(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0091310
(43) 공개일자 2016년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) *H01M 4/96* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/90 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0093547(분할)
(22) 출원일자 2016년07월22일
심사청구일자 2016년07월22일
(62) 원출원 특허 10-2014-0157351
원출원일자 2014년11월12일
심사청구일자 2014년11월12일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박주혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

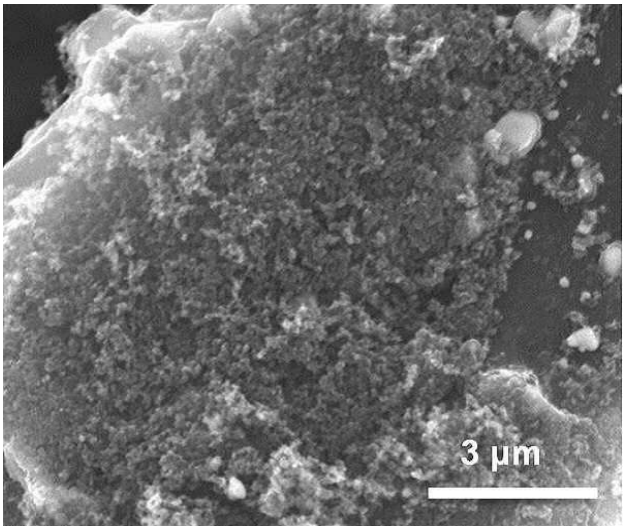
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **금속 공기 전지용 복합 촉매, 이를 포함하는 금속 공기 전지용 양극 및 금속 공기 전지**

(57) 요 약

금속 공기 전지용 복합 촉매, 이를 포함하는 금속 공기 전지용 양극 및 금속 공기 전지에 관한 것으로, 구체적으로는, 탄화된 견 섬유; 탄화된 카본 블랙(carbon black); 및 금속;을 포함하는 복합체인, 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공하고, 이러한 촉매를 포함하는 금속 공기 전지의 양극 및 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415134729
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술거점기관지원(산업기술거점기관지원)
연구과제명 5kW급 전기자동차용 공기아연전지 및 3.3V-1,000F급 Pouch type 고출력 수퍼커패시터 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

비정질 탄소 및 상기 비정질 탄소에 도핑된 질소를 포함하는, 탄화된 견 섬유;

탄화된 카본 블랙(carbon black); 및

금속;을 포함하는 복합체이되,

상기 탄화된 견 섬유 내 비정질 탄소가 상기 복합체의 골격을 형성하고,

상기 탄화된 견 섬유 내 도핑된 질소의 일부가 상기 탄화된 카본 블랙과 결합되고,

상기 탄화된 견 섬유 내 도핑된 질소의 다른 일부는 상기 금속의 일부와 결합되고,

상기 금속의 다른 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합된 것인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합체 내 도핑된 질소의 함량은,

상기 복합체의 총량(100 중량%)에 대해, 1.3 내지 1.6 중량%인 것인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄화된 견 섬유에 대한 상기 금속의 중량비는, 6.67:100 내지 15:100인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄화된 견 섬유에 대한 상기 탄화된 카본 블랙의 중량비는, 6.67:100 내지 15:100인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은,

철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄화된 카본 블랙은,

탄화된 케첸 블랙(ketjen black)인 것인,

금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 7

집전체; 및

상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고,

상기 촉매층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극.

청구항 8

양극;

음극;

분리막; 및

전해액;을 포함하고,

상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층을 포함하며,

상기 촉매층은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 금속 공기 전지용 복합 촉매, 이를 포함하는 금속 공기 전지용 양극 및 금속 공기 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금속 공기 전지는 양극에서 공기 중의 산소를 환원시켜 에너지원으로 사용하는 전지이다.

[0004] 이러한 금속 공기 전지는 차세대 전지로서 주목 받고 있으며, 일차 전지 또는 리튬 이온 전지에 비해 높은 출력 및 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에, 전기 자동차를 개발하는 데 중요한 역할을 할 것으로 전망된다.

[0005] 한편, 금속 공기 전지는 사용되는 금속의 종류에 따라 리튬 공기 전지 및 아연 공기 전지로 크게 분류될 수 있다.

[0006] 이와 관련하여, 리튬 금속은 물과 반응하여 폭발할 가능성이 있기 때문에, 리튬 공기 전지의 제조 시 수분을 통제해야 한다는 어려움이 있다.

[0007] 그에 반면, 아연 금속은 폭발성이 없어, 이를 이용한 아연 공기 전지의 제조 공정은 상대적으로 안전하다고 볼 수 있다. 이 뿐만 아니라, 상온의 일반 공기 중에서 제조되므로, 그 제조 비용 면에서도 이점이 있다.

[0008] 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 아연 공기 전지의 양극(즉, 공기극)에서 일어나는 전기화학적 산화 환원 반

응은 매우 느리게 진행되어, 전지의 충방전이 매우 어려운 문제점을 가지고 있다.

[0009] 즉, 아연 공기 전지의 공기극에서 산소가 환원되는 반응은 속도 결정 단계로서, 산소 환원 촉매를 이용하여 반응 속도를 증가시킬 필요가 있다.

[0010] 현재까지 알려진 촉매 중 가장 좋은 촉매는 백금으로 알려져 있으나, 백금의 높은 가격 및 희소성 면에서 불리하고, 전해액으로 알칼리 용액이 아닌 메탄올 등을 사용할 경우에는 좋지 않은 특성을 보인다.

[0011] 따라서, 금속 공기 전지를 상용화하기 위해 백금만큼의 우수한 성능을 보유하되 저렴한 촉매가 필요한 실정이며, 이를 위해 여러 가지 연구가 진행되었지만 여전히 그 근본적인 한계를 극복하지는 못하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명자들은, 상기 지적된 문제점을 해결하기 위하여, 견 섬유 기반의 철-질소-탄소 촉매를 제공하고자 한다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에서는, 탄화된 견 섬유; 탄화된 카본 블랙(carbon black); 및 금속;을 포함하는 복합체인, 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 포함하는 금속 공기 전지용 양극을 제공할 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 적용한 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 일 구현예에서는, 탄화된 견 섬유; 탄화된 카본 블랙(carbon black); 및 금속;을 포함하는 복합체인, 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공한다.

[0020] 구체적으로, 상기 탄화된 견 섬유는, 비정질 탄소 및 상기 비정질 탄소에 도핑된 질소를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 이때, 상기 복합체의 형태는 상기 비정질 탄소가 골격을 형성하고, 상기 도핑된 질소의 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합되고, 상기 도핑된 질소의 다른 일부는 상기 금속의 일부와 결합되고, 상기 금속의 다른 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합된 형태인 것일 수 있다.

[0022] 또한,상기 복합체 내 도핑된 질소의 함량은, 상기 복합체에 대한 상기 도핑된 질소의 중량%로서, 1.3 내지 1.6 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 복합체 내 탄화된 견 섬유 및 금속의 함량 비율은, 상기 탄화된 견 섬유에 대한 상기 금속의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0025] 이와 독립적으로, 상기 복합체 내 탄화된 견 섬유 및 탄화된 카본 블랙의 함량 비율은, 상기 탄화된 견 섬유에 대한 상기 탄화된 카본 블랙의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 복합체 내 각 구성 성분에 관한 설명은 다음과 같다.

[0028] 상기 금속은, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0029] 상기 탄화된 카본 블랙은, 탄화된 케첸 블랙(ketjen black)일 수 있다.

[0031] 상기 금속 공기 전지용 복합 촉매는, 견 섬유를 용매에 용해시켜, 견 섬유 용액을 제조하는 단계; 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체 및 카본 블랙을 투입하는 단계; 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 촉매를 수득하는 단계;를 포함하는 일련의 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0033] 구체적으로, 상기 건조된 촉매 전구체를 열처리하여, 촉매를 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0034] 상기 열처리는, 850 내지 950 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0035] 이와 독립적으로, 1 내지 3 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 또한, 비활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0038] 한편, 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0039] 이는, 상기 금속 전구체에 포함된 금속 및 상기 카본 블랙을 상기 견 섬유의 표면에 흡착시키는 것일 수 있다.

[0040] 이와 독립적으로, 100 내지 500 rpm의 교반 속도로 수행되는 것일 수 있다.

[0041] 또한, 5 내지 15분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0043] 견 섬유를 용매에 용해시켜, 견 섬유 용액을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0044] 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유의 함량은, 상기 견 섬유 용액의 총 중량에 대한 상기 견 섬유의 중량%로서, 0.99 내지 1.48 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0045] 또한, 상기 견 섬유는 질소가 도핑된 것이고, 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량은, 상기 견 섬유에 대한 상기 도핑된 질소의 중량%로서, 0.01 내지 0.02 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0047] 아울러, 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체 및 카본 블랙을 투입하는 단계;는, 상기 견 섬유 용액에 상기 금속 전구체를 투입하고, 분산시키는 단계; 및 상기 금속 전구체가 분산된 견 섬유 용액에 상기 카본 블랙을 투입하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 구체적으로, 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체를 투입하고, 분산시키는 단계;에서, 상기 금속 전구체의 투입량은, 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유에 대한 상기 금속 전구체의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 금속 전구체가 분산된 견 섬유 용액에 카본 블랙을 투입하고, 교반하는 단계;에서, 상기 카본 블랙의 투입량은, 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유에 대한 상기 카본 블랙의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0051] 한편, 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 이후에, 상기 촉매 전구체를 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 상기 건조는, 90 내지 100 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0053] 이와 독립적으로, 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0055] 아울러, 상기 제조 방법에서 사용되는 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.

[0056] 상기 금속 전구체는, 금속 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 금속 아세테이트 (acetate), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0057] 이때, 상기 금속 전구체를 이루는 금속은, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0058] 또한, 상기 카본 블랙은, 케첸 블랙(ketjen black)일 수 있다.

[0059] 상기 용매는, 물, 에탄올, 아세톤, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0061] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고, 상기 촉매층은 전술한 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극을 제공한다.

[0063] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층은 전술한 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 촉매와 산소간의 반응이 활성화되고, 높은 내구성이 보장되는, 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공할 수 있다.

[0066] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 상기 촉매를 포함함으로써 산소 환원 반응 및 내구성이 개선된 금속 공기 전지용 양극을 제공할 수 있다.

[0067] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 촉매를 포함함으로써 성능 및 내구성이 향상된 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1a는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 SEM 사진이다.

도 1b는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 TEM 사진이다(내부 사진은, 이에 대한 FFT 결과이다).

도 1c는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 TEM 사진이다.

도 1d는, 도 1c에 대한 FFT 결과이다.

도 2a 및 2b는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 XRD 분석 결과이다.

도 3a 내지 3c는, 본 발명의 실시예들에 따른 촉매의 XPS 분석 결과이다.

도 4a는, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 전지의 선형 주사 볼타모그램을 나타낸 것이다.

도 4b는, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 전지의 과산화수소 발생 비율을 나타낸 것이다.

도 4c는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전지에 대해 순환 전압 전류 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

도 4d는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예들에 따른 전지의 메탄올 내성 시험 결과를 나타낸 것이다.

도 4 의 d 내지 f는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 electron mapping 분석 결과이다.

도 5a는, 본 발명의 실시예들 및 일 비교예에 따른 전지에 대해, 전류 밀도에 따른 출력 밀도를 나타낸 그래프이다.

도 5b 및 5c는, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 전지에 대해, 방전 특성을 나타낸 그래프이다. 구체적으로, 도 5b에서 방전 전류는 50mA/cm^2이고, 도 5c에서 방전 전류는 25mA/cm^2이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0072] 본 발명의 일 구현예에서는, 탄화된 견 섬유; 탄화된 카본 블랙(carbon black); 및 금속;을 포함하는 복합체인, 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공한다.

[0073] 이는, 상용화된 백금 촉매에 견주어, 양극에서 산소가 환원되는 속도를 더욱 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 상당한 내구성을 확보하고 있으며, 그 제조 비용 또한 저렴한 장점이 있는, 견 섬유 기반의 금속-질소-탄소 촉매에 해당된다.

[0075] 일반적인 아연 공기 전지의 경우, 전극으로는 산소가 환원되는 양극(즉, 공기극) 및 아연이 산화되는 음극으로 구성되어 있고, 이를 분리해주기 위한 분리막과 이온들의 이동을 도와주는 전해액이 존재한다.

[0076] 구체적으로, 음극에서는 아연 금속이 아연 2가 이온으로 산화되면서 전자가 발생하고, 이 전자는 외부 도선을 통해 이동하여 산소와 만나면서 반응함으로써 산소의 환원 반응이 일어나게 된다.

[0077] 금속 공기 전지의 양극 및 음극에서 일어나는 각 반응을 화학 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

[0078] [양극 반응] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

[0079] [음극 반응] $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

[0080] $Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$

[0081] $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$

[0082] 그런데, 촉매가 적용되지 않은 양극만 사용할 경우, 상기 양극 반응이 효율적으로 이루어지지 않는다. 이 때문에, 금속 공기 전지의 전체적인 효율을 높이기 위해서는, 상대적으로 반응 속도가 느린 양극에서의 산소 환원 반응을 빠르게 만들어 주는 것이 관건이 된다.

[0083] 이를 위해, 본 발명자들은 상기 양극 위에 적용되는 촉매를 개발함으로써 산소의 환원 반응을 활성화시키고자 한 것이다. 이와 더불어, 상기 복합체 내 각 구성 성분은 백금보다 저렴한 것이므로, 가격 면에서도 이점이 있다.

[0084] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 금속 공기 전지용 복합 촉매에 관하여 자세히 설명한다.

[0086] 상기 탄화된 견 섬유는, 비정질 탄소 및 상기 비정질 탄소에 도핑된 질소를 포함하는 것일 수 있다.

[0087] 이와 관련하여, 상기 견 섬유는 피브로인(fibron) 또는 세리신(sericin) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 상기 피브로인(fibron)은 글라이신(glycine), 알라닌(alanine), 및 세린(serine)의 세 개의 아미노산으로 구성되어 있으며, 탄화될 경우 비정질(amorphous) 탄소 및 여기에 도핑된 질소를 형성할 수 있다.

[0088] 이때, 상기 복합체의 형태는 상기 비정질 탄소가 골격을 형성하고, 상기 도핑된 질소의 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합되고, 상기 도핑된 질소의 다른 일부는 상기 금속의 일부와 결합되고, 상기 금속의 다른 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합된 형태인 것일 수 있다.

[0089] 이러한 형태를 갖춘 복합체는, 높은 내구성이 확보된 것일 뿐만 아니라, 산소의 환원 반응이 일어나는 자리가 증대되어 우수한 전기화학적 활동성을 가진 것일 수 있다.

[0090] 구체적으로, 상기 탄화된 견 섬유 내 비정질 탄소가 상기 복합체의 골격을 이룸으로써, 전지의 전해액이 알칼리 용액인 경우에도 촉매의 내구성이 확보될 수 있다.

[0091] 나아가, 상기 도핑된 질소의 일부는, 상기 탄화된 카본 블랙과 결합하여 피리딘화(pyridinic), 피롤화(pyrrolic), 흑연화(graphitic), 또는 산화(oxidized) 질소의 네 가지 형태로 존재할 수 있다. 이러한 각 형태는 산소의 환원 반응에 효과적인 형태이다. 구체적으로, 피리딘화(pyridinic) 질소 대비 산화(oxidized) 질소량

의 값이 1.13 내지 1.52 일 때 산소의 환원 반응이 더욱 우수해질 수 있다.

[0092] 또한, 상기 도핑된 질소의 다른 일부는 상기 금속의 일부와 결합되고, 상기 금속의 다른 일부는 탄화된 카본 블랙과 결합될 수 있고, 이에 의해 넓은 촉매 반응 면적을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속이 철(Fe)일 경우에는, 상기의 결합에 의해 Fe_3C 및 FeN_4를 형성할 수 있다.

[0093] 이때, 상기 도핑된 질소의 함량은, 상기 복합체에 대한 상기 도핑된 질소의 중량%로서, 1.3 내지 1.6 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0094] 이러한 범위에서, 산소 환원 반응이 활발한 효과가 있지만, 1.6 중량%를 초과하여 과량으로 질소가 도핑될 경우에는 오히려 산소 환원 반응이 저하되는 문제가 있고, 1.3 중량% 미만인 경우에는 상기 도핑된 질소에 의한 효과를 기대하기에는 그 함량이 지나치게 적은 문제가 있는 바, 상기와 같이 질소 도핑량을 한정하는 바이다.

[0096] 한편, 상기 복합체 내 탄화된 견 섬유 및 금속의 함량 비율은, 상기 견 섬유에 대한 상기 철의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0097] 이러한 범위에서, 전술한 산소 환원 반응이 향상되는 효과가 있다. 다만, 상기 중량 비율을 초과하여 상기 금속이 과량 포함될 경우에는 오히려 산소 환원 반응이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 중량 비율 미만으로 상기 금속이 포함될 경우에는 상기 도핑된 질소 또는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합하기에는 적은 함량이어서, 전술한 산소 환원 반응을 일으키는 자리가 감소하게 된다. 이에 따라, 상기와 같이 탄화된 견 섬유 및 금속의 함량 비율을 한정하는 바이다.

[0098] 이와 독립적으로, 상기 복합체 내 탄화된 견 섬유 및 탄화된 카본 블랙의 함량 비율은, 상기 탄화된 견 섬유에 대한 상기 탄화된 카본 블랙의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0099] 이러한 범위에서, 전술한 산소 환원 반응이 최적화 되어 우수한 효과가 있지만, 상기 중량 비율을 초과하여 상기 탄화된 카본 블랙이 포함될 경우에는 산소 환원 반응을 일으키는 자리의 감소에 의해 산소 환원 반응이 저하의 문제가 있고, 상기 중량 비율 미만으로 상기 카본 블랙이 포함될 경우 역시 산소 환원 반응을 일으키는 자리의 감소에 의한 반응 저하의 문제가 있는 바, 상기와 같이 탄화된 견 섬유 및 탄화된 카본 블랙의 함량 비율을 한정하는 바이다.

[0101] 상기 복합체 내 각 구성 성분에 관한 설명은 다음과 같다.

[0102] 상기 금속은, 전술한 바와 같이 상기 도핑된 질소 또는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합하여 전술한 효과를 나타낼 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않는다.

[0103] 예를 들면, 상기 금속은, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0104] 상기 탄화된 카본 블랙은, 상기 금속 및 상기 도핑된 질소와 결합하여 전술한 효과를 나타낼 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않는다.

[0105] 예를 들면, 상기 탄화된 카본 블랙은, 탄화된 케첸 블랙(ketjen black)일 수 있다.

[0107] 상기 금속 공기 전지용 복합 촉매는, 견 섬유를 용매에 용해시켜, 견 섬유 용액을 제조하는 단계; 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체 및 카본 블랙을 투입하는 단계; 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 촉매를 수득하는 단계;를 포함하는 일련의 공정을 통해 제조될 수 있다.

[0108] 이는, 비교적 저렴한 원료 물질들을 사용하며, 이들 원료 물질을 교반한 뒤 열처리하는 단순한 공정에 의하여, 전술한 우수한 촉매를 제조할 수 있는 방법에 해당된다.

[0109] 이하, 상기 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법에 관하여 자세히 설명하며, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략한다.

[0111] 상기 건조된 촉매 전구체를 열처리하여, 촉매를 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0112] 후술하겠지만, 상기 건조된 촉매 전구체는 상기 금속 전구체에 포함된 금속 및 상기 카본 블랙이 상기 견 섬유의 표면에 흡착된 것일 수 있으며, 상기 복합체 내에는 도핑된 질소가 포함된 것일 수 있다.

[0114] 이때, 상기 열처리에 의하여, 상기 견 섬유 및 상기 카본 블랙은 각각 탄화될 수 있다. 나아가, 상기 탄화된 견 섬유, 상기 탄화된 카본 블랙,상기 금속 전구체에 포함된 금속은, 전술한 복합체와 동일한 형태의 촉매로 합성할 수 있다.

[0115] 구체적으로, 상기 견 섬유는 탄화되어 비정질(amorphous) 탄소 및 여기에 도핑된 질소를 형성하고, 상기 비정질(amorphous) 탄소는 상기 촉매의 골격이 되며, 상기 도핑된 질소의 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합되고, 상기 도핑된 질소의 다른 일부는 상기 금속의 일부와 결합되고, 상기 금속의 다른 일부는 상기 탄화된 카본 블랙과 결합될 수 있는 것이다.

[0116] 이 경우, 상기 열처리를 통하여 상기 복합체 내 도핑된 질소의 함량을 제어할 수 있으며, 이를 통해 상기 도핑된 질소 및 상기 탄화된 카본 블랙의 결합 형태가 제어될 수 있다. 구체적으로, 피리딘화(pyridinic) 질소 대비 산화(oxidized) 질소량의 값이 1.13 내지 1.52 인 것으로 제어될 수 있는데, 이는 상기 열처리 온도를 제어함으로써 상기 도핑된 질소의 함량 및 이와 결합되는 탄소의 비를 조절함에 따라 달성될 수 있다.

[0117] 또한, 상기 형태를 갖춘 복합체는, 높은 내구성이 확보된 것일 뿐만 아니라, 산소의 환원 반응이 일어나는 자리가 증대되어 우수한 전기화학적 활동성을 가진 것일 수 있다. 이에 대한 자세한 설명은 전술하였으므로 생략한다.

[0118] 이때, 상기 열처리는 850 내지 950 ℃의 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0119] 다만, 950 ℃를 초과하는 온도에서 열처리할 경우, 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량이 감소하여, 전술한 산소의 환원 반응 자리를 감소시키는 문제가 있고, 850 ℃ 미만인 경우에는 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량이 지나치게 많아지며, 오히려 산소 환원 반응이 비효율적으로 이루어지는 문제가 있는 바, 상기와 같이 열처리 온도를 한정하는 바이다.

[0120] 이와 독립적으로, 상기 열처리는 1 내지 3 시간 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0121] 다만, 3 시간을 초과하는 경우 고온에 의해 촉매 구조가 파괴되는 문제가 있고, 1 시간 미만인 경우에는 상기 견 섬유의 탄화가 불완전하게 일어나는 문제가 있는 바, 상기와 같이 열처리 시간을 한정하는 바이다.

[0122] 또한, 비활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0123] 이는, 산소 기체의 영향으로 생성될 수 있는 산화물을 최대한 차단하기 위함이다.

[0125] 한편, 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0126] 이는, 상기 금속 전구체를 이루는 금속 및 상기 카본 블랙을 상기 견 섬유의 표면에 흡착시키는 것일 수 있으며, 이를 지속하여 상기 용액 내 용매와 분리시킬 수 있다.

[0127] 이와 독립적으로, 100 내지 500 rpm의 교반 속도로 수행되는 것일 수 있다.

[0128] 다만, 500 rpm을 초과하는 높은 속도에서는 상기 용액이 통제되기 어려운 문제가 있고, 100 rpm 미만의 낮은 속도에서는 상기 용액이 균일하게 교반되지 않는 문제가 있는 바, 상기와 같이 교반 속도를 한정하는 바이다.

[0129] 또한, 상기 교반은 5 내지 15분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0130] 이는, 상기 금속 전구체를 이루는 금속 및 상기 카본 블랙이 상기 견 섬유의 표면에 흡착되어 상기 용매와 완전히 분리되는 시간을 의미하며, 만약 5 분 미만으로 교반할 경우 상기 분리가 불완전하게 일어나며, 15분을 초과하는 경우 상분리된 물질이 오히려 불완전하게 분포되는 문제가 있다.

[0132] 한편, 견 섬유를 용매에 용해시켜, 견 섬유 용액을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0133] 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유의 함량은, 상기 견 섬유 용액의 총 중량에 대한 상기 견 섬유의 중량%로서, 0.99 내지 1.48 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0134] 만약 1.48 중량%를 초과할 경우 상기 용매가 지나치게 소량 함유되어 상기 용액이 균일하게 혼합되지 않는 문제가 있고, 0.99 중량% 미만일 경우에는 상기 견 섬유가 탄화되어 생성되는 비정질 탄소의 함량이 적어지는 문제가 있기 때문에, 상기와 같이 견 섬유 내 견 섬유의 함량을 한정하는 바이다.

[0135] 또한, 상기 견 섬유는 질소가 도핑된 것이고, 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량은, 상기 견 섬유에 대한 상기 도핑된 질소의 중량%로서, 0.01 내지 0.02 중량%로 표시되는 것일 수 있다.

[0136] 상기 질소가 도핑된 견 섬유를 원료 물질로 사용함으로써, 상기 복합체 내에도 도핑된 질소를 함유할 수 있다. 다만, 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량이 0.02 중량%를 초과하는 과량일 경우 전술한 산소 환원 반응 자리가 최적화되지 못하는 문제가 있고, 0.01 중량%미만의 소량인 경우에는 전술한 산소 환원 반응 자리가 지나치게 적게 형성되는 문제가 있기 때문에, 상기와 같이 상기 견 섬유 내 도핑된 질소의 함량을 한정하는 바이다.

[0138] 아울러, 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체 및 카본 블랙을 투입하는 단계;는, 상기 견 섬유 용액에 상기 금속 전구체를 투입하고, 분산시키는 단계; 및 상기 금속 전구체가 분산된 견 섬유 용액에 상기 카본 블랙을 투입하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0139] 구체적으로, 상기 견 섬유 용액에 금속 전구체를 투입하고, 분산시키는 단계;에서, 상기 금속 전구체의 투입량은, 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유에 대한 상기 금속 전구체의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0140] 또한, 상기 금속 전구체가 분산된 견 섬유 용액에 카본 블랙을 투입하고, 교반하는 단계;에서, 상기 카본 블랙의 투입량은, 상기 견 섬유 용액 내 견 섬유에 대한 상기 카본 블랙의 중량 비율로서, 6.67:100 내지 15:100으로 표시되는 것일 수 있다.

[0141] 상기 각 중량 비율을 한정하는 것은, 전술한 이유와 같다.

[0142] 한편, 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 이후에, 상기 촉매 전구체를 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0143] 상기 건조는, 90 내지 100 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0144] 100 ℃를 초과하는 고온에서는 상기 촉매 전구체의 구조가 파괴될 수 있고, 90 ℃ 미만인 경우에는 상기 촉매 전구체의 건조가 느리게 완결되는 문제가 있는 바, 상기와 같이 건조 온도를 한정하는 바이다.

[0145] 이와 독립적으로, 12 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0146] 만약 24 시간을 초과하는 경우 높은 열에너지에 의해 상기 촉매 전구체의 구조가 파괴되는 문제가 있고, 12 시간 미만인 경우에는 상기 촉매 전구체의 건조가 불충분하게 이루어지는 문제가 있는 바, 상기와 같이 건조 시간을 한정하는 바이다.

[0148] 아울러, 상기 제조 방법에서 사용되는 각 원료 물질에 관한 설명은 다음과 같다.

[0149] 상기 금속 전구체는, 금속 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 금속 아세테이트 (acetate), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0150] 이때, 상기 금속 전구체를 이루는 금속은, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0151] 구체적으로, 상기 금속 전구체는 철 아세틸아세토네이트일 수 있으며, 이 경우 상기 복합체 내 포함된 금속은 철이 된다.

[0152] 또한, 상기 카본 블랙은, 케첸 블랙(ketjen black)일 수 있다.

[0153] 상기 용매는, 물, 에탄올, 아세톤, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0155] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고, 상기 촉매층은 전술한 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극을 제공한다.

[0156] 상기 촉매에 대한 설명은 전술한 내용과 동일하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0158] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층은 전술한 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지를 제공한다.

[0159] 상기 촉매에 대한 설명은 전술한 내용과 동일하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0161] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0163] **실시예 1**

[0165] **(1) 촉매의 제조**

[0166] 본 발명의 일 구현예에 따라, 탄화된 카본 블랙(carbon black), 금속, 및 탄화된 견 섬유(silk fibroin)를 포함하는 복합체로서의 촉매를 제조하였다. 이하, 구체적인 제조 방법을 자세히 기술하기로 한다.

[0168] 원료 물질로서, 금속 전구체로는 철 전구체인 철 아세틸아세토네이트(iron acetylacetonate, Sigma Aldrich)를 준비하였으며, 카본 블랙으로는 케첸 블랙(ketjen black)을 준비하였다. 또한, 견 섬유로는 질소가 도핑된 것을 준비하였으며, 이는 글라이신(glycine) 45 중량%, 알라닌(alanine) 29 중량%, 세린(serine) 12 중량%, 타이로신(tyrosine) 5 중량%, 및 발린(valine) 2 중량% 포함되고, 나머지는 아스파트산(aspartic acid), 아르기닌(arginine), 글루탐산(glutamic acid), 아이소루신(isoleucine), 루신(leucine), 페닐알라닌(phenylalanine), 및 트레오닌(threonine) 이 각각 1 중량% 포함되어, 이러한 아미노산에 의해 도핑된 질소를 제공하는 것이다.

[0170] 상기 견 섬유 0.3 g을 용매인 물(증류수; D.I. water) 50 g에 용해시켜, 견 섬유 용액을 제조하였다.

[0171] 상기 견 섬유 용액에 상기 철 아세틸아세토네이트 0.05g을 투입하고, 잘 분산시켰다.

[0172] 상기 금속 전구체가 분산된 견 섬유 용액에 상기 케첸 블랙 (0.05)g을 투입하였다.

[0173] 이후, 상기 금속 전구체 및 카본 블랙이 투입된 견 섬유 용액을 교반하여, 촉매 전구체를 제조하였다. 이때, 상기 교반은 70 ℃에서 15 분 동안 수행하여, 상기 견 섬유의 표면에 상기 금속 전구체 및 상기 카본 블랙이 잘 흡착되도록 하였다.

[0174] 상기 촉매 전구체를 오븐에 넣고 약 100 ℃에서 15 시간 동안 건조시켰다.

[0175] 상기 건조된 촉매 전구체를 튜브로에 넣고, 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 약 850 내지 950 ℃의 온도 범위에서 열처리를 하여, 최종적으로 촉매를 수득할 수 있었다.

[0176] 이는, 견 섬유 기반의 철-질소-탄소 촉매에 해당되며, 이하에서는 경우에 따라 상기 수득된 촉매를 Fe/N/C-900라 표시하였다.

[0177]

[0178] **(2) 금속 공기 전지의 제작**

[0179] 음극 형성을 위하여 약 0.75g의 아연 분말을 약 200 마이크로미리터의 6몰농도 KOH 수용액으로 적셨다.

[0180] 그리고, 분리막 형성을 위하여, 상기 음극 상에 나일론 멤브레인을 적층하였다.

[0181] 다음으로, 니켈 메쉬 위에 활성 탄소 분말 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 약 60 중량%이 약 7:3의 중량 비율로 혼합된 물질을 도포하여, 기체 확산층을 제조하였다.

[0183] 실시예 1의 (1)에서 제조된 촉매 분말을 잉크로 만들고, 상기 잉크를 상기 기체 확산층 위에 떨어뜨려 진공 흡착시킨 뒤 건조하여, 공기극(양극)을 제조하였다.

[0184] 구체적으로, 상기 잉크는, 상기 실시예 1의 (1)에서 제조된 촉매 분말 약 12 ㎎을 용매(약 0.05 중량% 농도의 Nafion 용액 400 ㎕의 및 에탄올 약 1600 ㎕의 혼합 용액)에 투입한 뒤 약 1 시간 동안 초음파 처리하여 제조된 것이다.

[0186] **실시예 2**

[0187] 상기 열처리 온도를 800 ℃로 한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제공하고, 이를 포함하는 금속 공기 전지를 제작하였다.

[0189] **실시예 3**

[0190] 상기 열처리 온도를 1000 ℃로 한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제공하고, 이를 포함하는 금속 공기 전지를 제작하였다.

[0192] **비교예 1**

[0193] Premetek corporation에서 구입한 백금 촉매를 준비하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 백금 촉매를 포함하는 금속 공기 전지를 제작하였다.

[0195] **비교예 2**

[0196] 촉매를 적용하지 않은 양극을 사용한 점을 제외하고, 실시예 1의 (2)와 동일한 방법으로 금속 공기 전지를 제작하였다.

[0198] **실험예 1: 촉매의 물성 분석**

[0200] **(1) 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 이의 고속 푸리에 변**환(FFT) 분석

[0202] 실시예 1에 따른 촉매의 표면 특성을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진(S-4800m, Hitachi)을 촬영하여 도 1a에 나타내었다.

[0203] 도 1a에 따르면, 실시예 1의 촉매는 탄화된 견 섬유의 표면에 철이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0205] 나아가, 실시예 1에 따른 촉매의 구조적 특성을 살펴보고자, 이에 대한 TEM 사진(HR-TEM, JEOL JEM-2100F)을 촬영하여 도 1b 및 1c에 나타내었다.

[0206] 또한, 도 1b에 대한 FFT 결과는 도 1b의 좌측 하단에 나타내었으며, 도 1c에 대한 FFT 결과는 도 1d에 별도로 나타내었다.

[0207] 도 1b 내지 1d에 따르면, 실시예 1의 촉매는 비정질(amourphous) 탄소가 주된 골격을 이루며, 이와 결합된 철 또는 철 화합물이 존재함을 확인할 수 있다.

[0209] **(2) X선 회절 분석 (XRD)**

[0210] 실시예 1에 따른 촉매의 구조적 특성을 보다 구체적으로 살펴보고자, (D/Max 2000, Rigaku)를 이용하여 XRD 분석을 실시하였다. CuKα 광원을 이용하여 40 kV에서 측정하였으며, 그 결과를 도 2a 및 2b에 나타내었다.

[0211] 구체적으로, 도 2a에서는 실시예 1과 더불어, 실시예 2 및 3에 대해서도 그 결과를 나타내었다. 또한, 도 2b에서는 실시예 1에 대한 결과만을 자세히 나타내었다.

[0212] 참고로, 도 2a 및 2b의 Y축은 임의의 스케일이라 단위의 의미는 없으며, 상대적인 피크의 위치가 의미를 가질 수 있다.

[0213] 도 2a에 따르면, 실시예 1 내지 3에서 26 및 43° 위치의 피크(peak)가 관찰되는 것으로 보아, 이들 촉매는 공통적으로 비정질(amorphous) 탄소의 존재를 확인할 수 있다.

[0214] 나아가, 도 2b에서는 실시예 1의 촉매에 철(Fe) 및 탄화철(Fe_3C)이 존재함을 확인할 수 있다.

[0215] 이를 통해, 실시예 1의 촉매는 비정질(amourphous) 탄소가 주된 골격을 이루면서, 이와 결합된 철(Fe) 및 탄화철(Fe_3C)이 존재함을 알 수 있다. 나아가, 이와 같은 철(Fe) 및 탄화철(Fe_3C)을 포함하는 촉매의 형태를 형성하기 위해서는, 최종 열처리 온도 범위를 850 내지 920 ℃로 제어하는 것이 중요함을 알 수 있다.

[0217] **(3) X선 광전자 분광 분석 (XPS)**

[0218] 실시예 1에 따른 촉매의 구성 원소를 살펴보고자, Thermo Scientific Kα spectrometer(Thermo Fisher UK, 1486.6eV)를 이용하여 XPS 분석을 실시하였다. 이와 더불어, 실시예 2 및 3의 촉매에 대해서도 XPS 분석을 실시하였다.

[0219] 우선, 도 3a는 상기 촉매들에 대해 온도에 따른 철 2p, 산소 1s, 질소 1s 및 탄소 1s 오비탈 스펙트라를 분석한 그래프이고, 이를 통해 촉매 내에 존재하는 원소의 종류 및 상대적 함량을 파악할 수 있다.

[0220] 구체적으로, 실시예 1의 경우 철, 산소, 질소, 및 탄소의 각 함량이 0.53 중량%, 5.43 중량%, 1.59 중량%, 및 92.4 중량%임을 파악할 수 있다.

[0221] 한편, 실시예 2의 경우 상기 각 함량이 0.33 중량%, 5.39 중량%, 1.6 중량%, 및 92.54 중량%이고, 실시예 3의 경우 상기 각 함량이 0.33 중량%, 3.82 중량%, 1.36 중량%, 및 94.49 중량%인 것으로 나타난다.

[0222] 또한, 도 3b는 상기 촉매들에 대해 질소 1s 오비탈 스펙트라를 분석한 그래프이며, 이를 통해 촉매 내 도핑된 질소의 종류 및 이들의 상대적인 비를 파악할 수 있다.

[0223] 구체적으로, 실시예 1 내지 3의 촉매 내 도핑된 질소는, 상기 탄화된 카본 블랙과 결합하여 피리딘화(pyridinic), 피롤화(pyrrolic), 흑연화(graphitic), 또는 산화(oxidized) 질소의 네 가지 형태로 존재하지만, 그 존재비가 서로 다른 것으로 파악된다.

[0224] 보다 구체적으로, 실시예 1의 경우 피리딘화(pyridinic) 질소 대비 산화(oxidized) 질소의 중량비가 1.18인 반면, 실시예 3의 경우 1.52임을 알 수 있다.

[0225] 이를 종합하면, 실시예 1의 촉매는 철, 산소, 질소, 및 탄소가 포함된 것이며, 상기 도핑된 질소의 함량이 1.3 내지 1.6 중량% 범위 내에 속하는데, 이로 인해 상기 촉매 내 피리딘화(pyridinic) 질소 대비 산화(oxidized) 질소의 중량비가 1.18로 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과를 실시예 2 및 3의 결과와 대비할 때, 최종 열처리 온도 범위를 850 내지 920 ℃로 제어하는 것이 중요함을 알 수 있다.

[0227] 아울러, 도 3c는 상기 촉매들에 대해 Fe 2p 오비탈 스펙트라를 분석한 그래프이고, 이를 통해 촉매 내 다른 원소와 결합된 철의 분포를 파악할 수 있다.

[0229] **실험예 2: 전지의 전기화학적 특성 분석**

[0231] **(1) 안정성 평가**

[0232] 실시예 1에 따른 촉매의 안정적인 전기화학적 특성을 살펴보고자, RRDE(ALS Co., Ltd)를 이용하여 분석을 수행하였다. 이와 대비하기 위해, 실시예 2 및 3, 그리고 비교예 1 및 2에 대해서도 동일한 분석을 수행하였다.

[0233] 구체적으로, 도 4a는 0.1 M 전해액 및 10 mVs^{-1}의 주사 속도 조건에서, 실시예 1, 비교예 1 내지 4에 대한 선형 주사 볼타모그램을 나타낸 것이다.

[0234] 도 4a에 따르면, 실시예 1의 전지가 우수한 시작 전위 및 전류를 나타내며, 특히 비교예 1의 전지와 비교하였을 때, 비슷한 성능임을 알 수 있다. 실시예 2의 전지는 실시예1에 비해 시작 전위가 약 0.05 V 음의 값에서 시작되며 전류 밀도 역시 약 0.9 mA cm^{-2} 낮은 것을 확인 할 수 있다. 또한, 실시예 3의 전지는 실시예 1에 비해 시작전위가 약 0.02 V 음의 값에서 시작 되며 전류 밀도 역시 약 0.8 mA cm^{-2} 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0235] 이를 통해, 실시예 1의 촉매는, 실시예 2 및 3의 촉매보다 우수하며, 백금(비교예 1)과 대등한 수준의 촉매 성능을 가지고 있는 것으로 평가할 수 있다.

[0237] 도 4b는, 0.1 M 전해액 및 10 mVs^{-1}의 주사 속도 조건에서, 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2에 대해, 과산화수소 발생 비율을 나타낸 것이다.

[0238] 도 4b에 따르면, 실시예 1 내지 3, 특히 실시예 1의 촉매는 산소 환원 반응 중 2 전자 반응에 비해 4 전자 반응이 우세하므로 과산화물의 발생률이 적은 특성이 있고, 비교예 1의 촉매는 2 전자 반응이 상대적으로 많아 과산화물의 발생률이 큰 특성이 있고. 실시예 2의 촉매는 비교예 1에 비해 적은 과산화물 발생률을 보이고 실시예 1과 비슷한 값을 나타낸다. 실시예 3의 전지 역시 실시예 2와 비슷한 특성을 보인다.

[0239] 이를 통해, 실시예 1 내지 3, 특히 실시예 1의 촉매는 산소 환원 반응의 효율을 개선할 수 있는 물질임을 파악할 수 있다.

[0241] 도 4c는, 50 mVs^{-1}의 주사 속도 조건에서, 실시예 1에 대해 순환 전압 전류 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

[0242] 도 4c에 따르면, 첫 번째 사이클 및 1000 번째 사이클의 차이가 거의 없는 것으로 확인되며, 이를 통해 실시예 1 내지 3, 특히 실시예 1에서 제조된 촉매의 안정성을 파악할 수 있다.

[0244] 도 4d는, 0.1 M 전해액 및 10 mVs^{-1}의 주사 속도 조건에서, 실시예 1 및 비교예 1에 대한 메탄올 내성 시험 결과를 나타낸 것이다.

[0245] 도 4d에 따르면, 실시예 1의 촉매는 메탄올과의 반응성이 없는 것으로 나타나며, 메탄올을 용매로 사용하였을 때 안정한 전기화학적 성능을 나타낼 것으로 추론된다.

[0246] 그에 반면, 비교예 1의 촉매는 메탄올과의 반응성이 있는 것으로 나타나며, 메탄올 용매를 사용하였을 경우 불안정한 전기화학적 성능을 나타낼 것으로 추론된다.

[0247] 이를 통해, 백금(비교예 1) 과는 다르게 실시예 1의 촉매의 경우 메탄올과 반응성이 없어, 전지의 전기화학적 안정성에 기여하는 것으로 평가할 수 있다.

[0249] 도 4a 내지 4d의 실험 결과를 종합하면, 실시예 1의 촉매는 우수한 전기화학적 특성 및 안정성을 가지는 촉매임

을 알 수 있다.

[0251] **(2) 출력 특성 평가**

[0252] 도 5a는, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 각 아연 공기 전지에 대해, 전류 밀도에 따른 출력 밀도를 나타낸 그래프이다.

[0253] 도 5a에 나타난 각 그래프를 비교했을 때, 실시예 1 전지의 공기극(양극)의 성능이 가장 우수함을 파악할 수 있다.

[0254] 도 5b 및 5c는, 실시예 1 및 비교예 1 의 각 아연 공기 전지에 대해, 방전 특성을 나타낸 그래프이다. 구체적으로, 도 5b에서 방전 전류는 50mA/cm^2이고, 도 5c에서 방전 전류는 25mA/cm^2이다.

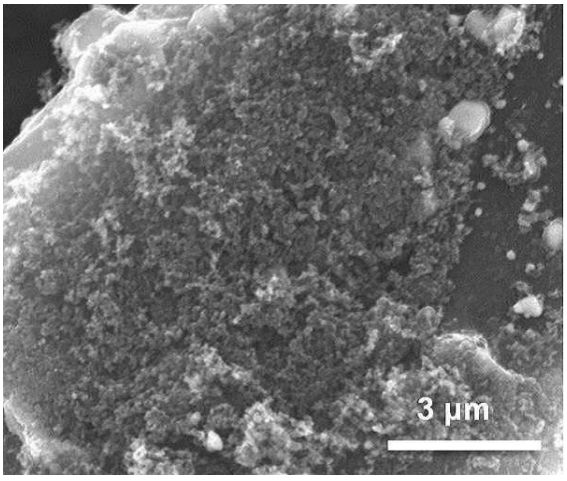
[0255] 도 5b 및 5c를 참고하면, 다양한 방전 전류 밀도에서 실시예 1 전지의 공기극(양극)의 성능이 가장 우수함을 파악할 수 있다.

[0256] 이를 종합하면, 열처리 온도 차이에 따라, 최종 물질에 도핑된 질소의 함량이 달라져, 실시예 2 및 3보다 실시예 1의 촉매 특성이 더욱 우수하게 나타나는 것으로 확인된다.

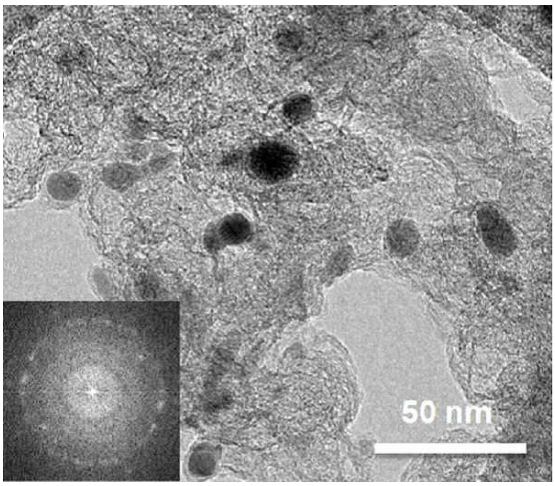
[0258] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

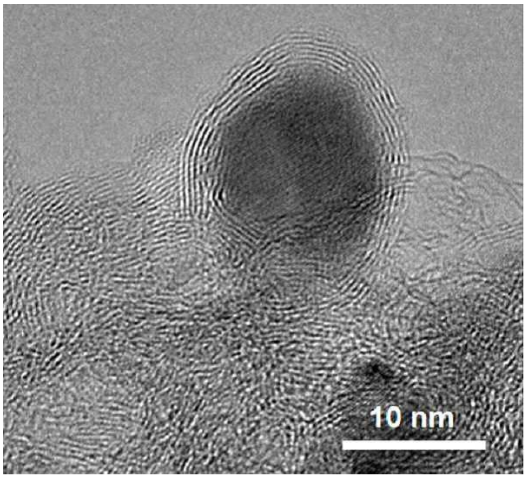
도면1a



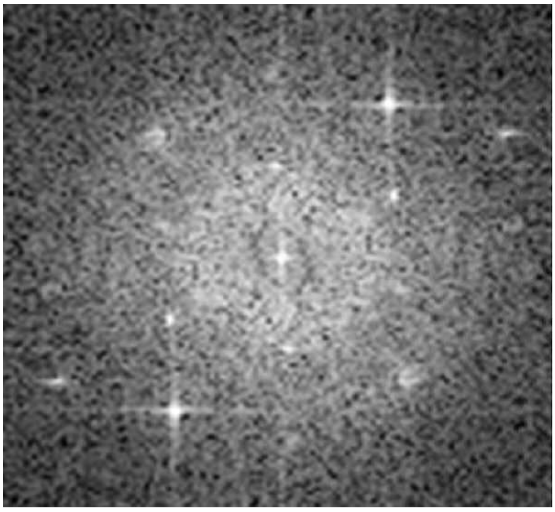
도면1b



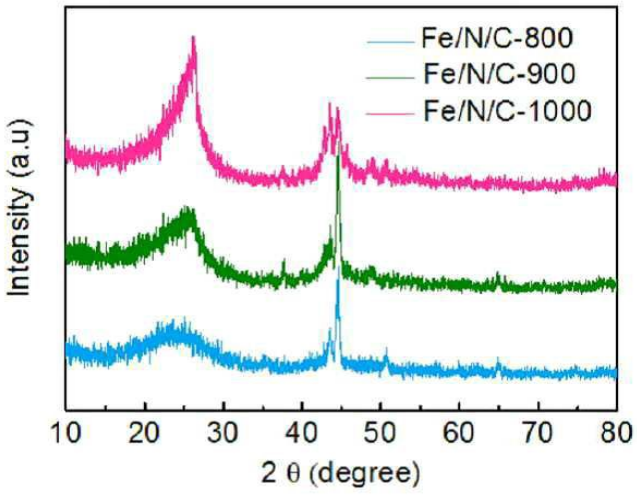
도면1c



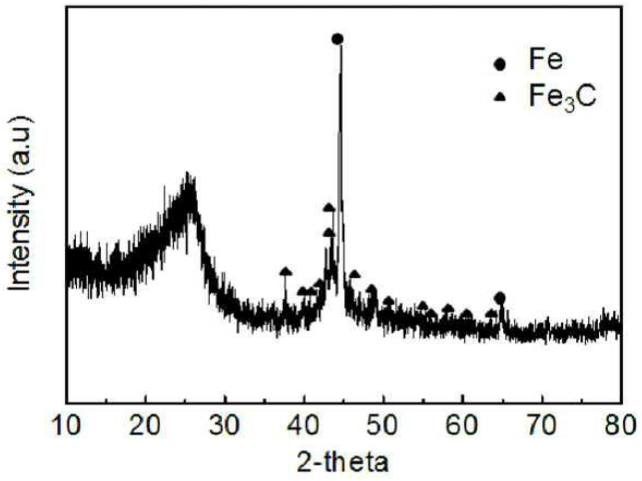
도면1d



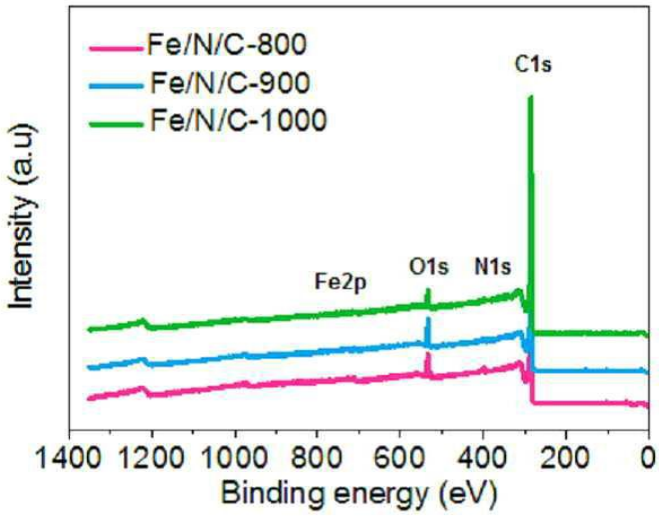
도면2a



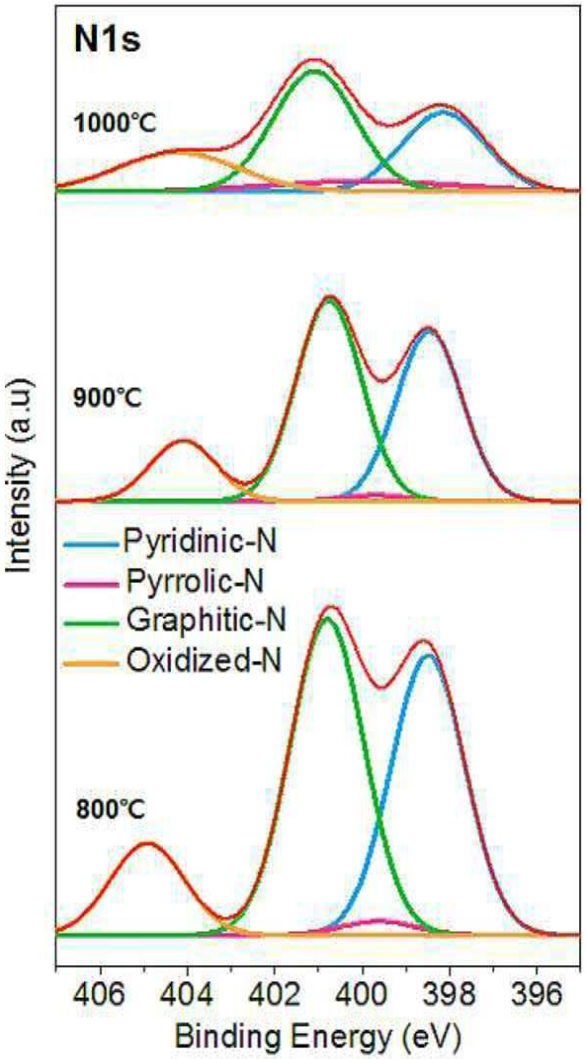
도면2b



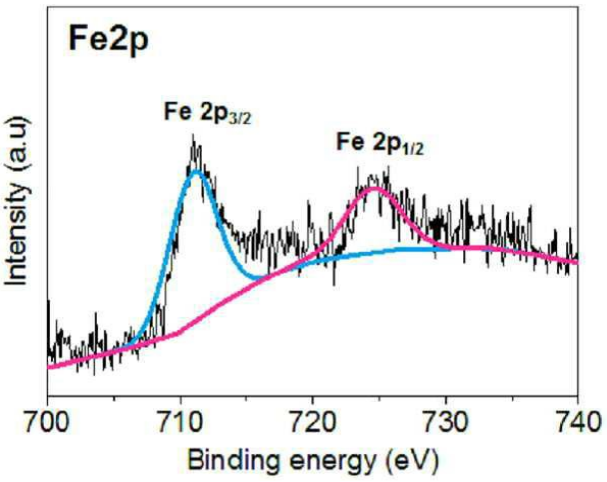
도면3a



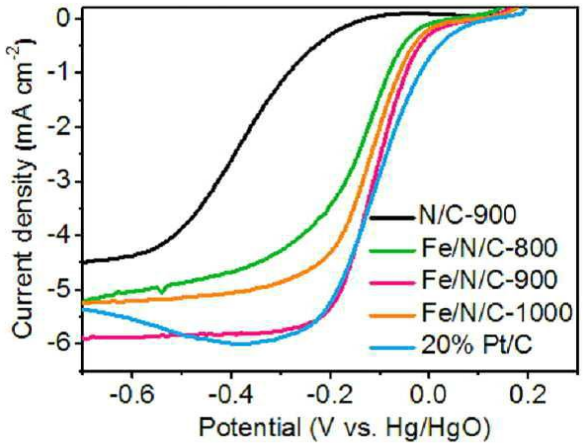
도면3b


N1s
1000°C
900°C
800°C
Pyridinic-N
Pyrrolic-N
Graphitic-N
Oxidized-N
Intensity (a.u)
406
404
402
400
398
396
Binding Energy (eV)

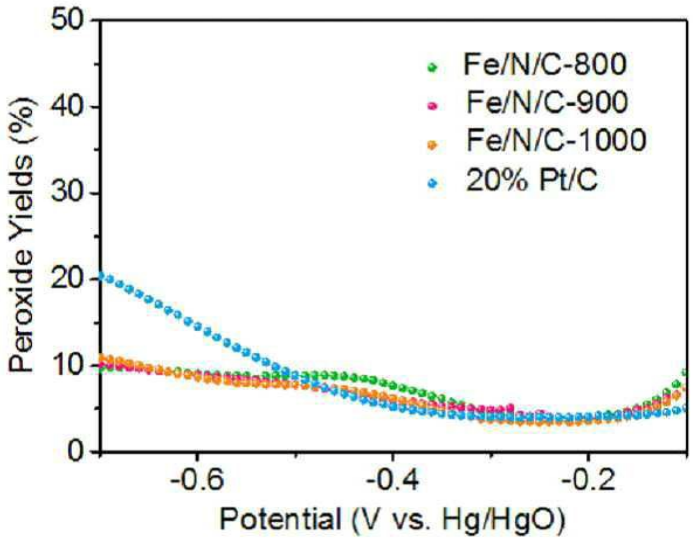
도면3c


Fe2p
Fe 2p3/2
Fe 2p1/2
Intensity (a.u)
700
710
720
730
740
Binding energy (eV)

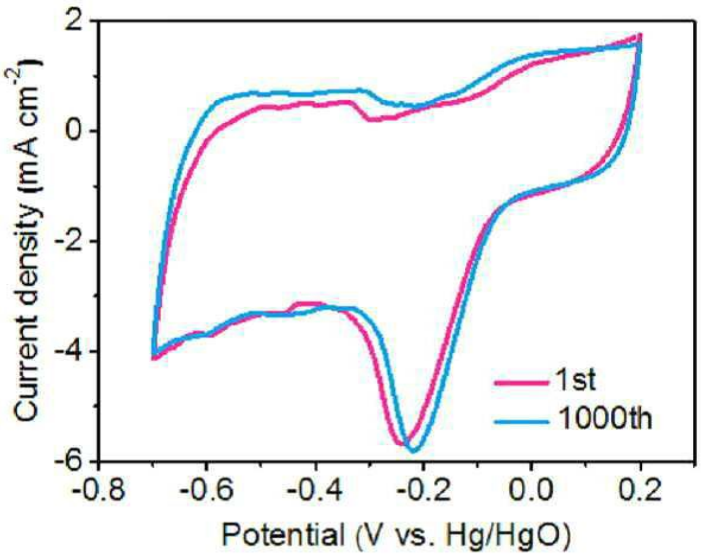
도면4a



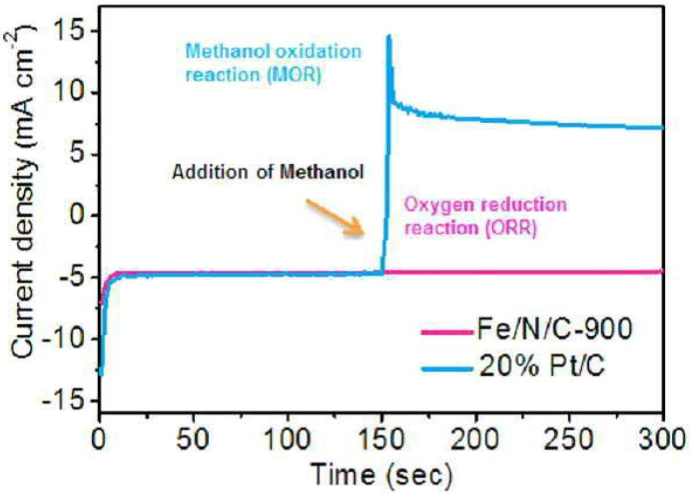
도면4b



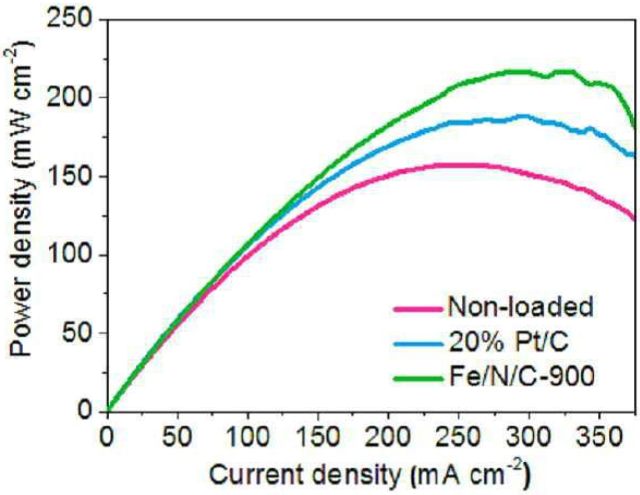
도면4c



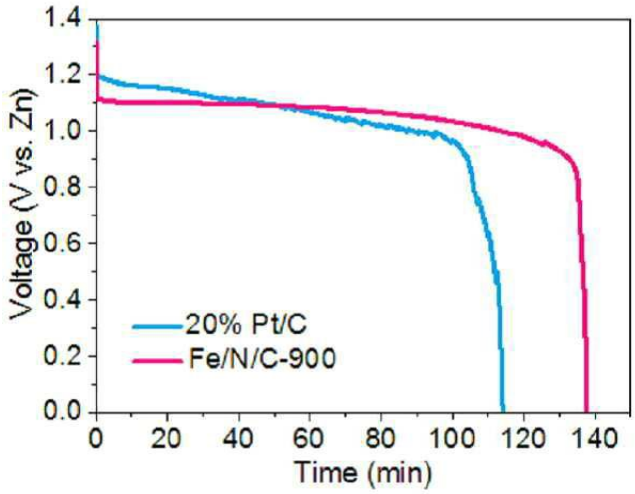
도면4d



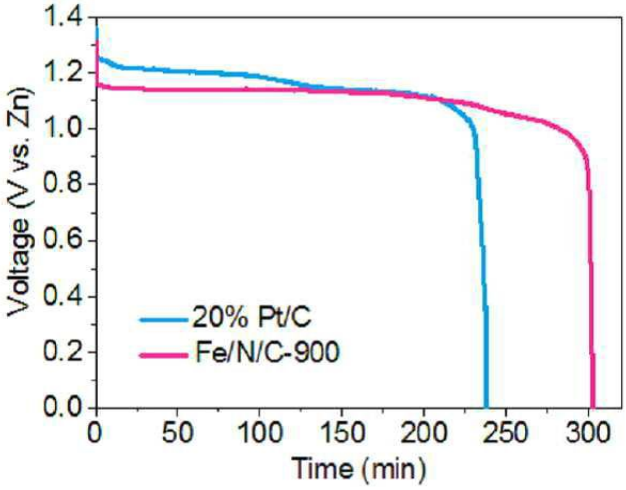
도면5a



도면5b



도면5c


Voltage (V vs. Zn)
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
50
100
150
200
250
300
Time (min)
20% Pt/C
Fe/N/C-900