



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0031444
(43) 공개일자 2020년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 12/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0110461
(22) 출원일자 2018년09월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
이홍찬
경기도 성남시 분당구 서판교로 29, 915동 703호
(판교동, 판교원마을)
마상복
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 105동 102호 (영통동, 영통 e-편한세상)
임동민
서울특별시 강남구 언주로 604, 101동 405호 (논현동, 아크로힐스논현)
(74) 대리인
리엔목특허법인

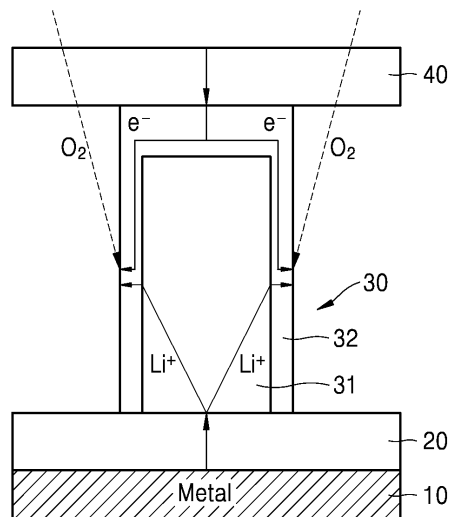
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 금속-공기 전지

(57) 요약

금속-공기 전지에 관해 개시되어 있다. 개시된 금속-공기 전지는 금속을 포함하는 음극, 전자 전도 통로를 제공하는 제1 양극층 및 이온 전도 통로를 제공하는 제2 양극층을 포함하는 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막을 포함할 수 있다. 상기 음극으로부터 제공된 금속 이온과 상기 양극을 통해 제공된 가스의 전기화학 반응을 위해, 상기 제1 양극층과 상기 제2 양극층에 포함된 복합전도성 물질은 금속 이온 및 전자의 이동 통로를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8605 (2013.01)

H01M 4/8663 (2013.01)

H01M 4/8673 (2013.01)

H01M 2300/0065 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속을 포함하는 음극;

상기 음극과 이격된 것으로, 코어부로 마련되며 제1 복합 전도성 물질을 포함하는 제1 양극층 및 상기 제1 양극층의 일부를 둘러싸도록 배치되며 제2 복합 전도성 물질을 포함하는 제2 양극층을 구비하는 양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막;을 포함하고,

상기 음극으로부터 제공된 금속 이온과 상기 양극을 통해 제공된 가스의 전기화학 반응을 위해, 상기 제1 양극층은 금속 이온의 이동 통로를 제공하고, 상기 제2 양극층은 전자의 이동 통로를 제공하는

금속-공기 전지.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제1 양극층의 제1 양이온 전도도가 상기 제1 양극층의 제1 전자 전도도를 초과하고, 상기 제2 양극층의 제2 전자 전도도가 상기 제2 양극층의 제2 양이온 전도도를 초과하며, 상기 제2 전자 전도도는 상기 제1 전자 전도도를 초과하며, 상기 제1 양이온 전도도는 상기 제2 양이온 전도도를 초과하는,

금속-공기 전지.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 금속-공기 전지는 아래 수식으로 표시되며, 허용 과전압(η)은 0 볼트 초과 1볼트 이하이며, 전류 밀도(J)는 0.2C 이상 10C 이하인,

$$\eta/J = R_1 h + R_2 l$$

η 는 허용 과전압(V), J는 전류 밀도(mA/cm^2), R_1 는 제1 양극층의 이온 저항(Ω), R_2 는 제2 양극층의 이온 저항(Ω), h는 제1 양극층의 두께(cm), l은 제2 양극층의 두께(cm)

금속-공기 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 공극을 포함하는 공극함유층인,

금속-공기 전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 공극함유층의 공극률은 90 vol% 이하인

금속-공기 전지.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 공극함유층의 비표면적은 10 m²/g 이상인

금속-공기 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 리튬계 산화물 및 나트륨계 산화물 중 적어도 하나를 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질은 LTO(lithium titanium oxide), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate) 및 LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LISICON (Lithium zinc germanium oxide), LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 제2 복합전도성 물질은 LTO(lithium titanium oxide), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate), LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LCO (Lithium cobalt oxide), LMO (Lithium manganese oxide) 및 이들의 환원물 질들중 적어도 하나를 포함하는,

금속-공기 전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 갖는 무기물을 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 무기물 기반의 고체 화합물인

금속-공기 전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 유기 전해질을 포함하지 않는 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free) 전극인

금속-공기 전지.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 상기 전기화학 반응에 의해 생성되는 반응생성물이 위치할 수 있는 빈공간을 포함하고, 상기 빈공간은 전해질 미함유 영역인

금속-공기 전지.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 제2 양극층의 적어도 일면에 구비된 가스확산층(gas diffusion layer)을 더 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 분리막은 고체 전해질을 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 15

금속을 포함하는 음극;

상기 음극과 이격된 것으로, 코어부로 마련되며 제2 복합 전도성 물질을 포함하는 제3 양극층 및 상기 제3 양극층의 일부를 둘러싸도록 배치되며 제1 복합 전도성 물질을 포함하는 제4 양극층을 구비하는 양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막;을 포함하고,

상기 음극으로부터 제공된 금속 이온과 상기 양극을 통해 제공된 가스의 전기화학 반응을 위해, 상기 제3 양극층은 전자 이온의 이동 통로를 제공하고, 상기 제4 양극층은 금속 이온의 이동 통로를 제공하는

금속-공기 전지.

청구항 16

제15 항에 있어서,

상기 제3 양극층의 제3 전자 전도도가 상기 제3 양극층의 제3 양이온 전도도를 초과하고, 상기 제4 양극층의 제4 양이온 전도도가 상기 제4 양극층의 제4 전자 전도도를 초과하며, 상기 제3 전자 전도도는 상기 제4 전자 전도도를 초과하며, 상기 제4 양이온 전도도는 상기 제3 양이온 전도도를 초과하는,

금속-공기 전지.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 양극은 공극을 포함하는 공극함유층인,

금속-공기 전지.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 공극함유층의 공극률은 90 vol% 이하인

금속-공기 전지.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 공극함유층의 비표면적은 10 m²/g 이상인

금속-공기 전지.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 리튬계 산화물 및 나트륨계 산화물 중 적어도 하나를 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질은 LTO(lithium titanium oxide), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate) 및 LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LISICON (Lithium zinc germanium oxide), LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 제2 복합전도성 물질은 LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate), LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LCO (Lithium cobalt oxide), LMO (Lithium manganese oxide) 및 이들의 환원물질들중 적어도 하나를 포함하는,

금속-공기 전지.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 갖는 무기물을 포함하는

금속-공기 전지.

청구항 23

제 15 항에 있어서,

상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 무기물 기반의 고체 화합물인

금속-공기 전지.

청구항 24

제 15 항에 있어서,

상기 양극은 유기 전해질을 포함하지 않는 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free) 전극인

금속-공기 전지.

청구항 25

제 15 항에 있어서,

상기 양극은 상기 전기화학 반응에 의해 생성되는 반응생성물이 위치할 수 있는 빈공간을 포함하고, 상기 빈공간은 전해질 미함유 영역인

금속-공기 전지.

청구항 26

제 15 항에 있어서,

상기 제3 양극층의 적어도 일면에 구비된 가스확산층(gas diffusion layer)을 더 포함하는 금속-공기 전지.

청구항 27

제 15 항에 있어서,

상기 분리막은 고체 전해질을 포함하는 금속-공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 개시된 실시예들은 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속-공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속-공기 전지는 이온의 흡장 및 방출이 가능한 음극과 공기 중의 산소를 환원물질로서 사용하는 양극을 포함한다. 양극에서는 외부로부터 유입되는 산소의 환원 및 산화 반응이 일어나고, 음극에서는 금속의 산화 및 환원 반응이 일어나며, 이때 발생하는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시켜 추출한다. 예를 들어, 금속-공기 전지는 방전시에는 산소를 흡수하고 충전시에는 산소를 방출한다. 이와 같이, 금속-공기 전지는 공기 중에 존재하는 산소를 이용하기 때문에, 전지의 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 금속-공기 전지는 기존의 리튬 이온 전지보다 수배 이상 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.

[0003] 금속-공기 전지에서 양극은 전자 이동 통로 및 이온 이동 통로의 역할을 담당할 수 있으므로 금속-공기 전지의 용량이나 성능은, 예컨대, 양극(공기극)의 소재 및 구성에 의해 상당한 영향을 받을 수 있다. 또한, 금속-공기 전지의 반응 생성물에 의한 전지의 화학적인 열화(deterioration) 및 변형(deformation)은 성능 저하 및 수명 단축의 요인으로 작용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 우수한 충방전 특성을 구비하는 금속-공기 전지를 제공한다.

[0005] 충방전에 따른 화학적 열화 및 변형에 의한 문제를 억제할 수 있는 금속-공기 전지를 제공한다.

[0006] 유기계 전해질에 의한 문제를 방지할 수 있는 금속-공기 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면(aspect)에 따르면, 금속을 포함하는 음극; 상기 음극과 이격된 것으로, 코어부로 마련되며 제1 복합 전도성 물질을 포함하는 제1 양극층 및 상기 제1 양극층의 일부를 둘러싸도록 배치되며 제2 복합 전도성 물질을 포함하는 제2 양극층을 구비하는 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막;을 포함하고, 상기 음극으로부터 제공된 금속 이온과 상기 양극을 통해 제공된 가스의 전기화학 반응을 위해, 상기 제1 양극층은 금속 이온의 이동 통로를 제공하고, 상기 제2 양극층은 전자의 이동 통로를 제공하는 금속-공기 전지가 제공된다.

[0008] 상기 제1 양극층의 제1 양이온 전도도가 상기 제1 양극층의 제1 전자 전도도를 초과하고, 상기 제2 양극층의 제2 전자 전도도가 상기 제2 양극층의 제2 양이온 전도도를 초과하며, 상기 제2 전자 전도도는 상기 제1 전자 전도도를 초과하며, 상기 제1 양이온 전도도는 상기 제2 양이온 전도도를 초과할 수 있다.

[0009] 상기 금속-공기 전지는 아래 수식으로 표시되며, 허용 과전압(η)은 0 볼트 초과 1볼트 이하이며, 전류 밀도(J)는 0.2C 이상 10C 이하일 수 있다.

[0010] $\eta/J=R_1h+R_2l$

- [0011] n 는 허용 과전압(V), J 는 전류 밀도(mA/cm^2), R_1 는 제1 양극층의 이온 저항(Ω), R_2 는 제2 양극층의 이온 저항(Ω), h 는 제1 양극층의 두께(cm), l 은 제2 양극층의 두께(cm)
- [0012] 상기 양극은 공극을 포함하는 공극함유층일 수 있다.
- [0013] 상기 공극함유층의 공극률은 90 vol% 이하일 수 있다.
- [0014] 상기 공극함유층의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 리튬계 산화물 및 나트륨계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 제1 복합전도성 물질은 LTO(lithium titanium oxide), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate) 및 LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LISICON (Lithium zinc germanium oxide), LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 복합전도성 물질은 R-LTO(Reduced LTO), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate), LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LCO (Lithium cobalt oxide), LMO (Lithium manganese oxide) 및 이들의 환원물질들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 갖는 무기물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 무기물 기반의 고체 화합물일 수 있다.
- [0019] 상기 양극은 유기 전해질을 포함하지 않는 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free) 전극일 수 있다.
- [0020] 상기 양극은 상기 전기화학 반응에 의해 생성되는 반응생성물이 위치할 수 있는 빈공간을 포함하고, 상기 빈공간은 전해질 미함유 영역일 수 있다.
- [0021] 상기 제2 양극층의 적어도 일면에 구비된 가스확산층(gas diffusion layer)을 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 분리막은 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0023] 다른 측면(aspect)에 따르면, 금속을 포함하는 음극; 상기 음극과 이격된 것으로, 코어부로 마련되며 제2 복합전도성 물질을 포함하는 제3 양극층 및 상기 제3 양극층의 일부를 둘러싸도록 배치되며 제1 복합전도성 물질을 포함하는 제4 양극층을 구비하는 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막;을 포함하고, 상기 음극으로부터 제공된 금속 이온과 상기 양극을 통해 제공된 가스의 전기화학 반응을 위해, 상기 제3 양극층은 전자 이온의 이동 통로를 제공하고, 상기 제4 양극층은 금속 이온의 이동 통로를 제공하는 금속-공기 전지를 제공할 수 있다.
- [0024] 상기 제3 양극층의 제3 전자 전도도가 상기 제3 양극층의 제3 양이온 전도도를 초과하고, 상기 제4 양극층의 제4 양이온 전도도가 상기 제4 양극층의 제4 전자 전도도를 초과하며, 상기 제3 전자 전도도는 상기 제4 전자 전도도를 초과하며, 상기 제4 양이온 전도도는 상기 제3 양이온 전도도를 초과할 수 있다.
- [0025] 상기 양극은 공극을 포함하는 공극함유층일 수 있다.
- [0026] 상기 공극함유층의 공극률은 90 vol% 이하일 수 있다.
- [0027] 상기 공극함유층의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 리튬계 산화물 및 나트륨계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 제1 복합전도성 물질은 LTO(lithium titanium oxide), LISICON(Lithium zinc germanium oxide), LiPON(Lithium phosphorous oxynitride) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 복합전도성 물질은 R-LTO ,

LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LCO (Lithium cobalt oxide), LMO (Lithium manganese oxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0030] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 갖는 무기물을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 제1 복합전도성 물질 및 상기 제2 복합전도성 물질은 무기물 기반의 고체 화합물일 수 있다.
- [0032] 상기 양극은 유기 전해질을 포함하지 않는 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free) 전극일 수 있다.
- [0033] 상기 양극은 상기 전기화학 반응에 의해 생성되는 반응생성물이 위치할 수 있는 빈공간을 포함하고, 상기 빈공간은 전해질 미함유 영역일 수 있다.
- [0034] 상기 제3 양극층의 적어도 일면에 구비된 가스확산층(gas diffusion layer)을 더 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 분리막은 고체 전해질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 우수한 성능을 갖는 금속-공기 전지를 구현할 수 있다. 우수한 충방전 특성을 갖는 금속-공기 전지를 구현할 수 있다. 과전위에 의한 전압 강하를 감소시킴으로써 금속-공기 전지의 성능 향상 및 수명을 연장시킬 수 있다. 충방전에 따른 화학적 열화 및 변형에 의한 문제를 억제할 수 있는 금속-공기 전지를 구현할 수 있다. 유기계 전해질에 의한 문제를 방지할 수 있는 금속-공기 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 일 실시예에 따른 금속-공기 전지(metal-air battery)를 개략적으로 설명하기 위한 단면도이다.
- 도 2는 다른 실시예에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다.
- 도 3a 내지 도 3c는 다른 실시예에 따른 양극부를 개략적으로 설명하기 위한 사시도이다.
- 도 4는 다른 실시예에 따른 금속-공기 전지(metal-air battery)를 개략적으로 설명하기 위한 단면도이다.
- 도 5는 비교예 1에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다.
- 도 6은 비교예 1에 따른 금속-공기 전지의 전해질 고갈(squeeze out) 문제를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 7은 비교예 2에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다.
- 도 8a는 예시적인 일 실시예에 따른 금속-공기 전지의 구성을 보여주는 단면도이다.
- 도 8b는 예시적인 비교예 2에 따른 금속-공기 전지의 구성을 보여주는 단면도이다.
- 도 9 내지 도 11은 실시예 및 비교예 2에 따른 전기화학적 모듈에 대한 시뮬레이션 결과를 보여주는 방전 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 실시예들에 따른 금속-공기 전지를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 첨부된 도면에 도시된 층이나 영역들의 폭 및 두께는 명세서의 명확성 및 설명의 편의성을 위해 다소 과장되어 있을 수 있다. 상세한 설명 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0039] 도 1은 일 실시예에 따른 금속-공기 전지(metal-air battery)를 개략적으로 설명하기 위한 단면도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 금속-공기 전지는 금속을 포함하는 음극(anode layer)(10) 및 음극(10)과 이격된 양극(cathode layer)(30)을 포함할 수 있다. 양극(30)은 코어부에 배치되는 제1 양극층(31)과 제1 양극층(31)의 일부를 둘러싸도록 배치되는 제2 양극층(32)을 포함할 수 있다. 음극(10)과 양극(30) 사이에는 분리막(separator)(20)이 구비될 수 있다. 금속-공기 전지는 양극(30)의 적어도 일면에 접촉된 가스확산층(gas diffusion layer)(40)을 더 포함할 수 있다. 가스확산층(40)은 양극(30)으로의 산소(O_2)의 공급을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. 양극(30)은 '양극촉매층(cathode catalyst layer)'일 수 있고, 단순히 '양극'이라고 칭할 수도 있다. 양극(30)과 가스확산층(40)이 하나의 '양극부(cathode portion)'를 구성한다고 할 수 있다. 다시 말해, 금속-공기 전지의 양극부는 양극(30)을 포함할 수 있고, 선택적으로, 가스확산층(40)을 더 포함할 수 있다.

다.

- [0041] 음극(10)은 금속 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 이러한 물질은, 예를 들어, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 알루미늄(Al) 또는 이들 중 두 개 이상으로 이루어진 합금을 포함할 수 있다. 예컨대, 음극(10)은 리튬(Li)을 포함할 수 있다. 이 경우, 음극(10)은 리튬, 리튬 기반의 합금, 리튬 삽입 화합물(lithium intercalating compound) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 음극(10)이 리튬을 포함하는 경우, 본 실시예에 따른 금속-공기 전지는 '리튬-공기 전지'라고 할 수 있다.
- [0042] 양극(30)은 공기 중의 산소(O₂)를 활물질로 사용하는 공기극일 수 있다. 음극(10)으로부터 제공된 금속 이온과 양극(30)으로 제공된 가스(즉, 산소)의 전기화학 반응을 위해, 제1 양극층(31)은 금속 이온의 통로를 제공할 수 있으며, 제2 양극층(32)은 전자의 이동 통로를 제공할 수 있다. 다만, 본 개시에서 제1 양극층(31)이 금속 이온의 통로로 한정되고 제2 양극층(32)이 전자의 이동 통로로 한정된다는 것은 아니며, 제2 양극층(32) 보다 제1 양극층(31)을 통해 금속 이온이 상대적으로 많이 통과될 수 있으며, 제1 양극층(31) 보다 제2 양극층(32)을 통해 전자가 상대적으로 많이 통과될 수 있는 경우를 포함한다. 일 예로서, 제2 양극층(32)에 의해 둘러싸이지 않은 제1 양극층(31)의 일부는 분리막(20)과 접촉하도록 배치되며, 제2 양극층(32)의 적어도 일면에는 가스 확산층(40)이 배치될 수 있다.
- [0043] 본 실시예에 따른 금속-공기 전지가 리튬-공기 전지인 경우, 방전시 양극부에서 다음과 같은 전기화학 반응이 일어날 수 있다.
- [0044]
$$2\text{Li}^+_{(\text{dis.})} + \text{O}_{2(\text{dis.})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_{2(\text{solid})}$$
- [0045] 음극(10)으로부터 제공된 리튬 이온(Li⁺)과 대기(공기)로부터 제공된 산소(O₂)가 양극(30)의 표면에서 전자(e⁻)와 함께 결합(반응)하여 고체인 Li₂O₂를 생성할 수 있다. 이때, 양극(30)은 리튬 이온(Li⁺)의 이동 통로 및 전자(e⁻)의 이동 통로를 모두 제공할 수 있다. 여기서 생성된 Li₂O₂는 반응생성물의 일체라고 할 수 있다. 충전시에는 방전 반응이 반대로 진행될 수 있다.
- [0046] 앞서 언급한 바와 같이, 제1 양극층(31)은 금속 이온(Li⁺)의 통로를 제공할 수 있으며, 제2 양극층(32)은 전자(e⁻)의 이동 통로를 제공할 수 있으며, 제1 양극층(31)과 제2 양극층(32)은 전자 전도 및 이온 전도가 모두 가능한 제1 복합전도성 물질 및 제2 복합전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0047] 제1 양극층(31)에 포함된 제1 복합전도성 물질은 제1 양이온 전도도(cation conductivity)(δ_{ion1})가 제1 전자 전도도(electron conductivity)(δ_{e1})를 초과할 수 있다. 제2 양극층(32)에 포함된 제2 복합전도성 물질은 제2 전자 전도도(electron conductivity)(δ_{e2})가 제2 양이온 전도도(cation conductivity)(δ_{ion2})를 초과할 수 있다. 양이온 전도도(양이온 확산도; δ_{ion})와 전자 전도도(δ_{e})는 동일한 단위로 상호 비교될 수 있다. 또한, 제1 복합 전도성 물질의 제1 양이온 전도도(δ_{ion1})는 제2 복합 전도성 물질의 제2 양이온 전도도(δ_{ion2})를 초과하고, 제2 복합 전도성 물질의 제2 전자 전도도(δ_{e2})는 제1 복합 전도성 물질의 제1 전자 전도도(δ_{e1})를 초과할 수 있다. 상술한 바와같이, 제1 양극층(31)에 제1 양이온 전도도(δ_{ion1})가 제1 전자 전도도(δ_{e1})를 초과하는 제1 복합 전도성 물질이 포함됨에 따라 제1 양극층(31)은 금속 이온(Li⁺)의 통로를 제공할 수 있다. 또한, 제2 양극층(32)에 제2 전자 전도도(δ_{e2})가 제2 양이온 전도도(δ_{ion2})를 초과하는 제2 복합 전도성 물질이 포함됨에 따라 제2 양극층(32)은 전자(e⁻)의 이동 통로를 제공할 수 있다.
- [0048] 제1 및 제2 복합전도성 물질의 양이온 전도도와 전자 전도도를 조정하기 위해서, 복합전도성 물질의 조성비나 도펀트를 제어할 수 있다. 동일한 조성의 물질이라도, 조성비나 도펀트에 따라 양이온 전도도와 전자 전도도가 달라질 수 있다. 제1 복합전도성 물질 및 제2 복합전도성 물질은, 예를 들어, 리튬계 산화물 및 나트륨계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 구체적인 예로, 제1 복합전도성 물질은 LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate) 및 LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate), LISICON (Lithium zinc germanium oxide),

LiPON (Lithium phosphorous oxynitride) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 필요에 따라서, 상기한 물질들의 조성비나 도펀트를 조절함으로써, 이온 전도 및 전자 전도 특성을 적절히 제어할 수 있다. 그러나 여기서 제시한 구체적인 물질들은 예시적인 것이고, 그 밖에 다양한 물질이 제1 복합전도성 물질로 적용될 수 있다. 또한, 제1 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 가질 수 있다. 제1 복합전도성 물질은 금속 원소를 포함하는 무기물 기반의 고체 화합물일 수 있다. 또한, 제1 복합전도성 물질은 비탄소계(non-carbon-based) 물질일 수 있다.

[0050] 또한, 제2 복합전도성 물질은 LTO (lithium titanium oxide), LMO(lithium manganese oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LMNO(lithium manganese nickel oxide), NMC(lithium nickel manganese cobalt oxide), LNO(lithium nickel oxide), LFP(lithium iron phosphate), LFMP(lithium iron manganese phosphate), LLTO (Lithium lanthanum titanium oxide), LATP (Lithium aluminum titanium phosphate) 및 이들의 환원물질들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 필요에 따라서, 상기한 물질들의 조성비나 도펀트를 조절함으로써, 이온 전도 및 전자 전도 특성을 적절히 제어할 수 있다. 그러나 여기서 제시한 구체적인 물질들은 예시적인 것이고, 그 밖에 다양한 물질이 제2 복합전도성 물질로 적용될 수 있다. 또한, 제2 복합전도성 물질은 perovskite, anti-perovskite, layered structure, spinel 및 NASICON type 중 어느 하나의 구조를 가질 수 있다. 제2 복합전도성 물질은 금속 원소를 포함하는 무기물 기반의 고체 화합물일 수 있다. 또한, 제2 복합전도성 물질은 비탄소계(non-carbon-based) 물질일 수 있다.

[0051] 제1 양극층(31)에 포함된 제1 복합전도성 물질과 제2 양극층에 포함된 제2 복합 전도성 물질은 무기물 기반의 고체 화합물일 수 있다. 따라서, 양극(30)은 유기계 전해질을 포함하지 않는 전극, 즉, 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free)한 전극일 수 있다. 또한, 양극(30)은 액체 전해질을 포함하지 않는 전극, 즉, 액체 전해질-프리(liquid electrolyte-free)한 전극일 수 있다.

[0052] 분리막(20)은 음극(10)과 양극(30) 사이에 이온의 전도가 가능하도록 이온 전도성 물질을 포함할 수 있다. 분리막(20)은 고체 전해질을 포함할 수 있다. 분리막(20)의 전해질은 고분자계 전해질, 무기계 전해질 또는 이들을 혼합한 복합 전해질을 포함하는 고체상일 수 있다. 예를 들어, 분리막(20)으로는 폴리프로필렌(polypropylene) 소재의 부직포나 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide) 소재의 부직포 등의 고분자 부직포, 폴리에틸렌(polyethylene)이나 폴리프로필렌(polypropylene) 등의 올레핀계(olefin-based) 수지의 다공성 필름 등을 사용할 수 있다. 그러나 고체 전해질의 구체적인 물질은 예시적인 것이고, 이는 다양하게 변화될 수 있다.

[0053] 가스확산층(40)은 대기 중의 산소를 흡수하여 양극(30)에 제공하는 역할을 할 수 있다. 이를 위해, 가스확산층(40)은 산소를 원활하게 확산시킬 수 있도록 다공성 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소 섬유(carbon fiber)를 사용한 카본 페이퍼(carbon paper), 카본 직물(carbon cloth), 카본 펠트(carbon felt) 또는 스펀지상의 발포 금속이나 금속 섬유 매트를 사용하여 가스확산층(40)을 형성할 수 있다. 또한, 가스확산층(40)은 부직포 등과 같은 비도전성을 갖는 유연한 다공성 재료로 이루어질 수도 있다. 그러나, 양극(30)이 가스확산층의 역할을 함께 수행할 수 있도록 다공성 구조 또는 그와 유사한 구조로 제작될 수도 있다. 이 경우, 가스확산층(40)은 생략될 수 있다.

[0054] 도 1에 도시하지는 않았지만, 음극(10)에 접촉된 음극집전체(anode current collector)가 더 구비될 수 있다. 음극집전체는 음극(10)의 하면에 구비될 수 있다. 따라서, 음극(10)은 음극집전체와 분리막(20) 사이에 배치될 수 있다. 음극집전체는, 예컨대, 스테인레스 스틸(stainless steel)(SUS)을 포함하거나, 그 밖에 다른 도전체를 포함할 수 있다. 또한, 가스확산층(40)에 접촉된 양극집전체(cathode current collector)가 더 구비될 수 있다. 양극집전체는 가스확산층(40)의 상면에 구비될 수 있다. 따라서, 가스확산층(40)은 양극집전체와 양극(30) 사이에 배치될 수 있다. 양극집전체는, 예컨대, 스테인레스 스틸(stainless steel)(SUS)을 포함할 수 있다. 이 경우, 양극집전체의 SUS는 공기(가스)의 투과를 위한 메쉬(mesh) 구조를 가질 수 있다. 양극집전체의 물질은 스테인레스 스틸(SUS)로 한정되지 않고 다양하게 변화될 수 있다. 가스확산층(40)을 사용하지 않는 경우, 양극집전체는 양극(30)에 접촉될 수 있다. 음극집전체는 음극부의 일부로 여길 수 있고, 이와 유사하게, 양극집전체는 양극부의 일부로 여길 수 있다.

[0055] 본 실시예에 따른 금속-공기 전지는 액체 전해질을 포함하지 않는 액체 전해질-프리(liquid electrolyte-free)한 전지일 수 있다. 또한, 실시예에 따른 금속-공기 전지는 유기 전해질을 포함하지 않는 유기 전해질-프리(organic electrolyte-free)한 전지일 수 있다. 이와 같이, 금속-공기 전지는 유기 전해질-프리 또는 액체 전해질-프리한 전지일 수 있고, 이와 관련해서, 다양한 특징 및 이점을 가질 수 있다. 이에 대해서는 추후에 상세히 설명한다.

- [0056] 도 2는 다른 실시예에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다. 도 3a 내지 도 3c는 다른 실시예에 따른 양극부를 개략적으로 설명하기 위한 사시도이다.
- [0057] 도 2를 참조하면, 양극(30)은 전기화학 반응에 의해 생성되는 반응생성물이 위치할 수 있는 빈공간(즉, 공극)을 포함하도록 구성될 수 있다. 따라서, 양극(30)은 공극(air gap)(pore or void)을 포함하는 '공극함유층'이라 불릴 수 있으며, 복수의 공극은 랜덤하게(randomly) 배치될 수 있다. 공극들은 전해질을 전혀 함유하지 않는 전해질 미함유 영역일 수도 있으며 일부만 전해질을 함유할 수도 있다. 본 실시예에서는 양극(30)이 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공할 수 있는 제1 양극층(31)과 전자(e^-)의 이동 통로를 제공할 수 있는 제2 양극층(32)을 포함하기 때문에, 양극(30) 주변 및 양극(30)의 공극 내에 이온 전도를 위한 전해질이 전무할 수도 있으며, 필요에 따라서는, 일부에만 전해질이 구비될 수도 있다. 양극(30)의 공극은 반응생성물이 형성되는 공간이면서 동시에 가스(산소)가 이동하는 경로를 제공할 수 있다. 공극 내에 전해질이 전혀 채워지지 않고 빈공간으로 남아 있거나 일부만 채워져 있는 경우, 가스(산소)의 공급이 훨씬 원활하게 이루어질 수 있다.
- [0058] 양극(30)의 공극률(porosity or percentage of void)이 높을수록 전지의 반응 면적이 증가하기 때문에, 용량 증대 및 에너지 밀도 향상에 유리할 수 있다. 양극(30)의 공극률은, 예컨대, 약 90 vol% 이하일 수 있다. 공극률은 약 0 vol% 내지 약 90 vol% 정도 또는 약 30 vol% 내지 약 90 vol% 정도일 수 있다. 또한, 양극(30)의 비표면적(specific surface area)이 높을수록 전지의 반응 면적이 증가하기 때문에, 용량 증대 및 에너지 밀도 향상에 유리할 수 있다. 양극(30)의 비표면적은, 예컨대, 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0059] 도 2에서 양극(30)의 구조를 제외한 나머지 구성은 도 1을 참조하여 설명한 바와 유사할 수 있다. 즉, 금속을 포함하는 음극(10)이 구비될 수 있고, 음극(10)과 양극(30) 사이에 분리막(20)이 구비될 수 있으며, 양극(30)에 접촉된 가스확산층(40)이 더 구비될 수 있다. 음극(10), 분리막(20) 및 가스확산층(40)의 물질 및 기능 등은 도 1에서 서술한 구성과 실질적으로 동일하거나 유사하므로, 여기서는 서술을 생략한다.
- [0060] 도 2에 도시한 양극(30)의 공극 함유 구조는 예시적인 것이고, 이는 매우 다양하게 변형될 수 있다. 일례로, 도 2의 양극(30)의 공극 함유 구조는 도 3a에 도시된 바와 같이 변형될 수 있다. 도 3a의 양극(30)은 박판 형태의 복수 개의 제1 양극층(31)이 이격되도록 배치되고, 제2 양극층(32)이 제1 양극층(31)의 측면을 둘러싸도록 연장되는 구조를 가질 수 있다. 또한, 일례로, 도 2의 양극(30)의 공극 함유 구조는 도 3b에 도시된 바와 같이 변형될 수 있다. 도 3b의 양극(30)은 로드 형태의 복수 개의 제1 양극층(31)이 이격되도록 배치되고, 제2 양극층(32)이 제1 양극층(31)의 측면을 둘러싸도록 연장되는 구조를 가질 수 있다. 이때, 공기 확산층(40)이 제2 양극층(32)의 측면을 둘러싸도록 배치될 수 있다. 또한, 일례로, 도 2의 양극(30)의 공극 함유 구조는 도 3c에 도시된 바와 같이 변형될 수 있다. 도 3b의 양극(30)은 중공을 구비하는 로드 형태의 제1 양극층(31)이 배치되고, 제2 양극층(32)이 제1 양극층(31)의 중공 측면을 둘러싸도록 연장되는 구조를 가질 수 있다. 도 2 내지 도 3c에서는 양극(30)의 공극 함유 구조를 예시적으로 단순화하여 도시한 것일 수 있다. 실제 양극은 여기에 도시된 것보다 많은 공극을 포함할 수 있고, 더 복잡한 구조를 가질 수 있다.
- [0061] 실시예에 따른 금속-공기 전지에서는 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공할 수 있는 제1 양극층(31)과 전자(e^-)의 이동 통로를 제공할 수 있는 제2 양극층(32)을 포함하는 양극(30)을 사용한다. 이와 관련해서, 실시예의 금속-공기 전지는 유기계 전해질로 인한 화학적 열화 및 전해질 고갈로 인한 문제들을 원천적으로 방지할 수 있다. 따라서, 전지의 성능 향상 및 수명 연장에 유리할 수 있고, 제조 공정 및 비용 측면에서도 유리할 수 있다.
- [0062] 도 4는 다른 실시예에 따른 금속-공기 전지(metal-air battery)를 개략적으로 설명하기 위한 단면도이다.
- [0063] 코어부와 코어부를 둘러싸도록 배치된 둘레부의 기능은 금속 이온(Li^+)의 통로 및 전자(e^-)의 이동 통로로 제한되는 것은 아니다. 코어부와 둘레부의 형상 및 코어부와 둘레부에 포함된 물질에 따라 코어부와 코어부를 둘러싸도록 배치된 둘레부의 기능이 변화될 수 있다.
- [0064] 도 4를 참조하면, 금속-공기 전지는 금속을 포함하는 음극(anode layer)(10) 및 음극(10)과 이격된 양극(cathode layer)(30)을 포함할 수 있다. 양극(30)은 코어부에 배치되는 제3 양극층(33)과 제3 양극층(33)의 일부를 둘러싸도록 배치되는 제4 양극층(34)을 포함할 수 있다. 음극(10)과 양극(30) 사이에는 분리막(separator)(20)이 구비될 수 있다. 금속-공기 전지는 양극(30)의 적어도 일면에 접촉된 가스확산층(gas diffusion layer)(40)을 더 포함할 수 있다. 도 1에서는 코어부에 배치된 제1 양극층(31)이 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공하고, 제1 양극층(31)을 둘러싸는 제2 양극층(32)이 전자(e^-)의 이동 통로를 제공하였으나, 도 4를 참조하면, 코어부에 배치된 제3 양극층(33)이 전자(e^-)의 이동 통로를 제공하고, 제3 양극층(33)을 둘러싸는 제

4 양극층(34)이 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공할 수 있다. 일 예로서, 제3 양극층(33)에 의해 둘러싸이지 않은 제4 양극층(34)의 일 면에는 가스 확산층(40)이 배치되며, 제3 양극층(33)의 일면에는 분리막(20)이 배치될 수 있다.

[0065] 앞서 언급한 바와 같이, 제3 양극층(33)은 전자(e^-)의 이동 통로를 제공할 수 있고, 제4 양극층(34)은 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공할 수 있으며, 제3 양극층(33)은 제2 복합전도성 물질을 포함하고, 제4 양극층(34)은 제1 복합전도성 물질을 포함할 수 있다. 이에 따라 제3 양극층(33)의 제3 전자 전도도(δ_{e3})가 상기 제3 양극층의 제3 양이온 전도도(δ_{ion3})를 초과하고, 제4 양극층(34)의 제4 양이온 전도도(δ_{ion4})가 제4 양극층(34)의 제4 전자 전도도(δ_{e4})를 초과할 수 있다. 또한, 제3 전자 전도도(δ_{e3})는 제4 전자 전도도(δ_{e4})를 초과하며, 제4 양이온 전도도(δ_{ion4})는 제3 양이온 전도도(δ_{ion3})를 초과할 수 있다. 상술한 바와같이, 제3 양극층(33)과 제4 양극층(34)의 형상 및 제3 양극층(33)과 제4 양극층(34)에 포함된 물질을 변경시킴으로써, 코어부에 배치된 제3 양극층(33)이 전자(e^-)의 이동 통로를 제공하고, 제3 양극층(33)을 둘러싸는 제4 양극층(34)이 금속 이온(Li^+)의 통로를 제공할 수 있다.

[0066] 도 5는 비교예 1에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 음극(61) 상에 분리막(63)이 구비되고, 분리막(63)과 가스확산층(64) 사이에 탄소 기반의 다공성 양극(62)이 구비된다. 양극(62)의 기공 내에 전해질(65)이 함침되어 존재한다. 전해질(65)은 유기계 전해질일 수 있고, 또한 액체 전해질일 수 있다. 다공성 양극(62)은 전자 전도체의 역할을 하고, 전해질(65)은 이온 전도체의 역할을 한다. 즉, 전자(e^-)는 다공성 양극(62)을 통해서 이동하고, 리튬 이온(Li^+)은 전해질(65)을 통해서 이동한다. 양극(62)의 카본 표면에서 산소와 리튬 이온이 전자와 함께 반응하여 리튬산화물을 생성한다. 양극(62)의 기공들은 반응생성물인 리튬산화물이 위치하는 공간을 제공한다.

[0068] 그런데 반응생성물인 리튬산화물(즉, Li_2O_2)은 반응성이 높고, 중간생성물인 O_2^- , singlet oxygen은 반응성이 매우 높기 때문에, 유기계 전해질(65)을 화학적으로 분해(decomposition)시켜 배터리를 빠르게 열화시킬 수 있다. 즉, 양극부에서 반응생성물 및 중간생성물과 유기계 전해질(65)에 의한 전지의 화학적인 열화가 발생한다. 이는 전지의 성능 저하 및 수명 단축 요인으로 작용할 수 있다.

[0069] 그러나, 실시예에 따른 금속-공기 전지는 제1 양극층(31) 및 제2 양극층(32)에 포함된 물질로 전자와 이온을 모두 전도하는 복합전도성 물질을 사용하여 양극 내부에 유기계 전해질의 사용을 배제하거나 일부만 사용하기 때문에, 유기계 전해질로 인한 화학적 열화 문제를 원천적으로 차단하거나 줄일 수 있다. 따라서, 전지의 성능 향상/유지 및 수명 연장에 매우 유리할 수 있다. 또한, 양극 내에 별도의 전해질이 전혀 없는 경우에는, 제조 공정이 단순화되고 생산 비용을 낮출 수 있으며, 전지의 개발 및 설계 측면에서도 다양한 이점을 가질 수 있다.

[0070] 도 6은 비교예 1에 따른 금속-공기 전지의 전해질 고갈(squeeze out) 문제를 설명하기 위한 도면이다.

[0071] 도 6을 참조하면, 탄소 기반의 양극의 기공 내에 전해질이 존재하는데, 방전 과정에서 기공 내에 반응생성물(Li_2O_2)이 형성되면(즉, 부피 팽창), 전해질은 기공 밖으로 압출될 수 있다. 충전 과정을 통해 반응생성물(Li_2O_2)이 제거되더라도, 기공 외부로 압출된 전해질의 일부는 기공 내부로 회귀하지 못할 수 있다. 이로 인해 전지의 성능이 크게 저하될 수 있다. 특히, 풀(full) 방전 시, 전해질 고갈 문제가 커질 수 있다.

[0072] 도 7은 비교예 2에 따른 금속-공기 전지를 보여주는 단면도이다.

[0073] 도 7을 참조하면, 음극(71) 상에 분리막(73)이 구비되고, 분리막(73)과 가스확산층(74) 사이에 전자 전도 및 이온 전도가 모두 가능한 복합전도성 물질을 포함하는 양극(72)이 구비된다. 양극(72)은 공기 중의 산소(O_2)를 활성 물질로 사용하는 공기극일 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 양극(72)은 전자 전도 및 이온 전도가 모두 가능한 복합전도성 물질을 포함할 수 있다. 음극(71)으로부터 제공된 금속 이온과 양극(72)으로 제공된 가스(즉, 산소)의 전기화학 반응을 위해, 복합전도성 물질은 금속 이온 및 전자의 이동 통로를 제공할 수 있다.

[0074] 다시 말해, 양극(72)은 복합전도성 물질은 전자의 이동 통로를 제공하는 양극의 기능 및 이온의 이동 통로를 제공하는 전해질의 기능을 모두 가질 수 있다. 그런데, 양극(72)에 포함된 복합전도성 물질의 양이온 전도도와 전자 전도도는 반비례 관계를 형성하기 때문에, 전자의 이동 통로를 제공하는 기능과 이온의 이동 통로를 제공하

는 기능을 동시에 충족시키기 어려울 수 있다.

[0075] 그러나, 실시예에 따른 금속-공기 전지는, 제1 양이온 전도도(δ_{ion1})가 제1 전자 전도도(δ_{e1})를 초과하는 제1 양극층(31)을 금속 이온(Li^+)의 통로로 제공하고, 제2 전자 전도도(δ_{e2})가 제2 양이온 전도도(δ_{ion2})를 초과하는 제2 양극층(32)을 전자(e^-)의 이동 통로로 제공함으로써, 금속 이온(Li^+)과 전자(e^-)의 이동이 보다 용이하게 이루어질 수 있다. 따라서, 전지의 성능 향상/유지 및 수명 연장에 매우 유리할 수 있다.

[0076] 도 8a는 예시적인 일 실시예에 따른 금속-공기 전지의 구성을 보여주는 단면도이다. 도 8b는 예시적인 비교예 2에 따른 금속-공기 전지의 구성을 보여주는 단면도이다. 본 구조는 금속-공기 전지의 성능 평가를 위한 실험용 구조일 수 있다.

[0077] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 본 실시예 및 비교예 2에 따른 금속-공기 전지는 코인 셀(coin cell) 형태를 갖는다. 복수의 개구영역(H1)을 갖는 케이스(180) 내에 전지의 구성요소들이 구비될 수 있다. 케이스(180)의 하면에 지지구조체(110)가 구비될 수 있다. 지지구조체(110)는, 예컨대, 스페이서(spacer) 및 스프링 부재(spring member)를 포함할 수 있다. 지지구조체(110) 상에 금속을 포함하는 음극(120)이 구비될 수 있다. 음극(120) 상에 반응억제층(130) 및 분리막(140)이 차례로 구비될 수 있다. 반응억제층(130)은 음극(120)과 분리막(140) 사이에 개재된 것으로, 이들 사이의 반응을 억제/방지하는 역할을 할 수 있다. 반응억제층(130)은 이온 전도 기능을 가질 수 있다.

[0078] 본 실시예에서 양극(150)은 도 8a에 도시된 바와 같이 분리막(140) 상에 금속 이온(Li^+)의 통로로 제공되는 제1 양극층(151)과 전자(e^-)의 이동 통로로 제공되는 제2 양극층(152)을 포함할 수 있다. 비교예에서 양극(150)은 도 8b에 도시된 바와 같이 분리막(140) 상에 벌크 형태의 복합 전도체 물질을 포함하도록 형성될 수 있다.

[0079] 본 실시예와 비교예 2에 도시된 양극(150)은 복수의 공극을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 양극(150) 상에 전기전도성 물질층(이하, 도전층)(160)이 구비될 수 있고, 도전층(160) 상에 가스확산층(170)이 구비될 수 있다. 가스확산층(170)은 복수의 개구영역(H1)에 인접하게 배치되어, 외부의 공기를 양극(150)으로 공급하는 역할을 할 수 있다.

[0080] 구체적인 예로, 음극(120)은 Li를 포함할 수 있고, 분리막(140)은 고체 전해질인 LATP (lithium aluminum titanium phosphate)를 포함할 수 있다. LATP는 $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 일 수 있고, 여기서, x는 0.3 일 수 있다. 또한, 분리막(140)은 첨가제로서 tylosin (TYL)을 더 포함할 수 있다. 양극(150)은 복합전도성 물질로 LCO(lithium cobalt oxide)를 포함할 수 있다. 도전층(160)은 Au를 포함할 수 있다.

[0081] 도 8a 및 도 8b를 참조하여 설명한 금속-공기 전지에 대하여 대기 중의 산소(O_2)가 양극(150) 표면에서 환원/산화되는지 여부를 실험적으로 확인하였다. 이를 위해 산소(O_2) 분위기 및 질소(N_2) 분위기에서 특성 평가를 진행하였다. 또한, 금속-공기 전지에 대하여 충방전 실험을 반복해서 진행함으로써, 전지의 순환성(cyclability)을 평가하였다.

[0082] 도 9 내지 도 11은 실시예 및 비교예 2에 따른 전기화학적 모듈에 대한 시뮬레이션 결과를 보여주는 방전 그래프이다. 도 9 내지 도 11의 방전 그래프는 양극(150) 물질로 복합전도체인 LCO를 적용한 것을 가정하고, 콥솔(COMSOL) 분석 프로그램을 이용해서 시뮬레이션하여 얻어진 비교예2 와 제1 양극층(151) 물질로 복합전도체인 LTO를 적용하고, 제2 양극층(152) 물질로 복합전도체인 RLTO를 적용한 것을 가정하고, 콥솔(COMSOL) 분석 프로그램을 이용해서 시뮬레이션하여 얻어진 실시예의 그래프이다.

[0083] 실시예와 비교예 2에 따른 금속-공기 전지는 아래 수식(1)로 표시될 수 있다.

[0084] $n/J = R_1 h + R_2 l$ 수식(1)

[0085] n 는 허용 과전압(V), J 는 전류 밀도(mA/cm^2), R_1 는 제1 양극층의 이온 저항(Ω), R_2 는 제2 양극층의 이온 저항(Ω), h 는 제1 양극층의 두께(cm), l 은 제2 양극층의 두께(cm)

[0086] 이때, 본 실시예에 따른 금속-공기 전지의 허용 과전압(n)은 0 볼트 초과 1볼트 이하이며, 전류 밀도(J)는 0.2C 이상 10C 이하일 수 있다.

[0087] 일 예로서, 아래 표 1에 표시된 바와 같이 비교예 2에 벌크 형태의 양극(150)이 마련되고, 실시예에 제1 양극층

(151) 및 제2 양극층(152)을 포함하는 양극(150)이 마련된 경우,

표 1

	실시예	비교예 2
전류 밀도(mA/cm^2)	1	1
제1 양극층의 두께(cm)	0.001	-
제2 양극층의 두께(cm)	0.000001	-
양극 두께(cm)	-	0.001
제1 양극층 양이온 전도도(S/cm)	$1.00\text{E}-03$	-
제2 양극층 양이온 전도도(S/cm)	$1.00\text{E}-06$	-
양극 양이온 전도도(S/cm)	-	$1.00\text{E}-04$
제1 양극층 전자 전도도(S/cm)	$1.00\text{E}-06$	-
제2 양극층 전자 전도도(S/cm)	$1.00\text{E}-03$	-
양극 전자 전도도(S/cm)	-	$1.00\text{E}-06$

도 8a 내지 도 11에 도시된 바와 같이, 양극(150) 물질로 벌크 형태의 복합전도체인 LTO를 적용한 비교예 2에 비교하여 제1 양극층(151) 물질로 복합전도체인 LTO를 적용하고, 제2 양극층(152) 물질로 복합전도체인 RLTO를 적용한 실시예에서 과전압이 감소되고, 충방전 재현성 및 순환성이 개선되는 결과를 확인할 수 있다. 이는, LTO와 RLTO 내부의 저항과 질량 이동(mass transport)에 의한 과전위(overpotential) 영향이 매우 작다는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 금속 이온(Li^+)의 통로로 제공되는 제1 양극층(151)과 전자(e^-)의 이동 통로로 제공되는 제2 양극층(152)에 상이한 복합전도성 물질을 배치하는 실시예에 따른 금속-공기 전지의 양극은 전지의 성능 향상 및 수명 연장에 유리할 수 있다.

이상에서 설명한 실시예들에 따른 금속-공기 전지는 전자 전도 통로 및 이온 전도 통로로 제공될 수 있는 복수의 양극층을 포함하는 양극을 사용함으로써, 과전위에 의한 전압 강하를 감소시킴으로써 전지의 성능 향상 및 수명 연장에 유리할 수 있다. 또한, 유기계 전해질로 인한 화학적 열화 및 전해질 고갈로 인한 문제들을 원천적으로 방지하거나 줄임으로써, 제조 공정 및 비용 측면에서도 유리할 수 있다. 이러한 금속-공기 전지는 전기 자동차를 비롯한 다양한 전자 기기의 전원으로 적용될 수 있다. 이차 전지가 적용되는 모든 분야에 본원 실시예들에 따른 금속-공기 전지가 유용하게 적용될 수 있다.

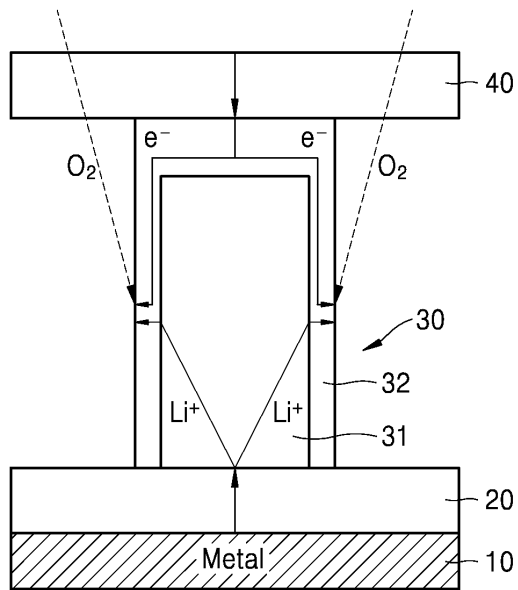
상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 구체적인 실시예의 예시로서 해석되어야 한다. 예를 들어, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 일 실시예에 따른 금속-공기 전지의 구조는 다양하게 변형될 수 있음을 알 수 있을 것이다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

부호의 설명

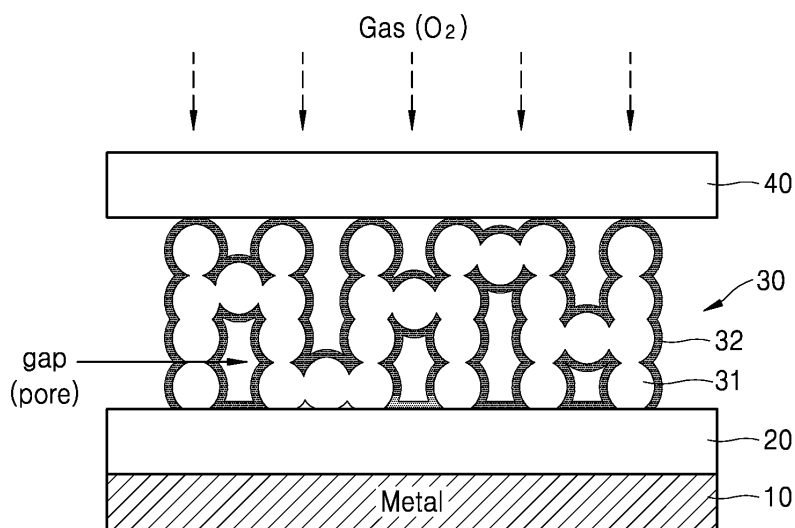
- 10: 음극
- 20: 분리막
- 30: 양극
- 31: 제1 양극층
- 32: 양극층
- 33: 제3 양극층
- 34: 제4 양극층
- 40: 가스확산층

도면

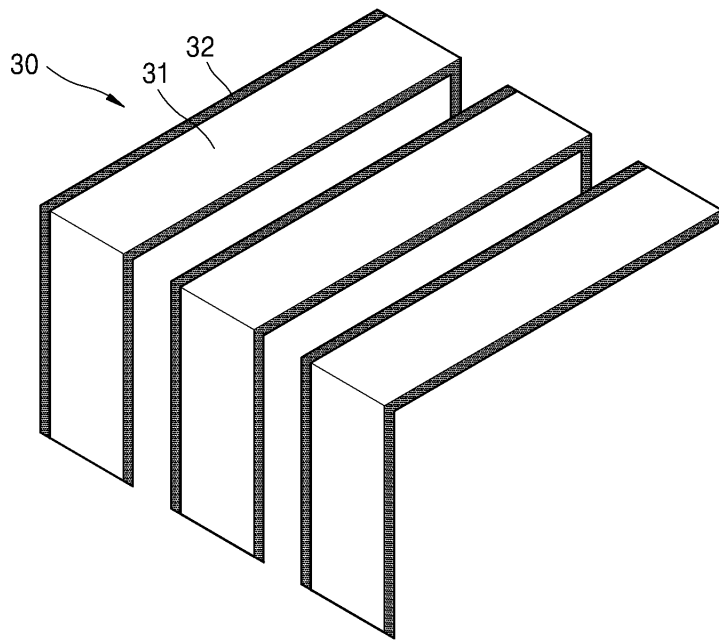
도면1



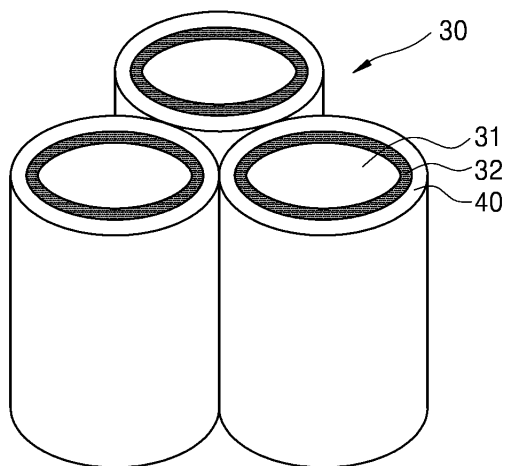
도면2



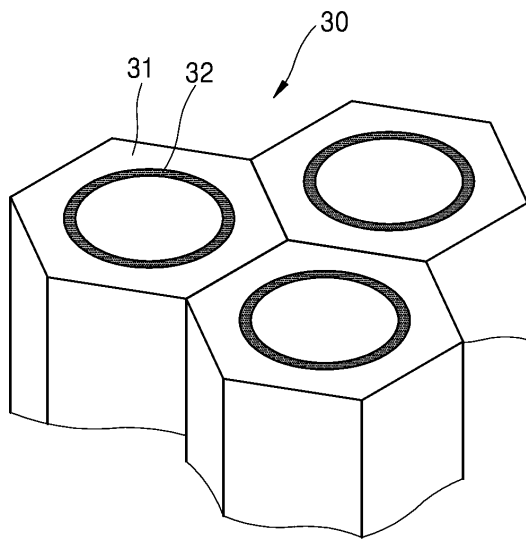
도면3a



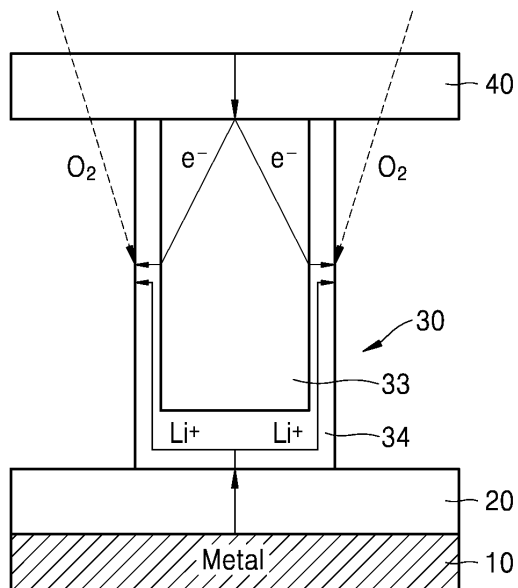
도면3b



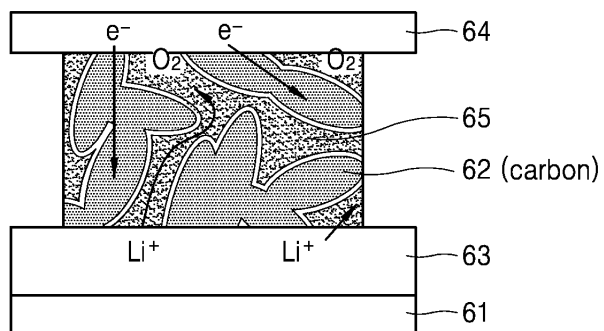
도면3c



도면4

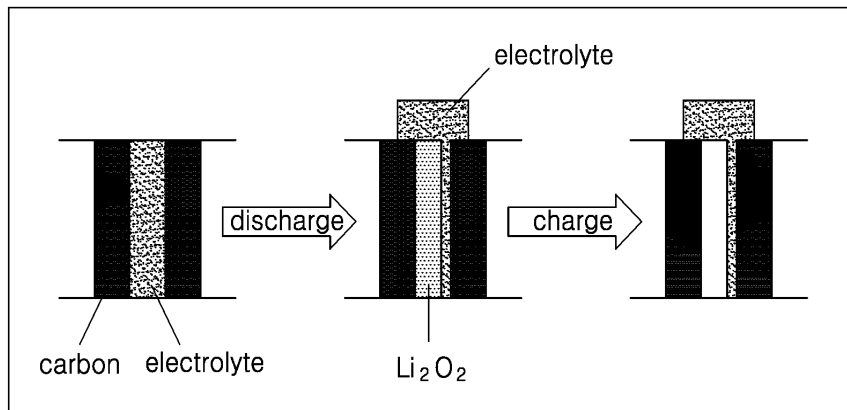


도면5



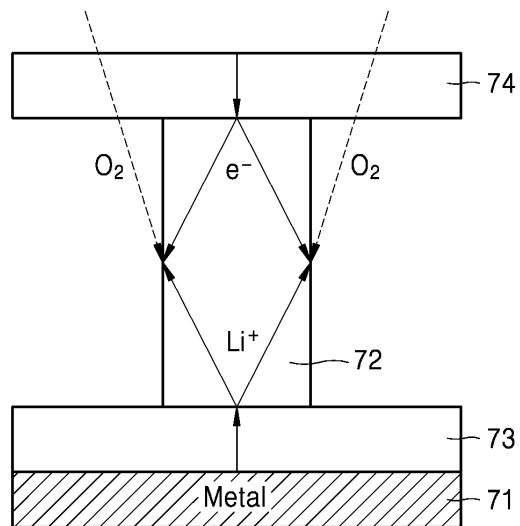
< 비교예 1 >

도면6



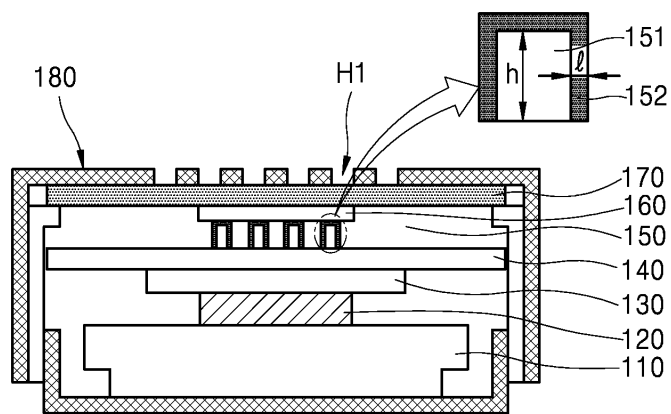
< 비교예 1 >

도면7



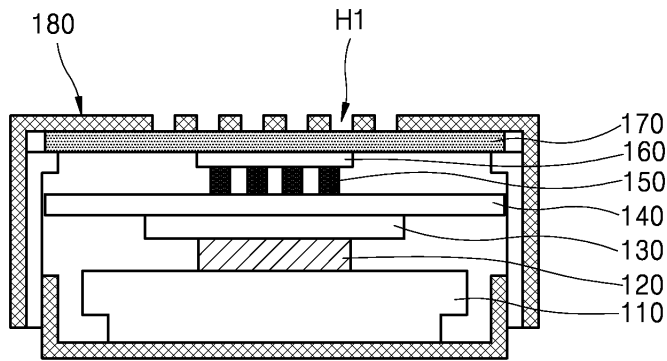
< 비교예 2 >

도면8a



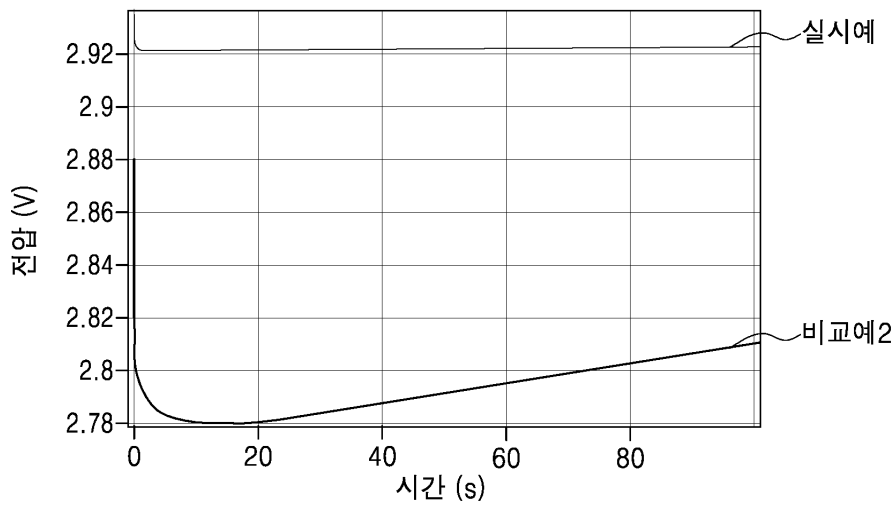
< 실시예 >

도면8b

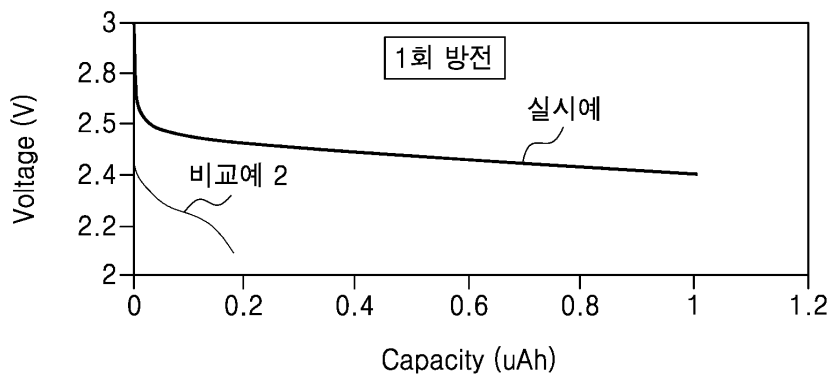


< 비교예 2 >

도면9



도면10



도면11

