



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0009714

(43) 공개일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/88 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0089294

(22) 출원일자 2014년07월15일

심사청구일자 2014년07월15일

(71) 출원인

울산과학기술원 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)

남규태

대구광역시 수성구 용학로 316, 103동 1401호(범물동, 영남아파트)

(74) 대리인

유미특허법인

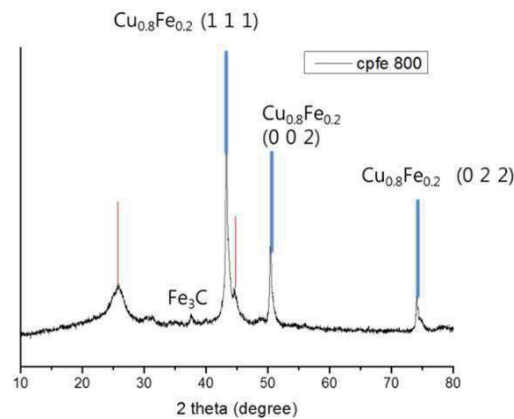
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 금속 공기 전지용 복합 촉매, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 금속 공기 전지의 양극 및 금속 공기 전지

(57) 요약

금속 공기 전지용 복합 촉매, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 금속 공기 전지의 양극 및 금속 공기 전지에 관한 것으로, 구체적으로는, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및 상기 합금에 결합된 탄소층;을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 금속 공기 전지의 양극 및 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 141528699

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원(R&D)

연구과제명 5kW급 전기자동차용 공기아연전지 및 3.3V-1,000급 Pouch type 고출력 슈퍼커패시터 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전기연구원

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및
상기 합금에 결합된 탄소층;
을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 이종의 전이 금속은 Fe, Cu, Ni 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 이종의 전이 금속은 Fe를 포함하고,
상기 Fe에 대한 구리(Cu)의 몰 비율은, 1:1 내지 7:1로 표시되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 탄소층이 상기 합금에 결합된 형태는,
상기 합금의 표면에 상기 탄소층이 복합된 형태인 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 합금에 대한 상기 탄소층의 중량 비율은,
8: 2 내지 5: 5로 표시되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매.

청구항 6

구리 원료 물질, 이종의 전이 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계;
상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및
상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계;
를 포함하고,
상기 구리 원료 물질은 엽록소 가수분해 물질인 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 혼합 용액 내 구리 원료 물질 및 상기 이종의 전이 금속 원료 물질의 함량은,

상기 이종의 전이 금속 원료 물질에 대한 상기 구리 원료 물질의 중량 비율로서 5:1 내지 1:1로 표시되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 구리 원료 물질은,

클로로필린(chlorophyllin), 구리 아세틸아세토네이트(Copper acetylacetonate), 구리 프탈로시아닌(Copper phthalocyanine) 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 이종의 전이 금속 원료 물질은,

철(II) 아세틸아세토네이트(iron(II) acetylacetonate), 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine), 질산철(iron nitrate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 용매는,

에탄올, 물, 벤젠, 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 용매는,

에탄올 및 물의 혼합 용매이고,

상기 에탄올에 대한 상기 물의 중량 비율은 1:9 내지 5:5로 표시되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계;는

상기 혼합 용액을 80 내지 100 °C의 온도 범위에서 2 내지 8 시간 동안 스테어링(stirring)하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 획득하는 단계;는, 불활성 기체 분위기 또는 질소 분위기의 튜브 퍼니스에서 수행되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 획득하는 단계;는, 800 내지 850 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제6항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 획득하는 단계;는, 30 내지 90 분 동안 수행되는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제6항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 획득하는 단계; 이후에,

상기 획득된 촉매의 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함하는 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법.

청구항 17

집전체; 및

상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고,

상기 촉매층은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 촉매층은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극.

청구항 19

양극;

음극;

분리막; 및

전해액;을 포함하고,

상기 양극은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매층을 포함하는 것인 금속 공기 전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 촉매층은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 금속 공기 전지용 복합 촉매, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 금속 공기 전지의 양극 및 금속 공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 금속 공기 전지는 음극, 산소가 환원되는 양극, 상기 양극 및 상기 음극을 서로 분리해주는 분리막, 및 이온의 이동을 도와주는 전해액으로 구성되며, 상기 양극 측 공기극에서 산소를 환원시켜 에너지원으로 사용하는 전지이다.

[0003] 금속 공기 전지는 차세대 전지로서 주목 받고 있으며, 특히 전기자동차의 주 동력원으로 각광받고 있는데, 이는 종래 리튬 이온 전지에 비해 높은 에너지 밀도 및 안정성의 측면에서 장점을 가지고 있기 때문이다.

[0004] 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 공기극에서 일어나는 전기화학적 산화 환원 반응이 매우 느리기 때문에 충방전이 거의 불가능한 문제점을 보유하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 공기극의 산소 환원 속도를 빠르게 촉진시켜주는 촉매의 성능이 대두되고 있다.

[0005] 현재까지 알려진 촉매 중 가장 좋은 성능을 지니는 촉매는 백금 기반의 촉매이지만, 귀금속인 백금의 값비싼 가격 및 희소성의 단점이 있다. 상기 백금을 대체하기 위하여, 일반적으로 탄소 고분자 물질 및 금속의 결합체, 탄소에 질소 등의 높은 전기음성도를 가지는 원소를 도핑하는 연구가 진행되었지만, 여전히 그 근본적인 한계를 극복하지는 못하였다.

[0006] 따라서, 금속 공기 전지를 에너지 저장 장치로서 상용화하기 위하여, 공기극에 사용되는 촉매의 내구성을 개선할 필요가 있고, 나아가 이를 사용하는 금속 공기 전지의 과전압 등의 성능을 향상시키고자 하는 노력이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은, 상기 지적된 문제점을 해결하기 위하여 내구성을 향상시킨 촉매를 발명하였다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0008] 본 발명의 일 구현예에서는, 널리 사용되고 풍부한 자원량이 확보된 전이 금속의 합금에 대해, 탄소층이 결합된 형태로서 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 간단한 공정에 의한 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 포함하는 금속 공기 전지용 양극을 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 적용한 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및 상기 합금에 결합된 탄소층;을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공한다.

[0013] 상기 이종의 전이 금속은 Fe, Cu, Ni 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 구체적으로, 상기 이종의 전이 금속은 Fe를 포함하고, 상기 Fe에 대한 Cu의 몰 비율은 1:1 내지 7:1로 표시되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 탄소층이 상기 합금에 결합된 형태는, 상기 합금의 표면에 상기 탄소층이 코팅된 형태인 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 구리 원료 물질, 이종의 전이 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 구리 원료 물질은 엽록소 가수분해 물질 인 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 상기 혼합 용액 내 구리 원료 물질 및 상기 이종의 전이 금속 원료 물질 의 함량은, 상기 이종의 전이 금속 원료 물질에 대한 상기 구리 원료 물질의 중량 비율로서 5:1 내지 1:1로 표시되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 구리 원료 물질은, 클로로필린(chlorophyllin), 클로로필린(chlorophyllin), 구리 아세틸아세토네이트(Copper acetylacetonate), 구리 프탈로시아닌(Copper phthalocyanine) 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 이종의 전이 금속 원료 물질은, Iron(II) acetylacetonate, 철(II) 아세틸아세토네이트(iron(II) acetylacetonate), 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine), 질산철(iron nitrate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 용매는, 에탄올, 물, 벤젠, 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 구체적으로, 상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합 용매이고, 상기 에탄올에 대한 상기 물의 중량 비율은 1:9 내지 5:5로 표시되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계;는, 상기 혼합 용액을 80 내지 100 °C의 온도 범위에서 2 내지 8 시간 동안 스테어링(Stirring)하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계;는, 불활성 기체 분위기 또는 질소 분위기의 튜브 퍼니스에서 수행되는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 800 내지 850 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0025] 아울러, 30 내지 90 분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0026] 한편, 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 촉매의 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고, 상기 촉매층은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극을 제공한다.

[0028] 상기 촉매층은 전술한 촉매 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것일 수 있다.

- [0029] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 상기 양극은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매층을 포함하는 것인 금속 공기 전지를 제공한다.
- [0030] 상기 촉매층은 전술한 촉매 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전이 금속의 합금에 의하여 촉매와 산소간의 반응이 활성화되고, 높은 결정성의 탄소층으로 인하여 탄소부식 등의 부반응이 억제된 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 간단한 공정에 의하여 내구성이 우수한 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 포함함으로써 산소 발생 및 환원 반응이 개선된 금속 공기 전지용 양극을 제공할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 촉매를 포함함으로써 내구성 등의 성능이 향상된 금속 공기 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 XRD 분석 결과이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 EXAFS 분석 결과이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 XANES 분석 결과이다.
- 도 4의 a 내지 c는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 HR-TEM 분석 결과이다.
- 도 4의 d 내지 f는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 electron mapping 분석 결과이다.
- 도 5는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 금속 공기 전지에 대한 산소환원반응 (ORR) 분석 결과이다.
- 도 6은, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 금속 공기 전지에 대한 산소 발생 반응 (OER) 분석 결과이다.
- 도 7은, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 금속 공기 전지에 대한 방전전류당 전압의 분석 결과이다.
- 도 8은, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 금속 공기 전지에 대한 peak power density의 분석 결과이다.
- 도 9는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 금속 공기 전지에 대한 충방전 사이클 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 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.
- [0037] 본 발명의 일 구현예에서는, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및 상기 합금에 결합된 탄소층;을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제공한다.
- [0038] 이는, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금을 이용하며, 이를 결정성이 높은 탄소층과 결합시킨 촉매로서, 이를 금속 공기 전지에 적용할 경우 산소 환원 및 발생 반응을 향상시킬 수 있고, 궁극적으로는 낮은 과전압 등 금속 공기 전지 성능 개선에 기여할 수 있는 것이다.
- [0039] 구체적으로, 상기 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금을 통하여 촉매 및 산소 간의 반응을 더욱더 활성화시킬 수 있고, 이를 높은 결정성의 탄소층과 결합시킴으로써 탄소 부식 등의 부반응을 염려할 필요가 없는 것이며, 이를 금속 이차 전지에 적용함으로써 그 성능의 우수성을 확보할 수 있다.

- [0040] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매에 대하여 보다 자세히 설명하기로 한다.
- [0041] 상기 이종의 전이 금속은 Fe, Cu, Ni 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 상기 이종의 전이 금속은 Fe를 포함하고, 상기 Fe에 대한 Cu의 몰 비율은 1:1 내지 7:1로 표시되는 것일 수 있다. 상기 Fe에 대한 Cu의 몰 비율이 7:1 초과일 경우 CuO의 주 생성물이고, 1:1 미만일 경우 탄소층이 완전히 생성되지 않으므로, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0043] 상기 탄소층이 상기 합금에 결합된 형태는, 상기 합금의 표면에 상기 탄소층이 복합된 형태인 것일 수 있다.
- [0044] 한편, 상기 합금에 대한 상기 탄소층의 중량 비율은, 8: 2 내지 5 : 5로 표시되는 것일 수 있다. 상기 합금에 대한 상기 탄소층의 중량 비율이 8: (2)초과일 경우 합금이 지배적이지 않고 탄소층이 촉매역할을 지배적으로 하게 되므로 촉매메커니즘이 달라지며, 5: 5 미만의 경우 탄소층이 도전재로서의 역할이 약해지므로, 상기와 같이 범위를 한정한다.
- [0045] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 구리 원료 물질, 이종의 전이 금속 원료 물질, 및 용매를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 구리 원료 물질은 엽록소 가수분해 물질인 것인 금속 공기 전지용 복합 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0046] 상기 혼합 용액 내 구리 원료 물질 및 상기 이종의 전이 금속 원료 물질의 함량은, 상기 이종의 전이 금속 원료 물질에 대한 상기 구리 원료 물질의 중량 비율로서 5:1 내지 1:1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 구리 원료 물질이 상기 범위 초과로 함유될 경우, 구리 산화물이 주성분으로 이루어진 합금이 형성될 수 있는데, 이는 전해액에 쉽게 녹아 촉매의 구조 붕괴를 일으킬 수 있다. 그에 반면, 상기 상기 범위 미만으로 함유될 경우, 철과 구리가 합금이 잘 이루어지지 않을 수 있다. 따라서, 전이 금속 원료 물질에 대한 상기 구리 원료 물질의 중량 비율은 상기 범위로 한정한다.
- [0048] 상기 구리 원료 물질은, 클로로필린(chlorophyllin), 구리 아세틸아세토네이트(Copper acetylacetonate), 구리 프탈로시아닌(Copper phthalocyanine, CuPc), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 구리 원료 물질은 엽록소 가수분해 물질인 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 클로로필린(chlorophyllin) 엽록소를 가수분해하여 추출된 물질인 것일 수 있다.
- [0049] 상기 이종의 전이 금속 원료 물질은, 철(II) 아세틸아세토네이트(iron(II) acetylacetonate) 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine, FePc), 질산철(iron nitrate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 용매는, 에탄올, 물, 벤젠, 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함하는 극성 용매일 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 용매는 에탄올 및 물의 혼합 용매이고, 상기 에탄올에 대한 상기 물의 중량 비율은 1:9 내지 5:5로 표시되는 것일 수 있다.
- [0052] 상기 에탄올에 대한 상기 물의 중량 비율이 5:5를 초과하는 경우 스티어링시 물의 비율이 증가함에 따라 증발이 힘들어지고, 1:9 미만일 경우 강한 극성의 물의 비율이 줄어들음에 따라 두 전구체를 충분히 섞어주지 못하므로, 이와 같이 범위를 한정한다.
- [0053] 상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 촉매 전구체를 제조하는 단계는, 상기 혼합 용액을 80 내지 100 ℃의 온도 범위에서 2 내지 8 시간 동안 스티어링(stirring)하는 것일 수 있다.
- [0054] 상기 증발을 위하여 온도 범위를 상기와 같이 한정하는 이유는, 천천히 두 전구체가 충분히 섞이는 시간을 가지면서 용매를 증발시키기 위한 것이다. 이와 독립적으로, 상기 증발 시간 범위를 한정하는 이유는, 가장 균일하게 전구체가 잘 섞이는 충분한 시간을 제공하기 위함이다.
- [0055] 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계;는, 질소 분위기 또는 불활성 기체 분위기, 구체적으로는 아르곤 분위기의 튜브 퍼니스에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 열처리는 800 내지 850 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리의 온도가 850 ℃

초과인 경우, 합금과 결합하는 탄소층이 더 성장하게 되어, 목적하는 합금보다는 철 카바이드(iron carbide) 등의 부산물이 더 생성이 되는 문제점이 발생할 수 있고, 800 °C 미만일 경우에는 합금이 제대로 합성되지 않게 되므로, 상기와 같이 범위를 한정한다.

[0057] 아울러, 상기 열처리하는 30 내지 90 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리의 시간이 90 분 초과인 경우 탄소층의 성장이 두터워져서 합금을 막을 수 있으며, 30 분 미만일 경우 충분한 합성이 이루어지지 않으므로, 상기와 같이 범위를 한정한다.

[0058] 한편, 상기 촉매 전구체를 열처리하여, 구리 및 이종의 전이 금속 합금이 탄소층에 결합된 촉매를 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 촉매의 불순물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 0.001 내지 0.2 M의 황산에 10 내지 40 분 스테어링(Stirring) 한 뒤, 물 및 에탄올의 혼합용액으로 씻어주는 것일 수 있다.

[0059] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하는 촉매층;을 포함하고, 상기 촉매층은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매로 이루어진 것인 금속 공기 전지용 양극을 제공한다.

[0060] 상기 촉매층은 전술한 촉매 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것일 수 있다. 상기 촉매에 대한 설명은 전술한 내용과 동일하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0061] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 상기 양극은 전이 금속 합금 및 상기 전이 금속 합금에 결합된 탄소층을 포함하는 촉매층을 포함하는 것인 금속 공기 전지를 제공한다.

[0062] 상기 촉매층은 전술한 촉매 중 어느 하나에 따른 촉매로 이루어진 것일 수 있다.

[0063] 상기 촉매에 대한 설명은 전술한 내용과 동일하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0064] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] (실시예 1) 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매의 제조

[0066] 본 발명의 일 구현예에 따라, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및 상기 합금에 결합된 탄소층;을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매를 제조하였다. 이하, 구체적인 제조 방법을 자세히 기술하기로 한다.

[0067] 구리 원료 물질로는 클로로필린(chlorophyllin, 시그마 알드리치(sigma aldrich)로부터 구입) 2g을 준비하고, 이종의 전이 금속 원료 물질로는 Iron(II) acetylacetonate (시그마 알드리치(sigma Aldrich)로부터 구입) 1g을 준비하였다.

[0068] 또한, 용매로는 에탄올 0.07 g에 대해 물을 0.03 g 첨가하여, 3:7의 중량 비율로 섞은 혼합 용매를 준비하였다.

[0069] 상기 혼합 용매에 상기 구리 원료물질 및 상기 이종의 전이 금속 원료 물질 넣어 혼합 용액을 제조하고, 5시간 동안 (80~90)°C로 스테어링(Stirring) 해주었다.

[0070] 상기 혼합 용액 내 용매가 모두 증발한 것을 확인한 뒤, 남은 분말은 아르곤(Ar) 기체 분위기의 튜브 퍼니스(신일(shin-il)로부터 구입)에서 800 내지 850 °C의 열을 가해 열처리하였다.

[0071] 상기 열처리 후, 불순물을 제거 하기 위하여 0.1 M의 황산에 30 분 동안 스테어링(Stirring)을 한 다음, 물과 에탄올로 씻어주었다.

[0072] 이로써, 구리-철 합금의 표면에 탄소층이 코팅된 형태의 촉매를 수득할 수 있었다.

[0073] (실시예 2) 본 발명의 일 구현예에 따른 금속 공기 전지의 제작

[0074] 활성탄(Darco G-60A, Sigma Aldrich) 및 PTFE 바인더(60 wt% PTFE emulsion/water, Sigma Aldrich)를 7:3의 중량 비율로 혼합하여 기체 확산층을 제조하였다.

[0075] 상기 기체 확산층에 상기 실시예 1에 따른 촉매를 첨가한 뒤 건조시켜, 기체 확산층 및 촉매층이 복합된 공기극을 제조하였다.

[0076] 아연 분말 1g을 6M 수산화 칼륨 수용액 0.18 mL에 혼합하여 음극을 제조하였다.

[0077] 상기 공기극 및 상기 음극 사이에 나일론 네트 필터(nylon net filter)를 세퍼레이터로 게재하고, 테플론 재질의 케이스에 봉입하여 홈메이드 아연 공기 전지를 제작하였다.

[0078] **(비교예 1) Pt/C 촉매의 준비**

[0079] 종래 상용화된 Pt/C 촉매를 준비하였다.

[0080] **(비교예 2)Pt/C 촉매를 사용한 금속 공기 전지의 제작**

[0081] 상기 실시예 2에서, 상기 실시예 1에 따른 촉매 대신 상기 비교예 1에 따른 Pt/C 촉매를 사용한 점을 제외하면, 모두 동일한 방법으로 금속 공기 전지를 제작하였다.

[0082] **<시험예 1 내지 5: 촉매의 특성 분석>**

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 특성을 평가하기 위하여, 하기 시험예 1 내지 5의 분석을 실시하였다.

[0084] **(시험예 1) 촉매의 XRD 분석**

[0085] 상기 실시예 1에 따른 촉매에 대하여, 구리-철 합금의 형성 여부 및 탄소층의 특성을 확인하기 위하여, XRD 분석(Rigaku 기기 사용)을 실시하였으며, 그 결과를 도 1로 나타내었다.

[0086] 도 1에 따르면, 43도에서 (1 1 1) 면이 관찰되고 52도에서 (0 0 2) 면이 관찰되고 74도에서 (0 0 2) 면이 관찰이 되므로, 구리-철 합금의 형성을 확인할 수 있다.

[0087] 또한, 26도에서 graphitic의 peak가 관찰되므로, 결정성 높은 탄소층이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0088] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는 구리-철의 합금에 대하여, 결정성이 높은 탄소층이 결합된 것임을 알 수 있다.

[0089] **(시험예 2) 촉매의 XANES 분석**

[0090] 상기 실시예 1에 따른 촉매에 대하여, 그 국소 구조를 확인하기 위하여, XANES(BL10C (multipole-wiggler) beamline of Pohang light source (PLS-II)) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 2로 나타내었다.

[0091] 도 2에 따르면, Fe와 Cu의 X-ray 흡수에 따른 관찰 결과를 통하여, 일반적으로 알려진 결합 형태가 아닌 새로운 형태의 결합이 지배적이라는 것을 관찰할 수 있다.

[0092] 구체적으로, Fe의 형성가능 물질인 FeO, Fe-N₄, Fe-Fe, Fe₃C 와 다르게 존재하고, Cu의 경우에도 CuO, Cu-N₄, Cu-Cu 보다 새로운 결합이 형성됨을 확인 할 수 있다.

[0093] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는, 구리와 철이 일반적으로 알려진 결합과는 달리 다른 원자와 결합을 하고 있음을 알 수 있다

[0094] **(시험예 3) 촉매의 EXAFS 분석**

[0095] 상기 실시예 1에 따른 촉매에 대하여, 그 국소 구조를 확인하기 위하여, EXAFS(BL10C (multipole-wiggler)

beamline of Pohang light source (PLS-II)) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 3로 나타내었다.

[0096] 도 3에 따르면, Fe와 Cu 모두 나노 사이즈의 금속 상(nano-sized metallic phase)으로 존재함을 확인 할 수 있다. 이와 더불어, 상기 Fe의 크기가 상기 Cu 보다는 더 작은 형태로 존재함을 확인할 수 있다.

[0097] 한편, 상술한 도 1에서 확인되는 합금은 cubic 구조를 나타내는 peak가 관찰되는데, 이를 상기 도 3의 결과와 종합하면, Cu의 cubic 구조에서 Fe가 치환되어 들어감을 알 수 있다.

[0098] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는, 구리 및 철이 나노 사이즈로 합금된 구조임을 알 수 있다

[0099] **(시험예 4) 촉매의 HR-TEM 분석**

[0100] 상기 실시예 1에 따른 촉매에 대하여, 그 구조를 확인하기 위하여, HR-TEM(JEOL JEM-2100F) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 4의 a 내지 c로 나타내었다.

[0101] 구체적으로, 도 4의 a에서는 낮은 배율에서 합금과 탄소층의 결합 상태를 관찰할 수 있고, b에서는 합금과 탄소의 복합 상태가 관찰되며, c에서는 합금의 격자 배열이 관찰된다.

[0102] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는, 합금의 표면에 탄소층이 복합된 형태임을 알 수 있다.

[0103] **(시험예 5) 촉매의 Electron Mapping 분석**

[0104] 상기 실시예 1에 따른 촉매에 대하여, 그 구조를 확인하기 위하여, HR-TEM STEM모드(JEOL JEM-2100F) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 4의 d 내지 f로 나타내었다.

[0105] 구체적으로, 도 4의 d에서는 탄소층이 관찰되고, e에서는 구리의 mapping이 관찰되며, f에서는 철의 mapping 관찰된다.

[0106] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는, 관찰된 mapping 정보에 따라 구리와 철의 합금이 탄소와 결합되어 있는 구조임을 알 수 있다.

[0107] **<시험예 6 내지 10: 금속 공기 전지의 특성 분석>**

[0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지의 특성을 평가하고, 종래 제시된 촉매를 사용한 금속 공기 전지와 비교하기 위하여, 하기 시험예 6 내지 10의 분석을 실시하였다.

[0109] **(시험예 6) 금속 공기 전지의 산소환원반응 (ORR) 분석**

[0110] 상기 실시예 2에 따른 금속 공기 전지에 대하여, 그 산소 환원 반응의 개선을 확인하기 위하여, RRDE (Rotating Ring Disk Electrode) 기기(ORR, 주사속도: 0.1mV/sec, 0.1M KOH, 산소 포화 조건, ALS Co., Ltd)를 사용하여 분석을 실시하였으며, 상기 비교예 2에 따른 금속 공기 전지와 대비하여, 그 결과를 도 5로 나타내었다.

[0111] 도 5에 따르면, 기존의 Pt/C 보다 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 촉매가 더 우수한 시작 전압을 가지며, 더 높은 전류 밀도 값을 가지는 것을 확인 할 수 있다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 의하여, 뛰어난 4전 자 환원 반응이 일어남을 의미하는 것이다.

[0112] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 구리-철의 합금에 결정성이 높은 탄소층이 결합된 촉매를 사용함으로써, Pt/C 촉매를 사용하는 경우에 비해, 산소 환원이 개선된 것임을 알 수 있다.

[0113] **(시험예 7) 금속 공기 전지의 산소 발생 반응 (OER) 분석**

[0114] 상기 실시예 2에 따른 금속 공기 전지에 대하여, 그 산소 발생 반응의 개선을 확인하기 위하여, RRDE (Rotating Ring Disk Electrode) 기기 (OER, 주사속도: 0.1mV/sec, 0.1M KOH, 산소 포화 조건, ALS Co., Ltd)를 사용하여

분석을 실시하였으며, 상기 비교예 2에 따른 금속 공기 전지와 대비하여, 그 결과를 도 6으로 나타내었다.

[0115] 도 6에 따르면, 종래의 Pt/C 와 비교하였을 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에서는 같은 전압에서 전류 밀도 값이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 사용에 의하여 종래의 Pt/C 촉매를 적용한 경우 보다 산소 발생 반응이 더욱 빨리 시작되어, 더욱 활발한 산소 발생 반응이 일어남을 의미한다.

[0116] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 구리-철의 합금에 결정성이 높은 탄소층이 결합된 촉매를 사용함으로써, Pt/C 촉매를 사용하는 경우에 비해, 산소 발생이 개선된 것임을 알 수 있다.

[0117] (시험예 8) 금속 공기 전지의 방전전류당 전압 분석

[0118] 상기 실시예 2에 따른 금속 공기 전지에 대하여, 그 방전전류당 전압의 개선을 확인하기 위하여, 충방전기(0~400mA의 전류에 따른 전압 관찰, Won-a tech.)를 사용하여 분석을 실시하였으며, 상기 비교예 2에 따른 금속 공기 전지와 대비하여, 그 결과를 도 7로 나타내었다.

[0119] 도7의 결과를 관찰하면 0~400mA로 전류를 스캔하였을 때 나타나는 전압이 모든 부분에서 Pt/C 촉매보다 높게 나타남으로 Pt/C 촉매보다 더 적은 과전압을 가짐을 확인 할 수 있었다.

[0120] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 구리-철의 합금에 결정성이 높은 탄소층이 결합된 촉매를 사용함으로써, Pt/C 촉매를 사용하는 경우에 비해, 과전압 등에서 개선된 것임을 알 수 있다.

[0121] (시험예 9) 금속 공기 전지의 peak power density 분석

[0122] 상기 실시예 2에 따른 금속 공기 전지에 대하여, 그 peak power density 의 개선을 확인하기 위하여, 충방전기(방전전류당 전압 그래프의 해석, Won-a tech)를 사용하여 분석을 실시하였으며, 상기 비교예 2에 따른 금속 공기 전지와 대비하여, 그 결과를 도 8로 나타내었다.

[0123] 도 8의 그래프에서의 power density는 전류와 전압의 곱으로 나타내어 지며 이는 도 7에서 얻은 결과에서 비롯된 결과이다.

[0124] 도 8에서는 power density 최고 지점이 Pt/C 촉매 보다 높게 나오므로써 제조된 촉매를 아연공기전지에 적용하였을 시 더 높은 출력을 얻을 수 있음을 확인 할 수 있다.

[0125] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 구리-철의 합금에 결정성이 높은 탄소층이 결합된 촉매를 사용함으로써, Pt/C 촉매를 사용하는 경우에 비해, peak power density 가 개선된 것임을 알 수 있다.

[0126] (시험예 10) 금속 공기 전지의 충방전 사이클 분석

[0127] 상기 실시예 2에 따른 금속 공기 전지에 대하여, 그 충방전 사이클의 개선을 확인하기 위하여, potentiostat 기기(HS 테크놀로지)를 사용하여 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 9로 나타내었다.

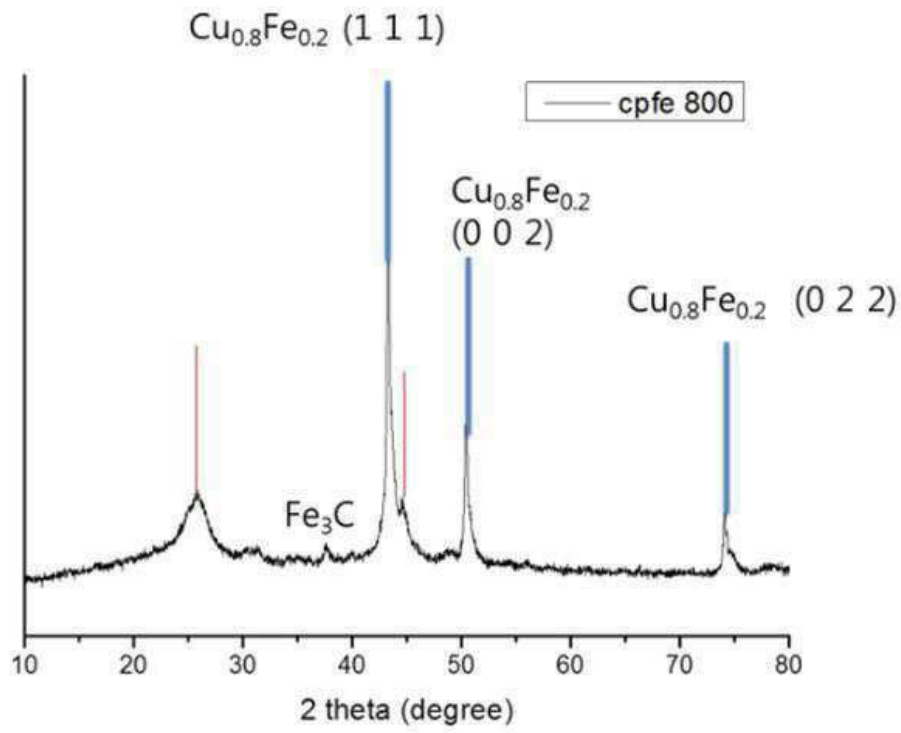
[0128] 도 9에 따르면, 300초 방전 및 300초 충전 과정이 한 사이클인 조건에서 전지의 충방전 지속 테스트를 하였을 때, 과전압(overpotential) 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0129] 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 공기 전지는, 구리-철의 합금에 결정성이 높은 탄소층이 결합된 촉매를 사용함으로써, 과전압(overpotential) 특성이 개선된 것임을 알 수 있다.

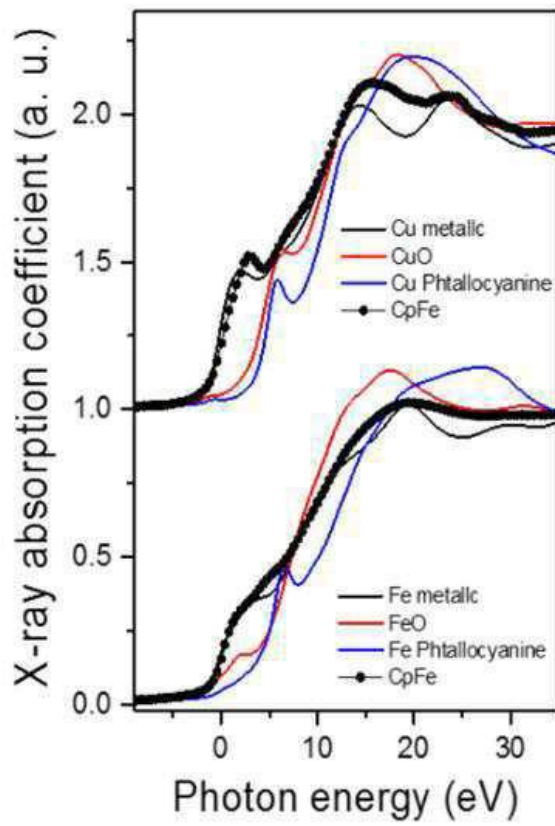
[0130] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

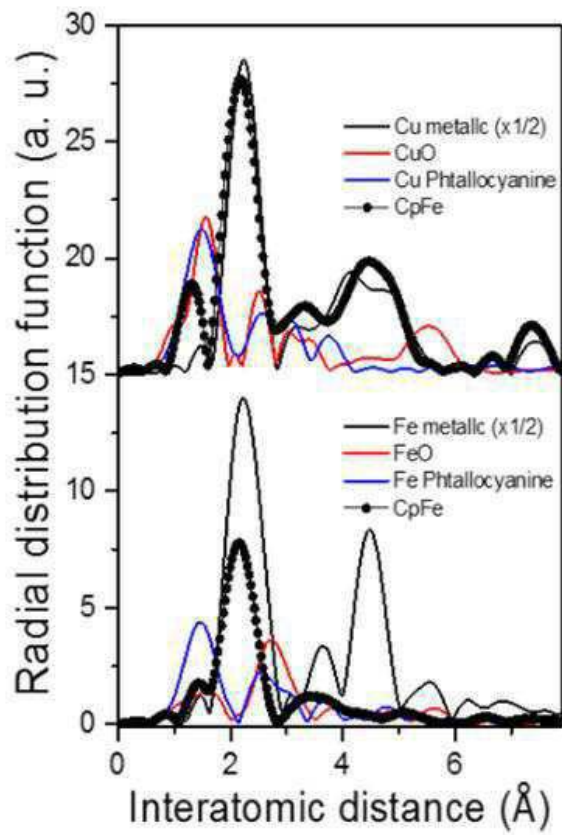
도면1



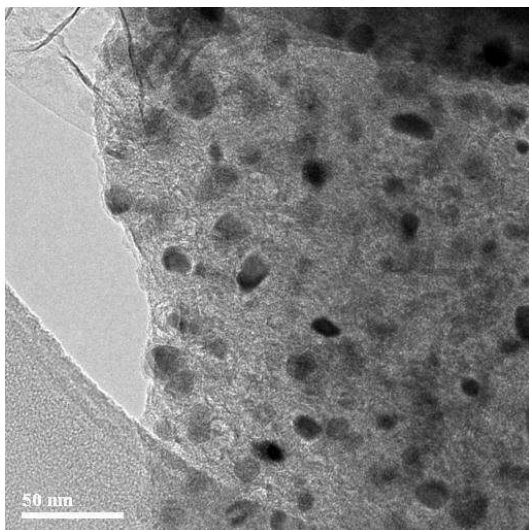
도면2



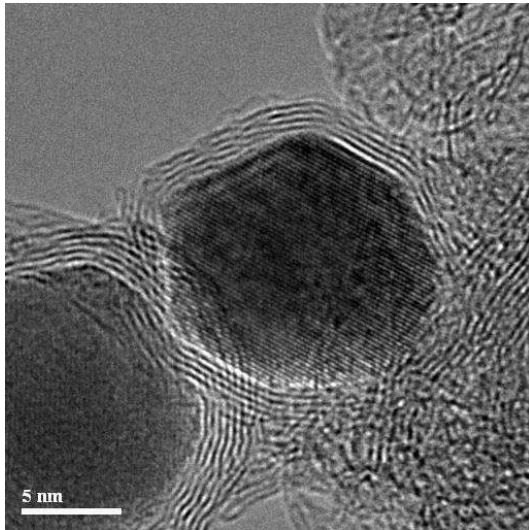
도면3



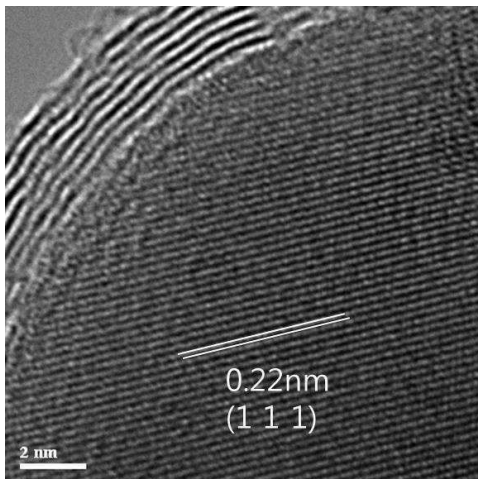
도면4a



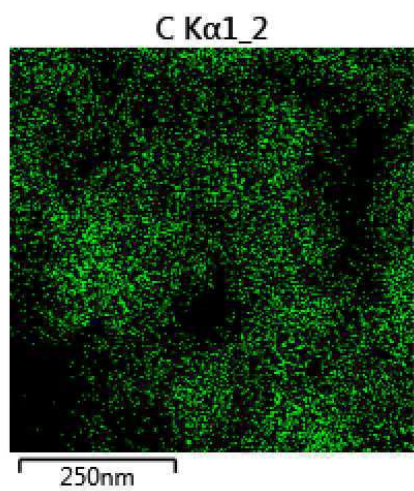
도면4b



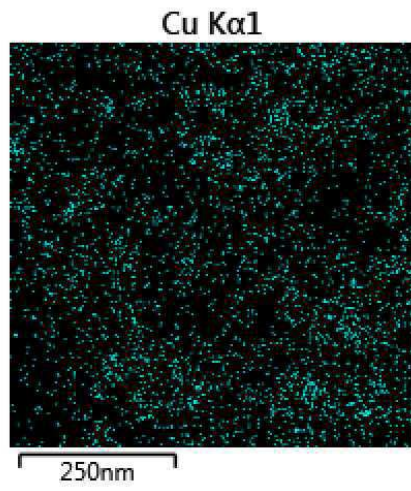
도면4c



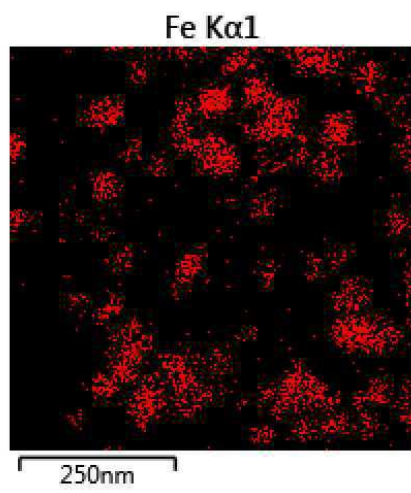
도면4d



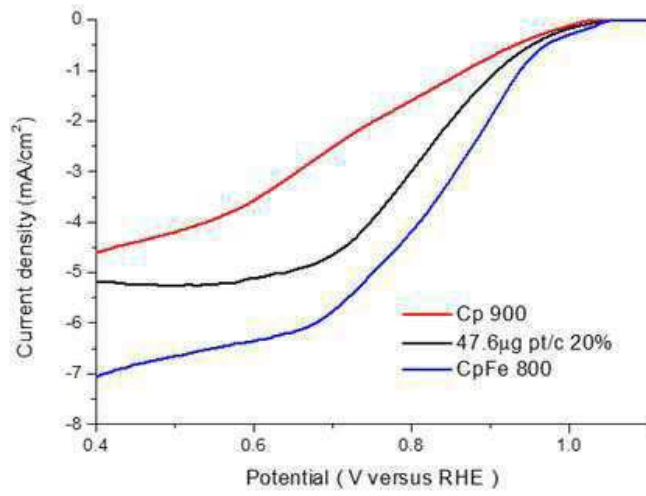
도면4e



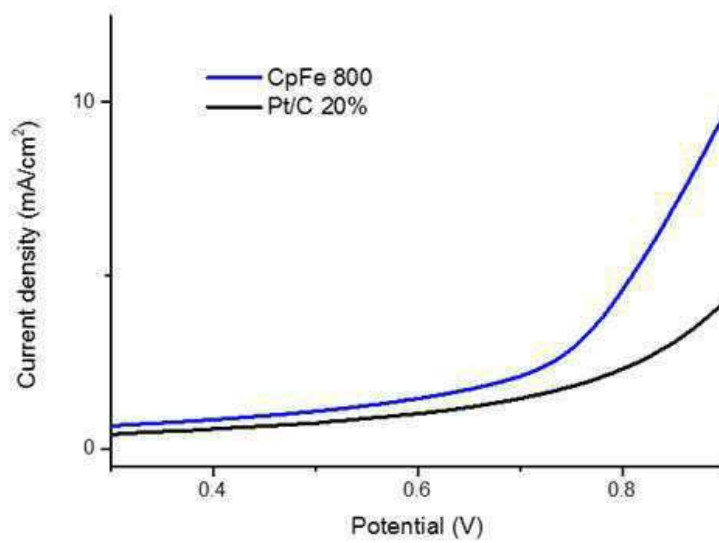
도면4f



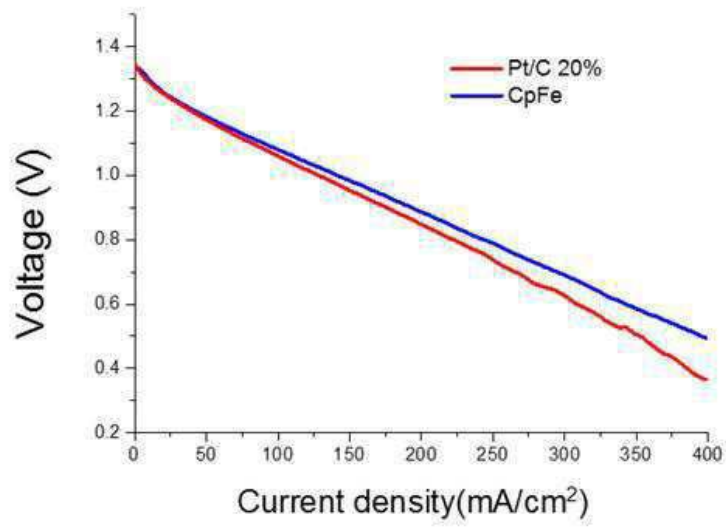
도면5



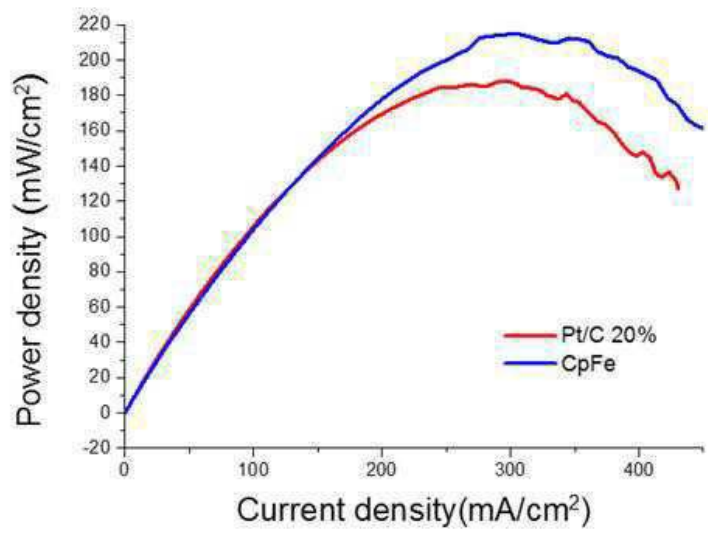
도면6



도면7



도면8



도면9

