



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0027332
(43) 공개일자 2025년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/74 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/50 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/742 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0107198

(22) 출원일자 2023년08월16일

심사청구일자 2023년08월16일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안전형

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

이재연

경상남도 진주시 진주대로942번길 19-6, 201호 (철암동)

(74) 대리인

특허법인 무한

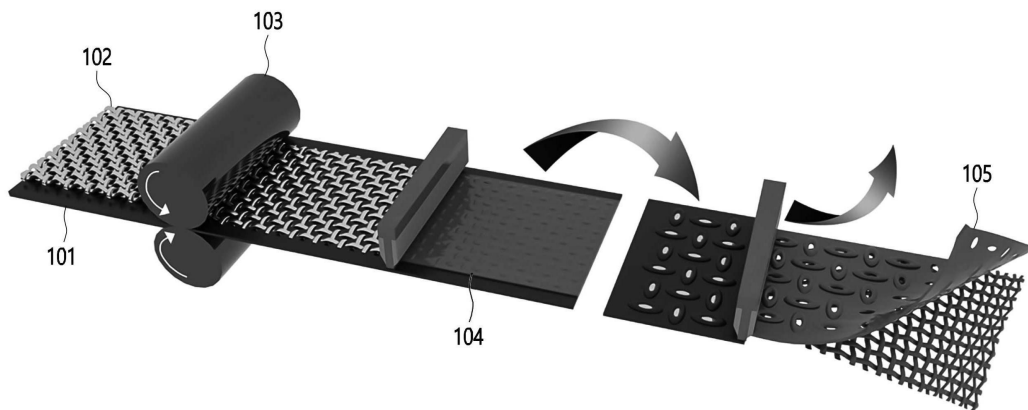
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지용 양극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지

(57) 요약

본 발명은 아연-이온 전지용 양극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극은, 홀이 형성된 집전체; 및 상기 집전체의 양면에 코팅된 전극 활물질;을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2022.01)
H01M 4/04 (2013.01)
H01M 4/42 (2013.01)
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 4/50 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지발전 및 저장 일체화를 위한 유도
전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

홀이 형성된 집전체; 및
상기 집전체의 양면에 코팅된 전극 활물질;을 포함하는,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 홀은, 상기 집전체의 두께 방향으로 관통된 것이고,
상기 홀은, 원기둥 또는 원뿔대 형상이고, 횡단면 모양이 원형 또는 타원형인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 홀의 횡단면은 장축 길이가 1 μm 내지 300 μm 이고,
단축 길이가 0.2 μm 내지 100 μm 인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 홀 간의 간격은 50 μm 내지 500 μm 이고,
상기 집전체는, 개구율이 0.1 % 내지 3 %인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 집전체는, 두께가 8 μm 내지 50 μm 인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 집전체는, 니켈, 스테인리스, 티탄, 소성탄소, 탄소 섬유, 활성탄, 카본 블랙, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그

래핀 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 전극 활물질은, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 집전체 표면의 물 접촉각은 95° 이하인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 집전체는, 접힌 구조인 것인,
아연-이온 전지용 양극.

청구항 10

집전체를 준비하는 단계;
상기 집전체 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 집전체를 편칭하여 홀을 형성하는 단계;
상기 편칭된 집전체 상에 전극 활물질을 코팅하는 단계; 및
상기 금속 메쉬를 제거하는 단계;를 포함하는,
아연-이온 전지용 양극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 금속 메쉬는, 스테인리스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 양극의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 홀을 형성하는 단계는, 롤 프레싱 공정에 의해 수행되고,
상기 롤 프레싱 공정에 사용되는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이의 거리는 0.1 mm 내지 0.5 mm인 것인,
아연-이온 전지용 양극의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,
상기 코팅하는 단계; 이후에 상기 전극 활물질이 코팅된 집전체를 접는 단계;를 더 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 양극의 제조방법.

청구항 14

제1항의 아연-이온 전지용 양극 또는 제10항의 아연-이온 전지용 양극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 양극;
음극;
분리막; 및
전해질;을 포함하는,
아연-이온 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 음극은, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것인,
아연-이온 전지.

청구항 16

제14항에 있어서,
상기 아연-이온 전지는,
 81 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 mAh cm^{-3} 내지 500 mAh cm^{-3} 의 비용량을 가지는 것이고,
 21.1 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 사이클 후 50 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것인,
아연-이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 아연-이온 전지용 양극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

환경 문제와 지속 가능한 에너지 저장에 대한 관심이 높아지면서 리튬 이온 배터리 기술이 휴대용 장치, 운송

및 군사 응용 분야에서 적용되고 있다. 그러나 제한된 리튬 자원, 높은 생산 비용, 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 독성 유기 전해질과 환경 및 안전 문제로 인해 이를 해결하기 위한 수성 배터리가 주목받고 있다. 수성 배터리는 무독성 및 불연성 수성 전해질을 사용하여 안전성을 높이고 생산에 특별한 환경이 필요하지 않아 보다 비용 효율적이며, 더 빠른 충전 및 방전 속도를 가능하게 한다. 그 중 수성 아연-이온 배터리(ZIB)는 높은 안전성, 친환경성 및 저비용으로 인해 유망한 차세대 에너지 저장 장치로 주목받고 있다.

[0004] ZIB의 구성 요소 중 양극(cathode)에 위치한 전류 집전체는 장치의 전체 전기화학적 성능을 결정하는 데 중요한 역할을 하기 때문에, 최적의 이온 확산 동역학 및 전기 화학적 안정성을 보장하여 ZIB의 에너지 저장 성능을 향상시키기 위해 전류 집전체의 구조를 신중하게 설계하는 것이 중요하다. 특히, 대규모 응용에 적합한 고에너지 밀도의 ZIB를 생산하기 위해서는 집전체의 양면에 양극재를 코팅한 전극을 사용해야 한다. 그러나 ZIB에 사용되는 전류 집전체의 조밀한 구조와 같은 집전체의 비효율적인 설계로 인해 셀의 속도 성능이 떨어지고 안정성이 낮아지는 등 대규모 산업 응용이 제한된다.

[0005] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위해, 집전체에 균일한 홀을 형성하고, 이를 유지하면서 전극 활물질을 코팅한 고속 충방전 및 사이클링 안정성이 향상된 아연-이온 전지용 양극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극은, 홀이 형성된 집전체; 및 상기 집전체의 양면에 코팅된 전극 활물질;을 포함한다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 홀은, 상기 집전체의 두께 방향으로 관통된 것이고, 상기 홀은, 원기둥 또는 원뿔대 형상이고, 횡단면 모양이 원형 또는 타원형인 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 홀의 횡단면은 장축 길이가 1 μm 내지 300 μm 이고, 단축 길이가 0.2 μm 내지 100 μm 인 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 홀 간의 간격은 50 μm 내지 500 μm 이고, 상기 집전체는, 개구율이 0.1 % 내지 3 %인 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 두께가 8 μm 내지 50 μm 인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 니켈, 스테인리스, 티탄, 소성탄소, 탄소 섬유, 활성탄, 카본 블랙, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 활물질은, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체 표면의 물 접촉각은 95 ° 이하인 것일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 접힌 구조인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극의 제조방법은, 집전체를 준비하는 단계; 상기 집전체 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 집전체를 펀칭하여 홀을 형성하는 단계; 상기 펀칭된 집전체 상에 전극 활물질을 코팅하는

단계; 및 상기 금속 메쉬를 제거하는 단계;를 포함한다.

- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 메쉬는, 스테인리스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 상기 홀을 형성하는 단계는, 롤 프레스 공정에 의해 수행되고, 상기 롤 프레스 공정에 사용되는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이의 거리는 0.1 mm 내지 0.5 mm인 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅하는 단계; 이후에 상기 전극 활물질이 코팅된 집전체를 접는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극 또는 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질;을 포함한다.
- [0024] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 81 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 mAh cm^{-3} 내지 500 mAh cm^{-3} 의 비용량을 가지는 것이고, 21.1 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 사이클 후 50 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 집전체에 균일한 홀을 형성하고, 이를 유지하면서 전극 활물질을 코팅한 고속 충방전 및 사이클링 안정성이 향상된 아연-이온 전지용 양극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공할 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극은, 홀이 형성된 집전체를 포함함으로써, 젖음성을 개선하여 확산 능력과 속도 성능을 향상시키고, Zn 덴드라이트 형성을 방지하여 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 대규모 적용에 적합한 보다 효율적이고 신뢰할 수 있는 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 공정의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 3D 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 XRD 패턴 및 TGA 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 SEM 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 빛 투과를 나타낸 이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 거동을 나타낸 결과이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 나타낸 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지를 보여주는 사진 이미지이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지에서 양극의 영향을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 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.

- [0032] 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.
- [0033] 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.
- [0034] 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. 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (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. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0035] 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.
- [0037] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극은, 홀이 형성된 집전체; 및 상기 집전체의 양면에 코팅된 전극 활물질;을 포함한다.
- [0038] 아연-이온 전지의 구성요소 중 양극에 위치한 집전체는 장치의 전반적인 전기화학적 성능을 결정하는 데 중요한 역할을 한다. 종래에 아연-이온 전지에 사용되는 집전체의 조밀한 구조로 인해 사이클링 동안 종이 전극의 수직 방향으로 시트 사이의 틈을 통해 전해질 이온이 일차적으로 통과하게 되었고, 이 공정에서 병목 현상은 집전체의 두께보다 현저히 작은 간격으로 분리된 전극 사이의 통로에서 발생하였다. 결과적으로 수직 방향으로 이온의 실제 이동 경로는 집전체의 두께보다 훨씬 더 길어 셀의 속도 성능에 큰 영향을 미쳐 대규모 응용에 적합한 고 에너지 밀도의 아연-이온 전지를 생산하기 어려운 문제가 있었다. 그러므로, 최적의 이온 확산 및 전기화학적 안정성을 보장하여 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 향상시키기 위해서 집전체의 구조를 효율적으로 설계하는 것이 중요하다.
- [0039] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극은, 홀이 형성된 집전체를 포함함으로써, 이온의 실제 이동 경로를 줄여 이온 확산 거리를 현저히 단축시켜 이온 확산 능력이 향상되고, 아연-이온 전지에서 충/방전 시 급속 충방전 성능을 확보할 수 있다. 따라서, 사이클링 안정성 및 초고속 충방전에 따른 수명 성능이 현저히 향상된 아연-이온 전지를 제공할 수 있다. 또한, 상기 집전체의 단면이 아닌 양면에 전극 활물질을 코팅하여 대규모 아연-이온 전지의 응용 분야에 효과적으로 작용할 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 따르면, 상기 홀은, 상기 집전체의 두께 방향으로 관통된 것이고, 상기 홀은, 원기둥 또는 원뿔대 형상이고, 횡단면 모양이 원형 또는 타원형인 것일 수 있다.
- [0042] 상기 홀은 전극 활물질에 의해 차단되지 않고, 집전체의 두께 방향으로 관통하여 이온이 이동하는 지름길로 작용할 수 있다. 이는, 양극에서 이온 수송을 향상시키고, 아연-이온 전지의 속도 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 상기 홀은 관통된 모양을 확인하였을 때 원기둥 또는 원뿔대 형상인 것일 수 있다.
- [0044] 상기 횡단면은 원기둥 또는 원뿔대 형상의 홀을 집전체의 두께 방향에서 수직으로 절단한 면을 의미하는 것일

수 있다. 상기 횡단면 모양은 원형이거나 타원형인 것일 수 있다.

- [0046] 일 실시예에 따르면, 상기 홀의 횡단면은 장축 길이가 1 μm 내지 300 μm 이고, 단축 길이가 0.2 μm 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0047] 상기 홀의 횡단면은 집전체의 두께 방향에서 수직으로 절단한 면을 의미하는 것일 수 있다. 상기 횡단면은 집전체의 일면 또는 타면의 표면에 형성된 홀의 단면일 수 있고 집전체 내에 형성된 홀의 단면일 수 있다.
- [0048] 상기 횡단면은 원형 또는 타원형인 것일 수 있고, 장축 및 단축의 길이가 동일하거나 다른 것일 수 있다. 바람직하게는, 장축 및 단축의 길이가 다른 타원형인 것일 수 있다.
- [0049] 장축 길이는, 바람직하게는, 1 μm 내지 250; 1 μm 내지 200 μm ; 1 μm 내지 150 μm ; 1 μm 내지 100 μm ; 1 μm 내지 50 μm ; 50 μm 내지 300 μm ; 50 μm 내지 250 μm ; 50 μm 내지 200 μm ; 50 μm 내지 150 μm ; 50 μm 내지 100 μm ; 100 μm 내지 300 μm ; 100 μm 내지 250 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 100 μm 내지 150 μm ; 150 μm 내지 300 μm ; 150 μm 내지 250 μm ; 또는 150 μm 내지 200 μm 인 것일 수 있다. 장축 길이가 1 μm 미만인 경우 이온 확산 효과가 떨어지는 문제나 고속 충전시 성능감소의 문제가 있을 수 있고, 300 μm 초과인 경우 강도가 약해지고 전지의 용량이 감소하거나 반응면적이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0050] 단축 길이는, 바람직하게는, 0.2 μm 내지 80 μm ; 0.2 μm 내지 50 μm ; 0.2 μm 내지 10 μm ; 0.2 μm 내지 1 μm ; 1 μm 내지 100 μm ; 1 μm 내지 80 μm ; 1 μm 내지 50 μm ; 1 μm 내지 10 μm ; 10 μm 내지 100 μm ; 10 μm 내지 80 μm ; 10 μm 내지 50 μm ; 또는 50 μm 내지 100 μm 인 것일 수 있다. 단축 길이가 0.2 μm 미만인 경우 이온 확산 효과가 떨어지거나 고속 충전시 성능감소의 문제가 있을 수 있고, 100 μm 초과인 경우 강도가 약해지고 전지의 용량이 감소하거나 반응면적이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0051] 홀의 장축 및 단축 길이가 상기 범위 내에 포함되면 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 개선시켜 비용량, 고율속 성능 등을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 홀 간의 간격은 50 μm 내지 500 μm 이고, 상기 집전체는, 개구율이 0.1 % 내지 3 %인 것일 수 있다.
- [0054] 상기 홀은 균일하게 형성된 것으로, 일정한 간격으로 형성된 패턴을 가지는 것일 수 있다.
- [0055] 홀 간의 간격은, 바람직하게는, 50 μm 내지 400; 50 μm 내지 300 μm ; 50 μm 내지 200 μm ; 50 μm 내지 100 μm ; 100 μm 내지 500 μm ; 100 μm 내지 400 μm ; 100 μm 내지 300 μm ; 100 μm 내지 200 μm ; 150 μm 내지 500 μm ; 150 μm 내지 400 μm ; 150 μm 내지 300 μm ; 150 μm 내지 200 μm ; 200 μm 내지 500 μm ; 200 μm 내지 400 μm ; 200 μm 내지 300 μm ; 250 μm 내지 500 μm ; 250 μm 내지 400 μm ; 250 μm 내지 300 μm ; 300 μm 내지 500 μm ; 300 μm 내지 400 μm ; 350 μm 내지 500 μm ; 350 μm 내지 400 μm ; 또는 400 μm 내지 500 μm 인 것일 수 있다. 홀 간의 간격이, 500 μm 초과하는 경우 이온 확산효과가 저하되는 문제가 있을 수 있고, 50 μm 미만인 경우 강도가 약해지는 문제가 있을 수 있다. 언급된 범위의 홀 간의 간격 내에서 효율적인 이온 확산 경로를 제공할 수 있고, 상기 양극을 포함하는 아연-이온 전지의 향상된 율속 성능으로 이어질 수 있다.
- [0056] 개구율은, 홀이 형성되어 있지 않은 집전체의 전체 부피를 기준으로 홀 전체의 부피를 대략적으로 계산한 것으로, 집전체의 표면에 차지하는 홀의 면적 비율을 의미하는 것일 수 있다.
- [0057] 개구율은, 홀을 포함하는 집전체의 한쪽의 면 측에 평행광 광학 유닛을 설치하고, 평행광을 투과시켜, 집전체의 다른 한쪽의 면으로부터, 광학 현미경을 이용하여 집전체의 표면을 배율 100배로 촬영하여 사진을 취득하고, 얻어진 사진의 10cm×10cm의 범위에 있어서의 1mm×1mm의 시야(5개소)에 대하여, 투과된 평행광에 의하여 투영되는 홀의 개구 면적의 합계와 시야의 면적(기하학적 면적)으로부터, 비율(개구 면적/기하학적 면적)을 산출하고, 각 시야(5개소)에 있어서의 평균값을 개구율로서 산출할 수 있다.
- [0058] 개구율이 낮으면 이온 이동이 원활하지 않은 문제가 있을 수 있고, 개구율이 높으면 전극 활물질이 누출되어 표면을 균일하게 형성할 수 없고 강도가 약해지는 문제가 있을 수 있다. 즉 개구율이 상기 범위를 벗어나는 경우 용량 유지율이 낮고, 박리 강도가 작아질 수 있다.

- [0060] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 두께가 8 μm 내지 50 μm 인 것일 수 있다.
- [0061] 상기 집전체의 두께는, 바람직하게는, 8 μm 내지 45 μm 이거나, 15 μm 내지 45 μm 이거나, 20 μm 내지 45 μm 이거나, 20 μm 내지 40 μm 인 것일 수 있다.
- [0062] 집전체의 두께가 8 μm 미만인 경우 강도가 떨어지거나 개구율에 문제가 있을 수 있고, 50 μm 초과인 경우 아연-이온 전지의 부피가 증가함에 따라 에너지 밀도가 감소하는 문제가 있을 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 아연-이온 전지의 수계 전해질 내에서 높은 전기 전도도 및 전기 화학적 성능과 안정성을 제공하는데 도움을 줄 수 있다.
- [0064] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 니켈, 스테인리스, 티탄, 소성탄소, 탄소 섬유, 활성탄, 카본 블랙, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] 상기 집전체는, 바람직하게는, 탄소 기반인 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 그래파이트인 것일 수 있다.
- [0066] 종래에 리튬-이온 전지에 일반적으로 사용되는 구리(Cu) 및 알루미늄(Al)과 같은 금속 호일에서 홀 구조를 생성하는 것은 높은 유연성 때문에 어려울 수 있다. 반면, 아연-이온 전지에서는 산성 수계 전해질을 사용하여 화학적 안정성이 우수한 탄소 기반 집전체에 작고 균일한 홀을 형성할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 활물질은, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 전극 활물질은, 바람직하게는, MnO_2 인 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체 표면의 물 접촉각은 95 ° 이하인 것일 수 있다.
- [0072] 상기 집전체는 균일한 홀을 포함함으로써 평평하고 매끄러운 표면에 비하여, 낮은 접촉각을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 젖음성이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 전극-전해질 계면의 효율적인 작동을 통해 아연-이온 전지에서 속도 성능 및 긴 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 집전체의 접촉각은, 90 ° 이하인 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 접힌 구조인 것일 수 있다.
- [0075] 상기 접힌 구조는 1회 이상 집전체가 접힌 것일 수 있다. 바람직하게는 지그재그 형상으로 접힌 구조인 것일 수 있다.
- [0076] 상기 집전체를 용이하게 폴딩하고 양극의 두께 증가를 방지하기 위하여, 접히는 부위에 전극 활물질을 코팅하지 않거나 얇은 두께로 전극 활물질을 코팅하는 것일 수 있다.
- [0077] 상기 접힌 구조의 집전체는 하나의 전기 리드 영역을 포함하는 것일 수 있다. 전기적 연결을 이룰 수 있도록 전극 리드가 부착되기 위하여 집전체 상에 전극 활물질이 코팅되지 않은 부위를 남겨둘 수 있다. 접힌 전극 구조가 단일 지점 전기 연결을 가능하게 하여 단락을 일으킬 수 있는 잠재적 접점의 수를 줄이기 때문에 하나의 전기 리드 영역 디자인은 제조 공정을 단순화하고 단락의 위험을 줄일 수 있다.
- [0078] 집전체의 접힌 구조는 에너지 밀도를 높이면서 리드 탭(lead tab)과 분리막(separator)의 수를 줄일 수 있다. 그러나 충방전 시 이온 확산 거리가 길어 고속 사이클링에는 적합하지 않을 수 있다. 본 발명에 따른 양극은, 홀을 포함하는 접힌 집전체를 가짐으로써 홀을 통한 충/방전 시 이온 확산 거리를 현저히 단축시켜 급속 충방전 성능까지 확보할 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 양극은, 홀이 생성된 집전체에서 하나의 전기 리드 영역이 있는 접힌 전극 구조를 사용하여 대규모 전지 응용 분야에서 에너지를 증가시킬 수 있다. 접힌 구조가 더 큰 활물질 부피와 셀 내에서 사용 가능한 공간의 보다 효율적인 사용을 가능하게 하여 더 높은 에너지 밀도를 초래할 수 있다. 접힌 구조에 의해 향상된

기계적 안정성 및 향상된 전기 전도성 이점과 더불어, 전극이 접하면 더 단단한 구조가 형성되어 사이클링 응력을 견딜 수 있고 활물질이 집전체에서 분리되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 양면에 전극 활물질이 코팅된 홀이 포함하는 집전체의 접힌 구조는 홀을 통한 이온 거동을 향상시켜 제한된 부피 내에서 효율적인 전극 작동을 보장할 수 있다.

- [0081] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극의 제조방법은, 집전체를 준비하는 단계; 상기 집전체 상에 금속 메쉬를 위치시켜, 상기 집전체를 편칭하여 홀을 형성하는 단계; 상기 편칭된 집전체 상에 전극 활물질을 코팅하는 단계; 및 상기 금속 메쉬를 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0082] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 공정의 개략도이다. 도 1을 참조하면, 집전체(101)에 금속 메쉬(102)를 위치시켜 롤러(103)를 사용하여 집전체를 편칭하여 홀을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 편칭 공정에는 롤 프레싱이 포함되며, 이는 금속 메쉬의 모양에 따라 홀의 크기와 개수를 조정할 수 있다. 홀이 형성된 편칭된 집전체 상에 전극 활물질(104)을 양면으로 코팅한 후 집전체를 떼어내는 방법으로 금속 메쉬를 제거하여 아연-이온 전지용 양극(105)을 제조할 수 있다. 단면 활물질 코팅 전극은 대규모 아연-이온 전지 응용 분야에 적합하지 않기 때문에 본 발명에서는 전지를 제작하기 위해 양면에 전극 활물질(104)을 코팅하였다.
- [0083] 상기 전극 활물질을 코팅하는 단계는, 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 코팅하는 것일 수 있다. 슬러리는 전극 활물질, 도전제, 바인더로 이루어진 것일 수 있다.
- [0084] 상기 도전제는, 천연 흑연, 인조 흑연, 케첸블랙 및 코크스류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 상기 바인더는, 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 것일 수 있다.
- [0086] 상기 코팅은, 드롭 캐스팅(drop casting), 스프레이(spray), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 슬릿다이 코팅(slot-die coating), 나이프 코팅(knife coating) 및 닥터 블레이드(doctor blade)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 닥터 블레이드 코팅인 것일 수 있다.
- [0087] 상기 코팅하는 단계는, 편칭된 집전체의 일면에 전극 활물질을 코팅한 후 건조하는 과정을 포함하는 것일 수 있다. 일면의 코팅이 끝난 후 타면에도 동일한 과정을 반복하는 것일 수 있다.
- [0088] 상기 건조는, 코팅 후 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 건조하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 60 ℃ 내지 100 ℃이거나, 60 ℃ 내지 90 ℃이거나, 70 ℃ 내지 90 ℃ 온도에서 1 분 내지 20 분이거나, 5 분 내지 20 분이거나, 5 분 내지 15 분 동안 건조하는 것일 수 있다.
- [0089] 상기 금속 메쉬를 제거하는 단계는, 상기 메쉬로부터 전극 활물질이 코팅된 집전체를 필-오프(peel-off)하는 것일 수 있다.
- [0091] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 메쉬는, 스테인리스스틸(SUS), VCM강판, 아연도금강소재(용융아연도금강판(GI)), 전기아연도금강판(EGI), 열연용융아연도금강판(HGI), 도장강판(PCM) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 상기 금속 메쉬는, 모양에 따라 홀의 크기와 개수를 조정할 수 있다.
- [0093] 상기 금속 메쉬의 패턴 간격이 줄어들수록 홀이 명확해지는 것일 수 있다. 이는, 효율적인 이온 확산 경로를 제공할 수 있고, 아연-이온 전지용 양극을 포함하는 아연-이온 전지의 향상된 비용량 및 사이클링 안정성으로 이어질 수 있다.
- [0095] 일 실시예에 따르면, 상기 홀을 형성하는 단계는, 롤 프레싱 공정에 의해 수행되고, 상기 롤 프레싱 공정에 사용되는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이의 거리는 0.1 mm 내지 0.5 mm인 것일 수 있다.
- [0096] 상기 롤 프레싱 공정은, 서로 마주보는 제1 롤러 및 제2 롤러 사이에 상기 집전체 상에 금속 메쉬를 위치시켜,

0.1 mm 내지 0.5 mm 거리의 제1 롤러와 제2 롤러 사이로 통과시키면서 가압하는 프레싱 롤에 의해 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 롤 프레싱을 통해 상기 집전체에 편칭하여 홀을 형성하는 것일 수 있다.

[0097] 상기 제1 롤러 및 제2 롤러 사이의 거리가 0.1 mm 미만인 경우 집전체가 절단되는 문제가 있을 수 있고, 0.5 mm 초과인 경우 균일하게 개구가 형성되지 않는 문제가 있을 수 있다.

[0098] 상기 압력, 온도 및 이동속도는, 바람직하게는, 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 속도인 것일 수 있다.

[0100] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅하는 단계; 이후에 상기 전극 활물질이 코팅된 집전체를 접는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0101] 접힌 구조는 1회 이상 지그재그 형상으로 접힌 구조인 것일 수 있다.

[0102] 상기 집전체를 용이하게 폴딩하고 양극의 두께 증가를 방지하기 위하여, 접히는 부위에 전극 활물질을 코팅하지 않거나 얇은 두께로 전극 활물질을 코팅하는 것일 수 있으며, 일정한 간격으로 접히는 부위를 따라 접는 공정을 수행하는 것일 수 있다.

[0103] 상기 접힌 구조의 집전체는 하나의 전기 리드 영역을 포함하는 것일 수 있다. 양극의 일측 단부에는 전기적 연결을 이룰 수 있도록 전극 리드가 부착되기 위하여 집전체 상에 전극 활물질이 코팅되지 않은 부위를 남겨둘 수 있으며, 집전체의 접힌 구조는 에너지 밀도를 높이면서 리드 탭(lead tab)과 분리막(separator)의 수를 줄일 수 있다.

[0105] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극 또는 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 양극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

[0106] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 홀이 형성된 집전체를 포함하는 양극을 포함함으로써, 젖음성 개선, 덴드라이트 형성 방지 및 이온 확산 향상을 통해 우수한 고속 충방전 및 사이클링 안정성을 나타내어 대규모 적용에 적합한 보다 효율적이고 신뢰할 수 있는 아연-이온 전지를 제공할 수 있다.

[0107] 상기 전해질은, 아연-이온 전지에 적용 가능한 것이라면 제한없이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 산성 수계 전해질인 것일 수 있다.

[0108] 상기 전해질은, 황산아연($ZnSO_4$), 염화아연($ZnCl_2$), 브롬화아연($ZnBr_2$), 초산아연($Zn(O_2CCH_3)_2$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 황산망간($MnSO_4$), 황산바나듐($VOSO_4$), 인산(H_3PO_4) 및 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 황산아연이 가장 우수한 성능을 보인다. 그것은 아연의 전착(electrodeposition) 과정에서 가장 선호되는 황산 음이온을 포함하고 있다는 사실로부터 짐작할 수 있다.

[0109] 상기 분리막은, 유리 섬유, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0110] 상기 분리막의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 상기 분리막의 두께는, 예를 들어, 5 μm 내지 200 μm 정도일 수 있고, 바람직하게는, 5 μm 내지 40 μm 일 수 있다.

- [0112] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은, 아연, 이중원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0113] 아연은 공기 중에서 매우 안정한 금속이며 동시에 높은 이론 용량, 저비용 및 친환경적인 특성으로 음극에 적합할 수 있다. 상기 이중원소는, 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 텅스텐(W) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극은, 아연 호일(foil)인 것일 수 있다.
- [0115] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 81 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 mAh cm^{-3} 내지 500 mAh cm^{-3} 의 비용량을 가지는 것이고, 21.1 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 사이클 후 50 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.
- [0116] 상기 아연-이온 전지는 81 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서, 300 mAh cm^{-3} 내지 450 mAh cm^{-3} 이거나, 350 mAh cm^{-3} 내지 450 mAh cm^{-3} 이거나, 350 mAh cm^{-3} 내지 400 mAh cm^{-3} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0117] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 종래의 아연-이온 전지와 비교하여, 낮은 전류 밀도에서 비슷한 에너지 저장 용량을 나타내었지만, 전류 밀도가 증가(81 mA cm^{-2} 의 전류밀도)함에 따라 높은 비용량을 나타낼 수 있으며, 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다. 본 발명에 따른 아연-이온 전지는 양극이 홀을 포함하는 구조를 가짐으로써, 급속 충방전 과정에서 이온의 확산 경로를 크게 감소시켜 이온 거동을 향상시켰기 때문에 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있고, 이온 운동 거리가 짧은 전극이 장기간의 충전 및 방전 과정에서 향상된 안정성을 나타낼 수 있다. 따라서, 종래의 아연-이온 전지와 비교하여, 사이클링 안정성 및 초고속 충방전에 따른 수명 성능이 현저히 향상된 효과가 있다.
- [0119] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0120] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 본 발명의 실시예에서는 펀칭 공정을 통해 집전체에 균일한 홀을 생성하고, 이 홀을 유지하면서 전극 활물질을 집전체 양면에 코팅하였다. 또한 효율적인 전지를 제조하기 위해 접힌 양극 구조를 설계하였다. 결과적으로 균일한 홀을 가진 양극은 이온 행동을 향상시켜서 고속 충방전 및 사이클링 안정성이 향상됨을 보여주었다. 본 발명은 아연-이온 전지를 위한 효율적인 전지 구조를 설계하기 위한 실용적인 전략을 제시할 수 있다.
- [0124] **실험**
- [0125] 아연-이온 전지(ZIB)의 양극(cathode)을 제작하기 위해 두께 $30 \mu\text{m}$ 그라파이트 포일(graphite foil)을 집전체로 사용하였다. 스테인리스-스틸 메쉬(mesh)와 그라파이트 포일을 겹친 후 0.24 mm 의 고정 거리로 두 개의 롤러를 통해 재료를 통과시켜 펀칭 공정을 수행하였다. 이 과정이 끝난 후 균일한 홀을 가진 펀칭된 그라파이트 집전체(GCC)를 얻었다. 전극 활물질을 코팅하기 위하여 NMP(N-methyl 2-pyrrolidene) 용매에 활물질(MnO_2) 70%, 도전제(Ketjen Black) 10%, 바인더(PVDF) 20%로 이루어진 슬러리를 준비하였다. 펀칭된 집전체의 일면에 닥터블레이드법을 이용하여 슬러리를 코팅한 후, 집전체를 건조시킨 후 다른 면에도 동일한 공정을 반복하였다. 셀 설계를 최적화하기 위해 $1 \times 5 \text{ cm}$ 크기의 접힌(folded) 전극을 준비하고, 비교를 위해 펀칭되지 않은 집전체를 사용하여 동일한 방법으로 전극을 제작하였다.
- [0126] 에너지 분산 X-선 분석(EDX)과 결합된 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 제조된 집전체 및 전극 물질로 코팅된 전극의 형태 및 원소 분포를 분석하였다. 공초점 레이저 스캐닝 현미경(CLSM)을 사용하여 공학적 집전체에 펀칭된 홀의 모양과 크기를 분석하였다. X-선 회절(XRD), 열중량 분석(TGA) 및 점촉각 측정을 사용하여 제조된 집전체의 결정 구조, 함량 및 습윤성을 각각 조사하였다. ZIB의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 의 주파수에서 수행하였다. 속도 성능은 $8.1 \sim 81 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 평가되었으며, 주기 안정성은 300주기 동안 21.1 mA cm^{-2} 에서 평가되었다.

[0128] **결과 및 토의**

[0129] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 이미지로서, (a) 및 (b)는 펀칭되지 않은 집전체(bare GCC), (c) 및 (d)는 펀칭된 집전체(GCC)의 저배율 및 고배율 사진 이미지를 나타낸다. 펀칭된 GCC의 이미지에서 고르게 분포된 홀이 관찰되어 펀칭 공정에 의해 균일하게 펀칭된 집전체의 성공적인 제조를 확인하였다. 이는 우수한 이온 확산 특성을 가진 대형 전극을 생성하는 압축 공정의 효능을 보여줄 수 있다. 도 2의 (e) 및 (f)는 bare GCC, (g) 및 (h)는 펀칭된 GCC의 저배율 및 고배율 SEM 이미지를 나타낸다. bare GCC는 평평하고 깨끗한 표면을 보인 반면 펀칭된 홀은 스테인리스-스틸 메쉬 구조로 인해 반원뿔 모양을 나타내었다.

[0131] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 3D 이미지이다. 3D 이미지는 bare 집전체(GCC) 및 펀칭된 집전체(punched GCC)의 표면 특성에 대한 추가 통찰력을 제공할 수 있다. 도 3의 (a) 및 (b)를 참조하면, 라인 프로파일은 GCC가 매끄럽고 균일한 표면을 나타낸다. 대조적으로, 도 3의 (c) 내지 (f)를 참조하면, 펀칭된 GCC 표면은 독특한 상승 및 하강 펀칭 구조를 나타낸다. 특히, 펀칭된 GCC의 홀의 수평과 수직 크기는 각각 $38\mu\text{m}$ 와 $130\mu\text{m}$ 로 나타났다. 이러한 관찰은 겹치는 메쉬 구성 요소를 사용하여 펀칭된 구조의 성공적인 형성을 확인할 수 있다. 이 펀칭 구조는 Zn^{2+} (탈)삽입((de)intercalation) 동안 양극의 이온 확산 용량을 향상시킬 수 있다.

[0133] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 XRD 패턴 및 TGA 그래프를 나타낸 것이다. GCC와 펀칭된 GCC 두 샘플의 XRD 패턴에서 약 26.4° 에서 날카로운 피크가 관찰되었으며, 이는 흑연의 (002) 면의 존재를 나타낸다. 이는 패터닝 공정이 흑연 집전체의 결정 구조에 영향을 미치지 않았음을 시사한다. 또한, TGA 결과는 두 샘플 모두 100%의 중량 감소율을 나타냈으며(도 4의 (b)) 불순물 없이 단일 탄소상으로만 구성되어 있음을 나타낸다. 그러나 펀칭된 GCC는 펀칭된 구조의 높은 열 확산으로 인해 GCC에 비해 낮은 온도에서 중량 손실이 발생하였다.

[0135] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 집전체의 접촉각 측정 결과를 나타낸 것이다. 도 5의 (a) GCC의 접촉각 109° 에 비해 (b) 펀칭된 GCC는 88° 의 낮은 접촉각 값을 보였으며, 이러한 젖음 특성의 향상은 펀칭 공정에 의해 생성된 균일한 홀에 기인하며, 이는 ZIB의 충전/방전 중 이온 거동의 향상을 기대할 수 있다.

[0137] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 SEM 이미지이다. GCC 및 펀칭된 GCC에 MnO_2 를 전극 물질로 코팅하였다. GCC 전극은 전극의 전형적인 편평한 모양을 나타내는 것으로 관찰되었다(도 6의 (a) 및 (b)). 반면, 균일하게 펀칭된 집전체로 인해 펀칭된 GCC의 경우 빈 공간이 있는 구조가 관찰되었다(도 6의 (c) 및 (d)). 이 공간은 전극 재료를 양면에 적용했을 때 이온의 확산 경로를 크게 줄였다. 또한, SEM-EDX 분석을 통해 GCC와 펀칭된 GCC를 사용하여 제조된 전극에서 Mn 및 O 원소의 균일한 분포를 확인했으며(도 6의 (e) 및 (f)), 이는 준비된 집전체에 MnO_2 전극 재료가 균일하게 코팅되었음을 나타낸다.

[0139] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 이미지이다. GCC의 접힌 구조(도 7의 (a))는 에너지 밀도를 높이면서 리드 탭(lead tab)과 분리막(separator)의 수를 줄였다. 그러나 충방전 시 이온 확산 거리가 길어 고속 싸이클링에는 적합하지 않았다. 반면 펀칭된 GCC(도 7의 (b))는 확보된 홀을 통한 충/방전 시 이온 확산 거리를 현저히 단축시켜 급속 충방전 성능을 확보하였다.

[0141] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 양극의 빛 투과를 나타낸 이미지이다. GCC(도 8의 (a))와 펀칭된 GCC(도 8의 (b))를 사용하여 준비된 전극을 통해 빛을 통과시켰을 때 GCC 전극은 빛의 통과를 허용하지 않았지만 펀칭된 GCC 전극은 빛이 통과하여 홀이 있음을 나타내었다. 이는 전극이 전극 재료에 의해 차단되지 않았음을 나타낸다.

[0143] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 거동을 나타낸 결과이다. 도 9의 (a)는 ZIB의 전기화학적 거동을 나타내는 1 mV s^{-1} 에서 GCC 및 편칭된 GCC의 순환 전압전류법(CV) 곡선을 보여준다. 낮은 전위에서 관찰되는 양극 피크(cathodic peak)는 Zn 이온이 MnO_2 구조에 삽입되어 Mn^{4+} 가 Mn^{3+} 로 환원되기 때문이다. 대조적으로, 높은 전위에서 관찰된 두 개의 산화 피크는 MnO_2 구조에서 Zn 이온의 추출로 인해 Mn^{3+} 가 원래 상태(Mn^{4+})로 다시 산화되었기 때문이다. 제조된 양극의 전기화학적 거동 및 에너지 저장 능력을 평가하기 위해 전지를 제작하였고 양극 활물질로서 MnO_2 를 갖는 GCC 및 편칭된 GCC를 사용하여 제조된 양극을 조사하였다. Zn 포일은 음극으로 사용되었고 유리 섬유는 분리막으로 사용되었다. 도 9의 (b)는 GCC 및 편칭된 GCC의 EIS 플롯을 나타낸다. 둘 다 고주파수에서 유사한 등가 직렬 저항을 나타내지만 편칭된 GCC는 저주파수에서 더 많은 수직 기울기를 나타내어 낮은 이온 확산 임피던스를 나타낸다. 이는 Zn 이온 이동을 위한 효율적인 경로를 제공하는 편칭된 GCC의 균일한 홀 때문일 수 있다.

[0144] Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn 이온의 확산 계수(D)는 하기의 식 1 및 식 2를 사용하여 계산하였다. 하기 식에서 R_e 는 전체 전극 저항, R 은 기체 상수, T 는 온도, A 는 전극 면적, n 은 분자당 전자수, F 는 패러데이 상수, C 는 Zn 이온의 몰 농도이다. Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 의 관계에 따르면 GCC와 편칭된 GCC의 σ_w 값은 각각 12.08과 $3.77 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 이며(도 9의 (c)), GCC 및 편칭된 GCC에 대한 Zn 이온의 확산 계수는 각각 1.53 및 $15.70 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다(도 9의 (d)).

[0145] [식 1]

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

[0146]

[0147] [식 2]

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

[0148]

[0150] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 나타낸 결과이다. 에너지 저장 응용 분야를 위해 GCC 및 편칭된 GCC가 있는 접힌(folded) 양극(도 10의 (a))을 사용하여 제조된 양극의 잠재력을 완전히 평가하기 위해 속도 성능을 테스트하였다. 도 10의 (b)는 10주기 동안 $8.1 \text{ 내지 } 81 \text{ mA cm}^{-2}$ 범위의 전류 밀도에서 GCC 및 편칭된 GCC의 고속 성능을 나타내었다. 두 전극의 고속 성능은 상당히 달랐으며, 두 양극 유형 모두 $8.1 \text{ 내지 } 21.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 낮은 전류 밀도에서 비슷한 에너지 저장 용량을 나타내었지만, 전류 밀도가 증가함에 따라 편칭된 GCC가 GCC를 능가하였다. 81 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 편칭된 GCC는 $371.8 \text{ mAh cm}^{-3}$ 의 평균 체적 용량을 나타내어 GCC($231.7 \text{ mAh cm}^{-3}$)보다 37.7% 더 높은 비용량을 나타냈다. 이러한 결과는 특정 홀을 포함하는 전극의 구조가 급속 충방전 과정에서 이온의 확산 경로를 크게 감소시켜 이온 거동을 향상시켰기 때문으로 분석된다. 산업에서 ZIB를 실용적으로 적용하려면 수명을 측정하는 것이 중요하며, GCC와 편칭된 GCC 모두의 쿨롱 효율은 21.1 mA cm^{-2} 에서 100 %에 가까웠으며 이는 ZIB의 뛰어난 가역 성능을 나타낸다(도 10의 (c)). 300사이클 후 편칭된 GCC는 $976.8 \text{ mAh cm}^{-3}$ 에서 $507.9 \text{ mAh cm}^{-3}$ 로 51.9 %의 용량유지율을 나타내어 동일 사이클에서 GCC(42.1 %, 954.7에서 $401.6 \text{ mAh cm}^{-3}$)보다 높은 용량유지율을 보였다. 이러한 결과는 이온 운동 거리가 짧은 전극이 장기간의 충전 및 방전 과정에서 향상된 안정성을 나타낼 수 있다.

[0152] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지를 보여주는 사진 이미지이다. 도 11의 (a)는 편칭된 GCC, Zn 음극 및 분리막을 보여주는 것이고, (b)는 편칭 및 접힌 GCC를 보여주는 것이고, (c)는 양극에 조립된 아연-이온 전지, (d)는 음극에 조립된 아연-이온 전지를 보여주는 것이다. 가로 2cm, 세로 7cm 크기의 ZIB를 사용하여 발광 다이오드(LED) 테스트를 수행하였다. 도 11의 (e)는 대형 아연-이온 전지의 개방 회로 전압 테스트를 나타

내는 것이고, (f)는 충전 전 LED, (g)는 충전 후 LED의 작동을 나타낸다. 실험 전반에 걸쳐 각 개별 셀은 1.47 V의 개방 회로 전압(OCV)을 일관되게 나타내었다. 또한 ZIB는 충전 후 LED에 성공적으로 전원을 공급하고 작동하는 것을 확인할 수 있었다.

[0154] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지에서 양극의 영향을 도시한 것이다. 도 12를 참조하면, 균일한 간격의 홀이 있는 펀칭된 GCC는 양극에서 이온 확산 능력을 향상시켰다. 또한, 제안된 펀칭 및 접힌 전극 구성은 제한된 영역 내에서 에너지 밀도를 증가시키는 측면에서 상당한 크기의 파우치형 셀을 생산할 때 매우 유리했다.

[0156] **결론**

[0157] 본 발명은 펀칭 공정을 이용하여 집전체에 균일한 홀을 생성한 고속 ZIB의 새로운 설계를 제시하였다. 펀칭된 양극에 하나의 전기 리드 영역이 있는 접힌 전극 구조를 사용하면 대규모 적용에 적합한 보다 효율적이고 신뢰할 수 있는 셀을 개발할 수 있으므로 에너지 저장 분야에서 상당한 발전을 이룰 수 있다. ZIB의 전기화학적 성능에 대한 펀칭 전극 구조의 영향이 입증되었다. 첫째, 펀칭 전극은 전해질과 전극 사이의 젖음성을 개선하여 확산 능력과 속도 성능을 향상시켰다. 둘째, 펀칭된 전극은 Zn 전극에 의한 바람직하지 않고 비가역적인 Zn 덴드라이트의 형성을 효과적으로 방지하여 ZIB의 사이클링 안정성을 향상시켰다. 전반적으로 본 발명은 배터리 설계를 위한 첨가제 화학 사용에 대한 귀중한 통찰력을 제공할 수 있다.

[0159] 이상과 같이 실시예들이 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.

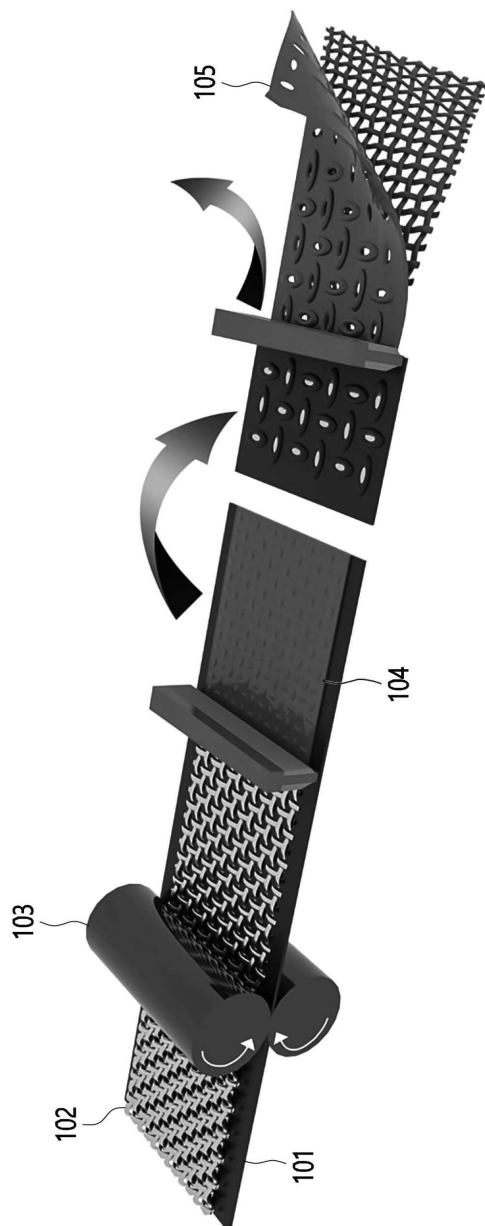
[0160] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

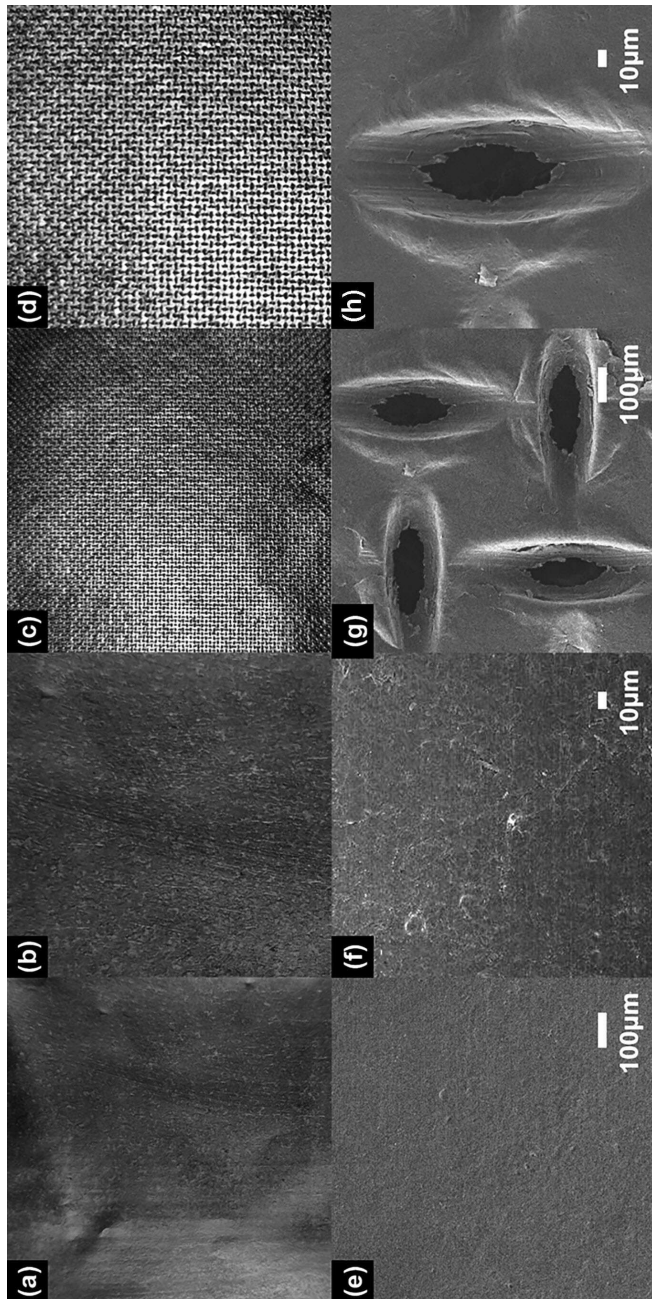
[0162] 101: 집전체
102: 금속 메쉬
103: 롤러
104: 전극 활물질
105: 아연-이온 전지용 양극

도면

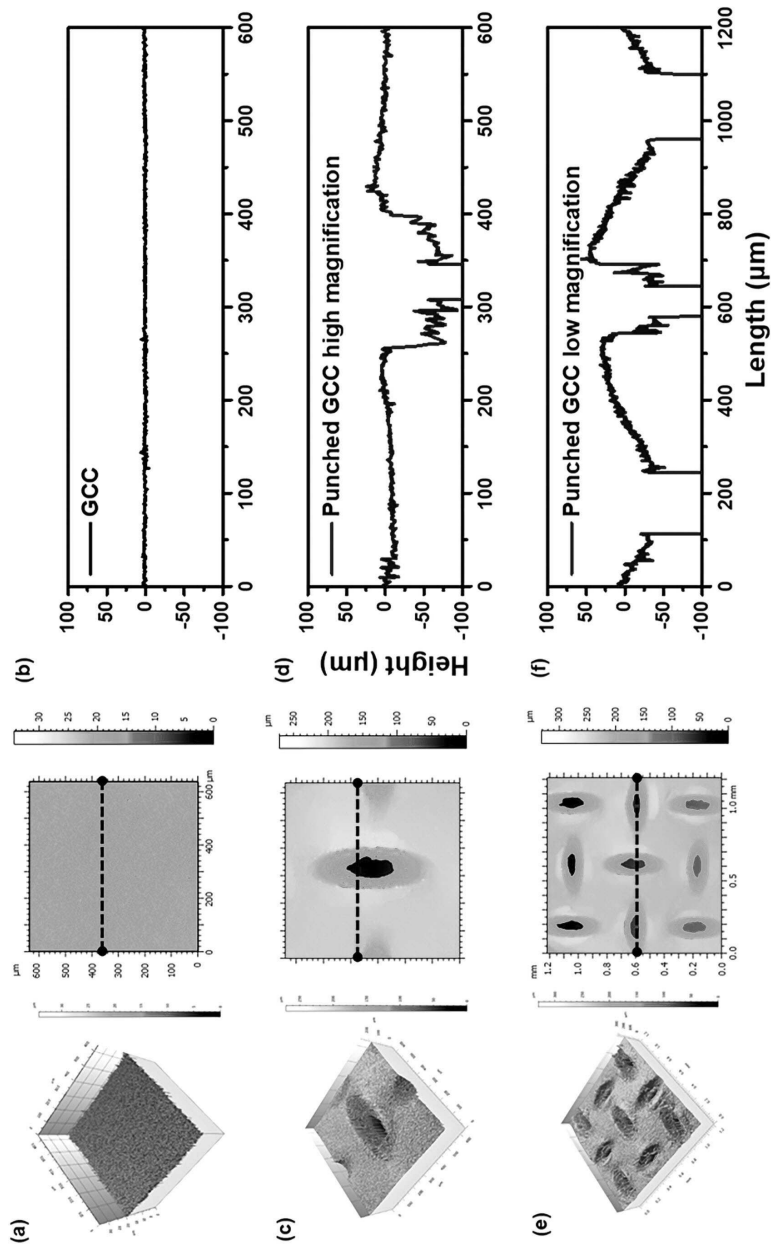
도면1



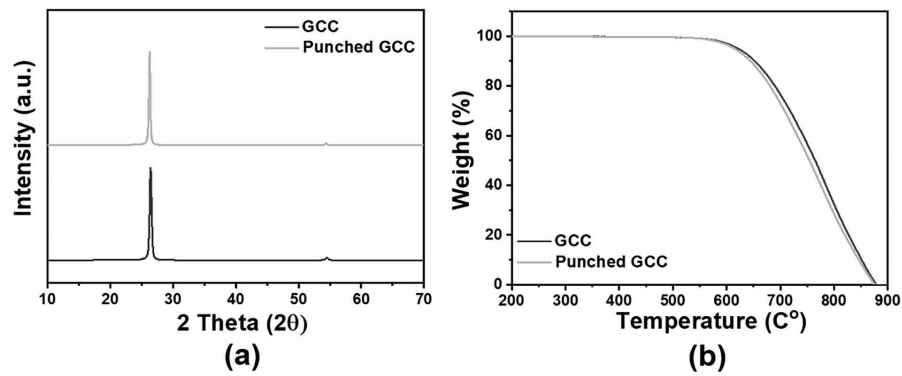
도면2



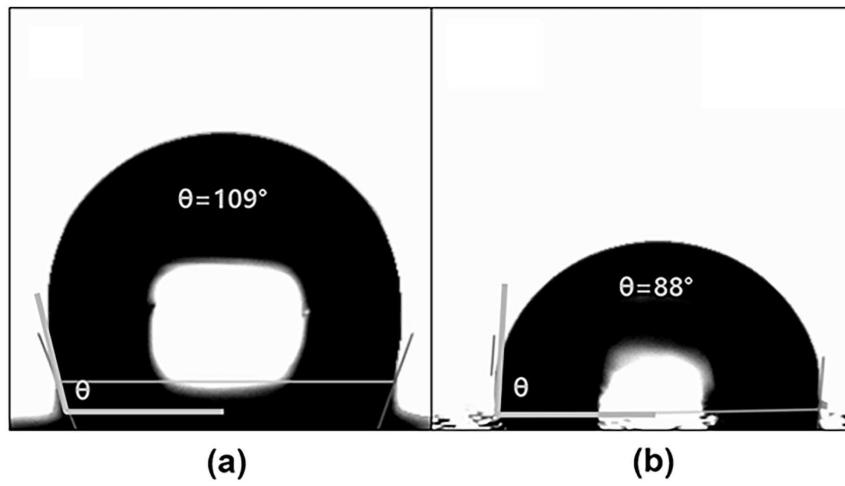
도면3



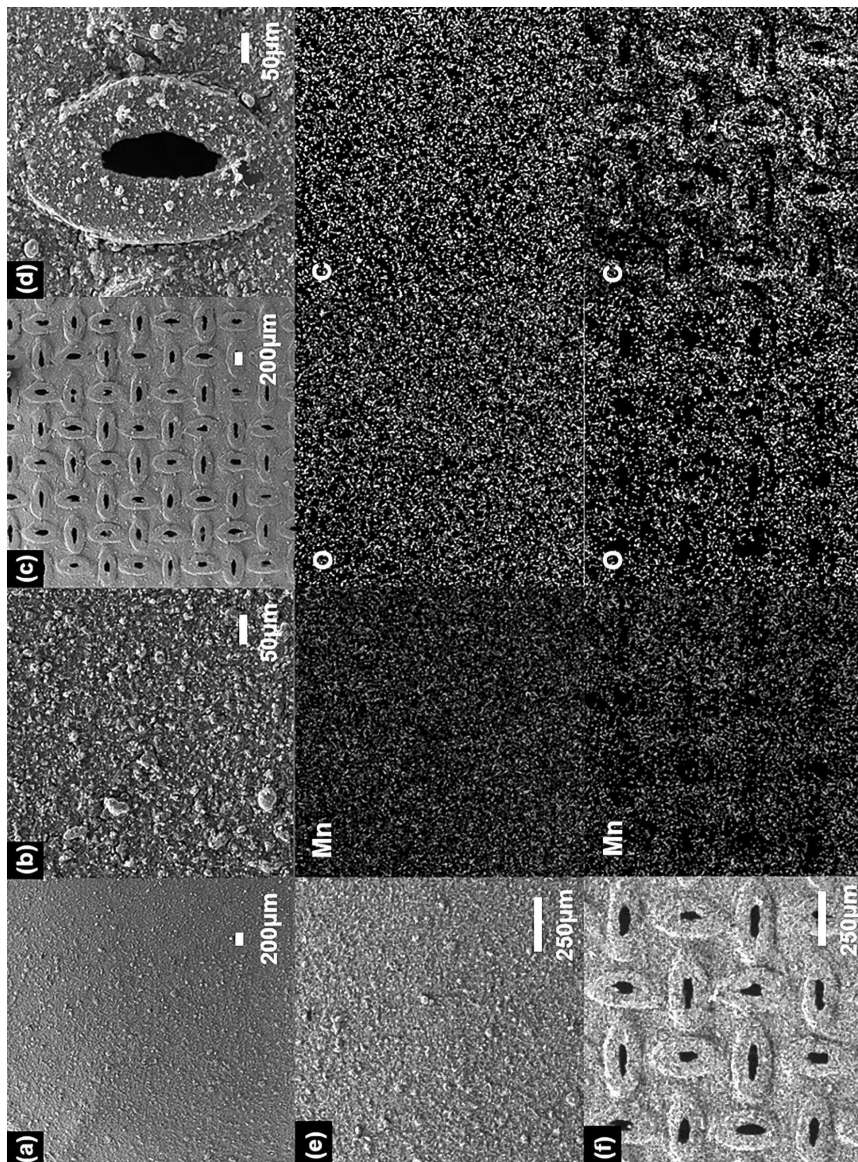
도면4



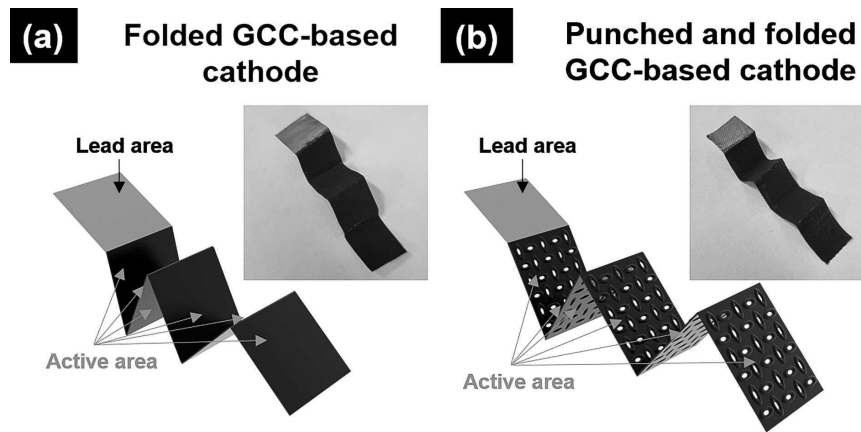
도면5



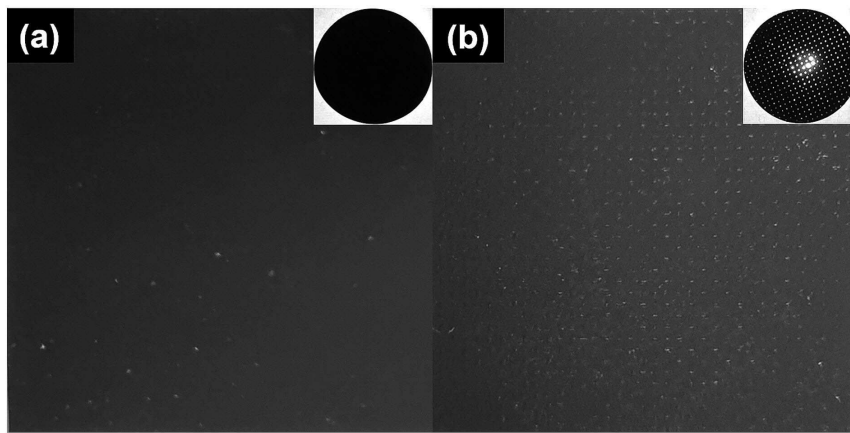
도면6



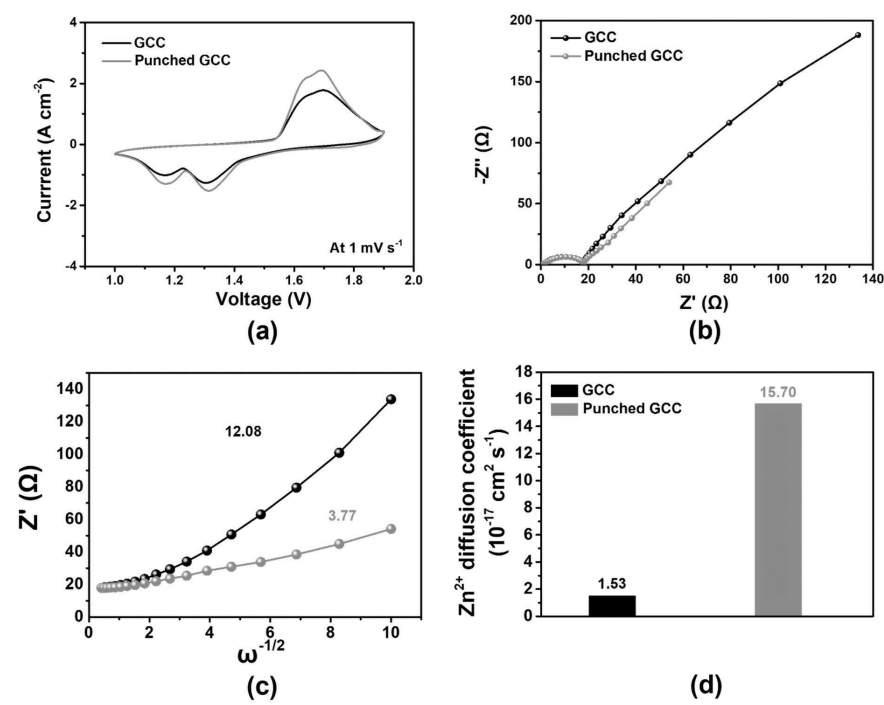
도면7



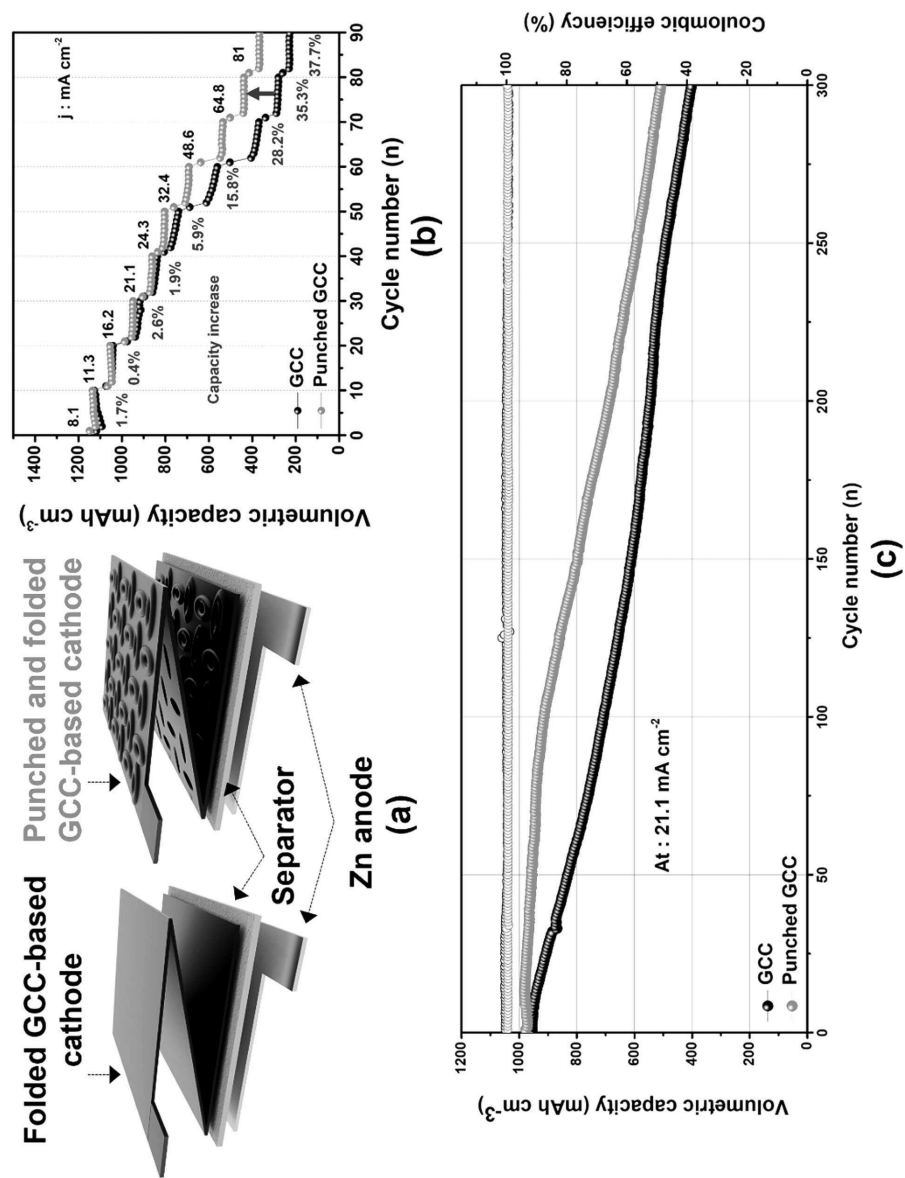
도면8



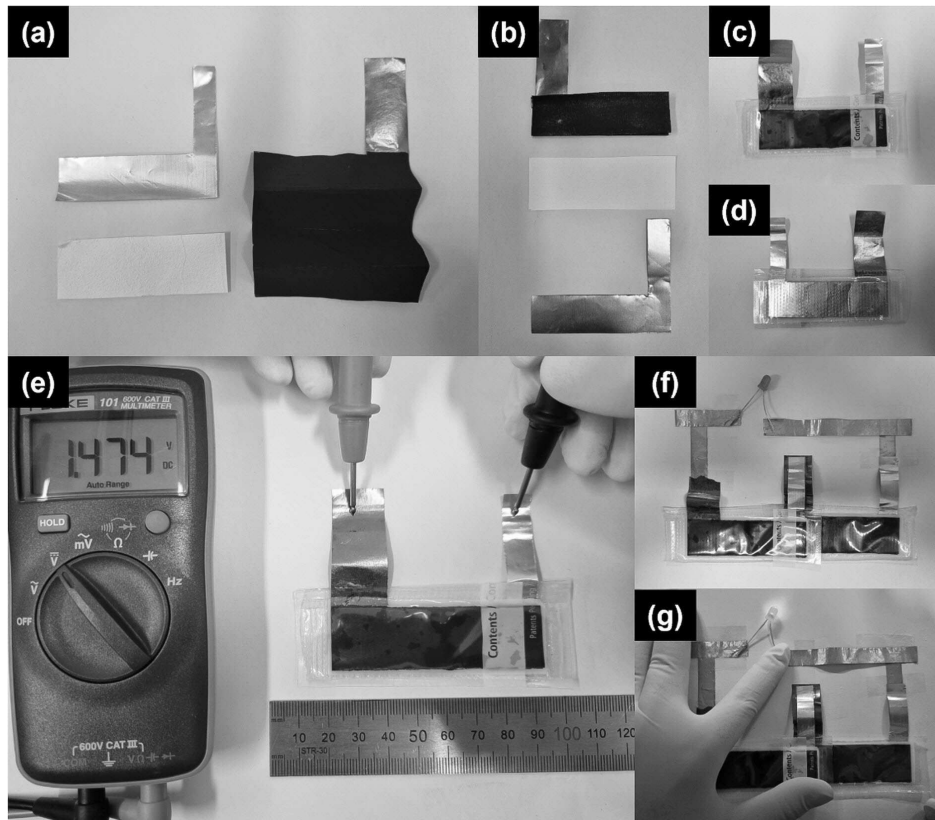
도면9



도면10



도면11



도면12

