



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0111708
(43) 공개일자 2021년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2021-0028106
(22) 출원일자 2021년03월03일
심사청구일자 2021년03월03일
(30) 우선권주장
1020200026611 2020년03월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
육셀레젤
대한민국 34598, 대전광역시 동구 가양남로 13(가양동, 우송대학교 교수숙소), 404
로드니 루오프
대한민국 44919, 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101-411
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 수계 아연-이온 전지

(57) 요약

본 발명은 습식화학(wet chemistry)공정을 이용한 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 a) 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 단계; 및 b) 상기 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체(Zn-metal-organic framework, Zn-MOF)를 제조하는 단계;를 포함함으로써 친수성 및 다공성 금속-유기물 골격체 층을 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공하여 사이클 수명 및 안전성이 향상된 수계 아연-이온 전지를 제공할 수 있는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711122871
과제번호	IBS-R019-D1-2020-a00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	기초과학연구원
연구사업명	캠퍼스연구단 연구사업
연구과제명	새로운 탄소동소체의 디자인, 합성 및 특성 분석(8/8)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	기초과학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 단계; 및
- b) 상기 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체($\text{Zn-metal-organic framework}$, Zn-MOF)를 제조하는 단계;를 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 금속-유기물 골격체는 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 직접적으로 성장하여 형성된 모놀리식 층(monolithic layer)인 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)인 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
상기 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8인 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 전구체 수용액은 이미다졸계 전구체를 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 다공성 금속-유기물 골격체는 마이크로 기공을 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 b)단계 이후, 열분해하는 단계를 더 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,
상기 열분해시 가열속도(heating rate)는 50 내지 90 $^{\circ}\text{C/s}$ 인 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,
상기 열분해는 500 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 수행되는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 열분해는 1 내지 10분 동안 수행되는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법.

청구항 11

아연 금속 기재; 및

상기 아연 금속 기재 상에 위치하고, 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층;을 포함하되,

상기 다공성 금속-유기물 골격체 층의 표면은 친수성인 것을 특징으로 하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 친수성 금속-유기물 골격체 층은 하기 식 1을 만족하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

(식 1)

$$\Theta_1 = x\Theta_2 \quad (1.1 \leq x \leq 1.4)$$

(상기 식 1의 Θ_1 은 상기 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, Θ_2 는 금속-유기물 골격체 층의 수 접촉각이다)

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)인 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8인 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 15

아연 금속 기재; 및

상기 아연 금속 기재 상에 위치하고, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층;을 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 금속-유기물 골격체를 열분해하여 제조된 것인 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 5 내지 25 원자%의 질소를 함유하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 18

제 15항에 있어서,

상기 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 하기 식 2를 만족하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

(식 2)

$$\Theta_1 = x\Theta_2 \quad (1.5 \leq x \leq 4.0)$$

(상기 식 2의 Θ_1 은 상기 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, Θ_2 는 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 수 접촉각이다)

청구항 19

제 15항에 있어서,

상기 다공성의 탄소 층은 매크로 기공을 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극.

청구항 20

제 11항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극을 포함하는 재충전이 가능한 수계 아연-이온 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 수계 아연-이온 전지에 관한 것으로, 상세하게 아연의 도금-스트리핑(plating-stripping) 과정에서 높은 효율의 전기화학적 성능을 갖고 향상된 수명 및 안정성을 가지는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 수계 아연-이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 재생 에너지의 생산과 관련하여 급격한 기술적 성장과 더불어 자동차, 휴대용 전자기기 등을 위한 에너지 수요가 증가하고 있고 또한, 스마트 빌딩을 위한 높은 효율을 가지며 지속가능한 에너지 저장 시스템에 대한 수요 역시 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 친환경적이고, 안정성을 가지며, 경제적으로 제조 가능한 높은 에너지 밀도를 갖는 새로운 재생 에너지 저장 장치의 개발이 필요한 실정이다.

[0003] 상기 요구 기준을 만족시킬 수 있는 장치 중 하나로 높은 이론적 용량, 낮은 환원 전위(-0.764 V), 수계 전해질에서의 우수한 안정성, 친환경성, 안전성 및 가공의 용이성을 지닌 아연을 기초로 한 에너지 저장 시스템에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 이러한 많은 장점에도 불구하고 아연 전지 시스템의 경우, 아연 전극에서의 불균일한 전하(charge) 분포로 인한 덴드라이트(dendrite) 형성 및 도금-스트리핑(plating-stripping) 동안에 수소 생성이나 아연 부식과 같은 부작용으로 인해 아연 전지 시스템의 효율 및 수명에 상당한 제약이 존재하여 실질적으로 적용함에 있어 한계가 있는 실정이다.

[0005] 이러한 아연 덴드라이트에 의해 발생하는 단락(short circuit)의 문제를 해결하기 위해 일본특허 JP 6677860 B2 호에서는 음극 활물질층의 전체를 부식포 및 층상 이중 산화물(LDH) 세퍼레이터로 감싸는 형태의 음극 구조체를 제공하고 있다.

[0006] 그러나, 그 효과가 미미하고, 각기 다른 물질간의 별도의 밀봉이 요구되는 것과 같이 제조 공정이 복잡하며, 생산비용이 증가되는 등 모두 만족스러운 결과를 얻지 못하였다.

[0007] 따라서, 아연 전지 시스템에 있어, 아연 전극에서 일어나는 아연 덴드라이트에 의한 단락의 문제를 해결하고, 아연 부식과 같은 부작용을 방지할 수 있는 동시에 제조 공정이 간단하며, 최근에 요구되어지는 수요에 대응할 수 있는 대형 사이즈(large-scale)의 아연 전극의 개발의 필요성이 대두되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본특허 JP 6677860 B2

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 습식화학(wet chemistry) 방법을 통해 제조 공정이 단순하고 대형 크기(large-scale)로 확장하여 제조 가능한 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 높은 효율의 도금-스트리핑(plating-stripping) 성능을 갖는 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 사이클 수명 및 안전성이 우수한 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 아연-이온 전지용 애노드 전극을 포함하는 수계 아연-이온 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 a) 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 단계; 및 b) 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체(Zn-metal-organic framework, Zn-MOF)를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 있어, 금속-유기물 골격체는 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 직접적으로 성장하여 형성된 모놀리식 층(monolithic layer)일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 있어, 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 있어, 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 있어, 전구체 수용액은 이미다졸계 전구체를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법에 있어, 다공성 금속-유기물 골격체는 마이크로 기공을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어, 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 b)단계 이후, 열분해하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어, 열분해시 가열속도(heating rate)는 50 내지 90 °C/s일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어, 열분해는 500 내지 900°C 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어, 열분해는 1 내지 10분 동안 수행될 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 양태에 따라, 아연 금속 기재; 및 아연 금속 기재 상에 위치하고, 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층;을 포함하되, 다공성 금속-유기물 골격체 층의 표면은 친수성인 것을 특징으로 하는 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 친수성 금속-유기물 골격체 층은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0025] (식 1)

[0026] $\Theta_1 = x\Theta_2$ ($1.1 \leq x \leq 1.4$)

[0027] 식 1에서 Θ_1 은 상기 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, Θ_2 는 금속-유기물 골격체 층의 수 접촉각이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 일 양태에 따라, 아연 금속 기재; 및 아연 금속 기재 상에 위치하고, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층;을 포함하는 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 금속-유기물 골격체를 열분해하여 제조된 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 5 내지 25 원자%의 질소를 함유할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 하기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0034] (식 2)
- [0035] $\Theta_1 = x\Theta_2$ ($1.5 \leq x \leq 4.0$)
- [0036] 식 2에서 Θ_1 은 상기 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, Θ_2 는 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 수 접촉각이다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 다공성의 탄소 층은 매크로 기공을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명은 상술한 아연-이온 전지용 애노드 전극을 포함하는 재충전이 가능한 수계 아연-이온 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 습식화학(wet chemistry) 공정으로 제조 공정이 단순하며 대형 크기(large-scale)의 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극은 표면이 친수성의 특성을 가지고, 다공성 금속-유기물 골격체 층을 포함함으로써 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제시켜 수계 아연-이온 전지의 사이클 수명 및 안전성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 대형 크기(large-scale)의 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 광학 사진을 도시한 도면이다.
- 도 2a는 비교예 1로부터 순차적으로 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2 내지 4가 제조되는 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2b1, 도 2b2, 도 2b3, 도 2b4, 도 2b5 및 도 2b6은 각각 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 SEM 이미지를 도시한 것이고, 도 2c는 각각 샘플의 광학 사진을 도시한 도면이다.
- 도 2d1, 도 2d2 및 도 2d3는 각각 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 3의 단면 SEM 이미지 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 원소 맵핑 이미지를 도시한 도면이다.
- 도 3a는 비교예 및 실시예의 측정된 XRD 패턴을 도시한 도면이고, 도 3b는 ZIF-8의 XRD 패턴을 시뮬레이션 한 도면이다.
- 도 4는 비교예 및 실시예의 라만스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 5는 비교예 및 실시예의 XPS 서베이 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 4에서 관찰된 C1s 피크의 고분해능(high-resolution) 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 7은 실시예 1 내지 4에서 관찰된 N1s 피크의 고분해능(high-resolution) 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 8은 비교예 및 실시예의 수 접촉각을 도시한 도면이다.
- 도 9a는 2전극 실험에서 순환 전압 전류곡선(cyclic voltammetry, CV)의 프로파일을 도시한 도면이고, 도 9b는 3전극 실험에서 CV 프로파일을 도시한 도면이다.
- 도 9c는 개조된 애노드 전극의 모식도이고 도 9d는 개조된 애노드 전극의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 9e는 300사이클 이후의 개조된 애노드 전극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 10a 및 도 10b는 1 내지 10mA/cm² 범위의 전류밀도와 1 내지 10mAh/cm²의 용량(capacity) 범위에서 각각의 애노드 전극의 사이클 안정성을 나타내는 도면이다.

도 11a, 도 11b, 도 11c, 도 11d, 도 11e 및 도 11f는 각각 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4로 구성된 대칭 셀의 아연 도금-스트리핑(plating-stripping)의 사이클 이 후에 측정된 각각의 애노드 전극의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 12a는 제조된 각각의 수계 ZIB의 CV 프로파일을 도시한 도면이고, 도 12b, 도 12c 및 도 12d는 각각의 수계 ZIB의 사이클 성능을 각각의 current rate(C-rate) 0.1, 0.5 및 1C에서 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0043] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 개의 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0045] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0046] 또한, 본 명세서의 용어, '실질적으로'는 특정된 요소, 재료 또는 공정과 함께 열거되어 있지 않은 다른 요소, 재료 또는 공정이 발명의 적어도 하나의 기본적인 기술적 사상에 허용할 수 없을 만큼의 현저한 영향을 미치지 않는 양 또는 정도로 존재할 수 있는 것을 의미한다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 a) 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 단계; 및 b) 상기 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체(Zn-metal-organic framework, Zn-MOF)를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0048] 본 발명은 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 아연 기재의 일 표면에 산화아연이 형성된 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조한 후, 상기 복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 다음, 건조하는 습식화학(wet chemistry) 공정을 통하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체가 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0049] 이 때, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체에서 아연 기재의 일 표면에 형성된 산화아연은 금속-유기물 골격체의 형성 과정에서 순수 아연의 자연산화막 대비 높은 반응성을 가질 수 있어, 추후 수행될 다공성 금속-유기물 골격체의 제조에 있어 유리하다. 이와같이, 본 발명은 종래와 달리 별도의 밀봉 공정이나 접착제의 사용없이 아연 기재상에 치밀한 다공성 금속-유기물 골격체를 형성시킬 수 있는 장점을 갖으며, 이를 통하여 아연 전극에서 일어나는 아연 덴드라이트의 성장에 의한 전지가 단락(short circuit)되는 문제를 해결할 수 있고, 아연 부식과 같은 부작용을 방지할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0050] 또한, 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체는 습식화학(wet chemistry) 공정을 통하여 제조됨으로써 종래대비 공정이 단순하고 경제적인 방법으로 대형 크기(large-scale)의 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공할 수 있는 장점을 갖을 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따른 실시예에 있어, 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 앞서 상술한 바와 같이, 아연 기재의 일 표면에 형성된 산화아연은 금속-유기물 골격체의 형성 과정에서 순수 아연의 자연산화막 대비 높은 반응성을 가질 수 있어, 추후 수행될 다공성 금속-유기물 골격체의 제조에 있어 유리한 측면이 있다.

- [0053] 상제하계, 아연 기재의 일 표면에 형성된 산화아연에서 아연 양이온과 결합된 산소 음이온은 전구체 수용액에서 탈수소화(deprotonation)된 전구체 음이온과 교체되어 아연 양이온이 전구체 수용액에서 탈수소화(deprotonation)된 전구체와 결합된 금속-유기물 골격체로 전환되는 것이다. 즉, 순수 아연의 자연산화막에 포함된 산소 음이온은 한정되어 있으므로 금속-유기물 골격체로 전환되는 반응이 현저히 느리거나 없을 수 있는 것이다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 있어, 일 표면이 산화되는 아연 기재의 두께는 10 내지 1000 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 내지 500 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 200 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예로 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체에서 산화아연의 두께는 0.1 내지 200 μm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 100 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 60 μm 일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 20 내지 40 μm 일 수 있다. 추후 수행될 다공성 금속-유기물 골격체의 제조에 유리하고, 아연-이온 전지용 애노드 전극이 아연 기재상에 형성된 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체의 구조를 가짐으로 인해 아연 전극에서 일어나는 아연 덴드라이트의 성장에 의해 발생하는 단락의 문제를 해결할 수 있고 아연 부식과 같은 부작용을 방지하기 위해서 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체에서 산화아연의 두께는 상기 범위의 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 일 예로, 아연 기재의 일 표면의 산화는 스퍼터링(sputtering), 분자선 적층(Molecular Beam Epitaxy) 성장법 등과 같은 물리적기상증착(Physical Vapor Deposition) 공정 또는 다양한 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition) 공정을 통하여 수행될 수 있고, 레이저 증착법, 분무열분해법, 양극산화법, 정전 분무법, 졸-겔 공정, 습식침전법 등을 통해 수행될 수 있으나, 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조할 수 있으면 만족하므로 이에 제한되지 않는다.
- [0057] 제조공정의 용이성 및 대형 크기(large-scale)의 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제공을 위해서는 습식침전법을 이용하여 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0058] 일 예로, 아연 기재를 과황산암모늄, 질산암모늄, 염화암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 질산테트라메틸암모늄 및 황산테트라메틸암모늄 중에서 선택되는 1종의 암모늄염을 포함하는 수용액에 침지시키는 방법으로 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조할 수 있다.
- [0059] 이 때, 수용액에 포함되는 암모늄염의 농도는 0.1 내지 10M 일 수 있고, 구체적으로 0.2 내지 5M 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.5 내지 2 M 일 수 있다. 아연 기재를 암모늄염을 포함하는 수용액에 1 내지 60분 동안 침지시킬 수 있고, 구체적으로 1 내지 30분 동안 침지시킬 수 있으며, 보다 구체적으로 5 내지 15분 동안 침지시킬 수 있다. 암모늄염을 포함하는 수용액에 아연 기재가 침지되는 온도는 10 내지 50℃ 일 수 있고, 구체적으로 20 내지 30℃ 일 수 있다.
- [0060] 암모늄염을 포함하는 수용액에 침지된 아연 기재는 침지 공정 이후, 탈이온수로 세척될 수 있다.
- [0061] 습식침전법을 이용하여 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조할 경우, 앞서 상술한 두께의 산화아연을 포함하는 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 제조를 위해서는 상기 조건을 만족하는 범위에서 침지 공정이 수행되는 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체($\text{Zn-metal-organic framework}$, Zn-MOF)를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0063] 일 실시예로, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체가 침지되는 전구체 수용액은 이미다졸계 전구체를 포함할 수 있다.
- [0064] 일 구체예로, 전구체 수용액에 포함되는 전구체의 농도는 0.01 내지 5M 일 수 있고, 구체적으로 0.05 내지 2M 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.1 내지 1M 일 수 있다.
- [0065] 이미다졸계 전구체는 벤지미다졸(benzimidazole), 2-메틸벤지미다졸(2-methylbenzimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 5-니트로벤지미다졸(5-nitrobenzimidazole), 5-클로로벤지미다졸(5-chlorobenzimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole) 및 4-메틸이미다졸(4-methylimidazole)에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0066] 구체예로, 전구체 수용액은 이미다졸계 전구체가 극성 용매에 용해된 용액을 포함할 수 있다.
- [0067] 극성 용매는 메탄올, 에탄올, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, tert-부탄올, n-부탄올,

아이소부탄올, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 포름산, 니트로메탄, 아세트산 및 증류수로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

- [0068] 일 구체예에 있어, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체는 전구체 수용액에 4 내지 24시간동안 침지될 수 있고, 구체적으로 8 내지 20시간동안 침지될 수 있으며, 보다 구체적으로 10 내지 18시간동안 침지될 수 있다. 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체로부터 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체의 제조를 위해서는 상기 범위의 시간동안 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체가 전구체 수용액에 침지되는 것이 바람직하다.
- [0069] 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체가 전구체 수용액에 침지되는 온도는 상온일 수 있으며 구체적으로 15 내지 30℃ 일 수 있고, 보다 구체적으로 20 내지 28℃ 일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 있어, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 세척하여 오븐에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0071] 오븐에서의 건조는 30 내지 200℃의 온도 범위에서 수행될 수 있고, 구체적으로 50 내지 150℃의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 60 내지 100℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 건조 시간은 0.5 내지 10 시간일 수 있고, 1 내지 5시간일 수 있으며, 2 내지 4시간일 수 있으나, 잔여 극성 용매가 제거되면 만족하므로 이에 제한되지 않는다.
- [0072] 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체가 전구체 수용액에 침지되는 동안 산화아연 층은 전구체 수용액에 의해 에칭될 수 있고 산화아연 층에 포함된 산소 음이온은 전구체 수용액에서 탈수소화(deprotonation)된 전구체 음이온과 교체되어 아연 양이온이 전구체 수용액에서 탈수소화(deprotonation)된 전구체와 결합된 금속-유기물 골격체로 전환될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기물 골격체는 산화아연으로부터 기인한 것일 수 있다.
- [0074] 이 때, 금속-유기물 골격체는 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 직접적으로 성장하여 형성된 모놀리식 층(monolithic layer)일 수 있다.
- [0075] 앞서 상술한 바와 같이, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체가 전구체 수용액에 침지되는 동안 산화아연 층은 전구체 수용액에 의해 에칭 되고, 아연 층 표면에 존재하는 아연 양이온이 전구체 수용액에서 탈수소화(deprotonation)된 전구체와 결합하여 금속-유기물 골격체로 전환되면서 금속-유기물 골격체는 산화아연 층이 에칭된 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 직접 성장할 수 있는 것이다.
- [0076] 에칭된 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 직접 성장하여 표면과 치밀하게 결합된 금속-유기물 골격체에 의해 아연-이온 전지용 애노드 전극은 아연 덴드라이트의 성장에 의해 발생할 수 있는 단락의 문제를 해결할 수 있고, 아연 부식과 같은 부작용을 방지할 수 있는 장점을 가질 수 있다.
- [0077] 또한, 금속-유기물 골격체는 에칭된 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 표면에서 컨포멀(confomal)하게 형성된 모놀리식 층(monolithic layer)일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 있어, 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.
- [0079] 일 실시예로, 금속-유기물 골격체는 아연 금속 이온과 이미다졸레이트 리간드의 배열에 의해 제조된 결정질의 다공성 물질인 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체일 수 있다. 구체적으로 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8일 수 있다.
- [0080] 일 구체예로, 다공성 금속-유기물 골격체는 마이크로 기공을 포함할 수 있다.
- [0081] 기공은 IUPAC의 정의에 의해 그 크기가 2nm 이하면 마이크로기공(microporous)으로 정의되고, 그 크기가 2 내지 50nm이면 메조기공(mesoporous)으로 정의되며, 그 크기가 50nm이상이면 매크로기공(macroporous)으로 정의된다.
- [0082] 즉, 다공성 금속-유기물 골격체에 포함되는 기공의 크기는 0.01 내지 4nm 일 수 있고, 구체적으로 0.05 내지 2nm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.1 내지 2nm 일 수 있다.
- [0083] 앞서 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 아연 기재의 일 표면을 산화시켜 아연 기재의 일 표면에 산화아연이 형성된 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조한 후, 상기 복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하는 습식화학(wet chemistry) 공정을 통하여 아연 기재상에 아연을

포함하는 다공성 금속-유기물 골격체가 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극이 제조되는 방법을 제공하므로 종래대비 공정이 단순하고 경제적인 방법으로 소형 크기(small-scale) 뿐만 아니라, 대형 크기(large-scale)의 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공할 수 있는 장점을 지닌다. 즉, 제공될 수 있는 아연-이온 전지용 애노드 전극의 면적이 제한되지 않으나, 일 예로, 아연-이온 전지용 애노드 전극의 면적은 0.001 내지 10000cm^2 일 수 있고, 0.001 내지 5000cm^2 일 수 있으며, 0.001 내지 2000cm^2 일 수 있다.

- [0084] 본 발명의 일 양태에 따른 실시예로, 아연-이온 전지용 애노드 전극의 제조방법은 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 전구체 수용액에 침지시킨 후 건조하여 아연 기재상에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체($\text{Zn-metal-organic framework}$, Zn-MOF)를 제조하는 단계 이 후에 열분해하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0085] 열분해는 1종 이상의 다른 물질로의 물질의 변환을 의미하는데 일 실시예로, 열분해 단계를 통하여 다공성 금속-유기물 골격체에 포함된 유기물을 탄소 함량이 풍부한 고체 잔류물로 변환시킬 수 있다.
- [0086] 일 예로, 다공성 금속-유기물 골격체에 포함된 유기물은 전도성이 우수한 질소 도핑된 탄소로 변환될 수 있고, 이는 아연 전극에서 일어나는 아연 덴드라이트에 의한 단락의 문제를 해결하고, 아연 부식과 같은 부작용을 방지할 수 있는 동시에 사이클 수명, 높은 효율의 도금-스트립핑(plating-stripping) 성능 및 안전성이 우수한 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공할 수 있는 장점을 가질 수 있다.
- [0087] 열분해는 Ar 또는 N_2 기체 분위기인 불활성 분위기에서 일어날 수 있고, 반응성 기체인 NH_3 , O_2 , 공기, CO_2 또는 H_2 가 포함된 분위기에서 일어날 수 있음은 물론이다.
- [0088] 구체예로, 열분해하는 단계는 H_2 및 Ar 이 혼합된 기체 분위기에서 실시될 수 있고, 전체 기체의 부피에서 H_2 는 0.1 내지 10 부피%가 포함될 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 10 부피%가 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 10 부피%가 포함될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 있어, 열분해는 400 내지 900°C 온도 범위에서 수행될 수 있고, 구체적으로 600 내지 900°C 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0090] 아연 금속의 끓는점이 907°C 이기 때문에 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체의 열분해 과정 중 기화로 인한 아연의 손실을 막기 위해서는 상기 온도범위에서 열분해가 수행되는 것이 바람직하다.
- [0091] 일 실시예로, 열분해시 가열속도(heating rate)는 20 내지 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 일 수 있고, 바람직하게 40 내지 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게 50 내지 $90^\circ\text{C}/\text{s}$ 일 수 있다.
- [0092] 일 구체예에 있어, 열분해는 1 내지 30 분 동안 수행될 수 있고, 구체적으로 1 내지 20 분 동안 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 10 분 동안 수행될 수 있고, 보다 더 구체적으로 2 내지 8 분 동안 수행될 수 있다.
- [0093] 상기 온도범위에서 열분해가 수행되더라도 열분해시 가열속도가 늦을 경우 아연 금속의 기화로 인한 아연의 손실이 발생할 수 있기 때문에 열분해는 상기 범위의 가열속도 및 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0094] 본 발명은 다른 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극은 아연 금속 기재; 및 아연 금속 기재 상에 위치하고, 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층의 표면이 친수성인 것을 특징으로 하는 다공성 금속-유기물 골격체 층;을 포함한다.
- [0095] 상세하게, 친수성은 표면 젖음성(wettability)을 나타내는 척도인 수 접촉각(contact angle)으로 표현될 수 있다. 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층의 표면이 친수성인 것은 아연 금속 기재의 수 접촉각 대비 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층의 수 접촉각이 낮음을 의미할 수 있다.
- [0096] 일 예로, 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층의 수 접촉각은 65 내지 90° 일 수 있고, 구체적으로 70 내지 90° 일 수 있으며, 보다 구체적으로 75 내지 85° 일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 있어, 친수성 금속-유기물 골격체 층은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0098] (식 1)
- [0099] $\theta_1 = x\theta_2$ ($1.1 \leq x \leq 1.4$)
- [0100] 이 때, 식 1의 θ_1 은 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, θ_2 는 금속-유기물 골격체 층의 수 접촉각이다.

- [0101] 구체적으로, x는 1.1 내지 1.4, 1.1 내지 1.3 또는 1.1 내지 1.2를 만족할 수 있다.
- [0102] 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층이 친수성의 특징을 가짐으로 인해 전해질 상의 이온이 아연-이온 전지용 애노드 전극으로 쉽게 접근할 수 있음을 의미하고, 이는 높은 효율의 도금-스트립핑(plating-stripping) 성능을 가진 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공할 수 있는 효과를 가질 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 있어, 아연 금속 기재의 두께는 10 내지 1000 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 내지 500 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 200 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0104] 일 실시예로, 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층의 두께는 0.1 내지 100 μm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 80 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 60 μm 일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 20 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0105] 앞서 상술한 바와 같이, 아연 금속 기재 상에 위치하는 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체 층은 아연 금속 기재의 표면과 치밀하게 결합되어 아연 금속 기재의 표면에서 컨포멀(confomal)하게 형성된 모놀리식 층(monolithic layer)일 수 있다.
- [0106] 본 발명의 일 실시예로, 금속-유기물 골격체는 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)일 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 실시예에 있어, 금속-유기물 골격체는 아연 금속 이온과 이미다졸레이트 리간드의 배열에 의해 제조된 결정질의 다공성 물질인 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체일 수 있다. 구체적으로 제올라이트형 이미다졸레이트 구조체는 ZIF-8일 수 있다.
- [0108] 일 구체예로, 다공성 금속-유기물 골격체는 마이크로 기공을 포함할 수 있다.
- [0109] 마이크로 기공(microporous)은 IUPAC의 정의에 의해 그 크기가 2nm 이하인 기공으로 정의된다.
- [0110] 일 예로, 다공성 금속-유기물 골격체에 포함되는 기공의 크기는 0.01 내지 2nm 일 수 있고, 구체적으로 0.05 내지 2nm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.1 내지 2nm 일 수 있다.
- [0111] 이와같이, 아연-이온 전지용 애노드 전극이 다공성 금속-유기물 골격체를 포함함으로써 전해질에 포함된 이온은 다공성 금속-유기물 골격체층을 통과하여 확산될 수 있다. 이로 인해 아연-이온 전지용 애노드 전극에서 아연 덴드라이트의 형성을 최소화할 수 있고, 도금-스트립핑(plating-stripping) 사이클 동안에 균일한 전하 분포(uniform charge distribution)를 가능하게 할 수 있다.
- [0112] 본 발명은 또 다른 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극은 아연 금속 기재; 및 아연 금속 기재 상에 위치하고, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층;을 포함한다.
- [0113] 구체적으로, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 금속-유기물 골격체를 열분해하여 제조된 것일 수 있다. 금속-유기물 골격체에 포함된 유기물이 열분해되어 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층으로 변환됨으로써 제조된 것일 수 있다.
- [0114] 일 예로, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층은 1 내지 40 원자%의 질소를 함유할 수 있고, 구체적으로 5 내지 30 원자%의 질소를 함유할 수 있으며, 보다 구체적으로 5 내지 25 원자%의 질소를 함유할 수 있고, 보다 더 구체적으로 10 내지 20 원자%의 질소를 함유할 수 있다.
- [0115] 일 구체예로, 도핑된 질소는 피리딘-유사(pyridinic-N) 배열을 가지는 질소 유형, 피롤-유사(pyrrolic-N) 배열을 가지는 질소 유형, 그래파이트-유사(graphitic-N) 배열을 가지는 질소 유형 및 산화질소에서 선택되는 1종 이상의 질소 유형을 포함할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 실시예에 있어, 도핑된 질소는 피리딘-유사(pyridinic-N) 배열을 가지는 질소 유형을 20 내지 90 원자% 포함할 수 있고, 구체적으로 30 내지 90 원자% 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 40 내지 90 원자% 포함할 수 있다.
- [0117] 이 때, 다공성의 탄소층에 도핑된 질소 사이트는 아연 양이온을 수용할 수 있고, 전극 표면으로의 이동을 쉽게 하는 효과를 가질 수 있다. 또한, 균일한 전하 분포(uniform charge distribution)를 가능하게 하여 아연 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제하는 장점을 갖는다.
- [0118] 본 발명의 일 실시예에 있어, 아연 금속 기재의 두께는 10 내지 1000 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 내지 500

μm일 수 있으며, 보다 구체적으로 200 내지 300 μm일 수 있다.

- [0119] 일 실시예로, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 두께는 0.1 내지 100 μm일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 80 μm일 수 있으며, 보다 바람직하게는 10 내지 60 μm일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 20 내지 40 μm일 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 실시예에 있어, 다공성의 탄소 층은 다공성의 불규칙(disordered) 흑연질 탄소(graphitic carbon)일 수 있다.
- [0121] 일 구체예로, 다공성의 탄소 층은 매크로 기공을 포함할 수 있다.
- [0122] 매크로 기공은 IUPAC의 정의에 의해 그 크기가 50nm 이상인 기공을 의미할 수 있고, 일 예로, 다공성의 탄소 층에 포함되는 기공의 크기는 60nm 내지 5μm 일 수 있고, 구체적으로 100nm 내지 3μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 500nm 내지 2μm 일 수 있다.
- [0123] 본 발명의 일 실시예에 있어, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 표면은 친수성일 수 있다.
- [0124] 상세하게, 친수성은 표면 젖음성(wettability)을 나타내는 척도인 수 접촉각(contact angle)으로 표현될 수 있다. 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 표면이 친수성인 것은 아연 금속 기재의 수 접촉각 대비 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 수 접촉각이 낮음을 의미할 수 있다.
- [0125] 일 예로, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 수 접촉각은 10 내지 90° 일 수 있고, 구체적으로 15 내지 70° 일 수 있으며, 보다 구체적으로 20 내지 50° 일 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일 실시예에 있어, 친수성 금속-유기물 골격체 층은 하기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0127] (식 2)
- [0128] $\theta_1 = x\theta_2$ ($1.5 \leq x \leq 4.0$)
- [0129] 이 때, 식 2의 θ_1 은 아연 금속 기재의 수 접촉각이고, θ_2 는 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층의 수 접촉각이다.
- [0130] 구체적으로, x는 1.5 내지 4.0, 1.7 내지 4.0 또는 2.0 내지 4.0를 만족할 수 있다.
- [0131] 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층이 친수성의 특징을 가짐으로 인해 전해질 상의 이온이 아연-이온 전지용 애노드 전극으로 쉽게 접근할 수 있음을 의미하고, 이는 높은 효율의 도금-스트립핑(plating-stripping) 성능을 가진 아연-이온 전지용 애노드 전극을 제공할 수 있는 효과를 가질 수 있다.
- [0132] 앞서 상술한 바와 같이, 본 발명의 또 다른 일 양태에 따른 아연-이온 전지용 애노드 전극이 아연 금속 기재; 및 아연 금속 기재 상에 위치하고, 질소가 도핑된 다공성의 탄소 층;을 포함함으로써, 아연-이온 전지용 애노드 전극은 아연-이온 전지용 애노드 전극에 포함된 질소함량, 다공성 및 친수성의 특징으로 인해 아연 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제하여 아연의 도금-스트립핑(plating-stripping)성능이 우수한 가역성을 바탕으로 아연-이온 전지의 사이클 수명을 향상 시키는 장점을 제공할 수 있다.
- [0133] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0134] (실시예 1)
- [0135] 지름 8mm 및 250μm 두께의 아연 호일(Zn foil)의 한 면을 캡톤(Kapton) 테이프를 부착한 후 1M의 과황산암모늄(ammonium persulfate, APS) 수용액에 10분 동안 침지시킨 다음 탈이온수로 세척하여 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 제조하였다. 이어서, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체를 0.5M의 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, HMI)을 포함하는 수용액에 14시간 동안 침지시킨 후 탈이온수로 세척하였다. 이 후, 80℃의 오븐에서 3시간 동안 건조하여 아연 호일 상에 위치하는 아연을 포함하는 다공성 금속-유기물 골격체를 제조하였으며, 이를 ZIF-8/Zn으로 명명하였다.
- [0136] (실시예 2)
- [0137] 실시예 1의 ZIF-8/Zn을 목표온도까지 10초 만에 도달하는 실험실에서 구축한 노(furnace)에서 H₂ 및 Ar 이 혼합된 기체 분위기 하에 650℃의 온도로 열분해하였다. 이 때, 혼합된 기체 분위기에서 5 부피%의 H₂ 가 포함되었다. ZIF-8/Zn을 5분 동안 열분해를 수행하여 제조하였으며, 이를 C-650/Zn으로 명명하였다.

- [0138] (실시예 3)
- [0139] 실시예 2와 동일하게 제조하되, 750℃의 온도로 열분해하여 제조하였으며, 이를 C-750/Zn으로 명명하였다.
- [0140] (실시예 4)
- [0141] 실시예 2와 동일하게 제조하되, 840℃의 온도로 열분해하여 제조하였으며, 이를 C-840/Zn으로 명명하였다.
- [0142] (비교예 1)
- [0143] 실시예 1에서 사용된 지름 8mm 및 250 μ m 두께의 아연 호일(Zn foil)의 한 면을 캡톤(Kapton) 테이프를 부착한 아연이며, 이를 Zn으로 명명하였다.
- [0144] (비교예 2)
- [0145] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 산화아연-아연(ZnO/Zn)복합체의 제조까지만 수행하였으며, 이를 ZnO/Zn로 명명하였다.
- [0146] 일 예로, 본 발명은 대형 크기의 애노드 전극을 습식화학 공정을 이용하여 경제적으로 제조할 수 있고, 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 각각 1350cm²의 전극 면적을 갖는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 실제 광학 사진을 도시한 도면이다.
- [0147] (실험예 1) 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극의 형상, 구조 및 표면 화학적 상태(chemical state) 분석
- [0148] 제조된 아연-이온 전지용 애노드 전극의 형상, 구조 및 표면의 화학적 상태는 주사전자현미경(SEM, Verios 460, FEI), 10 내지 80° 2 θ 범위에서 X-선 회절(XRD, Rigaku Smartlab, 40 kV, 200 mA, Cu-K α 방사선, λ = 0.15418 nm), 라만분광법(WITec GmbH Raman microscope, 1mW power, 532nm laser) 및 X선 광전자 분광법(XPS, ThermoFisher, K-alpha)에 의해 확인되었다.
- [0149] 도 2a는 비교예 1로부터 순차적으로 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2 내지 4가 제조되는 모식도를 나타낸 것이다.
- [0150] 도 2b1, 도 2b2, 도 2b3, 도 2b4, 도 2b5 및 도 2b6은 각각 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 SEM 이미지를 도시한 것이고, 도 2c는 각각 샘플의 광학 사진을 도시한 도면이다.
- [0151] 도 2b에 나타난 바와 같이, 각각의 전극은 연속적이고 균일한 표면의 특성을 나타냄을 확인하였고, 특히, 실시예 2 내지 4는 매크로 기공을 포함하는 다공성의 표면이 확인되었다.
- [0152] 도 2d1, 도 2d2 및 도 2d3는 각각 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 3의 단면 SEM 이미지 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 원소 맵핑 이미지를 도시한 도면으로 비교예 2(ZnO/Zn)는 Zn 및 O 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였고, 실시예 1(ZIF-8/ZnO)은 O 원소의 분포가 Zn, C 및 N 원소 대비 낮음이 확인되었으며, 이는, ZIF-8 층의 형성은 ZnO 층의 화학적 에칭으로부터 기인됨을 알 수 있다. 추가적으로 실시예 3(C-750/Zn)의 경우는 Zn, C, O 및 N의 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.
- [0153] EDS로부터 측정된 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 화학 조성은 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	C(at%)	N(at%)	O(at%)	Zn(at%)
비교예 1 (Zn)	-	-	-	100
비교예 2 (ZnO/Zn)	-	-	22.6	77.4
실시예 1 (ZIF-8/ZnO)	62.6	23.2	7.9	6.3
실시예 2 (C-650/Zn)	57.5	17.2	18.7	6.6
실시예 3 (C-750/Zn)	56.6	16.5	19.1	7.8
실시예 4 (C-840/Zn)	67.5	10.9	17.0	4.6

[0154]

[0155] 제조된 각각의 애노드 전극은 XRD 분석을 수행하여 분석하였다. 도 3a는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 측정된 XRD 패턴을 도시한 도면이고, 도 3b는 ZIF-8의 XRD 패턴을 시뮬레이션 한 도면이다.

[0156] 제조된 각각의 애노드 전극 모두 36.4° , 39.2° 및 43.8° 에서 각각 (002), (100) 및 (101) 면에 해당하는 Zn의 특성 피크가 관찰되었고, 실시예 1의 경우, 5 내지 30° 의 범위에서 특정 피크가 관찰되었는데 이는, 시뮬레이션한 ZIF-8의 피크와 일치함을 확인하였다.

[0157] 또한, 실시예 2에서 관찰된 7.5° 에서의 약한 피크로부터 ZIF-8의 탄소화가 일부 진행되었음을 알 수 있고, 실시예 3 내지 4에서는 ZIF-8의 피크와 유사한 피크가 관찰되지 않음에 따라 ZIF-8이 완전히 분해되었고, 질소가 도핑된 탄소구조가 형성되었음을 확인하였다.

[0158] 제조된 각각의 애노드 전극의 구조는 라만분광법을 수행하여 추가 분석하였다.

[0159] 도 4는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 라만스펙트럼을 도시한 도면이다.

[0160] 도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 1에서 관찰된 563cm^{-1} 에서의 라만 밴드는 산소 공공(vacancy)과 관련된 ZnO에서 $A_1(\text{LO})$ 포논(phonon) 모드에 의한 것이고, 686, 1145 및 1459cm^{-1} 에서의 라만 밴드는 각각 이미다졸 링의 변형, C-N 스트레칭(stretching) 및 C-H 면의 밴딩(bending)으로부터 기인한 것이다. 추가적으로, C=C 스트레칭으로부터 기인한 라만 밴드는 1505cm^{-1} 에서 관찰됨을 확인하였다. 2928 및 3134cm^{-1} 에서 관찰된 라만 밴드는 C-H 스트레칭에 의한 것으로 각각 메틸 및 이미다졸 작용기의 결합에 의한 것이다.

[0161] 실시예 2 내지 4에서는 ZnO와 ZIF-8과 관련된 라만 밴드가 관찰되지 않았고, 1328 및 1582cm^{-1} 에서 각각 D 및 G 밴드가 존재함을 확인하였다. 이로부터 다공성의 불규칙(disorderd) 흑연질 탄소(graphitic carbon)가 형성되었음을 알 수 있다.

[0162] 제조된 각각의 애노드 전극 표면의 화학적 상태는 XPS 분석을 통해 수행하였다.

[0163] 도 5는 각각 애노드 전극의 XPS 서베이 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 앞선 ESD의 결과와 동일하게 Zn, O, N 및 C 원소가 존재함을 확인하였다.

[0164] 도 6은 실시예 1 내지 4에서 관찰된 C1s 피크의 고분해능(high-resolution) 스펙트럼을 도시한 도면이다.

[0165] 실시예 1의 경우 284.5 및 285.7eV에서 관찰된 피크로부터 각각 C-C 및 C-N 결합이 존재함을 확인하였고, 실시예 2 내지 4의 287.7eV에서 관찰된 피크로부터 C-O 및 C=O 결합의 존재를 확인하였다. 이러한 산소와의 결합이 존재하는 것은 ZIF-8이 분해되면서 잔류한 산소, ZnO로부터 불완전하게 변환된 ZIF-8에 포함된 산소 및 실시예 2 내지 4의 샘플의 핸들링 과정 중 공기 중 포함된 산소로부터 기인한 것일 수 있다.

[0166] 실시예 1 내지 4에서 관찰된 C1s 피크의 디컨볼루션된 스펙트럼의 피크가 위치하는 바인딩 에너지와 조성은 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

C1s 샘플	C-C		C-N		C-O 및 C=O		$\pi-\pi^*$	
	BE(eV)	at%	BE(eV)	at%	BE(eV)	at%	BE(eV)	at%
실시예 1 (ZIF-8/ZnO)	284.5	67.1	285.7	29.9	-	-	291.4	3.0
실시예 2 (C-650/Zn)	284.5	66.3	285.7	20.1	287.7	12.81	-	-
실시예 3 (C-750/Zn)	284.5	61.5	285.6	27.7	287.7	10.8	-	-
실시예 4 (C-840/Zn)	284.5	63.8	285.7	23.8	287.6	12.4	-	-

[0167]

[0168] 도 7은 실시예 1 내지 4에서 관찰된 N1s 피크의 고분해능(high-resolution) 스펙트럼을 도시한 도면이다.

[0169] 도 7에 나타난 바와 같이, 질소는 피리딘-유사(pyridinic-N) 배열을 가지는 질소 유형 및 그래파이트-유사(graphitic-N) 배열을 가지는 질소 유형을 가짐을 확인하였고 N1s 피크의 디컨볼루션된 스펙트럼의 피크가 위치하는 바인딩 에너지와 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

N1s 샘플	Pyridinic		Graphitic		Graphitic	
	BE(eV)	at%	BE(eV)	at%	BE(eV)	at%
실시예 1 (ZIF-8/ZnO)	398.7	91.0	400.4	9.0	-	-
실시예 2 (C-650/Zn)	398.4	84.1	400.4	15.9	-	-
실시예 3 (C-750/Zn)	398.4	81.3	400.1	18.7	-	-
실시예 4 (C-840/Zn)	398.4	43.1	399.5	32.0	400.7	24.9

[0170]

[0171] (실험예 2) 제조된 아연 애노드 전극의 wettability 확인

[0172] 아연의 도금-스트립핑(plating-stripping) 사이클 중 아연의 균일한 도금막 형성을 위해 필요한 제조된 각각의 전극 표면의 젖음성을 평가하였다. 젖음성의 평가는 수 접촉각(contact angle)을 측정하여 평가하였고 수 접촉각은 SEO Phoenix-I 시스템을 이용하여 측정하였다.

[0173] 도 8은 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 수 접촉각을 도시한 도면이다.

[0174] 도 8에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4는 비교예 1 및 비교예 2 대비 낮은 수 접촉각을 가짐을 확인하였고 실시예 1 내지 4의 전극 표면이 친수성을 지닌 표면으로 개질되었음을 확인 하였다.

[0175] 실시예 1 내지 4의 전극 표면이 친수성의 특성을 지니며 따라 전해질 상의 이온이 아연-이온 전지용 애노드 전극으로 쉽게 접근할 수 있음을 의미하고, 이는 높은 효율의 도금-스트립핑(plating-stripping) 성능을 가질 뿐 아니라, 균일한 도금막을 형성할 수 있어 아연 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0176] (실험예 3) 제조된 아연 애노드 전극의 전기화학적 특성 확인

[0177] 애노드 전극의 도금-스트립핑(plating-stripping) 성능 시험은 2전극(two-electrode) 및 3전극(three-electrode) 실험에 의해 수행되었다.

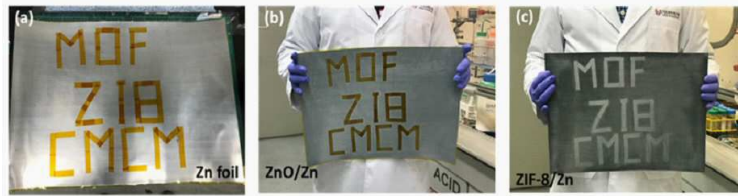
- [0178] 먼저, 2전극 실험에서 스테인리스 스틸 전류 수집기(current collector)를 상대전극으로 적용하였고, 실험은 1M의 ZnSO_4 수계 전해액에서 수행되었다.
- [0179] 도 9a는 2전극 실험에서 0.2mV/s의 주사속도로 진행한 순환 전압 전류곡선(cyclic voltammetry, CV)의 프로파일을 도시한 도면이다. 도 9a에 나타나바와 같이, 모든 애노드 전극은 유사한 CV 프로파일을 가짐을 확인하였고, 높은 전류 밀도를 제공함을 확인하였으며, 이로부터 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 전극은 애노드 전극의 재료로써 우수한 성능을 가짐을 알 수 있다.
- [0180] 또한, Zn 호일을 기준전극으로, 흑연(graphite) 호일을 상대전극으로 구성한 3전극 시스템에서 애노드 전극의 CV 프로파일을 측정하였다. 실험은 1M의 ZnSO_4 수계 전해액에서 0 내지 2V 범위내에서 20mV/s의 주사속도로 300 사이클 동안 반복하여 측정하였다. 그 결과, 모든 애노드 전극이 동일한(identical) CV 프로파일을 보임을 확인하였다(도 9b).
- [0181] 추가적으로, 비교예 1 및 실시예 4의 애노드 전극의 동시 비교를 위하여 실시예 4를 제조함에있어, 아연 호일(Zn foil)의 중앙 부분을 캡톤(Kapton) 테이프를 부착한 후 개조된 애노드 전극을 제조하였다. 도 9c는 개조된 애노드 전극의 모식도이고, 도 9d는 개조된 애노드 전극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0182] 즉, 비교예 1(Zn) 및 실시예 4(C-840/Zn)가 공존(co-existence)하는 애노드 전극을 앞서 실시한 3전극 시스템과 동일한 방법으로 300사이클 동안 반복 실험 후 모폴로지의 변화를 분석하였다(도 9e).
- [0183] 도 9e에 도시된 바와 같이, 개조된 전극의 중앙 부분 즉, Zn 영역은 상대적으로 큰 사이즈의 날카로운 아연 플레이크(flake)의 형성이 관찰된 반면, 개조된 전극의 외곽 부분 즉, C-840/Zn 영역은 텐드라이트형의 아연 플레이크의 성장은 관찰되지 않았으며, 이로부터 실시예 4(C-840/Zn)는 아연 텐드라이트의 성장 억제 및 아연 부식으로부터의 보호에 있어 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0184] (실험예 4) 제조된 아연 애노드 전극의 장기적인(long-term) 전기화학적 성능 및 안정성 확인
- [0185] 2M의 ZnSO_4 전해액에서 대칭 셀(symmetrical cell)을 이용하여 애노드 전극의 장기적인(long-term) 전기화학적 성능 및 안정성을 조사하였다. 도 10a 및 도 10b는 1 내지 10mA/cm² 범위의 전류밀도와 1 내지 10mAh/cm²의 용량(capacity) 범위에서 각각의 애노드 전극의 사이클 안정성을 나타내는 도면이다.
- [0186] 아연 도금-스트립핑(plating-stripping)의 200 사이클 동안에 1mA/cm² 전류밀도 및 1mAh/cm²의 용량에서 Zn 셀(Zn || Zn)은 작은 전압 파동(fluctuation)이 관찰되었고, 비교예 2 및 실시예 1 내지 4로 구성된 각각의 대칭 셀은 높은 안정성을 가짐을 확인하였다. 전류밀도를 2mA/cm²로 증가하였을 때, Zn 셀은 단락(short circuit)이 일어났고, 150사이클 이후에 전지 불량(fail)이 일어남을 확인하였다. 반면에 다른 애노드 전극으로 구성된 각각의 대칭 셀은 여전히 높은 안정성을 나타내었다.
- [0187] 5mA/cm²의 높은 전류 밀도에서는 Zn 셀은 75 사이클 이 후에 fail이 일어났고, ZnO/Zn 셀은 162 사이클 이 후에 fail이 일어났으나, 실시예 1 내지 4로 구성된 각각의 대칭 셀은 여전히 높은 안정성을 보임을 확인하였다.
- [0188] 전류밀도를 10mA/cm²로 증가하였을 때, Zn 셀은 열위한 전기화학적 성능을 보이고, 72 사이클 이 후에 단락이 확인되었으며, ZnO/Zn 셀은 162 사이클 이 후에 fail이 일어났다. 반면에, 실시예 1 내지 2는 작은 분극(polarization)의 증가가 관찰되었으나, 높은 안정성을 보였고, 실시예 3 내지 4는 여전히 높은 안정성을 가짐을 확인하였다. 이와같이, 실시예 1 내지 4로 구성된 각각의 대칭 셀은 비교예 1 이나 비교예 2로 구성된 대칭 셀 대비 높은 안정성을 가짐을 알 수 있다.
- [0189] 추가적으로, 아연 도금-스트립핑(plating-stripping)의 사이클 이후의 각각의 애노드 전극 표면의 모폴로지를 관찰하였다.
- [0190] 도 11a, 도 11b, 도 11c, 도 11d, 도 11e 및 도 11f는 각각 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4로 구성된 각각의 대칭 셀의 아연 도금-스트립핑(plating-stripping)의 사이클 이 후에 측정된 각각의 애노드 전극의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- [0191] 도 11a에 도시된 바와 같이, 사이클 이 후의 비교예 1은 큰 사이즈의 날카로운 아연 플레이크로 표면을 갖는 모폴로지가 관찰되었고, 비교예 2의 표면 역시 아연 플레이크의 형성이 관찰되었으며(도 11b), 이는, 대칭 셀에서

단락을 유도하고 결국에는 대칭 셀의 fail이 일어나 안정적이지 못하다는 것을 알 수 있다.

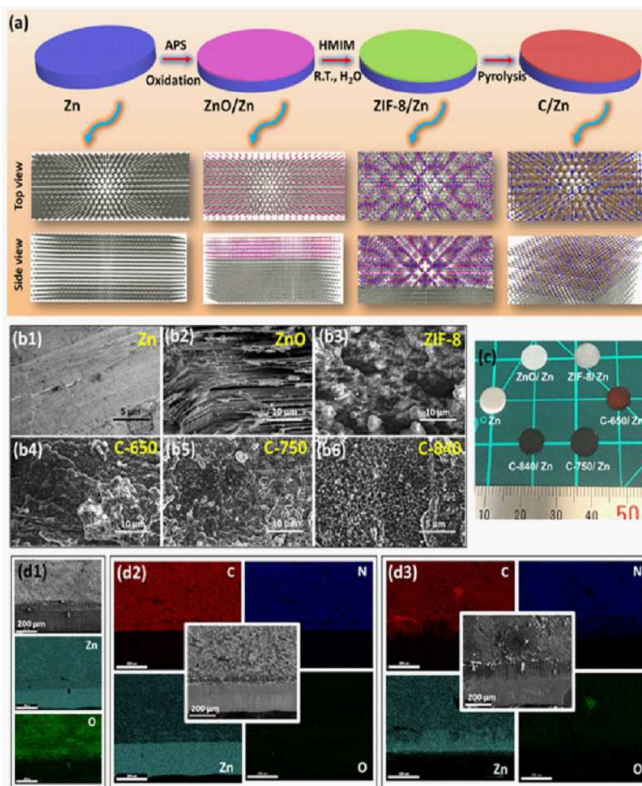
- [0192] 이와는 대조적으로, 사이클 이 후의 실시예 1의 전극 표면은 아연 플레이크 없이 평탄하고 균일한 표면을 가짐을 확인하였다. 또한, 사이클 이 후의 실시예 2 내지 3의 표면의 관찰 결과 다공성의 탄소 층이 유지됨을 확인하였고, 아연 덴드라이트의 형성 또한 발견되지 않았다. 실시예 1 내지 4의 애노드 전극이 갖는 다공성의 특징으로 인해 아연의 도금-스트리핑(plating-stripping)과정 중에 애노드 전극에서의 전해액에 함유된 아연 양이온의 분포를 일정하게 하여 아연 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제할 수 있는 것이다.
- [0193] (실험예 5) 제조된 아연 애노드 전극을 포함하는 수계 아연-이온 전지(ZIB)의 성능 평가
- [0194] 애노드 전극의 안정성 및 수명 평가를 위해 캐소드 전극 재료로 MnO_2 나노와이어를 적용하고, 각각의 제조된 애노드 전극을 포함하는 수계 아연-이온 전지(ZIB)에서 효율을 평가하였다.
- [0195] 이 때, MnO_2 나노와이어는 70 mL의 탈이온수에 10mM의 KMnO_4 및 10mM의 NH_4Cl 을 용해시킨 후, 용액을 100mL 테플론라이너 수열합성반응기(PTFE-lined hydrothermal reactor)넣어 16시간동안 150℃의 온도로 유지시켰다. 자연적으로 상온까지 냉각된 결과물을 탈이온수로 세척한후 80℃ 온도의 오븐에서 6시간동안 건조하여 수득하였다.
- [0196] 이 후, 캐소드 전극은 앞서 수득한 MnO_2 나노와이어, 카본 블랙(Super P) 및 PTFE 바인더를 8:1:1의 중량비로 혼합한 후 에탄올을 이용하여 혼합 슬러리를 제조한 다음 8mm 직경의 디스크 형상으로 제조 후 80℃의 진공 오븐에서 12시간동안 건조하여 제조하였다.
- [0197] 최종적으로, 앞서 제조된 캐소드 전극, 2M의 ZnSO_4 및 0.1M의 MnSO_4 을 포함하는 수계 전해질 및 각각의 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4를 애노드 전극으로 구성하여 각각의 수계 ZIB를 제조하였다.
- [0198] 도 12a는 제조된 각각의 수계 ZIB의 CV 프로파일을 도시한 도면이다. CV는 1.0 내지 2.0V의 범위에서 0.1mV/s의 주사속도로 수행되었다.
- [0199] 도 12a에 나타난 바와 같이, 각각의 수계 ZIB에서 유사한 CV 프로파일이 관찰되었고, 확인된 높은 전류 응답성은 CV 수행동안의 아연의 증착 및 분해의 빠른 키네틱에서 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 1.25 및 1.38V에서 확인된 두 개의 환원 피크는 MnO_2 캐소드 전극으로 삽입된 아연 이온으로부터 기인한 것으로 Mn^{4+} 가 Mn^{3+} 상태로 환원되고, 이어서 Mn^{2+} 상태로 환원된 결과이다.
- [0200] 도 12b, 도 12c 및 도 12d는 각각의 수계 ZIB의 사이클 성능을 각각의 current rate(C-rate) 0.1, 0.5 및 1C에서 나타낸 도면이다. 여기서, C-rate는 전지의 충·방전 시 다양한 사용조건하에서의 전류값 설정 및 전지의 가능 사용시간을 예측하거나 표기하기 위한 단위이다.
- [0201] 실시예 1 내지 4를 애노드 전극을 포함하는 각각의 수계 ZIB는 우수한 사이클 성능 및 높은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0202] 비교예 1을 애노드 전극으로 포함하는 수계 ZIB는 1.0의 C-rate에서 700 사이클 이 후에 fail이 일어났고 이는 형성된 아연 덴드라이트로부터 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 비교예 2를 애노드 전극으로 포함하는 수계 ZIB에서도 아연 덴드라이트의 성장은 관찰되었다.
- [0203] 이로부터, 실시예 1 내지 4를 애노드 전극을 포함하는 각각의 수계 ZIB는 다양한 C-rate에서 우수한 장기 수명성을 가짐을 확인하였고, 이는 실시예 1 내지 4의 애노드 전극이 수계 ZIB 전지의 fail을 일으키는 아연 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있고, 아연 부식과 같은 부작용을 효과적으로 방지할수 있기 때문이다.
- [0204] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0205] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

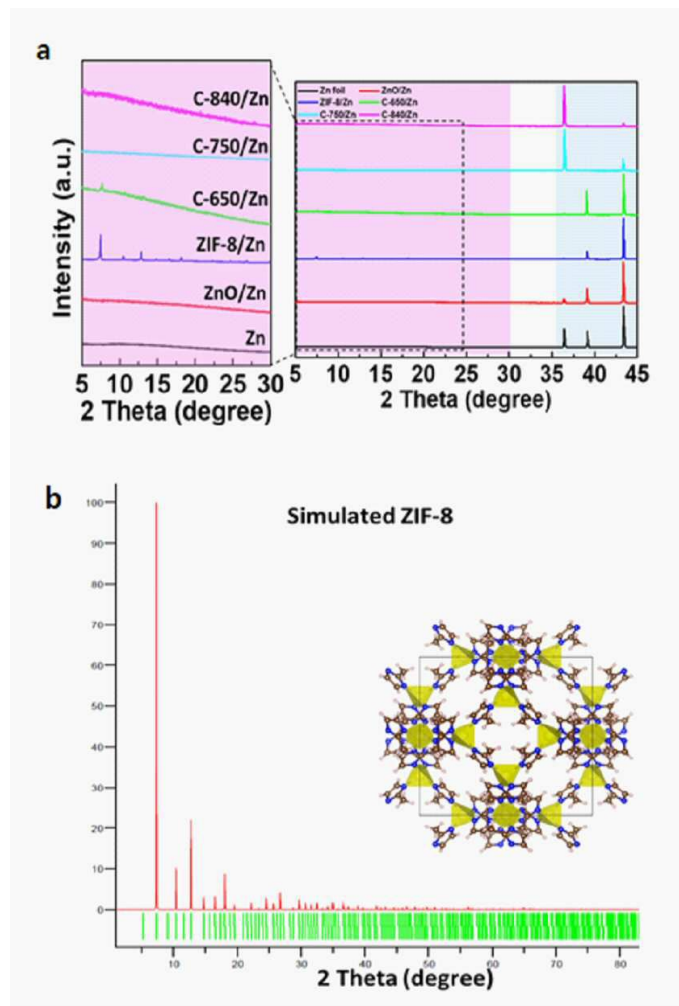
도면1



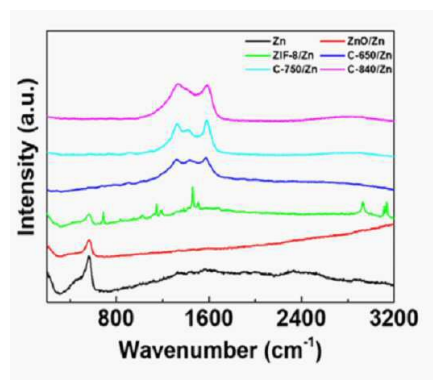
도면2



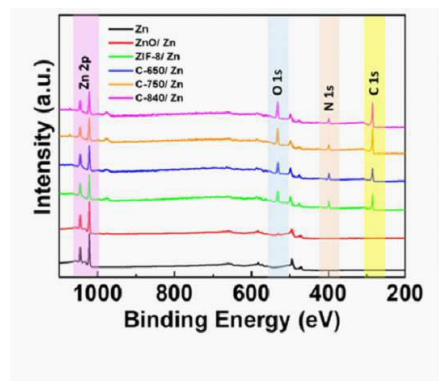
도면3



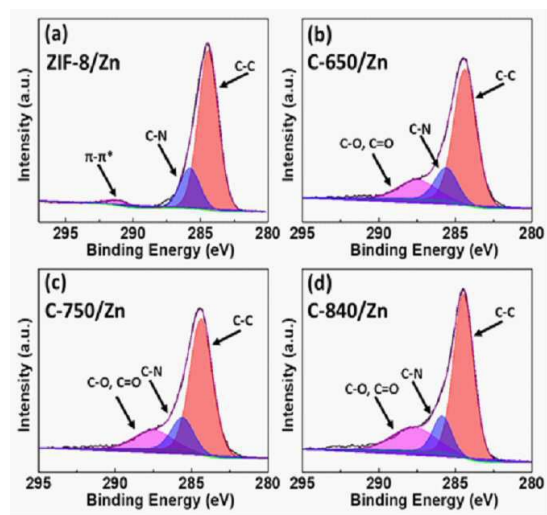
도면4



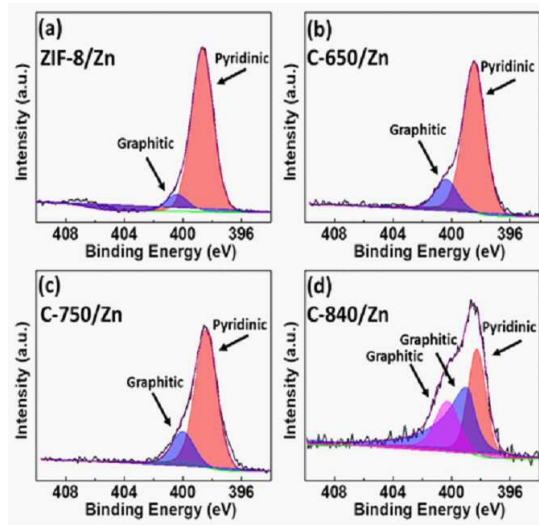
도면5



도면6



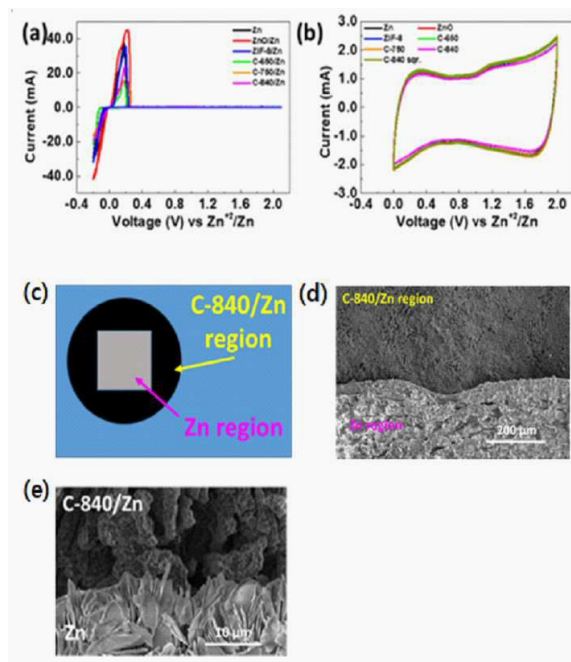
도면7



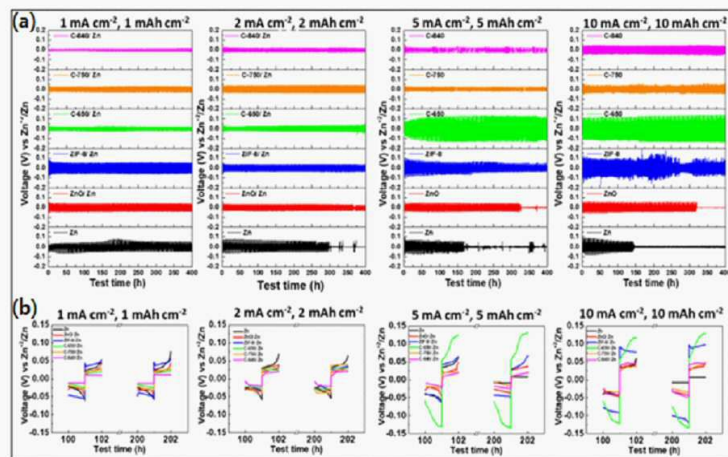
도면8



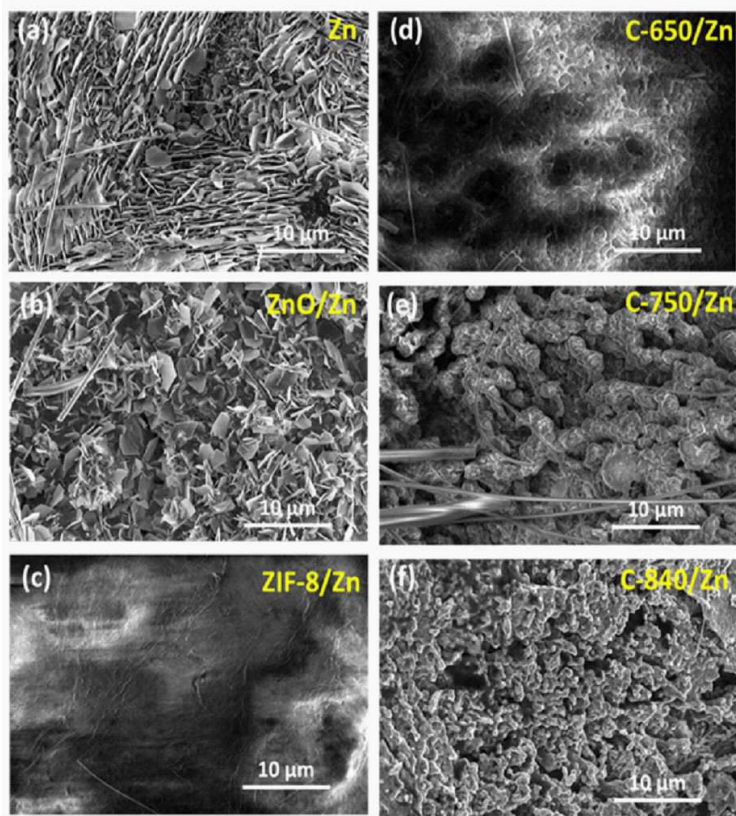
도면9



도면10



도면11



도면12

