



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월12일

(11) 등록번호 10-2476144

(24) 등록일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 10/38 (2006.01)(52) CPC특허분류
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 10/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0112368

(22) 출원일자 2020년09월03일

심사청구일자 2020년09월03일

(65) 공개번호 10-2022-0030713

(43) 공개일자 2022년03월11일

(56) 선행기술조사문헌

A flexible, electrochromic, rechargeable Zn-ion battery based on actinia-like self-doped polyaniline cathode, Journal of Materials Chemistry A, 2020, vol.8, pp.12799-12809(2020.06.03.)*

Effect of DMC on the electrochemical and cycling properties of solid polymer electrolytes and its application for proton batteries, Solid State Ionics, 2018, vol.321, pp. 106-114(2018.04.22.)*

High-Power Aqueous Zinc-Ion Batteries for Customized Electronic Devices, ACS Nano, 2018, vol.12, pp.11838-11846(2018.11.05.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이중기

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

우주만

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 9 항

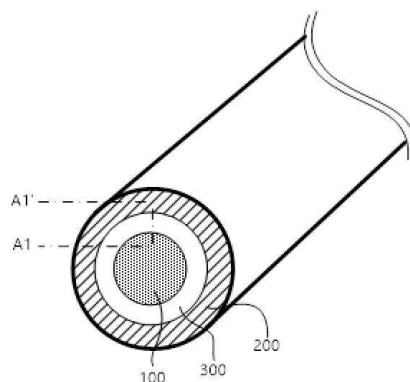
심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 겔 타입 전해질을 포함하는 아연 고분자 전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 아연을 포함하는 제1 전극; 상기 제1 전극과 이격되어 제공되며, 분자 내 아민 그룹을 갖는 전도성 고분자를 포함하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공되는 겔 상태의 전해질을 포함하고, 전해질은 사슬형 고분자 및 알케인술폰산을 포함하고, 상기 알케인술폰산은 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자와 결합하여 전해질 내의 물 분자 유동을 억제하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0085 (2013.01)
 (72) 발명자
심가영
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
민 후안 트란
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
렌렌
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김지영
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
리안다 엥가르 아누그라 아르디
 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110870
과제번호	2019R1A2B5B03001772
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	직물용 섬유실형상의 태양광충전전지 준고상 일체형 디바이스 핵심기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연을 포함하는 제1 전극;

상기 제1 전극과 이격되어 제공되며, 분자 내 아민 그룹을 갖는 전도성 고분자를 포함하는 제2 전극;

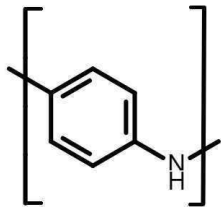
상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공되는 겔 상태의 전해질을 포함하고,

상기 전해질은 사슬형 고분자 및 알케인술포산을 포함하고,

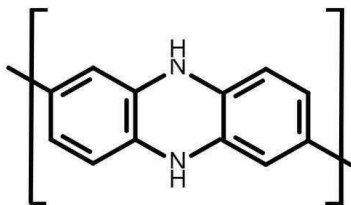
상기 알케인술포산은 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자와 결합하여 상기 전해질 내의 물 분자 유동을 억제하고,

상기 전도성 고분자는 분자 내 아래 화학식 1과 화학식 2의 단위 그룹을 포함하는 고분자 화합물이고, 상기 알케인술포산은 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2와 결합하는, 아연 고분자 전지.

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알케인술포산은 상기 전도성 고분자와 결합하여 상기 제2 전극의 표면의 적어도 일부를 커버하는, 아연 고분자 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알케인술포산은 상기 사슬형 고분자의 고분자 사슬 연장 방향과 상이한 방향으로 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자를 연결하고,

상기 알케인술포산과 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자간 결합을 통해 이온이 호핑(hopping)하여 이동하는, 아연 고분자 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자에 포함된 상기 화학식 2의 단위 그룹은 상기 아연 고분자 전지의 충방전에 따라 상기 알케인술폰산과 가역적으로 결합 또는 해리하는, 아연 고분자 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 전극은 탄소섬유를 더 포함하고,

상기 전도성 고분자는 상기 탄소섬유 상에 섬유 형태로 코팅되어 제공되는, 아연 고분자 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 사슬형 고분자는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함하고,

상기 사슬형 고분자와 상기 알케인술폰산은 수소 결합하는, 아연 고분자 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 전극은 와이어(wire) 형태의 아연을 포함하는, 아연 고분자 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 아연 고분자 전지는 가요성(flexibility)을 갖는, 아연 고분자 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 아연 고분자 전지는 섬유질 형태로 제공되는, 아연 고분자 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 겔 타입 전해질 및 이를 포함하는 아연 고분자 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수계전해질 기반의 아연 고분자 전지는 높은 이론용량 및 우수한 전기전도도 뿐만 아니라 착용 가능한 휴대용 전자 기기의 급속한 발전으로 인해 기존의 리튬 이차 전지를 대체할 수 있는 차세대 이차전지로 주목 받고 있다. 이차전지의 응용 분야가 인체에 부착하여 사용할 수 있는 웨어러블 디바이스까지 확대되면서 폭발의 위험이 없는 고안정성의 차세대 이차전지의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 아연 고분자 전지의 양극으로 널리 사용되는 전도성 고분자는 지속적인 충방전과정에서 이온의 흡착과 탈착에 따른 부피 팽창 및 물 분자에 의한 분해로 인해 낮은 사이클 안정성을 나타내고 아연 음극 또한 수계전해질을 사용하여 부식이 발생되며 이는 곧 전지의 낮은 가역성과 방전 용량의 손실을 유발하여 상용화 하는데 있어 많은 제약이 있다.

[0004] 최근 전도성 고분자의 안정성을 향상시키기 위하여 전도성 고분자 전극 표면 개질, 고분자 공중합체 합성, 유기산 전해질 사용을 통해 아연 고분자 전지의 한계를 극복하는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 전극의 표면 개질을 위해 일반적으로 사용되는 산성용액은 전극 표면을 불균일하게 만들고 이에 따라 선택적 산화 및 낮은 안정성, 전극 손상이 유발될 수 있다는 큰 단점을 나타낸다. 고분자 공중합체를 이용한 전도성 고분자의 성능

항상 연구는 충방전 과정 중 수소이온(H^+)의 공급을 원활히 하여 사이클 안정성을 향상시키는 목적이긴 하나, 전해질에서 발생하는 H^+ 의 감소를 해결하지 못하는데 한계가 있다. 아연 고분자 전지에서 전도성 고분자 양극은 전해질의 pH가 낮아야 H^+ 의 공급이 원활해지면서 충방전과정에서 활성도가 좋은 반면, 아연 음극은 전해질의 pH가 감소하면 표면에서 심각한 부식이 유발되어 낮은 가역성으로 인해 전지의 성능이 크게 저하된다.

[0005] 전도성 고분자의 분해를 방지하면서 동시에 산성의 전해질을 사용하여 발생하는 아연 음극의 부식을 억제하기 위해 아연 고분자 전지의 전해질 pH를 최적화하는 실험이 많이 연구되었다. 그러나, pH 최적화에는 한계가 있으며, 설계된 아연 고분자 전지는 여전히 낮은 사이클 안정성을 나타낸다. 따라서, 전도성 고분자의 분해와 아연의 부식을 근본적으로 억제할 수 있는 방법이 필요하다.

[0006] 또한, 종래 기술에 따르면 유연한 전지의 제조를 위해 누수의 위험이 없는 겔 형태의 전해질을 사용하기 때문에 액체전해질 대비 낮은 이온전도도가 문제로 남아있었다.

[0007] 따라서 이를 동시에 만족 시킬 수 있는 새로운 방법의 고안정성/고성능을 동시에 만족시키며 유연한 아연 고분자 전지의 제조 방법 고안이 필요하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

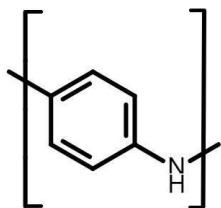
[0008] 본 발명은 상기 언급된 전기화학반응 환경에서 아연 고분자 전지의 문제점인 전도성 고분자의 분해로 인해 낮은 사이클 안정성과 아연 금속의 부식을 동시에 억제시키고 전해질의 이온전도도를 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예에 따르면, 아연을 포함하는 제1 전극; 상기 제1 전극과 이격되어 제공되며, 분자 내 아민 그룹을 갖는 전도성 고분자를 포함하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공되는 겔 상태의 전해질을 포함하고, 상기 전해질은 사슬형 고분자 및 알케인술폰산을 포함하고, 상기 알케인술폰산은 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자와 결합하여 상기 전해질 내의 물 분자 유동을 억제하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.

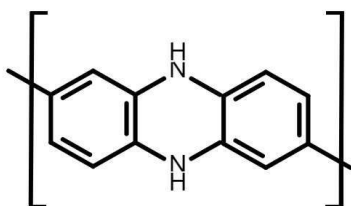
[0010] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자는 분자 내 아래 화학식 1과 화학식 2의 단위 그룹을 포함하는 고분자 화합물이고, 상기 알케인술폰산은 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2와 결합하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 알케인술폰산은 상기 전도성 고분자와 결합하여 상기 제2 전극의 표면의 적어도 일부를 커버하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.

- [0016] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 알케인술폰산은 상기 사슬형 고분자의 고분자 사슬 연장 방향과 상이한 방향으로 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자를 연결하고, 상기 알케인술폰산과 상기 사슬형 고분자 및 상기 전도성 고분자간 결합을 통해 이온이 호핑(hopping)하여 이동하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0017] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 전도성 고분자에 포함된 상기 화학식 2의 단위 그룹은 상기 아연 고분자 전지의 충방전에 따라 상기 알케인술폰산과 가역적으로 결합 또는 해리하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0018] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제2 전극은 탄소섬유를 더 포함하고, 상기 전도성 고분자는 상기 탄소섬유 상에 섬유 형태로 코팅되어 제공되는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0019] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 사슬형 고분자는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함하고, 상기 사슬형 고분자와 상기 알케인술폰산은 수소 결합하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 제1 전극은 와이어(wire) 형태의 아연을 포함하는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 아연 고분자 전지는 가요성(flexibility)을 갖는, 아연 고분자 전지가 제공된다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 아연 고분자 전지는 섬유질 형태로 제공되는, 아연 고분자 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면 아연 고분자 전지에 있어서, 전도성 고분자를 활성화하는 동시에 전지의 충방전 중 전도성 고분자가 분해되지 않도록 하여 전지의 용량 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면 전해질 내에서 물 분자의 이동이 억제되고 산성을 나타내는 겔 상태의 전해질과 아연 전극이 직접 접촉하는 것이 방지되어 전지의 가역성 및 안정성이 크게 향상될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면 전해질 내 분자간 결합이 형성됨에 따라 전해질의 이온 전도도 및 이온 수송 능력이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 고분자 전지를 나타낸 사시도이고, 도 2는 도 1의 A1-A1' 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 의거하여 전기화학적 증착 방법을 통해 증착된 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 4는 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 표면 분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예의 겔 전해질 분석을 측정하기 위해 ASTM D257-14 규격을 참고하여 제작된 이온전도도 측정 장비의 모식도이다.
- 도 6은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 타입 전해질의 전기화학적 특성 분석 비교 결과이다.
- 도 7은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 전해질의 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광법을 이용한 결합 분석 비교 그래프이다.
- 도 8은 전해질 첨가제 종류에 따라 제조된 유연한 아연 고분자 전지에 대한 사이클 특성 및 쿨롱효율(Coulomb efficiency) 비교 그래프이다.
- 도 9는 전해질에 메탄술폰산을 첨가하여 제조된 유연한 아연 고분자 전지의 메탄술폰산의 기능을 나타낸 모식도이다.
- 도 10은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 전해질의 타펠 분극(Tafel Polarization) 비교 분석 그래프이다.
- 도 11은 아연 고분자 전지의 셀 조립 형태에 따른 에너지밀도 및 출력밀도 그래프(라곤플롯: Ragon plot)이다.
- 도 12는 사이클 후의 전해질 첨가제 종류에 따른 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 비행시간형 이차이온 질량 분석 그래프이다.
- 도 13은 사이클 후의 전해질 첨가제 종류에 따른 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 푸리에 변환 적외선 분광법 비

교 그래프이다.

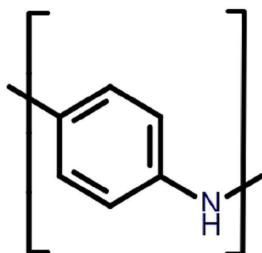
도 14는 전해질 첨가제 종류에 따른 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 사이클 후, 푸리에 변환 적외선 분광법 그래프 및 가역적인 반응을 나타낸 모식도이다.

도 15는 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 사후 주사 전자 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

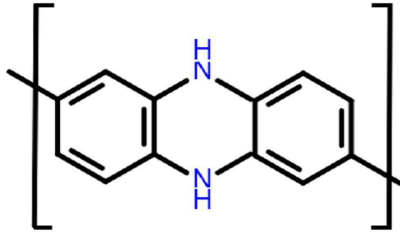
- [0027] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따르면 아연을 포함하는 제1 전극과 전도성 고분자를 포함하는 제2 전극 사이에 사슬형 고분자 및 알케인술포산을 포함하는 겔 상태의 전해질을 제공함으로써 물 분자 유동을 억제하고, 전도성 고분자의 분해, 아연의 부식을 방지하며 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 이에 따라 충방전 효율과 안정성이 우수한 전지를 제공할 수 있다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 고분자 전지를 나타낸 사시도이고, 도 2는 도 1의 A1-A1' 단면도이다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 아연 고분자 전지는 아연을 포함하는 제1 전극(100), 제1 전극(100)과 이격되어 제공되며, 분자 내 아민 그룹을 갖는 전도성 고분자를 포함하는 제2 전극(200), 제1 전극(100)과 제2 전극(200) 사이에 제공되는 겔 상태의 전해질(300)을 포함하고, 전해질(300)은 사슬형 고분자 및 알케인술포산을 포함한다. 또한, 전해질(300) 내의 알케인술포산은 사슬형 고분자 및 전도성 고분자와 결합하여 전해질(300) 내 물 분자 유동을 억제한다.
- [0031] 아연 고분자 전지는 도면에 나타난 것과 같이 제1 전극(100)과 제2 전극(200)이 서로 마주보는 형태로 이격되어 제공되고, 제1 전극(100)과 제2 전극(200) 사이에 전해질(300)이 충전된 상태로 제공될 수 있다.
- [0032] 아연 고분자 전지는 이온의 흡착과 탈착을 이용하여 전기를 충전 또는 방전하는 이차전지이다. 아연 고분자 전지의 충방전 사이클에서 이온, 예를 들어 수소 이온, 아연 이온, 또는 염화 이온은 제1 전극(100) 및/또는 제2 전극(200)에 흡착 또는 탈착된다.
- [0033] 아연 고분자 전지는 상술한 것과 같이 제1 전극(100), 제2 전극(200), 및 전해질(300)을 포함한다.
- [0034] 제1 전극(100)은 아연을 포함한다. 제1 전극(100)은 플레이트(plate), 와이어(wire) 등 다양한 형태로 제공될 수 있다. 아연 고분자 전지가 섬유실 형태로 제공되는 때, 제1 전극(100)은 와이어(wire) 형태로 제공될 수 있다. 아연이 가요성을 갖고 와이어 형태는 형상비(aspect ratio)가 크기 때문에 와이어 형태의 제1 전극(100)은 다양한 방향으로 쉽게 굽혀지거나 휠 수 있다. 이에 따라, 와이어 형태의 제1 전극(100)은 섬유실 형태의 아연 고분자 전지를 구현하는데 유리하다.
- [0035] 제1 전극(100)은 아연 고분자 전지 내에서 제2 전극(200)과 마주하는 형태로 제공될 수 있다.
- [0036] 제2 전극(200)은 제1 전극(100)과 이격되어 제공되며, 분자 내 아민 그룹을 갖는 전도성 고분자를 포함한다. 제2 전극(200)과 제1 전극(100)의 이격 거리는 제1 전극(100) 및 제2 전극(200)의 크기, 전해질(300)의 양, 아연 고분자 전지의 용량 등을 고려하여 결정할 수 있다.
- [0037] 제2 전극(200)은 전도성 고분자를 포함한다. 여기서 전도성 고분자는 분자 내 아민 그룹을 갖는 고분자이며, 경우에 따라 아래의 화학식 1과 화학식 2의 단위 그룹을 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] [화학식 2]



[0041]

[0042] 전도성 고분자 내에서 화학식 1과 화학식 2의 단위 그룹은 교호 공중합체(alternating copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 블록 공중합체(block copolymer), 그래프트 공중합체(graft copolymer) 중 어느 하나의 형태로 결합하여 제공될 수 있다.

[0043] 전도성 고분자 내에 제공된 상기 화학식 1과 화학식 2의 단위 그룹은 질소 원자에 제공된 비공유 전자쌍과 인접한 벤젠 고리의 파이 전자가 상호작용하여 가역적으로 다른 화합물과 결합을 형성할 수 있다. 이때 결합은 수소 결합 또는 쌍극자 결합일 수 있으며, 이에 따라 전위에 따라 결합 및 해리가 가역적으로 원활하게 이루어질 수 있다.

[0044] 전도성 고분자는 특히 분자 내에 제공된 화학식 2의 단위 그룹이 전해질(300) 내 알케인술포산과 가역적으로 결합 또는 해리될 수 있다. 구체적으로 아연 고분자 전지의 충전(산화)상태에서 이온화된 화학식 2의 단위 그룹과 알케인술포산 이온이 결합하여 존재하다가, 방전(환원) 상태로 진행될 때, 도핑되어있던 알케인술포산 이온이 해리되는 가역적인 반응이 발생할 수 있다. 전해질(300)에 제공된 알케인술포산과 전도성 고분자에 제공된 화학식 2의 단위 그룹이 가역적으로 결합 또는 해리됨에 따라 아연 고분자 전지의 충방전 사이클 안정성이 향상될 수 있다.

[0045] 전도성 고분자가 반드시 화학식 1과 화학식 2만으로 구성되는 것은 아니다. 전도성 고분자는 분자 내에 페나진(phenazine), 벤제노이드(Benzenoid), 퀴노노이드(Quinonoid) 그룹을 더 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

[0046] 제2 전극(200)은 전도성 고분자를 지지하기 위한 지지 부재를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 지지 부재는 탄소 섬유일 수 있으며, 전도성 고분자는 탄소 섬유 상에 섬유 형태로 코팅되어 제공될 수 있다. 탄소 섬유는 와이어 형태로 길게 연장된 모습을 가질 수 있으며, 다공성일 수 있다. 전도성 고분자가 코팅된 탄소 섬유 역시 가요성을 갖기 때문에, 이들을 포함하는 제2 전극(200) 역시 가요성을 나타낼 수 있다. 탄소 섬유 상에 전도성 고분자가 코팅되는 때에는 전도성 고분자가 분절되어 탄소 섬유 상에 제공될 수 있기 때문에, 전도성 고분자의 분자량 또는 중합도에는 특별한 제한이 없다.

[0047] 제2 전극(200)과 제1 전극(100) 사이에는 전해질(300)이 제공된다.

[0048] 전해질(300)은 겔(gel) 상태로 제공되며, 사슬형 고분자 및 알케인술포산을 포함한다. 전해질(300)은 아연 고분자 전지 내에서 이온이 제1 전극(100) 및/또는 제2 전극(200) 사이에서 흡착/탈착되고 이동할 수 있도록 한다.

[0049] 전해질(300)에 제공된 알케인술포산은 전해질(300)의 사슬형 고분자 및 제2 전극(200)의 전도성 고분자와 결합한다. 이때 결합은 수소 결합 및/또는 쌍극자 결합일 수 있다. 상술한 결합으로 인하여 전해질(300)에 포함된 물 분자의 유동이 억제될 수 있다. 구체적으로, 전해질(300)의 알케인술포산이 전해질(300)의 사슬형 고분자 및 제2 전극(200)의 전도성 고분자와 결합함으로써 체인을 형성하고 체인 내에 제공된 물 분자는 이동이 제한된다. 이러한 고분자 체인에 의한 물 분자 유동 억제를 '물 포집 효과'라고 지칭할 수 있다. 물 포집 효과는 고분자 체인으로 둘러싸인 공간 안에 물 분자가 제공되고 물 분자의 고분자 체인 밖으로 이동이 제한되는 것을 말한다.

[0050] 알케인술포산의 제공으로 전해질(300)에 포함된 물 분자의 유동이 억제됨에 따라 물 분자가 제2 전극(200)의 전도성 고분자와 결합하여 분해되는 것을 방지할 수 있다. 또한 물 분자 및/또는 수소 이온이 아연을 포함하는 제1 전극(100)과 직접적으로 접촉하여 아연이 전기화학적으로 불활성되거나 부식되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 아연 고분자 전지의 수명이 향상될 수 있다.

[0051] 알케인술포산은 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산 등일 수 있다. 알케인술포산의 종류는 전도성 고분자 및 사슬형 고분자의 종류 등을 고려하여 선택할 수 있다. 알케인술포산 중 메탄술포산은 -1.9의 pKa 상수 값을 갖고, 이에 따라 전도성 고분자의 활성화(예를 들어, 상술한 화학식 2의 단위 그룹 활성화)를 가능하게 하여 전지 용량 향상에 기여할 수 있다.

- [0052] 알케인술폰산은 제2 전극(200)의 전도성 고분자와 결합하여 제2 전극(200) 표면의 적어도 일부를 커버할 수 있다. 알케인술폰산은 제2 전극(200)을 보호하는 보호막 형태로 제2 전극(200) 표면에 제공될 수 있다. 알케인술폰산과 전도성 고분자 사이에는 예를 들어 수소 결합이 제공될 수 있고, 이에 따라 물 분자와 전도성 고분자가 결합하는 것이 방지될 수 있다. 따라서, 물 분자에 의한 전도성 고분자의 분해를 막을 수 있다.
- [0053] 알케인술폰산은 제1 전극(100) 표면 상에도 제공될 수 있다. 제1 전극(100) 표면에 제공된 알케인술폰산은 마찬가지로 제1 전극(100) 표면의 적어도 일부를 커버하고, 수소 이온 및/또는 물 분자가 제1 전극(100)에 제공된 아연과 직접 접촉하지 못하도록 막을 수 있다.
- [0054] 알케인술폰산은 전해질(300) 내에서는 사슬형 고분자와 연결될 수 있다. 이때 알케인술폰산과 사슬형 고분자는 사슬형 고분자의 고분자 사슬 연장 방향과 상이한 방향으로 연결될 수 있다. 아울러, 알케인술폰산은 일측에서 사슬형 고분자와 상술한 형태로 결합하는 동시에 타측에서 전도성 고분자와 결합할 수 있다. 따라서, 알케인술폰산은 사슬형 고분자의 고분자 사슬 연장 방향과 상이한 방향으로 전도성 고분자 및 사슬형 고분자 사이를 가 교할 수 있다. 이온은 알케인술폰산과 사슬형 고분자 및 전도성 고분자간 결합을 통해 호핑(hopping)하여 이동 할 수 있다.
- [0055] 알케인술폰산이 이온의 호핑 이동을 돕기 때문에 이온의 이동속도가 향상될 수 있다. 아연 고분자 전지의 효율 을 향상시키기 위해서는 충방전 사이클에서 이온이 제1 전극(100)과 제2 전극(200) 사이를 보다 쉽게 그리고 빠 르게 이동할 수 있도록 해야 한다. 제1 전극(100) 및/또는 제2 전극(200)과 그 사이에 제공된 전해질(300) 사이 에서 이온은 호핑(hopping)함으로써 이동할 수 있다. 따라서, 전해질(300)에 이온의 호핑 사이트가 보다 많이 제공될 때 전하 전달 능력이 향상되고 전지 충방전 효율이 개선될 수 있다. 알케인술폰산은 겔 형태의 전해질 (300)의 이온 전도도를 증가시키고 이온의 국부적 호핑 사이트를 증가시킴으로써, 제2 전극(200)의 전도성 고분 자 계면의 전하 전달 능력을 향상 시킬 수 있다. 이에 따라 아연 고분자 전지의 충방전 효율이 향상될 수 있다.
- [0056] 알케인술폰산과 함께 전해질(300) 내에는 사슬형 고분자가 제공된다.
- [0057] 사슬형 고분자는 이온의 수송을 위한 통로로 기능할 수 있다. 사슬형 고분자 상에서 이온은 호핑하여 이동할 수 있다. 아울러, 상술한 것과 같이 사슬형 고분자가 알케인술폰산과 연결될 때, 이온은 알케인술폰산 및 사슬형 고분자를 거쳐 빠르게 이동할 수 있다.
- [0058] 사슬형 고분자는 알케인술폰산과 수소 결합으로 안정적으로 결합될 수 있다. 이에 따라 전해질(300)의 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 알케인술폰산과 수소 결합을 형성하기 위한 사슬형 고분자는 폴리비닐알코올(PVA)을 포함할 수 있다. 사슬형 고분자의 중합도 및 체인 길이는 전해질(300) 내에서 다양할 수 있다. 따라서, 다양한 길이와 다양한 분자량의 사슬형 고분자가 전해질(300) 내에 포함될 수 있다. 사슬형 고분자의 길이 및 분자량은 전해질(300)의 점도를 고려하여 결정할 수 있다.
- [0059] 전해질(300) 내에는 상술한 알케인술폰산 및 사슬형 고분자 외에도 물, 산(Acid) 등이 더 제공될 수 있다. 산 (acid)은 예를 들어 염산 등일 수 있다.
- [0060] 아연 고분자 전지는 도면에 나타난 것과 같이 섬유질 형태로 제공될 수 있다. 이때 아연 고분자 전지를 구성하 는 제1 전극(100), 제2 전극(200), 및 전해질(300)은 각각 가요성(flexibility)을 가질 수 있고, 이에 따라 아 연 고분자 전지 역시 가요성을 가질 수 있다. 특히, 섬유질 형태의 아연 고분자 전지는 다양한 모습으로 구부리 거나 직조할 수 있기 때문에 활용성이 우수하다. 본원 발명의 경우 제1 전극(100) 및 제2 전극(200)이 각각 가 요성을 갖기 때문에 섬유질 형태 아연 고분자 전지를 구현하기 용이하다. 또한, 전해질(300)이 겔 상태로 제공 되기 때문에 전해질(300)이 누수될 우려가 없다. 다만 필요에 따라서는 아연 고분자 전지를 섬유질 형태 외에 코인셀, 2-전극셀, 파우치셀 형태로 제공하는 것 또한 가능하다.
- [0061] 아연 고분자 전지에는 아울러 전극, 피복 등이 더 제공될 수 있다.
- [0062] 이상에서는 본 발명에 따른 아연 고분자 전지에 대하여 살펴보았다. 이하에서는 실험예를 통해 아연 고분자 전 지 구현 형태에 대하여 더 자세히 살펴보고자 한다.
- [0064] **실험예 1. 섬유형 가요성 탄소섬유-전도성 고분자 전극의 제조**
- [0065] 도 3은 본 발명의 실시예에 의거하여 전기화학적 증착 방법을 통해 증착된 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전 극에 대한 주사 전자 현미경 이미지이다. 도 4는 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 표면 분석 결과이다.
- [0066] 전위가변기(VMP3 potentiostat, Biologic Science Instruments)를 사용하여 소프트웨어(EC-Lab software, Bio

Logic Science Instruments)를 통해 3-전극 시스템을 이용하여 탄소섬유 표면에 전도성 고분자를 증착하였다. 탄소섬유, 백금 호일, 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, 303/SCG/12J, Neoscience)을 각각 작업 전극, 상대 전극 그리고 기준 전극으로 사용하였다. 보다 상세하게는, 탄소 섬유와 백금 호일의 길이를 5~20 cm로 고정하고, 두 전극 사이 간격을 3cm로 설정하여 제작하였다. 기준 전극은 포화 염화칼륨 용액이 들어있는 Hg/Hg₂Cl₂ 칼로멜 전극을 사용하였으며 작업 전극과 상대 전극의 가운데에 고정하여 실험을 진행하였다. 전해질은 0.3M 아닐린(C₆H₅-NH₂, Aniline)과 1M 염산 혼합액을 사용하였다.

[0067] 전기화학적 증착 과정은 총 3단계로, 0.8V의 전압을 2분 동안 인가하여 전도성 고분자의 시드를 형성하고 1.5 mA cm⁻¹의 전류를 2초 작동시간, 1초 휴지시간으로 인가하여 30분간 전도성 고분자막을 성장시켰다. 증착 후 섬유형의 전도성 고분자가 증착된 탄소섬유전극(이하 “전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유” 혹은 “탄소섬유@전도성 고분자”로 명칭한다)에 대하여 증류수와 에탄올을 사용하여 탄소 섬유 표면의 과증착된 전도성 고분자 제거하였다. 도 3을 참고하면 탄소섬유 표면에 전도성 고분자가 약 600nm 두께로 고르게 증착된 것을 확인할 수 있다.

[0068] 도 4의 (가)를 참고하면 탄소 섬유에 증착된 전도성 고분자는 벤젠고리의 C=C결합, 퀴노이드고리의 C=C결합, C=N, C-H의 화학결합을 갖고 있으며 아닐린 모노머가 전도성 고분자로 잘 중합되었음을 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광법을 통해 규명하였다. 또한 도 4의 (나)와 표 1을 참고하면, X선 광전자 분광법을 통해 탄소섬유@전도성 고분자 표면에는 -NH⁺, -NH⁺, -NH-, =N-의 질소 그룹이 존재함을 확인하였으며 이를 통해 전도성 고분자의 증착을 확인할 수 있다.

표 1

특성		시료	
		탄소섬유	탄소섬유@ 전도성고분자
X선 광전자 분광법의 N 1s 질소 함량(%)		0.73	10.87
X선 광전자 분광법의 N 1s 분석(± 0.2 eV)	402.4 eV	-	6.46
	401.1 eV	-	24.49
	399.3 eV	-	56.01
	398.5 eV	-	13.0

[0070] 실험예 2. 전해질 첨가제를 이용한 겔 타입 전해질의 제조 및 성능 평가

[0071] 도 5는 본 발명의 실시예의 겔 전해질 분석을 측정하기 위해 ASTM D257-14 규격을 참고하여 제작된 이온전도도 측정 장비의 모식도이다. 도 6은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 타입 전해질의 전기화학적 특성 분석 비교 결과이다. 도 7은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 전해질의 푸리에 변환 적외선 분광법을 이용한 결합 분석 비교 그래프이다.

[0072] 유연한 아연 고분자 전지에 사용되는 겔 타입의 전해질을 만들기 위하여 폴리비닐알코올 분말 3 g을 95 ℃의 증류수 25 ml에 2시간 동안 용해시킨다. 용액의 온도를 상온으로 하강시킨 후, 전해질 염인 0.5 몰 염화 아연(Zinc chloride, ZnCl₂)과 1 몰 염화 암모늄(Ammonium chloride, NH₄Cl)을 용해시킨다. 전해질의 pH를 조절하기 위하여 본 연구에서는 1 몰 메탄술폰산을 사용하여 pH를 4로 고정시키며, 메탄술폰산의 농도는 6.7~7 부피비(vol%) 이다. 대조군으로는 1 몰 염산을 사용하여 pH를 4로 조절하며, 염산의 농도를 6.1~6.6 부피비 범위로 첨가한다.

[0073] 전해질의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 박막형태로 겔 전해질을 제조하여 도 5의 장비를 사용하여 이온전도도, 이온 전이 상수를 측정하였다. 도 5에 나타난 장비는 미국 재료 시험 협회의 ASTM D257-14 규격을 참고하여 직접 제작하였다. 겔 전해질에 전류를 인가하기 위하여 2개의 SUS 전극을 대칭하도록 하였으며, 시료가 닿는 그 면적을 1 cm², 두께를 3 mm가 되도록 제작하였다. 전류는 장비의 위와 아래에 2 전극으로 도선을 연결하여 인가하도록 설계하였다.

[0074] 도 6의 이온전도도 측정 결과를 참고하면, 메탄술폰산을 사용한 겔전해질(겔전해질_{MSA})의 이온전도도 값이 염산을 사용한 겔전해질(겔전해질_{HCl})의 값보다 3배 이상 큰 값을 가졌으며, 이온 전이 상수 또한 0.29를 나타내며

겔 전해질_{HCl} 보다 우수한 이온 전달 능력을 나타내고 있다. 이는 메탄술폰산의 첨가로 인해 양이온의 이동 능력을 향상시켰으며 전해질의 분극(polarization)이 가속화되었음을 의미한다.

[0075] 하이드로겔 기반 전해질의 수소 결합 형태 확인은 고체 상태 핵 자기 공명 분광법(Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance: MAS NMR)을 통해 진행되었다. 도 6의 (다) 그래프에서 볼 수 있듯이, 피크 III는 각각 68, 66 및 63ppm에서 mm, mr 및 rr 트라이어드(m = meso diad, r = racemic diad)를 구성하고 있다. 이때, 높은 rr 피크와 낮은 mm 피크는 인접한 폴리비닐알코올 사슬 사이에서 수산기와 분자간의 수소 결합(intramolecular hydrogen bond)이 우선적으로 형성된 것을 의미한다. 실시예에 따른 겔 전해질(겔 전해질_{MSA})은 비교예에 따른 겔 전해질(겔 전해질_{HCl}) 보다 높은 rr/mm 피크 강도 비를 나타냈으며, 이는 분자내의 수소결합뿐만 아니라 분자간의 수소결합이 더 많이 생성되었음을 나타낸다.

[0076] 실시예에 따르면 두 개의 수소 결합 수용체(acceptor)와 한 개의 공여체(donor)를 가진 메탄술폰산의 분자의 수소 결합 공여체-수용체 위상은 폴리비닐알코올 사슬과 많은 수의 분자간 수소 결합을 가능하게 한다. 반면, 염산을 사용한 비교예의 전해질에서는 염화 이온이 산소와 질소보다 전기 음성도가 낮아 폴리비닐알코올 사슬과의 약한 쌍극자-쌍극자 결합에만 관여하므로 분자간 수소 결합이 형성될 수 없었다. 또한, 폴리비닐알코올에는 음전하를 띤 그룹이 없기 때문에 이온 전이 상수와 안정성이 낮고, 따라서 비교예와 같이 겔 전해질_{HCl}을 사용할 경우 전체 이온 전도도가 부족하다.

[0077] 도 7의 그래프는 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 전해질의 푸리에 변환 적외선 분광법을 이용한 결합 분석을 비교한 결과이다. 겔 전해질_{MSA}는 1190, 1040cm⁻¹에서 각각 -SO₃ 대칭 스트레칭과 메탄술폰산 -SO₂ 비대칭 스트레칭이 존재함을 적외선 분광법을 통해 확인했다. 이를 통해 실시예의 경우 폴리비닐알코올 사슬과 메탄술폰산 사이 수소 결합이 존재함을 확인할 수 있었다.

[0078] 도 6의 (마) 모식도에서 볼 수 있듯이 겔 전해질_{MSA}는 폴리비닐알코올 사슬 내에서 수평방향뿐만 아니라 여러 개의 폴리비닐알코올 사슬 사이 결합을 형성할 수 있다. 이에 따라 빠른 이온의 수송을 위한 경로가 제공될 수 있다. 또한, 여러 개의 폴리비닐알코올 사슬 사이를 잇는 메탄술폰산은 물 분자를 고정시킬 수 있는 공간을 제공할 수 있다. 이에 따른 ‘물 포집 효과’에 의해 전도성 고분자 양극과 아연 음극 표면에 대한 물의 인력을 억제될 수 있다.

[0079] 이를 통해, 본 발명에서는 알케인술폰산을 첨가함으로써 겔 전해질의 액체 전해질 대비 낮은 이온전도도를 크게 향상할 수 있을 뿐만 아니라, 전도성 고분자의 산성 전해질에 의한 분해 및 아연의 분식을 방지할 수 있음을 확인하였다.

[0081] 실험예 3. 전해질 첨가제를 사용하여 제조된 유연한 아연 고분자 전지의 제작 및 전기화학적 성능 측정

[0082] 도 8은 전해질 첨가제 종류에 따라 제조된 유연한 아연 고분자 전지에 대한 사이클 특성 및 쿨롱효율 비교 그래프이다. 도 9는 전해질에 메탄술폰산을 첨가하여 제조된 유연한 아연 고분자 전지의 메탄술폰산의 기능을 나타낸 모식도이다. 도 10은 전해질 첨가제 종류에 따른 겔 전해질의 타펠 분극(Tafel Polarization) 비교 분석 그래프이다. 도 11은 아연 고분자 전지의 셀 조립 형태에 따른 에너지밀도 및 출력밀도 그래프(라곤플롯: Ragon plot)이다.

[0083] 섬유형 아연 고분자 전지는 직경 1mm 아연 와이어(Zn wire)와 전도성 고분자가 약 600나노메타로 증착된 탄소 섬유를 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 기반의 겔 전해질을 사용하여 제작하였다. 전도성 고분자가 증착된 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 양극과 아연 와이어 음극에 각각 겔 전해질을 도포하여 겔화를 진행시킨 후, 두 전극을 일정한 간격으로 꼬아서 고분자 기반 튜브에 넣어 전지를 제조하였다. 활물질의 총 길이가 5-20 cm로 제작된 전지는 -20 ° C에서 겔화가 진행되었다. 전지의 사이클 성능을 위한 정전류 실험은 2 A g⁻¹의 전류밀도에서 전지 측정 장비(Maccor Battery Tester System, series 4000)를 사용하여 진행하였다.

[0084] 도 8의 그래프는 전해질 첨가제 종류에 따른 전지의 사이클 성능 비교 그래프이다. 메탄술폰산을 첨가한 실시예에 따른 전지는 2 A g⁻¹의 전류밀도에서 141.9 mAh g⁻¹의 용량을 나타내며 2000사이클 후에도 88 %의 높은 용량 유지율을 나타낸 반면, 염산을 사용한 비교예에 따른 전지는 89 mAh g⁻¹의 용량을 나타내며 43 %의 낮은 용량 유지율을 나타내었다. 메탄술폰산을 첨가한 실시예의 아연 고분자 전지가 우수한 용량을 나타내는 이유는 메탄술폰산을 전해질에 첨가함으로써 겔 전해질의 이온전도도와 이온 수송 능력이 향상되었기 때문이다.

- [0085] 또한, 도 9의 모식도에 나타나 있듯이 메탄술폰산이 폴리비닐알코올 사슬과 전도성 고분자 사이에서 결합을 형성하여 폴리아닐린의 분해를 방지하며 활물질의 손상을 억제함으로써 더 우수한 용량 유지율이 나타났다. 나아가 메탄술폰산은 폴리비닐알코올 사슬간의 결합을 형성하여 ‘물 포집 효과’를 통해 아연 음극의 산성 전해질로부터의 부식을 효과적으로 억제하였고, 이에 따라 우수한 용량 유지율이 나타났다.
- [0086] 도 10은 전해질 첨가제에 따른 아연 대칭 셀의 타펠분극(Tafel polarization) 비교 그래프이다. 메탄술폰산을 첨가한 겔전해질을 이용한 대칭 셀은 염산을 사용한 셀 보다 음극의 부식율과 부식 전류 밀도가 낮았으며, 이는 메탄술폰산의 첨가로 인해 아연 음극의 내식성이 향상되었음을 한번 더 확인할 수 있었다.
- [0087] 도 11은 아연 폴리아닐린 전지의 셀 조립 형태에 따른 에너지밀도 및 출력밀도(라곤 플롯: Ragon plot) 비교 그래프이다. 본 발명에서는 유연한 섬유탄소섬유@전도성 고분자 양극과 아연 와이어 음극을 사용하여 다양한 굽힘반경에서도 전원을 공급할 수 있는 섬유탄소섬유@전도성 고분자 셀을 제조하였다. 그러나 다른 코인셀, 2-전극셀, 파우치 형태와 같이 다른 형태로 아연 고분자 전지를 제공할 경우, 다양한 굽힘반경에서 전원을 공급하기에 어려움이 있으며 전지의 무게가 무거운 단점이 있다. 본 발명에서 제조한 섬유탄소섬유 전지는 유연한 특성을 가질 뿐만 아니라, 우수한 출력 밀도(9135.4W kg^{-1})와 에너지 밀도 (115.4Wh kg^{-1})를 나타낸다.
- [0089] **실험예 4. 전해질 첨가제를 사용하여 제조된 유연한 아연 폴리아닐린 전지의 충방전 실험 후 분석**
- [0090] 도 12는 사이클 후의 전해질 첨가제 종류에 따른 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 비행시간형 이차이온질량 분석 그래프이다. 도 13은 사이클 후의 전해질 첨가제 종류에 따른 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 푸리에 변환 적외선 분광법 비교 그래프이다. 도 14는 전해질 첨가제 종류에 따른 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 사이클 후, 푸리에 변환 적외선 분광법 그래프 및 가역적인 반응을 나타낸 모식도이다. 도 15는 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 사후 주사 전자 현미경 이미지이다.
- [0091] 도 12의 비행시간형 이차이온질량 분석 그래프는 알케인술폰산과 전도성 고분자 사이의 가역적 반응을 확인하기 위한 것이다. 실시예와 같이 메탄술폰산을 사용한 전극의 경우, 염소이온(Cl^-)과 술폰산염(SO_3^-)이 균일하게 분포되어있다. 그러나 비교예와 같이 전해질로 염산 사용한 경우에는, 염소이온이 특정 부분에 국한되어 분포되어 있다. 또한, 염산 전해질의 경우, 산소이온(O^-)이 염소 이온보다 높은 전도성 고분자 표면 분포도를 나타내는데, 이는 물 분자의 존재로부터 기인한다.
- [0092] 또한, 스퍼터 타임 증가에 따른 원소 분포도 분석 결과, 메탄술폰산을 사용한 전극은 술폰산염이 표면에 집중 분포되어 있고, 염소이온이 전극 깊숙이 침투한 것을 확인할 수 있었다. 이때, 이온 반경이 더 큰 술폰산염이 전도성 고분자와 겔전해질이 만나는 계면에 존재하고 메탄술폰산은 전도성 고분자가 물분자와 결합하는 것을 방지하고 염소이온이 전도성 고분자 전극 내부로 깊숙이 이동할 수 있도록 하는 이중 음이온 도핑 효과를 나타냈다. 그러나 전해질로 염산을 사용한 전극의 경우 염소이온이 산소이온과 경쟁하여 전극내부로 깊숙이 침투하지 못함을 나타낸다. 이는 낮은 전지 용량을 나타내는 원인이 된다.
- [0093] 도 13에 나타난 그래프는 전해질첨가제 종류에 따른 사이클 후 전극의 푸리에 변환 적외선 분광법 결과를 나타낸다. 메탄술폰산을 사용한 전극은 $-\text{SO}_3$ 스트레칭, S-O 스트레칭 및 O-H 피크를 나타냈으며 이는 메탄술폰산이 강력한 수소 결합 및 정전기적 결합을 통해 전도성 고분자 계면에 결합하고 있음을 나타낸다.
- [0094] 충전/방전 시 전도성 고분자를 구성하는 세그먼트(segment)의 변화를 명확히 하기 위하여 사이클 후의 전극을 충전과 방전 상태에서 푸리에 변환 적외선 분광법 분석을 실시하였다. 도 14의 (가)와 (나)에 따라 1605, 1570, 1490, 1530cm^{-1} 에서 4 개의 주요 피크는 각각 페나진(phenazine), 퀴노이드(quinonoid), 벤제노이드(benzenoid) 및 페노사프라닌(phenosafranin)을 나타내며, 표 2에 보다 자세히 기술하였다.

표 2

전해질 첨가제		사이클 후의 탄소섬유@전도성 고분자 전극의 푸리에 변환 적외선 분광법을 이용한 구조 분석($\pm 2\text{ cm}^{-1}$)			
		페나진 (1605 cm^{-1})	퀴노이드 (1570 cm^{-1})	벤제노이드 (1490 cm^{-1})	페노사프라닌(1530 cm^{-1})
실시예 (메탄술폰산)	산화	13.1	42.0	43.4	1.5
	환원	2.6	43.9	48.7	4.78
비교예 (염산)	산화	12.2	27.1	59.8	0.94

환원	15.3	25.9	57.9	0.93
----	------	------	------	------

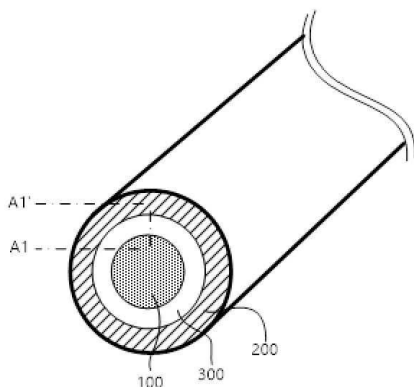
- [0096] 도 14의 (다) 그래프를 보면, 실시예의 메탄술폰산을 사용한 전극에서 유일하게 페나진 그룹이 충전 상태(13.1 %)에서 방전 상태(2.6 %)로 이동할 때, 눈에 띄는 큰 변화를 나타냈다. 반면, 비교예의 염산을 사용한 전극은 모든 전도성 고분자의 세그먼트가 충전/방전 동안 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 전지의 낮은 가역성으로부터 발생한 것으로 분석되며, 곧 전지의 낮은 사이클 안정성으로 기인하게 된다.
- [0097] 도 14의 (라) 모식도에 실시예에 따른 알케인술폰산과 전도성 고분자간 가역 반응을 보다 자세히 나타내었다. 충전(산화)상태에서는 이온화된 페나진(Phz^+)과 메탄술폰산이온(MSA^-)이 결합하여 존재하다가, 방전 (환원) 상태가 진행될 때, 도핑되어있던 메탄술폰산 이온(MSA^-)이 해리되어 가역적인 반응이 발생한다. 이처럼 메탄술폰산에서 페나진 그룹이 가역적인 반응을 하는 이유는 페나진과 메탄술폰산간 결합 에너지(N-O , 201 kJ mol^{-1})가 페나진과 염산간 결합 에너지(N-Cl , 313 kJ mol^{-1}) 보다 낮기 때문이다. 또한, 메탄술폰산은 전도성 고분자의 이민 그룹의 도핑 반응에 적합한 pKa 상수 값(-1.9)을 가지고 있으며, 이는 이민 그룹의 활성화를 촉진시킨다. 이때, 활성화되지 않는 퀴논 이민(quinone imine) 그룹들은 물 분자와 강하게 결합하여 전도성 고분자 전극에서 쉽게 분해되어 낮은 가역성을 나타내어 결국 사이클 안정성을 현저히 감소시킨다.
- [0098] 도 15에 메탄술폰산의 전도성 고분자 분해 억제 효과를 입증할 수 있는 전도성 고분자가 코팅된 탄소섬유 전극의 싸이클 실험 후 주사 전자 현미경 이미지를 나타내었다. 메탄술폰산을 사용한 실시예 전극은 2000사이클 후에도 전도성 고분자의 열화 없이 균일한 표면 형태를 유지한 반면, 염산을 사용한 비교예 전극은 전도성 고분자의 분해로 인해 전극 표면에서 박리가 진행되었으며 이는 결국 낮은 사이클 안정성으로 이어졌다.
- [0100] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0101] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

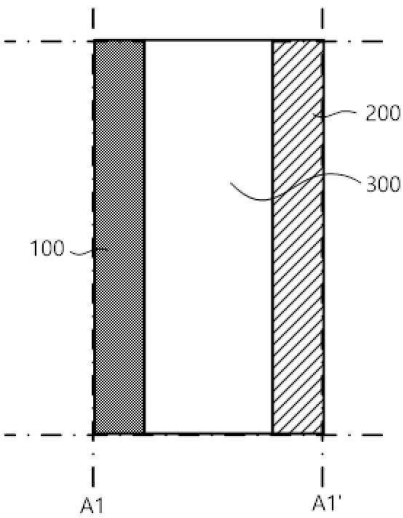
- [0102] 100: 제1 전극 200: 제2 전극
300: 전해질

도면

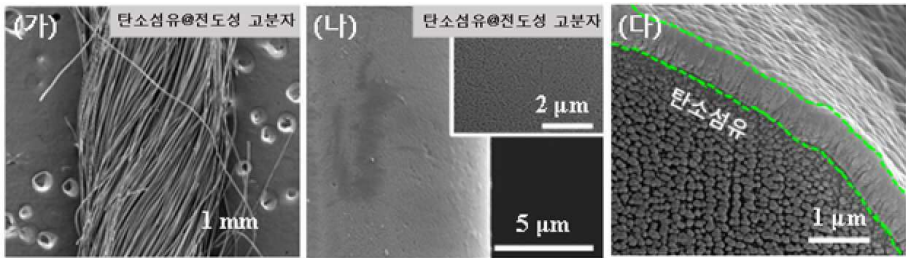
도면1



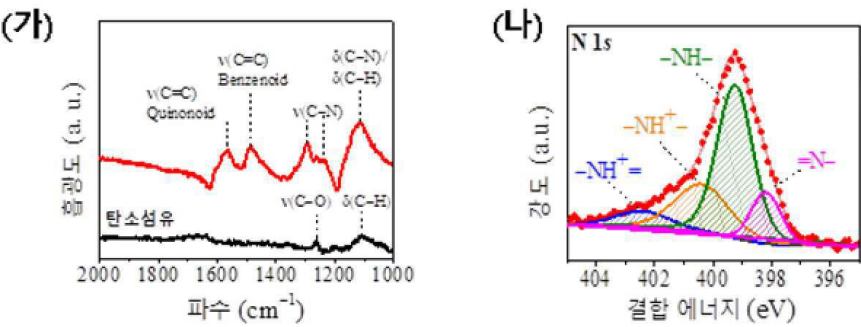
도면2



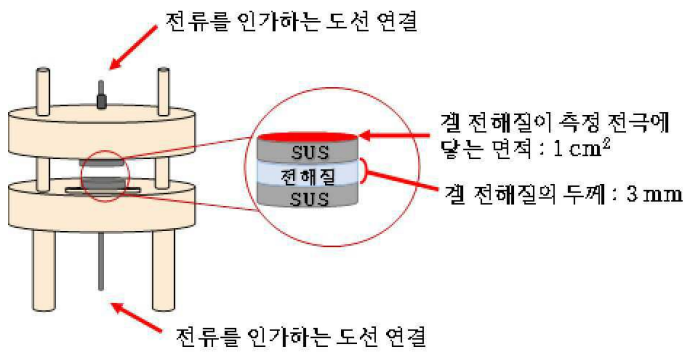
도면3



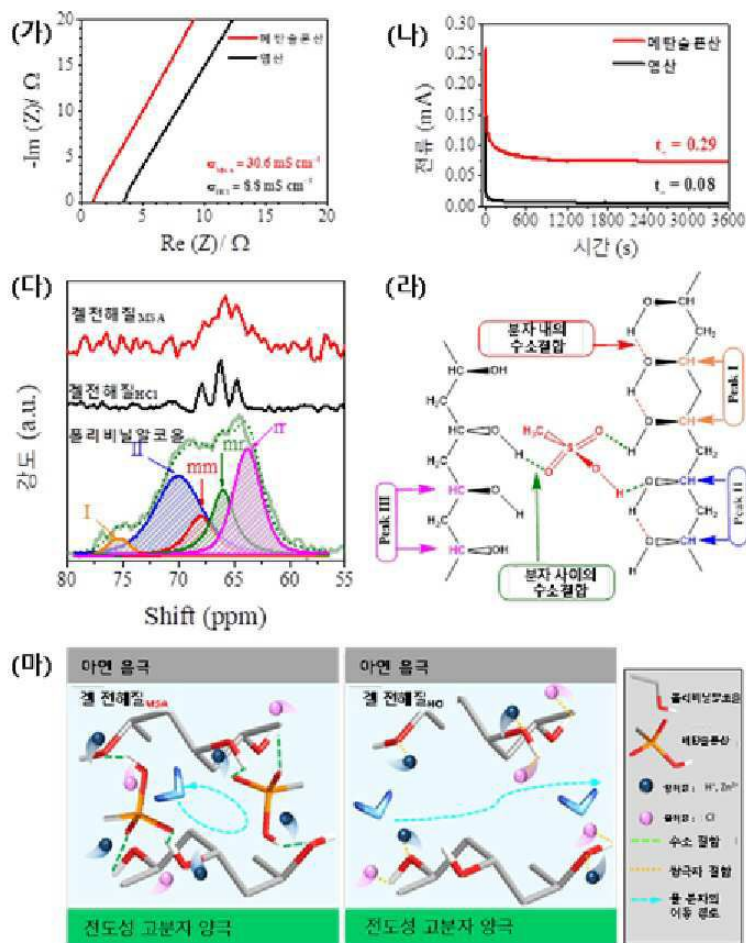
도면4



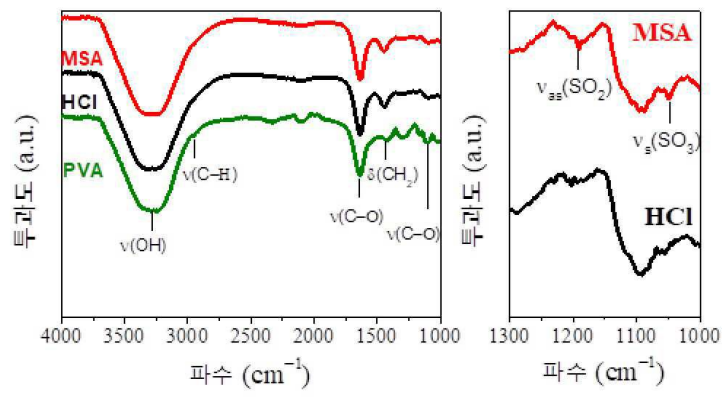
도면5



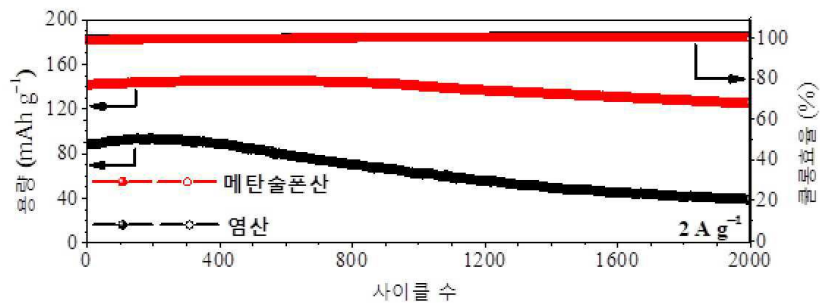
도면6



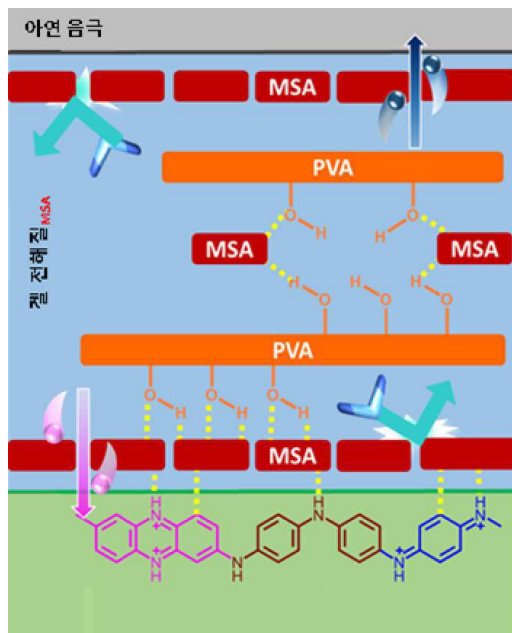
도면7



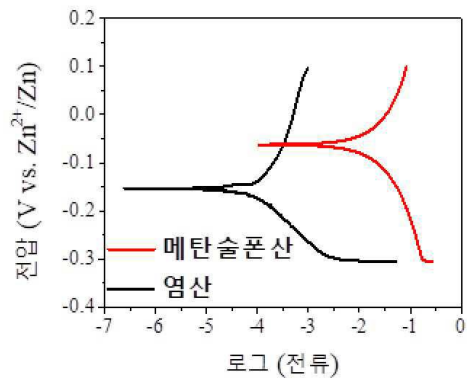
도면8



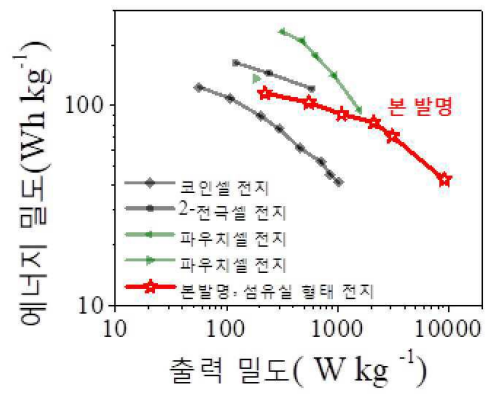
도면9



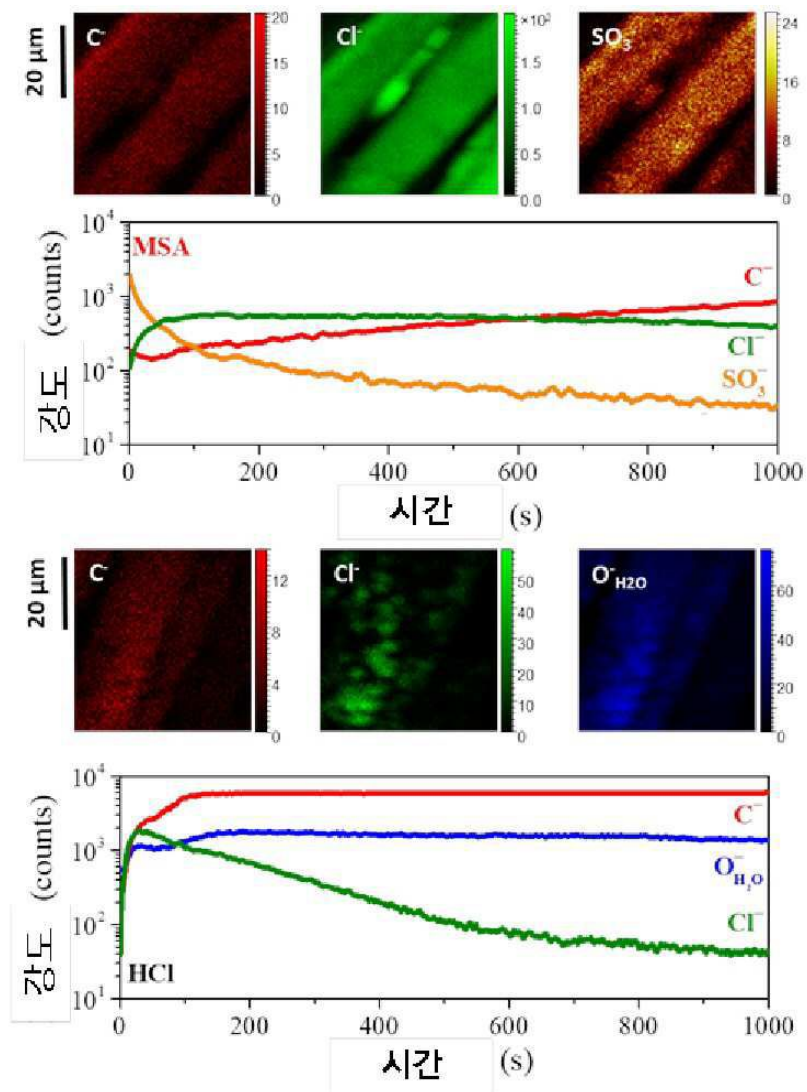
도면10



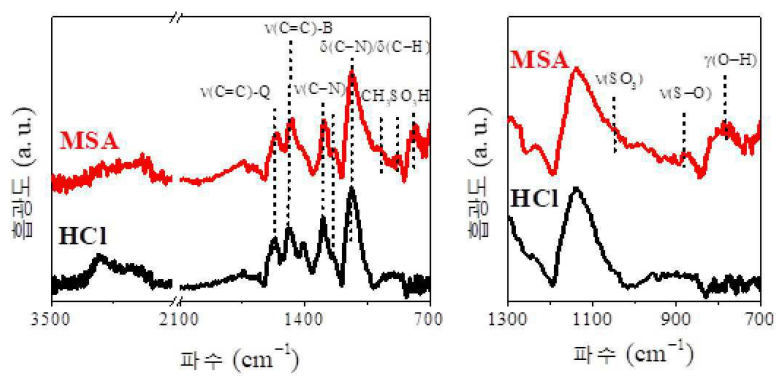
도면11



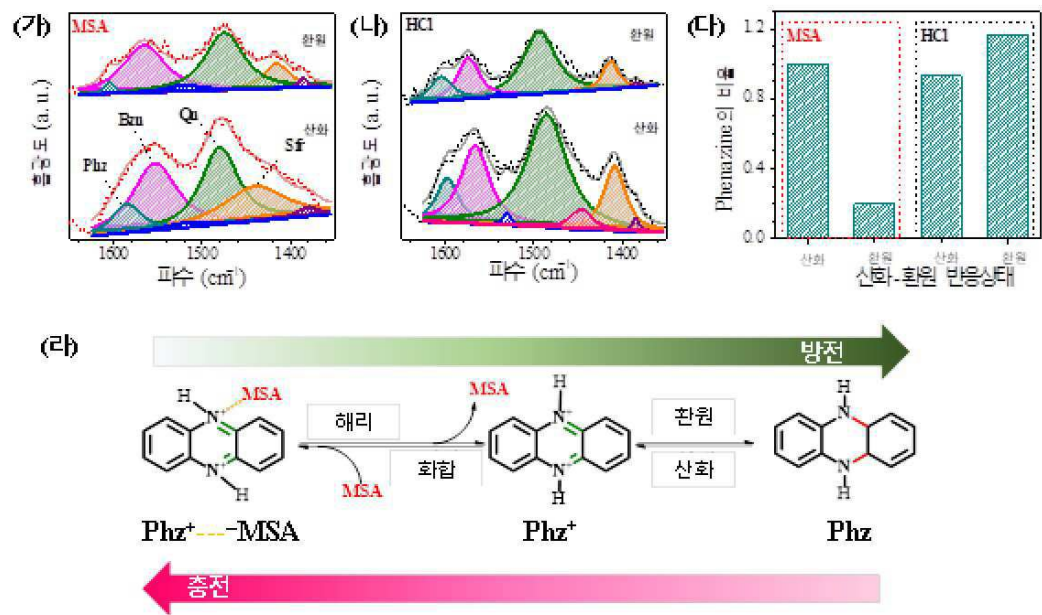
도면12



도면13



도면14



도면15

