(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0081745
(43) 공개일자 2019년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 2/16* (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
*B01D 69/12* (2006.01) *B01D 71/00* (2006.01)
*H01M 2/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 2/1686* (2013.01)
*B01D 67/0079* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0184493
(22) 출원일자 2017년12월29일
심사청구일자 2017년12월29일

(71) 출원인
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**이상영**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**김현우**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
**특허법인 무한**

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막 및 그 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 다공성 부직포, 중금속 이온 투과 억제층 및 상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층을 포함하는 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막 및 고분자를 용매에 용해시켜, 동종 또는 이종의 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 제조하는 단계, 칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산매에 분산시켜, 선택적 이온 투과 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 동시에 방사하여, 선택적 이온 투과층을 제조하는 단계, 전도성 필러를 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계, 상기 콜로이드 용액 및 상기 제 2 고분자 용액을 동시에 방사하여, 전도성 필러층을 제조하는 단계 및 상기 선택적 이온 투과층 및 상기 전도성 필러층을 압착하여, 분리막을 수득하는 단계를 포함하는 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***B01D 69/12*** (2013.01)
***B01D 71/00*** (2013.01)
***H01M 12/06*** (2013.01)
***H01M 12/08*** (2019.01)
***H01M 2/145*** (2013.01)
***H01M 2/1646*** (2013.01)
***H01M 2/1653*** (2013.01)
*H01M 2300/0014* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711057320
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국전기연구원
연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발
연구과제명 아연금속-공기 2차전지용 음이온 선택투과 복합 분리막 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2012.06.01 ~ 2018.05.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

다공성 부직포;

중금속 이온 투과 억제층; 및

상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층;

을 포함하는,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 부직포는,

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중금속 이온 투과 억제층은,

칼슘 이온을 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중금속 이온 투과 억제층은,

칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 질산칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전도성 필러층은,

카본나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 중금속 이온은,

징케이트 이온($Zn(OH)_4^{2-}$) 인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막.

**청구항 7**

양극;

음극;

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및

상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 수계 전해질; 을 포함하고,

상기 분리막은,

제 1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것인,

전기 화학 소자.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 전기 화학 소자는,

리튬-공기전지, 아연-공기 전지 및 알루미늄-공기 전지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

전기 화학 소자.

**청구항 9**

고분자를 용매에 용해시켜, 동종 또는 이종의 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 제조하는 단계;

칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산매에 분산시켜, 선택적 이온 투과 용액을 제조하는 단계;

상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 동시에 방사하여, 선택적 이온 투과층을 제조하는 단계;

전도성 필러를 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계;

상기 콜로이드 용액 및 상기 제 2 고분자 용액을 동시에 방사하여, 전도성 필러층을 제조하는 단계; 및

상기 선택적 이온 투과층 및 상기 전도성 필러층을 압착하여, 분리막을 수득하는 단계;

를 포함하는,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 고분자 용액은,

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 제 1 고분자 용액은,

폴리비닐알코올, 폴리아크릴릭엑시드 또는 이들의 조합을 포함하는 것이고,

상기 제 2 고분자 용액은,

폴리에터이미드를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 칼슘 이온을 포함하는 물질은,

칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 수산화칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 콜로이드 용액 내 전도성 필러는,

카본나노튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액의 방사 속도는 2 ㎕/min 내지 20 ㎕/min 인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 방사 속도는 30 ㎕/min 내지 80 ㎕/min인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 고분자 용액의 방사, 상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 방사, 각각은,

이중 전기 방사, 이중 전기 분무 또는 이중 스프레이인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 17**

제9항에 있어서,

상기 용매는, N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 물, 아이소프로필 알코올, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 18**

제9항에 있어서,

상기 분산매는,

증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acatone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(N,Ndimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 19**

제9항에 있어서,

상기 선택적 이온 투과층에서 상기 이온은,

징케이트 이온($Zn(OH)_4^{2-}$) 인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 20**

제9항에 있어서,

상기 선택적 이온 투과층의 두께는,

10 ㎛ 내지 30 ㎛인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

**청구항 21**

제9항에 있어서,

상기 전도성 필러층의 두께는,

1 ㎛ 내지 5 ㎛ 인 것인,

수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 화석연료의 가격 상승 및 고갈, 대기 오염과 소음 등의 환경공해 문제를 해결하기 위해, 고출력, 고에너지 밀도를 가지면서도 환경문제를 일으키지 않는 새로운 전기화학 소자에 대한 관심이 집중되고 있다.

[0004] 그 중에서도 리튬 이온 전지를 대체할 차세대 전지로서, 금속-공기 전지가 높은 이론 용량과 풍부한 자원으로 크게 주목 받고 있는데, 금속-공기 전지는 1kg 당 에너지 밀도가 휘발유에 가까워서 그 가능성을 주목받고 있다. 금속-공기 전지는 금속 음극, 산소로 구성된 양극, 분리막 및 이들에 함침된 전해질로 이루어져 있다. 금속-공기 전지의 원리는 금속 음극이 전해질 용액에서 산화 반응이 일어나 전자를 생성하고, 공기 양극에서 외부로부터 산소를 공급받아 환원 반응이 일어나 DC(직류)전기를 발생시키는 원리이다. 보다 구체적으로, 양극은 외부로부터 순서적으로 gas diffusion layer, current collecting layer(집전체), catalytically active layer 3개의 층으로 구성되는데, 그 중 gas diffusion layer를 통해 공기가 유입되며 전지내부에 있는 용매인 물이 배출되는 것을 막아준다. 내부의 current collecting layer(집전체)는 전류가 공급되는 경로이며 외부로부터 유입된 공기 중에 포함된 산소와 전해질 내의 물이 catalytical active layer에서 만나 수산화이온을 형성하는 반응이 일어난다. 수산화이온이 분리막을 통해 이동하여 아연 음극과 만나게 되어 산화아연을 형성하는 원리이다.

[0005] 금속 연료 전지는 고밀도 환경 친화적 전지로서 마그네슘, 알루미늄, 아연 금속을 음극으로 주로 사용하고, 고분자 전해질을 갖는 수소나 메탄올을 연료로 사용하는 연료 전지에 비해 다수의 유리한 점들을 가지고 있다. 예를 들면, 복잡한 조절 혹은 유량 시스템을 갖고 가연성 또는 폭발성 연료를 사용하는 고분자 전해질 연료 전지에 비해, 금속 연료 전지는 견고하고 간단하며 안전하다. 특히, 아연금속-공기 전지는 기체 및 액체를 연료로서 사용하는 다른 연료 전지와는 달리 금속 아연을 연료로 사용하면서, 아연과 전해질을 공기와 전기 화학반응시켜 발생하는 전기를 활용하는 것인데, 대기환경 오염의 주범인 이산화탄소가 생성되지 않고, 금속인 아연의 전자 발생률이 높기 때문에 타 연료 전지에 비해 출력밀도가 높다.

[0006] 그러나, 상기 금속-공기 전지의 2차 전지화를 위해 음극, 양극, 분리막 각 구성 물질을 개선할 필요가 있고, 특히 분리막에 관한 연구가 부족한 실정이다.

[0007] 구체적으로, 상기 금속이 아연일 경우, 전지의 방전 시 음극인 아연 금속은 산화되어 아연 이온이 된 후, 전해액 내 수산화 이온과 결합하여 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)를 형성한다. 이렇게 음극에 형성된 징케이트 이온

은 충전 시에 다른 아연으로 환원되는 가역 반응이 일어나면서 2차 전지화 될 수 있다.

[0008] 그러나, 음극에 존재해야 할 징케이트 이온이 충방전이 반복되면서 수산화 이온과 함께 분리막을 통과하여 양극으로 이동하는 문제가 발생한다. 공기극인 양극에서는 공기와 닿으면서 물의 증발이 일어나고, 징케이트 이온은 양극 표면에 산화아연으로 석출되어 나오는데, 이는 양극 촉매를 막으면서 저항층으로 작용하게 된다. 그 결과, 전지의 성능이 열화되며, 충방전 수명이 저하되는 문제점이 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 중금속 이온 투과 억제층을 포함하여 선택적으로 이온을 투과하는 분리막 및 그 분리막을 포함하는 전기 화학 소자를 제공하는 것이다.

[0011] 보다 구체적으로, 다공성 부직포, 중금속 이온 투과 억제층 및 상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층을 포함하는 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막을 통하여 징케이트 이온을 투과 억제하면서 양극의 전자 활성도를 향상시킬 수 있다.

[0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막은,

[0015] 다공성 부직포, 중금속 이온 투과 억제층 및 상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층을 포함한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 부직포는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 플리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중금속 이온 투과 억제층은, 칼슘 이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중금속 이온 투과 억제층은, 칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 질산칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전도성 필러층은, 카본나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중금속 이온은, 징케이트 이온($Zn(OH)_4^{2-}$) 인 것 일 수 있다.

[0022] 본 발명의 전기 화학 소자는, 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막 및 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 수계 전해질을 포함하고, 상기 분리막은 본 발명의 어느 한 일 실시예에 따른 분리막인 것을 포함한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전기 화학 소자는, 리튬-공기전지, 아연-공기 전지 및 알루미늄-공기 전지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법은 고분자를 용매에 용해시켜, 동종 또는 이종의 제

1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 제조하는 단계, 칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산매에 분산시켜, 선택적 이온 투과 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 동시에 방사하여, 선택적 이온 투과층을 제조하는 단계, 전도성 필러를 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계, 상기 콜로이드 용액 및 상기 제 2 고분자 용액을 동시에 방사하여, 전도성 필러층을 제조하는 단계 및 상기 선택적 이온 투과층 및 상기 전도성 필러층을 압착하여, 분리막을 수득하는 단계를 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제 1 및 제 2 고분자 용액은, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제 1 고분자 용액은, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴릭엑시드 또는 이들의 조합을 포함하는 것이고, 상기 제 2 고분자 용액은, 폴리에터이미드를 포함하는 것 일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 칼슘 이온을 포함하는 물질은, 칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 질산칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 콜로이드 용액 내 전도성 필러는, 카본나노튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제 1 및 제 2 고분자 용액의 방사, 상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 방사, 각각은, 이중 전기 방사, 이중 전기 분무 또는 이중 스프레이인 것 일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제 1 및 제 2 고분자 용액의 방사 속도는, 2 ㎕/min 내지 20 ㎕/min 인 것 일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 선택적 이온 투과 용액 및 콜로이드 용액의 분사 속도는, 30 ㎕/min 내지 80 ㎕/min인 것 일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 물, 아이소프로필알코올, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 분산매는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acatone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(N,Ndimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 선택적 이온 투과층에서 상기 이온은, 징케이트 이온($Zn(OH)_4^{2-}$) 인 것 일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 선택적 이온 투과층의 두께는, 10 ㎛ 내지 30 ㎛인 것 일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전도성 필러층의 두께는, 1 ㎛ 내지 5 ㎛ 인 것 일 수 있다.

## 발명의 효과

[0039] 본 발명에 따른 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막은, 다공성 부직포, 중금속 이온 투과 억제층 및 상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층을 포함하여 양극의 전자 전도도 향상을 도우면서, 다층 형태의 분리막을 통해 제한된 음극을 극대화 하여 수명이 연장된 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로는, 다층 형태의 선택적 이온 투과 분리막 및 그 분리막이 도입된 금속-공기 전지에 관한 것으로서, 중금속 이온의 투과를 막아 전지의 안정적인 수명을 늘리면서 양극의 전자전도도 유지를 통해 추가적인

성능과 수명을 확보한 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 분리막의 구조를 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로써, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0044] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0045] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0046] 이하, 본 발명의 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막 및 그 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명의 일 측면에서, 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막은, 다공성 부직포, 중금속 이온 투과 억제층 및 상기 중금속 이온 투과 억제층 상에 적층된 전도성 필러층을 포함한다.

[0050] 수계 전지는, 음극 및 양극이 산화 또는 환원을 할 때 전하 중성을 이루기 위해 전해염의 음이온 또는 양이온과 이온 쌍을 이루는데, 이때 물을 용매로 하는 것을 수계 전지라고 한다. 즉, 수계 전해질을 갖는 전지를 수계 전지라고 하는데, 상업화 되어 사용하고 있는 전지에서 물은 높은 유전율을 가지고 있어서 이온의 해리에 유리한 점이 있고, 높은 농도의 이온 쌍의 구현이 가능하여 저장 용량을 크게 할 수 있으며, 용액의 낮은 저항에 기인한 좋은 출력의 장점을 가지고 있다. 이렇게 수계 전해질은 비수계 전해질 보다 높은 해리도를 가지고 있는 반면, 방전 전압이 낮고 음이온의 지속적인 투과로 인한 용량 감소 문제가 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 다공성 부직포는,

[0053] 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 플리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있다.

[0054] 상기 다공성 부직포는 복수 개 일 수 있으며, 동종 또는 이종일 수 있고, 바람직하게는 이종의 2 개의 부직포로서, 제 1 다공성 부직포 및 제 2 다공성 부직포로 구성될 수 있다.

[0055] 상기 다공성 부직포는, 상기 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유가 지지체 역할을 하면서 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루고, 이로 인해 불균일한 다수의 공간(기공)이 형성되어 있으며, 상기 기공 사이에 전도성 물질 및 다공성 선택적 이온 투과 물질이 충진되어, 충진 구조를 이룬 것이다.

[0056] 상기 다공성 부직포의 복수의 고분자 섬유는 불균일하게 집합되어 상기 다공성 부직포를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 전극의 열 안정성 확보를 위해, 바람직하게는, 내열성 고분자일 수 있다.

[0057] 이는, 가벼운 소재로써 우수한 전자 전도 네트워크 및 기타 첨가 물질의 최소화의 세가지 측면이 모두 고려된 것으로, 상기 다공성 부직포는 지지체의 역할을 하는 섬유들에 의해 상호 연결된 기공 구조를 형성하고, 결합제

를 포함하지 않더라도, 구부러진 상태에서 상기 다공성 부직포, 전도성 물질 및 선택적 이온 투과 물질이 서로 탈리되지 않으면서, 충진 구조가 안정적으로 유지될 수 있다.

[0058] 이와 같이, 다공성 부직포에 충진된 분리막을 전극에 적용할 경우, 전극의 무게 및 체적 당 용량을 향상시킬 수 있고, 궁극적으로는 고용량 및 고출력 특성을 지닌 전기 화학 소자를 구현하는 데 기여할 수 있다.

[0060] 상기 중금속 이온 투과 억제층은, 전지의 음극에서 일어나는 가역 반응에서, 방전시 생기는 음이온이 음극으로부터 분리막을 통과하여 양극으로 이동하여, 양극 표면에서 산화물(옥사이드)를 형성하여, 분극 현상이 일어나는 것을 방지하기 위함이다.

[0062] 상기 중금속 이온 투과 억제층의 중금속 이온은, 중금속을 포함하는 음이온을 의미하며, 예를 들면, 비소, 안티모니, 납, 수은, 카드뮴, 크로뮴, 주석, 아연, 바륨, 비스무트, 티켈 코발트, 망가니즈, 바나듐, 셀레늄 등 주기율표 상에서 비중 4 이상의 무거운 금속 원소를 포함하는 음이온일 수 있으며, 바람직하게는 아연(Zn)을 포함하는 음이온 일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 중금속 이온은,

[0065] 아연을 포함하는 징케이트 이온($Zn(OH)_4^{2-}$) 인 것 일 수 있다.

[0066] 전지의 음극에서, 방전 시 징케이트가 형성될 수 있고, 그 경우, 충전시 징케이트가 다시 아연으로 환원되는 가역 반응이 일어나게 되는데, 이와 같은 가역 반응이 2차 전지로의 상용화 가능성을 증가시킨다. 그러나, 지속적인 충방전 과정에서 상기 징케이트 이온이 음극으로부터 분리막을 통과하여 양극으로 이동하게 되는 바, 양극 표면에 징크 옥사이드(산화 아연, ZnO)가 석출되어 분극 현상을 초래할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 중금속 이온 투과 억제층은,

[0069] 음극에서 발생하는 중금속 이온의 투과를 억제하기 위한 것이면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 칼슘 이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 중금속 이온 투과 억제층은,

[0072] 칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 질산칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있으며, 보다 바람직하게는, 수산화칼슘(칼슘 하이드록사이드, $Ca(OH)_2$)일 수 있다.

[0073] 상기 중금속 이온 투과 억제층은, 상기 다공성 부직포 가운데, 제 1 다공성 부직포에 형성된 고분자 섬유 사이의 기공에 적층된 형태 또는 제 1 다공성 부직포 상에 형성된 층을 의미한다.

[0074] 상기 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)은 아연의 충전 생성물과 화학적으로 결합하여 칼슘 아연산염을 형성하기 때문에, 이를 음극 분리막에 방사하는 경우, 알칼리 용액에 대한 충전 생성물의 용해도를 낮추고, 아연 수지상 결정의 생성을 효과적으로 억제 시켜 전지의 수명 및 충/방전 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 전도성 필러층은,

[0077] 카본나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함하는 것 일 수 있으며, 바람직하게는, 카본나노튜브 일 수 있다.

[0078] 상기 전도성 필러층은, 상기 다공성 부직포 가운데 제 2 다공성 부직포에 형성된 고분자 섬유 및 이를 감싸는 카본나노튜브의 형태를 의미한다.

[0079] 상기 전도성 필러층은 전자 전도 네트워크를 형성하고, 전지의 사용이 지속될수록 카본 분해 반응으로 인해 하락하는 전자 전도도를 보완하는 역할을 한다.

[0081] 본 발명의 또 다른 측면에서, 전기 화학 소자는, 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막 및 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 수계 전해질을 포함하고, 상기 분리막은 저술한 어느 일 실시예에 따른 분리막인 것을 포함한다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 전기 화학 소자는,

[0084] 금속-공기 전지 일 수 있으며, 바람직하게는, 리튬-공기 전지, 아연-공기 전지 및 알루미늄-공기 전지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나일 수 있고, 보다 바람직하게는, 아연-공기 전지 일 수 있다.

[0086] 상기 금속-공기 전지는 금속 음극, 산소로 구성된 양극, 분리막 및 이들에 함침된 전해질로 이루어지며, 상기 아연-공기 전지는 전지의 방전시 음극인 아연 금속이 산화되어 아연 이온이 된 후, 전해액 내 수산화 이온과 결합하여 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)를 형성한다. 이렇게 형성된 징케이트는 충전시에 다시 아연으로 환원되는 가역 반응이 일어나면서 2차 전지화가 가능해지는데, 충방전 과정에서 공기극인 양극에서 공기와 닿으면서 물의 증발이 일어나고, 징케이트 이온은 양극 표면에 산화아연(징크 옥사이드)으로 석출되어 분극 현상이 일어난다.

[0087] 기존의 공개된 다공성 폴리올레핀계 분리막을 아연-공기 전지에 적용할 경우, 이와 같이 형성된 징케이트 이온의 이동을 억제할 수 없고, 오히려 다공성 구조를 통하여 아연 덴드라이트(dendrite)가 성장하게 되어 전지의 내부 단락이 일어나게 된다.

[0088] 상기 단락은 전기회로에서 둘 또는 그 이상의 곳에서 전기저항이 아주 작은 도선으로 이어지는 것으로, 쇼트라고도 한다.

[0090] 본 발명의 또 다른 측면에서, 수계 전지용 선택적 이온 투과 분리막의 제조방법은, 고분자를 용매에 용해시켜, 동종 또는 이종의 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 제조하는 단계, 칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산매에 분산시켜, 선택적 이온 투과 용액을 제조하는 단계, 상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 동시에 방사하여, 선택적 이온 투과층을 제조하는 단계, 전도성 필러를 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계, 상기 콜로이드 용액 및 상기 제 2 고분자 용액을 동시에 방사하여, 전도성 필러층을 제조하는 단계 및 상기 선택적 이온 투과층 및 상기 전도성 필러층을 압착하여, 분리막을 수득하는 단계를 포함한다.

[0092] 이는, 상기 제 1 및 제 2 고분자 용액과 상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 각각 두 가지 용액을 동시에 분사하는 공정에 의하여, 전술한 바와 같이 징케이트 이온 등을 선택적으로 투과하는 특성의 분리막을 제조하는 방법에 해당한다.

[0093] 구체적으로, 상기 제 1 고분자 용액을 상기 선택적 이온 투과 용액과 동시에 방사하고, 제조된 막 위에 상기 제 2 고분자 용액을 상기 콜로이드 용액과 동시에 방사하여 제조된 막을 압착함으로써, 지지체 역할을 하는 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)를 형성하고, 밀집 충진 구조를 가지는 다층 구조의 분리막을 형성할 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 제 1 및 제 2 고분자 용액의 방사, 상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 방사, 각각은,

[0096] 이중 전기 방사, 이중 전기 분무 또는 이중 스프레이 인 것 일 수 있으며, 바람직하게는 이중 전기 방사의 방법일 수 있고, 이는 다공성 부직포에 함침된 밀집 충전 구조 및 균일한 기공을 형성하는 데 유리하다. 전기 방사, 분사, 분무, 스프레이를 통칭하여 방사로 한다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액의 방사속도는 2 ㎕/min 내지 20 ㎕/min 인 것 일 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 선택적 이온 투과 용액 및 상기 콜로이드 용액의 분사 속도는 30 ㎕/min 내지 80 ㎕/min인 것 일 수 있다.

[0101] 이러한 각 용액의 방사 속도 범위를 모두 만족할 때, 상기 밀집 충진 구조 다층 형태 분리막이 형성될 수 있다.

[0102] 다만, 상기 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우, 상기 고분자 용액이 고르게 방사되지 못하여 비드(bead)가 발생하는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 콜로이드 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우, 상기 콜로이드 용액이 균일하게 방사되지 못하고, 커다란 방울 상태로 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0104] 상기 고분자를 용매에 용해시켜, 동종 또는 이종의 제 1 고분자 용액 및 제 2 고분자 용액을 제조하는 단계에서,

[0105] 상기 고분자는, 전술한 다공성 부직포를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 상기 다공성 부직포의 강도 및 전자 전도도를 향상시킬 수 있는 물질 중에서 선택될 수 있고, 바람직하게는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 실시예에 따를 때, 상기 제 1 고분자 용액은,

[0108] 폴리비닐알코올, 폴리아크릴릭엑시드 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 이들의 조합일 수 있으며, 상기 제 2 고분자 용액은, 폴리에터이미드를 포함하는 것 일 수 있다.

[0109] 상기 제 1 고분자 용액 내 고분자의 함량은, 상기 제 1 고분자 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 5 중량% 내지 10 중량% 일 수 있으며, 바람직하게는 7 중량% 내지 8 중량% 일 수 있다. 상기 제 1 고분자 용액 내 고분자의 함량이 5 중량% 미만인 경우, 기공이 제대로 형성되지 않아 상기 선택적 이온 투과 용액의 함침이 어려워 지나치게 두껍게 층이 형성될 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우, 방사되는 노즐의 끝에서 용액이 굳어져 방사가 어려운 문제가 있다.

[0110] 상기 제 2 고분자 용액 내 고분자의 함량은, 상기 제 2 고분자 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 1 중량% 내지 50 중량% 일 수 있으며, 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량% 일 수 있다. 상기 제 2 고분자 용액 내 고분자의 함량이 1 중량% 미만인 경우, 분사에 의해 복수의 고분자 섬유 형성이 어려워, 고르게 방사되지 못하여 비드가 형성될 수 있고, 50 중량%를 초과하는 경우, 방사되는 노즐의 끝에서 용액이 굳어져 방사가 어려운 문제가 있다.

[0112] 상기 용매는, 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 물, 아이소프로필 알코올, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.

[0114] 상기 칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산매에 분산시켜, 선택적 이온 투과 용액을 제조하는 단계에서,

[0115] 상기 칼슘 이온을 포함하는 물질은, 음극에서 발생하는 금속 이온과 반응하는 물질이라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 칼슘 아연산염, 수산화칼슘, 질산칼슘 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는

하나를 포함할 수 있다.

[0116] 상기 분산매는, 상기 칼슘 이온을 포함하는 물질을 분산시킬 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acatone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리디논(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸아세트아마이드(N,Ndimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 증류수 일 수 있다.

[0118] 상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 동시에 방사하여, 선택적 이온 투과층을 제조하는 단계에서,

[0119] 상기 선택적 이온 투과층은, 전술한 제 1 다공성 부직포 및 중금속 이온 투과 억제층이 합쳐진 것을 의미한다.

[0120] 상기 선택적 이온 투과 용액 내 칼슘 이온 포함 물질의 함량은, 상기 선택적 이온 투과 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 3 중량% 내지 7 중량% 일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 경우, 상기 선택적 이온 투과 용액은 음극에서 발생되는 금속 이온을 효과적으로 투과 억제 할 수 있다.

[0122] 상기 전도성 필러를 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계에서,

[0123] 상기 전도성 필러는 전술한 바와 같이, 전자 전도 네트워크를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 카본나노튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나일 수 있고, 보다 바람직하게는 카본나노튜브 및 폴리에틸렌이민의 조합 일 수 있다.

[0124] 상기 콜로이드 용액 내 전도성 필러의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.1 중량% 내지 10 중량% 일 수 있다.

[0125] 상기 전도성 필러의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우에는, 전자 전도 네트워크의 형성이 어려운 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우, 상기 콜로이드 용액 내에서 전도성 필러가 고르게 분산되기 어려울 수 있다.

[0127] 상기 콜로이드 용액 및 상기 제 2 고분자 용액을 동시에 분사하여, 전도성 필러층을 제조하는 단계에서,

[0128] 상기 전도성 필러층은, 전술한 제 2 다공성 부직포 및 전도성 필러 물질이 합쳐진 것을 의미한다.

[0130] 상기 분산매는 전도성 필러를 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 전술한 바와 같다.

[0132] 상기 선택적 이온 투과층 및 상기 전도성 필러층을 압착하여, 분리막을 수득하는 단계에서,

[0133] 상기 선택적 이온 투과층의 상기 이온은, 징케이트 이온일 수 있으며, 징케이트 이온의 투과를 억제한다.

[0135] 상기 분리막에서, 상기 선택적 이온 투과층의 두께는 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 인 것 일 수 있으며, 바람직하게는 15 ㎛ 내지 25 ㎛일 수 있다. 상기 선택적 이온 투과층의 두께가 10 ㎛ 미만 일 경우에는, 징케이트 이온의 투과 억제가 원활하지 않아서 징크옥사이드 석출이 계속 일어날 수 있고, 30 ㎛를 초과하는 경우에는 고분자 섬유에 의해 형성되는 지지체의 두께가 두꺼워져서 기공이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0137] 상기 분리막에서, 상기 전도성 필러층의 두께는 1 ㎛ 내지 5 ㎛ 인 것 일 수 있으며, 바람직하게는 2 ㎛ 내지 4 ㎛일 수 있다. 상기 전도성 필러층의 두께가 1 ㎛ 미만 일 경우에는, 양극의 전자 전도도 활성이 떨어져서 성능이 저하될 수 있고, 5 ㎛를 초과하는 경우, 분리막의 두께가 두꺼워져 기공이 감소하고, 전지의 소형화가 어려

울 수 있다.

[0139] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0140] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0142] **제조예 . 아연-공기 전지용 분리막의 제조**

[0144] 1. 제 1 고분자 용액의 제조

[0145] 제 1 다공성 부직포를 제조하기 위한 고분자로 폴리비닐알코올 및 폴리아클릴릭엑시드를 혼합하여 사용하고, 이를 용해시킬 용매로는 물(Distilled water)을 사용하였다.

[0146] 상기 고분자를 상기 용매에 첨가하여, 제 1 고분자 용액을 제조하였으며, 이때, 상기 제 1 고분자 용액 내 고분자의 함량은 7.5 중량%가 되도록 하였다.

[0148] 2. 고분자 용액의 제조

[0149] 제 2 다공성 부직포를 제조하기 위한 고분자로 폴리에터이미드(PEI)를 사용하고, 이를 용해시킬 용매로는 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide) 및 N-메틸2-피롤리돈이 50:50 중량비로 혼합된 용매를 사용하였다.

[0150] 상기 고분자를 상기 용매에 첨가하여, 제 2 고분자 용액을 제조하였으며, 이때, 상기 제 2 고분자 용액 내 고분자의 함량은 25 중량%가 되도록 하였다.

[0152] 3. 콜로이드 용액의 제조

[0153] 전도성 필러를 포함하는 콜로이드 용액을 제조하기 위하여, 균일한 분사 상태를 유지할 수 있는 전도성 물질인 카본나노튜브를 사용하였으며, 분산매로는 증류수 및 이소프로필알콜이 9:1로 혼합된 분산매를 사용하였다.

[0154] 상기 전도성 물질을 상기 분산매에 첨가하여, 콜로이드 용액을 제조하였으며, 이때, 상기 콜로이드 용액 내 전도성 물질의 함량은 0.5 중량%가 되도록 하였다. 또한, 상기 콜로이드 용액의 균일한 분산성을 도모하기 위하여, 분산제인 폴리비닐피롤리돈을 상기 콜로이드 용액에 대해 0.5 중량% 함유되도록 첨가하였다.

[0156] 4. 선택적 이온 투과 용액의 제조

[0157] 칼슘 이온을 포함하는 물질을 포함하는 선택적 이온 투과 용액을 제조하기 위하여, 칼슘하이드록사이드를 사용하였으며, 분산매로는 증류수 및 이소프로필알콜이 9:1로 혼합된 분산매를 사용하였다.

[0158] 이때, 상기 선택적 이온 투과 용액 내 칼슘 이온을 포함하는 물질의 함량은 5 중량%가 되도록 하였다.

[0160] 5. 이중 전기 방사를 통한 분리막의 제조

[0161] 상기 제 1 고분자 용액 및 상기 선택적 이온 투과 용액을 전기 방사 장치(나노엔씨)에 도입한 후, 상기 제 1 고분자 용액의 분사 속도는 3 ㎕/min로, 상기 선택적 이온 투과 용액의 분사 속도는 65 ㎕/min로 하여, 약 240 분 동안 동시에 방사 하였다.

[0162] 그리고, 상기 제 2 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 전기 방사 장치에 도입한 후, 상기 제 2 고분자 용액의 분사 속도는 3 ㎕/min로, 상기 콜로이드 용액의 분사 속도는 65 ㎕/min로 하여, 약 240 분 동안 동시에 방사 하였다.

[0163] 수득한 선택적 이온 투과층 및 전도성 필러층을 압착하여 적층된 구조의 분리막을 제조하였다.

[0165] **실시예. 아연-공기 전지의 제조**

[0166] 양극으로 코발트 옥사이드계 양극을 사용하였으며, 음극으로 1 내지 8몰의 황산 아연 용액 내에서 니켈 포일 상에 아연 금속을 전기 도금한 것을 사용하였다. 상기 음극을 니켈 탭에 연결하고, 상기 양극과 상기 제조예에서 제조한 분리막을 이용하여 아연-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0168] **비교예 . 폴리올레핀계 분리막 및 이를 포함하는 아연-공기 전지**

[0170] 상기 제조예의 분리막 대신, 시판 중인 폴리올레핀막을 선택하였으며, 실시예와 동일한 방법으로, 분리막으로 폴리올레핀막을 적용한 아연-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0172] **평가예 1. 전지 성능 평가**

[0174] 실시예 및 비교예의 각 아연-공기 2차 전지에 대해, 상온에서 동일한 전류 속도(ex. 20mA/ $cm^2$)로 성능을 평가하여, 그 결과를 확인하였다.

[0175] 실시예에 의해 제조된 아연-공기 전지는 비교예인 폴리올레핀계 분리막을 포함하는 아연-공기 전지와 유사한 이온 전도도를 가지면서도, 징케이트 이온 투과 억제층으로 인해 향상된 선택성을 보인 것으로 확인되었다.

[0176] 그 결과, 실시예에 의해 제조된 전지는 비교예보다 두배 가량 향상된 사이클 수명을 가지는 것이 확인되었다. 이는 분리막의 징케이트 투과도 차이에 기인하여 음극의 수명이 향상되고, 높은 충방전 횟수를 갖는 것을 유추할 수 있다.

[0178] 보다 구체적으로, 실시예의 분리막의 경우, 시판 중인 폴리올레핀막과 달리, 징케이트가 음극에서 양극으로 투과되는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 이에 따라, 시판 중인 폴리올레핀막을 적용한 비교예 전지와 대비하여, 실시예 전지에서는 음극의 가역성이 높고, 양극 표면에 저항층이 형성되는 것이 방지되어, 보다 우수한 사이클 수명 특성이 나타나는 것이다.

[0180] **평가예 2. 전지 성능 평가 후 분리막 표면 특성 관찰**

[0182] 한편, 상기 평가예에 따른 전지 성능 평가에서 1회 사이클 이후 및 전지 성능 평가를 모두 끝낸 후, 각각의 전지에서 양극과 분리막을 분리하여 그 표면 특성을 관찰하였다.

[0183] 비교예의 전지의 경우, 실시예에 의해 제조된 전지보다 많은 양의 징케이트가 분리막을 투과하여, 양극 표면에 징크 옥사이드로 석출된 것을 확인할 수 있었다.

[0185] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0186] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등

개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

### 도면1

