



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월12일
(11) 등록번호 10-1897523
(24) 등록일자 2018년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0109143
(22) 출원일자 2017년08월29일
심사청구일자 2017년08월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160108253 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이동규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 7 항

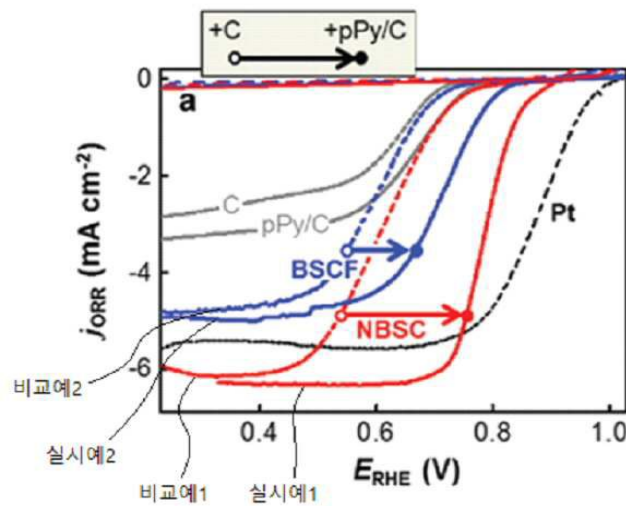
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 금속공기전지용 촉매복합체 및 이를 포함하는 금속공기전지

(57) 요약

본 발명은 금속공기전지의 공기 중 노출된 전극부에서 산소환원반응을 촉진하는 제1촉매 및 상기 제1촉매의 산소 활성화를 돕는 제2촉매를 포함하는 금속공기전지용 촉매복합체를 구현하여, 금속공기전지의 전기 활성을 향상시켜 차세대 에너지원으로써의 금속공기전지의 활용도를 제고할 수 있는 금속공기전지용 촉매복합체 및 이를 포함하는 금속공기전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2013.01)

H01M 4/8663 (2013.01)

H01M 4/9016 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015529945 A*

KR1020150041738 A*

Electrochimica Acta Volume 229, 1 March 2017,
Pages 281-290

Electrochimica Acta. 2015.09.10., 180,
788-794.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 P0002068

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 공공기관연계 지역산업육성사업

연구과제명 전지·ESS 기반 에너지산업 혁신생태계 구축사업

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

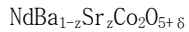
청구범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 이중 페로브스카이트 화합물인 제1촉매; 및

상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고, 폴리피롤-탄소 복합체(polypyrrole-carbon Composites)를 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매;를 포함하는 금속공기전지용 촉매복합체;

[화학식 2]



단, 상기 화학식 2에서 z 는 $0 \leq z \leq 1$ 이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2촉매는 상기 제1촉매의 산소환원반응을 촉진하는 것을 특징으로 하는 금속공기전지용 촉매복합체.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리피롤-탄소 복합체는 폴리피롤 및 탄소가 1: 0.1 ~ 10의 중량비를 가지는 금속공기전지용 촉매복합체.

청구항 9

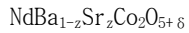
제1항에 있어서,

상기 제2촉매는 제1촉매 100 중량부에 대하여 10 ~ 40 중량부로 포함되는 금속공기전지용 촉매복합체.

청구항 10

하기 화학식 2로 표시되는 이중 페로브스카이트(perovskite) 화합물인 제1촉매 및 상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고, 폴리피롤-탄소 복합체(polypyrrole-carbon Composites)를 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매를 포함하는 전극소재;

[화학식 2]



단, 상기 화학식 2에서 z 는 $0 \leq z \leq 1$ 이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2촉매는 상기 전극소재 전체 중량의 0.5 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 하는 전극소재.

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 전극소재를 포함하는 캐소드;

상기 캐소드와 마주보도록 배치되는 애노드; 및

상기 캐소드 및 애노드 사이에 배치되는 전해질; 을 포함하는 금속공기전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속공기전지의 공기 중 노출된 전극부에서 산소환원반응을 촉진하는 제1촉매 및 상기 제1촉매의 산소 활성화를 돕는 제2촉매를 포함하는 금속공기전지용 촉매복합체를 구현하여, 금속공기전지의 전기 활성을 향상시켜 차세대 에너지원으로써의 금속공기전지의 활용도를 제고할 수 있는 금속공기전지용 촉매복합체 및 이를 포함하는 금속공기전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 기존의 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 이차 전지로서, 고체 산화물 연료전지 및 금속공기전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료 가스의 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 변환시키는 고효율의 환경친화적인 전기화학적 발전 기술이 집약된 연료전지이다. 상기 고체 산화물 연료전지는 모든 구성요소가 고체로 이루어져 있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 소재가 상대적으로 저렴하며, 전해질의 손실 및 보충과 부식의 문제가 없다.

[0004] 또한 금속공기전지는 현재 쓰이는 이차전지 중 에너지 밀도가 가장 높은 리튬 이온전지보다 에너지 밀도가 훨씬 높은 이차전지 기술로, 전기 자동차 등의 차세대 에너지원으로서 활발하게 연구되는 전지이다. 그러나 상기 금속공기전지는 전기활성이 상대적으로 낮아 상술한 우수한 에너지 밀도를 효율적으로 이용하지 못하고 있으며, 일정 수준 이상의 전지 성능을 나타내기 위해서는 백금과 같은 귀금속 촉매가 요구되므로, 제조 단가가 높고 수급에 제한이 따르는 문제가 있다. 또한, 귀금속 촉매는 산화성 분위기에서 전지 표면에 산화물층을 형성하여 전지의 성능을 심각하게 저하시킬 우려가 있다.

[0005] 상술한 문제를 해결하기 위해 높은 전기 전도도 및 활성을 나타내는 페로브스카이트(perovskite) 산화물을 금속공기전지의 촉매로 사용하는 기술이 소개되고 있으나, 금속공기전지의 성능을 결정하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 사이의 갭을 줄이지 못하여 상대적으로 높은 전기활성을 나타내지 못하는 문제가 있다. 즉 산소환원반응은 금속공기전지의 음극에서 전기를 발생시키기 위한 반응이며, 산소발생반응은 금속공기전지의 양극에서 산소-물 분리의 충전반응인데, 상술한 페로브스카이트는 금속공기전지의 산소발생반응 효율을 높이나 산소환원반응은 상대적으로 낮은 값을 갖기 때문에 목적하는 만큼의 충분한 전지 성능을 향상시키기 어려운 문제가 있다.

[0006] 따라서 리튬이온 전지를 대체할 차세대 전지로 주목 받고 있는 금속공기전지의 활용도를 제고하기 위하여, 전지 성능을 저하시키지 않음과 동시에 백금과 같은 귀금속 촉매보다 경제적이며 부가적인 문제를 발생하지 않는 촉

매복합체에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 공개번호 10-2016-0120965

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 금속공기전지의 전극소재에 포함되는 제1촉매의 산소환원 반응을 촉진시켜 전기 활성을 향상시켜 차세대 에너지원으로써의 금속공기전지의 활용도를 제고할 수 있는 금속 공기전지용 촉매복합체를 제공하는데 목적이 있다.

[0009] 또한, 본 발명은 높은 전기 전도도 및 활성을 가짐과 동시에 안정성을 제공하여 전지효율을 향상시킨 금속공기 전지를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 제1촉매 및 상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고, 전도성 고분자 물질을 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매를 포함하는 금속공기전지용 촉매 복합체를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 제1촉매는 페로브스카이트(perovskite), 코발트 옥사이드(CoO , Co_3O_4), 아이언옥사이드(FeO_4), 망간산화물(MnO), 리튬망간산화물(LMO), 리튬코발트산화물(LCO), 코발트셀파이드(CoS_2)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 페로브스카이트 화합물은 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 또는 이중 페로브스카이트(double perovskite) 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 제2촉매는 상기 제1촉매의 산소환원반응을 촉진하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 제2촉매는 폴리피롤-탄소 복합체(polypyrrole-carbon Composites)를 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 단일 페로브스카이트는 하기 화학식 1을 만족하는 화합물일 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

[0018] 단, 상기 화학식 1에서 x 및 y는 각각 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이다.

[0019] 또한, 상기 이중 페로브스카이트는 하기 화학식 2를 만족하는 화합물일 수 있다.

[0020] [화학식 2]

[0021] $\text{NdBa}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$

[0022] 단, 상기 화학식 2에서 z는 $0 \leq z \leq 1$ 이다.

[0023] 또한, 상기 폴리피롤-탄소 복합체는 폴리피롤 및 탄소가 1: 0.1 ~ 1중량비를 가질 수 있다.

[0024] 또한, 상기 제2촉매는 제1촉매 100 중량부에 대하여 10 ~ 40 중량부로 포함될 수 있다.

[0025] 또한 본 발명은 페로브스카이트(perovskite) 화합물을 포함하는 제1촉매 및 상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고, 전도성 고분자 물질을 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매를 포함하는 전극소재를 제공한다.

[0026] 또한, 상기 제2촉매는 상기 전극소재 전체 중량의 0.5 ~ 10 중량%인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 제2촉매는 폴리피롤-탄소 복합체(polypyrrole-carbon Composites)를 포함할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 상술한 전극소재를 포함하는 캐소드; 상기 캐소드와 마주보도록 배치되는 애노드; 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 금속공기전지를 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 금속공기전지의 전극소재에 포함되는 제1촉매의 산소환원반응을 촉진시켜 전기 활성을 향상시켜 전지효율을 향상시킴과 동시에 우수한 활성 및 높은 안정성을 제공하여 차세대 에너지원으로써의 금속공기전지를 다양한 산업군으로 활용도를 크게 제고시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1a 내지 1d는 본 발명에 따른 금속공기전지 전기화학적 특성 중 산소환원반응을 나타내는 도면이고,

도 2a 내지 2c는 본 발명에 따른 금속공기전지의 전기화학적 특성 중 전자전달능력을 나타내는 도면이고,

도 3은 본 발명에 따른 금속공기전지 전기화학적 특성 중 산소발생반응을 나타내는 도면이고,

도 4는 본 발명에 따른 금속공기전지의 산소발생반응 및 산소환원반응의 겹을 통한 전지성능을 나타내는 도면이고,

도 5는 본 발명에 따른 제2촉매가 제1촉매의 산소환원반응을 촉진하는 모습을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0033] 일반적으로 페로브스카이트(perovskite) 산화물은 산소 관련 전기화학에 대한 촉매로 연구되어 왔다. 단순한 구조의 페로브스카이트 산화물은 단일 페로브스카이트(simple perovskite)로써 ABO_3 로 표현되는 결정 구조를 가질 수 있다. 상기 ABO_3 결정 구조는 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들이 위치할 수 있으며, 산소이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 큐빅 격자의 체심 위치인 B-자리(B-site)에는 Co 및 Fe과 같은 원자반경이 작은 전이금속이 위치할 수 있으며, 산소이온에 의해서 8면체(6배위수)를 이룰 수 있으며, 마지막으로 큐빅 격자의 각 면심에는 산소이온이 위치할 수 있다.

[0034] 이러한 단일 페로브스카이트 결정 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생하며, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.

[0035] 또한, 수소 분위기에서 상기 단일 페로브스카이트를 환원 시키면 이중 페로브스카이트로 변하는 관계를 가지고 있다. 이중 페로브스카이트의 결정 구조(double perovskite)는 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조로서, $AA'B_2O_6$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 이중층 페로브스카이트 결정 구조는 $[AO]-[BO_2]-[A'O]-[BO_2]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복되는 결정 구조를 가질 수 있다. 여기에서, A'는 A에 위치하는 원소를 다른 원소가 치환된 것을 의미하며, A'를 차지하는 원소는 상기 A와는 다른 희토류 원소, 알칼라인 희토류, 알칼라인 등의 이온반경이 큰 원소들을 포함할 수 있다. 이러한 이중 페로브스카이트는 산소 군집이 존재하여 산소 이온의 움직임을 보다 용이하게 함으로써, 향상된 이온 전도성을 부여할 수 있고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.

[0036] 그러나, 단일 또는 이중 페로브스카이트는 금속공기전지의 촉매로 사용될 경우, 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 사이의 겹을 줄이지 못하여 상대적으로 높은 전기활성을 나타내지 못하는 문제가 있다. 즉 산소환원반응은 금속공기전지의 음극에서 전기를 발생시키기 위한 반응이며, 산소발생반응은 금속공기전지의 양극에서 산소-물 분리의 충전반응인데, 상술한 페로브스카이트는 금속공기전지의 산소발생반응 효율을 높으나, 산소환원반응은 상대적으로 낮은 값을 갖기 때문에 목적하는 만큼의 충분한 전지 성능을 향상시키기 어려운 문제가 있다.

- [0038] 이에 본 발명은 제1촉매 및 상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고, 전도성 고분자 물질을 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매를 포함하는 금속공기전지용 촉매복합체를 구현하여, 상술한 페로브스카이트의 문제점에 대한 해결을 모색하였다.
- [0039] 상기 제1촉매는 금속공기전지의 음극에서 산소를 환원시켜 전기를 발생시키는 산소환원반응을 촉진시키거나, 금속공기전지의 양극에서 산소-물 분리를 통한 충전반응인 산소발생반응을 촉진시키거나, 이들 두 가지 반응을 모두 촉진시키며 금속공기전지의 전지 효율을 저하시키지 않는 공지의 촉매재료가 포함될 수 있다. 예를 들어 제1촉매는 페로브스카이트(perovskite), 코발트 옥사이드(CoO , Co_3O_4), 아이언옥사이드(FeO_4), 망간산화물(MnO), 리튬망간산화물(LMO), 리튬코발트산화물(LCO), 코발트셀파이드(CoS_2) 등의 촉매재료가 포함될 수 있다. 다만 바람직하게는 상기 제1촉매는 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 제1촉매에 페로브스카이트 화합물이 포함되는 경우 상기 페로브스카이트 화합물은 상술한 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 또는 이중 페로브스카이트(double perovskite) 화합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 이중 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0041] 이때 만일 상기 제1촉매에 포함되는 페로브스카이트 화합물이 단일 페로브스카이트일 경우 상기 단일 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0042] [화학식 1]
- [0043] $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$
- [0044] 단, 상기 화학식 1에서 x 및 y 는 각각 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이다.
- [0045] 또한, 보다 바람직하게는 제1촉매에 포함되는 페로브스카이트 화합물이 단일 페로브스카이트일 경우 상기 단일 페로브스카이트는 BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.59}$)로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0046] 그리고, 만일 상기 제1촉매에 포함되는 페로브스카이트 화합물 이중 페로브스카이트일 경우 상기 이중 페로브스카이트는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0047] [화학식 2]
- [0048] $\text{NdBa}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0049] 단, 상기 화학식 2에서 z 는 $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0050] 또한, 보다 바람직하게는 상기 제1촉매에 포함되는 페로브스카이트 화합물 이중 페로브스카이트일 경우 상기 이중 페로브스카이트는 NBSC($\text{NdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5.9}$)로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 제1촉매에 외측에 배치되고, 전도성 고분자 물질을 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매는 제1촉매의 산소환원반응을 촉진한다. 즉 상기 제2촉매는 제1촉매에 페로브스카이트 화합물이 포함되는 경우 페로브스카이트 화합물의 낮은 산소환원반응을 보완하여 산소발생반응과의 갭을 줄여 전기적 활성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0053] 이를 위해 상기 제2촉매는 전도성 고분자 물질을 포함할 수 있으며, 상기 전도성 고분자 물질로는 산소환원반응을 촉진할 수 있는 공지의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리인돌 및 폴리카바졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며 바람직하게는 높은 비표면적 제공과 함께 전도체로써 우수한 물성을 나타내는 탄소를 포함하는 폴리피롤-탄소 복합체를 포함할 수 있으며, 이때 상기 탄소는 블랙카본일 수 있다.
- [0054] 상기 제2촉매는 도 5에 도시된 것과 같은 과정을 통해 제1촉매의 산소환원반응을 촉진시킬 수 있다. 도 5는 산소 원자가 제2촉매에 흡착되어 산소-제2촉매 복합체를 형성하는 모습을 나타낸다. 산소 원자는 산소환원반응의 공급원으로써 산소에 대한 흡착력은 전지의 성능의 큰 영향을 미치기 때문에, 제1촉매 보다 산소에 대한 흡착력이 우수한 물질을 제2촉매로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 이후 상기 산소-폴리피롤-탄소 복합체에 포함된 산소는 제1촉매의 활성부위로 전달되고 이후 제1촉매의 산소환원반응을 수행한다.
- [0056] 이때, 상기 제2촉매는 소정의 두께로 상기 제1촉매의 외측을 덮도록 형성될 수 있다. 만일 상기 제2촉매의 두께

가 과도하게 작은 경우 두께의 균일성이 저해되어 제1촉매로의 산소 전달 효율을 용이하게 예측하기 어려울 수 있으며, 이로 인한 제1촉매의 활성이 저하될 수 있다. 또한 만일 상기 제2촉매의 두께가 과도하게 큰 경우 상술한 산소-제2촉매 복합체로부터 제1촉매로의 산소 전달이 용이하지 않아 제1촉매의 산소환원반응을 목적하는 만큼 향상시킬 수 없는 문제가 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0057] 또한 만일 상기 제2촉매로 폴리피롤-탄소 복합체를 사용하는 경우 폴리피롤 및 탄소가 1: 0.1 ~ 10 의 중량비로 결합하여 형성될 수 있다. 폴리피롤의 질소 원자가 직접적으로 산소를 흡착하는 역할을 수행하기 때문에 만일 폴리피롤 및 탄소가 1: 0.1 중량비 미만으로 포함되는 경우 폴리피롤-탄소 복합체의 산소 흡착물이 저하되어 제1촉매의 산소환원반응을 목적하는 만큼 향상시킬 수 없는 문제가 있다. 또한 만일 폴리피롤 및 탄소가 1: 10 중량비를 초과하여 포함되는 경우 오히려 촉매능이 하락하는 문제가 발생할 수 있다.

[0059] 다음, 상술한 촉매복합체가 포함되는 금속공기전지에 대하여 설명한다.

[0060] 본 발명에 따른 금속공기전지(100)는 음극인 애노드(110), 상기 애노드(110)를 마주보고 배치되는 양극인 캐소드(120) 및 상기 애노드(110) 및 캐소드(120) 사이에 위치하는 전해질(130)을 포함한다. 이때, 상기 캐소드(120)는 집전체(140)와 촉매복합체(150)를 더 포함할 수 있다.

[0061] 상기 금속공기전지(100)는 금속과 산소의 반응을 이용하여 전력을 생성한다. 금속공기전지(100)의 최대 장점은 자연계에 무한히 존재하는 산소를 활물질로 이용하며, 다른 이차전지에 비하여 매우 높은 이론 에너지 밀도를 가지고, 또한 친환경적인 특성을 가지는 것이다. 또한, 금속공기전지(100)는 내부에 화학 산화제를 포함하지 않으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수하다.

[0062] 애노드(110)는, 방전 시에 전자를 잃어 양이온이 되는 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬, 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 애노드(110)는 제1촉매 및 상기 제1촉매에 적어도 일부를 덮도록 상기 제1촉매 외측에 배치되고 전도성 고분자 물질을 포함하여 제1촉매의 활성을 돕는 제2촉매를 포함하는 전극소재를 이용하여 구현될 수 있다. 이때 전극소재의 제1촉매 및 제2촉매는 상술한 촉매복합체와 기술적 사상이 동일하므로 설명을 생략하기로 한다.

[0063] 상기 캐소드(120)는 공기 중의 산소를 이용하도록 구성되며, 상기 산소를 집전할 수 있다. 금속공기전지(100)는 캐소드(120)가 공기 중의 산소를 이용할 수 있으므로, 이론적으로는 캐소드(120)의 무게를 0으로 또는 비약적으로 감소시킬 수 있다. 그러므로, 캐소드(120)의 무게를 감소시킴에 따라 애노드(110)의 무게를 증가시킬 수 있으므로, 금속공기전지(100)의 전체 무게에 대한 애노드(110)의 무게 비율이 증가되어, 결과적으로 전지 단위 무게당 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다.

[0064] 또한 상기 캐소드(120)는 본 발명의 일 예에 따른 상술한 전극 소재를 이용하여 구현될 수 있다. 예를 들어, 집전체(140)와 촉매체(150) 중 적어도 어느 하나는 본 발명의 기술적 사상에 따른 촉매복합체를 포함하여 구현될 수 있다.

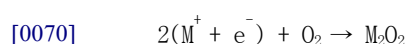
[0065] 상기 전해질(130)은 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 위치하고, 전해 물질을 포함할 수 있다. 상기 전해질(130)은 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 용액이나 수산화칼슘(KOH) 용액을 포함할 수 있다.

[0066] 이하에서는, 금속공기전지(100)에서의 전력 생성에 대하여 설명하기로 한다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서는 방전 반응과 충전 반응이 이루어질 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서의 방전 반응은 다음과 같다. 충전 반응은 하기의 반응들이 반대 방향으로 향하게 된다. 아래의 반응식에서 "M"은 애노드(110)를 구성하는 물질로서 금속일 수 있다.

[0067] <애노드 반응>



[0069] <애노드 반응>



[0071] 이러한 방전 반응에 의하여 애노드(110)에서 형성된 양이온(170)은 전해질(130)을 통과하여 캐소드(120)로 향하게 된다. 이때, 양이온이 잃어버린 전자는 별도의 도선을 거쳐 부하(190)를 통과함으로써, 결과적으로 부하

(190)에 전력을 공급하게 된다. 외부로부터 산소(180)가 캐소드(120)에 제공되고, 양이온(170)은 산소(180)와 캐소드(120)에서 반응하여 산화물을 형성한다. 이때, 부하(190)를 통과한 전자가 캐소드(120)에 제공되어 상기 산화물을 함께 형성한다. 이에 반하여 충전 시에는 상기 산화물이 분해되어 상기 양이온은 전자를 획득하여 캐소드(120)로부터 전해질(130)을 거쳐서 애노드(110)로 다시 돌아가게 된다.

이하, 본 발명을 하기 실시예들을 통해 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐 본 발명의 권리범위가 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[준비예] - 촉매복합체 제조.

준비예 1.

페로브스카이트 화합물($\text{NdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5.9}$ Aldrich사)를 Pluronic F-127과 함께 증류수에 용해시킨 후 100℃의 오븐에서 건조시켜 제1촉매를 제조하고, 카본 블랙(Akzo Nobel Ketjenblack 600JD) 16 중량% 및 폴리피롤(Sigma-Aldrich 530573) 4 중량%를 혼합하여 제2촉매를 제조하였다.

이후 상기 제1촉매 100 중량부에 대하여 상기 제2촉매 20 중량부로 혼합하여 촉매복합체를 제조하였다.

준비예 2.

제1촉매로 BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.59}$ Aldrich사) 80 중량%를 사용하여 촉매복합체를 제조한 것을 제외하고 준비예 1과 동일하게 실시하여 촉매복합체를 제조하였다.

준비예 3 ~ 8.

제1촉매로 하기 표 1에 해당하는 화합물을 각각 80 중량%를 사용하여 촉매복합체를 제조한 것을 제외하고 준비예 1과 동일하게 실시하여 촉매복합체를 제조하였다.

준비예 9.

제2촉매로 폴리피롤을 사용하지 않고, 카본 블랙(Akzo Nobel Ketjenblack 600JD) 20 중량%만 사용하여 제1촉매와 혼합한 것을 제외하고 준비예 1과 동일하게 실시하여 촉매복합체를 제조하였다.

준비예 10.

제1촉매로 BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.59}$ Aldrich사) 80 중량%를 사용하여 촉매복합체를 제조한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 실시하여 촉매복합체를 제조하였다.

준비예 11 ~ 16.

제1촉매로 하기 표 1에 해당하는 화합물을 각각 80 중량%를 사용하여 촉매복합체를 제조한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 실시하여 촉매복합체를 제조하였다.

표 1

구분	촉매복합체		구분	촉매복합체	
	제1촉매	제2촉매		제1촉매	제2촉매
준비예 1	NBSC	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 9	NBSC	탄소
준비예 2	BSCF	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 10	BSCF	탄소
준비예 3	CoO	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 11	CoO	탄소
준비예 4	Co_3O_4	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 12	Co_3O_4	탄소
준비예 5	CoS_2	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 13	CoS_2	탄소
준비예 6	LMO	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 14	LMO	탄소
준비예 7	LCO	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 15	LCO	탄소
준비예 8	Fe_3O_4	폴리피롤-탄소 복합체	준비예 16	Fe_3O_4	탄소
* NBSC: $\text{NdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5.9}$ Aldrich사 * BSCF: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.59}$ Aldrich사 * LMO: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ Aldrich사 * LCO: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ Aldrich사					

- [0096] [실시예] - 촉매복합체를 포함하는 금속공기전지의 제조.
- [0097] 실시예 1.
- [0098] 아연 도금을 양극으로 사용하고, 상술한 준비예 1에 따른 촉매복합체를 포함하는 카본지(종류, 두께 또는 특정할 수 있는 다른 물성)를 음극으로 사용하며, 6M의 KOH를 전해질로 포함하는 20 mm 직경의 금속공기전지를 제조하였다.
- [0100] 실시예 2 ~ 8
- [0101] 촉매복합체로써 하기 표 2에 따른 준비예를 사용하는 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 실시하여 금속공기전지를 제조하였다.
- [0103] 비교예 1 ~ 8
- [0104] 촉매복합체로써 하기 표 2에 따른 준비예를 사용하는 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 실시하여 금속공기전지를 제조하였다.

표 2

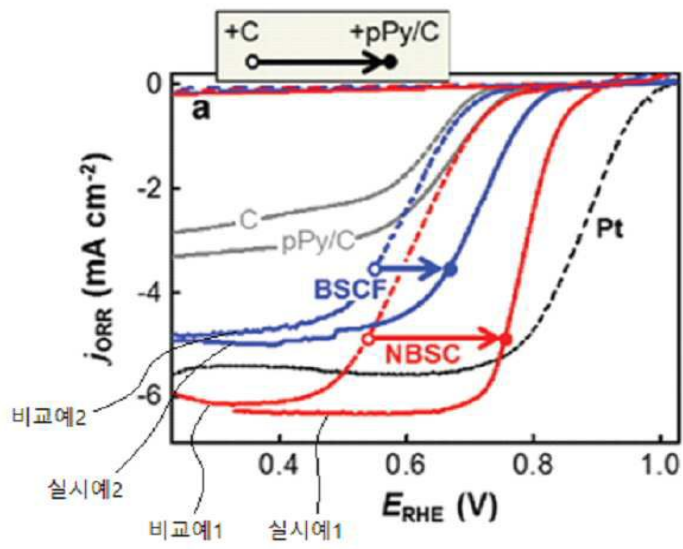
구분	촉매복합체
실시예 1	준비예 1
실시예 2	준비예 2
실시예 3	준비예 3
실시예 4	준비예 4
실시예 5	준비예 5
실시예 6	준비예 6
실시예 7	준비예 7
실시예 8	준비예 8
비교예 1	준비예 9
비교예 2	준비예 10
비교예 3	준비예 11
비교예 4	준비예 12
비교예 5	준비예 13
비교예 6	준비예 14
비교예 7	준비예 15
비교예 8	준비예 16

- [0107] [실험예]
- [0108] 실험예 1. 전기화학적 특성 평가(ORR)
- [0109] 상기 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 8에서 제조된 금속공기전지의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)을 평가하기 위해, 10 mV 주사 속도 및 1600 rpm에서 음극 스캔하여 그 결과를 도 1a 내지 1d에 나타내었다.
- [0110] 도 1a 내지 1d를 참조하면, 제2촉매로써 본 발명에 따른 폴리피롤-탄소 복합체를 포함하고 있는 실시예 1 내지 8의 경우, 제2촉매로써 탄소만을 포함하고 있는 비교예 1 내지 8 대비 산소환원반응 개시 전위가 보다 우측으로 시프트되어 산소환원반응 측면에서 보다 우수함을 알 수 있다.
- [0111] 또한, 단일 페로브스카이트 화합물을 제1촉매로 사용한 실시예 2 대비 이중 페로브스카이트 화합물을 제1촉매로 사용한 실시예 1의 경우 전자환경 차이에 의한 전도도에 기인하여 실시예 1이 보다 우수한 산소환원반응을 나타냄을 알 수 있다.
- [0112] 마찬가지로 이중 페로브스카이트 화합물을 제1촉매로 사용한 실시예 1의 경우 제1촉매로 다른 금속 산화물을 사용한 실시예 3 내지 8 대비 제2촉매로 인한 산소환원반응의 향상이 가장 우수함을 알 수 있다.
- [0114] 실험예 2. 전자 전달 수 평가.

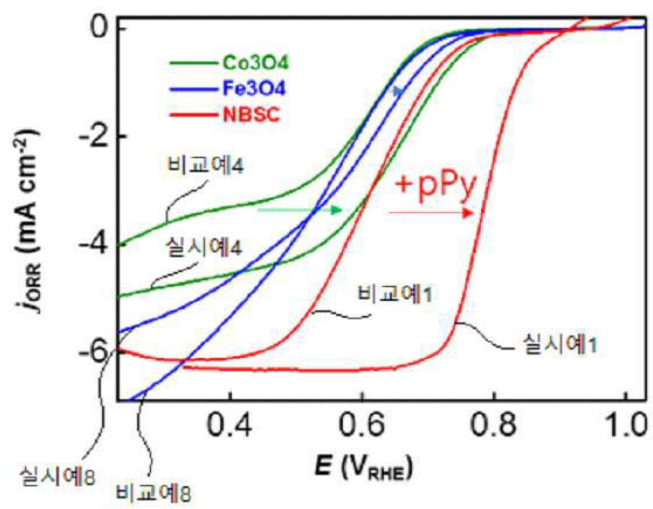
- [0115] 상기 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 7에서 제조된 금속공기전지에서 제2촉매에 따른 전자전달능력을 평가하기 위해 전자 전달 수를 평가하여 도 2a 내지 2c에 나타내었다.
- [0116] 도 2a 내지 2c를 참조하면, 제2촉매로써 본 발명에 따른 폴리피롤-탄소 복합체를 포함하고 있는 실시예 1 내지 7의 경우, 제2촉매로써 탄소만을 포함하고 있는 비교예 1 내지 7 대비 전자전달능력이 현저히 우수해짐을 알 수 있다. 결국 이를 통해 제2촉매를 사용하는 경우 모든 금속 산화물에서 산소전달능력이 향상됨을 알 수 있다.
- [0118] 실험예 3. 전기화학적 특성 평가(OER)
- [0119] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 금속공기전지의 산소발생반응을 평가하기 위해, 10 mV 주사 속도 및 1600 rpm에서 음극 스캔하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0120] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 폴리피롤-탄소 복합체를 포함하고 있는 실시예 1 및 2의 경우 제2촉매로써 탄소만을 포함하고 있는 비교예 1 및 2 대비 각각 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)의 전압 감소되어 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과의 갭을 줄이는데 보다 효과적임을 알 수 있다.
- [0121] 또한 이중 페로브스카이트 화합물을 사용하는 실시예 1의 경우 단일 페로브스카이트 화합물을 사용하는 실시예 2 대비 보다 큰 폭으로 전압이 감소되어 이중 페로브스카이트 화합물이 전기활성 측면에서 보다 유리함을 알 수 있다.
- [0123] 실험예 4. 전지성능 평가
- [0124] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 금속공기전지의 산소발생반응 및 산소환원반응의 갭을 통한 전지 성능을 평가하기 위하여, -3 mA/cm^2 에서의 산소환원반응 값과 $+10 \text{ mA/cm}^2$ 에서의 산소발생반응 값을 비교하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0125] 도 4를 참조하면, 본 발명이 목적하는 바와 같이, 폴리피롤-탄소 복합체를 제2촉매로써 사용한 실시예 1 및 2의 경우 탄소만을 제2촉매로 사용한 비교예 1 및 2 대비 산소발생반응과 산소환원반응 사이의 갭이 큰 폭으로 줄어드는 것을 알 수 있다.
- [0126] 결국 금속공기전지의 산소발생반응 효율을 높으나 산소환원반응은 상대적으로 낮은 값을 갖는 종래의 기술 대비 산소발생반응과 산소환원반응 사이의 갭을 줄임으로써, 전지 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0128] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사항을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

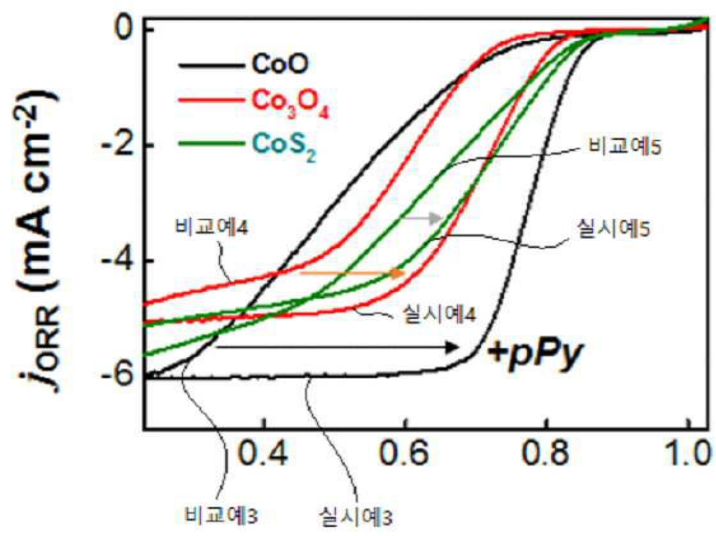
도면1a



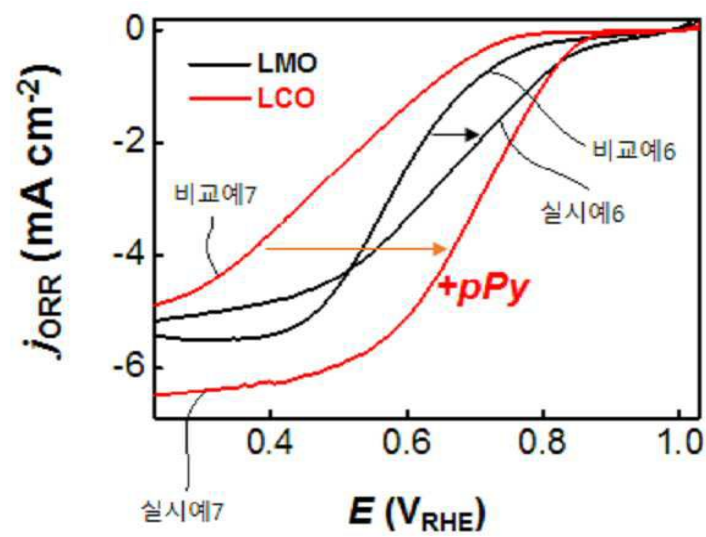
도면1b



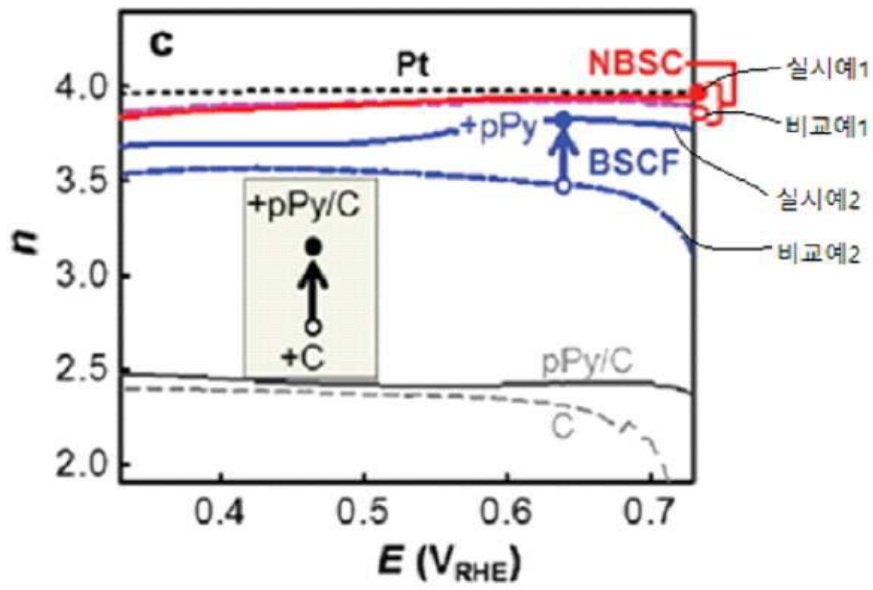
도면1c



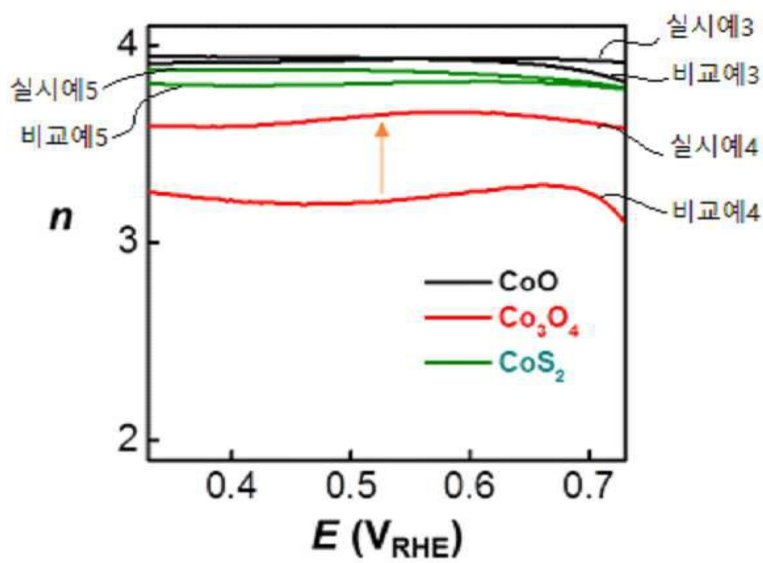
도면1d



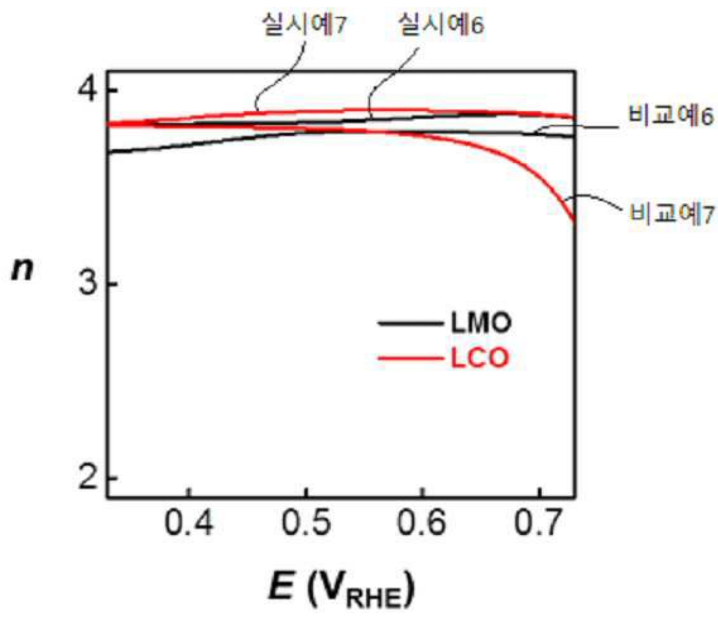
도면2a



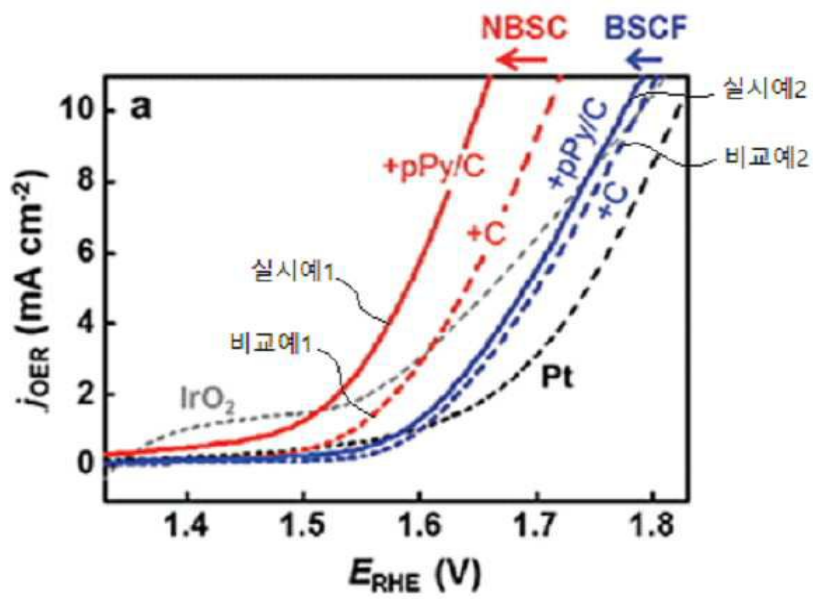
도면2b



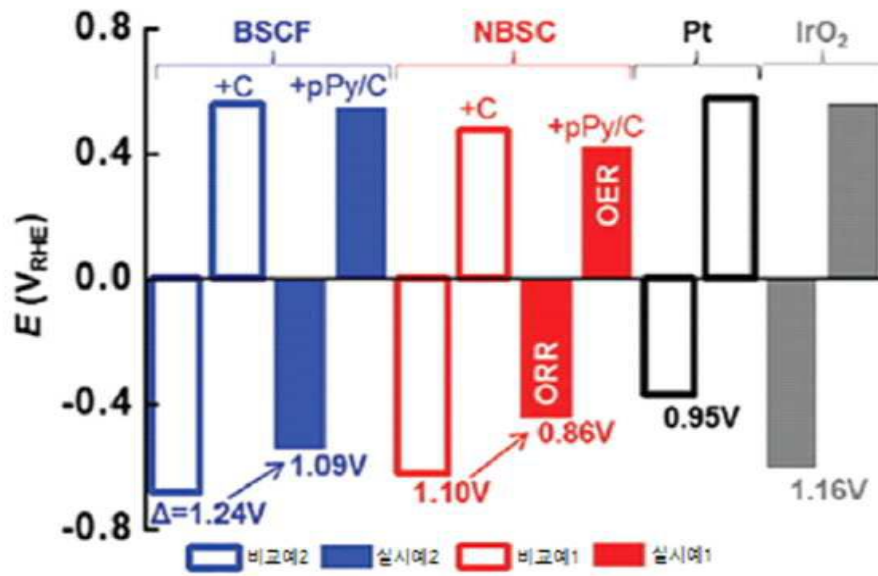
도면2c



도면3



도면4



도면5

