



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월31일
 (11) 등록번호 10-1851317
 (24) 등록일자 2018년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 12/06 (2006.01) C01B 31/00 (2006.01)
 H01M 4/86 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0074122
 (22) 출원일자 2011년07월26일
 심사청구일자 2016년07월22일
 (65) 공개번호 10-2013-0014650
 (43) 공개일자 2013년02월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20090186276 A1*
 JP2011096492 A*
 WO2001092151 A1*
 KR1020010030539 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
 (72) 발명자
 로에브 빅터
 경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 벽적골
 8단지아파트 833동 1802호 (영통동)
 임동민
 서울특별시 서초구 신반포로15길 19, 신반포한신
 아파트 11동 103호 (반포동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 27 항

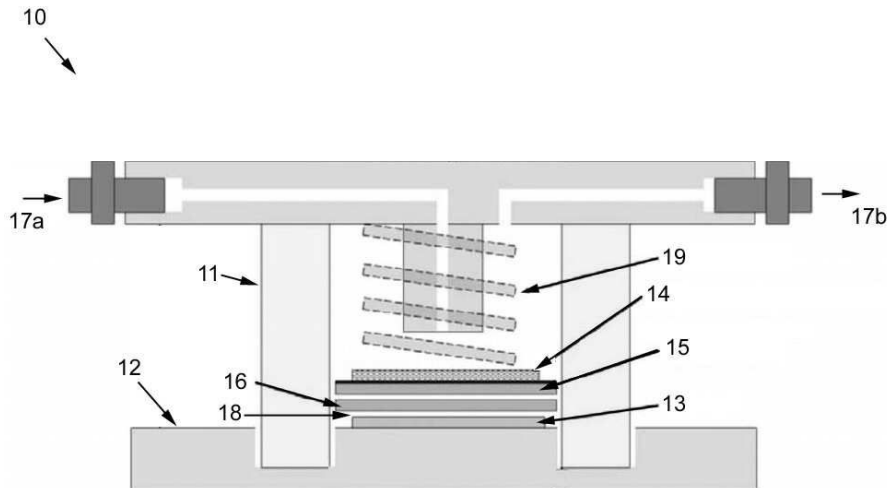
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 다공성 탄소계 복합재료, 이를 포함하는 양극 및 리튬공기전지, 및 이의 제조방법

(57) 요약

탄소나노튜브; 및 이중원소 도핑된 개질(modified) 탄소계 재료를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료, 이를 포함하는 양극 및 리튬공기전지, 및 복합재료의 제조방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이동준

서울특별시 금천구 가산로 99, 두산아파트 110동
501호 (가산동)

마상복

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, 기숙사 (동서동, 삼성종합기술원)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브를 포함하는 코어; 및
 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 코팅층;을 포함하며,
 상기 코팅층이 이중원소 도핑된 개질(modified) 탄소계 재료를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 코어가
 복수의 탄소나노튜브; 및
 상기 복수의 탄소나노튜브 사이에 존재하는 공극을 포함하는 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 개질 탄소계 재료가 탄소나노입자, 메조다공성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노시트, 탄소나노막대, 탄소나노벨트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 탄소나노입자의 평균입경이 2nm 내지 900nm인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 개질 탄소계 재료가 이중원소를 포함하는 탄소전구체의 소성물인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 이중 원소가 원소주기율표의 13족 내지 16족에 속하는 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 이상을 포함하는 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 이중 원소가 N, S, P, Se, Te 및 B의 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층에 도핑된 이중원소의 함량이 30 중량% 이하인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 단일벽탄소나노튜브, 이중벽탄소나노튜브 및 다중벽탄소나노튜브입자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노튜브가 반도체성탄소나노튜브 및 금속성탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택

된 하나 이상인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 평균기공크기가 7nm~30nm 인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 비표면적이 $45\text{m}^2/\text{g}\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ 인 다공성 탄소계 복합재료.

청구항 14

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 탄소계 복합재료; 및
바인더를 포함하며,
산소를 양극활물질로 사용하는 양극.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 평균기공크기가 10 nm ~ 30 nm 인 양극.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 인 양극.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 상기 양극이 산소 산화/환원 촉매를 추가적으로 포함하는 양극.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 촉매가 금속 입자, 금속산화물 입자 및 유기금속화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 금속 입자가 Co, Ni, Fe, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Cu, Mn, Ti, V, W, Mo, Nb 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 상기 금속산화물 입자가 망간산화물, 코발트산화물, 철산화물, 아연산화물, 니켈산화물, 바나듐산화물, 몰리브덴산화물, 니오븀산화물, 티탄산화물, 텅스텐산화물, 크롬산화물 및 이들의 복합산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극.

청구항 21

리튬을 흡장 방출할 수 있는 음극;
제 14 항에 따른 양극;
상기 음극과 양극 사이에 채워지는 전해질;을 포함하는 리튬공기전지

청구항 22

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 탄소계 복합재료의 제조방법으로서,
탄소나노튜브 및 이종원소를 포함하는 탄소전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및
상기 혼합물을 소성시키는 단계를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 혼합물을 준비하는 단계가

탄소나노튜브와 이종원소를 포함하는 탄소전구체를 용액에서 혼합 및 건조시키는 단계를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서, 상기 이종원소를 포함하는 탄소전구체가 치환 또는 비치환된 방향족 고리 화합물 및 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 다공성 탄소계 복합재료 제조 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서, 상기 이종원소를 포함하는 탄소전구체가 퀴녹살린, 헤민(hemin), p-톨루엔 설펜산, 포르피린(porphyrin), 코발트테트라메톡시페닐포르피린 (cobalt-tetramethoxy-phenylporphyrin), 철테트라메톡시페닐포르피린 (iron-tetramethoxy-phenylporphyrin), 프탈로시아닌 (Phthalocyanine), 코발트프탈로시아닌 (cobalt-phthalocyanine), 철프탈로시아닌 (iron-phthalocyanine), 피라진(pyrazine), 비피리딘(bipyridine) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

청구항 26

제 22 항에 있어서, 상기 소성이 불활성 분위기에서 400 내지 1000℃의 온도로 1 내지 72시간 동안 수행되는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

청구항 27

제 22 항에 있어서, 소성 단계 후에

상기 소성단계에서 얻어지는 소성물을 정제하는 단계를 추가적으로 포함하는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 정제 단계가 불산, 염산, 질산, 과산화수소, 황산 수용액 및 이들의 혼합물에 소성물을 침지시키는 단계를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다공성 탄소계 복합재료, 이를 포함하는 양극 및 리튬공기전지, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬공기전지는 리튬 이온의 흡장/방출이 가능한 음극, 공기 중의 산소를 산화/환원시키는 양극을 구비하고, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전해질을 구비한 것이 알려져 있다.

[0003] 상기 리튬공기전지는 음극으로 리튬 자체를 사용하며 양극활물질인 공기를 전지 내에 저장할 필요가 없으므로 고용량의 전지가 가능하다. 리튬공기전지의 단위 중량당 이론 에너지 밀도는 3500Wh/kg 이상으로 매우 높다. 이러한 에너지 밀도는 리튬이온전지의 대략 10배에 해당한다.

[0004] 종래의 리튬공기전지는 충방전시 높은 과전압에 의하여 분극이 발생하여 충방전시의 에너지 효율이 리튬이온전지에 비하여 현저히 낮았다.

[0005] 상기 충방전 과전압을 낮추기 위하여 다양한 촉매 등이 사용되었으나 충방전 과전압의 감소가 충분하지 못하였다. 예를 들어, Electrochemistry Communications 13 (2011) 668-672는 질소가 도핑된 CNT를 포함하는 양극을 채용한 리튬공기전지를 개시하였으나 에너지 효율이 여전히 부진하였다.

[0006] 따라서, 상기 충방전 과전압을 감소시켜 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 한 측면은 새로운 구조를 가지는 다공성 탄소계 복합재료를 제공하는 것이다.
- [0008] 다른 한 측면은 상기 복합재료를 포함하는 양극을 제공하는 것이다.
- [0009] 또 다른 한 측면은 상기 양극을 채용한 리튬공기전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 또 다른 한 측면은 상기 복합재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 한 측면에 따라,
- [0012] 탄소나노튜브; 및
- [0013] 이중원소 도핑된 개질(modified) 탄소계 재료를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료가 제공된다.
- [0014] 다른 한 측면에 따라,
- [0015] 상기에 따른 다공성 탄소계 복합재료; 및
- [0016] 바인더를 포함하며,
- [0017] 산소를 양극활물질로 사용하는 양극이 제공된다.
- [0018] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0019] 리튬을 흡장 방출할 수 있는 음극;
- [0020] 상기에 따른 양극; 및
- [0021] 상기 음극과 양극 사이에 채워지는 전해질;을 포함하는 리튬공기전지가 제공된다.
- [0022] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0023] 탄소나노튜브 및 이중원소를 포함하는 탄소전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및
- [0024] 상기 혼합물을 소성시키는 단계를 포함하는 다공성 탄소계 복합재료 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0025] 한 측면에 따르면, 새로운 구조를 가지는 다공성 탄소계 복합재료를 포함함에 의하여 리튬공기전지의 충방전 과전압이 감소되고 에너지 효율이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬공기전지의 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소계 복합재료의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 실시예 11~12 및 비교예 3에서 제조된 리튬공기전지의 첫번째 충방전 사이클 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 다공성 탄소계 복합재료, 이를 포함하는 양극 및 리튬공기전지, 및 이의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0028] 일구현예에 따른 다공성 탄소계 복합재료는 탄소나노튜브; 및 이중원소 도핑된 개질(modified) 탄소계 재료를 포함한다. 상기 다공성 탄소계 복합재료는 상기 탄소나노튜브와 개질 탄소계 재료의 복합체이다. 상기 탄소나노튜브는 개질되지 않은 것이다.
- [0029] 리튬공기전지는 전해질로서 수계 전해질과 유기계 전해질을 사용할 수 있으며, 유기계 전해질을 사용하는 경우 하기 반응식 1과 같은 반응 메커니즘을 나타낼 수 있다.

- [0030] <반응식 1>
- [0031] $4\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{O} \quad E^\circ=2.91\text{V}$
- [0032] $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 \quad E^\circ=3.10\text{V}$
- [0033] 방전시 공기중의 산소가 양극에서 환원되고 음극으로부터 유래되는 리튬과 만나 리튬산화물이 생성된다(oxygen reduction reaction: ORR). 또한, 반대로 충전시 리튬 산화물이 산화되어 산소가 발생한다(oxygen evolution reaction: OER).
- [0034] 한편, 방전시에는 리튬산화물의 일종인 Li_2O_2 (과산화 리튬, lithium peroxide)가 양극의 기공에 석출되며, 리튬 공기전지의 용량은 석출된 Li_2O_2 가 양극의 기공을 메우는 함량에 따라 결정된다. 충전시에는 석출된 Li_2O_2 가 산화되기가 어려워 과전압이 가해지며, 상기 과전압을 낮추기 위하여 양극에 촉매물질을 도입하는 것이 일반적이다.
- [0035] 이에 비해, 상기 다공성 탄소계 복합재료는 별도의 추가적인 촉매물질이 없이도 상기 과전압을 감소시킬 수 있다. 즉, 상기 개질 탄소계 재료에 포함된 이중 원소가 촉매 역할을 하여 충방전시의 과전압을 감소시킬 수 있다. 따라서, 상기 다공성 탄소계 복합재료는 리튬공기전지의 양극에서 촉매 및/또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0036] 이하에서 상기 다공성 탄소계 복합재료가 리튬공기전지의 효율을 향상시키는 이유에 대하여 보다 구체적으로 예시하여 설명하나 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 범위를 이러한 설명의 범위로 한정하려는 의도가 아니다.
- [0037] 상기 다공성 탄소계 복합재료에 포함된 탄소나노튜브가 높은 전도성을 가짐에 의하여, 산소 산화/환원 반응이 발생하는 개질 탄소계 재료의 활성 지점(active site)로부터 집전체까지의 탄소나노튜브를 경유한 전자 전달이 매우 용이하다. 또한, 상기 탄소나노튜브 사이에 형성된 기공을 통하여 상기 활성 지점까지 산소와 전해질의 전달이 용이하다. 따라서, 산소 공급 및 전자 전달이 용이해지므로 산소 산화/환원 반응의 가역성이 증가할 수 있다. 결과적으로, 리튬공기전지의 에너지 효율이 증가할 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 다공성 탄소계 복합재료는 탄소나노튜브를 포함하는 코어; 및 상기 코어상의 적어도 일부에 형성된 코팅층을 포함하며 상기 코팅층이 이중원소 도핑된 개질 탄소계 재료를 포함할 수 있다. 즉, 상기 다공성 탄소계 복합재료에서 탄소나노튜브를 포함하는 코어 표면의 적어도 일부에 이중원소 도핑된 개질 탄소계 재료가 코팅될 수 있다. 상기 코팅층의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 도 2에서 보여지는 바와 같이 균일한 코팅층 및 불균일한 코팅층 등 다양한 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층이 탄소나노튜브 표면으로부터 돌출되는 형태로 형성될 수 있다. 이러한 불균일한 코팅층은 전해액과의 접촉 면적을 증가시킬 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 코어는 복수의 탄소나노튜브를 포함할 수 있으며, 상기 복수의 탄소나노튜브 사이에 존재하는 공극을 포함할 수 있다. 즉, 상기 코어는 복수의 탄소나노튜브 및 그 사이에 존재하는 기공을 포함하는 다공성 구조체(structure)일 수 있다. 상기 탄소나노튜브 상에 형성된 코팅층은 상기 복수의 탄소나노튜브를 서로 결합시키는 역할을 할 수 있다. 상기 복수의 탄소나노튜브 사이에 존재하는 공극을 통하여 전해액과 접촉하는 면적이 증가될 수 있다.
- [0040] 상기 개질 탄소계 재료는 탄소나노입자, 메조다공성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노시트, 탄소나노막대, 탄소나노벨트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 이중원소로 도핑될 수 있으며 전도성을 가지는 탄소계 재료라면 당해 기술 분야에서 알려진 모든 형태를 가질 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 개질 탄소계 재료는 개질 탄소나노입자일 수 있다. 즉, 상기 이중원소 도핑된 탄소나노입자의 응집물(agglomerate)이 탄소계 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 탄소나노입자의 평균입경은 2nm 내지 900nm일 수 있다. 예를 들어, 탄소나노입자의 평균입경은 2nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 탄소나노입자의 평균입경 범위에서 리튬공기전지의 에너지 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0043] 상기 개질 탄소계 재료는 이중원소를 포함하는 탄소전구체의 소성물일 수 있다. 예를 들어, 상기 이중원소를 포함하는 탄소전구체를 소성시킴에 의하여 이중원소 도핑된 탄소나노입자가 얻어질 수 있다.

- [0044] 상기 이종원소는 원소주기율표의 13족 내지 16족에 속하는 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 이종원소는 N, S, P, Se, Te 및 B의 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 산소의 산화/환원 반응을 촉진시킬 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0045] 상기 코팅층에 도핑된 이종원소의 함량은 XPS 실험에서 얻어지는 이종원소에 대한 피크 면적과 이종원소 및 탄소에 대한 피크 면적으로부터 계산되는 값이 30 중량 % 이하일 수 있다. 예를 들어, 도핑된 이종원소의 함량은 0.01 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 도핑된 이종원소 함량 범위에서 리튬공기전지의 에너지 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0046] 상기 탄소나노튜브는 단일벽탄소나노튜브, 이중벽탄소나노튜브 및 다중벽탄소나노튜브입자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 반도체성탄소나노튜브 및 금속성탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0047] 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 평균기공크기(4V/A)는 7nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 평균기공크기는 7nm 내지 50nm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 평균기공크기는 7nm 내지 30nm 일 수 있다. 상기 복합재료의 평균기공크기가 지나치게 작으면 전해액의 젖음(wetting)이 어렵고, 상기 평균기공크기가 지나치게 크면 표면적이 감소하여 복합재료의 전기화학적 활성이 감소될 수 있다.
- [0048] 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 비표면적은 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 비표면적은 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소계 복합재료의 BET 방법으로 측정된 비표면적은 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $390 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 비표면적이 지나치게 작으면 복합재료의 전기화학적 활성이 감소할 수 있다.
- [0049]
- [0050] 다른 일구현예에 따른 양극은 상술한 다공성 탄소계 복합재료; 및 바인더를 포함하며, 산소를 양극활물질로 사용한다. 상기 양극은 상기 다공성 탄소계 복합재료를 포함함에 의하여 리튬공기전지의 충방전시에 과전압을 감소시킬 수 있다.
- [0051] 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 평균기공크기가 10 nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극은 BET 방법으로 측정된 평균기공크기가 10 nm 내지 50 nm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극은 BET 방법으로 측정된 평균기공크기가 10 nm 내지 30 nm 일 수 있다. 상기 양극의 평균기공크기가 지나치게 작으면 전해액의 젖음(wetting)이 어렵고, 상기 평균기공크기가 지나치게 크면 표면적이 감소하여 양극의 전기화학적 활성이 감소될 수 있다.
- [0052] 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 비표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극의 BET 방법으로 측정된 비표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 비표면적이 지나치게 작으면 양극의 전기화학적 활성이 감소할 수 있다.
- [0053] 상기 양극은 종래의 일반적인 산소 산화/환원 촉매를 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매는 금속 입자, 금속산화물 입자 및 유기금속화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 금속 입자는 Co, Ni, Fe, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Cu, Mn, Ti, V, W, Mo, Nb 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 금속산화물 입자는 망간산화물, 코발트산화물, 철산화물, 아연산화물, 니켈산화물, 바나듐산화물, 몰리브덴산화물, 니오븀산화물, 티탄산화물, 텅스텐산화물, 크롬산화물 및 이들의 복합산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 유기금속화합물은 전이금속에 배위된 방향족 헤테로고리화합물을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 산소 산화/환원 촉매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0055] 예를 들어, 상기 산화/환원 촉매는 WC(텅스텐카바이드), WC 용합 코발트, CoWO_4 , FeWO_4 , NiS, WS_2 , La_2O_3 , Ag_2O , 코발트프탈로시아닌 등을 포함할 수 있다.

- [0056] 예를 들어, 상기 양극은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0057] 상기 다공성 탄소계 복합재료 및 바인더를 혼합한 후 적당한 용매를 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후 집전체 표면에 도포 및 건조하거나, 선택적으로 전극밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축성형하여 제조할 수 있다.
- [0058] 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타프루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0059] 상기 집전체는 산소의 확산을 신속하게 하기 위하여 망상 또는 메시모양 등의 다공체를 이용할 수 있으며, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄 등의 다공성 금속판을 사용할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 집전체는 산화물 방지하기 위하여 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수 있다.
- [0060] 상기 양극 슬러리는 종래의 일반적인 산소 산화/환원 촉매 및 도전성 재료를 추가적으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 양극 슬러리는 리튬산화물을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 도전성 재료는 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 재료로서는 카본 블랙류, 그래파이트류, 그래펜류, 활성탄류, 탄소섬유류 등을 사용할 수 있다. 또한, 금속 섬유, 금속 메쉬 등의 금속성 도전성 재료를 사용할 수 있다. 또한, 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말을 포함할 수 있다. 폴리리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료를 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0062] 또 다른 일구현예에 따른 리튬공기전지는 리튬을 흡장 방출할 수 있는 음극; 상술한 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 채워지는 전해질;을 포함한다.
- [0063] 상기 리튬공기전지는 리튬 금속 대비 2.2~4.3V의 전압창 범위에서 $0.21\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 1 atm, 상온(20℃)의 주변(ambient) 건조 공기(이슬점 -80℃) 조건에서 수행되는 다섯번째 충방전 사이클에서 하기 수학적 식 1로 표시되는 에너지 효율이 74% 이상이다:
- [0064] <수학적 식 1>
- [0065] 에너지효율[%]= E(충전)/E(방전)×100
- [0066] 상기 식에서, E(충전)은 충전시의 평균전압이고, E(방전)은 방전시의 평균전압이다. 상기 E(충전) 및 E(방전)은 전기용량(x축)??전압(y축) 그래프에서 충전곡선 및 방전곡선을 적분한 후 그 적분값을 최대 방전용량 및 최대 충전용량으로 나누어 각각 구한다.
- [0067] 상기 충방전효율이 계산된 리튬공기전지의 다섯번째 방전 사이클에서 산소를 포함하는 양극 단위 중량 당 방전 용량은 2.2V에서 300mAh/g(compsite-cabon+binder+oxygen) 이상일 수 있다.
- [0068] 상기 리튬을 흡장 방출할 수 있는 음극은 Li 금속, Li 금속 기반의 합금 또는 Li을 흡장, 방출할수 있는 물질을 포함하나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극으로 사용될 수 있는 것으로서 리튬을 포함하거나 리튬을 흡장 방출할 수 있는 재료라면 모두 가능하다. 상기 음극이 리튬공기전지의 용량을 결정하므로 상기 음극은 예를 들어 리튬금속일 수 있다. 상기 리튬 금속 기반의 합금은 예를 들어 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 갈륨, 게르마늄, 안티몬, 비스무스, 납 등과 리튬의 합금 등일 수 있다.
- [0069] 상기 전해질은 유기계 전해질 또는 수계 전해질일 수 있다.
- [0070] 상기 유기계 전해질은 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 비양성자성 용매로서 예를 들어 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 아민계 또는 포스핀계 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필

카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸 테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 아민계 용매로는 트리에틸아민, 트리페닐아민 등이 사용될 수 있다. 상기 포스핀계 용매로는 트리에틸포스핀 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 비양성자성 용매라면 모두 가능하다.

- [0071] 또한, 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이 중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등도 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 비양성자성 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당업자에게 자명하다.
- [0073] 또한, 상기 유기계 전해질은 이온성 액체를 포함할 수 있다. 이온성 액체로는 직쇄상, 분지상치환된 암모늄, 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄 양이온과 PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(CN)_2N^-$ 등의 음이온으로 구성된 화합물을 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 유기계 전해질은 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속의 염을 포함할 수 있다. 상기 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속의 염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속 이온의 공급원으로 작용할 수 있으며, 예를 들어 양극과 음극 사이의 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 알칼리금속염 및/또는 알칼리토금속염의 양이온은 리튬이온, 소듐이온, 마그네슘이온, 포타슘이온, 칼슘이온, 루비듐이온, 스트론튬이온, 세슘이온, 바륨이온 등일 수 있다.
- [0076] 상기 유기계 전해질에 포함된 상기 염의 음이온은 PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $C_4F_9SO_3^-$, ClO_4^- , AlO_2^- , $AlCl_4^-$, $C_xF_{2x+1}SO_3^-$ (여기서, x는 자연수임), $(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)N^-$ (여기서, x 및 y는 자연수임), 및 할라이드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0077] 예를 들어, 상기 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속의 염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiF , $LiBr$, $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속의 염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0078] 상기 유기계 전해질에서 알칼리금속 및/또는 알칼리토금속의 염의 함량이 100 mM 내지 10 M일 수 있다. 예를 들어, 상기 함량은 500 mM 내지 2 M일 수 있다. 그러나, 상기 함량이 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 유기계 전해질이 충방전 과정에서 효과적으로 리튬 이온 및/또는 전자를 전달할 수 있는 범위라면 모두 가능하다.
- [0079] 상기 리튬공기전지는 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 세퍼레이터는 리튬 공기 전지의 사용 범위에 견딜 수 있는 조성이라면 한정되지 않으며, 예를 들어 폴리프로필렌 소재의 부직포나 폴리페닐렌 설파이드 소재의 부직포 등의 고분자 부직포, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지의 다공성 필름을 예시할 수 있으며, 이들을 2종 이상 병용하는 것도 가능하다.
- [0081] 또한, 상기 음극과 유기계 전해질 사이에 리튬이온 전도성 고체전해질막이 추가적으로 배치될 수 있다. 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 수계 전해질 내에 포함된 물 및 산소 등의 불순물이 음극에 포함된 리튬과 직접적으로 반응하지 못하도록 보호하는 보호막 역할을 수행할 수 있다. 이와 같은 리튬 이온 전도성 고체 전해질막으로서 리튬 이온 전도성 글래스, 리튬 이온 전도성 결정(세라믹 또는 글래스-세라믹) 또는 이들의 혼

합물을 함유하는 무기 물질을 예시할 수 있으나 반드시 이들로 한정되는 것은 아니며 리튬 이온 전도성을 가지며 음극을 보호할 수 있는 고체전해질막으로서 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 한편, 화학적 안정성을 고려할 때, 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 산화물을 예로 들 수 있다.

- [0082] 예를 들어, 상기 리튬 이온 전도성 결정으로서 $Li_{1+x}y(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, 예를 들어 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$ 이고, 또는 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 < y \leq 0.4$ 임)를 들 수 있다. 상기 리튬 이온 전도성 글래스-세라믹을 예시하면, 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP), 리튬-알루미늄-티타늄-실리콘-인산염(LATSP) 등을 예로 들 수 있다.
- [0083] 상기와 같은 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 글래스-세라믹 성분 외에 고분자 고체 전해질 성분을 더 포함할 수 있다. 이와 같은 고분자 고체 전해질은 리튬염이 도핑된 폴리 에틸렌옥사이드로서, 상기 리튬염으로서 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $LiN(SO_3CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlCl_4$ 등을 예시할 수 있다.
- [0084] 상기와 같은 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 글래스-세라믹 성분 외에 무기 고체 전해질 성분을 더 포함할 수 있다. 이와 같은 무기 고체 전해질은 Cu_3N , Li_3N , $LiPON$ 등을 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 리튬공기전지는 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0086] 먼저, 상기 다공성 탄소계 복합재료를 포함하는 양극; 리튬을 흡장방출할 수 있는 음극; 및 세퍼레이터가 준비된다.
- [0087] 다음으로, 케이스 내의 일측면에 음극을 설치하고 상기 음극에 대항하는 측에 세퍼레이터가 설치된 양극을 음극에 대항하도록 설치한다. 이어서, 상기 양극과 음극 사이에 전해액을 주입하고, 양극 상에 다공성 집전체를 배치하고, 그 위에 공기가 양극에 전달될 수 있는 누름부재로 눌러 셀을 고정시켜 리튬공기전지가 완성된다. 상기 음극의 일표면에서는 리튬이온전도성 고체전해질막이 추가로 배치될 수 있다.
- [0088] 상기 케이스는 음극이 접촉하는 상부와 양극이 접촉하는 하부로 분리될 수 있으며, 상기 상부와 하부 사이에 절연수지가 개재되어 양극과 음극을 전기적으로 절연시킨다.
- [0089] 상기 리튬공기전지는 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지에 모두 사용가능하다. 또한 그 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 꺾형 등을 예시할 수 있다. 또한 전기자동차 등에 이용하는 대형 전지에도 적용할 수 있다.
- [0090] 상기 리튬공기전지의 일 구현예를 도 1에 모식적으로 도시한다. 이 리튬 공기 전지(10)은 제1 집전체(14)에 형성되는 산소를 활물질로 하는 양극(15), 제2 집전체(12)에 인접하는 리튬을 포함하는 음극(13)과의 사이에 유기계 전해질(18)이 개재되어 있으며, 상기 양극(15)의 일표면에는 세퍼레이터(16)가 형성되어 있다. 상기 음극(13)의 일표면에는 리튬 이온 전도성 고체 전해질막(미도시)이 배치될 수 있다. 상기 제1집전체(14)는 다공성으로서 공기의 확산이 가능한 가스확산층(Gas diffusion layer)의 역할도 수행할 수 있다. 상기 제1집전체(14) 상에 공기가 양극에 전달될 수 있는 누름부재(19)가 배치된다. 상기 양극(15)과 음극(13) 사이에 절연수지 재질의 케이스(11)가 개재되어 양극과 음극을 전기적으로 분리한다. 공기는 공기주입구(17a)로 공급되어 공기배출구(17b)로 배출된다.
- [0091] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "공기(air)"는 대기 공기로 제한되는 것은 아니며, 산소를 포함하는 기체의 조합, 또는 순수 산소 기체를 포함할 수 있다. 이러한 용어 "공기"에 대한 넓은 정의가 모든 용도, 예를 들어 공기 전지, 공기 양극 등에 적용될 수 있다.
- [0092] 또 다른 일구현예에 다른 다공성 탄소계 복합재료 제조방법은 탄소나노튜브 및 이종원소를 포함하는 탄소전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 소성시키는 단계를 포함한다.
- [0093] 상기 혼합물을 준비하는 단계는 탄소나노튜브와 이종원소를 포함하는 탄소전구체를 수용액 또는 유기용액에서 혼합 및 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 수용액은 산 또는 염기의 첨가에 의하여 pH가 7 내지 14일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 비표면적인 넓은 개질 탄소계 코팅층을 제조할 수 있는 범위내에서 적절히 조절될 수 있다.

- [0095] 또한, 상기 유기용액은 당해기술분야에서 상기 탄소나노튜브와 이종원소를 포함하는 탄소전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 예를 들어, 피리딘 등이다.
- [0096] 상기 이종원소를 포함하는 탄소전구체는 치환 또는 비치환된 방향족 고리 화합물(aromatic cyclic compound) 및 /또는 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리 화합물(aromatic heterocyclic compound)을 포함할 수 있다. 상기 방향족 고리 화합물은 헤테로원자를 포함하지 않으며 탄소만으로 이루어진 방향족 고리를 포함한다. 상기 방향족 고리 화합물 및 방향족 헤테로고리 화합물은 방향족 고리 및/또는 방향족 헤테로고리에 치환된 치환기를 가질 수 있다. 상기 치환기는 이종원소를 가지는 것이라면 특별히 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용 가능한 모든 치환기가 가능하다. 예를 들어, 설펜산기가 치환될 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 상기 이종원소를 포함하는 탄소전구체는 퀴녹살린, 헤민(Hemin), p-톨루엔 설펜산, 포르피린(porphyrin), 코발트테트라메톡시페닐포르피린(cobalt-tetramethoxy-phenylporphyrin), 철테트라메톡시페닐포르피린(iron-tetramethoxy-phenylporphyrin), 프탈로시아닌(Phthalocyanine), 코발트프탈로시아닌(cobalt-phthalocyanine), 철프탈로시아닌(iron-phthalocyanine), 피라진(pyrazine), 비피리딘(bipyridine) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 상기 소성은 불활성 분위기에서 400℃ 내지 1000℃의 온도로 1시간 내지 72시간 동안 수행될 수 있다. 상기 불활성 분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 산소 등의 활성 기체를 포함하지 않는 분위기라면 모두 가능하다. 진공상태에서 소성하는 것도 가능하다. 상기 소성 온도 및 소성 시간은 반드시 상술한 범위로 한정되지 않으며 탄소전구체를 완전히 탄화시키고 다공성 탄소계 복합재료의 비표면적을 증가시킬 수 있는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다.
- [0099] 상기 제조방법은 소성 단계 후에 상기 소성단계에서 얻어지는 소성물을 정제하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 정제단계는 상기 소성물에 잔존하는 불순물을 제거하는 단계이다. 상기 불순물은 리튬공기전지에서 부반응을 야기하는 성분들이다.
- [0100] 예를 들어, 상기 정제 단계는 불산(HF), 염산, 질산, 과산화수소, 황산 수용액 및 이들의 혼합물 등의 용매에 소성물을 0.5 내지 24시간 동안 침지시키는 단계를 포함한다. 상기 용매의 농도 및 침지 시간은 특별히 한정되지 않으나 상기 불순물을 제거하면서 다공성 탄소계 복합재료의 비표면적을 증가시킬 수 있는 범위내에서 적절히 선택될 수 있다.
- [0101] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0102] (다공성 탄소계 복합재료의 제조)
- [0103] 실시예 1
- [0104] 다중벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China) 0.7 g을 0.3 g의 Hemin이 용해되어 있는 15 mL의 진한 암모니아 수용액(24 중량%)과 혼합하고 Incipient wetness impregnation법을 사용하여 균일한 혼합물을 제조하였다. 상기 용액을 실온에서 12시간 건조하여 용매를 제거하여 건조물을 얻었다. 상기 건조물을 질소 분위기에서 850℃로 3시간 소성시켜 소성물을 얻었다. 상기 소성물을 25℃에서 30중량% HF에 1.5시간 동안 침지시켜 불순물을 제거한 후, 여과 및 3회 세척하였다. 상기 세척된 소성물을 동결건조(freeze dry)하여 다공성 탄소계 복합재료 분말을 수득하였다.
- [0105] 상기 다공성 탄소계 복합재료의 SEM 이미지가 도 2에 보여진다. 도 2에서 보여지는 바와 같이 탄소나노튜브의 표면에 이종원소 도핑된 불균일한(non-uniform) 탄소계 코팅층이 형성되며, 상기 탄소계 코팅층은 복수의 탄소나노튜브를 서로 결합시킬 수 있으며, 복수의 탄소나노튜브 사이에 공극이 존재한다. 상기 탄소계 코팅층은 이종원소 도핑된 탄소나노입자의 응집체(agglomerates)를 포함한다.
- [0106] 실시예 2
- [0107] 다중벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China) 대신에 이중벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소계 복합재료 분말을 제조하였다.
- [0108] 실시예 3

- [0109] 다중벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China) 대신에 단일벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소계 복합재료 분말을 제조하였다.
- [0110] 실시예 4
- [0111] Hemin 대신에 p-톨루엔 설펜산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소계 복합재료 분말을 제조하였다.
- [0112] 실시예 5
- [0113] Hemin 대신에 코발트프탈로시아닌 테트라카르복실산(cobalt phthalocyanine tetracarboxylic acid)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소계 복합재료 분말을 제조하였다.
- [0114] 참고예 1
- [0115] Hemin 0.5g, 메조다공성 실리카 주형(OMS Model MSU-1, 자체제조) 7g을 물 15mL에 용해하고 교반시켰다. 상기 용액을 실온에서 12시간 건조하여 용매를 제거하여 건조물을 얻었다. 상기 건조물을 질소 분위기에서 850℃로 3시간 소성시켜 소성물을 얻었다. 상기 소성물을 50중량% HF 수용액에 4시간 동안 침지시킨 후, 분리 및 세척하고, 공기 중에서 12시간 건조하여 질소 도핑된 탄소나노입자 분말을 얻었다.
- [0116] 비교예 1
- [0117] 이중벽 탄소나노튜브(Xin nanomaterials, China)를 그대로 다공성 재료로 사용하였다.
- [0118] (양극의 제조)
- [0119] 실시예 6
- [0120] 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소계 복합재료 분말과 6중량% 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)가 용해된 N-메틸 피롤리돈(NMP) 용액을 몰탈에서 15분 동안 혼합하여 양극슬러리를 제조한 후, 상기 양극슬러리를 가스확산막(SGL사, BA35)(gas diffusion layer) 위에 도포한 후, 60℃에서 2시간 건조한 후 진공 상태에서 120℃ 에서 2시간 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0121] 가스확산막을 제외한 양극에 포함된 PVdF의 최종 함량은 10중량%이었다.
- [0122] 상기 양극의 일부를 면적 1cm²의 원형으로 절단하여 전지 제조에 사용하였다.
- [0123] 실시예 7~10
- [0124] 실시예 2 내지 5에서 제조된 다공성 탄소계 복합재료를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0125] 참고예 2
- [0126] 참고예 1에서 제조된 도핑된 탄소나노입자 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0127] 비교예 2
- [0128] 비교예 1에서 제조된 이중벽 탄소나노튜브를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0129] (리튬공기전지의 제조)
- [0130] 실시예 11
- [0131] 실시예 6에서 제조된 양극, 음극으로서 리튬 금속 박막을 사용하고, 세퍼레이터로서 폴리프로필렌 소재인 셀가드사의 Celgard-3501를 3매 중첩한 것을 사용하고, 전해액으로서 상기 세퍼레이터에 PC(프로필렌 카보네이트)에 1M LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)가 용해된 것을 상기 세퍼레이터에 45mL 주입하였다.
- [0132] 스테인레스 케이스 상에 리튬금속박막 음극을 설치하고, 상기 음극 상에 세퍼레이터를 배치하고, 상기 세퍼레이

터 상에 실시예 6에서 제조된 양극을 배치하였다. 이어서, 상기 양극 상에 스테인레스 스틸 메쉬를 배치하고, 그 위에 공기가 양극에 전달될 수 있는 누름부재로 눌러 셀을 고정시켜 리튬공기전지를 제조하였다. 상기 스테인레스 케이스는 음극과 접촉하는 하부와 양극과 접촉하는 상부로 분리될 수 있으며, 상기 상부와 하부 사이에 절연수지가 개재되어 양극과 음극을 전기적으로 절연되어 있다. 상기 리튬공기전지의 예시적인 구조는 도 1에 도시된다.

[0133] 실시예 12~15

[0134] 실시예 6~10에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬공기전지를 제조하였다.

[0135] 참고예 3

[0136] 참고예 2에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬공기전지를 사용하였다.

[0137] 비교예 3

[0138] 비교예 2에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬공기전지를 사용하였다.

[0139] 평가예 1: 다공성 평가

[0140] 실시예 1~5, 참고예 1 및 비교예 1에서 제조된 재료 및 실시예 6~10, 참고예 2 및 비교예 2에서 제조된 양극에 대하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda(BET) 방법을 사용하여 BET 비표면적 및 기공 크기분포(4V/A by BET)를 각각 측정하였다. 미세기공(micropores)과 외부표면적(external surface area)의 평가는 t-plot 방법으로 수행되었다. 평가 결과의 일부를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0141]

	BET 비표면적 [m ² /g]	평균기공크기 (4V/A by BET) [nm]
비교예 1	399.4	13.9
실시예 1	179.1	23.4
실시예 2	274.9	13.3
비교예 2	189.1	17.9
실시예 6	130.4	21.1
실시예 7	158	18.6

[0142] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1~2의 다공성 탄소계 복합재료는 비교예 1의 탄소나노튜브 단독인 재료에 비하여 BET 비표면적은 상대적으로 작았으나, 평균기공크기는 상대적으로 유사하거나 더 컸다.

[0143] 실시예 1~2의 다공성 탄소계 복합재료의 BET 비표면적은 Electrochemistry Communications 13 (2011) 668-672에 개시된 질소가 도핑된 CNT에서 얻어지는 BET 비표면적 40.9 m²/g 및 평균기공크기 7.3nm에 비하여도 현저히 향상된 BET 비표면적 및 평균기공크기를 나타내었다.

[0144] 또한, 실시예 6~7의 양극도 비교예 2의 양극에 비하여 BET 비표면적은 상대적으로 작았으나, 평균기공크기는 상대적으로 컸다.

[0145] 평가예 2: 충방전특성 평가

[0146] 25°C, 1atm에서 실시예 11~15, 참고예 3 및 비교예 3에서 제조된 리튬공기전지를 0.2 mA/cm²의 정전류로 2.2V(vs. Li)까지 방전시킨 후, 동일한 전류로 4.5V까지 충전시키는 충방전 사이클을 5회 수행하였다. 5번째 사이클에서의 충방전시험 결과의 일부를 하기 표 2 및 도 3에 나타내었다. 충방전시의 에너지 효율은 하기 수학적 식 1로 정의된다. 방전용량에서 단위중량은 복합재료, 바인더 및 산소를 포함하는 양극의 중량이다.

[0147] <수학적 식 1>

[0148] 에너지효율[%]=에너지효율[%]= E(충전)/E(방전)×100

[0149] 상기 식에서, E(충전)은 충전시의 평균전압이고, E(방전)은 방전시의 평균전압이다. 상기 E(충전) 및 E(방전)은 전기용량(x축)-전압(y축) 그래프에서 충전곡선 및 방전곡선을 적분한 후 그 적분값을 최대 방전용량 및 최대 충전용량으로 나누어 각각 구한다.

표 2

	에너지효율 [%]	방전용량 [mAh/g]
비교예 3	56.5	299
실시예 11	75	318
실시예 12	75	315

[0151] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 11~12 리튬공기전지는 비교예 3의 리튬공기전지에 비하여 상대적으로 낮은 BET 비표면적에도 불구하고 에너지 효율이 현저히 향상되었으며 방전용량도 증가하였다. 이러한 에너지 효율 및 방전용량의 증가는 향상된 평균기공크기에 기인한 것으로 판단된다.

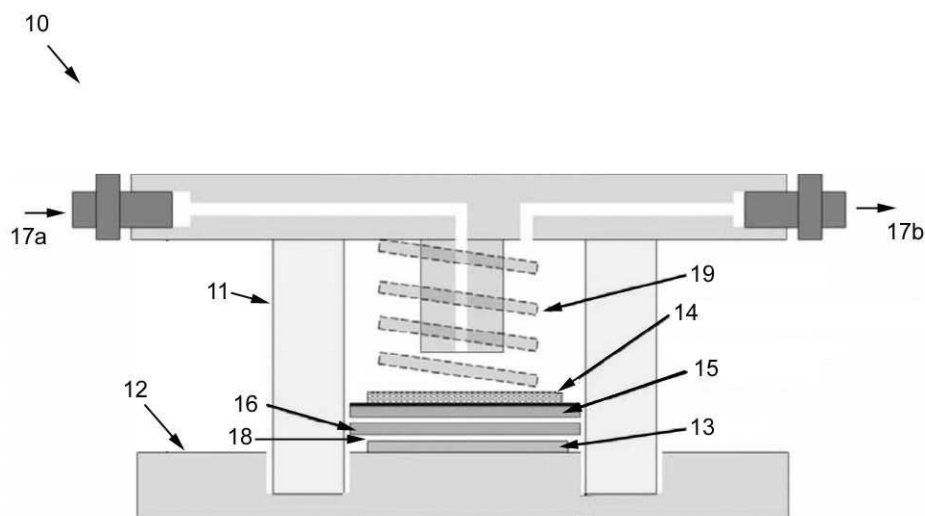
[0152] 또한, Electrochemistry Communications 13 (2011) 668-672에 개시된 질소 도핑된 CNT를 사용하여 제조된 리튬 공기전지에서 얻어지는 59.7%에 비하여도 에너지효율이 현저히 향상되었다.

부호의 설명

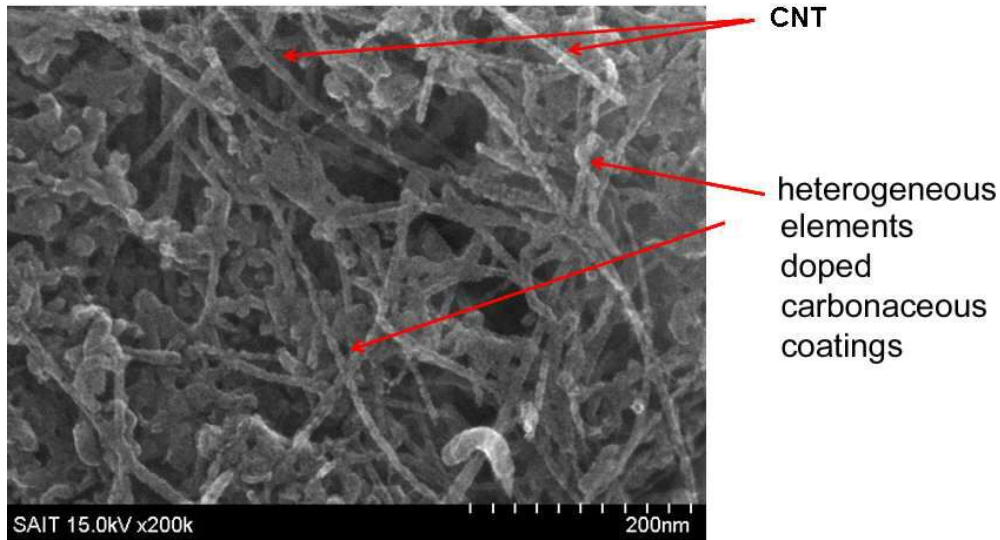
- [0153] 리튬 공기 전지 10
- 제 2 집전체 12
- 제 1 집전체 14
- 세퍼레이터 16
- 공기배출구 17b
- 누름부재 19
- 절연케이스 11
- 음극 13
- 양극 15
- 공기주입구 17a
- 유기계 전해질 18

도면

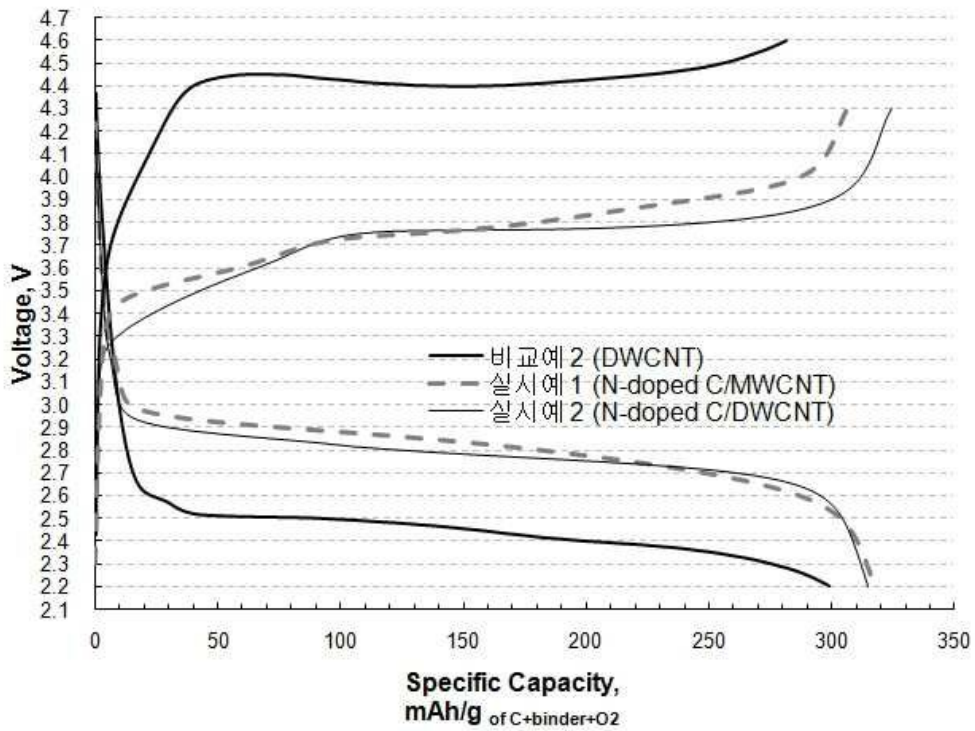
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 23 내지 28

【변경전】

제조방법

【변경후】

다공성 탄소계 복합재료 제조방법