

(43) 공개일자 2024년08월20일

- 전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 전지

본 발명은 아연-이온 전지용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함하는 것이고, 아연 전해질에 첨가제를 포함함으로써 고에너지 성능과 장수명을 보유한 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.

The diagram illustrates a Zn-based battery system for ZnO synthesis. The battery consists of a Zn electrode (anode) and a V_2O_5 electrode (cathode) separated by an electrolyte containing $ZnSO_4$ and $VOSO_4$. The Zn electrode is coated with a ZnO layer. The battery is shown in two states: charging (충전) and discharging (방전). During charging, Zn is oxidized to Zn^{2+} and VO^{2+} is reduced to VO^{3+} . During discharging, Zn^{2+} is reduced to Zn and VO^{3+} is oxidized to VO^{2+} . The resulting ZnO structure is shown as a ZnO layer on the Zn electrode.

충전 (Charging):
 Anode (Zn): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
 Cathode (V_2O_5): $V_2O_5 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2VO^{2+} + H_2O$

방전 (Discharging):
 Anode (Zn): $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$
 Cathode (V_2O_5): $2VO^{2+} + H_2O \rightarrow V_2O_5 + 2H^+ + 2e^-$

전해질 (Electrolyte): $ZnSO_4 - VOSO_4$

전극 (Electrodes):
 음극 (Zn): Zn electrode
 양극 (V_2O_5): V_2O_5 electrode

전극층 (Electrode Layer): ZnO layer on the Zn electrode

전극층의 구성 (Electrode Layer Composition):
 - VO^{2+} 첨가 (Addition of VO^{2+})
 - Zn^{2+}
 - H_2O

(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연 전해질; 및
바나듐염을 포함하는 첨가제;
를 포함하는,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 아연 전해질은,
황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$),
염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아연 전해질의 농도는 0.5 M 내지 3 M인 것인,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 첨가제는,
 VOSO_4 , VCl_3 , V_2O_5 , V_2O_3 , V_2O_4 , NH_4VO_3 , $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 6$), VCl_2 , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, VOCl_3 , VC , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 및 NaVO_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 첨가제의 농도는, 0.01 M 내지 1.0 M인 것인,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 아연-이온 전지용 전해질은,
 ZnSO_4 - VOSO_4 인 것인,
아연-이온 전지용 전해질.

청구항 7

양극;
아연을 포함하는 음극;
상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및
상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 아연-이온 전지용 전해질;
을 포함하는,
아연-이온 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 양극은 V_2O_5 , $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, ZnV_2O_6 및 ZnV_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 아연을 포함하는 음극에 형성된 자기조립(Self-assembled) ZnV_3O_8 (ZVO) 보호층에 의해 부산물 형성을 억제하고,
상기 아연의 노출된 (002) 면을 통해 아연 이온(Zn^{2+})의 전착(plating)/탈리(stripping)를 제공하는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 10

제7항에 있어서,
상기 아연-이온 전지용 전해질에 첨가된 첨가제에 의해 상기 양극에서 바나듐 이온의 용해를 억제하고,
상기 양극 격자 내에 층간(interlayers)으로 물(H_2O)이 삽입되는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 11

제7항에 있어서,
상기 아연-이온 전지는,
0.1 A g⁻¹의 전류밀도에서, 700 mAh g⁻¹ 내지 1,000 mAh g⁻¹의 비 용량(specific capacity)을 가지고,
0.5 A g⁻¹의 전류밀도에서, 300 mAh g⁻¹ 내지 600 mAh g⁻¹의 비 용량을 가지는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 12

제7항에 있어서,
상기 아연-이온 전지는,
400 Whkg⁻¹의 출력 밀도에서 600 Whkg⁻¹ 내지 1,000 Whkg⁻¹의 에너지 밀도를 가지고,
7,000 Whkg⁻¹의 출력 밀도에서 300 Whkg⁻¹ 내지 800 Whkg⁻¹의 에너지 밀도를 가지는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 13

제7항에 있어서,
상기 아연-이온 전지는,
1.0 A g⁻¹의 전류밀도에서, 500 mAh g⁻¹ 내지 600 mAh g⁻¹ 율속 성능을 가지고,
5.0 A g⁻¹의 전류밀도에서, 400 mAh g⁻¹ 내지 500 mAh g⁻¹ 율속 성능을 가지는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 14

제7항에 있어서,
상기 아연-이온 전지는,
5.0 A g⁻¹의 전류밀도에서, 200 사이클 후 80 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것인,
아연-이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-이온 전지용 전해질 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 환경 위기로 인해 지속 가능한 에너지 기술의 개발이 필요하다. 그리드 규모의 전기화학 에너지 저장 기술의 통합은 간헐적인 바람과 태양광 출력의 필수적인 제어를 조정한다. 현재 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 전지(lithium-ion batteries; LIB)는 친환경 사회를 위한 이상적인 에너지 저장 장치로 간주된다. 이러한 장치는

에너지 효율이 크게 향상되어 우리의 일상을 변화시켰다.

- [0004] 그러나, 리튬 자원의 부족과 가연성 유기 전해질로 인한 안전 문제와 같은 특정 요인이 LIB의 대규모 적용을 제한하고 있다.
- [0005] 이러한 한계를 해결하기 위해 수성 아연-이온 전지(ZIB)는 높은 이론적 용량을 가진 비용 효율적이고 풍부한 금속 Zn을 사용하기 때문에 엄청난 관심을 끌었다. 게다가, 낮은 레독스 전위 ($-0.763\text{ V vs 표준 수소 전극}$) 및 금속성 Zn 음극의 물 적합성(water compatibility)은 산성 수성 전해질에서 Zn^{2+} 의 도금/박리를 가능하게 한다. Zn 음극 표면의 불균일한 덴드라이트 성장은 주로 주기 동안 불규칙한 Zn 도금에 의해 발생한다. ZIB의 실용화를 달성하기 위해 Zn 도금의 균질화가 주요 기술로 부상했다. 또한, Zn 음극에서 수소가 발생하면 국부적인 pH 증가로 인해 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 부산물이 형성된다. 이 부반응은 전극 표면의 균일성을 저하시킬 뿐만 아니라 추가적인 Zn 손실을 유발하여 전지 용량의 급격한 저하를 초래한다. 따라서 보호층으로 음극을 코팅하고 고급 구조를 설계하는 등 Zn 음극의 계면 반응 거동을 개선하기 위해 엄청난 노력을 기울였다. 그러나, 이러한 접근 방식은 Zn 음극의 Zn 덴드라이트 성장 및 수소 생산 문제를 해결할 수 없다.
- [0006] 망간 산화물 및 바나듐 산화물(V_2O_5)과 같은 특정 양극 재료는 Zn^{2+} 와 이러한 재료의 결정 격자 사이의 강한 정전기적 상호 작용으로 인해 효율적인 ZIB를 달성하기 위해 조사되었다. 이러한 양극 재료 중 산화 바나듐(V_2O_5)은 고용량을 유도하는 V의 다중 산화 상태의 능력과 Zn의 효과적인 삽입-탈리(intercalation/deintercalation)을 가능하게 하는 구조적 물 분자의 능력으로 인해 ZIB의 전기화학적 성능을 향상시키는 데 효과적인 것으로 입증되었다.
- [0007] 그럼에도 불구하고 V_2O_5 양극의 산성 수용성 전해질에 대한 용해로 인한 심각한 구조적 열화는 심각한 전지 분극화, 낮은 용량 및 급속한 용량 감소를 초래한다.
- [0008] 이러한 문제를 해결하기 위해 Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , 및 Zn^{2+} 와 같은 게스트 이온을 V_2O_5 에 미리 삽입하여 결정의 구조적 내구성을 개선하는 방법이 발명되었다. 그러나 이러한 삽입된 이온은 단지 사이클링 수명 ZIB를 연장하는 데 제한된 역할만 나타낸다. 또한, 일부 게스트 이온은 아마도 격자 프레임워크와의 약한 상호 작용으로 인해 사이클링 중에 비가역적으로 추출된다. ZIB의 음극/양극 문제를 해결하려는 이러한 노력에도 불구하고, 실제 적용을 가능하게 하는 전략은 큰 과제로 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 전해질 첨가제를 포함함으로써 에너지 저장 성능 및 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있는, 아연-이온 전지용 전해질 첨가제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.
- [0011] 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

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함한다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연 전해질은, 황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연 전해질의 농도는 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 첨가제는, VOSO_4 , VCl_3 , V_2O_5 , V_2O_3 , V_2O_4 , NH_4VO_3 , $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 6$), VCl_2 , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, VOCl_3 , VC , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 및 NaVO_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 첨가제의 농도는, 0.01 M 내지 1.0 M인 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 전해질은, ZnSO_4 - VOSO_4 인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 양극; 아연을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질;을 포함한다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 양극은 V_2O_5 , $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, ZnV_2O_6 및 ZnV_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연을 포함하는 음극에 형성된 자기조립(Self-assembled) ZnV_3O_8 (ZVO) 보호층에 의해 부산물 형성을 억제하고, 상기 아연의 노출된 (002) 면을 통해 아연 이온(Zn^{2+})의 전착(plating)/탈리(stripping)를 제공하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 전해질에 첨가된 첨가제에 의해 상기 양극에서 마나듐 이온의 용해를 억제하고, 상기 양극 격자 내에 층간(interlayers)으로 물(H_2O)이 삽입되는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 0.1 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 700 mAh g^{-1} 내지 $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 비 용량(specific capacity)을 가지고, 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 300 mAh g^{-1} 내지 600 mAh g^{-1} 의 비 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 400 Whkg^{-1} 의 출력 밀도에서 600 Whkg^{-1} 내지 $1,000 \text{ Whkg}^{-1}$ 의 에너지 밀도를 가지고, $7,000 \text{ Whkg}^{-1}$ 의 출력 밀도에서 300 Whkg^{-1} 내지 800 Whkg^{-1} 의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 1.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 500 mAh g^{-1} 내지 600 mAh g^{-1} 율속 성능을 가지고, 5.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 400 mAh g^{-1} 내지 500 mAh g^{-1} 율속 성능을 가지는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 5.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 200 사이클 후 80 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연 전해질에 첨가제를 포함함으로써 고에너지 성능과 장수명을 보유한 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.
- [0029] Zn 음극에 형성된 Self-assembled ZnV_3O_8 (ZVO) 보호층에 의해 부산물 형성을 억제하고 안정적인 아연-이온의 전착(plating)/탈리(stripping)를 통해 에너지 저장 성능을 향상시키고, V_2O_5 양극에서 V 이온의 용해를 효과적으로 억제하여 사이클링 안정성을 개선시킬 수 있다. 또한, V_2O_5 격자 내에 물(H_2O) 양이 증가하여 아연-이온의 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 전지의 우수한 에너지 저장 성능을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031]

도 1은 본 발명의 비교예에 따른 ZnSO_4 시스템의 아연-이온 전지의 열화를 설명하기 위한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 아연-이온 전지의 열화를 설명하기 위한 개략도이다.

도 3은 본 발명의 비교예에 따른 활성화 과정에서 제조된 ZnSO_4 시스템의 아연-이온 전지의 전압전류법(CV) 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 활성화 과정에서 제조된 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 아연-이온 전지의 전압전류법(CV) 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 아연-이온 전지의 1 A g^{-1} 에서 최대 50주기의 사이클링 성능을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 비교예 ZnSO_4 시스템 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에 대한 충전 후 Zn 음극의 형태 및 구조 측정 이미지이다.

도 7은 본 발명의 비교예 ZnSO_4 시스템 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에 대한 방전 후 Zn 음극의 형태 및 구조 측정 이미지이다.

도 8은 본 발명의 비교예 ZnSO_4 시스템 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에 대한 충전 후 V_2O_5 양극의 형태 이미지이다.

도 9는 본 발명의 비교예 ZnSO_4 시스템 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에 대한 충전 후 V_2O_5 양극의 형태 및 구조 측정 결과이다.

도 10은 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 전기화학 동역학 분석 결과이다.

도 11은 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 에너지 저장 성능을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 사이클링 안정성을 나타낸 도면이다.

도 13 및 도 14는 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 단면 SEM 및 EDS 결과를 나타낸 도면이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 실제적 적용을 검증한 사진이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 장점을 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

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.

[0033]

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.

[0034]

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.

- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연 전해질; 및 바나듐염을 포함하는 첨가제;를 포함한다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 바나듐염을 포함하는 첨가제를 포함함으로써 고에너지 성능과 장수명을 보유한 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.
- [0042] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연 전해질은, 황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 염소산아연, 과염소산염화아연, 아세트산 아연, 브로민화아연, 트리플루로메탄술포네이트화아연, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드아연 및 수산화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 바람직하게는, 상기 아연 전해질은, 황산아연(ZnSO_4)인 것일 수 있다. 상기 황산아연(ZnSO_4)은, 상온 전도도가 50 mS/cm 정도로서, 알칼라인 전해질(>400 mS/cm)보다는 작고, 전기화학적인 산화/환원 반응의 가역성이 매우 크다는 장점을 가진다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연 전해질의 농도는 0.5 M 내지 3 M; 0.5 M 내지 2.5 M; 0.5 M 내지 2 M; 0.5 M 내지 1.5 M; 0.5 M 내지 1 M; 0.5 M 내지 0.8 M; 1 M 내지 3 M; 1 M 내지 2.5 M; 1 M 내지 2 M; 1 M 내지 1.5 M; 1.5 M 내지 3 M; 1.5 M 내지 2.5 M; 1.5 M 내지 2 M; 2 M 내지 3 M; 2 M 내지 2.5 M; 또는 2.5 M 내지 3 M;인 것일 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 아연 전해질의 농도는 1.5 M 내지 2.5 M인 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 첨가제는, VOSO_4 , VCl_3 , V_2O_5 , V_2O_3 , V_2O_4 , NH_4VO_3 , $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 6$), VCl_2 , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, VOCl_3 , VC , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 및 NaVO_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 첨가제는, VOSO_4 인 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 첨가제의 농도는, 0.01 M 내지 1.0 M; 0.01 M 내지 0.8 M; 0.01 M 내지 0.5 M; 0.01 M 내지 0.3 M; 0.01 M 내지 0.1 M; 0.01 M 내지 0.08 M; 0.01 M 내지 0.05 M; 0.01 M 내지 0.03 M; 0.05 M 내지 1.0 M; 0.05 M 내지 0.8 M; 0.05 M 내지 0.5 M; 0.05 M 내지 0.3 M; 0.05 M 내지 0.1 M; 0.05 M 내지 0.08 M; 0.1 M 내지 1.0 M; 0.1 M 내지 0.8 M; 0.1 M 내지 0.5 M; 0.1 M 내지 0.3 M; 0.3 M 내지 1.0 M; 0.3 M 내지 0.8 M; 0.3 M 내지 0.5 M; 0.5 M 내지 1.0 M; 0.5 M 내지 0.8 M; 또는 0.8 M 내지 1.0 M;인 것일 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 첨가제의 농도는, 0.01 M 내지 0.1 M인 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연-이온 전지의 양극에서 바나듐 이온의 용해를 효과적으로 억제하여 사이클링 안정성을 개선시킬 수 있다.
- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 전해질은, ZnSO_4 - VOSO_4 인 것일 수 있다.

- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 전해질은, 아연 전해질 ZnSO_4 에 첨가제 VOSO_4 를 포함하는 ZnSO_4 - VOSO_4 시스템인 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질은, 아연-이온 전지용 수계 전해질에 첨가제를 포함함으로써 고에너지 성능과 장수명을 보유한 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 양극; 아연을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질;을 포함한다.
- [0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 양극은 V_2O_5 , $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, ZnV_2O_6 및 ZnV_3O_8 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 양극은 V_2O_5 인 것일 수 있다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막은, 유리 섬유, 유리 섬유 종이, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 바람직하게는, 상기 분리막은, 유리 섬유 종이(glass fiber paper)인 것일 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 전해질은, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 전해질인 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연을 포함하는 음극에 형성된 자기조립(Self-assembled) ZnV_3O_8 (ZVO) 보호층에 의해 부산물 형성을 억제하는 것일 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 아연의 노출된 (002) 면을 통해 아연 이온(Zn^{2+})의 전착(plating)/탈리(stripping)를 제공하는 것일 수 있다. 이를 통하여 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 전해질에 첨가된 첨가제에 의해 상기 양극에서 바나듐 이온의 용해를 억제하는 것일 수 있다. 이를 통하여 사이클링 안정성을 개선시킬 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 양극 격자 내에 층간(interlayers)으로 물(H_2O)이 삽입되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 격자 내에 층간(interlayers)으로 물(H_2O)의 양이 증가하여 아연-이온의 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 아연-이온 전지의 우수한 에너지 저장 성능을 높일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 0.1 A g^{-1} 전류밀도에서, 700 mAh g^{-1} 내지 $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$; 700 mAh g^{-1} 내지 900 mAh g^{-1} ; 700 mAh g^{-1} 내지 800 mAh g^{-1} ; 800 mAh g^{-1} 내지 $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$; 800 mAh g^{-1} 내지 900 mAh g^{-1} ; 또는 900 mAh g^{-1} 내지 $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$;의 비 용량(specific capacity)을 가지는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 0.5 A g^{-1} 전류밀도에서, 300 mAh g^{-1} 내지 600 mAh g^{-1} ; 300 mAh g^{-1} 내지 500 mAh g^{-1} ; 300 mAh g^{-1} 내지 400 mAh g^{-1} ; 400 mAh g^{-1} 내지 600 mAh g^{-1} ; 400 mAh g^{-1} 내지 500 mAh g^{-1} ; 또는 500 mAh g^{-1} 내지 600 mAh g^{-1} ;의 비 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 400 Wkg^{-1} 의 출력 밀도에서 600 Whkg^{-1} 내지 $1,000 \text{ Whkg}^{-1}$; 600 Whkg^{-1} 내지 900 Whkg^{-1} ; 600 Whkg^{-1} 내지 800 Whkg^{-1} ; 600 Whkg^{-1} 내지 700 Whkg^{-1} ; 800 Whkg^{-1} 내지 $1,000 \text{ Whkg}^{-1}$; 800 Whkg^{-1} 내지 900 Whkg^{-1} ; 또는 800 Whkg^{-1} 내지 $1,000 \text{ Whkg}^{-1}$;의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, $7,000 \text{ Wkg}^{-1}$ 의 출력 밀도에서 300 Whkg^{-1} 내지 800 Whkg^{-1} ; 300 Whkg^{-1} 내지 700 Whkg^{-1} ; 300 Whkg^{-1} 내지 600 Whkg^{-1} ; 300 Whkg^{-1} 내지 500 Whkg^{-1} ; 300 Whkg^{-1} 내지 400 Whkg^{-1} ; 500 Whkg^{-1} 내지 800 Whkg^{-1}

$^{-1}$; 500 Whkg $^{-1}$ 내지 700 Whkg $^{-1}$; 500 Whkg $^{-1}$ 내지 600 Whkg $^{-1}$; 600 Whkg $^{-1}$ 내지 800 Whkg $^{-1}$; 600 Whkg $^{-1}$ 내지 700 Whkg $^{-1}$; 또는 700 Whkg $^{-1}$ 내지 800 Whkg $^{-1}$;의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 1.0 A g $^{-1}$ 전류밀도에서, 500 mAh g $^{-1}$ 내지 600 mAh g $^{-1}$; 500 mAh g $^{-1}$ 내지 580 mAh g $^{-1}$; 500 mAh g $^{-1}$ 내지 550 mAh g $^{-1}$; 500 mAh g $^{-1}$ 내지 530 mAh g $^{-1}$; 530 mAh g $^{-1}$ 내지 600 mAh g $^{-1}$; 530 mAh g $^{-1}$ 내지 580 mAh g $^{-1}$; 530 mAh g $^{-1}$ 내지 550 mAh g $^{-1}$; 550 mAh g $^{-1}$ 내지 600 mAh g $^{-1}$; 550 mAh g $^{-1}$ 내지 580 mAh g $^{-1}$; 또는 580 mAh g $^{-1}$ 내지 600 mAh g $^{-1}$;의 율속 성능을 가지는 것일 수 있다.

[0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 5.0 A g $^{-1}$ 전류밀도에서, 400 mAh g $^{-1}$ 내지 500 mAh g $^{-1}$; 400 mAh g $^{-1}$ 내지 480 mAh g $^{-1}$; 400 mAh g $^{-1}$ 내지 450 mAh g $^{-1}$; 400 mAh g $^{-1}$ 내지 430 mAh g $^{-1}$; 430 mAh g $^{-1}$ 내지 500 mAh g $^{-1}$; 430 mAh g $^{-1}$ 내지 480 mAh g $^{-1}$; 430 mAh g $^{-1}$ 내지 450 mAh g $^{-1}$; 450 mAh g $^{-1}$ 내지 500 mAh g $^{-1}$; 450 mAh g $^{-1}$ 내지 480 mAh g $^{-1}$; 또는 480 mAh g $^{-1}$ 내지 500 mAh g $^{-1}$;의 율속 성능을 가지는 것일 수 있다.

[0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 5.0 A g $^{-1}$ 전류밀도에서, 200 사이클 후 80 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 아연-이온 전지용 전해질을 포함함으로써, 아연-이온 전지의 양극의 바나듐 이온의 용해를 억제하여 사이클링 안정성을 개선시키고, 양극 격자 내에 물의 양을 증가시켜 아연-이온의 확산 능력을 향상시킬 수 있다.

[0074] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0075] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 본 발명의 실시예에서는 Zn 음극 상에 보호층을 자가조립하고, 사이클링 동안 V₂O₅ 양극에서 V의 용해를 방지하기 위해 바나듐(IV) 산화물 황산염(VOSO₄) 전해질 첨가제의 사용을 제안하였다. VOSO₄ 전해액 첨가제의 첨가로 음극 표면에 보호층이 형성되어 충전 시 Zn의 (002)면이 노출되어 부식 및 수소 발생으로 약해졌다. 또한, VOSO₄ 전해질 첨가제는 V의 용해를 억제하여 양극 구조를 유지하는 데 도움을 주며, V₂O₅ 층간(interlayers)에서 전기화학적 동역학 및 물 분자의 삽입을 개선하여 계면 Zn²⁺의 확산을 촉진한다. 본 발명은 안정적인 고성능 전기화학 ZIB 시스템을 구축하기 위해 ZIB의 음극과 양극의 문제를 동시에 해결할 수 있는 효율적인 전략을 제공한다.

[0079] 재료 및 시료 준비

[0080] 황산바나듐(IV) 산화물(VOSO₄) 수화물, 황산아연(ZnSO₄), V₂O₅, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF) 및 N-메틸 2-피롤리돈(NMP)은 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 음극용 집전체 및 활물질로 사용되는 Zn 호일(두께: ~25 μm)은 Global supplier for materials에서 구입했다. 음극용 전류 집전체로 사용된 흑연 호일(두께: ~30 μm)은 Samjungcng에서 구입했다.

[0082] 아연-이온 전지 제조 공정

[0083] 고용량 ZIB (이하, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템으로 표시됨)으로 제조하기 위해 Zn 음극에 자기 조립된 보호층을 도입하고 V₂O₅ 양극에서 V의 용해를 억제하기 위해 2.0 M ZnSO₄와 0.07 M VOSO₄로 구성된 하이브리드 이온성 액체(ionic liquid; IL) 기반 전해질을 제조하였다. 질량비 7:2:1의 V₂O₅, PVDF 및 Ketjen Black을 NMP 중에 혼합했다. 제조된 슬러리를 집전체인 흑연 호일에 균일하게 도포하고 80 °C에서 12 시간 동안 건조시킨 후 양극으

로 사용하였다. ZIB는 음극으로 Zn 호일, V_2O_5 기반 양극, 분리막으로 유리 섬유 종이 및 하이브리드 IL 기반 전해질로 구성된 CR2032 유형 코인 셀을 사용하여 조립되었다. 비교를 위해 전해질 첨가제 없이 2.0 M $ZnSO_4$ 용액을 사용하여 기존의 ZIB도 준비했다 ($ZnSO_4$ 시스템으로 표시됨).

[0085] 전기화학적 측정

[0086] ZIB의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 0.4~1.6 V 사이의 전압에서 potentiostat/galvanostat를 사용하여 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 수행했다. 배터리 시스템을 테스트하기 위해 정전류 충전/방전 테스트를 수행했으며, 배터리 용량은 V_2O_5 의 질량을 기준으로 했다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)는 10^5 내지 10^{-2} Hz의 주파수에서 수행하였다. 유효 성능은 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 평가되었고, 주기 안정성은 최대 200 사이클 동안 5.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 평가되었다.

[0088] 결과 및 토의

[0089] 도 1은 본 발명의 비교예에 따른 $ZnSO_4$ 시스템의 아연-이온 전지에 대한 열화를 설명하기 위한 개략도이다.

[0090] 불균일한 텐드라이트 성장, 부산물 형성, 음극과 양극에서 각각 Zn과 V의 용해를 보여주는 ZIB ($ZnSO_4$ 시스템)의 열화에 대한 개략도를 보여준다. 이러한 성능 저하 동작으로 인해 ZIB가 잠재적인 에너지 저장 성능을 완전히 발휘하지 못한다.

[0092] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 $ZnSO_4$ - $VOSO_4$ 시스템의 아연-이온 전지에 대한 열화를 설명하기 위한 개략도이다.

[0093] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에서는 Zn 음극의 보호층으로 자기 조립된 ZnV_3O_8 (ZVO)를 얻고 V_2O_5 양극에서 V의 용해를 억제하도록 $ZnSO_4$ - $VOSO_4$ 시스템을 설계했다. $VOSO_4$ 전해질 첨가제를 추가하여 두 전극(음극/양극)에서 발생하는 열화 거동을 해결하였다.

[0095] 도 3은 본 발명의 비교예에 따른 활성화 과정에서 제조된 $ZnSO_4$ 시스템의 아연-이온 전지의 전압전류법(CV) 그래프이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 활성화 과정에서 제조된 $ZnSO_4$ - $VOSO_4$ 시스템의 아연-이온 전지의 전압전류법(CV) 그래프이다.

[0096] $ZnSO_4$ (도 3) 및 $ZnSO_4$ - $VOSO_4$ (도 4) 시스템의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 0.4~1.6 V의 전압과 1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 potentiostat/galvanostat를 사용하여 CV를 수행했다. 첫 번째 사이클에서 시스템의 CV 곡선은 한 쌍의 산화환원 피크만 나타냈고, 다음 사이클에서 점진적으로 두 쌍의 가역적 피크로 나뉘며 활성화 과정을 통해 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 전극이 형성되었음을 의미한다. 또한, 첫 번째 음극 스캔 동안 0.79 V 및 1.08 V에서 두 개의 주목할만한 산화 피크가 관찰되었으며, 이는 Zn^{2+} 의 탈리를 의미한다. 첫 번째 양극 스캔 동안 0.50 V 및 0.88 V에서 또 다른 두 개의 눈에 띄는 환원 피크가 관찰되었으며, 이는 H_2O 가 V_2O_5 층간(interlayers)으로 삽입되었음을 나타냈다. $ZnSO_4$ - $VOSO_4$ 시스템은 $ZnSO_4$ 시스템보다 상당히 큰 전류 밀도를 나타내어 $ZnSO_4$ 시스템에 비해 전자의 전기화학적 활성이 더 높음을 확인할 수 있다.

[0097] V_2O_5 전극의 활성화 과정을 더 자세히 조사하기 위해 시스템은 1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 50 사이클 동안 사이클링 테스트를 거쳤다.

[0098] 도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 아연-이온 전지의 1 A g^{-1} 에서 최대 50주기의 사이클링 성능을 나타낸 그래프이다.

- [0099] ZnSO₄ 시스템은 증가된 용량으로 30 사이클로 활성화 프로세스를 완료했다. 이와 대조적으로, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에 의해 나타나는 전기화학적 거동은 이전에 보고된 경향과 다르다. 초기에는 낮은 쿨롱 효율과 증가하는 비용량을 보였는데, 이는 30th 사이클에서 100 %에 도달하여 활성화 프로세스에서 결과적으로 음극 표면에 자기조립된 ZVO의 형성되고 V₂O₅ 층간(interlayers)에 H₂O가 삽입되는 결과를 나타내었다. 자기조립된 ZVO의 형성 및 기능은 다음 섹션에서 자세히 설명한다. 이러한 결과는 두 시스템의 활성화 프로세스가 30사이클로 완료되었음을 확인했다.
- [0101] 도 6은 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 시스템 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에 대한 충전 후 Zn 음극의 형태 및 구조 측정 이미지이다.
- [0102] 활성화 과정 후 음극의 형태학적 구조를 조사하기 위해 대전된 ZnSO₄ 시스템 (도 6의 (a) 및 (b))과 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템 (도 6의 (c) 및 (d))의 저배율 및 고배율 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지를 얻었다. ZnSO₄ 시스템의 음극 표면에서 불규칙한 몽푁한 수상 돌기와 빈 공간이 관찰되어 가역 반응이 좋지 않았다. 대조적으로, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에서는 텐드라이트가 관찰되지 않았으며, 이는 새로운 물질이 음극 표면을 완전히 덮었음을 나타냈다.
- [0103] 충전 후 ZnSO₄ (도 6의 (e) 및 (f)) 및 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템 (도 6 (h) 및 (i))의 음극 단면을 더 자세히 조사하기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지 및 에너지 분산 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS) 매핑을 얻었다. ZnSO₄ 시스템의 Zn 음극에서 Zn₃(OH)₆·5H₂O(ZHS)와 같은 부산물이 반응에 참여할 때 ZnSO₄ 시스템의 Zn 음극에서 검출되었다 (도 6의 (k)). 이러한 부산물은 전자/이온 수송에 부정적인 영향을 미쳐 용량이 급격히 저하된다 (도 6의 (g)).
- [0104] 이에 반해, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 음극에는 보호막으로 830 nm 두께의 자기조립 ZVO가 형성됨을 확인하였다. ZVO 나노구조의 전체 모습은 저/고배율 명시야 TEM 이미지와 고해상도(HR)-TEM 이미지, 고속 푸리에 변환(Fourier transformation; FFT) 및 선택된-영역 회절(selected-area diffraction; SAED) 패턴은 [011] 구역 축을 따라 얻어졌다. FFT 및 SAED 패턴은 (200) 및 (022) 격자 평면에 해당하는 단결정 구조의 존재를 나타냈으며, 이는 사방정계 ZVO 위상(JCPDS No. 24-1481)에 기인할 수 있다. HR-TEM 이미지는 (200) 및 (022) 평면이 각각 7.05 Å 및 3.19 Å의 격자 간격을 나타냄을 보여주었다. 안정적인 인공 보호층은 전해질 부산물의 형성을 방지하고 균일한 Zn²⁺ 경로로 높은 전도성을 제공했다 (도 6의 (j)).
- [0105] 또한, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 도금된 Zn은 정렬된 (002) 면으로 2D 형상으로 성장하는 것으로 관찰되었다 (도 6의 (l)). Zn²⁺의 호스티스 도금/스트리핑 동안 Zn 음극의 전기화학적 거동은 표면 원자 구조에 의해 영향을 받을 수 있으며, 이는 육각형 밀집 구조에서 각 결정 평면을 변경했다. (002) 면의 표면은 균일한 계면 전하 밀도를 나타냈다. 이 구조는 Zn 이온의 균일한 증착에 유리하며, 이는 (002) 면의 결정학적 방향으로 표면 텍스처를 안내하는 에피택셜 메커니즘에 의해 강력하게 촉진되었다 (도 6의 (m)). 따라서, 보호층으로서 자기조립된 ZVO의 존재로 인해 노출된 (002) 면을 갖는 도금된 Zn은 부식 및 H₂ 방출을 약화시키고, 동시에 부산물 발생을 완화하여 ZIB의 성능을 효율적으로 향상시킬 가능성이 있다.
- [0107] 도 7은 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 시스템 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에 대한 방전 후 Zn 음극의 형태 및 구조 측정 이미지이다.
- [0108] 방전 공정 후, ZnSO₄ 및 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 저배율 및 고배율 SEM 이미지를 얻었다. ZnSO₄ 시스템의 Zn 음극은 활성화 과정 후 높은 다공성 표면을 나타냈으며 (도 7의 (a) 및 (b)), 이는 산성 기반 전해질이 활성화 과정에서 Zn의 용해를 유도하여 ZIB의 급속한 용량 저하를 초래했음을 나타냈다. 대조적으로, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 Zn 음극 (도 7의 (c) 및 (d))은 활성화 과정에도 불구하고 형태학적 변화 없이 안정한 것으로 관찰되었다.

ZnSO₄ 및 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 음극 표면을 더 자세히 조사하기 위해 방전 공정 후에 단면 TEM 이미지와 EDS 매핑을 얻었다. 부산물로서 ZHS의 생성은 ZnSO₄ 시스템의 음극 표면에서 관찰되었다 (도 7의 (e) 및 (f)). 따라서, ZnSO₄ 시스템은 활성화 과정에서 Zn의 용해 및 부산물 생성을 동반하여 (도 7의 (g)), Zn 음극의 잠재력을 불완전하게 활용하는 결과를 초래했다.

[0109] ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 음극에서 ZVO 보호층이 눈에 띄게 관찰되었다 (도 7의 (h) 및 (i)). 또한, ZVO와 Zn 양극 사이에 빈 공간이 관찰되어 균일한 Zn 도금을 유도하였다 (도 7의 (j)). Zn 음극에서 부산물로서 ZHS의 형성을 조사하기 위해, 방전 공정 후 시스템의 외부 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴(도 7의 (k))을 얻었다. 8.0°, 16.1° 및 24.4° 에서 ZnSO₄ 시스템의 XRD 패턴에서 새로운 위상 피크가 관찰되었으며, 이는 ZHS 위상에 할당될 수 있다. 이 결과는 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 ZVO 층이 산성 전해질에서도 가역적인 Zn 도금/스트리핑을 위한 안정적인 조건을 제공할 수 있음을 나타냈다. 또한, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 ZVO의 V^{4+}/V^{5+} 비율은 충전 후 증가했으며(도 7의 (l)), ZVO 층을 통해 음극 쪽으로 균일한 Zn 이온 확산을 제공할 수 있음을 시사한다(도 7의 (m)).

[0111] 도 8은 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 시스템 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에 대한 충전 후 V₂O₅ 양극의 형태 측정 이미지이다.

[0112] ZIB에서 V₂O₅ 기반 양극은 Zn²⁺의 삽입 및 탈리를 통해 에너지를 저장하는데 중요한 역할을 한다. 활성화 과정 후 ZnSO₄ (도 8의 (a) 및 (b)) 및 ZnSO₄-VOSO₄ (도 8의 (c) 및 (d)) 시스템의 V₂O₅ 양극의 저배율 및 고배율 SEM 이미지를 얻었다. 순수한 V₂O₅는 활성화 과정 후에도 매끄러운 표면을 유지했다. ZnSO₄ 시스템은 직경이 0.7~1.6μm 범위인 블록 형태를 나타냈다. 또한, ZnSO₄ 시스템의 음극 물질은 표면이 거칠어 충방전 과정에서 산성-기반 전해질이 V의 소실을 유도하였음을 알 수 있다. 대조적으로, ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 양극은 활성화 과정 후에도 매끄러운 표면을 유지했다. 이러한 결과는 전해질에 VOSO₄ 첨가제를 도입하면 사이클링 동안 형태학적 변화 없이 V₂O₅ 양극에 안정적인 조건을 제공할 수 있음을 나타냈다.

[0113] ZnSO₄ 및 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 양극 물질의 결정 구조를 더 자세히 조사하기 위해 활성화 공정 후에 TEM을 수행했다. 충전 후 ZnSO₄ 시스템의 V₂O₅ 양극은 비정질 구조를 보였다 (도 8의 (e) 및 (f)). ZnSO₄-VOSO₄ 시스템의 V₂O₅ 양극(도 8의 (g) 및 (h))는 활성화 과정 후에도 층상 결정 구조를 유지했는데, 이는 전해질 내 VOSO₄ 첨가제의 존재가 V₂O₅의 결정 붕괴 억제에 기여하여 우수한 가역 반응을 나타냄을 알 수 있다.

[0115] 또한, V₂O₅ 양극을 ZnSO₄ 및 ZnSO₄-VOSO₄ 전해질에 보관한 후 형태를 관찰하였다.

[0116] 도 9는 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 시스템 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄ 시스템에 대한 충전 후 V₂O₅ 양극의 형태 및 구조 측정 결과이다.

[0117] 도 9의 (a)는 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄에 전해질에 보관한 V₂O₅ 양극의 이미지이다. ZnSO₄ 전해액은 보관 후 색상이 변하는 반면, ZnSO₄-VOSO₄ 전해액은 초기 상태를 유지하였다.

[0118] 준비된 전해질에서 V₂O₅ 양극의 V의 용해를 더 확인하기 위해 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP) 측정을 수행했으며 그 결과를 도 9의 (b)에 나타내었다.

[0119] 도 9의 (b)는 본 발명의 비교예 ZnSO₄ 및 실시예 ZnSO₄-VOSO₄에 전해질에 24시간 후 침지된 V₂O₅ 양극의 V 농도의 ICP 결과이다.

[0120] 24시간 동안 V₂O₅ 양극을 침지한 후 ZnSO₄ 전해질의 V 양의 증가는 14,500%로 V의 극단적인 용해를 의미한다. 대조적으로 ZnSO₄-VOSO₄ 전해질 내 V 양의 증가는 단지 117.5%에 그쳤다. 이러한 결과는 ZnSO₄ 첨가제가 V 용해

문제를 해결하기 위한 핵심 기술임을 나타냈다.

- [0122] ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에서 V_2O_5 양극의 화학적 결합 상태는 VOSO_4 의 첨가 효과를 조사하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 모니터링하였다.
- [0123] 도 9의 (c)는 본 발명의 비교예 ZnSO_4 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 에 전해질에 01s XPS 결과이다.
- [0124] V_2O_5 에 대한 ~ 530.0 eV, ~ 531.0 eV 및 ~ 532.2 eV에서 모든 샘플의 0 1s XPS 프로파일 (도 9의 (c))에서 세 가지 특징적인 피크가 각각 V-O, -OH 및 $\text{-H}_2\text{O}$ 의 결합 에너지에 해당하는 것으로 관찰되었다.
- [0126] 도 9의 (d)는 본 발명의 비교예 ZnSO_4 및 실시예 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 의 01s 피크에서 산소 그룹의 백분율 면적을 보여준다. ZnSO_4 시스템의 XPS 프로파일에서 -OH 피크의 면적은 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 XPS 프로파일보다 낮아 V_2O_5 의 안정적인 층상 결정 구조를 나타냈다. 또한 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 ZnSO_4 시스템보다 높은 H_2O 비율을 나타내어 H_2O 가 V_2O_5 층간으로 삽입되었음을 나타냈다. 이는 Zn 이온 저장을 위한 효율적인 활성 사이트를 제공할 수 있는 V_2O_5 층간(interlayers) 사이의 H_2O 형성에 기인할 수 있다.
- [0128] 도 10은 본 발명의 Zn// V_2O_5 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 전기화학 동역학 분석 결과이다.
- [0129] 음극과 양극의 표면 기술은 전하 이동과 이온 수송에 현저한 영향을 미치기 때문에 이러한 기술이 전극의 수송 동역학에 미치는 영향을 명확히 하는 것이 필수적이다. 따라서, EIS는 활성화 공정 후 제작된 ZIB의 수송 동역학 및 이온 확산 능력의 진화를 조사하기 위해 수행되었다.
- [0130] 도 10의 (a)는 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 EIS 플롯을 보여준다. Nyquist 플롯은 고주파 영역의 반원과 저주파 영역의 경사진 선으로 구성되었으며, 여기서 반원 영역은 전하 전달 임피던스(R_{ct})를 나타냈다. 결과는 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 R_{ct} 가 ZnSO_4 시스템보다 작다는 것을 보여주었다. 이는 자기조립된 ZVO에 의한 Zn 음극의 보호와 효율적인 이온 및 전자 수송을 촉진하는 V_2O_5 양극의 높은 결정도 때문일 수 있다. 또한, $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 ZnSO_4 시스템에 비해 낮은 Warburg 임피던스를 나타내어 향상된 이온 확산 능력을 나타냈다. 이온 확산 거동을 조사하기 위해 시스템의 주파수 의존성 위상각 플롯(Bode 플롯)을 얻었으며 그 플롯이 도 10의 (b)에 나와 있다. 완화 시간 상수(τ_0)는 식 $\tau_0 = 1/f_0$ 를 사용하여 계산되었다. $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 τ_0 (8.3 ms)가 ZnSO_4 시스템(1ms)보다 짧아 이온 확산 능력이 향상되었음을 알 수 있다. 또한 Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn 이온 확산 계수(D)는 식 1 및 식 2를 사용하여 계산되었다:
- [0131] [식 1]
- [0132]
$$Z_{real} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-\frac{1}{2}}$$
- [0133] [식 2]
- [0134]
$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2$$
- [0136] 여기서 R_s 는 전체 전극저항의 종류, D는 Zn-이온의 확산계수, R은 기체상수, T는 온도, A는 전극면적, n은 분자당 전자수, F는 패러데이상수, C는 Zn-이온의 몰농도이다.
- [0137] 도 10의 (c)에 제시된 Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 관계는 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 σ_w 값이 각각 1.06 및 0.58

$\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 임을 나타냈다. ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템에 대해 계산된 Zn-이온의 확산 계수는 각각 $1.98 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 및 $6.45 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다 (도 10의 (d)).

[0138] $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 향상된 이온 확산 능력은 다음과 같은 효과에 기인한다: i) ZVO 층을 통해 음극으로 균일한 Zn 이온 확산 및 ii) 양극으로 사용된 V_2O_5 층간의 $\text{-H}_2\text{O}$ 양이 ZnSO_4 시스템 대비 증가하였다.

[0139] 전기화학적 거동을 조사하기 위해 0.4 mV^{-1} - 1.0 mV^{-1} 의 다른 스캔 속도에서 CV 곡선을 얻었다 (도 10의 (e)). 산화 곡선의 주요 피크는 스캔 속도가 증가함에 따라 더 높은 전압으로 이동했다. 대조적으로, 스캔 속도가 감소함에 따라 감소 곡선의 주요 피크가 더 낮은 전압으로 이동했다. 배터리 시스템에 대한 용량성 및 확산 제어의 기여도는 $i = avb$ 관계를 사용하여 계산되었다. 여기서 i 는 피크 전류 밀도, v 는 스캔 속도, a 및 b 는 조정 가능한 매개변수이다. b 값이 1.0에 가까울 때 용량 프로세스가 관찰되었다. b 가 0.5에 가까워지면 전기화학적 확산 제어 프로세스를 의미한다. $\log i$ 대 $\log v$ 플롯 (도 10의 (f))을 기반으로 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 피크 1~4의 b 값은 각각 0.65, 0.79, 0.78 및 0.82로 전하 저장 프로세스가 주로 표면 유도 정전용량 (pseudocapacitive) 및 이온 확산 거동에 의해 제어되었음을 알 수 있었다. 이로 인해 Zn 이온의 빠른 확산 동역학이 발생하여 뛰어난 고속 성능을 얻었다.

[0140] 또한, $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 두 특정 부분에 대한 분리된 CV 곡선 (도 10의 (g))은 다음 식 3을 사용하여 표면 유도 정전용량 (surface induced capacitance, pseudocapacitive, k_1) 및 이온 확산($k_2^{1/2}$)을 사용하여 계산하였다:

[0141] [식 3]

[0142]
$$i(V) = k_1 + k_2^{1/2}$$

[0143] ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 정성적 비교를 보여주는 플롯 (도 10의 (h))은 스캔 속도가 증가함에 따라 표면 유사 용량 기여도가 점진적으로 개선됨을 나타냈으며, 이는 ZIB의 전기화학 반응에 영향을 미치는 주요 요인인 Zn 이온의 삽입/추출에 기반한 유사 용량 메커니즘에 기인한다. ZnSO_4 시스템에 비해 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 증가된 의사용량 기여도는 모든 스캔 속도에서 관찰되었다. 이것은 자기조립된 ZVO를 음극의 보호층으로 사용하고 양극의 V_2O_5 층간의 증가된 $\text{-H}_2\text{O}$ 양을 통해 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 효율적인 전하 수송이 유리한 확산 경로를 활성화했음을 의미하며, 이는 배터리 시스템에 ZnSO_4 첨가제를 도입했기 때문이다.

[0145] 도 11은 본 발명의 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 에너지 저장 성능을 나타내는 그래프이다.

[0146] ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 정전류 충전/방전 전압 프로파일은 1.0 A g^{-1} 에서 활성화 프로세스 후에 측정되었다 (도 11의 (a)). 두 시스템 모두 1.0 V-0.7 V에서 고원과 같은 영역을 나타냈으며, 이는 CV 결과와 일치하는 V_2O_5 층간(interlayers)으로의 Zn^{2+} 의 다단계 (탈)삽입을 의미한다.

[0148] 또한, ZnSO_4 시스템 (296 mAh g^{-1} 의 낮은 방전 용량)에 비해 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 626 mAh g^{-1} 의 높은 방전 용량을 나타냈다. 또한, 모든 시스템의 매우 가역적인 Zn-이온 삽입/추출 과정은 유사한 충전/방전 용량으로 확인되었다. ZIB의 고율 성능 평가는 산업적 이용 가능성의 핵심 요소이자 미래지향적 배터리 개발을 위한 디딤돌이다. 도 11의 (b)는 10 사이클 동안 $1.0\sim 5.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 고속 성능의 명확한 차이를 나타낸 것으로, 이후 전류 밀도는 순차적으로 1.0 A g^{-1} 로 감소했다. $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 1 A g^{-1} 에서 876 mAh g^{-1} 로 더 높은 비 용량(specific capacity)을 나타냈으며, 이는 ZnSO_4 시스템 (320 mAh g^{-1})보

다 약 1.8 배 높은 비 용량을 나타냈다. 또한, 전류 밀도가 5 A g^{-1} 로 증가함에 따라 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 감쇠(attenuation) 없이 420 mAh g^{-1} 의 비용량을 달성했다.

[0150] $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 우수한 율속 성능은 다음과 같은 독특한 요인에 기인하였다: (i) 음극 표면에서 자기조립된 ZVO가 향상된 이온 확산 능력과 안정적인 음극 조건을 제공하고 (ii) V_2O_5 양극의 V 용해 억제로 인해 V_2O_5 층간의 $\text{-H}_2\text{O}$ 양이 증가하였고, 사이클링 동안 Zn 이온의 양호한 삽입/탈리를 초래한다.

[0152] 도 11의 (c)는 $1\text{-}5 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 율속 성능(rate performance)을 나타낸 것이다. 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템이 높은 에너지 저장 성능을 보였다.

[0154] GITT(galvanostatic intermittent titration technique)를 이용하여 0.1 A g^{-1} 의 전류밀도에서 계의 이온확산 거동을 조사하였으며, 그 결과를 11의 (d)에 나타내었다. ZnSO_4 시스템과 비교하여 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 급격하게 감소된 과전압을 나타내어 사이클링 중의 효과적인 Zn^{2+} 확산 경로를 시사하여 탁월한 율속 성능을 달성하였다.

[0155] 또한, $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 $1,400 \text{ Wkg}^{-1}$ 의 출력 밀도에서 826 Whkg^{-1} 의 높은 에너지 밀도를, $7,000 \text{ Wkg}^{-1}$ 의 초고 출력 밀도에서 584 Whkg^{-1} 의 에너지 밀도를 제공하였는데, 이는 최근 보고된 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 전지보다 우수하여 빠른 충전/방전 전자 애플리케이션의 맥락에서 깊은 출력 및 안정성을 달성할 수 있다 (도 11의 (e)).

[0157] 도 12는 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 사이클링 안정성을 나타낸 도면이다.

[0158] 예상대로 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 5.0 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 ZnSO_4 시스템보다 향상된 사이클 안정성을 보였다. 특히, $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템은 200 사이클 동안 99.9%의 평균 쿨롱 효율과 함께 83%의 우수한 용량 유지율을 나타냈다 (도 12). 대조적으로, ZnSO_4 시스템은 34%의 낮은 용량 유지율을 보였으며, 이는 음극과 양극 모두의 전반적인 열화 때문일 수 있다. $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 놀라운 순환 안정성은 부산물 생성 없이 Zn 음극의 향상된 내구성과 V_2O_5 양극의 안정적인 층상 결정 구조에 기인한다.

[0160] 도 13 및 도 14는 본 발명의 $\text{Zn//V}_2\text{O}_5$ 셀로 구성된 ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 단면 SEM 및 EDS 결과를 나타낸 도면이다.

[0161] 사이클링 테스트 후 양극 구조를 추가로 조사하기 위해 단면 SEM 및 EDS 분석을 수행했다 (도 13 및 도 14).

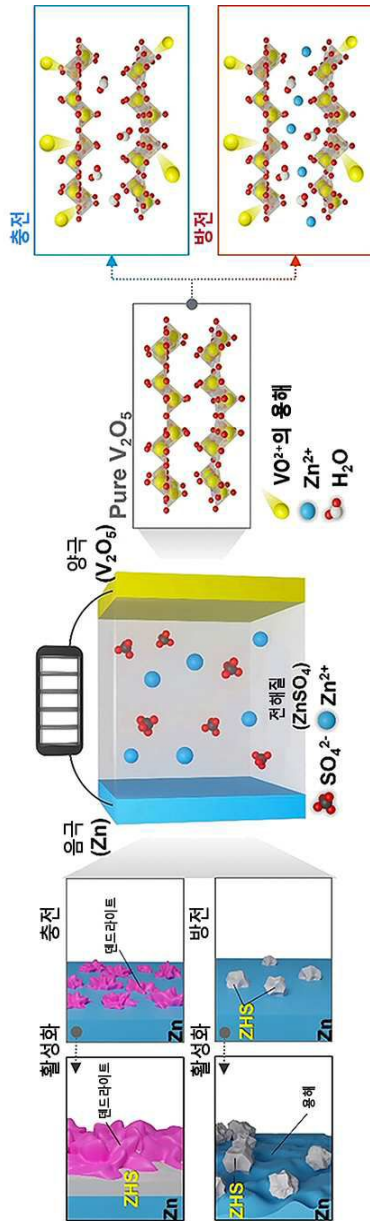
[0162] V_2O_5 전극의 두께는 전류 수집기에서 $\sim 20 \mu\text{m}$ 의 평균 직경을 나타냈다. ZnSO_4 시스템에서 현저한 공극과 균열을 동반한 구조적 열화가 감지되었으며 (도 13의 (a)), 이는 V의 용해로 인해 전해질/전극 재료 사이의 불안정한 계면을 의미한다. 대조적으로 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 V_2O_5 전극 (도 13의 (b))는 보이드(Void)나 크랙(Crack)이 없는 안정적인 전극 구조를 나타내어 우수한 사이클 안정성을 확인하였다.

[0163] 사이클링 테스트 후 EDS 매핑 데이터를 사용하여 V_2O_5 전극의 가역성을 조사했으며 그 결과를 도 14에 나타내었다. $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 V_2O_5 전극은 V:Zn 비율이 1.06으로 ZnSO_4 시스템(V:Zn 비가 3.11)에 비해 뛰어난 가역성을 나타냈다. 이는 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 V_2O_5 양극의 개선된 구조적 안정성이 효율적인 이온 확산 경로를 촉진하여 향상된 순환 안정성으로 이어진다는 것을 나타낸다.

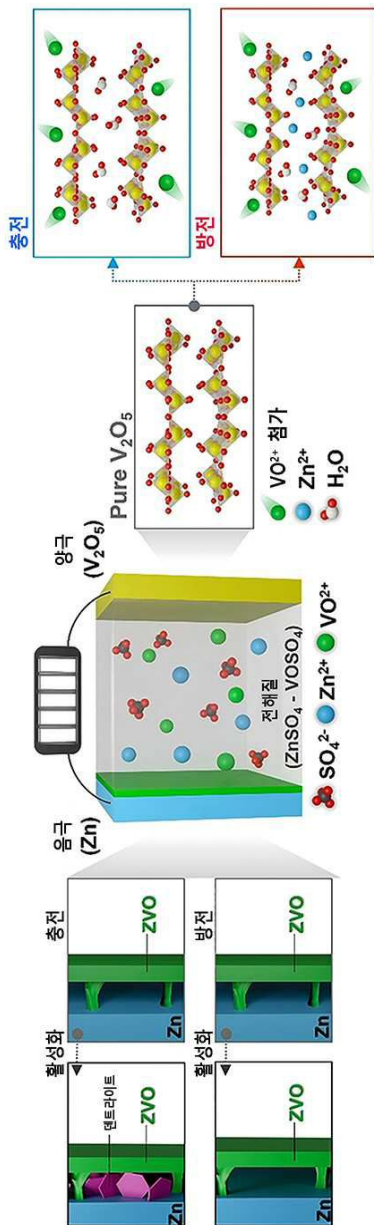
- [0165] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 실제적 적용을 검증한 사진이다.
- [0166] 다음으로, ZnSO_4 및 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템을 기반으로 하는 ZIB를 마이크로컨트롤러 및 스마트폰에 전원을 공급하여, 도 15와 같이 배터리의 실제 적용을 검증하기 위해 사용되었으며, 두 시스템 모두 적색 발광 다이오드(LED)를 성공적으로 작동시켰다. 또한 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템이 ZnSO_4 시스템보다 LED를 더 오래 작동시키는 것을 전압 측정을 통해 입증되었다.
- [0168] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 장점을 보여주는 개략도이다.
- [0169] 본 발명은 ZIB의 에너지 저장 성능에 대한 음극/양극 활물질의 안정한 상태와 개선된 이온 확산 능력의 기능적 효과를 입증했다 (도 16). $\text{ZnSO}_4\text{-VOSO}_4$ 시스템의 음극에서는 전극 표면에 자기조립된 ZVO가 보호막 역할을 하여 Zn의 노출된 (002) 면을 이용한 부산물의 형성을 억제하여 안정성 및 이온 확산 능력을 향상시켰다. 양극에서는 V_2O_5 의 V 용해가 억제되어 안정적인 전극 상태를 가능하게 하여 사이클링 안정성을 향상시켰다. 또한 V_2O_5 층간의 $\text{-H}_2\text{O}$ 양이 증가하여 이온 확산 능력이 향상되어 율속 성능이 향상되었다.
- [0171] **결론**
- [0172] 요약하면, 본 발명의 실시예에서는 $\text{Zn}/\text{V}_2\text{O}_5$ 전극을 사용하는 고성능 ZIB에 대한 새로운 유형의 VOSO_4 전해질 첨가제의 적용을 입증했다. Zn 음극에서 ZVO의 자기조립은 부산물 형성 억제를 통해 노출된 (002) Zn 면을 통해 Zn^{2+} 의 안정적인 전착(plating)/탈리(stripping)를 제공하여 전체 에너지 저장 성능을 높였다. 또한, 양극에서 VOSO_4 첨가제는 V의 용해를 효과적으로 억제하여 ZIB의 순환 안정성을 개선했다. 또한, 전지의 우수한 성능은 V_2O_5 층간 사이의 $\text{-H}_2\text{O}$ 양이 증가하여 Zn^{2+} 확산 능력이 향상되어 율속 성능이 향상되었기 때문이다.
- [0174] 따라서, 본 발명의 실시예는 진보된 ZIB를 장려하기 위해 전해질 첨가제를 사용하여 Zn 음극 및 V_2O_5 기반 양극을 설계하기 위한 통합 전략에 대한 통찰력을 제공하는 것을 확인할 수 있다.
- [0176] 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.
- [0177] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

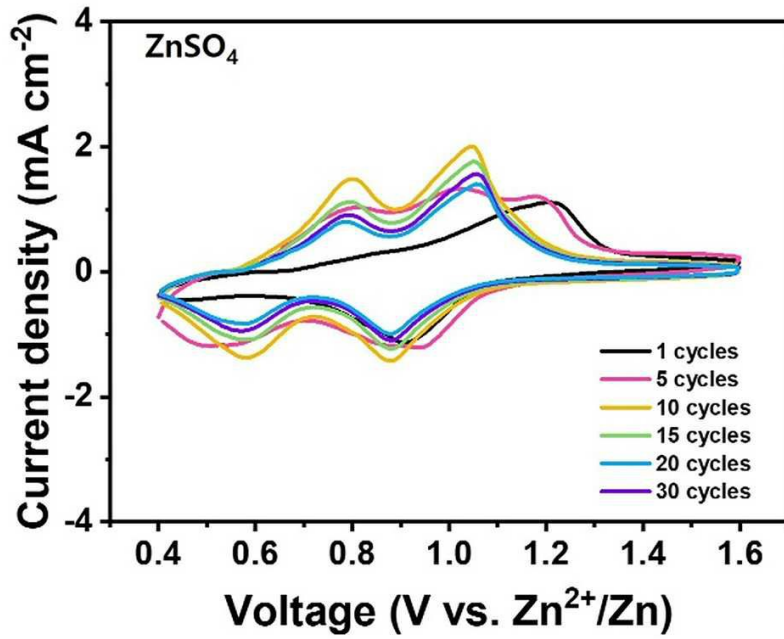
도면1



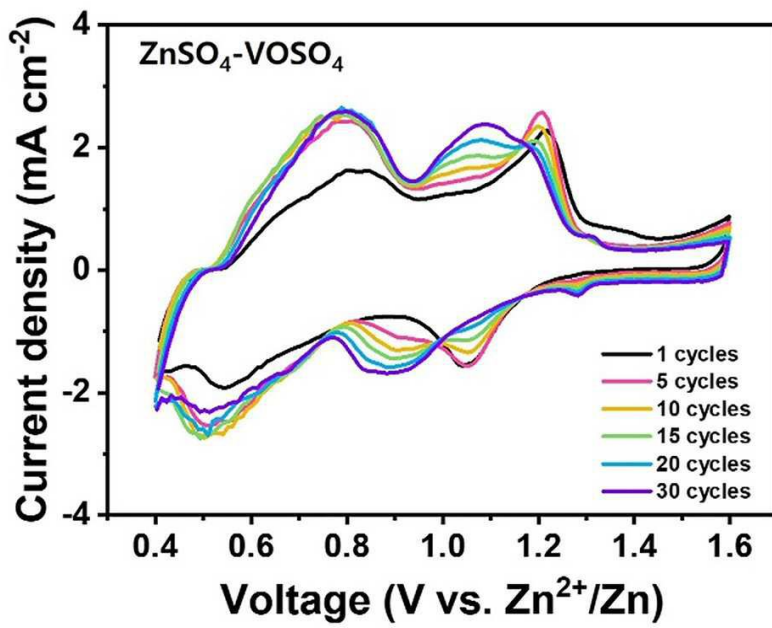
도면2



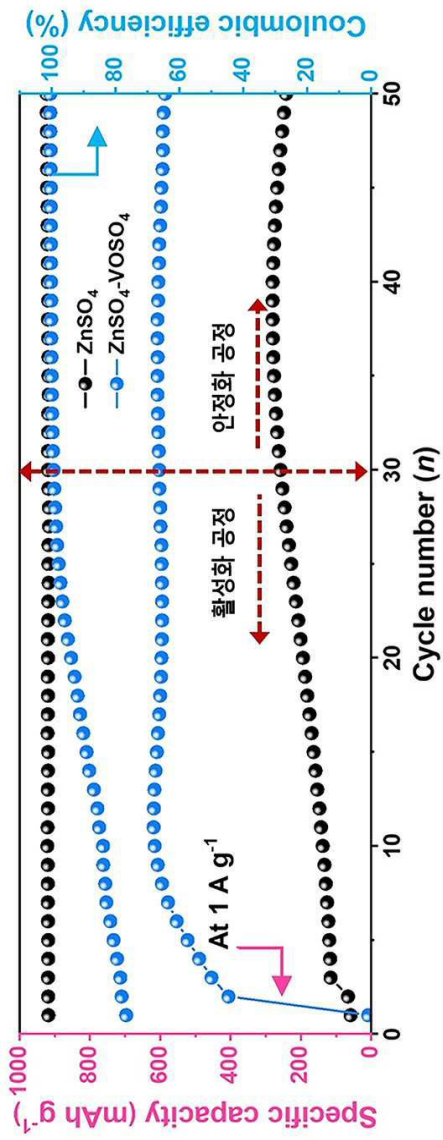
도면3



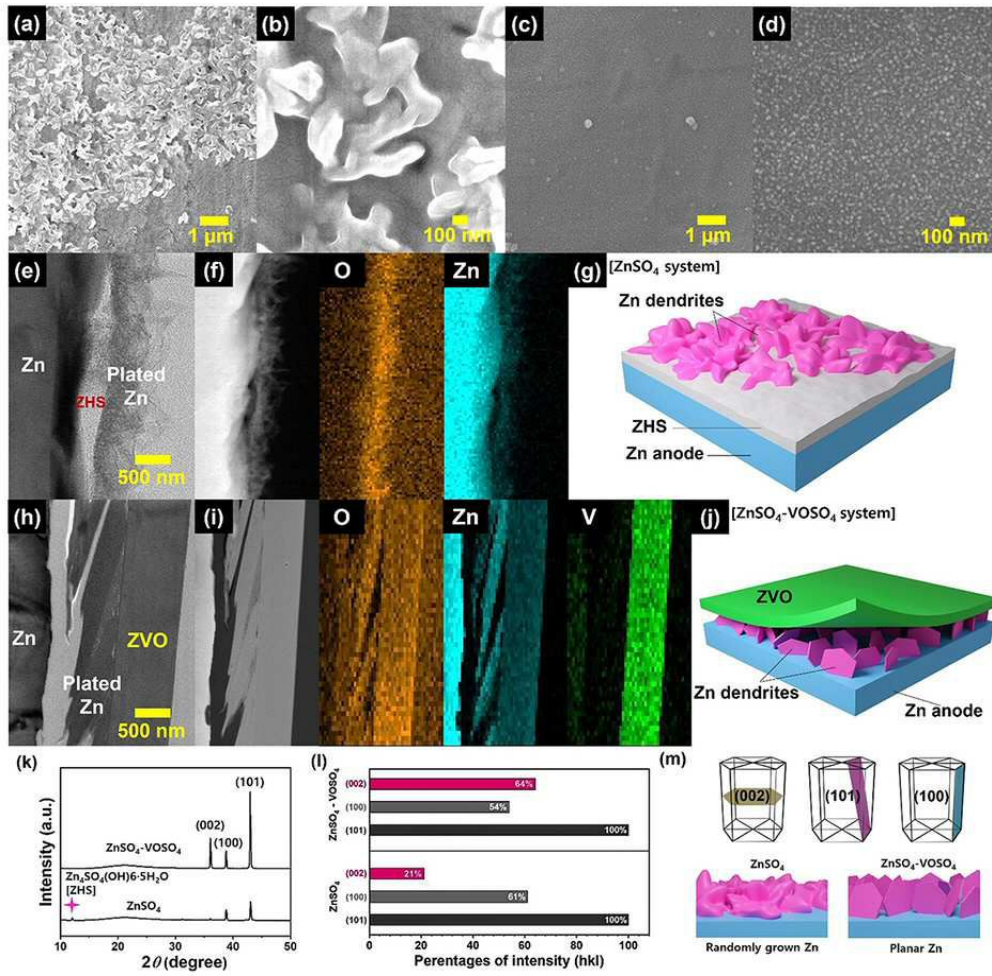
도면4



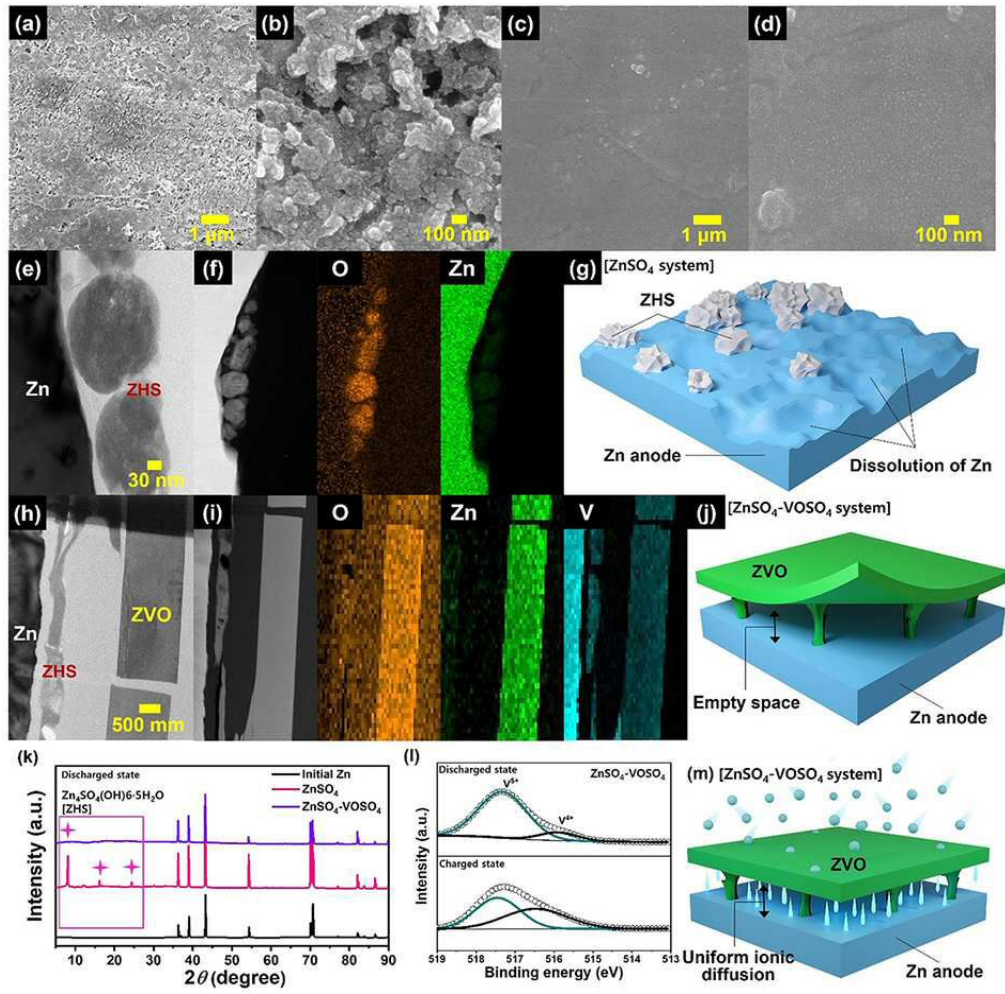
도면5



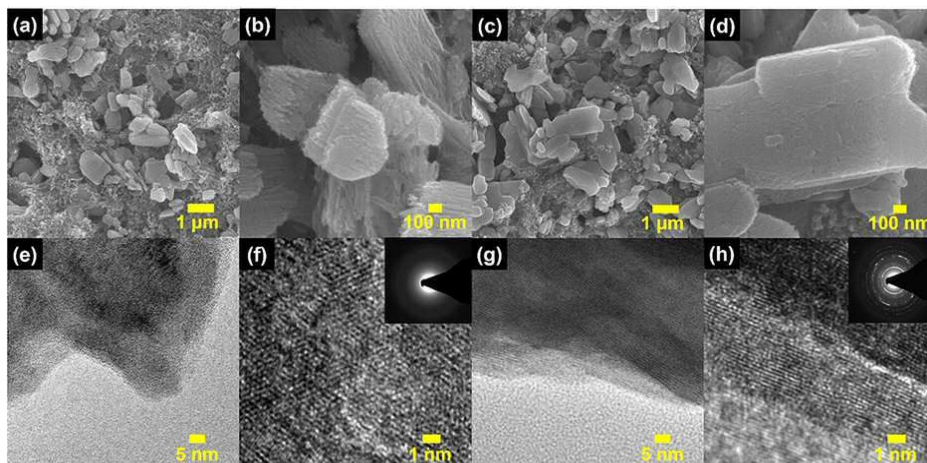
도면6



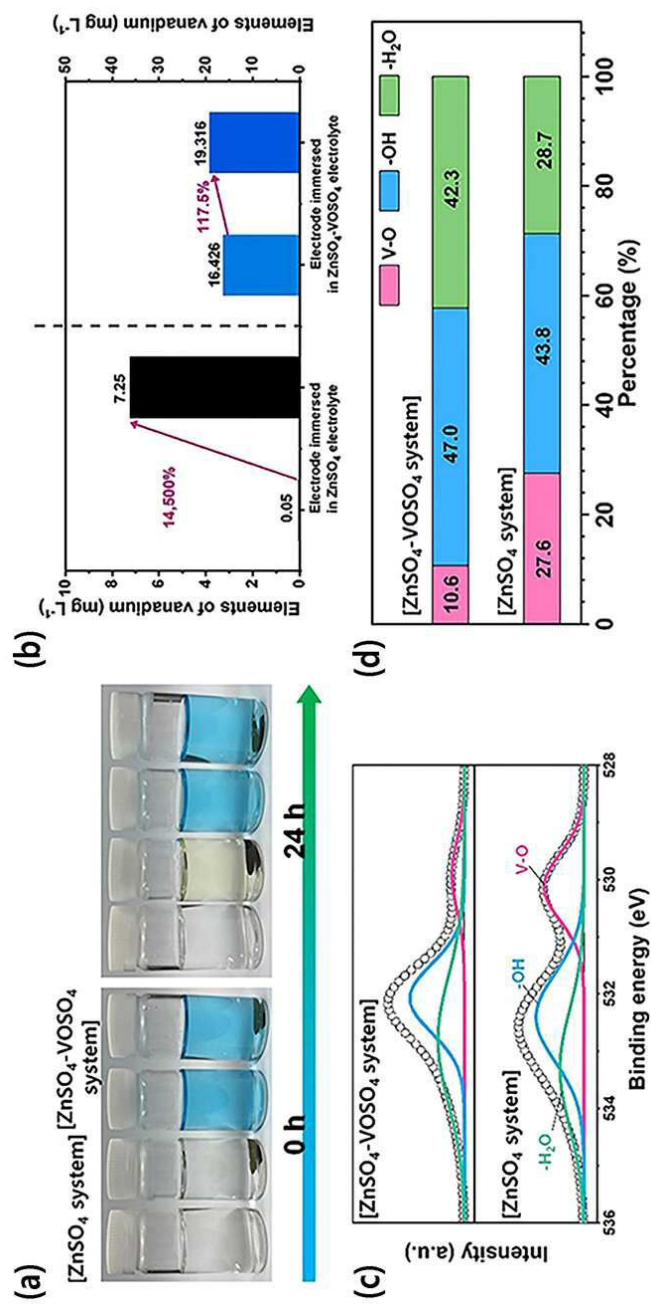
도면7



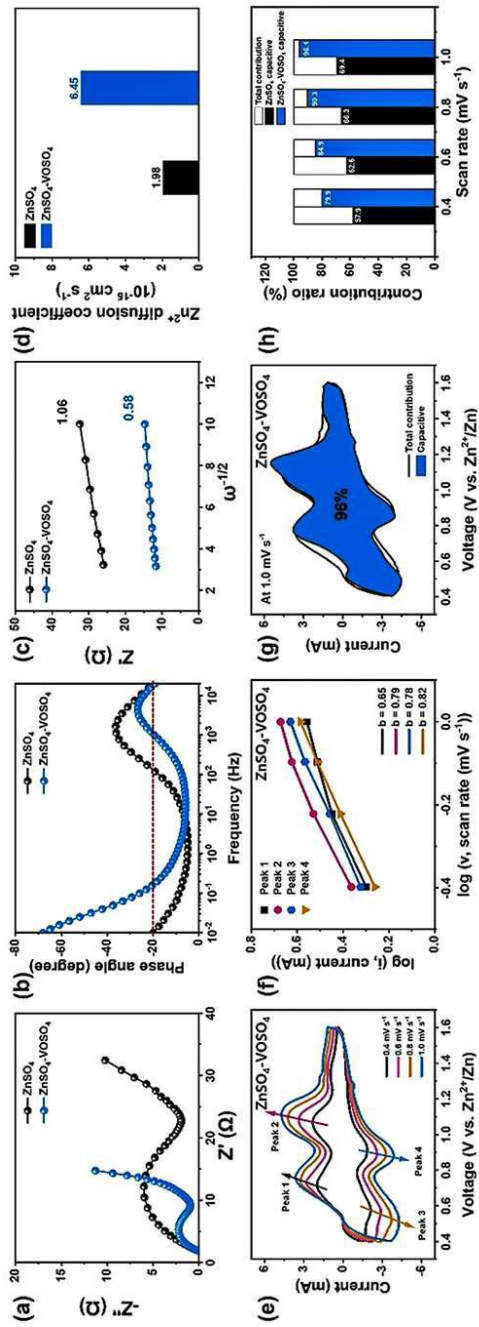
도면8



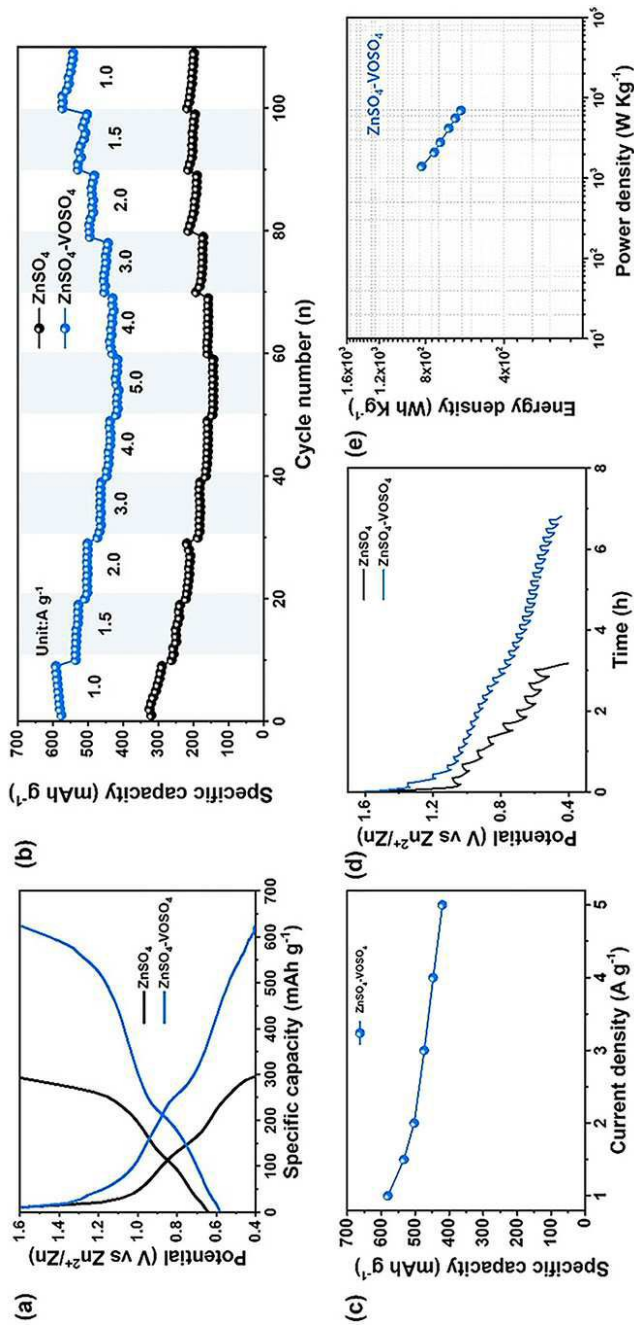
도면9



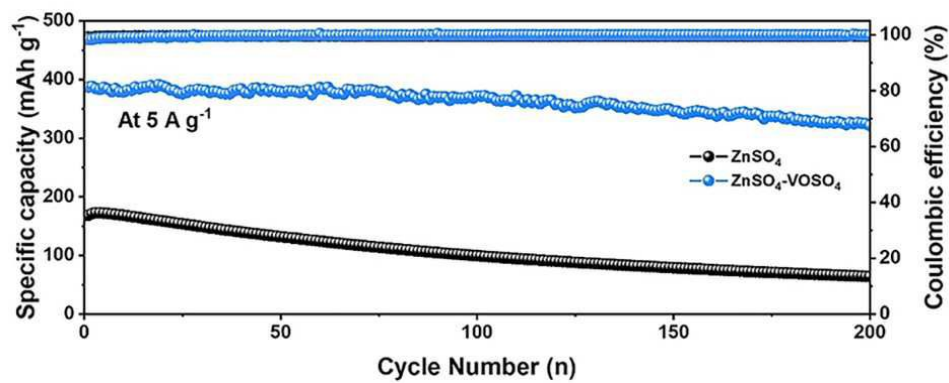
도면10



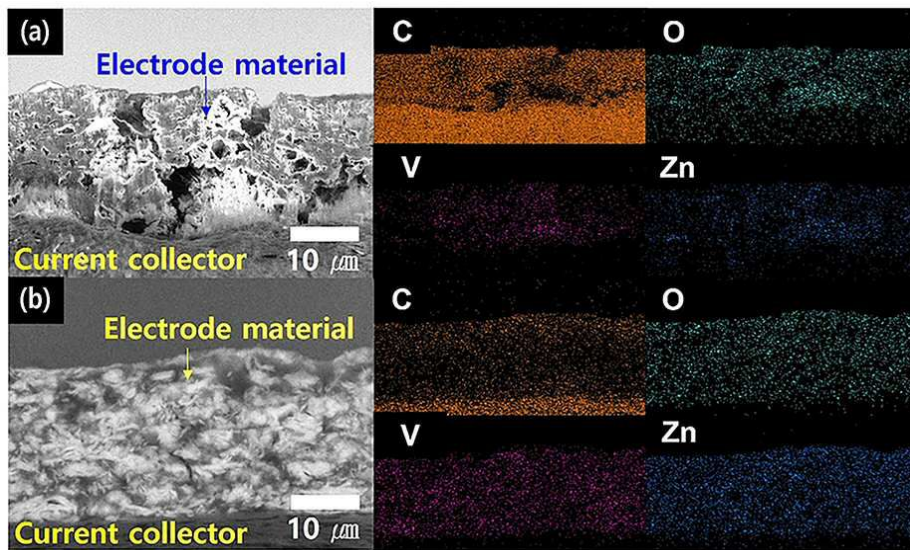
도면11



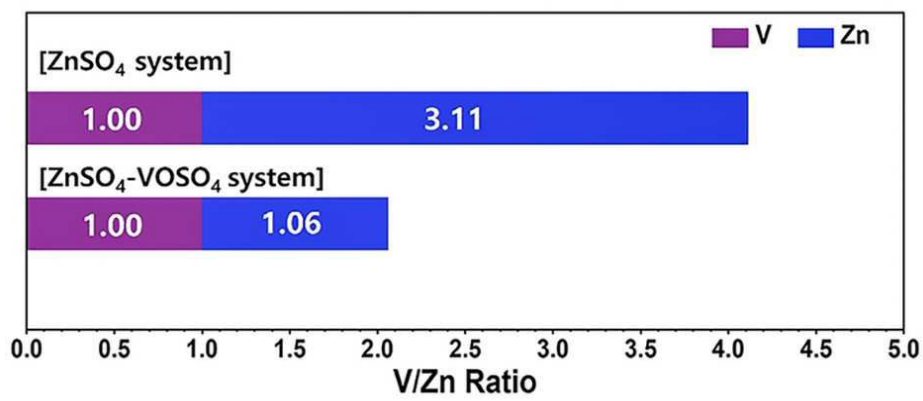
도면12



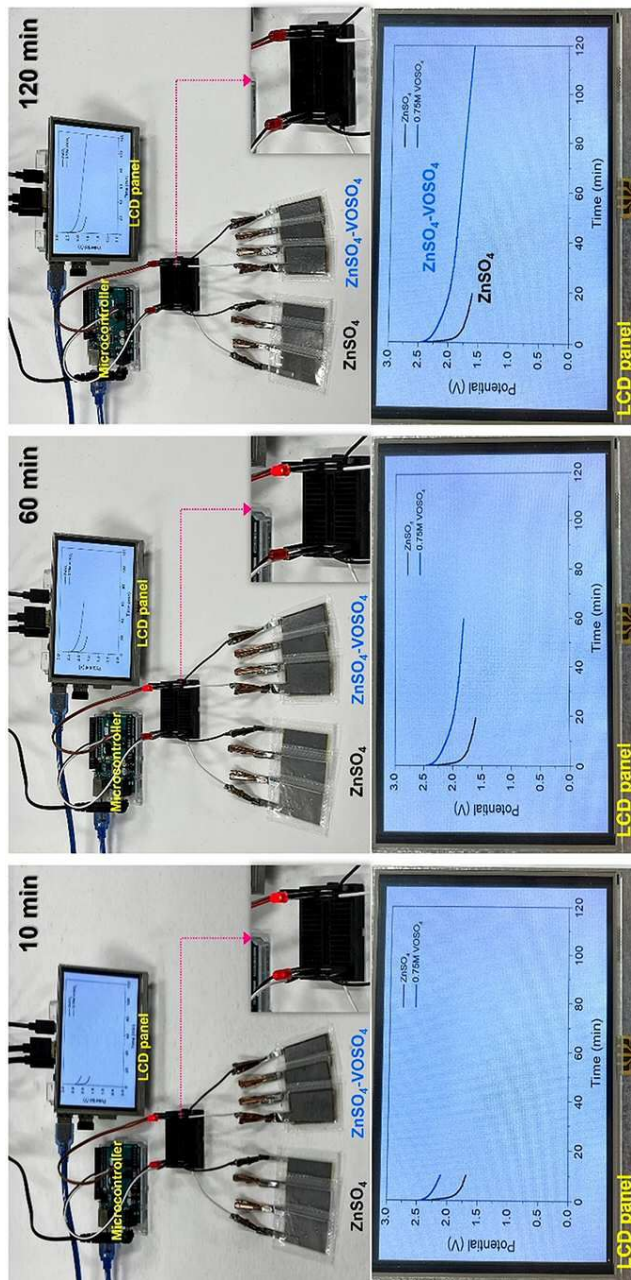
도면13



도면14



도면15



도면16

