(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0127856
(43) 공개일자 2020년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0031340
(22) 출원일자 2020년03월13일
심사청구일자 2020년03월13일
(30) 우선권주장
1020190052271 2019년05월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
황치현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김종학
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
팬코리아특허법인

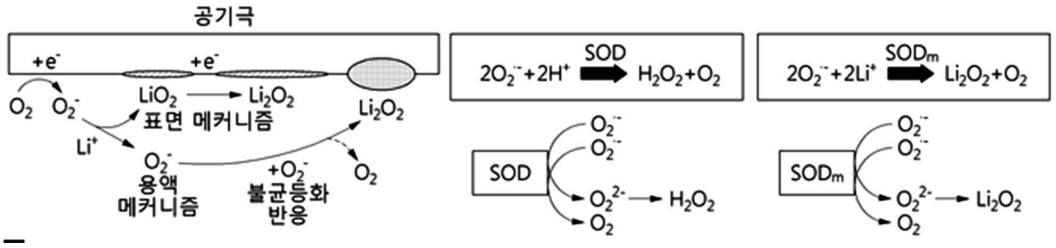
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-공기 이차전지**

(57) 요 약

공기 극(air cathode); 리튬 음극(Li anode); 및 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질을 포함하는, 리튬-공기 이차전지를 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

공기 극(air cathode);

리튬 음극(Li anode); 및

초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질

을 포함하는, 리튬-공기 이차전지.

청구항 2

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 방전 시 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)을 불균등화 반응시켜 산소(O_2) 및 Li_2O_2로 변환시키는 역할을 수행하는 것인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 3

제2항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 방전 시 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물 ($O_2 \cdot^-$)의 부반응을 억제시키는 역할을 수행하는 것인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 4

제3항에서,

상기 부반응은, 상기 Li_2O_2 이외의 리튬염을 형성하는 반응을 포함하는 것인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 5

제4항에서,

상기 Li_2O_2 이외의 리튬염은, Li_2CO_3, LiOH, $LiCOOCH_3$ 및 LiCOOR(R은 알킬이다.)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 6

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는,

카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물; 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 자유 라디칼 화합물; 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 복합체; 및 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 산화물 중 적어도 하나인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 7

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는,

MA-C_{60}, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol, CeO_2, OsO_4, Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole^{3+}, [MnBV^{2-}]$_2$, [MnBVDME]$_2$, [MnMBVDME]$_2$ 및 [MnBVDT^{2-}]$_2$으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인, 리튬-공기 이차전지.

청구항 8

제1항에서,

상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)의 농도는 상기 전해질에 대하여 0.1 mM 내지 100 mM인, 리튬-공기 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬-공기 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 다양한 종류의 차세대 이차전지 시스템이 연구되고 있으나 그 중 가장 높은 용량을 구현할 수 있는 것은 리튬-공기 이차전지이다. 리튬-공기 이차전지는 가벼운 공기(산소)를 양극활물질로 사용하기 때문에 무거운 전이금속 산화물을 사용하는 리튬이온 이차전지의 수배에 달하는 높은 용량을 구현할 수 있는 장점이 있다.

[0003] 리튬-공기 이차전지는 방전과정에서, 음극인 리튬 금속으로부터 리튬 이온이 유기계 전해질을 통해 공기극(양극) 쪽으로 이동하고, 공기극에서는 공기 중의 산소와 리튬이온이 반응하여 Li_2O_2(Lithium peroxide)를 형성한다. 이때 형성된 Li_2O_2는 고체이므로 공기극 표면을 덮게 된다. 충전과정은 방전과정에서 형성된 Li_2O_2가 다시 리튬이온과 산소로 분해되는 과정이다. 이론적으로는 방전과정에서 순수한 Li_2O_2만 형성되고 충전 시 완전히 분해되어야 하지만, 방전과정에서 Li_2O_2 이외에 많은 부반응 생성물이 형성되고 충전과정에서도 이와 같은 부반응 생성물들이 충분히 분해되지 못하고 공기극에 축적되며, 충방전 횟수가 진행될수록 축적된 부반응 생성물로 인해 급격한 용량감소가 일어나게 된다.

[0004] 따라서 리튬-공기 이차전지는 현재 상용화되어 있는 이차전지 시스템들과 비교하여 사이클 수명이 매우 부족한 단점을 가지고 있다. 또한 전기 전도성이 거의 없는 Li_2O_2 등의 반응 생성물을 분해시키기 위한 추가에너지로 인해 충전시 높은 과전압이 걸리기 때문에, 방전 시 얻을 수 있는 에너지에 비해 충전 시 필요한 에너지가 매우 커서 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 방전 시 부반응 생성물의 형성을 억제하여 충방전 특성이 개선된 리튬-공기 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예는 공기 극(air cathode), 리튬 음극(Li anode), 및 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를 포함하는 전해질을 포함하는, 리튬-공기 이차전지를 제공한다.

[0007] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매는, 방전 시 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물 (O_2^-)을 불균등화 반응시켜 산소(O_2) 및 Li_2O_2로 변환시키는 역할을 수행할 수 있다.

[0008] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매는, 방전 시 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물 (O_2^-)의 부반응을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.

[0009] 상기 부반응은, 상기 Li_2O_2 이외의 리튬염을 형성하는 반응을 포함하는 것을 의미한다.

[0010] 상기 Li_2O_2 이외의 리튬염이란, Li_2CO_3, LiOH, $LiCOOCH_3$ 및 LiCOOR(R은 알킬이다.)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0011] 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)는, 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물, 자유 라디칼 화합물, 금속 복합체, 및 금속 산화물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0012] 상기 SODm (Superoxide Dismutase mimic)은 예컨대 MA-C_{60}, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol, CeO_2, OsO_4, Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole^{3+}, $[MnBV^{2-}]_2$, $[MnBVDME]_2$, $[MnMBVDME]_2$ 및 $[MnBVDT^{2-}]_2$으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 상기 SODm (Superoxide Dismutase mimic)의 농도는 전해질에 대하여 0.1 mM 내지 100 mM 일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 방전 시 부반응 생성물의 형성을 억제하여 충방전 특성이 개선된 고용량의 리튬-공기 이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지를 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지의 방전 시 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 시 SODm의 작용을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 비교예에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 시 산화 환원 매개 첨가제의 작용을 설명하기 위한 비교 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 XRD 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 사이클 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 초기 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0017] 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0018] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0019] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 이하, 일 구현예에 따른 리튬-공기 이차전지에 대하여 도 1을 참조하여 설명한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지를 도시한 도면이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지는, 공기 극(10), 리튬 음극(20), 및 전해질(30)을 포함한다.

[0023] 일 실시예에서 상기 전해질(30)은 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)를

포함한다.

[0024] 초과산화물 불균등화 효소(SOD: Superoxide Dismutase)는 인체에서 가장 흔한 자유 라디칼인 초과산화물(superoxide)에 의해 세포가 손상되는 것을 방지하는 효소이며, 이러한 SOD 중 전지용 전해질에 적용되어 촉매로서 기능하는 화학종을 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매(SODm: Superoxide Dismutase mimic)로 정의하고자 한다. 이하 SODm으로 약칭한다.

[0025] 상기 SODm을 전지용 전해질에 적용함으로써, 전지에서 발생되는 자유 라디칼인 초과산화물(superoxide)에 의해 발생되는 다양한 문제점을 개선할 수 있다. 일 예로 본 발명에 따른 리튬-공기 이차전지는 SODm을 포함하는 전해질을 포함함으로써, 방전 시 부반응 생성물의 형성이 억제되어 충방전 특성이 개선된 리튬-공기 이차전지를 구현할 수 있다.

[0026] 상기 SODm의 농도는 상기 전해질에 대하여 0.1 mM에서 100 mM일 수 있다.

[0027] 상기 SODm의 농도가 상기와 같은 경우 방전 용량 향상, 충방전 사이클 수명 향상 효과를 기대할 수 있다.

[0028] 일 측면에 따르면, 상기 SODm은 방전 시 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물 O_2^-을 불균등화 반응시켜 산소(O_2) 및 Li_2O_2로 변환시키는 촉매의 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0029] 즉, 상기 SODm은 공기 극에서 발생하는 초과산화물의 불균등화 반응을 촉진시킴으로써 초과산화물의 부반응을 억제시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0030] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지의 방전 시 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

[0031] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지의 방전 시 메커니즘은 1)표면 메커니즘 및 2)용액 메커니즘으로 구분되는 것을 알 수 있다.

[0032] 먼저, 표면 메커니즘은 리튬-공기 이차전지의 방전 시 공기 극에서 발생하는 초과산화물($O_2 \cdot^-$)이 리튬이온과 반응하여 LiO_2 및 Li_2O_2를 형성하는 과정이다. 이때 형성된 Li_2O_2는 고체이므로 공기극 표면을 덮게 된다.

[0033] 하지만, 이러한 방전과정에서 리튬이온과 반응하지 못한 초과산화물($O_2 \cdot^-$)은 또 다른 부반응 생성물을 형성하게 되고, 충방전 횟수가 진행될 수록 축적된 반응생성물로 인해 급격한 용량감소가 일어나게 된다.

[0034] 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 발명에서는 SODm을 포함하는 전해질을 통한 용액 메커니즘을 추가로 도입하였다. 상기 방전과정에서 리튬이온과 반응하지 못한 초과산화물($O_2 \cdot^-$)을 SODm을 통해 불균등화 반응시켜, 산소 및 Li_2O_2로 변환하고, 이 때 발생한 Li_2O_2는 공기극 표면에 형성된다. 즉, 상기 SODm은 상기 공기 극에서 발생하는 초과산화물을 Li_2O_2로 변환시키는 촉매의 역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

[0035] 충전과정에서는 방전과정에서 상기 표면 메커니즘 및 상기 용액 메커니즘을 통해 형성된 Li_2O_2가 다시 리튬이온과 산소로 분해되는 과정이며, 본 발명에 따른 리튬-공기 전지는 방전과정에서 부반응 생성물이 형성되지 않아 충방전 특성이 더욱 개선될 수 있다.

[0036] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 및 방전 시 SODm의 작용을 설명하기 위한 도면이다. 더욱 자세하게, 4-carboxy-TEMPO를 포함하는 전해질을 리튬-공기 전지에 적용하였을 때, 방전 시 4-carboxy-TEMPO의 작용을 설명하기 위한 도면이다.

[0037] 도 3을 참조하면, 4-carboxy-TEMPO는 방전 시 공기 극에서 발생하는 초과산화물($O_2 \cdot^-$)과 반응하여, 전해질 내에서 Li_2O_2의 형성을 촉진시키는 역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

[0038] 일 측면에 따르면, 상기 SODm은 방전 시 Li_2O_2 이외의 리튬염을 형성하는 부반응을 억제시키는 역할을 수행할 수 있다.

[0039] 구체적으로 상기 SODm은 Li_2CO_3, LiOH, $LiCOOCH_3$ 및 LiCOOR(R은 알킬이다.)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부반응 생성물의 생성을 억제시키는 역할을 수행하는 것일 수 있다. 다만 이에 한정되지 않고,

초과산화물에 의해 발생할 수 있는 부반응 생성물이라면 SODm에 의해 생성이 억제될 수 있다.

[0040] 이와 관련하여 일 실시예에 따라 SODm을 포함하는 전해질이 적용된 리튬-공기 이차전지에서는 부반응이 제한되어 Li_2CO_3, LiOH, $LiCOOCH_3$ 및 LiCOOR(R은 알킬이다.) 등의 부산물 생성이 억제됨을 도 5로부터 확인할 수 있다.

[0041] 도 5는 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 XRD 그래프이다.

[0042] 도 5를 참조하면, SODm을 포함하지 않는 비교예 1에 따른 리튬-공기 전지와 비교하여, 본 발명의 일 실시예에 따라 SODm의 일종인 MA-C_{60}를 포함하는 전해질을 적용한 실시예 1에 따른 리튬-공기 전지는 $LiCO_3$, LiOH 등의 부반응 생성물의 양이 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이는, MA-C_{60}가 방전 시 Li_2CO_3, LiOH 등의 부반응 생성물의 생성을 억제시키는 역할을 수행하는 것을 의미한다.

[0043] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 리튬-공기 이차전지는 SODm을 포함하는 전해질을 적용함으로써, 방전과정에서 부반응 생성물이 형성되지 않아 충방전 특성이 개선된다.

[0044] 한편, 이와 대조되는 산화 환원 매개 첨가제의 작용을 설명하기 위한 비교 도면을 도 4에 나타내었다.

[0045] 도 4는 비교예에 따른 리튬-공기 이차전지의 충전 시 산화 환원 매개 첨가제의 작용을 설명하기 위한 비교 도면이다. 더욱 자세하게, 산화 환원 매개 첨가제의 일종인 TEMPO를 포함하는 전해질을 리튬-공기 전지에 적용하였을 때, 충전 시 TEMPO의 작용을 설명하기 위한 도면이다.

[0046] 도 4를 참조하면, 산화 환원 매개 첨가제인 TEMPO는 충전 시 공기극에 전자를 전달하고 스스로는 산화된 후, 다시 Li_2O_2로부터 전자를 전달받아 스스로 환원되면서 Li_2O_2의 리튬 이온 (Li^+)과 산소 (O_2)로의 분해를 촉진하는 역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

[0047] 일 측면에 따르면, 상기 산화 환원 매개 첨가제는 충전 시 산화 환원 반응을 촉진시킴으로써 낮은 충전 전압을 갖게 되는 역할을 수행할 수 있다. 이는 방전 생성물인 Li_2O_2의 분해 촉진에 의해 충방전 특성이 개선되는 것을 의미한다. 즉, SODm과 같이 초과산화물과 반응하는 것은 아니므로 산화 환원 매개 첨가제의 역할은 SODm과 차이가 있음을 알 수 있다.

[0048] 상세하게는 리튬-공기 이차전지의 전해질이 SODm을 포함함으로써, 리튬-공기 이차전지의 공기 극에서 발생되는 자유 라디칼인 초과산화물(superoxide)의 부반응을 제어할 수 있으며, 방전 시 부반응 생성물의 형성이 억제되어 충방전 특성이 개선된 리튬-공기 이차전지를 구현할 수 있다.

[0049] 일 측면에 따르면, 리튬-공기 이차전지의 전해질에 적용되는 상기 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매 (SODm)는, 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 유기 화합물; 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 자유 라디칼 화합물; 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 복합체; 및 카르복시기, 폴리페놀기 및 하이드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 포함하는 금속 산화물 중 적어도 하나일 수 있다.

[0050] 구체적인 일 측면에 따르면, 리튬-공기 이차전지의 전해질에 적용되는 SODm은, MA-C_{60}, 4-carboxy-TEMPO, Honokiol, CeO_2, OsO_4, Mn texaphyrin, MnTrM-2-Corrole^{3+}, [MnBV^{2-}]$_2$, [MnBVDME]$_2$, [MnMBVDME]$_2$ 및 [MnBVDT^{2-}]^{2}으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0051] SODm은 기존에 보고된 물질의 수가 많고, 앞으로 SODm으로 보고될 수 있는 물질들 또한 다수 존재할 수 있다. 따라서, 리튬-공기 이차전지의 전해질에 적용되는 SODm은 상기에 나열된 SODm에 한정되지 않으며, 초과산화물 불균등화 효소 모방 촉매 (SODm)로서 적용할 수 있는 것 중에서 선택하여 사용할 수 있다.

[0052] 특히 종래 SODm으로 알려진 물질 중에서 전기화학적 산화환원 전위가 표준 수소 전극 대비 -450 mV 내지 -50 mV 사이에 존재하거나, 또는 리튬 공기 전지의 작동 전압 범위인 2.0 V 내지 4.5 V (Li^+/Li 전위 대비)에서 안정할 수 있는 물질이라면 리튬-공기 이차전지에 제한 없이 사용 가능하다.

[0053] 상기 공기 극(10)은, 산소(O_2)를 양극 활물질로 사용할 수 있다. 이를 위해, 상기 양극(10)은 다공성 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 양극(10)은 탄소계 물질(예를 들어, 카본블랙, 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소 섬유 등), 금속 분말, 또는 전도성 고분자 재료 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 리튬 음극(20)은 리튬(Li)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 음극(20)은 리튬 금속, 또는 리튬과 다른 금속의 합금을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 음극(20)은, 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 인듐(In), 바나듐(V) 등과 리튬의 합금을 포함할 수 있다.

[0055] 전해질(30)은 수계 전해질 또는 비수계 전해질일 수 있다. 상기 비수계 전해질로서는 물을 포함하지 않는 유기용매를 사용할 수 있으며, 비수계 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 유기황(organosulfur)계 용매, 유기인(organophosphorous)계 용매 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[0056] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 유기황계 및 유기인계 용매로는 메탄설포닐클로라이드(methanesulfonyl chloride)와 p-트리클로로-n-디클로로포스포릴모노포스파젠(p-Trichloro-n-dichlorophosphorylmonophosphazene) 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0057] 상기 비수계 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0058] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 포함할 수 있으며, 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용할 수 있으며, 예를 들어 음극과 전해질(30) 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 상기 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiF, LiBr, LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$(lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, LiTFSI)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로, 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다. 상기 비수계 유기용매는 리튬염 이외에도 다른 금속염을 추가로 포함할 수 있으며, 예를 들면 $AlCl_3$, $MgCl_2$, NaCl, KCl, NaBr, KBr, $CaCl_2$ 등이 있다.

[0059] 상기 리튬-공기 이차전지는 필요에 따라 촉매를 더 포함할 수도 있다. 상기 촉매는 산소의 산화 환원 촉매로서, 상기 리튬-공기 이차전지의 양극의 다공성 탄소 구조체에 담지될 수 있으며, 양극 활물질인 산소(O_2)의 산화 환원을 도와주는 역할을 할 수 있다. 상기 촉매는, 예를 들어, 이산화망간(MnO_2), 이산화세륨(CeO_2), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 삼산화이철(Fe_2O_3), 일산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 사산화삼코발트(Co_3O_4), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0060] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "공기(air)"는 대기 공기로 제한되는 것은 아니며, 산소를 포함하는 기체의 조합, 또는 순수 산소 기체를 포함할 수 있다. 이러한 용어 "공기"에 대한 넓은 정의가 모든 용도, 예를 들어 공기 전지, 공기 양극 등에 적용될 수 있다.

[0061] 상기 리튬-공기 이차전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 뿔형 등을 예시할 수 있다. 또한 전기 자동차 등에 이용하는 대형 전지에도 적용할 수 있다.

[0063] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0064] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] **리튬-공기 이차전지의 제작**

[0066] **실시예 1**

[0067] 1M LiTFSi의 리튬염을 포함한 tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME)에 첨가제로서 1 mM의 MA-C_{60}이 첨가된 셀의 초기 충방전 특성을 도 2에 도시하였다.

[0068] 공기 극으로 카본 페이퍼를 사용하였고, 음극으로 리튬 금속 박막을 사용하였으며, 상기 공기 극상에 배치되는 세퍼레이터로서 글래스 마이크로파이버 필터(GF/D, Whatman)을 사용하였다.

[0069] 상기 MA-C_{60}은 말론산으로 기능화된 플러렌을 의미한다.

[0071] **실시예 2**

[0072] MA-C_{60} 대신 4-carboxy-TEMPO (4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)을 사용하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0074] **실시예 3**

[0075] MA-C_{60} 대신 Honokiol을 사용하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0077] **비교예 1**

[0078] 첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0080] **비교예 2**

[0081] MA-C_{60} 대신 산화 환원 매개 첨가제인 TEMPO를 사용하여 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0083] **평가 1: 수명 특성 평가**

[0084] 실시예 2, 비교예 1 및 2에 따른 리튬-공기 이차전지에 대하여 사이클 특성을 평가하여, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0085] 측정에 사용된 전류밀도는 0.1 $mAcm^{-2}$이며 0.2 $mAcm^{-2}$의 용량으로 제한하였다.

[0086] 상기 실시예 2, 비교예 1 및 2에 따른 리튬-공기 이차 전지를 상온(25℃)에서 정전류 0.1 $mAcm^{-2}$, 하한 전압 2 V로 2 시간 방전한 후, 정전류 0.1 $mAcm^{-2}$, 상한 전압 4.5 V로 2 시간 충전하는 것을 1 사이클로 하여 각 사이클에 따른 용량을 도 6에 나타내었다.

[0087] 도 6은 본 발명에 따른 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 사이클 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[0088] 도 6을 참조하면, 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1의 리튬-공기 전지 및 첨가제로서 산화 환원 매개 첨가제인 TEMPO를 포함하는 비교예 2의 리튬 공기 이차전지와 비교하여 SODm의 일 실시예인 4-carboxy-TEMPO를 포함하는 전해질을 적용한 실시예 2의 리튬-공기 전지의 수명 특성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 특히 비교예 2에 따른 TEMPO의 경우 산화-환원을 촉진시키는 역할을 수행할 뿐 초과산화물의 반응을 촉진하는 역할을 수행하지 못하므로 일 실시예에 따른 4-carboxy-TEMPO를 사용한 것과 비교하여 수명 특성 개선 정도가 높지 않음을 알 수

있다.

[0089] 즉, SODm의 일종인 4-carboxy-TEMPO를 포함하는 전해질을 적용한 리튬-공기 전지는 방전과정에서 4-carboxy-TEMPO에 의해 부반응 생성물이 형성되지 않아 첨가제를 포함하지 않는 경우 대비 충방전 특성이 개선될 수 있다.

[0090] 또한, SODm을 포함하는 전해질을 적용한 리튬-공기 이차전지는, 산화 환원 매개 첨가제를 포함하는 전해질을 적용한 리튬-공기 이차전지에 비해서도 높은 방전 용량을 가질 수 있고, 이는 SODm을 포함하는 전해질을 적용한 리튬-공기 이차전지의 경우 방전 과정에서 용액 메커니즘이 우세하게 작용하게 되어 추가적인 상승 효과를 나타낼 수 있다.

[0092] **평가 2: 방전 용량 평가**

[0093] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬-공기 이차전지의 방전 용량을 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0094] 방전조건은, 0.2 $mAcm^{-2}$의 전류밀도로 하한전압 2.0 V 까지 방전하였다.

[0095] 도 7은 본 발명에 따른 실시예의 리튬-공기 전지 및 비교예의 리튬-공기 전지의 초기 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0096] 도 7을 참조하면, 비교예 1의 경우 약 0.23$mAhcm^{-2}$의 방전 용량을 보이는 것과 비교해 실시예 1의 경우 약 1.20 $mAhcm^{-2}$, 실시예 2의 경우 약 0.5 $mAhcm^{-2}$, 그리고 실시예 3의 경우 약 0.7 $mAhcm^{-2}$ 의 방전 용량을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 일 실시예에 따른 리튬-공기 이차 전지는 첨가제로서 SODm을 포함하여 방전 시 부반응 생성물의 형성을 억제하여 Li_2O_2를 효율적으로 형성함으로써 방전 용량이 향상된 리튬-공기 이차 전지를 구현하게 됨을 알 수 있다.

[0097] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

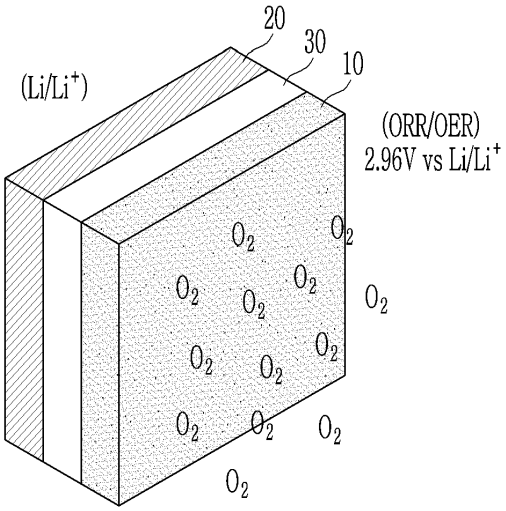
[0098] 10: 공기 극

20: 리튬 음극

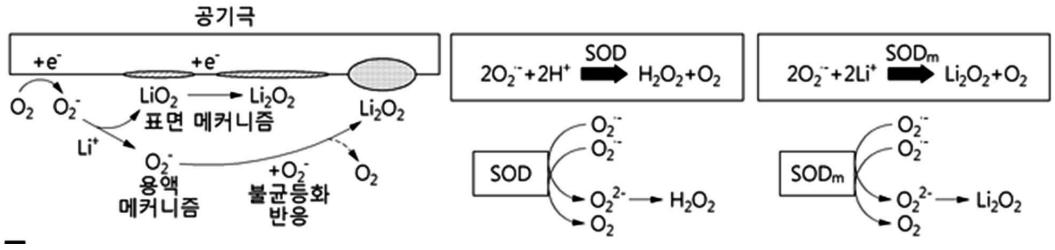
30: 전해질

도면

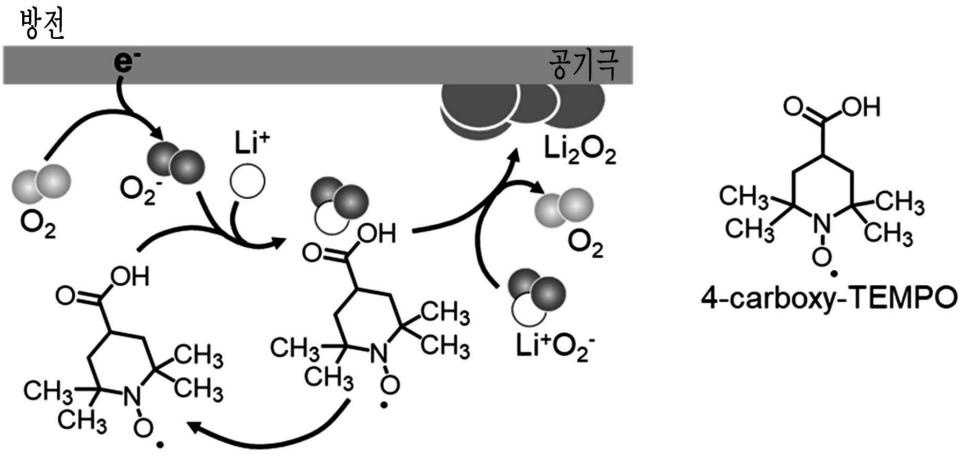
도면1



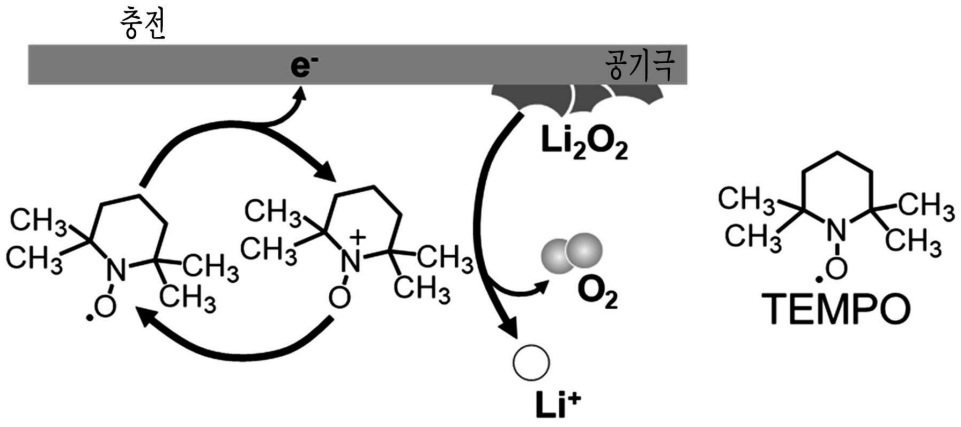
도면2



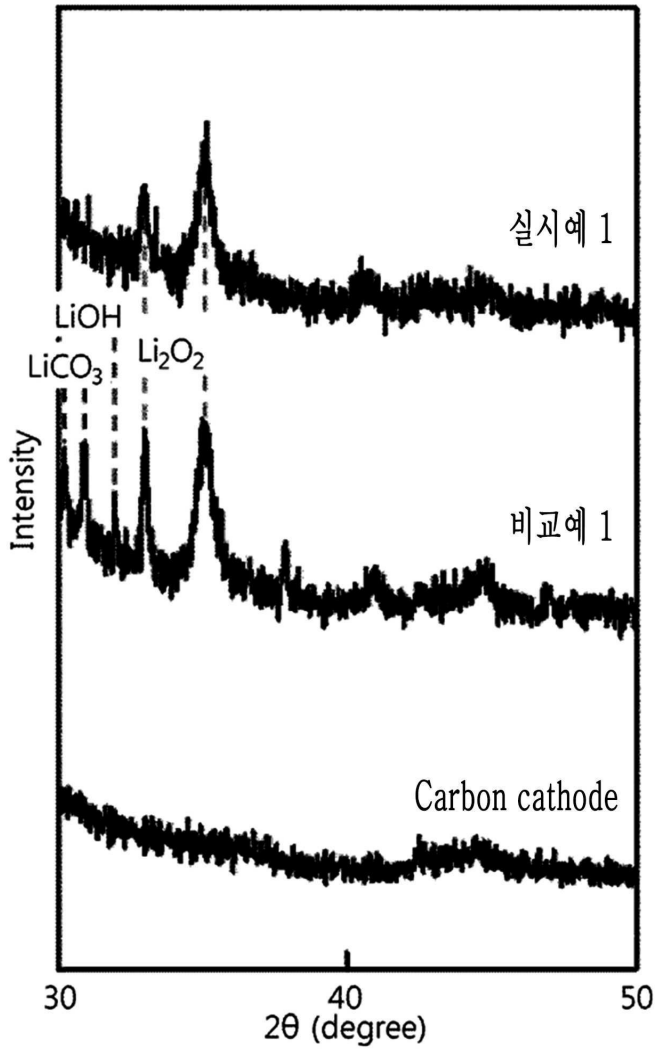
도면3



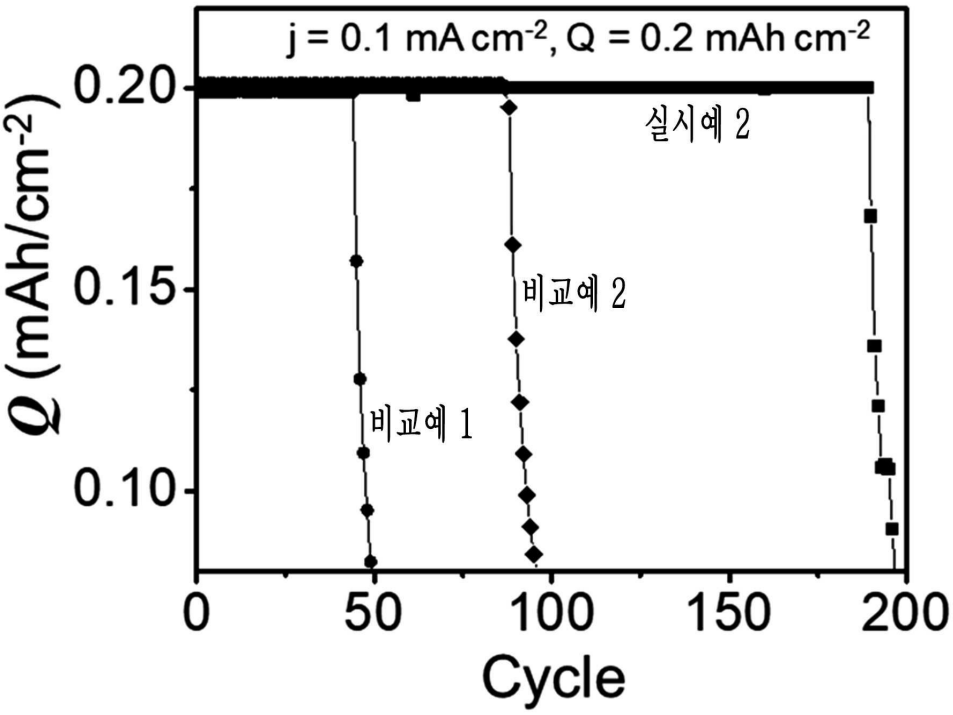
도면4


충전
e-
공기극
Li2O2
O2
Li+
TEMPO

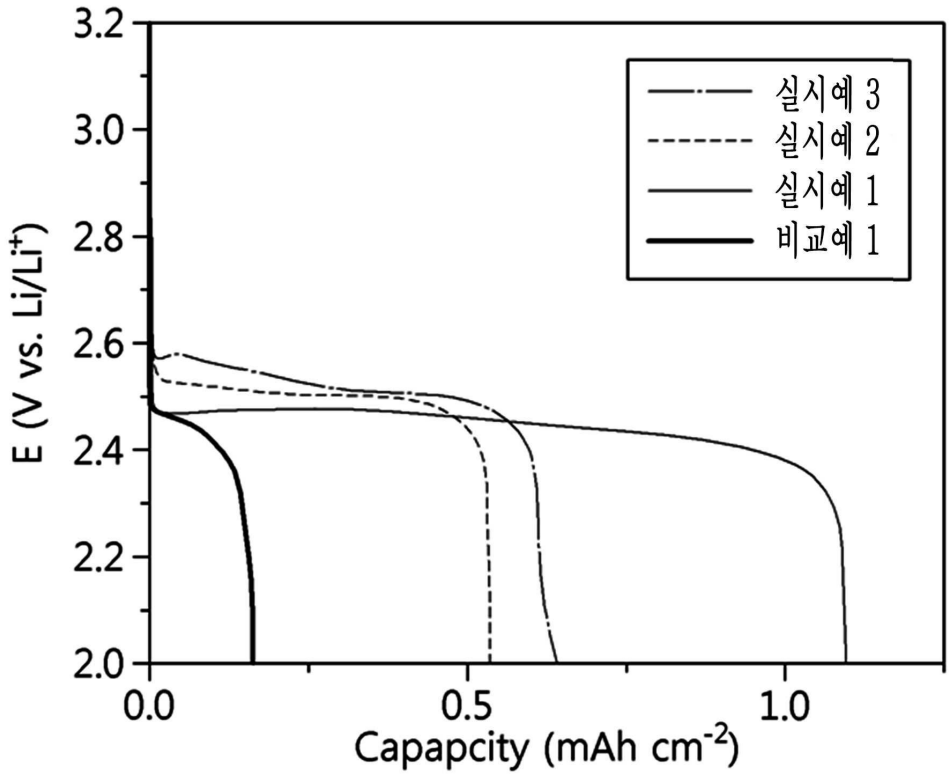
도면5


실시예 1
LiOH
LiCO3
Li2O2
Intensity
비교예 1
Carbon cathode
30
40
50
2θ (degree)

도면6


j = 0.1 mA cm-2, Q = 0.2 mAh cm-2
Q (mAh/cm-2)
0.20
0.15
0.10
0
50
100
150
200
Cycle
실시예 2
비교예 2
비교예 1

도면7


E (V vs. Li/Li+)
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
0.0
0.5
1.0
Capapcity (mAh cm-2)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1