



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0064898
(43) 공개일자 2016년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 12/02 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0169175
(22) 출원일자 2014년11월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김홍정
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
조재필
울산광역시 남구 문수로409번길 20, 105동 1701호
(신정동, 문수로아이파크1단지)
박주혁
강원도 원주시 문막읍 건등로 67, 106동 1401호
(원주문막동스타클래스)
(74) 대리인
리엔목특허법인

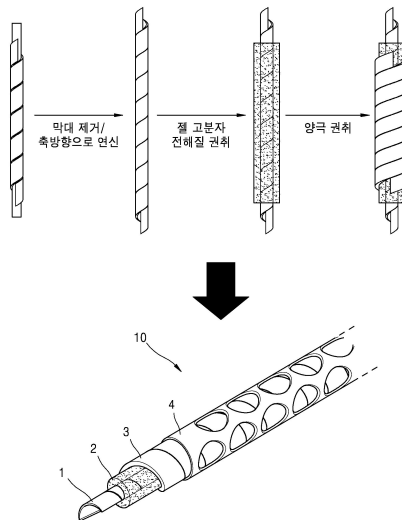
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 아연공기전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

아연을 포함하는 음극; 산소를 양극활물질로 사용하는 양극; 및 겔 고분자 전해질;을 포함하는 케이블 타입의 아연공기전지 및 이의 제조방법이 개시된다.

대표도 - 도1a



명세서

청구범위

청구항 1

나선형의 아연을 포함하는 음극;

상기 음극의 외면을 둘러싸며 형성된 겔 고분자 전해질;

상기 겔 고분자 전해질의 외면을 둘러싼 나선형의 양극; 및

상기 양극의 외면을 둘러싼 열수축성 케이블;을 포함하는 케이블 타입의 아연공기전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질이 젤라틴계 고분자를 포함하는 아연공기전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질은 젤라틴계 고분자에 의해 겔화된 염기성 수용액을 포함하는 아연공기전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질에서 염기성 수용액의 농도가 0.1M 이하인 아연공기전지.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질에서 젤라틴계 고분자의 함량이 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 30 내지 70 중량부인 아연공기전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질의 OH^- 이온의 이온전도도가 24℃에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 인 아연공기전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질의 두께가 0.1 μm 내지 7.0 μm 인 아연공기전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 양극이 탄소계 재료를 포함하는 아연공기전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 열수축성 케이블의 표면에 평균직경 0.1cm 내지 0.8cm인 복수의 개구를 갖는 아연공기전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 아연공기전지의 평균직경이 2mm 내지 15mm인 아연공기전지.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 아연공기전지가 플렉시블(flexible) 케이블 타입인 아연공기전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 아연공기전지가 보청기용 또는 웨어러블 디바이스(wearable device)용인 아연공기전지.

청구항 13

막대에 아연 음극을 나선형으로 권취한 후 상기 막대를 제거하는 단계;

상기 나선형으로 권취된 아연 음극의 외면에 고분자 함유 용액을 코팅하고 겔화시켜 상기 권취된 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계;

상기 코팅된 겔 고분자 전해질의 외면에 양극을 나선형으로 권취하는 단계; 및

상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취하여 케이블 타입의 아연공기전지를 획득하는 단계;를 포함하는 아연공기전지의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계에서 상기 나선형으로 권취된 아연 음극을 실린더 형태의 용기 내에 위치시키고 젤라틴계 고분자 함유 용액을 주입 및 겔화시킨 후 상기 실린더 형태의 용기를 제거하여 겔 고분자 전해질을 형성하는 아연공기전지의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액이 젤라틴계 고분자 및 0.1M 이하의 염기를 포함하는 염기성 수용액인 아연공기전지의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 젤라틴계 고분자의 함량이 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 30 내지 70 중량부인 아연공기전지의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계에서, 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액을 0℃ 내지 5℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 겔화시키는 아연공기전지의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 케이블 타입의 아연공기전지를 획득하는 단계에서, 상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취한 후 열처리하여 케이블 타입의 아연공기전지를 획득하는 아연공기전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 아연공기전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속공기전지는 고에너지밀도 및 고출력으로 인해 현재 주목받고 있다. 이 중, 비반응성의 아연 금속 및 수성 용매를 이용한 아연공기전지는 친환경적이고 비싸지 않으면서 안정한 시스템으로 여겨지고 있다.

[0003] 그러나 기존의 스택 타입의 아연공기전지는 강직한(rigid) 디자인으로서 안경 또는 시계와 같은 웨어러블 디바이스(wearable device)에 적용시키기 어렵고, 코인 타입의 아연공기전지는 보청기의 용도로만 상업화되어 있다.

[0004] 따라서 외부의 반복적인 변형력(strain force)을 주더라도 안정적인 전기화학적 성능을 나타내며 아연공기전지의 각 구성요소들, 즉 양극, 음극, 세퍼레이터, 및 전해질 요소들이 유연성(flexibility)을 갖도록 만족시킬 수 있는 새로운 디자인의 아연공기전지에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 측면은 플렉시블(flexible)하며 우수한 이온 전도도 및 안정한 방전특성을 갖는 아연공기전지를 제공하는 것

이다.

[0006] 다른 측면은 상기 아연공기전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따라,

[0008] 나선형의 아연을 포함하는 음극;

[0009] 상기 음극의 외면을 둘러싸며 형성된 겔 고분자 전해질;

[0010] 상기 겔 고분자 전해질의 외면을 둘러싼 나선형의 양극; 및

[0011] 상기 양극의 외면을 둘러싼 열수축성 케이블;을 포함하는 케이블 타입의 아연공기전지가 제공된다.

[0012] 다른 측면에 따라,

[0013] 막대에 아연 음극을 나선형으로 권취한 후 상기 막대를 제거하는 단계;

[0014] 상기 나선형으로 권취된 아연 음극의 외면에 고분자 함유 용액을 코팅하고 겔화시켜 상기 권취된 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계;

[0015] 상기 코팅된 겔 고분자 전해질의 외면에 양극을 나선형으로 권취하는 단계; 및

[0016] 상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취하여 케이블 타입의 아연공기전지를 수득하는 단계;를 포함하는 아연공기전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0017] 일 측면에 따른 케이블 타입의 아연공기전지는 겔 전해질을 포함하여 플렉시블(flexible)하며 우수한 이온 전도도 및 안정한 방전특성을 가지는 바 웨어러블 디바이스 용도예의 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a는 일 구현예에 따른 케이블 타입의 아연공기전지의 제조방법을 나타낸 모식적인 순서도이다.

도 1b는 도 1a의 케이블 타입의 아연공기전지의 제조방법에서 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계를 나타낸 모식적인 순서도이다.

도 2는 일 구현예에 따른 케이블 타입의 아연공기전지의 단면 모식도이다.

도 3은 참고예 2에 따른 스택 타입의 아연공기전지의 단면 모식도이다.

도 4는 실시예 1 및 참고예 2에 의해 제조된 아연공기전지에 포함된 겔 고분자 전해질의 임피던스 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 참고예 1, 2에 의해 제조된 아연공기전지의 임피던스 측정결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 참고예 2에 의해 제조된 아연공기전지를 25℃에서 0.1mA/cm², 0.5mA/cm², 및 1mA/cm²의 정전류로 각각 방전할 때의 방전특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 및 참고예 2에 의해 제조된 아연공기전지를 25℃에서 0.1mA/cm²의 정전류로 각각 방전할 때의 방전특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1에 의해 제조된 아연공기전지를 25℃에서 0.1mA/cm²의 정전류로 20분씩 구부리지 않은 상태에서 구부린 상태로, 및 구부린 상태에서 다시 구부리지 않은 상태로 방전할 때의 방전특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 일 구현예에 따른 아연공기전지 및 이의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다

- [0020] 일 측면으로, 나선형의 아연을 포함하는 음극, 상기 음극의 외면을 둘러싸며 형성된 겔 고분자 전해질, 상기 겔 고분자 전해질의 외면을 둘러싼 나선형의 양극, 및 상기 양극의 외면을 둘러싼 열수축성 케이블;을 포함하는 케이블 타입의 아연공기전지가 제공된다.
- [0021] 상기 겔 고분자 전해질에서 "겔"이라 함은 시간적으로 변하지 않는 정상상태(steady state)에서 흐르지 않는 고체 또는/및 젤리와 유사한 상태를 의미한다.
- [0022] 일반적으로 아연공기전지는 전해질로서 액체 전해질을 사용한다. 그러나 액체 전해질은 증발(evaporation) 및 누출(leakage)로 인해 플렉시블(flexible) 시스템에 적합하지 않다.
- [0023] 일 구현예에 따른 아연공기전지는 겔 고분자 전해질을 포함하여 전해질의 증발 및 누출 없이 케이블 타입의 아연공기전지의 제조가 가능하여 웨어러블 디바이스 용도로의 적용이 가능하다.
- [0024] 상기 겔 고분자 전해질은 젤라틴계 고분자를 포함할 수 있다. 상기 젤라틴계 고분자는 겔화제(gelling agent)로 사용된다. 젤라틴은 세 개의 나선형 구조로서 세 개의 사슬들로 이루어져 있다. 상기 젤라틴은 분말 상태일 때 상기 사슬들이 휘어지게 되고, 용액에 용해하여 열처리하는 경우 상기 사슬들이 펴진다.
- [0025] 상기 겔 고분자 전해질은 젤라틴계 고분자에 의해 겔화된 염기성 수용액을 포함할 수 있다. 겔화제로서 상기 젤라틴계 고분자는 염기성 수용액의 농도가 지나치게 높을 때 세 개의 나선으로 접혀지지 않고 상기 염기성 수용액의 농도가 지나치게 낮을 때 겔화가 어려워질 수 있다.
- [0026] 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 염기성 수용액은 수산화칼륨 수용액일 수 있다.
- [0027] 상기 겔 고분자 전해질에서 염기성 수용액의 농도는 0.1M 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 겔 고분자 전해질에서 염기성 수용액의 농도는 0.0001M 내지 0.1M일 수 있고, 예를 들어, 0.001M 내지 0.1M일 수 있고, 예를 들어, 0.01M 내지 0.1M일 수 있다.
- [0028] 상기 젤라틴계 고분자의 함량은 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 30 내지 70 중량부일 수 있고, 예를 들어, 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 40 내지 70 중량부일 수 있고, 예를 들어, 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 40 내지 60 중량부일 수 있다.
- [0029] 상기 범위 내의 염기성 수용액의 농도 및 젤라틴계 고분자 함량을 갖는 경우 우수한 이온전도도 및 안정적인 전기화학적 성능을 제공할 수 있는 겔 고분자 전해질을 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 겔 고분자 전해질의 OH^- 이온의 이온전도도는 24℃에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 일 수 있고, 예를 들어, 24℃에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $3.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 일 수 있고, 예를 들어, 24℃에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $3.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 일 수 있다.
- [0031] 상기 겔 고분자 전해질의 두께는 0.1 μm 내지 7.0 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.5 μm 내지 6.5 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.5 μm 내지 6.0 μm 일 수 있다. 상기 범위 내의 두께를 갖는 겔 고분자 전해질을 포함하는 경우 우수한 이온전도도 및 안정적인 전기화학적 성능을 제공할 수 있다.
- [0032] 도 2는 일 구현예에 따른 케이블 타입의 아연공기전지(20)의 단면 모식도이다.
- [0033] 아연공기전지(20)는 나선형의 아연을 포함하는 음극(11), 상기 음극(11)의 외면을 둘러싸며 형성된 겔 고분자 전해질(12), 상기 겔 고분자 전해질(12)의 외면을 둘러싼 나선형의 양극(13), 및 상기 양극(13)의 외면을 둘러싼 열수축성 케이블(14)의 순서대로 권취되어 이루어진 케이블 타입의 아연공기전지일 수 있다.
- [0034] 상기 아연을 포함하는 음극(11)은 아연판, 아연 분말, 아연 호일, 또는 아연 함유 합금 등을 사용할 수 있다. 또한 분말을 이용하는 경우 아연 분말을 금속 시트 또는 금속 메쉬에 압착함으로써 음극을 제조할 수 있다.
- [0035] 상기 아연을 포함하는 음극(11)은 아연 호일일 수 있으며, 상기 아연 호일의 길이는 약 8 내지 25cm일 수 있다.
- [0036] 상기 음극에서의 방전반응은 하기 반응식 (1) 및 반응식 (2)과 같다.
- [0037] $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \quad \cdots \quad \text{반응식 (1)}$

- [0038] $\text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \quad \dots \quad \text{반응식 (2)}$
- [0039] 즉, 음극에서의 방전반응은 Zn이 용존 이온인 Zn(OH)_4^{2-} 를 통하여 ZnO가 된다.
- [0040] 상기 겔 고분자 전해질(12)은 젤라틴계 고분자를 포함할 수 있으며, 젤라틴계 고분자에 의해 염기성 수용액이 겔화될 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질(12)에서 염기성 수용액, 예를 들어, 수산화칼륨 수용액 또는/및 수산화나트륨의 수용액의 농도 및 젤라틴계 고분자의 함량에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [0041] 일반적으로 겔 고분자 전해질은 흡수성 고분자 및 염기성 수용액, 예를 들어, 수산화칼륨 수용액 또는 수산화나트륨 수용액을 포함할 수 있다. 상기 흡수성 고분자는 겔화제로 사용되며, 예를 들어, 전분(starch)과 폴리아크릴산(polyacrylic acid)과의 화합물, 메틸 메타크릴레이트와 비닐 아세테이트와의 공중합체, 소듐 폴리아크릴레이트 가교폴리머(Sodium polyacrylate crosspolymer), 포타슘 폴리아크릴레이트 가교폴리머(Potassium polyacrylate crosspolymer), 폴리비닐 알코올, 또는 폴리에틸렌 글리콜(PEO) 등을 들 수 있다.
- [0042] 그러나 상기 염기성 수용액은 6M 농도의 고농도로 사용되기 때문에 이온 전도도가 액체 전해질에 비해 많이 떨어진다.
- [0043] 일 구현예에 따른 아연공기전지(20)는 이온 전도도의 향상을 위하여 0.1M 이하의 염기성 수용액의 농도에서 겔화제로 젤라틴계 고분자를 사용하여 유연하면서도 우수한 이온전도도 및 전기화학적 성능을 가질 수 있다.
- [0044] 상기 양극(13)은 탄소계 재료를 포함할 수 있다. 상기 탄소계 재료는 카본블랙, 활성탄, 그래파이트, 또는 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 산소와의 반응 면적이 큰 것이 바람직하며, 구체적으로는 BET 비표면적 $800\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 카본블랙 또는 활성탄을 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 양극(13)은 니켈 폼(foam) 집전체 상에 활성탄층이 형성된 것일 수 있다. 상기 양극(13)의 길이는 약 8 내지 25cm일 수 있다.
- [0046] 상기 양극에서의 방전반응은 하기 반응식(3)과 같다.
- [0047] $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \quad \dots \quad \text{반응식 (3)}$
- [0048] 상기 양극에서의 충전반응은 상기 반응식(3)의 역반응이며, 산소가 발생한다.
- [0049] 상기 반응식(3)의 방전반응을 촉진하기 위해, 상기 양극(13)은 촉매를 더 포함할 수 있다. 상기 촉매로는 Pt 또는 Ag 등과 같은 귀금속, 전이금속을 포함하는 전이금속계 산화물, 전이금속을 포함하는 포르피린(porphyrin) 등의 전이금속계 환상 화합물, 또는 Fe/N/C 구조의 촉매 등이 사용될 수 있다. 이들 중에서 전이금속계 산화물은 충전시에도 용해되지 않고 안정성이 높으며, 방전 및 충전의 어느 반응에 대해서도 고활성인 특성을 나타내는 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 열수축성 케이블(14)은 예를 들어, 열수축성 리버 케이블일 수 있다. 상기 열수축성 케이블(14)의 길이는 약 8 내지 25cm일 수 있다.
- [0051] 상기 열수축성 케이블(14)은 표면에 평균직경 0.1cm 내지 0.8cm인 복수의 개구를 가질 수 있으며, 예를 들어, 평균직경 0.2cm 내지 0.7cm인 복수의 개구를 가질 수 있으며, 예를 들어, 평균직경 0.3cm 내지 0.6cm인 복수의 개구를 가질 수 있다. 상기 개구는 양극과 음극과의 접촉력을 향상시키기 위하여 요구될 수 있다.
- [0052] 상기 아연공기전지(20)의 평균직경은 2mm 내지 15mm일 수 있고, 예를 들어 상기 아연공기전지(20)의 평균직경은 4mm 내지 8mm일 수 있고, 예를 들어 상기 아연공기전지(20)의 평균직경은 8mm일 수 있다. 상기 범위 내의 평균직경을 갖는 아연공기전지(20)는 유연성을 가지면서 전기화학적 성능을 최적화할 수 있다.
- [0053] 상기 아연공기전지(20)는 플렉시블(flexible) 케이블 타입의 전지일 수 있다. 상기 아연공기전지는 보청기용 또는 웨어러블 디바이스(wearable device)용일 수 있다. 상기 웨어러블 디바이스의 예는 안경, 손목시계, 옷, 팔찌, 목걸이, 또는 반지 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 몸에 입거나 착용할 수 있는 디바이스라면 모두 가능하다.
- [0054] 다른 측면으로, 막대에 아연 음극을 나선형으로 권취한 후 상기 막대를 제거하는 단계, 상기 나선형으로 권취된

아연 음극의 외면에 고분자 함유 용액을 코팅하고 겔화시켜 상기 권취된 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계, 상기 코팅된 겔 고분자 전해질의 외면에 양극을 나선형으로 권취하는 단계, 및 상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취하여 케이블 타입의 아연공기전지를 수득하는 단계를 포함하는 아연공기전지의 제조방법이 제공된다.

- [0055] 도 1a는 일 구현예에 따른 케이블 타입의 아연공기전지의 제조방법을 나타낸 모식적인 순서도이다.
- [0056] 먼저, 막대에 아연 음극을 나선형으로 권취한 후 상기 막대를 제거한다. 상기 막대는 예를 들어, 스테인레스 막대를 사용할 수 있다. 상기 스테인레스 막대의 길이는 약 5 내지 20cm일 수 있다. 상기 스테인레스 막대에 아연 음극을 나선형으로 권취한 후 상기 막대를 제거하고 축방향으로 연신할 수 있다.
- [0057] 다음으로, 상기 나선형으로 권취된 아연 음극의 외면에 고분자 함유 용액을 코팅하고 겔화시켜 상기 권취된 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성한다.
- [0058] 도 1b는 도 1a의 케이블 타입의 아연공기전지의 제조방법에서 아연 음극의 외면에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계를 나타낸 모식적인 순서도이다.
- [0059] 상기 권취된 아연 음극을 실린더 형태의 용기 내에 위치시킨다. 상기 용기는 예를 들어, 셀로판 재질의 실린더 형태의 용기일 수 있다. 상기 용기 내에 젤라틴계 고분자 함유 용액을 주입 및 겔화시킨다.
- [0060] 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액은 젤라틴계 고분자 및 0.1M 이하의 염기를 포함하는 염기성 수용액일 수 있다. 예를 들어, 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액은 젤라틴계 고분자 및 0.0001M 내지 0.1M의 염기를 포함하는 염기성 수용액일 수 있고, 예를 들어, 젤라틴계 고분자 및 0.001M 내지 0.1M의 염기를 포함하는 염기성 수용액일 수 있고, 예를 들어, 젤라틴계 고분자 및 0.01M 내지 0.1M의 염기를 포함하는 염기성 수용액일 수 있다.
- [0061] 상기 젤라틴계 고분자의 함량은 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 30 내지 70 중량부일 수 있고, 예를 들어, 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 40 내지 70 중량부일 수 있고, 예를 들어, 상기 염기성 수용액 100 중량부에 대해 40 내지 60 중량부일 수 있다.
- [0062] 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액이 상기 범위 내의 염기성 수용액의 농도 및 젤라틴계 고분자의 함량을 포함하는 경우, 우수한 이온전도도 및 안정적인 전기화학적 성능을 제공할 수 있는 겔 고분자 전해질이 제조될 수 있다.
- [0063] 상기 겔 고분자 전해질을 형성하는 단계에서, 상기 젤라틴계 고분자 함유 용액을 0℃ 내지 5℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 겔화시킬 수 있다.
- [0064] 이후, 상기 템플릿을 제거하여 상기 권취된 아연 음극 상에 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성한다.
- [0065] 다음으로, 상기 코팅된 겔 고분자 전해질의 외면에 양극을 나선형으로 권취한다.
- [0066] 상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취하여 케이블 타입의 아연공기전지를 수득한다. 상기 나선형으로 권취된 양극의 외면에 열수축성 케이블을 권취한 후 열처리하여 케이블 타입의 아연공기전지를 수득한다. 상기 열처리하는 예를 들어, 토치 등을 이용할 수 있다.
- [0067] 상기 아연공기전지의 제조방법으로 유연하면서도 안정한 전기화학적 성능을 나타내는 아연공기전지의 제공이 가능하다.
- [0068] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0069] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- [0070] [실시예]
- [0071] (아연공기전지의 제조)

[0072] **실시예 1: 케이블 타입의 아연공기전지의 제조**

[0073] 10mg 젤라틴 분말(Geltech Co사 제조)을 0.1M KOH 용액 25mL에 넣고 60℃에서 마그네틱 바로 약 30분간 교반 하여 상기 젤라틴 분말을 완전히 용해시킨 젤라틴 고분자 함유 용액을 준비하였다.

[0074] 폭 3mm, 길이 10cm의 아연 금속 플레이트를 음극으로 준비하였다

[0075] 상기 아연 금속 플레이트 음극을 길이가 약 10cm인 스테인레스 스틸 막대에 나선형으로 권취한 후 상기 스테인레스 스틸 막대를 제거하였다. 상기 나선형으로 권취된 아연 금속 플레이트 음극을 직경 8mm, 길이 7cm의 실린더 형태의 용기 내에 위치시키고 상기 준비한 젤라틴 고분자 함유 용액을 주입시킨 후 이를 4℃의 냉장고에서 1시간 동안 겔화시켰다. 상기 실린더 형태의 용기를 제거하여 권취된 아연 금속 플레이트의 외면에 약 3mm 두께로 코팅된 겔 고분자 전해질을 형성하였다.

[0076] 상기 코팅된 겔 고분자 전해질의 외면에 양극을 나선형으로 권취하였다. 상기 나선형으로 권취된 양극은 폭 5mm, 길이 10cm의 니켈 폼(foam) 집전체 상에 활성탄층이 형성된 양극(MEET사 제조)이었다. 상기 나선형으로 권취된 양극 상에 6mm 직경의 복수의 개구를 갖도록 펀치된(punched) 직경 12mm, 길이 10cm의 열수축성 러버 케이블을 권취하여 직경 8mm의 케이블 타입의 아연공기전지를 제조하였다.

[0077] **참고예 1: 스택 타입의 아연공기전지의 제조**

[0078] 16Φ의 아연 금속 플레이트를 음극으로 준비하였다. 0.1M KOH 용액 175 μL을 전해질로 사용하였다. 19Φ의 나일론 막을 세퍼레이터로 사용하였다. 양극은 폭 5mm, 길이 10cm의 니켈 폼(foam) 집전체 상에 활성탄층이 형성된 양극을 준비하였다.

[0079] 상기 양극, 세퍼레이터, 및 음극의 순서로 적층하였고, 상기 양극과 음극 사이에 상기 전해질을 주입하고 상기 적층된 양극, 세퍼레이터, 및 음극의 양 옆을 스테인레스 케이스로 씌워 스택 타입의 아연공기전지를 제조하였다.

[0080] **참고예 2: 스택 타입의 아연공기전지의 제조**

[0081] 10mg 젤라틴 분말(Geltech Co사 제조)을 0.1M KOH 용액 25mL에 넣고 60℃에서 마그네틱 바로 약 30분간 교반하여 상기 젤라틴 분말을 완전히 용해시킨 젤라틴 고분자 함유 용액을 준비하였다. 상기 젤라틴 고분자 함유 용액을 용기에 담고 상기 용기를 4℃의 냉장고에서 1시간 동안 겔화시켜 약 2.5mm 두께의 겔 고분자 전해질을 제조하였다.

[0082] 16Φ의 아연 금속 플레이트를 음극으로 준비하였다. 양극은 폭 5mm, 길이 10cm의 니켈 폼(foam) 집전체 상에 활성탄층이 형성된 양극(MEET사 제조)을 준비하였다.

[0083] 상기 양극, 겔 고분자 전해질, 및 음극의 순서로 적층하였고, 상기 적층된 양극, 겔 고분자 전해질, 및 음극의 양 옆을 스테인레스 케이스로 씌워 도 3의 예와 같은 스택 타입의 아연공기전지를 제조하였다.

[0084] **평가예 1: 임피던스 측정 평가**

[0085] 실시예 1 및 참고예 2에 의해 제조된 아연공기전지에 포함된 겔 고분자 전해질을 이용하여 임피던스 측정을 하였다.

[0086] 상기 임피던스 측정방법으로는 상기 전해질의 양면에 강철(steel)로 차폐전극을 형성하여 셀을 제작하였고, 상기 전극이 형성된 시편에 대하여 임피던스 분석기(IVIUM TECHNOLOGY, IVIUMSTAT ELECTROCHEMICAL INTERFACE)를 이용하여 4-프로브(probe)법으로 상기 시편의 교류 임피던스를 측정하였다. 주파수 범위는 10kHz 내지 0.01Hz, 진폭 전압은 5mV였다. 공기 분위기 하에 25℃에서 측정하였다. 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)의 원호(arc)로부터 저항치를 구하였고 하기 수식식 1로부터 이온 전도도를 계산하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

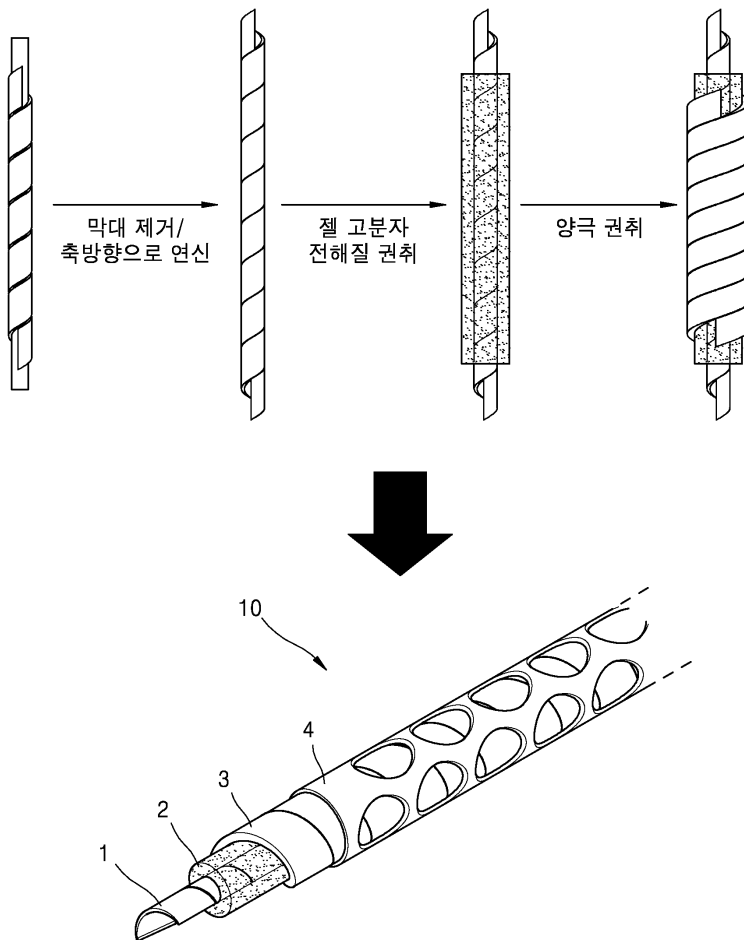
[0087] [수식식 1]

[0088] $\sigma = 1 / R \cdot A$ (σ : 이온 전도도, R: 저항, l: 전해질의 두께, A: 전극 면적)

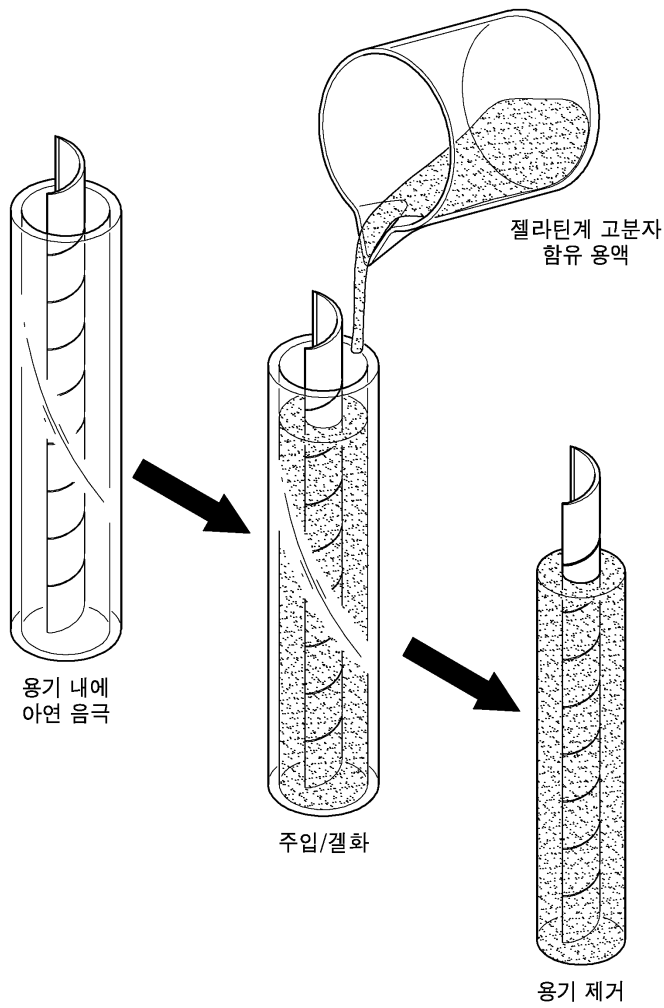
[0089] 상기 식에서, A는 2.01cm^2 이고 l는 0.2cm 이다.

도면

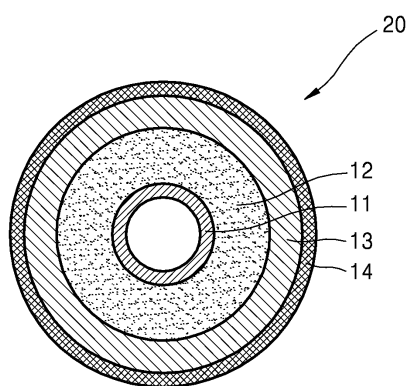
도면1a



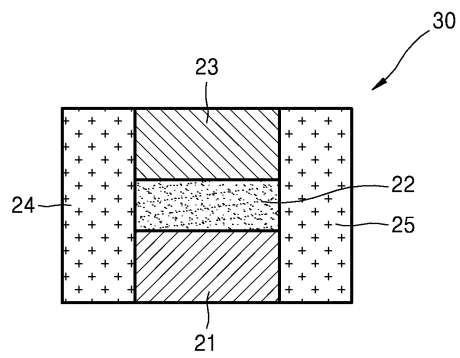
도면1b



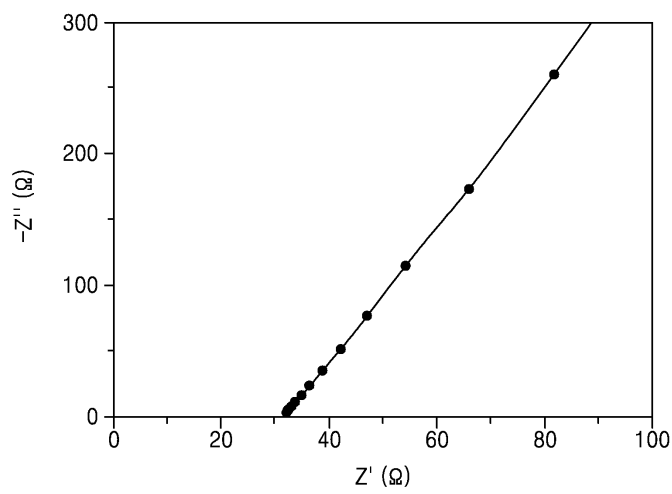
도면2



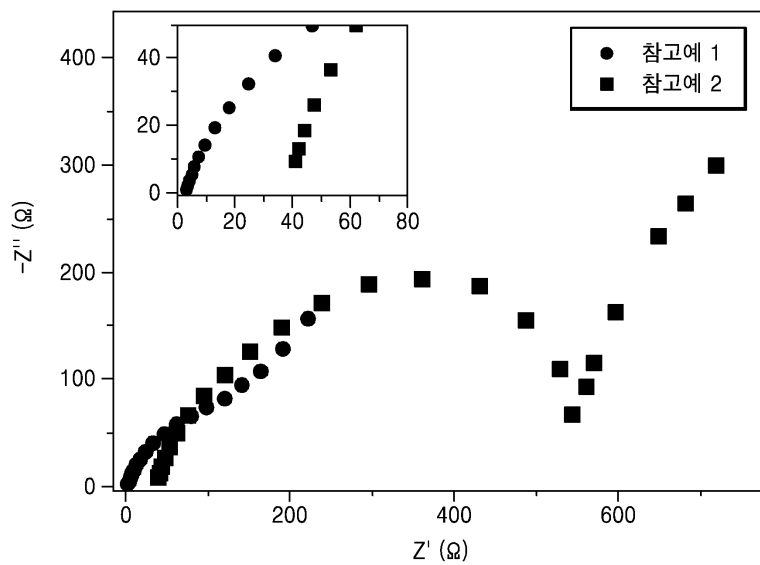
도면3



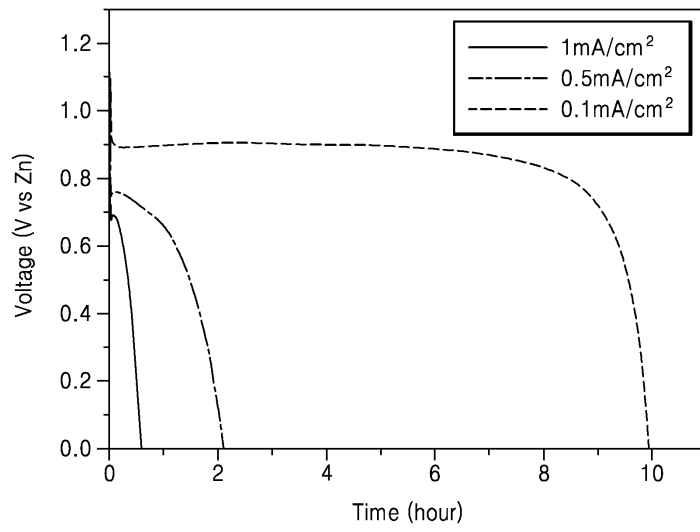
도면4



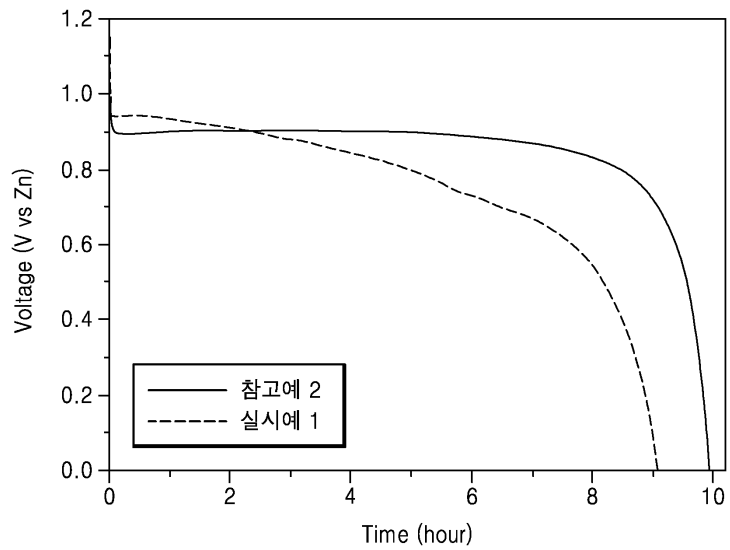
도면5



도면6



도면7



도면8

