



등록특허 10-2329283



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월22일

(11) 등록번호 10-2329283

(24) 등록일자 2021년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/06 (2006.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
 (21) 출원번호 10-2020-0056150
 (22) 출원일자 2020년05월11일
 심사청구일자 2020년05월11일
 (65) 공개번호 10-2021-0137827
 (43) 공개일자 2021년11월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020160046102 A*
 KR1020180106653 A*
 JP2010257839 A
 Sangjin Choi et al. 'Aluminum-Air batteries with Ultrahigh Energy Density'. SYMPOSIUM ET07, 2018, ET07.03.08.
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 국방과학연구소
 대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)
 연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
 (72) 발명자
 허태욱
 대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)
 심우영
 서울특별시 서대문구 연세로 50, 310동(백양관) 5층(신촌동)
 최상진
 서울특별시 서대문구 연세로 50, 310동(백양관) 5층(신촌동)
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

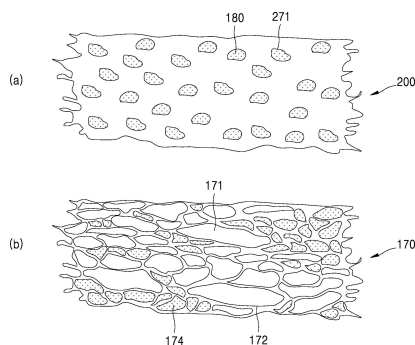
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 스파크된 산화그래핀 환원극을 포함하는 중성 전해질 기반 금속공기전지

(57) 요약

일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 금속 물질을 포함하는 산화극, 산화 그래핀(Graphene Oxide; GO)에 가해진 열 충격에 의해, 직경이 상이한 복수의 기공들이 형성된 스파크된 산화그래핀(Sparked Graphene Oxide; sGO)을 포함하는 환원극 및 산화극과 환원극 사이에 배치되며 소정의 액체 전해질을 포함하는 분리막을 포함하고, 환원극에는 복수의 기공들의 직경에 따라 상이한 부피의 액체 전해질이 복수의 기공들에 유입됨으로써, 산소, 액체 전해질 및 스파크된 산화그래핀(sGO)으로 구성된 3상 계면이 형성될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 4/8673 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 2300/0002 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 물질을 포함하는 산화극;

산화그래핀(Graphene Oxide; GO)에 가해진 열 충격에 의해, 직경이 상이한 복수의 기공들이 무작위로 형성된 스파크된 산화그래핀(Sparked Graphene Oxide; sGO)을 포함하는 환원극; 및

상기 산화극과 상기 환원극 사이에 배치되며 소정의 액체 전해질을 포함하는 분리막; 을 포함하고,

상기 복수의 기공들의 직경은 연속적(continuous) 범위에 분포하고,

상기 환원극에는, 상기 복수의 기공들의 직경에 따라 상이한 부피의 상기 액체 전해질이 상기 복수의 기공들에 유입됨으로써, 산소, 액체 전해질 및 스파크된 산화그래핀(sGO)으로 구성된 3상 계면이 형성된, 금속공기전지.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 스파크된 산화그래핀(sGO)은

상기 열 충격이 상기 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 인가되어,

제1 직경으로 형성되는 제1 영역의 기공;

상기 제1 직경보다 큰 제2 직경으로 형성되는 제2 영역의 기공;을 포함하는, 금속공기전지.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 제1 영역의 기공에는 모세관 현상에 의하여 상기 제2 영역의 기공보다 상기 액체 전해질이 우선적으로 유입되어,

상기 제1 영역의 기공에는 상기 액체 전해질이 제1 비율만큼 유입되고,

상기 제2 영역의 기공에는 상기 액체 전해질이 상기 제1 비율보다 작은 제2 비율만큼 유입되는, 금속공기전지.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 분리막에 흡수된 액체 전해질의 부피는, 상기 스파크된 산화그래핀(sGO)의 중량 대비 25.71 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 내지 45 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인, 금속공기전지.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 복수의 기공들의 부피 대비 상기 복수의 기공들에 유입된 상기 액체 전해질의 부피 비율은, 70% 내지 80%인, 금속공기전지.

청구항 6

제2 항에 있어서,

상기 열 충격은 액체 소듐에 의해 제1 온도범위로 상기 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 열을 가하는 것인, 금속공기전지.

청구항 7

제2 항에 있어서,

상기 열 충격은 인두에 의해 제2 온도범위로 상기 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 열을 가하는 것인, 금속공기전지.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 액체 전해질은 중성전해질인 KCL, NaCL 또는 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 금속공기전지.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 액체 전해질의 농도는 5wt% 이상 20wt% 이하인, 금속공기전지.

청구항 10

제1 항에 있어서,

은(Ag)을 포함하고, 상기 산화극에 부착되는 제1 전극; 및

은(Ag)을 포함하고, 상기 환원극에 부착되는 제2 전극;을 더 포함하는, 금속공기전지.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 금속공기전지를 하나의 단위 전지로 하여 상기 금속공기전지가 복수 개 포함되며,

상기 복수 개의 금속공기전지는, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극을 통하여 서로 전기적으로 연결되는, 금속공기전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 실시예들은 스파크된 산화그래핀 환원극을 포함하는 중성 전해질 기반 금속공기전지 및 그 제조방법에 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] 금속공기전지의 대표적인 예로는 알루미늄공기전지가 있다. 알루미늄공기전지는 전지의 환원극(cathode)을 통해 들어온 대기 중의 산소가 전해질에 존재하는 물과 반응하고, 산화극(anode)에서 알루미늄이 산화하여 작동되는 금속공기전지이다. 알루미늄공기전지는 산화극 활물질로 알루미늄, 환원극 반응 물질로 공기 중의 산소를 사용한다.

[0006] 금속공기전지의 환원극에서 일어나는 산소환원반응은 기체(산소), 액체(전해질), 고체(전극 및 전자)의 3상이 만나 일어나는 반응으로, 3개의 상이 만날 수 있는 계면의 면적에 따라 반응속도가 결정될 수 있다.

- [0007] 또한, 반응속도는 전해질의 종류에 따라 달라질 수 있다. 금속공기전지에 사용되는 전해질은 중성의 염화나트륨, 염기성의 수산화칼륨 수용액 등이 있다. 그 중, 염기성 전해질은 산소환원반응의 반응속도가 비교적 빠른 반면, 산화극에 포함된 금속인 알루미늄 등이 자가 부식되는 문제점이 존재한다.
- [0008] 중성 전해질을 사용하면 금속공기전지의 안전성이 뛰어난 장점이 있으나, 산소환원반응의 반응속도가 비교적 느리다는 문제점이 있다. 또한, 중성 전해질을 사용하는 경우는 산성이나 염기성 전해질을 사용하는 경우와 달리 산소환원반응을 촉진시킬 수 있는 촉매가 드물어 반응 속도를 향상시키는데 있어 제약이 존재한다.
- [0009] 따라서, 중성 전해질을 사용하여 금속공기전지의 안정성을 보장하는 동시에, 전지 전체의 출력을 향상시키기 위한 방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 실시예들을 통하여 해결하고자 하는 과제는 서로 다른 직경을 가진 복수의 기공에 상이한 부피의 액체 전해질이 기공들에 유입됨으로써, 산소, 액체 전해질 및 스파크된 산화그래핀(sGO)으로 구성된 3상 계면이 형성된 금속 공기 전지를 제공하는 것이다.
- [0011] 실시예들을 통해 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

- [0012] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 금속 물질을 포함하는 산화극, 산화그래핀(Graphene Oxide; GO)에 가해진 열 충격에 의해, 직경이 상이한 복수의 기공들이 형성된 스파크된 산화그래핀(Sparked Graphene Oxide; sGO)을 포함하는 환원극 및 산화극과 환원극 사이에 배치되며 소정의 액체 전해질을 포함하는 분리막을 포함하고, 환원극에는 복수의 기공들의 직경에 따라 상이한 부피의 액체 전해질이 복수의 기공들에 유입됨으로써, 산소, 액체 전해질 및 스파크된 산화그래핀(sGO)으로 구성된 3상 계면이 형성될 수 있다.
- [0013] 또한 스파크된 산화그래핀(sGO)은 열 충격이 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 인가되어, 제1 직경으로 형성되는 제1 영역의 기공, 제1 직경보다 큰 제2 직경으로 형성되는 제2 영역의 기공을 포함할 수 있다.
- [0014] 또한 제1 영역의 기공에는 모세관 현상에 의하여 제2 영역의 기공보다 액체 전해질이 우선적으로 유입되어, 제1 영역의 기공에는 액체 전해질이 제1 비율만큼 유입되고, 제2 영역의 기공에는 액체 전해질이 제1 비율보다 작은 제2 비율만큼 유입될 수 있다.
- [0015] 또한 분리막에 흡수된 전해질의 부피는, 스파크된 산화그래핀(sGO)의 중량 대비 25.71 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 내지 45 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 일 수 있다.
- [0016] 또한 복수의 기공들의 부피 대비 복수의 기공들에 채워진 액체 전해질의 부피 비율은, 70% 내지 80%일 수 있다.
- [0017] 또한 열 충격은 액체 소독에 의해 제1 온도범위로 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 열을 가하는 것일 수 있다.
- [0018] 또한 열 충격은 인두에 의해 제2 온도범위로 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 열을 가하는 것일 수 있다.
- [0019] 또한 전해질은 중성전해질인 KCL, NaCL 또는 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0020] 또한 전해질의 농도는 5wt% 이상 20wt% 이하일 수 있다.
- [0021] 또한 은(Ag)을 포함하고, 산화극에 부착되는 제1 전극 및 은(Ag)을 포함하고, 환원극에 부착되는 제2 전극을 더 포함할 수 있다.
- [0022] 다른 실시예에 따른 금속공기전지는 상술한 실시예에 관한 금속공기전지를 하나의 단위 전지로 하여 금속공기전지가 복수 개 포함되며, 복수 개의 금속공기전지는, 제1 전극 및 상기 제2 전극을 통하여 서로 전기적으로 연결될 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 실시예들에 관한 금속공기전지는 스파크된 산화그래핀 환원극에 포함된 서로 다른 직경을 가진 복수의 기공에 상이한 부피의 전해질이 유입되게 하여, 산소환원반응이 일어나는 3상 계면의 면적을 극대화할 수 있다. 이에 따라 환원극의 산소환원반응 속도가 향상됨으로써, 에너지밀도가 증가하고, 경제성이 우수하며, 안정한 중성 전해질을 사용하여 폭발의 위험이 감소한 금속공기전지를 제공할 수 있다.
- [0024] 실시예들의 효과는 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

- [0025] 도 1은 일 실시예에 따른 금속공기전지의 모식도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 스파크된 산화그래핀을 생성하기 위한 스파크 반응 과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 일 비교예에 따른 산화그래핀에 액체 전해질이 유입된 상태와, 일 실시예에 따른 스파크된 산화그래핀에 액체 전해질이 유입된 모습을 비교한 도면이다.
- 도 4는 (a)일 비교예에 따른 액체 전해질이 유입된 산화그래핀에 형성된 3상 계면과, (b)일 실시예에 따른 액체 전해질이 유입된 스파크된 산화그래핀에 형성된 3상 계면을 비교한 모식도이다.
- 도 5는 산화그래핀, 스파크된 산화그래핀 및 액체 전해질이 기공에 유입된 스파크된 산화그래핀의 모식도와 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 6은 산화그래핀과 스파크된 산화그래핀의 (a) X-ray 회절분석법(XRD), (b) X선 광전자 분광(XPS), (c) Raman 및 (d) FT-IR 분석 데이터이다.
- 도 7은 스파크된 산화그래핀과 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(hGO)의 BET 분석 데이터이다.
- 도 8은 3상 계면의 밀도와 기공에 채워진 액체 전해질의 부피 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 일 실시예에 따른 금속공기전지의 액체 전해질 부피에 따른 출력에 관한 그래프이다.
- 도 10은 일 실시예에 따른 금속공기전지와 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(hGO) 박막을 포함하는 금속공기전지의 (a) 분극 곡선, (b) 전류-출력 곡선 및 (c) 방전 곡선에 관한 그래프이다.
- 도 11은 일 실시예에 따른 금속공기전지의 방전 전류에 따른 방전 곡선에 관한 그래프이다.
- 도 12는 일 실시예에 따른 복수의 금속공기전지를 직렬 또는 병렬 연결했을 때의 분극 곡선에 관한 그래프이다.
- 도 13은 일 실시예에 따른 금속공기전지를 직렬 연결한 것을 손상을 시킨 후, 금속공기전지의 작동 가능 여부에 관한 도면이다.
- 도 14는 일 실시예에 따른 금속공기전지의 인체 무해성 여부를 실험한 것에 관한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 명세서에서 다양한 곳에 등장하는 "일부 실시 예에서" 또는 "일 실시 예에서" 등의 어구는 반드시 모두 동일한 실시 예를 가리키는 것은 아니다.
- [0027] 실시예들에서 사용되는 용어는 본 실시예들에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 실시예들이 속하는 기술 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 실시예들에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 실시예들 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0028] 실시예들은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 일부 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 실시예들을 특정한 개시형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 실시예들의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 명세서에서 사용한 용어들은 단지 실시예들의 설명을 위해 사용된 것으로, 실시예들을 한정하려는 의도가 아니다.

- [0029] 실시예들에 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 실시예들이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 실시예들에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0030] 도 1은 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)의 모식도이다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 금속공기전지(100)는 금속 물질을 포함하는 산화극(110), 산화그래핀(Graphene Oxide; GO)에 가해진 열 충격에 의해, 직경이 상이한 복수의 기공(171)들이 형성된 스파크된 산화그래핀(Sparked Graphene Oxide; sGO, 170)을 포함하는 환원극(120) 및 산화극(110)과 환원극(120) 사이에 배치되며 소정의 액체 전해질(180)(electrolyte)을 흡수한 분리막(separator, 130)을 포함할 수 있다.
- [0032] 산화극(110)의 소재는 금속공기전지 기술 분야에서 이용되는 다양한 소재들을 제한없이 포함할 수 있으며, 일 실시예에 따르면, 산화극(110)은 알루미늄 박막이고, 금속공기전지(100)는 알루미늄공기전지이다.
- [0033] 제1 전극(140)은 은(Ag) 페이스트(paste)를 포함하고, 은 페이스트를 통해 산화극(110)에 부착되고, 제2 전극(150)은 은 페이스트를 통해 환원극(120)에 부착될 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] 산화극(110), 환원극(120), 분리막(130) 및 전극들(140, 150)은 금속공기전지(100)를 구성하는 단위체인 셀로 이용될 수 있다. 금속공기전지(100)는 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.
- [0036] 환원극(120)은 스파크된 산화그래핀(170)을 포함할 수 있다. 스파크된 산화그래핀(170)은 열 충격이 산화그래핀(GO)의 일 영역에 국소적으로 인가되어 생성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 환원극(120)은 열 충격이 인가되지 않은 다른 영역에서 산화그래핀을 포함할 수 있다.
- [0037] 열 충격은 가열 수단에 의하여 산화그래핀의 일 영역에 국소적으로 열을 가하는 스파크 반응 과정일 수 있다. 예를 들어, 열 충격은 액체 소독에 의해 제1 온도범위로 열을 가하는 것일 수 있다. 이 때, 제1 온도범위는 200℃ 내지 350℃일 수 있다. 또한, 열 충격은 인두에 의해 제2 온도범위로 열을 가하는 것일 수 있다. 이때 제2 온도범위는 400℃ 내지 450℃일 수 있다. 다만, 가열 수단 및 온도범위는 상술한 바에 제한되지 않는다.
- [0038] 도 2는 스파크 반응 과정을 나타낸 모식도이다.
- [0039] 도 2(a)는 산화그래핀으로서, 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, 산화그래핀의 층 간 간격 및 기공(171)의 직경 등이 증가하고, 산소 기능기들이 이탈함으로써, 환원이 용이해질 수 있다.

표 1

성분비(%)	산화그래핀(GO)	스파크된 산화그래핀(sGO, 170)
C(%)	55.82	81.33
O(%)	44.18	18.67
비율(C/O)	1.263	4.356

- [0040]
- [0042] 표 1은 산화그래핀을 스파크 반응을 과정 거쳐 스파크된 산화그래핀(170)으로 변형시킨 후, 산화그래핀의 성분비 및 스파크된 산화그래핀(170)의 성분비를 비교한 것이다. 스파크된 산화그래핀(170)의 산소 대비 탄소의 비율이 4.356이 되어 산소 기능기들이 이탈되었음을 확인할 수 있다. 이에 따라, 스파크된 산화그래핀(170)의 전기 전도율도 상승할 수 있다.
- [0043] 도 3은 일 비교예에 따른 산화그래핀(200)에 액체 전해질(180)이 유입된 상태와, 일 실시예에 따른 스파크된 산화그래핀(170)에 액체 전해질(180)이 유입된 모습을 비교한 도면이다.
- [0044] 도 3(a)를 참조하면, 일 비교예에 따른 산화그래핀(200)은 적층된 평면들 사이에 형성된 기공(271)들을 포함할 수 있다. 각각의 기공(271)의 직경의 차이가 비교적 작은 경우, 각각의 기공(271)들에 액체 전해질(180)이 유사

한 부피만큼 유입될 수 있다. 이로써, 각각의 기공(271)들에 유입된 액체 전해질(180)들은 균일한 분포를 이룬다.

- [0045] 도 3(b)을 참조하면, 스파크된 산화그래핀(170)은 적층된 평면들 사이에 서로 다른 직경을 가진 복수의 기공(171)들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 열 충격이 산화그래핀의 일부에 국소적으로 가해지므로, 불균일하게 층간 간격 및 기공(171)의 직경이 확장되어 복수의 기공(171)들의 직경이 서로 다를 수 있다.
- [0046] 기공(171)은 산소를 포함하는 공기를 수용할 수 있다. 또한, 기공(171) 내부에 액체 전해질(180)이 유입될 수 있다. 기공(171)에는 액체 전해질(180) 및 기체인 산소가 동시에 유입될 수 있다.
- [0047] 서로 다른 직경을 가진 복수의 기공(171)들에 각각 서로 다른 부피의 액체 전해질(180)이 유입될 수 있다. 이때, 모세관 현상에 의하여 작은 직경의 기공(174)에는 큰 직경의 기공(172)보다 우선적으로 액체 전해질(180)이 유입될 수 있다.
- [0048] 도 4는 (a)일 비교예에 따른 액체 전해질(180)이 유입된 산화그래핀(200)에 형성된 3상 계면과, (b)일 실시예에 따른 액체 전해질(180)이 유입된 스파크된 산화그래핀(170)에 형성된 3상 계면을 비교한 모식도이다.
- [0049] 3상 계면은 기체인 산소, 액체인 액체 전해질(180) 및 고체인 스파크된 산화그래핀(170)으로 구성된 계면을 의미한다. 3상 계면은 금속공기전지(100)의 환원극(120)에서 산소, 액체 전해질(180) 및 스파크된 산화그래핀(170)이 만나 산소 환원 반응이 일어나는 곳이라 할 수 있다. 3상 계면의 면적이 넓을수록, 산소환원반응의 반응 속도가 증가하여 금속공기전지(100)의 출력이 높아질 수 있다.
- [0050] 도 4(a)를 참조하면, 나란히 배치된 기공(271)들의 직경이 서로 같은 경우, 각각의 기공(271)에 액체 전해질(180)이 같은 부피만큼 유입될 수 있다. 이에 따라, 기공(271)에 액체 전해질(180)이 유입된 영역(271b)이 형성될 수 있다. 또한, 각각의 기공(271)에 산소가 유입되어 산소가 유입된 영역(271a)이 형성될 수 있다.
- [0051] 3상 계면은 기공(271)에 액체 전해질(180)이 유입된 영역(271b)과 기공(271)에 산소가 유입된 영역(271a)의 경계에서 둘레(271c)를 따라 형성될 수 있다.
- [0052] 도 4(b)를 참조하면, 스파크된 산화그래핀(170)은 상이한 직경을 가진 기공(171)을 포함할 수 있다. 스파크된 산화그래핀(170)은 직경이 작은 기공(174)과 그와 인접한 직경이 큰 기공(172)을 포함할 수 있다. 기공들(172, 174)의 직경이 상이한 경우, 모세관 현상에 의하여 각각의 기공(172, 174)에 상이한 부피만큼 액체 전해질(180)이 유입될 수 있다.
- [0053] 직경이 작은 기공(174)에 액체 전해질(180) 및 산소가 유입되어 액체 전해질(180)이 유입된 영역(174b) 및 산소가 유입된 영역(174a)이 형성될 수 있다. 직경이 큰 기공(172)에는 직경이 작은 기공(174)과 상이한 부피의 액체 전해질(180) 및 산소가 유입되어, 액체 전해질(180)이 유입된 영역(172b) 및 산소가 유입된 영역(172a)이 형성될 수 있다.
- [0054] 인접한 기공들(172, 174) 사이에서, 직경이 작은 기공(174)에 액체 전해질(180)이 유입된 영역(174b)의 측면(174d)은 직경이 큰 기공(172)의 산소가 유입된 영역(172a)의 산소에 노출되기 용이하다. 이에 따라, 3상 계면이 직경이 작은 기공(174)의 측면(174d)을 따라 형성될 수 있다. 또한, 3상 계면은 액체 전해질(180)이 유입된 영역(172b, 174b)과 산소가 유입된 영역(172a, 174a)의 경계에서 둘레(172c, 174c)를 따라 형성될 수 있다.
- [0055] 즉, 스파크된 산화그래핀(170)에서 3상 계면은 액체 전해질(180)이 유입된 영역(172b, 174b)과 산소가 유입된 영역(172a, 174a)의 경계의 둘레(172c, 174c) 및 직경이 작은 기공(174)의 측면(174d)을 따라 형성될 수 있다.
- [0056] 이에 따라, 일 실시예에 따른 스파크된 산화그래핀(170)은 상이한 직경의 기공(171)을 포함하고 있어 일 비교예에 따른 산화그래핀(200)에 비해 넓은 면적의 3상 계면이 형성될 수 있다.
- [0057] 도 5는 산화그래핀, 스파크된 산화그래핀(170) 및 액체 전해질(180)이 기공(171)에 유입된 스파크된 산화그래핀(170)의 모식도와 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0058] 도 5(a) 및 5(b)를 참조하면, 스파크된 산화그래핀(170)의 층간 간격은 산화그래핀에 비하여 증가하고, 복수의 서로 다른 직경의 기공(171)들이 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 도 5(c)를 참조하면, 복수의 기공(171)들의 일부에 액체 전해질(180)이 유입되어 있음을 알 수 있다.
- [0059] 도 6은 산화그래핀과 스파크된 산화그래핀(170)의 (a) X-ray 회절분석법(XRD), (b) X선 광전자 분광(XPS), (c) Raman 및 (d) FT-IR 분석 데이터이다.

- [0060] 도 6(a)를 참조하면, 산화그래핀 및 스파크된 산화그래핀(170)에 포함된 층간 간격을 확인할 수 있다. 열 충격에 의해 스파크된 산화그래핀(170)의 층간 간격은 0.38nm임을 확인할 수 있다.
- [0061] 도 6(b)를 참조하면, 산화그래핀 및 스파크된 산화그래핀(170)의 결합에너지를 확인할 수 있다. 스파크 반응 이후 탄소-산소 결합이 감소하고, 탄소-탄소 결합은 증가한 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 스파크된 산화그래핀(170)의 전기 전도율은 산화그래핀의 전기전도율보다 우수함을 예상할 수 있다.
- [0062] 또한, 도 6(c)를 참조하면, 산화그래핀의 G 피크가 스파크 반응 이후 왼쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이는 산화그래핀이 환원되며 sp² graphitic domain이 복원되면서 생기는 현상으로 해석할 수 있다.
- [0063] 또한, 도 6(d)를 참조하면, 산화그래핀 및 스파크된 산화그래핀(170)의 작용기를 확인할 수 있다. 스파크 반응 이후 -OH 그룹에 해당하는 피크가 사라지는 것으로 보아 열 충격에 의해 -OH 그룹 및 물 분자들이 날아간 것을 알 수 있으며, C=C 결합에 해당하는 피크가 반응 후 나타난 것으로 보아 sp² graphitic domain이 복원된 것을 알 수 있다.
- [0064] 도 7은 스파크된 산화그래핀(170)과 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(hGO)의 BET 분석 데이터이다.
- [0065] 도 7(a)를 참조하면, 비교군으로 사용한 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(hGO)의 기공(171)의 직경에 따른 분포를 확인할 수 있다. hGO에는 0.7 nm의 직경을 갖는 기공(171)들이 가장 많이 분포하고 있으며, 기공(171)들의 직경은 30nm에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있다.
- [0066] 도 7(b)를 참조하면, 스파크된 산화그래핀(170)의 기공(171)의 직경에 따른 분포를 확인할 수 있다. 기공(171)이 수 nm에서 수십 nm의 다양한 직경을 가지며 분포되어 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 다양한 사이즈의 기공(171)의 분포는 상술한 바와 같이 3상 계면 형성에 있어 중요한 역할을 할 수 있다.
- [0067] 스파크된 산화그래핀(170)의 기공(171)의 직경에 따른 분포는 BET 데이터에 기초하여 5nm 내지 15nm, 15nm 내지 25nm, 25nm 내지 35nm, 35nm 내지 45nm, 45nm 내지 55nm, 55nm 내지 65nm, 65nm 내지 75nm의 7개의 구획으로 나눌 수 있다. 직경이 5nm 내지 15nm인 기공(171)은 전체 기공(171) 분포 중에 가장 많은 비율을 차지한다.
- [0068] 스파크된 산화그래핀(170)의 제1 영역의 기공(171)은 제1 직경으로 형성되고, 제2 영역의 기공(171)은 제1 직경보다 큰 제2 직경으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 제1 직경은 5nm 내지 15nm이고, 제2 직경은 15nm보다 큰 직경을 포함할 수 있다. 또한, 제1,2 영역은 연속적으로 형성되지 않을 수 있다.
- [0069] 제1 영역의 기공(171)에는 액체 전해질(180)이 제1 비율만큼 유입되고, 제2 영역의 기공(171)에는 액체 전해질(180)이 제1 비율보다 작은 제2 비율만큼 유입될 수 있다. 예를 들어, 제1 비율은 기공(171) 전체에 액체 전해질(180)이 유입된 상태인 90% 내지 100%일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 제2 비율보다 큰 비율을 의미할 수 있다.
- [0070] 기공(171)에 액체 전해질(180)을 유입시키는 방법은 분리막(130)에 액체 전해질(180)을 침지시키고, 분리막(130)을 통하여 환원극(120)으로 침지된 액체 전해질(180)이 이동하도록 하는 방법이 있으나, 상술한 바에 의하여 제한되지 않는다.
- [0071] 도 8은 3상 계면의 밀도와 기공(171)에 채워진 액체 전해질(180)의 부피 사이의 관계를 나타내는 그래프이다.
- [0072] 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)을 측정하는 것은 액체 전해질(180)에 침지된 스파크된 산화그래핀(170)의 중량 변화를 통해 측정할 수 있다.
- [0073] 스파크된 산화그래핀(170)을 액체 전해질(180)에 침지시키기 전의 중량을 측정하고, 액체 전해질(180)에 침지시켜 증가한 중량 변화를 측정하면, 스파크된 산화그래핀(170)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피를 확인할 수 있다. 스파크된 산화그래핀(170)의 기공(171)의 전체 부피는 스파크된 산화그래핀(170)을 충분히 많은 양의 액체 전해질(180)에 침지시킨 뒤 중량 변화를 측정하여 확인할 수 있다. 다만, 스파크된 산화그래핀(170)에 침지된 액체 전해질(180)의 부피를 측정하는 것은 상술한 바에 의하여 제한되지 않고 다양한 방법으로 이루어 질 수 있다.
- [0074] 도 8을 참조하면, 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비와 3상 계면의 밀도와 관계를 확인할 수 있다. 3상 계면의 밀도는 3상 계면의 면적과 비례할 수 있다.
- [0075] 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비는 전체 기공(171)의 부피 대비 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피를 의미한다.

- [0076] 액체 전해질(180)의 부피가 증가할수록, 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비가 증가한다. 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비가 증가할수록, 3상 계면의 밀도가 증가할 수 있다. 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비가 70% 내지 80%인 구간에서, 3상 계면의 밀도가 증가하다가 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0077] 다시 도 4를 참조하면, 액체 전해질(180)의 기공(171)에 대한 유입이 시작되면, 3상 계면이 도 4(b)와 같이 형성될 수 있다. 모세관 현상에 의해 직경이 작은 기공(174)에 대한 액체 전해질(180)의 유입이 완료되면, 상대적으로 직경이 큰 기공(172)에 대한 유입이 활발해질 수 있다. 이에 따라, 직경이 작은 기공(174)의 측면(174d)에 대응되는 영역이 감소하여 도 4(a)와 같이 3상 계면이 형성되어 3상 계면이 감소할 수 있다.
- [0078] 즉, 3상 계면이 증가하다가 감소하는 임계점은 직경이 작은 기공(174)에 대한 액체 전해질(180)의 유입이 완료되는 지점일 수 있다. 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비가 70% 내지 80%인 구간은 직경이 작은 기공(174)에 대한 액체 전해질(180)의 유입이 완료되는 구간일 수 있다. 예를 들어, 직경이 5nm 내지 15nm인 기공(171)에 대한 액체 전해질(180)의 유입이 완료되는 지점일 수 있다.
- [0079] 정리하면, 금속공기전지(100)의 높은 출력을 위한 조건은, 복수의 기공(171)들의 전체 부피 대비 복수의 기공(171)들에 채워진 액체 전해질(180)의 부피 비율이 70% 내지 80%임을 확인할 수 있다. 기공(171)에 유입되는 액체 전해질(180)은 중성전해질인 KCL, NaCl 또는 이들의 조합 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0080] 또한, 액체 전해질(180)의 농도는 5wt% 이상 20wt% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0081] 다시 도 8(b)를 참조하면, 도 8(b)의 그래프에서 분리막(130)에 흡수된 액체 전해질(180)의 부피에 따른 기공(171)에 유입된 액체 전해질(180)의 부피비 및 3상 계면의 밀도를 확인할 수 있다.
- [0082] 도 9는 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)의 액체 전해질(180)의 부피에 따른 출력에 관한 그래프이다.
- [0083] 도 9를 참조하면, 분리막(130)에 흡수된 액체 전해질(180)의 부피에 따른 금속공기전지(100)의 출력을 비교할 수 있다. 분리막(130)에 흡수된 액체 전해질(180)의 부피가 180 μ L 내지 315 μ L, 바람직하게는 270 μ L인 경우에 금속공기전지(100)의 출력이 우수하게 확보됨을 확인할 수 있다.
- [0084] 따라서, 3상 계면의 면적을 확보하면서 금속공기전지(100)의 출력이 우수하게 확보되는 액체 전해질(180)의 부피는 180 μ L 내지 315 μ L임을 확인할 수 있다.
- [0085] 측정에 사용한 스파크된 산화그래핀(170)의 중량은 7mg이므로, 분리막(130)에 흡수된 액체 전해질(180)의 부피가 스파크된 산화그래핀(170)의 중량 대비 25.71 μ L/mg 내지 45 μ L/mg인 경우에 출력이 우수한 금속공기전지(100)를 확보할 수 있다.
- [0086] 또한, 액체 전해질(180)의 부피가 270 μ L인 경우, 측정된 출력이 가장 우수함을 확인할 수 있다. 이는 전체 기공(171)의 부피 대비 기공(171)에 흡수된 액체 전해질(180)의 부피 비율이 72.55%인 경우로서, 상술한 부피비 70% 내지 80%의 구간에 포함된다.
- [0087] 도 10은 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)와 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀(hG0)을 환원극(120)에 포함하는 금속공기전지의 (a) 분극 곡선, (b) 전류-출력 곡선 및 (c) 방전 곡선에 관한 그래프이다.
- [0088] 도 10(a)와 도 10(b)를 참조하면, 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀 박막을 포함하는 금속공기전지에 비해 스파크된 산화그래핀(170) 박막을 포함하는 금속공기전지가 월등히 높은 단락 전류, 최대 출력, 비용량을 나타냈다. 하이드라진 증기로 환원된 산화그래핀은 스파크된 산화그래핀(170)과 유사한 기공(171) 구조를 가지고 있지만 소수성 물질이므로, 액체 전해질(180)을 충분히 흡수하지 못하여 더 열등한 성능을 보인다.
- [0089] 도 11은 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)의 방전 전류에 따른 방전 곡선에 관한 그래프이다.
- [0090] 도 11을 참조하면, 도 11은 스파크된 산화그래핀(170) 박막을 포함하는 금속공기전지(100)의 방전 전류에 따른 방전 곡선에 관한 그래프이다. 금속공기전지(100)의 산화극(110)에 알루미늄이 포함된 경우, 주 반응인 알루미늄의 산화 반응과 부 반응인 알루미늄의 부식 반응이 경쟁적으로 일어나게 된다. 따라서, 금속공기전지(100)의 방전 전류가 높을수록 오히려 용량이 크게 나오는 것을 확인할 수 있다. 금속공기전지(100)는 160 μ A/cm²의 방전 전류에서 2392 mAh/g의 최대 용량을 나타냈다.
- [0091] 도 12는 일 실시예에 따른 복수의 금속공기전지(100)를 직렬 또는 병렬 연결했을 때의 분극 곡선에 관한 그래프

이다.

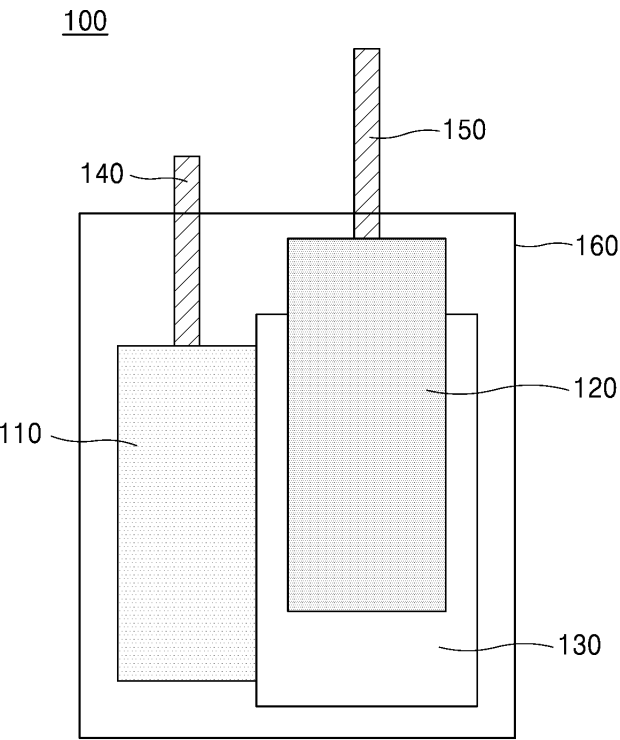
- [0092] 도 12(a)를 참조하면, 2개, 4개의 금속공기전지(100)를 직렬 연결할 경우 개방회로전압이 약 2배, 4배 증가하였음을 알 수 있다. 도 12(b)를 참조하면, 2개, 4개의 금속공기전지(100)를 병렬 연결할 경우 단락 전류가 약 2배, 4배 증가했다. 이에 따라, 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)는 희망하는 바에 따라 복수 개의 금속공기전지(100)를 직렬 또는 병렬 연결하여 사용할 수 있다.
- [0093] 도 13은 일 실시예에 따른 금속공기전지를 직렬 연결한 것을 손상을 시킨 후, 금속공기전지의 작동 가능 여부에 관한 도면이다.
- [0094] 도 13을 참조하면, 스파크된 산화그래핀(170)을 포함하는 금속공기전지(100)를 직렬 연결한 뒤, 손상이 된 상태(예를 들어, 바늘로 꿰뚫은 상태)에서 금속공기전지(100)가 정상적으로 작동함을 알 수 있다. 또한, 금속공기전지(100) 4개를 직렬로 연결했을 때, 19개의 병렬 연결된 LED를 켤 수 있고, 금속공기전지(100)를 바늘로 꿰뚫은 상태에서도 변함없이 LED가 켜짐을 확인할 수 있다. 이에 따라, 금속공기전지(100)가 손상이 된 상태에서도 금속공기전지(100)의 출력이 안정적으로 유지되었음을 알 수 있다.
- [0095] 도 14는 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)의 인체 무해성 여부를 실험한 것에 관한 도면이다.
- [0096] 도 14를 참조하면, 구멍이 뚫린 금속공기전지(100)를 인체에 3일간 부착한 뒤 제거했을 때 인체에 아무런 위해를 가하지 않았음을 확인하는 사진이다. 일 실시예에 따른 금속공기전지(100)가 중성 전해질을 사용함으로써, 산성이나 염기성 전해질을 사용하는 일 비교예에 따른 금속공기전지에 비해 인체에게 무해함을 확인할 수 있다.
- [0097] 한편, 실시예들과 관련된 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기된 기재의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 방법들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

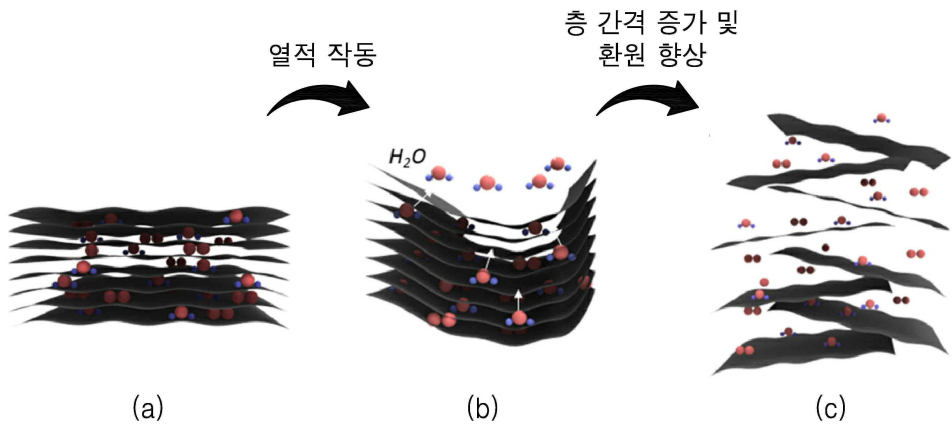
- [0098] 100: 금속공기전지
 110: 산화극
 120: 환원극
 130: 분리막
 140: 제1 전극
 150: 제2 전극
 160: 밀봉부
 170: 스파크된 산화그래핀
 171: 기공
 172: 직경이 큰 기공
 174: 직경이 작은 기공
 180: 액체 전해질
 200: 산화그래핀
 271: 기공

도면

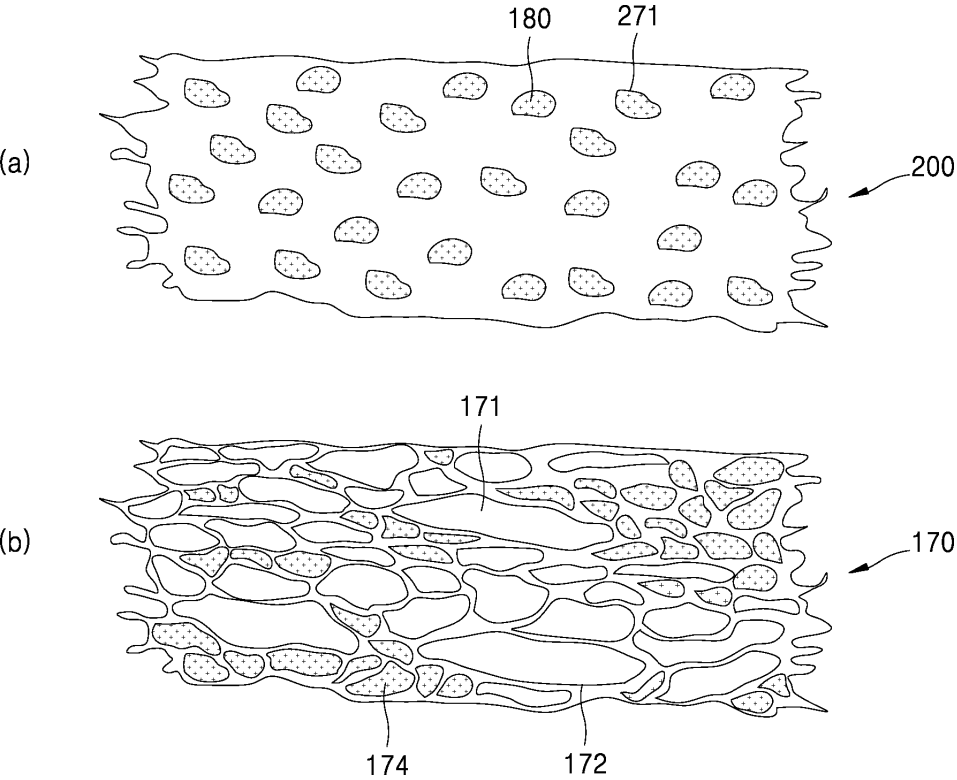
도면1



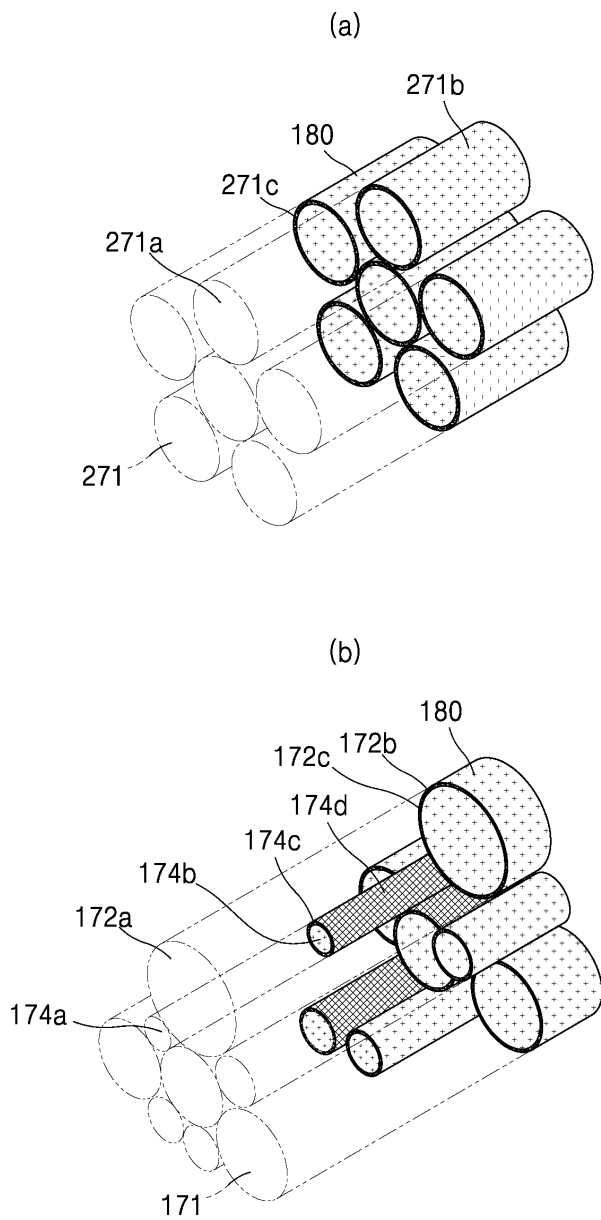
도면2



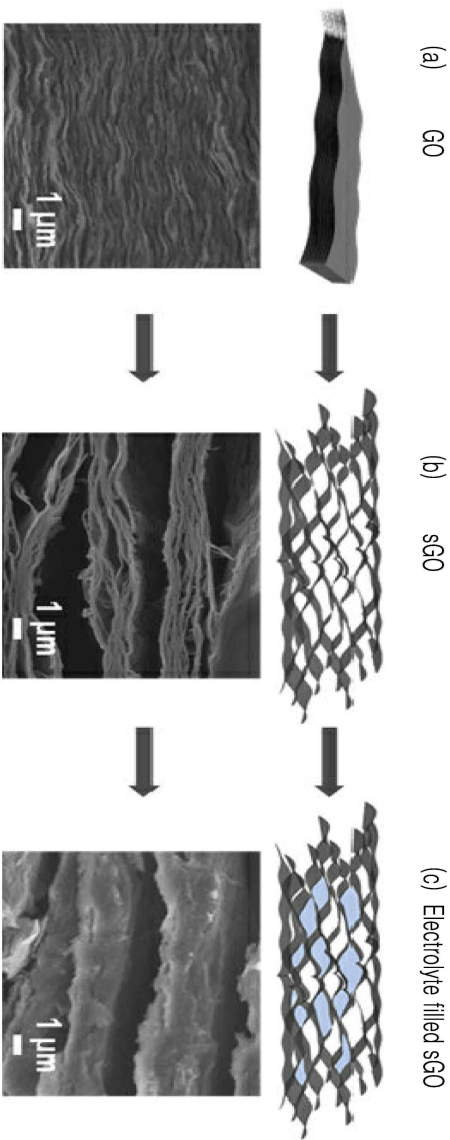
도면3



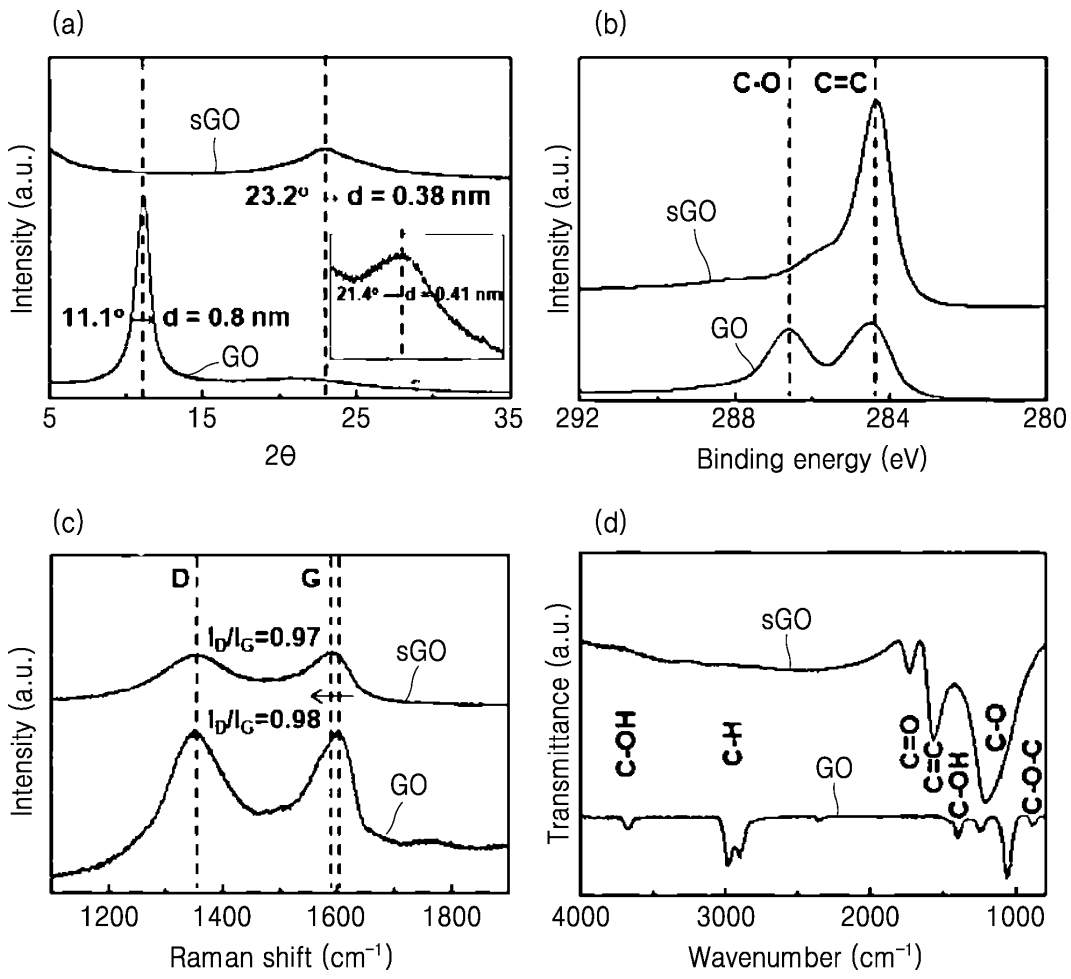
도면4



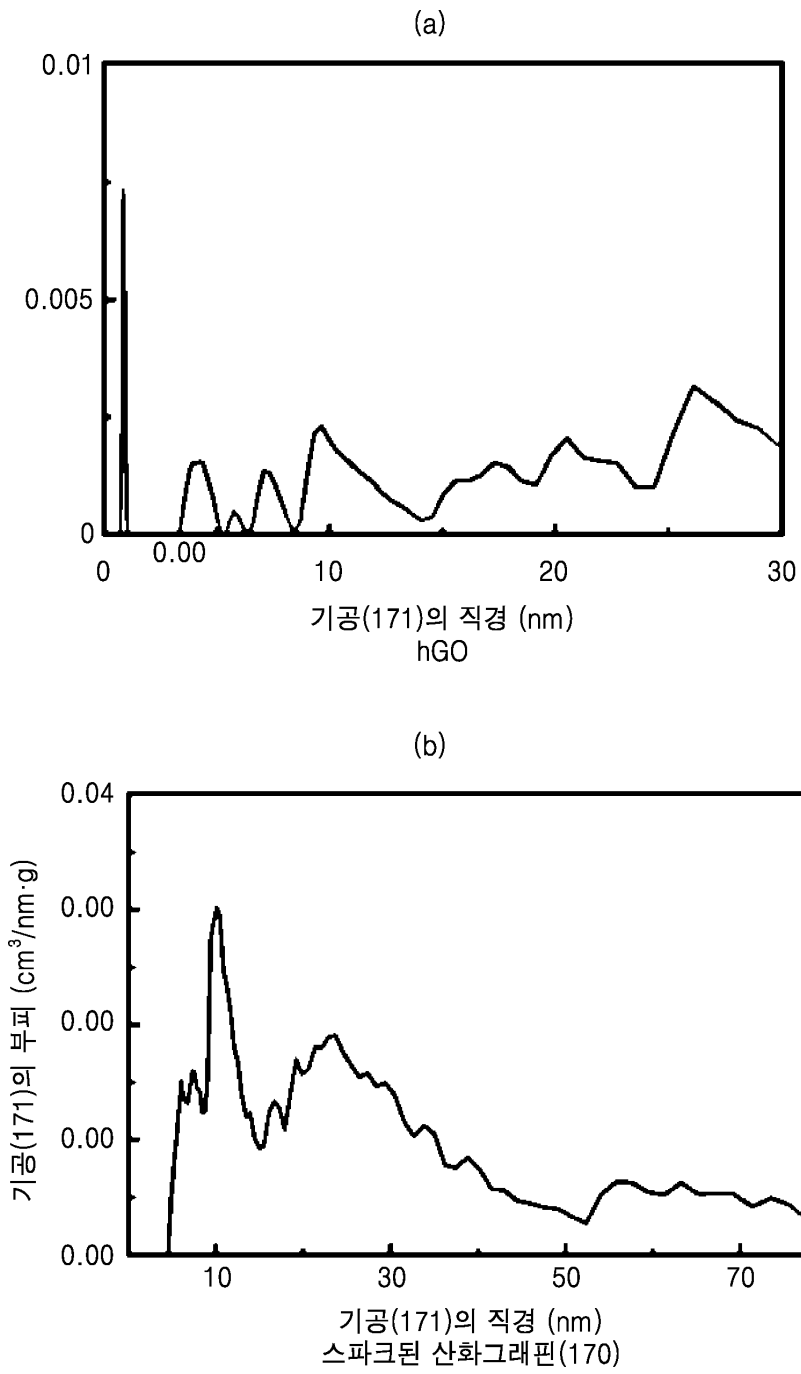
도면5



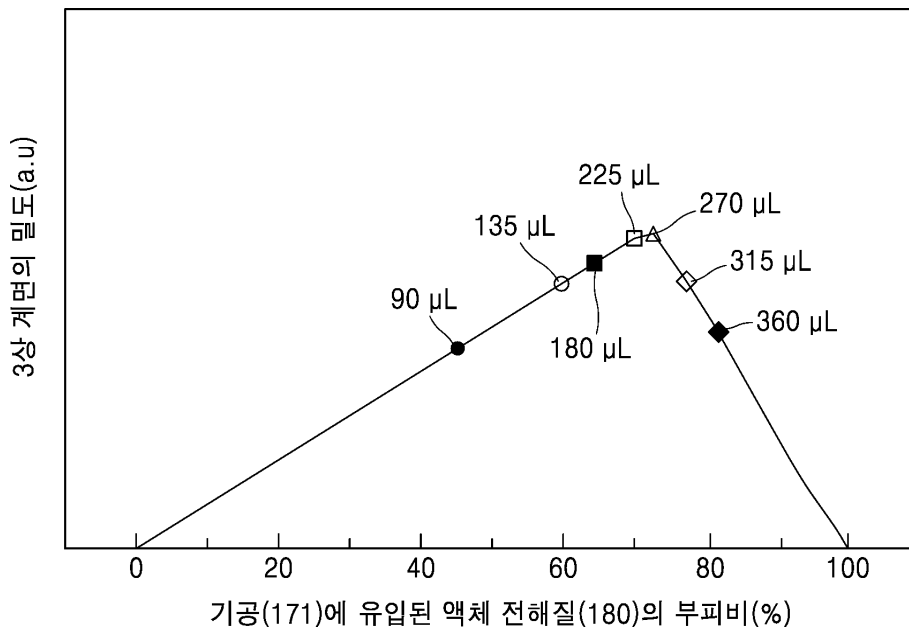
도면6



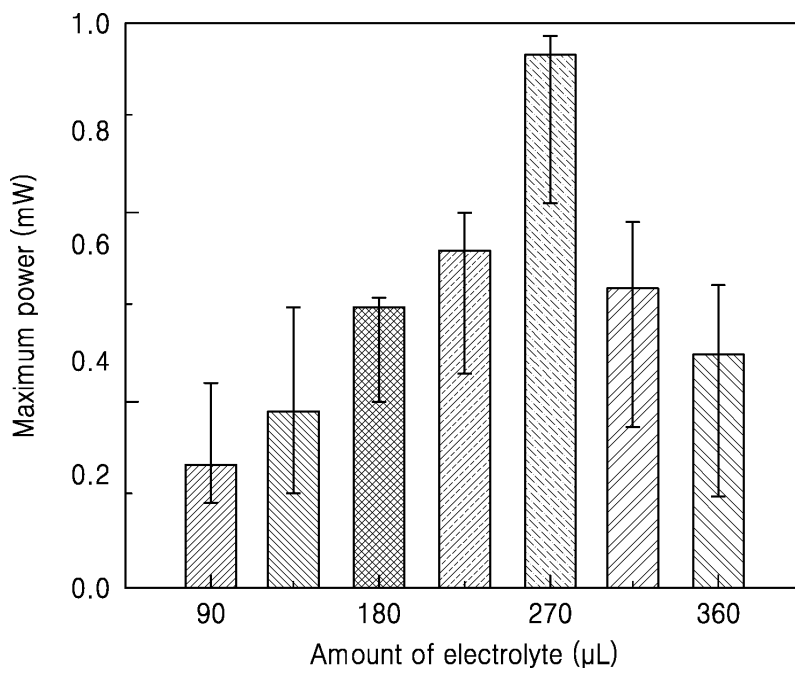
도면7



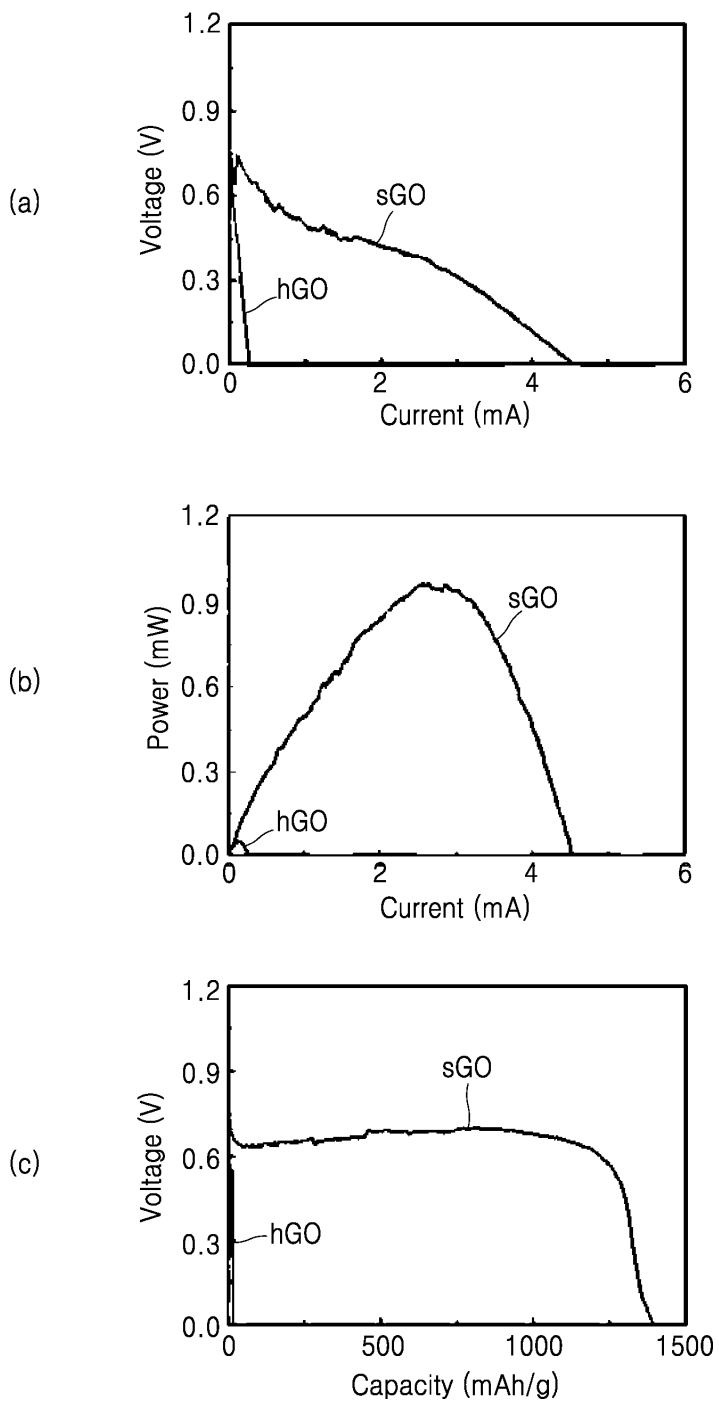
도면8



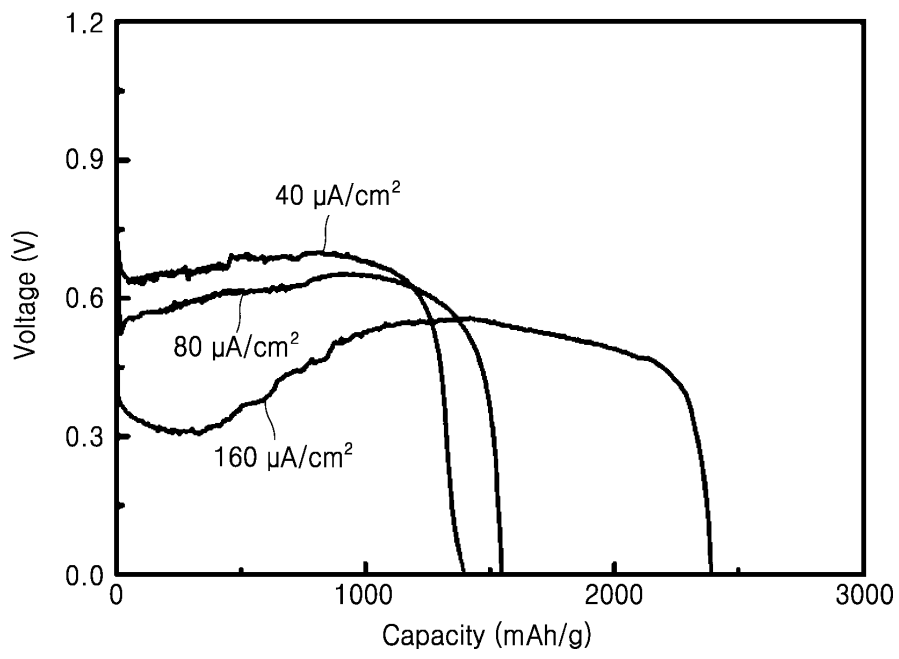
도면9



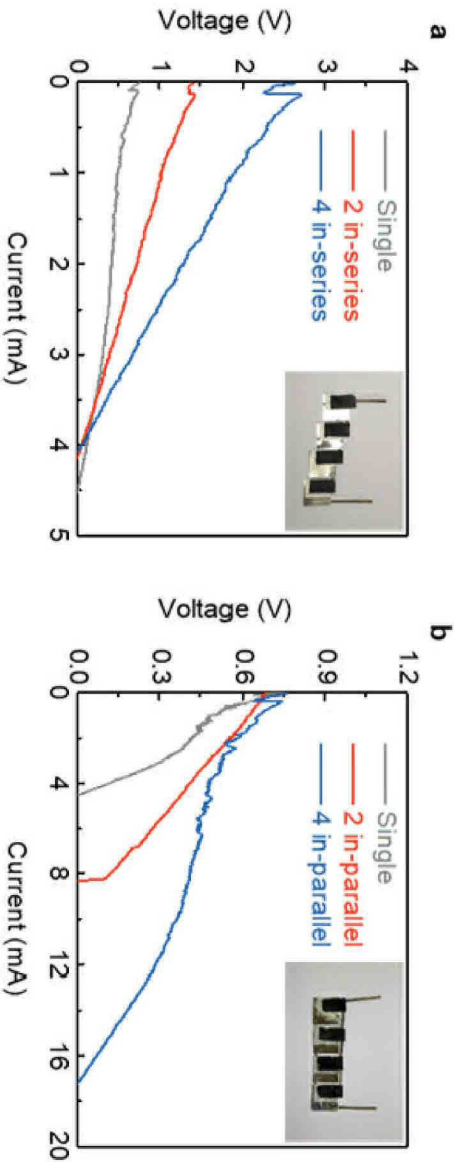
도면10



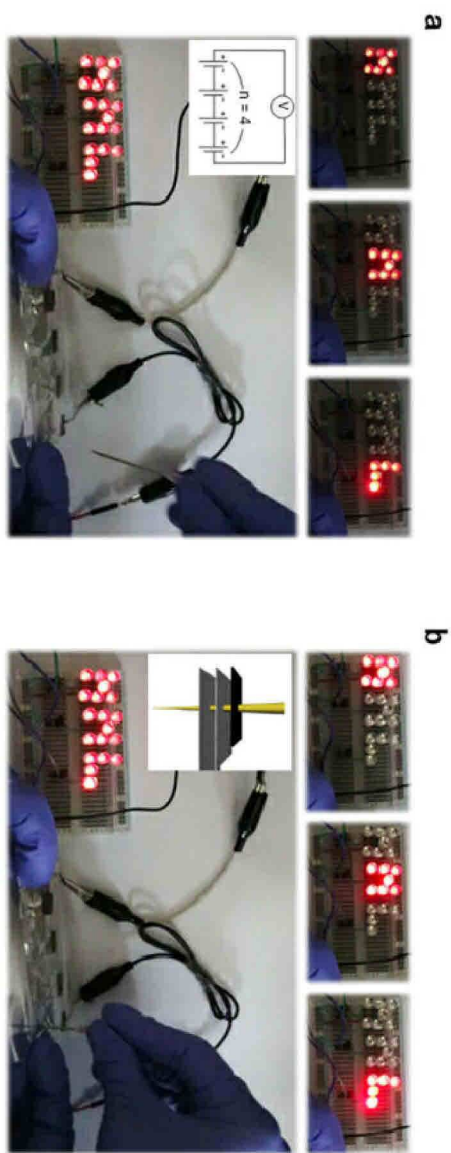
도면11



도면12



도면13



도면14

