



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0028106
(43) 공개일자 2025년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/668 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0109325
(22) 출원일자 2023년08월21일
심사청구일자 2023년08월21일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
윤영수
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)
김선준
서울특별시 송파구 양산로8길 8, 101동 1007호 (거여동, 거여1단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김중선, 이형석

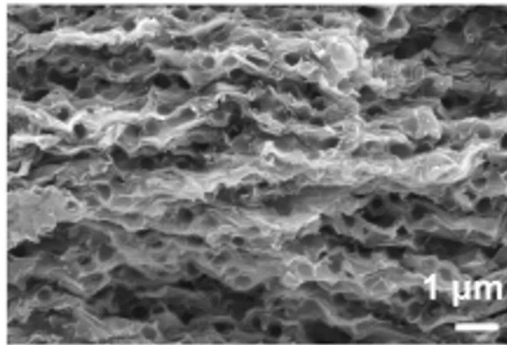
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 이차전지용 음극 및 이의 제조 방법

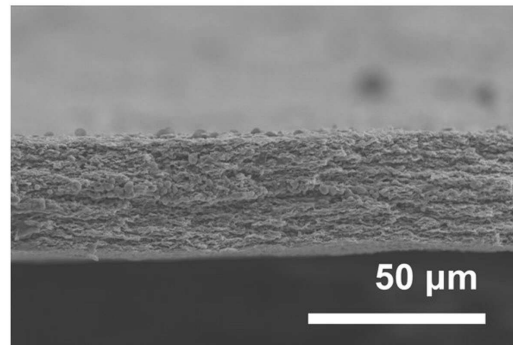
(57) 요약

본 발명은 다공성 맥신 집전체; 및 상기 다공성 맥신 집전체 기공 내에 형성된 알루미늄 금속;을 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체를 포함함에 따라, 이온성 이온성 액체 기반 전해액 내에서 음극의 부식을 억제할 수 있으며, 높은 표면적을 가짐에 따라, 알루미늄 이온의 산화 환원 운동 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지는 향상된 충방전 사이클링 안정성을 도모할 수 있다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

H01M 4/80 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

허영훈

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)

이주연

서울특별시 성북구 한천로74길 19-10, 501호 (석관동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711146150
과제번호	2019R1A2C1084836
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명
기 여 율	25/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.09.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154070
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	25/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711175402
과제번호	CRC22031-000
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	국가과학기술연구회연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	미래 모빌리티 동작 신뢰성 확보를 위한 고주파/고출력 전자파 솔루션 소재 · 부품

기술 개발

기 여 율	35/100
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2022.05.01 ~ 2028.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182495
과제번호	2021R1C1C1006385
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	이차원 MXene 나노 복합체 기반 플랫폼형 화학 센서 소재 개발
기 여 율	15/100
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 맥신 집전체; 및

상기 다공성 맥신 집전체 기공 내에 형성된 알루미늄 금속;을 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 맥신 집전체는 M_2X , M_3X_2 및 M_4X_3 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것인, 알루미늄 이차전지용 음극.

(상기 M은 전이금속이고, 상기 X는 C 또는 N이다.)

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 맥신 집전체는 Ti_2C , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, V_2C , Nb_2C , Mo_2C , Mo_2N , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, Ti_2N , $W_{1.33}C$, $Nb_{1.33}C$, $Mo_{1.33}C$, $Mo_{1.33}Y_{0.67}C$, Ti_3C_2 , $TiCN$, Zr_3C_2 , Hf_3C_2 , Ti_4N_3 , Nb_4C_3 , Ta_4C_3 , V_4C_3 , $(Mo, V)_4C_3$, Mo_4VC_4 , Mo_2TiC_2 , Cr_2TiC_2 , Mo_2ScC_2 및 $Mo_2Ti_2C_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것인, 알루미늄 이차전지용 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 맥신 집전체의 기공 부피는 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인, 알루미늄 이차전지용 음극.

청구항 5

다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 다공성 맥신 집전체의 기공에 알루미늄 금속을 형성하는 단계;를 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계는,

맥신을 제조하는 단계;

상기 제조된 맥신, 고분자 비드 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 혼합물을 진공 여과하여 필름을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 필름을 열처리하는 단계;를 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 고분자 비드는 폴리스티렌 비드, 폴리프로필렌 비드, 폴리카보네이트 비드 및 폴리알로머 비드로 이루어진

군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 고분자 비드인, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 혼합물 100 부피%에 대하여, 상기 고분자 비드는 1 내지 80 부피%로 포함되는 것인, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 300 내지 700 °C인, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

알루미늄 이차전지용 음극;

전해액; 및

양극;을 포함하고,

상기 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체 및 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 내에 형성된 알루미늄 금속을 포함하는 것인, 알루미늄 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 전해액 내 전극 부식을 억제시킬 수 있는 알루미늄 이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다가 알루미늄 금속 음극을 기반으로 하는 알루미늄 이차전지는 높은 비용량 및 체적용량(각각 2,980 mAh/g 및 8,046 mAh/cm³)과 풍부한 알루미늄 자원으로 인해 전기화학적 성능과 대량 확장성 측면에서 현재의 리튬 이온 이차전지를 능가할 수 있는 유망한 차세대 에너지 저장 장치이다.

[0003] 그러나 산화물 부동태화층으로 인한 알루미늄 금속 음극 표면의 느린 이온 전달은 알루미늄 이차전지의 상용화를 크게 저해하고 있다. 따라서 전기화학적 안정성이 높은 클로로알루미늄에이트 이온성 액체 기반 전해액은 일반적인 산소 함유 유기 전해액 시스템의 대안으로 주목받고 있다.

[0004] 이온성 액체 기반 전해액 시스템에서 알루미늄 산화/환원 반응은 아래의 식과 같이 충/방전 과정에서 $4Al_2Cl_7^-$ 가 $3e^-$ 에서 Al^{3+} 및 $7AlCl_4^-$ 로 가역적으로 변환될 수 있는 음이온 산화 환원 화학에 기반한 고유한 반응 메커니즘을 따른다. 이온성 액체 기반 전해액 시스템의 주요 장점 중 하나는 음극 전압 범위(~2 V vs. Al^{3+}/Al)에서 $AlCl_4^-$ 제품을 흑연 격자로 인터칼레이팅할 수 있다는 점이다. 독특한 음이온 환원 거동으로 인해 알루미늄 금속 음극은 저렴하고 안정적인 흑연 기반 양극 호스트와 결합하여 이중 이온 환원 시스템을 형성할 수 있다.

[0005] 그러나 알루미늄 금속 음극의 불충분한 반응 역학은 알루미늄 기반 이중 이온 배터리의 전하 저장 역학을 지연시켜 광범위한 응용 가능성을 제한한다. 알루미늄 금속 음극 반응 동역학은 국소 음이온 농도가 Al^{3+} 환원 반응으로 급격하게 증가하기 때문에 전극 표면에서 $Al_2Cl_7^-$ 의 이동 속도에 크게 영향을 받는다. 따라서 더 큰 전기화학적 활성 표면적과 향상된 음이온 전달 속도를 목표로 하는 입체 전극 설계는 고성능 알루미늄 금속 음극 개발의 핵심이다.

[0006] 그러나 알루미늄 금속 음극은 큰 부피 변화, 예기지 않은 수지상 금속 성장, 루이스 산성 이온성 액체 기반 전

해액으로 인한 심각한 형태학적 변화가 유발되어 그 사용에 많은 어려움이 지속됨에 따라 알루미늄 기반 이중 이온 배터리의 전기 화학적 성능이 크게 저하되는 문제점이 있었다. 특히 루이스 산성 이온성 액체 기반 전해액은 부식성이 커서, 알루미늄 금속 음극의 표면을 심각하게 변형시키고, 형태가 균일하지 않은 결과를 초래했다.

[0007] 맥신(MXene)은 2차원(2D) 전이 금속 탄화물 및/또는 질화물로 화학식은 $M_{n+1}X_nTx$ 이며, 여기서 M은 초기 전이 금속, X는 탄소 및/또는 질소, n은 1에서 4 사이의 정수, Tx는 표면 작용기를 나타낸다. 맥신은 주로 -OH, -O 및 -F로 구성된 고밀도 표면 작용기와 공존하는 높은 전기 전도성으로 인해 Al³⁺ 이온의 가역적 삽입이 반응을 촉진하는 촉매 전극 재료로서 독보적인 후보가 될 수 있다. 고밀도 작용기와 음전하를 띤 표면은 Al³⁺ 이온에 대한 친화력이 높아 균일한 Al 금속 핵 형성 및 성장을 촉진할 수 있다. 그러나 이차원의 맥신 시트는 조립 중에 조밀하게 쌓인 형태를 형성하기 쉬워 활성 표면이 열악하고 이온 수송 역학이 느리며 전해액 흡수 능력이 부족한 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 이온성 액체 기반 전해액 내에서 음극의 부식을 억제할 수 있는 알루미늄 이차전지용 음극 및 그의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 다공성 맥신 집전체; 및 상기 다공성 맥신 집전체 기공 내에 형성된 알루미늄 금속;을 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극을 제공한다.

[0010] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체는 M_2X , M_3X_2 및 M_4X_3 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0011] 여기서 상기 M은 전이금속이고, 상기 X는 C 또는 N이다.

[0012] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체는 Ti_2C , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, V_2C , Nb_2C , Mo_2C , Mo_2N , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, Ti_2N , $W_{1.33}C$, $Nb_{1.33}C$, $Mo_{1.33}C$, $Mo_{1.33}Y_{0.67}C$, Ti_3C_2 , Ti_3CN , Zr_3C_2 , Hf_3C_2 , Ti_4N_3 , Nb_4C_3 , Ta_4C_3 , V_4C_3 , $(Mo, V)_4C_3$, Mo_4VC_4 , Mo_2TiC_2 , Cr_2TiC_2 , Mo_2ScC_2 및 $Mo_2Ti_2C_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0013] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 부피는 0.005 내지 0.03 cm³/g일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 다공성 맥신 집전체의 기공에 알루미늄 금속을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계는, 맥신을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신, 고분자 비드 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물을 진공 여과하여 필름을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 필름을 열처리하는 단계;를 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 여기서 상기 고분자 비드는 폴리스티렌 비드, 폴리프로필렌 비드, 폴리카보네이트 비드 및 폴리알로머 비드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 고분자 비드일 수 있다.

[0017] 여기서 상기 혼합물 100 부피%에 대하여, 상기 고분자 비드는 1 내지 80 부피%로 포함될 수 있다.

[0018] 여기서 상기 열처리 온도는 300 내지 700 °C일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 알루미늄 이차전지용 음극; 전해액; 및 양극;을 포함하고, 상기 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체 및 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 내에 형성된 알루미늄 금속을 포함하는 것인, 알루미늄 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체를 포함함에 따라, 이온성 이온성 액체 기반 전해액 내에서 음극의 부식을 억제할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 높은 표면적을 가짐에 따라, 알루미늄 이온의 산화 환원 운동 성

능을 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지는 향상된 충방전 사이클링 안정성을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 다공성 맥신 집전체 및 알루미늄 이차전지용 음극의 단면 SEM 이미지이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 맥신 집전체의 XPS 스펙트럼이다.
 도 3은 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 과정을 도시한 순서도이다.
 도 4는 본 발명의 다공성 맥신 집전체의 제조 과정을 도시한 모식도이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 맥신 집전체의 N₂ 흡착-탈착 곡선 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 SEM 이미지이다.
 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이다.
 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 EIS 프로파일을 나타내는 그래프이다.
 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 전기화학적 음극 퍼포먼스를 나타내는 그래프이다.
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 면적 전류 밀도에 따른 알루미늄 증착/용해 프로파일을 나타내는 그래프이다.
 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 충전 상태별 과전위를 나타내는 그래프이다.
 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 순환 전류전압 그래프이다.
 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다.
 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.
 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지의 라곤표 및 충방전 사이클링 성능을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0027] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

- [0028] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0030] <알루미늄 이차전지용 음극>
- [0031] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 다공성 맥신 집전체; 및 상기 다공성 맥신 집전체 기공 내에 형성된 알루미늄 금속;을 포함하는, 알루미늄 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 다공성 맥신 집전체 및 알루미늄 이차전지용 음극의 단면 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로 도 1a는 본 발명의 다공성 맥신 집전체의 단면 SEM 이미지이고, 도 1b는 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 단면 SEM 이미지이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 다공성 맥신 집전체는 내부에 기공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있고, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 상기 다공성 맥신 집전체 기공 내에 알루미늄이 형성되어 상기 기공이 알루미늄으로 채워져 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0033] 상기 맥신은 2차원 평면구조를 가지는 세라믹 물질로, 전이금속에 탄소 또는 질소가 결합되어 있는 원자 두께의 층으로 구성된 물질이다. 상기 맥신은 전이금속에 의한 금속성질(전도성)을 가지면서 말단에 존재하는 수산화기나 산소로 인해 친수성을 띌 수 있다. 상기 맥신은 MAX라고 불리는 결정성 물질로부터 만들어 지는데, 상기 MAX는 $M_nA_nX_n$ 의 실험식을 가지는 육방정계의 층상 구조형 탄화물 또는 질화물을 의미한다. 여기서 M은 전이금속, A는 13족 또는 14족 원소, X는 탄소나 질소이며, n은 1 내지 4의 정수이다. 상기 맥신은 상기 MAX를 불산을 통한 선택적 에칭(선택적으로 A를 제거)을 통해 제조될 수 있다.
- [0034] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체는 M_2X , M_3X_2 및 M_4X_3 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다(여기서 상기 M은 전이금속이고, 상기 X는 C 또는 N이다).
- [0035] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체는 Ti_2C , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, V_2C , Nb_2C , Mo_2C , Mo_2N , $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$, Ti_2N , $W_{1.33}C$, $Nb_{1.33}C$, $Mo_{1.33}C$, $Mo_{1.33}Y_{0.67}C$, Ti_3C_2 , $TiCN$, Zr_3C_2 , Hf_3C_2 , Ti_4N_3 , Nb_4C_3 , Ta_4C_3 , V_4C_3 , $(Mo, V)_4C_3$, Mo_4VC_4 , Mo_2TiC_2 , Cr_2TiC_2 , Mo_2ScC_2 및 $Mo_2Ti_2C_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체의 표면은 -OH, =O, -F, -Cl 및 -Br으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 상술한 대로, 본 발명의 다공성 맥신 집전체는 그 표면이 상기의 작용기를 포함함에 따라, 전해액 내부의 알루미늄 이온에 대한 친화력이 높아 균일한 알루미늄 금속 핵 형성 및 핵 성장을 촉진하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0037] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 맥신 집전체의 XPS 스펙트럼이다. 도 2는 실시예 2에 따라 제조(실시예 2의 구체적인 제조 방법은 이하의 {실시예 및 평가}단락에서 기술하도록 한다)된 다공성 맥신 집전체에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 도 2a는 실시예 2의 Ti에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 2b는 실시예 2의 O에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 2c는 F에 대한 XPS 스펙트럼이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 다공성 맥신 집전체의 표면에는 O 및 F의 작용기를 포함함에 따라, 상기 맥신과 상기 작용기 사이의 결합에너지에 대한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0038] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 부피는 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 임이 바람직하다. 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 부피가 $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ 미만인 경우 다공성 맥신 집전체에 기공을 형성함에 따른 전기화학적 효과를 기대하기 어렵다. 반면에 상기 기공 부피가 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 을 초과하는 경우, 다공성 맥신 집전체에 기공이 너무 많이 분포하는 것에 따른 기계적 강도의 저하 및 전기 전도도의 저하가 발생하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라 본 발명의 다공성 맥신 집전체의 기공 부피는 0.005 내지 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것이 바람직하다.
- [0040] <알루미늄 이차전지용 음극의 제조 방법>
- [0041] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 알루미늄 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 도 3은 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 과정을 도시한 순서도이다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 방법은 다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 다공성 맥신 집전

체의 기공에 알루미늄 금속을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

- [0043] 여기서 상기 다공성 맥신 집전체를 제조하는 단계는, 맥신을 제조하는 단계; 상기 제조된 맥신, 고분자 비드 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물을 진공 여과하여 필름을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 필름을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 맥신을 제조하는 방법은 어느 하나의 방법으로 제한되는 것은 아니며, 공지의 방법에 따라 제조될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 맥신은 맥신 전구체 분말을 불화리튬과 염산 혼합 용액에 용해시킨 후, 에칭하여 제조할 수 있다.
- [0045] 도 4는 본 발명의 다공성 맥신 집전체의 제조 과정을 도시한 모식도이다. 도 4를 참조하면, 맥신, 고분자 비드 및 용매 혼합물을 진공 여과하여 필름 형태로 제조한 다음 가열하는 과정을 통하여 다공성 맥신 집전체를 제조하는 것을 확인할 수 있다. 상기 고분자 비드는 열처리를 통해 기화됨에 따라, 상기 필름 내부에 고분자 비드가 있던 공간이 기공으로 되는 것을 확인할 수 있다. 상기 용매는 물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 여기서 상기 고분자 비드는 폴리스티렌 비드, 폴리프로필렌 비드, 폴리카보네이트 비드 및 폴리알로머 비드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 고분자 비드일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자 비드는 예컨대, 용매(예컨대, 물)에 용해되지 않으며, 열처리를 통해 기화되어 기공을 형성할 수 있으면 그 어떠한 것이어도 무방하다.
- [0047] 여기서 상기 혼합물 100 부피%에 대하여, 상기 고분자 비드는 1 내지 80 부피%로 포함되는 것이 바람직하고, 20 내지 50 부피%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 고분자 비드가 1 부피% 미만으로 포함되는 경우, 본 발명의 다공성 맥신 집전체에 충분한 기공이 형성되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 고분자 비드가 80 부피%를 초과하여 포함되는 경우, 본 발명의 다공성 맥신 집전체에 기공이 너무 많이 분포하는 것에 따른 기계적 강도의 저하 및 전기 전도도의 저하가 발생하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 방법에 있어서, 상기 고분자 비드는 상기 혼합물 100 부피%에 대하여 1 내지 80 부피%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0048] 여기서 상기 열처리 온도는 300 내지 700 °C인 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 300 °C 미만인 경우, 고분자 비드가 충분히 기화되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 열처리 온도가 700 °C를 초과하는 경우, 상기 온도를 300 내지 700 °C로 열처리했을 때와 비교하여 더 나은 효과를 기대하기 어렵워, 경제적이지 못하다. 이에 따라, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극의 제조 방법에 있어서, 상기 열처리 온도는 300 내지 700 °C인 것이 바람직하다.
- [0050] <알루미늄 이차전지>
- [0051] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 알루미늄 이차전지용 음극; 전해액; 및 양극;을 포함하고, 상기 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체 및 상기 다공성 맥신 집전체의 기공 내에 형성된 알루미늄 금속을 포함하는 것인, 알루미늄 이차전지를 제공한다.
- [0052] 상기 전해액은 비수계 전해액(유기 전해액) 또는 수계 전해액일 수 있다. 또한, 알루미늄 이온을 포함한다. 상기 알루미늄 이온은 알루미늄염의 형태로 포함될 수 있다.
- [0053] 상기 전해액은 질산알루미늄, 황산알루미늄, 인산알루미늄, 브로민화알루미늄 6수화물, 플루오린화알루미늄, 플루오린화알루미늄 3수화물, 아이오딘화알루미늄 6수화물, 과염소산알루미늄 및 수산화알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 알루미늄염을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 유기 전해액은 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.
- [0055] 상기 양극 전극은 전류 집전체 및 상기 집전체 상에 배치된 활물질을 포함하는 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 전극에 포함된 활물질은 알루미늄 이온과 가역적인 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능해야 하며, 알루미늄 이온 이차 전지의 양극 전극의 활물질로 사용 시 전기화학적 성능 및 안정성이 우수해야 한다.
- [0056] 상기 양극 전극의 활물질은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

- [0057] 상기 바인더는 활물질 상호간에 우수한 결합을 유도하고, 활물질이 전류 집전체에 잘 부착될 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 여기에 한정하는 것은 아니다.
- [0058] 상기 도전재는 양극 전극에 도전성을 부여하는 역할을 한다. 상기 도전재는 전해액으로부터 화학적으로 안정적일 수 있다. 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등이거나, 여기에 폴리페닐렌 유도체 등을 혼합한 것일 수 있다. 다만, 본 발명이 여기에 한정하는 것은 아니다.
- [0059] 또한 본 발명의 알루미늄 이차전지는, 분리막을 포함할 수 있다. 상기 분리막은 음극 전극과 양극 전극을 분리하고 알루미늄 이온의 이동 통로를 제공하는 것이다. 상기 분리막은 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 상기 분리막은 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것을 포함하는 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 분리막은 음극 전극 및 양극 전극 사이에서 이온 전달이 가능하여 산화 및 환원 반응이 발생할 수 있도록 한다.
- [0061] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기관사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [0063] {실시에 및 평가}
- [0064] <실시에>
- [0065] 1.알루미늄 이차전지용 음극
- [0066] 실시에 1 (PS NS 20 부피%)
- [0067] 1) 맥신의 제조
- [0068] 먼저 폴리프로필렌 병에 1.6g의 LiF(98.5%; 알파에자르)를 20mL의 수용성 9M HCl(37%; 대정)에 용해시켰다. 발열 반응을 피하기 위해 1g의 Ti_3AlC_2 ($\leq 40 \mu m$; 탄소-우크라이나)를 용액에 천천히 저으면서 첨가했다. 에칭 공정은 35° C에서 24시간 동안 수행했다. 에칭 공정이 완료된 후 용액을 pH가 5 ~ 6이 될 때까지 탈이온수(DI)로 반복해서 세척했다. 마지막으로, 3500rpm에서 1시간 동안 원심분리를 수행하고 상청액을 수집하여 박리된 Ti_3C_2Tx 맥신 용액을 얻었다.
- [0069] 2) 다공성 맥신 집전체의 제조
- [0070] 먼저 0.46 μm 폴리스티렌 나노스피어(시그마-알드리치, 1 g/mL) 38.1 μL 와 DI 50ml를 바이알에 혼합했다. 그 후, 상기 용액에 40 mg의 Ti_3C_2Tx 를 첨가하고 실온에서 2시간 동안 자석 막대를 사용하여 교반했다. 그런 다음 수용액을 진공 여과하여 컴팩트한 맥신-고분자 비드 복합 필름(이하 " Ti_3C_2Tx -PS 복합 필름"이라 함)을 제조했다. 다공성 필름을 얻기 위해 복합 필름을 Ar 분위기에서 450° C에서 1시간 동안 어닐링하여 고분자 비드를 제거하여, 다공성 맥신 집전체를 제조하였다(이하 "실시에 1"이라 함).
- [0072] 실시에 2 (PS NS 30 부피%)

[0073] 상기 폴리스티렌 나노스피어를 57.1 μL 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 다공성 맥신 집전체를 제조하였다(이하 "실시예 2"라 함).

[0076] 비교예 1

[0077] 상기 단계 1. 에서 제조된 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 맥신 용액을 DI 50 ml와 혼합한 다음, 진공 여과하여 맥신 집전체를 제조하였다(이하 "비교예 1"이라 함).

[0079] 비교예 2

[0080] 스테인리스 스틸 호일(10 μm ; SS316L 호일)을 그대로 알루미늄 이차전지용 음극으로 하였다(이하 "비교예 2"라 함).

[0083] 2. 알루미늄 이차전지

[0084] 제조예

[0085] 양극은 상업용 흑연 분말(<20 μm , 시그마-알드리치) 90 중량%와 폴리비닐리덴 불화물을 각각 활물질과 바인더로 10 중량%를 슬러리 방식으로 혼합하여 제조한 후 3.5 mg/cm^2 의 로딩 밀도에서 폴리브덴 호일(25 μm , 99.9%, 시그마-알드리치) 위에 코팅했다. 이온성 액체 기반 전해액(ionic liquid-based electrolytes, 이하 "ILE"라 함)는 염화 알루미늄(AlCl_3 ; 99.999%, 무수, 분말, 시그마-알드리치)과 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염화물([EMIM]Cl; $\geq 98\%$, 화학물질 전체, 이전에 진공 오븐에서 120 $^\circ\text{C}$ 에서 밤새 가열, 시그마-알드리치)을 Ar 분위기에서 1.3 : 1.0 비율로 혼합하여 합성했다. 유리 극세사 필터(GF/F, Whatman)를 분리막으로 사용했다. 음극은 실시예 2에 따라 제조하였고, Al 호일을 이용하여 Al 금속을 사전 증착하였다. 상기에서 준비된 양극, 전해액, 분리막 및 음극을 조립하여, 알루미늄 이차전지를 제조하였다(이하 "제조예"라 함).

[0087] 비교제조예 1

[0088] 실시예 2 대신 비교예 1을 음극으로 한 것을 제외하고, 제조예와 동일하게 하여 알루미늄 이차전지를 제조하였다(이하 "비교제조예 1"이라 함).

[0090] 비교제조예 2

[0091] 실시예 2 대신 비교예 2를 음극으로 한 것을 제외하고, 제조예와 동일하게 하여 알루미늄 이차전지를 제조하였다(이하 "비교제조예 2"라 함).

[0093] <평가>

[0094] 1. 물리적 특성 평가

[0095] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 맥신 집전체의 N_2 흡착-탈착 곡선 그래프이다. 도 5를 참조하면, 실시예 2는 비교예 1 대비 질소 흡착 용량이 증가된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 상기 실시예 2는 다공성 구조를 가짐에 따라, 비표면적이 증가한 것으로 유추할 수 있다.

[0096] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 6a는 비교예 2의 표면 SEM 이미지이고, 도 6b는 ILE에 4주간 노출된 비교예 2의 표면 SEM 이미지이고, 도 6c는 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후 비교예 2의 표면 SEM 이미지이고, 도 6d는 실시예 2의 표면 SEM 이미

지이고, 도 6e는 ILE에 4주간 노출된 실시예 2의 표면 SEM 이미지이고, 도 6f는 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후 실시예 2의 표면 SEM 이미지이다.

[0097] 도 6을 참조하면, 비교예 2의 경우 ILE에 4주간 노출된 이후에 평평한 표면이 매우 거칠고 지저분해진 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 2는 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후에 표면 토폴로지가 훨씬 더 심하게 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 이와 대조적으로, 실시예 2의 초기 토폴로지는 ILE에서 4주 후에도 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후에는 실시예 2의 표면 토폴로지에 약간의 변화는 있지만, 그 변화 정도는 비교예 2에 비해 미미한 것을 확인할 수 있다.

[0098] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이다. 보다 구체적으로, 도 7a는 비교예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 7b는 ILE에 4주간 노출된 비교예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 7c는 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후 비교예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 7d는 실시예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 7e는 ILE에 4주간 노출된 실시예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이고, 도 7f는 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후 실시예 2의 Al에 대한 XPS 스펙트럼이다.

[0099] 도 7을 참조하면, 비교예 2의 경우, ILE에 노출됨에 따라, 금속인 Al 피크는 감소하고, Al-O 결합을 나타내는 피크가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Al 금속의 경우 ILE에 노출됨에 따라, 음극의 형태학적 변화 및 알루미늄 산화가 발생하여 알루미늄 산화물이 증가하는 것을 의미한다. 반면에 실시예 2의 경우, 사이클링 후 명확한 Al 금속 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체를 포함함에 따라, 3D 구조의 맥신 호스트 구조에 의해 Al 금속 부식이 상당히 완화될 수 있음을 의미한다.

[0101] 2. 전기화학적 특성 평가

[0102] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 EIS 프로파일을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 8a는 비교예 2의 EIS 프로파일을 나타내는 그래프이고, 도 8b는 실시예 2의 EIS 프로파일을 나타내는 그래프이다. 상기 EIS란, Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 임피던스 분광법)을 일컬으며, 교류전압(AC)을 인가하여 저항값을 측정하는 것이다. EIS 프로파일에서는 고주파 영역에서의 반원을 관찰할 수 있는데, 이는 표면막 저항(R_f)과 전하 이동 저항(R_{ct})의 조합을 나타내는 것이다.

[0103] 도 8을 참조하면, 비교예 2(Pristine)의 반원은 ~6Ω에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, ILE 4주 노출 이후에 약 ~15Ω에서 값이 약간 증가된 반원이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후에 비교예 2의 반원은 두 개의 큰 반원으로 나뉘었고, 이는 900Ω을 초과하는 여러 개의 높은 값을 가진 R_f 및 R_{ct} 를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 2의 활성 표면의 대부분이 알루미늄 산화물 층에 의해 심하게 봉쇄되어 결과적으로 Al 산화 환원 반응이 상당히 방해받은 것을 의미한다. 이와 대조적으로, 실시예 2의 EIS 프로파일에서, 반원은 100회 정전류 Al 증착/용해 사이클링 이후에도 뚜렷한 변화(6~17Ω)가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 맥신 기반 호스트 구조가 ILE 기반 정전류 부식으로부터 알루미늄 금속 음극을 보호하는 것으로 유추할 수 있다.

[0104] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 전기화학적 음극 퍼포먼스를 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 9a는 0.1 mA/cm²의 전류밀도에서의 정전류 알루미늄 증착 프로파일을 나타내고, 도 9b는 Al 기핵 과전위(기핵 과전위(η_n) : 피크 포인트와 고원 전압 사이의 전압 갭(gap))를 나타내는 그래프이고, 도 9c는 Al 기핵 촉매 효과를 나타내는 그래프이다. 도 9a 내지 9c에 있어서, 청색 실선은 실시예 2, 적색 실선은 비교예 1, 녹색 실선은 비교예 2를 가리킨다.

[0105] 도 9를 참조하면, 비교예 2의 경우, 0.1 mA/cm²의 전류밀도에서의 정전류 알루미늄 증착 공정에서 Al³⁺/Al 대비 -200 mV 이상의 급격한 음의 전압 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 전압 프로파일은 -70 mV에서 정체되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 실시예 2의 경우, 0.1 mA/cm²의 전류밀도에서의 정전류 알루미늄 증착 공정에서 -50 mV 미만에서 음의 전압 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 기핵 과전위 또한, 비교예 2 대비 실시예 2에서 큰 값으로 감소한 것을 확인할 수 있으며, 구체적인 수치로는 비교예 2가 ~130 mV, 비교예 1이 ~19 mV, 실시예 2가 ~14 mV인 것을 확인할 수 있다. 이러한 과전위의 감소는 상전이 반응에 필요한 자유 에너지의 감소에 기인할 것일 수 있는데, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 자유 에너지를 비교했을 때에도, 그 값이 비교예 2, 비교예 1, 실시예 2의 순서로 작은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 알루미늄 이

차전지용 음극은 상전이 반응에 필요한 자유 에너지를 감소할 수 있는 효과가 있으며, 촉매 전극 재료로서의 활용이 가능함을 시사한다.

[0106] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 면적 전류 밀도에 따른 알루미늄 증착/용해 프로파일을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 10a는 비교예 2, 도 10b는 비교예 1, 도 10c는 실시예 2의 알루미늄 증착/용해 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[0107] 도 10을 참조하면, $0.1 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$ 의 다양한 면적 전류 밀도에서 정전류 Al 금속 증착/용해 프로파일은 배터리 잔존 용량(state of charge)이 증가함에 따라 점진적인 전압 강하를 나타내며, 이는 더 높은 면적 전류 밀도와 배터리 잔존 용량에서 더욱 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 특히 1.5 및 2.0 mA/cm^2 의 면적 전류 밀도에서 비교예 2의 경우 더 높은 배터리 잔존 용량에서 전압이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 비교예 1은 비교예 2에 비해 전압 강하가 매우 완화되었지만 더 높은 면적 전류 밀도에서는 여전히 상당히 큰 전압 강하가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 실시예 2의 경우, 모든 면적 전류 밀도에서 비교예 1 내지 2에 비해 전압 강하가 현저히 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 배터리 잔존 용량별 과전위를 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 11a는 비교예 2, 도 11b는 비교예 1, 도 11c는 실시예 2의 배터리 잔존 용량별 과전위를 나타낸다.

[0109] 도 11을 참조하면, 비교예 1과 비교예 2의 과전위는 실시예 2에 비해 각각 약 200%와 600% 더 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 더 높은 배터리 잔존 용량에서 급격한 증가를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이와 대조적으로, 더 높은 면적 전류 밀도와 배터리 잔존 용량에서도 실시예 2의 과전위 변화는 미미한 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집적체를 포함함에 따라 우수한 전하 수송 성능을 나타내는 것으로 유추할 수 있다.

[0110] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 순환 전류전압 그래프이다. 전압 범위는 $0.01 \sim 0.7 \text{ V (V vs. Al}^{3+}/\text{Al)}$ 에서 측정하였다. 도 13에 나타난 그래프를 이용하여 각 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 활성 전기화학 표면적(Active electrochemical surface area)을 계산하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	활성 전기화학 표면적(F g^{-1})
실시예 2	7.2
비교예 1	0.46
비교예 2	0.045

[0112] 도 12 및 표 1을 참조하면, 순환 전류전압 그래프로부터 계산된 제조예의 활성 전기화학 표면적은 비교예 1 대비 15배, 비교예 2 대비 160배 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은, 많은 수의 나노 기공이 존재함에 따라, Al 산화 환원 반응을 위한 활성 전기화학 표면적이 향상된 것을 의미한다.

[0114] 3. 전지효율 평가

[0115] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지용 음극의 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE)을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 13a는 면적 전류 밀도에 따른 알루미늄 이차전지용 음극의 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이고, 도 13b는 충방전 사이클링 수에 따른 알루미늄 이차전지용 음극의 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이다.

[0116] 도 13을 참조하면, 0.5 mA/cm^2 에서 비교예 2는 초기 쿨롱 효율 약 98.5%에서 면적 전류 밀도가 각각 1.0, 1.5, 2.0 mA/cm^2 로 증가함에 따라 98.4, 97.5, 95.2로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 2의 쿨롱 효율은 다양한 면적 전류 밀도에서도 그 값이 잘 유지될 뿐만 아니라 1.5 및 2.0 mA/cm^2 에서 평균적으로 비교예

1 및 비교예 2 대비 높은 값인 약 99.9%의 쿨롱 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류 Al 금속 증착/용해 사이클링에서 실시예 2는 2,000회의 사이클링에 걸쳐 안정적인 방전/충전 사이클을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 그에 반해, 비교예 1 및 비교예 2는 쿨롱 효율의 변동폭이 커, 사이클링 안정성이 좋지 않은 것을 확인할 수 있다. 나아가, 비교예 1 및 비교예 2의 경우 각각 250회 및 15회 사이클 후에 회복 불능 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0117] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 14a는 비교제조예 2, 도 14b는 비교제조예 1, 도 14c는 제조예의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[0118] 도 14를 참조하면, 비교제조예 2는 0.1 A/g 의 전류밀도에서 $\sim 41\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 의 가역용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나 전류 밀도를 $\geq 0.3\text{ A/g}$ 로 증가시켰을 때 비교제조예 2의 가역용량은 $10\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 미만으로 크게 감소하여 속도 성능이 좋지 않은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 알루미늄 금속 음극에서의 표면 부식과 느린 Al 산화 환원 운동 성능으로 인해 유도된 비교예 2의 큰 과전위 때문으로 유추할 수 있다. 비교예 1을 음극으로 도입한, 비교제조예 1은 0.1 A/g 의 전류밀도에서의 가역용량이 $\sim 74\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, $0.3, 0.5, 0.8, 1.0\text{ A/g}$ 의 더 높은 전류 밀도에서의 가역용량은 각각 $67, 54, 46, 40\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 로 비교제조예 2 대비 훨씬 더 우수한 용량 유지력을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 실시예 2를 음극으로 도입한 제조예는 가역 용량이 최대 $79\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 로 비교제조예 1 보다도 더 증가했으며 나아가 비교제조예 2 보다 더 높은 속도 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 1.0 A/g 의 전류밀도에서도 제조예는 약 $64\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 의 가역용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터, 본 발명의 알루미늄 이차전지는 다공성 맥신 집전체를 도입함에 따라 알루미늄 이차전지의 전기화학적 성능을 크게 향상될 수 있음을 시사하는 바이다.

[0119] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 알루미늄 이차전지의 라곤표 및 충방전 사이클링 성능을 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 도 15a는 비교예 1 내지 2 및 실시예 2의 라곤표를 나타내고, 도 15b는 비교예 1 내지 2 및 실시예 2의 충방전 사이클링 성능을 나타내는 그래프이다. 전지의 성능을 나타내는 지표는 출력 밀도와 에너지 밀도이다. 출력 밀도는 얼마나 빠르게 충방전이 가능한가, 에너지 밀도는 어느 정도의 에너지를 모아둘 수 있는가를 나타낸다. 상술한 관계를 나타내는 것이 라곤표(Ragone plot)이다.

[0120] 도 15를 참조하면, 비교제조예 2의 에너지 밀도는 $\sim 1128.3\text{ W/kg}$ 에서 $\sim 3.4\text{ Wh/kg}$, 비교제조예 1의 에너지 밀도는 $\sim 1599.5\text{ W/kg}$ 에서 $\sim 63.3\text{ Wh/kg}$, 제조예의 에너지 밀도는 $\sim 1797.2\text{ W/kg}$ 에서 $\sim 115.7\text{ Wh/kg}$ 로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 더 높은 전력 밀도에서는 제조예의 에너지 밀도가 비교제조예 2 대비 10배 이상 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교제조예 1 및 제조예의 사이클링 안정성은 500회 이상의 사이클링에서 잘 유지된 반면, 비교제조예 2은 몇 번의 사이클링 후에 급격한 용량 저하가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 초기 용량 감소는 주로 산성 ILE 시스템에서 알루미늄 금속 음극의 표면 부식에 기인하는 것으로 유추할 수 있다.

[0121] 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 다공성 맥신 집전체를 포함함에 따라, 이온성 이온성 액체 기반 전해액 내에서 음극의 부식을 억제할 수 있다.

[0122] 또한, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극은 높은 표면적을 가짐에 따라, 알루미늄 이온의 산화 환원 운동 성능을 향상시킬 수 있다.

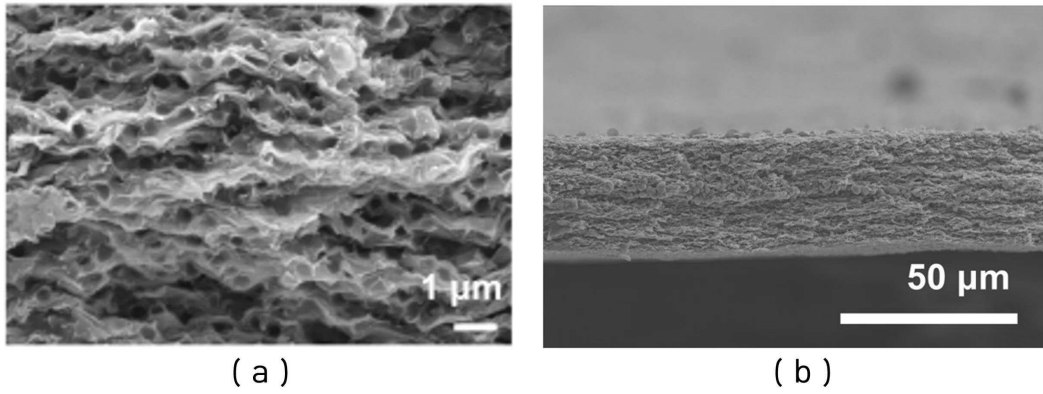
[0123] 또한, 본 발명의 알루미늄 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지는 향상된 충방전 사이클링 안정성을 도모할 수 있다.

[0125] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

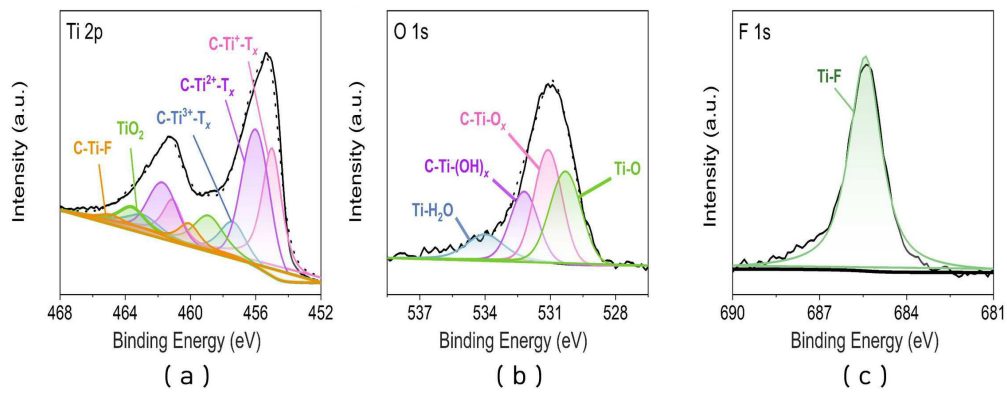
[0126] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

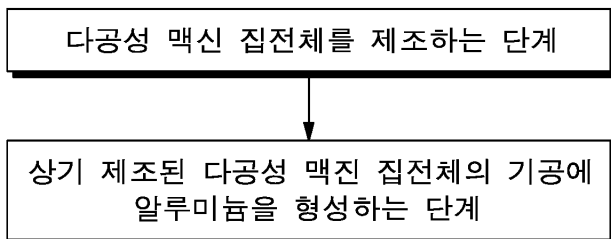
도면1



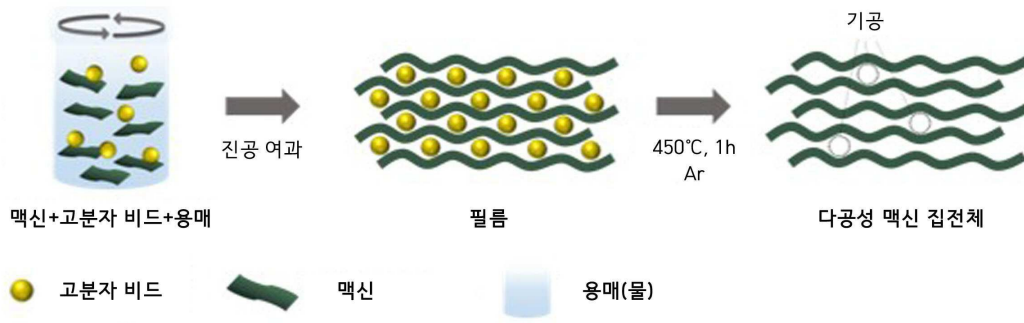
도면2



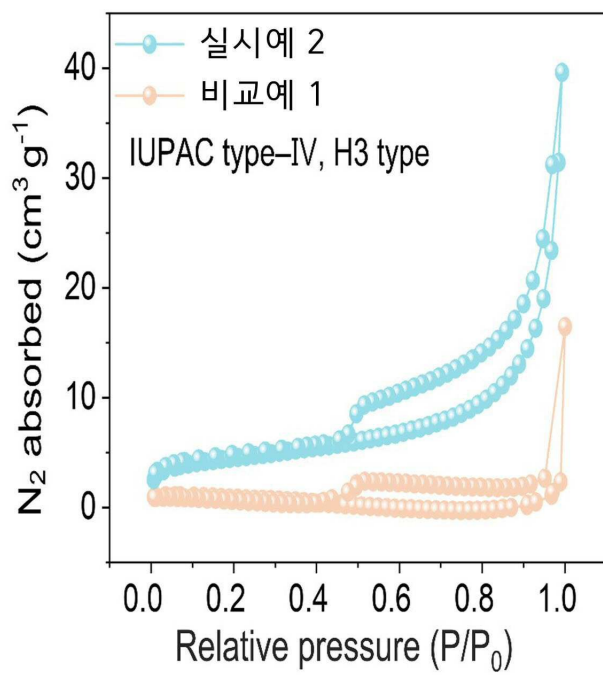
도면3



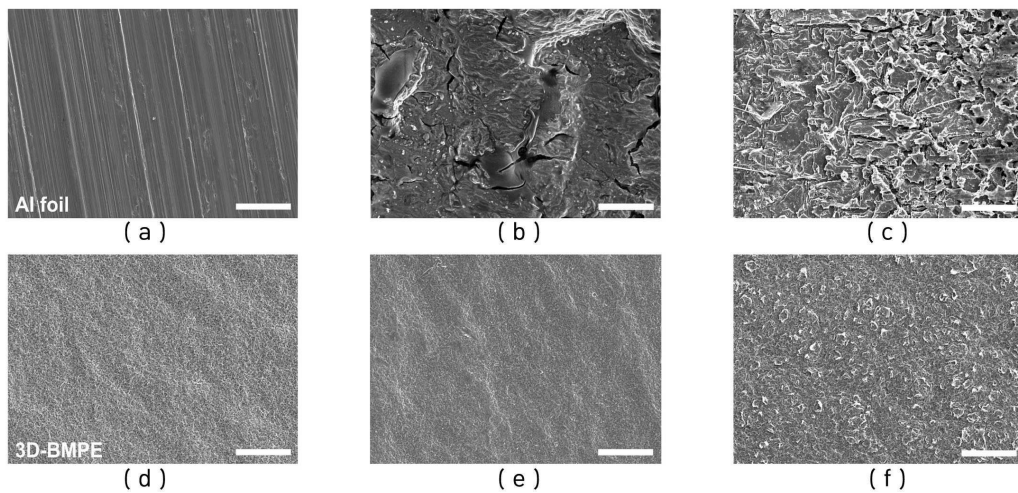
도면4



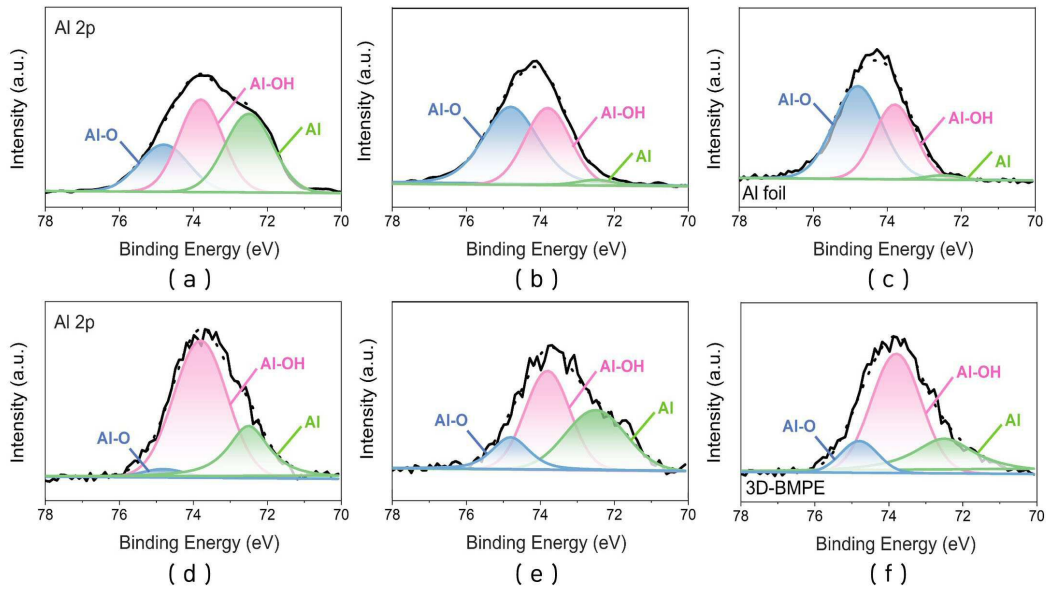
도면5



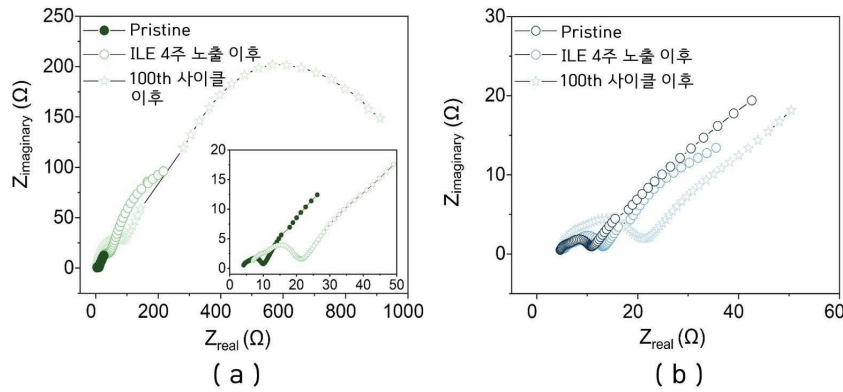
도면6



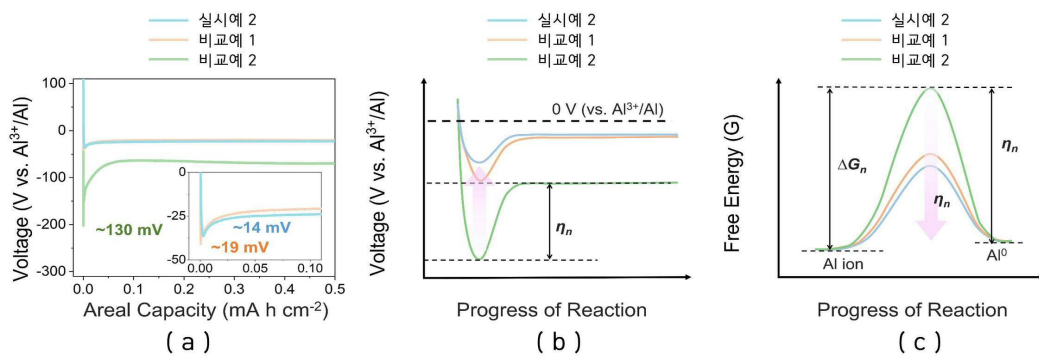
도면7



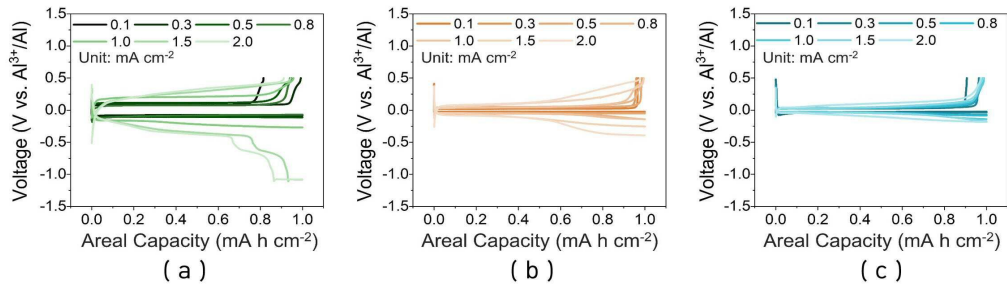
도면8



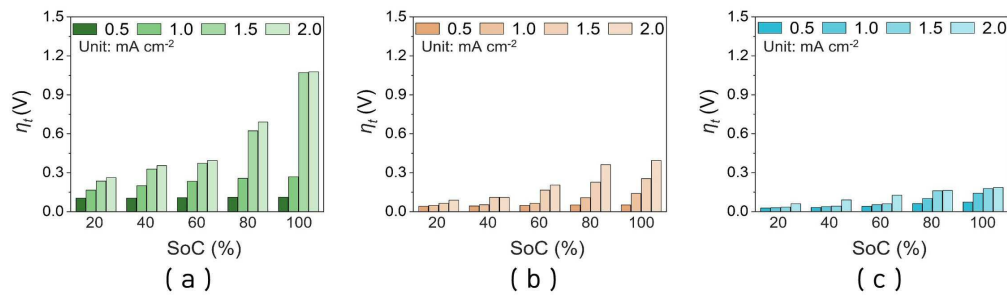
도면9



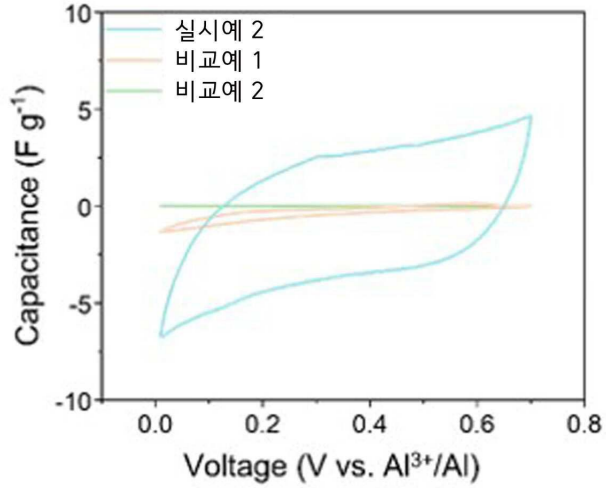
도면10



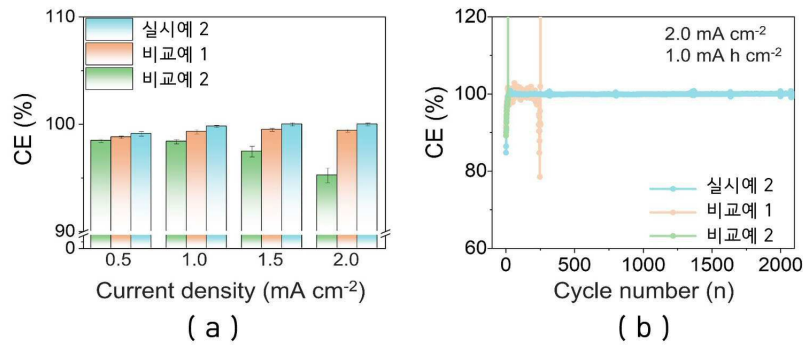
도면11



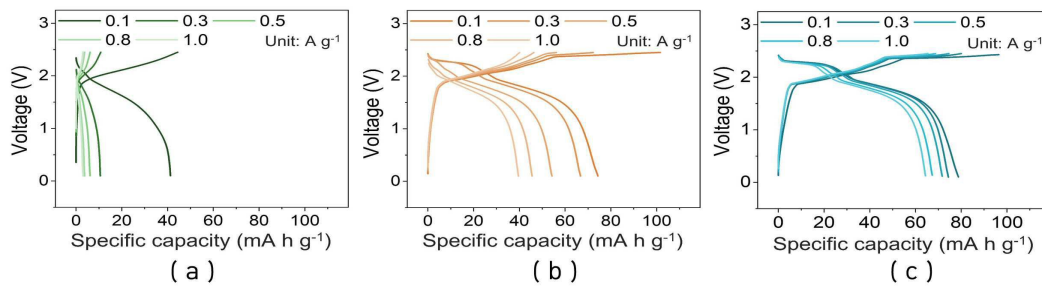
도면12



도면13



도면14



도면15

