(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0003371
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) *C09D 155/00* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) *H01M 10/38* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/02 (2022.01)
C09D 155/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0085964
(22) 출원일자 2024년07월01일
심사청구일자 2024년07월01일
(30) 우선권주장
1020230084944 2023년06월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
남관우
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
안희주
서울특별시 서대문구 신촌역로 35, 404호 (창천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

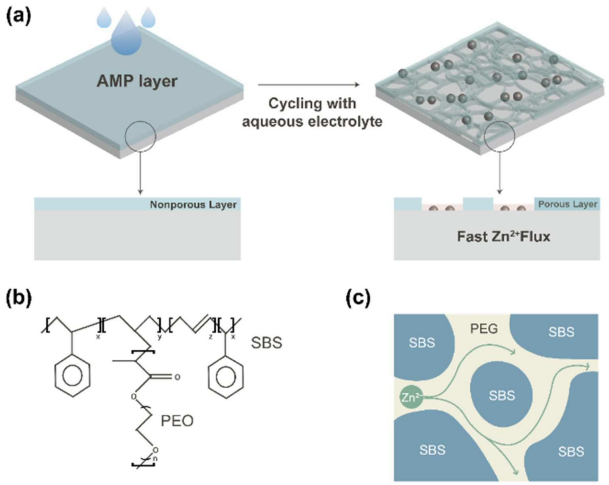
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **양친매성 블록 공중합체를 이용하는 아연 이차전지용 애노드 및 이를 포함하는 아연 이차전지**

(57) 요 약

본원은 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드 및 이를 포함하는 아연 이차전지, 및 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 7/61 (2018.01)
H01M 10/38 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
김다예
경기도 김포시 유현로 200, 101동 1704호 (풍무동, 풍무 푸르지오)
최성훈
광주광역시 북구 양일1로 31, 111동 2202호 (연제동, 힐스테이트 연제)
우중제
광주광역시 북구 첨단연신로 216, 102동 502호 (신용동, 첨단2지구제일풍경채)
장일찬
광주광역시 북구 본촌마을길 157-22, 108동 1801호 (본촌동, 힐스테이트 본촌)
송진주
광주광역시 북구 양일1로 31, 107동 1702호 (연제동, 힐스테이트 연제)
서준교
대전광역시 유성구 노은동로87번길 75, 2층 (노은동)
마지영
광주광역시 북구 삼소로270번길 25 (월출동)
송하용
서울특별시 송파구 백제고분로18길 7, 101동 811호 (잠실동, 현대아파트)
우상혁
광주광역시 광산구 첨단중앙로68번길 60, 301동 106호 (산월동, 첨단3-1차 호반리젠시빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186812
과제번호	20009985
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	세라믹 이차전지용 7 mAhcm2급 고에너지밀도 전극 극판 제조용 복합 소재 및 전극 부품 제조 기술 개발
과제수행기관명	씨아이에스(주)
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

아연 금속; 및

상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체(amphiphilic block copolymer; ABP) 및 이온성 염을 포함하는 ABP 보호층

을 포함하는, 아연 이차전지용 애노드로서,

상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인,

아연 이차전지용 애노드.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 소수성 주쇄는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔(PB), 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS), 및 폴리에틸렌 (PE)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(PTMEG), 및 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타아크릴레이트(POEM)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드.

청구항 4

제 1항에 있어서,

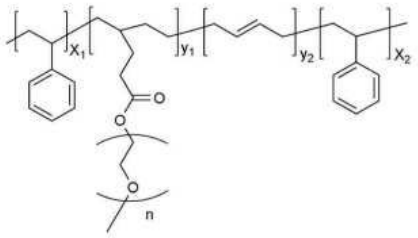
상기 양친매성 블록 공중합체는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS) 및/또는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 포함하는 소수성 주쇄; 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함하는 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양친매성 블록 공중합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 아연 이차전지용 애노드:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x_1 및 x_2는 각각 50 내지 150의 자연수이고,

y_1+y_2는 1700 내지 1900의 자연수이며, y_1은 1 내지 201의 자연수이고,

n은 9 내지 19의 자연수임.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 이온성 염은 황산아연($ZnSO_4$), 황산아연 수화물($ZnSO_4.xH_2O$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 질산아연 수화물($Zn(NO_3)_2.xH_2O$), 염화아연($ZnCl_2$), 염화아연 수화물($ZnCl_2.xH_2O$), 아연 트리플루오로메탄설폰산염($Zn(OTf)_2$) 아연 트리플루오로메탄설폰산 수화물($Zn(OTF)_2.xH_2O$), 아연 디[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드](ZnTFSI), 및 아연 디[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드] 수화물($ZnTFSI.xH_2O$)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 ABP 보호층은 1 μm 내지 100 μm의 두께를 가지는 것인, 아연 이차전지용 애노드.

청구항 8

제 1항에 따른 아연 이차전지용 애노드;

캐소드; 및

전해질을 포함하는, 아연 이차전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 아연 이차전지는 수계 아연 이차전지인 것인, 아연 이차전지.

청구항 10

아연 금속; 및

상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체(amphiphilic block copolymer; ABP) 및 이온성 염을

포함하는 ABP 보호층을 포함하며,

상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조방법으로서,

(a) 상기 양친매성 블록 공중합체, 상기 이온성 염 및 비극성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합물로 상기 아연 금속 상에 상기 ABP 보호층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 비극성 용매를 제거하는 단계

를 포함하는, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 비극성 용매는 톨루엔, 헥세인, 및 벤젠에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 양친매성 블록 공중합체 및 비극성 용매의 질량비는 1:8 내지 1:10 인 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 양친매성 블록 공중합체 및 상기 이온성 염의 질량비는 9:1 내지 11:1 인 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드 및 이를 포함하는 아연 이차전지, 및 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 효율적이고 지속 가능한 에너지 저장 시스템(energy storage system; ESS)에 대한 수요가 증가함에 따라 첨단 배터리 기술 연구가 주목받고 있다. 수십 년 동안 리튬 이온 배터리(lithium-ion battery; LIB)가 ESS에서 높은 점유율을 차지했지만, 재료의 희소성과 높은 단가로 인해 이를 대체하는 화학 배터리에 대한 연구가 시작되었다. 수성 아연 이차전지(Aqueous rechargeable zinc battery; ARZB)는 재료의 풍부성, 합리적인 단가 및 높은 안전성으로 인해 유망한 차세대 대규모 에너지 저장 장치의 후보로 부상하였다. ARZB는 MnO_2 및 V_2O_5와 같은 전이 금속 산화물과 프러시안 블루 유사체 및 폴리옥소메탈레이트와 같은 다중음이온 물질들을 포함하는 다양한 캐소드(cathode) 후보를 사용한다. Zn 금속 애노드(anode)와 짝지어진 이러한 애노드 물질은 Zn^{2+} 이온의 삽입 및 탈리를 가능하게 하여 ARZB의 작동을 촉진한다.

[0003] 이러한 잠재력에도 불구하고 ARZB의 Zn 애노드는 본질적인 문제에 직면해 있다. 한 가지 주요 문제는 충전 과정에서 흔히 Zn 수지상 결정이라고 불리는 불균일한 Zn 덴드라이트(dendrite)가 형성된다는 것이다. 이러한 덴드

라이트는 분리막을 뚫고 단락(short circuit)을 일으켜 배터리 수명을 단축시킬 수 있다. 또한, 전해질 분해로 생성된 OH^- 과 Zn^{2+} 이온의 상호 작용으로 인해 ZnO 이 생성되어 배터리 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. ZnO 층이 생성되면 전극의 유효 표면적을 감소시켜 에너지 출력을 낮추고 전반적인 배터리 효율을 감소시킨다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위해 ARZB에서 Zn 금속 애노드의 성능을 향상시키는 것을 목표로, 표면 개질 기술에 관한 많은 연구들이 진행되었다. 가장 널리 사용되는 방법들은 표면 코팅을 위해 유기 고분자와 다공성 무기 물질을 활용하는 것이다. 먼저, 유기 재료는 유연하다는 장점이 있기 때문에 덴드라이트의 형성을 일부 방지할 수 있다. 그러나 코팅층으로서의 유기 재료는 낮은 이온 전도성으로 인해 높은 저항으로 이어져 캐리어 이온의 효율적인 이동을 방해할 수 있다. 반면, 다공성 무기 물질은 바인더(binder)를 통해 다공성 구조를 생성함으로써 이러한 한계를 해결할 수 있는 잠재성을 가진다. 상기 다공성 무기 물질의 코팅은 균일한 Zn^{2+} 이온 이동을 촉진하여 ARZB의 전반적인 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나 대부분의 무기 재료는 접착성이 없기 때문에 장기간의 사이클링 중, 전해질과 접촉하면, Zn 금속 표면에서의 접착력을 유지하기가 어렵다는 단점이 있다. 또한, 무기 재료와 결합되어 사용될 바인더가 추가로 필요하며, 바인더의 호환성 및 안정성과 같은 추가적인 사항들이 고려되어야 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Zhang, N. et al. Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries. Chem. Soc. Rev. 49, 4203-4219 (2020).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드 및 이를 포함하는 아연 이차전지, 및 양친매성 블록 공중합체로 코팅된 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제1 측면은, 아연금속; 및 상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체 및 이온성 염을 포함하는 ABP 보호층을 포함하는, 아연 이차전지용 애노드로서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드를 제공한다.

[0009] 본원의 제2 측면은, 제1측면에 따른 아연 이차전지용 애노드; 캐소드; 및 전해질을 포함하는, 아연 이차전지를 제공한다.

[0010] 본원의 제3 측면은, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체 및 이온성 염을 포함하는 ABP 보호층을 포함하며, 상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조방법으로서, (a) 상기 양친매성 블록 공중합체, 상기 이온성 염 및 비극성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합물로 상기 아연 금속 상에 상기 ABP 보호층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 비극성 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 아연 이차전지용 애노드에 포함되는 ABP 보호층은 전지가 작동하고 나서 수성 전해질과 만나면 변형되는 것으로서, 그 자체로 다공성 구조가 될 수 있다. 상기 다공성 구조는 이온의 원활한 이동을 촉진시키는 것으로, 내부 저항을 감소시키며, 도금 공정 및 박리 공정을 효율적으로 만들 수 있다. 또한, 상기 다

공성 구조는 Zn 증착 및 용해 중에 발생하는 부피 변화를 수용할 수 있어 아연 이차전지의 내구성 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 아연 이차전지용 애노드에 포함되는 ABP 보호층은 수화된 Zn^{2+} 이온을 균일하게 증착시켜, Zn 덴드라이트의 성장을 억제시킬 수 있다. 또한, 균일하게 증착된 Zn^{2+} 이온으로 인해 활성 수성 전해질과의 부식반응으로부터 Zn 애노드를 효과적으로 보호하여, 부식에 대한 민감성을 감소시킬 수 있다. 상기 ABP 보호층은 상기 ABP 보호층을 포함하지 않는 아연 이차전지용 애노드와 비교하여 애노드의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어(bare) Zn 애노드 및 ABP-Zn 증착 공정에서, (a) Zn 증착 공정을 나타낸 개략도, (b) ABP 바인더의 구조, (c) Zn^{2+} 이온의 전달 경로를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) ABP 바인더가 캐스팅되지 않은 베어 Zn 음극 및 (b) ABP 바인더가 캐스팅된 ABP-Zn 복합체 표면의 전계 방출 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상기 ABP 바인더를 닥터 블레이드 캐스팅(doctor blade casting)으로 도포할 때, 닥터 블레이드의 높이를 각각 (a) 30 μm, (b) 40 μm, (c) 50 μm, 및 (d) 60 μm로 하여 제작한 ABP-Zn의 단면을 나타낸 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, ABP 보호층이 있는 ABP-Zn 과 ABP 보호층이 없는 베어(bare) Zn 애노드 각각의 (a) 부식 전위를 측정한 선형 분극 실험 그래프(linear polarization experiment), (b) -150 mV의 과전위에서 나타난 시간대전류도(chronoamperogram; CA), 및 (C) Zn^{2+} 증착 형태를 나타낸 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) ABP 보호층 및 폴리비닐리덴 불화물(polyvinylidene fluoride; PVDF) 층의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot), (b) ABP-Zn 과 그의 대칭 셀 베어 Zn 애노드의 나이퀴스트 플롯, (c) 면적 용량 1mAh cm^{-2}에서 Zn 대칭 셀들의 사이클 성능, (d) 10mA cm^{-2}(면적 용량: 0.5 mAh cm^{-2})에서 Zn 대칭 셀들의 사이클 성능, 및 (e) 전류 밀도 0.1 A g^{-1}에서 Bare-Zn||α-MnO_2 및 ABP-Zn||α-MnO_2 풀 셀의 사이클 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하

지 않는다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0025] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 제 1 측면은, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체 및 이온성 염을 포함하는 ABP 보호층을 포함하는, 아연 이차전지용 애노드로서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드를 제공한다.

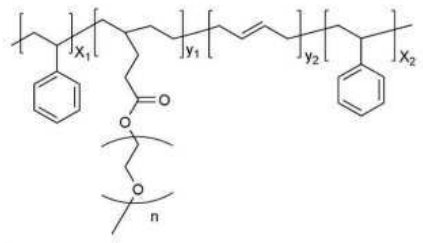
[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소수성 주쇄는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔(PB), 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS), 및 폴리에틸렌 (PE)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(PTMEG), 및 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타아크릴레이트(POEM)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS) 및/또는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 포함하는 소수성 주쇄; 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함하는 측쇄를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물일 수 있다.

[0032] [화학식 1]

[0033] 

[0034] 상기 화학식 1에서, x_1 및 x_2는 각각 50 내지 150의 자연수이고, y_1+y_2는 1700 내지 1900의 자연수이며, y_1은 1 내지 201의 자연수이고, n 은 9 내지 19의 자연수임.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온성 염은 황산아연($ZnSO_4$), 황산아연 수화물($ZnSO_4.xH_2O$), 질산아연($Zn(NO_3)_2$), 질산아연 수화물($Zn(NO_3)_2.xH_2O$), 염화아연($ZnCl_2$), 염화아연 수화물($ZnCl_2.xH_2O$), 아연 트리플루오로메탄설폰산염($Zn(OTf)_2$) 아연 트리플루오로메탄설폰산 수화물($Zn(OTF)_2.xH_2O$), 아연 디[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드](ZnTFSI), 및 아연 디[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드] 수화물($ZnTFSI.xH_2O$)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ABP 보호층의 이온 전도도는 2.0×10^{-4} S cm^{-1} 내지 10.0×10^{-4} S cm^{-1} 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 ABP 보호층의 두께는 1 μm 내지 100 μm 일수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 제 1측면에 따른 아연 이차전지용 애노드; 캐소드; 및 전해질을 포함하는, 아연 이차전지

를 제공한다.

[0039] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아연 이차전지는 수계 아연 이차전지인 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 아연 이차전지용 애노드에 포함되는 ABP 보호층은 전지가 작동하면서 수성 전해질과 만나면 변형되는 것으로서, 그 자체로 다공성 구조가 될 수 있다. 상기 다공성 구조는 이온의 원활한 이동을 촉진시키는 것으로, 내부 저항을 감소시키며, 도금 공정 및 박리 공정을 효율적으로 만들 수 있다. 또한, 상기 다공성 구조는 Zn 증착 및 용해 중에 발생하는 부피 변화를 수용할 수 있어 이차전지의 내구성 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0042] 본원의 구현예들에 따른 아연 이차전지용 애노드에 포함되는 ABP 보호층은 수화된 Zn^{2+} 이온을 균일하게 증착시켜, Zn 덴드라이트의 성장을 억제시킬 수 있다. 또한, 균일하게 증착된 Zn^{2+} 이온으로 인해 활성 수성 전해질과의 부식반응으로부터 Zn 애노드를 효과적으로 보호하여, 부식에 대한 민감성을 감소시킬 수 있다. 상기 ABP 보호층은 상기 ABP 보호층을 포함하지 않는 아연 이차전지용 애노드와 비교하여 애노드의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0043] 본원의 제3 측면은, 아연 금속; 및 상기 아연 금속 상에 형성되며, 양친매성 블록 공중합체 및 이온성 염을 포함하는 ABP 보호층을 포함하며, 상기 양친매성 블록 공중합체는 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 것인, 아연 이차전지용 애노드의 제조방법으로서, (a) 상기 양친매성 블록 공중합체, 상기 이온성 염 및 비극성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합물로 상기 아연 금속 상에 상기 ABP 보호층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 비극성 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 아연 이차전지용 애노드의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비극성 용매는 톨루엔, 헥세인, 및 벤젠에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체 및 비극성 용매의 질량비는 약 1:8 내지 약 1:10일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친매성 블록 공중합체 및 이온성 염의 질량비는 약 9:1 내지 약 11:1일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051] **[실시예]**

[0052] **1. 실시예: ABP-Zn 코인 셀 제조**

[0053] **(1) 양친매성 블록 공중합체(amphiphilic block copolymer; ABP) 보호층이 코팅된 아연 애노드 제조**

[0054] 먼저, Zn 호일(두께 0.2 mm)을 대각선 1 cm의 정사각형 조각으로 잘라 준비하였다. 상기 Zn 호일 표면의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올로 각각 5 분간 린싱한 후 50℃에서 건조시켰다. 다음. ABP-Zn 제조를 위해 ABP 고분자 10 중량%과 아연 디[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드] (Zinc di[bis(trifluoromethylsulfonyl)imide]; ZnTFSI) 1 중량%를 톨루엔에 용해시켜 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 24 시간 동안 교반한 후, 닥터 블레이드 캐스팅(Doctor Blade Casting)을 이용하여 상기 슬러리를 상기 건조시킨 Zn 호일에 균일하게 도포하였다. 상기 ABP-Zn 코팅 샘플의 톨루엔을 완전히 증발시키기 위해 60℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜, 양친매성 블록 공중합체 보호층으로 코팅된 Zn 애노드를 수득하였다.

[0055] **(2) 캐소드 물질 α-MnO_2의 제조**

[0056] 열수법을 사용하여 α-MnO_2 캐소드 물질을 합성한다. 먼저, MnSO4 0.25 g과 0.5 M $H2SO_4$ 1 mL를 탈이온수 50mL에 완전히 용해될 때까지 저으면서 용해시켰다. 상기 용액에 0.1975g $KMnO_4$의 25 mL 용액을 점차적으로 첨가하면서 교반하였다. 상기 혼합물을 5 시간 동안 교반한 후, 테프론 라이닝 PTFE 오토클레이브 용기에 옮겨 120℃에서 10 시간 동안 반응시켰다. 최종 산물인 α-MnO_2 캐소드 물질을 자연 냉각 후 아세톤과 물로 세척하여 80℃에서 24 시간 동안 건조시켰다.

[0057] **(3) 캐소드 및 ABP-Zn 코인 셀 제조**

[0058] 캐소드 제조를 위해, N-메틸 피롤리돈 (N-methyl pyrrolidone; NMP) 용매에 α-MnO_2, 전도성 물질 Super P 카본 블랙 (SP), 폴리비닐리덴 불화물 (polyvinylidene fluoride; PVDF)바인더를 7:2:1의 중량비로 포함하는 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드 캐스팅으로 스테인리스 스틸 호일 위에 도포하여 캐소드를 제조하였다. NMP 용매를 제거하기 위해 상기 전극을 하룻밤동안 80℃로 설정된 진공 오븐에 넣었고, 대략 1.5 mg cm^{-2}의 활성 물질이 로딩된 전극을 수득하였다. 상기 코인 셀(coin cell)은 캐소드, 유리 섬유 분리기 및 Zn 애노드를 통합하여 대기 조건에서 조립되었다. 전해질은 2 M ZnTFSI + 0.1 M $MnSO_4$ 수성 전해질이 사용되었다.

[0059] **2. 실험예 1: FE-SEM을 이용한 물질의 특성 분석**

[0060] 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)을 사용하여 실시예의 표면 및 단면 형태의 특성 분석을 수행하였다.

[0061] 도 1의 (b) 및 (c)에 나타낸 바와 같이, ABP 바인더는 소수성 주쇄 SBS(styrene-butadiene-styrene) 영역과 친수성 측쇄 PEG(polyethylene glycol) 영역을 가지는 것을 특징으로 하는 양친매성 블록 공중합체로서, 친수성 측쇄 부분과 소수성 주쇄 부분이 구분되어 상분리를 나타내는 특징이 있다. 상기 SBS 영역은 탄성을 유지하면서 치밀한 구조의 고분자 생성을 촉진하고, 상기 PEG 영역은 특징적인 이온 전도성으로 인해 Zn^{2+} 이온의 이동을 돕는 이온 채널 역할을 한다. 상기 ABP 바인더를 간단한 닥터 블레이드 캐스팅을 사용해 Zn 금속에 도포하여 ABP-Zn 복합체를 형성하였다. 도 2의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, SEM 이미지를 통해 Bare-Zn 위에 코팅된 ABP 보호층의 존재를 확인하였다. 도 3의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 단면 SEM 이미지를 통해 상기 Zn 위에 코팅된 상기 ABP 보호층이 6 μm 내지 25 μm의 균일한 두께를 나타냄을 확인하였다. 또한, 도 3의 a 내지 도 3의 d에서, 상기 ABP 보호층의 두께는 닥터 블레이드 높이가 높아짐에 따라 점진적으로 증가함을 확인하였다.

[0062] **3. 실험예 2: 전기 화학적 측정**

[0063] 정전류 측정은 WBCS300L 배터리 사이클러(Wonatech)를 사용하여 25℃에서 1 V 내지 1.9 V의 전위창을 사용하여 수행되었다.

[0064] 대칭 셀 실험을 위해 $MnSO_4$ 첨가 없이 2 M LiTFSI 수성 전해질을 사용했다. 선형 분극 및 CA(chronoamperometry) 분석은 대칭 셀을 사용하여 동일한 전해질에서 수행되었다. 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 포함한 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 데이터는 Bio-logic SP-150e 임피던스 분석기를 사용하여 측정했다. 측정은 10 mV의 진폭으로 AC 전압을 적용하여 10 mHz 내지 100 kHz의 주파수 범위에서 이루어졌다. 상기 ABP 보호층의 이온 전도도는 다음 방정식을 사용하여 나타냈다.

[0065] $$\text{이온전도도} = \frac{l}{R * A}$$

[0066] 여기서 *'l'*은 ABP 보호층의 두께, *'A'*는 코팅 면적, *'R'*은 EIS 측정으로 얻은 벌크 저항 값을 의미한다.

[0067] **(1) 선형 분극 실험(linear polarization experiment)을 통한 부식전류 측정**

[0068] 애노드의 부식은 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction; HER)의 부반응으로 인해 발생한다. ABP보호층이 코팅된 Zn 애노드의 내식성(corrosion resistance) 향상은 선형 분극 실험을 통해 검증되었다 (도 4의 a). 부식 반응의 시작과 부식 속도는 부식 전위와 전류를 측정하여 알 수 있다. ABP-Zn 보호층의 부식전류는 2.07 mA cm^{-2}로 측정되었으며, 이는 Bare Zn의 부식전류(2.13 mA cm^{-2})보다 낮았다. 부식 전류가 낮다는 것은 ABP 보호층이 Zn 애노드의 부식 반응을 방해하여 부식 속도를 지연시킨다는 것을 의미한다. 또한, ABP-Zn의 부식전위

는 Bare Zn(- 0.961 V)에 비해 - 0.960 V로 약간 증가하여, 감소된 전기화학적 부식반응의 경향을 나타냈다.

[0069] **(2) 시간대전류법(chronoamperometry; CA)측정을 통한 Zn 증착 공정 조사**

[0070] 추가적으로, 핵 생성 및 핵 성장 메커니즘을 이해하기 위해 CA 분석을 통해 Zn 증착 공정을 조사했다. CA 분석에서 전류의 변화는 Zn 증착 및 증착 표면의 형태와 관련되어 있는 것으로 나타났다. 전류가 무한히 증가하는 현상은 수화된 Zn^{2+}이온이 전극 표면에 흡착되어 표면 에너지 및 노출된 전극의 표면적을 최소화하기 때문에 발생한다. 대조적으로, ABP-Zn 전극에서는 ABP 보호층이 Zn^{2+}의 2D 확산을 억제하여 추가적인 에너지 장벽을 생성함으로써 전류 안정화가 발생한다. 이로 인해 Zn^{2+} 이온은 흡착되어 초기 핵 생성 부위 주변부에 침전되어, 핵이 다른 부분으로 퍼지는 것을 방지한다. 즉, 수평 이동을 제한하는 에너지 장벽으로 인해, Zn^{2+} 이온이 초기 핵 생성 부위 주변부에 축적되고 안정적으로 성장하여, 결과적으로 전류 안정화가 가능해지는 것이다. 흡착된 수 Zn^{2+} 이온이 상호작용하여 더 큰 핵을 형성하는 경향성은, 적은 분산과 확산 제한을 초래한다.

[0071] -150mV의 과전위에서, Bare-Zn의 전류 밀도는 200 초까지 계속 증가하는 것으로 관찰되었으며, 이는 2D 확산(2D diffusion)과 불균일한 Zn 증착을 나타내고, Zn 덴드라이트의 성장으로 이어진다. ABP-Zn의 경우, 약 40 초의 초기 핵 생성 과정 이후 전류 밀도가 안정적인 상태에 도달하며, 이는 짧은 초기 Zn 핵 생성과 이후의 안정적인 3D 확산(3D diffusion)을 나타내고, 균일한 Zn 증착이 가능해짐을 나타낸다(도 4의 b 참조). 상기 결과를 바탕으로, Zn 덴드라이트의 성장을 억제하는 ABP 보호층의 메커니즘을 설명하는 개략도가 도 4의 c에 나타나 있다.

[0072] **(3) Zn 애노드 내구성 평가**

[0073] ABP 보호층은 일반적으로 사용되는 고분자 PVDF(8.55×10^{-5} S cm^{-1})를 능가하는 이온 전도도(2.52×10^{-4} S cm^{-1})를 나타낸다(도 5의 a 참조). ABP보호층의 향상된 이온 전도도는 상기 ABP 보호층 내에서 Zn^{2+} 이온의 신속한 이동을 가능하게 하여 결과적으로 저항을 감소시킨다. 대칭 셀에 대한 EIS 분석을 통해 ABP-Zn 전극은 684 Ω라는 상당히 낮은 전하 이동 저항(Rct)을 나타내는 반면, Bare-Zn의 전하 이동 저항은 874 Ω에 도달하는 것으로 나타나(도 5의 b 참조), ABP-Zn 애노드의 신속한 Zn^{2+} 이온 이동을 확인하였다.

[0074] Zn 애노드의 내구성을 평가하기 위해, 다양한 전류 밀도 하에서 ABP-Zn 전극의 과전위를 Zn 대칭 셀을 사용하여 Bare-Zn 전극의 과전위와 비교했다. 비교를 통해 ABP-Zn 전극이 Zn^{2+} 이온 제거 및 도금 공정 중 단락(short circuit)을 효과적으로 방지한다는 것을 알 수 있다. 도 5의 c에서 전류 밀도 1 mA cm^{-2}의 대칭 셀의 결과는 Bare-Zn 전극이 첫 번째 사이클에서 약 30 mV의 작은 과전위를 나타내며, 233 시간 후에 내부 단락(internal shorting)이 발생함을 보여준다. 반면, 닥터 블레이드 높이 30 μm 로 코팅된 ABP-Zn 전극은 초기 사이클 동안 35 mV의 낮은 과전위를 나타내며, 467 시간 동안 안정적인 전압을 유지한다. 이는 150 시간의 사이클링 후 ABP-Zn 표면에 다공성 층이 형성되어(도 5의 e 참조), Zn^{2+} 이온의 원활한 이동을 촉진하고 Zn의 균일한 증착을 촉진하여 덴드라이트 성장을 억제한 후에 내부 단락이 일어나기 때문이다. 또한, 블레이드의 두께가 증가함에 따라 과전압의 크기가 조금씩 증가하는 것으로 관찰되었으며, 이는 블레이드의 두께와 과전압의 크기 사이의 관계를 나타낸다.

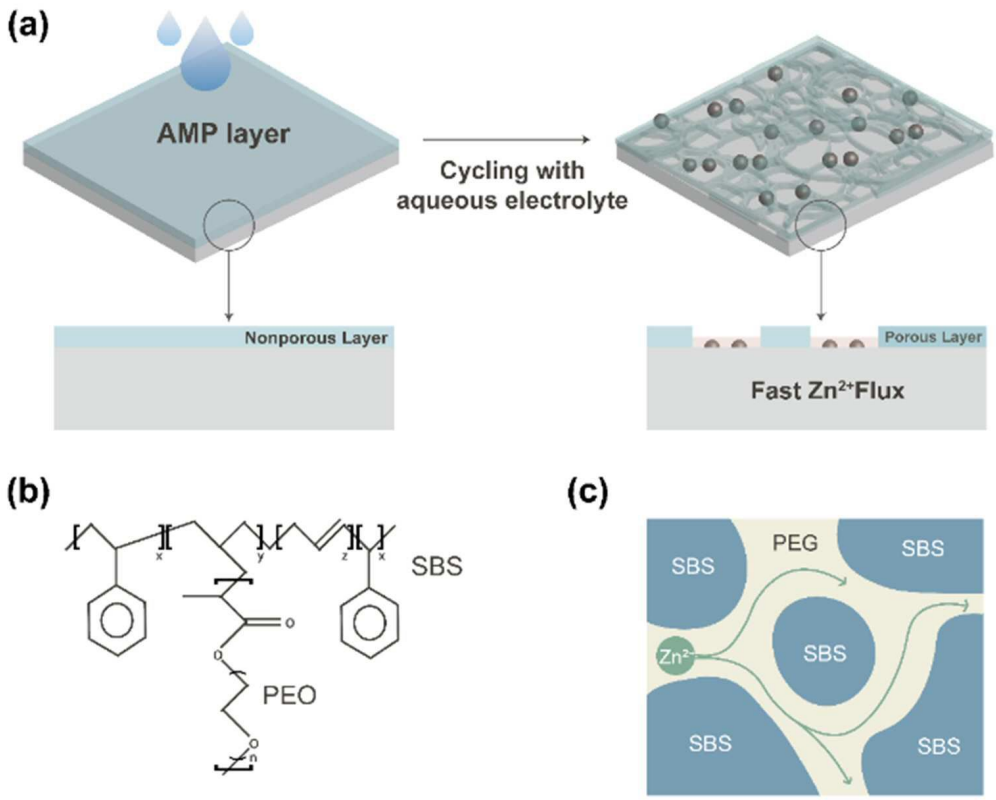
[0075] 전류 밀도 10 mA cm^{-2}(도 5의 d 참조)에서, Bare-Zn은 77 mV의 전압 분극을 나타내는 반면, ABP-Zn 애노드를 사용하는 셀은 약 41 mV의 일관된 전압 히스테리시스로 안정적인 박리/도금 사이클(stripping/plating cycle)을 유지한다. 장기 사이클링 성능과 이에 따른 쿨롱 효율을 도 5의 e에서 볼 수 있다. ABP-Zn||MnO_2 풀 셀의 경우, 0.1 A g^{-1}의 고전류에서 200 사이클이 넘는 동안 안정적인 주기성(cyclability)과 방전 용량을 보여, Bare-Zn 셀보다 뛰어난 성능을 나타냈다. ABP-Zn||MnO_2 셀의 향상된 주기 안정성은 다공성 ABP 보호층을 통해 덴드라이트의 성장 및 수소 발생 반응(HER)을 억제할 수 있다.

[0076] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

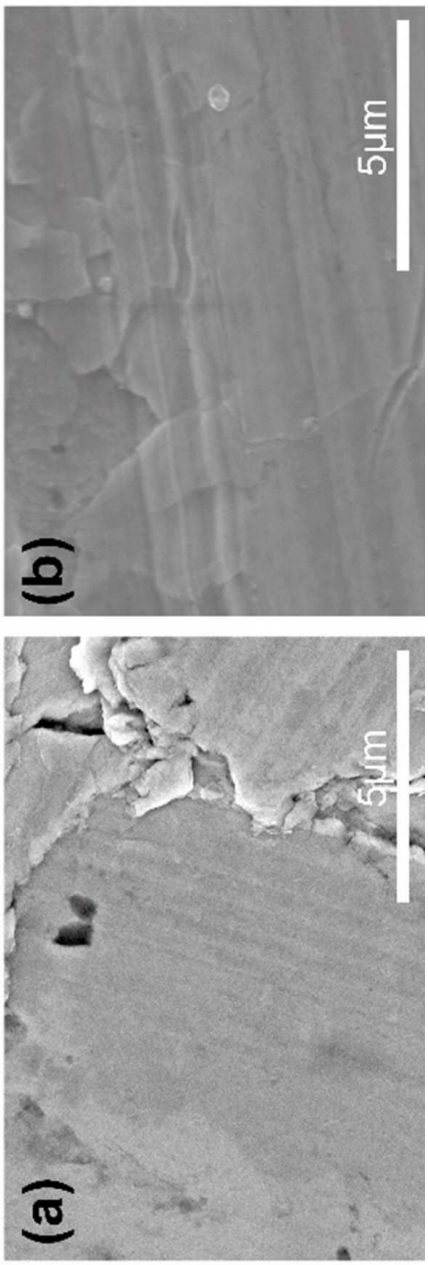
[0077] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

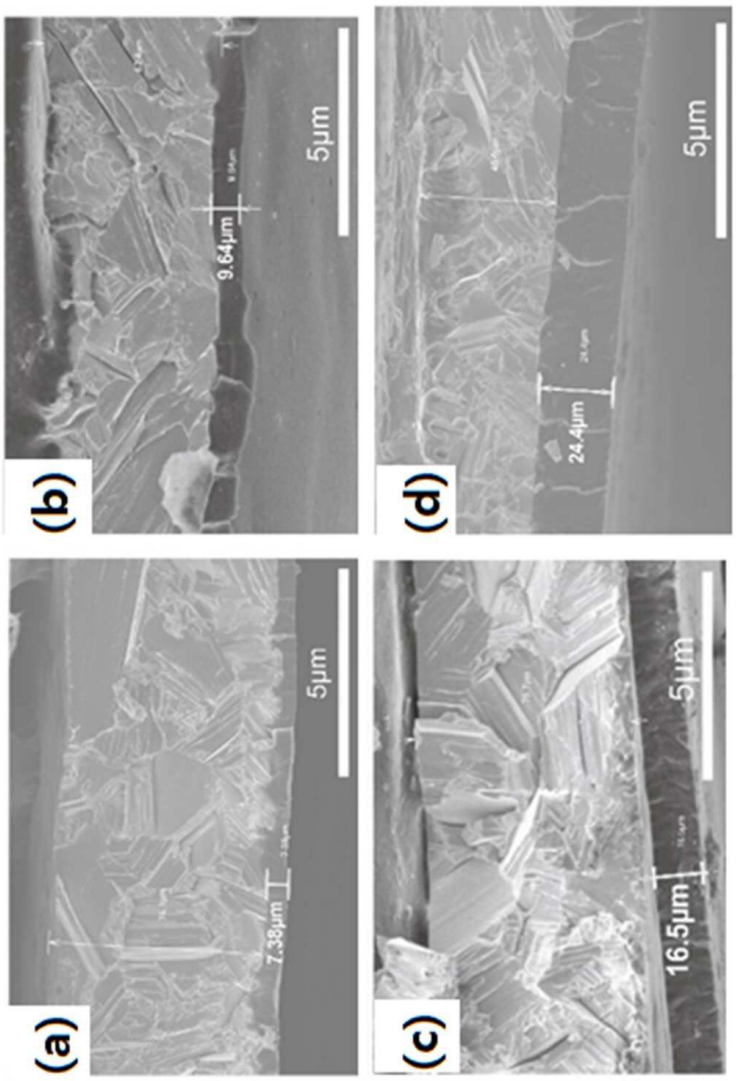
도면1



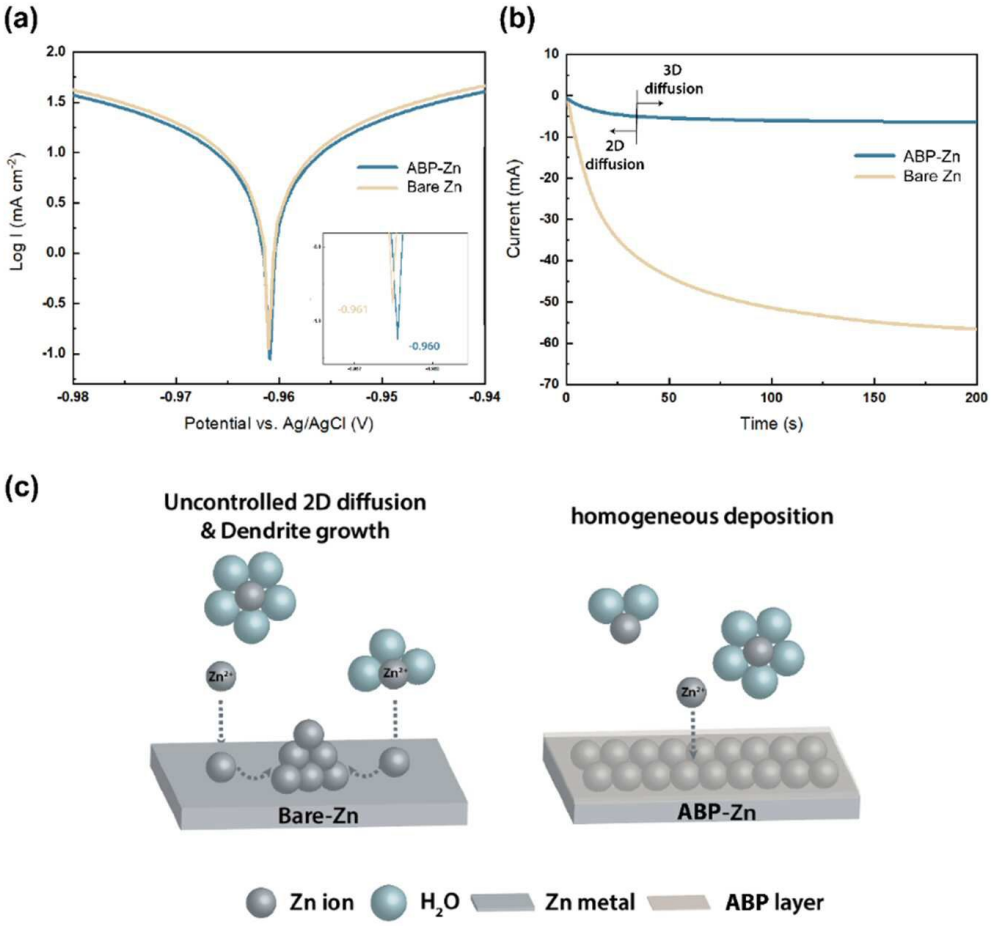
도면2



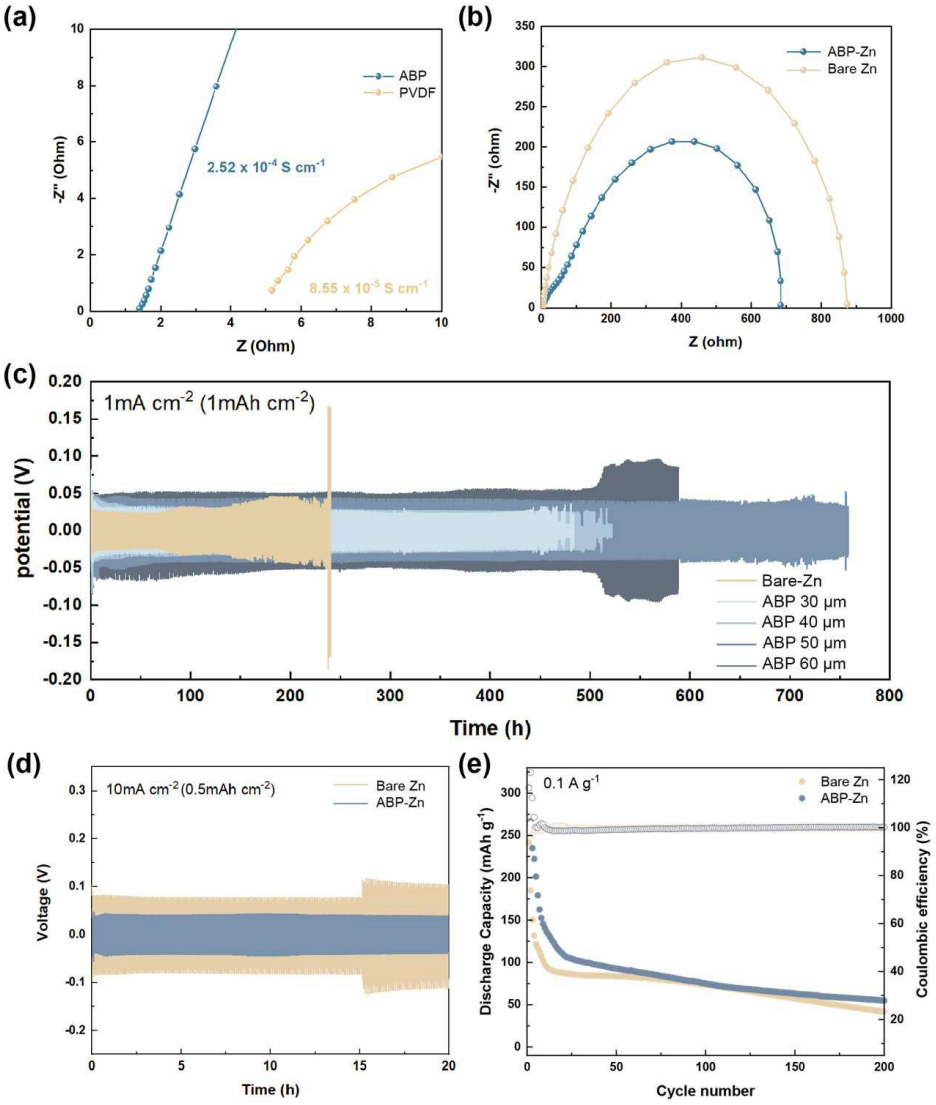
도면3



도면4


(a)
Log I (mA cm^{-2})
Potential vs. Ag/AgCl (V)
ABP-Zn
Bare Zn
-0.961
-0.960
(b)
Current (mA)
Time (s)
3D diffusion
2D diffusion
ABP-Zn
Bare Zn
(c)
Uncontrolled 2D diffusion & Dendrite growth
homogeneous deposition
Bare-Zn
ABP-Zn
Zn ion
H_2O
Zn metal
ABP layer

도면5


(a)
ABP
PVDF
2.52 x 10-4 S cm-1
8.55 x 10-5 S cm-1
-Z'' (Ohm)
Z (Ohm)
(b)
ABP-Zn
Bare Zn
-Z'' (ohm)
Z (ohm)
(c)
1mA cm-2 (1mAh cm-2)
potential (V)
Bare-Zn
ABP 30 μm
ABP 40 μm
ABP 50 μm
ABP 60 μm
Time (h)
(d)
10mA cm-2 (0.5mAh cm-2)
Bare Zn
ABP-Zn
Voltage (V)
Time (h)
(e)
0.1 A g-1
Bare Zn
ABP-Zn
Discharge Capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number