



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0047070
(43) 공개일자 2025년04월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) C01B 32/20 (2017.01)
H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
C01B 32/20 (2021.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0179188
(22) 출원일자 2023년12월12일
심사청구일자 2023년12월12일</p> <p>(30) 우선권주장
1020230130072 2023년09월27일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
안건형
경상남도 진주시 에나로175번길 11 404동 3301호
윤기혁
경상남도 진주시 강남로 189번길 27-13, 206호(철암동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인위솔</p> |
|---|---|

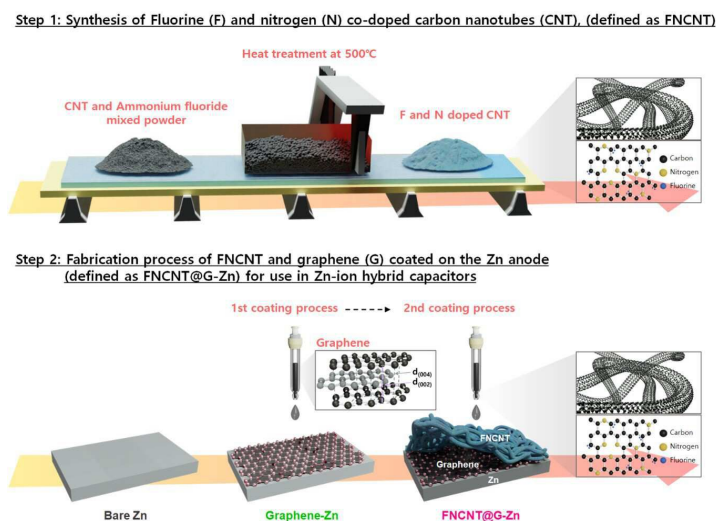
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 탄소 기반 복합 보호층을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터

(57) 요약

본 발명은 탄소 기반 복합 보호층을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/26 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

Y02E 60/13 (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	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

아연 기재; 및

상기 아연 기재 상에 위치하며, 그래핀을 포함하는 그래핀 보호층 및 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층을 포함하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 보호층은 상기 아연 기재의 표면 상에 형성되고,

상기 탄소나노튜브 보호층이 상기 그래핀 보호층의 표면 상에 형성되는 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 불소(Fluorine, F), 질소(Nitrogen, N), 산소(Oxygen, O), 인(Phosphorous, P), 붕소(Boron, B) 및 황(Sulfur, S) 중 하나 또는 둘 이상의 비금속 원소가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 불소(F)와 질소(N)가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 기반 복합 보호층의 물 접촉각이 80° 미만인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 그래핀과 탄소나노튜브는 비표면적이 각각 $10 \sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 7

아연 기재의 표면에 그래핀과 용매를 혼합한 제1 용액을 1차적으로 코팅한 후 건조시켜 그래핀 보호층을 형성하는 단계; 및

상기 그래핀 보호층의 표면에 탄소나노튜브와 용매를 혼합한 제2 용액을 2차적으로 코팅한 후 건조시켜 탄소나노튜브 보호층을 형성하는 단계를 포함하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는, 불소(Fluorine, F), 질소(Nitrogen, N), 산소(Oxygen, O), 인(Phosphorous, P), 붕소(Boron, B) 및 황(Sulfur, S) 중 하나 또는 둘 이상의 비금속 원소가 도핑된 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는, 탄소나노튜브와 암모늄 플루오라이드(NH_4F) 수용액을 혼합한 혼합물을 질소 분위기의 400 내지 900℃의 온도에서 열처리함으로써 제조되는 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제1 용액의 코팅량과 제2 용액의 코팅량의 비가 1:1 내지 5:1인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법.

청구항 11

제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극.

청구항 12

제1항 또는 제11항의 음극을 포함하는, 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 음극에 관한 것이다. 특히, 탄소 기반 복합 보호층을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료 사용에 대한 환경적 우려와 에너지 문제는 태양열과 풍력과 같은 재생 가능 에너지를 사용하여 전기 에너지를 생성하는데 점점 더 많은 관심을 불러 일으켰다. 그러나, 태양열과 풍력의 출력은 예기치 않게 다양한 환경 및 지리적 조건으로 인해 정기적으로 안정적이지 않고 일정하지 않다. 가변 재생 에너지 및 청정 에너지를 효율적으로 활용하기 위해 높은 에너지/전력 밀도와 우수한 사이클링 안정성을 달성할 수 있는 전기 에너지 저장 장치(EES) 시스템이 필요하다.

[0003] 신재생 에너지원이 새로운 지속 가능한 에너지로 각광받으며 에너지를 저장하여 활용할 수 있는 에너지 저장 장치의 수요가 증가하고 있다. 수요에 따른 효율적인 에너지 시스템을 공급하기 위해서는 에너지 저장 기술의 발전이 중요하다. 다양한 에너지 저장 기술 중 수계 전해질 기반 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터(ZIHCs)는 낮은 제조비용, 우수한 안정성 및 높은 전력밀도를 가지는 차세대 에너지 저장 기술로 주목받고 있다. 이는 아연의 자연적 풍부함, 수계 전해질의 안정성 및 아연 금속의 낮은 음극전위 등에 기인한다. 그러나 상대적으로 낮은 에너지 밀도와 아연 표면에서의 부반응 및 부식으로 인한 성능 저하 또는 불균일한 덴드라이트 성장으로 인한 전기적 단락이 유발될 수 있는 단점이 있다. 따라서 이상적인 아연 음극은 표면에서의 덴드라이트 성장, 부

식 및 부반응 억제라는 세 가지 중요한 조건을 충족해야 한다.

[0004] 이러한 문제를 극복하기 위해 다양한 방법이 도입되고 있는데, 그 중에서도 아연 음극 표면에 보호층을 도입하는 접근방식이 큰 주목을 받고 있다. 현재 보호층으로는 탄소 소재, 금속 산화물, 고분자 소재 등이 적용되고 있으나 탁월한 에너지 저장 성능을 달성하기에는 여전히 불충분하다. 특히 탄소 기반 보호층에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

[0005] 최근 에너지 저장 성능 향상이 가능한 탄소 기반 보호층으로서 그래핀이 인정받고 있다. 하지만 그래핀의 2차원 평면 구조는 불균일한 아연 이온의 증착으로 인한 덴드라이트 성장과 많은 핵생성 사이트를 제공하지 못하기 때문에 높은 전류밀도에서 성능이 저하되는 문제가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 착안된 것으로, 탄소 기반 복합 보호층을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극은, 아연 기재 및 상기 아연 기재 상에 위치하며, 그래핀을 포함하는 그래핀 보호층 및 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층을 포함한다.

[0009] 또한 본 발명은 아연 기재의 표면에 그래핀과 용매를 혼합한 제1 용액을 1차적으로 코팅한 후 건조시켜 그래핀 보호층을 형성하는 단계 및 상기 그래핀 보호층의 표면에 탄소나노튜브와 용매를 혼합한 제2 용액을 2차적으로 코팅한 후 건조시켜 탄소나노튜브 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법을 포함한다.

[0010] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극을 더 포함한다.

[0011] 본 발명은 상기의 음극을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터를 더 포함한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 아연 기재에 그래핀 보호층과 탄소나노튜브 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층을 적용함으로써, 핵 생성 사이트의 증가, 균일한 증착으로 인한 덴드라이트 억제 및 높은 전류밀도에서의 성능을 향상시킬 수 있게 된다.

[0013] 특히 그래핀 보호층은 아연 기재의 표면 상에 1차적으로 형성되어 아연 기재의 표면을 직접적으로 보호하여 표면 용해 및 부산물의 형성을 억제하는 등의 역할을 수행한다.

[0014] 그리고 탄소나노튜브 보호층은 그래핀 보호층의 표면 상에 즉, 아연 기재의 최상층에 형성되어 큰 비표면적과 1차원 네트워크 구조를 제공하여 핵 생성 사이트 증가와 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제하는 등의 역할을 수행한다. 나아가 불소(F), 질소(N) 등의 비금속 원소를 도핑한 탄소나노튜브(FNCNT)를 적용한 탄소나노튜브 보호층은 전해질과의 젖음성을 향상시켜 이온 확산 능력 및 전기적 특성을 더욱 향상시킨다.

[0015] 결과적으로 아연 기재에 그래핀 보호층과 비금속 원소가 도핑될 수 있는 탄소나노튜브 보호층으로 이루어진 탄소 기반 복합 보호층을 적용함으로써, 표면 보호, 계면 저항 감소, 많은 핵 생성 사이트의 제공 및 전해질과의 젖음성 향상 등의 효과를 가지며, 이를 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 음극으로 사용하였을 때 에너지 밀도와 사이클 안정성을 확보할 수 있으며, 높은 전류밀도에서의 빠른 이온 수송 능력을 부여할 수 있게 된다.

[0016] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 명세서 전반의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있으나 명시적으로 언급되지 않은 다른 효과들 역시 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 아연 음극을 제조하는 모습을 보여주는 모식도이다.
- 도 2는 아연 음극들의 표면 구조 및 상태를 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 1 관련).
- 도 3은 아연 음극들의 젖음성을 비교하기 위해 진행한 실험의 결과들이다(실험예 2 관련).
- 도 4는 불소(F)와 질소(N)가 탄소나노튜브에 도핑되었음을 보여주기 위해 진행한 실험의 결과들이다(실험예 3 관련).
- 도 5는 아연 음극들의 안정성 및 아연의 균일한 성장을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 4 관련).
- 도 6은 아연 음극들의 이온 전달 능력을 비교하기 위해 실험한 결과들이다(실험예 5 관련).
- 도 7은 아연 음극들의 에너지 저장 능력을 비교하기 위해 실험한 결과들이다(실험예 6 관련).
- 도 8 및 도 9는 아연 음극들의 덴드라이트 억제 능력을 비교하기 위해 실험한 결과들이다(실험예 7 관련).
- 도 10 및 도 11은 아연 음극들의 사이클링 안정성(수명 특성)을 비교하기 위해 실험한 결과들이다(실험예 8 관련).
- 도 12는 본 발명의 일 실시 예에 따른 탄소 기반 복합 보호층의 역할 및 효과를 보여주는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0019] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0020] 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0022] 본 발명은 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극에 관한 것으로, 이하 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0023] 본 발명에 따른 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극은, 아연 기재 및 상기 아연 기재 상에 위치하며, 그래핀을 포함하는 그래핀 보호층 및 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층을 포함하여 구성된다.
- [0024] 즉, 본 발명에 따른 음극은 탄소 기반 보호층을 포함하되, 그래핀으로 이루어진 보호층과 탄소나노튜브로 이루어진 보호층을 모두 포함함으로써, 그래핀 보호층만 있는 경우와 탄소나노튜브 보호층만 있는 경우보다 우수한 음극 성능을 나타낼 수 있다. 둘을 모두 포함할 때의 효과는 이하 실험예들에서 자세하게 설명한다.
- [0025] 아연 기재로는 아연 호일(foil) 등이 사용될 수 있으며, 특별히 이에 한정되지 않고 아연을 포함하면서 집전체나 음극 활물질 등으로 사용될 수 있는 아연 기재라면 모두 사용될 수 있다.
- [0026] 한편, 탄소 기반 복합 보호층에서 그래핀 보호층과 탄소나노튜브 보호층의 적층 순서는 음극의 특성에 매우 중

요하게 작용하며, 본 발명의 일 실시 예에 따라 아연 기재의 표면 상에 그래핀 보호층이 1차적으로 형성되고, 상기 그래핀 보호층의 표면 상에 탄소나노튜브 보호층이 2차적으로 형성된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 아연 기재-그래핀 보호층-탄소나노튜브 보호층의 순서로 적층된다. 이는 1) 탄소나노튜브 보호층이 그래핀 보호층보다 전해질과의 젖음성이 더 우수하기 때문에 전해질과 직접 접촉되는 최상층에 형성되는 것이 바람직하고(실험예 2 참조), 2) 탄소나노튜브 보호층이 그래핀 보호층보다 더 많은 핵 생성 사이트를 가져 불규칙한 텐드라이트의 성장을 억제할 수 있어 최상층에 형성되는 것이 바람직하며(실험예 7 참조), 3) 그래핀 보호층이 탄소나노튜브 보호층보다 아연 음극의 표면 용해 및 부산물의 형성을 더 효과적으로 억제한다는 측면에서 아연 기재의 표면 상에 형성되는 것이 바람직하기 때문이다(실험예 8 참조).

[0027] 한편, 탄소나노튜브는 불소(Fluorine, F), 질소(Nitrogen, N), 산소(Oxygen, O), 인(Phosphorous, P), 붕소(Boron, B) 및 황(Sulfur, S) 중 하나 또는 둘 이상의 비금속 원소가 도핑되어 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 불소(F)와 질소(N)가 도핑되어 있는 탄소나노튜브(FNCNT)인 것이 바람직하다. 이와 같은 비금속 원소가 도핑된 탄소나노튜브는 기존 탄소나노튜브보다 전해질과의 젖음성을 향상시켜 이온 확산 능력 및 전기적 특성을 더욱 향상시킨다. 특히 불소(F)의 도핑을 통해 젖음성이 개선되며, 질소(N)의 도핑을 통해 전기적 특성이 개선될 수 있다.

[0028] 이와 같은 본 발명에 따른 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극은 물 접촉각이 80° 미만인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10° 내지 70° 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10° 내지 65° 일 수 있다. 여기서 물 접촉각은 구체적으로 음극의 최상층에 위치하는 탄소나노튜브 보호층(비금속 원소가 도핑된 경우는 비금속 원소가 도핑된 탄소나노튜브 보호층이 된다)의 표면을 대상으로 한 물 접촉각을 의미한다. 이처럼 물 접촉각이 낮아 수계 전해질과의 젖음성이 우수한 특징을 갖는다.

[0029] 한편, 그래핀 보호층을 이루고 있는 그래핀과 탄소나노튜브 보호층을 이루고 있는 탄소나노튜브는 비표면적이 각각 $10\sim 500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 것이 바람직하다. 특히 최상층에 위치하는 탄소나노튜브의 비표면적이 중요하며, 보다 구체적으로 탄소나노튜브의 비표면적은 $50\sim 150\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인 것이 바람직하다. 이는 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 보다 작은 경우 전해질과의 호환성이 저하되어 성능이 약화될 수 있으며, $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 보다 큰 경우 탄소 구조의 안정성이나 전기 전도도가 감소할 수 있기 때문이다.

[0030] 한편, 그래핀 보호층의 두께와 탄소나노튜브 보호층의 두께의 비는 1:1 내지 5:1일 수 있으며, 바람직하게는 2:1 내지 3:1일 수 있다. 즉, 그래핀 보호층의 두께가 탄소나노튜브 보호층의 두께보다 더 두꺼울 수 있다.

[0031] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극의 제조방법은 아연 기재의 표면에 그래핀과 용매를 혼합한 제1 용액을 1차적으로 코팅한 후 건조시켜 그래핀 보호층을 형성하는 단계 및 상기 그래핀 보호층의 표면에 탄소나노튜브와 용매를 혼합한 제2 용액을 2차적으로 코팅한 후 건조시켜 탄소나노튜브 보호층을 형성하는 단계를 포함하여 진행된다.

[0032] 상기 그래핀 또는 탄소나노튜브와 혼합되는 용매는 극성 용매일 수 있으며, 구체적으로 N-메틸포름아미드(NMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르(DPM), 설펜란(sulfolane), N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), N-에틸피롤리돈(N-ethyl pyrrolidone) 및 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르(DPE) 중 하나일 수 있다. 이 중 특히 N-메틸피롤리돈(NMP)인 것이 바람직할 수 있다.

[0033] 앞서 설명한 바와 같이 탄소나노튜브는 불소(Fluorine, F), 질소(Nitrogen, N), 산소(Oxygen, O), 인(Phosphorous, P), 붕소(Boron, B) 및 황(Sulfur, S) 중 하나 또는 둘 이상의 비금속 원소가 도핑된 탄소나노튜브인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로 파우더 형태의 탄소나노튜브와 암모늄 플루오라이드(NH_4F) 수용액을 혼합한 혼합물을 질소 분위기의 400 내지 900°C 온도에서 30분 내지 3 시간 동안 열처리함으로써 제조되는 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)일 수 있다. 보다 구체적으로 열처리 시간은 1~2시간일 수 있다.

[0034] 여기서 암모늄 플루오라이드(NH_4F) 수용액의 농도는 0.1 내지 5M 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.5 내지 2M 일 수 있다. 이는 0.1M 보다 적은 경우 불소(F)와 질소(N) 즉, 도핑 원소의 부족으로 구조적 결함이 발생할 수 있고, 5M 보다 많은 경우 도핑 원소의 과량으로 인해 기존의 탄소가 연소될 수 있기 때문이다.

[0035] 한편, 그래핀과 용매를 혼합한 제1 용액의 코팅량과 탄소나노튜브와 용매를 혼합한 제2 용액의 코팅량의 비(중량비)가 1:1 내지 5:1일 수 있으며, 바람직하게는 2:1 내지 3:1일 수 있다.

[0036] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터용 음극을 더 포함한다. 또한 본 발명은 상기의 음극을 포함하는 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터를 더 포함한다.

[0038] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예 및 실험예들을 살펴본다.

[0040] **실시예 1: 그래핀 보호층 및 CNT 보호층을 포함하는 아연 음극**

[0041] 50 μ m 두께의 아연 호일(foil)을 아연 기재로 준비하고, 이를 에탄올로 세척하여 표면에 존재할 수 있는 기름진 잔유물이나 기타 오염물질을 제거하였다. 이후 세척한 아연 기재의 표면에 그래핀과 NMP 용매를 혼합한 제1 용액 15 μ l를 1차적으로 코팅한 후 건조시켜 그래핀 보호층을 형성시켰다. 이후 상기 그래핀 보호층의 표면에 탄소나노튜브(CNT)와 NMP 용매를 혼합한 제2 용액 3 μ l를 2차적으로 코팅한 후 건조시켜 탄소나노튜브 보호층을 형성시켰다. 상기 건조들은 80 $^{\circ}$ C의 오븐에 넣고 진행하였다. 사용한 그래핀은 비표면적이 22.8m²g⁻¹이며, 사용한 탄소나노튜브(CNT)의 비표면적은 117.4m²g⁻¹이다.

[0043] **실시예 2: 그래핀 보호층 및 FNCNT 보호층을 포함하는 아연 음극**

[0044] 탄소나노튜브(CNT) 대신에 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)를 사용하여 탄소나노튜브 보호층을 형성한 것 외 앞서 실시예 1과 동일하게 아연 음극을 제조하였다. 사용한 탄소나노튜브(FNCNT)는 탄소나노튜브(CNT) 파우더와 암모늄 플루오라이드(NH₄F) 0.37g을 10ml 증류수에 녹여 제조한 1M의 암모늄 플루오라이드(NH₄F) 수용액을 혼합한 혼합물을 질소 분위기의 500 $^{\circ}$ C 온도에서 열처리하여 제조하였다. 이렇게 제조한 탄소나노튜브(FNCNT)는 탄소 격자에 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 구조를 갖는다. 도핑과 관련하여서는 실험예 3을 통해 자세히 설명하였다.

[0046] **비교예 1: 그래핀 보호층만 포함하는 아연 음극**

[0047] 앞서 실시예 1과 동일하게 제조하되, 그래핀 보호층 형성 후 탄소나노튜브 보호층을 형성시키지 않고 건조시켜 마무리하여 아연 음극을 제조하였다.

[0049] **비교예 2: CNT 보호층만 포함하는 아연 음극**

[0050] 앞서 실시예 1과 동일하게 제조하되, 그래핀 보호층을 형성시키지 않고 탄소나노튜브 보호층만 형성시키고 건조시켜 마무리하여 아연 음극을 제조하였다.

[0052] 상기의 실시예와 비교예를 정리하면 다음 표 1과 같다.

표 1

[0053]

구분	Bare Zn	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
그래핀 보호층	-	0	0	0	X
탄소나노튜브 보호층	-	0(CNT)	0(FNCNT)	X	0(CNT)

[0055] 이하의 도면들에서 보호층이 없는 아연 기재 상태의 아연 음극의 경우를 Bare Zn로 표시하였고, 그래핀 보호층만 형성된 비교예 1의 아연 음극의 경우를 G-Zn로 표시하였으며, 탄소나노튜브(CNT) 보호층만 형성된 비교예 2의 아연 음극의 경우를 CNT-Zn로 표시하였고, 그래핀 보호층과 탄소나노튜브(CNT) 보호층이 형성된 실시예 1의 아연 음극의 경우를 CNT@G-Zn로 표시하였으며, 그래핀 보호층과 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층이 형성된 실시예 2의 아연 음극의 경우를 FNCNT@G-Zn로 표시하였다.

[0057] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 음극을 제조하는 모습을 보여주는 모식도로, 보다 구체적으로 실시예 2에 따른 아연 음극을 제조하는 모습을 보여주고 있다. 위 도면인 Step 1은 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)를 제조하는 방법을 보여주는 모식도이고, 아래 도면인 Step 2는 아연 기체에 1차적으로 그래핀 보호층을 형성시키고, 2차적으로 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층을 형성시켜 탄소 기반 복합 보호층이 형성된 아연 음극을 제조하는 방법을 보여주는 모식도이다.

[0059] 이하의 실험들에서는 보호층이 없는 아연 기재 상태의 아연 음극, 그래핀 보호층만 형성된 비교예 1의 아연 음극, 탄소나노튜브(CNT) 보호층만 형성된 비교예 2의 아연 음극, 그래핀 보호층과 탄소나노튜브(CNT) 보호층이 형성된 실시예 1의 아연 음극 및 그래핀 보호층과 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층이 형성된 실시예 2의 아연 음극들을 대상으로 실험을 진행하였다.

[0061] 실험예 1: 표면 구조 및 상태

[0062] 도 2의 (a) 내지 (e)는 각각의 아연 음극의 표면 및 측면을 나타낸 모식도이고, (f) 내지 (i)는 실제 표면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 모습이고, (k)는 실시예 2의 아연 음극의 표면을 에너지 분산 X-선 분광법(Energy Dispersive X-ray, EDX)을 사용하여 측정한 결과이다.

[0063] 모식도를 통해 예상한 바와 같은 표면 모습이 관찰되었다. 보호층이 없는 경우 매끄러운 표면을 보였고(f), 비교예 1의 경우는 2D 구조를 갖는 그래핀이 코팅되어 그래핀의 형태인 겹겹이 쌓인 형상이 관찰되었고(g), 비교예 2의 경우는 1D 구조를 갖는 탄소나노튜브가 코팅되어 나노사이즈의 와이어 형태가 관찰되었으며(h), 실시예 1과 실시예 2의 경우 역시 최상층이 탄소나노튜브 보호층이어서 나노사이즈의 와이어 형태가 관찰되었다(i가 실시예 1의 경우, j가 실시예 2의 경우). 다만, EDX 분석을 통해 원소 분포를 확인한 결과인 (k)를 보면 실시예 2의 경우 불소(F)와 질소(N)가 표면에 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 2의 경우 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층을 갖는다.

[0065] 실험예 2: 젖음성 평가

[0066] 도 3의 (a) 내지 (e)는 각각의 아연 음극의 표면을 대상으로 물 접촉각을 측정한 결과이고, (f)는 탄소나노튜브에 불소(F)와 질소(N)를 도핑하였을 때 젖음성이 향상되는 것을 보여주는 모식도이다.

[0067] 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우 113°의 물 접촉각을 나타내었고(a), 비교예 1의 경우 116°의 물 접촉각을 나타내면서(b) 상대적으로 매우 낮은 젖음성 특성을 보였다. 비교예 2의 경우 78°의 물 접촉각을 나타내며 상대적으로 개선된 젖음성 특성을 보였다. 나아가 실시예 1의 경우 77°의 물 접촉각을 나타내며 더 개선된 젖음성 특성을 보였으며(d), 실시예 2의 경우 65°의 물 접촉각을 나타내며 가장 높은 젖음성 특성을 나타내었다(e).

[0068] 이를 통해 2D의 구조를 갖는 그래핀보다 1D의 구조를 갖는 탄소나노튜브가 젖음성 특성이 더 우수하여 전해질과의 젖음성 향상 측면에서 탄소나노튜브 보호층이 아연 음극의 가장 최상층에 위치하는 것이 바람직함을 알 수 있으며, 더 나아가 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층을 갖는 것이 전해질과의 젖음성 측면에서 가장 바람직함을 알 수 있다. 이러한 젖음성은 아연 음극의 표면과 수계 전해질의 계면 호환성을 나타내며, 높은 젖음성 특성이 수계 전해질 기반 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 사이클 성능을 향상시키고 안정성을 높이는 효과를 나타낼 수 있다.

[0070] 실험예 3: 불소(F)와 질소(N)의 도핑

[0071] 도 4의 (a)는 그래핀, 탄소나노튜브(CNT) 및 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)의 재료별 화학적 조성을 확인하기 위한 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과이고, (b)는 암모늄 플루오라이드(NH₄F)와 함께 탄소나노튜브(CNT)의 주사열량측정(differential scanning calorimetry, DSC) 결과이며, (c) 및 (d)는 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)의 X-선 광전자 분광학(XPS)의 결과이다. 구체적으로

(c)는 F 1s 스펙트럼을 나타내며, (d)는 N 1s 스펙트럼을 나타낸다.

[0072] 이에 보이는 바와 같이, 탄소나노튜브(CNT)의 탄소 격자 내에 암모늄 플루오라이드(NH_4F)가 도핑되는 과정 및 이온 반응성 확인을 위한 DSC 분석을 진행한 결과, NH_4F 의 용해 및 분해가 약 94°C 와 180°C 에서 발생하여 탄소 격자 내에 불소(F)와 질소(N)가 도핑되는 것을 알 수 있다. C_6 와 NH_4F 가 질소 분위기에서 열처리 시 탄소 결합을 끊고 CH_4 결합되어 형성되며 탄소 격자 내에 결합이 발생하게 되고, 해당 결합에 불소(F)와 질소(N)가 도핑되게 된다. 또한 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT)의 XPS 분석 결과, C-F 결합과 다양한 질소 중에 해당하는 피크들이 나타나 불소(F)와 질소(N)의 공동 도핑이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0074] 실험예 4: 안정성 및 아연의 균일한 성장

[0075] 도 5는 각각의 아연 음극을 사용하여 제조한 대칭 셀의 전압 프로파일의 결과로, 0.5mAcm^{-2} 및 2.0mAcm^{-2} 의 전류 밀도에서 측정한 결과이다. 대칭 셀은 분리막으로 유리 섬유 분리막을 사용하였고, 전해질로 2M의 ZnSO_4 의 수성 전해질을 사용해주었다.

[0076] 구체적으로 (a)는 대칭 셀에서 아연의 도금(plating)/박리(stripping) 과정 중에 전압 프로파일의 결과이다. 처음 100시간 동안 낮은 전류(0.5mAcm^{-2})에서 측정을 수행하였고, 그 후 높은 전류(2.0mAcm^{-2})에서 측정을 수행하였다.

[0077] 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우 22시간 후에 매우 높은 초과전위 변동을 나타내었다. 이를 통해 보호층의 중요성을 알 수 있다. 비교예 1의 경우 아연 도금을 위한 핵 생성 부위가 낮고 전해질과의 젖음성이 낮아 초과전위 변동이 큰 것을 확인할 수 있었다. 비교예 2의 경우 네트워크 구조로 인한 아연이 도금될 수 있는 핵 생성 사이트를 제공하지만 부족한 표면 보호로 인해 안정하지 않은 아연의 도금/박리 과정으로 초과 전위변동이 비교적 높게 나타났다. 실시예 1의 경우 아연 음극의 표면을 보호하는 역할을 하는 그래핀 보호층과 아연 도금을 위한 많은 핵 생성 사이트를 제공하는 탄소나노튜브(CNT) 보호층의 이점 덕분에 아연의 도금/박리 과정에서 다른 전극들보다 안정적인 초과전위 변동을 나타내었다. 더 나아가 실시예 2의 경우 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층의 적용으로 젖음성 및 전기 전도성이 더욱 향상되었으며, 가장 안정적인 아연의 도금/박리 과정을 나타내었다.

[0078] 한편, (b)는 0.5mAcm^{-2} 전류밀도에서 각각의 전압 범위를 나타낸 결과로, 이에 보이는 바와 같이, 실시예 1과 2의 경우가 100mV 이하의 낮은 전압 범위를 나타내었으며, 실시예 2가 가장 낮은 전압 범위를 나타내었다. 이러한 결과는 실시예 1과 2의 경우가 아연 음극에서 아연의 균일한 성장을 촉진한다는 것을 나타내며, 실시예 2가 가장 바람직하다.

[0080] 실험예 5: 이온 전달 능력

[0081] 각각의 아연 음극과 양극, 유리섬유 분리막 및 2M의 ZnSO_4 의 수성 전해질을 사용하여 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터를 조립하였다. 구체적으로 양극은 활물질로 활성탄을, 도전체로 Super P를, 바인더로 PVDF를 사용하였으며, 이들을 8:1:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였으며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)를 사용하였다. 구체적으로 활성탄은 입자크기가 $3\sim 6\mu\text{m}$ 이고, 비표면적이 $2,081\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이며, 비정질의 결정구조를 갖는 것을 사용하였다. 이렇게 제조한 슬러리를 흑연 집전체에 코팅한 후 건조시켜 양극을 제조하였다. 이때 로딩량은 1.5mgcm^{-2} 이었다.

[0082] 이렇게 조립한 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 다음과 같이 실험하였다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 $10^5\sim 10^{-2}\text{Hz}$ 의 주파수 범위에서 5mV의 AC 신호에서 수행하였다.

[0083] 도 6은 각각의 아연 음극의 이온 전달 능력을 평가한 결과로, (a)는 나이퀴스트 플롯(EIS 플롯)을 분석한 결과이고, (b) 및 (c)는 R_{ct} 값, Z_{real} 및 $W^{-1/2}$ 간의 상관 관계를 보여주는 결과이며, (d)는 아연 음극의 확산 계수를

나타낸 결과이다. Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn 이온 확산 계수(D)는 각각 하기 방정식 (1) 및 (2)를 사용하여 계산된다. Re는 전체 전극 저항, R은 기체 상수, T는 온도, A는 전극 면적, n은 분자 당 전자 수, F는 패라디 상수 및 C는 아연 이온의 몰 농도를 나타내며, 이러한 여러 변수가 방정식에 도입된다. 도 6의 (b), (c) 및 (d)는 (a)의 데이터를 기반으로 한다.

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

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

(a)에 보이는 바와 같이, 실시예 1과 2의 경우가 상대적으로 R_{ct} 값이 작은 것을 볼 수 있었으며, 이는 그래핀 보호층과 탄소나노튜브(CNT) 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층이 효율적인 전자 전달을 촉진시켰기 때문으로 이해할 수 있다. 특히 실시예 2의 경우가 가장 낮은 R_{ct} 값을 나타내었다. 또한 (b)에 보이는 바와 같이, 아연 음극과 전해질 계면에서의 저항값 역시 실시예 1과 2의 경우가 낮은 값을 보였다. 특히 실시예 2가 가장 낮은 값을 보였다. 또한 (c)에 보이는 바와 같이, 아연 음극과 전해질 계면에서의 이온 전달 능력을 기울기 계산을 통하여 나타낸 결과이고, (d)는 면적당 이온 전달 능력(이온 확산 계수)을 나타낸 결과로, 이러한 결과들을 통해 실시예 1과 2가 이온 전달 능력이 우수하며, 특히 실시예 2가 이온 전달 능력이 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다.

실험예 6: 에너지 저장 능력

도 7의 (a)는 10mVs⁻¹에서 각각의 아연 음극을 기반으로 한 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 CV(cyclic voltammetry) 곡선을 보여주는 결과이고, (b)는 충전 및 방전에 대한 그래프이며, (c)는 0.5 내지 20.0Ag⁻¹의 전류 밀도 범위에서 비용량을 나타낸 그래프이고, (d)는 실시예 2의 경우 전력 및 에너지 밀도를 비교하는 라곤(Ragone) 플롯을 나타낸 것이다. 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의는 앞서 실험예 5에서 조립한 것과 동일하게 조립한 것을 사용하였다.

구체적으로 (a)는 스캔속도가 10mVs⁻¹이고, 전위 범위가 0.2 내지 1.8V인 샘플들의 CV곡선을 보여주는 결과이다. 이러한 CV곡선에 나타나는 산화 환원 피크는 아연 음극에서의 아연 이온이 도금/박리 반응을 나타내며, $Zn \leftrightarrow 2e^- + Zn^{2+}$ 의 반응식으로 나타낼 수 있다. CV 프로파일은 유사하였다. 실시예 1과 2의 경우 CV 곡선은 더 높은 피크 전류 응답과 더 작은 분극 전위를 나타내어 향상된 반응 활성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 2가 더욱 향상된 반응 활성을 나타내었다. (b)는 각각의 아연 음극의 충방전 곡선으로, 충전과 방전 중의 상(phase) 변화가 없음을 확인할 수 있으며, 실시예 1과 2의 경우 높은 용량을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 실시예 2가 더욱 높은 용량을 나타내었다. (c)는 0.5 내지 20.0Ag⁻¹의 전류 밀도 범위에서 속도 성능을 보여주는 결과로, 아연 음극과 수계 전해질 간의 계면 성능을 보여준다. 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우 가장 낮은 에너지 저장 성능을 보였으며, 비교예 1과 2의 경우 에너지 저장 성능이 비교적 높았으나 그래핀의 낮은 젖음성이 에너지 저장 성능을 제한하였고, 탄소나노튜브는 높은 계면 저항으로 그 성능이 제한되었다. 반면에 실시예 1과 2의 경우 용량과 용량 유지율이 증가하였으며, 특히 실시예 2가 가장 우수한 저장 성능을 보였다(0.5Ag⁻¹에서 159mAhg⁻¹, 20.0Ag⁻¹에서 88mAhg⁻¹). 이는 불소(F) 도핑을 통해 전해질과의 젖음성이 개선되고, 질소(N) 도핑을 통해 전기적 특성이 개선되었기 때문으로 볼 수 있다. (d)는 실시예 2의 경우의 에너지 밀도와 전력 밀도 그래프로, 800~32,000Wkg⁻¹의 전력 밀도 범위에서 255~141Whkg⁻¹의 성능을 보였다. 이는 기존에 보고된 하이브리드 슈퍼커패시터보다 우수한 성능이다.

실험예 7: 덴드라이트의 억제

도 8의 (a),(c),(e),(g),(i)는 각각의 아연 음극의 3-D 표면 공초점 레이저 스캐닝 현미경(CLSM) 이미지이고, (b),(d),(f),(h),(j)는 각각의 아연 음극의 높이 플롯(height plot)을 나타낸다. 보다 구체적으로 (a),(c),(e),(g),(i)는 고 전류 밀도인 20Ag⁻¹에서 충전 이후 3-D 표면 공초점 레이저 스캐닝 현미경 이미지가

다.

[0094] 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우 약 20 μ m의 두께를 가지는 불규칙한 텐드라이트 성장이 관찰되었다(a,b). 불규칙한 텐드라이트의 성장은 분리막을 관통하여 양극과의 접촉을 통한 전기적 단락을 일으킬 수 있기 때문에 안정성을 위해 억제하는 것이 매우 중요하다. 비교예 1의 경우 역시 낮은 젖음성과 아연 증착을 위한 충분한 핵 생성 사이트의 제공이 부족하여 약 16 μ m의 불규칙한 텐드라이트 성장이 관찰되었다(c,d). 비교예 2의 경우 탄소나노튜브(CNT)에 의해 제공된 다수의 핵 생성 사이트로 인해 약 12 μ m의 텐드라이트 성장이 균일한 표면에 증착된 것으로 관찰되었다(e,f). 실시예 1의 경우 이보다 낮은 약 10 μ m의 텐드라이트 성장이 관찰되었다(g,h). 실시예 2의 경우 높은 전류 밀도에서 가장 안정된 아연 증착을 보였으며, 약 3 μ m의 텐드라이트가 균일하게 증착되어 가장 평평한 표면을 나타내었다(i,j). 이는 불소(F)와 질소(N)의 도핑을 통해 향상된 젖음성과 전기적 특성에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

[0095] 도 9의 (a)~(j)는 각각의 아연 음극의 고 전류 밀도인 20Ag⁻¹에서 충전 이후 촬영한 주사전자현미경(SEM) 이미지이고, (k)는 아연 스트리핑 및 도금 과정의 개요도이다.

[0096] 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우의 이미지(a,f)와 비교예 1의 경우의 이미지(b,g)에서 수직 방향의 텐드라이트 성장이 관찰되었으며, 이는 충전 과정 중에 아연 증착을 위한 핵 생성 사이트 부족으로 텐드라이트 성장이 일부 지역에 집중되었기 때문으로 해석할 수 있다. 비교예 2의 경우의 이미지(c,h), 실시예 1의 경우의 이미지(d,i), 실시예 2의 경우의 이미지(e,j)에서는 수평 방향의 텐드라이트 성장이 관찰되었다. 이는 탄소나노튜브로 인해 제공된 다수의 핵 생성 사이트에 기인하기 때문으로 볼 수 있다. 특히 실시예 1의 경우 그래핀의 전기적 특성으로 비교적 우수한 전기장 효과를 가져 텐드라이트의 크기가 비교적 작게 증착된 것을 볼 수 있었다. 특히 더 실시예 2의 경우 그래핀과 탄소나노튜브에 도핑된 질소(N)의 효과로 인해 텐드라이트의 크기가 가장 작게 증착된 것을 볼 수 있었다.

[0098] 실험예 8: 사이클링 안정성(수명 특성)

[0099] 도 10은 각각의 아연 음극을 기반으로 한 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 사이클링 안정성(수명 특성)을 실험한 결과로, 구체적으로 (a)는 10.0Ag⁻¹의 전류 밀도에서 최대 45,000 사이클 동안의 용량 유지율(%)을 측정 한 결과이고, (b)는 사이클링 테스트 후 X선 회절(XRD) 패턴의 결과이다. 아연-이온 하이브리드 슈퍼커패시터의 는 앞서 실험예 5에서 조립한 것과 동일하게 조립한 것을 사용하였다.

[0100] 이에 보이는 바와 같이, 보호층이 없는 경우 10,094회, 비교예 1의 경우 12,500회, 비교예 2의 경우 11,004회 이후 전기적인 중단으로 인해 셀 작동이 멈추었다. 반면에 실시예 1과 2는 35,000회 이상의 장주기 안정성을 보였다. 특히 36,900회 이후 작동이 멈춘 실시예 1보다 실시예 2의 경우 45,000회 동안 93%의 훌륭한 안정성을 보였다. 또한 XRD 패턴 분석결과 7.8° 에서 나타나는 ZHS의 부산물 피크가 실시예 2에서 감지되지 않았다. 즉 실시예 2의 아연 음극의 경우 부산물의 성장이 효과적으로 억제되어 아연 음극의 표면이 가장 효율적으로 보호되었음을 알 수 있다.

[0101] 도 11은 사이클링 테스트 후의 주사전자현미경(SEM) 이미지로, 실제 보호층이 없는 경우 아연 음극의 표면 용해 및 부산물의 형성이 관찰되었다(a,f). 비교예 1의 경우 2D 구조를 갖는 그래핀 보호층의 역할로 인해 아연 음극의 표면 용해가 다소 억제되었다(b,g). 비교예 2의 경우 탄소나노튜브 보호층이 1D 구조를 가져 부산물이 일부 관찰되었다(c,h). 실시예 1의 경우 역시 부산물이 일부 관찰되었다(d,i). 반면에 실시예 2의 경우 초기 아연 음극의 상태와 가장 유사하였으며, 아연 음극의 표면용해나 부산물의 형성이 감지되지 않아 우수한 장수명 특성을 확인할 수 있었다(e,j). 즉, 그래핀 보호층과 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층을 모두 포함하는 탄소 기반 복합 보호층이 형성된 아연 음극이 가장 사이클링 안정성(수명 특성)이 우수함을 알 수 있다.

[0103] 결론적으로 본 발명은 아연 기재의 표면 상에 그래핀을 포함하는 그래핀 보호층과 탄소나노튜브를 포함하는 탄소나노튜브 보호층을 포함하는 탄소 기반 복합 보호층을 형성시키되, 특히 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층을 형성시킴으로써, 아연 음극의 표면을 보호하는 보호층의 역할과 함께 1) 수성 전해질과의 젖음성이 향상되어 전지의 사이클 성능을 향상시키고, 2) 아연의 균일한 성장을 촉진시키며, 3) 아연 이온의 전달 능력을 향상시켜 결과적으로 슈퍼커패시터의 에너지 저장 능력을 향상시키고, 4) 텐드라이트의 성장을 억

제하고, 부산물의 생성을 억제하여 슈퍼커패시터의 안정성, 안전성 및 수명을 향상시키는 등의 우수한 특징을 갖는다.

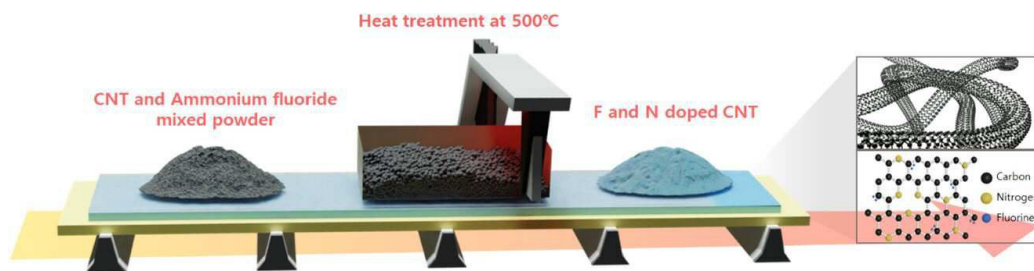
[0104] 도 12는 앞서 설명한 효과들을 보여주는 모식도이다. 보다 구체적으로 아연 음극의 바로 표면 상에 형성된 그래핀 보호층이 아연 음극의 부식 및 아연의 용해를 방지하고 계면 저항을 감소시키는 역할을 수행하는 모습(I), 아연 음극의 최상층에 형성된 불소(F)와 질소(N)가 도핑된 탄소나노튜브(FNCNT) 보호층이 아연 도금을 위한 다수의 핵 생성 사이트를 제공하여 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제하는 모습(II), 탄소 격자에 불소(F)가 도핑된 효과로 아연 음극과 전해질과의 젖음성(호환성)이 향상된 모습(III), 탄소 격자에 질소(N)가 도핑된 효과로 전기적 특성이 향상된 모습(IV)을 보여주고 있다.

[0106] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

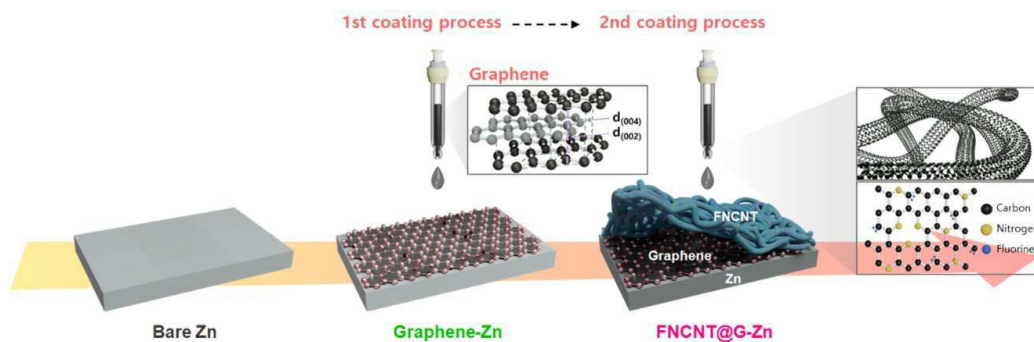
도면

도면1

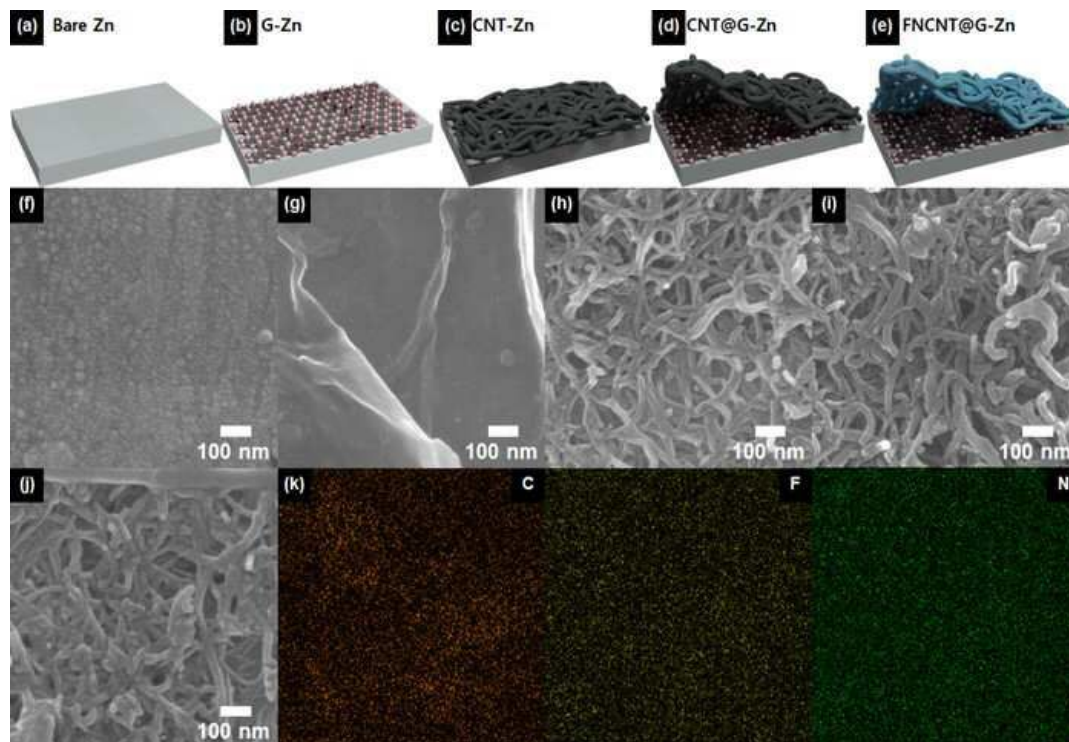
Step 1: Synthesis of Fluorine (F) and nitrogen (N) co-doped carbon nanotubes (CNT), (defined as FNCNT)



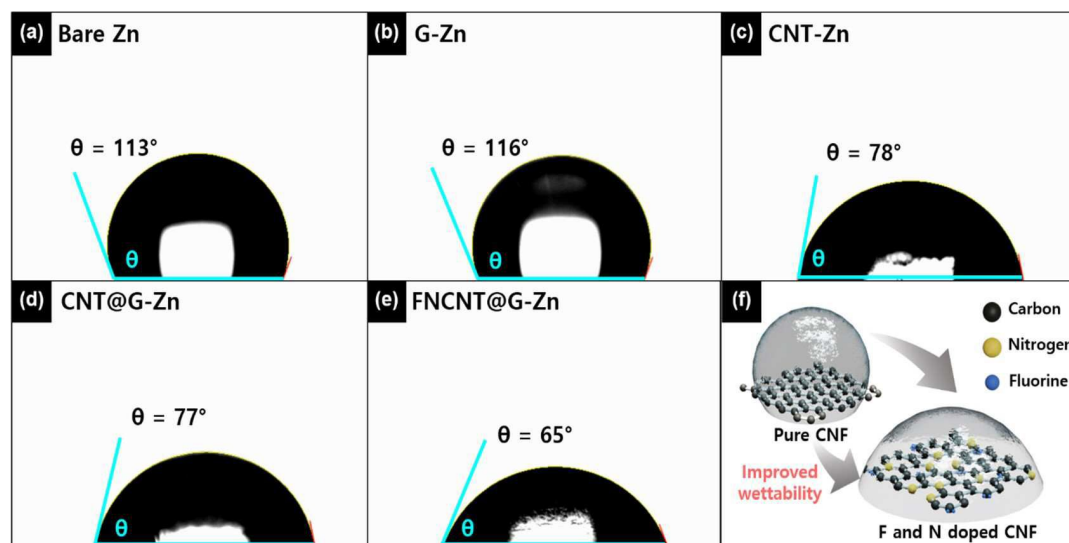
Step 2: Fabrication process of FNCNT and graphene (G) coated on the Zn anode (defined as FNCNT@G-Zn) for use in Zn-ion hybrid capacitors



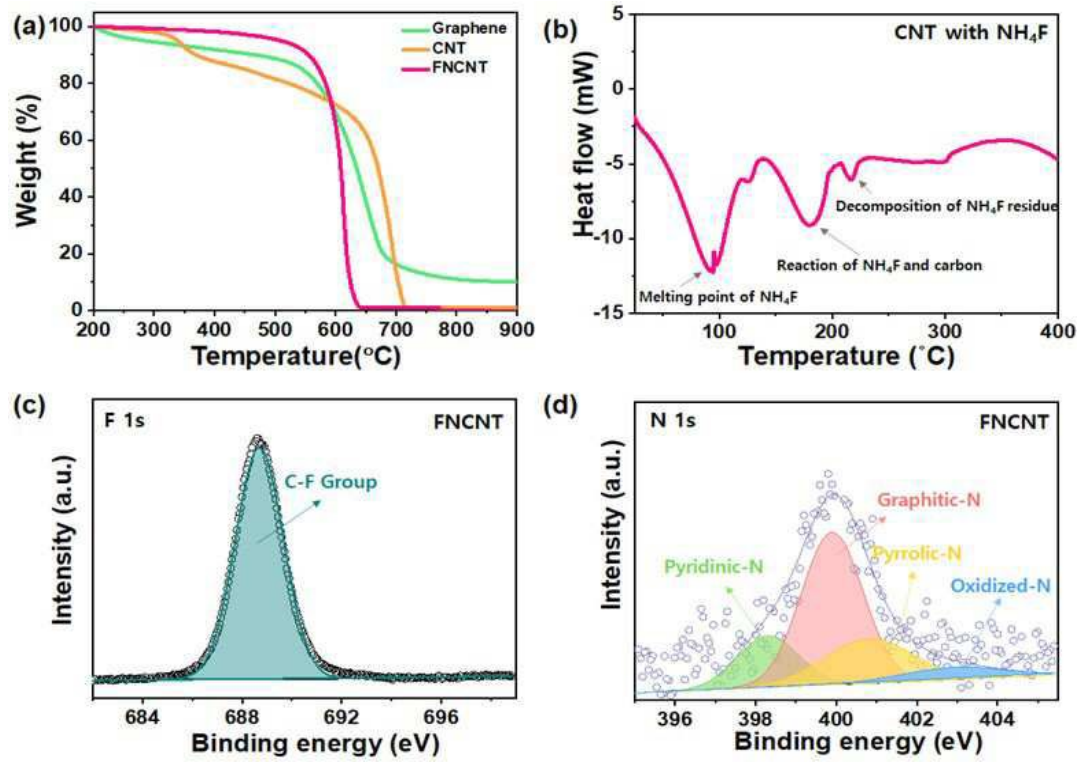
도면2



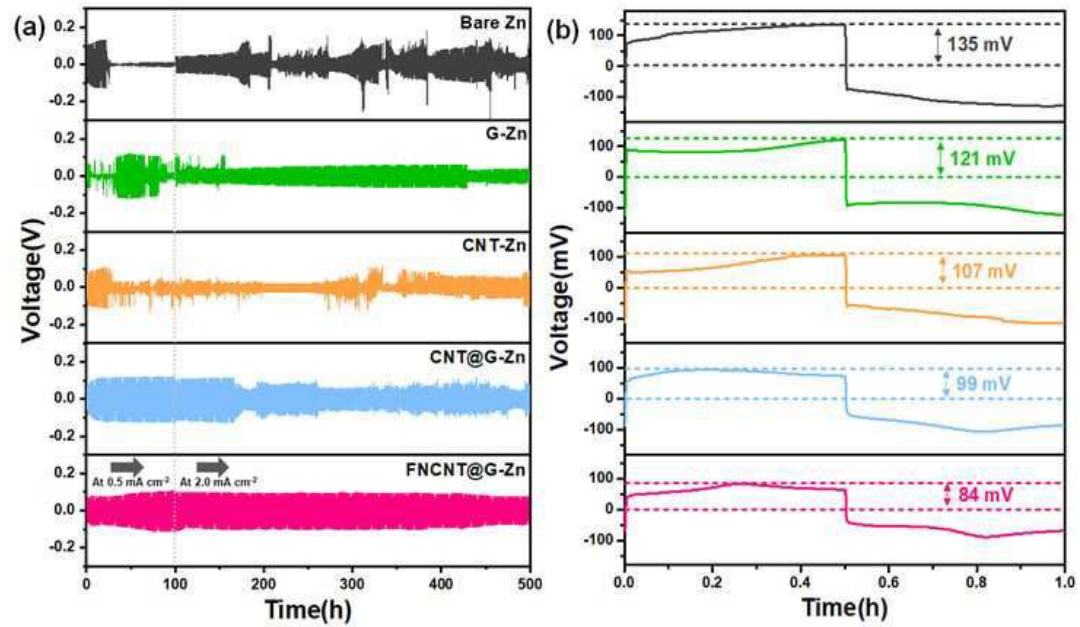
도면3



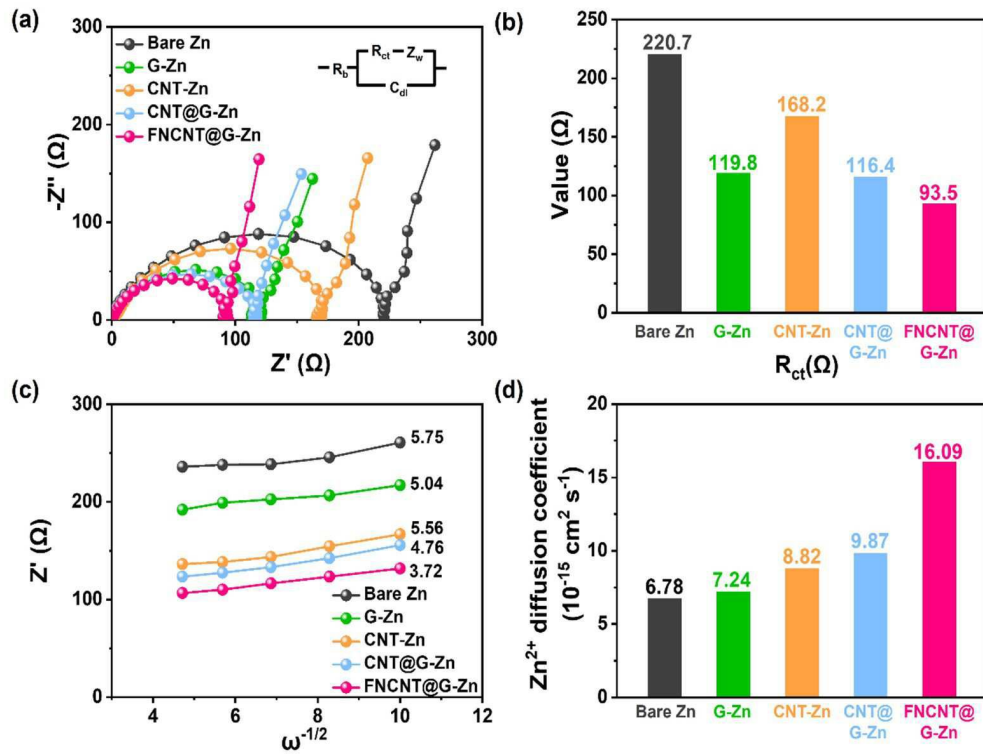
도면4



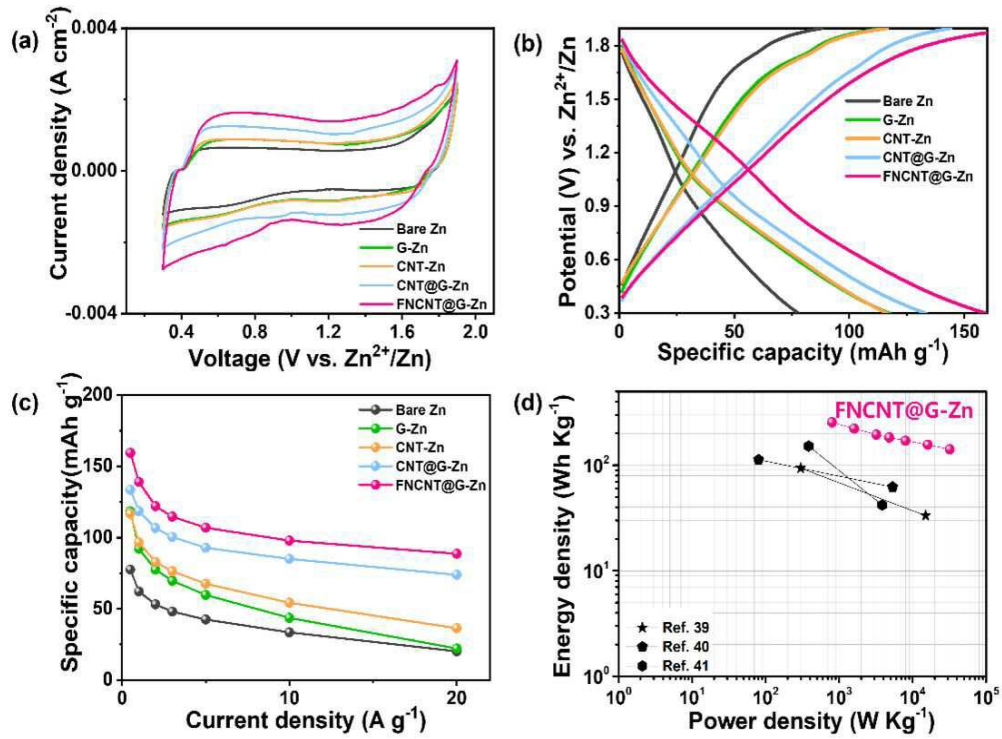
도면5



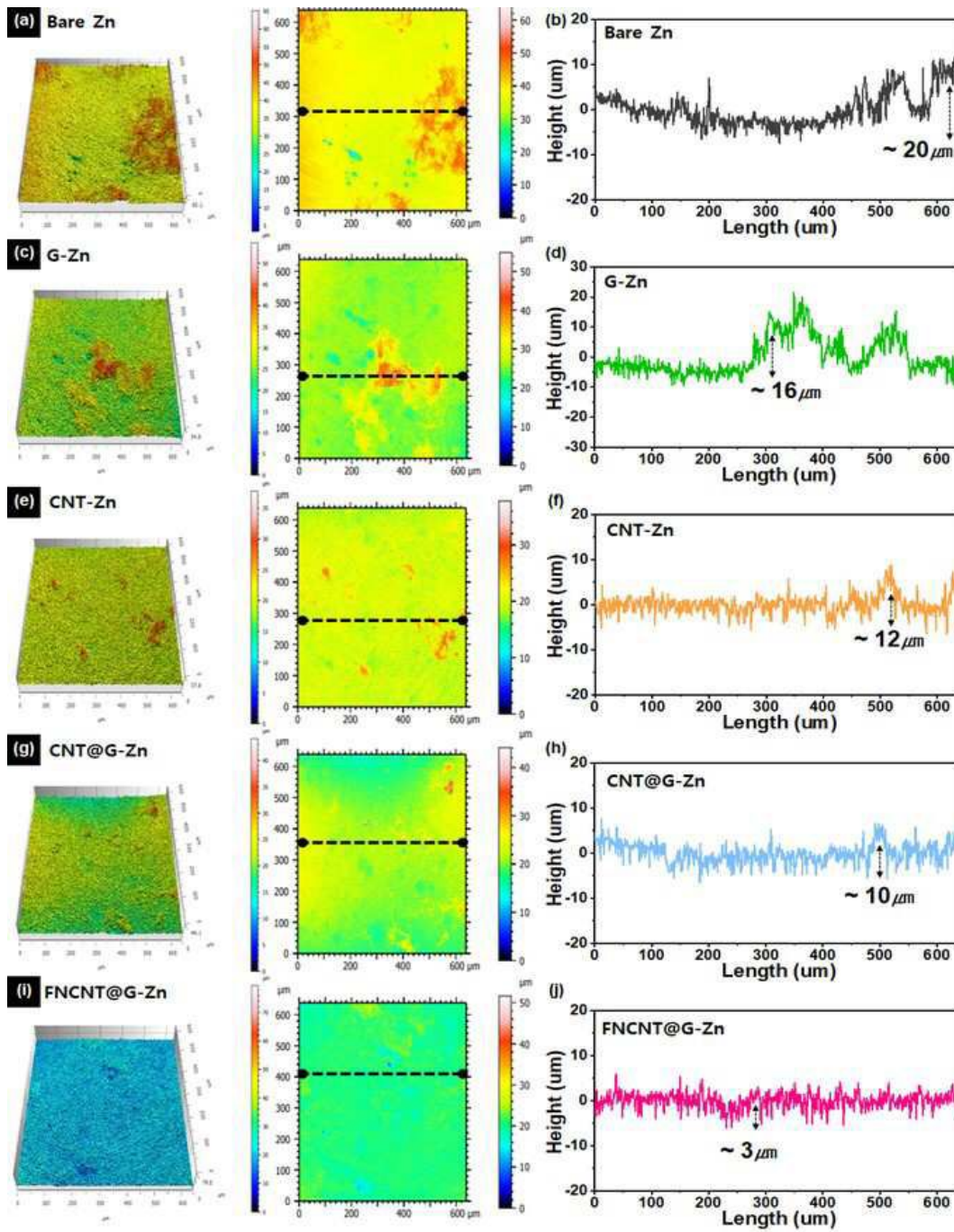
도면6



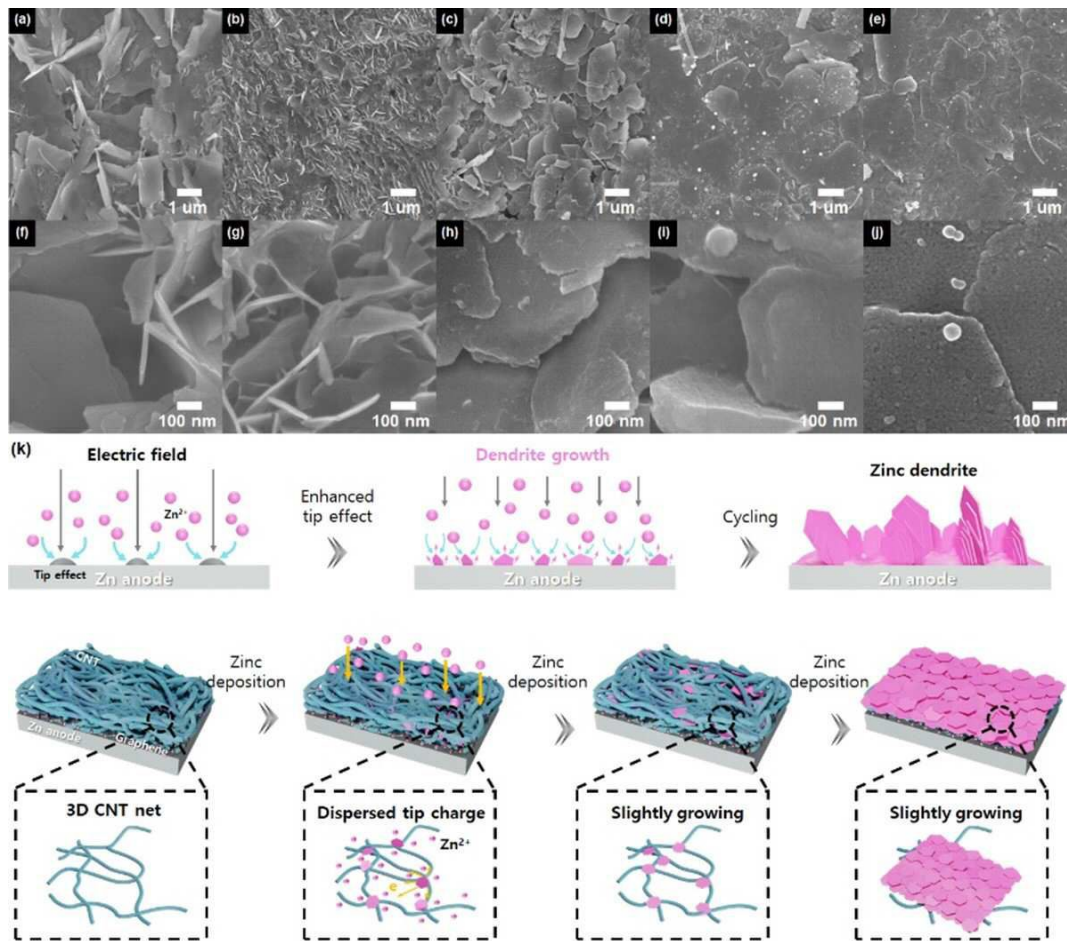
도면7



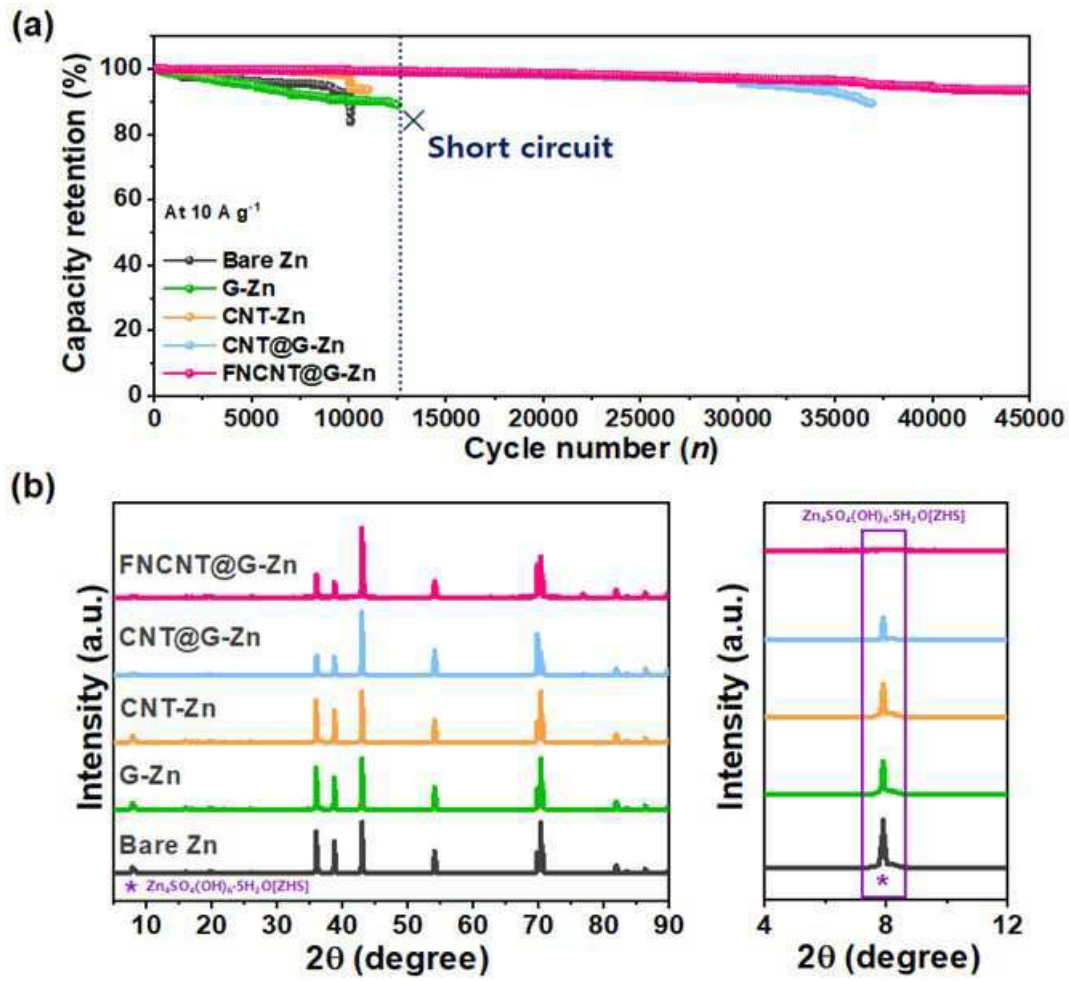
도면8



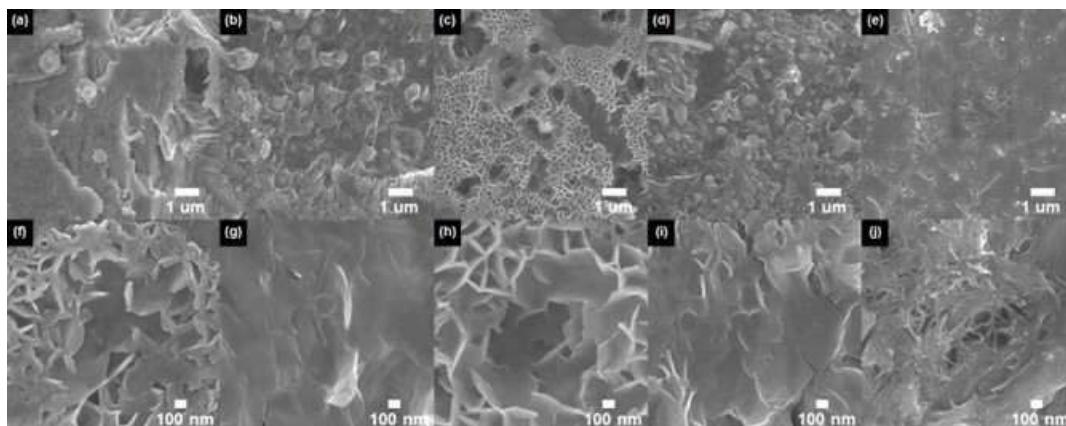
도면9



도면10



도면11



도면12

