

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0062220
(43) 공개일자 2024년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/02 (2022.01)

H01M 10/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0141310

(22) 출원일자 2022년10월28일

심사청구일자 2022년10월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57(어은동,
한빛아파트) 101동 401호

송우진

대전광역시 서구 월평새뜸로8번길 15-7(월평동)
204동

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

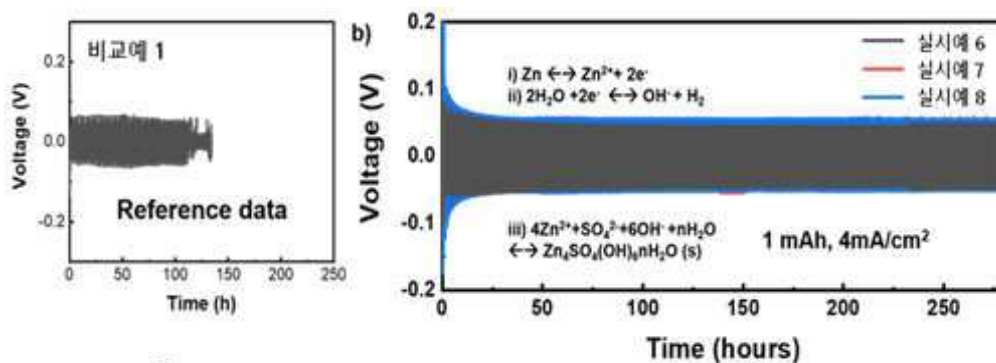
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 파릴렌계 화합물 박막이 코팅된 음극 또는 음극 집전체 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 음극 또는 무음극 시스템에 적용되는 파릴렌 박막 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 금속 음극 표면에 파릴렌계 화합물 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는 수계 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 수계 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 4/0421 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

(72) 발명자

이건오

대전광역시 서구 청사로 70(월평동, 누리아파트)
110동 1102호

황중하

대전광역시 유성구 노은동로 219 열매마을아파트
3단지 304동 101호

노병일

대구광역시 달서구 구마로14남길 55 월성센트로파
크 408동 1402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711149494

과제번호 2021-RMD-S03

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 과학기술일자리진흥원

연구사업명 연구재료 개발확산 지원사업

연구과제명 트랜지스터 및 센서 연구를 위한 작용기 함유 페릴린 박막필름 연구재료 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2021.04.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711157782

과제번호 2022R1C1C1009974

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 신진연구지원사업

연구과제명 고수명 고안전성 차세대 아연 이온 전지를 위한 고분자 소재개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2022.03.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

금속 음극 표면에 파릴렌계 화합물 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 음극은 아연 음극인 것인, 이차전지용 음극.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 화학기상증착에 의해 증착된 것인, 이차전지용 음극.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 두께는 0.005 내지 10 μm 인, 이차전지용 음극.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 클로린기 및 플루오르기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 음극은 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는, 이차전지용 음극.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 금속 음극은 금 또는 은이 금속 음극 상부에 증착된 것인, 이차전지용 음극.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 금 또는 은은 금속 음극 상부에 1 내지 100 nm의 두께로 코팅된 것인, 이차전지용 음극.

청구항 10

A) 양극;

B) 제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항의 음극; 및

C)상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 이차전지.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 추가로 포함하는 것인, 이차전지.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 양극은 아연 금속인 것인, 이차전지.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 전해질은 수계 전해질을 포함하는 것인, 이차전지.

청구항 14

이차전지 제조방법에 있어서,

S1)금속 음극 상에 파릴렌계 화합물을 화학기상증착 장치로 도포하여 파릴렌계 화합물 코팅 음극을 제조하는 단계; 및

S2)상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극, 양극, 전해질 및 분리막을 포함하여 이차전지를 제조하는 단계;를 포함하는, 수계 이차전지 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 음극은 아연 음극인 것인, 이차전지 제조방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것인, 이차전지 제조방법.

청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 금속 음극은 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는, 이차전지 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 금속 음극은 금 또는 은이 금속 음극 상부에 증착된 것인, 이차전지 제조방법.

청구항 19

제 14항에 있어서,

상기 양극은 아연 금속인 것인, 이차전지 제조방법.

청구항 20

제 14항에 있어서,

상기 전해질은 수계 전해질을 포함하는 것인, 이차전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파릴렌계 화합물 박막이 코팅된 음극 또는 음극 집전체 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐만 아니라 충전이 가능하여 여러 번 반복적으로 사용되는 전지를 말한다. 상기 이차전지는 휴대폰, 노트북, 전자기기 등의 소용량 전원뿐만 아니라 전기차 등의 대용량 전원으로도 많이 사용되고 있다. 이처럼 우리 실생활에 밀접하게 관계된 이차전지의 효율뿐만 아니라 안정성 또한 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 이차전지로 주로 리튬이온배터리(LiB)를 사용하지만 종래에는 안정성 및 비용절감을 위하여 리튬 금속 전극(Li)을 다른 금속(Zn, Na 등)으로 교체하는 연구가 진행되고 있다.

[0003] 상기 이차전지의 구동 시, 성능 저하에 기여하는 여러 요인들이 존재하는데 대표적으로 전해질과 맞닿아 있는 전극 표면에 배터리의 전기화학 반응의 부산물로서 생성되는 물질들이 금속 전극 표면을 침식하고 손상시키는 안정성 문제와 배터리의 충전 과정에서 수지상결정(덴드라이트, Dendrite)의 성장이 미치는 배터리 수명 및 안전성의 문제 등이 있다.

[0004] 더불어, 차세대 배터리로 거론되는 무음극(Anode-free, Anode-less) 배터리도 원재료의 재료비 절감 및 에너지 밀도 증가, 배터리의 두께 감소 등의 강점을 가지고 있으나, 위와 유사한 문제점을 가지고 있어 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 앞서 언급한 기술적 이슈들을 극복하기 위한 여러 기술들이 보고되는 실정에서, 전극의 안정성을 높이기 위해 전극 표면에 유/무기 소재를 도입하는 연구들이 보고된 바 있다. 예를 들면, 용매에 용해된 고분자 물질을 스핀 코팅(spin-coating)하는 용액 공정, 혹은 딥 코팅(dip-coating)과 같은 용액기반 공정들이 보고되고 있으며, 무기물을 기상증착 하는 방식의 연구가 보고된 바 있다. 그러나, 용액 기반 공정들은 거칠기가 존재하는 금속 표면에 균일한 코팅이 어렵고 국소적으로 핀홀(pinhole)이나 결함이 존재할 가능성이 있다. 뿐만 아니라, 무기물을 이용한 방법은 소재 자체가 유연성이 존재하지 않기 때문에, 최종적으로 플렉서블 배터리에 적용하기 어려운 점이 있다.

[0006] 이에 본 발명에서는 고분자 물질을 음극상에 코팅함에 있어서, 핀홀 또는 불균질 등의 결함이 발생하는 스핀코팅 또는 딥코팅 대신에 새로운 방식의 고분자 코팅을 제안하여 상기 문제점을 해결하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 음극 상에 고분자 박막을 코팅함에 있어서, 종래의 스핀코팅 또는 딥코팅 대신에 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition, CVD) 기법을 사용하여 두께가 균일하게 도포되며 핀홀 및 균열이 발생되지 않는 새로운 방식의 고분자 박막코팅 기술을 제공하고자 한다.

[0008] 또한 본 발명은 일반적인 고분자 대신에 파릴렌계 고분자를 도입하여 전해질에 대한 내구성이 우수하면서 동시에 덴드라이트 발생을 최대로 억제할 수 있는 새로운 방식의 고분자 박막코팅 기술을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 금속 음극 표면에 파릴렌계 화합물 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극을 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 아연 음극을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 화학기상증착에 의해 증착된 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 두께는 0.005 내지 10 μm 인 것을 포함하는 것일 수

있다.

- [0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 클로린기 및 플루오르기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 금 또는 은이 금속 음극 상부에 증착된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금 또는 은은 금속 음극 상부에 1 내지 100 nm의 두께로 코팅된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명은 A)양극; B) 상기 파릴렌계 화합물이 코팅된 금속 음극; 및 C)상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 추가로 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 양극은 아연 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전해질은 수계 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명은 이차전지 제조방법에 있어서, S1)금속 음극 상에 파릴렌계 화합물을 화학기상증착 장치로 도포하여 파릴렌계 화합물 코팅 음극을 제조하는 단계; 및 S2)상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극, 양극, 전해질 및 분리막을 포함하여 이차전지를 제조하는 단계;를 포함하는, 수계 이차전지 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극은 아연 음극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 금 또는 은이 금속 음극 상부에 증착된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 양극은 아연 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전해질은 수계 전해질을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명은 파릴렌계 화합물을 금속 음극에 화학기상증착(CVD) 방식을 도입함에 따라, 전해질에 대한 내구성이 우수하면서 동시에 리튬, 아연 또는 나트륨 등의 이온전도도가 우수하면서 동시에 덴드라이트 발생을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 아연 전극의 파릴렌 고분자 코팅 공정에 대한 모식도이다.
- 도 2는 친수성 작용기가 도입된 대표적인 단량체 NMR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 아연 전극 위의 실시예 1 내지 실시예 3의 단면 FIB-SEM 이미지이다.
- 도 4는 아연 전극 위에서 파릴렌 고분자의 특성 FT-IR 분석 이미지이다.
- 도 5는 파릴렌 고분자가 도입된 전극의 전해질 담지 표면 안정성 테스트 이미지이다.
- 도 6은 실시예 1의 SEM 분석 표면 이미지이다.
- 도 7은 실시예 2 및 3의 Symmetric cell test를 나타낸 도면이다.

도 8은 실시예 6 내지 8의 Symmetric cell test를 나타낸 도면이다.

도 9는 실시예 9, 비교예 2 및 비교예 3의 Symmetric cell test 이후 음극표면의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0032] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0033] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0034] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 또한, 본 발명의 파릴렌계 화합물은 파릴렌계 다이머(Dimer)를 포함한다.
- [0036] 종래에 이차전지 구동시 음극판상에 발생하는 덴드라이트로 인하여 이차전지의 수명이 단축되는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 음극상에 고분자 박막코팅 기술이 연구되고 있으나, 상기 고분자 박막코팅의 경우 박막두께가 불균일하거나, 핀홀 및 균열이 발생하는 등의 문제점이 발생할 수 있다. 또한 고분자 박막에 사용되는 비전도성 유기 화합물(PS, PVP 등)은 전해질에 의해 내구성이 저하되는 등의 문제점 또한 발생할 수 있다.
- [0037] 이에, 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 금속 음극 표면에 파릴렌계 화합물 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는, 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0038] 상기 파릴렌계 화합물은 내화확성이 우수하면서 동시에 내구성이 우수하여 의료계에서 주로 인체 삽입 물체를 코팅하는데 사용되나, 본 발명자들은 상기 파릴렌계 화합물을 금속 음극 상에 균질하게 코팅하더라도 어떠한 이유인지는 모르겠지만 금속 이온이 파릴렌계 박막을 원활히 통과하여 이차전지가 구동됨을 확인하였다. 또한, 음극상에 상기 파릴렌계 박막을 코팅함에 따라 전해질에 대한 내화확성이 뛰어나 장기간 사용하더라도 기능이 저하되지 않으며, 특히 덴드라이트 성장을 억제하여 이차전지의 수명을 크게 증가시키는 현저한 효과가 있다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 아연 음극인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 음극을 아연 음극을 사용함에 따라 전해질 용액에서 충전 및 방전 중에 아연의 용출 및 석출이 원활한 장점이 있으며, 특히 상기 파릴렌계 화합물이 알칼리 용액에 대한 내염기성이 우수하여 이차전지에 사용하기 적합한 장점이 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 화학기상증착에 의해 증착된 것일 수 있다. 상기 파릴렌계 화합물은 다이머형태로 화학기상증착 방식을 채택하였을 때, 용매 없이 고체에서 바로 승화하여 금속 음극 상에 코팅될 수 있다. 이에 따라 잔여 이물질 없이 금속 음극 상에 깨끗하게 코팅될 수 있으며, 상기 파릴렌계 화합물이 금속 음극상에 핀홀 및 균열없이 균질하게 코팅될 수 있는 장점이 있다.
- [0041] 상기 화학기상증착 방식으로 박막코팅하는 것은 구체적으로 상기 파릴렌계 화합물을 승화 온도에서 승화시키고 이를 캐리어 가스(carrier gas)로 열분해장치(furnace)까지 이송하고 상기 열분해장치에서 고온으로 상기 파릴렌계 화합물을 열분해 하고 이후 챔버로 이송되어 낮은 온도 기관에 증착하여 코팅한다.
- [0042] 상기 파릴렌계 화합물 승화온도는 50℃ 이상, 70℃ 이상, 90℃ 이상, 100℃ 이상일 수 있으며, 160℃이하, 150℃이하, 130℃ 이하일 수 있으며, 구체적으로 50 내지 150℃일수 있으며, 구체적으로 70 내지 150℃ 일수 있으며, 구체적으로 90 내지 130℃일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 승화온도에서 상기 파릴렌계 화합물이 원활하게 승화될 수 있으며, 승화속도 또한 적절하여 금속 음극 상에 박막이 더욱 치밀하게 조직될 수 있는 장점이 있다.
- [0043] 또한, 상기 캐리어 가스는 승화시킨 파릴렌계 화합물을 열분해장치 및 최종적으로 기관이 있는 챔버까지 이송하기 위한 것이며, 상기 캐리어 가스는 비활성 기체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 비활성 기체로는 질소 및 아르곤 기체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0044] 상기 비활성 기체의 흐름 속도는 1 sccm 이상, 5 sccm 이상, 10 sccm 이상, 50 sccm 이하, 40 sccm 이하, 30 sccm 이하일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 50 sccm 일 수 있으며, 구체적으로, 5 내지 40 sccm 일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 30 sccm 일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 승화된 파릴렌계 화합물은 비활성 기체의 흐름에 열분해장치로 이송되고 열 분해되어 라디칼을 갖게 된다. 상기 라디칼로 인하여 열분해 후 낮은 온도를 갖는 금속 음극 표면에 증착되어 고분자 형태의 박막으로 구성된다. 상기 열분해 온도는 500 ℃ 이상, 550 ℃ 이상, 660 ℃ 이상 760 ℃ 이상 770 ℃ 이상, 900℃ 이하, 800℃ 이하, 770 ℃ 이하, 670 ℃ 이하 560 ℃ 이하 일 수 있으며, 구체적으로 500 내지 900 ℃, 구체적으로 550 내지 800℃, 구체적으로 550 내지 770 ℃ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 또한, 상기 열 분해된 파릴렌계 화합물은 라디칼 상태로 있어 강한 반응성을 가지는데, 상기 반응성으로 인해 화학기상증착 장치 내부의 이물질 등에 강하게 반응하여 부반응이 나올 수 있다.
- [0047] 따라서, 상기 화학기상증착 장치 내부를 진공상태로 유지하는 것이 박막코팅시에 유리할 수 있다. 다만, 상기 진공상태가 0 mTorr에 가까울수록 박막코팅의 수율이 낮아져 어느 정도 진공상태를 유지하는 것이 좋다.
- [0048] 구체적으로 상기 진공상태는 50 mTorr 이상, 100 mTorr 이상, 150 mTorr 이하, 200 mTorr 이하일 수 있으며, 구체적으로 50 내지 200 mTorr, 구체적으로 100 내지 150 mTorr일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 라디칼된 파릴렌계 화합물이 증착되는 기판 또는 기재 온도는 -10 ℃ 이상, -5 ℃ 이상 10 ℃ 이하, 5 ℃ 이하일 수 있으며, 구체적으로 -10 내지 10 ℃, 구체적으로 -5 내지 5 ℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 두께는 0.005 μm 이상, 0.01 μm 이상, 0.02 μm 이상, 0.05 μm 이상, 0.09 μm 이상, 10 μm 이하, 7 μm 이하, 5 μm 이하, 3 μm 이하, 1 μm 이하일 수 있으며, 구체적으로 내지 0.005 내지 10 μm , 구체적으로 0.01 내지 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 박막두께를 만족함에 따라 음극 표면에서 발생하는 금속 이온이 박막을 원활하게 통과할 수 있으며, 동시에 텐드라이트 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것일 수 있다. 상기 파릴렌계 화합물에 상기 관능기를 더 포함함에 따라 조건에 따라 친수성, 소수성 등의 특성을 제어할 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 특히, 파릴렌계 화합물을 친수성인 수산기, 알데하이드기 및 아민기를 사용함에 따라 파릴렌계 화합물 코팅층의 친수성이 높아 질 수 있다. 상기 파릴렌계 화합물 코팅층의 친수성 높아짐에 따라, 이차전지의 전해질로 수계 전해질을 사용할 경우, 젖음성이 증가할 수 있으며, 이에 따라, 수계 전해질과 파릴렌계 화합물 코팅층 간의 계면 자유 에너지가 낮아져, 이온이 원활하게 이동이 가능한 장점이 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅층은 클로린 (Chlorine)기 및 플루오르(Fluorine)기 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 클로린기 및 플루오르기를 포함하는 파릴렌계 화합물을 사용함에 따라 전해질로 알칼리 수용액을 사용하더라도 장기간 견딜 수 있으면서 동시에 금속 이온이 박막을 용이하게 통과할 수 있는 장점이 있다.
- [0055] 또한 본 발명의 다른 양태로, 무전극 음극 상에 파릴렌계 화합물을 코팅할 수 있다. 이차전지에 음극재 없이 음극 집전체만으로 충방전이 가능한 시스템으로서, 양극에서 나오는 리튬 또는 아연 등의 이온을 음극 집전체가 받아드리는 메커니즘으로 충방전중에 음극재의 구조가 변하지 않는 장점이 있다.
- [0056] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극 대신에 음극 집전체로 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극 집전체는 금 또는 은이 음극 집전체 상부에 증착된 것일 수 있다. 일 예로 음극 집전체로 구리만을 사용할 경우 파릴렌계 화합물이 원활하게 박막코팅되지 않아 이를 극복하기 위하여 금 또는 은을 증착한 복수층의 음극 집전체를 제공할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금 또는 은은 금속 음극 상부에 1 내지 100 nm의 두께로 증착된 것일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 50 nm일 수 있으며, 구체적으로 20 내지 30 nm일 수 있으나 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0059] 상기 금 또는 은을 음극 상부에 증착 시킬때 스퍼터링 방식으로 증착하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 스퍼터링 조건은 상기 두께 범위로 코팅되는 조건이라면 이에 제한되는 것은 아니며, 구체적으로 1 내지 10 mA 범위에서 증착시키는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에 따라, A)양극; B) 상기 파릴렌계 화합물로 코팅된 음극; 및 C)상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0061] 상기 파릴렌계 화합물로 코팅된 음극을 사용함에 따라 상기 이차전지 충방전이 원활하며 음극 상에 덴드라이트가 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 추가로 포함하는 것일 수 있다. 상기 분리막은 폴리올레핀 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 분리막일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 양극은 아연 금속인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 전해질은 일반적으로 수계 전해질에 사용되는 수용액이라면 이에 제한되는 것은 아니며, 구체적으로 중성 수계 전해질 또는 염기성 수계 전해질 일 수 있으며, 구체적으로 황산아연수화물 ($ZnSO_4$) 수용액일 수 있다.
- [0065] 상기 수계 전해질을 포함하는 수계 이차전지는 친환경적이며, 화재의 위험성에서 자유로우며 전해질과 전극 소재 간의 안정적인 계면형성으로 인해 높은 쿨롱 효율과 가동 수명이 증가할 수 있다.
- [0066] 상기 황산아연수화물 수용액의 농도는 1 내지 4 M일 수 있으며, 구체적으로 2 내지 3M일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명의 일 양태에 따라, 수계 이차전지 제조방법에 있어서, S1)금속 음극 상에 파릴렌계 화합물을 화학기상 증착 장치로 도포하여 파릴렌계 화합물 코팅 음극을 제조하는 단계; 및 S2)상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극, 양극, 전해질 및 분리막을 포함하여 이차전지를 제조하는 단계;를 포함하는, 이차전지 제조방법을 제공한다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극은 아연 음극인 것일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 파릴렌계 화합물 코팅 음극의 파릴렌계 화합물은 할로젠기, 수산기, 알데하이드기, 아민기 및 시아노기 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 관능기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 구리, 은 및 금 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 금속 음극은 금 또는 은이 금속 음극 상부에 증착된 것일 수 있으며, 이에 대해서는 앞에서 구체적으로 설명하였기에 여기서는 생략한다.
- [0072] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 양극은 아연 금속인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 전해질은 수계 전해질을 포함한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0077] [FIB-SEM 측정]
- [0078] 상기 FIB-SEM은 FEI(Nava 200) 장치를 이용하여 측정하였다.
- [0079] [NMR 측정]
- [0080] 상기 NMR은 Bruker(AVANCE III 600) 장치를 사용하여 측정하였다.
- [0081] [FT-IR 측정]

- [0082] 상기 FT-IR은 PerkinElmer(Spectrum two) 장치를 이용하여 측정하였다.
- [0084] [Symmetric Cell test]
- [0085] 상기 Symmetric Cell test는 2032-coin cell 타입의 코인셀을 제조하여 측정하였다. 상기 코인셀은 파릴렌계 화합물이 코팅된 전극, 분리막, 전해질 및 파릴렌계 화합물이 코팅된 전극이 순차적으로 적층되게 제조하였다. 상기 전해질로는 2M ZnSO₄를 70 μ l를 투입하였고, 분리막으로는 Glass micro fiber filter(GF/C), 19 pi, 두께 200 μ m인 것을 사용하였다. 상기 코인셀의 Symmetric Cell test는 측정범위 1-4 mA/cm², 측정 온도는 상온(25℃)에서 실시하였다.
- [0087] [제조예 1]
- [0088] 4-formyl[2,2]paracyclophane 제조
- [0089] 250 ml 둥근 플라스크에 [2,2]파라사이클로로판([2,2]paracyclophane, aldrich) 3 g를 메틸 클로라이드(methyl chloride) 120 ml에 용해시켜 용액을 제조하였다.
- [0090] 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(ice bath)에 담아 0℃로 유지하면서, 상기 용액에 촉매로 TiCl₄ 2.7 ml를 적가(drop wise)하고 1시간정도 교반하였다.
- [0091] 이후 상기 교반된 용액에 α, α -다이클로로메틸 메틸 에테르(α, α -dichloromethyl methyl ether) 2.1 ml를 천천히 적가하여 1시간 30분 동안 교반하여 반응시켰다.
- [0092] 상기 반응이 끝난 상기 용액을 3M HCl 120 ml로 상기 용매에 남아있는 TiCl₄를 제거하였다. 상기 촉매가 제거된 용액을 증류수 120 ml 두 번정도 정제하였다.
- [0093] 상기 정제된 용액에 Na₂SO₄로 물을 제거한 후, 여과 후 감압 건조 하여 4-formyl[2,2]paracyclophane를 2.7 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0095] [제조예 2]
- [0096] 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane 제조
- [0097] 250 ml 둥근 플라스크에 메틸 클로라이드 40 ml 및 메탄올(methanol) 40 ml를 투입하고 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 상기 제조예 1에서 제조된 4-formyl[2,2]Paracyclophane 2 g를 투입한 후 전부 용해될 때까지 교반하였다. 4-formyl[2,2]Paracyclophane가 용해된 상기 용액에 H₂SO₄ (95%) 0.15 ml를 투입하고 이후 H₂O₂ (35%) 0.1 ml를 투입한 후 상온에서 16시간 동안 교반하였다.
- [0098] 반응이 끝난 상기 용액을 감압건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.8 g을 얻었다.
- [0099] 상기 분말을 메틸 클로라이드 40 ml에 용해시킨 후, 상기 용해된 용액에 증류수 40 ml를 투입한 후, 볼텍스(vortex)로 3분정도 셰이킹하였다. 이후, 상기 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane가 용해된 메틸렌 클로라이드에 Na₂SO₄로 물을 제거하고 이를 감압 건조하여 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 분말 1.6 g을 얻었다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0101] [제조예 3]
- [0102] 4-amino[2,2]paracyclophane 제조
- [0103] [2,2]Paracyclophane 4 g와 메틸렌 클로라이드 100 ml를 질소로 퍼지(purge)되고 있는 둥근 플라스크에 투입하고 교반하여 용액을 제조하였다. 상기 둥근 플라스크를 얼음 배스(ice bath)에 투입해 상기 용액의 온도를 0℃로 유지하였다.

- [0104] 상기 용액에 H_2SO_4 4.3 ml 및 HNO_3 2.4 ml를 투입한 후, 0°C 를 유지한 채로 12시간 교반하였다. 상기 용액을 얼음위에 decanting하고, 상기 얼음이 용해된 후 15 min 교반하였다.
- [0105] 상기 용액을 증류수 120 ml로 두 번 정도 정제한 후, Na_2SO_4 로 물을 제거 및 감압 건조하여 4-nitro[2,2]paracyclophane 분말을 제조하였다. 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0106] 상기 제조된 4-nitro[2,2]paracyclophane을 1.5 g을 증류수 40 ml 및 에탄올 40 ml의 혼합용액에 투입하여 용해시킨 후 30분간 교반하였다.
- [0107] 상기 혼합용액에 Iron powder 1g을 투입하고 105°C 에서 15 분동안 환류 가열하였다. 상기 환류 가열이 끝나고, 상온으로 온도를 낮춘 후 35% HCl 10 ml를 30분간 적가하면서 교반하였다.
- [0108] 이후, 2시간동안 더 교반한 후, 1 M NaOH 300 ml 얼음용액에 넣어 반응을 종료하였다.
- [0109] 이후 과량의 메틸 클로라이드 과량을 투입 후, Na_2SO_4 를 투입하여 물을 제거하고 이를 감압 건조하여 4-amino[2,2]paracyclophane를 제조하였다.
- [0110] 상기 분말을 메틸 클로라이드에 용해시킨 후 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0112] [제조예 4]
- [0113] 복합 음극 집전체 제조
- [0114] 구리 포일 16 pi 크기로 펀치를 이용하여 자르고, Au Sputter를 이용하여 5 mA 세기로 20 초 동안 20 nm 두께의 Au 를 증착시켜 복합 음극 집전체를 제조하였다.
- [0116] [실시에 1]
- [0117] 아연 음극(16 pi, 두께 0.36 mm) 상에 CVD 장치를 이용하여 파릴렌 C(알드리치)를 박막코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 파릴렌 30 mg, 내부 기압 130 mTorr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110°C , pyrolysis zone 온도 660°C , 챔버온도 80°C 및 증착부 기판 온도 5°C 조건으로 3시간 동안 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 90 nm으로 측정되었다. 상기 실시예 1의 표면을 FT-IR로 측정하여 도 3에 기재하였고, 단면은 SEM 측정하여 도 4에 기재하였다.
- [0119] [실시에 2]
- [0120] 아연 음극(16 pi, 두께 0.36 mm) 상에 CVD 장치를 이용하여 파릴렌 D(알드리치)를 박막코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 파릴렌 30 mg, 내부 기압 130 mTorr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110°C , pyrolysis zone 온도 660°C , 챔버온도 80°C 및 증착부 기판 온도 5°C 조건으로 3시간 동안 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 90 nm으로 측정되었다.
- [0121] 상기 실시예 2의 표면을 FT-IR로 측정하여 도 3에 기재하였고, 단면은 SEM 측정하여 도 4에 기재하였다. 또한, 상기 박막코팅된 음극을 포함하는 코인셀을 제조하여 Symmetric coin test를 시행하였다.
- [0123] [실시에 3]
- [0124] 아연 음극(16 pi, 두께 0.36 mm) 상에 CVD 장치를 이용하여 파릴렌 AF4(알드리치)를 박막코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 파릴렌 70 mg, 내부 기압 130 mTorr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110°C , pyrolysis zone 온도 760°C , 챔버온도 60°C 및 증착부 기판 온도 -5°C 조건으로 3시간 동안 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 30 nm으로 측정되었다. 상기 실시예 3의 표면을 FT-IR로 측정하여 도 3에 기재하였고, 단면은 SEM 측정하여 도 4에 기재하였다. 또한, 상기 박막코팅된 음극을 포함하는 코인셀을 제조하여 Symmetric coin test를 시행하였다.

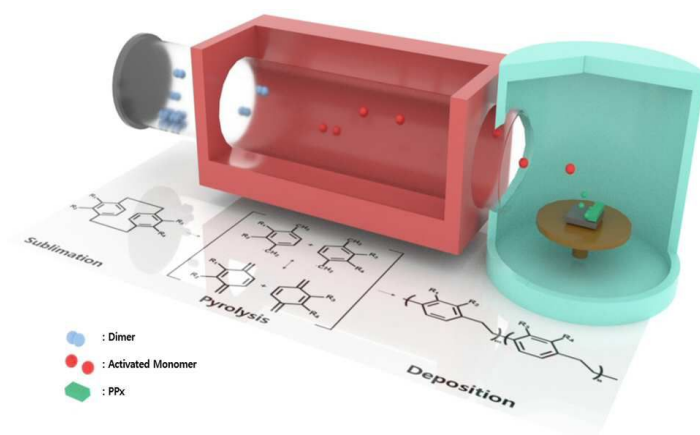
- [0126] [실시예 4]
- [0127] 아연 음극(16 pi, 두께 0.36 mm) 상에 CVD 장치를 이용하여 제조예 2의 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane 75 mg, 내부 기압 130 mTorr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110 ℃, pyrolysis zone 온도 550 ℃, 챔버온도 60℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 3시간 동안 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 90 nm으로 측정되었다.
- [0129] [실시예 5]
- [0130] 아연 음극(16 pi, 두께 0.36 mm) 상에 CVD 장치를 이용하여 제조예 3의 4-amino[2,2]paracyclophane를 박막 코팅하였다. 상기 코팅은 CVD 장비(teraleader)을 이용하여 코팅하였다. 상기 코팅 조건은 4-amino[2,2]paracyclophane 20 mg, 내부 기압 130 mTorr, 아르곤 가스 20 sccm, 고체 승화 온도 110 ℃, pyrolysis zone 온도 550 ℃, 챔버온도 60℃ 및 증착부 기판 온도 5 ℃ 조건으로 3시간 동안 박막코팅을 하였다. 상기 박막 두께는 90 nm으로 측정되었다.
- [0132] [실시예 6]
- [0133] 실시예 1에서 박막 두께를 90 nm 대신에 10 nm으로 코팅한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 표면의 이미지는 도 5에 기재하였으며, 상기 표면의 SEM의 이미지는 도 6에 기재하였다.
- [0135] [실시예 7]
- [0136] 실시예 1에서 박막 두께를 90 nm 대신에 25 nm으로 코팅한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 표면의 이미지는 도 5에 기재하였으며, 상기 표면의 SEM의 이미지는 도 6에 기재하였다.
- [0138] [실시예 8]
- [0139] 실시예 1에서 박막 두께를 90 nm 대신에 50 nm으로 코팅한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 상기 표면의 이미지는 도 5에 기재하였으며, 상기 표면의 SEM의 이미지는 도 6에 기재하였다.
- [0141] [실시예 9]
- [0142] 실시예 1에서 아연 음극 대신에 복합 음극 집전체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0144] [비교예 1]
- [0145] 실시예 1에서 파릴렌계 화합물을 박막코팅하지 않은 음극을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0147] [비교예 2]
- [0148] 비교예 1에서 아연 음극 대신에 구리 포일(16 pi, 0.35 mm)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0150] [비교예 3]
- [0151] 비교예 1에서 아연 음극 대신에 복합 음극 집전체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

- [0153] 도 2는 제조예 1 4-formyl[2,2]paracyclophane 및 제조예 2 4-hydroxyl[2,2]paracyclophane의 ¹³C-NMR을 나타낸 것이며, [2,2]paracyclophane과 비교하였을 때, -CHO 또는 -OH 가 각각 결합된 것을 확인할 수 있다. 도 3은 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 음극 표면을 FT-IR을 측정한 것이고, 도 4는 실시예 1 내지 3의 음극 단면을 SEM 측정한 것으로, 이를 통해 아연 음극 표면에 각각 파릴렌계 화합물이 박막코팅 되었음을 알 수 있다. 도 5 및 도 6은 실시예 6 내지 실시예 8의 박막코팅된 음극의 전해질에 대한 안정성 테스트를 한 것으로 각각 4M ZnSO₄의 용액에 2주동안 담가두고 이후의 표면상태를 육안 또는 SEM으로 확인한 것이다. 파릴렌계 화합물의 코팅이 두꺼울수록 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 상기 파릴렌계 화합물 코팅으로 인하여 덴드라이트 성장을 억제할 수 있음을 알 수 있다.
- [0154] 도 7은 비교예 1 및 실시예 2 내지 3의 Symmetric coin test를 한 그래프이며, 도 8은 실시예 6 내지 8의 Symmetric coin test를 한 그래프이다. 상기 Symmetric coin test를 통해 전극 표면의 저항 및 사이클 특성을 통해 표면 안정성 등을 확인할 수 있다. 비교예 1의 Symmetric coin은 100 시간 정도 구동한 것에 비해 실시예 들은 모두 250 시간 이상 구동한 것을 확인 할 수 있다. 이는 파릴렌계 화합물의 박막코팅으로 인하여 음극에서 발생하는 덴드라이트를 억제함에 따라 발생하는 효과이다.
- [0155] 도 9의 경우에는 상기 파릴렌계 화합물을 박막 코팅하는 방법이 무음극 이차전지에도 적용이 되는 확인하기 위하여 비교예 2, 비교예 3 및 실시예 9의 음극을 사용하여 Symmetric coin test를 진행하고 난 후의 각 음극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 비교예 2 내지 3은 전부 덴드라이트가 발생하였지만, 실시예 9의 경우에는 덴드라이트가 발생되지 않았음을 알 수 있다.
- [0156] 실시예 4 및 5의 경우, 실시예 1 내지 3과 비슷한 Symmetric coin test 거동을 보여주었으며, 이에 따라, 실시예 1 내지 3과 마찬가지로 장기간 충방전시에도 덴드라이트 발생이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 4 또는 5의 경우, 파릴렌 C, D 및 AF4 보다는 친수성이 높아 수계 전해질과의 젖음성 또한 증가하여 음극과 수계 전해질과의 계면 자유 에너지가 낮아진 것을 알 수 있었다.
- [0158] 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.
- [0159] 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.

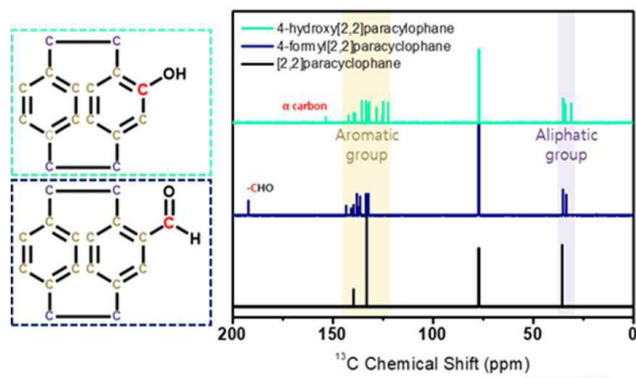
부호의 설명

도면

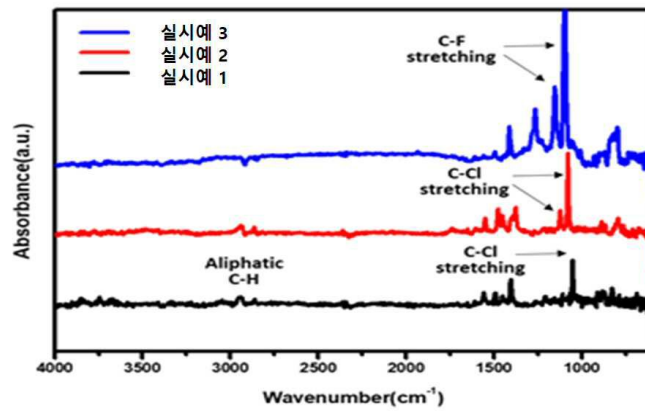
도면1



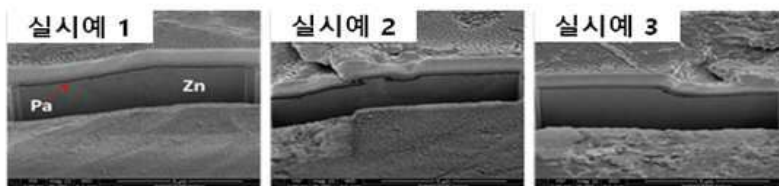
도면2



도면3



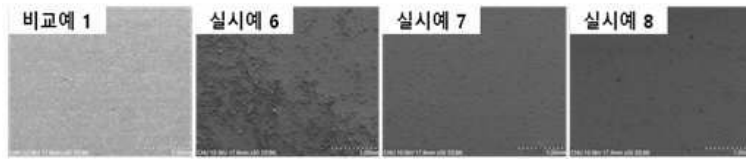
도면4



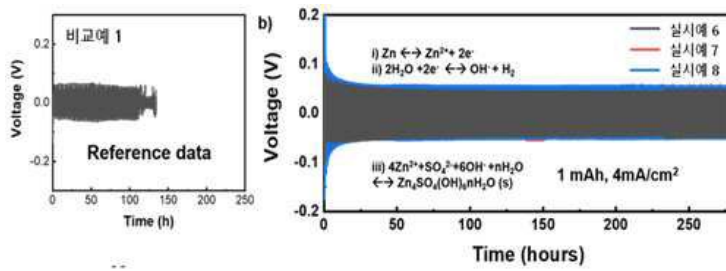
도면5



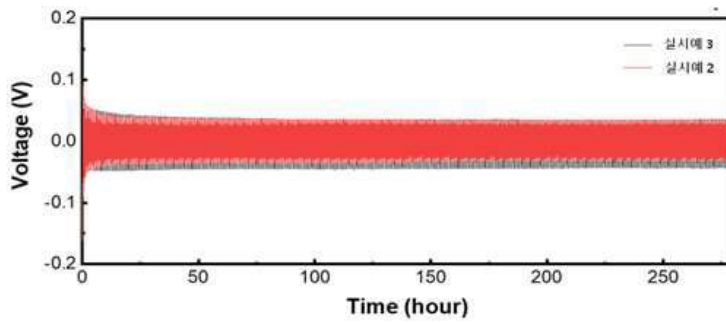
도면6



도면7



도면8



도면9

