



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0084475  
(43) 공개일자 2017년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) C22C 1/04 (2006.01)  
C22C 18/00 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)  
C22C 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0003561

(22) 출원일자 2016년01월12일

심사청구일자 2016년01월12일

(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)

카디르벨라유탐 프라산나

경기도 용인시 기흥구 흥덕4로16번길 20, 301호 (영덕동)

(74) 대리인

특허법인 하나

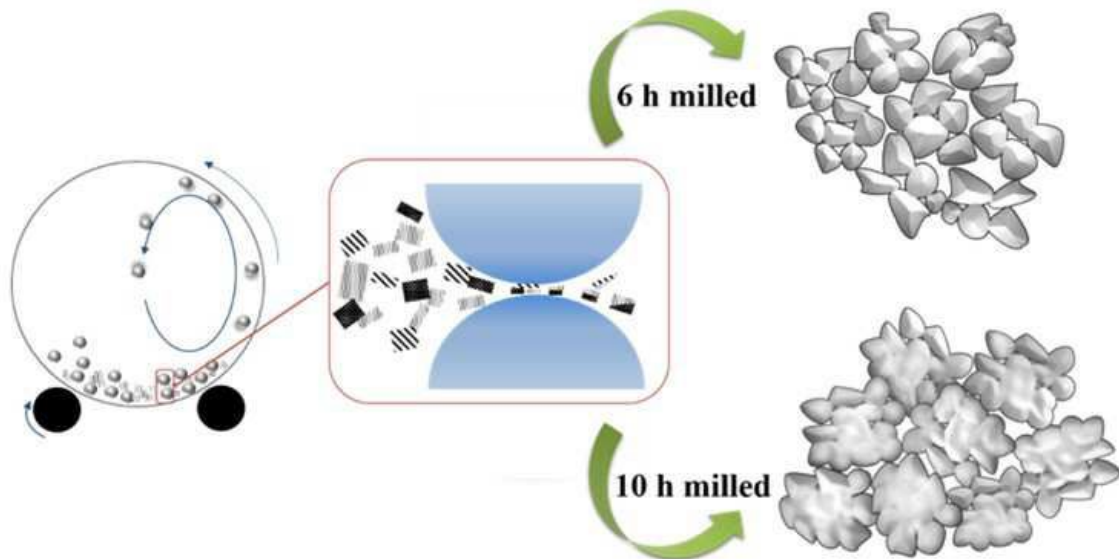
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 아연공기전지 음극용 합금 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 아연공기전지 음극용 합금 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C22C 18/00* (2013.01)

*H01M 12/06* (2013.01)

*Y02E 60/128* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 아연공기전지 음극용 합금.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 합금의 평균 입도가  $10\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 합금, 및 젤(gel) 전해질을 포함하는 아연공기전지 음극.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 젤 전해질이 젤화제를 포함하고,

상기 젤화제의 함량이 상기 젤 전해질의 중량을 기준으로 5중량% 이하인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 젤화제가 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리부틸비닐알코올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극.

#### 청구항 7

아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 분말을 분쇄 및 용착시키는 단계를 포함하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 분쇄 및 용착이 복수의 볼을 포함하는 볼 밀(ball mill)에 의해 수행되고,

상기 볼과 상기 분말의 부피비가 1 : 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금의

제조방법.

## 청구항 10

제7항에 있어서,

상기 분쇄 및 용착이 무용매 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법.

## 청구항 11

제7항에 있어서,

상기 분쇄 및 용착이 5 내지 10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 아연공기전지 음극용 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일정량의 금속 성분을 포함하여 수소 발생을 억제할 수 있는 아연공기전지 음극용 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 아연공기전지는 종래의 니켈카드뮴전지, 니켈수소전지, 리튬이차전지 등과 비교할 때, 에너지 밀도와 안정성이 높아 최근 휴대폰, 노트북, MP3 등과 같은 휴대용 전자기기의 전원으로 사용하려는 시도가 이루어지고 있다.

[0003] 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.

[0004] 다만, 아연공기전지는 보존 시 음극에서 수소 발생을 수반하는 부식 반응이 일어나고, 이에 따른 전지 내압이 상승하고 전지의 팽창 또는 누액을 발생시키는 문제가 있다.

[0005] 또한, 전지 구동 시 방전 말기에 아연산염 이온(zincate ion) 형성에 의한 새로운 음극 표면에서의 수소 발생 반응이 일어나며 또한 과충전 시 음극 표면에서의 환원 반응에 의한 새로운 금속 아연 표면의 생성과 더불어 수소 가스 발생이 동반되어, 전지 내압의 상승을 초래한다.

[0006] 또한, 충방전이 반복되면서 아연이 음극 표면에 수지상 또는 해면상의 형태로 석출되고 아연 수지상이 성장하여 결국 세퍼레이터를 관통하며, 정극에 도달하여 내부 단락을 일으킴으로써 사이클 수명이 단축되는 문제가 있다.

[0007] 이에 대해, 아연 전극에 수소 억제 능력을 부여하기 위한 연구 개발이 다각도로 이루어져 왔다. 특히, 수소 발생 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.

[0008] 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.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 아연을 제외한 기타 금속 성분의 함량을 증대하여 수소 억제 능력이 향상된 아연공기전지 음극용 합금, 및 이를 간편하면서도 친환경적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 아연공기전지 음극용 합금을 제공한다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된

하나 이상일 수 있다.

- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 합금의 평균 입도가 10 $\mu$ m 이하일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 합금, 및 젤(gel) 전해질을 포함하는 아연공기전지 음극을 제공한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 젤 전해질이 젤화제를 포함하고, 상기 젤화제의 함량이 상기 젤 전해질의 중량을 기준으로 5중량% 이하일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 젤화제가 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리부틸비닐알코올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 일 측면은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 분말을 분쇄 및 용착시키는 단계를 포함하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 성분이 납, 카드뮴, 인듐, 수은, 비스무스, 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄 및 용착이 복수의 볼을 포함하는 볼 밀(ball mill)에 의해 수행되고, 상기 볼과 상기 분말의 부피비가 1 : 0.1 내지 0.5일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄 및 용착이 무용매 조건하에서 수행될 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 분쇄 및 용착이 5 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 측면에 따른 아연공기전지 음극용 합금은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분을 일정 량 포함하여 음극에서의 수소 발생을 효과적으로 억제함으로써 전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법은 일정 량의 금속 성분과 아연을 포함하는 분말을 무용매 조건하에서 분쇄 및 용착시킴으로써 간편하면서도 친환경적으로 아연 합금을 제조할 수 있다.
- [0023] 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

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법을 도식화한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지 음극용 합금의 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지 음극용 합금의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지의 분극 곡선이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지의 방전 곡선이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지의 수소 발생량을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 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.
- [0026] 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 아

니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0027] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 아연공기전지 음극용 합금

[0029] 본 발명의 일 측면은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 아연 공기전지 음극용 합금을 제공한다.

[0030] 아연은 수소 보다 음의(negative) 환원전위를 가지므로, 통상의 전해질 수용액 내에서 다음과 같은 수소 발생 반응을 일으킬 수 있다.

[0031] 
$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$$

[0032] 이러한 수소 발생 반응은 아연 전극의 자가 부식에 기인한 것으로서, 아연공기전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 저하시키는 주요 요인이다.

[0033] 따라서, 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분을 가지는 금속, 바람직하게는 아연 및 수소 보다 환원전위가 높은 금속 성분을 아연과 합금시켜 자가 방전 또는 자가 부식에 의한 상기 수소 발생 반응을 억제함으로써 아연 공기전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0034] 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.

[0035] 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 수소 발생 억제 효과가 미약할 수 있다. 특히, 상기 합금은 후술할 기계적 합금 방법에 의해 종래 ppm 단위에 불과했던 비스무스 와 같은 금속 성분의 함량을 0.1중량% 이상으로 증가시켜 수소 발생 억제 효과를 극대화할 수 있다.

[0036] 상기 합금의 평균 입도는  $10\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  이하, 더 바람직하게는 1 내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 합금의 평균 입도, 형상, 공극도 등은 아연공기전지의 성능에 영향을 미칠 수 있는데, 특히, 상기 합금의 평균 입도가  $1\mu\text{m}$  미만이면 전극의 반응성이 저하될 수 있고,  $10\mu\text{m}$  초과이면 입자 간 접촉이 불량해져 전도성이 저하될 수 있다.

[0037] 아연공기전지 음극

[0038] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 합금, 및 젤(gel) 전해질을 포함하는 아연공기전지 음극을 제공한다.

[0039] 상기 젤 전해질이 상기 합금의 부식을 억제하고 상기 합금과 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.

[0040] 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.

[0041] 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법

[0042] 본 발명의 또 다른 일 측면은 아연 보다 수소환원전위가 높은 금속 성분 5중량% 이하, 및 잔량의 아연을 포함하는 분말을 분쇄 및 용착시키는 단계를 포함하는 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법을 제공한다. 상기 합금의 제조방법은 복수의 볼을 포함하는 볼 밀(ball mill)에 의해 수행되는 것으로서, 본질적으로 기계적(mechanical) 방법에 기초할 수 있다. 상기 볼과 상기 분말의 부피비가 1 : 0.1 내지 0.5일 수 있다. 상기 볼과 상기 분말의 부피비가 상기 범위를 벗어나면 합금의 평균 입도를 요구되는 수준으로, 즉,  $10\mu\text{m}$  이하로 구현할 수 없다.

[0043] 상기 합금 중 상기 금속 성분의 종류와 그 함량에 관해서는 전술한 것과 같다.

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 아연공기전지 음극용 합금의 제조방법을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 상기 합금의 제조방법이 분말 또는 입자의 혼합, 분쇄, 및 용착이 반복되는 고체 상 공정일 수 있다. 예를

들어, 볼 밀에 투입된 이중 분말이 밀링 공정 초기에 상호 분쇄되어 1차 입자가 생성될 수 있고, 밀링 시간이 늘어남에 따라 상기 1차 입자가 상호 응집, 융착되면서 입도가 커진 2차 입자가 생성될 수 있다.

[0045] 상기 분쇄는 투입된 이중 분말의 평균 입도를 감소시켜 상기 1차 입자 간의 접촉 면적을 증가시킬 수 있으나, 상기 1차 입자 중 대부분이 불연속상(discontinuous phase)으로 존재하므로 전도성을 저하시킬 수 있다.

[0046] 따라서, 상기 볼 밀을 일정 시간 동안, 예를 들어, 5 내지 10시간, 바람직하게는 6 내지 10시간 동안 구동시켜 분쇄된 상기 1차 입자 간의 마찰열에 의한 응집, 융착을 유도함으로써 이들을 연속상(continuous phase)으로 전환시킬 수 있고, 이에 따라 요구되는 수준의 전도성을 확보할 수 있다.

[0047] 상기 볼 밀의 구동 시간, 즉, 분쇄 및 융착 시간이 5시간 미만이면 상기 1차 입자 간의 응집, 융착을 유도하기 어렵고, 10시간 초과이면 2차 입자가 과도하게 비대해져 전극의 반응성이 저하될 수 있다.

[0048] 또한, 통상의 용매가 다량의 VOC를 배출함을 고려할 때, 이러한 고체 상 공정은 무용매 조건하에서 수행되므로 친환경적인 효과도 가질 수 있다.

[0049] 이하 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0050] 실시예 1

[0051] 스테인리스 스틸 재질의 볼이 구비된 볼 밀(SPEX-8000)에 아연 분말 99중량부와 비스무스 분말 1중량부를 투입 하되, 투입된 분말과 볼의 부피비가 1 : 3이 되도록 조절하였다. 상기 볼 밀을 6시간 동안 구동시켜 아연-비스무스 합금을 제조하였다.

[0052] 실시예 2

[0053] 스테인리스 스틸 재질의 볼이 구비된 볼 밀(SPEX-8000)에 아연 분말 98중량부와 비스무스 분말 2중량부를 투입 한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 아연-비스무스 합금을 제조하였다.

[0054] 실시예 3

[0055] 상기 볼 밀을 10시간 동안 구동시킨 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 아연-비스무스 합금을 제조하였다.

[0056] 실시예 4

[0057] 스테인리스 스틸 재질의 볼이 구비된 볼 밀(SPEX-8000)에 아연 분말 98중량부와 비스무스 분말 2중량부를 투입 한 것을 제외하면, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 아연-비스무스 합금을 제조하였다.

[0058] 실험예 1 : 합금의 구조 특성

[0059] 상기 실시예의 아연-비스무스 합금에 대한 구조 특성을 규명하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, FE-SEM 이미지를 통해 이를 확인하였다.

[0060] 도 2는 상기 실시예 1 내지 4의 아연-비스무스 합금에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸다. 도 2에서 관찰된 강한 피크는 아연-비스무스 합금 중 아연이 모두 6방정계로 정교하게 결정화되었음을 의미한다. 다만, 비스무스에 상응하는 피크는 관찰되지 않았는데, 이는 비스무스의 함량이 극미량이고 비스무스가 아연 결정을 변형시키지 않았기 때문인 것으로 분석된다.

[0061] 도 3(a) 내지 3(d)는 각각 상기 실시예 1 내지 4의 아연-비스무스 합금에 대한 FE-SEM(field emission-transmission electron microscope, 전계방출 주사전자현미경) 이미지이다. 도 3을 참고하면, 이중 금속 분말 을 10시간 동안 밀링한 경우에 비해 6시간 동안 밀링한 경우에 합금 분말의 평균 입도가 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

[0062] 도 3(a) 내지 3(d)의 내부에 삽입된 도면을 참고하면, 입도가 작은 제1 입자가 상호 응집, 융착되면서 입도가 큰 제2 입자가 형성됨을 알 수 있다. 또한, 도 3(a) 내지 3(d)에서 전자가 강하게 반사되어(back scattered) 상대적으로 밝게 표시된 부분을 통해 합금 중 비스무스 성분이 존재함을 확인하였다.

[0063] 제조예 1 내지 4

[0064] 2중량%의 폴리아크릴산과 혼합된 7M의 KOH 용액으로 이루어진 젤 전해질 0.6mL에 상기 실시예 1 내지 4에 따른 아연-비스무스 합금 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.

[0065] 비교제조예

[0066] 상기 실시예 1 내지 4에 따른 아연-비스무스 합금 대신, 별도의 가공 또는 처리를 수반하지 않은 아연 분말을 혼합한 젤형 전극을 사용한 것을 제외하면, 상기 제조예와 동일한 방법으로 아연공기전지를 제조하였다.

[0067] 실험예 2 : 아연공기전지의 전기화학적 특성

[0068] 상기 제조예 및 비교제조예에서 제조된 아연공기전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 분극 특성, 방전 특성, 및 수소 발생량을 측정하였다. 각 특성에 대한 측정 조건은 하기 표 1과 같다.

표 1

| 전기화학적 특성 | 측정 조건                                                                                                                                                  |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 분극 특성    | -타펠외삽법(Tafel extrapolation)<br>-표준수소전극(normal hydrogen electrode, 기준 전극), 백금 전극(상대 전극), 및 작업 전극(working electrode)<br>-전해질 : 7M KOH<br>-스캔속도 : 0.5mV/s |
| 방전 특성    | -충방전기(Batester 05001, HTC)<br>-상온, 100mA, 0.2V<br>-전지 제조 후 및 24시간 보관 후 측정함                                                                             |
| 수소 발생량   | -기체수집기 : 유리 바이알, 고무 격막, 및 주사기<br>-60℃<br>-2g의 음극용 물질(제조예, 비교제조예)을 전해질로 채워진 유리 바이알 내에 위치시키고, 고무 격막으로 밀폐시킨 후 피스톤의 위치를 3시간 동안 측정함                         |

[0070] 도 4는 아연 분말 및 실시예 1 내지 4에 따른 아연-비스무스 합금 분말에 대한 분극 곡선을 나타낸다. 도 4를 참고하면, 비스무스의 함량이 증가할수록 부식 억제 효율이 향상되었고, 특히, 실시예 2의 경우 86%의 최고 부식 억제 효율과  $4.62 \times 10^{-5} \text{ mAcm}^{-2}$ 의 최저 부식 전류 밀도를 나타내어 수소 발생 반응을 가장 효과적으로 억제한 것으로 나타났다. 또한, 비스무스의 함량에 따른 기판 효과(substrate effect)에 의해 실시예 2, 4의 부식 억제 효과가 실시예 1, 3에 비해 상대적으로 우수하였다.

[0071] 도 5(a)와 5(b)는 각각 상기 제조예 1 내지 4 및 비교제조예에 따른 아연공기전지의 제조 직후 및 24시간 보관 후의 전압 변화량, 즉, 방전 곡선을 나타낸다. 도 5(b)를 참고하면, 24시간 보관 후 제조예 1 내지 4의 아연공기전지가 비교제조예에 비해 자가 방전 억제에 따른 방전 특성이 우수한 것으로 나타났다. 또한, 도 5(a)를 참고하면, 10 시간 동안 밀링된 합금 분말(제조예 3, 4)이 6시간 동안 밀링된 것(제조예 1, 2)에 비해 아연공기전지 제조 직후 방전 시간이 긴 것으로 나타났고, 이는 상대적으로 작은 입도와 1차 입자 간의 양호한 응집에 기인한 것으로 분석된다. 10시간 동안 밀링된 합금 분말은 평균 입도가 더 작은 1차 입자를 가지며, 이는 상호 응집되어 2차 입자를 형성하여 더 양호한 입자 간 접촉 상태를 보이므로 6시간 동안 밀링된 것에 비해 전도성이 향상될 수 있다.

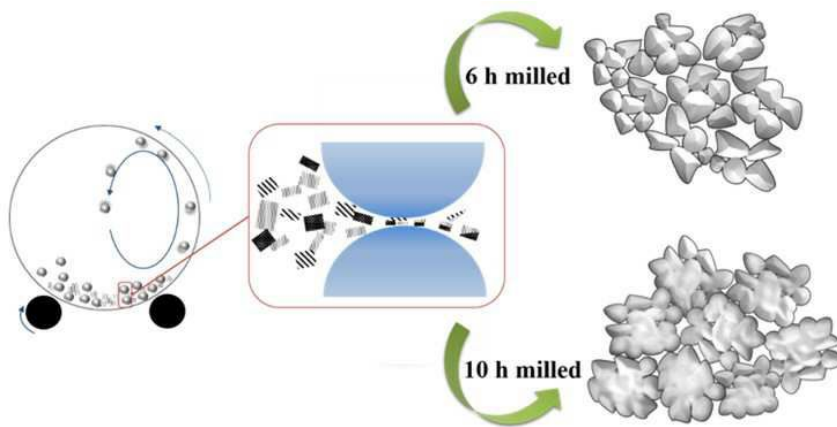
[0072] 도 6은 상기 제조예 1 내지 4 및 비교제조예에 따른 아연공기전지의 자가 부식에 의한 수소 발생량을 나타낸다. 도 6을 참고하면, 비교제조예에 비해 제조예의 아연공기전지에서 상대적으로 적은 수소 기체가 발생한 것으로 나타나, 합금 분말 중 비스무스 성분이 아연의 부식을 효과적으로 억제한 것으로 분석된다.

[0073] 진술한 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.

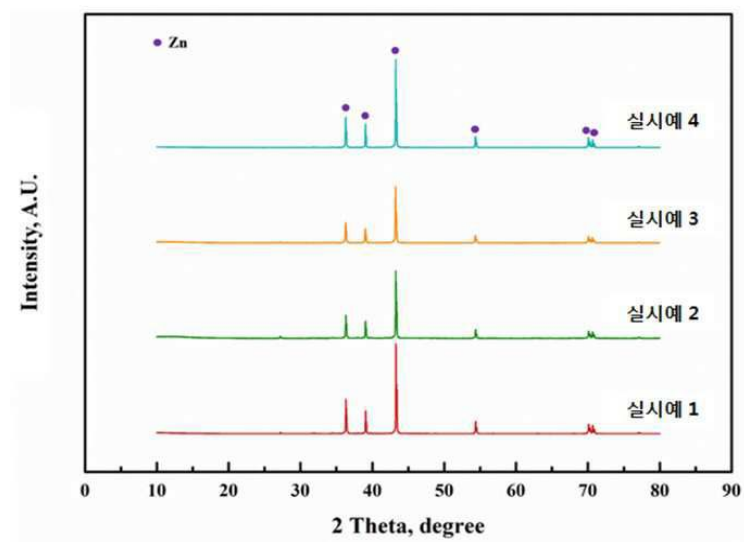
[0074] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

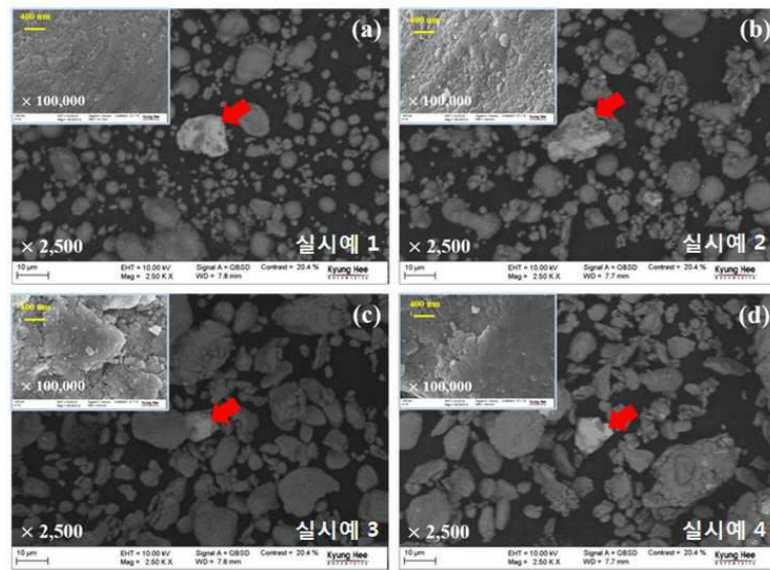
도면1



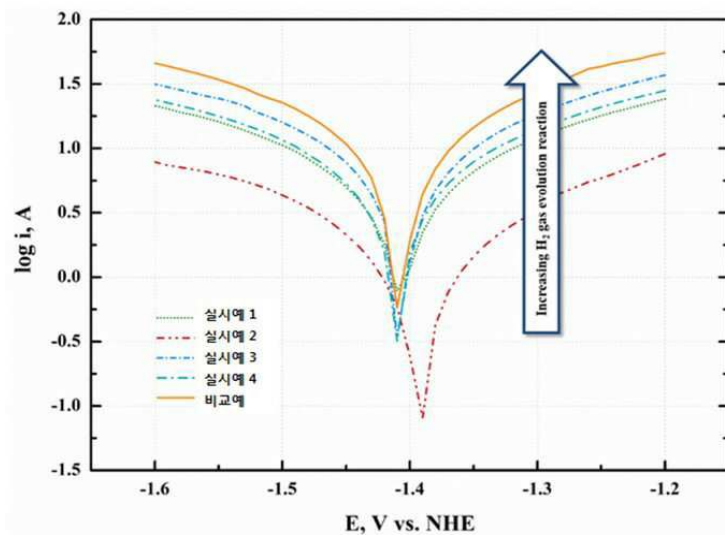
도면2



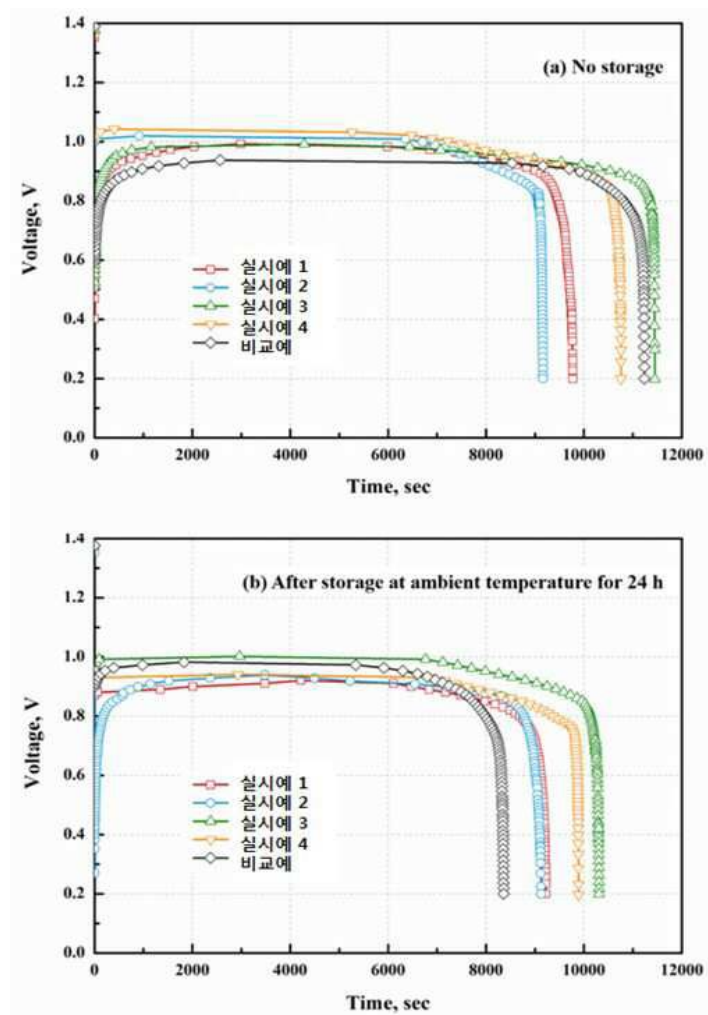
도면3



도면4



도면5



도면6

