



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157325
(43) 공개일자 2024년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/42 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2022.01)
H01M 10/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0053977

(22) 출원일자 2023년04월25일

심사청구일자 2023년04월25일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안전형

경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호
(충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티4
단지)

김서영

경상남도 진주시 강남로177번길 14, 203호 (칠암
동, 다경빌)

(74) 대리인

특허법인 무한

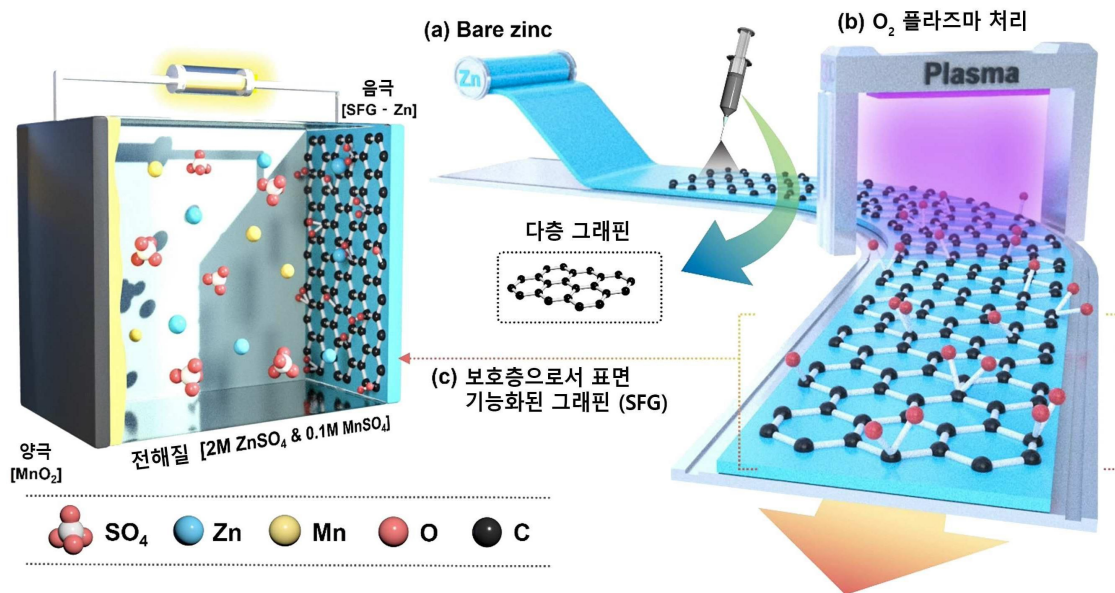
전체 청구항 수 : 총 15 항

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

(57) 요약

본 발명은 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 음극재; 및 상기 음극재 상에 형성되는 그래핀을 포함하는 보호층;을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/04 (2013.01)
H01M 4/42 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

음극재; 및

상기 음극재 상에 형성되는 그래핀을 포함하는 보호층;을 포함하는,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극재는, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것인,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호층은, 다층 그래핀을 포함하고,
상기 다층 그래핀은, 그래핀이 2층 내지 10층으로 적층된 것인,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀의 크기는 5 nm 내지 10 μm 인 것인,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래핀은, 플라즈마 처리하여 표면 기능화된 것인,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 표면 기능화된 그래핀은, 산소작용기(oxygen-functional groups)를 포함하고,
상기 산소작용기는, C-O 및 C=O 결합을 포함하고,
상기 산소작용기는, 상기 표면 기능화된 그래핀 결합 중 40 % 이상인 것인,

아연-이온 전지용 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 아연-이온 전지용 음극의 접촉각은 70° 이하인 것인,
아연-이온 전지용 음극.

청구항 8

그래핀을 준비하는 단계;
상기 그래핀을 아연 호일에 코팅하고 건조하는 단계; 및
플라즈마 처리하는 단계;를 포함하는,
아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 그래핀을 준비하는 단계는, 그래핀 페이스트를 용매에 첨가하고, 초음파 처리하는 것인,
아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 코팅하고 건조하는 단계는, 코팅 후 50°C 내지 100°C 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 건조하는 것인,
아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 플라즈마 처리하는 단계는, 대기압 산소 조건 하에서 1 분 내지 1 시간 동안 수행하는 것이고,
상기 플라즈마 처리에 의해 그래핀 표면이 기능화되는 것인,
아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

청구항 12

양극;
제1항의 아연-이온 전지용 음극 또는 제8항의 아연-이온 전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 음극;
상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및
상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 전해질;을 포함하는,

아연-이온 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양극은, MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 전해질은, 황산아연(ZnSO_4), 황산망간(MnSO_4), 황산바나듐(VOSO_4), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

0.3 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1} 의 비용량(specific capacity)을 가지고,

2.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것인,

아연-이온 전지.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 사이클 후 100 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지고,

55 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것인,

아연-이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 현재 다양한 어플리케이션에 사용되며 배터리 시장을 차지하고 있는 리튬 이온 배터리(LIB)는 전극 소재의 비싼 가격과 안전성 문제로 인해 이를 대체할 수 있는 차세대 이차전지의 개발이 필요하다. 그 대체 가능한 배터리로써 수계 아연 이온 배터리(ZIB)는 우수한 안전성, 고용량, 친환경성, 저비용 등으로 대규모 에너지 저장장치로 주목받고 있다.

[0004] 그러나, ZIB에서 산성 전해질을 사용하면 음극에서 덴드라이트가 불균일하게 성장하여 용량과 사이클 수명을 제한하는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 높은 전기 전도성과 우수한 계면 안정성을 갖춘 음극의 도입이 필요한 실정이다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위해, 음극에 덴드라이트 성장을 억제하고 습윤성을 향상시켜 계면을 안정화시키는 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공하고 자 한다.

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

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 음극재; 및 상기 음극재 상에 형성되는 그래핀을 포함하는 보호층;을 포함한다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 음극재는, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 보호층은, 다층 그래핀을 포함하고, 상기 다층 그래핀은, 그래핀이 2층 내지 10층으로 적층된 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀의 크기는 5 nm 내지 10 μm 인 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀은, 플라즈마 처리하여 표면 기능화된 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 표면 기능화된 그래핀은, 산소작용기(oxygen-functional groups)를 포함하고, 상기 산소작용기는, C-O 및 C=O 결합을 포함하고, 상기 산소작용기는, 상기 표면 기능화된 그래핀 결합 중 40 % 이상인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지용 음극의 접촉각은 70 ° 이하인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법은, 그래핀을 준비하는 단계; 상기 그래핀을 아연 호일에 코팅하고 건조하는 단계; 및 플라즈마 처리하는 단계;를 포함한다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀을 준비하는 단계는, 그래핀 페이스트를 용매에 첨가하고, 초음파 처리하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅하고 건조하는 단계는, 코팅 후 50 °C 내지 100 °C 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 건조하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈마 처리하는 단계는, 대기압 산소 조건 하에서 1 분 내지 1 시간 동안 수행하는 것이고, 상기 플라즈마 처리에 의해 그래핀 표면이 기능화되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 양극; 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극 또는 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 전해질;을 포함한다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은, MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 전해질은, 황산아연(ZnSO_4), 황산망간(MnSO_4), 황산바나듐(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 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 0.3 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1} 의 비용량

(specific capacity)을 가지고, 2.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 사이클 후 100 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지고, 55 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 음극에 텐드라이트 성장을 억제하고 습윤성을 향상시켜 계면을 안정화시키는 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연-이온 전지를 제공할 수 있다.

[0027] 구체적으로, 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 그래핀을 포함하는 보호층을 포함함으로써, 음극을 균일하게 보호하고 습윤성을 높여 향상된 비용량과 사이클 수명을 가지는 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극을 제조하는 공정의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 XPS 결과 및 산소작용기의 백분율 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 접촉각 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 성능을 나타낸 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 동역학 분석 및 에너지 저장 성능을 나타낸 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 사이클링 테스트 후 XRD 패턴 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 고전류 밀도에서 충전 후 음극의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 파우치형 아연-이온 전지 및 (b) 에너지 저장 성능을 실제적으로 검증한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0033] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 실시

예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0034] 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.

[0036] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 음극재; 및 상기 음극재 상에 형성되는 그래핀을 포함하는 보호층;을 포함한다.

[0037] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 음극재 상에 형성되는 보호층을 포함함으로써, 음극을 균일하게 보호하고 표면 습윤성(wettability)을 향상시킨 음극을 제공할 수 있다.

[0038] 상기 보호층은 그래핀을 포함하는 것일 수 있으며, 음극재에 그래핀 보호층을 코팅하여 전하 이동 및 전기 전도도가 향상되고, 고속 전류 밀도에서 이온 확산 능력이 향상되어 음극과 전해질 사이의 계면의 효율적인 이용이 가능할 수 있다. 따라서 그래핀 보호층을 포함하는 음극은 우수한 에너지 저장 성능 및 장기 안정성을 나타내는 아연-이온 전지를 제공할 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 상기 음극재는, 아연, 이종원소를 갖는 아연합금 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 아연은 공기 중에서 매우 안정한 금속이며 동시에 높은 이론 용량, 저비용 및 친환경적인 특성으로 음극에 적합할 수 있다.

[0042] 상기 이종원소는, 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 텅스텐(W) 및 코발트(Co)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극재는, 아연 호일(foil)인 것일 수 있다.

[0044] 일 실시예에 따르면, 상기 보호층은, 다층 그래핀을 포함하고, 상기 다층 그래핀은, 그래핀이 2층 내지 10층으로 적층된 것일 수 있다.

[0045] 그래핀은 탄소 원자들이 모여 2차원 평면을 이루고 있는 구조로서, 아연-이온 전지의 음극을 균일하게 보호하기에 적합한 구조를 가지고 있으며, 높은 전기 전도성과 우수한 화학적 안정성을 나타내어 전기화학 반응이 일어나는 표면의 전극 계면으로 사용할 수 있다.

[0046] 상기 다층 그래핀은, 2개 이상의 그래핀이 적층된 것인 것일 수 있고, 적층 수에 따라 응용성이 달라질 수 있다. 바람직하게는, 그래핀이 2층 내지 8층이거나, 2층 내지 6층이거나, 2층 내지 4층이거나, 4층 내지 10층이거나, 4층 내지 8층이거나, 4층 내지 6층이거나, 6 층 내지 8층으로 적층된 것일 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀의 크기는 5 nm 내지 10 μm 인 것일 수 있다.

[0049] 상기 그래핀의 크기는, 탄소와 탄소 사이의 거리, 지름, 직경, 폭, 길이, 두께 등 형태에 따라 다양한 경우를 포함할 수 있다.

[0050] 상기 그래핀의 크기가 5 nm 미만인 경우 보호층이 쉽게 손상되어 수명 단축의 문제가 생길 수 있고, 10 μm 초과인 경우 이온 거동이 원활하지 못해 전극에 충분히 흡수되지 못하여 용량 감소의 문제가 발생할 수 있다.

[0051] 상기 그래핀의 크기는, 바람직하게는, 5 nm 내지 5 μm ; 5 nm 내지 1 μm ; 5 nm 내지 500 nm; 5 nm 내지 100 nm; 5 nm 내지 50 nm; 10 nm 내지 10 μm ; 10 nm 내지 5 μm ; 10 nm 내지 1 μm ; 10 nm 내지 500 nm; 10 nm 내지 100 nm; 10 nm 내지 50 nm; 20 nm 내지 10 μm ; 20 nm 내지 5 μm ; 20 nm 내지 1 μm ; 20 nm 내지 500 nm; 20 nm 내지 100 nm; 20 nm 내지 50 nm; 30 nm 내지 10 μm ; 30 nm 내지 5 μm ; 30 nm 내지 1 μm ; 30 nm 내지 500 nm; 30 nm 내지 100 nm; 또는 30 nm 내지 50 nm;인 것일 수 있다.

- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀은, 플라즈마 처리하여 표면 기능화된 것일 수 있다.
- [0054] 2차원 물질인 그래핀은 아연-이온 전지의 음극을 균일하게 보호하기에 적합한 구조를 가지고 있으며, 높은 전기 전도성과 우수한 화학적 안정성을 나타낸다. 그러나 그래핀의 C-C 결합의 강한 결합력으로 인해 습윤성이 낮아져 전기화학적 반응이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 종래에는 그래핀의 습윤성을 향상시키기 위해 산처리 기술을 사용하였으나, 산 처리를 실시할 경우 그래핀의 전기 전도도를 감소시킬 수 있으며 그래핀으로 코팅된 음극재에 산 처리는 아연-이온 전지의 빠른 용량 저하를 초래하는 아연 부식을 일으킬 가능성이 높다.
- [0055] 이러한 문제를 해결하기 위해, 그래핀 표면만 선택적으로 활성화시켜 그래핀 고유의 특성을 유지하면서 표면 습윤성을 높이는 플라즈마 처리 기술을 이용해 그래핀 표면을 기능화할 수 있다. 플라즈마 처리에 의해 표면 기능화된 그래핀은 아연 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제하고 음극과 전해질 사이의 계면을 안정화시킬 수 있다. 바람직하게는, 산소 플라즈마 처리하는 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은 표면 기능화된 그래핀을 음극재 표면에 보호층으로 사용하여 균일한 아연 도금을 통해 우수한 에너지 저장 성능 및 장기 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따르면, 상기 표면 기능화된 그래핀은, 산소작용기(oxygen-functional groups)를 포함하고, 상기 산소작용기는, C-O 및 C=O 결합을 포함하고, 상기 산소작용기는, 상기 표면 기능화된 그래핀 결합 중 40 % 이상인 것일 수 있다.
- [0059] 표면 기능화된 그래핀은 표면 활성화 후 산소작용기가 증가하고 C-C 결합이 감소하는 것일 수 있다. 이에 따라, 그래핀의 C-C 결합의 강한 결합력으로 인해 습윤성이 낮아져 전기화학적 반응이 낮아지는 문제를 해결할 수 있다.
- [0060] 표면 기능화된 그래핀 결합은 C-C, C-O 및 C=O를 포함하는 것일 수 있고, 산소작용기가 표면 기능화된 그래핀 결합 중 40 % 이상인 경우, 음극과 전해질 사이의 상호 작용을 촉진하여 장기 안정성과 속도 성능을 향상시키고 증가된 산소작용기에 의해 조절된 균일한 아연 도금을 나타낼 수 있다. 균일한 아연 도금은 향상된 이온 확산 능력 및 향상된 습윤성의 시너지 효과와 함께 아연 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제하고 음극과 전해질 사이의 계면을 안정화시켜 아연-이온 전지의 아연 도금 및 박리 동안 장기 사이클 수명을 나타낼 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지용 음극의 접촉각은 70 ° 이하인 것일 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 그래핀 층을 포함함으로써, 산소작용기에 의해 습윤성이 높아질 수 있다.
- [0064] 상기 음극의 접촉각은, 음극 및 물의 접촉각일 수 있다. 상기 음극의 접촉각은, 그래핀이 포함되지 않은 음극 또는 그래핀이 표면 기능화되지 않은 음극의 접촉각에 비해 낮은 접촉각을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 습윤성이 우수한 것을 알 수 있으며, 이는 음극과 전해질 계면의 효율적인 작동을 통해 아연-이온 전지의 속도 성능 및 장기 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 상기 아연-이온 전지용 음극의 접촉각은, 65 ° 이하인 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법은, 그래핀을 준비하는 단계; 상기 그래핀을 아연 호일에 코팅하고 건조하는 단계; 및 플라즈마 처리하는 단계;를 포함한다.
- [0068] 2차원 물질인 그래핀은 아연-이온 전지의 음극을 균일하게 보호하기에 적합한 구조를 보이지만, 그래핀의 C-C 결합의 강한 결합력으로 인해 습윤성이 낮아져 전기화학적 반응이 낮아질 수 있다. 그래핀의 습윤성을 향상시키기 위해 산처리 기술이 널리 사용되어 왔으나 그래핀의 전기 전도도를 감소시키고, 그래핀으로 코팅된 아연의 산 처리는 아연-이온 전지의 빠른 용량 저하를 초래하는 아연 부식 가능성이 높다.
- [0069] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법은 아연-이온 전지의 음극 문제를 해결하기 위한 쉬우면서 실현 가능한 방법으로, 고성능 아연-이온 전지를 제조하기 위해 음극 표면에 그래핀의 기능화를 포함하는 고급 보

호층을 코팅하는 방법을 제공할 수 있으며, 플라즈마 처리를 통해 그래핀 표면만 선택적으로 활성화시켜 그래핀 고유의 특성을 유지하면서 표면 습윤성을 높일 수 있다. 표면 기능화된 그래핀은 아연 텐드라이트의 성장을 효과적으로 억제하고 음극과 전해질 사이의 계면을 안정화시키며 개질된 음극은 아연 도금 및 박리 동안 장기 사이클 수명을 나타낼 수 있다. 음극의 보호층으로서 생성된 그래핀은 장치의 전극과 전해질 사이에 효과적인 인터페이스를 형성하므로 고성능 아연-이온 전지를 제조할 수 있다.

- [0071] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀을 준비하는 단계는, 그래핀 페이스트를 용매에 첨가하고, 초음파 처리하는 것일 수 있다.
- [0072] 상기 그래핀 페이스트는, 바람직하게는, 수분산성 그래핀 페이스트인 것일 수 있다.
- [0073] 상기 용매는, 에탄올, 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로푸란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 에탄올인 것일 수 있다.
- [0074] 상기 초음파 처리는 1 분 내지 1시간 동안 처리하는 것일 수 있다. 바람직하게는 1분 내지 50 분이거나, 10 분 내지 50 분이거나, 10 분 내지 40 분이거나, 20 분 내지 40분 동안 처리하는 것일 수 있다. 상기 초음파 처리를 통해 그래핀을 분산시켜 균질 용액을 형성할 수 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅하고 건조하는 단계는, 코팅 후 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 1 분 내지 30 분 동안 건조하는 것일 수 있다.
- [0077] 상기 코팅은, 드롭 캐스팅(drop casting), 스프레이(spray), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 닥터 블레이드(doctor blade)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 드롭 캐스팅인 것일 수 있다.
- [0078] 상기 건조하는 단계는, 바람직하게는, 60 ℃ 내지 100 ℃이거나, 60 ℃ 내지 90 ℃이거나, 70 ℃ 내지 90 ℃ 온도에서 1 분 내지 20 분 이거나, 5 분 내지 20 분이거나, 5 분 내지 15 분 동안 건조하는 것일 수 있다.
- [0079] 상기 건조하는 단계 이후 그래핀 코팅을 고정하기 위해 압착하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시예에 따르면, 상기 플라즈마 처리하는 단계는, 대기압 산소 조건 하에서 1 분 내지 1 시간 동안 수행하는 것이고, 상기 플라즈마 처리에 의해 그래핀 표면이 기능화되는 것일 수 있다.
- [0082] 상기 플라즈마 처리는, 바람직하게는, 1 분 내지 50 분이거나, 1분 내지 40분이거나, 1분 내지 30 분이거나, 1 분 내지 20 분이거나, 1 분 내지 10 분 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0083] 상기 플라즈마 처리는, 15 ℃ 내지 25 ℃ 온도에서 0.5 Torr 내지 3 Torr 압력에서 수행하는 것일 수 있고, 50 Sccm 내지 300 Sccm 산소 유량 하에서, 10 W 내지 50 W의 방전 파워로 수행하는 것일 수 있다.
- [0084] 플라즈마 처리 조건이 상기 범위를 벗어나면, 플라즈마 처리가 충분하지 않아 표면 기능화가 충분히 일어나지 않거나, 추가적인 결함을 유발할 수 있다. 상기 조건에서 플라즈마 처리할 경우 그래핀 표면의 카보닐 및 카복실 그룹을 효율적으로 강화할 수 있으며, 음극 표면에 산소작용기를 증가시켜 음극과 전해질 사이의 상호 작용을 촉진하여 장기 안정성과 속도 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 그래핀 표면만 선택적으로 활성화시켜 그래핀 고유의 특성을 유지하면서 표면 습윤성을 높일 수 있다.
- [0085] 상기 플라즈마 처리에 의해 표면 기능화된 그래핀을 제공할 수 있으며, 이에 따라, 음극 표면에 균일한 Zn 도금을 나타낼 수 있다. 균일한 Zn 도금은 플라즈마 처리에 의해 음극 표면의 증가된 산소작용기 양에 의해 조절될 수 있다.
- [0086] 종래에는 사이클링 동안 불균일한 아연 도금으로 인해 음극 표면에서 제어되지 않은 불규칙한 텐드라이트 성장이 발생하여 낮은 가역성으로 인해 에너지 저장 성능이 감소하였다. 따라서, 플라즈마 처리에 의한 균일한 Zn 도금은 향상된 이온 확산 능력 및 향상된 습윤성의 시너지 효과와 함께 아연 텐드라이트 성장을 효과적으로 억제하고 음극과 전해질 사이의 계면을 안정화시켜 아연-이온 전지의 아연 도금 및 박리 동안 장기 사이클 수명을

나타낼 수 있다.

- [0088] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 양극; 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극 또는 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 채워지는 전해질;을 포함한다.
- [0089] 아연-이온 전지는 안전성, 친환경성, 저비용 등의 우수한 특성을 가지고 있으나, 음극에서 덴드라이트가 불균일하게 성장하여 용량과 사이클 수명을 제한하는 문제가 있다. 본 발명은 그래핀 보호층을 포함하는 음극을 포함함으로써, 높은 전기 전도성과 우수한 계면 안정성을 갖춘 음극을 통해 비용량과 장기 안정성이 향상된 아연-이온 전지를 제공할 수 있다.
- [0091] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은, MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 및 V_2O_5 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고, 상기 전해질은, 황산아연(ZnSO_4), 황산망간(MnSO_4), 황산바나듐(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 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 상기 양극은, MnO_2 인 것일 수 있다.
- [0093] 바람직하게는, 상기 전해질은, 황산아연 및 황산망간을 포함하는 것일 수 있다.
- [0094] 상기 분리막은, 유리 섬유, 유리 섬유 종이, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0095] 바람직하게는, 상기 분리막은, 유리 섬유 종이(glass fiber paper)인 것일 수 있다.
- [0097] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 0.3 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1} 의 비용량 (specific capacity)을 가지고, 2.0 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 250 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0098] 상기 아연-이온 전지는, 0.3 A g^{-1} 전류밀도에서, 200 mAh g^{-1} 내지 350 mAh g^{-1} 이거나, 200 mAh g^{-1} 내지 300 mAh g^{-1} 이거나, 250 mAh g^{-1} 내지 300 mAh g^{-1} 의 비 용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0099] 상기 아연-이온 전지는, 2.0 A g^{-1} 전류밀도에서, 50 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1} 이거나, 100 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1} 이거나, 100 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0100] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 음극에 형성된 그래핀에 의해 열화 현상을 억제하고, 음극과 전해질 사이의 계면 습윤성이 증가하며 전하 이동 및 전기전도도가 향상되어 음극을 균일하게 보호함으로써 가역성과 에너지 저장 능력이 향상될 수 있다.
- [0102] 일 실시예에 따르면, 상기 아연-이온 전지는, 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 150 사이클 후 100 mAh g^{-1} 내지 200 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지고, 55 % 이상의 용량 유지율을 가지는 것일 수 있다.
- [0103] 상기 아연-이온 전지는, 바람직하게는, 0.5 A g^{-1} 의 전류밀도에서, 100 mAh g^{-1} 내지 150 mAh g^{-1} 의 비용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 아연-이온 전지는, 음극에 형성된 그래핀에 의해 열화 현상을 억제하고, 음극과 전해질 사이의

계면 습윤성이 증가하며 전하 이동 및 전기전도도가 향상되어 음극을 균일하게 보호함으로써 사이클링 안정성이 향상되어 우수한 장기 안정성을 나타낼 수 있다.

[0106] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0107] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0109] 본 발명의 실시예에서는 기능화된 그래핀을 음극 표면의 보호층으로 사용하여 우수한 장기 안정성을 보유한 아연-이온 전지(ZIB)를 제조하였다. 그래핀 표면만 선택적으로 활성화시켜 그래핀 고유의 특성을 유지하면서 표면 습윤성을 높이는 플라즈마 처리 기술을 이용해 그래핀 표면을 활성화하였다. 표면 기능화된 그래핀은 Zn 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제하고 음극과 전해질 사이의 계면을 안정화시킬 수 있다. 결과적으로 본 발명에 따른 ZIB는 향상된 에너지 저장 성능과 가역성을 보였고, 우수한 장기 안정성을 나타내었다. 본 발명은 ZIB의 음극 문제를 해결하기 위한 쉬우면서 실현 가능한 방법을 제공하므로, 안정적인 고성능 ZIB에 대한 새로운 가능성을 제공할 수 있다.

[0111] 재료 합성

[0112] Zn 음극에 그래핀 코팅을 만들기 위해 수분산성 그래핀 페이스트를 에탄올에 준비하고 초음파 처리로 30 분 동안 분산시켰다. 다음으로, 에탄올 내 그래핀의 균질 용액을 bare Zn 호일에 드롭 캐스팅하고 80 °C에서 10 분 동안 건조하였다. 이어서, 그래핀이 코팅된 Zn(G-Zn) 호일 샘플을 압착하여 코팅 물질을 고정하고 대기압 산소(O₂) 하에서 5 분 동안 플라즈마 처리하였다. 보호층이 없는 bare Zn 음극, 그래핀이 코팅된 보호층이 있는 Zn 음극(GF-Zn) 및 표면 기능화된 그래핀이 코팅된 보호층이 있는 Zn 음극(SFG-Zn)을 준비하였다.

[0114] 물질 특성 측정

[0115] 음극의 형태는 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 및 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)을 사용하여 조사하였다. Al K α X-선 소스(source)를 사용하여 텡스 프로파일링과 함께 XRD(X-ray diffractometry) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 결정 구조 및 화학 결합을 분석하였다. 또한, 음극의 습윤성은 접촉각 측정을 통해 측정하였다.

[0117] 전기화학적 측정

[0118] ZIB에서 음극의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 이산화망간(MnO₂) 양극과 Zn 음극(bare Zn, G-Zn 또는 SFG-Zn)으로 구성된 2-전극 시스템 구성으로 코인형 셀을 제작하였다. 코인형 셀을 조립하기 위해 전해질로 2 M 황산아연(ZnSO₄)과 0.1 M 황산망간(MnSO₄) 수용액을 사용하고 분리막으로 유리 섬유 종이를 사용하였다. 전극 슬러리를 제작하기 위해, NMP(N-methyl 2-pyrrolidone)에 활물질(MnO₂, 70 %), 바인더(PVDF, 20 %), 도전재(Ketjen Black, 10 %)를 혼합하였다. 이어서, 균질한 전극 슬러리를 집전체인 그라파이트 시트 위에 닥터 블레이드법을 이용하여 캐스팅하고 건조하였다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)는 10⁵ - 10⁻² Hz의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 인가하여 수행하였다. 대칭 셀의 정전류 순환을 관찰하기 위해 2개의 Zn 음극(Zn/Zn 셀)을 각각 300 시간 동안 0.5 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 사용하였다. 속도 성능은 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0 A g⁻¹의 전류 밀도에서 평가되었고, 150 사이클 동안 0.5 A g⁻¹의 전류 밀도에서 사이클 안정성을 조사하였다.

[0120] 결과 및 토의

[0121] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극을 제조하는 공정의 개략도이다. 도 1을 참조하면,

먼저 다층 그래핀을 Zn 호일에 드롭 캐스팅하고(도 1의 (a)), 그 후 그래핀 표면을 O_2 플라즈마 처리하여 기능화하였다(도 1의 (b)). Zn 음극의 보호층으로서 생성된 SFG-Zn(도 1의 (c))은 장치의 전극과 전해질 사이에 효과적인 인터페이스를 형성하므로 고성능 ZIB를 만드는 데 사용되었다.

[0123] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다. 음극의 형태학적 구조에 대한 표면 기능화의 영향을 조사하기 위해 bare Zn(도 2의 (a) 및 (d)), G-Zn(도 2의 (b) 및 (e)) 및 SFG-Zn(도 2의 (c) 및 (f))의 저배율(도 2의 (a) 내지 (c)) 및 고배율(도 2의 (d) 내지 (f))의 SEM 이미지를 얻었다. SEM 이미지는 bare Zn이 매끄러운 표면을 나타내는 반면, G-Zn 및 SFG-Zn은 불순물이 없는 플레이크와 같은 형태의 적층 그래핀을 나타내어 표면 기능화 공정이 음극의 형태에 영향을 미치지 않음을 나타내었다. 도 2의 (g)는 SFG-Zn의 단면 TEM 이미지이며, 표면 기능화된 그래핀(평균 직경 $\sim 80\text{nm}$)은 밝은 영역으로 표시되고 Zn 호일은 어두운 영역으로 표시되었다.

[0125] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 XPS 결과 및 산소작용기의 백분율 결과이다. G-Zn과 SFG-Zn의 화학적 조성을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 조사하였으며, 약 284.5 eV, 286.2 eV 및 288.5 eV에서 G-Zn 및 SFG-Zn의 C 1s 스펙트럼에서 3개의 피크(peak)가 관찰되었고, 이는 각각 C-C, C-O 및 C=O 결합에 해당하였다(도 3의 (a) 및 (b)). 표면 활성화 후 SFG-Zn 표면의 산소 기반 그룹의 비율은 G-Zn과 비교하여 34.6 %에서 46.5 %로 증가하였다(도 3의 (c)).

[0126] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지용 음극의 접촉각 측정 결과로서, (a) bare Zn, (b) G-Zn 및 (c) SFG-Zn의 접촉각 측정 결과이다. 습윤 특성을 평가하기 위해 접촉각 측정을 수행하였으며, SFG-Zn(60°)의 접촉각이 bare Zn(70°) 및 G-Zn(78°)의 접촉각보다 낮아 표면 기능화 후 개선된 습윤성을 나타내었다. 이러한 발견은 표면 활성화 공정이 그래핀 표면의 카보닐 및 카복실 그룹을 효율적으로 강화했음을 나타내며, 산소 함유 작용기를 도입하면 음극과 전해질 사이의 상호 작용을 촉진하여 장기 안정성과 속도 성능을 향상시킬 수 있다.

[0128] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 성능을 나타낸 결과로서, (a) bare Zn, (b) G-Zn 및 (c) SFG-Zn을 포함하는 전지의 전압을 나타낸 결과이다. Zn 도금(plating) 거동에 표면 기능화된 그래핀 층의 긍정적인 효과를 조사하기 위해, G-Zn/G-Zn 및 SFG-Zn/SFG-Zn을 포함하는 대칭 전지에서 Zn 음극의 순환 안정성(bare Zn//Zn 셀과 비교)을 평가하였다. bare Zn//Zn 배터리(도 5의 (a))가 사이클링 시작 시 높은 과전위를 나타냈고, 약 60 시간 후에 음극 표면에서 제거할 수 없는 Zn 덴드라이트 성장으로 인해 전압 히스테리시스(hysteresis)가 점진적으로 증가했음을 보여주었다. G-Zn/G-Zn 셀(도 5의 (b))은 Zn//Zn 셀에 비해 향상된 안정성을 나타내었지만 셀의 낮은 습윤성으로 인해 결과가 만족스럽지 못했다. 대조적으로, SFG-Zn/SFG-Zn 셀(도 5의 (c))은 가장 안정적인 전압 안정기 및 최저 전압 히스테리시스를 나타내어 향상된 Zn 전달 동역학을 나타내었다.

[0130] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 전기화학적 동역학 분석 및 에너지 저장 성능을 나타낸 결과로서 (a) Nyquist 플롯; (b) Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관관계, (c) Zn-이온 확산 계수, (d) 속도 성능 및 (e) 주기 안정성 결과를 나타낸 그래프이다. 전하 이동 및 이온 수송에 대한 음극의 표면 기능화가 미치는 영향을 조사하려면 전극의 수송 동역학에 미치는 영향을 이해하는 것이 중요하다. 따라서 EIS는 수송 동역학 및 이온 확산 능력의 진화를 조사하기 위해 수행되었다. bare Zn, G-Zn 및 SFG-Zn의 EIS 플롯을 도 6의 (a)와 같이 분석하였다. 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)은 고주파수 영역에서 반원을 나타내고 저주파 영역에서 경사진 선을 나타내며 반원 영역은 전하 전달 임피던스(R_{ct})를 나타낸다. 결과는 G-Zn 및 SFG-Zn의 R_{ct} 값이 bare Zn보다 작음을 나타냈으며, 이는 Zn 음극에 보호층으로 그래핀을 도입하여 효율적인 전자 수송을 용이하게 했기 때문일 수 있다. 또한 SFG-Zn은 bare Zn 및 G-Zn에 비해 낮은 Warburg 임피던스를 나타내어 향상된 이온 확산 능력을 나타낸다. Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn-이온 확산 계수(D)는 각각 식 1과 식 2를 사용하여 계산하였다.

[0131] [식 1]

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

[0132]

[0133] [식 2]

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

[0134]

[0135] 도 6의 (b)를 참조하면, bare Zn, G-Zn 및 SFG-Zn의 σ_w 값으로 나타낸 Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 의 관계는 각각 49.2, 51.1 및 $30.2 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 이다. 도 6의 (c)를 참조하면, bare Zn, G-Zn 및 SFG-Zn에 대한 Zn-이온의 계산된 확산 계수는 0.9, 0.8, $2.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다. 이러한 결과는 두 가지 요인에 기인할 수 있다. 첫째, Zn 음극에 그래핀 층을 도입하여 전기전도도가 향상되어 전하 이동이 우수할 수 있다. 둘째, Zn-이온 확산 능력을 선호하는 음극 표면 상의 증가된 양의 산소작용기 때문에 음극과 전해질 사이의 계면의 효율적인 이용이 가능할 수 있다. 결과를 바탕으로 SFG-Zn 음극이 bare Zn 및 G-Zn 음극에 비해 우수한 에너지 저장 성능을 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 또한, EIS 결과에서 입증된 바와 같이 SFG-Zn 음극의 낮은 전하 전달 임피던스 및 향상된 이온 확산 능력은 SFG-Zn 음극이 향상된 전기화학적 성능을 나타낼 것임을 알 수 있다.

[0136] 도 6의 (d)는 $0.3 - 2.0 \text{ A g}^{-1}$ 의 전류 밀도 및 $1.0 - 1.9 \text{ V}$ 의 전위에서 bare Zn, G-Zn 및 SFG-Zn의 속도 성능을 나타내며, bare Zn 및 G-Zn과 비교하여 SFG-Zn의 우수한 에너지 저장 동작을 나타낸다. SFG-Zn은 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 각각 260.0, 239.1, 218.8, 198.0, 177.4, 158.4, 142.3 및 125.7 mAh g^{-1} 의 우수한 비용량을 제공하였다. 이러한 결과는 Zn 음극에 그래핀 층을 도입하여 전하 이동 및 전기전도도가 향상되었으며, 습윤성이 향상되어 고속 전류 밀도에서 Zn 이온 확산 능력이 향상되었기 때문으로 판단된다. 반면, bare Zn은 동일한 전류밀도에서 가장 낮은 방전용량을 나타냈을 뿐만 아니라 반복시험 시 방전용량이 급격히 감소하여 음극 보호층에 대한 연구가 필요함을 입증하였다. 또한 G-Zn은 음극과 전해질 사이의 계면 습윤성이 좋지 않아 SFG-Zn보다 비용량 및 속도 성능이 낮아 Zn-이온 확산 능력이 낮은 결과를 나타내었다.

[0137] 도 6의 (e)를 참조하면, SFG-Zn은 0.5 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 bare Zn 및 G-Zn보다 향상된 사이클링 안정성을 나타내었다. 특히, SFG-Zn은 150 사이클 동안 139.0 mAh g^{-1} 의 인상적인 비용량을 나타내었다. 대조적으로, bare Zn 및 G-Zn은 각각 61.4 및 113.3 mAh g^{-1} 의 더 낮은 용량 비용량을 나타내었으며, 이는 음극 열화에 기인할 수 있다. SFG-Zn의 우수한 장기 안정성은 음극과 전해질 사이의 효과적인 인터페이스 작동에 기인할 수 있다.

[0139] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 사이클링 테스트 후 XRD 패턴 결과이다. Ex-situ X선 회절(XRD) 패턴은 사이클링 및 방전 공정 동안 Zn 음극에서 부산물의 형성을 조사하기 위해 얻어졌다. bare Zn의 XRD 패턴에 13° 에서 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로 확인된 새로운 위상 피크가 감지되었으며, 이 발견은 Zn 음극에 그래핀 층을 도입하면 산성 전해질에서도 가역적인 Zn 도금(plating)/탈리(stripping)를 위한 안정적인 환경을 만들 수 있음을 시사한다.

[0141] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 아연-이온 전지의 고전류 밀도에서 충전 후 음극의 SEM 이미지이다. 음극의 Zn 도금 거동을 자세히 조사하기 위해 2.0 A g^{-1} 의 고전류 밀도에서 충전한 후 bare Zn, G-Zn 및 SFG-Zn의 SEM 이미지를 얻었다. bare Zn(도 8의 (a) 및 (d))은 불규칙한 덴드라이트를 나타내어 음극과 전해질 사이의 인터페이스가 비효율적으로 사용되었음을 나타낸다. 전극 표면에 Zn 덴드라이트가 불규칙하게 성장하면 낮은 가역성으로 인해 에너지 저장 성능이 감소한다. 대조적으로, G-Zn(도 8의 (b) 및 (e))은 응집된 Zn 덴드라이트로 성기게 코팅된 비교적 균일한 표면을 나타낸다. 또한 SFG-Zn(도 8의 (c) 및 (f))은 음극 표면에 균일한 Zn 도금을 나타냈다. 이 균일한 Zn 도금은 음극 표면의 증가된 산소작용기 양에 의해 조절되었으며, 이는 향상된 이온 확산 능력

및 향상된 습윤성의 시너지 효과일 수 있다. 따라서 가공된 음극 표면은 강력한 Zn 이온 플럭스(ionic flux)의 균일한 분포를 촉진하는 효과적인 이온체(ionic sieve) 역할을 할 수 있다.

[0143] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 파우치형 아연-이온 전지 및 (b) 에너지 저장 성능을 실제로 검증한 사진이다. SFG-Zn의 실제 적용 가능성을 평가하기 위해 파우치형 ZIB를 제작하였다(도 9의 (a)). 도 9의 (b)를 참조하면, 파우치형 ZIB는 발광 다이오드(LED)에 전원을 공급할 수 있으며, SFG-Zn은 bare Zn에 비해 우수한 LED 작동 시간을 보였다.

[0145] **결론**

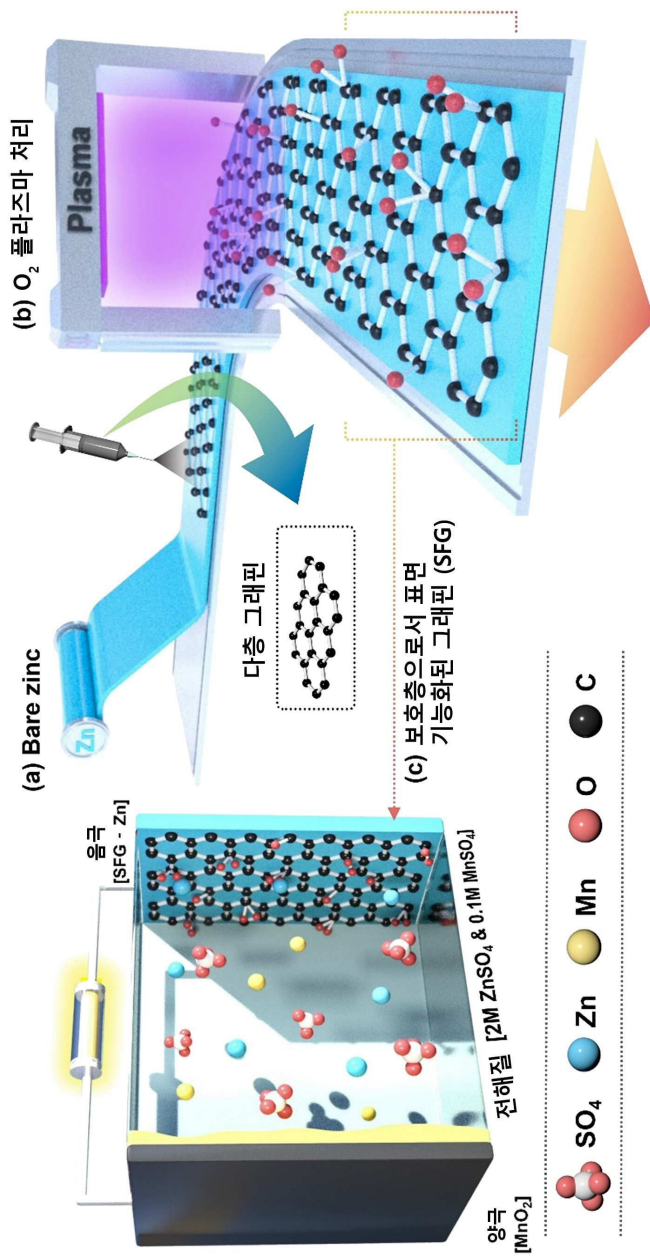
[0146] 본 발명의 실시예는 표면 기능화된 그래핀을 ZIB 음극의 보호층으로 사용하는 방법을 제시하였다. 표면 기능화된 그래핀의 에너지 저장 거동을 설명하고 향상된 전기 전도성 및 습윤성 효과를 강조하였다. 결과에 따르면 SFG는 전류 밀도 0.3 A g^{-1} 에서 비용량 260.0 mAh g^{-1} , 전류 밀도 2.0 A g^{-1} 에서 비용량 125.7 mAh g^{-1} 로 기존 음극보다 향상된 성능을 나타내었다. 0.5 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 150 사이클 동안 탁월한 장기 안정성과 139.0 mAh g^{-1} 의 비용량을 나타내었다. 향상된 성능은 Zn 음극의 그래핀 보호층과 음극 표면의 산소작용기 증가로 Zn 이온 확산 능력이 향상되었기 때문이다. 따라서, 음극의 보호층으로 표면 기능화된 그래핀을 사용하는 것은 ZIB용 고급 음극 설계를 위한 유망한 전략이 될 수 있다.

[0148] 이상과 같이 실시예들이 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

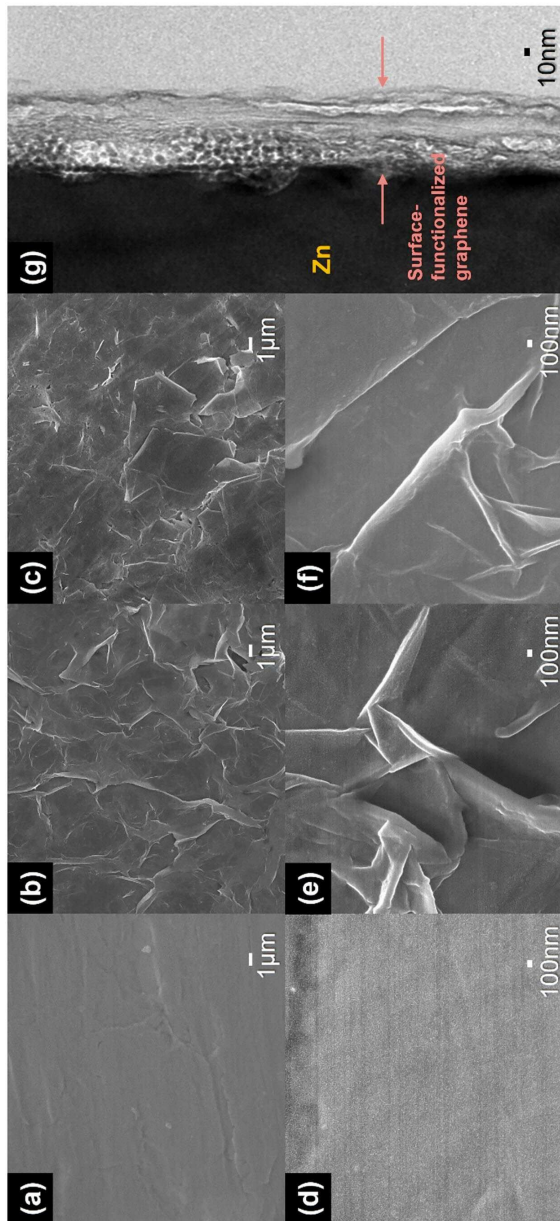
[0149] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

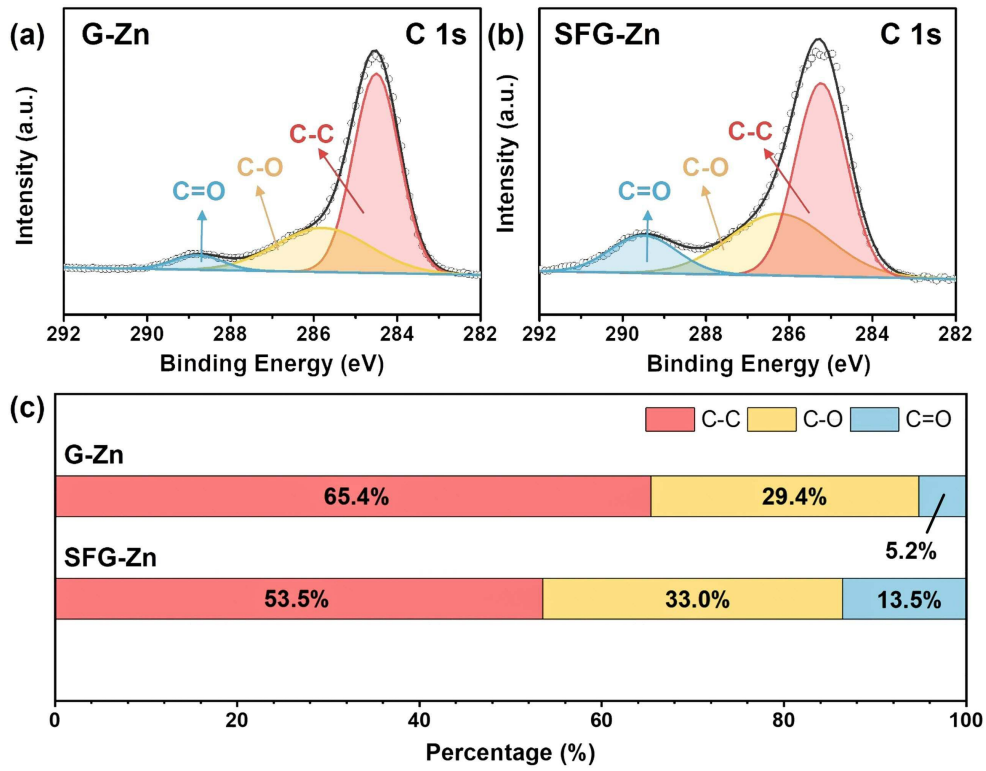
도면1



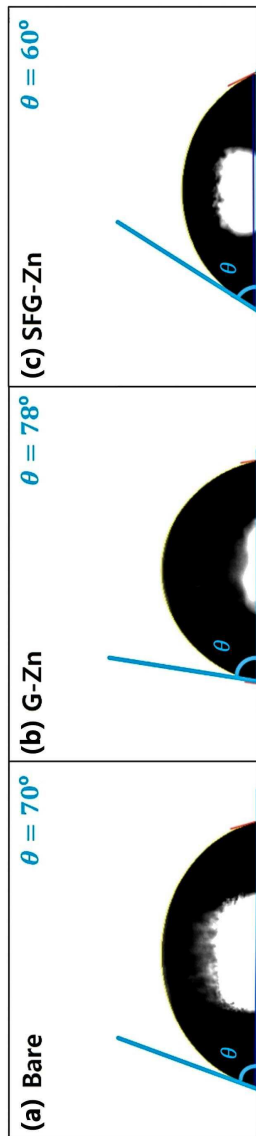
도면2



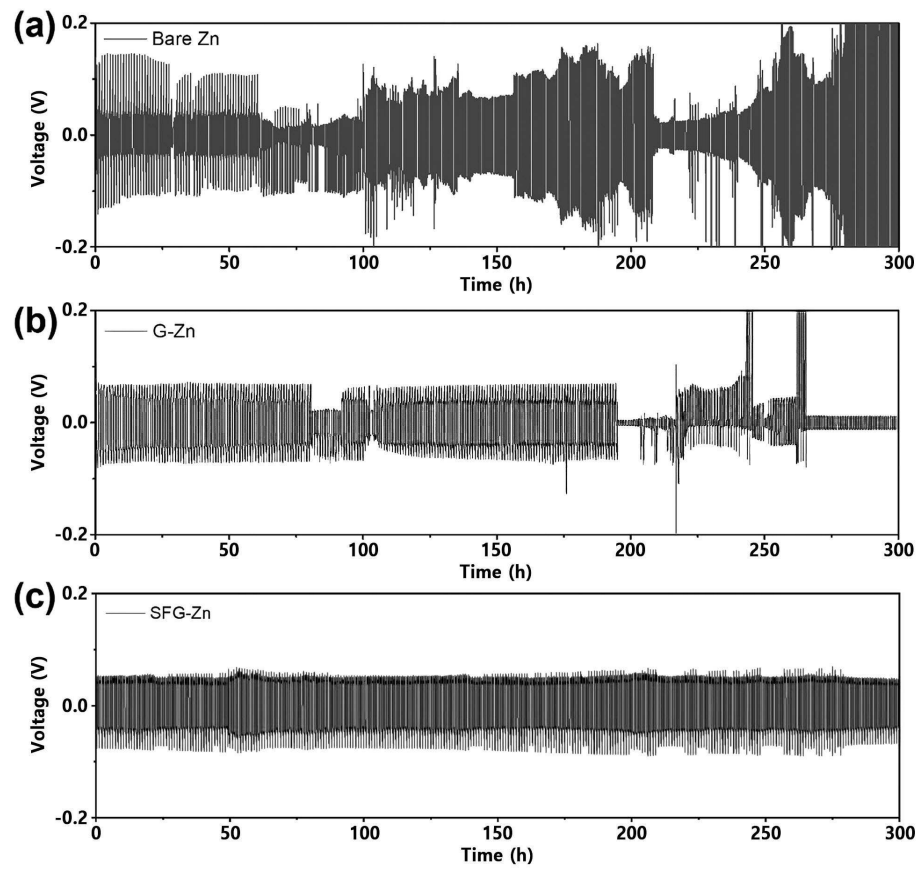
도면3



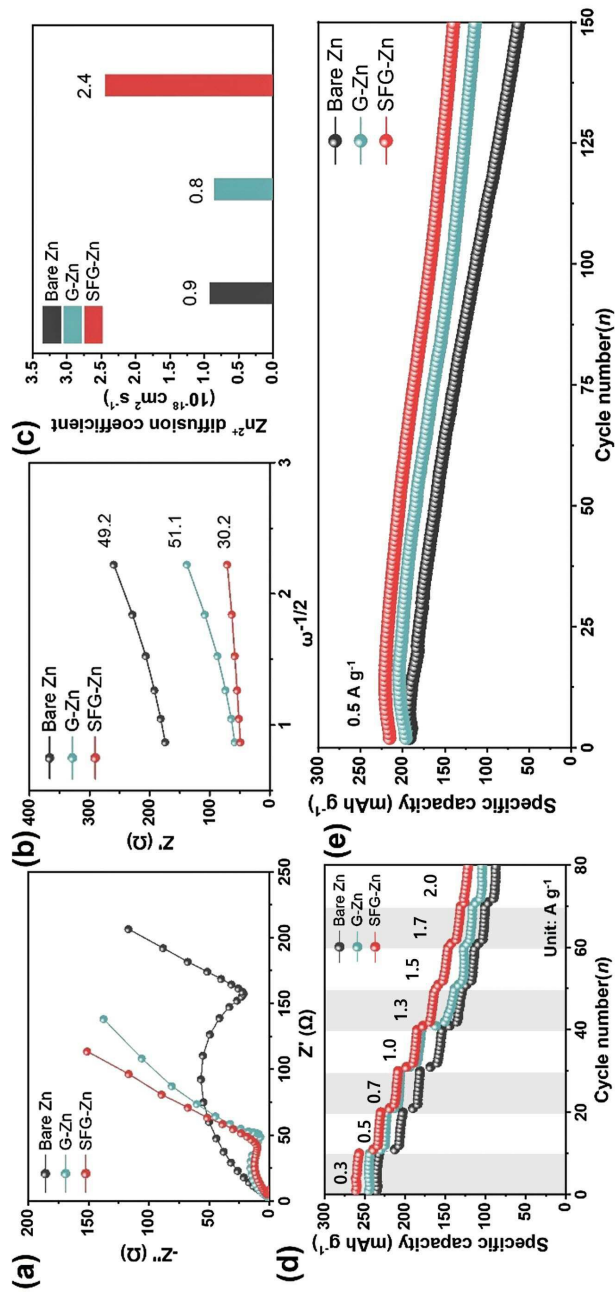
도면4



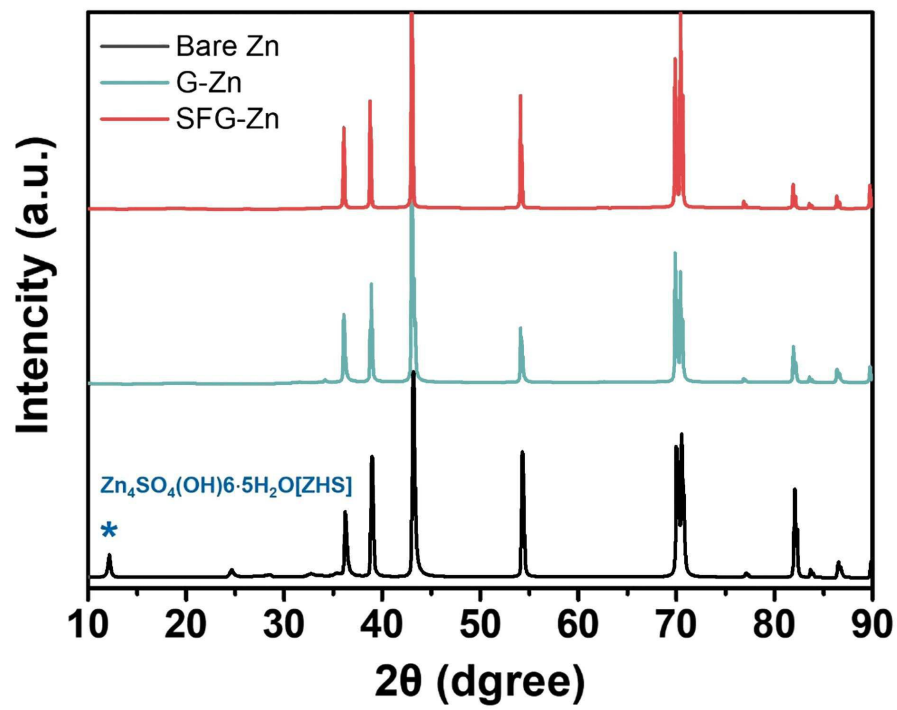
도면5



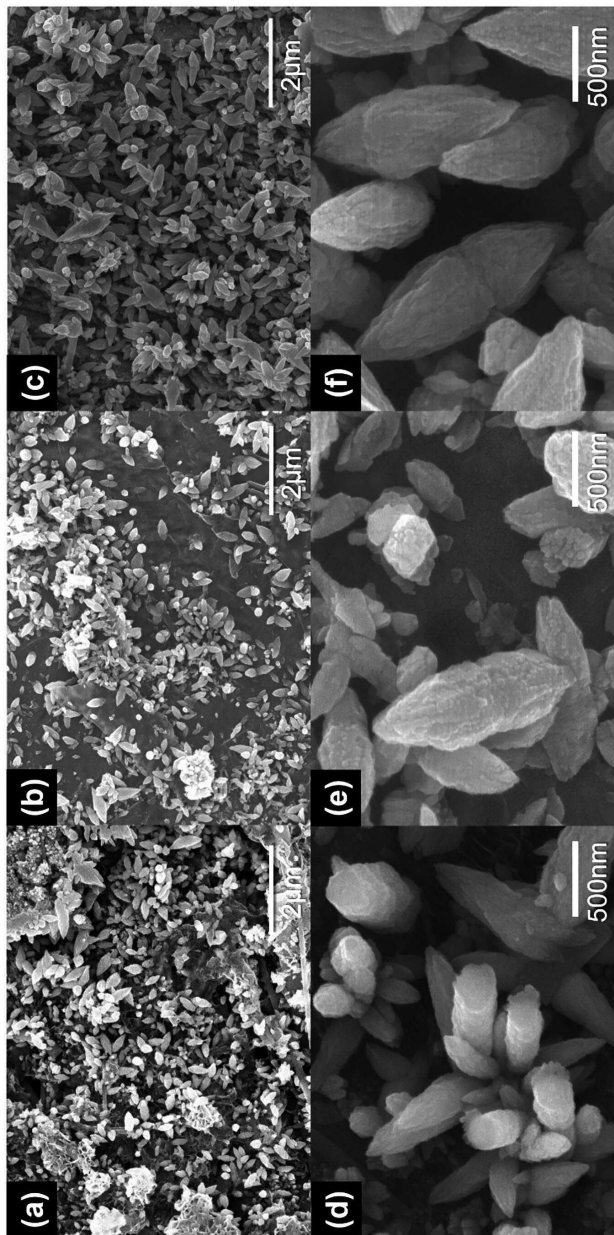
도면6



도면7



도면8



도면9

