

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6923225号
(P6923225)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年8月2日 (2021.8.2)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 27/043 (2006.01)	B O 1 J 27/043 M
B O 1 J 37/20 (2006.01)	B O 1 J 37/20
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 X
H O 1 M 12/08 (2006.01)	H O 1 M 12/08 K

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2019-210342 (P2019-210342)	(73) 特許権者	510273880
(22) 出願日	令和1年11月21日 (2019.11.21)		コリア ユニバーシティ リサーチ アン
(65) 公開番号	特開2020-195996 (P2020-195996A)		ド ビジネス ファウンデーション
(43) 公開日	令和2年12月10日 (2020.12.10)		KOREA UNIVERSITY RE
審査請求日	令和1年11月26日 (2019.11.26)		SEARCH AND BUSINESS
(31) 優先権主張番号	10-2019-0064014		FOUNDATION
(32) 優先日	令和1年5月30日 (2019.5.30)		大韓民国、02841 ソウル、ソンプク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ、アナムーロ 145
		(74) 代理人	110000800
			特許業務法人創成国際特許事務所
特許法第30条第2項適用 開催日：2018年11月		(72) 発明者	キム・ドン・ワン
27日 集会名：2018 MRS FALL MEE			大韓民国 06603 ソウル ソチョー
TING & EXHIBIT, 開催場所：Hynes			グ ソチョチュンアンーロ 24-ギル
Convention Center, Boston			43 102-608
, Massachusetts			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素還元及び発生反応用の触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NiS_2 (硫化ニッケル) が2次元構造で相互に架橋および配向され、単結晶構造であって {200} 結晶面が露出した NiS_2 ナノシート (nanosheet) からなる、酸素還元及び酸素発生反応用の触媒。

【請求項2】

前記酸素還元及び酸素発生反応用の触媒はリチウム空気電池の正極用である、請求項1に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒。

【請求項3】

複数の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (水酸化ニッケル) が2次元構造で相互に結合配列され、単結晶構造であって {001} 結晶面が露出した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート前駆体を合成するステップと、

前記 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート前駆体と硫黄 (S) を反応させて、単結晶構造であって {200} 結晶面が露出した NiS_2 ナノシートを合成するステップとを含む、酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【請求項4】

前記 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシート前駆体を合成するステップは、
酢酸ニッケル (nickel acetate) が脱イオン水に溶解された溶液に、アンモニア水溶液を添加して混合溶液を製造するステップと、

前記混合溶液を水熱合成するステップとを含む、請求項3に記載の酸素還元及び酸素発

10

20

生反応用の触媒の製造方法。

【請求項5】

前記水熱合成するステップの後に、洗浄液で洗浄し、乾燥するステップをさらに含む、請求項4に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【請求項6】

前記混合溶液を製造するステップにおいて、前記混合溶液のpHが9～11になるように前記アンモニア水溶液を添加する、請求項4に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【請求項7】

前記水熱合成するステップは、160～210℃で行われる、請求項4に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

10

【請求項8】

前記NiS₂ナノシートを合成するステップは、前記硫黄粉末を熱処理して、気化した前記硫黄と前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体が反応する、請求項3に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【請求項9】

前記NiS₂ナノシートを合成するステップにおいて、前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体と前記硫黄粉末とのモル比率(molar ratio)は1:5～25である、請求項8に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【請求項10】

20

前記熱処理は350～550℃で行われる、請求項8に記載の酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素還元及び酸素発生反応用の触媒及びその製造方法に関し、より詳細には、二次元構造のNiS₂ナノシートを合成し、これを、リチウム空気電池の正極用触媒として使用する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

30

化石燃料の枯渇や原油高などへの対策の一環として、エネルギー貯蔵技術に関する関心の高まりに合わせ、二次電池についての研究が活発に行われている。特に、金属空気電池は、空気中の酸素が無制限に供給されるため、他の二次電池と比較してエネルギー密度に優れる。中でも、負極としてリチウム(Li)を使用するリチウム空気電池は、リチウムイオン二次電池以降の次世代二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有するものと評価されている。典型的なリチウム空気電池は、正極、負極、電解質及び分離膜で構成され、放電時には、負極のリチウム金属が酸化して生成されたリチウムイオンと電子がそれぞれ電解質及び導線を介して正極に移動し、正極では、酸素が電子によって還元されてLi₂O₂を形成する。充電時には、これと反対の反応が進行して、正極では、リチウム化合物が分解されて酸素ガスが発生し、負極では、リチウムイオンの還元反応が起こる。

40

【0003】

このようにリチウム空気電池の正極では、放電時には酸素還元反応(oxygen reduction reaction、ORR)が起こり、充電時には酸素発生反応(oxygen evolution reaction、OER)が起こる。ところが、今まで開発された従来のリチウム空気電池の問題は、酸素還元反応と酸素発生反応との間の過電圧の差を減少させることができず、相対的に高い電気活性を示すことができないことにある。これは、放電時に発生する放電生成物(Li₂O₂)と最も大きな関連がある。放電時に酸素還元反応で生成された固体放電生成物が電極の表面に形成され、放電が進行するにつれて放電生成物が電極の表面を覆うようになり、ある厚さ以上になると、リチウムイオンと酸素が電極の表面に接触することが妨げられ、放電反応がこれ以上進行できな

50

くなる。さらに、前記放電生成物は電気伝導度が非常に低いため、充電時に放電生成物の分解過程でさらに多くのエネルギーが必要となる。これにより、実際に得られるリチウム空気電池の最大容量及びエネルギー効率は、電極の特性に応じて多くの影響を受ける。

【0004】

このような酸素還元反応と酸素発生反応との間の過電圧を減少させるために、正極に触媒を使用することが必要であるが、従来の触媒は、特許文献1に開示されたように、白金(Pt)のような貴金属を主に使用するので、製造単価が高く商用化が難しい。

【0005】

そこで、高活性及び高安定性を有する新規の安価な触媒の開発が急務であるのが現状である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2014-0039755号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述した従来技術の問題点を解決するためのものであって、本発明の一態様は、二次元構造の硫化ニッケルベースの酸素還元／発生反応用の二元機能触媒を提供することにある。

20

【0008】

本発明のさらなる態様は、水熱合成を通じて二次元構造の水酸化ニッケル前駆体を合成し、固相／気相反応を通じて硫化ニッケル触媒を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の実施形態に係る酸素還元及び酸素発生反応用触媒は、複数のNiS₂（硫化ニッケル）分子が2次元構造で相互に架橋および配向（結合配列）されたNiS₂ナノシート（nanosheet）からなる。

【0010】

また、前記酸素還元及び酸素発生反応用触媒はリチウム空気電池の正極用であってもよい。

30

【0011】

また、前記NiS₂ナノシートは単結晶構造である。

【0012】

また、前記NiS₂ナノシートは、{200}結晶面が露出している。

【0013】

一方、本発明の実施形態に係る酸素還元及び酸素発生反応用触媒の製造方法は、複数のNi(OH)₂（水酸化ニッケル）が2次元構造で相互に結合配列され、単結晶構造であって{001}結晶面が露出したNi(OH)₂ナノシート前駆体を合成するステップと

40

、前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体と硫黄(S)を反応させて、単結晶構造であって{200}結晶面が露出したNiS₂ナノシートを合成するステップとを含む。

【0014】

また、前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体の合成は、酢酸ニッケル(nickel acetate)が脱イオン水に溶解された溶液に、アンモニア水溶液を添加して混合溶液を製造するステップと、前記混合溶液を水熱合成するステップとを含むことができる。

【0015】

また、前記水熱合成の後に、洗浄液で洗浄し、乾燥するステップをさらに含むことができる。

【0016】

50

また、前記混合溶液のpHが9～11になるように前記アンモニア水溶液を添加することができる。

【0017】

また、前記水熱合成は、160～210℃で実行することができる。

【0018】

また、前記NiS₂ナノシート合成は、前記硫黄粉末を熱処理して、気化した前記硫黄と前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体を反応させることで行うことができる。

【0019】

また、前記NiS₂ナノシート合成は、前記Ni(OH)₂ナノシート前駆体と前記硫黄粉末とのモル比率(molar ratio)は1:5～25で反応させてもよい。

10

【0020】

また、前記熱処理は350～550℃で行うことができる。

【0021】

本発明の特徴及び利点は、添付の図面を参照して以下の詳細な説明からさらに明らかになるであろう。

【0022】

先ず、本明細書及び特許請求の範囲に使用される用語や単語は、通常の又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者が自分の発明を最良の方法で説明するために用語の概念を適宜定義できるという原則に基づき、本発明の技術的思想に符合する意味及び概念として解釈されなければならない。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明のNiS₂触媒の触媒活性面積は、構造的制御を通じて増加させることができると同時に、NiS₂触媒の高活性の特定の面が露出されることによりNiS₂触媒を用いたリチウム空気電池の特性を向上させることができる。

【0024】

また、本発明のNiS₂触媒は、二次元構造を有し、高活性及び高安定性の安価なNiS₂触媒を、簡単な工程で大量生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

30

【図1】本発明に係る酸素還元及び酸素発生反应用触媒の製造方法を示す模式図である。

【図2A】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体の走査電子顕微鏡(SEM)(scanning electron microscope)画像である。

【図2B】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体の走査電子顕微鏡(SEM)(scanning electron microscope)画像である。

【図2C】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体の走査電子顕微鏡(SEM)(scanning electron microscope)画像である。

【図3A】実施例2で製造されたNiS₂触媒のSEM画像である。

【図3B】実施例2で製造されたNiS₂触媒のSEM画像である。

【図3C】実施例2で製造されたNiS₂触媒のSEM画像である。

40

【図3D】実施例2で製造されたNiS₂触媒のSEM画像である。

【図3E】実施例2で製造されたNiS₂触媒のSEM画像である。

【図4】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体及び実施例2で製造されたNiS₂触媒のX線回折(XRD)(X-ray diffraction)パターンである。

【図5】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体及びNiS₂触媒のSEM画像である。

【図6】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体及び実施例2で製造されたNiS₂触媒のX線光電子分光法(XPS)(X-ray photoelectron spectroscopy)スペクトルである。

【図7】実施例1で製造されたNi(OH)₂前駆体及び実施例2で製造されたNiS₂

50

触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) (transmission electron microscope) 画像、高解像度TEM (high-resolution TEM) 画像、及び高速フーリエ変換 (FFT) (fast Fourier transform) パターンである。

【図8】実施例3及び比較例1で製造されたリチウム空気電池の酸素還元／発生反応 (ORR/OR) のサイクリックボルタンメトリーの結果である。

【図9】実施例3及び比較例1で製造されたリチウム空気電池の性能の比較結果である。

【図10】実施例3で製造されたリチウム空気電池の放電及び充電後のNiS₂触媒のSEM画像である。

【図11】実施例4で製造されたリチウム空気電池のサイクル安定性を示すグラフである 10

【図12】実施例2によって製造されたNiS₂触媒と既存の遷移金属硫化物組成物の寿命特性を比較するグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の目的、利点及び新規な特徴は、添付の図面を参照して以下の詳細な説明及び好ましい実施例からさらに明らかになるであろう。本明細書において、各図面の構成要素に参照番号を付するにおいて、同一の構成要素に限っては、たとえ異なる図面上に示されても、可能な限り同一の番号を付するようにしていることに留意しなければならない。また、「第1」、「第2」などの用語は、一の構成要素を他の構成要素から区別するために用いられるものであって、構成要素が前記用語によって制限されるものではない。以下、本発明を説明するにおいて、本発明の要旨を不明瞭にする可能性がある係る公知技術についての詳細な説明は省略する。 20

【0027】

以下、添付の図面を参照して、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明する。

【0028】

本発明の一実施形態に係る酸素還元及び酸素発生反应用触媒は、複数のNiS₂（硫化ニッケル）が2次元構造で相互に架橋および配向された（NiS₂分子が架橋されて2次元に配向された）NiS₂ナノシート（nanosheet）からなる。

【0029】

本発明は、酸素還元反応（oxygen reduction reaction、ORR）及び酸素発生反応（oxygen evolution reaction、OER）用の二元機能触媒に関するものであって、リチウム空気電池の正極用触媒として提供できる。リチウム空気電池の放電時には、負極のリチウム金属が酸化して生成されたリチウムイオンと電子が正極に移動し、正極で酸素が電子によって還元されてLi₂O₂を形成し、充電時には、逆の反応が起こる。すなわち、正極でリチウム化合物が分解されて酸素ガスが発生し、負極ではリチウムイオンの還元反応が起こる。このようなリチウム空気電池は、リチウムイオン二次電池以降の次世代二次電池の中で最も高いエネルギー密度を有するものと評価されているが、従来のリチウム空気電池は、酸素還元反応と酸素発生反応との間の過電位差を減少させることができず、相対的に高い電気活性を示すことができない。このような過電圧を減少させるための従来の触媒は、主に金や白金のような高価な貴金属触媒を主に使用するので、製造単価が高く商用化に限界がある。そこで、従来のリチウム空気電池の問題点を解決するための方案として、本発明に係る酸素還元及び酸素発生反应用的触媒が案出された。 40

【0030】

具体的には、本発明に係る酸素還元及び酸素発生反应用的触媒は、NiS₂ナノシートの形態からなる。ここで、NiS₂ナノシートは、複数のNiS₂（硫化ニッケル）分子が2次元構造で相互に架橋および配向されてナノシートの形態に形成されている。ニッケル硫化物であるNiS₂は、高い触媒活性度を有する安価な触媒であって、比較的高い酸素発生反応を示すので、酸素還元及び酸素発生反应用的二元機能触媒として活用可能であ 50

る。また、このようなNiS₂ナノシート触媒は、構造的制御を通じて、ナノシートの形態の二次元構造に形成されることで、大きな触媒活性面積を有する。

【0031】

また、NiS₂ナノシート触媒は、高活性の特定の面が露出するように制御されることによって、高い酸素還元及び酸素発生反応とともに長時間の触媒安定性を有することができる。このようなNiS₂ナノシート触媒は、単結晶構造であって、{200}結晶面が露出し得る。

【0032】

総合的に、本発明によれば、構造的制御を通じて触媒活性面積を増大させると同時に、高活性の特定の面が露出したNiS₂触媒を提供することによって、高い容量及び安定性を有するリチウム空気電池を製造することができる。すなわち、本発明に係るNiS₂触媒は、リチウムイオンと酸素との可逆的な還元／酸化反応の活性度を改善させ、サイクル安定性を向上させる。また、本発明のNiS₂触媒は、従来の金や白金などのような貴金属触媒に比べて高活性を有する安価な新規触媒として商用化に有利であり、さらに、後述する方法により簡単に製造可能である。そのため、本発明のNiS₂触媒は、安価に大量生産が可能であり、今後、リチウム空気電池の商用化に寄与することが期待される。

【0033】

前記NiS₂触媒は、以下の方法により製造することができる。図1は、本発明に係る酸素還元及び酸素発生反応用の触媒の製造方法を示した模式図である。図1に示されたように、本発明の一実施形態に係る酸素還元及び酸素発生反応用触媒の製造方法は、複数のNi(OH)₂（水酸化ニッケル）が2次元構造で相互に架橋および配向されたNi(OH)₂ナノシート前駆体を合成するステップと、Ni(OH)₂ナノシート前駆体と硫黄を反応させて、NiS₂ナノシートを合成するステップとを含む。

【0034】

まず、Ni(OH)₂ナノシート前駆体を以下の手順で合成する。酢酸ニッケル（nickel acetate）を脱イオン水に溶解させて酢酸ニッケル溶液を調整し、その溶液にアンモニア水溶液を添加して混合溶液を調整する。このとき、混合溶液のpHが9～11になるように、アンモニア水溶液を添加するが、好ましくはpH9.0～9.3、より好ましくはpH9.1～9.2が適切である。

【0035】

次に、調整された混合溶液を水熱合成する。このとき、水熱合成は、160～210℃で3～13時間行うことができる。好ましくは、170～200℃で4～12時間水熱合成を行うことが適切である。

【0036】

水熱合成が終了すると、反応生成物を水、エタノールなどのような洗浄液を用いて、洗浄及び乾燥工程を経て、Ni(OH)₂ナノシート前駆体を合成する。ここで、Ni(OH)₂ナノシート前駆体は、複数のNi(OH)₂が2次元構造で相互に架橋および配向されたナノシートの形態をしている。

【0037】

NiS₂ナノシートは、固相／気相反応（solid/gas phase reaction）を通じてNi(OH)₂ナノシート前駆体から合成することができる。

【0038】

ここで、Ni(OH)₂ナノシート前駆体を硫黄と反応させて、生成した複数の硫化ニッケル（NiS₂）が2次元構造で相互に架橋および配向されたNiS₂ナノシートを合成する。具体的には、硫黄粉末を熱処理することによって、気化した硫黄とNi(OH)₂ナノシート前駆体を反応させることができる。一例として、Ni(OH)₂ナノシート前駆体を管状炉（チューブファーネス）（tube furnace）の中央に配置し、Ni(OH)₂ナノシート前駆体と所定距離離隔するように硫黄粉末をチューブの上流側に配置し、アルゴン（Ar）ガスを流しながら熱処理する。ここで、Ni(OH)₂ナノシート前駆体と硫黄粉末の離隔距離は5～12cmであり得、Ni(OH)₂ナノシート

前駆体と前記硫黄粉末とのモル比率 (molar ratio) は 1 : 5 ~ 25 であり得る。また、熱処理は、350 ~ 550 °C で、0.5 ~ 1.5 時間行うことができる。一実施形態として、Ni (OH)₂ ナノシート前駆体と前記硫黄とのモル比率 1 : 20、離隔距離 7 cm、温度 400 °C で、1 時間熱処理を行うことができる。他の実施形態では、モル比率 1 : 20、離隔距離 10 cm、温度 500 °C で、1 時間熱処理を行ってもよい。

【0039】

以下では、具体的な実施例及び評価例を通じて、本発明をより詳細に説明する。

【0040】

実施例 1 : Ni (OH)₂ 前駆体の合成

【0041】

溶媒としての水 100 ml に酢酸ニッケル 0.08 mol を十分に溶解した後、アンモニア水溶液 (ammonium solution) を入れて、pH 9 ~ 12 の範囲内で複数の種類の混合溶液を調整し、それぞれの混合溶液に対して、140 ~ 200 °C の温度範囲で 4 ~ 12 時間水熱合成させながら、1 時間間隔で 10 °C ずつ昇温する。反応が終了すると、反応生成物を水とエタノールで洗浄した後、乾燥して、Ni (OH)₂ 前駆体を合成する。

【0042】

実施例 2 : NiS₂ 触媒の合成

【0043】

pH 9.17 の混合溶液を 170 °C で 12 時間水熱合成して製造された Ni (OH)₂ 前駆体を、管状炉の中央に配置し、硫黄粉末を前駆体と 7 ~ 10 cm 離隔するように 1 cm 間隔で距離を調節しつつ、アルゴンガスを 20 sccm で流しながら熱処理を行う。このとき、前駆体と硫黄粉末とのモル比率は、1 : 10 及び 1 : 20 に調整し、熱処理は、400 ~ 500 °C の温度範囲で 50 °C ずつ昇温させながら、1 時間行った。このような工程を経て合成条件 (前駆体と硫黄粉末とのモル比率及び離隔距離、熱処理温度) 別にさまざまな NiS₂ 触媒を製造する。

【0044】

実施例 3 : NiS₂ 触媒を使用するリチウム空気電池の製造

【0045】

実施例 2 で製造された NiS₂ 触媒 (45 wt %)、Super P カーボンブラック (45 wt %)、及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE、10 wt %) をエタノール溶媒に混合分散させて、電極インクを調整し、その電極インクを 0.5 mg ニッケルフォーム (Ni form, diameter = 1 cm) に浸漬コーティングした後、十分に乾燥させる。セルは、正極、負極、分離膜及び電解質で構成し、負極はリチウムホイル、電解質は 1 M LiNO₃ に N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を使用する。酸素発生反応の媒介体として 0.1 M の 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ (TEMPO) を電解質に添加して使用する。

【0046】

実施例 4 : NiS₂ 触媒を使用するリチウム空気電池の製造

【0047】

Super P カーボンブラックを除き、NiS₂ 触媒 (100 wt %) のみを用いて、実施例 3 と同様の工程でリチウム空気電池を製造した。

【0048】

比較例 1 : Ni (OH)₂ 前駆体を触媒として使用するリチウム空気電池の製造

【0049】

NiS₂ 触媒の代わりに、実施例 1 で製造された Ni (OH)₂ 前駆体を触媒とし、実施例 3 と同様の工程を経てリチウム空気電池を製造する。

【0050】

評価例 1 : 最適の Ni (OH)₂ 前駆体の合成条件

【0051】

10

20

30

40

50

最適の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体の合成条件を導出するために、実施例1によって合成された複数の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体に対するSEM(scanning electron microscope)画像の分析を行った。図2A～図2Cは、実施例1によって製造された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートのSEM画像である。図2Aは、pHが異なる混合溶液に対して 200°C で4時間水熱合成して得た $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体、図2Bは、pH9.17の混合溶液に対して 200°C で4時間、及び12時間水熱合成して得た $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体、図2Cは、pH9.17の混合溶液に対して 140°C 、 170°C 及び 200°C のそれぞれで12時間水熱合成して得た $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体のそれぞれのSEM画像である。

【0052】

10

酢酸ニッケル0.08molを溶媒水として100mlに十分に溶解した後、アンモニア水溶液を入れてpHを9.1～9.2に合わせた後、 170°C で12時間水熱合成し、反応の終了後、水とエタノールで洗浄及び乾燥した場合に、シート状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体がより効果的に合成された。

【0053】

評価例2：最適な NiS_2 触媒の合成条件

【0054】

最適の NiS_2 触媒の合成条件を導出するために、実施例2で合成されたさまざまな NiS_2 触媒に対するSEM画像の分析を行った。図3A～図3Eは、実施例によって製造された NiS_2 ナノシートのSEM画像である。図3Aは、前駆体と硫黄粉末とのモル比率を1:10及び1:20に調節し、10cm離隔させた後、 400°C で1時間熱処理して得た NiS_2 触媒、図3Bは、モル比率を1:20に、離隔距離を7cm及び10cmに調節し、 400°C で1時間熱処理して得た NiS_2 触媒、図3Cは、モル比率を1:20、離隔距離10cmで、 400°C 、 450°C 及び 500°C で1時間熱処理して得た NiS_2 触媒、図3Dは、モル比率を1:20に、離隔距離を7cm及び10cmに調節し、 500°C で1時間熱処理を行って得た NiS_2 触媒、図3Eは、モル比率を1:10及び1:20に調節し、離隔距離を10cmとし、 500°C で1時間熱処理して得た NiS_2 触媒のそれぞれのSEM画像である。

20

【0055】

これらSEM画像から明らかなように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体と硫黄粉末とのモル比率を1:20、離隔距離を7～10cmとし、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で1時間熱処理することによって、シート状の NiS_2 触媒が効果的に合成される。

30

【0056】

評価例3： $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び NiS_2 触媒の構造及び結合の分析

【0057】

評価例1及び2において最適の条件で合成された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び NiS_2 触媒に対して、XRD(X-ray diffraction)パターン、SEM画像、XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)スペクトル、及びTEM(transmission electron microscope)画像からその構造を分析した。図4は、実施例1で調整された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び実施例2で調整された NiS_2 触媒のX線回折(XRD)画像であり、図5は、実施例1で調整された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び実施例2で調整された NiS_2 触媒のSEM画像であり、図6は、実施例1で調整された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び実施例2で調整された NiS_2 触媒のXPSスペクトルであり、図7は、実施例1で調整された $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体及び実施例2で調整された NiS_2 触媒のTEM画像、高解像度TEM(high-resolution TEM)画像及び高速フーリエ変換(FFT)(fast Fourier transform)パターンである。

40

【0058】

図4のXRDパターンを参照すると、水熱合成によって得られた前駆体は純粋な $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相を示し(図4の下側)、硫黄と反応した後、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は NiS_2 に全て

50

変わる（図4の上側）が分かる。

図5のSEM画像は、前駆体は、薄いシート状の2次元構造を有し（図5の左側）、 NiS_2 触媒は、前駆体とほぼ同様のシート状の2次元構造で形成されることを示す。

【0059】

化合物の化学的結合状態をXPS分析によって確認した。図6に示されたように、 Ni 2pスペクトルにおいて、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体、及び NiS_2 触媒の両方に $\text{Ni}-\text{O}$ 結合に対応するピーク（peak）が存在した。 NiS_2 触媒におけるピークの存在は、表面が若干酸化していることを示す。 S 2pスペクトルにおいて、 NiS_2 触媒の場合、 $\text{Ni}-\text{S}$ 結合に対応するピークが観察された一方で、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体では、このようなピークが観察されず、元素置換を通じて物質の表面が安定化したことが分かる。

10

【0060】

図7では、TEM画像の分析を通じて結晶面の方向を確認した。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体は、前記のSEM画像と一致する100~200nmサイズのナノシートの形態で形成された（図7の上側左）。高解像度TEM（HRTM）画像（図7の上側中）を通じた分析結果から、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前駆体は、連続した格子縞（lattice fringes）が確認され、優れた結晶性（crystallinity）を有することが分かる。ここで、3セットの格子縞は、0.27nmの同一の面間隔（interplanar spacing）を有し、これは、六角形（hexagonal）の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 構造の（100）結晶面に対応する。また、隣接する格子縞間の角度は120°と測定された。一方、FFTパターン（図7の上側右）を説明すると、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートは単結晶構造であって、{001}結晶面が露出したことを確認できる。

20

【0061】

図7の下側左のTEM画像を見ると、 NiS_2 触媒はシート状を有し、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートとの間ではほとんど形態的变化がないことが分かる。図7の下側中央のHRTM画像では、 NiS_2 ナノシートはまた、全領域で鮮明な格子縞及び高い結晶性を示した。ここで、2組の格子縞は、90°の角度下で0.28nmの同一の格子面間隔を有し、これは、cubic NiS_2 の{200}結晶面に対応する。一方、図7の下側右のFFTパターンを参考にすると、 NiS_2 ナノシートは単結晶構造を有し、{200}結晶面が露出していることが分かる。

【0062】

30

評価例4：リチウム空気電池の特性分析

【0063】

実施例3及び比較例1でそれぞれ製造されたリチウム空気電池の特性を分析して、 NiS_2 触媒の効果を評価した。図8は、実施例3及び比較例1で製造されたリチウム空気電池の酸素還元／発生反応（ORR／OER）のサイクリックボルタンメトリーの結果であり、図9は、実施例3及び比較例1で製造されたリチウム空気電池の性能の比較結果であり、図10は、実施例3で製造されたリチウム空気電池の放電及び充電後の NiS_2 触媒のSEM画像である。図11は、実施例4で製造されたリチウム空気電池のサイクル安定性を示すグラフであり、図12は、実施例2で製造された NiS_2 触媒と既存の遷移金属硫化物組成の寿命特性を比較するグラフである。

40

【0064】

図8では、循環電圧電流（サイクリックボルタンメトリー）（CV）を通じて酸素還元反応（ORR）及び酸素発生反応（OER）を確認した。その結果、比較例1に比べて、実施例3で製造されたリチウム空気電池がさらに高い反応電流密度を示した。

【0065】

図9は、実施例3及び比較例1でそれぞれ製造されたリチウム空気電池の特性を比較評価したものであって、実施例3のリチウム空気電池の完全放電容量は22500mAhg⁻¹であり、比較例1のリチウム空気電池の18900mAhg⁻¹よりも高い値を示した。また、制限容量で500mAhg⁻¹の走査速度でそれぞれのリチウム空気電池の特性を評価したとき、実施例3のリチウム空気電池の過電圧は、比較例1のリチウム空気電

50

池に比べて相対的に低い値を示した。

【0066】

図10は、 NiS_2 の放電及び充電後のSEM画像であって、その画像から過酸化物の形態を確認したところ、放電時に過酸化物が薄いシート形状に生成された後、充電時に完全に消えることを確認した。

【0067】

図11では、実施例4でインクの製造時に、伝導剤の添加なしに100wt%の NiS_2 触媒で製造された100wt%の NiS_2 触媒のリチウム空気電池の特性を評価した結果を示す。リチウム空気電池は、 1000mAh g^{-1} の制限容量において235サイクルを維持した。

10

【0068】

図12を参照して、既存の遷移金属硫化物と NiS_2 化合物のサイクル寿命特性を比較したとき、 NiS_2 化合物が、遥かに優れたサイクル寿命特性を示すことが分かる。

【0069】

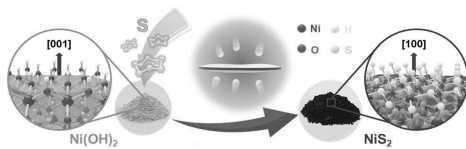
以上、本発明を具体的な実施例を通じて詳細に説明したが、これは、本発明を具体的に説明するためのものであって、本発明はこれに限定されず、本発明の技術的思想内で当分野における通常の知識を有する者によってその変形や改良が可能であることは明らかである。

【0070】

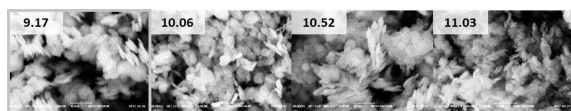
本発明の単純な変形及び変更はいずれも本発明の範囲に属するものであって、本発明の具体的な保護範囲は、添付の特許請求の範囲によって明らかになるであろう。

20

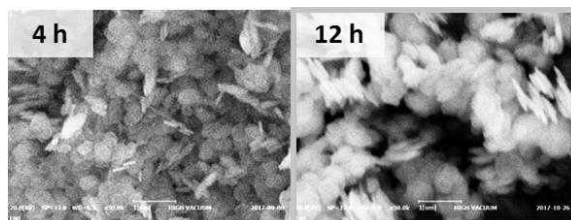
【図1】



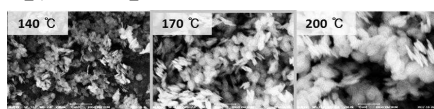
【図2A】



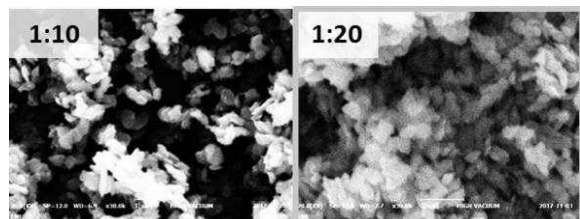
【図2B】



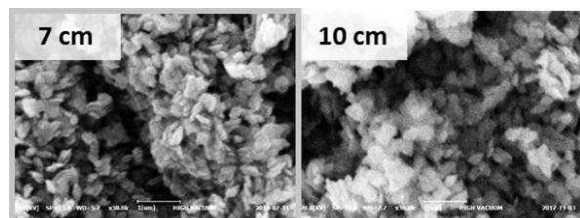
【図2C】



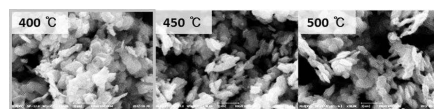
【図3A】



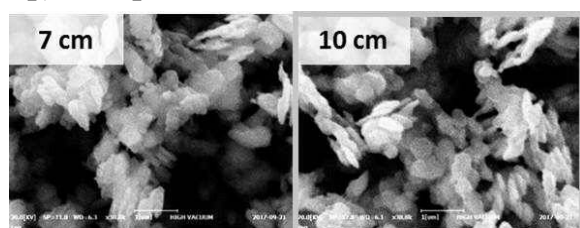
【図3B】



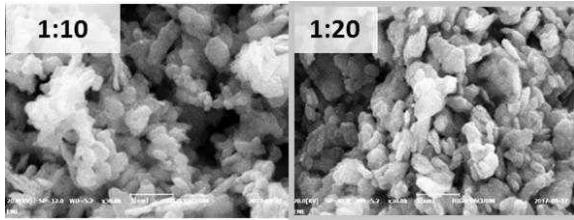
【図3C】



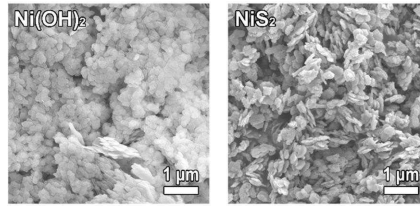
【図3D】



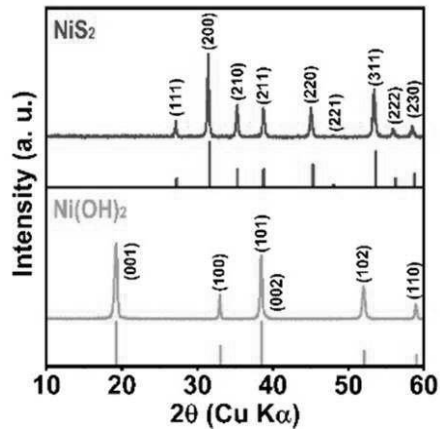
【図 3 E】



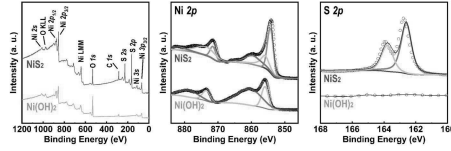
【図 5】



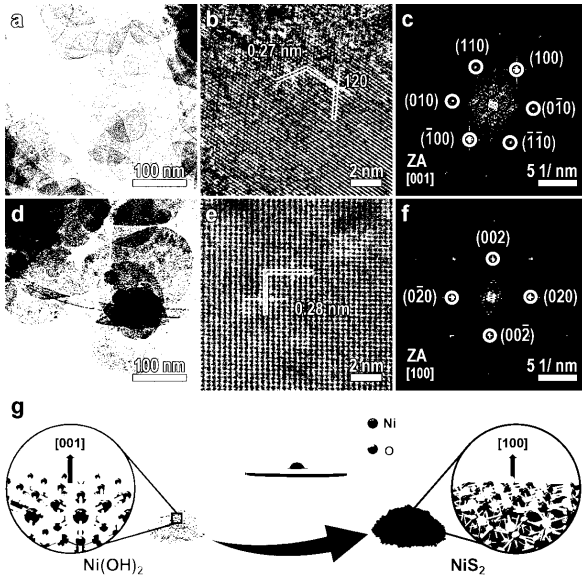
【図 4】



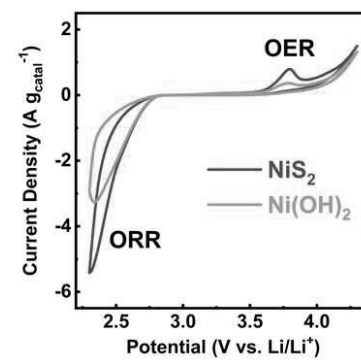
【図 6】



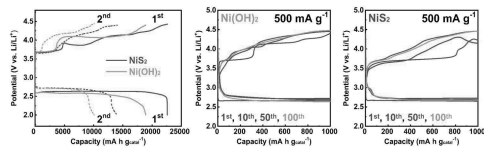
【図 7】



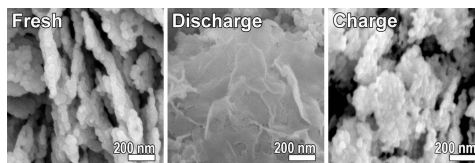
【図 8】



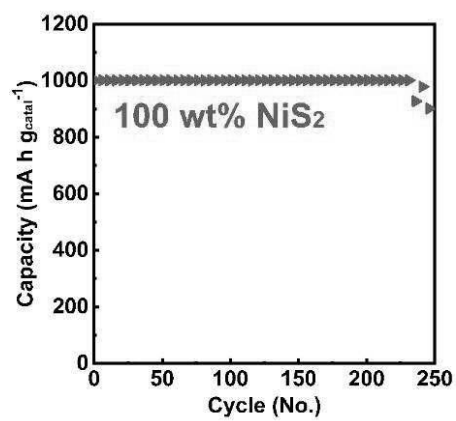
【図 9】



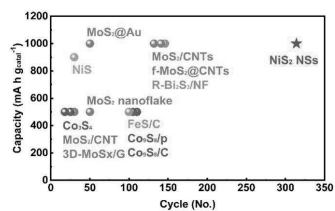
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(72)発明者 チュ・ボベ

大韓民国 04021 ソウル マポーグ ポウンーロ 34 スイート 707

(72)発明者 ソン・ヒジョ

大韓民国 05538 ソウル ソンパーグ オリンピックーロ 45ーギル 12 5ー401

(72)発明者 ユン・ヒョンソク

大韓民国 02465 ソウル トンデムシーグ フェギーロ 4ーギル 37ー2 スイート
206

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 中国特許出願公開第102633309 (CN, A)

中国特許出願公開第106498430 (CN, A)

中国特許出願公開第110538663 (CN, A)

岩屋 渉 Wataru Iwava Wataru Iwava, 金属硫化物電極触媒の合成とカソード特性 Synthesis and Cathodic Performance of Metal-Sulfides as Electrocatalysts, 電池討論会講演要旨集, 山本 準一 (社)電気化学会電池技術委員会

T. HUANG et al., Electrocatalytic performance of cubic NiS₂ and hexagonal NiS for oxygen reduction reaction, Journal of Catalysis, 2018年 2月 3日, 359, 223-232.

Z.-H. LIANG et al., β -Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets, J. Phys. Chem. B, 2004年, 108, 3488-3491.

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

H01M4/86-4/98

JSTPlus

CAPLUS (STN)