(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0045903
(43) 공개일자 2023년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/50 (2010.01) *H01M 10/36* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/50 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0128755
(22) 출원일자 2021년09월29일
심사청구일자 2021년09월29일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안건형
경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호(충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티4단지)
이영근
인천광역시 미추홀구 남주길125번길 18(주안동)
김서영
경상남도 진주시 강남로177번길 14, 203호(칠암동, 다경빌)
(74) 대리인
특허법인 무한

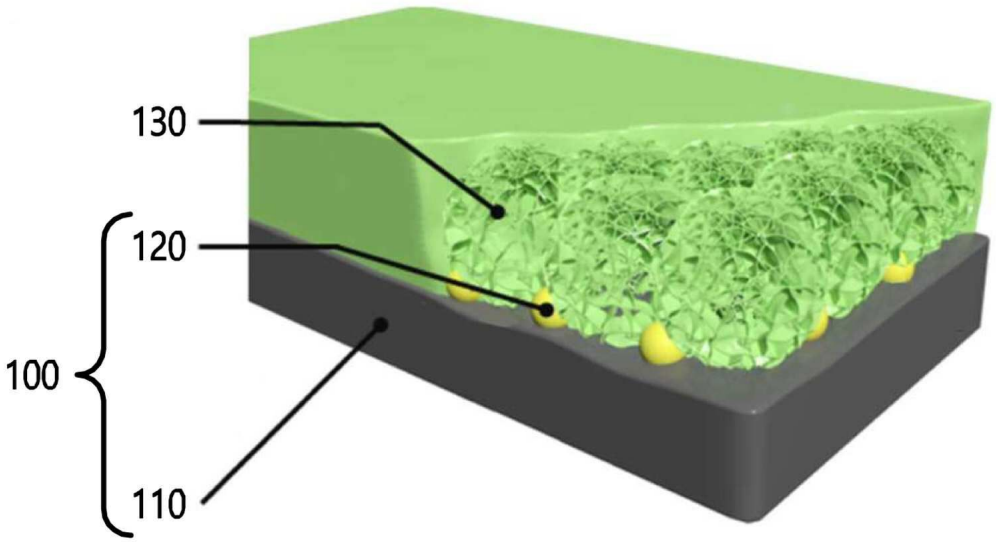
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **아연-이온 전지용 집전체 및 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지**

(57) 요 약

본 발명은 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자 및 메조 포러스 망간산화물 입자;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0416 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
H01M 2300/0014 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711107427
과제번호 2020R1C1C101061112
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유도전하분리 규명
기 여 율 1/1
과제수행기관명 경상국립대학교산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 필름; 및

상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자 및 메조 포러스 망간산화물 입자;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 필름은, 산소 함유기가 제거된 것이고,

상기 그래핀 필름 및 상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자는 집전체이고,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자는 음극재인 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자는,

BET(Brunauer Emmett Teller) 기공 너비(pore width)가 2 nm 내지 50 nm이고,

BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공 크기(pore size)가 2 nm 내지 30 nm이고,

비표면적이 10 $m^2 g^{-1}$ 내지 100 $m^2 g^{-1}$ 이고,

기공부피가 0.05 $cm^3 g^{-1}$ 내지 0.5 $cm^3 g^{-1}$인 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 초미세 망간산화물 입자의 평균 직경은, 5 nm 내지 100 nm이고,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자의 평균 직경은, 200 nm 내지 700 nm이고,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자는 상기 초미세 망간산화물 입자에 대하여 7 배 내지 40 배인 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 구형이고,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 상기 그래핀 필름 표면에 코팅된 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재.

청구항 6

용매에 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계;

상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅(floating)하여 상기 그래핀 필름 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자를 코팅하는 단계; 및

상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 그래핀은 수분산성 그래핀 페이스트를 포함하고,

상기 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 용매는, 물, 유기 용매를 포함하고,

상기 망간산화물 전구체는, 망간설페이트(Manganese sulfate; $MnSO_4$), 과망간산칼륨(Potassium permanganate; $KMnO_4$), 망간(Ⅲ) 클로라이드 테트라하이드레이트(Manganese chloride tetrahydrate; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 망간아세테이트(Manganese(Ⅱ) acetate tetrahydrate; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 및 염화망간(Manganese Chloride; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 산화제는, 황산, 질산, 인산 및 불산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계는,

상기 혼합 용액을 금속 메쉬 위에 캐스트하고, 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 건조하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅함으로써,

상기 그래핀 필름의 일면 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자가 코팅되어 아연-이온 전지용 집전체와 음극재를 동시에 형성하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는,

150 ℃ 내지 700 ℃ 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 분위기에서 열처리하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 열처리에 의해 상기 그래핀 필름의 산소 함유기가 제거되는 것인,

아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재 또는 제6항 내제 제12항 중 어느 한 항의 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재;

아연 양극; 및

겔 전해질;

을 포함하는,

아연-이온 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 겔 전해질은,

폴리비닐알코올(PVA), 황산아연($ZnSO_4$), 황상바나듐($VOSO_4$), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

아연-이온 전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

90 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 300 W h kg^{-1} 내지 400 W h kg^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지고,

1,800 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 100 W h^{-1} 내지 200 W h^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지는 것인,

아연-이온 전지.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

650 S cm^{-1} 내지 800 S cm^{-1}의 전기전도도를 가지고,

0.1 A g^{-1}의 전류 밀도에서 350 mA hg^{-1} 내지 200 mA hg^{-1}의 비 정전용량을 가지고,

2.0 A g^{-1}의 전류밀도에서 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것인,

아연-이온 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현재까지 리튬 이온 전지(lithium-ion battery; LIB)는, 소형 모바일 장치 (예를 들어, 스마트폰)에서 대규모 애플리케이션 (예를 들어, 전기 자동차)에 이르기까지 다양한 애플리케이션의 전지 시장에서 가장 많이 사용되는 에너지 저장 장치이다. 리튬 이온 전지에서 리튬의 사용은, 낮은 안전성, 제한된 공급, 고르지 않은 분포 및 높은 비용이라는 단점을 보유하고 있으므로, 안정성이 강화되고 저비용의 대체 전지의 필요성이 증가하고 있다.

[0004] 이와 관련하여 충전식 전지, 특히 지구에 풍부한 Al, Mg 및 Zn을 기반으로하는 수계 전지는, 비용이 저렴하고 안전한 수성 전해질을 사용하기 때문에 주목받고 있다.

[0005] 충전식 수계 아연-이온 전지(rechargeable aqueous zinc-ion battery; ZIB)는, 저비용, 낮은 가연성, 고유한 안전성, 무독성, 높은 이론적 비용량 (820 mAh g^{-1} 및 5,855 mAh cm^{-3}), 적절한 산화환원 전위 (-0.76 V vs. the

standard hydrogen electrode) 및 물과의 호환성 등에 의한 아연 금속의 장점으로 인하여 LIB를 대체할 수 있는 합리적인 대안으로서 관심을 받고있다.

[0006] 그러나 ZIB는, 제한된 용량과 낮은 율속 성능을 보이는 음극 물질에서 한계점이 있다. 즉, 2가 화학 (divalent chemistry)은, 호스트 물질과 강한 정전기 상호작용을 발생시켜 전기화학적 동역학이 느려지고, 용량을 낮추고 율속 성능을 저하시키는 결과를 초래하므로, ZIB를 위한 고성능 음극 재료의 개발이 필요하다.

[0007] 저비용, 환경친화성 및 제조 용이성으로 인해 망간 산화물 (MnO_2)은, 유익한 전기화학적 특성 및 이상적인 결정 구조에 기인한 높은 작동 전압과 함께 가역적 Zn-이온 삽입/탈삽입을 위한 예비 호스트 재료로 고려되고 있다. 그 결과, α-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2 및 δ-MnO_2를 포함한 다양한 MnO_2 상을 기반으로 하고, 전기 화학적 성능이 양호한 ZIB가 보고되었다.

[0008] ZIB의 제한된 용량과 낮은 율속 성능을 개선할 수 있는 음극재 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 표면적을 증가시키고, 전기화학 및 에너지 저장성능이 우수한 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자 및 메조 포러스 망간산화물 입자;를 포함한다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름은, 산소 함유기가 제거된 것이고, 상기 그래핀 필름 및 상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자는 집전체이고, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자는 음극재인 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자는, BET(Brunauer Emmett Teller) 기공 너비(pore width)가 2 nm 내지 50 nm이고, BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공 크기(pore size)가 2 nm 내지 30 nm이고, 비표면적이 10 $m^2 g^{-1}$ 내지 100 $m^2 g^{-1}$ 이고, 기공부피가 0.05 $cm^3 g^{-1}$ 내지 0.5 $cm^3 g^{-1}$인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 초미세 망간산화물 입자의 평균 직경은, 5 nm 내지 100 nm이고, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자의 평균 직경은, 200 nm 내지 700 nm이고, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자는 상기 초미세 망간산화물 입자에 대하여 7 배 내지 40 배인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 구형이고, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 상기 그래핀 필름 표면에 코팅된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법은, 용매에 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계; 상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅(floating)하여 상기 그래핀 필름 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자를 코팅하는 단계; 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀은 수분산성 그래핀 페이스트를 포함하고, 상기 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴

리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 물, 유기 용매를 포함하고, 상기 망간산화물 전구체는, 망간설페이트(Manganese sulfate; $MnSO_4$), 과망간산칼륨(Potassium permanganate; $KMnO_4$), 망간(Ⅲ) 클로라이드 테트라하이드레이트(Manganese chloride tetrahydrate; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 망간아세테이트(Manganese(Ⅱ) acetate tetrahydrate; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 및 염화망간(Manganese Chloride; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 산화제는, 황산, 질산, 인산 및 불산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계는, 상기 혼합 용액을 금속 메쉬 위에 캐스트하고, 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 건조하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅함으로써, 상기 그래핀 필름의 일면 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자가 코팅되어 아연-이온 전지용 집전체와 음극재를 동시에 형성하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는, 150 ℃ 내지 700 ℃ 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리에 의해 상기 그래핀 필름의 산소 함유기가 제거되는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재; 아연 양극; 및 겔 전해질;을 포함한다.

[0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA), 황산아연($ZnSO_4$), 황상바나듐($VOSO_4$), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 90 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 300 W h kg^{-1} 내지 400 W h kg^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지고, 1,800 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 100 W h^{-1} 내지 200 W h^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 650 S cm^{-1} 내지 800 S cm^{-1}의 전기전도도를 가지고, 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도에서 350 mA hg^{-1} 내지 200 mA hg^{-1}의 비 정전용량을 가지고, 2.0 A g^{-1}의 전류밀도에서 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 일 실시형태에 있어서, 아연-이온 전지용 집전체는 메조 포러스 망간산화물 입자의 존재와 아연-이온 전지의 음극재로 작용하는 초미세 망간산화물 입자의 동시 형성으로 인해 우수한 에너지 저장 성능을 가질 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 전기전도도, 전하 이동, 이온 확산 능력, 비 정전용량이 우수하여 에너지 저장 성능이 우수하다. 에너지 저장 성능이 향상한 주요한 원인은 다음과 같다. 첫째, 열 환원 공정을 통해서 그래핀 필름이 포함하는 산소 작용기를 제거하여 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 표면에 코팅된 망간산화물 나노입자로 인하여 전극재료와 집전체 사이의 접착력을 향상시킬 수 있다. 이들의 작용으로

인하여 아연-이온 저지의 캐패시티 및 싸이클링 성능의 향상을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조공정의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 메조 포러스 MnO_2 전극 물질의 형태 및 화학적 특성은 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM), 투과 전자 현미경(TEM) 및 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 Crystal Maker 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션한 α-MnO_2의 전자 회절 패턴이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메조 포러스 MnO_2의 결정 특성, 화학 조성 및 다공성 구조를 확인하기 위한 X선 회절(XRD), X선 광전자 분광법(XPS) 및 BET(Brunauer Emmett Teller) 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 제조된 UFMP@IQGF 집전체의 형태는 확인하기 위한 FE-SEM 및 STEM-EDS 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 초미세 α-MnO_2 나노입자로 균일하게 코팅된 그래핀 필름의 BF-TEM 이미지 및 SAED 패턴이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 화학적 조성, 결함 특성 및 젖음성을 측정한 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF (a-c) 표면 근처 (~10 nm) 및 (d-f) 내부(~50 nm)의 C 1s XPS 스펙트럼 및 (g) 백분율 산소 함유기를 나타낸 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 XPS O 1s(a-c) 및 Mn 2p (d-f) 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 전기화학적 운동학적 특성 측정을 위한 홀 효과(Hall effect) 및 EIS 결과이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF 재료의 전기화학적 동역학 분석 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF 재료의 사이클링 테스트 후 다양한 전극의 단면 FE-SEM 이미지와 EDS 맵핑 결과이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 UFMP@IQGF와 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능을 나타낸 결과이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 전극 재료와 집전체 간의 향상된 전기 전도도 및 향상된 계면 접착력의 시너지 효과를 포함하여 UFMP@IQGF의 장점을 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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. 일

반적으로 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.

[0038] 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.

[0039] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0040] 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.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자 및 메조 포러스 망간산화물 입자;를 포함한다.

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 개략도이다.

[0044] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체(100) 및 음극재(130)는, 그래핀 필름(110), 초미세 망간산화물 입자(120) 및 메조 포러스 망간산화물 입자(130)를 포함한다.

[0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름(110)은, 산소 함유기(oxygen-containing groups)가 제거된 개선된 품질의 그래핀 필름(improved-quality graphene film; IQGF)인 것일 수 있다.

[0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름(110) 및 상기 그래핀 필름(110) 상에 코팅된 초미세 망간산화물 입자(120)는 집전체(100)이고, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자(130)는 음극재인 것일 수 있다.

[0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 집전체는, 초미세 망간산화물 입자로 균일하게 장식된 개선된 품질의 그래핀 필름(improved-quality graphene film uniformly decorated with ultrafine MnO_2 nanoparticles; UFMP@IQGF)인 것일 수 있다.

[0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 초미세 망간산화물 입자(120)의 평균 직경은, 5 nm 내지 100 nm, 5 nm 내지 80 nm, 5 nm 내지 60 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 20 nm, 20 nm 내지 100 nm, 20 nm 내지 80 nm, 20 nm 내지 60 nm, 20 nm 내지 40 nm, 40 nm 내지 100 nm, 40 nm 내지 80 nm, 40 nm 내지 60 nm, 60 nm 내지 100 nm, 60 nm 내지 80 nm , 80 nm 내지 100 nm 인 것일 수 있다. 상기 초미세 망간산화물 입자의 평균 직경이 5 nm 미만인 경우 표면코팅 효과가 미미해지는 하는 문제가 발생할 수 있고, 100 nm 초과인 경우 망간 산화물 입자가 표면에 고르게 성장하지 못 하는 문제가 발생할 수 있다.

[0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자(130)는, BET(Brunauer Emmett Teller) 기공 너비(pore width)가 2 nm 내지 50 nm이고, BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 기공 크기(pore size)가 2 nm 내지 30 nm이고, 비표면적이 10 $m^2 g^{-1}$ 내지 100 $m^2 g^{-1}$ 이고, 기공부피가 0.05 $cm^3 g^{-1}$ 내지 0.5 $cm^3 g^{-1}$ 또는 0.05 $cm^3 g^{-1}$ 내지 0.5 $cm^3 g^{-1}$인 것일 수 있다.

[0050] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자(120)의 다공성 조정을 통해 비표면적을 증가시키고, 메조 다공성을 형성하여 기공 너비, 기공 크기, 부피 분율 등을 제어할 수 있다. 상기 언급한 범위 내에 포함되면 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 개선시켜 비 용량, 고율속 성능 등을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자(130)는, 메조 포러스 α-MnO_2인 것일 수 있다.

[0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자(130)의 평균 직경은, 200 nm 내지 700 nm, 300 nm 내지 700 nm, 400 nm 내지 700 nm, 500 nm 내지 700 nm, 600 nm 내지 700 nm, 400 nm 내지 700 nm, 400 nm 내지

500 nm 또는 600 nm 내지 700 nm인 것일 수 있다. 상기 메조 포러스 망간산화물 입자의 평균 직경이 200 nm 미만인 경우 전극의 균일성이 저하 하는 문제가 발생할 수 있고, 700 nm 초과인 경우 낮은 비표면적으로 인한 에너지 저장용량이 저하 하는 문제가 발생할 수 있다.

[0053] 상기 메조 포러스 망간산화물 입자는 상기 초미세 망간산화물 입자에 대하여 7 배 내지 40 배인 것일 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 구형인 것일 수 있다.

[0055] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자는 상기 그래핀 필름 표면 중 일 면에 코팅된 것일 수 있다.

[0056] 일 실시형태에 있어서, 아연-이온 전지용 집전체는 메조 포러스 망간산화물 입자의 존재와 아연-이온 전지의 음극재로 작용하는 초미세 망간산화물 입자의 동시 형성으로 인해 우수한 에너지 저장 성능을 가질 수 있다.

[0058] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법은, 용매에 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계; 상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅(floating)하여 상기 그래핀 필름 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자를 코팅하는 단계; 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조공정의 개략도이다.

[0060] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조공정은, 혼합 용액 준비 단계 (미도시), 그래핀 필름 준비 단계 (도 2의 (a)), 코팅 단계 (도 2의 (c)) 및 열처리 단계 (도 2의 (c))를 포함한다.

[0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 준비하는 단계는, 용매에 그래핀 및 고분자를 혼합하는 것일 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 물, 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 용매는, 이소프로필알코올, 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈 및 테트라히드로푸란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0064] 바람직하게는, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈인 것일 수 있다.

[0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀은 수분산성 그래핀 페이스트를 포함하는 것일 수 있다.

[0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate; PVAc), 폴리스티렌(polystyrene; PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate); PBA), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리아닐린(polyaniline; PANi), 폴리아크릴산(polyacrylic acid; PAA), 폴리에스테르-아마이드(polyester-amides; PEA), 폴리에틸렌(polyethylene; PE), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride; PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드(polyvinylidene chloride; PVDC), 폴리우레탄(polyurethane; PU), 폴리클로로프렌(polychloroprene), 폴리이소프렌(polyisoprene) 및 폴리부타디엔(polybutadiene)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0067] 바람직하게는, 상기 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 사용하는 것일 수 있다.

[0068] 일 실시형태에 있어서, 그래핀 필름 준비 단계는, 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 것일 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하여 그래핀 필름을 준비하는 단계는, 상기 혼합 용액을 금속 메쉬 위에 캐스트하고, 30 ℃ 내지 80 ℃ 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 건조하는 것일 수 있다.

[0070] 상기 메쉬에서 건조한 후 메쉬로부터 상기 그래핀 필름을 분리하는 것일 수 있다.

[0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 코팅 단계는, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅(floating)하여 상기 그래핀 필름 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자를 코팅하는 것일 수 있다.

[0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 물, 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 바람직하게는, 상기 코팅 용액의 용매는, 물인 것일 수 있다.

[0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 망간산화물 전구체는, 망간설페이트(Manganese sulfate; $MnSO_4$), 과망간산칼륨(Potassium permanganate; $KMnO_4$), 망간(Ⅲ) 클로라이드 테트라하이드레이트(Manganese chloride tetrahydrate; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), 망간아세테이트(Manganese(Ⅱ) acetate tetrahydrate; $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) 및 염화망간(Manganese Chloride; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 상기 망간산화물 전구체는, 과망간산칼륨인 것일 수 있다.

[0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 산화제는, 황산, 질산, 인산 및 불산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0077] 바람직하게는, 상기 산화제는 황산인 것일 수 있다.

[0078] 일 실시형태에 있어서, 상기 건조된 그래핀 필름을 용매에 망간산화물 전구체 및 산화제를 포함하는 코팅 용액에 플로팅함으로써, 상기 그래핀 필름의 일면 상에 메조 포러스 망간산화물 입자 및 초미세 망간산화물 입자가 코팅되어 아연-이온 전지용 집전체와 음극재를 동시에 형성하는 것일 수 있다.

[0079] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리 단계는, 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이, 열처리 공정에 의해 그래핀 필름이 환원되는 것일 수 있다.

[0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 포러스 망간산화물 입자 및 상기 초미세 망간산화물 입자가 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는, 150 ℃ 내지 700 ℃, 150 ℃ 내지 600 ℃ 온도, 200 ℃ 내지 500 ℃ 온도; 30분 이상; 1 시간 이상; 2 시간 이상; 4 시간 이상; 4 시간 내지 24 시간; 또는 10 시간 내지 20 시간 동안 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나 이상을 포함하는 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0081] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리에 의해 상기 그래핀 필름의 산소 함유기가 제거되는 것일 수 있다. 상기 환원 공정에 의해 산소 함유기 전체 양이 줄고, 전기 전도도 향상되어 초미세 망간산화물 입자와 집전체 사이의 계면 접착력이 향상될 수 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체 및 음극재; 아연 양극; 및 겔 전해질;을 포함한다.

[0084] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA), 황산아연($ZnSO_4$), 황상바나듐($VOSO_4$), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0085] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 90 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 300 W h kg^{-1} 내지 400 W h kg^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지고, 1,800 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 100 W h^{-1} 내지 200 W h^{-1}의 최대 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.

[0086] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 650 S cm^{-1} 내지 800 S cm^{-1}의 전기전도도를 가지고, 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도에서 350 mA hg^{-1} 내지 200 mA hg^{-1}의 비 정전용량을 가지고, 2.0 A g^{-1}의 전류밀도에서 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것일 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 전기전도도, 전하 이동, 이온 확산 능력, 비 정전용량이 우수하

여 에너지 저장 성능이 우수하다. 에너지 저장 성능이 향상한 주요한 원인은 다음과 같다. 첫째, 열 환원 공정을 통해서 그래핀 필름이 포함하는 산소 작용기를 제거하여 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 표면에 코팅된 망간산화물 나노입자로 인하여 전극재료와 집전체 사이의 접착력을 향상시킬 수 있다. 이들의 작용으로 인하여 아연-이온 저지의 캐패시티 및 싸이클링 성능의 향상을 얻을 수 있다.

[0089] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0090] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] **재료 합성**

[0093] 그래핀 필름 합성을 위해 수분산성 그래핀 페이스트(water-dispersible graphene-paste)를 MExplorer Co. Ltd (대한민국의 경기도)로부터 구입하였다. 일반적인 절차에서 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone) 중 그래핀과 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVDF)의 혼합 용액을 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 스테인리스 스틸 와이어 메쉬(stainless-steel wire mesh) 위에 캐스트하고 100 ℃에서 12 시간 동안 건조했다. 그런 다음 그래핀 필름을 메쉬에서 분리했다.

[0094] 초미세 MnO_2 나노입자로 균일하게 장식된 개선된 품질의 그래핀 필름(improved-quality graphene film uniformly decorated with ultrafine MnO_2 nanoparticles; UFMP@IQGF) 합성을 위해 그래핀 필름을 0.02 M 과망간산칼륨(potassium permanganate, $KMnO_4$), 1 M 황산(sulfuric acid, H_2SO_4) 및 탈이온수의 혼합된 용액의 표면에 띄우고, 상기 용액을 90 ℃에서 1분 동안 교반하였다. 그런 다음 준비된 필름을 탈이온수로 세척하고 50 ℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 마지막으로, 진공 상태에서 300 ℃에서 12 시간 동안 열처리하여 필름을 열적으로 환원시켰다. 메조 포러스 MnO_2가 코팅 과정에서 제조되었고, 탈이온수로 세척하였다.

[0096] **물질 특성 측정**

[0097] 준비된 샘플의 형태 및 구조적 특성은 전계 방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy; FE-SEM) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)에 의해 측정되었다. 시료 내 모든 원소의 분포는 에너지 분산 분광법(Energy-Dispersive Spectrometry; EDS) 맵핑에 의해 조사되었으며, 상(phase) 구조와 조성은 각각 X-선 회절법(X-ray diffractometry; XRD)과 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 통해 분석되었다. 샘플의 화학적 결합 상태는 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 통해 측정되었다. 비표면적은 질소 흡착 및 탈착을 사용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 통해 측정되었다. 격자 결함의 존재는 532.1 nm의 레이저 여기 파장에서 라만 분광법을 통해 측정되었다. 접촉각 측정은 샘플 계면에서 전해질의 젖음성을 조사하기 위해 수행되었다. 홀 효과 측정 시스템을 사용하여 준비된 집전체의 전기적 거동을 측정했다.

[0099] **전기화학적 측정**

[0100] 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능은 준비된 GF(graphene film), IQGF(improved-quality graphene film) 및 IQGF@IQGF를 전류 집전체로서, 제조 공정에서 얻어지는 메조 포러스 MnO_2를 음극으로, Zn 호일을 양극으로, 그리고 2 M 황산아연($ZnSO_4$)과 1M 황산망간($MnSO_4$)을 전해질로 혼합한 용액으로 구성된 코인형 전지를 사용하여 평가하였다. 활물질로서 메조 포러스 MnO_2 (70중량%), 바인더 (20중량%) 및 도전재 (10중량%)로 이루어진 균질화된 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 닥터 블레이드 방법을 사용하여 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF에 캐스팅하고 80 ℃에서 12 시간 동안 건조했다. 그런 다음 10^5 Hz ~ 10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 인가하여 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 수행했다. 속도 성능은 0.1 A g^{-1}, 0.3 A g^{-1}, 0.5 A g^{-1}, 0.7 A g^{-1}, 1.0 A g^{-1}, 1.5 A g^{-1}, 2.0 A g^{-1} 및 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도에서 테스트되었다. 초고속 사이클링 안정성은 300 사이클 동안 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 조사되었다.

[0101] 또한, 0.5 M $ZnSO_4$와 1.5 M 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA)로 구성된 겔 전해질, 집전체로서 UFMP@IQGF, 활물질로서 메조 포러스 MnO_2 및 양극으로서 아연 호일을 사용하여 전고체 아연이온전지(ZIB)를 제조하였다. 에너지 저장 성능은 0.3 A g^{-1}, 0.5 A g^{-1}, 1.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서의 속도 성능 측정과 최대 100 사이클 동안 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서의 사이클링 안정성 테스트를 통해 조사되었다. 기계적 굽힘 시험은 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 30회 반복 굽힘에 대해 수행되었다.

[0103] **결과 및 토의**

[0104] ZIB에 적용하기 위한 각각의 집전체 및 전극 재료로서 초미세 MnO_2 나노입자와 메조 포러스 MnO_2로 균일하게 장식된 개선된 품질의 그래핀 필름(UFMP@IQGF)의 도시에 제작하는 공정을 도 2에 개략적으로 나타내었다. 먼저, 그래핀 필름(graphene film; GF)은 그래핀과 PVDF의 혼합 용액을 사용하여 제조되었으며 스테인리스-스틸 메쉬 위에 캐스트 하였다 (도 2의 (a)). 메쉬에서 건조 및 분리한 후 필름을 $KMnO_4$ 용액에 플로팅하여 메조 포러스 MnO_2의 동시 침전과 함께 반응식 1을 통해 초미세 MnO_2 입자를 가지는 그래핀 표면을 균일하게 장식할 수 있도록 했다 (도 2의 (b)):

[0105] [반응식 1]

[0106] $$H_2O + 3C + 4MnO_4^- = 4MnO_2 + 2HCO_3^- + CO_3^{2-}$$

[0107] 탈이온수를 사용하여 세척하였고, ZIB 전극 재료로 후속 사용을 위해 여과에 의해 수집하였다. 코팅 공정 후, GF의 산소 함유기의 전체 양을 줄이기 위해 열처리를 수행했다 (도 2의 (c)). 마지막으로, UFMP@IQGF는 환원 공정으로 인해 향상된 전기 전도도와 표면상 초미세 MnO_2 나노 입자가 형성에 의한 전극 물질과 집전체 사이의 계면 접착력이 향상되어 성공적으로 얻어졌다.

[0109] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 메조 포러스 MnO_2 전극 물질의 형태 및 화학적 특성은 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM), 투과 전자 현미경(TEM) 및 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 결과를 나타낸 그래프이다.

[0110] 메조 포러스 MnO_2는 낮은 배율에서 평균 직경이 487 nm인 구형 꽃과 같은 형태를 나타내는 반면, 고배율에서는 뚜렷한 메조 포러스 구조가 나타난다 (도 3의 (a)). 이 형태는 도 3의 (b)의 저배율 명시야(bright field; BF) TEM 이미지에 의해 추가로 드러나고, 결정 구조는 고해상도(high-resolution; HR) TEM 이미지와 고속 푸리에 변환(fast Fourier transformation; FFT) 패턴에 의해 드러난다 (도 3의 (c)). MnO_2 (검정색 솔리드 상자, 도 3의 (b))의 가장자리에서 [$0\bar{1}2$] 영역 축 (e-빔 방향)을 따라 얻었다.

[0111] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 Crystal Maker 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션한 α-MnO_2의 전자 회절 패턴이다.

[0112] FFT 패턴은 (200), (121) 및 ($\bar{1}21$) 격자 평면은 정방정 MnO_2에 대한 시뮬레이션된 전자 회절(electron diffraction; ED) 패턴과 일치한다 (도 4). HR-TEM 이미지는 또한 (200) 및 ($\bar{1}21$) 평면에 대해 각각 4.96 Å 및 2.43 Å의 격자 간격을 나타낸다. 또한, 도 3의 (d)의 빨간색 점선 화살표를 따라 나노 프로브-EDX 라인 스캔은 평균 비율이 1:2.3인 Mn 및 O 성분의 존재를 명확하게 보여주므로 (도 3의 (e)), 표면 산화물에 의해 부분적으로 오염된 상당히 순수한 MnO_2를 나타낸다.

[0114] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메조 포러스 MnO_2의 결정 특성, 화학 조성 및 다공성 구조를 확인하기 위한 X

선 회절(XRD), X선 광전자 분광법(XPS) 및 BET(Brunauer Emmett Teller) 결과이다.

[0115] 여기에서 XRD 피크는 모두 α-MnO_2 상(JCPDS 44-0141)에 해당한다 (도 5의 (a)). 또한, 도 5의 (b)의 Mn 2p XPS 스펙트럼은 654.5 eV 및 642.7 eV에서 솔더 피크를 나타내며, 이는 MnO_2에 대한 11.8 eV의 일반적인 스핀 에너지 분리에 해당하는 반면 도 5의 (c)의 O 1s 스펙트럼은 각각 H-OH, Mn-OH 및 Mn-O-Mn 결합으로 인한 532.6 eV, 531.5 eV 및 530.2 eV에서 피크를 나타낸다. 그리고, 도 5의 (d)의 MnO_2의 BET 등온선은 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 따라 2 nm-50 nm의 기공 너비를 나타내는 반면 도 5의 (e)의 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 결과는 2 nm-30 nm의 기공 크기를 나타낸다. 종합하면, 메조 포러스 α-MnO_2의 성공적인 합성을 명확하게 보여준다. 이 메조 포러스 MnO_2 구조의 높은 비표면적은 향상된 비 용량 및 이온 확산 능력을 제공할 것으로 기대된다.

[0117] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 제조된 UFMP@IQGF 집전체의 형태는 확인하기 위한 FE-SEM 및 STEM-EDS 결과이다.

[0118] 여기서, UFMP@IQGF 집전체의 유연성은 평평한 상태와 롤링된 상태의 물질 사진 이미지를 통해 입증된다 (도 6의 (a) 및 (b)). 또한, 세 가지 물질 모두의 저배율 FE-SEM 이미지(삽도, 도 6의 (c)-(e))는 적층된 그래핀의 플레이크-유사 형태를 나타내는 반면, 해당 고배율 이미지는 GF (도 6의 (c)), IQGF (도 6의 (d)) 및 UFMP@IQGF (도 6의 (e))의 뚜렷한 표면 형태를 나타낸다. 따라서 GF와 IQGF는 각각 불순물이 없는 매끄러운 표면을 나타내는 반면, UFMP@IQGF는 IQGF 표면에 평균 직경 12.3 nm의 초미세 MnO_2 나노입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 집전체 표면의 초미세 MnO_2 나노 입자의 균일한 분포는 도 6의 (f) 내지 도 6의 (j)의 HAADF-STEM 및 EDS 맵핑 이미지에 의해 추가로 확인된다.

[0120] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 초미세 α-MnO_2 나노입자로 균일하게 코팅된 그래핀 필름의 BF-TEM 이미지 및 SAED 패턴이다.

[0121] 도 7을 참조하면, 여기서 그래핀 필름은 단일 세트의 육각 회절 패턴으로 표시된다.

[0122] 또한, 도6의 (h) 내지 도 6의 (j)의 EDS 맵핑은 UFMP@IQGF 표면에 걸쳐 Mn (도 6의 (h)), O (도 6의 (i)) 및 C (도 6의 (j))의 균일한 분포를 명확하게 보여준다. 이러한 결과는 집전체 표면에 초미세 α-MnO_2 입자가 성공적으로 제조되었음을 분명히 보여준다. 특히, 초미세 MnO_2 나노입자의 존재는 산소 상으로 인한 집전체와 전극 물질 사이의 계면 접착력을 향상시켜 잠재적으로 향상된 Zn 이온 확산 능력으로 이어질 것으로 기대된다.

[0123] GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 화학적 조성, 결정상 및 젖음성은 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA), 라만 스펙트럼 및 접촉각 측정을 통해 도 8에 나타내었다. 탄소는 일반적으로 250 ℃-550 ℃의 온도 범위 내에서 공기 분위기에서 분해되기 시작하므로, 900 ℃의 온도에서 100 % 중량 손실을 나타낼 수 있다. 대조적으로, MnO_2는 분해되지 않고 Mn_2O_3로 변형되기 때문에 이 온도에서 극단적인 중량 손실을 나타내지 않는다. 따라서 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 중량 손실은 도 8의 (a)의 TGA 결과에 의해 드러난다. 여기서 GF 및 IQGF의 100 % 중량 손실은 불순물이 없는 순수한 탄소 성분을 나타낸다. 대조적으로, UFMP@IQGF의 1.2 % 중량 손실은 집전체 표면에 초미세 MnO_2 나노입자가 존재하기 때문이다. 또한, 도 8의 (b)의 라만 스펙트럼은 ~1350 cm^{-1}(D-밴드) 및 1596 cm^{-1}(G-밴드)에서 각각 격자 결함과 흑연 탄소(graphitic carbon)의 존재를 나타내는 피크를 나타낸다. 또한, GF, IQGF 및 UFMP@IQGF에 대한 G-band 및 D-band(IG/ID)의 강도비(intensity ratios)는 각각 1.00, 1.21 및 1.20으로 나타나 내부 및 표면의 환원 과정에 의해 GF로부터 산소 함유기가 성공적으로 제거되었음을 확인하였다.

[0125] 접촉각 측정은 재료의 젖음 거동을 특성화하기 위한 강력한 도구이다. 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 화학적 조성, 결함 특성 및 젖음성을 측정한 결과이다.

[0126] 보다 구체적으로, 낮은 접촉각을 갖는 집전체는 높은 접촉각을 갖는 집전체보다 전극 물질을 적실 가능성이 더

높다. 따라서, 도 8의 (c) 내지 도 8의 (e)에서, GF는 표면의 많은 양의 산소 함유기로 인해 93.2° (도 8의 (c))의 가장 낮은 접촉각을 나타내며, IQGF는 환원 과정을 통한 산소 함유기 제거로 인해 112.7° (도 8의 (d))의 가장 높은 접촉각을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, UFMP@IQGF의 접촉각은 96.4° (도 8의 (e))로 보여지며, 이는 표면의 젖음성을 향상시키는 산소 상을 가진 초미세 MnO_2 나노 입자의 존재로 인해 IQGF보다 낮다 (도 8의 (e)). 이러한 결과는 UFMP@IQGF 표면에 초미세 MnO_2 나노입자가 존재하여 UFMP@IQGF의 젖음성이 향상되었음을 명확히 확인시켜 주며, 이는 집전체와 전극 물질 사이의 계면의 효과적인 작동을 통해 장기적인 안정성 향상으로 이어질 것으로 기대된다.

[0128] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF (a-c) 표면 근처 (~10 nm) 및 (d-f) 내부(~50 nm)의 C 1s XPS 스펙트럼 및 (g) 백분율 산소 함유기를 나타낸 결과이다.

[0129] 준비된 샘플의 표면 근처 (~10 nm) 및 내부 (~50 nm) 결합 상태는 도 9에서 각각 플라즈마 에칭 전후에 얻은 C 1s XPS 스펙트럼으로 표시된다. 여기에서 C 1s GF, IQGF 및 UFM@IQGF의 스펙트럼은 각각 C-C, C-O 및 C=O 결합으로 인해 ~284.5, 286.2 및 288.5 eV에서 피크를 나타낸다. 특히, IQGF (도 9의 (b) 및 (e)) 및 UFMP@IQGF (도 9의 (c) 및 (f))의 C 1s 스펙트럼은 환원 과정으로 인한 GF (도 9의 (a) 및 (d))에 비해 표면과 내부 모두에서 산소 함유기의 제거를 나타낸다. GF, IQGF 및 UFMP@IQGF에서 표면 및 내부 산소 함유기의 계산된 특정 백분율이 도 9의 (g)에 나타난다. 이러한 결과는 제안된 프로세스가 UFMP@IQGF의 표면과 내부에서 산소 함유기를 효과적으로 제거하여 전기적 특성을 개선하고 ZIB에서 향상된 속도 성능을 제공할 것으로 기대된다는 것을 보여준다.

[0131] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 XPS O 1s(a-c) 및 Mn 2p (d-f) 스펙트럼이다.

[0132] 도 10의 (a) 내지 (c)의 다양한 샘플의 XPS O 1s 스펙트럼은, 각각, C=O, -OH, O-C=O 및 C-OH/C-O-C 로 인해 ~530.9 eV, 532.1, 5 eV 및 535.0 eV에서 피크를 나타낸다. 또한 도 10의 (c)의 UFMP@IQGF의 XPS O 1s 스펙트럼에는 초미세 MnO_2 나노 입자의 존재로 인해 Mn-O-Mn (~529.5 eV), Mn-O-H (~530.9 eV) 및 H-O-H (~532.1 eV)과 같은 추가 결합의 존재를 나타낸다. 마지막으로, 다양한 샘플의 Mn 2p 스펙트럼이 도 10의 (d) 내지 (f)에 나와 있다. 여기에서 초미세 MnO_2 나노입자가 없기 때문에 GF (도 10의 (d)) 또는 IQGF (도 10의 (e))에 대해 피크가 관찰되지 않는 반면, MnO_2의 경우 UFMP@IQGF (도 10의 (f))에 의해 나타나는 11.8 eV의 일반적인 스핀-에너지 분리에 해당하는 654.5 eV 및 642.7 eV에서 쇼더 피크가 나타난다. 이러한 결과는 집전체 표면에 초미세 MnO_2 입자가 성공적으로 제작되었음을 보여준다.

[0134] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 전기화학적 운동학적 특성 측정을 위한 홀 효과 (Hall effect) 및 EIS 결과이다.

[0135] 여기서, 홀 효과 측정 (도 11의 (a))은 열 환원 공정을 통한 산소 함유기의 제거로 인해 GF의 경우56.8 S cm^{-1}과 비교하여 UFMP@IQGF의 경우 720.4 S cm^{-1}의 향상된 전기전도도를 나타낸다. 그러나, UFMP@IQGF의 전기 전도도는 IQGF (739.2 S cm^{-1})보다 약간 낮은데, 이는 표면에 초미세 MnO_2 입자가 형성되기 때문일 수 있다. 또한 도 11의 (b)의 다양한 샘플에 대한 EIS Nyquist 플롯은 각각 고주파 영역에서 반원을 나타내고 저주파 영역에서 경사선을 나타내며, 이는 각각 전하 이동 저항 (charge-transfer resistance, R_{ct})과 Warburg 임피던스를 나타낸다. 따라서 IQGF와 UFMP@IQGF는 각각 GF보다 낮은 R_{ct}를 나타내며 이는 뛰어난 전하 이동 과정을 나타낸다. 추가적으로, UFMP@IQGF는 세 가지 샘플 중 가장 낮은 Warburg 임피던스를 나타내므로 이온 확산 능력이 향상되었음을 나타낸다. 또한, 아연 이온 확산 계수 (zinc-ion diffusion coefficients, D)는 하기 식 1 및 식 2로부터 계산할 수 있다:

[0137] [식 1]

[0138] $$Z_{real} = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-\frac{1}{2}}$$

[0139] [식 2]

[0140] $$D = \frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2{\sigma_w}^2}$$

[0141] 여기서 R_e는 벌크 저항, D는 이온 확산 계수, R은 기체 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자당 전자 수, F는 패러데이 상수, C는 이온 몰 농도이다. Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관 관계에서 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF의 계산된 σ_w 값은 도 7c에 표시된 대로 각각 17.5 $s^{-1/2}$, 26.8 $s^{-1/2}$ 및 16.4 Ω cm^2 $s^{-1/2}$인 것으로 나타났다. 또한, 해당 Zn 이온 확산 계수는 각각 5.6 × 10^{-17} cm^2 s^{-1}, 2.6 × 10^{-17} cm^2 s^{-1} 및 6.1 × 10^{-17} cm^2 s^{-1}로 계산된다 (도 11의 (d)). 이러한 결과는 (i) 향상된 전기 전도성으로 인한 우수한 전하 이동 및 (ii) 집전체와 전극 재료 사이의 계면의 효율적인 활용으로 인한 유리한 Zn-이온 확산 능력의 두 가지 요인에 기인한다. 이러한 결과를 감안할 때 UFMP@IQGF는 우수한 에너지 저장 성능을 보일 것으로 기대된다.

[0143] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF 재료의 전기화학적 동역학 분석 결과이다.

[0144] 도 12의 (a)는 0.1 A g^{-1}-2.0 A g^{-1}의 전류 밀도 (각 단계 위의 숫자) 및 1.0 V-1.9 V의 전위(단계로 표시됨)에서 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF 집전체의 속도-성능을 나타낸다. 여기에서 GF 및 IQGF에 비해 UFMP@IQGF 집전체의 우수한 에너지 저장 거동은 메조 포러스 MnO_2의 존재와 ZIB의 음극 물질로 작용하는 초미세 MnO_2 나노 입자의 동시 형성으로 인해 명확하게 입증된다. 준비된 전극 중 UFMP@IQGF 전극은 0.1 A g^{-1}, 0.3 A g^{-1}, 0.5 A g^{-1}, 0.7 A g^{-1}, 1.0 A g^{-1}, 1.5 A g^{-1} 및 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 각각 404.7 mA hg^{-1}, 345.6 mA hg^{-1}, 303.7 mA hg^{-1}, 282.1 mA hg^{-1}, 231.8 mA hg^{-1}, 208.3 mA hg^{-1} 및 178.5 mA hg^{-1}의 우수한 비용량을 제공하고, 0.1 A g^{-1}에서 388.7 mA hg^{-1}의 놀라운 회복 용량을 나타낸다 (95.1 %의 용량 유지율).

[0146] 이러한 결과는 (i) 향상된 전하 이동 및 이에 따른 산소 함유기의 환원으로 인한 향상된 전기 전도도, 및 (ii) 향상된 젖음성으로 인한 고율 전류 밀도에서 Zn-이온 확산 능력이 향상되었기 때문이다. 대조적으로, GF 전극은 현저하게 낮은 전기 전도도로 인해 사이클링 테스트 동안 방전 용량의 급격한 손실과 함께 동일한 전류 밀도 세트에 대해 가장 낮은 방전 용량을 보여준다. 또한 IQGF 전극은 동일한 전류 밀도 세트에 대해 UFMP@IQGF 전극보다 낮은 비용량 및 속도 성능을 나타낸다. 이는 전극 재료와 집전체 사이의 계면 접착력이 좋지 않아 Zn 이온 확산 능력이 낮기 때문이다. 또한, UFMP@IQGF 전극의 속도 성능은 이전에 보고된 ZIB의 전극과 비교할 때 훨씬 더 뛰어나다 (도 12의 (b)).

[0147] 또한, UFMP@IQGF 전극의 에너지 및 전력 밀도는 도 12의 (c)의 Ragone 플롯을 통해 SCs, LIBs, 나트륨-이온 전지, 알루미늄-이온 전지, 마그네슘-이온 전지 및 칼륨-이온 전지와 같은 이전에 보고된 다른 에너지 저장 장치와 비교된다. 여기에서, UFMP@IQGF 전극은 90 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 364 W h kg^{-1}의 최대 에너지 밀도를 나타내고, 1,800 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 161 W h^{-1}의 최대 에너지 밀도를 나타낸다. 또한, 도 12의 (d)는 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 300회의 초고속 사이클 동안 준비된 전극의 장기 안정성을 비교한다. 여기서, UFMP@IQGF 전극은 83.7 %의 우수한 정전용량 유지율을 보여 IQGF 전극의 경우 4.5 %, GF 전극의 경우 48.3 %보다 우수하다. 마지막으로, 사이클링 테스트 (도 12의 (e)-(g)) 후에 얻은 Nyquist 플롯은 UFMP@IQGF 전극 (도 12의 (g))이 GF 전극(도 12의 (e)) 및 IQGF 전극 (도 8의 (f))과 비교할 때 전하 이동 및 이온 확산 능력을 가장 잘 유지한다는 것을 보여준다. UFMP@IQGF 전극의 우수한 장기 안정성은 효과적인 작동과 집전체와 전극 재료 사이의 계면 접착력 향상에 기인한다.

[0149] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 UFMP@IQGF 재료의 사이클링 테스트 후 다양한 전극의 단면 FE-SEM 이미지와 EDS 맵핑 결과이다.

[0150] 각 이미지에서 전극 재료 (평균 직경 ~20 ㎛)는 밝은 영역으로 표시되며, 집전체 재료는 어두운 영역으로 표시된다. 특히, GF 전극(도 13의 (a) 및 (b))은 전극 재료에 많은 수의 균열을 나타내며, 이는 낮은 전기 전도성으로 인해 사이클링 테스트 중에 형성되었을 수 있다. 한편 IQGF 전극(도 13의 (c) 및 (d))은 전극 재료와 집전체 사이의 계면에 공극(voids)을 나타내며, 이는 약한 계면 접착력으로 인해 사이클링 테스트 동안 형성되었을 수 있다. 대조적으로, UFMP@IQGF 전극 (도 13의 (e) 및 (f))은 균열이나 공극 없이 매끄러운 표면을 나타내므로 전극의 우수한 사이클링 안정성을 확인시켜 준다. 사이클링 테스트 후 각 ZIB의 가역성은 해당 EDS 맵핑에서 얻은 아연 대 망간의 비율에 의해 추가로 드러난다 (도 13의 (g)). 여기서, UFMP@IQGF 전극은 0.86의 비율로 GF 전극 (1.21) 및 IQGF 전극 (1.08)에 비해 우수한 가역성을 나타낸다. 이러한 결과는 향상된 전기 전도성과 향상된 계면 접착력의 시너지 효과에 기인할 수 있다. 보다 구체적으로, 개선된 계면 접착력은 전극 물질과 집전체 사이에서 Zn 이온 및 전자의 효과적인 전달을 용이하게 한다. 따라서 가역성이 높은 UFMP@IQGF 전극은 전고체 상태 ZIB에 쉽게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0152] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 UFMP@IQGF와 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능을 나타낸 결과이다.

[0153] 실제 적용을 위한 UFMP@IQGF의 적합성을 평가하기 위해, 도 14의 (a)에 도시한 바와 같이 UFMP@IQGF를 집전체로, 메조 포러스 MnO_2를 전극 재료로, 0.5 M 황산아연($ZnSO_4$) 및 폴리비닐 알코올(PVA)로 구성된 겔 전해질을 사용하여 전고체 ZIB를 제조했다. 겔 전해질은 뛰어난 기계적 강도, 우수한 이온 전도성 및 Zn 덴드라이트의 성장을 억제하는 능력으로 인해 배터리의 전기화학적 성능과 안정성을 향상시키는 데 중요한 역할을 한다. 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능과 기계적 특성은 도 14의 (b) 내지 (e)에 나와 있다. 따라서 1.0 V-1.9 V (계단으로 표시)의 전위 범위에서 0.3 A g^{-1}-1.0 A g^{-1} (각 단계 위의 숫자로 표시)의 전류 밀도에서 속도 성능은 도 14의 (b)에 표시되어 있다. 여기서, 준비된 ZIB는 전류밀도 0.3 A g^{-1}, 0.5 A g^{-1} 및 1.0, A g^{-1}에서 각각 156.0 A g^{-1}, 116.9 A g^{-1}, 73.2 mA hg^{-1}의 비용량을 나타냈고, 0.3 A g^{-1}에서 139.5 mA hg^{-1}의 복구 능력을 보였다 (89.4%의 유지율).

[0154] 또한, 도 14의 (c)의 결과는 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 100회 반복 사이클 동안 우수한 장기 안정성 (79.2 %의 용량 유지율)을 나타낸다. 또한, UFMP@IQGF의 실제 적용을 위한 적절한 전력 및 에너지 밀도는 도 14의 (d)에 나와 있다. 여기에서, 전고체 상태 ZIB는 270 W h kg^{-1}의 전력 밀도에서 140 W kg^{-1}의 최대 에너지 밀도를 나타내며, 이는 이전에 보고된 전고체 에너지 저장장치의 에너지 밀도보다 훨씬 높다. 또한, 도 14의 (e)의 기계적 굽힘 테스트 결과는 준비된 전고체 상태 ZIB의 30회 반복 굽힘 후 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 80 % 이상의 정전용량 유지율을 나타내므로, 높은 유연성과 높은 기계적 강도를 모두 보여준다. 마지막으로, 도 14의 (f)의 사진 이미지는 준비된 ZIB가 발광 다이오드(LED)를 작동할 수 있는 능력을 분명하게 보여준다.

[0156] 종합하면, 본 발명의 실시예의 결과는 ZIB에 적용하기 위한 다기능 집전체로서 초미세 MnO_2 나노입자로 균일하게 장식된 개선된 품질의 그래핀 필름의 가능성을 입증했다.

[0157] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 전극 재료와 집전체 간의 향상된 전기 전도도 및 향상된 계면 접착력의 시너지 효과를 포함하여 UFMP@IQGF의 장점을 보여주는 개략도이다.

[0158] 도 15에 개략적으로 도시한 바와 같이, 그래핀 필름에서 내부 및 표면 산소 함유기를 제거하면 전기 전도성이 향상되어 비 용량 및 속도 성능이 향상된다. 한편, 초미세 MnO_2 나노 입자는 전극 물질과 집전체 사이의 향상된 계면 접착력에 의해 제공되는 Zn-이온 확산 능력으로 인해 비용량 및 초고속 장기 안정성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 시너지 효과로 인해 준비된 ZIB는 우수한 비용량, 우수한 사이클링 안정성 및 높은 에너지 밀도를 제공했다. 또한, 겔 전해질로 전고체 ZIB를 준비하고 LED와 같은 구성 요소의 기계적 유연성과 작동 능력

을 조사함으로써 UFMP@IQGF의 실용적 활용 가능성을 입증하였다.

[0160] **결론**

[0161] 개선된 품질의 그래핀 필름(improved-quality graphene film; IQGF)의 제조 및 초미세 MnO_2 나노입자(UFMP)와의 균일한 장식은 ZIB에서 결합된 다기능 집전체 및 메조 포러스 MnO_2 전극 재료로 사용하기 위해 여기에 설명되었다. 전극과 UFMP@IQGF 집전체 사이의 향상된 전기 전도도와 향상된 계면 접착력의 시너지 효과와 마찬가지로 제조된 집전체에 대한 메조 포러스 MnO_2의 에너지 저장 거동이 명확하게 입증되었다. 따라서, UFMP@IQGF는 0.1 A g^{-1}의 전류 밀도에서 404.7 mA hg^{-1}의 놀라운 비 정전용량으로 우수한 에너지 저장 성능을 제공하는 것으로 나타났으며, 이는 95.1 %의 속도 유지율로 탁월한 속도 성능을 나타내고, 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 300사이클 동안 우수한 초고속 장기 안정성을 제공하는 것으로 나타났다 (83.7 %의 정전 용량 유지율).

[0162] 이러한 결과는 (i) 열 환원 공정이 내부 및 표면 산소 함유기를 제거하여 전기 전도도를 개선하고 전체 비 정전용량을 향상시켰으며, (ii) 그래핀 필름에 제공되는 초미세 MnO_2 나노 입자는 전극 물질 및 집전체 사이의 향상된 계면 접착력에 의해 제공되는 Zn-이온 확산 능력으로 인해 성능 및 초고속 장기 안정성이 향상되고, 속도가 빨라지는 역할을 하는 것에 기인한다. 또한, 겔 전해질을 사용하여 전고체 ZIB를 제조하고 이를 발광 다이오드를 작동시키는 데 사용함으로써 UFMP@IQGF의 우수한 기계적 유연성과 실용적인 응용 가능성을 입증했다. 따라서, 본 발명의 실시예는 다기능 집전체로 사용하기 위해 초미세 MnO_2 나노 입자를 사용하여 개선된 품질의 그래핀 필름을 장식하는 것이 에너지 저장 장치용 고급 전극 설계를 위한 흥미로운 경로와 전략을 제시할 수 있음을 입증했다.

[0164] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[0166] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

[0168] 100: 아연-이온 전지용 집전체

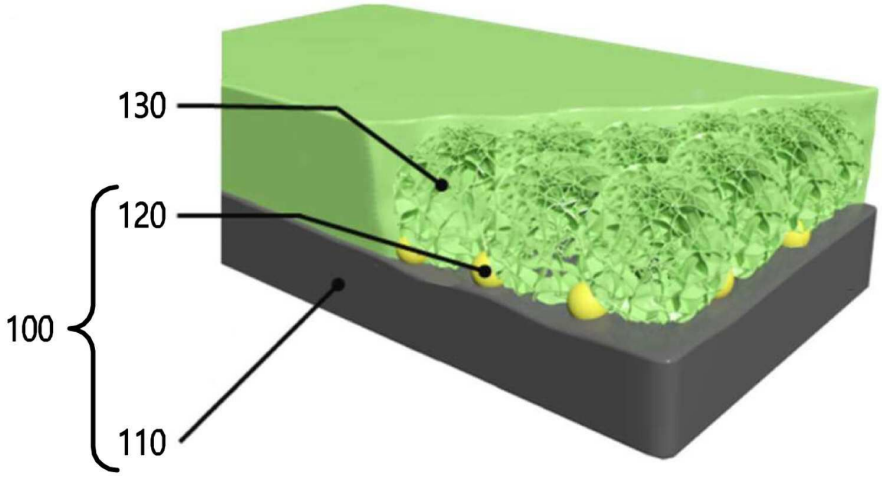
110: 그래핀

120: 초미세 망간산화물 입자

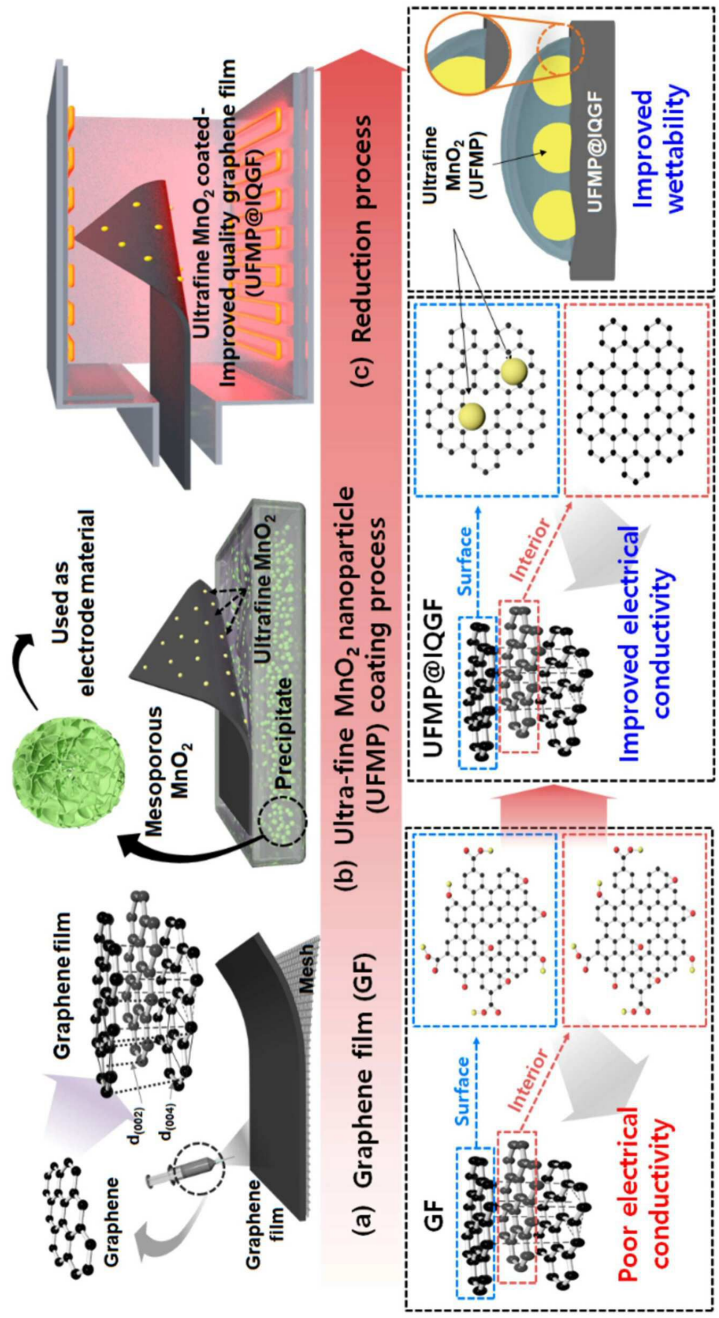
130 메조 포러스 망간산화물 입자

도면

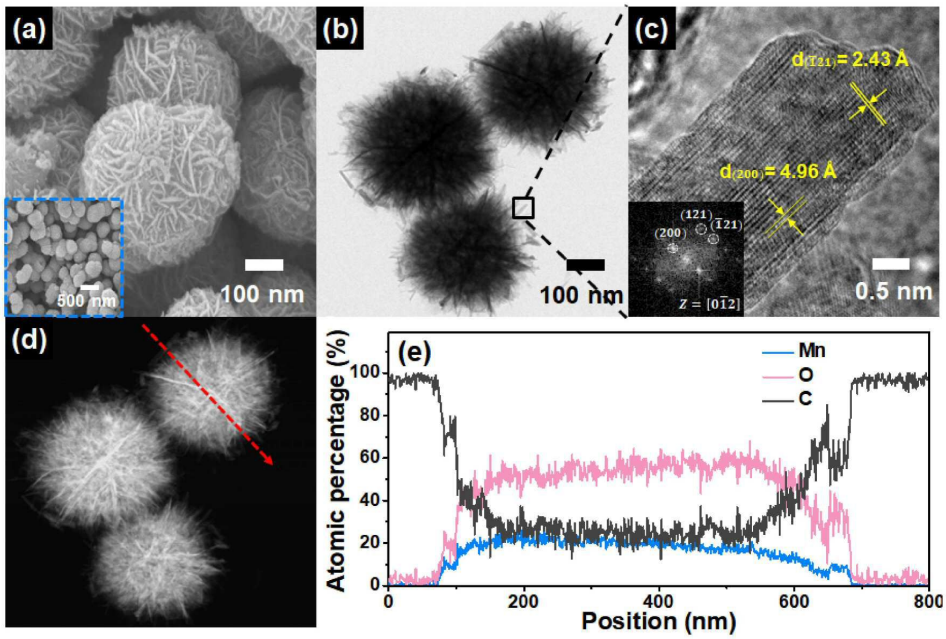
도면1



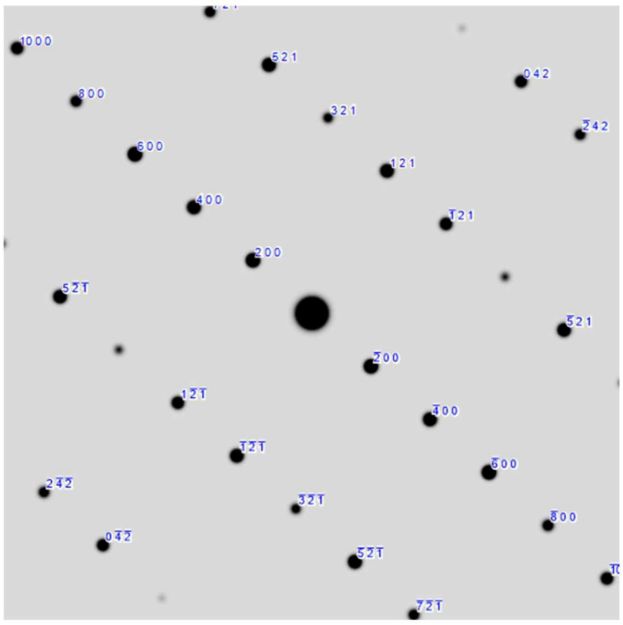
도면2


(a) Graphene film (GF)
(b) Ultra-fine MnO_2 nanoparticle (UFMP) coating process
(c) Reduction process
Graphene film
Graphene
Graphene film
Mesh
$d_{(002)}$
$d_{(004)}$
Used as electrode material
Mesoporous MnO_2
Precipitate
Ultrafine MnO_2
Ultrafine MnO_2 coated-Improved quality graphene film (UFMP@IQGF)
GF
Surface
Interior
Poor electrical conductivity
UFMP@IQGF
Surface
Interior
Improved electrical conductivity
Ultrafine MnO_2 (UFMP)
UFMP@IQGF
Improved wettability

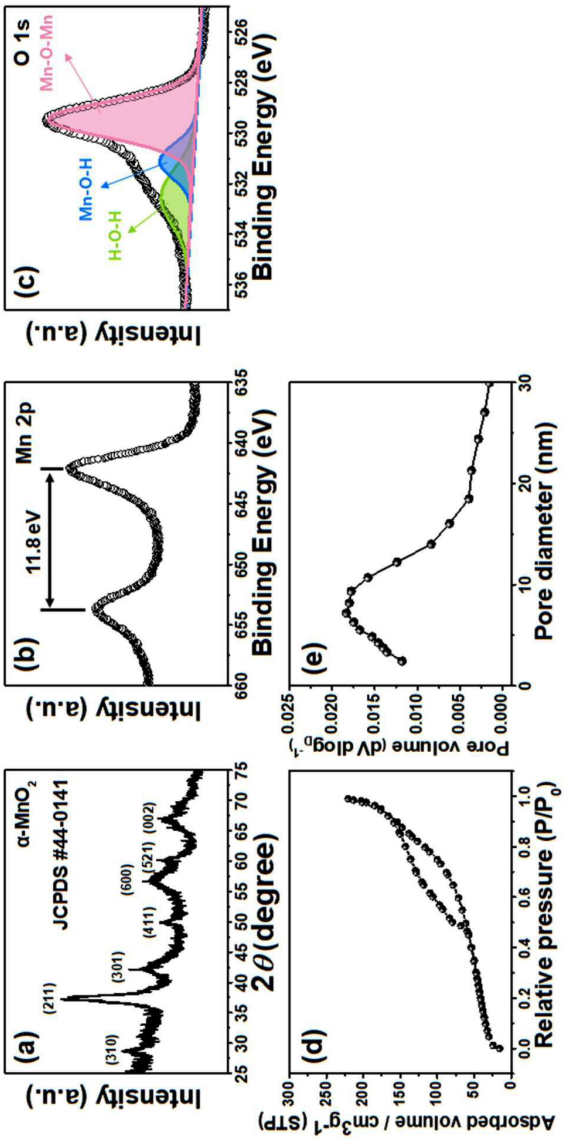
도면3


(a)
100 nm
500 nm
(b)
100 nm
(c)
d(T21) = 2.43 Å
d(200) = 4.96 Å
(121)
(200)
(T21)
Z = [0T2]
0.5 nm
(d)
(e)
Mn
O
C
Atomic percentage (%)
Position (nm)
0
20
40
60
80
100
0
200
400
600
800

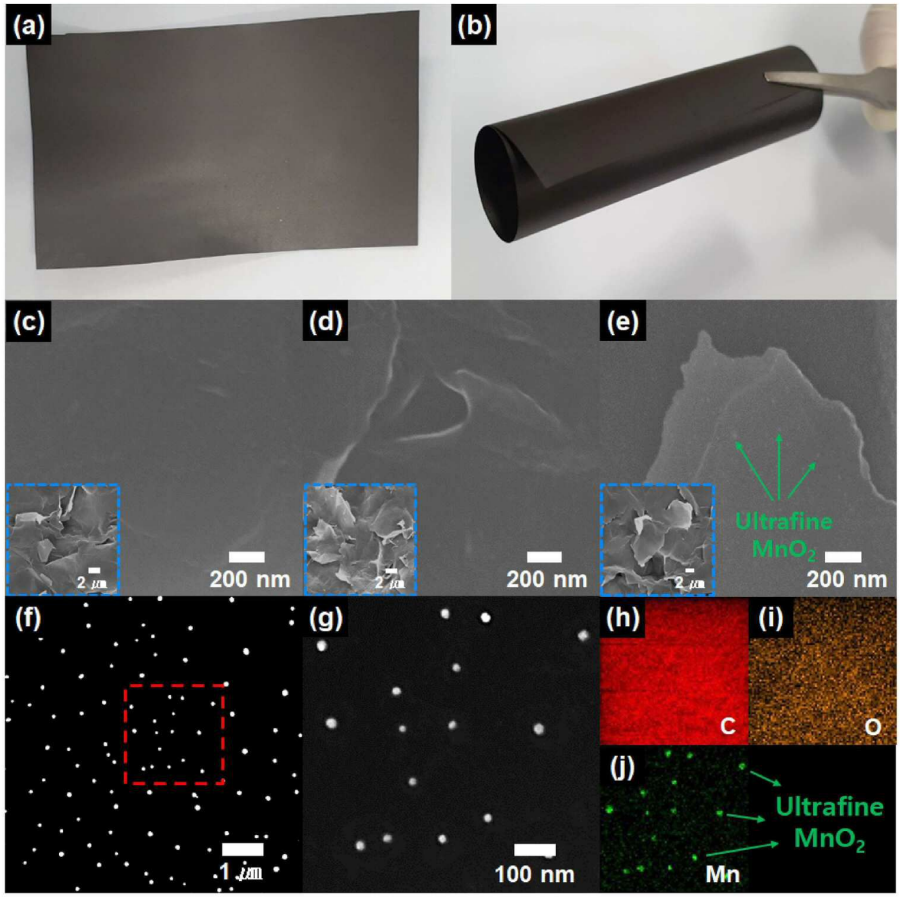
도면4


1000
621
042
800
321
242
600
121
400
T21
200
62T
521
200
12T
T00
T2T
600
242
32T
800
042
52T
T21

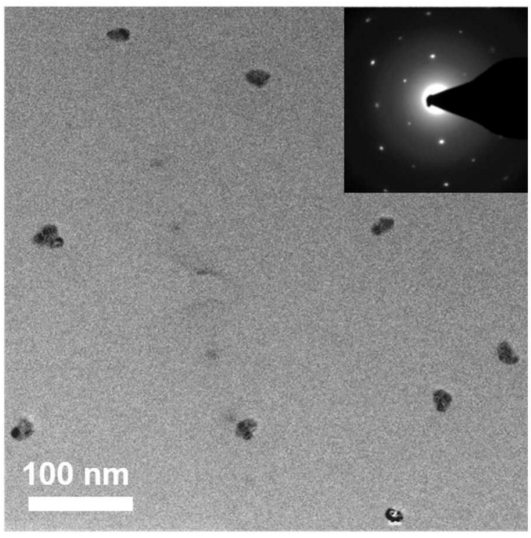
도면5


(a)
α-MnO2
JCPDS #44-0141
(211)
(310)
(301)
(411)
(600)
(521)
(002)
Intensity (a.u.)
2θ(degree)
(b)
11.8 eV
Mn 2p
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c)
O 1s
Mn-O-Mn
Mn-O-H
H-O-H
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(d)
Adsorbed volume / cm3g-1 (STP)
Relative pressure (P/P0)
(e)
Pore volume (dV dlogD-1)
Pore diameter (nm)

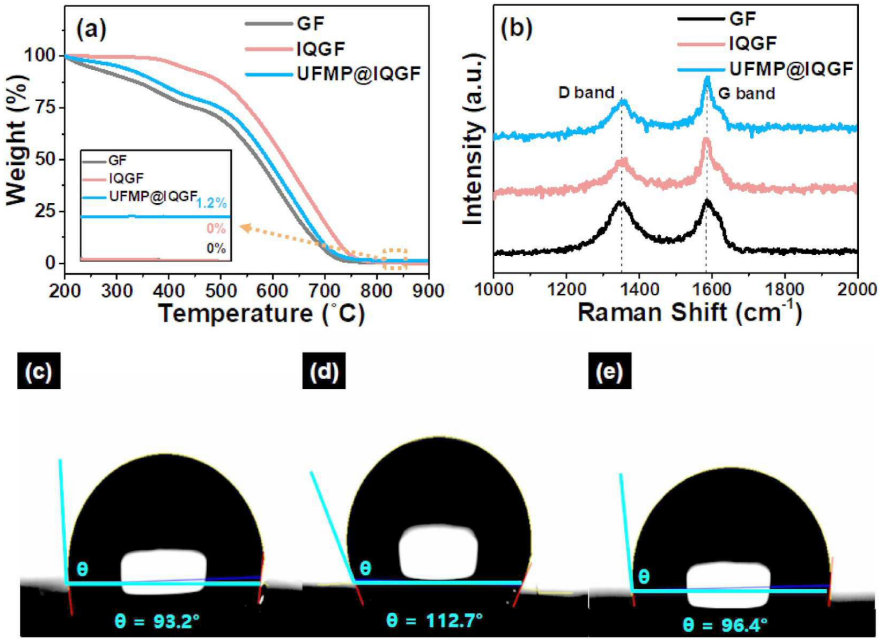
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
2 μm
200 nm
2 μm
200 nm
2 μm
Ultrafine
MnO2
200 nm
(f)
(g)
(h)
(i)
1 μm
100 nm
C
O
(j)
Ultrafine
MnO2
Mn

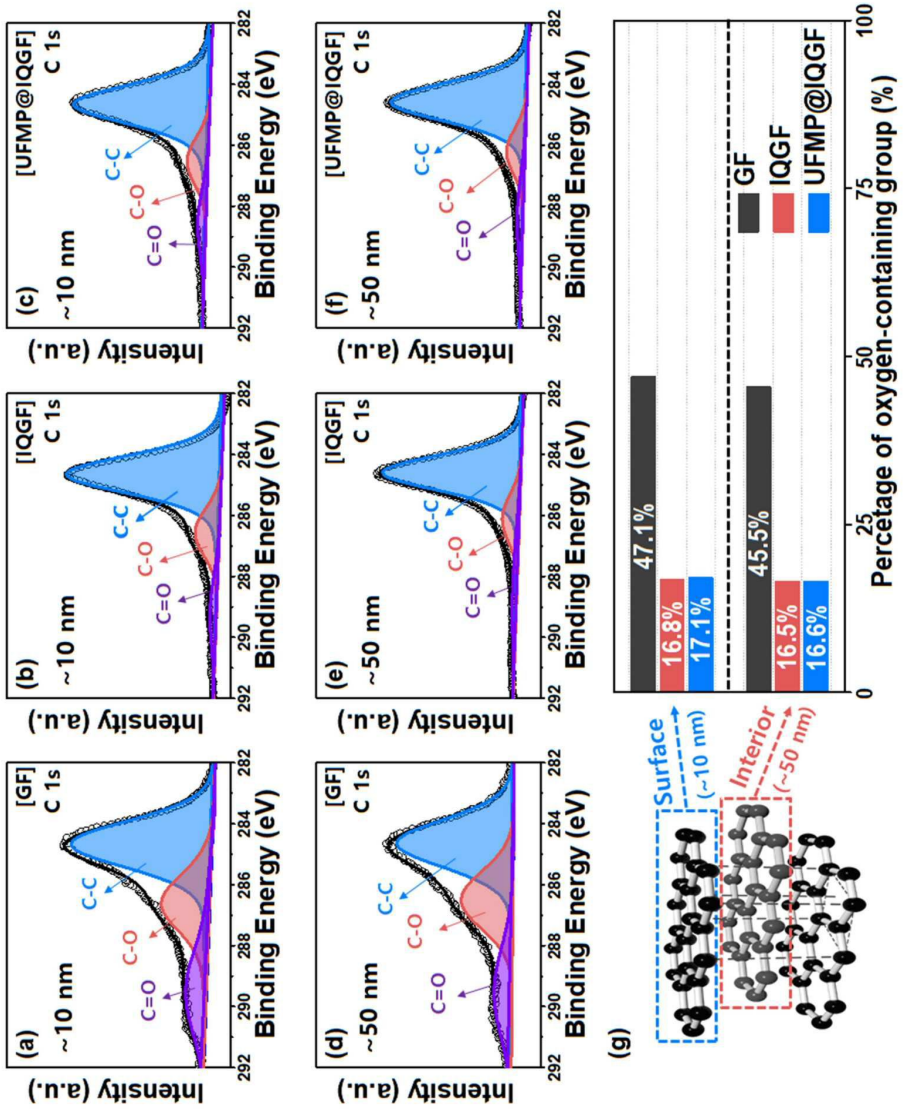
도면7


100 nm

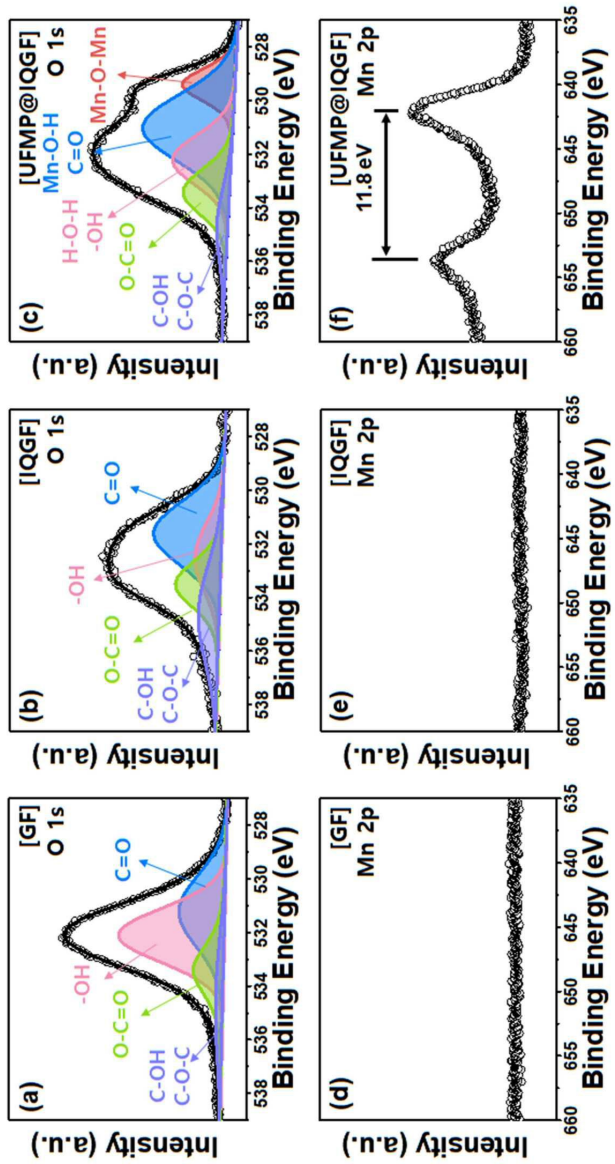
도면8


(a)
GF
IQGF
UFMP@IQGF
Weight (%)
100
75
50
25
0
200 300 400 500 600 700 800 900
Temperature (˚C)
GF
IQGF
UFMP@IQGF1.2%
0%
0%
(b)
GF
IQGF
UFMP@IQGF
D band
G band
Intensity (a.u.)
1000 1200 1400 1600 1800 2000
Raman Shift (cm-1)
(c)
(d)
(e)
θ
θ = 93.2°
θ
θ = 112.7°
θ
θ = 96.4°

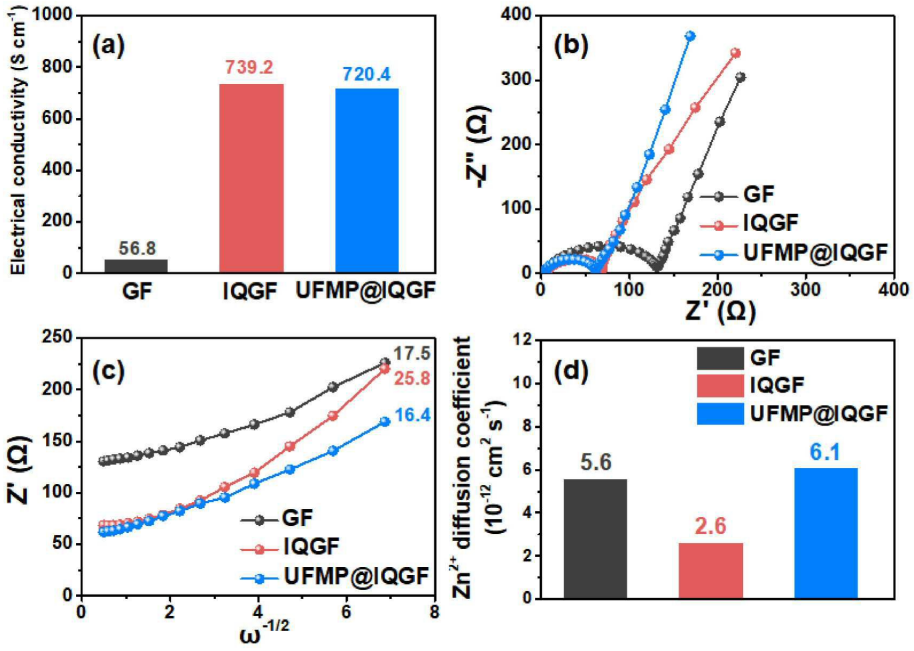
도면9


(a)
~10 nm
[GF]
C 1s
(b)
~10 nm
[IQGF]
C 1s
(c)
~10 nm
[UFMP@IQGF]
C 1s
(d)
~50 nm
[GF]
C 1s
(e)
~50 nm
[IQGF]
C 1s
(f)
~50 nm
[UFMP@IQGF]
C 1s
C-C
C-O
C=O
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
292
290
288
286
284
282
(g)
Surface
(~10 nm)
Interior
(~50 nm)
47.1%
16.8%
17.1%
45.5%
16.5%
16.6%
GF
IQGF
UFMP@IQGF
0
25
50
75
100
Percetage of oxygen-containing group (%)

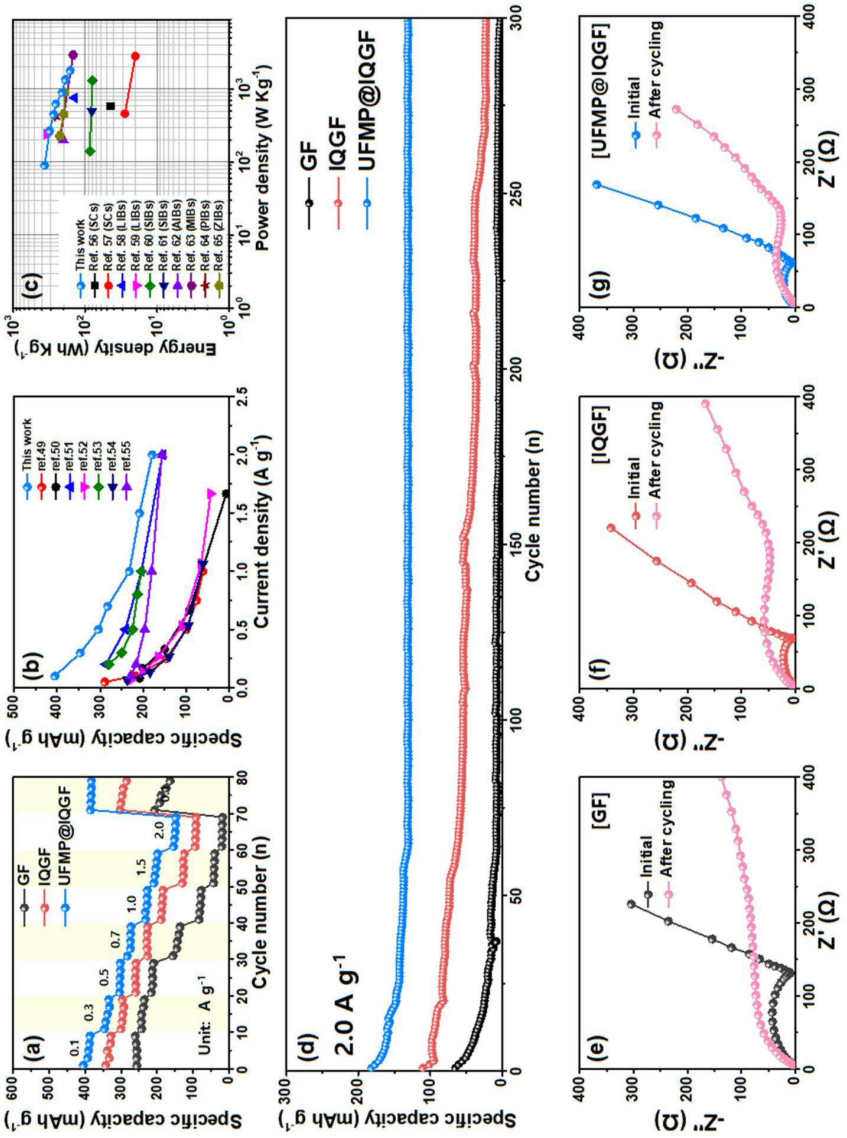
도면10


(a)
[GF]
O 1s
-OH
O-C=O
C-OH
C-O-C
C=O
(b)
[IQGF]
O 1s
-OH
O-C=O
C-OH
C-O-C
C=O
(c)
[UFMP@IQGF]
O 1s
Mn-O-H
C=O
H-O-H
-OH
O-C=O
C-OH
C-O-C
Mn-O-Mn
(d)
[GF]
Mn 2p
(e)
[IQGF]
Mn 2p
(f)
[UFMP@IQGF]
Mn 2p
11.8 eV
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
528
530
532
534
536
538
635
640
645
650
655
660

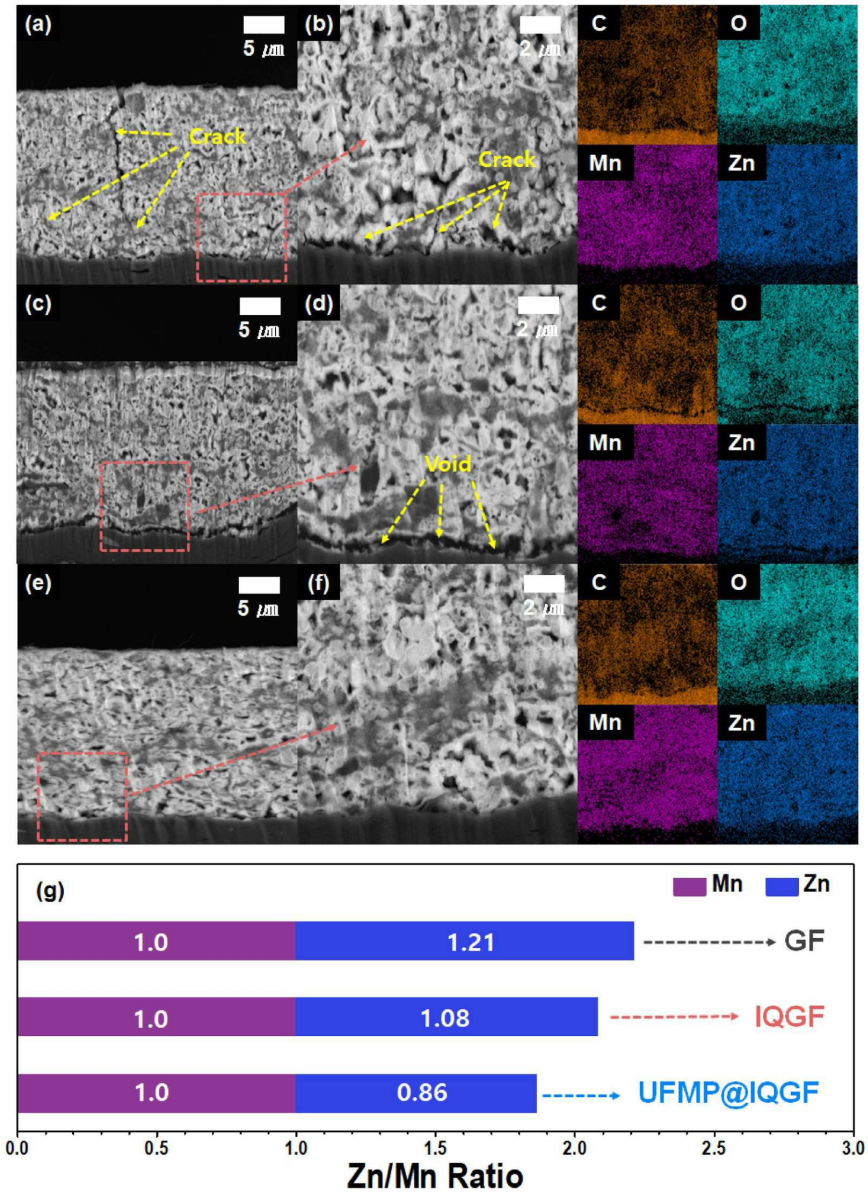
도면11


(a)
Electrical conductivity (S cm-1)
56.8
739.2
720.4
GF
IQGF
UFMP@IQGF
(b)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
GF
IQGF
UFMP@IQGF
(c)
Z' (Ω)
ω-1/2
17.5
25.8
16.4
GF
IQGF
UFMP@IQGF
(d)
Zn2+ diffusion coefficient (10-12 cm2 s-1)
5.6
2.6
6.1
GF
IQGF
UFMP@IQGF

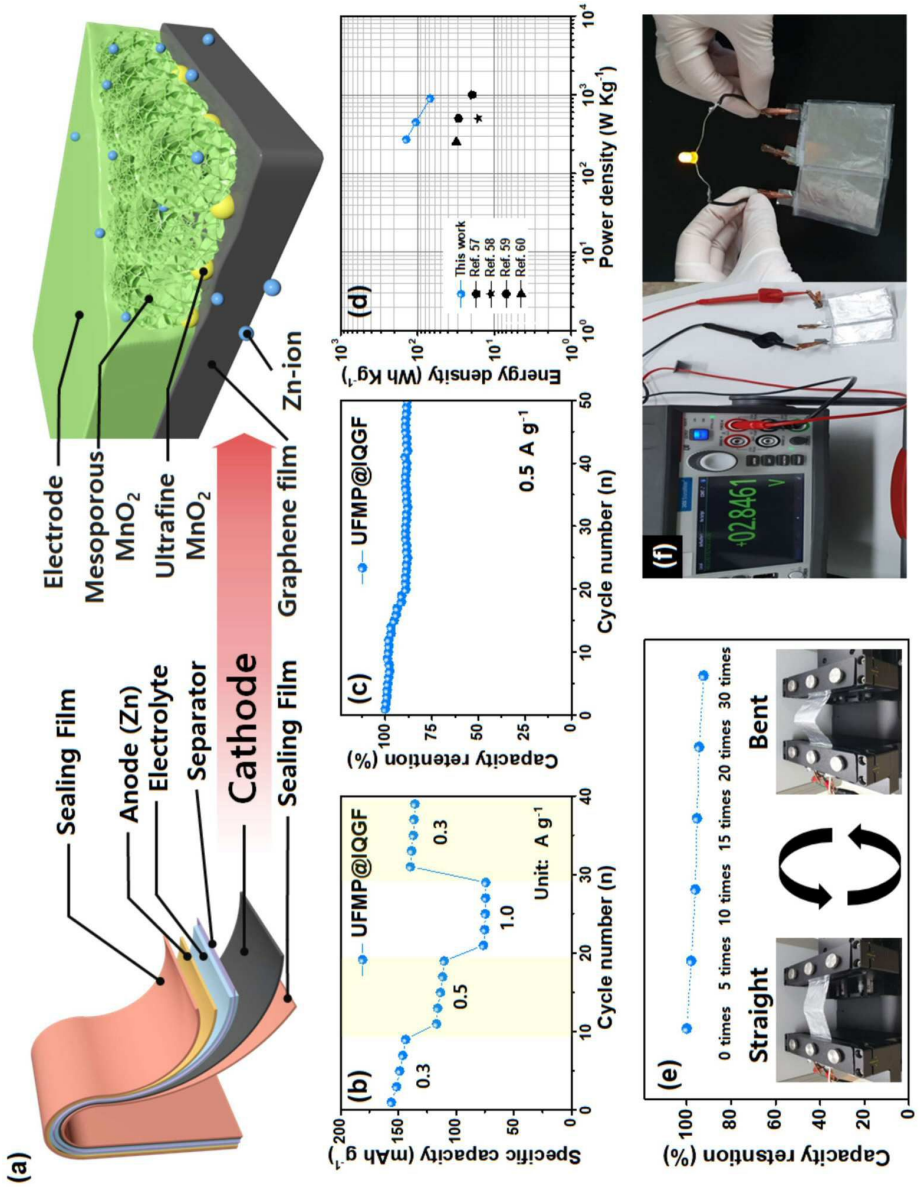
도면12


(a)
GF
IQGF
UFMP@IQGF
Unit: A g-1
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
(b)
This work
ref.49
ref.50
ref.51
ref.52
ref.53
ref.54
ref.55
Specific capacity (mAh g-1)
Current density (A g-1)
(c)
This work
Ref. 56 (SCs)
Ref. 57 (SCs)
Ref. 58 (LIBs)
Ref. 59 (LIBs)
Ref. 60 (SIBs)
Ref. 61 (SIBs)
Ref. 62 (AIBs)
Ref. 63 (MIBs)
Ref. 64 (PIBs)
Ref. 65 (ZIBs)
Energy density (Wh Kg-1)
Power density (W Kg-1)
(d)
2.0 A g-1
GF
IQGF
UFMP@IQGF
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
(e)
[GF]
Initial
After cycling
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(f)
[IQGF]
Initial
After cycling
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(g)
[UFMP@IQGF]
Initial
After cycling
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)

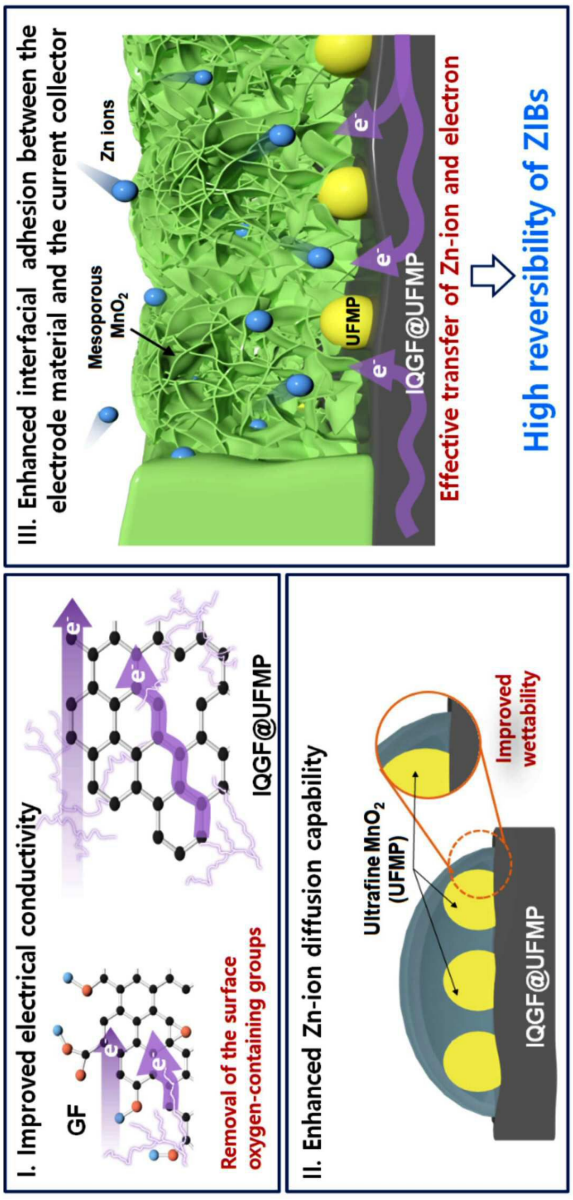
도면13


(a)
5 μm
(b)
2 μm
Crack
Crack
C
O
Mn
Zn
(c)
5 μm
(d)
2 μm
Void
C
O
Mn
Zn
(e)
5 μm
(f)
2 μm
C
O
Mn
Zn
(g)
Mn
Zn
1.0
1.21
GF
1.0
1.08
IQGF
1.0
0.86
UFMP@IQGF
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Zn/Mn Ratio

도면14


(a)
Sealing Film
Anode (Zn)
Electrolyte
Separator
Cathode
Sealing Film
Graphene film
Zn-ion
Electrode
Mesoporous MnO2
Ultrafine MnO2
(b)
UFMP@IQGF
0.3
0.5
1.0
0.3
Unit: A g-1
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
(c)
UFMP@IQGF
0.5 A g-1
Capacity retention (%)
Cycle number (n)
(d)
This work
Ref. 57
Ref. 58
Ref. 59
Ref. 60
Energy density (Wh Kg-1)
Power density (W Kg-1)
(e)
0 times
5 times
10 times
15 times
20 times
30 times
Straight
Bent
Capacity retention (%)
(f)

도면15


I. Improved electrical conductivity
GF
IQGF@UFMP
Removal of the surface oxygen-containing groups
II. Enhanced Zn-ion diffusion capability
Ultrafine MnO2 (UFMP)
Improved wettability
IQGF@UFMP
III. Enhanced interfacial adhesion between the electrode material and the current collector
Zn ions
Mesoporous MnO2
UFMP
IQGF@UFMP
Effective transfer of Zn-ion and electron
High reversibility of ZIBs