



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

수계 아연-이산화망간 전지의
전해질 공용매로서 TEGDME의 역할

Roles of TEGDME as cosolvent for electrolyte
of aqueous Zn-MnO₂ batteries

2022 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

박진규

수계 아연-이산화망간 전지의 전해질 공용매로서 TEGDME의 역할

지도 교수 이 규 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2022 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

박진규

박진규의 공학석사 학위논문을 인준함

2022 년 8 월

위원장 남재욱 (인)

부위원장 이규태 (인)

위원 이창하 (인)

초 록

최근 전기자동차 시장과 대용량 에너지 저장 시스템 시장의 성장으로 이차전지의 수요는 점점 커지고 있다. 그러나 현재 상용화 된 리튬이온 전지는 가격이 비싸고 자원이 편중되어 분포하고 있으며 안정성에도 문제가 있기 때문에 이를 대체할 수 있는 새로운 시스템의 도입이 필요하다. 아연-이산화망간 전지는 환경 친화적이고, 자원이 값싸며 전 지구에 골고루 분포하고 리튬이온 전지에 비해 안전하기 때문에 리튬이온 전지의 훌륭한 대체제로 주목받고 있다. 하지만 이러한 아연-이산화망간 전지 시스템에도 문제점이 있는데, 수계 전해질을 이용하였기 때문에 어는점이 높고, 약산성 전해질이라 아연 금속이 부식되며 작동 메커니즘 상 용량이 빠르게 감퇴한다는 점이 그것이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 TEGDME를 물과 공용매로 이용해 전해질을 구성했다.

먼저 물과 TEGDME의 공용점인 1:1부피비를 DSC 분석으로 찾은 뒤 2 M의 $Zn(OTf)_2$ 염을 녹여서 전해질을 구성하였다. 저온에서 전해질의 이온전도도를 EIS로 측정된 결과 전해질에 공용매를 도입하면 저온에서도 얼지 않아 이온전도도를 측정할 수 있었다. 실제로 저온에서 정 전류로 충 방전을 진행하면 물을 단일용매로 이용한 전지는 성능을 내지 못하지만 공용매를 이용하면 전지가 작동하는 것을 확인하였다.

다음으로 기존의 수계 약산성 전해질에서의 아연 금속의 부식을 TEGDME의 도입으로 막을 수 있음을 SEM과 EDS, 그리고 압력 셀 테스트로 확인하였다. 그 결과 아연 금속의 수명이 늘어남을 아연 금속 대칭 셀을 구성해서 확인하였다.

마지막으로 FT-IR, NMR의 분광학을 이용해 TEGDME가

망간이온의 용매화 구조를 바꾼다는 것을 확인하였다. TEGDME가 용매화 구조를 바꾸어 전해질에서 망간 이온의 확산계수가 낮아짐을 순환 전압전류 실험으로 확인하였다. 그 결과 TEGDME가 망간이온의 확산을 방해해 물을 단일용매로 이용할 때보다 TEGDME를 공용매로 이용하면 용량감퇴를 줄일 수 있음을 정 전류 충 방전으로 확인하였다.

전해질에 TEGDME 공용매를 도입함으로써 기존 수계 아연-이산화망간 전지의 단점이었던 높은 어는점으로 인한 저온에서 작동이 불가능했던 문제가 해결되었고, 상온에서 약산성 전해질에 의한 아연 금속의 부식을 막을 수 있었으며 망간 이온의 확산속도를 낮추어 충 방전 시 용량 감퇴를 막을 수 있었다. 이러한 특성을 갖는 전해질을 이용해 아연-이산화망간 시스템의 단점을 보완하여 커져가는 배터리 시장에서 한 축을 담당하는 이차전지로 이용할 수 있을 것이라 기대한다.

주요어 : 아연-이산화망간 전지, 이차전지, 공용매, 전해질

학 번 : 2020-26116

목 차

제 1 장 서 론.....	1
제 2 장 실험 방법.....	6
2. 1. 물질 합성.....	6
2. 2. 전해질.....	7
2. 3. 물질 특성 분석.....	8
2. 4. 전기화학 특성 분석.....	9
제 3 장 결과 및 고찰.....	10
3. 1. 저온에서의 이온전도도 및 셀 성능 평가.....	10
3. 2. 상온에서 아연 금속의 부식 관찰.....	17
3. 3. 상온에서의 셀 성능 평가.....	21
제 4 장 결 론.....	28
참고문헌.....	30
Abstract.....	34

표 목차

[Table 1] Volume ratio of TEGDME and DI water mixed solution	12
[Table 2] Ion conductivity of 2M Zn(OTf) ₂ in DI and 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 (v/v) electrolyte by temperature ...	15
[Table 3] Slope of regression line of $i_p - C_R^* \nu^{0.5}$ curve ...	26

그림 목차

[Figure 1] Secondary battery market share.....	10
[Figure 2] Raw material price (a) LiCO_3 for lithium-ion batteries (b) Zinc price for Zn-MnO ₂ batteries (c) Manganese oxide for zinc-manganese batteries	20
[Figure 3] (a) discharge-charge mechanism schematic diagram. (b) capacity fade of Zn-MnO ₂ batteries using mild acid electrolyte.....	10
[Figure 4] (a) DSC results of mixed solution (b) melting points of each mixed solutions	13
[Figure 5] Ion conductivity of 2M Zn(OTf) ₂ in DI and 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 (v/v) electrolyte by temperature...	14
[Figure 6] Discharge capacity of 2M Zn(OTf) ₂ in DI and 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 (v/v) electrolyte cell in -15°C.....	16
[Figure 7] Time-pressure graph for zinc metal storage within electrolyte	18
[Figure 8] SEM-EDS image and ratio of atomic percent of oxygen and Zinc of (a) pristine zinc powder (b) zinc powder stored within 2M Zn(OTf) ₂ in DI electrolyte (c) zinc powder	

stored within 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 electrolyte	19
[Figure 9] Time versus voltage profile of Zinc metal symmetric cell.....	20
[Figure 10] Spectroscopy of TEGDME with Mn ²⁺ ion (a) FT-IR spectrum (b) 500MHz ¹ H NMR spectrum	23
[Figure 11] Cyclic voltammetry of 2032 coin cell with (a) 2M Zn(OTf) ₂ in DI electrolyte (b) 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 electrolyte	24
[Figure 12] $i_p - C_R^* \nu^{0.5}$ graph for cyclic voltammetry results R ² of 2M Zn(OTf) ₂ in DI is 0.995, R ² of 2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 is 0.958	25
[Figure 13] Cacapcity retention of 2032 coin cell	27

제 1 장 서 론

지속적인 화석연료의 사용으로 환경오염 문제가 대두됨에 따라 전기자동차 및 대용량 에너지 저장 시스템을 필두로 이차전지 시장은 최근 급격하게 성장하고 있다. 하지만 납축전지와 리튬이온 배터리가 이차전지 시장의 97.7%를 차지할 정도로 이차전지는 특정 시스템에 의존을 하고 있다[1-3]. 납축전지는 현재 화석연료를 사용하는 운송수단에 주로 사용하고 있다. 하지만 납에 의한 환경문제가 심해지고, 무게당 전지의 용량측면에서 비효율적이고, 배터리의 출력도 낮은 문제가 있다. 무엇보다도 이 시스템은 자가방전을 하며 그 과정에서 비가역적인 상을 만들어 지속적인 충전을 해주어야 한다는 단점이 있다[4-5]. 이러한 특성때문에 납축전지는 전기자동차의 주 전원으로 사용할 수 없으며 이차전지 시장에서 차지하는 비중이 점점 낮아질 것이다. 리튬이온 배터리는 현재에도 상용화되어 있으며 연구가 활발히 진행되는 시스템이다. 하지만 리튬의 매장량은 한정 되어있고, 지질학적으로 편중 되어있다. 자원의 가격도 Figure 2.(a) 에서 알 수 있듯이 지속적으로 오르고 있으며, 비싸다는 단점이 있다. 뿐만 아니라 유기용매를 전해질로 이용하여 화재의 위험성도 지니고 있다[6-10]. 아연-이산화망간 시스템은 이러한 이차전지들의 단점을 보완할 수 있는 시스템이다. 아연과 망간은 환경문제를 일으키지 않고 전해질도 약산성 수계 전해질을 이용하기 때문에 유기용매를 사용하는 리튬이온 전지보다 환경친화적이다. Figure 2.에서 알 수 있듯이 원자재의 가격은 리튬의 10배 이상 저렴하고, 수계 전해질을 이용해 화재의 위험이 없다[11-15]. 하지만 이 시스템은 약산성의 수계 전해질을 이용하기 때문에 어는점이 높다. 즉, 낮은 온도에서 배터리를 이용할 수 없다. 약산성이기

때문에 대극으로 이용하는 아연 금속이 부식 반응을 일으켜 지속적으로 소모된다. 이 과정에서 부산물로 수소 기체가 발생하기 때문에 폭발의 위험도 존재한다. 마지막으로 이 시스템은 망간이온의 전착과 용해의 메커니즘으로 충전과 방전이 진행된다[16-17]. Figure 3.(a)에서 방전 시 녹아 나간 망간이온이 충전과정에서 되돌아오지 못하기 때문에 Figure3.(b)처럼 용량감소가 지속적으로 일어난다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 수계 전해질에 유기용매 공용매를 도입하였다. Triethylene glycol dimethyl ether라는 용매는 리튬 공기 전지에서 리튬 이온을 킬레이트하는 성질을 이용하여 용매로 쓰이고 있다[18-19]. 비수계 아연 이온 배터리에서는 Tetraethylene glycol dimethyl ether(TEGDME)가 용매로 이용되었는데 용량유지가 잘되고 아연 금속을 안정적으로 이용할 수 있었다[20]. 선행 연구들을 참고해 본 연구에서도 TEGDME를 이용하여 용량유지가 잘되고 안정적인 아연 음극을 갖고 낮은 온도에서도 이용 가능한 배터리를 만들 수 있게 되었다.

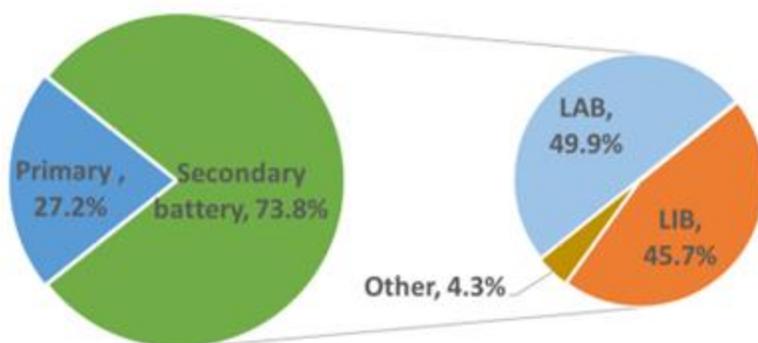


Figure 1. Secondary battery market share [1]

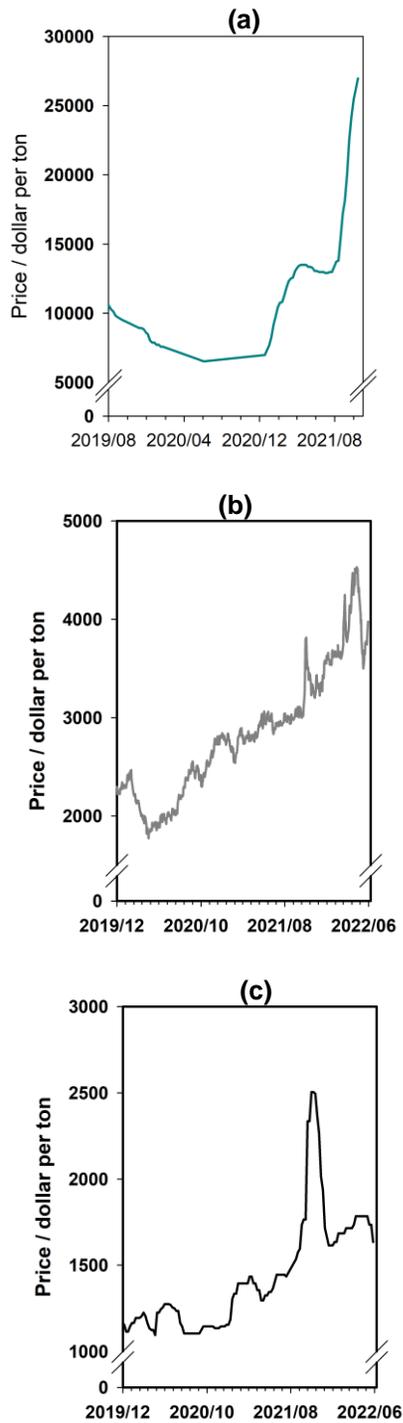


Figure 2. Raw material price (a) LiCO_3 for lithium-ion batteries (b) Zinc price for zinc-manganese batteries (c) Manganese oxide for zinc-manganese batteries

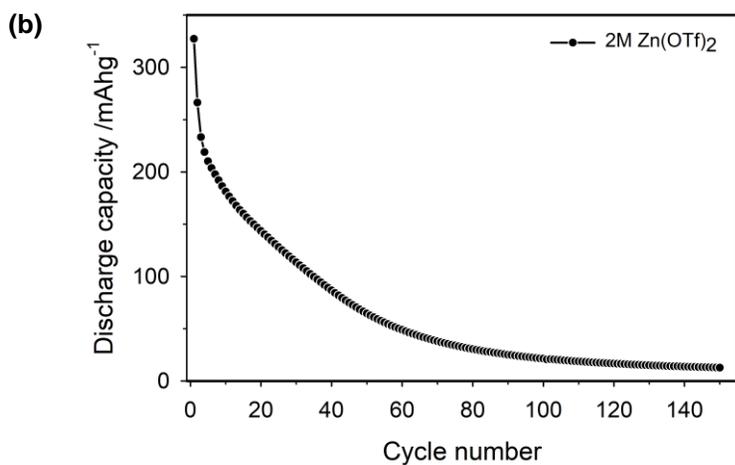
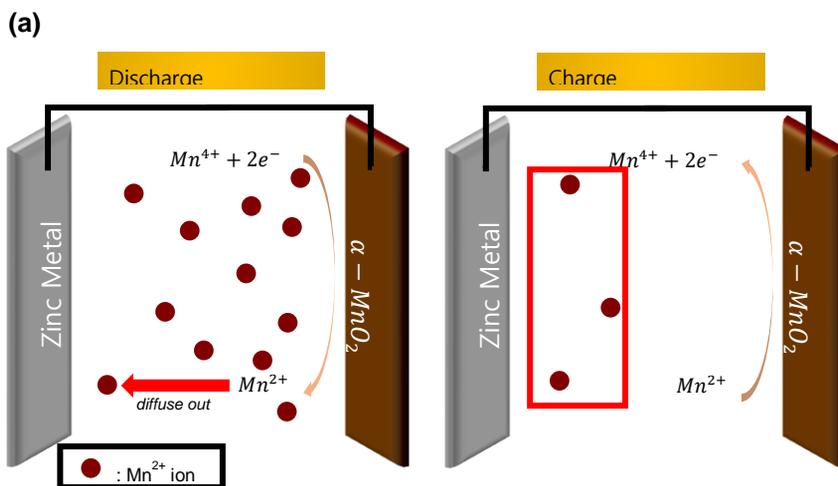


Figure 3. (a) discharge–charge mechanism schematic diagram. (b) capacity fade of Zn–MnO₂ batteries using mild acid electrolyte

제 2 장 실험 방법

2. 1. 물질 합성

양극재로 쓰일 Manganese oxide ($\alpha\text{-MnO}_2$)를 합성하기 위해 오토클레이브 반응기에 Potassium permanganate (KMnO_4)와 Manganese sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)를 넣고 180°C에서 14시간동안 수열 합성법으로 합성하였다. 합성한 양극재는 80°C 진공오븐에 하루동안 건조시켰다. $\alpha\text{-MnO}_2$, PVdF Binder, active carbon을 각각 6:2:2 질량비로 N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP, 99.5%, anhydrous, Sigma-Aldrich)에 녹여서 슬러리로 만든 후 SUS 포일(SUS316-L foil, Wlcos)위에 도포하였다. 그 후 200 μm 블레이드로 코팅 후 상온에서 하루동안 건조시켜서 전극으로 이용하였다. 음극재로는 아연 포일(Zn foil, Sigma-Aldrich)을 이용하였다.

2. 2. 전해질

공용매로 사용한 물질은 Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME, G4, 98%, Alfa Aesar)이다. DI water과 1:1의 부피비로 혼합하여 공용매로 이용하였다. 전해질에 사용한 염은 Zinc trifluoromethanesulfonate ($Zn(OTf)_2$, 98%, Sigma-Aldrich)를 이용하였다. 물과 공용매에 각각 2M씩 혼합하여 전해질로 이용하였다.

2. 3. 물질 특성 분석

Manganese oxide ($\alpha - MnO_2$)의 합성 확인을 위하여 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM-7800F Prime, JEOL, Japan)로 입자를 관찰하고, X-Ray diffraction (XRD, D2 phaser, Bruker, Germany) 결정구조 분석을 진행하였다. TEGDME와 물의 공용매의 상평형 그래프를 그리기 위하여 부피 별 Differential scanning calorimetry (DSC, DSC8000, Perkin Elmer, USA) 분석했다. 분석은 TEGDME의 부피%를 0%부터 100%까지 10%씩 변화를 주어 총 11개의 샘플로 진행했다.

TEGDME가 망간 이온과 상호작용을 하여 용매화 구조를 변형시키는지 알아보기 위해 TEGDME에 망간 2가 이온이 포함된 $MnSO_4$ 를 녹인 뒤, Fourier transform Infrared (FT-IR, TENSOR27, Bruker, Germany)와 Nuclear magnetic resonance (NMR, AvanceIII-500, Bruker, Germany) 분광 분석을 각각 진행하였다.

아연 금속의 부식을 알아보기 위해 아연 금속 파우더 (Zn dust, $<10 \mu m$, Sigma-Aldrich)를 전해질에 보관 후 FE-SEM-Energy dispersion X-ray spectroscopy (FE-SEM-EDS, Gemini SEM 360, ZEISS, Germany) 로 표면을 분석하고, 원소분석도 진행하였다.

2. 4. 전기화학 특성 분석

저온에서 전해질의 이온전도도 측정을 위해 Swagelok타입 셀을 이용하였다. 양끝에 12pi SUS 포일(SUS316-L, Wlcos)을 전극으로 이용하였다. 구성된 셀은 항온수조를 이용하여 일정 온도를 유지시켰다. 만들어진 셀에 진폭 10mV의 사인 전압 펄스를 가하여 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS, MTZ-35, Biologic, France)로 이온전도도를 측정하였다. 저온에서의 셀 성능을 평가하기 위해 2032 코인 셀을 제작, 마찬가지로 항온수조에 넣어 영하 15°C에서 62.16mA g^{-1} 의 전류밀도로 충방전을 진행하였다. (Galvanostat, WBCS3000, WonAtech, Korea)

상온에서의 방전용량 감퇴를 확인하기 위해 74.92mA g^{-1} 의 전류 밀도로 정 전류 충 방전을 진행하였다. (Galvanostat, WBCS3000, WonAtech, Korea) 망간이온의 셀에서의 확산계수를 구하기 위해 cyclic voltammetry(CV, WBCS3000, WonAtech, Korea) 실험을 진행하였다. 다섯개의 2032 코인 셀을 조립하고 74.92mA g^{-1} 의 전류 밀도로 방전을 진행시킨다. 6시간 휴식을 준 뒤 각각 0.1 mVs $^{-1}$, 0.25 mVs $^{-1}$, 0.5 mVs $^{-1}$, 1 mVs $^{-1}$, 2 mVs $^{-1}$ 의 속도로 승압을 하면서 CV를 측정하였다.

아연 금속이 전해질에 부식되며 방출하는 기체의 양을 측정하기 위해 전해질 1mL와 아연 금속 파우더 7.76g으로 압력 셀을 제작한 뒤 시간에 따른 압력 변화를 측정하였다. 아연금속의 부식정도에 따른 수명을 알아보기 위해 아연 포일을 작동전극과 대극으로 2032 코인 셀을 제작 후 0.1 mA cm $^{-2}$ 전류밀도로 충 방전을 진행시켰다.

제 3장 결과 및 고찰

3. 1. 저온에서의 이온전도도 및 셀 성능 평가

본 연구에서 공용매로 사용하는 TEGDME의 어는점은 -30°C 로 알려져 있다[21]. 따라서 TEGDME를 물과의 공용매로 이용하게 되면 어는점 내림 현상으로 인해 용액의 어는점은 낮아지게 된다. TEGDME의 부피 비율에 따른 어는점을 알아내어 혼합용액의 상평형도를 구하기 위하여 시차 주사 열량계로 물질의 녹는점을 구하여 Figure 4에 도시했다. 기기의 측정 한계로 인해 TEGDME의 부피비율이 0.5 ~ 0.6 인 부분의 녹는점은 측정해지 못하였다. 이 부분에 공용점이 있을 것이라 판단하여 이후 실험에서 물과 TEGDME의 부피비율은 1:1로 고정하였다.

물과 TEGDME의 1:1 공용매에 2 M에 해당하는 Zinc triflate 염을 녹여 전해질을 구성하였다. 이 전해질을 전기화학 임피던스 분광법을 이용하여 같은 양의 염을 물에 녹인 전해질과 온도 별 물질 전달 저항을 비교하였다. 이온 전도도는 측정된 저항으로 아래의 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

이때, κ 는 이온전도도를 의미하고, R은 측정된 물질 전달 저항, l은 측정하는 전극 사이의 거리, A는 전극의 넓이 이다.

Figure 5. 를 보면 물을 단일 용매로 이용한 전해질은 영하

15도에서부터 이온 전도도를 측정하지 못하고 있다. 반면에 공용매를 이용한 전해질은 영하 25도까지 이온 전도도를 측정할 수 있었다. 측정된 값은 Table 2. 에 나타내었다.

공용매를 이용하면 물을 단일용매로 이용할 수 없는 온도에서도 셀을 사용할 수 있는지 확인하기 위하여 2032 코인 셀을 영하 15도에서 충, 방전속도는 $72.147 \mu A$ 로 충,방전을 진행하였다. Figure 6. 을 보면 물을 단일용매로 이용한 셀은 용량을 낼 수 없었지만 공용매를 이용하면 초기의 수 사이클 후에는 용량을 내는 것을 확인할 수 있었다.

#	TEGDME : DI (v/v)
T10	10 : 0
T9	9 : 1
T8	8 : 2
T7	7 : 3
T6	6 : 4
T5	5 : 5
T4	4 : 6
T3	3 : 7
T2	2 : 8
T1	1 : 9
T0	0 : 10

Table 1. Volume ratio of TEGDME and DI water mixed solution

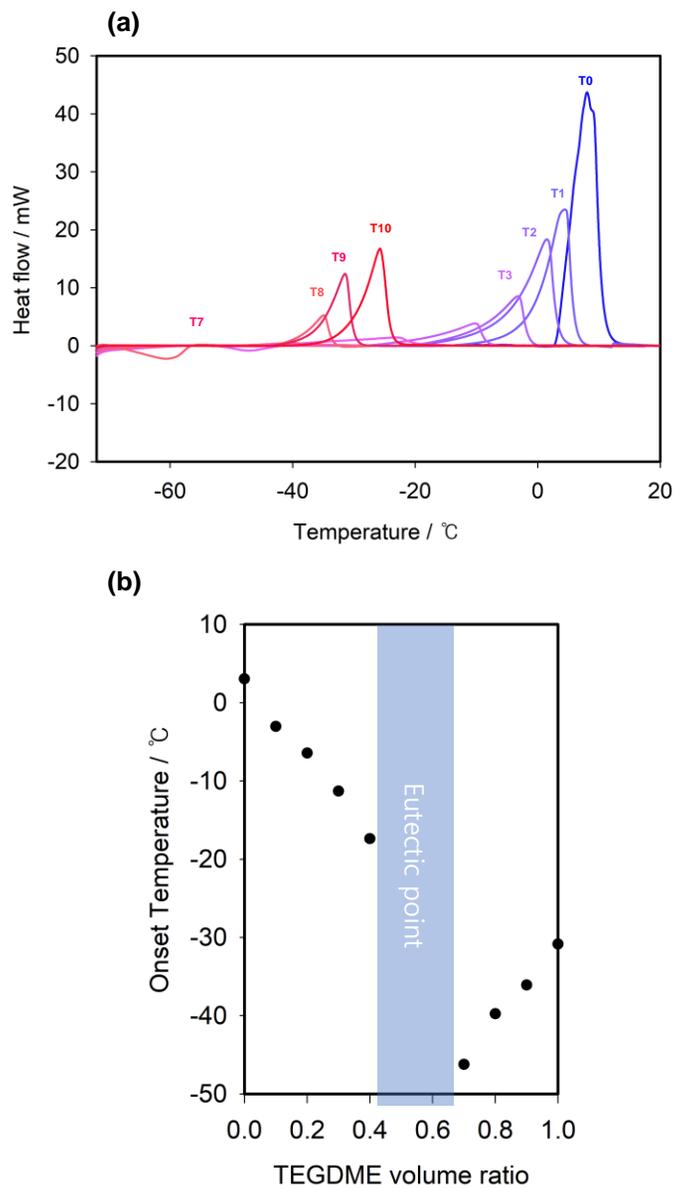


Figure 4. (a) DSC results of mixed solution (b) melting points of each mixed solutions

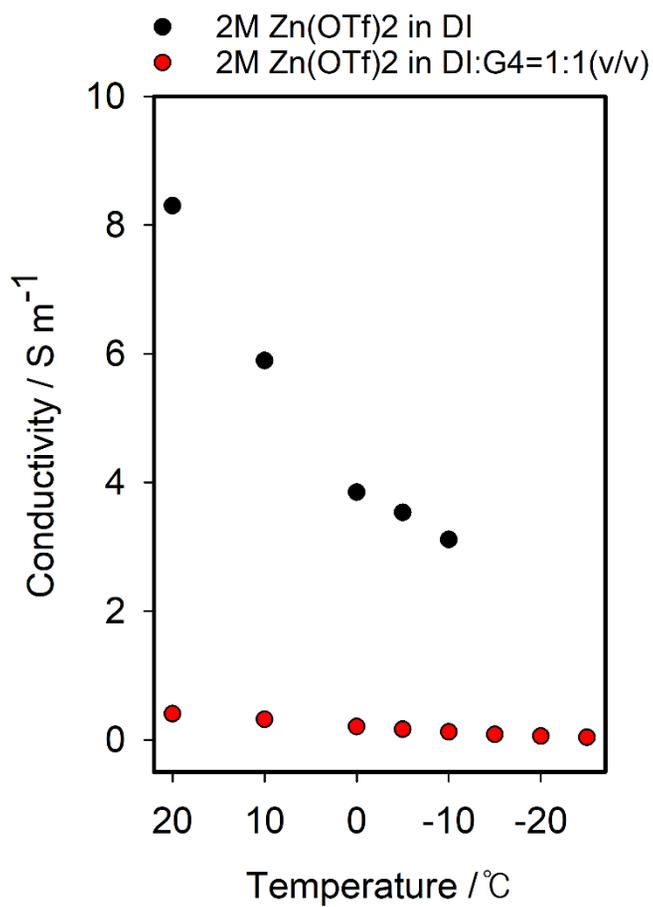


Figure 5. Ion conductivity of 2M Zn(OTf)₂ in DI and 2M Zn(OTf)₂ in DI:G4=1:1(v/v) electrolyte by temperature

Temperature(°C)		20	10	0	-5	-10	-15	-20	-25
Conductivity (Sm ⁻¹)	2M Zn(OTf) ₂ in DI	8.300	5.895	3.847	3.531	3.111	-	-	-
	2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4=1:1 (v/v)	0.403	0.318	0.203	0.162	0.120	0.083	0.065	0.037

Table 2. Ion conductivity of 2M Zn(OTf)₂ in DI and 2M Zn(OTf)₂ in DI:G4=1:1 (v/v) electrolyte by temperature

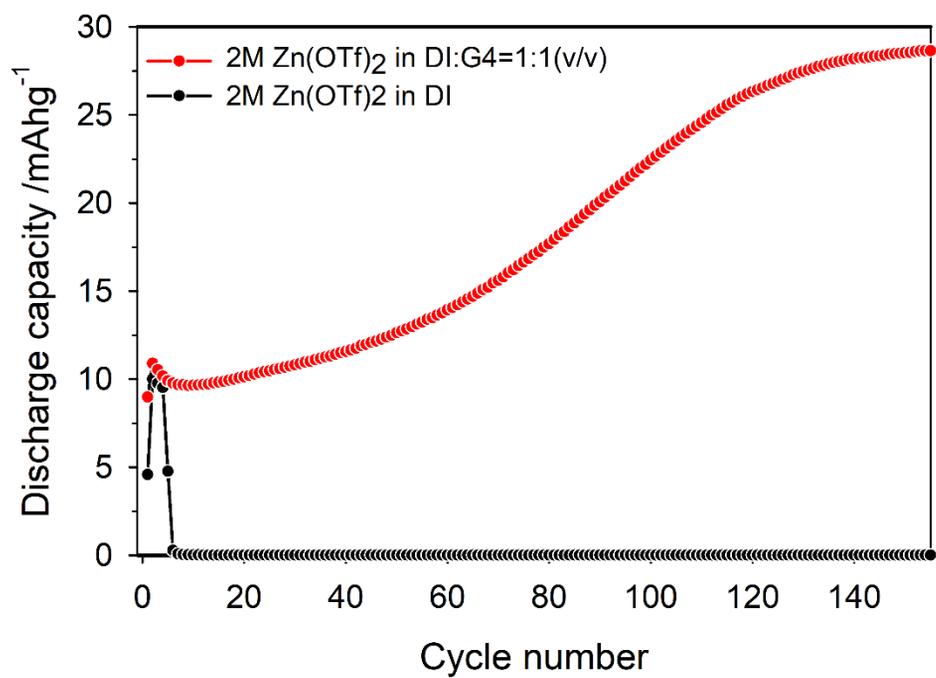
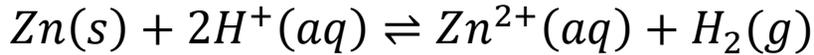


Figure 6. Discharge capacity of 2M Zn(OTf)₂ in DI and 2M Zn(OTf)₂ in DI:G4=1:1(v/v) electrolyte cell in -15°C

3. 2. 상온에서 아연 금속의 부식 관찰

약산성 전해질을 이용하면 다음과 같은 반응으로 아연 금속이 부식되기 때문에 [22] 발생한 수소기체의 양을 측정하면 아연 금속의 부식정도를 확인할 수 있다.



압력 측정 장치로 기체의 발생정도를 측정했다. Figure 7. 에서 공용매를 이용했을 때 단일용매를 이용할 때보다 기체 발생정도가 적음을 확인하였다.

반응이 끝난 아연 금속 파우더를 회수하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 단일용매 전해질에 보관한 Figure 8.(b)의 아연 금속이 공용매 전해질에 보관한 Figure 8.(c)의 아연 금속보다 부식정도가 심하다는 것을 알 수 있었다. 금속이 산과 반응하면 부산물로 금속 산화물이 생기기 때문에 에너지 분산 X선 분산의 결과에서 아연과 산소의 비율로부터 부식정도를 평가할 수 있다. Figure 8. 에서 단일용매 전해질에 보관한 아연금속이 공용매 전해질에 보관한 아연금속보다 아연과 산소의 비율이 크게 나타났고, 아연 금속의 부식이 심하다고 결론지을 수 있었다.

아연금속의 부식이 장기 사이클에 영향을 미치는 것을 확인하기 위해 아연 포일을 작동전극과 대극으로 사용한 대칭 2032 코인 셀을 제작하여 1mA cm^{-2} 의 전류밀도로 충, 방전을 하였다. 그 결과 Figure 9. 에서 공용매를 전해질로 이용하면 아연 금속의 수명이 길어진다는 것을 확인하였다.

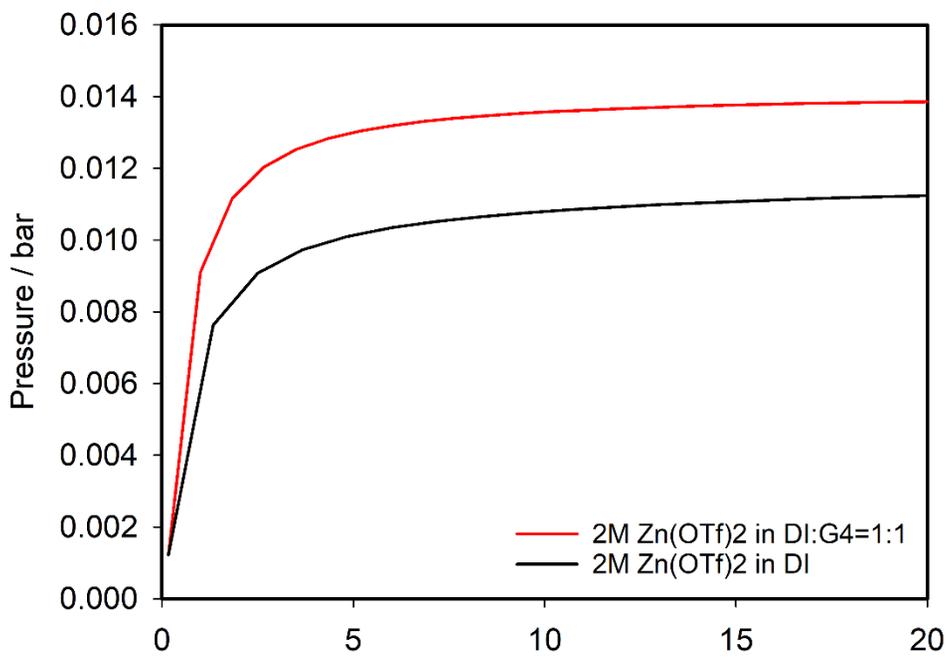


Figure 7. Time–pressure graph for zinc metal storage within electrolyte

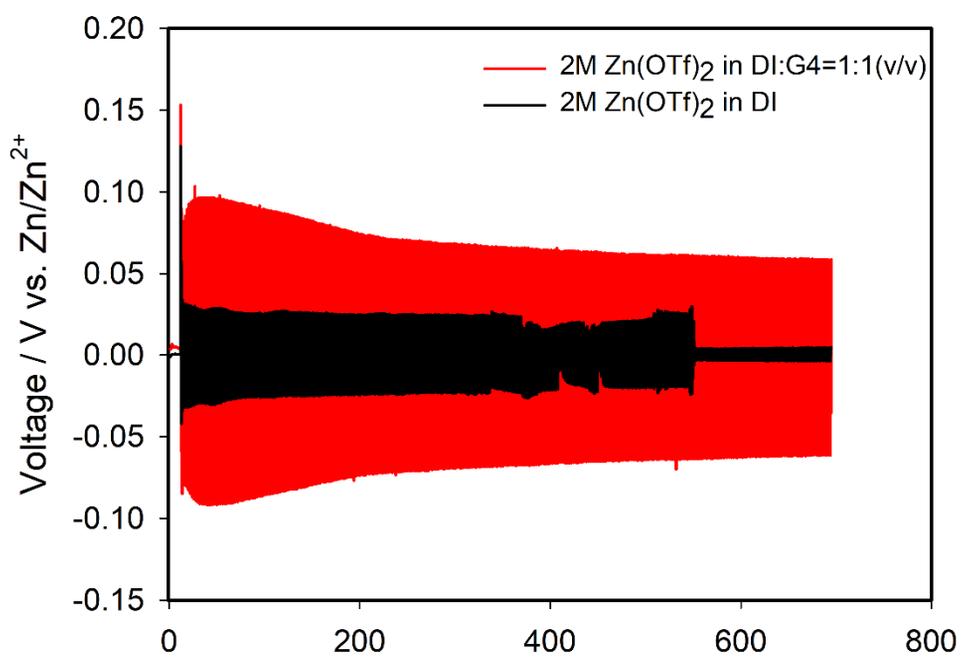


Figure 9. Time versus voltage profile of Zinc metal symmetric cell

electrolyte

3. 3. 상온에서의 셀 성능 평가

공용매로 이용한 TEGDME는 Ether 결합의 산소이온으로 망간이온을 킬레이트하는 성질을 갖고 있다[23]. TEGDME는 1100cm⁻¹ 부근에서 Ether 결합의 피크가 나타나게 된다[24]. Figure 10.(a)에서 망간 이온을 포함한 염을 녹이면 ether 피크의 이동이 있음을 알 수 있고, 이는 용매화 구조가 바뀌었음을 의미한다. 마찬가지로 Figure 10. (b)에서 TEGDME의 H-NMR 피크의 이동을 확인할 수 있었다. 마찬가지로 망간 이온으로 인한 용매화구조의 변화를 의미한다.

이후 물을 단일용매로 이용할 때와 TEGDME를 공용매로 이용할 때 확산 계수의 변화를 순환전류주사법으로 확인하였다. 주사 속도는 0.1mV/s 부터 2mV/s까지 5개로 나누어서 측정하였다. 그 결과 Figure 11.의 그래프를 얻을 수 있었다. 순환전류 주사법에서 최대 전류 값과 주사속도의 관계식은 다음과 같다[25-26].

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5)n^{1.5}AD_R^{0.5}C_R^*v^{0.5}$$

i_p 는 최대 전류 값, n 은 반응하는 전자의 수, A 는 비표면적, D_R 은 산화되는 물질의 확산계수, C_R^* 는 산화되는 물질의 초기농도, v 는 전압 주사 속도이다.

이 식에서 $i_p - C_R^*v^{0.5}$ 를 도시하게 되면 기울기로부터 확산 계수의 값을 알 수 있다. Figure 12. 에서 기울기의 값을 구하여 Table 3. 에 도시했다. 기울기의 비로 확산 계수의 비를 알 수 있다.

$$\frac{D_{Mn^{2+}, \text{단일용매}}}{D_{Mn^{2+}, \text{공용매}}} = 7.76$$

공용매를 이용하면 망간이온의 확산 계수가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 충 방전 시에 망간이온의 확산을 방해하게 되며 이는 전지의 용량감소를 막을 수 있는 특성이다. Figure 13. 에서 단일용매를 사용했을 때보다 공용매를 이용했을 때 용량유지를 잘 하는 것을 확인할 수 있었다.

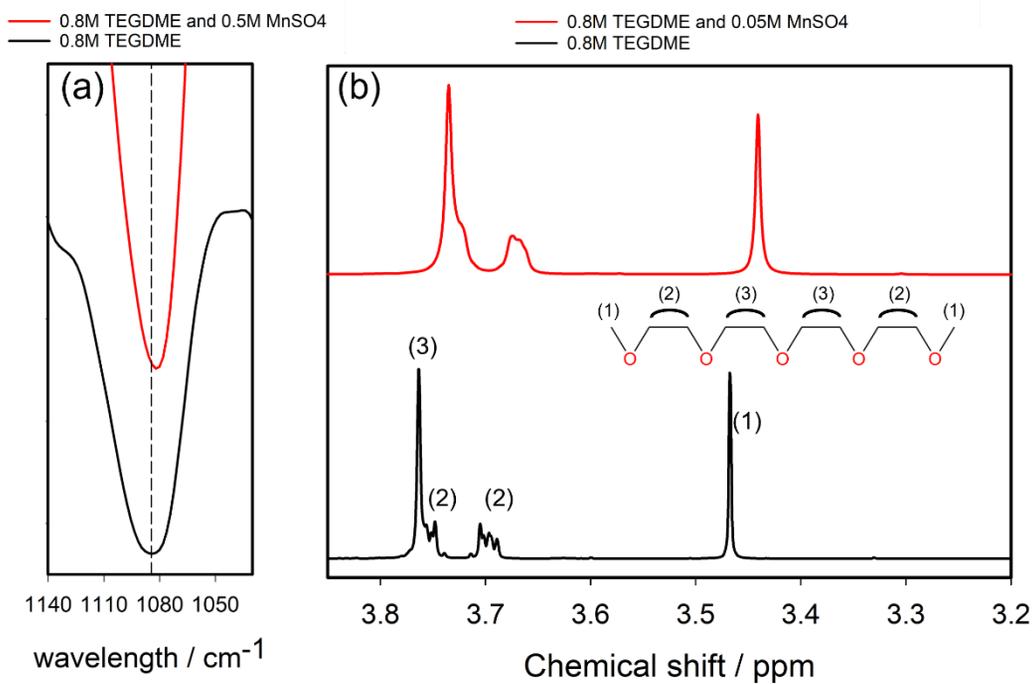


Figure 10. Spectroscopy of TEGDME with Mn^{2+} ion (a) FT-IR spectrum (b) 500MHz 1H NMR spectrum

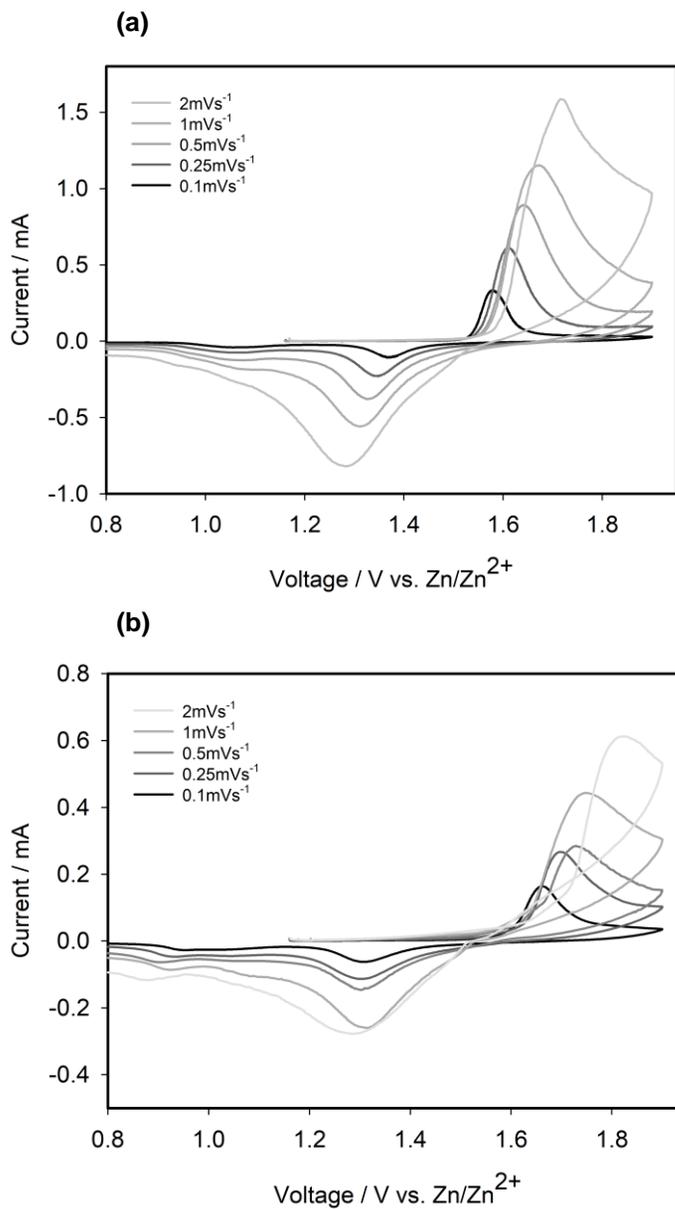


Figure 11. Cyclic voltammetry of 2032 coin cell with (a) 2M Zn(OTf)₂ in DI electrolyte (b) 2M Zn(OTf)₂ in DI:G4=1:1 electrolyte

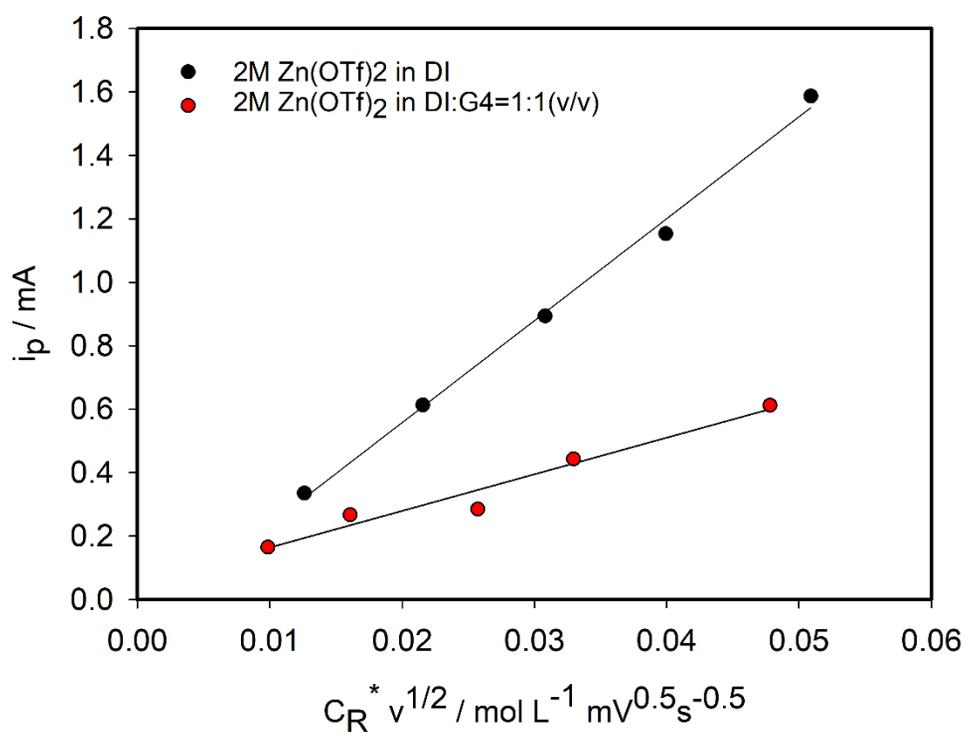


Figure 12. $i_p - C_R^* v^{0.5}$ graph for cyclic voltammetry results R^2 of 2M Zn(OTf)₂ in DI is 0.995, R^2 of 2M Zn(OTf)₂ in DI:G4=1:1 is 0.958

	2M Zn(OTf) ₂ in DI	2M Zn(OTf) ₂ in DI:G4= 1:1(v/v)
Slope	0.03214	0.01154

Table 3. Slope of regression line of $i_p - C_R v^{0.5}$ curve

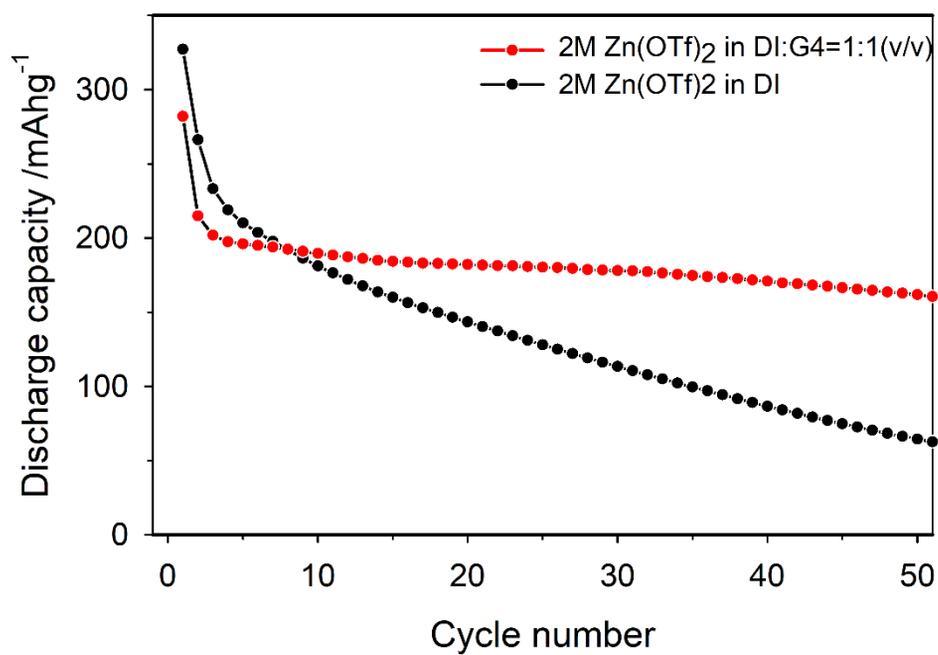


Figure 13. Cacapcity retention of 2032 coin cell

제 4 장 결 론

본 연구에서는 TEGDME 공용매를 도입하여 아연-이산화망간 배터리의 단점들을 보완할 수 있도록 DSC분석으로 물과 TEGDME의 상 평형도를 그린 뒤 공용점을 찾아서 전해질을 제작했다. 그 후 온도별로 EIS분석을 이용해 전해질의 이온 전도도를 구하였다. 물 단일용매 전해질은 영하 15도에서부터 전해질을 측정할 수 없었지만 공용매 전해질을 이용하면 측정 한계인 영하 25°C 까지 문제없이 측정할 수 있었다. 이러한 특성을 이용해 기존 물 단일용매를 이용하면 작동하지 않던 온도인 영하 15도에서 공용매를 이용한 셀이 작동함을 확인하였다.

아연 금속은 기존에 사용하는 약산성 수계 전해질에서 수소 기체를 내면서 부식하는 단점이 있다. 아연 금속을 전해질에 담가 수소 발생정도를 측정하였는데 공용매를 이용하면 발생하는 기체의 양이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 아연 금속의 부식을 막을 수 있었다. 이는 SEM-EDS로 표면 분석을 하여 자세히 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 아연금속의 장기 수명에 영향을 미치는데 아연 금속으로 대칭 셀을 구성하여 1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도로 충 방전을 진행시켰더니 공용매를 이용하면 800시간이 넘어도 안정하게 충 방전을 할 수 있었다.

FT-IR과 NMR 분광학을 이용하여 Mn^{2+} 이온이 첨가되면 TEGDME의 특성 피크가 이동함을 확인할 수 있었다. 즉 TEGDME가 망간의 용매화 구조를 변형시킴을 확인하였다. 이러한 특성은 Mn^{2+} 이온의 전해질 내 확산 속도를 낮출 것이라 예상했고 이는 CV를 이용해 확산계수의 비를 이용해 측정할 수 있었다. 그 결과 방전 시 망간이온의 확산을 방해할 수 있었고 공용매를 이용해 아연-이산화망간

배터리의 용량 감퇴를 줄일 수 있었다.

전해질에 공용매를 도입함으로써 기존 수계 아연-이산화망간 전지의 단점이었던 높은 어는점으로 인한 저온에서 작동이 불가능했던 문제가 해결되었고, 상온에서 약산성 전해질에 의한 아연 금속의 부식을 막을 수 있었으며 망간 이온의 확산속도를 낮추어 충 방전 시 용량 감퇴를 막을 수 있었다. 이러한 성능 개선을 통하여 아연-이산화망간 전지가 이차전지 시장의 한 축을 담당할 것이라 기대한다.

참고 문헌

- [1] Borah, R.; Hughson, F. R.; Johnston, J.; Nann, T., *On battery materials and methods*. Materials Today Advances 2020, **6**, 100046.
- [2] Mauler, L.; Duffner, F.; Zeier, W. G.; Leker, J., *Battery cost forecasting: a review of methods and results with an outlook to 2050*. Energy & Environmental Science 2021, **14** (9), 4712–4739.
- [3] Zhao, Y.; Pohl, O.; Bhatt, A. I.; Collis, G. E.; Mahon, P. J.; R  ther, T.; Hollenkamp, A. F., *A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling*. Sustainable Chemistry 2021, **2**
- [4] Li, M.; Yang, J.; Liang, S.; Hou, H.; Hu, J.; Liu, B.; Kumar, R. V., *Review on clean recovery of discarded/spent lead–acid battery and trends of recycled products*. Journal of Power Sources 2019, **436**, 226853.
- [5] Ruetschi, P., *Review on the lead–acid battery science and technology*. Journal of Power Sources 1977, **2** (1), 3–120.
- [6] Bandhauer, T. M.; Garimella, S.; Fuller, T. F., *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium–Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society 2011, **158** (3), R1.
- [7] Barr  , A.; Deguilhem, B.; Grolleau, S.; Gérard, M.; Suard, F.; Riu, D., *A review on lithium–ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications*. Journal of Power Sources 2013, **241**, 680–689.

- [8] Kim, T.; Song, W.; Son, D.-Y.; Ono, L. K.; Qi, Y., *Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies*. Journal of Materials Chemistry A 2019, **7** (7), 2942–2964.
- [9] Lisbona, D.; Snee, T., *A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries*. Process Safety and Environmental Protection 2011, **89** (6), 434–442.
- [10] Wang, Q.; Mao, B.; Stoliarov, S. I.; Sun, J., *A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies*. Progress in Energy and Combustion Science 2019, **73**, 95–131.
- [11] Wang, N.; Wan, H.; Duan, J.; Wang, X.; Tao, L.; Zhang, J.; Wang, H., *A review of zinc-based battery from alkaline to acid*. Materials Today Advances 2021, **11**, 100149.
- [12] Yang, Y.; Liang, S.; Zhou, J., *Progress and prospect of the zinc-iodine battery*. Current Opinion in Electrochemistry 2021, **30**, 100761.
- [13] Yong, B.; Ma, D.; Wang, Y.; Mi, H.; He, C.; Zhang, P., *Understanding the Design Principles of Advanced Aqueous Zinc-Ion Battery Cathodes: From Transport Kinetics to Structural Engineering, and Future Perspectives*. Advanced Energy Materials 2020, **10** (45), 2002354.
- [14] Zhang, T.; Tang, Y.; Guo, S.; Cao, X.; Pan, A.; Fang, G.; Zhou, J.; Liang, S., *Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: a comprehensive review*. Energy & Environmental Science 2020, **13** (12), 4625–4665.

- [15] Zhao, Y.; Zhu, Y.; Zhang, X., *Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries*. *InfoMat* 2020, **2** (2), 237–260.
- [16] Lim, M. B.; Lambert, T. N.; Chalamala, B. R., *Rechargeable alkaline zinc-manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments*. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2021, **143**, 100593.
- [17] Moon, H.; Ha, K.-H.; Park, Y.; Lee, J.; Kwon, M.-S.; Lim, J.; Lee, M.-H.; Kim, D.-H.; Choi, J. H.; Choi, J.-H.; Lee, K. T., *Direct Proof of the Reversible Dissolution/Deposition of Mn^{2+}/Mn^{4+} for Mild-Acid Zn-MnO₂ Batteries with Porous Carbon Interlayers*. *Advanced Science* 2021, **8** (6), 2003714.
- [18] Kwon, H.-M.; Thomas, M. L.; Tatara, R.; Oda, Y.; Kobayashi, Y.; Nakanishi, A.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Stability of Glyme Solvate Ionic Liquid as an Electrolyte for Rechargeable Li-O₂ Batteries*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, **9** (7), 6014–6021.
- [19] Li, F.; Zhang, T.; Yamada, Y.; Yamada, A.; Zhou, H., *Enhanced Cycling Performance of Li-O₂ Batteries by the Optimized Electrolyte Concentration of LiTFSA in Glymes*. *Advanced Energy Materials* 2013, **3** (4), 532–538.
- [20] Li, Q.; Ma, K.; Yang, G.; Wang, C., *High-voltage non-aqueous Zn/K_{1.6}Mn_{1.2}Fe(CN)₆ batteries with zero capacity loss in extremely long working duration*. *Energy Storage Materials* 2020, **29**, 246–253.
- [21] Ryu, H.-S.; Ahn, H.-J.; Kim, K.-W.; Ahn, J.-H.; Cho,

- K.-K.; Nam, T.-H.; Kim, J.-U.; Cho, G.-B., *Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature*. Journal of Power Sources 2006, **163** (1), 201–206.
- [22] Bayaguud, A.; Fu, Y.; Zhu, C., *Interfacial parasitic reactions of zinc anodes in zinc ion batteries: Underestimated corrosion and hydrogen evolution reactions and their suppression strategies*. Journal of Energy Chemistry 2022, **64**, 246–262.
- [23] Gunasekara, I.; Mukerjee, S.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A.; Abraham, K. M., *A Study of the Influence of Lithium Salt Anions on Oxygen Reduction Reactions in Li-Air Batteries*. Journal of The Electrochemical Society 2015, **162** (6), A1055–A1066.
- [24] Peddagopu, N.; Rossi, P.; Bonaccorso, C.; Bartasyte, A.; Paoli, P.; Malandrino, G., *Facile synthesis of novel lithium β -diketonate glyme adducts: the effect of molecular engineering on the thermal properties*. Dalton Transactions 2020, **49** (4), 1002–1006.
- [25] Eisele, S.; Schwarz, M.; Speiser, B.; Tittel, C., *Diffusion coefficient of ferrocene in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate – concentration dependence and solvent purity*. Electrochimica Acta 2006, **51** (25), 5304–5306.
- [26] Rusling, J. F.; Suib, S. L., *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry*. Advanced Materials 1994, **6** (12), 922–930.

Abstract

Role of TEGDME as cosolvent for electrolytes of aqueous Zn–MnO₂ batteries

Jingyu Park

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Nowadays Lead acid batteries and Li-ion batteries take major portion of secondary battery market. However, they have clear disadvantage for meeting growing demand. Zn–MnO₂ batteries are proper candidate to redeeming currently commercialized battery systems. They are eco-friendly as using mild-acid aqueous electrolyte, raw materials are inexpensive and evenly stored. However, as using aqueous electrolyte, freezing point of electrolyte is high, as using mild-acid electrolyte, zinc metal corrodes. As Mn²⁺ ion dissolves at discharge state, coulomb efficiency of battery is low.

Herein we introduce TEGDME as cosolvent with DI water. Electrolyte is composed of TEGDME:DI=1:1 (v/v) solution with 2M Zn(OTf)₂ salt. Volume ratio was determined by DSC analysis. Ion conductivity by temperature was determined by EIS analysis. Ion of TEGDME, DI cosolvent electrolyte conducted even at low temperatures. From galvanostatic test, battery with cosolvent

electrolyte worked at low temperatures, where DI electrolyte cannot work.

At room temperature, Zinc metal corrodes at mild acid electrolyte. When introduce TEGDME, less corrosion of zinc metal was detected by pressure cell, SEM-EDS. In zinc metal symmetrical cell galvanostatic test, using cosolvent electrolyte resulted in longer life of zinc metal.

Finally, using FT-IR and NMR spectroscopy, it was confirmed that TEGDME changes the solvation structure of manganese ions.

It was confirmed by the cyclic voltammetry experiment that the diffusion coefficient of manganese ions was lowered by changing the solvation structure of TEGDME. As a result, it was confirmed by constant current charging and discharging that TEGDME inhibits the diffusion of manganese ions, so that capacity loss can be reduced when TEGDME is used as a cosolvent than when water is used as a single solvent.

Keywords : Zn-MnO₂ battery, Secondary battery, cosolvent, electrolytes

Student Number : 2020-26116