



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0101788
(43) 공개일자 2017년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/42 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0021979
(22) 출원일자 2017년02월20일
심사청구일자 2017년02월20일
(30) 우선권주장
1020160024382 2016년02월29일 대한민국(KR)

(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

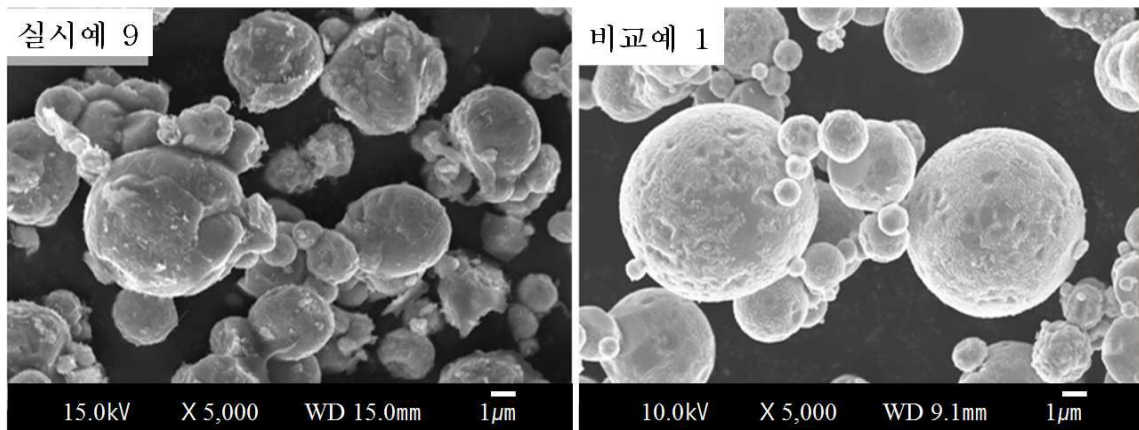
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 아연공기 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지에 관한 것으로, 상기 음극활물질은 주성분인 아연 화합물과 함께 비스무스 화합물 및/또는 탄소 화합물을 포함하여 아연의 부식 저항성을 향상되고, 충방전 시 덴드라이트 형성이 억제되어 전극 표면의 균일도가 높으므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/42 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/128 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015035390

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

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

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

아연 화합물; 및

비스무스 화합물 및 탄소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

음극활물질은 아연 화합물에 비스무스 화합물이 분산된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

음극활물질은 아연 화합물의 표면을 탄소 화합물이 둘러싸는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

음극활물질은 비스무스 화합물이 분산된 아연 화합물의 표면을 탄소 화합물이 둘러싸는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

비스무스 화합물의 함량은 아연 화합물 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부인 음극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

탄소 화합물의 함량은 아연 화합물 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부인 음극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

비스무스 화합물은 산화 비스무스(Bi_2O_3), 염화 비스무스(BiCl_3), 브롬화 비스무스(BiBr_3), 요오드화 비스무스(BiI_3) 및 아세트산 비스무스($\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

전류전위곡선 평가 시, 하기 일반식 1의 조건을 만족하는 음극활물질:

[일반식 1]

$$0.7 \leq C_{10m}/C_{20m} \leq 1.1$$

상기 일반식 1에서

C_{1h} 는 10분 경과했을 시 음극활물질의 평균 전류량을 나타내고,

C_{2h} 는 20분 경과했을 시 음극활물질의 평균 전류량을 나타낸다.

청구항 9

제1항에 있어서,

내부식성 평가 시, 평균 분극저항이 12 Ω 이상인 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 10

제1항에 따른 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 아연공기 전지는 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 반응의 비가역성과 아연의 부식으로 인한 아연금속 전극의 구조 불균일 및 형태 변화 등의 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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위하여,

[0008] 본 발명의 목적은, 이차전지의 충방전에 따른 아연의 부식 저항성이 향상되고, 아연 부식으로 인한 덴드라이트 형성이 억제된 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 음극활물질을 포함하여 충방전 성능이 향상된 아연공기 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[0013] 아연 화합물; 및

[0014] 비스무스 화합물 및 탄소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0017] 상기 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 음극활물질은 주성분인 아연 화합물과 함께 비스무스 화합물 및/또는 탄소 화합물을 포함하여 아연의 부식 저항성을 향상되고, 덴드라이트 형성이 억제되므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질 및 비스무스 화합물을 포함하지 않는 음극활물질(Bi 무포함)에 대한 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 2는 탄소 화합물을 포함하는 실시예 9의 음극활물질에 대한 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 3은 탄소 화합물을 포함하는 실시예 9의 음극활물질에 대한 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석 결과를 도시한 이미지이다.

도 4는 탄소 화합물을 포함하는 실시예 9의 음극활물질에 대한 X선 회절 결과를 도시한 그래프이다.

도 5는 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질(실시예 25 및 28)과 비스무스 화합물을 포함하지 않는 음극활물질(비교예 1)을 각각 포함하는 전극의 충방전 이후 표면 형태 변화를 촬영한 이미지이다.

도 6은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질(실시예 26)과 비스무스 화합물을 포함하지 않는 음극활물질(비교예 1)을 각각 포함하는 전극의 충방전 전후 표면 형태와 성분 함량을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F)-에너지 분산 X선 분광기(EDS)로 분석한 결과를 도시한 이미지이다.

도 7은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질(실시예 27)을 포함하는 전극의 충방전 전후 표면 형태를 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F)으로 분석한 결과를 도시한 이미지이다.

도 8은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질로 구성되는 실시예 13의 전극을 대상으로 순환전압전류법을 이용하여 측정된 전류전위곡선을 도시한 그래프이다.

도 9는 탄소 화합물을 포함하는 음극활물질로 구성되는 실시예 19 내지 실시예 23의 전극을 대상으로 순환전압전류법을 이용하여 측정된 전류전위곡선을 도시한 그래프이다.

도 10은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질로 구성되는 실시예 18의 전극을 대상으로 순환전압전류법을 이용하여 측정된 전류전위곡선을 도시한 그래프이다.

도 11은 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질로 구성되는 실시예 19, 실시예 21 및 실시예 23의 전극을 대상으로 측정된 시간에 따른 전류량을 도시한 그래프이다.

도 12는 탄소 화합물을 포함하는 음극활물질로 구성되는 실시예 19 내지 실시예 23의 전극을 대상으로 측정된 시간에 따른 전류밀도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명은 일실시예에서,
- [0030] 아연 화합물; 및
- [0031] 비스무스 화합물 및 탄소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0032] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 음극활물질은 전극의 기전 반응을 수행하는 아연 화합물과 함께 비스무스 화합물 및/또는 탄소 화합물을 포함하여 아연의 부식 저항성을 향상되고, 덴드라이트 형성이 억제되므로 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 충방전 성능 및 수명이 우수한 이점이 있다.
- [0033] 하나의 예로서, 아연 화합물과 비스무스 화합물을 포함하는 상기 음극활물질은 충방전 시 전극 표면의 덴드라이트 형성이 억제되어 전극의 전류변화가 크지 않고 일정하므로 전류전위곡선 평가결과, 하기 일반식 1의 조건을 만족할 수 있다:
- [0034] [일반식 1]
- [0035] $0.8 \leq C_{10m}/C_{20m} \leq 1.1$
- [0036] 상기 일반식 1에서
- [0037] C_{1h} 는 10분 경과했을 시 음극활물질의 전류량을 나타내고,

- [0038] C_{2h}는 20분 경과했을 시 음극활물질의 전류량을 나타낸다.
- [0039] 구체적으로, 상기 음극활물질은 일반식 1의 조건을 0.8 내지 1.1; 0.85 내지 1.1; 0.8 내지 1.05; 0.85 내지 1.05; 0.87 내지 1.05; 0.9 내지 1.1; 또는 0.95 내지 1.05로 만족할 수 있다.
- [0040] 다른 하나의 예로서, 아연 화합물과 탄소 화합물을 포함하는 상기 음극활물질은 충방전에 따른 아연 화합물의 부식이 억제되어 분극저항이 12 Ω 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 12.5 Ω 이상, 13 Ω 이상, 12 Ω 내지 20 Ω, 12 Ω 내지 17 Ω, 12 Ω 내지 16 Ω, 12 Ω 내지 15.5 Ω, 13 Ω 내지 16 Ω 또는 14 Ω 내지 16 Ω일 수 있다.
- [0042] 이때, 상기 아연 화합물은 전극의 기전 반응을 수행하는 역할을 수행할 수 있다. 이러한 아연 화합물로는 금속 아연(Zn), 산화아연(ZnO), 수산화아연(Zn(OH)₂) 및 아세트산아연(Zn(CH₃CO₂)₂)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 금속 아연(Zn)을 사용할 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 음극활물질에 함유된 비스무스 화합물은 아연 화합물보다 환원전위가 높으므로 이차전지의 충전 시 아연 화합물보다 먼저 환원되어 아연 화합물이 입자 형태로 환원되도록 하는 씨드(seed) 역할을 수행할 수 있다.
- [0045] 이러한 비스무스 화합물로는 산화 비스무스(Bi₂O₃), 염화 비스무스(BiCl₃), 브롬화 비스무스(BiBr₃), 요오드화 비스무스(BiI₃) 및 아세트산 비스무스(Bi(CH₃CO₂)₃)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0046] 아울러, 상기 비스무스 화합물은 아연 화합물의 환원 형태를 제어하기 위하여 아연 화합물에 균일하게 분산된 구조를 가질 수 있다.
- [0047] 하나의 예로서, 비스무스 화합물은 아연 화합물과 함께 볼밀(ball mill)과 같은 기계적 외력에 의해 균일하게 혼합된 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 비스무스 화합물 및 아연 화합물을 구체적으로, 6개의 지르코니아 볼과 함께 100 rpm 내지 300 rpm으로 밀링하여 비스무스 화합물이 아연 화합물 내에 균일하게 분산시킬 수 있다. 이때, 상기 밀링 시간은 10분 내지 200분, 보다 구체적으로는 20분 내지 150분일 수 있다.
- [0048] 다른 하나의 예로서, 비스무스 화합물을 바인더와 혼합하여 바인더에 의해 아연 화합물과 균일하게 혼합된 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-티올리디올 등을 사용할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 비스무스 화합물의 함량은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 비스무스 화합물은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부; 0.5 내지 12 중량부; 0.5 내지 11 중량부; 0.5 내지 10 중량부; 0.5 내지 8 중량부; 0.5 내지 5 중량부; 0.5 내지 3 중량부; 0.5 내지 2 중량부; 1 내지 10 중량부; 3 내지 12 중량부; 3 내지 8 중량부; 4 내지 6 중량부; 8 내지 12 중량부; 또는 9 내지 11 중량부일 수 있다.
- [0050] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 음극활물질은 아연 화합물 100 중량부; 및 비스무스 화합물 0.5 내지 11 중량부를 포함할 수 있다. 나아가, 음극활물질이 바인더를 포함하는 경우 상기 음극활물질은 아연 화합물 100 중량부; 비스무스 화합물 0.5 내지 11 중량부; 및 바인더 15 내지 25 중량부를 포함할 수 있다.
- [0052] 나아가, 상기 음극활물질에 함유된 탄소 화합물은 전극의 기전 반응을 수행하는 아연 화합물의 부식으로 인한 자가방전을 방지하고, 음극활물질 자체의 전기전도성을 향상시키는 역할을 수행할 수 있으며, 이를 위하여 상기 탄소 화합물은 아연 화합물의 표면에 위치하여 아연 화합물을 둘러싸는 구조를 가질 수 있다.
- [0053] 이때, 상기 탄소 화합물의 함량은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 20 중량부일 수 있다. 구체적으로 상기 탄소 화합물은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부, 0.5 내지 10 중량부, 1 내지 10 중

량부, 3 내지 9 중량부, 4 내지 8 중량부, 6 내지 11 중량부, 4 내지 6 중량부, 6 내지 8 중량부, 9 내지 11 중량부 또는 3 내지 11 중량부로 포함될 수 있다.

[0054] 또한, 상기 탄소 화합물은 탄소를 포함하는 유기 화합물이 환원된 것으로서 탄소 원소를 전체 중량에 대하여 80 중량부 이상, 구체적으로는 85 중량부 이상 또는 90 중량부 이상 포함할 수 있고, 탄소 원소와 함께 산소 원소를 20 중량부 이하, 구체적으로는 10 중량부 이하 또는 5 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[0056] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 음극활물질은,

[0057] i) 아연 화합물에 비스무스 화합물이 분산된 구조;

[0058] ii) 아연 화합물의 표면을 탄소 화합물이 둘러싸는 구조; 또는

[0059] iii) 비스무스 화합물이 분산된 아연 화합물의 표면을 탄소 화합물이 둘러싸는 구조를 가질 수 있다.

[0060] 또한, 상기 구조를 갖는 음극활물질의 평균 입도는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$; $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$; $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$; $5\mu\text{m}$ 내지 $9\mu\text{m}$; 또는 $1\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0062] 한편, 본 발명은 일실시예에서,

[0063] 상기 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

[0064] 구체적으로 상기 아연공기 이차전지는, 공기 양극막을 포함하는 공기극, 아연(Zn)을 포함하는 본 발명에 따른 상기 음극활물질 및 가성칼리 수용액을 포함하는 아연 음극젤로 구성되는 음극, 및 상기 공기극과 음극 사이에 존재하는 분리막을 포함할 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지의 각 구성요소를 상세히 설명한다.

[0068] 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.

[0069] 이때, 상기 전류 응집층은 확산층과 촉매 활성층 사이에 존재하는 기관과 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.

[0070] 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.

[0071] 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.

[0073] 다음으로, 본 발명에 따른 음극은, 본 발명에 따른 음극활물질과 전해액을 바인더와 혼합하여 제조되는 음극젤을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 음극젤은 아연 화합물과 함께 비스무스 화합물 및 탄소 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는 음극활물질을 포함함으로써 충방전에 따른 전극의 가역성을 향상시킬 수 있다.

[0074] 또한, 상기 음극젤은 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소계 수지, 폴리아크릴산 및 폴리아크릴아마이드를 포함하는 아크릴계 수지, 폴리에틸렌을 포함하는 비닐계 수지, 1-디닐(1-dinil), 2-티폴리디올 등의 바인더에 의해 겔화가 진행되어 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 이와 더불어, 상기 전해액은 수산화 이온(OH^-)을 포함하는 수용이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 전해액으로는 가성칼리(KOH) 수용액, 가성소다(NaOH) 수용액 등을 사용할 수 있다. 아울러, 상기 수산화 용액의 수산화 이온 농도는 6M 이상의 고농도일 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.

[0077] 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.

[0079] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0080] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 실시예 1~4. 음극활물질의 제조 I-A

[0083] 평균 크기가 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 입자 형태의 아연 분말(Zn, Daejung, 99%, 2.55g) 및 비스무스 혼합물(아연 분말 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부)을 2-프로판올(2mℓ)과 함께 자(jar)에 투입하고, 6개의 지르코니아 볼을 자(jar)에 장입한 후, 200 ± 10 rpm의 속도로 30 ± 0.1 분 동안 밀링하여 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제조하였다. 이때, 상기 비스무스 화합물의 종류를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	비스무스 화합물 종류
실시예 1	산화 비스무스
실시예 2	염화 비스무스
실시예 3	브롬화 비스무스
실시예 4	요오드화 비스무스

[0086] 실시예 5 및 6. 음극활물질의 제조 I-B

[0087] 상기 실시예 1에서 볼밀링을 30 ± 0.1 분 동안 수행하는 대신에 하기 표 2에 나타난 시간 동안 수행하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제조하였다.

표 2

	볼밀링 시간
실시예 5	1 ± 0.1 시간
실시예 6	2 ± 0.1 시간

[0090] 실시예 7~11. 음극활물질의 제조 II

[0091] 에탄올에 무수 글루코스($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Aldrich)를 첨가한 후 초음파 분쇄기(sonicator)를 이용하여 분산시켰다. 그런 다음, 글루코스 분산액에 아연 분말(Zn, Daejung, 99%, 10.0g)을 첨가하고 2시간 동안 교반기로 혼합하였다. 상기 혼합물을 40°C 진공 오븐에서 건조시키고, 자체 도가니에 담아 5시간 동안 500°C 에서 소결하여 아연공기 이

차전지용 음극활물질을 제조하였다. 이때, 무수 글루코스의 사용량 및 소결 후 음극활물질에 포함된 탄소 원소의 함량을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0092]

	글루코스 사용량	탄소원소의 함량
실시예 7	$0.25 \pm 0.05\text{g}$	1 ± 0.5 중량%
실시예 8	$0.75 \pm 0.05\text{g}$	3 ± 0.5 중량%
실시예 9	$1.25 \pm 0.05\text{g}$	5 ± 0.5 중량%
실시예 10	$1.75 \pm 0.05\text{g}$	7 ± 0.5 중량%
실시예 11	$2.50 \pm 0.05\text{g}$	10 ± 0.5 중량%

[0094]

실시예 12. 음극활물질의 제조 III

[0095]

평균 크기가 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 입자 형태의 아연 분말(Zn, Daejung, 99%, 2.55g) 및 비스무스 혼합물(아연 분말 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부)을 2-프로판올(2mℓ)과 함께 자(jar)에 투입하고, 6개의 지르코니아 볼을 자(jar)에 장입한 후, 200 ± 10 rpm의 속도로 30 ± 0.1 분 동안 밀링을 수행하였다. 한편, 별도로 에탄올에 무수 글루코스($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Aldrich)를 첨가하고, 초음파 분쇄기(sonicator)를 이용하여 분산시켰다. 그런 다음, 글루코스 분산액에 앞서 밀링된 혼합물(10.0g)을 첨가하고 2시간 동안 교반기로 혼합하였다. 상기 혼합물을 40°C 진공 오븐에서 건조시키고, 자체 도가니에 담아 5시간 동안 500°C 에서 소결하여 아연전지 이차전지용 음극활물질을 제조하였다.

[0097]

실시예 13~24. 아연공기 이차전지용 전극의 제조

[0098]

표 4에 나타낸 바와 같이 실시예 1 내지 실시예 12에서 제조된 음극활물질(85 중량부)과 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, 15 내지 25 중량부)을 프로판올(음극활물질 100 중량부에 대하여 50 내지 70 중량부)에 혼합하여 검(gum)을 형성하고, 형성된 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 도포한 다음, 롤 프레스로 평균 두께가 약 $320 \pm 5\mu\text{m}$ 가 되도록 가압하여 아연공기 이차전지용 음극을 제조하였다.

표 4

[0099]

아연공기 이차전지용 전극	음극활물질
실시예 13	실시예 1에서 제조된 활물질
실시예 14	실시예 2 에서 제조된 활물질
실시예 15	실시예 3 에서 제조된 활물질
실시예 16	실시예 4 에서 제조된 활물질
실시예 17	실시예 5 에서 제조된 활물질
실시예 18	실시예 6 에서 제조된 활물질
실시예 19	실시예 7 에서 제조된 활물질
실시예 20	실시예 8 에서 제조된 활물질
실시예 21	실시예 9 에서 제조된 활물질
실시예 22	실시예 10 에서 제조된 활물질
실시예 23	실시예 11 에서 제조된 활물질
실시예 24	실시예 12 에서 제조된 활물질

[0101]

비교예 1.

[0102]

상업적으로 입수 가능한 아연 분말(Zn, Daejung, 99%)을 음극활물질로 준비하였다.

[0104]

비교예 2.

- [0105] 2-프로판올(2ml)에 평균 크기가 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 입자 형태의 아연 분말(Zn, Daejung, 99%, 2.55g) 및 비스무스 화합물(아연 분말 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부)을 혼합하여 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제조하였다.
- [0107] **비교예 3 및 비교예 4. 아연공기 이차전지용 전극의 제조**
- [0108] 실시예 13에서 실시예 1에서 제조된 음극활물질을 사용하는 대신에 비교예 1 및 비교예 2의 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고 실시예 13과 동일한 방법으로 수행하여 아연공기 이차전지를 제조하였다.
- [0110] **실험예 1.**
- [0111] 본 발명에 따른 음극활물질의 형태를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0113] 1) 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질의 형태
- [0114] 6M 수산화칼륨(KOH) 수용액에 아연 화합물 각각과 비스무스 화합물을 첨가하고 초음파 분쇄기로 분산하여 비스무스 화합물이 용해된 포화 징케이트 용액을 제조하였다. 제조된 상기 징케이트 용액에 니켈 호일을 담그고 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 인가하여 니켈 호일 표면에 비스무스 화합물을 포함하는 아연을 환원시켰다. 환원된 아연이 산화되지 않도록 상기 니켈 호일을 30°C , 진공 상태에서 12시간 동안 건조시켜 비스무스 화합물을 함유하는 음극활물질로 구성된 전극을 제조하였다. 제조된 전극들을 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 분석을 수행하여 상기 음극활물질의 형태를 확인하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다. 이때, 상기 비스무스 화합물로는 산화 비스무스, 염화 비스무스 및 브롬화 비스무스를 각각 사용하였으며, 비스무스 화합물의 함량은 아연 화합물 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부였다. 또한, 대조군으로서 비스무스 화합물을 포함하지 않는 음극활물질로 구성된 전극의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 분석을 함께 수행하였다
- [0116] 도 1을 살펴보면, 비스무스 화합물을 포함하지 않는 음극활물질은 환원된 아연이 일방향으로 연속적으로 성장하고 규칙성이 없어 표면이 거친 덴드라이트 형태를 갖는 것으로 나타났다. 이에 반해, 비스무스 화합물을 포함하는 음극활물질은 표면에서 아연이 균일하게 성장하여 표면이 거칠지 않고 입자 형태를 갖는 것으로 확인되었다.
- [0118] 2) 탄소 화합물을 포함하는 음극활물질의 형태
- [0119] 실시예 9에서 제조된 음극활물질과 비교예 1에서 준비된 음극활물질을 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 분석을 수행하였다.
- [0120] 또한, 상기 음극활물질의 X선 회절분석을 수행하여 아연 화합물의 산화여부를 확인하였다. 이때, 상기 X선 회절 분석은 Rigaku 사(일본)의 ultra-X(CuK α radiation, 40 kV, 120 mA)를 사용하여 측정하였으며, $1.5406\text{ \AA}$ 파장을 $0.02^\circ/\text{sec}$ 의 속도로 주사하여 2θ 에서 $10-90^\circ$ 범위로 X선 회절 패턴을 얻었다.
- [0121] 이와 더불어, 실시예 9에서 제조된 음극활물질을 대상으로 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 분석을 수행하였으며, 분석된 결과는 도 2 내지 도 4에 나타내었다.
- [0123] 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 9의 음극활물질은 평균 입도가 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 인 구형에 가까운 입자 형태를 가지며 아연 화합물을 탄소가 둘러싸고 있어 표면이 거친 것을 알 수 있다.
- [0124] 또한, 도 4를 살펴보면, 상기 아연 화합물은 2θ 로 나타내는 X선 회절 피크가 $36.2\pm 0.5^\circ$, $39.0\pm 0.5^\circ$, $43.2\pm 0.5^\circ$, $54.3\pm 0.5^\circ$, $70.06\pm 0.5^\circ$, $70.64\pm 0.5^\circ$, $77.03\pm 0.5^\circ$, 및 $82.08\pm 0.5^\circ$ 인 것으로 나타났다. 이는 금속 아연(Zn)의 X선 회절 피크로서 상기 아연 화합물이 환원된 금속 아연(Zn)임을 나타내는 것이다.

[0126] 실험예 2.

[0127] 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 전극의 충방전 시 표면 형상을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0129] 평균 크기가 1 μ m 내지 10 μ m인 입자 형태의 아연 분말(Zn, Daejung, 99%, 2.55g) 및 산화 비스무스(Bi₂O₃)를 2-프로판올(2ml)와 함께 자(jar)에 투입하고, 6개의 지르코니아 볼을 자(jar)에 장입한 후, 200 $\pm$ 10 rpm의 속도로 30분 동안 밀링하여 아연공기 이차전지용 음극활물질을 제조하였다. 이때, 산화 비스무스(Bi₂O₃)의 사용량은 하기 표 5에 나타난 바와 같다.

[0130] 제조된 음극활물질(85 중량부)과 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, 18 내지 22 중량부)을 프로판올(음극활물질 100중량부에 대하여 50 내지 70 중량부)에 혼합하여 검(gum)을 형성하고, 형성된 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 도포한 다음 물 프레스로 평균 두께가 약 320 μ m가 되도록 가압하여 아연공기 이차전지용 음극을 제조하였다. 제조된 음극을 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 및 에너지 분산 X선 분광 분석(EDS, Energy dispersive X-ray spectroscopy)을 수행하여 음극의 표면구조와 성분을 분석하였다.

[0131] 또한, 상기 음극을 작업전극으로 하고, 상기 작업전극을 기준 전극인 칼로멜 전극(S.C.E) 및 상대전극인 백금전극과 함께 6M의 가성칼리 수용액에 넣어 삼전극 셀을 제조하였다. 제조된 삼전극 셀에 1 mV/s 의 주사 속도로 -2.5V 내지 0V의 전압범위에서 5회 충방전을 수행한 후 전극 표면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F, 가속전압: 15.0 kV)으로 분석하고, 주사전자현미경에 장착된 에너지 분산 X선 분광기(EDS, Energy dispersive X-ray spectroscopy, JEOL 사, JSM6500F)를 이용하여 성분분석을 수행하였다.

[0132] 분석된 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 결과로부터 충방전에 따른 전극 표면의 형태 변화와 표면에 존재하는 음극활물질의 성분 분산도를 확인하였으며, 에너지 분산 X선 분광 분석(EDS) 결과로부터 충방전 전후 음극활물질의 성분함량 변화를 확인하였다. 측정된 결과는 하기 표 5와 도 5 내지 도 7에 나타내었다.

표 5

	산화 비스무스 사용량 [Zn 분말 100 중량부 기준]	충방전 전 성분함량		충방전 후 성분함량	
		Zn 중량%	Bi 중량%	Zn 중량%	Bi 중량%
비교예 1	0 중량부	99.99	-	99.99	-
실시예 25	3 중량부	96.21	3.79	96.14	3.86
실시예 26	5 중량부	95.52	4.48	95.99	4.01
실시예 27	6 중량부	94.50	5.50	96.80	3.20
실시예 28	10 중량부	90.21	9.88	90.26	9.74

[0135] 상기 표 5 및 도 5 내지 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 음극활물질은 비스무스 화합물을 포함하여 충방전 이후에도 전극 표면에 균일하게 형성되고, 충방전 전후의 성분 변화가 현저히 낮은 것을 알 수 있다.

[0136] 구체적으로 도 5를 살펴보면, 비스무스 화합물을 포함하지 않는 비교예 1의 음극활물질로 구성된 전극은 충방전 이후에 아연 입자가 일방향으로 형성되어 표면의 거칠기가 크게 나타나나, 비스무스 화합물을 포함하는 실시예 25 및 실시예 28의 음극활물질로 구성된 전극은 충방전 이후에도 표면의 형태 변화가 미미한 것으로 나타났다.

[0137] 또한, 도 6 및 7을 살펴보면, 도 5와 마찬가지로 비스무스 화합물을 포함하지 않는 비교예 1의 음극활물질로 구성된 전극은 충방전 이후에 아연 입자가 표면에 불규칙적으로 형성되나 반면 실시예 26 및 실시예 27의 음극활물질은 표면에 균일하게 형성되는 것으로 나타났다. 아울러, 실시예 26 및 실시예 27의 음극활물질은 충방전 이후 비스무스 화합물의 손실이 음극활물질 전체 중량 기준 약 0.5 중량% 이하로 오차범위 내에 존재하므로 충방전에 따른 성분 함량 변화가 발생되지 않고, 음극활물질에 함유된 아연 금속과 비스무스 화합물이 전극 표면에 균일하게 분산된 것으로 확인되었다.

[0138] 종래 아연 이차전지의 전극은 충방전에 따라 음극활물질이 표면에서 국부적으로 일방향성의 덴드라이트를 형성한다. 이러한 덴드라이트 성장은 충전 과정에서 전자의 질량 전이 (mass transfer)를 어렵게 하므로 전압이 손실되고, 음극 활물질인 아연 금속의 가역성이 저하되어 음극과 양극 사이의 분리막을 손상시키거나 전지의 형태

변형으로 유도하여 충방전 용량을 감소시킨다. 그러나, 본 발명의 음극활물질은 충방전 이후에도 성분 함량의 변화없이 전극 표면에 균일하게 코팅된 형태를 유지하므로 아연 금속의 가역성이 향상됨을 알 수 있다.

[0140] 실험예 3.

[0141] 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지의 전기적 물성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0143] 1) 순환전압전류법 평가

[0144] 실시예 13, 실시예 18, 실시예 19 내지 실시예 23에서 제조된 전극과 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 전극을 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 셀에 1 mV/s 의 주사 속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 이용한 전류전위곡선을 측정하였으며, 그 결과를 도 8 내지 도 10에 나타내었다. 여기서, 전압 및 충방전 주기 조건은 실시예 13에서 제조된 전극의 경우 -2.3V 내지 -0.5V에서 20회였으며, 실시예 19 내지 23에서 제조된 전극의 경우 -2.5V 내지 -0V에서 45회였다. 또한, 실시예 18 및 비교예 4에서 제조된 전극의 경우 -2.0V 내지 -0.5V의 전압에서 20회 충방전을 수행하였다.

[0146] 도 8 내지 도 10에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 음극활물질은 충방전 시 아연 화합물의 가역성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0147] 구체적으로 도 8을 살펴보면, 실시예 13에서 제조된 전극은 1번째 및 2번째 환원 전류의 극대가 각각 약 1000mA 및 950mA인 것으로 확인되었으며, 이후 5번째 환원 전류의 극대 역시 약 500mA로 높은 환원 전류값을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 충방전 이후 전극 표면에 존재하는 아연 입자 또한 규칙적으로 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 형성되어 있는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 3에서 제조된 전극의 경우 1번째 및 2번째 환원 전류의 극대가 각각 약 500mA 및 250mA인 것으로 확인되었으며, 이후 20회의 충방전이 진행되는 동안 산화 및 환원전류가 현저히 저하되어 충방전이 제대로 이뤄지지 않는 것으로 확인되었다. 또한, 니켈 메쉬(Ni-mesh) 표면에 형성된 아연 또한, 불규칙적으로 일방향으로 형성됨을 알 수 있다.

[0148] 또한, 도 9를 살펴보면 실시예 19 내지 실시예 23에서 제조된 전극은 산화전류와 환원전류가 각각 약 300mA 및 -300mA이고, 충방전이 10회 진행되는 동안 환원전류의 변화가 작은 것으로 나타났다. 이에 반해 비교예 3의 전극은 환원전류의 극대가 약 300mA인 것으로 나타났으며, 충방전이 5회 수행된 이후에는 환원전류가 현저히 저하되어 충방전이 제대로 이뤄지지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 음극활물질에 도입된 탄소의 우수한 전도도와 전해액에 대한 가리움 효과로 자가 방전이 감소하여 가역성이 증가한 것을 의미한다.

[0149] 나아가, 도 10을 살펴보면, 음극활물질 제조 시 비스무스 화합물과 아연 화합물을 볼밀링한 실시예 18의 전극은 충방전이 총 20회까지 수행될 수 있는 것으로 확인되었다. 반면, 비교예 4의 전극은 비스무스 화합물을 음극활물질에 포함하나 기계적 외력이 가해지지 않아 비스무스 화합물의 분산성이 낮으므로 충방전 시 충방전이 총 10회까지 유효하게 나타났으며, 이후 전류량이 현저히 감소하는 것으로 나타났다.

[0150] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음극활물질은 금속 아연(Zn)에 대한 가역성이 우수하여 아연공기 이차전지의 전지 수명을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0152] 2) 시간에 따른 전류량 평가

[0153] 실시예 19, 실시예 21 및 실시예 23에서 제조된 전극과 비교예 3에서 제조된 전극을 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 도 11에 나타내었다.

[0155] 도 11을 살펴보면, 실시예 19, 실시예 21 및 실시예 23에서 제조된 전극은 활물질에 비스무스를 포함하여 전극

표면에 아연이 균일하게 환원되어 전류의 변화가 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 반면, 비스무스를 포함하지 않는 활물질을 포함하는 비교예 3의 전극은 전극 표면에 아연이 불균일하게 환원되고 이에 따라 전류 변화량이 큰 것을 확인할 수 있다.

[0156] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음극활물질은 충방전 시 덴드라이트와 같은 불균일 구조가 전극 표면에 형성되는 것을 방지하여 아연공기 이차전지의 전지 수명을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0158] 실험예 4.

[0159] 본 발명에 따른 음극활물질의 내부식성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0161] 실시예 19 내지 실시예 23에서 제조된 전극과 비교예 3에서 제조된 전극을 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 셀의 전류 변화를 -1.7V 정전압에서 약 30분 동안 측정하였으며, 측정된 결과로부터 전류 변화 및 분극저항을 도출하였으며, 그 결과를 하기 표 6 및 도 12에 나타내었다.

표 6

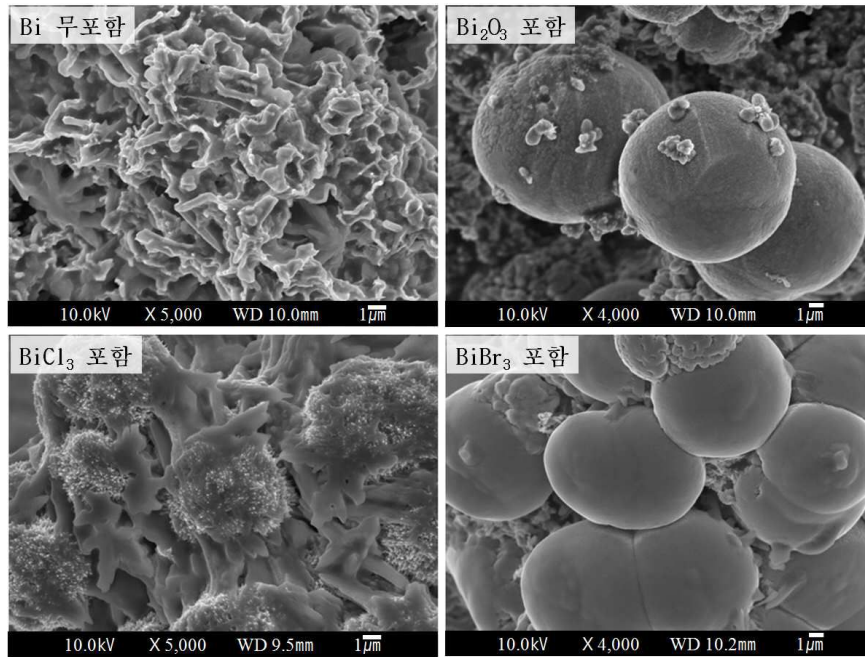
	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예 3
탄소 화합물 함량	1 중량%	3 중량%	5 중량%	7 중량%	10 중량%	0 중량%
초기 전류 [mA]	228.5	241	211	191.5	176.5	218.5
최종 전류 [mA]	43.4	62.9	52.8	69.5	35.4	43.7
전류 변화 [mA]	185.1	178.1	158.2	132	141.1	174.8
분극저항 [Ω]	10.8	11.2	12.6	15.2	14.2	11.4

[0163] 표 6 및 도 12를 살펴보면, 탄소 화합물을 포함하는 음극활물질(실시예 7 내지 실시예 11)로 구성된 실시예 19 내지 실시예 23의 전극은 내부식성이 향상되어 전류 변화량이 저감되는 것으로 확인되었다. 특히 탄소 화합물의 함량이 7±4 중량%인 실시예 21 내지 실시예 23의 전극은 그 개선 정도가 현저히 우수한 것으로 나타났다.

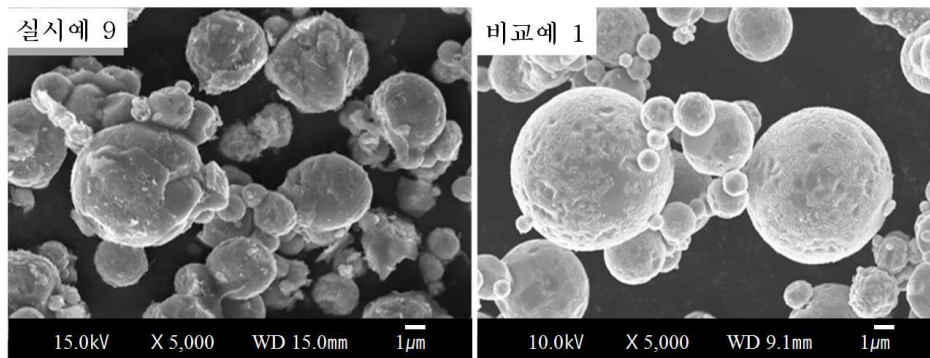
[0164] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 음극활물질은 탄소 화합물을 포함하여 충방전 시 금속 아연(Zn)의 부식 저항성을 향상시킬 수 있으며, 이에 따라 상기 음극활물질을 포함하는 전극의 자가방전을 개선하여 전지의 수명을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

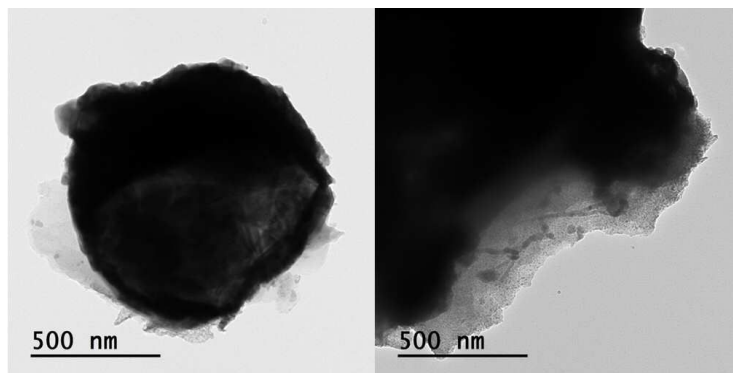
도면1



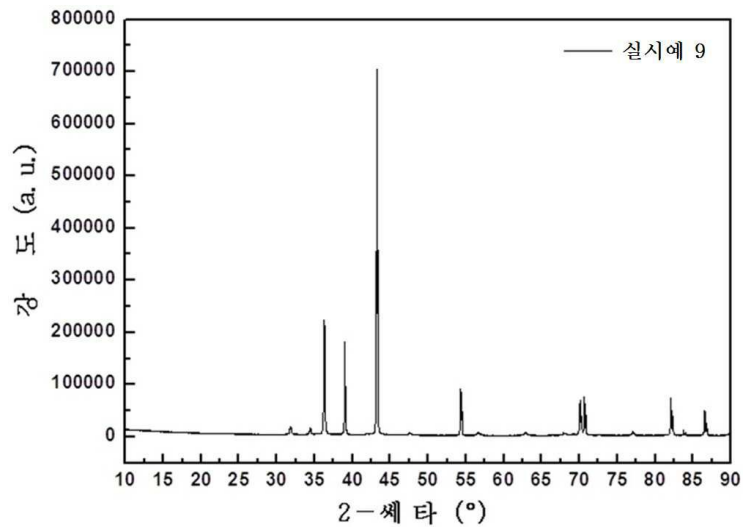
도면2



도면3



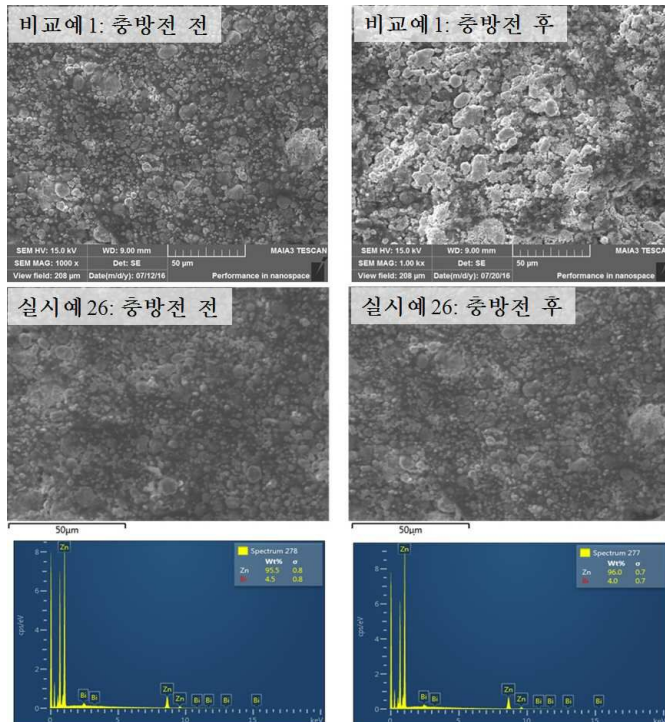
도면4



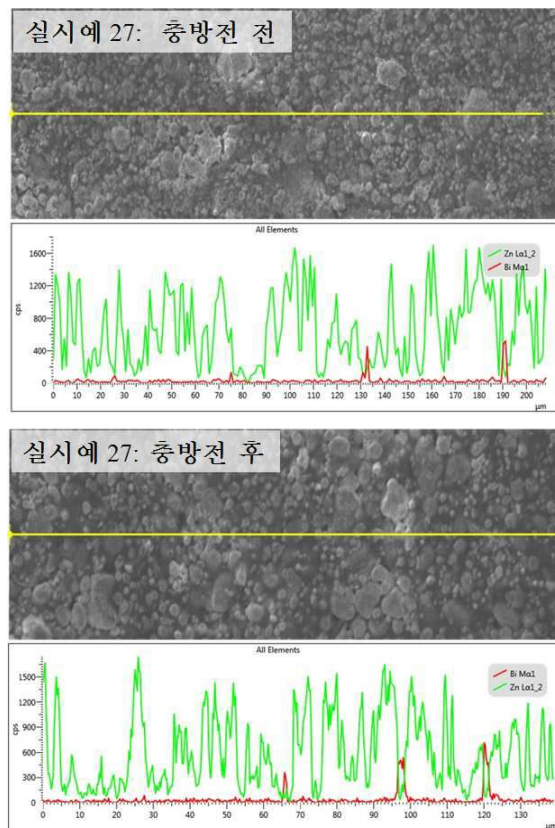
도면5



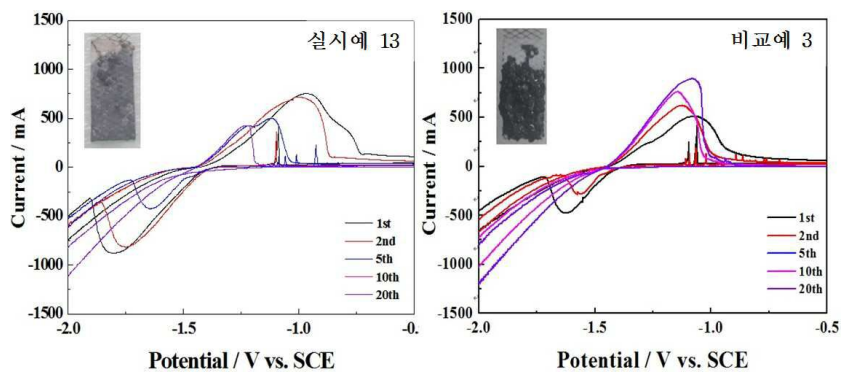
도면6



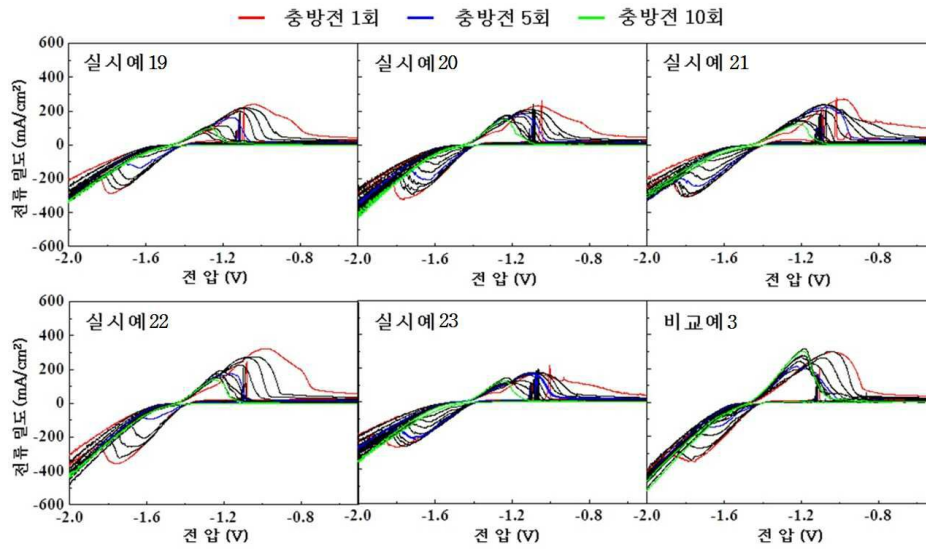
도면7



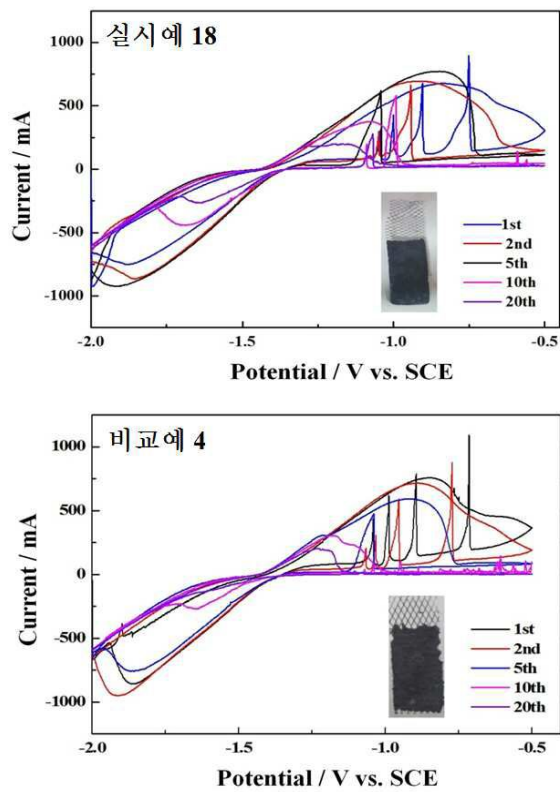
도면8



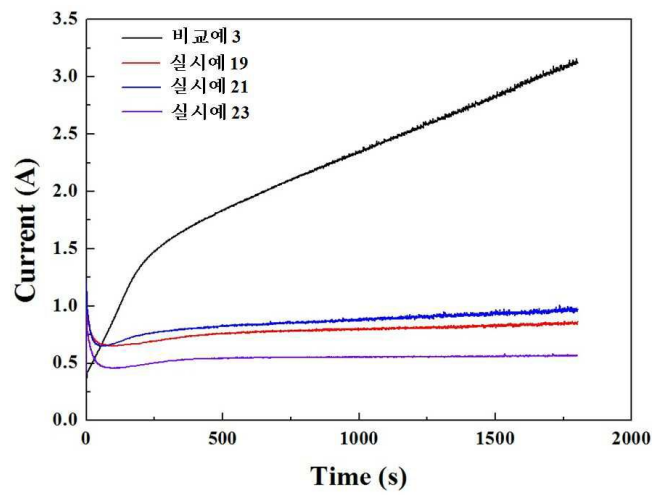
도면9



도면10



도면11



도면12

