

|                                                                                          |                                                                       |                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|         | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                                    | (11) 공개번호 10-2014-0085833<br>(43) 공개일자 2014년07월08일 |
| <hr/>                                                                                    |                                                                       |                                                    |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>H01M 12/06 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)<br>H01M 8/02 (2006.01) | (71) 출원인<br>한국기술교육대학교 산학협력단<br>충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교) |                                                    |
| (21) 출원번호 10-2012-0155563                                                                | (72) 발명자                                                              |                                                    |
| (22) 출원일자 2012년12월27일                                                                    | 구자경                                                                   |                                                    |
| 심사청구일자 2012년12월27일                                                                       | 서울 서초구 신반포로23길 31, 217동 804호 (잠원동, 신반포아파트)                            |                                                    |
|                                                                                          | 조유송                                                                   |                                                    |
|                                                                                          | 전남 순천시 장선배기길 63, 205동 1405호 (조례동, 중흥2차아파트)                            |                                                    |
|                                                                                          | (뒷면에 계속)                                                              |                                                    |
|                                                                                          | (74) 대리인                                                              |                                                    |
|                                                                                          | 특허법인 남앤드남                                                             |                                                    |

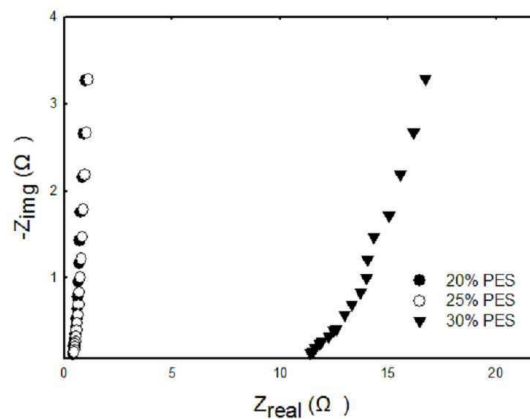
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 아연-공기 전지용 PES 재질 분리막 및 이를 이용한 아연-공기 전지

### (57) 요약

본 발명은 아연-공기 전지용 분리막 및 이를 이용한 아연-공기 전지에 관한 것으로서, 아연-공기 전지용 분리막으로서 친수성 폴리에테르술폰(PES)을 재질로 사용하는 경우 이온전도도 및 인장 강도를 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**이수범**

충청북도 청주시 흥덕구 가경동 308-1502

**이지혜**

인천 계양구 봉오대로691번길 4, 103동 1403호 (작전동, 코오롱아파트)

**유지혜**

충남 부여군 부여읍 성왕로328번길 15, 108동 503호 (쌍북아파트)

**김영경**

충남 천안시 서북구 천안천4길 18-10, 101동 1303호 (와촌동, 신동아파밀리에)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

공기 전극과 아연 겔 전극 사이에 위치하고, 상전이 공정을 통해 제조되고, 다공성 폴리에테르술폰(PES), 또는 다공성 폴리에테르술폰 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 포함하는 것을 특징으로 하는 아연-공기 전지용 분리막.

### 청구항 2

제 1 항의 아연-공기 전지용 분리막을 포함하는 아연-공기 전지.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-공기 전지에 사용될 수 있는 분리막 및 이를 이용한 아연-공기 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 일반적으로 아연-공기 전지는 보청기 등과 같이 장시간 동안의 사용을 필요로 하는 휴대 장치에 많이 이용되어 왔으며, 대부분 1차 전지이다. 그러나, 최근에는 휴대 전화기, 컴퓨터 등과 같은 통신 기기나 전자 제품, 및 대용량 충전 장치로 적용을 확장하려는 시도가 있다.

[0003] 연료 전지의 한 종류인 아연-공기 전지는 기존의 니켈카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 리튬 전지 등에 비해 고밀도 에너지를 제공한다. 물과 반응하면 폭발위험이 있는 리튬 전지에 비해 아연-공기 전지는 안정하고, 많은 산업 분야에서 첨가제로 사용되어 재활용이 가능한 ZnO가 부산물로 생성되기 때문에 환경 친화적이다. 또한, 공기 전극인 양극의 재활용도 가능하다.

[0004] 아연-공기 전지에 사용되는 분리막은 충분히 높은 이온전도도를 나타내야 한다. 아연-공기 전지는 물론이고 기타 연료 전지나 리튬 이온 전지에서 분리막이 갖추어야 할 이온전도도의 최저값은  $10^{-2}$  S/cm로 알려져 있다.

[0005] 겔상태의 음극이 대기와 접촉하면서 대기의 온도 및 습도의 상황에 따라 팽창과 수축이 반복되는 아연-공기 전지의 특성상, 아연-공기 전지에 사용되는 분리막은 또한 충분히 높은 기계적 강도를 지녀야 한다. 아연-공기 전지의 분리막의 기계적 강도에 대한 요구는 일반적으로 기타 연료 전지 및 리튬 이온 전지 등 보다 훨씬 크다.

[0006] 현재 아연-공기 전지에 사용되는 분리막으로는, 통상적으로 리튬 이온 전지에 사용되는 다공성 폴리에틸렌(PE) 및 다공성 폴리프로필렌(PP) 재질이 사용되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 하지만, 아연-공기 전지는 공기 전극으로 사용되는 백금(Pt) 메쉬(Mesh)와 같은 고가의 재료에 따른 재료비 상승과 전해액의 증발이라는 문제로 인해 현재 상용화 비율은 높지 않다.

[0008] 이에 아연-공기 전지의 효율을 증대시키고, 양극인 공기 전극과 음극인 아연 전극 사이의 최적의 이온전도성을 가지고, 고가의 나피온(Nafion) 막을 대체할 수 있는 분리막이 필요성이 대두되고 있다.

[0009] 특히 현재 아연-공기 전지용 분리막으로 상용되고 있는 PE 및 PP 재질은 여러 문제를 나타내고 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지와는 달리 아연-공기 전지에서는 전해질 용액으로서 수용액을 사용하는데, PE 및 PP는 충분한 친수성을 발휘하지 못하기 때문에 전해질 수용액이 분리막에 스며들게 하기가 매우 어렵고, 이러한 문제점은 이온전도도의 저하로 이어질 수도 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 친수성 폴리

에테르술폰(PES)을 재질로 하여 분리막을 제조하는 경우 이온전도도 및 인장 강도(tensile strength)를 높일 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

### 발명의 효과

[0011] PES를 아연-공기 전지용 분리막으로 사용하는 경우, 높은 이온전도도 및 인장 강도를 나타낼 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 PES 함량에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 PVP 첨가제 함량에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명은 다양한 형태로 변경되어 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되는 것은 아니다.

[0014] PES는 기존의 PE 혹은 PP에 비해 높은 친수성을 지니므로, 수용액 전해질을 사용하는 아연-공기 전지의 분리막으로 더 적합하게 사용될 수 있고, 나아가 더 높은 이온전도도를 나타낼 수 있다.

[0015] 또한, PES는 상온에서 유리상 고분자이므로 PE 및 PP와 같이 부분적으로 결정화된 고무상 고분자에 비하여 경직된 성격을 보이며, 이로 인해 수축과 팽창을 반복하는 특성을 지닌 아연-공기 전지의 분리막 재질로 사용될 경우 겔 음극의 부피 변화를 최대한 억제할 수 있다.

[0016] 본 발명의 분리막은 비제한적으로 통상의 아연-공기 전지에 이용될 수 있다. 양극 및 음극은 본 발명의 목적 범위 내에서 공지된 양극 및 음극을 사용하는 것이 가능하다.

[0017] 일 측면에서, 본 발명의 분리막은 상전이법을 이용하여 제조된다. 상전이 공정은 고분자 용액에 의해 상분리를 일으키는 공정이다. 고분자와 용매, 비용매가 필요하며, 용매와 비용매의 교환 속도에 따라 막의 구조(예를 들어, sponge-like 구조, finger-like 구조 등)가 달라진다. 상전이에 의한 고분자 전해질 막 제조는 과정이 단순하여, 제작 단가를 낮추고 대량 생산을 용이하게 할 수 있다.

[0018] 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 내용을 구체화하기 위한 것일 뿐 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0019] [실시예]

### [0020] 실시예 1 : 아연-공기 전지의 제조

#### [0021] 양극의 제조

[0022] 양극에서의 산소 환원 촉매로서는  $MnO_2$  (10  $\mu m$ , Aldrich)를 사용하였다. 촉매가 고정될 수 있는 부위의 제공과 산소가 공급될 수 있도록 미세 유로를 제공해 주는 역할을 하는 활성탄으로서 Darco G-60(Aldrich)을 사용하였다. 여기에 전극의 전자 전도 유로를 원활하게 해주기 위한 도전재로서 Super P black을 첨가하였다. 바인더로서는 PTFE 현탁액(60 wt% PTFE 30J-Dupont)을 사용하였다.

[0023] 증류수에 PTFE 현탁액과 활성탄 및 도전재를 첨가하여 고속 교반하고, 촉매인  $MnO_2$ 를 소량씩 첨가하면서 지속적으로 교반하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리는 120℃의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 분쇄하여, 분말로 만들었다. 제조한 분말에 이소프로필 알코올을 첨가하여 만든 반죽을 이형지 내에서 롤프레스를 통하여 두께 400  $\mu m$  내외의 시트로 만들었다. 제조한 시트는 집전체인 Ni 메쉬에 압착하여 양극을 만들었으며, 제조된 양극은 120℃의 오븐에서 24시간 동안 건조하여 양극 내부에 잔류하는 이소프로필 알코올을 제거하였다. 양극의 제조에 사용된 원료 및 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0024]

| 물질        | $MnO_2$ | 활성탄  | 도전재 | 바인더 |
|-----------|---------|------|-----|-----|
| 중량비 (wt%) | 3.6     | 86.4 | 5   | 5   |

[0025] 음극의 제조

[0026] 음극은 아연 분말이 분산된 겔 형태로 제조하여 사용하였다. 겔을 제조하기 위한 고분자 물질로서 상품명 Carbopol의 폴리아크릴산을 사용하였다. Carbopol은 보습용 화장품의 부원료로서 물에 대한 흡수력이 매우 큰 고분자 물질이다.

[0027] Carbopol을 8.5 M 수산화칼륨 수용액에 질량 대비 2% 첨가한 후 5시간 동안 1,000 rpm으로 교반하여 겔을 만들었다. 제조한 겔을 계속 교반하면서 아연 분말(Aldrich)을 소량씩 지속적으로 첨가하여 아연 겔을 제조하였다. 아연 겔의 제조 과정 중 교반을 통해서 유입된 기포를 제거하기 위하여 30℃, 300 mmHg의 진공 오븐 내에서 20분 동안 진공처리 하였다. 음극의 제조에 사용된 원료 및 함량을 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

| 물질        | 아연 분말 | 겔화제 | 수산화칼륨 수용액 |
|-----------|-------|-----|-----------|
| 중량비 (wt%) | 75    | 0.5 | 24.5      |

[0029] 분리막의 제조

[0030] 분리막은 상변환(상전이) 과정을 통하여 제조하였다. 고분자로서 PES, 용매로서 NMP, 비용매로서 물, 그리고 첨가제로서 PVP를 사용하였다.

[0031] 고분자를 각각 질량 분율 20%, 25% 및 30%의 함량으로 용매에 용해하여 용액을 제조하였으며, 이 용액을 그대로 혹은 용액에 각각 5%, 10% 및 15%의 첨가제를 추가하여 용액을 제조하였다. 상기 용액을 유리판 위에 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 일정 두께로 캐스팅한 후 즉시 25℃로 조절된 항온조에 침지하여 막을 형성시켰다. 침지 과정은 2시간 이상 지속하여 캐스팅 용액 내의 용매와 캐스팅 용액 주변의 비용매 사이의 충분한 확산 교환을 이루면서 다공성 비대칭막을 형성하였다. 제조한 다공성 비대칭막은 초순수 내에 24시간 침지하여 막 내부에 잔류하는 용매 성분을 제거하였다.

[0032] 단위 전지의 제조

[0033] 단위 전지는 3.5×2.5×0.5 cm의 SS316 용기 안에 아연 겔을 넣고, 분리막, 양극을 차례로 올려놓은 후 PTFE 막 및 부직포로 덮었으며, 그 위에 SS304 메쉬를 올린 채로 압착하여 제조하였다.

[0034] **실시예 2 : 분리막의 성능 평가**

[0035] 실시예 1에서 제조한 단위 전지 내 분리막의 성능을 평가하였다.

[0036] 이온전도도

[0037] 실시예 1에서 제조한 다공성 분리막에서 용액 내의 PES 함량에 따라 분리막이 나타내는 이온전도도를 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

| PES 함량 (%) | 이온전도도 (S/cm) |
|------------|--------------|
| 20         | 0.062353     |
| 25         | 0.054706     |
| 30         | 0.002193     |

[0039] 표 3에 나타난 바와 같이, 다공성 PES를 분리막으로 이용하는 경우, 다공성 PP의 이온전도도 값으로 알려진 0.0030±0.0005 S/cm(Ind. Eng. Chem. Vol.11., No. 2(2005) 187-193)에 비해 현저히 높은 이온전도도 값을 가짐을 알 수 있었다(도 1).

[0040] PES 함량 20% 용액에 첨가제로서 PVP를 주입하는 비율(용액 전체 질량 대비)에 따라 다공성 PES 막이 보이는 이온전도도의 경향을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

| PVP 첨가량 (%) | 이온전도도 (S/cm) |
|-------------|--------------|
| 0           | 0.062353     |
| 5           | 0.104357     |
| 10          | 0.187136     |
| 15          | 0.239800     |

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 다공성 PES에 PVP를 첨가제로 사용한 경우 더욱 우수한 이온전도도 값을 나타냄을 확인하였다(도 2).

기계적 강도

아연-공기 전지 내의 분리막의 기계적 강도는 인장 강도로 나타낼 수 있다. 다공성 분리막을 제조함에 있어서 용액 내의 PES 함량을 달리하면서 제조한 분리막이 나타내는 인장 강도 값을 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

| PES 함량 (%) | 인장 강도 (MPa) |
|------------|-------------|
| 20         | 2.79        |
| 25         | 5.77        |
| 30         | 8.59        |

PP 재료의 다공성 분리막이 나타내는 인장 강도의 최대값은 4 MPa 정도로 알려져 있다(Ind. Eng. Chem. Vol.11., No. 2(2005) 187-193).

PES 함량 20% 용액에 첨가제로서 PVP를 주입하는 비율(용액 전체 질량 대비)에 따라 다공성 PES 막이 보이는 인장 강도 값의 경향을 하기 표 6에 나타내었다.

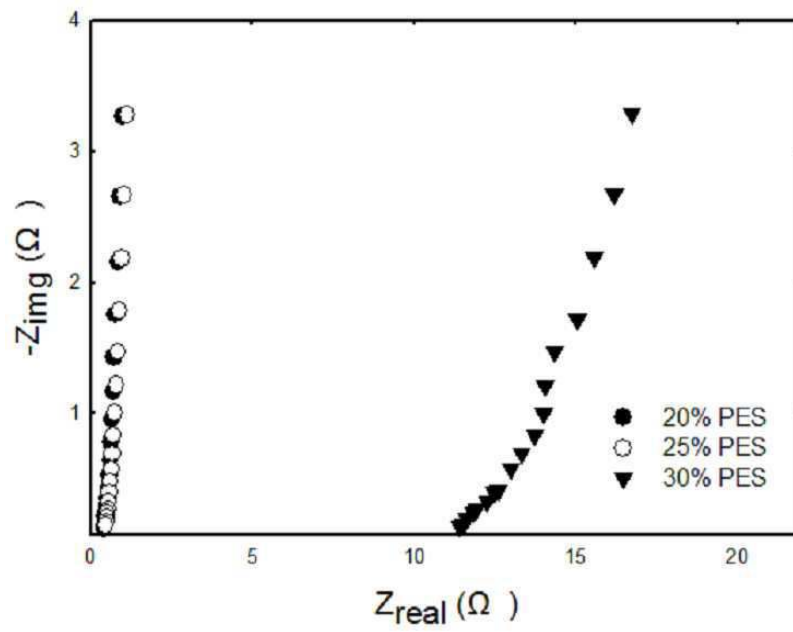
표 6

| PVP 첨가량 (%) | 인장 강도 (MPa) |
|-------------|-------------|
| 0           | 2.79        |
| 5           | 2.91        |
| 10          | 3.01        |
| 15          | 3.11        |

상기 표 6에 나타난 바와 같이, 다공성 PES에 PVP를 첨가제로 사용한 경우 더욱 우수한 인장 강도 값을 나타냄을 확인하였다.

도면

도면1



도면2

