(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월31일
(11) 등록번호 10-1671108
(24) 등록일자 2016년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/04* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0057210
(22) 출원일자 2015년04월23일
심사청구일자 2015년04월23일
(56) 선행기술조사문헌
JP2014026951 A*
JP2014167910 A
KR1020120087420 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
류광선
서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호 (대치동, 대치아이파크아파트)
정희원
부산광역시 해운대구 재반로103번길 23 (재송동)
양원근
울산광역시 동구 화진1길 57 (화정동)
(74) 대리인
특허법인다나

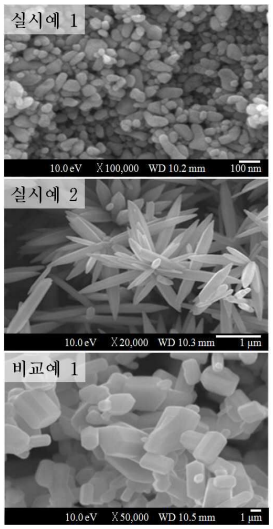
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 **산화아연을 함유하는 음극활물질 및 이를 사용한 아연공기 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 산화아연을 함유하는 음극활물질 및 이를 사용한 아연공기 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 음극활물질은, 평균 BET 비표면적 및 평균 외부 표면적이 넓은 나노 수준의 산화아연 입자를 포함하여 아연의 비가역성을 개선하는 효과가 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 상기 음극활물질을 포함하여 아연의 가역성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 전해액 저장부 및 공급부를 구비하여 전해액 손실로 인한 전지의 성능 저하 문제를 개선할 수 있으므로 전지 성능의 수명이 향상되는 효과가 우수하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/8615 (2013.01)
H01M 4/8807 (2013.01)
H01M 8/04276 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
Y02E 60/128 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014029648
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 2014.06.01 ~ 2015.05.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

공기극;

평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 함유하는 음극;

상기 공기극과 음극 사이에 마련된 분리막;

알칼리 수용액을 저장하는 전해액 저장부; 및

상기 전해액 저장부로부터 공기극 및 음극에 알칼리 수용액을 공급하는 전해액 공급부를 포함하고,

상기 알칼리 수용액은 가성칼리(KOH) 수용액 또는 가성소다(NaOH) 수용액을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

음극은, 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물질과 전해액을 함유하는 음극겔을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

공기극은, 확산층, 전류응집층 및 촉매활성층으로 구성되는 공기 양극막을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서

촉매활성층은, Co를 함유하는 촉매, MnO_2를 함유하는 촉매, 및 Pt를 함유하는 촉매 중 어느 하나 이상을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 13

제9항에 있어서,

분리막은, 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리올레핀(polyolefin) 또는 폴리아미드(polyamide) 중 어느 하나 이상을 포함하는 필름인 아연공기 이차전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제9항에 있어서,

전해액 저장부는,

강염기에 대하여 내부식성을 갖는 내층;

상기 내층의 외벽을 형성하여 내층에 절연성을 부여하는 중간층; 및

상기 중간층의 외벽을 형성하고, 전도성을 갖는 외층을 포함하는 3중 구조의 용기를 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

외층은, 니켈, 스테인레스 스틸, 니켈-스테인레스 스틸 합금 또는 니켈 스테인레스 스틸 혼합물을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 18

제9항에 있어서,

전해액 공급부는, 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 소재를 포함하는 공급관; 또는 절연성 모세관을 포함하는 아연공기 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

절연성 모세관의 직경은, 0.1 내지 2 ㎜인 아연공기 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화아연을 함유하는 음극활물질 및 이를 사용한 아연공기 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아연 공기전지는 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. 또한, 열린 셀 구조로 인해 수반되는 전해질 내 카보네이트 생성 및 수분 증발에 따른 전해질 H_2O의 손실이 유발되어 충방전이 이뤄지지 않거나, 충방전 주기가 단축되는 한계가 있다.

[0003] 이러한 문제점들을 해결하기 위하여, 공기 양극막에 포함되는 촉매 활성층(catalytically active layer)과 관련된 연구, 및 음극활물질에 대한 연구 등이 진행된 바 있다(특허문헌 1 및 2).

[0004] 그러나, 상기 기술들은 금속공기 전지의 충방전에 관여하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 수소생성반응(hydrogen evolution reaction, HER)이 개선되는 효과는 있으나, 아연공기 이차전지의 가역성을 향상시키거나, 전해질과 관련되는 이차전지의 충방전 주기를 증가시키는 데는 그 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2011-0056803호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2007-0100595호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명의 목적은 충전 시 아연의 가역성이 향상된 음극활물질을 제공하는데 있다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 상기 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지용 도전성 조성물을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 음극활물질을 포함하여 아연의 비가역성 문제 및 전해액 손실로 인한 전지 성능 저하 문제를 개선할 수 있는 아연공기 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서

[0010] 평균 입도가 10 ㎚ 내지 1 ㎛이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물

질을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0012] 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 함유하는 음극활물질; 전해액 및 바인더를 포함하는 아연공기 이차전지용 도전성 조성물을 제공한다.

[0013] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0014] 공기극;

[0015] 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 함유하는 음극; 및

[0016] 상기 공기극과 음극 사이에 마련된 분리막을 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 음극활물질은, 나노 수준의 입도를 가져 평균 BET 비표면적이 넓고 메조 세공을 포함하여 평균 외부 표면적이 증대된 산화아연 입자를 포함하여 아연의 비가역성을 개선하는 효과가 우수하므로, 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 전지 성능, 구체적으로 전지의 충방전 용량 및 수명이 향상되는 효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 일실시예에서 본 발명에 따른 음극활물질과 상업적으로 입수한 산화아연을 주사전자현미경(SEM) 촬영한 이미지이다.

도 2는 일실시예에서 본 발명에 따른 음극활물질과 상업적으로 입수한 산화아연의 X선 회절 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 다른 일실시예에서, 본 발명에 따른 음극활물질과 상업적으로 입수한 산화아연을 대상으로 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 이용한 전류전위곡선 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 또 다른 일실시예에서, 본 발명에 따른 음극활물질과 상업적으로 입수한 산화아연 각각을 포함하는 아연공기 이차전지에 대한 초기 충방전 용량을 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 명세서 상에 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.

[0023] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0024] 본 발명에서, "메조 세공"이란 평균 크기가 약 50 nm 이하인 세공을 말하며, 구체적으로는 평균 크기가 2 내지 50 nm인 세공을 의미한다. 본 발명에 따른 산화아연 입자의 경우, 입자의 내부 및/또는 외부에 평균 크기가 2 내지 8 nm인 "메조 세공"이 형성된 구조를 갖는다.

[0025] 아울러, 본 발명에서 "평균 BET 비표면적"이란 산화아연 입자에 대한 표면적을 의미하고, "평균 외부 표면적(average external surface area)"이란 산화아연 입자에 형성된 메조 세공이 차지하는 표면적, 즉 메조 세공의 평균 비표면적을 의미한다. 이때, 상기 평균 BET 비표면적 및 평균 외부 표면적의 단위는 m^2/g이다.

[0026] 나아가, 본 발명에서 "체적(V_m)"이란, 산화아연 입자에 형성된 메조 세공의 체적 즉 부피(volumn)를 나타내며, 이는 산화아연 입자의 단분자층 흡착량과 동일하다.

[0027] 또한, 본 발명에서 "평균 입도"란 산화아연 입자의 직경 중에서 가장 큰 값과 가장 작은 값의 평균값을 의미한다.

[0028] 본 발명은 아연공기 이차전지에 사용되는 음극활물질 및 이를 사용한 아연공기 이차전지에 관한 것이다.

[0029] 종래 아연공기 이차전지는 방전이 진행되면서 음극을 구성하는 아연이 산화아연으로 전환되는데, 상기 산화아연은 전기 전도도가 낮은 절연체이므로 아연의 비가역성이 증가되어 전지 수명, 충방전 용량 등의 전지 성능이 낮아지는 문제가 있었다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 현재까지 많은 연구가 진행되었으나, 현재까지 근본적으로 이를 근본적으로 극복할 수 있는 방안이 없는 실정이다.

[0030] 이에, 본 발명은 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물질, 및 이를 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

[0031] 본 발명에 따른 음극활물질은, 절연체이면서 메조 세공을 포함하는 나노 수준의 입자형태를 가져 평균 외부 표면적과 평균 BET 비표면적이 넓은 산화아연을 포함함으로써 아연의 가역성을 개선하는 효과가 우수하므로, 이를 포함하는 아연공기 이차전지는 전지 성능이 우수한 이점이 있다.

[0032] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명은 일실시예에서, 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물질을 제공한다.

[0034] 본 발명에 따른 음극활물질은 나노 수준의 크기, 구체적으로는 10 nm 내지 1 μm의 평균 입도, 보다 구체적으로는 10 내지 900 nm, 10 내지 700 nm, 10 내지 500 nm, 10 내지 200 nm, 10 내지 100 nm, 500 nm 내지 1 μm, 500 내지 850 nm, 600 내지 800 nm 또는 700 nm 내지 1 μm의 평균 입도를 가진 균일한 산화아연 입자를 포함할 수 있다.

[0035] 하나의 예로서, 상기 산화아연은, 평균 입도가 10 내지 200 nm인 경우 평균 입도가 40 내지 100 nm인 산화아연이 70% 이상이고, 평균 입도가 60 내지 80 nm인 산화아연이 85% 이상인 입도분포를 가질 수 있다. 또한, 평균 입도가 700 nm 내지 1 μm인 경우인 평균 입도가 800 내지 950 nm인 산화아연이 70% 이상이고, 평균 입도가 850 내지 900 nm인 산화아연이 85% 이상인 입도분포를 가질 수 있다.

[0036] 이와 더불어, 상기 음극활물질은, 입자의 내부 및/또는 외부에 평균 크기가 2 내지 8 nm인 "메조 세공"이 형성된 구조를 가지며, 균일한 나노 수준의 산화아연 입자를 포함하여 3 내지 20 m^2/g의 평균 BET 비표면적과 6 내지 20 m^2/g의 평균 외부 표면적을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 산화아연은 3 내지 15 m^2/g, 3 내지 12 m^2/g, 3 내지 10 m^2/g, 3 내지 5 m^2/g, 또는 8 내지 12 m^2/g의 평균 BET 비표면적을 가질 수 있으며, 6 내지 15 m^2/g, 6 내지 14 m^2/g, 6 내지 10 m^2/g, 6 내지 8 m^2/g, 8 내지 12 m^2/g, 12 내지 15 m^2/g, 9 내지 11 m^2/g 또는 10 내지 15 m^2/g의 평균 외부 표면적을 가질 수 있다.

[0037] 나아가, 상기 산화아연은 평균 체적(specific volume, V_m)이 0.1 내지 10 cm^3/g, 구체적으로는 0.9 내지 5 cm^3/g, 0.9 내지 3 cm^3/g, 0.5 내지 1 cm^3/g, 2 내지 3 cm^3/g, 1 내지 5 cm^3/g 또는 2 내지 4 cm^3/g일 수 있다.

[0038] 상기 음극활물질은, 산화아연의 평균 BET 비표면적, 평균 외부 표면적 및 평균 체적을 상기 범위 내로 제어함으로써 아연의 가연성을 개선시켜 전지의 성능을 현저히 향상시키는 효과가 우수하다.

[0039] 하나의 예로서, 상기 음극활물질은 -2.5 내지 0 V 범위에서의 순환전압전류(Cyclic voltammetry) 측정 시, 전압에 따른 초기 환원전류의 극대값이 1250 내지 1750 mA일 수 있다. 구체적으로, 상기 초기 환원전류의 극대값은 1250 내지 1400 mAh/g 또는 1350 내지 1650 mAh/g일 수 있다.

[0040] 본 발명은 본 발명에 따른 음극활물질을 사용한 전지셀과 종래 시중에서 상업적으로 입수한 산화아연을 음극활물질로서 사용한 전지셀의 순환전압전류를 측정하였다. 그 결과, 본 발명에 따른 음극활물질을 사용한 전지셀의 환원전류 극대값은 약 1300 mA 이상인 것으로 확인된 반면 상업적으로 입수한 산화아연을 사용한 전지셀은 환원전류 극대값이 약 1200 mA인 것으로 확인되었다(실험예 1 참조).

[0041] 다른 하나의 예로서, 상기 음극활물질은 79.0 mAh/g 이상의 높은 초기 충방전 용량을 가질 수 있다.

[0042] 본 발명은 본 발명에 따른 음극활물질을 포함하는 전지셀과 종래 시중에서 상업적으로 입수한 산화아연을 음극활물질로서 사용한 전지셀의 초기 충방전 용량을 측정한 결과, 본 발명의 전지셀은 약 79.0 mAh/g 이상의 높은 초기 충방전 용량을 갖는 반면, 상업적으로 입수한 산화아연을 사용한 전지셀은 약 77.8 mAh/g의 초기 충방전 용량을 나타내었다. 이는 본 발명의 음극활물질이 충전 시 아연의 비가역성 증가로 인해 발생되는 내부 용량 손실을 감소시켜 초기 충방전 용량을 향상시킴을 의미한다(실험예 2 참조).

[0043] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음극활물질은 아연의 가역성 및 초기 충방전 용량을 향상시키는 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g 이상인 산화아연(ZnO)을 함유하는 음극활물질; 전해액; 및 바인더를 포함하는 아연공기 이차전지용 도전성 조성물을 제공한다.

[0045] 이때, 상기 음극활물질은 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g 이상인 산화아연(ZnO)이라면 그 형태에 상관없이 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0046] 또한, 상기 전해액은 충방전 시 불용성인 산화아연을 용해시킬 수 있는 고농도의 알칼리 수용액, 예를 들어 6M 이상의 가성칼리(KOH) 수용액 또는 가성소다(NaOH) 수용액 등을 사용할 수 있다.

[0047] 아울러, 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-티롤리디올 등을 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 아연공기 이차전지용 도전성 조성물은 전극의 전도성을 향상시키기 위한 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 예를 들어 슈퍼-피(super-p), 아세틸렌 블랙(acetylene Black), 덴카 블랙(denka Black), 케첸 블랙(ketjen Black) 및 기상성장탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fiber)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소 도전재일 수 있다. 상기 탄소 도전재는 절연체인 산화아연이 음극활물질로서 사용되어 감소되는 전도성을 개선하는 역할을 수행할 수 있으며, 이에 따라 아연공기 이차전지의 충방전 주기를 증가시킬 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 도전성 조성물은 본 발명의 음극활물질을 포함하여 아연공기 이차전지에 사용할 경우, 아연의 가역성을 개선하여 전지의 초기 충방전 용량을 향상시킴과 동시에 전지의 수명을 증가시키는 효과가 뛰어난 이점이 있다.

[0050] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 공기극; 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20

m^2/g 이상인 산화아연(ZnO)을 함유하는 음극; 및 상기 공기극과 음극 사이에 마련된 분리막을 포함하는 아연공기 이차전지를 제공한다.

[0051] 이하, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지의 각 구성요소를 상세히 설명한다.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] 다음으로, 본 발명에 따른 음극은, 분말 형태의 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물질과 전해액을 바인더와 혼합하여 제조되는 음극겔을 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지용 도전성 조성물을 사용하여 제조되는 아연 음극겔을 음극으로 사용할 수 있다.

[0057] 이때, 상기 음극겔은 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g 이상인 산화아연(ZnO)을 포함하는 음극활물질을 사용하여 아연의 가역성을 개선할 수 있다.

[0058] 또한, 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] 한편, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 상기 공기극, 음극 및 분리막을 전도성 용기에 패키징한 형태를 가질 수 있다. 이때, 상기 전도성 용기는 아연공기 이차전지의 공기극이 접합되는 영역에 하나 이상의 개수를 포함하고, 전도성을 갖는 니켈 또는 스테인레스 스틸 계열의 소재로 구성될 수 있다. 상기 아연공기 이차전지의

공기극은 산소를 양극으로 사용하므로, 아연공기 이차전지에서 공기극이 위치하는 영역에는 외부로부터 산소의 이동이 가능하도록 하나 이상의 개구가 포함되어야 한다. 또한, 전지에서 생성된 전자들의 이동이 용이하도록 전도성을 갖는 니켈 또는 스테인레스 스틸을 함유하는 용기를 전도성 용기로 사용할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0062] 또한, 상기 아연공기 이차전지의 형태는 아연공기 이차전지의 용도에 따라 다양한 형태로 변형이 가능하다. 예를 들어, 상기 아연공기 이차전지는 원기둥 형태의 구조를 가지거나 코인 형태의 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 나아가, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 알칼리 수용액을 저장하여 아연공기 이차전지의 충방전 시 요구되는 전해액을 공기극과 음극에 공급하는 역할을 수행하는 전해액 저장부와 전해액 공급부를 더 포함할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 하기 반응식 1 및 2에 나타낸 바와 같이 공기극과 음극에 충분한 양의 전해액을 공급함으로써 충전 시 산화아연으로부터 아연을 재생하려는 성질, 즉 아연의 가역성을 향상시킬 수 있으므로 아연공기 이차전지의 수명을 증가시킬 수 있다.

[0065] [반응식 1]

[0066] $ZnO + 2\ OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

[0067] [반응식 2]

[0068] $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4\ OH^-$

[0069] [반응식 3]

[0070] $ZnO + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 2\ OH^-$

[0071] 이때, 상기 전해액 저장부는 충방전 시 사용되는 전해액을 저장하는 역할을 수행하며, 상기 전해액은 6M 이상의 가성칼리(KOH) 수용액 또는 가성소다(NaOH) 수용액일 수 있다.

[0072] 또한, 상기 전해액 저장부는 아연공기 이차전지의 전도성 용기 내에 수용되는 경우, 용기 표면에서 이뤄지는 전자 이동에 영향을 받지 않으면서, 고농도 전해액에 대한 내부식성을 갖는 소재 및 구조의 용기를 사용할 수 있다.

[0073] 하나의 예로서, 상기 전해액 저장부는,

[0074] 강염기에 대하여 내부식성을 갖는 내층;

[0075] 상기 내층의 외벽을 형성하여 내층에 절연성을 부여하는 중간층; 및

[0076] 상기 중간층의 외벽을 형성하고, 전도성을 갖는 외층을 포함하는 3중 구조의 용기를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 내층은 전해액과 직접 접촉하는 층이므로 고농도 수산화 용액에 대한 내부식성을 갖는 소재를 포함할 수 있다. 내층에 적용 가능한 소재로는 고농도의 가성칼리(KOH) 수용액에 대한 내부식성이 있는 소재이라면, 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로는 니켈을 함유하는 소재 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 중간층은 전도성 용기 표면에서 이뤄지는 전자이동에 영향을 받지 않는 절연성 소재를 포함할 수 있다. 중간층에 적용 가능한 소재로는 절연성을 갖는 소재라면 특별히 제한하지는 않으나, 구체적으로는 절연성 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 외층은 전도성을 갖는 소재를 포함할 수 있다. 구체적으로, 니켈, 스테인레스, 니켈-스테인레스 합금 또는 니켈-스테인레스 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 전해액 저장부의 형태는 제조되는 전지셀의 용도 및 형태에 따라 다양하게 변형될 수 있다.

[0078] 이와 더불어, 상기 전해액 공급부는 모세관 현상 및/또는 확산 현상을 이용하여 아연공기 이차전지의 공기극 및 음극에 저장된 전해액의 일정량을 지속적으로 공급할 수 있다. 이를 위하여 상기 전해액 공급부는 이온 전도성이 우수하고 확산현상이 유발되는 부직포, 종이 및 펄프로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 다공성 소재를 포함하는 공급관; 또는 평균 직경이 0.1 ㎜ 내지 2 ㎜의 절연성 플라스틱 모세관 등을 포함할 수 있다.

이때, 상기 다공성 라인은 그 두께가 제한되지 않으므로, 면적이 넓은 필름과 같은 형태로 포함될 수도 있다.

[0079] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 음극활물질로서 평균 입도가 10 nm 내지 1 μm이고, 평균 외부 표면적이 6 내지 20 m^2/g인 산화아연을 포함하는 음극과, 충방전 시 공기극과 음극에 지속적으로 전해액을 공급하는 전해액 저장부 및 전해액 공급부를 구비함으로써 음극에 함유된 아연의 가역성이 현저히 향상될 수 있으므로 전지의 충방전 용량 및 수명이 우수한 이점이 있다.

[0080] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0081] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0082] **실시예 1.**

[0083] 본 발명에 따른 음극활물질을 제조하기 위하여 무수 염화아연 그래뉼($ZnCl_2$, Merck, 99.5%, 7.0 g), 탄산나트륨(Na_2CO_3, Merck, 99%, 6.2 g) 및 염화나트륨(NaCl, Merck, 99%, 23.6 g)을 준비하였다. 준비된 물질들을 80℃에서 24시간 동안 건조시키고, 염화나트륨을 매질로 하여 무수 염화아연 그래뉼과 탄산나트륨을 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 직경 10 mm의 지르코니아 볼을 이용하여 250 rpm으로 볼밀링하고, 자제 도가니에 담아 30분 동안 400℃에서 소결하였다. 그런 다음, 소결된 혼합물을 증류수로 3차례 세척하고, 스프레이 건조기에서 24시간 동안 건조하여 음극활물질을 제조하였다.

[0084] **실시예 2.**

[0085] 본 발명에 따른 음극활물질을 제조하기 위하여 아연아세테이트 이수화물($(CH_3COO)_2$ $Zn \cdot H_2O$, Sigma-aldrich, 98.0%, 0.45 g), 수산화나트륨(NaOH, 대정, 98.0%, 4.1 g)을 준비하였다. 준비된 물질들을 각각 탈염수에 용해시키고, 용액주입기를 이용하여 수산화나트륨 용액을 아연아세테이트 이수화물 용액에 주입하면서 550 rpm으로 혼합하였다. 탁한 혼합용액이 형성되면 75℃에서 30분간 가열하고, 이후 침전물이 형성되면 형성된 침전물을 분리하여 증류수로 3차례 세척하였다. 세척된 침전물을 건조기에서 24시간 동안 건조하여 침전법을 이용하여 음극활물질을 제조하였다.

[0086] **실시예 3 및 4.**

[0087] 코발트(Co) 계열 촉매가 함유된 양극(ADE75, (주)미트)을 가로 2.5 cm 및 세로 6.0 cm의 크기로 재단하였다. 그 후, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 산화아연(2 g) 각각과 폴리아크릴산(0.1 g) 및 6M의 가성칼리 수용액(6 g)을 혼합하여 음극겔을 제조하였다. 앞서 재단한 양극과 음극겔 사이에 흡습성이 우수한 휴지 및 폴리프로필렌막(셀가드3501)이 접합되도록 적층하여 전해액 공급부가 도입하였다. 연결된 전해액 공급부를 6M의 가성칼리 수용액이 저장된 전해액 저장부와 연결한 다음, 니켈 용기에 수용하여 아연공기 이차전지 단위셀을 제조하였다.

[0088] **비교예 1.**

[0089] 상기 실시예 1에서 실시예 1에서 제조된 산화아연을 사용하여 음극겔을 제조하는 대신에 상업적으로 입수한 산화아연(JUNSEI, 일본) 분말을 사용하여 음극겔을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 아연공기 이차전지 단위셀을 제조하였다.

[0090] **실험예 1.**

[0091] 본 발명에 따른 음극활물질에 함유된 산화아연의 입자 형태를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0092] 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질과 상업적으로 입수된 비교예 1의 산화아연 (JUNSEI, 일본) 분말을 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 사, JSM6500F) 촬영 및 X선 회절(XRD)을 분석하였다. 여기서, 상기 X선 회절은 Rigaku 사(일본)의 ultra-X(CuKa radiation, 40 kV, 120 mA)를 사용하여 측정하였으며, 1.5406 Å 파장을 0.02° /sec의 속도로 주사하여 2θ에서 10-90° 범위로 X선 회절 패턴을 얻었다.

[0093] 또한, 실시예 1 및 비교예 1에서 준비된 산화아연은 200℃에서 10시간 동안, 실시예 2에서 준비된 산화아연은 50℃에서 15시간 동안 진공으로 배기하고 흡착 가스로서 질소 가스(N_2 gas)를 사용하여 77K(약 -196℃) 하에서 산화아연 입자의 BET 비표면적, 외부 표면적 및 체적을 측정하여 평균을 도출하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 1 및 2에 나타내었다.

표 1

[0094]

	BET 비표면적 [m^2/g]	외부 표면적 [m^2/g]	체적 [cm^3/g STP]
실시예 1	9.88	13.22	2.27
실시예 2	3.91	6.7	0.90
비교예 1	3.84	5.99	0.88

[0095] 먼저, 도 1 및 2를 살펴보면, 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질은 각각 약 10 내지 100 nm 및 700 내지 1 μm의 평균 입도를 갖는 산화아연 입자인 것으로 나타났다. 이에 반해, 비교예 1의 산화아연은 평균 입도가 약 1 내지 10 μm인 입자 형태를 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 표 2에 나타낸 바와 같이 상기 음극활물질은 입도가 작을수록 표면적은 증가하는 것으로 확인되었다. 나아가, 메조 세공의 표면적을 나타내는 외부 표면적 및 체적은 실시예 1의 산화아연이 현저히 넓은 것으로 나타났다.

[0096] **실험예 2.**

[0097] 본 발명에 따른 음극활물질의 가역성 향상 정도를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0098] 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질 및 비교예 3의 산화아연(0.85 g) 각각을 폴리테트라플루오로에틸렌(0.15 g)과 함께 2-프로판올(3 mL)에 혼합하여 검(gum)을 형성하고, 형성된 검(gum)을 니켈 메쉬(Ni-mesh)에 약 320 μm가 되도록 가압하여 작업전극을 제조하였다. 또한, 제조된 작업전극을 기준전극인 칼로멜 전극(S.C.E) 및 상대전극인 백금전극과 6M의 가성칼리 수용액에 넣어 삼전극 셀을 제조하였다. 그 후, 제조된 삼전극 셀의 충방전을 45회 수행하면서 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)을 이용하여 -2.5 내지 0 V에서 10 mV/s의 주사 속도로 전류전위곡선을 측정하였다. 측정된 결과는 도 3에 나타내었다.

[0099] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 음극활물질은 아연에 대한 가역성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0100] 구체적으로, 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질을 이용하여 제조된 전극을 포함하는 전지셀의 경우, 환원전류의 극대가 각각 약 1500 mA 및 1300 mA인 것으로 확인되었다. 또한, 상기 음극활물질들은 충방전이 45회 진행되는 동안, 즉 음극활물질의 산화환원이 45회 수행되는 동안 환원전류의 일정값 이상 꾸준히 나타내는 것으로 나타났다. 반면, 상업적으로 입수한 산화아연을 포함하는 비교예 1의 전지셀은 환원전류의 극대가 약 1200 mA인 것으로 나타났으며, 충방전이 5회 수행된 이후에는 환원전류가 현저히 저하되어 충방전이 제대로 이뤄지지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 음극활물질이 나노 수준의 입도를 가져 평균 BET 비표면적이 넓고 메조 세공을 포함하여 평균 외부 표면적이 및 체적을 증가시킴으로써 산화아연에서 아연으로의 가역성이 증가하는 것을 의미한다.

[0101] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 음극활물질은 아연에 대한 가역성이 우수하고, 이로 인하여 전지 수명이 향상됨을 알 수 있다.

[0102] **실험예 3.**

[0103] 본 발명에 따른 아연공기 이차전지의 초기 충방전 용량을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

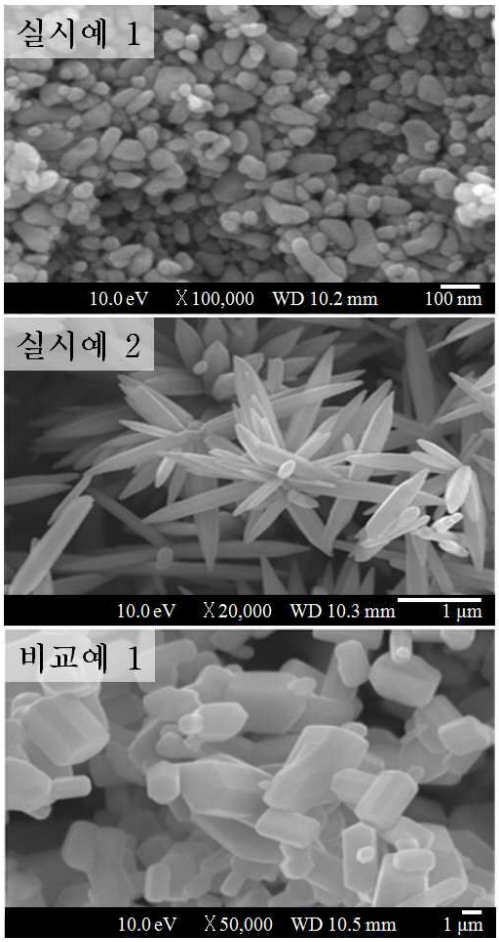
[0104] 코발트(Co) 계열 촉매가 함유된 양극(ADE75, (주)미트)을 가로 2.5 cm 및 세로 6.0 cm의 크기로 재단하였다. 그 후, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질(2 g)과 비교예 1의 산화아연(2g) 각각과 폴리아크릴산(0.1 g) 및 6M의 가성칼리 수용액(6 g)을 혼합하여 음극겔을 제조하였다. 그 후, 앞서 재단한 양극과 음극겔 사이에 폴리프로필렌 막(셀가드3501)이 접합되도록 적층하여 아연공기 이차전지 단위셀을 제조하였다. 제조된 단위셀을 대상으로 충방전 실험을 진행하였다. 이때, 충방전 실험은 Maccor series 2000(Maccor 사, 미국)를 이용하여 상온에서 수행하였다. 또한, 단위셀은 3시간 동안 2.1V로 정전압 충전하였다. 그런 다음, 50 mA의 전류로 0.01 V까지 방전하였다. 이러한 상기 과정을 충방전 1회로 설정하고 초기 방전용량을 비교 평가하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0105] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 아연의 가역성이 향상되어 초기 충방전 용량이 우수한 것을 알 수 있다.

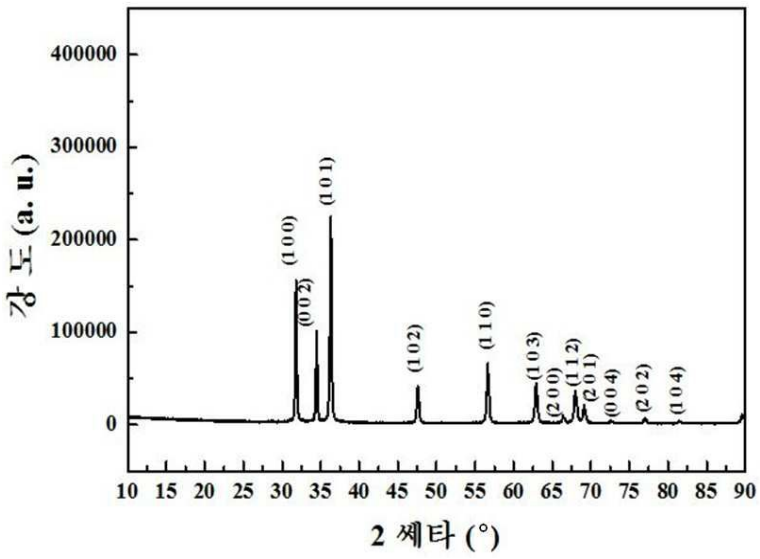
[0106] 구체적으로, 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질을 포함하는 아연공기 이차전지는 초기 충방전 용량이 각각 약 83.1 mAh/g 및 79.3 mAh/g인 것으로 나타난 반면, 비교예 1의 산화아연은 초기 충방전 용량이 약 77.8 mAh/g으로 나타났다. 이는 실시예 1 및 2에서 제조된 음극활물질이 충전 시 아연의 비가역성 증가로 인해 발생되는 내부 용량 손실을 감소시켜 초기 충방전 용량을 향상시킴을 의미한다. 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 아연공기 이차전지는 충방전 용량이 우수함을 알 수 있다.

도면

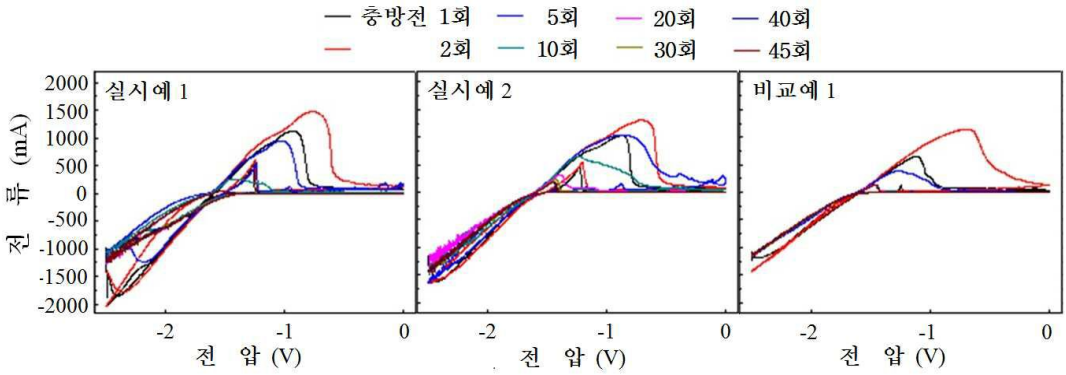
도면1


실시예 1
10.0 eV X 100,000 WD 10.2 mm 100 nm
실시예 2
10.0 eV X 20,000 WD 10.3 mm 1 μm
비교예 1
10.0 eV X 50,000 WD 10.5 mm 1 μm

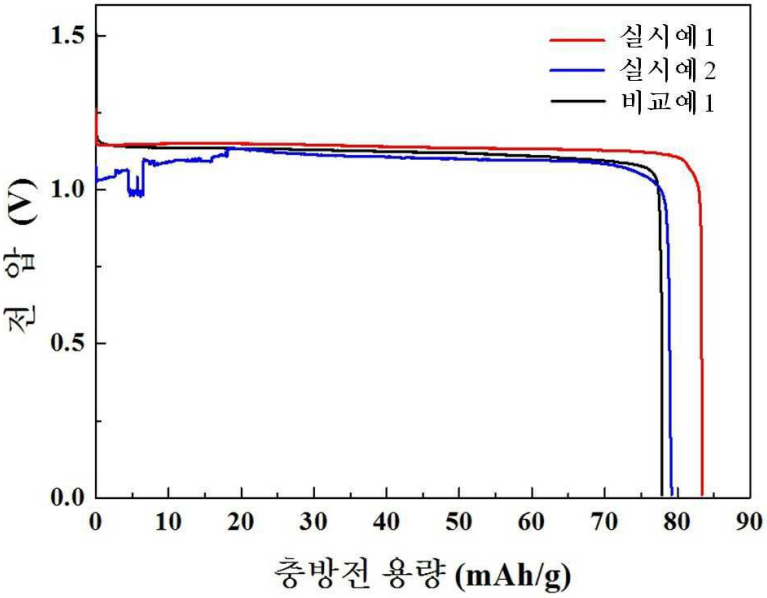
도면2


400000
300000
200000
100000
0
강 도 (a. u.)
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(112)
(201)
(004)
(202)
(104)
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
2 세타 (°)

도면3


충방전 1회
2회
5회
10회
20회
30회
40회
45회
실시예 1
실시예 2
비교예 1
전 류 (mA)
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2
-1
0
전 압 (V)

도면4


실시예 1
실시예 2
비교예 1
전 압 (V)
1.5
1.0
0.5
0.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
충방전 용량 (mAh/g)