

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0025866
(43) 공개일자 2025년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9041 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0106790
(22) 출원일자 2023년08월16일
심사청구일자 2023년08월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
백성현
서울특별시 양천구 목동서로 38 목동신시가자아파트1단지107동 306호
민소정
세종특별자치시 도움3로 75 가재마을11단지 1108동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

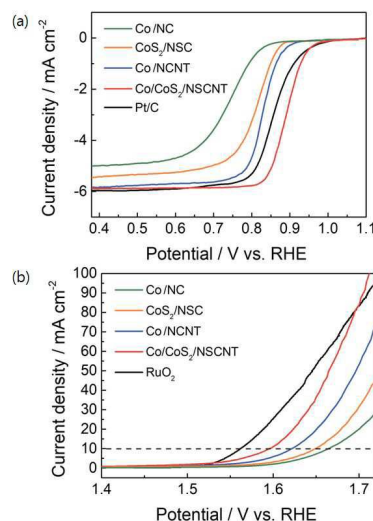
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매

(57) 요약

본 발명은 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매에 관한 것으로서, 상세하게는 (a) 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 및 코발트 전구체를 용매에 분산 및 침전시켜, 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 단계; (b) 상기 PS@ZIF-67에 탄소전구체를 첨가한 후 열처리하여, 속이 빈 구체 표면에 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장하고 상기 탄소나노튜브가 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/NCNT를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 열처리하여, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/CoS₂/NSCNT를 제조하는 단계;를 포함하여 산소환원 및 산소발생 반응에 우수한 활성을 나타내는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

H01M 4/8647 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

민경석

인천광역시 계양구 서운로 34(서운동, 계양효성해
링턴 플레이스)112동 1201호

이재서

인천광역시 미추홀구 인하로134번길 25-2 리치타운
201호

김민중

경기도 고양시 덕양구 백양로 8 옥빛마을17단지아
파트 1701동1304호

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 및 코발트 전구체를 용매에 분산 및 침전시켜, 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 단계;

(b) 상기 PS@ZIF-67에 탄소전구체를 첨가한 후 열처리하여, 속이 빈 구체 표면에 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장하고 상기 탄소나노튜브가 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/NCNT를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 열처리하여, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/CoS₂/NSCNT를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Co/CoS₂/NSCNT 촉매의 코발트 나노입자(Co)와 황화코발트 나노입자(CoS₂)는 계면을 형성한 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 구형의 폴리스타이렌은 폴리바이닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌글라이콜(Polyethylene Glycol, PEG), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA), 소듐 카복시메틸셀룰로스(Sodium Carboxymethyl Cellulose, CMC)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상으로 표면 개질된 구형의 폴리스타이렌인 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 700 ~ 800 °C에서 열처리 되는 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에 있어서, 탄소전구체는 다이사이안디아마이드(Dicyandiamide, DCD), 우레아(Urea), 멜라민(Melamine) 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 500 ~ 600 ℃에서 열처리 되는 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매에 관한 것으로서, 열처리 공정을 통해, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화한 아연-공기 전지의 양극용 촉매를 제조하여, 아연-공기 전지에 있어서, 산소환원 및 산소발생 반응의 이기능성 및 우수한 활성을 나타낸다.

배경 기술

[0002] 최근 환경오염과 화석 연료의 고갈이 심각해짐에 따라 기존의 화석 연료를 대체할 수 있는 지속가능한 에너지 저장 및 변환 장치를 개발하는 것이 중요한 실정이다. 그 중, 한 예로 아연-공기 전지가 높은 이론 에너지 밀도와 안정성, 친환경성 때문에 차세대 전지로 주목을 받고 있다. 아연-공기 전지의 양극에서는 방전과 충전시에 각각 산소 환원 반응과 산소 발생 반응이 발생하게 되는데, 해당 반응은 다수의 전자를 수반하기 때문에 굉장히 느리다는 단점이 있어 이를 보완하기 위해서는 고성능의 촉매를 개발하는 것이 중요하다.

[0003] 현재까지는 주로 백금이나 루테튬과 같이 귀금속 촉매가 대표적으로 사용되고 있는데, 이들은 가격이 비싸고 안정성이 낮다는 한계가 있다. 따라서, 비교적 매장량이 풍부하여 저렴한 전이금속 기반의 촉매를 개발하는 것이 필수적이다.

[0004] 다양한 전이금속 후보군 중, 황화 코발트는 다양한 산화가와 높은 전기화학적 활성을 갖기 때문에 산소 발생 및 환원 반응용 촉매로 활발하게 연구가 진행되고 있다. 반도체 특성을 갖는 황화 코발트의 전기전도성을 보완하기 위해 금속 코발트와 결합시켜 전자 전달 능력을 향상시킬 수 있고, 이중원자가 도핑된 탄소 지지체를 도입시켜 활성을 극대화할 수 있다. 이와 같이 활성 및 안정성을 확보하기 위해 복합적인 후처리 과정을 도입하여 전이금속 기반의 산소 발생 및 환원 반응용 촉매를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 일 예로, Nanostructure Engineering of Metal-Organic Derived Frameworks: Cobalt Phosphide Embedded in Carbon Nanotubes as an Efficient ORR Catalyst(Molecules 2021, 26(21), 6672)에서는 산소 환원 반응에 대한 촉매로서, P-Co-CNTs 촉매를 개시하고 있다. 상기 촉매는 코발트 전구체와 질소 및 탄소 전구체로부터 얻은 금속 유기 골격체인 ZIF-67을 두 단계에 걸쳐 열처리함으로써, 인이 코발트와 탄소 나노 튜브에 도핑된 P-Co-CNTs를 제조하였음을 개시하고 있다.

[0006] 그러나 상기 선행문헌은 산소환원 반응에서 활성을 나타낼 뿐으로, 산소환원 및 산소발생 반응에서 동시에 우수한 활성을 나타내어야 하는, 아연-공기 전지의 양극용 촉매에 적용하는데 한계가 있다.

[0007] 또한, 상기 선행문헌을 포함해 현재까지 전이금속 산화물의 전기 전도성을 높이기 위한 다양한 연구가 진행 중이지만 산소환원 또는 산소발생 반응에서 우수한 활성을 나타낼 뿐, 산소환원 및 산소발생 모두에서 우수한 활성을 나타내는데 한계가 있다.

[0008] 따라서, 산소환원 및 산소발생 모두에서 우수한 활성을 나타내어 아연-공기 전지의 양극용 촉매로서 적용시킬 수 있는 이기능성 촉매에 대한 새로운 연구가 필요한 실정이다.

[0009]

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Nanostructure Engineering of Metal-Organic Derived Frameworks: Cobalt Phosphide Embedded in Carbon Nanotubes as an Efficient ORR Catalyst(Molecules 2021, 26(21), 6672)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 종래 기술을 보완하여 아연-공기 전지의 양극용 촉매로 사용되어 산소환원 반응뿐만 아니라 산소발생 반응에서도 우수한 활성을 나타낼 수 있는 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 일 측면으로 (a) 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 및 코발트 전구체를 용매에 분산 및 침전시켜, 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 단계; (b) 상기 PS@ZIF-67에 탄소전구체를 첨가한 후 열처리하여, 속이 빈 구체 표면에 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장하고 상기 탄소나노튜브가 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/NCNT를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 열처리하여, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/CoS₂/NSCNT를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 일 실시예로, 상기 구형의 폴리스타이렌은 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌글라이콜(Polyethylene Glycol, PEG), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA), 소듐 카복시메틸셀룰로스(Sodium Carboxymethyl Cellulose, CMC)로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상으로 표면 개질된 구형의 폴리스타이렌일 수 있다.
- [0015] 일 실시예로, 상기 Co/CoS₂/NSCNT 촉매의 코발트 나노입자(Co)와 황화코발트 나노입자(CoS₂)는 계면을 형성할 수 있다.
- [0016] 일 실시예로, 상기 (b) 단계는 700 ~ 800 °C에서 열처리 될 수 있다.
- [0017] 일 실시예로, 상기 (b) 단계에 있어서, 탄소전구체는 다이사이안디아미드(Dicyandiamide, DCD), 우레아(Urea), 멜라민(Melamine) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 일 실시예로, 상기 (c) 단계는 500 ~ 600 °C에서 열처리될 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매는 속이 빈 구체상에 성장된 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브가 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화한 것으로, 속이 빈 구조에 의해 반응 활성점의 노출 극대화 및 물질 전달 효과를 향상시킬 수 있음은 물론이고, 상기 속이 빈 구체상에 성장된 탄소나노튜브는 전자 전달 통로로 작용하여 전기전도도를 증대할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 촉매는 탄소나노튜브에 질소와 황 도핑을 함께 포함함에 따라 전기음성도 차이에 의한 극성 차이를 유도하여 반응시 삼상계면을 원활히 형성할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 촉매는 제조과정에서 금속 코발트에도 황이 부분적으로 도핑되어 코발트/황화코발트의 금속/반도체의 계면을 형성하여 활성점 증대, 전자전달을 촉진하여 전기화학적 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 이러한 본 발명의 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매는 산소환원 및 산소발생 반응에 우수한 활성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매 제조공정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 (a) PVP 표면 개질된 폴리스타이렌, (b) PS@ZIF-67 및 (c) Co/CoS₂/NSCNT의 SEM 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매의 TEM 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매의 에너지 분산 X선 분석(EDS) 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 X선 회절분석기로 분석하여 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 (a) BET 및 (b) BJH를 분석하여 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 (a) 산소환원 반응 및 (b) 산소발생 반응의 활성을 RDE로 측정한 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매를 아연-공기 전지의 양극의 촉매로 사용하여 측정한 전력 밀도를 분석하여 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매를 아연-공기 전지의 양극의 촉매로 사용하여 사이클 안정성을 분석하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0026] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 발명은 일 측면으로, (a) 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 및 코발트 전구체를 용매에 분산 및 침전시켜, 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 단계; (b) 상기 PS@ZIF-67에 탄소전구체를 첨가한 후 열처리하여, 속이 빈 구체 표면에 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장하고 상기 탄소나노튜브가 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/NCNT를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 열처리하여, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/CoS₂/NSCNT를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Co/CoS₂/NSCNT 촉매 제조공정을 나타낸 개략도로, 이를 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계는 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 및 코발트 전구체를 용매에 분산 및 침전시켜, 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 단계로, 도 1에 기재된 바와 같이, 상기 (a) 단계에서는 구형의 폴리스타이렌 상에 비교적 작은 사이즈의 ZIF-67를 다수 코팅하여 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조한다.
- [0031] 상기 (a) 단계의 반응 시간 및 반응 온도는 반응 조건에 따라 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로 반응은 상온에서 이루어질 수 있다.
- [0032] 상기 (a) 단계에 있어서, 코발트 전구체는 CoCl₂ · (6H₂O), Co(NO₃)₂ · (6H₂O), 및 Co₂(SO₄)₃ 중에서 선택되는 어느

하나 이상이고, 바람직하게는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 일 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 질소 및 탄소 전구체는 2-Methylimidazole일 수 있고, 용매는 에탄올, 메탄올, 물 중 선택되는 어느 하나 일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0033] 또한, 상기 (a) 단계에 있어서, 구형의 폴리스타이렌, 질소 및 탄소 전구체 그리고 코발트 전구체의 함량은 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 제조하는 일반적인 함량 범위로 할 수 있어, 한정되지 않으나, 일 예로, 구형의 폴리스타이렌은 분산액 상태로 사용될 수 있고, 상기 폴리스타이렌 분산액이 0.7 M 농도로 0.2 mL 내지 0.7 mL 첨가될 때 코발트 전구체는 0.2 mmol 내지 0.9 mmol, 질소 및 탄소 전구체는 4 mmol 내지 12 mmol, 그리고 메탄올은 60 mL 내지 100 mL를 첨가될 수 있다. 보다 바람직하게는 폴리스타이렌 분산액이 0.7 M 농도로 0.3 mL 내지 0.6 mL일 때, 코발트 전구체는 0.4 mmol 내지 0.7 mmol, 질소 및 탄소 전구체는 6 mmol 내지 10 mmol, 그리고 메탄올은 70 mL 내지 80 mL일 수 있다.

[0034] 또한, 상기 구형의 폴리스타이렌은 표면이 개질 또는 미개질된 상태일 수 있고, 바람직하게는 상기 구형의 폴리스타이렌은 표면이 개질된 상태일 수 있다.

[0035] 구형의 폴리스타이렌은 폴리바이닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌글라이콜(Polyethylene Glycol, PEG), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl Alcohol, PVA), 소듐 카복시메틸셀룰로스(Sodium Carboxymethyl Cellulose, CMC) 중 선택되는 어느 하나 이상으로 표면 개질될 수 있으며, 상기 표면 개질된 구형의 폴리스타이렌은 표면 개질에 의해 bridging agent로서 ZIF-67의 흡착성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 이러한 표면 개질된 구형의 폴리스타이렌은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있어 그 제조방법이 한정되지 않으나, 일 예로, 마이셀을 활용한 유화중합에 의해 구형의 폴리스타이렌을 제조한 후 표면 개질하여, 표면 개질된 구형의 폴리스타이렌을 제조할 수 있다. 구체적으로, (i) 스타이렌 단량체, 계면활성제 및 개시제를 용매에 첨가한 후 교반하여 구형의 폴리스타이렌을 제조하는 단계; 및 (ii) 상기 구형의 폴리스타이렌과 표면 개질제를 용매에 첨가한 후 교반하여 표면 개질된 폴리스타이렌을 제조하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.

[0037] 보다 구체적으로, 상기 (i) 단계는 스타이렌 단량체, 계면활성제 및 개시제를 용매에 첨가한 후 70 ~ 100 °C에서 교반하여 구형의 폴리스타이렌을 제조하는 단계로서, 바람직하게는 용매에 계면활성제를 먼저 첨가하여 마이셀을 형성함과 동시에 반응이 일어날 수 있는 장소를 제공하고, 이어서 스타이렌 단량체를 첨가하여 용매에 균일하게 분산될 수 있도록 하며, 마지막으로 개시제를 용매에 용해시켜 즉시 반응이 빠르게 일어나도록 한다.

[0038] 이때, 상기 계면활성제는 Acryl acid, Cetyltrimethyl ammonium Bromide(CTAB), Sodium Dodecyl Sulfate(SDS) 및 Polyvinyl alcohol(PVA)중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 바람직하게는 Sodium dodecyl sulfate(SDS)일 수 있고, 상기 개시제는 potassium persulfate(KPS), 아조화합물(Azobisisobutyronitrile, AIBN), 벤조일 퍼옥사이드(Benzoyl Peroxide) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 통상적으로 구형의 폴리스타이렌 제조시 사용되는 개시제일 수 있다.

[0039] 또한, 상기 용매는 톨루엔, 시클로헥산(Cyclohexane), 디클로로메탄(Dichloromethane), 메탄올, 아세톤 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0040] 상기 (i) 단계에서 스타이렌, 계면활성제, 개시제 및 용매의 함량비는 일반적으로 구형의 폴리스타이렌을 제조하는 함량 범위일 수 있고, 제조되는 구형의 폴리스타이렌의 크기, 함량 등을 고려하여 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로, 스타이렌 0.01 ~ 0.05 mol에 대해 계면활성제 0.0001 ~ 0.0005 mol, 개시제 0.0001 ~ 0.0005 mol 및 용매로서 에탄올 10 ~ 60 mL와 증류수(DI) 10 ~ 30 mL일 수 있으며, 반응시간은 첨가되는 스타이렌의 함량, 반응 온도 등을 고려하여 조절될 수 있어 한정되지 않는다.

[0041] 상기 (i) 공정에서 제조된 구형의 폴리스타이렌은 평균 500 ~ 800 nm의 지름을 가질 수 있다. 상기 폴리스타이렌의 지름이 상기 범위를 만족할 때, 넓은 표면적을 가지면서도 응집(aggregation)되지 않는다.

[0042] 상기 (ii) 단계는 상기 구형의 폴리스타이렌과 표면 개질제를 용매에 첨가한 후 교반하여 표면 개질된 폴리스타이렌을 제조하는 단계로서, 일반적으로 구형의 폴리스타이렌을 개질하는 방법에 따라 수행될 수 있어, 그 제조방법에 한정되지 않으나, 일 예로, 구형의 폴리스타이렌 0.01 mol 내지 0.03 mol과 표면 개질제 0.0000075 g 내지 0.000015 g을 에탄올 5 mL 내지 15 mL에 첨가하여 상온에서 교반함으로써 폴리스타이렌의 표면을 표면 개질제로 기능화할 수 있고, 상기 표면 개질제는 폴리바이닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌글라이콜(PEG), 폴리비닐알코올(PVA), 소듐카복시메틸셀룰로스(CMC) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 또한, 상기 (ii) 단계 전 상기 (i) 단계에서 제조된 폴리스타이렌을 세척 및 건조하여 불순물을 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다.

- [0043] 상기 (a) 단계에서 제조된 표면 개질 또는 미 개질된 구형의 폴리스타이렌에 유기-골격 구조체인 ZIF-67이 코팅된 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67의 셸 두께 및 입자 크기는 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로, 셸의 두께가 100 ~ 130 nm일 수 있고, 입자 크기는 800 ~ 1000 nm일 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 PS@ZIF-67에 탄소전구체를 첨가한 후 열처리하여, 속이 빈 구체 표면에 질소가 도핑된 탄소나노튜브가 성장하고 상기 탄소나노튜브가 코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/NCNT를 제조하는 단계이다.
- [0045] 구체적으로 상기 (b) 단계는 도 1에 기재된 바와 같이 코어-셸 구조의 PS@ZIF-67를 탄소전구체와 함께 비활성 분위기에서 700 ~ 800 °C로 열처리하여 탄화(carbonization)하는 단계로, 상기 구형의 폴리스타이렌(PS)은 열처리 과정에서 열분해되어 속이 빈 구체를 형성하고, 상기 ZIF-67의 Co 성분은 코발트 나노입자로 환원됨과 동시에 탄소나노튜브를 성장시키는 촉매로 작용하여, ZIF-67 및 탄소전구체로부터 유래된 탄소나노튜브를 상기 속이 빈 구체 표면으로 성장시킨다.
- [0046] 또한, 상기 열처리 과정에서 ZIF-67 유래 질소는 상기 탄소나노튜브에 도핑되어, 코발트 나노입자가 속이 빈 구체 표면에 성장한 질소가 도핑된 탄소나노튜브로 캡슐화되는 Co/NCNT를 제조한다.
- [0047] 보다 구체적으로 상기 구형의 폴리스타이렌(PS)은 촉매 제조 시 구형상의 속이 빈 구조를 제조하기 위한 템플릿으로 사용된 것으로, 상기 (b) 단계의 열처리 과정 중 400 ~ 500 °C에서 열분해되어 속이 빈 구조를 형성하여 이온 전달 길이를 감소시키고 속이 빈 구체의 안과 밖 모두에서 반응이 일어남에 따라 반응 활성점의 노출 극대화 및 물질전달 효과를 증대한다.
- [0048] 상기 ZIF-67는 상기 (b) 단계에서 코발트 나노입자 및 질소가 도핑된 탄소나노튜브로 전환하는 금속-유기 구조체로서, 상기 (b) 단계의 열처리 과정에서 Co의 환원과 탄소나노튜브로의 성장이 함께 이루어져 Co 금속을 질소가 도핑된 탄소나노튜브로 캡슐화할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 탄소전구체는 탄소나노튜브를 형성하는 원료로 사용된 것으로서, 상기 PS@ZIF-67 중량기준으로 40 ~ 90 배 포함되어 ZIF-67 유래 불충분한 탄소성분을 보충하여 상기 속이 빈 구체표면으로 탄소나노튜브를 충분히 성장시킬 수 있다. 상기 탄소전구체는 다이사이안다디아마이드(Dicyandiamide, DCD), 우레아(Urea), 멜라민(Melamine) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0050] 이러한 상기 (b) 단계에서 성장된 탄소나노튜브는 전자 전달의 통로로 작용하여 전기전도도를 향상시킨다.
- [0051] 또한, 상기 (b) 단계에서 있어서, 비활성 분위기는 아르곤, 질소 등으로 일반적으로 알려진 비활성 가스를 사용하여 형성할 수 있고, 열처리는 700 ~ 800 °C에서 수행하여, 탄소나노튜브가 속이 빈 구체 표면에 충분한 길이로 성장하고 안정적 구조를 형성하도록 한다. 구체적으로 열처리 온도가 700 °C 미만인 경우, 탄소전구체가 충분히 반응할 수 없어 속이 빈 구체의 표면으로 탄소나노튜브가 성장할 수 없거나 또는 성장하는 탄소나노튜브의 길이가 짧을 수 있고, 800 °C를 초과하는 경우, 구조가 무너질 가능성이 있다.
- [0052] 이러한 상기 (b) 단계는 반응 전 및/또는 후에 불순물 제거 단계를 더 포함할 수 있다. 불순물 제거는 통상적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있어 그 방법이 한정되지 않으나, 일 예로, 원심분리, 용매세척 후 상온, 열풍 또는 오븐에서 건조할 수 있고, 건조 온도는 조절될 수 있어 한정되지 않으나 상온 ~ 100 °C일 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, (C) 단계는 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 열처리하여, 질소 및 황으로 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화하는 Co/CoS₂/NSCNT를 제조하는 단계이다.
- [0054] 구체적으로, 상기 (c) 단계는 도 1과 같이 상기 Co/NCNT에 황 전구체를 첨가한 후 비활성 분위기에서 500 ~ 600 °C로 열처리하여, 질소가 도핑된 탄소나노튜브(NCNT)와 코발트 각각에 황을 도핑하는 단계로서, 황은 질소가 도핑된 탄소나노튜브에 도핑되어, 황 및 질소가 탄소나노튜브 격자에 도핑됨에 따라, 탄소와의 전기음성도 차이에 의해 극성을 유도하고, 반응시 삼상계면을 원활히 형성하여 수계 전해질에서 반응이 효율적으로 일어나도록 한다.
- [0055] 또한, 상기 (c) 단계에서 황은 금속 코발트에 부분적으로 도핑되어 코발트/황화코발트 계면을 형성하여 상기 계면이 금속/반도체의 Mott-Schottky heterojunction에 따라 추가적인 활성점으로 작용함은 물론이고 전자전달을 촉진하여 전기화학적 활성을 증대한다.
- [0056] 상기 (c) 단계에 있어서, 상기 비활성 분위기는 아르곤, 질소 등으로 일반적으로 알려진 비활성 가스를 사용하여 형성할 수 있고, 열처리는 500 ~ 600 °C에서 수행하여, 황이 충분히 반응하여 황화 코발트(IV)가 생성될 수

있도록 한다. 구체적으로 상기 열처리 온도가 500 °C 이하인 경우 황이 충분히 반응하지 못해 황화 코발트가 생성되지 않으며, 600 °C 이상인 경우 황화 코발트(IV)외에 황화 코발트(II)도 함께 생성되어 활성을 저하시킬 수 있다.

[0057] 또한, 상기 (c) 단계에 있어서, 황 전구체는 황(sulfur), 싸이오요소(thiourea), 황화나트륨(Na_2S), 황화 칼슘(CaS) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0058] 상기 (c) 단계 후, 불순물 제거 단계를 더 포함할 수 있다. 불순물 제거는 통상적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있어 그 방법이 한정되지 않으나, 일 예로, 원심분리, 용매세척 후 상온, 열풍 또는 오븐에서 건조할 수 있고, 건조 온도는 조절될 수 있어 한정되지 않으나 상온 ~ 100 °C일 수 있다.

[0059] 상기 본 발명의 공정에 의해 제조된 아연-공기 전지의 양극용 이기능성 촉매는 속이 빈 구체 표면에 성장한 질소 및 황이 도핑된 탄소나노튜브로 코발트 및 황화코발트 나노입자를 캡슐화한 $\text{Co/CoS}_2/\text{NSCNT}$ 로, 상기 코발트 및 황화코발트 나노입자는 계면을 형성하여 높은 산소발생 및 환원반응에 대한 활성을 나타낸다.

[0060] 이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0061] <실시예>

[0062] 1. 촉매 제조

[0063] 실시예 1($\text{Co/CoS}_2/\text{NSCNT}$)

[0064] (1) PVP 표면 개질된 폴리스타이렌 제조

[0065] 40 ml 에탄올과 10 ml 증류수가 담긴 삼목 플라스크를 70 °C로 가열한 후, 0.11 g의 sodium dodecyl sulfate를 넣고 1시간 동안 교반시켜 유화중합의 반응장소를 제공하는 마이셀이 고르게 생성되도록 하였다. 이후 중합 억제제(Polymerisation inhibitors)가 제거된 4.5 ml의 스타이렌 모노머를 넣고 적절히 혼합시켜 준 후, 상기 용액에 0.1 g의 potassium persulfate(KPS)가 용해된 10 ml의 에탄올과 10 ml의 증류수 혼합액을 천천히 부어주었다. 8시간 동안 강한 교반을 지속 한 후, 수득된 폴리스타이렌을 0.5 g의 polyvinylpyrrolidone(PVP)와 함께 30 ml의 메탄올 용액에 넣고 추가로 12 시간 동안 교반하여 표면에 PVP 처리가 된 폴리스타이렌을 제조하였다.

[0066] (2) PS@ZIF-67 제조

[0067] 0.6 mmol 의 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5 mL의 상기 (1)에서 제조된 PVP 표면 개질된 폴리스타이렌 용액(메탄올에 분산된 상태), 8 mmol의 2-methylimidazole을 80 mL의 메탄올에 순서대로 넣고 10분 동안 상온에서 교반시켜 준 후 2시간 동안 상온에서 침전시켰다. 이후 상기 용액의 불순물 제거를 위해 에탄올을 이용하여 7000 rpm 으로 4회 원심 분리를 시켜준 후, 60 °C 오븐에서 12시간동안 건조시켜 구형의 폴리스타이렌 위에 유기-골격 구조체가 코팅된 형태의 PS@ZIF-67 을 수득하였다.

[0068] (3) Co/NCNT 제조

[0069] 상기 제조된 PS@ZIF-67 70 mg을 튜브 퍼니스의 다운스트림(down-stream)에, 다이사이안다디아마이드(DCD) 5 g을 업스트림(up-stream)에 위치시키고 비활성 분위기를 만들어주기 위해 아르곤 가스를 1시간 동안 흘려준 후, 2 °C/min의 속도로 승온하여 750 °C 온도에서 1시간 30분 동안 고온 열처리를 진행하였다. 이를 통해 속이 빈 구체 위에 질소가 도핑된 카본 나노 튜브가 성장되어 있으며 카본 셸이 코발트 나노 입자를 캡슐화 하고 있는 촉매(Co/NCNT)를 제조하였다.

[0070] (4) $\text{Co/CoS}_2/\text{NSCNT}$ 제조

[0071] 상기 제조된 Co/NCNT 30 mg을 튜브 퍼니스의 다운스트림(down-stream)에, 황 3 g을 업스트림(up-stream)에 위치시키고 비활성 분위기를 만들어주기 위해 아르곤 가스를 1시간 동안 흘려준 후, 1 °C/min의 속도로 승온하여 550 °C 온도에서 2시간 동안 고온 열처리를 진행하였다. 이를 통해 탄소 격자에 황이 도핑되도록 하고, 탄소 셸의 캡슐화 효과에 의해 코발트에는 부분적으로 황이 도핑되어 코발트/ 황화 코발트 입자가 형성된 촉매($\text{Co/CoS}_2/\text{NSCNT}$)를 제조하였다.

[0072] 비교예 1(PVP 표면 개질된 폴리스타이렌)

[0073] PVP 표면 처리된 폴리스타이렌을 상기 실시예 1의 (1)의 방법에 따라 제조하였다.

- [0074] **비교예 2(PS@ZIF-67)**
- [0075] PS@ZIF-67를 상기 실시예 1의 (1) 및 (2)의 방법에 따라 제조하였다.
- [0076] **비교예 3(Co/NCNT)**
- [0077] Co/NCNT를 상기 실시예 1의 (1)~(3)의 방법에 따라 제조하였다.
- [0078] **비교예 4(Co/NC)**
- [0079] 다이사이안다이하마이드(DCD)를 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 (1) ~ (3)의 방법에 따라 제조하여, 질소가 도핑된 속이 빈 구형의 카본 격자에 코발트 나노입자가 내재된 Co/NC를 제조하였다.
- [0080] **비교예 5(CoS₂/NSC)**
- [0081] 다이사이안다이하마이드(DCD)를 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 (1) ~ (4)의 방법에 따라 제조하여, 속이 빈 구형의 카본 격자에 질소와 황이 도핑되어 있으며 황화 코발트 나노 입자가 내재된 CoS₂/NSC를 제조하였다.
- [0082] **2. 실험**
- [0083] **(1) 주사전자현미경(SEM) 분석**
- [0084] 상기 제조된 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT), 비교예 1(PVP 표면 개질된 폴리스타이렌) 및 비교예2(PS@ZIF-67) 촉매에 대한 입자크기 및 형상을 주사전자현미경(Hitachi, SU 8010)으로 분석하여 도 2에 나타내었다.
- [0085] 이를 통해, 비교예 1(PVP 표면 개질된 폴리스타이렌)은 600 nm의 지름을 갖는 구형으로 균일하게 합성되었고, 매끄러운 표면을 가지며(도 2(a)), 비교예2(PS@ZIF-67)는 상기 PVP 표면 개질된 폴리스타이렌 표면에 유기-금속 골격체 (ZIF-67)가 코팅됨에 따라, 상기 비교예 1과 비교하여 다면체 형상을 가지는 입자들이 상기 PVP 표면 개질된 폴리스타이렌 표면 위에 새롭게 형성되어 지름이 900 nm 정도로 증가한 것을 확인할 수 있다.(도 2(b))
- [0086] 또한, 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)은 구형 입자의 표면에 카본나노튜브가 성장되어 있음을 확인할 수 있고, 지름은 약 1.5 μ m 정도로, 상기 비교예 1 및 비교예 2보다 증가한 것을 알 수 있다.(도 2(c))
- [0087] **(2) 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)의 TEM 및 EDS 분석**
- [0088] 상기 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT) 촉매의 내부 구조와 성분 분포를 확인하기 위해 투과전자 현미경(JEOL, JEM2100F) 및 에너지 분산 X선 분석(EDS)을 실시하여 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0089] 도 3을 통해, 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)의 내부 구조는 지지체인 폴리스타이렌이 고온 열처리 과정에서 열분해됨에 따라 600 nm 정도의 속이 빈 구체를 이루고 있고, 표면에 성장한 카본나노튜브의 끝에는 나노 입자가 캡슐화되어있는 것을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 4에 의하면 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)에 코발트, 황, 질소 및 탄소가 촉매 전체에 균일하게 분포하고 있고, 이를 통해 황과 질소가 탄소 격자에 도핑되어 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0091] **(3) X선 회절 분석**
- [0092] 상기 제조된 촉매(실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5)의 결정격자 및 구조를 X선 회절분석기(RIGAKU, D/MAX 2200V/PC)로 분석하여 도 5에 나타내었다.
- [0093] 도 5에 의하면, 탄소 나노 튜브가 성장된 비교예 3(Co/NCNT)과 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)은 공통적으로 26 ° 부근에서 탄소 결정 피크가 나타났으며, 실시예 1의 경우, 탄소 나노 튜브의 캡슐화 효과에 의해 황이 코발트에 부분적으로 도핑되어 코발트와 황화코발트 피크가 동시에 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 반면, 비교예 5(CoS₂/NSC)의 경우 탄소나노튜브가 존재하지 않아 캡슐화 효과가 작용되지 못하여 황이 코발트에 모두 도핑되어 코발트 피크는 사라지고 황화코발트 피크만 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0095] **(4) 라만 분석**
- [0096] 상기 제조된 촉매(실시예 1 및 비교예 3 ~ 비교예 5)의 D-band 및 G-band를 라만분광기(532nm, HORIBA, LabRAM

HR Evolution)를 통해 분석하여 도 6에 나타내었다. 1340 cm^{-1} 과 1590 cm^{-1} 부근에 나타나는 band는 각각 disordered carbon과 graphitized carbon을 의미하며, 주로 두 band 강도의 비율 (I_D/I_G)을 정량화하여 지표로 사용한다. 해당 값이 클수록 카본의 결함이 증가하며, 활성 증대에 기여한다는 것을 의미한다.

[0097] 도 6에 의하면, 상기 제조된 비교예 3(Co/NCNT), 비교예 4(Co/NC), 비교예 5(CoS_2/NSC) 및 실시예 1($\text{Co}/\text{CoS}_2/\text{NSCNT}$)의 I_D/I_G 은 각각 1.01, 0.95, 1.14 및 1.16로, 실시예 1의 I_D/I_G 가 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

[0098] 이는, 실시예 1의 경우, 탄소나노튜브 격자에 질소와 황이 도핑되어 풍부한 결함을 제공하기 때문으로, 이와 같은 결함은 수계 전해질 조건에서 반응물 흡착을 용이하게 하므로 산소 발생 및 환원 반응의 활성에 기여할 수 있을 것으로 예측된다.

[0099] (5) BET 및 BJH 분석

[0100] 상기 제조된 촉매(실시예 1, 비교예 2 및 비교예 5)에 대한 BET 표면적과 기공 부피 분포도를 비표면적 분석기(BET, 3Flex)로 분석하여 도 7에 나타내었다.

[0101] 도 7에서 비교예 2(PS@ZIF-67)의 경우, BET 표면적이 $19.59\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피는 $0.101153\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 비교적 작은 값을 가진 반면, Co/NC를 황화물화(sulphidation)한 비교예 5(CoS_2/NSC)의 경우 황이 도핑됨에 따라 구조 결함이 증대되어 BET 표면적이 $156.58\text{ m}^2/\text{g}$, 기공 부피는 $0.350797\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 폭발적으로 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0102] 특히, Co/NCNT를 황화물화(sulphidation)한 실시예 1($\text{Co}/\text{CoS}_2/\text{NSCNT}$)의 경우 BET 표면적이 $388.77\text{ m}^2/\text{g}$, 기공 부피가 $0.793334\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 더욱 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 표면에 기공도가 높은 탄소나노튜브가 성장되고 열처리 과정에서 다양한 크기의 기공이 형성되었기 때문이다.

[0103] (6) RDE를 이용한 산소환원 및 산소발생 반응의 전기 화학적 활성 분석

[0104] 상기 제조된 촉매(실시예 1 및 비교예 3 ~ 비교예 5)의 산소환원 및 산소발생 반응의 활성을 RDE를 이용하여 평가하고 이를 도 8에 나타내었으며, RDE를 이용한 전기화학 활성 평가는 하기방법에 따라 수행하였다.

[0105] <RDE를 이용한 전기화학 활성 평가 방법>

[0106] 본 발명에서는 촉매 2 mg, 바인더(Naffion) 16 μL , 이소프로필 알코올 100 μL , 및 물 384 μL 을 일정하게 섞어 슬러리 용액을 제조하였으며, 이를 Glass Carbon 전극 팁에 5 μL 만큼 올려 주어 RDE의 작동 전극으로 사용하였다.

[0107] RDE 3전극 시스템을 이용하였으며, 작동 전극으로는 상기의 Glass Carbon 전극 팁을, 상대전극으로는 백금, 기준 전극으로는 은-염화은을 사용한다. 반응물의 원활한 공급을 위해 RDE의 회전속도는 1600 rpm으로 정한다.

[0108] 구체적으로 포텐셔스테이트 (Potentiostat, Princeton Applied Research, VSP)를 이용하여 0.1 M 수산화 칼륨 전해액에서 5 mV/s의 주사 속도로 산소 환원 및 발생 반응을 측정하였다. 산소 환원 및 발생 반응의 경우 각각 0.2 - 1.3 V 및 1.4-1.7 V의 전압 범위에서 측정을 진행하였다.

[0109] 도 8(a)을 통해 상기 실시예 1($\text{Co}/\text{CoS}_2/\text{NSCNT}$)의 반파장 전위와 전류 한계 밀도가 비교예 3(Co/NCNT), 비교예 4(Co/NC) 및 비교예 5(CoS_2/NSC)에 비해 가장 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있고, 산소 환원 반응에 우수한 성능을 갖는 상용 Pt/C에 비해서도 높은 전기화학적 활성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0110] 도 8(b)를 통해 상기 실시예 1($\text{Co}/\text{CoS}_2/\text{NSCNT}$)의 개시 전압과 과전압(기준 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$)이 비교예 3(Co/NCNT), 비교예 4(Co/NC) 및 비교예 5(CoS_2/NSC)에 비해서 가장 우수한 값을 나타낸 것을 확인하였다. 반면, 산소 발생 반응에 우수한 성능을 갖는 상용 RuO_2 와 비교하였을 때, 초기에는 부족한 활성을 보였지만, 높은 반응속도를 나타내며 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 부근에서는 더 우수한 활성을 나타내었다.

[0111] 해당 결과를 통해, 탄소나노튜브가 성장됨에 따라 전자 채널로 작용하여 전기전도도를 향상시키고, 물질 전달을

용이하게 하여 활성 증대에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

[0112] 또한, 질소와 황이 탄소 격자에 도핑됨에 따라 탄소와의 전기음성도 차이에 의해 극성이 유도되어, 극성 분자들이 반응에 참여하는 수계 전해질에서의 반응시, 삼상계면을 보다 더 잘 형성하여 반응 효율을 향상시킴을 알 수 있다.

[0113] **(7) 아연-공기 전지의 양극용 촉매 활성 분석**

[0114] 상기 실시예 1(Co/CoS₂/NSCNT)을 아연-공기 전지 양극용 촉매로 하여, 아연-공기 전지를 조립 및 구동하고, 하기 아연-공기 전지 성능 테스트 방법에 따라 상기 촉매의 전지 성능을 측정하여, 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0115] <아연-공기 전지 성능 테스트 방법>

[0116] 본 발명에서는 촉매 50 mg, 바인더(Naffion) 206 μ L, 이소프로필 알코올 10 mL, 물 100 μ L을 일정하게 섞어 슬러리 용액을 제조하였으며, 이를 가스확산층에 스프레이 코팅을 진행하였다. 이후, 촉매가 코팅된 가스확산층을 전류집전체로서 사용되는 니켈폼 위에 부착시켰으며, 이를 아연-공기 전지의 양극으로 활용하였다.

[0117] 아연-공기 전지의 양극은 상기 제조된 촉매가 코팅된 니켈폼, 음극은 아연 호일을 사용하였으며 구체적으로는 Battery test station (WonATech, WMPG1000 Multichannel potentiostat)을 이용하여 6.0 M KOH + 0.2 M Zn(CH₃COO)₂ 전해액에서 전지의 성능을 평가하였다.

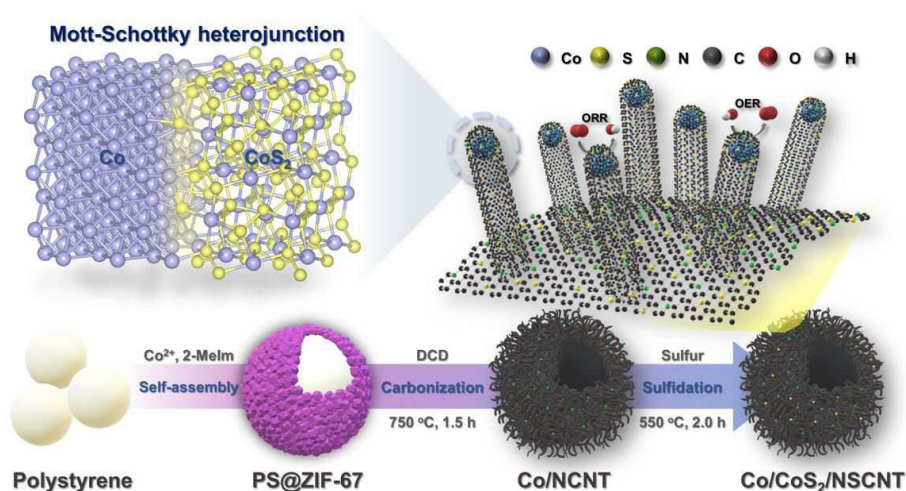
[0118] 상용 귀금속 촉매의 이기능성을 비교하기 위해 Pt/C와 RuO₂을 1:1로 혼합하여 동일한 방법으로 전지를 제작하였으며, 해당 결과를 도 9 및 도 10에 도시하였다.

[0119] 도 9에 의하면, 10 mA/cm² 으로 방전시켰을 때의 전압값과 이를 전류 밀도와 곱하여 나타낸 피크 전력 밀도가 도 9에 있다. 상용 촉매의 피크 전력 밀도는 136.96 mW/cm²인 반면, 실시예 1의 피크 전력 밀도는 156.81 mW/cm²를 나타내었다. 실시예 1이 더 높은 전류 밀도를 갖는 이유는 고온 열처리 과정에서 생성된 구조와 표면의 거칠기가 많은 기공과 높은 표면적을 제공할 뿐만 아니라 활성점을 극대화하였기 때문이다.

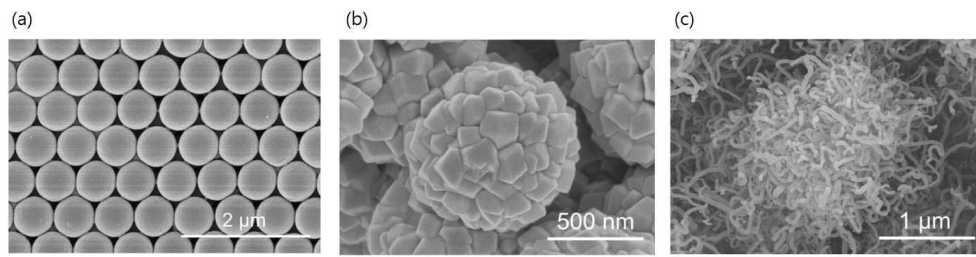
[0120] 도 10에 의하면, 10 mA/cm² 으로 5분 간격의 충방전을 반복하여 측정을 진행한 결과 상용 촉매는 13 시간 부근에서 급격한 활성 저하를 보인 반면, 실시예 1의 경우 50시간의 긴 충방전 실험에도 불구하고 비교적 안정적인 전압을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 표면에 형성된 카본나노튜브가 코발트/ 황화 코발트 금속을 캡슐화하여 전해질로 용출되는 것을 보호하고, 금속 입자들끼리 뭉치는 것을 방지하기 때문이다.

도면

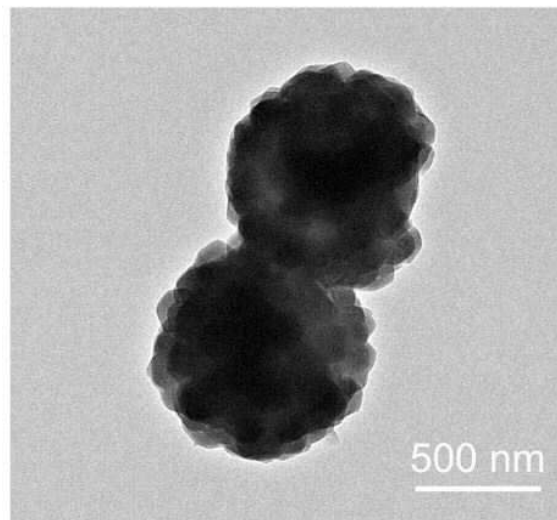
도면1



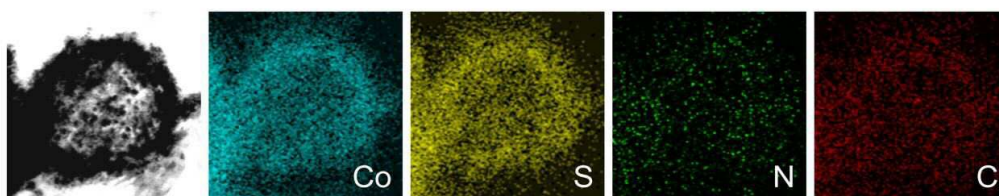
도면2



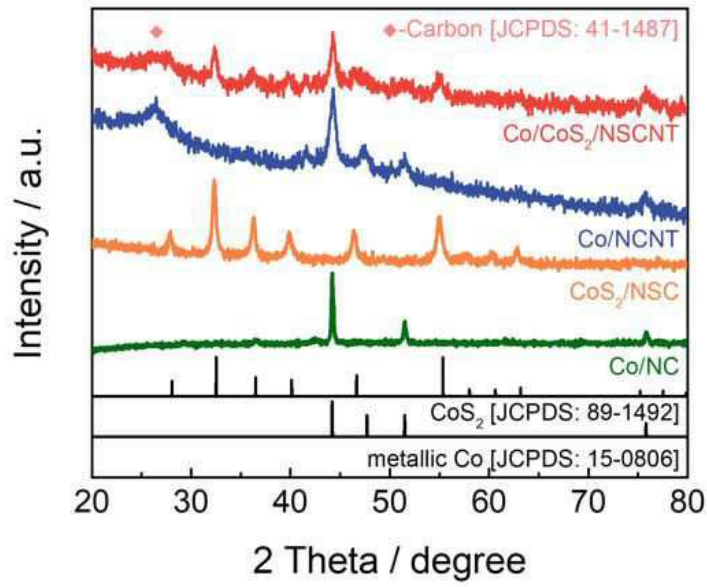
도면3



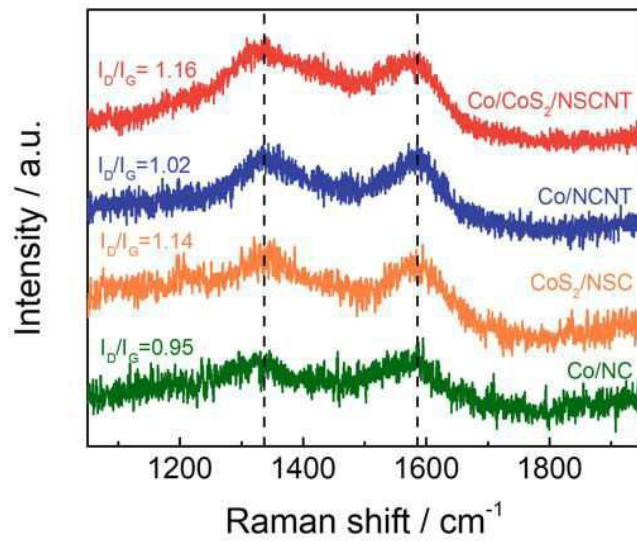
도면4



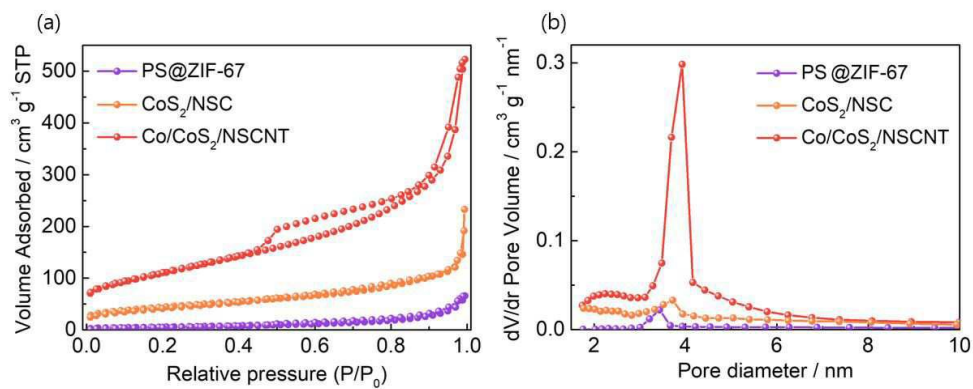
도면5



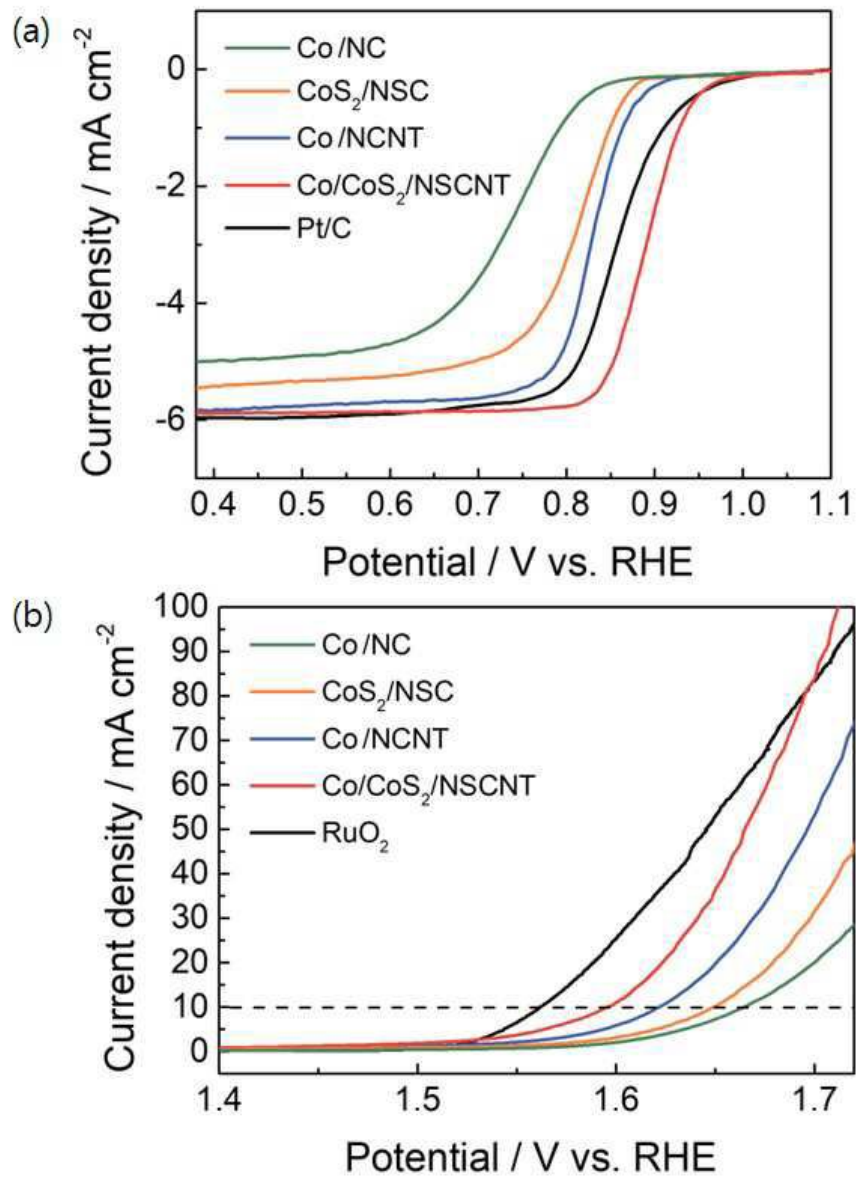
도면6



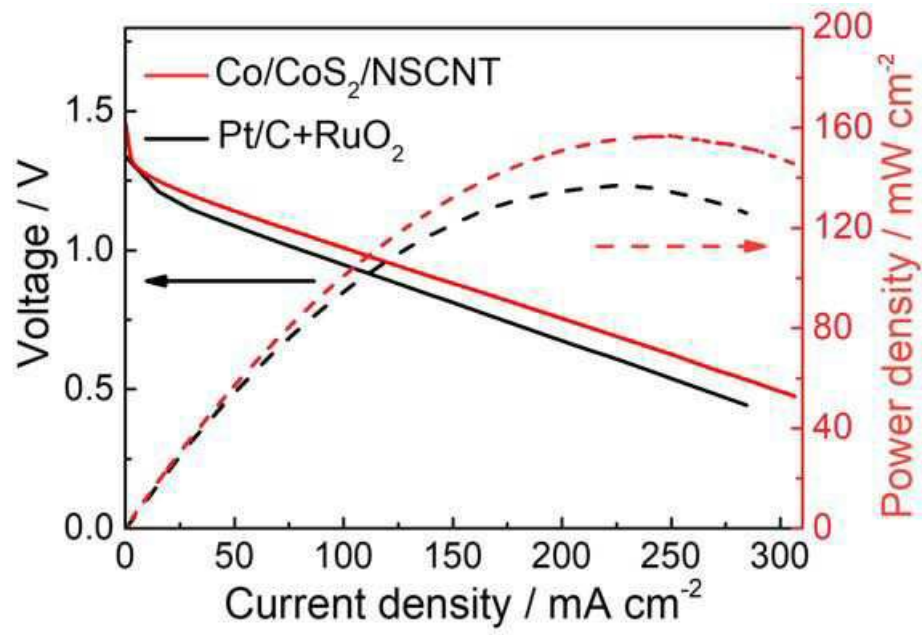
도면7



도면8



도면9



도면10

