



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월14일
(11) 등록번호 10-2066256
(24) 등록일자 2020년01월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0026181
- (22) 출원일자 2018년03월06일
심사청구일자 2018년03월06일
- (65) 공개번호 10-2018-0102505
- (43) 공개일자 2018년09월17일
- (30) 우선권주장
1020170028791 2017년03월07일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
US08940445 B2
D. Kundu et al., "A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode", Nature Energy volume 1, Article number: 16119 (2016)
G. He et al., "VO₂/rGO nanorods as a potential anode for sodium- and lithium-ion batteries", J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 14750-14758 (2015.06.19.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
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
- (74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 3 항

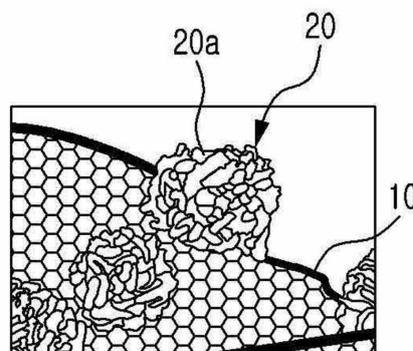
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 VO₂(B) 입자들을 전극 활물질로서 포함하는 아연 이온 이차전지

(57) 요약

아연 이온 이차전지를 제공한다. 상기 아연 이온 이차전지는 VO₂(B) 입자들을 전극 활물질로서 포함하는 양극을 구비한다. 상기 VO₂(B) 입자들은 결정구조가 VO₆ 8면체들로 구성되고, 상기 VO₆ 8면체들은 코너 또는 에지를 공유하면서 터널을 형성한다. 아연 이온이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극이 배치된다. 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질이 배치된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711030710
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 중견연구자지원사업
 연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 세종대학교 산학협력단
 연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711033172
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 창의소재디스커버리사업
 연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 세종대학교 산학협력단
 연구기간 2015.12.04 ~ 2016.04.03

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

결정구조가 VO_6 8면체들로 구성되고 상기 VO_6 8면체들은 코너 또는 에지를 공유하면서 터널을 형성하고, 아연 이온이 탈삽입될 수 있는 $VO_2(B)$ 입자들을 전극 활물질로서 포함하는 양극;

음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 아연 이온 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $VO_2(B)$ 입자들은 막대 형태의 1차 나노입자들이 응집된 2차 입자로서 구형의 형상을 갖는 아연 이온 이차전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전극활물질은 상기 $VO_2(B)$ 입자들과 더불어서 상기 $VO_2(B)$ 입자들을 고정하는 환원 그래핀 산화물 시트를 포함하는 $VO_2(B)/rGO$ 복합체인 아연 이온 이차전지.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 아연이온 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐 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 사용가능할 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. 이에 따라, 공급량이 풍부하고 값싼 나트륨을 양극활물질로 사용하는 나트륨 이차전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 일 예로서, 대한민국 공개특허 제2012-0133300호는 양극활물질로서 A_xMnPO_4F (A=Li 또는 Na, $0 < x \leq 2$)을 개시하고 있다. 하지만, 나트륨 전지 시스템은 여전히 복잡한 안정성 문제 및 환경 문제를 지니고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 리튬에 비하여 풍부한 자원량을 보이고, 환경 친화적이고 저렴하며, 수분에 의한 오염 위험이 적은 아연이온 이차전지에 적용가능한 새로운 전극 활물질을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 아연 이온 이차전지를 제공한다. 상기 아연 이온 이차전지는 $VO_2(B)$ 입자들을 전극 활물질로서 포함하는 양극을 구비한다. 상기 $VO_2(B)$ 입자들은 결정구조가 VO_6 8면체들로 구성되고, 상기 VO_6 8면체들은 코너 또는 에지를 공유하면서 터널을 형성한다. 아연 이온이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극이 배치된다. 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질이 배치된다.

[0006] 상기 $VO_2(B)$ 입자들은 막대 형태의 1차 나노입자들이 응집된 2차 입자로서 구형의 형상을 가질 수 있다. 상기 전극활물질은 상기 $VO_2(B)$ 입자들과 더불어서 상기 $VO_2(B)$ 입자들을 고정하는 환원 그래핀 산화물 시트를 포함하는 $VO_2(B)/rGO$ 복합체일 수 있다.

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극 활물질은 결정구조가 VO_6 8면체들로 구성되고, 상기 VO_6 8면체들은 코너 또는 에지를 공유하면서 터널을 형성하는 $VO_2(B)$ 입자들을 구비한다. 또한, 상기 $VO_2(B)$ 입자들을 고정하는 환원 그래핀 산화물 시트를 구비한다. 상기 터널 내에 아연 이온이 삽입되거나 또는 삽입된 아연 이온이 탈리될 수 있다. 상기 $VO_2(B)$ 입자의 결정구조의 공간군은 $C2/m$ 일 수 있다.

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 전극 활물질 제조방법을 제공한다. 먼저, 환원 그래핀 산화물과 용매를 함유하는 혼합액 제조한다(제1 단계). 상기 혼합액 내에 바나듐(V) 산화물을 넣어 상기 환원 그래핀 산화물과 상기 바나듐(V) 산화물의 혼합액 제조한다(제2 단계). 이 후, 상기 환원 그래핀 산화물과 상기 바나듐(V) 산화물의 혼합액을 밀폐된 반응기 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열합성을 진행한다(제3 단계). 상기 용매는 무수 알코올일 수 있다. 상기 무수 알코올은 무수 에탄올일 수 있다. 제2 단계를 진행하기 전에, 상기 환원 그래핀 산화물과 상기 용매를 함유하는 혼합액을 초음파를 사용하여 분산시킬 수 있다. 상기 용매열합성 단계는 120 내지 180도에서 10 내지 14시간동안 진행할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, $VO_2(B)$ 또는 $VO_2(B)/rGO$ 복합체를 전극 활물질로 포함하는 아연 이온 전지 시스템은 우수한

충방전 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이차 전지용 활물질을 보여주는 개략도이다.
- 도 2는 도 1을 참조하여 설명한 VO₂(B) 입자의 결정구조를 보여주는 개략도이다.
- 도 3은 제조예 1 및 2에서 얻어진 분말들에 대한 XRD (X-ray diffraction)분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 제조예 1에서 얻어진 분말과 제조예 2에서 얻어진 분말을 촬영한 SEM (scanning electron microscopy) 사진들이다.
- 도 5는 제조예 3 및 제조예 4에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 첫 번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0012] 이차 전지용 활물질

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이차 전지용 활물질을 보여주는 개략도이다.
- [0014] 도 1을 참조하면, 아연 이차 전지용 활물질인 VO₂(B) 입자들(20)은 수십 나노미터 사이즈를 갖는 막대 형태의 1차 입자들(20a)이 안정화되면서 응집된 2차 입자인 구형 입자들로서 나노로드 변들로도 불리워질 수 있다. 이러한 2차 입자는 수백 나노미터의 직경을 가질 수 있다. 이러한 VO₂(B) 입자(20)는 표면 상에 1차 입자들(20a)이 무질서하게 돌출될 형태를 가질 수 있으므로, 매우 큰 표면적을 가질 수 있다.
- [0015] 도 2는 도 1을 참조하여 설명한 VO₂(B) 입자의 결정구조를 보여주는 개략도이다.
- [0016] 도 2를 참조하면, VO₂(B) 입자의 결정 구조는 찌그러진 VO₆ 8면체들로 구성될 수 있는데, 상기 VO₆ 8면체들은 코너 또는 에지를 공유하면서 배열하면서 터널을 형성할 수 있다. 상기 터널은 c-축에 수직할 수 있다. 이러한 VO₂(B) 결정구조의 공간군은 C2/m일 수 있다.
- [0017] 상기 터널에 아연 2가 이온이 삽입되거나 또는 삽입된 아연 2가 이온이 탈리될 수 있다. 또한, 앞서 설명한 바와 같이, VO₂(B) 입자는 부피 대비 표면적이 크므로, 이온에 대한 용량이 크게 향상될 수 있다.
- [0018] 도 1을 다시 참조하면, VO₂(B) 입자들(20)은 환원 그래핀 산화물 시트(10) 상에 고정된 VO₂(B)/rGO 복합체로서 제공될 수 있다. 상기 VO₂(B)/rGO 복합체는 환원 그래핀 산화물 시트(10) 및 상기 환원 그래핀 산화물 시트(10) 상에 고정된 혹은 물리적으로 결합된 VO₂(B) 입자들(20)을 포함한다.

[0019] 환원 그래핀 산화물 시트(10)는 흑연 플레이크를 산화 및 교반에 의해 박리한 그래핀 산화물 시트들을 열처리 혹은 화학처리 등을 통해 환원시킨 것으로, 수 내지 수십 단위층의 그래핀층을 구비할 수 있다. 이러한 환원 그래핀 산화물 시트(10)는 순수한 그래핀 시트 대비 일부 산화영역과 결합영역을 가지기는 하지만, 다른 탄소 물질에 비해 전도성이 우수할 수 있다. 따라서, VO₂(B) 입자들(20)이 고정된 환원 그래핀 산화물 시트(10)는 활물질의 전기전도도 향상에 기여할 수 있다.

[0020] VO₂(B) 입자들의 제조방법은 다음과 같을 수 있다.

[0021] 먼저, 바나듐(V) 산화물(V₂O₅)과 용매를 함유하는 혼합액을 제조하고(단계 1-1), 상기 혼합액을 밀폐된 반응기 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열합성을 진행한 후(단계 1-2), 합성된 물질을 여과, 세정 및 건조하여 상기 VO₂(B) 입자들을 얻을 수 있다(단계 1-3).

[0022] 한편, VO₂(B)/rGO 복합체의 제조방법은 다음과 같을 수 있다.

- [0023] 먼저, 환원 그래핀 산화물과 용매를 함유하는 혼합액 제조하고(단계 2-1), 상기 혼합액 내에 바나듐(V) 산화물(V_2O_5)을 넣어 상기 환원 그래핀 산화물과 상기 바나듐(V) 산화물의 혼합액 제조하고(단계 2-2), 상기 환원 그래핀 산화물과 상기 바나듐(V) 산화물의 혼합액을 밀폐된 반응기 내에 넣고 상기 용매의 비등점 이상에서 열처리하여 용매열합성을 진행한 후(단계 2-3), 합성된 물질을 여과, 세정 및 건조하여 상기 $VO_2(B)/rGO$ 복합체를 얻을 수 있다(단계 2-4). 상기 단계 2-1의 혼합액을 제조할 때, 초음파 분산을 이용하여 용매 내에 환원 그래핀 산화물을 분산시킬 수 있다.
- [0024] 상기 단계 1-1 또는 단계 2-1에서, 상기 용매는 알코올일 수 있고, 일 예로서, 에탄올일 수 있다. 나아가 상기 용매는 무수 알코올, 일 예로서 무수 에탄올(absolute ethanol)일 수 있다. 상기 용매는 상기 용매열합성 단계(단계 1-2 또는 단계 2-3)에서 환원제로서 작용할 수 있다. 특히 무수에탄올을 사용하는 경우 다른 어떤 환원제를 사용하지 않고도, 상기 바나듐(V) 산화물을 $VO_2(B)$ 로 환원시킬 수 있다.
- [0025] 상기 용매열합성 단계(단계 1-2 또는 단계 2-3)는 상기 용매의 비등점보다 높은 온도 구체적으로, 약 100 내지 200도 구체적으로는 약 120 내지 180도, 일 예로서 약 140 내지 160도에서, 약 8 내지 16, 구체적으로 약 10 내지 14시간동안 진행할 수 있다. 그 결과, 수십 나노미터 사이즈를 갖는 막대 형태의 1차 입자들이 안정화되면서 응집된 2차 입자인 구형 입자들을 반응 결과물로서 얻을 수 있다. 상기 2차 입자는 나노로드 변들로도 분리될 수 있다.
- [0026] 상기 합성된 물질을 세정하는 것은 알코올 일 예로서, 에탄올을 사용하여 수행할 수 있고, 건조하는 것은 공기 분위기의 오븐 내에서 열처리하여 수행될 수 있다. 상기 열처리하는 약 60 내지 100도에서 진행될 수 있다.
- [0027] **아연 이차 전지**
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이차 전지는 위에서 설명한 활물질을 양극활물질로서 함유하는 양극, 아연 2가 이온이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비할 수 있다.
- [0029] <양극>
- [0030] 상기 양극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 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.
- [0031] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 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 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0032] <음극>
- [0033] 음극활물질은 금속 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0034] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 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.
- [0035] 음극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 양극 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 비양성

자성 극성 용매 동일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0036] <전해질>

[0037] 전해질은 금속염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다. 구체적으로, 아연염은 $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ 동일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 용매는 수계 용매 또는 유기 용매일 수 있다.

[0038] 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 동일 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.

[0039] <세퍼레이터>

[0040] 양극과 음극 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.

[0041] <금속 이차 전지의 제조 방법>

[0042] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 금속 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0043] 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.

[0044] [실험예들; Examples]

[0045] 제조예 1 : $VO_2(B)$ 제조

[0046] V_2O_5 와 에탄올의 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 교반된 혼합물을 오토클레이브에 넣고, $150^\circ C$ 에서 12시간동안 열처리하여 용매열합성을 진행하였다. 합성이 끝난 뒤 생성된 물질을 여과 및 에탄올을 사용하여 세정한 후, 진공상태의 $80^\circ C$ 의 오븐에서 하룻밤 동안 건조시켜 분말을 얻었다.

[0047] 제조예 2 : $VO_2(B)/rGO$ 복합체 제조

[0048] rGO (IDT international)를 에탄올 내에 넣고 초음파를 사용하여 1시간 동안 분산시켰다. 얻어진 rGO 분산액에 V_2O_5 를 넣고 30분 동안 초음파처리를 통해 교반하였다. 이 때, 사용된 V_2O_5 는 1.2g이고 사용된 rGO는 V_2O_5 에 대해 1wt% 즉, 0.012g이었다. 이 혼합물을 오토클레이브에 넣고, $150^\circ C$ 에서 12시간동안 열처리하여 용매열합성을 진행하였다. 합성이 끝난 뒤 생성된 물질을 여과 및 에탄올을 사용하여 세정한 후, 진공상태의 $80^\circ C$ 의 오븐에서 하룻밤 동안 건조시켜 분말을 얻었다.

[0049] 도 3은 제조예 1 및 2에서 얻어진 분말들에 대한 XRD (X-ray diffraction)분석결과를 나타낸 그래프이다.

[0050] 도 3을 참조하면, 제조예 2에 따른 $VO_2(B)/rGO$ 복합체는 제조예 1에 따른 $VO_2(B)$ 와 일치하는 XRD 패턴을 나타낸다. 이는 $VO_2(B)$ 가 rGO와 복합체를 형성하더라도 결정상의 변화가 발생하지 않음을 의미한다. 이와 더불어서, rGO를 함유함에도 불구하고 $VO_2(B)/rGO$ 복합체의 XRD 패턴이 $VO_2(B)$ 의 XRD 패턴과 일치하는 것은 rGO의 결정성이 매우 낮음을 의미한다.

[0051] 또한, $VO_2(B)/rGO$ 복합체와 $VO_2(B)$ 의 XRD 패턴에서 메인피크는 2θ 가 25.238° 와 49.181° 의 위치에서 나타나

는데, 이는 각각 (1 1 0)과 (0 2 0)에 대한 피크이다. 이 피크들의 반치폭들은 각각 0.265와 0.494이다. 이러한 결과로부터 제조예에서 얻어진 분말은 단일상 결정을 갖으면서, 공간군이 C2/m인 VO₂(B)인 것을 알 수 있다.

[0052] 하기 표 1은 제조예 1 및 2에서 얻어진 분말들에 대한 격자 상수들(lattice parameter)을 나타낸다.

표 1

[0053]

	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
VO ₂ (B)	11.942(2)	3.677(1)	6.294(1)	104.42(1)
VO ₂ (B)/rGO	11.946(2)	3.679(1)	6.298(1)	104.58(1)

[0054] 표 1을 참조하면, 두 생산물에 대한 격자 상수 값은 매우 유사한 값을 보이며 이는 결정구조상에 큰 차이가 없으며, rGO에 의해 VO₂(B)/rGO 복합체의 결정구조가 변화되지 않음을 증명할 수 있다.

[0055] 도 4는 제조예 1에서 얻어진 분말과 제조예 2에서 얻어진 분말을 촬영한 SEM (scanning electron microscopy) 사진들이다.

[0056] 도 4를 참조하면, 제조예 1에서 얻어진 VO₂(B) 및 제조예 2에서 얻어진 VO₂(B)/rGO 복합체 내의 VO₂(B)는 모두 구형 입자로 구성되었다. 또한, 두 경우 모두에서 각 VO₂(B) 입자는 막대 형태의 1차 입자들이 응집된 2차 입자인 것을 알 수 있다. 이를 통해 rGO를 첨가하더라도 용매열 합성법을 통해 입자의 형상에는 변경이 없음을 알 수 있다. VO₂(B)/rGO 복합체의 경우에, VO₂(B) 구형 입자가 rGO 플레이트에 고정되어 있으며, VO₂(B)와 rGO 플레이트와의 물리적 결합은 전자 전도성을 향상시킬 것으로 보여진다.

[0057] 제조예 3: VO₂(B)를 사용한 양극을 구비한 아연이온 반전지 제조

[0058] 제조예 1에서 제조된 VO₂(B) 분말, 도전재((Ketjen black:Super P = 1:1), 및 결합재(Poly vinylidene fluoride)를 8:1:1의 중량비로 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합하여 슬러리를 형성한 후, 이 슬러리를 스테인레스 스틸 호일 집전체 상에 코팅한 후 진공하 80°C에서 하룻밤동안 건조시켜 양극을 형성하였다.

[0059] 상기 양극, 음극인 아연 금속판, 그리고 전해질 1M ZnSO₄와 용매인 물을 함유하는 수계전해액을 사용하여 아연이온 반전지를 코인셀로 제조하였다.

[0060] 제조예 4: VO₂(B)/rGO 복합체를 사용한 양극을 구비한 아연이온 반전지 제조

[0061] 제조예 1에서 제조된 VO₂(B) 분말 대신에 제조예 2에서 제조된 VO₂(B)/rGO 복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법을 사용하여 아연이온 반전지를 코인셀로 제조하였다.

[0062] 평가예 1 : 아연 이온 반전지 특성 평가

[0063] 제조예 3 및 제조예 4에서 얻어진 아연 이온 반전지를 방전은 0.2V까지 50 mA/g으로 정전류 방전을 행하였고, 충전은 상기 방전 속도와 동일한 속도로 정전류 충전을 1.1V까지 행하였다.

[0064] 도 5는 제조예 3 및 제조예 4에서 얻어진 아연 이온 반전지들의 첫 번째 사이클에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0065] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, VO₂(B)와 VO₂(B)/rGO 복합체는 각각 281 mAhg⁻¹과 298 mAhg⁻¹의 방전용량을 보여주었으며 이러한 결과는 아연 전지 시스템에서의 VO₂(B)의 실용성을 입증하였다. 또한, 전도성이 우수한 rGO를 부착함으로써 효과적으로 VO₂(B)의 용량을 증가시킬 수 있었다.

[0066]

[0067] 도 6은 VO₂(B) 양극활물질을 사용하여 제조예 3을 통해 얻어진 아연 이온 반전지의 초기 사이클의 충방전 그래

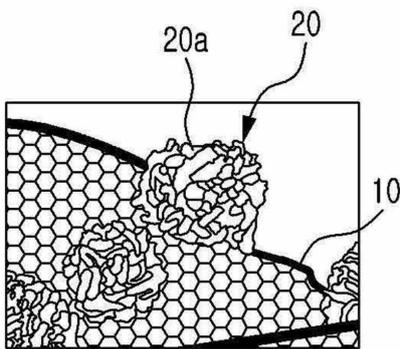
프(a)와 초기 사이클 과정에서 양극 활물질들의 엑스시츄 XRD 그래프(b)를 나타낸다. 이를 위해, 아연 이온 반전지를 6 개 제조하고, 전지들을 충방전 그래프(a)에 표시된 해당 전압들까지 각각 전기화학적 테스트를 진행한 후 분해하여 전극을 회수하고 회수된 전극을 증류수를 사용하여 세척하고 80도 오븐에서 하루정도 건조시킨 후 XRD를 측정(b)하였다.

[0068] 도 6을 참조하면, XRD 피크 즉, VO₂(B)의 110면, 310/-311면, 및 -511면들이 방전 및 충전 동안에서 시프트되기는 하지만 새로운 피크는 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 단, 피크(v)는 방전반응간 형성되었다가 다시 사라지는데, 이는 전해질에 의한 피크 즉, 1M ZnSO₄ 수용액 내의 Zn₄SO₄(OH)₆·0.5H₂O 라는 부반응 생성물인 것으로 추정되었다. 한편, 피크(x)는 집전체인 스테인레스 스틸 호일에 의한 것으로 추정되었다. 이와 같이, 충방전 과정 즉, VO₂(B) 양극활물질 내로 아연 이온이 삽입 또는 탈리되는 과정에서 VO₂(B) 양극활물질의 새로운 XRD 피크를 나타내지 않고 시프트만 발생하는 것은, 아연 이온의 삽입 또는 탈리에도 VO₂(B) 양극활물질의 결정 구조는 영향을 받지 않는 것을 의미한다. 이 때, 상기 아연 이온은 도 2를 참조하여 설명한 VO₂(B) 결정구조를 변화시키지 않으면서 이의 터널 내로 삽입될 수 있고 또한 이로부터 탈리될 수 있다.

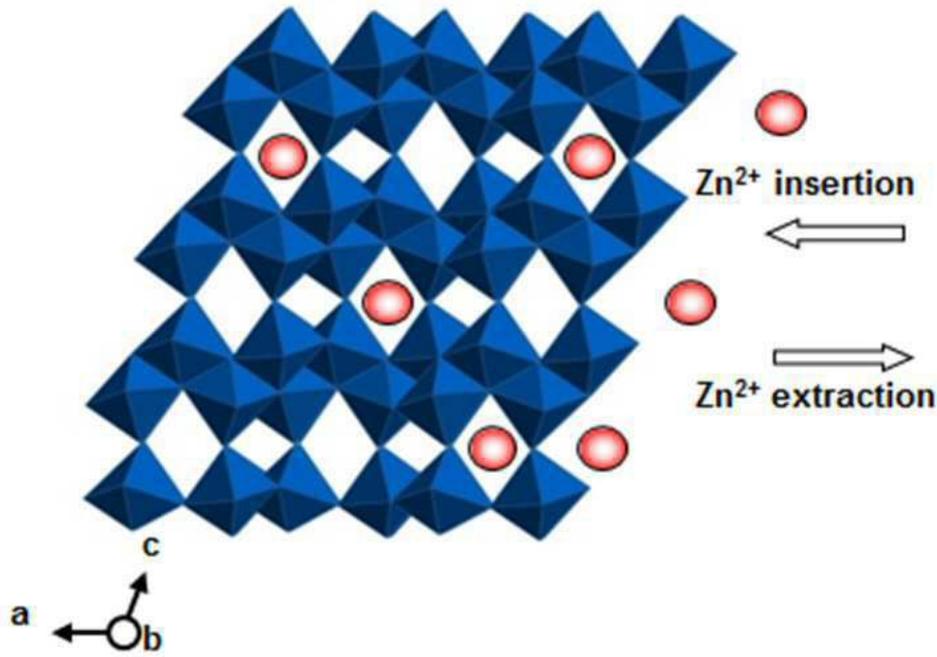
[0069] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

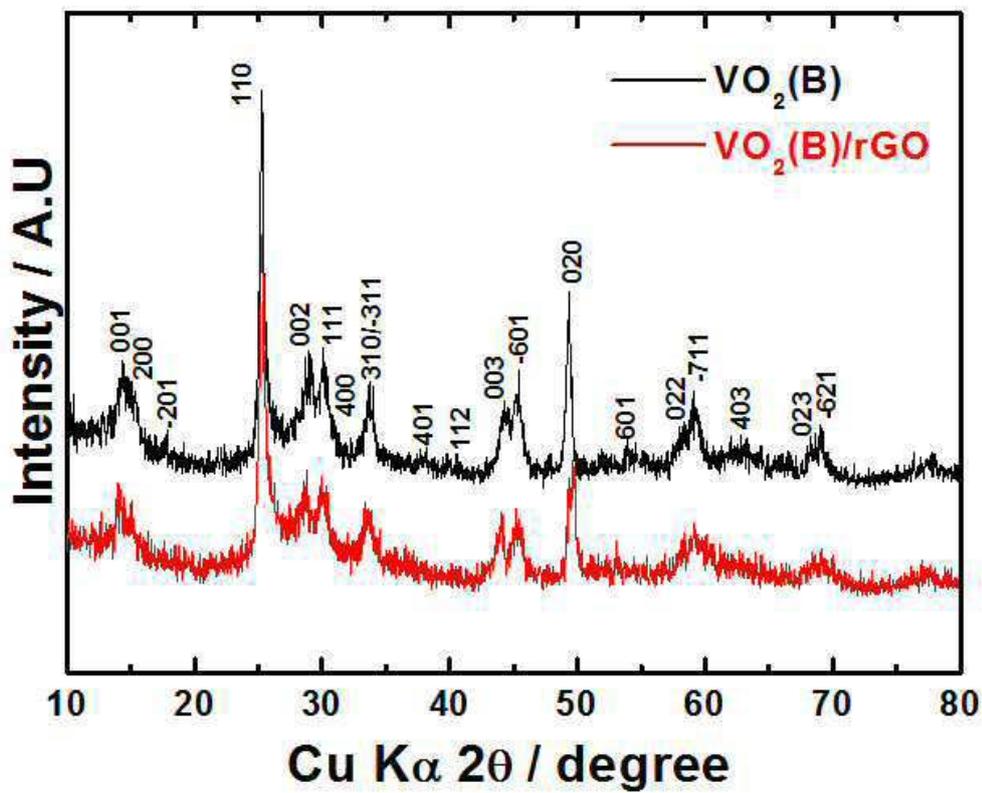
도면1



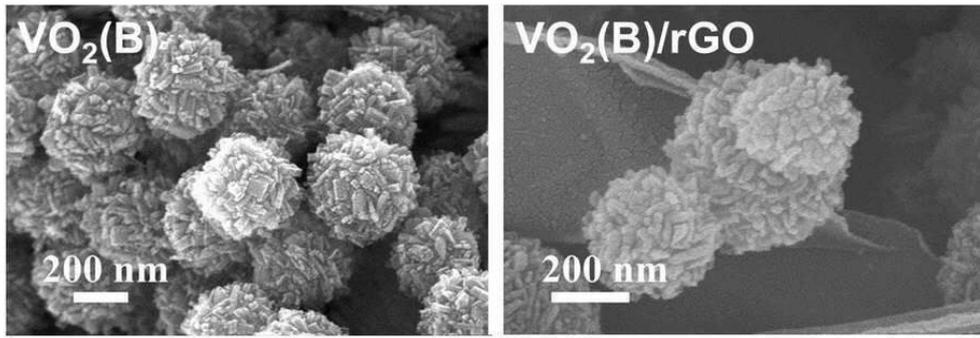
도면2



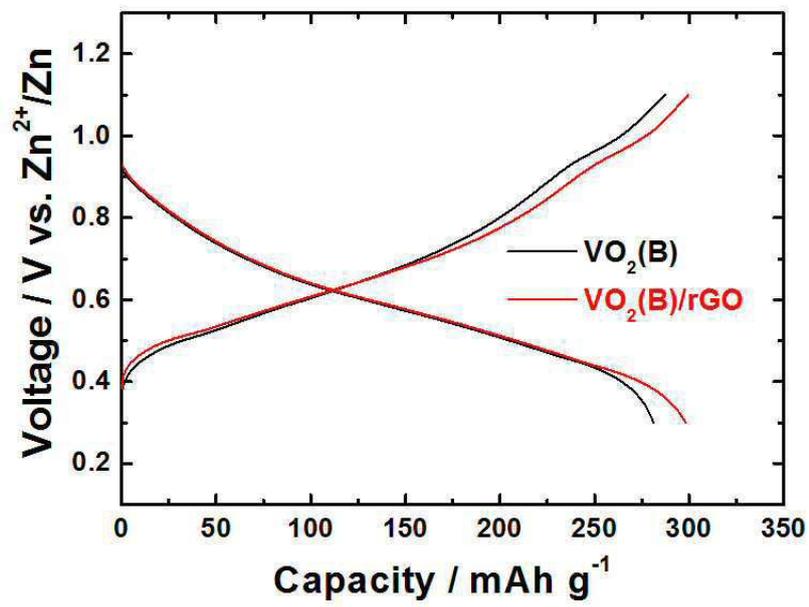
도면3



도면4



도면5



도면6

