



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0037858
(43) 공개일자 2023년03월17일

(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 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/48 (2013.01)
C01G 31/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0120925

(22) 출원일자 2021년09월10일

심사청구일자 2021년09월10일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안전형

경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호(충무공동, 혁신도시충흥에스-클래스센트럴시티4단지)

유근

경상북도 예천군 예천읍 봉덕로 39

(74) 대리인

특허법인 무한

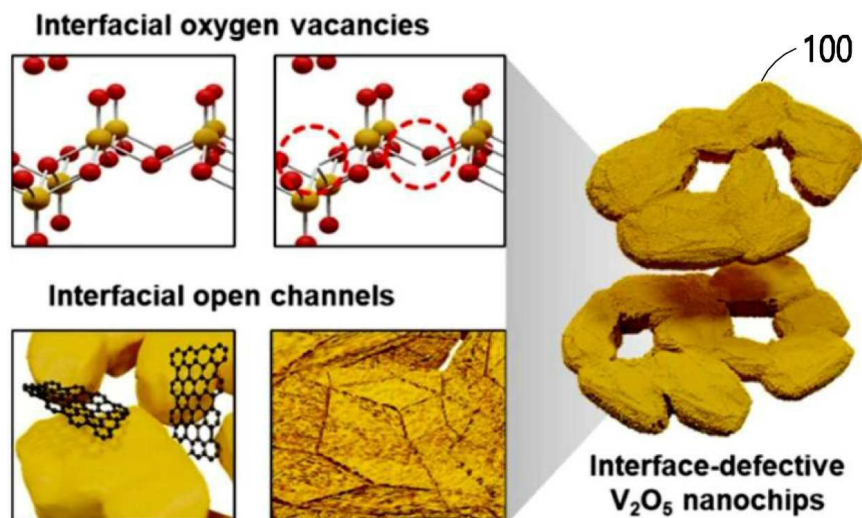
전체 청구항 수 : 총 16 항

(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 결핍(vacancy, V_o) 바나듐 산화물; 및 상기 산소 결핍 바나듐 산화물 상에 형성된 연소된 탄소 물질;을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/625 (2013.01)

CO1P 2004/24 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711107427

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 결핍(vacancy, V_o) 바나듐 산화물; 및
상기 산소 결핍 바나듐 산화물 상에 형성된 연소된 탄소 물질;
을 포함하는,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 산소 결핍 바나듐 산화물은 산소 결핍이 포함된 바나듐 산화물인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 바나듐 산화물은,
 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 4

제1항에 있어서,
상기 탄소 물질은, 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연흑연, 인조흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 팽창흑연, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 기상-성장 탄소 섬유, 탄소 나노섬유 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,
상기 연소된 탄소 물질은, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 중 0.5 중량% 내지 50 중량%인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는,
계면 산소 결핍(interfacial open vacancies) 및 격자 무질서가 있는 냅피(nappy) 표면의 계면 개방 채널(interfacial open channels)을 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는,
계면 결합 바나듐 산화물계 나노칩 형태인 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재.

청구항 7

고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계;
용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 및
상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;
를 포함하는,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는,
상기 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 1 kV 내지 20 kV의 인가 전압 및 0.01 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} 의 공급 속도로, 니들 팁과 집전체 사이의 거리를 5 cm 내지 15 cm로 위치시켜 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 탈이온수, 에탄올, 메탄올,

프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 나노섬유 템플릿은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는,

상기 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산시킨 졸 용액에 30 분 내지 6 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 바나듐 산화물 전구체는, 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 셀레이트, 옥시트리이소프로폭시드, (에틸 또는 세틸에틸)헥사노에이트, 부타노에이트, 에틸아미드 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형태를 갖는 바나듐염을 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는,

상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 30 °C 내지 120 °C의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후,

200 °C 내지 800 °C의 온도 범위에서 30 분 내지 24 시간 동안 열처리하는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 열처리하는, 탄소열 환원(carbothermal reduction)이고,

상기 탄소열 환원 동안 계면 충격(interfacial impacts)에 의해 바나듐 산화물에서 산소가 부분적으로 제거되어 바나듐 산화물 격자에서 산소 결핍(V_o) 및 계면 개방 채널이 형성되는 것인,

아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 또는 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재;

아연-이온 전지용 양극;

상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 및 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 에너지를 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] 가장 일반적인 에너지 저장 장치로서 리튬 이온 전지(lithium-ion batteries; LIBs)가 해결책으로 해결될 것으로 예상된다. 그러나, 리튬의 사용은 낮은 안전성, 제한된 공급, 고르지 않은 분포 및 높은 비용이라는 단점을 보유한다. 이와 관련하여 재충전 전지, 특히 지구에 풍부한 Al, Mg 및 Zn을 기반으로하는 수계 전지는 비용이 저렴하고 안전한 수성 전해질을 사용하기 때문에 주목받고 있다. 그 중에서도 아연-이온 전지(zinc-ion batteries; ZIBs)는 저가, 무독성, 820 mA h g^{-1} 의 높은 이론적 비 용량, 표준 수소 전극에 대한 -0.76 V 의 상대적으로 낮은 산화환원(redox) 전위 및 수소 발생에 대한 높은 과전위로 인해 수성 전해질에서 우수한 전기 화학적 안정성을 제공하기 때문에 LIBs를 대체할 수 있는 합리적인 대안으로서 점점 더 많은 관심을 끌고 있다.

[0005] 또한, ZIBs는 2 개의 전자 전달 메커니즘을 통해 작동하므로 Li-이온 전지 또는 Na-이온 전지에 비해 에너지 밀도가 높다. 그럼에도 불구하고, ZIBs는 종종 제한된 비 용량과 낮은 율속의 성능을 보이는 캐소드 물질에 의해 방해받는다. 현재까지 ZIBs 용 캐소드 물질이 활발히 보고되었지만, ZIB의 실제 적용은 제한된 전기화학적 용량 및 동역학으로 인해 발생하는 바나듐계 캐소드의 불안정한 에너지 저장 반응으로 인해 제한된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 증가된 전기 활성 사이트, 향상된 전하의 확산 능력, 향상된 전기 전

도도 높은 비용량, 높은 율속 성능, 높은 사이클링 안정성 및 향상된 에너지 저장 성능을 가지는 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.

[0008] 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

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 산소 결핍(vacancy, V_o) 바나듐 산화물; 및 상기 산소 결핍 바나듐 산화물 상에 형성된 연소된 탄소 물질;을 포함한다.

[0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소 결핍 바나듐 산화물은 산소 결핍이 포함된 바나듐 산화물인 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물은, 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 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질은, 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연흑연, 인조흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 팽창흑연, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 기상-성장 탄소 섬유, 탄소 나노섬유 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 연소된 탄소 물질은, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 중 0.5 중량% 내지 50 중량%인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 계면 산소 결핍(interfacial open vacancies) 및 격자 무질서가 있는 냅피(nappy) 표면의 계면 개방 채널(interfacial open channels)을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 계면 결합 바나듐 산화물계 나노칩 형태인 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법은, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 및 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 1 kV 내지 20 kV의 인가 전압 및 0.01 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} 의 공급 속도로, 니들 팁과 집전체 사이의 거리를 5 cm 내지 15 cm로 위치시켜 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노섬유 템플릿은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으

로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 포함하는 것일 수 있다.

- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산시킨 졸 용액에 30 분 내지 6 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물 전구체는, 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 셀레이트, 옥시트리이소프로폭시드, (에틸 또는 세틸에틸)헥사노에이트, 부타노에이트, 에틸아미드 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형태를 갖는 바나듐염을 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 30 ℃ 내지 120 ℃의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후, 200 ℃ 내지 800 ℃의 온도 범위에서 30 분 내지 24 시간 동안 열처리하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리는, 탄소열 환원(carbothermal reduction)이고, 상기 탄소열 환원 동안 계면 충격(interfacial impacts)에 의해 바나듐 산화물에서 산소가 부분적으로 제거되어 바나듐 산화물 격자에서 산소 결핍(V_o) 및 계면 개방 채널이 형성되는 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 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 음극재; 아연-이온 전지용 양극; 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 및 아연-이온 전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 향상된 전하의 확산 능력, 향상된 전기 전도도 높은 비용량, 높은 율속 성능, 높은 사이클링 안정성 및 향상된 에너지 저장 성능을 가진다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 연소된 탄소 물질이 바나듐 산화물 격자에서 부분 산소 제거를 유발하여 바나듐 산화물 나노칩에 계면 산소 결핍(V_o)을 형성하여 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 향상시키는 데 도움이 될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의하여 바나듐 산화물 나노입자의 산소 결핍으로 인하여 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 전하의 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 또한, 합성시 첨가한 탄소 물질이 연소하면서 바나듐 산화물 입자가 나노크기를 가지게 됨으로써 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 개략적인 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a) XRD 패턴, (b) $19.8^\circ \sim 20.8^\circ$ 범위의 확대 패턴, (c) 계산된 격자 파라미터의 플롯, (d) Raman 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a-d) $V2p_{3/2}$ 및 (e) $0\ 1s$ XPS 스펙트럼, (f) $V2p_{3/2}$ 스펙트럼에서 방출된 V^{4+}/V^{5+} 의 피크 면적비 및 $0\ 1s$ XPS 스펙트럼 및 피크 면적에서 얻은 $V_o/V-O$, (g) 광학적 밴드갭을 나타내는 흡수 계수 (α)와 입사 광자 에너지 사이의 관계 및 (h) 전기 전도도를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a 및 e) bare V_2O_5 , (b 및 f) $0.5G-V_2O_{5-x}$, (c 및 g) $1G-V_2O_{5-x}$, (d 및 h) $2G-$

V_2O_{5-x} 의 FE-SEM 이미지, $1G-V_2O_{5-x}$ 의 (i) 저배율 및 (j) 고배율 HR-TEM 이미지, (k 및 l) $1G-V_2O_{5-x}$ 의 확장된 표면 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 V_2O_5 나노칩($1G-V_2O_{5-x}$)의 형성 메커니즘을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 나이퀴스트 선도, (b) Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 관계의 플롯, (c) 획득된 아연 이온 확산 계수 및 (d) 0.4 V - 1.6 V의 전위 범위에서 1 mV s^{-1} 의 속도로 스캔된 순환 전압계(CV) 곡선을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 0.5 A g^{-1} 전류 밀도 및 0.4 V - 1.6 V의 전압 범위에서 측정된 bare V_2O_5 , $0.5G-V_2O_{5-x}$, $1G-V_2O_{5-x}$, 및 $2G-V_2O_{5-x}$ 의 갈바노스태틱 충전-방전 곡선, (b) $1G-V_2O_{5-x}$ 에 대해 직렬로 연결된 두 장치로 추적된 갈바노스태틱 충전-방전 곡선 (삽도는 장치에 의해 전원이 공급되는 LED를 표시함) 및 (d) 이전에 보고된 V_2O_5 음극의 속도 성능과의 비교를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a) 최대 80 사이클 동안 0.3 A g^{-1} 의 낮은 전류 밀도와 (b) 최대 300 사이클 동안 1.3 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 제조된 ZIB의 장기 사이클링 안정성; (c) 사이클링 유지를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 최대 300 사이클 동안 1.3 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 사이클링 테스트 전후의 모든 샘플에 대한 관련 나이퀴스트 선도이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 $1G-V_2O_{5-x}$ 및 이전에 보고된 V_2O_5 음극 기반 ZIB의 에너지 및 전력 밀도에 대한 Ragone 플롯을 비교한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0035] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 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 실시예에

도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 산소 결핍(vacancy, V_o) 바나듐 산화물; 및 상기 산소 결핍 바나듐 산화물 상에 형성된 연소된 탄소 물질;을 포함한다.
- [0042] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 향상된 전하의 확산 능력, 향상된 전기 전도도 높은 비용량, 높은 율속 성능, 높은 사이클링 안정성 및 향상된 에너지 저장 성능을 가진다.
- [0043] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소 결핍 바나듐 산화물은 산소 결핍이 포함된 바나듐 산화물인 포함하는 것일 수 있다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 개략적인 도면이다.
- [0045] 일 실시형태에 있어서, 탄소열 환원 동안 바나듐 산화물 결정의 성장 동안 압축 변형을 활성화하여 계면 충격(interfacial impacts)에 의해 바나듐 산화물에서 산소가 부분적으로 제거되어 바나듐 산화물 격자에서 산소 결핍(V_o) 및 계면 개방 채널이 형성되는 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물은, 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 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 바나듐 산화물은, V_2O_5 인 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질은, 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연흑연, 인조흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 팽창흑연, 탄소 섬유, 그래파이트 섬유, 기상-성장 탄소 섬유, 탄소 나노섬유 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 탄소 물질은 그래핀인것일 수 있다.
- [0050] 일 실시형태에 있어서, 상기 연소된 탄소 물질은, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 중 0.5 중량% 내지 50 중량%인 것일 수 있다. 상기 탄소 물질이 상기 바나듐 산화물 중 0.5 중량% 미만인 경우 산소 결핍 현상이 미 발생할 할 염려가 있고, 50 중량%를 초과하는 경우 바나듐 산화물이 형성되지 못할 염려가 있다.
- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 계면 산소 결핍(interfacial open vacancies) 및 격자 무질서가 있는 냅피(nappy) 표면의 계면 개방 채널(interfacial open channels)을 포함하고, 계면 결합 바나듐 산화물계 나노칩 형태인 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 제조과정의 일 예시이다. 도 2에 관한 설명의 이하에서 자세히 설명하도록 한다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 직경은, 10 nm 내지 500 nm, 10 nm 내지 400 nm, 10 nm 내지 300 nm, 10 nm 내지 200 nm, 10 nm 내지 100 nm, 50 nm 내지 500 nm, 50 nm 내지 400 nm, 50 nm 내지 300 nm, 50 nm 내지 200 nm, 50 nm 내지 100 nm, 100 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 400 nm, 100 nm 내지 300 nm, 100 nm 내지 200 nm, 200 nm 내지 500 nm, 200 nm 내지 400 nm, 200 nm 내지 300 nm, 300 nm 내지 500 nm, 300 nm 내지 400 nm, 400 nm 내지 500 nm인 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는 연소된 탄소 물질이 바나듐 산화물 격자에서 부분 산소 제거를 유발하여 바나듐 산화물 나노칩에 계면 산소 결핍(V_o)을 형성하여 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 향상시키는 데 도움이 될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법은, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하

는 단계; 및 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;를 포함한다.

- [0057] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조과정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는 도 2에서 고분자 용액이 전기방사되어 비커에 담겨진 도면이다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 나노섬유 템플릿 준비 단계는, 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계이다.
- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 1 kV 내지 20 kV, 5 kV 내지 20 kV, 7 kV 내지 20 kV, 10 kV 내지 20 kV, 13 kV 내지 20 kV, 15 kV 내지 20 kV, 17 kV 내지 20 kV, 1 kV 내지 17 kV, 1 kV 내지 15 kV, 1 kV 내지 13 kV, 1 kV 내지 10 kV, 1 kV 내지 7 kV, 1 kV 내지 5 kV, 1 kV 내지 3 kV 의 인가 전압 및 0.01 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 0.01 L h^{-1} 내지 7 L h^{-1} , 0.01 L h^{-1} 내지 5 L h^{-1} , 0.01 L h^{-1} 내지 3 L h^{-1} , 0.01 L h^{-1} 내지 1 L h^{-1} , 0.05 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 0.1 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 0.3 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 0.5 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 1 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 3 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} , 5 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} 또는 7 L h^{-1} 내지 10 L h^{-1} 의 공급 속도로, 니들 팁과 집전체 사이의 거리를 5 cm 내지 15 cm, 7 cm 내지 15 cm, 8 cm 내지 15 cm, 10 cm 내지 15 cm, 13 cm 내지 15 cm, 5 cm 내지 13 cm, 5 cm 내지 10 cm 또는 5 cm 내지 7 cm 로 위치시켜 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프로펜(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액의 고분자와, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액의 고분자는 서로 상이한 것일 수 있다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액의 고분자는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN)이고, 졸 용액의 고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP)인 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액의 용매와, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액의 용매는 서로 상이한 것일 수 있다.
- [0066] 바람직하게는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액의 용매는 N,N-디메틸포름아미드이고, 졸 용액의 용매는 탈이온수인 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산된 졸 용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는 도 2에서 PAN 템플릿 상에 그래핀이 감싸진 형태이다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 용매에 바나듐 산화물 전구체, 고분자 및 탄소 물질이 분산시킨 졸 용액에 30 분 내지 6 시간, 30 분 내지 4 시간, 30 분 내지 3 시간, 1 시간 내지 6 시간, 1 시간 내지 5 시간, 1 시간 내지 4 시간, 2 시간 내지 6 시간, 2 시간 내지 5 시간 또는 2 시간 내지 3 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 포함하는 것일 수 있다.

- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 바나듐 산화물 전구체는, 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 설페이트, 옥시트리이소프로폭시드, (에틸 또는 세틸에틸)헥사노에이트, 부타노에이트, 에틸아미드 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형태를 갖는 바나듐염을 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 상기 바나듐 산화물 전구체는, 바나듐(IV) 산화물 설페이트 하이드레이트(vanadium (IV) oxide sulfate hydrate)인 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 나노섬유 템플릿은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형태를 포함하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0072] 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는 열처리, 탄소열 환원(carbothermal reduction)이고, 상기 탄소열 환원 동안 계면 충격(interfacial impacts)에 의해 바나듐 산화물에서 산소가 부분적으로 제거되어 바나듐 산화물 격자에서 산소 결핍(V_o) 및 계면 개방 채널이 형성되는 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는, 상기 탄소 물질이 커버된 나노섬유 템플릿을 30 °C 내지 120 °C, 30 °C 내지 120 °C, 30 °C 내지 100 °C, 30 °C 내지 80 °C, 50 °C 내지 120 °C, 50 °C 내지 100 °C, 50 °C 내지 80 °C의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후, 200 °C 내지 800 °C, 200 °C 내지 600 °C, 200 °C 내지 400 °C, 300 °C 내지 800 °C, 300 °C 내지 600 °C, 300 °C 내지 500 °C의 온도 범위에서 30 분 내지 24 시간 동안 열처리하는 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리, 탄소열 환원(carbothermal reduction)이고, 상기 탄소열 환원 동안 계면 충격(interfacial impacts)에 의해 바나듐 산화물에서 산소가 부분적으로 제거되어 바나듐 산화물 격자에서 산소 결핍(V_o) 및 계면 개방 채널이 형성되는 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 제조된 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재는, 계면 산소 결핍(interfacial open vacancies) 및 격자 무질서가 있는 냅피(nappy) 표면의 계면 개방 채널(interfacial open channels)을 포함하고, 계면 결합 바나듐 산화물계 나노칩 형태인 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재의 제조방법에 의하여 바나듐 산화물 나노입자의 산소 결핍으로 인하여 전기전도도를 향상시킬 수 있고, 전하의 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 또한, 합성시 첨가한 탄소 물질이 연소하면서 바나듐 산화물 입자가 나노크기를 가지게 됨으로써 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 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 음극재; 아연-이온 전지용 양극; 상기 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재 및 아연-이온 전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.
- [0079] 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.
- [0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 양극은 양극 활물질, 도전제 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다.
- [0081] 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.
- [0082] 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.

- [0083] 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.
- [0084] 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.
- [0085] 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.
- [0086] 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 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0087] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다.
- [0088] 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.
- [0090] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0091] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 본 발명의 실시예에서 ZIB용 캐소드로 계면 결함 V_2O_5 나노칩을 설계하기 위해 전기방사된 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유 템플릿 기술에서 연소된 그래핀을 사용하여 새로운 합성 경로를 개발했다. 연소된 그래핀은 V_2O_5 격자에서 부분 산소 제거를 유발하여 V_2O_5 나노칩에 계면 산소 결핍(V_o)을 형성하고, 이는 전하 확산 속도와 전기 전도도가 향상됨에 따라 고속 성능과 사이클링 안정성을 초래한다. 격자 무질서가 있는 냅피(nappy) 표면과 같은 계면 개방 채널(interfacial open channels)은 계면 산소 결핍(V_o)에 의해 유도된 압축 변형으로 인해 나노칩에서 실현된다. 이 측면은 전기화학적 사이트를 활성화하여 반응성 아연 이온의 고용량 및 빠른 역학을 보장함으로써 ZIB의 고속 사이클링 안정성을 달성한다. 결과는 차세대 에너지 저장 장치에서 Zn-이온 저장 메커니즘의 응용의 엔지니어링 잠재력을 향상시키는 데 도움이 될 수 있다.
- [0095] 본 발명에서 전기방사된 폴리아크릴로니트릴 섬유 템플릿 방법에서 연소된 그래핀을 사용하여 계면 결함 V_2O_5 나노칩을 형성하기 위한 결함 공학에 기반한 독창적인 전략을 공식화했다. 이 프레임워크는 450W kg^{-1} 의 전력 밀도에서 437W h kg^{-1} 의 높은 에너지 밀도로 높은 비용량, 속도 성능 및 장기 사이클링 안정성을 나타낸다. 이러한 개선은 아연 이온의 확산 동역학 및 계면 산소 결핍(V_o)을 통한 전극의 전기 전도도 및 계면 개방 채널(interfacial open channels)의 제공을 통해 전자와 아연 이온 간의 전기화학 반응의 활성화 및 안정적인 수용성 촉진에 기인할 수 있다. 제안된 접근 방식은 차세대 에너지 기술로서 고속의 안정적인 ZIB용 유망한 음극 전극의 개발을 촉진할 수 있다.
- [0097] 계면-결함 V_2O_5 나노칩은 그래핀으로 조밀하게 덮인 전기방사 PAN 섬유 템플릿을 사용하여 준비되었다. 전기방사를 위한 고분자 용액을 준비하는 주요 단계는 PAN ($M_w = 150,000\text{g mol}^{-1}$)을 N,N-디메틸포름아미드(Dimethylformamide; DMF)에 용해시키는 것이다. 용액을 시린지에 옮긴 후 0.4 L/h의 전송 속도로 니들 팁과

집전체인 알루미늄 호일 사이에 10 kV의 전압을 인가하여 (10 cm의 거리에서) 섬유 템플릿 PAN 다발을 얻었다.

[0099] 다음 단계에서, 졸 용액은 PAN 섬유 템플릿에 40 mL 탈이온수에 용해된 1.2 g의 바나듐(IV) 산화물 설페이트 하이드레이트(vanadium (IV) oxide sulfate hydrate), 4 g의 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP) 및 그래핀으로 함침시켰다. PAN 섬유 템플릿을 덮고 있는 그래핀이 계면-결합 V_2O_5 나노로드의 형성에 미치는 영향을 명확히 하기 위해 추가된 그래핀의 중량을 0, 0.5 g, 1.0 g 및 2.0 g으로 조정하고, 이 시편을 각각, bare V_2O_5 , 0.5G- V_2O_{5-x} , 1G- V_2O_{5-x} 및 2G- V_2O_{5-x} 로 표시했다. 얻어진 졸 용액을 PAN 섬유 템플릿에 3시간 동안 담그고 템플릿을 나중에 메쉬 그물을 사용하여 여과하였다. 마지막으로 졸 처리된 PAN 섬유 템플릿을 80 °C에서 건조하고 공기 분위기에서 400 °C에서 8시간 동안 어닐링하여 4가지 유형의 V_2O_5 나노결정을 얻었다.

[0101] 결정 구조는, 532.1 nm 레이저 여기 소스를 사용하여 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 및 라만 분광법 (경상국립대학교 Core-Facility Center)을 사용하여 측정하였다. 화학적 결합 상태는 X-선 광전자 분광기(-ray photoelectron spectroscopy; XPS, Al K α X-선 소스가 장착된 AXIS 초지연선 검출기, KBSI 대덕본부)를 통해 추적하였다. 형성된 전극의 전기적 및 광학적 거동은 홀 효과 측정 시스템(Hall effect measurement system)과 자외선-가시광선(UV-vis) 분광 기술(Perkim-Elmer, Lambda-35)을 사용하여 각각 측정하였다. 구조적 및 형태학적 조사는 전계방출 주사형 전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM, 경상국립대학교 Core-Facility Center)과 고해상도 투과전자현미경(high-resolution transmission electron microscope; HR-TEM, KBSI 광주센터) 기술을 이용하여 측정하였다.

[0103] 전기화학적 성능은 캐소드로서 V_2O_5 -계 전극, 애노드로서 아연 금속, 분리막으로서 유리 섬유 종이 및 전해질로서 3 M 징크 트리플루오로메탄설포네이트(zinc trifluoromethanesulfonate, $Zn(CF_3SO_3)_2$)로 구성된 코인형 전지를 사용하여 평가하였다. 캐소드 전극은 N-메틸 2-피롤리딘에 활물질, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVDF) 및 케천 블랙 (7:2:1의 비율)이 혼합된 슬러리를 집전체 상에 코팅하고, 물질을 100 °C에서 건조하여 얻었다. 전극의 일반적인 전기화학적 거동은 1 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 포텐셔스탯/갈바노스탯(potentiostat/galvanostat)을 사용하여 얻은 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 곡선을 통해 조사되었다. 반복적인 충방전 시험에 앞서 1 mV · s⁻¹의 스캔 속도로 CV 공정을 적용하여 전극을 활성화하였다. 고속 성능은 0.5 A g⁻¹, 0.7 A g⁻¹, 1.0 A g⁻¹, 1.3 A g⁻¹, 1.5 A g⁻¹, 1.7 A g⁻¹ 및 2.0 A g⁻¹의 다양한 전류 밀도에서 0.4 V 내지 1.6 V의 전압 범위에서 평가하였다. 사이클링 유지는 0.3 A g⁻¹ 및 1.3 A g⁻¹의 전류 밀도에서 최대 160사이클의 반복적인 충방전 테스트에서 관찰하였다. 전극의 내부 저항은 주파수가 10⁵ Hz 내지 10² Hz인 5 mV AC 신호에서 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 통해 측정하였다.

[0105] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a) XRD 패턴, (b) 19.8° ~20.8° 범위의 확대 패턴, (c) 계산된 격자 파라미터의 플롯, (d) Raman 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0106] 도 3의 (a)는 bare V_2O_5 , 0.5G- V_2O_{5-x} , 1G- V_2O_{5-x} 및 2G- V_2O_{5-x} 에서 측정된 XRD 패턴의 비교를 나타낸다. Bare V_2O_5 의 경우, 사방정계 V_2O_5 상의 (020), (001), (110), (031) 평면과 각각 일치하는 15.39 °, 20.29 °, 26.16 ° 및 31.03 °에서 특징적인 회절 피크가 관찰된다 (JCPDS 카드 번호 77-2418). 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, (001) 피크의 특정 변화를 나타내는 확대된 XRD 결과를 보여주는 표본이 bare V_2O_5 에서 1G- V_2O_{5-x} 까지 다양함에 따라 회절 피크가 더 높은 각도로 이동한다. 이 거동은 V_2O_5 계면에 존재하는 그래핀의 연소에 기인할 수 있으며, 이는 V_2O_5 에서 부분적인 산소를 제거하기 위한 탄소열 환원(carbothermal reduction) 동안 V_2O_5 격자에서 V_6 의 형성을 보장한다. 1G- V_2O_{5-x} 의 감소된 격자 매개변수 (도 3의 (c))는 생성된 V_6 가 매트릭스에 압축력

(compressive force)을 유도함을 나타낸다. 또한, 라만 스펙트럼 (도 1의 (d))은 V=0 결합의 신축 모드에 기인한 993.0 cm^{-3} 의 특성 피크가 노출된 V_2O_5 에서 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 로 감소함을 나타내며, 이는 Zn 이온과의 전기화학적 반응을 위한 추가 반응성 경로를 제공하는 V=0 브릿지에서 산소-결핍 사이트의 형성을 나타낸다. $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 경우 XRD에서 이동된 피크와 라만 스펙트럼에서 V=0 결합의 이완된 신축 모드의 효과가 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 경우에 비해 더 두드러진다. 이러한 현상은 V_2O_5 를 형성하는 시스템에서 과도한 양의 그래핀으로 인한 탄소열 환원이 감소한 결과일 수 있다.

[0108] 연소된 그래핀으로 인한 V_2O_5 계면에서의 화학적 결합 상태는 XPS 측정을 통해 시각화된다.

[0109] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a-d) $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 및 (e) $0\text{ }1\text{s}$ XPS 스펙트럼, (f) $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ 스펙트럼에서 방출된 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 의 피크 면적비 및 $0\text{ }1\text{s}$ XPS 스펙트럼 및 피크 면적에서 얻은 $\text{V}_0/\text{V}-0$, (g) 광학적 밴드갭을 나타내는 흡수 계수 (α)와 입사 광자 에너지 사이의 관계 및 (h) 전기 전도도를 나타낸 그래프이다.

[0110] 도 4의 (a) 내지 도 4의 (d)에 표시된 $\text{V }2\text{p}_{3/2}$ XPS 스펙트럼에 나타난 바와 같이, 모든 샘플은 $\sim 516.20\text{ eV}$ 및 $\sim 517.20\text{ eV}$ 에서 두 가지 특성 피크를 방출하며, 이는 각각 V_2O_5 상(phase)과 관련된 V^{4+} 및 V^{5+} 의 결합 에너지에 해당한다. 연소된 그래핀의 양을 늘리면 V^{4+} 를 가지는 V_2O_5 계면의 비율이 강화되는데, 이는 V_2O_5 나노결정과 접촉하는 계면에서 그래핀의 산화로 인해 V^{5+} 가 환원되기 때문일 수 있다. 이 현상은 추가적인 도펀트 에너지 레벨 역할을 하는 V_0 공급과 Zn 이온의 삽입/추출을 위한 개방 채널로 인해 전극의 전기 전도도를 향상시킨다 (도 4의 (f)).

[0111] 또한, $0\text{ }1\text{s}$ XPS 스펙트럼 (도 4의 (e))은 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 의 거동과 유사하게 bare V_2O_5 에서 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 로의 $\text{V}_0/\text{V}0$ 비율의 증가를 나타내는 V_0 ($\sim 529.36\text{ eV}$), $\text{V}-0$ ($\sim 530.02\text{ eV}$), $-\text{OH}$ ($\sim 531.00\text{ eV}$) 및 $-\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 532.19\text{ eV}$)의 4가지 특성 영역으로 나눌 수 있다. 이 발견은 V_0 의 증가가 전자 수송을 위한 추가 캐리어를 제공함으로써 전기 전도도를 향상시킨다는 것을 분명히 시사한다. 이 현상은 흡수 계수 (α)와 입사 광자 에너지 (하기 식(1)) 사이의 관계에서 알 수 있듯이 샘플 간의 광학 밴드갭(E_g) 변화와도 관련이 있다:

[0112] [식 1]

$$[0113] (\alpha h\nu)^2 = D(h\nu - E_g)^n$$

[0114] 여기서 h 는 플랑크 상수, ν 는 광자 주파수, D 는 상수이다. $(\alpha h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 사이의 선형 영역의 외삽법(extrapolation)에 따르면, V_2O_5 원자가 밴드가 형성된 V_2O_5 원자가 밴드로 인해 bare V_2O_5 및 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ (도 4의 (g))의 경우 계산된 E_g 가 점차 좁아진다. 그러나, $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 는 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 에 비해 E_g 가 넓어졌으며 이는 $0\text{ }1\text{s}$ XPS 스펙트럼에서 V_0 감소 효과로 설명할 수 있다. 이 현상은 $\text{V }2\text{p}_{3/2}$ 스펙트럼에서 감소된 V^{4+} 비율로도 나타나며, 이는 과도한 그래핀의 연소가 제한되어 전극의 전기 전도도가 감소한다 (도 4의 (h)). 이러한 결과는 V_2O_5 를 형성하는 연소된 그래핀의 최적화된 효과가 계면 결합 부위의 활성화로 인해 속도 능력 및 사이클링 안정성 측면에서 ZIB 성능을 향상시키기 위해 전기화학적 동역학을 활성화하는 데 도움이 될 수 있음을 보여준다.

[0116] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a 및 e) bare V_2O_5 , (b 및 f) $0.5\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, (c 및 g) $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, (d 및 h) $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 FE-SEM 이미지, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 (i) 저배율 및 (j) 고배율 HR-TEM 이미지, (k 및 l) $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 확장된 표면 이미지이다.

[0117] 도 5의 (a) 내지 도 5의 (d)는 연소된 그래핀이 V_2O_5 나노결정을 형성하는 효과에 대한 SEM 이미지이다. 예상대

로 PAN 섬유 템플릿은 나노칩 위의 V_2O_5 형태가 윤곽이 분명한(chiseled) 표면을 나타내도록 하여 c-축을 따라 후속 방향성 핵 성장을 촉진하는 역할을 한다. 그래핀은 PAN 템플릿을 캡슐화하고 연소된 그래핀의 탄소열 환원을 통해 V_2O_5 결정을 생성하기 위해 계면 충격을 가한다. 이 현상은 $290.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 범위에서 발열 피크가 bare V_2O_5 에서 $1G-V_2O_{5-x}$ 로 점진적으로 증가하여 감소된 직경 (bare V_2O_5 , $0.5G-V_2O_{5-x}$ 및 $1G-V_2O_{5-x}$ 의 경우, 각각, $173.1 \text{ nm} - 293.4 \text{ nm}$, $162.7 \text{ nm} - 266.7 \text{ nm}$ 및 $150.5 \text{ nm} - 196.1 \text{ nm}$)을 가지는 냅피(nappy) 나노칩이 형성됨을 나타내는 DSC 결과로 확인할 수 있다 (도 6 삽입). 이는 V_2O_5 나노결정에서 압축 변형을 유도하고 (도 6) 나노크기 효과를 통해 효율적인 전하 확산 경로를 제공하는 V_0 의 형성에 기인한다.

[0118] 또한, 연소된 그래핀으로 처리된 나노결정의 확대된 SEM 이미지 (도 5의 (e) 내지 도 5의 (h))는 나노칩의 본체가 상호 연결된 미세한 그레인(grains)으로 구성되어 있음을 나타낸다 ($0.5G-V_2O_{5-x}$ 및 $1G-V_2O_{5-x}$ 의 경우 각각, $49.7 \text{ nm} - 82.3 \text{ nm}$ 및 $34.4 \text{ nm} - 71.1 \text{ nm}$). 이 결과는 V_2O_5 형성 동안 결정립 성장 및 결정 응집을 제한하는 기능적 장애물 역할을 하는 연소된 그래핀의 계면 효과에 기인할 수 있으며, 이에 따라 V_2O_5 나노칩의 표면에서 계면에서의 추가 빈 공간(vacant gaps)을 제공함으로써 풍부하고 안정적인 전기화학적 반응을 위한 계면 개방 채널의 활성화를 보장할 수 있다.

[0119] 그러나, $2G-V_2O_{5-x}$ 에서 나노칩의 불규칙한 크기 분포 ($102.4 \text{ nm} - 256.8 \text{ nm}$)와 $1G-V_2O_{5-x}$ 에 비해 부분적으로 제한된 분할 그레인 형성이 관찰된다. 이러한 측면은 과량의 그래핀이 응집하여 V_2O_5 나노결정과의 계면 연결 정도를 감소시키기 때문일 수 있다. 연소된 그래핀이 V_2O_5 나노결정의 구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 $1G-V_2O_{5-x}$ 에 대해 HR-TEM 측정을 수행하였다. 도 5의 (i) 및 도 5의 (j)에 도시된 바와 같이, $1G-V_2O_{5-x}$ 의 경우 나노칩의 형태는 직경 $34.4 - 71.1 \text{ nm}$ 의 미세한 그레인으로 구성되어 있는 반면, bare V_2O_5 의 경우에는 윤곽이 분명한(chiseled) 나노칩의 덩어리가 관찰된다.

[0120] 특히, $1G-V_2O_{5-x}$ 의 경우 V_2O_5 나노결정의 계면 변형이 발생하여, 이는 $(101) V_2O_5$ ($101) V_2O_5$ (0.409 nm)의 정교한 격자대를 가진 내부와 비교했을 때 표면을 무질서하게 ($\sim 3.1 \text{ nm}$ 두께) 유발한다 (도 5의 (k) 및 도 5의 (l)). 이 표면 구조는 연소된 그래핀에 의해 유도된 계면 환원을 통해 V_2O_5 격자에서 산소의 부분적 제거를 통해 생성될 가능성이 있다. 따라서 V_2O_5 결정의 표면에 존재하는 연소된 그래핀의 최적화된 효과 하에서 계면 결합 나노칩이 생성될 수 있다. 얻어진 구조는 ZIB 성능을 향상시키기 위해 Zn 이온들의 전기화학적 역학 및 용량의 활성화를 촉진할 수 있다.

[0121] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 V_2O_5 나노칩($1G-V_2O_{5-x}$)의 형성 메커니즘을 나타낸 도면이다. 도 6의 DSC 곡선은 온도 범위 $25 - 400^\circ\text{C}$ 에서 모든 샘플의 열적 거동을 보여준다.

[0122] 도 6을 참조하면, 연소된 그래핀을 통해 계면 결합 V_2O_5 나노칩을 설계하는 새로운 메커니즘이 설명될 수 있다. 합성 시스템에서 바나듐 이온이 있는 PAN 섬유 템플릿 다발은 그래핀으로 감싼다. 프레임워크는 어닐링 대상이다. 초기 V_2O_5 그레인은 나노칩 그래핀의 형태를 나타내기 시작하고 그래핀은 V_2O_5 나노칩 형성에서 두 가지 계면 영향을 유도하기 위해 연소로 인해 탄소열 환원을 겪는다. 첫째, V_2O_5 나노칩의 계면에서 연소된 그래핀의 환원에 의해 유도된 계면 V_2O_5 격자 내의 산소의 부분적 포획으로 인해 전자적 결합인자로 V_0 가 생성되어 ZIB 음극으로 사용되는 전극의 전기 전도도 향상을 보장한다. 또한, 형성된 V_0 는 V_2O_5 나노 결정의 성장 동안 압축 변형을 활성화하여 격자 무질서로 인해 표면이 냅피화되는 결과를 초래하여 냅피 표면을 갖는 V_2O_5 나노 결정의 나노 크기화가 이루어지고 빈 공간이 반응성 아연 이온을 위한 계면 개방 채널로서 기능한다. 따라서, 설계된 구조는 고속 및 안정적인 ZIB 성능을 달성하는 데 도움이 될 수 있다.

[0123] bare V_2O_5 , $0.5G-V_2O_{5-x}$, $1G-V_2O_{5-x}$ 및 $2G-V_2O_{5-x}$ 의 전기화학적 동역학은 EIS 분석을 통해 측정되었다.

[0125] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 나이퀴스트 선도, (b) Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 관계의 플롯, (c) 획득된 아연

이온 확산 계수 및 (d) 0.4 V - 1.6 V의 전위 범위에서 1 mV s^{-1} 의 속도로 스캔된 순환 전압계(CV) 곡선을 나타낸 도면이다.

[0126] 도 7의 (a)는 전하 이동 저항(R_{ct})에 해당하는 고주파 영역에서 반원이 있는 해당 곡선과 이온 확산 거동(Warburg 임피던스)을 나타내는 저주파 영역에서 기울기를 보여준다. $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 반원은 다른 반원보다 작으며, 이는 계면 V_0 에 의해 전극의 전기 전도도가 향상되어 전하 전달 과정이 우수함을 나타낸다. 또한, 이 구성은 가장 높은 기울기 (가장 낮은 Warburg 임피던스)를 나타내며, 이는 나노 칩의 나노 크기와 관련된 환원된 확산 거리로 인해 뛰어난 Zn 이온 확산 능력을 보여준다. Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 (D)의 Zn-이온 확산 계수의 관련 정량적 값은, 각각, 하기 식 2 및 식 3을 각각 사용하여 계산할 수 있다:

[0127] [식 2]

$$Z_{real} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2}$$

[0129] [식 3]

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2}$$

[0131] 여기서 R_s 는 전체 전극 저항, R은 기체 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자당 전자 수, F는 패러데이 상수, C는 Zn-이온의 몰 농도이다. Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ (도 5b)의 관계에서 얻은 σ_w 값은 bare V_2O_5 , $0.5\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 및 $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 경우, 각각, $43.3 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, $38.1 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, $23.1 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, $39.9 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 이다. ZIB 셀의 결과 D 값은 $0.22 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $0.25 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.21 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 및 $0.39 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다. V_2O_5 , $0.5\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 및 $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 이다 (도 5의 (c)).

[0132] 특히, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 전기화학적 동역학은 다른 동역학에 비해 우수하다. 또한, 아연 이온 삽입/추출의 전기화학적 거동과 관련된 0.55/0.71 V 및 0.97/1.20 V에서 두 쌍의 환원/산화 피크가 있는 CV 곡선 (도 7의 (d) 참조)은 더 높은 CV 영역을 나타낸다. $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 는 반복적인 전기화학 반응 동안 추가적인 전기활성 부위를 제공하기 위해 연소된 그래핀에 의해 지지된 나노칩의 계면에서 활성화된 개방 채널에 기인할 수 있다. 이러한 결과는 제안된 프레임워크가 용량, 고속 성능 및 장기 사이클링 측면에서 ZIB의 전기화학적 성능을 향상시키는 데 도움이 될 수 있음을 나타낸다.

[0133] 모든 캐소드의 아연 저장 성능은 애노드로 아연 호일과 전해질로서 3 M $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 로 조립된 코인형 전지를 사용하여 측정되었다.

[0134] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 (a) 0.5 A g^{-1} 전류 밀도 및 0.4 V - 1.6 V의 전압 범위에서 측정된 bare V_2O_5 , $0.5\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, 및 $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 갈바노스태틱 충전-방전 곡선, (b) $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 에 대해 직렬로 연결된 두 장치로 추적된 갈바노스태틱 충전-방전 곡선 (삽도는 장치에 의해 전원이 공급되는 LED를 표시함) 및 (d) 이전에 보고된 V_2O_5 음극의 속도 성능과의 비교를 나타낸 도면이다.

[0135] 도 8의 (a)는 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 0.4 V~1.6 V의 전압 범위에서 측정된 모든 전지의 정전류 충방전 곡선을 보여준다. 충방전 과정에서 관찰되는 명확한 고원(plateaus)이 CV 영역의 경향과 유사하게 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 에 비해 매우 늘어나 1차 사이클에서 더 높은 비 용량을 나타내며, 이는 반응성 아연 이온에 대한 V_2O_5 나노칩의 계면 개방 채널의 부드러운 수용성에 기인할 수 있다.

[0136] 방전/충전의 유사한 비 용량은 아연 이온 삽입/추출을 위한 가역적 전기화학적 반응을 실현하기 위한 높은 쿨롱 효율을 나타낸다. 특히, 도 8의 (b)에 도시된 바와 같이, 직렬로 연결된 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 캐소드를 갖는 2개의 ZIB는 원래의 비 용량 범위에서 거의 2배의 충전/방전 전압을 나타낸다. 이 프레임워크는 성공적으로 노란색 발광 다

이오드(LED)에 전원을 공급할 수 있으며, 이를 통해 실제 적용 가능성을 보여준다. ZIB의 비 용량 플롯에서 전류 밀도가 0.5 A g^{-1} 에서 2.0 A g^{-1} 로 증가함에 따라 (도 8의 (c)), $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 값은 거의 일정하며, 모든 조건에서 얻을 수 있는 가장 높은 비 용량이다. 이 프레임워크는 이전에 보고된 V_2O_5 캐소드보다 성능이 뛰어나다 (도 8의 (d)). 이러한 개선은 V_2O_5 나노 결정의 구성에서 연소된 그래핀의 효과로 설명할 수 있다. 나노 크기 효과와 함께 넓어 나노칩의 계면 개방 채널로 인한 아연-이온 확산 가속화는 이온 확산 경로를 감소시킬 수 있으며, V_2O_5 격자의 탄소열 환원으로 인한 계면 V_o 의 존재로 인해 전기 전도도가 증가한다.

[0137] ZIB의 실용적으로 적용되도록 하려면 고속 조건에서 장기간의 사이클 안정성을 보장할 필요가 있다.

[0138] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 모든 샘플의 (a) 최대 80 사이클 동안 0.3 A g^{-1} 의 낮은 전류 밀도와 (b) 최대 300 사이클 동안 1.3 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 제조된 ZIB의 장기 사이클링 안정성; (c) 사이클링 유지를 나타낸 도면이다.

[0139] 0.3 A g^{-1} 의 낮은 전류 밀도에서 최대 80사이클까지 비용량 유지율은 bare V_2O_5 , $0.5\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 및 $2\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 경우, 각각, 45.7%, 67.3%, 80.0% 및 76.8%이다 (도 9의 (a) 및 도 9의 (c)). 1.3 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 (도 9의 (b) 및 도 9의 (c) 참조), 에너지 저장/방출에 적절하게 반응하는 전자와 아연 이온들의 제한된 속도로 인해 모든 샘플에 대한 비용량 값과 사이클링 유지가 감소하지만, $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 는 경쟁력 있는 장기 성능을 나타낸다 (300 사이클 동안 74.6 %의 유지율 및 293.5 mAh g^{-1} 의 비 용량).

[0140] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 최대 300 사이클 동안 1.3 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 사이클링 테스트 전후의 모든 샘플에 대한 관련 나이퀴스트 선도이다.

[0141] 사이클링 후 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 지속적인 이온 확산 성능에 기인할 수 있으며 (도 8의 (c)), 다른 샘플 (도 10의 (a), 도 10의 (b) 및 도 10의 (d))의 계면 저항의 명백한 증가와 대조된다. 계면 결함 나노칩 ($1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$)의 성능은 연소된 그래핀이 V_2O_5 나노칩에서 계면 V_o 를 형성하는 독특한 영향의 결과이며, 이는 나노사이징 효과와 전기 전도도를 향상시켜 전하 확산 동역학의 가속화로 인한 ZIB의 속도 성능 및 장기 사이클링 안정성을 향상시킨다.

[0143] 또한, 이 프레임워크는 계면 개방 채널을 제공하여 나노칩의 계면 변형을 통해 넓어 표면과 빈 공간을 형성한다. 이러한 측면은 반응성 아연 이온에 대한 매끄러운 수용성을 보장하며, 이는 활성 전해질과의 효율적인 연결로 인해 동역학을 가속화하여 ZIB의 고속 사이클링 안정성을 향상시킨다.

[0144] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 및 이전에 보고된 V_2O_5 음극 기반 ZIB의 에너지 및 전력 밀도에 대한 Ragone 플롯을 비교한 도면이다.

[0145] $1\text{G-V}_2\text{O}_{5-x}$ 의 에너지 및 전력 밀도 (450 W kg^{-1} 및 $1,800 \text{ W kg}^{-1}$ 의 전력 밀도에서 최대 및 최소 에너지는 각각, 437 W kg^{-1} 및 261 W kg^{-1})는 이전에 보고된 리튬 이온 전지, 나트륨 이온 전지, 알루미늄 이온 전지, 마그네슘 이온 전지 및 칼륨 이온 전지보다 우수하다 (도 11). 따라서, 결함 엔지니어링에 기반한 본 발명은 ZIB 캐소드의 전기화학적 성능을 향상시키기 위한 유망한 설계 경로를 제공한다.

[0147] 본 발명은 전기방사된 PAN 섬유 템플릿 방법에서 연소된 그래핀의 사용과 관련된 고유한 영향을 통해 계면 결함 V_2O_5 나노칩을 개발하여 캐소드의 전기화학적 동역학과 용량을 향상시켜 ZIB 성능을 최적화 했다. 구체적으로, 형성된 V_2O_5 나노칩은 탄소열 환원에 의해 V_2O_5 격자에서 부분 산소 제거로 인해 계면 V_o 를 함유하고, 이는 가속된 전하 확산 동역학 및 증가된 전기 전도도로 인해 고율 성능 및 장기 사이클링 안정성을 향상시키는 데 도움이 된다. 또한, 연소된 그래핀은 V_2O_5 표면 형태를 넓어처럼 만들고, 계면에서 형성된 V_o 에 의해 유도된 압축 변형으로 인해 나노 크기 효과로 무질서하게 하여 ZIBs의 경쟁력 있는 고속 장기 사이클링 안정성 (1.3 A g^{-1} 의 전류

밀도에서 300 사이클 후 74.6 %)을 이끌어낸다. 특히, 아연 이온과의 전기화학적 반응을 위한 활성 사이트 역할을 하는 계면 개방 채널이 생성된다. 계면 결합 V_2O_5 나노칩의 생성은 ZIB용 고성능 캐소드를 설계하기 위한 잠재적 전략으로 작용할 수 있다.

[0149] 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.

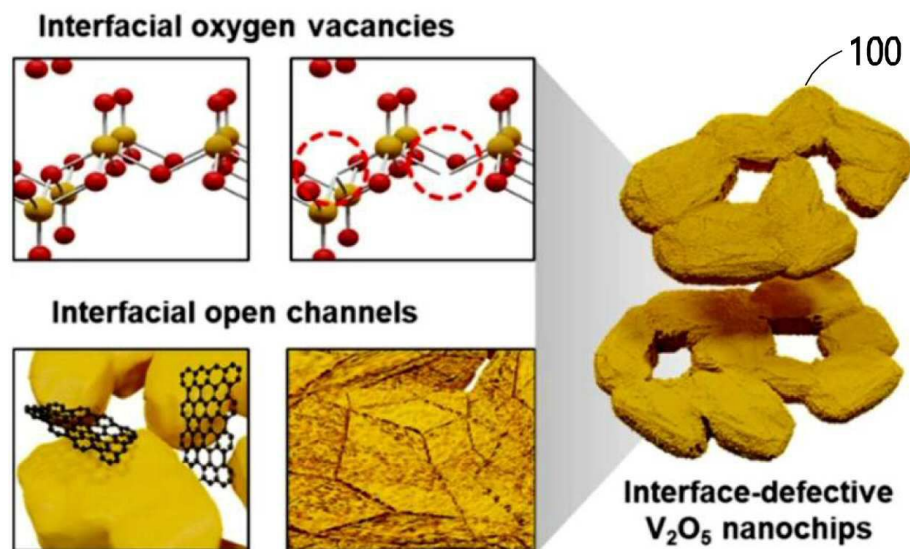
[0150] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

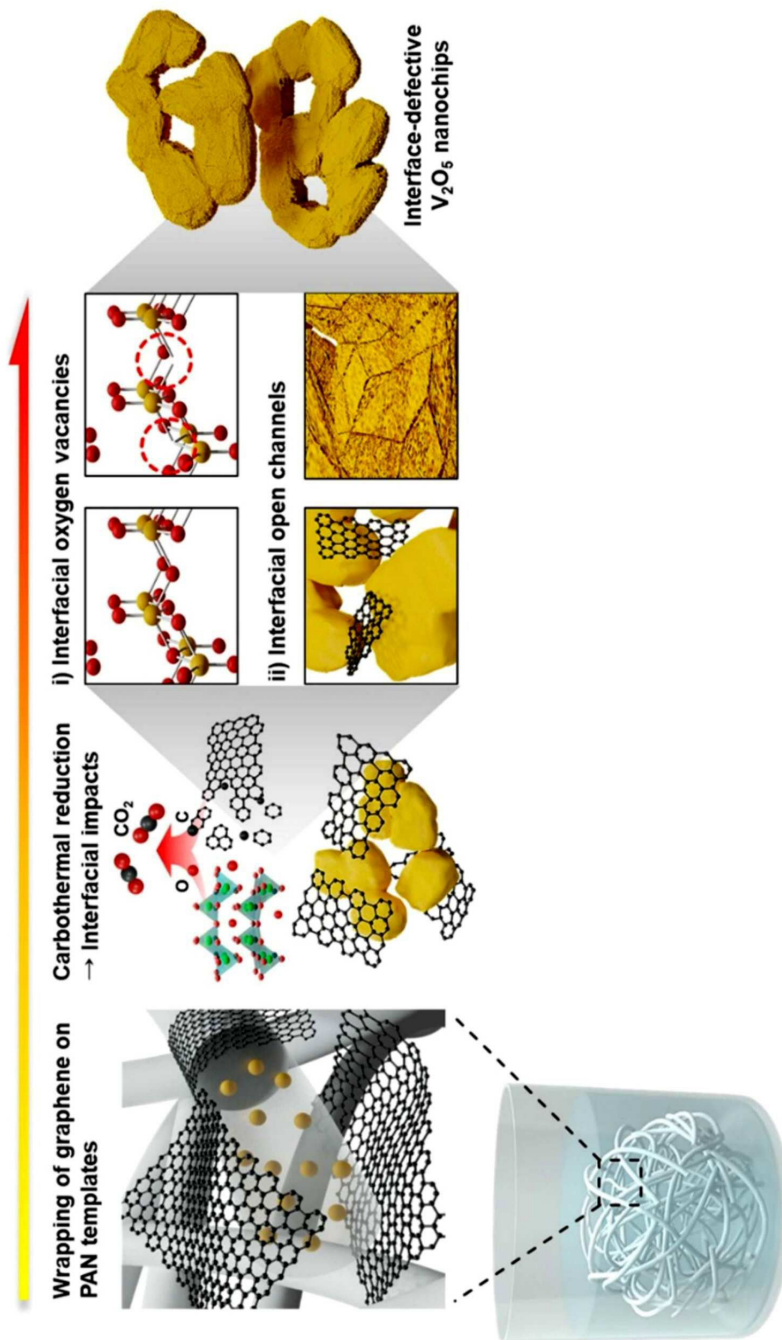
[0152] 100: 아연-이온 전지용 바나듐 산화물계 음극재

도면

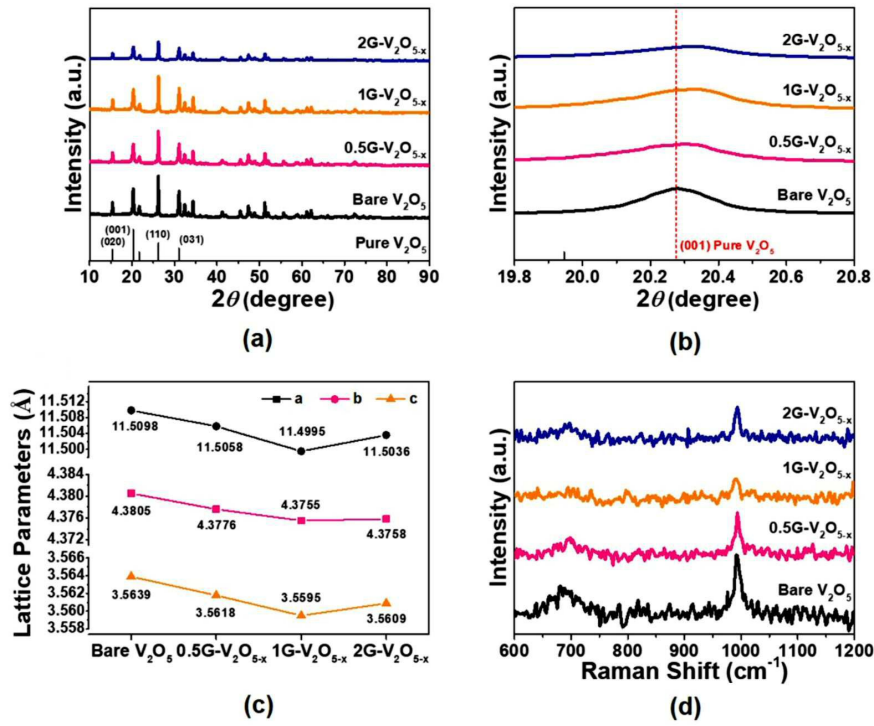
도면1



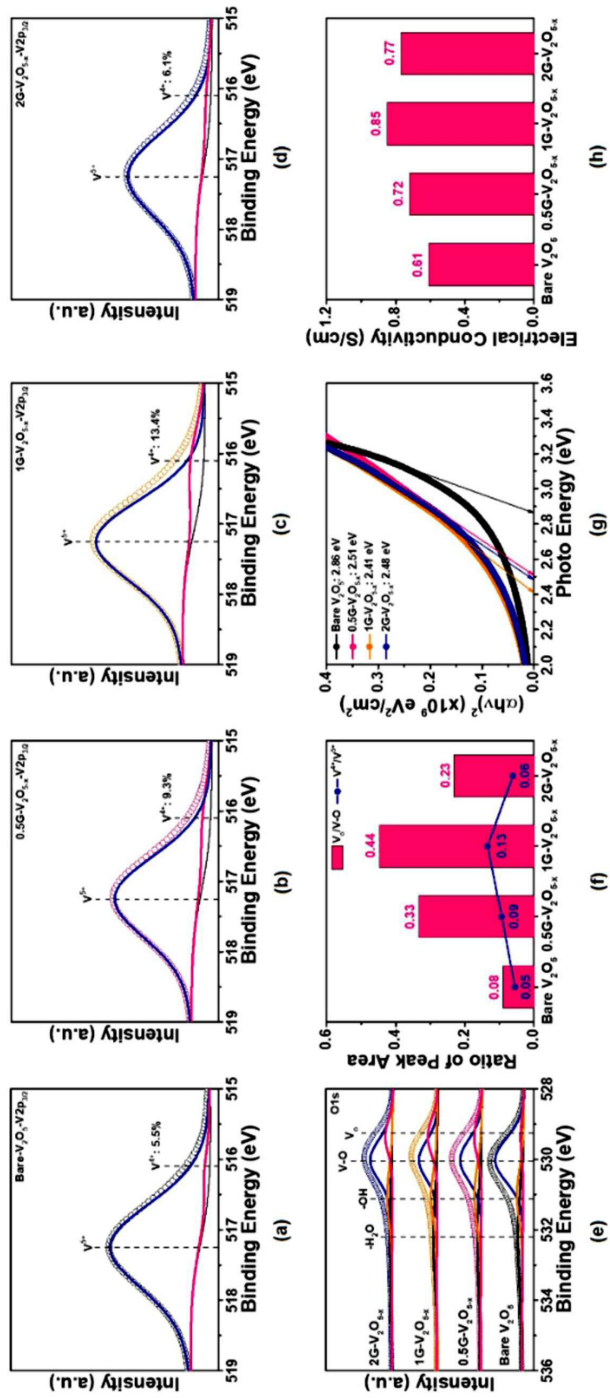
도면2



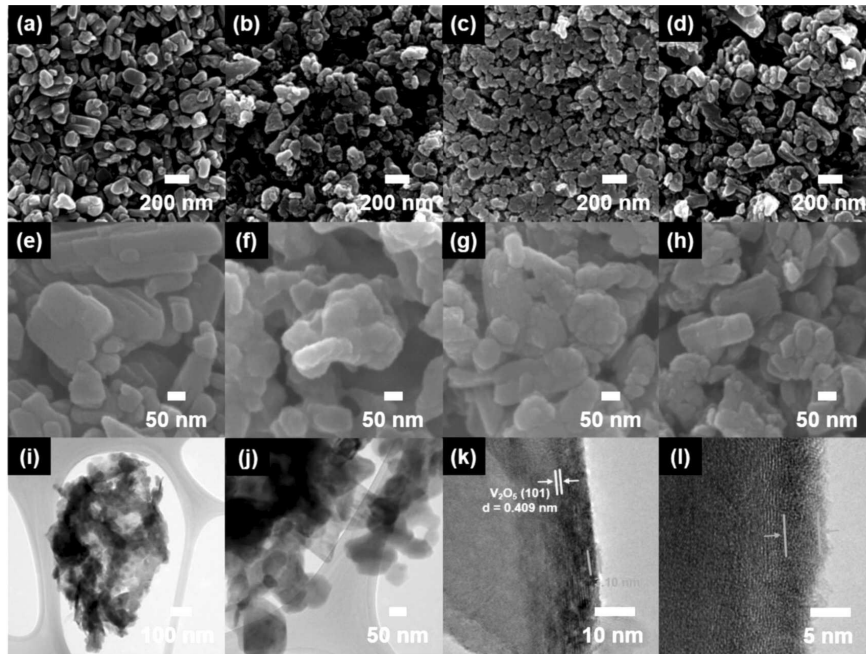
도면3



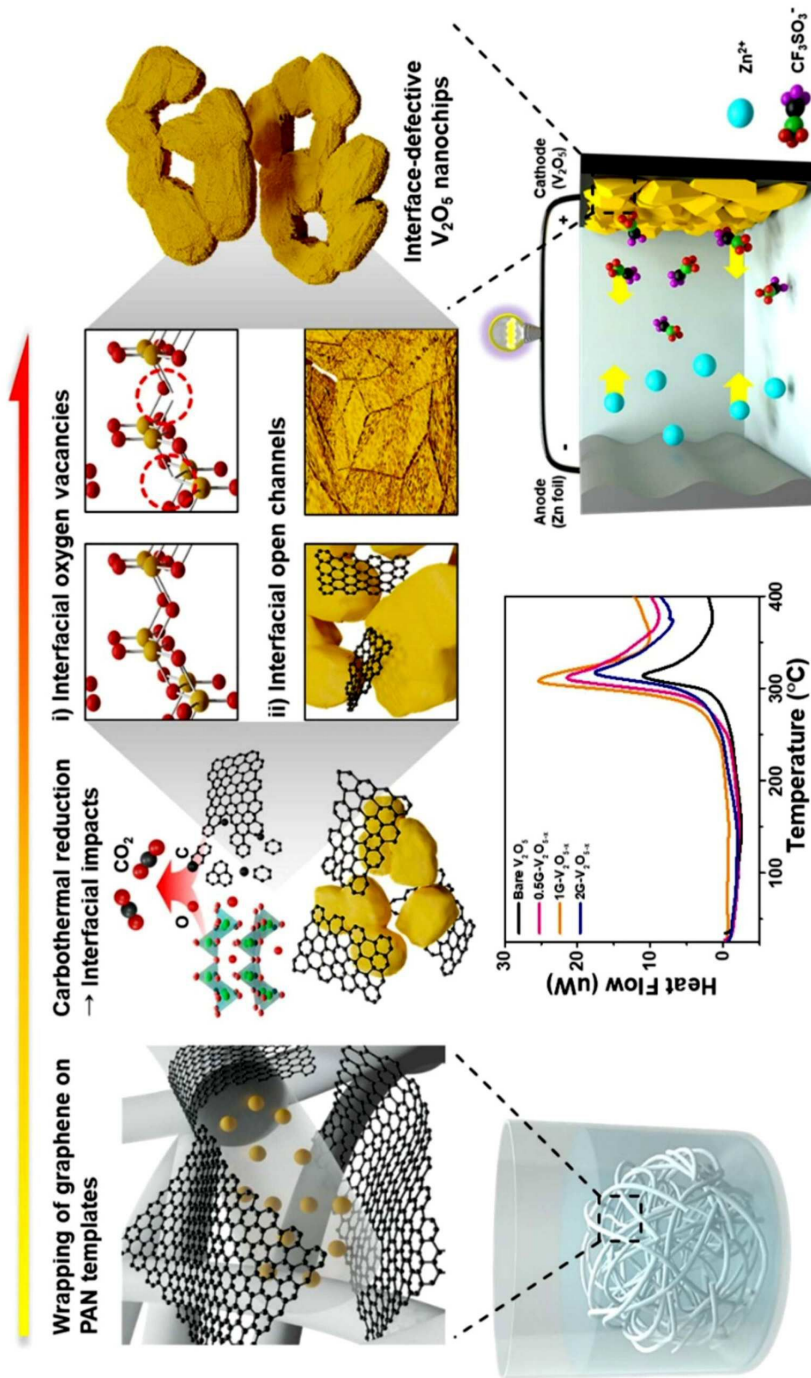
도면4



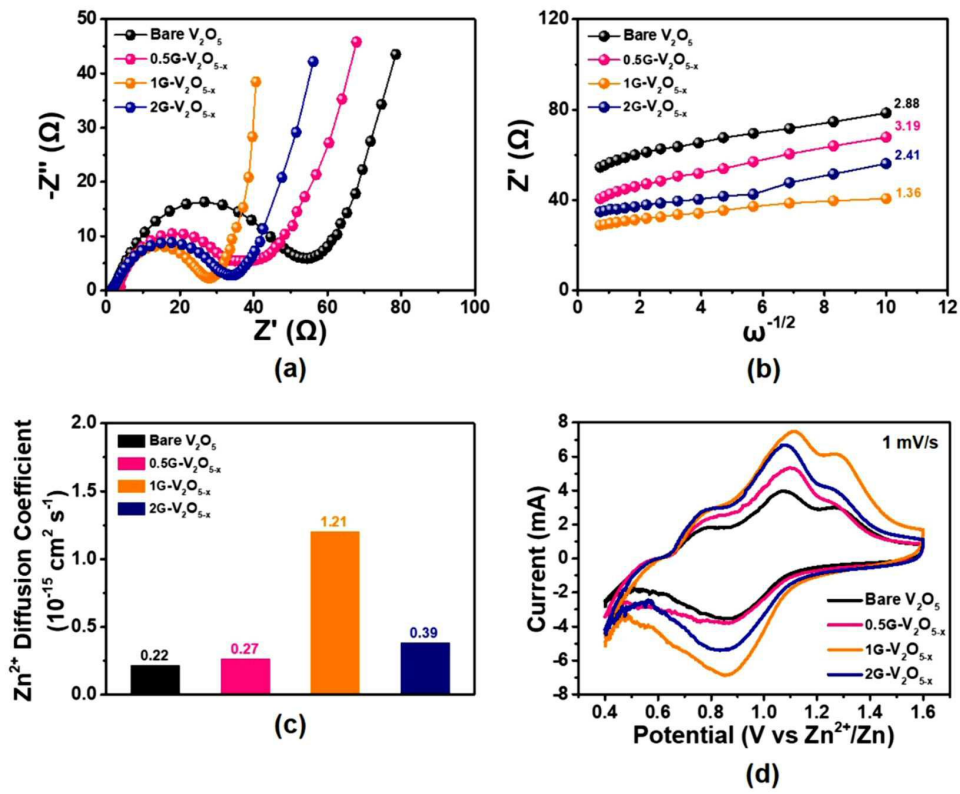
도면5



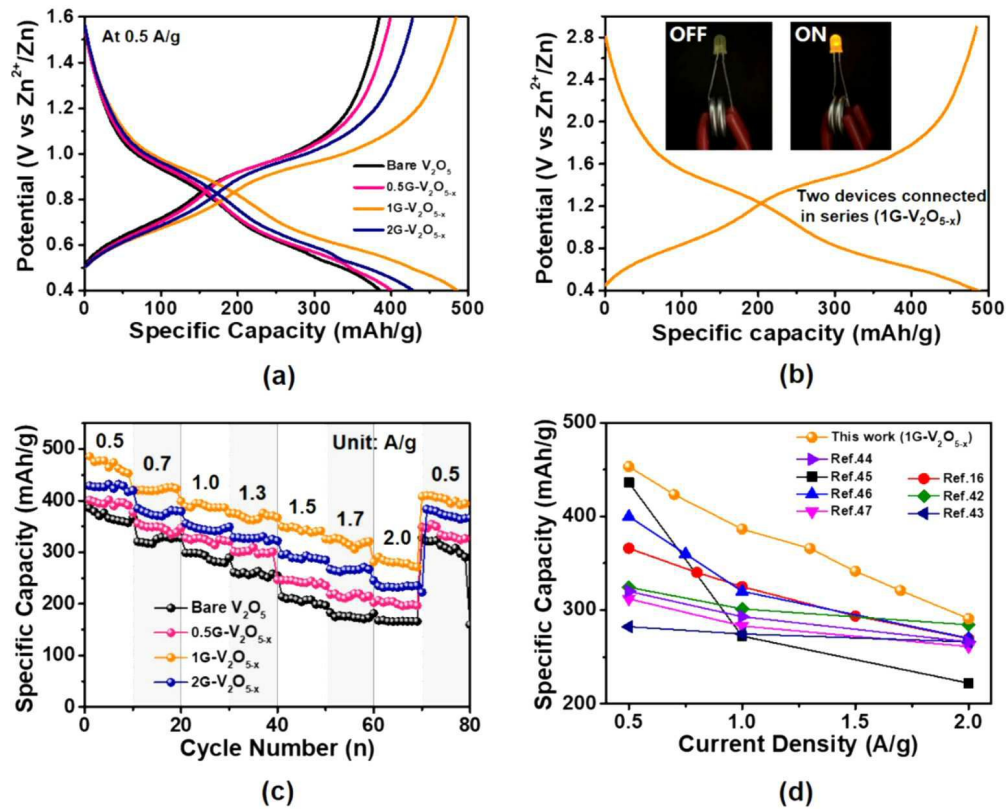
도면6



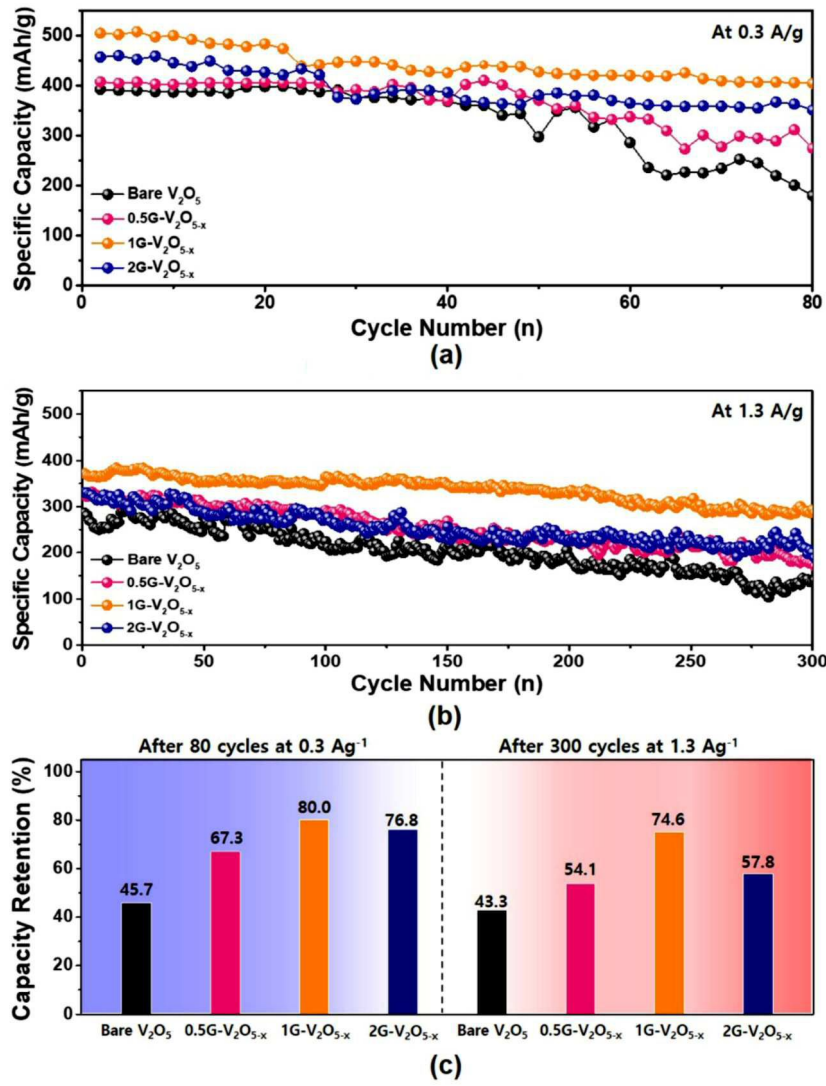
도면7



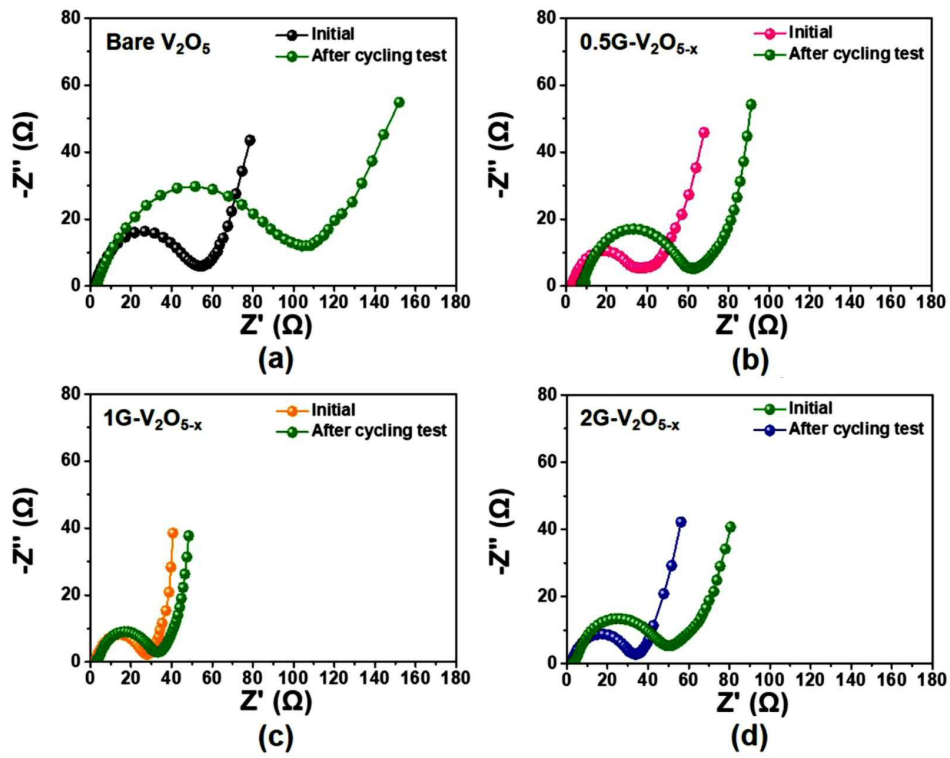
도면8



도면9



도면10



도면11

