

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0048130
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/131$ (2010.01) $H01M\ 10/054$ (2010.01)
 $H01M\ 10/0568$ (2010.01) $H01M\ 10/0569$ (2010.01)
 $H01M\ 10/44$ (2006.01) $H01M\ 2/16$ (2006.01)
 $H01M\ 4/485$ (2010.01) $H01M\ 4/60$ (2006.01)
 $H01M\ 4/62$ (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 $H01M\ 4/131$ (2013.01)
 $H01M\ 10/054$ (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0129861
 (22) 출원일자 2018년10월29일
 심사청구일자 2018년10월29일

(71) 출원인
 가천대학교 산학협력단
 경기도 성남시 수정구 성남대로 1342 (복정동)
 (72) 발명자
 김일태
 경기도 성남시 수정구 성남대로 1342, 가천대학교
 공과대학 화공생명공학과
 보납통
 경기도 성남시 수정구 성남대로 1342, 가천대학교
 공과대학 화공생명공학과
 허재현
 경기도 성남시 수정구 성남대로 1342, 가천대학교
 공과대학 화공생명공학과
 (74) 대리인
 특허법인 아이퍼스

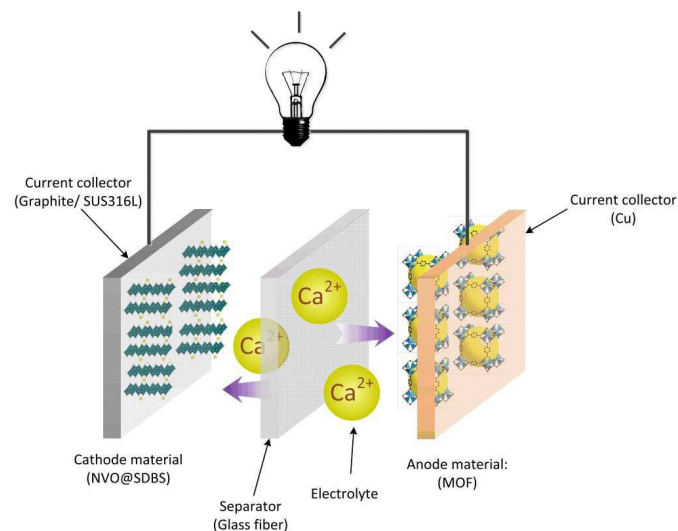
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 칼슘이온 이차전지

(57) 요약

본 발명은 칼슘이온 이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)를 함유한 $(NH_4)_{0.5}V_2O_5$ 를 함유하는 캐소드(cathode); 아민기가 치환된 금속유기구조체(MOF-NH₂)를 함유하는 애노드(anode); 및 상기 캐소드(cathode)와 애노드(anode) 사이에 과염소산칼슘수화물($Ca(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$)과 아세트나이트릴의 혼합 전해질(electrolyte)을 포함함으로써, 50회 이상의 사이클에서도 안정적인 충/방전 성능을 유지하는 칼슘이온 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/446 (2013.01)
H01M 2/1613 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/60 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2018R1A1A1A05018332
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업(신진후속)
연구과제명	나트륨-기반 듀얼이온 이차전지를 위한 비나트륨계 2차원 및 3차원 구조의 탄소 양극재 및 전해질 개발
기 여 율	1/1
주관기관	가천대학교 산학협력단
연구기간	2018.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 함유한 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 을 함유하는 캐소드(cathode);

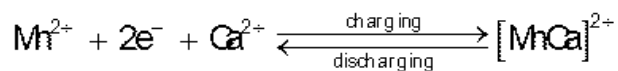
아민기가 치환된 금속유기구조체(metal organic framework, MOF- NH_2)을 함유하는 애노드(anode); 및

상기 캐소드(cathode)와 애노드(anode) 사이에 과염소산칼슘수화물($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)과 아세토나이트릴의 혼합 전해질(electrolyte)을 포함하고,

상기 캐소드는 그래파이트 또는 스테인레스스틸에 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 계면활성제를 사용하여 제조된 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 가 코팅된 전지로,

상기 전지는 풀 셀(full cell) 조건에서 하기 화학식 1과 같은 충방전 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지:

[화학식 1]



청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 칼슘이온 이차전지의 캐소드(cathode)는 초기 방전 비용량(specific capacity)이 120 내지 150 mAhg^{-1} 이고 충방전 50 사이클 수행 후 방전 비용량이 120 내지 160 mAhg^{-1} 인 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 캐소드(cathode)는 산화바나듐, 암모니아 용액, 옥살산 및 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)를 수열 합성하여 제조된 입자이며,

상기 입자는 300 내지 400 nm 입경이 85 내지 95 %의 분포를 유지하는 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 애노드(anode)는 망간, 니켈, 철, 바나듐, 주석, 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 전이 금속이 함유된 금속유기구조체인 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 애노드는 망간 금속이 함유된 금속유기구조체인 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 칼슘이온 이차전지는 유리 섬유 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 전해질은 아세트나이트릴에 과염소산칼슘수화물($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)이 0.5 내지 4M 농도로 함유된 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 50회 이상의 사이클에서도 안정적인 충/방전 성능을 나타내는 칼슘이온 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 휴대폰, 캠코더, 노트북 PC 및 전기 자동차까지 에너지 저장 기술 적용 분야에서 이차전지는 주요 전력원으로 활용되고 있다. 이러한 이차전지는 나노스케일의 초소형 장치에서부터, 노트북과 같은 이동형 장치 및 전기자동차 및 스마트 그리드를 위한 전력저장용 장치까지 점차 적용범위가 확대되고 있다. 특히 환경문제와 에너지 위기의 관점에서 하이브리드차 및 전기 자동차의 기대가 높아지고 있어 고에너지의 축전 장치가 요구되며 이의 주류는 리튬이온 이차전지이다.

[0004] 그러나, 상기 리튬은 자원량이 매우 한정되어 있고 지구의 지각에 고르게 분포되어 있지 않으므로 이를 대체할 수 있는 소재 발굴에 집중하고 있는 실정이다. 대체 소재로는 나트륨, 마그네슘, 칼슘 등이 있으며, 이중에서도 칼슘은 나트륨에 비해 안전하고 마그네슘에 비해 용량이 높아 리튬 이온의 대체 소재로 대두되고 있다. 종래 유기 전해액에서 칼슘은 전기 도금이 어려워 칼슘이온 이차전지로 적용에는 한계가 있었다.

[0005] 이에, 상기와 같은 한계를 극복하는 방법으로 칼슘이온 이차전지에 적합한 캐소드 물질을 찾는데 노력하였다. 기존 리튬이온 이차전지에 사용된 캐소드 물질을 적용하는 경우 셀 분해가 너무 빨라서 칼슘이온 이차전지에 사용하는 경우 30 사이클 후 방전 용량이 50% 감소하는 문제가 있었다.

[0006] 한편, 이차전지의 캐소드 물질 중 용량이 우수한 암모늄 바나듐 산화물에 대한 연구가 시도되고 있다.

[0007] 구체적으로 문헌 *Journal of Power Sources*, Vol 196, Issue 13, 2011, p.5645-5650의 ‘ $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ nanobelt with good cyclinestability as cathode material for Li-ion battery’에는 캐소드 물질로 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ @SBDS의 사용이 제시되어 있다.

[0008] 또한, 문헌 *J Mater Sci*, 2018, 53:2045-2053의 ‘Facile synthesis of mesoporous $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ nanoflowers with high performance as cathode material for lithium battery’에는 캐소드 물질로 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ @ β -CD(β -cyclodextrin)의 사용이 제시되어 있다.

[0009] 그러나, 이들 암모늄 바나듐 산화물은 리튬이온 이차전지에 국한되어 사용되고 있는 실정이며, 이를 칼슘이온 이차전지에 적용 시 칼슘이온에 의한 전극의 부식 및 리튬이온 대비 반응성 저하 등으로 안정적이고 높은 충/방전 특성을 유지하는데 한계가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) *Journal of Power Sources*, Vol 196, Issue 13, 2011, p.5645-5650)

(비특허문헌 0002) J Mater Sci, 2018, 53:2045-2053

발명의 내용

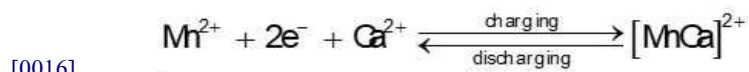
해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 칼슘을 캐리어로 사용하여 에너지 효율을 높일 수 있는 비수계인 칼슘이온 이차전지를 제공하고자 하는 것으로, 구체적으로 50회 이상의 사이클에서도 안정적이고 우수한 충/방전 성능을 유지하여 기존의 리튬이온 전지를 대체할 수 있는 칼슘이온 이차전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 개선하고자 연구 노력하였다. 그 결과, 칼슘이온에 의한 전극의 부식 없이 안정적인 반응을 수행할 수 있도록, 최적화된 캐소드(cathode), 애노드(anode), 전해질을 선택하여 칼슘이온 이차전지를 구성하였다.

[0015] 구체적으로 본 발명은 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 함유한 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 을 함유하는 캐소드(cathode); 아민기가 치환된 금속유기구조체(metal organic framework, MOF- NH_2)을 함유하는 애노드(anode); 및 상기 캐소드(cathode)와 애노드(anode) 사이에 과염소산칼슘수화물($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)과 아세트나이트릴의 혼합 전해질(electrolyte)을 포함하고, 상기 캐소드는 그래파이트 또는 스테인레스틸에 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 계면활성제를 사용하여 제조된 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 가 코팅된 전지로, 상기 전지는 풀 셀(full cell) 조건에서 하기 화학식 1과 같은 충방전 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 칼슘이온 이차전지를 제공한다.



[0017] 상기 칼슘이온 이차전지의 캐소드(cathode)는 초기 방전 비용량(specific capacity)이 120 내지 150 mAhg^{-1} 이고 충방전 50 사이클 수행 후 방전 비용량이 120 내지 160 mAhg^{-1} 일 수 있다.

[0018] 상기 캐소드(cathode)는 산화바나듐, 암모니아 용액, 옥살산 및 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)를 수열 합성하여 제조된 입자이며, 상기 입자는 300 내지 400 nm 입경이 85 내지 95 %의 분포를 유지할 수 있다.

[0019] 상기 애노드(anode)는 망간, 니켈, 철, 바나듐, 주석, 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 전이 금속이 함유된 금속유기구조체일 수 있다.

[0020] 바람직하기로, 상기 애노드는 망간 금속이 함유된 금속유기구조체일 수 있다.

[0021] 상기 칼슘이온 이차전지는 유리 섬유 분리막을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 전해질은 아세트나이트릴에 과염소산칼슘수화물($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)이 0.5 내지 4 M 농도로 함유될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 칼슘이온 이차전지는 50회 이상의 사이클에서도 안정적이고 우수한 충/방전 성능을 유지하는 이점이 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 칼슘이온 이차전지는 높은 방전 비용량과 초기 방전 효율이 우수한 이점이 있다.

[0026] 또한, 본 발명에 따른 칼슘이온 이차전지는 칼슘이온에 의한 전극의 부식 없이 수 십회 이상의 충/방전을 수행이 가능하다는 이점이 있다.

[0027] 따라서, 본 발명에 따른 칼슘이온 이차전지는 기존의 리튬이온전지를 대체에 매우 적합할 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 칼슘이온 이차전지의 풀 셀(full cell) 구조를 간략하게 나타낸 것이고,
 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 XRD패턴을 나타낸 것이고,
 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 ELS패턴을 나타낸 것이고,
 도 4는 본 발명의 실시예 1의 SEM사진을 나타낸 것이고,
 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1을 100mA/g 및 -0.3V 내지 1V의 사이클링 조건에서, 3-전극 시스템의 은 전극과 비교한 방전용량(mAhg⁻¹)을 나타낸 것이고,
 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2을 100mA/g 및 -0.3V 내지 2V의 사이클링 조건에서, 풀 셀(full cell)의 충방전용량(mAhg⁻¹)을 나타낸 것이고,
 도 7은 본 발명의 실시예 1(b) 및 비교예 3(a)의 시간에 따른 충방전 가능성을 나타낸 것이다.

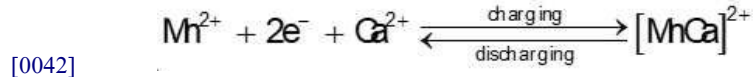
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시 형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 첨부된 도면과 함께 이하에 개시될 상세한 설명은 본 발명의 예시적인 실시 형태를 설명하고자 하는 것이며, 본 발명이 실시될 수 있는 유일한 실시 형태를 나타내고자 하는 것이 아니다. 이하의 상세한 설명은 본 발명의 완전한 이해를 제공하기 위해서 구체적 세부사항을 포함한다. 그러나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 이러한 구체적 세부사항 없이도 실시될 수 있음을 안다.
- [0032] 몇몇 경우, 본 발명의 개념이 모호해지는 것을 피하기 위하여 공지의 구조 및 장치는 생략되거나, 각 구조 및 장치의 핵심기능을 중심으로 한 블록도 형식으로 도시될 수 있다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함(comprising 또는 including)"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서에 기재된 "...부"의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미한다.
- [0034] 또한, "일(a 또는 an)", "하나(one)", "그(the)" 및 유사 관련어는 본 발명을 기술하는 문맥에 있어서(특히, 이하의 청구항의 문맥에서) 본 명세서에 달리 지시되거나 문맥에 의해 분명하게 반박되지 않는 한, 단수 및 복수 모두를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 칼슘이온 이차전지에 대하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0038] 도 1은 본 발명에 따른 칼슘이온 이차전지의 풀 셀(full cell) 구조를 간략하게 나타낸 것으로, 캐소드(cathode), 애노드(anode), 전해질(electrolyte), 및 분리막(separator)을 포함하여 이루어진다. 캐소드는 그라파이트 혹은 스테인레스스틸 집전체와 활물질(예: (NH₄)_{0.5}V₂O₅), 애노드는 구리 집전체와 활물질(예: 금속유기구조체)로 이루어질 수 있다.
- [0039] 구체적으로, 본 발명의 칼슘이온 이차전지는 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 함유한 (NH₄)_{0.5}V₂O₅을 함유하는 캐소드(cathode); 아민기가 치환된 금속유기구조체(metal organic framework,

MOF-NH₂)을 함유하는 애노드(anode); 및 상기 캐소드(cathode)와 애노드(anode) 사이에 과염소산칼슘수화물(Ca(ClO₄)₂ · xH₂O)과 아세트나이트릴의 혼합 전해질(electrolyte)을 포함한다.

[0040] 이때, 상기 칼슘이온 이차전지는 풀 셀(full cell) 조건에서 하기 화학식 1과 같은 충방전 반응을 수행한다. 상기 칼슘이온 이차전지의 캐소드(cathode)는 초기 방전 비용량(specific capacity)이 120 내지 150 mAhg⁻¹이고 충방전 50 사이클 수행 후 방전 비용량이 120 내지 160 mAhg⁻¹일 수 있다.

[0041] [화학식 1]



[0043] 본 발명은 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)을 도입하여 좁은 입도 분포를 갖는 (NH₄)_{0.5}V₂O₅을 캐소드(cathode) 물질로 사용하고, 전자 전도성을 증가시키기 위해 아민기를 도입한 금속유기구조체(MOF-NH₂)를 애노드(anode)로 사용하며, 과염소산칼슘수화물(Ca(ClO₄)₂ · xH₂O)과 아세트나이트릴의 혼합물을 전해질로 사용한 것에 기술구성상의 특징이 있다.

[0044] 또한, 상기 (NH₄)_{0.5}V₂O₅을 칼슘이온에 의한 전극의 부식을 억제하기 위하여 그래파이트 또는 스테인레스스틸에 코팅하여 사용한 것에 기술구성상의 특징이 있다.

[0045] 즉, 본 발명은 상기 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 전해질을 최적화시켜 칼슘이온에 의한 전극의 부식 및 리튬이온 대비 반응성 저하 등의 문제를 개선하여 칼슘이온 이차전지로서의 역할 수행이 가능하게 할 뿐만 아니라 안정적이고 높은 충/방전 성능을 갖도록 한 것이다.

[0046] 본 발명에서 캐소드(cathode)로 사용된 (NH₄)_{0.5}V₂O₅는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 제조할 수 있다. 일례로 산화바나듐, 암모니아수용액, 옥살산, 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)를 이용한 수열합성법을 사용하여 제조할 수 있다. 상기 산화바나듐, 암모니아수용액, 옥살산 등은 화학양론비로 반응하므로 이를 고려하여 적절히 혼합사용할 수 있으며, 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)는 옥살산(oxalic acid) 1중량에 대하여 2 내지 12 중량비로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)의 사용량이 옥살산(oxalic acid) 1중량에 대하여 2 중량비 미만이면, 결정 성장(crystal growth)을 조절할 수 가 없어 다양한 크기의 결정들이 존재하게 되며 12중량비를 초과하게 되면 합성과정동안 세척이 매우 어려워지는 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 본 발명은 상기 (NH₄)_{0.5}V₂O₅ 입경을 400 nm이하, 바람직하기로는 300 내지 400 nm가 85 내지 95 %의 분포를 유지하도록 하기 위하여 음이온성 계면활성제인 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)를 사용한다. 상기 소듐도데실벤젠설포네이트(SDBS)는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 음이온성 계면활성제에 비해 결정 성장을 충분히 조절해 줄 수 있는 억제제(inhibitor)로서 역할을 잘 해 줄 수 있는 특성이 있어 (NH₄)_{0.5}V₂O₅ 제조에 적합하다.

[0048] 이러한 (NH₄)_{0.5}V₂O₅ 입자는 그래파이트 또는 스테인레스스틸에 코팅하여 캐소드(cathode)를 형성한다. 상기 코팅은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법을 이용하여 특별히 한정되지는 않는다. 일례로 (NH₄)_{0.5}V₂O₅ 입자를 바인더, 그리고 전구체와 혼합하여 슬러리를 만들고 이를 닥터블레이드(doctor blade)를 이용하여 그래파이트 또는 스테인레스스틸에 코팅할 수 있다.

[0049] 본 발명에서 애노드(anode)로 사용된 아민기가 치환된 금속유기구조체(metal organic framework, MOF-NH₂)는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 제조할 수 있다. 일례로 금속의 질산염, 2-아미노테레프탈산, 수산화나트륨을 이용하여 금속 이온을 침전시키는 방법으로 제조될 수 있다. 이때, 금속은 니켈, 망간, 철 등의 2가 양이온일 수 있으며, 본 발명은 셀 구성 시 보다 높은 용량을 선보여줄 수 있는 망간을 사용하였다.

[0050] 본 발명은 전해질로 아세트나이트릴에 과염소산칼슘수화물(Ca(ClO₄)₂ · xH₂O)이 0.5 내지 4 M 농도, 바람직하기로는 1M로 함유된 혼합물을 사용한다. 상기 전해질은 값이 저렴하고 무엇보다 유기전해질로서 넓은 작동 전위(wide potential window)에서 전기화학적 반응이 안정하게 일어나게 해 주는 특징이 있어 칼슘이온 이차전지에 효과적이다. 상기 과염소산칼슘수화물(Ca(ClO₄)₂ · xH₂O)이 0.5 M 미만이면 전기화학 반응이 진행되면서 칼슘이온들이 고갈될 가능성이 있어 결국 전지 용량에 한계를 가지고 올 수 있을 것이며, 4 M을 초과하는 경우에는 전해

질의 농도가 높아져 그 용액의 점도(viscosity)가 훨씬 증가할 가능성이 있게 된다. 이는 칼슘이온의 이동(movement) 및 확산(diffusion) 등을 억제하게 되며 불확실한 부반응(unknown side reaction)이 양 전극에서 발생가능하며 이로부터 전지의 성능 저하를 야기할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 칼슘이온 이차전지는 칼슘이온의 손쉬운 이동 및 확산에 유리하도록 유리 섬유 분리막을 포함한다.

[0053] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의하여 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0055] 실시예 1

[0056] 1) 캐소드(cathode) 제조

[0057] 산화 바나듐 (V_2O_5) 1g에 농도가 28-30중량%인 암모니아 수용액 (NH_4OH) 5ml를 떨어뜨린 다음 옥살산 ($HOO-COOH$)과 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 40ml를 첨가하여 15 분간 교반하였다. 이때, 옥살산($HOO-COOH$) 0.36g와 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 1.37g을 사용하여 0.1M을 유지하였다.

[0058] 상기 혼합물을 100ml 오토클레이브로 이동시킨 후, 혼합물의 pH가 3에 도달 할 때까지 염산을 떨어뜨렸다. 이후에 190 °C에서 5 시간 동안 수열 반응을 수행하였다. 상기 수열 반응을 얻어진 생성물을 원심 분리하고, 탈이온수(DI)로 세척한 다음 진공하의 70 °C에서 밤새 건조시켜 $NH_4V_4O_{10}@SDBS$ 를 제조하였다.

[0059] 이후에 n-메틸2-피롤리돈(NMP) 용매하에서, 상기에서 얻어진 $NH_4V_4O_{10}@SDBS$ 80중량부, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF, 시그마) 9중량부, 카본 블랙 9중량부 및 흑연 2중량부를 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

[0060] 상기 제조된 슬러리를 그래파이트 호일(Alfa Aesar, Graphite foil) 상에 20~40 micron 두께로 코팅하고 진공하의 70 °C에서 밤새 건조시켜 캐소드(cathode)를 제조하였다.

[0062] 2) 애노드(anode) 제조

[0063] 2-아미노 테레프탈산 1g을 탈이온수(DI) 100ml에 녹인 후, NaOH 0.48g을 첨가하여 80°C에서 6 시간 동안 반응시켰다. 이후에 $Mn(NO_3)_2$ 6mmol을 함유한 수용액 50ml를 가하여 침전시키고 2 시간동안 교반하였다. 이후에 원심 분리하고, 탈이온수(DI)로 세척한 다음 진공하의 70 °C에서 밤새 건조시켜 $MOF-Mn-NH_2$ 를 제조하였다.

[0064] 이후에 n-메틸2-피롤리돈(NMP) 용매하에서, 상기에서 얻어진 $MOF-Mn-NH_2$ 6중량부, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF, 시그마) 1중량부, 카본 블랙 3중량부를 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

[0065] 상기 제조된 슬러리를 구리 호일(MTI corporation, Copper foil) 상에 20~40 micron 두께로 코팅하고 진공하의 70 °C에서 밤새 건조시켜 애노드(anode)를 제조하였다.

[0067] 3) 풀 셀(full cell) 구성

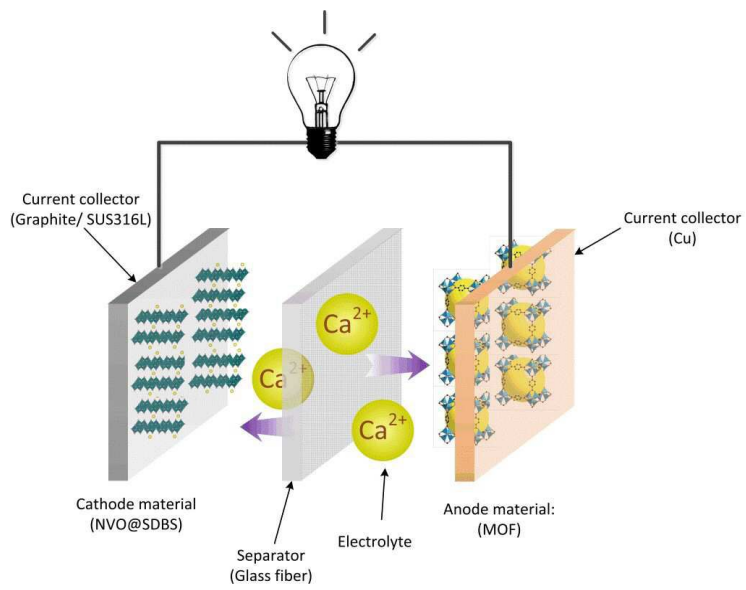
[0068] 상기에서 얻어진 캐소드(cathode), 애노드(anode), 유리 섬유(Whatman, Merck Millipore, Ltd, Glass fibre prefilters) 분리막 및 과염소산칼슘 수화물($Ca(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$, Alfa) 2.39g을 아세토니트릴(CH_3CN , Sigma) 10ml에 녹인 용액(농도 1M)을 전해액으로 사용하여 풀 셀을 구성하였다(도 1참조). 사용된 캐소드($(NH_4)_{0.5}V_2O_5$)와 애노드 $MOF-NH_2$ 의 무게비는 1:1 혹은 1:1.5으로 유지시켰다.

[0069] 또한, Ag/Ag+ 전극을 기준 전극, 백금 코일을 상대 전극으로 사용하여 3전극 시스템을 구성하였다.

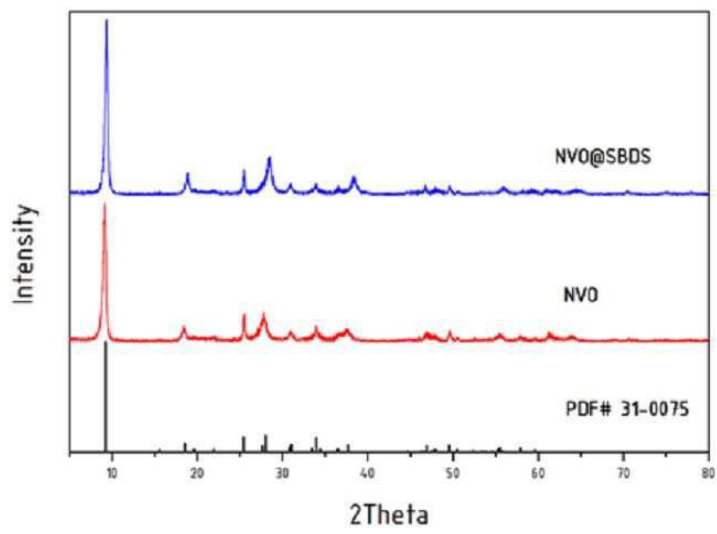
- [0071] **실시예 2**
- [0072] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 집전체로 그래파이트 호일(Alfa Aesar, Graphite foil) 대신에 스테인레스 스틸(SUS316L제품, Nilaco Corporation)을 사용하여 캐소드(cathode)로 사용하였다.
- [0074] **비교예 1**
- [0075] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 제외하고 1M의 옥살산(HOOC-COOH) 40ml를 사용하여 얻어진 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 을 캐소드(cathode)로 사용하였다.
- [0077] **비교예 2**
- [0078] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2-아미노 테레프탈산 대신에 테레프탈산을 사용하여 얻어진 MOF-Mn을 애노드(anode)로 제조하였다.
- [0080] **비교예 3**
- [0081] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 집전체로 그래파이트 호일(Alfa Aesar, Graphite foil) 대신에 알루미늄 호일(Sigma-aldrich, Aluminum foil)을 사용하여 캐소드(cathode)로 사용하였다.
- [0083] 하기 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 XRD패턴을 나타낸 것으로, 소듐도데실벤젠설포네이트(sodiumdodecylbenzenesulfonate, SDBS) 사용에 관계없이, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ @SDBS와 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 는 유사한 패턴을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0084] 또한, 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 ELS패턴을 나타낸 것으로, 실시예 1의 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ @SDBS는 입경이 400 nm 이하로 매우 좁은 입도 분포를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로 300 내지 400 nm 입경이 85 내지 95%의 분포를 유지하였다.
- [0085] 또한, 도 4는 본 발명의 실시예 1의 SEM사진을 나타낸 것으로 바늘 모양을 나타내었다.
- [0086] 또한, 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1을 100mA/g 및 -0.3V 내지 1V의 사이클링 조건에서, 3-전극 시스템의 은 전극과 비교한 방전용량(mAhg^{-1})을 나타낸 것이다. 상기 도 4와 같이 실시예 1의 방전 용량이 비교예 1에 비해 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0087] 또한, 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 2을 100mA/g 및 -0.3V 내지 2V의 사이클링 조건에서, 풀 셀(full cell)의 충방전용량(mAhg^{-1})을 나타낸 것이다. 상기 도 5와 같이 사이클의 횟수가 증가할수록 실시예 1이 비교예 2에 비해 충방전 용량 사이의 차이가 적으며, 이는 안정적인 충방전 성능을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0088] 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3의 시간에 따른 충방전 가능성을 나타낸 것이고, 실시예 1 (b)에 비해 비교예 3(a)은 전해질에 의해 알루미늄 호일에 부식이 발생하여 충방전이 전혀 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다.

도면

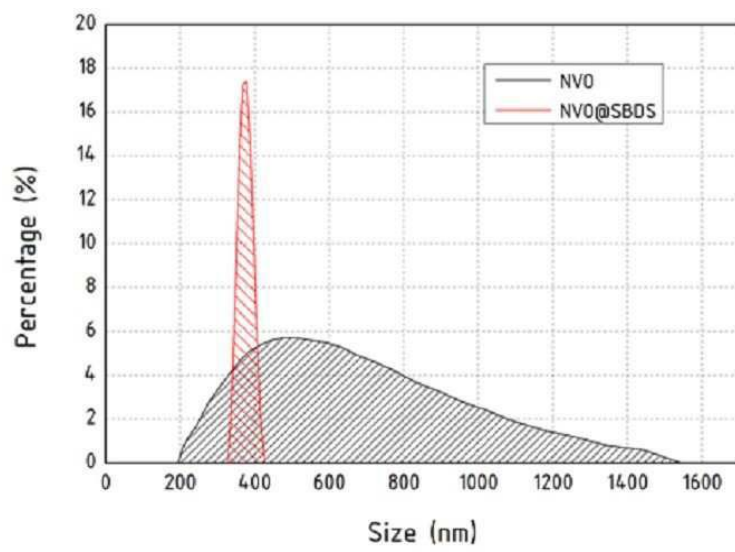
도면1



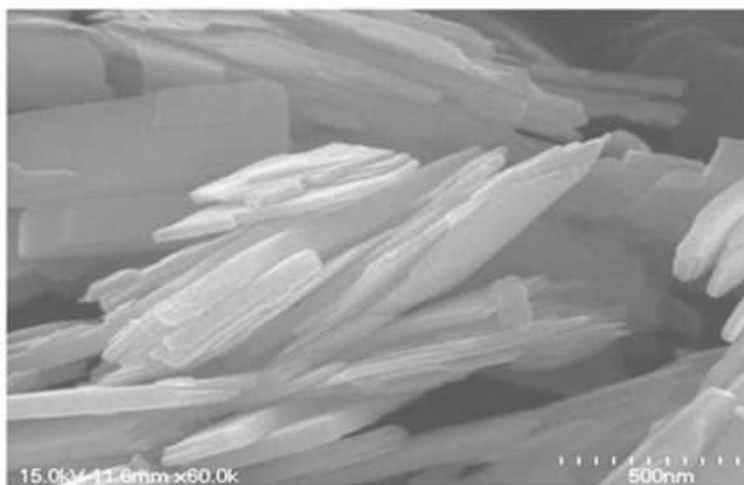
도면2



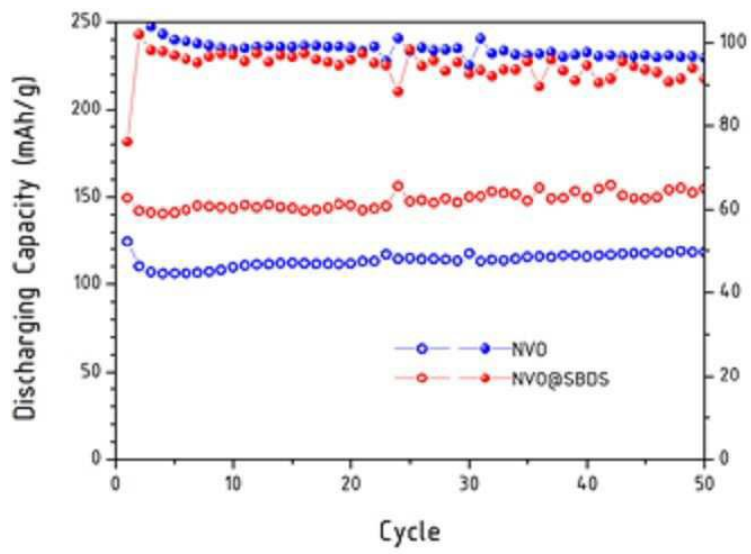
도면3



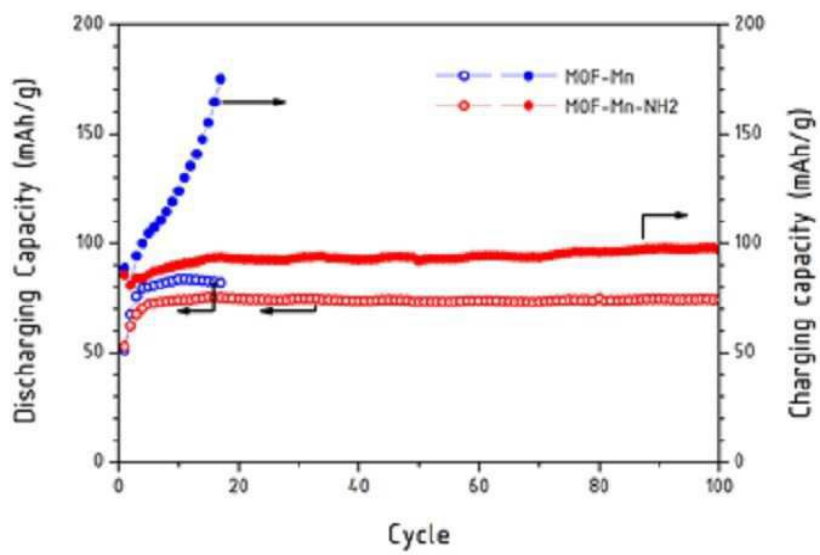
도면4



도면5



도면6



도면7

