(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032621
(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/24* (2006.01)
H01M 10/36 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 10/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0163512
(22) 출원일자 2018년12월17일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180111762 2018년09월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
조재현
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
김희재
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

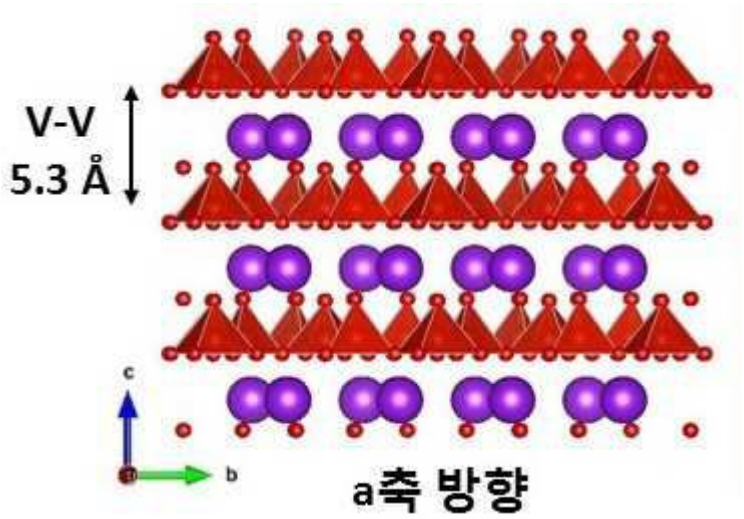
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **아연 이차전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 아연 이온 이차전지를 제공한다. 상기 아연 이온 이차전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 것으로, 상기 제1 전극에 포함되는 활물질은 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며, 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호 적층을 이루는 것일 수 있다. 이에 따라, $K_2V_3O_8$/그래핀 산화물 복합체를 전극 활물질로 포함하는 아연 이온 전지 시스템은 뛰어난 재충전성, 높은 방전 용량 및 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1b



(52) CPC특허분류
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065342
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교
연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 것으로,

상기 제1 전극에 포함되는 활물질은 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호 적층을 이루어 층상 구조를 갖는 것인 아연 이온 이차전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 정방정계(tetragonal) 결정구조를 갖는 것인 아연 이온 이차전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 P4bm 공간군인 아연 이온 이차전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 층상 구조는 사각뿔형(tetragonal pyramid type)의 VO_5와 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서 복수의 바나듐 산화물층들로 형성되는 것인 아연 이온 이차전지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 $M_xV_3O_8$인 것으로,

상기 M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2인 아연 이온 이차전지.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 $M_xV_3O_8$는 $K_2V_3O_8$인 아연 이온 이차전지.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물인 아연 이온 이차전지.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 층상 구조 내의 층 간의 빈 공간에 아연 이온이 삽입되거나 또는 삽입된 아연 이온이 탈리되는 것인 아연 이온 이차전지.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체는 바나듐 산화물 입자들과 더불어서 상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 그래핀 산화물 시트를 포함하는 복합체인 아연 이온 이차전지.

청구항 10

바나듐 산화물 입자들; 및

상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 그래핀 산화물 시트를 포함하는 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호 적층을 이루어 층상 구조를 갖는 것인 전극 활물질.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 층상 구조는 사각뿔형(tetragonal pyramidal type)의 VO_5와 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서 복수의 바나듐 산화물층들로 형성되는 것인 전극 활물질.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 $M_xV_3O_8$인 것으로,

상기 M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2인 전극 활물질.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물인 전극 활물질.

청구항 14

바나듐 산화물, 알칼리성 화합물 및 용매를 함유하여 용액을 제조하는 제1 단계;

상기 용액 내에 환원 그래핀 산화물을 넣어 혼합액을 제조하는 제2 단계; 및

상기 혼합액을 밀폐된 반응기에 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열 합성을 진행하는 제3 단계를 포함하는 전극 활물질 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 용매는 무수 알코올인 전극 활물질 제조방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 무수 알코올은 무수 에탄올인 전극 활물질 제조방법.

청구항 17

청구항 14에 있어서,

상기 용매열 합성 단계는 170 내지 230℃에서 진행되는 전극 활물질 제조방법.

청구항 18

청구항 14에 있어서,

상기 용매열 합성 단계는 22 내지 26시간동안 진행되는 전극 활물질 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 아연 이온 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 방전뿐만 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용 가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 리튬 등의 희소금속원소를 포함하고 있어, 수요증대에 부응하지 못할 염려가 있다.

[0004] 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되었다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서 AxMnPO4F(A=Li 또는 Na, 0 < x ≤ 2)을 개시하고 있다. 하지만, 나트륨 전지 시스템은 여전히 복잡한 안정성 문제 및 환경 문제를 지니고 있다.

[0005] 한편, 플렉서블(flexible)을 넘어서 최근, 웨어러블(wearable) 전자 기기에 대한 다양한 기술이 개발됨에 따라, 이차전지 역시 폭발의 위험성이 없으며 안정성이 높은 물질로 작동되는 이차전지에 대한 수요가 증대하고 있다. 이에 대하여, 아연 이차전지는 다른 이차전지에 비하여 높은 안정성을 가지며, 친환경적이고, 독성이 적으며, 다른 알칼리 금속 대비 경제적이라는 장점을 가지므로, 현재 아연을 양극활물질로 사용하는 아연 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 하지만, 아직까지 아연 이차전지의 전극활물질은 충분한 연구가 이루어지지 않고 있다. 또한, 아연 이차전지에서 많은 연구가 이루어진 물질인 MnO_2 계열은 계속적인 전기화학적 반응시 용량이 감소하며, Mn이 용출되는 현상이 발생하는 등의 문제를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 리튬에 비하여 풍부한 자원량을 보이고, 환경 친화적이고 저렴하며, 높은 안정성을 갖는 것으로, 아연 이온 이차전지에 적용 가능한 새로운 전극 활물질을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 아연 이온 이차전지를 제공한다. 상기 아연 이온 이차전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 것으로, 상기 제1 전극에 포함되는 활물질은 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며, 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호 적층을 이루는 것일 수 있다.

[0009] 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 정방정계(tetragonal) 결정구조를 갖는 것일 수 있다.

[0010] 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 P4bm 공간군일 수 있다.

[0011] 상기 층상 구조는 사각뿔형(tetragonal pyramidal type)의 VO_5와 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서 복수의 바나듐 산화물층들로 형성되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 $M_xV_3O_8$인 것으로, 상기 M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2인 것일 수

있다.

[0013] 상기 $M_xV_3O_8$는 $K_2V_3O_8$일 수 있다.

[0014] 상기 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물일 수 있다.

[0015] 상기 층상 구조 내의 층 간의 빈 공간에 아연 이온이 삽입되거나 또는 삽입된 아연 이온이 탈리되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체는 바나듐 산화물 입자들과 더불어서 상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 환원 그래핀 산화물 시트를 포함하는 복합체일 수 있다.

[0017] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 바나듐 산화물 입자들 및 상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 그래핀 산화물 시트를 포함하는 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며, 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호적층을 이루어 층상 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0018] 상기 층상 구조는 사각뿔형(tetragonal pyramidal type)의 VO_5와 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서 복수의 바나듐 산화물층들로 형성되는 것일 수 있다.

[0019] 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 $M_xV_3O_8$인 것으로, 상기 M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2일 수 있다.

[0020] 상기 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물일 수 있다.

[0021] 상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면은 전극 활물질 제조방법을 제공한다. 전극 활물질 제조방법은 바나듐 산화물, 알칼리성 화합물 및 용매를 함유하여 용액을 제조하는 제1 단계, 상기 용액 내에 환원 그래핀 산화물을 넣어 혼합액을 제조하는 제2 단계 및 상기 혼합액을 밀폐된 반응기에 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열 합성을 진행하는 제3 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 용매는 무수 알코올일 수 있다. 상기 무수 알코올은 무수 에탄올일 수 있다.

[0023] 상기 용매열 합성 단계는 170 내지 230℃에서 진행되는 것일 수 있다.

[0024] 상기 용매열 합성 단계는 22 내지 26시간동안 진행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체를 전극 활물질로 포함하는 아연 이온 전지 시스템은 뛰어난 재충전성, 높은 방전 용량 및 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 $K_2V_3O_8$의 결정구조를 보여주는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타내는 개략도이다.

도 4a 및 도 4b는 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 얻어진 분말들에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 얻어진 분말을 촬영한 SEM(scanning electron microscopy)을 나타내는 사진이다.

도 6 a 및 도 6b는 제조예 2 및 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 1C 전류밀도에서의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 7a 및 도 7b는 제조예 2 및 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 0.1C부터 10C 의 전류 밀도 범위 내에서의 용량을 나타낸 것으로, C-rate 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 8은 본 발명의 제조예 2로부터 얻어진 아연 이온 반전지의 5C 전류밀도에서의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여, 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0029] **이차 전지용 활물질**

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질은 바나듐 산화물 입자들 및 상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 그래핀 산화물 시트를 포함하는 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체이며, 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 알칼리 금속층들과 바나듐 산화물층들이 교호 적층을 이루어 층상 구조를 갖는 것일 수 있다. 상기 층상 구조는 사각뿔형(tetragonal pyramidal type)의 VO_5와 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서 복수의 바나듐 산화물층들로 형성되는 것으로, 알칼리 금속-바나듐 산화물은 정방정계(tetragonal) 결정구조이며, P4bm 공간군을 갖는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 알칼리 금속-바나듐 산화물/그래핀 산화물 복합체는 바나듐 산화물 입자들과 더불어서 상기 바나듐 산화물 입자들을 고정하는 그래핀 산화물 시트를 포함하는 복합체일 수 있다.

[0032] 나아가, 상기 알칼리 금속-바나듐 산화물은 $M_xV_3O_8$인 것으로, 상기 M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2일 수 있다. 일 예로서, 상기 $M_xV_3O_8$는 $M_2V_3O_8$인 것으로, 상기 M은 알칼리 금속일 수 있다. 자세하게는, $M_2V_3O_8$는 $K_2V_3O_8$일 수 있다.

[0033] 상기 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물일 수 있다.

[0035] 도 1은 $K_2V_3O_8$의 결정구조를 보여주는 개략도이다.

[0036] 도 1을 참조하면, $K_2V_3O_8$ 입자들의 결정구조는 사각뿔형(tetragonal pyramid type)의 VO_5 또는 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서, 복수의 바나듐 산화물층들을 형성하는 것으로, 각 층들은 일렬로 배열되어 있으며, 바나듐 산화물층들 사이에 칼륨층이 배치된 층상 구조로서, 바나듐 산화물층들과 칼륨층들이 교호 적층을 이루는 구조일 수 있다. 이 때, K는 기둥(pillar) 역할을 하는 것일 수 있다.

[0037] 이 때, 상기 구조를 c-축 방향으로 바라보았을 때, 바나듐 산화물 사이사이의 빈 공간에 칼륨이 보이는 형상일 수 있다.

[0038] 또한, 바나듐 산화물층은 $K_2V_3O_8$ 입자의 유닛셀(UC)의 중심과 꼭지점에 사각뿔형의 VO_5가 위치하며, 유닛셀의 중심에 있는 VO_5와 꼭지점에 있는 VO_5의 사이에 VO_4가 코너를 공유하며 배치되는 것일 수 있다. 또한, 상기 사면체형의 VO_4는 상기 유닛셀 영역의 외부에 위치하는 또 다른 사각뿔형의 VO_5와 코너를 공유하는 것일 수 있다. 즉, 이러한 $K_2V_3O_8$ 입자의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이며, 공간군은 P4bm일 수 있다.

[0039] 나아가, 하기의 도 5b에서 후술하는 바와 같이, $K_2V_3O_8$ 입자는 나노미터 사이즈의 층 두께를 갖는 2차원 시트들이 불규칙하게 응집된 형태로, 시트들 사이에 공극을 가지며, 입자의 표면은 성게 형상을 가짐으로써, 부피 대비 표면적이 클 수 있다. 따라서, 이온에 대한 용량이 크게 향상될 수 있다.

[0041] 상기 $K_2V_3O_8$입자들은 환원 그래핀 산화물 시트 상에 고정되어 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체로서 제공되는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질은 $K_2V_3O_8$ 입자들과 더불어서 상기 $K_2V_3O_8$ 입자들을 고정하는 환원 그래핀 산화물 시트를 포함하는 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체일 수 있다. 이는, 하기의 도 5a에서 후술하는 바와 같이, 상기 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체는 환원 그래핀 산화물 시트 상에 고정되거나 물리적으로 결합된 $K_2V_3O_8$ 입자를 포함하는 형태일 수 있다.

[0042] 환원 그래핀 산화물 시트는 흑연 플레이크를 산화 및 교반에 의해 박리한 그래핀 산화물 시트들을 열처리 혹은 화학처리 등을 통해 환원시킨 것으로, 수 내지 수십 단위층의 그래핀층을 구비하는 것일 수 있다. 이러한 환원 그래핀 산화물 시트는 순수한 그래핀 시트 대비 일부 산화영역과 결함영역을 가지기는 하지만, 다른 탄소 물질에 비해 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.

[0043] 이에 따라, $K_2V_3O_8$은 환원 그래핀 산화물에 직접 연결됨으로써, 높은 전기적 접촉이 형성될 수 있다. 또한, 상기 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체는 전지의 전극에 사용될 경우, 전지의 뛰어난 재충전성(rechargeability)과 사이클 안정성 등에 기여할 수 있으며, 층상 구조 내의 층 간의 빈 공간에 아연 이온의 삽입 또는 탈리가 유리할 수 있다. 따라서, 고속 충전 및 방전에 매우 효과적인 물질로 이용될 수 있다.

[0045] $K_2V_3O_8$ 입자의 제조방법은 다음과 같을 수 있다.

[0046] 먼저, 바나듐 산화물 및 알칼리성 화합물 및 용매를 함유하는 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액을 밀폐된 반응기에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열 합성을 진행한 후, 합성된 물질을 여과세정 및 건조하여 상기 $K_2V_3O_8$ 입자들을 얻을 수 있다.

[0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 활물질의 제조방법을 나타내는 개략도이다.

[0049] 도 2를 참조하면, 먼저, 바나듐 산화물, 알칼리성 화합물 및 용매를 함유하는 용액을 제조(S10)하고, 상기 용액 내에 환원 그래핀 산화물을 넣어 혼합액을 제조(S20)하고, 상기 혼합액을 밀폐된 반응기 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열 합성을 진행(S30)한 후, 합성된 물질을 여과세정 및 건조하여 상기 $M_xV_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체를 얻을 수 있다.

[0051] 상기 $M_xV_3O_8$에 있어서, M은 알칼리 금속이며, x는 2 내지 2.2일 수 있다.

[0052] 상기 바나듐 산화물은 바나듐(Ⅴ) 산화물로 V_2O_5일 수 있다. 또한, 상기 알칼리성 화합물은 알칼리성 수산화물일 수 있다. 일 예로서, 알칼리성 수산화물은 KOH 또는 NaOH일 수 있다.

[0053] 상기 혼합액에 함유되는 용매는 알코올일 수 있고, 일 예로서, 에탄올일 수 있다. 나아가, 상기 용매는 무수 알코올, 일 예로서, 무수 에탄올(absolute ethanol)일 수 있다. 또한, 상기 용매는 상기 용매열 합성 단계에서 환원제로서 작용할 수 있다. 특히, 무수 에탄올을 사용하는 경우, 다른 어떤 환원제를 사용하지 않고도, 상기 바나듐 산화물을 환원시킬 수 있다.

[0054] 상기 용매열 합성 단계는 상기 용매의 비등점보다 높은 온도로 일정 시간동안 진행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 온도는 약 150 내지 250℃일 수 있으며, 약 170 내지 230℃일 수 있다. 자세하게는, 약 190 내지 220℃일 수 있다. 또한, 상기 합성 소요 시간은 약 20 내지 28시간일 수 있다. 구체적으로, 약 22 내지 26시간일 수 있다.

[0055] 그 결과, 성게 모양의 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체가 형성될 수 있으며, 상기 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체는 환원 그래핀 산화물 시트 상에 고정되거나 물리적으로 결합된 $K_2V_3O_8$ 입자를 포함하는 형태를 가질 수 있다.

[0056] 복합체 내의 $K_2V_3O_8$의 결정구조는, 상기 도 1에서 살펴본 바와 같이, 사각뿔형(tetragonal pyramid type)의 VO_5 또는 사면체형(tetrahedral type)의 VO_4가 코너를 공유하면서, 복수의 바나듐 산화물층들을 형성하는 것으로, 각 층들은 일렬로 배열되어 있으며, 바나듐 산화물층들 사이에 칼륨층이 배치된 층상 구조로서, 바나듐 산화물층들과 칼륨층들이 교호 적층을 이루는 구조일 수 있다. 이 때, K는 기둥(pillar) 역할을 하는 것일 수 있다. 따라서, 우수한 구조적 안정성을 가지는 것일 수 있다.

[0057] 또한, 복합체 내의 환원 그래핀 산화물은 결정성이 매우 낮아, 구체적으로는 비정질상을 나타낼 수 있으며, $K_2V_3O_8$와 복합체를 형성하더라도, $K_2V_3O_8$의 결정 구조상의 변화를 발생시키지 않을 수 있다. 나아가, 환원 그래핀

산화물을 이용하여 복합체를 형성함에 따라, 전기전도도가 높아지는 것일 수 있다.

[0058] 상기 합성법에 의해 최종적으로 수득된 분말을 세정하는 것은 알코올을 사용할 수 있다. 알코올의 일 예로서, 에탄올을 이용할 수 있다. 세정 후, 건조하는 것은 공기 분위기의 오븐 내에서 열처리하여 수행될 수 있다.

[0060] **아연 이차 전지**

[0061] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타내는 개략도이다.

[0062] 도 3을 참조하면, 이차전지(100)는 상기에서 설명한 활물질을 함유하는 제1 전극 활물질층(140), 아연 2가 이온이 탈삽입될 수 있는 제2 전극 활물질을 함유하는 제2 전극 활물질층(120) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)을 포함한다. 제1 전극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이 및 제2 전극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 제2 전극 활물질층(120)은 제2 전극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 제1 전극 활물질층(140)은 제1 전극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.

[0064] <제1 전극>

[0065] 상기 제1 전극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 제1 전극 재료를 얻을 수 있다.

[0066] 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0067] 제1 전극 재료를 제1 전극 집전체 상에 도포하여 제1 전극을 형성할 수 있다. 제1 전극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 제1 전극재료를 제1 전극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 제1 전극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0069] <제2 전극>

[0070] 제2 전극 활물질은 아연 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0071] 제2 전극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 제2 전극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그라핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0072] 제2 전극 재료를 제2 전극 집전체 상에 도포하여 제2 전극을 형성할 수 있다. 제2 전극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 제2 전극 재료를 제2 전극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 제2 전극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라 비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0074] <전해질>

[0075] 전해질은 금속염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다. 구체적으로, 아연염은 $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 용매는 수계 용매 또는 유기 용매일 수 있다.

[0076] 그러나, 전해질은 이에 한정되지 않고, 상기 액체 전해질을 고분자 내에 함침시킨 고분자형 고체 전해질 또는 세라믹형 고체 전해질일 수도 있다. 상기 고분자형 고체 전해질에서 고분자는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등일 수 있다. 상기 세라믹형 고체 전해질은 해당 금속의 황화물, 산화물, 및 인산염화물 등의 무기세라믹을 이용할 수도 있다. 고체 전해질은 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0078] <세퍼레이터>

[0079] 제1 전극과 제2 전극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다.

[0081] <금속 이차 전지의 제조 방법>

[0082] 제1 전극, 세퍼레이터, 및 제2 전극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 전해액을 함침시킴으로써 아연 이차전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 제1 전극, 고체 전해질, 및 제2 전극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 금속 이차전지를 제조할 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0086] [실험예들; Examples]

[0087] 제조예 1 : $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체 제조

[0088] 0.826g의 V_2O_5와 0.265g의 KOH를 40ml의 무수에탄올에 넣은 후, V_2O_5와 KOH의 전체 중량 대비 5wt% 즉, 0.055g의 환원 그래핀 산화물을 추가로 첨가하여, 상온에서 약 1시간 동안 마그네틱바를 이용하여 교반하였다. 교반한 혼합물을 테프론 용기에 옮겨 담은 후, 이를 오토클레이브에 넣고, 200℃에서 24시간동안 열처리하여 용매열 합성을 진행하였다. 합성이 끝난 뒤 생성된 물질을 상온에 이르기까지 천천히 냉각 시킨 후, 증류수 및 에탄올을 사용하여 세척한 뒤, 진공상태의 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다.

[0090] 비교예 1 : $K_2V_3O_8$ 제조

[0091] 0.826g의 V_2O_5와 0.265g의 KOH를 40ml의 무수에탄올에 넣은 후, 상온에서 약 1시간 동안 마그네틱바를 이용하여 교반하였다. 교반한 혼합물을 테프론 용기에 옮겨 담은 후, 이를 오토클레이브에 넣고, 200℃에서 24시간동안 열처리하여 용매열 합성을 진행하였다. 합성이 끝난 뒤 생성된 물질을 상온에 이르기까지 천천히 냉각 시킨 후, 증류수 및 에탄올을 사용하여 세척한 뒤, 진공상태의 60℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 분말을 얻었다.

[0093] 도 4a 및 도 4b는 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 얻어진 분말들에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0094] 도 4를 참조하면, 제조예 1에 따른 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체는 비교예 1에 따른 $K_2V_3O_8$와 일치하는 XRD 패턴을 나타낸다. 이는, $K_2V_3O_8$는 환원 그래핀 산화물과 복합체를 형성하더라도, 결정상의 변화가 발생하지 않음을 의미하는 것일 수 있다. 이와 더불어서, 환원 그래핀 산화물을 함유함에도 불구하고, $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체의 XRD 패턴이 $K_2V_3O_8$의 XRD 패턴과 일치하는 것은 환원 그래핀 산화물의 결정성이 매우 낮음을 의미하는 것일 수 있다.

[0095] $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체와 $K_2V_3O_8$의 XRD 패턴에서 메인피크는 2Θ가 16.884, 28.127 및 31.787 의 위치에서 나타나는데, 이는 각각 (001), (121), (130)면에 대한 피크이다. 이 피크들의 반치폭은 각각 0.138,0.200 및 0.161이다.

[0096] 이러한 결과로부터, 제조예 1 및 비교예 1에서 얻어진 분말은 단일상 결정을 가지면서, 공간군이 P4bm인 $K_2V_3O_8$인 것으로, 불순물 피크가 거의 없는 우수한 결정성을 나타내는 것임을 알 수 있다.

[0098] 도 5a 및 도 5b는 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 얻어진 분말을 촬영한 SEM(scanning electron microscopy)을 나타내는 사진이다.

[0099] 도 5a에 따라 제조예 1에서 얻어진 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체 내의 $K_2V_3O_8$ 및 도 5b에 따라 비교예 1에서 얻어진 $K_2V_3O_8$ 입자는 모두 나노미터 사이즈의 층 두께를 갖는 2차원 시트들이 불규칙하게 응집된 형태임을 알 수 있다. 즉, $K_2V_3O_8$ 입자는 2차원 시트들이 불규칙하게 응집된 형태를 가지며, 응집된 입자의 표면은 성게 형상을 가지는 것일 수 있다. 이에 따라, $K_2V_3O_8$ 나노 입자는 우수한 다공성을 가지며, 큰 표면적을 가지는 것일 수 있다

[0100] 이러한 $K_2V_3O_8$의 나노 입자에 환원 그래핀 산화물을 첨가하더라도, 용매열 합성법을 통해 제조된 복합체 입자는 $K_2V_3O_8$ 입자들이 환원 그래핀 산화물 시트와 불규칙하게 응집된 형상을 갖는 것으로, 형상은 크게 변화되지 않음을 알 수 있다.

[0101] 구체적으로, $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체의 경우, $K_2V_3O_8$ 입자 이외에 환원 그래핀 산화물 시트를 포함하는 것일 수 있다. 이는 환원 그래핀 산화물 시트 상에 $K_2V_3O_8$ 입자가 고정되거나 물리적으로 결합된 형상일 수 있다. 이에 따라, $K_2V_3O_8$는 환원 그래핀 산화물에 직접 연결되어 높은 전기적 접촉이 형성될 수 있으며, 이를 활물질로 포함하는 이차전지의 전자 전도성이 크게 향상될 수 있다.

[0103] 제조예 2 : $K_2V_3O_8$/ 환원 그래핀 산화물 복합체를 사용한 양극을 구비한 아연 이온 반전지 제조

[0104] 제조예 1에서 제조된 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체 분말, 도전재(carbon black) 및 결합재(PVDF, Poly vinylidene fluoride)를 각각 8:1:1의 중량비로 유기용매(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone) 내에서 혼합하여 슬러리를 형성한 후, 이 슬러리를 스테인레스 스틸 메쉬 집전체 상에 코팅한 후 진공상태의 80℃에서 하룻밤동안 건조시켜 양극을 형성하였다.

[0105] 상기 양극, 음극인 아연 금속판, 분리막으로는 유리필터, 그리고 전해질 1M의 $Zn(CF_3SO_3)_2$의 수계 전해액을 사용하여 아연 이온 반전지를 2032형 코인셀로 제조하였다.

[0107] 비교예 2 : $K_2V_3O_8$를 사용한 양극을 구비한 아연 이온 반전지 제조

[0108] 제조예 1에서 제조된 $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체 분말 대신에 비교예 1에서 제조된 $K_2V_3O_8$ 분말을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법을 사용하여 아연 이온 반전지를 코인셀로 제조하였다.

[0110] 평가예 1 : 아연 이온 반전지 특성 평가

[0111] 도 6a 및 6b는 제조예 2 및 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 1C 전류밀도에서의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다.

[0112] 방전은 0.3V까지 정전류 방전을 행하였고, 충전은 상기 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 1.9V까지 행하였다.

[0113] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지의 용량은 약 50mAh/g을 나타내므로, $K_2V_3O_8$를 함유하는 양극을 구비한 아연 이온 반전지는 충방전 동작을 충분히 수행하지 못하며, $K_2V_3O_8$ 단독으로는 전극 활물질로 사용하기 어려움을 확인할 수 있다.

[0114] 반면, 제조예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지의 용량은 사이클 횟수와 상관없이 모두 50mAh/g 이상의 값을 가지며, 사이클 횟수가 증가함에 따라 용량은 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 사이클 횟수가 증가하여도, 용량이 50mAh/g 이하의 값을 갖지는 않음을 확인할 수 있다.

[0115] 또한, 제조예 2로부터 얻어진 아연 이온 반전지는 200번의 싸이클에도 불구하고 용량 저하가 크지 않으며 70%의 용량 유지율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0116] 이와 같이, $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체는 아연 전지 시스템에서의 실용가능성 있으며, 복합체 형성에 따른 우수한 용량 및 고용량 유지 특성은 아연이온이 탈삽입되더라도 $K_2V_3O_8$가 안정적인 층상 구조를 유지함에 따라, $K_2V_3O_8$의 구조적 안정성에 기인하여 높은 용량 유지율을 가지며, 전기전도성이 우수한 환원 그래핀 산화물을 부착함으로써 효과적으로 $K_2V_3O_8$의 용량을 증가시킨 결과로 사료된다.

[0118] 도 7a 및 도 7b는 제조예 2 및 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 0.1C부터 10C 의 전류 밀도 범위 내에서의 용량을 나타낸 것으로, C-rate 특성을 나타낸 그래프들이다.

[0119] 방전은 0.3V까지 정전류 방전을 행하였고, 충전은 상기 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 1.9V까지 행하였다. 1C 기준으로, 충방전은 170mA/g로 수행되었다.

[0120] 도 7a 및 7b를 참조하면, 0.1C에서는 1회 사이클의 충방전을 진행하였으며, 그 외의 전류밀도에서는 각각 3회의 사이클의 충방전을 수행한 것이다. 이를 통해, 0.1C부터 10C 의 전류 밀도 범위 내에서의 충방전 용량을 알 수 있으며, 전류 밀도가 증가할수록 용량이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 고 전류밀도 하에서도, 제조예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지의 용량은 비교예 2에서 얻어진 아연 이온 반전지의 용량보다 큰 값을 나타냄을 알 수 있다.

[0122] 도 8은 본 발명의 제조예 2로부터 얻어진 아연 이온 반전지의 5C 전류밀도에서의 사이클 횟수에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0123] 도 8을 참조하면, 5C-rate(850mA/g)의 전류밀도 하에서 충방전을 수행하여 용량을 측정했을 때, 제조예 2로부터 얻어진 아연 이온 반전지는 100번의 싸이클에도 불구하고 용량 저하가 크지 않으며 97%의 용량 유지율을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 따라서, $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체를 함유하는 양극을 구비한 아연 이온 반전지는 우수한 용량 유지율을 가짐에 따라, 수명 안정성 및 고율특성을 가지며, 특히 높은 전류 밀도에서도 우수한 성능이 유지될 수 있으며, 고속 충방전에서도 전기화학적 특성이 유지됨을 알 수 있다. 이는, $K_2V_3O_8$를 단독으로 함유하는 양극을 구비한 아연 이온 전지 시스템에서는 나타나지 않는 특성으로, $K_2V_3O_8$/환원 그래핀 산화물 복합체를 형성함으로써 전기전도도가 향상됨에 따른 결과라고 사료된다.

[0126] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가

능하다.

부호의 설명

[0128] 100 : 이차전지

110 : 제2 전극 집전체

120 : 제2 전극 활물질층

130 : 세퍼레이터

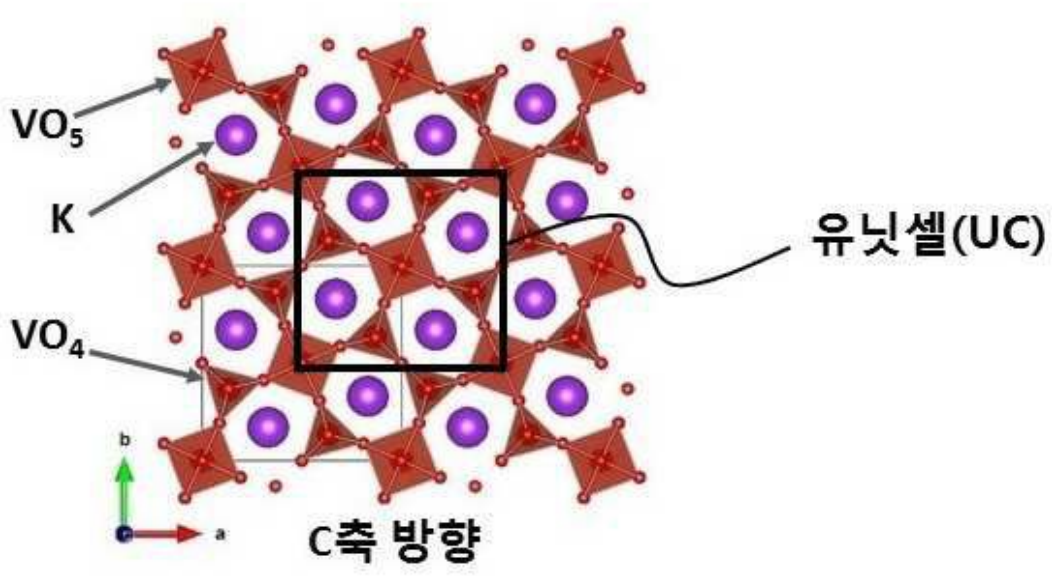
140 : 제1 전극 활물질층

150 : 제1 전극 집전체

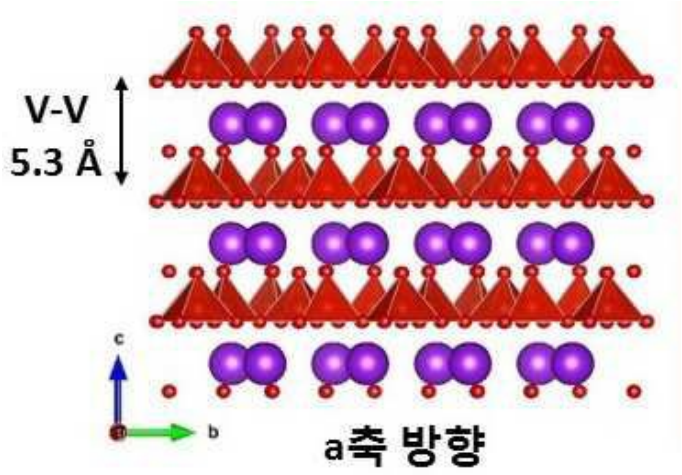
160 : 전해질

도면

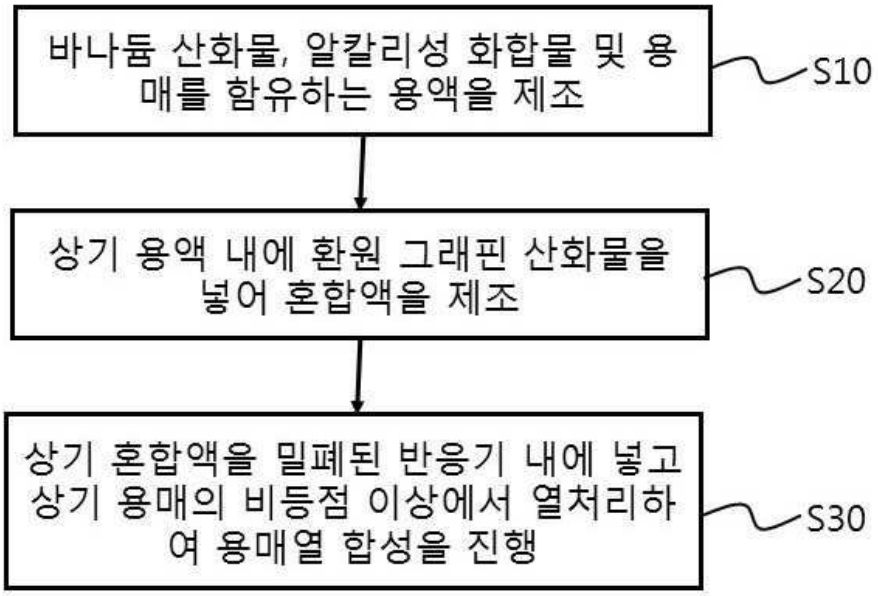
도면1a



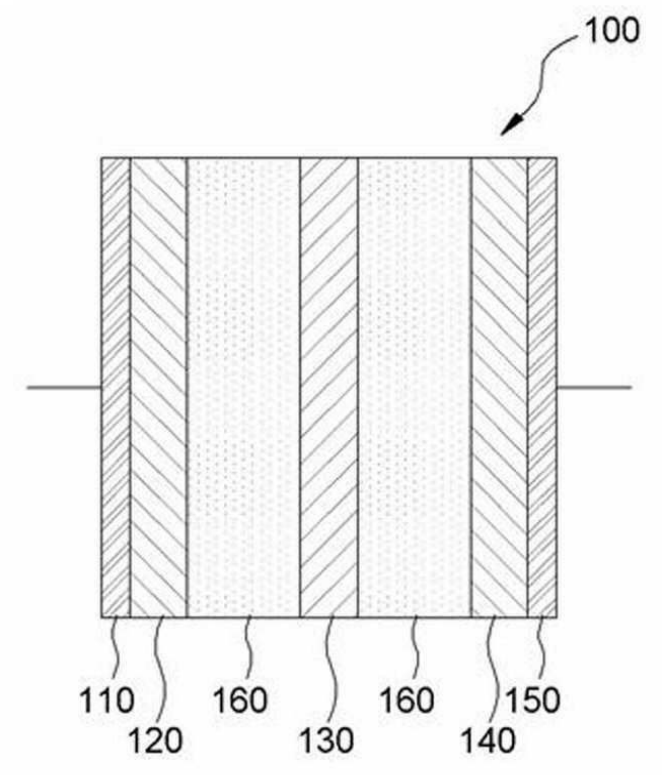
도면1b



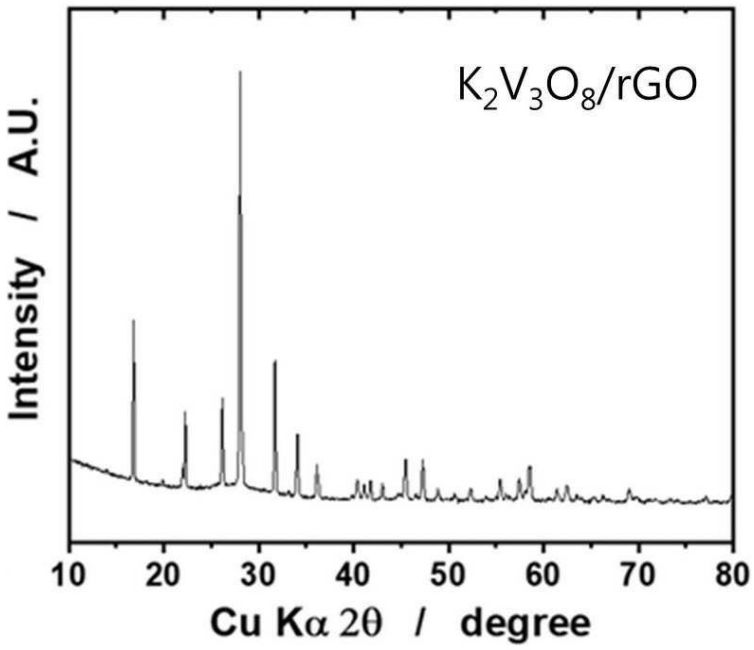
도면2


바나듐 산화물, 알칼리성 화합물 및 용매를 함유하는 용액을 제조
S10
상기 용액 내에 환원 그래핀 산화물을 넣어 혼합액을 제조
S20
상기 혼합액을 밀폐된 반응기 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열 합성을 진행
S30

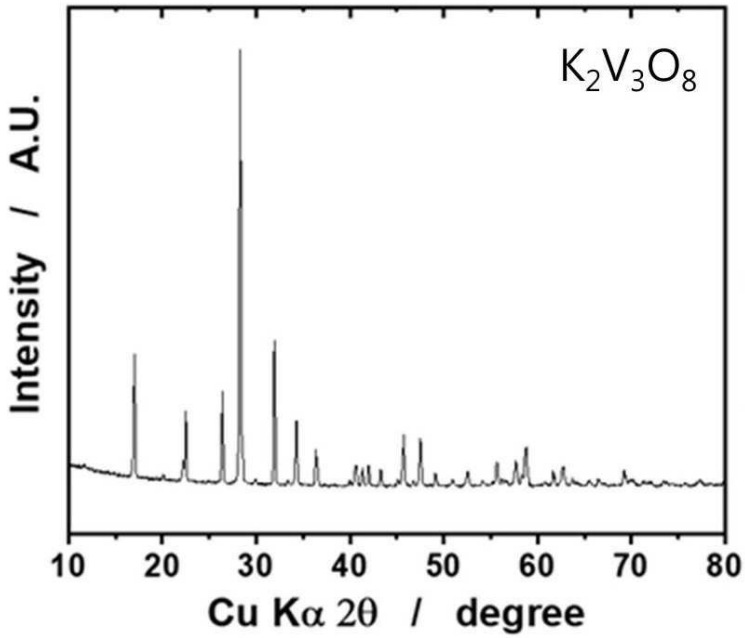
도면3


100
110
120
160
130
160
140
150

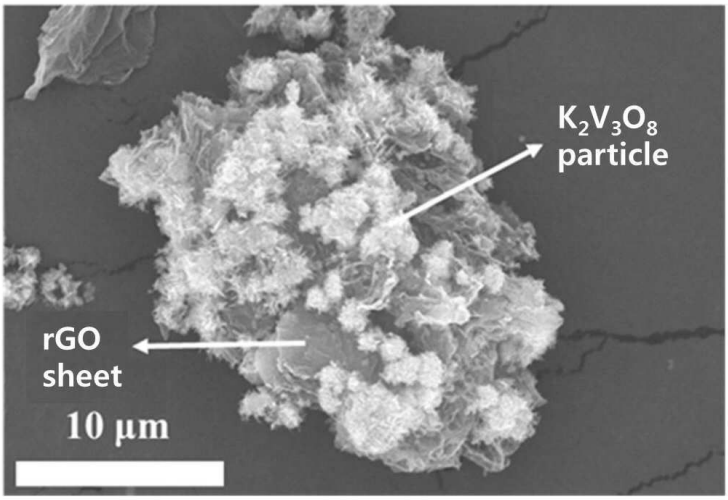
도면4a


$K_2V_3O_8$/rGO
Intensity / A.U.
10 20 30 40 50 60 70 80
Cu Kα 2θ / degree

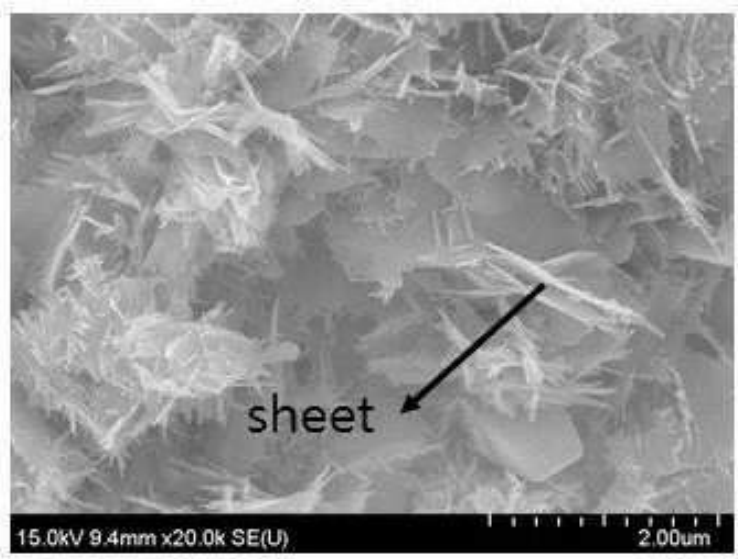
도면4b


$K_2V_3O_8$
Intensity / A.U.
10 20 30 40 50 60 70 80
Cu Kα 2θ / degree

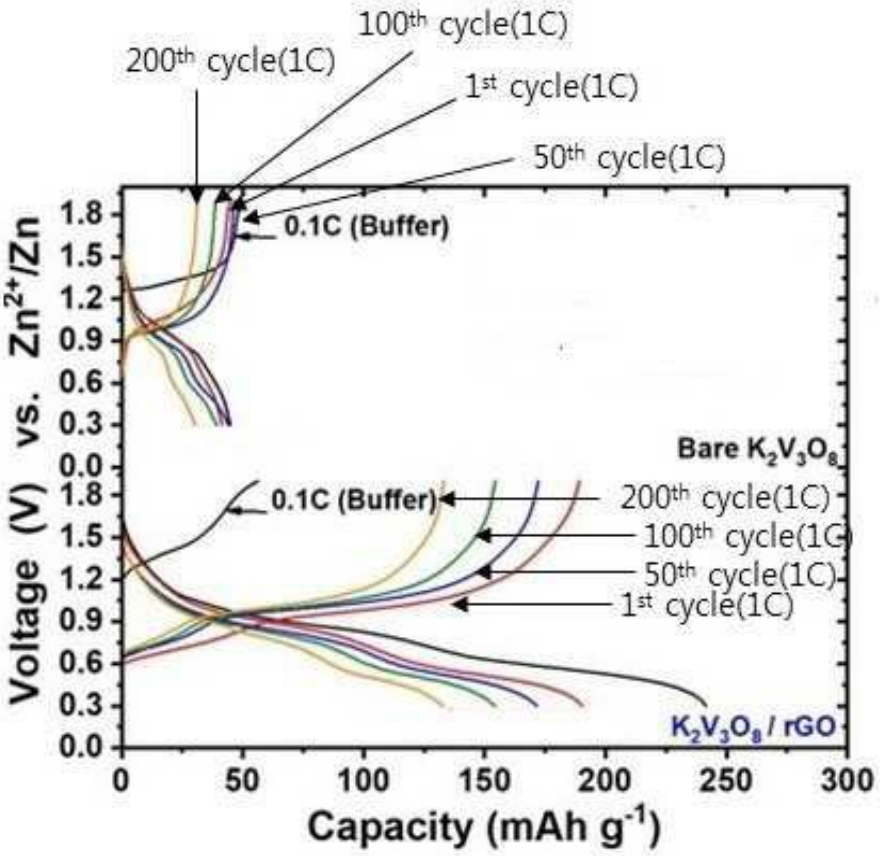
도면5a


$K_2V_3O_8$
particle
rGO
sheet
10 μm

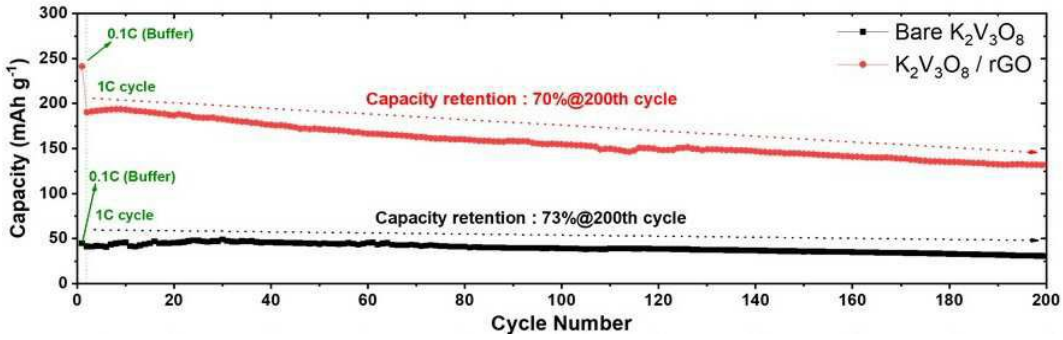
도면5b


sheet
15.0kV 9.4mm x20.0k SE(U)
2.00um

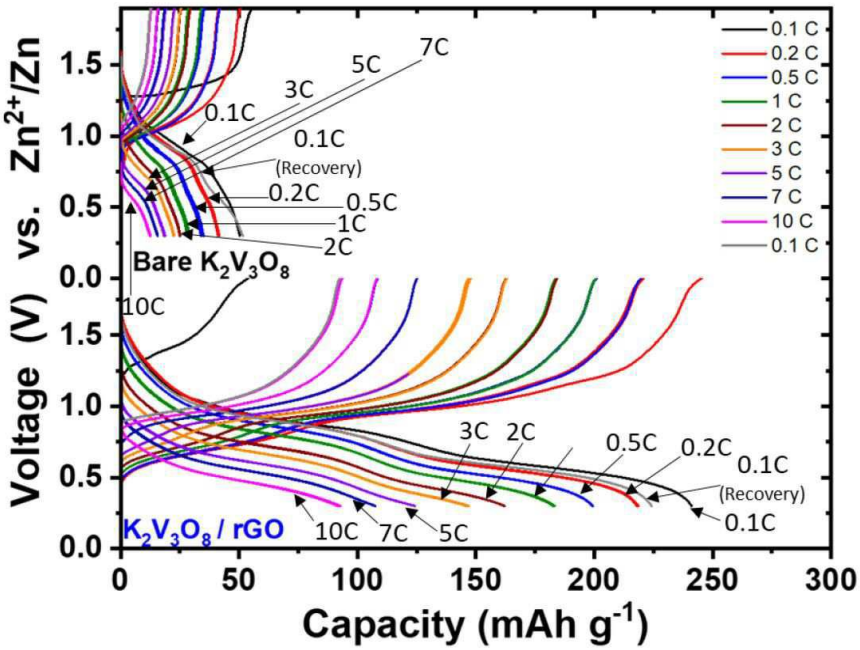
도면6a


100th cycle(1C)
200th cycle(1C)
1st cycle(1C)
50th cycle(1C)
0.1C (Buffer)
Bare K2V3O8
0.1C (Buffer)
200th cycle(1C)
100th cycle(1C)
50th cycle(1C)
1st cycle(1C)
K2V3O8 / rGO
Voltage (V) vs. Zn2+/Zn
Capacity (mAh g-1)

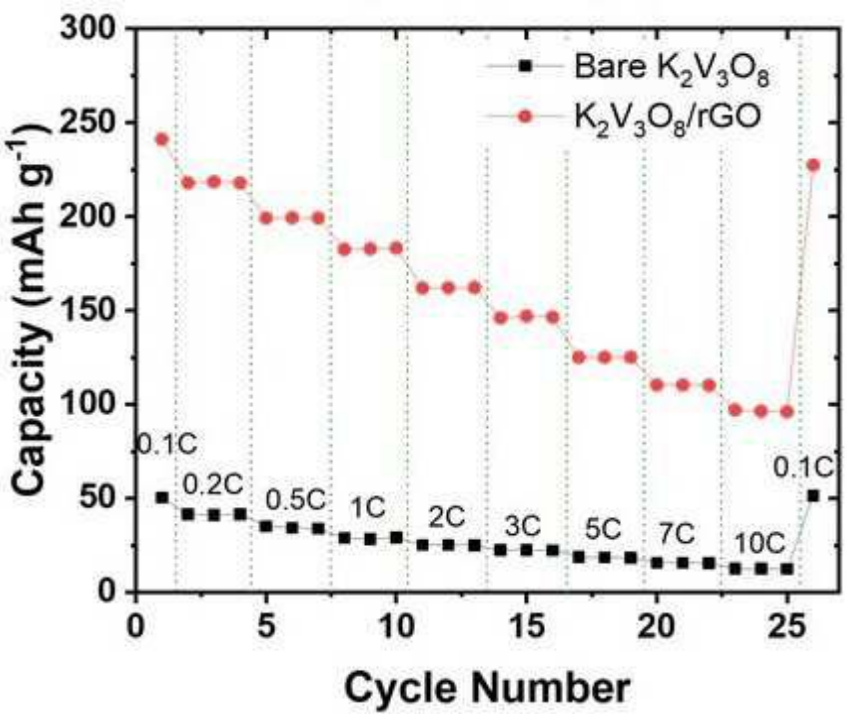
도면6b


0.1C (Buffer)
1C cycle
Capacity retention : 70%@200th cycle
0.1C (Buffer)
1C cycle
Capacity retention : 73%@200th cycle
Bare K2V3O8
K2V3O8 / rGO
Capacity (mAh g-1)
Cycle Number

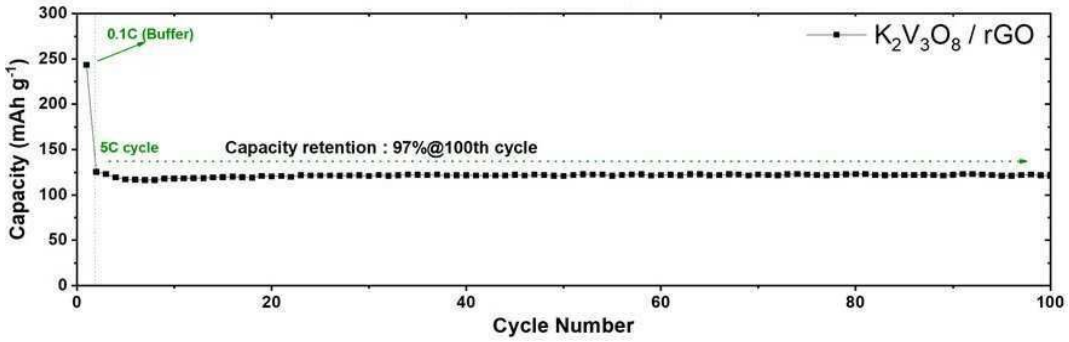
도면7a


Voltage (V) vs. Zn^{2+}/Zn
Capacity (mAh g^{-1})
0.1 C
0.2 C
0.5 C
1 C
2 C
3 C
5 C
7 C
10 C
0.1 C
Bare $K_2V_3O_8$
$K_2V_3O_8$ / rGO
0.1C
3C
5C
7C
0.1C
(Recovery)
0.2C
0.5C
1C
2C
10C
3C
2C
0.5C
0.2C
0.1C
(Recovery)
0.1C
10C
7C
5C

도면7b


Capacity (mAh g^{-1})
Cycle Number
Bare $K_2V_3O_8$
$K_2V_3O_8$/rGO
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
3C
5C
7C
10C
0.1C

도면8


0.1C (Buffer)
5C cycle
Capacity retention : 97%@100th cycle
$K_2V_3O_8$ / rGO
Capacity (mAh g^{-1})
Cycle Number
300
250
200
150
100
50
0
0
20
40
60
80
100