



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0064489
(43) 공개일자 2025년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0150314
(22) 출원일자 2023년11월02일
심사청구일자 2023년11월02일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안건형
경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호
(충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티4
단지)
허희연
경상남도 진주시 금산면 덕의길 15, 104동 904호
(진주푸르지오1단지)
(74) 대리인
한상수

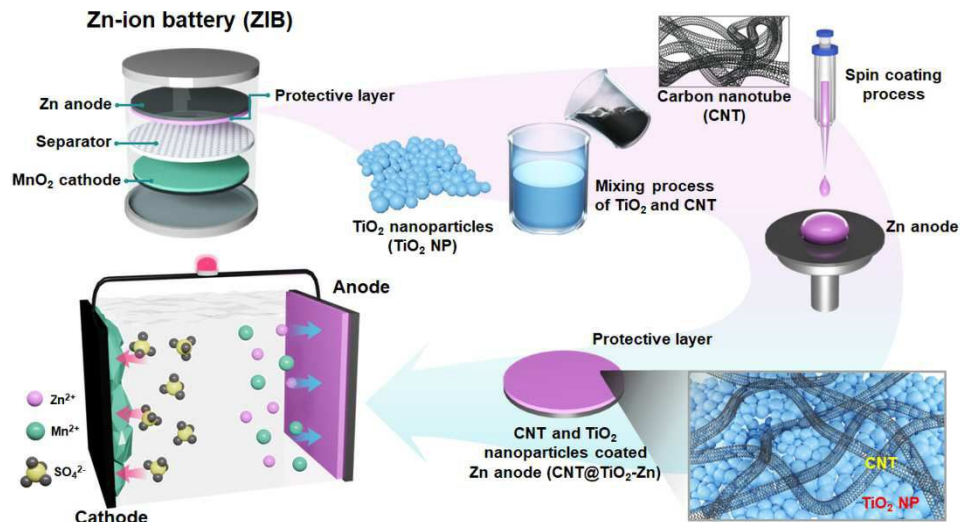
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지용 음극보호층, 이를 포함하는 아연-이온 전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일실시예는 탄소 나노 튜브 및 이산화 티타늄 나노 입자를 포함하는 음극 보호층 및 이를 포함하는 아연 이온 전지를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 보호층은 전기 화학적 거동을 향상시켜 높은 에너지 전력 밀도, 더 높은 체적 에너지 저장 용량을 갖고, 평평하고 조밀한 덴드라이트 성장을 유도하여 더 얇은 분리막을 사용할 수 있는 아연 이온 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

아연 이온 전지의 음극(Anode) 표면에 형성되는 음극보호층에 있어서,
탄소 나노 튜브(Carbon nanotube); 및
이산화 티타늄(titanium dioxide) 나노 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노 튜브는 1 내지 50nm의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 이산화 티타늄 나노 입자는 1 내지 50nm 직경을 갖는 나노 입자인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 음극보호층의 두께는 1 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이산화 티타늄의 중량 비는 1:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층.

청구항 6

양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 형성되는 전해질; 및 분리막;을 포함하는 아연 이온 전지에 있어서,
상기 음극은,
아연을 포함하는 금속층; 및 상기 금속층의 적어도 일면에 형성되는 제1항에 따른 음극보호층;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 분리막은 300 μm 이하인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지.

청구항 8

이산화 티타늄 나노 분말을 알코올에 첨가하고 혼합하는 단계;

상기 알코올에 탄소 나노 튜브를 첨가하고 혼합해 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계는 스핀 코팅법을 이용하는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극 보호층에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아연 이온 전지의 전기 화학적 거동을 향상시킬 수 있는 아연 이온 전지용 음극 보호층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충전 가능한 유기 전해질로 형성된 전지 기술은 현대 사회에서 불가결한 중요성을 지니나, 오늘날 이러한 전지의 폐기 시에 심각한 생태학적 및 환경적 영향을 가져오는 문제점이 있다.

[0003] 또한, 현재 리튬 이온 전지(Lithium-ion Batteries, LIBs)는 모바일 전자기기, 이식 가능한 의료기기, 그리드 수준의 저장 응용 및 전기자동차 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있으나, 금속 리튬, 나트륨 및 유기 탄산 에스테르로 구성된 전해질의 화학 반응성에 의해 전지의 안정성이 여전히 문제되고 있다.

[0004] 이러한 리튬 이온 전지를 대체하고, 재생 에너지 자원의 확보를 위해 아연-이온 배터리(Zinc-ion Batteries, ZIBs)가 유력한 대안으로 제안되고 있다. ZIBs는 이론 용량이 높고(820mAh/g), 산화 환원 전위가 낮으며(-0.76V vs SHE), 저렴하고 안전하며 자연적으로 풍부한 재료를 제공하는 매력적 대안에 해당한다. 이러한 아연-이온 배터리는 아연 음극, 삽입형 cathode, 다공성 분리막으로 구성되며, 아연 이온이 충전/방전 과정에서 이동하게 되는 구조로, ZIBs에서 수용액 전해질을 사용하면 화재 및 폭발 안전성이 보장되고, 공기 중에서도 유연한 제조 공정이 가능하며 저렴한 생산이 가능한 특징이 있다.

[0005] 다만 ZIBs의 아연 음극은 아연의 도금/박리 과정을 통해 에너지를 저장하는 역할을 하지만 아연 음극의 표면에 아연 도금을 위한 충분한 핵생성이 부족한 경우 효과가 저하되는 문제점이 있고, 그 결과, 계면 전하 밀도 및 아연 2+flux의 불균일한 분포가 발생하여 수직방향으로 덴드라이트가 성장하게 된다. 또한, 아연 음극은 약산성 전해질에서 안정성이 낮아 부식이 발생하고 수소 발생을 통해 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{ZHS})$ 와 같은 부산물이 형성되는 문제점이 있다. 따라서, 이상적 아연 음극은 균일한 덴드라이트의 성장, 부식 억제 및 부반응 억제를 나타내야 하는 기술적 과제를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-2398953

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하는 방법으로 아연 이온 전지의 음극 표면에 보호층을 형성하여 전기화학적 거동이 향상되고, 조밀한 덴드라이트 성장을 유도하며, 더 높은 체적 에너지 저장 용량을 가질 수 있는 음극 표면에 보호층이 형성된 아연 이온 전지를 제공한다.
- [0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 아연 이온 전지용 음극 보호층을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층은 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube); 및 이산화 티타늄(titanium dioxide) 나노 입자;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브는 1 내지 50nm의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 이산화 티타늄 나노 입자는 1 내지 50nm 직경을 갖는 나노 입자인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 음극보호층의 두께는 1 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이산화 티타늄의 중량 비는 1:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예는 아연 이온 전지를 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 따른 아연 이온 전지는 본 발명의 일실시예에 따른 아연 이온 전지의 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 형성되는 전해질; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 분리막은 300 μm 이하인 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예는 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법은 이산화 티타늄 나노 분말을 알코올에 첨가하고 혼합하는 단계; 상기 알코올에 탄소 나노 튜브를 첨가하고 혼합해 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계는 스핀 코팅법을 이용하는 것을 특징으로 하는 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 실시예에 따르면, 아연 이온 전지의 음극 표면에 이산화 티타늄 및 탄소 나노 튜브로 구성된 복합 보호층을 도입하여 음극을 보호하고 전기 화학적 거동을 향상시킬 수 있으며, 아연 이온 전지의 에너지 저장 성능을 크게 향상시키면서 셀 부피를 줄일 수 있는 효과가 있다.
- [0022] 구체적으로, 본 발명의 표면 보호층이 형성된 아연 음극은 300 ~ 2000 W/kg의 전력 밀도 범위에서 155 ~ 57 Wh/kg의 높은 에너지 전력 밀도를 보이고, 더 높은 체적 에너지 저장 용량을 가능케 하는 효과가 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 음극보호층은 더 평평하고 조밀한 덴드라이트 성장을 유도하여 더 얇은 분리막을 사용할 수 있게 되는 효과가 있다.

[0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 나타낸 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극 보호층이 형성된 음극 및 비교예의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도3a는 비교예인 bare Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3b는 비교예인 TiO₂층이 결합된 Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3c는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층이 형성된 Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3d는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층이 형성된 음극의 EDX 매핑을 통한 원소 분석을 나타낸 것이다.

도 4는 Zn 양극, TiO₂ 나노 입자 및 탄소 나노 튜브의 XRD 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극보호층 및 CNT로 구성된 보호층의 화학 조성을 보여주는 TGA 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극보호층 및 TiO₂로 구성된 보호층의 전기 전도도 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 각각 (a) bare Zn, (b) TiO₂-Zn, (c) CNT@TiO₂-Zn 음극의 젖음성(wetting properties)을 평가하기 위해 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 8a는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 순환 안정성과 전압 히스테리시스를 평가하기 위해 갈바노 전기 측정을 수행한 결과를 나타낸 도면이다.

도 8b는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 핵화 과전압을 나타낸 도면이다.

도 8c는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 핵화 과전압을 나타낸 도면이다.

도 8d는 5mV/s의 주사 속도에서 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 전류 밀도 LSV 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

도 8e는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 Zn 원자 또는 양이온의 확산 거동을 나타낸 CA 곡선이다.

도 9a는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 Nyquist plot을 나타낸 도면이다.

도 9b는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 계산된 임피던스 계수 값(σ , ω)을 나타낸 것이다.

도9c는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 계산된 확산 계수 값(D)을 나타낸 것이다.

도9d는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 1.0 ~ 1.9V의 전위 범위에서 기록된 CV 곡선을 나타낸 것이다.

도10a는 0.3 - 20 A/g 범위의 전류 밀도에서 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극을 포함하는 ZIB의 속도 성능을 나타낸 도면이다.

도 10b는 CNT@TiO₂-Zn 음극의 에너지 밀도 및 전력 밀도 값을 나타낸 도면이다.

도 10c는 TiO₂나노 입자의 음극보호층 내에서의 역할을 나타내는 개념도이다.

도 10d는 CNT의 음극보호층 내에서의 역할을 나타내는 개념도이다.

도 11은 2.0 A/g의 높은 전류 밀도에서 충전된 후 제작된 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 표면을 CLSM을 사용하여 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

도12는 0.3A/g의 전류 밀도에서 충전된 후 제작한 ZIB 음극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 12a는 bare Zn의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도12b는 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도12c는 CNT@TiO_2 의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 13는 bare Zn 및 CNT@TiO_2 음극 표면에서의 덴드라이트 형성을 묘사한 개념도이다.

도 14는 (a) 기존의 ZIB 셀과 CNT@TiO_2 셀의 묘사도, (b) 음극, 분리막 및 양극을 포함한 셀의 두께 측정, (c) 분리막의 두께를 변화시켜 측정된 ZIB의 속도 성능 결과를 나타낸 도면이다.

도15는 장기간의 충전/방전 사이클 후의 성능 평가 결과를 나타낸 도면이다. 도 15a는 $1.0\text{Ma} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 300사이클 동안의 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 사이클 안정성을 나타낸 도면이다. 도 15b는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 충방전 테스트 후 SEM을 사용한 단면 샘플을 분석한 도면이다.

도16은 각각 (a) bare Zn, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, (c) CNT@TiO_2 음극의 부식 및 부반응을 관찰한 SEM 이미지이다.

도17은 사이클 테스트 후 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 XRD 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 18은 bare Zn 및 CNT@TiO_2 음극을 기반으로 하는 ZIB를 이용해 마이크로컨트롤러에 전력을 공급하는 모습을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층을 설명한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층은 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube, CNT); 및 이산화 티타늄(titanium dioxide, TiO_2) 나노 입자;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 실시예에서, 상기 이산화 티타늄은 1 내지 50nm의 직경을 갖는 나노 입자일 수 있고, 바람직하게는 17 내지 25nm의 직경을 갖는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 이산화 티타늄은 아연 이온 전지의 음극보호층으로 도입됨으로써 우수한 화학적 안정성으로 인한 아연의 부식 및 수소 발생을 억제하는 역할을 할 수 있고, 아연 도금을 위한 수많은 핵생성 사이트를 제공하는 역할을 하게 된다.
- [0035] 다만, 이 경우 이산화 티타늄의 낮은 전기 전도도는 셀 계면 저항을 증가시켜 전자의 이동성을 손상시키고 에너지 저장 용량 개선을 방해하게 될 수 있다.
- [0036] 한편, 탄소 나노 튜브(CNT)는 일반적으로 탄소 원자로 이루어진 육각형 격자 구조의 매우 작고 얇은 튜브 모양

의 신소재로, 나노 미터 단위의 크기를 갖는 특징이 있다.

[0037] 본 발명의 실시예에서, 상기 탄소 나노 튜브는 1 내지 50nm의 직경을 가지는 것일 수 있으며, 바람직하게는 20nm의 직경을 가지는 것일 수 있다.

[0038] 상기 탄소 나노 튜브는, 상술한 이산화 티타늄의 낮은 전기 전도도로 인한 문제점을 해결하기 위해 도입된 것으로, 본 발명인 아연 이온 음극 보호층의 전기 전도성을 향상시키고 ZIB 셀의 계면 저항을 줄이는 역할을 하게 된다.

[0039] 이때, 상기 음극보호층의 두께는 1 내지 20 μm 일 수 있으며, 상기 탄소 나노 튜브 및 상기 이산화 티타늄의 중량 비는 1:1 내지 1:10일 수 있고, 바람직하게는 1:4일 수 있다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 일 실시예는 아연 이온 전지를 제공한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지의 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 형성되는 전해질; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] 이때, 상기 분리막은 300 μm 이하일 수 있다. 본 발명은 기존의 아연 이온 전지와 달리 더 높은 에너지 밀도와 균일한 텐드라이트의 성장으로 인해 낮은 분리막 두께에서도 충/방전이 원활한 아연 이온 전지를 제공할 수 있게 되는 특징이 있다.

[0045] 마지막으로, 본 발명의 일 실시예는 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 제공한다.

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법은, 도 1에 도시된 바와 같이, 이산화 티타늄 나노 분말을 알코올에 첨가하고 혼합하는 단계(S100); 상기 알코올에 탄소 나노 튜브를 첨가하고 혼합해 용액을 제조하는 단계(S200); 및 상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계(S300);를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0048] 이때, 상기 용액을 아연 음극 상에 코팅하는 단계는, 관련 기술 분야에서 일반적으로 이용되는 코팅법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 스핀 코팅 방법을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0050] 이하에서는 제조예, 비교예 및 실험예를 통해 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다. 하지만 본 발명이 하기 제조예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 제조예 1: 아연 이온 전지용 음극보호층을 포함하는 음극 제조

[0053] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층 제조 방법을 나타낸 개념도이다.

[0054] 도2와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극 보호층을 제조하였다. TiO_2 나노 분말 20mg을 에탄올 6mL에 첨가하고 5분간 초음파로 물리적 혼합하였다. 이후 CNT 5mg을 이전에 혼합한 TiO_2 용액에 첨가하고, 5분간 초음파로 혼합하였다. 그런 다음, 혼합된 TiO_2/CNT 용액을 Zn 호일에 떨어뜨리고, 스핀 코터를 사용하여 용액을 코팅하였다.

[0055] 또한, 비교예로서 TiO_2 나노 입자가 코팅된 아연 음극 및 Bare 아연 음극도 제작되었다.

[0056] 이하에서는, 제조된 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극 보호층이 코팅된 아연 음극을 $\text{CNT}@\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 으로, TiO_2 나노 입자가 코팅된 아연 음극을 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 로, Bare 아연 음극을 Bare Zn으로 표현한다.

[0058] 제조예 2: 아연 이온 전지(ZIBs) 제조

[0059] ZIB는 준비된 Zn 호일 음극, 유리 섬유 종이 분리막, 망간산화물 (MnO_2) 음극, 2M 아연 황산염 ($ZnSO_4$) 및 0.1M 망간 황산염 ($MnSO_4$) 전해질을 사용하여 제조되었다. 음극은 활성 물질로 사용되는 MnO_2 , 전도성 첨가제로 사용되는 슈퍼 P 탄소, 바인더로 사용되는 폴리 비닐 리덴 디플루오라이드 (PVDF)를 함유하는 슬러리 혼합물을 전류 수집기로 사용되는 흑연 호일에 코팅하여 제조되었다. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에서 8 : 1 : 1의 비율로 혼합물을 도포 블레이드를 사용하여 흑연 호일에 코팅한 후, 슬러리가 코팅된 Zn 호일은 $80^\circ C$ 에서 건조되었다.

[0061] **실험예 1: 음극 표면의 형태학적 및 구조적 특성**

[0062] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극 보호층이 형성된 음극 및 비교예의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도3a는 비교예인 bare Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3b는 비교예인 TiO_2 층이 결합된 Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3c는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층이 형성된 Zn의 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도3d는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 이온 전지용 음극보호층이 형성된 음극의 EDX 매핑을 통한 원소 분석을 나타낸 것이다.

[0063] 상기 도3에 도시된 바와 같이, bare Zn (도 3a)는 부드러운 표면을 보여주었고, TiO_2 -Zn (도 3b)에서는 17 ~ 25 nm 크기의 TiO_2 나노 입자가 관찰되었다. 한편 $CNT@TiO_2$ -Zn의 SEM 이미지에서는 20 nm의 지름을 가진 일차원 CNT가 TiO_2 나노 입자와 결합된 복합 구조가 관찰되었다(도 3c).

[0064] 추가로, $3.3\mu m$ 의 두께를 가진 $CNT@TiO_2$ 보호층으로 아연 음극의 코팅이 확인되었으며 (도 3d), EDX 매핑을 통한 원소 분석은 복합체 내의 Zn, O, Ti, C 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 이러한 SEM 분석 결과로 고성능 ZIB를 위한 음극 표면에 CNTs와 TiO_2 나노 입자의 성공적인 코팅을 확인하였다.

[0066] **실험예 2: 음극의 결정 구조, 화학 조성 및 전기 전도도**

[0067] 도 4는 Zn 양극, TiO_2 나노 입자 및 탄소 나노 튜브의 XRD 결과를 나타낸 도면이다.

[0068] 도4에 도시된 바와 같이, XRD 음극의 XRD 패턴에서 약 36.2° , 38.9° , 43.2° 에서 회절 피크가 관찰되었으며, 이는 각각 Zn의 (002), (100), (101)면에 해당한다. 또한, 일반적으로 알려져 있는 바와 같이 TiO_2 는 아나타제 상을 가지고 있음이 확인되었으며, CNT는 그래파이트 결정 구조를 나타내는 것으로 확인되었다. TiO_2 -Zn 및 $CNT@TiO_2$ -Zn 샘플의 XRD 패턴에서는 TiO_2 및 CNTs와 관련된 회절 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 Zn의 고결정성과 풍부한 양 때문인 것으로 보인다.

[0069] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극보호층 및 CNT로 구성된 보호층의 화학 조성을 보여주는 TGA 결과를 나타낸 도면이다.

[0070] 도5에 도시된 바와 같이, TGA 결과는 CNT가 불순물이 없는 순수한 탄소 조성을 나타내며, 100%의 완전한 무게 손실을 경험했음을 보여주었다. TGA 그래프의 초기 단계는 약 $300^\circ C$ 에서 관찰되었으며, 이는 수분 손실에 해당하며, 이후 단계는 산화 반응으로 인한 무게 감소를 의미한다. $CNT@TiO_2$ 를 보호층으로 사용했을 때, CNT가 존재하기 때문에 9%의 무게 손실율을 보였다.

[0071] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극보호층 및 TiO_2 로 구성된 보호층의 전기 전도도 측정 결과를 나타낸 도면이다.

[0072] 도6에 도시된 바와 같이 $CNT@TiO_2$ 보호층은 TiO_2 ($3.8\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)보다 9.7배 높은 전기 전도도 ($36.9\text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)를 보였다. 이러한 결과는 통합 CNT의 높은 전기 전도도와 일차원 네트워킹 구조가 제공하는 효율적인 전자 이동성 때문이다. 추가로, 음극의 보호층은 충전/방전 과정에서 전자 전달을 용이하게 하는 역할을 하여 에너지 저장 성능과 전기 전도도를 향상시킨다.

[0074] **실험예 3: 젖음성(wetting properties) 평가**

[0075] 도 7은 각각 (a) bare Zn, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, (c) $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 젖음성(wetting properties)을 평가하기 위해 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

[0076] 도 7에 도시된 바와 같이, 음극의 젖음성을 평가하기 위해 접촉각을 측정하였다. bare Zn 음극은 가장 높은 접촉각 (101°)을 보여 음극과 수용액 전해질 사이의 비효율적인 상호 작용을 시사했다. 그러나 bare Zn 음극에 TiO_2 나노 입자 보호층을 도입한 후, 음극의 젖음성 성능이 향상되었으며, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 접촉각 (73°)으로 입증되었다. 이러한 개선은 TiO_2 나노 입자의 존재로 인한 표면 거칠기 증가 때문일 수 있다. $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 가장 낮은 접촉각 (68°)을 보여 통합 CNT의 높은 aspect ratio로 인한 우수한 wetting 거동을 나타내었다.

[0078] **실험예 4: 순환 안정성(cycling stability) 및 전압 히스테리시스(voltage hysteresis) 평가**

[0079] 도 8a는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 순환 안정성과 전압 히스테리시스를 평가하기 위해 갈바노 전기 측정을 수행한 결과를 나타낸 도면이다.

[0080] 도 8a에 도시된 바와 같이, bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 순환 안정성과 전압 히스테리시스를 평가하기 위해 합성 음극을 사용하여 대칭 $\text{Zn}||\text{Zn}$ 셀을 제작하고 갈바노 전기 측정을 수행하였다. 시간에 따른 전압 변화를 모니터링하기 위해 0.5 및 $2.0\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 두 전류 밀도에서 150 및 500 시간 동안 순환하면서 전압 프로파일을 기록하였다. bare Zn 음극은 음극 표면에 Zn dendrites의 제어되지 않은 형성을 나타내며, 보호층의 중요성을 강조하는 급격한 전압 스파이크 및 드롭을 순환 중에 보였다. 대조적으로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 는 두 전류 밀도 모두에서 순환 과정 전반에 걸쳐 일관되고 최소화된 전압 분극을 보여주었으며, 이는 보호층의 도입으로 인한 Zn dendrite 성장의 조절을 나타낸다.

[0081] 도 8b는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 핵화 과전압을 나타낸 도면이다.

[0082] 도 8c는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 핵화 과전압을 나타낸 도면이다.

[0083] 도 8b에 도시된 바와 같이, $0.5\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 핵화 과전압은 각각 76 , 68 , 및 65mV 였다. 그리고 도 8c에 도시된 바와 같이, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 핵화 과전압은 $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 각각 56 및 64mV 로 감소하였다. 이는 보호층으로서 CNTs와 TiO_2 나노 입자의 도입이 낮은 핵화 장벽으로 균일한 Zn 성장을 촉진하였음을 나타낸다.

[0084] 도 8d는 5mV/s 의 주사 속도에서 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 전류 밀도 LSV 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0085] 도 8d에 도시된 바와 같이, 준비된 음극의 수소 발생 반응 (HER) 및 부식 방지 특성을 평가하기 위해 준비된 Zn 음극 (작업 전극), Pt foil (대극), 및 Ag/AgCl (기준 전극)로 구성된 3 전극 시스템을 사용하였다. $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 주사 속도에서 bare Zn 음극의 음극 전류 밀도는 LSV 테스트 중 빠르게 증가하였다. 대조적으로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 전류 밀도는 상당히 느린 속도로 증가하였다. 이 결과는 도입된 TiO_2 나노 입자의 우수한 화학적 안정성으로 인해 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극에서 HER이 억제되었음을 의미한다.

[0086] 도 8e는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 Zn 원자 또는 양이온의 확산 거동을 나타낸 CA 곡선이다.

[0087] 도 8e에 도시된 바와 같이, 음극의 Zn^{2+} 양이온 또는 흡착된 Zn 원자의 확산 거동은 고정된 전위에서 수집된 CA 곡선을 사용하여 조사되었다. bare Zn의 전류 밀도는 Zn 음극 표면에서 Zn^{2+} 의 2차원 확산으로 인해 장시간 안정화되지 않았다. 대조적으로, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 는 약 84s 의 짧은 증착 시간 후 안정적인 전류 밀도를 보였다. 이는 CNTs/ TiO_2 나노 입자 복합 보호층과 Zn 전극 패터닝이 Zn^{2+} 양이온 또는 흡착된 Zn 원자의 무작위 확산 거동을 3

차원 확산 효과를 통해 억제했기 때문일 수 있다.

[0089] 실험예 5: Nyquist plot

[0090] 도 9a는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 Nyquist plot을 나타낸 도면이다.

[0091] 도 9a에 준비된 음극을 사용하여 제작된 ZIB의 Nyquist 플롯을 도시하였다. 고주파 영역은 전하 전달 저항(R_{ct})을 측정하는 데 사용되었다. bare Zn 및 TiO₂-Zn 음극에 비해 CNT@TiO₂-Zn 음극은 CNTs의 통합으로 인해 높은 전기 전도도를 가지며, 계면 저항이 감소하여 R_{ct} 값이 낮았다.

[0093] (식1)

$$Z_{real}=R_e+R_{ct}+\sigma_w \omega^{-\frac{1}{2}}$$

[0095] (식2)

$$D=R^2 T^2/2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_w^2$$

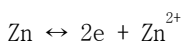
[0098] 도 9b는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 계산된 임피던스 계수 값(σ , ω)을 나타낸 것이다.

[0099] 도9c는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 계산된 확산 계수 값(D)을 나타낸 것이다.

[0100] Warburg 임피던스 계수 (σ_w)와 Zn-ion 확산 계수 (D) 값은 상기 (식1)과 (식2)를 사용하여 계산되었다. 이들 방정식은 전체 전극 저항 (Re), 가스 상수 (R), 온도 (T), 전극 면적 (A), 분자당 전자 수 (n), 패러데이 상수 (F), 및 Zn-ion의 몰 농도 (C)와 같은 다양한 변수를 고려하였다. Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 의 관계를 분석하여 계산된 σ_w 값은 bare Zn, TiO₂-Zn, 및 CNT@TiO₂-Zn 음극에 대해 각각 23.7, 20.6, 및 11.2였다 (도 9b). 또한, bare Zn, TiO₂-Zn, 및 CNT@TiO₂-Zn 음극에서 Zn-ion 확산에 대한 계산된 D 값은 각각 0.40, 0.52, 및 $1.81 \times 10^{15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다 (도 9c). 이러한 발견은 CNT@TiO₂-Zn 음극에서 관찰된 이온 확산 거동이 음극 표면에 TiO₂ 나노 입자와 CNTs의 존재로 인한 음극의 젖음성 향상에 기인할 수 있음을 나타낸다.

[0101] 도9d는 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극의 1.0 ~ 1.9V의 전위 범위에서 기록된 CV 곡선을 나타낸 것이다.

[0102] 상기 도 9d는 10 mV · s⁻¹의 주사 속도와 1.0 ~ 1.9 V의 전위 범위에서 기록된 샘플의 CV 곡선이 제시되어 있다. 이러한 CV 곡선에서 산화환원 피크 또는 험프의 존재는 전기화학 반응의 발생과 관련된 패러데이 과정을 의미한다. 특히, 이러한 피크는 ZIB의 음극에서 Zn 이온의 도금 및 박리를 나타내며, 반응에 의해 설명된다:



[0104] 이러한 관찰은 ZIB에서 전형적으로 관찰되는 특성 거동을 확인한다. 또한, TiO₂-Zn 및 CNT@TiO₂-Zn 음극에 비해 CNT@TiO₂-Zn 음극은 더 큰 CV 면적을 가지고 있어 Zn 도금을 위한 더 많은 전기화학적으로 활성화된 사이트가 이용 가능함을 나타낸다.

[0106] 실험예6: ZIB의 속도 성능 및 텐드라이트 성장

[0107] 도10a는 0.3 - 20 A/g 범위의 전류 밀도에서 bare Zn, TiO₂-Zn, CNT@TiO₂음극을 포함하는 ZIB의 속도 성능을 나타낸 도면이다.

[0108] 상기 도 10a에 도시된 바와 같이, 0.3에서 20 A · g⁻¹까지의 다양한 전류 밀도에서 ZIB의 속도 성능을 확인할 수

있다. $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 의 용량은 각각 236, 264, 및 297 mAh/g 이었으며, 이는 bare Zn 음극의 용량이 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극보다 낮음을 나타내며, 향상된 성능을 얻기 위해 Zn 음극과 수용액 전해질 사이의 계면 공학의 중요성을 강조한다. 그러나 bare Zn 음극에 비해 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 에너지 저장 성능이 향상되었음에도 불구하고, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 에너지 저장 성능은 약간만 더 높았다. $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 불만족스러운 에너지 저장 성능은 Zn 도금을 위한 제한된 핵화 사이트와 TiO_2 의 열악한 전기 전도도 때문일 수 있으며, 이는 음극의 에너지 저장 잠재력을 제한했다. 이 문제를 해결하기 위해 CNT는 Zn 도금을 위한 핵화 사이트와 보호층의 전기 전도도를 향상시키기 위해 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극에 도입되었다. 결과적으로, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 높은 전류 밀도인 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 에서도 $102 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 용량을 나타내었으며, bare Zn ($65 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)와 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극 ($76 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)의 용량을 모두 초과하였다.

[0109] 도 10b는 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 에너지 밀도 및 전력 밀도 값을 나타낸 도면이다.

[0110] 도 10c는 TiO_2 나노 입자의 음극보호층 내에서의 역할을 나타내는 개념도이다.

[0111] 도 10d는 CNT의 음극보호층 내에서의 역할을 나타내는 개념도이다.

[0112] 상기 도 10b는 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 에너지 밀도 및 전력 밀도 값을 보여준다. 300 에서 $2,000 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 의 전력 밀도 범위 내에서 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 에너지 밀도는 267 에서 $91 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 까지 변화하였으며, 이전에 보고된 MnO_2 음극을 사용하는 ZIB보다 높은 성능을 보여주었다. 이러한 에너지 저장 성능의 개선은 TiO_2 나노 입자와 CNTs로 구성된 복합 보호층 때문일 수 있다. 상기 도 10c 및 도 10d에 도시된 바와 같이, TiO_2 나노 입자는 우수한 화학적 안정성을 제공하고 Zn 도금을 위한 수많은 핵화 사이트를 제공하여 안정적인 전기화학 반응과 이온 확산 거동을 향상시켰으며, CNT는 높은 전기 전도도를 제공하고 1차원 네트워크 구조를 통해 전자 전달을 용이하게 하였다.

[0113] 도 11은 2.0 A/g 의 높은 전류 밀도에서 충전된 후 제작된 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 표면을 CLSM을 사용하여 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

[0114] 상기 도 11에 도시된 바와 같이, $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 높은 전류 밀도에서 충전한 후 제작된 음극의 표면을 CLSM을 사용하여 분석하여 음극의 우수한 고속 성능을 입증하였다. bare Zn의 CLSM 이미지(도 11의 (a), (b))에서는 두께가 약 $15.2 \mu\text{m}$ 인 불규칙한 표면이 관찰되었으며, 이러한 불규칙한 텐드라이트 성장은 ZIB에서 안정적인 작동을 달성하기 위해 억제되어야 하는데, 이는 분리막을 관통하여 음극과 접촉할 수 있으며 잠재적으로 전기 단락을 유발할 수 있다. 대조적으로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극(도 11의 (c), (d))은 TiO_2 나노 입자가 제공하는 수많은 핵화 사이트로 인해 균일한 표면을 보였다. 또한, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ (도 11의 (e), (f)) 음극은 매우 평평한 표면을 보여주었는데, 이는 높은 전류 밀도에서도 매우 안정적인 Zn 도금을 나타내며, 이는 bare Zn 및 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극에 비해 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 의 젖음성과 전기 전도도가 향상되었기 때문일 수 있다. 이러한 결과는 음극 소재를 최적화하여 불규칙한 텐드라이트 성장을 억제하는 것이 ZIB의 안정적인 작동과 고속 성능 향상을 보장하는 데 중요함을 강조한다.

[0115] 도 12는 0.3 A/g 의 전류 밀도에서 충전된 후 제작한 ZIB 음극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 12a는 bare Zn의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 12b는 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 12c는 CNT@TiO_2 의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0116] 상기 도 12에 도시된 바와 같이, ZIB용 음극의 Zn 도금 거동은 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 충전한 후 준비된 음극에 SEM을 사용하여 조사되었다. bare Zn (도 12a) 음극의 SEM 이미지에서는 수직 방향으로의 텐드라이트 성장이 관찰되었다. 이러한 몇 가지 영역에서의 텐드라이트 성장 집중은 충전 과정 동안 Zn 도금을 위한 충분한 핵화 사이트의 부족 때문으로 생각된다. 대조적으로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ (도 12b) 음극의 SEM 이미지에서는 Zn 도금 중 TiO_2 나노 입자가 제공하는 수많은 핵화 사이트로 인해 텐드라이트의 수평 방향으로의 성장이 관찰되었다. $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$

Zn 음극(도 12c)은 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 에 비해 더 조밀하고 평평한 Zn 도금을 보였는데, 이는 CNT의 도입으로 인한 전기적 특성의 향상 때문일 수 있다. $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 이러한 성과는 두 가지 중요한 메커니즘을 통해 실현되었는데, (i) TiO_2 나노 입자에 의한 Zn 도금을 위한 수많은 핵화 사이트의 제공과 (ii) 전기적으로 연결된 CNTs가 전하의 효율적인 수집을 위한 능숙한 네트워크 역할을 하는 것이다.

[0117] 도 13는 bare Zn 및 CNT@TiO_2 음극 표면에서의 덴드라이트 형성을 묘사한 개념도이다.

[0118] 상기 도 13에 묘사된 균일하고 수평으로 진행되는 Zn 도금은 분리막을 통한 덴드라이트 침투 및 후속 전기 단락 위험을 감소시켜 ZIB의 사이클 안정성을 향상시키는 데 기여하였다.

[0120] 실험예7: ZIB 셀 두께

[0121] 도 14는 (a) 기존의 ZIB 셀과 CNT@TiO_2 셀의 묘사도, (b) 음극, 분리막 및 양극을 포함한 셀의 두께 측정, (c) 분리막의 두께를 변화시켜 측정된 ZIB의 속도 성능 결과를 나타낸 도면이다.

[0122] 2차 전지에서 더 낮은 셀 부피는 더 높은 에너지 밀도를 초래할 수 있으며, 이는 배터리의 사용 시간을 연장하고 장치 성능을 향상시킨다. 또한, 경량 설계는 휴대성을 향상시키며, 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차와 같은 분야에 긍정적인 영향을 미친다. 그러나 ZIB의 경우, 음극의 덴드라이트 성장으로 인해 260 μm 정도의 두꺼운 분리막이 필요하며, 이는 셀 내부에서 상당한 부피를 차지하여 셀의 에너지 밀도를 감소시킨다.

[0123] 도 14에 도시된 바와 같이, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 충전 중 평평한 Zn 도금을 가능하게 하여 기존 설계 (도 14의 (a))에 비해 더 낮은 셀 부피 용량을 가진 셀 설계를 가능하게 한다.

[0124] 또한, 유리 마이크로파이버의 두께를 70 및 260 마이크로미터로 사용하였다. $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극을 사용할 때 음극, 분리막, 음극을 포함한 셀의 두께는 0.14 mm로, bare Zn 음극을 사용할 때의 두께 (0.33 mm)보다 4배 작다.

[0125] 분리막의 두께를 변화시켜 측정된 ZIB의 속도 성능은 상기 도 14의 (c)에 제시되어 있다. bare Zn 음극의 경우, 70 μm 의 분리막을 사용하여 셀을 제작하면 전기 단락으로 인해 충전/방전 거동을 조사할 수 없었다. 그러나 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 모두 70 μm 의 낮은 분리막 두께에서도 충전/방전 거동을 성공적으로 보여주었다. 또한, $0.6\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 용량은 각각 22.9와 24.0mAh $\cdot \text{cm}^{-3}$ 로, 260 μm 의 분리막을 사용한 bare Zn (15.3mAh $\cdot \text{cm}^{-3}$)보다 약 1.5배 높다. 또한, $4.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 bare Zn (4.2mAh $\cdot \text{cm}^{-3}$) 및 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극 (9.8mAh $\cdot \text{cm}^{-3}$)에 비해 우수한 속도 성능 (13.2mAh $\cdot \text{cm}^{-3}$)을 나타내었으며, 이는 보호층에 CNT를 도입함으로써 향상된 전기 전도도와 이온 확산 거동 때문일 수 있다.

[0127] 실험예8: ZIB의 사이클 테스트 및 부식/부반응 실험

[0128] 도15는 장기간의 충전/방전 사이클 후의 성능 평가 결과를 나타낸 도면이다. 도 15a는 $1.0\text{Ma} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 300사이클 동안의 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 사이클 안정성을 나타낸 도면이다. 도 15b는 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 충방전 테스트 후 SEM을 사용한 단면 샘플을 분석한 도면이다.

[0129] 상기 도 15a에 도시된 바와 같이, 장시간 사용을 위한 2차 전지의 안정성, 내구성 및 신뢰성 평가를 위해 사이클 테스트를 진행하였다. Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, 및 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 의 사이클 안정성은 각각 24, 55, 및 71%였다.

[0130] 또한 상기 도 15b에 도시된 바와 같이, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 의 향상된 장기 안정성을 입증하기 위해 충방전 테스트 후 SEM을 사용하여 단면 샘플을 분석하였다. bare Zn 음극의 경우 충방전 과정에서 전해질과의 side reaction으로 인해 Zn 표면에 ZHS가 형성되는 것이 분명하였다. 이 ZHS는 bare Zn 음극의 사이클 안정성 감소에 기여하였다. 또한, EDS mapping은 음극 표면의 by-product에 산소가 존재하는 것을 확인하였다. 반대로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 와 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극에서는 Ti가 보호층이 유지되는 것을 나타내는 균일하게 분포되어 있었다. 이 관찰은 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 와 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극이 Zn 부식과 수소 발생을 효과적으로 억제한다는 것을 확인하였으며, 따라서 이들은 향상된

사이클 안정성을 보였다.

[0132] 도16은 각각 (a) bare Zn, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, (c) CNT@TiO_2 음극의 부식 및 부반응을 관찰한 SEM 이미지이다.

[0133] 일반적으로, ZIB의 충전 및 방전 과정에서 Zn 음극의 부식과 by-product의 형성은 피할 수 없다.

[0134] 상기 도 16에 도시된 바와 같이, bare Zn 음극의 SEM 이미지에서는 사이클 후에 표면 erosion과 flake-shaped by-product의 appearance가 관찰되었다. 반대로, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 음극에서는 TiO_2 보호층이 유지되었으며, 표면에 약간의 flake-shaped by-product가 존재하였다.

[0135] 놀랍게도, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 는 어떠한 가시적인 by-product 없이 초기 morphology를 유지하였다. 이는 음극의 보호층의 개선된 젖음성과 향상된 전기 전도성이 by-product 형성을 억제하는 데 기여하였음을 시사한다.

[0136] 도17은 사이클 테스트 후 bare Zn, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, CNT@TiO_2 음극의 XRD 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0137] 도 17에 도시된 바와 같이, 사이클된 bare Zn의 XRD 패턴에서는 by-product (즉, ZHS)의 형성에 해당하는 7.8° 에서 새로운 피크가 관찰되었다. 그러나, 사이클된 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 와 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극의 XRD 패턴에서는 by-product의 형성을 나타내는 피크가 관찰되지 않았다. 특히, $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 의 경우, SEM 분석에서는 by-product가 검출되지 않았지만, 소량의 by-product가 형성된 것으로 보이며, 이는 보호층이 Zn 음극 표면을 효율적으로 보호하여 유해한 by-product의 형성을 방지하였음을 나타낸다.

[0138] 실험예9: 제조 배터리의 운용

[0139] 도 18은 bare Zn 및 CNT@TiO_2 음극을 기반으로 하는 ZIB를 이용해 마이크로컨트롤러에 전력을 공급하는 모습을 나타낸 도면이다.

[0140] 상기 도 18에 도시된 바와 같이, bare Zn과 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극을 기반으로 한 ZIB를 이용하여 마이크로컨트롤러에 전력을 공급하여 배터리의 실용적인 응용을 보여주었다 두 시스템 모두 드론 프로펠러를 성공적으로 작동시켰다. 또한, 전압 측정은 $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극이 bare Zn 음극보다 우수하다는 것을 확인하였으며, 드론 프로펠러를 더 오랜 시간 동안 작동할 수 있게 하였다. 게다가, $\text{CNT@TiO}_2\text{-Zn}$ 음극은 관통 환경에서도 드론 프로펠러를 안정적으로 작동시켜, 셀의 높은 안정성을 보여주었으며, 다양한 분야에서의 광범위한 적용 가능성을 제시하였다.

[0142] 상술한 본 발명의 실시예에 따르면, 아연 이온 전지의 음극 표면에 이산화 티타늄 및 탄소 나노 튜브로 구성된 복합 보호층을 도입하여 음극을 보호하고 전기 화학적 거동을 향상시킬 수 있으며, 아연 이온 전지의 에너지 저장 성능을 크게 향상시키면서 셀 부피를 줄일 수 있는 효과가 있다.

[0143] 구체적으로, 본 발명에 따른 아연 이온 전지의 음극보호층은 CNT를 포함하여 높은 전기 전도도를 가지고, 전자 전달을 용이하게 하여 에너지 저장 성능 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0144] 또한, 상기 음극 보호층을 도입한 음극은 젖음성이 향상되고, 순환 과정 전반적으로 일관되고 최소화된 전압 분극을 보이며, 균일한 Zn 성장을 촉진할 수 있고, 음극 상에 전기화학적으로 활성화된 사이트를 더 많이 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0145] 이로 인해 300 ~ 2000 W/kg의 전력 밀도 범위에서 155 ~ 57 Wh/kg의 높은 에너지 전력 밀도를 보이고, 더 높은 체적 에너지 저장 용량을 가능케 하여 기존의 아연 이온 전지보다 높은 에너지 저장 성능을 보일 수 있다.

[0146] 추가적으로, 본 발명의 실시예에 따른 음극보호층은 더 평평하고 조밀한 덴드라이트 성장을 유도하므로 더 얇은 분리막을 사용할 수 있게 되어 더 낮은 셀 부피 용량을 가지는 셀 설계를 가능케 하며, 가시적인 by-product의 형성 또한 억제하는 효과를 가진다.

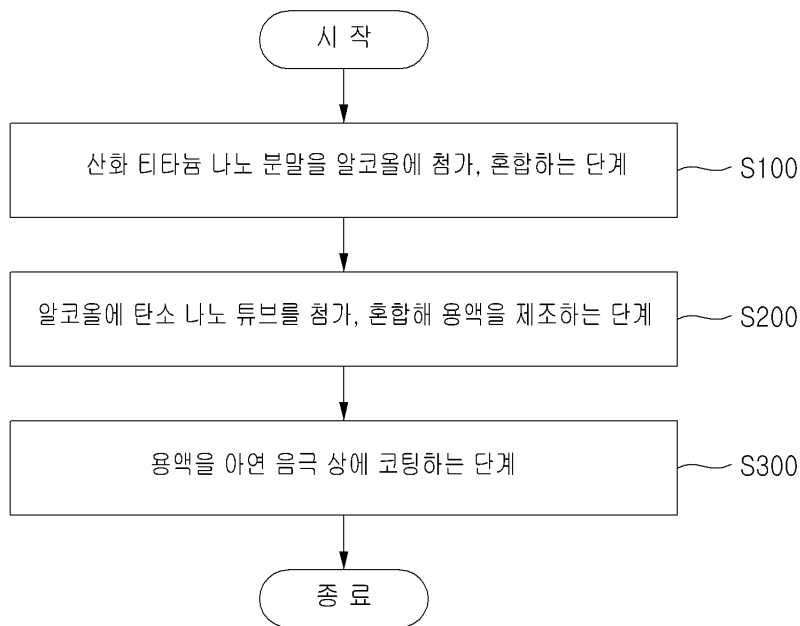
[0148] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명

의 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 수 있다.

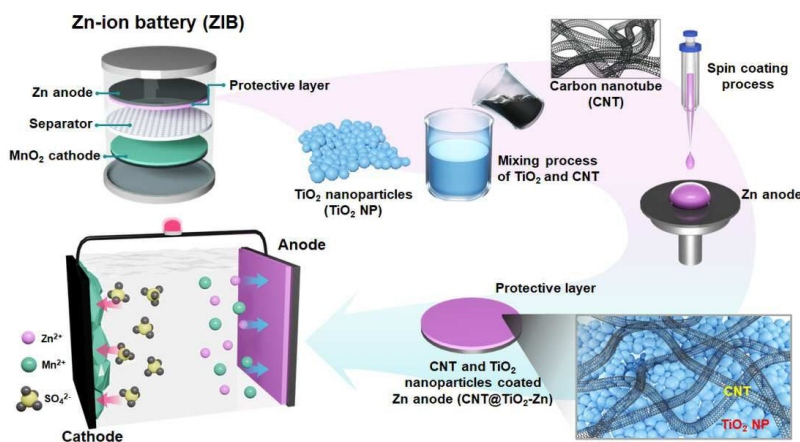
[0149] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

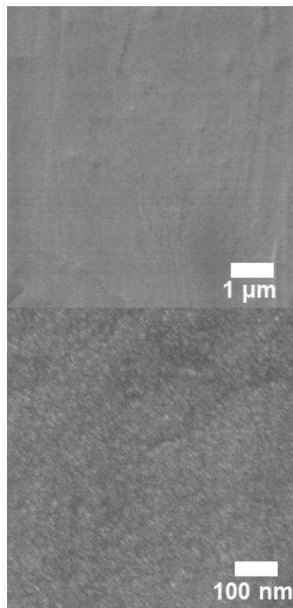
도면1



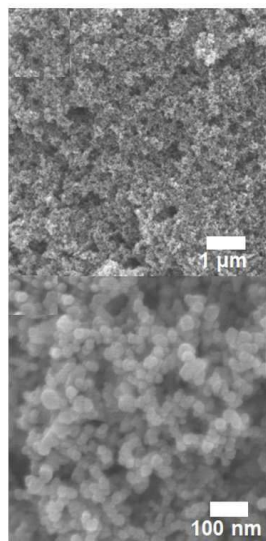
도면2



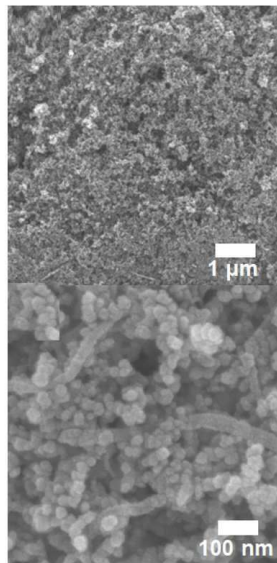
도면3a



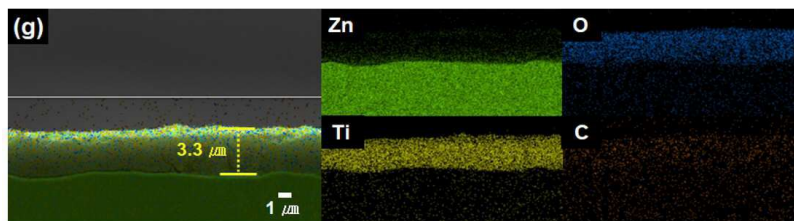
도면3b



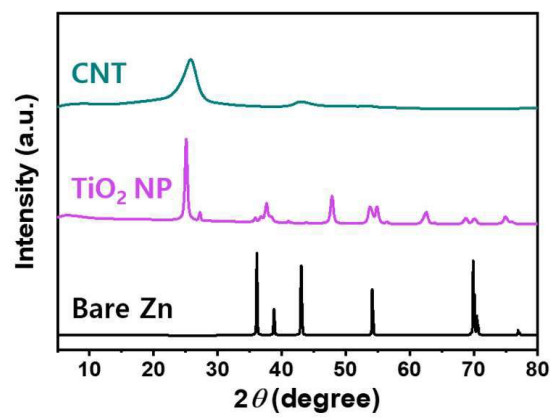
도면3c



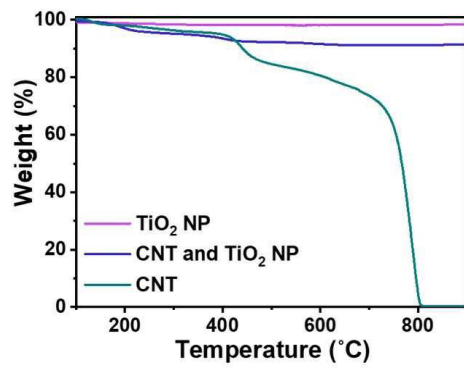
도면3d



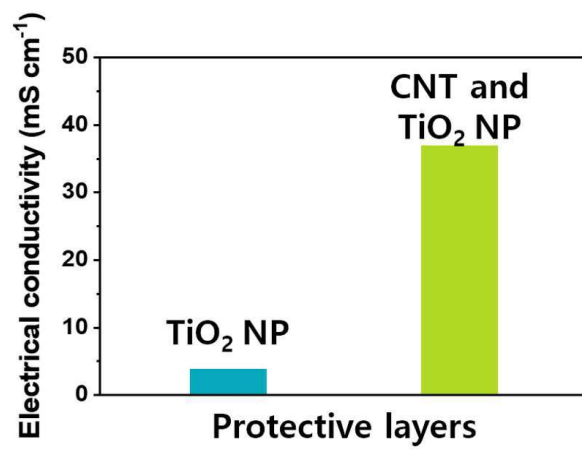
도면4



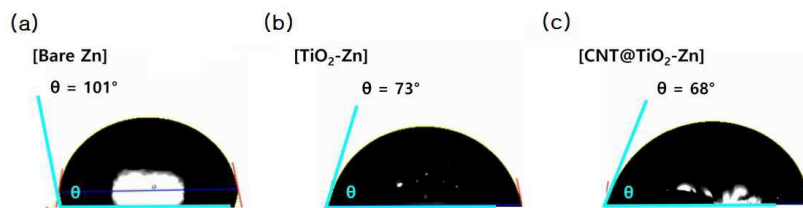
도면5



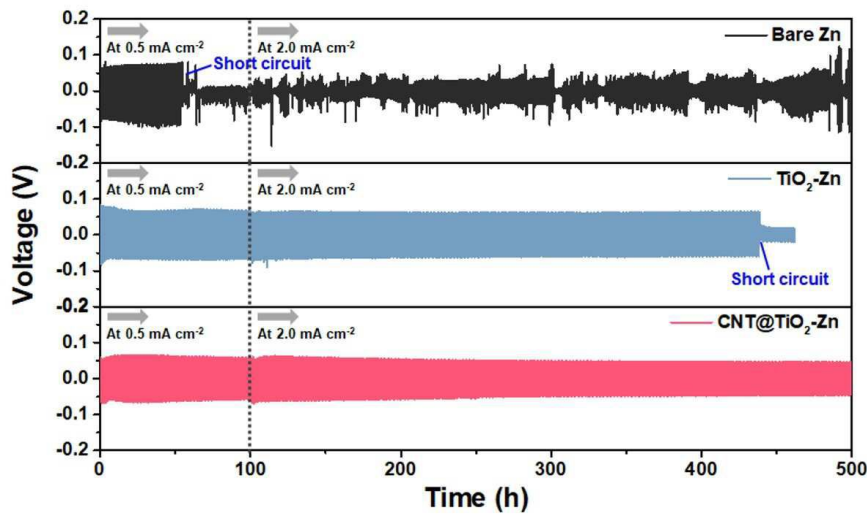
도면6



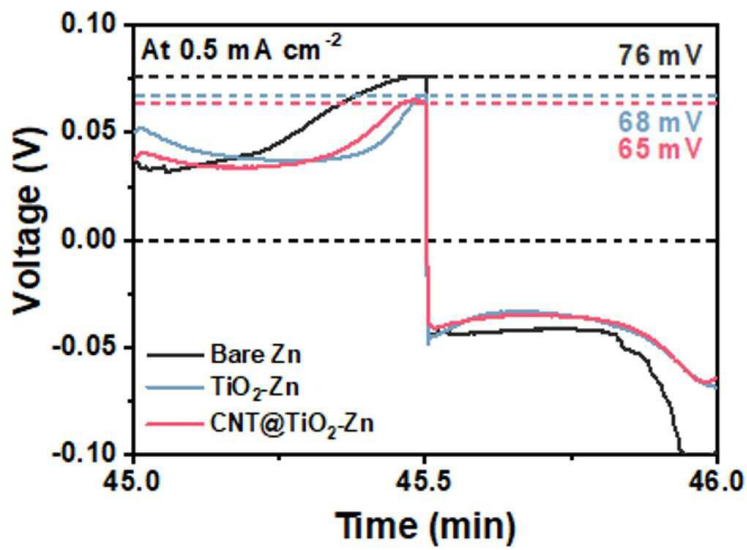
도면7



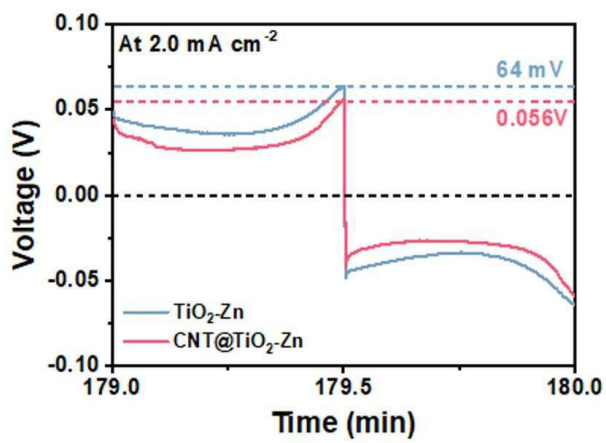
도면8a



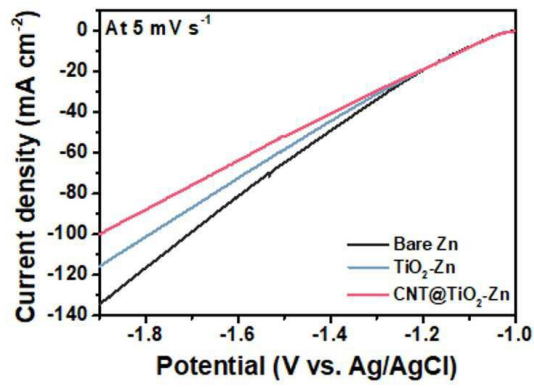
도면8b



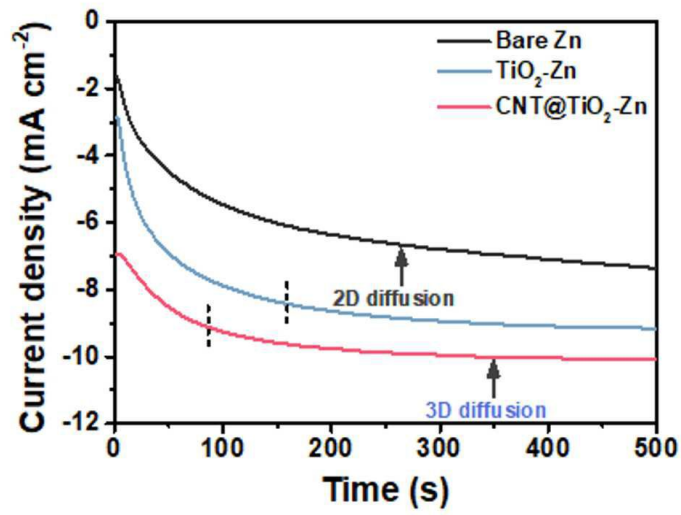
도면8c



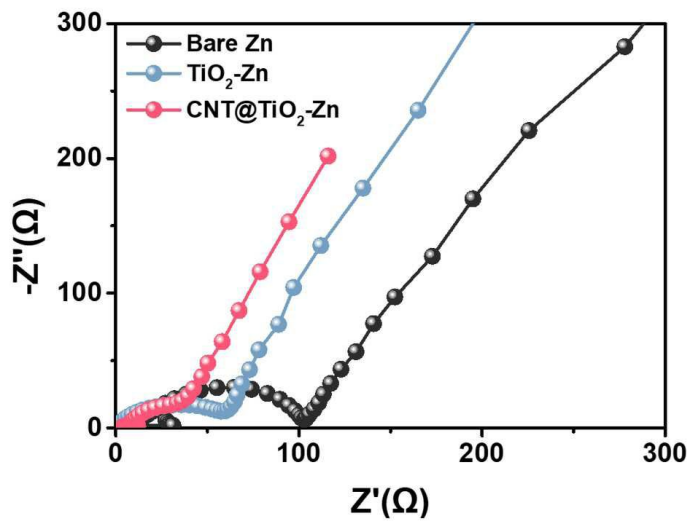
도면8d



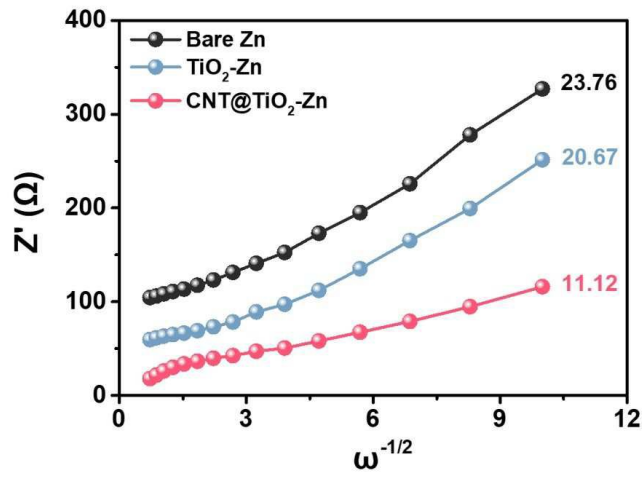
도면8e



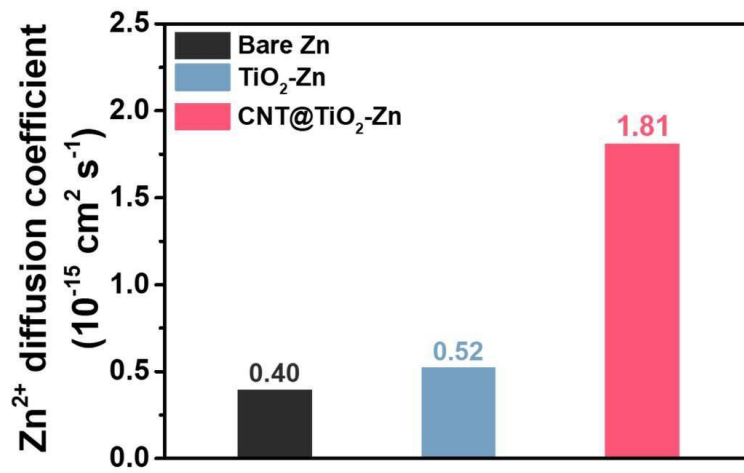
도면9a



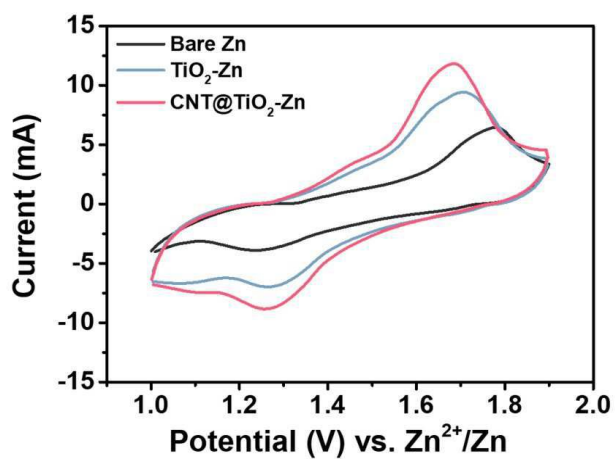
도면9b



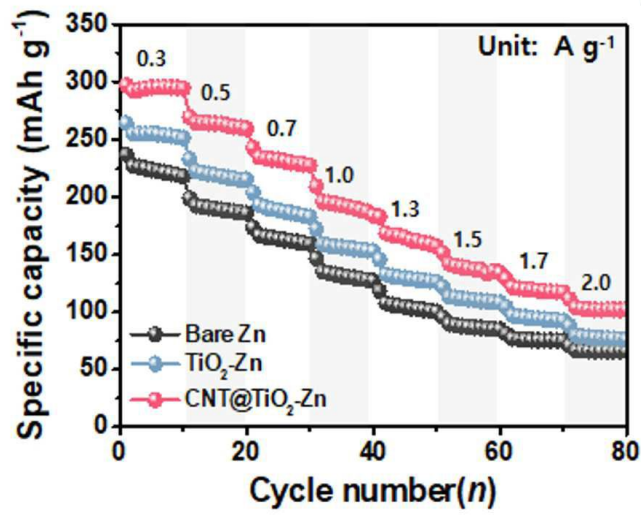
도면9c



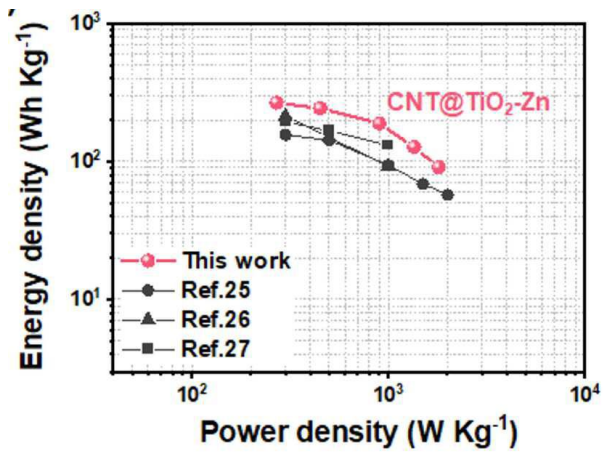
도면9d



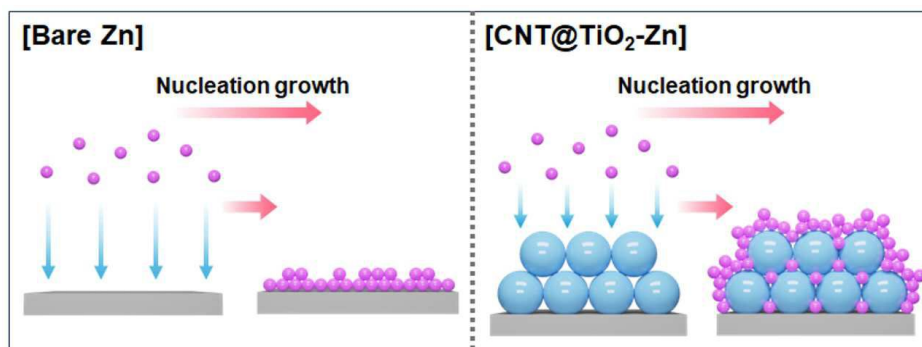
도면10a



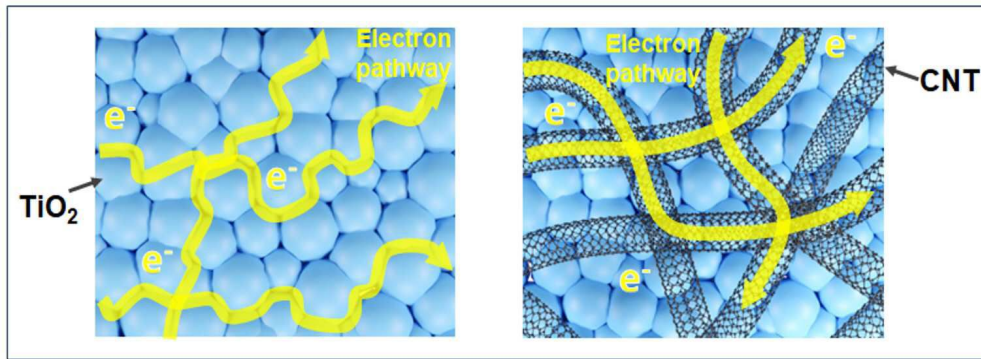
도면10b



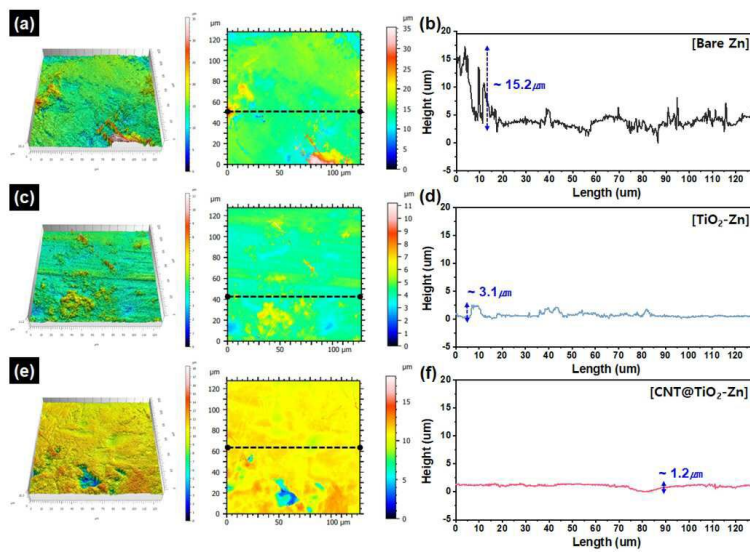
도면10c



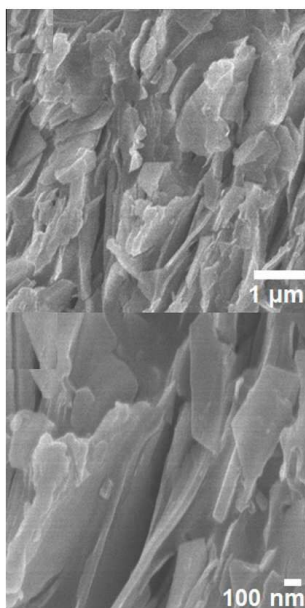
도면10d



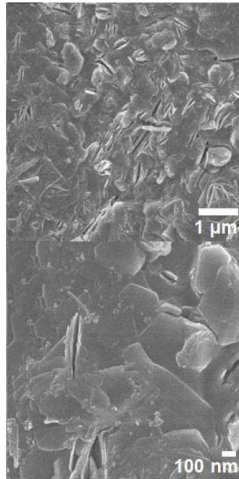
도면11



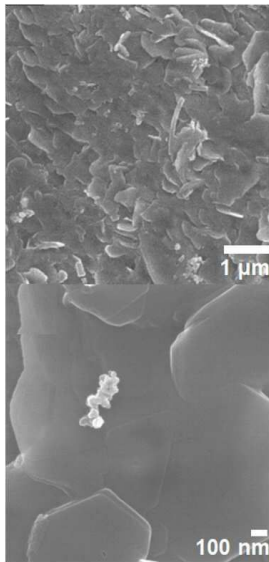
도면12a



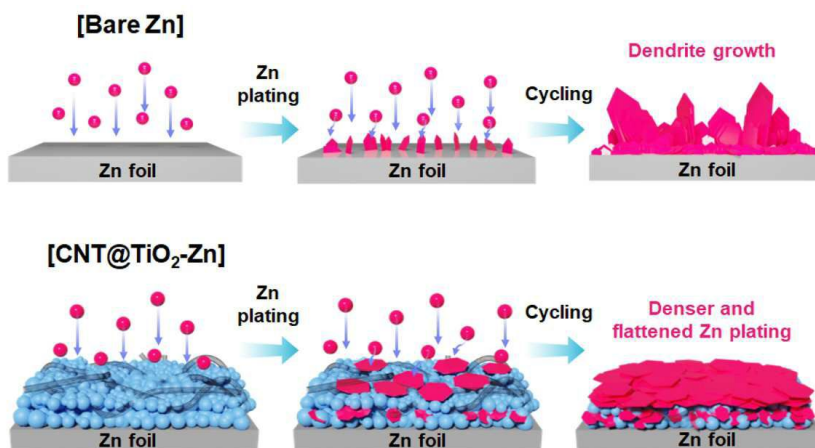
도면12b



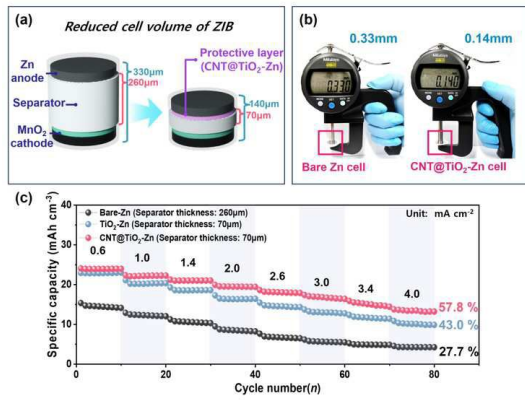
도면12c



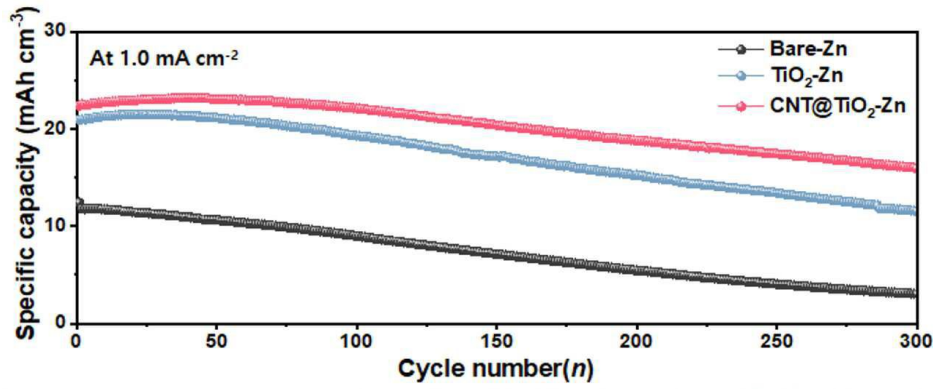
도면13



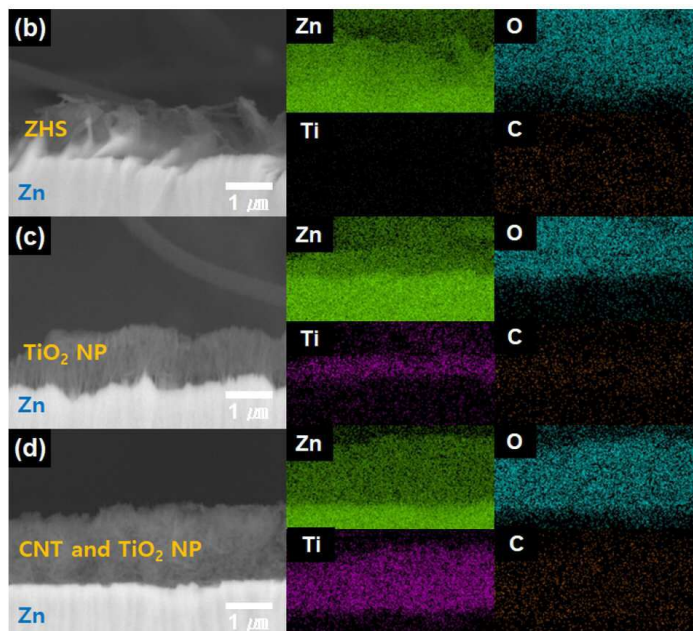
도면14



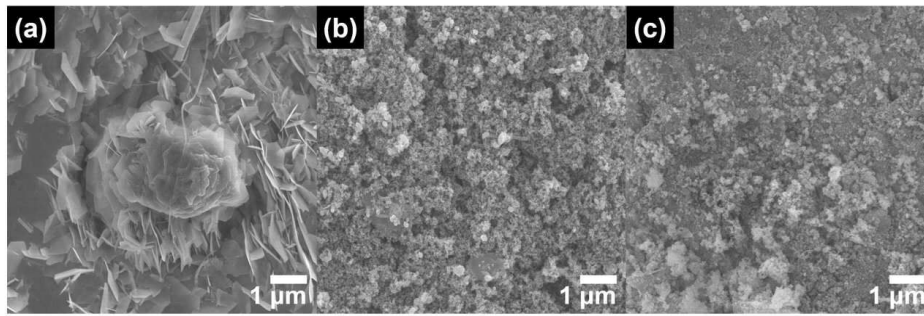
도면15a



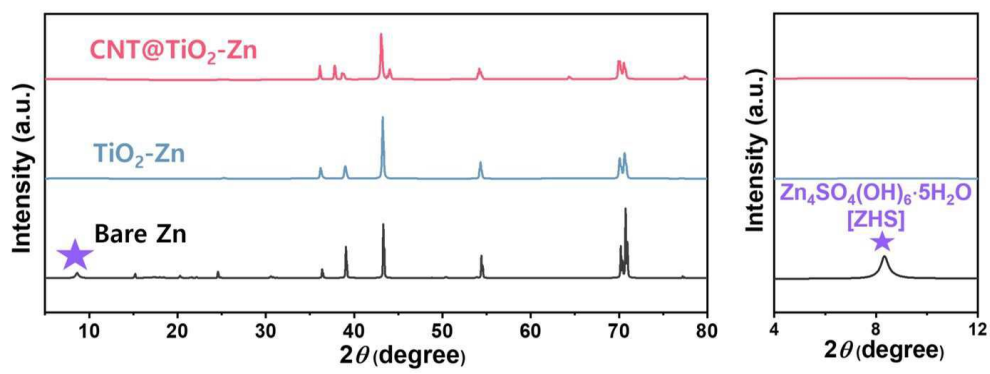
도면15b



도면16



도면17



도면18

