



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0088902
 (43) 공개일자 2014년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 12/06</i> (2006.01) <i>H01M 12/08</i> (2006.01) <i>H01M 4/86</i> (2006.01)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루드빅샤펜
(21) 출원번호 10-2014-7015236	(72) 발명자 가르스쉬 안드 독일 67063 루드빅샤펜 에센바흐스트라쎄 36
(22) 출원일자(국제) 2012년11월05일 심사청구일자 없음	가스타이거 휴버트 독일 80469 뮌헨 얀스트라쎄 13 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2014년06월05일	(74) 대리인 제일특허법인
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/056154	
(87) 국제공개번호 WO 2013/068903 국제공개일자 2013년05월16일	
(30) 우선권주장 11188009.2 2011년11월07일 유럽특허청(EPO)(EP)	

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 재충전가능한 전기화학 셀

(57) 요 약

본 발명은 하나 이상의 흑연화 카본 블랙(a) 및 하나 이상의 바인더(aa)를 포함하는 하나 이상의 캐쏘드 활성 물질(A1)과 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(이때, 가스가 상기 고체 매질을 통해 확산되거나, 상기 고체 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질의 캐리어로 작용할 수 있음)을 포함하는 하나 이상의 캐쏘드(A); 및 금속 마그네슘, 금속 알루미늄, 금속 아연, 금속 나트륨 또는 금속 리튬을 포함하는 하나 이상의 애노드(B)를 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 본 발명의 전기화학 셀의 용도 및 상기 전기화학 셀을 포함하는 금속-공기 배터리에 관한 것이다.

(72) 발명자
피아나 미첼
독일 85386 디터샤임 에힌거스트라쎄 6번

치오바라스 니콜라오스
독일 80799 뮌헨 게오르겐스트라쎄 49

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 흑연화 카본 블랙(a) 및 하나 이상의 바인더(aa)를 포함하는 하나 이상의 캐쏘드 활성 물질(A1)과 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(이때, 가스가 상기 고체 매질을 통해 확산되거나, 상기 고체 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질의 캐리어로 작용할 수 있음)을 포함하는 하나 이상의 캐쏘드(A); 및
금속 마그네슘, 금속 알루미늄, 금속 아연, 금속 나트륨 또는 금속 리튬을 포함하는 하나 이상의 애노드(B)
를 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

캐쏘드(A)가 가스 확산 전극인, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

흑연화 카본 블랙(a)이 1 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 BET 표면적을 갖는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

흑연화 카본 블랙(a)이 2000°C 초과의 온도에서 카본 블랙의 열처리에 의해 수득되고,

상기 카본 블랙이 퍼니스(furnace) 공정, 가스 블랙 공정, 램프 블랙 공정, 아세틸렌 블랙 공정 및 써멀 블랙(thermal black) 공정으로부터 선택된 공정에 의해 제조되는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

흑연화 카본 블랙(a)이 $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태로 존재하는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

캐쏘드 활성 물질이, 캐쏘드 활성 물질 총 질량을 기준으로, 0 내지 0.05 중량%의 전이 금속 또는 전이 금속 화합물을 분자 형태 또는 1 nm 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태로 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자 산소(O_2)가 전기화학 셀의 방전 시 캐소드(A)에서 환원되는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

애노드(B)가 금속 리튬을 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

전기화학 셀이 리튬-산소 셀인, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬-함유 전도성 염을 포함하는 액체 전해질을 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

환형 또는 비환형 에터, 비환형 또는 환형 아세탈 및 환형 또는 비환형 유기 카보네이트로부터 선택된 하나 이상의 비수성 용매를 포함하는, 재충전가능한 전기화학 셀.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 재충전가능한 전기화학 셀의 금속-공기 배터리에서의 용도.

청구항 13

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 재충전가능한 전기화학 셀을 포함하는 금속-공기 배터리.

청구항 14

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 재충전가능한 전기화학 셀의 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거, 항공기, 선박 또는 고정식 에너지 저장소에서의 용도.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 하나 이상의 흑연화 카본 블랙(a) 및 하나 이상의 바인더(aa)를 포함하는 하나 이상의 캐쏘드(cathode) 활성 물질(A1)과 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(이때, 가스가 상기 고체 매질을 통해 확산되거나, 상기 고체 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질의 캐리어로 작용할 수 있음)을 포함하는 하나 이상의 캐쏘드(A); 및 금속 마그네슘, 금속 알루미늄, 금속 아연, 금속 나트륨 또는 금속 리튬을 포함하는 하나 이상의 애노드(anode)(B)를 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀에 관한 것이다.

[0002]

또한, 본 발명은 본 발명의 전기화학 셀의 용도 및 상기 전기화학 셀을 포함하는 금속-공기 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

이차 배터리, 축전지 또는 재충전가능한 배터리는 전기적 에너지가 발생 후 저장될 수 있고 필요할 때 사용될 수 있게 하는 일부 양태이다. 상당히 우수한 출력 밀도 덕분에, 최근에는 수성(water-based) 이차 배터리 개발에서 전기화학 셀 내 전하의 전달이 리튬 이온에 의해 수행되는 배터리의 개발로 옮겨가고 있다.

[0004]

그러나, 탄소 애노드 및 금속 산화물계 캐쏘드를 갖는 종래의 리튬 이온 축전지의 에너지 밀도에는 한계가 있다. 에너지 밀도에 관한 새로운 지평은 리튬-황 셀, 특히 리튬-산소 셀 또는 리튬-공기 셀에 의해 열렸다.

[0005]

하나의 통상적인 양태에서, 금속, 특히 리튬은 비수성 전해질에서 대기 중 산소로 산화되어 산화물 또는 과산화물, 즉 리튬의 경우, Li_2O 또는 Li_2O_2 를 형성한다. 방출된 에너지는 전기화학적으로 이용된다. 이러한 배터리는 방전 시 형성된 금속 이온을 환원시킴으로써 재충전될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 가스 확산 전극(GDE)이 캐쏘드로서 사용될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 가스 확산 전극은 다공성이고 이작용성(bifunctional) 작용을 갖는다. 금속-공기 배터리는 방전 시 대기 중 산소의 산화 이온 또는 과산화 이온으로의 환원 및 충전 시 산화 이온 또는 과산화 이온의 산소로의 산화가 반드시 가능해야 한다. 예컨대, 미세 탄소로 이루어진 캐리어 물질 상에 가스 확산 전극이 구축될 수 있고, 상기 캐리어 물질은 산소 환원 또는 산소 발

생의 촉진을 위한 하나 이상의 촉매를 갖는다는 것이 공지되어 있다.

[0006] 예컨대, 문헌[A. Debart et al., Angew. Chem. 2008, 120, 4597 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2008, 47, 4521)]에는 이러한 가스 확산 전극에 촉매가 요구된다는 것이 개시되어 있다. 상기 문헌은 CO_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO 및 CoFe_2O_4 를 언급하고, $\alpha\text{-MnO}_2$ 나노와이어(nanowire)를 보고하며 이들을 MnO_2 , $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 와 비교하고 있다.

[0007] 문헌[J. Electrochem. Soc., 157, A1016 (2010)]에는 카본 블랙 상에 캐쏘드 활성 물질로서 오직 카본 블랙 또는 귀금속을 포함하는 공기 전극을 포함하는, 리튬-공기 배터리가 기재되어 있다.

[0008] 그러나, 상기 인용된 선행 기술로부터 공지된 물질은 여전히 하나 이상의 하기 특성과 관련하여 개선의 필요성이 있다: 전기 촉매적 활성, 내화학약품성, 전기화학적 내부식성, 기계적 안정성, 캐리어 물질 상의 양호한 부착력 및 바인더, 전도성 카본 블랙 및/또는 전해질과의 낮은 상호 작용. 또한, 신규한 에너지 저장 기술의 확산을 촉진시키기 위하여, 물질 및 제조에 소요되는 지출에 기인하는 비용의 최적화가 고려되어야 한다.

[0009] 따라서, 하나 이상의 상기 언급된 특성에 관한 개선을 이루는 재충전가능한 전기화학 셀을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 재충전가능한 전기화학 셀의 특별히 중요한 특징은 궁극적으로 사이클링(cycling) 안정성이며, 이는 다른 상응하는 셀의 특성들과 함께 개선되어 한다.

발명의 내용

[0010] 상기 목적은 하기에 정의된 재충전가능한 전기화학 셀에 의해 달성된다:

[0011] 하나 이상의 흑연화 카본 블랙(a) 및 하나 이상의 바인더(aa)를 포함하는 하나 이상의 캐쏘드 활성 물질(A1)과 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(이때, 가스가 상기 고체 매질을 통해 확산되거나, 상기 고체 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질의 캐리어로 작용할 수 있음)을 포함하는 하나 이상의 캐쏘드(A); 및

[0012] 금속 마그네슘, 금속 알루미늄, 금속 아연, 금속 나트륨 또는 금속 리튬을 포함하는 하나 이상의 애노드(B)를 포함하는 재충전가능한 전기화학 셀.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 재충전가능한 전기화학 셀의 캐쏘드(캐쏘드(A)로도 약칭됨)는 하나 이상의 흑연화 카본 블랙(흑연화 카본 블랙(a)으로도 약칭됨) 및 하나 이상의 바인더(바인더(aa)로도 약칭됨)를 포함하는 하나 이상의 캐쏘드 활성 물질(캐쏘드 활성 물질(A1)로도 약칭됨)과, 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(이때, 가스가 상기 고체 매질을 통해 확산되거나, 상기 고체 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질의 캐리어로 작용할 수 있음)을 포함한다.

[0014] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 바람직한 양태에서, 캐쏘드(A)는 가스 확산 전극이다.

[0015] 흑연화 카본 블랙 및 이의 제조는 일반적으로 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 흑연화 카본 블랙의 예로는 슈페리어 그래파이트(Superior Graphite)로부터 입수 가능한 퓨어 블랙™(PureBLACK™) 및 토카이 카본 컴퍼니, 리미티드(TOKAI CARBON CO., LTD)로부터 입수 가능한 토파블랙™(TOKABLACK™)을 들 수 있다. 문헌[M. Wissler, J. Power Sources, 156 (2006), 143-144]에는 흑연화 카본 블랙의 특성 및 형성이 기재되어 있다. 흑연화 카본 블랙의 하나의 특징은 일반적으로 상응하는 비흑연화 카본 블랙보다 작은 BET 표면적이다.

[0016] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 바람직한 양태에서, 흑연화 카본 블랙은 (a) 1 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 10 내지 $120 \text{ m}^2/\text{g}$, 및 특히 50 내지 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 BET 표면적을 갖는다. BET 표면적은 ISO 9277에 따라 결정된다.

[0017] 흑연화 카본 블랙은 예컨대, 카본 블랙의 열 처리에 의해 제조될 수 있고, 사용되는 카본 블랙은 공지된 카본 블랙 제조 방법, 예컨대 퍼니스(furnace) 공정, 가스 블랙 공정, 램프 블랙 공정, 아세틸렌 블랙 공정 및 써멀 블랙(thermal black) 공정 중 어느 하나에 의해 제조된다. 열 처리는 바람직하게는 2000°C 초과, 특히 2500°C 초과의 온도에서 이루어진다. 이러한 처리에 의해, 흑연 구조를 갖는 영역의 비율 및 범위가 증가한다. 이는 비흑연화 카본 블랙 및 흑연화 카본 블랙 상에서 주사전자현미경(SEM) 또는 고분해능 투과전자형미경(HRTEM)에 의해 용이하게 관찰될 수 있다. 또한, 흑연화 카본 블랙의 경우, X-선 분말 회절패턴(diffractogram)에 있어서 약 26° 의 2 쎄타(Θ)값에서 강한 신호가 나타난다.

- [0018] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 추가의 바람직한 양태에서, 흑연화 카본 블랙(a)은 2000°C 초과의 온도에서 카본 블랙의 열처리에 의해 수득되고, 상기 카본 블랙은 퍼니스 공정, 가스 블랙 공정, 램프 블랙 공정, 아세틸렌 블랙 공정 및 써멀 블랙 공정으로부터 선택되는 공정에 의해 제조된다.
- [0019] 흑연화 카본 블랙은 일반적으로 입자의 형태로 존재하는데, 상기 입자는 바람직하게는 0.1 내지 10 μm, 특히 0.5 내지 1 μm의 평균 입자 크기를 갖는다. 평균 입자 크기는 현미경 입자 크기 평가에 의해 결정된다. 전자 현미경 하에서, 카본 블랙 입자는 다수의 보다 작은 입자(주요 입자로 지칭됨)로 이루어지고, 주요 입자는 바람직하게는 10 내지 200 nm, 특히 40 내지 120 nm의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0020] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 추가 바람직한 양태에서, 흑연화 카본 블랙(a)은 0.1 내지 10 μm, 특히 0.5 내지 1 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자의 형태로 존재한다.
- [0021] 캐쏘드 활성 물질(A1)은 하나 이상의 흑연화 카본 블랙(a)뿐만 아니라, 하나 이상의 바인더(aa)를 포함한다. 바인더(aa)는 일반적으로 유기 중합체이다. 바인더(aa)는 일반적으로 캐쏘드 활성 물질(A1)의 기계적 안정화를 위하여 작용하는데, 이는 카본 블랙 입자가 바인더에 의해 서로 결합되기 때문이고, 바인더(aa)는 또한 캐쏘드 활성 물질이 출력 전도체에 충분한 부착력을 갖게 되는 효과를 부여한다. 바인더(aa)는 바람직하게는 전기화학 셀과 접촉하는 화학 물질에 대해 화학적으로 불활성이다.
- [0022] 본 발명의 한 양태에서, 바인더(aa)는 유기 (공)중합체로부터 선택된다. 적합한 유기 (공)중합체의 예들은 할로겐화되거나 할로겐을 함유하지 않을 수 있다. 예로는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 세룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리바이닐 알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로나이트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체, 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 바이닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 바이닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로알킬 바이닐 에터 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 바이닐리덴 플루오라이드-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체(선택적으로 적어도 부분적으로 알칼리 금속염 또는 암모니아로 중화됨), 에틸렌-메타크릴산 공중합체(선택적으로 적어도 부분적으로 알칼리 금속염 또는 암모니아로 중화됨), 에틸렌-(메트)아크릴 에스터 공중합체, 폴리이미드 및 폴리아이소부텐을 들 수 있다.
- [0023] 적합한 바인더는 특히 폴리바이닐 알코올 및 할로겐화 (공)중합체, 예컨대 폴리바이닐 클로라이드 또는 폴리바이닐리덴 클로라이드, 특히 플루오르화 (공)중합체, 예컨대 플루오르화 플루오라이드 및 특히 폴리바이닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다. 테트라플루오로에틸렌 중합체, 또는 리튬 이온으로 교환된 설 폰화 테트라플루오로에틸렌 중합체(리튬-교환 나피온®(Nafion®)으로도 지칭됨)가 특히 바람직하다.
- [0024] 바인더(aa)의 평균 분자량(Mw)은 광범위한 범위 내에서 선택될 수 있고, 바람직한 예로는 20,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol을 들 수 있다.
- [0025] 본 발명의 한 양태에서, 캐쏘드 활성 물질(A1)은 성분 (a) 및 (aa)의 총 질량을 기준으로 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 45중량%, 및 보다 바람직하게는 30 내지 35중량% 범위의 바인더(aa)를 포함한다.
- [0026] 바인더(aa)는 다양한 방법에 의해 캐쏘드 활성 물질(A1)에 혼입될 수 있다. 예컨대, 폴리바이닐 알코올과 같은 용해성 바인더(aa)를 적합한 용매 또는 용매 혼합물, 예컨대 물/아이소프로판올에 용해시키고 캐쏘드 활성 물질(A1)의 추가의 성분과의 혼탁액을 제조할 수 있다. 적합한 기재에 도포 후, 용매 또는 용매 혼합물을 제거하여 (예컨대, 증발시켜) 캐쏘드 활성 물질(A1)을 포함하는 캐쏘드를 수득한다. 폴리바이닐리덴 플루오라이드에 적합한 용매는 NMP이다. 도포는, 예컨대 스프레이(예: 스프레이 도포 또는 분사), 및 나이프코팅, 프린팅 또는 압축에 의해 이루어질 수 있다. 본 발명에 있어서, 분사는 스프레이 건의 도움으로 도포하는 것을 또한 포함하고, 종종 "에어브러쉬(airbrush)법" 또는 줄여서 "에어브러싱(airbrushing)"으로 지칭된다.
- [0027] 난용성 폴리머, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 또는 리튬-교환 나피온®을 바인더(aa)로서 사용하는 것이 요구되는 경우, 관련된 바인더(aa) 및 흑연화 카본 블랙(a)의 입자들, 및 캐쏘드 활성 물질(A1)의 추가의 가능한 성분들의 혼탁액을 상기 기재된 바와 같이 제조하고 가공하여 캐쏘드를 제조한다.
- [0028] 캐쏘드 활성 물질(A1)은 성분 (a) 및 (aa)뿐만 아니라, 일반적으로 추가의 성분을 포함한다. 예컨대, 캐쏘드 활성 물질(A1)은 특정량의 전이 금속 또는 전이 금속 화합물을 문자 형태 또는 1 nm 내지 100 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자 형태로 포함할 수 있고, 전이 금속 또는 전이 금속 화합물은 특히 산소(O₂)의 환원 및/

또는 산화 음이온 및/또는 과산화 음이온의 산화를 촉진시킨다. 대표적인 전이 금속 또는 전이 금속 화합물은 예컨대, 백금, 금, 백금-금 혼합물, CO_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , CoFe_2O_4 , MnO_2 , $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4 이다. 그러나, 성분 (a) 및 (aa)를 주요 성분으로서 포함하고 전이 금속 또는 전이 금속 화합물이 촉매로서 첨가되지 않은 캐쏘드 활성 물질이 산소(O_2)의 환원 및 산화 음이온 및 과산화 음이온의 산화를 촉진시킨다는 것이 밝혀졌다.

[0029] 본 발명의 한 양태에서, 캐쏘드 활성 물질(A1)은 실질적으로 성분 (a) 및 (aa)로 이루어져 있고, 이는 캐쏘드 활성 물질(A1) 중 성분 (a) 및 (aa)의 총 질량이, 캐쏘드 활성 물질(A1)의 총 질량을 기준으로, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 보다 바람직하게는 99% 초과 내지 100% 이하라는 것을 의미한다.

[0030] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 추가의 바람직한 양태에서, 캐쏘드 활성 물질(A1)은, 캐쏘드 활성 물질의 총 질량을 기준으로, 0 내지 0.05 중량%, 바람직하게는 0 내지 0.001 중량%의 전이 금속 또는 전이 금속 화합물을 분자 형태 또는 1 nm 내지 100 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 입자 형태로 포함한다.

[0031] 캐쏘드(A)는 캐쏘드 활성 물질(A1)뿐만 아니라, 선택적으로 하나 이상의 고체 매질(매질(A2)로도 약칭됨)을 포함하는데, 상기 매질을 통해 가스가 확산될 수 있거나, 상기 매질은 선택적으로 캐쏘드 활성 물질(A1)의 캐리어로서 작용할 수 있다.

[0032] 본 발명의 한 양태에서, 캐쏘드 활성 물질(A1)은 그의 조성 및 구조 때문에, 이미 자기-지지성 및 가스-투과성을 가지므로 매질(A2)을 사용하는 것은 불필요하다.

[0033] 본 발명의 고체 매질(A2)은 바람직하게는 다공질체, 예컨대 금속 메쉬 및 탄소, 특히 활성 탄소, 및 금속 메쉬 상의 탄소를 포함하는 가스 확산 매질이고, 이를 통해 상승된 압력을 적용시키지 않고도 산소 또는 공기가 확산될 수 있다.

[0034] 본 발명의 한 양태에서, 공기 또는 대기 산소는 본질적으로 방해를 받지 않고 매질(A2)을 통과할 수 있다.

[0035] 본 발명의 한 양태에서, 매질(A2)은 전류를 전도하는 매질이다.

[0036] 본 발명의 바람직한 양태에서, 매질(A2)은 표준 작동, 즉 충전 및 방전 시 전기화학 셀에서 일어나는 반응에 대해 화학적으로 불활성이다.

[0037] 본 발명의 한 양태에서, 매질(A2)은 20 내지 1500 m^2/g 범위의 내부 BET 표면적을 갖는데, 이는 바람직하게는 걸보기(apparent) BET 표면적으로서 결정된다.

[0038] 본 발명의 한 양태에서, 매질(A2)은 금속 메쉬, 예컨대 니켈 메쉬 또는 탄탈륨 메쉬로부터 선택된다. 금속 메쉬는 굵거나 미세할 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 양태에서, 매질(A2)은 전기 전도성 섬유, 예컨대 금속 필라멘트(예: 탄탈륨 필라멘트 또는 니켈 필라멘트)를 포함하는 매트, 펠트 또는 탄소로 이루어진 부직물로부터 선택된다.

[0040] 본 발명의 한 양태에서, 매질(A2)은 가스 확산 매질, 예컨대 활성 탄소, 알루미늄-도프 아연 산화물, 안티몬-도프 주석 산화물, 또는 다공성 카바이드 또는 나이트라이드(예: WC, Mo_2C , Mo_2N , TiN, ZrN 또는 TaC)로부터 선택된다.

[0041] 또한, 상기 기재된 바와 같이, 흑연화 카본 블랙(a) 및 바인더(aa)와 적합한 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 액체 제제 형태의 캐쏘드 활성 물질(A1)을 매질(A2)에 도포할 수 있고, 상기 매질은 전기화학 셀에서 세퍼레이터로서 사용될 수 있는 전기 절연성 판상 재료이고, 하기 상세히 설명된다.

[0042] 또한, 캐쏘드(A)는 통상 그 자체로 추가의 구성, 예컨대 출력 전도체를 가질 수 있는데, 이는 금속 와이어, 금속 그리드(grid), 금속 메쉬, 익스팬디드(expanded) 금속, 금속 시트 또는 금속 박(foil)의 형태로 배열될 수 있고, 스테인리스 강이 금속으로서 특히 적절하다.

[0043] 캐쏘드(A)의 추가의 성분은 예컨대 용매일 수 있는데, 이는 특히 아이소프로판올, N-메틸피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, 아밀 알코올, n-프로판올 또는 사이클로헥사논인 유기 용매를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, 추가의 적합한 용매는 환형 또는 비환형 유기 카보네이트, 예컨대 다이에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트, 및 환형 또는 비환형 유기 에스터, 예컨대 메틸 폼에이트, 에틸 아세테이트 또는 γ -뷰티로락톤(감마-뷰티로락톤), 및 환형 또는 비환형 에터, 예

컨대 1, 3-다이옥솔란이다.

[0044] 또한, 캐쏘드(A)는 물을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 한 양태에서, 캐쏘드(A)는 출력 전도체가 없는 경우의 두께를 기준으로 5 내지 100 μm , 바람직하게는 10 내지 20 μm 범위의 두께를 갖는다.

[0046] 캐쏘드(A)는 다양한 형태, 예컨대 막대형, 원기둥형, 타원기둥형 또는 사각기둥형, 또는 입방형, 특히 평면 전극으로서 배열될 수 있다. 예컨대, 매질(A2)이 금속 메쉬로부터 선택되는 경우, 캐쏘드(A)의 형태는 금속 그리드의 형태에 의해 본질적으로 정의될 수 있다.

[0047] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀에 있어서, 이의 방전 작동 시, 가스, 특히 산소(O_2)는 캐쏘드(A)에서 환원되고, 분자 산소(O_2)는 공기 중과 같은 희석 형태, 또는 매우 농축된 형태에서 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 추가의 양태에서, 분자 산소(O_2)는 전기화학 셀의 방전 작동 시 캐쏘드(A)에서 환원된다.

[0049] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 금속 마그네슘, 금속 알루미늄, 금속 아연, 금속 나트륨 또는 금속 리튬을 포함하는 하나 이상의 애노드(애노드(B)로도 약칭됨)를 추가로 포함한다. 애노드(B)는 바람직하게는 금속 리튬을 포함한다. 리튬은 순리튬 또는 리튬 합금의 형태, 예컨대 리튬-주석 합금 또는 리튬-규소 합금 또는 리튬-주석-규소 합금의 형태로 존재할 수 있다.

[0050] 본 발명의 추가의 양태에서, 재충전가능한 전기화학 셀은 리튬-산소 셀, 예컨대 리튬-공기 셀이다.

[0051] 본 발명의 한 양태에서, 재충전가능한 전기화학 셀은 캐쏘드 및 애노드를 기계적으로 서로 분리시키는 하나 이상의 세퍼레이터를 포함한다. 적합한 세퍼레이터는 폴리머 필름, 특히 다공성 폴리머 필름인데, 이는 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀에서 금속 리튬, 방전 작동 중 캐쏘드에서 생성된 반응 생성물, 및 전해질에 대해 비반응성이다. 특별히 적합한 세퍼레이터 물질은 폴리올레핀, 특히 다공성 폴리에틸렌 필름 및 다공성 폴리프로필렌 필름이다.

[0052] 폴리올레핀 세퍼레이터, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 세퍼레이터는 35 내지 45%의 범위의 공극률을 가질 수 있다. 적합한 공극 직경은, 예컨대 30 내지 500 nm의 범위이다.

[0053] 본 발명의 또 다른 양태에서, 선택된 세퍼레이터는 무기 입자로 충전된 PET 부직물을 포함하는 세퍼레이터일 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 40 내지 55%의 범위의 공극률을 가질 수 있다. 적합한 공극 직경은, 예컨대 80 내지 750 nm이다.

[0054] 또한, 유리 섬유-강화 종이 또는 유리-섬유 부직물 또는 세라믹 부직물과 같은 무기 부직물이 적절하다.

[0055] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 제조 과정은, 예컨대 캐쏘드(A), 애노드(B) 및 선택적으로 하나 이상의 세퍼레이터를 서로 결합하고, 이를 임의의 추가의 구성과 함께 하우징(housing)으로 도입하는 것일 수 있다. 전극, 즉 캐쏘드 또는 애노드는 예컨대 20 내지 500 μm , 바람직하게는 40 내지 200 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 전극은 예컨대 막대형, 원기둥형, 타원기둥형 또는 사각기둥형, 또는 입방형, 또는 평면 전극의 형태일 수 있다.

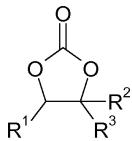
[0056] 본 발명의 추가의 양태에서, 상기 기재된 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 전극뿐만 아니라 리튬-함유 전도성 염을 포함하는 액체 전해질을 갖는다.

[0057] 본 발명의 한 양태에서, 재충전가능한 전기화학 셀은 캐쏘드(A) 및 애노드(B)(특히, 금속 리튬을 포함하는 애노드(B)뿐만 아니라, 하나 이상의 실온에서 액체 또는 고체일 수 있고 폴리머, 환형 및 비환형 에터, 환형 및 비환형 아세탈, 환형 및 비환형 유기 카보네이트 및 이온성 액체로부터 바람직하게 선택되는 비수성 용매를 포함한다.

[0058] 적합한 폴리머의 예로는 특히 폴리알킬렌 글라이콜, 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글라이콜 및 특히 폴리에틸렌 글라이콜을 들 수 있다. 이러한 폴리에틸렌 글라이콜은 20 몰% 이하의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글라이콜을 공중합된 형태로 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글라이콜은 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 이중 캡핑된 폴리알킬렌 글라이콜이다.

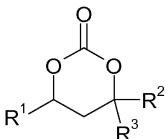
- [0059] 적합한 폴리알킬렌 글라이콜(폴리에틸렌 글라이콜이 특히 적절함)의 분자량(M_w)은 400 g/mol 이상일 수 있다.
- [0060] 적합한 폴리알킬렌 글라이콜(폴리에틸렌 글라이콜이 특히 적절함)의 분자량(M_w)은 5,000,000 g/mol 이하, 바람직하게는 2,000,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [0061] 적합한 비환형 에터의 예로는, 예컨대 다이아이소프로필 에터, 다이-n-뷰틸에터, 1,2-다이메톡시에탄, 1,2-다이에톡시에탄, 바람직하게는 1,2-다이메톡시에탄을 들 수 있다.
- [0062] 적합한 환형 에터의 예로는 테트라하이드로퓨란 및 1,4-다이옥세인을 들 수 있다.
- [0063] 적합한 비환형 아세탈의 예로는, 예컨대 다이메톡시메탄, 다이에톡시메탄, 1,1-다이메톡시에탄 및 1,1-다이에톡시에탄을 들 수 있다.
- [0064] 적합한 환형 아세탈의 예로는 1,3-다이옥세인 및 특히 1,3-다이옥솔란을 들 수 있다.
- [0065] 적합한 비환형 유기 카보네이트의 예로는 다이메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 다이에틸 카보네이트를 들 수 있다.
- [0066] 적합한 환형 유기 카보네이트의 예로는 하기 화학식 1 및 2의 화합물을 들 수 있다:

화학식 1



[0067]

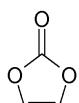
화학식 2



[0068]

- [0069] 상기 식에서,
- [0070] R^1 , R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이하고, 수소 및 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-}$ 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, 아이소뷰틸, sec-뷰틸 및 tert-뷰틸로부터 선택되고,
- [0071] 바람직하게는 R^2 및 R^3 은 모두 tert-뷰틸은 아니다.
- [0072] 특히 바람직한 양태에서, R^1 은 메틸이고 R^2 및 R^3 은 각각 수소이거나, 또는 R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 수소이다.
- [0073] 또 다른 바람직한 환형 유기 카보네이트는 하기 화학식 3의 바이닐렌 카보네이트이다:

화학식 3



[0074]

- [0075] 추가의 바람직한 용매는 또한 상기 언급된 용매의 플루오르화 유도체, 특히 환형 또는 비환형 에터, 환형 또는 비환형 아세탈 또는 환형 또는 비환형 유기 카보네이트의 플루오르화 유도체이고, 각각의 하나 이상의 수소 원

자는 불소 원자로 대체된다.

[0076] 용매는 바람직하게는 무수 상태, 즉, 예컨대 칼 피셔(Karl Fischer) 적정법에 의해 측정가능한, 1 ppm 내지 0.1 중량%의 범위의 함수량을 가진다고 공지된 것에 사용된다.

[0077] 본 발명의 한 양태에서, 재충전가능한 전기화학 셀은 하나 이상의 전도성 염, 바람직하게는 리튬 염을 포함한다. 적합한 리튬 염의 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₂, LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃, 리튬 이미드, 예컨대 LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂(이때, n은 1 내지 20의 정수임), LiN(SO₂F)₂, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, 및 일반식 (C_nF_{2n+1}SO₂)_mLi의 염을 들 수 있고, m은 하기에 정의된 바와 같다:

[0078] m = 1 (X가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우)

[0079] m = 2 (X가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우)

[0080] m = 3 (X가 탄소 및 규소로부터 선택되는 경우)

[0081] 바람직한 전도성염은 LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 LiPF₆ 및 LiN(CF₃SO₂)₂이다.

[0082] 적합한 용매의 예로는 특히 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트 및 상기 용매의 둘 이상의 혼합물(특히 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트 또는 다이에틸 카보네이트의 혼합물)을 들 수 있다.

[0083] 본 발명의 한 양태에서, 재충전가능한 전기화학 셀은 추가의 전극을, 예컨대 기준(reference) 전극으로서 포함할 수 있다. 적합한 추가의 전극은, 예컨대 리튬 와이어이다.

[0084] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 높은 전압, 높은 에너지 밀도 및 양호한 안정성을 나타낸다. 보다 특별하게, 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 개선된 사이클링 안정성을 나타낸다.

[0085] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 금속-공기 배터리, 특히 리튬-공기 배터리에 결합될 수 있다.

[0086] 따라서, 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 재충전가능한 전기화학 셀의 금속-공기 배터리, 특히 리튬-공기 배터리에서의 용도를 추가로 제공한다.

[0087] 본 발명은 하나 이상의 상기 기재된 바와 같은 재충전가능한 전기화학 셀을 포함하는 금속-공기 배터리, 특히 리튬-공기 배터리를 추가로 제공한다.

[0088] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 본 발명의 금속-공기 배터리에서, 특히 리튬-공기 배터리에서, 예컨대 직렬 연결 또는 병렬 연결로 서로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다.

[0089] 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 특히 높은 용량, 반복된 충전 후에도 높은 성능 및 상당히 지연된 셀 수명을 나타낸다. 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀은 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거(예컨대, 페델렉(pedelec)), 항공기, 선박 또는 고정식 에너지 저장소용으로 매우 적절하다. 이러한 용도는 본 발명의 추가 부분을 형성한다.

[0090] 본 발명은 상기 기재된 재충전가능한 전기화학 셀의 자동차, 전기 모터에 의해 작동되는 자전거, 항공기, 선박 또는 고정식 에너지 저장소에서의 용도를 추가로 제공한다.

[0091] 장치 내에서 본 발명의 금속-공기 배터리, 특히 리튬-공기 배터리의 사용은 재충전 전 연장된 작동 시간 및 연장된 작동 시간 동안 보다 작은 용량의 감소를 야기한다. 만약 보다 낮은 에너지 밀도를 갖는 전기화학 셀로 동일한 작동 시간을 달성하고자 한다면, 보다 큰 중량의 전기화학 셀이 수용되어 할 것이다.

[0092] 따라서, 본 발명은 또한 장치(특히, 이동(mobile) 장치) 내에서, 본 발명의 금속-공기 배터리(특히, 리튬-공기 배터리)의 용도를 제공한다. 이동 장치의 예로는 운송 수단, 예컨대 자동차, 자전거, 항공기, 또는 보트 또는 선박과 같은 수상 운송 수단을 들 수 있다. 이동 장치의 다른 예로는 휴대 가능한 것, 예컨대 컴퓨터(특히, 랩탑), 전화기 또는 전동 기구(예컨대, 건설 분야로부터 특히 드릴, 배터리-구동의 스크류드라이버(screwdriver) 또는 배터리-구동의 태커(tacker))를 들 수 있다.

[0093] 본 발명을 제한하려는 것은 아니지만, 본 발명을 하기 실시예에 의해 설명한다.

- [0094] % 단위는 달리 명시적으로 언급되지 않는 한 중량%를 기준으로 한다.
- [0095] [실시예]
- [0096] I. 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 제조
- [0097] I.I 캐쏘드 활성 물질의 잉크의 제조
- [0098] 잉크를 제조하기 위하여, 180 mg의 흑연화 카본 블랙(일본의 타나카(Tanaka)로부터 입수 가능한 불칸(Vulcan) XC72 유형의 흑연화 카본 블랙; N₂ BET 표면적: 92.5 m²/g)과 4.1 g의 아이소프로판올을 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 소노트로드(sonotrode) 상에 전분산시켰다. 브랜슨 250 디지털 프로브 소니파이어(Branson 250 digital probe sonifier)를 이용하여 20분 동안 분산시켰다. 이어서, 0.85 g의 리튬-내피온 혼탁액(리티온®(LITHion®) 혼탁액(아이소프로판을 중 10.6%의 리튬-교환 내피온®))을 분산된 혼합물에 첨가하면서 교반하고, 혼합물을 추가로 30초 동안 교반하였다.
- [0099] I.II 캐쏘드의 제조
- [0100] 제조된 잉크를 메이어 로드법(Mayer rod method)을 사용하여 셀가드(Celgard)로부터 입수 가능한 셀가드® C480(Celgard® C480) 세퍼레이터(3중층 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 맴브레인; 두께 약 21.5 μm)에 도포하고 실온에서 건조하였다. 캐쏘드를 코팅된 세퍼레이터 밖으로 15 mm의 지름을 갖는 원판으로 빼낸(punched) 후, 부치(Buchi) 유리 오븐에서 감압 하에 95°C에서 6시간 동안 건조하였다. 제조된 카본 하중은 캐쏘드 1cm² 당 0.41 mg의 탄소였다.
- [0101] I.III 본 발명의 재충전가능한 전기화학 셀의 조립 및 작동
- [0102] 사용된 전해질은 프로필렌카보네이트(PC, 알드리치(Aldrich), 99.7%) 및 1,2-다이메톡시에탄(DME, 알드리치, 99.5%)의 1:2 비율의 혼합물 중 1M의 LiPF₆(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 99.99%)였다. 전해질의 함수량은 4 ppm 미만이었다(칼 피셔 적정에 의해 측정함). 리튬-산소 셀을 아르곤-함유 글로브박스(glovebox)에 설치하였다. 문헌[Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (6) A70 (2010)]에 기재된 바와 같이 셀을 설치하고 사용하였다. 리튬 포일을 애노드로서 사용하고, 40 μl의 전해질을 리튬 포일에 도포하였다. 이어서, 2장의 셀가드® C480 세퍼레이터를 배치하고 40 μl의 전해질을 세퍼레이터에 추가로 첨가하였다. 이어서, 캐쏘드(코팅된 세퍼레이터)를 배치하고 40 μl의 전해질을 추가로 첨가하였다. 스테인리스 강 메쉬(SAE 등급 316Ti)를 또한 캐쏘드 쪽의 출력 전도체로서 사용하였다. 셀을 폐쇄하고(스크류 당 6 Nm) 순수 산소를 이용하여 80 ml/분으로 35분 동안 펴지하였다. 셀을 정적-직류 전기(galvanostatically)로 방전시키고 프랑스의 바이오-로직(Bio-Logic)으로부터 입수 가능한 VMP3을 사용하여 충전하였다.
- [0103] 전류는, 2.0 V 이상(방전 시) 4.5 V 이하(충전 시)의 셀 포텐셜에서 0.05 mA/cm² 전극(120 mA/g탄소)였다.