

## 금속 유기 골격 구조체 기반 고성능 수계 아연 전지 소재 개발

전은찬\*<sup>#</sup> · 송치경\*<sup>#</sup> · 조양현\*<sup>#</sup> · 송우진\*<sup>\*,\*\*,\*†</sup> 

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*충남대학교 유기재료공학과  
(2024년 3월 21일 접수, 2024년 5월 9일 수정, 2024년 5월 20일 채택)

### Development of High-performance Aqueous Zinc Batteries Based on Metal-organic Framework

Eun Chan Jeon\*<sup>#</sup>, Chi Keung Song\*<sup>#</sup>, Yang Hyun Cho\*<sup>#</sup>, and Woo-Jin Song\*<sup>\*,\*\*,\*†</sup> 

*\*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea*

*\*\*Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea*

(Received March 21, 2024; Revised May 9, 2024; Accepted May 20, 2024)

**초록:** 수계 아연 이온 전지는 높은 안정성, 저렴한 비용, 풍부한 매장량으로 인해 대규모 에너지 저장 장치로서 관심을 받고 있다. 그러나 아연의 불안정한 아연 박리/도금 거동으로 인한 수상 돌기의 형성으로 전지의 구동 안정성이 저하된다는 문제점이 존재한다. 본 논문에서는 불안정한 도금/박리 거동 문제를 해결하고 장수명 수계 아연 이온 전지를 구현하기 위해 Zn@ZIF-8 음극을 도입하였다. ZIF-8의 미세 채널구조는 균일한 아연의 박리/도금 거동을 유도할 수 있었고 그 결과 대칭 셀 분석에서 1 mA cm<sup>-2</sup>, 1 mAh cm<sup>-2</sup> 조건에서 약 5500시간의 구동 시간을 확보할 수 있었으며 이는 기존 bare Zn 대칭 셀에 비해 약 11배 높은 구동 시간을 보였다. 또한 PVDF 바인더 기반 Zn@ZIF-8 음극을 도입함으로써 전해질과 전극 계면에서의 부반응을 억제할 수 있었기 때문에 안정한 산화/환원 반응을 유도할 수 있었다.

**Abstract:** Aqueous zinc-ion batteries have gained interest as large-scale energy storage devices due to their high stability, low cost, and abundant reserves. However, a problem exists that the formation of dendrites due to the unstable zinc stripping/plating behavior of zinc reduces the cycle stability of the cell. In this paper, Zn@ZIF-8 anode is introduced to solve the problem of unstable plating/stripping behavior and realize a long-cycle aqueous zinc ion battery. The microchannel structure of ZIF-8 was able to induce uniform zinc stripping/plating behavior. As a result, a runtime of 5500 h under 1 mA cm<sup>-2</sup> and 1 mAh cm<sup>-2</sup> conditions was obtained in a symmetrical cell analysis, which is higher than that of a conventional bare Zn symmetrical cell. In addition, by introducing a PVDF binder-based Zn@ZIF-8 anode, side reactions at the electrolyte and electrode interface could be suppressed, thus inducing stable redox reactions.

**Keywords:** zeolitic imidazole framework-8, aqueous zinc ion battery, polymer composite material, protection layer, dendrite.

## 서 론

화석 연료의 사용에 따른 환경 오염 문제와 고갈에 따른 문제가 대두됨에 따라 지속 가능한 신재생 에너지 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이에 따라 태양광 발전기, 풍력 발전기 등의 신재생 에너지를 응용함에 있어 중간 매개체의 역할을 하는 에너지 저장 장치로서 이차전지의 개발이 가속화되고 있다. 현재 상용화가 이루어진 이차전지는 리튬 이온 전지 (lithium ion batteries, LIBs)로써 높은 에너지 밀도, 낮은 중

량, 긴 수명특성으로<sup>1-3</sup> 인해 전기 자동차, 에너지 저장장치 (energy storage system, ESS)등의 다양한 분야에서 활용되고 있으나 리튬 원료의 희소성으로 인한 잠재적 가격 급등이 이루어지고 있으며 휘발성과 인화성이 높은 고리형/선형 알킬카보네이트 조합의 유기 전해질을 사용하기에 고온에 노출 되었을 때 폭발, 화재의 안정성 문제가 존재한다.<sup>4</sup>

이에 리튬 이온 전지의 문제점들을 해결함과 동시에 높은 안정성, 높은 에너지 밀도와 긴 수명특성을 갖는 차세대 이차전지를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 후보군으로서 수계 아연 전지(aqueous zinc ion batteries, AZIBs)는 다가 이온 금속 전지(multivalent metal-ion batteries)로서 1가 이온(H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)을 사용하는 1가 이온 전지 (monovalent ion batteries)에 비해 여러 전하가 이동할 수 있

<sup>#</sup>These authors are equally contributed to this work

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

wjsong@cnu.ac.kr,  0000-0002-2788-2926

©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

기 때문에 높은 에너지 밀도(820 mAh/g, 5843 mAh/cm<sup>3</sup>)를 가지며 리튬에 대비하여 상당히 저렴하며 풍부한 원료를 사용하기에 리튬 원료의 희소성으로 인한 비용 문제를 해결할 수 있다.<sup>5,6</sup> 또한 물을 기반으로 하는 전해질을 사용하기에 발화의 문제를 해결할 수 있으며, 유기계 전해질을 사용하였을 때 대비하여 높은 이온 전도도의 장점을 가지고 있다(기존 유기계 전해질  $\approx 10^{-2}$ - $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>, 수계 전해질  $\approx 1$  S cm<sup>-1</sup>).

그러나 이러한 장점에도 불구하고, 수계 아연 이온 전지는 수상 돌기(dendrite) 형성이라는 고질적인 문제점이 존재한다. 통상적으로 아연 전극의 표면은 전위(dislocation), 경계(grain boundary)와 같은 표면 결함(surface defect)으로 인해 불균일한 표면을 형성한다. 아연 이온 전지의 충전 과정에서 불균일한 아연 전극 표면에 인접한 아연 이온이 초기에 환원되어 핵이 형성되는 핵 생성 단계(nucleation process)가 일어나고 아연 전극 표면과 전해질 사이에 아연 이온의 축적을 가속화하는 이온의 농도 구배를 유발한다. 이때 핵 생성 단계와 원자의 축적이 일어나는 전극 표면이 앞에서 언급한 표면 결함으로 인해 평평하지 않기 때문에 전위 또는 경계와 같은 높은 선단 돌출부에서 우선적으로 아연 핵이 형성되는 경향성이 생기게 되고 불균일한 이온의 선속 분포(ion flux distribution)가 형성되어 "팁 효과(tip effect)"를 초래한다.<sup>7,8</sup> 따라서 팁 효과로 인해 집중적으로 이온이 전착되는 곳이 생기고 이로 인해 수상돌기(dendrites)가 아연 전극 표면에 형성된다. 또한 박리(stripping)시 이러한 큰 수상 돌기는 뿌리 위치에서 용해되는 경향으로 인해 죽은 아연(dead zinc)이 형성되며 활발하게 성장하는 수상 돌기는 분리막을 쉽게 관통할 수 있어 양극과 음극 사이의 분리막의 뚫림을 유발하고 결과적으로 내부 단락(short circuit)을 일으켜 이차전지 성능 저하를 일으킨다.<sup>9-11</sup>

본 연구에서는 아연 음극의 수상 돌기 문제 및 부반응을 억제하기 위해 미세 채널 구조를 가진 zeolitic imidazolate framework-8(ZIF-8) 및 polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더를 도입하였다.<sup>12-15</sup> 낮은 비용, 높은 재현성, 대량 생산이 용이한 블레이드 코팅을 진행하였으며 코팅된 ZIF-8층으로 인해 아연 이온이 음극 표면에 직접 증착되는 것이 아닌 ZIF-8의 미세 구조를 통해 이온의 선속 분포(ion flux distribution)를 균일하게 하여 팁 효과를 방지할 수 있었다. 따라서 아연 전극 표면에서 가역적인 도금/박리 과정(plating/stripping process)을 유도할 수 있었다.<sup>16</sup> 또한 전해질과 소수성 성질을 지닌 PVDF 바인더를 사용함으로써 전해질과 전극이 접촉한 계면에서 일어나는 부반응의 역제가 가능하며 이를 통해 더욱 향상된 수명 특성, 구동 안정성을 지닌 음극의 제조가 가능하였다. 제조한 Zn@ZIF-8 음극을 적용함으로써 대칭 셀 분석(symmetric cell test) 결과 낮은 전류 밀도(1 mA cm<sup>-2</sup>, 1 mAh cm<sup>-2</sup>) 조건에서 5500 시간 이상의 구동 시간을 확보할 수 있었으며 높은 전류 밀도(4 mA cm<sup>-2</sup>, 1 mA cm<sup>-2</sup>)에서

도 기존 아연 대칭 셀 대비 5배 높은 500 시간 이상의 구동 시간을 확보할 수 있었다.

## 실 험

**Materials.** ZIF-8 분말의 합성을 위한 화학 물질은 다음과 같다. Zinc sulfate heptahydrate(M=287.56 g/mol), 2-methylimidazole (82.10 g/mol), PVDF(Average  $M_w$  ~180000)는 Kureha Corporation사에서 구매하였다. Zn foil(Thickness: 250  $\mu$ m)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. 하단 케이스, 개스킷, 스테인리스 스틸 스페이서(두께: 1 T), 스프링, 상단 케이스를 포함한 모든 코인 셀 부품은 Wellcos Corporation에서 구입하였다.

**Materials Characterization.** ZIF-8 분말 합성 여부를 분석하기 위해 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR, spectrum Two, PerkinElmer, Korea)을 진행하였으며 4000-500 cm<sup>-1</sup> 파장 범위에서 분석하였다. 또한 열 분해 거동을 분석하기 위해 thermogravimetric analysis(TGA) 분석을 진행하였다. Zn@ZIF-8 전극의 표면 형태 분석을 위해 scanning electron microscope(SEM, EM-30, COXEM, Korea)을 진행하였다. 전극 표면의 전해질과의 hydrophilicity를 분석하기 위해 wettability test를 진행하였으며 optical tensiometer(Theta Lite 101, Biolin Scientific, Sweden)을 사용하였다.

**Synthesis of ZIF-8 Powders.** ZIF-8 분말 합성으로는 수계 시스템에서 진행하였으며 zinc sulfate heptahydrate : 2-methylimidazole = 1 : 2(Molar ratio)로 첨가하였다. ZIF-8 용액 제조로는 zinc sulfate heptahydrate를 DI water 50 mL에 용해시키며 2-methylimidazole은 DI water 100 mL에 각각 용해시킨다. 용해시킨 용액을 300 mL 비커에 혼합 후 100 시간 동안 상온에서의 반응시간을 부여하였다. 제조된 용액의 불순물 제거를 위해 DI water를 이용하여 원심 분리를 진행하였다. 원심 분리는 3000 rpm에서 물과 에탄올 용매를 사용하여 진행하였으며, 얻어진 분말상의 ZIF-8은 80 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다.

**Preparation of Zn@ZIF-8 Anode.** Zn@ZIF-8 전극 제조는 ZIF-8 분말과 PVDF를 8 : 2(mass ratio)로 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. ZIF-8 분말의 분산을 위해 thinky mixer 공정을 사용했다. 골고루 분산된 코팅 용액을 닥터 블레이드 코팅 방법을 사용해 코팅하였으며 코팅 두께는 320  $\mu$ m로 설정하였다. 제조된 Zn@ZIF-8 전극은 용매 제거를 위해 컨벡션 오븐에서 60 °C로 2 시간 동안 건조시켰다.

**Electrochemical Measurements.** CR 2032 coin cell의 제작은 공기 분위기하에서 제작하였다. 모든 전기화학적 평가는 2전극 셀로 진행하였다. 대칭 셀 제작에는 bare Zn 전극과 Zn@ZIF-8 전극이 사용되었으며 Zn/Cu 비대칭 셀 제작에는 bare Zn 또는 Zn@ZIF-8 전극과 Cu foil이 사용되었다. 또한 전해질로는 2 M ZnSO<sub>4</sub> 75  $\mu$ L을 사용하였다. 대칭 셀 분석은 1 mA cm<sup>-2</sup> for 1

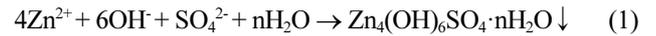
mAh cm<sup>-2</sup>, 2 mA cm<sup>-2</sup> for 2 mAh cm<sup>-2</sup>, 4 mA cm<sup>-2</sup> for 1 mAh cm<sup>-2</sup> 조건에서 진행하였다. Chronopotentiometry(CP) 분석은 1 mA cm<sup>-2</sup> for 1 mAh cm<sup>-2</sup> 조건에서 진행하였다. Cyclic voltammetry(CV) 분석은 bare Zn, Zn@ZIF-8 대칭 셀로 진행하였으며 -0.1~0.1 V(vs. Zn/Zn<sup>2+</sup>) 범위와 scan rate 1 mV s<sup>-1</sup> 조건에서 진행하였다. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석은 진폭 10 mV, 100 kHz~10 mHz의 주파수 범위에서 진행하였다. 전기화학적 분석에 대한 결과는 VMP-3e multichannel potentiostat(Bio-Logic Science Instrument, USA) 을 통해 기록하였다.

## 결과 및 토론

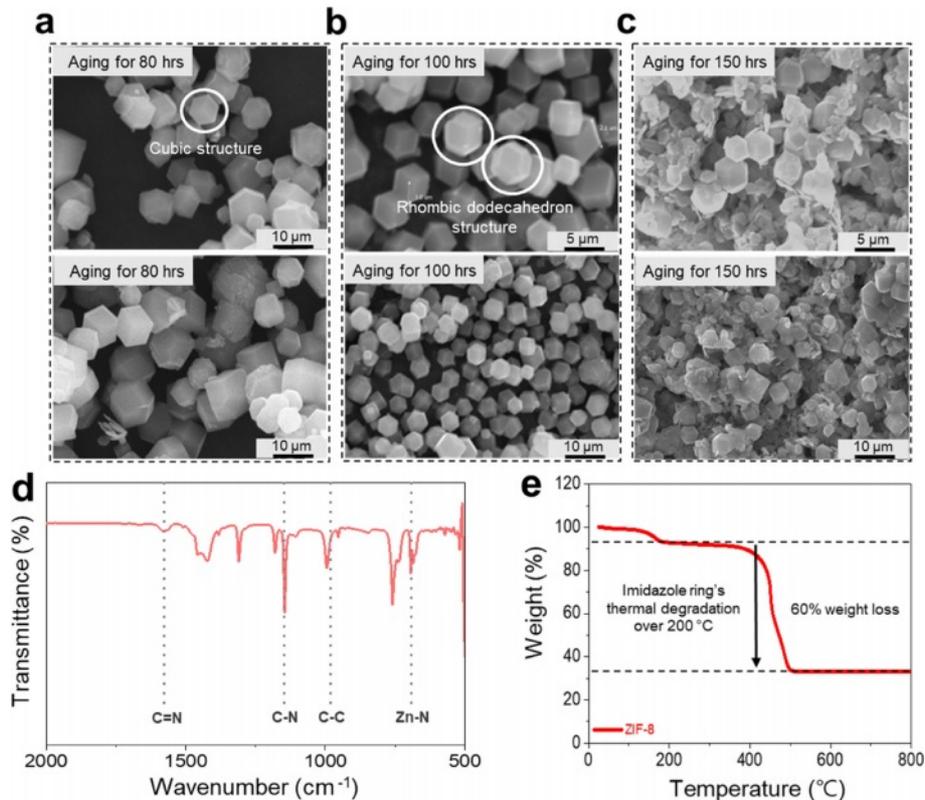
**ZIF-8 합성 분석.** 아연 금속과 유기 연결체를 물 속에서 혼합하게 되면 ZIF-8 결정 구조를 구성하는 아연 금속과 유기 연결체의 배위 결합 복합체를 형성한다. 용매 속에서의 반응 시간에 따라 ZIF-8 입자의 결정 구조가 달라지기 때문에 완전한 마름모꼴 형태를 갖는 ZIF-8 입자의 합성을 위해서는 물 속에서의 반응시간 조절이 가장 중요한 요소로 여겨진다. ZIF-8 입자의 결정 구조를 분석하기 위해, 합성된 ZIF-8의 주사전자현미경(SEM) 분석을 진행하였다. 합성된 ZIF-8 입자의 SEM 분석의 결과를 토대로 80, 150 시간의 반응시간을 부여하였을 때는 완전한 구조인 잘린 십이각형(Rhombic dodecahedron)

구조가 아닌 사각형(cubic) 구조 또는 결정성이 파괴된 구조를 형성한 것을 확인하였다(Figure 1(a,c)). 반면 100 시간의 반응시간을 부여하였을 때, 완전한 구조를 형성하는 것을 알 수 있었다. 앞선 결과를 바탕으로 100 시간 동안 반응시간을 부여한 샘플을 추후 전기화학 평가를 위한 최적화된 샘플로 사용되었다(Figure 1(b)). 추후 추가적인 ZIF-8 입자의 합성을 입증하기 위해 FTIR 분석을 진행하였다. ZIF-8 소재에 기인한 주요 결합인 C=N(~1580 cm<sup>-1</sup>), C-N(~1300 cm<sup>-1</sup>), C-C (~980 cm<sup>-1</sup>), Zn-N(~700 cm<sup>-1</sup>)의 피크들을 확인할 수 있었다 (Figure 1(d)). 게다가, TGA 분석을 통한 ZIF-8 열적 거동 측정을 통해 ZIF-8 합성이 이루어졌음을 확인하였다(Figure 1(e)).

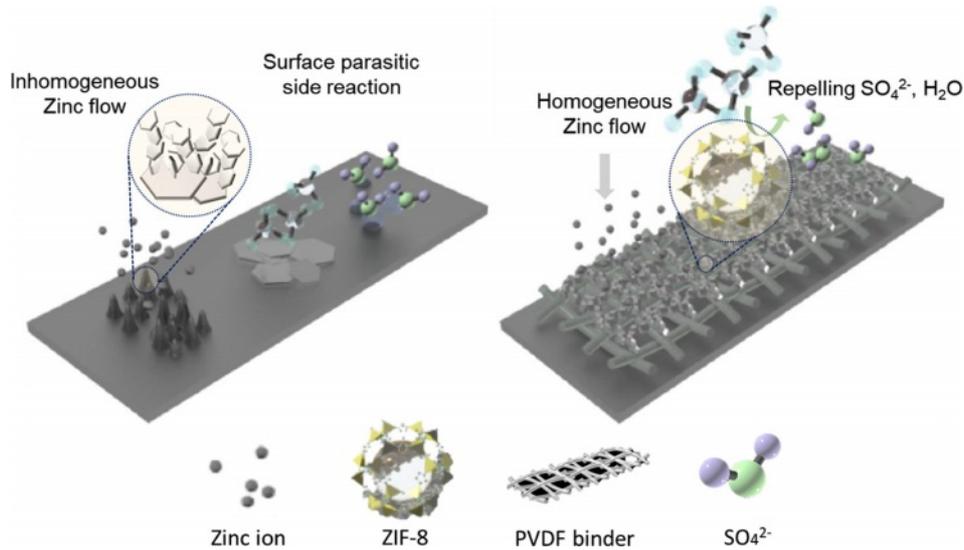
**코팅 특성 분석.** 아연 금속은 물보다 표준 환원 전위가 낮아 자연적으로 부식이 발생하며, 특히 약산성 전해질(예: ZnSO<sub>4</sub>)에서 부식 속도가 더욱 증가한다. 이 부식 과정에서 형성되는 부산물은 다음과 같은 방정식으로 나타낼 수 있다(식 1).



부산물 층이 두꺼워질 경우, 계면에서 전하 이동과 반응 속도가 저하되어 아연 음극의 성능 저하가 가속화된다. 일반적으로 아연 음극 표면에서는 전해질의 염과 반응으로 인해 Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>(ZHS)와 같은 부산물이 형성된다. 하지만 ZIF-8 코팅층을 도입하면 전해질과의 직접적인 접촉이 차단되어 이러한 부산물이 형성되지 않는다(Figure 2). 합성된 ZIF-8 소



**Figure 1.** SEM images of ZIF-8 aging time: (a) 80 hrs; (b) 100 hrs; (c) 150 hrs; (d) FTIR curve (500-2000 cm<sup>-1</sup>); (e) TGA graph (0-800 °C).



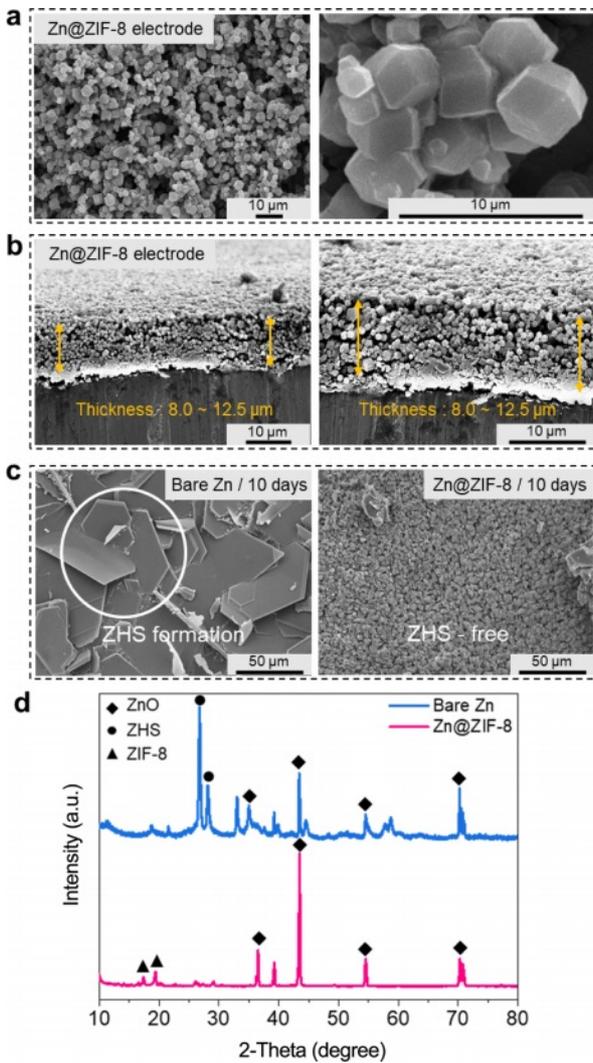
**Figure 2.** Schematic illustration of prevent side reactions at the electrode/electrolyte interface and inhibition of dendrite formation due to the introduction of the ZIF-8 protective layer.

재는 PVDF 바인더와 함께 닥터 블레이드 공정을 통해 아연 음극에 도입되어 Zn@ZIF-8 전극을 제조하였다. 제작된 전극의 SEM 이미지(Figure 3(a))는 ZIF-8 입자 구조가 변형되지 않고, 코팅층이 균일하게 형성된 것을 보여주었다. 측면 SEM 분석 결과, ZIF-8 코팅층의 두께는 약 8.0-12.5  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다(Figure 3(b)). Zn@ZIF-8 전극의 자체 부식 여부를 확인하기 위해 전해질에 10일 동안 침지한 후 표면의 부산물을 관찰한 결과, 코팅층이 수화된 아연 이온을 전해질로부터 차단하고, 물 분자와 아연 음극 간의 직접적인 접촉을 방지하여 부반응을 억제함을 확인하였다(Figure 3(c)). 또한  $\text{ZnSO}_4$  전해질에 3일 동안 침지한 후 XRD 분석을 진행한 결과, ZIF-8 코팅층을 도입한 전극에서는 기존 아연 전극에 비해 부산물인 ZHS의 피크가 현저히 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 ZIF-8 코팅층이 ZHS의 생성을 효과적으로 억제한다는 것을 보여준다(Figure 3(d)). 이런 결과는 ZIF-8의 미세 채널에 비해서  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 입자 크기가 더 크기 때문에 내부로 염이 침투하지 못해 부반응을 억제하기 때문이다.<sup>17</sup>

**Zn@ZIF-8 음극 전기화학성능 평가.** 아연 증착 거동을 분석하기 위해, 작업 전극은 구리 호일 그리고 상대 전극은 아연 호일로 구성된 반쪽 셀로 전기화학 평가를 진행했다. 순환 전압전류법 분석을 통해 Zn@ZIF-8의 가역성 및 전기화학적 활성을 분석했다(Figure 4(a,b)). 일반적인 아연 음극은 첫 번째 사이클 이후에 피크의 모양과 위치가 달라지기 때문에 낮은 가역성을 갖고 있는 반면 Zn@ZIF-8 전극의 경우 적은 변화를 통해서 높은 가역성을 가지고 있음을 나타냈다. 이는 더 낮은 피크 전류밀도 값을 가지기 때문에 전해질에 더 안정적이고 결국 사이클 중 부산물 및 수산 돌기의 성장이 ZIF-8 코팅층에 의해 억제되기 때문이다. 추가적으로 CV 첫

번째 사이클에서 핵 생성 과전압이 일반적인 음극에 비해 더 크기 때문에 아연의 핵 결정이 더 미세하고 균일함을 알 수 있었다. 이는 ZIF-8이 가지는 미세 채널에 의해 Zn ion flux를 조절할 수 있고 소수성 계면이 이온의 이동속도를 저하시켜 핵 생성 장벽이 증가하기 때문에 작은 핵이 형성되는 것으로 설명할 수 있다. 게다가, 정전류주사법(CP) 평가를 통해 1 mA  $\text{cm}^{-2}$ , 1 mAh  $\text{cm}^{-2}$  조건에서 핵 생성 과전압 평가를 진행했다(Figure 4(c)). CV 결과와 같은 경향성으로 초기 과전압이 더 큰 것을 통해 핵 생성 장벽이 증가한 것에 기인하여 초기 핵 생성 과전압이 일반적인 아연 음극에 비해서 미세하게 높아진 것을 알아냈다. 이런 결과는 앞서 언급했듯이 ZIF-8의 구조와 소수성 계면의 특징이며 미세하고 균일한 아연 핵은 추후 아연의 가역성을 향상시킬 수 있기 때문이다. ZIF-8의 이온 수송 가속도를 실험적으로 증명하기 위해 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 대칭 셀로 평가했다(Figure 4(d)). Zn@ZIF-8 음극은 일반적인 아연 음극에 비해 높은 전하 이동 저항( $R_{ct}$ )을 보였으며, ZIF-8의 낮은 전도성으로 환원에 영향을 받아 아연이 증착될 때 코팅 층 내부에서 bottom-up growth를 유도함을 알 수 있었다.

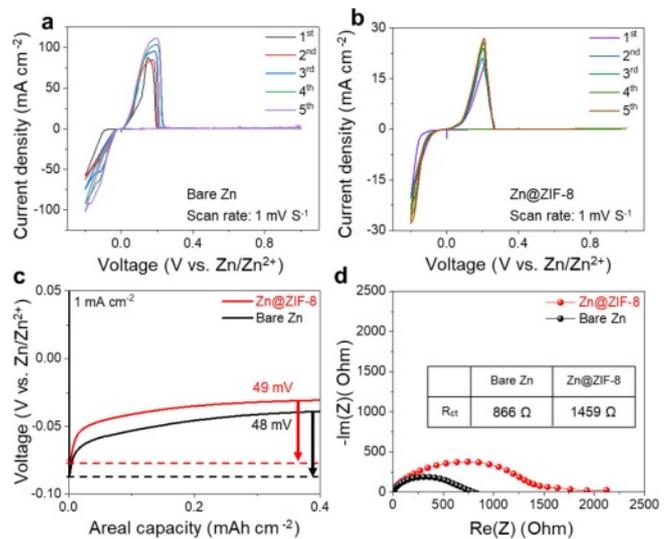
**이온 증착 거동 분석.** ZIF-8 코팅층은 높은 전류에서도 수산 돌기 성장 제어 및 아연 음극 안정에 기여할 수 있다는 것을 입증하였다. 섬유 형태의 분리막을 제외한 전극 표면에 부착된 사이클 후 각 전극의 표면에 증착된 이온의 형상을 비교하였을 때 크고 무작위적으로 자란 일반적인 아연 음극과 달리 미세하고 균일하게 자란 ZIF-8 전극의 SEM 분석 결과를 통해 앞선 ZIF-8 보호층의 이온 증착 형상을 균일하게 유도할 수 있는 효과를 입증하였다(Figure 5(a,b)). 따라서 다기능 ZIF-8 코팅층이 아연 증착 거동을 크게 조절하고 부식을 억



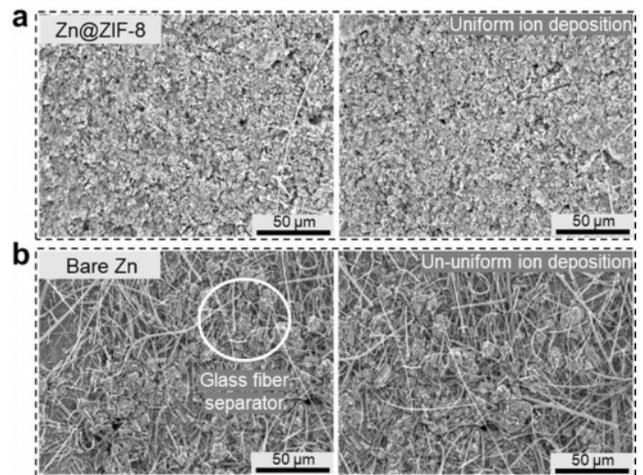
**Figure 3.** (a) SEM images of Zn@ZIF-8; (b) Cross SEM images of Zn@ZIF-8; (c) Zn@ZIF-8 (After 10 days of ZnSO<sub>4</sub> electrolyte immersion); (d) XRD peak of Bare Zn, Zn@ZIF-8 (After 3 days of ZnSO<sub>4</sub> electrolyte immersion).

제하며 Zn ion flux를 균일하게 유도하여 안정적인 Zn@ZIF-8 음극으로 이어진다는 결론을 내릴 수 있다.

**Zn@ZIF-8 사이클 특성 평가.** ZIF-8 코팅층에 의해 억제된 부반응 및 균일한 이온 수송은 아연 음극의 전기 화학적 성능을 크게 향상시킬 것으로 예상된다. 먼저, 다양한 전류 밀도 및 용량에서 대칭 셀 기반 테스트를 수행한 결과 일반적인 아연 음극의 경우 1 mA cm<sup>-2</sup>, 1 mAh cm<sup>-2</sup> 조건에서 약 400시간 후 갑작스러운 전압 감소를 나타냈다. 이와 대조적으로, Zn@ZIF-8 음극은 5500시간 이상 사이클 수명이 연장되어 일반적인 아연 음극보다 약 11배 더 긴 수명을 보여주었다(Figure 6(a)). 또한 더 빠른 전류밀도 2 mA cm<sup>-2</sup>, 2 mAh cm<sup>-2</sup> 조건과 4 mA cm<sup>-2</sup>, 1 mAh cm<sup>-2</sup> 조건에서도 일반적인 아연 음극보다 훨씬 더 우수한 사이클 안정성을 나타냈다(Figure 6(b,c)).



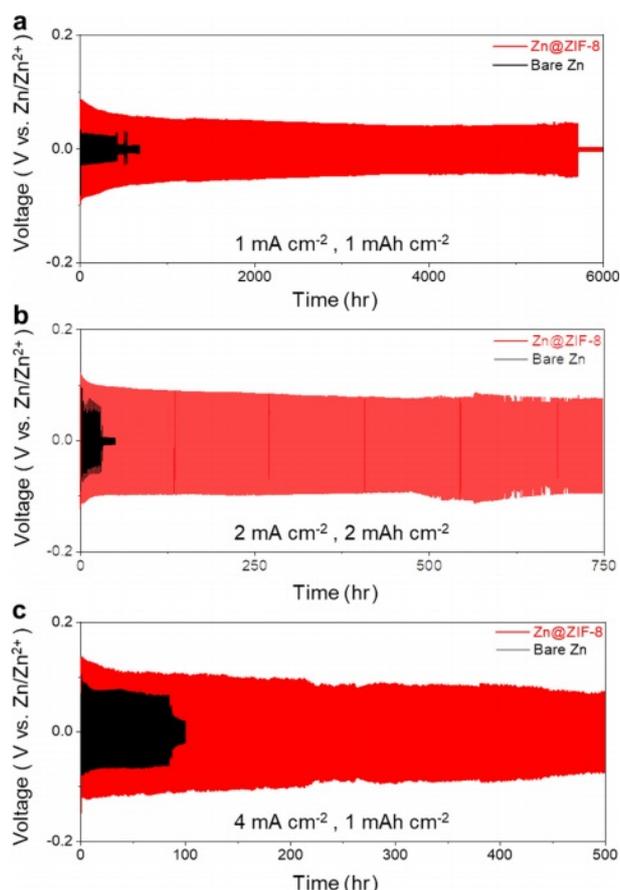
**Figure 4.** Cyclic voltammetry test: (a) Bare Zn; (b) Zn@ZIF-8; (c) CP test; (d) EIS test of Bare Zn, Zn@ZIF-8 symmetric cell.



**Figure 5.** SEM images of plated electrode: (a) Zn@ZIF-8; (b) Bare Zn after CP test.

## 결론

본 연구는 아연 이온 전지의 수상 돌기 형성에 의한 셀의 내부 단락, 전해질과의 부반응의 문제점을 해결하기 위해 미세 채널 구조의 ZIF-8 소재를 아연 음극 보호층으로 도입하였다. 그 결과 이온 전속 분포를 균일하게 유도할 수 있었고 수상 돌기의 형성을 현저히 억제할 수 있었다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 이동을 제한함으로써 인해 전해질과의 부반응물인 ZHS의 형성을 방지할 수 있었다. 따라서 본 연구는 ZIF-8 기반 음극 보호층을 도입함으로써 장수명 수계 아연 이온 전지 시스템을 구현할 수 있음을 입증하였다.



**Figure 6.** Symmetric cell test at (a)  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ ; (b)  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$ ; (c)  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ .

**감사의 글:** 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원 되었음.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

- Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
- Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A5019.
- Tu, S.; Chen, X.; Zhao, X.; Cheng, M.; Xiong, P.; He, Y.; Zhang, Q.; Xu, Y. A Polysulfide-Immobilizing Polymer Retards the Shuttling of Polysulfide Intermediates in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804581.
- Tran, M.-K.; Fowler, M. A Review of Lithium-Ion Battery Fault Diagnostic Algorithms: Current Progress and Future Challenges.

- Algorithms* **2020**, *13*, 62.
- Li, H.; McRae, L.; Firby, C. J.; Elezzabi, A. Y. Rechargeable Aqueous Electrochromic Batteries Utilizing Ti-Substituted Tungsten Molybdenum Oxide Based  $\text{Zn}^{2+}$  Ion Intercalation Cathodes, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807065.
- Liang, Y.; Dong, H.; Aurbach, D.; Yao, Y. Current Status and Future Directions of Multivalent Metal-Ion Batteries, *Nat. Energy*, **2020**, *5*, 646-6560.
- Chen, L.; An, Q.; Mai, L. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900387.
- Zhang, X.; Hu, J.-P.; Fu, N.; Zhou, W.-B.; Liu, B.; Deng, Q.; Wu, X.-W. Comprehensive Review on Zinc-ion Battery Anode: Challenges and Strategies *InfoMat*, **2022**, *4*, e1230.
- Lu, W.; Xie, C.; Zhang, H.; Li, X. Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-based Batteries. *ChemSusChem.* **2018**, *11*, 3996-4006.
- Ho, V.-C.; Lim, H.; Kim, M. J.; Mun, J. Improving the Performance of Aqueous Zinc-ion Batteries by Inhibiting Zinc Dendrite Growth: Recent Progress. *Chem Asian J.* **2022**, *17*, e20220028.
- Zuo, Y.; Wang, K.; Pei, P.; Wei, M.; Liu, X.; Xiao, Y.; Zhang, P. Zinc Dendrite Growth and Inhibition Strategies. *Materials Today Energy* **2021**, *20*, 100692.
- Freund, R.; Zaremba, O.; Ameloot, R.; Skorupskii, G.; Dinca, M.; Bavykina, A.; Gascon, J.; Eijmont, A.; Goscianska, J.; Kalmutzki, M.; Lachelt, U.; Plötz, E.; Diercks, C. S.; Wuttke, S. The Current Status of MOF and COF Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23975-24001.
- Yüksel, R.; Buyukcakir, O.; Seong, W. K.; Ruoff, R. S. Metal-Organic Framework Integrated Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1904215.
- Zhao, T.; Wu, H.; Wen, X.; Zhang, J.; Tang, H.; Deng, Y.; Liao, S.; Tian, X. Recent Advances in MOFs/MOF Derived Nanomaterials Toward High-efficiency Aqueous Zinc Ion Batteries. *Coordination Chem. Rev.* **2022**, *468*, 214642.
- Gopalakrishnan, M.; Ganesan, S.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Praserthdam, S.; Pornprasertsuk, R.; Kheawhom, S. Critical Roles of Metal-organic Frameworks in Improving the Zn Anode in Aqueous Zinc-ion Batteries. *Chem. Eng. J.*, **2023**, *457*, 141334.
- Pu, X.; Jiang, B.; Wang, X.; Liu, W.; Dong, L.; Kang, F.; Xu, C. High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries Realized by MOF Materials. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12*, 152.
- Luo, X.; Nian, Q.; Wang, Z.; Xiong, B.-Q.; Chen, S.; Li, Y.; Ren, X. Building a Seamless Water-sieving MOF-based Interphase for Highly Reversible Zn Metal Anodes. *Chem. Eng. J.* **2023**, *455*, 140510.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.