



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0082471
(43) 공개일자 2023년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2021-0170418
(22) 출원일자 2021년12월01일
심사청구일자 2021년12월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
전석우
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
강용목
서울특별시 성북구 안암로 145
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
노경규

전체 청구항 수 : 총 17 항

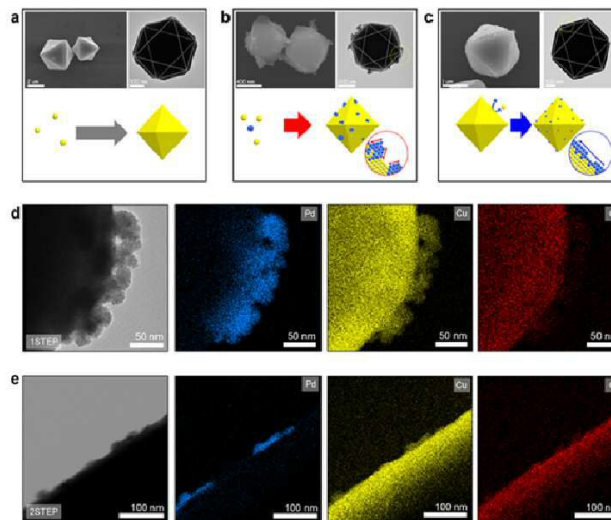
(54) 발명의 명칭 공기전극용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공기전극용 촉매에 관한 것으로, 귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매가 제공된다.

본 발명의 공기전극용 촉매는 귀금속 원소의 균일한 분포를 통해 미량의 귀금속으로 반응계면의 귀금속 밀도를 높일 수 있다. 또한, 상기 공기전극용 촉매를 포함하는 공기전극의 촉매 활성 및 전도성이 향상될 수 있다. 또한, 상기 공기전극을 포함하는 리튬-공기전지는 에너지 밀도, 용량, 효율 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/9016 (2013.01)

H01M 4/92 (2022.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

(72) 발명자

박미희

서울특별시 성북구 안암로 145

조선용

서울특별시 성북구 안암로 145

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711131044

과제번호 2020M3D1A1110527

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

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

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2020.08.31 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 산화물 입자는 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 귀금속 입자는 Pd, Pt, Ag, Au, Ir 및 Ru 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 귀금속 입자는 평균 입경이 9 내지 11nm 이고, 상기 귀금속 입자 사이의 평균 거리가 20 내지 25nm인 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매.

청구항 5

귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매;

바인더;

집전체; 및

전도성 탄소 매트릭스;를

포함하는 공기전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 바인더는 불소계 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 공기전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바인더는 나피온, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 및 폴리테트라플루오로에틸렌

렌(PTFE) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 공기전극.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전도성 탄소 매트릭스는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 탄소지를 포함하는 것을 특징으로 하는 공기전극.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 공기전극을 포함하는 양극;

리튬을 포함하는 음극;

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 분리막; 및

상기 양극과 상기 음극에 이온을 전달하기 위한 전해질;을

포함하는 리튬-공기 전지.

청구항 10

(a) 전이금속 산화물 전구체를 포함하는 전이금속 산화물 전구체 용액에 염기성 용액을 주입하여 혼합용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합용액에 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 열처리하여 전이금속 산화물 입자를 포함하는 전이금속 산화물 입자 용액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 전이금속 산화물 입자 용액에 귀금속 전구체를 투여하고, 열처리하여 귀금속-전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계;를

포함하는 공기전극용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 단계 (a)에서,

상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 25 내지 90℃에서 교반하면서 상기 염기성 용액을 주입하는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 단계 (b)에서,

상기 혼합용액에 상기 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 60 내지 90℃에서 교반하면서 열처리하는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 귀금속 전구체를 산성 용액에 용해하여 투여하는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 단계 (c)에서,

상기 열처리가 25 내지 95℃에서 교반하면서 수행되는 것을 특징으로 하는 공기전극용 촉매의 제조방법.

청구항 15

(1) 바인더 100중량부, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 공기전극용 촉매 250 내지 1,000중량부 및 전도성 탄소 매트릭스 50 내지 500 중량부를 용매에 분산하여 양극 혼합물을 제조하는 단계; 및

(2) 상기 양극 혼합물을 집전체 상에 도포하고, 열처리하여 공기전극을 제조하는 단계;를

포함하는 공기전극의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (2)에서,

상기 열처리가 110 내지 130℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공기전극의 제조방법.

청구항 17

(ㄱ) 리튬을 포함하는 음극 상에 분리막을 적층하는 단계;

(ㄴ) 상기 분리막 상에 전해질을 주입하는 단계; 및

(ㄷ) 상기 전해질이 주입된 분리막 상에 제16항 및 제17항 중 어느 한 항에 따라 제조된 공기전극을 적층하는 단계;를

포함하는 리튬-공기 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공기전극용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 반응계면이 확장된 공기전극용 촉매 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-공기 전지는 방전 과정에서 리튬과 공기 중의 산소가 결합하여 방전 생성물이 형성되고 충전 과정에서 분해되는 방식으로 작동한다. 산소를 활물질로 사용한다는 점에서 무게 당 에너지 저장 밀도 (3,458Wh/Kg)가 리튬이온 전지 (387Wh/Kg)보다 우수한 장점이 있지만, 상용화하기에는 여러 가지 제약이 있다.

[0003] 방전 생성물인 고체 리튬산화물(Li_2O_2)은 방전이 지속될수록 서서히 전극 표면에 축적되고, 부도체 특성으로 인하여 전기적 단절을 유도하여 방전용량을 제한할 뿐만 아니라, 충전과정에서도 높은 과전압을 유발하여 전지의 에너지 밀도, 효율 및 수명 특성까지 저하시킨다.

[0004] 이를 해결하기 위하여 리튬산화물의 가역적인 분해를 위한 고체촉매를 활용, 전극의 계면특성을 제어함으로써 리튬산화물의 생성과 분해를 촉진하는 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 국내등록특허 제10-1827155호는 3차원 네트워크 형상의 탄소나노섬유 구조체의 일면 또는 양면에 직접적으로 질화물계 나노로드 촉매를 성장시켜 유효 반응면적을 증가시켜 촉매 활성 및 전도성을 향상시킨 리튬-공기전지용

공기전극을 개시하고 있다.

[0006] 또한, 촉매 물질 중에서 금 또는 백금과 같은 귀금속 원소의 우수한 촉매특성을 활용하는 연구가 초기에 활발히 진행되었으나 비용이 비싸고, 나노 입자의 수명이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 귀금속 원소의 균일한 분포를 통해 미량의 귀금속으로 반응계면의 귀금속 밀도를 높인 공기전극용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 상기 공기전극용 촉매 포함하여 촉매 활성 및 전도성을 향상시킨 리튬-공기전지용 공기전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 상기 리튬-공기전지용 공기전극을 포함하여 에너지 밀도, 용량, 효율 및 수명 특성이 향상된 리튬-공기전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매가 제공된다.

[0011] 상기 전이금속 산화물 입자는 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 귀금속 입자는 Pd, Pt, Ag, Au, Ir 및 Ru 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 귀금속 입자는 평균 입경이 9 내지 11nm 이고, 상기 귀금속 입자 사이의 평균 거리가 20 내지 25nm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매; 바인더; 집전체; 및 전도성 탄소 매트릭스;를 포함하는 공기전극이 제공된다.

[0016] 상기 바인더는 불소계 분자를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 바인더는 나피온, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 전도성 탄소 매트릭스는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0021] 상기 공기전극을 포함하는 양극; 리튬을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 분리막; 및 상기 양극과 상기 음극에 이온을 전달하기 위한 전해질;을 포함하는 리튬-공기 전지가 제공된다.

[0023] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (a) 전이금속 산화물 전구체를 포함하는 전이금속 산화물 전구체 용액에 염기성 용액을 주입하여 혼합용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합용액에 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 열처리하여 전이금속 산화물 입자를 포함하는 전이금속 산화물 입자 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 전이금속 산화물 입자 용액에 귀금속 전구체를 투여하고, 열처리하여 귀금속-전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 공기전극용 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0024] 단계 (a)에서, 상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 25 내지 90℃에서 교반하면서 상기 염기성 용액을 주입할 수 있다.

[0025] 단계 (b)에서, 상기 혼합용액에 상기 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 60 내지 90℃에서 교반하면서 열처리할 수 있다.

[0026] 상기 귀금속 전구체를 산성 용액에 용해하여 투여할 수 있다.

[0027] 단계 (c)에서, 상기 열처리가 25 내지 95℃에서 교반하면서 수행될 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (1) 바인더 100중량부, 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 공기전극용 촉매 250 내지 1,000중량부 및 전도성 탄소 매트릭스 50 내지 500 중량부를 용매에 분산하여 양극 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 양극 혼합물을 집전체 상에 도포하고, 열처리하여 공기전극을 제조하는 단계;를 포함하는 공기전극의 제조방법이 제공된다.

[0030] 단계 (2)에서, 상기 열처리가 110 내지 130℃에서 수행될 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, (ㄱ) 리튬을 포함하는 음극 상에 분리막을 적층하는 단계; (ㄴ) 상기 분리막 상에 전해질을 주입하는 단계; 및 (ㄷ) 상기 전해질이 주입된 분리막 상에 상기 공기전극을 적층하는 단계;를 포함하는 리튬-공기 전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 공기전극용 촉매는 귀금속 원소의 균일한 분포를 통해 미량의 귀금속으로 반응계면의 귀금속 밀도를 높일 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 리튬-공기전지용 공기전극은 상기 공기전극용 촉매 포함하여 촉매 활성 및 전도성이 향상될 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 리튬-공기전지는 상기 리튬-공기전지용 공기전극을 포함하여 에너지 밀도, 용량, 효율 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 모식도와 TEM/EDS 분석 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 TEM 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 TEM/EDS 분석 결과이다.

도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 성분분석결과로 TEM/EDS 이미지, ICP-AES 분석 및 XPS 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기전지의 다른 전류밀도 조건에서 수행한 충·방전 평가 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기전지의 용량-전압 프로파일과 최대 방전 후 전극표면에 존재하는 방전 생성물의 형태를 SEM으로 측정된 결과이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매의 150사이클 이후의 SEM이미지와 모식도를 나타낸 것이다.

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따른 공기전극용 촉매를 사이클 단계별로 XPS 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0038] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0039] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하

다", "함유하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0042] 이하, 본 발명의 공기전극용 촉매에 대해 설명하도록 한다.

[0044] 본 발명의 공기전극용 촉매는 귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함한다.

[0045] 상기 전이금속 산화물 입자는 Cu, Co, Ni, Fe, Mn 등을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 귀금속 입자는 Pd, Pt, Ru, Ag, Au, Ir 등을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 귀금속 입자는 평균 입경이 9 내지 11nm 이고, 상기 귀금속 입자 사이의 평균 거리가 20 내지 25nm일 수 있다. 즉, 상기 귀금속 입자는 상기 전이금속 산화물 입자 표면에 균일하게 코팅된 것일 수 있으며, 이로 인해, 본 발명의 공기전극용 촉매는 미량의 귀금속으로 반응계면의 귀금속 밀도를 높일 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 공기전극에 대해 설명하도록 한다.

[0051] 본 발명의 공기전극은 상기 귀금속 입자가 코팅된 전이금속 산화물 입자를 포함하는 공기전극용 촉매, 바인더, 집전체, 및 전도성 탄소 매트릭스를 포함한다.

[0052] 상기 바인더는 불소계 분자를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 나피온, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 집전체는 탄소 와이어, 탄소 플레이트, 탄소 입자 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 집전체는 다공성 집전체일 수 있으며, 산소가 통할 수 있는 기공을 가진 탄소, 니켈, 구리 등의 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 그 구조와 형태는 적절히 조절 가능하다.

[0054] 상기 전도성 탄소 매트릭스는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유 등을 포함할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명의 리튬-공기 전지에 대해 설명하도록 한다.

[0058] 본 발명의 리튬-공기 전지는 상기 공기전극을 포함하는 양극, 리튬을 포함하는 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 분리막 및 상기 양극과 상기 음극에 이온을 전달하기 위한 전해질을 포함한다.

[0059] 상기 분리막은 유리 섬유일 수 있으며, 상기 전해질은 리튬염 비수계 전해질일 수 있다.

[0060] 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 음극, 상기 분리막 및 상기 전해질은 리튬-공기 전지에 통상적으로 사용되는 것은 어느 것이든 가능하다.

[0062] 이하, 본 발명의 공기전극용 촉매의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0064] 먼저 전이금속 산화물 전구체를 포함하는 전이금속 산화물 전구체 용액에 염기성 용액을 주입하여 혼합용액을 제조한다(단계 a).

[0065] 상기 전이금속 산화물 전구체 용액은 전이금속 산화물 전구체를 증류수에 용해한 것일 수 있다.

- [0066] 상기 염기성 용액은 수산화기를 제공할 수 있는 것이면 어느 것이든 가능하며, NaOH, NH₄OH 등을 증류수에 용해한 것을 사용할 수 있다.
- [0067] 바람직하게는 상기 전이금속 산화물 전구체 용액을 25 내지 90℃에서 교반하면서 상기 염기성 용액을 천천히 주입할 수 있다.
- [0068] 다음으로, 상기 혼합용액에 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 열처리하여 전이금속 산화물 입자를 포함하는 전이금속 산화물 입자 용액을 제조한다(단계 b).
- [0069] 상기 혼합용액에 상기 다가알코올계 화합물을 첨가한 후, 60 내지 95℃에서 30분 내지 2시간 동안 교반하면서 열처리할 수 있다.
- [0070] 상기 다가알코올계 화합물은 D-Glucose가 가능하나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 혼합용액에 포함된 전이금속 수산화물을 전이금속 산화물로 환원시키기 위한 알코올기를 갖는 물질은 어느 것이든 가능하다.
- [0071] 마지막으로, 상기 전이금속 산화물 입자 용액에 귀금속 전구체를 투여하고, 열처리하여 귀금속-전이금속 산화물 입자를 제조한다(단계 c).
- [0072] 상기 귀금속 전구체를 산성 용액에 용해하여 투여할 수 있으며, 상기 산성용액은 HCl 용액일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 바람직하게는 상기 귀금속 전구체를 투여하고, 5 내지 10시간 동안 교반하면서 25 내지 95℃에서 열처리하여 귀금속-전이금속 산화물 입자를 제조할 수 있다. 이 때, 귀금속-전이금속 산화물은 상기 전이금속 산화물 입자의 표면에 입자 분포가 균일한 상기 귀금속 입자가 균일하게 코팅되어 있을 수 있다.
- [0075] 이하, 본 발명의 공기전극의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0077] 먼저, 바인더 100중량부, 상기 공기전극용 촉매 250 내지 1,000중량부 및 전도성 탄소 매트릭스 50 내지 500 중량부를 용매에 분산하여 양극 혼합물을 제조한다(단계 1).
- [0078] 바람직하게는 상기 공기전극용 촉매, 상기 전도성 탄소 매트릭스 및 상기 바인더는 4: 4.5: 1.5 또는 7.5:1:1.5의 질량비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 용매는 통상적으로 공기전극용 양극에 사용되는 것은 어느 것이든 가능하다.
- [0080] 상기 전도성 탄소 매트릭스는 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 어느 것이든 가능하며, 바람직하게는 상술한 전도성 탄소 매트릭스 물질을 포함할 수 있다.
- [0081] 마지막으로, 상기 양극 혼합물을 집전체 상에 도포하고, 열처리하여 공기전극을 제조한다(단계 2).
- [0082] 상기 열처리는 110 내지 130℃에서 5 내지 12시간 동안 수행될 수 있다.
- [0084] 이하, 본 발명의 리튬-공기 전지의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0085] 먼저, 리튬을 포함하는 음극 상에 분리막을 적층한다(단계 ㄱ).
- [0086] 다음으로, 상기 분리막 상에 전해질을 주입한다(단계 ㄴ).
- [0087] 바람직하게는 상기 전해질은 리튬염을 포함하는 비수계 전해질을 사용할 수 있으며, 상기 비수계 전해질은 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (TEGDME)에 리튬염을 용해시켜 제조될 수 있으며, 상기 리튬염은 리튬 트리포스페이트 (Lithium triflate, LiCF₃SO₃)일 수 있다. 그러나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 리튬-공기 전지에 사용되는 전해질은 어느 것이든 가능하다.
- [0088] 마지막으로, 상기 전해질이 주입된 분리막 상에 상기 공기전극을 적층한다(단계 ㄷ).
- [0090] [실시예]

- [0091] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 촉매 실시예: 본 발명의 공기전극용 촉매의 제조(2STEP Pd/Cu₂O)
- [0094] 둥근 바닥 플라스크에 CuCl₂ 0.825g과 증류수 50ml를 넣고, 균일한 용액을 제조한다. NaOH 1.2g와 증류수 10ml를 초음파 파쇄기를 이용해 완전히 용해시켜 NaOH 용액을 제조한다. 오일배스에 상기 둥근 플라스크를 위치시키고 90℃의 온도에서 교반하면서 상기 NaOH 용액을 천천히 주입한다. 다음으로 D-Glucose 0.2g을 상기 둥근 플라스크에 넣고, 90℃에서 1시간 동안 교반하여 팔면체의 산화구리(Cu₂O) 입자(결정)를 얻을 수 있으며, 이에 대한 모식도와 사진을 도 1의 (a)에 나타내었다.
- [0095] 다음으로, 상기 둥근 플라스크에 H₂PdCl₄ (PdCl₂:HCl = 1:2) 용액을 0.25ml 투여하고 6시간 동안 90℃에서 교반하여 Pd-Cu₂O 입자(2STEP Pd/Cu₂O)를 얻을 수 있었다. 이는 도 1의 (c)에 나타내었으며, 이온 치환을 통해 Cu₂O의 표면에 균일하게 Pd가 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 이후, 오일배스에서 둥근 플라스크를 건져내고 1시간의 휴지를 시행하고, 휴지가 끝난 용액을 원심분리기를 사용(3000 rpm, 10분)하여 용매와 용질을 분리한다. 다음으로, 용매를 버린 뒤 용질은 새로운 증류수로 채우고 분산시키고, 원심분리하는 동일한 과정을 3회 수행한 후에, 분리된 용질에 새로운 에탄올을 채우고 분산시킨 후 원심분리하는 과정을 2회 반복하여 불순물을 제거하였다.
- [0097] 마지막으로, 분리된 용질을 진공 오븐에서 60℃의 온도로 12시간 이상 건조하여 촉매를 수득한다.
- [0099] 공기전극 실시예: 본 발명의 공기전극의 제조(2STEP Pd/Cu₂O 사용)
- [0100] 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매, 케첸 블랙 및 PVDF-HFP (Poly vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)를 4: 4.5: 1.5의 질량비로 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물 0.0375g을 NMP 용매 160 μL에 분산시켜 양극 혼합물을 제조하였다.
- [0101] 상기 양극 혼합물을 다공성 탄소지(집전체) 상에 도포하고, 120℃에서 5시간 동안 열처리 하여 공기전극을 제조하였다.
- [0103] 리튬-공기 전지 실시예: 본 발명의 리튬-공기 전지의 제조(2STEP Pd/Cu₂O 사용)
- [0104] 리튬금속 상에 유리 섬유 분리막을 적층하고, 1M LiCF₃SO₃이 용해된 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGDM E)를 포함하는 리튬염 비수계 전해질을 주입하였다. 다음으로, 상기 분리막 상에 상기 공기전극을 적층하여 리튬-공기 전지를 제조하였다.
- [0106] 촉매 비교예 1: 산화구리 촉매(Cu₂O without Pd)
- [0107] Pt를 첨가하지 않은 산화구리를 공기전극용 촉매로 사용하였다.
- [0109] 촉매 비교예 2: Pd가 무작위 응집된 Pd-Cu₂O 입자 촉매(1STEP Pd/Cu₂O)
- [0110] 둥근 바닥 플라스크에 CuCl₂ 0.825g과 증류수 50ml를 넣고, 균일한 용액을 제조한다. NaOH 1.2g와 증류수 10ml를 초음파 파쇄기를 이용해 완전히 용해시켜 NaOH 용액을 제조한다. 오일배스에 상기 둥근 플라스크를 위치시키고 75℃의 온도에서 교반하면서 상기 NaOH 용액을 천천히 주입한다. 다음으로 D-Glucose 0.2g과 H₂PdCl₄ (PdCl₂:HCl = 1:2) 용액을 0.25ml를 상기 둥근 플라스크에 넣고, 90℃에서 7시간 동안 교반하여 Pd-Cu₂O 입자(1STEP Pd/Cu₂O)를 얻을 수 있으며, 이를 도 1의 (b)에 나타내었다. 도면을 참고하면, Cu₂O의 표면에 Pd가 무작

위로 응집된 것을 확인할 수 있다.

[0111] 이후, 불순물을 제거하고 촉매를 수득하는 과정은 촉매 실시예와 동일한 방법으로 수행하였다.

[0113] 공기전극 비교예 1: 산화구리 촉매(Cu_2O without Pd) 사용

[0114] 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매 대신에 Pd를 첨가하지 않은 산화구리를 사용한 것을 제외하고는 상기 공기전극 실시예와 동일한 방법으로 공기전극을 제조하였다.

[0116] 공기전극 비교예 2: Pd가 무작위 응집된 Pd- Cu_2O 입자 촉매(1STEP Pd/ Cu_2O) 사용

[0117] 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매 대신에 Cu_2O 입자 표면에 Pd가 무작위로 응집된 Pd- Cu_2O 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 공기전극 실시예와 동일한 방법으로 공기전극을 제조하였다.

[0119] 리튬-공기 전지 비교예 1: 산화구리 촉매(Cu_2O without Pd) 사용

[0120] 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매 대신에 Pd를 첨가하지 않은 산화구리를 사용한 것을 제외하고는 상기 리튬-공기 전지 실시예와 동일한 방법으로 공기전극을 제조하였다.

[0122] 리튬-공기 전지 비교예 2: Pd가 무작위 응집된 Pd- Cu_2O 입자 촉매(1STEP Pd/ Cu_2O) 사용

[0123] 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매 대신에 Cu_2O 입자 표면에 Pd가 무작위로 응집된 Pd- Cu_2O 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 리튬-공기 전지 실시예와 동일한 방법으로 공기전극을 제조하였다.

[0125] [시험예]

[0127] 시험예 1: 촉매의 결정성 확인

[0128] 도 2는 촉매 실시예, 촉매 비교예 1, 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 결정성을 확인하기 위해 XRD 패턴을 분석한 결과이다.

[0129] 도 2를 참고하면, 촉매 실시예, 촉매 비교예 1, 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매 모두 동일한 결정구조를 지니고 있음이 확인되었다.

[0131] 시험예 2: 촉매의 결정구조 및 팔라듐 합성 상태 확인

[0132] 도 3은 촉매 실시예, 촉매 비교예 1, 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 결정구조와 팔라듐의 합성 상태를 확인하기 위하여 TEM 분석을 진행한 결과이다.

[0133] 도 3을 참고하면, 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매는 산화구리 위에 팔라듐이 합성된 이종구조(Hetero-structure)를 가지며, SAED 분석을 통해 다결정(Polycrystalline)의 팔라듐이 단결정 산화구리 위에 합성된 모습이 관찰되었다. 또한, 팔라듐이 산화구리 표면에 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있다.

[0134] 촉매 비교예 1에 따라 제조된 촉매는 산화구리 입자 1개의 TEM 이미지, 표면 확대 이미지, 전자 패턴(SAED) 분석을 통해 단결정 구조의 산화구리(Cu_2O)가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매는 산화구리 상에 팔라듐이 합성된 이종구조(Hetero-structure)를 가지며, SAED 분석을 통해 다결정(Polycrystalline)의 팔라듐 나노입자가 다결정 산화구리 위에 합성된 모습이 관찰되었다. 또한, 팔라듐이 응집되어있는 것을 확인할 수 있다.

- [0137] 시험예 3: 팔라듐 표면특성 확인
- [0138] 도 4는 촉매 실시예 및 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 TEM/EDS 분석결과이다.
- [0139] 도 4를 참고하면, 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매는 Pd가 산화구리와 의 계면에 고르게 분포하고 있는 것이 관찰되었다. 이에 반해, 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매는 Pd가 산화구리와 의 계면에서 무작위로 응집되어 있는 것이 관찰되었다.
- [0141] 시험예 4: 팔라듐 원소 조성비율 및 표면 함량 확인
- [0142] 도 5 및 도 6은 촉매 실시예 및 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 ICP-AES 분석과 XPS 분석결과이다.
- [0143] 도 5의 (a)를 참고하면, 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매는 팔라듐이 불균일한 크기로 성장한 후, 응집하여 0~50nm 사이의 입자간 거리를 가져, 무작위적인 분포를 갖는 것을 알 수 있었다. 이에 반해, 도 2의 (b)를 참고하면 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매는 팔라듐이 10nm 이하로 성장한 후, 팔라듐 입자 사이가 20 내지 25 nm 정도 떨어진 분포를 가지며, 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다.
- [0144] 도 6의 (a)를 참고하면, 유도결합플라즈마 원자방출분광법의 실험 결과 촉매 실시예 및 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매는 Pd 비율이 거의 유사한 수치를 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0145] 또한, 도 6의 (b)를 참고하면, XPS분석 결과 촉매 실시예 및 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매에 포함된 팔라듐은 금속 형태로 존재하고 있으며, 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매의 팔라듐의 피크가 더욱 강하게 나타나므로, 팔라듐의 표면 함량이 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매에 비해 더욱 높은 것을 알 수 있었다.
- [0146] 따라서, 같은 양의 Pd를 사용하여도, 촉매 표면에 Pd가 3배 이상 코팅된 것을 확인할 수 있었다.
- [0148] 시험예 5: 리튬-공기 전지 에너지 효율 및 수명 평가
- [0149] 도 7은 리튬-공기 전지 실시예 및 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지로 서로 다른 전류밀도 조건에서 충·방전 평가를 진행한 결과이다.
- [0150] 도 7의 (a)를 참고하면, 모든 전류밀도 구간에서 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 에너지 효율이 우수하게 관찰되었으며, 이러한 경향은 전류밀도가 높은 구간에서 뚜렷한 것이 확인되었다.
- [0151] 또한, 도 7의 (b)를 참고하면, 200mA/gcarbon 조건에서 수명특성을 비교한 결과, 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지가 더욱 우수한 에너지효율과 안정적인 수명특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0153] 시험예 6: 최대 방전용량 및 방전 생성물의 비교
- [0154] 도 8은 리튬-공기 전지 실시예, 리튬-공기 전지 비교예 1 및 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 최대 방전용량 및 방전 생성물을 비교한 결과이다.
- [0155] 도 8의 (a)를 참고하면, 전류밀도 200mA/gcarbon의 조건에서 2 ~ 4.5V 전압 범위 내에서 용량-전압 프로파일을 측정한 결과, 팔라듐이 고르게 분포된 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 최대 방전 용량이 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 최대 방전 용량 보다 높게 측정되었다.
- [0156] (b)를 참고하면, 리튬-공기 전지 비교예 1에 따라 제조된 리튬-공기 전지는 방전 생성물이 산화구리 표면위로 생성된 것을 확인할 수 있으며, 산화구리 표면에 촉매 활성 영역이 부족하여 용량이 낮은 것으로 측정된다.
- [0157] (c)를 참고하면, 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지는 산화구리 표면에 응집된 팔라듐위로 리튬산화물의 핵성장 (Growth) 위주의 거동을 보여 리튬산화물이 두껍게 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 리튬-공기 전지 비교예 1에 비해 높은 용량을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0158] (d)를 참고하면, 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지는 산화구리표면에 균일하게 분포된 팔라듐 위로 방전 생성물이 핵생성(Nucleation) 위주의 거동을 보여 촉매 표면 전체에 고르게 생성되어 있는 것을

관찰할 수 있었으며, 확장된 팔라듐 촉매 계면을 통해 많은 양의 방전 생성물이 형성되고 이로 인해 가장 높은 용량을 갖는 것이 확인되었다.

[0160] 시험예 7: 촉매 안정성 비교(SEM 분석)

[0161] 도 9는 리튬-공기 전지 실시예 및 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 150사이클 이후 전극의 SEM이미지와 모식도이다.

[0162] 도 9의 (a)를 참고하면, 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지는 150사이클 이후에 팔라듐이 산화구리에서 분리되어 구멍이 생성됨과 함께 산화 구리의 모양이 다소 변질된 모습이다.

[0163] (b)를 참고하면, 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지는 150사이클 이후에도 팔라듐이 산화구리에 그대로 존재하며 촉매의 모양 또한 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 균일한 Pd 분포에 따른 Li_2O_2 의 핵생성(Nucleation) 확률을 증대 시키는 한편 핵성장(Growth)을 억제하여 높은 과전압을 필요로 하는 결정질 Li_2O_2 의 형성을 억제하였기 때문이다. 촉매가 균일하게 존재함으로써 Li_2O_2 와의 반응에서 전기화학적 스트레스를 효과적으로 분산하여 촉매의 퇴화를 늦춘 것으로 판단된다.

[0165] 시험예 8: 촉매 안정성 비교(XPS 분석)

[0166] 도 10은 리튬-공기 전지 실시예 및 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지의 사이클 단계별로 측정된 XPS측정 결과이다. 도 9의 a, b, c에서 Pristine은 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 측정 결과이고, 이외의 데이터는 리튬-공기 전지 비교예 2에 따라 제조된 리튬-공기 전지로 충·방전을 진행한 후 측정된 결과이다. 도 9의 d, e, f에서 Pristine은 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매의 측정 결과이고, 이외의 데이터는 리튬-공기 전지 실시예에 따라 제조된 리튬-공기 전지로 충·방전을 진행한 후 측정된 결과이다.

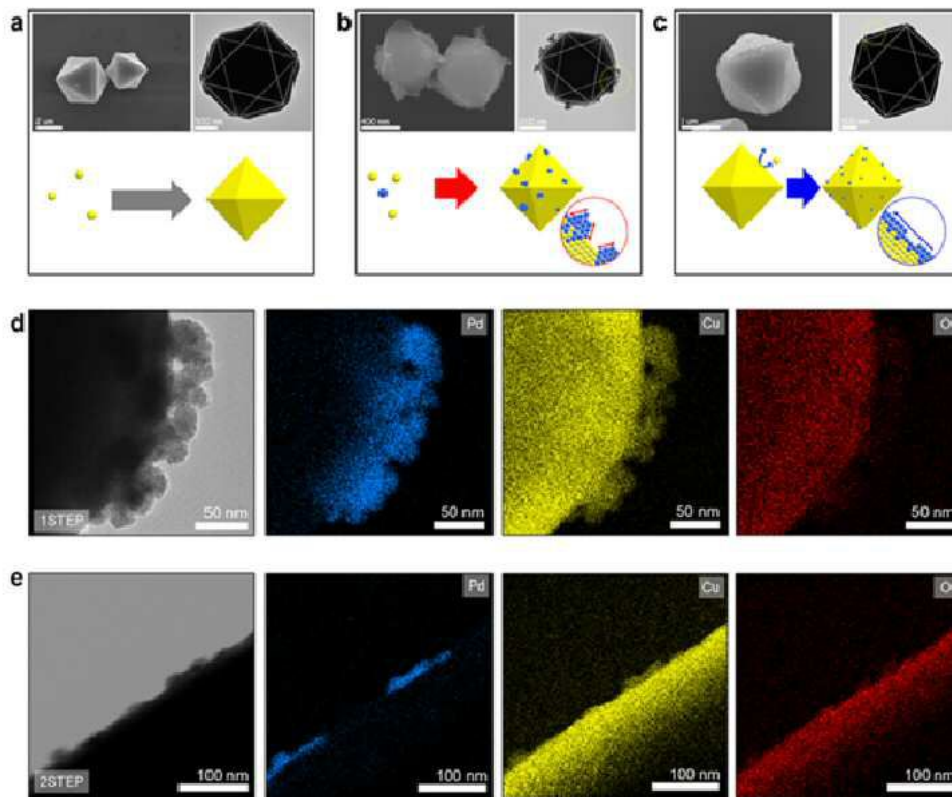
[0167] 도 10의 a를 참고하면, 사이클 초기에 뚜렷하게 관찰되던 팔라듐은 150사이클 이후 피크 상실되었으며, 촉매 기능을 상실한 것으로 확인된다. b와 c를 참고하면, 산화구리(Cu_2O)의 피크가 감소한 것을 알 수 있으며, 촉매 활성의 퇴화로 인해 고체산화물의 축적이 일어난 것으로 판단된다. 이를 통해 촉매 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 경우 전기화학적 안정성이 150사이클 동안 유지되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0168] d를 참고하면, 사이클 초기부터 150사이클 이후에도 뚜렷한 팔라듐 피크를 보여주고 있으며, 이를 통해 Pd이 촉매 전극에 안정적으로 결합하고 있음을 알 수 있다. e와 f를 참고하면, 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매는 산화구리의 피크가 유지되는 것을 나타냈으며, 따라서 팔라듐 뿐만 아니라 산화구리 촉매 또한 안정적으로 유지되고 있는 것을 확인할 수 있다.

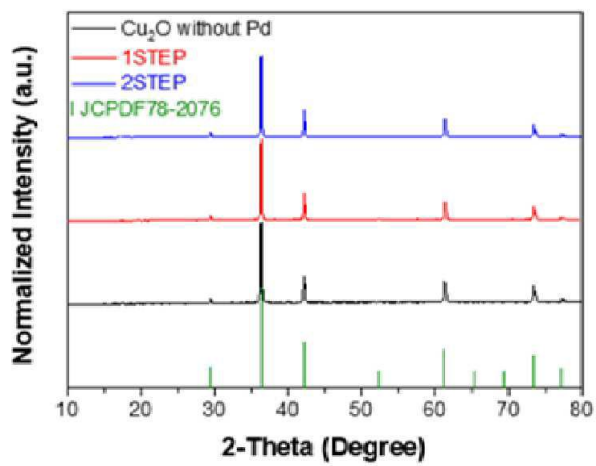
[0170] 상술한 시험예를 종합해보면, 촉매 실시예에 따라 제조된 촉매는 팔라듐이 산화구리 표면에 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있으며 이를 바탕으로 방전 생성물의 균일한 핵생성(nucleation)을 유도하고, 방전 생성물의 과도한 성장(growth)을 억제하는 한편 촉매 표면에 고르게 생성될 수 있도록 유도하는 것을 알 수 있었다. 즉, 촉매 표면에 균일하게 생성된 방전 생성물은 충방전 과정에서 전기화학적 스트레스가 특정 지역에 국부적으로 가해지는 것을 억제하고 촉매 전체로 균일하게 분포하여 촉매의 전체적인 안정성 및 전지의 수명특성을 크게 향상시키는 것으로 판단된다.

도면

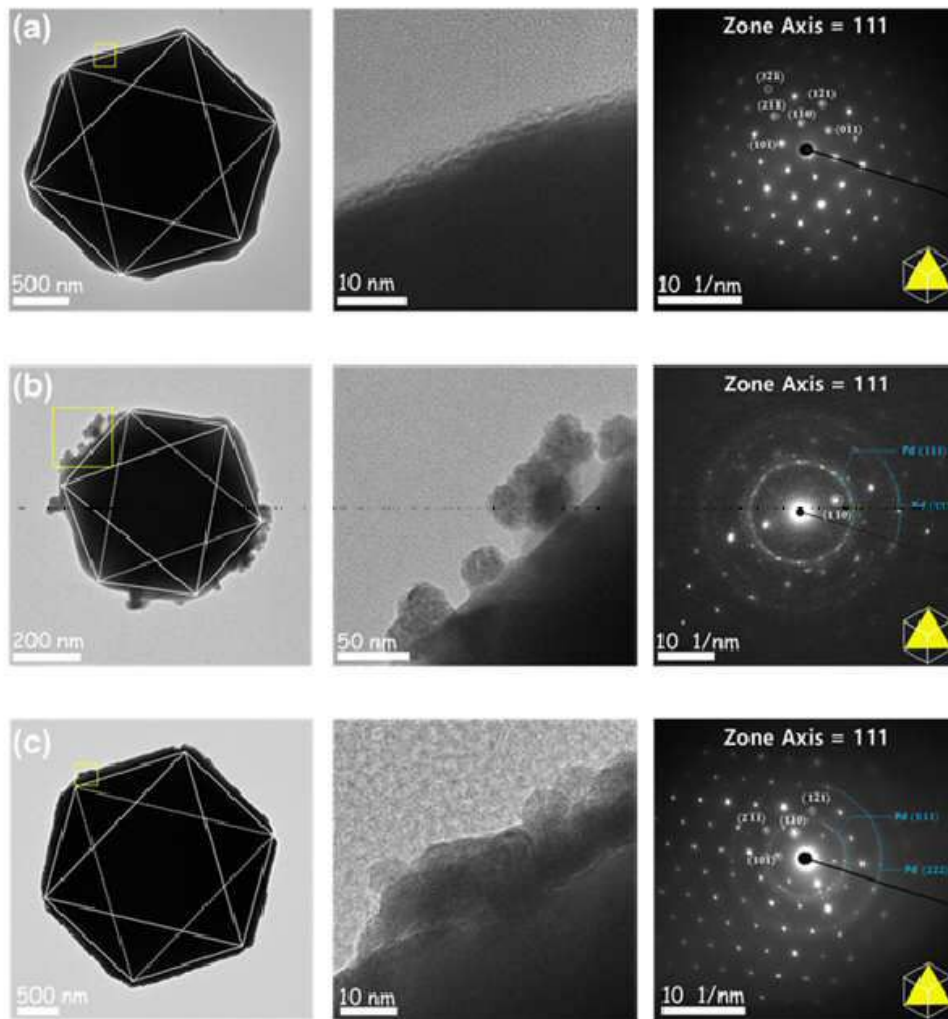
도면1



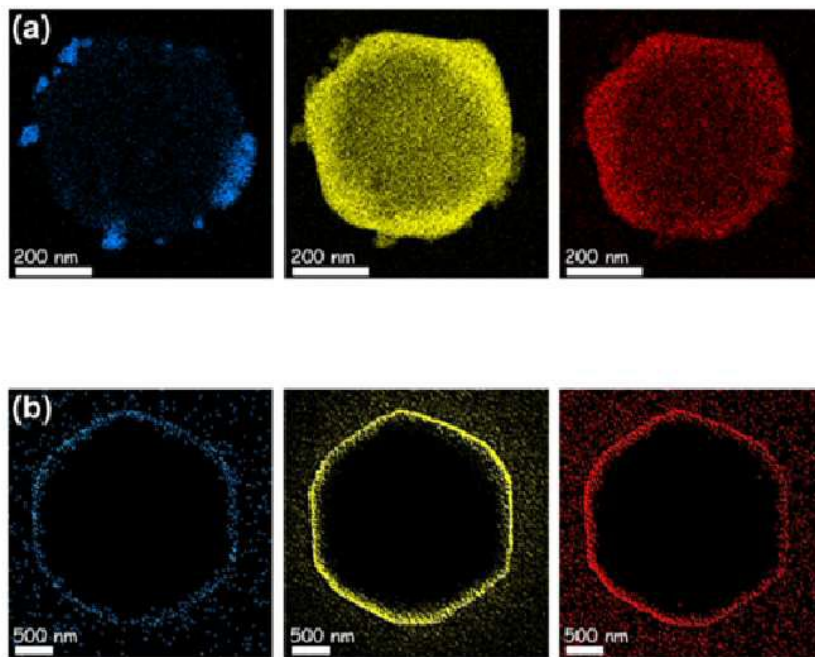
도면2



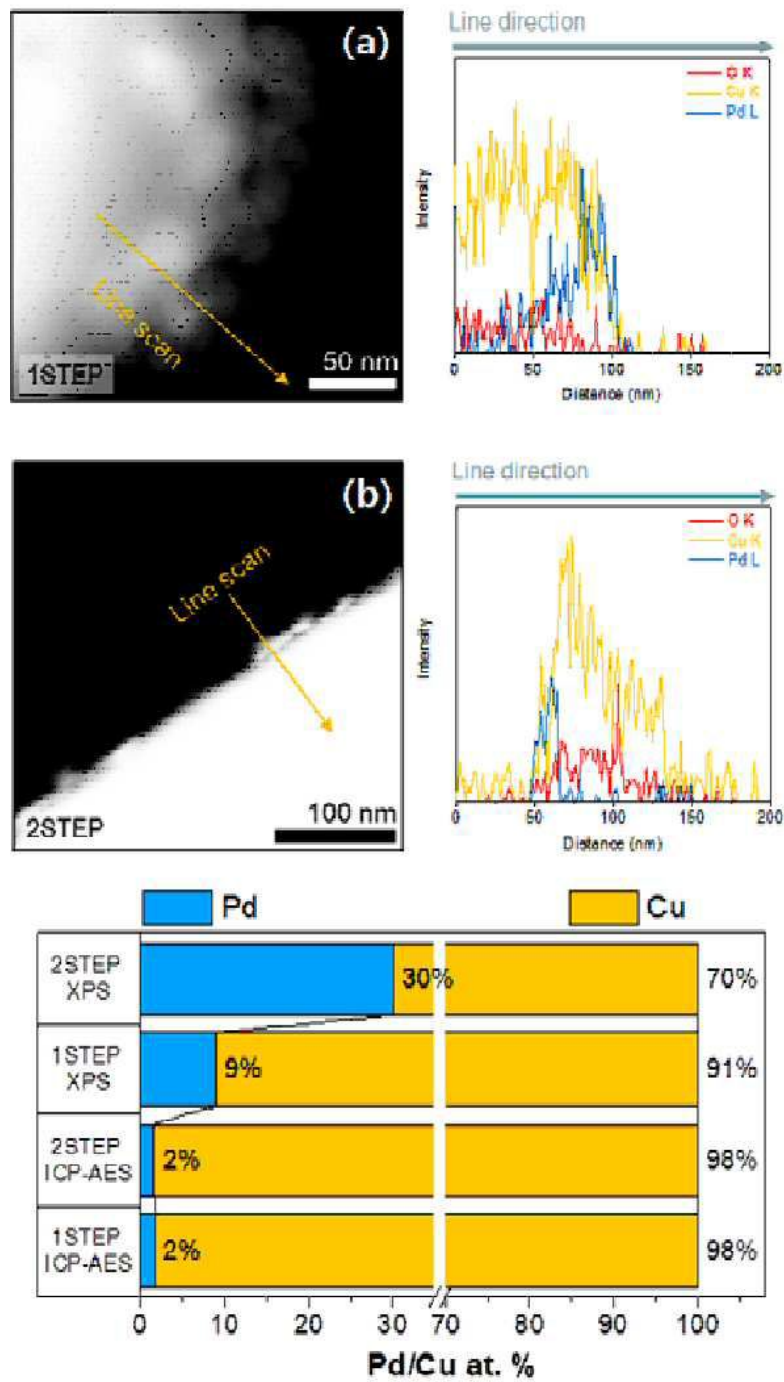
도면3



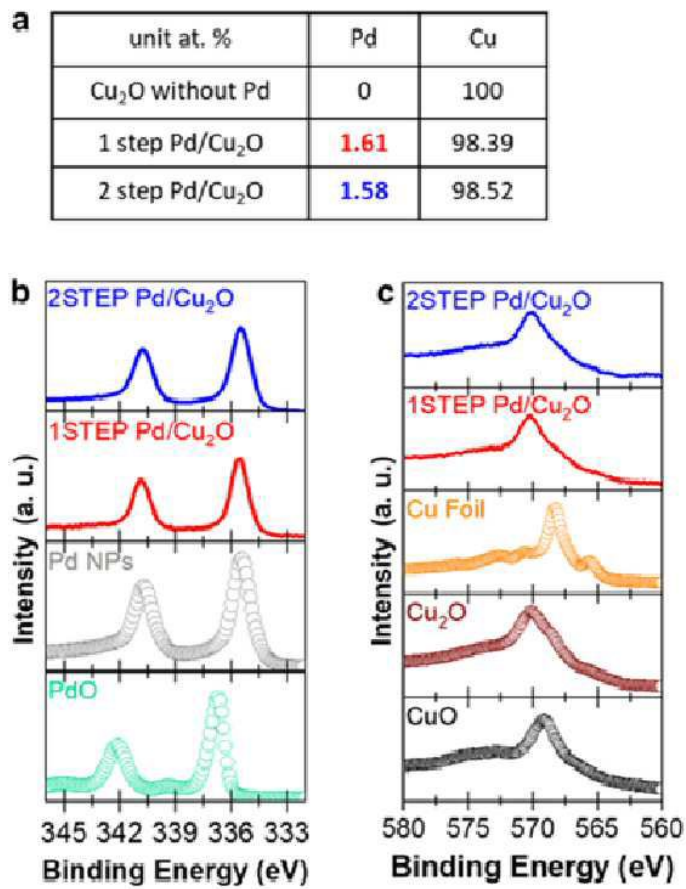
도면4



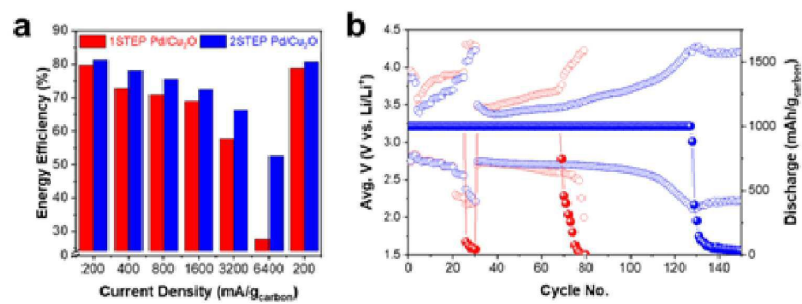
도면5



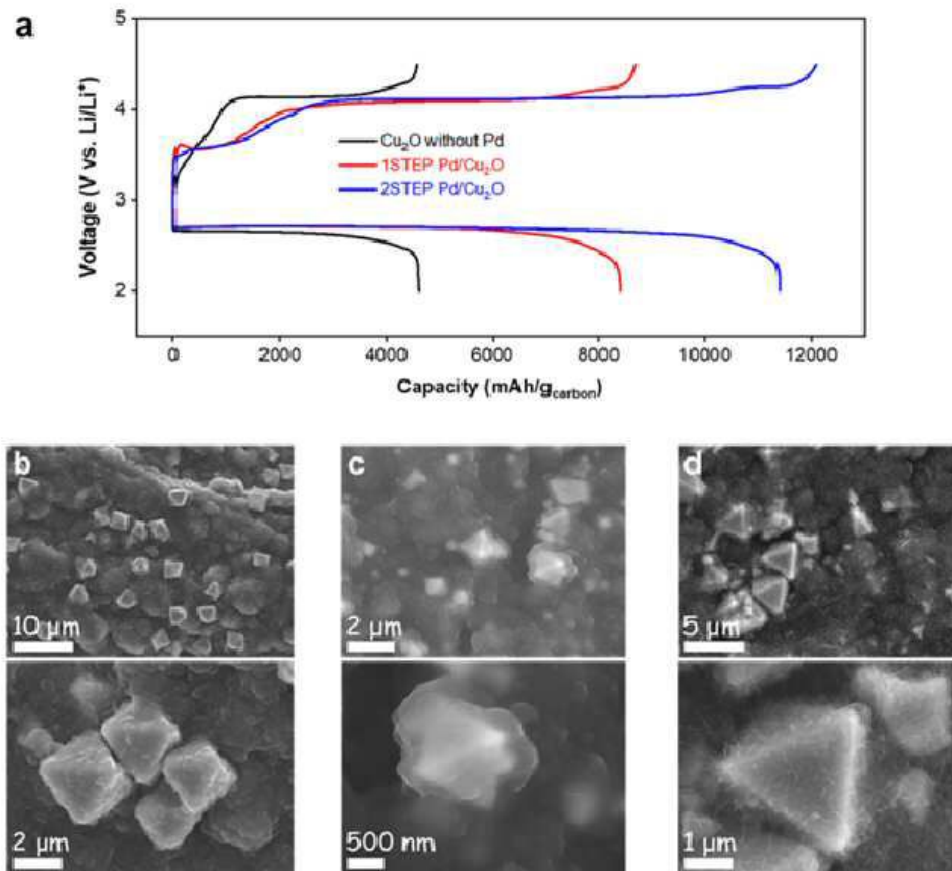
도면6



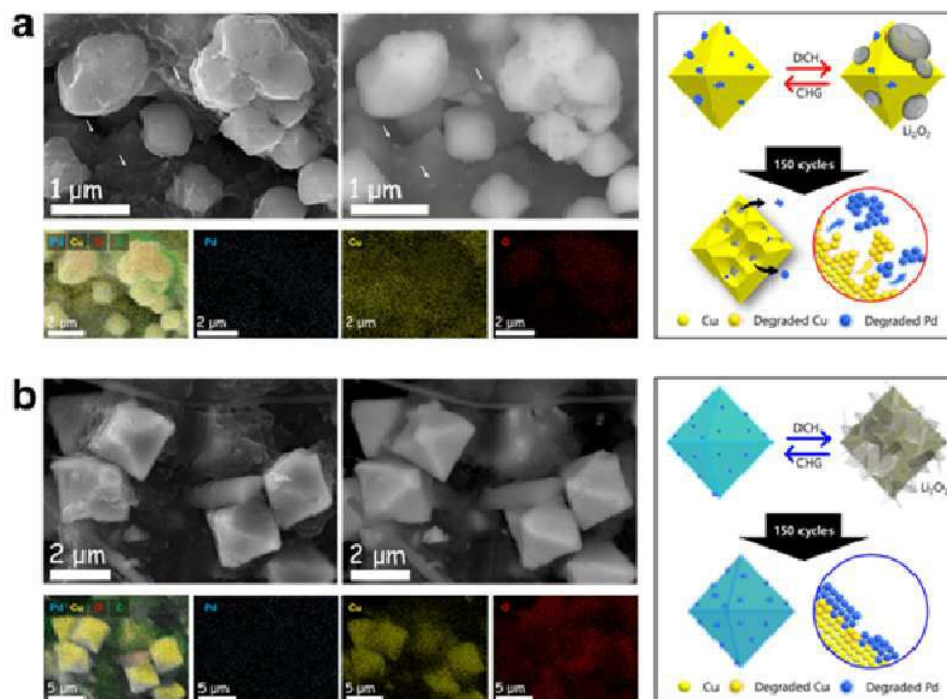
도면7



도면8



도면9



도면10

