

고성능 아연-이온 전지의 고품질 집전체를 위한 그래핀 필름의 결함 제어

이영근¹ · 안건형^{1,2†}

¹경상국립대학교 에너지공학과, ²경상국립대학교 에너지시스템공학과

Controlling Defects in Graphene Film for Enhanced-Quality Current Collector of Zinc-Ion Batteries with High Performance

Young-Geun Lee¹ and Geon-Hyoung An^{1,2†}

¹Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

²Department of Energy System Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

(Received February 21, 2023 : Revised March 29, 2023 : Accepted March 30, 2023)

Abstract Zinc-ion Batteries (ZIBs) are currently considered to be effective energy storage devices for wearable electronics because of their low cost and high safety. Indeed, ZIBs show high power density and safety compared with conventional lithium ion batteries (LIBs) and exhibit high energy density in comparison with supercapacitors (SCs). However, in spite of their advantages, further current collector development is needed to enhance the electrochemical performance of ZIBs. To design the optimized current collector for high performance ZIBs, a high quality graphene film is suggested here, with improved electrical conductivity by controlling the defects in the graphene film. The graphene film showed improved electrical conductivity and good electron transfer between the current collector and active material, which led to a high specific capacity of 346.3 mAh g⁻¹ at a current density of 100 mA g⁻¹, a high-rate performance with 116.3 mAh g⁻¹ at a current density of 2,000 mA g⁻¹, and good cycling stability (68.0 % after 100 cycles at a current density of 1,000 mA g⁻¹). The improved electrochemical performance is firmly because of the defects-controlled graphene film, leading to improved electrical conductivity and thus more efficient electron transfer between the current collector and active material.

Key words zinc-ion batteries, current collector, graphene film, improved electrical conductivity.

1. 서 론

최근 스마트폰과 연동되어 이용가능한 웨어러블 디바이스가 인기를 끌고 있으며, 이에 대한 연구 및 개발이 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 특히, 웨어러블 디바이스를 다양한 형태로 신체에 적용하기 위해선 우수한 전기화학 특성과 더불어 높은 안전성 및 유연성을 갖는 에너지 저장 장치가 필수적으로 요구된다.²⁾

이러한 관점에서 아연-이온 전지는 리튬-이온 전지 대비 높은 안전성을 갖으며, 전기화학 커패시터와 비교하여 높은 에너지 밀도 특성을 보여, 웨어러블 디바이스의 에너

지 저장 장치로 적용하기 적합하다.³⁾ 아연-이온 전지는 음극, 양극 및 전해질로 구성되어 있으며, 이는 각각 아연 금속, 산화물 및 수계 전해질을 주로 사용한다.²⁾ 특히, 음극 물질인 아연 금속은 리튬-이온 전지에서 활용되는 리튬 금속과 비교하여 물에 대한 안전성을 보유하고 있기 때문에 수계 전해질을 기반으로 하는 아연-이온 전지를 쉽게 제작할 수 있으며, 이는 높은 전지 안전성 및 친환경적인 특성을 이끌 수 있다. 또한, 아연 금속은 비교적 높은 이론 용량(823 mAh g⁻¹, Zn/Zn²⁺)을 보유하고 있으며 리튬 금속 대비 가격이 저렴한 특성을 보인다.⁴⁾ 따라서, 이러한 장점을 바탕으로 아연-이온 전지는 차세대 웨어러블 디바이스

[†]Corresponding author

E-Mail : ghan@gnu.ac.kr (G.-H. An, Gyeongnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용 에너지 저장 장치로 적합하다.

한편, 아연-이온 전지를 웨어러블 디바이스에 적용하기 위해선 우수한 유연성 및 기계적 특성을 갖는 아연-이온 전지에 대한 연구가 필요한 실정이다. 이에 따라서, 우수한 유연성, 가벼운 무게, 높은 전기전도도를 보이는 탄소 기반 물질을 집전체로 사용하는 아연-이온 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾ 다양한 탄소 기반 소재 중 그래핀은 높은 전기전도도 및 우수한 기계적 특성을 보이고, 필름 형태로 제작이 용이하여 아연-이온 전지용 집전체로 활용하기 적합하다.⁶⁾ 특히, 적층 공정은 그래핀을 다양한 모양의 필름으로 쉽게 제작할 수 있으며, 두께 조절 또한 용이하여 그래핀 필름을 위한 제조 공정으로 적합하다.⁷⁾ 그럼에도 불구하고, 그래핀 적층 공정의 경우 그래핀 필름 표면 및 내부에 산소 작용기와 같은 결합들을 형성시킬 수 있으며 이는 그래핀 필름의 낮은 전기전도도를 이끌 수 있다.⁸⁾ 따라서, 이러한 특성을 해결하기 위하여 그래핀 필름 표면 및 내부의 결합을 제어하는 연구 및 개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해서 그래핀 필름의 결합을 제어함으로써 아연-이온 전지의 전기화학적 성능을 향상시키는 연구를 진행하였다. 특히, 그래핀 필름의 결합을 제어하기 위하여 진공 분위기에서 열처리를 통한 환원법을 이용하였으며, 결합이 제어되어 향상된 품질을 갖는 그래핀 필름을 성공적으로 제조하였다. 따라서, 제조된 샘플은 아연-이온 전지의 집전체로 활용되었고, 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능을 규명하였다.

2. 실험 방법

결합이 제어된 그래핀 필름을 아연-이온 전지의 집전체로 이용하기 위하여 그래핀 적층 공정 및 열처리 환원법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 먼저, 그래핀 필름을 제조하기 위하여 그래핀을 1시간 동안 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에서 교반 시킨 후 stainless-steel wire mesh 위에 캐스팅하여 오븐에서 100 °C로 건조하였다. 그 후 얻어지는 샘플들을 열처리 환원법을 각각 150 °C 및 300 °C로 진공 분위기에서 3시간 동안 진행하였다. 따라서, 본 논문에서는 열처리 온도를 150 °C 및 300 °C로 조절한 그래핀 필름을 GF-150 및 GF-300으로 각각 언급될 것이다.

제조된 그래핀 필름의 전체적인 형상은 전계 방사형 주사전자 현미경(field emission scanning microscopy, FESEM)을 활용하여 진행하였다. 또한, 제조된 그래핀 필름들의 내용물, 결정구조 및 결합 정도를 규명하기 위하여 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA), X-선 회절 분석(X-

ray diffraction, XRD) 및 Raman spectra를 각각 활용하였다. 추가적으로 그래핀 필름의 화학적 결합상태를 분석하기 위해서 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)을 활용하였다.

전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 양극 활물질로 망간산화물을 이용하였고, 70 wt%의 망간산화물, 20 wt% 바인더(polyvinylidene difluoride, PVDF) 및 10 wt%의 도전재(acetylene black)를 NMP에 균일하게 혼합시켰다. 제조된 슬러리를 준비된 그래핀 필름 집전체에 캐스팅 후 건조하여 양극으로 이용하였다. 또한, 아연 금속을 음극 물질로 사용하였고, 2 M 황산아연(ZnSO₄)을 수계 전해질로 사용하였으며, 코인셀(CR2032)을 제작하여 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 준비된 집전체의 전기전도도는 Hall effect 분석법을 통하여 분석하였으며, 전기화학적 거동은 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 10⁻²에서 10⁵ Hz의 주파수 범위에서 수행하여 규명하였다. 또한, 에너지 저장 성능 특성은 충·방전 실험(charging-discharging test)을 100~2,000 mA g⁻¹의 전류밀도 및 1.0~1.9 V의 전압범위에서 수행하여 평가하였다. 또한, 고 전류밀도에서의 전기화학적 수명성을 평가하기 위하여 1,000 mA g⁻¹의 전류밀도로 충전 및 방전을 100회 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 제조된 그래핀 필름 집전체의 사진을 나타내며, 플렉서블 디바이스용 에너지 저장 소자의 집전체로 이용하기에 적합한 형상, 대면적 및 유연성을 보인다. 또한, 제조된 샘플의 미세 구조를 분석하기 위해 전계방사형 주사 전자 현미경 분석을 진행하였고, Fig. 1(b-d)는 GF, GF-150 및 GF-300의 전자 현미경 이미지를 나타낸다. 제조된 샘플들은 적층된 그래핀의 플레이크 형태를 보이며, 불규칙한 표면 형상을 갖는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)는 GF, GF-150 및 GF-300의 내용물을 규명하기 위해 100~900 °C에서 진행한 열 중량 분석 결과를 나타내며, 준비된 그래핀 필름들은 100 %의 열 중량 손실을 나타낸다. 이는 적층 공정에서 불순물이 생성되지 않고 순수한 그래핀 필름으로 존재한다는 것을 의미한다. 또한, 열처리 온도가 증가할수록 열 중량 손실 곡선이 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 열처리 동안 그래핀 필름의 결합들이 환원되어 순수한 탄소 구조로 존재하기 때문이다. Fig. 2(b)는 X-선 회절 분석 결과를 나타내며, 모든 샘플은 흑연의 (002)면과 (004)면에 해당하는 26.5°와 54.6°에서 피크를 보이는데, 이는 적층 공정을 통해 그래핀 필름이

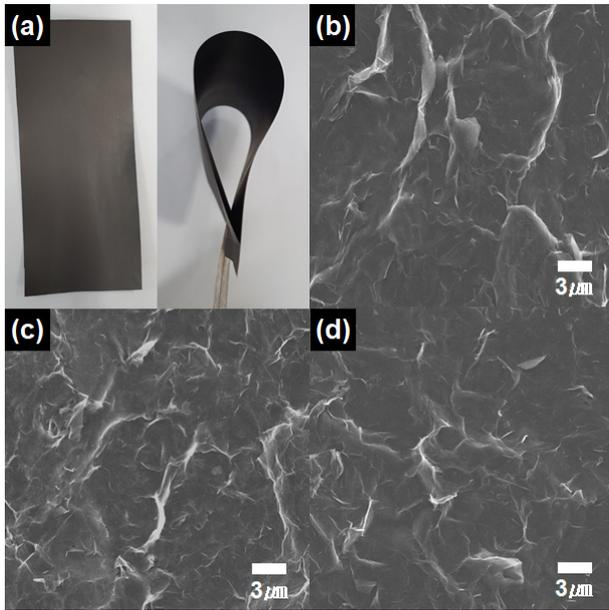


Fig. 1. Morphological structure: (a) photographic image of GF-300 and FESEM images of (b) GF, (c) GF-150, and (d) GF-300.

성공적으로 제조되었음을 의미한다(JCPDS No. 751621).⁹⁾ 또한, 그래핀 필름의 결함 정도를 Raman spectra를 이용하여 규명하였다. Fig. 2(c)는 Raman spectra를 나타내며, 흑연에 해당하는 피크와 결함에 해당하는 피크는 각각 G-band ($1,596\text{ cm}^{-1}$) 및 D-band ($1,350\text{ cm}^{-1}$)에서 확인할 수 있다. G-band는 탄소의 sp^2 결합에 의한 스펙트럼이고, D-band는 흑연 결정 내 결함에 의한 스펙트럼이다. 따라서, 흑연 피크와 결함 피크의 비율(I_D/I_G)을 통하여 그래핀 필름의 결함 정도를 판단할 수 있으며, GF, GF-150 및 GF-300의 I_D/I_G 는 각각 1.1, 0.95 및 0.89로 확인되었다.¹⁰⁾ GF-300의 경우 가장 낮은 결함 정도를 보이는데, 이는 열처리 환원법을 통해 그래핀 필름의 결함이 제어되었기 때문이다.

제조된 그래핀 필름들의 화학적 결함 상태를 더 자세히 규명하기 X-선 광전자 주사법을 추가적으로 진행하였으며, 모든 피크들의 결함 에너지는 C 1s line (284.5 eV)을 통하여 보정하였다. Fig. 3(a-c)는 C 1s 광전자에 해당하는 X-선 광전자 주사법 이미지를 나타내며, 모든 샘플에서 C-C,

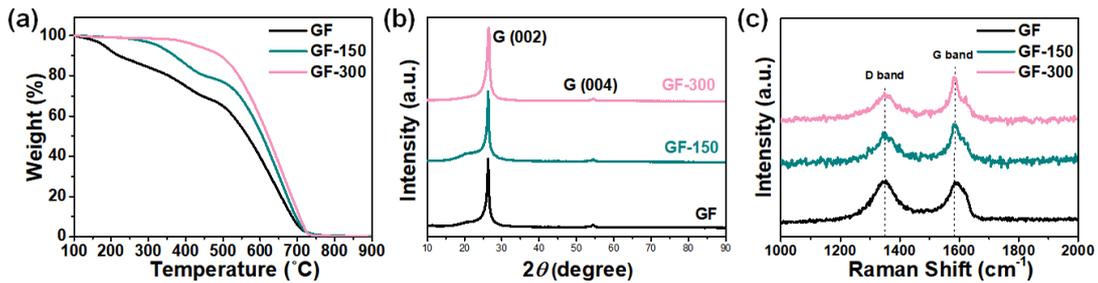


Fig. 2. (a) TGA curves, (b) XRD data, and (c) Raman spectra of GF, GF-150, and GF-300.

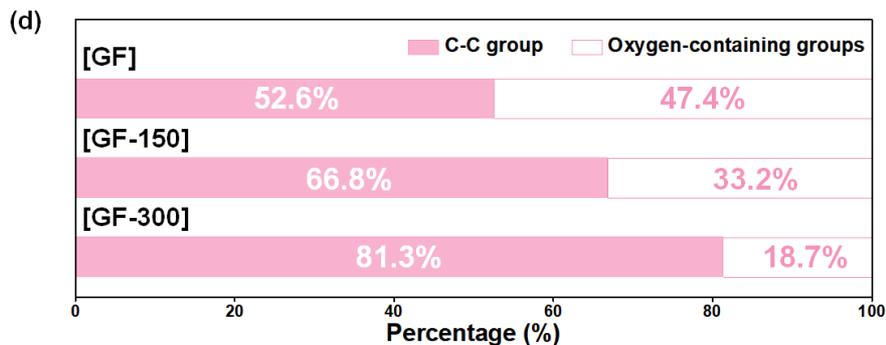
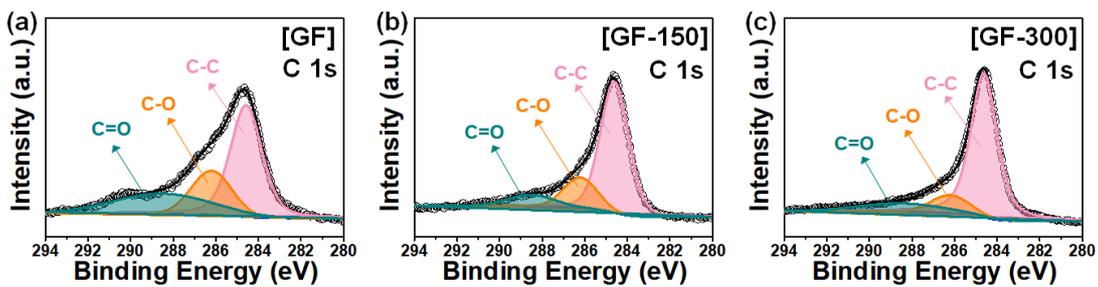


Fig. 3. XPS data: (a) GF, (b) GF-150, and (c) GF-300 for carbon and (d) ratio of oxygen-containing groups.

C-O, C=O 및 O-C=O의 결합 상태에 해당하는 284.5 eV, 286.1 eV, 287.5 eV 및 288.8 eV의 결합에너지 피크들을 갖는 것을 확인하였다.¹¹⁾ 특히, GF-300은 GF 및 GF-150와 비교하여 가장 낮은 산소 작용기 비율을 보이는데, 이는 최적화된 열처리를 통해 그래핀 필름들의 산소 작용기가 효율적으로 환원되었기 때문이다. 따라서, GF-300의 높은 탄소 결합 비율은 집전체의 전기전도도를 향상시킬 것으로 기대되며, 이는 높은 전기화학 에너지 저장 성능을 나타낼 것으로 판단된다.

Fig. 4는 아연-이온 전지용 집전체 설계에 따른 전기전도도 및 전기화학적 임피던스 분광법 분석 결과이다. Fig. 4(a)는 Hall effect 분석법을 통한 GF, GF-150 및 GF-300의 전기전도도를 나타내며, GF-300의 경우 가장 높은 전기전도도를

를 보이는데, 이는 열처리동안 그래핀 필름들의 산소 작용기가 환원되어 탄소 결합을 향상시켰기 때문이다. Fig. 4(b)는 GF, GF-150 및 GF-300의 나이퀴스트 선도를 나타내며, 이는 5 mV 교류 진폭과 함께 10^{-2} ~ 10^5 Hz의 주파수 범위에서 측정된 전기화학적 임피던스 분광법을 통해 확보하였다. 측정된 나이퀴스트 선도에서 볼 수 있듯이, 반원구간과 직선구간이 나타나는데, 이는 각각 전하이동 저항(charge transfer resistance)과 와버그 저항(Warburg impedance)을 의미한다.¹²⁾ 특히, 전하이동 저항(charge transfer resistance)은 전극 내에서 집전체와 전극 사이 계면에서의 전하이동의 영향을 받는다. GF-300의 경우 GF 및 GF-150과 비교하여 가장 작은 반원 구간을 보이는데, 이는 가장 낮은 전하이동 저항을 나타낸다. GF-300의 낮은 전하이동 저항은 열

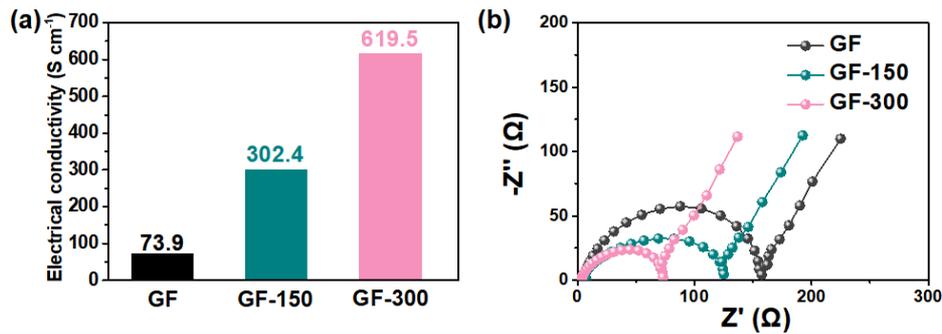


Fig. 4. Electrochemical kinetic analyses of GF, GF-150, and GF-300: (a) electrical conductivity and (b) Nyquist plot.

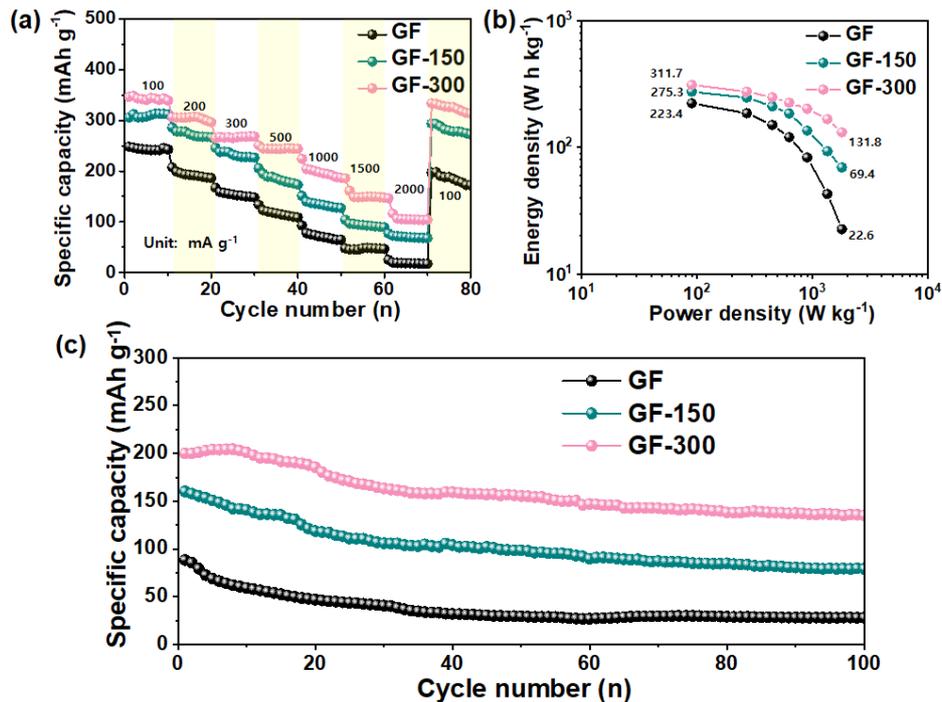


Fig. 5. Energy storage performance: (a) Rate performance, (b) Ragone plot, and (c) Cycling stability at current density of $1,000 \text{ mA g}^{-1}$ of GF, GF-150, and GF-300.

처리 환원법을 통한 향상된 전기전도도에 때문이며, 이는 아연-이온 전지의 에너지 저장 성능을 향상시킬 것으로 판단된다.

Fig. 5(a-c)는 GF, GF-150 및 GF-300의 아연-이온 전지를 위한 집전체 설계에 따른 에너지 저장 성능 평가 결과를 나타낸다. Fig. 5(a)는 100, 200, 300, 500, 1,000, 1,500 및 2,000 mA g⁻¹의 전류밀도에서 계산된 GF, GF-150 및 GF-300의 방전 용량을 나타내며, 100 mA g⁻¹ 전류밀도에서 각각 248.3 mAh g⁻¹, 305.9 mAh g⁻¹ 및 346.3 mAh g⁻¹의 방전 용량을 갖는다. 또한, 2,000 mA g⁻¹ 전류밀도에서 각각 19.6 mAh g⁻¹, 72.6 mAh g⁻¹ 및 116.3 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타냈다. 특히, GF-300의 경우 GF 및 GF-150과 비교하여 100 mA g⁻¹ 전류밀도에서 향상된 방전용량 유지율을 나타낸다. Fig. 5(b)는 실제 산업에서 요구하는 중요한 특성인 에너지 밀도 및 출력 밀도를 계산한 결과를 보여주며, GF-300의 경우 향상된 에너지밀도(311.7 Wh kg⁻¹) 및 출력 밀도(90 W kg⁻¹)를 나타낸다. 또한, 고 전류 밀도에서 사이클 안정성 특성을 규명하기 위하여 1,000 mA g⁻¹의 전류밀도에서 100회 충전 및 방전을 진행하였으며, GF, GF-150 및 GF-300의 방전 유지율은 각각 31.8%, 49.4% 및 68.0%로 관찰되었다. 이처럼 GF-300은 가장 우수한 에너지 저장 성능을 보이는데, 이는 최적화된 열처리 환원법을 통해 그래핀 필름의 결합들이 효율적으로 제어되어 전기전도도를 향상시켰기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 아연-이온 전지의 집전체 설계에 따른 전기화학적 거동 및 에너지 저장 성능을 분석하기 위하여 그래핀 적층 공정 및 열처리 환원법을 도입하였고 고품질의 그래핀 필름을 성공적으로 제조하였다. 특히, 열처리 온도를 조절하여 그래핀 필름의 결합을 최적화하는 연구를 진행하였다. 최적화된 GF-300은 GF 및 GF-150과 비교하여, 우수한 전기전도도와 전하이동 능력을 보이며, 100 mA g⁻¹의 전류밀도에서 346.3 mAh g⁻¹의 방전 용량과 2,000 mA g⁻¹의 전류밀도에서 116.3 mAh g⁻¹의 방전 용량으로 가장 효율적인 에너지 저장 성능을 나타냈다. 특히, 실제 산업에서 필요로 하는 향상된 에너지밀도(311.7 Wh kg⁻¹) 및 출력 밀도(90 W kg⁻¹)를 나타냈다. 또한, 1,000 mA g⁻¹의 전류 밀도에서 100회의 충전 및 방전 평가 이후에도 68.0%의 방전 용량 유지율을 나타내어 향상된 사이클 안정성 특성을 보였다. 이렇게 전기화학적 특성이 향상된 이유는 열처리 환원법 과정에서 그래핀 필름 표면 및 내부에 존재하는 산소 작용기와 같은 결합들이 효율적으로 제어되어, 그래

핀 필름의 전기전도도를 향상시켰기 때문이다. 따라서, 결합이 제어된 그래핀 필름은 아연-이온 전지의 집전체 재료로 유망할 것으로 여겨진다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2020R1C1C1010611). This work was supported by the research grant of the Gyeongsang National University in 2022.

References

1. W. Shen, K. Li, Y. Lv, T. Xu, D. Wei and Z. Liu, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1904281 (2020).
2. Y.-G. Lee, J. Lee and G.-H. An, *Chem. Eng. J.*, **414**, 128916 (2021).
3. G. Yoo, B.-R. Koo, H.-R. An, C. Huang and G.-H. An, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 344 (2021).
4. G.-H. An, J. Hong, S. Pak, Y. Cho, S. Lee, B. Hou and S. N. Cha, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902981 (2020).
5. Y.-G. Lee and G.-H. An, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 41342 (2020).
6. B. Wang, B. V. Cunning, N. Y. Kim, F. Kargar, S.-Y. Park, Z. Li, S. R. Joshi, L. Peng, V. Modepalli, X. Chen, Y. Shen, W. K. Seong, Y. Kwon, J. Jang, H. Shi, C. Gao, G.-H. Kim, T. J. Shin, K. Kim, J.-Y. Kim, A. A. Balandin, Z. Lee and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **31**, 1903039 (2019).
7. H. R. Byon, B. M. Gallant, S. W. Lee and Y. Shao-Horn, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1037 (2012).
8. S. J. Baek, W. G. Hong, M. Park, A. B. Kaiser, H. J. Kim, B. H. Kim and Y. W. Park, *Synth. Met.*, **191**, 1 (2014).
9. Y.-G. Lee and H.-J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.*, **487**, 389 (2019).
10. Y.-G. Lee, J. Lee and G.-H. An, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2104256 (2021).
11. Y.-G. Lee, H. Jang and G.-H. An, *Korean J. Mater. Res.*, **30**, 458 (2020).
12. G. Yoo, G. H. Ryu, B.-R. Koo and G.-H. An, *Ceram. Int.*, **47**, 31817 (2021).

<저자소개>

이영근

경상국립대학교 에너지공학과 연구원

안건형

경상국립대학교 에너지공학과 교수