



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0122192
(43) 공개일자 2020년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 8/0232 (2016.01) H01M 8/0239 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/8842 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0045141

(22) 출원일자 2019년04월17일

심사청구일자 2019년04월17일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

국방과학연구소

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

(72) 발명자

허대욱

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

심우영

서울특별시 서대문구 연세로 50, 백양관 310동 5층 (신촌동)

최상진

서울특별시 서대문구 연세로 50, 백양관 310동 5층 (신촌동)

(74) 대리인

리엔목특허법인

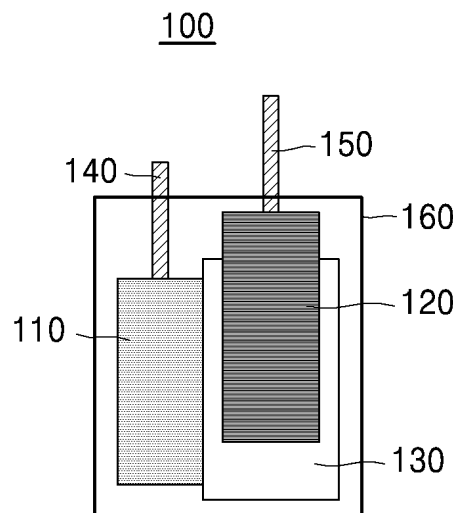
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 포함하는 금속공기전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

일 실시예에 따른 금속공기전지의 제조 방법은, 산화그래핀 용액 및 질산은 용액을 소정의 중량비로 혼합하여 환원극 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 환원극 제조용 혼합 용액을 기판 상에서 건조하여 소정의 밀도를 갖는 환원극 제조용 박막을 제조하는 단계 및 상기 환원극 제조용 박막에 열 충격을 가함으로써, 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 제조하는 단계 및 금속 물질을 포함하는 산화극 및 상기 산화그래핀-은 환원극 사이에, 전해질을 포함하는 분리막을 배치하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8673 (2013.01)

H01M 4/8828 (2013.01)

H01M 4/8882 (2013.01)

H01M 4/92 (2013.01)

H01M 8/0232 (2013.01)

H01M 8/0239 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산화그래핀 용액 및 질산은 용액을 소정의 중량비로 혼합하여 환원극 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계;
 상기 환원극 제조용 혼합 용액을 기판 상에서 건조하여 소정의 밀도를 갖는 환원극 제조용 박막을 제조하는 단계; 및
 상기 환원극 제조용 박막에 열 충격을 가함으로써, 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 제조하는 단계; 및
 금속 물질을 포함하는 산화극 및 상기 산화그래핀-은 환원극 사이에, 전해질을 포함하는 분리막을 배치하는 단계;를 포함하는
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,
 상기 환원극 제조용 혼합 용액은,
 상기 산화그래핀 용액을 80% 중량비 이상 100% 중량비 미만으로 포함하고, 상기 질산은 용액을 0% 중량비 초과 20% 중량비 이하로 포함하는
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,
 상기 기판은 구리 기판 또는 테프론 기판인,
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,
 상기 환원극 제조용 박막의 상기 소정의 밀도는 1 mg/cm^2 이상 10 mg/cm^2 이하 인,
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,
 상기 환원극 제조용 박막은 제1 온도 이상의 열원에 접촉함으로써 스파크되는
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
 상기 열원은 인두 또는 액체 소듐인,
 금속공기전지의 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,
상기 제1 온도는 섭씨 450도인
금속공기전지의 제조 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,
상기 산화극의 상기 금속 물질은 알루미늄인,
금속공기전지의 제조 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,
상기 전해질은,
수산화포타슘(potassium hydroxide), 산화아연(Zinc Oxide) 및 주석산소듐(Sodium tartrate)을 100 : 10 : 3의
중량비로 물에 녹인 용액이고,
상기 분리막은 상기 전해질에 침지되어 상기 전해질을 흡수한,
금속공기전지의 제조 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,
상기 전해질 용액의 농도는 4M 이상 6M 이하인,
금속공기전지의 제조 방법.

청구항 11

제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속공기전지의 제조 방법에 따라 제조된 금속공기전지.

청구항 12

금속 물질을 포함하는 산화극(anode);
스파크를 통해 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide) 및 은(Ag) 입자를 포함하는 환원극(cathode); 및
상기 산화극 및 상기 환원극 사이에 배치되고, 전해질을 포함하는 분리막;을 포함하는
금속공기전지.

청구항 13

제12 항에 있어서,
제1 은 페이스트(Ag paste)에 의해 상기 산화극에 부착되는 제1 전극 및
제2 은 페이스트(Ag paste)에 의해 상기 환원극에 부착되는 제2 전극을 더 포함하는,
금속공기전지.

청구항 14

제13 항에 있어서,
상기 금속공기전지는 복수로 제공되고,

상기 금속공기전지들은, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 통해 전기적으로 연결되는 금속공기전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 포함하는 금속공기전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 스파크된 산화그래핀-은 환원극 및 알루미늄 산화극을 포함하는 금속공기전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 근래 전지 분야의 기술 발달로 전기자동차의 상용화가 가시화되면서 그에 사용될 대용량 배터리 시장이 크게 성장하고 있다.
- [0003] 현재 상용화된 전기자동차의 절대다수는 기존의 여타 전자기기에 널리 사용되고 있는 리튬이온전지를 에너지원으로 사용하고 있다. 하지만 리튬이온전지의 이론적 에너지 밀도 한계로 인해 기존 내연기관 기반의 자동차에 비해 짧은 주행거리를 지닐 수밖에 없다는 문제가 있다.
- [0004] 이를 극복하기 위해 리튬이온전지를 대체할 후보군으로 금속공기전지가 2000년대 이후 급부상하였으며, 그중에서도 리튬, 아연, 알루미늄을 산화극으로 사용한 금속공기전지가 가장 활발하게 연구되어왔다.
- [0005] 알루미늄공기전지는 전지의 환원극을 통해 들어온 대기 중의 산소가 전해질에 존재하는 물과 반응하고, 산화극에서 알루미늄이 산화하여 작동되는 금속공기전지의 일종으로, 전해질은 수산화포타슘 수용액 등을 사용하며, 산화극 활물질로 알루미늄, 환원극 반응 물질로 공기 중의 산소를 사용하는 전지이다.
- [0006] 알루미늄공기전지는 지구상에서 가장 흔한 금속인 알루미늄을 산화극으로 사용하기 때문에 가격이나 원료 고갈 등의 문제에서 자유로우며 리튬과 달리 안전성이 보장된다. 이론 에너지밀도 또한 리튬이온전지의 10배 이상 크기 때문에 대용량 배터리가 필요한 응용 분야에 매우 적합한 전지 시스템이다.
- [0007] 그러나 기존의 알루미늄공기전지는 환원극에서 일어나는 느린 산소환원반응으로 인해 출력이 낮으며 이론 에너지밀도에 한참 못 미치는 실제 성능을 보인다는 한계점이 있었다.
- [0008] 관련 선행문헌으로는, 알루미늄공기전지에 관한 대한민국 공개특허 10-2015-0108825 및 전지에 이용되는 그래핀 복합체에 관한 대한민국 등록특허 10-1359771가 공개된 바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 실시예들에 따르면, 스파크된 산화그래핀-은 환원극 및 알루미늄 산화극을 포함하는 금속공기전지 및 그 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0010] 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 과제들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 일 실시예에 따른 금속공기전지의 제조 방법은 산화그래핀 용액 및 질산은 용액을 소정의 중량비로 혼합하여 환원극 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계, 환원극 제조용 혼합 용액을 기관 상에서 건조하여 소정의 밀도를 갖는 환원극 제조용 박막을 제조하는 단계 및 환원극 제조용 박막에 열 충격을 가함으로써, 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 제조하는 단계 및 금속 물질을 포함하는 산화극 및 산화그래핀-은 환원극 사이에, 전해질을 포함하는 분리막을 배치하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0012] 또, 환원극 제조용 혼합 용액은, 산화그래핀 용액을 80% 중량비 이상 100% 중량비 미만으로 포함하고, 질산은 용액을 0% 중량비 초과 20% 중량비 이하로 포함할 수 있다.
- [0013] 또, 기관은 구리 기관 또는 테프론 기관일 수 있다.

- [0014] 또, 환원극 제조용 박막의 소정의 밀도는 1 mg/cm^2 이상 10 mg/cm^2 이하일 수 있다.
- [0015] 또, 환원극 제조용 박막은 제1 온도 이상의 열원에 접촉함으로써 스파크될 수 있다.
- [0016] 또, 열원은 인두 또는 액체 소듐일 수 있다.
- [0017] 또, 제1 온도는 섭씨 450도일 수 있다.
- [0018] 또, 산화극의 금속 물질은 알루미늄일 수 있다.
- [0019] 또, 전해질은, 수산화포타슘(potassium hydroxide), 산화아연(Zinc Oxide) 및 주석산소듐(Sodium tartrate)을 100 : 10 : 3의 중량비로 물에 녹인 용액이고, 분리막은 전해질에 침지되어 전해질을 흡수할 수 있다.
- [0020] 또, 전해질 용액의 농도는 4M 이상 6M 이하일 수 있다.
- [0021] 상술한 금속공기전지의 제조 방법에 따라 금속공기전지가 제조될 수 있다.
- [0022] 다른 일 실시예에 따르면, 금속 물질을 포함하는 산화극(anode); 스파크를 통해 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide) 및 은(Ag) 입자를 포함하는 환원극(cathode); 및 산화극 및 환원극 사이에 배치되고, 전해질을 포함하는 분리막;을 포함할 수 있다.
- [0023] 또, 금속공기전지는 제1 은 페이스트(Ag patste)에 의해 산화극에 부착되는 제1 전극 및 제2 은 페이스트(Ag patste)에 의해 환원극에 부착되는 제2 전극을 더 포함할 수 있다.
- [0024] 또, 금속공기전지는 복수로 제공되고, 금속공기전지들은, 제1 전극 및 제2 전극을 통해 전기적으로 연결될 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 실시예들에 따르면, 스파크됨에 따라 산화그래핀-은 환원극의 넓어진 표면적 및 은 입자의 촉매능에 의해, 환원극의 산소환원반응 속도가 개선되어 에너지밀도가 증가하고, 제조방법이 용이하고 경제성이 우수하며 폭발의 위험이 감소될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 복수 개의 셀을 이용하여 비교적 작은 부피 및 가벼운 중량에도 불구하고 현저히 향상된 방전 전압 및 출력특성을 가져 전력소모가 큰 디바이스 분야에도 용이하게 활용될 수 있다.
- [0027] 효과가 상술한 효과들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 금속공기전지의 모식도이다.
- 도 2는 스파크 반응 과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 스파크 반응 전 산화그래핀과 스파크된 산화그래핀의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 모식도이다.
- 도 4는 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 제조하는 방법에 관한 순서도이다.
- 도 5는 도 4에 따른 환원극을 포함하는 금속공기전지를 제조하는 것에 관한 순서도이다.
- 도 6은 산화그래핀과 스파크된 산화그래핀의 (a) X - ray 회절분석법(XRD) 및 (b) X선 광전자 분광(XPS) 분석 데이터이다.
- 도 7은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 XRD 분석 데이터이다.
- 도 8은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 9는 스파크된 산화그래핀-은 박막의 전자현미경 이미지들이다.
- 도 10은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 전자현미경 이미지들이다.
- 도 11은 스파크된 산화그래핀-은 박막을 포함하는 금속공기전지의 분극 곡선 및 방전 곡선에 관한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.
- [0030] 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예로 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0032] 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 구성 요소, 잘 알려진 동작 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적 설명이 생략될 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함하며, '포함(또는, 구비)한다'로 언급된 구성 요소 및 동작은 하나 이상의 다른 구성요소 및 동작의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0034] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 금속공기전지의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 금속공기전지(100)는 산화극(110), 스파크를 통해 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide) 및 은(Ag) 입자를 포함하는 환원극(120) 및 산화극(110)과 환원극(120) 사이에 배치되는 전해질(electrolyte)을 흡수한 분리막(separator, 130)을 포함할 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 따르면, 산화극(110)은 알루미늄 박막이고, 금속공기전지(100)는 알루미늄공기전지이다.
- [0038] 제1 전극은 제1 은(Ag) 페이스트(paste)에 의해 산화극(110)에 부착되고, 제2 전극은 제2 은 페이스트에 의해 환원극(120)에 부착될 수 있다. 제1 은 페이스트 및 제2 은 페이스트는 같은 서로 연결되지 않는 별도의 구성이다.
- [0039] 밀봉부(160)는 비닐 팩 또는 파우치 셀(pouch cell)로서, 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)을 밀봉하되, 전극들(140, 150)은 밀봉부(160) 밖으로 돌출됨으로써, 외부 전자 기기에 전력을 공급할 수 있다.
- [0040] 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)은 단독으로 금속공기전지(100)로 동작할 수 있으며, 또는 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)은 금속공기전지(100)를 구성하는 단위체인 셀로 이용될 수도 있다. 금속공기전지(100)는 복수의 셀이 직렬 또는 병렬로 연결되어 구성될 수 있다. 이때, 각 산화극(110) 및 각 환원극(120)들은 전도성 텍스타일 및 은 페이스트를 통해 직렬 또는 병렬로 연결된다.
- [0041] 스파크를 통해 환원된 산화그래핀-은 환원극(120)의 제조 방법에 대해서는 도 4 및 도 5를 통해 더 자세히 설명한다.
- [0042] 도 2는 스파크 반응 과정을 나타낸 모식도이고, 도 3은 스파크 반응 전 산화그래핀 및 스파크된 산화그래핀의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 모식도이다.
- [0043] 도 2(a)는 산화 그래핀으로서, 그래핀 층 간에 산소 및 수소 기능기들이 배치되는 것을 볼 수 있다. 이후 도 2(b) 및 도 2(c)에 도시된 바와 같이, 산화 그래핀에 열적 충격이 인가되면, 그래핀 층 간 이격 거리 및 표면적 등이 증가하고, 이로 인해 산소 기능기들이 이탈함으로써, 환원이 용이해질 수 있다.
- [0044] 이 때, 도시되지는 않았으나, 나노 사이즈의 은 입자는 그래핀 층 간에서 산소 기능기의 이탈 및 환원극에서 발생하는 산소의 환원 과정을 촉진하는 촉매 역할을 할 수 있다.
- [0045] 도 3을 참조하면, 도 3(a)에 도시된 스파크된 산화그래핀의 층 간격이, 도 3(b)에 도시된 스파크 반응 전 산화그래핀의 층 간격보다 증가함을 확인할 수 있다. 증가된 산화그래핀의 층 간격은 산소의 확산 경로(oxygen diffusion path)를 확대하므로, 환원 과정이 신속하게 진행될 수 있다.
- [0046] 도 4는 스파크된 산화그래핀-은 환원극을 제조하는 방법에 관한 순서도이다. 도 4를 참조하면, 산화그래핀 용액

및 질산은 용액은 소정의 중량비로 혼합될 수 있다(S1100). 환원극(120) 제조를 위한 산화그래핀 용액 및 질산은 용액의 혼합 용액은 산화그래핀이 100 중량부일 때 질산은이 10 이상 30 이하의 중량부 만큼 포함될 수 있다. 예를 들면, 물에 분산된 산화그래핀 용액 및 질산은 용액은 10 : 0, 9 : 1 또는 8 : 2의 중량비 중 어느 하나의 중량비로 혼합될 수 있다. 즉, 산화그래핀 용액은 80% 이상 100% 미만의 중량비를 갖고, 질산은 용액은 0% 초과 20% 이하의 중량비를 가질 수 있다.

[0047] 혼합 용액은 기관 상에서 건조됨으로써, 소정의 밀도를 갖는 박막이 제조될 수 있다(S1200). 환원극 제조용 산화그래핀-은 박막은 물에 분산된 혼합 용액을 구리 혹은 테프론 기관에 떨어뜨리고 말리는 과정을 반복하여 형성될 수 있다. 혼합 용액을 구리 혹은 테프론 기관에 떨어뜨리고 말리는 과정이 반복됨으로써, 산화그래핀-은 박막의 밀도는 1 mg/cm^2 이상 10 mg/cm^2 이하가 될 수 있다.

[0048] 이후, 박막은 열원에 접촉됨으로써, 스파크된 산화그래핀-은 박막이 제조될 수 있다(S1300). 환원극 제조용 산화그래핀-은 박막은 제1 온도 이상의 열원과 접촉함으로써 스파크될 수 있다. 예를 들면, 산화그래핀-은 박막은 450도 이상의 인두 혹은 액체 소듐에 접촉됨으로써 스파크된 산화그래핀-은 박막을 형성할 수 있다. 스파크된 산화그래핀-은 박막은 금속공기전지(100)의 환원극(120)으로 사용될 수 있다.

[0049] 질산은 용액의 중량비가 증가하여, 산화그래핀 층 간에 배치되는 은 나노 입자가 증가할수록, 환원극에서 발생하는 산소 환원 반응에 대한 촉매능이 증가할 수 있다.

[0050] 그러나, 은 나노 입자의 비중이 소정의 값을 초과하면, 촉매능 향상의 효과는 미미해지는 반면, 스파크된 산화그래핀의 기공을 막아 전지의 성능을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다.

[0051] 따라서, 산화그래핀 용액 및 질산은 용액의 혼합 용액으로부터 제조된 산화그래핀-은 박막에 스파크 반응을 가하는 경우, 금속공기전지의 성능을 최대화하는 산화그래핀 용액 및 질산은 용액의 중량비의 범위 및 이에 따른 은 나노 입자의 소정의 범위가 존재한다. 실험을 통해 산화그래핀 용액 및 질산은 용액의 중량비가 10 : 0, 9 : 1 또는 8 : 2의 중량비 중 어느 하나일 때 금속공기전지의 성능이 향상됨이 확인되었으며, 다시 말하면, 산화그래핀 용액은 80% 이상 100% 미만의 중량비를 갖고, 질산은 용액은 0% 초과 20% 이하의 중량비를 가질 수 있다. 금속공기전지의 성능에 관한 실험 결과에 대해서는 도 11을 참조하여 더 후술하기로 한다.

[0052] 도 5는 도 4에 따른 환원극을 포함하는 금속공기전지를 제조하는 것에 관한 순서도이다. 도 5를 참조하면, 수산화포타슘(potassium hydroxide), 산화아연(Zinc Oxide) 및 주석산소듐(Sodium tartrate)이 소정의 조성비로 물에 용해됨으로써 전해질이 제조된다(S2100). 수산화포타슘, 산화아연 및 주석산소듐의 소정의 조성비는 100 : 10 : 3의 중량비로 녹인 용액일 수 있다. 이 때, 용액의 농도는 4M 이상 6M 이하일 수 있다.

[0053] 전해질에 분리막(130)이 침지되어 전해질을 흡수할 수 있다. 분리막(130)은 산화극(110) 및 환원극(120) 사이에 배치될 수 있다(S2200). 분리막(130)은 산화극(110)과 환원극(120) 사이에 배치됨으로써, 산화극(110) 및 환원극(120)의 직접적인 접촉을 방지한다. 분리막(130)은, 액체를 흡수할 수 있는 소재로서, 예를 들면, 와이퍼-티슈 또는 흡습성 섬유이다.

[0054] 전극들(140, 150)이 산화극(110) 및 환원극(120)에 배치된다(S2300). 제1 전극(140)은 알루미늄 호일의 산화극(110)에 부착되고, 제2 전극(150)은 스파크된 산화그래핀-은 환원극(120) 상에 은 페이스트를 통해 부착된다. 예를 들면, 제1 전극(140) 및 제2 전극(150)은 전도성 섬유 또는 전도성 텍스타일(textile)이다.

[0055] 밀봉부(160)는 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)을 밀봉한다(s2400). 이 때, 전극들(140, 150)은 밀봉부(160) 외부로 돌출될 수 있다. 밀봉부(160)는 배터리 사용 시 전해액의 증발을 방지할 수 있다.

[0056] 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)은 단독으로 금속공기전지(100)로 동작할 수 있으며, 또는 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)은 금속공기전지(100)를 구성하는 단위체인 셀로 이용될 수도 있다. 금속공기전지는 복수의 셀이 직렬 또는 병렬로 연결되어 구성될 수 있다. 이 때, 각 산화극(110) 및 각 환원극(120)들은 전도성 텍스타일 및 은 페이스트를 통해 직렬 또는 병렬로 연결된다.

[0057] 도 6은 산화그래핀과 스파크된 산화그래핀의 (a) X-ray 회절분석법(XRD) 및 (b) X선 광전자 분광(XPS) 분석 데이터이고, 도 7은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 XRD 분석 데이터이다.

[0058] 도 6(a)를 참조하면, 산화그래핀(Graphite Oxide, GO) 및 열 충격에 의해 스파크된 산화그래핀(Sparked Graphite Oxide, SGO)의 면간 거리를 확인할 수 있다.

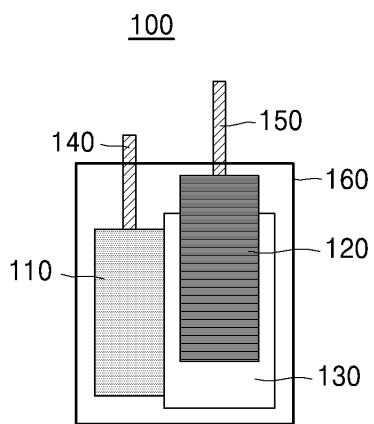
- [0059] 일반적으로 산화그래핀의 면간 거리는 0.8nm에 해당하고, 그래핀의 면간 거리는 0.38nm에 해당한다. 산화그래핀은 산소 작용기의 밀도가 높은 부분 및 산소 작용기의 밀도가 낮은 부분을 포함하는데, 이 중 산소 작용기의 밀도가 높은 부분은 스파크 반응에 의해 환원되어 층 간 간격이 증가한다. 이 때 증가하는 층 간 간격이 일정하지 않아, 산화그래핀에 해당하는 결정성이 상실된다.
- [0060] 반면 산소 작용기의 밀도가 낮은 부분은 스파크에 반응하지 않기 때문에, 그래핀의 면간 거리에 해당하는 0.38nm 영역에서 피크를 나타낸다. 따라서, 스파크된 산화그래핀의 면간 거리가 0.38nm임을 확인함으로써, 산화그래핀에 대한 스파크 반응이 효과적으로 수행됨을 확인할 수 있다.
- [0061] 또한, 도 6(b)를 참조하면, 산화그래핀 및 도 4의 방법에 따라 제조된 스파크된 산화그래핀의 결합에너지를 확인할 수 있다. 도 4의 방법에 따라 제조된 스파크된 산화그래핀의 탄소-산소 결합이 감소하고, 탄소-탄소 결합은 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 7을 참조하면, 도 4에 따라 제조된 스파크된 산화그래핀-은 박막의 XRD 분석 데이터를 통해 그라파이트 및 은에 해당하는 회절각(Diffraction angle) 영역에서 피크가 발생함을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 8은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 도 8(a)는 산화그래핀 용액 및 질산은 용액이 8 : 2의 중량비로 혼합된 혼합 용액으로부터 제조된 스파크된 산화그래핀-은 박막이고, 도 8(b)는 산화그래핀 용액 및 질산은 용액이 9 : 1의 중량비로 혼합된 혼합 용액으로부터 제조된 스파크된 산화그래핀-은 박막의 이미지이다. 도 8(a)에서 도 8(b)보다 은 나노 입자가 더 많이 함유된 것을 확인할 수 있다.
- [0064] 도 9 및 도 10은 스파크된 산화그래핀-은 박막의 전자현미경 이미지들이다. 도 9(a)는 스파크된 산화그래핀-은 박막의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다. 도 9 (b)는 도 9(a)의 확대된 이미지이다. 확대된 투과전자현미경 이미지를 통해 은 나노입자가 산화그래핀 사이에 배치돼 있음을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 10(a)는 은 나노 입자의 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이고, 도 도 10(b)는 은 나노 입자의 전자빔 회절 패턴이다. 도 10(a)의 면간 거리 및 도 10(b)의 회절 패턴으로부터, 은 나노 입자가 산화그래핀 사이에 배치돼 있음을 확인할 수 있다.
- [0066] 도 11은 스파크된 산화그래핀-은 박막을 포함하는 금속공기전지의 분극 곡선 및 방전 곡선에 관한 그래프이다.
- [0067] 도 11(a)는 은 나노 입자가 첨가되지 않은 상태에서 스파크된 산화그래핀(SGO)과, 산화그래핀 용액 및 질산은 용액의 중량비 9 : 1인 혼합 용액으로부터 스파크된 산화그래핀-은 박막(SGO + Ag)을 환원극(120)으로 이용하여 만든 금속공기전지(100)의 분극 곡선이다.
- [0068] 도 11(a)를 참조하면, 은 나노 입자가 첨가됨으로써, 스파크된 산화그래핀-은 박막(SGO + Ag)을 이용한 경우에서, 스파크된 산화그래핀(SGO)을 이용한 경우보다 금속공기전지(100)의 작동 전압이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 은 나노 입자가 촉매로 작용하여 환원극에서 산화 환원 반응이 촉진됨에 기인한다.
- [0069] 도 11(b)는 스파크된 산화그래핀(SGO), 스파크된 산화그래핀-은 박막(SGO + Ag), 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(HGO) 및 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀-은(HGO + Ag) 박막을 이용하여 만든 셀의 방전 곡선 데이터이다.
- [0070] 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀-은(HGO + Ag) 박막은 산화그래핀 용액 및 + 질산은 용액을 중량비 9 : 1의 비율로 혼합한 혼합 용액으로부터 제조된다.
- [0071] 비교군으로 사용된 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(HGO) 및 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀-은(HGO + Ag) 박막의 환원 과정은, 산화 그래핀 박막 또는 산화그래핀 박막 상에 질산은 용액을 건조한 박막을 0.1 mL의 하이드라진 용액과 같은 페트리 디쉬 안에 놓은 후 90도의 온도에서 10시간 가열하여 제조한다. 이때 박막과 하이드라진 용액이 직접 맞닿아서는 안 되며, 페트리 디쉬의 뚜껑을 닫은 채로 진행하여야 한다.
- [0072] 도 11(b)를 참조하면, 스파크된 산화그래핀-은 박막(SGO + Ag)의 작동 전압 및 정전용량이 최대이므로, 금속공기전지(100)로서의 사양이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0073] 상기에서는 본 발명에 따른 실시예를 기준으로 본 발명의 구성과 특징을 설명하였으나 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 사상과 범위 내에서 다양하게 변경 또는 변형할 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자에게 명백한 것이며, 따라서 이와 같은 변경 또는 변형은 첨부된 특허청구범위에 속함을 밝혀둔다.

부호의 설명

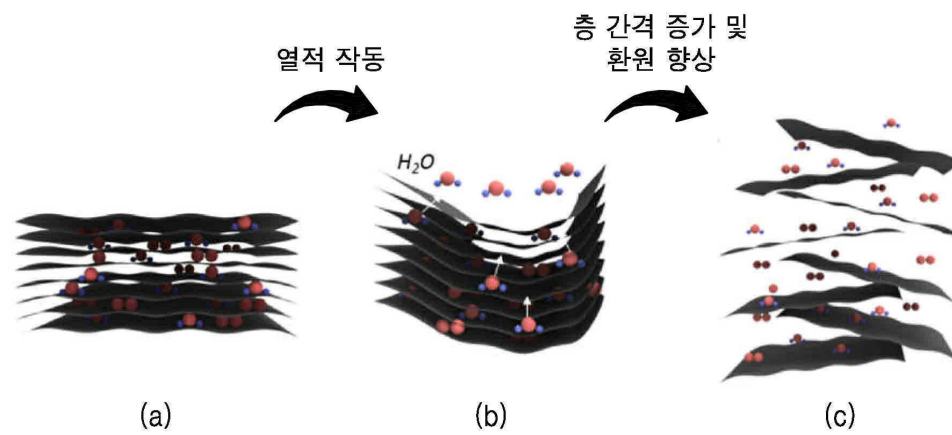
- [0074]
- 100 금속공기전지
 - 110 산화극
 - 120 환원극
 - 130 분리막
 - 140 제1 전극
 - 150 제2 전극
 - 160 밀봉부

도면

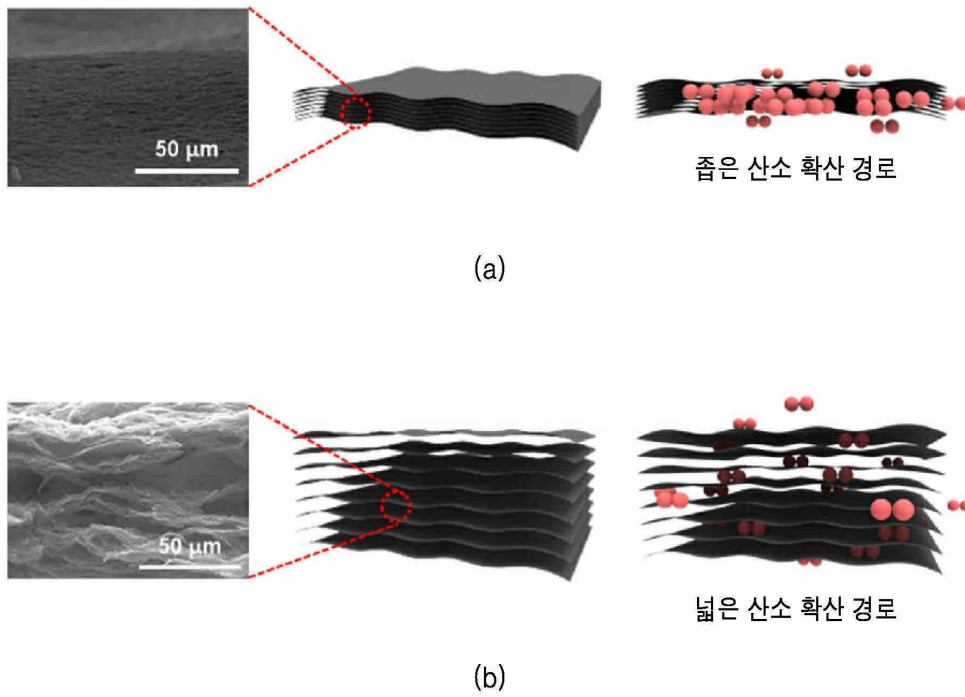
도면1



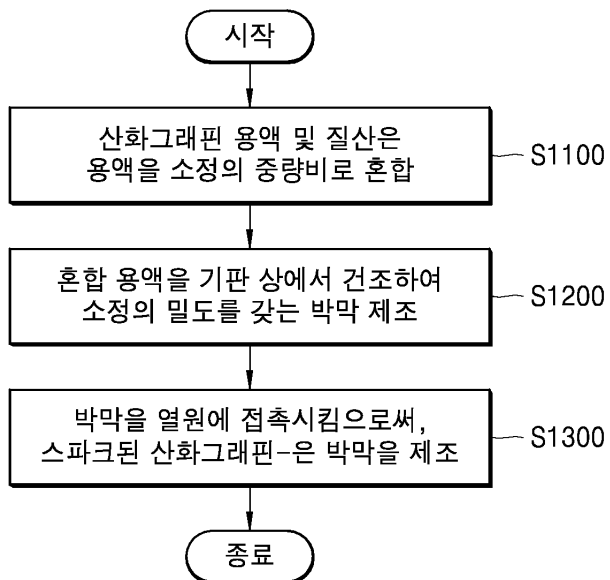
도면2



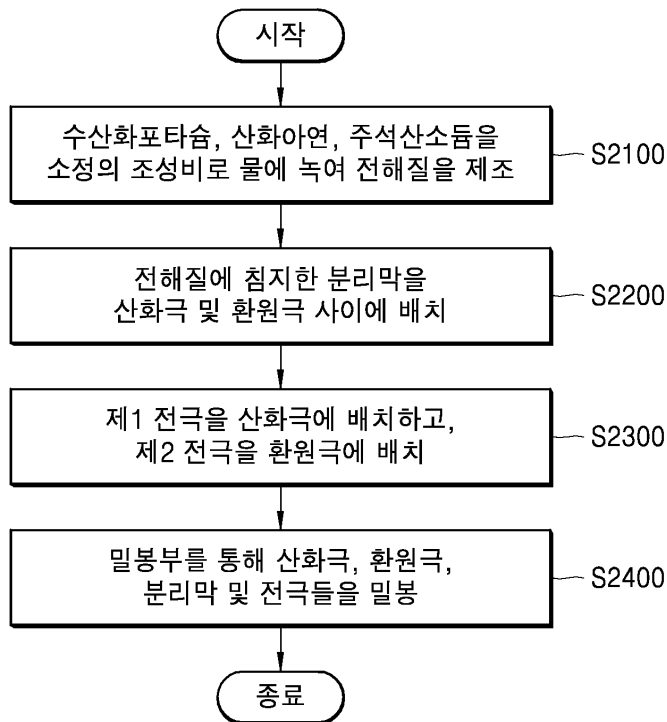
도면3



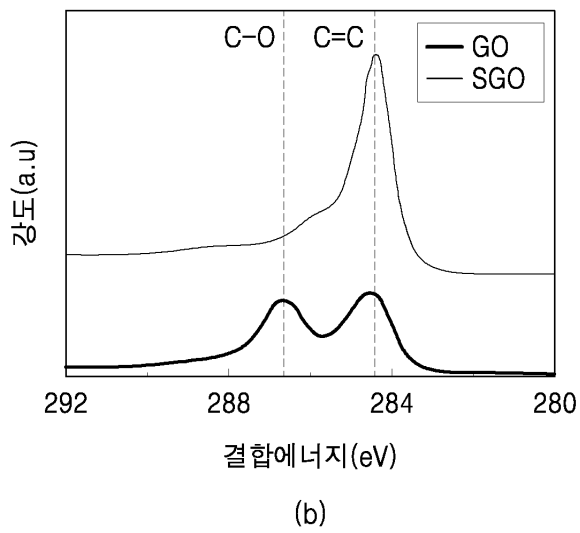
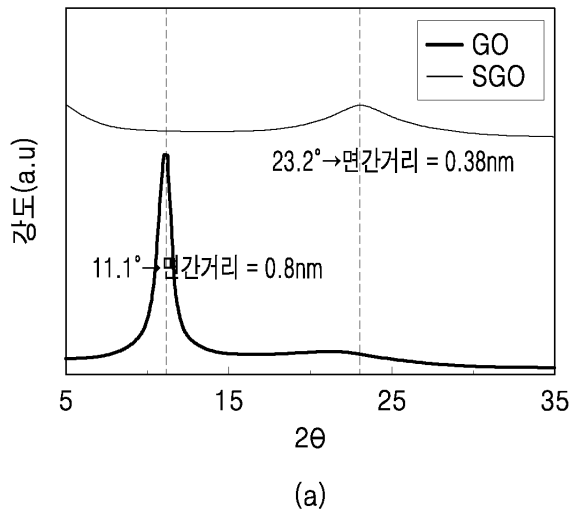
도면4



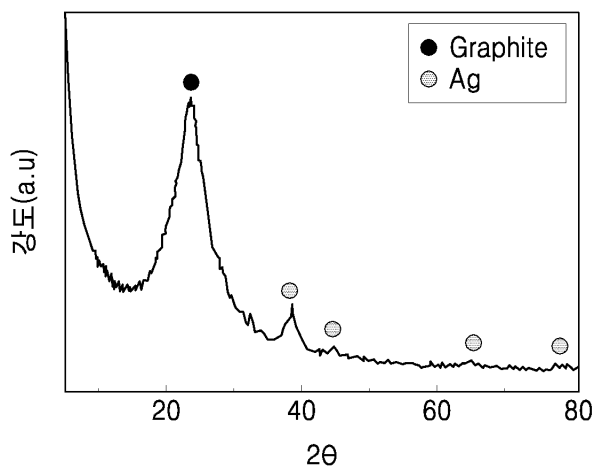
도면5



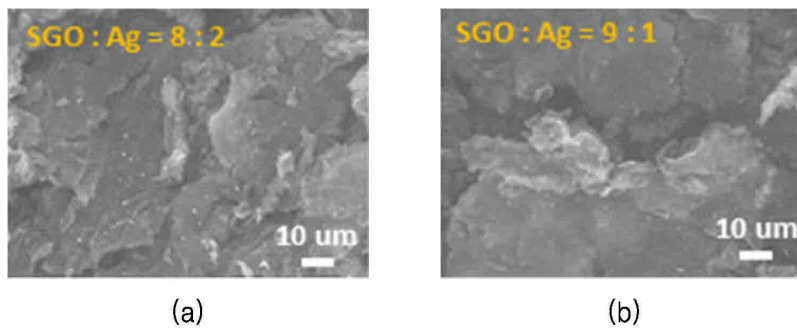
도면6



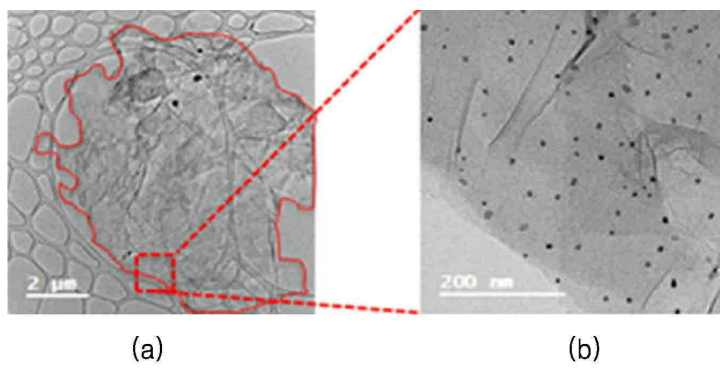
도면7



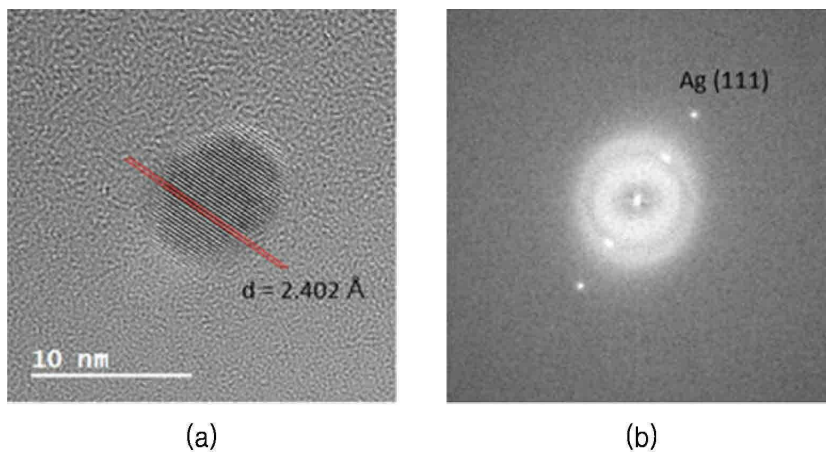
도면8



도면9



도면10



도면11

