(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0019848
(43) 공개일자 2018년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 4/42 (2006.01) *H01M 4/56* (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0104050
(22) 출원일자 2016년08월17일
심사청구일자 2016년08월17일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
류광선
서울특별시 동작구 사당로27길 190, 107동 602호 (사당동, 롯데캐슬아파트
박다정
울산광역시 남구 북부순환도로1번길 18, 101호 (무거동)
이성훈
경상북도 경주시 초당길147번길 27, 503호(동천동, 통일빌라)
(74) 대리인
특허법인다나

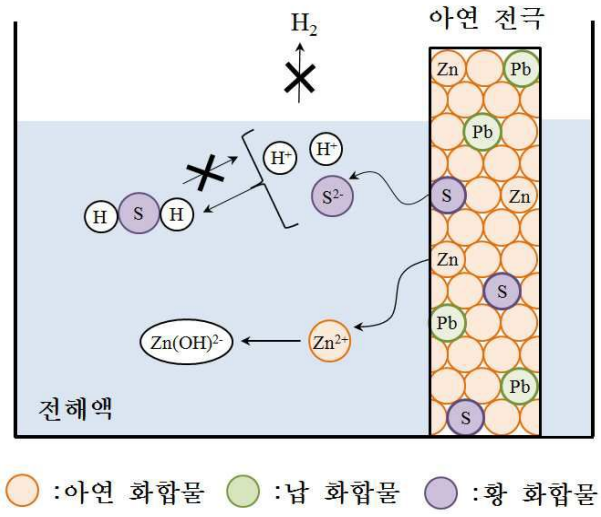
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **아연공기 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 아연공기 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지에 관한 것으로 본 발명에 따른 음극활물질은 주성분인 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 포함함으로써 아연공기 이차전지의 충방전 시 발생되는 수소 기체의 양이 적고, 아연의 내부식성이 향상되어 가역성이 우수하므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/42 (2013.01)
H01M 4/56 (2013.01)
H01M 4/58 (2013.01)
Y02E 60/128 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015035390
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 가역성이 향상된 아연금속-공기 2차전지용 아연 나노복합체에 관한 기술개발(3)
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

아연 화합물과;

납 화합물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

음극활물질은 아연 화합물에 납 화합물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 분산된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

납 화합물의 함량은 아연 화합물 전체 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부인 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

황 화합물의 함량은 아연 화합물 전체 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부인 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

음극활물질은 납 화합물 및 황 화합물을 포함하고,

납 화합물과 황 화합물의 함량 비율은 1 중량부 내지 30 중량부 : 1 중량부 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

납 화합물은 산화납(PbO) 및 질산납($Pb(NO_3)_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

황 화합물은 황화칼륨(K_2S) 및 황화아연(ZnS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

아연 화합물은, 아연(Zn), 산화아연(ZnO), 수산화아연($Zn(OH)_2$) 및 아세트산아연($Zn(CH_3CO_2)_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

음극활물질은 평균 입도가 0.1㎛ 내지 20㎛인 분말인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

음극활물질의 평균 BET 비표면적은 1 ㎡/g 내지 10 ㎡/g인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

음극활물질은 10M 가성칼리 수용액(10 ㎖)에 대한 0.2g 당 수소 기체 발생량이 5 ㎖ 이하인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 12

제1항에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질을 함유하는 아연공기 이차전지용 전극.

청구항 13

제12항에 있어서,

전극은 6M 가성칼리 수용액에서 동전위분극 평가 시 부식도(Corr Rate)가 ±2.5V 전압범위에서 10 ㎜/year 이하인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 전극.

청구항 14

제12항에 있어서,

전극은 2V 정전압 조건 하에서 내부식성 평가 시 평균 분극저항이 40 Ω 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기 이차전지용 전극.

청구항 15

제12항에 따른 아연공기 이차전지용 전극을 포함하는 아연공기 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 충방전 성능이 향상된 아연공기 이차전지용 음극활물질과 이를 포함하는 아연공기 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 아연공기전지는 공기 중의 산소를 양극으로 사용하여 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 이차전지를 개발하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 그러나, 아연공기 전지는 충방전 반응 도중 아연 음극의 부식으로 인해 수소 기체가 발생하거나 아연의 비가역성이 증가하여 반응성이 감소하므로 아연공기 이차전지가 갖는 이론적 에너지 밀도와 용량이 감소하는 문제가 있다.

[0004] 이러한 문제들을 해결하기 위하여, 종래 산화알루미늄이 코팅된 아연을 포함하는 음극활물질 등이 개발된 바 있다. 그러나 상기 음극활물질은 아연공기 이차전지의 충방전 시 유도되는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 수소생성반응(hydrogen evolution reaction, HER)이 개선되는 효과가 있으나, 아연 표면을 전기 전도성이 낮은 금속 산화물이 코팅하고 있어 음극활물질의 전기전도성이 저하되는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0041696호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Yung-Da Cho, George Ting-Kio Fey, Journal of power source 184 (2008) 610-616

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 아연공기 이차전지의 충방전 시 수소 기체의 발생이 적고, 음극활물질에 함유된 아연의 비가역성이 개선된 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 음극활물질을 포함하여 충방전 성능이 향상된 아연공기 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 일실시예에서, 아연 화합물과; 납 화합물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 음극활물질은 주성분인 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 포함함으로써 아연공기 이차전지의 충방전 시 발생되는 수소 기체의 양이 적고, 아연의 내부식성이 향상되어 가역성이 우수하므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 음극활물질의 전지 방전 시 전기화학반응을 나타낸 모식도이다.

도 2는 일실시예에서 본 발명에 따른 음극활물질의 수소 기체 발생량 측정 시 측정된 수소 기체 발생량을 촬영한 이미지이다.

도 3은 다른 일실시예에서, 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 전극에 대한 동전위분극 측정 시 얻은 타펠 곡선을 도시한 그래프이다.

도 4는 또 다른 일실시예에서, 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 전극의 시간에 따른 전류량을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 본 발명은 아연공기 이차전지용 음극활물질과 이를 포함하는 아연공기 이차전지에 관한 것이다.

[0025] 아연공기전지는 공기 중의 산소를 양극으로 사용하여 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 재충전이 가능한 아연공기 이차전지를 개발하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 그러나 아연공기 전지는 충방전 반응 도중 아연 음극의 부식으로 인해 반응성이 감소하고 그에 따라 충방전 반응의 비가역성이 저감되어 에너지 밀도와 용량이 감소하는 문제가 있다.

[0026] 이러한 문제들을 해결하기 위하여, 종래 산화알루미늄이 코팅된 아연을 포함하는 음극활물질 등이 개발된 바 있다. 그러나 상기 음극활물질은 아연공기 이차전지의 충방전 시 유도되는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 수소생성반응(hydrogen evolution reaction, HER)이 개선되는 효과가 있으나, 아연 표면을 전기 전도성이 낮은 금속 산화물이 코팅하고 있어 음극활물질의 전기전도성이 저하되는 한계가 있다.

[0027] 이에, 본 발명은 충방전 성능이 향상된 아연공기 이차전지용 음극활물질과 이를 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

[0028] 본 발명에 따른 음극활물질은 주성분인 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 포함함으로써 아연공기 이차전지의 충방전 시 발생되는 수소 기체의 양이 적고, 아연의 내부식성이 향상되어 가역성이 우수하므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.

[0030] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0032] **아연공기 이차전지용 음극활물질**

[0033] 본 발명은 일실시예에서, 아연 화합물; 및 납 화합물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0035] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질은 음극활물질에 함유되어 전지의 기전반응을 수행하는 아연 화합물의 부식 저항성이 우수하고, 수소 발생량이 현저히 적은 특징을 갖는다. 구체적으로, 상기 음극활물질은 아연(Zn)을 주성분으로 하는데, 이러한 음극활물을 아연공기 이차전지의 전극에 사용할 경우 전극의 방전 시 전해액으로 사용되는 고농도의 수산화 수용액에 아연 산화물(ZnO)이 용해된다. 이때, 아연(Zn)의 용해도는 아연 산화물(ZnO)의 용해도의 3배 이상이 된다. 즉, 아연(Zn)을 주성분으로 하는 음극활물질을 포함하는 이차전지의 전극은 아연(Zn)의 부식으로 인해 화학적으로 전극의 변형과 전기 화학적으로 전지의 자가방전이 유도되고, 더불어 수산화 수용액으로부터 수소 기체를 다량 발생시킨다. 그러나 본 발명에 따른 상기 아연공기 이차전지용 음극활물질은 도 1에 나타낸 바와 같이 전지의 방전 시 고농도의 수산화 수용액에 용해된 수소 이온(H^+)이 수소 기체(H_2)로 전환되는 것을 억제하여 수소 기체의 발생량을 현저히 낮고, 전지의 기전 반응을 수행하는 아연(Zn)의 부식 저항성이 향상되어 산화환원 가역성이 우수한 특징이 갖는다.

[0036] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질은 수소 기체 방출을 효과적으로 억제하여 10M 가성칼리 수용액(10 ㎖)에서 산화환원 반응 시 0.2g 당 수소 기체 발생량이 5 ㎖ 이하일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 음극활물질은 0.2g 당 수소 기체 발생량이 4 ㎖ 이하, 3 ㎖ 이하, 2 ㎖ 이하, 1.5 ㎖ 이하, 1 ㎖ 이하, 0.5 ㎖ 이하, 또는 0.1 ㎖ 내지 1.5 ㎖일 수 있다.

[0037] 다른 하나의 예로서, 상기 음극활물질을 포함하는 전극은 2V 정전압 조건 하에서 내부식성 평가 시 40 Ω 이상의 높은 평균 분극저항을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 평균 분극저항은 43 Ω 이상; 50 Ω 이상; 55 Ω 이상; 60 Ω 이상; 65 Ω 이상; 80 Ω 이상; 100 Ω 이상; 115 Ω 이상; 120 Ω 이상; 130 Ω 이상; 40 Ω 내지 140 Ω; 43 Ω 내지 134 Ω; 40 Ω 내지 75 Ω; 40 Ω 내지 50 Ω; 43 Ω 내지 45 Ω; 50 Ω 내지 140 Ω; 60 Ω 내지 90 Ω; 65 Ω 내지 75 Ω; 67 Ω 내지 71 Ω; 90 Ω 내지 140 Ω; 100 Ω 내지 140 Ω; 120 Ω 내지 140 Ω; 또는 130 Ω 내지 135 Ω일 수 있다.

[0039] 이러한 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질은 아연 화합물과 함께 납 화합물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 상기 납 화합물 및/또는 황 화합물이 아연 화합물에 분산된 구조를 가질 수 있다.

[0040] 구체적으로 상기 음극활물질은 주성분인 아연 화합물의 환원 형태를 제어하기 위하여 납 화합물 및/또는 황 화합물이 아연 화합물 내에 균일하게 분산된 다음과 같은 구조를 가질 수 있고, 이러한 구조는 볼밀(ball mill)과 같은 기계적 외력에 의해 형성되거나, 추가 포함되는 바인더에 의해 형성될 수 있다:

[0041] i) 아연 화합물에 납 화합물이 분산된 구조

[0042] ii) 아연 화합물에 황 화합물이 분산된 구조

[0043] iii) 아연 화합물에 납 화합물 및 황 화합물이 분산된 구조.

[0044] 하나의 예로서, 본 발명은 자(jar)에 아연 화합물, 납 화합물 및 황 화합물을 6개의 지르코니아 볼과 함께 장입하고, 100 rpm 내지 200 rpm으로 밀링하여 납 화합물과 황 화합물이 아연 화합물 내에 균일하게 분산된 구조의 음극활물질을 얻을 수 있다. 이때, 밀링 시간은 10분 내지 200분, 보다 구체적으로는 20분 내지 150분일 수 있

다.

[0045] 다른 하나의 예로서, 본 발명은 바인더에 아연 화합물, 납 화합물 및 황 화합물을 혼합하여 납 산화물, 황 화합물이 바인더에 의해 아연 화합물과 균일하게 혼합·분산된 구조를 가질 수 있다. 여기서, 상기 바인더는 전극을 제조하기 위하여 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소계 수지, 폴리아크릴산 및 폴리아크릴아마이드를 포함하는 아크릴계 수지, 폴리에틸렌을 포함하는 비닐계 수지, 1-디닐(1-dinil), 2-티몰리디올 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 음극활물질은 기계적 외력에 의해 제조될 경우 전극의 반응성 향상을 위하여 비표면적이 넓은 분말(powder) 형태를 가질 수 있고, 상기 분말의 평균 입도는 0.1㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 구체적으로 상기 분말의 평균 입도는 1㎛ 내지 17㎛; 0.1㎛ 내지 10㎛; 5㎛ 내지 15㎛; 5㎛ 내지 10㎛; 6㎛ 내지 8㎛; 7㎛ 내지 15㎛; 9㎛ 내지 14㎛; 또는 9㎛ 내지 12㎛일 수 있다.

[0047] 아울러, 상기 분말의 평균 BET 비표면적은 1 내지 10㎡/g일 수 있고, 구체적으로는 2㎡/g 내지 8㎡/g; 2 내지 6.5㎡/g; 3 내지 6.5㎡/g; 4 내지 6.3㎡/g; 4.4 내지 5.3㎡/g; 3.2 내지 6.3㎡/g, 또는 3.2㎡/g 내지 3.6㎡/g 일 수 있다.

[0048] 본 발명은 음극활물질의 평균 입도 및 평균 BET 비표면적을 상기 범위로 제어함으로써 전지의 충방전 시 음극활물질의 산화환원 반응성을 최적화할 수 있다.

[0050] 한편, 상기 아연 화합물은 전극의 기전 반응을 수행할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 아연 화합물로는 금속 아연(Zn), 수산화아연($Zn(OH)_2$) 및 아세트산아연($Zn(CH_3CO_2)_2$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 금속 아연(Zn)을 사용할 수 있다. 상기 아연 화합물은 그 형태가 제한되는 것은 아니나 전극의 반응성 향상을 위하여 비표면적이 넓은 분말(powder) 형태를 가질 수 있다.

[0051] 또한, 상기 납 화합물은 음극활물질에 함유되는 아연 화합물과 비교하여 산화전위가 높아 이차전지의 충전 시 아연 화합물의 산화 속도를 저감시키는 화합물을 포함한다. 예를 들어, 상기 납 화합물로는 산화납(PbO)이나 질산납(Pb(NO3)2) 등을 단독으로 사용하거나 병용할 수 있다.

[0052] 아울러, 상기 납 화합물의 함량은 음극활물질의 충방전 주기 및 용량에 영향을 미치지 않는 범위에서 선택적으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 납 화합물의 함량은 음극활물질에 함유된 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부일 수 있고, 보다 구체적으로는 아연 화합물 100 중량부에 대하여 11 중량부 내지 20 중량부; 15 중량부 내지 20 중량부; 11 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 10 중량부; 10 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부 내지 10 중량부; 2 중량부 내지 8 중량부; 또는 4 중량부 내지 6 중량부일 수 있다.

[0053] 또한, 상기 황 화합물은 전극의 충방전 시 발생하는 수소 이온(H^+)을 흡수하여 수소 기체가 발생하는 것을 방지할 수 있는 화합물을 포함한다. 예를 들어, 상기 황 화합물로는 황화칼륨(K_2S)이나 황화아연(ZnS) 등을 단독으로 사용하거나 병용할 수 있다.

[0054] 이와 더불어, 상기 황 화합물의 함량은 음극활물질의 충방전 주기 및 용량에 영향을 미치지 않는 범위에서 선택적으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 황 화합물의 함량은 음극활물질에 함유된 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부일 수 있고, 보다 구체적으로는 아연 화합물 100 중량부에 대하여 11 중량부 내지 20 중량부; 15 중량부 내지 20 중량부; 11 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 10 중량부; 10 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부 내지 10 중량부; 2 중량부 내지 8 중량부; 또는 4 중량부 내지 6 중량부일 수 있다.

[0055] 나아가, 상기 음극활물질은 납 화합물과 황 화합물을 모두 포함하는 경우, 납 화합물과 황 화합물의 총 함량은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 20 중량부일 수 있고, 보다 구체적으로는 아연 화합물 100 중량부에 대하여 11 중량부 내지 20 중량부; 15 중량부 내지 20 중량부; 11 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 15 중량부; 0.5 중량부 내지 10 중량부; 10 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부 내지 15 중량부; 5 중량부

내지 10 중량부; 2 중량부 내지 8 중량부; 또는 4 중량부 내지 6 중량부일 수 있다.

[0056] 아울러, 납 화합물과 황 화합물의 함량 비율은 1 중량부 내지 30 중량부 : 1 중량부 내지 20 중량부일 수 있다. 구체적으로, 상기 납 화합물과 황 화합물의 함량 비율은 1 중량부 내지 20 중량부 : 1 중량부 내지 20 중량부, 5 중량부 내지 20 중량부 : 1 중량부 내지 5 중량부, 4 중량부 내지 16 중량부 : 4 중량부 내지 16 중량부, 14 중량부 내지 16 중량부 : 4 중량부 내지 6 중량부, 4 중량부 내지 6 중량부 : 14 중량부 내지 16 중량부, 8 중량부 내지 16 중량부 : 4 중량부 내지 12 중량부, 또는 4 중량부 내지 12 중량부 : 8 중량부 내지 16 중량부일 수 있다.

[0057] 본 발명은 음극활물질 내에 함유된 납 화합물과 황 화합물의 함량을 상기와 같이 제어함으로써 전지의 충방전 시 음극활물질의 함유된 아연의 부식과 전해액으로부터의 수소 기체 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0059] **아연공기 이차전지용 전극**

[0060] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지용 전극을 제공한다.

[0061] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 전극은 아연 화합물과 납 화합물 및/또는 황 화합물을 포함하는 음극활물질을 포함하여 전지의 충방전에 따른 음극활물질에 함유된 아연의 산화환원 반응 시 수소 기체 발생 및 아연의 부식을 효과적으로 개선될 수 있다.

[0062] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 상기 아연공기 이차전지용 전극은 부식 저항성, 즉 내부식성이 향상되어 6M 가성칼리 수용액에서 동전위분극 평가 시 부식도(Corr Rate)가 ±2.5V 전압범위에서 10 ㎜/year 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극의 부식도(Corr Rate)는 9.5 ㎜/year 이하; 7 ㎜/year 이하; 6 ㎜/year 이하; 4 ㎜/year 이하; 3 ㎜/year 이하; 1 ㎜/year 내지 10 ㎜/year; 2 ㎜/year 내지 9.5 ㎜/year; 2 ㎜/year 내지 6 ㎜/year; 5 ㎜/year 내지 9.5 ㎜/year; 9 ㎜/year 내지 9.5 ㎜/year; 2 ㎜/year 내지 4 ㎜/year; 2 ㎜/year 내지 3.5 ㎜/year; 2 ㎜/year 내지 2.7 ㎜/year 또는 2.8 ㎜/year 내지 3.9 ㎜/year일 수 있다.

[0063] 다른 하나의 예로서, 상기 아연공기 이차전지용 전극은 2V 정전압 조건 하에서 내부식성 평가 시 40 Ω 이상의 높은 평균 분극저항을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 평균 분극저항은 43 Ω 이상; 50 Ω 이상; 55 Ω 이상; 60 Ω 이상; 65 Ω 이상; 80 Ω 이상; 100 Ω 이상; 115 Ω 이상; 120 Ω 이상; 130 Ω 이상; 40 Ω 내지 140 Ω; 43 Ω 내지 134 Ω; 40 Ω 내지 75 Ω; 40 Ω 내지 50 Ω; 43 Ω 내지 45 Ω; 50 Ω 내지 140 Ω; 40 Ω 내지 95 Ω; 50 Ω 내지 95 Ω; 60 Ω 내지 90 Ω; 80 Ω 내지 100 Ω; 65 Ω 내지 100 Ω; 65 Ω 내지 75 Ω; 67 Ω 내지 71 Ω; 90 Ω 내지 140 Ω; 100 Ω 내지 160 Ω; 100 Ω 내지 140 Ω; 120 Ω 내지 140 Ω; 또는 130 Ω 내지 135 Ω일 수 있다.

[0064] 또 다른 하나의 예로서, 상기 아연공기 이차전지용 전극은 2V 정전압 조건 하에서 내부식성 평가 시 1800초 동안 전류 변화량이 약 50 ㎃ 미만일 수 있고, 구체적으로는 40 ㎃ 이하, 30 ㎃ 이하, 25 ㎃ 이하, 또는 20 ㎃ 이하일 수 있다.

[0066] **아연공기 이차전지**

[0067] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 전극을 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

[0068] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 앞서 설명한 아연공기 이차전지용 전극을 포함하여 전지의 충방전 성능 및 수명이 우수한 특징을 갖는다. 이때, 상기 아연공기 이차전지는 공기 양극막을 포함하는 공기극; 본 발명에 따른 전극을 포함하는 음극; 및 상기 공기극과 음극 사이에 존재하는 분리막을 포함할 수 있다.

[0070] 이하, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지의 각 구성요소를 상세히 설명한다.

[0072] 먼저, 본 발명에 따른 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.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 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_2을 함유하는 촉매 및 Pt를 함유하는 촉매 중 어느 하나 이상의 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0077] 다음으로, 본 발명에 따른 음극은, 본 발명에 따른 전극을 포함한다. 구체적으로, 상기 음극은 본 발명에 따른 음극활물질과 전해액을 바인더와 혼합하여 제조되는 음극겔을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 음극겔은 아연 화합물과 함께 납 화합물 및 황 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 음극활물질을 포함함으로써 충방전 시 아연을 함유하는 음극에서 발생되는 수소 기체 발생을 억제할 수 있고 이에 따라 상기 음극활물질을 포함하는 전극의 가역성을 향상시킬 수 있다.

[0078] 이때, 상기 음극겔은 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소계 수지, 폴리아크릴산 및 폴리아크릴아마이드를 포함하는 아크릴계 수지, 폴리에틸렌을 포함하는 비닐계 수지, 1-디닐(1-dinil), 2-티롤리디올 등의 바인더에 의해 겔화가 진행되어 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 아울러, 상기 전해액은 수산화 이온(OH^-)을 포함하는 수용액이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 전해액으로는 가성칼리(KOH) 수용액, 가성소다(NaOH) 수용액 등을 사용할 수 있다. 아울러, 상기 수산화 용액의 수산화 이온 농도는 5M 이상의 고농도일 수 있고, 구체적으로는 6±0.5M일 수 있다. 본 발명의 아연공기 이차전지는 전해액의 수산화 이온 농도를 상기 범위로 제어함으로써 충방전 시 음극활물질의 불용성으로 인한 아연의 비가역성 증가를 억제할 수 있는 이점이 있다.

[0081] 다음으로, 본 발명에 따른 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 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 분리막으로는 예를 들어 수계 전해액에 적합하도록 개량된 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌(PE, polyethylene) 등을 포함하는 폴리올레핀(polyolefin); 또는 나일론(Nylon) 등의 폴리아미드(polyamide) 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0083] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0084] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **실시예 1 내지 11. 아연공기 이차전지용 음극활물질의 제조**

[0087] 아연 분말(2.55g, 순도: 99%, 제조사: 대정) 및 2-프로판올(2㎖)을 6개의 지르코니아 볼과 함께 자(jar)에 장입하고, 납 화합물 및 황 화합물을 아연 분말 100 중량부에 대하여 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 투입한 후 200±10 rpm의 속도로 밀링하여 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제조하였다.

표 1

[0088]

	납 화합물 함량	황 화합물 함량		볼밀링 시간	평균입도	평균 BET 비표면적
	산화납 [중량부]	황화칼륨 [중량부]	황화아연 [중량부]			

실시예 1	20±0.5	-	-	30±1분	8.9±0.1㎛	3.5 ㎡/g
실시예 2	-	20±0.5	-	30±1분	8.3±0.1㎛	4.2 ㎡/g
실시예 3	-	-	20±0.5	30±1분	7.9±0.1㎛	5.2 ㎡/g
실시예 4	15±0.5	5±0.5	-	30±1분	9.5±0.1㎛	4.5 ㎡/g
실시예 5	10±0.5	10±0.5	-	30±1분	9.1±0.1㎛	4.8 ㎡/g
실시예 6	5±0.5	15±0.5	-	30±1분	9.2±0.1㎛	5.2 ㎡/g
실시예 7	15±0.5	-	5±0.5	30±1분	8.6±0.1㎛	4.1 ㎡/g
실시예 8	10±0.5	-	10±0.5	30±1분	8.6±0.1㎛	5.4 ㎡/g
실시예 9	5±0.5	-	15±0.5	30±1분	8.8±0.1㎛	6.2 ㎡/g
실시예 10	20±0.5	-	-	1시간	6.9±0.1㎛	3.4 ㎡/g
실시예 11	20±0.5	-	-	2시간	6.7±0.1㎛	3.3 ㎡/g

[0090] **실시예 12 내지 22. 아연공기 이차전지용 전극의 제조**

[0091] 상기 실시예 1 내지 11에서 각각 제조된 음극활물질(85 중량부)과 바인더 수지인 폴리테트라플루오로에틸렌(20 중량부)을 프로판올(52 중량부)에 혼합하여 검(gum)을 형성하고, 형성된 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 도포한 후 롤 프레스로 평균 두께가 약 320±2㎛가 되도록 가압하여 아연공기 이차전지용 전극을 제조하였다.

표 2

[0092]

제조된 전극	사용된 아연공기 이차전지용 음극활물질
실시예 12	실시예 1의 음극활물질
실시예 13	실시예 2의 음극활물질
실시예 14	실시예 3의 음극활물질
실시예 15	실시예 4의 음극활물질
실시예 16	실시예 5의 음극활물질
실시예 17	실시예 6의 음극활물질
실시예 18	실시예 7의 음극활물질
실시예 19	실시예 8의 음극활물질
실시예 20	실시예 9의 음극활물질
실시예 21	실시예 10의 음극활물질
실시예 22	실시예 11의 음극활물질

[0094] **비교예 1.**

[0095] 상업적으로 입수 가능한 아연 분말(순도: 99%, 제조사: 대정)을 음극활물질로 준비하였다.

[0097] **비교예 2.**

[0098] 음극활물질로서 상업적으로 입수한 아연 분말(순도: 99%, 제조사: 대정)과 바인더 수지인 폴리테트라플루오로에틸렌(20 중량부)을 프로판올(52 중량부)에 혼합하여 검(gum)을 형성하고, 형성된 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 도포한 후 롤 프레스로 평균 두께가 약 320±2㎛가 되도록 가압하여 아연공기 이차전지용 전극을 제조하였다.

[0100] **실험예 1.**

[0101] 충방전 시 본 발명에 따른 음극활물질의 수소 기체 발생 정도를 평가하기 위하여 도 2에 나타낸 바와 같이 플라스틱 실린더에 10M의 수산화칼륨 수용액(10_㎖)과 실시예 1 내지 11과 비교예 1에서 준비된 음극활물질(0.2g)을 각각 투입하고 발생된 수소 가스를 채취하기 위한 주사기를 플라스틱 실린더에 연결한 후 22±1℃에서 25일간 교반하면서 발생되는 수소 가스의 부피를 측정하였다. 25일 경과 후 발생된 수소 가스의 총 부피는 표 3에 나타냈다.

표 3

[0102]

	발생된 수소 가스의 총부피
실시예 1	1±0.1 ㎖
실시예 2	0±0.1 ㎖
실시예 3	0±0.1 ㎖
실시예 4	0.3±0.1 ㎖
실시예 5	0.4±0.1 ㎖
실시예 6	0.3±0.1 ㎖
실시예 7	1.2±0.1 ㎖
실시예 8	1.4±0.1 ㎖
실시예 9	1.5±0.1 ㎖
실시예 10	0.9±0.1 ㎖
실시예 11	0.8±0.1 ㎖
비교예 1	3±0.1 ㎖

[0103] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질은 충방전 시 수소 기체의 발생을 억제하는 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[0104] 구체적으로, 표 3을 살펴보면, 아연 분말만을 함유하는 비교예 1의 음극활물질은 상온에서 25일간 약 3±0.1 ㎖의 수소 기체를 발생시키는 것으로 나타났다. 이에 반해, 아연 분말과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 함유하는 실시예 1 내지 11의 음극활물질은 상온에서 25일간 약 1.5±0.1 ㎖ 이하의 수소 기체를 발생시키는 것으로 나타났고, 특히 황 화합물만을 함유하는 실시예 2 및 3의 음극활물질은 수소 기체가 발생하지 않는 것으로 나타났다.

[0105] 이러한 결과는 음극활물질에 함유된 납 화합물 및 황 화합물이 수소 기체의 발생을 억제함을 의미한다.

[0107] **실험예 2.**

[0108] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질을 포함하는 전극의 가역성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0110] **가) 동전위분극 평가**

[0111] 실시예 12 내지 22와 비교예 2에서 제조된 전극을 대상으로 동전위분극시험을 수행하였다. 구체적으로 실시예 12 내지 22와 비교예 2에서 제조된 전극 각각을 작업전극으로 사용하여 기준 전극인 칼로멜 전극(S.C.E) 및 상대전극인 백금전극과 함께 6M의 가성칼리 수용액에 넣어 삼전극 셀을 제조하였다. 제조된 삼전극 셀의 전압범위를 개방회로전압 대비 -2.5V 내지 +2.5V에서 약 15분 동안 측정하고, 측정된 결과를 타펠 분석(Tafel analysis)하여 각 시편들의 분극 곡선의 타펠 영역(±2.5V)에서 얻어지는 부식전류밀도(I_{corr}) 및 부식전위(E_{corr})와 부식속도(corrosion rate)를 구하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 3에 나타내었다.

표 4

[0112]

	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)	부식속도 (mm/yr)
실시예 12	-1.3993	0.001669	5.461
실시예 13	-1.3891	0.0008922	2.919
실시예 14	-1.4055	0.002866	9.378
실시예 15	-1.5034	0.0002658	3.028
실시예 16	-1.4385	0.0002788	3.885
실시예 17	-1.2485	0.0004856	2.896
실시예 18	-1.3452	0.0002357	2.415
실시예 19	-1.2542	0.0001125	2.663
실시예 20	-1.2555	0.0002956	2.014
실시예 21	-1.3265	0.00048752	1.987

실시예 22	-1.8542	0.0003254	2.852
비교예 2	-1.4324	0.003398	11.12

[0113] 표 5 및 도 3을 살펴보면, 비교예 2에서 제조된 전극은 부식 속도가 약 11 ㎜/year 이상인 것으로 나타난 반면, 실시예 12 내지 22에서 제조된 전극은 부식 속도가 약 9.5 ㎜/year 미만인 것으로 나타났다. 특히, 아연 분말과 함께 황화칼륨을 함유하거나 납 화합물과 함께 황화아연을 함유하는 음극활물질을 포함하는 실시예 13과 실시예 15 내지 20의 전극은 부식 속도가 약 4 ㎜/year 미만으로 아연 분말만을 음극활물질로 포함하는 비교예 2의 전극과 대비하여 부식 속도가 현저히 느린 것으로 확인되었다.

[0114] 이는 본 발명에 따른 음극활물질이 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 함유하여 아연 화합물의 부식 저항성을 향상시킴을 의미한다.

[0116] **나) 시간에 따른 전류량 평가**

[0117] 실시예 12 내지 22와 비교예 2에서 제조된 전극을 각각 작업전극으로 하여 실험을 수행하였다. 상기 작업전극을 기준 전극인 칼로멜 전극(S.C.E) 및 상대전극인 백금전극과 함께 6M의 가성칼리 수용액에 넣어 삼전극 셀을 제조하였다. 제조된 삼전극 셀을 대상으로 2V의 정전압에서 1800초 동안 시간에 따른 전류량 변화를 측정하였다. 그 결과는 표 5 및 도 4에 나타내었다.

표 5

[0118]

	초기 전류 [㎃]	최종 전류 [㎃]	전류 변화 [㎃]	분극 저항 [Ω]
실시예 12	458±2	443±2	15±1	133±1
실시예 13	487±2	442±2	45±1	44.4±0.5
실시예 14	309±2	290±2	29±1	69.0±0.5
실시예 15	504±2	455±2	49±2	51.2±2
실시예 16	506±2	528±2	22±2	92.0±2
실시예 17	345±2	325±2	20±2	82.4±2
실시예 18	421±2	398±2	23±2	96.5±2
실시예 19	264±2	241±2	23±2	96.5±2
실시예 20	555±2	575±2	20±2	82.4±2
실시예 21	296±2	288±2	8±2	158.6±2
실시예 22	645±2	632±2	13±2	105.2±2
비교예 2	723±2	781±2	58±1	34.8±0.5

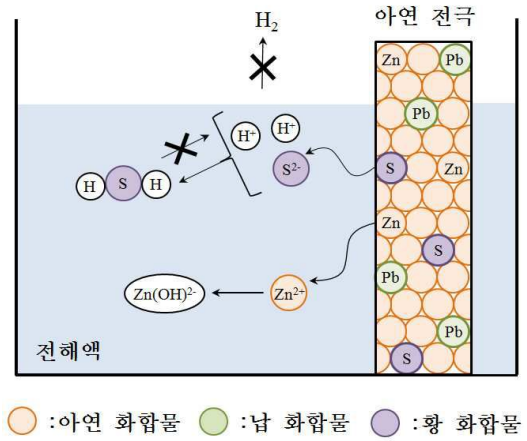
[0119] 표 5 및 도 4를 살펴보면, 실시예 12 내지 22에서 제조된 전극은 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 함유하는 음극활물질을 포함하여 전극의 내부식성이 향상되어 시간에 따른 전류 변화가 감소되는 것으로 나타났다.

[0120] 구체적으로 본 발명에 따른 음극활물질을 함유하는 실시예의 전극은 1800초 동안 전류 변화량이 약 50㎃ 이하인 것으로 나타났고, 40 Ω 이상의 높은 분극저항을 갖는 것으로 나타났다. 특히, 납 화합물인 산화납(PbO)을 음극활물질에 함유하는 실시예 12, 21 및 22의 전극은 1800초 동안 전류 변화량이 약 20 ㎃ 미만으로 현저히 낮은 것으로 나타났고, 100 Ω 이상의 높은 분극저항을 갖는 것으로 확인되었다. 반면, 아연 분말을 음극활물질로 포함하는 비교예 2의 전극은 1800초 동안 약 58±1 ㎃의 높은 전류 변화량을 나타내고, 35 Ω 미만의 낮은 분극저항을 갖는 것으로 나타났다.

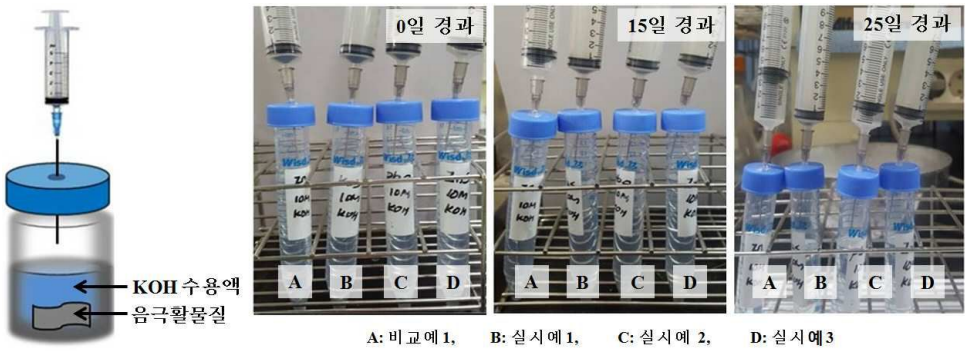
[0121] 이러한 결과는 본 발명에 따른 음극활물질이 아연 화합물과 함께 납 화합물 및/또는 황 화합물을 함유하여 충방전 시 발생하는 수소 기체의 발생을 억제할 뿐만 아니라 부식 저항성이 향상되어 음극활물질을 포함하는 전극의 자가방전을 개선하는 등 전지 수명을 향상시킬 수 있음을 의미한다.

도면

도면1

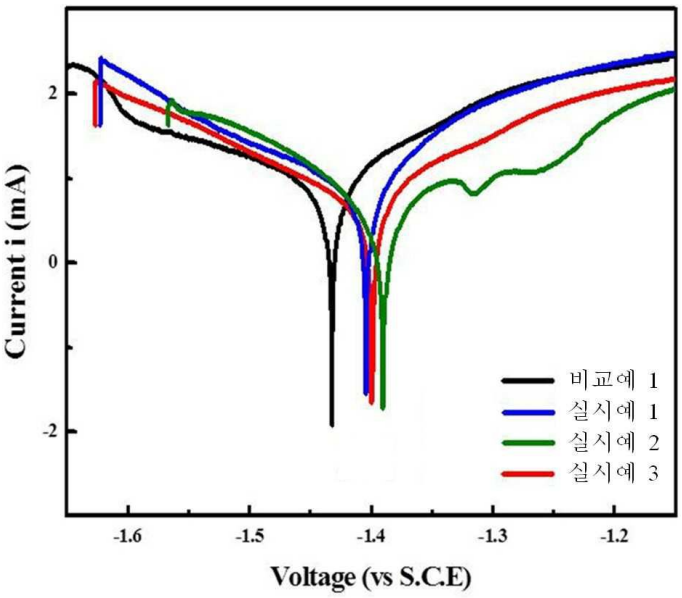


도면2

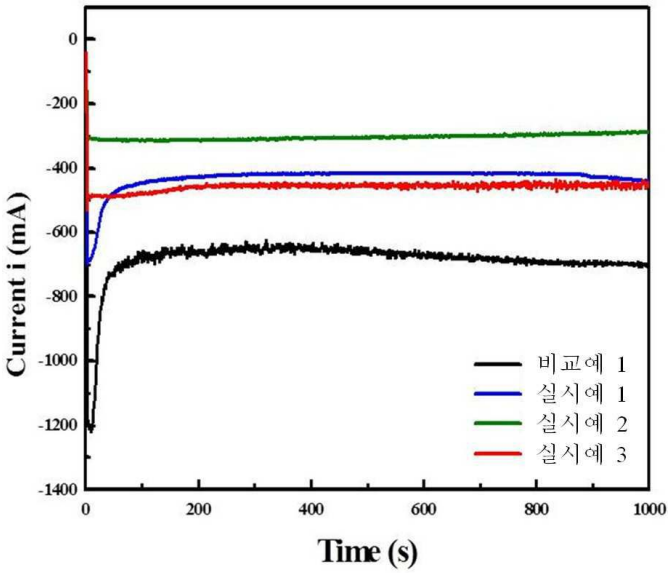


A: 비교예 1, B: 실시예 1, C: 실시예 2, D: 실시예 3

도면3



도면4


0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
-1400
Current i (mA)
0
200
400
600
800
1000
Time (s)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3