(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0072115
(43) 공개일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0175347
(22) 출원일자 2016년12월21일
심사청구일자 없음

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

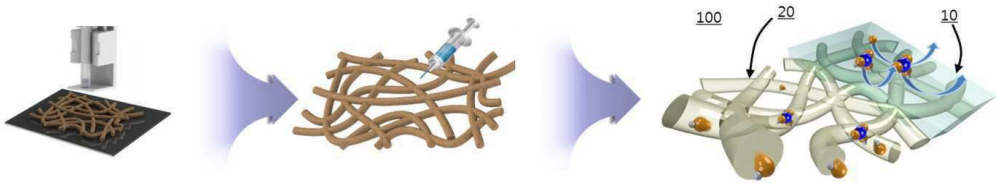
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요 약

전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다. 구체적으로, 가교 고분자 매트릭스; 및 상기 가교 고분자 매트릭스 내 함침된 양이온 교환 수지;를 포함하는 복합막 형태의 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/162 (2013.01)
Y02E 60/128 (2018.05)
Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012M1A2A2029542
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 아연금속-공기 2차전지용 음이온 선택투과 복합 분리막 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

가교 고분자 매트릭스; 및 상기 가교 고분자 매트릭스 내 함침된 양이온 교환 수지;를 포함하는 복합막이며,

상기 가교 고분자 매트릭스는, 가교 결합된 복수의 고분자 섬유, 및 상기 가교 결합된 복수의 고분자 섬유 사이에 위치하는 기공을 포함하되,

상기 가교 고분자 매트릭스는,상기 가교 결합된 복수의 고분자 섬유가 집합되어, 불규칙하게 연속적으로 연결된 3차원 구조체를 형성하고, 상기 기공이 상호 연결된 구조(interconnected porous network)를 이룬 것이고,

상기 양이온 교환 수지는, $-SO_3H$, -COOH, -PhOH, 및 $-ArSO_3H$ 중에서 선택되는 적어도 하나의 음이온성 작용기를 포함하며, 상기 가교 고분자 매트릭스의 기공에 위치하는 형태로 함침된 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 수지는,

상기 음이온성 작용기에 의해, 상기 복합막 외부의 음이온을 도난 배제(donnan exclusion)하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 수지는,

설폰산(Sulfonic acid)계 수지, 불소(fluoro)계 수지, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 수지는,

폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리바이닐알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA), 폴리아크릴릭애씨드(Polyacrylic acid, PAA), 폴리바이닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate, SDS), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 수지는,

나피온(Nafion, $C_7HF_{13}O_5S \cdot {}_2F_4$)을 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제7항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스 내 상호 연결된 기공 구조에, 상기 양이온 교환 수지가 균일하게 충진되어, 3차원 충진 구조(super lattice)를 이룬 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복수의 고분자 섬유는 각각, 서로 독립적으로,

이온 전도성 고분자로 이루어진 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이온 전도성 고분자는,

수산화 이온 전도성인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 이온 전도성 고분자는,

폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리바이닐알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA), 폴리아크릴릭애씨드(Polyacrylic acid, PAA), 폴리바이닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate, SDS), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 복수의 고분자 섬유는 각각, 서로 독립적으로,

직경이 0.02 내지 20 ㎛인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공은,

평균 직경이 0.001 내지 100 ㎛인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공은,

상기 가교 고분자 매트릭스의 총 부피 100 부피%에 대해, 40 내지 95 부피% 포함되는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 복합막의 총 종량 100 중량%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스는 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 양이온 교환 수지는 잔부로 포함되는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 복합막은,

두께가 1 내지 100 ㎛인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 복합막은,

상온에서 이온 전도도가 0.001 내지 0.5 S/cm인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 복합막은,

6 M 농도의 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide, KOH) 전해액에 함침되기 전 면적 100 면적%(sq%) 대비, 함침된 후 면적 변화율이 30 면적%(sq%) 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 17

고분자 모노머 용액을 전기 방사하여, 복수의 고분자 섬유를 형성하는 단계;

상기 복수의 고분자 섬유를 열처리하여, 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 단계; 및

상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계;를 포함하고,

상기 복수의 고분자 섬유를 열처리하여, 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 단계;에서, 상기 복수의 고분자 섬유가 가교 결합되고, 상기 가교 결합된 고분자 섬유로 인하여 내화학성이 증진된 상기 가교 고분자 매트릭스로 형성되고,

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 다양한 종류의 전기화학소자에 대한 관심이 크게 증대하고 있다,

[0004] 그 중에서도 금속-공기 전지가 높은 이론 용량과 풍부한 자원으로 크게 주목 받고 있는데, 이는 금속 음극, 산소로 구성된 양극, 분리막, 및 이들에 함침된 전해질로 이루어져 있다.

[0005] 금속-공기 1차 전지는 이미 상용화 되어 쓰이고 있는 반면, 금속-공기 2차 전지는 아직 연구 중에 있으며, 2차 전지화를 위해 음극, 양극, 분리막 각 구성 물질을 개선할 필요가 있고, 특히 분리막에 관한 연구가 부족한 실정이다.

[0006] 구체적으로, 상기 금속이 아연일 경우를 예로 들면, 전지의 방전 시 음극인 아연 금속은 산화되어 아연 이온이 된 후, 전해액 내 수산화이온과 결합하여 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)를 형성한다. 이와 같이 음극에 형성된 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)는, 충전 시에 다시 아연으로 환원되는 가역 반응이 일어나면서 2차 전지화될 수 있다.

[0007] 그러나, 음극에 존재해야 할 징케이트(zincate) 이온은, 충방전이 반복되면서 수산화이온과 함께 분리막을 통과하여 양극으로 이동하는 문제가 발생한다. 공기극인 양극에서는 공기와 닿으면서 물의 증발이 일어나고, 징케이트(zincate) 이온은 양극 표면에 산화아연으로 석출되어 나오는데, 이는 양극 촉매를 막으면서 저항층으로 작용하게 된다. 그 결과, 전지의 성능이 열화되며, 충방전 수명이 저하될 수 있다.

[0008] 따라서, 금속-공기 전지의 2차 전지화를 위해 분리막을 개선할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 앞서 지적된 문제점을 해소할 수 있는 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0011] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 가교 고분자 매트릭스; 및 상기 가교 고분자 매트릭스 내 함침된 양이

온 교환 수지;를 포함하는 복합막 형태의 분리막을 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고분자 모노머 용액을 전기 방사한 뒤 열처리함으로써 가교 고분자 매트릭스를 형성하고, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 양이온 교환 수지를 함침시키는 일련의 공정을 통해 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 복합막 형태의 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다,

과제의 해결 수단

[0015] 금속-공기 전지의 음극에서는, 방전 시 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)가 형성되고, 충전 시 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)가 다시 아연으로 환원되는 가역 반응이 일어남을 앞서 설명하였다. 이처럼 금속-공기 전지의 음극에서 일어나는 가역 반응은, 2차 전지로의 상용화 가능성을 의미한다.

[0016] 그럼에도 불구하고, 금속-공기 전지가 2차 전지로 상용화되지 못하는 것은, 지속적인 충방전 과정에서 징케이트가 음극으로부터 분리막을 통과하여 양극으로 이동하여, 양극 표면에 산화아연(ZnO)을 형성하여, 분극 현상이 일어나기 때문이다.

[0017] 구체적으로, 다공성 폴리올레핀계 분리막을 금속-공기 전지에 적용할 경우, 위와 같은 징케이트 이온의 이동을 억제할 수 없고, 오히려 다공성 구조를 통하여 아연 덴드라이트(dendrite)가 성장하게 되어 전지의 내부 단락이 일어나게 된다.

[0018] 이에, 본 발명의 구현예들에서는, 분리막을 통해 징케이트(Zincate, $Zn(OH_4)^{2-}$)가 이동하는 것을 억제하고자 한다. 이와 동시에, 다공성 폴리올레핀계 분리막에 버금가는 이온 전도도, 그보다 높은 치수 안정성을 추구하고자 한다.

[0020] 이하, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0021] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0023] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막(100) 및 다른 일 구현예에 따른 분리막의 제조 방법 중 일부 단계를 나타낸 모식도이다. 이하의 설명에서는, 도 1을 참고하여 설명한다. 이와 관련하여, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0025] <u>전기화학소자용 분리막</u>

[0026] 본 발명의 일 구현예에서는, 가교 고분자 매트릭스; 및 상기 가교 고분자 매트릭스 내 함침된 양이온 교환 수지;를 포함하는 복합막(100) 형태의 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0027] 도 1을 참고하면, 상기 가교 고분자 매트릭스는, 가교 결합된 복수의 고분자 섬유(20), 및 상기 가교 결합된 복수의 고분자 섬유(20) 사이에 위치하는 기공을 포함하는 것이다. 또한, 상기 양이온 교환 수지(10)는, 상기 가교 고분자 매트릭스의 기공에 위치하는 형태로 함침된 것이다.

[0028] 구체적으로, 1) 상기 가교 고분자 매트릭스는, 서로 다른 고분자 섬유 사이에 가교 결합(cross-link bond)가 형성되어, 3차원 그물 구조의 네트워크를 이룬 것이다.

[0029] 이에, 상기 가교 고분자 매트릭스는, 그 소재가 고분자인 것에 기인하여, 다공성 폴리올레핀계 분리막에 버금가

는 이온 전도도를 발현할 수 있다. 또한, 그 구조가 3차원 그물 구조의 네트워크를 이룬 것에 기인하여, 다공성 폴리올레핀계 분리막보다 우수한 화학적 치수 안정성을 발현할 수 있다.

[0030] 보다 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스는,상기 가교 결합된 복수의 고분자 섬유가 집합되어, 불규칙하게 연속적으로 연결된 3차원 구조체를 형성하고, 상기 기공이 상호 연결된 구조(interconnected porous network)를 이룬 것이다.

[0031] 또한, 2) 상기 가교 고분자 매트릭스에 함침된 양이온 교환 수지는, $-SO_3H$, -COOH, -PhOH, 및 $-ArSO_3H$ 중에서 선택되는 적어도 하나의 음이온성 작용기를 포함하며, 이를 통해 음이온이 이동하는 것을 억제할 수 있는 것이다. 이에, 금속-공기 전지에 적용될 경우, 음극에서 형성된 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)가 분리막을 통해 이동하는 것을 효과적으로 억제할 수 있고, 전지의 분극 현상을 방지할 수 있다.

[0032] 종합적으로, 상기 복합막 형태의 분리막은, 1) 상기 가교 고분자 매트릭스에 의해 우수한 이온 전도도와 치수 안정성을 발현함과 동시에, 2) 상기 가교 고분자 매트릭스에 함침된 양이온 교환 수지에 의해 수산화 이온(OH^-)을 선택적으로 투과시키며 징케이트(zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)의 투과는 억제할 수 있는 분리막에 해당되어, 전기화학소자, 특히 금속-공기 전지의 2차 전지화에 기여할 수 있다.

[0033] 이하, 상기 복합막 형태의 분리막을 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 우선, 상기 양이온 교환 수지에 관한 설명은 다음과 같다.

[0036] 일반적으로, 이온 교환 수지(ion exchange resin)는, 고분자의 일종으로, 이온 교환 수지의 내부에 고정된 이온(fixed-ion)과, 이를 이동하는 이온들은 전자적으로 평형 상태를 이룬다.

[0037] 또한, 이온 교환 수지의 외부로부터 이를 이동하는 이온들 중, 이온 교환 수지의 내부에 고정된 이온과 반대의 전하를 가진 것은 대응 이온(counter-ion), 동일한 전하를 가진 것은 동전하 이온(co-ion)으로 지칭한다.

[0038] 이때, 이온 교환 수지는 대응 이온(counter-ion)에 대한 선택적으로 투과성을 나타내며, 동전하 이온(co-ion)의 투과는 상대적으로 억제한다. 이러한 현상을 도난 배제(donnan exclusion)라 한다.

[0039] 이와 관련하여, 본 발명의 일 구현예에서는, 양이온 교환 수지를 채택하여, 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)의 투과는 억제한다. 구체적으로, 상기 양이온 교환 수지는, 고정 이온(fixed-ion)으로 음이온을 가지는 것이므로, 외부의 음이온을 선택적으로 투과시키며, 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)의 투과는 억제할 수 있다. 이는 음이온(OH^-) 보다 월등히 큰 크기를 갖고 있으며 이에 따라 도난 배제 효과를 더 크게 받아 선택적 투과를 보인다.

[0040] 구체적으로, 상기 양이온 교환 수지는, $-SO_3H$, -COOH, -PhOH, 및 $-ArSO_3H$ 중에서 선택되는 적어도 하나의 음이온성 작용기를 포함하는 것일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 이러한 음이온성 작용기는, 전해액 내에서 양이온이 해리되고, 고정 이온(fixed-ion)으로 음이온을 가질 수 있어, 상기 복합막 외부의 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)을 도난 배제(donnan exclusion)하는 것일 수 있다.

[0042] 구체적으로, 상기 양이온 교환 수지는, 설폰산(Sulfonic acid)계 수지, 불소(fluoro)계 수지, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로, 상기 양이온 교환 수지는, 설폰산(Sulfonic acid), 폴리테트라플루오르에틸렌(poly(tetrafluoroethylene), PTFE), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 예를 들어, 상기 양이온 교환 수지는, 설폰산 유도체의 일종인 나피온(Nafion, $C_7HF_{13}O_5S \cdot {}_2F_4$)을 포함하는 것일 수 있다.

[0046] 이와 독립적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스의 구조 및 상기 양이온 교환 수지의 함침 형태는 다음과 같다.

[0047] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 가교 결합된 복수의 고분자 섬유와 이들 사이에 위치하는 기공을 포함하여, 상기 양이온 교환 수지가 균일하게 충진될 수 있는 형태라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 막(membrane), 직포(woven), 및 부직포(nonwoven)를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[0048] 보다 구체적인 예를 들어, 도 1에 나타낸 바와 같이, 부직포 형태의 조직 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 복수의 고분자 섬유(10)들이 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루고, 이러한 복수의 고분자 섬유(10)들 사이에 가교 결합이 존재하여, 복합막의 지지체로써 우수한 치수 안정성을 제공할 수 있다.

[0049] 보다 구체적으로, 상기 가교 결합된 복수의 고분자 섬유(20)가 집합되어, 불규칙하게 연속적으로 연결된 3차원 구조체를 형성하고, 상기 기공이 상호 연결된 구조(interconnected porous network)를 이룰 수 있다.

[0050] 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상호 연결된 기공 구조에, 상기 양이온 교환 수지(10)가 균일하게 충진되어, 3차원 충진 구조(super lattice)를 이룰 수 있다. 이러한 구조를 이룰 때, 상기 복합막 내 각 구성 요소에 따른 기계적 물성 및 화학적 물성이 보다 우수하게 발현될 수 있다.

[0052] 상기 가교 고분자 매트릭스 내 복수의 고분자 섬유에 관한 설명은 다음과 같다.

[0053] 상기 복수의 고분자 섬유는 각각, 서로 독립적으로, 이온 전도성 고분자로 이루어진 것일 수 있다. 이는, 이온(특히, 수산화 이온) 전도성이 있는 고분자라면 특별히 한정하지는 않으나, 강염기에 대한 내화학성을 지닌 고분자 중에서 선택되어 사용하는 것이 화학적 안정성 확보에 유리하다.

[0054] 구체적으로, 상기 이온 전도성 고분자는, 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리바이닐알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA), 폴리아크릴릭애씨드(Polyacrylic acid, PAA), 폴리바이닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC), 도데실 황산 나트륨(Sodium dodecyl sulfate, SDS), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 상기 복수의 고분자 섬유는 각각, 서로 독립적으로, 직경이 0.02 내지 20 ㎛일 수 있다. 상기 범위의 평균 직경을 갖는 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 집합체를 형성함에 따라, 상기 양이온 교환 수지가 함침되기에 용이한 공간을 확보할 수 있고, 균일한 기공 구조를 가질 수 있어 전해액의 흡수 및 이온의 이동이 원활히 이루어질 수 있다.

[0056] 다만, 20 ㎛를 초과하는 경우 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 형성되는 지지체의 두께가 매우 두꺼워져, 양이온 교환 수지가 채워질 기공이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 0.02 ㎛ 미만인 경우에는 지지체의 역할을 하기에 취약한 물성을 가지는 문제가 발생할 수 있다. 이 때문에, 상기와 같이 복수의 고분자 섬유의 직경을 한정하는 바이다.

[0057] 구체적으로, 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은 약 0.01 내지 1 ㎛, 구체적으로 0.1 내지 1㎛, 보다 구체적으로 0.5 내지 1 ㎛일 수 있으며, 이 경우 상기의 효과가 극대화될 수 있다.

[0059] 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공에 관한 설명은 다음과 같다.

[0060] 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공은, 평균 직경이 0.001 내지 100 ㎛인 것일 수 있다. 이는, 상기 양이온 교환 수지가 함침되지 않은 상태에서 상기 가교 고분자 매트릭스 내 존재하는 기공의 평균 직경을 의미한다.

[0061] 구체적으로, 앞서 언급한 범위의 평균 직경을 갖는 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 집합체를 형성함에 따라, 상기 양이온 교환 수지가 충진되기에 용이한 공간을 확보할 수 있고, 균일한 기공 구조를 가질 수 있어 상기 고분자 전해질의 흡수 및 이온의 이동이 원활할 수 있다.

[0062] 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공은, 평균 직경이 약 0.01 내지 0 ㎛, 구체적으로 0.1 내지 10 ㎛, 보다 구체적으로 2내지 10 ㎛일 수 있으며, 이 경우 상기의 효과가 극대화될 수 있다.

[0063] 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스의 총 부피 100 부피%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공은 40 내지 95 부피%로 포함되는 것일 수 있다. 이 또한, 상기 양이온 교환 수지가 함침되지 않은 상태에서 상기 가교 고분자 매트릭스 내 존재하는 기공에 관한 것이다.

[0064] 기공도가 상기 범위 내인 경우, 전해질을 용이하게 흡수할 수 있는 동시에 이온의 전도도를 적절하게 조절할 수 있어, 전기 화학 소자의 성능 개선에 기여할 수 있다.

[0065] 다만, 95 부피%를 초과하는 경우, 상기 전도성 물질 간의 거리가 멀어져 이온 전도 네트워크가 잘 형성되지 않을 수 있다. 이와 달리, 40 부피% 미만인 경우에는 기공도가 너무 작아, 상기 양이온 교환 수지의 함침 과정에 문제가 발생할 수 있다. 이에, 상기와 같이 기공도를 한정하는 바이다.

[0067] 상기 복합막의 조성, 두께, 이온 전도도, 전해액 함침에 따른 면적 변화율 등에 관한 설명은 다음과 같다.

[0068] 상기 복합막의 총 중량 100 중량%에 대해, 상기 가교 고분자 매트릭스는 10 내지 90 중량% 포함되고, 상기 양이온 교환 수지는 잔부로 포함될 수 있다.

[0069] 다시 말해, 상기 복합막 내에서, 가교 고분자 매트릭스/양이온 교환 수지의 중량 비율은, 90/10 내지 10/90이 될 수 있다. 이러한 범위 내에서, 상기 중량 비율이 증가할수록, 상기 복합막 내 가교 고분자 매트릭스의 함량이 상대적으로 높아짐을 의미하므로, 이온 투과도가 증가할 수 있다, 한편, 상기 중량 비율이 감소할수록, 상기 복합막 내 양이온 교환 수지의 함량이 상대적으로 높아짐을 의미하므로, 이온 투과도가 감소할 수 있다. 이를 고려하여, 목적하는 복합막의 특성에 따라 상기 복합막의 조성을 다양하게 제어할 수 있다.

[0070] 이와 독립적으로, 상기 복합막은, 두께가 1 내지 100 ㎛일 수 있다. 두께가 상기 범위 내인 경우, 이러한 분리막이 포함된 전기화학소자의 에너지 밀도가 우수해질 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막의 두께는 약 5 내지 30 ㎛ 일 수 있다.

[0071] 상기 복합막은, 상온에서 이온 전도도가 0.001 내지 0.5 S/cm일 수 있다. 이는, 상온에서 상기 분리막의 수산화이온(OH^-) 전도도를 의미하며, 후술할 실시예를 통해 구체적으로 뒷받침된다.

[0072] 상기 복합막은, 6몰 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide, KOH) 전해액에 함침되기 전 면적 100 면적%(sq%) 대비, 함침된 후 면적 변화율이 30 면적%(sq%) 이하일 수 있다.

[0073] 이는, 상기 고분자 매트릭스가 지지체로써 우수한 역할을 수행하고, 이러한 고분자 매트릭스 내 양이온 교환 수지가 함침됨으로써 아연 덴트라이트의 형성이 방지되어, 전해액 함침 전후의 면적 변화율이 현저히 적은 범위를 의미한다.

[0074] 이에, 상기 복합막이 금속-공기 전지의 분리막으로써 적용된다면, 다공성 폴리올레핀계 분리막을 적용한 경우에 비하여, 전지 구동 중 전해액 증발로 인한 치수 변화가 적을 수 있다. 그 결과, 전지의 내부 단락(internal short-circuits)이 억제되고. 전지가 장기간 동안 안정적으로 구동될 수 있다.

[0076] <u>전기화학소자용 분리막의 제조 방법</u>

[0077] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고분자 모노머 용액을 전기 방사하여, 복수의 고분자 섬유를 형성하는 단계(S20); 상기 복수의 고분자 섬유를 열처리하여, 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 단계(S30); 및 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계(S40);를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0078] 여기서, 상기 복수의 고분자 섬유를 열처리하여, 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 단계;에서, 상기 복수의 고분자 섬유가 가교 결합되고, , 상기 가교 결합된 고분자 섬유로 인하여 내화학성이 증진된 상기 가교 고분자 매트릭스로 형성된다.

[0079] 또한, 상기 양이온 교환 수지는, $-SO_3H$, -COOH, -PhOH, 및 $-ArSO_3H$ 중에서 선택되는 적어도 하나의 음이온성 작용기를 포함한다.

[0080] 이에 따라, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계;에서, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공에 상기 양이온 교환 수지가 위치하게 된다.

[0081] 상기 제조 방법에 따라 최종적으로 수득되는 물질은, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막일 수 있다. 이에, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 분리막을 제조하는 공정을 상세히 설명하기로 한다,

[0083] 구체적으로, 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 분리막을 제조하는 일련의 공정을 나타낸 순서도이며, 그 중 일부 공정(S20 내지 S40)을 도식화한 것이 도 1이다. 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막 제조 방법을 설명한다.

[0084] 도 1에서, 상기 고분자 모노머 용액을 전기 방사하여, 복수의 고분자 섬유를 형성하는 단계;(S20) 이전에, 고분자 모노머 용액을 제조하여 사용하는 단계; (S10)를 포함하는 것으로 표시되어 있으나, 이에 한정되지 않고, 별도로 준비된 고분자 모노머 용액을 선택하여 사용할 수 있다.

[0085] 상기 고분자 모노머 용액을 제조 또는 선택하는 것과 무관하게, 상기 고분자 모노머 용액은 고분자 모노머 및 이를 용해시키는 제1 용매를 포함할 수 있고, 상기 고분자로는 앞서 언급한 내화학성 고분자를 사용할 수 있다. 상기 고분자에 대한 상세한 설명은 앞의 내용을 참고할 수 있다.

[0086] 이때, 상기 고분자 모노머 용액은, 고분자 모노머의 함량이 5 내지 20 중량%인 것을 사용할 수 있다. 즉, 상기 고분자 모노머 용액의 총 중량 100 중량%에 대해, 상기 고분자 모노머가 5 내지 20 중량%가 포함되고, 상기 제1 용매가 잔부로 포함되는 것이다.

[0087] 이를 만족할 때, 상기 고분자 모노머 용액이 전기 방사되기에 적절한 점도가 확보될 수 있고, 전기 방사를 통해 형성되는 고분자 섬유의 직경 및 물성이 적절히 조절될 수 있다. 나아가, 최종적으로 열가교를 통해 형성되는 가교 고분자 매트릭스의 안정성 및 이온 전도성에도 영향을 미칠 수 있다

[0088] 한편, 상기 고분자 모노머 용액을 전기 방사하여, 복수의 고분자 섬유를 형성하는 단계;(S20)에서, 상기 복수의 고분자 섬유가 다공성 구조로 집합되어, 다공성 집합체를 이룰 수 있다.

[0089] 구체적으로, 전기 방사 기법을 이용하여 상기 고분자 모노머 용액을 방사하면, 복수의 고분자 섬유가 형성되면서 이들이 3차원적으로 불규칙하게 집합되고, 서로 다른 복수의 고분자 섬유 사이에는 기공이 형성될 수 있다. 이에, 상기 고분자 모노머 용액을 전기 방사하여 형성되는 복수의 고분자 섬유는, 다공성 집합체를 이룰 수 있는 것이다.

[0090] 이때, 전기 방사 조건은 1 내지 10 ㎕/min일 수 있다. 이러한 조건을 만족할 때, 균일한 기공 크기를 갖는 다공성 집합체가 형성될 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 전기 방사 조건을 조절함으로써, 방사되는 고분자 모노머 용액의 양 및 방사 면적을 제어할 수 있고, 이에 따라 형성되는 다공성 집합체의 두께를 제어할 수 있다.

[0091] 상기 복수의 고분자 섬유를 열처리하여, 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 단계(S30);에서는, 상기 다공성 집합체 내 복수의 고분자 섬유 사이에서 열가교가 이루어질 수 있다. 이를 위해, 상기 열처리는, 120 내지 160 ℃의 진공 오븐에서 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0092] 이 과정을 거쳐 수득되는 가교 고분자 매트릭스는, 상기 가교 고분자 매트릭스는, 전 단계의 다공성 집합체와 대비하여, 복수의 고분자 섬유 사이에 가교 결합이 존재함으로써, 화학적 치수 안정성이 더욱 향상될 수 있다.

[0093] 다만, 후술되는 실시예 및 이에 대한 평가예로부터 뒷받침되는 바와 같이, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공의 크기는, 전 단계의 다공성 집합체와 대비하여 큰 차이가 없다.

[0094] 이처럼 가교 고분자 매트릭스 내, 구체적으로, 가교 결합된 복수의 고분자 섬유 사이에 기공이 존재함으로써, 이후 공정에서 양이온 교환 수지가 함침되기에 용이한 공간을 확보할 수 있고, 균일한 기공 구조를 가질 수 있어 전해액의 흡수 및 이온의 이동이 원활히 이루어질 수 있다.

[0095] 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계(S40);에서는, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공에 상기 양이온 교환 수지가 위치하게 될 수 있고, 최종적으로 상기 가교 고분자 매트릭스와 상기 양이온 교환 수지의 복합막 형태의 분리막을 수득할 수 있다.

[0096] 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계;는, 상기 양이온 교환 수지 및 제2 용매를 포함하는 양이온 교환 수지 용액을 준비하는 단계; 상기 가교 고분자 매트릭스의 표면에, 상기 양이온 교환 수지 용액을 도포하는 단계; 및 상기 양이온 교환 수지 용액이 도포된 가교 고분자 매트릭스를 건조하여, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공에 상기 양이온 교환 수지를 함침시키는 단계;을 포함하는 것일 수 있다.

[0097] 구체적으로, 이때, 상기 양이온 교환 수지 용액은, 상기 양이온 교환 수지의 함량이 1 내지 20 중량%인 것을 사

용할 수 있다. 즉, 상기 양이온 교환 수지용액의 총 중량 100 중량%에 대해, 상기 양이온 교환 수지가 1 내지 20 중량%가 포함되고, 상기 제2 용매가 잔부로 포함되는 것이다.

[0098] 이를 만족할 때, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 기공으로 상기 양이온 교환 수지 용액이 균일하게 분포되어, 상기 건조 공정에서 용매가 증발된 후 잔존하는 양이온 교환 수지 역시 균일하게 분포될 수 있고, 최종적으로 투명한 필름 형태의 복합막을 얻을 수 있다.

[0100] <u>전기화학소자</u>

[0101] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 분리막; 및 상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막에 함침된 전해질;을 포함하고, 상기 분리막은 전술한 복합막 형태의 분리막인 것인, 전기화학소자를 제공한다.

[0102] 상기 전기화학소자는 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지일 수 있다. 전술한 복합막 형태의 분리막인은, 이처럼 다양한 종류의 금속-공기 전지의 2차 전지화 및 그 성능 향상에 기여할 수 있다.

발명의 효과

[0104] 본 발명의 일 구현에 따른 복합막은, 가교 고분자 매트릭스에 의해 우수한 이온 전도도와 치수 안정성을 발현함과 동시에, 상기 가교 고분자 매트릭스에 함침된 양이온 교환 수지에 의해 수산화 이온(OH^-)을 선택적으로 투과시키며 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$) 이온의 투과는 억제할 수 있다.

[0105] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 복합막의 제조 방법은, 고분자 모노머 용액을 전기 방사함으로써 복수의 고분자 섬유를 형성하고, 이를 열처리 함으로써 가교 고분자 매트릭스를 형성하며, 이러한 가교 고분자 매트릭스 내 기공에 이온 교환 수지를 함침시킴으로써, 상기 복합막 형태의 분리막을 제조할 수 있다.

[0106] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 전기화학소자는, 상기 복합막 형태의 분리막을 포함함으로써, 징케이트(Zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$) 이온의 투과가 억제되어 2차 전지로써 작용할 수 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0108] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 분리막(100) 및 다른 일 구현예에 따른 분리막의 제조 방법 중 일부 단계를 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 분리막을 제조하는 일련의 공정을 나타낸 순서도이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 이연금속-공기 2차 전지의 각 구성 요소 및 이들을 결합한 형태를 촬영한 것이다.

도 4a는, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 다공성 집합체 및 가교 고분자 매트릭스에 대한 FT-IR 결과를 나타낸 것이다.

도 4b는, 상기 다공성 지지체 및 상기 가교 고분자 매트릭스를 각각 6 M 농도의 KOH 전해액에 함침시킨 상태에서 촬영한 사진이다.

도 5a는, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1의 분리막 표면을 촬영한 SEM 사진이며, 도 5b는 그 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

도 6a 및 6b는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 각 분리막에 대해. 다양한 기계적 물성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 7a 내지 7c는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예들에 따른 각 분리막에 대해. 다양한 화학적 물성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 8a 및 8b는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 각 아연금속-공기 2차 전지에 대해, 전지 성능을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 9a 내지 9d는, 상기 평가에서 1회 사이클 이후, 그리고 상기 평가를 모두 끝낸 후, 각각의 전지에서 분리한 양극과 분리막의 FE-SEM 및 EDS 이다.

도 10a 내지 10d는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에서 분리막을 재활용하여 제조된 아연금속-공기 2차 전지의 성능 평가 결과와, 이로부터 분리한 양극과 분리막의 FE-SEM 및 EDS 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0109] 이하, 앞서 설명한 본 발명 구현예들에 따른 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들의 평가예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] <u>실시예 1: 가교 고분자 매트릭스와 양이온 교환 수지의 복합막 형태의 분리</u>막, 및 이를 포함하는 아연금속-공기 2차 전지의 제조

[0112] <u>(1) 분리막 제조</u>

[0113] 우선, 고분자 모노머 용액을 제조하기 위해, 내화학성이며 이온 전도성을 가진 고분자 모노머를 사용하였다. 구체적으로, 상기 고분자 모노머로, 폴리바이닐알코올(PVA) 및 폴리아크릴릭애씨드(PAA) 가 7: 3 (기재 순서는, PVA:PAA) 중량비로 혼합된 혼합물을 사용하였다.

[0114] 이러한 혼합물에 증류수를 첨가하여, 고분자 모노머 용액을 제조하였다. 이때, 고분자 모노머 용액의 총 중량 100 중량%에 대해, 상기 혼합물은 7 중량%로 포함되고, 잔부로 상기 증류수가 포함되도록 하였다.

[0115] 상기 고분자 모노머 용액을 전기 방사 장치에 도입한 뒤, 8 ㎕/min의 방사 속도로 전기 방사하여, 복수의 고분자 섬유를 형성하였다. 총 240 분간 수행하여, 두께가 25 ㎛인 다공성 집합체를 수득하였다. 이때, 상기 다공성 집합체는, 복수의 고분자 섬유(평균 직경: 0.5㎛)가 집합되고, 이들 사이에 기공(평균 크기: 2㎛)이 존재하는 형태이다.

[0116] 이후, 상기 다공성 집합체를, 150 ℃의 진공 오븐에서 3 시간 동안 열처리하여, 서로 다른 복수의 고분자 섬유 사이에 가교 결합이 형성되게끔 하였다. 이 공정을 통해 두께가 23 ㎛인 가교 고분자 매트릭스가 수득되었으며, 이는 가교 결합된 복수의 고분자 섬유(평균 직경: 0.5㎛) 및 이들 사이에 형성된 기공(평균 크기: 2㎛)을 포함하는 구조로, 후술되는 평가예에서 확인 가능하다.

[0117] 한편, 양이온 교환 수지로 나피온(Nafion)을 사용하여, 양이온 교환 수지 용액을 제조하였다. 이때, 양이온 교환 수지의 총 중량 100 중량%에 대해, 3 내지 5 중량%가 포함되도록 하고, 잔부로는 증류수가 포함되도록 하였다.

[0118] 앞서 수득된 두께 23 ㎛의 가교 고분자 매트릭스를 가로: 5cm 및 세로 5cm 로 제단한 뒤, 유리판 위에 고정한 상태에서 수평을 맞추고, 상기 양이온 교환 수지 용액을 일정량(1 내지 3 ㎕) 취하여 상기 가교 고분자 매트릭스의 표면 상에 균일하게 도포하고, 80 ℃에서 3 시간 동안 건조시켰다.

[0119] 그 결과, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상기 양이온 교환 수지가 함침된 복합막 형태의 분리막을 수득할 수 있었다.

[0120] <u>(2) 아연금속-공기 2차 전지 제조</u>

[0121] 양극으로는, (주)미트의 코발트 옥사이드계 양극을 사용하였다. 한편, 음극의 경우, 1 내지 8몰의 황산 아연 용액 내에서, 니켈 포일(Ni foil) 상에 아연 금속을 전기 도금한 것을 사용하였다. 상기 음극을 니켈 탭(Ni tap)에 연결하고, 상기 양극과 상기 분리막을 이용하여, 도 3과 같이 구성하여 아연금속-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0123] <u>비교예 1: 폴리올레핀계 분리막 및 이를 포함하는 아연금속-공기 2차 전지</u> 제조

[0124] (1) 분리막 선택

[0126] 실시예 1의 분리막 대신, 시판 중인 폴리올레핀막(두께 약 24㎛, Celgard사 제품)을 선택하였다.

[0127] (2) 아연금속-공기 2차 전지 제조

[0128] 실시예 1과 동일한 방법으로, 분리막으로 폴리올레핀막을 적용한 아연금속-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0130] 비교예 2: 고분자 필름 및 이를 포함하는 아연금속-공기 2차 전지 제조

[0131] (1) 분리막 제조

[0132] 실시예 1에서 사용한 고분자 모노머 용액을 이용하여, 고분자 필름을 제조하였다. 구체적으로, 상기 고분자 모노머 용액을 일정량(5 내지 10㎕) 취하여 유리판 위에 캐스팅(casting)한 후 80 ℃에서 3 시간 동안 건조시켜, 두께가 27 ㎛인 고분자 필름을 제조하였다.

[0133] (2) 아연금속-공기 2차 전지 제조

[0134] 실시예 1의 분리막 대신 상기 고분자 필름을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 아연금속-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0136] 비교예 3: 양이온 교환 수지 필름 및 이를 포함하는 아연금속-공기 2차 전지 제조

[0137] (1) 분리막 제조

[0138] 실시예 1의 분리막 대신, 실시예 1에서 사용한 양이온 교환 수지 용액을 이용하여, 양이온 교환 수지 필름을 제조하였다. 구체적으로, 상기 양이온 교환 수지 용액을 일정량(5 내지 10㎕) 취하여 유리판 위에 캐스팅(casting)한 후 80 ℃에서 3 시간 동안 건조시켜, 두께가 27 ㎛인 양이온 교환 수지 필름을 제조하였다.

[0139] (2) 아연금속-공기 2차 전지 제조

[0140] 실시예 1의 분리막 대신 양이온 교환 수지 필름을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 아연금속-공기 2차 전지를 제조하였다.

[0142] 평가예 1: 가교 고분자 매트릭스의 물성 평가

[0143] 실시예 1의 분리막에 포함된 가교 고분자 매트릭스의 물성을 평가하고자, 고분자 모노머 용액을 전기 방사 하여 형성된 다공성 집합체(도면에서, before thermal treatment로 표시) 및 이를 열처리 하여 형성된 가교 고분자 매트릭스(도면에서, after thermal treatment로 표시)의 물성을 비교하여 평가하였다.

[0144] 구체적으로, 도 4a는 상기 다공성 집합체 및 상기 가교 고분자 매트릭스에 대한 FT-IR 결과를 나타낸 것이다.

[0145] 도 4a를 참고하면, 상기 가교 고분자 매트릭스에는, 상기 다공성 집합체에 존재하던 작용기가 사라진 반면, 새로이 생성된 작용기가 존재함을 알 수 있다. 이는 곧, 상기 열처리 과정에서, 상기 다공성 집합체 내 복수의 고분자 섬유 간 가교 결합이 형성된 것을 뒷받침한다.

[0146] 또한, 도 4b는, 상기 다공성 지지체 및 상기 가교 고분자 매트릭스를 각각 6 M 농도의 KOH 전해액에 함침시킨 상태에서 촬영한 사진이다.

[0147] 도 4b에 표시한 바와 같이, 상기 다공성 지지체가 함침된 KOH 전해액의 경우, 겔 함량(gel content)은 45 중량%이며, 상기 다공성 지지체가 상당히 용해되었음을 알 수 있다. 그에 반면, 상기 가교 고분자 매트릭스가 함침된 KOH 전해액의 경우, 겔 함량(gel content)은 99 중량%이며, 상기 가교 고분자 매트릭스가 거의 용해되지 않았음을 알 수 있다.

[0148] 종합적으로, 실시예 1의 분리막에 포함된 가교 고분자 매트릭스는, 전 단계의 다공성 집합체와 대비하여, 복수의 고분자 섬유 사이에 가교 결합이 존재함으로써, 화학적 치수 안정성이 더욱 향상된 것임을 알 수 있다.

[0150] <u>평가예 2: 분리막의 기계적 물성 평가</u>

[0151] 도 5a는 실시예 1의 분리막 표면을 촬영한 SEM 사진이며, 도 5b는 그 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

[0152] 도 5a의 표면 사진과 도 5b의 단면 사진을 참고하면, 가교 고분자 매트릭스 및 이에 함침된 양이온 교환 수지의 구조를 확인할 수 있다.

[0153] 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스의 구조는, 가교 결합된 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 불규칙하게 집합된 것이고, 이에 의해 상호 연결된 기공 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0154] 보다 구체적으로, 상기 가교 고분자 매트릭스는, 상기 양이온 교환 수지가 함침되지 않은 상태에서, 복수의 고분자 섬유 각각의 직경이 평균적으로 0.5 ㎛ ㎛이며, 이에 따라 형성된 기공의 크기는 평균적으로 2 ㎛이며, 기공도가 40 부피%인 것이다.

[0155] 또한, 상기 양이온 교환 수지는, 상기 가교 고분자 매트릭스 내 상호 연결된 기공 구조에 결함 없이 함침되어, 3차원 충진 구조(super lattice)를 이룬 것을 확인할 수 있다.

[0156] 한편, 실시예 1(도면에서, PBE membrane으로 표시) 및 비교예 1(도면에서, Celgard3501로 표시) 각각에 대해, 응력-변형률(strain-stress), 인장 강도(tensile strength), 파단점에서의 연신율(elongation at break) 및 인장 탄성률(tensile modulus)을 각각 측정하여 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.

[0157] 도 6a 및 도 6b를 참고하면, 실시예 1은, 비교예 1과 대비하여 파단점에서 낮은 연신율을 보임에도 불구하고, 높은 인장 탄성율을 나타냄을 알 수 있다.

[0158] 종합적으로, 실시예 1의 분리막은, 가교 고분자 매트릭스 및 그 내부의 상호 연결된 기공 구조에 균일하게 함침된 양이온 교환 수지에 의해 3차원 충진 구조(super lattice)를 이룸으로써, 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)에 비하여 우수한 기계적 물성을 발현하는 것으로 평가된다.

[0160] <u>평가예 3: 분리막의 화학적 물성 평가</u>

[0161] 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 각 분리막에 대해, 디퓨젼 셀(diffusion cell)을 제조하여 그 화학적 물성을 평가하였다.

[0163] 구체적으로, 각각의 디퓨젼 셀에서, 좌측에는 0.5몰의 징크 하이드록사이드(zinc hydroxide)를 용해시킨 전해액을, 우측에는 순수 전해액을, 그리고 가운데 연결 부분에 분리막을 위치시켰다. 일정 시간마다 우측 셀의 용액을 일정량 취한 후 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) 분석 방법을 통해 아연 이온의 농도를 알아내었다.

[0164] 각 경우, 시간에 따른 징케이트(zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$) 투과도를 측정하여, 그 결과를 도 7a에 나타내었다. 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1, 도면에서 Celgard3501로 표시)의 경우, 기공이 존재하여 징케이트 투과도가 가장 높은 것으로 확인된다. 한편, 고분자 필름(비교예 2, 도면에서 PVA/PAA로 표시)의 경우, 이온 전도성은 있으나 기공은 존재하지 않아 징케이트 투과도가 비교에 1의 절반 정도로 감소한 것이 확인된다._

[0166] 그에 반면, 실시예 1의 분리막(도면에서, PBE membrane으로 표시)의 경우, 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)뿐만 아니라 고분자 필름(비교예 2)에 비해 징케이트 투과도가 낮은 것으로 확인된다. 이는, 가교 고분자 매트릭스와 양이온 교환 수지의 복합막 형태인 것에 기인한 것이며, 양이온 교환 수지 필름(비교예 3, 도면에서 Nafion film으로 표시)에서 징케이트 투과도가 거의 나타나지 않는 점으로부터 뒷받침된다.

[0167] 즉, 양이온 교환 수지는 음이온을 도난 배제(donnan exclusion)함으로써 징케이트 투과도를 낮추는 데 기여하며, 이러한 양이온 교환 수지와 가교 고분자 매트릭스가 복합된 실시예 1의 분리막은 비교예 2 및 3의 중간 정도의 징케이트 투과도가 나타남을 알 수 있다.

[0168] 한편, 실시예 1 및 비교예 1의 각 분리막에 대해, pH에 따른 제타 포텐셜(zeta potential)을 측정하여, 그 결과

를 도 7b에 나타내었다. 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)은 pH가 높아질수록 급격히 따른 제타 포텐셜이 낮아지는 반면, 실시예 1의 분리막은 pH가 높아지더라도 제타 포텐셜이 거의 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0169] 이를 통해, 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)은 pH 변화, 특히 높은 pH에서의 치수 안정성이 취약한 반면, 실시예 1은 pH 변화에도 안정적인 치수 안정성이 발현됨을 알 수 있다.

[0170] 또한, 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 각 분리막에 대해, 이온 전도도 및 확산 계수를 측정하여, 그 결과를 도 7c에 나타내었다. 이온 전도도 및 확산 계수 모두, 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)이 가장 높고, 고분자 필름(비교예 2). 실시예 1의 분리막, 양이온 교환 수지 필름(비교예 3) 순으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 도 7a 내지 7c를 종합적으로 고려할 때, 시판 중인 폴리올레핀막(비교예 1)은, 우수한 이온 전도성을 가지고 있음에도 불구하고, 징케이트 투과도가 높고, pH 변화에 따른 안정성이 낮아, 금속-공기 전지의 2차 전지화에 부적합함을 확인할 수 있다.

[0172] 그에 반면, 실시예 1의 분리막의 경우, 양이온 교환 수지와 가교 고분자 매트릭스가 복합된 형태로써 각 소재의 이점, 즉 양이온 교환 수지에 의한 징케이트 투과 방지 효과, 및 가교 고분자 매트릭스에 의한 pH 안정성을 모두 취할 수 있어, 금속-공기 전지의 2차 전지화에 기여할 수 있다고 평가된다.

[0174] <u>평가예 5: 전지 성능 평가</u>

[0175] 실제로, 실시예 1 및 비교예 1의 각 아연금속-공기 2차 전지에 대해, 상온에서 20mA/cm^2 의 전류 속도로 성능을 평가하여, 그 결과를 각각 도 8a(실시예 1) 및 도 8b(비교예 1)에 나타내었다.

[0176] 도 8a 및 도 8b를 참고하면, 시판 중인 폴리올레핀막을 적용한 전지(비교예 1)와 대비하여, 실시예 1의 전지는 두배 가량 향상된 사이클 수명을 가지는 것이 확인된다. 이는, 평가예 4에서 확인된 바와 같이, 각 전지에 적용된 분리막의 징케이트 투과도 차이에 기인한 것이다.

[0177] 구체적으로, 실시예 1 분리막의 경우, 시판 중인 폴리올레핀막과 달리, 징케이트(zincate)가 음극에서 양극으로 투과되는 것을 효과적으로 억제할 수 있는 것이다. 이에 따라, 시판 중인 폴리올레핀막을 적용한 전지(비교예 1)와 대비하여, 실시예 1의 전지에서는 음극의 가역성이 높고, 양극 표면에 저항층이 형성되는 것이 방지되어, 보다 우수한 사이클 수명 특성이 나타나는 것이다.

[0178] 다만, 전지 성능 평가가 2000 분 지속된 이후부터는. 시판 중인 폴리올레핀막을 적용한 전지(비교예 1)와 실시예 1의 전지 모두, 성능이 상당히 감소된 것을 확인할 수 있다. 이는 공기극을 사용하는 시스템의 근본적인 문제로, 평가 중 공기극을 통해 전해액의 증발이 일어나, 전체적으로 전지의 성능이 저하되는 것이다. 또한, 음극의 자발적인 수소 발생 반응으로 인해 비가역 용량이 증가하는 것 또한 성능 저하의 이유이다.

[0179] 한편, 상기 전지 성능 평가에서 1회 사이클 이후, 그리고 상기 전지 성능 평가를 모두 끝낸 후, 각각의 전지에서 양극과 분리막을 분리하여 그 표면 특성을 관찰하였다. 구체적으로, 비교예 1의 전지의 경우(도 9a 및 도 9c)에서는, 실시예 1의 경우(도 9b 및 도 9d)보다, 많은 양의 징케이트(zincate, $Zn(OH)_4^{2-}$)가 분리막을 투과하여, 양극 표면에 징크 옥사이드(zinc oxide)로 석출된 것을 확인할 수 있다.

[0180] 또한, 전지 성능 평가를 모두 끝낸 후의 분리막을 재활용하여, 각각의 전지를 새로 제작하고, 동일한 조건에서 다시 전지 성능 평가를 진행하였다. 그 결과를 각각 도 10a 및 도 10 c(비교예 1) 및 도 10b 및 도 10d(실시예 1)에 나타내었다.

[0182] 실시예 1(도 10b 및 도 10d)의 경우, 이전과 동일한 성능을 보이는 반면, 비교예 1(도 10a 및 도 10 c)은 이전보다 전지 성능이 저하된 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1 의 분리막의 손상이 극심함을 의미하며, 양극 및 음극의 성능을 제외할 경우 실시예 1 분리막 자체의 성능은 변함이 없음을 알 수 있다.

[0184] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른

구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0186] 10: 고분자 섬유

20: 양이온 교환 수지

100: 분리막

200: 아연금속-공기 2차 전지

201: 음극 홀더

202: 음극

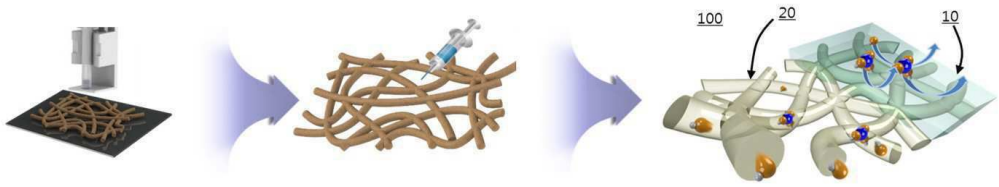
203 : 양극 홀더

204: 양극

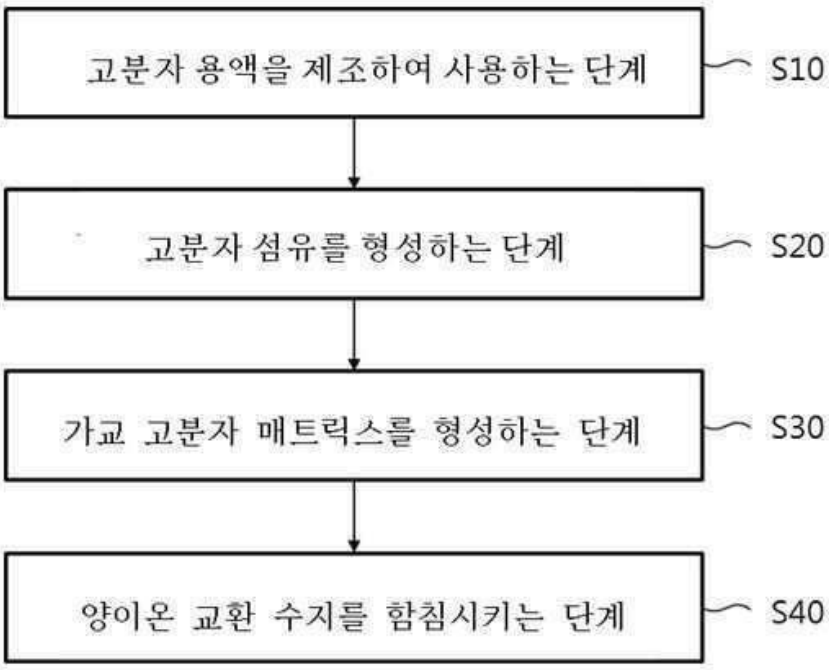
205: 전지 커버

도면

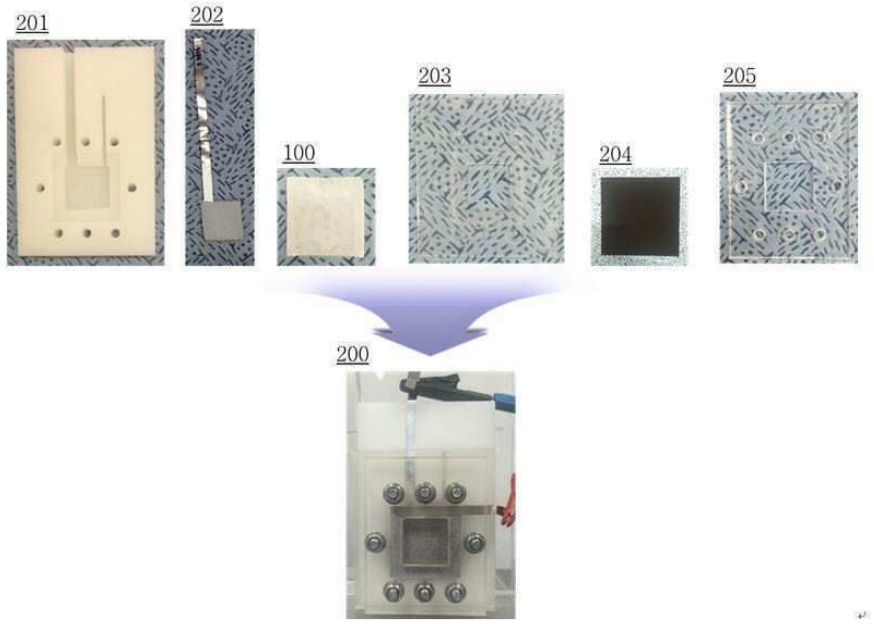
도면1



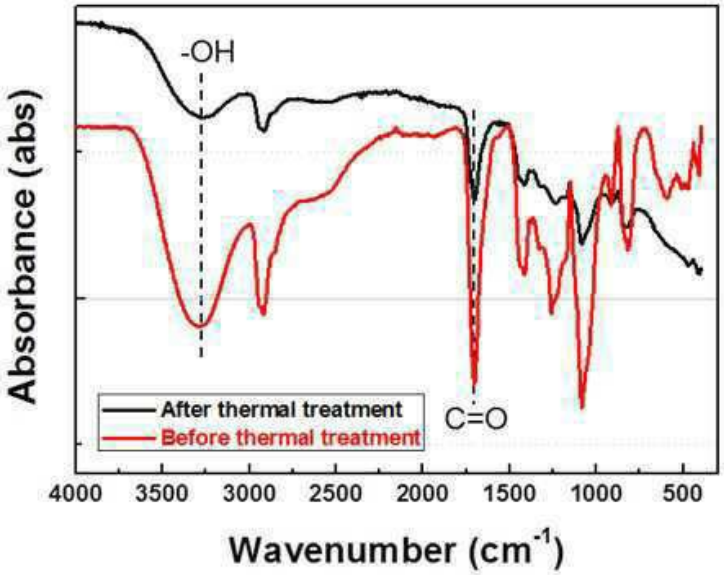
도면2



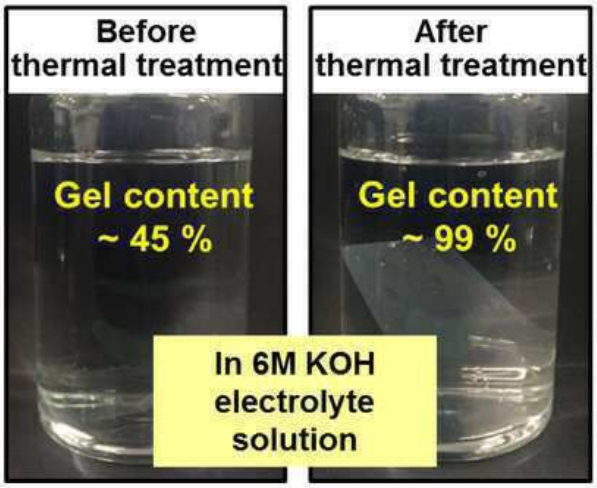
도면3


201
202
100
203
204
205
200

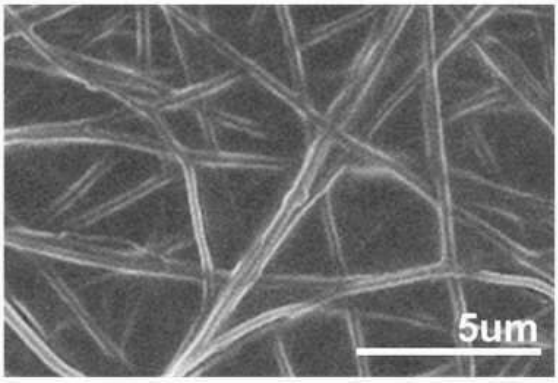
도면4a


-OH
C=O
After thermal treatment
Before thermal treatment
Absorbance (abs)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

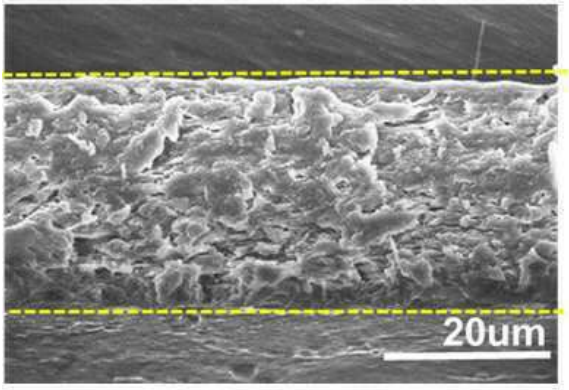
도면4b



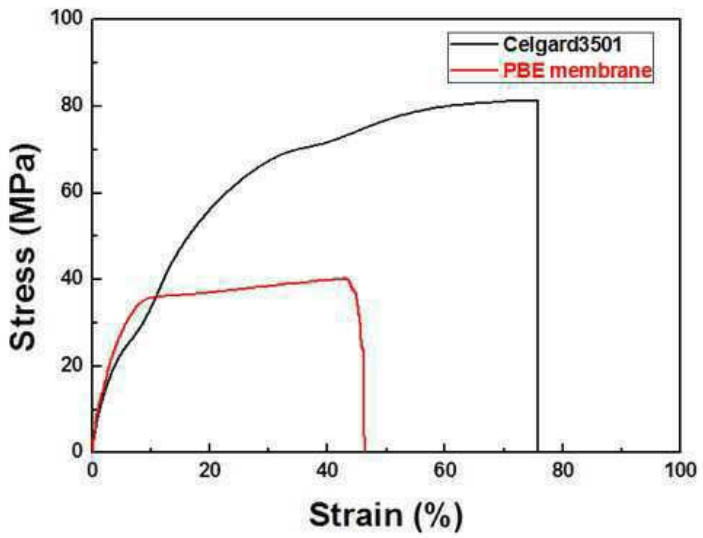
도면5a



도면5b



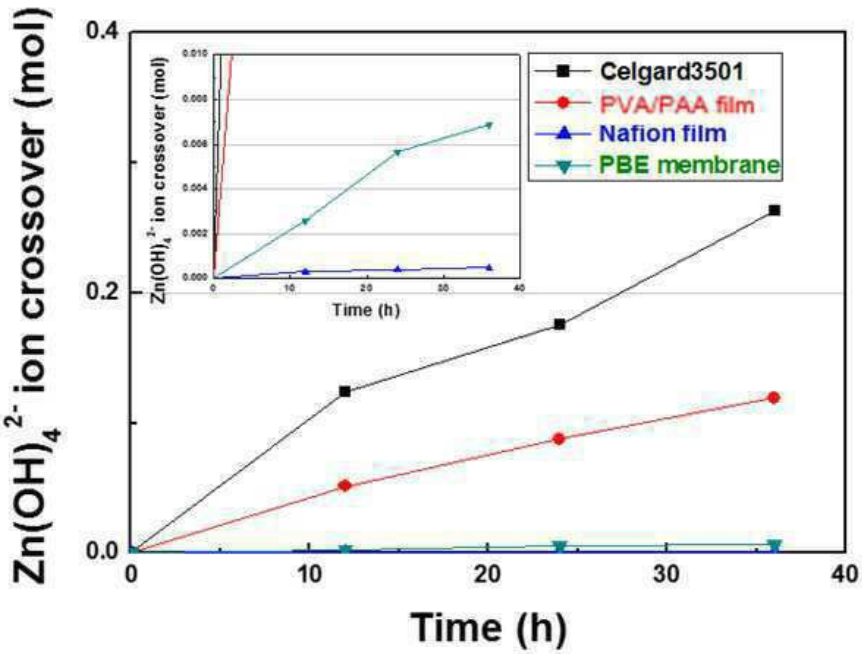
도면6a



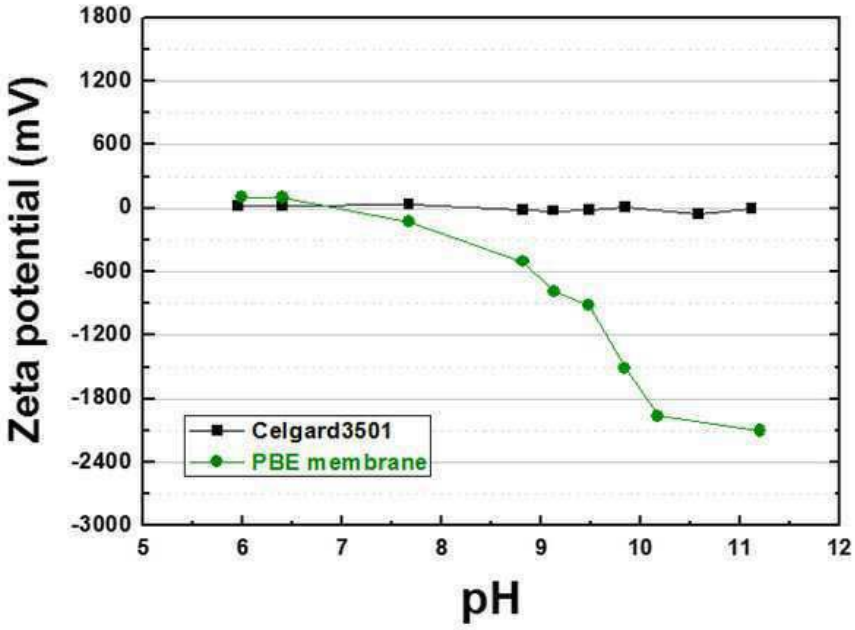
도면6b

	Tensile Strength / MPa	Elongation at Break / %	Tensile Modulus / MPa
Celgard3501	81.3	75.9	751.4
PBE membrane	39.4	46.2	973.1

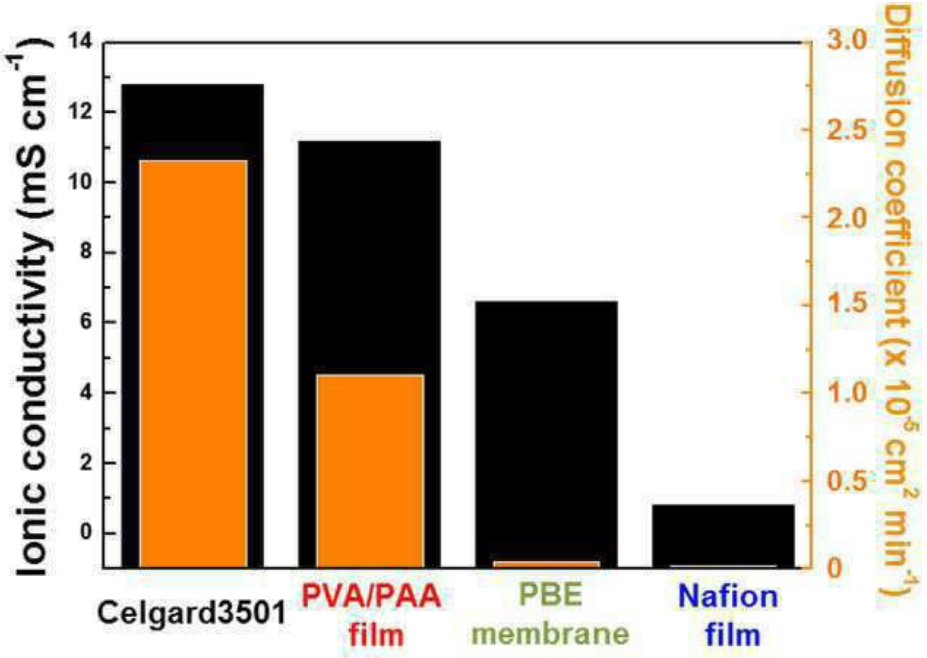
도면7a


Zn(OH)4 2- ion crossover (mol)
Time (h)
Celgard3501
PVA/PAA film
Nafion film
PBE membrane
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40

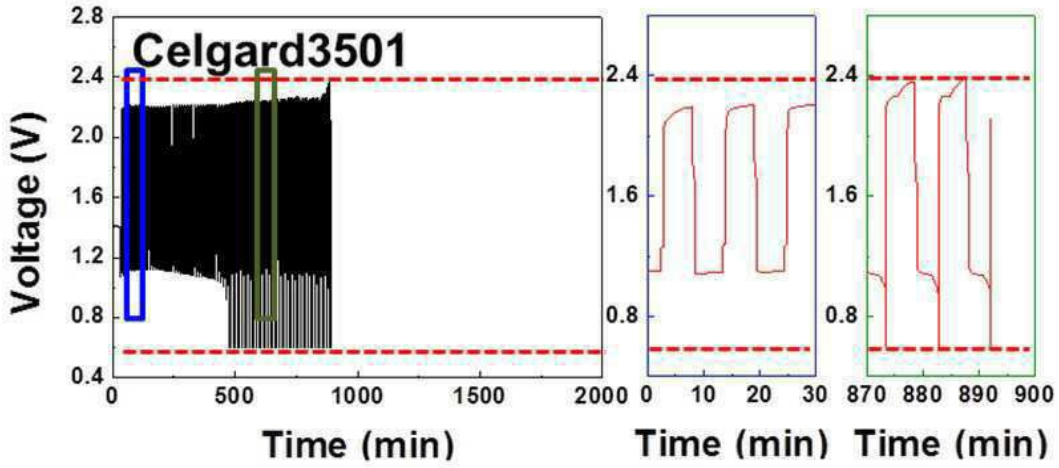
도면7b


Zeta potential (mV)
pH
Celgard3501
PBE membrane
1800
1200
600
0
-600
-1200
-1800
-2400
-3000
5
6
7
8
9
10
11
12

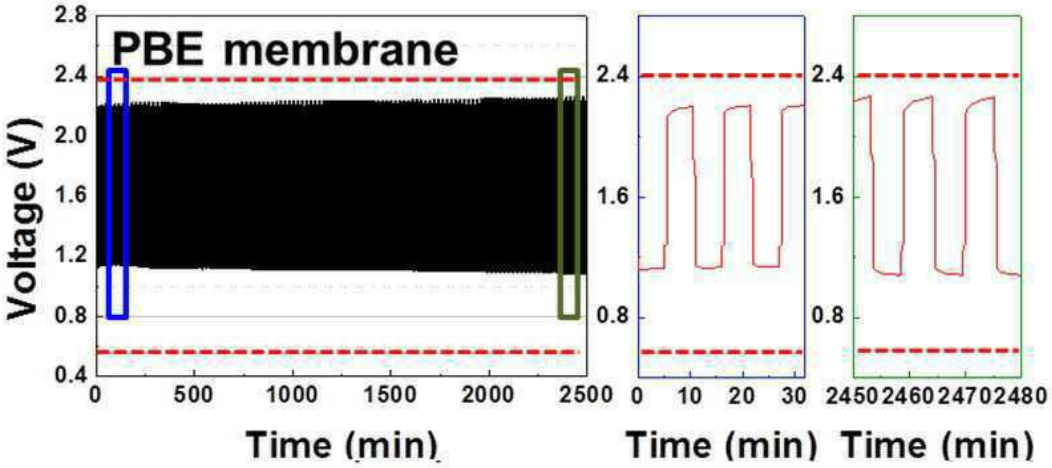
도면7c


Ionic conductivity (mS cm-1)
Diffusion coefficient (x 10-5 cm2 min-1)
Celgard3501
PVA/PAA film
PBE membrane
Nafion film

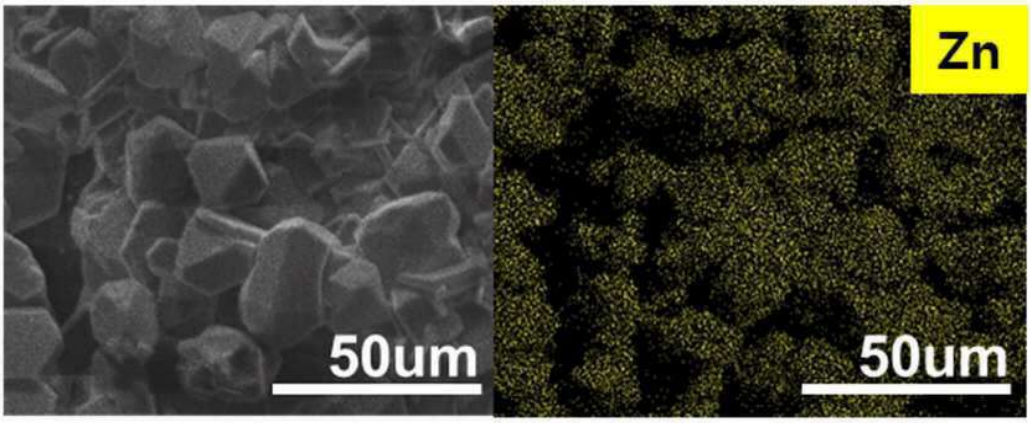
도면8a


Celgard3501
Voltage (V)
Time (min)
Time (min)
Time (min)

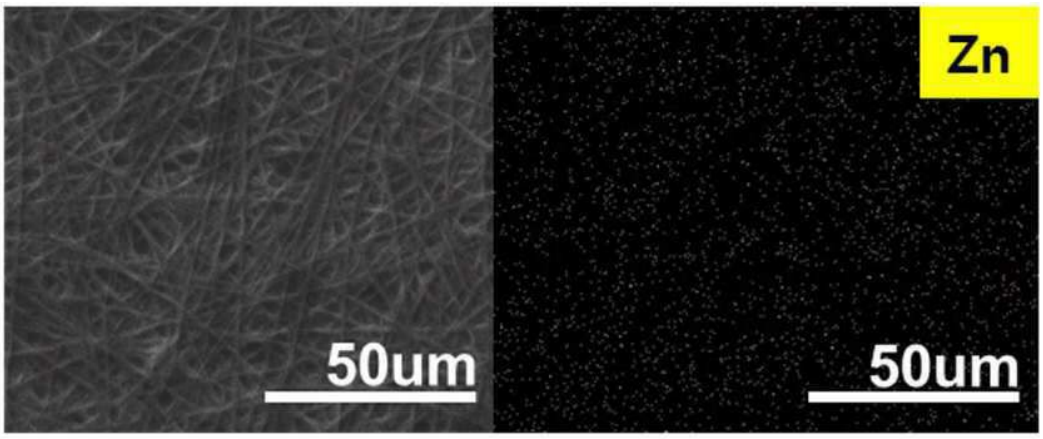
도면8b



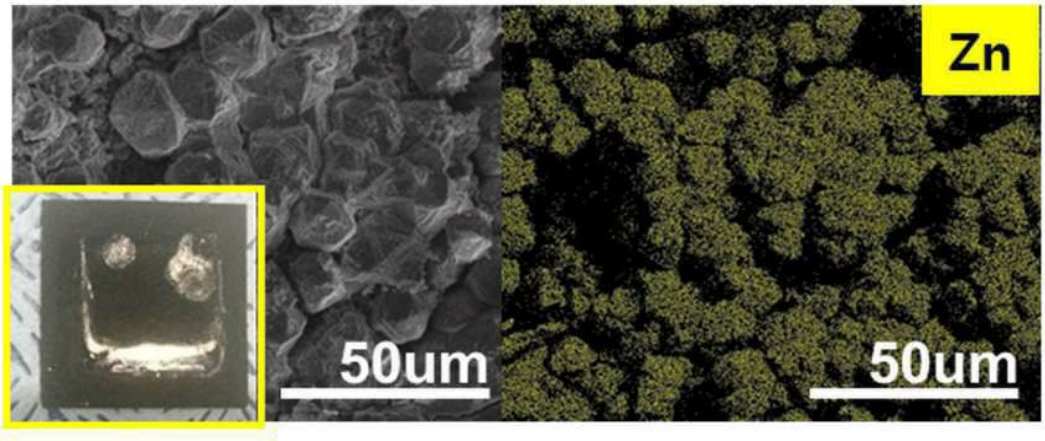
도면9a



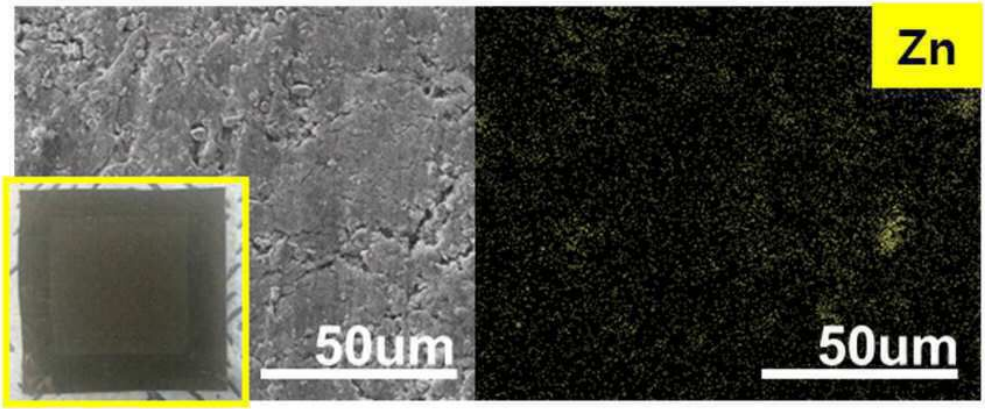
도면9b



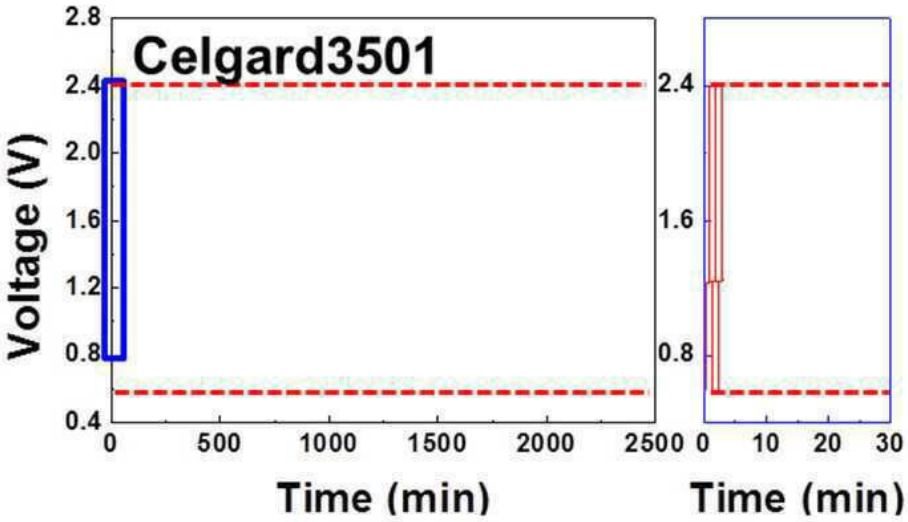
도면9c



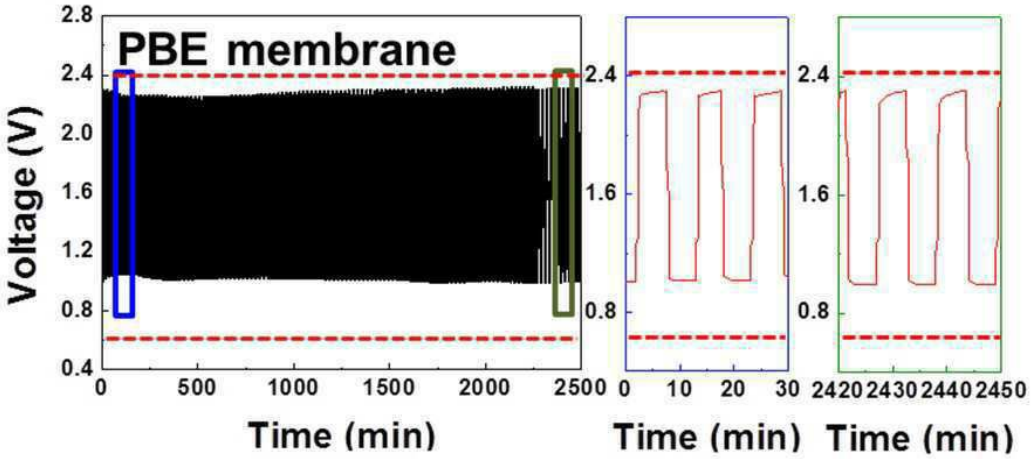
도면9d



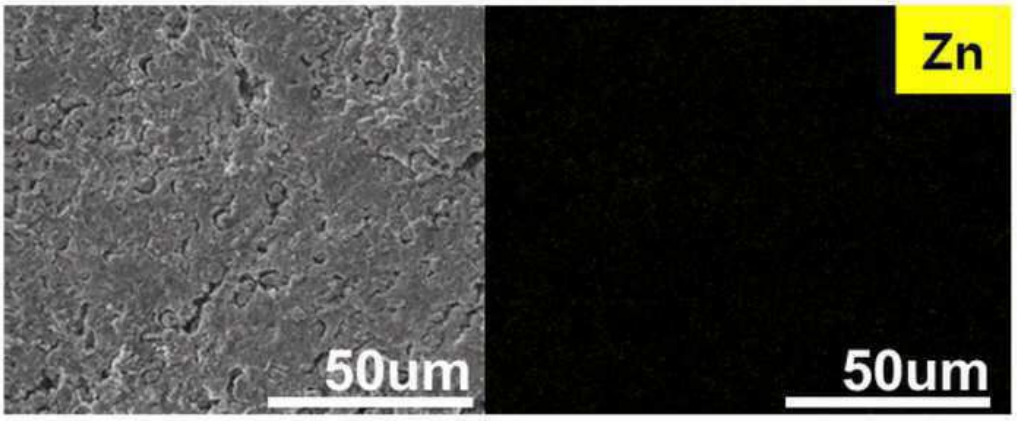
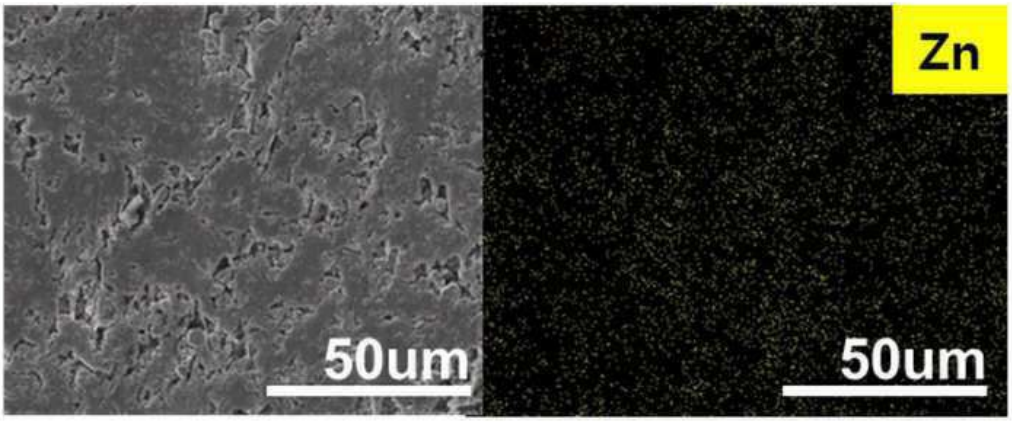
도면10a



도면10b



도면10c



도면10d