



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월25일
(11) 등록번호 10-2317345
(24) 등록일자 2021년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/36 (2006.01) C07H 1/08 (2006.01)
C07H 3/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/36 (2013.01)
C07H 1/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0001062
(22) 출원일자 2020년01월03일
심사청구일자 2020년01월03일
(65) 공개번호 10-2021-0087845
(43) 공개일자 2021년07월13일
(56) 선행기술조사문헌
W02013094689 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
조재현
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 11 항

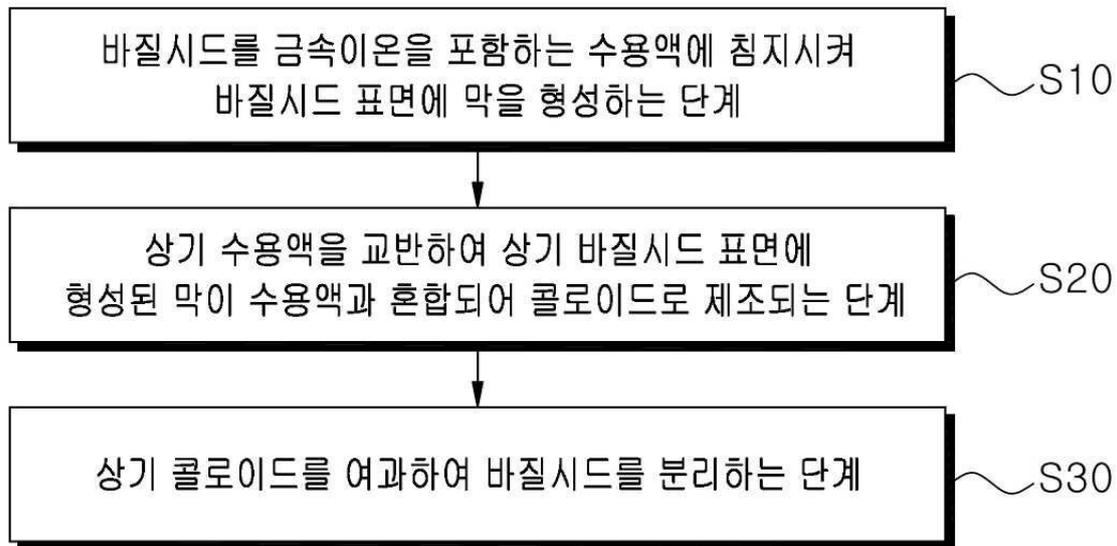
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 전지용 전해질 및 그 제조방법.

(57) 요약

본 발명은 전지용 전해질에 관한 것으로, 구체적으로 전지용 전해질, 전지용 전해질 제조방법 및 상기 전지용 전해질을 사용한 이차전지를 제공한다. 본 발명의 전지용 전해질은 β-1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합된 다당체를 포함하고, 수계 용매 및 금속이온을 포함한다. 이러한 전지용 전해질은 독성이 적으며, 폭발의 위험을 감소시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07H 3/02 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2004288566 A*
 EP1798802 A1*
 JP2014095081 A*
 KR1020140116924 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20171104(2017K1A3A1A30084795)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	한-벨라루스 협력기반조성
연구과제명	에너지저장 및 변환용 새로운 구조의 전극소재의 합성 및 평가
기여율	1/2
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2017.12.01 ~ 2019.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20170376(2015M3D1A1069713)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기여율	1/2
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

β -1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합된 다당체, 수계 용매 및 아연이온을 포함하되,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체는 갈락투론산(galacturonic acid)을 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose) 및 램노스(rhamnose)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다당체는 바질시드로부터 추출한 다당체인, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 히알루론산 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 6

바질시드로부터 추출한 다당체, 수계 용매 및 아연이온을 포함하고,

상기 다당체는 β -1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합되고,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체는 갈락투론산(galacturonic acid)을 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose) 및 램노스(rhamnose)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 히알루론산 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는, 아연이온 전지용 전해질.

청구항 10

바질시드를 아연이온을 포함하는 수용액에 상온에서 침지시켜 바질시드 표면에 막을 형성하는 단계;

상기 수용액을 교반하여 상기 바질시드 표면에 형성된 막이 수용액과 혼합되어 콜로이드로 제조되는 단계; 및

상기 콜로이드를 여과하여 표면의 막이 제거된 바질시드를 분리하는 단계;를 포함하되,

상기 콜로이드는 β -1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합된 다당체를 포함하고,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체는 갈락투론산(galacturonic acid)을 포함하는, 아연이온 전지용 전해질 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 바질시드가 분리된 콜로이드에 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 혼합하는 단계를 더 포함하는, 아연이온 전지용 전해질 제조방법.

청구항 13

양극 활물질로 $VO_2(B)/rGO$ 복합체를 포함하는 양극;

음극 활물질로 금속 아연을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고, 바질시드로부터 추출한 다당체, 물 및 아연이온을 포함하는 전해질;을 포함하되,

상기 바질시드로부터 추출한 다당체는 β -1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합되고,

상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체는 갈락투론산(galacturonic acid)을 포함하는, 아연이온 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는, 아연이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해질에 관한 것으로, 구체적으로 전지용 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지는 양극 활물질에 포함된 금속이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이후 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 금속이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용 가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나 최근 유기용액을 전해액으로 사용한 이차전지는 폭발 및 화재 발생의 사례가 보고되고 있어 이차전지의 안정성 확보에 대한 연구가 활발하다. 일례로, 한국공개특허 제10-2014-0046611호에서는 비닐기 및 이온성기를

갖는 이온성 액체 단량체, 유기 전해액, 및 말단에 적어도 5개의 이중결합을 갖는 가교제를 포함하는 이온성 액체 고분자 전해질용 조성물을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 독성이 적으며, 폭발의 위험이 적은 전해질 및 그 제조방법을 제공하고, 나아가 상기 전해질을 사용한 전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일 측면은 전지용 전해질을 제공한다. 상기 전지용 전해질은 β-1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합된 다당체를 포함하고, 수계 용매 및 금속이온을 포함하는 전지용 전해질이다.

[0006] 또한, 상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose), 람노스(rhamnose) 및 갈락투론산(galacturonic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0007] 또한, 상기 다당체는 바질시드로부터 추출한 다당체일 수 있다.

[0008] 또한, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0009] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 히알루론산 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 전지용 전해질을 제공한다. 상기 전지용 전해질은 바질시드로부터 추출한 다당체, 수계 용매 및 금속이온을 포함하는 전지용 전해질이다.

[0011] 또한, 상기 다당체를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose), 람노스(rhamnose) 및 갈락투론산(galacturonic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면은 전지용 전해질 제조방법을 제공한다. 상기 전지용 전해질 제조방법은 바질시드를 금속이온을 포함하는 수용액에 침지시켜 바질시드 표면에 막을 형성하는 단계, 상기 수용액을 교반하여 상기 바질시드 표면에 형성된 막이 수용액과 혼합되어 콜로이드로 제조되는 단계 및 상기 콜로이드를 여과하여 바질시드를 분리하는 단계를 포함하는 전지용 전해질 제조방법이다.

[0015] 또한, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온, 마그네슘이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 바질시드가 분리된 콜로이드에 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고, 바질시드로부터 추출한 다당체, 물 및 금속이온을 포함하는 전해질;을 포함하는 이차전지이다.

[0018] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 전해질은 물을 흡수할 수 있는 폴리머가 포함되어 물을 많이 흡수할 수 있어, 독성이 적으며, 폭발의 위험을 감소시킬 수 있다.

[0020] 또한 본 발명의 전해질은 바질시드로부터 추출한 다당체를 포함하여 친환경적일 수 있다.

[0021] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질 제조방법을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질 제조방법을 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 나타내는 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 나타내는 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온 이차전지 제작 후 전압을 확인하는 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온 이차전지의 초기 방전 및 충전 성능을 나타내는 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0024] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0025] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0026] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 되는 것을 이해할 것이다.

[0027] 전해질

[0028] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일 측면은 전지용 전해질을 제공한다. 상기 전지용 전해질은 β-1,4 결합한 자일로스(xylose)가 주쇄를 구성하고, 측쇄에 자일로스(xylose)와 같거나 다른, 단당체 또는 단당체 유도체가 결합된 다당체를 포함하고, 수계 용매 및 금속이온을 포함하는 전지용 전해질이다.

[0029] 상기 다당체의 β-1,4 결합한 자일로스(xylose)로 이루어진 주쇄는 물에 의해 분해되지 않으며, 상기 다당체를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 물과 수소결합을 할 수 있는 -H, -OH, -COOH, -CH₂COOH 및 -CH₂OH 중에서 선택된 하나인 작용기를 구비하여 물을 많이 흡수할 수 있어, 수계 전해질로 사용될 수 있다.

[0030] 상기 다당체의 측쇄를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose), 람노스(rhamnose) 및 갈락투론산(galacturonic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 측쇄를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 2개 이상일 수 있다. 상기 측쇄에 결합된 단당체 또는 단당체 유도체로 인해 단위부피당 물을 흡수하는 능력이 증가되어 수계 전해질로 사용될 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 다당체는 바질시드로부터 추출한 다당체일 수 있다.

[0032] 한편, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 상기 금속이온은 금속염의 형태로 상기 수용액에 포함되어 있을 수 있다. 상기 이온의 종류에 따라 아연이온 이차전지, 리튬이온 이차전지, 나트륨이온 이차전지, 마그네슘이온 이차전지 및 칼륨이온 이차전지의 전해액으로 제조될 수 있다.

[0033] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 히알루론산 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함

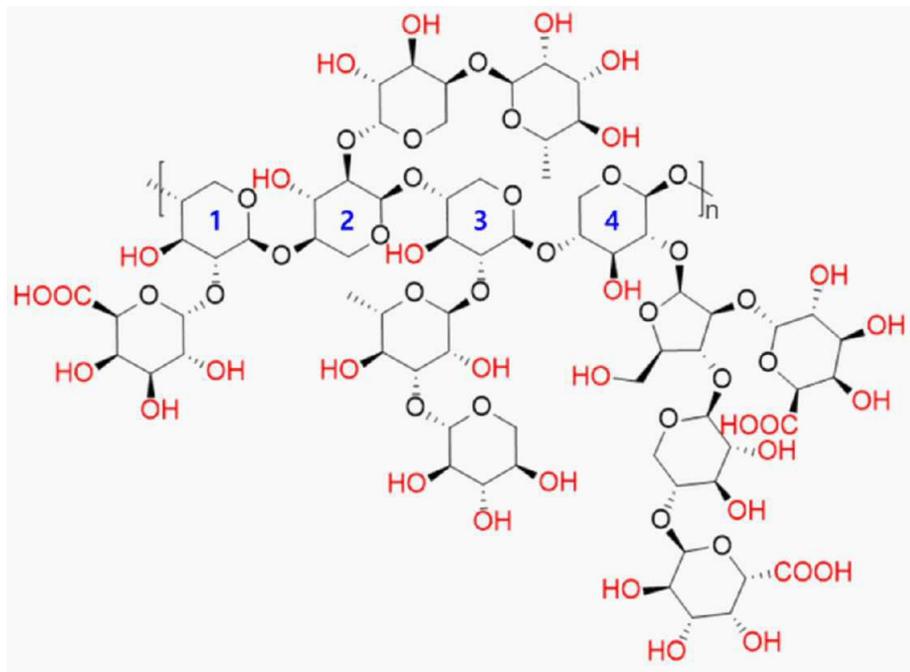
할 수 있다. 상기 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 수계 용매에서 분산될 수 있고, 상기 다당체와 균일하게 혼합될 수 있다. 또한 상기 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 유동성이 있는 콜로이드형태의 물을 흡수한 바질시드의 점액질에 첨가되어 점성을 높일 수 있으며, 첨가되는 양에 따라 겔 형태의 전지용 전해질이 될 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 측면은 전지용 전해질을 제공한다. 상기 전지용 전해질은 바질시드로부터 추출한 다당체, 수계 용매 및 금속이온을 포함하는 전지용 전해질이다.

[0035] 바질시드는 수분과 접촉시 부피가 무려 30배 이상 팽창한다. 상기 바질시드의 팽창된 부분은 점액질층으로 바질시드로부터 추출한 다당체가 물을 흡수하여 형성된다. 이러한 큰 부피의 바질시드의 점액질은 물을 다량 흡수하고 있어 금속염을 용해시킬 수 있고, 전위차에 의해 금속이온이 이동할 수 있는 전해질로 사용될 수 있다.

[0036] 상기 바질시드로부터 추출한 다당체가 물을 흡수하는 이유는 상기 다당체를 이루는 단당체가 -H, -OH, -COOH, -CH₃, -CH₂COOH 및 -CH₂OH 등의 수소결합을 할 수 있는 작용기를 구비하여 물과 수소결합하기 때문일 수 있다. 상기 바질시드로부터 추출한 다당체는 이량체 이상의 고분자일 수 있다. 일 예로서 사량체의 고분자인 상기 바질시드로부터 추출한 다당체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 화학식 1을 참조하면 말단의 단당류에 물과 수소결합할 수 있는 작용기인 -OH, -COOH가 3개이상 존재함을 알 수 있고, 따라서 바질시드로부터 추출된 상기 화학식 1의 다당체는 물을 많이 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

[0040] 또한, 상기 다당체를 구성하는 단당체 또는 단당체 유도체는 자일로스(xylose), 아라비노스(arabinose), 람노스(rhamnose) 및 갈락투론산(galacturonic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0041] 또한, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 상기 금속이온은 금속염의 형태로 상기 수용액에 포함되어 있을 수 있다. 구체적으로, 아연염은 ZnSO₄, Zn(NO₃)₂ 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 이온의 종류에 따라 아연이온 이차전지, 리튬이온 이차전지, 나트륨이온 이차전지, 마그네슘이온 이차전지 및 칼륨이차전지의 전해액으로 사용될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 상기 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 유동성이 있는 바질시드의 점액질에 첨가되어 점성을 높일 수 있으며, 첨가되는 양에 따라 겔 형태의 전지용 전해질이 될 수 있다.

[0043] 본 발명의 또 다른 측면은 전지용 전해질 제조방법을 제공한다. 상기 전지용 전해질 제조방법은 바질시드를 금속

이온을 포함하는 수용액에 침지시켜 바질시드 표면에 막을 형성하는 단계, 상기 수용액을 교반하여 상기 바질시드 표면에 형성된 막이 수용액과 혼합되어 콜로이드로 제조되는 단계 및 상기 콜로이드를 여과하여 바질시드를 분리하는 단계를 포함하는 전지용 전해질 제조방법이다.

[0044] 또한, 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온, 마그네슘이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 상기 금속이온은 금속염의 형태로 상기 수용액에 포함되어 있을 수 있다. 구체적으로, 아연염은 $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 상기 이온의 종류에 따라 아연이온 이차전지, 리튬이온 이차전지, 나트륨이온 이차전지, 마그네슘이온 이차전지 및 칼륨이차전지의 전해액으로 사용될 수 있다.

[0045] 또한, 상기 바질시드가 분리된 콜로이드에 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 유동성이 있는 바질시드의 점액질에 첨가되어 점성을 높일 수 있으며, 첨가되는 양에 따라 겔 형태의 전지용 전해질이 될 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고, 바질시드로부터 추출한 다당체, 물 및 금속이온을 포함하는 전해질;을 포함하는 이차전지이다.

[0048] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0050] **전해질 제조방법**

[0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 콜로이드 형태의 1M $ZnSO_4$ 전해질 제조방법을 나타내는 개략도이다.

[0052] 본 발명의 또 다른 측면은 전지용 전해질 제조방법을 제공한다. 상기 전지용 전해질 제조방법은 바질시드를 금속이온을 포함하는 수용액에 침지시켜 바질시드 표면에 막을 형성하는 단계(S10), 상기 수용액을 교반하여 상기 바질시드 표면에 형성된 막이 수용액과 혼합되어 콜로이드로 제조되는 단계(S20) 및 상기 콜로이드를 여과하여 바질시드를 분리하는 단계(S30)를 포함하는 전지용 전해질 제조방법이다.

[0053] 상기 전지용 전해질 제조방법은 바질시드를 금속이온을 포함하는 수용액에 침지시키면 바질시드는 금속이온을 포함하는 수용액에서 물을 흡수하게 되고 바질시드 표면에 점액질의 막을 형성할 수 있다. 상기 바질시드 표면에 형성된 점액질의 막을 수용액에서 균일하게 분산시켜 콜로이드를 형성하기 위해 상기 수용액을 교반한 후, 상기 수용액을 여과하여 바질시드를 분리하여 전지용 전해질을 제조할 수 있다.

[0054] 상기 금속이온은 아연이온, 리튬이온, 나트륨이온, 마그네슘이온 및 칼륨이온으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 상기 금속이온은 금속염의 형태로 상기 수용액에 포함되어 있을 수 있다. 상기 이온의 종류에 따라 아연이온 이차전지, 리튬이온 이차전지, 나트륨이온 이차전지, 마그네슘이온 이차전지 및 칼륨이온 이차전지의 전해액으로 제조될 수 있다.

[0055] 또한, 상기 바질시드가 분리된 수용액에 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 혼합하는 단계(S40)를 더 포함할 수 있다. 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 유동성이 있는 바질시드 표면의 점액질을 분산시킨 콜로이드에 첨가되어 콜로이드의 점성을 높일 수 있으며, 첨가되는 양에 따라 겔 형태의 전지용 전해질이 제조될 수 있다.

[0056] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 형태의 1M $ZnSO_4$ 전해질 제조방법을 나타내는 개략도이다.

[0058] **이차전지**

[0059] 본 발명의 또 다른 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 극 활물질을 함유하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되고, 바질시드로부터 추출한 다당체, 물 및 금속이온을 포함하는 전해질;을 포함하는 이차전지이다.

[0060] 또한, 상기 전해질은 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0062] 아래에서는 적용 가능한 이차전지 중 아연이차전지에 대해 설명한다.

[0064] 아연이온 이차전지

[0065] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.

[0066] 도 3을 참조하면, 이차전지(100)는 아연이 탈삽입될 수 있는 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층(120), 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함한다. 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.

[0068] <양극>

[0069] 양극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0070] 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0072] <음극>

[0073] 음극 활물질은 아연이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 또는 산화환원 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0074] 음극 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0075] 음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스, Zn 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0077] <전해질>

[0078] 전해질은 바질시드로부터 추출한 다당체 및 금속이온을 포함하는 유동성 있는 콜로이드 형태의 수계 전해질일 수 있다. 또한, 상기 금속이온은 아연이온일 수 있다. 상기 금속이온은 금속염의 형태로 상기 수용액에 포함되어 있을 수 있다. 구체적으로, 아연염은 ZnSO₄, Zn(NO₃)₂ 등일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 또한, 용매는 수계 용매일 수 있다.

[0079] 또한, 상기 전해질에 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 젤라틴, 콜라겐, 키토산 및 히알루론산은 유동성이 있는 바질시드의 점액질에 첨가되어 점성을 높일 수 있으며, 첨가되는 양에 따라 겔 형태의 전해질이 될 수 있다. 겔 형태의 전해질은 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0081] <세퍼레이터>

- [0082] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0084] <아연이온 이차전지의 제조 방법>
- [0085] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 아연이온 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0087] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기의 실험에는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0089] [실시예]
- [0090] 1. 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질 제조예
- [0091] 40g의 1M ZnSO₄ 용액에 5wt.%의 바질시드를 첨가한 후, 1시간 동안 상온에서 보관하였다. 1시간 후, 바질시드는 1M ZnSO₄ 용액을 흡수하여 시드 표면에 두툼한 불투명 막을 형성하였고, 그 혼합용액은 전극제작용 호모나이지 용기로 옮겨 담았다. 시드에 형성된 불투명한 막을 콜로이드 형태로 만들기 위하여, 10000 RPM의 속도로 30분 동안 교반시켰다. 교반 후, 시드를 콜로이드로부터 분리 작업을 하여, 순수한 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 제작하였다.
- [0092] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 나타내는 사진이다. 도 4를 참조하면 유동성이 있는 콜로이드 형태 전해질임을 알 수 있다.
- [0094] 2. 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질 제조예
- [0095] 상기 제작된 2g의 콜로이드 형태의 1M ZnSO₄ 전해질에 5 wt%의 젤라틴은 첨가한 후 65°C의 핫플레이트 위에서 젤라틴을 완벽하게 녹여주었다. 젤라틴이 다 녹은 후, 점성이 높아진 콜로이드 형태의 물질을 넓은 유리샤벨에 얇게 펼친 후 2시간 이상으로 동결 건조를 진행하였다. 동결 건조 후 유리샤벨로부터 물질을 분리하여 하이드로 겔 형태 1M ZnSO₄ 전해질을 제작하였다.
- [0096] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 나타내는 사진이다. 도 5를 참조하면 겔 형태의 전해질임을 알 수 있다.
- [0098] 아연이온 이차전지 제조예
- [0099] 양극으로는 VO₂(B)/rGO 전극을 사용하였다. 양극은 활물질(VO₂(B)/rGO)과 도전재(carbon black) 및 바인더(PVdF, Poly vinylidene fluoride)를 각각 80 : 10 : 10의 비율로 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)로 혼합을 하여 집전체로 사용되는 스테인레스 메쉬에 코팅하여 제작되었다. 음극은 아연금속 호일을 사용하였다. 전해질은 상기 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 사용하였다. 세퍼레이터는 사용하지 않았다.
- [0100] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온 이차전지 제작 후 전압을 확인하는 사진이다. 도 6을 참조하면 제조된 아연이온 이차전지의 전압이 약 1.35 V로 정상적인 개방회로전압(OCV)이 측정되었다.
- [0102] 초기 충방전 성능 실험예
- [0103] 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질을 사용하여 제조된 반쪽전지를 하루정도 안정화시킨 후에 50 mA/g의 전류로 전압범위 0.3V 내지 1.2V에서 초기 방전 및 충전 성능을 측정하였다.
- [0104] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연이온 이차전지의 초기 방전 및 충전 성능을 나타내는 데이터이다. 도 7을 참조하면 아연이온 이차전지는 약 325 mA/g의 높은 방전용량을 구현하였다. 즉, 겔 형태의 1M ZnSO₄ 전해질

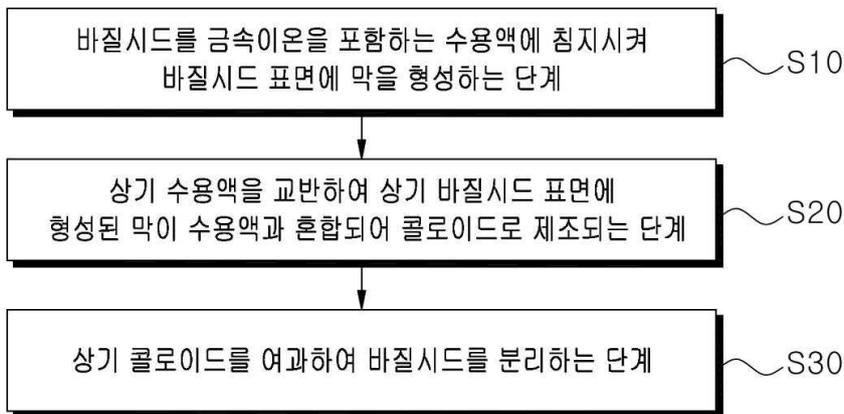
을 아연이온 이차전지용 전해질로 사용할 수 있다는 것을 확인하였다.

부호의 설명

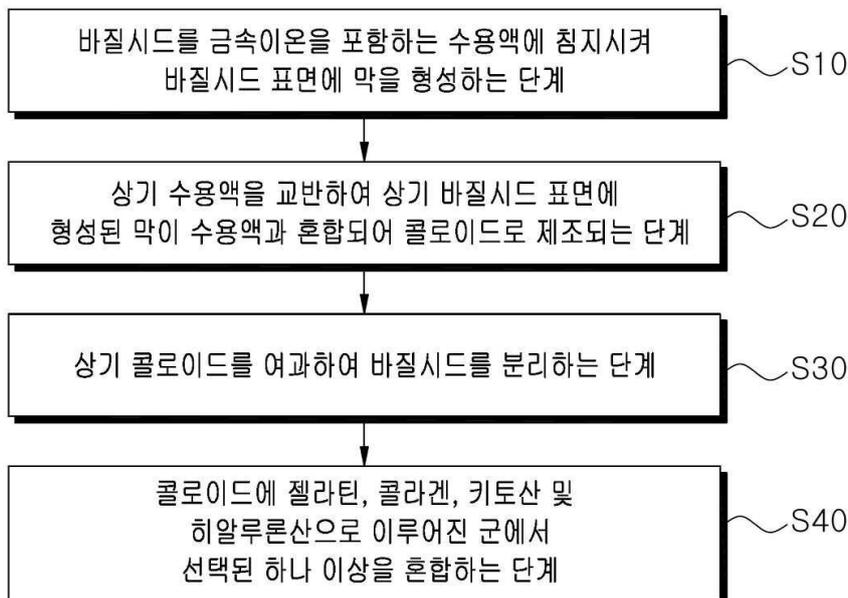
- 100 : 이차 전지
- 110 : 음극 집전체
- 120 : 음극 활물질층
- 130 : 세퍼레이터
- 140 : 양극 활물질층
- 150 : 양극 집전체
- 160 : 전해질

도면

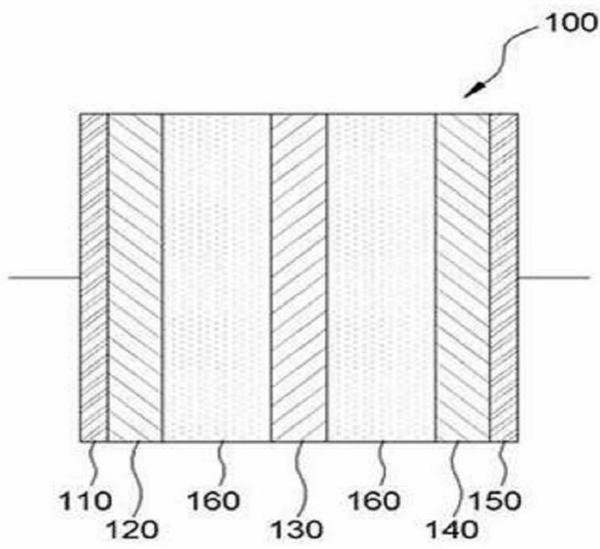
도면1



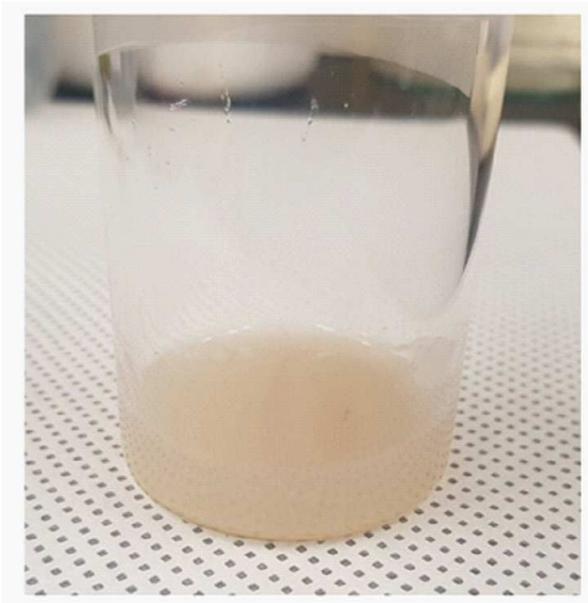
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

