



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0140106
(43) 공개일자 2023년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/30 (2013.01)

H01G 11/54 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2023.08)

H01G 11/30 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2022-0038813

(22) 출원일자 2022년03월29일

심사청구일자 2022년03월29일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안건형

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

윤기혁

서울특별시 서대문구 북아현로1길 50, 102동 505호(북아현동, 신촌푸르지오)

(74) 대리인

특허법인 무한

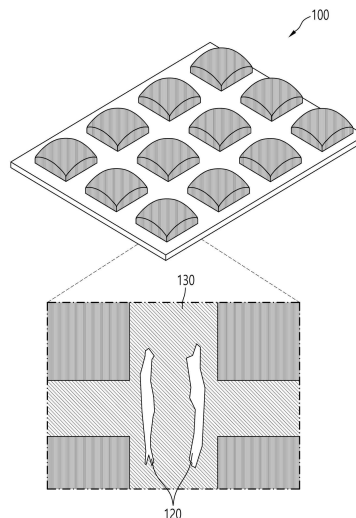
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 커패시터용 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 커패시터

(57) 요약

본 발명은 아연-이온 커패시터용 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 커패시터에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재는, 엠보싱 및 펀칭 아연(Zn)을 포함하고, 상기 엠보싱은, 볼록, 오목 또는 이 둘 형상의 단면을 갖는 요철이 다수 형성되고, 상기 펀칭은 거대 기공(macropores)이 형성된 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/54 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711144112
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

엠보싱 및 펀칭 아연(Zn)을 포함하고,
상기 엠보싱은, 볼록, 오목 또는 이 둘 형상의 단면을 갖는 요철이 다수 형성되고,
상기 펀칭은 거대 기공(macropores)이 형성된 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 엠보싱은, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타원형으로 이루어진 군으로
부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 패턴은 간격이 30 μm 내지 200 μm 이고,
상기 패턴은 고랑(furrow) 깊이가 100 μm 내지 600 μm 인 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 거대 기공은 너비는 50 μm 내지 200 μm 인 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 아연-이온 커패시터용 음극재 표면의 물 접촉각은, 50 ° 내지 100 ° 인 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재.

청구항 6

아연(Zn) 호일을 준비하는 단계; 및
상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 아연(Zn) 호일 표면 상에 엠보싱 및 펀칭되도록 롤 프레

상하는 단계;
를 포함하는,
아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 롤 프레싱하는 단계는,
서로 마주보는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 통과시켜, 100 psi 내지 2,000 psi의 압력, 20 °C 내지 100 °C의 온도 및 0.01 m/min 내지 1 m/min의 이동 속도 하에서의 상기 제1 롤러 및 제2 롤러로 롤 프레싱하여 상기 아연(Zn) 호일 상에 엠보싱 및 편칭을 형성하는 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 금속 메쉬는,
스테인레스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,
상기 금속 메쉬는, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타원형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 금속 메쉬의 패턴 간격은 30 μm 내지 200 μm 이고,
상기 금속 메쉬는 두께가 100 μm 내지 600 μm 인 것인,
아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 아연-이온 커패시터용 음극재 또는 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 커패시터용 음극재;
탄소 물질을 포함하는 양극재; 및

상기 음극재 및 상기 양극재 사이에 채워지는 수성 전해질;
을 포함하는,
아연-이온 커패시터.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 탄소 물질은, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙, 카본 블랙, 케천 블랙, 수퍼-P, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,
상기 수성 전해질은, 0.5 M 내지 3 M의 황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) 및 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 커패시터.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 아연-이온 커패시터는,
450 W kg^{-1} 내지 9,000 W kg^{-1} 에서 50 W h kg^{-1} 및 200 W h kg^{-1} 의 에너지 밀도를 가지는 것인,
아연-이온 커패시터.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 아연-이온 커패시터는,
10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 70 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것인,
아연-이온 커패시터.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 아연-이온 커패시터는,
10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 커패시턴스 유지율을 가지는 것인,
아연-이온 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 아연-이온 커패시터용 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 커패시터에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 다가 양이온 중에서 아연(Zn) 전극을 이용한 아연이온 슈퍼커패시터 (Zinc-ion supercapacitor; ZIC)는 Zn^{2+} 의 증착 및 박리로 인한 패러데이 산화환원 반응에 의해 유도된 높은 정전용량과 -0.76 V (표준 수소대비 낮은 산화환원 전위)를 나타낸다.
- [0004] 또한, 아연 금속은 수소 발생에 대한 우수한 과전압 안정성 때문에 물 기반의 전기화학 시스템에 사용되는 다른 금속 전극에 비해 긴 사이클링 안정성을 나타내며 저렴하고 안전하며 환경 친화적이다.
- [0005] 하지만, 평면 형상의 아연금속 전극을 사용하였을 경우 아연이온의 낮은 확산 능력으로 인해 빠른 속도의 충·방전에서 낮은 에너지 저장성능을 나타내는 단점을 보유하고 있다.
- [0006] ZIB의 낮은 율속 성능 및 사이클링 안정성을 개선할 수 있는 음극재 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 표면적을 증가시키고, 이온 확산 능력이 향상되고 젖음성이 향상되어 율속 성능 및 사이클링 안정성을 개선할 수 있는 아연-이온 커패시터용 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 커패시터를 제공하는 것이다.
- [0009] 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

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재는, 엠보싱 및 펀칭 아연(Zn)을 포함하고, 상기 엠보싱은, 볼록, 오목 또는 이 둘 형상의 단면을 갖는 요철이 다수 형성되고, 상기 펀칭은 거대 기공(macropores)이 형성된 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 엠보싱은, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타원형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 패턴은 간격이 $30\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $200\text{ }\mu\text{m}$ 이고, 상기 패턴은 고랑(furrow) 깊이가 $100\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $600\text{ }\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 거대 기공은 너비는 $50\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $200\text{ }\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터용 음극재 표면의 물 접촉각은, 50° 내지 100° 인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법은, 아연(Zn) 호일을 준비하는 단계; 및 상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 아연(Zn) 호일 표면 상에 엠보싱 및 펀칭되도록 롤 프레싱하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 롤 프레싱하는 단계는, 서로 마주보는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 통과시켜, 100 psi 내지 $2,000\text{ psi}$ 의 압력, 20°C 내지 100°C 의 온도 및 0.01 m/min 내지 1 m/min 의 이동 속도 하에서의 상기 제1 롤러 및 제2 롤러로 롤 프레싱하여 상기 아연(Zn) 호일 상에 엠보싱 및 펀칭을 형성하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬는, 스테인레스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬는, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타

원형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다.

- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬의 패턴 간격은 30 μm 내지 200 μm 이고, 상기 금속 메쉬는 두께가 100 μm 내지 600 μm 인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터는, 본 발명의 일 실시예의 아연-이온 커패시터용 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 커패시터용 음극재; 탄소 물질을 포함하는 양극재; 및 상기 음극재 및 상기 양극재 사이에 채워지는 수성 전해질;을 포함한다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질은, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 펄리스 블랙, 카본 블랙, 케켄 블랙, 수퍼-P, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 수성 전해질은, 0.5 M 내지 3 M의 황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) 및 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 450 W kg^{-1} 내지 9,000 W kg^{-1} 에서 50 W h kg^{-1} 및 200 W h kg^{-1} 의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 70 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 커패시턴스 유지율을 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시예 따른 아연-이온 커패시터용 음극재는, 엠보싱 및 편칭 구조를 포함하여 효율적인 이온 확산 경로를 제공하고, 이에 따라 향상된 율속 성능으로 이어진다. 또한, 우수한 커패시턴스 유지율을 나타냄으로써 우수한 수명 특성을 나타내고, 빠른 충·방전 속도에서의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타낼 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 이온 확산 능력이 향상되고 젖음성이 향상되는 엠보싱 및 편칭 표면 구조를 가지는 아연-이온 커패시터용 음극재를 제조할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터는, 표면구조 제어된 아연-이온 음극재를 포함함으로써 아연-이온의 확산 능력이 향상될 수 있다. 이에 따라, 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능 및 수명 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법을 보여주는 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연 음극재의 형태학적 특성을 나타낸 도면 (a-c) 아래로부터 조명 하에서 얻은 삽입 이미지가 있는 사진 이미지, (d-f) 저배율 이미지, (g-i) bare Zn의 고배율 SEM 이미지 (a, d, g), 엠보싱된 Zn 음극재 (EZN; b, e, h)), 엠보싱 및 편칭된 Zn 음극재 (EPZN; c, f, i)) 이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 3차원 표면 공초점 레이저 스캐닝 현미경 (3D SCLSM) 이미지 (a, c, e) 및 bare Zn (a 및 b), EZN (c 및 d) 및 EPZN(e 및 f) 전극의 해당 높이 플롯 (b, d, f) 이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a-c) XRD (a), Zn 2p XPS (b) 및 다공성 측정 (c)을 통한 Zn 음극재의 구조적 특성, (d-f) bare Zn (d), EZN (e) 및 EPZN (f) 전극의 접촉각 측정 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극의 전기화학적 동역학 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극을 사용하여 제조된 ZIC의 전기화학적 성능 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 충전 후 얻어진 Zn (a, d, g), EZN (b, e, h), EPZN (c, f, i) 전극의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 최대 10,000 사이클 동안 노출된 Zn, EZN 및 EPZN 전극의 사이클링 안정성, (b-g) 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 사이클링 테스트 후 bare Zn (b 및 e), EZN (c 및 f) 및 EPZN (d 및 g) 전극의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 개선된 전극과 함께 향상된 이온 확산 능력과 안정적인 Zn 도금을 포함하는 EPZN 전극의 장점을 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0037] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0038] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0039] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재는, 엠보싱 및 펀칭 아연(Zn)을 포함하고, 상기 엠보싱은, 불록, 오목 또는 이 둘 형상의 단면을 갖는 요철이 다수 형성되고, 상기 펀칭은 거대 기공(macropores)이 형성된 것일 수 있다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 개략도이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재(100)는, 엠보싱(110), 펀칭(120) 및 고랑(farrows, 130)을 포함한다.
- [0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 엠보싱은, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타원

형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다. 각형 이어도, 곡선을 포함하는 부분을 포함할 수 있다.

- [0045] 바람직하게는, 상기 엠보싱은 사각형 형태인 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 패턴은 간격이 30 μm 내지 200 μm ; 30 μm 내지 150 μm ; 30 μm 내지 100 μm ; 30 μm 내지 50 μm ; 50 μm 내지 200 μm ; 50 μm 내지 150 μm ; 50 μm 내지 100 μm ; 80 μm 내지 200 μm ; 80 μm 내지 150 μm ; 80 μm 내지 100 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 또는 100 μm 내지 150 μm ;인 것일 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 패턴은 고랑(furrow) 깊이가 100 μm 내지 600 μm ; 100 μm 내지 500 μm ; 100 μm 내지 400 μm ; 100 μm 내지 300 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 200 μm 내지 600 μm ; 200 μm 내지 500 μm ; 200 μm 내지 400 μm ; 200 μm 내지 300 μm ; 300 μm 내지 600 μm ; 300 μm 내지 500 μm ; 300 μm 내지 400 μm ; 400 μm 내지 600 μm ; 400 μm 내지 500 μm ; 또는 500 μm 내지 600 μm ;인 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 거대 기공은 너비는 50 μm 내지 200 μm ; 50 μm 내지 150 μm ; 50 μm 내지 100 μm ; 80 μm 내지 200 μm ; 80 μm 내지 150 μm ; 80 μm 내지 100 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 또는 100 μm 내지 150 μm ;인 것일 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 엠보싱 간격이 줄어들수록 효율적인 이온 확산 경로를 제공할 수 있고, 아연-이온 커패시터용 음극재를 포함하는 아연-이온 커패시터의 향상된 율성 성능으로 이어질 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터의 이온 확산 계수는, $3.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 내지 $10.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 인 것일 수 있다.
- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터용 음극재 표면의 물 접촉각은, 50 ° 내지 100 ° ; 50 ° 내지 80 ° ; 50 ° 내지 60 ° ; 60 ° 내지 100 ° ; 60 ° 내지 80 ° ; 70 ° 내지 100 ° ; 70 ° 내지 80 ° ; 80 ° 내지 100 ° ; 또는 90 ° 내지 100 ° ;인 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재 표면의 물 접촉각은, 엠보싱 및 펀칭 구조로 인해 아연(Zn) 호일의 평평하고 매끄러운 표면에 비하여, 낮은 접촉각을 나타낸다. 이에 따라, 젖음성이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 전극-전해질 계면의 효율적인 작동을 통해 아연-이온 커패시터의 속도 성능 및 긴 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 아연-이온 커패시터용 음극재는, 엠보싱 및 펀칭 구조를 포함하여 효율적인 이온 확산 경로를 제공하고, 이에 따라 향상된 율성 성능으로 이어진다. 또한, 우수한 커패시턴스 유지율을 나타냄으로써 우수한 수명 특성을 나타내고, 빠른 충·방전 속도에서의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타낼 수 있다.
- [0055] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법은, 아연(Zn) 호일을 준비하는 단계; 및 상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 아연(Zn) 호일 표면 상에 엠보싱 및 펀칭되도록 롤 프레싱하는 단계;를 포함한다.
- [0056] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조공정의 개략도이다.
- [0057] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조공정은, 아연(Zn) 호일을 준비하는 단계 (도 2의 (a)) 및 롤 프레싱 단계 (도 2의 (b))를 포함한다.
- [0058] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 아연(Zn) 호일을 준비하는 단계는, 10 μm 내지 50 μm 의 아연(Zn) 호일을 준비하는 것이다.
- [0059] 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 롤 프레싱하는 단계는, 서로 마주보는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 상기 아연(Zn) 호일 상에 금속 메쉬를 통과시켜, 100 psi 내지 2,000 psi; 100 psi 내지 1,500 psi; 100 psi 내지 1,000 psi; 100 psi 내지 500 psi; 500 psi 내지 2,000 psi; 500 psi 내지 1,500 psi; 500 psi 내지 1,000 psi; 1,000 psi 내지 2,000 psi; 또는 1,000 psi 내지 1,500 psi;의 압력, 20 °C 내지 100 °C; 20 °C 내지 80 °C; 20 °C 내지 50 °C; 20 °C 내지 30 °C; 50 °C 내지 100 °C; 50 °C 내지 80 °C; 또는 80 °C 내지 100 °C;의 온도 및 0.01 m/min 내지 1 m/min; 0.01 m/min 내지 0.05 m/min; 0.01 m/min 내지 0.1 m/min; 0.05 m/min 내지 1 m/min; 또는 0.1 m/min 내지 0.05 m/min;의 이동 속도 하에서의 상기 제1 롤러 및 제2 롤러로 롤 프레싱하여

상기 아연(Zn) 호일 상에 엠보싱 및 편칭을 형성하는 것일 수 있다.

- [0060] 상기 아연(Zn) 호일에 가해지는 압력이 증가 하였을 경우 표면구조가 디보싱(debossed) 구조를 가졌으며, 동시에 편칭이 되는 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬는, 스테인레스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0062] 바람직하게는, 상기 금속 메쉬는 스테인레스스틸(SUS)인 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬는, 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형, 팔각형, 구형, 반구형, 원형 및 타원형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 형상을 포함하는 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0064] 바람직하게는, 상기 금속 메쉬는 사각형 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬의 패턴 간격은 30 μm 내지 200 μm ; 30 μm 내지 150 μm ; 30 μm 내지 100 μm ; 30 μm 내지 50 μm ; 50 μm 내지 200 μm ; 50 μm 내지 150 μm ; 50 μm 내지 100 μm ; 80 μm 내지 200 μm ; 80 μm 내지 150 μm ; 80 μm 내지 100 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 또는 100 μm 내지 150 μm ;인 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬는 두께가 100 μm 내지 600 μm ; 100 μm 내지 500 μm ; 100 μm 내지 400 μm ; 100 μm 내지 300 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 200 μm 내지 600 μm ; 200 μm 내지 500 μm ; 200 μm 내지 400 μm ; 200 μm 내지 300 μm ; 300 μm 내지 600 μm ; 300 μm 내지 500 μm ; 300 μm 내지 400 μm ; 400 μm 내지 600 μm ; 400 μm 내지 500 μm ; 또는 500 μm 내지 600 μm ;인 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 메쉬 패턴 간격이 줄어들수록 엠보싱 구조가 명확해지는 것일 수 있다. 이는, 효율적인 이온 확산 경로를 제공할 수 있고, 아연-이온 커패시터용 음극재를 포함하는 아연-이온 커패시터의 향상된 율성 성능으로 이어질 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 커패시터용 음극재는, 도 2의 (c)와 같이 엠보싱 및 편칭 표면 구조를 가지고, 도 2의 (d)와 같이, 아연-이온 커패시터의 음극재로 사용될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 이온 확산 능력이 향상되고 젖음성이 향상되는 엠보싱 및 편칭 표면 구조를 가지는 아연-이온 커패시터용 음극재를 제조할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터는, 본 발명의 일 실시예의 아연-이온 커패시터용 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 커패시터용 음극재; 탄소 물질을 포함하는 양극재; 및 상기 음극재 및 상기 양극재 사이에 채워지는 수성 전해질;을 포함한다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 물질은, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 카본 블랙, 케천 블랙, 슈퍼-P, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 탄소 물질은 활성탄인 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 수성 전해질은, 0.5 M 내지 3 M; 0.5 M 내지 2.5 M; 0.5 M 내지 2 M; 0.5 M 내지 1.5 M; 0.5 M 내지 1 M; 1 M 내지 3 M; 1 M 내지 2.5 M; 1 M 내지 2 M; 1 M 내지 1.5 M; 1.5 M 내지 3 M; 1.5 M 내지 2.5 M; 1.5 M 내지 2 M; 2 M 내지 3 M; 2 M 내지 2.5 M; 또는 2.5 M 내지 3 M;의 황산아연(ZnSO_4), 염화아연(ZnCl_2), 브롬화아연(ZnBr_2), 초산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) 및 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, 황산아연이 가장 우수한 성능을 보인다. 그것은 아연의 전착(electrodeposition) 과정에서 가장 선호되는 황산 음이온을 포함하고 있다는 사실로부터 짐작할 수 있다.
- [0076] 상기 황산아연(ZnSO_4)은, 상온 전도도가 50 mS/cm 정도로서, 알칼라인 전해질(>400 mS/cm)보다는 작고, 전기화학적인 산화/환원 반응의 가역성이 매우 크다는 장점을 가진다.

- [0077] 바람직하게는, 상기 수성 전해질은, 1.5 M 내지 2.5 M의 황산아연(ZnSO_4)인 것일 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 450 W kg^{-1} 내지 $9,000 \text{ W kg}^{-1}$ 에서 50 W h kg^{-1} 및 200 W h kg^{-1} 의 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0079] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 70 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다. 엠보싱 및 펀칭된 아연 음극재의 표면구조 제어됨에 따라 전기화학 반응 면적의 증가는 커패시턴스의 증가를 야기할 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 커패시터는, 10.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 10,000 사이클 후 90 % 이상의 커패시턴스 유지율을 가지는 것일 수 있다. 음극재의 엠보싱 및 펀칭 구조는 빠른 속도의 전류밀도에서 전해질 내 아연-이온의 확산거리를 감소시킴으로써 빠른 충·방전 속도에서의 우수한 커패시턴스 유지율을 나타낼 수 있다. 우수한 수명 유지 특성은 아연-이온 커패시터의 우수한 가역성 때문이다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 커패시터는, 표면구조 제어된 아연-이온 음극재를 포함함으로써 아연-이온의 확산 능력이 향상될 수 있다. 이에 따라, 전기화학 반응면적이 상승하여 에너지 저장 성능 및 수명 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0083] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0084] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 아연-이온 하이브리드 커패시터(Zinc (Zn)-ion hybrid capacitors; ZIC)는 높은 에너지 밀도와 우수한 안전성으로 인해 차세대 에너지 저장 기술로 간주되어 왔다. 그러나, ZIC는 음극재 표면 상에 균일한 Zn 덴드라이트의 성장으로 이어지는 전극의 열악한 젖음성과 함께 Zn 음극재와 *?전해질 사이의 계면의 비효율적인 사용과 관련된 높은 전류 밀도에서 낮은 율속 성능 및 낮은 장기 안정성을 극복하는데 여전히 심각한 과제를 안고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 균일하고 엠보싱 및 펀칭된 음극재 구조를 포함하는 고급 표면 공학 접근 방식이 본 발명의 실시예에서 제시되었다. 제조된 ZIC는 450 W kg^{-1} 및 $9,000 \text{ W kg}^{-1}$ 에서 108 W h kg^{-1} 및 69 W h kg^{-1} 의 개선된 에너지 밀도 및 10.0 A g^{-1} 에서 10,000 사이클 동안 90 % 용량 유지율로 뛰어난 안정성을 제공한다. 이러한 발견은 고급 표면구조 제어된 차세대 ZIC를 위한 영향력 있는 도구임을 시사한다.
- [0088] **실험**
- [0089] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 커패시터용 음극재의 제조방법을 보여주는 개략도이다.
- [0090] 도 2에 개략적으로 도시된 바와 같이, ZIC 음극재 엠보싱 및 펀칭된 Zn 호일(embossed and punched Zn foil; EPZN)은 스테인레스스틸 메쉬를 사용하여 롤 프레스를 통해 간단하게 제조되었다. $25 \mu\text{m}$ 두께의 Zn 호일이 황물질과 집전체로 사용되었다. Bare Zn 호일 (도 2의 (a))을 $300 \mu\text{m}$ 두께의 스테인레스스틸(SUS) 메쉬와 겹쳤다. 프레스의 간격을 $50 \mu\text{m}$ 로 설정한 다음 겹쳐진 호일이 롤 프레스에 통과되어 엠보싱 및 펀칭 구조를 생성했다 (도 2의 (b)). 동시에, Zn 호일이 SUS 메쉬에 의해 눌러짐에 따라 EPZN에 고랑(furrows)과 거대 기공(macropores)이 형성되었다 (도 2의 (c)). 비교를 위해 $100 \mu\text{m}$ 의 더 넓은 프레스 간격을 사용하여 엠보싱된 Zn 호일(EZN) 샘플도 준비했다. 마지막으로, 음극재로서 얻어진 EPZN, 수성 전해질 및 양극재로서 활성탄으로 사용하여 ZIC를 제조하였다 (도 2의 (d)).
- [0092] Bare Zn, EZN 및 EPZN의 표면 형태는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM) 및 3D 표면 공초점 레이저 주사 현미경(3D surface confocal laser scanning microscopy; 3D SCLSM)을 통해 조사되었다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 통해 세 가지 샘플의 결정질 특성 및 화학적 결합 상태를 조사했다. 투과성 시험기(permeability tester)를 이용하여 각 시료의 공극률을 측정하고, 접촉각 측정을 통해 젖음성을 조사하였다. 각 샘플의 에너지 저장 성능은 음극제로

서 제조된 호일, 양극재로서 활성탄, 전해질로서 2 M 황산아연(ZnSO_4)으로 구성된 2-전극 시스템을 사용하여 테스트하였다.

[0093] 양극재는 N-메틸 2-피롤리딘(N-Methyl 2-pyrrolidine)에 혼합된 도전재로서 케첸 블랙(Ketien Black), 바인더로서 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride) 및 활성 물질로 활성탄의 슬러리로 집전체를 코팅하여 제조하였다.

[0094] 이어서, 10^5 - 10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 인가하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 수행하였다. 전기화학적 반응은 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 스캔 속도에서 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 곡선을 사용하여 조사되었다. 정전류 Zn 도금/스트리핑 거동을 조사하기 위해 2개의 Zn 음극재(Zn|Zn cells)를 각각 30 시간 및 70 시간 동안 0.5 mA cm^{-2} 및 2.0 mA cm^{-2} 의 전류 밀도로 사용했다. ZIC의 속도 성능은 0.5 A g^{-1} ~ 10.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 평가되었다. 사이클링 안정성은 각각 3,000 및 7,000 사이클 동안 1.0 A g^{-1} 및 10.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 테스트되었다.

[0096] 결과 및 논의

[0097] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연 음극재의 형태학적 특성을 나타낸 도면 (a-c) 아래로부터 조명 하에서 얻은 삽입 이미지가 있는 사진 이미지, (d-f) 저배율 이미지, (g-i) bare Zn의 고배율 SEM 이미지 (a, d, g), 엠보싱된 Zn 음극재 (EZN; b, e, h)), 엠보싱 및 펀칭된 Zn 음극재 (EPZN; c, f, i)) 이다.

[0098] 도 3을 참조하면, Bare Zn은 평평한 표면 (도 3의 (a))을 나타내는 반면, EZN (도 3의 (b))과 EPZN (도 3의 (c))은 모두 뚜렷한 엠보싱 구조를 나타낸다. 또한, 포일을 아래에서 조명했을 때 삽입된 이미지는 EPZN이 쉽게 빛을 투과하는 반면, bare Zn 및 EZN은 그렇지 않음을 명확하게 나타낸다. Bare Zn, EZN 및 EPZN의 형태는 도 3의 (d) 내지 도 3의 (i)의 SEM 이미지에 의해 추가로 드러난다.

[0099] bare Zn은 매끄러운 표면 (도 3의 (d) 및 (g))을 나타내는 반면, EZN (도 3의 (e) 및 (h)) 및 EPZN (도 3의 (f) 및 (i))은 $200 \mu\text{m}$ - $500 \mu\text{m}$ 고랑(furrows)을 가진 엠보싱 구조를 나타낸다. 또한, EPZN은 거대 기공(macropores)이 있는 펀칭된 구조를 나타낸다. 따라서, 프레스 간격은 Zn 전극의 엠보싱 및 펀칭 구조를 생성하는데 중요하다. 프레스 간격이 줄어들수록 엠보싱 구조가 명확해진다. 이러한 결과는 잠재적으로 효율적인 이온 확산 경로를 제공할 수 있고, 따라서 ZIC의 향상된 율속 성능으로 이어질 수 있는 엠보싱 및 펀칭 구조의 생성을 증명한다.

[0101] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 3차원 표면 공초점 레이 I II저 스캐닝 현미경 (3D SCLSM) 이미지 (a, c, e) 및 bare Zn (a 및 b), EZN (c 및 d) 및 EPZN(e 및 f) 전극의 해당 높이 플롯 (b, d, f) 이다.

[0102] bare Zn, EZN 및 EPZN의 표면 특성은 도 4의 3D SCLSM에 의해 더욱 드러났다. 여기서, 라인 프로파일은 bare Zn의 매끄럽고 평평한 표면 (도 4의 (a) 및 (b)), 및 $\sim 4 \mu\text{m}$ 의 고랑 깊이를 가진 EZN의 뚜렷한 상승-및-하강 엠보싱 구조 (도 4의 (c) 및 (d))을 명확하게 반영한다. 또한, EPZN의 펀칭된 구조가 $\sim 9 \mu\text{m}$ 깊이로 명확하게 관찰된다 (도 4의 (e) 및 (f)). 이 결과는 겹치는 메쉬 부분에 고압을 가하여 펀칭 구조가 성공적으로 생성되었음을 확인한다.

[0104] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a-c) XRD (a), Zn 2p XPS (b) 및 다공성 측정 (c)을 통한 Zn 음극재의 구조적 특성, (d-f) bare Zn (d), EZN (e) 및 EPZN (f) 전극의 접촉각 측정 결과이다.

[0105] bare Zn, EZN 및 EPZN의 결정 구조는 도 5의 (a)의 XRD 결과에 의해 밝혀졌다. 여기에서 모든 포일은 Zn의 (002), (100) 및 (101) 평면에 각각 해당하는 약 36.2° , 38.9° 및 43.2° 에서 회절 피크를 나타낸다.

[0106] 또한, 화학적 호일 표면의 결합 상태는 도 5의 (b)의 XPS 결과로 표시된다. 따라서, 각 샘플의 Zn 2p XPS 스펙트럼은 $\sim 1021.6 \text{ eV}$ 및 $\sim 1044.6 \text{ eV}$ 에서 두 개의 피크를 나타내며, 23.0 eV 의 스핀 에너지 분리와 함께 Zn 상의 Zn 2p_{3/2} 및 Zn 2p_{1/2}에 각각 해당한다. 이러한 결과는 엠보싱 및 펀칭 구조의 생성과 결정 구조 및 표면 화학적

결합 상태의 변화 없이 Zn 호일의 성공적인 표면구조 제어된을 추가로 입증한다.

[0107] bare Zn, EZN 및 EPZN의 다공성 구조는 도 5의 (c)의 수은-투과 다공성 측정 결과에 의해 밝혀졌다. 여기서 EPZN은 100 μm -150 μm 크기 범위에서 크게 향상된 기공 면적을 나타내므로 위에서 언급한 SEM 결과와 일치하는 거대 기공 (기공 너비 > 75 μm)의 존재를 나타낸다. EPZN의 거대기공 구조는 전기화학적 사이트의 수를 증가시키고 이온 확산 능력을 향상시켜 ZIC의 전기화학적 성능을 향상시킬 것으로 기대된다.

[0108] bare Zn, EZN 및 EPZN의 습윤 거동은 각각 도 5의 (d) 내지 도 5의 (f)의 접촉각 결과로 설명된다. 여기에서 EPZN은 엠보싱 및 펀칭 구조로 인해 71 ° (도 5의 (f))의 가장 낮은 접촉각을 나타내는 반면, bare Zn은 평평하고 매끄러운 표면으로 인해 103 ° (도 5의 (d))의 가장 높은 접촉각을 나타낸다. 따라서, 표면구조 제어된 프로세스로 인한 EPZN의 향상된 젖음성은 전극-전해질 계면의 효율적인 작동을 통해 ZIC의 속도 성능 및 긴 사이클링 안정성을 향상시킬 것으로 예상된다.

[0110] 다양한 ZICs는 음극재로서 Zn, EZN 또는 EPZN, 전해질로서 2 M ZnSO₄, 양극재로서 활성탄을 사용하여 제조하였다.

[0111] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극의 전기화학적 동역학 분석 결과이다.

[0112] 도 6을 참조하면, 다양한 전극의 전기화학적 동역학은 EIS 및 CV 결과에 의해 입증된다. 여기서, 세 전극 모두의 EIS Nyquist 플롯 (도 6의 (a))은 고주파 영역에서 반원형을 나타내고 저주파 영역에서 직선 경사선을 나타내어 전하 이동 저항 및 Warburg 임피던스를, 각각, 나타낸다. EZN 및 EPZN 전극의 전하-이동 저항은 bare Zn의 것과 유사하여 표면구조 제어된이 전기적 특성을 변경하지 않음을 나타낸다. EZN 및 EPZN 전극은 bare Zn보다 훨씬 더 낮은 Warburg 임피던스를 나타내므로 표면구조 제어된 프로세스로 인해 이온 확산 능력이 향상되었음을 시사한다.

[0113] Zn-이온 확산 계수(D)는 하기 [식 1] 및 [식 2]를 사용하여 구했다.

[0114] [식 1]

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

[0116] [식 2]

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

[0118] 여기서, R_e는 벌크 저항, D는 이온 확산 계수, R은 기체 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자당 전자 수 (electron number per molecule), F는 패러데이 상수, C는 이온 몰 농도이다. Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관관계로부터 Zn 전극, EZN 전극, EPZN 전극의 σ_w 값은 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이, 각각 5.3 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$, 9.7 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 및 15.5 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 로 계산되었다. 또한, Zn-이온의 확산 계수는 도 6의 (c)와 같이, 각각, $0.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 및 $7.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 계산되었다. EPZN 전극에 대한 이러한 개선된 EIS 결과는 엠보싱 및 펀칭된 구조에 의해 제공되는 집전체와 전극 재료 사이의 계면의 효율적인 사용으로 인한 Zn-이온의 유리한 확산 능력에 기인한다. 따라서, EPZN 전극은 뛰어난 에너지 저장 성능을 제공할 것으로 기대된다. 0.2 V-1.8 V의 10 mV s⁻¹에서 얻은 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극의 CV 곡선은 도 6의 (d)에 도시되어 있으며, 여기서 음극재 표면의 Zn 이온의 패러데이 도금/스트리핑($\text{Zn} \leftrightarrow 2\text{e}^- + \text{Zn}^{2+}$)은 산화환원 험프(redox humps)의 존재에 의해 제안되어 특징적인 ZIC 거동을 보여준다.

[0120] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극을 사용하여 제조된 ZIC의 전기화학적 성능 결과이다.

- [0121] Zn 음극재의 저전압 히스테리시스 및 사이클링 안정성은 대칭 Zn||Zn 전지의 정전류 도금/스트리핑 측정 결과에 의해 추가로 입증된다 (도 7의 (a)-(c)). 따라서, 시간의 함수로서의 전압 프로파일은 각각 10 시간 및 190 시간 동안 0.5 mA cm^{-2} 및 2.0 mAh cm^{-2} 에서 얻어졌다. 0.5 mA cm^{-2} 의 낮은 전류 밀도에서 각 셀은 사이클링 동안 안정적이고 낮은 전압 분극을 나타낸다. 이는 음극재 표면 상에서 Zn 덴드라이트의 제어 가능한 성장으로 인해 발생한다. 그러나, 2.0 mA cm^{-2} 의 더 높은 전류 밀도에서, bare Zn 전극은 급격한 전압 증가 및 감소로 표시되는 것과 같이 단락을 나타낸다.
- [0122] 대조적으로, EZN 및 EPZN 전극은 계속해서 매우 안정적인 전압 프로파일을 나타낸다. 특히, 엠보싱 및 펀칭 구조는 200 시간의 사이클링 동안 평균 과전위가 각각, 약 15 mV 및 30 mV인 EZN 전극보다 안정적인 전압 프로파일을 EPZN 전극에 제공한다. 또한, EZN 전극의 구조와 형태는 전압 프로파일 테스트 후에도 잘 유지되어 엠보싱 및 펀칭 구조가 Zn 이온의 도금/스트리핑에 유리함을 나타낸다. 또한, 모든 전극은 표면 상에 부산물을 보였다. 덴드라이트가 없는 EPZN 전극의 안정적인 표면에서 향상된 이온 확산 능력과 젖음성은 우수한 운동 거동에 기여하여 ZIC의 뛰어난 율속 성능을 초래할 것으로 예상된다.
- [0123] 0.3 V-1.8 V의 전압 범위에서 0.5 A g^{-1} 에서 얻은 Zn, EZN 및 EPZN 전극의 충방전 곡선이 도 7의 (d)에 나와 있으며, 매우 유사한 충전 및 세 전극 모두에 대한 방전 용량을 나타낸다. 또한, 제조된 ZICs의 율속 성능은 도 7의 (e)에 도시되어 있으며, 여기서 EPZN 전극은 0.5 A g^{-1} , 1.0 A g^{-1} , 2.0 A g^{-1} , 3.0 A g^{-1} , 5.0 A g^{-1} 및 10.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 120 mAh g^{-1} , 107 mAh g^{-1} , 98 mAh g^{-1} , 92 mAh g^{-1} , 85 mAh g^{-1} 및 77 mAh g^{-1} 의 상당한 비용량을 나타낸다. 이 장치의 속도 성능은 bare Zn 및 EZN 전극의 속도 성능과 비교할 때 훨씬 더 현저하다. EPZN 전극의 증가된 비용량은 엠보싱 및 펀칭 구조로 가공된 표면에 의해 제공되는 더 짧은 이온 경로를 통한 향상된 이온 확산 능력 때문이다.
- [0124] 또한, EPZN 전극의 전력 및 에너지 밀도는 도 7의 (f)에 나와 있다. 이 장치는 450 W kg^{-1} 및 $9,000 \text{ W kg}^{-1}$ 에서 각각 108 W h kg^{-1} 및 69 W h kg^{-1} 의 에너지 밀도를 나타내며, 이는 이전에 보고된 슈퍼커패시터보다 상당히 높다.
- [0126] 음극재의 Zn 도금 거동을 더 조사하기 위해 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 충전 과정 후에 얻은 Zn, EZN 및 EPZN 전극의 SEM 이미지를 얻었다.
- [0127] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 충전 후 얻어진 Zn (a, d, g), EZN (b, e, h), EPZN (c, f, i) 전극의 SEM 이미지이다.
- [0128] 도 8을 참조하면, bare Zn 전극 (도 8의 (a), (d) 및 (g))은 요철 부위(rugged sites)가 있는 거친 표면을 나타내며, 이는 음극재 및 전해질 사이의 계면의 비효율적인 활용을 의미한다. 전극 표면의 Zn 덴드라이트의 불규칙한 성장은 낮은 가역성에 의해 에너지 저장 성능을 감소시킨다. 대조적으로, EZN 전극 (도 8의 (b), (e) 및 (h))은 고랑에 응집된 Zn 수지상 돌기로 드물게 코팅된 비교적 균일한 표면을 나타낸다. 또한, EPZN (도 8의 (c), (f) 및 (i))은 전극 표면에 Zn이 균일하게 도금된 것을 나타낸다. 이 균일한 Zn 도금은 엠보싱 및 펀칭 구조에 의해 조절되며 향상된 이온 확산 능력과 향상된 젖음성의 시너지 효과에 대한 책임이 있다. 따라서, 가공된 음극재 표면은 강력한 Zn 이온 플럭스의 균일한 분포를 촉진하는 효과적인 이온 체(ionic sieve)의 역할을 할 수 있다.
- [0130] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 최대 10,000사이클 동안 노출된 Zn, EZN 및 EPZN 전극의 사이클링 안정성, (b-g) 10.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 사이클링 테스트 후 bare Zn (b 및 e), EZN (c 및 f) 및 EPZN (d 및 g) 전극의 SEM 이미지이다.
- [0131] 제조된 전극의 긴 사이클링 안정성을 도 9의 (a)에서 1.0 A g^{-1} 및 10.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 3,000 및 10,000 사이클 동안 비교하였다. 저속 사이클링 테스트 후, 모든 전극은 ~99 %의 우수한 용량 유지를 나타냈다. 그러나, 고속 사이클링 테스트 동안 bare Zn 전극은 Zn 도금의 이온 확산 시간이 더 짧기 때문에 불안정한 성능을

보인다. 그럼에도 불구하고, EPZN 전극은 베어 Zn 전극의 경우 67 % 및 EZN 전극의 경우 77 %에 비해 90 %의 우수한 용량 유지율을 나타냈다. 10.0 A g⁻¹의 전류 밀도에서 10,000 사이클 후, bare Zn, EZN 및 EPZN 전극의 비용량은 23 mAh g⁻¹, 45 mAh g⁻¹ 및 71 mAh g⁻¹을 나타낸다.

[0132] 이 결과는 전극/전해질 계면을 가로질러 이온 전달을 촉진하는 EPZN 전극의 향상된 젖음성에 기인한다. 10,000 사이클 후에 얻은 bare Zn, EZN 및 EPZN 전극의 SEM 이미지가 도 9의 (d)-(g)에 나와 있다. 여기서, bare Zn (도 9의 (b) 및 (e)) 및 EZN (도 9의 (c) 및 (f)) 전극은 표면에 잔류 Zn 수지상 돌기를 나타내므로 비가역적 반응을 의미한다. 대조적으로, EPZN 전극 (도 9의 (d) 및 (g))의 표면은 초기 상태와 유사하여 표면구조 제어된, 엠보싱 및 펀칭 구조가 고속 사이클링 테스트 동안 전극과 전해질 사이의 안정적인 인터페이스를 제공할 수 있음을 보여준다.

[0134] 요약하면, ZIC용 음극재의 성공적인 표면구조 제어된 이 본 발명의 실시예에서 입증되었다.

[0135] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 개선된 전극과 함께 향상된 이온 확산 능력과 안정적인 Zn 도금을 포함하는 EPZN 전극의 장점을 설명하는 개략도이다.

[0136] 도 10에 개략적으로 도시된 바와 같이, 균일한 엠보싱 및 펀칭 구조는 100 μm-150 μm의 크기 범위에서 향상된 기공 면적과 전극 표면의 안정적인 Zn 도금으로 인해 향상된 이온 확산 능력을 제공하여 비용량 및 성능을 평가한다. 또한, 엠보싱 구조의 표면구조 제어된 이온 향상된 젖음성은 전극/전해질 계면의 효과적인 활용을 가능하게 하여 빠른 장기 안정성으로 이어졌다.

[0138] 결론

[0139] 본 발명의 실시예에서 표면구조 제어된, 엠보싱 및 펀칭된 Zn 호일(embossed and punched Zn foil; EPZN) 전극은 고성능 아연 이온 하이브리드 커패시터(zinc-ion hybrid capacitors; ZIC)를 위한 안정적인 음극재로 제조되었다. EPZN 전극의 에너지 저장 성능은 물론 전극의 이온 확산 강화 및 젖음성 향상의 시너지 효과를 확인했다. 그 결과, EPZN 전극은 0.5 A g⁻¹에서 120 mA hg⁻¹의 놀라운 비용량과 우수한 고에너지 저장 성능과 함께 77 mA hg⁻¹의 우수한 율속 성능 및 놀라운 에너지 저장 성능 및 10.0 A g⁻¹의 전류 밀도에서 10,000 사이클 동안 90 %의 사이클링 안정성을 제공했다. 향상된 율속 성능은 균일한 엠보싱 및 펀칭 구조에 의해 제공되는 향상된 이온 확산 능력 및 안정성에 기인하며, 우수한 사이클링 안정성은 전극/전해질 계면의 효율적인 활용으로 인해 음극재의 향상된 젖음성에 기인한다. 따라서 본 발명의 실시예는 엠보싱 및 펀칭 구조를 제조하기 위한 표면구조 제어된의 사용이 ZIC용 음극재의 고급 설계를 위한 흥미로운 경로를 제시할 수 있음을 보여주었다.

[0141] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0142] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

[0144] 100: 아연-이온 커패시터용 음극재

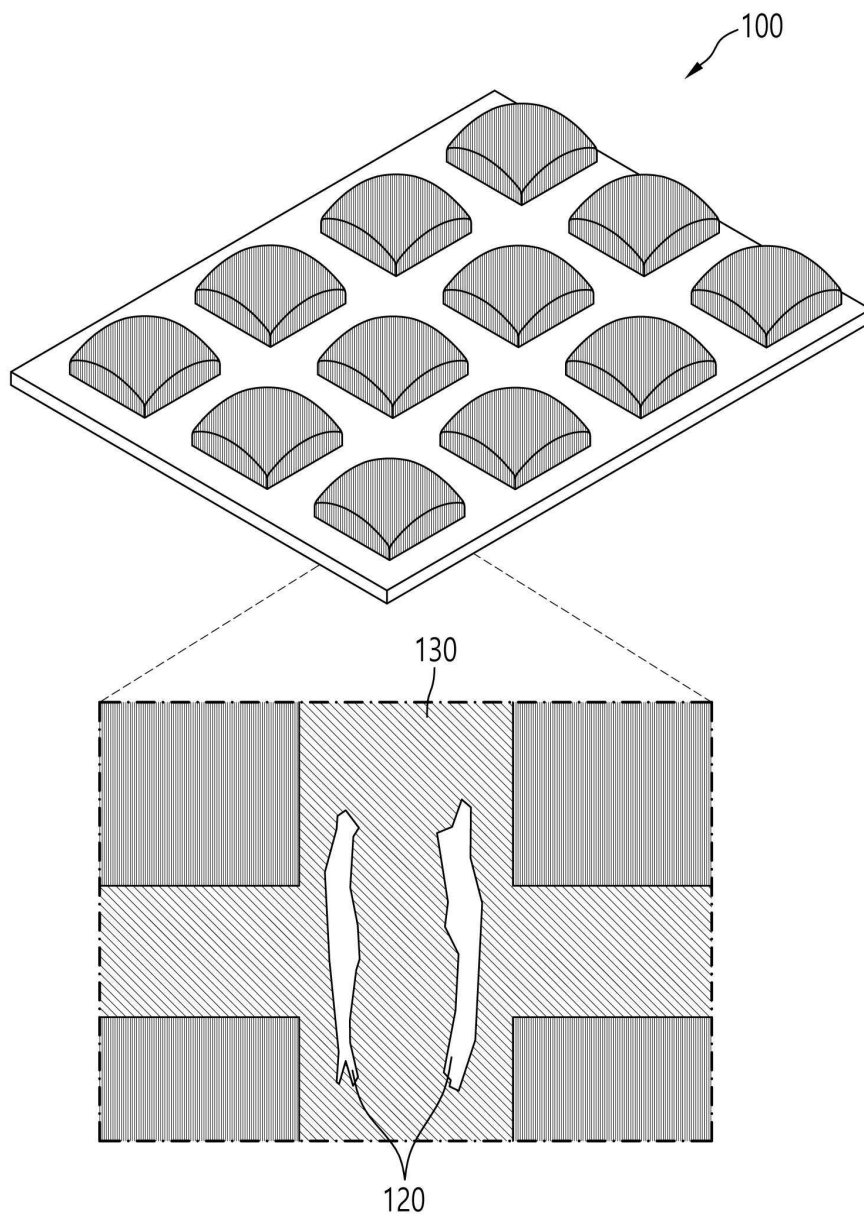
110: 엠보싱

120: 펀칭

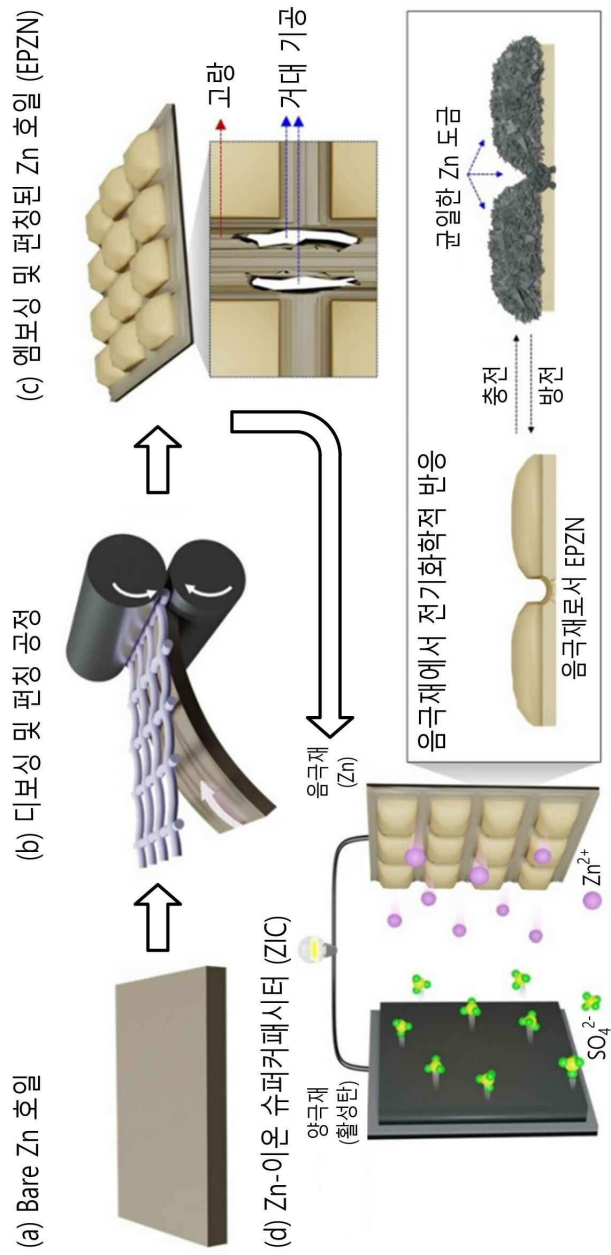
130: 고랑

도면

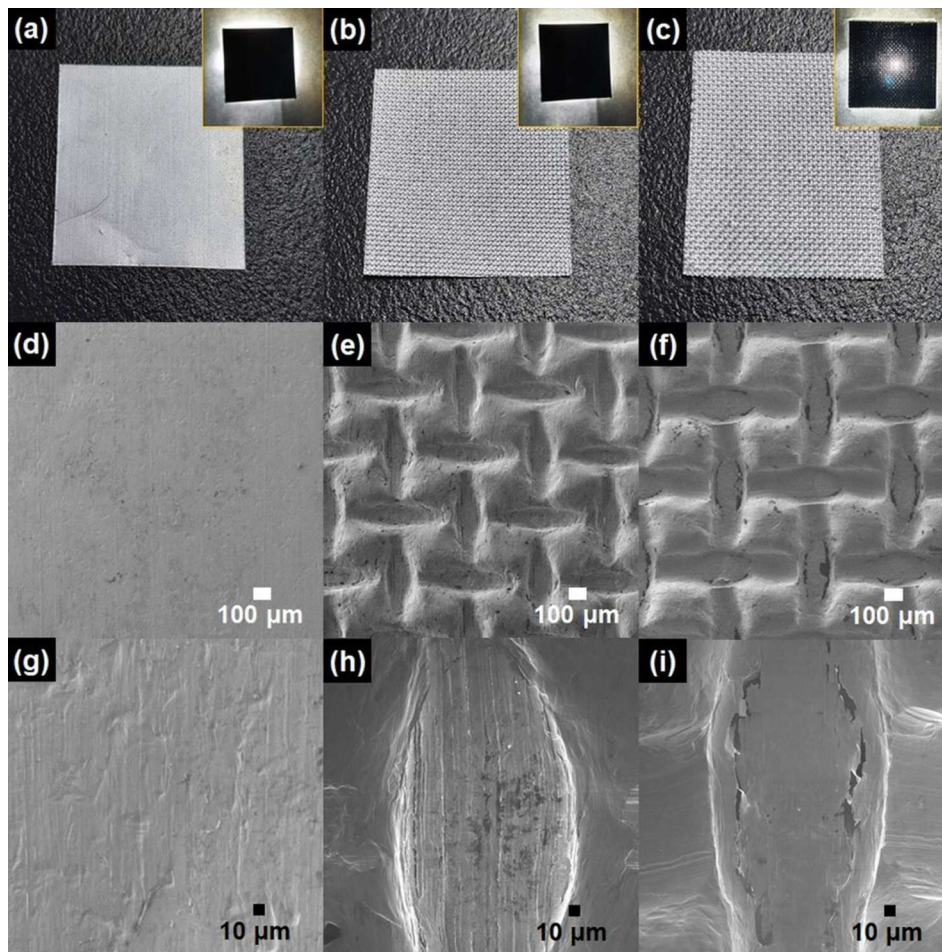
도면1



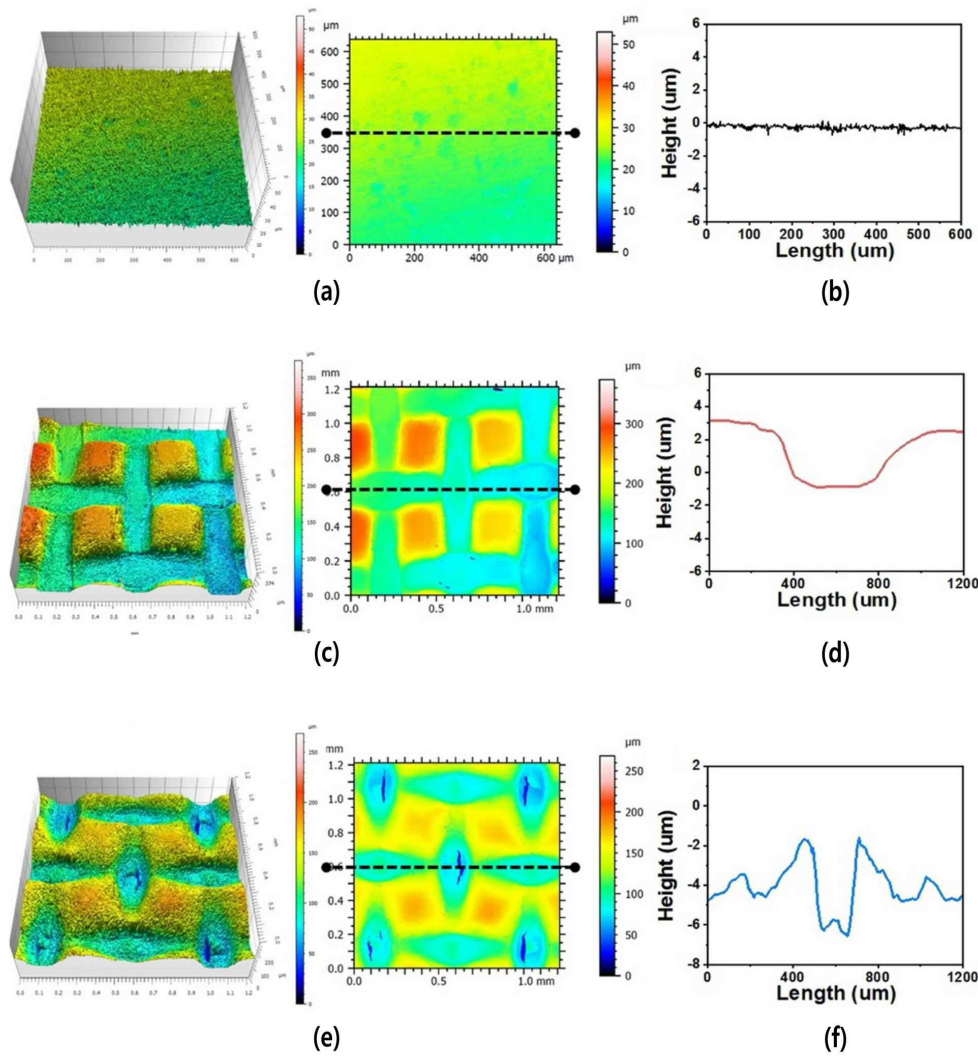
도면2



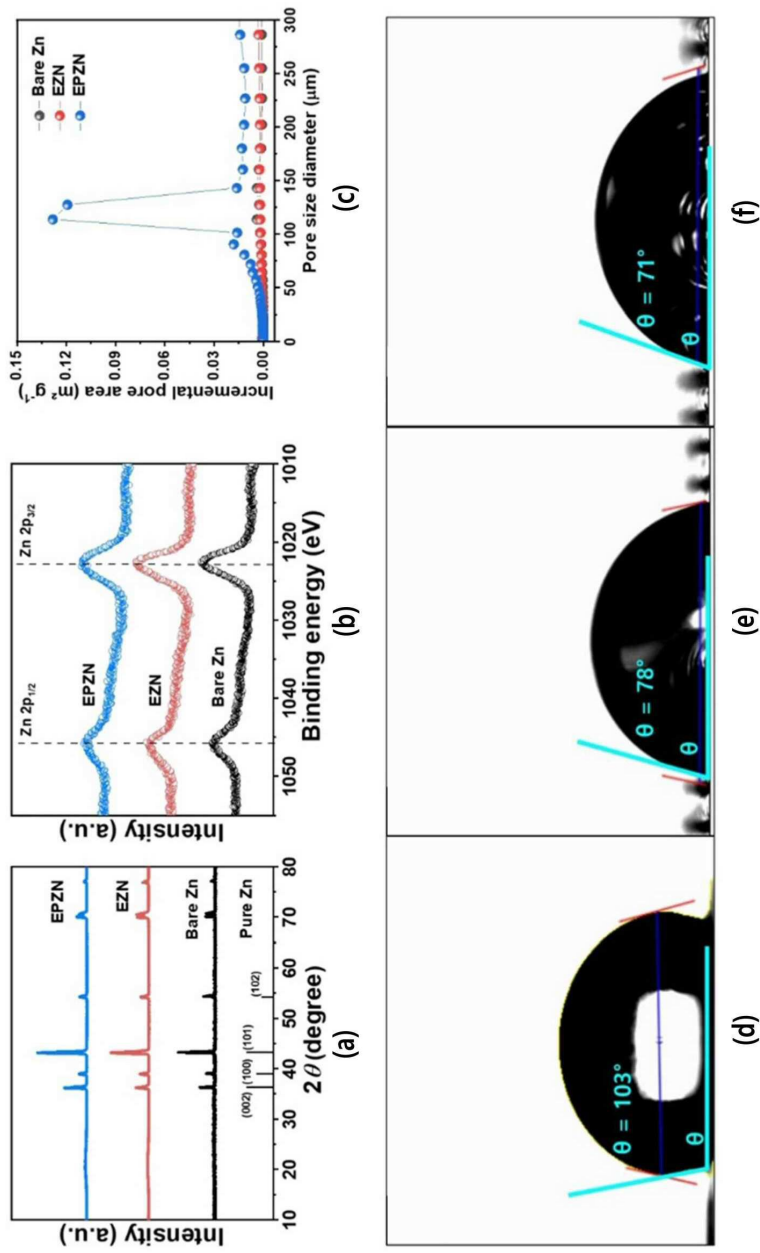
도면3



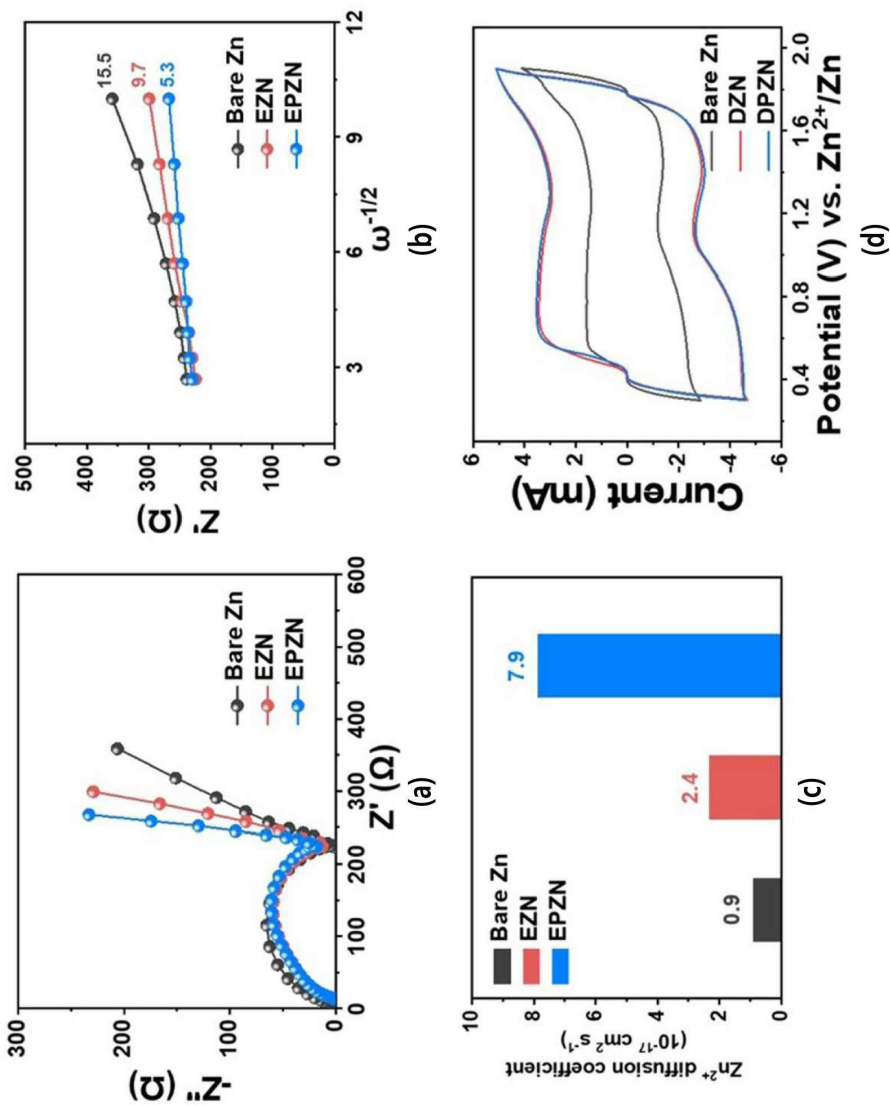
도면4



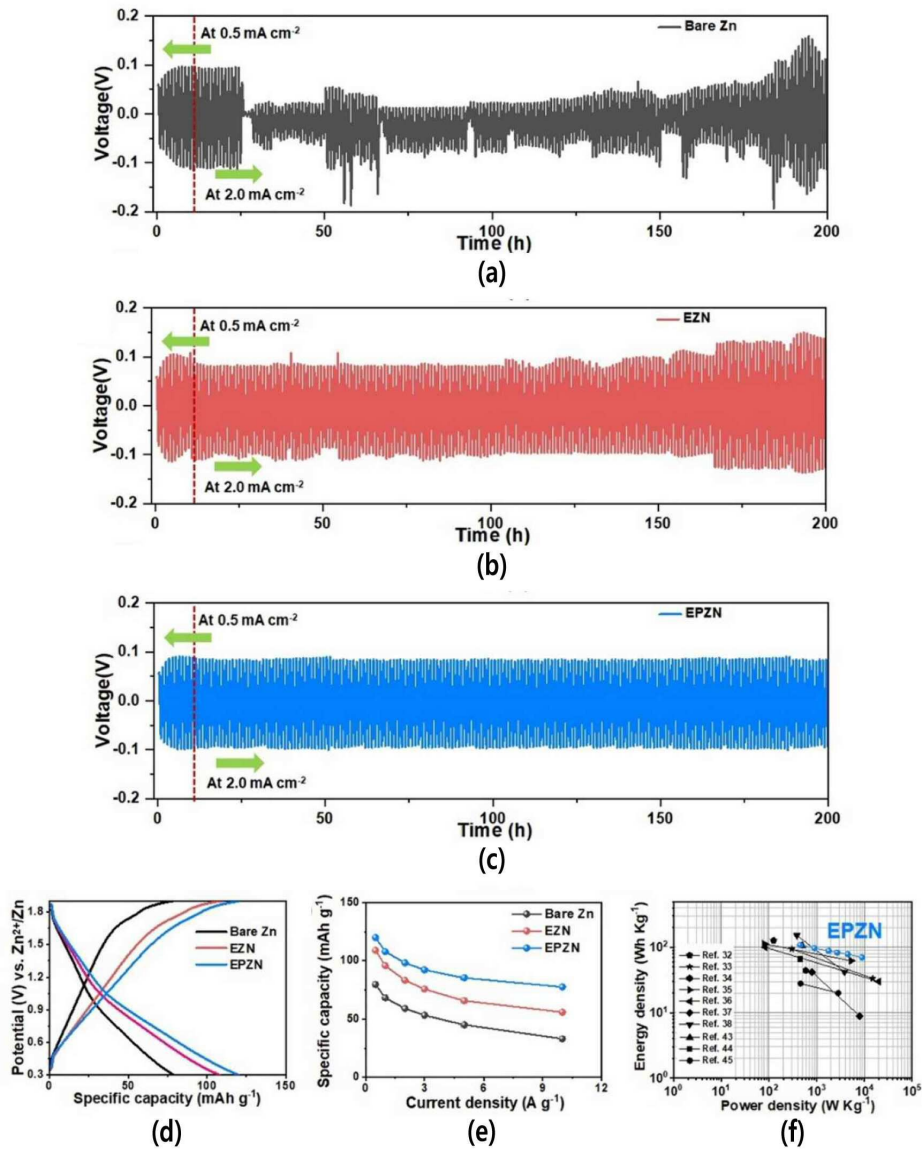
도면5



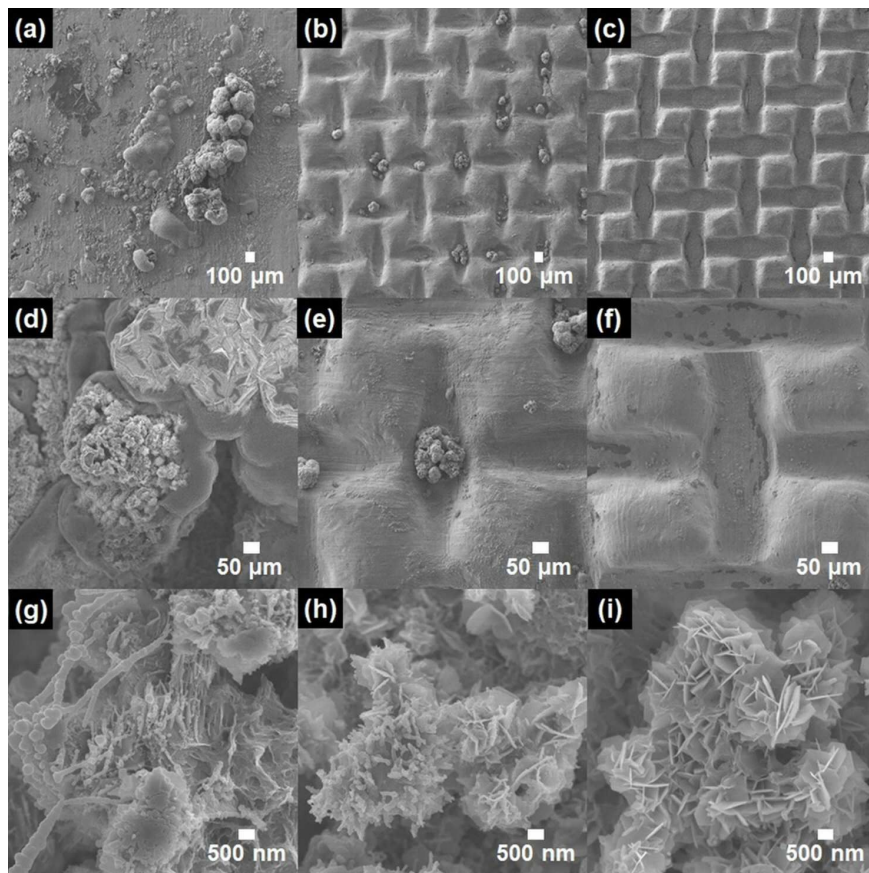
도면6



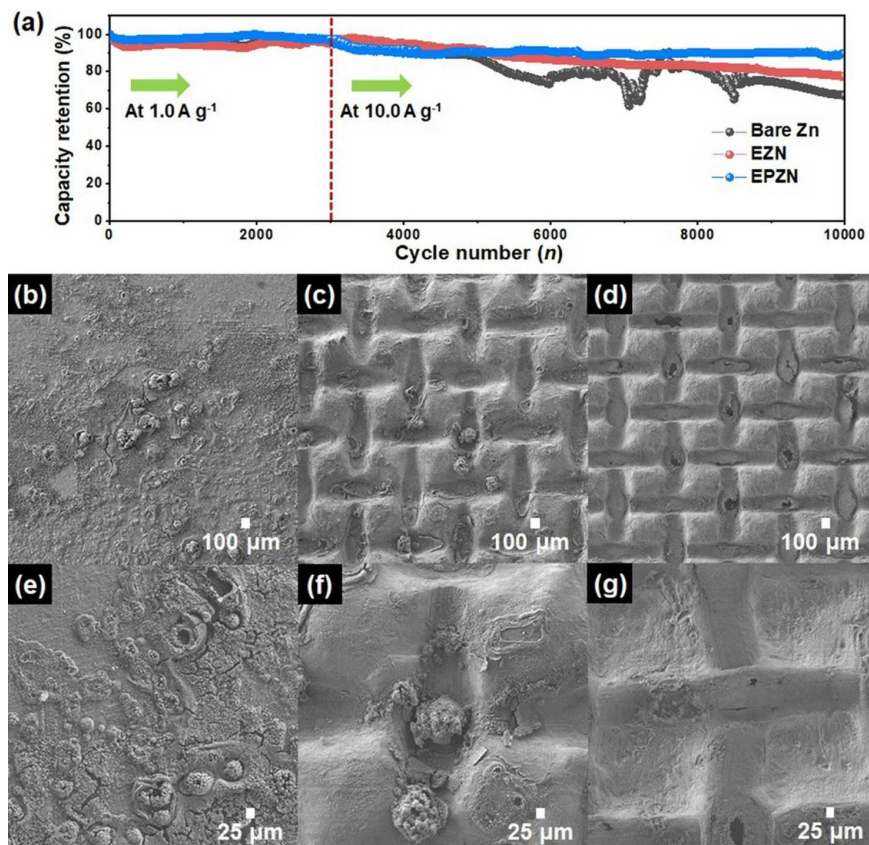
도면7



도면8



도면9



도면10

