

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0047643 (43) 공개일자 2016년05월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/86 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/96 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2014-0143416 (22) 출원일자 2014년10월22일 심사청구일자 2014년10월22일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) 서울대학교산학협력단 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
		(72) 발명자 진형준 서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동신시가지아파트13단지) 조세연 인천 남구 경인남길30번길 102, 402호 (용현동) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 14 항

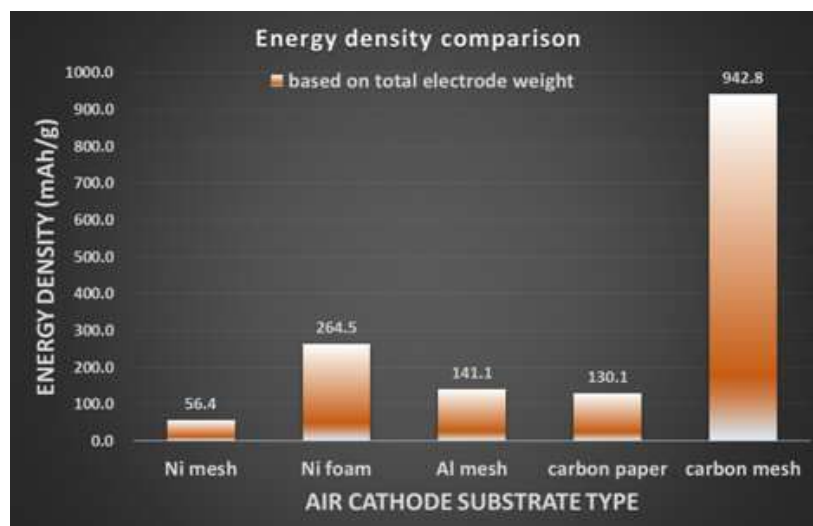
(54) 발명의 명칭 리튬-공기전지 양극용 자립형 탄소메쉬 지지체

(57) 요약

본 발명은 기존의 금속 지지체와 동일한 기능을 하면서 무게가 감소된 리튬이온전지의 양극(cathode) 지지체와 그 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 리튬-공기 전지의 양극(cathode)용 지지체로서 기존의 금속지지체에 비해 무게가 감소된 탄소지지체를 제공하는 효과가 있으며, 구체적으로 기존의 일반적인 금속 지지체를 사용하였을 때와 비교하여 전체 전극무게를 기준으로 하여 무게 당 전력 방전 용량을 계산하면, 기존의 니켈 메쉬를 전극 지지체로 하였을 때 56.4mAh/g인 것에 비해, 본 발명에 의한 자립형 탄소메쉬 지지체를 사용한 경우 942.8 mAh/g 의 매우 높은 전력 방전 용량을 얻는 효과가 있다.

대 표 도 - 도9



(72) 발명자

강기석

경기 과천시 별양로 12, 316동 1203호 (원문동, 래미안슈르)

윤영수

인천 중구 참외전로244번길 1-1, 4층 (도원동, 도원빌딩)

임희대

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 39동 128호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2010-C1AAA001-0029018

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 분자제어를 통한고출력 리튬이차전지용고성능 탄소복합체 음극활물질개발

기 여 율 25/100

주관기관 동국대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.30 ~ 2016.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A2A10008534

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업 - 기본연구

연구과제명 (후속지원)나노구조화된 바이오소재 기반 고에너지 탄소 전극의 개발

기 여 율 25/100

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0094219

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 리튬/공기 이차전지용 박막 고체 전해질 기술 개발

기 여 율 25/100

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2009.11.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20124010203320

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지인력양성사업-연구개발고급인력지원

연구과제명 메탈에어 전지 혁신 소재 GET-Future 연구실

기 여 율 25/100

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2011.08.01 ~ 2021.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질을 담지할 수 있는 구조의 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속은 리튬인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 구조는 메쉬(mesh) 형태인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전극 활물질은 활성화 탄소인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 활성화 탄소는 케트젠 블랙(Ketjen Black)인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체.

청구항 6

제 1항 내지 제5항 중 어느 하나의 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체를 포함하는 금속-공기 전지.

청구항 7

(a) 탄소를 포함하는 물체의 온도를 탄화온도까지 올리는 단계;

(b) 상기 물체를 탄화온도에서 탄화시간 동안 유지하는 단계; 및

(c) 상기 물체를 열처리 온도에서 열처리 시간 동안 유지하는 단계를 포함하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 금속은 리튬인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 9

제 7항 (a)단계에 있어서,

상기 탄소를 포함하는 물체는 메쉬(mesh) 형태 물체인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 메쉬(mesh) 형태 물체는 직물인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 11

제 7항 (a)단계에 있어서,

상기 탄화온도는 800 ~ 1600℃인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 12

제 7항 (b)단계에 있어서,

상기 탄화시간은 1시간 ~ 3시간인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 13

제 7항 (c)단계에 있어서,

상기 열처리 온도는 300 ~ 400℃인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

청구항 14

제 7항 (c)단계에 있어서,

상기 열처리 시간은 50분 ~ 1시간 10분인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

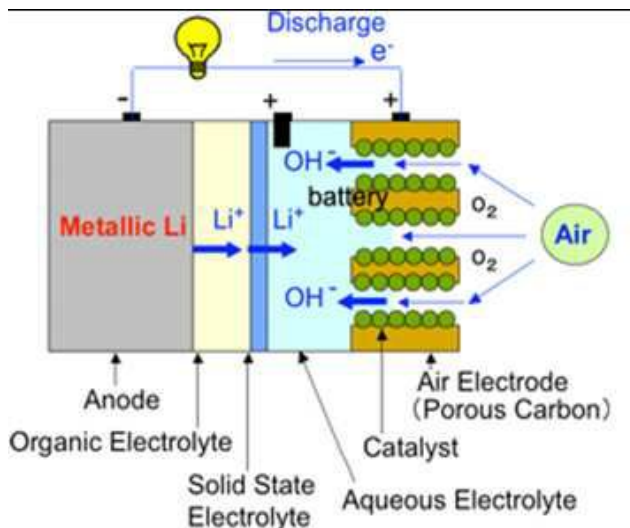
본 발명은 리튬-공기 전지에서 전지의 양극(cathode)을 구성하는 지지체 중에서 탄소기반의 지지체와 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 화석연료의 고갈과 환경문제들로 인해 지속가능한 청정 에너지를 얻기 위한 노력과 에너지원 사용의 효율을 높이려는 노력이 전세계적으로 계속되고 있다. 지속가능한 에너지 해결책으로써 가장 중요한 요소들은 오랜 수명과 높은 효율 그리고 저렴한 에너지를 개발하는 일이다.
- [0003] 특히 하이브리드 차, 플러그인 하이브리드 차, 전기자동차 같은 미래의 친환경 차량들에 적용하기 위한 배터리로서 고효율 배터리 개발에 투자와 관심이 집중되고 있다. 현재 생산중인 대표적인 친환경 자동차인 하이브리드 차는 NiMH 또는 리튬이온배터리를 사용하고 있는데, 용량과 효율면에서 많은 한계가 있다. 일본 NEDO에 따르면 리튬이온배터리의 한계 에너지밀도는 최대 250Wh/kg이 될 것으로 예상되며, 보통 전기자동차가 대략 배터리의 에너지밀도 1Wh/kg당 1km를 주행한다고 가정하면 최대 250km를 주행할 수 있다고 추정된다. 하지만 내연기관 동등 수준의 성능은 1회 연료 충전 시 최소 500km 이상을 주행할 수 있는 수준을 의미하므로 궁극적으로 전기자동차에 적용하기 위한 배터리는 기존 리튬이온배터리의 에너지밀도를 증가하는 고용량의 배터리가 개발되어 실용화 되어야 하는 상황이다.
- [0004] 따라서 지금까지 가장 널리 사용 되고 있던 에너지 저장장치였던 리튬이온전지에 비해, 최근에 금속-공기전지, 특히 리튬-공기 전지(Li-O₂)에 대한 관심이 급증하고 있다.

- [0005] < 리튬-공기 전지의 개념도 >



- [0006]
- [0007] 위 개념도에서 구조를 볼 수 있듯이 리튬-공기 배터리는 대기 산소와 접촉하는 공기극(양극, cathode)과 전기화학적으로 쌍을 이루는 리튬 음극(Anode)으로 구성되어 있다. 양극을 통한 배터리에 공급되는 산소는 무한히 공급되므로, 이론적인 배터리 용량은 리튬 음극에 의해 결정된다. 따라서 이론적인 에너지밀도가 산소무게 제외 시 11,140Wh/kg, 산소무게 포함 시 5,200Wh/kg으로 리튬이온배터리에 비해 상당히 높다.
- [0008] 이는 무거운 전이금속을 사용하는 리튬이온배터리와 비교하여 높은 에너지밀도 ($\sim 1000 \text{ mAh g}^{-1}$)를 가지는 장점과 리튬이온과 산소 사이의 간단한 화학반응 ($2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$, 2.96V vs. Li/Li^+)으로써 운용되는 리튬-공기전지의 장점 때문이다. 또한 무제한적인 산소를 양극(Cathode)으로써 이용할 수 있다는 강력한 장점이 있기 때문이다.
- [0009] 그러나 현재까지 보고되고 있는 리튬-공기전지의 에너지밀도는 과장되어 있는 상태이다. 과장된 이유는 계산방법이 통일되어 있지 못하고 단순히 활물질의 무게만을 이용하여 계산되고 있기 때문에 실제로 구현할 수 있는 에너지 밀도 값에 비해 과장되게 된다. 실질적인 리튬-공기전지 단일 셀 전체의 무게를 이용하여 에너지밀도를 계산하게 될 때, 에너지 밀도를 높이기 위해 장애가 되는 과정 중 하나는, 종래에 사용되고 있는 메탈 기반의 전극지지체가 가장 무겁기 때문에 이를 가벼운 소재로써 대체할 필요성이 있다는 점이다.
- [0010] 무게를 줄여야 할 필요성과 동시에 리튬-공기 전지의 지지체로써 사용되기 위해서는 반응물의 물질전달이 용이

한 기공구조를 가져야 하며, 높은 전기전도도 및 전극에 필요한 기계적 물성이 요구된다. 마지막으로 경제성을 위해 저렴한 가격이 요구된다.

[0011] 자세히 설명하면, 기존의 리튬-공기전지의 에너지 밀도는 일반적으로 사용한 활성화 탄소 (예: Ketjen black, Super P, CNT 등)의 무게만을 기준으로 표기되었기 때문에, 높은 방전 용량을 나타내었다. 하지만, 실제 리튬-공기전지의 구성은 활성화 탄소뿐만 아니라, 바인더 및 지지체가 포함 되기 때문에 기존의 문헌에 표기되는 용량은 과대평가 되어있다. 리튬-공기전지의 상용화 및 대형화를 생각한다면, 전체 전극을 기준으로 가벼운 전극을 개발하는 것이 필수적인 것이다.

[0012] 기존의 리튬-공기전지의 용량 표기는 (도 1)에서 빨간색 막대기로 표시된 값들이며 이 값들은 활성화 탄소 무게만을 기준으로 표기한 것이다. 같은 방법으로 표기하면 Ni mesh, Ni form 및 Al mesh를 사용한 경우에는 3000 mAh g^{-1} 이상의 높은 에너지밀도를 보여준다. 하지만 실제로 전체 전극 (활성화 탄소+바인더+지지체) 무게를 기준으로 한 값을 계산한다면, 녹색 막대기로 표시된 수치이기 때문에 실제로는 이론값보다 낮은 에너지 밀도를 보인다.

[0013] 그런데 리튬-공기전지의 구성 요소 중에 가장 큰 무게 비중을 차지하는 것은 전극 지지체이다. 기존의 리튬-공기 전지의 지지체는 무거운 금속 메쉬 (예: 니켈, 알루미늄 등)를 사용해 왔다. 따라서 리튬-공기 전지의 에너지밀도를 실질적으로 개선하려면, 기존 금속 지지체의 메쉬 형태의 다공성 구조체를 유지하면서, 가볍고 자립형인 새로운 전극 지지체의 개발이 필수 불가결한 것이다.

[0014] 따라서, 본 연구에서는 잘 짜여진 폐직물(Waste fabric)을 활용하여 전기로에서 열처리 함으로써 상기 명시된 특성을 가지는 탄소기반의 리튬-공기전지의 지지체를 제조하였으며 이를 활용하여 종래에 사용되던 금속지지체를 사용했을 경우보다 20배가 높은 에너지밀도를 가지는 리튬-공기전지를 제조가 가능한 것을 확인하여 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 기존의 금속 지지체와 동일한 기능을 하면서 무게가 감소된 리튬이온전지의 양극(cathode) 지지체와 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전극 활물질을 담지할 수 있는 구조의 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체를 제공한다.

[0017] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 금속은 리튬인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 구조는 메쉬(mesh) 형태인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 전극 활물질은 활성화 탄소인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 활성화 탄소는 케트젠 블랙(Ketjen Black)인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체 중 어느 하나를 포함하는 금속-공기 전지(battery)를 제공한다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 본 발명은 (a) 탄소를 포함하는 물체의 온도를 탄화온도까지 올리는 단계; (b) 상기 물체를 탄화온도에서 탄화시간 동안 유지하는 단계; 및 (c) 상기 물체를 열처리 온도에서 열처리 시간 동안 유지하는 단계;를 포함하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 금속이 리튬인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다.

- [0024] 또한, 본 발명은 상기 메쉬(mesh) 형태 물체가 직물인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 상기 (a) 단계의 탄소를 포함하는 물체는 메쉬(mesh) 형태 물체인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 (a) 단계의 탄화온도는 800 ~ 1600℃인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 (b) 단계의 탄화시간은 1시간 ~ 3시간인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 (c) 단계의 열처리 온도는 300 ~ 400℃인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 (c) 단계의 열처리 시간은 50분 ~ 1시간 10분인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0030] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 리튬-공기 전지의 양극(cathode)용 지지체로서 기존의 금속지지체에 비해 무게가 감소된 탄소지지체를 제공하는 효과가 있다.
- [0031] 기존의 일반적인 금속 지지체를 사용하였을 때와 비교하여, 전체 전극무게를 기준으로 하여 무게 당 전력 방전 용량을 계산하면, 니켈 메쉬를 전극 지지체로 하였을 때 56.4mAh/g인 것에 비해, 본 발명에 의한 자립형 탄소메쉬 지지체를 사용한 경우 942.8 mAh/g 의 매우 높은 전력 방전 용량을 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 다양한 전극 지지체를 사용한 리튬공기전지의 에너지밀도 비교도. 사용된 양극 활물질의 무게만으로 계산된 에너지밀도 값을 빨간색으로 표시 하였고, 활물질, 바인더 및 전극 지지체를 포함한 전체 전극 무게를 기준으로 계산된 에너지밀도 값을 녹색으로 표시함.
- 도 2에서 (a)는 현재 리튬-공기 전지에서 일반적으로 cathode 지지체로 사용되고 있는 니켈(Ni) mesh에 대한 전자현미경 사진. (b)는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소 지지체에 대한 전자현미경 사진.
- 도 3에서 (a)는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소 지지체의 활물질 담지 전의 SEM 전자현미경 사진. (b)는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소 지지체의 활물질 담지 전의 전자현미경 사진을 더욱 확대한 모습. 전체적인 광학현미경 사진은 작은 그림으로 표시. (c)는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소 지지체의 활물질 담지 후의 SEM 전자현미경 사진. (b)는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소 지지체의 활물질 담지 후의 전자현미경 사진을 더욱 확대한 모습.
- 도 4는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소메쉬 지지체의 결정구조 분석 자료도. 왼쪽은 XRD data 오른쪽은 Raman spectra 모습.
- 도 5는 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소메쉬 지지체들 중 CM-1400의 XPS 스펙트럼 모습. (a)는 C 1s 스펙트럼, (b)는 O 1s 스펙트럼, (c)는 N 1s 스펙트럼.
- 도 6은 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소메쉬 지지체의 안정성을 평가하기 위해, TEGDME 전해질에 10 시간 동안 담지 후에 촬영한 SEM 전자현미경 사진. 오른쪽은 왼쪽을 확대한 사진.
- 도 7은 왼쪽은 자립형 탄소메쉬 지지체만을 cathode로 이용한 리튬-공기전지 충방전 프로파일. 오른쪽은 2-4.5 V에서 cathode의 전기화학적 안정성을 테스트한 결과도.
- 도 8은 본 발명으로 만들어진 자립형 탄소메쉬 지지체와, 현재 리튬-공기 전지에서 일반적으로 cathode 지지체로 사용되고 있는 니켈(Ni)메쉬 지지체에 활물질을 담지한 후의 리튬-공기전지 프로파일 비교도. 자립형 탄소메쉬 지지체의 경우는 빨간색으로 표시하였고, 니켈메쉬 지지체의 경우는 검은색으로 표시함.
- 도 9는 자립형 탄소 섬유를 사용한 cathode 전극의 경우를 다른 물질을 사용한 cathode 전극과 비교한 에너지 밀도 비교도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0034] 일 관점에서, 본 발명은 전극 활물질을 담지할 수 있는 구조의 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체를 제공한다.
- [0035] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 금속은 리튬인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 구조는 메쉬(mesh) 형태인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 전극 활물질은 활성화 탄소인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체에서 활성화 탄소는 케트젠 블랙(Ketjen Black)인 것을 특징으로 한다.
- [0039] 다른 관점에서, 본 발명은 상기 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체 중 어느 하나를 포함하는 금속-공기 전지(battery)를 제공한다.
- [0040] 또 다른 관점에서, 본 발명은 (a) 탄소를 포함하는 물체의 온도를 탄화온도까지 올리는 단계; (b) 상기 물체를 탄화온도에서 탄화시간 동안 유지하는 단계; 및 (c) 상기 물체를 열처리 온도에서 열처리 시간 동안 유지하는 단계;를 포함하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다.
- [0041] 상기 금속이 리튬인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 상기 메쉬(mesh) 형태 물체가 직물인 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지의 양극(cathode)용 탄소 지지체의 제조 방법을 제공한다. 실크소재의 폐직물을 이용할 수 있다.
- [0043] 상기 (a) 단계의 탄소를 포함하는 물체는 메쉬(mesh) 형태 물체인 것을 특징으로 한다.
- [0044] 상기 (a) 단계의 탄화온도는 800 ~ 1600℃인 것을 특징으로 한다. 800℃ 이하에서는 충분히 탄화되지 못하고, 1600℃ 이상에서는 기존 전극용 지지체와 다른 물성이 나타난다. 바람직하게는 탄화온도를 1300 ~ 1500℃로 유지하면 높은 전도도와 전극용 지지체에 맞는 물성을 얻을 수 있다.
- [0045] 상기 (b) 단계의 탄화시간은 1시간 ~ 3시간인 것을 특징으로 한다. 1시간 이하에서는 충분히 탄화되지 못하고, 3시간 이상에서는 지나치게 탄화되어 기존 전극용 지지체와 다른 물성이 나타난다. 바람직하게는 탄화시간을 1시간 40분 ~ 2시간 20분으로 유지하면 높은 전도도와 전극용 지지체에 맞는 물성을 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 (c) 단계의 열처리 온도는 300 ~ 400℃인 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 열처리 온도를 340 ~ 360℃로 유지하면 높은 전도도와 전극용 지지체에 맞는 물성을 얻을 수 있다.
- [0047] 상기 (c) 단계의 열처리 시간은 50분 ~ 1시간 10분인 것을 특징으로 한다.
- [0048] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0049] **실시예 1. 폐직물로부터 탄소메쉬 지지체의 제조**
- [0050] 본 발명의 실시예에서는 매우 가볍고 자립형의 지속가능한 탄소 지지체를 폐직물로부터 제조하였다. 기존의 무거운 금속 지지체와 비교하면, 잘 정렬된 마크로포어 구조를 동일하게 유지하면서, 금속에 비해 훨씬 무게가 가벼운 물질이라는 특징이 있기 때문이다. 폐직물(실크소재)을 5 x 5 cm²크기로 자른 후 전기로에 넣고 상온에서부터 각각 800, 1000, 1200, 1400, 1600도까지 분당 10℃로 승온하여 각각의 온도에서 2시간동안 탄화하여 제조하였다. 이 과정 동안 모든 샘플들은 350도에서 1시간동안 유지하여 열처리하였다.
- [0051] **실험예 1. 리튬-공기전지 성능 측정**
- [0052] 위 제조과정으로부터 만들어진 탄소메쉬 지지체를 이용하여 리튬-공기전지의 cathode를 만들고, 이를 구성품으로 하여 리튬-공기 전지를 만들어 성능을 측정하였다.

[0053] 리튬 메탈(1/2 inch 직경)을 음극(Anode)으로 사용하였으며 glass fiber separator (Whatman GF/D microfiber paper, 2.7 μm pore size)를 분리막으로 사용하여 전극을 제조 하였다. 양극재의 구성은 Ketjen black (KB, EC 600JD, Ilshin Chemtech) 과 Kynar 2801 바인더를 8:2의 비율로 NMP (N-methy-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, 99.5%) 용매에 분산시켜 혼합하여 다양한 지지체 위에 접착 시켰다. 니켈 메쉬 (Nillaco Corp., 100 mesh), Ni foam, 알루미늄 메쉬 (Nillaco Corp., 100 mesh), 탄소 페이퍼 및 탄소 메쉬 지지체를 사용하였다. 1M lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide (LiTFSI) in tetraethylene glycol dimethylether (TEGDME) 를 기준 전해질로 사용하였으며, Swagelok-type 밸브를 이용하여 리튬-공기전지를 제작하였다. 모든 실험은 전기화학 충방전기 (WonA Tech, WBCS 3000, Korea) 을 이용하여 측정하였으며, 순수 산소 압력(770 Torr 압력) 에서 0.2 mA/cm²의 전류 속도로 측정하였다.

[0054] **실험예 2. 탄소메쉬 지지체의 특성 분석**

[0055] 위 제조과정으로부터 만들어진 탄소메쉬 지지체에 대하여, 지지체 샘플의 모폴로지는 주사전자현미경 (FE-SEM, Philips, XL 30 FEG, Eindhoven, Netherlands)과 투과전자현미경 (TEM, JEOL 3010, Japan)으로 분석 하였다. X 선 광전자 분광법(XPS, PHI 5700 ESCA) 분석에는 monochromated Al K α radiation(hv = 1486.6 eV)을 사용하였다. 미세구조 분석을 위하여 라만 스펙트럼(LabRAM HR, Horiba, France)을 수행하였다. 준비된 샘플을 얇은 유리판 위에 고정시킨 후, 100 배 대물렌즈를 이용하여 샘플 표면에 초점 맞추고 레이저 빛을 쏘여 시편에서 산란된 빛을 분광기로 분석하였다. 상온 조건에서 수행하였으며, 514.5 nm (Elaser=2.41 eV)파장의 레이저를 사용하였다. X선 회절 분석법은(Rigaku DMAX 2500, Cu K α radiation (wavelength λ = 0.154 nm) operated at 40 kV and 100 mA)을 이용하여 분석하였다. 전기전도도는 4-probe 법을 통해 electrical conductivity meter (Loresta GP, Mitsubishi Chemical, Japan)을 이용하여 측정하였다. 기계적 물성은 ASTM D-5035에 의거하여 측정하였다.

[0056] **실험결과.**

[0057] **(1) 탄소메쉬 지지체의 특성 측정 결과**

[0058] 본 발명에서 개발한 폐직물로부터 제조한 가볍고 자립형의 지속가능한 탄소 지지체는 (도 2)의 (b)와 같은 구조를 갖는다. 이는 기존의 무거운 금속 지지체의 잘 정렬된 (도 2)의 (a) 구조와 비교하면, 마크로포어 구조를 유지하고 있다는 것을 알 수 있고, 재질 측면에서 훨씬 가벼운 구조체라는 장점이 있다.

[0059] 폐직물로부터 탄화시켜 제조된 탄소메쉬 지지체 SEM 이미지는 (도 3)의 (a) 및 (b)와 같은 모습이다. 자립형 탄소메쉬 지지체는 각각의 꼬인 가닥들이 서로 십자 형태로 연결 되면서 매우 단단하고 안정한 자립형 지지체를 구현한다. 실제 전극 크기의 탄소 지지체는 안정한 자립형 구조를 유지하며, 이는 대형화에 유리하며, (도 3)의 (c) 및 (d)와 같은 모습에서 볼 수 있듯이 활성화 탄소를 담지하기에 매우 용이하다. 실제 제작한 자립형 탄소 지지체 위에 일반적으로 많이 사용하는 활성화 탄소 (Ketjen black)를 활물질로써 담지 하였으며, 기존의 무거운 금속 지지체로 구성된 양전극(Cathode)의 역할을 대체할 수 있다.

[0060] (도 4)를 보면, 자립형 탄소메쉬 지지체는 제조된 열처리 온도범위에서 비슷한 XRD pattern을 나타내고 있으며 23.8° 및 42.7° 의 Two theta(2 θ) 값에서 각각 graphite (002) 및 (100) peak를 보인다. 또한 Raman spectra 는 ~1350 cm⁻¹에서 D band와 ~1600 cm⁻¹에서 G band의 특성을 보여주며 D/G intensity ratio가 1~1.5 정도의 값을 가진다. 이를 통해 ~5 nm 면방향 크기 및 ~2 nm의 축방향 크기를 가지는 sp² 결합구조의 탄소 결정들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

[0061] < 표 1. 다른 열처리온도에서 제조된 자립형 탄소메쉬 지지체에 포함된 Carbon, oxygen 및 nitrogen 함량 및 전기전도도 데이터 >

탄소메쉬 지지체 명칭	Carbon 중량%	Oxygen 중량%	Nitrogen 중량%	전기 전도도(Scm^{-1})
CM-800	66.0	21.5	12.5	4.0×10^{-1}
CM-1000	72.0	20.8	7.1	2.3×10^0
CM-1200	81.5	12.1	6.4	5.8×10^1
CM-1400	86.3	8.2	5.5	1.5×10^2
CM-1600	90.0	5.9	4.1	3.0×10^2

[0062]

[0063]

(표 1)을 보면, 자립형 탄소메쉬 지지체는 표면에 산소 및 질소와 같은 이종원소들이 존재하며 C-O, C=N 및 sp^2 구조의 질소화합물의 형태로 도입되어 있는 것을 알 수 있다. 도입된 이종원소의 양은 열처리 온도의 증가와 함께 점차 줄어들며 이에 반비례하여 전기전도도는 열처리 온도의 증가에 따라 점차 증가하여 CM-1600의 경우 3.0×10^2 의 높은 전도도를 보여준다.

[0064]

(도 5)는 1400℃에서 열처리를 한 CM-1400의 경우의 carbon, oxygen 및 nitrogen에 대한 스펙트럼을 보여준다.

[0065]

< 표 2. 다른 온도에서 제조된 자립형 탄소메쉬 지지체의 기계적 성질 >

탄소메쉬 지지체 명칭	Young's Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
CM-800	2.1 ± 0.1	17.3 ± 1.8	0.95 ± 0.06
CM-1000	2.2 ± 0.1	24.9 ± 2.2	0.82 ± 0.05
CM-1200	2.3 ± 0.1	38.3 ± 4.8	0.85 ± 0.07
CM-1400	4.0 ± 0.7	34.1 ± 5.2	0.56 ± 0.04
CM-1600	4.4 ± 0.1	32.8 ± 2.3	0.51 ± 0.04

[0066]

[0067]

본 발명으로 제조된 자립형 탄소메쉬 지지체의 기계적 성질은 (표 2)에 요약되어 있다. 1200~1400℃의 열처리 온도 구간에서 Young's modulus가 향상되며 Tensile strength와 Elongation은 열처리 온도에 따라 각각 점차 증가 및 감소하는 추세를 보인다. 상기 제시된 물성은 리튬-공기 전지의 cathode에서 자립형 탄소메쉬 지지체로써 사용되기에 충분한 물성이다.

[0068]

(2) 리튬-공기전지 성능 측정 결과

[0069]

자립형 탄소 구조체의 안정성 및 지속가능성을 평가하기 위해, 기존의 리튬-공기 전지에 일반적으로 사용되는 TEGDME 전해질 내에서 10 시간 담지해 놓은 후 측정하였다. (도 6)의 모습을 보면 안정적으로 기존의 지지체 구조를 유지하였으며, 전해질과의 부반응 등으로 인한 손상이 없음을 알 수 있다.

[0070]

(도 7)의 오른쪽 그림은 전기화학적 안정성 테스트 결과를 보이는 그림이며, 자립형 탄소메쉬 지지체가 리튬 대비 2-4.5 V의 영역에서 안정적인 것을 확인할 수 있다. 따라서 리튬-공기전지의 구동에 있어서 특별한 문제 없음을 보여준다. (도 7)의 왼쪽 그림은 자립형 탄소메쉬 지지체만을 cathode로 이용한 리튬-공기 전지 충방전 프로파일이다.

[0071]

(도 8)은 Ketjen black 활물질을 담지한 후의 충방전 프로파일 결과인데, 검은색 선으로 표시되는 니켈메쉬 지지체의 경우와 자립형 탄소메쉬 지지체의 경우를 비교해 보면 유사한 충방전 결과를 나타냄을 알 수 있다.

[0072]

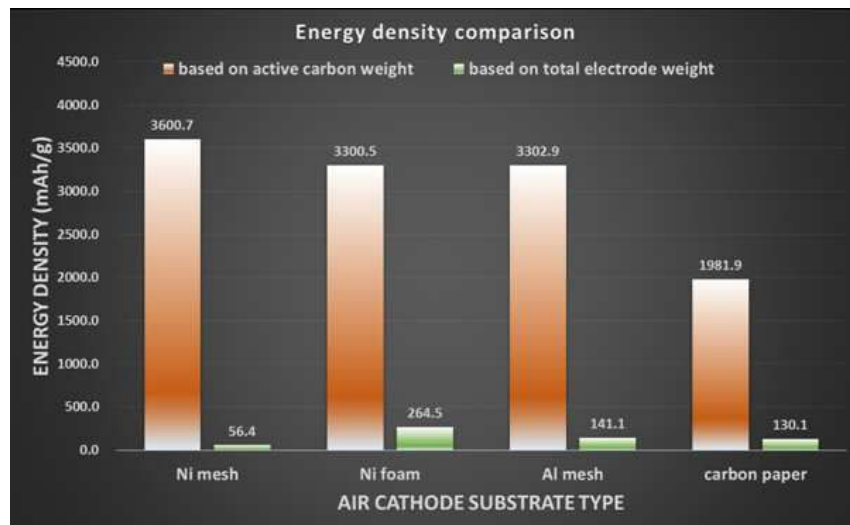
(도 9)는 기존의 일반적인 금속 지지체를 사용하였을 때의 초기 방전 용량을 전체 전극무게를 기준으로 하여 계산하고, 이를 자립형 탄소 지지체의 경우와 비교한 값이다. 금속지지체의 재료를 니켈 메쉬, 니켈 폼, 알루미늄 메쉬, 탄소 페이퍼로 하였을 때 각각 56.4, 564.5, 141.1 130.1 mAh/g 을 나타낸다. 이에 비해 자립형 탄소메쉬 지지체를 사용한 경우 942.8 mAh/g 의 매우 높은 단위 무게당 방전 용량을 나타내었다. 이는 기존의 금속 지지체들에 비해 5-10 배 가량의 높은 에너지 밀도이다.

[0073]

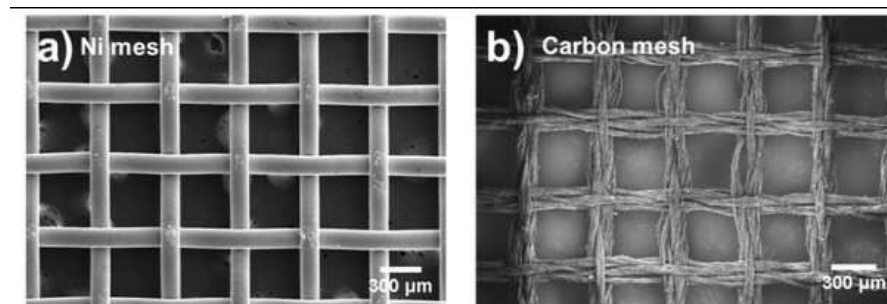
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

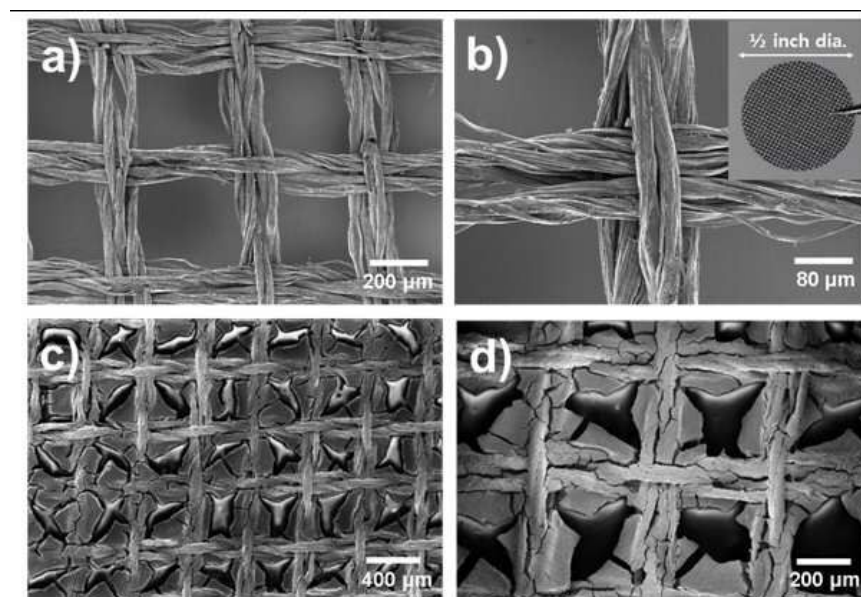
도면1



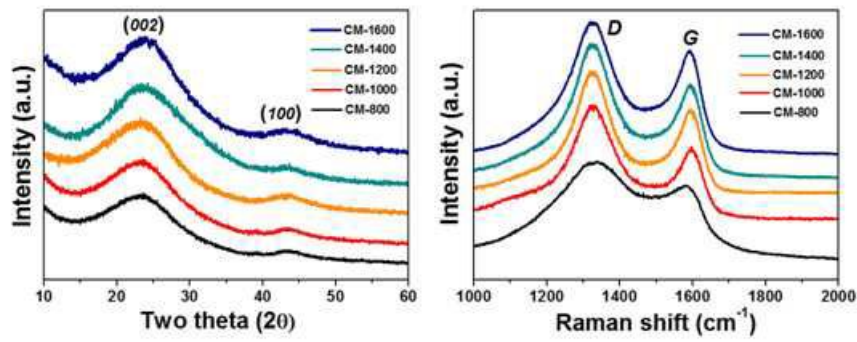
도면2



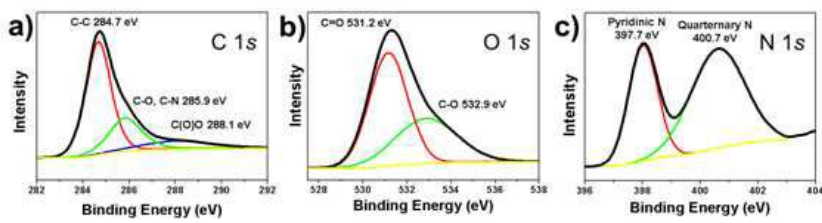
도면3



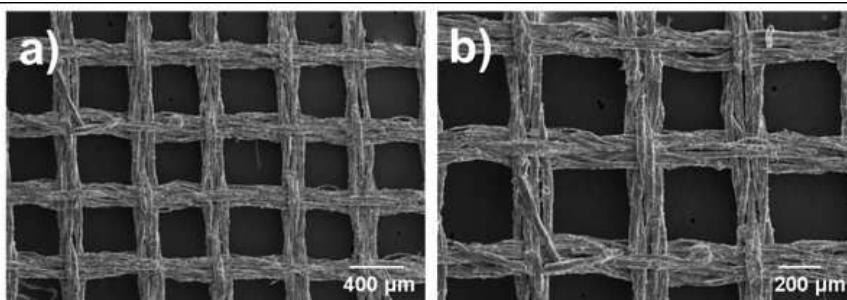
도면4



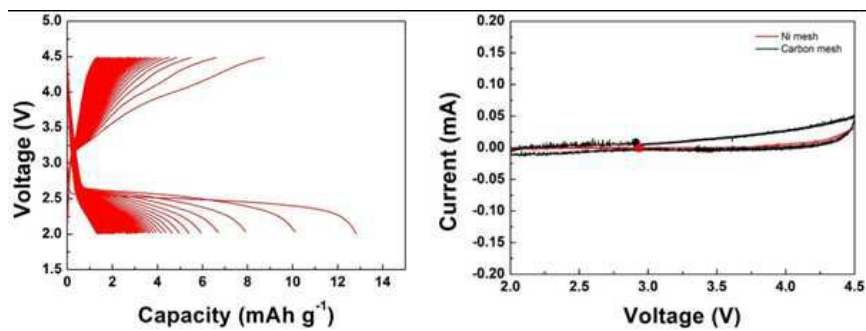
도면5



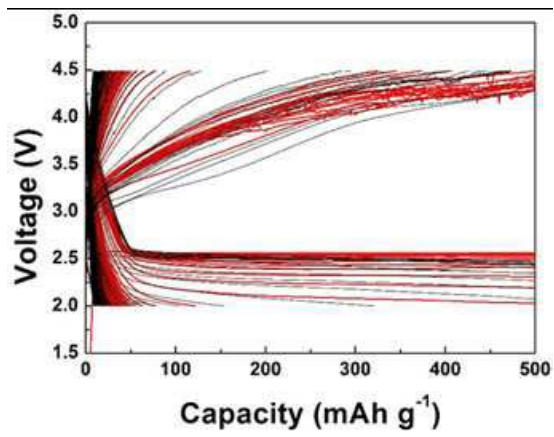
도면6



도면7



도면8



도면9

