



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0014943

(43) 공개일자 2016년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

H01M 4/90 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0097157

(22) 출원일자 2014년07월30일

심사청구일자 2014년07월30일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

백성현

서울특별시 양천구 목동서로2길 22 한신청구아파트 108-1509

최현아

인천광역시 중구 흰마위로 14 영종금호베스트빌2단지아파트 201-202

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 10 항

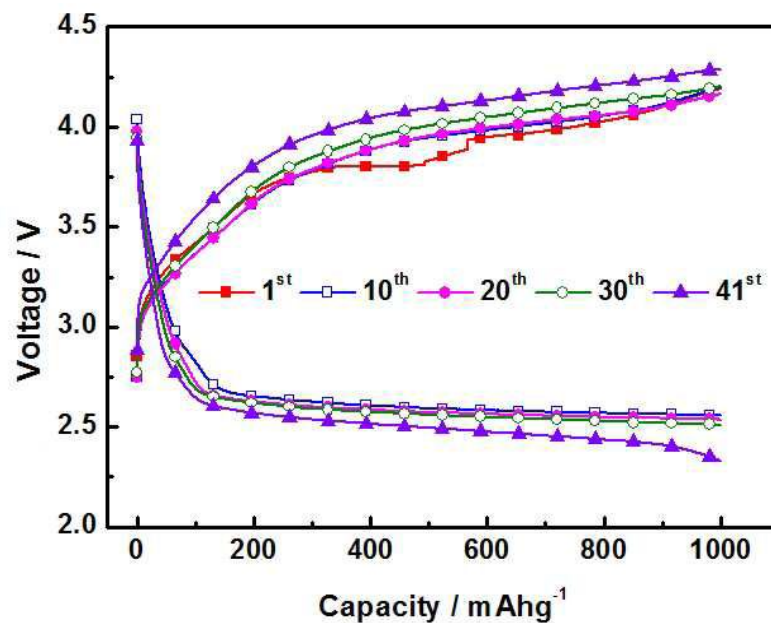
(54) 발명의 명칭 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 리튬/공기 이차전지 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극.

(57) 요약

본 발명은 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극에 관한 것으로, 상세하게는 150 ~ 200 °C의 온도에서 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조하고 이를 루테늄 염화물 수용액과 함께 함침법을 통해 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계 및 이를

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



다시 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 코팅하는 단계를 포함하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극은 1~5 nm 지름의 이산화루테늄 입자와 0.5~2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간이 적절하게 분포되어 있는 형태로, 카본지지체와 촉매 활물질 사이의 결합력을 증가시켜 촉매의 안정성을 향상시켰다. 이에 따라 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극은 단순히 이산화루테늄/이산화망간 복합체를 탄소계 물질에 물리적으로 혼합하여 제조된 공기전극과 비교하였을 때, 산소 환원반응 및 산소 발생반응에 있어서 과전압을 낮추고 긴 수명을 가지는 충·방전특성을 나타내는 리튬/공기 이차전지를 제조할 수 있어, 리튬/공기 이차전지의 공기전극으로 유용하게 사용할 수 있다.

(72) 발명자

최민철

대전광역시 중구 안영로 68 우남스타원아파트
112-1501

황혜인

서울특별시 동작구 대방동6길 2 로얄팰리스 301호

조원준

서울특별시 영등포구 당산로42길 16 현대5차아파트
505-1104

심상은

인천광역시 남동구 석정로 540-6 (간석동, 행복누리
아파트) 101-1306

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0094231

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 리튬/공기 이차전지 공기전극용 촉매 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009.11.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A2A04013913

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구_융합공동

연구과제명 교차 정렬된 탄소나노섬유 복합체를 이용한 에너지 저장용 전극개발

기 여 율 1/2

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

150 ~ 200 ℃의 온도에서 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체를 함침법을 통해 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 1의 이산화망간/탄소 복합체 제조를 위한 수열합성법은 과망간산칼륨(KMnO_4) 분말, 황산망간($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 분말과 탄소계 물질을 각각 80 ℃의 증류수에 용해 내지 분산시키는 단계(단계 1-1); 및

상기 단계 1-1의 용액들을 혼합한 후, 그 혼합액을 150 ~ 200 ℃의 온도에서 5 ~ 15시간 동안 수열합성시키는 단계(단계 1-2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 2의 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체 제조를 위한 함침법은 루테늄 염화물(RuCl_3) 분말과 제 1항의 상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체 물질을 각각 증류수에 용해 내지 분산시키는 단계(단계 2-1); 및

상기 단계 2-1의 용액을 혼합한 후 그 혼합물을 70 ~ 100 ℃의 온도에서 5 ~ 10시간 동안 기름 중탕 하에서 반응시키는 단계(단계 2-2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 단계 1-1의 과망간산칼륨(KMnO_4) 분말, 황산망간($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 분말과 탄소계 물질은 2.5~3 : 1 : 1.5~2의 무게비율로 증류수에 용해 내지 분산되는 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 단계 2-1의 루테늄 염화물(RuCl_3) 분말과 이산화망간/탄소 분말은 1~1.5 : 2의 무게비율로 증류수에 분산되는 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 단계 1의 탄소계 물질은 케첸블랙카본(Ketjen black carbon), Super P, 탄소나노튜브(CNT)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소계 물질인 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 단계 2의 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체는 1~5 nm 지름의 이산화루테늄 입자와 0.5~2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3은 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 용매에 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이를 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 도포하는 것임을 특징으로 하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항의 방법 중 어느 한 항의 방법을 이용하여 제조된 공기전극.

청구항 10

제 9항의 공기 전극을 포함하는 리튬/공기 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수열합성법과 합침법 두 단계의 합성법을 이용해 제조한 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 전세계적으로 에너지 수요가 증가하고 있는 가운데 화석연료소비에 따른 환경문제와 원유가격의 급격한 변동 등으로 인하여 자동차의 에너지를 가솔린 및 경유에서 전기에너지로 전환하는 기술개발이 주목받고 있다. 그러나, 현재 가장 널리 사용되고 있는 리튬 이온 이차전지는 낮은 에너지 밀도 때문에 장거리 주행을 필요로 하는 전기자동차에 적용하기에는 한계가 있어 이를 해결해 줄 차세대 이차전지로 주목을 받고 있는 것이 금속/공기 전지이다.

[0003] 금속/공기 전지는 음극에 철, 리튬 등의 금속을 사용하고, 양극 활성물질로 공기 중의 산소를 이용하며 음극의 금속 이온을 산소와 반응시켜 전기를 생산한다. 이러한 금속/공기 전지는 기존의 이차전지와 다르게 전지 내부에 양극 활성물질을 미리 가지고 있을 필요가 없기 때문에 경량화가 가능하며, 용기 내에 음극 물질을 대량으로 저장할 수 있어 이론적으로 큰 용량과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.

[0004] 금속/공기 전지 중 특히 리튬/공기 전지는 리튬 금속을 사용하는 음극과 공기 중의 산소를 반응물질로 하여 산소의 산화 환원 촉매를 포함하는 양극을 구비하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온 전도성 매체를 포함하고 있다. 음극의 소재인 리튬은 표준전극 전위가 -3.05V로 산화가 잘 될 뿐 아니라 매우 가벼워서 에너지 저장 시스템에 좋은 음극소재이다. 리튬/공기 전지의 이론 에너지 밀도는 3000Wh/kg 이상이며, 이는 리튬 이온 전지보다 대략 10배의 에너지 밀도에 해당한다.

[0005] 리튬/공기 전지의 전기화학적 특성을 결정하는 중요한 요인들로는 전해질 시스템, 양극 구조, 우수한 공기 환원극 촉매, 탄소 지지체의 종류, 산소 압력 등이 있으며, 리튬/공기 이차전지에서 일어나는 반응식은 하기 반응식 1과 같다.

[0006] [반응식 1]

[0007] 산화극 : $\text{Li(s)} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

[0008] 환원극 : $4\text{Li} + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} \quad V = 2.91 \text{ V}$

[0009] $2\text{Li} + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 \quad V = 3.10 \text{ V}$

[0010] 즉, 방전 시 음극으로부터 생성된 리튬이온이 양극의 산소와 만나 리튬 산화물이 생성되며 산소는 환원된다(Oxygen reduction reaction: ORR). 반대로 충전 시 리튬 산화물이 리튬 이온과 전자로 분해되며 산소가스를 배출한다(Oxygen evolution reaction: OER).

[0011] 리튬/공기 전지의 환원극 촉매는 전지의 충전용량 증대, 전지의 과전압 감소, 전지의 충·방전 특성 향상 등의 기능을 수행한다. 리튬/공기 전지의 충전과정에서는 방전 중에 석출된 Li_2O_2 를 산화하는데 어려움이 있는데, 이를 해결하기 위하여 많은 촉매연구가 진행되고 있다. 그 중 MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물 물질들은 가격이 저렴하고 독성이 없으며 다양한 산화가를 가지는 특성으로 인하여 예로부터 전기화학 촉매로 많이 사용되어 왔으며, 리튬/공기 전지의 환원극 촉매로서도 유용성을 가지는 것으로 보고된다.

- [0012] 공기전극의 촉매로서 귀금속 촉매(Pt, Au, Ru 등)가 사용되는데, 특히 성능이 우수한 금속끼리의 합금을 공기전극 촉매로 이용 시, 합금 나노 입자가 이관능성 촉매(bi-functional catalyst)의 역할을 수행함으로써 충·방전 효율을 더욱 높일 수 있다고 알려져 있다([J. Am. Chem. Soc. 132(2010) 12170-12171]).
- [0013] 이 외에도 루테튬 촉매를 기반으로 하여 그래핀과 복합체를 이룬 촉매를 리튬/공기 이차전지의 공기전극으로 사용하여 충·방전 과전압을 낮추고 안정된 사이클 특성을 가짐을 확인했다고 보고되었다([J. Am. Chem. Soc. 7(2013) 3532-3539]).
- [0014] 이러한 공기전극의 촉매물질로, 대한민국 등록특허 제10-1197100 (출원일 2011년 08월 02일)에서는 이산화망간/탄소나노튜브 복합체 촉매를 제조하는 방법이 개시된 바 있고,
- [0015] 대한민국 공개특허 제10-2014-0022735 (출원일 2013년 08월 14일)에서는 망간산화물 계열, 철 산화물 계열, 이산화루테튬과 같은 귀금속 계열의 촉매를 사용한 공기전극 제조방법이 개시된 바 있다.
- [0016] 그러나 상기의 연구에도 불구하고 여전히 리튬/공기 전지에서의 충전 시 반응속도가 불충분하므로 사용되는 공기전극 촉매의 성능을 향상시켜 전체적인 리튬/공기 전지의 충·방전 특성을 향상시키고자 하는 노력이 계속되고 있다.
- [0017] 이에 본 발명자들은 리튬/공기전지의 공기전극 특성을 향상시키기 위하여 연구하던 중, 수열합성법과 함침법 두 단계의 합성법을 이용하여 종래의 이산화루테튬과 이산화망간의 장점을 그대로 유지하고 복합체 촉매의 장점을 살리는 리튬/공기 이차전지용 공기전극을 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명의 목적은 큰 과전압과 짧은 수명을 가졌던 종래의 리튬/공기 이차전지의 성능향상을 위해 촉매 활물질과 촉매 지지체인 탄소 물질과의 결합력을 높인 이관능성 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 합성하고 이를 이용한 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 과제를 해결하기 위하여 150 ~ 200 ℃의 온도에서 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 1);
- [0020] 상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체를 함침법을 통해 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0021] 상기 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 공기 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 공기전극은 5nm 이하 크기의 이산화루테튬 입자와 0.5~2 μ m의 길이를 가지는 막대 형상의 이산화망간, 그리고 탄소계 물질이 적절하게 분포되어 있는 형태이다. 수열합성법과 함침법 2단계의 단계적 합성 방법을 거침에 따라 목표한 촉매 활물질과 탄소지지체간의 비율을 수월하게 조절할 수 있으며 이산화루테튬, 이산화망간 및 탄소계 물질이 서로 결합되어 있는 균일한 촉매가 합성된다. 이에 따라 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 이용한 공기전극은 단순히 이산화루테튬/이산화망간 복합체를 탄소계 물질에 물리적으로 혼합하여 제조된 공기전극과 비교하였을 때, 산소 환원반응 및 산소 발생반응에 있어서 과전압을 낮추고 긴 수명을 가지는 충·방전 특성을 나타내는 리튬/공기 이차전지를 제조할 수 있어, 리튬/공기 이차전지의 공기전극으로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 X-선 회절 분석한 그래프이고;
- 도 2는 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이고;
- 도 3, 4는 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이고;
- 도 5은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 리튬/공기 이차전지의 충·방전 특성을 분석한 그래프이고;
- 도 6는 비교예 2에서 제조된 리튬/공기 이차전지의 충·방전 특성을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명에 따른 공기전극의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법은
- [0026] 150 ~ 200 °C의 온도에서 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 1);
- [0027] 상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체를 함침법을 통해 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0028] 상기 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법으로 이루어진다.
- [0029] 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법에 있어서 단계 1은 150 ~ 200 °C의 온도에서 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계이다.
- [0030] 이때, 상기 단계 1의 이산화망간/탄소 복합체 제조를 위한 수열합성법은
- [0031] 과망간산칼륨(KMnO₄) 분말, 황산망간(MnSO₄ · H₂O)분말과 탄소계 물질을 각각 80 °C의 증류수에 용해 내지 분산시키는 단계(단계 1-1); 및
- [0032] 상기 단계 1-1의 용액들을 혼합한 후, 그 혼합액을 150 ~ 200 °C의 온도에서 5 ~ 15시간 동안 수열합성시키는 단계(단계 1-2)를 포함한다.
- [0033] 상기 단계 1-1의 과망간산칼륨과 황산망간은 각각 물에 용해 되어 MnO₄⁻ 및 Mn²⁺를 생성시키고, MnO₄⁻ 및 Mn²⁺는 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이 이산화망간을 생성하며 탄소와 복합체를 형성한다.
- [0034] [반응식 2]
- [0035]
$$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
- [0036]
$$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [0037] 상기 단계 1-2에서는 혼합액을 고압반응기에서 150 ~ 200 °C의 온도로 5 ~ 15시간 동안 반응 시키는 수열합성법을 통해 이산화망간/탄소 복합체를 제조한다. 수열합성법이란, 액상 합성법의 일종으로 고온·고압 하에서 수용액을 용매로 이용하여 물질을 합성하는 방법이다. 수열합성법을 통해 합성되는 물질은 분산도가 높고, 균일한 결정상의 미세입자를 제조할 수 있으며 압력, 온도, 용액 및 첨가제에 따라 형상, 조성 및 순도를 제어할 수 있다. 즉, 상기 단계 1-2의 수열 합성법을 통해 균일한 이산화망간/탄소 복합체를 제조할 수 있다.
- [0038] 이때, 상기 단계 1-2의 수열합성은 150 ~ 200 °C의 온도에서 5 ~ 15시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 단계 1-2의 수열합성이 150 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우 이산화망간이 무정형으로 생성되는 문제가 있고, 200 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우, 삼산화이망간(Mn₂O₃), 사산화삼망간(Mn₃O₄)이 생성되는 문제가 있다. 또한, 상기 수열합성이 5시간 미만 동안 수행되는 경우, 충분한 양의 이산화망간을 생성시킬 수 없으며 무정형의 이산화망간이 생성되는 문제가 있고, 15시간을 초과하는 온도에서 수행되는 경우, 삼산화이망간(Mn₂O₃), 사산화삼망간(Mn₃O₄)이 생성되는 문제가 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 이산화

망간/탄소 복합체를 함침법을 통해 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 제조하는 단계이다.

[0040] 이때, 상기 단계 2의 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체 제조를 위한 함침법은 루테늄 염화물(RuCl_3) 분말과 상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체 물질을 각각 증류수에 용해 내지 분산시키는 단계(단계 2-1); 및

[0041] 상기 단계 2-1의 용액을 혼합한 후 그 혼합물을 70 ~ 100 °C의 온도에서 5 ~ 10시간 동안 기름 증탕 하에서 반응시키는 단계(단계 2-2)를 포함한다.

[0042] 상기 단계 2-2의 과정에서 상기 단계 2-1의 루테늄 염화물 용액은 이산화망간/탄소 복합체 용액에 혼합되어 70 ~ 100 °C의 열적조건을 거치며 산화되어 RuO_2 를 생성한다. 그 결과 이산화루테늄, 이산화망간 및 탄소계 물질이 적절히 결합된 이산화망간/탄소와 복합체를 형성한다.

[0043] 상기 단계 2에서 함침법을 통해 제조되는 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체는 1~5 nm 지름의 이산화루테늄 입자와 0.5~2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간 및 탄소계 물질이 적절히 결합된 형태로, 이를 통해 촉매 표면적을 극대화할 수 있으며, 성능이 우수한 금속 산화물 촉매의 결합을 통해 촉매 활물질과 탄소지지체간의 안정성을 높이고 이관능성 촉매 활성을 향상 시킬 수 있다.

[0044] 한편, 상기 단계 1에 있어서 이산화루테늄 및 이산화망간과 함께 공기전극물질층을 형성하는 탄소계 물질로는 케첸블랙카본(Ketjen black carbon), Super P, 탄소나노튜브(CNT) 등을 사용할 수 있다. 이러한 탄소계 물질은 수백 m^3/g 이상의 높은 비표면적을 가지며, 우수한 전기전도성을 나타내어 리튬/공기 이차전지의 촉매 활물질의 지지체로 사용되기에 적합하며, 제조된 공기전극이 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있게 한다.

[0045] 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체가 분산된 용액을 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 코팅하는 단계이다. 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체는 용매에 분산되어 슬러리를 형성하며, 상기 슬러리를 가스확산층(Gas Diffusion Layer)에 도포함으로써 리튬/공기 이차전지의 공기전극을 제조할 수 있다.

[0046] 상기 단계 3에서의 가스확산층은 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 지지하는 담체이자 외부로부터 산소가 출입할 수 있는 통로로써 니켈폼 혹은 카본페이퍼 등을 선택하여 사용할 수 있다.

[0047] 본 발명의 또다른 양태는 상기 제조방법으로 제조된 가스확산층에 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체가 코팅된 리튬/공기 이차전지용 공기전극을 제공하는 것이다.

[0048] 나아가, 본 발명은 상기 공기전극을 포함하는 리튬/공기 이차전지를 제공한다.

[0049] 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지는 가스확산층에 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체가 코팅된 형태인 공기전극을 포함하여, 종래의 리튬/공기 이차전지보다 더욱 향상된 충·방전특성을 나타낸다. 이는 상기 공기전극의 복합체가 1~5 nm 지름의 이산화루테늄, 0.5~2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간 및 탄소계 물질이 적절히 결합된 형태로, 이를 통해 촉매 표면적을 극대화할 수 있으며, 성능이 우수한 금속 산화물 촉매의 결합을 통해 촉매 활물질과 탄소지지체간의 안정성을 높이고 이관능성 촉매 활성을 향상 시킬 수 있기 때문이다. 즉, 리튬/공기 이차전지의 공기전극으로 사용함에 있어 촉매적 성능이 극대화 되며, 산소 환원반응 및 산소 발생반응 시 과전압을 낮추어 우수한 충·방전특성을 나타낼 수 있다.

[0050] 한편, 본 발명에 따른 리튬/공기 이차전지는 스와즈락 타입 셀을 이용하여 제조될 수 있다. 리튬/공기 이차전지의 음극은 리튬금속을 이용하여 제조되며, 상기 리튬금속은 반응성이 매우 크므로 스와즈락 타입 셀을 이용하여 이차전지를 제조 시, 아르곤가스로 채워진 글로브박스 내에서 이차전지를 제조하는 것이 바람직하다. 또한, 스와즈락 타입 셀의 조립 시, 양 끝단의 전류 콜렉터, 리튬금속 및 전해질이 담지된 분리막, 및 상기 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체 공기전극이 순차적으로 조립된다.

[0051] 이하, 본 발명은 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0052] <실시예 1> 리튬/공기 이차전지용 공기전극의 제조

[0053] 단계 1 : 80 °C로 가열된 80 ml, 12 ml, 12 ml, 증류수에 0.17 g의 케첸블랙카본분말과 0.275 g의 과망간산칼륨 및 0.1 g의 황산망간을 정량하여 각각 비커에 넣고 20 분 동안 교반시킨 후, 과망간산칼륨 수용액과 황산망

간 수용액을 케첸블랙카본이 분산된 수용액에 천천히 첨가하여 1시간동안 교반시킨다.

[0054] 상기 전구체 용액을 150ml 용량의 고압반응기(autoclave)에 옮겨 담은 후, 170 °C 오븐에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, 고압반응기를 상온에서 서서히 식히고 반응이 끝난 용액을 꺼내어 원심분리하였다. 원심분리하여 얻어진 침전물을 증류수로 세척하고 여과시킨 후, 70 °C 오븐에서 건조하여 이산화망간/탄소 복합체 분말을 제조하였다.

[0055] 단계 2 : 증류수 80 ml와 20 ml에 상기 단계 1에서 제조된 이산화망간/탄소 복합체와 루테튬 염화물을 각각 분산 내지 용해시킨 후, 1시간동안 음파처리(sonication)와 교반을 통해 섞는다. 루테튬 염화물 수용액을 이산화망간/탄소 복합체가 분산된 수용액에 천천히 첨가시킨 후, 기름증탕을 통해 80 °C 에서 7시간동안 교반한다. 반응이 끝난 용액은 원심분리와 여과를 통해 세척하고 얻어진 침전물은 70 °C 오븐에서 건조하여 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체 분말을 제조하였다.

[0056] 단계 3 : 상기 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 2-propanol에 분산시켜 슬러리화하여 가스확산층(SIGRACET, GDL 10BC)에 도포시킨 후 70 °C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 리튬/공기 이차전지용 공기전극을 제조하였다.

[0057] <실시예 2> 리튬/공기 이차전지 제조

[0058] 상기 실시예 1에서 제조된 리튬/공기 이차전지 공기전극을 이용하여 스와즈락 타입 셀로 리튬/공기 이차전지를 제조하였다. 스와즈락 타입 셀은 아르곤가스로 채워진 글로브박스에서 조립하였으며, 양단에는 전류 콜렉터를 넣어주었고, 그 사이에 음극으로 0.38mm 두께의 리튬 금속을 사용하였으며, 전해질로는 1M LiPF₆ in TEGDME를 유리섬유 분리막(Whatman, GF/B)에 적셔 사용하였고, 양극으로는 상기 실시예 1에서 제조된 공기전극을 사용하여 리튬/공기 이차전지를 제조하였다.

[0059] <비교예 1>

[0060] 단계 1: 90 ml 증류수에 0.0563 g의 루테튬 염화물(RuCl₃)분말을 정량하여 비커에 넣고 1시간가량 음파처리(sonication)하여 용액을 제조하였다. 상기 용액에 0.0539g의 과망간산칼륨(KMnO₄)을 용해시킨 10 ml 증류수를 천천히 첨가한 후, 2시간동안 교반하여 균질한 전구체 용액을 제조하였다.

[0061] 상기 전구체 용액을 150ml 용량의 고압반응기(autoclave)에 옮겨 담은 후, 170 °C 오븐에서 13시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 고압반응기를 상온에서 서서히 식힌 후, 반응이 끝난 용액을 꺼내어 원심분리하였다. 원심분리하여 얻어진 검은색 침전물을 증류수로 세척하고 여과시킨 후, 70 °C 오븐에서 건조하여 이산화루테튬/이산화망간 복합체 촉매를 제조하였다.

[0062] 단계 2 : 상기 비교예 1의 단계 1에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간 복합체에 케첸블랙카본을 첨가하고 2-propanol에 분산시켜 슬러리화하였다. 이 슬러리를 가스확산층(SIGRACET, GDL 10BC)에 도포 후, 70 °C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 리튬/공기 이차전지용 공기전극을 제조하였다.

[0063] <비교예 2>

[0064] 상기 비교예 1의 제조한 공기전극을 사용하여 실시예 2와 동일하게 수행하여 리튬/공기 이차전지를 제조하였다.

[0065] <실험예 1> X-선 회절분석

[0066] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체의 성분을 확인하기 위하여, 상기 이산화루테튬/이산화망간/탄소 복합체를 2θ (20 ~ 70 °) 영역에서 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하고 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0067] 도 1에 나타낸 바와 같이, 2θ 값이 27 ° , 43 ° 일 때 케첸블랙카본의 피크가 관찰되었고, 2θ 값이 34 ° , 38 ° ,

55 ° 일 때 이산화망간 및 과망간산수산화염의 피크가 관찰되었다. 이산화루테늄의 경우 낮은 온도에서 합성될 경우 결정성을 띄지 않으므로 특성 피크를 찾을 수 없었다. 이를 통해, 상기 실시예 1의 단계 1과 단계 2에서 수열합성법과 합침법을 통해 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체가 제조된 것을 확인하였다.

[0068] <실험예 2> 주사전자현미경 분석

[0069] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체의 구조를 관찰하기 위하여, 주사전자현미경(S-4300SE)을 통해 상기 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0070] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체는 0.5 ~ 2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간 및 케첸블랙카본이 적절히 결합된 형태로 이산화루테늄의 경우 입자의 사이즈가 작아 주사전자현미경으로는 확인할 수 없었다.

[0071] 이를 통해, 본 발명에 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.5 ~ 2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간 및 케첸블랙카본이 적절히 결합된 복합체 구조를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0072] <실험예 3> 투과전자현미경 분석

[0073] 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체의 구조를 관찰하기 위하여, 투과전자현미경(Phillips, CM200)을 통해 상기 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 관찰하였고, 그 결과를 도 3, 4에 나타내었다.

[0074] 도 3, 4에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체는 0.5~2 μm 길이의 막대 형태의 이산화망간 및 입자 형태의 케첸블랙카본이 적절히 결합된 형태로 그 위에 5nm이하의 이산화루테늄 입자가 고르게 분포된 것을 관찰할 수 있었다.

[0075] 이를 통해, 본 발명에 상기 실시예 1의 단계 2에서 크기가 5nm 이하인 이산화루테늄이 케첸블랙탄소에 균일하게 분포된 복합체를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0076] <실험예 4> 리튬/공기 이차전지 충·방전 성능 비교분석

[0077] 상기 실시예 2에서 제조된 리튬/공기 이차전지의 충·방전 성능을 비교분석하기 위하여, 산소가스를 흘려주며 산소분위기를 만든 상압의 공기백 안에 실시예 2에서 제조된 리튬/공기 이차전지를 넣고 포텐시오스탯(Potentiostat, Princeton Applied Research, VSP)를 이용하여 충·방전 성능을 분석하였다. 이때, 전류는 모두 0.2 mA/cm^2 로 흘려주었고, 충·방전 전압은 모두 2.3 ~ 4.5 V로 제한하였다. 충·방전 용량은 하기 수학적식 이용하여 계산하였으며, 상기 분석의 결과는 도 5, 6에 나타내었다.

[0078] <수학적식>

[0079] $C [\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}] = (I \cdot t)/m$

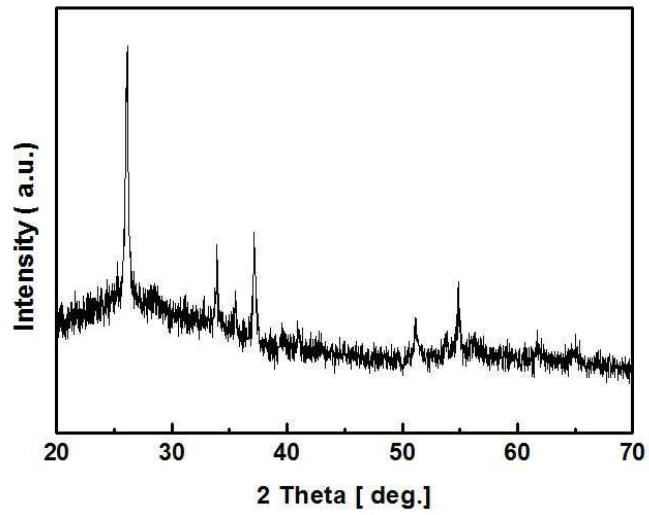
[0080] (I[mA]는 충·방전 전류, t[h]는 충·방전 시간, m[g]은 공기전극에 코팅된 전극물질의 무게를 의미한다.)

[0081] 도 5, 6에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 리튬/공기 이차전지의 경우 초기 방전전압이 2.6V, 초기 충전전압이 4.03V를 나타내는 반면, 실시예 2의 리튬/공기 이차전지의 경우 초기 방전전압이 2.66V, 초기 충전전압이 3.83V로 본 발명에서 제조한 리튬/공기 이차전지 공기전극용 촉매의 경우가 더 좋은 과전압 촉매능을 보여주었다. 또한 비교예 2의 리튬/공기 이차전지의 경우 15번째 사이클, 실시예 2의 리튬/공기 이차전지의 경우 41번째 사이클까지 돌아가며 훨씬 우수한 공기전극 안정성을 보여주었다.

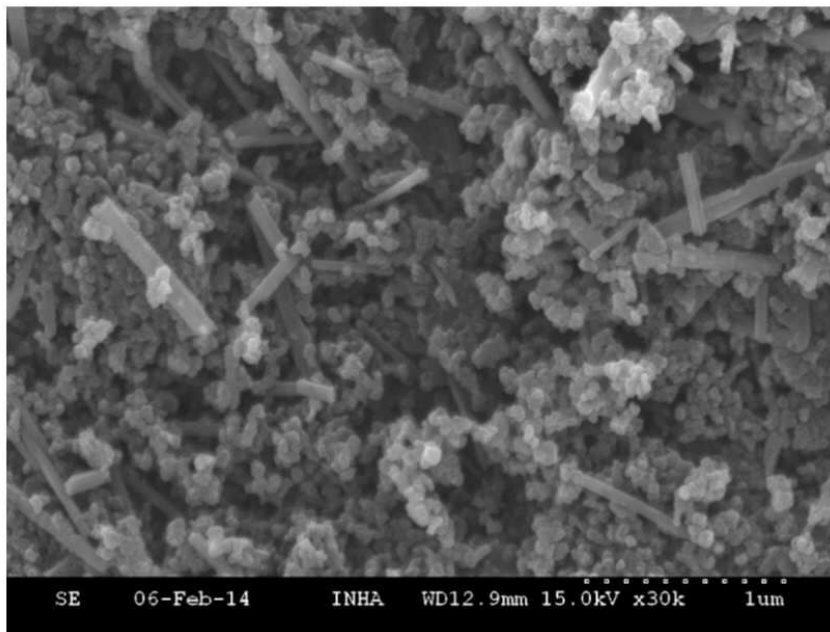
[0082] 이를 통해, 본 발명으로 제조된 이산화루테늄/이산화망간/탄소 복합체를 이용하여 제조된 공기전극이 비교예 1에서 제조된 공기전극과 비교하여 더 우수한 충·방전 성능을 가짐을 알 수 있다.

도면

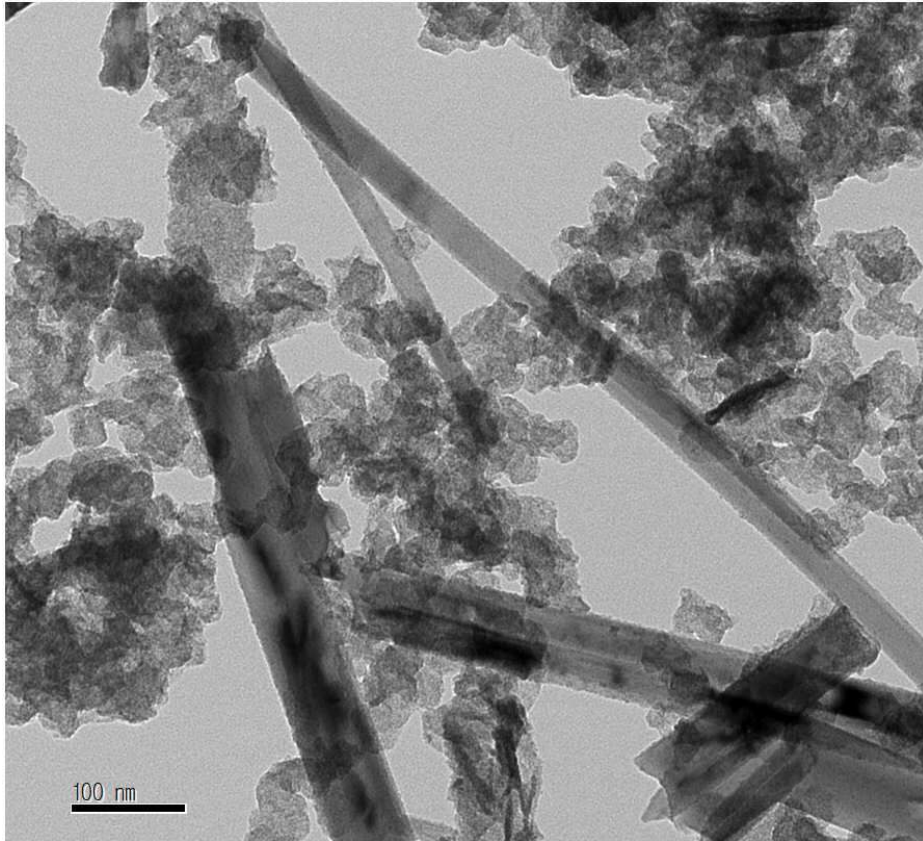
도면1



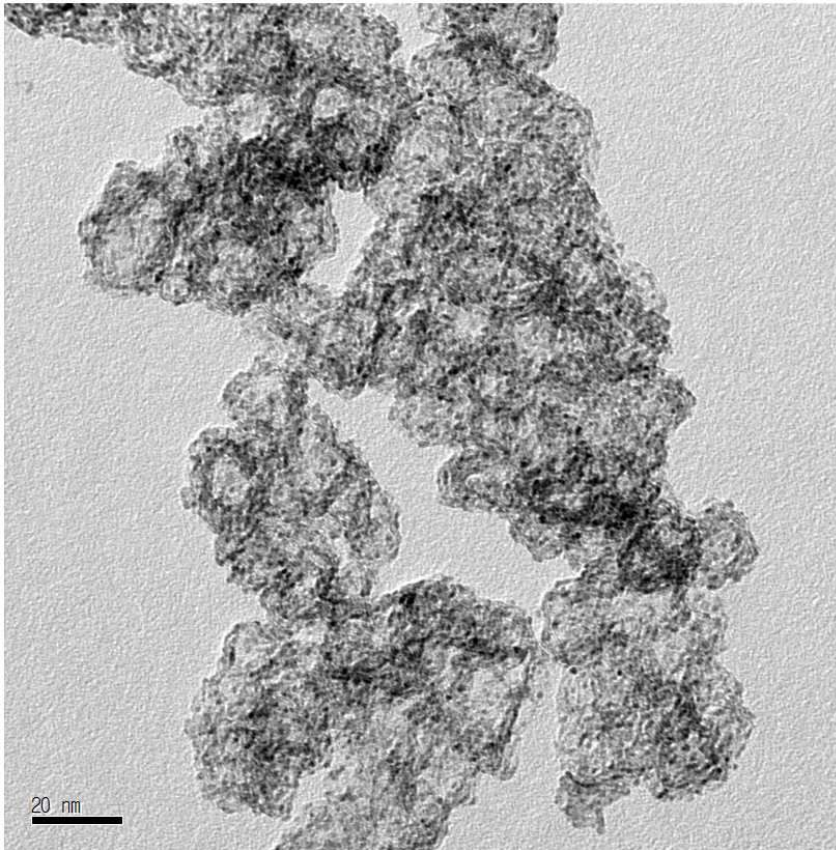
도면2



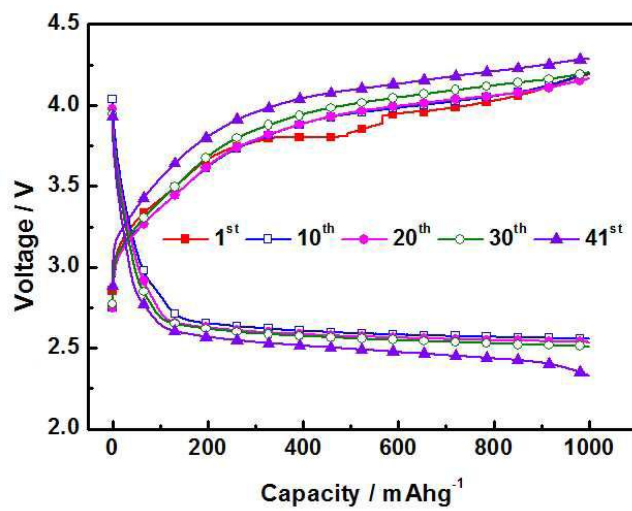
도면3



도면4



도면5



도면6

