



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124791
(43) 공개일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0054630

(22) 출원일자 2016년05월03일

심사청구일자 2016년05월03일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 용인시 기흥구 흥덕4로16번길 20, 301호 (영덕동)

조용남

서울특별시 광진구 능동로1길 15, 101동 103호 (자양동, 우성아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

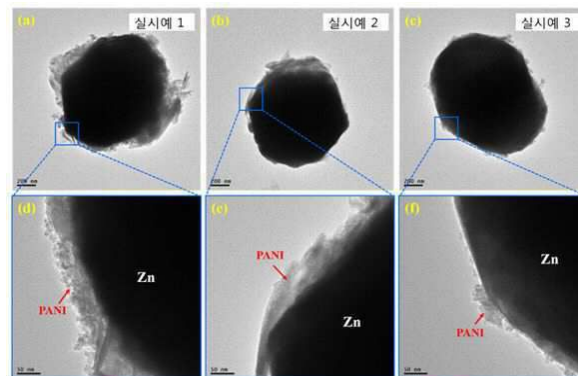
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 아연공기전지 음극재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 아연 입자, 및 상기 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 형성된 폴리아닐린 코팅층을 포함하고, 상기 폴리아닐린 코팅층의 평균 두께가 100nm 이하인, 아연공기전지 음극재 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/42 (2013.01)

Y02E 60/128 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

(72) 발명자

강석현

경기도 부천시 원미구 도약로 61, 2125동 702호 (상동)

카디르벨라유탐 프라산나

경기도 용인시 기흥구 흥덕4로16번길 20, 301호 (영덕동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042575

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 차세대 이차전지 핵심기술개발 및 기술지원사업

연구과제명 5kW급 전기자동차용 공기아연전지 및 3.3V-1,000F급 Pouch type 고출력 슈퍼커패시터 기술

개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전기연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

아연 입자, 및

상기 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 형성된 폴리아닐린 코팅층을 포함하고,

상기 폴리아닐린 코팅층의 평균 두께가 100nm 이하인, 아연공기전지 음극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연 입자가 순수 아연인, 아연공기전지 음극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아연 입자가 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 합금인, 아연공기전지 음극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인, 아연공기전지 음극재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아연 입자의 평균 직경이 1,000 내지 10,000nm인, 아연공기전지 음극재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리아닐린 코팅층이 상기 아연 입자의 표면 전체(entire surface)에 형성된, 아연공기전지 음극재.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 음극재, 및 젤(gel) 전해질을 포함하는, 아연공기전지 음극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 젤 전해질이 젤화제를 포함하고,

상기 젤화제의 함량이 상기 젤 전해질의 중량을 기준으로 5중량% 이하인, 아연공기전지 음극.

청구항 9

(a) 산 용액 및 중합개시제의 존재 하에서 아닐린 단량체를 중합하여 폴리아닐린 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 폴리아닐린 용액 및 아연 입자를 혼합한 후, 침전물을 분리하는 단계; 및

(c) 상기 침전물을 건조하여 분말상을 수득하는 단계;를 포함하는, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아연 입자 100중량부에 대해, 상기 아닐린 단량체 5 내지 20중량부를 사용하는, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 폴리아닐린 용액이 하기 식 1을 만족하는, 아연공기전지 음극재의 제조방법:

<식 1>

$$0.01 \leq W/V \leq 0.10$$

상기 식 1에서,

V는 상기 산 용액의 부피(mL)이고, W는 상기 아닐린 단량체의 중량(g)이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 W/V가 0.08 내지 0.10인, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 산 용액이 염산, 황산, 및 질산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 수용액인, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 아닐린 단량체 및 상기 중합개시제의 몰 비가 각각 1 : 0.1 내지 10인, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 중합개시제가 암모늄퍼설페이트(APS), 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 염화철, 및 염화구리로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인, 아연공기전지 음극재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연공기전지 음극재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리아닐린으로 코팅된 아연 입자를 포함하여 음극에서의 자가부식 및 수소발생 반응을 억제할 수 있는 아연공기전지 음극재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아연공기전지는 820mAh/g의 높은 이론 에너지 밀도를 가지는 아연과 공기 중에 존재하는 산소를 각각 음극과 양극으로 사용하기 때문에 환경 유해물질을 배출하지 않고, 제조단가가 낮은 장점이 있다. 다만, 아연공기전지는 보존 시 음극에서 수소발생을 수반하는 부식 반응이 일어나고, 이에 따라 전지 내압이 상승하고 전지의 팽창 또는 누액을 발생시키는 문제가 있다.

[0003] 또한, 전지 구동 시 방전 말기에 아연산염 이온(zincate ion) 형성에 의한 새로운 음극 표면에서의 수소발생 반

응이 일어나며 또한 과충전 시 음극 표면에서의 환원 반응에 의한 새로운 금속 아연 표면의 생성과 더불어 수소 발생이 동반되어, 전지 내압의 상승을 초래한다.

[0004] 또한, 충방전이 반복되면서 아연이 음극 표면에 수지상 또는 해면상의 형태로 석출되고 아연 수지상이 성장하여 결국 세퍼레이터를 관통하며, 양극에 도달하여 내부 단락을 일으킴으로써 사이클 수명이 단축되는 문제가 있다.

[0005] 이에 대해, 아연 전극에서의 수소발생을 억제하기 위한 연구개발이 다각도로 이루어져 왔다. 특히, 수소발생 과전압을 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려진 Bi, Pb, In 등의 금속 원소를 아연과 합금화하는 방법(대한민국등록특허 제10-0773952호), 전해질 내에 첨가제를 적용하는 방법 등이 제시되었다. 다만, 아연 합금의 경우 단상을 유지할 수 있는 조성적 범위가 1% 이하로 제한적이고 합금 시 과량의 용매가 사용되어 주변 환경에 악영향을 줄 수 있으며, 전해질 개질의 경우 전지의 전기화학적 특성을 저하시키는 문제가 있다.

[0006] 한편, 폴리아닐린은 크로메이트와 같은 중금속 부식방지제를 대체할 수 있는 유력한 환경친화성 부식방지제로 주목받고 있다. 특히, 폴리아닐린은 양극방식, 음극방식의 기능을 제공할 수 있기 때문에 부식방지에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 폴리아닐린은 열적, 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 저렴하고 제조방법 또한 간편하다.

[0007] 예를 들어, 미국특허 제6,632,380호 및 미국특허 제6,627,117호에서는 부식방지 특성(내식성)을 증가시키기 위해 폴리아닐린에 금속 파우더를 혼합하는 방법을 제시하였으나, 비중 차이를 가지는 폴리아닐린 파우더와 금속 파우더가 서로 독립된 형태로 혼합되어 있어, 두 성분의 균일한 분산을 도모하기 어려우며, 이에 따라 장기 보관 안정성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 음극에서의 자가부식 및 수소 발생 반응을 억제할 수 있는 아연공기전지 음극재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 아연 입자, 및 상기 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 형성된 폴리아닐린 코팅층을 포함하고, 상기 폴리아닐린 코팅층의 평균 두께가 100nm 이하인 아연공기전지 음극재를 제공한다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 아연 입자가 순수 아연일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 아연 입자가 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 합금일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 아연 입자의 평균 직경이 1,000 내지 10,000nm일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리아닐린 코팅층이 상기 아연 입자의 표면 전체(entire surface)에 형성될 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 아연공기전지 음극재, 및 겔(gel) 전해질을 포함하는 아연공기전지 음극을 제공한다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 겔 전해질이 겔화제를 포함하고, 상기 겔화제의 함량이 상기 겔 전해질의 중량을 기준으로 5중량% 이하일 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 산 용액 및 중합개시제의 존재 하에서 아닐린 단량체를 중합하여 폴리아닐린 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 폴리아닐린 용액 및 아연 입자를 혼합한 후, 침전물을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 침전물을 건조하여 분말상을 수득하는 단계;를 포함하는, 아연공기전지 음극재의 제조방법을 제공한다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 아연 입자 100중량부에 대해, 상기 아닐린 단량체 5 내지 20중량부를 사용할 수 있다.

- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리아닐린 용액이 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0020] <식 1>
- [0021] $0.01 \leq W/V \leq 0.10$
- [0022] 상기 식 1에서, V는 상기 산 용액의 부피(mL)이고, W는 상기 아닐린 단량체의 중량(g)이다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 W/V가 0.08 내지 0.10일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 산 용액이 염산, 황산, 및 질산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 수용액일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 아닐린 단량체 및 상기 중합개시제의 몰 비가 각각 1 : 0.1 내지 10일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 중합개시제가 암모늄퍼설페이트(APS), 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 염화철, 및 염화구리로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 아연공기전지의 음극을 이루는 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 폴리아닐린 코팅층이 형성되어 음극에서의 자가부식 및 수소발생 반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 아연공기전지의 전기화학적 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 아연공기전지 음극재의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 아연공기전지 음극재의 XRD 패턴이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 아연공기전지 음극재의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 아연공기전지 음극재의 FE-TEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지 음극재의 EDX 맵핑이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 아연공기전지 음극재의 분극 곡선이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 아연공기전지 음극재의 방전 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0032] 아연공기전지 음극재
- [0033] 본 발명의 일 측면은 아연 입자, 및 상기 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 형성된 폴리아닐린 코팅층을 포함하고, 상기 폴리아닐린 코팅층의 평균 두께가 100nm 이하인 아연공기전지 음극재를 제공한다.
- [0034] 통상의 아연공기전지에서, 자가부식 및 수소발생 반응은 전지의 자가방전을 일으키기 때문에 이들을 억제할 필요가 있다. 아연공기전지의 에너지 밀도는 아연 음극의 활용도에 의존하며, 이러한 아연 음극은 알칼리 용액에서의 자가부식 및 수소발생 반응에 의해 완전히 활용될 수 없다.

- [0035] 따라서, 아연공기전지의 음극을 이루는 아연 입자의 표면을 전도성 고분자인 폴리아닐린으로 코팅함으로써, 활물질과 전해질의 직접적 접촉을 방지하여 자가부식 및 수소발생 반응을 억제할 수 있고, 그에 따라 아연공기전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 아연공기전지 음극재는 나노미터 수준의 직경을 가지는 복수의 아연 입자가 각각 그 표면에 폴리아닐린 코팅층을 포함하고, 이들이 젤 전해질 내에 분산되어 아연공기전지의 음극을 구성할 수 있다. 즉, 상기 아연공기전지 음극재를 포함하는 음극은 순수 아연 또는 아연 합금으로 이루어진 음극판의 표면이 특정 물질로 코팅된 것에 비해 아연 성분의 표면적이 비약적으로 증가하여 전지 본연의 전도성 및 전기화학적 특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0036] 상기 아연공기전지 음극재는 아연 입자의 표면 중 적어도 일부에 폴리아닐린이 일정 두께로 코팅된 코어-셸 구조를 가질 수 있다. 상기 아연 입자는 폴리아닐린과 코어-셸 구조로 일체적이어서, 종래와 같이 폴리아닐린과 아연 입자가 서로 독립된 형태로 혼합되어 있는 경우에 비해 아연 입자의 구조를 안정화시킬 수 있고, 아연 입자와 전해질의 직접적인 접촉을 방지하여 아연의 자가부식 및 수소발생 반응을 억제할 수 있다.
- [0037] 특히, 상기 폴리아닐린이 아연 입자의 표면 전체(entire surface)에 걸쳐 코팅된 경우, 전해질과의 접촉을 완전히 차단할 수 있다. 상기 아연 입자가 전해질과 직접 접촉하지 않는 경우에도, 그 사이에 위치한 상기 폴리아닐린 코팅층이 전도성을 가지므로 아연공기전지가 양호하게 구동될 수 있다.
- [0038] 상기 아연 입자가 순수 아연일 수 있다. 다만, 아연은 수소 보다 음의(negative) 환원전위를 가지므로, 통상의 전해질 수용액 내에서 다음과 같은 수소발생 반응을 일으킬 수 있다.
- [0039]
$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$$
- [0040] 이러한 수소발생 반응은 아연 전극의 자가부식에 기인한 것으로서, 아연공기전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 저하시키는 주요 요인이다.
- [0041] 따라서, 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분을 가지는 금속, 바람직하게는 아연 및 수소 보다 환원전위가 높은 금속 성분을 아연과 합금시켜 자가방전 또는 자가부식에 의한 상기 수소발생 반응을 억제함으로써 아연공기전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 아연과 합금될 수 있는 상기 금속 성분으로는 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 양의(positive) 환원전위를 가지는 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 더 바람직하게는 친환경성을 고려하여 비스무스 및 니켈 중 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 합금 중 상기 금속 성분의 함량은 5중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%, 더 바람직하게는 1 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 금속 성분의 함량이 5중량% 초과이면 아연의 상대적인 함량이 적어져 전지의 수명이 오히려 단축될 수 있고, 0.1중량% 미만이면 수소발생 억제 효과가 미약할 수 있다.
- [0044] 상기 아연 입자의 평균 직경이 1,000 내지 10,000nm일 수 있다. 상기 아연 입자의 평균 직경, 형상, 공극도 등은 아연공기전지의 성능에 영향을 미칠 수 있는데, 특히, 상기 아연 입자의 평균 직경이 1,000nm 미만이면 전극의 반응성이 저하될 수 있고, 10,000nm 초과이면 입자 간 접촉이 불량해져 전도성이 저하될 수 있다.
- [0045] 상기 폴리아닐린은 고분자의 일반적인 물리적/화학적 성질을 유지하면서 전도성을 가진다. 특히, 폴리아닐린은 다른 전도성 고분자에 비해 값싼 단량체로부터 화학적으로 쉽게 합성될 수 있고, 산화 도핑 등을 통해 용이하게 전도성을 부여할 수 있어 매우 유용하다.
- [0046] 상기 폴리아닐린은 그 전구체인 아닐린 단량체가 중합되면서 아연 입자의 표면에 코팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리아닐린은 아닐린 단량체, 산, 및 중합개시제를 포함하는 반응물로부터 중합될 수 있고, 그 과정에서 중합과 동시에 아연 입자의 표면에 일정 두께로 코팅될 수 있다. 한편, 상기 폴리아닐린은 아닐린 단량체의 중합 반응이 완료된 후에 아연 입자의 표면에 코팅될 수도 있다.
- [0047] 상기 폴리아닐린 코팅층의 평균 두께는 100nm 이하일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 80nm일 수 있다. 상기 폴리아닐린 코팅층의 두께가 20nm 미만이면 아연 입자에 대한 내식성 부여 효과가 미약하고, 80nm 초과이면 음극재의 전도성 및 그에 따른 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있다.
- [0048] 아연공기전지 음극
- [0049] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 아연공기전지 음극재, 및 젤(gel) 전해질을 포함하는 아연공기전지 음극을 제공

한다.

- [0050] 상기 젤 전해질이 상기 음극재의 부식을 억제하고 상기 음극재와 전해질의 계면에 윤활성을 부여하기 위한 젤화제를 포함하고, 상기 젤화제의 함량은 상기 젤 전해질의 중량을 기준으로 5중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%, 더 바람직하게는 1 내지 2중량%일 수 있다.
- [0051] 상기 젤화제가 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리부틸비닐알코올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리아크릴산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 아연공기전지 음극재의 제조방법
- [0053] 본 발명의 다른 일 측면은 (a) 산 용액 및 중합개시제의 존재 하에서 아닐린 단량체를 중합하여 폴리아닐린 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 폴리아닐린 용액 및 아연 입자를 혼합한 후, 침전물을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 침전물을 건조하여 분말상을 수득하는 단계;를 포함하는, 아연공기전지 음극재의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 상기 (a) 단계는 산 용액 및 중합개시제의 존재 하에서 아닐린 단량체를 중합하여 폴리아닐린 용액을 제조하는 단계이다. 이 때, 중합 매질인 산 용액이 수용액인 경우, 상기 중합이 유화 중합에 의해 이루어질 수 있다. 상기 중합은 -30℃ 내지 90℃에서 1 내지 64 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 -10℃ 내지 10℃에서 10 시간 이상 동안 수행될 수 있다.
- [0055] 상기 (a) 단계에서 상기 아닐린 단량체의 사용량은 상기 (b) 단계에서의 상기 아연 입자 100중량부를 기준으로 5 내지 20중량부일 수 있다. 상기 아닐린 단량체의 사용량이 상기 범위를 벗어나면 상기 아연 입자의 표면에 상기 폴리아닐린이 양호하게 코팅될 수 없다.
- [0056] 또한, 상기 산 용액에 함유된 산은 상기 아닐린 단량체가 중합되는 과정에서 상기 폴리아닐린에 전도성을 부여하는 역할을 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 산은 염산, 황산, 질산 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있고, 상기 산 용액은 몰 농도가 0.1 내지 5M인 수용액일 수 있다.
- [0057] 또한, 중합개시제는 상기 아닐린 단량체의 중합을 유도하기 위한 것으로서, 예를 들어, 암모늄퍼설페이트(APS), 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 염화철, 및 염화구리로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 암모늄퍼설페이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 중합개시제는 아닐린 단량체 1몰에 대해 0.1 내지 10의 몰의 비율로 첨가될 수 있다. 상기 중합개시제의 첨가량이 0.1몰 미만이면 폴리아닐린의 수율과 전기전도성이 저하될 수 있고, 10몰 초과이면 반응 후 과량의 중합개시제가 잔류하여 음극재의 내식성이 저하될 수 있다.
- [0059] 상기 (a) 단계에서 제조된 상기 폴리아닐린 용액은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0060] <식 1>
- [0061] $0.01 \leq W/V \leq 0.10$
- [0062] 상기 식 1에서, V는 상기 산 용액의 부피(mL)이고, W는 상기 아닐린 단량체의 중량(g)이다. 바람직하게는, 상기 W/V가 0.08 내지 0.10일 수 있다.
- [0063] 상기 식 1에서 W/V가 0.01 미만이면 상기 폴리아닐린 용액 중 상기 아닐린 단량체의 농도가 감소하여 상기 아연 입자의 표면에 상기 폴리아닐린이 양호하게 코팅될 수 없고, 0.10 초과이면 상기 폴리아닐린 코팅층이 불필요하게 두꺼워져 음극재의 전도성 및 그에 따른 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 W/V가 0.08 내지 0.10인 경우에, 상기 폴리아닐린이 아연 입자의 표면 전체(entire surface)에 걸쳐 균일하게 코팅되어 전해질과의 접촉을 완전히 차단할 수 있다.
- [0064] 상기 (b) 단계는 상기 폴리아닐린 용액 및 아연 입자를 혼합하여 상기 아연 입자의 표면에 폴리아닐린을 코팅하여 코어-셸 구조를 생성하고, 이 때, 상기 코어-셸 구조의 물질이 용액 중에서 침전되므로 여과 등의 방법을 통해 이를 분리하여 수득할 수 있다.
- [0065] 상기 (a) 및 (b) 단계에서 아닐린 단량체, 산, 및 중합개시제의 균일한 혼합을 도모하기 위해 초음파를 인가할 수 있다. 이와 같이, 혼합 과정에서 초음파를 인가하는 경우 아닐린 단량체, 산, 및 중합개시제가 균일하게 혼합된 용액을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 아연 입자의 표면에 폴리아닐린을 균일한 두께와 밀도로 코팅할 수 있다.

- [0066] 한편, 상기 (c) 단계에서 상기 침전물을 건조하여 분말상을 획득할 수 있다. 상기 침전물의 건조 조건은 상기 (a) 내지 (b) 단계에서 사용된 물질의 상대적인 비율 및 절대적인 양에 따라 조절될 수 있다. 또한, 상기 침전물을 건조하기 이전에, 증류수 및/또는 알코올을 사용하여 무색의 여과물을 얻을 때까지 상기 침전물을 여과 및 세척할 수 있다. 상기 (c) 단계에서 획득된 분말상은 아연 입자 및 그 표면에 코팅된 폴리아닐린 코팅층이 일체적으로 코어-셸 구조를 가지며, 상기 분말상을 젤 전해질과 혼합하여 아연공기전지의 음극재로 사용할 수 있다.
- [0067] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0068] 실시예 1
- [0069] 1M HCl 수용액 20mL에 아닐린(이하, 'ANI') 1.86g을 첨가한 후 100W, 50kHz의 초음파를 인가하여 혼합하였다. 여기에 중합개시제인 암모늄퍼설페이트(이하, 'APS') 1.14g을 적가하면서 2℃에서 ANI이 폴리아닐린(이하, 'PANI')으로 전부 중합될 때까지 유지한 후, 순수 아연 분말 20g을 첨가하고 100W, 50kHz의 초음파를 30분 간 인가하였다. 그 다음, 뷰흐너 깔때기(Buchner funnel)를 사용하여 침전물을 수득하고, 증류수 및 에탄올을 사용하여 무색의 여과물을 얻을 때까지 침전물을 여과 및 세척하였다. 세척된 침전물을 진공 조건 하 60℃에서 1일 간 건조하여 PANI가 코팅된 아연 입자(이하, 'PANI@Zn')를 수득하였다.
- [0070] 실시예 2
- [0071] 1M HCl 수용액 50mL를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PANI@Zn을 수득하였다.
- [0072] 실시예 3
- [0073] 1M HCl 수용액 100mL를 사용한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PANI@Zn을 수득하였다.
- [0074] 비교예
- [0075] 실시예 1 내지 3에 따른 PANI의 코팅 과정을 생략하고, 별도의 가공 또는 처리를 수반하지 않은 아연 분말을 준비하였다.
- [0076] 실험예 1: 음극재의 구조 특성
- [0077] 실시예 및 비교예에 따른 PANI@Zn 및 순수 아연 입자에 대한 구조 특성을 규명하기 위해 FT-IR, XRD 분석을 수행하였으며, FE-SEM, FE-TEM, 및 EDX 맵핑 이미지를 통해 이를 확인하였다.
- [0078] 도 1은 PANI@Zn의 FT-IR 스펙트럼이다. 스펙트럼은 500 내지 4,000cm⁻¹의 파수에서 측정되었다. 도 1을 참고하면, PANI@Zn 모두 PANI에 상응하는 피크가 뚜렷하게 관찰되어 PANI가 아연 입자의 표면에서 양호하게 합성 및 코팅되었다. 구체적으로, 3,440cm⁻¹ 부근에서의 넓은 피크는 PANI의 N-H 스트레칭(stretching)을 나타내고, 1,597cm⁻¹ 및 1,497cm⁻¹에서의 피크는 각각 PANI의 퀴노이드(quinoids) 구조 및 벤젠노이드(benzenoids) 구조를 나타낸다. 또한, 1,286cm⁻¹에서의 피크는 벤젠노이드 고리의 C-N 스트레칭을 나타내고, 809cm⁻¹에서의 피크는 C-H 굽힘 진동(bending vibration)에 상응한다.
- [0079] 도 2는 PANI@Zn의 XRD 패턴이다. 도 2를 참고하면, PANI@Zn의 모든 회절 피크가 아연의 육각결정 구조에 관한 표준 데이터에 부합하였다. 또한, 코팅제인 PANI가 아연의 구조에 영향을 미치지 않기 때문에 PANI의 비정질 구조에 따른 피크는 관찰되지 않았다.
- [0080] 도 3(a) 내지 3(d)는 각각 비교예의 순수 아연 입자 및 실시예 1 내지 3의 PANI@Zn의 FE-SEM 이미지이다. 도 3(b) 내지 3(d)를 참고하면, PANI@Zn의 입자 크기는 아연 입자의 크기에 의존하며, PANI가 아연 입자의 표면에 양호하게 코팅되었다. 특히, 도 3(b)를 참고하면, 도 3(a)의 순수 아연 입자에 비해 아연 입자의 표면에서 상대적으로 많은 양의 각진 형상의(angular-shaped) PANI 입자가 관찰되었다.
- [0081] 도 4(a) 내지 4(c)는 각각 실시예 1 내지 3의 PANI@Zn의 FE-TEM 이미지이며, 도 4(d) 내지 4(f)는 각각 도 4(a) 내지 4(c)의 아연 입자 표면 영역을 확대한 것이다. 도 4에 나타난 명암 차로부터 비정질 PANI 및 아연 입자로 구성된 2개의 상(phase)이 명확하게 구별된다. 도 4를 참고하면, HCl의 사용량이 감소할수록 PANI 코팅층의 두께가 두꺼워지며, 이는 HCl 용액 중 아닐린의 농도가 상대적으로 증가한 데 기인한 것으로 분석된다. 반대로, HCl의 사용량이 증가할수록 아연 입자의 표면에서 PANI가 부분적으로 코팅되었다. 특히, 도 4(a)를 참고하면, 실시예 1의 PANI@Zn에서 PANI가 아연 입자의 표면 전체(entire surface)에 약 50nm의 평균 두께로 균

일하게 코팅되었다. PANI 코팅층의 균일도와 두께는 아연공기전지의 자가방전 거동에 영향을 미칠 수 있는데, 그에 대해서는 후술하기로 한다.

[0082] 도 5는 실시예 3의 PANI@Zn의 EDX 맵핑이다. 도 5(a) 내지 5(e)는 각각 전자 분포; 아연, 탄소, 및 질소의 중첩 맵핑; 아연 성분의 맵핑; 탄소 성분의 맵핑; 및 질소 성분의 맵핑이다. 도 5(b), 5(d), 및 5(e)를 참고하면, PANI@Zn에서 탄소 및 질소 성분이 모두 검출되어 PANI가 아연 입자의 표면에 양호하게 코팅되었음을 알 수 있다.

[0083] 제조예 1

[0084] 2중량%의 폴리아크릴산과 혼합된 7M의 KOH 용액으로 이루어진 젤 전해질 0.6mL에 실시예 1에 따른 PANI@Zn 0.6g을 혼합하여, 이른바 젤형 전극을 제조하였다. 상부 커버, 공기 양극(ADE-75, MEET), 폴리프로필렌 분리막(Celgard 3401), 상기 젤형 전극이 2.5cm*2cm*0.1cm(길이*폭*높이)로 채워진 전극 컨테이너, 구리 집전체, 및 하부 커버가 순차적으로 구비된 아연공기전지를 제조하였다.

[0085] 제조예 2

[0086] 2중량%의 폴리아크릴산과 혼합된 7M의 KOH 용액으로 이루어진 젤 전해질 0.6mL에 실시예 2에 따른 PANI@Zn 0.6g을 혼합한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 아연공기전지를 제조하였다.

[0087] 제조예 3

[0088] 2중량%의 폴리아크릴산과 혼합된 7M의 KOH 용액으로 이루어진 젤 전해질 0.6mL에 실시예 3에 따른 PANI@Zn 0.6g을 혼합한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 아연공기전지를 제조하였다.

[0089] 비교제조예

[0090] 실시예 1 내지 3에 따른 PANI@Zn 대신, 비교예 1의 순수 아연 분말을 혼합한 젤형 전극을 사용한 것을 제외하면, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 아연공기전지를 제조하였다.

[0091] 실험예 2: 아연공기전지의 전기화학적 특성

[0092] 제조예 1 내지 3, 및 비교제조예에서 제조된 아연공기전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 분극 특성, 및 방전 특성을 측정하였다. 각 특성에 대한 측정 조건은 하기 표 1과 같다.

표 1

구분	측정 조건
분극 특성	-타펠 외삽법(Tafel extrapolation) -Hg/HgO전극(기준 전극), 백금전극(상대 전극), 및 작업전극(working electrode)
방전 특성	-충방전기(Batester 05001, HTC) -상온, 100mA, 0.2V -전지 제조 후 및 24시간 보관 후 측정함

[0094] PANI가 아연공기전지 음극의 부식 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 비교제조예 및 제조예 1 내지 3에 대한 분극 특성을 관찰하였다. 도 6(a) 내지 6(d)는 각각 비교제조예 및 제조예 1 내지 3에 따른 아연공기전지의 7M KOH 용액 중 분극 곡선이다. 도 6을 참고하면, 각각의 곡선은 유사한 패턴을 나타내지만, 부식전류밀도(I_{corr}), 부식전압(E_{corr}), 부식억제효율(η)과 같은 부식 관련 파라미터는 상이하다. 도 6의 음극 및 양극 곡선으로부터 상기와 같은 부식 관련 파라미터를 유도하였고, 특히, 부식억제효율(η)은 하기 수학적 식 1에 따라 산출하였다.

[0095] <수학적 식 1>

$$\eta = \frac{I_{corr} - I_{corr'}}{I_{corr}} \times 100$$

[0096] I_{corr} : 아연의 부식전류밀도, $I_{corr'}$: PANI@Zn의 부식전류밀도

[0098] 산출된 각각의 부식 관련 파라미터를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

음극재	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η (%)
비교제조예	-1.399	3.836	-
제조예 1	-1.395	0.591	85
제조예 2	-1.403	1.115	71
제조예 3	-1.397	1.267	67

도 6 및 표 2를 참고하면, 제조예 1 내지 3의 음극재인 PANI@Zn의 부식전압(E_{corr})이 순수 아연과 유사한 반면에, 부식전류밀도(I_{corr})는 순수 아연에 비해 낮다. 이로부터 PANI가 KOH 용액에서 아연 입자의 부식을 억제하였음을 알 수 있고, 이는 아연 입자를 덮은 PANI가 아연 입자를 통한 전해질의 확산 반응을 억제한 데 기인한 것으로 분석된다.

특히, 실시예 1의 PANI@Zn이 비교예의 순수 아연 입자 및 실시예 2, 3의 PANI@Zn에 비해 우수한 자가방전 거동을 보일 것으로 예상된다.

한편, 전지 제조 직후 및 24시간 동안 임의의 처리 없이 상온에서 방치한 후의 순수 아연 입자 및 PANI@Zn의 자가방전 거동을 평가하였다. 모든 실험에서, 방전 과정은 최대 0.2V의 일정 전류 모드를 사용하여 수행되었다.

도 7(a) 및 7(b)는 각각 아연공기전지의 제조 직후 및 24시간 방치 후의 전압 변화량, 즉, 방전 곡선을 나타낸다. 또한, 측정된 방전시간과 용량보존율(capacity retention)을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

음극재	방전시간 (초, 제조 직후)	방전시간 (초, 24hr 방치 후)	용량보존율 (%)
비교제조예	11,235	8,360	74
제조예 1	9,001	8,804	98
제조예 2	10,050	9,597	95
제조예 3	10,354	9,309	90

도 7 및 표 3을 참고하면, 순수 아연의 전지 제조 직후 방전시간은 11,235초로 가장 긴 반면에, 24시간 방치 후에는 가장 짧은 방전시간을 기록하였고, 용량보존율 또한 74%로 가장 낮다.

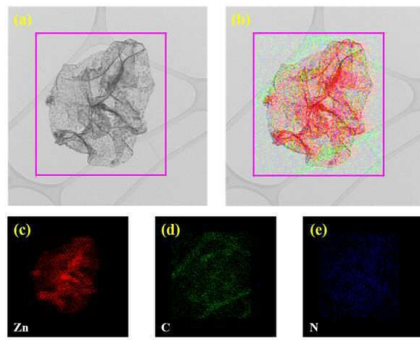
한편, 실시예 1 내지 3의 PANI@Zn은 순수 아연에 비해 전지 제조 직후 대비 24시간 방치 후의 방전시간 감소 폭이 작고, 특히, 실시예 1의 PANI@Zn의 경우 PANI의 두께 및 균일도에 의해 용량보존율이 98%로 가장 높은 것으로 나타났다.

또한, 실시예 3의 PANI@Zn은 PANI가 아연 입자의 표면에 부분적으로 코팅되었기 때문에 코팅되지 않은 부분에서 아연이 전해질과 쉽게 접촉하여 자가부식 및 수소발생 반응이 실시예 1, 2의 PANI@Zn에 비해 촉진된 것으로 분석된다. 이러한 결과는 타겟 외삽법에 의한 분극 특성 평가 결과와도 부합한다.

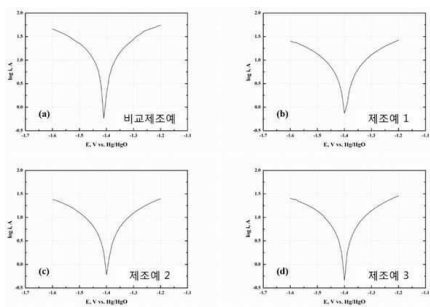
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면5



도면6



도면7

