



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0056544
(43) 공개일자 2014년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0120434
(22) 출원일자 2012년10월29일
심사청구일자 2012년10월29일

(71) 출원인
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
이종원
대전 유성구 어은로 57, 129동 406호 (어은동, 한
빛아파트)
정규남
대전광역시 유성구 지족동 997 반석마을 107-1002
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
노경규

전체 청구항 수 : 총 22 항

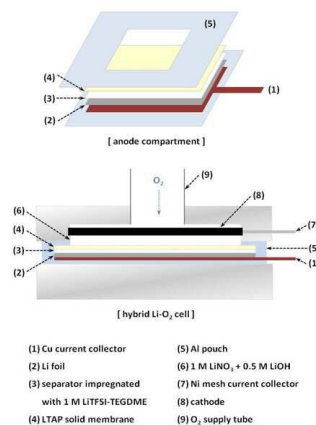
(54) 발명의 명칭 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬-공기 전지

(57) 요약

본 발명은 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 또는 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지된 성체 형태의 α -MnO₂ 이 포함된 양극 촉매 및 그 제조방법, 이를 이용한 리튬-공기 전지에 관한 것이다. 본 발명의 성체 형태의 α -MnO₂이 포함된 양극 촉매의 제조방법은, 망간(Mn) 전구체에 제1 반응활성제를 첨가하여 성체 형태의 α -MnO₂ 분말을 형성하는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 형성된 α -MnO₂ 분말에 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 나노 입자 전구체를 담지시키기 위한 제2 반응활성제와 환원제를 첨가하여 혼합물을 제조하는 제2 단계; 상기 제2 단계에서 제조된 혼합물을 상기 α -MnO₂ 분말과 혼합하는 제3 단계; 및 상기 제 3단계에서 제조된 혼합물을 환원시키는 제4단계;를 포함한다.

본 발명의 제조방법에 따라 제조된 양극 촉매를 채용한 리튬-공기 전지에 따르면, 리튬-공기 전지 양극에서의 산소 반응을 촉진시켜 충전 및 방전 과전압을 낮추고 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신경희

서울 동대문구 사가정로13길 48, (전농동)

송락현

서울 강남구 남부순환로 3032, 209동 307호 (대치동, 미도아파트)

박석주

대전 서구 만년남로 8, 102동 304호 (만년동, 상록수아파트)

이승복

서울 은평구 통일로 907-18, (갈현동)

임탁형

대전 유성구 어은로 57, 105동 901호 (어은동, 한빛아파트)

윤수근

대전 유성구 어은로 57, 106동 604호 (어은동, 한빛아파트)

애머 리아즈

대전광역시 유성구 가정로 152

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20112010100110

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 고에너지밀도 메탈-공기 전지 핵심원천기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2011.09.01 ~ 2015.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

성계 형태의 α - MnO_2 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 α - MnO_2 에 담지된 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 나노 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나노 입자의 함량은 α - MnO_2 100 중량부 기준으로 1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매.

청구항 4

망간(Mn) 전구체에 과황산암모늄 및 은 질산염(silver nitrate)로 이루어진 군에서 선택되는 제1 반응활성제를 첨가하여 성계 형태의 α - MnO_2 분말을 형성하는 제1 단계;

백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 나노 입자 전구체를 과황산암모늄 및 은 질산염(silver nitrate)로 이루어진 군에서 선택되는 제2 반응활성제 및 환원제와 혼합하는 제2 단계;

상기 제2 단계에서 제조된 혼합물을 상기 α - MnO_2 분말과 혼합하는 제3 단계; 및

상기 제 3단계에서 제조된 혼합물을 환원시키는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제4 단계에서 얻어진 수득물을 냉각하여 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 망간(Mn) 전구체는 망간 황화물, 망간 염화물, 망간 질산염, 망간 아세테이트 및 망간 아세틸아세토네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 금(Au)의 나노 입자 전구체는 금 염화물 또는 금 시안화물인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd)의 나노 입자 전구체는 팔라듐 염화물, 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 시안화물, 팔라듐 아세테이트, 팔라듐 황화물 및 팔라듐 질산염으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 백금(Pt)의 나노 입자 전구체는 백금 염화물, 백금 아세틸아세토네이트 및 백금 시안화물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 이리듐(Ir)의 나노 입자 전구체는 이리듐 염화물 또는 이리듐 질산염인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 루테튬(Ru)의 나노 입자 전구체는 루테튬 염화물, 루테튬 아세틸아세토네이트 및 루테튬 질산염으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 12

제4항에 있어서,

상기 환원제는 NaBH_4 , 히드라진, 구연산, 아스코르빈산 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중에서 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 다공성 탄소 및 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 다공성 탄소는 카본 블랙, 활성탄, 또는 흑연계 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 결합체는 PVdF, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌, 부타디엔 및 고무계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극.

청구항 16

제10항에 따른 리튬-공기 전지용 양극;

상기 양극과 접촉하는 수계 전해질;

리튬 금속 또는 리튬 삽입 화합물을 포함하여 이루어진 음극;

상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질; 및

상기 양극과 음극에 개재되는 리튬 이온 전도성 고체전해질막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 비수계 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 디메틸디글리콜, 디메틸트라이글리콜 및 디메틸테트라글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 자연수), LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이

상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 고체 전해질막은 글래스, 세라믹 또는 글래스-세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 글래스-세라믹은 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP) 및 리튬-알루미늄-티타늄-실리코늄-인산염(LATSP)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 22

제13항에 있어서,

상기 수계 전해질은 LiOH, LiNO₃, LiCl 및 CH₃COOLi으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 리튬염을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬-공기 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬-공기 전지 양극에서의 산소 반응을 촉진시켜 충전 및 방전 과전압을 낮추고 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬-공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-공기 전지는 음극으로 리튬(Li) 금속을 사용하고, 양극 활물질로 공기 중의 산소(O₂)를 이용하는 전지로서, 기존의 리튬 이온 전지를 대체할 수 있는 새로운 에너지 저장 수단이다.

[0003] 리튬-공기 전지는 이차전지 및 연료전지 기술이 복합된 전지 시스템으로서, 음극에서는 리튬의 산화/환원 반응, 양극에서는 외부로부터 유입되는 산소의 환원/산화 반응이 일어난다. 리튬-공기 전지의 이론 에너지밀도는 11,140 Wh/kg로서 다른 이차전지 대비 매우 높은 장점을 가진다.

[0004] 리튬-공기 전지는 통상적으로 음극, 양극 및 음극과 양극 사이에 배치된 전해질 및 세퍼레이터로 구성되며, 전지 구조는 사용하는 전해질에 따라 비수계 리튬-공기 전지, 수계 리튬-공기 전지, 하이브리드 리튬-공기 전지로 구분 가능하다.

[0005] 여기서 비수계 리튬-공기 전지는 비수계 전해질을 사용하여 구조가 간단하고 에너지밀도가 높은 장점이 있으나, 반응 생성물인 고상의 Li₂O₂가 방전이 지속될수록 공기극 기공을 막는 문제를 야기시켜 방전이 조기에 종료되고, 전해질이 분해되는 문제점이 있다. 또한 공기극에서의 과전압이 높아 충전 및 방전 에너지 효율이 낮다.

[0006] 수계 리튬-공기 전지는 수계 전해질을 사용하여 유기계 리튬-공기 전지 대비 작동 전압이 높고, 공기극에서의 과전압이 낮은 장점을 가지고 있다. 하지만, 리튬 음극과 수용성 전해질과의 직접적인 접촉을 막을 수 있는 보호막 기술이 필수적이다.

- [0007] 마지막으로 하이브리드 리튬-공기 전지는 리튬 음극 측에 비수계 전해질, 공기극 측에 수계 전해질을 사용하고, 리튬 이온 전도성 고체전해질막을 이용하여 두 전해질을 분리시킨 구조이다. 유기계 및 수계 리튬-공기 전지의 장점을 결합한 구조로서, 리튬 음극과 수분의 직접 접촉을 억제할 수 있고, 공기극에서의 과전압이 낮아 충전 및 방전 에너지 효율이 높은 장점이 있다.
- [0008] 통상적으로 하이브리드 리튬-공기 전지 양극의 구성 요소로서 다공성 탄소가 포함되어 있으나, 산소 환원/산화(발생) 반응에 대한 낮은 활성으로 인하여 충전 및 방전 시의 과전압이 이론치보다 높아 에너지 효율이 낮은 단점이 있다. 따라서 리튬-공기 전지 양극에서의 산소 반응을 촉진시켜 과전압을 낮추고 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 촉매 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 리튬-공기 전지 양극에서의 산소 반응을 촉진시켜 충전 및 방전 과전압을 낮추고 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬-공기 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 성계 형태의 α - MnO_2 을 포함하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매를 제공한다.
- [0011] 상기 리튬-공기 전지용 양극 촉매는 상기 α - MnO_2 에 담지된 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir) 금(Au) 또는 팔라듐(Pd) 나노 입자 전구체를 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 리튬-공기 전지용 양극 촉매에서 상기 나노 입자 전구체의 함량은 α - MnO_2 100 중량부 기준으로 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명은 또한, 망간(Mn) 전구체에 과황산암모늄 또는 은 질산염(silver nitrate)을 포함하는 제1 반응활성제를 첨가하여 성계 형태의 α - MnO_2 분말을 형성하는 제1 단계; 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 나노 입자 전구체를 구연산 나트륨 또는 폴리비닐 프로피렌을 포함하는 제2 반응활성제 및 환원제와 혼합하는 제2 단계; 상기 제2 단계에서 제조된 혼합물을 상기 α - MnO_2 분말과 혼합하는 제3 단계; 및 상기 제 3단계에서 제조된 혼합물을 환원시키는 제4단계;를 포함하는 리튬-공기 전지용 양극 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0014] 상기 제4 단계에서 얻어진 수득물을 냉각하여 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 망간(Mn) 전구체는 망간 황화물, 망간 염화물, 망간 질산염, 망간 아세테이트 및 망간 아세틸아세토네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.
- [0016] 상기 금(Au)의 나노 입자 전구체는 금 염화물 또는 금 시안화물이 사용될 수 있다.
- [0017] 상기 팔라듐(Pd)의 나노 입자 전구체는 팔라듐 염화물, 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 시안화물, 팔라듐 아세테이트, 팔라듐 황화물 및 팔라듐 질산염으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.
- [0018] 상기 백금(Pt)의 나노 입자 전구체는 백금 염화물, 백금 아세틸아세토네이트 및 백금 시안화물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.
- [0019] 상기 이리듐(Ir)의 나노 입자 전구체는 이리듐 염화물 또는 이리듐 질산염이 사용될 수 있다.
- [0020] 상기 루테튬(Ru)의 나노 입자 전구체는 루테튐 염화물, 루테튐 아세틸아세토네이트 및 루테튐 질산염으로 이루어진

어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

- [0021] 상기 환원제는 NaBH_4 , 히드라진, 구연산, 아스코르빈산 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질이 사용될 수 있다.
- [0022] 본 발명은 또한, 상기 리튬-공기 전지용 양극 촉매, 다공성 탄소 및 결합제를 포함하는 리튬-공기 전지용 양극을 제공한다.
- [0023] 상기 다공성 탄소는 예를 들어 카본 블랙, 활성탄, 또는 흑연계 탄소가 사용될 수 있다.
- [0024] 상기 결합제는 PVdF, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌, 부타디엔 및 고무계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명은 또한, 상기 리튬-공기 전지용 양극; 상기 양극과 접촉하는 수계 전해질; 리튬 금속 또는 리튬 삽입 화합물을 포함하여 이루어진 음극; 상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질; 및 상기 양극과 음극에 개재되는 리튬 이온 전도성 고체전해질막;을 포함하는 리튬-공기 전지를 제공한다.
- [0026] 상기 비수계 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0027] 상기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 디메틸디글리콜, 디메틸트라이글리콜 및 디메틸테트라글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 자연수), LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 고체전해질막은 글래스, 세라믹 또는 글래스-세라믹을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 글래스-세라믹은 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP) 또는 리튬-알루미늄-티타늄-실리콘-인산염(LATSP)이 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 수계 전해질은 리튬염을 포함하여 이루어지며, 상기 리튬염은 LiOH , LiNO_3 , LiCl 및 CH_3COOLi 으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 물질이 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 리튬-공기 전지용 양극 촉매는 성계 형태의 $\alpha\text{-MnO}_2$ 을 포함함으로써, 리튬-공기 전지 양극에서의 산소 반응을 촉진시켜 충전 및 방전 과전압을 낮추고 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 하이브리드 리튬-공기 전지 개략도이다.
- 도 2는 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조한 $\alpha\text{-MnO}_2$ 분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조한 $\alpha\text{-MnO}_2$ 분말의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예 1과 2에서 제조한 양극 촉매의 투과전자현미경 사진이다.

도 5는 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 촉매의 산소 환원에 대한 활성을 측정한 RDE 실험 결과이다.

도 6은 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 촉매의 산소 산화(발생)에 대한 활성을 측정한 RDE 실험 결과이다.

도 7은 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 리튬-공기 전지의 충전 및 방전 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0035] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0036] 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.
- [0037] 본 발명의 리튬-공기 전지용 양극 촉매는 성계 형태의 α - MnO_2 를 포함하여 이루어진다.
- [0038] 상기 성계 형태의 α - MnO_2 은 구형의 핵상에 나노 막대가 성장된 형태로서 산소 환원 및 산화 반응이 일어날 수 있는 표면적이 넓고, 전기 화학 반응에 참여하는 이온 및 기체들이 촉매 표면에 원활히 접근할 수 있다.
- [0039] 또한, 촉매로서 활성을 높이기 위해 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 또는 팔라듐(Pd)의 나노 입자가 상기 성계 형태의 α - MnO_2 에 담지될 수 있다. 여기서, 나노 입자는 α - MnO_2 100 중량부 기준으로 1 내지 10 중량부가 담지 되는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 나노 입자가 1 중량부 미만이면 촉매 활성도가 현저히 낮아져 촉매로서 용이하게 기능하지 못하는 문제가 발생하며, 10 중량부를 초과하면 담지된 나노 입자의 크기가 증가하게 되고 이는 촉매 활성도가 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0041] 상기 양극 촉매의 제조 방법은 망간(Mn) 전구체에 제1 반응활성제를 첨가하여 성계 형태의 α - MnO_2 분말을 형성하는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 형성된 α - MnO_2 분말에 백금(Pt), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 2종 이상의 나노 입자 전구체를 담지시키기 위한 제2 반응활성제와 환원제를 첨가하여 혼합물을 제조하는 제2 단계; 상기 제2 단계에서 제조된 혼합물을 상기 α - MnO_2 분말과 혼합하는 제3 단계; 및 상기 제 3단계에서 제조된 혼합물을 환원시키는 제4단계;를 포함한다.
- [0042] 상기 제조방법은 상기 양극 촉매를 냉각하여 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 제1 단계 및 제2 단계는 순차적으로 이루어질 수 있을 뿐만 아니라 동시에 이루어질 수도 있다.
- [0044] 상기 제1 단계에서의 망간(Mn) 전구체는 망간 황화물, 망간 염화물, 망간 질산염, 망간 아세테이트, 망간 아세틸아세토네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 망간(Mn) 전구체는 용매에 용해되어 사용되는 것이 바람직하다.
- [0045] 여기서, 상기 용매로는 황산 용액, 질산 용액 등의 산 용액이 사용될 수 있다.
- [0046] 상기 제2 단계에서의 제1 반응활성제로는 과황산암모늄, 은 질산염 (silver nitrate) 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 환원제로는 $NaBH_4$, 히드라진, 구연산, 아스코르빈산, 수소 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 제3 단계에서의 제2 반응활성제로는 구연산 나트륨, 폴리비닐 프로피렌 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0048] 여기서, 금(Au)의 나노 입자 전구체는 금 염화물 또는 금 시안화물이 사용될 수 있으며, 상기 팔라듐(Pd)의 나노 입자 전구체는 팔라듐 염화물, 팔라듐 아세틸아세토네이트, 팔라듐 시안화물, 팔라듐 아세테이트 및 팔라듐 황화물 또는 팔라듐 질산염이 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 백금(Pt)의 나노 입자 전구체는 백금 염화물, 백금 아세틸아세토네이트 또는 백금 시안화물이 사용될 수

있으며, 상기 이리듐(Ir)의 나노 입자 전구체는 이리듐 염화물 또는 이리듐 질산염이 사용될 수 있다.

- [0050] 상기 루테튬(Ru)의 나노 입자 전구체는 루테튬 염화물, 루테튬 아세틸아세토네이트 또는 루테튬 질산염이 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 양극은 상기 양극 촉매를 포함한다. 상기 양극은 예를 들어 상기 양극 촉매, 다공성 탄소 및 결합제가 포함된 양극 재료 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극 재료 조성물이 니켈 메쉬(nickel mesh) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다. 상기 양극 재료 조성물에는 별도의 도전재, 용매 등이 추가될 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 양극 재료 조성물이 제조되어 니켈 메쉬 집전체 위에 직접 코팅되거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅되고 상기 지지체로부터 박리시킨 양극 재료 필름이 니켈 메쉬 집전체에 라미네이션되어 양극 극판이 얻어질 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0053] 양극 재료 조성물에 포함되는 다공성 탄소로는 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소섬유 등이 사용될 수 있다.
- [0054] 양극 재료 조성물에는 용매 및 결합제가 포함될 수 있다. 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌 고무계 폴리머 또는 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 양극 재료 조성물에서 양극 촉매, 다공성 탄소, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다.
- [0056] 본 발명의 리튬-공기 전지는 상기 리튬-공기 전지용 양극; 상기 양극과 접촉하는 수계 전해질; 리튬 금속 또는 리튬 삽입 화합물을 포함하여 이루어진 음극; 상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질; 및 상기 양극과 음극에 개재되는 리튬 이온 전도성 고체전해질막;으로 구성된다.
- [0057] 상기 음극은 리튬 이온을 흡장 방출 가능한 리튬 금속, 리튬 합금 또는 리튬 삽입 화합물(lithium intercalating compound) 등이 사용될 수 있다.
- [0058] 상기 비수계 전해질은 리튬 이온이 이동할 수 있는 매질 역할을 수행한다.
- [0059] 상기 비수계 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하여 이루어질 수 있으며, 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 디메틸디글리콜, 디메틸트라이글리콜, 디메틸테트라글리콜 등이 사용될 수 있고, 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 자연수), LiCl 및 LiI 등이 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 리튬 이온 전도성 고체전해질막은 수계 전해질 내에 포함된 물이 음극에 포함된 리튬과 직접적으로 반응하지 못하도록 보호하는 역할을 수행하며, 글래스, 세라믹 또는 글래스-세라믹 물질일 수 있다. 예를 들어, 세라믹 물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{y}(\text{Al,Ga})_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (단, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 일 수 있고, 상기 글래스-세라믹으로는 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP), 리튬-알루미늄-티타늄-실리콘-인산염(LATSP) 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 수계 전해질은 리튬-공기 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 수행하며, 리튬 염이 물에 용해되어 있는 용액이다. 예를 들어 상기 리튬염은 LiOH , LiNO_3 , LiCl , CH_3COOLi 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0062] 상기 비수계 및 수계 전해질은 다공성 세퍼레이터(separator)에 함침되어 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 비수계 전해질 함침 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리

에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 구체적으로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터 또는 비수계 전해질 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다.

[0063] 상기 리튬-공기 전지는 수계 및 하이브리드 리튬-공기 전지에 특별히 효과적으로 사용될 수 있으며, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량이 요구되는 용도에도 적합하다. 기존의 내연기관, 연료전지, 슈퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드 차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있으며, 상기 리튬-공기 전지는 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등 고용량이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.

[0065] **실시예 1**

[0066] (1) 양극 촉매의 제조

[0067] 망간(Mn) 전구체로서 망간 황산염($MnSO_4$)을 선정하였다. 망간 황산염(6 mmol)을 황산(6 mL)과 증류수(300 mL)의 혼합 용액에 용해시킨 후, 70°C로 가열하였다. 상기 혼합물에 과황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$, 6 mmol)을 용해시킨 후, 은 질산염 용액($AgNO_3$, 0.059 M, 3 mL)을 첨가하였다. 48 시간 동안 70°C 온도에서 유지한 후 얻어진 반응 결과물을 워싱 및 건조하여 성계 형태의 $\alpha-MnO_2$ 분말을 제조하였다.

[0068] 금(Au) 전구체로서 금 염화물($HAuCl_4$)을 선정하였다. 구연산 나트륨($HOC(COONa)(CH_2COOH)_2$, 1.44 mmol)과 폴리비닐 프로필렌(1.44 mmol)을 증류수(200 mL)에 용해시킨 후, 80°C로 가열하였다. 상기 혼합물에 금 염화물 용액(0.06 M, 1.24 mL)을 첨가한 후, 아스코르빈산($C_6H_8O_6$, 0.06 M, 11.75 mL)을 첨가하였다. 이때 구연산 나트륨과 폴리비닐 프로필렌의 함량은 금 염화물 몰수의 20배이다. 1 시간 동안 80°C에서 유지한 후, 상기 $\alpha-MnO_2$ 분말(0.6 g)을 첨가하였다. 4시간 동안 80°C에서 유지한 후 얻어진 반응 결과물을 워싱 및 건조하였다.

[0069] 상기 공정을 통해 $\alpha-MnO_2$ 의 100 중량부를 기준으로 2 중량부의 금(Au) 입자가 형성되었다.

[0070] (2) 양극의 제조

[0071] 상기 제조한 양극 촉매와 카본 블랙(Ketjen Black), PTFE 결합제를 무게비가 30:50:20이 되도록 혼합한 후, 에탄올을 이용하여 페이스트를 제조하였다. 상기 페이스트를 라미네이션하여 필름을 제조하고, 24 시간 동안 60°C에서 건조하였다. 상기 필름을 니켈 메쉬의 양면에 라미네이션하여 양극 극판을 제조하였다.

[0072] (3) 리튬-공기 전지의 제조

[0073] 도 1에 도시된 바와 같이, 리튬 음극, 1M $Li(CF_3SO_2)_2N$ 가 디메틸테트라글리콜에 녹아있는 전해질, 세퍼레이터 및 LTAP 고체전해질막을 적층한 후, 알루미늄 파우치를 이용하여 LATP 고체전해질막 일부가 노출되도록 실링하였다. 상기 음극 위에 1 M $LiNO_3$ 및 0.5M LiOH 혼합 전해질을 적하하고, 양극판을 적층하여 하이브리드 리튬-공기 전지를 제조하였다.

[0074] **실시예 2**

[0075] 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지된 성계 형태의 $\alpha-MnO_2$ 촉매를 제조하기 위하여, 팔라듐(Pd) 전구체로서 팔라듐 염화물(K_2PdCl_6)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 촉매, 양극 극판 및 리튬-공기 전지를 제조하였다.

[0076] **비교예 1**

[0077] α -MnO₂ 표면에 금(Au) 또는 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지되지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 촉매, 양극 극판 및 리튬-공기 전지를 제조하였다.

[0078] **평가예 1: X-선 회절 실험**

[0079] 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 망간 산화물의 결정 구조를 파악하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행하였다. 실험 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 보여지는 바와 같이 제조된 양극 촉매 분말은 알파(α) 구조의 이산화망간(MnO₂) 상을 나타내고 있다.

[0080] **평가예 2: 주사전자현미경(SEM) 실험**

[0081] 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 α -MnO₂ 분말의 형상을 파악하기 위하여 주사전자현미경(SEM) 실험을 수행하였다. 실험 결과는 도 3에 나타내었다. 도 3에서 보여지는 바와 같이 제조된 α -MnO₂ 분말은 성게형 상임을 알 수 있다.

[0082] **평가예 3: 투과전자현미경(TEM) 실험**

[0083] 상기 실시예 1과 2에서 제조된 촉매의 형상을 파악하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 실험을 수행하였다. 실험 결과는 도 4에 나타내었다. 도 4에서 보여지는 바와 같이 금(Au) 또는 팔라듐(Pd) 나노 입자가 α -MnO₂ 표면에 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0084] **평가예 4: 로테이팅 디스크 전극(RDE) 실험**

[0085] 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 촉매의 활성을 평가하기 위하여 로테이팅 디스크 전극(Rotating Disk Electrode: RDE) 실험을 실시하였다. 양극 촉매와 카본 블랙(Ketjen Black)을 무게비가 50:50이 되도록 혼합한 후, 증류수에 분산시켜 RDE 전극용 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 형성된 슬러리를 RDE의 기체로 사용되는 유리질 카본 필름(glassy carbon film) 위에 적하한 후, 나피온 용액(5 wt.%)을 적하하고, 건조하여 RDE 전극을 제작하였다. 이를 작동 전극으로 사용하고 백금 와이어와 Ag/AgCl 전극을 각각 상대 전극 및 기준전극으로 사용하여 촉매의 성능을 평가하였다.

[0086] 산소 환원 활성은 전해질에 산소를 포화 용해시킨 후, 개회로 전압(Open Circuit Voltage: OCV)으로부터 음의 방향으로 포텐셜을 주사하면서 그에 따른 전류를 기록함으로써 평가되었다(scan rate: 10 mV/s, 전극 회전수: 1200 rpm). 도 5는 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 촉매의 산소 환원에 대한 활성을 측정한 RDE 실험 결과이다. 실시예 1과 2에서 볼 수 있듯이, 금(Au) 및 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지된 경우, 비교예 1에 비해 높은 활성을 보이고 있다.

[0087] 산소 산화(발생) 활성은 개회로 전압으로부터 양의 방향으로 포텐셜을 주사하면서 그에 따른 전류를 기록함으로써 평가되었다(scan rate: 10 mV/s, 전극 회전수: 1200 rpm). 도 6은 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 촉매의 산소 발생에 대한 활성을 측정한 RDE 실험 결과이다. 실시예 1과 2에서 볼 수 있듯이, 금(Au) 및 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지된 경우, 비교예 1에 비해 높은 활성을 보이고 있다.

[0088] **평가예 5: 리튬-공기 전지의 충전 및 방전 실험**

[0089] 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 리튬-공기 전지를 이용하여 충전 및 방전 실험을 수행하였다. 구체적으로는 0.6 mA·cm²의 정전류를 인가하여 30 분간 방전을 실시하였다. 이후, 0.6 mA·cm²의 정전류를 인가하여 30 분간 충전을 실시하였다.

[0090] 도 7는 상기 실시예 1과 2 및 비교예 1에서 제조된 리튬-공기 전지의 충전 및 방전 곡선을 도시하고 있다. 실시예 1과 2에서 볼 수 있듯이, 금(Au) 및 팔라듐(Pd) 나노 입자가 담지된 성게형 α -MnO₂ 양극 촉매가 포함된 리

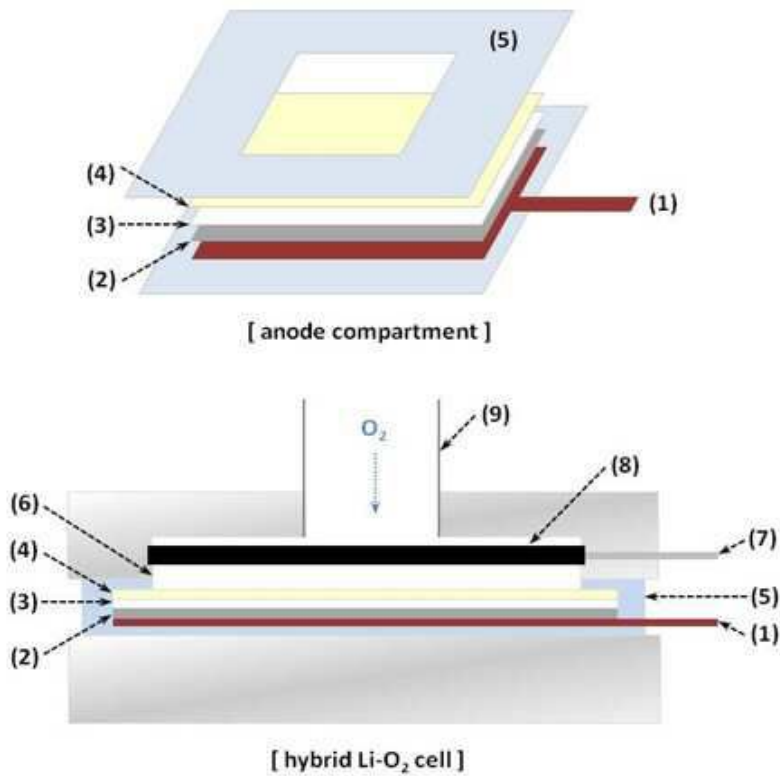
튴-공기 전지의 경우, 비교예 1에 비해 낮은 충전 및 방전 분극을 보이고 있다.

[0091] 이상과 같이, 본 명세서와 도면에는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 개시하였으며, 비록 특정 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명의 기술 내용을 쉽게 설명하고 발명의 이해를 돕기 위한 일반적인 의미에서 사용된 것이지, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0092] 여기에 개시된 실시예 외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

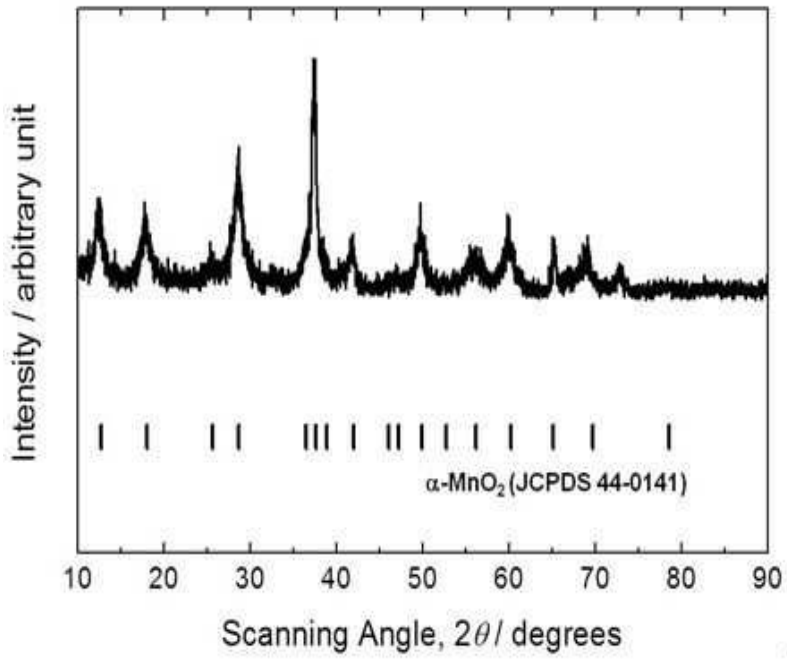
도면

도면1

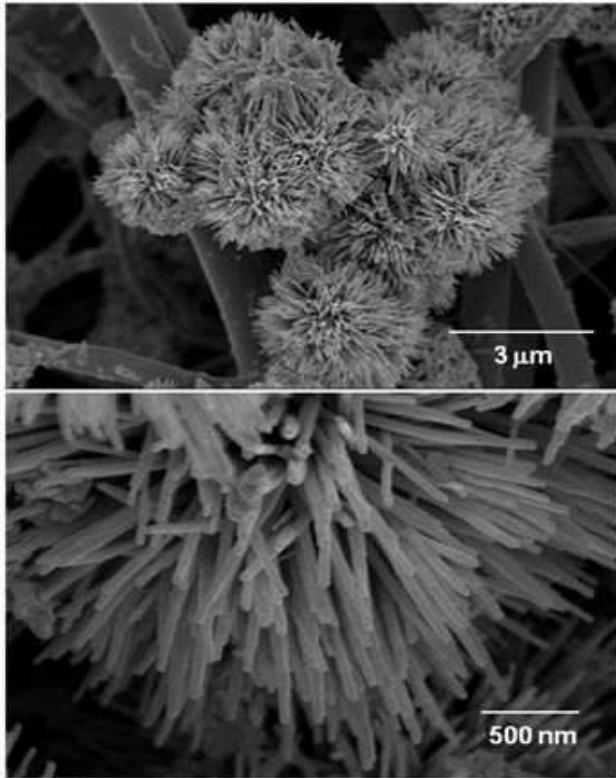


- | | |
|--|--|
| (1) Cu current collector | (5) Al pouch |
| (2) Li foil | (6) 1 M LiNO ₃ + 0.5 M LiOH |
| (3) separator impregnated with 1 M LiTFSI-TEGDME | (7) Ni mesh current collector |
| (4) LTAP solid membrane | (8) cathode |
| | (9) O ₂ supply tube |

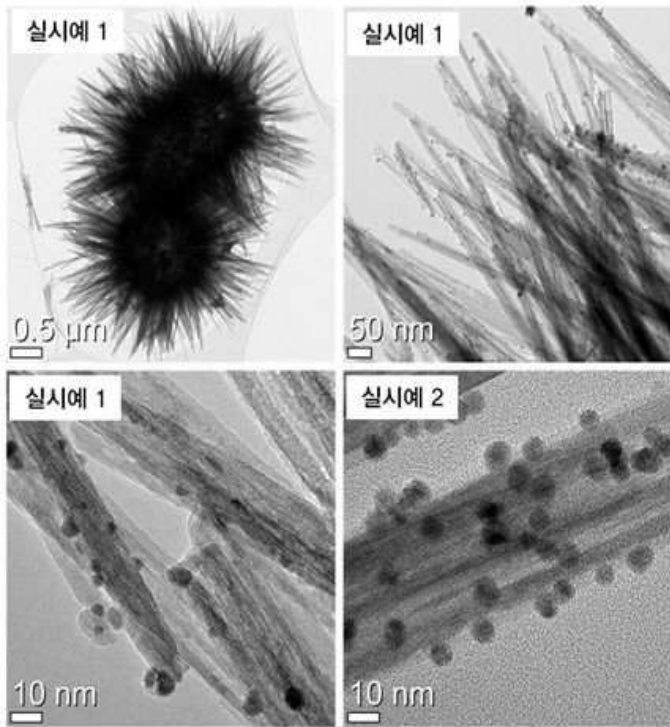
도면2



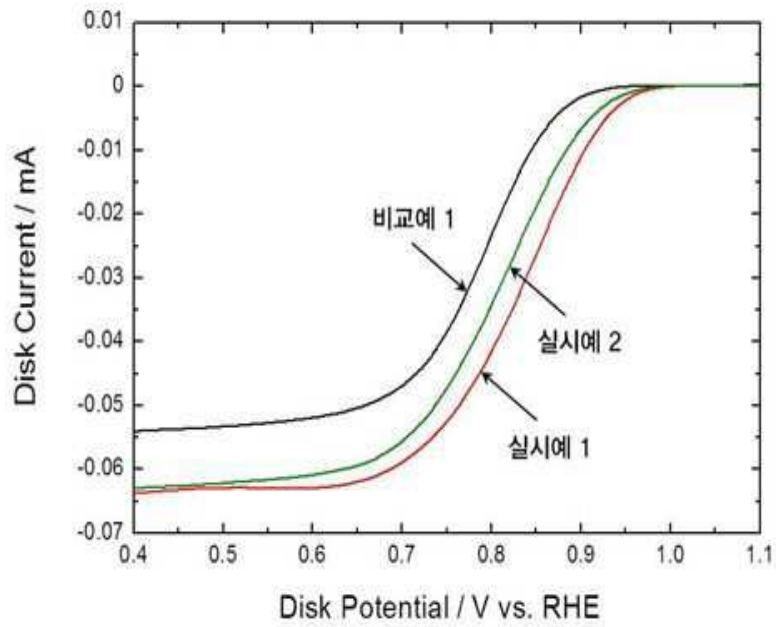
도면3



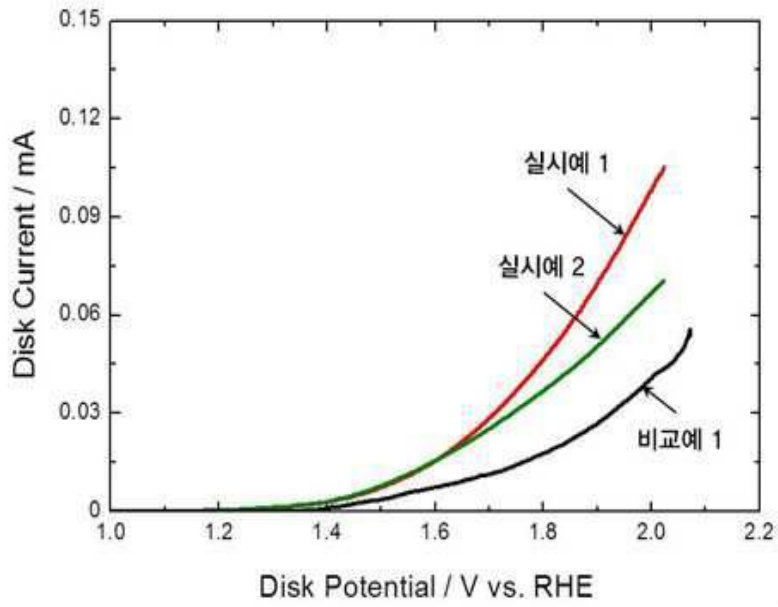
도면4



도면5



도면6



도면7

