

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0150009 (43) 공개일자 2016년12월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/90 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/96 (2006.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(52) CPC특허분류 H01M 4/9016 (2013.01) B01J 37/0018 (2013.01)	(72) 발명자 조재필 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(21) 출원번호 10-2016-0069831	박주혁 강원도 원주시 문막읍 건등로 67, 106동 1401호 (문막극동스타클래스아파트)	
(22) 출원일자 2016년06월03일	(74) 대리인 유미특허법인	
심사청구일자 2016년06월27일		
(30) 우선권주장 1020150086596 2015년06월18일 대한민국(KR)		

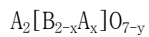
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 금속 공기 전지용 복합촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 금속 공기 전지용 공기극 및 금속 공기 전지

(57) 요약

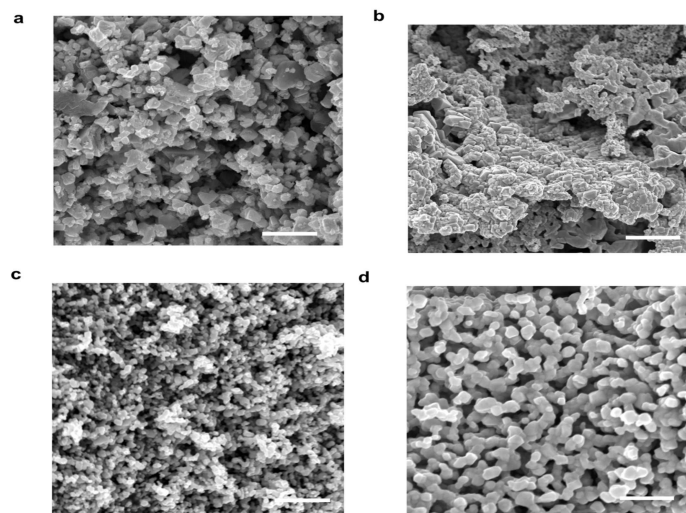
본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 복합촉매는 하기 화학식 1로 표시되고, 파이로클로르 구조(pyrochlore structure)를 갖는다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 B는 Ru 또는 Ir이며, 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, 상기 y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

Y02E 60/128 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415140744

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 차세대 이차전지 핵심기술개발 및 기술지원사업

연구과제명 5kW급 전기자동차용 공기아연전지 및 3.3V-1,000F급 Pouch type 고출력 슈퍼커패시터 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전기연구원

연구기간 2015.06.01~2016.05.31

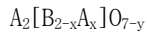
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 파이로클로르 구조를 갖는 금속 공기 전지용 복합촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 상기 A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 B는 Ru 또는 Ir이며, 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, 상기 y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 x는 0인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 y는 0 또는 1인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 A는 Pb, Bi, Y 또는 Sm 인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 B는 Ru인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공기 전지용 복합촉매는 결정형인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공기 전지용 복합촉매의 입경은 100 nm 내지 10 μ m인 금속 공기 전지용 복합촉매.

청구항 8

완충 용액을 준비하는 단계;

상기 완충 용액에 A 금속 전구체, B 금속 전구체 및 카르복시산을 혼합하는 단계;

혼합물을 교반하는 단계;

교반된 혼합물을 건조하는 단계; 및

건조된 분말을 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 A 금속은 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb 이고, 상기 B 금속은 Ru 또는 Ir인 금속 공기 전지

용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 교반하는 단계는 100 내지 200℃의 온도범위에서 수행되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 건조하는 단계는 150 내지 300℃의 온도범위에서 수행되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 500 내지 1200℃의 온도범위에서 수행되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 완충 용액은 암모니아, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산을 포함하는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 완충 용액은 암모니아 1몰에 대하여 에틸렌디아민테트라아세트산 0.8 내지 1.2 몰 및 질산 0.8 내지 1.2 몰을 포함하는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 A 금속 전구체 1몰에 대하여 B 금속 전구체 0.8 내지 1.2몰 및 카르복시산 50 내지 70몰을 첨가하는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 A 금속 전구체는 A 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염인 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 B 금속 전구체는 B 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염인 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 카르복시산은 구연산인 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 A 금속은 Pb이고, 상기 열처리는 500 내지 600℃에서 실시되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 19

제8항에 있어서,

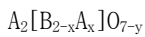
상기 A 금속은 Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 열처리는 1000 내지 1200℃에서 실시되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

청구항 20

제8항에 있어서,

상기 금속 공기 전지용 복합촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 상기 A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 B는 Ru 또는 Ir이며, 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, 상기 y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.)

청구항 21

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 금속 공기 전지용 복합촉매

를 포함하는 금속 공기 전지용 공기극.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 공기극은 탄소 담체 및 바인더를 더 포함하는 금속 공기 전지용 공기극.

청구항 23

제21항의 공기극;

금속 겔 또는 금속 판을 포함하는 음극;

세퍼레이터; 및

알칼리 수용액을 포함하는 전해액

을 포함하는 금속 공기 전지.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 금속 겔 또는 금속 판은 아연 겔 또는 아연 판인 금속 공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

금속 공기 전지용 복합촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 금속 공기 전지용 공기극 및 아연 공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

금속 공기전지는 공기극을 양극으로 사용하여 산소를 환원시켜 에너지원으로 사용하는 전지이다. 이는 리튬 이

온 전지에 비해 높은 출력 및 에너지 밀도를 갖고 있기 때문에, 차세대 전지로서 주목을 받고 있다. 금속 공기 전지의 경우 사용되는 금속의 종류에 따라 나뉘게 되는데 가장 대표적인 금속이 리튬 및 아연이다.

[0003] 리튬금속은 물과 반응하여 폭발할 가능성이 있으므로 제조 시 수분을 통제해야 하는 어려움이 있다. 그대 반면, 아연 금속은 폭발성이 없으며 일반 조건에서 안정한 특성을 보인다. 하지만 아연 공기 전지의 양극(즉, 공기극)에서 일어나는 전기화학적 산화 환원 반응이 매우 느림으로 이를 해결해야한다.

[0004] 현재까지 알려진 가장 우수한 산소 환원 촉매는 백금(Pt)이고 산소 발생 촉매는 이리듐 산화물(IrO_2) 및 루테튬 산화물(RuO_2)이나, 이들은 높은 가격 및 회소성 면에서 불리하다. 또한 산소 환원 및 발생 특성이 모두 우수하지 않고 한 가지에 특화되어 있으므로 두 가지 성능을 모두 필요로 하는데 쓰이기에는 어려움이 있다. 따라서 이를 극복할 수 있는 두 기능을 가진 안정한 촉매가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 기존 금속 산화물보다 우수한 산소 환원 및 발생 특성을 갖는 금속 공기 전지용 복합촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 금속 공기 전지용 공기극 및 아연 공기 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 복합촉매는 하기 화학식 1로 표시되고, 파이로클로르 구조(pyrochlore structure)를 갖는다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $A_2[B_{2-x}A_x]O_{7-y}$

[0009] 상기 화학식 1에서, 상기 A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 B는 Ru 또는 Ir이며, 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, 상기 y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.

[0010] x는 0일 수 있다.

[0011] y는 0 또는 1일 수 있다.

[0012] A는 Pb, Bi, Y 또는 Sm일 수 있다.

[0013] B는 Ru일 수 있다.

[0014] 공기 전지용 복합촉매는 결정형일 수 있다.

[0015] 공기 전지용 복합촉매의 입경은 100 nm 내지 10 μm 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법은 완충 용액을 준비하는 단계; 완충 용액에 A 금속 전구체, B 금속 전구체 및 카르복시산을 혼합하는 단계; 혼합물을 교반하는 단계; 교반된 혼합물을 건조하는 단계; 및 건조된 분말을 열처리하는 단계를 포함한다. 여기서 A 금속은 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb 이고, B 금속은 Ru 또는 Ir 일 수 있다.

[0017] 교반하는 단계는 100 내지 200℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0018] 건조하는 단계는 150 내지 300℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0019] 열처리하는 단계는 500 내지 1200℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.

[0020] 완충 용액은 암모니아(NH_4OH), 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산을 포함할 수 있고, 암모니아 1몰에 대하여 에틸렌디아민테트라아세트산 0.8 내지 1.2 몰 및 질산 0.8 내지 1.2 몰을 포함할 수 있다.

[0021] A 금속 전구체 1몰에 대하여 B 금속 전구체 0.8 내지 1.2몰 및 카르복시산 50 내지 70 몰을 첨가할 수 있다.

- [0022] 카르복시산은 구연산일 수 있다.
- [0023] A 금속은 Pb 이고, 열처리는 500 내지 600℃에서 실시될 수 있다.
- [0024] A 금속은 Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb 이고, 열처리는 1000 내지 1200℃에서 실시될 수 있다.
- [0025] A 금속 전구체는 A 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염일 수 있다.
- [0026] B 금속 전구체는 B 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염 일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예의 의한 금속 공기 전지용 공기극은 전술한 금속 공기 전지용 복합촉매를 포함한다.
- [0028] 공기극은 탄소 담체 및 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지는 전술한 공기극; 금속 겔 또는 금속 판을 포함하는 음극; 설퍼레이트; 및 알칼리 수용액을 포함한다.
- [0030] 금속 겔 또는 금속 판은 아연 겔 또는 아연 판일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 의한 파이로클로르 구조를 갖는 복합촉매는 높은 화학적 및 열적 안정성을 갖고 있으며 A site 또는 B site에 반응성이 우수한 금속을 치환함으로써 우수한 산소 환원 및 발생 특성을 가질 수 있다.
- [0032] 특히 본 발명의 일 실시예에 의한 파이로클로르 구조를 갖는 복합촉매는 B site에 기존에 산소 발생 반응에 우수한 특성을 갖고 있는 루테튬 또는 이리듐을 사용함으로써 두 성능이 모두 우수한 bi-funtional electrocatalyst로서의 역할을 충분히 한다. 이는 일차전지에 국한되어 있던 아연 공기 전지의 충전효율을 높이고 됨으로써 차세대 전지로써의 입지를 다질 수 있도록 도움이 된다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 X선 회절 분석 사진이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 고 분해능 투과 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 고 분해능 투과 전자현미경 기반 고속 푸리에 변환 사진이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 주사 투과 전자현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예 1에서 제조한 촉매의 에너지 분산형 분광학 사진이다.
- 도 7은 실시예 2에서 제조한 촉매의 에너지 분산형 분광학 사진이다.
- 도 8은 실시예 3에서 제조한 촉매의 에너지 분산형 분광학 사진이다.
- 도 9는 실시예 4에서 제조한 촉매의 에너지 분산형 분광학 사진이다.
- 도 10은 실험예 2에서 전류밀도 평가 결과이다.
- 도 11은 실험예 2에서 전류밀도 평가 결과이다.
- 도 12는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 결과이다.
- 도 13은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 결과이다.
- 도 14는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 시 산소 환원 반응 시간-전류법 시험 결과이다.
- 도 15는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 시 산소 환원 반응 시간-전류법 시험 결과이다.

도 16은 실험예 4에서 방전용량을 측정 결과이다.

도 17은 실험예 4에서 충방전 특성 분석 결과이다.

도 18은 실험예 4에서 충방전 특성 분석 결과이다.

도 19는 실험예 4에서 충방전 특성 분석 결과이다.

도 20은 순환 전압 전류법 (CV: Cyclic Voltammetry) 100 사이클 전 후 ex-situ XANES 및 ex-situ XAFS 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 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.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 복합촉매는 하기 화학식 1로 표시되고, 파이로클로르 구조(pyrochlore structure)를 갖는다.
- [0036] [화학식 1]
- [0037] $A_2[B_{2-x}A_x]O_{7-y}$
- [0038] 화학식 1에서, A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, B는 Ru 또는 Ir이며, x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.
- [0039] 파이로클로르 구조는 BO_6 정팔면체의 코너가 맞닿아 이루는 육각 모양의 구조체가 [111] 방향으로 나 있으며 이를 통해 전자가 전달된다. 그 내부 공간을 직선 형태로 연결된 $O'-A-O'$ 가 채우고 있는데 O' 의 전부 혹은 일부가 탈락하여 공격자점(空格子點; vacancy)을 형성한다.
- [0040] 화학식 1에서, x가 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 범위에 해당하는 순수한 파이로클로르 구조를 갖는 금속 공기 전지용 복합촉매로서, 화학적 및 열적 안정성이 향상될 수 있다. 더욱 구체적으로 x는 0이 될 수 있다.
- [0041] 화학식 1에서 y는 0 또는 1이 될 수 있다. 전술한 범위에서 금속 공기 전지의 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0042] 화학식 1에서 A는 산소 환원 반응의 촉매로서 기능한다. A는 Pb, Bi, Y 또는 Sm일 수 있다. 이 경우 금속 공기 전지의 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0043] 화학식 1에서 B는 산소 발생 반응의 촉매로서 기능한다. B는 Ru일 수 있다. 이 경우 금속 공기 전지의 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0044] 공기 전지용 복합촉매는 결정형일 수 있으며, 이 경우, 비결정형 및 준결정형에 비해 금속 공기 전지의 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0045] 공기 전지용 복합촉매의 입경은 100 nm 내지 10 μm 가 될 수 있다. 입경이 적절히 조절되어야 보다 더 효율적으로 산소 환원 반응 및 생성 반응이 일어 날 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법은 완충 용액을 준비하는 단계; 완충 용액에 A 금속 전구체, B 금속 전구체 및 카르복시산을 혼합하는 단계; 혼합물을 교반하는 단계; 교반된 혼합물을 건조하는 단계; 및 건조된 분말을 열처리하는 단계를 포함한다. 이 때, A 금속은 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb 이고, B 금속은 Ru 또는 Ir이다. 이외에, 필요에 따라 금속 공기 전지용 복합촉매의 제조 방법은 다른 단계들을 더 포함할 수 있다.
- [0047] 먼저, 완충 용액을 준비한다. 완충 용액은 순수한 파이로클로르 구조의 복합촉매를 제조할 수 있게 한다. 구체적으로 완충 용액은 암모니아(NH_4OH), 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 질산(HNO_3)을 포함할 수 있다. 에틸렌디아민테트라아세트산은 용액의 pH농도를 유지하는 역할을 하고, 질산은 암모니아로 인해 높아져있는 pH농도를 pH 7 내지 8 사이로 조절하는 역할을 한다.
- [0048] 완충 용액은 암모니아 1몰에 대하여 에틸렌디아민테트라아세트산 0.8 내지 1.2 몰 및 질산 0.8 내지 1.2 몰을 포함할 수 있다. 전술한 범위에서 파이로클로르 구조의 복합촉매 제조가 용이해 진다. 부피분율로 환산할 시,

전체 완충 용액 100 부피%에 대하여 암모니아 60 내지 80 부피%, 에틸렌디아민테트라아세트산 15 내지 30 부피% 및 질산 1 내지 10 부피%를 포함할 수 있다.

- [0049] 다음으로, 완충 용액에 A 금속 전구체, B 금속 전구체 및 카르복시산을 혼합한다.
- [0050] A 금속 전구체는 완충 용액에 혼합되어, A 금속 이온을 생성하는 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 A 금속 전구체는 A 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염이 될 수 있다.
- [0051] B 금속 전구체는 완충 용액에 혼합되어, B 금속 이온을 생성하는 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 B 금속 전구체는 B 금속의 아세트산염, 질산염, 탄산염 또는 황산염이 될 수 있다. A 금속 전구체 1몰에 대하여 B 금속 전구체 0.8 내지 1.2몰을 첨가할 수 있다. 전술한 범위에서 파이로클로르 구조의 복합촉매 제조가 용이해 진다.
- [0052] 카르복시산은 A금속과 B금속이 잘 결합할 수 있도록 도와주는 킬레이트(chelating) 역할을 한다. 구체적으로 카르복시산은 카르복시기를 분자당 1개 이상 갖는 화합물로서, 구연산 이 될 수 있다. A 금속 전구체 1몰에 대하여 카르복시산 50 내지 70 몰을 첨가할 수 있다. 전술한 범위에서 파이로클로르 구조의 복합촉매 제조가 용이해 진다.
- [0053] 다음으로, 혼합물을 교반한다. 교반 시간은 특별히 한정하지 아니하나, 10 내지 30시간이 될 수 있다. 교반 단계를 통해 혼합물을 졸(sol)화 시킬 수 있다. 교반하는 단계는 100 내지 200℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.
- [0054] 다음으로, 교반된 혼합물을 건조할 수 있다. 건조 시간은 특별히 한정되지 아니하며, 1 내지 10시간이 될 수 있다. 교반 단계에서 졸화된 혼합물이 용매가 건조함에 따라 겔(gel)화 되고, 건조 마지막에는 분말 형태가 된다. 건조하는 단계는 150 내지 300℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.
- [0055] 다음으로, 건조된 분말을 열처리한다. 이 열처리 과정을 통해 순수한 파이로클로르 구조가 형성된다. 열처리는 1 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 열처리하는 단계는 500 내지 1200℃의 온도범위에서 수행될 수 있다.
- [0056] A 금속은 Pb 인 경우, 열처리는 500 내지 600℃에서 실시될 수 있고, A 금속이 Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb 인 경우, 열처리는 1000 내지 1200℃에서 실시될 수 있다.
- [0057] 이러한 과정을 통해 제조된 금속 공기 전지용 복합촉매는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0058] [화학식 1]
- [0059] $A_2[B_{2-x}A_x]O_{7-y}$
- [0060] (상기 화학식 1에서, 상기 A는 Pb, Bi, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 또는 Yb이고, 상기 B는 Ru 또는 Ir이며, 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 실수이고, 상기 y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 실수이다.)
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 공기극은 전술한 금속 공기 전지용 복합촉매를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지용 공기극은 순수한 파이로클로르 구조를 갖는 금속 공기 전지용 복합촉매를 포함함으로써, 그 효율이 더욱 향상될 수 있다.
- [0062] 공기극은 탄소 담체 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 여기서 바인더로는 PTFE(polytetrafluoroethylene), PVDF(Polyvinylidene fluoride), NAFION 등의 망간산화물 촉매를 확산층에 결합시킬 수 있는 종류의 바인더가 사용될 수 있다. 탄소담체는 활성탄소(activated carbon) 등의 구형탄소 담지체를 일반적으로 사용하지만, 공기를 유입시킬 수 있는 구조를 형성할 수 있고 전도도를 갖는 것이라면 무엇이든 사용 가능하다.
- [0063] 이때 망간 산화물 촉매, 탄소 담체 및 바인더간의 혼합비율은 통상적인 전극 제조예에 따르면 된다.
- [0064] 이하는 상기 공기극을 구성하는 촉매층을 형성하는 여러 가지 방법을 보이고 있는데 나열된 방법 중 어느 하나의 방법으로 상기 슬러리를 이용하여 공기극(공기극의 제 1 확산층) 위에 형성하면 된다.
- [0065] 1. 공기극 위에 롤 프레스(Roll press)나 핫 프레스(Hot press)를 이용하여 촉매층을 형성하는 방법.
- [0066] 2. Doctor blade나 Roller coater를 이용한 방법으로 촉매층을 형성하는 방법.
- [0067] 3. 전기 방사(Electrospinning) 방법을 이용하여 촉매층을 형성하는 방법.

- [0068] 4. 전기 분사(Electrospray) 방법을 이용하여 촉매층을 형성하는 방법.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 의한 금속 공기 전지는 금속 겔 또는 금속 판을 포함하는 음극; 세퍼레이터; 및 알칼리 수용액을 포함하는 전해액을 포함한다. 금속 겔 또는 금속 판은 아연 겔 또는 아연 판이 될 수 있다.
- [0070] 또한, 전체 금속 공기 전지를 감싸는 케이스(140)을 더 포함하여 구성될 수 있다. 일 구현예에 따른 케이스는 금속 공기 전지의 외장재로서 전체 구성요소를 보호하는 기능을 수행한다. 케이스의 상면, 즉 공기극과 인접한 면에는 공기극이 공기 중의 산소와 반응하여 화학식 2의 화학 반응을 할 수 있도록 하는 공기 구멍이 형성되어 있을 수 있다.
- [0071] [화학식 2]
- [0072] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$
- [0073] 또한, 케이스의 하면, 즉 음극부와 인접한 면에는 아연 공기 전지의 음극 단자가 연장되어 외부로 노출될 수 있도록 하는 단자 노출부가 형성되어 있을 수 있다.
- [0074] 공기극은 전술한 바와 같다.
- [0075] 상기 음극부는 하기 화학식 3의 화학 반응을 발생시킨다.
- [0076] [화학식 3]
- [0077] $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- [0078] $Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$
- [0079] $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$
- [0080] 아연의 겔화제로는 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(hydroxylpropylmethyl cellulose), 젤라틴(gelatin), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리부틸비닐 알코올(polybutylvinyl alcohol), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 폴리아크릴아미드(polyacrylic amide) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 세퍼레이터는 공기극의 하부에 구비되어 공기극과 음극부를 분리하는 기능을 수행한다. 세퍼레이터는 공기극의 일 구성요소인 복합 촉매의 하면에 접촉되는 형태로 구현될 수 있다.
- [0082] 전술한 바와 같이, 공기극은 화학식 2의 반응을 일으켜 수산화 이온 등을 발생시키는데, 이러한 수산화 이온은 세퍼레이터를 통해 음극부까지 전달되어야 한다. 따라서, 세퍼레이터는 이온 투과성을 갖는 재질, 구체적으로 폴리프로필렌(polypropylene), 테프론, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 나일론 멤브레인 필터 및 부직포 등으로 이루어질 수 있다.
- [0083] 전해액은 알칼리 수용액을 포함할 수 있고, 구체적으로 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 리튬 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 물질 중에 선택된 하나 이상의 겔화제를 선택된 하나의 알칼리 전해액에 고속 교반 시키거나 초음파를 이용한 분산을 통해 용해시킨 후 상기 전해액에 아연을 첨가하여 아연 겔을 형성할 수 있다.
- [0085] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] **실시예 1** - $Pb_2Ru_{2.5}O_{6.5}$ 복합촉매의 제조
- [0087] 완충 용액으로서, 암모니아, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산이 각각 70v%, 25v%, 5v%로 혼합된 혼합 용액

을 25l 준비하였다. 완충 용액에 Pb 전구체로서 납 아세테이트 (lead acetate)을 8.22×10^{-4} 몰(0.268g), Ru 전구체로서 루테늄 니트로실 나이트레이트 용액 (ruthenium nitrosyl nitrate solution)을 6.6g(용액 내 루테늄 니트로실 나이트레이트 몰량 8.22×10^{-4} 몰), 구연산을 0.05몰(10g)을 혼합하였다. 혼합물을 150℃의 온도에서 24시간 동안 교반하고, 교반된 혼합물을 150℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 650℃에서 5시간 동안 열처리하여 최종적으로 $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ 복합촉매 0.3 g을 수득하였다.

[0088] 실시예 2 - $Bi_2Ru_2O_7$ 복합촉매의 제조

완충 용액으로서, 암모니아, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산이 각각 70v%, 25v%, 5v%로 혼합된 혼합 용액을 25l 준비하였다. 완충 용액에 Bi 전구체로서 비스무스 나이트레이트 펜타하이드레이트 (bismuth nitrate pentahydrate)을 8.22×10^{-4} 몰 (0.398g), Ru 전구체로서 루테늄 니트로실 나이트레이트 용액 (ruthenium nitrosyl nitrate solution)을 6.6g(용액 내 루테늄 니트로실 나이트레이트 몰량 8.22×10^{-4} 몰), 구연산을 0.05몰 (10g)을 혼합하였다. 혼합물을 150℃의 온도에서 24시간 동안 교반하고, 교반된 혼합물을 150℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 650℃에서 5시간 동안 열처리하여 최종적으로 $Bi_2Ru_2O_7$ 복합촉매 0.3g을 수득하였다.

[0090] 실시예 3 - $Y_2Ru_2O_7$ 복합촉매의 제조

완충 용액으로서, 암모니아, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산이 각각 70v%, 25v%, 5v%로 혼합된 혼합 용액을 25l 준비하였다. 완충 용액에 Y 전구체로서 이트륨 아세테이트 하이드레이트 (yttrium acetate hydrate)을 8.22×10^{-4} 몰 (0.219g), Ru 전구체로서 루테늄 니트로실 나이트레이트 용액 (ruthenium nitrosyl nitrate solution)을 6.6g(용액 내 루테늄 니트로실 나이트레이트 몰량 8.22×10^{-4} 몰), 구연산을 0.05몰(10g)을 혼합하였다. 혼합물을 150℃의 온도에서 24시간 동안 교반하고, 교반된 혼합물을 150℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 1050℃에서 5시간 동안 열처리하여 최종적으로 $Y_2Ru_2O_7$ 복합촉매 0.1g을 수득하였다.

[0092] 실시예 4 - $Sm_2Ru_2O_7$ 복합촉매의 제조

완충 용액으로서, 암모니아, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 질산이 각각 70v%, 25v%, 5v%로 혼합된 혼합 용액을 25l 준비하였다. 완충 용액에 Sm 전구체로서 사마륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 (samarium nitrate hexahydrate)을 8.22×10^{-4} 몰 (0.365g), Ru 전구체로서 루테늄 니트로실 나이트레이트 용액 (ruthenium nitrosyl nitrate solution)을 6.6g(용액 내 루테늄 니트로실 나이트레이트 몰량 8.22×10^{-4} 몰), 구연산을 0.05몰 (10g)을 혼합하였다. 혼합물을 150℃의 온도에서 24시간 동안 교반하고, 교반된 혼합물을 150℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 1050℃에서 5시간 동안 열처리하여 최종적으로 $Sm_2Ru_2O_7$ 복합촉매 0.1g을 수득하였다.

[0094] 실험예 1-촉매의 구조 분석

(1) X선 회절 분석 (XRD)

실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 구조적 특성을 보다 구체적으로 살펴보고자, XRD 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1에 따르면, 피크의 위치가 각각 (111), (113), (222), (004), (133), (115), (044), (226), (444)으로 관찰되는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매가 모두 순수한 파이로클로르구조임을 확인할 수 있다.

- [0098] (2) 주사전자현미경(SEM) 분석
- [0099] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 표면 특성을 관찰하고자, 이에 대한 SEM 사진을 촬영하여 도 2에 각각 나타내었다. 도 2의 (a) 내지 (d)가 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 도 2의 스케일바는 1mm이다.
- [0100] 도 2에서 나타나듯이, 입자 사이즈가 약 200 내지 300nm의 일차 입자들이 뭉쳐져 있는 모양임을 확인할 수 있다.
- [0101] (3) 고 분해능 투과 전자현미경 (HR-TEM) 및 이의 고속 푸리에 변환(FFT) 분석
- [0102] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 구조적 특성을 관찰하고자, 이에 대한 HR-TEM 사진을 촬영하여 도 3에 각각 나타내었다. 도 3의 (a) 내지 (d)가 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 도 3의 스케일바는 5nm이다.
- [0103] 도 3에서 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매가 높은 결정성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0104] 또한, HR-TEM기반 FFT 분석 사진을 촬영하여 도 4에 각각 나타내었다. 도 4의 (a) 내지 (d)가 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다.
- [0105] 도 4에서 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매가 높은 결정성을 나타냄을 확인할 수 있다. 모든 촉매의 결정축 (zone axis)는 [001]방향이다.
- [0106] (4) 주사 투과 전자현미경(STEM) 분석
- [0107] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 구조적 특성을 관찰하고자, 이에 대한 STEM 사진을 촬영하여 도 5에 각각 나타내었다. 도 5의 (a) 내지 (d)가 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 도 5의 스케일바는 5nm이다.
- [0108] 도 5에서 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 (111) 및 (002)면에 해당하는 d값이 각각 0.303 nm 및 0.51 nm임을 확인하였다.
- [0109] (5) 에너지 분산형 분광학(EDS, Energy dispersive spectroscopy) 분석
- [0110] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 구조적 특성을 관찰하고자, 이에 대한 EDS 사진을 촬영하여 도 6 내지 도 9에 각각 나타내었다. 도 6 내지 도 9가 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 도 6 내지 도 9의 스케일바는 500nm이다.
- [0111] 도 6 내지 도 9에서 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 각 구성원소가 균일하게 존재함을 확인할 수 있다.
- [0112] **실험예 2-전류밀도 평가**
- [0113] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합촉매를 포함하는 전극의 인가되는 전압에 대한 전류밀도를 평가하기 위해 RRDE (Rotating Ring Disk Electrode) 및 선형 주사 전압법을 사용하여 전류밀도를 측정한다.
- [0114] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 및 백금촉매(20 중량%의 Pt, 20% Pt/C)에 각각에 대하여, 복합촉매 분말을 잉크로 제조한다. 제조된 각각의 복합촉매 잉크를 Glassy carbon 전극 위에 5 마이크로리터를 진공흡착 약 10분 시킨 뒤, 0.1M KOH용액(산소포화 되어 있는)에 담겨 1600 rpm으로 회전을 시켜 실험을 위한 시스템을 각각 구성한다. 이 때, 상기 시스템은 glassy carbon 외에도 백금 counter electrode 및 Hg/HgO reference electrode도 함께 담겨져 있는 시스템이다. 선형 주사 전압법의 경우 주사 속도를 약 10m V/s로 하였고 전압 범위를 약 0.2 V에서 -0.7 V까지 스캔한다. 또한, 복합촉매의 산소환원특성을 평가하기 위하여, 하기와 같은 방법으로 산소환원반응에 참여한 전자개수를 계산한다. 결과 데이터 및 하기의 [수학식 1]의 (1), (2)를 이용하여

산소환원반응에 참여한 전자의 개수를 계산하여 나타낸다.

[수학식 1]

$$H_2O (\%) = 100 * (2I_r / N) / (I_d + I_r / N) \quad (1)$$

$$n = 4 * I_d / (I_d + I_r / N) \quad (2)$$

(수학식 1에서, 각 변수 I_r 은 ring current이고, I_d 는 disk current이고, N 은 Collection Efficiency이다.)

여기서, 상기 N 의 경우 아르곤 분위기에서 10 mM의 $K_3[Fe(CN)_6]$ 를 사용하였을 때, 0.41의 값이 나온다. 또한, 위의 I_d 및 I_r 의 경우, 도 10의 데이터 값들을 이용하여 얻을 수 있고, 각 변수를 상기 수학식 1에 대입하여, 최종적으로 전자개수 n 을 구할 수 있다. 전자개수가 4에 가까울수록 4전자반응이 우세하고, 2에 가까울수록 2전자반응이 우세하다는 것을 뜻하는데, n 값이 4에 가까울수록 효율적인 산소환원반응을 일어남을 의미한다.

그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다. 도 10의 (a)는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 및 백금의 산소 환원 반응시 성능을 나타내고, (b)는 산소 환원 반응 시, 선형 주사 전압법을 통한 전류 밀도 측정 결과를 나타내고, (c)는 산소 환원 반응 시, 반응에 참여한 전자 개수 (c) 타펠 플롯(Tafel plot)을 통한 전압에 따른 반응 전류 값 측정 결과를 나타내고, (d)는 각 복합촉매 별 0.85 V에서의 반응 전류 밀도를 나타낸다.

도 11의 (a)는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 및 이리듐 산화물(IrO_2)의 산소 환원 반응시 성능을 나타낸다. 도 11의 (b)는 산소 발생 반응 시, 선형 주사 전압법을 통한 전류 밀도 측정 결과를 나타낸다. 이 때, 타펠 플롯(Tafel plot)을 통한 전압에 따른 반응 전류 값을 측정하였다.

실험예 3-Ru 전자 배열 분석

실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 Ru 전자 배열 (electron configuration)에 관한 정보를 알아보기 위해 방사광 X선 흡수 미세구조 분석을 시행한다.

그 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12의 (a)는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매, Ru 금속 및 RuO_2 의 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 결과이다. 도 12의 (b)는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 산소 영역 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 결과이다.

도 12에 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매는 Ru의 전자 배열에 따라 크게 두 가지 그룹으로 나뉘어 알 수 있다. 먼저 금속성이 있는 $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, $Bi_2Ru_2O_7$ 와 상대적으로 비금속성의 특성을 띤 $Y_2Ru_2O_7$, $Sm_2Ru_2O_7$ 로 나뉜다. 또한 Ru d오비탈의 저스핀 (low spin)에 따른 t_{2g} 및 e_g 오비탈에 해당하는 피크를 산소 영역 방사광 X선 흡수 미세구조 분석을 통해 확인하였다.

산소 환원 반응 (0.7~0.3 V) 및 산소 발생 반응 (1.3~1.7 V) 시, Ru과 O의 거리를 통한 Ru의 산화 환원 반응을 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석을 통해 확인하였다.

그 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13의 (a) 내지 (d)는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 산소 환원 및 발생 반응 시, 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 (in-situ XAFS; X-ray Absorption Fine Structure) 결과이다.

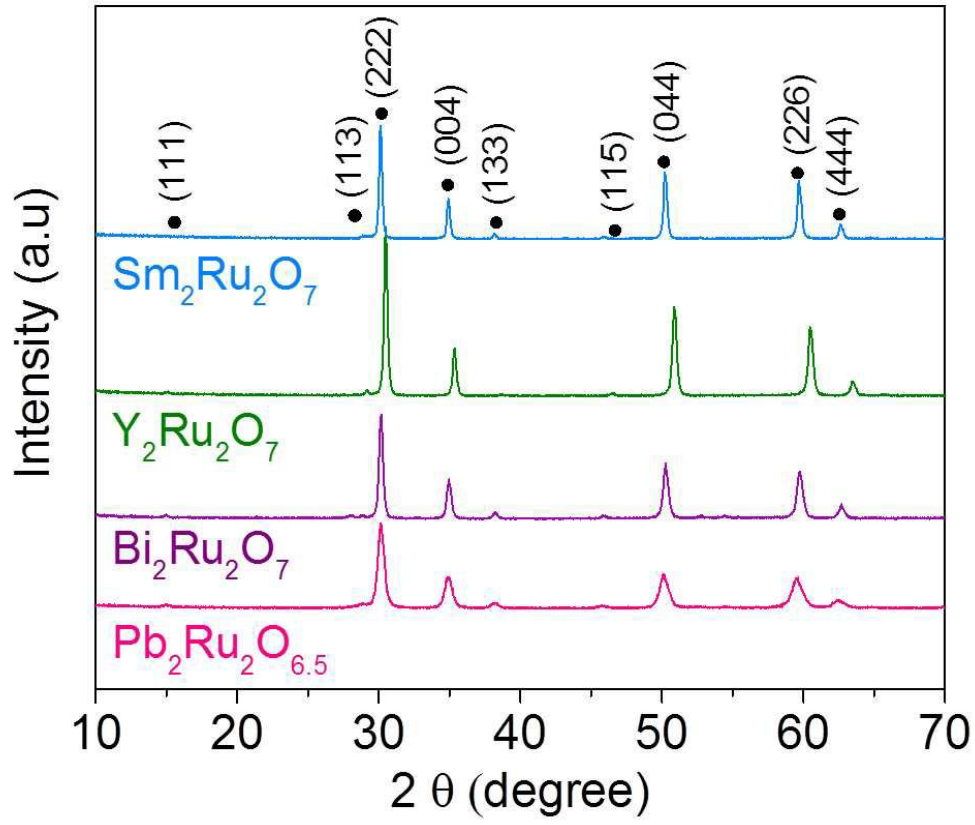
도 13에 나타나듯이, 먼저 산소 환원 반응 (0.7~0.3 V) 시, $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, $Bi_2Ru_2O_7$ 의 경우 Ru과 O의 거리가 줄어들며 이는 Ru의 산화를 의미하는 것을 알 수 있다. 반면, $Y_2Ru_2O_7$, $Sm_2Ru_2O_7$ 는 거리 변화가 관찰 되지 않았다. 산소 발생 반응 (1.3~1.7 V) 시, $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, $Bi_2Ru_2O_7$ 의 경우 Ru과 O의 거리가 늘어나며 이는 Ru의 환원을 의미한다. 반면, $Y_2Ru_2O_7$, $Sm_2Ru_2O_7$ 는 거리 변화가 관찰 되지 않으나 피크의 세기 변화는 관찰 되었다. 이는 Ru의 환원을 말할 수 있으나 $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, $Bi_2Ru_2O_7$ 에 비해 현저히 작음을 확인할 수 있었다.

도 14 및 도 15의 (a) 내지 (d)는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매의 실시간 방사광 X선 흡수 미세구조 분석 시 산소 환원 반응 시간-전류법 시험 결과이다.

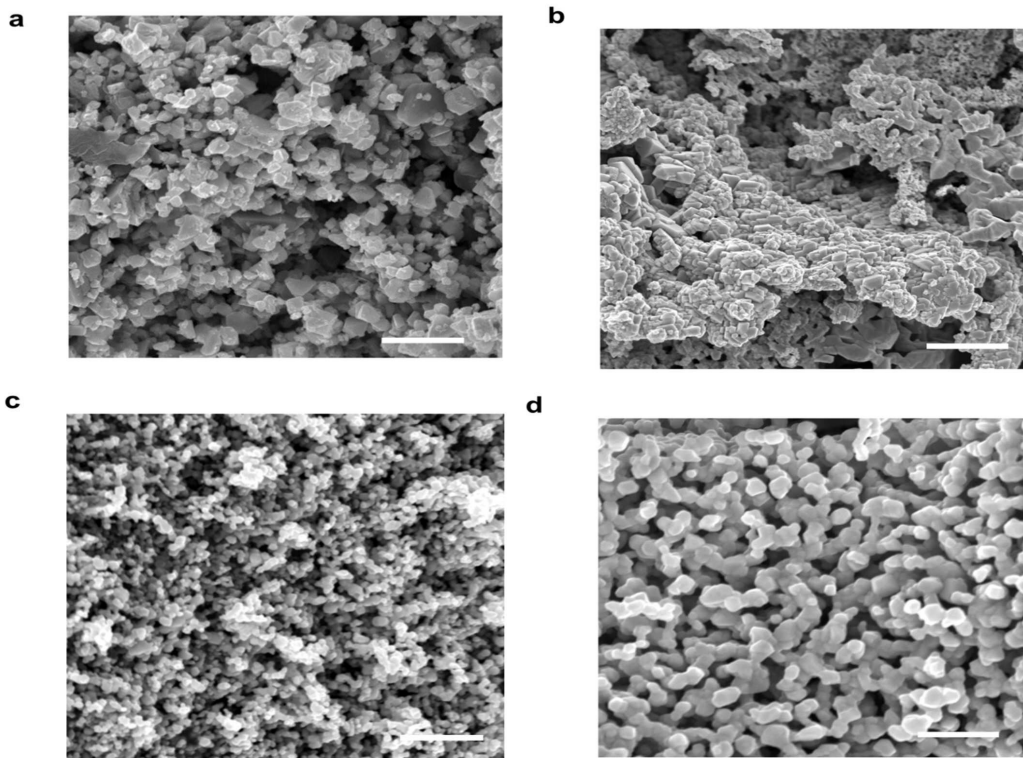
- [0130] **실험예 4-전지 특성 평가**
- [0131] 음극 형성을 위하여 약 0.75g의 아연 분말을 약 200 마이크로미터의 6몰농도 KOH 수용액으로 적셨다.
- [0132] 그리고, 분리막 형성을 위하여, 상기 음극 상에 나일론 멤브레인을 적층하였다.
- [0133] 다음으로, 니켈 메쉬 위에 활성 탄소 분말 및 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE) 약 60 중량%이 약 7:3의 중량 비율로 혼합된 물질을 도포하여, 기체 확산층을 제조하였다.
- [0134] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 분말을 각각 잉크로 만들고, 잉크를 상기 기체 확산층 위에 떨어뜨려 진공 흡착시킨 뒤 건조하여, 공기극(양극)을 제조하였다.
- [0135] 구체적으로, 잉크는, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 분말 약 12mg을 용매(약 0.05 중량% 농도의 Nafion 용액 400 μ l의 및 에탄올 약 1600 μ l의 혼합 용액)에 투입한 뒤 약 1 시간 동안 초음파 처리하여 제조된 것이다.
- [0136] 또한 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매 분말 대신 백금촉매와 이리듐 산화물의 혼합분말(20 중량% Pt, Pt/C)을 사용하여 아연 공기 전지를 제조하였다.
- [0137] 아연 공기 전지에 20 mA/cm²의 전류밀도를 가하여 방전용량을 측정하는 실험을 수행하여 그 결과를 도 16에 나타내었다. 도 16의 (a)는 압-전류 밀도 그래프, 도 16의 (b)는 전력 밀도-전류 밀도 그래프, 도 16의 (c)는 전압-시간 그래프이다.
- [0138] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매가 백금촉매와 대등하거나 우수한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 아연 공기 전지의 충 방전 특성 분석을 하여 그 결과를 도 17에 나타내었다. Pt/C + IrO₂는 IrO₂와 Pt/C 혼합물을 의미한다. 도 17의 (a)는 충 방전 시, 전압-전류밀도 그래프, 도 17의 (b)는 충방전 특성 분석 결과 그래프(전류 밀도 : 10 mA/cm², 한 사이클 당 600초), 도 17의 (c)는 충방전 특성 분석 결과 그래프(전류 밀도 : 10 mA/cm², 한 사이클 당 2시간)이다.
- [0140] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매가 IrO₂와 Pt/C 혼합물에 비해 우수한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0141] 아연 공기 전지의 충 방전 특성 분석을 하여 그 결과를 도 18에 나타내었다. 도 18의 (a) 내지 (d)는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 이 때, 충방전 전류 밀도 : 10 mA/cm², 한 사이클 당 600초로 조절하였다.
- [0142] 아연 공기 전지의 충 방전 특성 분석을 하여 그 결과를 도 19에 나타내었다. 도 19의 (a) 내지 (d)는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매를 나타낸다. 이 때, 충방전 전류 밀도 : 10 mA/cm², 한 사이클 당 2시간으로 조절하였다.
- [0143] 순환 전압 전류법(CV: Cyclic Voltammetry) 100 사이클 전 후 ex-situ XANES 및 ex-situ XAFS 결과 그래프를 도 20에 나타내었다. 도 20의 (a)는 ex-situ XANES 결과 그래프이고, 도 20의 (b)는 ex-situ XAFS 결과 그래프이다.
- [0144] 도 20에서 나타나듯이, 순환 전압 전류법 100 사이클 전 후 Pb₂Ru₂O_{6.5}, Bi₂Ru₂O₇는 그래프의 변화가 없으나 Y₂Ru₂O₇, Sm₂Ru₂O₇는 변화가 관찰되었다. Pb₂Ru₂O_{6.5}, Bi₂Ru₂O₇의 경우, 전기화학적으로 안정하나 Y₂Ru₂O₇, Sm₂Ru₂O₇는 구조 변화가 일어남으로써 전기화학적으로 불안정함을 확인할 수 있었다.
- [0145] 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

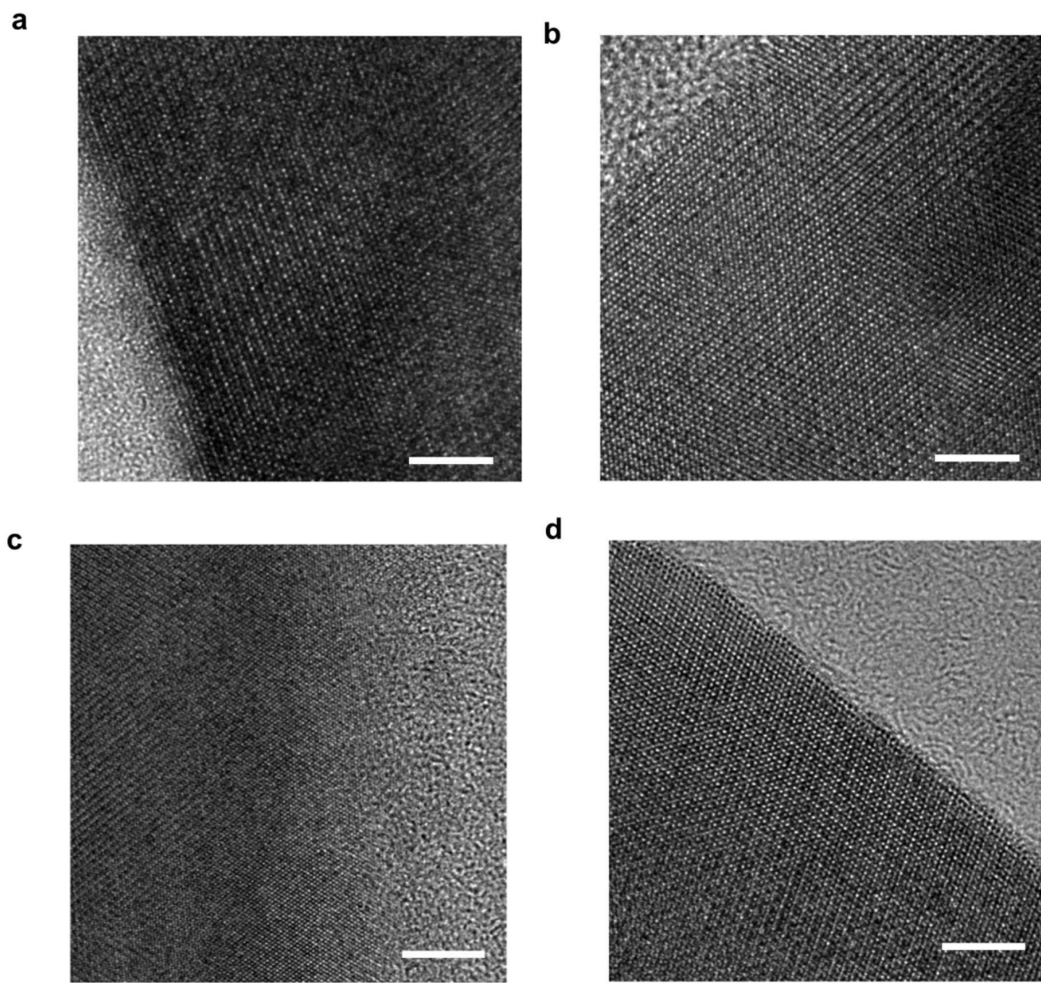
도면1



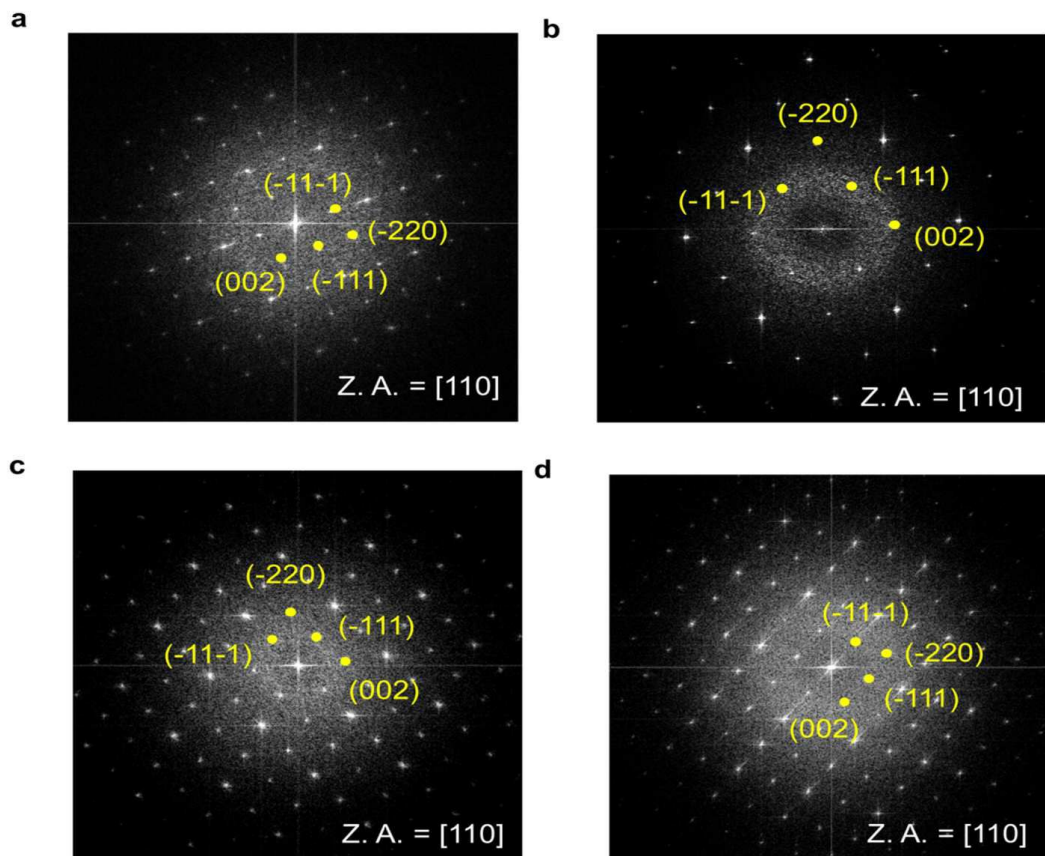
도면2



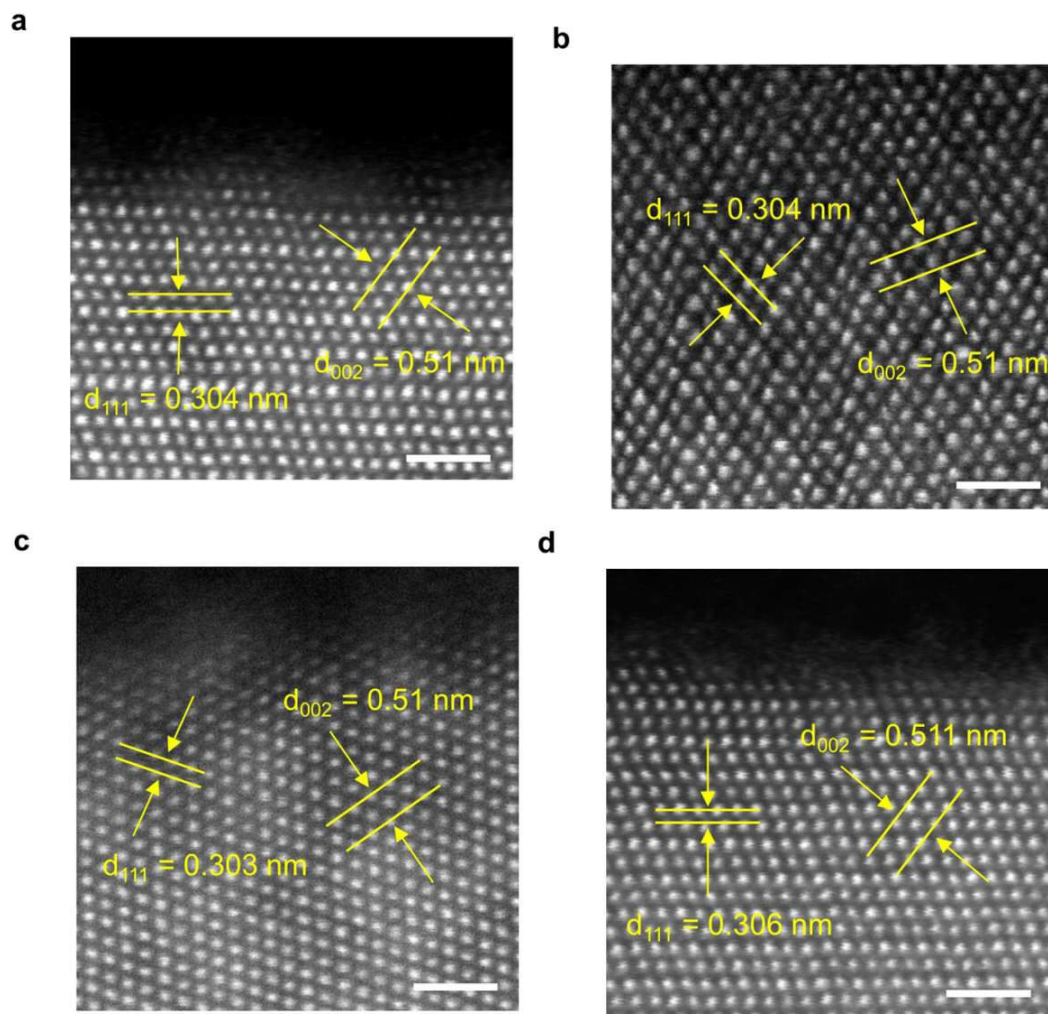
도면3



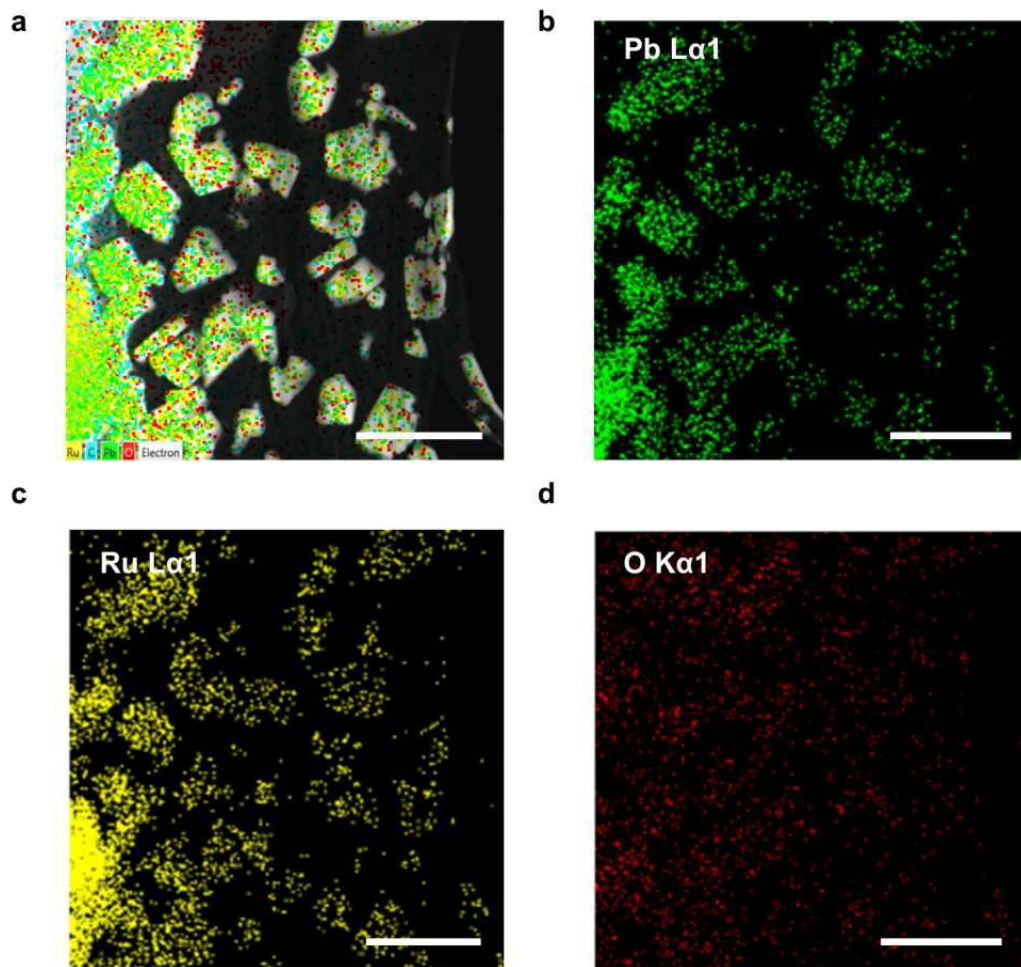
도면4



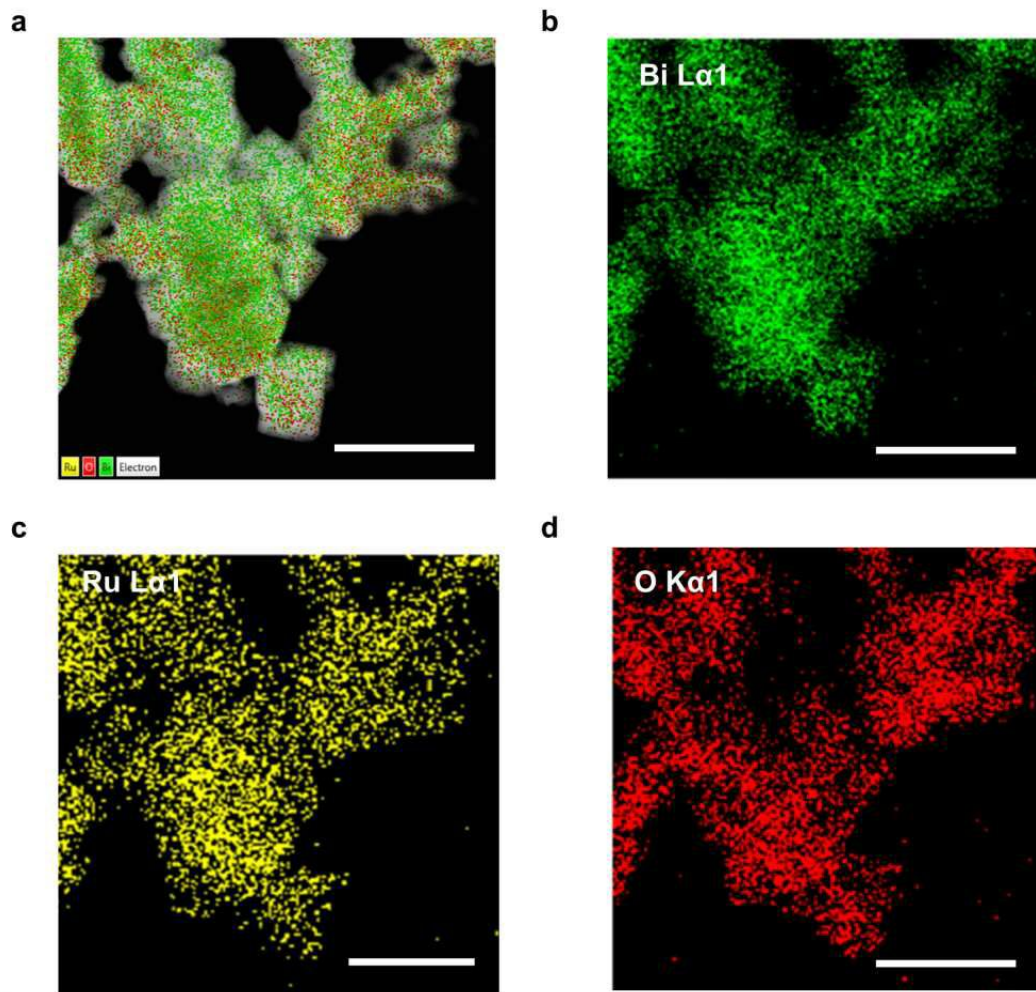
도면5



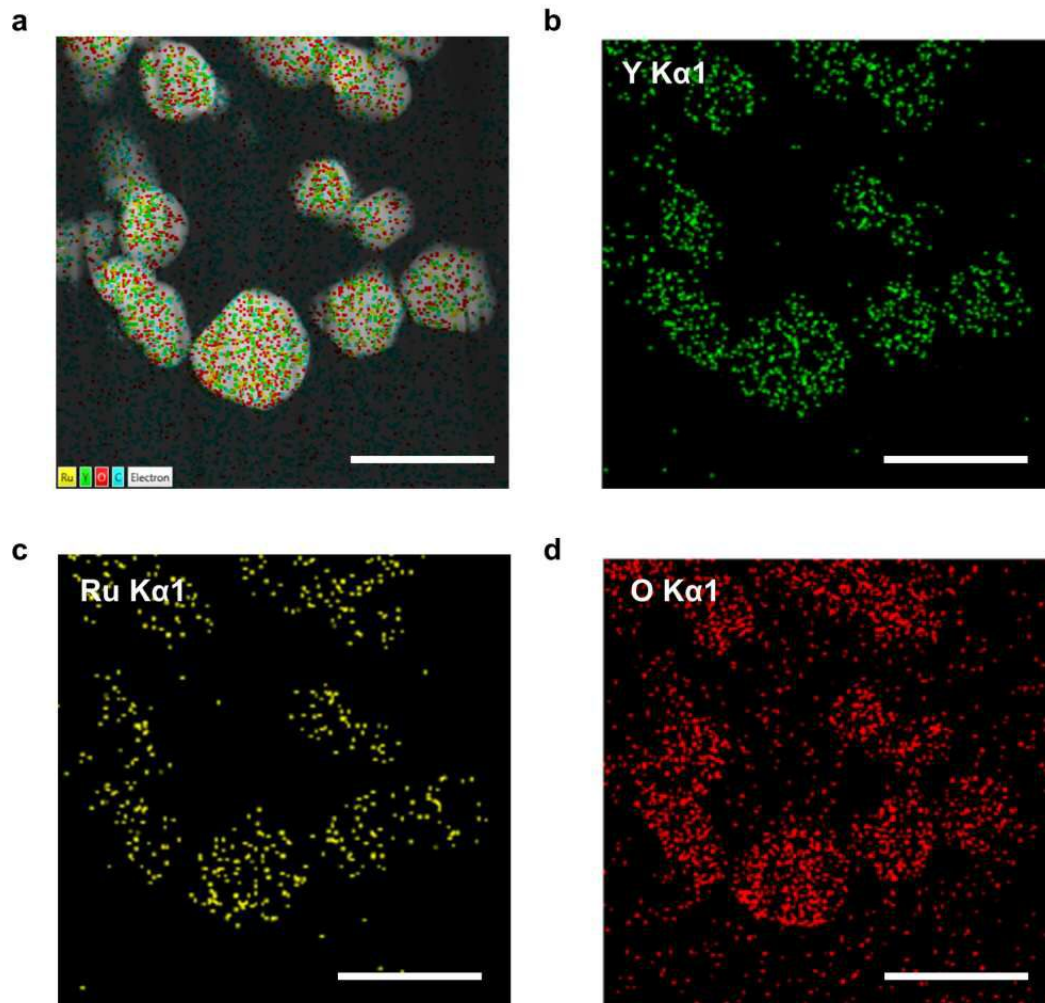
도면6



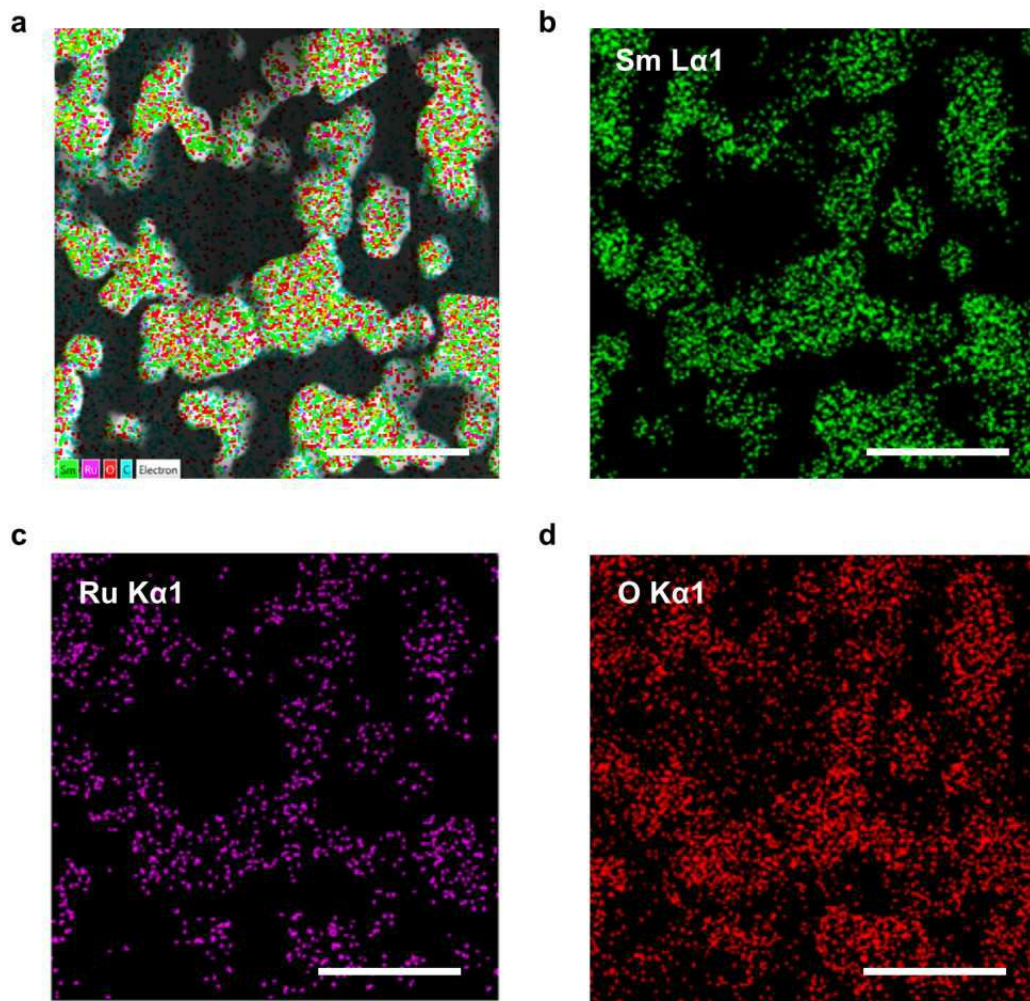
도면7



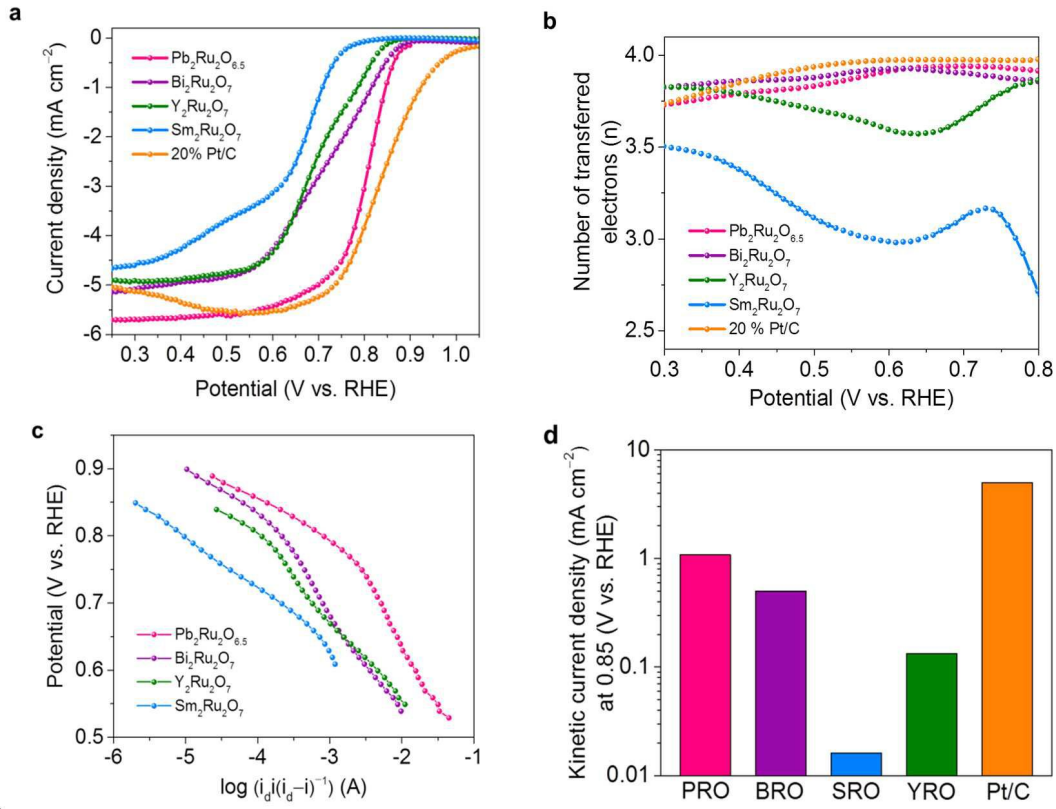
도면8



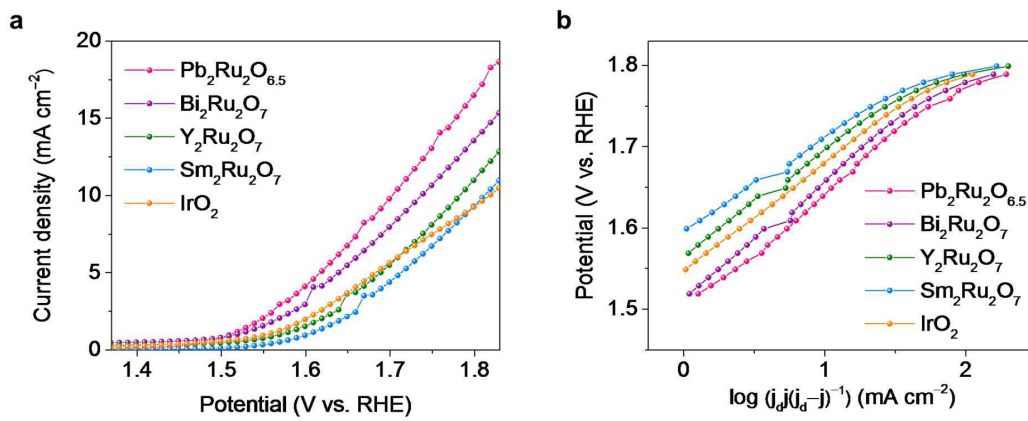
도면9



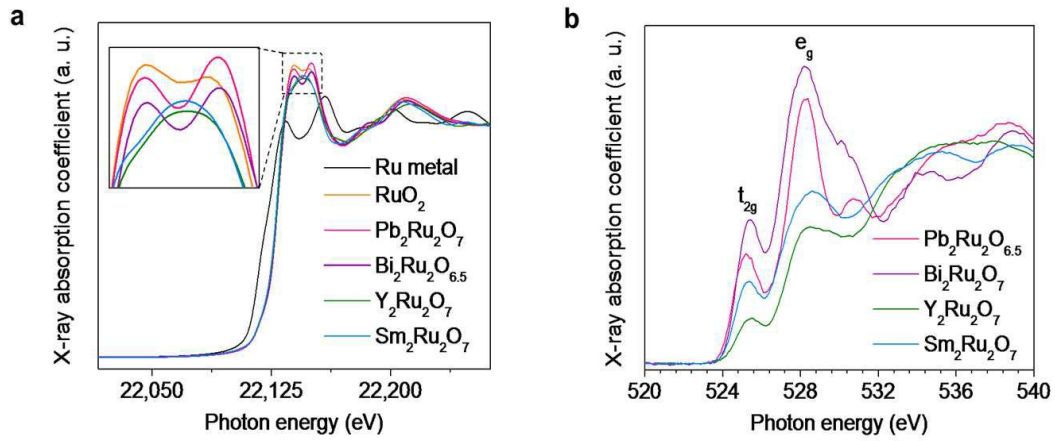
도면10



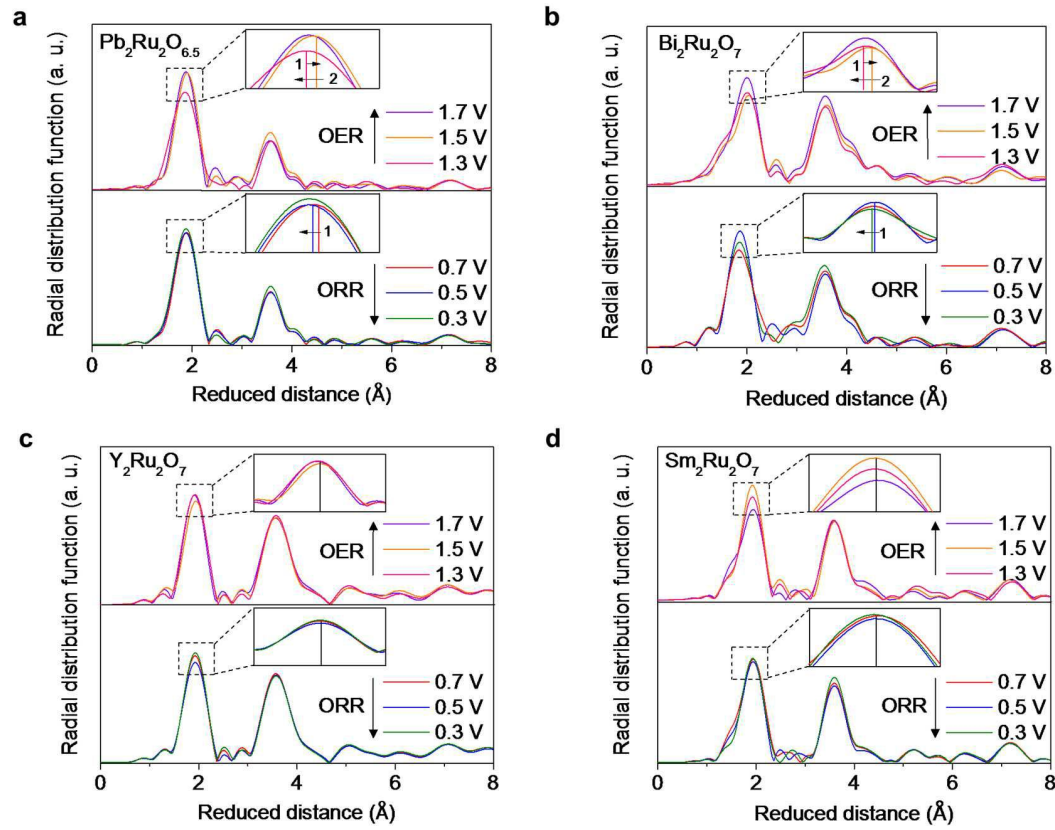
도면11



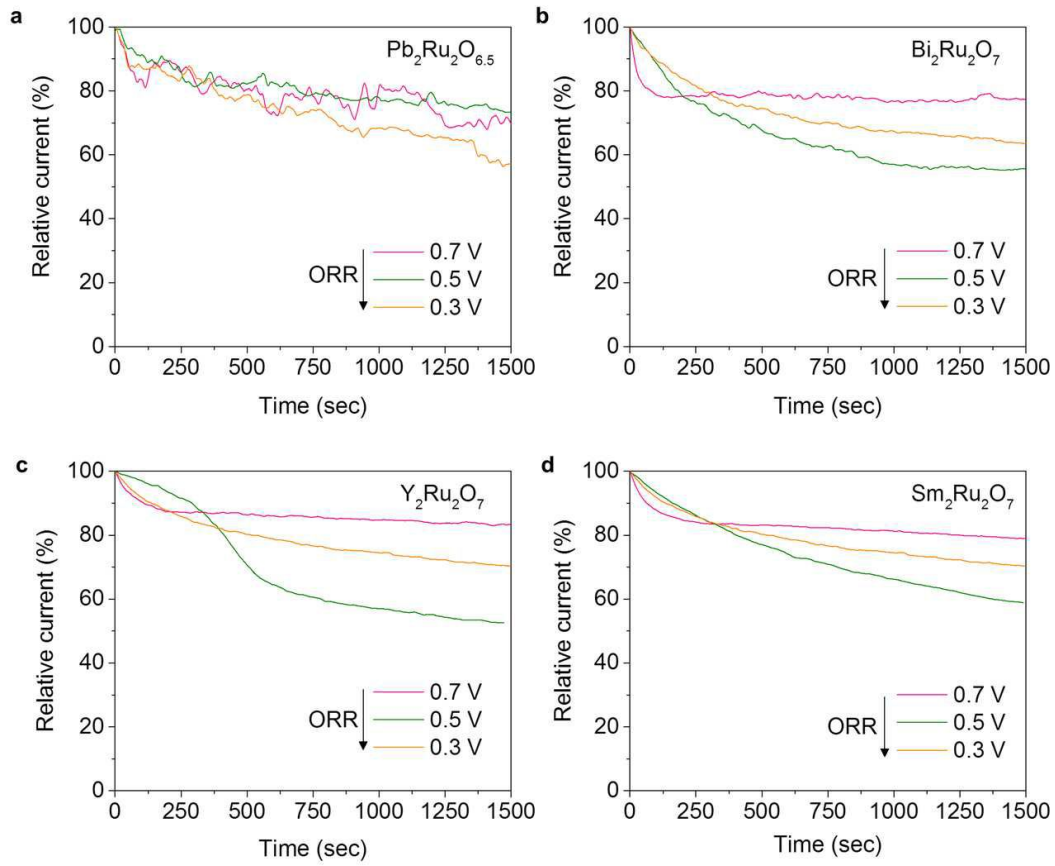
도면12



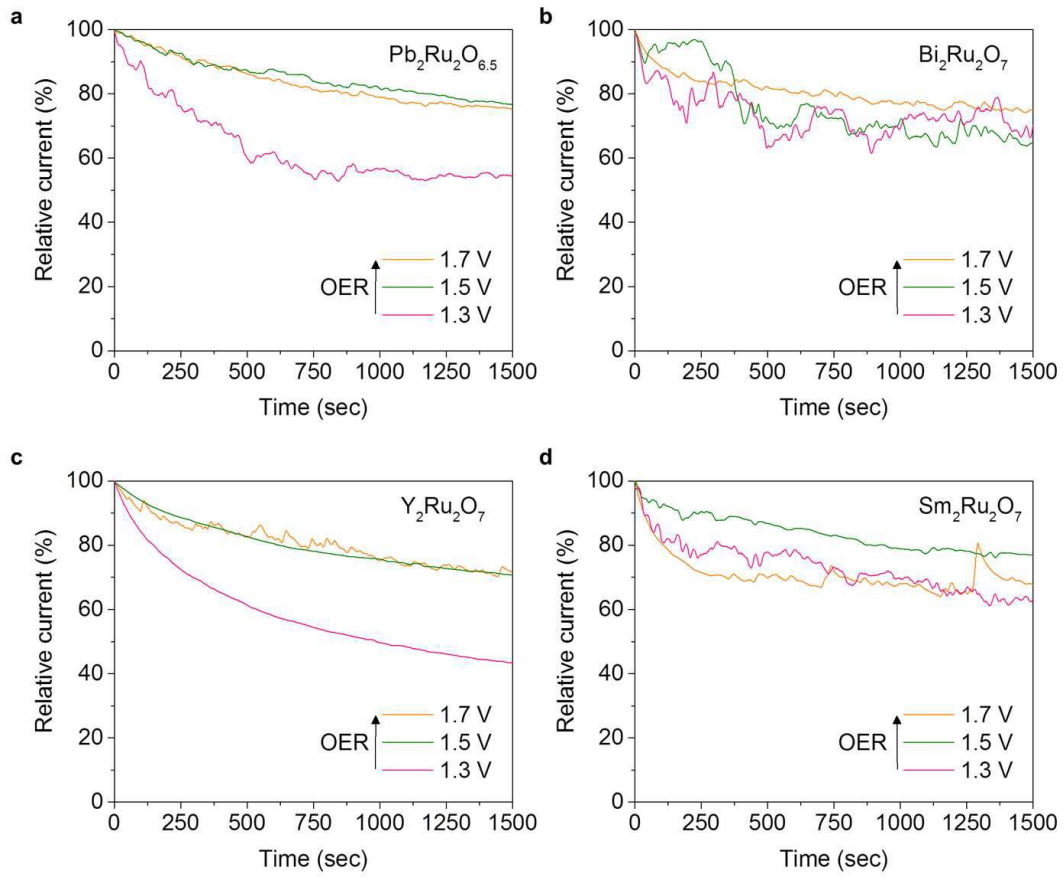
도면13



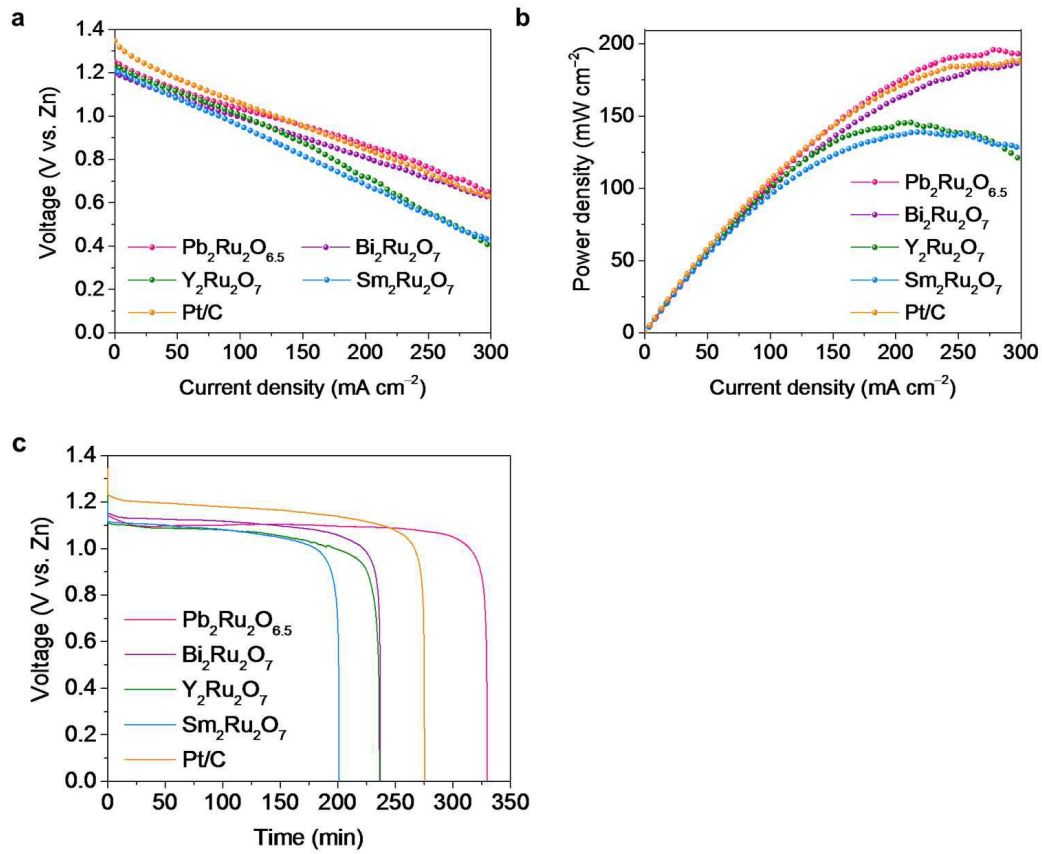
도면14



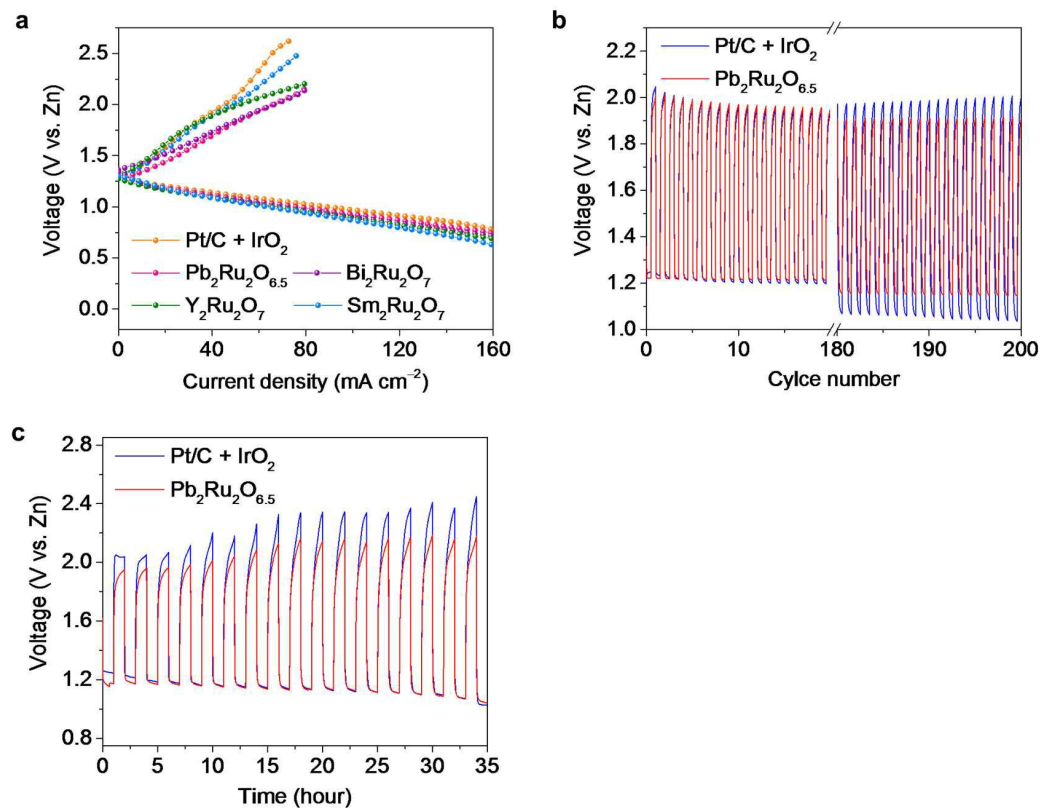
도면15



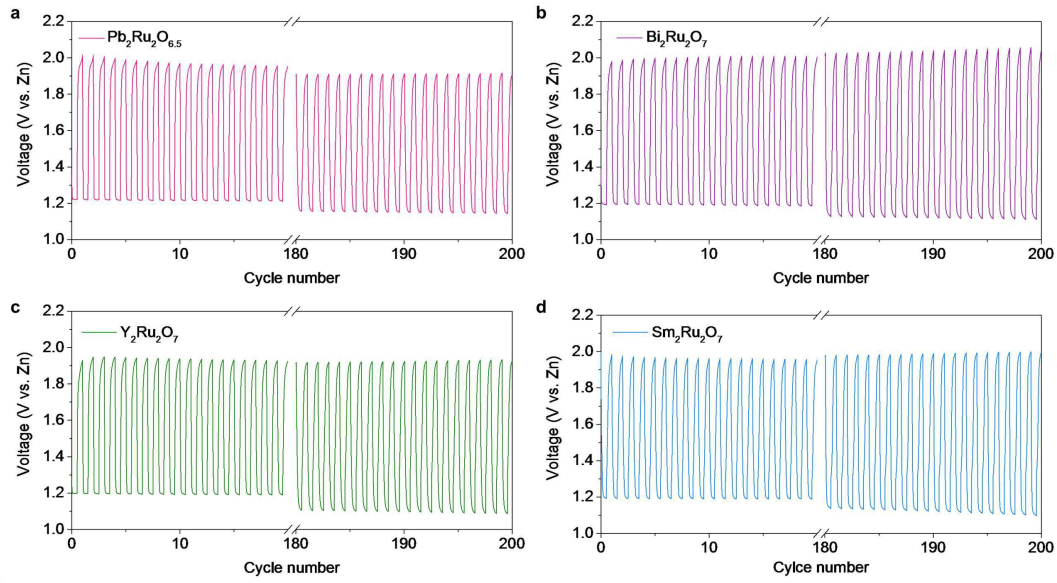
도면16



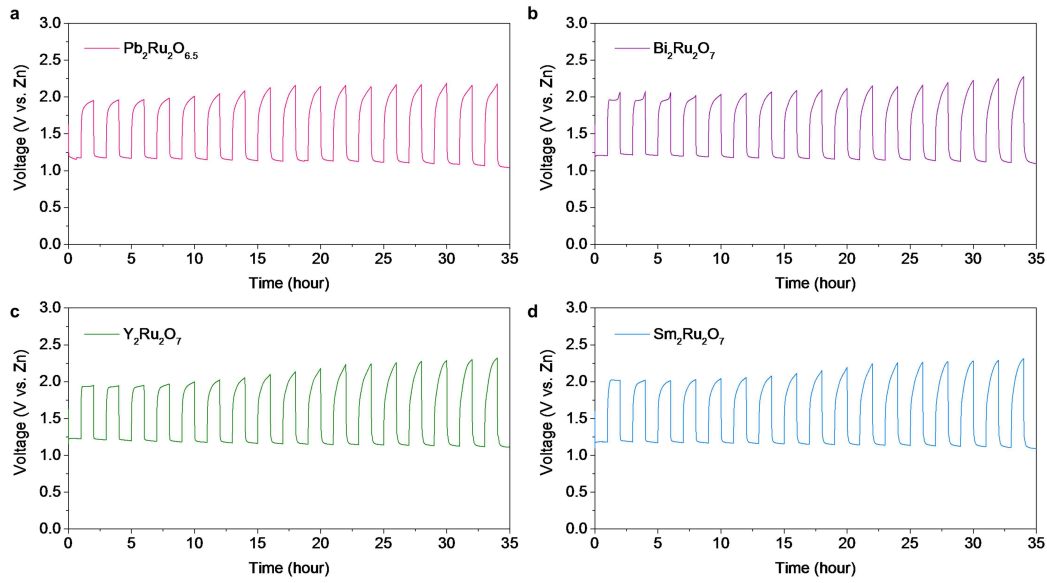
도면17



도면18



도면19



도면20

