



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0097413
(43) 공개일자 2016년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 10/04 (2015.01)
H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 10/049 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0018489
(22) 출원일자 2015년02월06일
심사청구일자 2015년02월06일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
류광선
서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호(대치1동, 대치아이파크아파트)
양원근
울산광역시 동구 화정동 664-11
(74) 대리인
특허법인다나

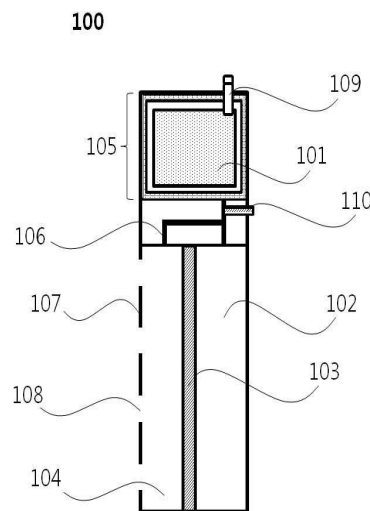
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 아연공기 2차 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아연공기 2차 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 아연공기 2차 전지는, 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 충방전 시 전해액의 손실로 인한 전지의 충방전 주기 문제를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인해 발생하는 아연금속 전극의 구조 불균일과 형태 변화를 개선하는 효과가 우수하므로, 아연공기 2차 전지의 충방전 용량이 증대되고 전지 수명이 향상되는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/244 (2013.01)

H01M 4/42 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0552

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 가역성이 향상된 아연금속-공기 2차전지용 아연 나노복합체에 관한 기술개발(3)

기 여 율 1/1

주관기관 한국전기연구원

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

공기 양극막을 포함하는 공기극,
아연 음극겔을 포함하는 음극, 및
상기 공기극과 음극 사이에 존재하는 분리막을 포함하는 전극조립체;
징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 저장하는 전해액 저장부; 및
상기 전해액 저장부로부터 공기극 및 음극에 전해액을 공급하는 전해액 공급부를 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
아연 음극겔은, 아연(Zn)을 포함하는 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)_2), 아세트산아연($\text{Zn(O}_2\text{CCH}_3)_2$), 염화아연(ZnCl_2) 및 질산아연($\text{Zn(NO}_3)_2$) 중 어느 하나 이상의 음극활물질을 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
수산화 용액은, 가성칼리(KOH) 수용액 및 가성소다(NaOH) 수용액 중 어느 하나 이상을 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
공기 양극막은 Co를 함유하는 촉매, MnO_2 를 함유하는 촉매 및 Pt를 함유하는 촉매 중 어느 하나 이상의 촉매를 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
아연공기 2차 전지는, 전극조립체 용기를 더 포함하고,
상기 전극조립체 용기는 전극조립체의 공기극이 접합되는 영역에 하나 이상의 개구를 포함하며, 전도성을 갖는 니켈 또는 스테인레스 스틸 계열의 용기인 것을 특징으로 하는 아연공기 2차 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
전해액 저장부는, 내층, 중간층 및 외층을 포함하는 3중 구조의 용기를 포함하고,

상기 내층은 강염기에 대하여 내부식성을 가지며;
 상기 중간층은 절연성을 가지고; 및
 상기 외층은 전도성을 갖는 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 전해액 저장부에 외부로부터 공급되는 전해액을 주입하는 전해액 주입구; 및
 전해액 공급부를 통하여 공급되는 전해액의 양을 조절하는 전해액 유량 조절기 중 어느 하나 이상을 더 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 전해액 공급부는, 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 라인; 또는 절연성 플라스틱 모세관을 포함하는 아연공기 2차 전지.

청구항 9

전극조립체 용기의 개구가 형성된 영역에 전극조립체의 공기 양극막이 접합되도록, 전극조립체를 전극조립체 용기에 도입하는 단계;
 전극조립체와 전해액 공급부를 연결하는 단계;
 전해액 공급부와 전해액 저장부를 연결하는 단계; 및
 전극조립체 용기를 밀봉하는 단계를 포함하고,
 상기 전해액 공급부는 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 저장하는 아연공기 2차 전지의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
 전해액은, 산화아연(ZnO), 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$), 아세트산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), 염화아연(ZnCl_2) 및 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음극활물질을, 수산화기($-\text{OH}$ 기)를 포함하는 수산화 용액에 용해하여 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 형성한 것을 특징으로 하는 2차 전지의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
 전극조립체에 전해액 공급부를 연결하는 단계는,
 공기극 및 음극에 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 라인을 연결하거나; 또는
 공기극 및 음극에 절연성 플라스틱 모세관을 연결하여 수행되는 아연공기 2차 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 아연공기 2차 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는, 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 공급부가 구비되어 충방전 시 전지의 수명이 향상된 아연공기 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 아연 공기전지는 공기 중의 산소를 양극으로 사용하여 금속 아연을 산화시킴으로써 화학적 에너지를 직접적으로 전기적 에너지로 변환할 수 있고, 친환경적인 이점이 있어 화석 연료 고갈에 따른 고효율 대체 에너지의 요구가 높아짐에 따라 그 관심이 높아지고 있다. 최근에는 이러한 아연공기 전지를 대상으로 하여 재충전이 가능한 아연공기 2차 전지를 개발하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 그러나, 아연공기 전지는 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인한 아연금속 전극의 구조 불균일 및 형태 변화 등의 문제가 있으며, 열린 셀 구조로 인해 수반되는 전해질 내 카보네이트 생성 및 수분 증발에 따른 전해질 H_2O 의 손실이 유발되어 충방전이 이뤄지지 않거나, 충방전 주기가 단축되는 한계가 있다.
- [0003] 상기의 문제점들을 해결하기 위하여, 양극 분야에서 공기 양극막에 포함되는 촉매 활성층(catalytically active layer)과 관련된 연구 및 음극 분야에서 음극활물질에 대한 연구들이 진행된 바 있다(특허문헌 1 및 2).
- [0004] 그러나, 상기 기술들은 금속공기 전지의 충방전에 관여하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 수소생성반응(hydrogen evolution reaction, HER)이 개선되는 효과는 있으나, 아연공기 전지의 전해질과 관련되는 2차 전지의 충방전 주기를 증가시키는 데는 그 한계가 있다.
- [0005] 따라서, 아연공기 2차 전지의 전해질과 관련된 2차 전지의 충방전 주기 개선 및 이를 통한 전지의 수명 향상을 위한 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2011-0056803호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2007-0100595호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 충방전 주기가 개선되고, 이를 통해 전지의 수명이 향상된 아연공기 2차 전지를 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은, 전지의 수명이 향상된 상기 아연공기 2차 전지의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서
- [0010] 공기 양극막을 포함하는 공기극,

- [0011] 아연 음극셀을 포함하는 음극, 및
- [0012] 상기 공기극과 음극 사이에 존재하는 분리막을 포함하는 전극조립체;
- [0013] 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 저장하는 전해액 저장부; 및
- [0014] 상기 전해액 저장부로부터 공기극 및 음극에 전해액을 공급하는 전해액 공급부를 포함하는 아연공기 2차 전지를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0016] 전극조립체 용기의 개구가 형성된 영역에 전극조립체의 공기 양극막이 접합되도록, 전극조립체를 전극조립체 용기에 도입하는 단계;
- [0017] 전극조립체와 전해액 공급부를 연결하는 단계;
- [0018] 전해액 공급부와 전해액 저장부를 연결하는 단계; 및
- [0019] 전극조립체 용기를 밀봉하는 단계를 포함하고,
- [0020] 상기 전해액 공급부는 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 저장하는 아연공기 2차 전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는, 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 충방전 시 전해액의 손실로 인한 전지의 충방전 주기 문제를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인해 발생하는 아연금속 전극의 구조 불균일과 형태 변화를 개선하는 효과가 우수하므로, 아연공기 2차 전지의 충방전 용량이 증대되고 전지 수명이 향상되는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지 단위셀의 구조를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 일실시예에서, 아연을 포함하는 음극활물질의 용해도 측정 시 석출된 여과물 및 산화아연(ZnO)의 X선 회절 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 일실시예에서, 전해액에 용해된 음극활물질 종류에 따른 전해셀의 정전 용량을 도시한 그래프이다.
- 도 4는 일시예에서, 전해액으로 산화아연이 용해되어 징케이트 이온을 함유하는 전해액을 사용한 풀셀(full cell)에 대한 충방전 시간에 따른 충방전 전압을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 일실시예에서, 전해액에 용해된 음극활물질 종류에 따른 풀셀의 충방전 용량을 도시한 그래프이다: 여기서, A는 산화아연(ZnO)을, B는 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)을, C는 염화아연(ZnCl_2)을, D는 아세트산아연($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$)을 음극활물질로 사용한 경우이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0024] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0025] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0028] 본 발명에서, "중량부"란 개별 성분간의 함량 비율을 의미한다.
- [0029] 본 발명은 아연공기 2차 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 최근 아연공기 전지를 대상으로 하여 재충전이 가능한 아연공기 2차 전지를 개발하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 그러나, 아연공기 전지는 방전 및 충전 반응의 비가역성, 아연의 부식으로 인한 아연금속 전극의 구조 불균일 및 형태 변화 등의 문제가 있을 뿐만 아니라, 전해질 내 카보네이트 생성 및 수분 증발에 따른 전해질 H₂O의 손실로 인하여 충방전이 이뤄지지 않거나, 충방전 주기가 길지 않아 전지의 수명이 짧으므로, 상용화가 어려운 실정이다.
- [0031] 이러한 문제점을 극복하기 위해서, 본 발명은 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 저장 및 공급하는 전해액 저장부 및 전해액 전해액 공급부가 구비되어 전지의 수명이 향상된 아연공기 2차 전지 및 이의 제조방법을 제안한다.
- [0032] 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는, 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 충방전 시 전해액의 손실로 인한 전지의 충방전 주기 문제를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인해 발생하는 아연금속 전극의 구조 불균일과 형태 변화를 개선하는 효과가 우수하므로, 아연공기 2차 전지의 충방전 용량이 증대되고 전지 수명이 향상되는 이점이 있다.
- [0033] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0034] 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0035] 공기 양극막을 포함하는 공기극,
- [0036] 아연 음극겔을 포함하는 음극, 및
- [0037] 상기 공기극과 음극 사이에 존재하는 분리막을 포함하는 전극조립체;
- [0038] 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 저장하는 전해액 저장부; 및
- [0039] 상기 전해액 저장부로부터 공기극 및 음극에 전해액을 공급하는 전해액 공급부를 포함하는 아연공기 2차 전지를 제공한다.
- [0040] 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는, 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 충방전 시 전해액의 손실로 인한 전지의 충방전 주기 문제를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인해 발생하는 아연금속 전극의 구조 불균일과 형태 변화를 개선하는 효과가 우수하므로, 아연공기 2차 전지의 충방전 용량이 증대되고 전지 수명이 향상되는 이점이 있다.

- [0041] 본 발명은 일실시예에서, 전해액에 사용된 음극활물질의 종류에 따른 아연공기 2차 전지의 충방전 물성을 평가하였다. 그 결과, 상기 2차 전지는 고농도의 수산화 용액에 대한 용해도가 큰 수산화아연, 산화아연, 염화아연 및 아세트산아연 순으로 충방전 용량 및 횟수가 증대되는 것으로 확인되었다. 이는 음극활물질을 고농도 수산화 용액에 용해시키면 음극활물질이 수산화 용액에 자발적으로 용해되어 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 형성하게 되는 데, 이렇게 형성된 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})은 충전 시 아연을 형성하므로, 수산화 용액에 대한 용해도가 큰 음극활물질을 사용할수록 충방전 물성이 향상됨을 나타낸다(실험예 3 참조).
- [0042] 이하, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지의 각 구성요소를 상세히 설명한다.
- [0043] 먼저, 본 발명에 따른 전극조립체는 공기극, 음극 및 분리막을 포함하며, 아연공기 2차 전지에서 실질적으로 전지의 생성 및 저장하는 역할을 수행한다.
- [0044] 본 발명에 따른 전극조립체에 있어서, 상기 공기극은 공기 중에 존재하는 산소를 양극으로 이용하므로, 이를 위하여 확산층(diffusion layer), 전류 응집층(current collecting layer) 및 촉매 활성층(catalytically active layer)이 순차적으로 적층된 구조를 가진 공기 양극막을 포함할 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 전류 응집층은 확산층과 촉매 활성층 사이에 존재하는 기판과 같은 역할을 수행하며, 그 소재로는 산소에 의한 부식이 발생되지 않고, 높은 도전성을 갖는 금속 격자라면, 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, Ni 메쉬(mesh) 또는 Ni가 코팅된 Cu 메쉬를 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 확산층은 산소의 이동이 이루어지는 곳으로서 외부로부터 이동된 산소를 균일하게 분산하는 역할을 수행한다. 확산층 소재는 수분의 이동을 방지해야 하므로 탄소 물질 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소화된 에틸렌 프로필렌(FEP) 등의 소수성 바인더를 포함할 수 있다.
- [0047] 나아가, 상기 촉매 활성층은 산소의 환원 반응이 수행되는 곳으로서, 전지의 전기를 발생시키는 반응에 직접적으로 영향을 주는 부위이다. 이때, 촉매 활성층에 적용 가능한 촉매는 예를 들면, Co를 함유하는 촉매, MnO_2 를 함유하는 촉매 및 Pt를 함유하는 촉매 중 어느 하나 이상의 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0048] 또한, 본 발명에 따른 전극조립체에 있어서, 상기 음극은 음극활물질로서 아연(Zn)을 포함하는 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)_2), 아세트산 아연($\text{Zn(CH}_3\text{CO}_2)_2$), 염화아연(ZnCl_2) 및 질산아연($\text{Zn(NO}_3)_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 음극활물질은 고농도의 수산화 용액에 용해되는 경우, 전극 조립체의 공기 양극막과 음극겔에 공급되는 전해액으로 사용될 수 있으며, 이때 사용되는 음극활물질은 그 종류에 상관없이 충방전 용량 및 주기를 향상시킬 수 있다.
- [0049] 하나의 예로서, 수산화 용액에 용해된 음극활물질의 종류에 따른 용해도를 평가한 결과 상기 음극활물질 중 고농도의 수산화 용액에 대한 용해된 물수가 높은 것은 수산화아연, 산화아연, 염화아연 및 아세트산아연인 것으로 나타났다. 또한, 이들은 하기 반응식 1 내지 6에 나타난 바와 같이 수산화 용액에 자발적으로 용해되어 모두 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 형성하고, 이렇게 형성된 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})이 과포화되면 산화아연으로 석출되는 것으로 나타났다(실험예 1 참조).
- [0050] [반응식 1]
- [0051] $\text{ZnO} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$
- [0052] [반응식 2]
- [0053] $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$
- [0054] [반응식 3]

- [0055] $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$
- [0056] [반응식 4]
- [0057] $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
- [0058] [반응식 5]
- [0059] $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
- [0060] [반응식 6]
- [0061] $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$
- [0062] 다른 하나의 예로서 전해액에 사용된 음극활물질의 종류에 따른 아연공기 2차 전지의 정전 용량 및 충방전 용량을 평가한 결과, 상기 2차 전지의 정전 용량 및 충방전 용량은 음극활물질이 수산화 용액에 용해된 몰수가 큰 순으로 높게 나타났으며, 상기 전지를 충전하는 경우, 아연이 환원되는 것이 관찰되었다. 이는 앞서 확인한 바와 같이 전지의 방전이 수행되는 경우, 음극활물질이 고농도의 수산화 용액에 자발적으로 용해되어 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 형성하고 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)이 과포화되는 시점에서 산화아연을 석출하나, 다시 전지를 충전시키게 되면 아연으로의 환원이 수행됨을 의미한다(실험예 2 참조).
- [0063] 이러한 결과로부터, 상기 음극활물질은 고농도의 수산화 용액에 용해되는 경우, 전극 조립체의 공기 양극막과 음극겔에 공급되는 전해액으로 사용될 수 있으며, 이때 사용되는 음극활물질은 그 종류에 상관없이 충방전 용량 및 주기를 향상되며, 특히 고농도의 수산화 용액에 대한 용해도가 클수록 그 효과가 큰 것을 알 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 상기 음극은 기관 형태의 음극활물질을 음극 전극으로 직접 사용하거나, 또는 분말 형태의 음극활물질, 전해액 및 겔화제의 혼합물로부터 제조되는 아연 음극겔을 음극 전극으로 사용할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 아연 음극겔은 폴리아크릴산, 메틸렌(methylene), 디스아크릴아마이드(acrylamide), 에틸렌(ethylene), 1-디닐(1-dinil), 2-티폴리디올 등의 겔화제를 사용하여 제조될 수 있다. 여기서, 상기 전해액은 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)이 용해된 수산화 용액이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 구체적으로는 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)이 용해된 가성칼리(KOH) 수용액, 가성소다(NaOH) 수용액 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 수산화 용액의 수산화기 농도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 수산화기에 대한 농도가 6M 이상의 고농도일 수 있다. 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는, 전해액에 함유된 수산화 용액의 수산화기 농도를 상기 농도 범위로 제어함으로써 충방전 시 형성되는 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)이 잘 용해되지 않아 방전 용량 및 충방전 주기에 저하시키는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0066] 나아가, 상기 아연 음극겔은 슈퍼-피(super-p), 아세틸렌 블랙(acetylene Black), 덴카 블랙(denka Black), 케첸 블랙(ketjen Black) 및 기상성장탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fiber)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소 도전재는 음극활물질로서 산화아연을 사용하는 경우, 절연체인 산화아연의 전도성을 개선하므로 아연공기 2차 전지의 충방전 주기를 증가시킬 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명에 따른 전극조립체에 있어서, 상기 분리막은 수산화 이온(OH^-) 이외의 다른 물질이 통과하지 못하도록 막는 역할을 수행한다. 이때, 상기 분리막은 이온 전도성 및 친수성이 우수하고, 전기적으로 부도체이며, 고농도의 수산화 용액에 대하여 안정성이 우수한 소재를 포함할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 수계 전해액에 적합하도록 개량된 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌(PE, Polyethylene), 나일론(Nylon) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0068] 나아가, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는, 전극조립체의 공기극이 접합되는 영역에 하나 이상의 개구를 포

함하고, 전도성을 갖는 니켈 또는 스테인레스 스틸 계열의 전극조립체 용기를 더 포함할 수 있다.

[0069] 상기 아연공기 2차 전지의 공기극은 산소를 양극으로 사용하므로, 전극조립체에서 공기극이 위치하는 영역에는 외부로부터 산소의 이동이 가능하도록 하나 이상의 개구가 포함되어야 한다. 또한, 전극조립체에서 생성된 전자들의 이동이 용이하도록 전도성을 갖는 니켈 또는 스테인레스 스틸을 함유하는 용기를 전극조립체 용기로 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0070] 또한, 상기 아연공기 2차 전지의 형태는 아연공기 2차 전지의 용도에 따라 변형이 가능하다. 예를 들면, 도 1에 나타난 바와 같이 원기둥 형태의 구조를 가지거나 코인 형태의 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0071] 다음으로, 본 발명에 따른 전해액 공급부는 아연공기 2차 전지의 충방전 시에 요구되는 전해액을 전극조립체의 공기극 및 음극으로 공급하는 역할을 수행한다.

[0072] 상기 전해액 공급부는 확산 현상을 이용하여 전극조립체의 공기극 및 음극에 저장된 전해액의 일정량을 지속적으로 공급할 수 있다. 구체적으로, 전해액은 전해액 공급부 내에서 유발되는 모세관 현상 등의 확산 현상에 의해서 전극조립체로 공급될 수 있다. 이를 위하여 상기 전해액 공급부는 이온 전도성이 우수하고, 모세관 현상이 유발되는 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 라인; 또는 평균 직경이 0.1 mm 내지 2 mm의 절연성 플라스틱 모세관 등을 포함할 수 있다. 이때, 상기 다공성 라인은 그 두께가 제한되지 않으므로, 면적이 넓은 필름과 같은 형태로서 포함될 수도 있다.

[0073] 다음으로, 본 발명에 따른 전해액 저장부는 아연공기 2차 전지의 충방전 시 사용되는 전해액을 저장하는 역할을 수행한다. 여기서, 상기 전해액은 아연을 포함하는 음극활물질이 6M 이상의 가성칼리(KOH) 수용액 또는 가성소다(NaOH) 수용액에 용해되어 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 것으로, 공기 양극막 및 아연 음극겔에 모두 공급될 수 있다.

[0074] 또한, 상기 전해액 저장부는 도 1의 전지셀과 같이 전극조립체 용기 내에 수용되는 경우, 전극조립체 용기 표면에서 이뤄지는 전자기동에 영향을 받지 않고, 고농도 전해액에 대한 내부식성을 갖는 소재 및 구조의 용기를 사용할 수 있다.

[0075] 보다 구체적으로, 상기 전해액 저장부는,

[0076] 강염기에 대하여 내부식성을 갖는 내층;

[0077] 상기 내층의 외벽을 형성하고 절연성을 갖는 중간층; 및

[0078] 상기 중간층의 외벽을 형성하고 전도성을 갖는 외층을 포함하는 3중 구조의 용기를 포함할 수 있다.

[0079] 상기 내층은 전해액과 직접 접촉하는 층이므로, 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 고농도 수산화 용액에 대한 내부식성을 갖는 소재를 포함할 수 있다. 내층에 적용 가능한 소재로서는 고농도의 가성칼리 수용액에 대한 내부식성이 있는 소재이라면, 특별히 제한하지는 않으나, 구체적으로 니켈을 함유하는 소재 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 중간층은 전극조립체 용기 표면에서 이뤄지는 전자기동에 영향을 받지 않는 절연성 소재를 포함할 수 있다. 중간층에 적용 가능한 소재로는 절연성을 갖는 소재라면, 특별히 제한하지는 않으나, 구체적으로는 절연성 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 외층은 전도성을 갖는 소재를 포함할 수 있다. 구체적으로, 니켈, 스테인레스, 니켈-스테인레스 합금 또는 니켈-스테인레스 혼합물을 포함할 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 전해액 저장부는 제조되는 전지셀의 용도 및 형태에 따라 다양한 형태로 변형 가능하다.

[0081] 또한, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는,

[0082] 전지의 외부로부터 공급되는 전해액을 전해액 저장부에 주입하는 전해액 주입구; 및

[0083] 전해액 공급부를 통하여 공급되는 전해액의 양을 조절하는 전해액 유량 조절기 중 어느 하나 이상을 더 포함할

수 있다.

- [0084] 본 발명에 따른 상기 전해액 주입구는 전해액 저장부에 저장된 전해액을 모두 사용하여 더 이상의 충방전이 어려운 경우, 전지의 외부로부터 전해액을 보충할 수 있는 입구의 역할을 수행한다. 상기 전해액 주입구의 형태는 전해액 저장부의 밀봉 상태를 유지할 수 있는 구조라면, 특별히 제한하는 것은 아니다. 예를 들면, 전해액 저장 용기에 외향으로 돌출된 형태로 형성된 개구 및 이를 밀봉하는 나사 형태의 덮개를 포함하는 구조를 가지거나, 전해액 저장부 용기에 형성된 원형 공극 및 이를 밀폐할 수 있는 고무 소재의 마개를 포함하는 구조를 가질 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명에 따른 상기 전해액 유량 조절기는 전해액 공급부에 구비되어 공기 양극막 및 음극겔에 공급되는 전해액의 양을 조절하는 역할을 수행할 수 있다. 전해액 유량 조절기는 그 형태나 조절방식을 제한하는 것은 아니나, 예를 들면, 전해액의 공급량 등이 설정 가능한 센서, 여는 정도 또는 세기에 따라 전해액의 공급량을 조절하는 밸브 등의 형태로 사용할 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는,
- [0087] 전해액 저장부의 최상단 및 최하단의 중심선이 전극조립체 높이의 1/3 이상에 존재하고,
- [0088] 전해액 공급부가 전해액 저장부의 최하단 내지 중심선 사이에 도입되어 전극조립체와 전해액 저장부를 연결하는 구조를 가질 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는 상기와 같은 구조를 가짐으로써, 전극조립체와 전해액 저장부 간의 위치 에너지 차를 유도할 수 있다. 이때, 상기 위치 에너지는 전해액 저장부에 저장된 전해액이 전극조립체로 공급되게 하는 에너지원으로 사용될 수 있다. 상기 구조는 전해액 공급부가 전극조립체의 최상단보다 낮은 위치에 설치되는 것을 배제하는 것은 아니다. 이 경우, 전해액 저장부에 저장된 전해액은 전해액 공급부의 모세관 현상에 의해 모두 전극조립체에 공급될 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명은 하나의 실시예에서,
- [0091] 전극조립체 용기의 개구가 형성된 영역에 전극조립체의 공기 양극막이 접합되도록 전극조립체를 도입하는 단계;
- [0092] 전극조립체와 전해액 공급부를 연결하는 단계;
- [0093] 전해액 공급부와 전해액 저장부를 연결하는 단계; 및
- [0094] 전극조립체 용기로 밀봉하는 단계를 포함하고,
- [0095] 상기 전해액 공급부는 전해액으로 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 저장하는 아연공기 2차 전지의 제조방법을 제공한다.
- [0096] 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지의 제조방법은 먼저, 음극활물질, 전해액 및 겔화제의 혼합물로부터 아연 음극겔을 제조하고, 공기 양극막, 분리막 및 상기에서 제조된 아연 음극겔을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한다. 그 후, 전극조립체 용기의 산소 이동을 위한 개구가 형성된 영역에 공기 양극막이 접하도록 전극조립체를 전극조립체 용기에 도입하고, 전극조립체와 전해액 공급부를 연결한다. 이후, 상기 전해액 공급부와 전해액 저장부를 연결한 다음, 전극조립체 용기를 밀봉하여 아연공기 2차 전지를 제조할 수 있다. 여기서, 상기 전해액 저장부는 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)을 함유하는 전해액을 저장하며, 상기 전해액은, 산화아연, 수산화아연, 아세트산아연, 염화아연 및 질산아연 중 어느 하나 이상의 음극활물질을, 수산화기(-OH기)를 포함하는 수산화 용액에 용해하여 징케이트 이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)이 형성한 것일 수 있다.
- [0097] 또한, 본 발명에 따른 상기 아연공기 2차 전지의 제조방법에 있어서, 전극조립체에 전해액 공급부를 연결하는 단계는, 공기극 및 음극에 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 라인을

연결하거나; 또는 공기극 및 음극에 절연성 플라스틱 모세관을 연결하여 수행될 수 있으나, 이는 하나의 예시일 뿐 아연공기 2차 전지의 용도나 형태에 따라 그 방식이 변형될 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 내지 4. 아연공기 2차 풀셀(full cell)의 제조

먼저, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 아연을 함유하는 음극활물질(2 g)을 각각 6M의 가성칼리 수용액에 용해시켜 전해액을 제조하였다. 그 후 (주)미트에서 제조된 Co계열 촉매가 함유된 ADE75를 공기 양극막으로 사용하기 위해 2.5 cm × 7 cm 크기로 재단하였다. 또한, 음극활물질인 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)₂), 아세트산아연(Zn(O₂CCH₃)₂) 및 염화아연(ZnCl₂) 각각과, 겔화제 겸 수분 증발을 막아주는 물질로서 폴리아크릴산을, 6 M의 가성칼리(KOH) 수용액에 용해시켜 음극겔을 제조하였다. 이때, 상기 음극활물질, 폴리아크릴산 및 가성칼리 수용액의 혼합 비율은 19.8 중량부:1 중량부:79.2 중량부로 조절되었다.

표 1

	음극활물질
실시예 1	산화아연(ZnO)
실시예 2	수산화아연(Zn(OH) ₂)
실시예 3	아세트산아연(Zn(O ₂ CCH ₃) ₂)
실시예 4	염화아연(ZnCl ₂)

비교예 1.

상기 실시예 1에서, 산화아연(ZnO)을 6M의 가성칼리 수용액에 용해시킨 용액을 전해액으로 사용하는 대신에 증류수(H₂O)를 전해액으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 수행하여 풀셀(full cell)을 제조하였다.

실험예 1. 음극활물질 종류에 따른 용해도 평가

음극활물질의 종류에 따른 용해도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

상온에서 6M의 가성칼리(KOH) 수용액(50 mL)에 음극활물질인 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)₂), 아세트산아연(Zn(O₂CCH₃)₂) 및 염화아연(ZnCl₂)을 각각 포화상태에 도달할 때까지 용해시켰다. 용해된 음극활물질이 포화상태에 도달하여 백색의 고형물이 석출되면 가성칼리 수용액에 첨가된 음극활물질의 질량을 측정하였다. 또한, 석출된 고형물을 여과하고 건조한 후 질량을 측정하였으며, 측정된 결과로부터 각각의 음극활물질이 용해된 질량과 몰수를 도출하였다. 이와 더불어, 여과액에 대한 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP)를 수행하여 여과액에 존재하는 아연 이온의 함량을 측정하였으며, 여과물에 대한 X선 회절을 측정하여 여과물의 성분을 확인하였다. 측정된 결과는 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

	산화아연 (ZnO)	수산화아연 (Zn(OH) ₂)	아세트산아연 (Zn(O ₂ CCH ₃) ₂)	염화아연 (ZnCl ₂)
첨가량(g)	2.9876	3.3485	10.3574	6.1273
여과물의 질량(g)	0.7532	0.255	2.3152	1.5294
용해된 음극활물질의 질량 (g)	2.2344	3.03714	3.4397	3.5663

용해된 음극활물질의 몰수(mol)		0.027447	0.030555	0.018747	0.026162
ICP 결과	용액 내 아연 이온의 측정농도 (mg/L)	12.3	13.7	14.2	14.2
	아연 이온의 이론적 계산농도 (mg/L)	31585	34302	35403	35480
	계산한 몰수 (mol)	0.3417	0.3450	0.1929	0.2602

[0109] 상기 표 2 및 도 2를 살펴보면, 본 발명에 따른 전해액은 고농도의 수산화 용액에 수산화아연을 용해시킬 경우, 용해되는 몰수가 가장 큰 것으로 확인되었으며, 이후, 산화아연, 염화아연 및 아세트산아연 순으로 몰수가 큰 것으로 나타났다. 또한, 질량 대비 용해도는 염화아연, 아세트산아연, 수산화아연 및 산화아연의 순인 것으로 나타났으며, 여과액에 대한 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP) 측정을 통하여 확인된 아연 이온 함량 역시, 질량 대비 용해도를 측정한 경우와 동일한 경향성을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0110] 나아가, 상기 물질들이 과포화되어 석출된 물질은 X선 회절을 통하여 모두 산화아연(ZnO)인 것으로 확인되었다.

[0111] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음극활물질들은 고농도의 수산화 용액에 용해되면 공통적으로 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 형성하고, 형성된 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})이 과포화되면 산화아연으로 석출되는 것을 알 수 있다.

[0112] 실험예 2. 전해액에 용해된 음극활물질 종류에 따른 정전용량 평가

[0113] 음극활물질의 종류에 따른 아연공기 2차 전지의 정전용량을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0114] 먼저, 음극활물질인 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)_2), 아세트산아연($\text{Zn(O}_2\text{CCH}_3)_2$) 및 염화아연(ZnCl_2) 각각 (2 g)을 6M의 가성칼리 수용액에 용해시켜 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 제조하였다. 그 후 제조된 전해액에 음극집전체와 공기 양극막으로서 니켈 호일과 ㈜ 미트에서 제조한 Co 계열 촉매가 함유된 ADE75를 담귀 전해셀을 제조하되, 전해셀의 충방전 시, 양극인 ADE75에 공기가 접할 수 있도록 하였다. 이렇게 제조된 전해셀을 대상으로 충방전 시 정전용량을 측정하였다. 이때, 충전은 2.1 V에서 3시간 동안 수행하고, 방전은 10 mA의 전류 조건에서 수행하였으며, 측정된 결과를 도 3에 나타내었다.

[0115] 도 3을 살펴보면, 아연공기 2차 전지의 정전용량은 많은 몰수가 용해된 수산화아연이 가장 큰 것으로 나타났으며, 이후 산화아연, 염화아연 및 아세트산아연 순으로 확인되었다. 이는 용해된 음극활물질의 몰수가 클수록 반응 몰수가 증가되어 충방전 용량이 향상됨을 의미한다.

[0116] 또한, 산화아연이 용해된 전해액의 경우, 전해셀을 충전하면 음극집전체인 니켈 호일 표면에 아연이 석출되는 것으로 확인되었다. 이는 전해셀을 충전하게 되면 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})이 용해되어 있는 전해액에서 환원이 진행되어 아연이 생성되고, 생성된 아연은 앞서 확인한 바와 같이 전지의 방전이 수행되는 경우, 고농도의 수산화 용액에 용해되어 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 형성하는 것을 의미한다. 즉, 전해셀의 방전은 충전 시 형성된 아연에 의해 수행됨을 알 수 있다.

[0117] 실험예 3. 전해액에 용해된 음극활물질 종류에 따른 충방전 주기별 충방전 용량 평가

[0118] 전해액에 용해된 음극활물질 종류에 따른 아연공기 2차 전지의 충방전 주기별 충방전 용량을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0119] 먼저, 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 풀셀(full cell)을 대상으로 충방전 시간에 따른 풀셀의 충방전 시간에 따른 전압을 측정하였다. 이때, 상기 충방전은 50 mA/g의 전류밀도로 0 V까지 정전류 방전을 실시하고, 이

를 다시 2.1 V에서 3시간 정전압으로 충전하는 과정을 반복수행하면서 충전된 풀셀의 충전 전압을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0120] 또한, 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 풀셀(full cell)을 대상으로 각각 충방전을 10회 수행하였으며, 충방전 시 각 주기별의 충방전 용량을 측정하였다. 이때, 상기 충방전은 처음 1분간 휴식한 다음, 2.1 V에서 3시간 정전압 충전을 수행하고, 50 mA/g의 전류밀도로 0 V까지 정전류 방전을 10회 실시하는 조건으로 수행되었으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0121] 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는 충방전 용량이 우수한 것을 알 수 있다.

[0122] 구체적으로, 도 4를 살펴보면 음극활물질로서 산화아연을 사용하되 산화아연을 용해시켜 징케이트 이온을 함유하는 전해액이 공급되는 실시예 1의 풀셀은 방전 이후 3시간 충전을 수행하면 약 184.63 mAh/g의 일정한 충방전 용량을 나타내며 충방전이 진행되는 것으로 나타났다. 이에 반해, 충방전 시, 전해액에 증류수를 공급한 비교예 1의 풀셀은 첫 방전 이후 3시간 충전을 수행해도 이후 방전이 이루어지지 않는었다. 이는 아연공기 2차 전지의 충방전 성능, 구체적으로 충방전 주기를 개선하기 위해서는 열린 셀 구조로 인한 전해액의 수분 손실과 함께 충방전 반응의 비가역성 및 아연의 부식 문제가 해결되어야 함을 의미한다.

[0123] 또한, 도 5를 살펴보면 실시예 1 내지 4에서 제조된 풀셀은 용해도가 큰 음극활물질 순으로, 즉 수산화아연, 산화아연, 염화아연 및 아세트산아연 순으로 충방전 용량이 큰 것으로 나타났으며 충방전 횟수 역시 용해도가 큰 순으로 우수한 것으로 확인되었다. 이는 용해도가 큰 음극활물질을 용해시킨 경우 전해액에 존재하는 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})의 함량이 높으므로 충전 시 형성되는 아연의 양이 증가하여 방전량이 향상되기 때문이다.

[0124] 따라서, 본 발명에 따른 아연공기 2차 전지는 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액을 전극에 지속적으로 공급할 수 있는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 충방전 시 전해액의 손실로 인한 전지의 충방전 주기 문제를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 충방전 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인해 발생하는 아연금속 전극의 구조 불균일과 형태 변화를 개선하는 효과가 우수하므로, 아연공기 2차 전지의 충방전 용량이 증대되고 전지 수명이 향상되는 이점이 있다.

부호의 설명

[0125] 100: 아연공기 2차 전지 단위셀

101: 징케이트 이온(Zn(OH)_4^{2-})을 함유하는 전해액

102: 음극겔

103: 분리막

104: 공기 양극막

105: 전해액 저장부

106: 전해액 공급부

107: 전극조립체 용기

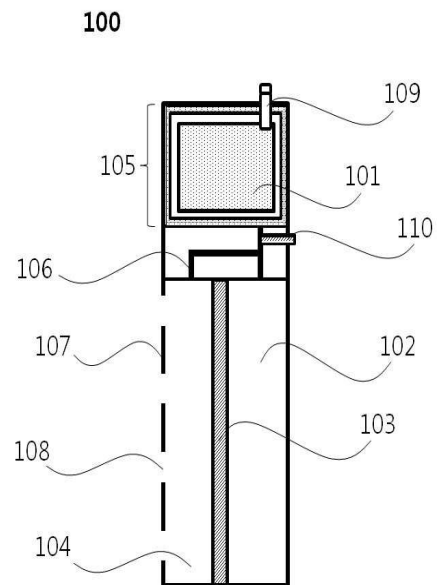
108: 개구

109: 전해액 주입구

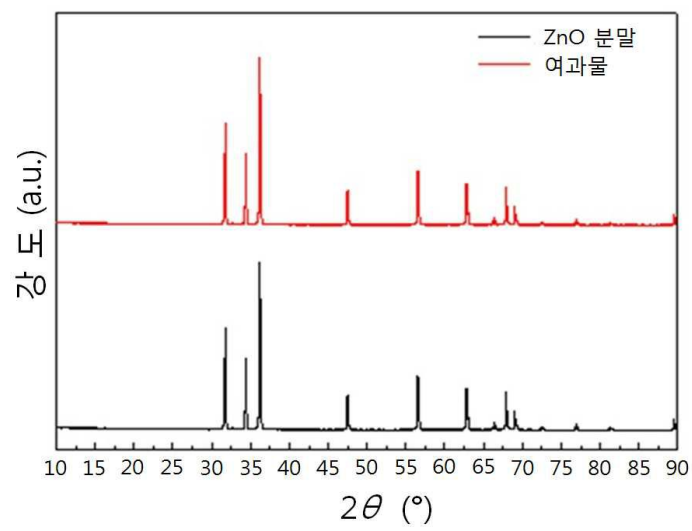
110: 전해액 유량 조절기

도면

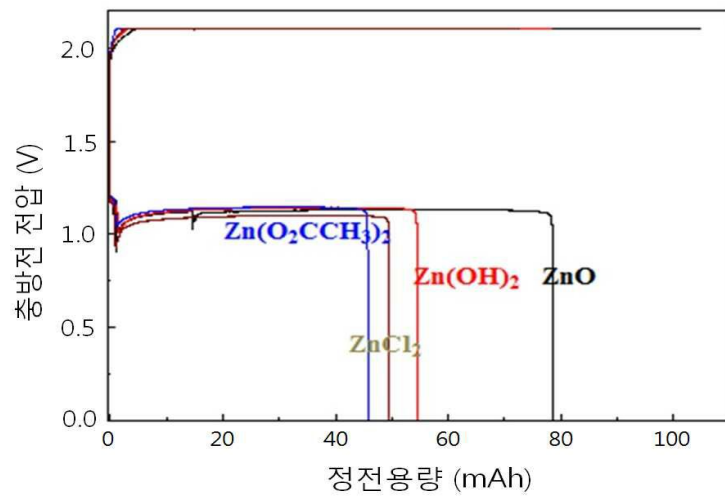
도면1



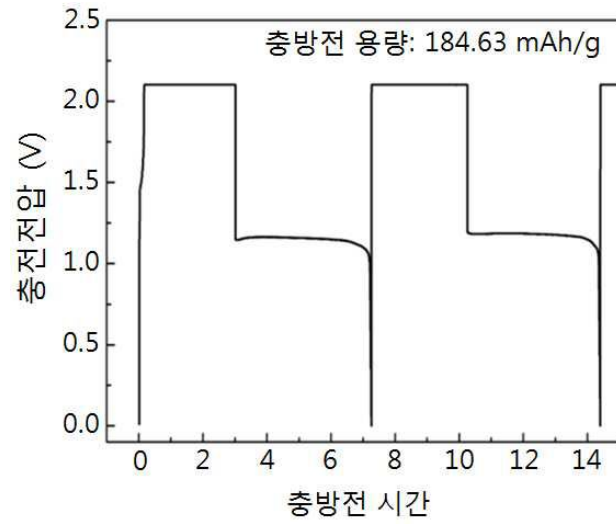
도면2



도면3



도면4



도면5

