



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0113160
(43) 공개일자 2022년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) C01G 31/02 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) D01F 9/08 (2021.01)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2021-0017009

(22) 출원일자 2021년02월05일

심사청구일자 2021년02월05일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안전형

경상남도 진주시 예나로128번길 29, 708호(충무공
동, 라온 프라이빗 시티S)

유근

경상북도 예천군 예천읍 봉덕로 39

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

본 발명은 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 아연-이차전지용 음극은, 금속-도핑된 금속산화물;을 포함하고, 상기 금속산화물은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 5/003 (2013.01)

D01F 9/08 (2021.01)

H01M 10/36 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/13 (2013.01)

C01P 2004/16 (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	경남과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속-도핑된 금속산화물;

을 포함하고,

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

아연-이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄 (Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이차전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속은, 상기 금속산화물 중 0.5 at% 내지 15 at%인 것인,

아연-이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은,

V_2O_5 , V_6O_{13} , ZnO, MgO, SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO, TiO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , CuO, Cu_2O , Co_3O_4 , CeO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Cr_3O_4 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Zn_2SnO_4 , $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaCuO_3$, $NiCo_2O_4$, $Ca_2Mn_3O_8$, $Ag_2V_4O_{11}$, $InTaO_4$, $InTaO_4$, Ga_2O_3 , $CaCu_3Ti_4O_{12}$, Ag_3PO_4 , $BaTiO_3$, $NiTiO_3$, $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , B_2O_3 , $Sr_2Nb_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 및 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

아연-이차전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 직경이 1 nm 내지 50 nm이고, 길이가 100 nm 내지 800 nm이고, 종횡비가 1 : 100 내지 50 :

800인 것인,
아연-이차전지용 음극.

청구항 6

고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계;
도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 및
상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;
를 포함하는,
아연-이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는,
상기 고분자를 용매에 용해시킨 중합체 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 것이고,
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 포함하고,
상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는,
상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체를 증류수에 용해시킨 분산용액에 30 분 내지 5 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 것인,
아연-이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 도핑 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 금속산화물 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 금속염을 포함하는 것인,

아연-이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는,

상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 40 °C 내지 90 °C의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후, 500 °C 내지 800 °C의 온도 범위에서 30 분 내지 10 시간 동안 열처리하는 것인,

아연-이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 아연-이차전지용 음극;

아연-이차전지용 양극;

상기 아연-이차전지용 음극 및 아연-이차전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및

전해질;

을 포함하는,

아연-이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-이온 전지용 음극, 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 낮은 비용, 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 대안으로 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 용속의 성능을 보이는 음극 물질에 의해 방해받는다. 현재까지 ZIBs 용 음극 물질이 활발히 보고되었지만, 실제 응용을 제한하는 중요한 요소가 될 수 있는 프로이센 청색 유사체(Prussian blue analogs)의 경우 $\sim 50 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 낮은 비 용량 및 사이클링 동안 Mn^{2+} 용해 및 때문에 망간-기반 음극에 대한 빠른 비 용량 페이딩 및 낮은 용속 성능과 같은 열악한 에너지 저장 성능 저하로 여전히 어려움을 겪고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 증가된 전기 활성 사이트, 향상된 전기 전도도, 높은 비용량, 높은 용속 성능 및 높은 사이클링 안정성을 가지는 아연-이온 전지용 음극, 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-이차전지용 음극은, 금속-도핑된 금속산화물;을 포함하고, 상기 금속산화물은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함한다.

[0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속은, 상기 금속산화물 중 0.5 at% 내지 15 at%인 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은, V_2O_5 , V_6O_{13} , ZnO , MgO , SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO , TiO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , CuO , Cu_2O , Co_3O_4 , CeO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Cr_3O_4 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Zn_2SnO_4 , LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaNiO_3 , LaCuO_3 , NiCo_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, InTaO_4 , InTaO_4 , Ga_2O_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Ag_3PO_4 , BaTiO_3 , NiTiO_3 , SrTiO_3 , Nb_2O_5 , B_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 및 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 직경이 1 nm 내지 50 nm이고, 길이가 100 nm 내지 800 nm이고, 종횡비가 1 : 100 내지 50 : 800인 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 제조방법은, 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 및 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;를 포함한다.

- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 중합체 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 것이고, 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 포함하고, 상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체를 증류수에 용해시킨 분산용액에 30 분 내지 5 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 도핑 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), tantalum(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 금속산화물 전구체는, 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 셀레이드, 옥시트리이소프로폭시드, (에틸 또는 세틸에틸)헥사노에이트, 부타노에이트, 에틸아미드 및 아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형태를 갖는 금속염을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는, 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 40°C 내지 90°C 의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후, 500°C 내지 800°C 의 온도 범위에서 30 분 내지 10 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극; 아연-이차전지용 양극; 상기 아연-이차전지용 음극 및 아연-이차전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 아연-이차전지용 음극은 증가된 전기 활성 사이트, 향상된 전기 전도도 높은 비용량, 높은 율속 성능 및 높은 사이클링 안정성을 가진다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 금속 도핑 효과는 금속산화물 매트릭스에서 증가된 수의 전기 활성 사이트와 향상된 전기 전도도를 제공 할 수 있으며, 이는 아연-이차전지에 대해 높은 용량과 우수한 속도 성능을 제공하였다. 또한, 나노로드 구조는 향상된 이온-분산 동역학을 나타내어 사이클링 안정성과 함께 긴 사이클 수명을 제공할 수 있다. 이러한 전기 화학적 결과와 Zn 이온 저장 메커니즘에 대한 통찰력은 지속 가능한 차세대 에너지 저장 시스템으로 실현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 아연-이차전지용 음극의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 제조과정을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연 이온 배터리(ZIB)용 고급 음극으로서 로드 형 구조를 가진 Fe-도핑된 V_2O_5 의 선택적 성장 과정을 보여주는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 형태학적 특성을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 XRD 패턴을 보여준다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 TEM 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 요약된 격자 매개 변수 결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 Williamson-Hall 플롯을 나타낸다.

도 9 내지 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 13 내지 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 전기 화학적 운동학 특성을 나타낸 도면이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 전류 밀도 0.5 A g^{-1} 에서 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 갈바닉 충전 방전 곡선이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 직렬로 연결된 5Fe- V_2O_5 로 구성된 두 장치의 갈바닉 충전 방전 곡선이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 각각 $0.4\text{--}1.6 \text{ V}$ 및 $0.5\text{--}2.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전위 및 전류 밀도에서 비교 속도 성능을 나타낸 도면이다.

도 20은 이전에 보고된 ZIB의 성과를 포함한 5Fe- V_2O_5 비교 성능을 나타낸 도면이다.

도 21은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 최대 160 사이클 동안 1.3 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 제작된 ZIB의 사이클링 안정성을 나타낸 도면이다.

도 22는 본 발명의 실시예에 따른 (b) bare V_2O_5 , (c) 1Fe- V_2O_5 , (d) 5Fe- V_2O_5 및 (e) 10Fe- V_2O_5 의 EIS 스펙트럼이다.

도 23은 본 발명의 실시예에 따른 5Fe- V_2O_5 의 에너지 및 전력 밀도를 이전에 보고된 충전식 배터리와 비교한 Ragone 플롯을 나타낸 도면이다.

도 24는 본 발명의 실시예에 따른 증가된 수의 전기 활성 사이트, 향상된 전기 전도도 및 개선된 이온 확산 동역학의 조합을 포함하여 5Fe- V_2O_5 의 장점에 대해 개략적 표현한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 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.

[0027] 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.

- [0028] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극은, 금속-도핑된 금속산화물;을 포함하고, 상기 금속산화물은, 나노로드, 나노튜브, 나노니들 및 나노와이어로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함한다.
- [0035] 본 발명에 따른 아연-이차전지용 음극은 증가된 전기 활성 사이트, 향상된 전기 전도도 높은 비용량, 높은 율속 성능 및 높은 사이클링 안정성을 가진다.
- [0036] 바람직하게는, 상기 금속산화물은, 종횡비를 가지는 길다란 형상인 것일 수 있으며, 더 바람직하게는, 나노로드 형상인 것일 수 있다.
- [0037] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 바람직하게는, 상기 금속은, 철(Fe)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속은, 상기 금속산화물 중 0.5 at% 내지 15 at%인 것일 수 있다. 상기 금속이 상기 금속산화물 중 0.5 at% 미만인 경우 금속 도핑 효과가 미미하고, 15 at%를 초과하는 경우 금속-도핑된 금속산화물 형성 시 핵 형성 동안 느린 이온 확산이 되고, 금속 도핑 소스로 작용하는 금속 이온의 존재에 의해 1차 구조의 나노사이징을 초래할 수 있다.
- [0040] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은, V_2O_5 , V_6O_{13} , ZnO, MgO, SnO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO, TiO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , CuO, Cu_2O , Co_3O_4 , CeO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Cr_3O_4 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Zn_2SnO_4 , $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaCuO_3$, $NiCo_2O_4$, $Ca_2Mn_3O_8$, $Ag_2V_4O_{11}$, $InTaO_4$, $InTaO_4$, Ga_2O_3 , $CaCu_3Ti_4O_{12}$, Ag_3PO_4 , $BaTiO_3$, $NiTiO_3$, $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , B_2O_3 , $Sr_2Nb_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 및 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 바람직하게는, 상기 금속은, 바나듐 산화물을 포함하는 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 오산화바나듐(V_2O_5)인 것일 수 있다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 개략도이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극(100)은, Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드인 것일

수 있다.

- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 직경이 1 nm 내지 50 nm, 1 nm 내지 40 nm, 1 nm 내지 30 nm, 1 nm 내지 20 nm, 1 nm 내지 10 nm, 1 nm 내지 20 nm, 1 nm 내지 30 nm, 1 nm 내지 40 nm, 10 nm 내지 50 nm, 10 nm 내지 40 nm, 10 nm 내지 30 nm, 10 nm 내지 20 nm, 20 nm 내지 50 nm, 20 nm 내지 40 nm, 20 nm 내지 30 nm, 30 nm 내지 50 nm, 30 nm 내지 40 nm 또는 40 nm 내지 50 nm, 인 것일 수 있다.
- [0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 길이가 100 nm 내지 800 nm, 100 nm 내지 700 nm, 100 nm 내지 600 nm, 100 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 400 nm, 100 nm 내지 300 nm, 100 nm 내지 200 nm, 200 nm 내지 800 nm, 300 nm 내지 800 nm, 400 nm 내지 800 nm, 500 nm 내지 800 nm, 600 nm 내지 800 nm, 700 nm 내지 800 nm, 200 nm 내지 800 nm, 200 nm 내지 700 nm, 200 nm 내지 600 nm, 200 nm 내지 500 nm, 200 nm 내지 400 nm, 200 nm 내지 300 nm, 300 nm 내지 800 nm, 300 nm 내지 700 nm, 300 nm 내지 600 nm, 300 nm 내지 500 nm, 300 nm 내지 400 nm, 400 nm 내지 800 nm, 400 nm 내지 700 nm, 400 nm 내지 600 nm, 400 nm 내지 500 nm, 500 nm 내지 800 nm, 500 nm 내지 700 nm, 500 nm 내지 600 nm, 600 nm 내지 800 nm, 600 nm 내지 700 nm 또는 700 nm 내지 800 nm인 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물은 종횡비가 1 : 100 내지 50 : 800, 10 : 100 내지 50 : 800, 20 : 100 내지 50 : 800, 30 : 100 내지 50 : 800 또는 40 : 100 내지 50 : 800인 것일 수 있다.
- [0047] 바람직하게는, 상기 금속산화물은 직경은 30 nm 내지 50 nm이고, 길이는 500 nm 내지 800 nm이고, 종횡비는 30 : 500 내지 50 : 800인 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 금속 도핑 효과는 금속산화물 매트릭스에서 증가 된 수의 전기 활성 사이트와 향상된 전기 전도도를 제공 할 수 있으며, 이는 아연-이차전지에 대해 높은 용량과 우수한 속도 성능을 제공하였다. 또한, 나노로드 구조는 향상된 이온-분산 동역학을 나타내어 사이클링 안정성과 함께 긴 사이클 수명을 제공할 수 있다. 이러한 전기 화학적 결과와 Zn 이온 저장 메커니즘에 대한 통찰력은 지속 가능한 차세대 에너지 저장 시스템으로 실현될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 제조방법은, 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계; 및 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0051] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 제조과정을 나타낸 순서도이다.
- [0052] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극의 제조방법은, 나노섬유 템플릿 준비 단계 (210), 금속-도핑된 나노섬유 템플릿 준비 단계 (220) 및 건조 및 열처리 단계 (230)를 포함한다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 나노섬유 템플릿 준비 단계 (210)는, 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계이다.
- [0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자를 전기방사하여 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 고분자를 용매에 용해시킨 중합체 용액을 1 kV 내지 20 kV, 3 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 kV의 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⁻¹의 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 것일 수 있다.
- [0055] 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 것일 수 있다.

[0056] 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN)인 것일 수 있다.

[0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 및 알코올계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 상기 용매는, N,N-디메틸포름아미드인 것일 수 있다.

[0059] 일 실시형태에 있어서, 금속-도핑된 나노섬유 템플릿 준비 단계 (220)는, 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계이다.

[0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체가 용해된 분산용액에 상기 나노섬유 템플릿을 침지시켜 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 준비하는 단계는, 상기 도핑 금속 및 금속산화물 전구체를 증류수에 용해시킨 분산용액에 30 분 내지 5 시간 동안 상기 나노섬유 템플릿을 침지시킨 후 메쉬 그물을 사용하여 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 여과시키는 것일 수 있다.

[0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 도핑 금속은, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), tantalum(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 니오븀(Nb), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 루테튬(Ru), 텔루륨(Te), 크롬(Cr), 바나듐(V) 및 티타늄(Ti)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속산화물 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 금속염을 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 일 실시형태에 있어서, 건조 및 열처리 단계 (230)는, 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계이다.

[0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 건조 및 열처리하는 단계는, 상기 금속-도핑된 나노섬유 템플릿을 40 °C 내지 90 °C의 온도 범위에서 5 분 내지 2 시간 동안 건조한 후, 500 °C 내지 800 °C의 온도 범위에서 30 분 내지 10 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0066] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극; 아연-이차전지용 양극; 상기 아연-이차전지용 음극 및 아연-이차전지용 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

[0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이차전지용 음극은 상기의 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이차전지용 음극을 포함하는 것일 수 있다.

[0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이차전지용 양극은 양극 활물질, 도전제 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 케첸블랙, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 결합제는 열가소성 수지, 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지; 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지;로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것

일 수 있다.

- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들어, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법 또는 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이차전지용 음극과 아연-이차전지용 양극 사이에 분리막이 배치될 수 있다. 이러한 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 분리막의 두께는, 예를 들어, 5 μm 내지 200 μm 정도일 수 있고, 바람직하게는, 5 μm 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0078] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0079] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 화석 연료 가격과 에너지 수요 증가로 인해 재생 가능 에너지 원의 합리적인 활용이 세계적인 화두가 되고 있고, 아연원이 풍부하기 때문에 충전식 수성 아연 이온 전지(ZIBs)가 대규모 에너지 저장 장치로 꼽히고 있으며, ZIBs는 신뢰할 수 있는 안전성, 친환경성 및 높은 특정 비 용량을 제공한다. 그럼에도 불구하고, ZIBs 용바나듐 산화물(V_2O_5) 기반 음극의 제한된 전기 활성 사이트와 낮은 전기 전도도는 불가피하게 에너지 저장 반응을 불안정하게 하여 아연 이온의 확산과 전자 이동을 방해한다.
- [0083] 본 발명의 실시예에서 아연 이온의 삽입 에너지 및 확산 장벽을 낮추기 위해 전기 방사 폴리아크릴로니트릴 섬유 템플릿을 사용하여 나노로드 구조를 갖는 철(Fe)-도핑된 V_2O_5 를 보고한다. 이들은 600 W kg^{-1} 의 전력 밀도에서 540 W h kg^{-1} 의 높은 에너지 밀도와 최대 160 사이클 후에도 85 %의 우수한 비 용량 유지를 나타냈다. 나노로드 아키텍처를 가지는 V_2O_5 매트릭스의 Fe-도핑 효과는 전해질과의 풍부한 접촉, 전기 전도도 증가, 전기 화학 공정 중 이온 확산 거리 단축을 제공하여 전반적인 에너지 저장 성능을 촉진한다. 본 발명의 실시예는 차세대 고성능 에너지 저장 장치를 설계하는 데 필요한 전략을 제공한다.
- [0085] 바나듐은 지각 중 풍부하게 존재하는 원소이고, 바나듐의 저렴한 비용, 다중 산화 상태 및 뛰어난 안전성이 있어 ZIBs 용 음극 재료로서 바나듐 기반 화합물의 연구를 자극한다. ZIBs에 대한 오산화 바나듐(V_2O_5)의 성능 향상은 최근에 개발되었지만, 이를 현실적 사용을 투입할 때 개선시키는 주요 요인은 낮은 에너지 밀도와 낮은 율속 성능이다. 이는 ZIBs 용 V_2O_5 기반 음극의 제한된 전기 활성 사이트와 낮은 전기 전도도가 충분히 높지 않기 때문이다.
- [0086] V_2O_5 기반 음극의 많은 전기 활성 사이트와 향상된 전기 전도도를 달성하기 위한 독특한 노력으로 ZIBs의 결정 구조와 전자 특성을 구축하는 도핑 기술을 채택할 수 있다. 이러한 도핑 기술은 전기 화학적 성능을 향상시키

는 가장 효율적인 해결책 중 하나이다. V_2O_5 의 구조적 개방성 또는 유연성으로 인해 구조, 전기 전도도 및 이온 확산에 긍정적인 영향을 미치기 위해 층 간격 및 재배열을 조정하여 금속 이온을 매트릭스에 도핑하여 기하학적 구조를 효율적으로 변경할 수 있다. 따라서 ZIBs의 성능 향상을 위해서는 V_2O_5 기반 음극의 도핑 기술에 대한 합성 접근 방식 및 원소 선택성(elemental selectivity), 심지어 전기 화학 메커니즘의 발견이 실현되어야 한다.

[0088] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연 이온 배터리 (ZIB) 용 고급 음극으로서 로드 형 구조를 가진 Fe 도핑된 V_2O_5 의 선택적 성장 과정을 보여주는 개략도이다 ((a) 전기방사 섬유 템플릿; (b) 전구체 담근 주형; (c) 로드 형 구조의 Fe-도핑된 V_2O_5 ; (d) 충전식 수성 ZIB).

[0089] 본 발명의 실시예에서 도 3에 도시된 바와 같이, ZIBs 용 고급 음극으로서 독특하게 설계된 철(Fe)-도핑된 V_2O_5 나노로드가 해당 졸 용액으로 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile; PAN) 섬유 템플릿을 전기방사를 통해 제작하고, 철과 바나듐 전구체가 용해된 용매에 템플릿을 담근 후 건조 내었다. 그 후에 건조 및 어닐링 (600 °C) 공정을 실시하여 완성하였다. 첫째, 도핑 효과는 V_2O_5 매트릭스에서 증가된 전기 활성 사이트의 수와 향상된 전기 전도도를 제공할 수 있으며, 이는 ZIB에 대해 대비 용량과 우수한 율속 성능을 제공한다. 또한, 고유한 나노로드 구조는 향상된 이온 확산 역학을 나타내어 놀라운 사이클링 안정성으로 긴 사이클 수명을 제공한다. 이러한 놀라운 전기 화학적 결과와 Zn-이온 저장 메커니즘에 대한 통찰력은 지속 가능한 차세대 에너지 저장 시스템으로 실현될 수 있다.

[0091] 실험

[0092] Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드를 전기 방사 PAN 섬유 템플릿 방법을 사용하여 성공적으로 합성되었다. 먼저, PAN ($M_w = 150,000 \text{ g mol}^{-1}$)을 N,N-디메틸포름아이드 (N,N-Dimethylformamide; DMF)에 용해시켜 폴리메트릭 용액을 제조하였다. 전기 방사 공정 동안 인가 전압과 공급 속도는 각각 $\sim 10 \text{ kV}$ 및 0.4 L h^{-1} 로 유지되었고, 니들 팁과 집전체로서 알루미늄 호일 사이의 거리는 10 cm 로 위치하여 PAN 섬유 템플릿이 형성되었다. 템플릿으로 함침용 졸 용액은 1.2 g 의 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트 하이드레이트, 철(III) 클로라이드 헥사 하이드레이트를 도핑제로 40 ml 탈-이온(DI)수에 용해시켜 제조하였다. 생성된 V_2O_5 나노로드에 대한 Fe-도핑 효과를 조사하기 위해 Fe 대 V의 원자 백분율을 $0.0 \text{ at\%}$, $1 \text{ at\%}$, $5 \text{ at\%}$ 및 $10 \text{ at\%}$ 로 조정했으며, 여기서, 각각, bare V_2O_5 , $1\text{Fe-}V_2O_5$, $5\text{Fe-}V_2O_5$ 및 $10\text{Fe-}V_2O_5$ 로 나타낸다. 이어서, PAN 섬유 템플릿을 졸 용액에 3 시간 동안 담근 다음 메쉬 그물을 사용하여 여과했다. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 후, 졸 처리된 PAN 섬유 템플릿을 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8 시간 동안 공기 분위기 하에서 어닐링하여 4 가지 유형의 Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드를 형성하였다.

[0094] 측정

[0095] 준비된 시료의 구조적 특성 및 형태학적 특성은 각각 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM)과 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscope; HR-TEM, KBSI 광주 센터)을 통해 조사하였다. 에너지 분산 분광법(high-resolution transmission electron microscope; EDS) 매핑을 분석하여 원소의 분포를 확인했다. 결정 구조 및 화학적 결합 상태는 각각 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)과 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, Al K_α Xray 소스가 장착된 AXIS ultra-delay line detector, KBSI 대덕 본사)을 사용하여 분석했다. 제작된 전극의 전기적 및 광학적 거동은 홀 효과 측정 시스템(Hall effect measurement system)과 자외선 가시 광선 (UV-vis) 분광법 (ultraviolet-visible spectroscopy, Perkin-Elmer, Lambda-35)을 사용하여 각각 측정되었다.

[0096] 전기 화학적 성능은 음극으로서 V_2O_5 기반 전극, 양극으로서 아연 금속, 분리막으로서 유리 섬유 종이 및 전해질로서 3M 아연 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$))로 구성된 코인-형 전지를 사용하여 평가되었다. 음극 전극용 전극 슬러리는 준비된 시료인 폴리비닐 리덴 디플루오라이드(polyvinylidene

difluoride; PVDF)와 케첸 블랙을 N-메틸 2-피롤리 딘(N-Methyl 2-pyrrolidine)에 7 : 2 : 1의 비율로 혼합한 후 집전체에 코팅하여 제조 하였다. 생성된 전극은 100 °C에서 건조되었다. 전기 화학적 거동을 조사하기 위해 10^5 내지 10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 적용하여 전기 화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 수행했다. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)은 1mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 포텐서스탯/갈바노스탯(potentiostat/galvanostat)을 사용하여 수행되었다. 충전-방전 테스트 전에, CV에 의해 1mV s^{-1} 의 스캔 속도로 활성화 프로세스가 수행되었다. 고속 성능은 0.5 mA g^{-1} , 0.7 mA g^{-1} , 1.0 mA g^{-1} , 1.3 mA g^{-1} , 1.5 mA g^{-1} , 1.7 mA g^{-1} 및 2.0 mA g^{-1} 의 서로 다른 전류 밀도에서 0.4 V ~ 1.6 V 범위의 전압에서 평가되었다. 사이클링 안정성은 1.3 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 최대 160 회까지 관찰되었다.

[0098] 결과 및 토의

[0099] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1\text{Fe-V}_2\text{O}_5$, $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 및 $10\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 형태학적 특성을 나타낸 도면이다. (a) bare V_2O_5 , (b) $1\text{Fe-V}_2\text{O}_5$, (c) $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$, (d) $10\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 FE-SEM 이미지, bare V_2O_5 및 $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 구조 및 구성: (e, g), bare V_2O_5 및 $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 저배율 HR-TEM 이미지: (f, h) 및 고배율 HR-TEM 이미지 (g, h); (i) $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 원소 분포.

[0100] 도 4의 (a) 내지 (d)는 모든 샘플의 SEM 이미지이다. 도 4의 (a) 내지 도 4의 (d)를 참조하면, Fe 소스의 원자 비율에 따라 제품의 형태 변화가 뚜렷하게 나타났다. 예상대로 PAN 섬유 템플릿의 활용은 c-축을 따라 연속적인 방향성 핵 성장으로 인해 나노로드-유사 구조를 형성하였다. Fe 소스의 양이 많을수록 제품의 직경이 더 작아진다는 점이 주목된다 (bare V_2O_5 : 565.4-1,122.9 nm, $1\text{Fe-V}_2\text{O}_5$: 468.3-755.9 nm, $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$: 235.8-561.1 nm). 이는 핵 형성 동안 느린 이온 확산 및 V_2O_5 에 대한 Fe 도핑 소스로 작용하는 Fe 이온의 존재에 의한 후속 성장의 결과로서 1 차원 (1D) 구조의 나노사이징(nanosizing)을 초래할 수 있다.

[0101] $10\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 경우, 더 많은 양의 Fe 소스를 사용함에도 불구하고 Bare V_2O_5 와 유사한 직경 (586.8-1,383.0 nm)에 서와 같이 나노사이징 효과(nanosizing effect)가 완화된다. 이는 Fe 도핑을 V_2O_5 상으로 제한하기 위해 예상치 못한 Fe 관련 화합물의 형성 때문일 수 있다. 나노사이징 효과와 Fe 도핑의 상관 관계를 명확하게 제시하기 위해 bare V_2O_5 와 $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 사이의 TEM 결과를 비교했다. $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ (도 4 (g))의 직경이 bare V_2O_5 (도 4 (e))의 직경보다 작다는 것을 확인한 결과, 주목할만한 요인은 bare V_2O_5 와 비교하여 $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 확장된 (110) 면간 간격이다. 이는 V_2O_5 에서 V^{5+} 의 이온 반경 (0.54 Å)보다 높은 이온 반경 (0.64 Å)을 도핑된 매트릭스로 포함하는 Fe^{3+} 의 결과일 수 있다. 이는 실제로 $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 원소 매핑에서 나노로드-형태 제품에서 V 및 O를 가지는 Fe 원소의 균일한 분포를 보여준다. 따라서 Fe-도핑된 V_2O_5 의 최적화 된 나노로드 아키텍처는 이들 사이의 효율적인 연결로 인해 확산 거리 단축으로 인해 전기 화학 반응 중에 Zn 이온 동역학에 도움이 될 수 있다.

[0103] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1\text{Fe-V}_2\text{O}_5$, $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 및 $10\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 XRD 패턴을 보여준다.

[0104] 도 5를 참조하면, 15.39° , 20.29° , 26.16° 및 31.03° 에서 방출된 bare V_2O_5 의 특징적인 회절 피크는, 2 차 상 없이 각각, 사방정계 V_2O_5 위상 (JCPDS card No. 77-2418)의 (020), (001), (110) 및 (031) 평면과 일치한다.

[0106] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1\text{Fe-V}_2\text{O}_5$, $5\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 및 $10\text{Fe-V}_2\text{O}_5$ 의 TEM 결과를 나타낸다.

[0107] 도 6 에서 확인된 바와 같이, Fe^{3+} 와 V^{5+} 사이의 뚜렷한 이온 반경의 차이에 의해 V_2O_5 로의 성공적인 Fe 도핑을

보장할 수 있는 더 낮은 각도로의 피크 이동이 bare V_2O_5 및 $5Fe-V_2O_5$ 에서 가속화되는 것이 관찰된다.

[0109] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1Fe-V_2O_5$, $5Fe-V_2O_5$ 및 $10Fe-V_2O_5$ 의 요약된 격자 매개 변수 결과를 나타낸다.

[0110] 도 7을 참조하면, Fe 도핑의 가속화된 정도는 V_2O_5 매트릭스에 대한 모든 격자 매개 변수의 점진적인 확장을 야기한다. 이러한 변화는 V_2O_5 구조에서 FeO_6 팔면체(octahedra)를 형성하여 VO_5 슬래브(slabs) 사이에서 Fe 도핑이 수행될 가능성이 높고 Zn 이온 저장을 위한 추가 활성 사이트를 제공할 가능성이 있다고 추론할 수 있다. 또한, 확장된 격자 매개 변수는 다음 [식 1]과 같이 William-Hall 방법으로 얻은 구조 왜곡과 관련된 격자 변형률(ϵ)에 영향을 미칠 수 있다:

[0111] [식 1]

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

[0112] 여기서 β 는 회절 피크의 최대 절반에서 전체 너비, θ 는 브래그의 각도, k 는 형상 계수, λ 는 X-선 파장, D 는 입자 크기이다.

[0115] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1Fe-V_2O_5$, $5Fe-V_2O_5$ 및 $10Fe-V_2O_5$ 의 Williamson-Hall 플롯을 나타낸다.

[0116] 도 8을 참조하면, $(\beta \cos \theta)$ versus $(4 \sin \theta)$ 의 관계에서 선형 적합의 기울기에 의해 결정된 ϵ 은 다른 것들(bare V_2O_5 : 0.378 %, $1Fe-V_2O_5$: 0.395 %, 및 $10Fe-V_2O_5$: 0.389 %)과 비교하여 $5Fe-V_2O_5$ 에서 더 낮은 값(0.408 %)을 나타내고, 이는 V_2O_5 에서 Fe 도핑이 개선되면 결합의 존재로 인해 V_2O_5 매트릭스의 격자 거리를 확장할 수 있다는 주요 증거가 될 수 있으므로 ZIB의 특정 비 용량 향상을 기대할 수 있는 개선된 전기 활성 사이트를 제공한다.

[0117] 모든 샘플의 화학적 결합 상태는 F-도핑 효과를 자세히 분석하기 위해 XPS 분석으로 분석된다.

[0118] 도 9 내지 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , $1Fe-V_2O_5$, $5Fe-V_2O_5$ 및 $10Fe-V_2O_5$ 의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

[0119] 도 9는 $V 2p_{3/2}$, 도 10은 bare V_2O_5 , $1Fe-V_2O_5$, $5Fe-V_2O_5$ 및 $10Fe-V_2O_5$ 각각의 0 1 s, 도 11은 전기 전도도 도 12는 $(ah\nu)^2$ 대 광학 밴드 갭을 보여주는 광자 에너지를 나타내는 XPS 스펙트럼이다.

[0120] 모든 샘플의 $V 2p_{3/2}$ XPS 스펙트럼(도 9)은 V_2O_5 [XRD1]에 대해, 각각, V^{4+} , V^{5+} 및 위성(satellite)의 결합 에너지에 해당하는 ~ 516.21 eV, ~ 517.36 eV 및 ~ 518.31 eV에서 세 가지 특성 피크를 가진다. Fe 소스의 원자 비율을 5 at%로 증가시키면 V^{4+}/V^{5+} 면적 비율이 증가한다. 이는 Fe^{3+} 에 의한 V^{5+} 사이트의 점유로 인해 산소 공공(oxygen vacancies, V_o)을 생성함으로써 Zn 이온의 삽입/탈리(intercalation/extraction)을 위한 효율적인 채널로서 여분의 도펀트 에너지 레벨로 인해 전극의 전기 전도도를 향상시킨 것으로 볼 수 있다(도 12) [XPS1].

[0121] 샘플들 사이에서 공통적으로 VO (~ 530.16 eV), -OH (~ 531.00 eV) 및 -H₂O 피크 (~ 532.15 eV)가 0 1s XPS 스펙트럼에서 단지 $1Fe-V_2O_5$ 및 $5Fe-V_2O_5$ 에만 추가적인 특성 피크가 있다(도 10). 이것은 V_2O_5 에서 Fe-도핑 효과로 형성된 산소 공공의 존재와 관련이 있으며, Fe-도핑 레벨의 향상과 Fe-도핑의 사용 원자 비율 증가에 따라 적절하게 일치하도록 $1Fe-V_2O_5$ (0.28 for $V_o/V-O$)에서 $5Fe-V_2O_5$ (0.33 for $V_o/V-O$)로 나타났다. 이는 전자 이동을 위한 추가 캐리어를 제공하여 전기 전도도를 증가시키는 요인이 될 수 있다. Fe 공급원의 사용된 원자 비율의 증가에 따라 Fe-도핑 수준이 증가한다. 이 또한, 이 효과는 흡수 계수(absorption coefficient, a) 대 입사 광자 에너지(incident photon energy) [식 2]의 관계에 의해 계산된 샘플들 간의 광학 밴드갭(optical

bandgap, E_g)의 변화를 유발한다.

[0122] [식 2]

$$(ah\nu)^2 = D(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

[0124] 여기서 h 는 플랑크 상수(Plank's constant), ν 는 광자 주파수, D 는 상수이다. $(ah\nu)^2$ 와 $h\nu$ 사이의 선형 영역을 외삽(extrapolation)으로, E_g 는 bare V_2O_5 및 5Fe- V_2O_5 (도 11 참조)에서 좁혀진 경향을 기록하며, V_2O_5 가 전자대의 들뜸을 유발하는 Fe-도핑효과의 결과로 형성된 V_6 의 다른 증거로 작용한다. 그러나, 10Fe- V_2O_5 의 경우 5Fe- V_2O_5 에 비해 E_g 가 넓어지고 430.0-540.0 nm에서 명확한 흡수가 관찰되며, 이는 Fe-O 관련된 상(phases)의 형성이 Fe 소스의 과도한 사용에 의해 불순물로 영향을 미쳐 결과적으로 전기 전도도가 저하되는 것을 나타낼 수 있다. 따라서, 이러한 정의는 V_2O_5 에 대한 Fe 도핑의 최적화 된 효과를 성공적으로 입증하여 특정 비 용량, 보존 및 율속 성능과 같은 ZIB의 성능이 크게 활성화 될 것으로 기대할 수 있다.

[0126] bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 전기 화학적 운동학 특성은 EIS 분석에 의해 평가된다.

[0127] 도 13 내지 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 전기 화학적 운동학 특성을 나타낸 도면이다.

[0128] 도 13은 Nyquist 플롯, 도 14는 Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 관계, 도 15는 아연 이온 확산 계수, 도 16은 전위 범위 0.4 ~ 1.6V에서 1mV s⁻¹의 스캔 속도에서 순환 전압 전류법 (CV) 곡선이다.

[0129] 도 13의 Nyquist 플롯은 고주파 영역의 반원과 저주파 영역의 기울기에 의한 전하 전달 저항(charge-transfer resistance; R_{ct}) 및 이온 확산 거동 (Warburg 임피던스)을 각각 나타낸다. 5Fe- V_2O_5 에 대한 더 작은 반원은 Fe³⁺에 의한 V⁵⁺ 사이트의 점유로 인해 V_6 에 의해 유도된 전극의 전기 전도도가 향상되어 다른 반원들에 비해 우수한 전하 전달 과정을 증명한다. 게다가, 5Fe- V_2O_5 는 가장 가파른 기울기 (가장 낮은 Warburg 임피던스)를 나타내므로 최적화된 나노로드 아키텍처가 짧은 확산 거리로 나노사이징 효과를 제공함을 나타내는 뛰어난 Zn 이온 확산 능력을 입증한다. 또한, Warburg 임피던스 계수 (Warburg impedance coefficient, σ_w)와 (D)의 Zn-이온 확산 계수는 [식 3] 및 [식 4]를 사용하여 계산되었다:

[0130] [식 3]

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

[0132] [식 4]

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

[0134] 여기서, R_s 는 전체 전극 저항의 유형을 나타내고, D 는 Zn-이온의 확산 계수, R 은 가스 상수, T 는 온도, A 는 전극 면적, n 은 분자 당 전자 수, F 는 패러데이 상수, 및 C 는 Zn 이온의 몰 농도이다. 도 5b에 제시된 Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 의 관계에서 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 σ_w 값은, 각각, 43.3 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, 38.1 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, 23.1 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 및 39.9 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 으로 계산된다. 제조된 전지에 대한 Zn-이온의 확산 계수는 도 5c에 나타난 것처럼 각각, 0.18 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 0.23 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 0.64 $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 및 0.21 X 10⁻¹² $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 인 것으로 밝혀졌다.

[0135] 모든 전지의 CV 곡선은 도 16에 제시되어 있다. 0.55/0.71 V 및 0.97/1.20 V에서 두 쌍의 환원/산화 피크가 명확하게 관찰될 수 있으며, 이는 Zn²⁺ 삽입/탈리로 인해 발생한다. 특히, 5Fe- V_2O_5 는 Fe-도핑 효과에 의한 V_2O_5 의

확장 격자 거리로 인해 가장 큰 CV 영역을 보여주기 때문에 사이클링 중 전기 활성 사이트의 수가 증가했음을 나타낸다. 이러한 결과는 V_2O_5 나노로드 구조에서 최적화된 Fe 도핑 효과에 의해 5Fe- V_2O_5 의 Zn-이온 확산 성능, 전기 전도도 및 전기 활성 사이트가 개선되어 잠재적으로 비 용량, 고율 및 장기 사이클링 측면에서 전기 화학적 성능이 잠재적으로 향상되었음을 나타낸다.

[0137] 음극으로서 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 아연 저장 특성을 조사하기 위해 아연 호일 및 3M Zn (CF_3SO_3)₂가 각각, 양극 및 전해질로 사용되어 주변 공기에서 코인-형 셀로 제작되었다.

[0138] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 전류 밀도 0.5 A g^{-1} 에서 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 갈바닉 충전 방전 곡선이다.

[0139] 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 $0.4 \sim 1.6 \text{ V}$ 범위의 전압에서 모든 ZIB의 정전류 충전-방전 곡선은 도 17과 같다. CV 결과와 일치하는 충전 및 방전 프로세스 중에 명백한 정체를 식별할 수 있다. 또한, 유사한 방전/충전 시간이 갈바노스태틱 충전/방전 곡선에 대해 획득되었으며, 높은 가역성 아연 이온 삽입/탈리 공정과 관련된 높은 쿨롱 효율을 암시한다.

[0140] 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 직렬로 연결된 5Fe- V_2O_5 로 구성된 두 장치의 갈바닉 충전 방전 곡선이다.

[0141] 도 18을 참조 하면, 전자 장치에 적용 가능성을 확인하기 위해, 5Fe- V_2O_5 음극으로 구성된 2 개의 ZIB를 직렬로 연결했다. 두 장치가 직렬로 연결된 경우 충전/방전 전압 범위는 분명히 두 배로 증가한다. 또한, 연결된 ZIB가 황색 LED (Light Emitting Diode; LED)에 성공적으로 전원을 공급할 수 있음을 입증했다.

[0143] 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 각각 $0.4\text{--}1.6 \text{ V}$ 및 $0.5\text{--}2.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전위 및 전류 밀도에서 비교 속도 성능을 나타낸 도면이다.

[0144] ZIB의 특정 비 용량 값은 $0.5 \text{ A g}^{-1} \sim 2.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류 밀도 범위에서 계산되었으며, 그 결과는 도 19에 나타난다. 5Fe- V_2O_5 는 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 422 mAh g^{-1} 의 최고 비 용량에 도달할 수 있다. 이것은 증가된 전기 활성 사이트를 제공하기 위해 Fe-도핑된 V_2O_5 매트릭스에 대한 확장된 격자 거리의 영향에 기인한다.

[0145] 또한, 전류 밀도가 0.5 A g^{-1} 에서 2.0 A g^{-1} 로 증가함에 따라 5Fe- V_2O_5 의 비 용량은 256 mAh g^{-1} 로 감소했지만 다양한 ZIB 중에서 최고의 율속 성능을 유지했다. 이러한 결과는 다음과 같은 이유 때문일 수 있다: (i) 확산 거리가 짧은 나노로드 구조의 나노사이징 효과로 얻은 향상된 Zn-이온 확산 능력 및 (ii) 고속 전류 밀도에서 향상된 전자 이동을 나타내는, Fe^{3+} 에 의한 V^{5+} 사이트의 점유에 의해 형성된 V_6 의 공급으로 인한 증가된 전기 전도도.

[0146] 도 20은 이전에 보고된 ZIB의 성과를 포함한 5Fe- V_2O_5 비교 성능을 나타낸 도면이다.

[0147] 도 20에 도시된 바와 같이, 5Fe- V_2O_5 의 뛰어난 율속 성능은 V_2O_5 음극으로 구성된 이전에 보고된 ZIB의 성능과 비교하여 입증되었다.

[0149] 도 21은 본 발명의 실시예에 따른 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 최대 160 사이클 동안 1.3 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 제작된 ZIB의 사이클링 안정성을 나타낸 도면이다.

[0150] ZIBs의 긴 주기적 안정성은 실제 응용 분야에서 중요하므로 최대 160 사이클 동안 1.3 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 장기 사이클링 테스트 결과는 도 21에 나타내었다. 여기서 bare V_2O_5 , 1Fe- V_2O_5 , 5Fe- V_2O_5 및 10Fe- V_2O_5 의 특정 비 용량 유지는, 각각, 44 %, 67 %, 85 % 및 62 %이다.

- [0151] 도 22는 본 발명의 실시예에 따른 (b) bare V_2O_5 , (c) $1Fe-V_2O_5$, (d) $5Fe-V_2O_5$ 및 (e) $10Fe-V_2O_5$ 의 EIS 스펙트럼이다.
- [0152] 또한, 긴 사이클링 테스트 후에 수행된 EIS 측정은 $5Fe-V_2O_5$ (도 22 (c))가 사이클링 후에도 초기 이온 확산 성능을 유지하는 것을 검증했다. 반면에, bare V_2O_5 (도 22 (a)), $1Fe-V_2O_5$ (도 22 (b)) 및 $10Fe-V_2O_5$ (도 22 (d))의 이온 확산 능력은 사이클링 테스트 후 현저하게 감소함을 확인하였다. 이 결과는 효율적인 전해질-이온 접촉을 가진 나노로드를 나노사이징으로 조정함으로써 향상된 Zn-이온 확산 동역학을 입증하고, 우수한 장기 사이클링 안정성을 제공한다. 따라서, ZIBs의 전체 에너지 저장 성능을 높이기 위해 V_2O_5 매트릭스로의 Fe 도핑은 아연 이온 삽입/탈리 공정을 위한 고급 구조를 설계하는데 매우 유리하다.
- [0154] 도 23은 본 발명의 실시예에 따른 $5Fe-V_2O_5$ 의 에너지 및 전력 밀도를 이전에 보고된 충전식 배터리와 비교한 Ragone 플롯을 나타낸 도면이다.
- [0155] $5Fe-V_2O_5$ 의 에너지 및 전력 밀도는 도 23의 Ragone 플롯에 의해 보고된 다른 에너지 저장 장치의 에너지 및 전력 밀도와 비교된다. 전력 밀도 600 W kg^{-1} 에서 540 W h kg^{-1} 의 최대 에너지 밀도, $2,400 \text{ W kg}^{-1}$ 전력 밀도에서 392 W h kg^{-1} 의 최대 에너지 밀도를 나타낸다. 이는, 이전에 보고된 리튬-이온, 나트륨-이온, 알루미늄 이온, 마그네슘-이온 및 칼륨-이온 전지보다 훨씬 높은 수치이다.
- [0157] 도 24는 본 발명의 실시예에 따른 증가된 수의 전기 활성 사이트, 향상된 전기 전도도 및 개선된 이온 확산 동역학의 조합을 포함하여 $5Fe-V_2O_5$ 의 장점에 대해 개략적 표현한 도면이다.
- [0158] 도 24에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 위의 결과는 다음 세 가지 이유에 크게 기인할 수 있다:
- [0159] (i) 증가된 전기 활성 사이트의 수는 Fe-도핑된 V_2O_5 매트릭스의 격자 거리를 확장하여 얻는다.
- [0160] (ii) Fe^{3+} 에 의한 V^{5+} 사이트의 점유에 의한 V_0 의 공급은 향상된 전기 전도도를 제공할 수 있다.
- [0161] (iii) 개선된 이온 확산 동역학은 나노사이징 효과를 가진 나노로드 구조의 신규한 구조에 의해 달성된다.
- [0163] 본 발명의 실시예는 전기 방사 PAN 섬유 템플릿 방법을 통해 Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드를 보고하여 ZIBs의 전반적인 이온 및 전자 전송 성능을 개선했다. V_2O_5 매트릭스에서 Fe의 원자 백분위를 V에서 5 at%을 사용하여 제조된 전지는 각각, 0.5 A g^{-1} 및 2.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 422 mAh g^{-1} 및 256 mAh g^{-1} 의 높은 비 용량을 달성하는 것으로 나타났다. 160 회 사이클 후 85 %의 뛰어난 장기 사이클링 안정성은 사이클링 테스트 후에도 매우 안정적인 이온 확산 능력으로 유지되었다. 에너지 저장 성능이 향상한 원인은 다음과 같다:
- [0164] (i) 높은 비 용량으로 이어지는 Fe 도핑된 V_2O_5 매트릭스의 확장된 격자 거리에 의해 제공되는 전기 활성 사이트의 수 증가 (ii) 산소 공공을 생성하기 위한 Fe^{3+} 에 의한 V^{5+} 사이트의 점유에 의해 제공되는 향상된 전기 전도도는 전자 이동을 개선하여 율속 성능을 향상, 및 (iii) 향상된 이온 확산 동역학은 뛰어난 사이클링 안정성을 이끄는 Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드 아키텍처의 고유한 나노사이징 효과에 의해 달성된다.
- [0165] 따라서, 본 발명의 실시예는 Fe-도핑된 V_2O_5 나노로드가 차세대 에너지 저장 장치의 설계에 대한 유망한 전략과 통찰력을 제공할 수 있음을 보여준다.
- [0167] 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 형태

로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0168] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

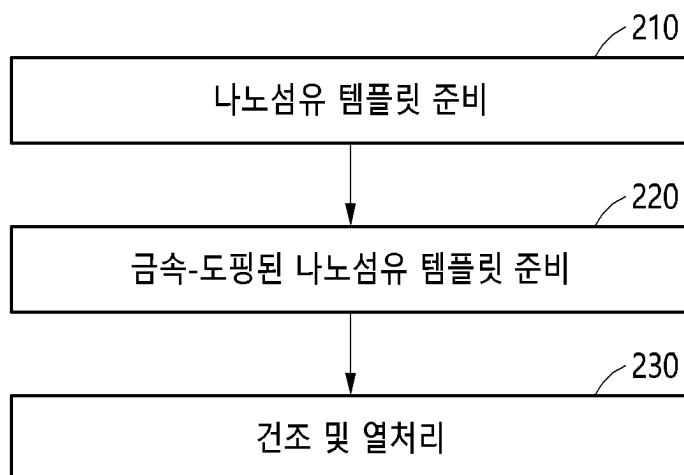
[0170] 100: 아연-이차전지용 음극

도면

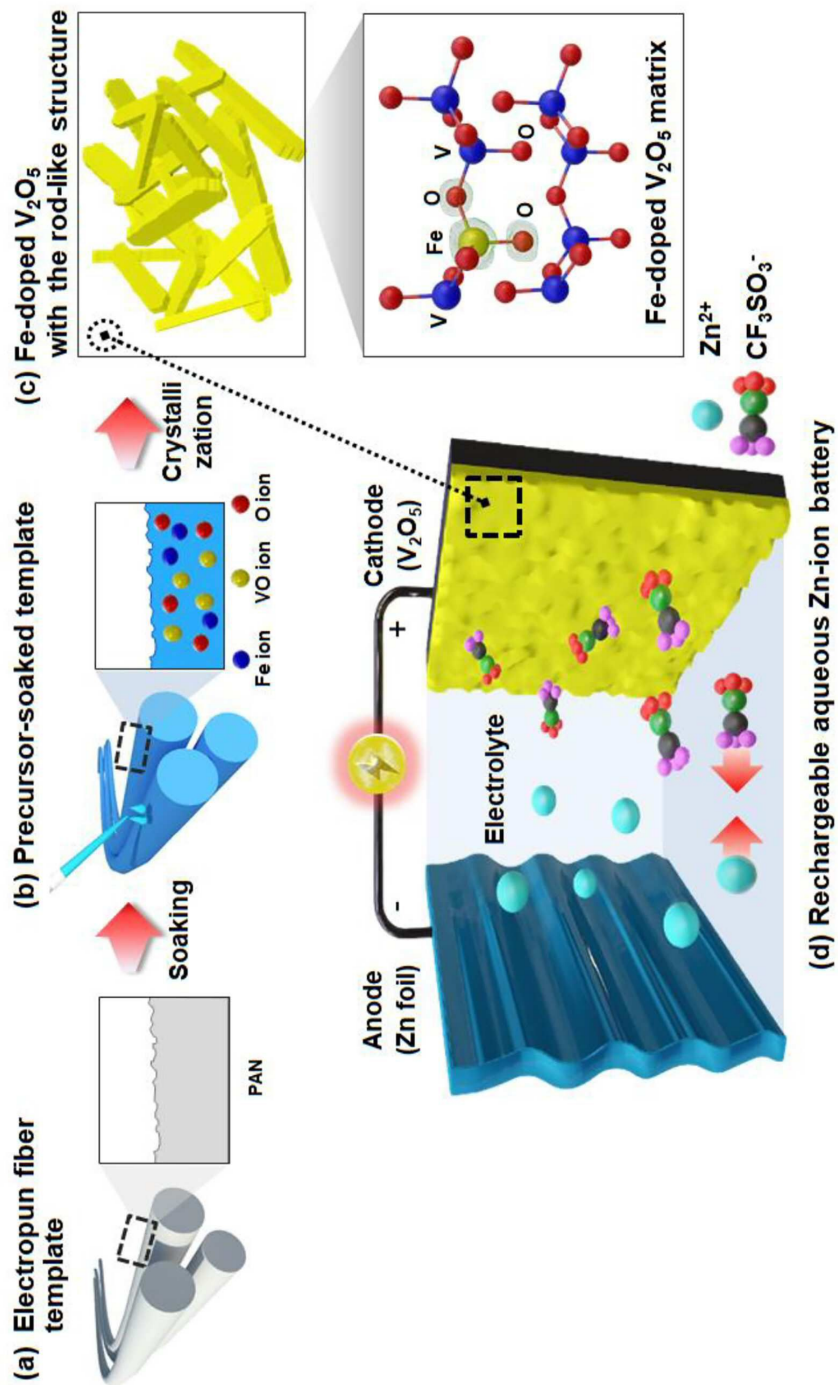
도면1



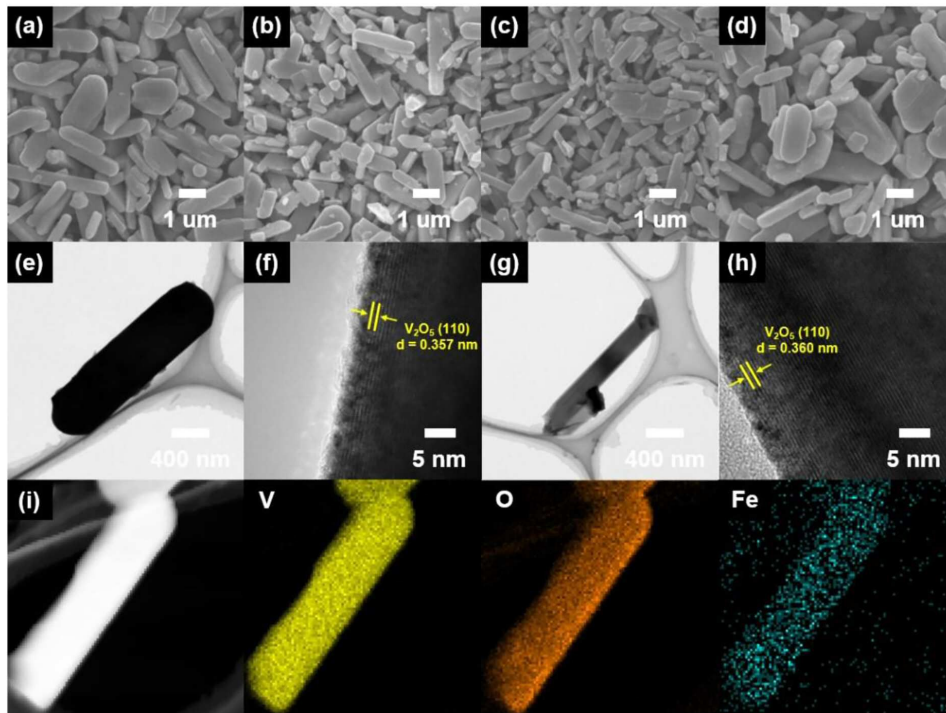
도면2



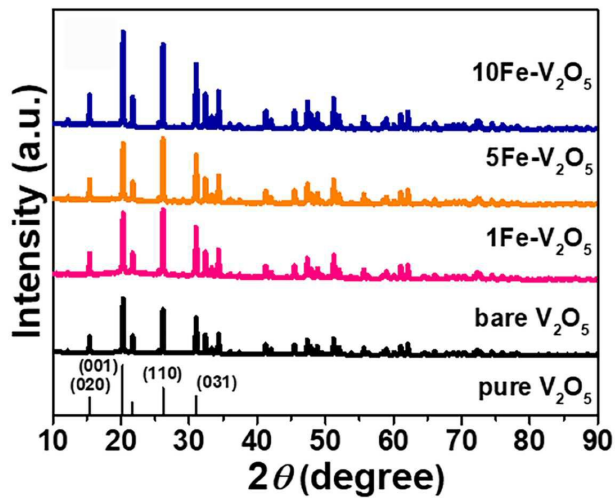
도면3



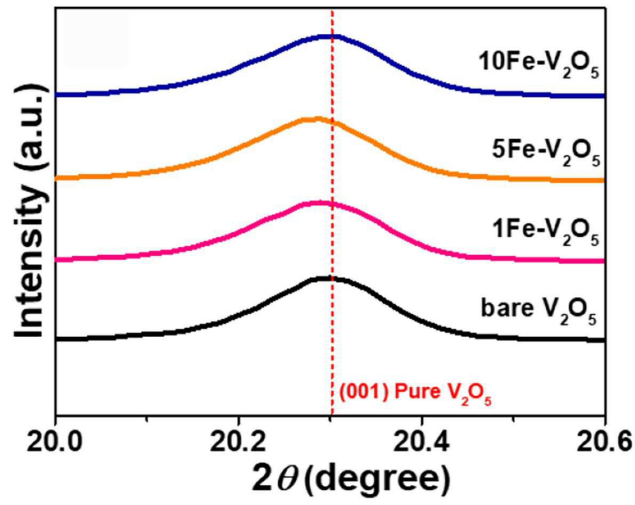
도면4



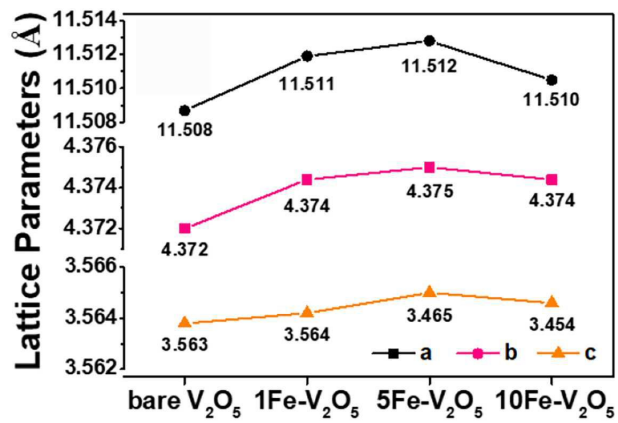
도면5



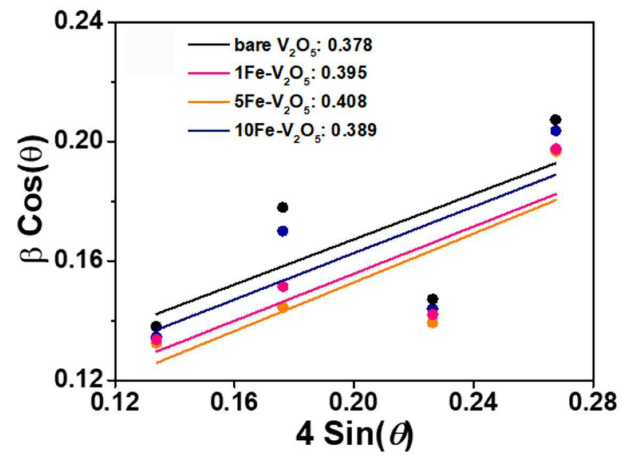
도면6



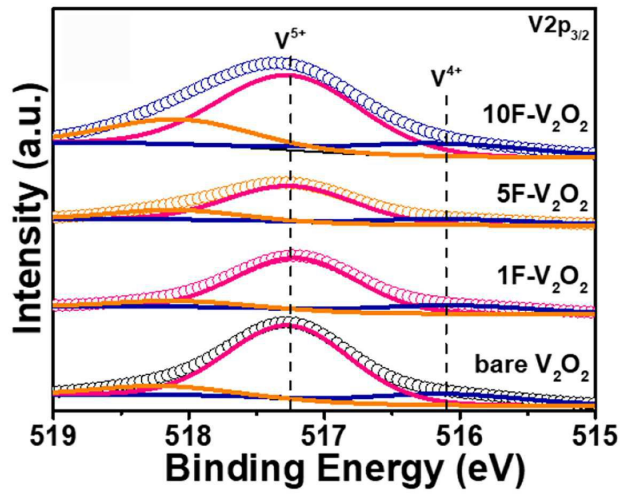
도면7



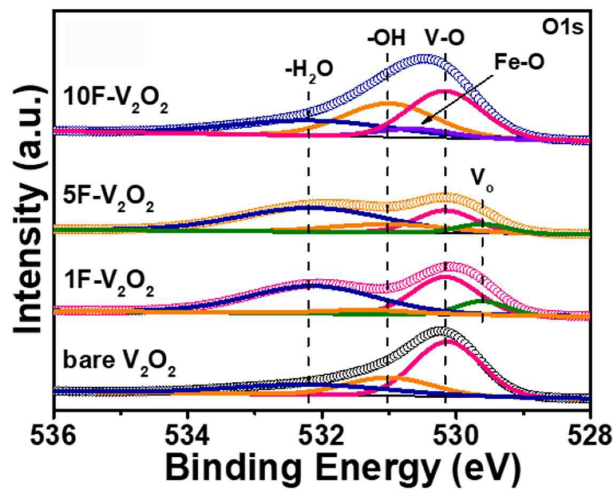
도면8



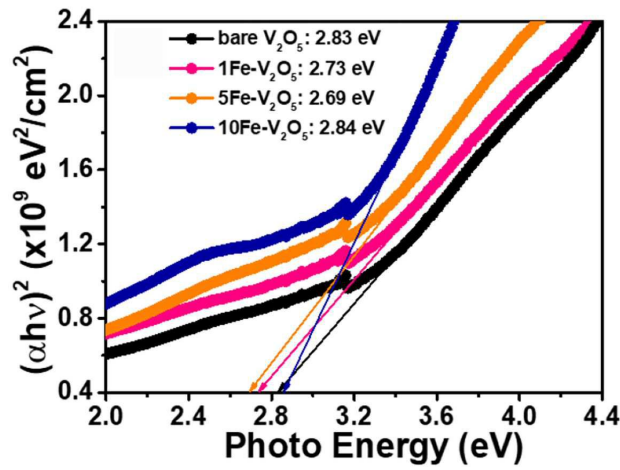
도면9



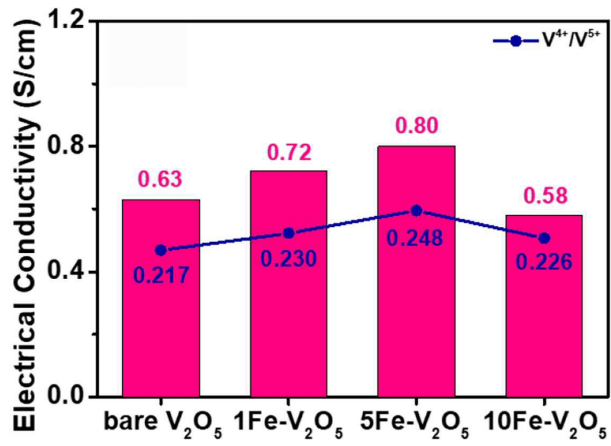
도면10



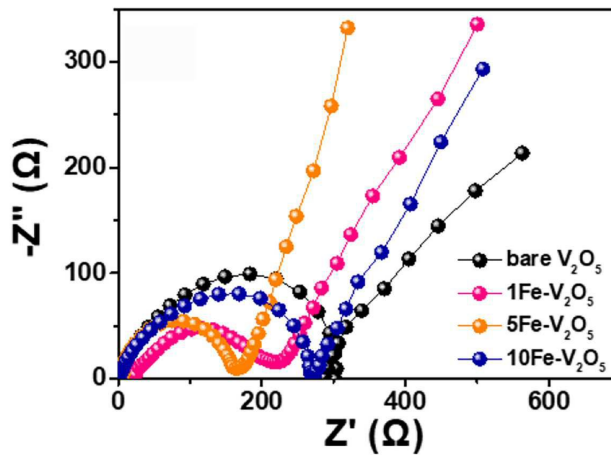
도면11



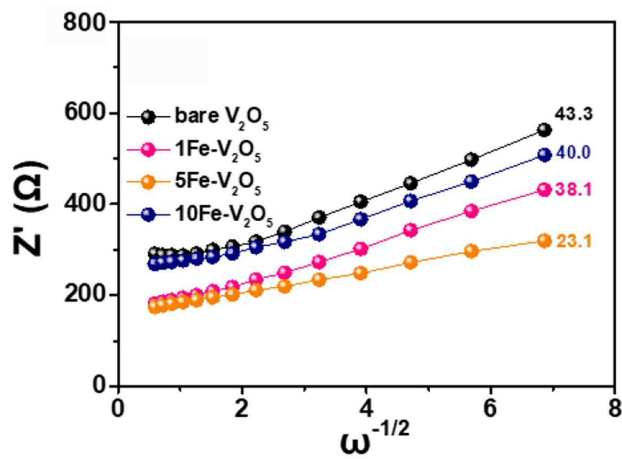
도면12



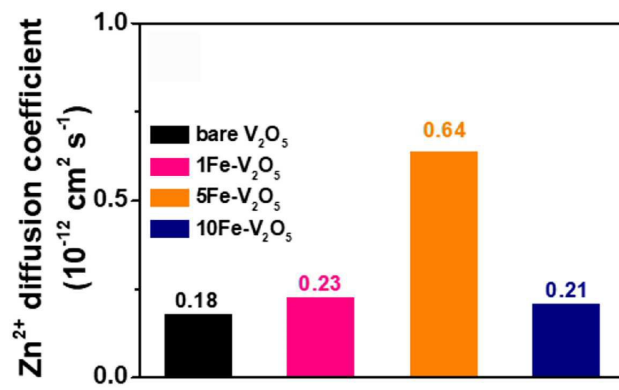
도면13



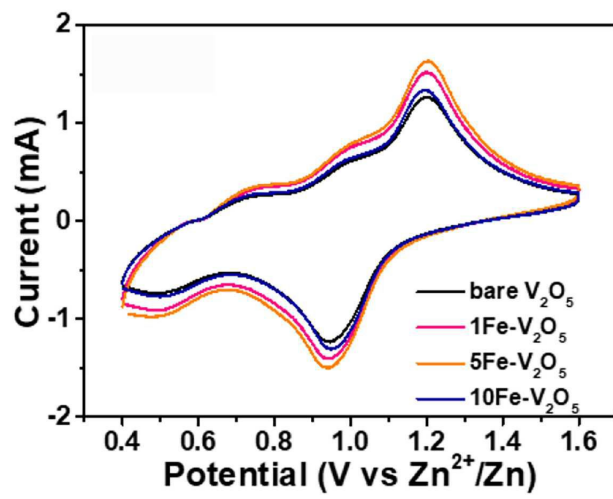
도면14



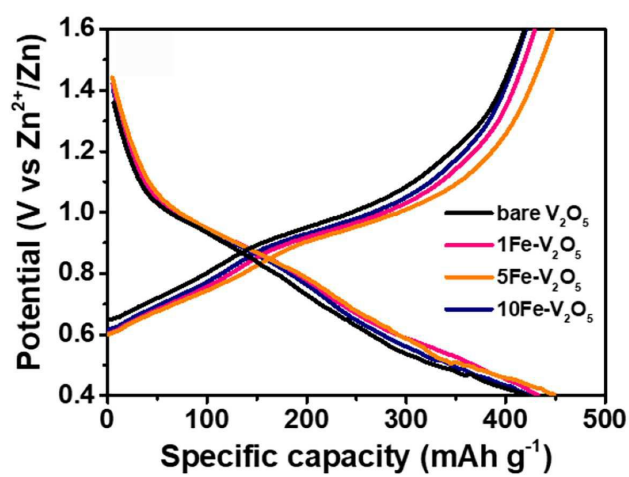
도면15



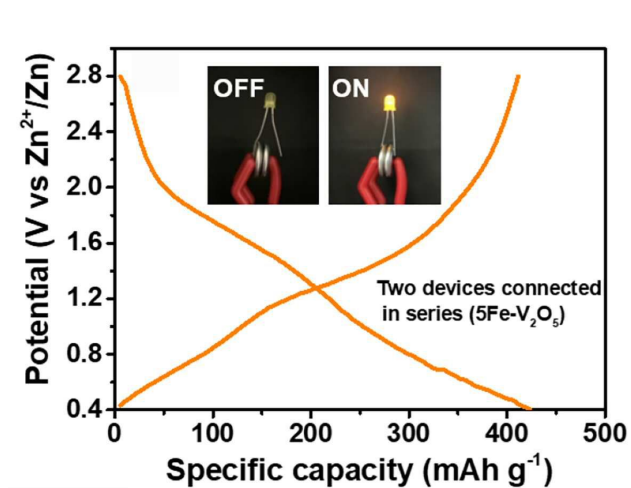
도면16



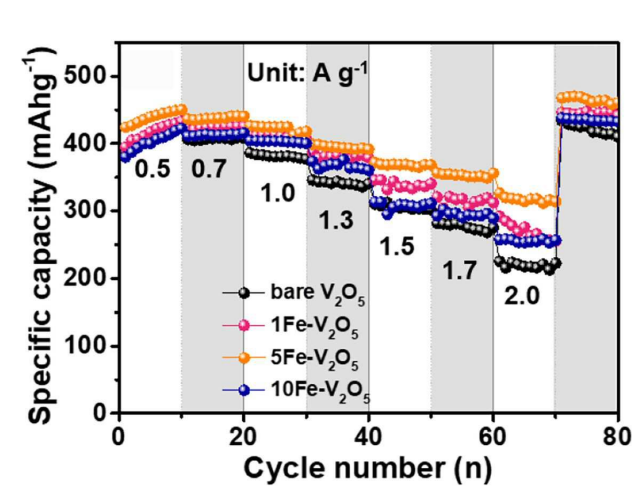
도면17



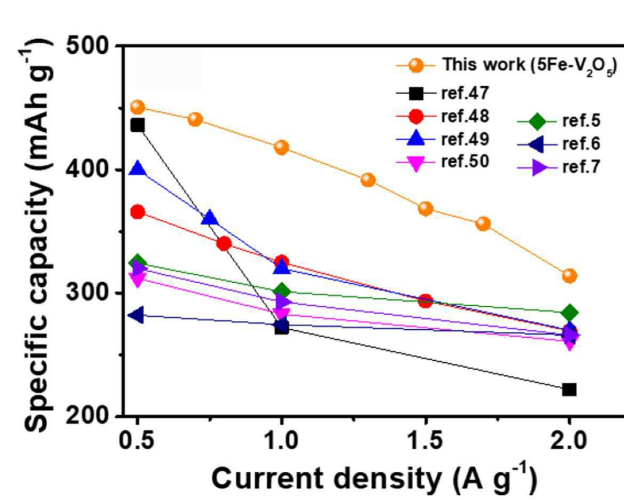
도면18



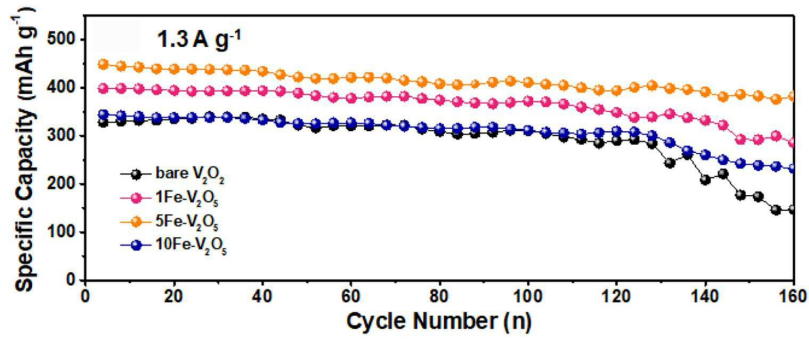
도면19



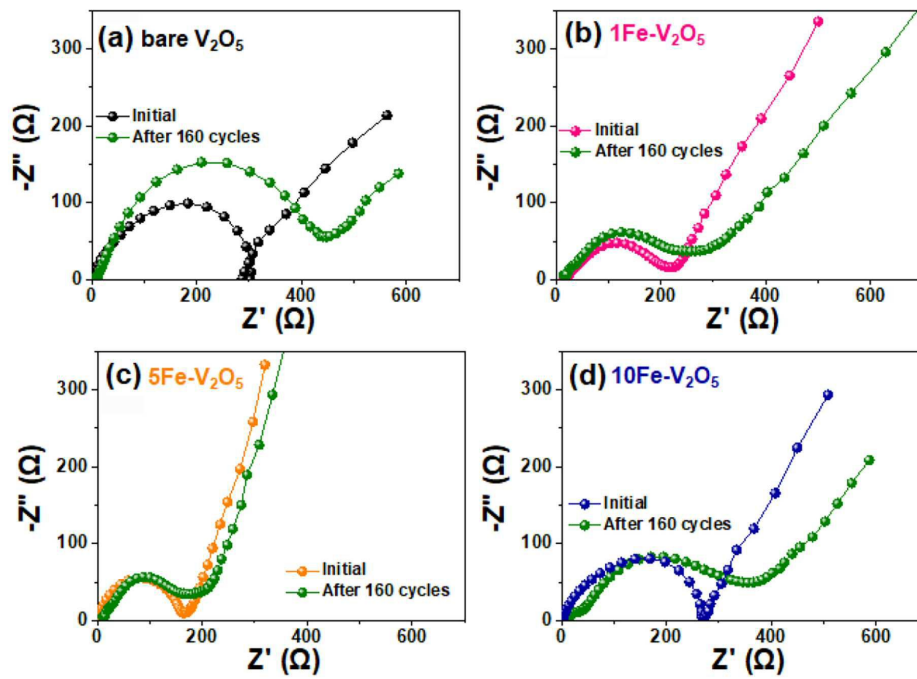
도면20



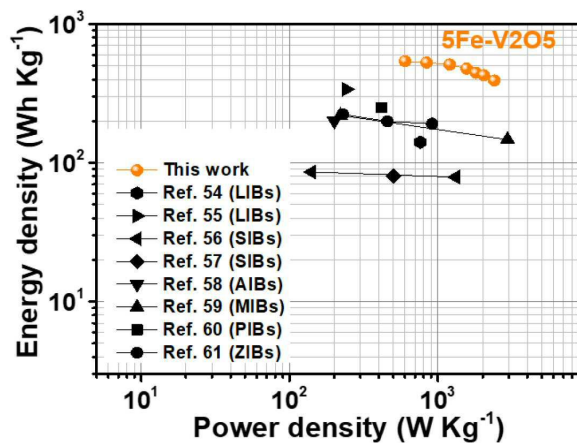
도면21



도면22



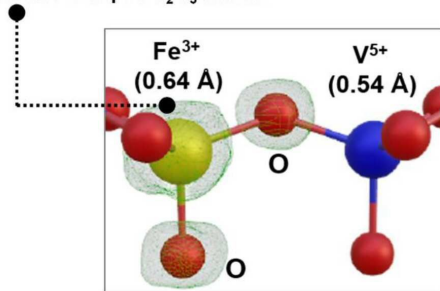
도면23



도면24

[1] Numerous of electroactive sites

-Expanded the lattice distance of the Fe-doped V_2O_5 matrix

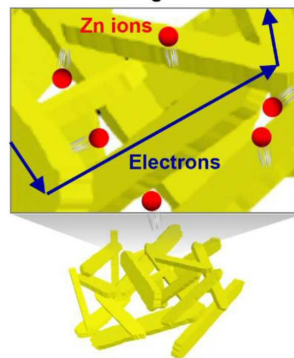


[2] Enhanced electrical conductivity

-Supply of the V_O by occupancy of V^{5+} sites by Fe^{3+}

[3] Improved ion-diffusion kinetics

-Optimized nanorod architecture with the nanosizing effect



Fe-doped V_2O_5 nanorod as the advanced cathode for ZIBs