(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0151797
(43) 공개일자 2023년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/42* (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0051574
(22) 출원일자 2022년04월26일
심사청구일자 2022년04월26일

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

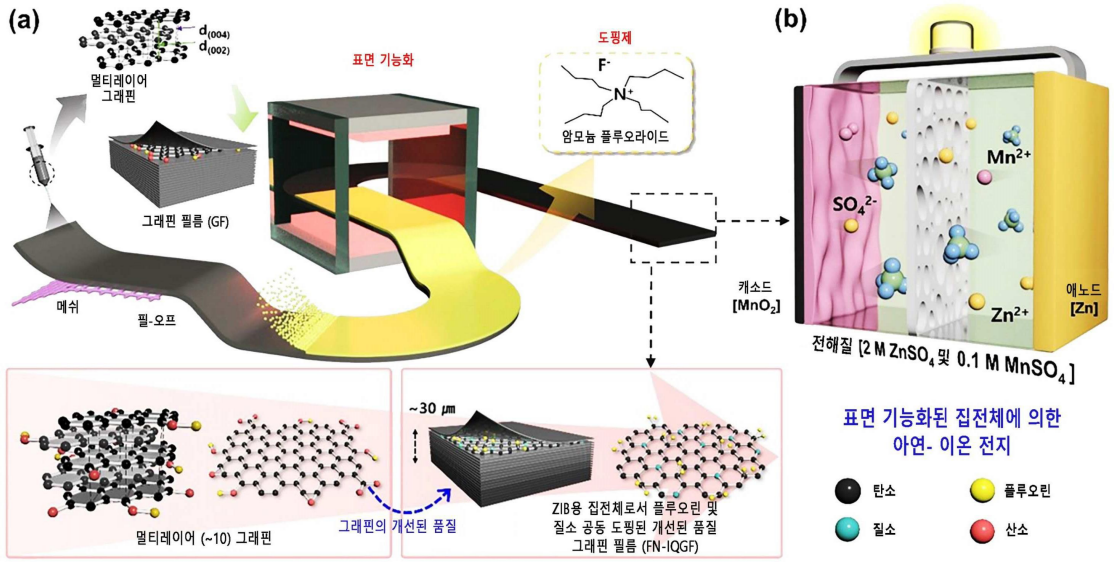
전체 청구항 수 : 총 17 항

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

(57) 요 약

본 발명은 아연-이온 전지용 집전체, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름에 도핑된 헤테로 원자;를 포함한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/42 (2013.01)
H01M 4/50 (2013.01)
H01M 4/665 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711144112
과제번호 2020R1C1C1010611
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 필름에 도핑된 헤테로 원자;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 집전체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 헤테로 원자는,

플루오린(F), 질소(N), 황(S), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀 필름은,

멀티레이어 그래핀 층이 2층 내지 10층으로 적층된 것인,

아연-이온 전지용 집전체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀 필름은, 산소 함유기(oxygen-containing groups)가 제거된 것인,

아연-이온 전지용 집전체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아연-이온 전지용 집전체는 플루오린(F) 및 질소(N)이 공동 도핑된 것인,

아연-이온 전지용 집전체.

청구항 6

그래핀 필름을 준비하는 단계;

상기 그래핀 필름에 헤테로 원자를 포함하는 화합물을 코팅하는 단계; 및

상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 그래핀 필름을 준비하는 단계는,

용매에 멀티레이어 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 단계; 및

상기 건조된 그래핀 필름을 상기 메쉬로부터 분리하는 단계;

를 포함하는,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 멀티레이어 그래핀은 그래핀 층이 2층 내지 10층 적층된 것이고,

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 집전체의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 용매는, 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함하고,

상기 유기 용매는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 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 집전체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 헤테로 원자를 포함하는 화합물은,

암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride, NH_4F), 암모늄 바이플루오라이드(ammonium bifluoride, NH_4HF_2) 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 수소화붕소칼륨(KBH_4), 수소화붕소마그네슘($Mg(BH_4)_2$), 수소화붕소칼슘($Ca(BH_4)_2$), 수소화붕소 스트론튬($Sr(BH_4)_2$), 트리스-트리메틸실릴포스핀(Tris(trimethylsilyl)phosphine), 트리스-디메틸아미노포스핀(Tris(dimetylamino)phosphine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP), 트리뷰틸포스핀(tri-butylphosphine), 트리페닐포스핀(tri-pheylphosphine), 트리토일포스핀(tri(o-toyl) phosphine), 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 트리페닐포스핀 옥사드(triphenyl phosphine oxide), 트리뷰틸포스핀 옥사이드(tributyl phosphine oxide), 황화나트륨·9수화물(Sodium sulfide nonahydrate), 티오요소(thiourea) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는,

300 ℃ 내지 600 ℃의 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 열환원 공정(thermal reduction process)을 수행하는 것인,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 열처리에 의해 상기 그래핀 필름의 산소 함유기가 제거되는 것인,

아연-이온 전지용 집전체의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 아연-이온 전지용 집전체 또는 제6항 내제 제13항 중 어느 한 항의 아연-이온 전지용 집전체의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체;

캐소드;

아연 애노드; 및

겔 전해질;

을 포함하는,

아연-이온 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 겔 전해질은,

폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 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 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

아연-이온 전지.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

270 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 200 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 17

제14항에 있어서,

상기 아연-이온 전지는,

0.3 A g^{-1} 내지 2.0 A g^{-1} 전류 밀도에서 150 mAh g^{-1} 내지 400 mA hg^{-1}의 비 정전용량(specific capacities)을 가지고,

0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서 120 사이클 진행 후 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것인,

아연-이온 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0003] 대규모 에너지 저장 시스템(Large-scale energy storage systems; ESS)은 풍력 및 태양열과 같은 산발적인 재생 에너지원의 에너지 출력을 관리하기 위한 유망한 장치로 부상했다. 그러나, ESS는 배터리 모듈로 구성되어 있어 화재가 발생하면 금전적 손실은 물론 인명에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 ESS용 배터리는 높은 에너지 밀도와 안전성을 갖추어야 한다.

[0004] 수성 전해질의 높은 안전성, 저비용 및 높은 이온 전도성으로 인해 수성 이차 전지는 대규모 EES의 유망한 후보로 떠올랐다. 수성 배터리의 많은 후보 중 수성 아연(Zn)-이온 배터리(zinc (Zn)-ion batteries; ZIB)는 높은 안전성, 낮은 산화 환원 전위, 높은 이론 용량 및 무독성으로 인해 최근 유망한 EES로 주목받고 있다. 일반적으로 ZIB는 애노드 및 집전체로서의 Zn 금속, 수성 전해질, 분리막, 무기 캐소드 물질, 캐소드용 집전체로 구성된다. ZIB의 음극은 집전체 상에 전극 재료 (일반적으로 MnO_2 및 V_2O_5)를 캐스팅하여 제조된다.

[0005] 집전체는 캐소드의 활물질을 지지할 뿐만 아니라 Zn 이온이 외부 회로에 전기화학 반응하여 생성된 전자를 모아 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시킨다. 또한, 집전체는 우수한 전기화학적 성능을 갖는 ZIB를 달성하기 위해 사이클 동안 전극 재료의 전위 창에 걸쳐 수성 전해질과 접촉하는 집전체의 기계적 안정성을 향상시키고 전지 저항을 감소시키기 위해 높은 전기 전도도 및 젖음성을 나타내야 한다. 그러나, ZIB에 사용되는 약산성 수성 전해질은 금속 호일이 부식되기 쉽기 때문에 종래의 금속 호일 (주로 리튬-이온 전지(lithium-ion batteries; LIB)에 사용됨)의 사용을 방해한다. 특히, 사이클링 중 호일의 부식으로 인해 집전체에서 전극 재료의 전기적 박리가 발생하여 배터리 시스템의 높은 내부 저항이 발생한다. 따라서, 탄소 기반 집전체는 주로 ZIB의 집전체로 사용된다. 그러나 이것은 아직 LIB에 비해 광범위한 연구 관심을 끌지 못했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 전기전도도, 전하 이동, 이온 확산 능력, 젖음성 및 비 정전용량이 우수하여 에너지 저장성능이 우수한 아연-이온 전지용 집전체, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.

[0008] 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

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름에 도핑된 헤테로 원자;를 포함한다.

[0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤테로 원자는, 플루오린(F), 질소(N), 황(S), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름은, 멀티레이어 그래핀 층이 2층 내지 10층으로 적층된 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름은, 산소 함유기(oxygen-containing groups)가 제거된 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 집전체는 플루오린(F) 및 질소(N)이 공동 도핑된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체의 제조방법은, 그래핀 필름을 준비하는 단계; 상기 그래핀 필름에 헤테로 원자를 포함하는 화합물을 코팅하는 단계; 및 상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름을 준비하는 단계는, 용매에 멀티레이어 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 단계; 및 상기 건조된 그래핀 필름을 상기 메쉬로부터 분리하는 단계;를 포함한다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 멀티레이어 그래핀은 그래핀 층이 2층 내지 10층 적층된 것일 수 있다.

[0018] 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), 폴리에스

테르-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.

[0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 용매는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 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 헤테로 원자를 포함하는 화합물은, 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride, NH_4F), 암모늄 바이플루오라이드(ammonium bifluoride, NH_4HF_2) 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 수소화붕소칼륨(KBH_4), 수소화붕소마그네슘($Mg(BH_4)_2$), 수소화붕소칼슘($Ca(BH_4)_2$), 수소화붕소 스트론튬($Sr(BH_4)_2$), 트리스-트리메틸실릴포스핀(Tris(trimethylsilyl)phosphine), 트리스-디메틸아미노포스핀(Tris(dimetylamino)phosphine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP), 트리뷰틸포스핀(tri-butylphosphine), 트리페닐포스핀(tri-pheylphosphine), 트리토일포스핀(tri(o-toyl) phosphine), 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 트리페닐포스핀 옥사드(triphenyl phosphine oxide), 트리뷰틸포스핀 옥사이드(tributyl phosphine oxide), 황화나트륨·9수화물(Sodium sulfide nonahydrate), 티오요소(thiourea) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는, 300 ℃ 내지 600 ℃의 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 열환원 공정(thermal reduction process)을 수행하는 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 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체; 캐소드; 아연 애노드; 및 겔 전해질;을 포함한다.

[0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 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 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 270 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 200 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, 0.3 A g^{-1} 내지 2.0 A g^{-1} 전류 밀도에서 150 mAh g^{-1} 내지 400 mA hg^{-1}의 비 정전용량(specific capacities)을 가지고, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서 120 사이클 진행 후 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 그래핀 필름에 헤테로 원자가 도핑됨으로써, 산소 함유기의 감소 및 질소 도핑 효과로 인해 전기 전도도가 증가하고, 전하 이동 과정을 개선하여 전체 비 정전용량

및 속도 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린 도핑 효과로 인해 젖음성이 향상될 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, 질소 도핑 효과로 인하여 전기 전도도가 향상하였다. 마지막으로 플루오린 도핑효과로 인하여 젖음성을 향상시킬 수 있다. 이들의 효과로 인하여 전지의 커패시티 및 싸이클링 성능의 향상을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 기능화를 사용한 불소 및 질소 공동 도핑된 품질 개선된 그래핀 필름(FN-IQGF)의 제조 공정의 개략도이고, (b) 다기능 집전체로서 FN-IQGF로 구성된 아연 이온 배터리(ZIB)의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 필름(GF; (a) 및 (b)), IQGF((b) 및 (e)) 및 FN-IQGF((c) 및 (f))의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 및 확대된 SEM 이미지, (g) 롤링 상태의 FN-IQGF 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 FN-IQGF 필름의 (a) 저배율 및 (b) 고배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지; (c) 원소 분포가 있는 에너지 분산 분광법(EDS) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) GF, (b) IQGF, (c) FN-IQGF의 C 1s X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼 및 (d) 산소 함유기의 백분율, (e) GF, IQGF 및 FN-IQGF의 F 1s XPS 스펙트럼. (h-j) GF, IQGF 및 FN-IQGF의 N 1s XPS 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 (a) X선 회절(XRD) 패턴, (b) 열중량 측정 분석(TGA) 곡선, (c) 시차 주사 열량계(DSC) 곡선, (d) 라만 스펙트럼, (e) 전기 전도도 및 (f-h) 접촉각 측정 결과이다.

도 6 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 (a) Nyquist 플롯, (b) 율속 성능, (c) 이전에 보고된 ZIB의 속도 성능과 비교, (d) 사이클링 안정성, (e) FN-IQGF의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교하는 Ragone 플롯이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a 및 b) GF 전극, (c 및 d) IQGF 전극, (e 및 f) FN-IQGF 전극의 3차원(3D) 표면 이미지 및 결과 높이 플롯이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 사이클링 테스트 후 (a) GF 전극, (b) IQGF 전극, (c) FN-의 단면 SEM 이미지 및 EDS 매핑 IQGF 전극; (d) EDS 매핑에서 얻은 Mn 대 Zn의 비율이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 FN-IQGF 전극과 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능 (a) 전고체 ZIB 구조의 개략도, (b) 율속 성능, (c) 이전에 보고된 전고체 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯, (d) ZIB의 직선, 굽힘, 절단 상태 및 심지어 수중에서 연결된 스마트 폰, 마이크로 컨트롤러 및 Bluetooth 장치의 전압 조건을 보여주는 사진이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 다기능 집전체로서의 FN-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] 이하, 본 발명의 아연-이온 전지용 집전체, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 그래핀 필름; 및 상기 그래핀 필름에 도핑된 헤테로 원자;를 포함한다.

[0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤테로 원자는, 플루오린(F), 질소(N), 황(S), 붕소(B) 및 인(P)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 상기 헤테로 원자는 플루오린(F) 및 질소(N)를 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지용 집전체는 플루오린(F) 및 질소(N)이 공동 도핑(Co-doping)된 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 표면 기능화를 이용한 불소 및 질소 공동-도핑된 품질 개선된 그래핀 필름(fluorine and nitrogen co-doped improved-quality graphene film; FN-IQGF) 이다.

[0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름은, 멀티레이어 그래핀 층이 2층 내지 10층; 2층 내지 8층; 2층 내지 6층; 2층 내지 4층; 4층 내지 10층; 4층 내지 8층; 4층 내지 6층; 6층 내지 10층; 6층 내지 8층; 또는 8층 내지 10층;으로 적층된 것일 수 있다.

[0050] 바람직하게는, 상기 그래핀 필름은, 멀티레이어 그래핀 층이 10 층으로 적층된 것일 수 있다.

[0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름은, 산소 함유기(oxygen-containing groups)가 제거된 것일 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 산소 함유기는 열 환원 공정(thermal reduction process)을 통하여 그래핀 필름이 포함하는 산소 작용기를 제거하여 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체는, 그래핀 필름에 헤테로 원자가 도핑됨으로써, 산소 함유기의 감소 및 질소 도핑 효과로 인해 전기 전도도가 증가하고, 전하 이동 과정을 개선하여 전체 비 정전용량 및 속도 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 플루오린 도핑 효과로 인해 젖음성이 향상될 수 있다.

[0055] 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체의 제조방법은, 그래핀 필름을 준비하는 단계; 상기 그래핀 필름에 헤테로 원자를 포함하는 화합물을 코팅하는 단계; 및 상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0056] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 기능화를 사용한 불소 및 질소 공동 도핑된 품질 개선된 그래핀 필름(FN-IQGF)의 제조 공정의 개략도이고, (b) 다기능 집전체로서 FN-IQGF로 구성된 아연 이온 배터리(ZIB)의

개략도이다.

[0057] 도 1의 (a)를 참조하면, 그래핀 필름을 준비하는 단계, 헤테로 원자를 포함하는 화합물을 코팅하는 단계 및 열처리 단계가 도시되어 있다.

[0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름을 준비하는 단계는, 용매에 멀티레이어 그래핀 및 고분자를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 단계; 및 상기 건조된 그래핀 필름을 상기 메쉬로부터 분리하는 단계;를 포함한다.

[0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 준비하는 단계는, 용매에 멀티레이어 그래핀 및 고분자를 혼합하는 단계이다.

[0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는, 물, 유기 용매 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 유기 용매는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-다이메틸아세트아미드(DMAc), 다이메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 테트라히드로퓨란(THF), 피리딘, 프로판올, 아세톤, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 바람직하게는, 상기 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)인 것일 수 있다.

[0063] 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.

[0064] 바람직하게는, 상기 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)인 것일 수 있다.

[0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 멀티레이어 그래핀은 그래핀 층이 2층 내지 10층; 2층 내지 8층; 2층 내지 6층; 2층 내지 4층; 4층 내지 10층; 4층 내지 8층; 4층 내지 6층; 6층 내지 10층; 6층 내지 8층; 또는 8층 내지 10층;으로 적층된 것일 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 상기 멀티레이어 그래핀은 그래핀 층이 10층으로 적층된 것일 수 있다.

[0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합 용액을 메쉬 위에 캐스트하고 건조하는 단계는, 상기 혼합 용액을 금속 메쉬 위에 캐스트하고, 30 ℃ 내지 80 ℃; 30 ℃ 내지 60 ℃; 30 ℃ 내지 40 ℃ 내지 80 ℃; 40 ℃ 내지 60 ℃; 50 ℃ 내지 80 ℃; 50 ℃ 내지 60 ℃ 또는 60 ℃ 내지 80 ℃의 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 건조하는 것일 수 있다.

[0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 건조된 그래핀 필름을 상기 메쉬로부터 분리하는 단계는, 상기 메쉬로부터 그래핀 필름을 필-오프하는 것일 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤테로 원자를 포함하는 화합물은, 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride, NH_4F), 암모늄 바이플루오라이드(ammonium bifluoride, NH_4HF_2) 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 수소화붕소칼륨(KBH_4), 수소화붕소마그네슘($Mg(BH_4)_2$), 수소화붕소칼슘($Ca(BH_4)_2$), 수소화붕소 스트론튬($Sr(BH_4)_2$), 트리스-트리메틸실릴포스핀(Tris(trimethylsilyl)phosphine), 트리스-디메틸아미노포스핀(Tris(dimetylamino)phosphine), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP), 트리뷰틸포스핀(tri-butylphosphine), 트리페닐포스핀(tri-pheylphosphine), 트리토일포스핀(tri(o-toyl) phosphine), 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 트리페닐포스핀 옥사드(triphenyl phosphine oxide), 트리뷰틸포스핀 옥사이드(tributyl phosphine oxide), 황화나트륨·9수화물(Sodium sulfide nonahydrate), 티오요소(thiourea) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 상기 헤테로 원자를 포함하는 화합물은, 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride, NH_4F)인 것일

수 있다.

[0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 헤테로 원자 코팅된 그래핀 필름을 열처리하는 단계는, 300 ℃ 내지 600 ℃; 300 ℃ 내지 500 ℃; 300 ℃ 내지 400 ℃; 400 ℃ 내지 600 ℃; 400 ℃ 내지 500 ℃ 또는 500 ℃ 내지 600 ℃의 온도 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 열환원 공정(thermal reduction process)을 수행하는 것일 수 있다.

[0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 그래핀 필름에 흡착(physisorption)된 암모늄 원자단의 일부 또는 전부가 피롤 결합의 질소(pyrrolic-N), 피리딘 결합의 질소(pyridinic-N), 또는 그래파이트 결합의 질소(graphitic-N)로 변환될 수 있는 공정 조건으로 열처리할 수 있다.

[0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 열처리에 의해 상기 그래핀 필름의 산소 함유기가 제거되는 것일 수 있다. 상기 환원 공정에 의해 그래핀 필름의 산소 함유기 전체 양이 줄고, 전기 전도도가 향상될 수 있다.

[0075] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체 또는 본 발명의 다른 실시예에 따른 아연-이온 전지용 집전체의 제조방법에 의해 제조된 아연-이온 전지용 집전체; 캐소드; 아연 애노드; 및 겔 전해질;을 포함한다.

[0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 캐소드는 이산화망간(MnO_2)인 것일 수 있다.

[0077] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 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 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0078] 바람직하게는, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA) 및 황산아연($ZnSO_4$)을 포함하는 것일 수 있다.

[0079] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 270 W kg^{-1}의 전력 밀도에서 200 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.

[0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 아연-이온 전지는, 0.3 A g^{-1} 내지 2.0 A g^{-1} 전류 밀도에서 150 mAh g^{-1} 내지 400 mA hg^{-1}의 비 정전용량(specific capacities)을 가지고, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서 120 사이클 진행 후 정전용량 유지율이 80 % 이상인 것일 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지는, 0.3 A g^{-1}의 전류 밀도에서 380 mAh g^{-1}의 높은 비 정전용량, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서 최고 120 사이클 동안 82.4% 용량 유지율을 가지고 뛰어난 사이클링 안정성 및 135 W h kg^{-1}의 고에너지 밀도와 270 W kg^{-1}의 전력 밀도를 나타내고, 전고체 ZIB는 뛰어난 기계적 유연성과 안정성을 나타낼 수 있다.

[0082] 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, 질소 도핑 효과로 인하여 전기 전도도가 향상하였다. 마지막으로 플루오린 도핑효과로 인하여 젖음성을 향상시킬 수 있다. 이들의 효과로 인하여 전지의 커패시티 및 싸이클링 성능의 향상을 얻을 수 있다.

[0084] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0085] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 본 발명에서는 ZIB용 다기능 집전체로서 플루오린과 질소가 함께 도핑된 개선된 품질의 그래핀 필름(fluorine and nitrogen co-doped improved-quality graphene film; FN-IQGF)을 제조하기 위한 전략을 제안했으며, 산소 함유기의 감소와 헤테로원자 도핑된 구조를 확인하였다. 결과는 표면 기능화가 다기능 집전체의 전기 전도도와 젖음성을 향상시켜 ZIB 의 에너지 저장 성능을 향상시키는 것으로 나타났다. 또한, 고성능 ZIB에 최적화된 집전체를 수용성 전해질에 적용한 것을 검증하기 위해 사이클링 시험 후 기계적 안정성과 전기화학적 동역학을 조사하였다. 결과는 장치의 뛰어난 기계적 유연성으로 인해 굽힘 테스트는 물론 절단 상태 및 심지어 수중을 포함한 극한 상태에서 우수한 전압 유지를 제공할 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명의 목적은 다양한 유형의 수성 이차 전지의 전기화학적 성능에 영향을 미치는 요인을 확인하는 것이었다. 따라서, 집전체/전극 재료와 ZIB의 기계적 열화 및 용량 특성 사이의 관계를 설정하고 설명했다.

[0089] 아연 이온 배터리(ZIB)는 만족스러운 안전 수준, 저렴한 비용 및 쉬운 조립으로 인해 유망한 에너지 저장 장치로 주목받고 있다. 그러나 ZIB의 에너지 저장 성능을 향상시키기 위해 사용되는 탄소 기반 집전체의 본질적인 결핍은 ZIB의 추가 응용을 제한했다. 이를 해결하기 위해 표면의 기능화를 통한 집전체의 기술적 스트리밍이 화학적 활성을 향상시키는 미래 지향적인 ZIB에 대한 유망한 방법으로 등장했다. 본 발명의 실시예에서는 ZIB용 다기능 집전체로서 플루오린과 질소가 함께 도핑된 개선된 품질의 그래핀 필름을 제조하였으며, ZIB의 전기화학적 성능에 대한 집전체의 증가된 전기 전도도 및 젖음성 개선의 시너지 효과를 입증하였다. 결과는 제조된 ZIB가 0.3 A g^{-1}의 전류 밀도에서 380 mAh g^{-1}의 높은 비 정전용량, 0.5 A g^{-1}의 전류밀도에서 최고 120 사이클 동안 82.4% 용량 유지율을 가지고 뛰어난 사이클링 안정성 및 135 W h kg^{-1}의 고에너지 밀도와 270 W kg^{-1}의 전력 밀도를 나타내었다. 또한, 전고체 ZIB는 뛰어난 기계적 유연성과 안정성을 나타냈다.

[0091] **실험**

[0092] 그래핀 필름(graphene films; GF)을 제조하기 위해 멀티레이어 그래핀과 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride; PVDF)를 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 용액에 균일하게 혼합한 용액을 스테인리스스틸(stainless-steel; SUS) 메쉬에 붓고 80 ℃에서 건조시켰다. 그 후 GF를 SUS 메쉬에서 분리하여 GF를 얻었다. ZIB용 표면기능화 집전체로 사용되는 FN-IQGF를 합성하기 위해 얻어진 GF에 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride, NH_4F)를 코팅한 후 400 ℃ 진공하에서 열처리하여 필름을 열환원시켰다. 이후, 염산과 증류수로 제조된 필름을 순차적으로 세척하였다. ZIB용 표면 기능화 집전체의 헤테로원자 도핑 효과를 확인하기 위해 NH_4F 없이 동일한 환원 공정을 사용하여 도핑되지 않은 IQGF를 제조했다.

[0094] GF, IQGF 및 FN-IQGF의 형태는 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy; FESEM, 경상국립대학교 핵심시설센터)과 고해상도 투과전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HR-TEM, KBSI 광주센터)을 이용하여 조사하였다. FN-IQGF의 모든 원소 분포는 EDS(Energy-Dispersive Spectrometry) 매핑을 사용하여 조사되었다. GF, IQGF 및 FN-IQGF의 화학적 결합 상태, 결정 성질 및 화학적 조성은 주변 대기에서 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscop; XPS), X선 회절법(X-ray diffraction; XRD) 및 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)을 사용하여 조사되었다. 150 ~ 1,000 ℃의 온도 범위에서 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry; DSC) 분석은 100~300 ℃의 온도 범위에서 수행되었다. 532.1 nm의 레이저 여기 파장에서 라만 분광기를 사용하여 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 격자 결함을 조사했다. 접촉각 측정을 이용하여 시료 계면에서의 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 젖음성을 측정하였다. 홀 효과 측정 시스템을 사용하여 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 전기 전도도를 평가했다.

[0095] 제조된 집전체로서 GF, IQGF 및 FN-IQGF, 캐소드로서 이산화망간(MnO_2), 애노드로서 Zn 호일 및 전해질로서 2 M 황산아연($ZnSO_4$)과 0.1 M 황산망간($MnSO_4$)의 혼합 용액을 사용하여 전기화학적 거동과 에너지 저장 성능을 평가하였다. 활성물질로서 MnO_2, 바인더로서 전도성 물질로서 PVDF, GF, IQGF 및 FN-IQGF 상에 NMP 중 케첸블랙(Ketien Black) (질량비 7:2:1)으로 혼합한 슬러리를 코팅하여 캐소드를 제조하였고, 그 후 전극을 100 ℃에서 건조시켰다. 이어서, 10^{5}-10^{-2}의 주파수 범위를 적용하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical

impedance spectroscopy; EIS)을 수행하였다. ZIBs의 율속 성능은 0.3 ~ 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 측정되었으며, 사이클링 안정성은 120 사이클 동안 1.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 평가되었다. 사이클링 테스트 후, 3D 표면 공초점 레이저 주사 현미경(3D surface confocal laser scanning microscopy) (3D 표면 현미경)과 EDS-매핑이 장착된 단면 주사 전자 현미경을 사용하여 샘플의 전극 안정성을 조사했다. 또한, 동일한 애노드와 캐소드 및 셀룰로오스 분리막을 가지고 증류수에 $ZnSO_4$와 폴리비닐알코올(PVA, Mw: 89,000 ~ 98,000)로 구성된 겔 전해질을 사용하여 전고체 ZIB를 제조하였다. 에너지 저장 성능은 0.3 ~ 1.0 A g^{-1} 전류밀도에서 율속 성능을 측정하여 측정하였다. 제조된 ZIB의 기계적 굽힘 시험은 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 수행되었다.

[0097] **결과 및 토의**

[0098] 표면 기능화된 집전체로서 FN-IQGF의 제조 공정의 개략도는 도 1의 (a)에 도시되어 있다. 먼저, 멀티레이어 그래핀을 적층하여 GF를 제조하였다. GF의 산소 상(phase)을 환원시키기 위해 열처리를 이용하여 환원공정을 수행하였다. 또한, GF의 표면은 NH_4F의 열분해에 의해 기능화되어 헤테로원자 (즉, 플루오린 및 질소)를 도핑하였다. 마지막으로, 얻어진 FN-IQGF를 표면 기능화된 집전체로 사용하여 고성능 ZIB를 제조하였으며, 이는 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이 전극 물질과 소자의 외부 단자 사이에 전자 경로를 제공하였다.

[0100] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 그래핀 필름(GF; (a) 및 (b)), IQGF((b) 및 (e)) 및 FN-IQGF((c) 및 (f))의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 및 확대된 SEM 이미지, (g) 롤링 상태의 FN-IQGF 사진이다.

[0101] 제조된 필름의 모폴로지에 대한 표면 기능화의 영향을 조사하기 위해 GF (도 2의 (a) 및 (d)), IQGF(도 2의 (b) 및 (e)) 및 FN-IQGF(도 2의 (c) 및 (f))의 저배율 및 고배율 SEM 이미지를 얻었다. SEM 이미지는 모든 필름이 불순물 없이 적층된 그래핀의 플레이크-유사 형태를 나타내는 것으로 드러나 표면 기능화 프로세스가 필름의 형태에 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 또한, FN-IQGF 집전체의 유연성은 재료를 롤링하여 확인했다 (도 2의 (g)).

[0103] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 FN-IQGF 필름의 (a) 저배율 및 (b) 고배율 투과 전자 현미경(TEM) 이미지; (c) 원소 분포가 있는 에너지 분산 분광법(EDS) 이미지이다.

[0104] 도 3의 (a)와 (b)는 FN-IQGF의 저해상도 및 고해상도 TEM 이미지를 보여준다. 필름의 그래핀 층은 탄소의 (002) 면에 해당하는 0.34 nm의 d-간격을 갖는 뚜렷한 2차원 구조를 나타냈다. FN-IQGF의 그래핀 매트릭스에서 C, F 및 N 원자의 분포를 추가로 조사하기 위해 EDS 매핑을 수행하고 그 결과를 도 3의 (c)에 나타내었다. 이미지는 원자가 그래핀 매트릭스를 따라 균일하게 분산되어 있음을 보여주었다. 이러한 결과는 표면 기능화를 사용하여 제조된 FN-IQGF의 헤테로원자가 도핑된 구조를 명확하게 검증했다.

[0106] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) GF, (b) IQGF, (c) FN-IQGF의 C 1s X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼 및 (d) 산소 함유기의 백분율, (e) GF, IQGF 및 FN-IQGF의 F 1s XPS 스펙트럼. (h-j) GF, IQGF 및 FN-IQGF의 N 1s XPS 스펙트럼이다.

[0107] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 (a) X선 회절(XRD) 패턴, (b) 열중량 측정 분석(TGA) 곡선, (c) 시차 주사 열량계(DSC) 곡선, (d) 라만 스펙트럼, (e) 전기 전도도 및 (f-h) 접촉각 측정 결과이다.

[0108] GF, IQGF 및 FN-IQGF의 C 1s 스펙트럼은 각각 도 5의 (a) 내지 (c)에 도시하였다. 피크는 ~284.5, 286.5 및 288.3 eV(각각 C-C, C-O 및 C=O 결합)에서 샘플의 스펙트럼에서 관찰되었다. 또한, 다양한 샘플에서 산소-함유기(oxygen-containing groups)의 비율을 확인하여 도 4의 (d)에 표시했다. GF와 비교하여, IQGF 및 FN-IQGF의 C 1s 스펙트럼 피크는 표면에서 산소 함유기로 디콘볼루션(deconvoluted)될 수 있으며, 이는 환원 공정이 GF의 품질을 개선함을 나타내며, 이는 전기적 특성을 향상시킬 것으로 예상된다. 따라서, ZIBs에서 향상된 속도 성능을 제공한다. GF, IQGF 및 FN-IQGF의 F 1s 및 N 1s 스펙트럼은 도 4의 (e) 내지 (j)에 도시하였다. F 및 N 소스가 없기 때문에 GF (도 4의 (e) 및 (h)) 및 IQGF (도 4의 (f) 및 (i))의 스펙트럼에서 피크가 관찰되지 않

았다.

[0109] 대조적으로, 반-이온성(semi-ionic) C-F(~684.6eV) 및 공유 C-F(~687.9eV, 도 4의 (g)) 및 피리디닉(pyridinic) N(~398.4eV), 피롤릭(pyrrolic) N(~400.0eV), 그라파이트 N(~401.0 eV) 및 산화된 N(~403.0 eV)에 해당하는 피크는 FN-IQGF의 스펙트럼에서 관찰되었으며, 이는 F와 N의 성공적인 공동 도핑에 기인할 수 있다 (도 4의 (j)). 또한, FN-IQGF의 플루오린 및 질소 공동 도핑 구조는 C 원자(2.55)와 비교하여 질소(3.04) 및 플루오린(3.98) 원자의 전기 음성도 때문에 ZIBs의 에너지 저장 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, C-F 결합은 사이클링 동안 이온에 쉽게 접근할 수 있기 때문에 집전체와 전극 재료 사이의 계면을 효율적으로 사용하여 전체 용량과 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한 C-N 결합은 C의 전자 밀도 상태를 유도하는 전자 구조를 변경하여 전기 전도도를 향상시켜 ZIB의 속도 성능을 향상시킬 수 있다.

[0110] GF, IQGF 및 FN-IQGF의 결정 구조를 나타내는 XRD 결과는 도 5의 (a)에 나와 있다. 모든 필름은 흑연의 (002) 층에 해당하는 26.5° 에서 회절 피크를 나타냈다. 또한, TGA 곡선은 순수한 탄소에 불순물이 없기 때문에 순수한 샘플이 100% 중량 손실을 나타내는 것으로 나타났다. 또한, IQGF 및 FN-IQGF의 중량 손실 곡선은 온도가 증가함에 따라 오른쪽으로 이동하여 샘플이 산소 함유 그룹의 감소로 인해 향상된 열 안정성을 나타냄을 나타낸다 (도 5의 (b)). 또한, 탄소 구조의 열분해에 대한 플루오린 또는 질소 도핑 소스로서의 NH_4F의 영향은 DSC 곡선을 사용하여 입증되었다 (도 5의 (c)). 흡열 피크는 ~157 및 270 ℃에서 DSC 곡선에서 관찰되었다. 모든 샘플의 격자 결함과 흑연 탄소를 조사하기 위해 라만 스펙트럼을 얻었다. 피크는 도 5의 (d)에 도시된 바와 같이, ~1350 (D-밴드) 및 1596 cm^{-1} (G-밴드)에서 관찰되었다.

[0111] 또한, GF, IQGF 및 FN-IQGF의 G-band 및 D-band(IG/ID)의 강도 비(intensity ratio)는 각각 0.90, 1.25, 1.24로, 환원 과정에 의해 GF 중 산소-함유기가 성공적으로 제거되었음을 의미한다. 또한, 도 5의 (e)의 막대 차트는 표면 기능화 후 전기 전도도의 점진적인 증가를 명확하게 보여주며, 이는 산소 함유기의 감소에 기인할 수 있다. 특히, FN-IQGF는 IQGF에 비해 향상된 전기전도도를 나타내어 N-도핑 효과가 전자구조를 변경하여 전기전도도를 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 따라서, FN-IQGF는 향상된 전기 전도성으로 인해 향상된 속도 성능을 나타낼 것으로 예상되었다. 전극 물질과 집전체 사이의 계면 작용은 ZIBs의 에너지 저장 성능을 향상시키는 중요한 요소이다.

[0112] 따라서, 샘플의 접촉각 측정을 수행하였다. GF는 55.2° 의 낮은 접촉각을 나타내었고 (도 5의 (f)), 이는 표면에 많은 양의 산소 함유기에 기인할 수 있다. 또한, IQGF의 접촉각 (도 5의 (g))은 산소 함유기의 감소로 인해 63.6° 로 증가했다. 대조적으로, FN-IQGF는 51.8° 의 감소된 접촉각을 나타내었으며 (도 5의 (h)), 이는 그래핀 구조에 플루오린 도핑 부위가 존재하여 표면의 젖음성을 향상시켰기 때문일 수 있다. 이러한 결과는 FN-IQGF가 표면에 플루오린 도핑 사이트의 존재로 인해 향상된 젖음성을 나타냄을 나타내며, 이는 전극 재료와 집전체 사이의 효율적인 계면 작동을 통해 사이클링 안정성을 향상시킬 것으로 기대된다.

[0114] 도 6 본 발명의 실시예에 따른 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 (a) Nyquist 플롯, (b) 율속 성능, (c) 이전에 보고된 ZIB의 속도 성능과 비교, (d) 사이클링 안정성, (e) FN-IQGF의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교하는 Ragone 플롯이다.

[0115] GF, IQGF 및 FN-IQGF의 EIS Nyquist 플롯 (도 6의 (a))은 고주파 영역에서 반원 기울기를 나타내고, 저주파 영역에서 선형 기울기를 나타내어, 각각, 전하-이동 저항(R_{ct}) 및 Warburg 임피던스에 해당한다. 또한, FN-IQGF의 전하-이동 저항은 GF 및 IQGF보다 낮았는데, 이는 FN-IQGF의 우수한 전하-이동 과정을 나타내고, 산소 함유기의 감소 및 질소 도핑 효과로 인해 FN-IQGF의 전기 전도도가 향상되었기 때문일 수 있다. 표면 기능화된 집전체로서 GF, IQGF 및 FN-IQGF로 구성된 다양한 ZIB의 속도 성능은 도 6의 (b)에 나와 있다. FN-IQGF를 사용하여 제조된 ZIB는 각각, 0.3, 0.5, 0.17, 1.0, 1.3 및 2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 380, 337, 303, 270, 231, 206, 185, and 155 mAh g^{-1} 의 비 정전용량(specific capacities), 97%의 뛰어난 용량 유지율을 보인다.

[0116] 또한, FN-IQGF의 율속 성능은 이전에 보고된 MnO_2 캐소드를 사용하여 제조된 ZIBs에 비해 더 높은 비 정전용량을 나타냈다 (도 6의 (c)). 이러한 결과는 산소 함유기의 감소 및 질소 도핑 효과를 통한 집전체의 향상된 전기 전도성으로 인해 향상된 전하 이동 프로세스에 기인할 수 있다. 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 최대 120 사이클 동안 GF, IQGF 및 FN-IQGF의 장기 안정성이 도 6의 (d)에 나와 있다. FN-IQGF는 82.4%로 GF(59.6%),

IQGF(67.7%)에 비해 우수한 용량 유지율을 나타내어 집전체의 젖음성 향상이 집전체와 애노드의 계면을 효과적으로 관리하였음을 알 수 있다. 또한, FN-IQGF는 270 $W \cdot kg^{-1}$의 전력 밀도에서 270 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$의 최대 에너지 밀도를 보였고, 1,800 $W \cdot kg^{-1}$의 전력 밀도에서 139 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$의 에너지 밀도를 나타내었다. 이는 도 6의 (e)의 Ragone 플롯에서 볼 수 있듯이 이전에 보고된 LIBs, 칼륨 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 및 나트륨 이온 배터리보다 훨씬 더 높았다.

[0118] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 (a 및 b) GF 전극, (c 및 d) IQGF 전극, (e 및 f) FN-IQGF 전극의 3차원(3D) 표면 이미지 및 결과 높이 플롯이다.

[0119] 사이클링 테스트 후 제조된 ZIBs용 캐소드의 구조적 안정성을 알아보기 위하여 3차원 표면현미경을 이용하여 GF, IQGF, FN-IQGF 전극의 표면을 특성화하였으며, 그 이미지를 도 7에 나타내었다. GF 전극은 ~30 ㎛의 큰 계단식 원뿔(stepped cone)로 불규칙한 표면을 나타내었으며 (도 7의 (a) 및 (b)), 이는 집전체와 전극 재료 사이의 계면 안정성이 불량함을 나타낸다. 대조적으로, IQGF 전극 (도 7의 (c) 및 (d))은 약간 개선된 구조적 안정성을 나타내었으며, 이는 증가된 전기 전도도로 인해 향상된 전하 이동 과정에 기인할 수 있다. 또한, FN-IQGF 전극 (도 7의 (e) 및 (f))은 ~12 ㎛의 작은 계단식 원뿔로 매끄러운 표면을 나타냈다. 이러한 결과는 FN-IQGF 집전체의 향상된 전하 이동 과정과 향상된 젖음성이 Zn 이온의 삽입/추출을 위한 안정적인 계면을 효과적으로 제공하여 ZIBs의 장기 안정성을 향상시킴을 나타낸다.

[0121] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 사이클링 테스트 후 (a) GF 전극, (b) IQGF 전극, (c) FN-의 단면 SEM 이미지 및 EDS 매핑 IQGF 전극; (d) EDS 매핑에서 얻은 Mn 대 Zn의 비율이다.

[0122] 사이클링 테스트 후 전극 구조를 더 조사하기 위해 단면 SEM 및 EDS 분석을 수행했으며 그 결과를 도 8에 나타내었다. 평균 직경 ~20 ㎛의 MnO_2를 집전체에 전극 재료로 증착하였다. GF 전극 (도 8의 (a))에서 눈에 띄는 균열과 공극이 관찰되었으며, 집전체에서 MnO_2 박리도 관찰되었다. 이는 집전체의 낮은 전기 전도도로 인해 전극 재료와 집전체 사이의 불안정한 계면을 나타낸다. 또한 MnO_2와 IQGF 전극 사이의 계면에서 공극이 관찰되었으며 (도 8의 (b)), 이는 집전체의 낮은 젖음성으로 인해 약한 계면 접착력에 기인할 수 있다.

[0123] 대조적으로, FN-IQGF 전극 (도 8의 (c))은 균열이나 공극 없이 안정적인 전극 구조를 나타냈다. 따라서, 전극의 뛰어난 사이클링 안정성을 확인하였다. 사이클링 테스트 후 제조된 캐소드의 가역성은 EDS 매핑 데이터를 사용하여 Zn 대 Mn 비율에 따라 추가로 조사되었다 (도 8의 (d)). 사이클링 테스트 후, FN-IQGF 전극은 0.81의 Mn:Zn 비율로 GF 전극 (1.50) 및 IQGF 전극 (1.03)과 비교하여 탁월한 가역성을 나타냈다. 이러한 결과는 ZIBs용 FN-IQGF 전극의 우수한 안정성에 기인할 수 있다. 특히, FN-IQGF의 향상된 젖음성은 전극 물질과 집전체 사이의 효율적인 전자 이동을 용이하게 하였다. 이러한 결과는 가역성이 높은 FN-IQGF 전극이 전고체 ZIB에 효과적인 전극이 될 것임을 나타낸다.

[0125] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 FN-IQGF 전극과 겔 전해질로 구성된 전고체 ZIB의 에너지 저장 성능 (a) 전고체 ZIB 구조의 개략도, (b) 율속 성능, (c) 이전에 보고된 전고체 에너지 저장 장치의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯, (d) ZIB의 직선, 굽힘, 절단 상태 및 심지어 수중에서 연결된 스마트 폰, 마이크로 컨트롤러 및 Bluetooth 장치의 전압 조건을 보여주는 사진이다.

[0126] FN-IQGF의 실제 적용을 조사하기 위해 FN-IQGF를 집전체로 사용하여 전고체 ZIBs (도 9의 (a))를 제조하고, $ZnSO_4$와 PVA로 구성된 겔-전해질 및 밀봉 필름을 도입했다. 특히, 겔-전해질의 도입은 우수한 기계적 물성을 제공할 뿐만 아니라 Zn 애노드의 덴드라이트 성장, 부식 및 수소 발생 단점을 상쇄할 수 있다. 전압 범위와 전류 밀도가 각각 1.0~1.9 V 및 0.3~1.0 Ag^{-1}일 때 FN-IQGF 전극으로 구성된 전고체 ZIB의 속도 성능은 도 9의 (b)에 나와 있다. FN-IQGF는 각각 0.3, 0.5 및 1.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 151, 114 및 57 mA h g^{-1}의 비 정전용량을 나타냈고, 0.3 A g^{-1}에서 132 mA h g^{-1}의 복구 용량을 나타냈다 (유지율 86%). 더욱이, Ragone 플롯은 FN-IQGF를 사용하여 제조된 전고체 ZIB가 270 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$의 전력 밀도에서 135 $W \cdot kg^{-1}$의 뛰어난 에너지 밀도를

나타냄을 보여주었으며, 이는 이전에 보고된 전고체 에너지 저장 디바이스보다 더 높았다 (도 9의 (c)). 또한, FN-IQGF로 구성된 전고체 ZIB의 실제 적용을 더 검토하기 위해 도 9의 (c)와 같이 ZIB에 스마트폰, 마이크로컨트롤러 및 블루투스 장치를 연결하였다. 사진은 ZIB가 굽힘 시험 동안은 물론 절단 상태 및 심지어 수중에서도 안정적인 전압을 유지함을 확인했다.

[0128] 요약하면, 본 발명의 실시예에는 ZIB의 전기화학적 성능에 대한 집전체의 증가된 전기 전도도 및 개선된 젖음성의 시너지 효과를 입증했다.

[0129] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 다기능 집전체로서의 FN-IQGF의 장점을 보여주는 개략도이다.

[0130] 도 10에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 산소 함유기의 감소 및 질소 도핑 효과로 인한 증가된 전기 전도도는 전하 이동 과정을 개선하여 전체 비 정전용량 및 속도 성능을 향상시킨다. 한편, 플루오린 도핑 효과는 향상된 젖음성으로 인해 전극과 전해질 사이의 계면을 효율적으로 활용할 수 있게 하였고, 안정적인 전극 구조로 인해 사이클링 안정성을 향상시켰다. 또한, 안정적인 전기화학적 성능과 우수한 기계적 물성을 지닌 FN-IQGF로 구성된 전고체 ZIB를 웨어러블 에너지 저장 장치에 적용할 가능성을 검증했다.

[0132] **결론**

[0133] 본 발명의 실시예는 ZIB용 표면 기능화된 집전체로서 FN-IQGF의 제조를 입증했다. 특히, ZIB의 전기화학적 성능에 대한 표면 기능화된 집전체의 시너지 효과가 입증되었다. 결과는 FN-IQGF로 구성된 ZIB가 0.3 A g^{-1}의 전류 밀도에서 380 mAh g^{-1}의 놀라운 비 정전용량, 뛰어난 율속 성능 (2.0 A g^{-1}의 전류 밀도에서 155 mAh g^{-1}), 82.4%의 용량 유지율과 함께 0.5 A g^{-1}의 전류 밀도에서 120사이클 동안 우수한 사이클링 안정성을 제공하는 것으로 나타났다.

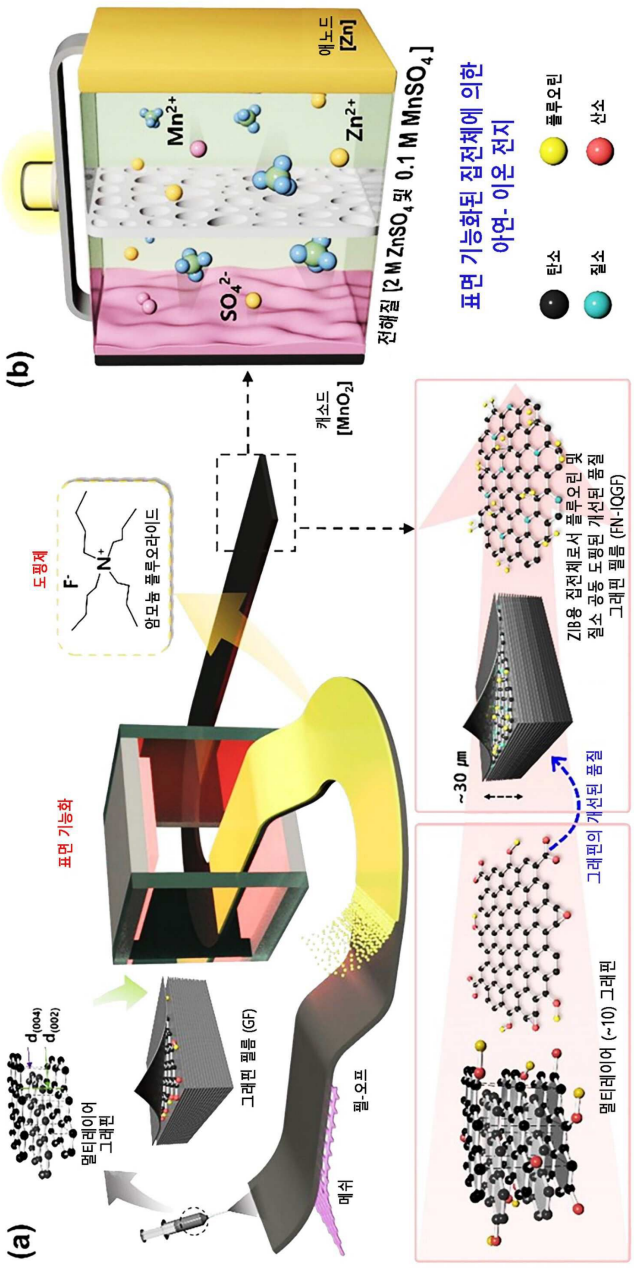
[0134] 우수한 전기화학적 성능은 산소 함유기의 감소를 통한 효율적인 전하 수송과 집전체의 질소 도핑 효과에 기인하며, 이는 전극의 전기 전도도를 향상시켜 전반적인 비 정전용량 및 속도 성능을 향상시켰다. 또한, 우수한 사이클링 안정성은 플루오린 도핑 효과에 의한 전극 구조의 안정에 기인하며, 이는 집전체의 젖음성을 향상시켜 전극과 전해질 사이의 계면을 효율적으로 활용할 수 있게 하였다. 또한 FN-IQGF의 우수한 기계적 특성과 실제 적용 가능성은 굽힘 테스트와 절단 상태 및 심지어 수중에서도 전고체 ZIB 작동을 통해 검증되었다. 본 발명의 실시예는 산소 함유기의 환원과 집전체의 헤테로원자 도핑의 조합을 통한 표면 기능화가 차세대 ZIB용 다기능 집전체 제조를 위한 새로운 방법을 제공할 수 있음을 확인했다.

[0136] 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.

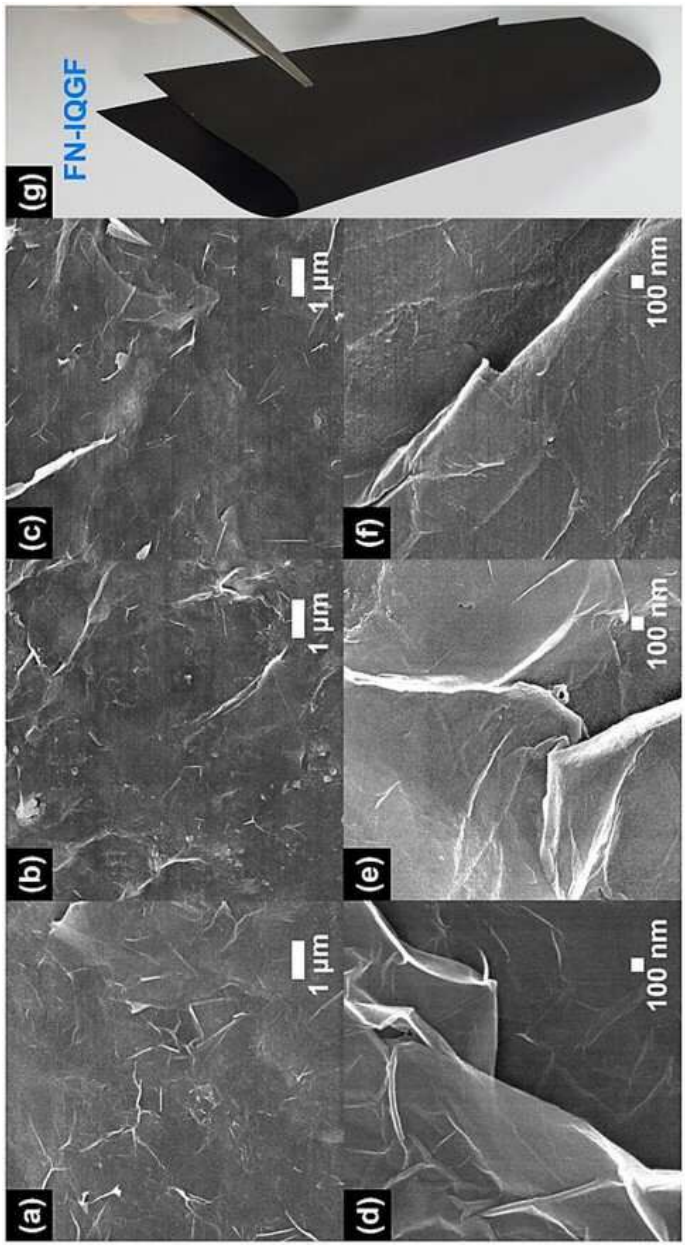
[0138] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

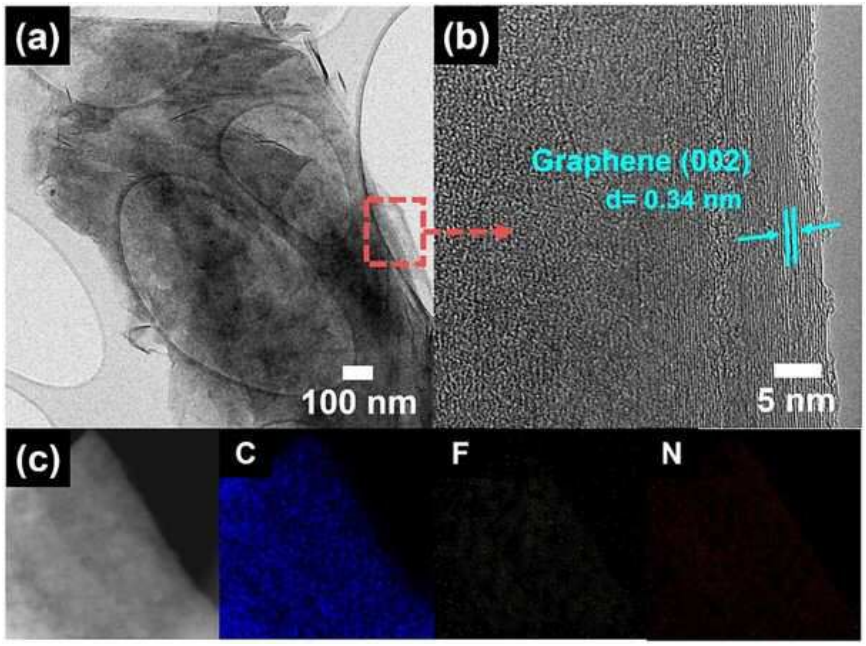
도면1


(a)
멀티레이어 그래핀
$d_{(004)}$
$d_{(002)}$
그래핀 필름 (GF)
필-오프
메쉬
표면 기능화
도핑제
암모늄 플루오라이드
캐소드 [MnO_2]
~30 μm
멀티레이어 (~10) 그래핀
그래핀의 개선된 품질
ZIB용 집전체로서 플루오린 및 질소 공동 도핑된 개선된 품질 그래핀 필름 (FN-IQGF)
표면 기능화된 집전체에 의한 아연-이온 전지
플루오린
산소
탄소
질소
(b)
에노드 [Zn]
Mn^{2+}
Zn^{2+}
SO_4^{2-}
전해질 [2 M $ZnSO_4$ 및 0.1 M $MnSO_4$]

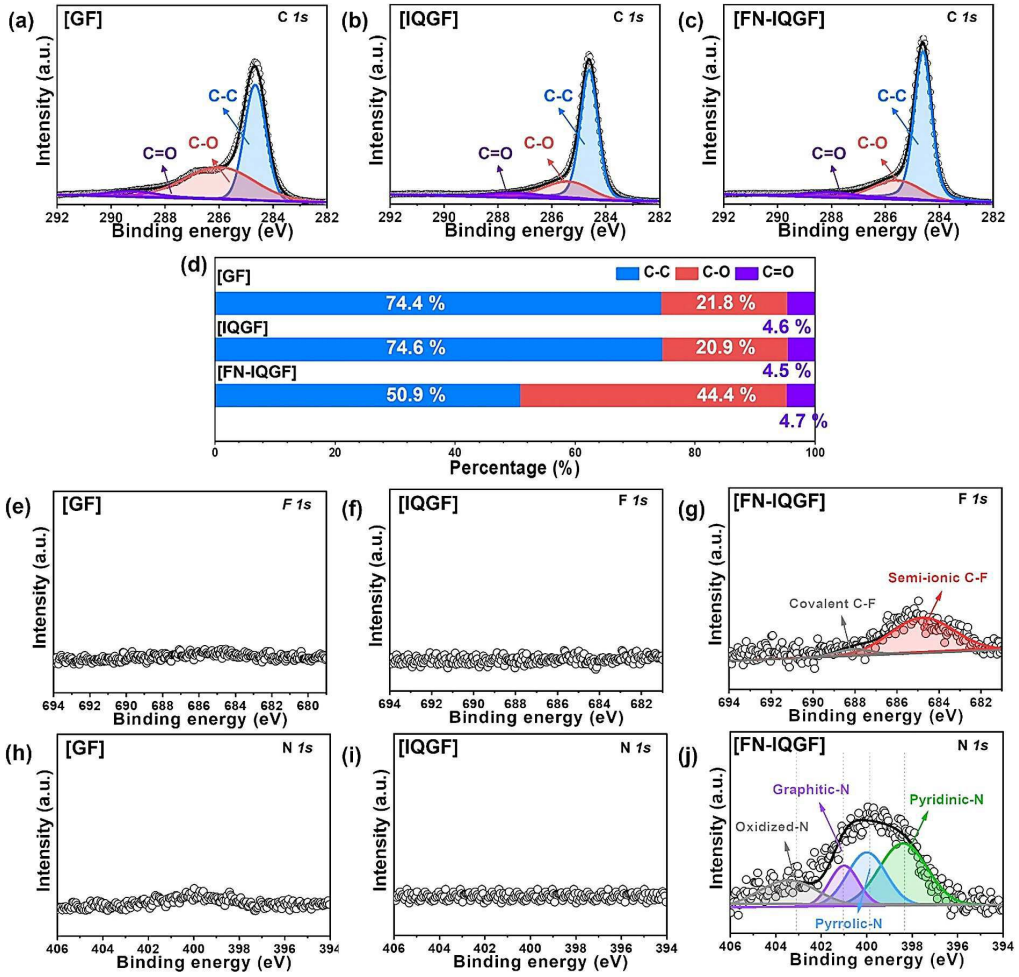
도면2



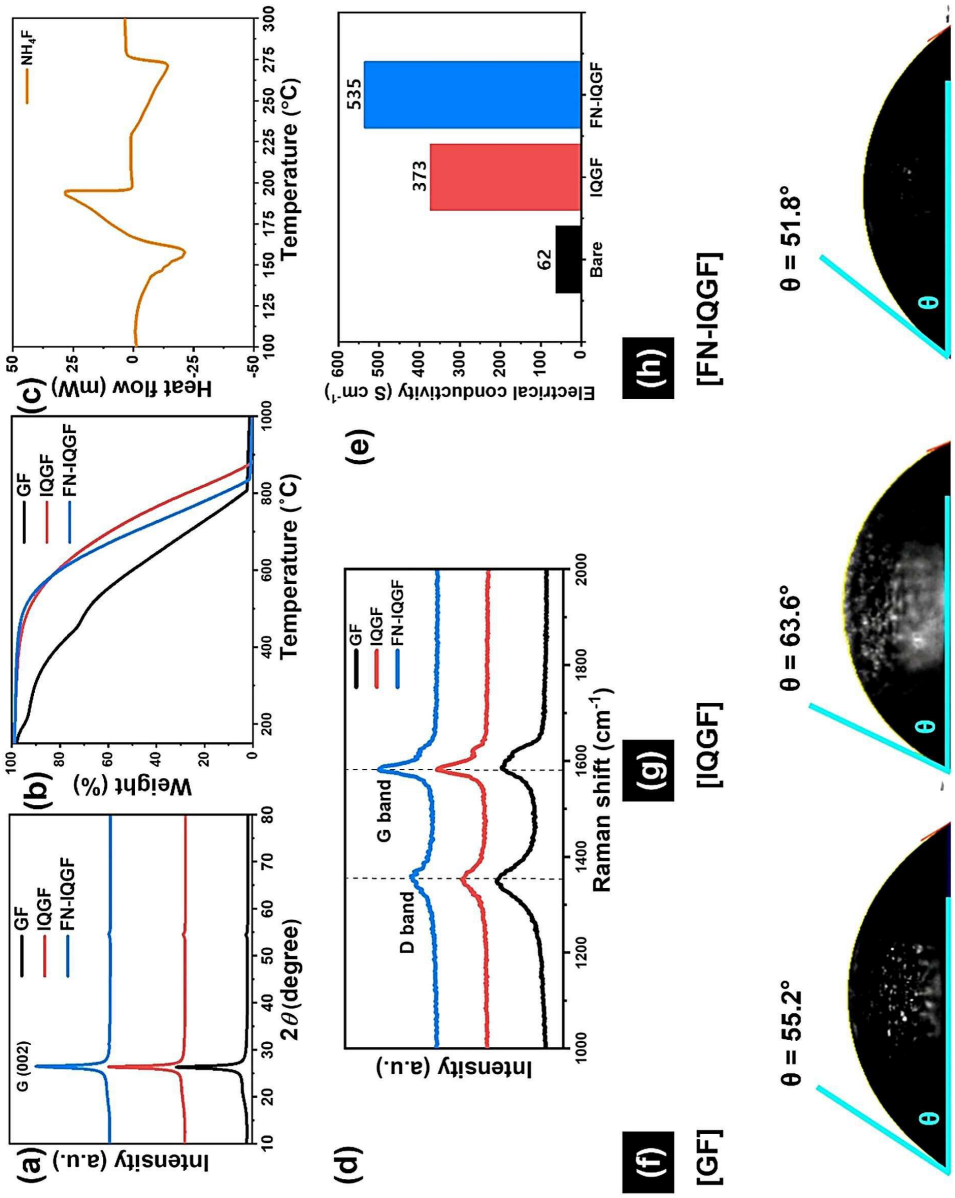
도면3


(a)
(b)
Graphene (002)
d= 0.34 nm
100 nm
5 nm
(c)
C
F
N

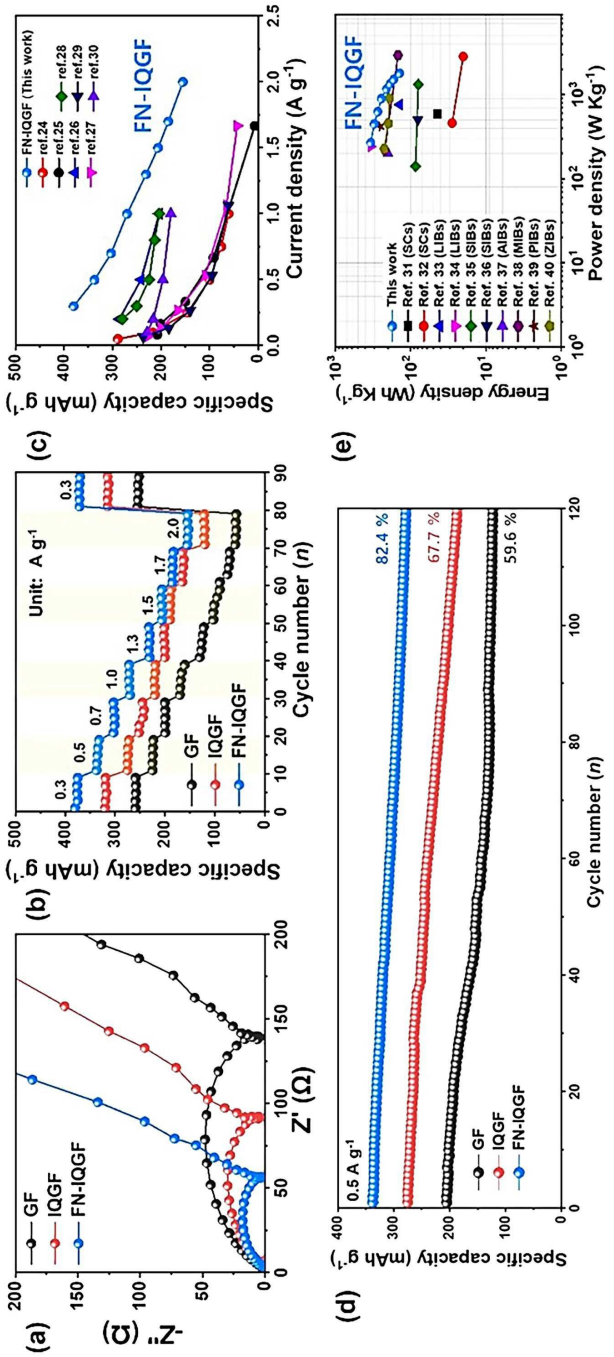
도면4


(a) [GF] C 1s
(b) [IQGF] C 1s
(c) [FN-IQGF] C 1s
C-C
C-O
C=O
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(d)
[GF]
[IQGF]
[FN-IQGF]
C-C C-O C=O
74.4 %
21.8 %
4.6 %
74.6 %
20.9 %
4.5 %
50.9 %
44.4 %
4.7 %
Percentage (%)
(e) [GF] F 1s
(f) [IQGF] F 1s
(g) [FN-IQGF] F 1s
Semi-ionic C-F
Covalent C-F
(h) [GF] N 1s
(i) [IQGF] N 1s
(j) [FN-IQGF] N 1s
Graphitic-N
Pyridinic-N
Oxidized-N
Pyrrolic-N

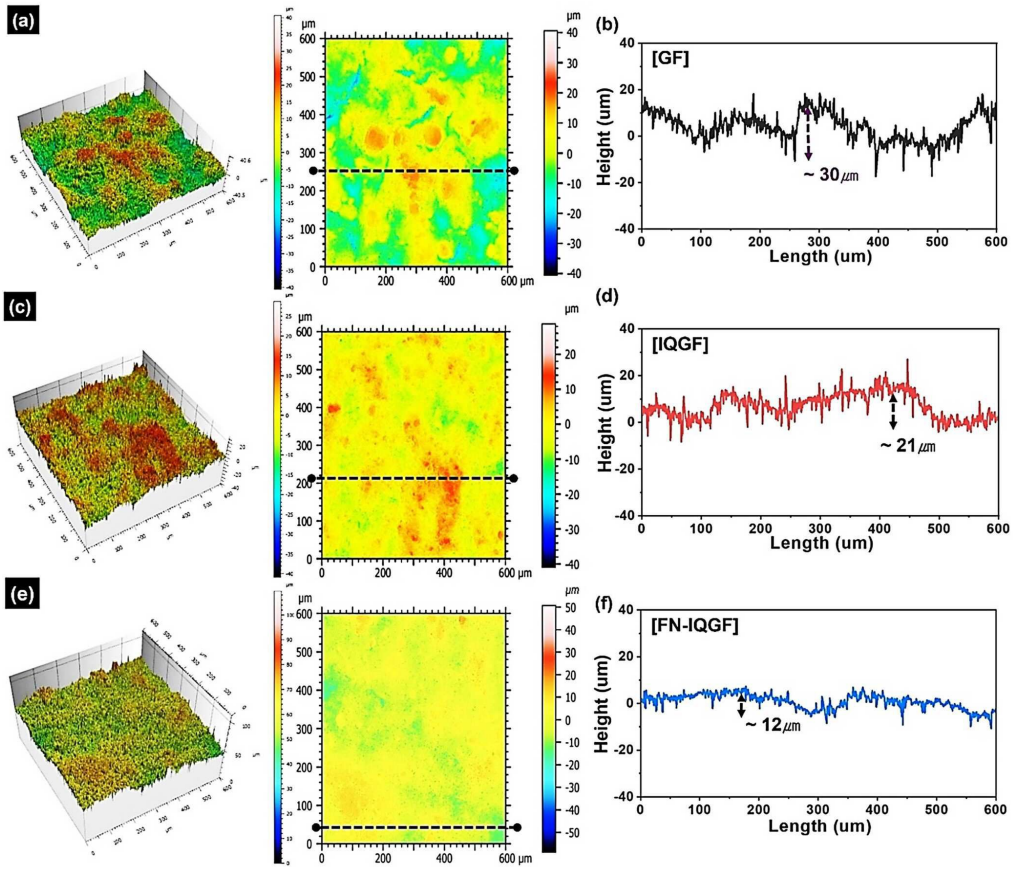
도면5


(a)
Intensity (a.u.)
G (002)
GF
IQGF
FN-IQGF
2θ (degree)
(b)
Weight (%)
Temperature (°C)
(c)
Heat flow (mW)
NH4F
Temperature (°C)
(d)
Intensity (a.u.)
D band
G band
Raman shift (cm-1)
(e)
Electrical conductivity (S cm-1)
62
373
535
Bare
IQGF
FN-IQGF
(f)
[GF]
θ = 55.2°
(g)
[IQGF]
θ = 63.6°
(h)
[FN-IQGF]
θ = 51.8°

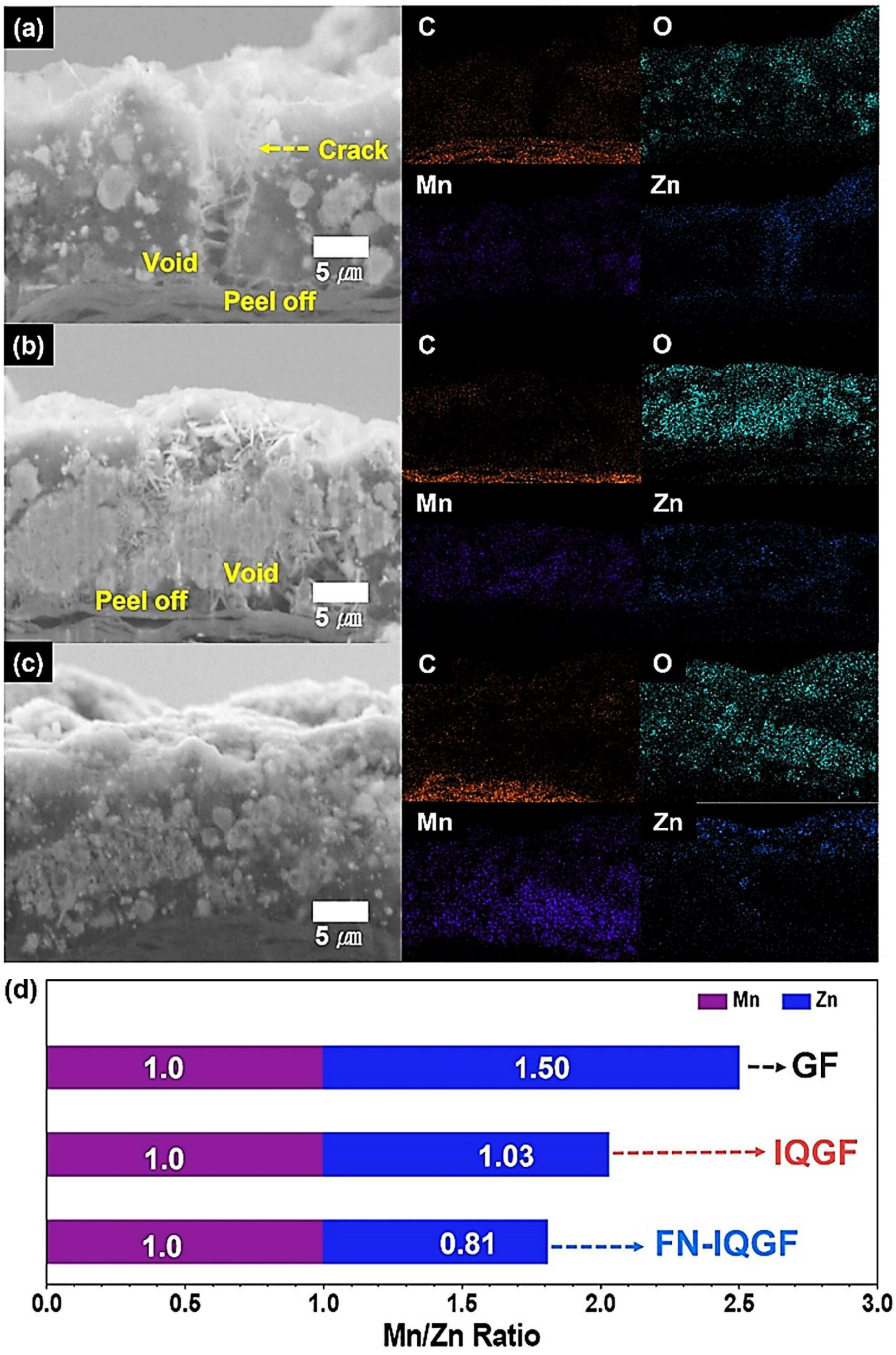
도면6


(a)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
GF
IQGF
FN-IQGF
(b)
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
Unit: A g-1
0.3
0.5
0.7
1.0
1.3
1.5
1.7
2.0
GF
IQGF
FN-IQGF
(c)
Specific capacity (mAh g-1)
Current density (A g-1)
FN-IQGF
FN-IQGF (This work)
ref.24
ref.25
ref.26
ref.27
ref.28
ref.29
ref.30
(d)
Specific capacity (mAh g-1)
Cycle number (n)
0.5 A g-1
82.4 %
67.7 %
59.6 %
GF
IQGF
FN-IQGF
(e)
Energy density (Wh Kg-1)
Power density (W Kg-1)
FN-IQGF
This work
Ref. 31 (SCs)
Ref. 32 (SCs)
Ref. 33 (LIBs)
Ref. 34 (LIBs)
Ref. 35 (SIBs)
Ref. 36 (SIBs)
Ref. 37 (AIBs)
Ref. 38 (MIBs)
Ref. 39 (PIBs)
Ref. 40 (ZIBs)

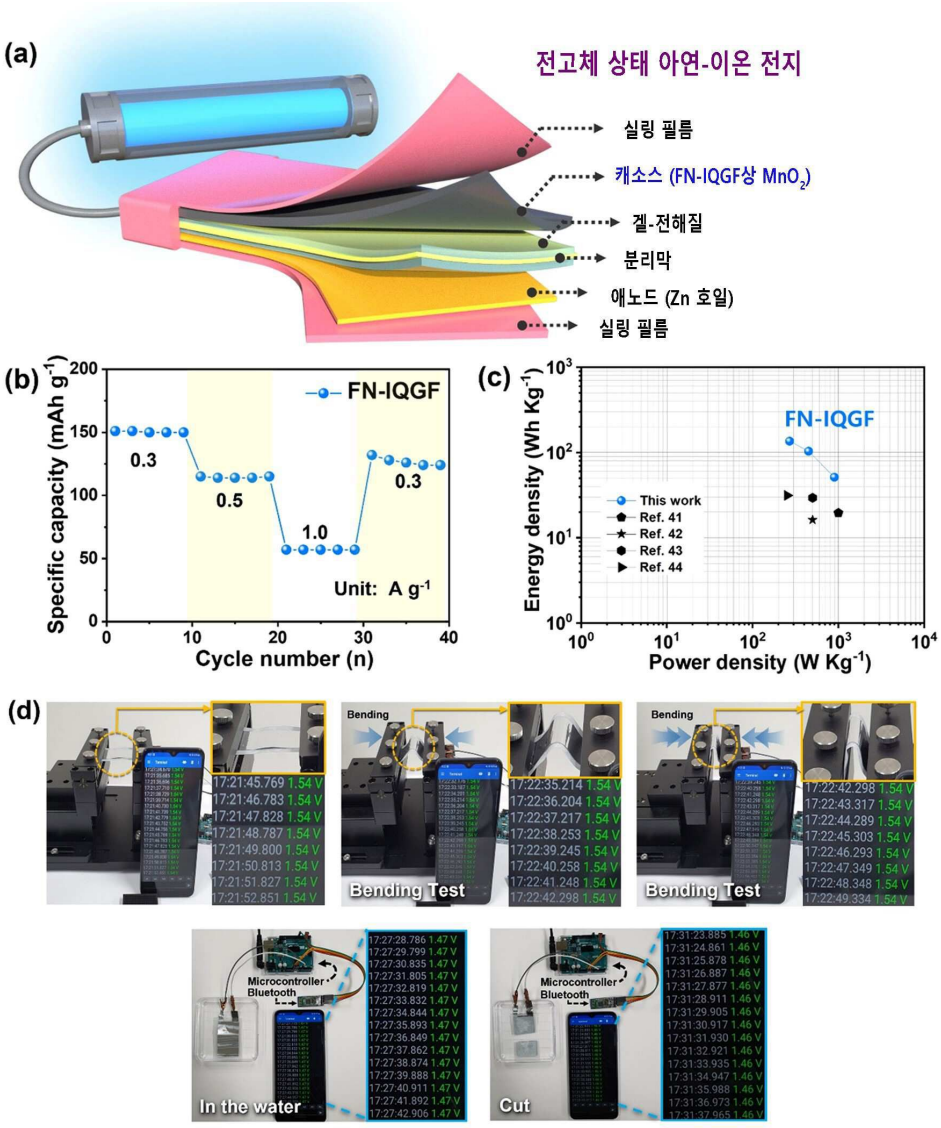
도면7


(a)
(b)
[GF]
~ 30㎛
Height (um)
Length (um)
(c)
(d)
[IQGF]
~ 21㎛
Height (um)
Length (um)
(e)
(f)
[FN-IQGF]
~ 12㎛
Height (um)
Length (um)

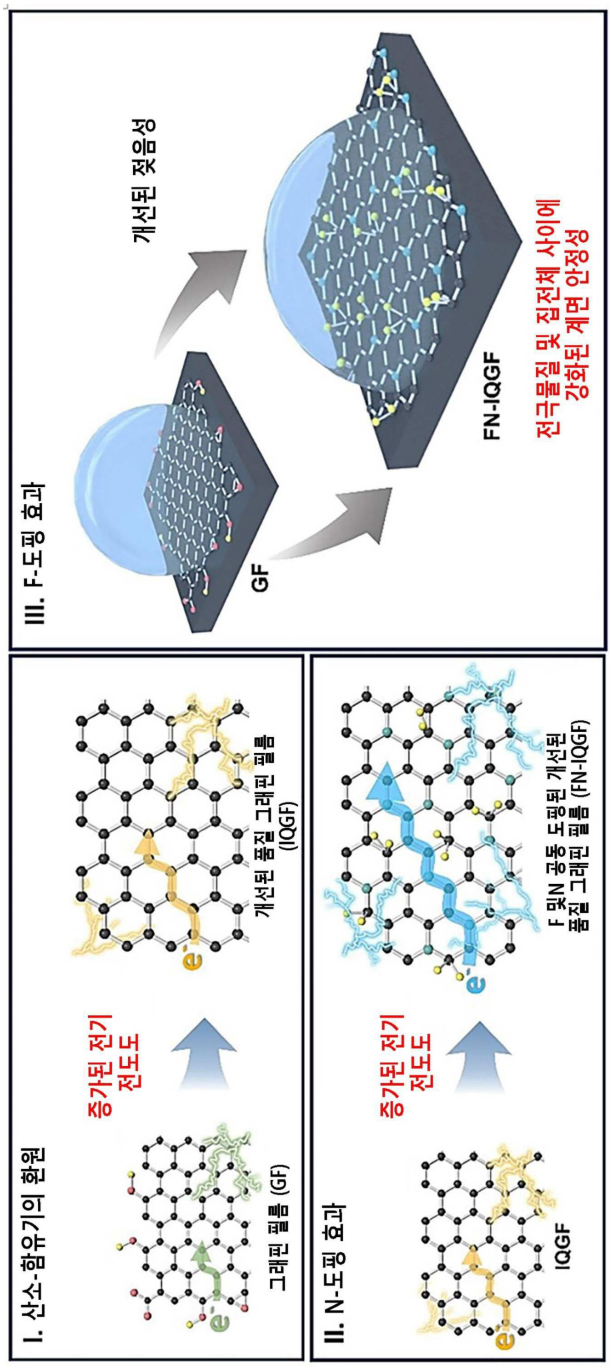
도면8


(a)
Crack
Void
Peel off
5 μm
C
O
Mn
Zn
(b)
Void
Peel off
5 μm
C
O
Mn
Zn
(c)
5 μm
C
O
Mn
Zn
(d)
Mn
Zn
1.0
1.50
GF
1.0
1.03
IQGF
1.0
0.81
FN-IQGF
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Mn/Zn Ratio

도면9


(a)
전고체 상태 아연-이온 전지
실링 필름
캐소스 (FN-IQGF상 MnO_2)
겔-전해질
분리막
애노드 (Zn 호일)
실링 필름
(b)
Specific capacity (mAh g^{-1})
Cycle number (n)
FN-IQGF
0.3
0.5
1.0
0.3
Unit: A g^{-1}
(c)
Energy density (Wh Kg^{-1})
Power density (W Kg^{-1})
FN-IQGF
This work
Ref. 41
Ref. 42
Ref. 43
Ref. 44
(d)
Bending
Bending Test
Bending
Bending Test
Microcontroller
Bluetooth
In the water
Microcontroller
Bluetooth
Cut

도면10


I. 산소-함유기의 환원
증가된 전기 전도도
개선된 품질 그래핀 필름 (IQGF)
그래핀 필름 (GF)
II. N-도핑 효과
증가된 전기 전도도
F 및 N 공동 도핑된 개선된 품질 그래핀 필름 (FN-IQGF)
IQGF
III. F-도핑 효과
개선된 젖음성
GF
FN-IQGF
전극물질 및 집전체 사이에 강화된 계면 안정성