



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0133340
(43) 공개일자 2023년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/668 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7027775
(22) 출원일자(국제) 2021년12월17일
심사청구일자 2023년08월16일
(85) 번역문제출일자 2023년08월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046716
(87) 국제공개번호 WO 2022/176367
국제공개일자 2022년08월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-026282 2021년02월22일 일본(JP)

(71) 출원인
코쿠리츠켄큐카이하츠호징 붓시즈 자이료 켄큐키코
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1
(72) 발명자
마츠다 쇼이치
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 코쿠리츠켄
큐카이하츠호징붓시즈 자이료 켄큐키코 나이
야스카와 에이키
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 코쿠리츠켄
큐카이하츠호징붓시즈 자이료 켄큐키코 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

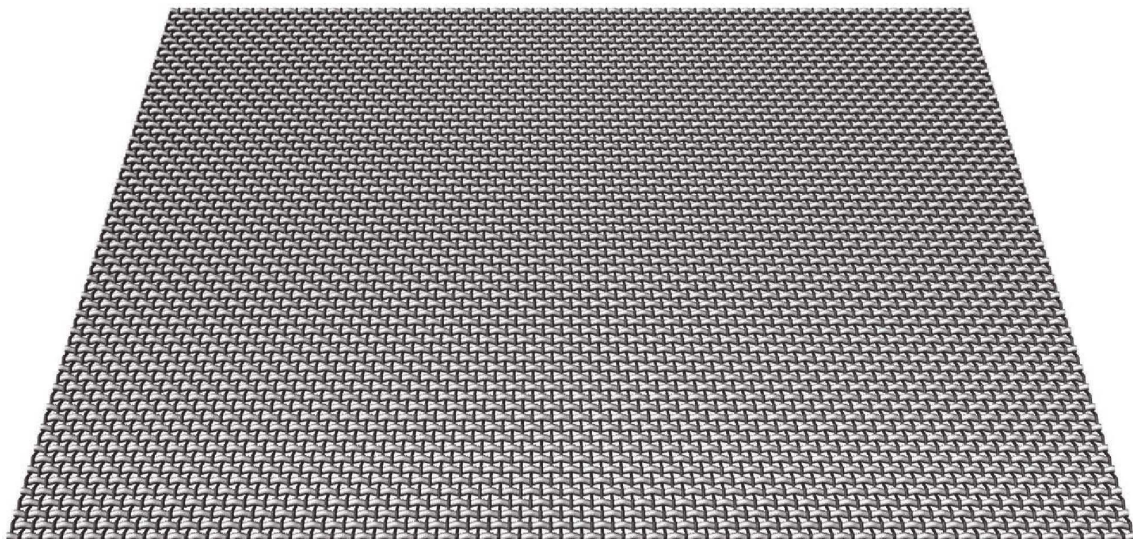
(54) 발명의 명칭 공기 전지용 산소 유로 및 집전체, 그리고 공기 전지

(57) 요약

본 발명은, 개구율(구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율)이 높은 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것, 구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율이 양방 모두 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상이 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명에 의하면, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체로서, 당해 수지 섬유 중, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율이 1.2 이상 7 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/74 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

야마구치 쇼지

일본 이바라키켄 츠쿠바시 센젠 1-2-1 코쿠리츠켄
큐카이하츠호징붓시즈 자이료 켄큐키코 나이

가쿠타 히로후미

일본 도쿄토 미나토쿠 카이간 1쵸메 7방 1고 소프
트뱅크 가부시키키가이샤나이

미야카와 순타로

일본 도쿄토 미나토쿠 카이간 1쵸메 7방 1고 소프
트뱅크 가부시키키가이샤나이

명세서

청구범위

청구항 1

섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체로서, 당해 수지 섬유 중, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율이 1.2 이상 7 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경의 비율이 2 이상 6 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경이 10 μm 이상 50 μm 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경이 20 μm 이상 40 μm 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 굵은 쪽의 수지 섬유의 단위 길이당 개수가, 1.0 개/mm 이상 3.6 개/mm 이하이며, 상기 가는 쪽의 수지 섬유의 단위 길이당 개수가, 3.0 개/mm 이상 6.4 개/mm 이하인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구조체의 두께가 50 μm 이상 300 μm 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구조체의 두께가 100 μm 이상 200 μm 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 메시 형상이, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 1 개씩 교대로 교차시켜 이루어지는, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를, 당해 2 종의 수지 섬유를 1 개씩 교대로 교차시켜 이루어지는 메시 형상으로 포함하는 구조체로서,

당해 구조체의 평면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율인 평면 개구율이 50 % 이상이고,

당해 구조체의 단면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율인 단면 개구율이 50 % 이상인, 공기 전지용 산소 유로 (여기서, 당해 구조체의 평면이란, 당해 2 종의 수지 섬유층의 교차에 의한 격자 줄무늬가 평면에서 보이는 방향에서 본 면이며, 당해 구조체의 단면이란, 당해 구조체를 연직 방향으로 절단했을 때의 절단면을 바로 옆 방향에서 본 면이다.).

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 평면 개구율이 60 % 이상인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 단면 개구율이 60 % 이상인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 평면 개구율과 상기 단면 개구율이 각각 이하의 계산식에 의해 결정되는 평면 개구율 (%) 및 단면 개구율 (%) 인, 공기 전지용 산소 유로 :

$$\text{평면 개구율 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

(식 중, A 는 개구 부분의 횡길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

A = 1/가는 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm) - 가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

B 는 개구 부분의 종길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

B = 1/굵은 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm) - 굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

C 는 가는 쪽의 수지 섬유층의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

C = 1/가는 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm) ;

D 는 굵은 쪽의 수지 섬유층의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

D = 1/굵은 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm)),

$$\text{단면 개구율 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

(식 중, E 는 단위 단면 면적의 높이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

E = 굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) + 가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

F 는 단위 단면 면적의 가로 길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

F = 1/굵은 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm) ;

S 는 단위 단면 면적에서 차지하는 굵은 쪽의 수지 섬유층의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

S = (굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)/2)² × 3.14 ;

T 는 단위 단면 면적에서 차지하는 가는 쪽의 수지 섬유층의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

T = 가는 쪽의 수지 섬유층의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) × 1/굵은 쪽의 수지 섬유층의 밀도 (개/mm)).

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

면 밀도가 10 mg/cm² 이하인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
면 밀도가 4.0 mg/cm² 이하인, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유가 적어도 폴리에스테르를 포함하는, 공기 전지용 산소 유로.

청구항 16

상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유가 도전성 물질로 피복되어 있는, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 공기 전지용 산소 유로를 구비하는, 집전체.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
상기 도전성 물질이, Ni, Cu, W, Al, Au, Ag, Pt, Fe, 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 합금인, 집전체.

청구항 18

부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하는 공기 전지로서,
상기 정극이, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 산소 유로와, 집전체를 구비하고,
상기 산소 유로가, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 공기 전지용 산소 유로인, 공기 전지.

청구항 19

부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하는 공기 전지로서,
상기 정극이, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 산소 유로를 구비한 집전체와, 정극 리드를 구비하고,
상기 집전체가, 제 16 항 또는 제 17 항에 기재된 집전체인, 공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공기 전지의 정극을 구성하는 산소 유로 및 당해 산소 유로를 구비하는 집전체, 그리고 당해 산소 유로 또는 집전체를 구비하는 공기 전지에 관한 것이다. 당해 공기 전지로는, 특히, 정극 활물질로서 산소를 사용하는 리튬 공기 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트 사회를 지지하는 원동력으로서 전지가 주목되고, 그 수요가 급격하게 높아지고 있다. 전지에는 여러 가지의 종류의 것이 있지만, 그 중에서도 공기 전지는, 소형, 경량 또한 대용량에 적합한 구조 때문에, 높은 주목을 끌고 있다.

[0003] 공기 전지는, 정극 활물질로서 공기 중의 산소를 사용하고, 부극 활물질로서 금속을 사용한 전지로, 금속 공기 전지라고도 불리며, 연료 전지의 1 종으로 자리매김하고 있는 전지이다.

[0004] 공기 전지는, 예를 들어, 특허문헌 1 에 개시되어 있고, 그 대표예로서, 부극 활물질로서 리튬을 흡장 방출 가능한 금속 또는 화합물로서 사용하는 리튬 공기 전지가 개시되어 있다.

[0005] 공기 전지는, 정극 활물질이 공기 중의 산소이며, 당해 정극 활물질을 전지 외부로부터 공급하는 것이 가능하기 때문에, 당해 전지의 소형화나 경량화가 가능한 구조이며, 더욱이 대용량화에도 적합한 구조이다.

[0006] 특허문헌 2 에는, 공기 전지의 대용량화를 목적으로 하여 적층형의 공기 전지가 검토되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002 - 15737호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013 - 73765호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 지금까지의 공기 전지 (종래의 적층형의 공기 전지도 포함한다) 에서는, 소형화, 경량화, 대용량화 등의 당해 공기 전지가 잠재적으로 갖는 능력을 충분히 끌어냈다고는 할 수 없어, 당해 능력의 향상이 요망되고 있다. 그 원인의 하나가 정극 (구체적으로는, 정극층, 산소 유로 및 집전체로 구성되는 구조체) 에 있다.

당해 산소 유로를 「산소 유로 구조체」 또는 「산소 유로층」이라고 부르기도 하고, 또, 당해 집전체를, 부극을 구성하는 집전체 (즉, 「부극 집전체」) 와 의도적으로 구별하기 위해, 「정극 집전체」라고 부르기도 한다.

[0009] 충전시에 전극에서 발생한 산소를 원활하게 배출하는 투과성과, 방전시에 있어서의 산소의 전극 중에서의 높은 확산성의 양방의 성질을 나타내는 것을 「투과 확산성」이라고 칭하는데, 공기 전지의 정극 (특히, 적층형의 공기 전지의 정극) 에서는, 산소의 도입이나 배출에 기여하는 산소 유로에 관해, 산소 유로의 단면 방향으로부터의 투과 확산성과, 산소 유로의 평면 방향으로의 투과 확산성의 양방이 필요하고, 산소 유로의 개구율 (구체적으로는, 단면 개구율과 평면 개구율) 이 큰 것이 요구된다. 요컨대, 공기 전지 (특히, 적층형의 공기 전지) 의 정극을 구성하는 산소 유로에는, 공기 중으로부터 다량의 산소를 도입하거나, 배출하거나 할 수 있도록 높은 개구율을 갖는 구조인 것이 요구된다. 또한, 본원에서는, 공기 전지용 산소 유로를 바로 위에서 본 면을 「평면」이라고 칭하고, 당해 산소 유로를 바로 옆에서 본 면 (즉, 측면) 을 「단면」이라고 칭한다. 요컨대, 당해 산소 유로를 연직 방향으로 절단했을 때의 절단면을 바로 옆에서 본 면이 단면이다. 그리고, 평면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율을 「평면 개구율」이라고 칭하고, 단면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율을 「단면 개구율」이라고 칭한다.

[0010] 또, 정극을 구성하는 산소 유로에는, 전지 반응장으로서 일반적으로 요구되는 특성인 전자 전도성이 아울러 요구된다.

[0011] 또한, 공기 전지를 소형화, 경량화함으로써, 제조 비용을 낮추는 것도 바람직하다.

[0012] 한편, 종래부터 알려져 있는 공기 전지의 정극을 구성하는 산소 유로나 집전체는, 취급 용이함의 관점에서, 일반적으로, 다공질 금속체나 금속 메시, 그리드, 스펀지 등의 다공성을 갖는 금속 (구체적으로는, 티탄, 니켈, 스테인리스, 및 알루미늄) 으로 만들어져 있다. 그러나, 이와 같은 금속을 사용하는 산소 유로나 집전체에는, 무거워지는 (즉, 면 밀도가 커지는) 것이나, 다공성의 원인이 되는 공극이 불규칙하게 존재하기 때문에 단면 방향의 개공률을 특정할 수 없어 그 제어가 어려운 것 등의 본래적으로 해결하는 것이 곤란한 결점이 있어, 공기 전지의 경량화나 소형화 등의 점에서 과제가 되고 있었다.

[0013] 또, 종래부터, 동경 (同徑) 만의 도전성 수치 섬유를 기재로 하는 메시 형상의 구조체 (이른바, 동경 도전성 메시상 구조체) 도 알려져 있지만, 당해 구조체에는, 공기 전지의 정극을 구성하는 산소 유로나 집전체로서 사용하기 위해서는 단면 개공률이 낮아, 충분하지 않다는 과제가 있었다.

[0014] 이와 같은 이유에 의해, 공기 전지의 정극을 구성하는 종래부터 알려져 있는 산소 유로에는, 일반적으로, 무겁고, 개구율 (구체적으로는, 평면 개구율 및/또는 단면 개구율) 이 불충분한 것 등의 과제가 있고, 종래의 공기 전지용 산소 유로와 비교하여, 보다 경량이고, 평면 개구율과 단면 개공률의 양방이 보다 높고, 보다 소형화가 가능한 공기 전지용 산소 유로로서, 고용량화도 가능한 것이 요망되고 있다는 현 상황이 있다.

- [0015] 또, 공기 전지의 소형화나 경량화 등의 관점에서, 공기 전지용 산소 유로를 겸하는 집전체가 요망되고 있다는 현 상황도 있다.
- [0016] 이와 같은 상황하에서, 본 발명의 목적은, 예를 들어, 개구율 (구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율) 이 높은 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다. 구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율이 양방 모두 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상이 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 공기 전지의 경량화나 고용량화를 가능하게 하는 중량 에너지 밀도가 높은 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다. 구체적으로는, 면 밀도가 10.0 mg/cm² 이하, 바람직하게는 4.0 mg/cm² 이하가 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 소형화가 가능한 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다. 구체적으로는, 두께가 50 μm 이상 300 μm 이하의 범위, 바람직하게는 100 μm 이상 200 μm 이하의 범위가 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 경량화나 소형화가 가능할 뿐만 아니라 대용량화도 가능한 공기 전지용 산소 유로를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 상기 산소 유로를 구비하는 집전체 (구체적으로는, 산소 유로를 겸하는 집전체를 말하고, 산소 유로 기능을 갖는 집전체) 를 제공하는 것이다. 이 집전체를 본원에서는, 「산소 유로겸 정극 집전체」 또는 간단히 「산소 유로겸 집전체」 라고도 칭한다.
- [0021] 본 발명의 목적은, 예를 들어, 상기 산소 유로 또는 상기 산소 유로겸 집전체를 포함하는 공기 전지를 포함하는 공기 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0022] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체로 하고, 당해 2 종의 섬유 직경의 비율을 소정의 범위로 하면, 공기 전지로서의 대용량을 유지하면서, 원하는 개구율, 면 밀도, 두께를 갖는 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0023] 본 발명의 제반 양태는, 구체적으로는 이하의 [1] 내지 [19] 와 같다.
- [0024] [1] 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체로서, 당해 수지 섬유 중, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율이 1.2 이상 7 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로.
- [0025] [2] 상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경의 비율이 2 이상 6 이하의 범위인, [1] 에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0026] [3] 상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경이 10 μm 이상 50 μm 이하의 범위인, [1] 또는 [2] 에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0027] [4] 상기 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경이 20 μm 이상 40 μm 이하의 범위인, [1] 또는 [2] 에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0028] [5] 상기 굵은 쪽의 수지 섬유의 단위 길이당 개수가, 1.0 개/mm 이상 3.6 개/mm 이하이며, 상기 가는 쪽의 수지 섬유의 단위 길이당 개수가, 3.0 개/mm 이상 6.4 개/mm 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0029] [6] 상기 구조체의 두께가 50 μm 이상 300 μm 이하의 범위인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0030] [7] 상기 구조체의 두께가 100 μm 이상 200 μm 이하의 범위인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0031] [8] 상기 메시 형상이, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 1 개씩 교대로 교차시켜 이루어지는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.
- [0032] [9] 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를, 당해 2 종의 수지 섬유를 1 개씩 교대로 교차시켜 이루어지는 메

시 형상으로 포함하는 구조체로서,

[0033] 당해 구조체의 평면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율인 평면 개구율이 50 % 이상이고,

[0034] 당해 구조체의 단면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율인 단면 개구율이 50 % 이상인, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로 (여기서, 당해 구조체의 평면이란, 당해 2 종의 수지 섬유의 교차에 의한 격자 줄무늬가 평면에서 보이는 방향에서 본 면이며, 당해 구조체의 단면이란, 당해 구조체를 연직 방향으로 절단했을 때의 절단면을 바로 옆 방향에서 본 면이다.).

[0035] [10] 상기 평면 개구율이 60 % 이상인, [9] 에 기재된 공기 전지용 산소 유로.

[0036] [11] 상기 단면 개구율이 60 % 이상인, [9] 또는 [10] 에 기재된 공기 전지용 산소 유로.

[0037] [12] 상기 평면 개구율과 상기 단면 개구율이 각각 이하의 계산식에 의해 결정되는 평면 개구율 (%) 및 단면 개구율 (%) 인, [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로 :

[0038] [수학식 1]

$$\text{평면 개구율 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

[0039] (식 중, A 는 개구 부분의 횡길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0041] $A = 1/\text{가는 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)} - \text{가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})$;

[0042] B 는 개구 부분의 종길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0043] $B = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)} - \text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})$;

[0044] C 는 가는 쪽의 수지 섬유끼리의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0045] $C = 1/\text{가는 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$;

[0046] D 는 굵은 쪽의 수지 섬유끼리의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0047] $D = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$),

[0048] [수학식 2]

$$\text{단면 개구율 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

[0049] (식 중, E 는 단위 단면 면적의 높이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0051] $E = \text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm}) + \text{가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})$;

[0052] F 는 단위 단면 면적의 가로 길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0053] $F = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$;

[0054] S 는 단위 단면 면적에서 차지하는 굵은 쪽의 수지 섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0055] $S = (\text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})/2)^2 \times 3.14$;

[0056] T 는 단위 단면 면적에서 차지하는 가는 쪽의 수지 섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0057] $T = \text{가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm}) \times 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$).

[0058] [13] 면 밀도가 10 mg/cm² 이하인, [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.

[0059] [14] 면 밀도가 4.0 mg/cm² 이하인, [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.

[0060] [15] 상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유가 적어도 폴리에스테르를 포함하는, [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로.

[0061] [16] 상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유가 도전성 물질로 피복되어 있는, [1] 내지 [15] 중 어느 하나

에 기재된 공기 전지용 산소 유로를 구비하는, 집전체.

- [0062] [17] 상기 도전성 물질이, Ni, Cu, W, Al, Au, Ag, Pt, Fe, 및 Ti 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속 또는 합금인, [16] 에 기재된 집전체.
- [0063] [18] 부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하는 공기 전지로서,
- [0064] 상기 정극이, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 산소 유로와, 집전체를 구비하고,
- [0065] 상기 산소 유로가, [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 공기 전지용 산소 유로인, 공기 전지.
- [0066] [19] 부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하는 공기 전지로서,
- [0067] 상기 정극이, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 산소 유로를 구비한 집전체와, 정극 리드를 구비하고,
- [0068] 상기 집전체가, [16] 또는 [17] 에 기재된 집전체인, 공기 전지.

발명의 효과

- [0069] 본 발명에 의하면 이하의 효과가 얻어진다.
- [0070] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 개구율 (구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율) 이 높은 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다. 구체적으로는, 평면 개구율과 단면 개구율이 양방 모두 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상이 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다. 이와 같이 단면 개공률도 높일 수 있으므로, 활물질인 산소를 산소 유로의 단면 방향으로부터 도입할 필요가 있는 적층형의 공기 전지에 보다 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 공기 전지의 경량화나 고용량화를 가능하게 하는 중량 에너지 밀도가 높은 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다. 구체적으로는, 면 밀도가 10.0 mg/cm² 이하, 바람직하게는 4.0 mg/cm² 이하가 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 소형화가 가능한 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다. 구체적으로는, 두께가 50 μ m 이상 300 μ m 이하의 범위, 바람직하게는, 100 μ m 이상 200 μ m 이하의 범위가 되는 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 경량화나 소형화가 가능할 뿐만 아니라 공기 전지에 사용한 경우에 필요해지는 방전 용량을 충분히 확보할 수 있는 공기 전지용 산소 유로를 제공할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 상기 산소 유로에 도전 처리를 실시함으로써, 산소 유로를 겸하는 집전체 (즉, 산소 유로겸 집전체) 를 제공할 수 있다. 그 때문에, 높은 개구율을 갖는 산소 유로겸 집전체나 경량의 산소 유로겸 집전체를 제공할 수 있다. 특히, 단면 개공률을 높일 수 있는 산소 유로겸 집전체이기 때문에, 활물질인 산소를 산소 유로의 단면 방향으로부터 도입할 필요가 있는 적층형의 공기 전지에 바람직하게 사용할 수 있다. 이와 같은 산소 유로겸 집전체의 사용은, 공기 전지의 소형화의 실현을 보다 더 용이하게 할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 의하면, 예를 들어, 상기 산소 유로나 상기 산소 유로겸 집전체를 포함하는 공기 전지를 제공할 수 있다. 그 때문에, 소형화, 경량화, 고용량화 등의 공기 전지가 잠재적으로 갖는 능력의 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0076] 도 1 은, 본 발명의 일 실시양태인 공기 전지용 산소 유로의 사시도이다.
- 도 2 는, 본 발명의 일 실시양태인 공기 전지용 산소 유로의 평면도이며, 그 일부분을 확대한 것이다.
- 도 3 은, 본 발명의 일 실시양태인 공기 전지용 산소 유로의 평면 방향에서 본 단위 격자 줄무늬 부분을 확대한 도면 (즉, 평면도) 이다.
- 도 4 는, 본 발명의 일 실시양태인 공기 전지용 산소 유로의 단면 방향에서 본 도면 (즉, 단면도) 이고, 그 일부분을 확대한 것이다.

도 5 는, 본 발명의 일 실시형태인 리튬 공기 전지의 구조를 나타내는 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0077] 본 발명의 양태의 하나는, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체로서, 당해 수지 섬유 중, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율이 1.2 이상 7 이하의 범위인, 공기 전지용 산소 유로이다.
- [0078] 여기서, 수지 섬유로는, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것이면 특별한 제한은 없지만, 예를 들어, 폴리에스테르, 아라미드, 나일론, 비닐론, 폴리오레핀, 레이온 등의 합성 수지 섬유를 들 수 있다. 수지 섬유는, 1 종류의 합성 수지 섬유여도 되고, 2 종 이상의 합성 수지 섬유를 조합한 것이어도 된다.
- [0079] 수지 섬유는, 폴리에스테르이거나, 또는 폴리에스테르를 적어도 포함하는 것이 바람직하다. 폴리에스테르는, 도전층을 형성하기 위한 베이스로서 바람직하고, 도전성 수지 섬유로서의 범용성이 높다.
- [0080] 또, 수지 섬유의 형태도 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것이면 특별한 제한은 없고, 예를 들어, 1 개의 수지 섬유는, 1 종류의 수지로 이루어지는 것이어도 되고, 종류가 상이한 수지 섬유의 혼섬으로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0081] 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유란, 섬유 직경이 상대적으로 작은 수지 섬유 (이것을 본원에서는 「가는 쪽의 수지 섬유」라고도 칭한다) 와 큰 수지 섬유 (이것을 본원에서는 「굵은 쪽의 수지 섬유」라고도 칭한다) 가 1 개씩 존재하고 있는 것을 의미한다.
- [0082] 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경으로는, 10 μm 이상 50 μm 이하의 범위인 것이 바람직하고, 20 μm 이상 40 μm 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0083] 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경을 「가는 쪽의 섬유 직경」, 굵은 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경을 「굵은 쪽의 섬유 직경」이라고 칭하면, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율 (= (굵은 쪽의 섬유 직경/ 가는 쪽의 섬유 직경)) 은, 1.2 이상 7 이하의 범위이며, 2 이상 6 이하의 범위인 것이 바람직하고, 4 이상 6 이하인 것이 보다 바람직하다. 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율을 1.2 이상으로 하는 것은, 높은 개구율을 얻는 데에 바람직하다. 또, 가는 쪽의 섬유 직경에 대한 굵은 쪽의 섬유 직경의 비율을 7 이하로 하는 것은, 메시를 제작하는 데에 바람직하다 (특히, 메시를 구성하는 수지 섬유가 옆으로 미끄러지는 것을 피하고, 수지 섬유끼리의 간격을 등간격으로 하는 데에 바람직하다.).
- [0084] 굵은 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경은, 상기 비율을 만족하는 범위이다.
- [0085] 가는 쪽의 수지 섬유의 단위 길이당 개수 (즉, 수지 섬유의 밀도) 는, 76 개/인치 이상 163 개/인치 (3.0 개/mm 이상 6.4 개/mm 이하) 인 것이 바람직하고, 80 개/인치 이상 160 개/인치 이하 (즉, 3.1 개/mm 이상 6.3 개/mm 이하) 인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 굵은 쪽의 수지 섬유의 수지 섬유의 밀도는, 25 개/인치 이상 91 개/인치 (1.0 개/mm 이상 3.6 개/mm 이하) 인 것이 바람직하고, 29 개/인치 이상 90 개/인치 이하 (즉, 1.1 개/mm 이상 3.5 개/mm 이하) 인 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 메시란, 가는 섬유 직경의 수지 섬유와 굵은 섬유 직경의 수지 섬유로 망목상으로 편직된 것을 의미하고, 메시 형상이란, 이 편직에 의해 형성되는 망목의 형상을 말한다. 메시 형상으로는, 예시적으로, 평직, 능직, 첩직, 능첩직이라고 일반적으로 불리는 형상을 들 수 있지만, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 메시 형상이면 특별한 제한은 없다. 범용성 등의 점에서, 평직이라고 불리는 형상이 바람직하다. 본원에서, 평직이라고 부르는 형상은, 세로와 가로의 섬유를 1 개씩 교대로 교차시킴으로써 얻어지는 형상이다. 교차시키는 수지 섬유끼리의 간격 (즉, 가는 섬유 직경의 수지 섬유끼리의 간격 및 굵은 섬유 직경의 수지 섬유끼리의 간격) 은 등간격인 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유에 관해, 가는 쪽의 수지 섬유의 재료인 수지의 종류와 굵은 쪽의 수지 섬유의 재료인 수지의 종류는, 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또, 예를 들어, 가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경과 동일한 섬유 직경의 수지 섬유로서, 재료인 수지의 종류가 가는 쪽의 수지 섬유와 상이한 수지 섬유를 연결하고, 가는 쪽의 수지 섬유로서 사용하는 등, 재료인 수지의 종류가 상이한 동경의 수지 섬유를 조합하여 사용해도 된다.

- [0089] 공기 전지용 산소 유로는, 상기 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유를 메시 형상으로 한 상태로 포함하는 구조체이면 된다. 그 때문에, 본 발명의 목적을 달성할 수 있으면, 다른 구성을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어, 도전성 물질을 추가로 포함하는 구조체여도 되고, 구체적으로는, 상기 수지 섬유 상에 도금 처리 등에 의해 도전성 물질이 코팅되어 있는 경우를 들 수 있다.
- [0090] 상기 구조체의 두께는, 50 μm 이상 300 μm 이하의 범위인 것이 바람직하고, 100 μm 이상 200 μm 이하의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] 도 1 에, 공기 전지용 산소 유로 (구체적으로는, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유로서, (굵은 쪽의 섬유 직경/가는 쪽의 섬유 직경) 에 의한 비율이 1.2 이상 7 이하의 범위인 것을 메시 형상 (구체적으로는, 평직이라고 불리는 형상) 으로 포함하는 구조체) 의 일례를 사시도로 나타낸다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 세로의 가는 섬유 직경의 수지 섬유와 가로의 굵은 섬유 직경의 수지 섬유가 1 개씩 교대로 교차하여 격자 줄무늬를 형성하고 있다. 본원에서는, 이 격자 줄무늬가 평면에서 보이는 방향에서 본 면이, 상기 구조체의 평면 (즉, 공기 전지용 산소 유로의 평면) 이며, 도 2 에 그 일부분의 확대도를 나타낸다. 요컨대, 상기 구조체의 평면은, 공기 전지용 산소 유로를 바로 위에서 본 면을 말하고, 당해 2 종의 수지 섬유의 교차에 의한 격자 줄무늬가 평면에서 보이는 방향에서 본 면이다. 상기 구조체의 단면은, 상기 구조체를 연직 방향으로 절단했을 때의 절단면을 바로 옆 방향에서 본 면을 말하고, 상기 평면에 대해 수직인 면이다. 요컨대, 상기 구조체의 단면은, 공기 전지용 산소 유로를 바로 옆에서 본 면 (즉, 측면) 을 말하고, 당해 2 종의 수지 섬유의 단면 방향에서 본 면이다. 도 4 에 그 일부분을 확대한 도면을 나타낸다.
- [0092] 상기 구조체의 평면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율 (평면 개구율) 은, 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상이다.
- [0093] 또, 상기 구조체의 단면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율 (단면 개구율) 은, 50 % 이상, 바람직하게는 60 % 이상이다.
- [0094] 알루미늄 (Al) 등의 다공질 금속체로 이루어지는 구조체의 개구율 (구체적으로는 공극 부분의 비율) 측정으로는, 당해 구조체를 수지 매립하고, 연마에 의해 단면을 얻고, 얻어진 단면을 디지털 마이크로스코프에 의해 관찰하여 산출하는 방법이 알려져 있다.
- [0095] 그러나 이 방법은, 본 발명과 같은, 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체의 개구율 (즉, 평면 개공률 및 단면 개공률) 을 산출하는 방법에는 채용할 수 없다. 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체에 있어서 이와 같은 방법을 사용하여 그 단면 개구율을 산출하려고 하면, 수지 매립을 하여 연마에 의해 단면을 내는 경우, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 옆으로 뻗어 있는 섬유의 중심을 항상 통과하도록 단면을 낼 필요가 있지만, 연마가 약간 어긋나 비스듬하게 연마되어 버리는 것만으로, 상기 중심이 어긋나 버려, 도 4 에 보이는 횡섬유 직경이 가늘어지거나 보이지 않게 되거나 하여 버린다. 그 때문에, 상기 방법은, 수지 섬유를 메시 형상으로 포함하는 구조체의 개구율의 평가 방법으로서 부적절하여, 채용할 수 없다. 그래서, 본 발명에 있어서는, 이하의 계산식에 따라서 산출하는 방법이 바람직하다. 단, 이하의 계산식에 의해 산출한 값과 동등한 평가를 할 수 있는 방법이면, 이 방법으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0096] [수학식 3]
- $$\text{평면 개구율 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{식 1})$$
- [0097]
- [0098] (식 중, A 는 개구 부분의 횡길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0099] $A = 1/\text{가는 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)} - \text{가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})$;
- [0100] B 는 개구 부분의 종길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0101] $B = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)} - \text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m/mm})$;
- [0102] C 는 가는 쪽의 수지 섬유끼리의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0103] $C = 1/\text{가는 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$;
- [0104] D 는 굵은 쪽의 수지 섬유끼리의 간격을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0105] $D = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}$).

[0106] [수학식 4]

$$\text{단면 개구율 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

[0107]

[0108] (식 중, E 는 단위 단면 면적의 높이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0109] $E = \text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) + \text{가는 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) ;$

[0110] F 는 단위 단면 면적의 가로의 길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0111] $F = 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)} ;$

[0112] S 는 단위 단면 면적에서 차지하는 굵은 쪽의 수지 섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0113] $S = (\text{굵은 쪽의 수지 섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})/2)^2 \times 3.14 ;$

[0114] T 는 단위 단면 면적에서 차지하는 가는 쪽의 수지 섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0115] $T = \text{가는 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) \times 1/\text{굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도 (개/mm)}.$

[0116] 상기 평면 개구율 (%) 과 단면 개구율 (%) 의 산출 방법에 대해, 도 3 과 4 를 적절히 참작하면서, 이하에 상세히 서술한다.

[0117] 도 3 은, 공기 전지용 산소 유로의 평면 방향에서 본 단위 격자 줄무늬 부분을 확대한 것이다. 도 3 에 나타나 있는 바와 같이, 당해 단위 격자 줄무늬 부분은, 세로의 가는 섬유 직경의 수지 섬유와 가로로 굵은 섬유 직경의 수지 섬유가 1 개씩 교대로 교차하는 구조이고, 2 개의 세로의 가는 섬유 직경의 수지 섬유와 2 개의 가로로 굵은 섬유 직경의 수지 섬유에 의해 1 개의 단위 격자 줄무늬가 형성되어 있다. 세로의 가는 섬유 직경의 수지 섬유 (즉, 「가는 쪽의 수지 섬유」) 끼리는 등간격으로 나열되어 있고, 가로로 굵은 섬유 직경의 수지 섬유 (즉, 「굵은 쪽의 수지 섬유」) 끼리도 등간격으로 나열되어 있다. 여기서, 편의상, 세로의 가는 섬유 직경의 수지 섬유 (가는 쪽의 수지 섬유) 를 「중섬유」, 그 밀도 (가는 쪽의 수지 섬유의 밀도) 를 「중섬유 밀도」라고 칭하고, 가로로 굵은 섬유 직경의 수지 섬유 (굵은 쪽의 수지 섬유) 를 「횡섬유」, 그 밀도 (굵은 쪽의 수지 섬유의 밀도) 를 「횡섬유 밀도」라고 칭한다.

[0118] 또, 도 4 는, 공기 전지용 산소 유로의 단면 방향에서 본 도면이고, 구체적으로는, 도 2 에 나타내는 파선으로 둘러싸인 도 3 에 대응하는 부분을 IV - IV 방향으로 수직으로 절단한 면을 바로 옆에서 본 도면이 된다. 도 4 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분은, 도 3 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분에 대응한다.

[0119] (1) 평면 개구율 (%) 의 산출 방법

[0120] 평면 개구율 (%) 은, 공기 전지용 산소 유로의 평면에 있어서의 단위 면적 (즉, 단위 평면 면적) 당 개구 면적의 비율이다. 도 3 에 의하면, 굵은 테두리로 둘러싸인 부분에서 차지하는 개구 면적의 비율 (%) 이 된다.

[0121] 도 3 에 있어서, A 는 개구 부분의 횡길이 (mm) 를, B 는 개구 부분의 종길이 (mm) 를, C 는 중섬유끼리의 간격 (이것을 본원에서는 「횡피치」라고도 칭한다), D 는 횡섬유끼리의 간격 (이것을 본원에서는 「종피치」라고도 칭한다) 을 나타낸다. 여기서, 중섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm) 과 횡섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm), 그리고, 중섬유 밀도 (개/mm) 와 횡섬유 밀도 (개/mm) 는 이미 알려진 값이다.

[0122] A 의 개구 부분의 횡길이는, 횡피치로부터 중섬유 1 개분의 섬유 직경을 공제한 것이다.

[0123] 여기서, $C : \text{횡피치 (mm)} = 1/\text{중섬유 밀도 (개/mm)}$ 이다.

[0124] 또, 중섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm) 을 mm 단위로 표기하면, 중섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) 이다.

[0125] 그렇게 하면, 개구 부분의 횡길이 (A) 는 다음 식으로부터 산출된다.

[0126] [수학식 5]

[0127] $A : \text{개구 부분의 횡길이 (mm)} = C : \text{횡피치 (mm)} - \text{중섬유 1 개분의 섬유 직경 (mm)} = 1/\text{중섬유 밀도 (개/mm)} - \text{중섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})$

- [0128] 마찬가지로, B : 개구 부분의 종길이 (mm) 는, 다음 식으로부터 산출된다.
- [0129] [수학식 6]
- [0130] B : 개구 부분의 종길이 (mm) = D : 종피치 - 횡섬유 1 개분의 섬유 직경 = 1/횡섬유 밀도 (개/mm) - 횡섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)
- [0131] 그렇게 하면, 평면 개구율 (%) 은, 공기 전지용 산소 유로의 평면에 있어서의 단위 면적당 개구 면적의 비율이기 때문에, 다음 식으로부터 산출된다.
- [0132] [수학식 7]
- [0133]
$$\text{평면 개구율 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{식 3})$$
- [0134] (식 중, A 는 개구 부분의 횡길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0135] $A = 1/\text{종섬유 밀도 [개/mm]} - \text{종섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})$;
- [0136] B 는 개구 부분의 종길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0137] $B = 1/\text{횡섬유 밀도 [개/mm]} - \text{횡섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})$;
- [0138] C 는 종섬유끼리의 간격 (종피치) 을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0139] $C = 1/\text{종섬유의 밀도 [개/mm]}$;
- [0140] D 는 횡섬유끼리의 간격 (종피치) 을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :
- [0141] $D = 1/\text{횡섬유의 밀도 [개/mm]}$
- [0142] 이 (식 3) 은 상기 서술한 (식 1) 에 대응한다.
- [0143] (2) 단면 개구율 (%) 의 산출 방법
- [0144] 단면 개구율 (%) 은, 공기 전지용 산소 유로의 단면에 있어서의 단위 면적 (즉, 단위 단면 면적) 당 개구 면적의 비율이다. 도 4 에 의하면, 굵은 테두리로 둘러싸인 부분의 면적이 단위 단면 면적에 상당하기 때문에, 굵은 테두리로 둘러싸인 부분의 면적에서 차지하는 개구 면적 (즉, 사선 부분) 의 비율 (%) 이 된다.
- [0145] 도 4 에 나타내는 E 와 F 는 각각, 굵은 테두리로 둘러싸인 부분의 높이와 가로 길이 를 나타낸다.
- [0146] 여기서, 종섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm) 과 횡섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm), 그리고, 종섬유 밀도 (개/mm) 와 횡섬유 밀도 (개/mm) 는 이미 알려진 값이다.
- [0147] 도 4 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분 (단위 단면 면적) 의 높이 (E) 는, 횡섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm) 과 종섬유 1 개분의 섬유 직경 (μm) 을 더한 것이기 때문에, 이것을 mm 단위로 표기하면 다음 식으로부터 산출된다.
- [0148] [수학식 8]
- [0149] $E : \text{단위 단면 면적의 높이 (mm)} = \text{횡섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) + \text{종섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})$
- [0150] 또, 도 4 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분 (단위 단면 면적) 의 가로 길이 (F) 는, 횡섬유끼리의 간격 (종피치 (D)) 에 상당하므로, 다음 식으로부터 산출된다.
- [0151] [수학식 9]
- [0152] $F : \text{단위 단면 면적의 가로 길이 (mm)} = (\text{종피치 (D)}) = 1/\text{횡섬유 밀도 (개/mm)}$
- [0153] 도 4 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분 (단위 단면 면적) 중의 횡섬유의 면적 (mm^2) 은, 횡섬유의 단면적에 상당하기 때문에, 당해 단면적을 S 로 하면, 다음 식으로부터 산출된다.
- [0154] [수학식 10]
- [0155] $S : \text{단위 단면 면적에서 차지하는 횡섬유의 면적 } (\text{mm}^2) = (\text{횡섬유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m})/1000 (\mu\text{m}/\text{mm})/2)^2 \times$

3.14 (식 a)

[0156] 도 4의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분 (단위 단면 면적) 중의 종섬유의 면적 (mm^2) 은, 종섬유 1개분의 섬유 직경 (μm) 과 F : 단위 단면 면적의 가로 길이 (mm) 를 곱한 것에 상당하기 때문에, 당해 면적을 T 로 하면, 다음 식으로부터 산출된다.

[0157] [수학식 11]

[0158] T : 단위 단면 면적에서 차지하는 종섬유의 면적 (mm^2) = 종섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times$ 1/횡섬유 밀도 (개/mm) (식 b)

[0159] 그렇게 하면, 단면 개구율 (%) 은, 공기 전지용 산소 유로의 단면에 있어서의 단위 단면 면적당 개구 면적의 비율이기 때문에, 다음 식으로부터 산출된다.

[0160] [수학식 12]

[0161] 단면 개구율 (%) = $\frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100$ (식 4)

[0162] (식 중, E 는 단위 단면 면적의 높이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0163] E = 횡섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) + 종섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

[0164] F 는 단위 단면 면적의 가로 길이를 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0165] F = 1/횡섬유의 밀도 (개/mm) ;

[0166] S 는 단위 단면 면적에서 차지하는 횡섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0167] S = (횡섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)/2)² $\times$ 3.14 ;

[0168] T 는 단위 단면 면적에서 차지하는 종섬유의 면적을 나타내고, 하기 식으로 정의된다 :

[0169] T = 종섬유의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times$ 1/횡섬유의 밀도 (개/mm)).

[0170] 이 (식 4) 는 상기 서술한 (식 2) 에 대응한다.

[0171] 또한, (식 4) 는, 도 2 에 나타내는 파선으로 둘러싸인 도 3 에 대응하는 부분을 V - V 방향으로 수직으로 절단한 면을 바로 옆에서 보았을 경우, 종섬유와 횡섬유가 교체된다. 그 때문에, 도 4 의 굵은 테두리로 둘러싸인 부분 (단위 단면 면적) 중의 횡섬유의 면적 (mm^2) 과 종섬유의 면적 (mm^2) 은 각각, 종섬유의 면적 (mm^2) 과 횡섬유의 면적 (mm^2) 으로 교체된다.

[0172] 요컨대, 상기 (식 a) 와 (식 b) 는 각각, 다음의 (식 a') 와 (식 b') 로 교체된다.

[0173] [수학식 13]

[0174] 단위 면적에서 차지하는 종섬유의 면적 (mm^2) = (종섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)/2)² $\times$ 3.14 (식 a')

[0175] [수학식 14]

[0176] 단위 면적에서 차지하는 횡섬유의 면적 (mm^2) = 횡섬유 1개분의 섬유 직경 (μm)/1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times$ 1/종섬유 밀도 (개/mm) (식 b')

[0177] 이와 같이 단면의 방향에 따라 단면 개구율에 차 (구체적으로는, 이방성) 가 인정되지만, 본원에 있어서는, 도 4 에 나타내는, 굵은 쪽의 수지 섬유의 섬유 직경 (즉, 원 단면) 이 나타나는 방향으로부터의 면의 개구율을 단면 개구율로서 평가 한다. 구체적으로는, 도 2 에 나타내는 파선으로 둘러싸인 도 3 에 대응하는 부분을 IV - IV 방향으로 수직으로 절단한 면을 바로 옆에서 본 단면의 개구율을 단면 개구율로서 평가한다.

[0178] 공기 전지용 산소 유로의 면 밀도는, 중량 에너지 밀도가 높은 공기 전지의 실현을 고려하면, 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 10 mg/cm² 이하인 것이 바람직하고, 4.0 mg/cm² 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0179] 공기 전지용 산소 유로를 구성하는 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유는, 도전성 물질로 피복되어 있어도 된다. 상기 도전성 물질로는, 도전성을 나타내는 것이면 특별한 제한은 없지만, 구리 (Cu), 텅스텐 (W), 알루미늄 (Al), 은 (Ag), 탄소 (C) 등이 바람직하다.

미늄 (Al), 니켈 (Ni), 티탄 (Ti), 금 (Au), 은 (Ag), 백금 (Pt), 및 팔라듐 (Pd) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 또는 합금이 바람직하다.

[0180] 이 경우, 공기 전지용 산소 유로는 도전성으로서의 성질을 구비하게 되기 때문에, 당해 산소 유로를 집전체 (산소 유로겸 집전체) 로서 사용해도 된다. 이로써, 공기 전지를 구성하는 산소 유로와 집전체를 일체화할 수 있어, 공기 전지의 소형화의 실현이 용이해진다.

[0181] 공기 전지가, 정극을 구성하는, 산소 유로와 집전체를 별도로 구비하는 경우, 당해 공기 전지는, 부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하고, 그 정극은, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 상기 산소 유로와, 집전체를 구비하게 된다.

[0182] 또, 공기 전지가, 정극을 구성하는 집전체가 산소 유로겸 집전체인 경우, 당해 공기 전지는, 부극과, 비수계 전해액을 충전시킨 세퍼레이터와, 정극을 구비하고, 그 정극은, 정극층과, 활물질로서 산소를 도입하기 위한 상기 산소 유로를 구비하는 집전체 (즉, 산소 유로겸 집전체) 와, 정극 리드를 구비하게 된다.

[0183] 공기 전지를 구성하는, 부극, 비수계 전해액, 세퍼레이터, 정극에 대해서는, 후술하는 바와 같다.

[0184] 본 발명의 공기 전지로는 예를 들어, 리튬 공기 전지, 마그네슘 공기 전지, 나트륨 공기 전지, 알루미늄 공기 전지를 들 수 있다. 여기서, 도 5 를 참조하면서, 본 발명의 리튬 공기 전지의 구조를 예시적으로 설명한다. 단, 본 발명의 공기 전지는, 이하에 예시하는 양태로 한정되는 것은 아니다. 본원에 있어서 특별한 규정이 없는 것에 대해서는, 본 발명의 목적을 달성할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.

[0185] [리튬 공기 전지의 구성]

[0186] 먼저, 리튬 공기 전지 (100) 의 구성에 대해 설명한다.

[0187] 도 5 는, 본 발명 실시의 형태에 있어서의 리튬 공기 전지의 구조를 나타내는 단면 모식도이다.

[0188] 리튬 공기 전지 (100) 는, 정극 (101) 과 부극 (105) 이 세퍼레이터 (108) 를 개재하여 적층된 적층 구조체로 이루어진다. 그리고, 이 적층 구조체는 스프링 (114) 을 개재하여, 유리 플레이트 (109) 그리고 스테인리스 판 (110) 에 의해 구속되어 있다.

[0189] 정극 (101) 은, 정극층 (102), 산소 유로겸 집전체 (산소 유로겸 정극 집전체) (103) 그리고 정극 리드 (104) 로 구성된다. 산소 유로겸 집전체 (103) 는, 산소를 투과할 수 있는 산소 유로로서의 기능과 집전체 (구체적으로는, 정극 집전체) 로서의 기능을 구비하는 것이다. 산소 유로겸 집전체 (103) 는, 산소 유로로서의 기능과 집전체로서의 기능을 별도로 해도 된다. 요컨대, 산소 유로와 집전체 (정극 집전체) 를 각각, 독립적으로 구비하는 것이어도 된다.

[0190] 본 발명에서는, 섬유 직경이 상이한 2 종의 수지 섬유로 이루어지는 메시에 도전 처리를 실시한 것으로 구성되는 메시 형상의 구조체 (본원에서는, 「이경 도전성 메시상 구조체」라고도 칭한다.) 를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용한다. 도전 처리로는, 상기 수지 섬유에 도전성을 부여할 수 있는 처리이면 되고, 일반적으로는, 상기 수지 섬유를 금속이나 합금으로 도금함으로써 코팅하여 당해 금속이나 합금의 도전층을 형성하는 처리를 들 수 있다. 여기서, 도금하는 금속이나 합금으로는, 도전성을 나타내는 것이면 특별한 제한은 없지만, 구리 (Cu), 텅스텐 (W), 알루미늄 (Al), 니켈 (Ni), 티탄 (Ti), 금 (Au), 은 (Ag), 백금 (Pt), 및 팔라듐 (Pd) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 혹은 합금이 바람직하다.

[0191] 정극층 (102) 은 도전성이 있고, 방전 반응으로 생성되는 과산화 리튬이 석출하는 반응장이기 때문에, 다공질 구조인 것이 필요하다. 재질로는, 탄소, 금속, 탄화물, 산화물 등이 사용되는데, 탄소가 바람직하다.

[0192] 부극 (105) 으로는, 일반적으로 공지된 부극을 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극 집전체 (107) 와, 그 위에 부여된 리튬을 흡방출하는 금속 혹은 합금을 함유하는 부극 활물질층 (106) 으로 이루어지는 구조체를 들 수 있다. 부극 활물질층 (106) 의 대표적인 재료로는, 리튬 금속으로 이루어지는 재료를 들 수 있다. 또, 부극 집전체 (107) 로는, 예를 들어, 동박을 사용할 수 있다.

[0193] 정극 (101) 과 부극 (105) 의 사이에는 세퍼레이터 (108) 가 배치된다. 세퍼레이터 (108) 로는, 리튬 이온을 통과할 수 있고, 또, 다공질 구조를 갖는 절연성 재료로서, 또한, 정극층 (102), 부극 활물질층 (106), 및 전해액과의 반응성을 갖지 않는 유기 재료가 사용된다. 또, 세퍼레이터 (108) 는 전해액을 보액하는 역할도 한다. 그 때문에, 세퍼레이터 (108) 로는, 폴리올레핀 수지로 이루어지는 열융용성의 미다공막, 예를 들어, 폴리에틸렌제의 미다공막을 들 수 있다. 세퍼레이터 (108) 는, 정극층 (102) 과 부극 활물질층 (106) 의 사

이의 단락을 방지하기 위해, 정극층 (102) 과 부극 활물질층 (106) 보다 큰 사이즈로 하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0194] 전해액으로는, 리튬 금속염을 함유하는 비수계의 임의의 전해액이 바람직하다.

[0195] 상기 비수계 전해액에 있어서, 리튬 금속염으로서 리튬염을 사용하는 경우에는, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiSiF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiCF}_3\text{SO}_3(\text{LiTfO})$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등의 리튬염을 들 수 있다. 리튬 공기 전지의 경우, 당해 리튬염으로서 LiBr 을 포함하는 전해액이 특히 바람직하다.

[0196] 상기 비수계 전해액에 있어서, 비수용매는, 글라임류 (모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임), 메틸 부틸에테르, 디에틸에테르, 에틸부틸에테르, 디부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로헥산, 디옥산, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로푸란, 2,2-디메틸테트라하이드로푸란, 2,5-디메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산디메틸, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 폴리에틸렌카보네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드, 발레로락톤, 메발로노락톤, 카프로락톤, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 니트로메탄, 니트로벤젠, 트리에틸아민, 트리페닐아민, 테트라에틸렌글리콜디아민, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라메틸렌술폰, 트리에틸포스핀옥사이드, 1,3-디옥솔란 및 술폴란으로 이루어지는 군에서 선택되지만, 이들로 제한되지 않는다. 또, 이들 용매는, 각각 단독으로 사용해도 되지만, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0197] 도 5 에 나타내는 리튬 공기 전지 (100) 는, 정극층 (102) 그리고 부극 활물질층 (106) 이 정방향의 리튬 공기 전지이며, 유리 플레이트 (109), 스테인리스판 (110), 고정 나사 (111), 고정용 와셔 (112), 지주 (113), 스프링 (114), 스페이서 (115) 를 구비한다.

[0198] 하측 스테인리스판 (110) 의 코너부 4 지점은, 원기둥 형상의 4 개의 지주 (113) 와 미리 접합되어 있다. 또, 상측의 스테인리스판에는 지주 (113) 에 상대하는 위치에, 지주 (113) 가 통과하는 구멍이 뚫려 있다.

[0199] 정극 (101), 세퍼레이터 (108), 부극 (105) 그리고 유리 플레이트 2 개를 스테인리스판 (110) 으로 상하로부터 협지한다. 이 때, 상측 스테인리스판 (110) 의 4 구석의 구멍에 지주 (113) 를 통과시켜 끼워넣도록 한다. 상측 스테인리스판의 구멍을 통해 관통한 지주 (113) 에 스페이서 (115), 스프링 (114), 고정용 와셔 (112) 를 통과시킨다. 지주 (113) 는 나사가 잘려 있고, 고정 나사 (111) 로 고정된다. 고정 나사 (111) 의 조임 정도에 따라 스테인리스판 (110) 의 사이에 가해지는 압력을 제어할 수 있다.

[0200] 유리 플레이트 (109) 는, 스테인리스판 (110) 및 지주 (113) 을 통해서, 정극 (101) 과 부극 (105) 이 단락하는 것을 방지하는 절연체로서 기능하고 있다.

[0201] [리튬 공기 전지의 제조 방법]

[0202] 다음으로, 리튬 공기 전지 (100) 의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0203] 처음에 정극층 (102) 인 다공질 정극의 제조 방법에 대해 말한다.

[0204] 먼저, 다공질 탄소 입자 50 중량% 내지 80 중량%, 탄소 섬유 1 중량% 내지 15 중량%, 결합용 고분자 재료 5 중량% 내지 49 중량% 를 칭량하고, 그것들을 균일하게 분산시키는 N-메틸피롤리돈으로 이루어지는 용매를 사용하여 탄소 다공체 정극의 도료를 조제한다.

[0205] 여기서, 다공질 탄소 입자로는 케첸 블랙 (등록상표) 을 포함하는 카본 블랙, 그 밖에 템플릿법으로 형성된 탄소 입자 등을 사용할 수 있다.

[0206] 탄소 섬유로는, 섬유 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하, 길이가 1 mm 이상 20 mm 이하인 탄소 섬유를 사용할 수 있다.

[0207] 결합성 고분자 재료로는, 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리불화비닐리덴, 용매로는, 예를 들어, 디메틸설폭시드 (DMSO), 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 (DMA) 등을 들 수 있다.

[0208] 시트 성형 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 잘 알려져 있는 닥터 블레이드 등을 사용한 습식 제막법

을 들 수 있다. 그 외에, 롤 코터법, 다이 코터법, 스핀 코터법, 스프레이 코팅법 등을 들 수도 있다. 성형 후의 형태는, 목적에 따라 여러 형태로 할 수 있다.

[0209] 다음의 용매 침지 공정에서는, 비용매 야기 상분리법으로, 결합용 고분자 재료에 대한 용해도가 낮은 용매 중에 상기 시트 성형 공정에서 성형한 시료(시트)를 침지한다. 이 공정에 의해, 다공막화한다. 용매로는, 예를 들어, 물, 에틸알코올, 메틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올, 그리고 이들 혼합 용매 등을 들 수 있다.

[0210] 다음으로, 건조를 실시한다. 이 건조 공정에서는 시료로부터 각종 용매를 휘발시킨다. 건조 방법으로는, 건조 공기 환경하에 두는 방법, 감압 건조법, 진공 건조법 등을 들 수 있다. 이 건조 공정에서는, 건조 속도를 빠르게 하기 위해서, 용매의 비점을 초과하는 정도의 온도로 가온해도 된다.

[0211] 그러한 후에 소성 처리를 실시한다. 소성 처리는, 예를 들어 오븐로, 적외선 조사로 등을 사용하여 실시할 수 있다. 소성 공정은 한 번의 열처리로 할 수도 있지만, 불용화와 소성의 2 단계 열처리로 할 수도 있다. 소성의 열처리 온도는 800 ℃ 이상 1400 ℃ 이하가 바람직하고, 그 때의 분위기는 아르곤(Ar) 가스, 질소(N₂) 가스 등에 의한 불활성 분위기가 바람직하다.

[0212] 예를 들어, 결합용 고분자로서 PAN 을 사용한 경우에는, 약 300 ℃ 에서 공기 중에서 불용화시키는 열처리를 실시하고, 그 후, Ar 가스, N₂ 가스 등에 의한 불활성 분위기중에서 800 ℃ 이상 1400 ℃ 이하의 열처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0213] 이상의 공정에 의해, 자립하기에 충분하고 실용적인 기계적 강도를 갖는 정극층(102)이 제조된다. 이 구조체는, 자립성을 가짐과 함께, 높은 공기 투과성, 높은 이온 수송 효율 및 넓은 반응장을 겸비한다.

[0214] 부극(105)은, 예를 들어, 다음과 같이 하여 제조, 준비한다.

[0215] 직사각형상으로 잘라낸 부극 집전체(107)의 위에, 부극 집전체(107)의 단면과 동일한 길이의 정방향상의 리튬 금속 등에 의한 부극 활물질층(금속층)(106)을 준비하고, 겹치도록 적층하여, 부극(105)을 얻는다.

[0216] 부극 활물질층(106)의 위에 세퍼레이터(108)를 배치하고, 소정량의 비수계 전해액을 충전시킨다. 또한 세퍼레이터(108)의 위에 정극층(102)을 정방향의 중심이 겹치도록 겹치고, 소정량의 비수계 전해액을 정극층(102)에 충전시킨다.

[0217] 마지막으로, 미리 정극 리드(104)가 장착된 산소 유로겸 집전체(103)를 정극층(102)의 3 변과 겹치도록 적층시킨다. 이 때, 정극과 부극의 단락을 억제하기 위해, 정극층(102)과 겹치지 않는 정극 리드(104)가 장착된 1 변을, 부극 집전체(107)와 반대 방향으로 꺼내는 것이 바람직하다.

[0218] 정극(101), 부극(105) 그리고 세퍼레이터(108)로 이루어지는 적층체를, 유리 플레이트(109) 그리고 스테인리스판(110) 사이에 끼워넣는다. 하측의 스테인리스판(110)의 4 구석에 고정된 지주(113)를, 상측 스테인리스판(110)의 4 구석의 구멍을 통해서 돌출시키고, 스페이서(115) 그리고 스프링(114)을 개재시켜 구속하고, 고정용 와셔(112) 그리고 고정 나사(111)로 고정시킨다. 이 때 정극(101), 부극(105) 그리고 세퍼레이터(108)에 13 ~ 14 N/cm²의 압력이 인가되도록 고정 나사(111)로 조정한다.

[0219] 이상의 공정으로, 리튬 공기 전지(100)를 얻는다. 여기서, 리튬 공기 전지의 조립은 건조 공기하, 예를 들어 이슬점 온도 - 50 ℃ 이하의 건조 공기하에서 실시하는 것이 바람직하다. 이상의 공정에 의해, 리튬 공기 전지(100)가 제조된다.

[0220] 실시예

[0221] 이하에, 본 발명의 일 실시양태를 구체적으로 설명한다. 또한, 부호는 도 5에 기재된 부호에 대응한다. 본원에 있어서 특별한 규정이 없는 것에 대해서는, 본 발명의 목적을 달성할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 본 발명은 어떠한 의미에 있어서도, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0222] <실시예 1>

[0223] 정극(101)

[0224] 다공질 탄소 입자 65 중량%, 탄소 섬유 10 중량%, 결합용 고분자 재료 25 중량% 및 그것들을 균일하게 분산시키는 N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭사이드(DMSO)로 이루어지는 용매를 사용하여 합제 도료를 조제하였다.

- [0225] 여기서, 다공질 탄소 입자로는, 케첸 블랙 (등록상표) 을 65 중량% 포함하는 카본 블랙을 사용하였다.
- [0226] 탄소 섬유로는 섬유 평균 직경 7 mm, 평균 길이 3 mm 의 탄소 섬유를 사용하였다.
- [0227] 결합용 고분자 재료로는 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 을 사용하였다.
- [0228] 미리, DMSO 용매에 PAN 을 10 중량% 가 되도록 용해하고, PAN 용액을 제작하였다. 탄소 섬유와 PAN 용액에 포함되는 PAN 와의 비율이, 중량비로 10 : 25 가 되도록 칭량하고, 「자전·공전 믹서 아와토리렌타로」 (ARE - 310, 주식회사 싱키 제조. 이후, 「아와토리렌타로」 라고 칭한다) 를 사용하여, 2000 rpm 으로 2 분간 혼합하였다. 계속해서, 탄소 섬유 10 중량% 에 대해 다공질 탄소 입자가 65 중량% 가 되도록 칭량하여 상기 도료에 더해, Nv 값 (건조 전의 도료분 질량에 대한, 건조 후의 도료분 질량에서 차지하는 비율 (%) : (건조 후의 도료분 질량)/(건조 전의 도료분 질량) × 100) 이 11 % 가 되도록 N-메틸피롤리돈을 사용하여 도료를 희석하였다. 이 도료를 다시 아와토리렌타로를 사용하여 2000 rpm 으로 2 분간 혼합하고, 정극용 도료를 조제하였다.
- [0229] 상기 정극용 도료를, 닥터 블레이드를 사용한 습식 제막법으로 균일한 두께로 성형하여 시트화하였다. 성형 후, 비용매 야기 상분리법으로 메탄올 (빈용매) 중에 침지하여, 성형 시료를 다공질막화하였다.
- [0230] 또한 시트상 시료로부터 휘발성의 용매를 제거하기 위해 50 ~ 80 °C 에서 10 시간 이상의 건조 공정을 실시하고, 계속 대기중에서 280 °C, 3 시간의 불용화 열처리를 실시하였다. 그 후, 진공 치환 후의 질소 가스 분위기하의 소성로에서 1050 °C, 3 시간의 소성을 실시하고, 길이 140 mm, 폭 100 mm, 두께 300 μm 의 탄소 다공체 시료를 제작하였다.
- [0231] 이 탄소 다공체로부터 가로세로 20 mm 의 형상으로 잘라냄으로써, 정극층 (102) 을 얻었다.
- [0232] 정극을 구성하는, 산소 유로겸 집전체 (103) 에는, 도전성 수지 섬유를 기재로 하는 메시 형상의 구조체를 사용하였다. 구체적으로는, 종섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「종섬유 직경」 이라고도 칭한다) 이 27 μm 인 것을, 횡섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「횡섬유 직경」 이라고도 칭한다) 이 100 μm 인 것을 사용하고, 종섬유의 밀도 (이른바, 종섬유 밀도) 를 130 개/인치 (= 5.1 개/mm), 횡섬유의 밀도 (이른바, 횡섬유 밀도) 를 50 개/인치 (= 2.0 개/mm) 로 하는 당해 종섬유와 당해 횡섬유로 이루어지는 메시에 구리 및 니켈의 도금이 실시된 것으로 구성되는 메시 형상의 구조체 (이경 (異徑) 도전성 메시상 구조체) 를 제작하고, 당해 구조체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하였다.
- [0233] 면 밀도는, 산소 유로겸 집전체 (103) 의 중량 (단위 : mg) 을, 당해 산소 유로겸 집전체의 평면 방향에서 본 면적 (단위 : cm²) 으로 나눔으로써 산출하였다.
- [0234] 평면 개공률 및 단면 개공률은, 상기 서술한 산출 방법에 의해 산출하였다.
- [0235] 또, 본 실시예 1 에서는, 두께를 종섬유 직경과 횡섬유 직경의 합으로서 산출하였다.
- [0236] 본 실시예의 산소 유로겸 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 3.5 mg/cm², 69 %, 67 % 였다. 두께는 127 μm 였다.
- [0237] 상기 산소 유로겸 집전체 (103) 를 25 mm × 20 mm 로 잘라내고, 정극 리드 (104) 를 장착하여 정극 (101) 으로서 사용하였다.
- [0238] 부극 (105)
- [0239] 부극 집전체 (107) 에는, 두께 12 μm 의 동박을 60 mm × 20 mm 형상으로 잘라낸 것을 사용하였다. 부극 활물질층 (106) 에는, 두께 100 μm 의 리튬박을 20 mm × 20 mm 형상으로 잘라낸 것을 사용하였다. 그리고, 잘라낸 가로세로 20 mm 의 리튬박의 3 변이 부극 집전체 (107) 의 3 변과 겹치도록 접합함으로써, 부극 (105) 을 얻었다.
- [0240] 비수계 전해액
- [0241] 비수계 전해액은, 3 종류의 전해질, 즉 0.5 mol/L 의 Li(CF₃SO₂)₂N (LiTFSI), 0.5 mol/L 의 LiNO₃ 및 0.2 mol/L 의 LiBr 을 테트라글라임 (TEGDME) 용매에 용해함으로써 얻었다.
- [0242] 세퍼레이터 (108)
- [0243] 세퍼레이터 (108) 에는 W-SCOPE 사 제조의 폴리에틸렌 미다공막 (두께 20 μm) 을 가로세로 22 mm 로 잘라내어

사용하였다.

[0244] 공기 전지 (리튬 공기 전지) (100)

[0245] 리튬 공기 전지 (100) 의 제작 (조립) 은, 이슬점 온도 - 50 ℃ 이하의 건조 공기하에서 실시하였다.

[0246] 부극 (105) 의 부극 활물질층 (106) 의 위에 세퍼레이터 (108) 를 배치하고, 상기 비수계 전해액 15 μL (3.75 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$) 를 상기 세퍼레이터 (108) 에 충전시켰다.

[0247] 또한, 상기 세퍼레이터 (108) 의 위에 정극층 (102) 을 정방형의 중심이 겹치도록 겹치고, 상기 비수계 전해액 120 μL (30 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$) 를 정극층 (102) 에 충전시켰다. 산소 유로겸 집전체 (103) 를 정극층 (102) 의 3 번과 겹치도록 적층시켰다.

[0248] 상기 적층체를, 유리 플레이트 (109) 그리고 스테인리스판 (110) 에 의해, 스프링 (114) 을 개재시켜 구속하고, 고정용 와셔 (112) 그리고 고정 나사 (111) 로 고정하였다. 이 때 정극 (101), 부극 (105) 그리고 세퍼레이터 (108) 에 13 ~ 14 N/cm^2 의 압력이 인가되도록 고정 나사 (111) 로 조정하고, 리튬 공기 전지 (100) 를 얻었다.

[0249] 이 리튬 공기 전지 (100) 는 단층 셀이지만, 유리 플레이트 (109) 사이에 끼워넣음으로써, 산소의 도입면을 산소 유로겸 집전체 (103) 의 단면으로 한정하였다.

[0250] 방전 용량의 측정은, 동양 시스템 제조 충방전 평가 장치 (TOSCAT-3100) 를 사용하여 실시했다. 방전 조건은, 인가 전류는 전극 면적당 0.4 mA/cm^2 의 전류 밀도 (4 cm^2 의 전극을 갖는 셀에 대해 1.6 mA) 로 하고, 2.0 V 의 컷오프 전압에 이를 때까지 방전시킴으로써 방전 용량으로 하였다.

[0251] <실시예 2>

[0252] 산소 유로겸 집전체 (103) 에는, 종섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「종섬유 직경」이라고도 칭한다) 이 27 μm 인 것을, 횡섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「횡섬유 직경」이라고도 칭한다) 이 100 μm 인 것을 사용하고, 종섬유 밀도를 130 개/인치 (= 5.1 개/ mm), 횡섬유 밀도를 60 개/인치 (= 2.4 개/ mm) 로 하는 당해 종섬유와 당해 횡섬유로 이루어지는 메시에 구리 및 니켈의 도금이 실시된 것으로 구성되는 메시 형상의 구조체 (이경 도전성 메시상 구조체) 를 제작하고, 당해 구조체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하였다. 산소 유로겸 집전체 (103) 의 구성 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하였다.

[0253] 본 실시예의 산소 유로겸 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 3.8 mg/cm^2 , 66 %, 64 % 였다. 두께는, 종섬유 직경과 횡섬유 직경의 합으로서 산출한 결과, 127 μm 였다.

[0254] <실시예 3>

[0255] 산소 유로겸 집전체 (103) 에는, 종섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「종섬유 직경」이라고도 칭한다) 이 27 μm 인 것을, 횡섬유로서 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경 (본원에서는, 「횡섬유 직경」이라고도 칭한다) 이 70 μm 인 것을 사용하고, 종섬유 밀도를 130 개/인치 (= 5.1 개/ mm), 횡섬유 밀도를 70 개/인치 (= 2.8 개/ mm) 로 하는 당해 종섬유와 당해 횡섬유로 이루어지는 메시에 구리 및 니켈의 도금이 실시된 것으로 구성되는 메시 형상의 구조체 (이경 도전성 메시상 구조체) 를 제작하고, 당해 구조체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하였다. 산소 유로겸 집전체 (103) 의 구성 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하였다.

[0256] 본 실시예의 산소 유로겸 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 2.7 mg/cm^2 , 70 %, 61 % 였다. 두께는, 종섬유 직경과 횡섬유 직경의 합으로서 산출한 결과, 97 μm 였다.

[0257] <비교예 1>

[0258] 산소 유로겸 집전체 (103) 에는, 종섬유와 횡섬유의 양방에 동일한 폴리에스테르제의 섬유로 섬유 직경이 동일한 29 μm 인 것을 사용하고, 종섬유 밀도와 횡섬유 밀도도 동일한 90 개/인치 (= 3.5 개/ mm) 로 하는 당해 종섬유와 당해 횡섬유로 이루어지는 메시에 구리 및 니켈의 도금이 실시된 것으로 구성되는 동경 도전성 메시상 구조체 (세이렌 주식회사 제조) 를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하였다. 본 산소 유로겸 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 1.3 mg/cm^2 , 81 %, 46 % 였다. 두께는, 종섬유 직경과 횡섬유 직경의 합으로서 산출한 결과, 58 μm 였다. 산소 유로겸 집전체 (103) 의 구성 이외에는, 실시예 1 과

동일하게 하였다.

<비교예 2>

산소 유로검 집전체 (103)로서, 스미토모 전기공업 주식회사 제조 Al 셀메트 (등록상표) #6 (품번) 을 사용하고, 두께는, 당해 산소 유로검 집전체로서의 구조를 유지하기 위해, 1000 μm 로 하였다. 본 산소 유로검 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 13.5 mg/cm^2 , 87 %, 91 % 였다.

비교예 2 의 산소 유로검 집전체 (103) 의 평면 개구율 및 단면 개공률은, 산소 유로검 집전체 (103) 를 수지 매립한 후, 연마에 의해 얻어진 평면 및 단면을 디지털 마이크로스코프 (키엔스 제조, VHX - 6000) 에 의해 관찰하고, 공극 부분의 비율을 산출함으로써 결정하였다. 이는, 본 비교예와 같이 다공질 금속체로 이루어지는 구조체에서는, 다공성의 원인이 되는 공극이 불규칙하게 존재하기 때문에, 수지 점유를 메시 형상으로 포함하는 구조체의 평면 개공률 및 단면 개공률을 산출하기 위해서 사용한 상기 서술한 산출 방법을 적용할 수 없기 때문이다.

산소 유로검 집전체 (103) 의 구성 (두께도 포함) 그리고 평면 개공률 및 단면 개공률의 산출 방법 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하였다.

<비교예 3>

산소 유로검 집전체 (103)로서, 스미토모 전기공업 주식회사 제조 Ni 셀메트 (등록상표) #8 (품번) 을 사용하고, 두께는, 당해 산소 유로검 집전체로서의 구조를 유지하기 위해, 1200 μm 로 하였다. 본 산소 유로검 집전체 (103) 의 면 밀도, 평면 개공률, 단면 개공률은 각각, 32.5 mg/cm^2 , 84 %, 84 % 였다.

비교예 3 의 산소 유로검 집전체 (103) 의 평면 그리고 단면 개공률의 산출은, 비교예 2 와 마찬가지로, 수지 매립된 샘플의 연마 후의 평면 및 단면을 디지털 마이크로스코프 (키엔스 제조, VHX - 6000) 로 관찰하고, 공극 부분의 비율을 산출함으로써 결정하였다.

산소 유로검 집전체 (103) 의 구조 (두께도 포함) 그리고 평면 개공률 및 단면 개공률의 산출 방법 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하였다.

표 1 에 본 실시예와 비교예에서 사용한 산소 유로검 정극 집전체의 사양과 특성을 나타낸다. 표 1 에는, 각 산소 유로검 정극 집전체를 사용하여 제작한 리튬 공기 전지의 방전 용량도 병기한다.

표 1

	중심유 직경	형심유 직경	비율:	중심유 밀도	형심유 밀도	면 밀도	평면 개공률	단면 개공률	두께	방전 용량
	μm	μm	형심유 직경 / 중심유 직경	개/ mm (개/ 인치)	개/ mm (개/ 인치)	mg/cm^2	%	%	μm	mAh/cm^2
실시예1	27	100	3.7	5.1 (130)	2.0 (50)	3.5	69	67	127	13.9
실시예2	27	100	3.7	5.1 (130)	2.4 (60)	3.8	66	64	127	12.2
실시예3	27	70	2.4	5.1 (130)	2.8 (70)	2.7	70	61	97	11.7
비교예1	29	29	1	3.5 (90)	3.5 (90)	1.3	81	46	58	10.1
비교예2	—	—	—	—	—	13.5	87	91	1000	16.9
비교예3	—	—	—	—	—	32.5	84	84	1200	16.1

실시예 1 ~ 3 에서는, 상기 서술한 바와 같이, 산소 유로검 집전체 (103) 가, 수지 점유로서 점유 직경이 상이한 중심유와 형심유의 2 종 (즉, 점유 직경이 상이한 2 종의 수지 점유) 을 메시 형상으로 포함하는 구조체 (이경 도전성 메시상 구조체)로서, 중심유 직경 (즉, 가는 쪽의 점유 직경) 에 대한 형심유 직경 (즉, 굵은 쪽의

섬유 직경) 도 1.2 이상 7 이하의 범위에 있다. 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 3 의 어느 산소 유로겸 집전체 (103) 도, 면 밀도가 4.0 mg/cm² 이하이며, 평면 개공률과 단면 개공률이 모두, 60 % 이상의 값을 나타낸다.

[0270] 한편, 비교예 1 에서는, 상기 서술한 바와 같이, 산소 유로겸 집전체 (103) 가, 수지 섬유로서 섬유 직경이 동일한 중섬유와 횡섬유로 이루어지는 메시에 도전 처리가 실시된 것으로 구성되는 메시 형상의 구조체 (즉, 동경 도전성 메시상 구조체) 이다. 표 1 에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 의 산소 유로겸 집전체 (103) 는, 면 밀도가 1.3 mg/cm² 로 경량이지는 하지만, 단면 개공률이 46 % 로 목표로 하는 60 % 를 크게 밑돈다.

[0271] 따라서, 실시예 1 ~ 3 과 같은 이경 도전성 메시상 구조체를 공기 전지용 산소 유로로 하면, 비교예 1 과 같은 동경 도전성 메시상 구조체를 공기 전지용 산소 유로로 하는 것보다, 단면 개공률을 대폭 향상시킬 수 있는 것이 확인되었다.

[0272] 또, 상기 서술한 바와 같이, 비교예 2 와 3 은 각각, Al 로 이루어지는 다공질 금속체와 Ni 로 이루어지는 다공질 금속체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로 하는 것이다. 모두, 개공률은 높기는 하지만, 면 밀도가 각각 13.5 mg/cm², 32.5 mg/cm² 로 큰 값을 나타내고 있다. 이는, 다공공임으로써, 공기 전지용 산소 유로로서의 구조를 유지하기 위해서 표 1 에 나타내는 바와 같은 큰 두께가 필요해져, 면 밀도가 본래적으로 큰 값이 되기 때문이라고 이해된다. 중량 에너지 밀도가 높은 공기 전지를 실현하기 위해서는 면 밀도를 4 mg/cm² 이하로 하는 것이 바람직하지만, 비교예 2 및 3 에 의하면, 그 값을 크게 초과하여 버리는 것이 확인되었다.

[0273] 한편, 상기 서술한 바와 같이, 실시예 1 ~ 3 의 산소 유로겸 집전체 (103) 에서는 모두, 면 밀도가 4.0 mg/cm² 이하이며, 중량 에너지 밀도가 높은 공기 전지를 실현할 수 있는 것이 확인되었다.

[0274] 또, 실시예 1 ~ 3 과 비교예 1 의 리튬 공기 전지에 의한 방전 용량을 보면, 실시예 1 ~ 3 의 이경 도전성 메시상 구조체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하는 경우에는, 비교예 1 의 동경 도전성 메시상 구조체를 산소 유로겸 집전체 (103) 로서 사용하는 경우보다 높은 방전 용량을 나타내고 있어, 산소의 도입이 순조롭게 행해지고 있는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0276] 본 발명에 의하면, 공기 전지의 정극을 구성하는 산소 유로나 집전체로서, 보다 경량, 평면 개공률과 단면 개공률의 양방이 보다 높고, 보다 소형화가 가능한 공기 전지용 산소 유로이고, 고용량화도 가능한 것을 제공할 수 있게 되기 때문에, 소형화, 경량화, 대용량화 등의 공기 전지가 잠재적으로 갖는 능력을 더욱 향상시킬 수 있게 된다. 그 때문에, 본 발명은, 소형·경량으로 대용량화에 적합한 공기 전지에 대한 이용 가능성이 있어, 향후 수요가 대폭 확대될 것으로 전망되는 공기 전지에 선호되어 사용되는 것이 기대된다.

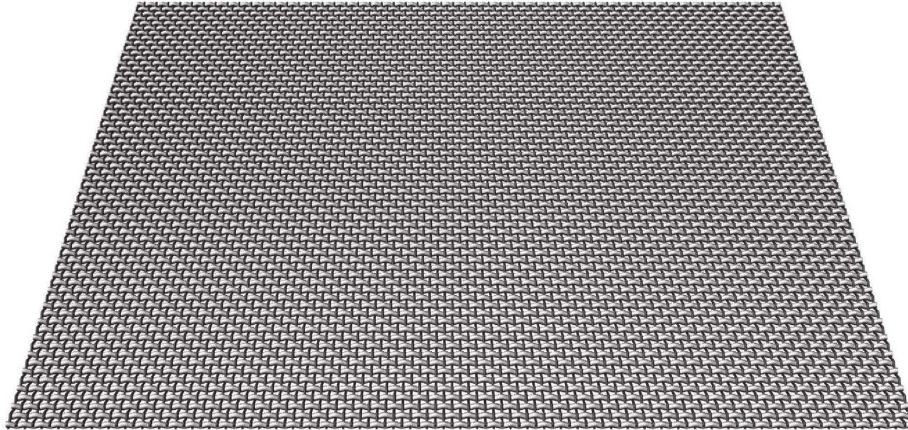
부호의 설명

[0277] 100 : 리튬 공기 전지
101 : 정극
102 : 정극층
103 : 산소 유로겸 집전체 (산소 유로겸 정극 집전체)
104 : 정극 리드
105 : 부극
106 : 부극 활물질층
107 : 부극 집전체
108 : 세퍼레이터
109 : 유리 플레이트
110 : 스테인리스판

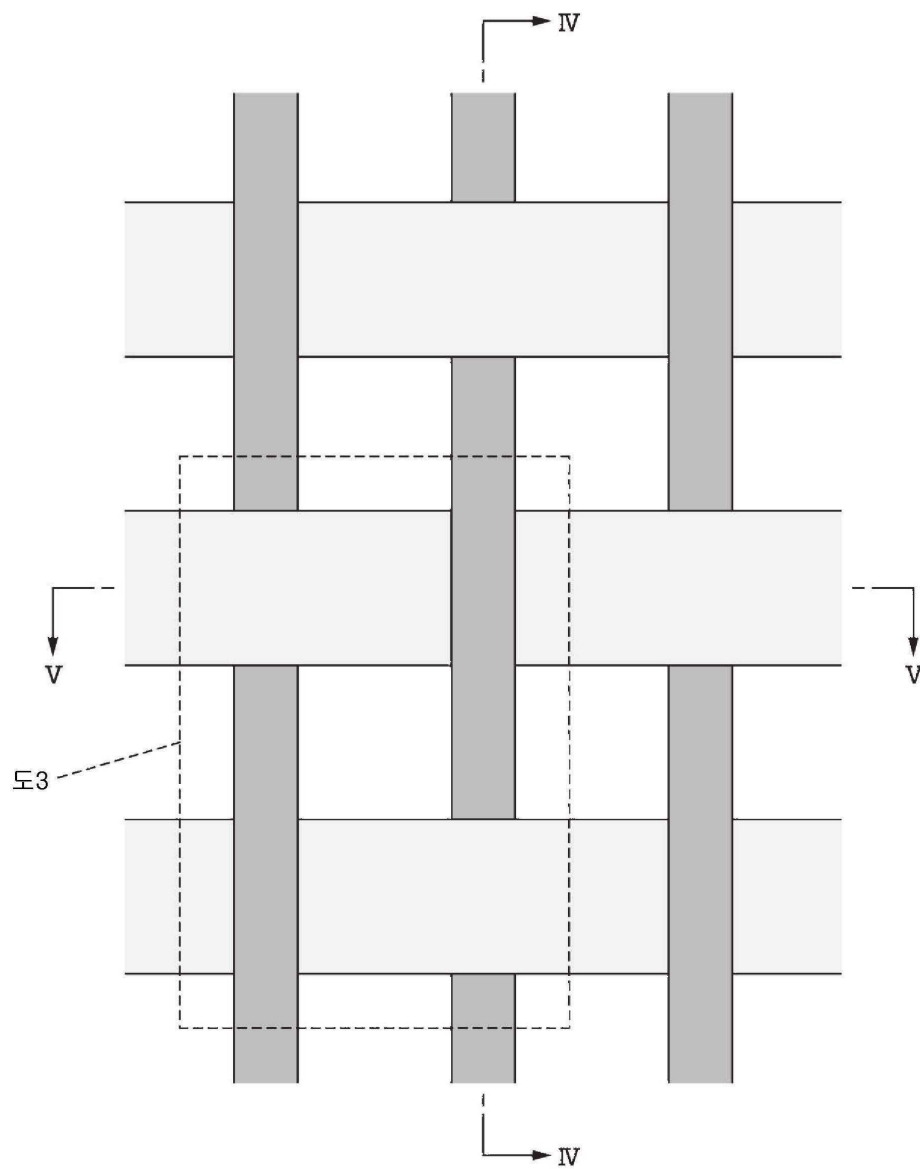
- 111 : 고정 나사
- 112 : 고정용 와셔
- 113 : 지주
- 114 : 스프링
- 115 : 스페이서

도면

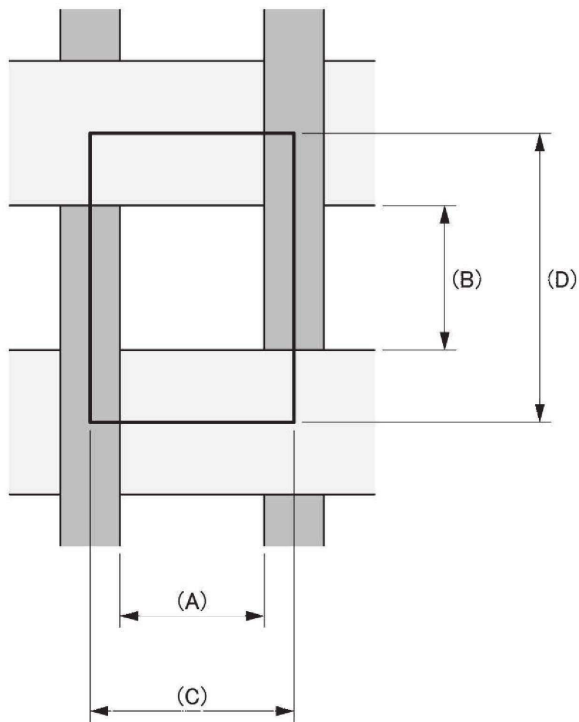
도면1



도면2



도면3



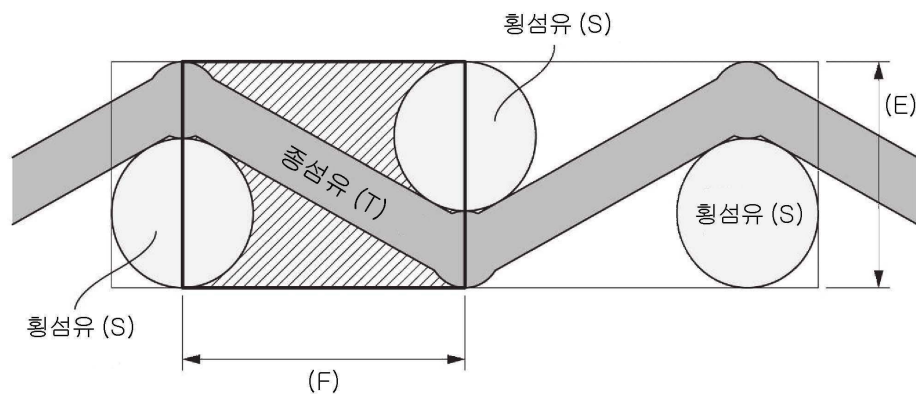
(A) = $1 / \text{중성유 밀도 (개/mm)} - \text{중성유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$
 (황피치로부터 중성유 1개분을 공제함으로써, 평면 개구부의 횡폭을 나타낸다. 단위는 (mm))

(B) = $1 / \text{횡성유 밀도 (개/mm)} - \text{횡성유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$
 (종피치로부터 횡성유 1개분을 공제함으로써, 평면 개구부의 종폭을 나타낸다. 단위는 (mm))

(C) = $1 / \text{중성유 밀도 (개/mm)}$
 (단위는 (mm/개) 이고 황피치를 나타낸다)

(D) = $1 / \text{횡성유 밀도 (개/mm)}$
 (단위는 (mm/개) 이고 종피치를 나타낸다)

도면4



(E) = $\text{횡성유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) + \text{중성유 1 개분의 섬유 직경 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$ (단위는 (mm))

(F) = $1 / \text{횡성유 밀도 (개/mm)}$ (단위는 (mm))

도면5

