# 아이오딘 흡착 수계 PAA 바인더를 활용한 아연-아이오딘 배터리의 셔틀링 현상 억제

## 배수종\*,# · 정주원\*\*,# · 송우진\*,\*\*,\*\*\*,† 💿

\*충남대학교 신소재공학과, \*\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*\*충남대학교 유기재료공학과 (2024년 8월 21일 접수, 2024년 9월 23일 수정, 2025년 2월 13일 채택)

## Iodine-Adsorbing Aqueous PAA Binder for Shuttle-Free Zn-Iodine Batteries

Su-Jong Bae\*,#, Juwon Jeong\*\*,#, and Woo-Jin Song\*,\*\*,\*\*\*,†

\*Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea \*\*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 August 21, 2024; Revised September 23, 2024; Accepted February 13, 2025)

**초록**: 수계 아연-아이오딘(Zn-I<sub>2</sub>) 전지는 높은 비용량(mAh/g), 수계 전해질의 사용으로 인한 안전성, 저렴한 단가로 인해 대체 에너지 저장 시스템으로 연구적으로 큰 관심을 받고 있다. 하지만 충방전 과정 중 형성된 양극에서의 폴리아이오딘화물의 용출 및 셔틀링 효과는 심각한 용량 손실과 낮은 전기화학적 가역성을 유발하여 실제 사용을 제한하고 있다. 본 연구에서는 폴리아이오딘화물 셔틀링 현상을 억제하기 위해 수계 Zn-I<sub>2</sub> 전지를 위한 강한 아이오딘-화학흡착 능력을 가진 기능성 바인더(폴리아크릴산, PAA)를 보고한다. 실험 데이터를 통해 PAA 바인더의 카복실기가 폴 리아이오딘화물를 강하게 흡착하여 양극으로부터의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 PAA 바인더가 polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더보다 훨씬 더 우수한 전해질 젖음성(접촉각 0°)과 접착 성능 (0.27 N/mm)을 나타냈다. 결과적으로 PAA 전극을 사용한 전지는 PVDF 전극 대비 높은 효율(95.5%)과 긴 사이클 수 명(570 사이클), 높은 비용량(148.1 mAh/g)을 보여준다. 이 전략은 기능성 바인더를 통해 Zn-I<sub>2</sub> 전지의 셔틀링 문제를 해결할 수 있는 새로운 길을 열 수 있다.

Abstract: Aqueous zinc-iodine (Zn-I<sub>2</sub>) batteries have attracted significant research interest as an emerging alternative energy storage system because of its high capacity (mAh/g), safety, and low cost. However, the dissolution and shuttling effect of polyiodides at the cathode formed during the charge and discharge process causes severe capacity loss and low electrochemical reversibility, which limits their practical use. Herein, we demonstrate polyacrylic acid (PAA) polymer as a cathode binder with strong iodine-chemisorption ability for aqueous Zn-I<sub>2</sub> batteries to suppress shuttle effect of the poly-iodides. The results confirm that the carboxyl groups of the PAA binder can strongly adsorb polyiodides and effectively inhibit its dissolution from the cathode. Furthermore, the PAA binder exhibits much better electrolyte wettability (0° of contact angle) and adhesion performance (0.27 N/mm) than the polyvinylidene fluoride (PVDF) binder. As a result, the cell with PAA electrode shows high efficiency (95.5%), long cycle life (570 cycles) and high cost (148.1 mAh/g) compared to PVDF binder. This strategy may open a new way to solve the shuttling problem of Zn-I<sub>2</sub> batteries through functional binders.

Keywords: polymeric binder, aqueous zinc ion battery, zinc iodine battery, shuttle effect.

#### 서 론

충전식 수성 아연 이온 전지(ZIB)는 높은 안전성, 저렴한 비용, 친환경성이라는 장점으로 인해 최근 새로운 에너지 저장

시스템으로 큰 주목을 받고 있다.<sup>1,2</sup> 수성 ZIB은 수계 전해질을 사용하기 때문에 기존 유기 전해질로 인한 폭발 및 화재 위험과 환경 오염 문제를 해결할 수 있다. 아연 금속은 리튬 대비 저렴하며 수분이 많은 환경에서도 제조가 가능해 제조 비용을 크게 절감할 수 있다.<sup>2</sup> ZIB에서 아연 금속은 음극으로 사용되어 적절한 산화환원 전위(SHE vs. -0.762 V)와 높은 이론적 용량(820 mAh/g 및 5855 mAh/cm<sup>3</sup>)을 지닌다.<sup>3</sup> 한편, 고성능 수성 ZIB를 구현하기 위해서는 양극의 선택이 중요 하다.<sup>4</sup> 다양한 양극 재료 중에서 아이오딘 양극은 적절한 산

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup>These authors equally contributed to this work.

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

wjsong@cnu.ac.kr, ORCiD<sup>®</sup>0000-0002-2788-2926

<sup>©2025</sup> The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

화환원 전위(1.29 V w. Zn/Zn<sup>2+</sup>)와 높은 이론용량(211 mAh/g) 을 지녀 적절한 후보다.<sup>5</sup> 아이오딘 양극은 'conversion-type' 양극으로 Zn<sup>2+</sup> 이온 삽입/탈리 반응이 아닌 Redox 반응으로 동역학이 훨씬 더 빠르고 안정성이 우수하다.<sup>6</sup> 또한 아이오딘 은 해수내에 풍부하게 존재해(해수 1리터당 55 μg의 아이오 딘) 비용 측면에서도 이점을 부여할 수 있다. 그러나 I<sub>2</sub>는 충전 과정에서 형성된 Γ와 자발적으로 결합하여 고용해성 폴리아 이오딘화물(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 형성하고 이는 전해질로 쉽게 용출된다. 그 후 전해질내의 I<sub>3</sub>는 음극쪽으로 확산되어 아연 표면과 반응하여 심각한 자가 방전, 낮은 쿨롱 효율, 아연 표면 부식 등의 문제를 일으킨다. 이 과정을 폴리아이오딘화물 셔틀링 (shuttling)이라고 한다.<sup>6,7</sup> 이 문제는 아이오딘의 전극 로딩이 높아질수록 더 심각해진다.

지금까지 폴리아이오딘화물 셔틀링을 억제하기 위한 많은 전략이 보고되었다. 첫번째로, 다공성 탄소 물질,<sup>8</sup> 프러시안 블루 유사체(PBA),9,10 MXene11,12 등과 같은 기능성 호스트 물질의 표면에 아이오딘을 로딩하는 방식이다. 그러나 이러한 호스트 물질의 대부분은 아이오딘과의 제한된 상호작용으로 인해 아이오딘 로딩 밀도가 낮다(보통 3 mg/cm<sup>2</sup> 미만). 두번 째로, 묽은 전해질 대신 고농도 전해질(water in salt, WIS)로 대체하여 폴리아이오딘화물의 용출을 억제하는 방법이 보고 되었다.13 그러나 WIS 전해질의 높은 점도와 느린 이온 수송 특성으로 인해 율속 성능이 낮고 다량의 염 사용으로 인한 에 너지 밀도 감소와 전지 비용 증가 등의 문제가 있다. 세번째로, 특정 분리막 또는 중간 개질층을 적용하여 전해질에서 폴리 아이오딘화물 확산을 차단하는 방법이 보고되었다.1416 그러나 이는 차단층의 무결성에 의존하기 때문에 장기적인 싸이클 안정성을 보장할 수 없다. 따라서 Zn-I, 전지의 장점(빠른 동 역학, 값싼 비용)을 희생하지 않고 폴리아이오딘화물의 확산을 억제하는 새로운 전략을 개발하는 것이 필요하다.

전지의 필수 구성 요소 중 하나 인 바인더는 주로 활물질 및 도전재를 집전체와 기계적으로 접착하는 역할을 한다.<sup>17-19</sup> 최근에는 이러한 바인더의 기본적인 기능에 더해 강력한 화학 흡착 기능을 가진 바인더가 리튬-황 전지에서 폴리 설 파이드의 확산을 효과적으로 억제할 수 있음이 입증되었다.<sup>20</sup> Yuan 등은 다가 황화물과 강력한 상호 작용을 하여 셔틀링을 억제하는 3-in-1 다기능 결합제(LVCA)를 보고하였으며,<sup>21</sup> Sun 등은 화학 결합을 통해 다황화물을 고정하여 높은 황 질량 로딩과 우수한 사이클 안정성을 달성할 수 있는 새로운 수용성 기능성 바인더를 보고하였다.<sup>22</sup> 이러한 연구를 기반으로 화학 적 흡착 기능을 가진 바인더로 폴리아이오딘화물의 이동을 억제하는 유사한 전략을 모색하게 되었다.

본 연구에서는 풍부한 카복실기(-COOH)를 지닌 polyacrylic acid (PAA)를 바인더로 사용하였다. 카복실기의 강한 아이오딘 흡착 성능을 확인하였고, 이로 인한 아이오딘 셔틀링을 최소 화하였다. 그 결과 polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더를 사용한 기존 전극 보다 더 높은 바인딩 특성을 지닌 고용량 아연-아이오딘 전지를 구현하였다.

### 실 험

시약 및 재료. 아이오딘 호스트로 활성탄(activated carbon, SAMCHUN, Korea)를 사용하였다. 양극은 아이오딘(I2, SAMCHUN, Korea), 음극은 0.25 mm 두께의 아연 금속(Alfa Aesar, USA)을 사용하였다. 도전재는 Super-P(Welcos, Korea), 바인더는 polyvinylidene fluoride (PVDF, KF-1100, Kureha Battery Materials Co., Japan)와 Polyacrylic acid (PAA 25 wt% solution, *M*<sub>w</sub>: 240000, Thermo scientific, USA), 분리막은 GF/C (Watman, Japan)를 사용하였다. 전해질은 2M ZnSO<sub>4</sub>(Thermo scientific, USA) + 0.1 M ZnI<sub>2</sub>(Sigma Aldrich, India) 수용액을 사용하였다. 양극 집전체는 32 µm 두께의 Ti foil(Thermo scientific, USA)을 사용하였다.

AC@l<sub>2</sub> 복합체 제조. 전기전도도가 매우 낮은 아이오딘을 활물질로 사용하기 위하여 전기전도도가 높고 표면적이 넓은 활성탄(AC)표면에 아이오딘을 증착시켰다. AC와 아이오딘을 1:1(중량비)로 균일하게 혼합한 후, 폐용기내에서 100 ℃, 4시 간 동안 열처리하여 AC@l<sub>2</sub> 복합체를 제조하였다.

아이오딘 양극 제조. 양극 제조시 AC@I<sub>2</sub>:도전재:바인더 =8:1:1 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였고(이때 PVDF는 NMP, PAA는 삼차수를 용매로 사용하였다). Dector blade를 사용해 32 um 두께의 titanium foil 위에 캐스팅하였다. 그 후 코팅 전극을 70 ℃ 오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 제조 된 양극의 iodine mass loading은 약 3.0 mg/cm<sup>2</sup>이다.

바인더 물성 분석. 바인더의 아이오딘 흡착 부위 분석: 바인 더의 아이오딘 흡착 부위를 밝히기 위해 polyvinylidene fluoride (PVDF, KF-1100, Kureha Battery Materials Co., Japan) 및 polyacrylic acid (PAA 25 wt% solution, *M*<sub>w</sub>: 240000 g/mol, Thermo scientific, USA) 바인더와 아이오딘을 각각 혼합한 뒤 fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), FTS-175C, Bio Rad Laboratories, Inc., Cambridge, MA, USA) 분석을 통 해 피크의 변화를 확인하였다.

**젖음성 평가**: 전극의 전해질 습윤성은 삼차수를 사용하여 PVDF 및 PAA 바인더를 사용해 제작한 AC@I<sub>2</sub>(AC : activated carbon, SAMCHUN, Korea; I<sub>2</sub> : I<sub>2</sub>, SAMCHUN, Korea) 전극 의 접촉각을 측정하여 비교하였다(Attention Theta Lite 101, Biolin Scientific).

**바인더의 전극 접착력 평가**: 전극 표면에 폭 18 mm인 tape를 부착한 후 180°의 각도로 peel-off test(EZ test 500 N, Shimadzu) 를 10 mm/min의 속도로 진행하였다.

**아이오딘 흡착 거동 분석**: 동일한 부피의 4 mM ZnL<sub>2</sub>(Sigma Aldrich, India) + 0.4 mM L<sub>2</sub>(SAMCHUN, Korea) 용액을 제조해 폴리아이오딘화물을 형성한 후, 이 용액에 같은 양의 PVDF 바 인더와 PAA 바인더를 각각 첨가하였다. 0h, 24 h, 48 h 경과 후 용액의 색 변화를 비교하였다. 그 후 48 h 경과한 용액을 UV-Visible(UV-Visible/NIR Spectrophotometer, V-780, Jasco)분 석을 통해 폴리아이오딘화물의 잔류량을 비교하였다.

전국 표면 분석: Constant current(CC) mode로 1 A/g의 전류 밀도 하에서 500 사이클 동안 충전/방전을 진행한 후 아연 금 속(Alfa Aesar, USA)의 표면을 scanning electron microscope (SEM, TESCAN\_ CLARA)을 통해 분석하였다.

**코인셀 조립**. AC@I<sub>2</sub> 양극(12 mm), Zn 음극(16 mm), GF/ C 분리막(19 mm)을 원형으로 재단해 60 °C의 진공에서 24 h 동안 건조하여 사용하였다. 제작한 전극의 셀 성능을 확인하기 위하여 위의 양극, 음극, 분리막, 전해질을 사용해 AC@I<sub>2</sub>/Zn 구성인 2032-type cell을 제작하였다.

전기회학 특성 평가. 제조한 전지는 40 ℃에서 2시간 동안 방치 후 상온에서 12시간동안 aging시켰다. 이후 충방전기 (WBCS 3000, WonATech, Korea)를 사용해 0.2 A/g의 전류 밀도로 0.8-1.6 V, 25 ℃에서 충방전을 3회 진행해 formation 과정을 진행했다. 이후 율속 특성과 수명특성을 각각 평가하였다. 율속 특성은 충전/방전을 CC mode로 0.2에서 5 A/g 까지의 전류밀도로 각각 5싸이클씩 진행해 전지의 방전 용량을 평가하였다. 수명특성은 1 A/g의 전류밀도 하에서 570 사이클 동안의 방전용량 변화를 비교하였다.

### 결과 및 토론

Figure 1은 폴리아이오딘화물 셔틀링이 Zn-I<sub>2</sub> 전지에 어떤 영향을 주는지에 대한 개략도이다.

Zn-I<sub>2</sub> 전지는 아이오딘 양극의 conversion 반응과 Zn 음극의 plating/stripping 반응을 기반으로 작동한다. 아래에 반응식을 구체적으로 나타내었다. 방전 과정에서 I<sub>2</sub>는 전자를 얻어 I 로



Figure 1. Comparison of PVDF cell and PAA cell advantages.

환원되고, Zn은 전자를 잃고 Zn<sup>2+</sup>로 산화되는(Zn의 stripping) 과정을 거친다. 또한 생성된 Γ는 I<sub>2</sub>와 추가로 반응하여 I<sub>3</sub> 를 형성할 수 있으며, I<sub>3</sub>는 다시 Γ로 환원될 수 있다. 충전 과정 은 반대로 진행된다.<sup>23</sup>

Cathode:

$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$ , $E = 0.535 \text{ V}$ vs. SHE	(1)
$I^- + I_2 \leftrightarrow I_3^-$	(2)
$I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ , $E = 0.536 \text{ V}$ vs. SHE	(3)

Anode:

$$\operatorname{Zn}^{2^+} + 2e^- \leftrightarrow \operatorname{Zn}, E = -0.763 \text{ V } vs. \text{ SHE}$$
 (4)

Overall:

$$I_2 + Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 3I^-, E = 1.298 V$$
 (5)  
 $Zn + I_3^- \leftrightarrow Zn^{2+} + 3I^-, E = 1.299 V$  (6)

위와 같은 충방전 과정 동안 형성된 폴리아이오딘화물(I<sub>3</sub>-)은 상당히 높은 전해질 용해성으로 인해 전해질로 쉽게 용출되 어 나오는 문제가 있다. 따라서 PVDF 바인더를 사용할 시 폴리아이오딘화물 셔틀링이 억제가 되지 않아 전해질내의 I<sub>3</sub>-이 형성되어 음극쪽으로 확산되면 Zn 금속과 반응하여 부식 을 유발하고 hydrogen evolution reaction(HER) 반응과 부산



Figure 2. FTIR spectra of (a) PVDF binder; (b) PAA binder before and after mixing with iodine.

물인 Zn<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O의 형성을 촉진할 수 있다. 이는 Zn 음극과 전해질 계면에서의 이온 및 전자 전달을 방해하기 때 문에 덴드라이트 성장을 초래할 수 있다. 이러한 덴드라이트 성장은 GF/C 분리막을 관통하여 단락을 일으킨다. 또한, Zn 덴드라이트는 폴리아이오딘화물과 반응하여 음극에서 zinc hydroxide sulfate(ZHS)로 변환될 수 있다. 반면에, PAA 바인 더는 폴리아이오딘화물 셔틀링을 억제하여 위에서 언급된 모 든 반응을 감소시킨다.

바인더의 특성 평가. PAA의 흡착 부위를 밝히기 위하여 아이오딘 흡착 전후의 FTIR 스펙트럼을 분석하였다(Figure 2).

아이오딘 흡착 전 PVDF 바인더의 1282, 1179, 882, 841 cm<sup>-1</sup> 피크는 -CF<sub>2</sub> 결합에 해당한다. PVDF 바인더에 아이오 딘을 흡착했을 때 피크의 변화가 없는 것을 확인하였다(Figure 2(a)). PAA 바인더의 1700 cm<sup>-1</sup> 피크는 카복실기의 C=O 결 합에 해당되며 아이오딘 흡착 후에 1723 cm<sup>-1</sup>로 피크가 이동 하였다. 또한, 아이오딘 흡착 후에 1646 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 피 크가 생겼으며 이는 C=O 결합에 해당하기에 카복실기가 아 이오딘 흡착에 관여한다고 결론내릴 수 있다(Figure 2(b)).

전극의 우수한 전해질 젖음성은 전극 전체에 균일한 전해질 분포로 이어져 이온전도를 향상하고 내부 저항을 줄여 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 전해질과의 접촉각 측정을 통해 젖 음성을 비교하였다(Figure 3(a)). 플루오린 작용기를 가진



PVDF 바인더를 사용한 전극은 41.82°의 접촉각을 보인 반면에 카복실기를 가진 PAA 바인더는 완전히 젖은 것을 확인했다. 이는 PAA의 카복실기가 높은 친수성을 부여한 것이라고 할 수 있다. peel-off 테스트를 통해 바인더의 접착 성능을 평 가하였다(Figure 3(b)). PAA 바인더의 접착 강도는 0.27 N/mm로 PVDF 바인더의 0.02 N/mm 보다 훨씬 우수한 접착력을 보여주었다. Peel-off test 후 전극 표면에 남아있는 활물질의 양을 통해 PAA 바인더가 titanium foil 및 활물질을 잘 바인 딩 하고 있음을 확인할 수 있다(Figure 3(b), inset image). 이 는 PAA의 카복실기의 존재로 인하여 활물질과 집전체 사이 에 강한 접착 강도를 부여하기 때문으로 볼 수 있다.

PAA 바인더의 아이오딘 종에 대한 흡착 메커니즘을 확인 하기 위해 PVDF 바인더와 PAA 바인더를 폴리아이오딘 용액에 직접 넣어 진행했다. Figure 4(a)에서와 같이, 동일한 부 피의 4 mM ZnI<sub>2</sub> + 0.4 mM I<sub>2</sub> 용액을 담은 병 3개를 준비하 였다. 다음 동일한 양의 PVDF 바인더와 PAA 바인더를 두 번 째와 세 번째 병에 첨가하였다. 48시간 후, 두 번째 병의 색상이 밝아졌으며 세 번째 병은 완전히 밝아져 투명하게 변하였다. 이는 PAA 바인더의 카복실기가 폴리아이오딘화물을 강하게 흡 착함을 나타낸다. 그 다음 이 용액을 이용해 UV-vis 분석을 진 행하였다(Figure 4(b)). 288 nm 및 354 nm의 두 피크는 폴 리아이오딘화물 피크에 해당한다.<sup>24</sup> PAA 바인더가 첨가된 용



Figure 3. (a) Electrolyte contact angle of an iodine cathode with PVDF binder and PAA binder; (b) peel-off test of carbon@I<sub>2</sub> cathode with PVDF and PAA binder (inset: optical images of electrode after peel-off test).

**Figure 4.** (a) Optical images of the polyiodide solution before and after aging for 48 hours with PVDF and PAA binders; (b) UV-vis absorption spectra of the polyiodide solution after aging for 48 hours.



**Figure 5.** Characterization of cycled Zn metal cathodes in Zn–I<sub>2</sub> batteries with different binders. Top view SEM images of the cycled Zn anode of the battery with (a); (b); (c) PVDF binder; (d); (e); (f) PAA binder. (a), (d) : Mag 1.0 K; (b), (e) : Mag 2.0 K; (c), (f) : Mag 5.0 K.

액에서 폴리아이오딘화물 피크가 거의 사라진 것을 통해 PAA 의 폴리아이오딘화물 흡착 능력이 더 높음을 알 수 있다.

Zn-I<sub>2</sub> 배터리에서 폴리아이오딘화물의 셔틀링 현상이 없는 고성능의 I<sub>2</sub> 양극이 필요할 뿐만 아니라 덴드라이트와 부산물 형성을 억제하는 고가역적인 Zn 음극도 필요하다. 따라서 사 이클 후 Zn 음극의 덴드라이트 형태 및 부산물 측면에서 분석을 진행하였다(Figure 5). 주사전자현미경(SEM)을 사용하 여 덴드라이트 성장과 Zn의 증착 형태를 연구하였다. Figure 5(a)의 영역에서 확대된 SEM 이미지는 PVDF 바인더를 사용 할 때의 Zn 음극에서 많은 부산물과 수직적인 덴드라이트 및 Zn 응집체가 형성되었음을 보여준다(Figure 5(b),(c)). 이와는 대조적으로 PAA 바인더를 사용했을 때 Zn 음극에서 비 교적 평평한 플레이크가 관찰되었다(Figure 5(d)). 이는 확대된 SEM image에서 PVDF 바인더를 사용할 때와 명백한 차이를 보여준다(Figure 5(e),(f)). 따라서 PVDF 바인더에 비해 PAA 바인더를 사용했을 때 폴리아이오딘화물의 셔틀링이 크게 억 제되었음을 알 수 있다.

바인더의 전기화학적 성능 분석. AC@IJZn 전극구성을 갖는 2032-type 완전셀을 제작해 바인더에 따른 전지성능을 비교하였다(Figure 6). 두 바인더에 대한 초기 충방전 용량을 비교한 결과(Figure 6(a)), PAA 바인더는 148.2 mAh/g의 높은 초기 방전 용량을 가지고 있다. 이는 PVDF 바인더(99.7 mAh/g)에 비하여 훨씬 높다. Figure 6(b)는 0.2C부터 5C까 지 방전속도에 따른 용량차이를 비교한 것으로, 최대 5C에서 PAA 바인더의 용량은 75.6 mAh/g으로 PVDF(59.9 mAh/g)에 비해 높은 용량을 보였다. 또한, Figure 6(c)는 1 A/g 전류 밀도에서의 용량 차이를 비교한 것으로, PVDF 바인더에 비하여 PAA 바인더가 더 높은 용량을 보였다. 500 cycle에서 PAA 바 인더는 121.4 mAh/g의 용량을 보였고, PVDF 바인더는 82.4 mAh/g의 용량을 보였다. 이러한 모든 전기화학적 성 능 분석에서 PAA 바인더가 높은 용량을 보였고 이는 PAA의 카복실기의 존재로 인하여 전해질에 대한 젖음성이 향상되 었으며 PAA가 폴리아이오딘화물의 셔틀링을 효과적으로 억 제했음을 확인할 수 있다.

## 결 론

강한 아이오딘 흡착 성능을 지닌 새로운 PAA 바인더를 사용하여 고용량 아연-아이오딘 전지를 구현하였다.

PAA의 카복실기로 인해 PVDF보다 전해질 젖음성이 향상 되었으며, 집전체와의 결합력을 향상되었다. 또한, PAA 바인 더의 강한 아이오딘 고정효과는 UV-vis absorption에서 I<sub>3</sub>- 종 피크의 감소를 통해 확인되었다. 결과적으로 PAA 바인더를 사용하는 전지는 폴리아이오딘화물의 셔틀링을 효과적으로



**Figure 6.** Electrical performance of Zn-I<sub>2</sub> 2032-type coin cell composed of AC@I |Zn with cathode mass loading of ~3.0 mg/cm<sup>2</sup>: (a) Gal-vanostatic charge/discharge voltage profiles at 0.2 A/g; (b) Rate performance from 0.2 to 5 A/g; (c) Cycling performance at current density of 1 A/g at 25  $^{\circ}$ C.

억제하여 자가 방전, 아연 표면 부식 등의 문제를 해결하였 다. PAA 바인더는 PVDF 바인더보다 높은 긴 사이클 수명을 달성하였다. PAA 바인더를 통해 Zn-I<sub>2</sub> 전지의 셔틀링 문제를 해결할 수 있는 새로운 길을 열 수 있을 것이다.

**감사의 글**: 이 연구는 충남대학교 학술연구비와 한국연구재단 우수신진연구(NRF-2022R1C1C1009974)에 의해 지원되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

- Chen, H.; Li, X.; Fang, K.; Wang, H.; Ning, J.; Hu, Y. Aqueous Zinc-Iodine Batteries: From Electrochemistry to Energy Storage Mechanism. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13, 2302187.
- Wang, F.; Borodin, O.; Gao, T.; Fan, X.; Sun, W.; Han, F.; Faraone, A; Dura, J. A.; Xu, K.; Wang, C. Highly Reversible Zinc Metal Anode for Aqueous Batteries. *Nat. Mater.* **2018**, 17, 543-549.
- Lee, S.; Hwang, J.; Song, W. J.; Park, S. Toward High Energy Density Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Progress and Future Perspectives. *Batteries Supercaps*, 2022, 5, e202200237.
- Liu, Y.; He, G; Jiang, H.; Parkin, I. P.; Shearing, P. R.; Brett, D. J. L. Cathode Design for Aqueous Rechargeable Multivalent Ion Batteries: Challenges and Opportunities. *Adv. Funct. Mat.* 2021, 31, 2010445.
- Ma, L.; Chen, S.; Li, N.; Liu, Z.; Tang, Z.; Zapien, J. A.; Chen, S.; Fan, J.; Zhi, C. Hydrogen-Free and Dendrite-Free All-Solid-State Zn-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2020, 32, e1908121.
- Yang, H.; Qiao, Y.; Chang, Z.; Deng, H.; Zhou, H. A Metal-Organic Framework as a Multifunctional Ionic Sieve Membrane for Long-Life Aqueous Zinc-Iodide Batteries. *Adv. Mater.* 2020, 32, e2004240.
- Lin, D.; Rao, D.; Chiovoloni, S.; Wang, S.; Lu, J. Q.; Li, Y. Prototypical Study of Double-Layered Cathodes for Aqueous Rechargeable Static Zn-I(2) Batteries. *Nano. Lett.* **2021**, 21, 4129-4135.
- Ma, L.; Ying, Y.; Chen, S.; Huang, Z.; Li, X.; Huang, H.; Zhi, C. Electrocatalytic Iodine Reduction Reaction Enabled by Aqueous Zinc-Iodine Battery with Improved Power and Energy Densities. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, 60, 3791-3798.
- Gao, W.; Cheng, S.; Zhang, Y.; Xie, E.; Fu, J. Efficient Charge Storage in Zinc–Iodine Batteries based on Pre-Embedded Iodine-Ions with Reduced Electrochemical Reaction Barrier and Suppression of Polyiodide Self-Shuttle Effect. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2211979.
- Wang, S.; Huang, Z.; Tang, B.; Li, X.; Zhao, X.; Chen, Z.; Zhi, C.; Rogach, A. L. Conversion-Type Organic-Inorganic Tin-Based Perovskite Cathodes for Durable Aqueous Zinc-Iodine Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2023**, 13, 2300922.
- Li, W.; Wang, K.; Jiang, K. A High Energy Efficiency and Long Life Aqueous Zn–I<sub>2</sub> Battery. J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 3785-3794.
- Liu, H.; Xu, Z.; Cao, B.; Xin, Z.; Lai, H.; Gao, S.; Xu, B.; Yang, J. L.; Xiao, T.; Zhang, B.; Fan, H. J. Marangoni-Driven Self-Assembly MXene As Functional Membrane Enables Dendrite-Free and

Flexible Zinc–Iodine Pouch Cells. *Adv. Energy. Mater.* 2024, 14, 2400318.

- Ji, Y.; Xie, J.; Shen, Z.; Liu, Y.; Wen, Z.; Luo, L.; Hong, G Advanced Zinc–Iodine Batteries with Ultrahigh Capacity and Superior Rate Performance Based on Reduced Graphene Oxide and Water-in-Salt Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2210043.
- Yang, H.; Qiao, Y.; Chang, Z.; Deng, H.; He, P.; Zhou, H. A Metal-Organic Framework as a Multifunctional Ionic Sieve Membrane for Long-Life Aqueous Zinc-Iodide Batteries. *Adv. Mater.* 2020, 32, e2004240.
- Shang, W.; Zhu, J.; Liu, Y.; Kang, L.; Liu, S.; Huang, B.; Song, J.; Li, X.; Jiang, F.; Du, W.; Gao, Y.; Luo, H. Establishing High-Performance Quasi-Solid Zn/I<sub>2</sub> Batteries with Alginate-Based Hydrogel Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 24756-24764.
- Kang, Y.; Chen, G.; Hua, H.; Zhang, M.; Yang, J.; Lin, P.; Yang, H.; Lv, Z.; Wu, Q.; Zhao, J.; Yang, Y. A Janus Separator Based on Cation Exchange Resin and Fe Nanoparticles-decorated Singlewall Carbon Nanotubes with Triply Synergistic Effects for Highareal Capacity Zn-I<sub>2</sub> Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2023, 62, e202300418.
- Wu, M.; Xiao, X.; Vukmirovic, N.; Xun, S.; Das, P. K.; Song, X.; Olalde-Velasco, F.; Wang, D.; Weber, A. Z.; Wang, L. W.; Battaglia, B. S.; Yang, W.; Liu, G. Toward an Ideal Polymer Binder Design for High-capacity Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12048-56.
- Shi, Y.; Zhou, X.; Yu, G. Material and Structural Design of Novel Binder Systems for High-Energy, High-Power Lithium-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 2642-2652.
- Park, H. G; Jung, M.; Lee, S.; Song, W. J.; Lee, J. S. Radical-Scavenging Activatable and Robust Polymeric Binder Based on Poly(acrylic acid) Cross-Linked with Tannic Acid for Silicon Anode of Lithium Storage System. *Nanomaterials*, **2022**, 12, 3437.
- Heo, J. M.; Mun, J.; Lee, K. H. High-performance Lithium– sulfur Batteries Utilizing Charged Binder and Solid-state Ionogel Electrolyte. *Macromol. Res.* 2023, 32, 187-196.
- Yuan, J. J.; Kong, Q. R.; Huang, Z.; Song, Y. Z.; Li, M. Y.; Fang, L. F. Zhu, B. K.; Li, H. Y. A Well-designed Polymer as a Threein-one Multifunctional Binder for High-performance Lithium– sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 2970-2979.
- Yuan, H.; Huang, J. Q.; Peng, H. J.; Titirici, M. M.; Xiang, R.; Chen, R.; Liu, Q.; Zhang, Q. A Review of Functional Binders in Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1802107.
- Bai, Z.; Wang, G.; Liu, H.; Lou, Y.; Wang, N.; Liu, H. K.; Dou, S. Advancements in Aqueous Zinc-iodine Batteries: A Review. *Chem. Sci.* 2024, 15, 3071-3092.
- Zhang, S. J.; Hao, J.; Li, H.; Zhang, P. F.; Yin, Z. W.; Li, Y. Y.; Zhang, B.; Lin, Z.; Qiao, S. Z. Polyiodide Confinement by Starch Enables Shuttle-Free Zn-Iodine Batteries. *Adv. Mater.* 2022, 34, e2201716.

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