



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117912
(43) 공개일자 2024년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0010330

(22) 출원일자 2023년01월26일

심사청구일자 2024년01월22일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 총무관 406A호

김희재

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 총무관 405호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 아연할라이드 첨가제를 포함하는 전해질 및 이를 이용한 아연이온전지

(57) 요약

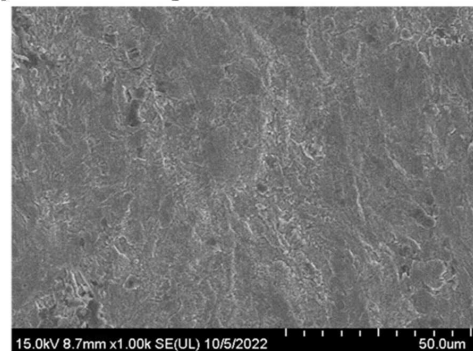
본 발명은 아연이온전지용 전해질 및 이를 이용한 아연이온전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 아연금속전지는 수계전해질을 기반으로 하며연염 및 아연할라이드 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 아연이온전지용 전해질 첨가제는 아연할라이드 염을 포함하고, 전극의 충방전 반응 시 아연금속을 포함하는 전극의 적어도 일부의 표면에서 아연할라이드 산화물을 포함하는 SEI 층을 형성하여 아연이온의 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 유도하고 수계전해질 기반의 고질적인 문제인 아연덴드라이트 성장을 방지하여 전지의 단락을 예방하는 효과가 있으므로 이를 적용한 아연이온전지의 구동 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

(a) Without additive



(b) With 10 % ZnBr₂ additive



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0025 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345352688
과제번호 2020R1A6A1A03043435(20220143)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구지원사업
연구과제명 하이브리드재료응용연구소
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415184637
과제번호 20012196(20220670)
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명 AI 기반 초임계 소재
기 여 율 25/100
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711169602
과제번호 2020R1A2B5B01095954(20220243)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견후속연구사업
연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극소재 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711149062
과제번호 2020K1A3A1A30103765(20211192)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 국가간협력기반조성(R&D)
연구과제명 비수계 아연이온전지용 신규 양극소재 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2021.12.01 ~ 2022.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

아연염, 아연할라이드 첨가제 및 수계 용매를 포함하고,
상기 아연할라이드 첨가제는 화학식 ZnX_2 이고, 이때 상기 X는 Cl, Br 또는 I이고,
상기 아연할라이드 첨가제는 전지의 충방전 과정에서 음극의 적어도 일부의 표면에서 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층을 형성하는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염의 함유량 미만으로 포함되는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.001 내지 0.5 몰부로 포함되는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.02 내지 0.2 몰부로 포함되는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 아연염은 수용성 염이되 아연할라이드 염은 아닌, 아연이온전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 아연염은 $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(CF_3SO_3)_2$, $Zn(ClO_4)_2$, $Zn(TFSI)_2$, $Zn(BF_4)_2$ 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 하나 이상인, 아연이온전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 SEI 층은 아연할라이드 산화물을 포함하는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 아연할라이드 산화물은 $Zn-X-O$ 의 결합(상기 X는 Cl, Br 또는 I)을 포함하는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 아연할라이드 산화물은 아연 브롬산염($Zn(BrO_3)_2$), 아연 염소산염($Zn(ClO_3)_2$) 또는 아연 요오드산염

($\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$)을 포함하는, 아연이온전지용 전해질.

청구항 10

아연염, 아연할라이드 첨가제 및 수계 용매를 포함하는 수계전해질;

아연금속을 포함하는 음극; 및

양극; 을 포함하되

상기 아연할라이드 첨가제는 화학식 ZnX_2 이고, 이때 상기 X는 Cl, Br 또는 I이고,

상기 아연할라이드 첨가제는 전지의 충방전 과정에서 음극의 적어도 일부의 표면에서 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층을 형성하는, 아연이온전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염의 함유량 미만으로 포함되는, 아연이온전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.001 내지 0.5 몰부로 포함되는, 아연이온전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.02 내지 0.2 몰부로 포함되는, 아연이온전지.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 아연염은 수용성 염이되 아연할라이드 염은 아닌, 아연이온전지.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 아연염은 ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 하나 이상인, 아연이온전지.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 SEI 층은 아연할라이드 산화물을 포함하는, 아연이온전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 아연할라이드 산화물은 Zn-X-O 의 결합(상기 X는 Cl, Br 또는 I)을 포함하는, 아연이온전지.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 아연할라이드 산화물은 아연 브로산염($\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2$, zinc bromate), 아연 염소산염($\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$) 또는 아연 요오드산염($\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$)을 포함하는, 아연이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연이온전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아연이온전지용 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 휴대용 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동 전원으로 사용되는 이차전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이차전지의 예로 니켈카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지, 리튬이차전지 등이 있다. 이 중 리튬이차전지는 재충전이 가능하고 작동 전압이 높으며 단위중량 당 에너지 밀도가 높은 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 한편, 플렉서블(flexible)을 넘어서 최근, 웨어러블(wearable) 전자 기기에 대한 다양한 기술이 개발됨에 따라, 이차전지 역시 폭발의 위험성이 없으며 안정성이 높은 물질로 작동되는 이차전지에 대한 수요가 증대하고 있다. 이에 대하여, 아연 이차전지는 다른 이차전지에 비하여 높은 안정성을 가지며, 친환경적이고, 독성이 적으며, 다른 알칼리금속 대비 경제적이란 장점을 가지므로, 현재 아연금속을 전극물질로 사용하는 아연 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 일반적인 아연이온전지의 전해질은 이온전도도가 높고 화재 위험성이 낮은 수계 용매를 사용하고 있다. 그러나, 전지의 충방전이 실시되는 전압 범위의 한계가 있고, 유기용매 대비 높은 이온전도도로 인해 아연 덴드라이트의 발생 확률이 높은 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 과제는 음극 상에 아연 덴드라이트의 성장을 억제하도록 하기 위한 전해질 첨가제 및 이를 포함하는 아연금속전지를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 아연염, 아연할라이드 첨가제 및 수계 용매를 포함하는 아연이온전지용 전해질을 포함할 수 있다.

[0008] 상기 아연할라이드 첨가제는 화학식 ZnX_2 이고, 이때 상기 X는 Cl, Br 또는 I일 수 있다.

[0009] 상기 아연할라이드 첨가제는 전지의 충방전 과정에서 음극의 적어도 일부의 표면에서 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층을 형성할 수 있다.

[0010] 상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염의 함유량 미만으로 포함될 수 있다.

[0011] 상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.001 내지 0.5 몰부로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 아연할라이드 첨가제는 상기 아연염 1몰 대비 0.02 내지 0.2 몰부로 포함될 수 있다.

[0012] 상기 아연염은 수용성 염이되 아연할라이드 염은 아닌 것일 수 있다.

[0013] 상기 아연염은 $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(CF_3SO_3)_2$, $Zn(ClO_4)_2$, $Zn(TFSI)_2$, $Zn(BF_4)_2$ 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0014] 상기 SEI 층은 아연할라이드 산화물층을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 아연할라이드 산화물은 $Zn-X-O$ 의 결합(상기 X는 Cl, Br 또는 I)을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 아연할라이드 산화물은 아연 브롬산염($Zn(BrO_3)_2$), 아연 염소산염($Zn(ClO_3)_2$) 또는 아연 요오드산염

($\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$)을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 상술한 아연염, 상술한 아연할라이드 첨가제 및 수계 용매를 포함하는 수계 전해질; 아연금속을 포함하는 음극; 및 양극;을 포함하는 아연이온전지를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 아연이온전지용 전해질 첨가제는 아연할라이드 염을 포함하고, 전극의 충방전 반응 시 아연금속을 포함하는 전극의 적어도 일부의 표면에서 아연할라이드 산화물을 포함하는 SEI 층을 형성하여 아연이온의 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 유도하고 수계 전해질 기반의 고질적인 문제인 아연덴드라이트 성장을 방지하여 전지의 단락을 예방하는 효과가 있으므로 이를 적용한 아연이온전지의 구동 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 (a)첨가제 미함유 및 (b)아연할라이드 첨가제를 함유하는 전해액을 적용하여 충방전 사이클을 실시한 이후의 분리막 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제의 함유량에 따른 아연 대칭셀에 대하여 10 mA/cm^2 의 전류밀도로 각 사이클 당 1 mAh/cm^2 의 용량을 갖도록 (a)10000 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 10 사이클), (c) 2구간(415 내지 425 사이클) 및 (d) 3구간(999 내지 10000 사이클)의 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 20 mA/cm^2 의 전류밀도로 (a)10000 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 10 사이클), (c) 2구간(4990 내지 5000 사이클) 및 (d) 3구간(9990 내지 10000 사이클)의 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 30 mA/cm^2 의 전류밀도로 (a)9750 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 15 사이클), (c) 2구간(4485 내지 4500 사이클) 및 (d) 3구간(9735 내지 9750 사이클)의 충방전 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 20 wt%(0.255 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 10 mA/cm^2 의 전류밀도로 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 사이클 이후 아연 전극 표면을 측정된 X-선 광전자 분석법(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 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. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0021] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0022] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

- [0024] 아연이온전지
- [0025] 아연의 표준전극전위($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$)는 $-0.76 \text{ V (vs. SHE)}$ 이며, 이론 질량 비용량은 412 mAh/g 로서, 아연금속은 한정된 부피에 많은 용량 저장능력을 필요하는 전지의 음극 물질로써 가능한 후보 재료 중 하나이다. 또한, 상기 아연금속은 통상 리튬금속 대비 상당히 저렴하므로 리튬금속의 불안정한 공급문제를 해결할 수 있고, 리튬금속에 비해 반응성이 낮으므로 비교적 안정한 전지를 제작할 수 있는 장점이 있다.
- [0026] 이러한 아연금속은 아연이온전지의 전극, 일 예로 음극 또는 양극으로 사용될 수 있고, 포일형태 또는 플레이크(flake) 형태의 순수한 아연금속층 혹은 아연합금층으로 사용될 수 있다. 아연합금은 아연과 다른 금속의 합금일 수 있다.
- [0028] 아연할라이드 첨가제를 포함하는 전해질
- [0029] 본 발명의 아연이온전지는 아연이온을 전하전달 물질로서 활용하는 전지를 의미할 수 있다. 다시 말하면, 상기 아연이온전지는 아연이온의 삽입 및 탈리가 가능하도록 수계 용매 및 아연염을 포함하는 수계전해질 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 수계 용매는 물일 수 있다. 용매로 물을 사용하는 수계전해질을 사용함으로써, 이를 포함하는 전지는 높은 이온전도성을 가질 수 있다. 또한, 유기용매를 사용하지 않아 화재로부터의 안정성 측면에서 유리하며, 공정과 제조 비용 역시 저렴할 수 있다.
- [0031] 상기 아연염은 수용성 염으로 물에 용해되어 아연이온을 생성할 수 있는 염으로서 특히, 상기 아연염의 음이온은 1가 내지 3가의 단분자, 다분자 및 고분자 음이온 중에서 선택되는 것이고, 다만 상기 아연염은 후술하는 첨가제로 사용되는 아연할라이드염, 예를 들어 ZnCl_2 , ZnBr_2 및 ZnI_2 를 제외한 것일 수 있다.
- [0032] 상기 아연염은 예를 들어 ZnSO_4 , $\text{Zn(NO}_3)_2$, $\text{Zn(CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Zn(CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn(ClO}_4)_2$, Zn(TFSI)_2 , $\text{Zn(BF}_4)_2$ 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 일 구체예에서 상기 아연염은 ZnSO_4 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 수계전해질의 몰농도는 0.1 내지 2.5 M , 구체적으로 0.5 내지 2 M , 더 구체적으로 0.7 내지 1.5 M 일 수 있고, 일 구체예에서 1 M 일 수 있다.
- [0035] 이러한 수계전해질에 추가로 첨가제를 용해하여 사용할 수 있으며, 상기 첨가제는 물에 용해가 가능한 아연염 형태로서 아연할라이드염일 수 있다. 구체적으로 상기 아연할라이드염은 화학식 ZnX_2 로 표시될 수 있고, 이때 상기 X는 Cl, Br 또는 I일 수 있다. 상기 아연할라이드 첨가제는 일 구체예에서 ZnBr_2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 아연할라이드 첨가제가 적정 범위의 함유량을 포함될 시, 전지의 충방전 과정 중 전극의 표면에 형성되는 물리적 또는 화학적으로 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층을 형성하여 아연 덴드라이트의 성장을 방해하는 효과를 나타낼 수 있다. 상기 SEI 층은 아연이온전지의 전극, 구체적으로 양극 또는 음극, 더 구체적으로 음극, 예를 들어 아연금속을 포함하는 음극이 전해질과 직접 접촉하는 적어도 일부의 표면에서 전기화학적 자극에 의해 화학 반응하여 생성된 고상의 박막층일 수 있다. 상기 화학 반응은 산화물 형성 반응일 수 있다. 구체적으로, 상기 SEI 층은 아연할라이드 산화물층을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 아연할라이드 산화물은 아연(Zn)-할로젠(X)-산소(O) 결합을 가진 안정적인 화합물을 의미할 수 있고, 이때 상기 X는 Cl, Br 또는 I일 수 있다. 구체적으로, 상기 아연할라이드 산화물은 아연 브롬산염($\text{Zn(BrO}_3)_2$, zinc bromate), 아연 염소산염($\text{Zn(ClO}_3)_2$, zinc chlorate) 또는 아연 요오드산염($\text{Zn(IO}_3)_2$, zinc iodate)을 포함할 수 있고, 일 구체예에서 상기 아연할라이드 산화물은 아연 브롬산염($\text{Zn(BrO}_3)_2$, zinc bromate)일 수 있다. 따라서, 본 발명의 아연할라이드 첨가제를 포함하는 전해액을 적용한 아연이온전지는 충방전 사이클을 통하여 형성된 아연할라이드 산화물을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interface) 층에 의해 아연 덴드라이트의 성장이 억제되고 아연이온의 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 유도할 수 있으므로 사이클 성능이 향상될

수 있다.

- [0038] 상기 아연할라이드 첨가제는 수계 전해질 내에서 메인염으로 사용되는 상기 아연염에 더하여 사용될 수 있으며, 상기 아연염의 함유량보다 동일 또는 적게 사용할 수 있고, 바람직하게는 상기 아연염 함유량 미만으로 사용할 수 있다. 상기 아연할라이드 첨가제의 양이 상기 아연염보다 많아질 경우, 전해질 내로 반응성이 큰 할라이드 이온이 과다하게 공급되기 때문에 충방전 과정에서 아연이온의 전착/탈착(plating/stripping) 반응이 안정적으로 유지하기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 아연할라이드 첨가제의 함유량은 상기 아연염 1몰 대비 0.001 내지 0.5 몰부, 구체적으로 0.01 내지 0.35 몰부, 더욱 구체적으로 0.02 내지 0.2 몰부, 일 구체예에서 0.03 내지 0.15 몰부로 포함될 수 있다.
- [0039] 상기 아연할라이드 첨가제가 상기 범위 이내로 적절하게 함유될 경우, 전지의 충방전 과정 중 전극 표면에 Zn-X-O 결합을 가진 화합물, 구체적으로 아연할라이드 산화물이 형성될 수 있다. 상기 아연할라이드 산화물은 전극의 적어도 일부 표면에서 SEI 층으로 형성되고, 아연이온의 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 유도하여 아연 덴드라이트의 성장을 억제하는 효과가 있다.
- [0040] 한편, 상기 아연할라이드 첨가제가 상기 범위 이상의 과량, 일 예로 20 wt%(아연염 1몰 대비 0.255 몰부) 이상으로 첨가될 경우, 할라이드 음이온의 강한 반응성으로 인해 아연이온의 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응이 유지시킬 수 없어 셀의 단락이 발생할 수 있고 사이클 성능이 하락되는 문제가 발생할 수 있다. 상기 아연할라이드 첨가제가 과량으로 포함되는 경우에도 음극의 적어도 일부 표면에는 상술한 아연할라이드 산화물을 포함하는 SEI 층을 포함하고 있을 수도 있으나, 이 경우 강한 반응성의 할라이드 이온이 아연이온의 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 방해하여 전지의 특성을 하락시킬 수도 있다. 따라서, 상기 아연할라이드 첨가제의 첨가량은 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0041] 다른 한편, 상기 아연할라이드 첨가제가 함유되지 않을 경우, 수계 전해질 기반으로 셀의 충방전 과정 중 아연이온의 빠른 탈삽입 반응으로 인해 아연덴드라이트가 성장하고 셀의 단락이 발생하는 문제가 있다.
- [0042] 상기 아연할라이드 첨가제를 포함하는 수계 전해질은 pH가 3 내지 7일 수 있다. 만일 상기 수계 전해질의 pH가 3 미만인 경우, 강한 산성 성분의 영향으로 전극의 부식이 유발될 수도 있다. 반면 상기 수계 전해질의 pH가 7 초과하는 경우, 아연금속 전착을 방해하는 부 생성물의 형성될 수 있고, 전해질 내의 이온 전달 물질의 양이 적어 이온전도도가 저하되는 문제가 있을 수도 있다.
- [0044] 음극
- [0045] 본 발명의 아연이온전지 음극은 아연이온을 저장하고 전지의 용량을 결정하는 역할을 할 수 있다.
- [0046] 상기 음극은 아연금속, 표면이 개질된 아연금속 또는 아연합금을 포함할 수 있다. 아연합금은 아연과 다른 금속의 합금일 수 있다. 상기 음극은 포일형태 또는 플레이크(flake) 형태일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 음극으로 사용되는 상기 아연금속 또는 상기 아연합금은 전해질과 음극의 직접적인 접촉을 방지하는 목적으로 상기 음극의 표면에 형성된 보호막층, 비제한적인 예로 아연산화물, 아연합금층 등을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0049] 양극
- [0050] 본 발명의 아연이온전지 양극은 양극활물질, 바인더 및 도전제를 함유하는 슬러리가 집전체 상에 형성된 것일 수 있다.
- [0051] 상기 양극활물질은 이의 구조 내부로 아연이온(Zn^{2+})의 탈삽입 반응이 이루어질 수 있도록 충분히 큰 결정 격자 크기를 갖는 것으로서, 당업계에 알려진 종류를 비제한적으로 사용할 수 있고, 구체적으로 전이금속 산화물, 예를 들어 바나듐 산화물, 알칼리금속 바나듐 산화물, 알칼리토금속 바나듐 산화물, 인산 바나듐, 수소화 바나듐 산화물 및 이들의 조합 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바나듐 산화물은 V_2O_5 , VO_2 , $Na_{0.33}V_2O_5$, $Ca_xV_2O_5$, $Mg_xV_2O_5$, $Zn_xV_2O_5$, $VOPO_4$, $H_2V_3O_8$ 및 이들의 조합 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 이때 x는 0 내지 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 2가 이온인 아연이온을 전하전달체로 활용하기 때문에, 2가부터 5가까지의 광범위한 산화수를 갖는 전이금속 산화물이 사용되는 것이 바람직하다. 상

기 양극활물질은 층상 구조를 가질 수도 있다. 또한, 이는 결정 격자 크기가 크기 때문에 전지의 충방전 과정에서 아연이온(Zn^{2+})의 삽입 및 탈리가 용이할 수 있다.

[0052] 상기 도전재는 일반적으로 당 업계에서 사용할 수 있는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대 인조흑연, 천연흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 금속 섬유 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전재는 Ketjen black 과 super P를 1:1 질량비로 혼합한 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상기 바인더는 일반적으로 당 업계에서 사용할 수 있는 것이면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 알킬화폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 소듐 카르복시메틸셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더는 소듐카르복시메틸셀룰로오스를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 상기 양극의 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리를 형성하기 위한 용매로는 물, 에탄올, 이소프로필알코올(IPA) 등의 수계 용매 또는 N-메틸 피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 아세톤 등의 유기용매가 사용될 수 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 일 구체예에서 상기 용매는 물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 활물질, 바인더 및 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 적절한 점도로 조절하여 사용할 수 있다.

[0055] 상기 양극의 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리는 점도 및 가공성이 유지되도록 하는 일정 비율로 혼합되어 슬러리를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 활물질, 바인더 및 도전재의 비율은 질량비로 8:1:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 양극은 집전체층 상에 50 내지 200 μm 의 두께로 형성될 수 있고, 구체적으로 80 내지 120 μm 의 두께로 형성될 수 있다. 일 구체예에서 상기 양극은 100 μm 의 두께로 집전체층 상에 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 분리막

[0059] 상기 분리막은 상기 음극 및 상기 양극 사이에 배치되어 상기 전극들을 전기적으로 절연시키는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 분리막은 상기 수계 전해질 액에 충분히 함침되어 있고, 다공성 내부로 인해 음극으로부터 양극으로의 및 양극으로부터 음극으로의 아연이온의 이동이 가능하다.

[0060] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체, 폴리비닐알코올 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 유리섬유, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 것을 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 분리막은 10 내지 500 μm 두께의 유리섬유가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0064] 실시예: 아연할라이드 첨가제를 포함하는 아연이온전지용 전해질 제조

[0065] 먼저, 아연염으로 $ZnSO_4$ 를 물에 용해하여 1 M 농도의 $ZnSO_4$ 수계 전해질을 제조한 후, 상기 아연염의 질량에 대해

여 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 및 20 wt% 즉, 상기 아연염 1몰 대비 약 0.03825 몰부, 약 0.06375 몰부, 약 0.1275 몰부 및 약 0.255 몰부에 해당하는 ZnBr_2 를 첨가하였다. 상온에서 24시간 이상 교반하여 아연할라이드 첨가제를 포함하는 수계전해질을 제조하였다.

[0067] 비교예: 아연할라이드 첨가제를 포함하지 않는 아연이온전지용 전해질 제조

[0068] ZnBr_2 를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법을 사용하여 수계전해질을 제조하였다.

[0070] 전지예: 아연 대칭셀

[0071] 작동전극 및 상대전극으로 동일하게 아연 금속을 사용하고, 상기 아연 금속 전극 사이에 유리섬유 분리막 및 상기 실시예로 제조한 전해질을 포함하는 아연 대칭셀을 제조하였다. 상기 아연 대칭셀은 전극, 유리섬유 분리막 및 전극을 차례로 적층하고, R2032 coin type 코인셀 형태로 조립하였다. 이후, 전해질을 코인셀에 주입하였다. 모든 제작과정은 글러브 박스 안에서 수행되었다.

[0073] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 (a)첨가제 미함유 및 (b)아연할라이드 첨가제를 함유하는 전해액을 적용하여 충방전 사이클을 실시한 이후의 분리막 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 결과이다.

[0074] 도 1을 참조하면, 본 발명의 ZnBr_2 아연할라이드 첨가제(10 wt%, 0.1275 몰부)의 포함 유무에 따라 아연 대칭셀의 2000 시간의 충방전 사이클이 완료된 이후 유리섬유 분리막의 표면을 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 아연할라이드 첨가제가 포함되는 전해질을 사용할 경우(도 1의 (b)) 충방전(plating/stripping) 과정 이후에도 아연 수지상(덴드라이트)의 성장은 확인되지 않으며 매끈하고 전반적으로 균일한 표면을 나타내지만, 아연할라이드 첨가제가 포함되지 않은 전해질을 사용할 경우(도 1의 (a)) 충방전(plating/stripping) 과정 이후에 아연 덴드라이트의 성장이 확인되며, 아연 덴드라이트는 유리섬유 분리막 표면 및 내부로 얽히고(entangled) 불규칙하게 뭉친 형상으로 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0076] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제의 함유량에 따른 아연 대칭셀에 대하여 10 mA/cm^2 의 전류밀도로 각 사이클 당 1 mAh/cm^2 의 용량을 갖도록 (a)10000 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 10 사이클), (c) 2구간(415 내지 425 사이클) 및 (d) 3구간(999 내지 10000 사이클)의 결과이다.

[0077] 도 2를 참조하면, ZnBr_2 첨가제의 함량에 따라 아연 대칭셀에 정전류 시험법(galvanostatic test)을 적용하여 사이클을 실시한 결과, ZnBr_2 가 포함되지 않은 수계전해질을 사용한 경우(도 2의 0%로 표기, 검은색 실선) 약 417.5번째 사이클에서 단락(short-circuit)이 일어남이 확인되었다. 한편, ZnBr_2 가 3, 5 및 10 wt% 첨가된 전해질을 사용한 경우(각각 도 2의 3%, 5% 및 10%로 표기(각각 0.03825, 0.06375 및 0.1275 몰부에 해당)), 2000시간(10000번째 사이클)에 해당하는 긴 충방전 사이클까지도 셀의 단락이 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 특히, ZnBr_2 가 10 wt%(0.1275 몰부) 첨가된 전해질의 경우 이보다 적게 첨가된 경우와 비교하여 사이클 극 초반부를 제외하고는 전압 범위를 일정하게 유지하며 안정적인 사이클 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0079] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 20 mA/cm^2 의 전류밀도로 (a)10000 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 10 사이클), (c) 2구간(4990 내지 5000 사이클) 및 (d) 3구간(9990 내지 10000 사이클)의 결과이다.

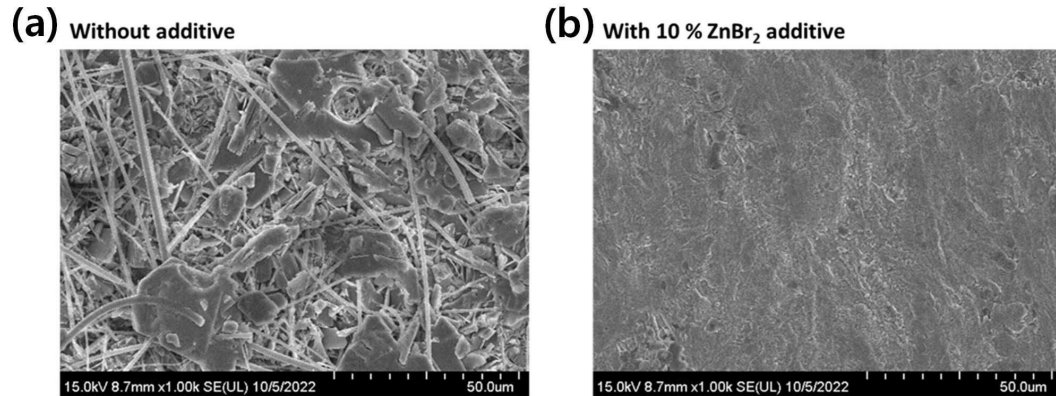
[0080] 도 3을 참조하면, ZnBr_2 가 10 wt%(0.1275 몰부) 첨가된 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 높은 전류밀도(20 mA/cm^2)로 충방전 사이클을 진행한 결과, 10000번째 사이클 까지도 전압 범위를 일정하게 유지하며 우수한

사이클 성능을 나타냄을 확인하였다.

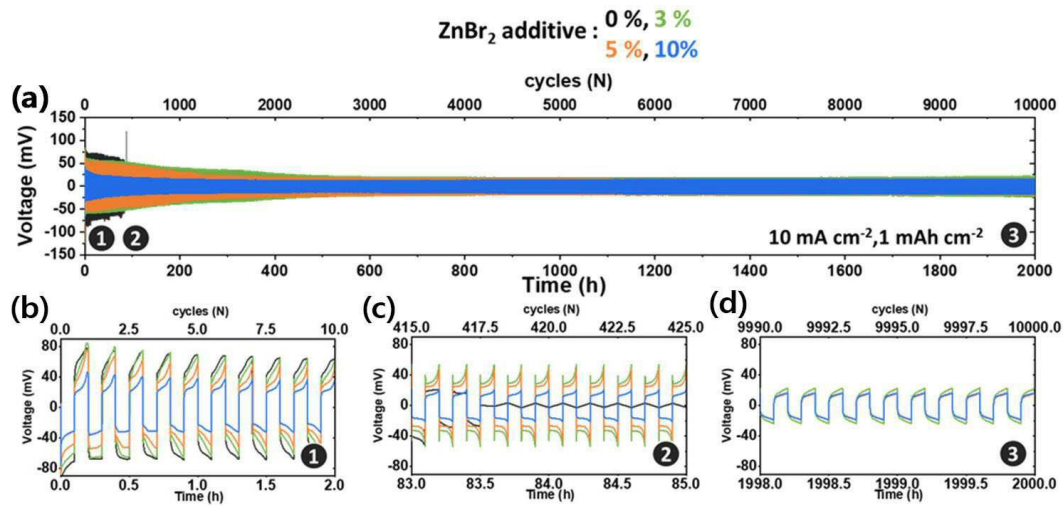
- [0082] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 30 mA/cm^2 의 전류밀도로 (a)9750 사이클 동안의 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과, 이의 동일 결과에서 시간에 따라 (b) 1구간(0 내지 15 사이클), (c) 2구간(4485 내지 4500 사이클) 및 (d) 3구간(9735 내지 9750 사이클)의 충방전 결과이다.
- [0083] 도 4를 참조하면, ZnBr_2 가 10 wt%(0.1275 몰부) 첨가된 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 높은 전류밀도(30 mA/cm^2)로 충방전 사이클을 진행한 결과, 9750번째 사이클 까지도 전압 범위를 일정하게 유지하며 우수한 사이클 성능을 나타냄을 확인하였다.
- [0085] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 20 wt%(0.255 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 10 mA/cm^2 의 전류밀도로 정전류 시험법(galvanostatic test) 결과이다.
- [0086] 도 5를 참조하면, ZnBr_2 첨가제가 20 wt%(0.255 몰부) 포함된 수계전해질을 사용한 아연 대칭셀에 정전류 시험법(galvanostatic test)을 적용하여 사이클을 실시한 결과, 1000번째 사이클이 채 완료되기 이전에 단락(short-circuit)이 일어나 사이클이 지속되지 않음을 확인할 수 있다. 따라서, 20 wt%(0.255 몰부) 이상의 높은 농도로 ZnBr_2 첨가제를 첨가할 시 할라이드 음이온의 강한 반응성으로 인해 안정적인 전착/탈착(plating/stripping) 반응을 유지시킬 수 없어 셀의 단락이 발생할 수 있고 사이클 성능이 하락하고, 전지의 사이클 안정성이 저하되는 문제를 확인할 수 있다.
- [0088] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연할라이드 첨가제가 10 wt%(0.1275 몰부) 포함하는 전해질을 사용한 아연 대칭셀에 대하여 사이클 이후 아연 전극 표면을 측정한 X-선 광전자 분석법(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과이다.
- [0089] 도 6을 참조하면, 본 발명의 아연할라이드 미첨가(plain electrolyte로 표시)와 아연할라이드 첨가제를 포함(ZnBr_2 electrolyte로 표시, 10 wt%(0.1275 몰부) 포함)하는 아연 대칭셀에 5 mA/cm^2 의 전류밀도로 아연이 증착된 전극의 표면을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그 결과, Br 3d의 결과(a)를 통해 ZnBr_2 첨가제를 포함한 경우(ZnBr_2 electrolyte로 표시)에서만 브롬(Br)을 포함하는 결합이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, Zn 2p 및 O 1s의 결과(b, c)를 통해, ZnBr_2 첨가제를 포함한 경우 첨가제를 포함하지 않은 경우와 대비하여 결합 에너지(binding energy)를 나타내는 피크의 강도(intensity)가 더 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 브롬(Br)을 포함하는 결합은 아연 전극 표면에 형성되는 SEI 층은 브롬(Br)을 포함하는 결합을 포함하며, 또한 상기 결합은 Zn-Br-O의 결합을 포함하고 있음을 유추할 수 있다.
- [0091] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

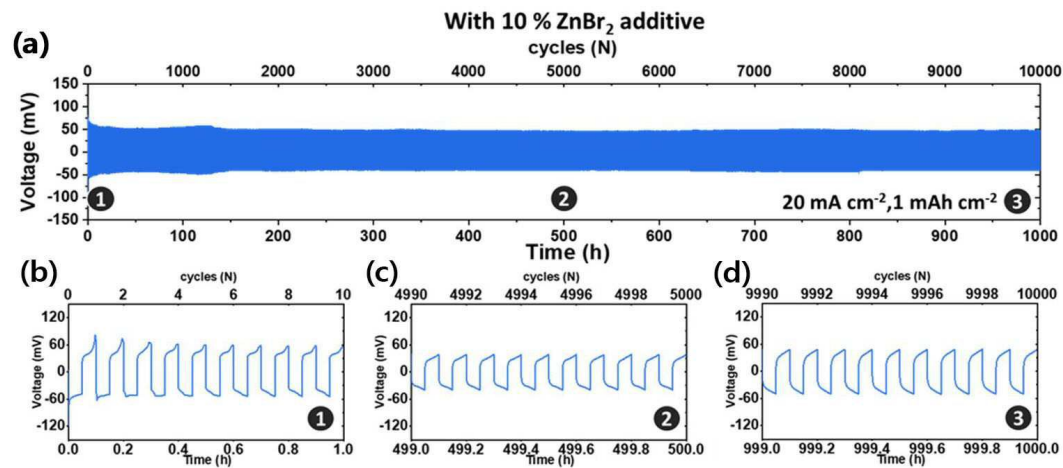
도면1



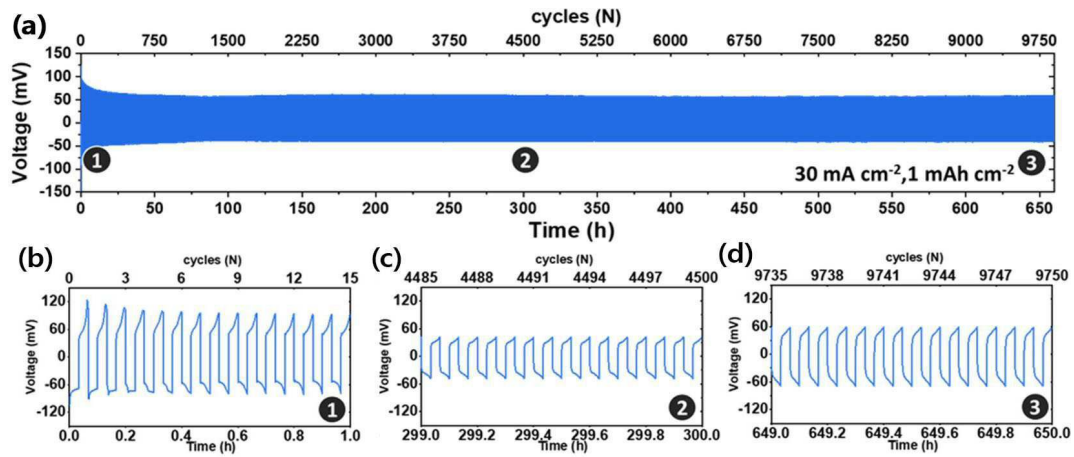
도면2



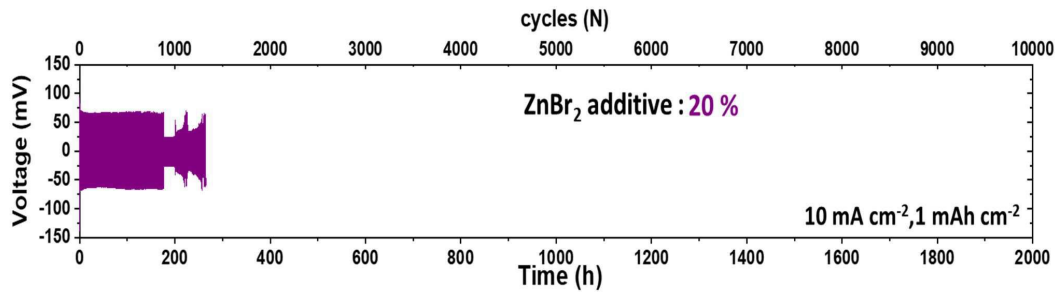
도면3



도면4



도면5



도면6

