

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0057966
(43) 공개일자 2022년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/86 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/0232 (2016.01)
H01M 8/0234 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)

(21) 출원번호 10-2020-0143147

(22) 출원일자 2020년10월30일

심사청구일자 2020년10월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)

(72) 발명자

강용목

서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호(홍파
동, 경희궁자이 2단지)

박미희

서울특별시 강서구 초록마을로32길 29-5, 가동
B01호(가화빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

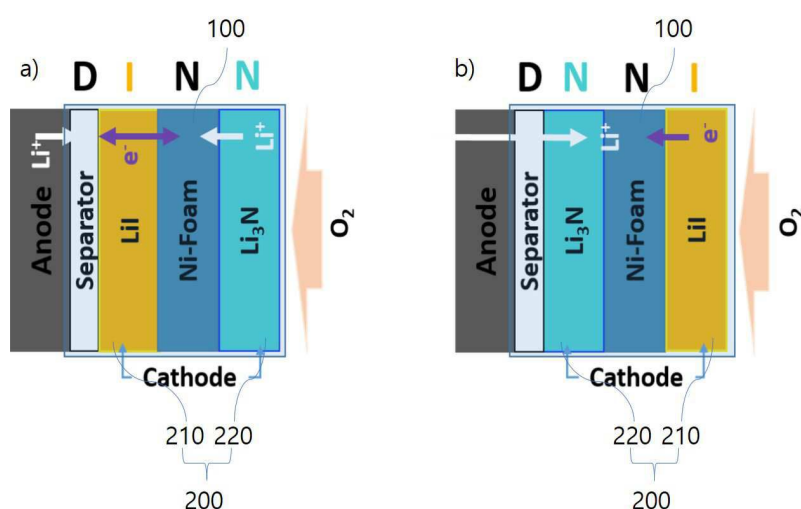
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극은 리튬음극, 분리막 및 공기전극으로 구성된 리튬-공기 이차전지에 있어서, 금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체와 함께 다층 구조체를 이루도록, 상기 전극 집전체의 상부와 하부에 배치되는 전도체층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8673 (2013.01)

H01M 4/8828 (2013.01)

H01M 4/8885 (2013.01)

H01M 8/0232 (2013.01)

H01M 8/0234 (2013.01)

(72) 발명자

조선용

서울특별시 종로구 난계로29가길 17, 806호 (익성
씨티하임오피스텔)

월슨 타마클로

서울시 중구 필동로3길 18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711121529

과제번호 2020M3D1A1110527

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

연구과제명 디지털 트윈 기술 기반 반응계면이 극대화된 금속-공기 전지용 3D 공기극 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2020.08.31 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬음극, 분리막 및 공기전극으로 구성된 리튬-공기 이차전지에 있어서,

금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체; 및

상기 전극 집전체와 함께 다층 구조체를 이루도록, 상기 전극 집전체의 상부와 하부에 배치되는 전도체층을 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전도체층은,

전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층; 및

리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층을 포함하되,

상기 제 1 전도체층과 상기 제 2 전도체층은 상기 전극 집전체의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 각각 배치되는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 다층 구조체는,

제 1 전도체층/전극 집전체/제 2 전도체층이 순차적으로 적층된 제 1 다층 구조체; 및

제 2 전도체층/전극 집전체/제 1 전도체층이 순차적으로 적층된 제 2 다층 구조체를 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 전도체층은,

전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5)의 질량비율로 포함하고,

상기 전자 전도성 물질은,

LiI, LiBr 및 InI₃로 이루어진 군과 tetrathiafulvalene(TTF), 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전자 전도성 물질을 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 2 전도체층은,

리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5) 의 질량비율로 포함하고,

상기 리튬이온 전도성 물질은,

Li_3N , Li_3PS_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 및 Li_3OCl 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전극 집전체는,

니켈, 알루미늄, 철 및 구리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 물질을 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 다층 구조체는,

전자가 상기 제 1 전도체층으로부터 리튬음극 및 상기 제 2 전도체층 방향으로 양방향 확산되도록 확산경로를 제공하고,

리튬이온이 리튬음극과 상기 제 2 전도체층으로부터 상기 전극 집전체 방향으로 양방향 확산되도록 확산경로를 제공하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 다층 구조체는,

전자가 제 1 전도체층으로부터 리튬음극 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공하고,

리튬이온이 리튬음극 및 상기 제 2 전도체층으로부터 제 1 전도체층 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 전도체층의 표면 상에서는 용액 메커니즘에 의해 toroidal 형태의 반응 생성물이 형성되는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 2 전도체층의 표면 상에서는 표면 메커니즘에 의해 film 형태의 반응 생성물이 형성되는 리튬-공기 이차전지용 공기전극.

청구항 11

전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 혼합하여 슬러리 형태의 제 1 전도체 혼합물을 제조하는 단계;

리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 혼합하여 슬러리 형태의 제 2 전도체 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제 1 전도체 혼합물과 상기 제 2 전도체 혼합물을 탄소 집전체 상에 코팅한 후 열처리하여 제 1 전도체층 및 제 2 전도체층을 각각 제조하는 단계; 및

제조된 제 1 전도체층과 제조된 제 2 전도체층을 금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 각각 적층하여 다층 구조체를 제조하는 단계를 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 전도체 혼합물을 제조하는 단계는:

전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5) 의 질량비율로 혼합하는 단계; 및

혼합된 혼합물을 용매에 분산시키는 단계를 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 전도체 혼합물을 제조하는 단계는:

리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5) 의 질량비율로 혼합하는 단계; 및

혼합된 혼합물을 용매에 분산시키는 단계를 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 전도체층 및 제 2 전도체층을 각각 제조하는 단계는:

섭씨 100 내지 140 도의 소결온도에서 3 내지 7 시간동안 열처리하는 단계를 포함하는 리튬-공기 이차전지용 공기전극 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 따른 공기전극을 포함하는 양극;

리튬음극; 및

상기 양극과 상기 리튬음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 리튬-공기 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-공기 이차전지는 음극에 리튬을 사용하고, 양극 활성물질로 공기 중의 산소를 이용하여 리튬 이온과 산소를 반응시켜 전기를 생산하며, 기존의 이차전지와 달리 전지 내부에 음극 물질을 대량으로 저장할 수 있어 이론적으로 큰 용량과 높은 에너지 밀도를 가지고 있다.

[0003] 이론적 연구에 따르면, 리튬-공기 이차전지는 현재 3,456Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 생성할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 상기 리튬-공기 이차전지는 최대 385 Wh/kg의 에너지 밀도를 가지며 시간 당 300 마일의 주행 거리를 제공할 수 있는 리튬 이온 이차전지를 활용한 일반적인 전기자동차의 주행거리 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

[0004] 그러나, 최근 공개된 프로토타입의 리튬-공기 이차전지의 전기화학적 에너지 저장 출력은 최대 이론값의 3분의 1에 불과한 것으로 보고되어 상용화까지는 아직 현실적으로 극복해야할 기술적 문제점이 많은 실정이다.

[0005] 이러한, 리튬-공기 이차전지의 에너지 밀도는 산소 환원 반응(ORR)의 결과로서의 용량 수율 및 산소 산화 반응의 결과(OER)로서의 방전 생성물을 분해하기 위한 과전압에 의존하며, 상기 산소 환원 반응과 산소 산화 반응은 삼상 경계와 상기 삼상 경계에서의 방전 생성물의 형성 및 분해에 의존한다.

[0006] 따라서, 상기한 바와 같이 리튬-공기 이차전지가 이론적인 에너지 밀도를 가지지 못하는 것은 양극의 구조 및 양극의 제한된 삼상 계면 반응으로부터 기인하는 것이며, 더 구체적으로, 화학적인 면에서 불연속적인 반응물의 공급문제와 물리적인 면에서 제한적인 삼상 계면으로 인해 방전 생성물의 형성과 성장에 한계점이 있는 것이다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 양극에 촉매를 도입 및 방전 생성물의 형성 및 분해에 영향을 미치는 반응 경로를 조정할 수 있는 전해질의 변형 등의 솔루션이 보고되고 있다.

[0008] 그러나, 상기한 솔루션들은 양극의 구조를 변경하여 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 방법은 전혀 개시하지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시예들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 산소 환원 반응과 산소 산화 반응이 발생하는 반응 영역을 확장함과 동시에 반응물의 반응 속도를 촉진시키는 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 리튬-공기 이차전지의 높은 이론적 방전 용량을 달성하고, 충방전수명 특성을 향상시키는 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극은 리튬음극, 분리막 및 공기전극으로 구성된 리튬-공기 이차전지에 있어서, 금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체와 함께 다층 구조체를 이루도록, 상기 전극 집전체의 상부와 하부에 배치되는 전도체층을 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 전도체층은, 전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층; 및 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층을 포함하되, 상기 제 1 전도체층과 상기 제 2 전도체층은 상기 전극 집전체의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 각각 배치된다.

[0013] 또한, 상기 다층 구조체는, 제 1 전도체층/전극 집전체/제 2 전도체층이 순차적으로 적층된 제 1 다층 구조체; 및 제 2 전도체층/전극 집전체/제 1 전도체층이 순차적으로 적층된 제 2 다층 구조체를 포함한다.

[0014] 또한, 상기 제 1 전도체층은, 전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합재를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5)

의 질량비율로 포함하고, 상기 전자 전도성 물질은, LiI, LiBr 및 InI_3 로 이루어진 군과 tetrathiafulvalene(TTF), 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전자 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제 2 전도체층은, 리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5) 의 질량비율로 포함하고, 상기 리튬이온 전도성 물질은, Li_3N , Li_3PS_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 및 Li_3OCl 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 리튬이온 전도성 물질을 포함한다.

[0016] 또한, 상기 전극 집전체는, 니켈, 알루미늄, 철 및 구리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 물질을 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 제 1 다층 구조체는, 전자가 상기 제 1 전도체층으로부터 리튬음극 및 상기 제 2 전도체층 방향으로 양방향 확산되도록 확산경로를 제공하고, 리튬이온이 리튬음극과 상기 제 2 전도체층으로부터 상기 전극 집전체 방향으로 양방향 확산되도록 확산경로를 제공한다.

[0018] 또한, 상기 제 2 다층 구조체는, 전자가 제 1 전도체층으로부터 리튬음극 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공하고, 리튬이온이 리튬음극 및 상기 제 2 전도체층으로부터 제 1 전도체층 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제 1 전도체층의 표면 상에서는 용액 메커니즘에 의해 toroidal 형태의 반응 생성물이 형성된다.

[0020] 또한, 상기 제 2 전도체층의 표면 상에서는 표면 메커니즘에 의해 film 형태의 반응 생성물이 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 실시예들에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법은 산소 환원 반응과 산소 산화 반응이 발생하는 반응 영역을 확장함과 동시에 반응물들의 반응 속도를 촉진시키는 효과가 있다.

[0022] 또한, 리튬-공기 이차전지의 높은 이론적 방전 용량을 달성하고, 충방전수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극을 개략적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 표면 메커니즘 및 용액 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제 1 전도체층과 제 2 전도체층의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 순환전압전류곡선 및 전기화학 임피던스 분광법에 의한 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 용량-전압 프로파일 및 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지와 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 리튬-공기 이차전지의 용량-전압 프로파일을 비교한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 상태에서, 제 1 전도체층과 제 2 전도체층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 9는 도 8에서의 제 1 전도체층과 제 2 전도체층과 인접한 니켈 전극 집전체 표면의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 이후에, 제 1 전도체층과 제 2 전도체층 표면을 X-선 광전자 분광법을 이용하여 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 다른 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술 되는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 만일 정의되지 않더라도, 여기서 사용되는 모든 용어들(기술 혹은 과학 용어들을 포함)은 이 발명이 속한 종래 기술에서 보편적 기술에 의해 일반적으로 수용되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적인 사전들에 의해 정의된 용어들은 관련된 기술 그리고/혹은 본 출원의 본문에 의미하는 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 해석될 수 있고, 그리고 여기서 명확하게 정의된 표현이 아니더라도 개념화되거나 혹은 과도하게 형식적으로 해석되지 않을 것이다.
- [0026] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다' 및/또는 이 동사의 다양한 활용형들 예를 들어, '포함', '포함하는', '포함하고', '포함하며' 등은 언급된 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 본 명세서에서 '및/또는' 이라는 용어는 나열된 구성들 각각 또는 이들의 다양한 조합을 가리킨다.
- [0027] 한편, 본 명세서 전체에서 사용되는 '~부', '~기', '~블록', '~모듈' 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미할 수 있다. 예를 들어 소프트웨어, FPGA 또는 ASIC과 같은 하드웨어 구성요소를 의미할 수 있다. 그렇지만 '~부', '~기', '~블록', '~모듈' 등이 소프트웨어 또는 하드웨어에 한정되는 의미는 아니다. '~부', '~기', '~블록', '~모듈'은 어드레싱 할 수 있는 저장 매체에 있도록 구성될 수도 있고 하나 또는 그 이상의 프로세서들을 재생시키도록 구성될 수도 있다.
- [0028] 따라서, 일 예로서 '~부', '~기', '~블록', '~모듈'은 소프트웨어 구성요소들, 객체지향 소프트웨어 구성요소들, 클래스 구성요소들 및 태스크 구성요소들과 같은 구성요소들과, 프로세스들, 함수들, 속성들, 프로시저들, 서브루틴들, 프로그램 코드의 세그먼트들, 드라이버들, 펌웨어, 마이크로 코드, 회로, 데이터, 데이터베이스, 데이터 구조들, 테이블들, 어레이들 및 변수들을 포함한다. 구성요소들과 '~부', '~기', '~블록', '~모듈'들 안에서 제공되는 기능은 더 작은 수의 구성요소들 및 '~부', '~기', '~블록', '~모듈'들로 결합되거나 추가적인 구성요소들과 '~부', '~기', '~블록', '~모듈'들로 더 분리될 수 있다.
- [0029] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0030] 아울러 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0031] 본 발명에서는 기존 리튬-공기 이차전지의 한계점인 제한적인 반응 계면에 의한 방전 용량의 감소를 극복하고, 리튬-공기 이차전지의 이론 방전 용량에 근접할 수 있도록 하는 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극을 제공하고자 한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극을 개략적으로 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 표면 메커니즘 및 용액 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.
- [0033] 도 1을 참조하면, 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극은, 리튬음극, 분리막 및 공기전극으로 구성된 리튬-공기 이차전지에 있어서, 금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체(100) 및 전극 집전체(100)와 함께 다층 구조체를 이루도록, 상기 전극 집전체(100)의 상부와 하부에 배치되는 전도체층(200)을 포함한다.
- [0034] 전극 집전체(100)는 내부에 공극을 포함하는 오픈 셀 구조의 금속으로서 본 기술 분야에 공지된 물질을 제한없이 사용 가능하다.

- [0035] 또한, 전극 집전체(100)는 니켈, 알루미늄, 철 및 구리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 전극 집전체(100)는 니켈을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 전극 집전체(100)는 내부에 다수의 공극을 포함하고 있으며, 공극 크기 및 두께는 목적에 따라 적절히 조절 가능하다.
- [0037] 더하여, 전극 집전체(100)는 전기화학 반응이 일어나도록 리튬이온, 전자 및 산소를 포함하는 반응물을 외부에서 전달하거나 또는 전달받아 외부로 흘려보내는 통로 역할을 하는 것으로서, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 그 형태가 특별히 제한되지 않는다.
- [0038] 예를 들어, 전극 집전체(100)는 표면에 미세한 요철을 형성하여 전도체층(200)과의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있고, 이와 같은 집전체의 표면에 탄소 코팅층을 더 포함할 수도 있다.
- [0039] 전도체층(200)은 전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층(210) 및 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층(220)을 포함한다.
- [0040] 이때, 제 1 전도체층(210)과 제 2 전도체층(220)은 전극 집전체(100)의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 각각 배치될 수 있다.
- [0041] 전도체층(200)은 전기화학 반응을 위한 리튬이온, 전자의 전도성을 가진 물질을 포함하고, 전기화학 반응을 활성화시킬 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 반응물질들의 반응 영역인 삼상 계면의 확장을 위하여, 상기 전도체층(200) 사이에 전극 집전체(100)가 샌드위치 방식으로 개재되어 다층 구조체를 이룰 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 제 1 전도체층(210)은 전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5)의 질량비율로 포함한다.
- [0043] 전자 전도성 물질은 LiI, LiBr 및 InI₃로 이루어진 군과 tetrathiafulvalene(TTF), 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 전자 전도성 물질을 포함할 수 있으며, 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 전자 전도성 물질은 LiI인 것이 바람직하다.
- [0044] 전도성 탄소 매트릭스는 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.
- [0045] 결합제는 전자 전도성 물질과 전도성 탄소 매트릭스의 결합과 전극 집전체(100)에 대한 결합에 조력하는 성분으로, 예를 들어, PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene))이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 제 2 전도체층(220)은 리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5)의 질량비율로 포함할 수 있다.
- [0047] 리튬이온 전도성 물질은 Li₃N, Li₃PS₄, Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 및 Li₃OCl로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 리튬이온 전도성 물질을 포함할 수 있으며, 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 리튬이온 전도성 물질은 Li₃N인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 도면에는 도시되지 않았지만, 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극은 비수 전해액과 리튬염을 포함하는 리튬염 비수계 전해질을 사용할 수 있다.
- [0049] 비수 전해액은 디메틸 설펝사이드(DMSO)에 리튬염을 용해시켜 제조될 수 있으며, 상기 리튬염은 리튬 트리 플레이트(Lithium triflate, LiCF₃SO₃)인 것이 바람직하다.
- [0050] 더하여, 다층 구조체는 분리막 상에 제 1 전도체층/전극 집전체/제 2 전도체층이 순차적으로 적층된 제 1 다층 구조체 및 분리막 상에 제 2 전도체층/전극 집전체/제 1 전도체층이 순차적으로 적층된 제 2 다층 구조체를 포함한다.
- [0051] 이때, 상기 제 1 다층 구조체의 제 1 전도체층(210)은 전극 집전체(100)의 하부에 적층되고, 제 2 전도체층(220)은 전극 집전체(100)의 상부에 적층된다.

- [0052] 또한, 상기 제 2 다층 구조체의 제 1 전도체층(210)은 전극 집전체(100)의 상부에 적층되고, 제 2 전도체층(220)은 전극 집전체(100)의 하부에 적층된다.
- [0053] 바람직하게, 전극 집전체(100)의 하부는 분리막과 인접한 영역을 의미한다.
- [0054] 도 1에 도시된 바와 같이, 제 1 다층 구조체는 전자가 제 1 전도체층(210)으로부터 리튬음극 및 제 2 전도체층(220) 방향으로 양방향 확산되도록 확산경로를 제공할 수 있으며, 또한, 리튬이온이 리튬음극과 제 2 전도체층(220)으로부터 전극 집전체(100) 방향으로 양방향 확산되도록 확산 경로를 제공할 수 있다.
- [0055] 또한, 제 2 다층 구조체는 전자가 제 1 전도체층(210)으로부터 리튬음극 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공할 수 있으며, 또한, 리튬이온이 리튬음극 및 제 2 전도체층(220)으로부터 제 1 전도체층(210) 방향으로 확산되도록 확산경로를 제공한다.
- [0056] 도 1a는 제 1 다층 구조체를 포함하는 공기전극이며, 도 1b는 제 2 다층 구조체를 포함하는 공기전극이다.
- [0057] 본 발명에 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극은, 분리막과 함께 분리막-제 1 전도체층-전극 집전체-제 2 전도체층으로 구성된 DINN 구조를 형성할 수 있으며, 또한, 분리막과 함께 분리막-제 2 전도체층-전극 집전체-제 1 전도체층으로 구성된 DNNI 구조를 형성할 수 있다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 상기 설명한 제 1 다층 구조체의 제 1 전도체층(210)의 표면 상에서는 용액 메커니즘에 의해 toroidal 형태의 반응 생성물이 형성될 수 있다.
- [0059] 또한, 제 1 다층 구조체의 제 2 전도체층(220)의 표면 상에서는 표면 메커니즘에 의해 film 형태의 반응 생성물이 형성된다.
- [0060] 구체적으로, 반응 생성물은 리튬-공기 이차전지의 방전 과정에서, 리튬음극으로부터 생성된 리튬 이온이 본 발명의 공기전극을 포함하는 양극의 산소와 만나 생성되는 것이며, 대표적인 반응 생성물은 Li_2O_2 , Li_2O 및 LiO_2 을 포함할 수 있다.
- [0061] 더하여, 제 1 전도체층(210)의 표면 상에 형성되는 toroidal 형태의 반응 생성물은 LiO_2 및 Li_2O 을 포함하고, 제 2 전도체층(220)의 표면 상에 형성되는 film 형태의 반응 생성물은 Li_2O_2 , Li_2O 및 LiO_2 을 포함한다.
- [0062] 즉, 제 1 전도체층(210)은 용액 메커니즘에 의해 생성되는 반응 생성물을 촉진시키고, 제 2 전도체층(220)은 표면 메커니즘에 의해 생성되는 반응 생성물을 촉진시켜 제 1 전도체층(210)과 제 2 전도체층(220)의 표면 상에는 서로 다른 형태의 반응 생성물이 형성될 수 있다.
- [0063] 또한, 제 1 다층 구조체를 포함하는 공기전극(DINN 구조)은 리튬이온과 전자의 반응 속도가 촉진되고, 양방향으로 확산되며, 리튬이온, 전자 및 산소를 포함하는 반응물의 산소 환원 반응 및 산소 산화 반응이 일어나는 반응 영역을 증대시킬 수 있다. 즉, 액체/고체/기체 계면인 삼상 계면의 영역이 증가시킬 수 있다.
- [0064] 마찬가지로, 제 2 다층 구조체의 제 1 전도체층(210)의 표면 상에서는 용액 메커니즘에 의해 toroidal 형태의 반응 생성물이 형성되고, 제 2 다층 구조체의 제 2 전도체층(220)의 표면 상에서는 표면 메커니즘에 의해 film 형태의 반응 생성물이 형성될 수 있다.
- [0065] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0066] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조방법은 전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합재를 혼합하여 슬러리 형태의 제 1 전도체 혼합물을 제조하는 단계(S100), 리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합재를 혼합하여 슬러리 형태의 제 2 전도체 혼합물을 제조하는 단계(S200), 상기 제 1 전도체 혼합물과 상기 제 2 전도체 혼합물을 탄소 집전체 상에 코팅한 후 열처리하여 제 1 전도체층 및 제 2 전도체층을 각각 제조하는 단계(S300), 및 제조된 제 1 전도체층과 제조된 제 2 전도체층을 금속 폼의 형상을 가지는 전극 집전체의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 각각 적층하여 다층 구조체를 제조하는 단계(S400)을 포함한다.
- [0067] S100 단계는, 전극 집전체(100)의 상부와 하부 중 어느 하나에 전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층(210)을 형성시키기 위하여, 슬러리 형태의 전도체 혼합물을 준비하는 단계이다.
- [0068] 구체적으로, S100 단계는 전자 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합재를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5) 의

질량비율로 혼합하는 단계(S110) 및 혼합된 혼합물을 용매에 분산시키는 단계(S120)를 포함할 수 있다.

- [0069] 이때, 전도성 탄소 매트릭스는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.
- [0070] 또한, 결합제는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오르프로필렌의 중합체(PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0071] 더하여, 용매는 디메틸 설펍사이드(DMSO), 알코올, N-메틸리롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등을 들 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 S120 단계에서, 혼합된 혼합물은 100 내지 500 μL 의 용매에 균일하게 분산된다.
- [0073] 위와 유사하게, S200 단계는, 전극 집전체(100)의 상부와 하부 중 어느 하나에 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층(210)을 형성시키기 위하여, 슬러리 형태의 전도체 혼합물을 준비하는 단계이다.
- [0074] 구체적으로, S100 단계는 리튬이온 전도성 물질, 전도성 탄소 매트릭스 및 결합제를 4 : (3.5-5.5) : (0.5-2.5)의 질량비율로 혼합하는 단계(S210) 및 혼합된 혼합물을 용매에 분산시키는 단계(S220)를 포함한다.
- [0075] 또한, 상기 S220 단계에서, 혼합된 혼합물은 100 내지 500 μL 의 용매에 균일하게 분산된다.
- [0076] S300 단계는, S100단계에서 제조된 제 1 전도체 혼합물을 제 1 탄소 집전체 상에 코팅한 후 열처리하여 제 1 전도체층(100)을 제조하고, S200단계에서 제조된 제 2 전도체 혼합물을 제 2 탄소 집전체 상에 코팅한 후 열처리하여 제 2 전도체층(200)을 제조하는 단계이다.
- [0077] 이 때, 상기 탄소 집전체는 내부에 공극을 포함하는 다공성 구조의 탄소로서 본 기술 분야에 공지된 물질을 제한없이 사용 가능하다.
- [0078] 또한, 탄소 집전체는 흑연, 탄소 섬유, 탄소 나노 튜브로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 탄소 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 그 구조와 형태는 목적에 따라 적절히 조절 가능하다.
- [0079] 또한, S300 단계는, 탄소 집전체 상에 코팅된 전도체 혼합물을 열처리하되, 상기 열처리는 섭씨 120 도의 소결 온도에서 3 내지 7 시간동안 수행될 수 있다.
- [0080] S400 단계는, 전극 집전체(100)의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 S300단계에서 제조된 제 1 전도체층(210) 및 제 2 전도체층(220)을 적층하는 단계이다.
- [0081] 이로써, S400 단계에서는 전극 집전체(100) 상부와 하부에 제 1 전도체층(210) 및 제 2 전도체층(220)이 각각 적층된 구조를 가지는 다층 구조체를 포함하는 공기전극이 형성될 수 있으며, 더 구체적으로, 상기 다층 구조체는 전극 집전체(100) 하부에 제 1 전도체층(210)이 적층되고, 전극 집전체(100) 상부에 제 2 전도체층(220)이 적층된 제 1 다층 구조체를 포함할 수 있다.
- [0082] 또한, 상기 다층 구조체는 전극 집전체(100) 상부에 제 2 전도체층(220)이 적층되고, 전극 집전체(100) 상부에 제 1 전도체층(210)이 적층된 제 2 다층 구조체를 포함할 수 있다.
- [0083] S400 단계는, 전극 집전체(100) 상에 코팅된 전도체 혼합물을 열처리하여, 전극 집전체(100)의 상부와 하부 중 서로 다른 위치에 제 1 전도체층(210) 및 제 2 전도체(220)을 형성하는 단계이다.
- [0084] 여기서, 전극 집전체(100)의 하부는 분리막과 인접한 영역을 의미할 수 있다.

[0086] <실시예 1> 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조 1

- [0087] S100단계: 전자 전도성 물질인 LiI, 전도성 탄소 매트릭스인 케첸 블랙 및 결합제인 PVDF-HFP를 4 : 4.5 : 1.5의 중량비율로 혼합하고, 혼합된 혼합물을 500 μL 의 NMP에 분산시켜 제 1 전도체 혼합물을 제조하였다.
- [0088] S200단계: 리튬이온 전도성 물질인 Li_3N , 전도성 탄소 매트릭스인 케첸 블랙 및 결합제인 PVDF-HEP를 4 : 4.5 : 1.5의 중량비율로 혼합하고, 혼합된 혼합물을 500 μL 의 NMP에 분산시켜 제 2 전도체 혼합물을 제조하였다.
- [0089] S300단계: 제조된 제 1 전도체 혼합물을 제 1 탄소 섬유 집전체에 코팅하고, 코팅된 제 1 탄소 섬유 집전체를

섭씨 120 도에서 5시간 동안 열처리하여 제 1 전도체층을 제조하였다.

[0090] 또한, 제조된 제 2 전도체 혼합물을 제 2 탄소 섬유 집전체에 코팅하고, 코팅된 제 2 탄소 섬유 집전체를 섭씨 120 도에서 5시간 동안 열처리하여 제 2 전도체층을 제조하였다.

[0091] S400단계: 미리 준비된 니켈 전극 집전체의 하부에 제조된 제 1 전도체층을 적층하고, 상부에 제조된 제 2 전도체층을 적층하여 제 1 다층 구조체를 포함하는 공기전극을 제조하였다.

[0093] **<실시예 2> 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조 2**

[0094] 상기 실시예 1의 S400단계에서 제조된 제 1 전도체층을 니켈 전극 집전체의 상부에 적층하고, 제조된 제 2 전도체층을 니켈 전극 집전체의 하부에 적층하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 제 2 다층 구조체를 포함하는 공기전극을 제조하였다.

[0096] **<실시예 3> 실시예 1의 공기전극을 포함하는 양극을 활용한 리튬-공기 이차전지의 제조**

[0097] 음극은 리튬금속을 사용하고, 전해질은 140 μ L의 LiCF_3SO_3 이 용해된 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 포함하는 리튬염 비수계 전해질을 사용하고, 분리막은 유리 섬유를 사용하였으며, 양극은 실시예 1의 공기전극(제 1 전도체층이 니켈 전극 집전체의 하부에 위치)을 사용하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다.

[0098] 실시예 3의 리튬-공기 이차전지는 리튬음극이 바닥층에 배치되고, 상기 리튬음극 상에 분리막과 실시예 1의 공기전극이 순차적으로 배치된다. 또한, 리튬-공기 이차전지의 습윤을 보장하기 위해 리튬염 비수계 전해질이 포함된다.

[0099] 즉, 실시예 3의 리튬-공기 이차전지는 분리막/전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층/전극 집전체/리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층으로 구성된 DINN 구조를 가진다.

[0101] **<실시예 4> 실시예 2의 공기전극을 포함하는 양극을 활용한 리튬-공기 이차전지의 제조**

[0102] 음극은 리튬금속을 사용하고, 전해질은 140 μ L의 LiCF_3SO_3 이 용해된 디메틸 설폭사이드(DMSO)를 포함하는 리튬염 비수계 전해질을 사용하고, 분리막은 유리 섬유를 사용하였으며, 양극은 실시예 2의 공기전극(제 2 전도체층이 니켈 전극 집전체의 하부에 위치)을 사용하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다.

[0103] 실시예 4의 리튬-공기 이차전지는 리튬음극이 바닥층에 배치되고, 상기 리튬음극 상에 분리막과 실시예 2의 공기전극이 순차적으로 배치된다. 또한, 리튬-공기 이차전지의 습윤을 보장하기 위해 리튬염 비수계 전해질이 포함된다.

[0104] 즉, 실시예 4의 리튬-공기 이차전지는 분리막/리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층/전극 집전체/전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층으로 구성된 DINN 구조를 가진다.

[0106] **<비교예 1,2,3> 케첸 블랙을 포함하는 공기전극을 활용한 리튬-공기 이차전지의 제조**

[0107] 상기 실시예 3에 포함된 실시예 1의 공기전극에서, 제 2 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다(비교예 1, DINK)

[0108] 비교예 1의 리튬-공기 이차전지는 분리막/제 1 전도체층/전극 집전체/케첸 블랙으로 구성된 DINK 구조를 가진다.

[0109] 상기 실시예 3에 포함된 실시예 1의 공기전극에서, 제 1 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하고, 제 2 전도체층을 제 1 전도체층으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다(비교예 2, DKNI)

[0110] 비교예 2의 리튬-공기 이차전지는 분리막/케첸 블랙/전극 집전체/제 1 전도체층으로 구성된 DKNI 구조를 가진다.

- [0111] 상기 실시예 3에 포함된 실시예 1의 공기전극에서, 제 1 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하고, 제 2 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다(비교예 3, DKNK)
- [0112] 비교예 3의 리튬-공기 이차전지는 분리막/케첸 블랙/전극 집전체/케첸 블랙으로 구성된 DKNK 구조를 가진다.
- [0114] **<비교예 4,5> 케첸 블랙을 포함하는 공기전극을 활용한 리튬-공기 이차전지의 제조**
- [0115] 상기 실시예 4에 포함된 실시예 2의 공기전극에서, 제 1 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다(비교예 4, DNNK)
- [0116] 비교예 4의 리튬-공기 이차전지는 분리막/제 2 전도체층/전극 집전체/케첸 블랙으로 구성된 DNNK 구조를 가진다.
- [0117] 상기 실시예 4에 포함된 실시예 2의 공기전극에서, 제 2 전도체층을 케첸 블랙으로 대체하여 사용하고, 제 1 전도체층을 제 2 전도체층으로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여 리튬-공기 이차전지를 제조하였다(비교예 5, DKNN)
- [0118] 비교예 4의 리튬-공기 이차전지는 분리막/케첸 블랙/전극 집전체/제 2 전도체층으로 구성된 DKNN 구조를 가진다.
- [0120] **<실험예 1> 실시예 1을 통해 제조된 제 1 전도체층 및 제 2 전도체층의 XRD 분석 결과**
- [0121] 본 발명에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 전도체층을 확인하기 위하여, 실시예 1을 통해 제조된 공기전극의 제 1 전도체층 및 제 2 전도체층의 XRD 패턴을 분석하였고, 이를 도 4에 나타내었다.
- [0122] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제 1 전도체층과 제 2 전도체층의 XRD 패턴을 도시한 도면이다.
- [0123] 도 4a 및 도 4b에 나타난 바와 같이, 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 제 2 전도체층(Li₃N electrode)에서는 Li₃N의 피크가 관찰되었고, 전자 전도성 물질을 포함하는 제 1 전도체층(LiI electrode)에서는 LiI의 피크가 관찰되었다.
- [0125] **<실험예 2> 실시예 3 및 실시예 4의 전기 화학적 활성 평가**
- [0126] 상기 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 리튬-공기 이차전지의 전기 화학적 활성 성능을 평가하기 위하여, 순환전압전류법과 전기화학 임피던스 분광법을 이용하였다.
- [0127] 순환전압전류법은 WonATech 배터리 테스트 시스템을 사용하고, 2 ~ 4.5V의 전압범위, 0.1 mV/s의 주사속도의 조건에서 수행되었으며, 임피던스 분광법은 Iviumstat Electrochemical Workstation에서 10mV AC 전압으로 10kHz ~ 100MHz의 주파수 범위 내에서 수행되었으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0128] 도 5는 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 순환전압전류곡선 및 전기화학 임피던스 분광법에 의한 결과 그래프이다.
- [0129] 도 5a에 도시된 바와 같이, DINN 구조를 가지는 실시예 3의 리튬-공기 이차전지는 양극 및 음극 영역 모두에서 보다 큰 전류 밀도를 보였으며, DNNI 구조를 가지는 실시예 4와 비교하였을 때, 더 높은 전류 밀도를 가지는 것을 확인하였다.
- [0130] 즉, 실시예 3은 실시예 4 보다 우수한 산소 환원 반응(ORR) 및 산소 산화 반응(OER) 활성을 가진다.
- [0131] 도 5b에 도시된 바와 같이, 반원으로 표시되는 영역은 전하 전달 저항을 의미하며, 반원 영역의 감소는 전기 화학적 반응에 필요한 활성화 에너지의 감소 및 전류 밀도의 증가를 의미한다.
- [0132] 즉, DNNI 구조를 가지는 실시예 4는 실시예 3 보다 높은 음 저항을 가지는 것으로 확인되며, 이는 리튬이온 및

전자의 이동이 실시예 3 보다 제한적이기 때문에 판단될 수 있다.

[0134] **<실험예 3> 실시예 3 및 실시예 4의 충방전 성능 테스트 결과**

[0135] 상기 실시예 3 및 상기 실시예 4에서 제조된 리튬-공기 이차전지의 충방전 성능을 비교분석하기 위하여, WonATech 배터리 테스트 시스템을 사용하여, 섭씨 25 도, 2 ~ 4.5 V의 전압 범위 내에서 용량-전압 프로파일 및 수명 특성을 평가하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0136] 도 6은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 용량-전압 프로파일 및 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0137] 도 6a에 도시된 바와 같이, DINN 구조를 가지는 실시예 3은 최대 방전 용량은 3.741 mAh/cm^2 으로 DNNI 구조를 가지는 실시예 4의 최대 방전 용량 1.808 mAh/cm^2 보다 2배 이상 높게 측정되었다.

[0138] 또한, 실시예 3과 실시예 4의 에너지 효율은 각각 83.22%, 79.78%로, 실시예 4의 에너지 효율이 실시예 3 보다 더 낮은 것으로 확인되었다.

[0139] 도 6b에 도시된 바와 같이, DINN 구조를 가지는 실시예 3의 수명 특성은 용량 저하의 징후를 보이지 않으면서 184 회 이상 유지되고, DNNI 구조를 가지는 실시예 4의 전지 수명은 109 회까지 유지된 후 급격하게 페이드되었다.

[0141] **<실험예 4> 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5의 충방전 성능 테스트 결과**

[0142] 상기 실시예 3, 상기 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조된 리튬-공기 이차전지의 충방전 성능을 비교분석하기 위하여, WonATech 배터리 테스트 시스템을 사용하여, 섭씨 25 도, 2 ~ 4.5 V의 전압 범위, 0.1 mAh/cm^2 의 전류밀도에서 용량-전압 프로파일을 평가하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0143] 도 7은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지와 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 리튬-공기 이차전지의 용량-전압 프로파일을 비교한 그래프이다.

[0144] 도 7a는 실시예 3 및 비교예 1,2,3에 대한 결과 그래프이고, 도 7b는 실시예 4 및 비교예 3,4,5에 대한 결과 그래프이다.

[0145] 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 니켈 전극 집전체의 상부에 제 2 전도체층이 배치되는 DINN 구조 및 DKNN 구조를 각각 포함하는 실시예 3의 리튬-공기 이차전지와 비교예 5의 리튬-공기 이차전지는 높은 방전 용량을 보였다.

[0146] 또한, 충전 과정 전반에 걸쳐, 제 1 전도체층을 포함하는 실시예 3, 실시예 4, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬-공기 이차전지는 전해질 내의 I^- 의 강한 용매화로부터 야기되는 3.5 V 이하의 평평한 전하 안정 곡선을 보인다. 즉, 제 1 전도체층을 인해 리튬-공기 이차전지의 충전 전압이 3.5 V 이하를 유지하며, 안정적인 수명 특성을 보이는 것을 확인하였다.

[0147] 더하여, 상기한 강한 용매화는 낮고 안정적인 분해 전위에서 I^- 및 I_3^- 의 산화 및 환원 반응을 증대시켜 반응 생성물을 더 효과적으로 산화시킬 수 있다.

[0149] **<실험예 5> 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 리튬-공기 이차전지의 충방전 성능 테스트 이후 미세조직 평가**

[0150] 충방전 성능 테스트 이후, 상기 실시예 3 및 상기 실시예 4에서 제조된 리튬-공기 이차전지에 있어서 제 1 전도체층, 니켈 전극 집전체, 제 2 전도체층의 표면을 관찰하기 위하여, 주사전자현미경을 통해 표면 이미지를 획득하고, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0151] 도 8은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 상태에서, 제 1 전도체층과 제 2 전도체층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 도면이고, 도 9는 도 8에서의 제 1 전도체층과 제 2 전도체층과 인접한 니켈 전극 집전체 표면의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

- [0152] 도 8a에 도시된 바와 같이, DINN 구조를 가지는 방전상태의 실시예 3에서, 용액 매커니즘을 통한 다공성 toroidal 형태의 반응 생성물이 제 1 전도체층(LiI electrode) 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면에, DINN 구조를 가지는 실시예 3에서, 표면 매커니즘을 통한 얇은 film 형태의 반응 생성물이 제 2 전도체층(Li₃N electrode) 표면에 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0153] DINN 구조를 가지는 충전상태의 실시예 3에서, 용액 매커니즘을 통해 생성된 toroidal 형태의 반응 생성물과 표면 매커니즘을 통해 생성된 film형태의 반응 생성물은 충전 과정이 완전히 끝난 이후에 분해되어, 충전이 완료된 상태에서는 제 1 전도체층(LiI electrode) 및 제 2 전도체층(Li₃N electrode)의 표면이 원상태로 회복됨을 확인하였다.
- [0154] 도 8b에 도시된 바와 같이, DNNI 구조를 가지는 방전상태의 실시예 4에서, 용액 매커니즘을 통한 두꺼운 toroidal 형태의 반응 생성물이 이 제 1 전도체층(LiI electrode)과 제 2 전도체층(Li₃N electrode)의 표면에 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이는 반응물들의 느린 반응 속도에 기인한 것으로 판단된다.
- [0155] 이로써, DINN 구조를 가지는 실시예 3의 리튬-공기 이차전지는 리튬이온과 전자의 확산이 양방향으로 일어나도록 촉진시킬 수 있으며, 반응물들의 반응 영역의 확장을 통해 반응 생성물의 핵생성이 촉진되는 거동을 가지는 것으로 판단된다.
- [0156] 또한, DNNI 구조를 가지는 실시예 4의 리튬-공기 이차전지는 전자가 리튬음극으로 이동하는 것을 촉진시킬 수 있으며, 반응물들의 반응 속도가 저하되어 반응 생성물의 핵생장이 촉진되는 거동을 가지는 것으로 판단된다.
- [0157] 도 9a 및 도 9b에 나타난 바와 같이, 전해질로부터 확산된 산소와 리튬이온 간의 2차 상호작용이 일어남에 따라, 표면 매커니즘 및 용액 매커니즘을 통해 생성된 반응 생성물이 방전상태의 실시예 3 및 실시예 4의 제 1 전도체층(LiI electrode) 및 제 2 전도체층(Li₃N electrode)과 인접한 니켈 전극 집전체의 표면 영역에 관찰된다.
- [0158] 또한, 니켈 전극 집전체의 표면 영역에 형성된 반응 생성물들은 충전 과정 이후 모두 분해되었다.
- [0160] **<실험예 6> 실시예 3 및 실시예 4에서 제조된 리튬-공기 이차전지의 충방전 성능 테스트 이후 XPS 스펙트럼**
- [0161] 상기 실시예 3 및 상기 실시예 4의 리튬-공기 이차전지에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 XPS 스펙트럼을 얻고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0162] 도 10은 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 이후에, 제 1 전도체층과 제 2 전도체층 표면을 X-선 광전자 분광법을 이용하여 측정한 그래프이다.
- [0163] 구체적으로, 도 10a 및 도 10b는 (I) 초기 상태, (II) 방전된 상태의 DINN 구조를 가지는 실시예 3, (III) 충전된 상태의 DINN 구조를 가지는 실시예 3, (IV) 방전된 상태의 DNNI 구조를 가지는 실시예 4 및 (V) 충전된 상태의 DNNI 구조를 가지는 실시예 4를 포함하는 조건 하에서의 제 1 전도체층(LiI) 및 제 2 전도체층(Li₃N)의 XPS 스펙트럼을 각각 도시한 도면이다.
- [0164] 도 10c 및 도 10d는 (I) 방전된 상태의 DINN 구조를 가지는 실시예 3, (II) 충전된 상태의 DINN 구조를 가지는 실시예 3, (III) 방전된 상태의 DNNI 구조를 가지는 실시예 4 및 (IV) 충전된 상태의 DNNI 구조를 가지는 실시예 4를 포함하는 조건 하에서의 제 1 전도체층(LiI) 및 제 2 전도체층(Li₃N)의 XPS 스펙트럼을 각각 도시한 도면이다.
- [0165] 도 10a, 도 10b, 도 10c 및 도 10d에 나타난 바와 같이, DINN 구조 및 DNNI 구조를 가진 방전된 상태의 실시예 3과 실시예 4의 제 1 전도체층(LiI)에서는 용액 매커니즘에 의해 형성되는 반응 생성물인 Li₂O의 피크가 관찰되었으며, Li₂O₂는 용매화되어 관찰되지 않았다.
- [0166] 또한, DINN 구조 및 DNNI 구조를 가진 방전된 상태의 실시예 3과 실시예 4의 제 2 전도체층(Li₃N)에서는 표면 매커니즘에 의해 형성되는 반응 생성물인 Li₂O₂, Li₂O 및 LiO₂의 피크가 관찰되었다.
- [0167] 더하여, DINN 구조를 가진 충전된 상태의 실시예 3의 제 1 전도체층(LiI)과 제 2 전도체층(Li₃N)에서는 반응 생

성물인 Li_2O_2 , Li_2O 및 LiO_2 의 피크가 사라진 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 반응 생성물의 분해 및 전극 표면의 회복을 반영한 것으로 판단된다.

[0168] 그러나, DNNI 구조를 가진 충전된 상태의 실시예 4의 제 1 전도체층(LiI)과 제 2 전도체층(Li_3N)에서는 실질적인 반응 생성물의 피크 변화가 관찰되지 않았다.

[0169] 이로써, 본 발명의 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법은 이차전지의 방전 용량을 결정하는 반응 생성물이 형성되는 지점이면서 리튬이온/전자/산소 모두가 접하는 반응 영역인 삼상 계면이 공기전극 전반에 분포될 수 있다.

[0170] 또한, 본 발명의 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법은 리튬-공기 이차전지의 높은 이론적 방전 용량을 달성하고, 충방전수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0171] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

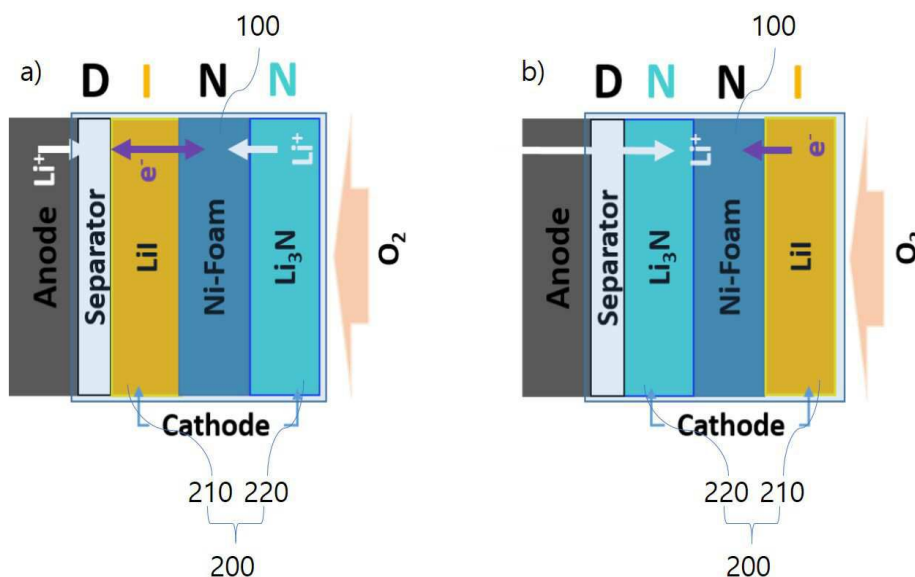
[0172] 또한, 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

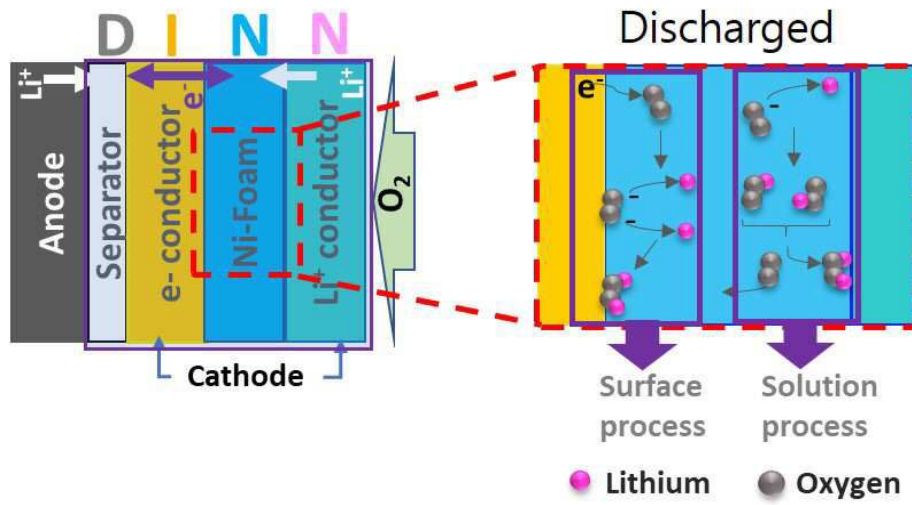
- [0173]
- 100: 전극 집전체
 - 200: 전도체층
 - 210: 제 1 전도체층
 - 220: 제 2 전도체층

도면

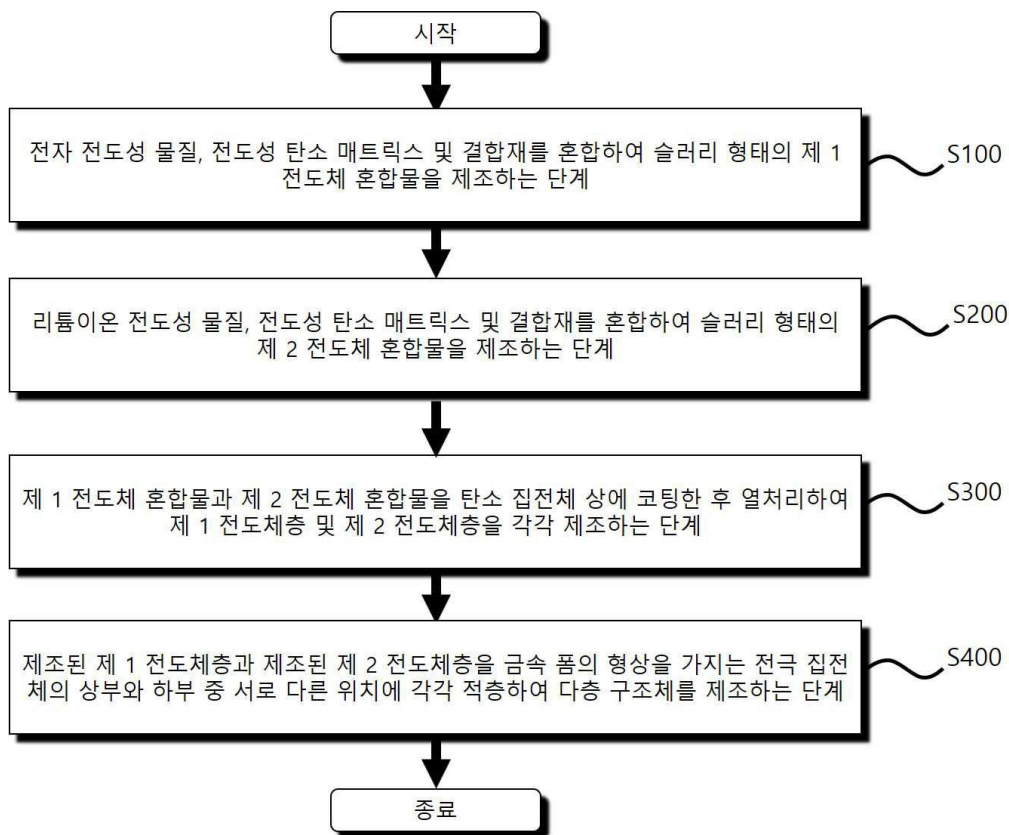
도면1



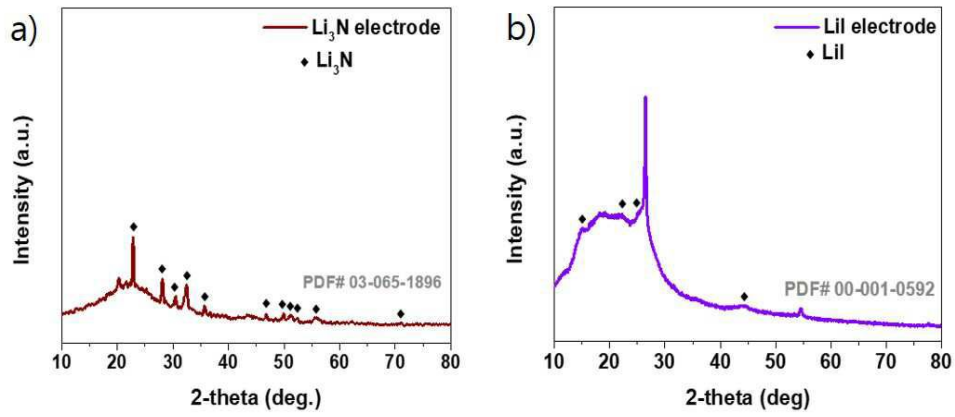
도면2



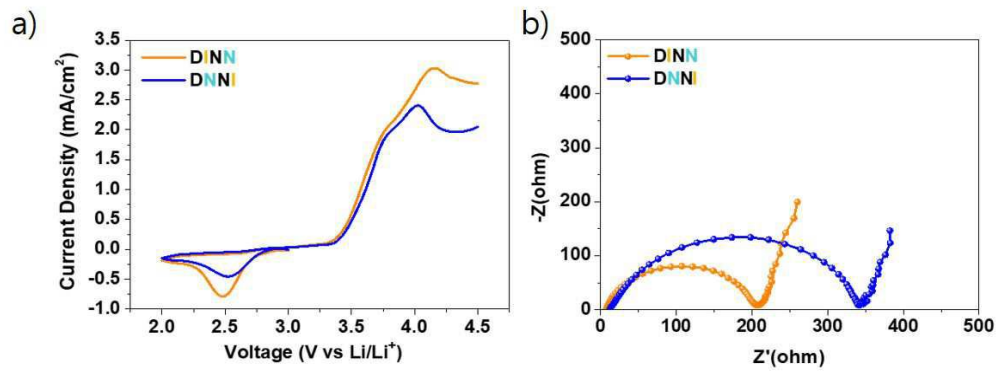
도면3



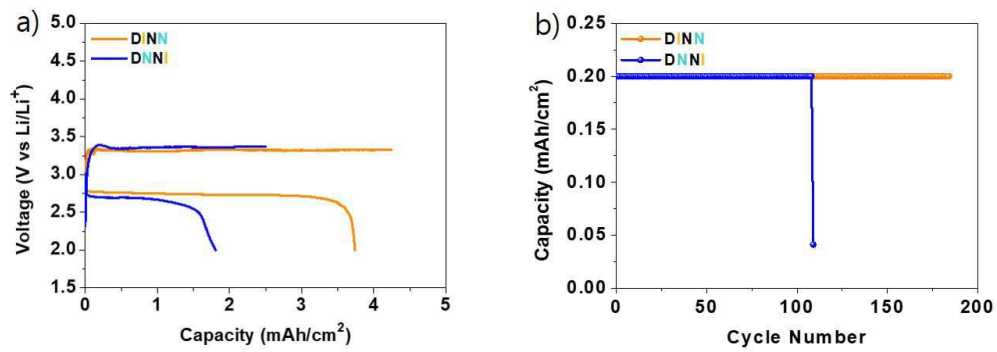
도면4



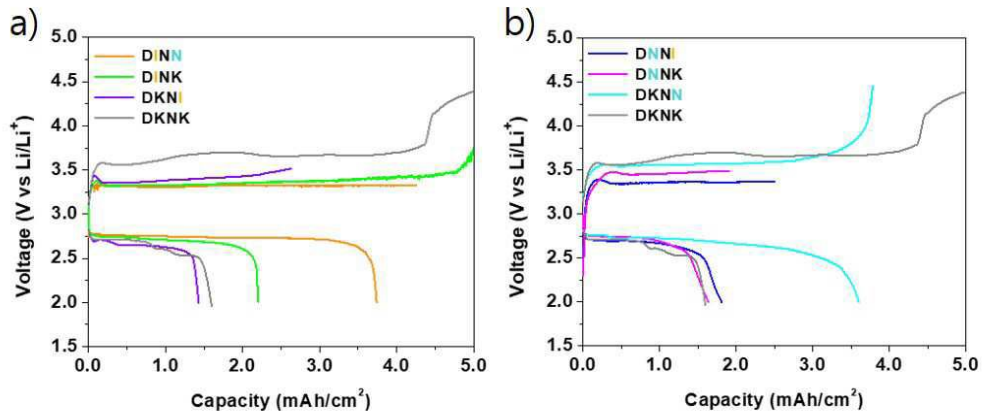
도면5



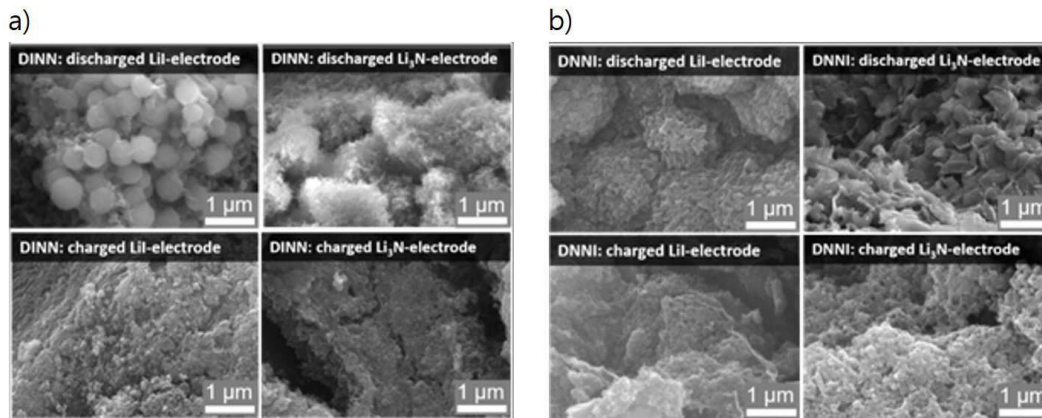
도면6



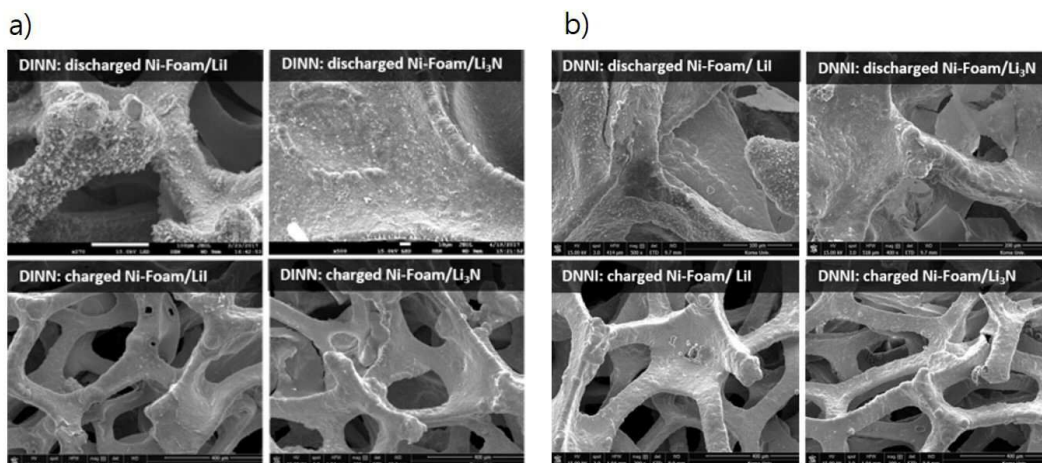
도면7



도면8



도면9



도면10

