(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009688
(43) 공개일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 4/88 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2023-0089574
(22) 출원일자 2023년07월11일
심사청구일자 2023년07월11일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강용묵
서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호
정휘수
서울특별시 중구 다산로 32
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인시공

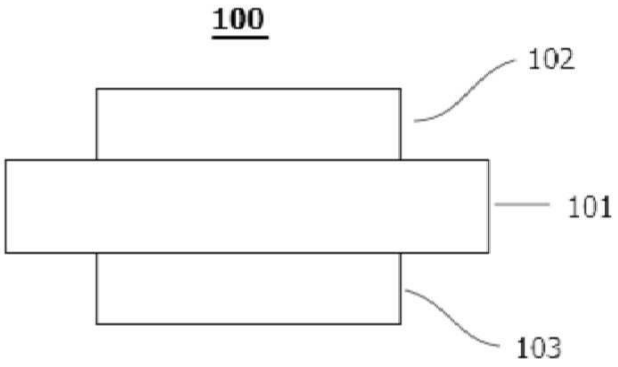
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **확장된 삼상계면을 가진 공기전극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극은 금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극으로서, 다공성 집전체; 및 다공성 집전체의 상면 및 하면 중 적어도 하나에 마련되고, 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 포함하는 전극층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/8605 (2013.01)
H01M 4/8828 (2013.01)
(72) 발명자
조선용
서울특별시 종로구 난계로29가길 17, 806호

박미희
서울특별시 성북구 안암로 145, 창의관 814B

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711121231
과제번호 2020M3D1A1110522
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 푸리에 역계산을 활용한 소재 형상 제어 및 광학 소자개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2020.08.31 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711190657
과제번호 2022R1A2B5B03001781
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 상보적 복합화 방법 및 음이온 산화/환원에 기반한신전극소재 탐색 및 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2025.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극으로서,

다공성 집전체; 및

상기 다공성 집전체의 상면 및 하면 중 적어도 하나에 마련되고, 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 포함하는 전극층을 포함하는, 공기전극.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 금속-공기 이차전지의 금속 음극과 분리막을 사이에 두고 결합되어 상기 금속 음극에 포함되는 금속 이온과, 산소 가스 및 전자가 각각 액체상, 기체상, 고체상의 삼상계면에서 반응하는, 공기전극.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 다공성 집전체는 탄소섬유로 구성된 가스확산층을 포함하는, 공기전극.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 불소계 고분자 바인더는 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐레딘플루오라이드-헥사플로오로프로필렌(PVDF-HFP) 및 나피온 중에서 선택되는 어느 1종 이상을 포함하는, 공기전극.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 전도성 탄소는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 탄소 나노 튜브 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 공기전극.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 전도성 탄소와 상기 불소계 고분자 바인더는 80 : 20 내지 90 : 10의 질량비로 상기 전극층에 혼합되는, 공기전극.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 전극층은:

상기 다공성 집전체의 상면에 마련되는 상면 전극층; 및

상기 다공성 집전체의 하면에 마련되는 하면 전극층을 포함하고,

상기 상면 전극층과 상기 하면 전극층은 각각 상기 전도성 탄소와 상기 불소계 고분자 바인더의 혼합층을 포함하는, 공기전극.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 상면 전극층 및 상기 하면 전극층은 각각 200 um ~ 600 um 두께로 마련되는, 공기전극.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항의 공기전극을 포함하는 양극;

금속 음극;

상기 양극과 상기 금속 음극 사이에 배치되는 분리막; 및

상기 양극과 상기 금속 음극 사이에 마련되는 전해질층을 포함하는 금속-공기 이차전지.

청구항 10

금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극을 제조하는 공기전극 제조 방법으로서,

전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계;

상기 전극 슬러리를 다공성 집전체 상에 도포하는 단계; 및

상기 전극 슬러리가 도포된 상기 다공성 집전체를 열처리하여 전극층을 제조하는 단계를 포함하는, 공기전극 제조 방법.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 전극 슬러리를 다공성 집전체 상에 도포하는 단계는 상기 전극 슬러리를 200 ~ 600 um 두께로 도포하는 단계를 포함하는, 공기전극 제조 방법.

청구항 12

제10 항에 있어서,

상기 전극층을 제조하는 단계는 상기 전극 슬러리가 도포된 상기 다공성 집전체를 진공

분위기에서 150℃ 내지 170℃에서 10시간 내지 30시간 동안 열처리하는 단계를 포함하

는 공기전극 제조 방법.

청구항 13

제11 항에 있어서,

상기 전극 슬러리는 상기 전도성 탄소와 상기 불소계 고분자 바인더가 80 : 20 내지 90 : 10의 질량비로 혼합되는, 공기전극 제조 방법.

청구항 14

금속을 포함하는 음극 상에 분리막을 적층하는 단계;

제10 항 내지 제13 항 중 어느 한 항에 따라 공기전극을 제조하는 단계;

상기 분리막 상에 상기 공기전극을 적층하는 단계; 및

상기 음극과 공기전극 사이에 전해질을 주입하는 단계를 포함하는 금속-공기 전지의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-공기 전지에 관한 것이며, 보다 상세하게는 촉매를 사용하지 않고 반응계면(이하 삼상계면)을

확장시켜 전지성능이 향상된 금속-공기 전지의 전극 구성에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 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. 이론적 연구에 따르면, 리튬-공기 이차전지는 현재 3,458Wh/kg의 높은 에너지 밀도를 생성할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 상기 리튬-공기 이차전지는 최대 387 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 프로토 타입의 리튬-공기 이차전지의 전기화학적 에너지 저장 출력은 최대 이론값의 3분의 1에 불과한 것으로 보고되어 상용화까지는 아직 현실적으로 극복해야 할 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, 공기 전지의 방전 생성물인 고체 리튬 산화물 (Li2O2)의 원활한 생성과 분해를 위해 고체 촉매 또는 액체 촉매 (Redox mediator)에 집중한 연구들이 진행되고 있다. 또한 양극에 촉매를 도입 및 방전 생성물의 형성 및 분해에 영향을 미치는 반응 경로를 조정할 수 있는 전해질의 변형 등의 솔루션이 보고되고 있다. 그러나, 상기한 솔루션들은 양극의 구조를 변경하여 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 방법은 전혀 개시하지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 금속-공기 이차전지에 사용되는 확장된 삼상계면을 바탕으로 한 공기 전극 및 이의 제조 방법을 제공하기 위함이다.

[0009] 보다 구체적으로, 본 발명은 촉매를 포함하지 않는 탄소 및 바인더로 구성된 전극의 최적화를 통해 금속-공기 전지의 용량, 효율, 수명특성을 개선하기 위한 것이다.

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

[0011] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 공기전극은, 금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극으로서, 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체의 상면 및 하면 중 적어도 하나에 마련되고, 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 포함하는 전극층을 포함한다.

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 공기전극은 상기 금속-공기 이차전지의 금속 음극과 분리막을 사이에 두고 결합되어 상기 금속 음극에 포함되는 금속 이온과, 산소 가스 및 전자가 각각 액체상, 기체상, 고체상의 삼상계면에서 반응하도록 구성될 수 있다.

[0014] 상기 다공성 집전체는 탄소섬유로 구성된 가스확산층을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 불소계 고분자 바인더는 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐레딘플루오라이드-헥사플로오로프로필

렌(PVDF-HFP) 및 나피온 중에서 선택되는 어느 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 전도성 탄소는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 탄소 나노 튜브 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 전도성 탄소와 상기 불소계 고분자 바인더는 80 : 20 내지 90 : 10의 질량비로 상기 전극층에 혼합될 수 있다.

[0018] 상기 전극층은 상기 다공성 집전체의 상면에 마련되는 상면 전극층; 및상기 다공성 집전체의 하면에 마련되는 하면 전극층을 포함할 수 있다. 상기 상면 전극층과 상기 하면 전극층은 각각 상기 전도성 탄소와 상기 불소계 고분자 바인더의 혼합층을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 상면 전극층 및 상기 하면 전극층은 각각 200 um ~ 600 um 두께로 마련될 수 있다.

[0020] 본 발명의 금속-공기 이차전지는 상기 공기전극을 포함하는 양극; 금속 음극; 상기 양극과 상기 금속 음극 사이에 배치되는 분리막; 및 상기 양극과 상기 금속 음극 사이에 마련되는 전해질층을 포함한다.

[0021] 본 발명의 금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극을 제조하는 공기전극 제조 방법은 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 상기 전극 슬러리를 다공성 집전체 상에 도포하는 단계; 및 상기 전극 슬러리가 도포된 상기 다공성 집전체를 열처리하여 전극층을 제조하는 단계를 포함한다.

[0022] 상기 전극 슬러리를 다공성 집전체 상에 도포하는 단계는 상기 전극 슬러리를 200 ~ 600 um 두께로 도포하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 전극층을 제조하는 단계는 상기 전극 슬러리가 도포된 상기 다공성 집전체를 진공 분위기에서 150℃ 내지 170℃에서 10시간 내지 30시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 금속-공기 전지의 제조 방법은 금속을 포함하는 음극 상에 분리막을 적층하는 단계; 공기전극을 제조하는 단계; 상기 분리막 상에 상기 공기전극을 적층하는 단계; 및 상기 음극과 공기전극 사이에 전해질을 주입하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 실시예들에 따른 확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법에 의하면, 산소 환원 반응과 산소 산화 반응이 발생되는 반응 영역을 확장함과 동시에 반응물들의 반응 속도를 촉진시키는 효과가 있다.

[0028] 또한, 금속-공기 이차전지의 불소계 고분자 바인더의 적용을 통해 양극의 전도도를 개선하여 금속-공기 이차전지의 높은 방전 용량을 달성할 수 있으며, 충/방전 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 전지 성능을 결정하는 반응계면 확장을 위한 공기전극 및 금속-공기 이차전지의 제조 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 포함하는 양극, 금속 음극, 분리막 및 전해질층으로 구성된 금속-공기 이차전지의 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 전지용 바인더 2종(폴리비닐레딘플루오라이드-헥사플로오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리 테트라 플루 오로에틸렌(PTFE))의 전도도를 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극의 비표면적(BET)을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지의 초기 효율을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지의 율속특성을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지의 수명특성을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지의 최대방전용량을 비교하기 위한 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지의 방전 산물 제어 효과를 비교한 그래프를 나타낸 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극 제조 공정에 따른 공기전극 및 금속-공기 이차전지의 특성을 비교하여 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시 예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시 예들에 한정되지 않는다.

[0032] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 가급적 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 따라서 앞서 설명한 참조 부호는 다른 도면에서도 사용할 수 있다.

[0033] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 과장되게 나타낼 수 있다.

[0034] 또한, 설명에서 "동일하다" 라고 표현한 것은, "실질적으로 동일하다"는 의미일 수 있다. 즉, 통상의 지식을 가진 자가 동일하다고 납득할 수 있을 정도의 동일함 일 수 있다. 그 외의 표현들도 "실질적으로"가 생략된 표현들일 수 있다.

[0035] 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.

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 이차전지에 사용될 수 있는 공기전극을 나타낸 모식도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극(100)은 다공성 집전체(101)의 상면에 마련되는 상면 전극층(102)과 다공성 집전체(101)의 하면에 마련되는 하면 전극층(103)으로 구성된다.

[0037] 다공성 집전체(101)는 내부에 공극을 포함하는 오픈 셀 구조의 금속으로서 본 기술 분야에 공지된 물질을 제한없이 사용 가능하다. 다공성 집전체(101)는 탄소섬유로 구성된 가스확산층을 포함하거나, 니켈, 알루미늄, 철 및 구리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 금속 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다공성 집전체(101)는 내부에 다수의 공극을 포함하고 있으며, 공극 크기 및 두께는 목적에 따라 적절히 조절 가능하다. 더하여, 다공성 집전체(101)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, 다공성 집전체(101)는 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극층(102, 103)과의 접착력을 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. 일 실시예에서, 전극층(102, 103)은 전자 전도성 물질을 포함하는 상면 전극층(102) 및 리튬이온 전도성 물질을 포함하는 하면 전극층(103)을 포함할 수 있다.

[0039] 전극층(102, 103)은 전기화학 반응을 위한 리튬이온, 전자의 전도성을 가진 물질을 포함하고, 전기화학 반응을 활성화시킬 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 반응물질들의 반응 영역인 삼상 계면의 확장을 위하여, 상기 전극층(102, 103) 사이에 다공성 집전체(101)가 샌드위치 방식으로 개재되어 다층 구조체를 이룰 수도 있다.

[0040] 구체적으로, 상면 전극층(102)과 하면 전극층(103)은 전도성 탄소 및 불소계 고분자 바인더를 80 : 20 내지 90 : 10 의 질량비율로 혼합되어 제조될 수 있다. 전도성 탄소의 질량비율이 80 미만인 경우, 실질적으로 반응에 참여하지 않고 탄소보다 낮은 전도도를 갖는 불소계 고분자 바인더의 질량비율이 증가하여 전극의 전도특성이

저하될 수 있다. 반대로 고분자 바인더의 질량비율이 10 미만인 경우, 전도성 탄소가 전극에 적절하게 부착되지 않아 탈착되는 문제가 발생할 수 있다.

[0041] 상면 전극층(102) 및 하면 전극층(103)은 각각 200 um ~ 600 um 두께로 마련되어 다공성 집전체(101)에 고르게 도포될 수 있다. 전극층(102, 103)의 제조 시에는 전극 슬러리가 도포된 다공성 집전체(101)를 진공 분위기에서 150℃ 내지 170℃에서 10시간 내지 30시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0042] 전도성 탄소는 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.

[0043] 불소계 고분자 바인더는 전도성 탄소와 다공성 집전체(101)에 대한 결합에 조력하는 성분으로, 예를 들어, 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 PVDF-HFP(Poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene))이 사용될 수 있고 그 중 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0044] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 전지 성능을 결정하는 반응계면 확장을 위한 공기전극 제조 및 금속-공기 이차전지의 제조 모식도이다. 공기전극 제조 방법으로 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 혼합하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 전극 슬러리를 다공성 집전체(101) 상에 도포하는 단계; 및 전극 슬러리가 도포된 다공성 집전체(101)를 열처리하여 전극층(102, 103)을 제조하는 단계를 포함하고, 금속-공기 이차전지를 제조하는 방법으로 금속을 포함하는 음극(202) 상에 분리막(203)을 적층하는 단계; 위와 같이 제조된 공기전극(201)을 분리막(203) 상에 적층하는 단계; 및 음극(202)과 공기전극(201) 사이에 전해질(204)을 주입하는 단계를 포함한다.

[0045] 전극 슬러리는 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더가 80 : 20 내지 90 : 10의 질량비로 혼합될 수 있다. 이때, 전도성 탄소는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질일 수 있다.

[0046] 전극 슬러리를 다공성 집전체(101) 상에 도포하는 단계는 다공성 집전체(101)의 상면 전극층 및 상기 하면 전극층을 각각 200 um ~ 600 um 두께로 도포할 수 있다. 이와 같은 두께 범위 이외에서는 전극의 용량 손실을 발생시킨다. 200 um 미만의 두께로 전극을 구성하게 되면 전기화학 반응에 참여하게 되는 전도성 탄소 영역이 충분하지 않아 용량측면에서 큰 손실을 발생시킨다. 반대로 전극 두께가 600 um 이상으로 너무 두꺼워지면, 집전체와의 거리가 멀어져 전도성 탄소의 상호 연결성이 끊어지게 된다. 그에 따라 전자의 전도가 되지 않는 영역이 발생하게 되고 이러한 영역은 실질적으로 전기화학 반응에 참여할 수 없기 때문에 전기화학 반응을 저하시킨다고 볼 수 있다. 이때, 다공성 집전체(101)는 내부에 공극을 포함하는 다공성 구조의 탄소로서 본 기술 분야에 공지된 물질을 제한없이 사용 가능하다. 또한, 다공성 집전체(101)는 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.

[0047] 전극층(102, 103)을 제조하는 단계는 전극 슬러리가 도포된 다공성 집전체를 진공 분위기에서 150℃ 내지 170℃에서 10시간 내지 30시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0049] **확장된 삼상 계면을 가진 다층 구조체를 포함하는 공기전극의 제조**

[0050] 이하에서 공기전극의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 공기전극의 성능 검증 실험에 대해 보다 구체적으로 설명한다. 집전체는 탄소 섬유(Carbon fiber)로 구성된 다공성 집전체 gas diffusion layer (GDL)가 사용되었다. 전극재로는 높은 전도성과 비표면적을 가진 탄소 (ketjen black)가 사용되었다. 바인더는 전도성 있는 탄소 결합과 전극 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로 PTFE(Polytetrafluoroethylene)가 사용되었다. 전극 혼합물은 케첸 블랙(ketjen black) : 폴리 테트라플루오로에틸렌(PTFE)를 85 : 15의 질량비로 혼합하여 에탄올과 물 혼합액 2ml에 균일하게 분산시킴으로써 슬러리 형태로 제조되었다. 제조한 전극 혼합물을 다공성 집전체 GDL에 400 um 두께로 도포하고, 이를 단면 전극 A 라고 명명한다. 이후 상온 진공에서 약 30분 건조 후 뒤집어서 GDL 반대편에 400 um 두께로 이중 도포하고, 이를 양면 전극 B 라고 명명한다. 제조한 전극 혼합물을 활물질의 로딩이 양면 전극 B와 동일하도록 다공성 집전체 GDL에 600 um 두께로 도포하고, 이를 단면 전극 C 라고 명명한다. 전극을 제조하는 단계는 전극 혼합물을 다공성 집전체 상에 도포한 후 섭씨 170도 20시간 동안 열처리가 수행된다.

[0051] **전지 조립**

[0052] 공기 전지의 구성은 리튬 음극 위에 분리막을 적층하고, 비수계 전해질을 주입하였으며, 그 위에 전극을 적층한다(A, B, C 전극). 공기 전지 조립 시 단면 전극 A를 두 개 쌓아 양쪽으로 양극 혼합물이 보이도록 한다. 비표면적과 활물질의 로딩이 양면 전극 B와 같도록 단면 전극 A 두 개를 쌓아 올리고 이를 전극 D로 명명한다. 도 2에서 전극 A, B, C, 및 D의 구조를 확인할 수 있다.

[0053] 본 발명에 사용된 전해질은 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 사용되었으며, 비수 전해액은 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEGDME)에 1M에 해당하는 리튬염을 용해시켜 제조될 수 있다. 상기 리튬염은 리튬 트리플레이트 (Lithium triflate, LiCF3SO3)가 사용되었다.

[0055] **<비교예 1,2 ,3> 통상적인 전극 구성 및 제조법으로 제작한 단면 전극 A, 양면 전극 B, 두껍게 도포한 단면 전극 C 및 2개의 단면 전극으로 구성된 전극 D**

[0056] <비교예 1>전도성 탄소와 바인더의 혼합물을 집전체 단면에 도포한 후 열처리하여 금속-공기 전지 전극으로 사용하였다.

[0057] <비교예 2> 반응계면 확장의 전극 제조 효과를 검증하기 위해 제작한 단면 전극 C, 이는 전도성 탄소와 바인더의 혼합물을 양면 전극 B와 비슷한 양으로 제작하고자 집전체의 단면에 과량 도포한 후 열처리하여 금속-공기 전지 전극으로 사용하였다.

[0058] <비교예 3> 반응계면 확장의 전극 및 전지 제조 효과를 검증하기 위해 제작한 2개의 단면 전극으로 구성된 전극 D, 이는 비교예 1에서 제작된 단면 전극 A를 2개 적층하여 금속-공기 전지 전극으로 사용하였다.

[0060] **<실시예 1> 반응계면 확장을 위해 제작한 양면 전극 B**

[0061] 본 발명에 따른 실시예는 전도성 탄소와 바인더의 혼합물을 집전체 양면에 도포한 후 열처리하여 금속-공기 전지 전극으로 사용하였다.

[0062] <실험예 1> 바인더의 전도성 비교

[0063] 통상적으로 사용되는 불소계 바인더의 2종 (Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene; PVDF-HFP, Polytetrafluoroethylene; PTFE)의 전도성을 도 4에 비교하였다.

[0065] <실험예 2> 제작된 전극의 물리적 비표면적 비교

[0066] 활물질의 양과 접합면에 따른 물리적인 비표면적을 비교하여 도 5에 비교하였다. 전극의 양에 따라 비표면적이 달라지며, <실시예 1> 양면 전극 B와 <비교예 2> 단면 전극 C는 <비교예 1> 단면 전극 A의 약 2배의 비표면적을 가진다.

[0068] <실험예 3> 제작된 전극을 포함하는 리튬-공기 전지의 초기 효율 비교

[0069] 제작된 전극을 리튬-공기 전지로 조립하여 초기 에너지효율을 비교하여 도 6에 비교하였다. 도 6을 참조하여 설명하면, 양면에 전극을 도포한 양면 전극 B <실시예 1>의 에너지효율이 <비교예 1~3> 단면 전극 및 이중 적층 전극의 에너지 효율보다 우수함을 알 수 있다. 이는 확장된 반응계면이 방전 생성물의 형성과 분해 모두에 관여할 수 있음을 시사한다.

[0071] <실험예 4> 제작된 전극을 포함하는 리튬-공기 전지의 율속특성 비교

[0072] 제작된 전극을 리튬-공기 전지로 조립하여 율속특성을 비교하여 도 7에 나타내었다. 도 7을 참조하여 설명하면, 통상적인 전극 <실시예 1> 단면 전극 A의 율속특성이 가장 떨어지는 것을 알 수 있다. 특히, 높은 전류밀도에서는 정상적인 전지 구동이 불가하여 빠른 퇴화를 거친 뒤 0.05 mA/cm2 (0.01 * 5 mA/cm2)의 중간 전류밀도로 회복된 뒤 정상 구동이 불가한 것을 알 수 있다. 또한, <비교예 1> 대비 반응계면이 증가된 <실시예 1> 양면 전극

B, <비교예 2> 단면 전극 C, <비교예 3> 단면 적층 전극 D는 모두 <비교예 1> 단면 전극 A보다 우수한 율속특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0074] <실험예 5> 제작된 전극을 포함하는 리튬-공기 전지의 수명특성 비교

[0075] 전극 및 전지의 반응계면 확장에 따른 전지의 수명 특성을 도 8에 비교하였다. 도 8을 참조하여 설명하면, <실시예 1> 양면 전극 B가 모든 비교예 전극보다 우수한 수명특성을 보인다. 이는 전지의 여러 회 구동 주기에도 확장된 반응계면의 효과가 지속될 수 있음을 시사한다.

[0077] <실험예 6> 제작된 전극을 포함하는 리튬-공기 전지의 최대 방전용량 비교

[0078] 전극 및 전지의 반응계면에 따른 전지의 최대 방전용량 (에너지 밀도) 비교를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하여 설명하면, <비교예 1> 대비 반응계면이 증가된 <실시예 1> 양면 전극 B, <비교에 2> 단면 전극 C, <비교예 3> 단면 적층 전극 D는 모두 <비교예 1> 단면 전극 A보다 우수한 방전용량을 가진다. 양면 전극을 단순 적층한 <비교예 3> 적층 전극 D는 다량의 전극 물질을 가짐에도 <실시예 1> 양면전극 B와 <비교예 2> 단면 전극 C 대비 열위한 방전용량을 보인다. <비교예 2> 단면 전극 C는 <실시예 1> 양면 전극 B 대비 높은 비표면적을 가짐에도 불구하고 열위한 <실시예 1> 대비 방전용량이 저하된다. 이는 전극의 단순 비표면적과 반응계면의 불일치를 의미하며, 금속-공기 전지의 성능향상을 위해서는 전극 제조 시 높은 비표면적을 위한 소재와 전극 제조 방법 최적화가 필요함을 의미한다.

[0080] <실험예 7> 제작된 전극을 포함하는 리튬-공기 전지의 방전 산물 제어 효과 비교

[0081] 전극의 반응계면의 확장에 따른 방선 산물의 형성 거동을 비교하기 위해 주사전자 현미경 이미지를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참조하여 설명하면, <비교예 1> 단면 전극 A의 방전 산물은 결정성으로 크게 자라 국부적인 위치에 형성된다. <실시예 1> 양면 전극 B의 방전 산물은 다공성의 모양으로 전극 전반에 균일하게 형성된다. <비교예 1> 단면 전극 A 대비하였을 때 <비교예 2> 단면 전극 C의 방전 산물은 응집물의 크기가 작아지며, 전극 위 분포가 일부 개선되었다. <비교예 3> 단면 적층 전극 D의 방전 산물은 작은 입자 형태의 방전산물이 자라며 전극 위 고르게 분포한다. 가장 넓은 반응계면을 갖는 <비교예 1> 양면 전극 B는 방전 산물의 핵생성을 촉진하여 균일한 분포로 성장을 가능하게 하여 다량의 방전 산물이 형성된다. 이는 금속-공기 전지의 고용량으로 이어지며, 다공성의 방전산물의 분포는 충전 반응의 과전압을 낮춰 전지의 효율과 수명특성 개선으로 이어진다.

[0083] <실험예 8>

[0084] 전극의 제조공정 및 전지 조립 최적화에 따른 물리화학적 특성과 전지 특성을 비교하여 도 11에 나타내었다. 도 11을 참조하여 설명하면, <실시예 1> 양면 전극 B는 비표면적(BET)과 이온전도도(순환 전압법 및 Randles-Sevcik 식), 공기 친화도(접촉각) 모두 우수한 특성을 가진다. 비표면적은 반응물인 리튬 이온과 산소 및 전자의 접촉면적 증대를, 이온전도도는 전지 반응에 필요로 한 리튬 이온과 산소 음이온의 확산 및 전해질/공기/전극의 접촉각의 증가는 다량의 산소 기체를 함유할 수 있음을 의미한다. 전도성 탄소로부터 전자/전해질로부터 이온 운반/다량의 산소 기체, 즉 고체/액체/기체의 3상계면 (triple-phase boundary)의 증대는 전극의 반응계면의 증대를 의미하며, 금속-공기 전지 성능 (최대 방전 용량/에너지밀도, 효율 및 수명특성) 전반을 향상시킨다.

[0086] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 포함하는 양극, 금속 음극, 분리막 및 전해질층으로 구성된 금속-공기 이차전지의 모식도이다. 도 3을 참조하여 설명하면, 본 발명의 실시예에 따른 금속-공기 이차전지는 공기전극을 포함하는 양극(201), 리튬 등의 금속으로 이루어진 음극(202), 양극(201)과 음극(202) 사이에 마련되는 분리막(203) 및 양극(201)과 음극(202) 사이에 주입되는 전해질(204)을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 전해질은 리튬염을 포함하는 비수계 전해질이 사용될 수 있다. 비수계 전해액은 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEGDME)에 1M에 해당하는 리튬염을 용해시켜 제조될 수 있다. 리튬염은 리튬 트리플레이트 (Lithium triflate, LiCF3SO3)가 사용되는 것이 바람직하다.

[0087] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-공기 전지용 바인더 2종(폴리비닐레딘플루오라이드-헥사플로오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리 테트라 플루 오로에틸렌(PTFE))의 전도도를 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 4를 참고하여 설명하면, 금속-공기 전지에 있어서 PTFE를 바인더로 사용한 경우 PVDF를 사용한 것과 비교하였을 때 보다 높은 전도도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0088] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극의 비표면적(BET)을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 5를 참조하여 설명하면, 도 5는 활물질의 양과 접합면에 따른 물리적인 비표면적을 비교하여 나타낸 그래프로 전극의 양에 따라 비표면적이 달라지며, 양면 전극 B와 단면 전극 C는 단면 전극 A의 약 2배의 비표면적을 가진다.

[0089] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 사용한 금속-공기 이차전지의 초기 효율을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 6을 참조하여 설명하면, 양면에 전극을 도포한 양면 전극 B의 에너지효율이 단면 전극 및 이중 적층 전극(A, C, D)의 에너지 효율보다 우수함을 알 수 있다. 이는 확장된 반응계면이 방전 생성물의 형성과 분해 모두에 관여할 수 있음을 시사한다.

[0090] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 사용한 금속-공기 이차전지의 율속특성을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 7을 참조하여 설명하면, 통상적인 전극인 단면 전극 A의 율속특성이 가장 떨어짐을 알 수 있다. 특히, 높은 전류밀도에서는 정상적인 전지 구동이 불가하여 빠른 퇴화를 거친 뒤 0.05 mA/cm2 (0.01 * 5 mA/cm2)의 중간 전류밀도로 회복된 뒤 정상 구동이 불가한 것을 알 수 있다. 또한, 단면 전극 A 대비 반응계면이 증가된 양면 전극 B, 단면 전극 C, 단면 적층 전극 D는 모두 단면 전극 A보다 우수한 율속특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0091] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 사용한 금속-공기 이차전지의 수명특성을 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 8을 참조하여 설명하면, 양면 전극 B가 모든 비교예 전극보다 우수한 수명특성을 보인다는 것을 알 수 있다. 이는 전지의 여러 회 구동 주기에도 확장된 반응계면의 효과가 지속될 수 있음을 시사한다.

[0092] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 사용한 금속-공기 이차전지의 최대방전용량을 비교하기 위한 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도 9를 참조하여 설명하면, 단면 전극 A 대비 반응계면이 증가된 양면 전극 B, 단면 전극 C, 단면 적층 전극 D는 모두 단면 전극 A보다 우수한 방전용량을 가진다. 양면 전극을 단순 적층한 적층 전극 D는 다량의 전극 물질을 가짐에도 양면전극 B와 단면 전극 C 대비 열위한 방전용량을 보인다. 단면 전극 C는 양면 전극 B 대비 높은 비표면적을 가짐에도 불구하고 양면 전극 B 대비 방전용량이 저하된다. 이는 전극의 단순 비표면적과 반응계면의 불일치를 의미하며, 금속-공기 전지의 성능향상을 위해서는 전극 제조 시 높은 비표면적을 위한 소재와 전극 제조 법 최적화가 필요함을 의미한다.

[0093] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극을 사용한 금속-공기 이차전지의 방전 산물 제어 효과를 비교한 그래프를 나타낸 도면이다. 도 10을 참조하여 설명하면, 양면 전극 B는 단면 전극 A에 비해 약 3.5배 높은 방전용량을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 리튬 산화물 생산 용량과 비례한 값으로 양면 전극 B에서 더 많은 양의 리튬 산화물이 생성됨을 알 수 있다.

[0094] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극 제조 공정에 따른 공기전극 및 금속-공기 이차전지의 특성을 비교하여 나타낸 도면이다. 도 11을 참조하여 설명하면, 양면 전극 B는 비표면적(BET)과 이온전도도(순환 전압법 및 Randles-Sevcik 식), 공기 친화도(접촉각) 모두 우수한 특성을 가진다. 비표면적은 반응물인 리튬 이온과 산소 및 전자의 접촉면적 증대를, 이온전도도는 전지 반응에 필요로 한 리튬 이온과 산소 음이온의 확산을, 전해질/공기/전극의 접촉각의 증가는 다량의 산소 기체를 함유할 수 있음을 의미한다. 전도성 탄소로부터 전자/전해질로부터 이온 운반/다량의 산소 기체, 즉 고체/액체/기체의 3상계면 (triple-phase boundary)의 증대는 전극의 반응계면의 증대를 의미하며, 금속-공기 전지 성능 (최대 방전 용량/에너지밀도, 효율 및 수명특성) 전반을 향상시킨다.

[0095] 상술한 바와 같은 본 발명의 실시예에 의하면, 확장된 삼상 계면을 가진 다공성 집전체의 상면과 하면에 마련되고 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 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.

[0096] 또한, 본 발명의 확장된 삼상 계면을 가진 다공성 집전체의 상면과 하면에 마련되고 전도성 탄소와 불소계 고분자 바인더를 포함하는 공기전극 및 그 제조방법은, 금속-공기 이차전지의 높은 이론적 방전 용량을 달성하고, 충/방전수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0097] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 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 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 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

[0099] 100: 공기전극

101: 다공성 집전체

102: 상면 전극층

103: 하면 전극층

200: 이차전지

201: 양극

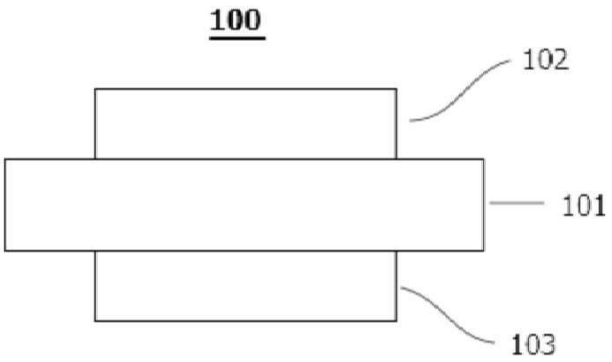
202: 음극

203: 분리막

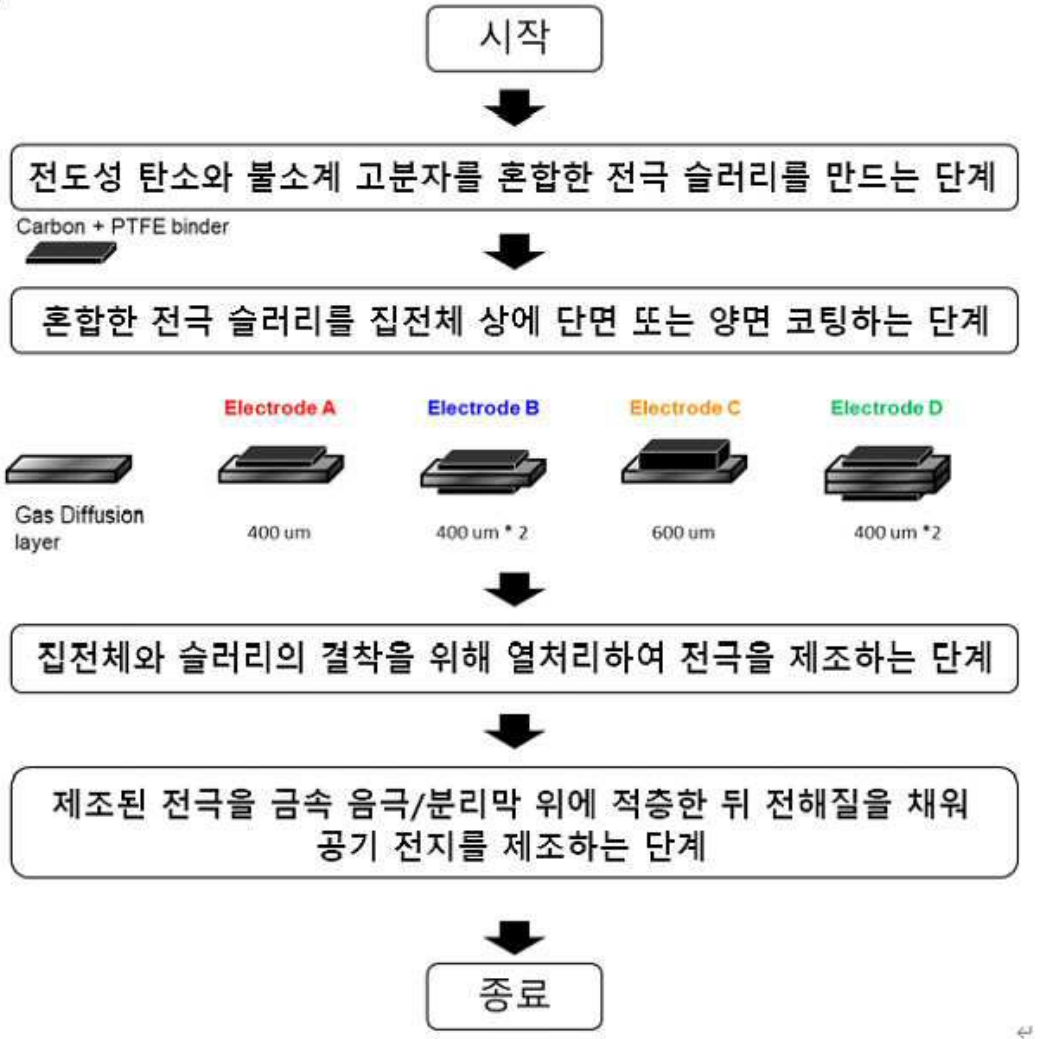
204: 전해질

도면

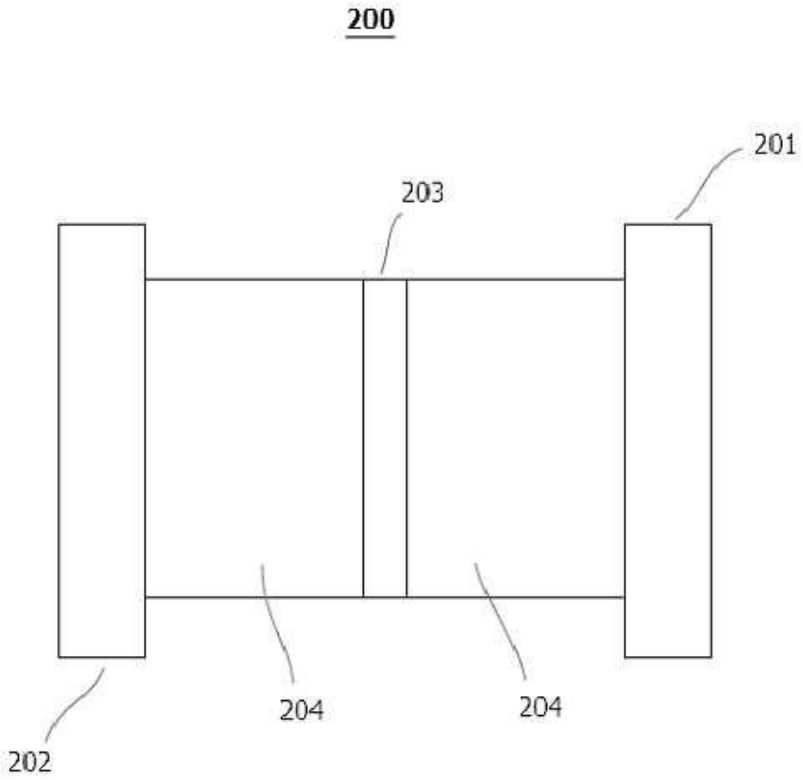
도면1



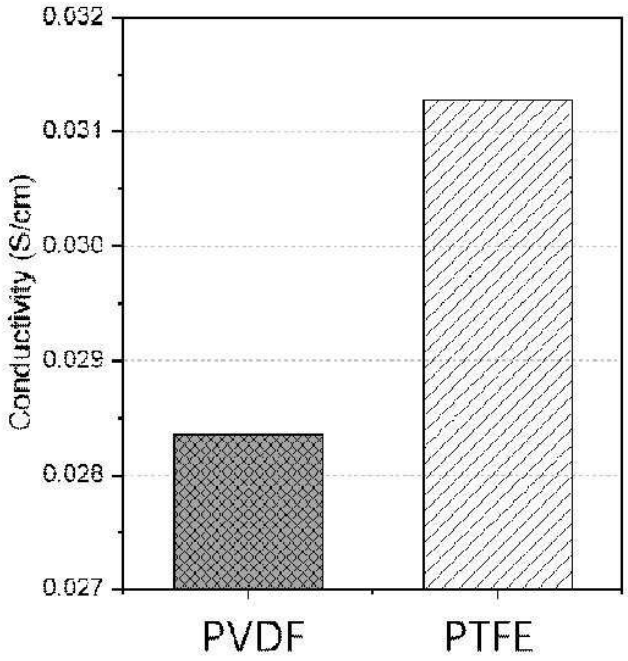
도면2


시작
전도성 탄소와 불소계 고분자를 혼합한 전극 슬러리를 만드는 단계
Carbon + PTFE binder
혼합한 전극 슬러리를 집전체 상에 단면 또는 양면 코팅하는 단계
Electrode A
Electrode B
Electrode C
Electrode D
Gas Diffusion layer
400 um
400 um * 2
600 um
400 um *2
집전체와 슬러리의 결착을 위해 열처리하여 전극을 제조하는 단계
제조된 전극을 금속 음극/분리막 위에 적층한 뒤 전해질을 채워 공기 전지를 제조하는 단계
종료

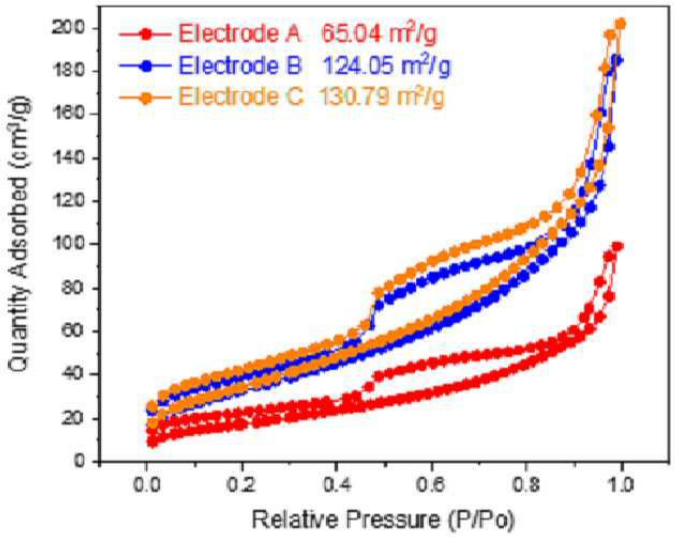
도면3



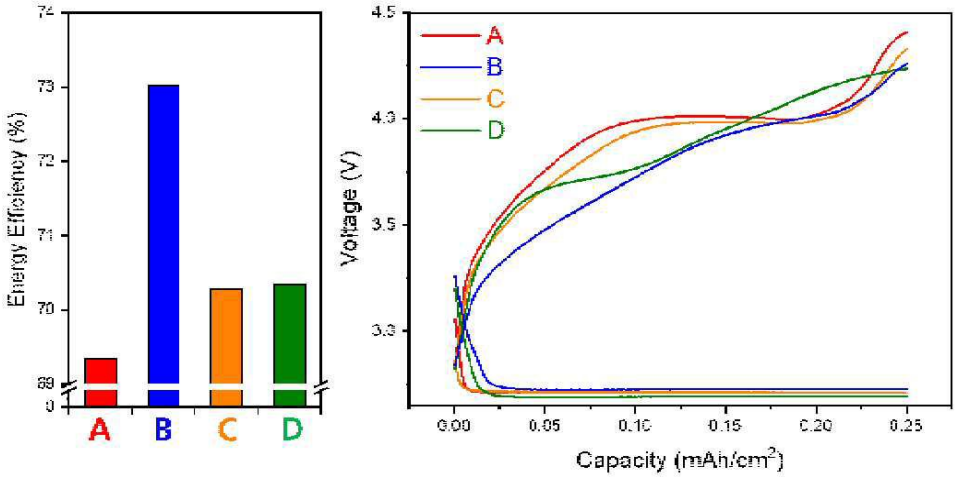
도면4


0.032
0.031
0.030
0.029
0.028
0.027
Conductivity (S/cm)
PVDF
PTFE

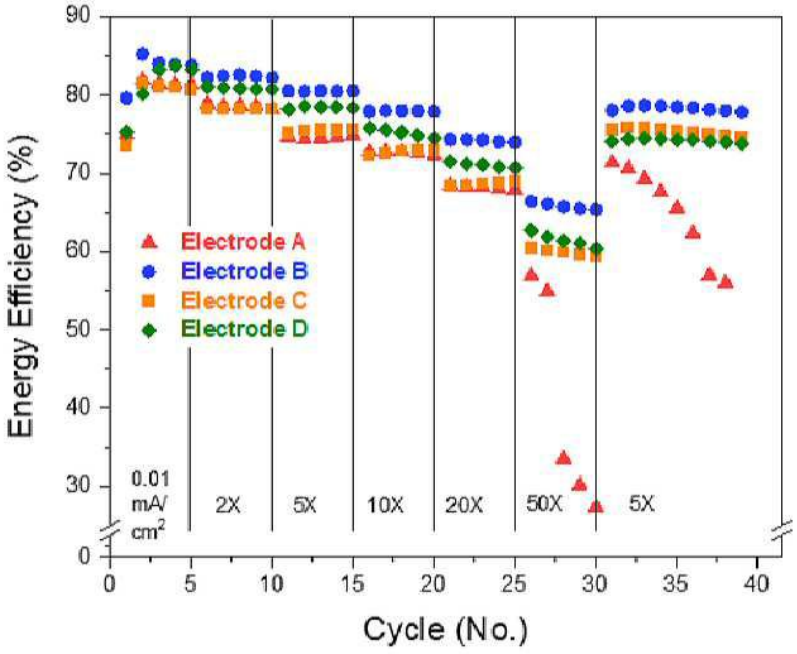
도면5


Electrode A 65.04 m²/g
Electrode B 124.05 m²/g
Electrode C 130.79 m²/g
Quantity Adsorbed (cm³/g)
Relative Pressure (P/Po)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

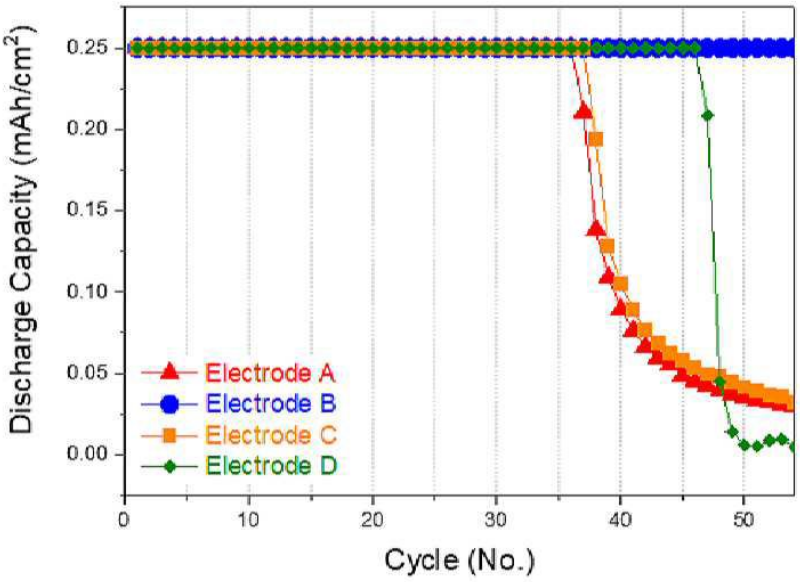
도면6


Energy Efficiency (%)
A
B
C
D
Voltage (V)
Capacity (mAh/cm²)

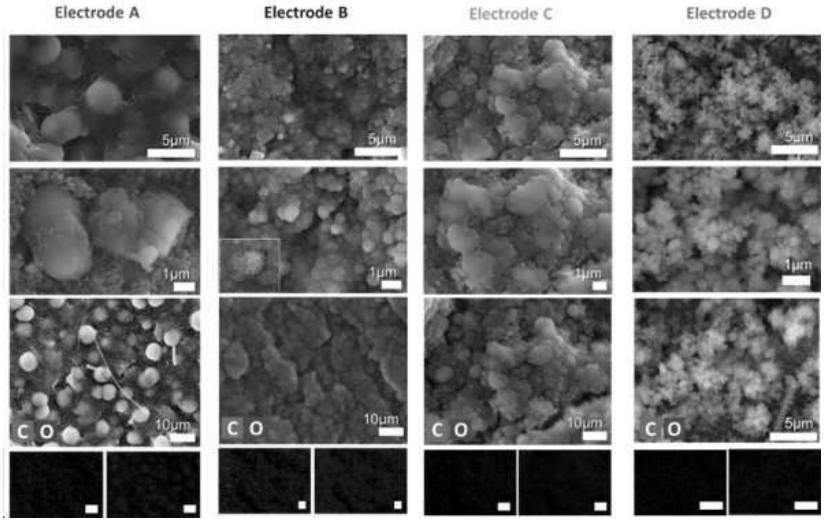
도면7


Energy Efficiency (%)
Electrode A
Electrode B
Electrode C
Electrode D
0.01 mA/cm²
2X
5X
10X
20X
50X
5X
Cycle (No.)

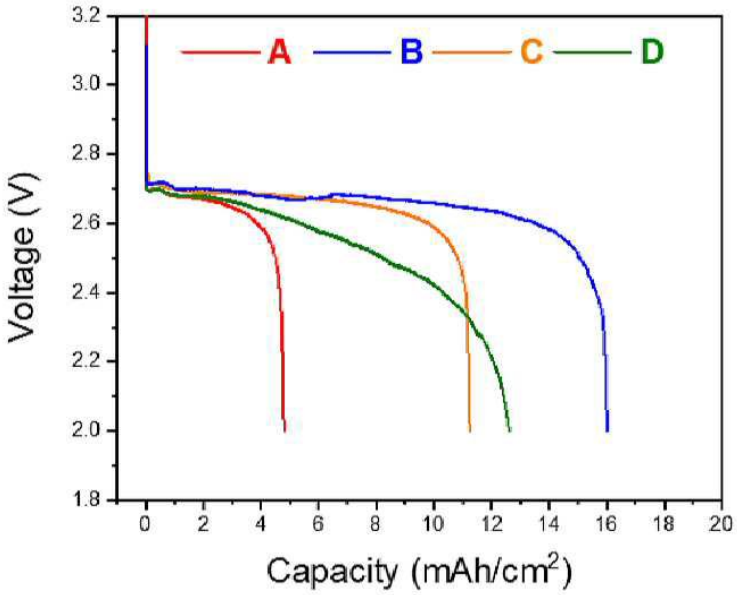
도면8


Discharge Capacity (mAh/cm^2)
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
10
20
30
40
50
Cycle (No.)
Electrode A
Electrode B
Electrode C
Electrode D

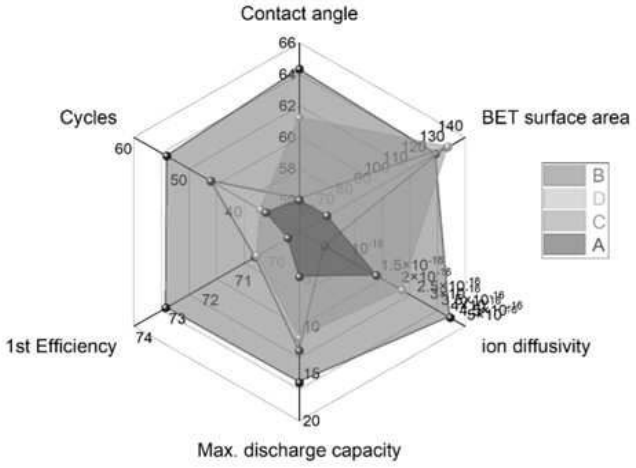
도면9


Electrode A
Electrode B
Electrode C
Electrode D
5μm
1μm
10μm
C O

도면10


A
B
C
D
Voltage (V)
Capacity (mAh/cm²)

도면11


Contact angle
BET surface area
ion diffusivity
Max. discharge capacity
1st Efficiency
Cycles
B
D
C
A