(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025 년 6 월 5 일 (05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2025/116244 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01) *H01M 10/36* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/014368

(22) 국제출원일: 2024 년 9 월 24 일 (24.09.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0172644 2023 년 12 월 1 일 (01.12.2023) KR

(71) 출원인: 경상국립대학교산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501 (KR).

(72) 발명자: 안건형 (**AN, Geon Hyoung**); 52855 경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호 (KR). 유근 (**YOO, Geun**); 52819 경상남도 진주시 호탄길22번길 12-3, 201호 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 위솔 (**WESOL IP LAW FIRM**); 05855 서울특별시 송파구 송파대로 167, 문정테라타워 A동 314호 (KR).

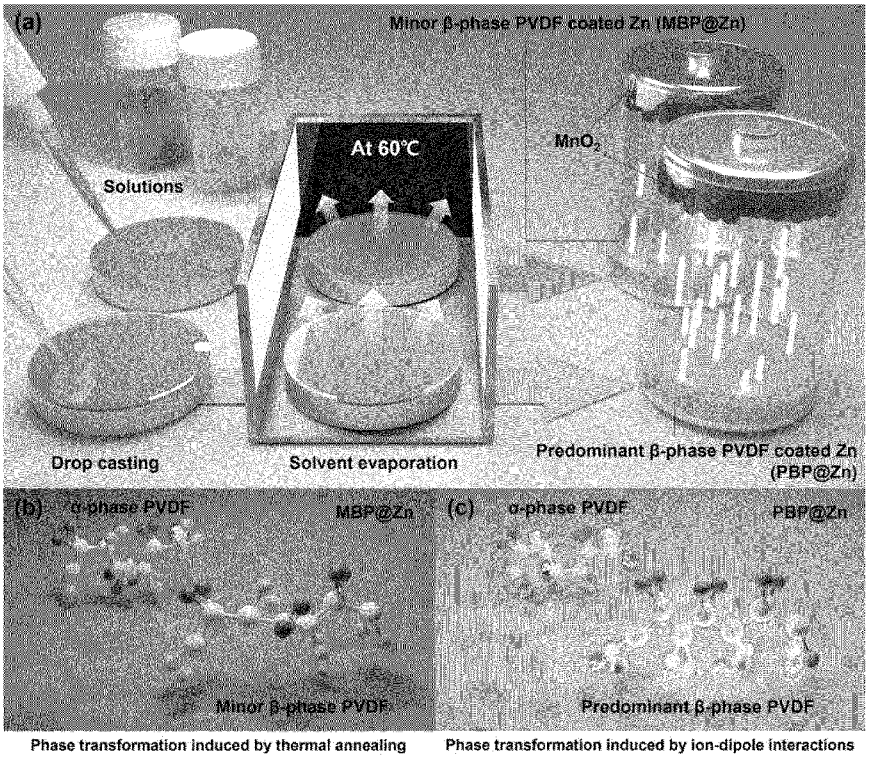
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,

WO 2025/116244 A1

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE FOR ZINC-ION BATTERY, COMPRISING PREDOMINANT β-PHASE POLYMER PROTECTIVE LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ZINC-ION BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 우세한 B-PHASE의 고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to a negative electrode for a zinc-ion battery, a method for manufacturing same, and a zinc-ion battery, the negative electrode comprising a polymer protective layer comprising a predominant β-phase polar polymer.

(57) **요약서:** 본 발명은 우세한(Predominant) β-phase 의 극성 고분자로 이루어진 고분자 보호층을 포함하는 아연- 이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 우세한 β-PHASE의 고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지

기술분야

[1] 본 발명은 아연-이온 전지의 음극에 관한 것이다. 특히, 우세한(predominant) β-phase의 고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2023년 12월 1일자로 출원된 한국 특허출원 제10-2023-0172644호에 대한 우선권주장 출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

[3] 한편, 본 발명은 아래의 국가연구개발사업의 지원을 받았다.

[4] 과제고유번호: 2710004376

[5] 과제번호: RS-2024-00342112

[6] 부처명: 과학기술정보통신부

[7] 과제관리기관명: 한국연구재단

[8] 연구사업명: 개인기초연구(과기정통부)

[9] 연구과제명: 고에너지밀도 섬유형 전력원의 구현 및 자가 충전을 위한 Faraday raction과 유도전하분리간 상관관계 규명 연구

[10] 과제수행기관명: 경상국립대학교

[11] 연구기간: 2024.05.01 ~ 2025.04.30

배경기술

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

[13] 가장 일반적인 에너지 저장 장치로서 리튬 이온 전지(lithium-ion batteries; LIBs)가 해결책으로 제시된다. 그러나, 리튬의 사용은 낮은 안전성, 제한된 공급, 고르지 않은 분포 및 높은 비용이라는 단점을 보유한다. 이와 관련하여 재충전 전지, 특히 지구에 풍부한 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 또는 아연(Zn) 등을 기반으로 하는 수계 전지는 비용이 저렴하고 안전한 수성 전해질을 사용하기 때문에 주목받고 있다.

[14] 특히 재충전 가능한 수성 아연 이온 전지(rechargeable aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)는 낮은 비용과 안전한 에너지 저장 시스템의 유망한 대안으로 큰 관심을

받고 있다. 이는 아연의 자연적 풍부함, 수성 전해질의 내재 안전성, 아연 금속의 높은 이론적 용량 및 낮은 음극 전위 등에 기인한다. 그러나 약산성의 수성 전해질에서 아연은 열역학적으로 불안정하며, 아연 표면은 수소 발생 반응을 자발적으로 경험하며 $ZnSO_4$ 전해질 내에서 부산물을 형성하기 쉬운 단점이 있다. 또한, 아연 이온의 불균일한 확산과 도금으로 인한 아연의 덴드라이트(dendrite) 성장은 전지의 단락을 유발할 수 있다. 이와 같은 문제를 극복하기 위해 다양한 방법이 도입되고 있는데, 그 중에서도 보호층을 도입하는 방법은 편리하면서도 그 효과가 우수하여 인정받고 있다.

[15] 보호층으로는 탄소 소재, 금속 산화물, 고분자 소재 등이 적용되고 있으며, 고분자 소재의 경우 특히 극성을 띠는 극성 고분자 소재가 적용되고 있다. 다만, 아연의 부식과 수소 생성 반응을 억제하고, 불균일한 아연 이온의 확산을 방지하여 덴드라이트 형성을 억제하는데 더욱 효과적인 고분자 보호층에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[16] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 착안된 것으로, 우세한(predominant) β-phase의 극성 고분자로 이루어진 고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극, 이의 제조방법 및 아연-이온 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

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

과제 해결 수단

[18] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 아연 기재 및 상기 아연 기재의 표면에 형성된 우세한 β-phase의 고분자 보호층을 포함한다.

[19] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극의 제조방법은, 고분자를 용매에 완전히 용해시킨 용액을 준비하는 단계, 상기 용액에 $ZnCl_2$, $Zn(CF_3SO_3)_2$, $Zn(TFSI)_2$, ZnO, $Zn(NO_3)_26H_2O$, $Zn(NTF_2)_2$ 및 $ZnSO_47H_2O$ 중 하나 이상의 양이온 첨가제를 첨가한 후 완전히 용해시켜 코팅용액을 제조하는 단계, 에탄올로 세척한 아연 기재의 표면에 상기 코팅용액을 도포한 후 건조시켜 고분자 보호층을 제조하는 단계 및 상기 고분자 보호층이 제조된 아연 기재를 어닐링하여 우세한 β-phase를 생성시키는 단계를 포함한다.

[20] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 아연-이온 전지용 음극을 더 포함한다.

[21] 본 발명은 상기의 음극을 포함하는 아연-이온 전지를 더 포함한다.

발명의 효과

[22] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 아연-이온 전지의 음극에 우세한(predominant) β-phase의 고분자 보호층을 적용하는 경우, 아연의 부식과 수소 생성 반응이 억제

되고, 불균일한 아연 이온의 확산이 방지되어 덴드라이트 형성이 매우 효과적으로 억제될 수 있다.

[23] 또한 본 발명 고분자 보호층은 일정 수준 이상의 다공성을 가짐으로써, 전해질과의 젖음성을 향상시켜 결과적으로 아연-이온 전지의 사이클 성능을 향상시키고 안전성을 높이는 효과를 갖는다.

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

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 비교예 및 실시예의 아연 음극을 제조하는 모습 및 상변화를 비교하기 위해 보여주는 모식도이다.

[26] 도 2는 아연 음극들의 표면 구조 및 계면특성을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 1 관련).

[27] 도 3은 아연 음극들의 상변화, 특히 β상으로의 변화를 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 2 관련).

[28] 도 4는 아연 음극들의 화학적 안정성을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 3 관련).

[29] 도 5는 아연 음극들의 덴드라이트 억제 성능을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 4 관련).

[30] 도 6은 아연 음극들의 아연 이온 확산 능력 및 에너지 저장 능력 등을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 5 관련).

[31] 도 7은 아연 음극들의 사이클링 안정성(수명 특성)을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 6 관련).

[32] 도 8은 아연 음극들의 전원 공급을 통한 전지의 성능을 비교하기 위해 진행한 실험들의 결과이다(실험예 7 관련).

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 게시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 게시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[34] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에

정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[35] 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[36]

[37] 본 발명은 아연-이온 전지용 음극에 관한 것으로, 이하 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[38] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 음극은, 아연 기재 및 상기 아연 기재의 표면에 형성된 우세한(predominant) β-phase의 고분자 보호층을 포함하여 구성된다.

[39] 아연 기재로는 아연 호일(foil) 등이 사용될 수 있으며, 특별히 이에 한정되지 않고 아연을 포함하면서 집전체나 음극 활물질 등으로 사용될 수 있는 아연 기재라면 모두 사용될 수 있다.

[40] 고분자 보호층을 이루고 있는 고분자는 극성 고분자인 것이 바람직하다.

[41] 보다 구체적으로 극성 고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 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) 중 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이 중 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)인 것이 바람직할 수 있다.

[42] 이와 같은 본 발명의 음극은 물 접촉각이 70°미만인 것을 특징으로 하며, 보다 구체적으로 10°내지 60°, 더욱 구체적으로는 10°내지 55°인 것을 특징으로 한다. 여기서 물 접촉각은 구체적으로 고분자 보호층의 표면을 대상으로 한 물 접촉각을 의미한다.

[43] 이는 아연 기재의 표면에 형성된 고분자 보호층이 다공성 구조를 갖기 때문이며, 바람직하게 40~80%의 기공률(porosity)을 만족할 수 있다. 다공성 구조에 대한 보다 자세한 내용은 실험예 1을 통해 설명하였다.

[44] 한편, 본 발명의 음극은 아연 기재의 표면에 형성된 고분자 보호층의 하기 식에 따른 F(β)의 값이 70% 이상인 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로 70% 내지 90%를 만족할 수 있다.

[45] $$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\frac{K_\alpha}{K_\beta}(A_\alpha + A_\beta)}$$

[46] 상기 식에서, X_α 및 X_β는 각각 α상과 β상의 결정 백분율, K_α 및 K_β는 각각 개별 파수에서의 흡수계수, A_α 및 A_β는 각각 763cm^{-1} 및 839 cm^{-1}에서 α상과 β상의 흡광도 값을 나타낸다.

[47] 즉, 본 발명에서 '우세한(predominant) β-phase' 라는 것의 의미는 정량적으로 아연 기재에 형성된 고분자 보호층 내 β상이 많은 양으로 존재한다는 것을 의미할 수 있으며, 보다 구체적으로는 고분자 보호층 내 β상의 상대적 분율인 F(β) 값이 70% 이상인 것을 의미할 수 있다. 이에 대한 보다 자세한 내용은 실험예 2를 통해 설명하였다.

[48] 이러한 β상은 α상 등 다른 상들에 비해 모든 이성분자가 동일한 방향으로 향하기 때문에 가장 높은 극성을 가진다. 아연 음극의 고분자 보호층으로서 우세한 β상을 가져 높은 극성 특성을 가지는 경우 아연 이온 이동이 고분자 보호층을 통해 균일하게 확산될 수 있으므로 아연 덴드라이트 형성을 억제하는 데 매우 효과적일 수 있다.

[49] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 아연 음극을 제조하는 방법은 고분자를 용매에 완전히 용해시킨 용액을 준비하는 단계, 상기 용액에 $ZnCl_2$, $Zn(CF_3SO_3)_2$, $Zn(TFSI)_2$, ZnO, $Zn(NO_3)_26H_2O$, $Zn(NTF_2)_2$, $ZnBr_2$, $Zn(ClO_3)_2$, $Zn(CH_3CO_2)_22H_2O$ 및 $ZnSO_47H_2O$ 중 하나 이상의 양이온 첨가제를 첨가한 후 완전히 용해시켜 코팅용액을 제조하는 단계, 에탄올로 세척한 아연 기재의 표면에 상기 코팅용액을 도포한 후 건조시켜 고분자 보호층을 제조하는 단계 및 상기 고분자 보호층이 제조된 아연 기재를 어닐링하여 우세한(predominant) β-phase를 생성시키는 단계를 포함하여 진행된다.

[50] 사용한 고분자는 극성 고분자로 앞서 설명한 고분자와 내용이 동일하므로 생략한다.

[51] 사용한 용매는 극성 용매일 수 있으며, 구체적으로 N-메틸포름아미드(NMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르(DPM), 설포란(sulfolane), N-메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), N-에틸피롤리돈(N-ethyl pyrrolidone) 및 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르(DPE) 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 이 중 특히 N-메틸피롤리돈(NMP)인 것이 바람직할 수 있다.

[52] 사용한 양이온 첨가제는 바람직하게는 $ZnSO_47H_2O$일 수 있다.

[53] 양이온 첨가제의 사용이 β상의 형성을 촉진시켜 우세한(predominant) β-phase의 고분자 보호층을 형성시킬 수 있도록 돕는 역할을 수행한다. 이에 대해 보다 자세히 설명하면 양이온 첨가제로 $ZnSO_47H_2O$를 사용하였을 때를 예로 들면, $ZnSO_47H_2O$가 용해되면 아연 양이온(Zn^{2+})과 SO_4^{2-}의 음이온으로 나뉘게 되는데, PVDF와 같은 극성 고분자의 전기 음성도가 높은 C-F 그룹이 아연 양이온

과 상호작용으로 인해 한 방향으로 재배열하게 되면서 높은 극성을 갖는 우세한(predominant) β-phase이 형성되게 된다. 즉 양이온 첨가제로 인한 아연 양이온이 결과적으로 우세한(predominant) β-phase의 형성을 유도한다.

[54] 이러한 양이온 첨가제는 고분자 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 10 중량% 보다 적게 첨가되는 경우 β상의 형성을 촉진시키기 어려우며, 40중량% 보다 많이 첨가되는 경우 아연이 석출되어 나오는 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 더욱 바람직하게는 10 내지 30중량% 로 첨가될 수 있다.

[55] 한편, 건조 및 어닐링은 동시에 진행될 수 있으며, 50℃ 내지 70℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 유지시킨 후 서서히 냉각시키는 과정으로 진행될 수 있다. 양이온 첨가제의 사용과 함께 건조 및 어닐링의 온도와 유지 시간이 우세한 β상의 형성에 중요한 요인으로 작용하며, 상기의 범위가 최적의 조건이 된다.

[56] 지금까지 설명한 본 발명의 제조방법은 전통적인 열처리 과정에서 간단한 이온-쌍극자 상호작용 메커니즘을 통합하여 β상의 고분자 보호층을 형성시켰으며, 나아가 양이온 첨가제의 사용과 건조 및 어닐링 조건의 최적화를 통해 더 우세한 β상의 형성을 유도하였다. 결과적으로 우세한 β상의 고분자 보호층은 균일한 아연 이온 확산을 보장하여 덴드라이트 형성을 억제할 수 있으며, 전극과 전해질 사이에서 보호층 역할을 함으로써 아연 부식과 수소 생성 반응을 억제할 수 있다. 또한 고극성의 β상과 다공성 구조의 형성으로 전해질의 젖음성을 향상시켜 전지의 사이클 성능을 향상시키고 안정성을 높일 수 있게 된다.

[57] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 아연-이온 전지용 음극을 더 포함한다. 또한 본 발명은 상기의 음극을 포함하는 아연-이온 전지를 더 포함한다.

[58]

[59] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예와 실험예들을 살펴본다.

[60]

[61] <u>실시예: 양이온 첨가제를 사용하여 아연 음극을 제조</u>

[62] 극성 고분자인 PVDF를 NMP(N-methyl 2-pyrolidone) 10ml에 2wt%가 되도록 210mg을 첨가한 후 밤새도록 교반하여 PVDF가 NMP에 완전히 용해된 용액을 준비하였다. 이후 상기 용액에 양이온 첨가제로서 $ZnSO_4 7H_2O$를 42mg 첨가한 후 실온에서 6시간 동안 교반하여 $ZnSO_4 7H_2O$를 완전히 용해시켜 코팅용액을 제조하였다. 이후 아연 기재로서 직경 13mm의 아연 호일을 에탄올로 세척하여 표면에 존재할 수 있는 기름진 잔유물이나 기타 오염물질을 제거하였다. 이후 세척한 아연 호일에 상기 제조한 코팅용액을 드롭 코팅 방식으로 도포한 후 60℃의 오븐에 넣어 6시간 동안 유지시킨 후 서서히 냉각시켜 건조와 동시에 어닐링을 진행해주어 최종적인 아연 음극을 제조하였다.

[63]

[64] <u>비교예: 양이온 첨가제를 사용하지 않고 아연 음극을 제조</u>

[65] 양이온 첨가제를 사용하지 않고, PVDF가 NMP에 완전히 용해된 용액을 코팅용액으로 사용하여 아연 호일에 도포해준 것 외 앞서 실시예와 동일하게 아연 음극을 제조하였다.

[66]

[67] 이하의 도면들에서 고분자 보호층을 형성시키지 않은 아연 호일 상태의 아연 음극을 Bare Zn로 표시하였고, 앞서 제조한 비교예의 아연 음극을 MBP@Zn 또는 MBP film으로 표시하였으며, 실시예의 아연 음극을 PBP@Zn 또는 PBP film으로 표시하였다.

[68]

[69] 도 1의 (a)는 실시예와 비교예에서 각각 아연 음극을 제조하는 모습을 보여주는 모식도이고, (b)는 비교예의 아연 음극에 형성된 고분자 보호층의 상변화를 보여주는 모식도이고, (c)는 실시예의 아연 음극에 형성된 고분자 보호층의 상변화를 보여주는 모식도이다.

[70] 도 1의 (b)와 같이 비교예의 PVDF는 초기 α-phase가 minor β-phase로 상변화가 이루어지며, 도 1의 (c)와 같이 실시예의 PVDF는 초기 α-phase가 predominant β-phase로 상변화가 이루어지게 된다.

[71]

[72] 이하의 실험들에서는 고분자 보호층을 형성시키지 않은 아연 호일 상태의 아연 음극, 앞서 제조한 비교예의 아연 음극(양이온 첨가제를 사용하지 않아 minor β-phase의 고분자 보호층이 형성된 아연 음극) 및 실시예의 아연 음극(양이온 첨가제를 사용하여 predominant β-phase의 고분자 보호층이 형성된 아연 음극)을 대상으로 실험을 진행하였다.

[73]

[74] **실험예 1: 표면 구조 및 계면특성**

[75] 도 2의 (a) 내지 (c)는 각각의 아연 음극의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 모습이고, (d) 내지 (f)는 측면을 관찰한 모습이다. (a), (d)가 고분자 보호층이 없는 아연 음극, (b), (e)가 비교예의 아연 음극, (c), (f)가 실시예의 아연 음극의 모습이다.

[76] 이에 보이는 바와 같이, 고분자 보호층이 없는 아연 음극의 경우 표면이 매끄러우며, 측면 모습을 통해 고분자 보호층이 없다는 것을 확인할 수 있다. 비교예의 아연 음극의 경우 표면에서 상호 연결된 마이크로미터의 반구가 관찰되었으며, 측면 모습을 통해 고분자 보호층이 형성되었다는 것을 볼 수 있으며, 그 두께가 약 10㎛라는 것을 볼 수 있다. 실시예의 아연 음극의 경우 앞선 아연 음극들과 달리 0.5~4㎛ 크기의 다양한 기공들이 분포된 다공성 구조를 갖는 것이 관찰되었으며, 측면 모습을 통해 고분자 보호층이 형성되었다는 것을 볼 수 있으며, 그 두께가 약 10㎛라는 것을 볼 수 있다.

[77] 결론적으로 본 발명의 아연 음극은 0.5~4㎛ 크기의 다양한 기공들이 분포된 다공성 구조를 갖는 고분자 보호층이 표면에 약 10㎛ 두께로 형성되어 있다. 이처

럼 본 발명에 따른 고분자 보호층이 다공성을 갖는 이유는 Marangoni 효과에 기인할 수 있으며, 양이온 첨가제를 사용하기 때문이라 볼 수 있다. 보다 구체적으로 양이온 첨가제에 존재하는 H_2O로 인해 NMP 용매와의 표면 장력에 차이가 있어 다공성 구조가 형성되는 것이다.

[78] 도 2의 (g) 내지 (i)는 각각의 아연 음극의 물 접촉각을 측정한 결과이다. (g)가 고분자 보호층이 없는 아연 음극, (h)가 비교예의 아연 음극, (i)가 실시예의 아연 음극의 결과이다.

[79] 이에 보이는 바와 같이, 실시예의 아연 음극이 가장 낮은 접촉각을 보이는 것을 볼 수 있었으며, 이는 다공성 구조를 갖는 고분자 보호층에 의한 것임으로 이해할 수 있다.

[80] 결론적으로 본 발명의 아연 음극은 다공성 구조의 고분자 보호층이 표면에 형성되어 접촉각이 낮은 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 70°미만, 더욱 바람직하게는 10°내지 60°의 물 접촉각을 만족할 수 있다. 이는 친수성 계면과의 특성이 향상된 것을 의미하며, 결론적으로 수성 아연 이온 전지에 적용하였을 때 수성 전해질과의 계면특성(젖음성)을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 이를 통해 전지의 사이클 성능을 향상시키고 안전성을 높이는 효과를 갖는다.

[81]

[82] **실험예 2: β상으로의 전환**

[83] 도 3의 (a)는 비교예의 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 대상으로 X선 회절(XRD) 패턴을 측정한 결과이다. 보다 구체적으로 Cu Kα 방사선원이 장착된 X선 회절분석기를 사용하여 측정하였다.

[84] 이에 보이는 바와 같이, 두 아연 음극 모두 20.4°에서 두드러진 피크가 관찰되었으며, 이는 β상으로의 성공적인 전환을 의미한다.

[85] 도 3의 (b), (c)는 비교예의 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 대상으로 결정상을 측정한 결과이다. 보다 구체적으로 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법 및 라만 분광법을 사용하여 측정하였다.

[86] 도 3의 (b)에 보이는 바와 같이, 두 아연 음극 모두 β상의 특성($839cm^{-1}$)이 관찰되었다. 다만, 도 3의 (c)에 보이는 바와 같이, 비교예의 아연 음극의 경우 α상의 특성($763\ cm^{-1}$)이 실시예의 아연 음극보다 더 관찰된 것을 볼 수 있었다. 이는 비교예의 아연 음극의 고분자 보호층에서 실시예의 아연 음극의 고분자 보호층보다 더 많은 양의 α상이 존재한다는 것을 의미한다. 즉 실시예의 아연 음극의 고분자 보호층의 경우가 β상으로의 더욱 성공적인 전환을 이루었음을 알 수 있다.

[87] 도 3의 (d)는 비교예의 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 대상으로 β상의 상대적 분율인 F(β)를 산출한 결과이다. 구체적으로 Lambert-Beer 법칙을 사용하여 $763\ cm^{-1}$과 $839cm^{-1}$의 특징적인 흡수 피크에서 α상과 β상을 정량화하였다. 보다 구체적으로 하기 식을 사용하여 산출하였다.

[88] $$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\frac{K_\alpha}{K_\beta}(A_\alpha + A_\beta)}$$

[89] 상기 식에서, X_α 및 X_β는 각각 α상과 β상의 결정 백분율, K_α 및 K_β는 각각 개별 파수에서의 흡수계수, A_α 및 A_β는 각각 763cm^{-1} 및 839 cm^{-1}에서 α상과 β상의 흡광도 값을 나타낸다.

[90] 이렇게 산출한 결과, 비교예의 아연 음극의 F(β)는 61.8%을 나타내었고, 실시예의 아연 음극의 F(β)는 74.2%를 나타내었다. 즉, β상의 함량이 실시예의 아연 음극의 고분자 보호층이 더 높음을 의미하며, 바람직하게 70% 내지 90%의 F(β) 값을 만족할 수 있다.

[91] 도 3의 (e)는 비교예의 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 대상으로 결정상의 열적거동을 측정한 결과이다. 보다 구체적으로 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 조사되었다.

[92] 이에 보이는 바와 같이, 비교예의 아연 음극의 용융 온도는 약 170℃, 실시예의 아연 음극의 용융 온도는 약 167℃로 관찰되어 두 고분자 보호층 모두에서 β상의 결정상이 존재한다는 것을 확인하였다. 특히 실시예의 아연 음극의 용융 온도가 β상의 결정상 측에 더 치우친 것을 확인할 수 있었다.

[93] 도 3의 (f)는 비교예의 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 대상으로 표면의 원소 조성 및 화학적 상태를 측정한 결과이다. 보다 구체적으로 X선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 분석하였다.

[94] 이에 보이는 바와 같이, 두 아연 음극 모두 285.8eV 및 290.5eV에서 뚜렷한 피크가 관찰되었으며, 이는 각각 CH_2 및 CF_2의 그룹의 존재를 나타낸다. 비교예와 달리 실시예의 아연 음극의 결과에서 CF_2종의 면적이 감소하고, CH_2 및 CF_2의 비대칭 라인이 관찰되었다. 이는 아연 양이온(Zn^{2+})과 PVDF의 CH_2/CF_2 종 사이의 계면 상호작용이 일어났음을 의미한다. 이는 도 3의 (g)로도 뒷받침되는데, (g)는 고해상도 F1s 스펙트럼의 결과로 687.3eV에서 중심에서 약간의 비대칭을 나타내는 것을 볼 수 있다. 즉 이러한 결과들은 실시예의 아연 음극이 우세한 β상을 갖는 고분자 보호층을 갖는 다는 것을 의미한다.

[95] 결론적으로 아연(Zn) 이온 플럭스는 실시예의 아연 음극에 형성된 고분자 보호층에 균일하게 분산되었으며, 이는 양이온 첨가제에 의해 도입된 아연 양이온(Zn^{2+})과 전기음성 C-F 작용기 사이의 강력한 이온-쌍극자 상호 작용에 의해 촉진된다. 또한 양이온 첨가제의 영향에 의해 더욱 정렬된 F 원자에 의해 생성된 확산 경로는 아연 이온(Zn)의 이동을 개선하여 전체 에너지 저장 능력을 증가시킬 수 있게 된다.

[96]

[97] **실험예 3: 화학적 안정성**

[98] 도 4의 (a) 내지 (c)는 각각의 아연 음극을 전해질에 5일 동안 담근 후 표면 상태를 관찰한 결과이다. (a)는 고분자 보호층이 없는 아연 음극, (b)는 비교예의 아연 음극, (c)는 실시예의 아연 음극의 모습이다.

[99] 이에 보이는 바와 같이, 전해질에 의한 부식의 부산물이 실시예의 아연 음극에서는 거의 없는 것을 볼 수 있었다. 결과적으로 실시예의 아연 음극은 수성 전해질에서 우수한 화학적 안정성을 나타낸다.

[100] 도 4의 (d)는 각각의 아연 음극을 전해질에 5일 동안 담근 후의 상태를 XRD를 사용하여 측정한 결과이다.

[101] 이에 보이는 바와 같이, 부식의 부산물인 $Zn_4SO_4(OH)_6 5H_2O$에 해당하는 피크가 고분자 보호층이 없는 아연 음극과 비교예의 아연 음극에서 발견된 것을 보아 전해질로 인한 상당한 부식이 발생하였음을 확인할 수 있었다. 반면에 실시예의 아연 음극에서는 해당 피크를 찾아볼 수 없었다.

[102] 도 4의 (e)는 각각의 아연 음극을 작동 전극으로 하고, Pt 호일을 상대 전극으로 하며, Ag/AgCl을 기준 전극으로 한 3 전극 시스템을 구성하고, 이를 사용하여 Tafel 및 Linear Sweep Voltammetry(LSV) 테스트를 수행한 결과이다.

[103] 이에 보이는 바와 같이, 각각의 아연 음극의 부식 전위 값은 -0.988V(고분자 보호층이 없는 아연 음극), -0.985V(비교예의 아연 음극) 및 -0.981V(실시예의 아연 음극)로 측정되었다. 고분자 보호층이 없는 것보다 있는 것이 부식 전류가 감소하였으며, 특히 실시예의 아연 음극의 부식 전류 값이 가장 작아 부식 반응을 가장 효과적으로 억제한다는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 아연 음극의 부식 전류 값은 1.061mAcm^{-2}(고분자 보호층이 없는 아연 음극), 0.757mAcm^{-2}(비교예의 아연 음극), 0.679mAcm^{-2}(실시예의 아연 음극)으로 측정되었다.

[104] 도 4의 (f)는 LSV를 사용하여 각각의 아연 음극의 HER을 측정한 결과이다. 20mA에 도달하는데 필요한 전위가 실시예의 아연 음극이 -1.104V로 가장 낮았으며, 이는 수소 발생의 감소를 나타낸다.

[105] 도 4의 (g)는 고분자 보호층의 도입에 따라 아연 음극의 내식성이 크게 향상된다는 것을 보여주는 결과로, 부식 전류 값과 HER 값에서 모두 실시예의 아연 음극의 내식성이 가장 우수함을 보여주었다.

[106]

[107] **실험예 4: 덴드라이트의 억제**

[108] 도 5의 (a) 내지 (c)는 각각의 아연 음극을 사용하여 제조한 대칭 셀의 아연 음극에 대해 30분 동안 아연을 도금하면서 그 표면을 측정한 모습이다. 대칭 셀은 분리막으로 유리 섬유 분리막을 사용하였고, 전해질로 2M의 $ZnSO_4$ 및 0.1M의 $MnSO_4$로 이루어진 수성 전해질을 사용해주었다. (a)는 고분자 보호층이 없는 아연 음극, (b)는 비교예의 아연 음극, (c)는 실시예의 아연 음극의 모습이다.

[109] 이에 보이는 바와 같이, 시간이 지날수록 표면에 수상돌기나 돌출부 등이 형성된 고분자 보호층이 없는 아연 음극과 비교예의 아연 음극과 달리 실시예의 아연

음극은 전체 도금 공정에 걸쳐 눈에 보이는 수상돌기나 돌출부 없이 비교적 균일한 두께로 도금이 진행된 것을 볼 수 있다.

[110] 이를 통해 실시예의 아연 음극의 고분자 보호층이 덴드라이트의 성장을 가장 효과적으로 억제한다는 것을 알 수 있으며, 전극-전해질의 사이 부반응 등을 유발하는 덴드라이트의 성장을 억제함으로써, 결과적으로 전지의 안전성과 수명을 향상시키게 된다.

[111] 도 5의 (d)는 $2mAcm^{-2}$의 전류 밀도에서 대칭 셀의 long-term galvanostatic 사이클을 통해 아연 음극의 안정성을 평가한 결과로, 고분자 보호층이 없는 아연 음극을 사용한 경우의 대칭 셀은 82mV의 초기 과전위를 나타냈고, 전극 전위는 50시간 동안 안정적으로 유지된 후 갑작스러운 전압 강하가 감지되었다. 이는 수상돌기의 형성으로 인한 내부 단락에 기인한다고 예상해볼 수 있다. 비교예의 아연 음극을 사용한 경우의 대칭 셀은 71mV의 초기 과전위를 나타냈으며, 245시간 동안 안정적인 전위를 유지한 후 결국 단락을 경험한 것을 볼 수 있었다. 반면에 실시예의 아연 음극을 사용한 경우의 대칭 셀은 52mV의 가장 작은 초기 과전위를 나타냈으며, 400시간의 도금(plating)/탈리(stripping) 후에도 단락 없이 우수한 장기 안정성을 보여주었다.

[112] 도 5의 (e)는 추가 평가를 위해 전류 밀도를 0.5에서 $4mAcm^{-2}$까지 단계적으로 증가시켜 대칭 셀의 임계 전류 밀도를 살펴본 결과이다. 이에서도 볼 수 있듯이, 고분자 보호층이 없는 아연 음극을 사용한 경우는 전류 밀도의 급격한 변화로 인해 20시간 후에 단락을 경험하였고, 비교예의 아연 음극을 사용한 경우는 전류 밀도가 증가함에 따라 과전위가 크게 증가한 반면에 실시예의 아연 음극을 사용한 경우는 $4mAcm^{-2}$의 전류 밀도에서도 미미하고 일관된 과전위를 나타내었다.

[113] 도 5의 (f)는 $2mAcm^{-2}$의 전류 밀도에서 각각 아연 증착의 핵 형성 과전위를 보여주는 결과이다. 이에 보이는 바와 같이, 실시예의 아연 음극의 경우가 약 27mV로 가장 낮은 핵형성 과전위를 나타낸 것을 볼 수 있었다. 이는 상당히 개선된 아연 핵형성 과정을 나타내며, 활성 핵형성 부위의 상당한 증가에 기인한다고 볼 수 있다.

[114] 도 5의 (g)는 고정 전위에서 얻은 CA곡선으로 아연 표면에서 아연 양이온(Zn^{2+}) 또는 흡착된 아연 원자의 확산 거동에 대한 통찰력을 제공하는 결과이다. 이에 보이는 바와 같이, 고분자 보호층이 없는 아연 음극의 경우 -150mV의 과전위를 적용하면 전류 밀도가 500초 이상으로 지속적으로 증가하여 장기간 제어되지 않은 2D 확산 프로세스를 나타내었다. 반면에 비교예와 실시예의 아연 음극의 경우 아연 핵형성 및 2D 확산 과정은 각각 76초 및 55초 이내에 발생하였으며, 그 후 안정적이고 연속적인 3D 확산 과정이 나타났다. 이는 제한된 2D 표면 확산으로 표면에 흡수된 아연 양이온(Zn^{2+})이 Zn^{0}으로 국부적으로 환원됨을 보여준다.

[115] 도 5의 (h) 내지 (j)는 각각의 아연 음극의 표면을 관찰한 모습으로, (h)는 고분자 보호층이 없는 아연 음극, (i)는 비교예의 아연 음극, (j)는 실시예의 아연 음극의

모습이다. 실시예의 아연 음극에서 수상 돌기의 성장이 억제되었음을 볼 수 있다.

[116] 도 5의 (k)는 아연의 도금(plating)/탈리(stripping) 거동을 개략적으로 설명하고, 본 발명에 따른 고분자 보호층에 의해 달성되는 자세한 수정 메커니즘을 개략적으로 보여주는 모식도이다.

[117] 이에 보이는 바와 같이, 불충분한 아연의 도금(plating)/탈리(stripping) 성능의 주요 요인은 제어되지 않은 아연의 전기화학적 부식 반응과 함께 전해질의 화학적 부식 반응과의 중요한 계면 반응에서 비롯된다는 것을 알 수 있다.

[118]

[119] **실험예 5: 아연 이온 확산 및 에너지 저장 능력**

[120] 각각의 아연 음극과 MnO_2를 양극으로 한 2 전극 시스템을 구성하였다. 전극 슬러리는 NMP에 활물질(MnO_2), 도전재(Super-P), 바인더(PVDF)를 8:1:1의 중량비로 혼합하여 제조하였고, 3시간 동안 혼합하여 균질화 및 균일성을 확보하였다. 이렇게 제조된 전극 슬러리를 집전체로 사용된 흑연 호일 위에 닥터 블레이드법을 이용하여 도포한 후, 집전체를 80℃ 오븐에서 12시간 동안 건조 및 열처리시켰다. 전지의 전기화학적 성능은 다음과 같이 실험하였다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 10^5~10^{-2}Hz의 주파수 범위에서 수행하였다. 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)은 0.2mVs^{-1}의 스캔 속도에서 1.0~1.9V(Zn/Zn^{2+} 대비) 사이에서 수행하였다. 속도 성능(rate performance)은 최대 10주기 동안 0.3~2.0Ag^{-1} 범위의 다양한 전류 밀도에서 평가하였다.

[121] 도 6의 (a)는 EIS 플롯을 분석한 결과이다. 이에 보이는 바와 같이, 비교예의 아연 음극 및 실시예의 아연 음극을 사용한 경우가 고분자 보호층이 없는 아연 음극의 경우보다 R_{ct} 값이 작다는 것을 볼 수 있었다. 이는 고분자 보호층이 아연 표면의 부식을 억제함으로써 효율적인 전자 전달을 촉진시켰기 때문으로 이해할 수 있다. 특히 실시예의 아연 음극을 사용한 경우의 R_{ct} 값이 가장 작은 것을 볼 수 있었다.

[122] 도 6의 (b)는 Warburg 임피던스 계수(σ_w)를 측정한 결과이다. 구체적으로 Warburg 임피던스 계수(σ_w)와 Zn 이온 확산 계수(D)는 각각 하기 방정식 (2) 및 (3)을 사용하여 계산된다.

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

[124] $$D = R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2\sigma_w^2 \quad (3)$$

[125] Warburg 임피던스 계수(σ_w)가 고분자 보호층이 없는 아연 음극, 비교예의 아연 음극, 실시예의 아연 음극의 순서대로 17.7, 15.1 및 9.9 Ωcm^{2}s$^{-1/2}$ 값을 나타내었다. 또한 도 6의 (c)에 나타난 바와 같이, 이온 확산 계수(D)는 같은 순서대로 0.71, 0.98 및 2.28x10^{-17}cm^{2}s^{-1} 값을 나타내었다. 이를 통해 실시예의 아연 음극의 경우 아연 이온의 확산이 가장 크게 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

[126] 도 6의 (d)는 0.2mVs^{-1}에서 각각의 아연 음극을 기반으로 한 전지의 CV 곡선을 보여주는 결과이다. CV 프로파일은 유사하였다. 실시예의 아연 이온을 사용한 경우 CV 곡선은 더 높은 피크 전류 응답과 더 작은 분극 전위를 나타내어 향상된 반응 활성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[127] 이는 도 6의 (e)를 통해 더욱 뒷받침되는데, 도 6의 (e)는 galvanostatic charge/discharge (GCD) 곡선을 나타낸다. 이에 보이는 바와 같이, 실시예의 아연 음극을 사용한 경우의 용량이 255.7mAhg^{-1}로 가장 높은 용량을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[128] 도 6의 (f)는 0.3~2.0Ag^{-1}범위의 전류 밀도와 1.0~1.9V의 전위에서 속도의 성능을 보여주는 결과이다. 이에 보이는 바와 같이, 실시예의 아연 음극을 사용한 경우가 가장 우수한 에너지 저장 성능을 보였다. 구체적으로 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3, 1.5, 1.7 및 2.0Ag^{-1}의 전류 밀도에서 258.5, 231.0, 205.2, 171.7, 137.3, 119.2, 108.1 및 97.7 mAhg^{-1}의 높은 비용량을 나타내었다.

[129] 본 발명 실시예의 아연 음극이 탁월한 에너지 저장 능력을 갖는 이유는 크게 (1) 양이온성 첨가제의 사용으로 고분자 보호층이 우세한 β상을 가지며, 이러한 상이 F 원자의 정렬을 촉진하여 Zn 이온의 이동을 향상시키는 보다 조직화된 확산 경로를 확립하기 때문이며, (2) 고분자 보호층의 친수성 계면에 의해 향상된 전극 습윤성과 Marangoni effect를 통한 다공성 표면의 형성이 보다 효율적인 전극/전해질 계면을 촉진시키기 때문이다.

[130] 나아가 도 6의 (g)에 나타난 바와 같이, 실시예의 아연 음극을 사용한 경우(This work)가 속도 성능, 비용량, 전력 및 에너지 밀도에서 모두 가장 우수함을 보였다.

[131]

[132] **실험예 6: 사이클링 안정성(수명 특성)**

[133] 도 7은 각각의 아연 음극을 기반으로 한 전지의 사이클링 안정성을 보여주는 결과이다. 전지는 앞서 실험예 5에서 제작한 것과 동일하다.

[134] 도 7의 (a)는 0.5Ag^{-1}의 전류 밀도에서 250회의 충전/방전 사이클을 완료한 후의 사이클링 안정성을 보여주는 결과이다. 이에 보이는 바와 같이, 실시예의 아연 음극을 사용한 경우가 가장 향상된 사이클링 안정성을 보여주었다.

[135] 도 7의 (b) 내지 (d)는 250회의 충전/방전 사이클 완료 후 각각의 아연 음극의 표면을 관찰한 결과로, (b)는 고분자 보호층이 없는 아연 음극의 경우이고, (c)는 비교예의 아연 음극의 경우이고, (d)는 실시예의 아연 음극의 경우이다.

[136] 도 7의 (b) 내지 (d)에 보이는 바와 같이, 고분자 보호층이 없는 아연 음극의 경우 부산물의 형성으로 인해 과도하게 큰 아연 플레이크들로 표면이 덮여 있는 것을 볼 수 있었다. 반면에 비교예와 실시예의 아연 음극의 경우 부산물의 성장과 용출이 억제된 것을 볼 수 있었다.

[137] 도 7의 (e)는 각각의 아연 음극들이 산 기반의 수성 전해질과 직접적으로 접촉하였을 때의 모습을 보여주는 모식도로, 이에 보이는 바와 같이, 고분자 보호층

이 없는 경우 산 기반의 수성 전해질과의 직접적인 접촉으로 인해 사이클링 중에 점차적으로 아연이 용출되는 것을 알 수 있다. 반면에 고분자 보호층을 포함하는 경우 고분자 보호층이 전해질과의 직접적인 상호작용을 막아 아연의 용출을 방지하는 효과를 갖는다. 따라서 낮은 분극을 유지하면서 향상된 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[138]

[139] **실험예 7: 전원 공급을 통한 전지의 성능**

[140] 도 8은 고분자 보호층이 없는 아연 음극과 실시예의 아연 음극을 각각 사용하여 파우치형 아연-이온 전지를 제작하고, 제작한 전지를 이용하여 마이크로 컨트롤러와 액정 디스플레이 패널을 연결하여 마이크로 모니터에 전원을 공급해주는 실험의 모습과 이의 결과 그래프이다.

[141] 이에 보이는 바와 같이, 두 아연 음극 모두 전원을 공급하였으나, 실시예의 아연 음극을 사용한 경우가 지속적인 전원 공급을 유지하여 향상된 전지의 성능을 보여주었다.

[142]

[143] 결론적으로 본 발명은 아연 기재의 표면에 고분자 보호층을 형성시킬 때 양이온 첨가제를 사용하여 우세한 β-phase을 가지면서도 다공성의 구조를 갖는 고분자 보호층을 형성시키는 것에 있다. 우세한 β-phase와 다공성 구조의 고분자 보호층이 형성된 아연 음극은, 1) 수성 전해질과의 젖음성이 향상되어 전지 사이클 성능을 향상시키고, 2) 확산 경로를 생성하여 아연 이온의 이동을 개선시켜 에너지 저장 능력을 향상시키며, 3) 부식 반응의 억제 및 수소 발생을 감소시켜 내식성을 향상시키는 등 화학적 안정성이 우수하고, 4) 덴드라이트의 성장을 억제하여 전지의 안전성과 수명을 향상시키며, 5) 아연 이온의 확산능, 에너지 저장 능력, 사이클링 안정성 등이 우수한 특징을 갖는다.

[144]

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

청구범위

[청구항 1] 아연 기재; 및
상기 아연 기재의 표면에 형성된 우세한 β-phase의 고분자 보호층을 포함하는,
아연-이온 전지용 음극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고분자 보호층의 기공률이 40~80%인 것을 특징으로 하는,
아연-이온 전지용 음극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고분자 보호층의 물 접촉각이 70°미만인 것을 특징으로 하는,
아연-이온 전지용 음극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고분자 보호층의 하기 식에 따른 F(β)의 값이 70% 이상인 것을 특징으로 하는,
아연-이온 전지용 음극;

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\frac{K_\alpha}{K_\beta}(A_\alpha + A_\beta)}$$

(상기 식에서, X_α 및 X_β는 각각 α상과 β상의 결정 백분율, K_α 및 K_β는 각각 개별 파수에서의 흡수계수, A_α 및 A_β는 각각 763cm^{-1} 및 839 cm^{-1}에서 α상과 β상의 흡광도 값을 나타낸다).

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 고분자는 극성 고분자인 것을 특징으로 하는,
아연-이온 전지용 음극.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 극성 고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 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) 중 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는,

아연-이온 전지용 음극.

[청구항 7] 고분자를 용매에 완전히 용해시킨 용액을 준비하는 단계;
상기 용액에 $ZnCl_2$, $Zn(CF_3SO_3)_2$, $Zn(TFSI)_2$, ZnO, $Zn(NO_3)_26H_2O$, $Zn(NTF_2)_2$, $ZnBr_2$, $Zn(ClO_3)_2$, $Zn(CH_3CO_2)_22H_2O$ 및 $ZnSO_47H_2O$ 중 하나 이상의 양이온 첨가제를 첨가한 후 완전히 용해시켜 코팅용액을 제조하는 단계;
에탄올로 세척한 아연 기재의 표면에 상기 코팅용액을 도포한 후 건조시켜 고분자 보호층을 제조하는 단계; 및
상기 고분자 보호층이 제조된 아연 기재를 어닐링하여 우세한 β-phase를 생성시키는 단계를 포함하는,
고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 양이온 첨가제는 $ZnSO_47H_2O$인 것을 특징으로 하는,
고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 양이온 첨가제는 상기 고분자 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는,
고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

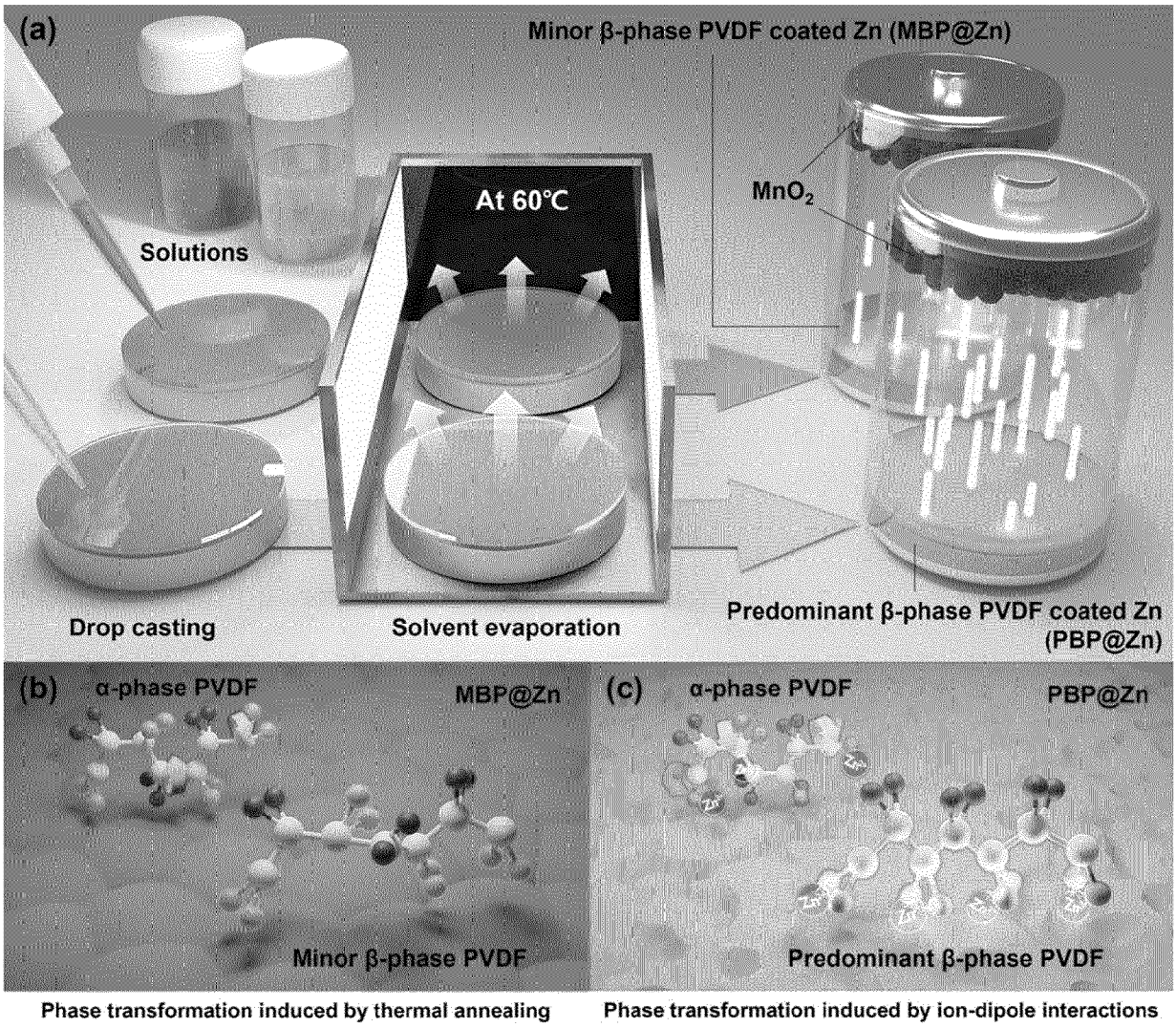
[청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 고분자는 극성 고분자로, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate), PBA), 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) 중 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는,
고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 건조 및 어닐링은 동시에 진행되며, 50℃ 내지 70℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 유지시킨 후 냉각시켜 진행되는 것을 특징으로 하는,
고분자 보호층을 포함하는 아연-이온 전지용 음극의 제조방법.

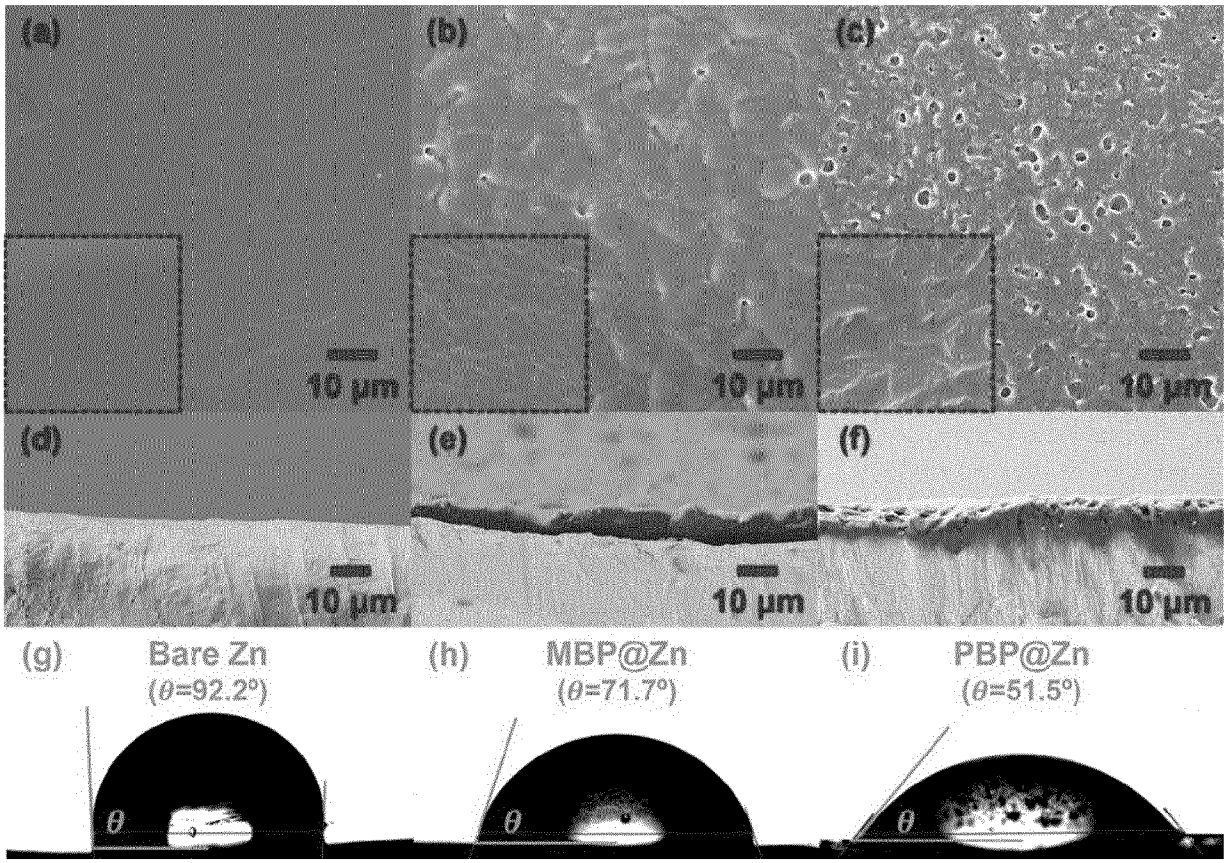
[청구항 12] 제7항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 아연-이온 전지용 음극.

[청구항 13] 제1항 또는 제12항의 음극을 포함하는, 아연-이온 전지.

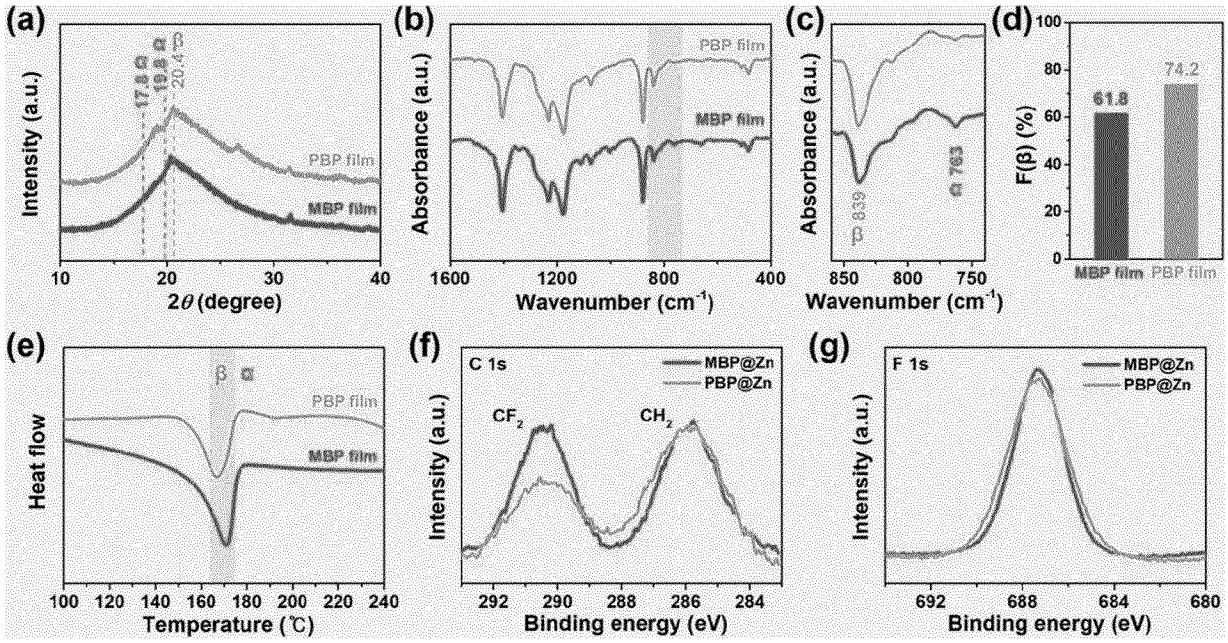
[도1]


(a)
Minor β-phase PVDF coated Zn (MBP@Zn)
At 60℃
Solutions
MnO_2
Drop casting
Solvent evaporation
Predominant β-phase PVDF coated Zn (PBP@Zn)
(b)
α-phase PVDF
MBP@Zn
Minor β-phase PVDF
(c)
α-phase PVDF
PBP@Zn
Predominant β-phase PVDF
Phase transformation induced by thermal annealing
Phase transformation induced by ion-dipole interactions

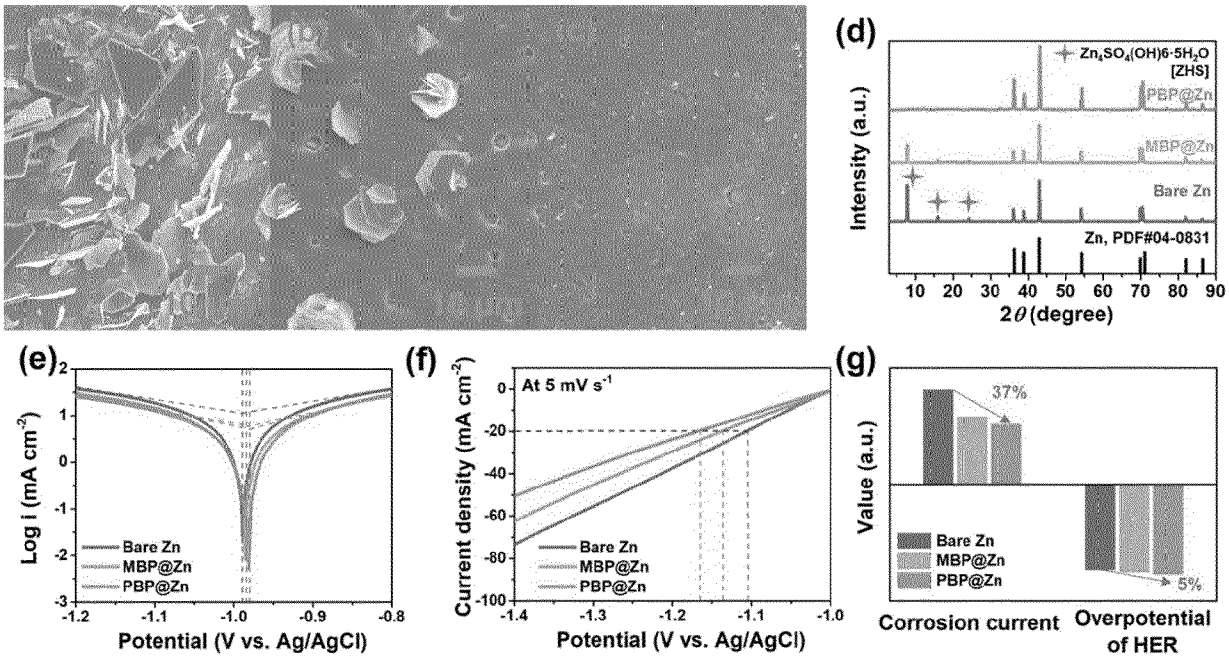
[도2]


(a)
(b)
(c)
10 μm
(d)
(e)
(f)
(g) Bare Zn
(θ=92.2°)
(h) MBP@Zn
(θ=71.7°)
(i) PBP@Zn
(θ=51.5°)
θ

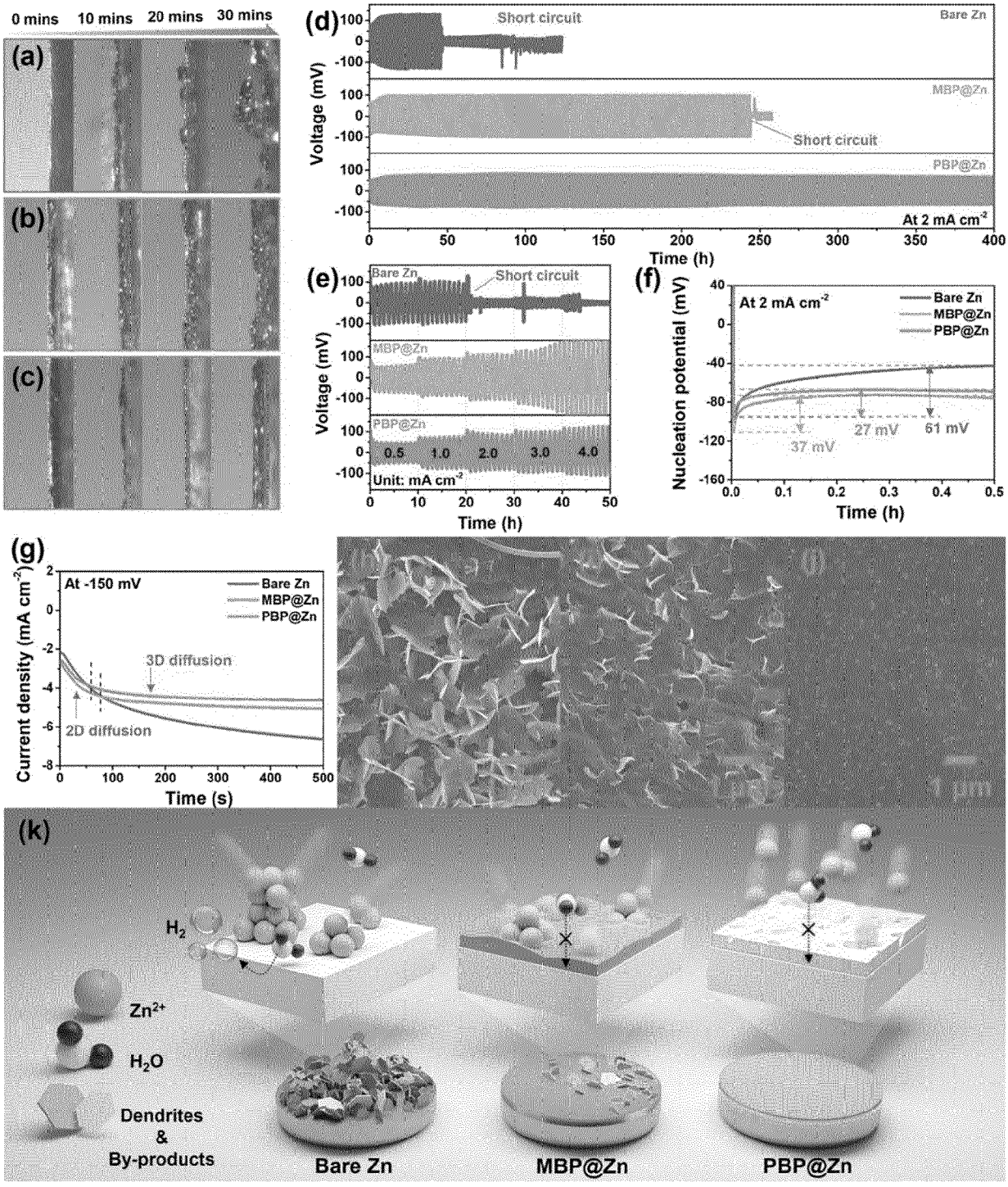
[도3]


(a)
Intensity (a.u.)
17.8 α
19.8 α
20.4 β
PBP film
MBP film
2θ (degree)
(b)
Absorbance (a.u.)
PBP film
MBP film
Wavenumber (cm-1)
(c)
Absorbance (a.u.)
β 839
α 763
Wavenumber (cm-1)
(d)
F(β) (%)
61.8
74.2
MBP film
PBP film
(e)
Heat flow
β α
PBP film
MBP film
Temperature (℃)
(f)
C 1s
MBP@Zn
PBP@Zn
CF2
CH2
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
(g)
F 1s
MBP@Zn
PBP@Zn
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

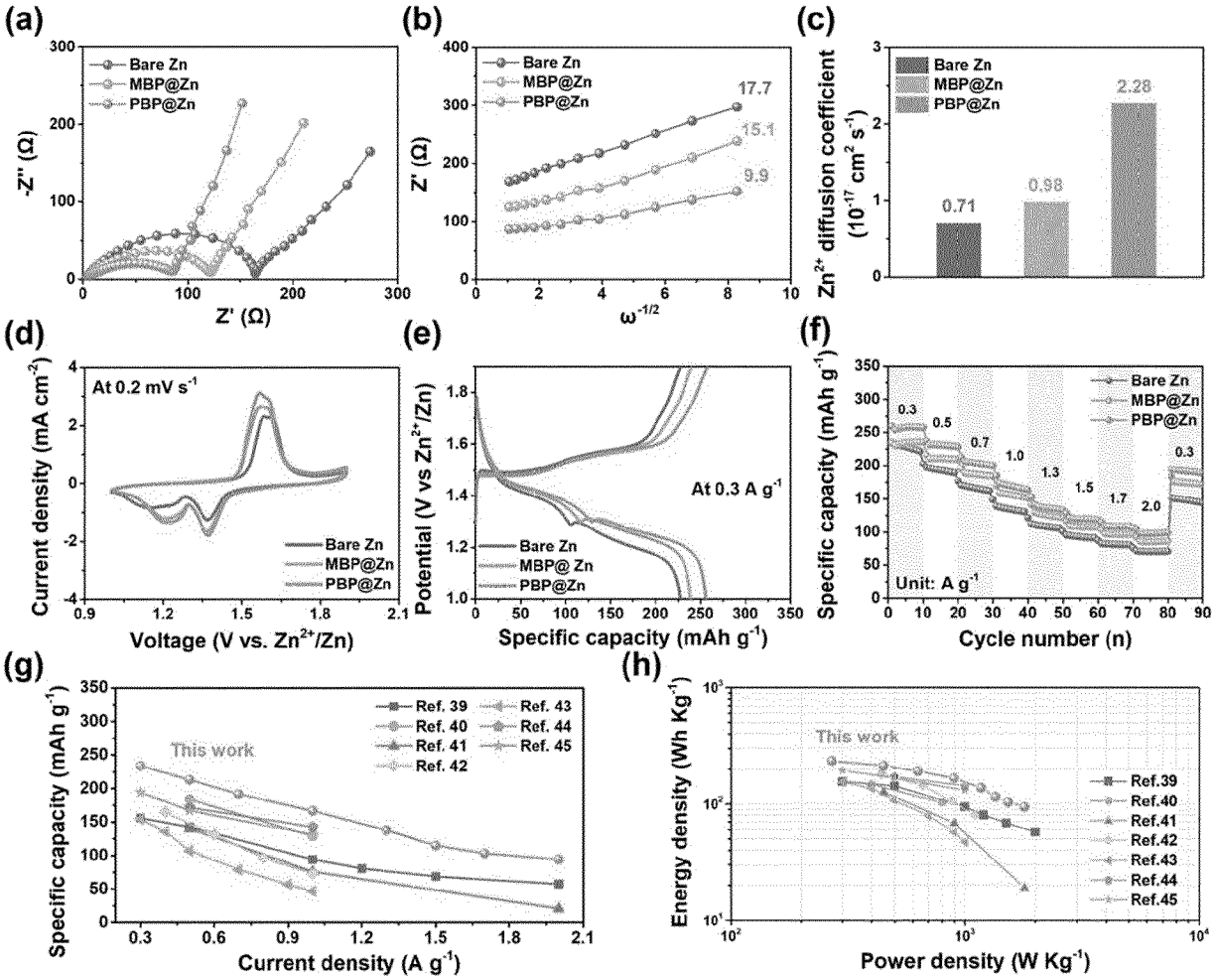
[도4]


(d)
$Zn_4SO_4(OH)6{\cdot}5H_2O$ [ZHS]
PBP@Zn
MBP@Zn
Bare Zn
Zn, PDF#04-0831
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ (degree)
(e)
Log i (mA cm^{-2})
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
-1.2 -1.1 -1.0 -0.9 -0.8
Potential (V vs. Ag/AgCl)
(f)
At 5 mV s^{-1}
Current density (mA cm^{-2})
0 -20 -40 -60 -80 -100
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
-1.4 -1.3 -1.2 -1.1 -1.0
Potential (V vs. Ag/AgCl)
(g)
37%
5%
Value (a.u.)
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
Corrosion current
Overpotential of HER

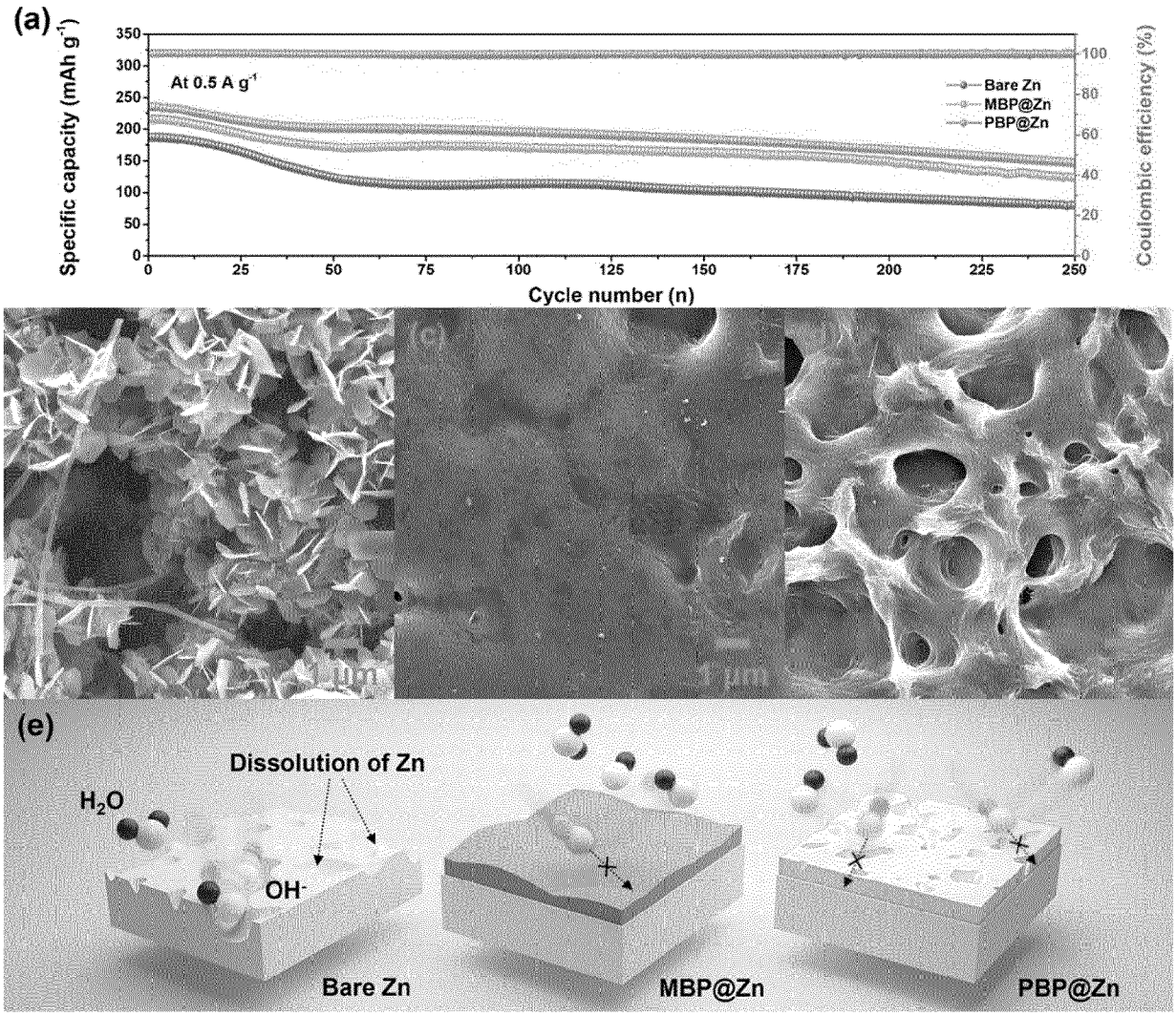
[도5]


0 mins
10 mins
20 mins
30 mins
(a)
(b)
(c)
(d)
Short circuit
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
Voltage (mV)
At 2 mA cm-2
Time (h)
(e)
Unit: mA cm-2
0.5
1.0
2.0
3.0
4.0
(f)
Nucleation potential (mV)
37 mV
27 mV
61 mV
(g)
At -150 mV
Current density (mA cm-2)
3D diffusion
2D diffusion
Time (s)
(k)
H2
Zn2+
H2O
Dendrites
&
By-products

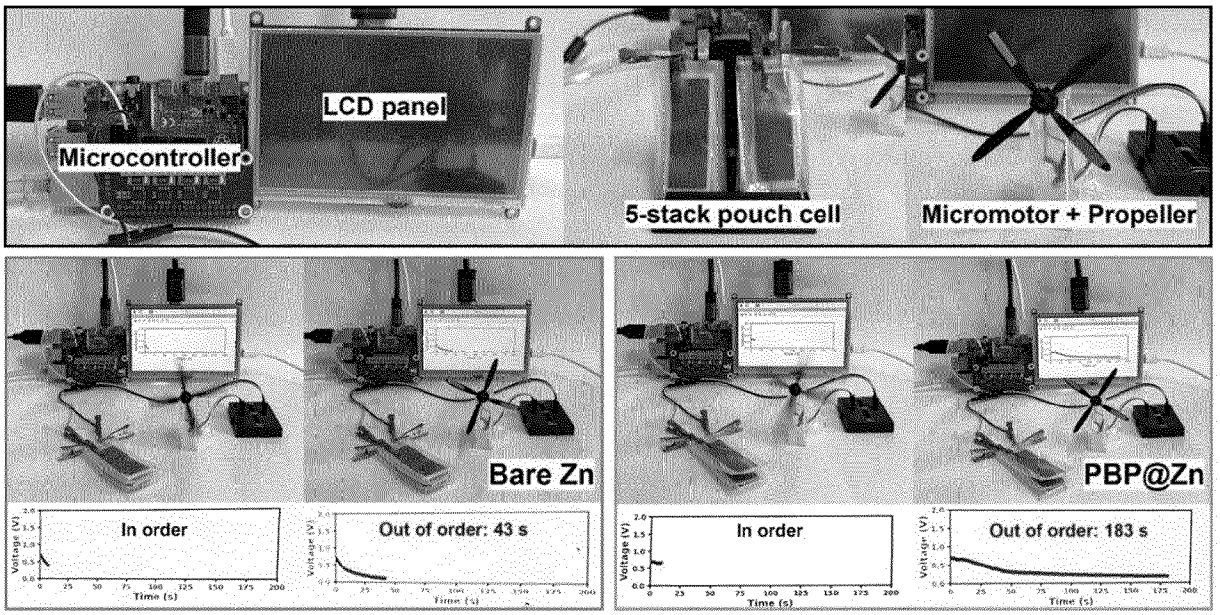
[도6]


(a)
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(b)
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
17.7
15.1
9.9
Z' (Ω)
ω^-1/2
(c)
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
0.71
0.98
2.28
Zn2+ diffusion coefficient (10^-17 cm^2 s^-1)
(d)
At 0.2 mV s^-1
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
Current density (mA cm^-2)
Voltage (V vs. Zn2+/Zn)
(e)
At 0.3 A g^-1
Bare Zn
MBP@ Zn
PBP@Zn
Potential (V vs Zn2+/Zn)
Specific capacity (mAh g^-1)
(f)
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
0.3
0.5
0.7
1.0
1.3
1.5
1.7
2.0
0.3
Unit: A g^-1
Specific capacity (mAh g^-1)
Cycle number (n)
(g)
This work
Ref. 39
Ref. 40
Ref. 41
Ref. 42
Ref. 43
Ref. 44
Ref. 45
Specific capacity (mAh g^-1)
Current density (A g^-1)
(h)
This work
Ref.39
Ref.40
Ref.41
Ref.42
Ref.43
Ref.44
Ref.45
Energy density (Wh Kg^-1)
Power density (W Kg^-1)

[도7]


(a)
Specific capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
At 0.5 A g-1
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn
Cycle number (n)
(e)
Dissolution of Zn
H2O
OH-
Bare Zn
MBP@Zn
PBP@Zn

[도8]


Microcontroller
LCD panel
5-stack pouch cell
Micromotor + Propeller
Bare Zn
PBP@Zn
In order
Out of order: 43 s
In order
Out of order: 183 s
Time (s)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/014368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/02(2006.01)i; **H01M 4/42**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/36**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/02(2006.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 4/134(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 아연-이온 전지(zinc-ion battery), 음극(anode), 아연 기재(zinc substrate), 우세한(predominant), B-phase 고분자 보호층(B-phase polymer protective layer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIEU, L. T. et al. Zn anode with flexible β-PVDF coating for aqueous Zn-ion batteries with long cycle life. Chemical Engineering Journal. 2021, vol. 411, thesis no.: 128584, pp. 1-10. See abstract; pages 2 and 3; and figure 4.	1-6,13
Y		7-12
Y	HAN, G. et al. Approaches for Increasing the β-phase Concentration of Electrospun Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofibers. ES Materials & Manufacturing. 2019, vol. 6, pp. 75-80. See abstract; and page 76.	7-12
X	KR 10-2022-0023081 A (GACHON UNIVERSITY OF INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 March 2022 (2022-03-02) See abstract; claims 1-10; and paragraphs [0049]-[0051].	1-6,13
A	LIU, M. et al. Artificial Solid-Electrolyte Interface Facilitating Dendrite-Free Zinc Metal Anodes via Nanowetting Effect. ACS Applied Materials & Interfaces. 2019, vol. 11, pp. 32046-32051. See abstract; pages 32046 and 32047; and figure 1.	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 January 2025	**02 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/014368

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2023-0112504 A (LG CHEM, LTD.) 27 July 2023 (2023-07-27) See abstract; and claims 1-11.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/014368

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0023081 A	02 March 2022	KR 10-2539660 B1	02 June 2023
KR 10-2023-0112504 A	27 July 2023	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/014368

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/02(2006.01)i; **H01M 4/42**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/36**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/02(2006.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 4/134(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아연-이온 전지(zinc-ion battery), 음극(anode), 아연 기재(zinc substrate), 우세한(predominant), B-phase 고분자 보호층(B-phase polymer protective layer),

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	HIEU, L. T. 등, "Zn anode with flexible β-PVDF coating for aqueous Zn-ion batteries with long cycle life", Chemical Engineering Journal, 2021, 411권, 논문번호: 128584, 페이지 1-10 초록; 페이지 2, 3; 도면 4	1-6,13
Y		7-12
Y	HAN, G. 등, "Approaches for Increasing the β-phase Concentration of Electrospun Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofibers", ES Materials & Manufacturing, 2019, 6권, 페이지 75-80 초록; 페이지 76	7-12
X	KR 10-2022-0023081 A (가천대학교 산학협력단) 2022.03.02 요약; 청구항 1-10; 단락 [0049]-[0051]	1-6,13
A	LIU, M. 등, "Artificial Solid-Electrolyte Interface Facilitating Dendrite-Free Zinc Metal Anodes via Nanowetting Effect", ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11권, 페이지 32046-32051 초록; 페이지 32046, 32047; 도면 1	1-13
A	KR 10-2023-0112504 A (주식회사 엘지화학) 2023.07.27 요약; 청구항 1-11	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2025년01월02일(02.01.2025)	**2025년01월02일(02.01.2025)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/014368

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0023081 A	2022/03/02	KR 10-2539660 B1	2023/06/02
KR 10-2023-0112504 A	2023/07/27	없음	