



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023925
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) C23F 1/18 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/90 (2013.01)
C23F 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0100434
(22) 출원일자 2018년08월27일
심사청구일자 2018년08월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김성욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

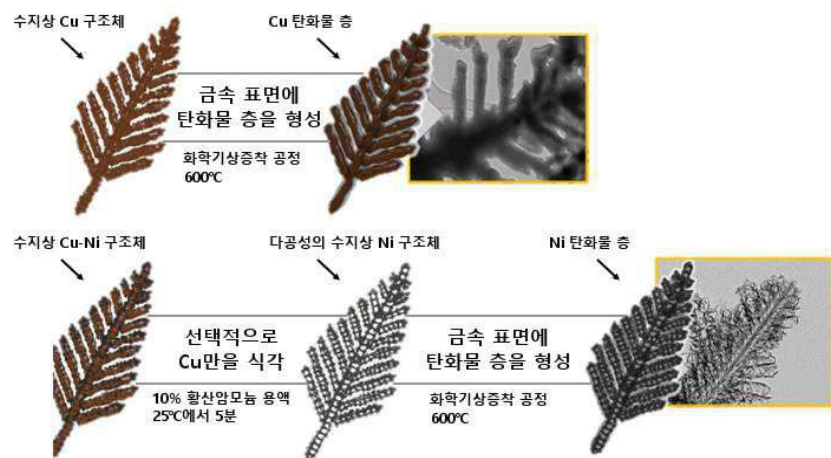
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 금속-공기 전지용 전극촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속-공기 전지용 전극촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 금속 분말 및 금속 분말을 둘러싸는 금속 탄화물 층을 포함하는 아연-공기 전지용 전극촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전극촉매는 산소환원반응 및 산소발생반응 동안 풍부한 반응 활성 부위를 제공하고, 금속 탄화물 표면과 산소 사이의 용이한 전자 이동 경로를 제공함으로써, 저렴하면서도 산소환원반응 및 산소발생반응 둘 다에 대해 우수한 이관능성 촉매 활성을 나타내므로 Pt 및 RuO₂ 등과 같은 종래의 전극촉매를 대체할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/06 (2013.01)

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/9041 (2013.01)

H01M 4/9075 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수지상 금속 분말 및 수지상 금속 분말을 둘러싸는 금속 탄화물 층을 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말은 구리, 니켈 및 구리-니켈 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 탄화물은 구리 탄화물, 니켈 탄화물 또는 이들의 혼합물인, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말은 구리이며, 상기 금속 탄화물은 구리 탄화물인, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말은 니켈이며, 상기 금속 탄화물은 니켈 탄화물인, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말 및 상기 전극촉매가 둘 다 다공성인, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 탄화물 층은 10 내지 50 nm의 두께를 갖는, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극촉매는 -4 내지 -6 mA/cm^2 의 한계전류밀도를 갖는, 금속-공기 전지용 전극촉매.

청구항 9

- 금속 지지체를 금속염 용액에 함침시키는 단계;
- 상기 금속염 용액에 1 내지 10 A의 전류를 가하여 금속 지지체 상에 수지상 금속을 형성시키는 단계;
- 상기 금속 지지체로부터 수지상 금속을 분리한 후 건조하여 수지상 금속 분말을 얻는 단계; 및
- 300 내지 1,000℃ 온도 조건하에서 상기 수지상 금속 분말에 대해 탄소 전구체의 기체를 공급하여 상기 수지상 금속 분말 표면에 금속 탄화물 층을 형성시키는 단계를 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 지지체는 구리, 니켈, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 백금, 은, 팔라듐 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 금속을 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 금속염 용액은 황산구리 용액, 황산니켈 용액, 염화구리 용액, 염화니켈 용액 또는 이들의 혼합물인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속염 용액은 200 내지 700 mM의 농도를 갖는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말은 구리, 니켈 및 구리-니켈 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 금속 탄화물은 구리 탄화물, 니켈 탄화물 또는 이들의 혼합물인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 탄소 전구체가 메탄, 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 탄소 전구체의 기체를 0.1 내지 1 L/분의 유량으로 공급하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말은 구리이며, 상기 금속 탄화물은 구리 탄화물인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 18

제9항에 있어서,

상기 단계 c)에서 얻어진 수지상 금속 분말이 구리-니켈 합금이고, 단계 c) 이후 단계 d) 이전에, 상기 수지상 금속 분말을 식각액으로 처리하여 수지상 금속 분말로부터 구리를 제거하는 단계를 추가로 수행하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 단계 d)의 수지상 금속 분말이 니켈이며, 상기 금속 탄화물은 니켈 탄화물인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 수지상 금속 분말 및 상기 전극촉매가 둘 다 다공성인, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 식각액은 황산, 황산암모늄, 과황산암모늄, 황산나트륨, 과황산나트륨, 황산칼륨 및 과황산칼륨으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법.

청구항 22

제1항의 전극촉매를 포함하는 캐소드(cathode)를 포함하는, 금속-공기 전지.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 금속-공기 전지는 아연-공기 전지, 리튬-공기 전지, 마그네슘-공기 전지 또는 알루미늄-공기 전지인, 금속-공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 금속-공기 전지용 전극촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 금속 분말 및 금속 분말을 둘러싸는 금속 탄화물 층을 포함하는 아연-공기 전지용 전극촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 금속-공기 전지는 높은 전력 및 에너지 밀도 특성으로 인해 우수한 에너지 저장 장치로서 주목을 받아왔다. 특히, 아연-공기 전지는 수용성 전해질에서 쉽게 얻을 수 있는 아연 금속 애노드의 견고한 내구성으로 인해 유망한 에너지 저장 시스템 중 하나로 인정받고 있다. 우수한 에너지 변환 효율 및 사이클링 효율 등과 같은 아연-공기 전지의 전기화학적 성능은 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR) 및 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 특성에 의존되며, 상기 반응들은 전지에 사용되는 전극촉매의 촉매 활성과 밀접한 관련이 있다.
- [0003] 일반적으로, 전지에 사용되는 전극촉매로서 Pt, Au, Ag, Ru, Pd 등 귀금속 기반의 촉매가 널리 사용되어 왔다 (미국등록특허 제8,709,127호). 특히, Pt-기반 촉매(예를 들어, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Cu 등)는 아연-공기 전지에서 산소환원반응의 반응 속도를 향상시키기 위해 널리 사용되고 있다. 그러나, Pt-기반 촉매는 매우 고가이며, 상기 촉매의 사용 시 입자 덩어리 및 저분자(예를 들어, CO 등)에 의한 피독(poisoning) 현상에 의해 촉매의 활성이 감소될 수 있는 단점이 있다. 따라서, 비용을 절감시킬 수 있고, 전극촉매 활성을 보다 높일 수 있는 대체 촉매 개발에 대한 연구가 수행되고 있다.
- [0004] 이에 대해, Pt와 유사한 전자 구조를 갖는 텅스텐 탄화물과 같은 전이금속 탄화물(TMC)이 대체 촉매로서 제안되었다(한국 공개특허공보 제2012-0115559호). 텅스텐 탄화물은 높은 안정성 및 우수한 전도성을 가지며, 제조 비용이 저렴하다는 장점이 있다. 하지만 불충분한 촉매 활성으로 인해, 텅스텐 탄화물은 전극촉매 단독으로 사용되기 보다는 주로 기존의 전극촉매에 대한 지지체로 사용되고 있다. 이외에도, 안정적인 전기화학적 성능을 나타내는 금속 산화물을 이용한 전극촉매가 이용되고 있지만, 이들 역시 아연-공기 전지에서 충분한 촉매 활성을 나타내지는 못하였다.
- [0005] 따라서, 저렴하면서도 전지의 산소환원반응 및 산소발생반응에 대해 우수한 활성을 나타내는 신규한 전극촉매의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제8,709,127호(2011.09.14)
(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제2012-0115559호(2011.02.03)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 저렴하면서도 산소환원반응 및 산소발생반응 둘 다에 대해 우수한 촉매 활성을 나타내는 이관능성 전극촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수지상 금속 분말 및 수지상 금속 분말을 둘러싸는 금속 탄화물 층을 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매를 제공한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 a) 금속 지지체를 금속염 용액에 함침시키는 단계; b) 상기 금속염 용액에 1 내지 10 A의 전류를 가하여 금속 지지체 상에 수지상 금속을 형성시키는 단계; c) 상기 금속 지지체로부터 수지상 금속을 분리한 후 건조하여 수지상 금속 분말을 얻는 단계; 및 d) 300 내지 1,000℃ 온도 조건하에서 상기 수지상 금속 분말에 대해 탄소 전구체의 기체를 공급하여 상기 수지상 금속 분말 표면에 금속 탄화물 층을 형성시키는 단계를 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 금속-공기 전지용 전극촉매는 산소환원반응 및 산소발생반응 동안 풍부한 반응 활성 부위를 제공하고, 금속 탄화물 표면과 산소 사이의 용이한 전자 이동 경로를 제공함으로써, 저렴하면서도 산소환원반응 및 산소발생반응 둘 다에 대해 우수한 이관능성 촉매 활성을 나타내므로 Pt 및 RuO₂ 등과 같은 종래의 전극촉매를 대체할 수 있다.
- [0011] 더욱이, 본 발명에 따른 전극촉매는 표면에 금속 탄화물 층을 가짐으로써, 과전압, 산화 및 부식을 현저하게 감소시켜 금속-공기 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 (a) 수지상 Cu_x-Cu(수지상 구리 분말 및 상기 구리 분말을 둘러싸는 구리 탄화물 층을 포함하는 전극촉매, 이하 “Cu_x-Cu”로 표기), 및 (b) 다공성의 수지상 Ni_x-Ni(다공성의 수지상 니켈 분말 및 상기 니켈 분말을 둘러싸는 니켈 탄화물 층을 포함하는 전극촉매, 이하 “Ni_x-Ni”로 표기)의 제조 과정의 개략도를 TEM 이미지와 함께 나타낸 것이다.
- 도 2는 (a) 수지상 Cu 분말의 모폴로지(SEM 이미지), (b) Cu_x-Cu의 모폴로지(SEM 이미지), (c) 및 (d) Cu_x-Cu의 모폴로지(TEM 이미지), (e) 수지상 Ni 분말의 모폴로지(SEM 이미지), (f) Ni_x-Ni의 모폴로지(SEM 이미지), (g) 및 (h) Ni_x-Ni의 모폴로지(TEM 이미지)를 나타낸 것이다.
- 도 3은 (a) Cu_x-Cu의 XRD 회절 분석, (b) Cu 2p_{2/3} 스펙트럼에서 Cu_x-Cu의 XPS 회절 분석, (c) C 1s 스펙트럼에서 Cu_x-Cu의 XPS 회절 분석, (d) Ni_x-Ni의 XRD 회절 분석, (e) Ni 2p_{2/3} 스펙트럼에서 Ni_x-Ni의 XPS 회절 분석, 및 (f) C 1s 스펙트럼에서 Ni_x-Ni의 XPS 회절 분석을 나타낸 것이다.
- 도 4는 Cu, Ni, Cu_x-Cu, Ni_x-Ni, Pt/C 및 Ru₂O 전극촉매의 활성을 비교한 것으로, (a) Cu, Ni, Cu_x-Cu, Ni_x-Ni 및 Pt/C의 산소환원반응 활성, (b) Pt/C, Cu_x-Cu 및 Ni_x-Ni의 운동전류밀도, (c) Cu, Ni, Cu_x-Cu, Ni_x-Ni 및 Pt/C에서 이동된 전자 수, (d) Cu, Ni, Cu_x-Cu, Ni_x-Ni, Pt/C 및 Ru₂O의 산소발생반응 활성, (e) 1.6 V에서 각 촉매의 운동전류밀도, (f) Cu, Ni, Cu_x-Cu, Ni_x-Ni, Pt/C 및 Ru₂O의 전류밀도, (g) Pt/C를 사

용한 전압 충전식 Zn-공기 전지의 사이클링 곡선, (h) CuCx-Cu를 사용한 전압 충전식 Zn-공기 전지의 사이클링 곡선, 및 (i) NiCx-Ni를 사용한 전압 충전식 Zn-공기 전지의 사이클링 곡선을 비교한 것이다.

도 5는 Ni 표면 및 NiCx 표면에서의 자유 에너지를 나타낸 것으로, (a) 자유 에너지 변화, 및 (b) 자유 에너지의 화산 도표(volcano plot)를 나타낸 것이다.

도 6은 TGA 기기(Q500, TA 기기)를 사용하여 (a) CuCx-Cu, 및 (b) NiCx-Ni의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 (a) Cu, Ni, CuCx-Cu, NiCx-Ni 및 Pt/C의 과산화물(H_2O_2) 수율 및 (b) Cu, Ni, CuCx-Cu, NiCx-Ni 및 Pt/C의 고리전류를 비교한 것이다.

도 8은 산소환원반응 반과전위에서 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 시간 대 전류 반응을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 (a) Pt/C, (b) CuCx-Cu, 및 (c) NiCx-Ni와 메탄올의 반응 정도를 나타낸 것이다.

도 10은 NiCx 표면에서 산소 원자의 가장 안정한 흡착 부위를 모식도로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 수지상 금속 분말 및 수지상 금속 분말을 둘러싸는 금속 탄화물 층을 포함하는 금속-공기 전지용 전극층재를 제공한다.
- [0014] 본원에 사용되는 용어 “수지상(dendrite)”이란, 다수의 가지를 가지고 있는 형태를 의미하는 것으로, 가지의 성장이 지속되어 주변부에만 가지가 일부 남아있는 것 또한 포함한다. 본 발명에 따른 전극층재는 수지상 구조를 가짐으로써, 촉매 반응 동안 충분한 수의 촉매 활성 부위를 제공할 수 있다. 또한, 수지상 구조를 갖는 금속 표면상에 금속 탄화물 층을 가짐으로써, 산소환원반응 및 산소발생반응 동안 금속 탄화물 및 산소 간에 발생하는 전자 이동을 촉진시켜 우수한 촉매의 성능을 발휘할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수지상 금속 분말은 구리, 니켈 및 구리-니켈 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 구체예에서, 금속 탄화물 층은 금속 탄화물은 구리 탄화물, 니켈 탄화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수지상 금속 분말은 구리이며, 상기 금속 탄화물은 구리 탄화물일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 수지상 금속 분말은 니켈이며, 상기 금속 탄화물은 니켈 탄화물일 수 있다. 이 경우, 상기 수지상 금속 분말 및 상기 전극층재는 둘 다 다공성의 구조를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 금속 탄화물 층은 10 내지 50 nm의 두께를 가질 수 있으며, 10 내지 40 nm, 10 내지 35 nm, 15 내지 35 nm, 15 내지 30 nm 또는 20 내지 30 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 금속 탄화물 층의 두께가 10 내지 50 nm 범위일 때, 금속 탄화물 층 및 산소 간에 발생하는 전자 이동을 촉진시키고 내식성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 전극층재는 전지의 산소환원반응 및 산소발생반응 둘 다에 대해 이관능성(bifunctional) 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0021] 본원에 사용되는 용어 “이관능성 촉매”란, 전지의 산소환원반응 및 산소발생반응을 둘 다 촉매하는 촉매를 의미한다. 산소발생반응과 관련해서는, 높은 전류밀도를 달성하고 이러한 전류밀도를 유지할 수 있는 촉매 활성이 중요하다. 또한, 산소환원반응과 관련해서는, 한계전류밀도, 개시전위 및 반과전위가 산소환원반응에 대한 촉매 활성을 평가하기 위하여 통상적으로 사용된다. 한계전류밀도란 전기적 저항을 최소로 하며 전류 효율을 최대화하는 조건에서의 최대전류밀도를 의미하며, 개시전위는 환원 반응이 시작될 때의 전위를 의미하고, 반과전위는 한계전류밀도의 50%에서의 전위를 의미한다.
- [0022] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 전극층재는 -4 내지 -6 mA/cm²의 한계전류밀도를 가질 수 있으며, -4 내지 -5.5 mA/cm² 또는 -5.1 내지 -5.3 mA/cm²의 한계전류밀도를 가질 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 a) 금속 지지체를 금속염 용액에 함침시키는 단계; b) 상기 금속염 용액에 1 내지 10 A의 전류

를 가하여 금속 지지체 상에 수지상 금속을 형성시키는 단계; c) 상기 금속 지지체로부터 수지상 금속을 분리한 후 건조하여 수지상 금속 분말을 얻는 단계; 및 d) 300 내지 1,000℃ 온도 조건하에서 상기 수지상 금속 분말에 대해 탄소 전구체의 기체를 공급하여 상기 수지상 금속 분말 표면에 금속 탄화물 층을 형성시키는 단계를 포함하는, 금속-공기 전지용 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0024] 상기 단계 a)에 있어서, 상기 금속 지지체는 구리, 니켈, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 백금, 은, 팔라듐 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 금속을 포함할 수 있으며, 구리, 니켈 또는 구리-니켈 합금의 금속 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 단계 a)에 사용되는 금속염 용액은 황산구리 용액, 황산니켈 용액, 염화구리 용액, 염화니켈 용액 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 금속염 용액은 200 내지 700 mM의 농도를 가질 수 있으며, 200 내지 600 mM, 250 내지 600 mM, 300 내지 550 mM, 400 내지 500 mM 또는 450 내지 500 mM 농도를 가질 수 있다. 상기 금속염 용액의 농도가 200 내지 700 mM일 때 금속 이온들이 적절한 양으로 증착될 수 있다.
- [0026] 상기 단계 b)에 있어서, 상기 금속염 용액에 1 내지 10 A의 전류를 가할 수 있으며, 2 내지 8 A, 3 내지 7 A, 4 내지 7 A, 4.5 내지 6 A 또는 5 내지 6 A의 전류를 가할 수 있다. 특히, 5 A 이상의 전류를 가하면, 상기 금속 지지체 표면에 수소 기포가 발생하게 되고, 상기 금속 지지체 표면에 구리 또는 구리-니켈 합금이 증착될 수 있다. 구리-니켈 합금이 증착되는 경우, Cu가 Ni에 비해 표준환원전위가 높기 때문에 Cu 나노 입자는 주로 수지상의 골격(backbone)을 형성하게 되고, Ni 나노 입자는 상기 형성된 Cu 수지상 구조체 위에 증착될 수 있다.
- [0027] 상기 단계 c)에 있어서, 상기 수지상 금속 분말은 구리, 니켈 및 구리-니켈 합금으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있으며, 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속을 굽어내 수거함으로써 금속 지지체로부터 금속 분말을 분리할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 분리된 금속 분말은 20 내지 70℃, 구체적으로 20 내지 50℃의 온도 범위에서 건조될 수 있다. 건조 온도가 상기 범위 내인 경우, 금속 분말은 물성이 변화되지 않고 건조될 수 있으며, 우수한 촉매 활성을 유지할 수 있다.
- [0029] 상기 단계 d)에 있어서, 상기 탄소 전구체는 메탄, 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질일 수 있다. 상기 탄소 전구체의 기체는 불활성 기체와 함께 혼합되어 화학기상증착 반응 챔버에 공급될 수 있다. 상기 불활성 기체는 주기율표 18족에 속하는 물질뿐만 아니라 수소, 질소 등과 같이 반응에 참여하지 않는 물질의 기체를 모두 포함한다. 본 발명에 사용되는 탄소 전구체는 에틸렌이 바람직하며, 상기 에틸렌 기체는 아르곤 기체와 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 탄소 전구체의 기체는 0.1 내지 1 L/분의 유량으로 공급될 수 있으며, 0.2 내지 0.8 L/분, 0.3 내지 0.7 L/분, 0.4 내지 0.6 L/분의 유량으로 공급될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 금속 탄화물 층을 형성시키는 단계는 300 내지 1,000℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 300 내지 900℃, 350 내지 800℃, 350 내지 750℃, 400 내지 700℃, 450 내지 650℃, 500 내지 650℃ 또는 500 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 탄화물 층을 형성시키는 단계는 30분 내지 4시간 동안 수행될 수 있으며, 30분 내지 3시간, 30분 내지 2시간 또는 30분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다. 상기 단계는 비교적 낮은 온도에서 단시간에 수행되는 것이 바람직하며, 특히 550 내지 600℃의 온도에서 30분 내지 1시간 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다.
- [0032] 상기 단계 d)에 있어서, 상기 금속 탄화물은 구리 탄화물, 니켈 탄화물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 수지상 금속 분말은 구리이며, 상기 금속 탄화물은 구리 탄화물일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 단계 c)에서 얻어진 수지상 금속 분말이 구리-니켈 합금이고, 단계 c) 이후 단계 d) 이전에, 상기 수지상 금속 분말을 식각액으로 처리하여 수지상 금속 분말로부터 구리를 제거하는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 상기 식각액을 이용하여, 구리-니켈 합금 중 구리만을 선택적으로 식각할 수 있으며, 이로 인해 다공성이면서 수지상의 Ni 분말이 형성될 수 있다. 상기 단계 d)의 수지상 금속 분말은 니켈이며, 상기 금속 탄화물은 니켈 탄화물일 수 있다. 상기 수지상 금속 분말 및 상기 전극촉매는 둘 다 다공성일 수 있다.
- [0034] 상기 식각액은 황산, 황산암모늄, 과황산암모늄, 황산나트륨, 과황산나트륨, 황산칼륨 및 과황산칼륨으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0035] 본 발명은 상기 전극촉매를 포함하는 캐소드(cathode)를 포함하는 금속-공기 전지를 제공한다.

- [0036] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 금속-공기 전지는 아연-공기 전지, 리튬-공기 전지, 마그네슘-공기 전지 또는 알루미늄-공기 전지일 수 있다.
- [0037] 상기와 같은 제조방법으로 제조된 전극촉매는 산소환원반응 및 산소발생반응에 대해 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다. 이는 전극촉매의 수지상 구조 및/또는 다공성 구조가 넓은 표면적을 가짐으로써, 충분한 반응 활성 부위를 제공하기 때문이다. 또한, 본 발명의 전극촉매는 금속 탄화물 표면과 산소 사이에 발생하는 전자 이동을 촉진시켜 우수한 촉매 성능을 발휘할 수 있다. 더욱이, 상기 전극촉매는 금속 탄화물 층에 의해 금속 표면이 보호되어 우수한 내식성을 나타낼 수 있다.
- [0038] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0039] **제조예 1. Cu 전극촉매의 합성**
- [0040] 전기증착(electrodeposition process)을 이용하여 수지상 구조의 Cu 전극촉매를 제조하였다. 탈이온수에 500 mM의 황산구리를 용해시키고, H₂SO₄(99%)를 적하하여 pH를 약 2.0으로 조정 한 후, 10분 동안 자력교반기로 혼합하였다. 상기 혼합액 200 ml를 250 ml 비커에 옮기고, 집전체(current collector)로서 Ni 스트립을 (-) 전극에 연결하고, 상대전극으로서 Pt 메쉬를 (+) 전극에 연결시켰다. 상기 혼합액에 Ni 스트립 및 Pt 메쉬를 침지하고, 1분 동안 5 A의 직류 전류를 가하여 Ni 스트립 상에 수지상 구조의 Cu를 증착시켰다. Cu가 증착된 스트립을 탈이온수로 완전히 세척하고 스트립에 증착된 구리를 긁어내어 분리시켰다. 분리된 구리 분말을 탈이온수 및 에탄올로 다시 세척한 후 여과하였다. 여과한 수지상 Cu 분말(이하 “Cu”로 표기)을 실온에서 12시간 동안 진공건조시켰다.
- [0041] **제조예 2. Ni 전극촉매의 합성**
- [0042] 500 mM의 황산구리 대신에 500 mM의 황산구리 및 500 mM의 염화니켈을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 수행하여 Ni 스트립 상에 수지상 구조의 Cu-Ni 합금을 증착시켰다. Cu-Ni 합금이 증착된 스트립을 탈이온수로 완전히 세척하고 스트립에 증착된 Cu-Ni 합금을 긁어내어 분리시켰다. 분리된 Cu-Ni 합금 분말을 10 중량%의 황산암모늄을 사용하여 25℃에서 1분 동안 구리만을 선택적으로 식각한 후 여과하였다. 여과된 다공성의 수지상 Ni 분말(이하 “Ni” 또는 “pNi”로 표기)을 탈이온수 및 에탄올로 완전히 세척하고, 실온에서 12시간 동안 진공건조시켰다.
- [0043] **제조예 3. CuCx-Cu 전극촉매의 합성**
- [0044] 화학기상증착(chemical vapor deposition)을 이용하여 상기 제조예 1에서 제조한 수지상 Cu 분말 표면에 금속 탄화물 층을 형성시켰다. 화학기상증착 반응챔버에 에틸렌(C₂H₄) 및 아르곤을 1:4의 비율로 혼합한 기체를 0.5 L/분의 유량으로 주입하여 600℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 상기 반응으로 수지상 Cu 분말 표면에 CuCx의 금속 탄화물 층을 20 내지 30 nm의 두께로 형성시켜, 수지상 CuCx-Cu 전극촉매를 제조하였다(도 1).
- [0045] **제조예 4. NiCx-Ni 전극촉매의 합성**
- [0046] 수지상 Cu 분말 대신에 상기 제조예 2의 다공성의 수지상 Ni 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 3과 실질적으로 동일한 방법을 수행하였다. 이를 통해, 다공성의 수지상 Ni 분말 표면에 NiCx의 금속 탄화물 층이 형성된 다공성의 수지상 NiCx-Ni 구조를 갖는 전극촉매를 제조하였다(도 1).
- [0047] **제조예 5. Cu-CuCx 및 Ni-NiCx 작업전극의 제조**
- [0048] CuCx-Cu 또는 NiCx-Ni 분말 16 mg, ketjenblack 탄소(EC 600JD) 4 mg, 저지방족 알코올, H₂O의 혼합물 중 5 중량%의 Nafion(Sigma-Aldrich) 200 μL, 및 에탄올 800 μL를 증류수에서 1시간 동안 초음파 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다. 작업전극으로서 회전 링 디스크 전극(rotation ring disk electrode; RRDE)의 유리질 탄소 상에 5 μL 잉크 일부를 로딩하였다. RRDE 면적은 0.1256 cm²으로 하였다. CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극촉매 각각의 로딩 수준을 0.637 mg_{cat}/cm²으로 하였다.
- [0049] 반면, 벤치마킹 촉매인 Vulcan XC 72(20wt %, Premetek Co.)의 Pt/C 10 mg를 0.05% 적정 Nafion 용액 200 μL 및 에탄올 800 μL에 분산시키고 1시간 이상 초음파 혼합하여 균일한 잉크를 제조하였다. 이후에, 20% Pt/C 및 순수 Pt에 대해 각각 0.398 mg(20% Pt/C)/cm² 및 79.6 μg_{Pt}/cm²의 로딩 수준으로 작업전극의 유리질 탄소에 5 μL의

잉크를 로딩하였다.

실험예: CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극촉매 평가

실험예 1. CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 구조 분석

실험예 1.1. CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 모폴로지 분석

상기 제조예 1 및 2에서 제조된 전극촉매의 모폴로지를 200 kV에서 작동하는 SEM(VERIOS 460, FEI) 및 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM)(JEM-2100F, JEOL)으로 분석하였다.

제조예 1의 Cu 분말은 수지상 모양으로 응집된 입자를 갖는 것으로 확인되었다(도 2의 (a), SEM 이미지). 상기 Cu 분말에 CuCx를 증착시킨 CuCx-Cu의 모폴로지는 두께가 다소 두꺼워진 것을 제외하고는 상기 Cu의 모폴로지와 거의 유사한 것으로 나타났다(도 2의 (b), SEM 이미지). 상기 수지상 CuCx-Cu를 확대한 TEM 이미지를 살펴보면, CuCx 층이 20 내지 30 nm의 두께로 수지상 Cu를 덮고 있는 형태를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다(도 2의 (c) 및 도 2의 (d)).

또한, 상기 제조예 1의 Ni 분말은 다공성 구조를 갖는 것으로 확인되었으며, 이는 상기 Ni 분말의 제조 과정 중에 있어서, Cu-Ni 합금 분말 중 Cu만이 식각되어 기인된 것으로 확인하였다(도 2의 (e), SEM 이미지). 상기 Ni에 NiCx를 증착시킨 NiCx-Ni의 모폴로지는 20 내지 30 nm의 두께로 NiCx 층이 형성된 것을 제외하고는 상기 Ni와 유사한 구조를 갖는 것으로 나타났다(도 2의 (f), SEM 이미지; 도 2의 (g) 및 도 2의 (h), TEM 이미지).

실험예 1.2. CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 XRD 및 XPS 회절 분석

수지상 Cu 및 다공성의 수지상 Ni 상에 형성되는 금속 탄화물 층인 CuCx 및 NiCx의 존재 유무를 확인하기 위해 XRD 분석 및 XPS 분석을 수행하였다. 먼저, X-레이 회절계(XRD)(D/Max2000, Rigaku)를 사용하여, 금속 탄화물 층이 형성되기 전의 Cu 및 Ni와 금속 탄화물 층이 형성된 후의 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni를 XRD 분석하여 비교하였다(도 3의 (a) 및 도 3의 (d)). 그 결과, XRD에서 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 피크 위치가 Cu 및 Ni의 피크 위치와 동일한 것으로 나타났다. 이를 통해, 금속 탄화물 층의 형성이 기존 금속의 조성 및 결정화에 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, CuCx 및 NiCx 탄화물 층은 이들의 현저한 두께(20 내지 30 nm)로 인해 XRD 분석으로는 검출되지 않았다.

따라서, 상기 Cu 및 Ni 표면에 각각 형성되는 CuCx 및 NiCx의 존재 유무를 확인하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. CuCx-Cu의 Cu 2p_{2/3} 피크는 Cu-Cu 결합(932.2 eV) 및 Cu-C 결합(933.1 eV) 두 가지로 나타났다(도 3의 (b)). 또한, C1s 스펙트럼에서, 283.8 eV 및 284.8 eV에서의 결합 에너지는 각각 CuCx 탄화물 층의 Cu-C 결합과 C-C 결합으로 인해 나타났고, C-O 결합은 CuCx 탄화물 층의 C-OH 및 C=O으로 인해 나타났다(도 3의 (c)).

상기와 유사한 경향이 NiCx-Ni의 Ni 2p_{2/3} 및 C1s 스펙트럼에서 관찰되었다. Ni 2p_{2/3} 스펙트럼에서의 853.6 eV 결합 에너지 및 C1s 스펙트럼에서의 283.8 eV 결합 에너지에서 관찰된 강한 피크는 NiCx 층의 존재를 입증하는 것으로 나타났다(도 3의 (e) 및 도 3의 (f)). 이를 통해, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극촉매는 Cu 및 Ni 표면에 CuCx 및 NiCx 탄화물 층이 형성된 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

실험예 2. 산소환원반응 및 산소발생반응에 대한 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 촉매 활성 평가

금속 전극촉매(제조예 1의 Cu 및 Ni), 금속 탄화물-금속 전극촉매(제조예 2의 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni) 및 비교예 1 및 2(Pt/C 및 RuO₂)의 촉매 활성을 비교하였다.

실험예 2.1. 전기화학적 측정

CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극촉매의 산소환원반응 및 산소발생반응 성능을 확인하기 위해, 3-전극셀을 사용하여 이들의 촉매 활성을 측정하였다. 회전 링 디스크 전극(ALS Co., Ltd) 측정을 O₂-포화 전해질 용액(0.1 M KOH)에서 작업전극에 대한 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극촉매(RRDE의 유리질 탄소 상에 적재됨) 필름으로 수행하였다. 이때, 백금 와이어 및 Hg/HgO를 각각 상대전극 및 기준전극으로 사용하였다. 전극촉매의 전기화학적 특성을 bipotentiostat(IviumStat)을 사용하여 분석하였다. 회전 링 디스크 전극을 실온에서 10 mV/s의 스위프 속도(sweep rate)로 1600 rpm에서 수행하였으며, 산소환원반응에 대해 1.13 V 내지 0.26 V(RHE 대비) 및 산소발생반응에 대해 1.23 V 내지 1.82 V(RHE 대비) 범위로 수행하였다.

산소환원반응 전기용량을 O₂-포화 전해질 및 Ar-포화 전해질에서 사이클릭 볼타메트리 플롯(CVs) 전류를 평균화

하여 보정하였다. 산소발생반응 CV를 순방향 및 역방향 스윙 전류를 평균화하여 용량-보정하였다. 용량-보정한 산소환원반응 및 산소발생반응 전류를 측정된 이온 저항(약 45 Ω)으로 저항-보정하였다. 또한, 산소환원반응 중 과산화물을 산화시키기 위해 0.4 V(Hg/HgO 대비)의 링 전위를 가하였다. Ar 분위기에서 10 mM K₃[Fe(CN)₆]을 사용하여 포집 효율(N)을 측정한 결과, 이론 값인 0.42와 매우 근접한 약 0.41로 나타났다. 과산화물(H₂O⁻) 수율 및 전달된 전자 수(n)는 하기 식으로 계산하였다(도 7).

$$H_2O^- (\%) = 100 \frac{2Ir/N}{Id + Ir/N} \quad (1)$$

$$n = 4 \frac{Id}{Id + Ir/N} \quad (2)$$

실험예 2.2. 산소환원반응에 대한 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 촉매 활성 평가

전극촉매의 산소환원반응 활성을 분석한 결과를 도 4의 (a) 내지 도 4의 (c)에 나타내었다. CuCx-Cu 및 NiCx-Ni는 약 -5.19 및 -5.11 mA/cm²의 한계전류밀도(limiting current density)와 낮은 분극(polarization)을 나타내어, 금속 전극촉매에 비해 산소환원반응 촉매 효과가 더 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 다공성의 수지상 Ni 전극촉매가 산소환원반응에 대해 매우 낮은 촉매 특성을 나타내고 한계전류밀도를 달성하지 못한다는 것을 고려할 때, 금속 표면에 형성되는 탄화물 층으로 인해 전극촉매의 활성에 긍정적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다(도 4a).

또한, 0.85 V(RHE 대비)에서 측정된 Pt/C, NiCx-Ni 및 CuCx-Cu 전극촉매의 운동전류밀도(kinetic current density)를 확인한 결과, CuCx-Cu의 운동전류밀도는 Pt/C와 매우 유사한 것으로 나타났다. 반면, 금속 전극촉매는 0.85 V에서 촉매 활성이 나타나지 않았다(도 4의 (b)). 또한, RRDE 측정으로부터 계산된 NiCx-Ni, CuCx-Cu 및 수지상 Cu 전극촉매에서 이동된 전자의 수는 3.9 내지 4.0으로 Pt/C와 같은 수로 나타났다. 이를 통해, 산소가 간접적 경로가 아닌 직접적 경로를 통해 감소된다는 것을 확인할 수 있었다(도 4의 (c)).

실험예 2.3. 산소발생반응에 대한 CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 촉매 활성 평가

전극촉매의 산소발생반응 활성을 분석한 결과를 도 4의 (d) 내지 도 4의 (f)에 나타내었다. NiCx-Ni 및 CuCx-Cu는 Cu 및 Ni 금속 전극촉매보다 낮은 개시전위 및 높은 산소발생반응 활성을 나타냈다. 특히, NiCx-Ni는 RuO₂에 비해 현저히 높은 산소발생반응 활성(1.7 V에서 NiCx-Ni는 15.87 mA/cm², 및 RuO₂는 12.62 mA/cm²를 나타냄) 및 유사한 개시전위(1.54 V 이상의 인가 전압 범위에서 NiCx-Ni는 1.47 V, 및 RuO₂는 1.41 V를 나타냄)를 나타냈다(도 4의 (d)). 또한, NiCx-Ni, CuCx-Cu 및 RuO₂의 산소발생반응 전환빈도는 각각 0.00757s⁻¹, 0.00359s⁻¹ 및 0.01118s⁻¹으로 나타났고, 표면 금속 원자 당 방출된 생성 분자 수는 RuO₂와 유사했다.

또한, 전극촉매의 내구성을 확인하기 위해, 시간대전류(chronoamperometric) 반응을 분석하였다. 또한, 30,000 s에서 측정한 NiCx-Ni 및 CuCx-Cu의 산소발생반응 전류밀도는 각각 74% 및 79%로, 반파전위(halfwave potential)(Hg/HgO 대비)에서의 Pt/C의 전류밀도 보다 현저히 높은 것으로 나타났다(도 8). 또한, 도 4의 (f)에 나타낸 바와 같이, 20,000 s에서 NiCx-Ni 및 CuCx-Cu의 산소발생반응 전류밀도는 각각 95% 및 98%로, Pt/C보다 높은 안정성을 유지하는 것으로 나타났다. 반면에, 동일한 인가 전위인 0.7 V(Hg/HgO 대비)에서 RuO₂의 안정성은 점차적으로 감소하였다(20,000 s에서 61%, 30,000 s에서 37%). 더욱이, NiCx-Ni는 공기 전극에서 NiCx-Ni의 우수한 산소발생반응 활성을 나타내는 30,000 s 이후에도 81%의 안정한 산소발생반응 전류를 나타내는 것으로 나타났다. 이를 통해, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni는 산소환원반응 및 산소발생반응에서 pNi, Cu, Pt/C 및 RuO₂에 비해 우수한 내구성을 보인다는 것을 확인할 수 있었다.

결과적으로, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni는 탄화물 층이 형성되지 않는 금속 촉매와 비교하여, 산소환원반응 및 산소발생반응에 대한 촉매 활성이 현저하게 개선된 것을 확인할 수 있었으며, Pt/C 및 RuO₂와는 유사한 촉매 활성을 보이는 것으로 나타났다. 이를 통해, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni가 산소환원반응 및 산소발생반응 반응 둘 다에서 금속 전극촉매의 촉매 활성을 향상시켜, 이관능성 촉매로서 역할을 수행할 수 있는 것으로 확인되었다.

실험예 3. 충전식 Zn-공기 전지 시험

[0075] CuCx-Cu 및 NiCx-Ni의 촉매 활성을 평가하기 위해, 상기 촉매가 적용된 충전식 Zn-공기 전지 시험을 수행하였다. 0.5 g 아연 플레이트를 양극으로 사용하고, 0.2 M ZnO가 함유된 6 M KOH 2 mL를 전해질로 사용하였다. 전극의 두께는 약 950 μm 였다. 이 경우, 공기 전극으로서 메쉬 대신에 니켈 폼을 사용하였다. 상기 충전식 Zn-공기 전지를 방전 및 충전 전류 밀도 10 mA/cm^2 에서 시험하였다.

[0076] **실험예 3.1. 사이클 특성 평가**

[0077] 도 4g 내지 4i는 10 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 사이클 당 10분 주기를 갖는 충전식 Zn-공기 전지의 사이클링 곡선을 나타낸다. 방전량(DOD)는 약 1%였고 과전압(η)은 충-방전 시 작동 전압의 차이를 나타내었다. Pt/C 및 IrO_2 촉매의 혼합물은 초기 사이클(10번째 사이클에서 $\Delta \eta_{10} = 0.66 \text{ V}$)에서 상대적으로 낮은 과전압을 보였으나 200 사이클 후의 과전압 값은 1.5602 V까지 크게 증가한 것으로 확인되었다. 반면에, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni 전극 촉매를 사용한 충전식 Zn-공기 전지의 충-방전 전지 전압의 차이는 거의 일정한 것으로 나타나, NiCx-Ni를 갖는 충전식 Zn-공기 전지가 우수한 내구성 및 우수한 작동 효율을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0078] **실험예 3.2. 메탄올 내성 평가**

[0079] 또한, 도 9에서 나타난 바와 같이, Pt/C 전극촉매는 메탄올과 과도하게 반응하는 반면, NiCx-Ni 및 CuCx-Cu 전극촉매는 메탄올에 상대적으로 민감하지 않아 직접메탄올 연료전지(DMFC)뿐만 아니라 아연-공기 전지를 위한 효율적이고 내구성을 갖는 캐소드 촉매를 제공할 수 있는 것으로 확인되었다. Pt/C에 비해 우수한 전극촉매 안정성 및 메탄올 내성을 갖는 NiCx-Ni 및 CuCx-Cu의 특성은 전체적인 촉매 활성을 향상시키는 금속 탄화물 층의 존재에 기반될 수 있다. 이는 표 1에 나타난 바와 같이, 탄화물 층의 존재 유무에 따라, 속도결정단계에서의 과전압이 Ni에서는 2.09 및 Ni-C에서는 1.97로 현저한 차이를 나타내는 것을 통해 확인할 수 있다(표 1).

[0080] **실험예 4. NiCx-Ni의 촉매 활성 평가**

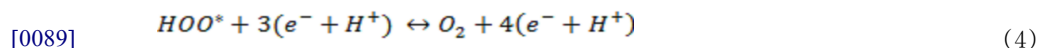
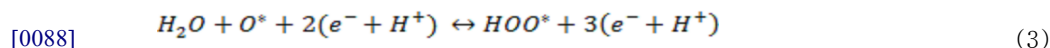
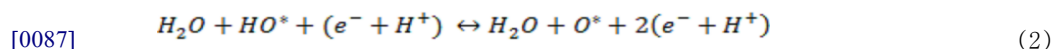
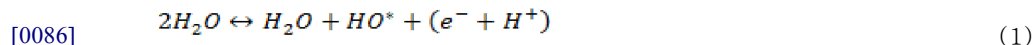
[0081] NiCx-Ni의 우수한 이관능성 촉매 효능을 더욱 자세하게 분석하였다.

[0082] **실험예 4.1. 밀도함수이론(DFT) 계산**

[0083] 밀도 함수 이론(DFT) 계산을 수행하기 위해 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP) 코드를 사용했고, PAW(Project Augmented Wave)에서 생성된 유사전위(pseudopotential)를 사용했다. 교환-상관 함수는 일반적인 구배 근사법(GGA)으로 개정된 Perdew-Burke-Ernzerhof(RPBE)에 의해 설명된다. 첫 번째 브릴루앙 영역 집적화(Brillouin zone integration)에 대한 k-포인트를 Monkhorst-Pack을 기반으로 Ni 벌크의 경우 9 X 9 X 9로, Ni 슬래브(slab) 6의 경우 3 X 3 X 1로 샘플링하였다. 슬래브는 격자 상수가 7.55 X 7.55 X 22.27 $\text{\AA}^3$ 로 6개의 층과 3 X 3 수퍼-셀로 모형화하였다. 슬래브 사이의 상호작용을 예방하기 위해 진공은 12 $\text{\AA}$ 이상으로 설정하였다. 모든 구조물은 2개의 하부 층을 고정시켜 벌크 특징을 모방하여 최적화시켰고, 힘 기준은 0.01 eV/ $\text{\AA}$ 로 설정하였다. 평면파 기초를 위한 에너지 차단은 500 eV이었다. NiCx-Ni에서 산소환원반응 및 산소발생반응에 대해 감소된 과전압은 DFT 계산으로 확인되었으며, 아연-공기 전지용 NiCx-Ni 전극촉매의 효율적인 이관능성 효과를 입증할 수 있었다.

[0084] **실험예 4.2. 자유 에너지의 네 가지 반응 단계**

[0085] 알칼리성 전해질의 산소발생반응은 다음과 같은 네 가지의 후속 반응 단계로 구성되며, 산소환원반응은 이와 반대 방향으로 진행된다:



[0090] 네 가지 반응 단계 중 두 번째 반응 단계에 해당하는 산소 결합 에너지를 하기 식을 사용하여 계산하였으며, 여기서 *는 결합 상태를 나타낸다.

$$E_{\text{Binding}}(O^*) = \{E(\text{Ni} - O^*) + E(H_2)\} - \{E(\text{Ni}) + E(H_2O)\}$$

각 반응에 대응하는 자유 에너지의 변화는 $\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S$ 로 정의된다. 여기서 E는 결합 에너지의 이론적 계산치, ZPE는 영점 에너지, T는 온도, S는 엔트로피이다.

실험예 4.3. 자유 에너지의 변화 측정

RuO와 비교하여 NiCx-Ni의 이관능성 촉매 활성을 확인하기 위해, 산소발생반응 및 산소환원반응의 촉매 활성과 밀접한 관련이 있는 Ni 표면 및 NiCx 표면의 산소 흡착 거동을 원자 수준에서 확인하였다.

O의 결합 에너지는 HOO 및 HO의 결합 에너지와 비례하기 때문에 가능한 흡착 부위를 모두 고려하여 각 표면에 산소 원자의 결합 에너지를 계산하였다. HO 및 HOO 결합 에너지는 산소 결합 에너지로 나타낼 수 있으며, 하기 네 가지 반응 단계에 대한 자유 에너지 식을 수립하였다.

$$\Delta G_1 = G_{HO} - G_{\text{water}} = E_{HO} - 0.33 \text{ eV} - eU$$

$$= 0.50E_O - 0.28 \text{ eV} - eU$$

$$\Delta G_2 = G_O - G_{HO} = E_O - E_{HO} + 0.33 \text{ eV} - eU$$

$$= 0.50E_O + 0.28 \text{ eV} - eU$$

$$\Delta G_3 = G_{HOO} - G_O = E_{HOO} - 0.22 \text{ eV} - E_O - eU$$

$$= -0.47E_O + 2.96 \text{ eV} - eU$$

$$\Delta G_4 = G_{O_2} - G_{HOO} = 4.92 \text{ eV} - E_{HOO} + 0.22 \text{ eV} - eU$$

$$= -0.53E_O + 1.96 \text{ eV} - eU$$

속도결정단계 ΔG_3 은 ΔE_0^* 로 나타내었다. HO* 및 HOO*는 단일 결합인 반면에 O*는 이중 결합이기 때문에, E_{HOO^*} 및 E_{HO^*} 는 모두 약 0.5의 기울기(E_0^* 대비)를 가지는 것으로 알려져 있다. 반응 중간 생성물인 HO* 및 HOO*는 전위와 무관하며 중간 생성물 및 촉매 표면 사이의 상호 작용에만 관련이 있다. 물 분자는 HOO* 및 HO*로부터 O*를 흡착하기 시작하여 전위가 충분히 높을 때 O₂*를 생성한다. 계산 결과에 따르면, O의 가장 안정한 흡착은 C 원자의 존재에 관계없이 fcc- 중공부에서 발생하였다(도 10).

실험예 4.4. Ni 및 NiCx의 산소 결합 에너지 측정

Ni 및 NiCx에서의 산소 결합 에너지를 다음과 같이 측정하였다.

$$G_3 = 0.47E_O - 2.96 \text{ eV} = -2.0182 \text{ eV}$$

$$E_O \text{ of Ni} = 2.004 \text{ eV}$$

$$G_3 = 0.47E_O - 2.96 \text{ eV} = -1.8983 \text{ eV}$$

$$E_O \text{ of Ni-C} = 2.26 \text{ eV}$$

또한, ΔG_1 및 ΔG_4 사이의 접촉점을 상기 식을 사용하여 계산하였다.

$$\Delta G_1 = \Delta G_4 = 0.50E_O - 0.28 \text{ eV} = -0.53E_O + 1.96 \text{ eV}$$

$$E_O = 2.17 \text{ eV}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_3 = 0.50E_O + 0.28 \text{ eV} = -0.47E_O + 2.96 \text{ eV}$$

$$E_O = 2.76 \text{ eV}$$

[0116] 실험예 4.5. 자유 에너지 측정 결과

[0117] 도 5의 (a)는 Ni 표면(파란색 선)과 NiCx 표면(Ni-C, 빨간색 선)의 모든 반응 단계에 대한 자유 에너지(G)를 나타낸 것이다. 자유 에너지는 HO가 O*에 붙어 HOO*를 형성할 때 가장 많이 증가했으며(U = 0 V에서 G3-G2, 표 1 참조), 이를 통해 상기 반응이 속도결정단계(RDS)임을 확인할 수 있었다. 이 단계는 산소발생반응을 발생시키기 위한 가장 높은 전위 에너지를 필요로 한다.

[0118] 평형 전위(U)에 상응하는 Ni-Cx 모델의 RDS에서의 ΔG 는 Ni 모델의 2.09 eV와 비교하여 더 작은 값인 1.97 eV를 가지는 것으로 나타났다. 자유 에너지의 변화(표 1의 G3-G2)는 1.23V에서 pNi에 대해 0.86 eV(0.440 - (-0.416) = 0.856 eV)와 Ni-C 표면에 대해 0.74 eV(0.575 - (-0.161) = 0.736 eV)로 여전히 양수를 나타내었다.

[0119] 따라서, Ni 및 Ni-C 표면 모두에 대해 1.23V에서의 산소발생반응 활성화는 없는 것으로 나타났으며, 이는 RDS가 바람직하지 않은 흡열 반응으로 인해 열역학적으로 허용되지 않기 때문인 것으로 확인되었다. 모든 반응이 발열 과정을 보이는 최소 전위는 Ni-C 모델의 경우 U = 1.97이고, Ni 모델의 경우 U = 2.09로 나타났다. 따라서, Ni-C 표면의 과전압(OER = 2.09 V - 1.23 V = 0.86 V)은 Ni 표면의 전위(OER = 1.97 V - 1.23 V = 0.74 V) 보다 훨씬 낮은 것으로 나타났으며, 이를 통해 Ni 표면에서 보다 Ni-C 표면에서 산소발생반응이 더욱 촉진되는 것을 알 수 있었다.

[0120] 또한, 도 5의 (b) 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 산소 결합 에너지의 함수로서 각 반응 단계에서 자유 에너지를 나타내었다. 도 5의 (b)의 화산 도표(volcano plot) 상에서의 4개의 선형 플롯으로부터, Ni 및 Ni-C 두 촉매 반응에 대한 최적의 산소 결합 에너지를 확인했다. 산소발생반응 및 산소환원반응 화산 피크 사이의 결합 에너지 영역에 속하는 산소 결합 에너지의 경우는 이관능성을 가질 수 있는 것으로 나타났다. 강한 흡착($E_o > 2.76$ eV)이 촉매 표면을 차단하는 반면, 촉매 표면상의 중간 생성물은 약한 흡착($E_o < 2.17$ eV)을 나타내어 느린 반응을 초래하는 것으로 나타났다. 산소의 결합 에너지를 Ni에 대해서는 2.00 eV(흑색 점) 및 Ni-C에 대해서는 2.26 eV(적색 점)로 표시하였다(도 5의 (b)).

[0121] 결과적으로, 금속 탄화물 층은 2.17 eV 및 2.76 eV(산소환원반응 및 산소발생반응에 대한 각각의 화산 피크) 사이의 산소 분자에 대한 산소 결합 에너지의 이동을 야기하며, 이를 통해 NiCx-Ni가 이관능성 촉매 성질을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 촉매 활성화의 향상은 촉진된 전자 이동 효과에 의한 촉매 표면의 전하 재분배에 기인될 수 것으로, 이는 산소 분자의 흡착 및 후속 방출을 촉진시킬 수 있는 것으로 확인하였다. 이는 금속에 형성되는 얇은 금속 탄화물 층이 산소환원반응 및 산소발생반응에서 산소 관련 생성물의 흡착을 촉진시키는 효율적인 촉매 부위를 제공함으로써 NiCx-Ni의 전기화학적 특성을 향상시킨다는 것을 증명한다. NiCx 표면은 산소환원반응 및 산소발생반응 과정에서 중간 생성물인 O*, HO* 및 HOO*의 형성을 위한 결합 에너지를 효과적으로 조절하여 장기간의 사이클 안정성 및 효율적인 이관능성 촉매 활성을 갖는 NiCx-Ni 촉매의 특성을 제공한다.

표 1

Gibbs free energy changes of the elemental steps for OER at the potential U of 0, 1.23 1.97 and 2.09

Reaction coordinates		0-1	1-2	2-3	3-4	4-5
Ni	U=0	0	1.302	2.044	4.130	4.916
	U=1.23	0	0.072	-0.416	0.440	-0.004
	U=2.09	0	-0.784	-2.218	-2.128	-3.428
Ni-C	U=0	0	1.429	2.299	4.265	4.916
	U=1.23	0	0.199	-0.161	0.575	-0.004
	U=1.97	0	-0.537	-1.633	-1.633	-2.948

[0122]

[0123] 결과적으로, 산소환원반응 및 산소발생반응용 이관능성 촉매로서 수지상 CuCx-Cu 및 다공성의 수지상 NiCx-Ni를 합성하고 이를 통해 촉매 활성을 평가한 결과, 상기 전극촉매들은 산소환원반응 및 산소발생반응 둘 다에서 우수한 촉매 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전극촉매가 수지상 구조를 가짐으로써, 촉매 반응에

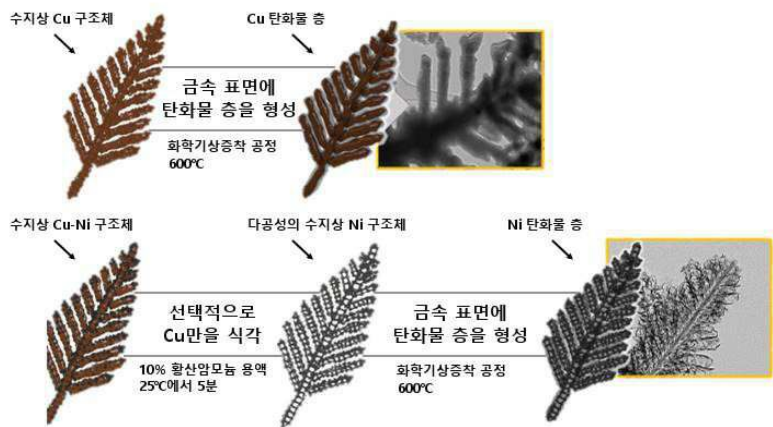
있어서 충분한 수의 반응 활성 부위를 제공하고, 산소환원반응 및 산소발생반응 반응 동안 금속 탄화물 및 산소 간에 발생하는 전자 이동 경로를 촉진시켜 산소 결합을 효율적으로 촉진시키고, 내식성을 향상시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

[0124] 또한, NiCx-Ni를 사용한 충전식 Zn-공기 전지의 충-방전 전지 전압의 차이는 200 사이클 후에 0.01 V만 증가되어 거의 변화가 없는 것으로 나타나, NiCx-Ni를 갖는 충전식 Zn-공기 전지가 우수한 내구성 및 우수한 작동 효율을 갖는 것으로 나타났다.

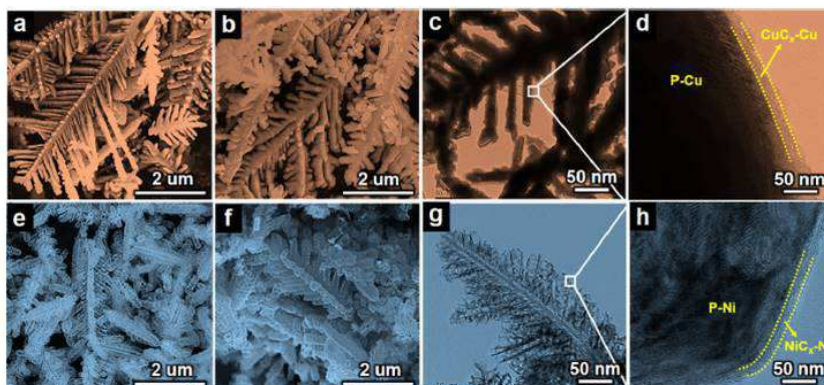
[0125] 또한, 금속 탄화물 표면은 Pt/C에 비해 DMFC 및 Zn-공기 전지에 있어서, 메탄올에 대해 우수한 내구성을 제공한다는 것을 확인할 수 있었다. DFT 분석을 통해 NiCx-Ni이 산소환원반응 및 산소발생반응 반응을 완료시키기 위한 과전압을 덜 필요로 하고, 효율적인 이관능성 촉매 활동을 위해 산소의 결합 에너지를 적절한 결합 에너지 영역으로 이동시킨다는 것을 확인하였다. 이를 통해, CuCx-Cu 및 NiCx-Ni가 알칼리 기반의 충전식 Zn-공기 전지에 대해 우수한 촉매 활성을 갖는 전극촉매로 사용할 수 있음을 확인하였다.

도면

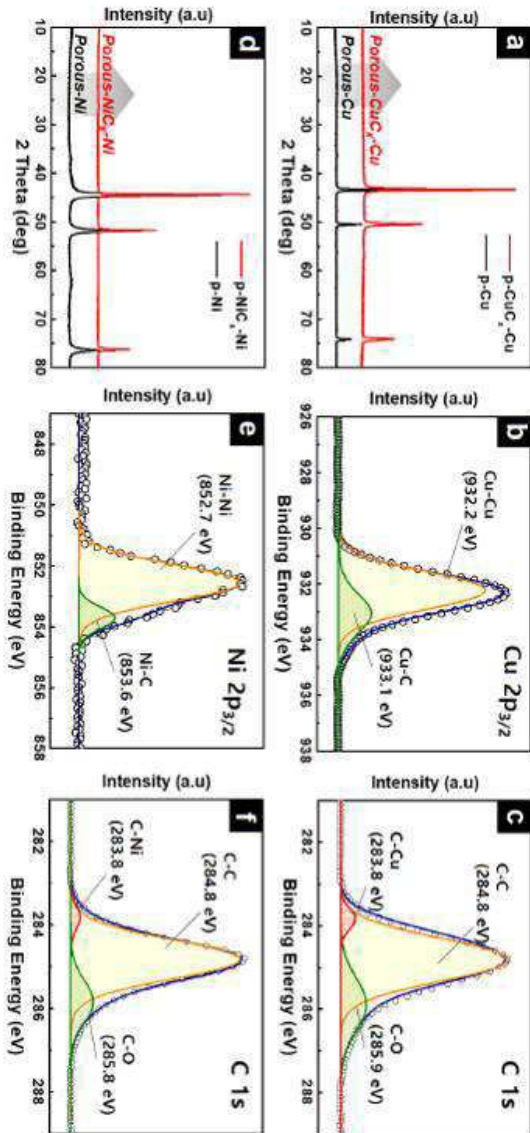
도면1



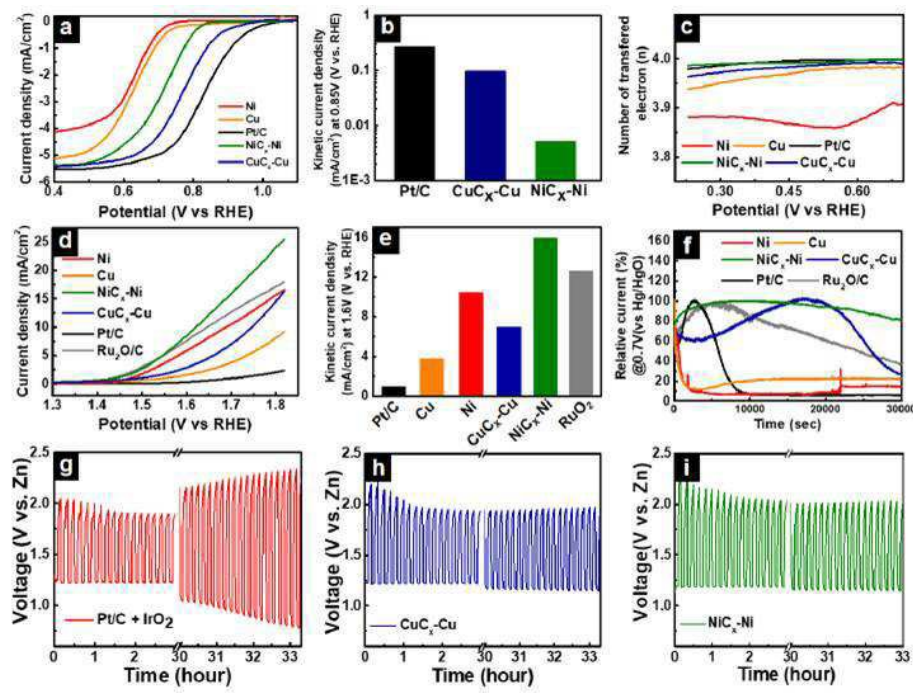
도면2



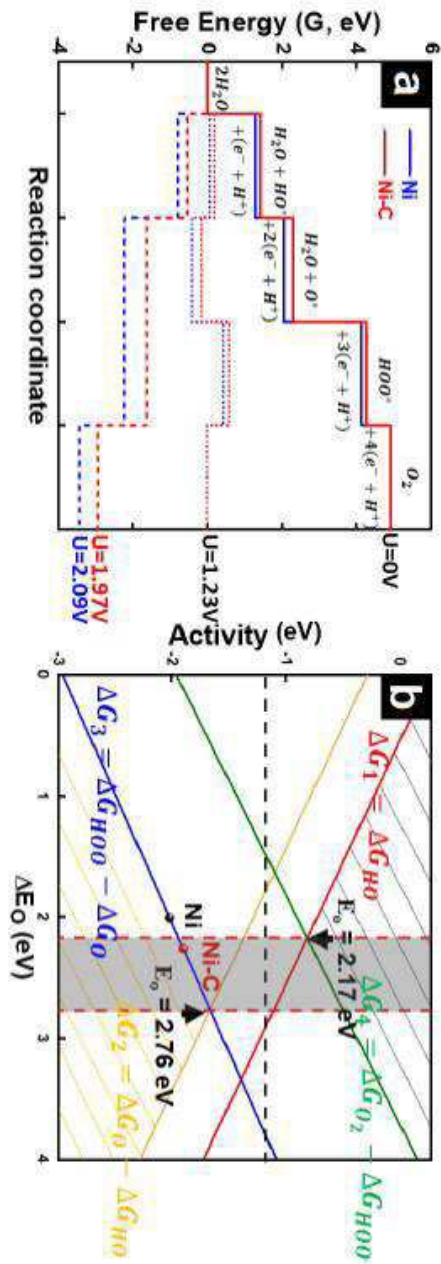
도면3



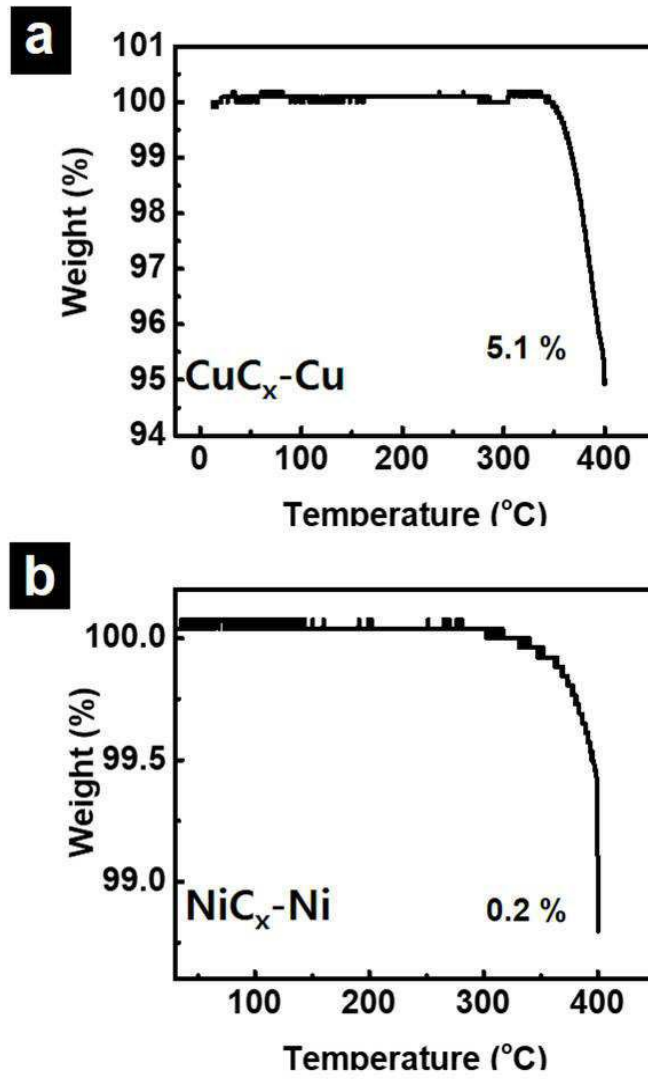
도면4



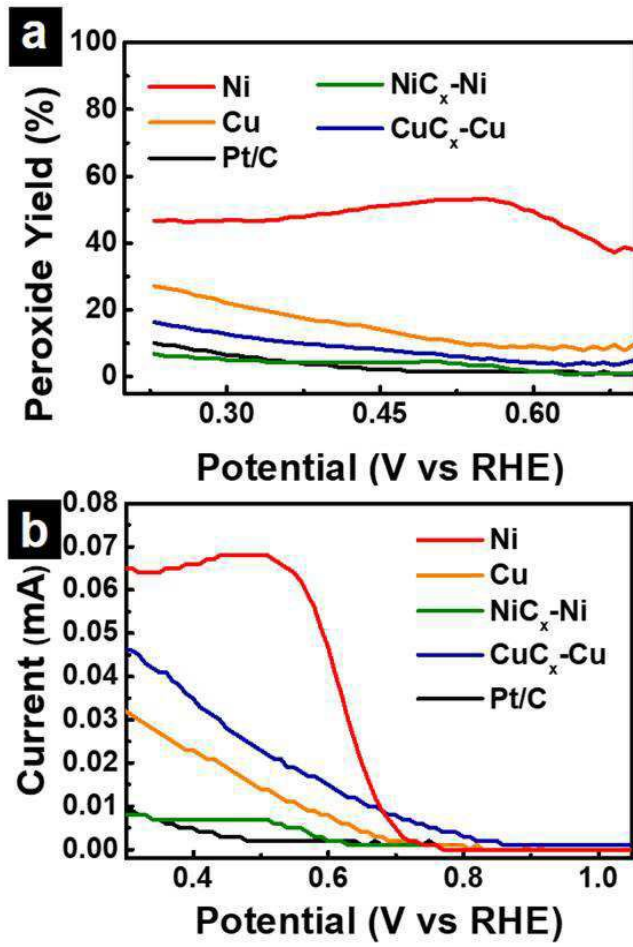
도면5



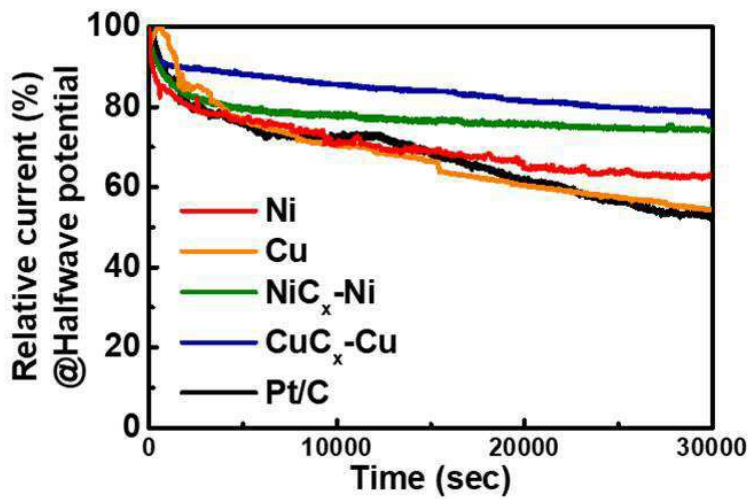
도면6



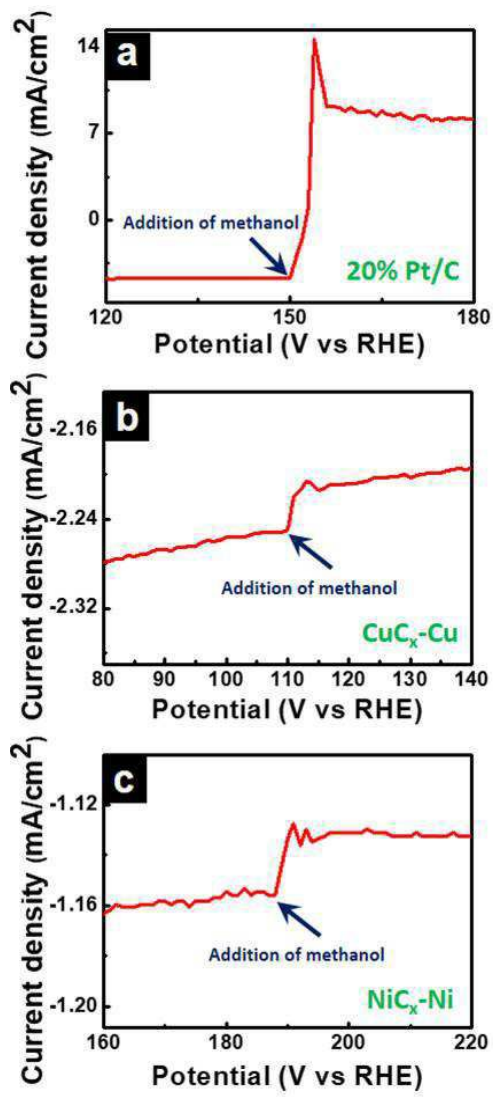
도면7



도면8



도면9



도면10

