



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0014139
(43) 공개일자 2013년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 12/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0076080

(22) 출원일자 2011년07월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을 현진에버빌
5203동 702호

이장수

서울특별시 서초구 신반포로 270, 119동 603호 (반포동, 반포자이)

(74) 대리인

유미특허법인

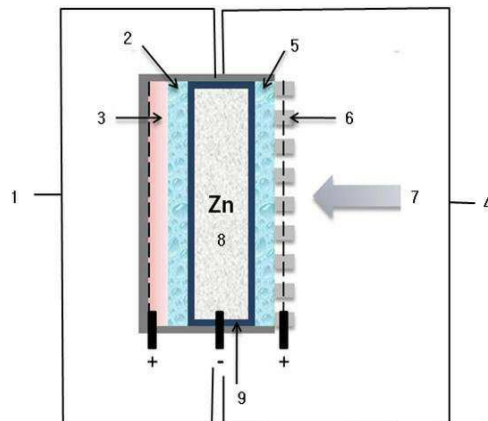
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 결합된 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지

(57) 요약

아연-이온 전지(Zn-ion battery) 시스템과 아연-공기 전지(Zn-air battery) 시스템이 결합된 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지로서, 상기 아연-이온 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제1 전해질 및 양극으로 이산화망간(α - MnO_2)을 포함하고, 상기 아연-공기 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제2 전해질 및 양극으로 공기 전극(air cathode)을 포함하고, 상기 아연 금속은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템에서 공유되는 공통 음극이고, 상기 제1 전해질 및 제2 전해질에 접촉하는 아연 금속의 표면에 분리막이 존재하는, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지가 제공된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415117561
부처명	지식경제부
연구사업명	2011년 대학 IT연구센터 육성지원사업
연구과제명	휴대전자기기용 리튬이차전지 소재기술 개발
주관기관	울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

아연-이온 전지(Zn-ion battery) 시스템과 아연-공기 전지(Zn-air battery) 시스템이 결합된 아연-이온 및 아연-공기의 하이브리드 이차전지로서,

상기 아연-이온 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제1 전해질 및 양극으로 이산화망간(α -MnO₂)을 포함하고,

상기 아연-공기 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제2 전해질 및 양극으로 공기 전극(air cathode)을 포함하고,

상기 아연 금속은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템에서 공유되는 공통 음극이고,

상기 제1 전해질 및 제2 전해질에 접촉하는 아연 금속의 표면에 분리막이 존재하는,

아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연 금속의 표면이 분리막에 의해 둘러싸인, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분리막은 아연 이온을 선택적으로 투과시키는, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 아연-이온 전지 시스템 및 아연-공기 전지 시스템에 포함되는 제1 및 제2 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질인, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질은 아연염을 포함하는, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질은 수산화염을 포함하는, 아연 2차 전

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질의 pH가 4 내지 5의 범위인, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질의 pH가 12 내지 13의 범위인 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드

이차전지.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 재충전이 가능한 이차전지로서, 종래 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 결합된 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 들어 비디오 카메라, 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 휴대용 개인정보단말기(PDA), 등의 휴대용 무선 기기 제품이 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 이들 제품의 구동 전원으로서 사용되는 이차전지의 중요성이 증대되고 있다. 이차전지는 충전과 방전을 거듭하여 반복 사용할 수 있으므로, 일회용 전지에 비해 경제적이다.
- [0003] 가장 널리 사용되고 있는 이차전지로는 리튬 이차전지를 들 수 있는데, 친환경적인 전기 자동차(EV/HEV)의 개발의 가속화와 더불어 고출력, 고용량, 고에너지 밀도를 가지는 리튬 이차전지에 대한 요구도 급증하고 있다.
- [0004] 하지만, 현재 상용화되고 있는 리튬 이차전지는 에너지밀도가 낮아 현재 가솔린 엔진으로 구동되는 자동차를 리튬 이차전지만으로 가동하기에는 불가능하다. 또한, 희토류 금속인 리튬의 불안정한 공급으로 제조비용이 상승하고, 유기 전해질의 사용으로 인한, 안정성 문제점으로 인해, 리튬 이차전지를 자동차를 포함한, 다양한 대용량 에너지 저장매체로 사용하기에는 아직까지 한계가 있다.
- [0005] 한편, 이러한 리튬 이차전지를 대체하기 위한 차세대 전지로서 내연기관(internal combustion engine)과 납축전지(lead acid batteries)를 대체할 수 있는 아연-공기 전지(Zn-air battery)와 같은 금속-공기 전지 제안되었다. 상기 아연-공기 전지는, 방전전압이 균일하고, 보존특성이 좋으며, 오염물질이 없는 친환경적이며, 연료 압축과 저장에 대한 문제가 없고 제작비용이 저렴하다는 장점을 가지나, 출력밀도가 낮으며 재충전이 매우 어렵다는 문제점이 있으며, 상기 아연-공기 연료 전지의 이차전지화는 금속 전극, 공기 전극, 전해질 및 분리막에 대한 상당한 추가 연구가 필요할 것으로 예상된다.
- [0006] 한편, 아연-이온 전지는 음극으로서 아연 금속과, 양극으로서 이산화망간 및 전해질로서 아연염을 포함하며, 전해질 내에 존재하는 아연 이온이 이산화망간의 결정 내로 탈삽입되는 반응을 이용한 2차 전지로서, 출력밀도가 높고, 재충전이 가능하다는 장점을 가진다. 하지만, 아연-이온 전지는 낮은 에너지 밀도와 전압 프로파일에 있어서 평탄구간(plateau)가 나타나지 않는다는 문제점을 가진다.
- [0007] 이에, 본 발명자는 친환경적이고 가격경쟁력이 있는 아연을 음극으로 사용하되, 상기 아연-이온 전지와 아연-공기 전지가 가지는 장점을 채택하기 위하여 상기 두 전지 시스템을 혼용하는 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지를 개발하여 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 하였다.
- [0008] 본 발명의 선행문헌으로는 하기의 문헌들을 참조하였다.
- [0009] 문헌 1: 한국공개특허 제 2007-0101329호
- [0010] 문헌 2: 한국등록특허 제 0976504 호
- [0011] 문헌 3: Insertion Properties of Zinc Ion into Manganese Dioxide and Its Application for Energy Storage, Electrochemical and Solid-State Letters, 12 (4) A61-A65 (2009)
- [0012] 문헌 4: Novel zinc ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids, Electrochemistry Communications 7 (2005) 1309 -1317
- [0013] 문헌 5: Zinc ion conducting polymer electrolytes based on oligomeric polyether/PVDF-HFP blends, Journal of Power Sources 165 (2007) 500-508

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 친환경적이고 가격경쟁력이 있는 아연을 음극재로 사용하되, 아연-이온전지와 아연-공기전지의 장점을 모두 가지는 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지로서, 고출력, 고용량 및 고에너지 밀도를 가지는 이차전지를

제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 구현예는 아연-이온 전지(Zn-ion battery) 시스템과 아연-공기 전지(Zn-air battery) 시스템이 결합된 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지로서, 상기 아연-이온 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제1 전해질 및 양극으로 이산화망간(α -MnO₂)을 포함하고, 상기 아연-공기 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제2 전해질 및 양극으로 공기 전극(air cathode)을 포함하고, 상기 아연 금속은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템에서 공유되는 공통 음극이고, 상기 제1 전해질 및 제2 전해질에 접촉하는 아연 금속의 표면에 분리막이 존재하는, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지를 제공한다.
- [0016] 상기 아연 금속의 표면에 분리막에 의해 둘러싸인, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지를 제공한다.
- [0017] 상기 분리막은 아연 이온을 선택적으로 투과시킨다.
- [0018] 상기 아연-이온 전지 시스템 및 아연-공기 전지 시스템에 포함되는 제1 및 제2 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다.
- [0019] 상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질은 아연염을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질은 수산화염을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질의 pH는 4 내지 5의 범위이다.
- [0022] 상기 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질의 pH는 12 내지 13의 범위이다.

발명의 효과

- [0023] 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지는 리튬 대신 아연 금속을 사용하므로, 친환경적일 뿐 아니라, 제조 비용이 저렴하며, 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템을 적절히 혼용하여 사용하기 때문에 아연-이온 전지와 아연-공기 전지의 장점을 모두 포함하여 고출력 및 고용량의 특성을 가지며, 에너지 효율이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 아연-이온 전지(Zn-ion battery) 시스템과 아연-공기 전지(Zn-air battery) 시스템이 결합된 형태의 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 단면도를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 충전전시, 아연-공기 전지의 산화환원 반응을 나타낸 것이다.
- 도 3은 충전전시, 아연-이온 전지의 산화환원 반응을 나타낸 것이다.
- 도 4a는 방전시, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 산화환원 반응을 나타낸 것이다.
- 도 4b는 충전시, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 산화환원 반응을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0026] 본 발명의 일 구현예는 아연-이온 전지(Zn-ion battery) 시스템과 아연-공기 전지(Zn-air battery) 시스템이 결합된 형태의 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지로서, 상기 아연-이온 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제1 전해질 및 양극으로 이산화망간(α -MnO₂)을 포함하고, 상기 아연-공기 전지 시스템은 음극으로 아연 금속(Zn), 제2 전해질 및 양극으로 공기 전극(air cathode)을 포함하고, 상기 아연 금속은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템에서 공유되는 공통 음극이고, 상기 제1 전해질 및 제2 전해질에 접촉하는 아연 금속의 표면에 분리막이 존재한다.
- [0027] 이하에서는, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예는 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템을 결합(hybridization)한 형태로 사용

하는 전지로서, 충방전이 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지이다.

- [0029] 상기 아연-이온 전지 시스템은 양극, 음극 및 제1 전해질을 포함하며, 상기 음극으로서는 아연 금속(Zn)을, 양극으로서는 이산화망간(α -MnO₂)을 포함하며, 상기 제1 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다.
- [0030] 상기 아연-공기 전지 시스템은 양극, 음극 및 제2 전해질을 포함하며, 음극으로서는 아연 금속(Zn)을, 양극으로서는 공기 전극(air cathode)을 포함하며, 상기 제2 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예는, 상기 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 결합된 형태를 가지며, 아연 금속은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템에서 공유되는 공통 음극이고, 상기 제1 전해질 및 제2 전해질에 접촉하는 아연 금속의 표면에 분리막이 존재한다. 상기 두 전지 시스템 모두에 대하여 음극으로 작용하는 아연 금속은 방전 시 아연 이온(Zn²⁺)으로 산화된다.
- [0032] 도 1은 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 결합된 형태의 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 예를 도시한 것이다. 도 1에 도시하고 있듯이, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 중앙에 위치하는 공통 음극인 아연 금속(8)은 금속의 표면은 분리막(9)에 의해 둘러싸여 있으며, 상기 아연 금속(8)의 일면은 아연-이온 전지 시스템(1)의 제1 전해질(2)과 맞닿아 있으며, 다른 일면은 아연-공기 전지 시스템(4)의 제2 전해질(5)과 맞닿아 있다. 즉, 상기 아연-이온 전지 시스템(1)의 제1 전해질(2)은 양극(3)인 이산화망간(α -MnO₂)과 음극인 아연 금속(8) 사이에 위치하며, 상기 아연-공기 전지 시스템(4)의 제2 전해질(5)은 양극(6)인 공기 전극과 음극인 아연 금속(8) 사이에 위치한다. 상기 분리막은 아연 이온(Zn⁺)을 선택적으로 투과시킨다.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 아연-이온 전지 시스템 및 아연-공기 전지 시스템에 포함되는 제1 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다.
- [0034] 상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질로는 ZnSO₄, Zn(NO₃)₂ 등의 아연염을 1 이상 포함하는 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다. 상기 아연염으로는 ZnSO₄ 또는 Zn(NO₃)₂ 가 바람직하다.
- [0035] 상기 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질로는 KOH, LiOH, NaOH 등의 수산화염을 1 이상 포함하는 액체 전해질 또는 고분자 전해질일 수 있다. 상기 수산화염으로는 KOH 가 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예는 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 음극인 아연 금속에 의하여 분리되며, 상기 두 전지 시스템 간에 있어서 전자의 이동(전류의 흐름)은 분리막 사이로 투과하는 아연 이온(Zn²⁺)에 의하여 가능하다.
- [0037] 통상적으로 사용되는 아연-공기 전지는 일 예로, Zn|KOH|공기 전극의 구조를 가지며, 충방전시 하기 반응식 1에 나타난 산화 및 환원 반응을 일으킨다(도 2 참조).
- [0038] **반응식 1**
- [0039] [방전]
- [0040] 음극: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$
- [0041] $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO}$
- [0042] 양극: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$ (산소환원반응: oxygen reduction reaction)
- [0043] [충전]
- [0044] 음극: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$
- [0045] 양극: $4\text{OH}^{-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-}$ (산소발생반응: oxygen evolution reaction)
- [0046] 통상적인 아연-공기 전지는 아연금속이 음극으로, 대기중의 산소가 양극활물질로 이용되며, 알칼리성 수용액을 전해질로 제공한다. 상기 반응식 1과 같이 방전시 아연 금속은 알칼리 수용액에서 산화되어 아연 이온(Zn²⁺)을

형성하며, 이때 생성된 전자는 외부 회로를 통해 양극으로 전달되며, 양극에서는 산소가 환원(산소환원반응)되어 수산화이온(OH^-)을 형성하게 되고, 배터리의 회로를 완성하기 위해서, 음극방향으로 이동한다.

[0047] 충전시에는 반대로 아연 금속의 표면에서는 아연 이온이 아연 금속으로 환원되고, 양극에서는 수산화이온이 산화되어 산소를 발생시킨다(산소발생반응).

[0048] 상기 양극은 상기 산소발생반응과 산소환원반응에 관여하는 촉매를 포함할 수 있다.

[0049] 아연-공기 전지는 대기 중의 산소를 이용하기 때문에, 높은 에너지 밀도(약 820 mAg-1)를 가진다는 장점이 있다. 하지만, 방전이 진행됨에 따라 음극인 아연금속 표면에 산화아연(ZnO)이 적층되어, Zn의 이용률이 저하되고, 결국은 전지의 에너지 밀도가 낮아지게 된다는 문제점이 있다.

[0050] 아연-이온 전지는 일 예로, $\alpha\text{-MnO}_2|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$ 또는 $\alpha\text{-MnO}_2|\text{Zn}(\text{NO}_3)_2|\text{Zn}$ 의 구조를 가질 수 있으며, 충방전시 하기 반응식 2의 산화 및 환원 반응을 가진다(도 3 참조).

[0051] **반응식 2**

[0052] [방전]

[0053] 음극: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

[0054] 양극: $x\text{Zn}^{2+} + 2\text{xe}^- + \alpha\text{-MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}_x\text{MnO}_2$

[0055] [충전]

[0056] 음극: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

[0057] 양극: $\text{Zn}_x\text{MnO}_2 \rightarrow x\text{Zn}^{2+} + 2\text{xe}^- + \alpha\text{-MnO}_2$

[0058] 상기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 아연-이온 전지는 방전시 아연-공기 전지와 달리 아연 금속 상에 산화아연(ZnO)이 생성되지 않는다. 또한, 충전 및 방전 속도가 매우 빠르다는 장점을 가진다. 그러나, 외부로부터 산소 연료(7)를 계속해서 공급받는 아연-공기 전지에 비하여 아연-이온 전지는 상당히 낮은 에너지 밀도(약 210 mAg⁻¹)를 가진다.

[0059] 상기 살펴본 아연-공기 전지와 아연-이온 전지의 장점을 모두 포함하되, 각 전지가 가지는 단점들을 해결하는 이차전지를 제공하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는 상기 반응식 1의 산화 및 환원 반응을 가지는 아연-공기 전지 시스템과 반응식 2의 산화 및 환원 반응을 가지는 아연-이온 전지 시스템을 혼용된 구조를 가지는 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지(도 1)를 제공한다.

[0060] 상기 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지에 포함되는 아연-공기 전지 시스템과 아연-이온 전지 시스템은 아연 이온에 대하여 선택적 투과성을 가지는 분리막에 의하여 둘러싸인 아연 금속에 의해 분리되어 있다.

[0061] 본 발명의 일 구현예로, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지는 $\alpha\text{-MnO}_2|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}|\text{KOH}|\text{공기 전극}$ 또는 $\alpha\text{-MnO}_2|\text{Zn}(\text{NO}_3)_2|\text{Zn}|\text{KOH}|\text{공기 전극}$ 의 구조를 가지며, 충방전시 하기 반응식 3에 나타난 산화환원 반응을 가진다(도 4a 및 4b 참조)

[0062] **반응식 3**

[0063] [방전]

[0064] 음극: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

[0065] MnO_2 -양극: $x\text{Zn}^{2+} + 2\text{xe}^- + \alpha\text{-MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}_x\text{MnO}_2$

[0066] 공기 전극- 양극: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

[0067] [충전]

- [0068] 음극: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
- [0069] MnO_2 -양극: $\text{Zn}_x\text{MnO}_2 \rightarrow x\text{Zn}^{2+} + 2x\text{e}^- + \alpha\text{-MnO}_2$
- [0070] 공기 전극-양극: 반응 없음
- [0071] 구체적으로, 도 4a에 나타난 바와 같이 상기 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 방전 동안에 아연 금속(8)은 산화되어 아연 이온(Zn^{2+})이 되고, 생성된 아연 이온은 아연-이온 전지 시스템(1)의 양극(3)으로 이동하여 환원되고 Zn_xMnO_2 복합체를 형성한다. 한편, 아연-공기 전지 시스템(4)의 양극(6)으로 공급되는 산소는 외 부회로에서 공급되는 전자를 전달받아 수산화이온으로 환원된다.
- [0072] 상기 살펴본 바와 같이, 아연-공기 전지만을 사용하는 경우, 방전시 아연 금속으로부터 전해질 내로 용출되는 아연 이온이, 전해질 내에 존재하는 수산화이온과 반응($\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO}$)하여 아연 금속 상에 산화 아연(ZnO)이 형성되어, 결국 시간이 지남에 따라 에너지 밀도가 낮아진다는 문제점이 발생하였지만(반응식 1 참조), 도 4a에 나타난 본 발명의 일 구현예에서는 아연-공기 전지 시스템(4) 내에서 발생된 아연 이온이 분리막을 통과하여 아연-이온 전지 시스템(1) 내로 이동하기 때문에, 상기 $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO}$ 반응이 잘 일어나지 않아 산화아연(ZnO)의 생성이 억제되고, 다회 충방전이 후에도 에너지 밀도가 유지되어 사이클 특성이 우수한 이차전지를 전지를 제공할 수 있게 된다.
- [0073] 한편, 본 발명의 일 구현예에서, 충전 시에는 아연-이온 전지 충전 방식을 채택하므로, 방전 동안에는 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템의 양극 모두에서 환원 반응이 일어나지만(도 4a 참조), 충전 동안에는 아연-이온 전지 시스템의 양극에서만 산화 반응이 일어난다(도 4b 참조).
- [0074] 구체적으로는, 도 4b에 나타난 바와 같이 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 충전 시에는, 아연-공기 전지 시스템(1)의 양극(3)에서는 산화반응이 일어나지 않으며, 아연-이온 전지 시스템(1)의 양극(3) 즉, 아연-이온 전지 시스템 내에서만 산화반응이 일어난다. 따라서, 아연-이온 전지 시스템(1)의 양극(3)에서의 산화 반응이 일어남에 따라 Zn_xMnO_2 복합체로부터 아연 이온이 제1 전해질 내로 용출되고, 상기 용출된 아연 이온은 다시 아연 금속 표면에서 전자를 전달 받아 환원된다. 한편, 방전 시, 아연-공기 전지 시스템(4) 내로 용출되었던 대부분의 아연 이온들은 분리막을 통과하여 아연-이온 전지 시스템(4)으로 이동하여 Zn_xMnO_2 으로 삽입되었으므로, 충전할 때쯤 아연-공기 전지 시스템(4)에는 잔존하는 아연 이온은 소량이나, 아연-이온 전지 시스템(4)과 동일하게 아연-공기 전지 시스템(4) 내에 존재하는 소량의 아연 이온들도 환원된다.
- [0075] 아연-이온 전지의 충전 방식을 따르는 경우에는, 아연-공기 이온 전지 시스템의 충전 방식을 이용하는 경우보다 에너지 효율 면에서 더욱 우수하다. 통상적인 아연-공기 전지를 충전하는 경우, 공기 전극에서는 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 의 반응과 같이 4OH^- 가 산화되어 산소를 발생하게 된다. 이때, 산소를 발생시키는 상기 산소발생반응(oxygen evolution reaction)을 일으키기 위해서는 높은 활성화 에너지가 필요하며, 충전시 오픈 서킷 전압(OCV)인 약 1.65V 보다 더 높은 충전 전압이 필요하게 된다. 따라서, 아연-공기 전지의 경우 충전시 과전압이 요구되는 산소발생반응을 이용하므로, 전지의 충방전 효율이 낮아진다는 문제점이 있다.
- [0076] 그러나, 본 발명의 일 구현예는, 아연-이온 전지의 충전 방식을 채택하여, 충전시 아연-이온 전지 시스템의 양극에서 산화반응을 일으키며, 아연-공기 전지 시스템 내에서는 별도의 OER의 산화반응을 일으키지 않기 때문에, 충전시 과전압(overpotential) 요구되지 않아 에너지 효율 면에서 우수하다.
- [0077] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 음극인 아연 금속은 분리막으로 둘러싸여 있으며, 상기 분리막은 다공성 물질로서 아연 이온을 선택적으로 투과시킨다. 따라서, 아연-공기 전지 시스템 내에 존재하는 아연 이온은 방전시 상기 분리막을 통과하여 아연-이온 전지 시스템 내로 신속히 전달되므로 방전 시, 아연-공기 시스템 내의 수산화이온과 아연 이온이 반응하여 아연 금속 상에 산화아연(ZnO)이 생성되는 것을 억제한다.
- [0078] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막은 아연 이온에 대해서는 선택적 투과성을 가지지만, 수산화이온에 대해서는 선택적 투과성을 가지지 않는다. 따라서, 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지의 방전 시, 아연 이온은 아연-공기 전지 시스템에서 아연-이온 전지 시스템으로 자유롭게 이동할 수 있지만, 수산화이온은 아연-공기 전지 시스템 내에 남아 제2 전해질의 pH를 일정하게 유지한다. 만약, 상기 분리막이 수산화이온에

대해서도 선택적 투과성을 가진다면 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질과 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질의 pH가 변화하게 되며, 산화아연(ZnO)의 생성을 방지할 수 없으며, 상기 반응식 1이 일어나지 않는다.

[0079] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 분리막으로는 아연 이온 도전성 고분자 겔 전해질(zinc ion conducting polymer gel electrolytes)등이 사용될 수 있다. 상기 아연 이온 도전성 고분자 겔 전해질은 아연 이온에 대해서는 선택적 투과성을 가지지만, 수산화이온은 투과시키지 않는다.

[0080] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질 일 수 있으며, 바람직하게는 ZnSO_4 또는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 이다. 상기 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질의 pH는 7이하이며, 바람직하게는 pH 4 내지 5의 범위로 마일드(mild)한 조건을 가진다. 상기 제1 전해질의 pH가 7이하인 경우 아연 금속은 산화되어 아연 이온($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$)으로만 존재하기 때문에 산화아연(ZnO)이 생성되지 않고, 가역적으로 충방전이 일어날 수 있다 하지만, pH가 7이상에서는 아연이 OH^- 이온과 다양한 형태의 착화물을 만들기 때문에 가역적인 충방전이 매우 어려워진다.

[0081] 발명의 일 구현예에 있어서, 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질은 액체 전해질 또는 고분자 전해질 일 수 있으며, KOH, LiOH, NaOH 등이 포함되며, 바람직하게는 KOH이다. 상기 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질의 pH는 12 이상이며, 바람직하게는 pH 12 내지 13의 범위로 염기성의 조건을 가진다. 상기 제2 전해질의 pH가 13 내지 14의 영역에서는 아연 이온은 다양한 산화수를 가진다.

[0082] 통상적으로 아연-공기 전지는 대기중의 산소를 환물질로 사용하므로, 높은 에너지 밀도를 가질 수 있으나, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 방전시 양극에서 산소환원반응(oxygen reduction reaction) 반응을 일으키기 위해서는 높은 과전압(overpotential)이 요구된다. 따라서, 아연-공기 전지는 고출력 응용에 있어서 절대적으로 불리하다.

[0083] 반응식 1

[0084] [방전]

[0085] 음극: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

[0086] $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO}$

[0087] 양극: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

[0088] [충전]

[0089] 음극: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

[0090] 양극: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

[0091] 반면, 아연-이온 전지는 아연 이온이 이산화망간 내로 용이하게 탈삽입(intercalation)되는 아치전지로서, 방전시 빠른 전기화학 반응(fast kinetics) 특성을 가지므로, 고출력 용도로 사용될 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 구현예로, 상기 아연-공기 전지와 아연-이온 전지가 혼용된 형태로 존재하는 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지는, 상기 아연-공기 전지와 아연-이온 전지의 특성을 취합하여 요구되는 출력 에너지 크기 정도에 따라 아연-공기 전지 시스템 및 아연-이온 전지 시스템 중 어느 하나를 집중적으로 가동시키거나, 두 전지 시스템을 동시에 모두 가동시킨다.

[0093] 높은 전류로 방전되는 경우, 아연-이온 전지 시스템이 아연-공기 전지 시스템에 비하여 상대적으로 더욱 빠른 전기화학 반응 속도(kinetics rate)를 가지므로, 높은 출력 에너지를 제공할 필요가 있는 경우, 본 발명의 일 구현예는 아연-이온 전지 시스템을 주로 가동시켜 에너지 효율을 증대시킨다. 반면, 낮은 전류로 방전시키는 경우, 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템이 서로 유사한 화학적 반응속도(kinetic rate)를 가지므로, 낮은 출력 에너지를 장기간 동안 제공할 필요가 있는 경우, 본 발명의 일 구현예는 아연-이온전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템을 동시에 가동시킨다.

[0094] 아연-이온 전지, 아연-공기 전지 및 상기 두 전지 시스템을 혼용한 아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전

지의 특성을 을 표 1에 기재하였다.

표 1

	아연-이온 전지 (양극: α -MnO ₂)	아연-공기 전지	아연-이온 및 아연-공기 하이브리드 이차전지
OCV	Ca. 1.5V	Ca. 1.6V	-
이론적 전기 용량	210mAh/g	820mAh/g	-
이론적 용량 @ C-rate	210mAh/g @ 0.5C 140mAh/g @ 6C 68mAh/g @ 126C	752mAh/g @ 0.05C 680mAh/g @ 0.2C	-
방전시 전지 내의 산화 환원 반응	$\begin{aligned} <\text{양극}> \\ x\text{Zn}^{2+} + 2\text{xe}^- + \\ \alpha\text{-MnO}_2 \leftrightarrow \text{Zn}_x\text{MnO}_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} <\text{양극}> \\ \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \\ 4\text{OH}^- \text{ (산소환원반응)} \end{aligned}$	C-rate에 따라 독립적으로 작용
	$\begin{aligned} <\text{음극}> \\ \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \end{aligned}$	$\begin{aligned} <\text{음극}> \\ \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \\ \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \\ \text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} \end{aligned}$	C-rate에 따라 독립적으로 작용
전해질	ZnSO ₄ or Zn(NO ₃) ₂ (온화한 조건) pH 4~5	KOH (알칼리 조건) pH 13~14	분리막으로 둘러싸인 아연 음극을 사이에 두고, 제1 및 제2 전해질은 분리됨

[0095]

[0096]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 요구되는 에너지 출력에 따라 아연-이온 전지 시스템과 아연-공기 전지 시스템을 적절히 혼용하여 사용하기 때문에 아연-이온 전지와 아연-공기 전지의 장점을 모두 포함할 수 있으며, 에너지 효율 또한 높다.

[0097]

이상에서 본 발명의 일 구현예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

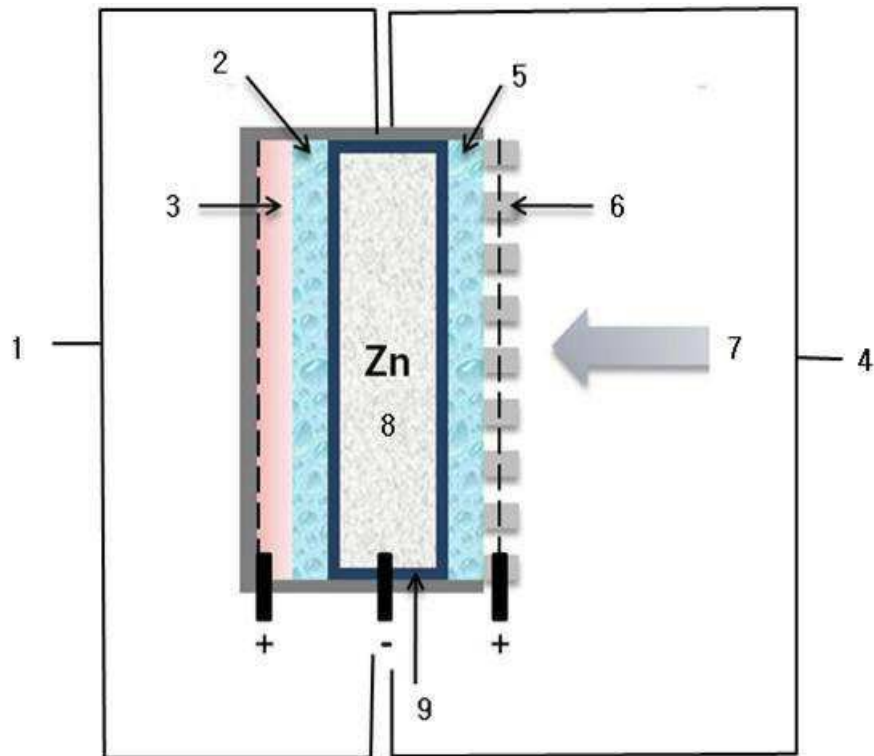
부호의 설명

[0098]

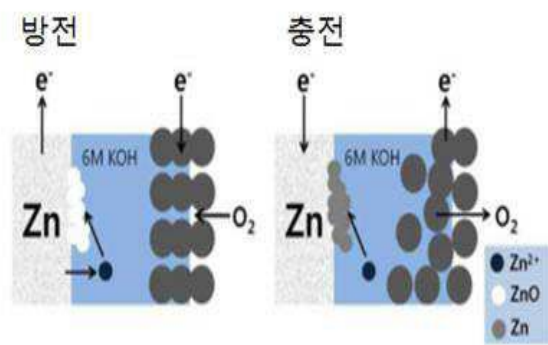
- 1: 아연-이온 전지 시스템
- 2: 아연-이온 전지 시스템의 제1 전해질
- 3: 아연-이온 전지 시스템의 양극 (α -MnO₂)
- 4: 아연-공기 전지 시스템
- 5: 아연-공기 전지 시스템의 제2 전해질
- 6: 아연-공기 전지 시스템의 양극 (공기 전극)
- 7: 공기 (산소 가스)
- 8: 아연 금속
- 9: 분리막

도면

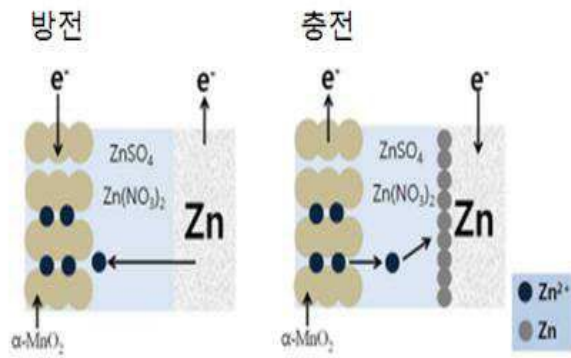
도면1



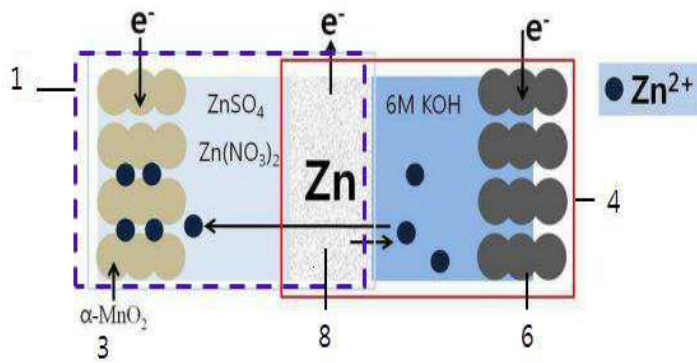
도면2



도면3



도면4a



도면4b

