



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0137517

(43) 공개일자 2020년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/90 (2013.01)

H01M 12/08 (2019.01)

(21) 출원번호 10-2019-0064014

(22) 출원일자 2019년05월30일

심사청구일자 2019년05월30일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김동완

서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43, 102동 608호

주보배

서울특별시 마포구 포은로 34, 707호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

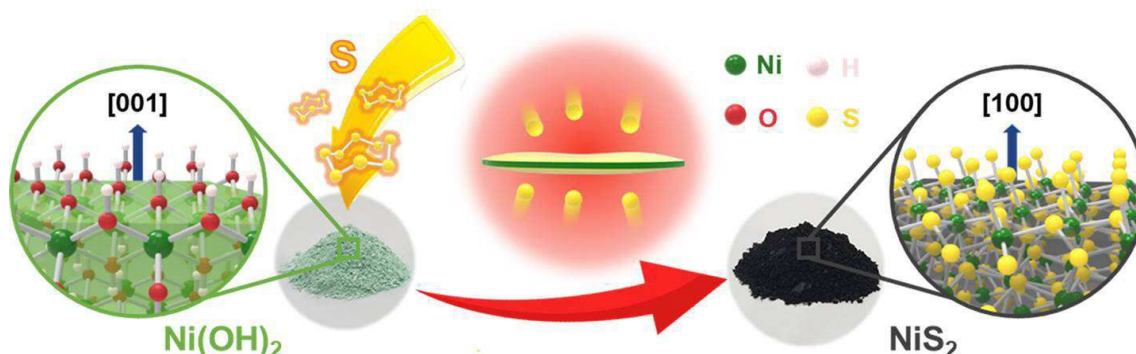
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산소 환원 및 발생 반응용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산소 환원 및 발생 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 산소 환원 및 발생 반응용 촉매는 복수의 NiS_2 (니켈-황)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 NiS_2 나노시트(nanosheet)로 이루어진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송희조

서울특별시 송파구 올림픽로45길 12, 5동 401호

윤현석

서울특별시 동대문구 회기로4길 37-2, 206호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083081
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구
기 여 율	40/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092624
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	폐수 처리용 귀금속 저감, 신규 고효율 전기촉매 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711089359
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	하이퍼 이온/전하 전도형 소재 디자인 및 혁신 계층 나노 엔지니어링
기 여 율	20/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 NiS_2 (니켈-황)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 NiS_2 나노시트(nanosheet)로 이루어진 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매는 리튬공기전지 양극용 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 NiS_2 나노시트(nanosheet)는 단결정 구조인 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 NiS_2 나노시트(nanosheet)는 {200} 결정면이 노출된 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 5

복수의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (니켈-수산화물)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트(nanosheet) 전구체를 합성하는 단계; 및

상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 황(S)을 반응시켜, NiS_2 (니켈-황) 나노시트를 합성하는 단계;를 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체 합성 단계는,

니켈 아세테이트(nickel acetate)가 탈이온수에 용해된 용액에, 암모니아 수용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 수열합성하는 단계;를 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 수열합성 단계 이후에, 세정액으로 세정하고 건조하는 단계;를 더 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 혼합용액 제조 단계에서, 상기 혼합용액의 pH가 9 ~ 11이 되도록 상기 암모니아 수용액을 첨가하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 수열합성 단계는, 160 ~ 210 °C에서 수열합성하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 NiS_2 나노시트 합성 단계는, 상기 황 분말을 열처리하여, 기화된 상기 황과 상기 Ni(OH)_2 나노시트 전구체가 반응하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 NiS_2 나노시트 합성 단계에서, 상기 Ni(OH)_2 나노시트 전구체와 상기 황 분말의 몰비율(molar ratio)은 1:5 ~ 25인 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 열처리는 350 ~ 550 °C로 실행되는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이차원 구조의 NiS_2 나노시트를 합성하고, 이를 리튬공기전지 양극용 촉매로 사용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화석연료의 고갈이나 고유가 등에 따른 대책 마련의 일환으로서 에너지 저장기술에 관한 관심이 증대되면서, 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 금속공기전지는 공기 중의 산소를 무제한으로 공급받기 때문에 다른 이차전지와 비교하여 에너지밀도가 뛰어나다. 그 중에서도 음극으로 리튬(Li)을 사용하는 리튬공기전지는 리튬이온이차전지 이후 차세대 이차전지 중 가장 높은 에너지 밀도를 가지는 것으로 평가되고 있다. 리튬

공기전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성되는데, 방전 시에는 음극의 리튬금속이 산화되어 생성된 리튬이온과 전자가 각각 전해질과 도선을 통해 양극으로 이동하고, 양극에서는 산소가 전자에 의해 환원되어 Li_2O_2 를 형성한다. 충전 시에는 이와 반대의 반응이 진행되어, 양극에서는 리튬화합물이 분해되어 산소 기체가 발생하고, 음극에서는 리튬이온의 환원반응이 일어난다.

[0004] 이렇게 리튬공기전지의 양극에서는 방전 시에는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 일어나고, 충전 시에는 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)이 일어난다. 그런데 현재까지 개발된 종래 리튬공기전지의 문제는 산소환원반응과 산소발생반응 사이의 과전압 차이를 줄이지 못하여 상대적으로 높은 전기활성을 나타내지 못하는 데 있다. 이는 방전 시 발생하는 방전생성물(Li_2O_2)과 가장 큰 연관이 있다. 방전 시 산소환원반응으로 생성된 고체 방전생성물이 전극 표면에 형성되고 방전이 진행됨에 따라 방전생성물이 전극 표면을 덮게 되고, 어느 두께 이상이 되면 리튬이온과 산소가 전극 표면에 접촉하는 것을 막아 방전반응이 더 이상 진행되지 못한다. 더욱이 상기 방전생성물은 전기전도도가 매우 낮기 때문에 충전 시 방전생성물의 분해과정에서 더 많은 에너지가 요구된다. 이로 인해 실제로 얻을 수 있는 리튬공기전지의 최대 용량 및 에너지 효율은 전극의 특성에 따라 많은 영향을 받을 수밖에 없다.

[0005] 이러한 산소환원반응과 산소발생반응 사이의 과전압을 감소시키기 위해 양극에 촉매 사용이 필요한데, 종래 촉매는 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 백금(Pt)과 같은 귀금속을 주로 사용하므로 제조 단가가 높아 상용화가 어렵다.

[0006] 이에 고활성 및 고안정성을 갖는 저가형 신규 촉매의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0039755 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 이차원 구조의 니켈-황 기반 산소 환원/발생 반응용 양기능성 촉매를 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 수열합성을 통해 이차원 구조의 니켈-수산화물 전구체를 합성하고, 고상/기상 반응을 통해 니켈-황 촉매를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매는 복수의 NiS_2 (니켈-황)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 NiS_2 나노시트(nanosheet)로 이루어진다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매에 있어서, 상기 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매는 리튬공기전지 양극용일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매에 있어서, 상기 NiS_2 나노시트(nanosheet)는 단결정 구조일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매에 있어서, 상기 NiS_2 나노시트(nanosheet)는 {200} 결정면이 노출될 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법은 복수의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (니켈-수산화

물)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트(nanosheet) 전구체를 합성하는 단계; 및 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 황(S)을 반응시켜, NiS_2 (니켈-황) 나노시트를 합성하는 단계;를 포함한다.

- [0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체 합성 단계는, 니켈 아세테이트(nickel acetate)가 탈이온수에 용해된 용액에, 암모니아 수용액을 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 수열합성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 수열합성 단계 이후에, 세정액으로 세정하고 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 혼합용액 제조 단계에서, 상기 혼합용액의 pH가 9 ~ 11이 되도록 상기 암모니아 수용액을 첨가할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 수열합성 단계는, 160 ~ 210 °C에서 수열합성할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 NiS_2 나노시트 합성 단계는, 상기 황 분말을 열처리하여, 기화된 상기 황과 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체가 반응할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 NiS_2 나노시트 합성 단계에서, 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 상기 황 분말의 몰비율(molar ratio)은 1:5 ~ 25일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 열처리는 350 ~ 550 °C로 실행될 수 있다.

- [0025] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0026] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 구조적 제어를 통해 촉매 활성 면적을 높임과 동시에 고활성 특정 면방향이 노출된 NiS_2 촉매를 제공함으로써, 리튬공기전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 이차원 구조의 고활성 및 고안정성의 저가형 NiS_2 촉매를 간단한 공정으로 대량생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법을 도시한 모식도이다.
- 도 2a 내지 도 2c는 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다.
- 도 3a 내지 도 3e는 실시예에 따라 제조된 NiS_2 촉매의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 패턴이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 TEM(transmission electron microscope) 이미지, 고해상도 TEM(high-resolution TEM) 이미지, 및 FFT(fast Fourier transform) 패턴이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬공기전지의 산소 환원/발생 반응(ORR/OER) 분석 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬공기전지의 성능 비교 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬공기전지의 방전 및 충전 후의 NiS_2 촉매의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬공기전지의 사이클 안정성을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 NiS_2 촉매와 기존 전이금속-황 조성의 수명 특성 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 본 발명의 일실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매는, 복수의 NiS_2 (니켈-황)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 NiS_2 나노시트(nanosheet)로 이루어진다.

[0036] 본 발명은 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)용 양기능성 촉매에 관한 것으로서, 리튬공기전지의 양극용 촉매로 제공될 수 있다. 리튬공기전지의 방전 시에는 음극의 리튬금속이 산화되어 생성된 리튬이온과 전자가 양극으로 이동하고, 양극에서 산소가 전자에 의해 환원되어 Li_2O_2 를 형성하며, 충전 시에는 이와 반대로 양극에서 리튬화합물이 분해되어 산소 기체가 발생하고, 음극에서는 리튬이온의 환원반응이 일어난다. 이러한 리튬공기전지는 리튬이온이차전지 이후 차세대 이차전지 중 가장 높은 에너지 밀도를 가지는 것으로 평가되고 있지만, 종래 리튬공기전지는 산소환원반응과 산소발생반응 사이의 과전압 차이를 줄이지 못하여 상대적으로 높은 전기활성을 나타내지 못하고, 이러한 과전압을 감소시키기 위한 종래 촉매는 주로 금이나 백금과 같은 귀금속 촉매를 주로 사용하므로 제조 단가가 높아 상용화에 한계가 있다. 이에 종래 리튬공기전지의 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 본 발명에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매가 안출되었다.

[0038] 구체적으로, 본 발명에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매는 NiS_2 나노시트(nanosheet)로 이루어진다. 여기서, NiS_2 나노시트는 복수의 NiS_2 (니켈-황) 화합물이 2차원 구조로 상호 결합 배열되어 나노시트 형태로 형성된다. 니켈-황 조성인 NiS_2 는 높은 촉매활성도를 지닌 저가형 촉매로서, 비교적 높은 산소발생반응을 보이므로, 산소 환원 및 산소 발생 반응용 양기능성 촉매로 활용 가능하다. 또한, 이러한 NiS_2 나노시트 촉매는 구조적 제어를 통해 나노시트 형태의 이차원 구조로 형성되어 높은 촉매 활성 면적을 가진다.

[0039] 또한, NiS_2 나노시트 촉매는 고효율 특정 면방향 노출을 제어함으로써, 높은 산소 환원 및 산소 발생 반응과, 동시에 장시간 촉매 안정성을 가질 수 있는데, 이러한 NiS_2 나노시트 촉매는 단결정 NiS_2 촉매로서, {200} 결정면이 노출될 수 있다.

[0040] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 구조적 제어를 통해 촉매 활성 면적을 높임과 동시에 고효율 특정 면방향이 노

출된 NiS_2 촉매를 제공함으로써, 높은 용량 및 안정성을 갖는 리튬공기전지를 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 NiS_2 촉매는 리튬이온과 산소와의 가역적인 환원/산화 반응의 활성화도 및 사이클 안정성을 향상시킨다. 또한, 종래 금이나 백금 등과 같은 귀금속 촉매에 비해 고활성을 갖는 저가형 신규 촉매로서 상용화에 유리하고, 나아가 후술하는 방법에 의해 간단하게 제조 가능하므로 저가로 대량생산이 가능하여 향후 리튬공기전지의 상용화에 기여할 것으로 예상된다.

[0042] 상기 NiS_2 촉매는 아래의 방법에 따라 제조될 수 있다. 도 1은 본 발명에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법을 도시한 모식도로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에 따른 산소 환원 및 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법은, 복수의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (니켈-수산화물)가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트(nanosheet) 전구체를 합성하는 단계: 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 황(S)을 반응시켜, NiS_2 (니켈-황) 나노시트를 합성하는 단계;를 포함한다.

[0044] 본 발명에 따른 NiS_2 나노시트 촉매는, 먼저 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체를 합성한 후에, 그 전구체와 황을 반응시켜 합성할 수 있다.

[0045] 먼저, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체를 합성하기 위해서는, 니켈 아세테이트(nickel acetate)를 탈이온수에 용해시켜 니켈 아세테이트 용액을 제조하고, 그 용액에 암모니아 수용액을 첨가하여 혼합용액을 제조한다. 이때, 혼합용액의 pH가 9 ~ 11이 되도록, 암모니아 수용액을 첨가하는데, 바람직하게는 pH 9.0 ~ 9.3, 보다 바람직하게는 pH 9.1 ~ 9.2가 적절하다.

[0046] 다음, 제조된 혼합용액을 수열합성한다. 이때, 수열합성은 160 ~ 210 °C에서 3 ~ 13 시간 동안 실행할 수 있다. 바람직하게는 170 ~ 200 °C에서 4 ~ 12 시간 동안 수열합성하는 것이 적절하다.

[0047] 수열합성이 종료되면, 물, 에탄올 등과 같은 세정액을 이용하여 세정 및 건조 공정을 거칠 수 있고, 이로써 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체가 합성된다. 여기서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체는 복수의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 나노시트 형태로 형성된다.

[0049] 이렇게 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체가 합성되면, 고상/기상 반응(solid/gas phase reaction)을 통해 NiS_2 (니켈-황) 나노시트를 합성할 수 있다.

[0050] 여기서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 황(S)을 반응시켜, 복수의 NiS_2 가 2차원 구조로 상호 결합 배열된 NiS_2 나노시트를 합성한다. 구체적으로, 황 분말을 열처리함으로써, 기화된 황과 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체를 반응시킬 수 있다. 일례로, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체를 튜브 퍼니스(tube furnace)의 중앙에 위치시키고, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 소정의 거리로 이격되도록 황 분말을 튜브의 상류쪽에 배치하고, 아르곤(Ar) 기체를 흘리면서 열처리할 수 있다. 여기서, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 황 분말의 이격 거리는 5 ~ 12 cm일 수 있고, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 상기 황 분말의 몰비율(molar ratio)은 1:5 ~ 25일 수 있다. 또한, 열처리온도는 350 ~ 550 °C로, 0.5 ~ 1.5 시간 동안 진행할 수 있다. 일실시예로, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트 전구체와 상기 황의 몰비율 1:20, 이격 거리 7 cm, 온도 400 °C로, 1 시간 동안 열처리할 수 있다. 다른 실시예로는, 몰비율 1:20, 이격 거리 10 cm, 온도 500 °C로, 1 시간 동안 열처리할 수 있다.

[0052] 이하에서는 구체적인 실시예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0053] 실시예 1: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 합성

[0054] 물 100 mL 용매에 니켈 아세테이트(nickel acetate) 0.08 mol을 충분히 녹인 뒤 암모니아 수용액(ammonium solution)을 넣으면서, pH 9 ~ 12 범위 내에서 여러 종류의 혼합용액을 제조하고, 각각에 대해서 140 ~ 200 °C의 온도 범위에서 10 °C씩 온도를 올려가면서, 1 시간 간격으로 4 ~ 12 시간 동안 수열합성한다. 반응이 종료되

면, 물과 에탄올로 세정 후 건조하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체를 합성한다.

[0056] 실시예 2: NiS_2 촉매 합성

[0057] 실시예 1에서 pH 9.17의 혼합용액을 170 °C에서 12 시간 동안 수열합성하여 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체를 튜브 퍼니스 중앙에 위치시키고, 황 분말을 전구체와 7 ~ 10 cm 이격되도록 1 cm 간격으로 거리를 조절하면서 아르곤 기체를 20 sccm으로 흘리며 열처리를 진행한다. 이때, 전구체와 황 분말의 몰비율(molar ratio)은 1:10과 1:20으로, 열처리 온도 범위는 400 ~ 500 °C 온도 범위에서 50 °C씩 온도를 올려가면서, 1시간 동안 진행한다. 이러한 공정을 거쳐 합성 조건(전구체와 황 분말의 몰비율 및 이격 거리, 열처리 온도)별로 여러 개의 NiS_2 촉매를 제조한다.

[0059] 실시예 3: NiS_2 촉매를 사용하는 리튬공기전지 제조

[0060] 실시예 2에 따라 제조된 NiS_2 촉매(45 wt%), Super P 카본 블랙(45 wt%), 폴리테트라 플루오르에틸렌(PTFE, 10 wt%)을 에탄올 용매에 혼합 분산시켜 전극 잉크를 제조하고, 그 전극 잉크를 로딩 중량 0.5 mg으로 니켈폼(Ni form, diameter=1 cm)에 담금코팅한 뒤 충분히 건조한다. 셀은 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 구성하고, 음극은 리튬 포일, 전해질은 1 M LiNO_3 에 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 사용한다. 산소발생반응 매개체로서 0.1 M 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시(TEMPO)를 전해질에 첨가하여 사용한다.

[0062] 실시예 4: NiS_2 촉매를 사용하는 리튬공기전지 제조

[0063] 실시예 3에서, Super P 카본 블랙을 제외하고, NiS_2 촉매(100 wt%)만을 이용해 동일한 공정으로 리튬공기전지를 제조한다.

[0065] 비교예 1: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체를 촉매로 사용하는 리튬공기전지 제조

[0066] 실시예 3에서, NiS_2 촉매 대신 실시예 1에서 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체를 촉매로, 동일 공정을 거쳐 리튬공기전지를 제조한다.

[0068] 평가예 1: 최적의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 합성 조건

[0069] 최적의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 합성 조건을 도출하기 위해서, 실시예 1에 따라 합성된 복수의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체에 대한 SEM(scanning electron microscope) 이미지 분석을 실행하였다. 도 2a 내지 도 2c는 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트의 SEM 이미지로서, 도 2a는 pH가 다른 혼합용액에 대해 200 °C로 4 시간 동안 수열합성하여 얻은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체, 도 2b는 pH 9.17의 혼합용액에 대해 200 °C에서 4 시간, 및 12 시간 수열합성하여 얻은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체, 도 2c는 pH 9.17의 혼합용액에 대해 140 °C, 170 °C 및 200 °C 각각에서 12 시간 동안 수열합성하여 얻은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 각각의 SEM 이미지이다.

[0070] 그 결과, 물 100 ml 용매에 니켈 아세테이트(nickel acetate) 0.08 mol을 충분히 녹인 뒤 암모니아 수용액(ammonium solution)을 넣어 pH를 9.1 ~ 9.2로 맞춘 뒤 170 °C에서 12 시간 동안 수열합성하고, 반응 종료 후 물과 에탄올로 세척 및 건조한 경우에, 시트 형태의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체가 보다 효과적으로 합성됨을 알 수 있다.

[0072] 평가예 2: 최적의 NiS_2 촉매 합성 조건

[0073] 최적의 NiS_2 촉매의 합성 조건을 도출하기 위해서, 실시예 2에 따라 합성된 복수의 NiS_2 촉매에 대한

SEM(scanning electron microscope) 이미지 분석을 실행하였다. 도 3a 내지 도 3e는 실시예에 따라 제조된 NiS_2 나노시트의 SEM 이미지로서, 도 3a는 전구체와 황 분말의 몰비율을 1:10 및 1:20으로 조절하고 10 cm 이격시킨 후 400 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 얻은 NiS_2 촉매, 도 3b는 몰비율 1:20으로 이격 거리를 7 cm 및 10 cm로 조절하고 400 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 얻은 NiS_2 촉매, 도 3c는 몰비율 1:20, 이격 거리 10 cm에서, 400 °C, 450 °C 및 500 °C로 1 시간 동안 열처리하여 얻은 NiS_2 촉매, 도 3d는 몰비율 1:20으로 이격 거리를 7 cm 및 10 cm로 조절하고 500 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 얻은 NiS_2 촉매, 도 3e는 몰비율을 1:10 및 1:20으로 조절하고, 이격 거리를 10 cm로 500 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 얻은 NiS_2 촉매 각각의 SEM 이미지이다.

[0074] 이에 대한 SEM 이미지로부터, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체와 황 분말의 몰비율 1:20, 이격 거리 7 ~ 10 cm로, 400 ~ 500 °C에서 1 시간 동안 열처리함으로써, 시트 형태의 NiS_2 촉매가 효과적으로 합성됨을 확인할 수 있다.

[0076] 평가예 3: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 구조 및 결합 분석

[0077] 평가예 2 및 3에서 최적의 조건으로 합성된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매에 대하여, XRD(X-ray diffraction) 패턴, SEM 이미지, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼, 및 TEM(transmission electron microscope) 이미지로부터 그 구조를 분석하였다. 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 패턴이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이며, 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 스펙트럼이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체 및 NiS_2 촉매의 TEM(transmission electron microscope) 이미지, 고해상도 TEM(high-resolution TEM) 이미지 및 FFT(fast Fourier transform) 패턴이다.

[0078] 도 4의 XRD 패턴을 참고로, 수열합성 후의 전구체는 순수한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 상을 보이며(도 4의 아래), 황과 반응 이후 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 NiS_2 로 전부 변하는 것(도 4의 위)을 알 수 있다.

[0079] 도 5의 SEM 이미지를 살펴 보면, 전구체는 얇은 시트 형태의 2차원 구조를 가지고(도 5의 좌), NiS_2 촉매는 전구체와 거의 유사한 시트 형태의 2차원 구조로 형성된다.

[0080] 화합물의 화학적 결합 상태를 XPS 분석을 통해 확인했다. 도 6에 나타난 바와 같이, Ni 2p 스펙트럼에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체, 및 NiS_2 촉매 모두에 Ni-O 결합 관련 peak가 존재했다. NiS_2 촉매의 경우는 표면이 약간 산화되어 나타날 수 있다. S 2p 스펙트럼에서 NiS_2 촉매의 경우 Ni-S 결합 관련 peak가 관찰된 반면, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체에서는 이러한 peak가 발견되지 않았는바, 치환을 통해 물질의 표면이 안정화되었음을 알 수 있다.

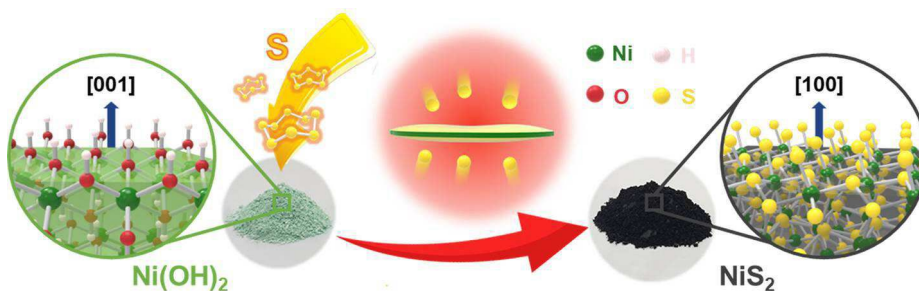
[0081] 도 7에서는 TEM 분석을 통해 결정면 방향을 확인하였다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체는 위의 SEM 이미지와 일치하는 100 ~ 200 nm 사이즈의 나노시트 형태로 형성되었다(도 7의 상측 좌). 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지(도 7의 상측 중)를 통한 분석 결과, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전구체는 연속적인 격자 줄무늬(lattice fringes)가 확인되는바, 우수한 결정도(crystallinity)를 가지는 것을 알 수 있다. 여기서, 3세트의 격자 줄무늬는 0.27 nm의 동일한 면간격(interplanar spacing)을 가지는데, 이는 hexagonal $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 구조의 (100) 결정면에 대응된다. 또한, 인접하는 격자 줄무늬 사이의 각도는 120°로 측정되었다. 한편, FFT 패턴(도 7의 상측 우)을 살펴 보면, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트는 단결정 구조로서, {001} 결정면이 노출된 것을 확인할 수 있다.

[0082] NiS_2 에 대한 TEM 이미지를 보면, 시트 형태를 가지는바(도 7의 하측 좌), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트와의 사이에서 거의 형태적 변화가 없음을 알 수 있다. HRTEM 이미지(도 7의 하측 중)에서, NiS_2 나노시트 또한 전 영역에서 선명한 격자 줄무늬와 높은 결정성을 나타냈다. 여기서, 2세트의 격자 줄무늬는 90° 각도 하에서 0.28 nm의 동일한 면간격을 가지는데, 이는 cubic NiS_2 의 {200} 결정면에 대응된다. 한편, FFT 패턴(도 7의 하측 우)을 참고하면, NiS_2 나노시트는 단결정 구조를 가지고, {200} 결정면이 노출됨을 알 수 있다.

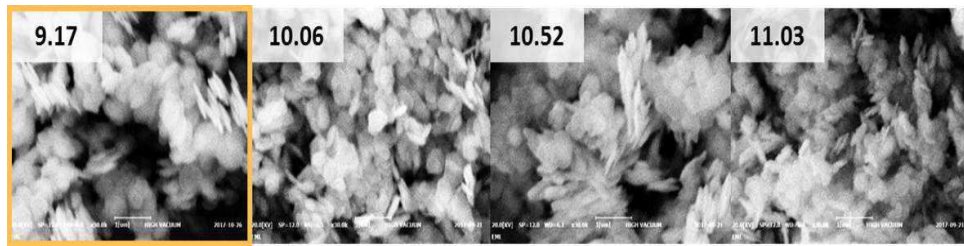
- [0084] 평가예 4: 리튬공기전지의 특성 분석
- [0085] 실시예 3 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬공기전지의 특성을 분석하여 NiS_2 촉매의 효과를 평가하였다. 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬공기전지의 산소 환원/발생 반응(ORR/OER) 분석 결과이고, 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬공기전지의 성능 비교 결과이며, 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬공기전지의 방전 및 충전 후의 NiS_2 촉매의 SEM(scanning electron microscope) 이미지이다. 도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬공기전지의 사이클 안정성을 나타내는 그래프이고, 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 NiS_2 촉매와 기존 전이금속-황 조성의 수명 특성 비교 그래프이다.
- [0086] 도 8에서는 순환전압전류(CV)를 통해 산소환원발생(ORR) 및 산소발생반응(OER)을 확인하였는데, 그 결과 비교예 1에 비해, 실시예 3에서 제조된 리튬공기전지가 더 높은 반응 전류 밀도를 나타냈다.
- [0087] 도 9는 실시예 3과 비교예 1에 따라 각각 제조된 리튬공기전지의 특성을 비교평가한 것으로, 실시예 3에 따른 리튬공기전지의 완전방전용량은 22500 mAhg^{-1} 로 비교예 1의 리튬공기전지의 18900 mAhg^{-1} 보다 높게 나타났다. 또한, 제한용량에서 500 mAg^{-1} 의 주사속도에 각각의 리튬공기전지의 특성을 평가했을 때에 실시예 3의 리튬공기전지의 과전압이 비교예 1의 리튬공기전지에 비해 상대적으로 낮게 나타났다.
- [0088] 도 10은 NiS_2 의 방전 및 충전 이후 SEM 이미지로, 그 이미지를 통해 과산화물의 형태를 확인하였는데, 방전 시 과산화물이 얇은 시트 형태로 생성되었다가 충전 시 완전히 사라지는 것을 확인하였다.
- [0089] 도 11에서는 실시예 4에 따라 제조된 $100 \text{ wt\% NiS}_2$ 촉매의 리튬공기전지의 특성을 평가하였는데, 잉크 제조시 전도제 첨가 없이 $100 \text{ wt\% NiS}_2$ 촉매로 1000 mAhg^{-1} 의 제한용량에서 235 사이클을 유지하였다.
- [0090] 도 12를 참고로, 기존의 전이금속-황 화합물과 NiS_2 화합물의 수명 특성을 비교하였 때에, NiS_2 화합물이 월등한 수명 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0091] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.
- [0092] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

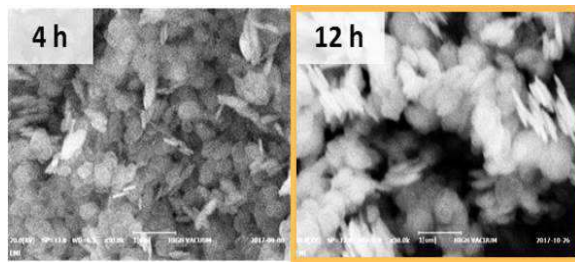
도면1



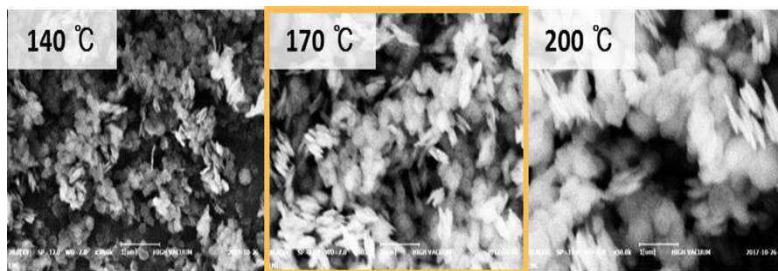
도면2a



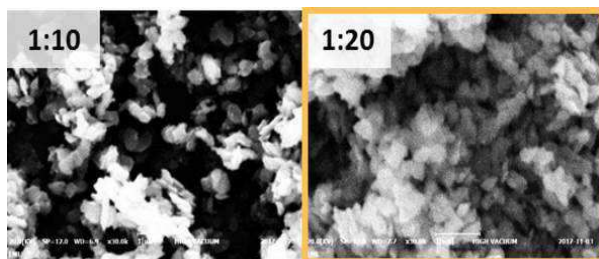
도면2b



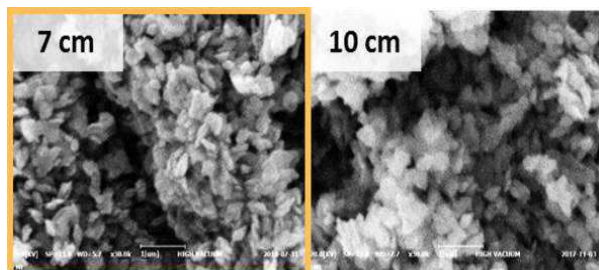
도면2c



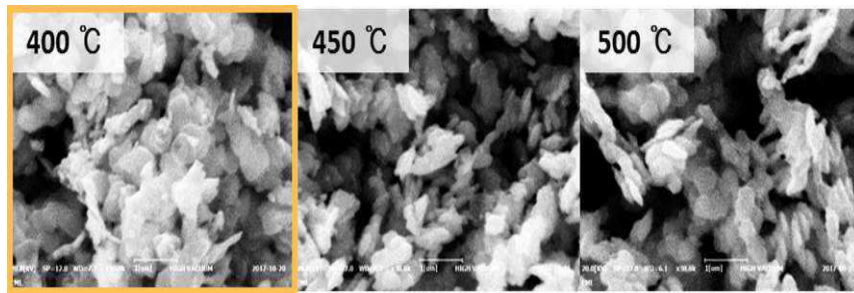
도면3a



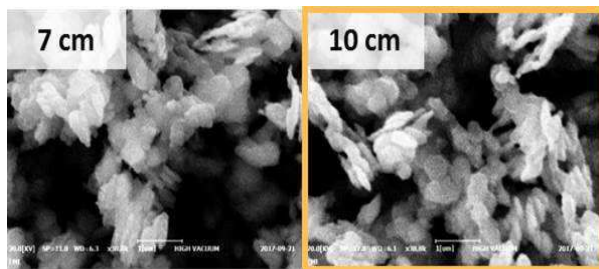
도면3b



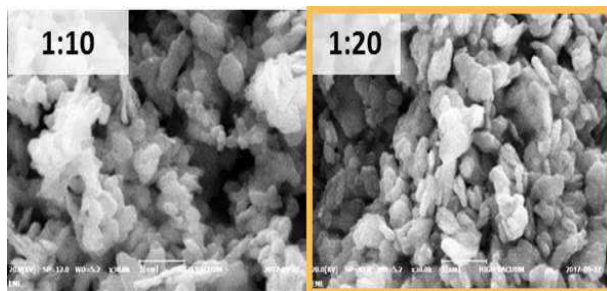
도면3c



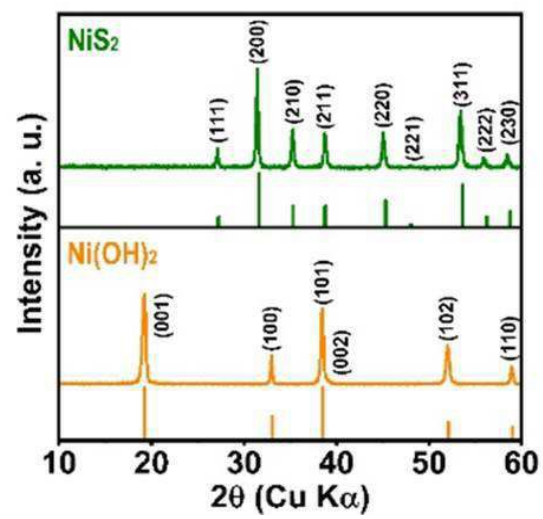
도면3d



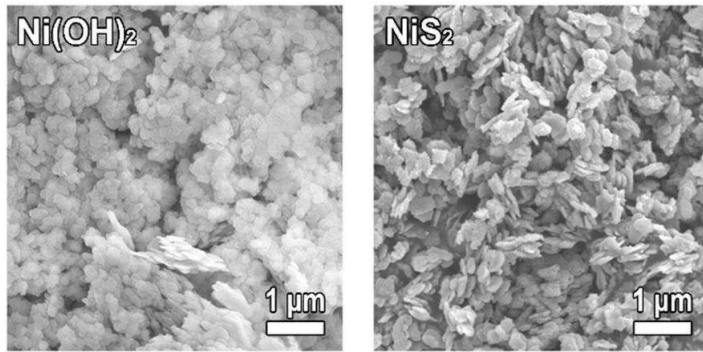
도면3e



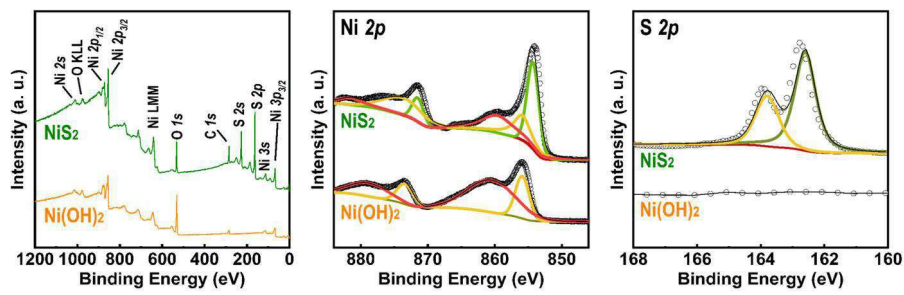
도면4



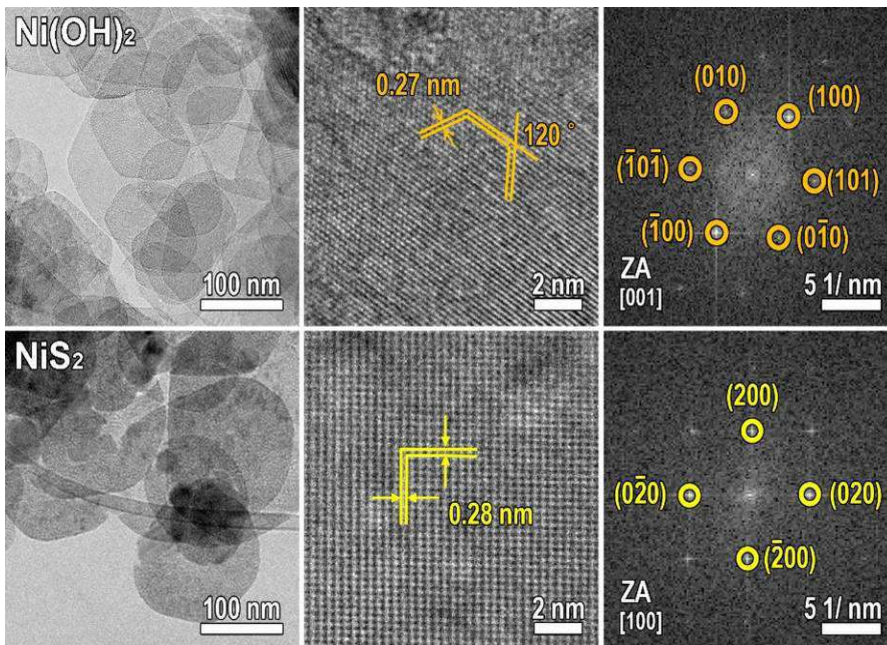
도면5



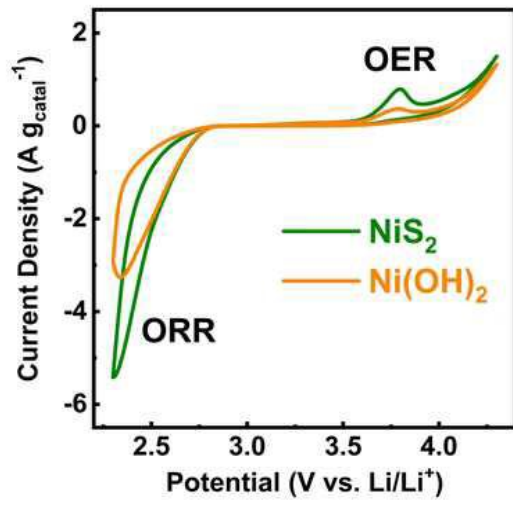
도면6



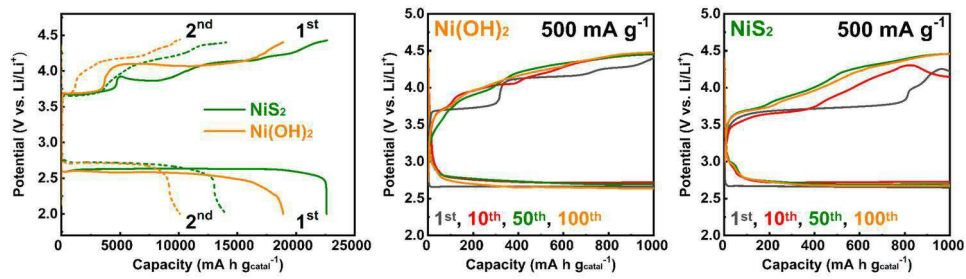
도면7



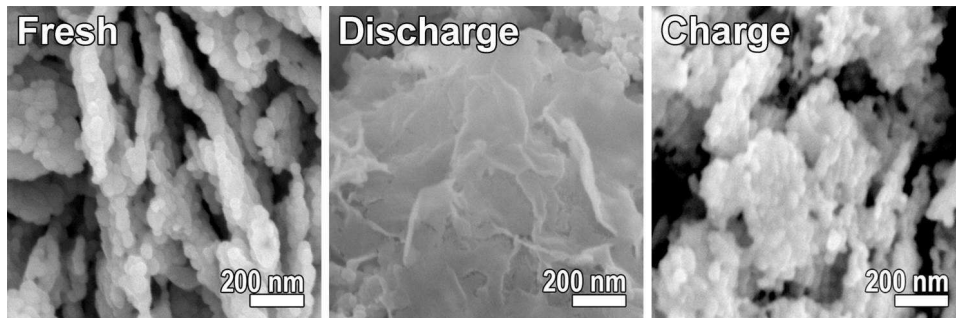
도면8



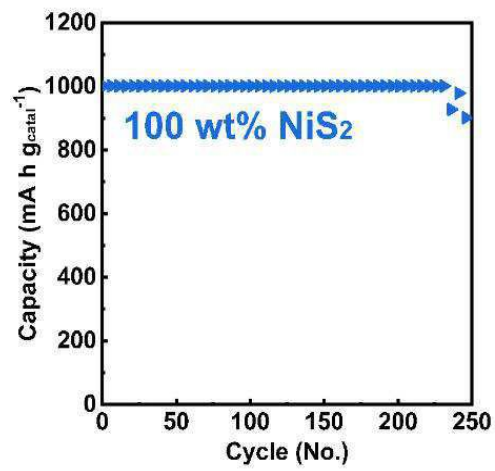
도면9



도면10



도면11



도면12

