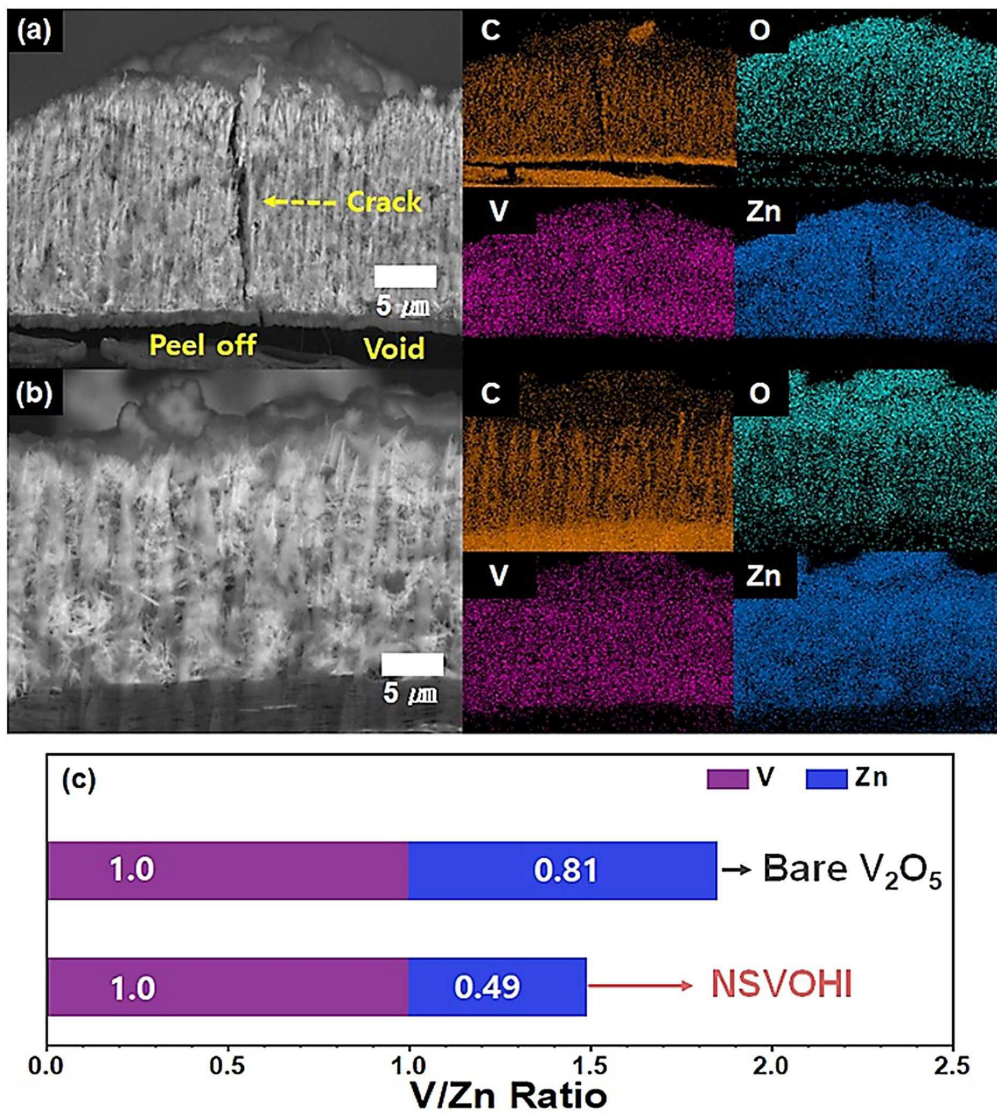
도면7



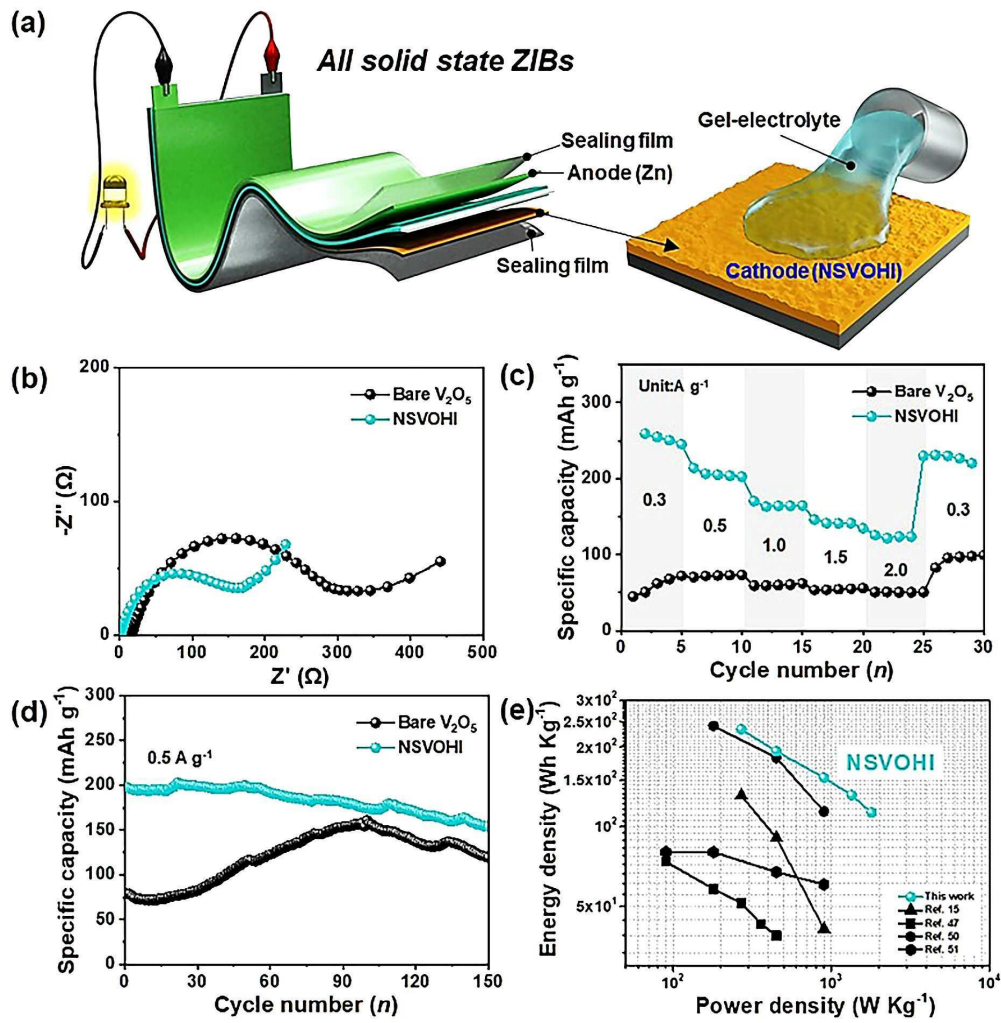
도면8



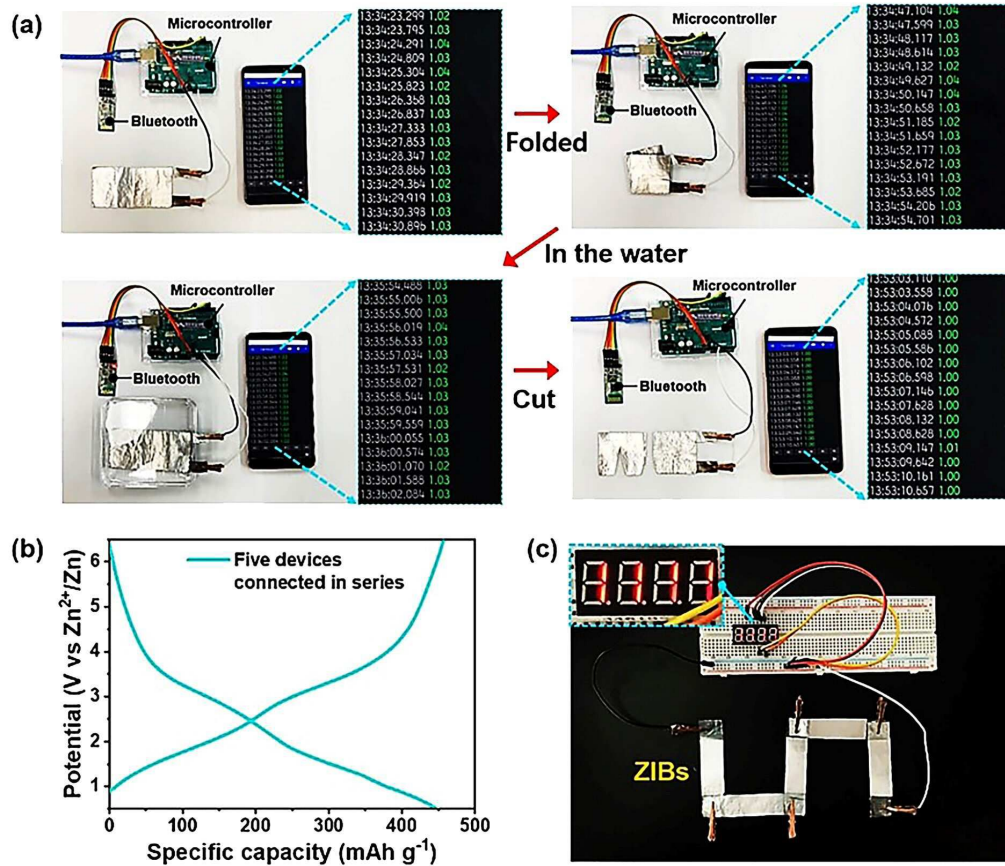
도면9



도면10



도면11



도면12

