



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월27일  
(11) 등록번호 10-1720417  
(24) 등록일자 2017년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 12/08* (2015.01) *H01M 10/0567* (2010.01)  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 4/96* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*H01M 12/08* (2013.01)  
*H01M 10/0567* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0066651  
 (22) 출원일자 2015년05월13일  
 심사청구일자 2015년05월13일  
 (65) 공개번호 10-2016-0133737  
 (43) 공개일자 2016년11월23일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US07582385 B2\*  
 WO2001033658 A2\*  
 EP0354752 A2  
 US05250370 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 부산대학교 산학협력단  
 부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)  
 (72) 발명자  
 신현철  
 부산광역시 해운대구 반여로 67, 102동 1404호 (반여동, 해운대메가센텀한화꿈에그린아파트)  
 김홍익  
 부산광역시 기장군 기장읍 차성로344번길 13, 106동 304호 (한신아파트)  
 (74) 대리인  
 남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 4 항

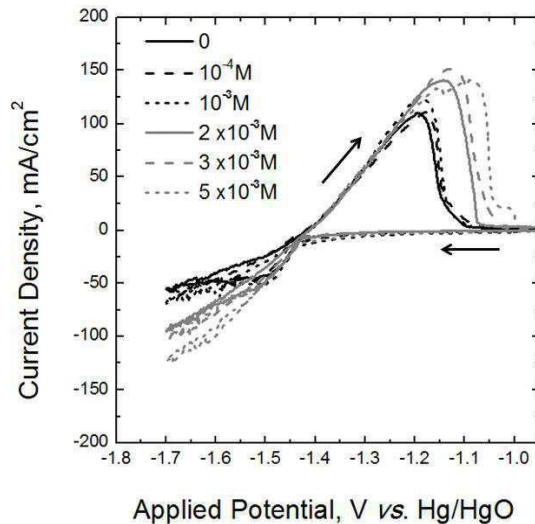
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 아연 및 주석 이온을 함유하는 알칼리성 전해질을 포함하는 아연 공기 전지

(57) 요약

본 발명은 아연판 또는 금속 아연 분말로 이뤄진 음극; 공기 또는 산소로 이뤄진 양극; 아연 및 주석 이온을 함유하는 알칼리성 전해질을 포함하는, 아연 공기 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/96* (2013.01)

*H01M 2300/0014* (2013.01)

*Y02E 60/128* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M1A2A2029543

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 아연금속-공기 2차 전지의 세부 저항 분석을 통한 반응 및 열화 기구 연구

기여율 1/1

주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

아연 이온, 주석 이온 및 KOH를 함유하는 아연공기전극용 알칼리성 전해질로서, 상기 주석 이온은 SnO를 상기 전해질에 첨가함에 의해 얻어지고, 상기 SnO는  $10^{-3}$  M 내지  $5 \times 10^{-3}$  M 첨가되어, 아연공기전극의 충방전시 음극에 아연 수지상 형성을 억제하고, Sn 이온이 없는 경우에 비해 환원 및 산화 반응을 동시에 증가시키는, 아연공기전극용 알칼리성 전해질.

**청구항 2**

아연판 또는 금속 아연 분말로 이뤄진 음극;  
다공성 탄소재료 및 산소 산화/환원 반응 촉매로 이뤄진 양극;  
제1항의 알칼리성 전해질을 포함하는,  
아연 공기 전지.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제2항에 있어서,  
상기 음극의 아연판 또는 분말에는 부분적으로 주석 원자가 부분적으로 고용체를 형성함을 특징으로 하는,  
아연 공기 전지.

**청구항 5**

제4항에 있어서,  
상기 주석은 정방정계 구조를 가지고,  
상기 아연은 6방정계 밀집 구조를 가짐을 특징으로 하는,  
아연 공기 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아연 공기 전지의 충전시 아연의 수지상 성장을 억제하기 위한 첨가제에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 아연 공기 전지의 기술적 완성에도 불구하고 전기적으로 충전 가능한 아연 공기 전지의 상업화는 아직 성공적이지 못하며, 이의 주된 원인은 아연 공기 전지의 충방전 성능의 열악함 때문이다. 아연 공기 이차 전지의 낮은 전기적 충전능력의 가능한 원인들, 예컨대 아연 부식, 충방전 중 물 소비, 아연 산화물 침전, 아연의 수지상 성장과 같은 원인들이 제기되고 있다. 이중 아연의 수지상 성장은 결정적 요인이다.

[0003] 여러 무기 첨가제 예컨대, CdO, PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 아연의 전해 도금 시 수지상 성장 억제를 위해 시험되었다. 이 첨가제를 물에 용해시키면 아연보다 더 높은 환원 전위를 가지는 금속 이온을 생성시킨다. 따라서, 첨가제 내의 금속 원소는 전기화학적 환원 과정 중 쉽게 아연과 결합하고 아연 성장 패턴에 영향을 미칠 수 있다. 특히, Pb의 효과는 큰 것으로 알려져 있다. 매우 적은 양의 Pb 이온으로도 아연의 수지상 성장 및

수소 발생 반응 둘 모두를 크게 억제한다. 그러나, Pb 함유 물질의 잠재적 위험성 때문에 적합한 대안을 찾으려는 시도는 계속되어오고 있다.

[0004] 금속 Sn은 상기한 무기 첨가제들과 같이 Zn 보다 더 높은 환원 전위를 가질 뿐만 아니라 친환경적이고 경제적이다. Sn 이온이 공기 아연 전지의 전해질에 존재하여 충전시 발생하는 Zn의 수지상 성장의 억제가 가능하다면, 독성을 갖는 기존 첨가제를 낮은 비용으로 대체 가능하다.

[0005] 본 발명자는 SnO 를 알칼리 용액에 첨가하여 Zn 를 전해도금하는 경우, 불안정한 수지상 성장을 성공적으로 억제함을 발견하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은 아연 공기 전지의 충/방전 시 Zn 의 수지상 성장을 억제함을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은 아연관 또는 금속 아연 분말로 이뤄진 음극; 다공성 탄소재료 및 산소 산화/환원 반응 촉매로 이뤄진 양극; 및 아연 및 주석 이온을 함유하는 알칼리성 전해질을 포함하는, 아연 공기 전지에 관한 것이다.

[0008] 상기 주석 이온은 SnO를 상기 전해질에 첨가함에 의해 얻어지고, 상기 SnO는  $10^{-3}$  M 이상 첨가됨을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 SnO는  $10^{-3}$  M 내지  $5 \times 10^{-3}$  M 첨가됨을 특징으로 한다.

[0009] 상기 음극의 아연관 또는 분말에는 부분적으로 주석 원자가 부분적으로 고용체를 형성함을 특징으로 하며, 상기 주석은 정방정계 구조를 가지고, 상기 아연은 6방정계 밀집 구조를 가짐을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명의 아연 공기 전지는 알칼리 전해질에 매우 적은 양의 SnO를 첨가하여 충전시 아연의 수지상 성장을 억제한다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1a는 상이한 SnO 함량을 가진 전해질에서 얻어진 순환 전압전류법의 결과를 보여준다.

도 1b는 본 발명의 실시예의 순환 전압전류법에서 산화 영역에서의 전하량의 증가와 환원 영역에서 전하량의 증가가 유사한 양임을 보여주는 그래프이다.

도 2a 내지 d는  $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정 전류 밀도를 인가하여 얻은 Zn 전해 박막의 현미경 이미지로서, 전해질 내에 첨가된 SnO 함량에 따른 Zn 전해박막의 형상 변화를 보여주는 결과이다.

도 3a는 SnO가 첨가된 경우 제조된 전해 도금층을 추가로 분석하기 위해, 동적 SIMS 분석을 사용하여,  $3 \times 10^{-3}$  M SnO 함유 전해질 내에서 제조된 전해 도금층에 대해 화학 깊이 분석법(chemical depth profile)을 수행한 결과이다.

도 3b는 X-선 회절분석 패턴을 보여주며, Sn이 정방정계 구조를 가짐과 함께 Zn의 전형적 6방정계 밀집 구조를 보여준다.

도 4는 실시예 7로 얻은 도금층의 현미경 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0013] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0015] 3전극 전기화학 비이커셀로 본 발명의 모든 전기화학 실험을 수행하였다. 니켈 호일(Alfa Aeser, 99.9%)을 600 그리드 에머리 페이퍼로 연마하였고 증류수로 세정하여 작동전극의 기재로 사용하였다. 이 기재를 마스크하여 1 cm<sup>2</sup> 면적이 전해질에 노출되도록 하였다. Pt 와이어 및 Hg/HgO 전극을 각각 반대전극 및 기준전극으로서 사용하였다.

**실시 예 1**

[0016] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고 SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가하지 않는 전해질을 준비하였다. -0.5 ~ -1.7 V vs. Hg/HgO의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 전류(constant current) 밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시 예 2**

[0017] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고 10<sup>-4</sup> M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다. -0.5 ~ -1.7 V vs. Hg/HgO의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시 예 3**

[0018] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고 10<sup>-3</sup> M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다. -0.5 ~ -1.7 V vs. Hg/HgO의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시 예 4**

[0019] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고 2×10<sup>-3</sup> M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다. -0.5 ~ -1.7 V vs. Hg/HgO의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시 예 5**

[0020] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고 3×10<sup>-3</sup> M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다. -0.5 ~ -1.7 V vs. Hg/HgO의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시예 6**

[0021] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고  $5 \times 10^{-3}$  M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다.  $-0.5 \sim -1.7$  V vs. Hg/Hgo의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도  $40 \text{ mA/cm}^2$ 로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

**실시예 7**

[0022] 0.4 M ZnO(Alfa Aeser, 99.99%)를 6 M KOH(Junsei, 85%)의 수용액에 용해시키고  $10^{-2}$  M SnO(Alfa Aeser, 99.9%)를 첨가한 전해질을 준비하였다.  $-0.5 \sim -1.7$  V vs. Hg/Hgo의 전압 범위에서 1 mV/s의 스캔속도로 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 또한, 일정 전류(constant current) 밀도  $40 \text{ mA/cm}^2$ 로 900 초 동안 Zn 전해도금을 수행하였다.

[0023] **1. 평가방법**

[0024] 모든 전기화학 실험에 대해 Iviumstat(Ivium Technologies, Netherlands)를 사용하였다. 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope : FESEM, MIRA3, TESCAN, Czech Republic)으로 Zn 도금층의 형상을 관찰하였고, 이의 결정 구조를  $2^\circ /\text{min}$ 의 스캔 속도로 X-선 회절기(XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)로 분석하였다. 이 도금층의 조성을 에너지분산형 X-선 분광기(EDS, APOLLO X, AMETEK, USA)로 확인하였고, 화학 깊이 프로필을 동적 이차 이온 질량 분광기(Dynamic SIMS, CAMECA IMS-6f Magnetic Sector SIMS, CAMECA, France)로 분석하였으며, 이의 탐지 한계는 ppm-ppb 범위이다.

[0025] **2. 결과**

[0026] 도 1a는 상이한 SnO 함량을 가지는 전해질에서 얻어진 순환 전압전류법의 결과를 보여준다. 환원 측에서, 전해질에  $10^{-4}$  M SnO를 첨가했을 경우, SnO를 첨가하지 않은 경우의 순환 전압전류법의 결과와 큰 차이가 없었다. 그러나 SnO 첨가량이  $10^{-3}$  M 이거나 그 이상일 경우, 전기화학반응(환원반응)이 촉진되는 것을 알 수 있다.

[0027] 이때 환원영역에서의 반응은 금속 이온(주로, 아연산염 이온  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  및 주석산염 이온,  $\text{Sn(OH)}_3^-$ )의 환원, 수소 방출 및 히드록실 이온의 발생에 의한 반응에 의해 전류가 형성되는데, SnO를  $10^{-3}$  M에서부터 첨가량을 점점 증가시킬수록, 환원영역에서의 전기화학반응이 촉진되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 위에 상기된 금속 이온의 환원, 수소 방출 및 히드록실 이온의 환원반응 중 어떤 반응이 활성이 더 우세한지 판단하는 것은 쉽지 않다. 하지만 SnO 첨가량을  $10^{-3}$  M에서 점점 증가시킬수록 환원반응뿐만 아니라 산화반응도 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 금속 이온의 환원량이 증가했음을 의미한다. 산화 영역에서의 전하량의 증가와 환원 영역에서 전하량의 비교는 도 1b를 통해 알 수 있다.

[0028]  $10^{-3}$  M 과 동일하거나 이보다 큰 농도로 SnO가 첨가되면 금속 이온의 환원 반응을 촉진하고 SnO 함량이  $10^{-3}$  M 미만인 경우 첨가의 효과가 전혀 또는 거의 없음을 확인할 수 있다.

[0029] 도 2a 내지 d는  $40 \text{ mA/cm}^2$ 의 일정 전류 밀도를 인가하여 얻은 Zn 전해 박막의 현미경 이미지로서, 전해질 내에 첨가된 SnO 함량에 따라 Zn 전해 박막의 형상 변화를 보여주는 결과이다. SnO가 첨가되지 않은 경우(실시예1, 도 2a) 그리고  $10^{-4}$  M SnO가 첨가된 전해질(실시예2, 도 2b)에서 얻어진 Zn 전해 박막의 경우, 전체 영역에 걸쳐 Zn 수지상들이 불균일하게 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 그런데,  $10^{-3}$  M SnO를 첨가한 경우, 준비한 박막(실시예3)은 불균일한 수지상이 어느 정도 억제되었음을 확인할 수 있다(도 2c). 도 2c 내의 삽입된 이미지는 단순해진 로드 형태의 형상이 관찰된다.  $3 \times 10^{-3}$  M SnO를 첨가한 경우(실시예 5, 도 2d)의 박막에서는 상대적으로 더욱 균일하고 평평한 전해 박막층이 형성되었음을 확인할 수 있다.  $2 \times 10^{-3}$  및  $5 \times 10^{-3}$  M의 SnO를 첨가한 박막의 형상도, 비록 도면으로 예시하진 않았지만,  $3 \times 10^{-3}$  M SnO를 첨가하였을 경우와 동일한 형태였다.

[0030] Zn의 수지상 성장이 억제된 전해 박막을 추가로 분석하기 위해, 동적 SIMS 분석을 사용하여,  $3 \times 10^{-3}$  M SnO가 첨

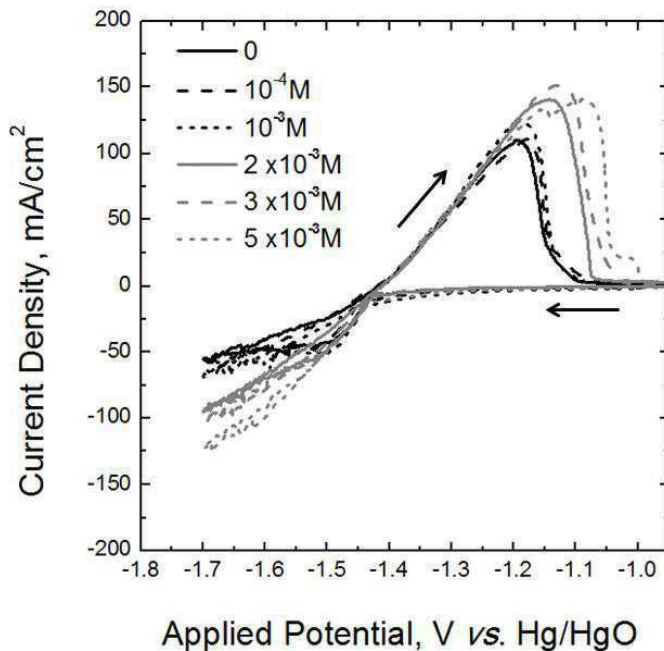
가된 전해질에서 제조된 박막에 대해 화학 깊이 분석법(chemical depth profile)을 수행하였고, 그 결과는 도 3a에서 확인된다. 이 박막은 도금된 Zn 및 Sn으로 구성되고, Sn의 측정 함량은 0.3 내지 1.5 at%이다. Zn에서 Sn의 고체 용해도는 극히 낮은 것(0.04 at%)으로 알려져 있기 때문에, 전기화학적 환원 시에 Sn 원자는 Zn 매트릭스에 부분적으로 고용체를 형성하고, 동시에 순수한 Sn 상이 형성된다고 볼 수 있다. X-선 회절분석 패턴은 전기증착이 결정성이고 Sn의 정방정계 구조를 가짐과 함께 Zn의 전형적 6방정계 밀집 구조를 보인다(도 3b가 참조됨). 이 실험 결과들로부터, 이중 금속으로 도금되는 Sn이 아연의 형상에 상당한 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

[0031] 반면에, SnO 첨가량을 더 높게 증가시켰을 경우, Zn 박막의 균일한 성장에 해로울 수 있다. 예를 들어,  $10^{-3}$  M SnO가 첨가된 전해질에서 제조된 박막(실시예 7)의 형상은 전체표면에 걸쳐 거칠고 다공성 형태인 것을 알 수 있다(도 4b). 이 박막의 약한 접착력 및 강도로 인해 세척 및 건조 중에 완전히 도금층이 파괴되거나 분리되는 현상이 발견되었다. 조성 분석으로부터(도 4b), Zn박막 내에 7 at% 정도의 많은 Sn이 검출됨을 확인할 수 있다. 이는, 이 박막에 많은 양의 2차 상, 즉 순수한 Sn이 존재함을 보여주며, 이는 또한 X-선 회절 분석 패턴으로 확인될 수 있다(도 3b). 이 전해 박막에 형성된 과량의 Sn 상은 Zn 전해 박막의 균일하고 조밀한 형성을 결정적으로 방해하는 것으로 추론된다.

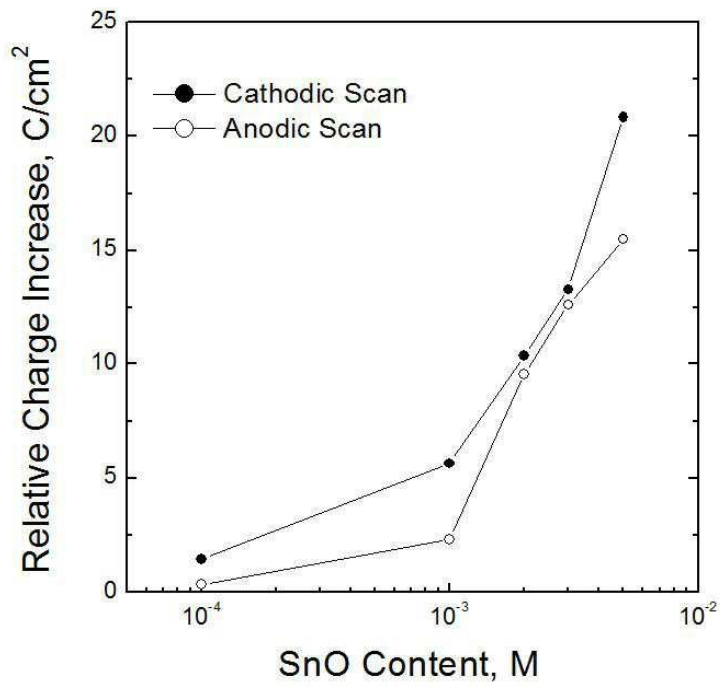
[0032] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

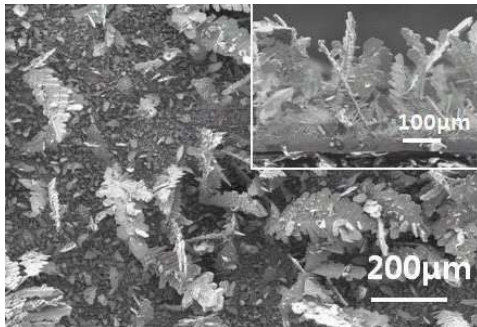
도면1a



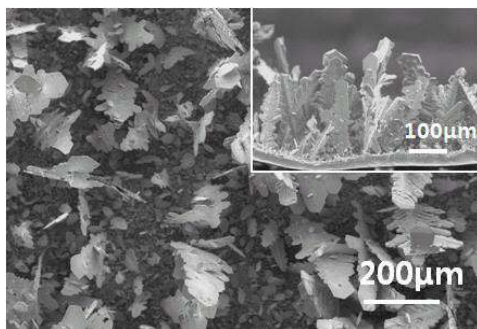
도면1b



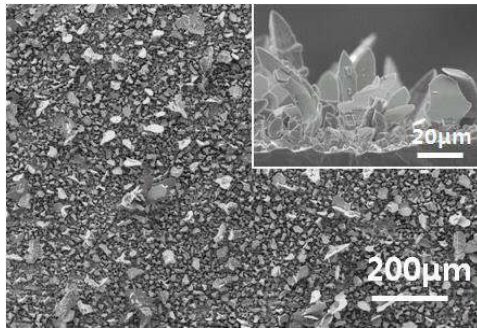
도면2a



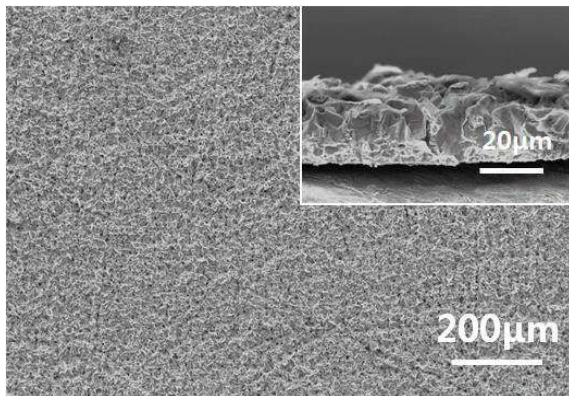
도면2b



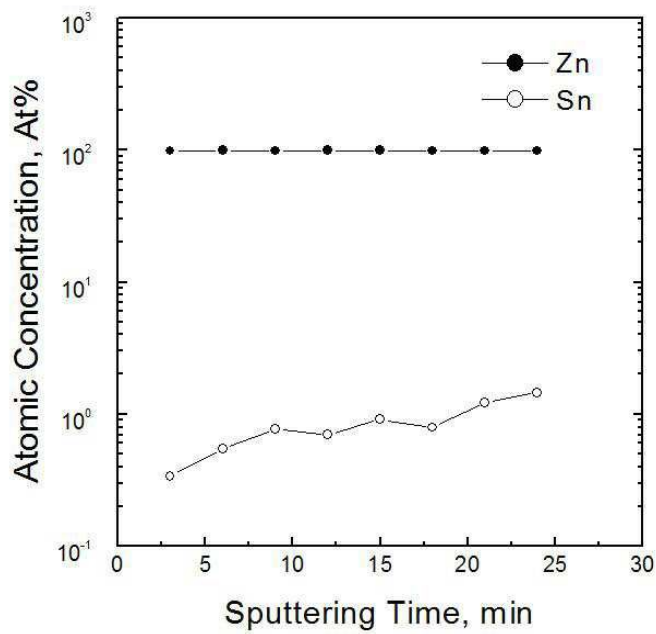
도면2c



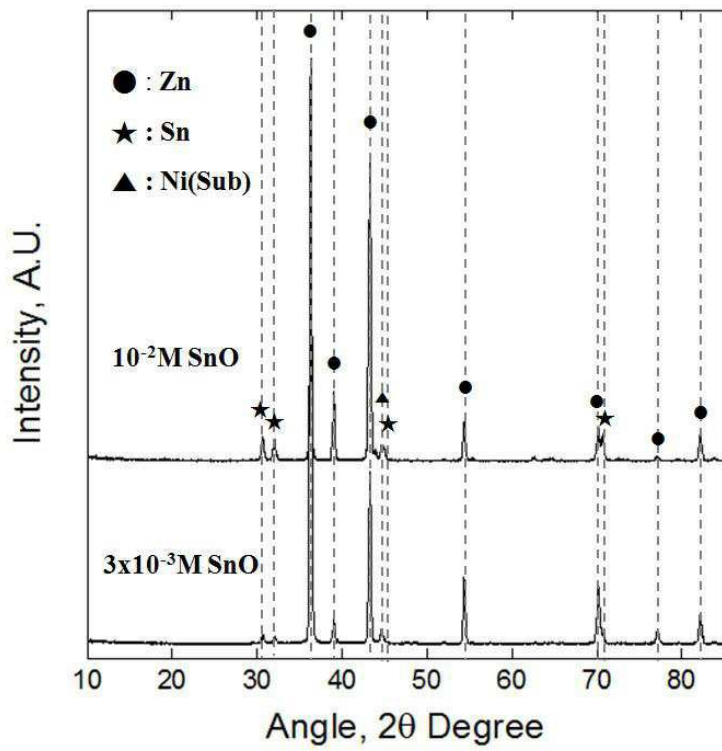
도면2d



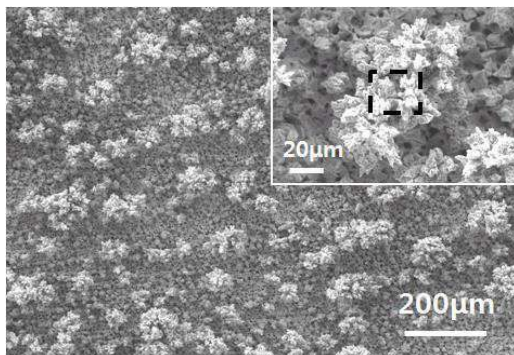
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

