



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0058703
(43) 공개일자 2025년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0145662
(22) 출원일자 2024년10월23일
심사청구일자 2024년10월23일
(30) 우선권주장
1020230142244 2023년10월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
남관우
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 1001호 (전민동, 엑스포아파트)
이민지
경기도 용인시 수지구 풍덕천로 91, 103동 304호 (풍덕천동, 용인수지 신정마을1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

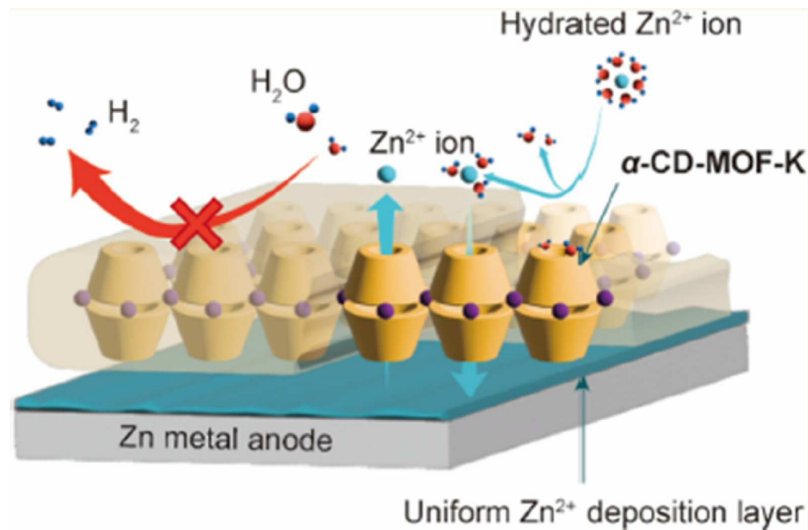
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 초분자 금속-유기 골격체를 포함하는 수계 아연 이차전지용 전극 보호층 및 이를 포함하는 수계 아연 이차전지용 전극

(57) 요약

본원은 수계 아연 이차전지용 전극 보호층 및 이를 포함하는 아연 이차 전지용 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 본원의 구현예들에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층에 포함되는 초분자 금속-유기 골격체는 소수성 고분자 바인더와 결합하여 밀도가 높으며 균일한 기공을 형성하며, 상기 기공은 Zn^{2+} 이온 전도성 채널로서 작동할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2022.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

백상아

서울특별시 영등포구 영신로 191, 103동 201호 (당
 산동3가, 동부센트레빌)

(72) 발명자

최인영

서울특별시 마포구 월드컵로34길 7, 514호 (성
 산동)

김다예

경기도 김포시 유현로 200, 101동 1704호 (풍무동,
 풍무 푸르지오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189119
과제번호	2022R1C1C1007133
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구사업(과기정통부)
연구과제명	고성능 수계 아연이차전지 시스템 개발
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

비공유 결합으로 연결되는 초분자 링커; 및 상기 초분자 링커에 도입된 이온 노드를 포함하는, 초분자 금속-유기 골격체; 및

소수성 고분자 바인더

를 포함하는, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층으로서,

상기 초분자 금속-유기 골격체는 판상 형태이며,

상기 판상 형태는 판에 수직인 방향으로 정렬된 기공 구조를 포함하는 것인,

수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 초분자 링커는 환형 구조를 가지는 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 환형 구조의 지름은 0.5 nm 내지 0.7 nm인 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 초분자 링커는 α -사이클로텍스트린, β -사이클로텍스트린 및 γ -사이클로텍스트린에서 선택되는 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 이온 노드는 지르코늄보다 가벼운 양이온인 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 양이온은 H^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ 및 Rb^+ 에서 선택되는 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 고분자 바인더는 폴리불화비닐리덴-헥사플루오르프로필렌 공중합체 (PVDF-HFP), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 폴리아크릴산 (PAA), 아세트산비닐수지 (PVAc) 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴로나이트릴 (PAN), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE) 및 스티렌부타디엔고무(SBR)에서 선택되는 하나 이상인 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수계 아연 이차전지용 전극 보호층의 두께는 10 μm 내지 100 μm 인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 초분자 금속-유기 골격체 및 상기 소수성 고분자 바인더의 질량비는 99 : 1 내지 1 : 1인 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층.

청구항 10

아연 금속; 및

제 1 항에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층

을 포함하는, 수계 아연 이차전지용 전극.

청구항 11

- (a) 초분자 링커 전구체 및 금속 염을 용매에 용해시켜 초분자 금속-유기 골격체를 합성하는 단계;
 - (b) 상기 초분자 금속-유기 골격체 및 소수성 고분자 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및
 - (c) 상기 혼합물을 아연 금속 상에 도포하여 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 제 10 항에 따른 수계 아연 이차전지용 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 수계 아연 이차전지용 전극 보호층 및 이를 포함하는 아연 이차 전지용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수계 아연 이차 전지(Aqueous zinc secondary battery; AZB)는 Zn의 낮은 표준 환원 전위(표준 수소 전극 기준 -0.76 V)와 Zn 양극의 높은 이론 용량(820 mA h g^{-1} 및 $5855 \text{ mA h cm}^{-3}$), 높은 안전성 및 환경 친화성으로 인해 유망한 차세대 전지로서 평가받고 있다.

[0003] 그러나, AZB는 전해질과 Zn 양극 사이 계면에서 발생하는 Zn 수지상(dendrite)의 성장, 전극 부식 및 물 분자와의 부반응이 발생하는 단점이 있다. Zn 이온이 Zn 양극 표면에 고르지 않게 증착될 경우, 수지상의 성장이 팁 효과(tip effect)로 인해 더 빨리 진행된다. 이때, 강렬한 수지상 돌기는 전극을 두껍게 만들며, 분리막을 관통한다. 이러한 현상은 Zn 금속 도금/박리 효율의 저하 및 내부 단락 회로 고장을 초래한다. 상기 AZB의 단점들을 제어하기 위한 대표적인 전략 중 하나는 다양한 재료를 보호층으로 도입하여 금속 양극을 코팅하는 것이다. 이

러한 보호층들은 Zn 이온과 킬레이트될 수 있는 아미노 그룹 또는 기공을 이온 전도성 채널로서 사용하여 전극과 전해질 사이의 직접적인 접촉을 방지하는 동시에 Zn 이온의 전달을 조절할 수 있다.

[0004] 금속-유기 골격체(Metal-organic frameworks; MOF)은 무기물 클러스터들과 유기 연결체들로 구성된 다공성 배위 화합물이다. AZB의 보호층으로서 MOF의 가장 두드러진 장점은 고도로 정렬된 기공 구조로서, 상기 기공 구조는 균일하게 분산되고 질서 있게 배열된 Zn 이온 전달 채널을 제공한다.

[0005] 이때, MOF의 하위 분류인 초분자 MOF (Supramolecular MOF; SMOF)는 약한 비공유 결합을 통해 서로 상호 작용하는 초분자 링커들로 구성되는 것이다. 비록 초분자 MOF는 상기 약한 상호 작용으로 인해 일반적인 MOF보다 안정성은 떨어지지만, 유연성, 조정 가능성 및 합성 용이성이라는 장점을 가져, 더 광범위한 분야에서 응용이 확대될 것으로 예상된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Kundu, D.et al., "A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode". Nat. Energy 2016, 1, 16119.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 수계 아연 이차전지용 전극 보호층 및 이를 포함하는 아연 이차 전지용 전극을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 비공유 결합으로 연결되는 초분자 링커; 및 상기 초분자 링커에 도입된 이온 노드를 포함하는, 초분자 금속 유기 골격체; 및 소수성 고분자 바인더를 포함하는, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층으로서, 상기 초분자 금속 유기 골격체는 판상 형태이며, 상기 판상 형태는 판에 수직인 방향으로 정렬된 기공 구조를 포함하는 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 제공한다:

[0010] 본원의 제 2 측면은, 아연 금속; 및 제 1 측면에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 포함하는, 수계 아연 이차전지용 전극을 제공한다:

[0011] 본원의 제 3 측면은, (a) 초분자 링커 전구체 및 금속 염을 용매에 용해시켜 초분자 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; (b) 상기 초분자 금속-유기 골격체 및 소수성 고분자 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합물을 아연 금속 상에 도포하여 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 형성하는 단계를 포함하는, 제 2 측면에 따른 수계 아연 이차전지용 전극의 제조 방법을 제공한다:

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층에 포함되는 초분자 금속-유기 골격체는 소수성 고분자 바인더와 결합하여 밀도가 높으며 균일한 기공을 형성하며, 상기 기공은 Zn^{2+} 이온 전도성 채널로서 작동할 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층은 양극과 전해질 사이의 계면에 위치하여, 상기 Zn^{2+} 이온 전도성 채널을 통해 Zn^{2+} 이온을 수직으로 운반할 수 있다. 이때, 상기 Zn^{2+} 이온은 부분 탈수에 의하여 가역적으로 이동할 수 있다. 이로 인해, Zn은 균일하게 증착 또는 용해되어 Zn 양극(anode)에서 수지상 결정의 형성을 억제하며, 고체-전해질 계면층이 매끄럽게 형성되도록 촉진한다.

[0014] 또한, 본원의 구현예들에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층은 Zn 양극과 물분자의 접촉을 제한하여, 자유 물분자와의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층이 작동하는 모습을 나타낸 모식도이다.
- 도 2의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 알파-사이클로텍스트린(α -CD)을 이용한 초분자 금속-유기 골격체(α -CD-MOF-K)의 합성을 나타낸 모식도이고, 도 2의 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 초분자 금속-유기 골격체의 주사 전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 이미지이다. 또한, 도 2의 c 및 d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 사이클링 전의 α -CD, α -CD-MOF-K, 및 이를 포함하는 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 포함하는 아연 이차전지용 전극(α -CD-MOF-K@Zn)의 X선 회절 이미지(도 2c) 및 라만스펙트럼(Raman spectroscopy)이다(도 2d).
- 도 3의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 따른 α -CD-MOF-K@Zn 및 베어(bare) 아연 셀의 도금/스트리핑 사이클을 나타낸 그래프(도 3a) 및 초기 5 사이클을 확대하여 나타낸 그래프(도 3b)이며, 도 3의 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, α -CD-MOF-K@Zn 및 베어 Zn 셀의 율 특성(rate performance)을 나타내는 그래프, 도 3의 d는, 본원의 일 실시예에 따른 전극을 포함하는 셀(α -CD-MOF-K@Zn|Cu) 및 베어(bare) Zn|Cu의 쿨롱효율(Coulombic Efficiency; CE)을 측정한 그래프이다. 또한, 도 3의 e 및 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 3전극 셀을 사용하여 0.5 mVs^{-1} 의 스캔속도에서 측정한 타펠 도시(Tafel plot)(도 3e) 및 수소 발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER) 곡선이다(도 3f).
- 도 4의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 사이클링 전의 α -CD-MOF-K@Zn의 표면(위) 및 횡단면(아래)의 SEM 이미지(도 4a) 및 사이클링 후의 α -CD-MOF-K@Zn의 표면(위) 및 횡단면(아래)의 SEM 이미지이다(도 4b).
- 도 5의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, α -CD-MOF-K@Zn을 양극으로 하는 셀(α -CD-MOF-K@Zn| α -MnO₂)의 1차, 2차 및 5차 충전/방전 정전류 사이클의 그래프(도 5a) 및 순환전압전류법(Cyclic voltametry, CV) 그래프이다(도 5b). 또한, 도 5의 c 내지 e는, 본원의 일 실시예에 있어서, α -CD-MOF-K@Zn| α -MnO₂ 및 bare Zn| α -MnO₂의 속도 특성 그래프(도 5c), 전류밀도 0.1 A g^{-1} 에서 측정한 사이클링 성능 그래프(도 5d) 및 전류밀도 1.0 A g^{-1} 에서 측정한 사이클링 성능 그래프(도 5e)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0025] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 제 1 측면은, 비공유 결합으로 연결되는 초분자 링커; 및 상기 초분자 링커에 도입된 이온 노드를 포함하는, 초분자 금속-유기 골격체; 및 소수성 고분자 바인더를 포함하는 수계 아연 이차전지용 전극 보호층으로서, 상기 초분자 금속-유기 골격체는 판상 형태이며, 상기 판상 형태는 판에 수직인 방향으로 정렬된 기공 구조를 포함하는 것인, 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 제공한다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 초분자 링커는 환형 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 구조의 지름은 약 0.5 nm 내지 약 0.7 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 초분자 링커는 α -사이클로텍스트린, β -사이클로텍스트린 및 γ -사이클로텍스트린에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온 노드는 지르코늄보다 가벼운 양이온인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온은 H^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ , 및 Rb^+ 중에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소수성 고분자 바인더는 본 기술분야에서 일반적으로 사용되는 배터리의 음극 및/또는 양극용 바인더라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 소수성 고분자 바인더는 폴리불화비닐리덴-헥사플루오르프로필렌 공중합체 (PVDF-HFP), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 폴리아크릴산 (PAA), 아세트산비닐수지 (PVAc) 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴로나이트릴 (PAN), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE) 및 스티렌부타디엔고무(SBR)에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수계 아연 이차전지용 전극 보호층의 두께는 약 10 μm 내지 약 100 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 초분자 금속-유기 골격체 및 상기 소수성 고분자 바인더의 질량비는 약 99 : 1 내지 약 1 : 1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 초분자 금속-유기 골격체 및 상기 소수성 고분자 바인더의 질량비는 약 99:1 내지 약 1:1, 약 90 : 1 내지 약 1:1, 약 80:1 내지 약 1:1, 약 70:1 내지 약 1:1, 약 60:1 내지 약 1:1, 약 50:1 내지 약 1:1, 약 40:1 내지 약 1:1, 약 30:1 내지 약 1:1, 약 20:1 내지 약 1:1, 약 10:1 내지 약 1:1, 약 5 : 1 내지 약 1:1 또는 약 3:1 내지 약 1:1일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층에 포함되는 초분자 금속-유기 골격체는 소수성 고분자 바인더와 결합하여 밀도가 높으며 균일한 기공을 형성하며, 상기 기공은 Zn^{2+} 이온 전도성 채널로서 작동할 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층은 양극과 전해질 사이의 계면에 위치하여, 이온 전도성 채널을 통해 Zn^{2+} 이온을 수직으로 운반할 수 있다. 이때, 이온은 부분 탈수에 의하여 상기 초분자 금속-유기 골격체의 기공을 통해 가역적으로 이동할 수 있다. 이로 인해, Zn은 균일하게 증착 또는 용해되어 Zn 양극(anode)에서 수지상 결정의 형성을 억제하며, 고체-전해질 계면층이 매끄럽게 형성되도록 촉진한다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층은 Zn 양극과 자유 물분자의 접촉을 제한하여, 자유 물분자와의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0039] 본원의 제 2 측면은, 아연 금속; 및 제 1 측면에 따른 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 포함하는, 수계 아연 이차전지용 전극을 제공한다.

- [0040] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0041] 본원의 제 3 측면은, (a) 초분자 링커 전구체 및 금속 염을 용매에 용해시켜 초분자 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; (b) 상기 초분자 금속-유기 골격체 및 소수성 고분자 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합물을 아연 금속 상에 도포하여 수계 아연 이차전지용 전극 보호층을 형성하는 단계를 포함하는, 제 2 측면에 따른 수계 아연 이차전지용 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0044] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] **[실시예]**
- [0047] **실시예 1. 사용되는 물질**
- [0048] α -CD($\geq 98\%$), 수산화칼륨(KOH, $\geq 85\%$, 펠릿), 메탄올(MeOH), 금속 Zn 호일(99.9%, 두께 0.25 mm), 삼불화메탄 설폰산아연($\text{Zn}(\text{OTf})_2$, 98%), 과망간산칼륨(KMnO_4 , 99.0%)은 추가적인 정제과정 없이 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))는 Arkema(LBG)에서 구입하였다.
- [0049] **실시예 2. 초분자 금속 유기 골격체(α -CD-MOF-K)의 합성**
- [0050] α -CD-MOF-K은 도 2a에 나타난 대로 합성되었으며, 결정질인 상기 α -CD-MOF-K는 증기 확산법(Vapor diffusion method)을 사용하여 제조되었다.
- [0051] α -CD(1.46 g) 및 KOH(0.673 g)를 탈이온수(20 mL)에 용해시킨 다음, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 용액(H_2O 에 25 중량%) 600 μL 와 MeOH 5 mL를 첨가하였다. 상기 용액은 30°C에서 7 일 동안 보관된 후, MeOH(45 mL)로 분산되어 증기를 수득하였다. 상기 간극 용매(interstitial solvent) MeOH를 제거하기 위해, α -CD-MOF-K를 MeOH로 3 회 세척하고, 생성된 초분자 금속-유기 골격체 결정을 60°C의 진공 챔버에서 12 시간 동안 건조하였다.
- [0052] **실시예 3. 초분자 금속-유기 골격체 및 소수성 고분자 바인더(PVDF-HFP)를 포함하는 아연 전극(α -CD-MOF-K@Zn)의 제조**
- [0053] 초분자 금속-유기 골격체(α -CD-MOF-K) 결정 분말(80 wt %) 및 PVDF-HFP(20 wt %)를 마노 몰탈에서 전해액 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate; PC)와 혼합하여 균일한 슬러리를 수득하였다. 상기 과정에서 수득된 슬러리는 스크레이퍼를 사용하여 균일한 두께(30 μm 이하)로 코팅되지 않은 Zn 호일(0.49 cm^2) 위에 수동으로 캐스팅되었다. 이후, 오븐에 캐스팅된 Zn 호일을 넣고, 진공 조건에서 60°C로 24 시간 동안 용매를 제거했다.
- [0055] **[실험예]**
- [0056] **실험예 1. α -CD-MOF-K 및 α -CD-MOF-K@Zn의 특성**
- [0057] 사이클로덱스트린(Cyclodextrin; CD)은 원뿔대 모양(truncated cone shape)을 가지며, 초분자 환형다당류(Cyclic Oligosaccharide)로서, 초분자 MOF (Supramolecular MOF; SMOF)를 합성하기 위한 링커 단위로 사용될 수 있다. 수용액에서 CD의 내부 공간은 물 분자로 채워지나, CD 내부 수소 결합의 수가 대량의 물의 수소 결합의 수보다 적기 때문에 상기 물 분자는 적절한 게스트 분자(예를 들면, 약물, 단백질, 금속 이온 등)와 교환될 수 있다. 게다가, CD는 게스트 분자의 화학 반응성, 확산성 및 휘발성을 조정할(modify) 수 있으며, 호스트-게스트 상호작용(host-guest chemistry)으로 상기 게스트 분자들을 안정화함으로써 모든 반응으로부터 게스트 분자들을 보호할 수 있다.

- [0058] 실시예 1의 초분자 유기-금속 골격체(α -CD-MOF-K)는 MOF 및 CD의 장점을 모두 활용하기 위하여 합성된 것으로서, 링커로서 알파-사이클로덱스트린(α -CD) 및 이온 노드로서 칼륨(K) 이온을 포함하는 것이다. α -CD는 공동(cavity)의 직경(약 0.57 nm)이 수화된 Zn 이온(0.43 nm 내지 0.55 nm)이 통과하기에 적합하다는 특징이 있으며, 이때, 상기 공동이 너무 크면 전극 표면과 접촉하는 유리 물 분자(free water molecule)가 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction; HER)을 일으킬 수 있다. 여기에, 일반적인 전이금속보다 가벼운 칼륨(K) 이온을 노드로서 도입함으로써, 전극 표면을 코팅하였을 때 발생하는 비용량(specific capacity) 감소를 완화할 수 있다. 이때, α -CD-MOF-K는 판상(plate-like) 형태를 가지고 있으며, 상기 판에 수직인 방향으로 정렬된 기공 구조를 가지고 있다. 이는 α -CD-MOF-K가 방향성을 가진 체(sieve)로서 사용되어 Zn 이온의 이동 방향을 제어할 수 있음을 의미한다.
- [0059] 상기 α -CD-MOF-K를 전극 표면에 도입하기 위하여, 소수성 고분자 바인더인 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌)(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene); PVDF-HFP)가 사용되었다. 상기 고분자 바인더의 소수성은 수화된 Zn 이온이 α -CD-MOF-K에 집중적으로 접근하도록 유도하는 데 도움이 될 수 있다.
- [0060] **실험예 2. α -CD-MOF-K 및 α -CD-MOF-K@Zn의 특징**
- [0061] 분말 X-선 회절(Powder X-ray diffraction; PXRD)(Cu K α 방사선, MiniFlex 600, Rigaku Corporation), 전계방출주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy; FE-SEM)(JSM-7610F-Plus, 연세대학교, 대한민국), 에너지분산형 분광분석(Energy dispersive spectroscopy; EDS), 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FTIR)(Cary 630 FTIR, Agilent Technology), 라만 분광법(XperRam200VN, Nanobase) 및 열중량분석(Thermogravimetric analysis; TGA)(TGA/DSC 3+, Mettler Toledo)를 사용하여 α -CD-MOF-K 및 α -CD-MOF-K@Zn을 특징하였다.
- [0062] α -CD-MOF-K에서, 초분자 링커들(α -CD)와 칼륨(K) 이온 노드(node)들은 서로 육각형으로 연결되어 있으며, 고도로 정렬된 2차원(2D) 시트를 형성한다. 상기 2D 시트는 반데르발스 상호 작용을 통해 평면 외 방향을 따라 쌓인 것으로, SEM 이미지에 나타난 것처럼 육각형의 판상 형태를 이룬다(도 2b 참조).
- [0063] α -CD-MOF-K의 이러한 형태(morphology)는 α -CD의 불규칙한 형태와 분명히 다르다. 상기 α -CD-MOF-K를 이루는 판들의 크기는 50 μ m 내지 100 μ m이며, 분쇄 후 Zn 금속을 코팅하는 데에 적용되었을 때에는 균일하고 밀도가 높은 보호층을 형성하였다. 상기 잘 분산된 K, O, C 원소의 SEM-EDS 매핑 이미지를 통해 α -CD-MOF-K가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0064] 도 1c에 따르면, α -CD의 기존 회절 피크는 α -CD-MOF-K의 XRD 패턴에서 나타나지 않으며, 이는 전구체 α -CD가 MOF 상으로 완전히 전환되었음을 의미한다. PXRD(Powder X-ray diffraction) 데이터는 α -CD-MOF-K가 공간군 C121을 갖는 단사정계 결정계를 가지고 있음을 확인한다. α -CD-MOF-K에서, 세 개의 K 이온들은 두 개의 α -CD에 통합되어 두 종류의 주요한 기공들을 생성한다. 하나는 α -CD의 내부에 만들어진 보다 큰 기공이고, 다른 하나는 α -CD 사이의 간극으로 정의되는 보다 작은 기공이다.
- [0065] 전자의 큰 기공은 α -CD 특성에서 유래된 소수성을 가질 수 있으며, 직경은 약 5.7 Å이다. 상기 기공은 분자동역학(Molecular dynamics; MD) 시뮬레이션에서 입증된 것처럼 부분적으로 탈수된 형태의 Zn 이온을 전달할 수 있다. 먼저, Zn 이온이 상기 큰 기공에 끼어들면, Zn 이온은 기공 내부에 배워된 물 분자를 순차적으로 변화시켜 이동될 수 있다. 이때, 상기 부분 탈수는, 4 개 내지 6 개의 물 분자와 배워결합하는 Zn 이온이 이와 비슷한 에너지(0.05 eV 이내)를 가지고 있기 때문에 발생한다. 후자의 작은 기공은 수화된 Zn 이온을 운반하기엔 좁기 때문에 주요 이온 운반 채널은 아니다.
- [0066] 관찰된 α -CD-MOF-K의 XRD(X-ray diffraction) 패턴은 시뮬레이션 패턴보다 (001), (002) 및 (004) 피크가 각각 2.6°, 11.2° 및 22.4° 에서 상당히 높은 강도를 나타냈다. 이는 α -CD-MOF-K가 판상 형태이기 때문에 샘플의 평면 외 방향을 향해 (001) 평면의 선호 배향(preferred orientation)을 가지는 것을 의미한다. 도 2c에 따르면, 상기 선호 배향은 Zn 금속이 α -CD-MOF-K를 포함하는 보호층으로 코팅된 후(즉, α -CD-MOF-K@Zn에서)에도 유지되었다. 이는 코팅층 내의 Zn 이온 전달 채널이 전극 시료의 수직방향으로 분산되어 정렬되어 있음을 나타낸다.
- [0067] α -CD 및 α -CD-MOF-K의 라만 분광법(도 1d)과 FTIR 스펙트럼은 동일한 카르보닐과 하이드록실 공유 결합을 나타냈다. 이는 증기 확산 합성 과정(실시예 2)에서 α -CD-MOF-K의 α -CD의 결합 구조가 변하지 않았음을 의미한다. 라만 분광법에서, α -CD는 약 1119 cm^{-1} (글리코시드 결합의 C-C 신축), 1336 cm^{-1} (C-H 굽힘), 2900 cm^{-1} 내

지 3000 cm^{-1} (포도당 단위의 C-H 신축), 및 3400 cm^{-1} 내지 3600 cm^{-1} (하이드록실기의 O-H 신축)에서 특징적인 피크를 나타냈다. α -CD의 상기 특징적인 피크들은 α -CD-MOF-K@Zn 샘플에서도 동일하게 유지되었으며(도 1d 참조), 이 또한 기존 α -CD의 결합 구조가 전체 합성 과정 동안 보존되었음을 의미한다.

[0068] 또한, 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FTIR) 스펙트럼에서, α -CD 및 α -CD-MOF-K 모두 3260 cm^{-1} (O-H 신축 진동), 2919 cm^{-1} (C-H 신축 진동) 및 1152 cm^{-1} (C-O 신축 진동)에서 α -CD의 특징적인 흡수 피크를 나타내어 α -CD 구조가 보존되어 있음을 재확인하였다. 이때, 1600 cm^{-1} 주변의 추가적인 피크들은 Zn 금속 표면의 하이드록실기에서 기인된 것이다.

[0069] α -CD-MOF-K의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA) 결과, 일반적인 전지의 작동 온도보다 낮은 온도(최대 200°C)에서 열역학적 안정성을 보였다. 200°C 이하에서 발생하는 중량 감소는 물의 증발에서 기인한 것으로서, 이는 α -CD-MOF-K 내부에 물 분자가 존재함을 시사한다. 게다가, 소수성 고분자 바인더(PVDF-HFP)에서 유래한 α -CD-MOF-K@Zn의 소수성이 접촉각 측정을 통해 관찰되었다. 수용액 전해질은 코팅되지 않은 Zn (bare-Zn) 표면에서는 87° , α -CD-MOF-K@Zn 표면에서는 120° 의 접촉각을 나타내었다.

[0070] 실험예 3. 전기화학적 측정

[0071] α -MnO₂를 사용한 대칭형 셀, 비대칭형 셀 및 완전 전지(full cell)은 공기 분위기에서 코인형 셀(CR2032 유형)로 조립하여 배터리 사이클(WBCS3000L32, WonAtech)에서 측정되었다. 모든 유형의 전지는 $100\text{ }\mu\text{L}$ 의 3 M Zn(OTf)^- 전해질이 들어 있는 두 개의 양극(0.49 cm^2) 사이에 여과지(Whatman, $\phi\text{ }18\text{ mm}$)를 끼워서 제작되었다. 비대칭 셀은 Cu 호일을 작동 전극으로 사용하여 쿨롱 효율(Coulombic Efficiency; CE)을 평가하기 위해 조립되었다. 정전류 충전/방전 평가는 0.7 V 내지 1.8 V (vs Zn^{2+}/Zn)의 전압 범위에서 다양한 전류 밀도로 완전 전지(full cell)를 사용하여 수행되었다. 선형 스위프 전압전류법(Linear sweep voltammetry; LSV)과 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)이 전기화학 실험용 워크스테이션(VMP3, Biologic SAS)에서 테스트되었다. LSV는 0.5 mV s^{-1} 의 주사 속도에서 기록되었고, EIS의 주파수 범위는 섭동 진폭이 5 mV 인 개방 회로 전압(OCV)에서 1 MHz 내지 100 MHz 에서 평가되었다.

[0072] α -CD-MOF-K를 포함하는 보호층이 Zn 금속 양극 성능에 미치는 영향을 대칭 셀, 비대칭 셀, 3 전극 셀을 포함하는 다양한 유형의 셀 테스트를 통해 확인하였다. 먼저, 5 mA cm^{-2} 의 일정한 전류 밀도 및 2.5 mA h cm^{-2} 의 면 용량에서 대칭 셀을 사용하여 코팅 및 비코팅 전극에 대한 Zn 증착/제거 테스트를 수행하였다. 도 2a에 따르면, α -CD-MOF-K@Zn 대칭 셀은 70 mV 의 낮은 과전압으로 800 시간 이상 안정적인 사이클링을 보였으나, 코팅되지 않은 Zn (bare-Zn) 대칭 셀은 동일한 사이클링 조건에서 약 260 시간 동안만 작동하였다. 이는 MOF에서 파생된 표면 보호층과 구조적 특성이 전지 성능에 상당한 차이를 가져온다는 것을 보여준다. 상기 결과에 따르면, α -CD-MOF-K의 가장 유익한 특성은 밀도가 높고, 질서 있게 분포되어 있으며, 수직으로 정렬된 기공 구조이다. α -CD-MOF-K 내부의 명확하게 나타난 이온 전달 채널은 공간적으로 균일한 Zn 핵 생성을 유도한다. 반면, 코팅되지 않은 Zn 금속에서는 Zn 이동에 대한 유도(guidance)가 없으며, 핵 생성을 위한 활성화 장벽이 높아, 이로 인해 고에너지 부위 및 돌출부 끝과 같은 특정 위치에서 불균일한 Zn 금속 핵 생성 및 성장으로 인해 수지상 결정이 형성된다. 크로노암페로메트리(Chronoamperometry; CA) 결과에 따르면, α -CD-MOF-K@Zn는 3600 초 동안 일정한 전류 밀도가 유지되어 Zn 핵생성이 유도되었음을 보여주며, 코팅되지 않은 Zn 금속은 전류 밀도에 상당한 변화를 나타냈다.

[0073] 사이클 성능과 더불어, α -CD-MOF-K를 포함하는 보호층으로 코팅된 Zn과 코팅되지 않은 Zn은 확대된 이미지(도 3b 참조)에 표시된 것처럼 서로 다른 전압 프로파일을 나타냈다. 상기 코팅되지 않은 Zn은 첫 번째 사이클에서 가장 높은 분극을 보였으며, 자연 산화막의 존재로 인해 날카로운 과전압 피크(A로 표시)도 나타났다. 몇 번의 사이클을 거친 후, 자연 산화막은 제거되었지만, B로 표시된 전압 강하는 고장이 발생할 때까지 각 사이클의 시작 부분에 지속적으로 나타났다. 상기 전압 강하는 핵 생성 과전압(nucleation overpotential)을 의미한다. 각 사이클에서 핵 생성 이후, 분극은 점진적으로 증가했으며(C로 표시됨); 이는 상대 전극에서 발생하는 분극 스트립(strip)으로서, 3 전극 셀의 실험에서는 관찰되지 않는다. 상기 분극 스트립 중에 분극이 증가하는 것은 스트립이 진행됨에 따라 표면에서 Zn 원자를 분리하는 데 필요한 에너지가 점차 증가함을 의미한다. 즉, 이는 Zn 원자가 이전 도금 단계에서 성공적으로 증착되었으나, 결합 에너지 측면에서 다양한 상태, 즉 불균일한 상태에 있음을 나타낸다. α -CD-MOF-K@Zn 대칭 셀에서, 첫 번째 증착 시 자연 산화막과 동일한 편광 피크가 나타났다.

그러나, 핵형성 에너지 장벽에서 발생하는 핵형성 과전압을 반영하는 전압 강하는 몇 사이클 이후에 나타나지 않았으며, 전체적인 평탄 분극(plateau polarization)은 코팅되지 않은 Zn보다 높았다. 상기 분극의 증가는 전자 전달을 절연하고 Zn 이온 전달을 제어하는 표면 코팅층에서 기인할 수 있으며, 이는 Zn 이온이 금속으로 환원되는 것을 지연시킨다. 핵 생성 에너지 장벽은 전기화학적 과전압의 제공에 반비례하므로, 상기 증가된 과전압은 핵 생성 에너지 장벽과 임계 핵 크기를 모두 낮출 수 있다. α -CD-MOF-K@Zn 대칭 셀에서는 상기 용이한 핵형성과 잘 분산된 Zn 이온 공급이 결합되어 높은 핵 밀도가 나타나고, 그에 따라 원활한 Zn 증착이 이루어져 안정적인 사이클이 이루어진다.

[0074] 다른 조건들에서 사이클을 거쳤을 때, 전극들 사이에서 성능 차이(performance differences)의 유사한 추세가 관찰되었다. α -CD-MOF-K@Zn 대칭 셀은 5 mA cm^{-2} 의 전류 밀도($0.25 \text{ mA h cm}^{-2}$ 의 면 용량)에서 5000 시간 이상 안정적으로 작동했으며, 10 mA cm^{-2} 의 전류 밀도(0.5 mA h cm^{-2} 의 면 용량)에서 1200 시간 이상 안정적으로 작동하였다. 대조적으로, 코팅되지 않은 Zn 전극은 5 mA cm^{-2} 및 10 mA cm^{-2} 조건에서 각각 430 시간 및 200 시간의 사이클링 후 과소되었다. 이는 α -CD-MOF-K 코팅층이 높은 전류 밀도를 견딜 수 있으며, 또한 충분히 높은 속도로 Zn 이온을 전달할 수 있음을 확인시킨다. 게다가, α -CD-MOF-K@Zn 양극(anode)은 사이클 성능과 낮은 계면 저항을 통해 알 수 있듯이 60°C 의 높은 온도에서도 뛰어난 안정성을 보였다.

[0075] 이때, 바인더 PVDF-HFP는 Zn 이온 수송에 직접적으로 참여하지 않을 것으로 예상된다. 40 wt % PVDF-HFP를 함유한 샘플은 20 wt % PVDF-HFP를 함유한 샘플($680 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$)보다 더 높은 계면 저항($3570 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$)을 나타냈다. 대신, 바인더 PVDF-HFP의 소수성 특징은 수화된 Zn 이온이 α -CD-MOF-K에 접근하는 것을 유도하는 데 돕는 역할을 한다.

[0076] 각 대칭형 셀에서 α -CD-MOF-K@Zn과 코팅되지 않은 Zn의 속도 성능은 다양한 전류 밀도에서 추가로 조사되었다(도 3c 참조). 초기 단계에서는, 1 mA cm^{-2} 에서 20시간 이전에는, α -CD-MOF-K@Zn의 분극은 코팅되지 않은 Zn보다 높았지만 점차 감소했다. 이 실험에서, 전류 밀도는 5, 10, 20 mA cm^{-2} 로 순차적으로 증가되었고, 각 단계에서 10 번의 충전-방전 사이클을 수행하였으며, 전류 밀도가 증가함에 따라 두 전극 모두에서 분극이 단계적으로 증가하였다. 전류 밀도가 1 mA cm^{-2} 로 다시 감소했을 때, 코팅하지 않은 Zn은 분극 증가에 따른 가역성을 유지할 수 없었고, 그 결과 약 20 사이클 후에 단락이 발생하였다. 그에 반해, α -CD-MOF-K@Zn은 전류 밀도의 동적 변화를 견딜 수 있었고 약 50 mV의 낮은 과전압에서 나머지 사이클 동안 안정적인 사이클 특성을 보였다.

[0077] 전극의 반복적인 충전-방전 효율성을 평가하기 위하여, Zn|Cu 비대칭 셀에서 쿨롱 효율(CE)을 측정하였다. 평균 CE는 하기의 화학식1을 통해 계산되었다: 여기서, Q_c 는 20 회의 증착/용해 사이클 용량이고, Q_s 는 최종 용해 용량이며, Q_r 은 초기 증착 용량이다.

[0078] [화학식 1]

$$CE = \frac{9Q_c + Q_s}{9Q_c + Q_r}$$

[0079]

[0080] 평균 CE는 α -CD-MOF-K@Zn|Cu 및 코팅되지 않은 Zn|Cu의 경우 각각 95.93% 및 87.71%로 측정되었다(도 3d 참조). 상기 결과는 α -CD-MOF-K@Zn|Cu의 경우 방전 과정에서 추출되는 Zn 이온의 양이 충전 과정에서 저장된 Zn 이온의 양과 거의 동일하다는 것을 의미한다. 이는 셀(α -CD-MOF-K@Zn|Cu) 작동 중에 비가역적인 부반응이 적으며, 아래에서 볼 수 있듯이 도금/박리 공정이 용이하기 때문인 것으로 추정된다.

[0081] AZB 작동에서 발생할 수 있는 부작용에는 전극의 부식 반응과 HER이 있다. 선형 편극 분석(linear polarization analysis)을 통해 코팅되지 않은 Zn 및 α -CD-MOF-K@Zn 전극의 부식 반응과 HER을 비교하였다. Zn 금속을 α -CD-MOF-K로 코팅한 후, 부식 전위는 -0.90 V 에서 -0.89 V 로 바뀌었고(도 3e 참조), 피팅(fitting)을 통해 얻은 부식 전류 밀도는 4.49 mA cm^{-2} 에서 3.39 mA cm^{-2} 로 감소하였다. 이러한 결과는 α -CD-MOF-K 보호층이 전극의 전기화학적 부식 저항성을 향상시켰음을 나타낸다. 또한, α -CD-MOF-K를 코팅한 후 HER의 개시 전위는 94 mV 에서 80 mV 로 바뀌었다(도 3f 참조). α -CD-MOF-K@Zn의 더욱 낮아진 개시전위(onset potential)은 HER이 억제되었음을 나타낸다. 또한, 코팅되지 않은 Zn 대비 완만한 기울기를 나타내는 α -CD-MOF-K@Zn는 HER에 대해 과전압이

현저함을 나타낸다.

[0082] 중합하면, α -CD-MOF-K 코팅층은 잘 분산되고 방향성이 있는 Zn 이온 전달 채널을 제공하는 것, Zn 금속 핵생성을 촉진하는 것 및 부식과 HER을 방지하도록 한다. 결과적으로, α -CD-MOF-K@ Zn는 사이클링 동안 높은 안정성을 보였다.

[0083] **실험예 4. α -CD-MOF-K@Zn 및 코팅되지 않은 Zn(bare-Zn)의 형태**

[0084] FE-SEM과 EDS 매핑을 사용하여 α -CD-MOF-K 보호층을 더욱 자세히 조사하였다. α -CD-MOF-K@Zn 및 코팅되지 않은 Zn 양극의 차이를 파악하기 위하여 100 시간 사이클링 전후 전극 표면 및 단면 형태를 분석하였다. 대칭 셀은 α -CD-MOF-K@Zn 및 코팅되지 않은 Zn으로 제작되었으며 5 mA cm^{-2} 의 전류 밀도와 5 mA h cm^{-2} 의 면 용량에서 사이클이 진행되었다.

[0085] 사이클링 전, α -CD-MOF-K@Zn에서 약 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 두께의 균일한 보호층을 관찰하였으며(도 4a 참조), 이는 α -CD-MOF-K의 판상 형태의 특징과 PVDF-HFP의 높은 결합 친화력에 의해 유도된 것이다. 정면도(top-view image)에서는 수십 마이크로미터 크기의 평평하게 놓인 α -CD-MOF-K 입자가 관찰되었다. 이는 α -CD-MOF-K 입자가 선호되는 방향성을 갖는 것으로 나타난 상기 실험예 2에서 설명된 XRD 패턴과 일치하는 결과이다. EDS 매핑 이미지에 따르면, α -CD-MOF-K(K, O, C)와 PVDF-HFP(C와 F)의 구성 원소가 Zn 금속에 잘 분포되어 있음을 확인하였다.

[0086] 5 mA cm^{-2} 및 5 mA h cm^{-2} 의 전류 조건에서 100 시간의 증착 및 제거 사이클 후(도 4b 참조), α -CD-MOF-K의 보호층은 사이클 전과 거의 동일한 모습을 유지하였다. 보호층의 두께 또한 사이클링 후에 변하지 않았다. EDS 매핑 이미지 및 XRD 패턴 또한 α -CD-MOF-K의 보호층이 100 시간 후에도 유지되었음을 보여주었다. α -CD-MOF-K와 PVDF-HFP의 원소는 여전히 Zn 금속 표면에 잘 분포되어 있었으며, EDS 이미지에서 새로운 Zn 점이 관찰되었다. 상기 새로운 Zn 점은 MOF의 기공과 간극 공간(interstitial space)에 결합된 나머지 Zn 원소에서 나오는 것으로 추측되며, 상기 Zn 점들은 Zn 이온이 보호층에 고르게 삽입되었음을 뒷받침한다. 코팅층의 형태와 두께가 유지되는 것은 바인더 PVDF-HFP의 강한 친화력 덕분이다. PVDF-HFP의 카르보닐기는 α -CD 외부의 하이드록실 그룹과 수소 결합을 형성하며, PVDF-HFP의 전자 흡인 플루오로알킬 작용 그룹은 수소 결합 강도를 증가시킨다. 이와 대조적으로, 코팅되지 않은 Zn 금속은 사이클링 전후에 상당히 다른 형태를 보였다. 코팅되지 않은 Zn 금속은 사이클링 전에 평평한 표면 형태를 가지고 있었다. 그러나, 5 mA cm^{-2} 의 전류 조건에서 100 시간 동안 사이클링을 한 후, 코팅되지 않은 Zn 금속 전극은 꽃 모양의 수지상 돌기를 나타냈다. 상기 꽃 모양의 Zn 수지상은 분리막을 관통할 수 있으며 셀 단락을 일으킬 수도 있다. 상기 결과는 α -CD-MOF-K의 기공 구조가 Zn 이온 수송을 조절하여 Zn 수지상 세포가 억제되었음을 나타낸다. 또한, 두께가 다른 세 가지 샘플($18, 30, 110 \text{ }\mu\text{m}$)의 계면 저항을 비교하였을 때, 그중 두께가 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 인 샘플이 가장 좋은 성능을 보였다. 이보다 얇은 코팅층이 전극 표면 전체를 균일하게 덮지 못할 수 있으며, 두꺼운 코팅층은 Zn 이온 전달에 제한을 받을 것으로 예상된다.

[0087] **실험예 5. 완전 전지(Full Cell)의 수행**

[0088] 높은 이론 용량(308 mA h g^{-1})과 우수한 전기화학적 안정성으로 인해 α -MnO₂를 상대 양극으로 선택하였다. XRD 패턴 및 SEM 이미지는 α -MnO₂가 고결정성 나노로드로 성공적으로 합성되었음을 보여준다. 도 5a는 0.1 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 측정된 첫 번째, 두 번째 및 다섯 번째 사이클에서 α -CD-MOF-K@Zn| α -MnO₂ 전지의 정전류 프로파일(galvanostatic)을 보여주며, 이는 0.29 mA cm^{-2} 의 면 용량에 해당합니다. 첫 번째 방전(discharge)에서는 약 $1.1 \text{ V(vs Zn/Zn}^{2+})$ 에서 전압 평탄도(voltage plateau)가 나타났는데, 이는 AZB의 α -MnO₂ 음극이 가지는 특징이다. 이것은 Mn 용해에 의해 유도되는 상변화, 즉 활성화에 의한 것이다. α -MnO₂에서 금속 양극으로의 Zn 이온 이동에 해당하는 첫 번째 충전은 약 $1.55 \text{ V(vs Zn/Zn}^{2+})$ 에서 진행되었다. 활성화의 결과로 인해 두 번째 사이클에서 방전 프로파일이 바뀌었고, 세 개의 방전 평탄구(plateaus)가 관찰되었는데, 그 중 가장 낮은 평탄구는 여전히 α -MnO₂의 활성화에 기인한 것이다. 상기 활성화의 특징은 5 번째 사이클 이후에 거의 사라졌으며, 이는 활성화 프로세스가 완료되었음을 보여준다. 두 번째 및 다섯 번째 충전 과정에서는 전압 프로파일이 첫 번째 충전 과정과 동일했다. 이는 해당 사이클 사이에 Zn의 침전이 가역적이었음을 나타낸다. 도 5b의 CV 측정에서도, 동일한 현상이 관찰되었다. 마찬가지로, α -MnO₂의 활성화는 5 번째 사이클까지 지속되었고, 충전 과정은 더욱 가역적이었다. 첫 번째 사이클에서 약 0.97 V 의 날카로운 음극 피크는 α -MnO₂의 용해로 인해 수산화 아연

황산염 ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZHS)이 생성되었음을 나타낸다. 이후 사이클에서는 약 1.38 V 및 1.13 V에 두 개의 음극 피크가 나타났으며, 이는 활성화된 $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 상과 ZHS 사이의 가역적 산화환원 반응에 해당한다.

[0089] $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 및 코팅되지 않은 $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 셀에 대한 속도 특성 실험이 수행되었다(도 5c 참조). 두 셀 사이의 초기 용량 차이는 금속 양극에 기인한 것이 아니며, 위에서 논의한 바와 같이 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 활성화와 관련 있다. 활성화 이후, 즉 5 번째 사이클에서, $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 와 bare- $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 는 각각 $254.28 \text{ mA h g}^{-1}$ 및 $198.72 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 방전 용량을 나타냈으며, 이는 실제 초기 용량이다. 전류 밀도가 0.1 A g^{-1} 에서 2 A g^{-1} 로 단계적으로 증가함에 따라 $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 전지는 모든 전류 밀도에서 더 나은 성능을 보였다. 전류 밀도가 초기 값(0.1 A g^{-1})으로 돌아온 후, $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}$ ($252.13 \text{ mA h g}^{-1}$)의 방전 용량은 5번째 사이클 수준으로 거의 완전히 회복되었다. 이 결과는 $\alpha\text{-CD-MOF-K}$ 코팅층이 셀 작동 내내 안정적으로 유지되었음을 보여준다.

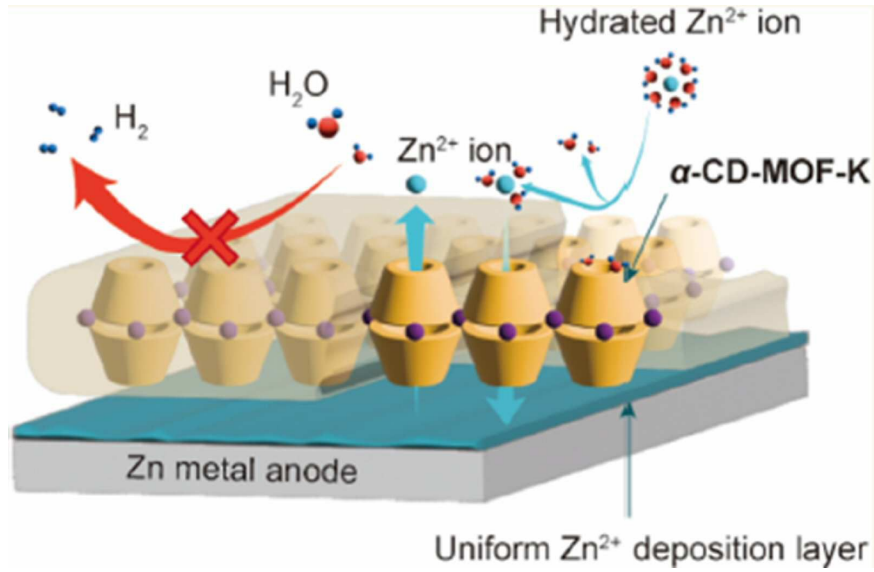
[0090] 도 5d에서, $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 와 bare- $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 셀 간의 사이클 성능을 0.1 A g^{-1} 의 전류 밀도와 0.7 V 내지 1.8 V의 전압 범위(vs Zn/Zn^{2+})에서 100 사이클 동안 비교하였으며, 5번째 사이클의 용량을 용량 유지를 평가하기 위한 기준으로 고려하였다. $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 및 bare- $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 셀은 100 번째 사이클 이후 각각 $268.67 \text{ mA h g}^{-1}$ 에서 $165.48 \text{ mA h g}^{-1}$, $226.01 \text{ mA h g}^{-1}$ 에서 $125.12 \text{ mA h g}^{-1}$ 로 용량이 감소하였으며, 이는 사이클당 각각 0.404% 및 0.470%의 용량이 감소한 것에 해당한다. 이 결과는 두 셀 모두 낮은 전류 밀도 조건에서 안정적인 사이클을 보이나, $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}$ 양극의 안정성이 더 우수하다는 것을 의미한다. 이때, $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 와 bare- $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 의 CE 값은 각각 98.3%와 98.9%였다. 더 높은 전류 밀도(1.0 A g^{-1} 및 1.71 A cm^{-2})에서 $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 및 bare- $\text{Zn}|\alpha\text{-MnO}_2$ 셀은 각각 사이클당 0.120% 및 0.397%의 용량 감소를 나타냈다(도 5e 참조). 이는 $\alpha\text{-CD-MOF-K}$ 코팅의 효과가 빠른 사이클링 조건에서 더욱 크게 나는 것을 나타낸다. 또한, FTIR 측정을 사용하여 1 A g^{-1} 의 사이클링 후 양극을 분석했다. $\alpha\text{-CD-MOF-K@Zn}$ 양극은 사이클링 후에도 구조를 성공적으로 유지하였으며, 이는 $\alpha\text{-CD-MOF-K}$ 의 특징적인 피크로 알 수 있다. $\alpha\text{-CD-MOF-K}$ 는 수용성이지만 소수성 고분자 바인더를 통해 Zn 금속 표면에 결합되어 있어 수용액 전해질에 용해되지 않았다.

[0093] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

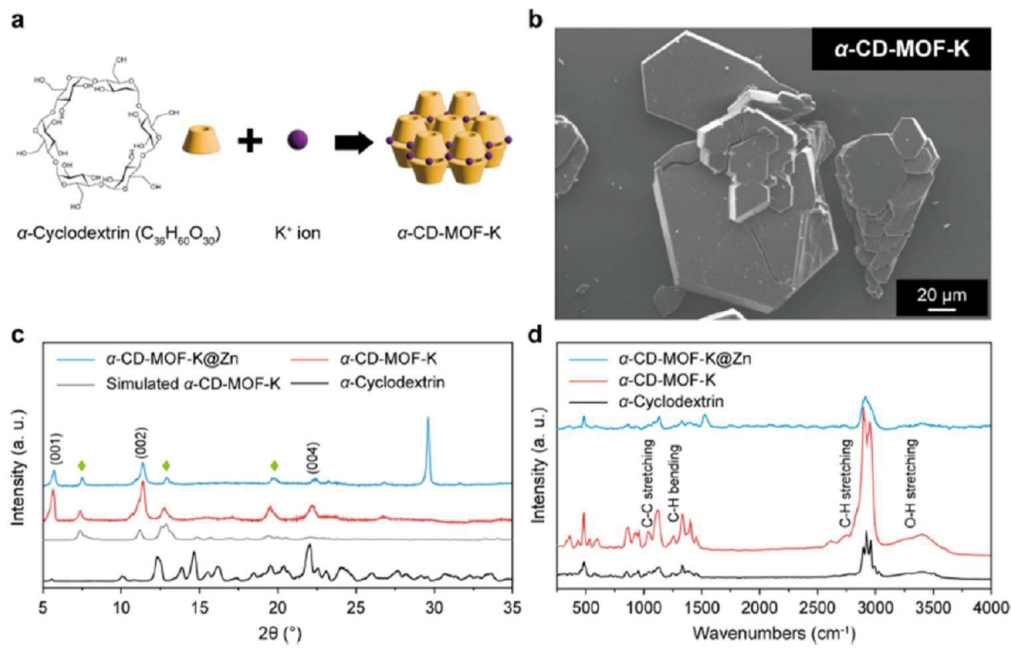
[0094] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

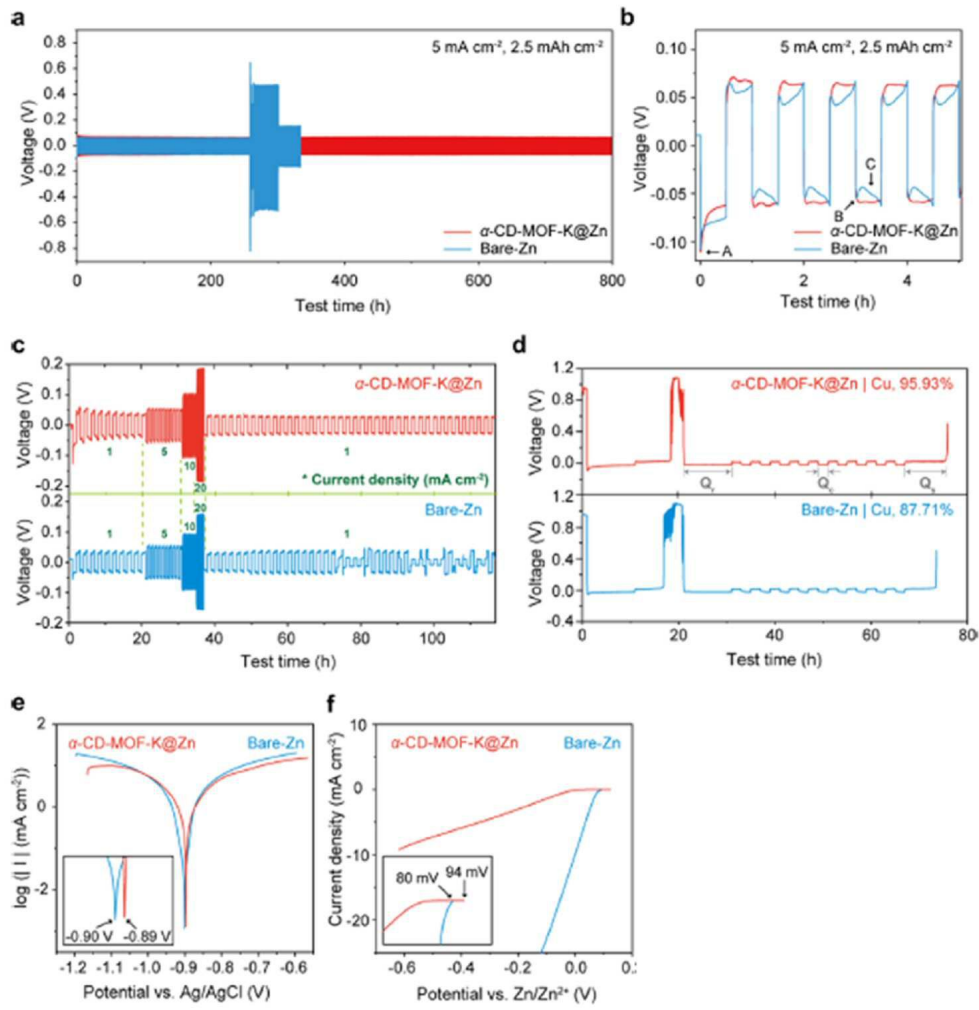
도면1



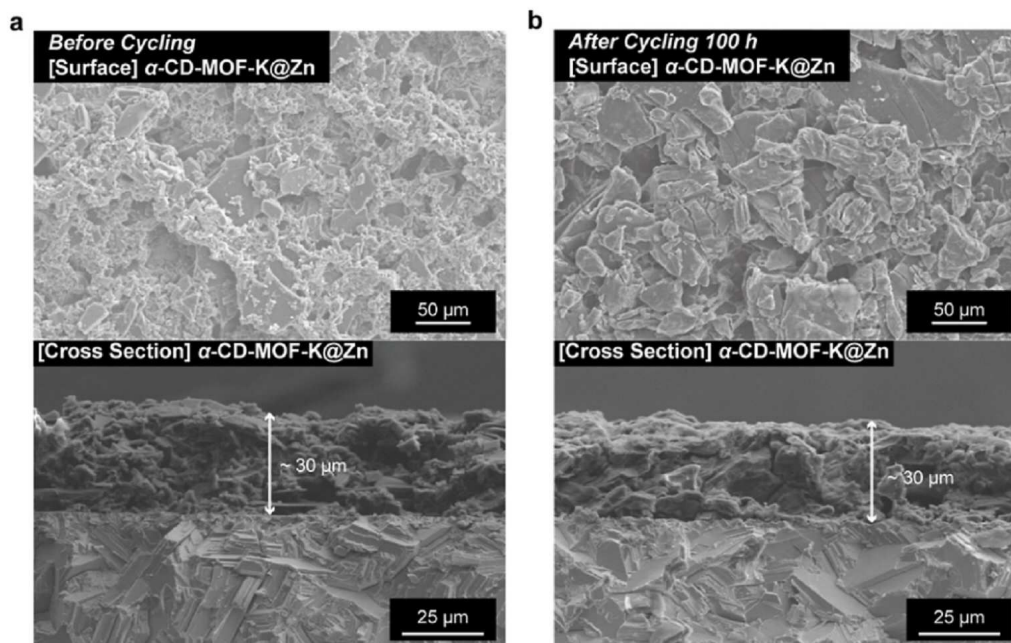
도면2



도면3



도면4



도면5

