

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0032464

(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0111470

(22) 출원일자 2022년09월02일

심사청구일자 2022년09월02일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

강원대학교 산학협력단

강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

(72) 발명자

진형준

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호

엄지애

대전광역시 중구 태평로 35, 212동 1001호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

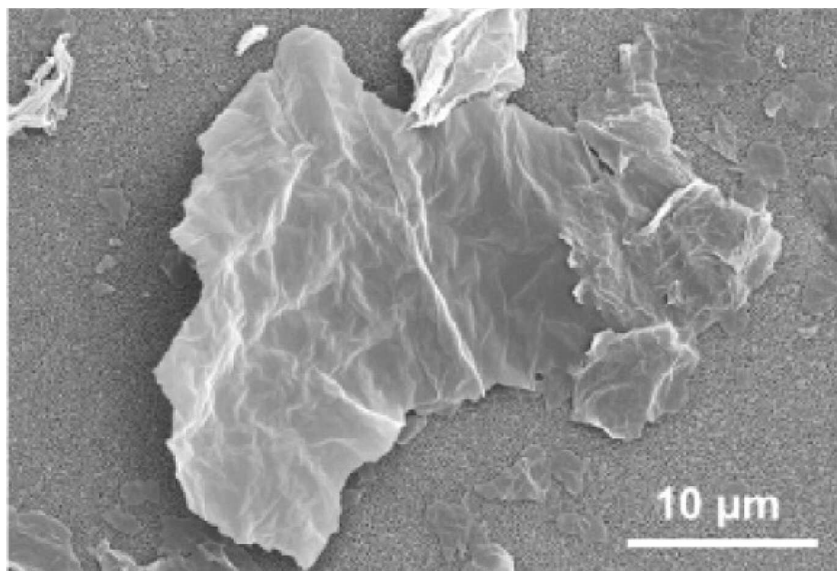
최우성

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 우수한 고용체 칼륨 이온 삽입 특성을 갖는 다층 난층 그래핀 나노시트

(57) 요약

본 명세서에서는, 결정질 탄소 도메인; 및 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인;을 포함하는 난층 흑연 구조를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드가 제공된다.

대표도 - 도1a

(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

윤영수

경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 80, 106동
1903호

임형규

서울특별시 양천구 목동동로 240, 103동 102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130407
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	40/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711144190
과제번호	2019R1A2B5B01070270
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	레독스 흐름 기반 체내 자가분해 에너지 저장장치 개발
기 여 율	60/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

결정질 탄소 도메인; 및
소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인;을 포함하는 난층 흑연 구조를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 d-간격은 3.40 - 4.20 Å의 범위를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드는 XRD 패턴에서 18° 내지 26.5° 를 중심으로 하는 흑연(002) 피크를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드는 XPS의 O1s 스펙트럼에서 탄소-산소 단일 결합 구조가 가장 높은 강도를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 5

제1항에 있어서,
예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드는 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인에서 칼륨 이온 삽입 거동을 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 결정질 탄소 도메인의 L_a 사이즈는 1 내지 50 nm 범위로 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 결정질 탄소 도메인의 L_c 사이즈는 1 내지 20 nm 범위로 갖는, 칼륨 이온 배터리를 위한 애노드.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 라만 스펙트럼에서 2D 밴드를 갖지 않는, 칼륨 이온 배터리를 애노드.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 10 내지 $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 비표면적을 갖는, 칼륨 이온 배터리를 애노드.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 칼륨화 과정 중에 ex-situ 라만 스펙트럼에서 G 밴드 분리가 발생하지 않는, 칼륨 이온 배터리를 애노드.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 하나의 칼륨 이온 배터리를 애노드를 포함하는, 이차전지.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 하나의 칼륨 이온 배터리를 애노드의 제조 방법으로서,

산화 그래핀을 열처리 하는 단계;를 포함하는, 칼륨 이온 배터리를 애노드 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 우수한 고용체 칼륨 이온 삽입 특성을 갖는 다층 난층 그래핀 나노시트에 관하여 개시된다.

배경 기술

[0002] 칼륨 이온 배터리(PIB)는 칼륨이 지각과 해양에 각각 약 1000배와 100배 가량 더 풍부하고 유기 전해질 시스템에 적용하는 경우 낮은 전극 전위를 갖는 이유로 리튬 이온 배터리(LIB)를 대체할 후보로 상당한 주목을 받아왔다.

[0003] 칼륨은 리튬에 비하여 더 큰 알칼리 양이온으로서 더 낮은 루이스 산도, 더 높은 이온 전도도, 더 낮은 스토크 반경 및 더 낮은 탈용매 에너지를 가지며 이론적인 속도 능력도 우수하고, 또한 더 높은 이온 전도도, 더 낮은 스토크 반경과 더 낮은 탈용매 에너지를 가지며 우수한 이론 속도 능력을 보유한다. 또한, 리튬 이온 배터리에서 잘 정립된 탄소계 음극재를 활성 음극재로 사용하여 탄소계 음극재에 칼륨 이온을 삽입할 수 있기 때문에 상업적인 관점에서 매력적이다.

[0004] KC_8 , KC_{24} , KC_{36} 과 KC_{48} 을 형성하는 안정적인 상 반응이 칼륨-흑연 삽입 화합물에 대해 확인되었는데, 이는 대형 칼륨 이온(4개의 배위, 사면체, $\sim 1.51\text{\AA}$)이 모든 그래핀 시트에 삽입될 수 있음을 나타낸다. 다만 KC_8 상은 최대 $5.35\text{\AA}$ 의 그래핀 격자의 거대한 부피 확장을 필요로 하는데, 이는 초기 격자 간격의 $\sim 160\%$ 에 해당하는 수치이다.

[0005] 충방전 시 반복되는 팽창/수축은 고체-전해질 계면층을 연속적으로 분해하여 지속적인 전해질 분해와 표면 피막

저항 증가로 이어진다. 또한 흑연 애노드($\sim 279 \text{ mA h g}^{-1}$)에서 KC_8 의 이론적 용량은 LiC_6 (372 mA h g^{-1})보다 상당히 낮으며, 게다가 호스트 흑연 격자에서 칼륨 이온 전하 캐리어의 느린 고체 상태 확산 속도를 갖기 때문에 이론적 칼륨 이온 삽입 용량을 실제로 달성하는 것은 어렵다.

[0006] 칼륨-흑연 층간삽입 화합물이 갖는 작용기 및 위상 결함과 같은 많은 산화환원 중심에서 표면 구동 패러데이 반응을 통하여 전하를 매우 빠르게 저장할 수 있기 때문에, 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 짧은 거리의 흑연 배열을 갖는 기능화된 탄소 및/또는 다공성 탄소가 다수 보고되었다.

[0007] 유사 용량성 반응은 놀랍도록 빠르고 안정적이어서 높은 전력 기능과 긴 수명을 제공하는 장점을 가지나, 표면 유도 고용체 반응은 칼륨화와 함께 지속적인 전압 강하를 동반하여 에너지 성능이 충분하지 않은 문제를 갖는다.

[0008] 또한, 정렬된 흑연과 비정질 탄소 재료 간에는 에너지 특성과 전력 특성이 상충되는 관계로 어떠한 탄소 재료도 PIB의 애노드로 적합하지 않다. 이에, 흑연보다 비에너지와 출력이 높지만 더 안정적이고 수명이 긴 고성능 탄소 기반 음극 소재를 개발하기 위한 연구가 요구되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명에 따른 구현예들은 종래의 칼륨 이온 배터리를 탄소 재료들이 표면 유도 고용체 반응에서 칼륨화와 함께 지속적인 전압 강하를 동반하여 에너지 성능이 충분하지 않은 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 일 구현예에서, 결정질 탄소 도메인; 및 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인;을 포함하는 나층 흑연 구조를 갖는, 칼륨 이온 배터리용 애노드를 제공한다.

[0011] 일 구현예에서, 상기 d-간격은 $3.40 - 4.20 \text{ \AA}$ 의 범위를 가질 수 있다.

[0012] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 XRD 패턴에서 18° 내지 26.5° 를 중심으로 하는 흑연(002) 피크를 가질 수 있다.

[0013] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 XPS의 $01s$ 스펙트럼에서 탄소-산소 단일 결합 구조가 가장 높은 강도를 가질 수 있다.

[0014] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인에서 칼륨 이온 삽입 거동을 가질 수 있다.

[0015] 일 구현예에서, 상기 결정질 탄소 도메인의 L_a 사이즈는 1 내지 50 nm 범위로 가질 수 있다.

[0016] 일 구현예에서, 상기 결정질 탄소 도메인의 L_c 사이즈는 1 내지 20 nm 범위로 가질 수 있다.

[0017] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 라만 스펙트럼에서 $2D$ 밴드를 갖지 않을 수 있다.

[0018] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 10 내지 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 가질 수 있다.

[0019] 일 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리용 애노드는 칼륨화 과정 중에 ex-situ 라만 스펙트럼에서 G 밴드 분리가 발생하지 않을 수 있다.

[0020] 다른 구현예에서, 전술한 칼륨 이온 배터리용 애노드를 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0021] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 전술한 칼륨 이온 배터리용 애노드의 제조 방법으로서, 산화 그래핀을 열처리하는 단계;를 포함하는, 칼륨 이온 배터리용 애노드 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 이에, 본 발명의 구현예들에 따른 칼륨 이온 배터리용 애노드는 나층 흑연 격자에서 칼륨 이온 인터칼레이션 반응을 통해 더 높은 경사 용량, 더 높은 속도 능력, 더 나은 가역성 및 더 안정적인 사이클링 성능을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023]

- 도 1a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 SEM 이미지를 도시한다.
- 도 1b는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 TEM 이미지를 도시한다.
- 도 1c는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 HR-TEM 이미지 및 SAD 패턴을 삽입된 이미지로 도시한다.
- 도 1d는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 d-간격 분포 데이터를 도시한다.
- 도 1e는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 SEM 이미지를 도시한다.
- 도 1f는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 TEM 이미지를 도시한다.
- 도 1g는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 HR-TEM 이미지 및 SAD 패턴을 삽입된 이미지로 도시한다.
- 도 1h는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 d-간격 분포 데이터를 도시한다.
- 도 1i는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XRD 패턴을 도시한다.
- 도 1j는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 라만 스펙트럼을 도시한다.
- 도 1k는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS C 1s 스펙트럼을 도시한다.
- 도 1l는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS C 1s 스펙트럼을 도시한다.
- 도 1m 및 1n은 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 질소 흡착/탈착 등온선을 도시한다.
- 도 1o 및 1p는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 기공 사이즈 분포 데이터를 도시한다.
- 도 2a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 리튬 이온 셀에서 순환 전압전류법(CV) 테스트를 수행한 결과를 도시한다.
- 도 2b는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 칼륨 이온 셀에서 순환 전압전류법(CV) 테스트를 수행한 결과를 도시한다.
- 도 2c는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 리튬 이온 셀에서 정전류 방전/충전 테스트를 수행한 결과를 도시한다.
- 도 2d는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 칼륨 이온 셀에서 정전류 방전/충전 테스트를 수행한 결과를 도시한다.
- 도 2e는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 경우의 비피크 전류를 도시한다.
- 도 2f는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 경우의 EIS 프로필을 도시한다.
- 도 2g는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 경우의 칼륨 이온 확산도를 도시한다.
- 도 2h는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 경우의 방전 용량비를 도시한다.
- 도 2i는 본 발명의 실시예 1(T-GNS) 및 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드를 적용한 경우의 사이클링 성능을 테스트한 결과를 도시한다.
- 도 3a는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 ex situ 라만 스펙트럼을 도시한다.

- 도 3b는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 ex situ 라만 스펙트럼을 도시한다.
- 도 3c는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 $\Delta \mu$ 를 도시한다.
- 도 3d는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 $\Delta \mu$ 를 도시한다.
- 도 4a는 V_2 결합(585, 555-777 및 5555-6-7777)이 있는 그래핀 층을 AB 시퀀스로 적층한 흑연 구조 모델을 도시한다.
- 도 4b는 KC_{24} , KC_{16} , KC_8 의 층간구조에서의 이론적 전압 프로파일을 도시한다.
- 도 4c는 그래핀 표면에 존재하는 다양한 고리 구조를 기반으로 하는 칼륨 결합 에너지를 도시한다.
- 도 4d는 결합을 갖는 그래핀 모델에서의 페르미 준위 부근의 DOS를 도시한다.
- 도 4e는 결합을 갖는 그래핀 모델에서의 흡착된 칼륨 원자의 부분전하를 도시한다.
- 도 4f는 결합이 없거나 결합을 갖는 흑연 구조의 d-간격을 갖는 Li^+ 및 K^+ 의 삽입 전위의 변화를 도시한다.
- 도 5a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 SEM 이미지를 도시한다.
- 도 5b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 SEM 이미지를 도시한다.
- 도 6a 내지 6c는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 HR-TEM 이미지를 도시한다.
- 도 7a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 디컨벌루션된 라만 스펙트럼을 도시한다.
- 도 7b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 디컨벌루션된 라만 스펙트럼을 도시한다.
- 도 8a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS 1s 스펙트럼을 도시한다.
- 도 8b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS 1s 스펙트럼을 도시한다.
- 도 9a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS 서베이 스펙트럼을 도시한다.
- 도 9b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 XPS 서베이 스펙트럼을 도시한다.
- 도 10a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 의사 정전용량 비율로 나타낸 CV 곡선을 도시한다.
- 도 10b는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 1.0 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 의사 정전용량 비율로 나타낸 CV 곡선을 도시한다.
- 도 10c는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 스캔 속도에 따른 전하 저장 비율을 나타내는 그래프를 도시한다.
- 도 11a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 칼륨 이온 셀에서의 CV 곡선을 도시한다.
- 도 11b는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 리튬 이온 셀에서의 CV 곡선을 도시한다.
- 도 11c는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 칼륨 이온 셀에서의 CV 곡선을 도시한다.
- 도 11d는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 리튬 이온 셀에서의 CV 곡선을 도시한다.
- 도 12a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 칼륨 이온 셀에서의 정전류식 간헐적 정 기술로 전위 프로파일을 계산한 결과를 도시한다.
- 도 12b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 칼륨 이온 셀에서의 정전류식 간헐적 정

기술로 전위 프로파일을 계산한 결과를 도시한다.

도 13a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 로딩 밀도를 달리하여 전류속도 25 mA g⁻¹에서 측정한 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 13b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 로딩 밀도를 달리하여 전류속도 25 mA g⁻¹에서 측정한 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 14a는 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 사이클 수를 달리하여 전류속도 25 mA g⁻¹에서 측정한 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 14b는 본 발명의 비교예 1(GNP)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 사이클 수를 달리하여 전류속도 25 mA g⁻¹에서 측정한 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 15은 본 발명의 실시예 1(T-GNS)에 따른 칼륨 이온 배터리를 애노드의 사이클 성능을 나타낸다.

도 16는 혼합에 따른 케미컬 포텐셜 변화를 나타내는 개략도를 도시한다.

도 17은 무결합 흑연 및 결합을 갖는 흑연 모델에 대한 칼륨 층간 삽입 구조를 도시한다.

도 18는 무결합 그래핀 및 결합을 갖는 그래핀 표면 모델과 칼륨 결합 부위를 도시한다.

도 19a는 흑연 나노카본(GNC)의 FE-SEM 이미지를 도시한다.

도 19b는 흑연 나노카본(GNC)의 라만 스펙트럼을 도시한다.

도 19c는 흑연 나노카본(GNC)의 XRD 패턴을 도시한다.

도 20a는 0.1A g⁻¹에서 GNC 캐소드의 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 20b는 0.1, 0.2, 0.4 및 1.0A g⁻¹에서 T-GNS//GNC 풀 셀의 정전류 충전/방전 프로파일을 도시한다.

도 20c는 T-GNS//GNC 풀 셀 및 그 외의 칼륨 이온 저장 장치들의 Ragone 플롯을 도시한다.

도 20d는 0.1A g⁻¹에서 T-GNS//GNC 풀 셀의 사이클링 성능을 측정한 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0025] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0026] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0027] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 본 명세서에서, 난층(turbostratic) 구조는 흑연 격자 간격이 일정하지 않고 흑연층이 서로 어긋난 배열을 나타내는 구조를 의미한다.

[0030] 칼륨 이온 배터리를 애노드

[0031] 진술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 예시적인 구현예에서, 결정질 탄소 도메인; 및 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인;을 포함하는 난층 흑연 구조를 갖는, 칼륨 이온 배터리를 애노드를 제공한다.

- [0032] 예시적인 구현예에서, 상기 d-간격은 3.40 - 4.20Å의 범위를 가질 수 있다. 상기 d-간격이 3.40 Å 미만인 경우 칼륨 이온의 확산 저항이 증가할 수 있고, 4.20 Å 초과인 경우 전압이 증가할 수 있다.
- [0033] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 XRD 패턴에서 18° 내지 26.5°를 중심으로 하는 흑연(002) 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, 약 22.8°를 중심으로 하는 매우 넓은 흑연(002) 피크를 가질 수 있으며, 이는 전형적인 흑연 구조와는 다른 미세 구조를 나타낼 수 있다.
- [0034] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 XPS의 01s 스펙트럼에서 탄소-산소 단일 결합 구조가 가장 높은 강도를 가질 수 있다. 이는 난층 흑연 구조의 산소 기능기가 주로 탄소-산소 단일 결합 구조 구성되어 있음을 나타낸다.
- [0035] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 소정의 d-간격을 갖는 흑연 격자 도메인에서 칼륨 이온 삽입 거동을 가질 수 있다. 상기 칼륨 이온 삽입 거동을 통하여 칼륨 이온을 저장할 수 있다.
- [0036] 구체적으로, 무질서한 국소 탄소 미세 구조 영역에서의 고용체 칼륨 이온 삽입 거동으로서, 일반적인 고용체 반응에는 전압 변화가 수반되는 것과 달리, 본 발명의 구현예에 따른 난층 흑연 구조의 흑연 격자 도메인에서는 칼륨 이온 삽입 거동을 통하여 약 0.5V의 저전압에서 안정기(plateau) 전압 용량을 나타낼 수 있다. 상기 칼륨 이온 삽입 거동을 통하여 높은 경사 용량, 우수한 속도 능력, 가역성, 및 안정적인 사이클링 성능을 가질 수 있다.
- [0037] 난층 흑연 구조의 적층된 그래핀 기저면의 결합 부위의 영향으로 비정상적인 칼륨 이온 저장 거동이 발생하며 이로 인해 전자 구조가 더 금속 특성을 가질 수 있으며, 이는 결합이 있는 그래핀 표면의 전자 친화력을 향상시켜 잘 정렬된 흑연 재료와 비교하여 거의 1가 상태에서 더 높은 칼륨 이온 저장 용량과 더 빠르고 안정적인 칼륨 이온 흡착 거동을 유도할 수 있다.
- [0038] 예시적인 구현예에서, 상기 결정질 탄소 도메인의 L_a 사이즈는 1 내지 50 nm 범위로 가질 수 있다. 예를 들어, L_a 사이즈는 1 내지 40 nm 범위, 1 내지 30 nm 범위, 1 내지 20 nm 범위, 1 내지 15 nm 범위, 5 내지 15 nm 범위, 또는 2 내지 12 nm 범위로 가질 수 있다. L_a 사이즈 범위가 1 nm 미만인 경우 전압이 증가하고 평탄전위가 나타나지 않을 수 있고, 50 nm 초과인 경우 칼륨 이온의 확산 저항이 커질 수 있다.
- [0039] 예시적인 구현예에서, 상기 결정질 탄소 도메인의 L_c 사이즈는 1 내지 20 nm 범위로 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 결정질 탄소 도메인의 L_c 사이즈는 1 내지 5 nm 범위, 또는 1 내지 3 nm 범위일 수 있다. L_c 사이즈 범위가 1 nm 미만인 경우 평탄전위 용량이 감소할 수 있고, 20 nm 초과인 경우 칼륨 이온의 확산 저항이 커질 수 있다.
- [0040] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 라만 스펙트럼에서 2D 밴드를 갖지 않을 수 있다. 상기 2D 밴드는 그래핀 시트의 3차원 정렬을 나타내며, 본 발명의 구현예에 따른 특유의 난층 흑연 구조를 확인할 수 있다.
- [0041] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 10 내지 500 m² g⁻¹의 비표면적을 가질 수 있다. 비표면적이 10 m² g⁻¹ 미만인 경우 율특성이 현저히 저하될 수 있고, 500 m² g⁻¹ 초과인 경우 에너지특성이 감소할 수 있다.
- [0042] 예시적인 구현예에서, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 칼륨화 과정 중에 ex-situ 라만 스펙트럼에서 G 밴드 분리가 발생하지 않을 수 있다.
- [0043] 한편, 상기 칼륨 이온 배터리를 애노드는 충전 상태(SoC)가 증가함에 따라 G 밴드의 점진적으로 적색 이동할 수 있으며, 이러한 점진적인 적색 편이는 고용체 칼륨 이온 삽입 반응이 발생하여 흑연 격자 도메인에서 평면 내 탄소-탄소 결합 길이, 예컨대 d-간격이 지속적으로 확장되는 것을 나타낸다.
- [0044] 다른 구현예에서, 전술한 칼륨 이온 배터리를 애노드를 포함하는, 이차전지를 제공한다.
- [0045] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 전술한 칼륨 이온 배터리를 애노드의 제조 방법으로서, 산화 그래핀을 열처리하는 단계;를 포함하는, 칼륨 이온 배터리를 애노드 제조 방법을 제공한다.
- [0047] 실시예

[0048] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 예시의 목적으로만 제공된 것일 뿐 본 발명의 범주 및 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0050] **실시예 1: T-GNS 제조**

[0051] 산화 그래핀 분산액(1 wt%, JG0-25, JMC, 한국)을 -50℃, ~5 Pa 조건에서, 3일 동안 동결 건조하여 산화 그래핀 분말을 생성하였고, 생성된 산화 그래핀 분말을 800℃의 튜브로(tube furnace)에서 300 mL min⁻¹의 Ar 흐름 하에 2시간 동안 가열하였다. 가열 과정에서 5℃min⁻¹의 속도로 가열한 뒤 자연 냉각시켰다.

[0053] **비교예 1: GNP**

[0054] GNP는 JEIO 사에서 제공받은 산화그래핀을 사용하였다.

[0056] **실험예: T-GNS 및 GNP의 특성 분석**

[0057] **분석 방법**

[0058] T-GNS 및 GNP의 재료 특성을 분석하기 위하여, 주사 전자 현미경(SEM, S-4300, Hitachi, Japan), 투과 전자 현미경(TEM, JEM2100F, JEOL, Japan), X선 회절(XRD, Rigaku D /MAX 2500, Rigaku, Japan), 라만 분광법(514.5nm, 2.41eV, 16mW), X선 광전자 분광법(XPS, PHI 5700 ESCA, USA), 질소 흡착/탈착 등온선(ASAP 2020, Micromeritics, USA)을 사용하였다.

[0059] 전기화학적 특성 분석을 위한 실험은 2032형 코인셀과 자동배터리 사이클러(WBCS3000, Wonatech, Korea)를 이용하여 진행하였다. 구체적으로, N-methyl-2-pyrrolidone 용액에 90wt%의 T-GNS 또는 GNPs와 10wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF, Sigma-Aldrich, USA) 바인더를 혼합한 슬러리법으로 작업전극을 제조하였다. 그런 뒤, 바 코팅을 통해 Cu 호일(20 μm, Welcos, Korea)에 균일하게 코팅하였다. 전극(직경 1/2인치)을 펀칭하고 활성 물질 로딩 밀도를 각 전극에 대해 ~1mg cm⁻²로 제어하였다. 코인 셀은 작업 전극으로 TGNS 또는 GNP를 사용하고 기준 전극과 상대 전극으로 칼륨 금속(~99.5%, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하여 아르곤 가스로 채워진 글로브박스에 조립하였다. 분리막은 Glass microfiber filter(GF/F, Whatman, US)를 사용하였다.

[0061] **제일원리 계산 방법**

[0062] VASP(Vienna abinitio Simulation Package)를 사용하여 제일원리 밀도 함수 이론(DFT) 계산을 수행하였다. 전자-이온 상호작용은 최대 400 eV의 평면파 에너지를 갖는 프로젝터 증강파(PAW)를 적용하였으며, 반 데르 발스 상호 작용을 설명하기 위하여 vdW-DF 교환 상관 함수를 도입하였다.

[0063] 벌크 및 표면 모델은 모두 육각형 흑연 단위 셀로 구성된 6X6 슈퍼 셀을 기반으로 생성되었다. k-공간의 통합은 흑연 및 칼륨 삽입 구조에 대해 각각 2×2×5 및 2×2×3 Monkhorst-Pack 그리드로 수행되었다. 모든 표면 모델에는 표면 법선 방향을 따라 15 Å 진공 영역을 포함하였다. 0.2 eV의 smearing 에너지로 전자 점유를 결정하기 위하여 Methfessel-Paxton smearing 방법을 사용하였다. 0.01 eV Å⁻¹ 미만의 원자력 및 10⁻⁵ eV 미만의 총 에너지 수렴 기준으로 최적화된 기하학적 구조를 얻었습니다. 칼륨화 흑연의 조성 x2와 x1 사이의 삽입 전위는 다음과 같이 계산되었다.

[0065] [수학식 1]

$$V \approx - \frac{E(K_{x_1}C_8) - E(K_{x_2}C_8) - (x_1 - x_2)E(K_{metal})}{(x_1 - x_2)}$$

[0066]

[0067] 여기서, 여기서 K_{metal} 은 체심 입방 칼륨 벌크 상이다.

[0069] SEM 및 TEM 분석 결과

[0070] SEM 및 TEM 분석 결과, 넓은 면적의 측면 크기를 갖는 T-GNS의 2차원(2D) 형태가 관찰되었다(도 1a, 1b, 1f). T-GNS의 측면 치수는 수십 마이크로미터로 GNP의 것(수 마이크로미터)보다 약 5배 더 컸다(도 1e 및 1f). 두 샘플의 형태에 관하여 도 5의 저배율 SEM 이미지에서 추가 정보를 확인할 수 있었다.

[0071] 또한, 고해상도 TEM(HR-TEM) 이미지를 통하여 T-GNS와 GNP 샘플의 흑연 미세 구조 상의 차이를 확인할 수 있었다(도 1c 및 1g, 도 6). 구체적으로, T-GNS의 HR-TEM 이미지는 d-간격에 큰 변화가 있는 난층 흑연 구조를 나타내는 반면, GNP의 이미지는 격자 간격이 비교적 균일한 잘 정렬된 흑연 구조를 나타냈다. 특정 d-간격 변화는 100개 이상의 샘플의 격자 거리를 계산하여 HR-TEM 이미지에서 얻은 주파수 분포 막대 그래프로 표시하였다(도 1d 및 1h). T-GNS와 GNP의 d-간격은 주로 각각 3.65~4.18 Å, 3.34~3.46 Å 범위로 T-GNS가 더 크고 상당히 넓은 범위의 d-간격을 가짐을 나타냈다.

[0073] SAD 패턴 분석

[0074] 또한 결정학적 특성 차이를 확인하기 위하여 SAD 패턴을 분석하였다(도 1c 및 1g). T-GNS의 SAD 패턴은 흐릿한 링 패턴을 나타내어 비정질 미세구조를 나타냈다. 이와 대조적으로, GNP에서는 잘 정렬된 (002)와 (100)의 흑연 구조가 명확하게 관찰되었다. 고유 결합 또는 외부 결합이 다육각형 탄소 평면에서 sp³-혼성화된 탄소 결합을 갖기 때문에 이러한 흑연 구조에서 더 크고 더 넓은 범위의 d-간격을 나타내는 것으로 확인된다. 그래핀 평면에서 입체 sp³-혼성화된 탄소는 평면 탄소 시트를 뒤틀린 구불구불한 모양으로 변형시켜 제대로 쌓이지 않은 형태의 흑연 구조를 만들게 된다.

[0076] XRD 및 Raman 분광 분석

[0077] 미세 구조적 차이를 추가적으로 분석하기 위하여 XRD 및 Raman 분광법을 사용하여 분석하였다(도 1i 및 1j). 도 1i에서 T-GNS의 XRD 패턴에서 22.8°를 중심으로 하는 매우 넓은 흑연(002) 피크가 확인되었으며, 이는 TEM 관찰에서 발견된 격자 간격의 넓은 범위와 일치하였다. 확장된 격자의 평균 d-간격은 ~3.90 Å으로 계산되었다(도 1i). 이와는 반대로, GNP의 XRD 패턴은 26.4° (d-spacing: 3.38 Å)에서 비교적 날카로운 흑연(002) 피크를 나타내었으며, 이는 전형적인 흑연 구조에 매우 가까운 형태에 해당한다(도 1i).

[0078] T-GNS 및 GNP의 결정질 흑연 도메인 크기(Lc)는 Scherrer 방정식을 사용하여 XRD 패턴에서 각각 2.3 및 29.4 nm로 계산되었다. GNP의 정렬된 흑연 도메인 크기는 윤곽 입자 크기가 실질적으로 더 작음에도 불구하고 T-GNS보다 ~13배 더 큰 것을 확인하였다.

[0079] 도 1j에서 라만 스펙트럼에서 방향족 폴리육각형 탄소 고리를 나타내는 D 및 G 밴드는 GNP의 경우 ~1350와 ~1582 cm⁻¹에서, T-GNS의 경우 ~1345 및 ~1582 cm⁻¹에서 나타나는 것을 각각 확인하였다(도 1j). 특히, T-GNS의 D 밴드에서 ~5cm⁻¹의 적색 편이를 볼 수 있으며, 이는 다육각형 구조가 인장 변형에 의해 약간 왜곡되었음을 나타낸다.

[0080] 도 7에서 T-GNS 및 GNP의 통합 면적 강도 비율(I_D/I_G)은 각각 ~1.59과 ~0.31이었고, 그래핀 도메인 크기(La)는 각각 ~10.6 및 54.3 nm로 계산되었다.

[0081] 또한, GNP의 라만 스펙트럼에서 독특한 2D 밴드를 확인할 수 있는데, 이는 그래핀 시트의 3차원 정렬을 나타낸다. 이러한 특성은 2D 밴드가 없는 T-GNS의 라만 스펙트럼 결과와는 대조된다(도 1j).

[0082] 전술한 바와 같이, HR-TEM, XRD 및 Raman 분광학 분석을 통하여 T-GNS는 나노미터 규모의 결정질 도메인과 넓은 범위의 d-간격을 갖는 팽창된 흑연 격자로 구성된 난층 흑연 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

[0084] XPS 분석

- [0085] 도 1k 및 1l에서는 XPS 분석을 통하여 T-GNS 및 GNP의 표면 특성을 확인하였다. 구체적으로, C 1s 스펙트럼은 두 샘플이 sp³-혼성화된 탄소-탄소 단일 결합 구성(284.7eV)의 작은 비율과 함께 주로 sp²-혼성화된 탄소-탄소 이중 결합 구조(284.4eV)로 구성되었음을 보여준다. T-GNS는 Stone-Wales, mono-vacancy, di-vacancy, pseudo-edge 및 edge 결합과 같은 고유 결합으로 인하여 sp³-혼성화 탄소의 비율이 더 높았다. 또한, T-GNS의 C 1s 스펙트럼은 더 높은 강도의 탄소-산소 단일 결합 구성을 나타내어 더 많은 산소 헤테로원자의 존재를 나타냈다(도 1k 및 1l).
- [0086] 또한, T-GNS의 O1s 스펙트럼에서 탄소-산소 단일 결합 구조가 더 높은 강도를 갖는 것을 보여준다(도 8a). 이와는 대조적으로, GNP의 O1s 스펙트럼에서는 탄소-산소 이중 결합 구조가 주요 구성임을 보여준다(도 8b). T-GNS의 O/C 비율은 ~0.073으로 GNP(~0.036)보다 ~2배 높으며, 이러한 XPS 스펙트럼 결과는 T-GNS가 주로 탄소와 산소 결합으로 구성되어 있음을 뒷받침한다(도 9).
- [0088] **질소 흡착/탈착 등온선 테스트**
- [0089] 도 1m 내지 1p에서는 T-GNS 및 GNP의 특정 개방 표면적을 특성화하기 위해 질소 흡착/탈착 등온선 테스트를 수행하였다.
- [0090] 구체적으로 두 샘플의 등온선에서는 type-H2의 히스테리시스 루프와 함께 전형적인 type-IV의 IUPAC 분류 거동(메조포러스 구조)을 나타냈으며, 이는 기공이 슬릿 모양을 갖는 것을 의미한다(도 1m 및 1n).
- [0091] 두 샘플의 기공 크기 분포는 기공 부피의 크기에 큰 차이가 있었지만 중간 기공에서 거대 기공에 이르기까지 광범위한 기공 크기로 유사한 모양을 가졌다(도 1o 및 1p). T-GNS의 비표면적(~370 m² g⁻¹)은 GNP(~31 m² g⁻¹)의 비표면적보다 ~12배 더 높았다.
- [0092] 한편, 흡착된 질소량 차이가 시트 크기보다는 La 및 Lc와 같은 국부적인 미세 구조에 크게 의존한다는 점은 주목할 필요가 있는데, 이는 결합이 있는 탄소 구조의 내부로는 질소 분자가 더 쉽게 침투할 수 있음을 의미한다. 질소 분자의 운동 직경이 ~3.64 Å임을 고려할 때, 이보다 더 작은 사이즈의 알칼리 양이온은 결합이 존재하는 탄소 구조의 열린 표면을 따라 더욱 쉽게 삽입될 수 있으며, 이는 T-GNS 내부의 전하 수송 속도에 유리하다.
- [0094] **반쪽 전지 테스트**
- [0095] 서로 다른 탄소 미세구조를 갖는 T-GNS 및 GNP의 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)(1:1 v/v) 혼합 용액에 용해된 KPF₆ 및 LiPF₆ 전해질 시스템에서의 칼륨 이온 및 리튬 이온 저장 거동을 비교하여 알칼리 양이온 저장 거동을 비교 조사하였다. 0.01V와 3.0V 사이에서 순환 전압전류법(CV) 테스트를 수행하였다(도 2a 및 2b).
- [0096] 리튬 이온 반쪽 전지에서, GNP의 CV 곡선의 저전압 영역(~0.01/~0.23 V)에서 급격한 환원/산화 피크 쌍이 관찰된 반면, T-GNS는 리튬 이온 삽입 반응이 국소 흑연 구조의 영향을 크게 받는다는 것을 나타냈다(도 2a). 그러나 칼륨 이온 반쪽 세포에서, GNP와 T-GNS의 CV 곡선에서 각각 ~0.4 및 ~0.5V에서 명확한 산화 환원 피크 쌍이 확인되었다(도 2b). 저전압 영역에서 가역적 산화 피크를 통하여 잘 정렬된 흑연 구조(well-ordered)와 난층 흑연 구조(turbostratic) 모두에서 유사한 칼륨 이온 삽입 반응이 발생함을 보여주었으며, 이는 T-GNS의 리튬 이온 저장 거동과는 분명히 다른 거동에 해당한다.
- [0097] 또한, GNP보다 리튬 이온 및 칼륨 이온 전지 모두에서 T-GNS의 전기화학 활성 표면적(ECSA)이 훨씬 더 크다는 점은 주목할 만하다(도 2a 및 2b). 특히 칼륨 이온 전지의 경우 T-GNS의 CV 곡선이 더 높은 적분 곡선 면적과 강한 면적 산화환원 피크 쌍을 나타내며, 이는 칼륨 이온 삽입 반응이 다수의 유사 용량성 전하 저장 반응과 함께 발생함을 의미한다(도 2b).
- [0098] 도 10을 참고하면, 유사 정전 용량은 여러 스캔 속도에서 T-GNS의 CV 곡선을 사용하여 정량적으로 적합하였다. 그 결과, 유사 정전 용량 기여도는 스캔 속도가 증가함에 따라 점차 증가했으며 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 및 5mV s⁻¹의 스캔 속도에서의 유사 정전 용량 비율은 각각 ~22%, ~43%, ~52%, ~64%, ~74%, 및 79%였다.
- [0099] 25mA g⁻¹의 전류 밀도에서의 정전류 방전/충전 테스트를 통하여 T-GNS의 독특한 전하 저장 거동을 추가적으로 분

석하였다(도 2c 및 2d). 리튬 이온 반쪽 전지에서 GNP의 정전류 전하(탈리튬화) 프로파일은 $\sim 0.1V$ 에서 $\sim 210mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 의 가역적 안정 전압 용량과 $\sim 140mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 의 경사 전압 용량을 나타냈으며, 이러한 결과는 T-GNS가 눈에 띄는 정도로 안정 전압 용량을 나타내지 않는 것과는 상당히 다르다(도 2c). T-GNS의 전체 가역 용량은 상당히 높았으며($\sim 580 mA \cdot h \cdot g^{-1}$), 대부분의 용량은 지속적으로 전압이 증가하며 얻어졌다. 따라서 T-GNS는 주로 고용체 반응 메커니즘을 통하여 리튬 이온을 저장하는 것으로 확인되었다. 그러나 칼륨 이온 전지에서는 GNP와 T-GNS의 정전류 전하 프로파일은 모두 $\sim 0.5V$ 에서 각각 ~ 120 와 $\sim 200mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 의 유사한 고원형 저전압 용량을 나타냈으며, T-GNS는 정렬되지 않은 흑연 구조에도 불구하고 더 높은 안정 전압 용량을 나타냈다. 또한, T-GNS는 더 높은 전압 범위($> 0.7V$)에서 현저하게 높은 경사 전압 용량($\sim 220mA \cdot h \cdot g^{-1}$)을 나타냈다. 이러한 결과는 T-GNS가 삽입 반응과 유사 용량 반응 모두에 대하여 더 많은 산화환원 활성 부위를 가짐을 나타낸다.

[0100] 일반적으로, 유사 용량성 알칼리 양이온 저장 반응은 엷지 결함, 외부 결함, 및 토폴로지 결함과 같은 그래핀 평면의 결함 부위에서의 전하 캐리어의 화학 흡착에 의해 발생한다. T-GNS의 d-간격이 리튬-흑연 층간 삽입 화합물의 평형 d-spacing($3.70 \text{ \AA}$)보다 크기 때문에, T-GNS의 리튬화 반응은 두 그래핀 층 사이의 삽입 반응에 의한 것보다는 주로 표면 구동 산화환원 반응에 의해 단일 그래핀 표면을 따라 일어날 수 있다. 단일 그래핀 표면의 유사 용량성 반응은 인터칼레이션 반응보다 더 많은 전하를 저장할 수 있으나, 알칼리 양이온과의 결함 에너지는 두 그래핀 층 사이보다 단일 그래핀 층에서 더 높을 수 있으며, 이로 인하여 유사 용량성 알칼리 양이온 저장 반응에서의 산화환원 전압이 더 높아질 수 있다.

[0101] 따라서 더 큰 d-간격을 갖는 T-GNS의 리튬화/탈리튬화 프로파일은 더 높은 비 용량($\sim 580 mA \cdot h \cdot g^{-1}$)을 갖는 유사 용량성 반응의 결과로 나타나는 것인 반면, GNP의 리튬화/탈리튬화 프로파일은 주로 잘 정렬된 흑연 격자로 구성된 인터칼레이션 기반의 고원 전압 용량($\sim 0.1V$ 에서 $\sim 210mA \cdot h \cdot g^{-1}$)에서부터 유래하였다.

[0102] 그러나 T-GNS의 팽창된 흑연 격자는 칼륨-흑연 층간 삽입 화합물의 평형 슬래브 거리($5.35 \text{ \AA}$)보다 여전히 작았으며, 칼륨-이온 층간삽입 반응은 T-GNS와 GNP에서 모두 발생할 수 있다. 따라서 저전압 영역에서는 유사 칼륨 이온 인터칼레이션 거동을 보이는 것이 합리적이다.

[0103] 그러나 그래핀 기저면에 위상 결함이 존재하게 되면 인접한 6원 고리와 훨씬 더 멀리 떨어진 고리 구조에 변형이 발생하여 큰 결함 도메인이 발생하기 때문에 T-GNS에서의 높은 고원형 전압 용량에 대하여 추가적으로 고려할 필요가 있으며, 제일원리 계산을 추가적으로 수행하였다.

[0104] T-GNS와 GNP 샘플의 칼륨 이온 저장 메커니즘은 서로 다른 스위프 속도에서 얻은 CV 곡선의 산화환원 피크 전류를 사용하여 특성화하였다(도 2e 및 S7).

[0105] 피크 전류는 $i = av^b$ 의 스위프 속도에 따라서 증가하며 a와 b는 조정 가능한 값이다. 확산 제어 전하 저장 메커니즘에서는 b 값을 ~ 0.5 로 하며, 표면 제어 반응 메커니즘이 지배적일 때 b 값은 ~ 1 로 증가한다. 칼륨 이온 시스템의 CV 곡선에서 GNP 및 T-GNS의 산화 피크 전류에 기초할 때, b 값은 각각 ~ 0.50 및 0.58 였다. 이는 칼륨 이온 수송 동역학에 유리한 부분적으로 표면 제어된 반응으로 난층 구조의 칼륨화 거동이 진행되었음을 나타낸다.

[0106] 도 2f에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 데이터를 $0.01V$ 에서 칼륨화 후 50mHz 와 1MHz 사이의 주파수에서 수집하였으며, T-GNS의 현저한 전하 전달 특성을 나타낸다. GNP와 T-GNS의 EIS 프로파일은 각각 $2,400\Omega$ 와 $1,700\Omega$ 에 해당하는 하나의 큰 반원을 나타냈으며, 여기서 반원은 표면 막 저항(R_f)과 전하 이동 저항(R_{ct}) 모두에 의하여 유도되었다. T-GNS는 더 작은 반원을 나타내며 이는 전하 전달 동역학에서 더 유리한 특성을 나타낸다.

[0107] 또한, 칼륨 이온 확산도는 2시간의 휴지 시간과 함께 $25mA \cdot g^{-1}$ 의 전류 속도에서 정전류식 간헐적정 기술을 사용하여 계산하였다(도 12). 모든 전압 범위에서 T-GNS의 칼륨 이온 확산도 값($1.4\text{--}3.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)은 GNP의 값($0.1\text{--}2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)보다 약 2-10배 높았으며, 이는 앞선 분석 결과와 일치한다(도 2g). 전하 이동 저항이 낮고 칼륨 이온 확산성이 더 높기 때문에 T-GNS에서 속도 특성이 더 높아졌다. 전류 밀도를 단계적으로 25에서 $1000mA \cdot g^{-1}$ 로 증가시키에 따라서 초기 용량 겹도 점차적으로 증가했다(도 2h). 전류 밀도가 $200mA \cdot g^{-1}$ 에 도달할 때의 GNP의 가역 용량은 $< 50mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 로 감소한 반면 T-GNS의 가역 용량은 $\sim 220mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 이었다. 또한, 35 사이클 후에 전류 밀도가 초기 값으로 복귀했을 때 T-GNS는 원자비 $KC_{5.7}$ 에 해당하는 $\sim 390 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 의 높은 가역 용량을

유지한 반면, GNP는 $\sim 170 \text{ mA h g}^{-1}$ ($\text{KC}_{13.1}$)과 용량의 점진적 감소하는 등 상대적으로 낮은 용량을 보였다(도 2h).

[0108] 또한, 질량 로딩 밀도($\sim 2 \text{ mg cm}^{-2}$, 그림 S9)를 두 배로 늘려 GNP와 TGNS의 칼륨 이온 저장 성능을 비교하였다. 정전류 프로파일에서 T-GNS와 GNP 모두의 가역 용량은 더 높은 질량 부하 밀도 조건에서 감소하였으나, T-GNS의 용량 감소($\sim 15\%$)는 GNP($\sim 23\%$)의 용량 감소보다 훨씬 작았으며, 이는 T-GNS 전극이 동일한 조건에서 더 나은 운동 성능을 보임을 나타낸다. 따라서 T-GNS는 칼륨 이온 저장 특성 면에서 현저한 속도 성능과 가역성을 보였다.

[0109] 칼륨 이온 셀에 대하여 25 mA g^{-1} 의 전류 속도로 T-GNS와 GNP의 순환 성능을 테스트하였다(도 2i). T-GNS는 300 사이클 후에 $\sim 275 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 가역 용량이 유지되는 안정적인 사이클링 거동을 나타냈으나, 이와는 대조적으로 GNP는 150 사이클 후에 가역 용량이 초기 값의 절반에 도달하면서 초기 사이클부터 지속적으로 큰 용량 감소를 나타냈다. 300 사이클 후 GNP의 가역 용량은 30 mA h g^{-1} 미만이었고 이를 통하여 사이클링 성능이 좋지 않음을 확인하였다. T-GNS의 초기 쿨롱 효율(CE)은 $\sim 45\%$ 로 GNP($\sim 27\%$)보다 훨씬 높았으며, T-GNS 및 GNP의 CE 값은 주기 수가 증가함에 따라 각각 $\sim 97.25\%$ 및 94.96% 로 점차 증가했다.

[0110] 이러한 사이클링 성능 상의 현저한 차이는 다른 사이클의 정전류 프로파일에서도 관찰할 수 있었다(도 14). 또한 고속 조건에서 T-GNS의 사이클링 성능을 추가적으로 테스트하였으며, $>100 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 가역 용량은 200 사이클 후에 500 mA g^{-1} 로 유지되어 우수한 사이클링 성능을 보여주었다(도 15).

[0112] Ex situ 라만 분석

[0113] GNP 및 T-GNS의 칼륨 이온 저장 메커니즘을 명확히 하기 위하여, 정전류 충전/방전 프로세스 동안 다양한 충전 상태(SoC)에서 ex situ 라만 분석을 수행하였다(도 3a 및 3b).

[0114] 고주파수 영역에서 칼륨 이온이 삽입된 새로운 G 밴드가 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 삽입된 칼륨 이온과의 강한 상호 작용에 의하여 삽입된 상의 탄소-탄소 결합 길이가 짧아짐을 나타낸다. Potassiation 과정 중에 GNPs의 ex-situ Raman 스펙트럼에서 G band 분리가 발생하였고, 고주파 G band 세기는 고원 전압 용량이 증가함에 따라 점차 증가하여 칼륨 이온이 2상 인터칼레이션 반응에 의해 저장되었음을 나타낸다(도 3a). 이어지는 depotassiation 과정에서는 SoC가 감소함에 따라 고주파 G band 세기는 점차 감소하였고, 최종적으로 초기 G band는 원래의 형태로 회복되었다.

[0115] GNP의 ex-situ 라만 스펙트럼과 달리 T-GNS의 칼륨화/탈포화 과정 동안 새로운 고주파 G 밴드가 형성되지 않았다(도 3b). 주목할만한 결과 중 하나는 T-GNS에 대한 SoC가 증가함에 따라 G 밴드의 점진적으로 적색 이동한다는 것이며, 여기서 $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 중심의 피크는 완전히 칼륨화된 상태에서 $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ 의 최소값으로 이동했다. 이러한 점진적인 적색 편이는 고용체 칼륨 이온 삽입 반응이 발생하여 국부 탄소 도메인에서 평면 내 탄소-탄소 결합 길이의 지속적인 확장을 일으켰음을 나타낸다. 이것은 GNP의 청색편이 상 형성 반응과는 전혀 상이한 반응 메커니즘에 해당한다. 그림에도 불구하고 정전류 충전/방전 곡선은 저전압 영역($\sim 0.5 \text{ V}$)에서 안정기와 유사한 전압 프로파일을 보여주었다. 또한, T-GNS($\sim 420 \text{ mA h g}^{-1}$)의 전체 비용량은 GNP($\sim 200 \text{ mA h g}^{-1}$)보다 ~ 2 배 더 높은 값을 보였으며, T-GNS는 $\sim 0.5 \text{ V}$ 에서 $\sim 60\%$ 더 높은 고 원형 용량을 나타냈습니다(도 2d).

[0116] 도 3c는 칼륨 이온 삽입 반응과 GNP의 전압 프로파일 사이의 관계를 보여준다. α 상과 β 상은 각각 칼륨 이온이 삽입된 탄소 영역과 삽입된 칼륨 이온이 없는 탄소 영역을 나타내며, 2상 영역의 화학 전위(μ)는 동일한 값으로 고정되므로 주요 안정 전압 용량이 발생한다. 칼륨화 과정 동안, GNP의 일반적인 2상 칼륨 이온 삽입 반응과 달리 KC_x 상의 $\Delta \mu$ 는 T-GNS에서 칼륨화와 함께 지속적으로 감소하였다(도 3d). T-GNS의 $\Delta \mu$ 는 SoC가 증가함에 따라 점진적으로 완화되고 더 높은 SoC에서는 거의 평탄한 전압 프로파일이 나타났다(도 3d). $\Delta \mu$ 의 약간의 변화는 유사한 에너지 상태를 갖는 수많은 산화 환원 활성 부위의 존재로 인한 것으로, 칼륨화 반응은 $\Delta \mu$ 가 가장 낮은 활성 부위를 통해 반응 경로를 따라 연속적으로 진행되기 때문에 고원형 전압 프로파일은 T-GNS가 저전압 영역에 많은 수의 산화환원 중심을 가질 때를 나타낼 수 있다(도 3c, 3d, S12).

[0118] 제일원리 계산

- [0119] 제일원리 계산 결과를 통하여 T-GNS가 유사 고원 전압 용량을 갖는 고용체 칼륨 이온 삽입 반응 메커니즘을 통해 GNP보다 상당히 높은 에너지 및 전력 밀도를 전달할 수 있다는 전술한 실험 결과를 뒷받침할 수 있다(도 4).
- [0120] 다양한 결합이 결합된 T-GNS 재료들을 모델링하기 위하여 V_2 결합(즉, 585, 555-777 및 5555-6-7777)이 있는 그래핀 층을 AB 시퀀스로 적층하여 3개의 결합 흑연 모델을 생성하였다(도 4a). 그런 뒤 무결합 흑연 구조와 결합을 갖는 흑연 구조에 대한 칼륨 이온의 삽입 전위를 DFT를 사용하여 계산하였다. 무결합 흑연 구조의 경우 KC_{24} , KC_{16} , KC_8 의 3가지 층간구조를 선택하였다(도 17).
- [0121] 평균 인터칼레이션 전위와 그 편차는 도 4b와 같다. 결합이 있는 흑연의 경우 각 조성의 평균 전위가 모든 단계에서 무결합 흑연보다 높았으며 이는 실험 전압 프로파일과 일치한다. 전위차는 1단(KC_{24})에서 가장 크게 나타났고 SoC가 증가함에 따라 감소하여 실험 결과와 유사하게 나타났다. 결합을 갖는 흑연 구조 모델의 전위 편차는 칼륨 이온의 배열과 결합 구조에 따라 상당히 커서 실험 전압 프로파일이 고용체 거동을 나타냈다. 또한, 무결합 흑연 구조에 비해 전위가 높다는 것은 불완전한 흑연 호스트 구조에서 칼륨 이온이 완전 흑연보다 더 쉽게 환원된다는 것을 나타낸다.
- [0122] 다른 잠재적 거동의 기원을 결정하기 위해 무결합 그래핀과 V_2 결합을 갖는 그래핀 표면에 대해 칼륨 원자 결합 에너지를 계산했다(도 18). 그래핀 표면에 존재하는 다양한 고리 구조를 기반으로 하는 칼륨 결합 에너지는 도 4c에서 도시한다.
- [0123] 무결합 그래핀에 대한 결합 에너지는 -0.11 eV로 약하다(물리흡착 수준). 이와는 대조적으로, 결합 영역에 존재하는 C_5-C_8 고리의 결합 에너지는 -0.54~-1.31eV로 무결합 그래핀의 경우 보다 약 5~13배 더 강한 것을 확인했다. 이러한 계산 결과는 T-GNS와 같은 결합이 있는 흑연 재료가 GNP와 같은 무결합 흑연 재료보다 더 높은 전위에서 충전될 수 있는 이유를 설명한다. 결합이 있는 탄소질 표면은 인터칼레이션 구조에 반영되는데, 이는 또한 칼륨 이온이 결합 있는 흑연의 표면에서 쉽게 환원될 수 있음을 의미하며, T-GNS의 초기 칼륨화 단계에서 상대적으로 긴 경사 전압 프로파일을 설명할 수 있다.
- [0124] 한편, C_6 결합 부위와 결합 영역 사이의 거리가 멀어질수록 결합 에너지가 감소하는 경향을 보였으나, 무결합 그래핀 보다는 여전히 더 큰 값을 갖는 것을 확인했습니다(> -0.71 eV). 이는 기저면의 전자 구조가 결합 부위의 영향을 받기 때문이며, 상태 밀도(DOS)와 칼륨의 원자 부분 전하를 분석하여 이러한 거동의 원인을 확인했다.
- [0125] 도 4d에서는 각 결합 그래핀 모델의 페르미 준위 부근의 DOS는 완전 그래핀보다 더 높은 상태 밀도를 보였다. 따라서 결합이 있는 그래핀은 무결합 그래핀보다 더 많은 금속 특성을 가지므로 전기 전도성이 향상되어 칼륨 이온 환원이 용이하다.
- [0126] 또한, 도 4e에서는 결합이 있는 그래핀 모델에 흡착된 칼륨 원자의 부분전하는 완전 그래핀(+0.79)보다 산화 상태(+0.88 ~ +0.91)가 더 높은 것을 볼 수 있다. 이는 페르미 준위 근처에서 증가된 DOS가 결합 있는 그래핀 표면의 전자 친화도를 향상시켜 칼륨을 거의 안정적인 1가 상태로 흡착할 수 있게 하여 더 강한 결합 에너지를 초래함을 나타낸다. 이러한 계산 결과는 T-GNS의 표면 및 격자 영역이 고용체 칼륨 이온 인터칼레이션 거동의 근원인 강한 결합 에너지를 갖는 다양한 인터칼레이션 사이트를 포함한다는 것을 나타낸다.
- [0127] 또한 DFT 계산을 통하여 리튬화 중의 고용체 거동과 비교하여 칼륨화 중 TGNS의 유사 고원 전압 프로파일을 확인하였다. T-GNS는 무결합 흑연에 비해 더 넓은 분포와 함께 확장된 d-간격을 갖기 때문에, 리튬과 칼륨 이온의 삽입 거동은 양이온과 흑연 중간층 사이의 다른 상호 작용과는 구별될 수 있다.
- [0128] 도 4f에서, 평형 격자보다 10%-50% 더 큰 d-간격을 갖는 LiC_6 및 KC_8 구조에 대해 삽입 전위를 계산하였다. d-간격이 증가함에 따라 흑연 중간층에서 이온의 열역학적 안정성이 감소하여 인터칼레이션 전위가 감소하였다. 결합이 있는 흑연 구조에 층간삽입하는 경우 상대적으로 강한 이온-그래핀 결합 에너지로 인하여 무결합 흑연 구조의 경우보다 두 이온 모두에 대해 더 높은 전위에서 발생하였다.
- [0129] d-간격 확장으로 인하여 발생한 불안정성의 정도는 칼륨화 케이스보다 리튬화 케이스에서 더 중요했으며, 무결합 흑연의 경우 20% 이상, 결합을 갖는 흑연의 경우 40% 이상 d-간격을 증가시켰을 때 리튬화 전위는 Li 금속 환원 전위 미만으로 감소했다.
- [0130] T-GNS에서 d-간격이 넓은 분포를 갖는 것을 고려할 때 격자 영역의 일부에서만 균일한 리튬화를 위한 최적의 d-간격을 가질 수 있으며, 따라서 나머지 영역에서 리튬 삽입의 경우 격자 수축 과정을 수반하며 열역학적 비용이

많이 들게 된다. 이러한 이유로 T-GNS의 리튬화는 도 2c의 실험과 같이 고용체 전압 프로파일을 보였다. 이에 비해 T-GNS의 평균 d-간격이 KC_8 보다 작기 때문에 T-GNS는 칼륨화를 위한 유사 균질한 인터칼레이션 환경을 제공하였다. 더욱이, 칼륨화 가능성은 d-간격을 최대 50%까지 증가시켰을 때에도 크게 변하지 않았으며, 따라서 T-GNS는 고용체 반응을 통해 2상과 같은 고원 전위를 나타낼 수 있다.

[0132] 전체 셀 테스트

[0133] 한편, 전체 셀 시스템에서 T-GNS의 성능을 확인하기 위하여 T-GNS 기반 전체 셀을 테스트하였다.

[0134] 음이온 삽입 메커니즘을 통해 고전압(>4.5 V 대 K/K^+)에서 PF_6 음이온을 저장할 수 있는 흑연 나노카본(GNC)을 캐소드 재료로 사용하였다. GNC의 재료 특성은 도 19에 나타났다. 이때, GNC는 I_D/I_G 비율이 0.35이고 d-간격이 ~0.34 nm인 흑연 탄소 나노섬유로 구성된 거대 다공성 네트워크 구조를 갖는다. 전압 범위 3.5-5.3V 대 K/K^+ 의 정전류 충전/방전 프로파일에서 GNC 캐소드는 평균 전압이 4.64V인 ~64mA h g^{-1} 의 가역 용량을 보여주었다(도 20a).

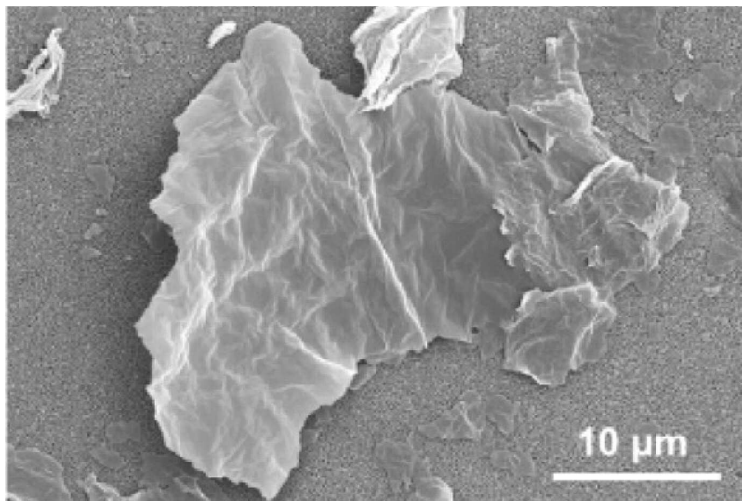
[0135] GNC 캐소드가 T-GNS 애노드와 조립되는 경우, T-GNS//GNC 전체 전지 프로파일은 0.1, 0.2, 0.4 및 1.0A g^{-1} 에서 각각 ~46, ~40, ~35 및 ~26mA h g^{-1} 의 가역 용량을 갖는 고전압 성능(>4.5V)을 보여주었다(도 20b). 또한 T-GNS//GNC 전체 전지의 에너지 밀도는 ~450, ~900, ~1790 및 ~4370W kg^{-1} 의 전력 밀도에서 각각 ~205, ~180, ~160 및 ~115Wh kg^{-1} 이었다.

[0136] 여러 칼륨 이온 저장 장치의 에너지-전력 관계를 포함하는 Ragone 플롯을 통하여 T-GNS//GNC 전체 전지가 상대적으로 높은 에너지 및 전력 밀도를 갖는 것을 확인할 수 있다(도 20c). 또한, T-GNS//GNC 전체 셀은 100사이클 이상에서도 유사한 정도의 용량을 유지하여 안정적인 사이클링 성능을 나타냈다(도 20d). 따라서 이상의 전체 셀 데이터를 통하여도 PIB용 애노드로서 T-GNS의 실용성을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

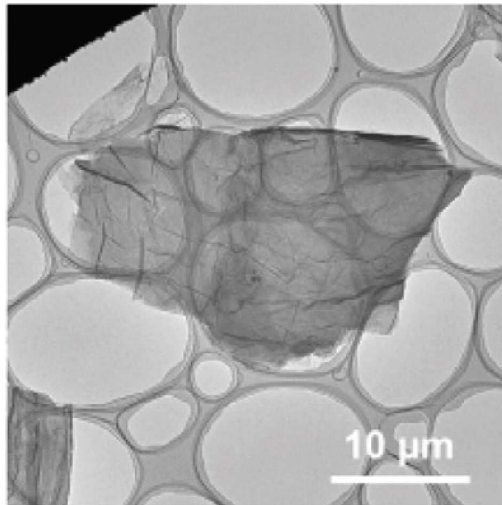
[0138] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

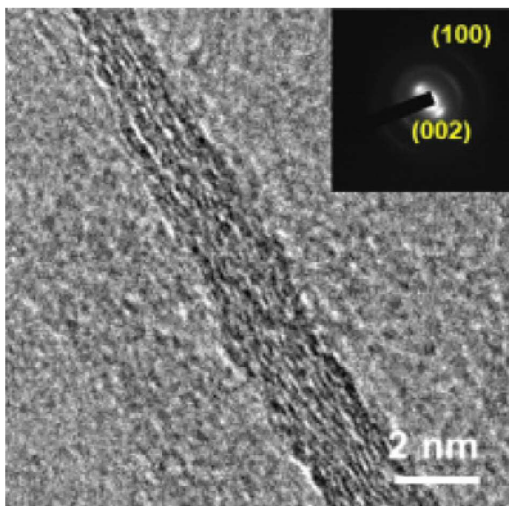
도면1a



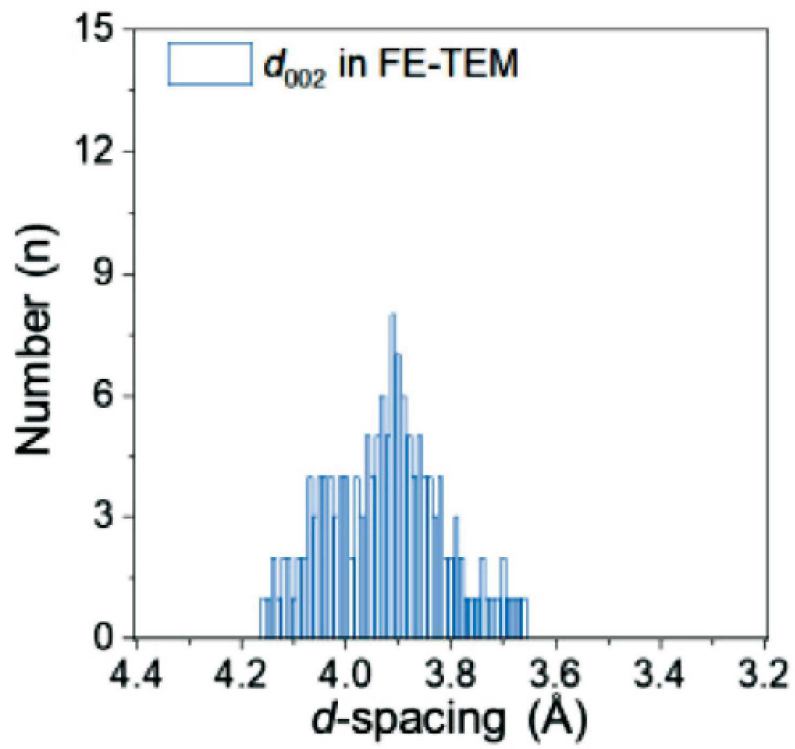
도면1b



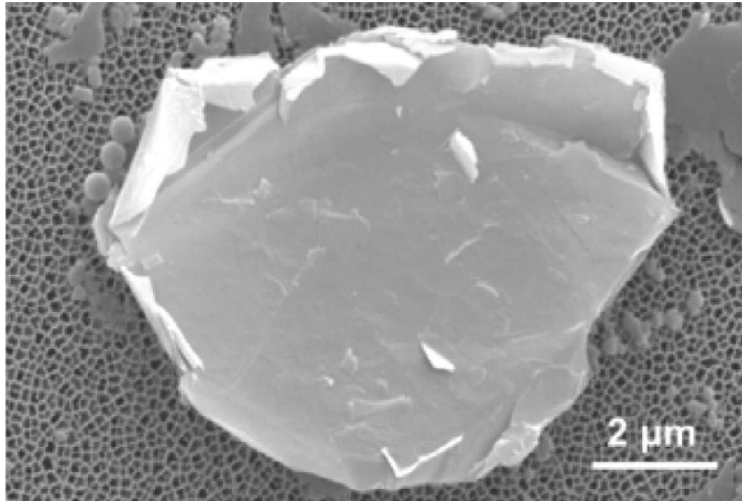
도면1c



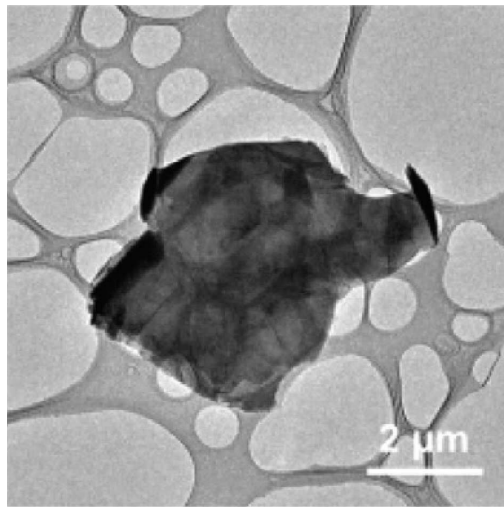
도면1d



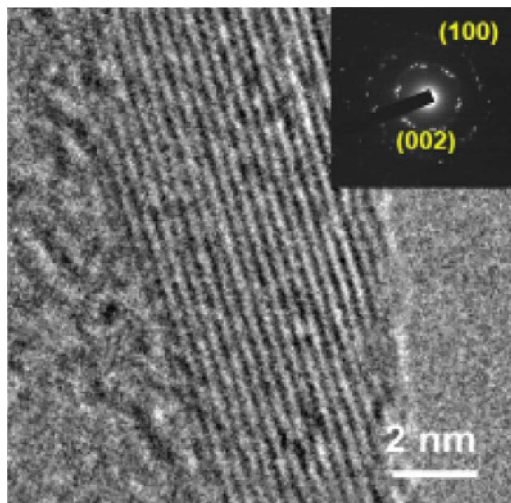
도면1e



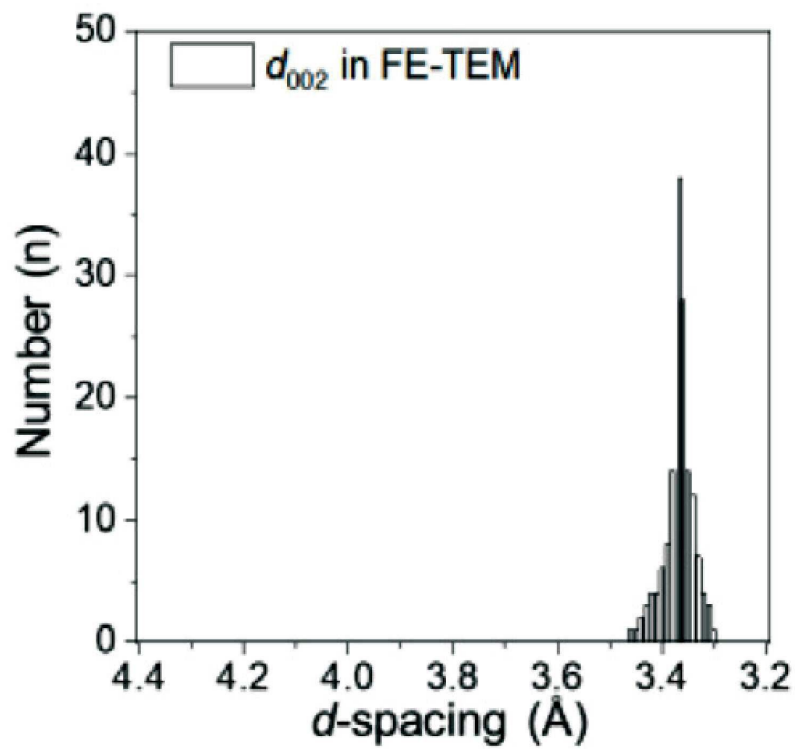
도면1f



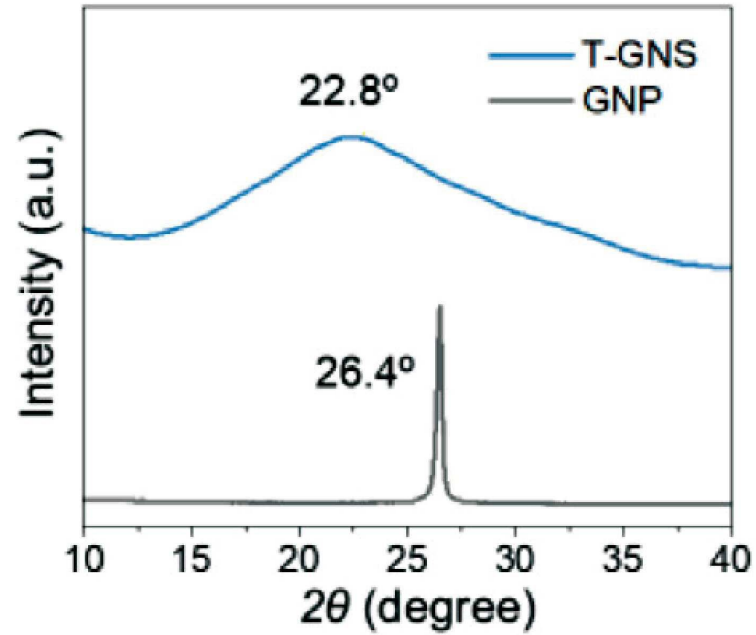
도면1g



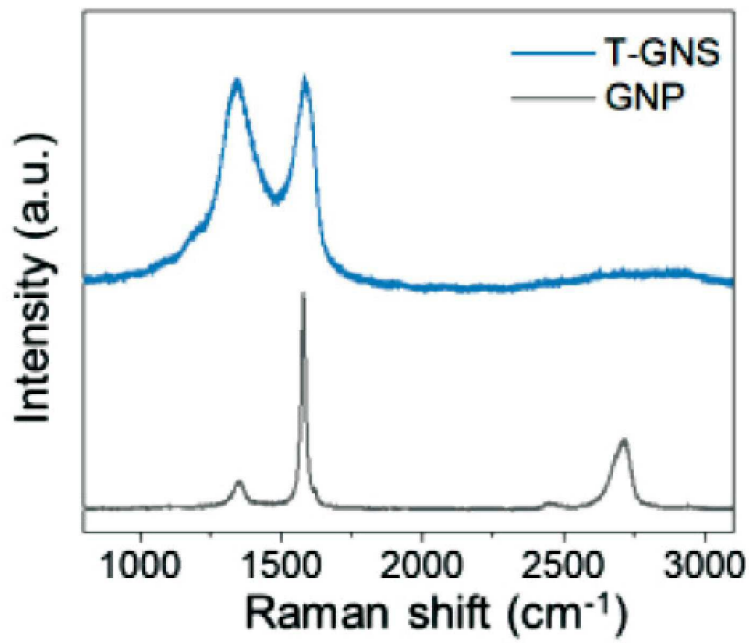
도면1h



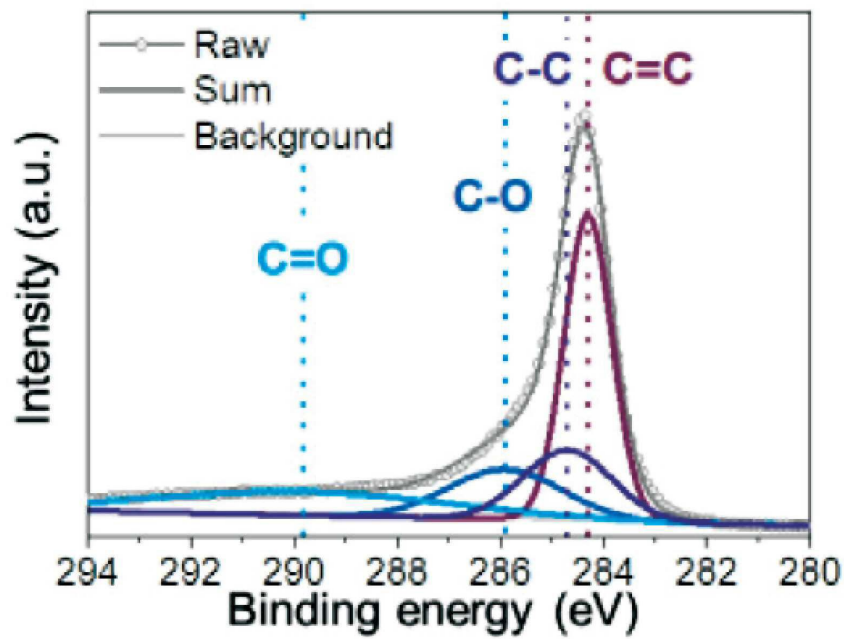
도면1i



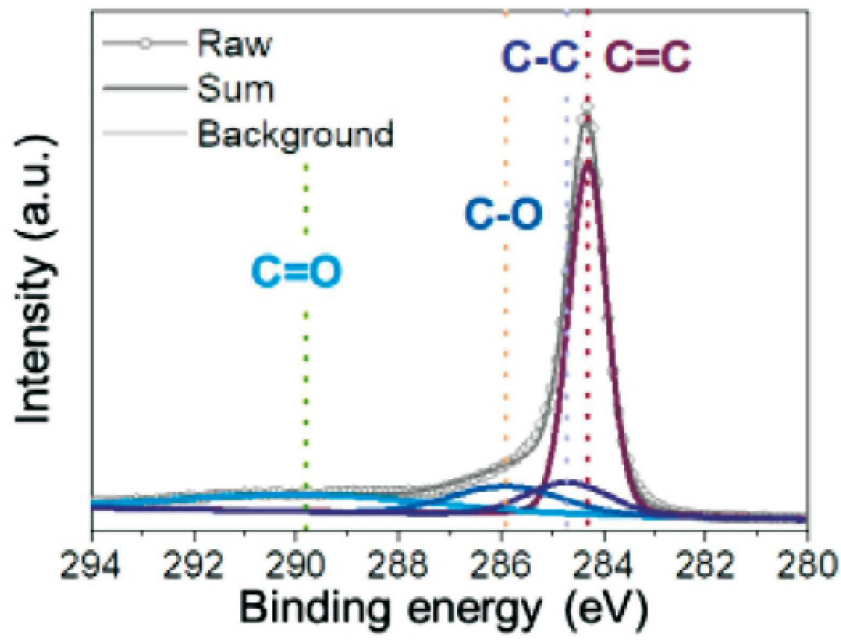
도면1j



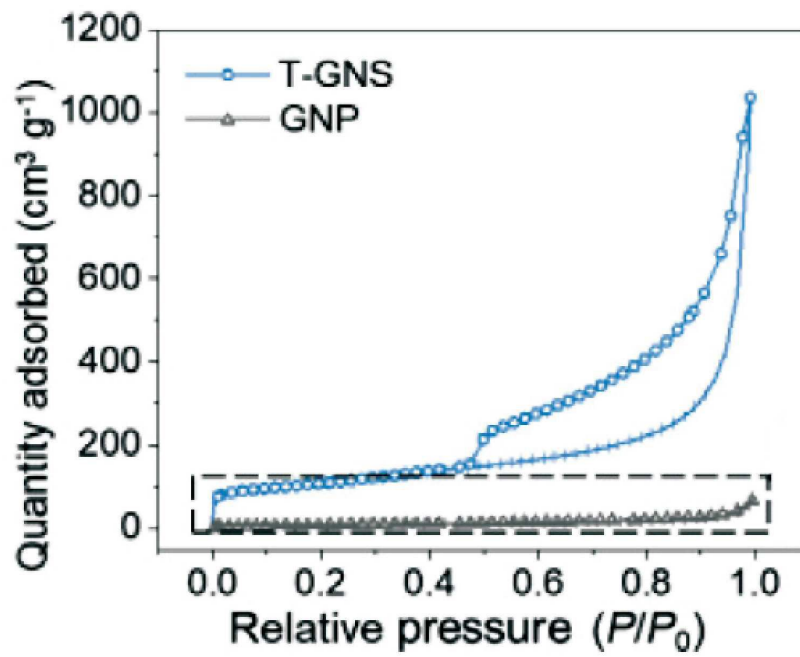
도면1k



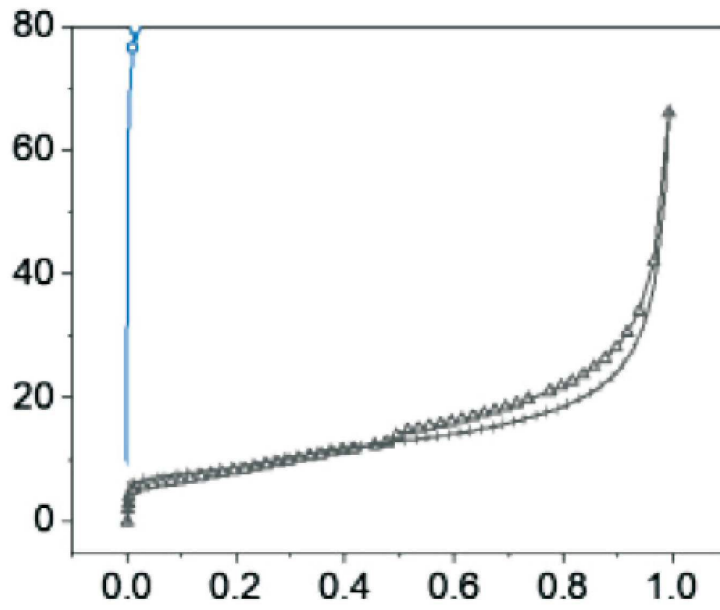
도면11



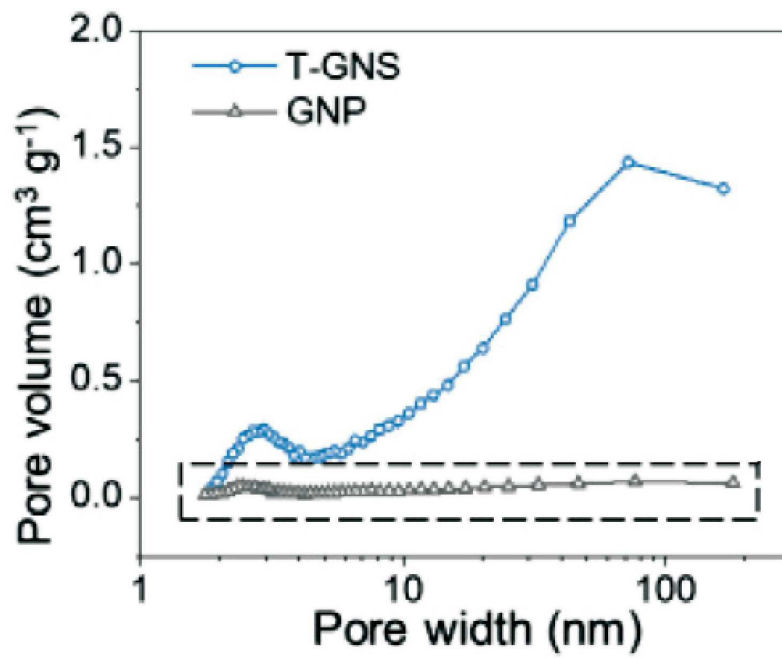
도면1m



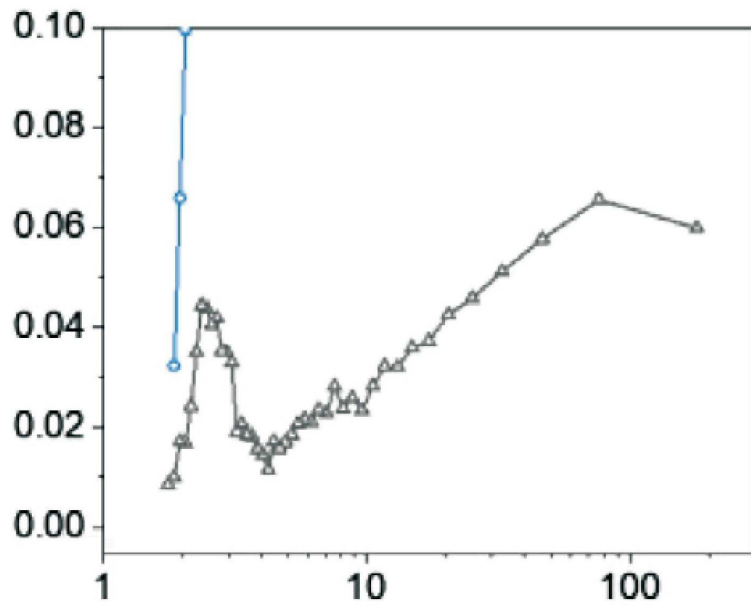
도면1n



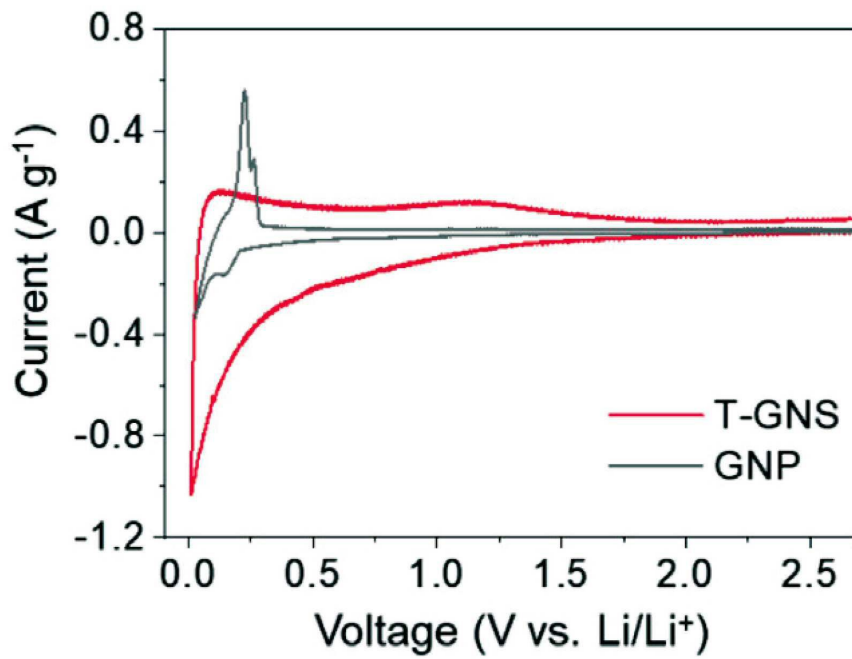
도면1o



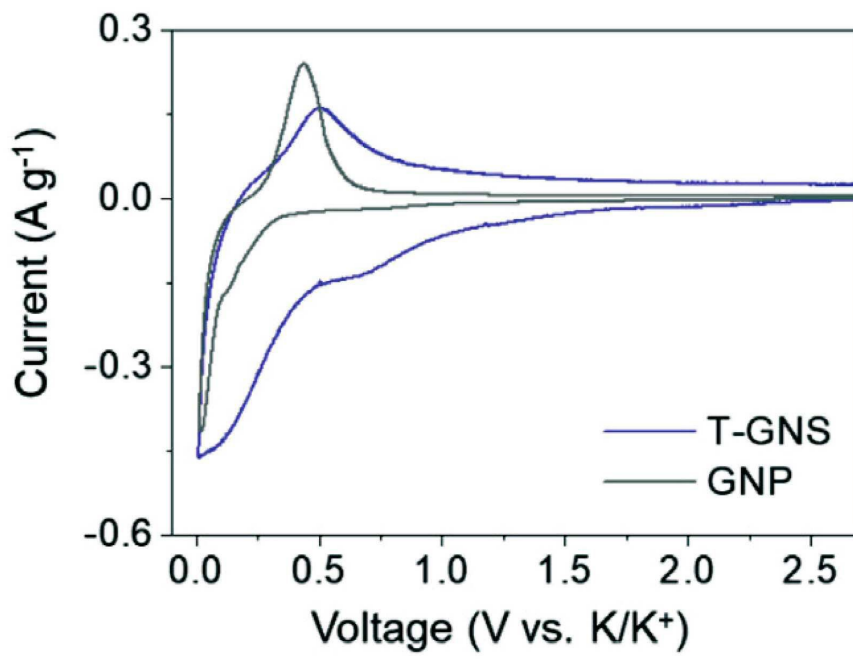
도면1p



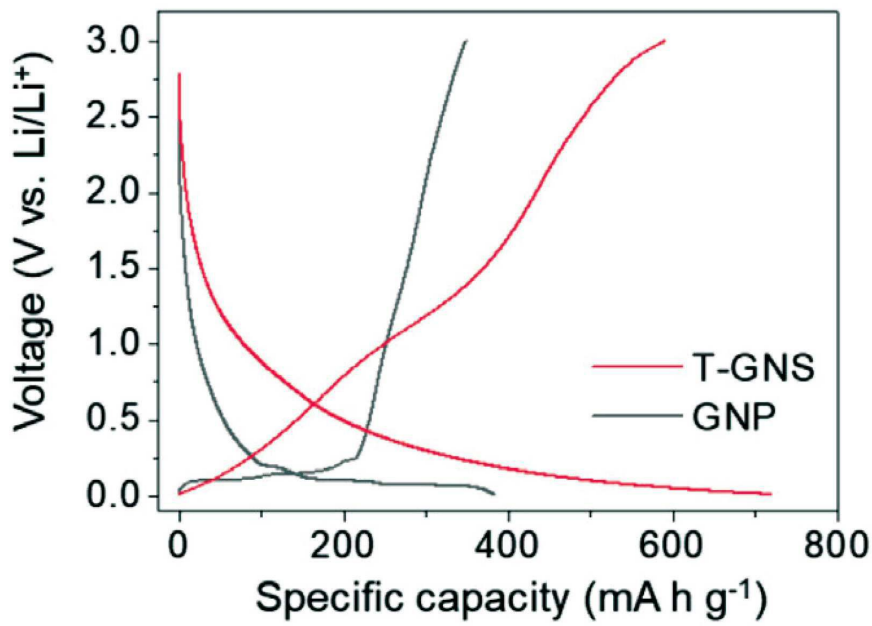
도면2a



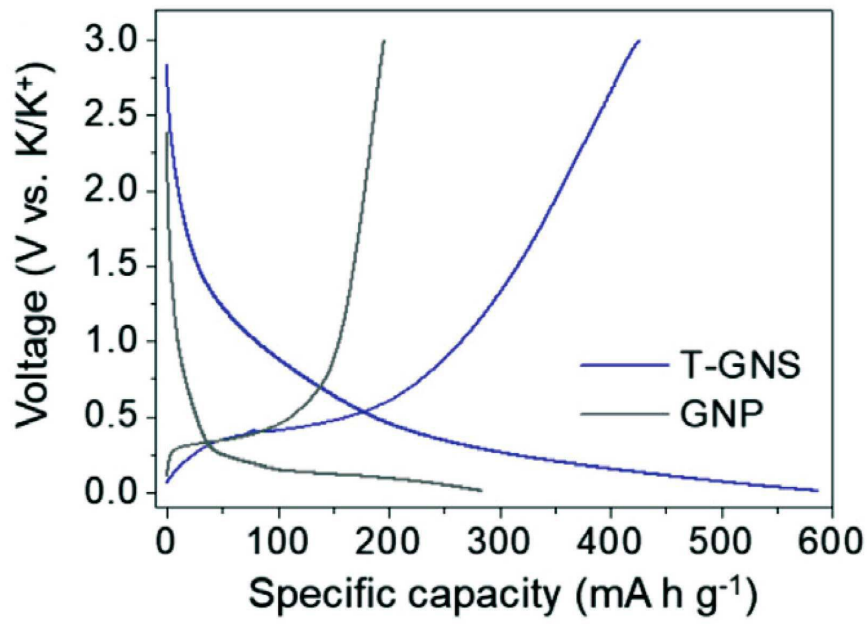
도면2b



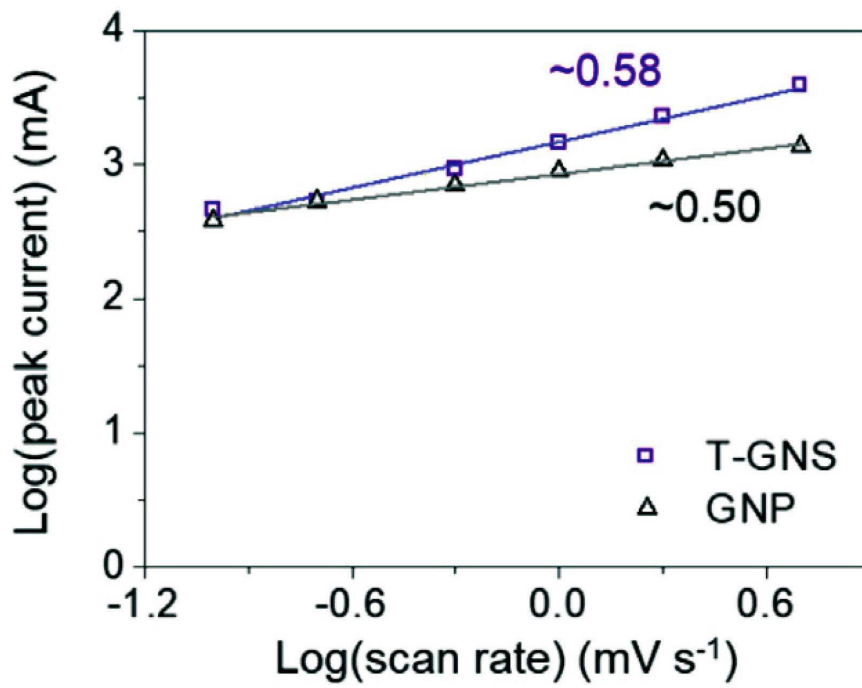
도면2c



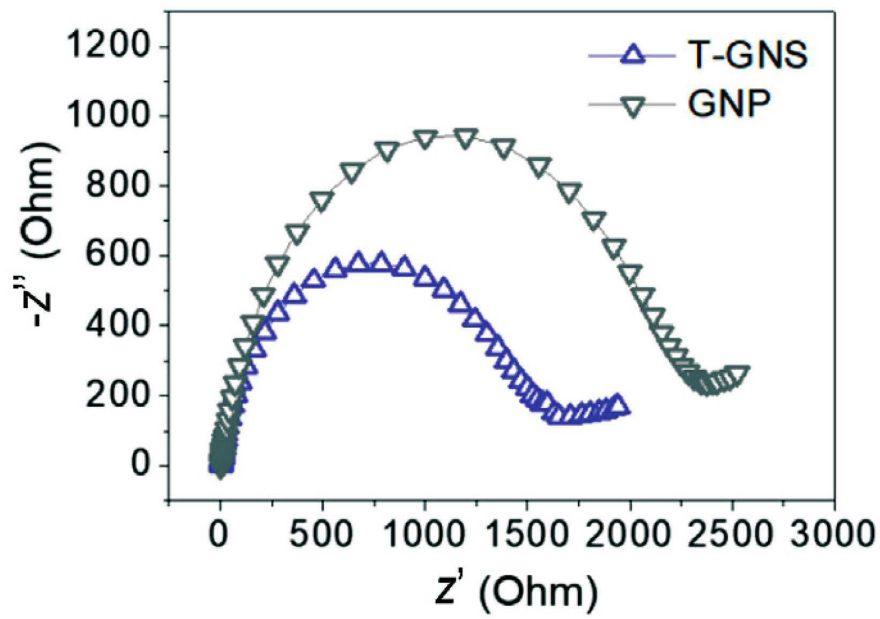
도면2d



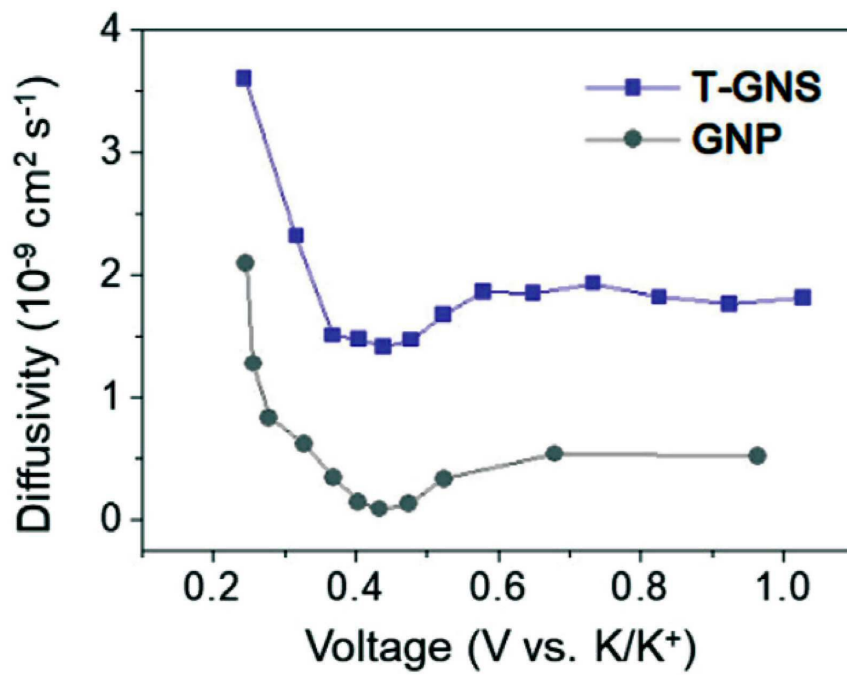
도면2e



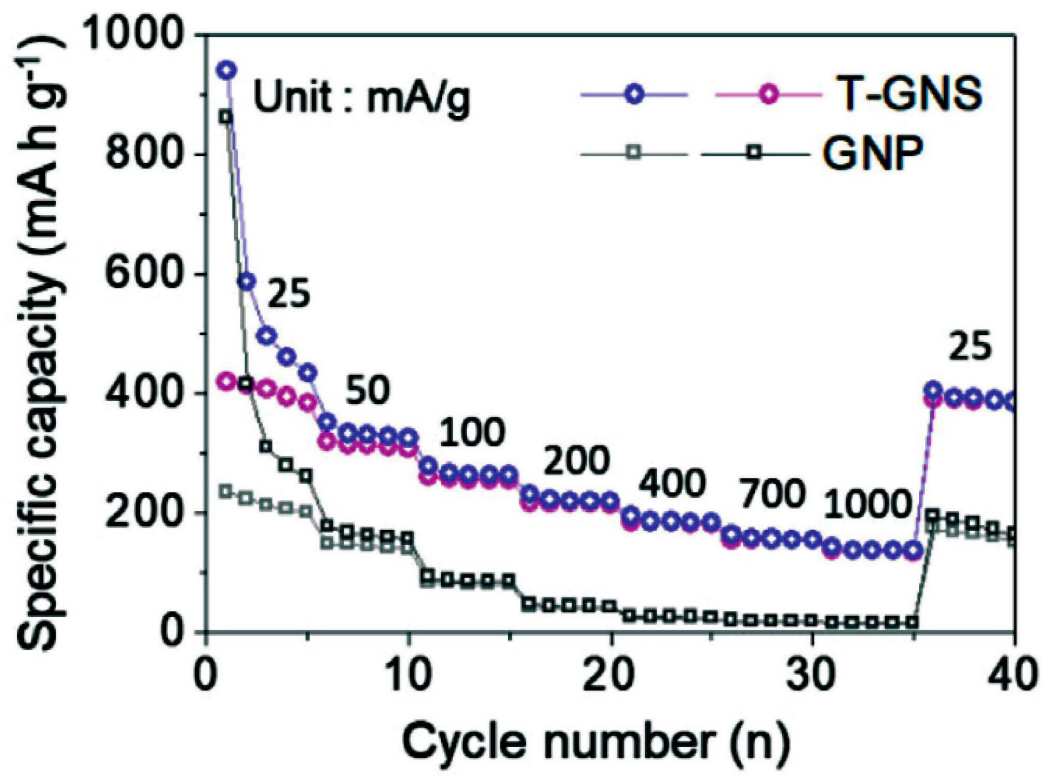
도면2f



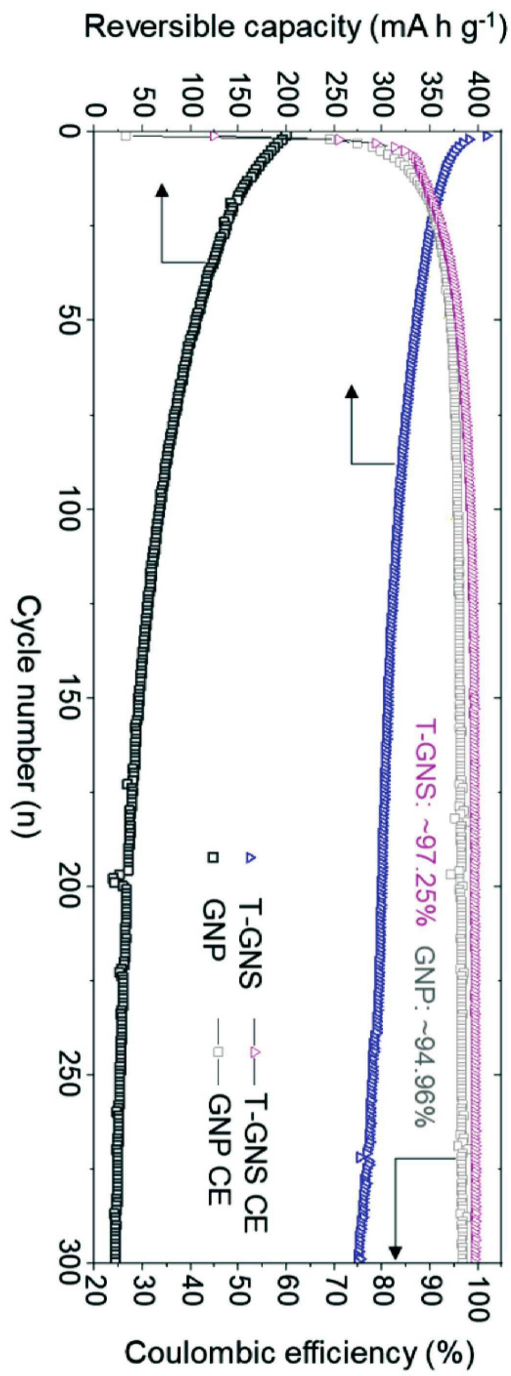
도면2g



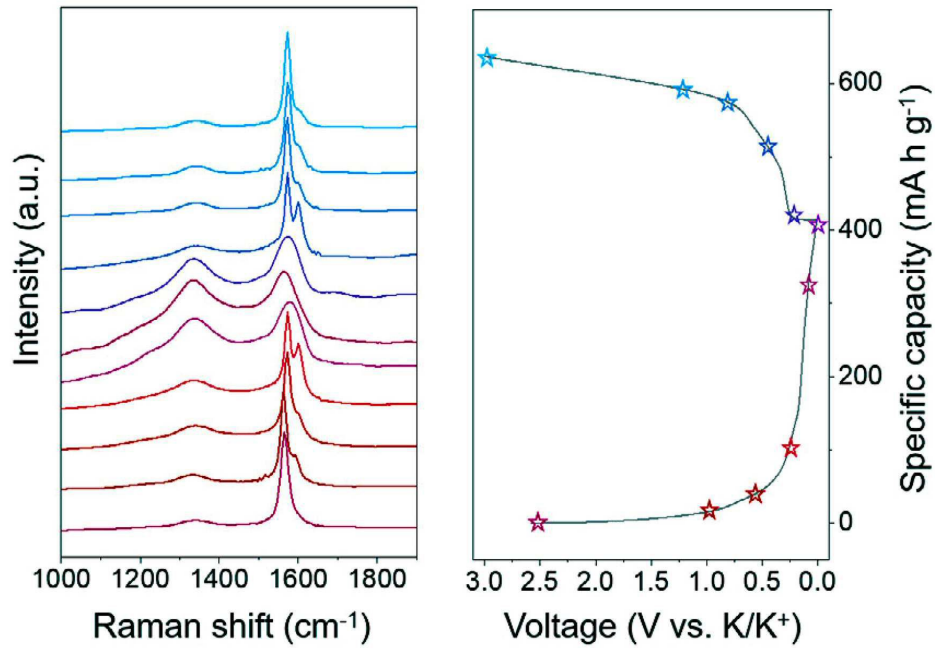
도면2h



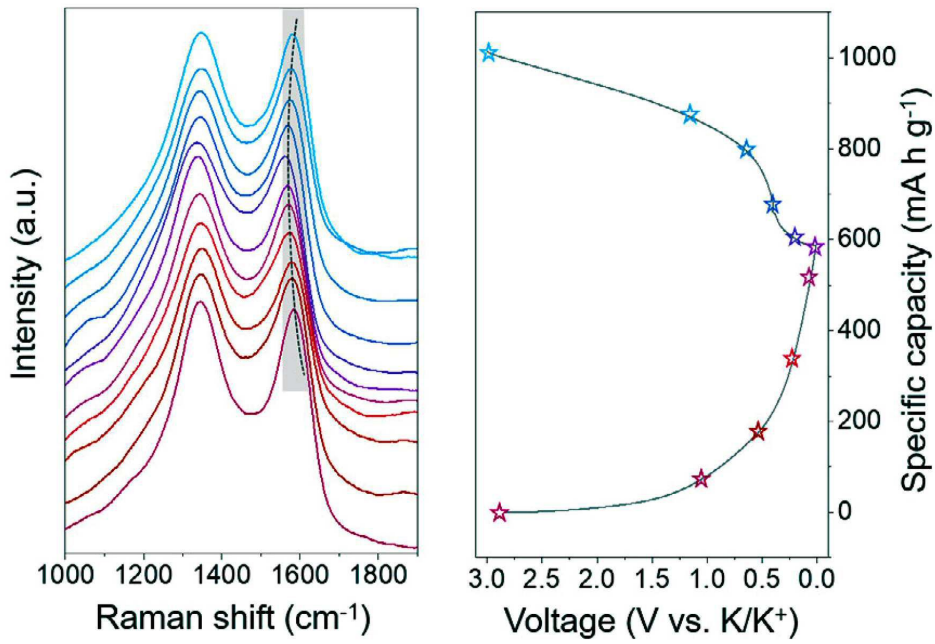
도면2i



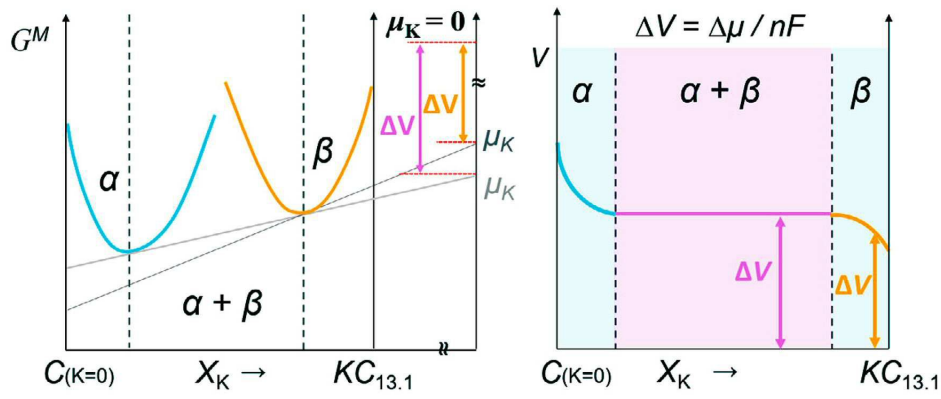
도면3a



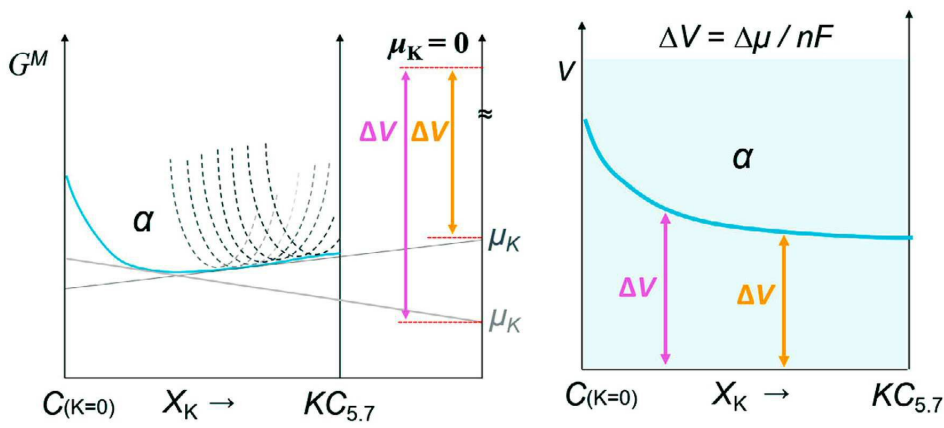
도면3b



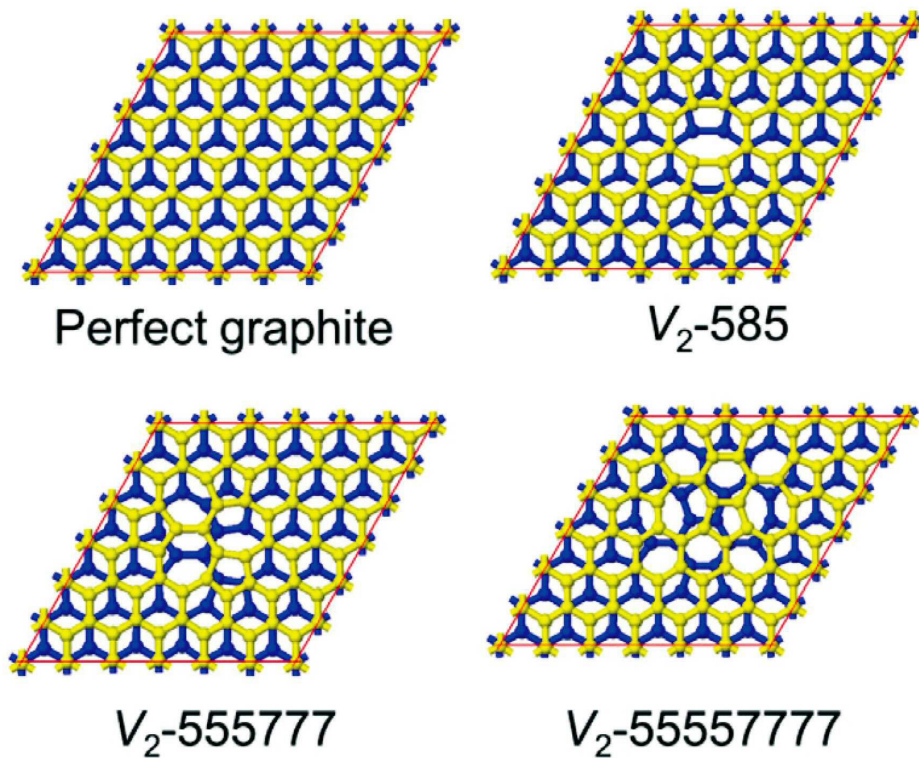
도면3c



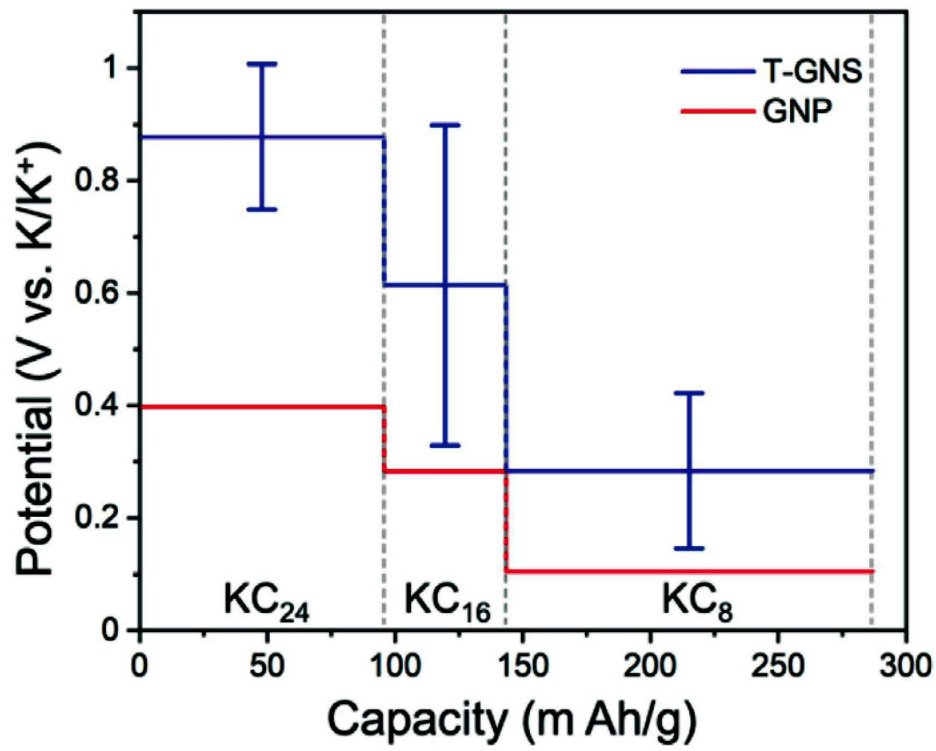
도면3d



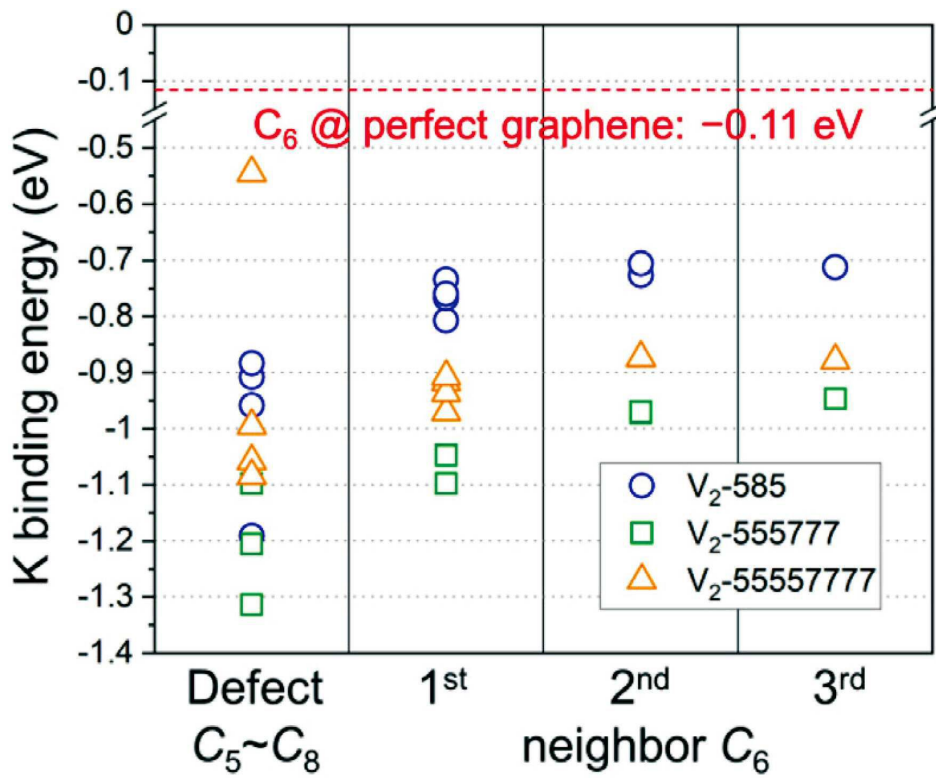
도면4a



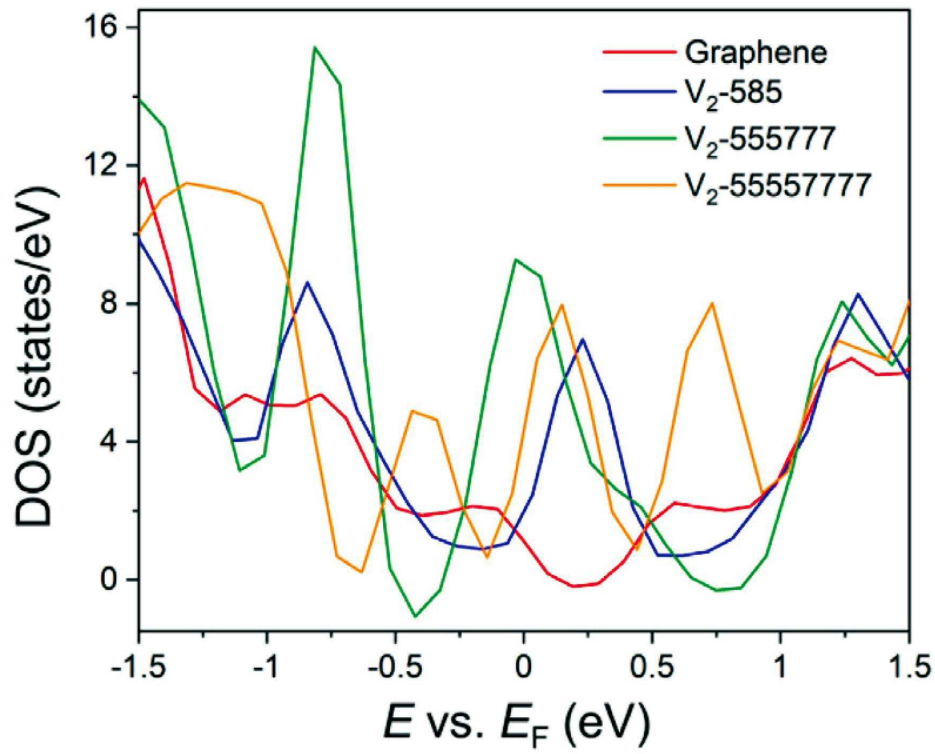
도면4b



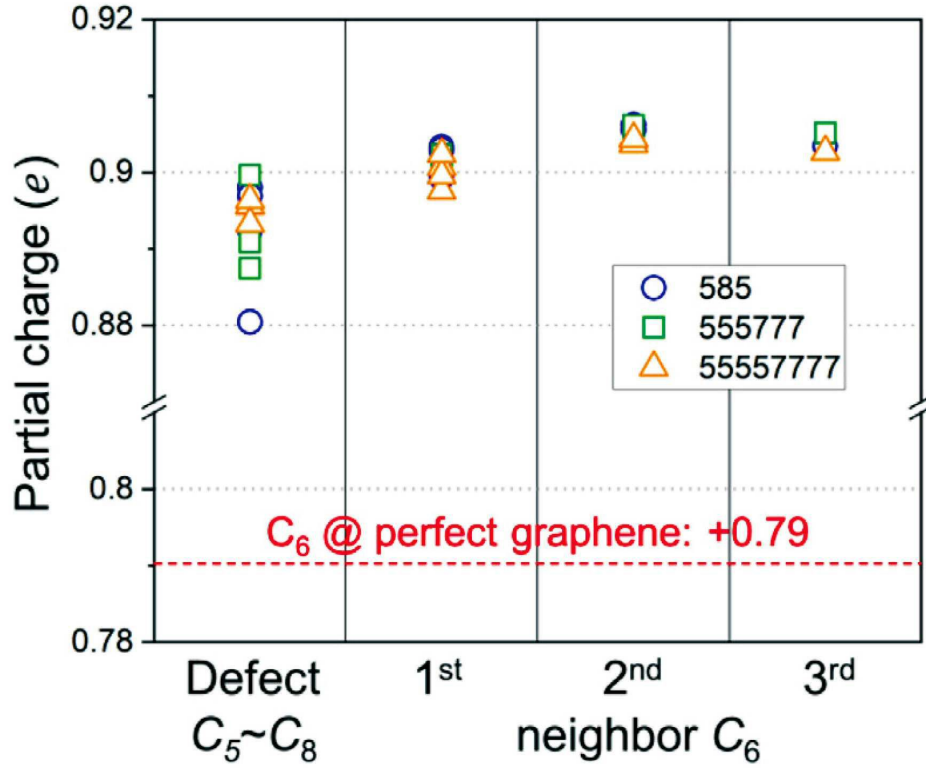
도면4c



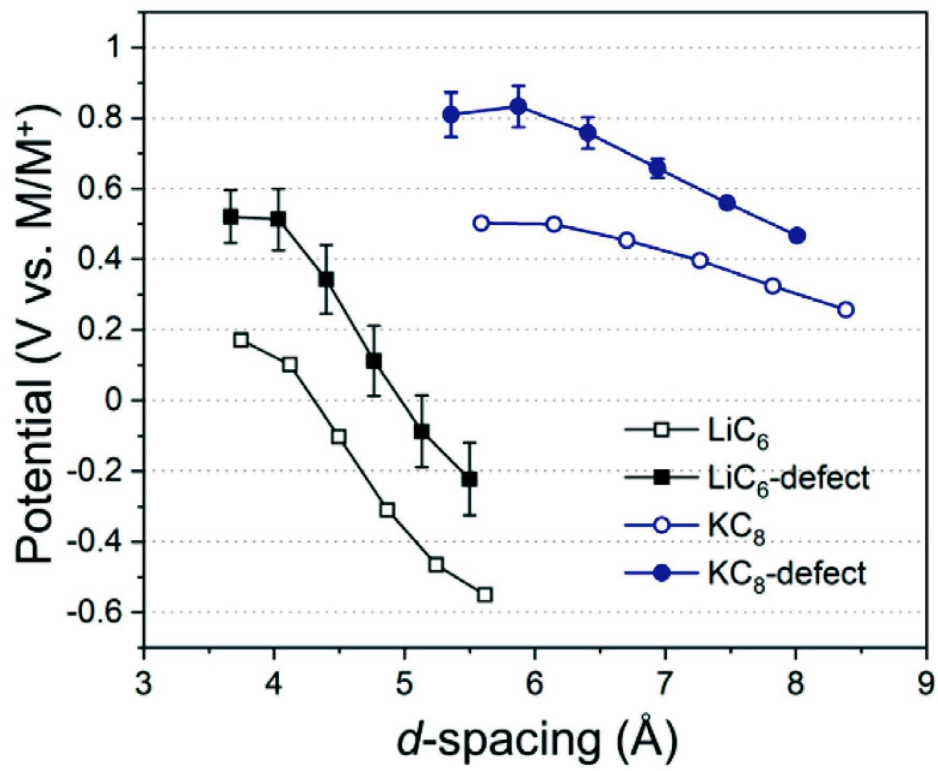
도면4d



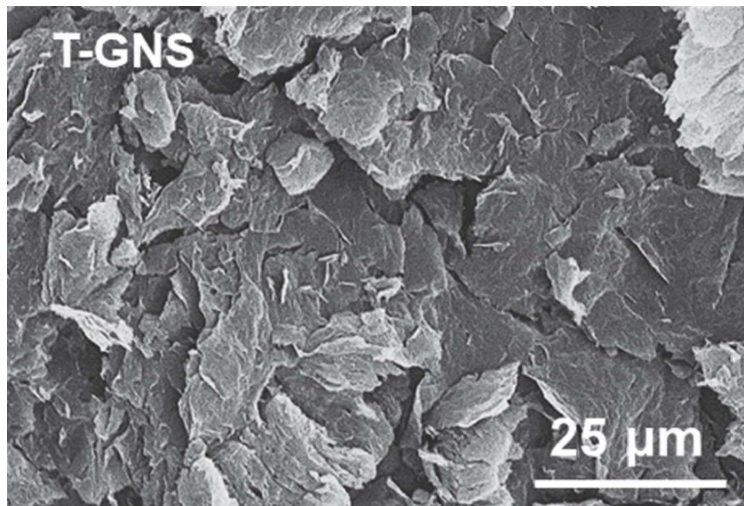
도면4e



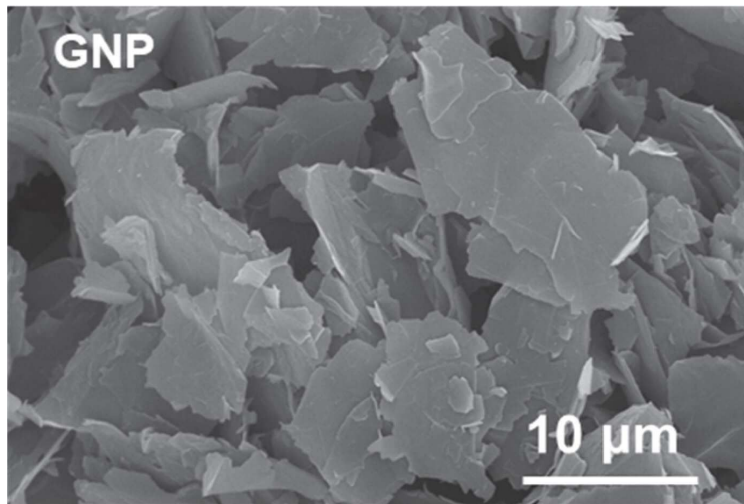
도면4f



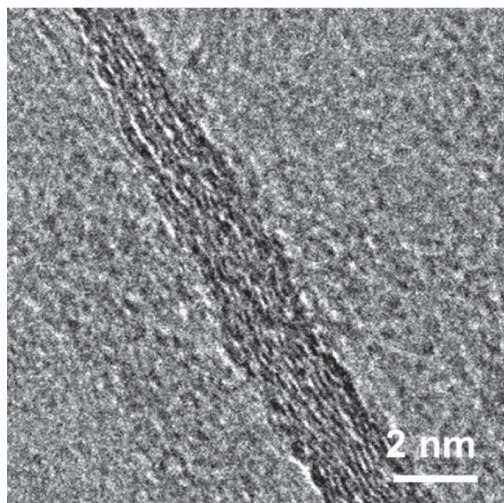
도면5a



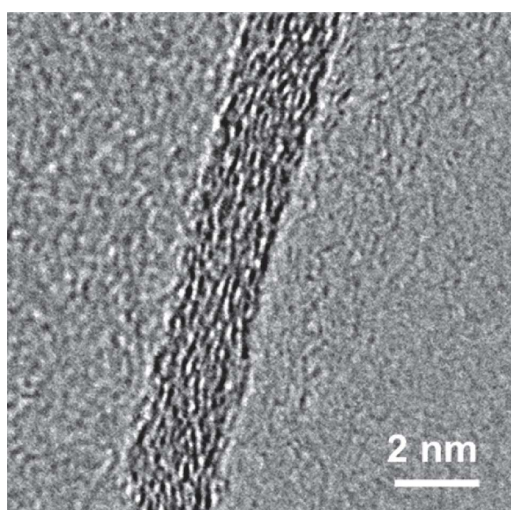
도면5b



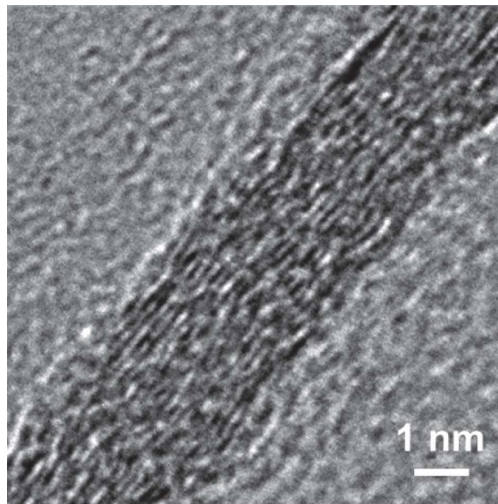
도면6a



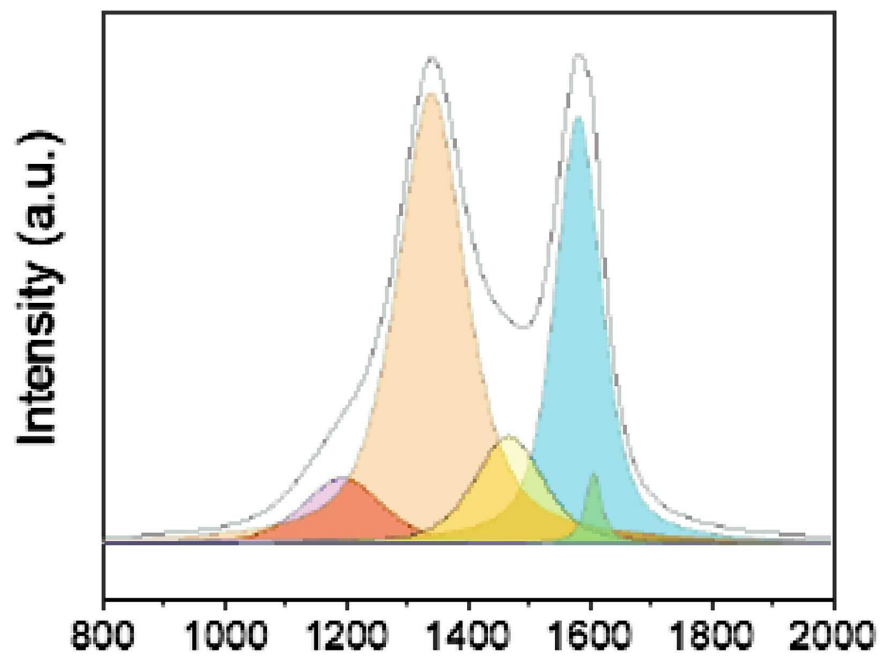
도면6b



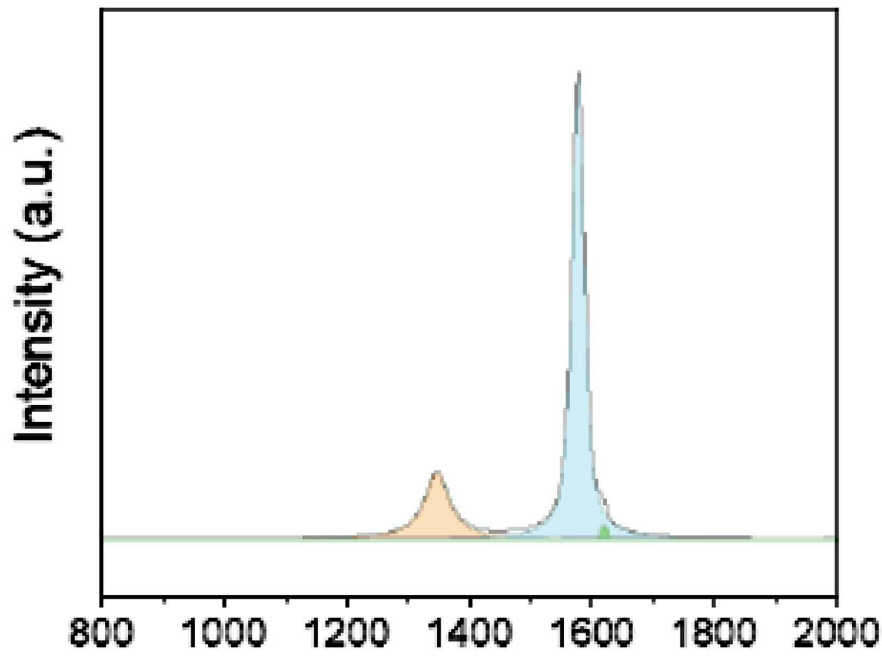
도면6c



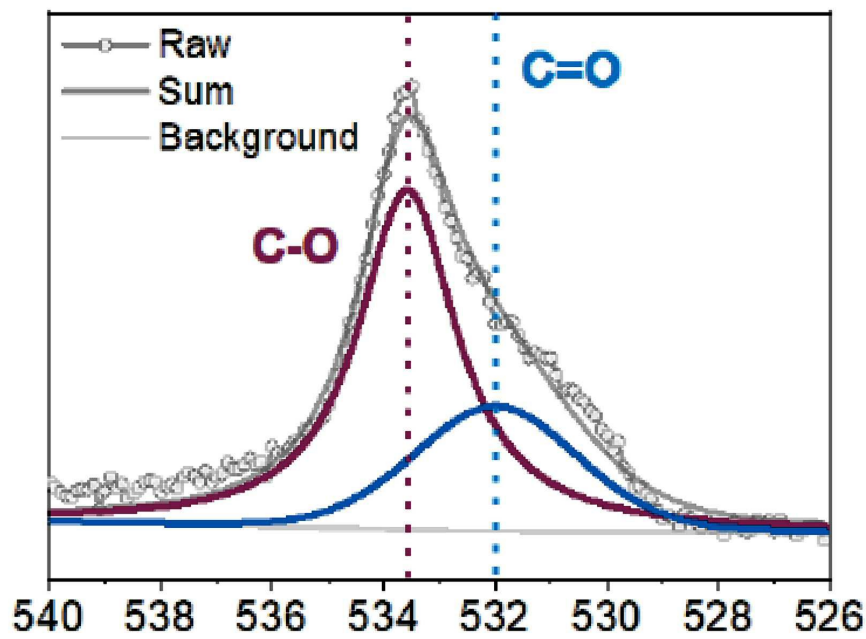
도면7a



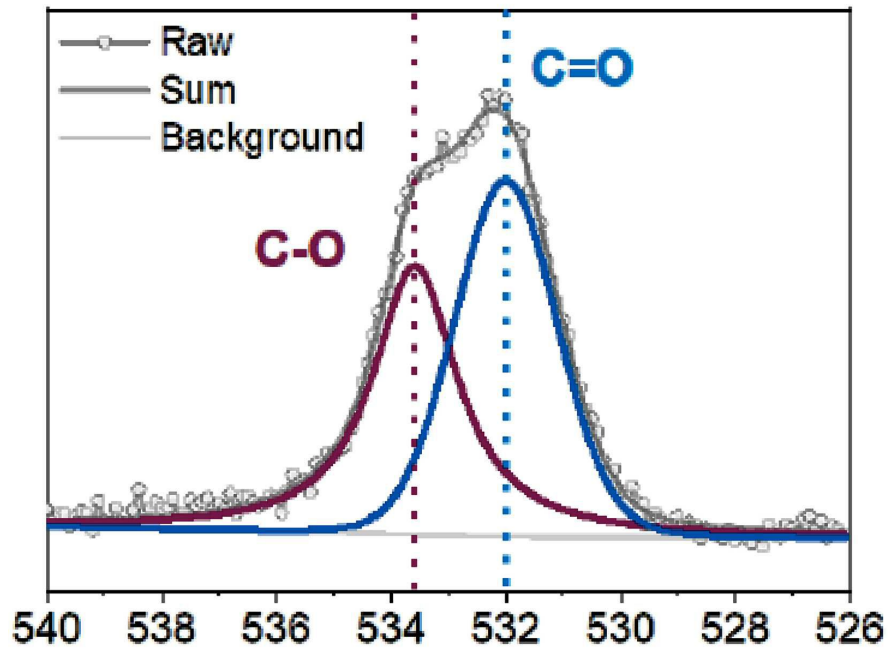
도면7b



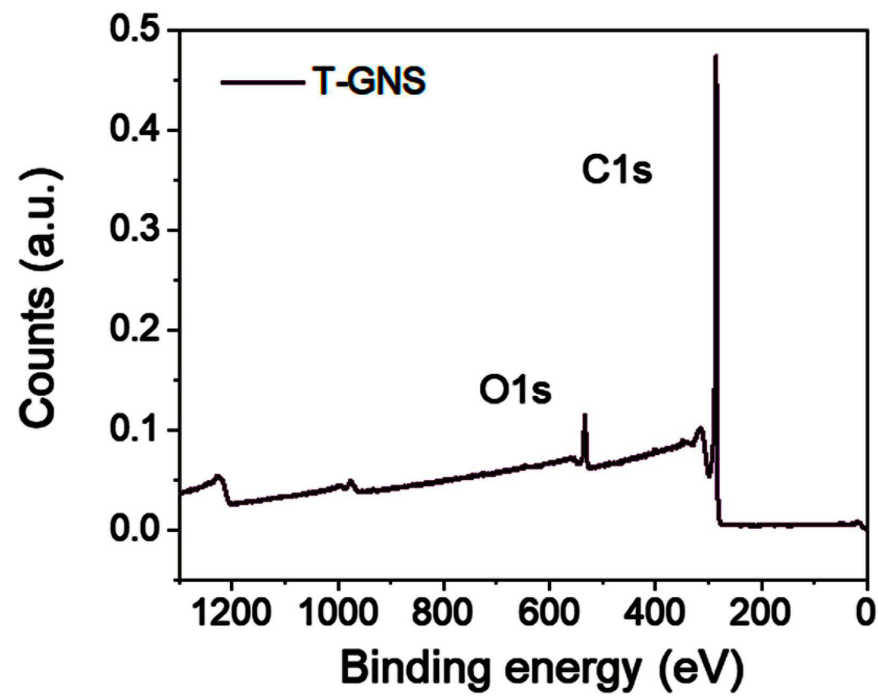
도면8a



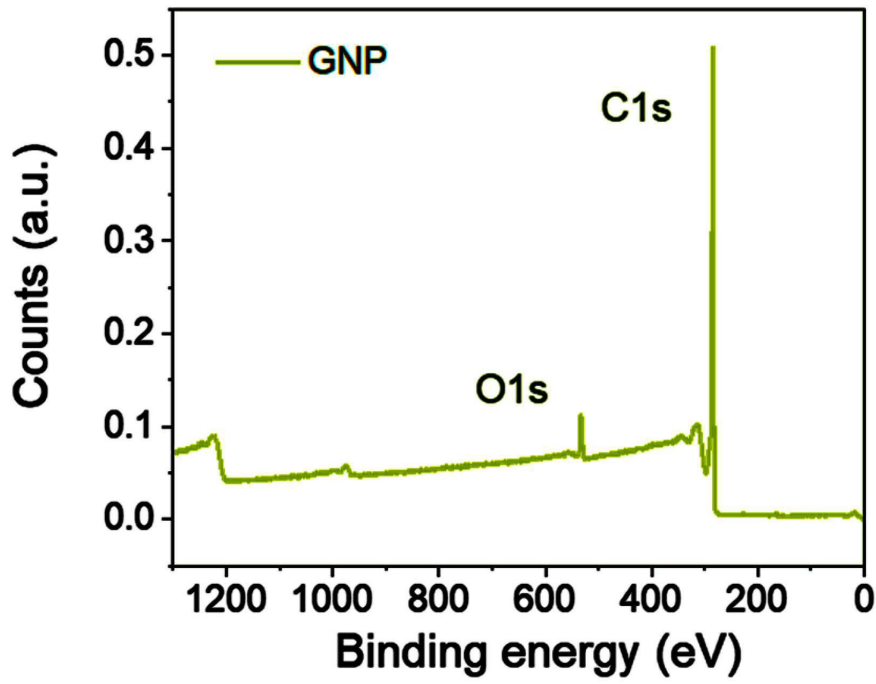
도면8b



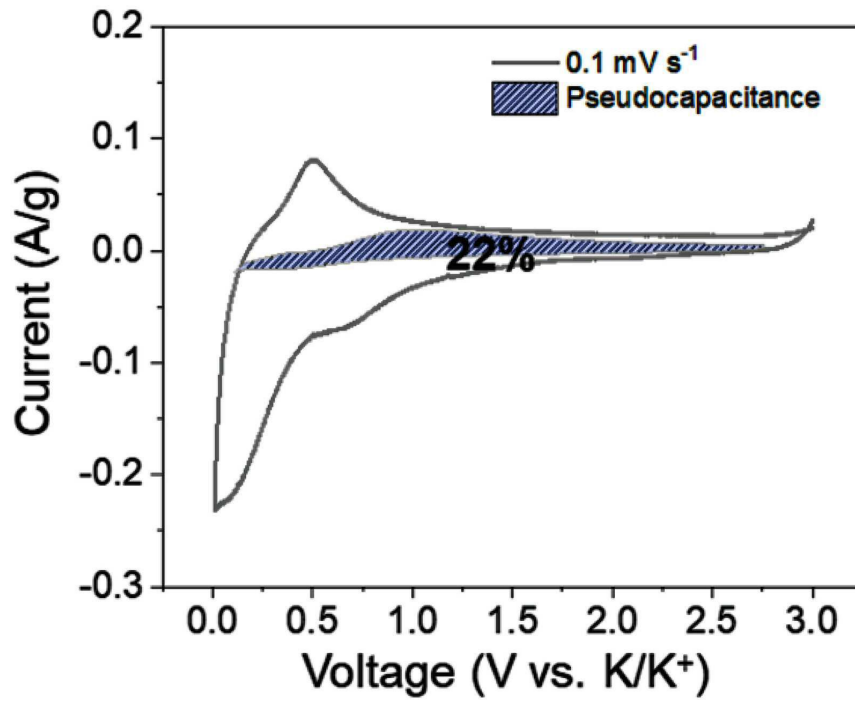
도면9a



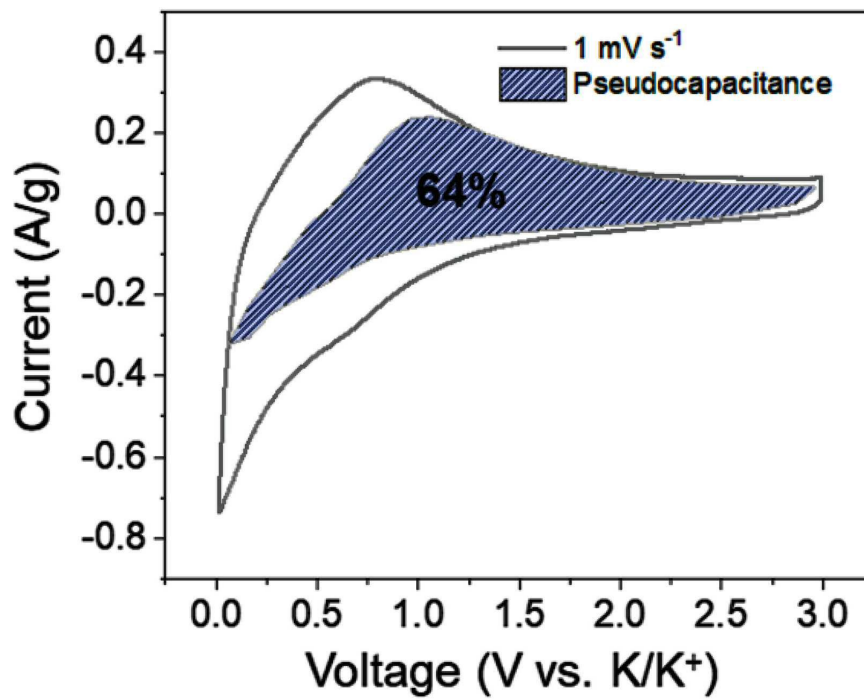
도면9b



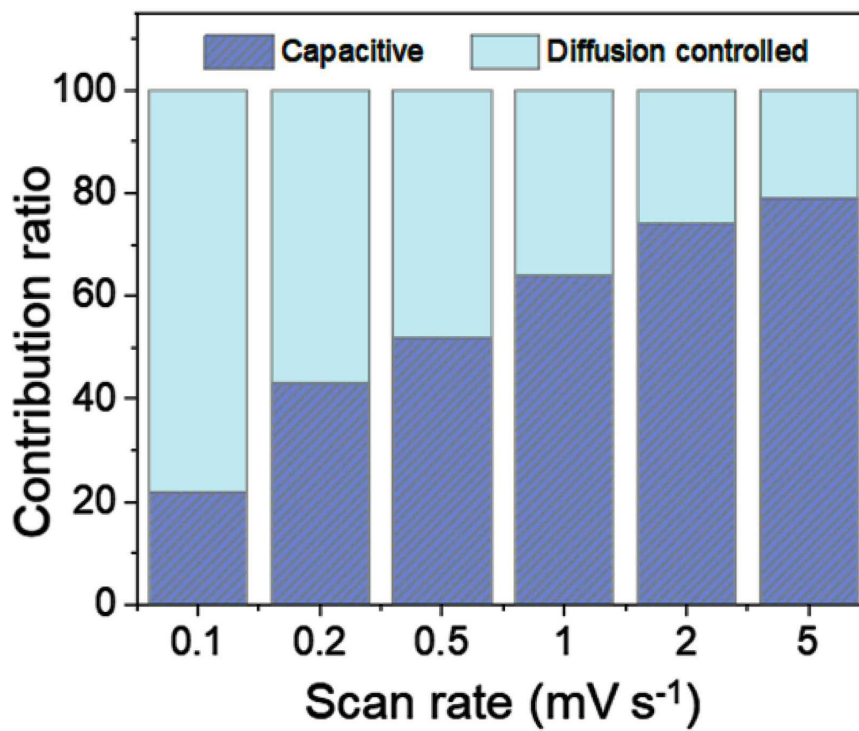
도면10a



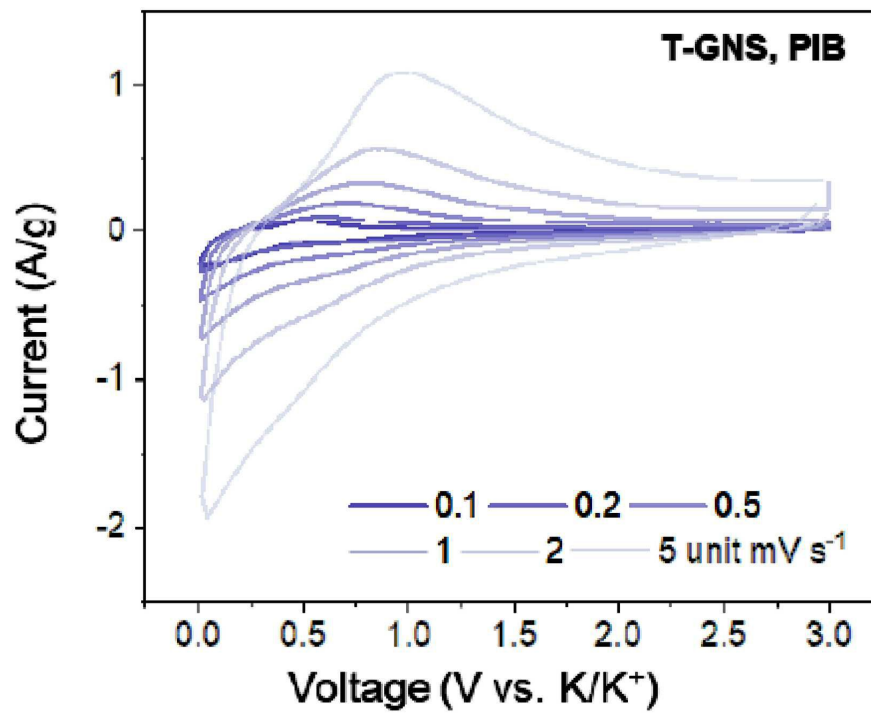
도면10b



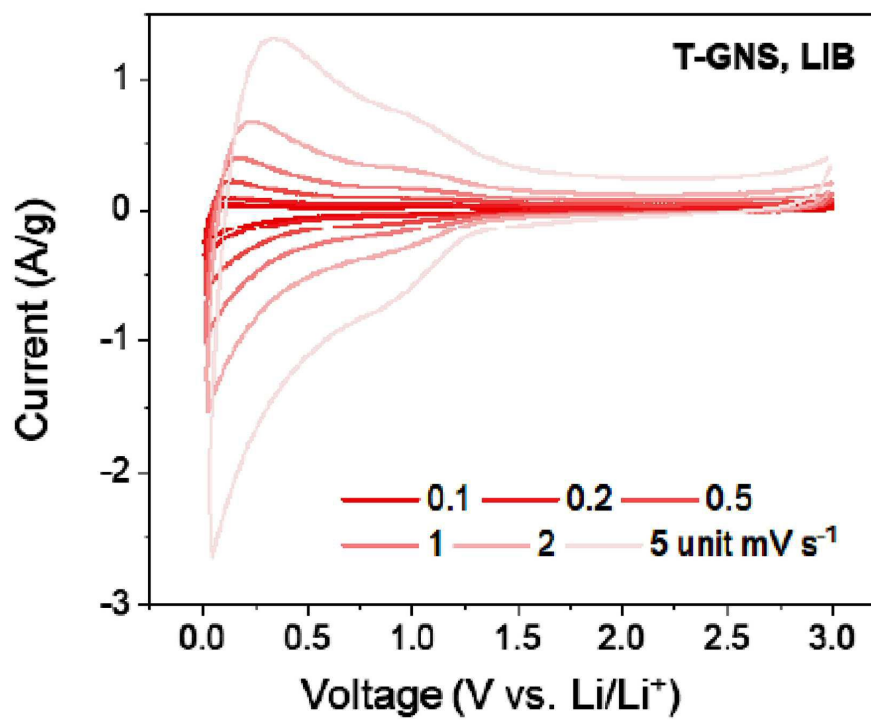
도면10c



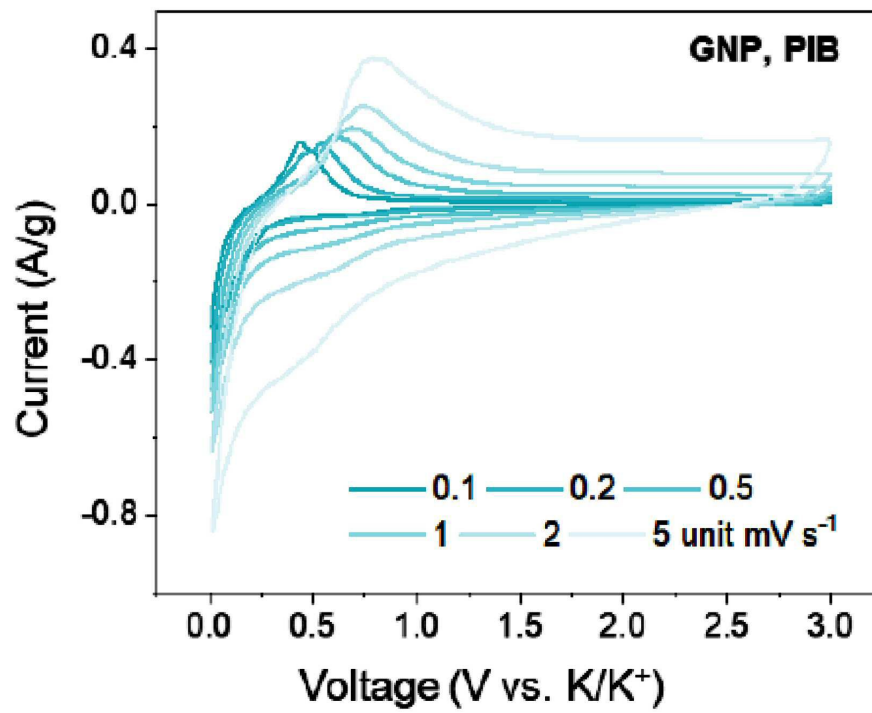
도면11a



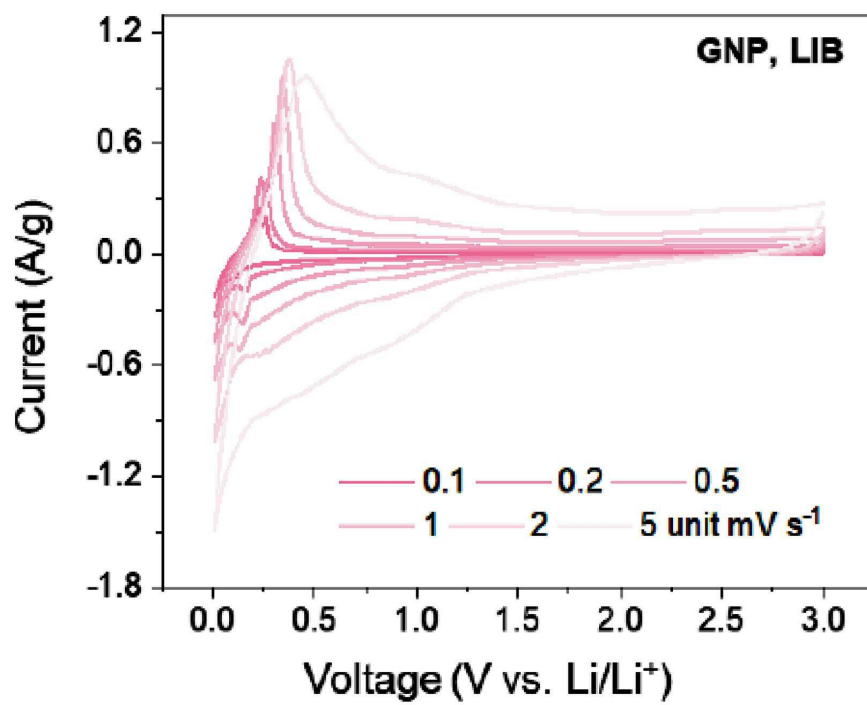
도면11b



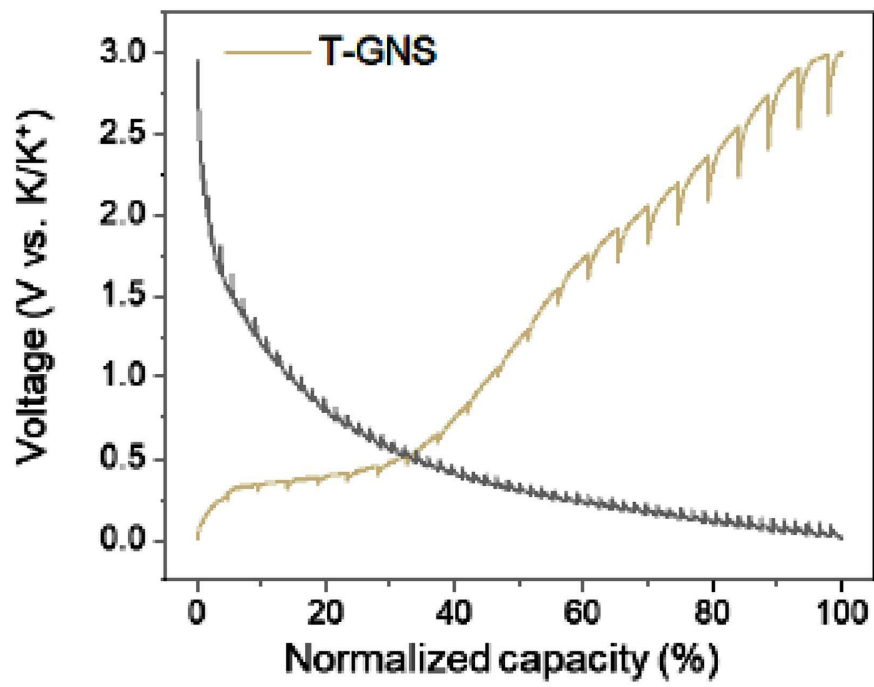
도면11c



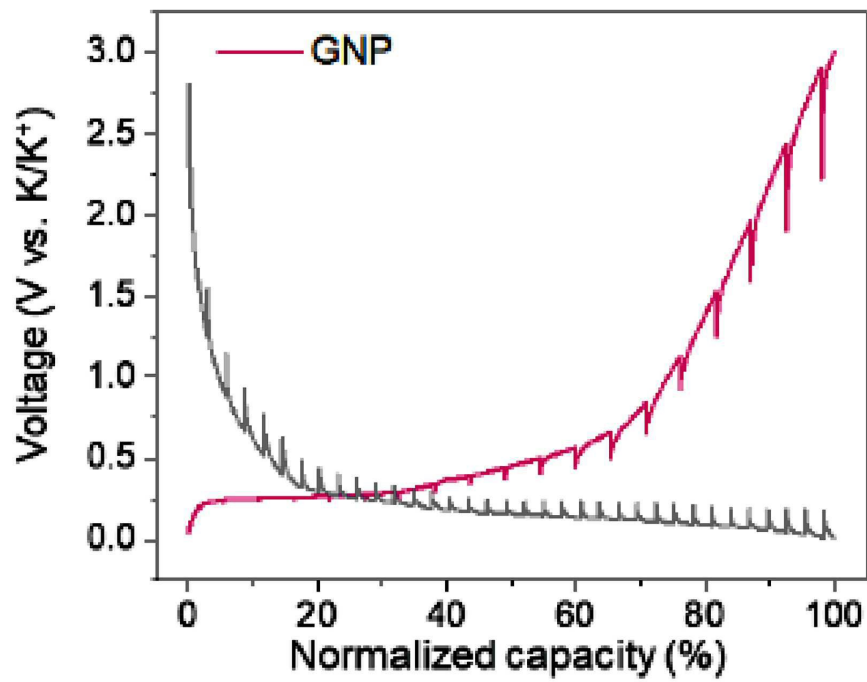
도면11d



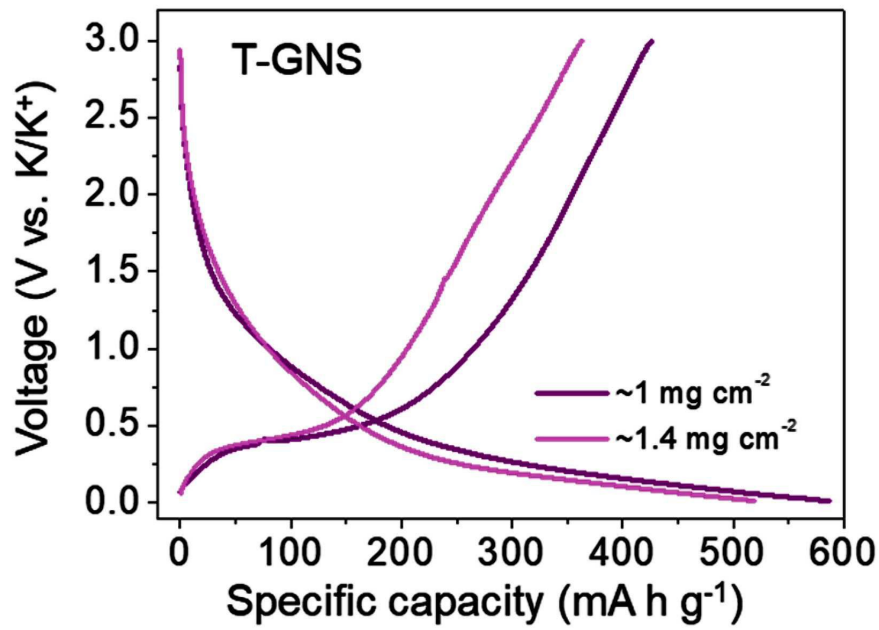
도면12a



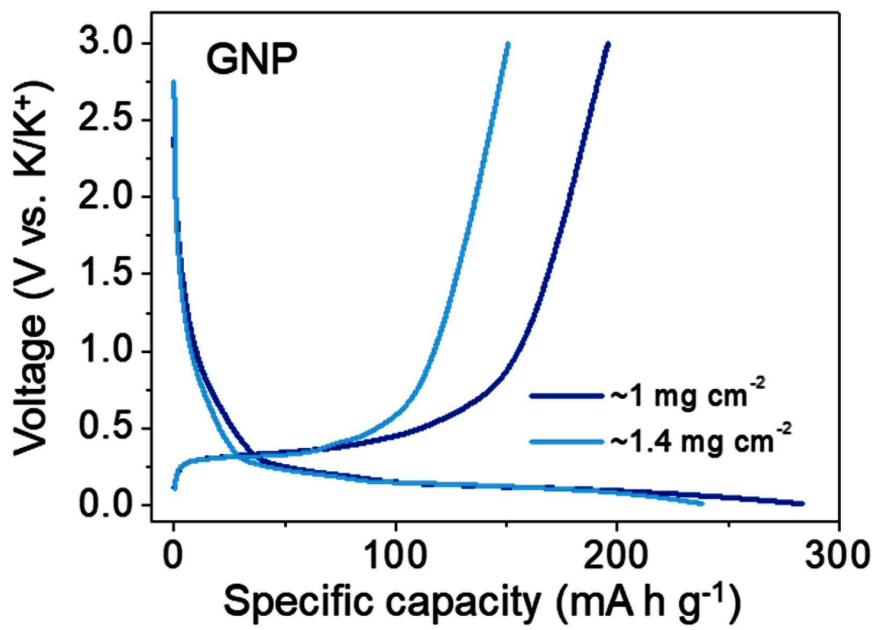
도면12b



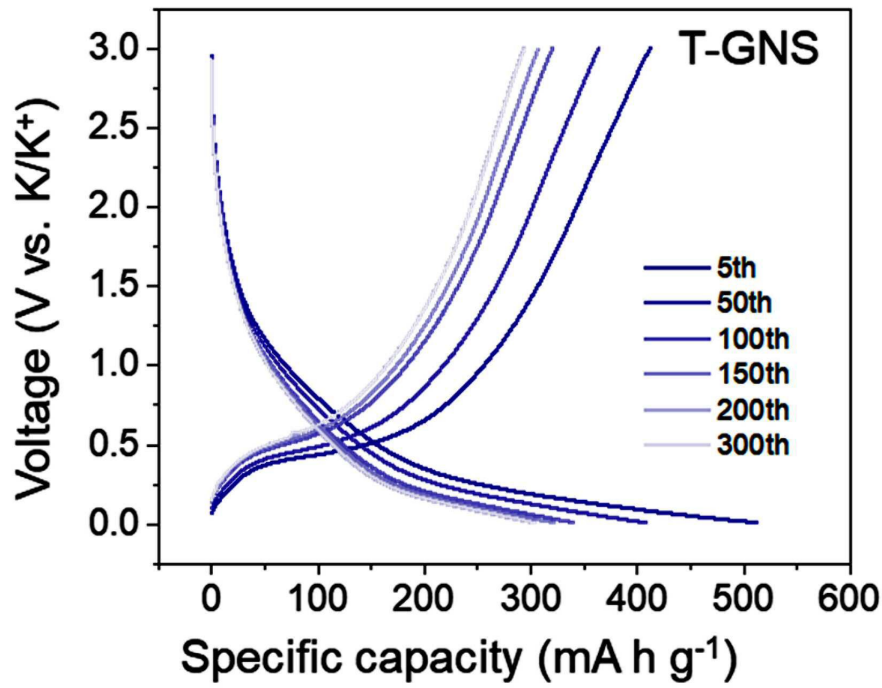
도면13a



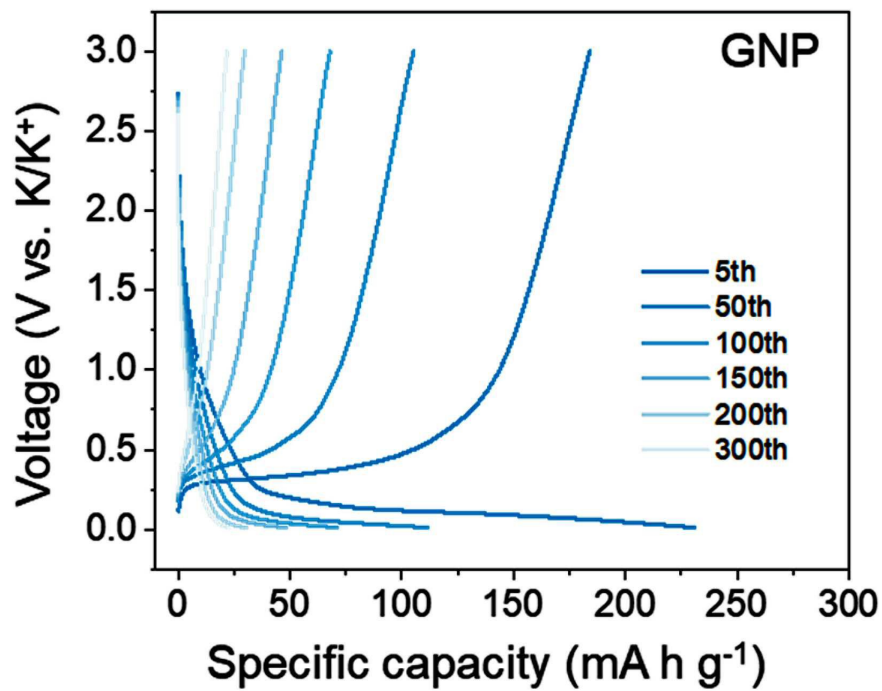
도면13b



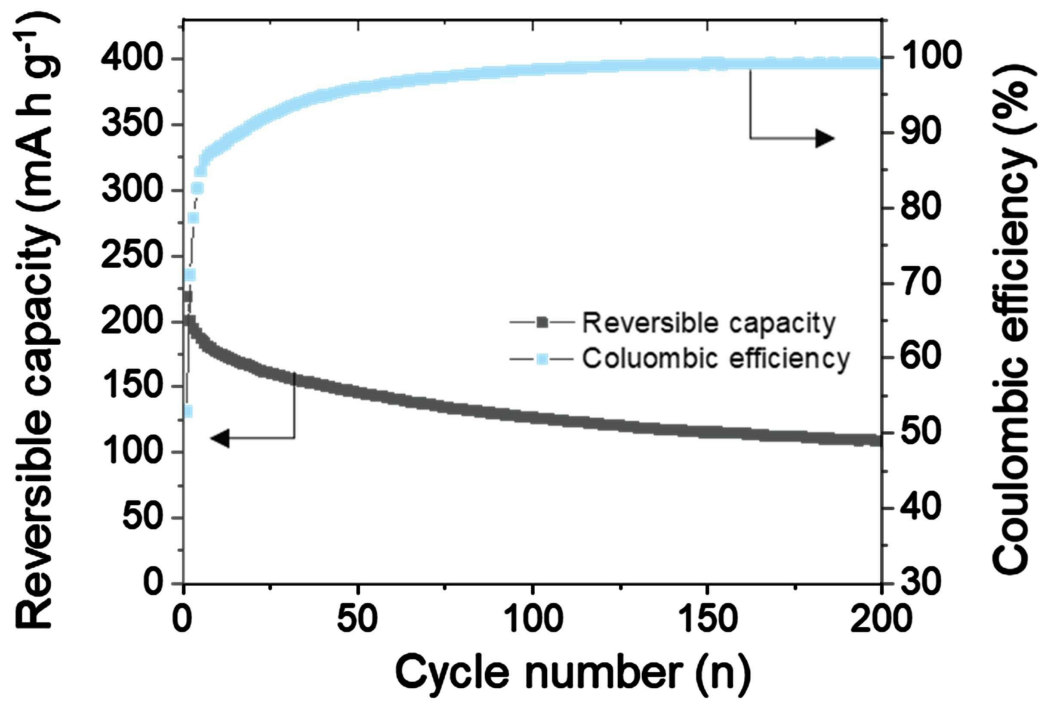
도면14a



도면14b

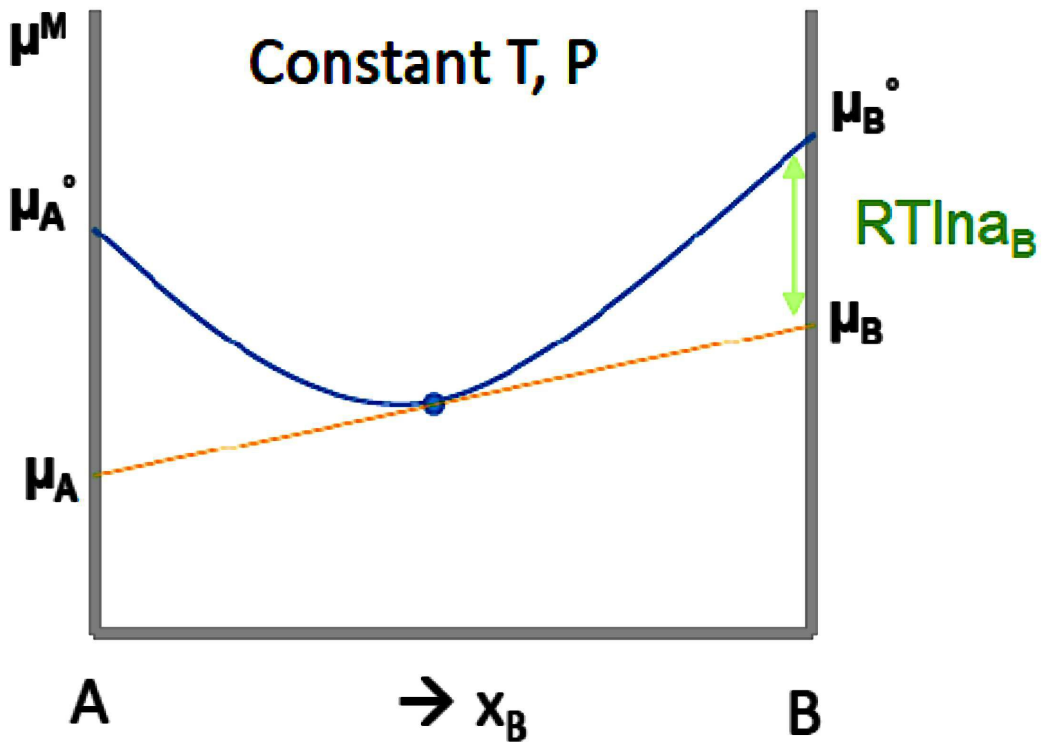


도면15

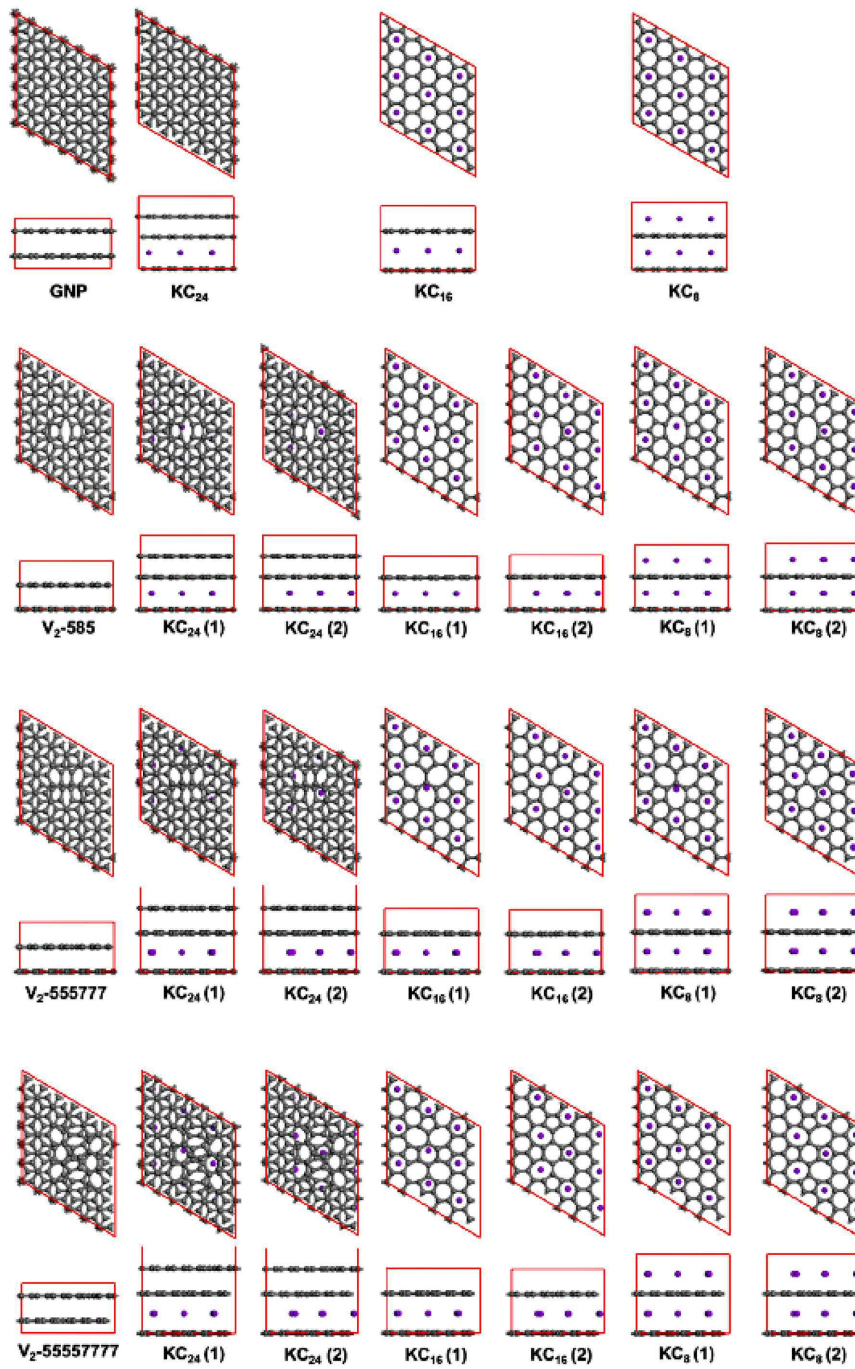


도면16

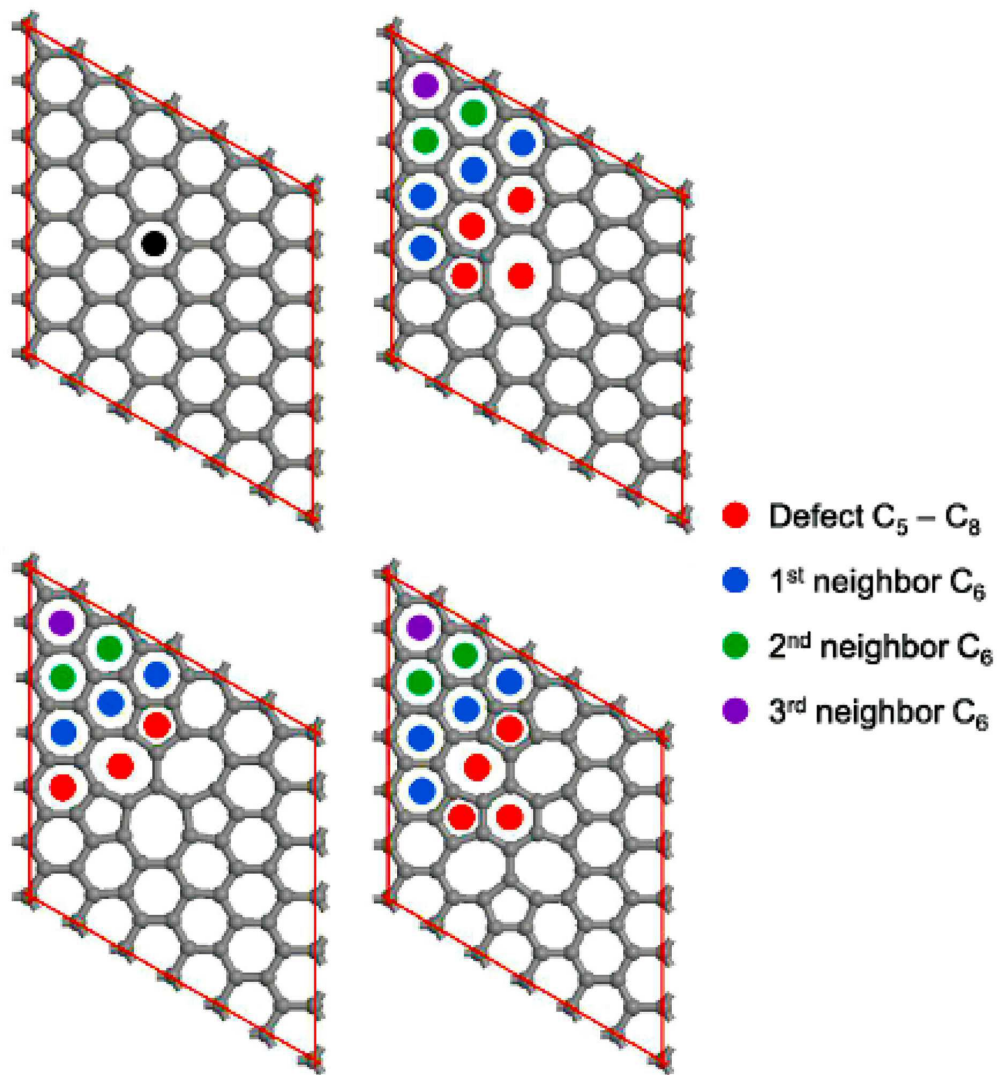
$$\mu_i^M = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$



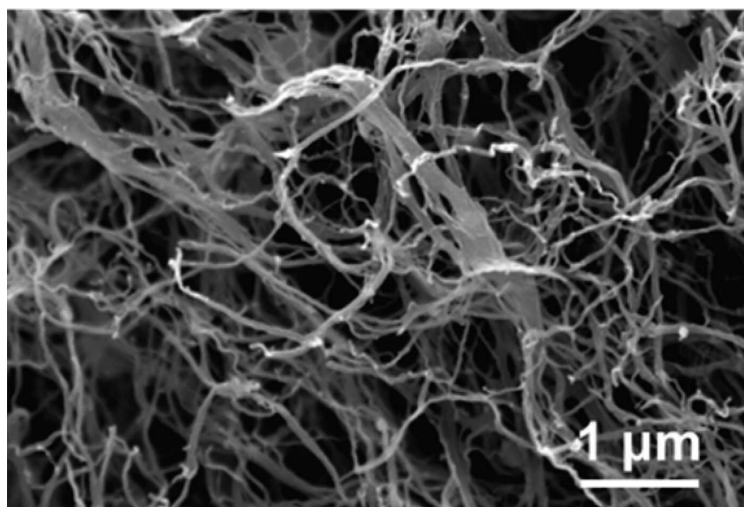
도면17



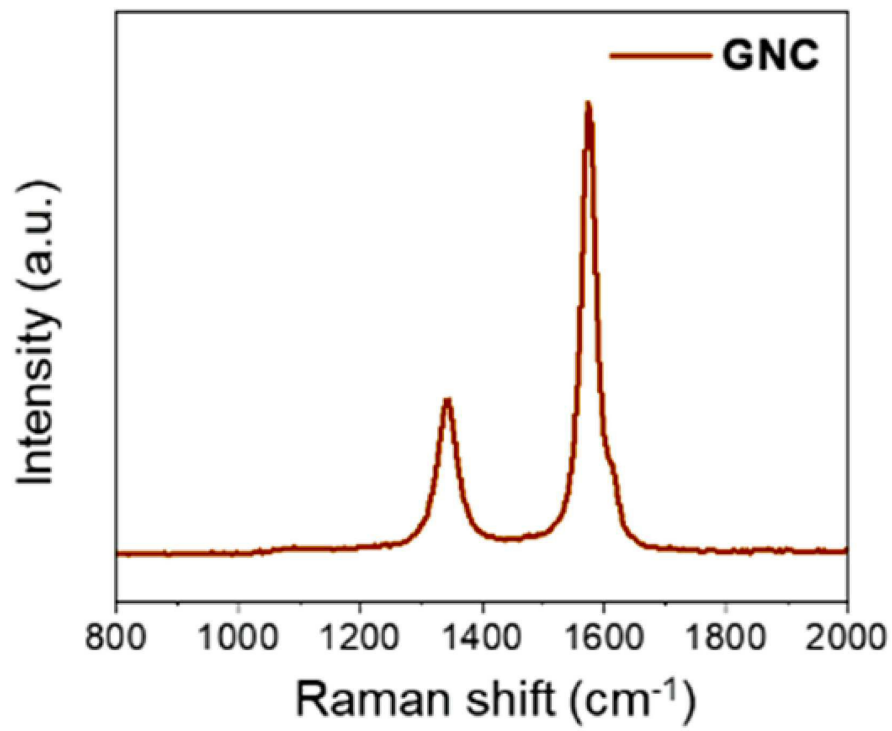
도면18



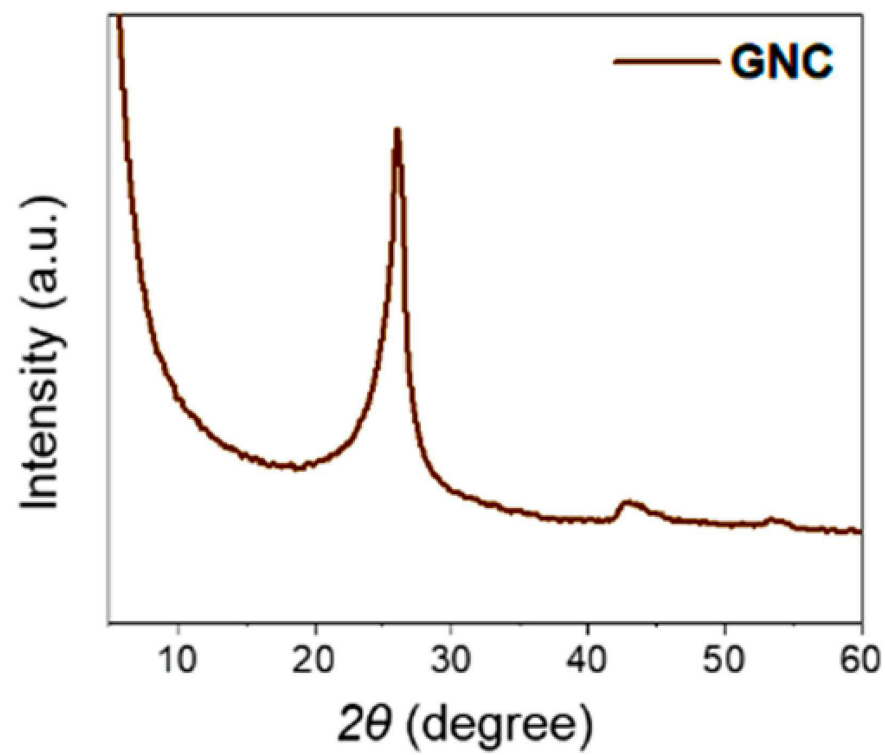
도면19a



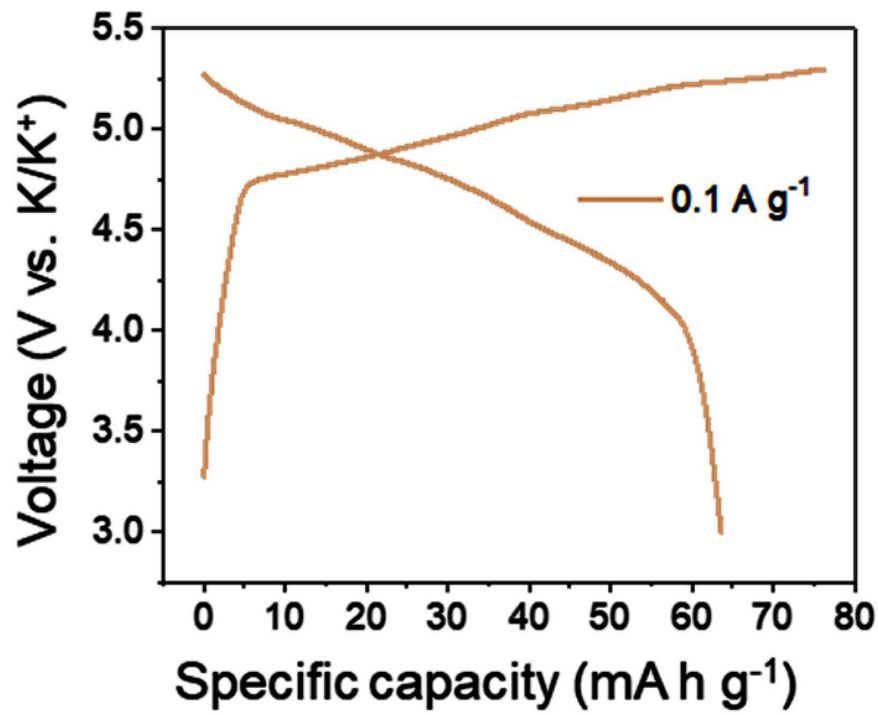
도면19b



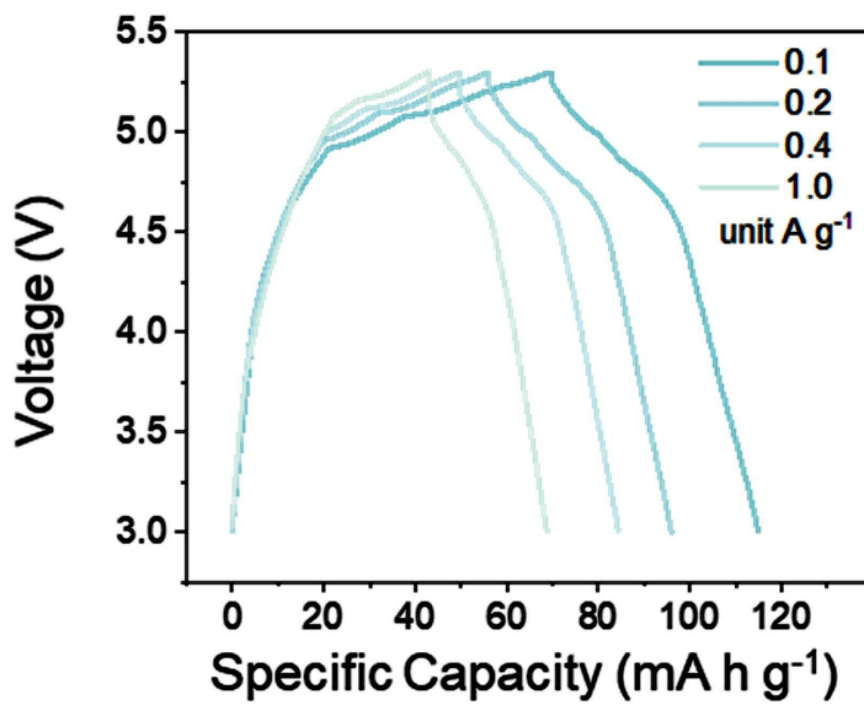
도면19c



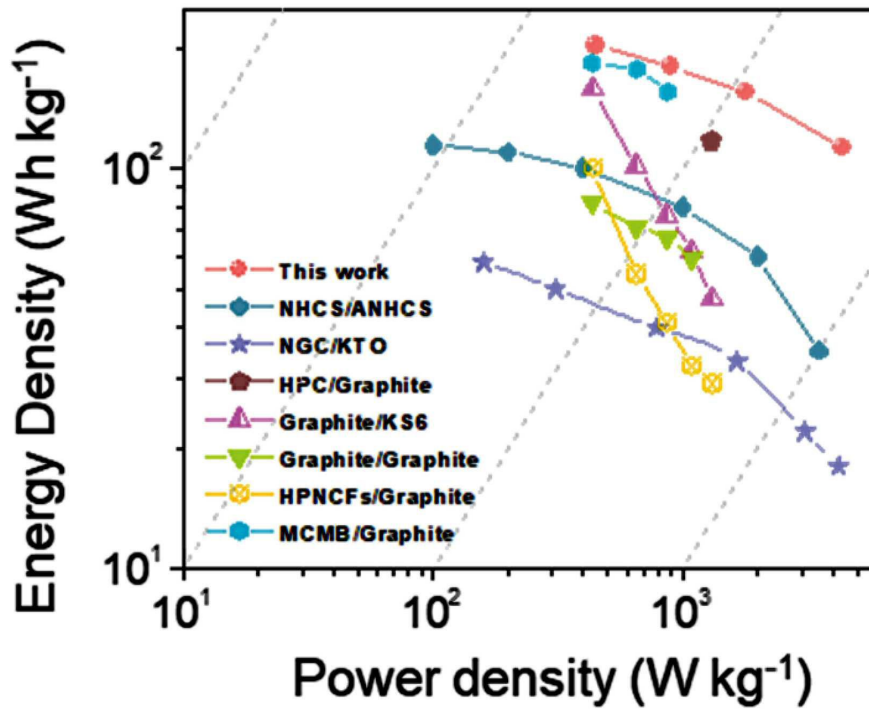
도면20a



도면20b



도면20c



도면20d

