



(19) 대한민국 지식재산청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년02월19일
(11) 등록번호 10-2928217
(24) 등록일자 2026년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 10/36 (2006.01)
 HO1M 10/38 (2006.01) HO1M 4/04 (2006.01)
 HO1M 4/66 (2006.01) HO1M 4/80 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 HO1M 4/02 (2022.01)
 HO1M 10/36 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2024-0068847
 (22) 출원일자 2024년05월27일
 심사청구일자 2024년05월27일
 (65) 공개번호 10-2025-0169906
 (43) 공개일자 2025년12월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 Dongming Xu et al., Adv. Mater. 2024, 36,
 2403765 (2024.04.16.)*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
 동5가)
 서울대학교산학협력단
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
 기초과학연구원
 대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
 (72) 발명자
 유승호
 서울특별시 강동구 고덕로61길 37, 103동 1105호
 (고덕동, 현대아파트)
 성영은
 서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
 이영훈
 서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
 (74) 대리인
 김재학, 석상용

전체 청구항 수 : 총 10 항

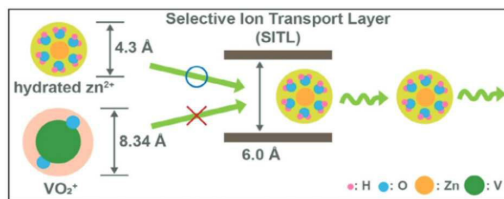
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 MOF(Metal-Organic Framework)-801이 코팅된 수계 아연 전지용 음극 및 이를 포함하는 수계 아연 전지

(57) 요약

본 발명은 이온을 선택적으로 수송할 수 있는 기공 크기를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지용 음극에 관한 것으로, 구체적으로는 수계 전지용 음극에 있어서, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 표면에 형성된 다공성 코팅층; 을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/38 (2013.01)
H01M 4/0409 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 4/80 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

Xuan Luo et al., Chemical Engineering Journal
455 (2023) 14050 (2022.11.23)
KR1020190123160 A
KR1020220023081 A
KR1020210111708 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

아연 금속을 포함하는 음극;
 상기 음극과 이격 배치되고 바나듐 산화물을 양극 활물질로 포함하는 양극;
 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막; 및
 상기 양극, 음극 및 분리막을 함침시키며 이온 전도성을 가지는 수계 전해질; 을 포함하고,
 상기 음극 및 분리막의 각 표면은 상기 수계 전해질과 접촉하는 다공성 코팅층; 을 포함하고,
 상기 다공성 코팅층은,
 MOF(Metal-Organic Framework)-801를 포함하는 유기금속 입자를 포함하고,
 상기 다공성 코팅층은 4.3 Å 내지 8.34 Å의 크기를 가지는 기공을 포함하고,
 바나듐 산화물 이온(VO^{2+})는 수송하지 않으면서 아연 이온(Zn^{2+})을 선택적으로 수송하는 것인,
 MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 양극 바나듐 산화물 이온의 크기보다 작은 크기의 기공을 포함하는 것인,
 MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 3 μm 내지 10 μm 의 두께로 형성되는 것인,
 MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 아연 금속의 표면에 증착되는 아연은 (002) 방향이 주 성장 방향인 것인,
MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 양극은 탄소계 담지체 및 바인더를 더 포함하는 것이고,
상기 탄소계 담지체는 카본블랙, 탄소 나노 튜브, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하고,
상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로우라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌 (PTFE), 폴리아크릴산(PAA), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리아미드이미드(PAI)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는,
MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 이차전지는 5.0 Ag⁻¹의 전류밀도 조건에서 2000회의 충방전 구동 후 85% 이상의 용량 유지율을 보이는 것인,
MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지.

청구항 10

MOF-801을 포함하는 코팅용 슬러리를 제조하는 단계; 및
아연 금속 표면 및 분리막의 표면에 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계; 를 포함하고,
제1항의 수계 아연 이차전지의 음극과 분리막을 제조하는 것인,
MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 MOF-801을 포함하는 코팅용 슬러리를 제조하는 단계는,
MOF-801을 제조하는 단계; 및
상기 MOF-801 및 polyvinylidene difluoride(PVDF) 바인더를 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매에 5:1 내지 20:1 중량비로 혼합하는 단계; 를 포함하는 것인,
MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
상기 MOF-801을 포함하는 코팅용 슬러리를 도포하는 단계는 닥터 블레이딩(doctor blading) 또는 드랍 캐스팅(drop-casting) 방법을 이용하는 것인,

MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,
 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계; 이후에,
 60℃ 내지 90℃ 온도의 진공 조건에서 10시간 내지 14시간 건조하는 단계; 를 더 포함하는 것인,
 MOF-801을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수계 아연 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 인화성 유기 전해질을 이용하는 리튬 이온 배터리의 폭발 사고와 환경 문제가 증가함에 따라, 친환경적이고 비인화성의 수계 전해질을 이용하는 수계 전지가 많은 관심을 받고 있다. 그 중 값 싼 아연 금속 판을 음극(anode), 1 V 이상의 전압을 가지는 바나듐 산화물 (vanadium oxide)을 양극으로 이용하는 수계 아연 전지가 가장 큰 주목을 받고 있다.

[0004] 하지만 수계 아연 전지는 물 기반의 약산성 전해질을 이용하기 때문에 충방전 과정에서 아연 금속 음극에 부식으로 인한 수소가스의 발생과 아연 덴드라이트(dendrite)가 표면에 성장하게 되어 배터리 단락(short-circuit)을 일으키는 문제점이 있다. 또한 바나듐 산화물 양극은 전해질로 용출되어 배터리 장기성능 저하에 영향을 미칠 수 있다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로, 대면적화 및 기존의 상용화된 장비를 쉽게 이용하기 위한 코팅하는 방법이 가장 쉽게 적용되었다. 종래의 연구들은 수계 아연 전지에서 상기의 문제들을 부식에 강한 금속(Sn, Sb) 및 세라믹(BaTiO₃, SnO₂, TiO₂)을 아연 금속 위에 코팅하는 방법을 활용하였다.

[0006] 하지만 종래의 수계 아연 전지의 코팅 연구들은 아연 덴드라이트 성장과 부식을 막아 배터리 단락이 일어나는 것을 방지하지 귀해 코팅하는 경우가 대부분이다. 이러한 코팅층은 대칭셀(symmetric cell)과 비대칭셀(asymmetric cell) 조건에서는 안정한 장기 안정성을 보이지만 실제 배터리로 이용되는 셀 구조인 풀셀(full cell) 조건에서는 코팅하지 않았을 때와 안정성 차이가 크게 나지 않는 경우가 많다.

[0007] 이것은 바나듐 산화물 양극과 아연 음극을 함께 이용하는 풀셀에서는 아연의 덴드라이트 문제뿐만 아니라 바나듐 산화물에서 전해질로 용출된 바나듐 산화물 이온이 아연 음극의 부식을 촉진 시키고 이는 바나듐 산화물 용출을 더욱 촉진 시키기 때문이다. 따라서 풀셀 조건에서 아연 덴드라이트 성장과 바나듐 산화물 양극의 용출 문제를 함께 해결할 수 있는 기술의 개발이 필요한 상황이다.

[0008] 또한 본 발명이 대상으로 하는 수계 아연 전지는 유기체가 아닌 수계 전해질 및 약산성 전해질을 포함하므로 종래의 리튬 이온 전지와는 별개의 거동 특성을 보인다. 따라서, 종래의 리튬 이온 전지에서 활용되던 기술을 단순히 수계 아연 전지에 채택할 수 없기 때문에, 수계 아연 전지에 특정적으로 적용될 수 있는 음극 코팅 기술의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로 전해질 내의 수화된 아연 이온보다 크고 바나듐 산화물에서 전해질로 용출된 바나듐 산화물 이온보다는 작은 크기의 기공을 가지는 다공성 코팅층을 가지는 수계 아연 이차전지용 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 풀셀 조건에서 높은 안정성을 가지는 수계 아연 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지용 음극은 수계 전지용 음극에 있어서, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 표면에 형성된 다공성 코팅층; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 양극 금속산화물 이온의 크기보다 작은 크기의 기공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 4.3 Å 내지 8.34 Å의 크기를 가지는 기공을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 유기 금속 입자를 포함하며 3 μm 내지 10 μm의 두께로 형성되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 MOF(Metal-Organic Framework)-801를 포함하는 유기금속 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 다른 실시예에 따르면, 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지는 음극; 상기 음극과 이격 배치되고 금속 산화물을 양극 활물질로 포함하는 양극; 및 상기 양극과 음극을 함침시키며 이온 전도성을 가지는 수계 전해질; 을 포함하고, 상기 음극은, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 표면에 형성된 다공성 코팅층; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 아연 금속의 표면에 증착되는 아연은 (002) 방향이 주 성장 방향인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 탄소계 담지체 및 바인더를 더 포함하는 것이고, 상기 탄소계 담지체는 카본 블랙, 탄소 나노 튜브, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하고, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로우라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리아크릴산(PAA), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리아미드이미드(PAI)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은 2000회의 충방전 구동 후 85% 이상의 용량 유지율을 보이는 것일 수 있다.
- [0022] 다른 실시예에 따르면, 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법은 코팅용 슬러리를 제조하는 단계; 및 아연 금속 표면에 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅용 슬러리를 제조하는 단계는, MOF-801을 제조하는 단계; 및 상기 MOF-801 및 polyvinylidene difluoride(PVDF) 바인더를 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매에 5:1 내지 20:1 중량비로 혼합하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계는 닥터 블레이딩(doctor blading) 방법을 이용하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 따르면, 아연 금속 표면에 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계; 이후에, 상기 코팅용 슬러리가 도포된 아연 금속을 60°C 내지 90°C 온도의 진공 조건에서 10시간 내지 14시간 건조하는 단계; 를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명은 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지용 음극을 통해 아연 덴드라이트 성장과 바나듐 산화물 양극의 용출 문제를 함께 해결할 수 있는 효과가 있다.
- [0028] 또한 본 발명의 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지용 음극은 풀셀 조건에서 높은 안정성을 가지는 효과가 있다.
- [0029] 다만, 본 발명의 효과는 위에서 설명한 효과에 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제안하는 다양한 구성들로 인하여 자연스럽게 구현되는 모든 효과를 포함하는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따르는 수화된 아연 이온은 통과하지만 바나듐 산화물 이온은 통과하지 못하는 기공 크기를 가지는 다공성 코팅층의 구성을 나타내는 모식도이다.

도 2는 (a)아연 금속 음극의 아연 증착 및 덴드라이트 형성을 나타내고, (b)일 실시예에 따르는 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속 음극의 아연 증착을 나타내는 모식도이다.

도 3은 일 실시예에 따르는 MOF-801의 (a)SEM 이미지, (b)TEM 이미지 및 EDS 맵핑, (c)라만 스펙트럼, (d)코팅층이 없는 아연 금속 표면의 SEM 이미지, 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속 표면의 (e)SEM 이미지 및 (f)단면(cross-sectional)의 SEM 이미지이다.

도 4는 (a)MOF-801의 기공 크기 분포를 나타내는 그래프, (b)MOF-801의 선택적인 이온 수송 거동을 나타내는 모식도, (c)H-cell의 사진, (d)전지 사이클 테스트 후 바나듐의 농도를 나타내는 그래프, (e)코팅층이 없는 아연 금속과 다공성 코팅층이 코팅된 아연 금속의 chronoamperograms이다.

도 5는 일주일동안 2 M의 ZnSO₄ 전해질에 담지한 (a)코팅층이 없는 아연 전극, (b) 다공성 코팅층이 형성된 아연 전극, (c)다공성 코팅층 아래의 아연 전극의 표면 SEM 이미지이다.

도 6은 MOF-808의 (a)SEM 이미지, (b)XRD 패턴, (c)기공 크기 분포를 나타내는 그래프, (d)H-cell 테스트 후의 바나듐의 농도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 (a)코팅층이 없는 아연 금속, (b) 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속의 Operando 광학 표면 분석을 나타내는 것이다. (c) 코팅층이 없는 아연 금속, (d) 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속의 Operando X-ray 단면 분석을 나타내는 것이다.

도 8은 (a)대칭셀에서의 8mA/8mAh DOD 테스트 결과를 나타내는 그래프, (b,c)상기 그래프의 일부를 확대한 그래프이다.

도 9는 (a)코팅층이 없는 아연 음극을 포함하는 전지와 (b)다공성 코팅층이 형성된 아연 음극을 포함하는 전지의 self-discharge curves를 나타내는 그래프, (c)0.2 Ag⁻¹에서의 사이클 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프, (d)5.0 Ag⁻¹에서의 장기간 사이클 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 다른 실시예에 따르는 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명의 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것이다. 본 발명에 따른 권리범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이들 실시예들에 대한 구체적 설명으로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명에 사용되는 모든 기술적 용어들 및 과학적 용어들은, 달리 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 의미를 갖는다. 본 발명에 사용되는 모든 용어들은 본 발명을 더욱 명확히 설명하기 위한 목적으로 선택된 것이며 본 발명에 따른 권리범위를 제한하기 위해 선택된 것이 아니다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 "포함하는", "구비하는", "갖는" 등과 같은 표현은, 해당 표현이 포함되는 어구 또는 문장에서 달리 언급되지 않는 한, 다른 실시예를 포함할 가능성을 내포하는 개방형 용어(open-ended terms)로 이해되어야 한다.
- [0035] 본 발명에서 기술된 단수형의 표현은 달리 언급하지 않는 한 복수형의 의미를 포함할 수 있으며, 이는 청구범위에 기재된 단수형의 표현에도 마찬가지로 적용된다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 코팅층을 포함하는 수계 아연 이차전지용 음극은 수계 전지용 음극에 있어서, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 표면에 형성된 다공성 코팅층; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 상기 다공성 코팅층은 복수의 기공을 포함하는 것으로, 상기 기공의 크기에 따라 통과될 수 있는 이온이 달라지게 된다. 즉, 상기 다공성 코팅층은 음극의 선택적 이온 수송층(selective ion transport layer, SITL)의 역할을 수행할 수 있다. 즉, 본 발명은 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기보다 작은 이온만을 선택적으로 수송할 수 있다는 점에 착안한 것으로, 종래의 기술보다 보다 쉬운 공정으로 아연 음극의 부식 및 덴드라이트 생성을 방지할 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 양극 금속산화물 이온의 크기보다 작은 크기의 기공을 포함하는 것일 수 있다. 이를 통하여 상기 다공성 코팅층은 음극으로의 양극 금속산화물 이온의 용출을 억제할 수 있다. 상

기 양극 금속산화물 이온은 양극에 바나듐 전극을 형성한 경우 바나듐 옥사이드 양이온일 수 있다.

- [0040] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 4.3 Å 내지 8.34 Å의 크기를 가지는 기공을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기는 5.5 Å 내지 7 Å일 수 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기는 5.8 Å 내지 6.5 Å일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 다공성 코팅층은 각각의 예에서 상기와 같은 범위의 기공 크기를 가짐으로써, 상기 기공을 통과할 수 있는 이온을 선택적으로 수송할 수 있다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따르는 수화된 아연 이온은 통과하지만 바나듐 산화물 이온은 통과하지 못하는 기공 크기를 가지는 다공성 코팅층의 구성을 나타내는 모식도이다.
- [0044] 전해질 내의 수화된 아연 이온의 크기는 4.30 Å으로, 상기 아연 이온은 상기 기공의 크기보다 작으므로, 상기 다공성 코팅층의 기공을 통과할 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 수계 아연 이차전지의 양극 활물질로 바나듐 산화물을 포함하고, 황산 아연 기반의 약산성 수계 전해질을 포함할 수 있다. 수계 아연 전지를 구동함에 따라 상기 양극 활물질이 포함하는 바나듐 산화물로부터 바나듐 산화물 이온이 전해질로 용해되는데, 상기 바나듐 산화물 이온(VO_2^+)의 크기는 8.34 Å이다. 즉, 상기 바나듐 산화물 이온은 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기보다 크기 때문에 상기 다공성 코팅층의 기공을 통과하지 못하는 것일 수 있다.
- [0046] 따라서 상기 다공성 코팅층은 기공의 크기를 통해 상기 양극 금속 산화물 이온의 음극 내측으로의 수송을 제한할 수 있어, 양극의 금속 산화물 이온이 아연 금속 음극의 부식을 촉진시키는 것을 방지할 수 있는 효과가 있다. 상기 다공성 코팅층은 아연 이온만을 선택적으로 외부로 수송하여, 상기 수송된 아연 이온이 아연 금속 음극 표면에 균일하게 증착되는 효과를 가질 수 있다.
- [0047] 상기 용해된 양극의 금속 산화물 이온은 바나듐 산화물을 양극 활물질로 포함하고, 약산성 전해질을 포함하는 수계 아연 전지에서 특징적인 문제를 야기하는 이온일 수 있다. 본 발명의 다공성 코팅층은 이러한 구성으로 형성된 수계 아연 전지의 음극에 적용되었을 때, 이온의 크기에 따른 선택적인 수송층의 역할을 탁월하게 수행할 수 있다. 또한 상기 다공성 코팅층은 산성의 환경에서 매우 안정적으로 유지될 수 있기 때문에 약산성 전해질을 포함하는 수계 아연 전지에서 선택적인 수송층의 역할을 안정적으로 수행할 수 있다는 장점이 있다.
- [0048] 상기 다공성 코팅층은 크기가 제어된 복수의 기공을 포함하는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 아연 금속의 표면에 3차원 구조로 형성되는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 아연 금속의 표면에 3차원 구조로, 적절하게 제어된 크기의 기공을 포함하도록 형성됨으로써, 전해질과 함께 수화된 아연 이온이 보다 원활하게 수송될 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 유기 금속 입자를 포함하며 3 μm 내지 10 μm의 두께로 형성되는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 두께는 5 μm 내지 8 μm일 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 두께가 10 μm를 초과하는 경우, 아연 이온이 수송되는 기공의 채널이 길어지기 때문에 원활하게 아연 이온이 수송되지 못할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 두께가 3 μm 미만인 경우, 상기 다공성 코팅층의 효과가 충분히 발휘되지 못할 수 있다.
- [0050] 상기 다공성 코팅층은 상기 범위의 두께로 형성됨으로써, 아연 이온의 수송 및 바나듐 산화물 이온의 수송을 방지하는 역할을 원활하게 수행해낼 수 있다.
- [0051] 일 예에서 상기 다공성 코팅층은 닥터 블레이딩(doctor blading) 방법을 이용하여 아연 금속 표면에 형성될 수 있다. 실험실 규모에서는 이와 같은 방법을 통하여 크랙 없이 균일하고 미세한 두께를 가지는 다공성 코팅층을 쉽게 형성할 수 있다. 다만 본 발명은 닥터 블레이딩 방법을 통하여 형성된 코팅층을 포함하는 음극으로 제한되지 않는다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 MOF(Metal-Organic Framework)-801를 포함하는 유기 금속 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0054] 유기 금속 입자는 본 발명에서 금속-유기 프레임워크(MOF) 입자와 동일한 의미를 가진다. 유기 금속은 유기 리간드에 배위된 금속 클러스터로 구성된 다공성 폴리머로, 1차원, 2차원 또는 3차원 구조를 형성할 수 있다. 상기 유기 금속 입자는 반복 패턴으로 배열되는 구조를 통해 다공성 특징을 가지기 때문에, 제어된 크기의 기공을

포함하는 본 발명의 다공성 코팅층으로 활용될 수 있다.

- [0055] 본 발명에서는 다양한 유기 금속 입자를 이용할 수 있으며, 그 중 일 예로 바나듐 양극 - 아연 음극의 수계전지의 경우 MOF-801을 포함하여 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0056] 상기 MOF-801 나노 입자의 기공의 크기는 5.4 Å 내지 7.0 Å로 바나듐 산화물 이온의 크기(8.34 Å)보다 작고 아연 이온의 크기(4.30 Å)보다 크기 때문에, 본 발명의 다공성 코팅층에 포함될 경우 효과적으로 아연 이온을 수송 및 바나듐 산화물 이온의 수송을 방지할 수 있다는 특징이 있다.
- [0057] 반면, 바나듐 양극 - 아연 음극의 수계전지의 경우 다른 MOF인 MOF-808 나노 입자를 사용하는 것은 효과적이지 않을 수 있다. MOF-808은 10 Å 내지 20 Å의 크기의 기공을 포함하는데, 상기 기공의 크기는 바나듐의 이온의 크기(8.34 Å)보다 크기 때문에, 바나듐 산화물 이온은 상기 MOF-808의 기공을 통과할 수 있어 본 발명의 다공성 코팅층에 포함되기에는 적절하지 않을 수 있다. 본 발명의 발명자들은 바나듐 양극 - 아연 음극의 수계전지를 실시예로 구성하여 기공의 크기에 따른 다공성 코팅층의 바나듐 산화물 이온 용출 억제 효과를 실험을 통해 확인하였고, 이는 이하 실시예와 비교예로 제시한다.
- [0059] 일 실시예에 따르면, 상기 아연 금속에서 용해된 아연 이온은 상기 다공성 코팅층의 기공을 통해 음극 외부를 향하여 수송될 수 있다. 이 때, 전지를 구성할 경우 상기 아연 이온은 상기 아연 금속의 표면에 적층되는 것일 수 있다.
- [0060] 도 2는 (a)아연 금속 음극의 아연 증착 및 덴드라이트 형성을 나타내고, (b)일 실시예에 따르는 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속 음극의 아연 증착을 나타내는 모식도이다.
- [0061] 다공성 코팅층이 없는 경우, 양극의 바나듐 산화물로부터 용해된 바나듐 산화물 이온이 아연 금속 전극의 부식을 발생시킴에 따라, 아연 금속 음극에 아연 덴드라이트가 성장하고 수소 가스가 발생된다(a). 이러한 과정은 바나듐 산화물의 용해를 더 촉진시켜, 풀셀에서의 작동 저하를 야기시킬 수 있다.
- [0062] 반면에 다공성 코팅층이 형성된 경우, 아연 금속 음극의 부식과 아연 덴드라이트의 성장을 방해하는 것뿐 아니라, 바나듐 산화물 이온은 통과하지 못하고 아연 이온만 통과할 수 있는 상기 다공성 코팅층이 형성한 기공 채널을 통해 바나듐 산화물 이온의 수송을 방지하고, 더 나아가 바나듐 산화물 이온의 용해를 효과적으로 방지할 수 있다(b). 상기 다공성 코팅층의 기공을 통해 균일하게 수송된 아연 이온이 수송될 수 있고, 상기 수송된 아연 이온은 상기 아연 음극의 표면에서 균일하게 증착될 수 있다. 이는 결과적으로 전극과 수직 방향으로 성장하는 아연 덴드라이트가 아닌, 수평방향으로 성장하는 아연 증착을 촉진함으로써, 아연 덴드라이트로 인한 아연 전지의 단락 문제점을 해결할 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 상기 아연 금속의 표면에 직접적 또는 간접적으로 형성되는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 아연 금속의 표면에 직접적으로 밀착되어 형성될 수 있다.
- [0065] 다른 실시예에 따르면, 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지는 음극; 상기 음극과 이격 배치되고 금속 산화물을 양극 활물질로 포함하는 양극; 및 상기 양극과 음극을 함침시키며 이온 전도성을 가지는 수계 전해질; 을 포함하고, 상기 음극은, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 표면에 형성된 다공성 코팅층; 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 따르면, 상기 아연 금속의 표면에 증착되는 아연은 (002) 방향이 주 성장 방향인 것일 수 있다. 상기 아연의 (002) 결정면은 상기 아연 금속의 표면과 평행하게 위치하는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 기공을 통해 수송된 아연 이온은 (002) 방향이 주 성장 방향으로 아연 금속 전극의 표면에 증착되어, 상기 아연 금속의 표면과 평행하게 적층되어 성장되는 것일 수 있다. 아연의 (100) 및 (101) 결정면이 주 성장 방향인 경우, 상기 아연은 상기 아연 금속의 표면과 30도 이상의 각도를 형성하도록 적층 및 성장되기 때문에, 상기 아연은 수직 방향으로 성장하여 덴드라이트를 형성할 수 있다. 상기 다공성 코팅층을 통과한 아연 이온은 (002) 방향으로 주된 성장을 하기 때문에, 수직 방향의 아연 덴드라이트의 형성을 효과적으로 저해할 수 있다.
- [0068] 상기 양극 활물질이 포함하는 금속 산화물은 바람직하게 바나듐 산화물인 sodium vanadate일 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 따르면, 상기 양극은 탄소계 담지체 및 바인더를 더 포함하는 것이고, 상기 탄소계 담지체는 카본 블랙, 탄소 나노 튜브, 그래핀 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하고, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로우라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리아크릴산(PAA), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리아미드이미드(PAI)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0070] 상기 수계 전해질은 황산 아연($ZnSO_4$)을 포함하는 약산성 전해질일 수 있다. 본 발명의 수계 아연 전지는 유기계 전해질을 포함하는 리튬 이차전지와 달리 비인화성 수계 전해질을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 산성 전해질에서 안정적으로 유지될 수 있기 때문에 전지의 안정성을 확보할 수 있다. 또한 수계 전해질은 유기계 전해질에 비해 비용적으로 경제적이기 때문에, 이차전지의 보급을 확대할 수 있다.
- [0072] 다른 실시예에 따르면, 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법은 코팅용 슬러리를 제조하는 단계(S100); 및 아연 금속 표면에 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계(S200); 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 도 8은 다른 실시예에 따르는 다공성 코팅층을 포함하는 음극을 포함하는 수계 아연 이차전지의 제조 방법을 나타내는 순서도이다. 상기 다공성 코팅층은 상술한 특징을 포함한다.
- [0074] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅용 슬러리를 제조하는 단계는, MOF-801을 제조하는 단계(S110); 및 상기 MOF-801 및 polyvinylidene difluoride(PVDF) 바인더를 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매에 혼합하는 단계(S120); 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 상기 혼합하는 단계는 상기 MOF-801 및 PVDF 바인더를 NMP 용매에 5:1 내지 20:1의 중량비로 혼합할 수 있다. 상기 MOF-801 및 PVDF 바인더는 5:1 내지 20:1의 중량비로 사전에 혼합되었다가 NMP 용매에 용해될 수도 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계는 닥터 블레이딩(doctor blading) 방법을 이용하는 것일 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 닥터 블레이딩 방법을 이용하여 일정한 두께를 가지도록 형성될 수 있다. 또한 비교적 쉬운 공정을 통해 공정의 편의성을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 일 실시예에 따르면, 아연 금속 표면에 상기 코팅용 슬러리를 도포하는 단계(S200); 이후에, 상기 코팅용 슬러리가 도포된 아연 금속을 60℃ 내지 90℃ 온도의 진공 조건에서 10시간 내지 14시간 건조하는 단계(S300); 를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 코팅용 슬러리가 도포된 아연 금속을 70℃의 온도의 진공 오븐에서 12시간 건조하는 것일 수 있다.
- [0079] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 구성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0080]
- [0081] 제조예 1: MOF-801의 준비
- [0082] MOF-801 파우더(Sigma-Aldrich에서 구매)는 수열방법으로 합성되었다. 0.3g의 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 0.1g의 fumaric acid는 60ml의 dimethylformamide(DMF)에 용해되었다. 30분간의 교반 후, 5ml의 fumaric acid가 첨가되었고, 혼합 용액은 다시 30분간 교반되었다. 교반 후 획득된 용액은 100ml의 Teon-lined stainless-steel autoclave에 옮겨져 전기 오븐에서 100℃ 온도에서 24시간 동안 반응되었다. 실온으로 쿨링 후, 하얀 파우더가 원심분리되었고, DMF와 메탄올로 수차례 워싱되었고, 진공 오븐에서 70℃ 온도에서 12시간 동안 건조되었다.
- [0084] 제조예 2: MOF-808의 준비
- [0085] MOF-808 파우더는 수열합성 방법으로 합성되었다. 0.48g의 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 0.32g의 trimesic acid는 30ml의 formic acid와 30ml의 DMF에 용해되었다. 실온에서 30분간 교반한 후, 상기 용액은 10ml의 Teon-lined stainless-steel autoclave에 옮겨져 전기 오븐에서 100℃ 온도에서 48시간 동안 반응되었다. 실온으로 쿨링 후, 하얀 파우더가 원심분리되었고, DMF와 메탄올로 수차례 워싱되었고, 진공 오븐에서 70℃ 온도에서 12시간 동안 건조되었다.
- [0087] 제조예 3: 다공성 코팅층 준비
- [0088] 아연 포일(Goodfellow, 99.99% 순도, 0.025mm 두께)과 구리 포일은 사용 전에 아세톤으로 세척되었다. 아연 포일, 구리 포일, 유리섬유 분리막(Whatman GF/A)에 다공성 코팅층을 코팅하기 위해서, 상기 MOF-801과 PVDF(polyvinylidene difluoride) 바인더를 NMP(N-methylpyrrolidone) 용매에 중량비 10:1로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리는 징크 포일과 구리 포일에 닥터 블레이딩(Doctor Blading) 방법으로, 유리섬유 분리막에는 드랍 캐스팅(drop-casting)으로 도포되었다. 이어서 진공 오븐에서 70℃의 온도에서 12시간동안 건조되었다. 비교예 MOF-808을 포함하는 다공성 코팅층도 상기와 같은 방법으로 코팅되었다.

[0090] 제조예 4: 양극 활물질 제조

[0091] 바나듐 산화물(sodium vanadate, NVO) 양극은 종래의 연구에서 사용된 방법으로 합성되었다. 구체적으로는 5.0g의 V₂O₅ 벌크 파우더는 2 M NaCl 수용액 50ml에 혼합되었다. 혼합된 용액은 25℃의 온도에서 3일 동안 교반되었다(상기 용액의 색깔이 오렌지색에서 붉은 오렌지색으로 변함). 반응 후, 상기 혼합된 용액은 원심분리되었고, 탈이온수와 에탄올로 수 차례 워싱되었고, 70℃ 온도에서 24시간동안 건조되었다. 마지막으로, 붉은 오렌지색의 NVO 나노섬유 파우더가 수집되었다.

[0093] 실험예 1: MOF-801의 특성 측정

[0094] MOF-801의 morphology와 elemental mapping은 TEM(EM-2010, JEOL)을 이용하여 조사되었다. 라만 분광(LabRam Aramis, Horiba Jobin Yvon)은 MOF-801의 화학 결합을 측정하기 위해 사용되었다. 상기 MOF의 크리스탈린 구조는 Cu K α radiation source를 사용하여 XRD(JP/D/MAX-2500H, Rigaku)로 특성화되었다.

[0095] 도 3은 일 실시예에 따르는 MOF-801의 (a)SEM 이미지, (b)TEM 이미지 및 EDS 맵핑, (c)라만 스펙트럼, (d)코팅층이 없는 아연 금속(bare Zn) 표면의 SEM 이미지, 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속(Zn/SITL) 표면의 (e)SEM 이미지 및 (f)단면(cross-sectional)의 SEM 이미지이다.

[0096] 상기 MOF-801의 나노 입자는 약 250nm 크기로 8각형의 형상을 가지는 것을 확인하였다(a). EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑을 통해 Zr, C 및 O가 균일하게 분산되어 있는 것을 확인하였다(b). MOF-801의 라만 스펙트럼에서, 1440cm⁻¹의 symmetric O-C-O stretching mode, 1665cm⁻¹의 C-C stretching mode, 3062cm⁻¹의 C-H stretch vibration mode가 관찰되었고, MOF-801이 구조적으로 잘 형성되었음을 확인하였다(c).

[0097] 다공성 코팅층이 코팅된 아연 금속을 준비하기 위해, MOF-801 나노입자는 PVDF(polyvinylidene difluoride) 바인더와 아연 포일에 닥터 블레이딩 방법으로 코팅되었다. 코팅되지 않은 아연 금속 전극과 다공성 코팅층이 코팅된 아연 금속 전극의 표면 SEM 이미지와 사진에서 보이는 것과 같이, 상기 다공성 코팅층은 아연 포일 상에 눈에 띄는 크랙 없이 균일하게 코팅된 것을 확인하였다(d,e). Cross sectional SEM 이미지를 통한 상기 다공성 코팅층의 최적의 두께는 약 7 μ m으로, 다공성 코팅층이 코팅된 최적화된 전극은 전기화학적 측정을 위해 사용되었다(f).

[0098] 도 4는 (a)MOF-801의 기공 크기 분포를 나타내는 그래프, (b)MOF-801의 선택적인 이온 수송 거동을 나타내는 모식도, (c)H-cell의 사진, (d)전지 사이클 테스트 후 바나듐의 농도를 나타내는 그래프, (e)코팅층이 없는 아연 금속(bare Zn)과 다공성 코팅층이 코팅된 아연 금속(Zn/SITL)의 chronoamperograms이다.

[0099] 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기가 전해질의 이온들의 이동에 영향을 미치는지 자세히 살펴보기 위해, MOF-801 나노입자의 Brunauer-Emmett-Teller(BET)가 측정되었다. Pore-size distribution plot에서 MOF-801는 6.0 Å의 기공 크기를 갖는 것을 확인하였다(a).

[0100] 상술한 것과 같이, 아연 금속 음극의 표면에 균일하게 코팅된 다공성 코팅층은 4.3 Å 크기의 수화된 아연 이온을 통과시켜 균일한 플러스를 형성시킬 수 있고, 이는 아연 덴드라이트의 성장을 효과적으로 방해할 수 있다. 또한 바나듐 산화물을 양극 활물질로 포함하는 수계 아연 이온 전지에서, 바나듐 산화물은 수계 전해질에 용해되어 8.34 Å 크기의 바나듐 산화물 이온이 생성된다. 상기 바나듐 산화물 이온은 6.0 Å의 기공의 크기를 가지는 다공성 코팅층을 통과할 수 없고, 이는 아연 금속 음극의 부식을 효과적으로 방지할 수 있다(b). 상기 다공성 코팅층이 용해된 바나듐 산화물 이온의 통과를 막을 수 있다는 것을 확인하기 위해, H-cell 테스트가 수행되었다.

[0101] 도 4의 (c)는 왼쪽의 sodium vanadate nanowire 양극(NVO), 오른쪽의 아연 금속 음극 및 중앙의 유리섬유(glass fiber) 또는 다공성 코팅층이 형성된 유리섬유 분리막으로 구성된 fabricated H-type glass cell의 사진이다. 다공성 코팅층이 형성된 유리섬유 분리막을 포함하는 H-cell은 10 사이클과 30 사이클 후에 각각 0.24 및 0.67g L⁻¹의 바나듐 산화물 이온을 나타냈다(d).

[0102] 아연 이온의 거동을 관찰하기 위해 대칭셀의 Chronoamperograms(CA)이 수행되었다. 코팅층 없는 아연 전극은 -0.15V의 전압에 적용되었을 때 지속적으로 증가하는 전류밀도(current density)가 나타났고, 이는 2D diffusion을 의미하며 아연 덴드라이트의 형성을 나타낸다(e). 반면에 다공성 코팅층이 형성된 아연 전극은 18 초의 2D diffusion 이후에 6.2mA cm⁻²의 일정한 전류밀도를 나타냈고, 이는 일정한 3D diffusion 과정을 나타내

며 이는 아연이 균일하게 증착될 수 있음을 의미한다(e).

[0103] 도 5는 일주일동안 2 M의 ZnSO₄ 전해질에 담지한 (a)코팅층이 없는 아연 전극(bare Zn), (b) 다공성 코팅층이 형성된 아연 전극(Zn/SITL), (c)다공성 코팅층 아래의 아연 전극(under SITL)의 표면 SEM 이미지이다.

[0104] 코팅층이 없는 아연 금속 음극의 표면은 1주일 간의 전해질 침지에 따라 부식 반응이 야기되어, 커다란 zinc hydroxide sulfate hydrate(ZHS)가 형성된 것을 확인할 수 있었다(a). 반면에 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속 음극의 표면은 상기 다공성 코팅층이 분리 없이 유지되었고, zinc hydroxide sulfate hydrate가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다(b,c). 따라서, 다공성 코팅층이 2 M의 ZnSO₄ 전해질에서 아연 금속 음극의 부식을 매우 효과적으로 방해하는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 비교예 1: MOF-808의 특성 비교

[0107] MOF 재료의 기공 크기에 따른 효과를 관찰하기 위해, 8.34 Å 보다 큰 기공을 포함하는 비교예 MOF-808이 코팅된 아연 음극이 관찰되었다.

[0108] 도 6은 MOF-808의 (a)SEM 이미지, (b)XRD 패턴, (c)기공 크기 분포를 나타내는 그래프, (d)H-cell 테스트 후의 바나듐의 농도를 나타내는 그래프이다.MOF-808의 SEM 이미지는 MOF-808이 MOF-801과 같은 크기와 형상을 가지는 것을 나타내고(a). MOF-808의 XRD 패턴은 불순물이 없음을 나타낸다(b). MOF-808의 pore size distribution plot은 MOF-808 나노입자가 10.0 Å 보다 큰 기공 크기를 가지는 것을 나타낸다(c). MOF-808을 통과하는 바나듐 산화물 이온의 양을 측정하기 위해, MOF-808로 코팅된 유리 섬유를 사용한 H-cell 테스트가 수행되었다. 상기 H-cell은 10 사이클과 30 사이클 후에 각각 3.10 및 7.03 g L⁻¹의 바나듐 산화물 이온을 나타냈고(d), 이는 바나듐 산화물 이온이 MOF-808을 쉽게 통과하기 때문에 바나듐의 농도가 지속적으로 증가하는 것을 나타낸다.

[0109] 상기 결과를 통해 바나듐 산화물 이온보다 큰 기공을 포함하는 MOF-808은 바나듐 산화물 이온의 수송을 막을 수 없기 때문에, 본 발명의 다공성 코팅층에 포함되기에는 적절하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 바나듐 산화물 이온보다 작은 기공을 포함하는 MOF-801이 본 발명의 다공성 코팅층에 포함되기 적절하고, 용해된 바나듐 산화물 이온에 대한 효과적인 방어막의 역할을 수행할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0111] 실험예 2: Operando 이미징 측정

[0112] Operando 관찰은 아연 금속과 다공성 코팅층이 코팅된 아연 금속의 아연 증착 거동을 시각화 하기 위해 수행되었다. Top-view 관찰을 위해서, DSFi3 CMOS 카메라와 직접 제작한 *operando* 전기화학적 셀이 연결된 Nikon Eclipse LV150N up-right 현미경이 사용되었다. Side view의 아연 증착을 관찰하기 위해서 *operando* transmission X-ray microscopy(TXM) 이미징이 포함 Light Source-II(PLS-II)의 7C XNI nano-imaging beamline에서 수행되었다. TXM에 사용된 X-ray 에너지는 9.344keV였고, 데이터는 high-end sCMOS 카메라를 통해 6.5μm 픽셀 사이즈의 이미지로 획득되었다. 직사각형 아연 로드는 side-view 이미징을 위해 사용되었다. 아연 증착을 위한 전류밀도는 5mA cm⁻²였고, potentiostat(PGSTAT302N, Autolab)을 통해 측정되었다.

[0113] 도 7은 (a)코팅층이 없는 아연 금속(bare Zn), (b) 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속(Zn/SITL)의 *Operando* 광학 표면 분석을 나타내는 것이다. (c) 코팅층이 없는 아연 금속(bare Zn), (d) 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속(Zn/SITL)의 *Operando* X-ray 단면 분석을 나타내는 것이다.

[0114] *Operando* optical 표면 관찰에서, 코팅층이 없는 아연 금속의 표면에서 커다란 아연 덴드라이트가 불규칙하게 성장하는 것이 관찰되었다(a). 반면에 다공성 코팅층이 형성된 아연 금속의 표면은 크랙의 발생 또는 아연 금속 표면으로부터 분리되는 것 없이, 상기 다공성 코팅층 아래에 균일한 아연의 증착을 나타냈다(b). 또한 아연 증착 과정의 수소 버블의 부재가 상기 다공성 코팅층이 부식 과정을 방지한다는 것을 나타낸다.

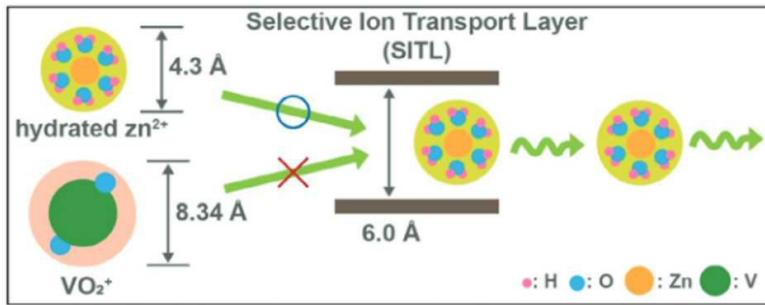
[0115] *Operando* X-ray cross-sectional 관찰은 다공성 코팅층 아래에서의 아연의 성장을 관찰하기 위해 수행되었다. X-ray는 MOF를 포함하는 다공성 코팅층을 통과할 수 있지만, 아연은 통과하지 못한다. 이러한 점을 통해 다공성 코팅층 아래의 아연의 성장은 시각화될 수 있다. 코팅층이 없는 아연 전극에서는 아연 덴드라이트가 표면에서 급속하게 성장했다(c). 반면에 다공성 코팅층이 형성된 아연 전극은 크랙의 발생 또는 아연 금속 표면으로부터 분리되는 것 없이 본래의 형태를 유지하고, 다공성 코팅층 아래에 아연이 평평하고 균일하게 성장하는 것이 관찰되었다(d).

[0117] 실험예 3: 대칭셀에서의 장기 안정성 평가

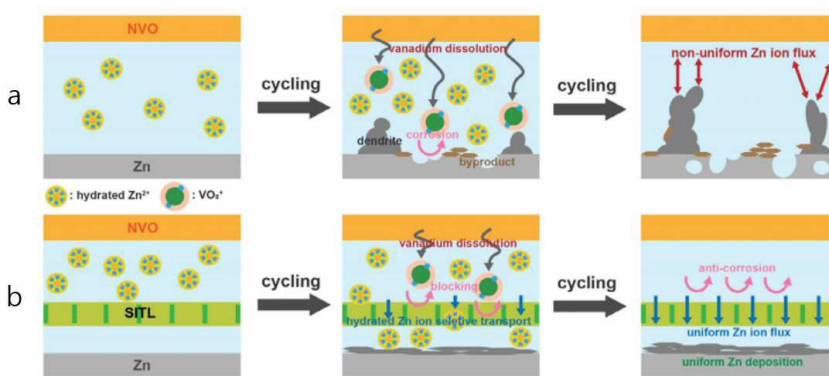
- [0118] 전기화학적 측정을 위해 수계 2 M ZnSO₄ 전해질이 사용되었다.
- [0119] 도 8은 (a)대칭셀에서의 8mA/8mAh DOD 테스트 결과를 나타내는 그래프, (b,c)상기 그래프의 일부를 확대한 그래프이다.
- [0120] 도전적인 조건에서의 셀의 안정성을 테스트하기 위해, 대칭셀 조건에서 depth of discharge(DOD) 테스트가 수행되었다. 아연 음극의 DOD는 아연 이온 전지의 실제적인 적용가능성을 측정할 수 있는 하나의 중요한 요소이다. 상기 DOD 테스트를 위해, 0.025mm 두께 및 0.028g 질량의 얇은 아연 포일이 사용되었다. 상기 테스트는 대칭셀 조건에서 35% DOD의 8mA/8mAh에서 수행되었다.
- [0121] 다공성 코팅층이 형성된 아연 전극(Zn/SITL)은 최소한의 voltage hysteresis으로 700시간 이상의 놀라운 사이클 안정성을 가지는 것이 확인되었고, 코팅층이 없는 아연 전극(bare Zn)은 큰 전압 변동과 함께 71시간 이후 구동이 실패하는 것이 확인되었다. 상기 결과는 종래의 아연 전지들의 성능을 크게 뛰어 넘는 것으로, 상기 다공성 코팅층이 아연 전지의 성능에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 상기와 같이 크게 향상된 전지의 성능 및 안정성은 상기 다공성 코팅층으로 인해 아연 덴드라이트의 형성이 억제되었기 때문임을 확인할 수 있었다.
- [0123] 실험예 4: 풀셀에서의 장기 안정성 평가
- [0124] 도 9는 (a)코팅층이 없는 아연 음극(bare Zn//NVO)을 포함하는 전지와 (b)다공성 코팅층이 형성된 아연 음극(Zn/SITL//NVO)을 포함하는 전지의 self-discharge curves를 나타내는 그래프, (c)0.2 Ag⁻¹에서의 사이클 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프, (d)5.0 Ag⁻¹에서의 장기간 사이클 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0125] 다공성 코팅층이 균일한 아연 이온의 플럭스를 촉진시키고 바나듐 산화물 양극활물질에서 용해된 바나듐 산화물 이온의 수송을 막는다는 것을 확인하기 위해, 코팅층이 없는 아연 음극(bare Zn//NVO)을 포함하는 전지와 다공성 코팅층이 형성된 아연 음극(Zn/SITL//NVO)을 포함하는 전지의 풀셀의 성능을 비교하였다. Self-discharge curves가 나타낸 그래프와 같이, 코팅층이 없는 아연 음극보다 다공성 코팅층이 형성된 아연 음극이 더 높은 쿨롱효율(coulombic efficiency)(80.7%)을 나타내는 것을 확인하였고(a,b), 이는 다공성 코팅층의 탁월한 부식 저항력을 나타낸다. 또한 0.2 Ag⁻¹에서의 낮은 전류밀도에서의 사이클 안정성 테스트 결과로 다공성 코팅층이 형성된 아연 음극이 효과적으로 100 사이클을 위한 용량을 유지하고, 상기 다공성 코팅층이 약산성 전해질에서 바나듐 산화물 양극 활물질의 용해를 방지하는 것을 증명하였다(c).
- [0126] 일 실시예에 따르면, 상기 음극은 2000회의 충방전 구동 후 85% 이상의 용량 유지율을 보이는 것일 수 있다.
- [0127] 장기간 사이클 안정성 테스트는 5.0 Ag⁻¹의 전류밀도에서 2000회의 충방전으로 수행되었다. 코팅층이 없는 아연 음극은 2000 사이클 후에 38.9%의 용량 유지율을 나타내지만, 다공성 코팅층이 형성된 아연 음극은 높은 쿨롱효율과 85.0% 이상의 용량 유지율을 나타내는 것을 확인하였다(d). 상기의 결과는 종래의 바나듐 산화물 양극 활물질을 포함하는 아연 전지의 성능을 크게 뛰어 넘는 것으로, 상기 다공성 코팅층이 아연 전지의 용량 유지율 향상에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.
- [0129] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

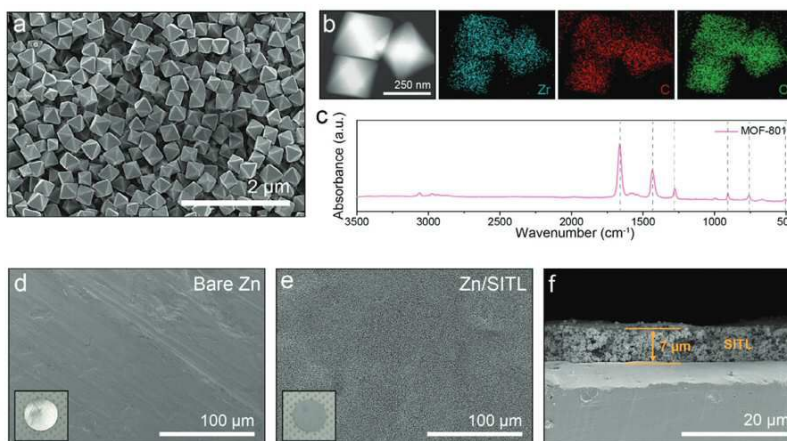
도면1



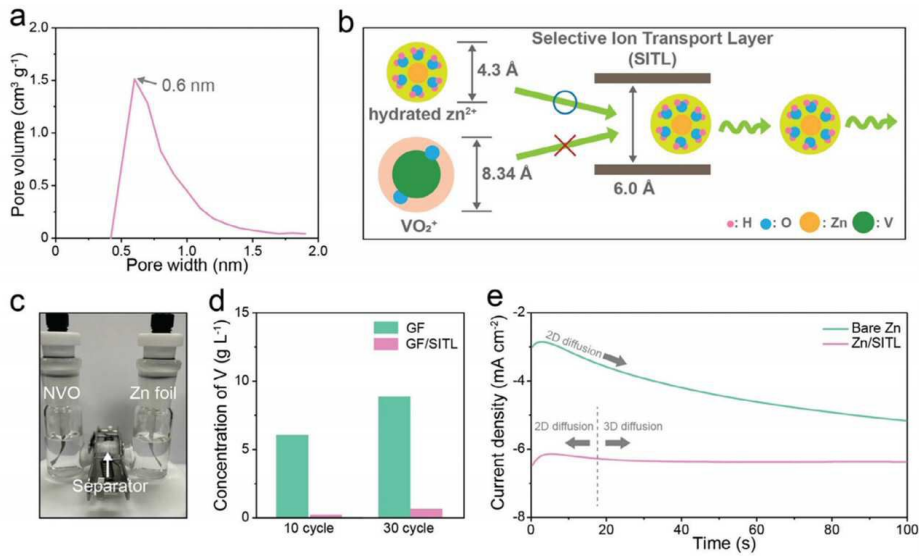
도면2



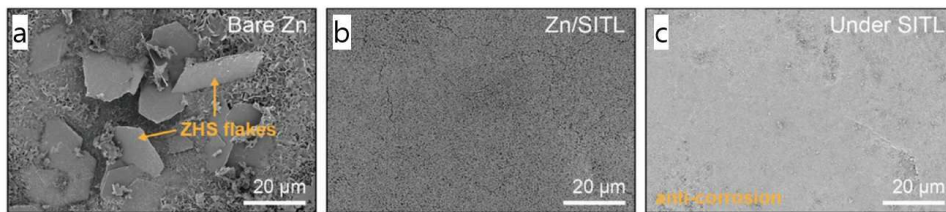
도면3



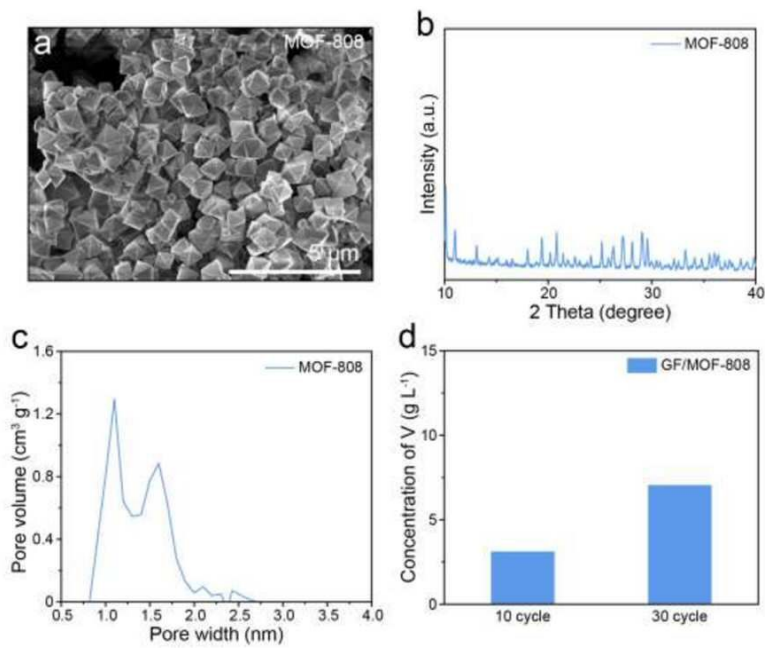
도면4



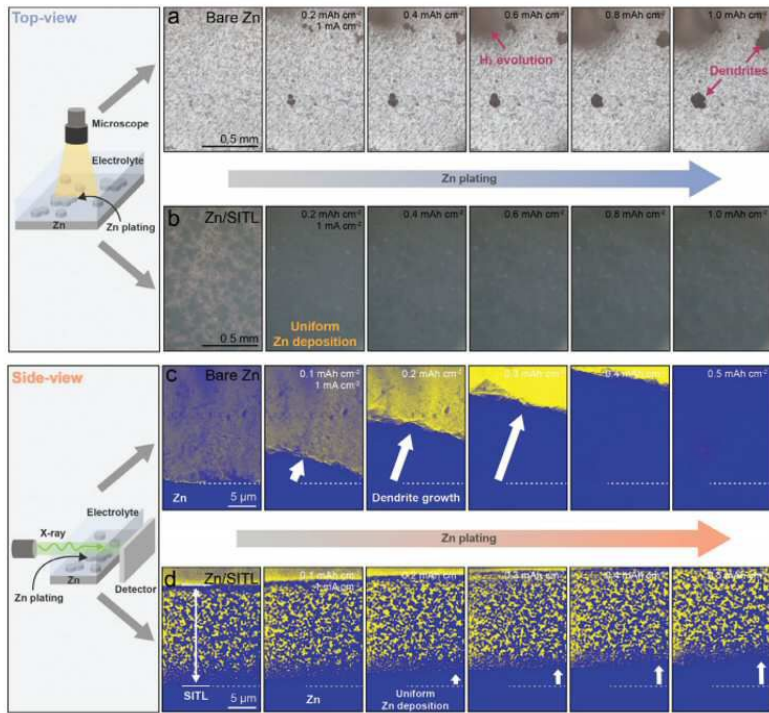
도면5



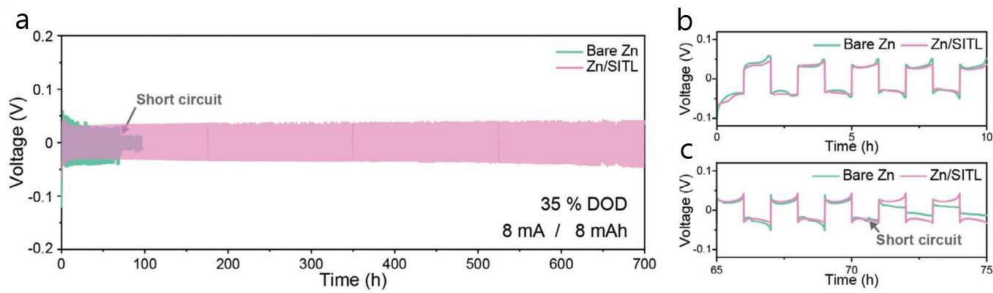
도면6



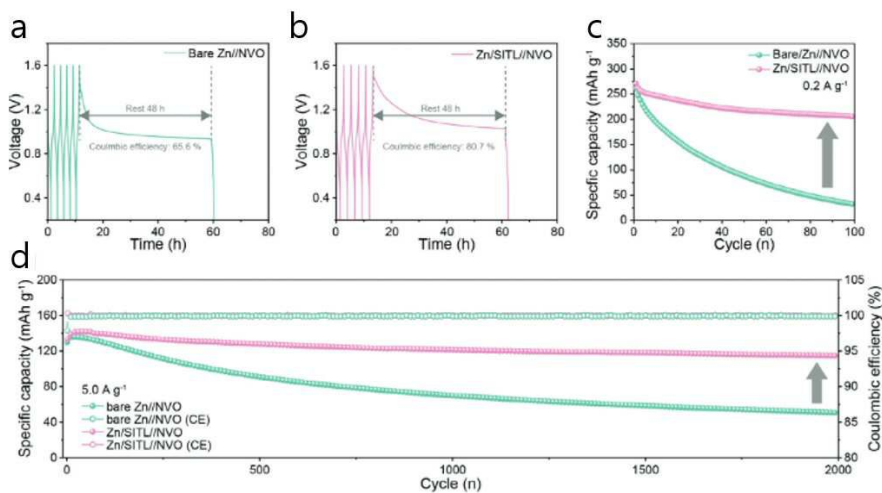
도면7



도면8



도면9



도면10

