

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6494854号
(P6494854)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 12/08 (2006.01)

H O 1 M 12/08 K

H O 1 M 4/96 (2006.01)

H O 1 M 4/96 B

H O 1 M 4/90 (2006.01)

H O 1 M 4/90 M

H O 1 M 4/92 (2006.01)

H O 1 M 4/96 M

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-500714 (P2018-500714)
 (86) (22) 出願日 平成29年1月16日 (2017.1.16)
 (65) 公表番号 特表2018-520487 (P2018-520487A)
 (43) 公表日 平成30年7月26日 (2018.7.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/000535
 (87) 国際公開番号 W02017/126855
 (87) 国際公開日 平成29年7月27日 (2017.7.27)
 審査請求日 平成30年1月9日 (2018.1.9)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0006885
 (32) 優先日 平成28年1月20日 (2016.1.20)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0007064
 (32) 優先日 平成29年1月16日 (2017.1.16)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ドン・ウク・イ
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 ン・グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属触媒が部分導入された副反応防止膜を有するリチウム-空気電池の正極、これを含むリチウム-空気電池及びこの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性集電体；

前記多孔性集電体の一面にコーティングされる炭素系導電材；

前記炭素系導電材の表面にコーティングされる副反応防止膜；及び

前記副反応防止膜の表面に散発的に部分導入される金属触媒；を含み、

前記副反応防止膜は、伝導性金属酸化物を含み、

前記伝導性金属酸化物は、酸化インジウムスズ、インジウム亜鉛酸化物、アンチモン含有酸化スズ、フッ化酸化スズ、アルミニウム酸化亜鉛、酸化マグネシウムインジウム、ガリウム亜鉛酸化物、インジウムガリウム酸化物、インジウム - ガリウム - 亜鉛酸化物、ニオブウム - ストロニウム - チタン酸化物、酸化カドミウムインジウム、BZO、SZO、酸化インジウム、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された1種を含むことを特徴とするリチウム - 空気電池用正極。

【請求項 2】

前記副反応防止膜の厚さは5～30nmであることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム - 空気電池用正極。

【請求項 3】

前記炭素系導電材は、黒鉛系、活性炭系、カーボンブラック系、炭素繊維、炭素ナノ構造体、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された1種を含むことを特徴とする、請求項1に記載のリチウム - 空気電池用正極。

【請求項 4】

前記金属触媒は、ルテニウム、パラジウム、白金、金、ニッケル、銅、銀、亜鉛、鉛、カドミウム、スズ、チタン、及びこれらの合金、これらの酸化物、硫化物またはセレン化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム - 空気電池用正極。

【請求項 5】

前記金属触媒は、上記炭素系導電材 100 重量部に対して 10 ~ 50 重量部で含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム - 空気電池用正極。

【請求項 6】

前記金属触媒の平均粒径は 1 ~ 10 nm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム - 空気電池用正極。

10

【請求項 7】

リチウム - 空気電池用正極の製造方法において、

i) 多孔性集電体に炭素系導電材をコーティングする段階；

ii) 前記炭素系導電材の表面に副反応防止膜を蒸着する段階；及び

iii) 前記副反応防止膜に金属触媒を導入させる段階；を含み、

前記副反応防止膜は、伝導性金属酸化物を含むことを特徴とするリチウム - 空気電池用正極の製造方法。

【請求項 8】

前記 ii) 段階の蒸着は、スパッタリングまたは熱気相蒸着で行うことを特徴とする、請求項 7 に記載のリチウム - 空気電池用正極の製造方法。

20

【請求項 9】

前記伝導性金属酸化物は、酸化インジウムスズ、インジウム亜鉛酸化物、アンチモン含有酸化スズ、フッ化酸化スズ、アルミニウム酸化亜鉛、酸化マグネシウムインジウム、ガリウム亜鉛酸化物、インジウムガリウム酸化物、インジウム - ガリウム - 亜鉛酸化物、ニオブウム - ストロントリウム - チタン酸化物、酸化カドミウムインジウム、 BZO 、 SZO 、酸化インジウム、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された 1 種を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載のリチウム - 空気電池用正極の製造方法。

【請求項 10】

リチウム負極；正極；これらの間に介在される分離膜、及び電解質を含むリチウム - 空気電池において、

30

前記正極は、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載のリチウム - 空気電池用正極であることを特徴とするリチウム - 空気電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本出願は、2016 年 1 月 20 日付韓国特許出願第 10 - 2016 - 0006885 号及び 2017 年 1 月 16 日付韓国特許出願第 10 - 2017 - 0007064 号に基礎した優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として含む。

【0002】

40

本発明は、表面に散発的に金属触媒が部分導入された副反応防止膜を有するリチウム - 空気電池の正極及びこの製造方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

金属 - 空気電池は、金属燃料極（負極）にリチウム（Li）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、鉄（Fe）、カルシウム（Ca）及びナトリウム（Na）のような金属を使用し、正極活物質として空気中の酸素を利用する電池である。また、金属 - 空気電池は、負極の金属イオンを酸素と反応させて電気を生産し、既存の二次電池と違って、電池の内部に正極活物質を予め持っている必要がないので、軽量化が可能である。また、容器内に負極物質を大量に保存することができて、理論的に大きい容量

50

と高いエネルギー密度を示すことができる。

【0004】

金属 - 空気電池は、金属燃料極（負極）と酸素空気極（正極）から構成されている。放電時、金属燃料極の酸化によって金属イオンが形成され、生成された金属イオンは電解質を横切って酸素空気極へと移動するようになる。酸素空気極では、外部の酸素が酸素正極の空隙内部の電解質に溶解されて還元される。

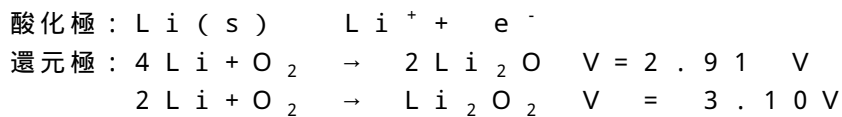
【0005】

金属 - 空気電池の中で、特にリチウム - 空気電池は、一般的にリチウムイオンの吸蔵 / 放出が可能な負極、空気中の酸素を正極活物質にして酸素の酸化還元触媒を含む正極を備え、上記正極と負極の間にリチウムイオンの伝導性媒体を備える。リチウム - 空気電池の理論エネルギー密度は 3000 Wh/kg 以上で、これはリチウムイオン電池より約 10 倍のエネルギー密度にあたる。同時に、リチウム - 空気電池は、環境に優しいし、リチウムイオン電池より改善された安全性を提供することができるので、開発が多く行われている。

【0006】

リチウム - 空気電池の電気化学的特性を決める重要な要因として、電解質システム、正極構造、優れた空気還元極触媒、炭素支持体の種類、酸素圧力などがあり、リチウム - 空気二次電池で起きる反応式は下記反応式 1 のとおりである。

（反応式 1）



【0007】

すなわち、放電時に負極から生成されたリチウムが正極の酸素気体と接触してリチウム酸化物が生成されるし、酸素は還元 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) されて酸素陰イオンが発生する。逆に、充電の際にリチウム酸化物が還元され、酸素が酸化 (Oxygen Evolution Reaction: OER) しながら酸素気体が発生する。

【0008】

放電する間に形成される上記固体リチウム酸化物は、有機溶媒にあまり溶解されないし、固体酸化物として存在して正極である炭素電極の反応サイトに蓄積され、酸素のチャンネルを防いで酸素の拡散を阻害する。つまり、酸素とリチウムイオンの接触を妨害するだけでなく、正極である炭素の気孔 (Pore) を防ぐので、リチウム酸化物を形成し難くなるので、容量発現が難しく 2 次電池の特性が低下する。また、充電時の副反応堆積物によって電荷伝達が阻害され、高抵抗、高電圧が形成されるし、これによる電解液分解反応によって電池劣化が発生する問題点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】韓国公開特許公報第 2015 - 0022095 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述したように、リチウム - 空気電池の固体リチウム酸化物と副反応堆積物は、充電する際に過電圧を上昇させて充放電エネルギーの効率を低下させ、又は電解液内溶媒の分解を引き起こすが、このような反応は主に炭素系導電材表面の欠陥 (Defect) から発生する。このような反応を防止するために、金属または金属酸化物系触媒が主に使用されているが、依然として問題を解決できない実情である。

【0011】

したがって、本発明の目的は炭素系導電材と電解液間の界面を最初から遮断することに

より、充電過電圧が減少し、サイクル寿命が改善されたりチウム - 空気電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的を達成するために、本発明は、多孔性集電体の一面にコーティングされる炭素系導電材；前記炭素系導電材の表面にコーティングされる副反応防止膜；及び前記副反応防止膜の表面に散発的に部分導入される金属触媒を含み、前記副反応防止膜は、伝導性金属酸化物であることを特徴とするリチウム - 空気電池用正極を提供する。

【0013】

また、本発明は前記正極を含むリチウム - 空気電池を提供する。

10

【0014】

また、本発明は、i) 多孔性集電体に炭素系導電材をコーティングする段階；ii) 前記炭素系導電材の表面に副反応防止膜を蒸着する段階；及びiii) 前記副反応防止膜に金属触媒を導入させる段階；を含み、前記副反応防止膜は、伝導性金属酸化物を含むことを特徴とするリチウム - 空気電池用正極の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるリチウム - 空気電池は、伝導性炭素表面と電解質界面での副反応を抑制することにより、電解液分解を引き起こさないもので、長期的に安定化してサイクル寿命が向上される。また、副反応防止膜表面にさらに担持された触媒粒子によって過電圧が効果的に低減され、高電圧による電解液分解抑制効果を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のリチウム - 空気電池の概略的な断面図である。

【図2】本発明による実施例1と、比較例1及び2の充放電曲線を比較したデータを示す図である。

【図3】本発明による実施例1と、比較例1及び2のサイクル容量を比較したデータを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

30

本発明は、正極活物質である炭素系導電材の表面を副反応防止膜でコーティングして電解液との接触を遮断し、これに金属触媒を導入して酸素の酸化還元反応を図ろうとする。

【0018】

以下、本発明の好ましい実施例を添付の例示図に基づいて詳しく説明する。このような図面は本発明を説明するための一具現例に属して様々な形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。このとき、図面では本発明を明確に説明するために、説明と関係のない部分を省略し、明細書全体にわたって類似の部分に対しては類似の図面符号を使用した。また、図面で示された構成要素の大きさ及び相対的大きさは、実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために小さくし、又は誇張したこともある。

【0019】

40

本明細書において、「～」を使って示した数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値と最大値として含む範囲を示す。また、本明細書において、「これらの組み合わせ」という特別な表現がない限り、2つ以上を混合または結合して一つの要素として適用し、又はそれぞれを個別要素として適用することのいずれも含む意味であって、上記適用形態に拘わらず、それぞれの組み合わせは1種と見做される。

【0020】

(リチウム - 空気電池用正極)

図1は、本発明で示すリチウム - 空気電池の概略的な断面図であって、これを参照してより具体的に説明すれば、正極100、負極200、これらの間に介在される分離膜300及び電解液400を含んで構成されたりチウム - 空気電池において、上記正極100は

50

多孔性集電体 10；多孔性集電体 10 の一面にコーティングされる炭素系導電材 20；上記炭素系導電材 20 の表面にコーティングされる副反応防止膜 30；及び上記副反応防止膜 30 の表面に金属触媒 40 が散発的に部分導入される構造を有する。

【0021】

本発明における導入とは、上記副反応防止膜 30 と上記金属触媒 40 の間の静電的引力またはファンデルワールス (van der Waals) 引力によって、金属触媒 40 が副反応防止膜 30 に引かれ、埋め込まれるように担持され、又はコーティングされた状態を意味する。

【0022】

本発明の多孔性集電体 10 は、気体透過性を有する多孔性集電体であって、好ましくは、多孔性カーボンパルプ、多孔性カーボンペーパーであってもよく、他にも発泡金属 (Foamed metal)、金属ファイバー (Metal fiber)、多孔性金属 (Porous metal)、エッチングされた金属 (Etched metal)、前後に凹凸化した金属などの多孔性 3 次元集電体や不織布体などが可能である。また、炭素系導電材 20 の内部にも多数の気孔が存在することができ、このような気孔は酸素を含む空気の透過率を高めて、多数の活性座 (Active site)、大きい空隙体積 (Pore volume) 及びその比表面積 (High specific surface area) を有するので、正極反応サイトを提供するのに好ましい。

【0023】

本発明における炭素系導電材 20 は、ナノ単位の大きさを有する粒子または構造体であって、比表面積が広く、電気伝導度が高い多孔性炭素粉または炭素構造体を使うことが好ましく、例えば、黒鉛系、活性炭系、カーボンブラック (Carbon black) 系、炭素繊維系、炭素ナノ構造体、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された 1 種を含むことが好ましいが、これに制限されない。

【0024】

特に、本発明において、副反応防止膜 30 として伝導性金属酸化物を利用して上述した炭素系導電材 20 をコーティングし、炭素系導電材 20 と電解液 400 との物理的遮断を通じて副反応生成物の堆積を抑制しようとする。このような伝導性金属酸化物でコーティングして表面を改質する場合、電解質との界面反応の他、界面の低い抵抗性が電池性能の向上に寄与することになる。

【0025】

本発明による伝導性金属酸化物は、酸化インジウムスズ (ITO、Indium Tin Oxide)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO、Indium Zinc Oxide)、アンチモン含有酸化スズ (ATO、Antimony Tin Oxide)、フッ化酸化スズ (FTO、Fluoro Tin Oxide)、アルミニウム酸化亜鉛 (AZO、Aluminum Zinc Oxide)、酸化マグネシウムインジウム (Magnesium Indium Oxide)、ガリウム亜鉛酸化物 (GZO、Gallium Zinc Oxide)、インジウムガリウム酸化物 (Gallium Indium Oxide)、インジウム - ガリウム - 亜鉛酸化物 (IGZO、Indium Gallium Zinc Oxide)、ニオブウム - ストロントウム - チタン酸化物 (Nb-STO、Niobium Strontium Titanium Oxide)、酸化カドミウムインジウム (Indium Cadmium Oxide)、BZO (Boron Zinc Oxide)、SZO (SiO_2 - ZnO)、酸化インジウム (In_2O_3)、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された 1 種を含むことができるし、好ましくは酸化インジウムスズ (ITO)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) を適用する。

【0026】

伝導性金属酸化物の中で、酸化インジウムスズ (ITO) やインジウム亜鉛酸化物 (IZO) のように、広いバンドギャップ、低い抵抗値、可視光線領域で高い透過率を有する透明伝導性酸化物 (TCO) は、太陽電池 (Solar cell)、タッチパネル (T

10

20

30

40

50

ouch panels)、Heat mirrors、OLED (Organic electroluminescence devices)、LCD (Liquid crystal displays) に利用され、これらは金属酸化物であるにも拘わらず金属に準ずる電気伝導性を有するため、正極に伝導性を与えながらも、炭素欠陥 (Defect) 部分を完全に被覆することで電解液 400 との物理的遮断ができるので、本発明の副反応防止膜 30 として最も好ましい。

【0027】

また、上記副反応防止膜 30 の厚さは、5 ~ 30 nm の範囲内であることが好ましいが、5 nm 未満である場合は炭素系導電材 20 が電解液 400 に露出される危険があり、30 nm を超過する場合は炭素系導電材 20 の微細空隙 (Pore) の構造を変化させて大きさを減少させるので、多量の放電生成物 (例えば、 Li_2O_2) を担持しにくいためである。

【0028】

本発明の金属触媒 40 は、放電時生成されるリチウム酸化物 (Li_2O_2 または Li_2O) の結合を弱くし、又は破壊することができる公知の金属または金属化合物を使うことが好ましい。例えば、金属触媒 40 は、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、スズ (Sn)、チタン (Ti) 及びこれらの合金、これらの酸化物、硫化物またはセレンウム化合物であり、好ましくは酸化ルテニウム (RuO_2) を適用する。

【0029】

上記金属触媒 40 は、上記炭素系導電材 20 の 100 重量部に対して 10 ~ 50 重量部が含まれるようにし、このような金属触媒 40 は平均粒径が 1 ~ 10 nm のものを使うことが本発明による効果を確保するために好ましい。

【0030】

(リチウム - 空気電池用正極の製造方法)

前述の構成要素を有するリチウム空気電池用正極は、i) 多孔性集電体に炭素導電材をコーティングする段階; ii) 上記炭素導電材を含むように、その表面に副反応防止膜で伝導性金属酸化物を蒸着する段階; 及び iii) 上記副反応防止膜に金属触媒を導入させる段階を経て製造することができるし、以下で各段階別に詳しく説明する。

【0031】

まず、多孔性集電体に炭素導電材をコーティングする。上述した炭素系導電材とバインダーをそれぞれ 9 : 1 ~ 7 : 3 の重量比で混ぜて、溶媒に分散してスラリー組成物を作った後、多孔性集電体の上に塗布して乾燥することができる。

【0032】

上記バインダーは、炭素系導電材の間の結合を図り、集電体にこれらを固定させる役割をする。本発明ではその種類を特に限定せずに、当業界で公知されたバインダーであれば、いずれも使用可能である。例えば、アクリル系バインダー、フッ素樹脂系バインダー、ゴム系バインダー、セルロース系バインダー、ポリアルコール系バインダー、ポリオレフィン系バインダー、ポリイミド系バインダー、ポリエステル系バインダー、シリコン系バインダー、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された 1 種が可能であり、より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene、PTFE)、フッ化ポリビニリデン (PVDF: Polyvinylidene fluoride)、及びその共重合体又はセルロースを適用することができ、より好ましくは、フッ化ポリビニリデン (PVDF: polyvinylidene fluoride) を使うことができる。

【0033】

上記スラリー形成のための溶媒としては、水または有機溶媒が可能であり、有機溶媒はイソプロピルアルコール、N - メチルピロリドン (N - Methyl - 2 - pyrrolidone: NMP)、アセトン及びこれらの組み合わせからなる群より選択された 1 種

10

20

30

40

50

を適用することが可能である。

【0035】

上記多孔性基材の上にコーティングする方法には制限がないが、例えば、コーティングドクターブレード (Doctor blade coating)、ディップコーティング (Dip coating)、グラビアコーティング (Gravure coating)、スリットダイコーティング (Slit die coating)、スピンコーティング (Spin coating)、コンマコーティング (Comma coating)、バーコーティング (Bar coating)、リバースロールコーティング (Reverse roll coating)、スクリーンコーティング (Screen coating)、キャップコーティング (Cap coating) の方法などでコーティングすることができる。

10

【0036】

また、上記コーティングの後、100～150 に加熱した真空オーブンで12～36時間乾燥することができる。上記乾燥段階を通じて、スラリーの中に含まれた溶媒を蒸発させることによって、炭素系導電材と集電体の決着力を図ると同時に、多孔性集電体の内部フレームまで炭素系導電材を均一に分散させて結合するようになる。

【0037】

次に、上記コーティングされた炭素系導電材を含むように、多孔性集電体の全面にかけて伝導性金属酸化物を蒸着することで副反応防止膜を形成する。好ましくは、上記炭素系導電材がコーティングされた多孔性集電体に、上述した伝導性金属酸化物の中で選択された1種を乾式蒸着し、一例としてスパッタリング (Sputtering) または熱気相蒸着 (Thermal Evaporation) 方法で蒸着することができる。

20

【0038】

より具体的には、イオンビームスパッタリング (Ion beam sputtering)、DCスパッタリング (dc sputtering)、RF-スパッタリング (RF-sputtering) または熱蒸発真空蒸着 (Thermal evaporation deposition) で蒸着することができ、また、このような方法は、常温で高い蒸着率を有し、非毒性ガスを放出、作業が容易且つ安全であり、大面積の基板に蒸着できるという特徴がある。また、このような方法は、副反応防止膜の厚さを調節することが容易だけでなく、原子層蒸着法 (ALD) に比べて安価で、比較的均一な蒸着表面を量産することができる長所がある。

30

【0039】

次に、上記副反応防止膜に金属触媒を導入してリチウム - 空気電池用正極を製造する。金属触媒を副反応防止膜に導入する方法には制限がなく、また、一例として、上記製造された副反応防止膜がコーティングされた炭素系導電材を金属前駆体が入ったピーカーに浸漬した後、蒸溜水に浸漬する過程を繰り返すことで金属酸化物を導入することができる。上記金属前駆体が入ったピーカーから金属陽イオンを得て、蒸溜水から酸素陰イオンを得る簡単な工程を通じて金属酸化物の導入が可能である。

【0040】

上記の工程を経て製造された正極は、リチウム - 空気電池に容易に導入して電解質と炭素系導電材の間の接触を元から遮断する。

40

【0041】

(リチウム - 空気電池)

本発明は、図1に図示されたように、正極100；負極200；その間に介在される分離膜300及びこれらに含浸される電解液400を備えるリチウム - 空気電池を提供する。本発明の一具現例によるリチウム - 空気電池は、前述の実施状態による多孔性コーティング層の少なくとも一面に備えられた分離膜を含むことで、金属空気電池の通常構成及び成分を有することができる。この時、上記正極100で多孔性集電体10の炭素系導電材20、副反応防止膜30、及び金属触媒40が形成される一面は電解液400に含浸されるように配置することが好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

リチウム - 空気電池を駆動する際に、電極 1 0 0、2 0 0 はこれと接する電解液 4 0 0 によって副反応が発生する。すなわち、リチウムイオンと電解液内の溶媒と反応してリチウムカーボネートまたはリチウムカルボキシレートの物質が生成され、これは電池特性の低下を引き起こす。上記副反応は、負極 2 0 0 よりは主に正極 1 0 0 から発生する。ここで本発明では副反応防止膜 3 0 と金属触媒 4 0 を電解液 4 0 0 に含浸されるように配置することで、上記正極 1 0 0 で発生する副反応を抑制し、又は生成された反応物の分解を促進する。同時に、金属触媒 4 0 自体の電気化学的反応性を向上させる効果を示し、結果的にリチウム - 空気電池の電池容量を増加させると同時にサイクル特性を向上させる。

【 0 0 4 3 】

図 1 では、本発明の一具現例によるリチウム - 空気電池の断面構造を概略的に示す。この時、正極、負極及び電解質は、当技術分野に公知されたものを適用することができる。

【 0 0 4 4 】

本発明のリチウム - 空気電池は、前述した正極 1 0 0 を適用し、上記正極 1 0 0 の厚さは特に限定しないが、好ましくは、1 0 ~ 1 0 0 μ m であり、より好ましくは、上記正極の厚さは 2 0 ~ 6 0 μ m である。

【 0 0 4 5 】

本発明の一具現例によれば、上記負極 2 0 0 の負極活物質は、リチウム金属、リチウム金属基盤の合金、リチウム化合物及びリチウム挿入 (I n t e r c a l a t i o n) 物質からなる群より選択されることができる。

【 0 0 4 6 】

特に、リチウム金属基盤の合金としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al 及び Sn からなる群より選択される 1 種以上の物質とリチウムとの合金であってもよく、リチウム化合物はリチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成する物質であってもよく、例えば、酸化スズ (S n O ₂)、窒化チタン (T i N) またはリーコン (R e c o n) であってもよい。また、リチウム挿入物質とは、リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはデインターカレーションできる物質を意味し、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらの混合物であってもよい。

【 0 0 4 7 】

上記負極 2 0 0 の厚さは特に限定されないが、5 0 μ m 以上であってもよい。上記負極の厚さの上限値は、特に限定されず、厚いほど良いが、商用化の可能性を考慮する時、上記負極の厚さは 5 0 ~ 5 0 0 μ m であってもよい。

【 0 0 4 8 】

上記正極 1 0 0 と負極 2 0 0 の間には通常分離膜 3 0 0 が介在されることができる。上記分離膜 3 0 0 は、電極を物理的に分離する機能を有するもので、通常分離膜として使われるものであれば特に制限されずに使用可能であり、特に電解液イオンの移動に対して低い抵抗性を有し、電解液の含湿能力が優れたものが好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、上記分離膜 3 0 0 は、正極 1 0 0 と負極 2 0 0 を互いに分離または絶縁しながら正極と負極の間にリチウムイオンを輸送できるようにする。このような分離膜 3 0 0 は多孔性であり、非伝導性または絶縁性の物質からなってもよい。上記分離膜は、フィルムのような独立的な部材であり、または正極及び / または負極に加えられたコーティング層であってもよい。

【 0 0 5 0 】

具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン / プテン共重合体、エチレン / ヘキセン共重合体、及びエチレン / メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独で、またはこれらを積層して使うことができるし、または通常多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使うこ

10

20

30

40

50

とができるが、これに限定されない。

【0051】

本発明の一具現例によれば、上記電解液400は、イオン化が可能なリチウム塩及び有機溶媒を含む非水性電解液である。例えば、上記非水性電解液の溶媒は、エチレンカーボネート(Ethylene carbonate: EC)、プロピレンカーボネート(Propylene carbonate: PC)などのカーボネート、ジエチレンカーボネート(Diethylene carbonate)などの鎖状カーボネート、1,2-ジオキサン(1,2-Dioxane)などのエーテル類、アセトニトリル(Acetonitrile: AN)などのニトリル類、アミド類を使うことができるが、これに限定されない。これら中で一つまたは複数個を組み合わせる使用することができる。

10

【0052】

また、上記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiF 、 LiBr 、 LiCl 、 LiI 及び $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Li-TFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選択される一つまたは二つ以上を使うことができるが、これに限定されない。上記リチウム塩の濃度は、0.1~2.0Mの範囲内で使用することができる。リチウム塩の濃度が上記範囲に含まれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するので、優れた電解質性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

20

【0053】

本発明によるリチウム-空気電池の形態は制限されないし、例えば、コイン形、平板形、円筒形、角形、ボタン形、シート形、または積層形であってもよい。また、本発明によるリチウム-空気電池は、金属1次電池、金属2次電池のいずれにも使用可能である。また、電気自動車などに利用する大型電池にも適用することができる。さらに、本発明によるリチウム-空気電池を単位セルで含む電池モジュールを製作することも可能である。

【0054】

以下、実施例をもって本発明をより具体的に説明するが、下記実施例が本発明の範囲を制限することはなく、これは本発明を理解しやすくするためのものとして解釈しなければならない。

30

【0055】

<実施例1>

Step 1: 多孔性集電体に正極活物質コーティング

炭素系導電材(CNT)0.8gにバインダー(PVDF)がN-メチルピロリドン(N-Methyl-2-pyrrolidone: NMP)溶媒に溶解されたkf110を1.695g添加し、導電材対バインダーの割合を8:2となるように1次スラリーを製造した。以後、N-メチルピロリドン(NMP)をさらに25g添加してコーティングできる2次スラリーを製造した。上記2次スラリーを利用してカーボンペーパー(Carbon paper)の上にブレードコーティングをした。コーティングした後、予め120に加熱された真空オーブンで24時間以上乾燥させた。

40

【0056】

Step 2: 副反応防止膜コーティング

副反応防止膜として酸化インジウムスズ(ITO、Indium Tin Oxide)層をコーティングするためにスパッタリング工程を利用した。蒸着工程は常温で行われ、アルゴン(Ar)雰囲気下、約10nmの厚さを有するように行った。

【0057】

Step 3: 金属触媒導入

酸化ルテニウム触媒を導入するためにルテニウム前駆体溶液を用意した。ビーカーに、塩化ルテニウム(RuCl_2)が10mM濃度を有するように蒸留水に溶解させた前駆体溶液を用意した。また、別のビーカーには同じ量の蒸留水を容易して60に加熱した。

50

【 0 0 5 8 】

上記 S t e p 2 で副反応防止膜がコーティングされた正極をルテニウムイオンが含まれた水溶液と、60 に加熱された蒸留水にそれぞれ15秒、30秒間浸漬して取り出す過程を5回繰り返した。酸素陰イオンが蒸留水から担持されるので、別途洗浄過程は含ませていない。上記金属触媒が導入されたリチウム - 空気電池用正極を予め120 に加熱された真空オーブンで24時間以上乾燥した。

【 0 0 5 9 】

S t e p 4 : リチウム - 空気電池の製造

上記 S t e p 3 で製造された正極を利用して、アルゴン (A r) 雰囲気グローブボックス (G l o v e b o x) からコインセル (C o i n c e l l) の形で組み立てた。ステンレススチール材質の穿孔された下板に正極、分離膜 (G l a s s f i b e r) 、リチウム負極、ガスケット (G a s k e t) 、ステンレススチールコイン、スプリング、上板を順番に乗せ、圧力を加えてコインセルを組み立てた。電解液は、1 M の L i T F S I が溶解されたテトラエチレングリコールジメチルエーテル (T E G D M E : t e t r a e t h y l e n g l y c o l d i m e t h y l e t h e r) を使用した。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 1 >

炭素系導電材だけがコーティングされた正極を利用して上記実施例 1 と同様の方法 (S t e p 2 と S t e p 3 を除く) でリチウム - 空気電池を製造した。

【 0 0 6 1 】

< 比較例 2 >

上記実施例 1 の炭素系導電材に金属触媒である酸化ルテニウムがコーティングされた正極を利用して上記実施例 1 と同様の方法 (S t e p 2 を除く) でリチウム - 空気電池を製造した。

【 0 0 6 2 】

< 実験例 1 >

完成されたコインセルは、1気圧の酸素雰囲気中で放電及び充電実験を行った。放電、充電実験は炭素の重さに対して1,000 m A h / g の容量を基準とし、0.3 C / 0.1 C の方 / 充電速度で行った。炭素系導電材 (C N T) の正極と、副反応防止膜及び触媒層を担持した正極を使用したリチウム空気電池の充放電曲線及びサイクル容量の比較は図2及び図3に示した。

【 0 0 6 3 】

図2の充放電曲線を見ると、実施例1のリチウム - 空気電池が比較例1のリチウム - 空気電池に比べて電圧が低いため、過電圧が低減されたことが確認できるし、比較例2に比べては過電圧が多少高く測定されたが、これは無視できる程度と見られる。また、図3のサイクル容量曲線を見れば、比較例1の放電容量が30サイクル行った時大幅に落ちていし、比較例2は20サイクルを行う前に大きく落ちていることに対し、実施例1の放電容量は50サイクルが行われるまで最初の状態を維持することを確認した。

【 0 0 6 4 】

以上、本発明の好ましい実施例1について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、次の請求範囲で定義する本発明の基本概念を利用した当業者の多くの変形及び改良形態もまた本発明の権利範囲に属する。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 6 】

- 10 多孔性集電体
- 20 炭素系導電材
- 30 副反応防止膜
- 40 金属触媒
- 100 正極
- 200 負極

10

20

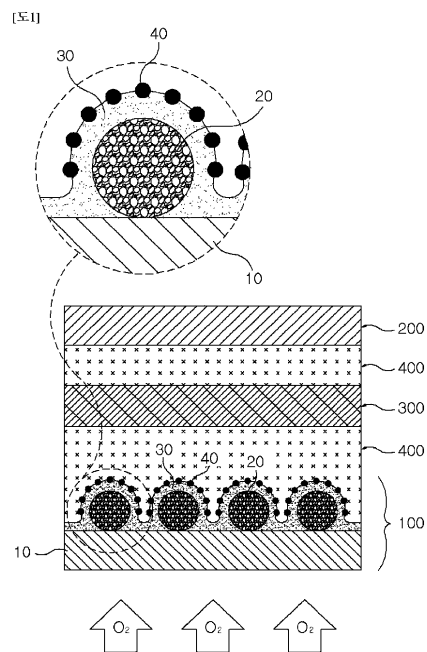
30

40

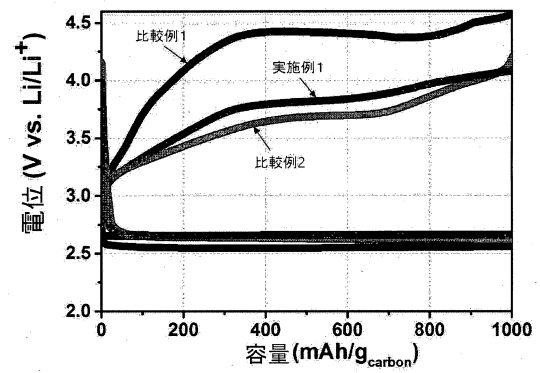
50

3 0 0 分離膜
4 0 0 電解液

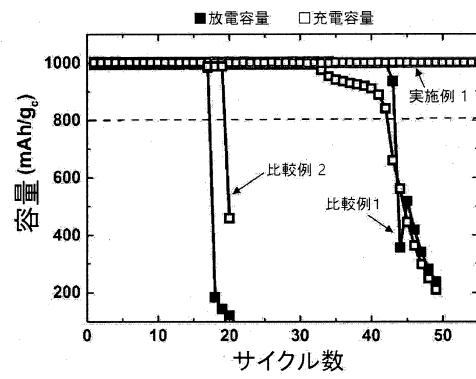
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/88 (2006.01) H 0 1 M 4/92
H 0 1 M 4/88 K

- (72)発明者 ビョン・ゴク・リュ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジェ・スン・ハン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジョン・ヒョン・チェ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 トゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ウン・キョン・チョ
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開２０１４ - ０７５２６９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 4 / 8 8
H 0 1 M 4 / 9 0
H 0 1 M 4 / 9 2
H 0 1 M 4 / 9 6
H 0 1 M 1 2 / 0 8