(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0056313
(43) 공개일자 2020년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2019-0143155
(22) 출원일자 2019년11월11일
심사청구일자 2019년11월11일
(30) 우선권주장
1020180139973 2018년11월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43, 102동 608호
이광희
경기도 용인시 처인구 남사면 한숲로 83, 605동 2301호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

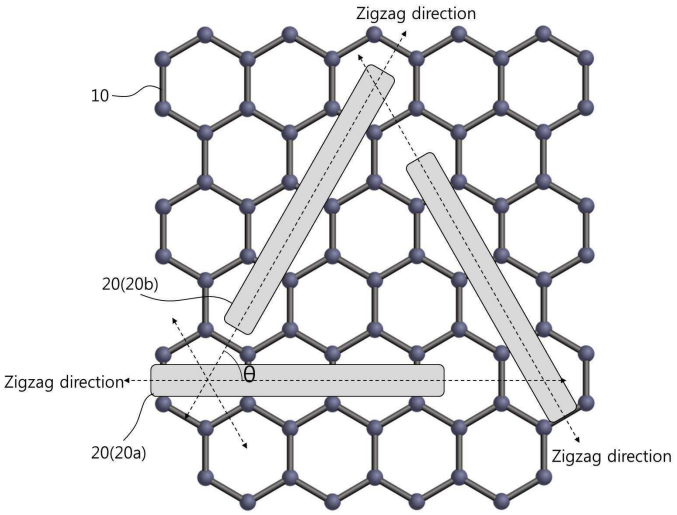
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **CuGeO3/그래핀 복합 전기촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

보 발명은 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는 탄소들이 육각형 그물구조로 배열된 그래핀 시트(10), 및 그래핀 시트(10) 상에 배열된 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/9016 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711076433
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 (원천)미래소재디스커버리사업
연구과제명 (3세부) 초이온 전도체의 고체전해질 적용 연구
기 여 율 70/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2018.07.16 ~ 2019.01.15
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711069555
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구자지원-신진연구
연구과제명 결정구조 제어 기술 기반의 고성능 리튬-공기 전지용 나노복합 전기촉매 개발
기 여 율 30/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소들이 육각형 그물구조로 배열된 그래핀 시트; 및

상기 그래핀 시트 상에 배열된 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어;를 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는,

상기 육각형의 어느 한 변에서부터 대변을 향하는 지그재그 방향을 따라 배열되는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는,

어느 하나에 대해 55° ~ 65° 의 각도로 기울어지도록 다른 하나가 배열되는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는,

표면에 산소 결함(oxygen vacancy)이 생성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 산소 결함은, 수소 분위기에서 환원 열처리되어 생성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는, 리튬공기전지의 공기극의 전기촉매인 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매.

청구항 7

GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 에탄올과 증류수가 혼합된 혼합용액에 용해시키는 단계;

상기 GeO_2 및 상기 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$가 용해된 상기 혼합용액에 그래핀 시트를 첨가하여 분산시키는 단계; 및

상기 그래핀 시트가 분산된 상기 혼합용액을 수열합성하여, 상기 그래핀 시트 상에 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장되어 배열된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 생성하는 단계;를 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$는, 몰비율이 1:0.8 ~ 1:1.2로 상기 혼합용액에 용해되는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 수열합성은, 170 ~ 190℃ 온도에서 실시되는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

생성된 상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 회수하고, 물 및 에탄올로 세척한 후 건조하는 단계;를 더 포함하는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

생성된 상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 회수하고, 수소 분위기에서 환원 열처리하는 단계;를 더 포함하는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 환원 열처리는, 200 ~ 240℃의 환원온도로 열처리하는 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 금속공기전지용 전극 소재 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화석연료의 고갈이나 고유가 등에 따른 대책 마련의 일환으로서 에너지 저장기술에 관한 관심이 증대되면서, 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 금속공기전지는 공기 중의 산소를 무제한으로 공급받기 때문에 다른 이차전지와 비교하여 에너지밀도가 뛰어나다. 그 중에서도 음극으로 리튬(Li)을 사용하는 리튬공기전지는 리튬이온이차전지 이후 차세대 이차전지 중 가장 높은 에너지 밀도를 가지는 것으로 평가되고 있다. 리튬공기전지는 양극, 음극, 진해질 및 분리막으로 구성되는데, 방전 시에는 음극의 리튬금속이 산화되어 생성된 리튬이온과 전자가 각각 전해질과 도선을 통해 양극으로 이동하고, 양극에서는 산소가 전자에 의해 환원되어 Li_2O_2를 형성한다. 충전 시에는 이와 반대의 반응이 진행되어, 양극에서는 리튬화합물이 분해되어 산소 기체가 발생하고, 음극에서는 리튬이온의 환원반응이 일어난다.

[0004] 이렇게 리튬공기전지의 양극에서는 방전 시에는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 일어나고, 충전 시에는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)이 일어난다. 그런데 현재까지 개발된 종래 리튬공기전지의 문제는 산소환원반응과 산소발생반응 사이의 과전압 차이를 줄이지 못하여 상대적으로 높은 전기활성을 나타내지 못하는 데 있다. 이는 방전 시 발생하는 방전생성물(Li_2O_2)과 가장 큰 연관이 있다. 방전 시 산소환원반응으로 생성된 고체 방전생성물이 전극 표면에 형성되고 방전이 진행됨에 따라 방전생성물이 전극 표면을 덮게 되고, 어느 두께 이상이 되면 리튬이온과 산소가 전극 표면에 접촉하는 것을 막아 방전반응이 더 이상 진행되지 못한다. 더욱이 상기 방전생성물은 전기전도도가 매우 낮기 때문에 충전 시 방전생성물의 분해과정에서 더 많은 에너지가 요구된다. 이로 인해 실제로 얻을 수 있는 리튬공기전지의 최대 용량 및 에너지 효율은 전극의 특성에 따라 많은 영향을 받을 수밖에 없다.

[0005] 이러한 산소환원반응과 산소발생반응 사이의 과전압을 감소시키기 위해 양극에 촉매 사용이 필요한데, 종래 촉매는 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시된 바와 같이, 백금(Pt)과 같은 귀금속을 주로 사용하므로 제조 단가가 높아 상용화가 어렵다. 또한, 고활성을 지닌 전극 소재를 합성하기 위해서 다성분 복합체를 사용하는 경우가 있지만, 다단계의 공정을 통해 합성이 이루어지므로 공정이 매우 복잡하다. 이에 고활성 및 고안정성을 갖는 저가의 신규 촉매를 단순한 공정으로 합성하는 기술 개발이 절실히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0039755 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 산소 환원 반응이 강한 그래핀과 산소 발생 반응이 강한 $CuGeO_3$의 복합화를 통해, 형상 및 노출면이 제어된 금속공기전지용 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매를 제공하는 데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 측면은 수소 환원 열처리에 의해 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 표면이 개질된 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는 탄소들이 육각형 그물구조로 배열된 그래핀 시트; 및 상기 그래핀 시트 상에 배열된 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어;를 포함하는 산소 환원 및 산소 발생 반응용 전기촉매이다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는, 상기 육각형의 어느 한 변에서부터 대변을 향하는 지그재그 방향을 따라 배열될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는, 어느 하나에 대해 55° ~ 65° 의 각도로 기울어지도록 다른 하나가 배열될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어는, 표면에 산소 결함(oxygen vacancy)이 생성될 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 상기 산소 결함은, 수소 분위기에서 환원 열처리되어 생성될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는, 리튬공기전지의 공기극의 전기촉매일 수 있다.

[0017] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법은 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 에탄올과 증류수가 혼합된 혼합용액에 용해시키는 단계; 상기 GeO_2 및 상기 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$가 용해된 상기 혼합용액에 그래핀 시트를 첨가하여 분산시키는 단계; 및 상기 그래핀 시트가 분산된 상기 혼합용액을 수열합성하여, 상기 그래핀 시트 상에 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장되어 배열된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 생성하는 단계;를 포함한다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법에 있어서, 상기 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$는, 몰비율이 1:0.8 ~ 1:1.2로 상기 혼합용액에 용해될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법에 있어서, 상기 수열합성은, 170 ~ 190 ℃ 온도에서 실시될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법에 있어서, 생성된 상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 회수하고, 물 및 에탄올로 세척한 후 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법에 있어서, 생성된 상기 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 회수하고, 수소 분위기에서 환원 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법에 있어서, 상기 환원 열처리는, 200 ~ 240℃의 환원온도로 열처리할 수 있다.

[0024] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0025] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 그래핀과 $CuGeO_3$의 복합화를 통해, $CuGeO_3$와 그래핀의 접촉 계면에서 활성 자리가 형성되는 1D/2D 하이브리드 복합체 삼중계면 효과를 유도함으로써, 형상 및 노출면 제어를 통해 산소 환원 및 발생 활성을 향상시킬 수 있다.

[0028] 또한, 수소 환원 열처리에 의한 상기 복합체의 표면 개질을 통해 높은 산소 결함을 유도함으로써, 산소 분해 또는 결합 반응을 높일 수 있는 고성능 전기촉매를 제조할 수 있다.

[0029] 나아가 상기 전기촉매를 금속공기전지의 공기극의 전기촉매로 활용하여, 고용량과 고율속에서 안정적인 특성을 갖는 금속공기전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매를 개략적으로 도시한 평면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매의 삼중계면 효과를 나타내는 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법의 순서도이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법의 순서도이다.

도 5 내지 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$ 나노와이어의 물성 분석 결과로서, 도 5의 (a)는 전계방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 이미지를, 도 5의 (b)는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 이미지를, 도 5의 (c)는 고분해능 투과전자현미경(High Resolution - Transmission Electron Microscope, HR-TEM) 이미지를, 도 5의 (d)는 제한시야전자회절(Selected Area Electron Diffraction, SAED) 패턴 결과를, 도 6의 (a)는 X-ray 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴을, 도 6의 (b)는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 곡선 결과를 각각 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 물성 분석 결과로서, 도 7의 (a)는 FESEM의 이미지를, 도 7의 (b) 및 (c)는 HR-TEM 이미지를 각각 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 HR-TEM을 통한 배열 정보 분석 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과이다.

도 10의 (a)는 그래핀의 BET 분석 결과이고, 도 10의 (b)는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 BET 분석 결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 수소 환원 열처리를 통해 표면 개질된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체에 대한 분석 평가 결과로서, 도 11의 (a)는 Cu 2p $CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (b)는 Cu 2p Red-$CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (c)는 Ge 3d, 도 11의 (d)는 O 1s $CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (e)는 O 1s Red-$CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (f)는 C 1s의 XPS 분석 결과이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 활성을 평가한 결과로서, 도 12의 (a)는 $CuGeO_3$ 나노와이어, 도 12의 (b)는 그래핀, 도 12의 (c)는 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 ORR 활성 평가 결과이다.

도 13은 그래핀, $CuGeO_3$ 나노와이어, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 평가(a) 및 Tafel-기울기 곡선(b)을 나타낸다.

도 14는 그래핀, $CuGeO_3$ 나노와이어, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 충·방전 용량 곡선(a), 1000 mA g/h 용량 시 종결 전압 곡선(b), 1 사이클(c), 10 사이클(d), 50 ~ 90 사이클(e), 및 100 사이클(f)의 충·방전 곡선을 각각 나타낸다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체의 ORR(a), ORR/OER(b), 및 Tafel 기울기(c) 평가 결과이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀와 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체의 포텐셜에 따른 반응전자수 평가 결과이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합 촉매의 향상된 리튬-공기 배터리 특성 평가로서, 도 17의 (a)는 완전 충·방전 곡선을, (b)는 완전 방전 용량 사이클 곡선을, (c)는 충·방전 곡선을, (d)는

사이클 특성 평가 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매를 개략적으로 도시한 평면도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매의 삼중계면 효과를 나타내는 모식도이다.

[0036] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는 탄소들이 육각형 그물구조로 배열된 그래핀 시트(10), 및 그래핀 시트(10) 상에 배열된 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)를 포함한다.

[0037] 본 발명은 산소 환원 및 산소 발생 반응이 동시에 발현되는 전기촉매에 관한 것이다. 금속공기전지의 촉매, 특히 리튬공기전지의 공기극의 전기촉매로서 활용될 수 있고, 산소 환원/발생 활성이 향상되어 금속공기전지의 빠른 속도 특성과 높은 용량을 구현할 수 있다.

[0038] 구체적으로, 본 발명에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는, 그래핀 시트(10), 및 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)를 포함한다.

[0040] 그래핀(graphene) 시트(10)는 탄소들이 육각형 그물구조로 배열된 평면형의 2차원(2D) 형태로 형성된다. 그래핀 시트(10)는 약 221.4 m^2/g의 매우 큰 표면적 값을 가지기 때문에, 상대적으로 표면적이 작은 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)와의 복합화 과정에서 표면적 향상을 기대할 수 있다. 전기화학적 촉매 효과를 극대화하기 위해서는 촉매 반응을 위한 넓은 표면적이 기본 전제조건이 되고, 그래핀은 산소 환원 반응이 강하기 때문에, 촉매 활성을 향상시키기 위한 소재로서 그래핀 시트(10)를 사용한다.

[0042] 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)는 그래핀 시트(10) 상에 배열된다. 고 이온전도성 특성을 나타내는 촉매에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 기존 단일 조성, 이원계 금속산화물 촉매에서 더 나아가 3종류 이상의 다원계 산화물 기반의 고활성 산소 촉매가 높은 촉매 특성으로 관심을 받는 가운데 삼성분계 산화물 촉매가 높은 전도성과 표면 산소 공공 형성에 따른 촉매 특성 향상 등의 이유로 주목받고 있다. 이에 본 발명에서는 초이온 전도성 이종계면 설계용 활물질의 후보군으로 삼성분계 산화물에 주목하고, 노출면 제어 및 복합화와 같은 물성조절을 통해 촉매 효율을 초극대화하는 연구 수행 결과로서, $CuGeO_3$를 촉매 소재로 사용한다. 여기서, $CuGeO_3$는 산소 발생 반응이 강한 촉매 소재로서, 그래핀 시트(10) 상에서 1차원(1D) 나노와이어 형태로 성장되어 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 형성한다.

[0043] 전기화학적 촉매 효과를 극대화하기 방안으로서, 본 발명은 형상 및 표면적을 포함한 노출 계면 제어에 집중한다. 촉매 특성이 발현되는 곳은 촉매와 전해질의 접촉면에서 발생하며 이를 제어하는 경우에 고효율 고특성을 발현할 수 있다. 이에 본 발명에서는 $CuGeO_3$ 와 그래핀의 복합화에 따른 삼중계면(triple-phase boundaries, TPB), 예를 들어 산소-촉매-전해질 형성을 통해 계면제어를 한다(도 2 참조). $CuGeO_3$과 그래핀을 이용해 복합체가 생성되는 경우에 촉매 활성 자리가 급격히 형성되므로 $CuGeO_3$ 촉매에 더 나아가 추가적인 촉매 효율 향상을 기대할 수 있다. 그래핀 첨가 시 결정학적 정렬에 의해 산소 환원/발생 활성이 동시에 발현되는 다기능성 전기촉매를 구현할 수 있다. 이는 $CuGeO_3$와 그래핀의 접촉계면에서 활성 자리가 형성되는 1D/2D 하이브리드 복합체

삼중계면 효과에 기인한다.

[0045] 한편, 그래핀 시트(10) 상에서 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)는 골고루 퍼지게 배열되는데, 이때 무작위로 배열되는 것이 아니라, 일정한 규칙에 따라 배열될 수 있다. 그래핀 시트(10)는 탄소들이 연결된 육각형 그물구조로 이루어지는데, 육각형의 어느 한 변에서부터 마주보는 대변을 향하는 방향을 이하 지그재그 방향이라고 정의한다. 상기 지그재그 방향은 어느 하나의 제1 육각형을 기준으로 제1-1, 제1-2, 및 제1-3 방향으로 3개씩 설정될 수 있고, 인접하는 다른 하나의 제2 육각형에서도 3개의 지그재그 방향(제2-1, 제2-2, 제2-3 방향)이 설정될 수 있다. 이때, 제1-1 방향은 제2-1 방향과 동일하고, 제1-2 및 제1-3 방향은 제2-2 및 제2-3 방향과 평행일 수 있다. 여기서, 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20) 각각은 상기 지그재그 방향 중 어느 일방향을 따라 배열될 수 있다. 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)가 배열되는 경우에, 어느 하나(20a)는 다른 하나(20b)에 소정의 각도(Θ)로 기울어지게 배열될 수 있는데, 그 각도(Θ)는 55° ~ 65° 일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, $CuGeO_3$ 나노와이어(20)와 그래핀 시트(10)의 노출 격자 간격이 거의 일치하는 특이한 배열이 이루어질 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 있어서, 그래핀 시트(10)의 함량은 50 ~ 55 wt%일 수 있다. 다만, 그 함량이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는, 다수의 상기 $CuGeO_3$ 나노와이어(20)의 표면에 산소 결함(oxygen vacancy)가 생성되어 촉매 활성이 개선될 수 있다. 여기서, 산소 결함은 수소 분위기 하에서 환원 열처리됨으로써 생성될 수 있다.

[0051] 이하에서는 본 발명에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매의 제조방법에 대해서 설명한다.

[0052] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법의 순서도이다.

[0053] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법은 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 에탄올과 증류수가 혼합된 혼합용액에 용해시키는 단계(S100), GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$가 용해된 혼합용액에 그래핀 시트를 첨가하여 분산시키는 단계(S200), 및 그래핀 시트가 분산된 혼합용액을 수열합성하여, 그래핀 시트 상에 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장되어 배열된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 생성하는 단계(S300)를 포함한다.

[0054] $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매에 대해 전술한 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법은, 원료 용해 단계(S100), 그래핀 첨가 단계(S200), 및 수열합성 단계(S300)를 포함한다.

[0056] 원료 용해 단계(S100)에서는 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 원료가 되는 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 정량화하여 에탄올 혼합용액에 용해시킨다. 이때, GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$는 1:0.8 ~ 1:1.2의 몰비율로 정량화할 수 있다. 에탄올 혼합용액은 에탄올과 증류수가 혼합된 용액으로서, 135 ~ 155 ㎖ 에탄올과 5 ~ 15 ㎖을 혼합하여 생성할 수 있다. 다만, 상기 원료의 몰비율 및/또는 혼합용액의 에탄올과 증류수 함량이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 그래핀 첨가 단계(S200)에서는 상기 원료가 용해된 혼합용액에 그래핀 시트를 첨가하여 분산시킨다. 이때, 그래핀 시트는 0.5 ~ 1.5 g을 첨가할 수 있는데, 반드시 첨가 함량이 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0060] 수열합성 단계(S300)에서는 원료 및 그래핀 시트가 첨가된 혼합용액에 대해 수열합성을 실행한다. 이때, 수열합성은 170 ~ 190℃ 온도에서 실시될 수 있고, 상기 온도에서 20 ~ 28 시간 동안 진행될 수 있다. 이러한 수열합성을 통해 $CuGeO_3$/그래핀 복합체가 혼합용액 내에 침전된다. 여기서, $CuGeO_3$/그래핀 복합체는 그래핀 시트 상에서 다수의 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장되면서 전술한 규칙에 따라 지그재그 방향을 따라 배열된 형태로 형성된다.

[0062] $CuGeO_3$/그래핀 복합체가 생성되면, 혼합용액에서 생성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 회수하고, 물과 에탄올로 세척한 후 건조하는 공정(S400)을 추가적으로 수행하여, $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매를 제조할 수 있다.

[0063] 이렇게 제조된 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매는 산소 환원/발생 활성이 동시에 발현되는 다기능성 전기촉매로 기능하고, 리튬공기전지와 같은 금속공기전지의 공기극의 전기촉매에 활용될 수 있다.

[0065] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법의 순서도이다.

[0066] 도 4를 참고로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합 전기촉매 제조방법은, 회수된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체에 대해 수소 환원 열처리(S500)를 추가적으로 더 실행할 수 있다.

[0067] 수소 환원 열처리는 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 표면을 개질하는 공정으로서, 표면에 높은 산소 결함을 유도할 수 있다. 여기서, $CuGeO_3$ 나노와이어의 표면에 산소 결함이 생성되어 촉매 활성을 개선할 수 있다. 또한, 수열합성 공정 중에 발생한 그래핀 시트의 표면 C-H 결합을 제거할 수 있으므로, 이를 통해 표면의 활성산소 촉매의 특성이 회복된다.

[0068] 여기서, 수소 환원 열처리는 수소 분위기 하에서 200 ~ 240℃의 환원온도로 진행될 수 있다.

[0070] 이하에서는 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0072] 실시예 1: $CuGeO_3$ 나노와이어 촉매 합성 및 물성 분석

[0073] 삼성분계 산화물 중 산소 발생 반응(OER) 및 산소 환원 반응(ORR)에 높은 촉매 효율을 보이는 $CuGeO_3$ 촉매를 합성 후 물성을 분석하였다.

[0074] 도 5 내지 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$ 나노와이어의 물성 분석 결과로서, 도 5의 (a)는 전계방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 이미지를, 도 5의 (b)는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 이미지를, 도 5의 (c)는 고분해능 투과전자현미경(High Resolution - Transmission Electron Microscope, HR-TEM) 이미지를, 도 5의 (d)는 제한시야전자회절(Selected Area Electron Diffraction, SAED) 패턴 결과를, 도 6의 (a)는 X-ray 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 패턴을, 도 6의 (b)는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 흡착 곡선 결과를 각각 나타낸다.

[0075] 초기 $CuGeO_3$ 삼성분계 촉매를 합성하기 위해 각각 0.01 M GeO_2 물질과 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 150 ㎖의 혼합용액(10 ㎖ 증류수 + 140 ㎖ 에탄올)에 분산 후, 180℃에서 24시간 반응을 진행하였다. 합성 결과 1D wire 구조의 $CuGeO_3$가 형성되었다.

[0076] 도 5를 참고로, 합성 결과 약 40 nm 두께의 균일한 나노와이어가 합성되었다. 도 5의 (c)에 나타낸 HR-TEM 이미지에서 $CuGeO_3$ 나노와이어는 [001] 방향으로 성장하며 표면에 (001)(d=0.296 nm), (120)(d=0.316 nm)면의 격자간격이 노출됨을 알 수 있다.

[0077] 도 5의 (d)에 따른 SAED 패턴 분석 결과, [210]의 결정띠축에서 보았을 때 단결정의 특성 및 HR-TEM에서 분석된 격자 간격과 일치한다.

[0078] 정확하고 계획적인 전도성 이종계면 촉매를 합성하기 위해 추가적인 X-ray diffraction(XRD) 및 BET 분석을 시행하였다. XRD 분석(도 6의 (a) 참조)을 통해 다른 이차상의 발견 없이 단일상의 순수한 $CuGeO_3$(JCPDS No. 88-1010)을 합성하였음을 나타내었다. 더욱이 Brunauer- Emmett-Teller(BET) 결과(도 6의 (b) 참조), $CuGeO_3$ 나노와이어는 약 26.1 m^2/g 의 BET surface area 값을 나타내었다.

[0080] 실시예 2: $CuGeO_3$/그래핀 복합체 촉매 합성 및 물성 분석

[0081] 전기촉매로서 $CuGeO_3$/그래핀 복합체 촉매를 합성한 후에 이에 대한 물성을 분석했다.

[0082] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 물성 분석 결과로서, 도 7의 (a)는 FESEM의 이미지를, 도 7의 (b) 및 (c)는 HR-TEM 이미지를 각각 나타낸다. 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 HR-TEM을 통한 배열 정보 분석 결과이고, 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과이다. 도 10의 (a)는 그래핀의 BET 분석 결과이고, 도 10의 (b)는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 BET 분석 결과이다.

[0083] $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 합성하기 위해서, 각각 0.01 M GeO_2 물질과 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$를 150 ㎖의 혼합용액(10 ㎖ 증류수 + 140 ㎖ 에탄올)에 용해시킨 후에, 그래핀 0.1 g를 첨가하고, 180℃에서 24시간 동안 수열합성을 실시하였다. 위와 같이 처리된 침전체들을 물과 에탄올로 세척한 후 건조하여, $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 얻었다.

[0084] 도 7의 (a)의 FESEM 이미지와 같이, 그래핀 위에 고르게 $CuGeO_3$ 나노와이어가 형성되어 있음을 확인했다. 도 7의 (b) 및 (c)의 HR-TEM 이미지를 참고로, $CuGeO_3$ 나노와이어는 실시예 1의 $CuGeO_3$ 나노와이어와 같은 두께인 약 40 nm로 형성되었고 (110)(d=0.417 nm) 격자 간격을 나타내었다. 여기서 주목할 만한 것은 무정형의 그래핀의 (101) 과 (112)의 링형 SAED 패턴과 $CuGeO_3$ 나노와이어의 (220) 및 (121)의 SAED 패턴이 겹쳐져 일치한다는 것이다. SAED 패턴이 일치하는 것은 $CuGeO_3$ 나노와이어와 그래핀의 표면 노출 격자 간격이 같다는 것을 의미한다. 이는 그래핀 위에 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장할 때 결정 생성 방향 또는 노출면에 영향을 줄 수 있음을 의미하여 결국 합성공정에서 시작된 요인 인자가 촉매 특성에 영향을 끼친다고 결론지을 수 있다.

[0085] 도 8에서 HR-TEM 분석을 통해 보다 자세하게 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 배열 정보를 분석하였다. 앞서 언급한 $CuGeO_3$ 나노와이어와 그래핀의 노출 격자 간격이 일치함으로 인해 특이한 배열을 나타낸다. TEM 이미지에서 보이듯이 $CuGeO_3$와 그래핀의 배열은 무작위의 배열이 아니라 지그재그 방향에 따른 배열로 결정학적으로 60° 의 간격을 유지하고 있음을 나타낸다. 그 외 이미지 내 주름으로 보이는 것은 그래핀의 겹침으로 인한 것이다. 그래핀 위에서 $CuGeO_3$가 1D의 나노와이어로 성장하는 과정에서 60° 간격을 유지하는 이유는 도 8의 (g)를 통해 알 수 있다. $CuGeO_3$내 a-xis 방향의 산소 원소 간격은 4.83 Å이며, 그래핀 내 hexagon의 탄소 원소 간격 4.94 Å와 거의 일치하여 이 방향을 따라 $CuGeO_3$ 나노와이어가 성장하여 $CuGeO_3$의 지그재그 성장이 발생한다. 격자 불일치도는 $(1-D_1/d_2)*100$으로 계산하는데, 불일치도는 약 2.2%로 계산되었다. 위와 같은 결과는 노출 격자면의 일치가 결정성장에 영향을 미치는 사례로 판단되었다.

[0086] 하이브리드 복합체 내 그래핀 함량을 확인하기 위한 Thermogravimetric analysis(TGA) 분석 결과는 도 9를 통해 확인할 수 있다. $CuGeO_3$/그래핀 내의 그래핀 함량은 약 52.7 wt%로 $CuGeO_3$와 그래핀이 비슷한 비율로 복합화된 형태이다.

[0087] 그래핀 및 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 BET 분석 결과를 도 10에 나타냈다. 그래핀을 첨가하기 전 순수 $CuGeO_3$의 표면적은 약 26.1 $m^{2/}g$인 데 반해, 복합화 진행 후에는 약 4배의 108.2 m^2/g의 표면적을 확인하였다. 이는 그래핀의 넓은 표면적의 영향으로 해석된다. 순수 그래핀의 표면적은 약 221.4 m^2/g의 매우 큰 값을 갖는다. 표면적이 넓은 그래핀과의 복합화 과정에서 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 표면적 향상을 기대할 수 있었다. $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 넓은 표면적은 TGA를 통해 분석했던 약 47.3 wt%의 그래핀의 영향으로 판단된다. 넓은 표면적은 반응할 수

있는 계면이 확대됨을 의미하며 $CuGeO_3$과 그래핀, 전해질 간의 삼중계면 형성을 유도한다. 단순 계면이 아닌 TPB 연구를 통해 촉매 활성 및 Kinetics를 향상시킬 수 있었다.

[0089] 실시예 3: 표면 개질된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매 합성

[0090] 형상제어 및 노출면 제어에 그치지 않고 더 나아가 촉매 활성 극대화를 위해 $CuGeO_3$/그래핀 복합체에 표면 수소 환원 열처리를 하고, 이에 대한 분석 평가를 진행하였다.

[0091] 도 11은 본 발명의 실시예에 따라 수소 환원 열처리를 통해 표면 개질된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체에 대한 분석 평가 결과로서, 도 11의 (a)는 Cu 2p $CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (b)는 Cu 2p Red-$CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (c)는 Ge 3d, 도 11의 (d)는 O 1s $CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (e)는 O 1s Red-$CuGeO_3$/그래핀, 도 11의 (f)는 C 1s의 XPS 분석 결과이다.

[0092] 실시예 2에서 제조된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 수소 분위기의 수평형 전기로에서 수소를 200 sccm으로 투입하면서 220℃ 열처리를 수행하여, 표면 개질된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매를 합성하였다.

[0093] 도 11을 참고로, 수소 환원 열처리 전후에 노출된 표면의 원자가 지닌 전자수가 변함을 XPS 분석을 통해 확인하였다. 수소 환원 열처리 전후 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 표면 원자의 전자수 비는 아래 [표 1]과 같다.

표 1

[0095]

	Cu^{+}/Cu^{2+}	$O_{vacancy}/O_{lattice}$
$CuGeO_3$/그래핀	0.098	0.350
Red-$CuGeO_3$/그래핀	0.448	0.536

[0096] 환원 결과, 표면 원자의 전자수 비(<표 1> 참고)는 $CuGeO_3$/그래핀의 Cu 2p 및 O 1s spectra 분석에서 Cu^{+}/Cu^{2+} 비율이 0.098에서 0.448로 감소함을 보여준다. 반면 $O_{vacancy}/O_{lattice}$ 의 비율은 0.35에서 0.536 으로 증가하였다. 이는 $CuGeO_3$ 표면에 결함이 생성되어 이로 인한 촉매 활성을 개선할 수 있음을 의미한다.

[0097] 더욱이 환원 열처리를 통해 수열합성 공정 중에 발생한 그래핀 표면 C-H 결합을 제거할 수 있었다. 이를 통해 표면의 활성산소 촉매의 특성이 회복된다. 표면 개질을 통해 향상된 리튬-공기 배터리용 촉매 특성은 뒤에 전기화학적 특성 평가 부분에서 자세하게 정확히 비교 평가하였다.

[0099] 평가예 1: $CuGeO_3$ 나노와이어, 그래핀, $CuGeO_3$/그래핀의 전기화학적 특성평가

[0100] 앞에 실시예에서 합성하였던 $CuGeO_3$ 나노와이어 및 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 리튬-공기 배터리 촉매 반응기작 평가 전 ORR 및 OER 평가를 진행하였다.

[0101] 평가된 ORR 결과는 도 12에 도시되어 있다. 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 활성을 평가한 결과로서, 도 12의 (a)는 $CuGeO_3$ 나노와이어, 도 12의 (b)는 그래핀, 도 12의 (c)는 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 ORR 활성 평가 결과이다. ORR 평가를 위해 사전 산소 퍼징된 0.1 M의 KOH 용액에서 로테이팅디스크 전극을 사용하여 평가하였다. rpm별 진행한 ORR 평가를 통해 반응에 참여한 전자수를 계산할 수 있으며 이는 촉매 특성 평가에 중요한 요인으로 작용한다. ORR 평가는 -0.1 V에서 1.0 V(V vs RHE) 사이로 5 mV/s의 스캔 속도로 400, 900, 1600, 2500, 3600 rpm으로 각각 측정 진행하였다. 측정 촉매 잉크는 글래시 카본 전극에 약 153 $\mu m/cm^2$의 양을 도포하여 측정하였다. 본 발명에서 그래핀을 단순 반응 표면적을 높이기 위해 복합체를 합성한 것이 아니라, 그래핀의 높은 ORR 특성이 보고되어 있어 이를

고려한 ORR 촉매 특성 보완제로 그래핀을 사용하였다. 도 12에서 $CuGeO_3$ 나노와이어의 ORR 분석결과가 나타내는 전류밀도가 제일 낮았다. 반면, 그래핀의 경우 높은 전류밀도를 나타내었고, $CuGeO_3$/그래핀 복합체는 그래핀과 비슷한 촉매 특성을 나타내었다. 이를 통해 $CuGeO_3$/그래핀 복합체 또한 그래핀의 영향으로 ORR 반응기작 촉매 특성이 향상되었음을 알 수 있다. 로테이팅디스크의 회전 rpm이 빠를수록 전해질의 순환이 빨라짐에 따라 운동 kinetics가 활발해져 전류밀도의 증가로 나타난다. 이때 rpm 별 전류 밀도를 다음의 수학식 1 및 2에 대입하여 선형 함수를 만들어 기울기를 통해 반응 전자수를 유도할 수 있다.

[0103] [수학식 1]

[0104] $$\text{Slope} = \frac{1}{B} \propto \frac{1}{n}$$

[0105] [수학식 2]

[0106] $$B = 0.2nF(Do_2)^{2/3}v^{-1/6}Co_2$$

[0108] 반응 전자수가 많다는 것은 반응에 참여한 전자수 즉 높은 촉매 효율 특성 때문에 전자의 이동이 많음을 시사한다. 하기 [표 2]에 촉매별 온셋 포텐셜과 반응에 참여한 전자수를 표기하였다.

표 2

[0110]

촉매	Onset potential (V) at 1600 rpm	Electron transfer number (n)
$CuGeO_3$ 나노와이어	0.71	1.86 - 2.00
그래핀	0.83	2.44 - 3.41
$CuGeO_3$/그래핀 복합체	0.77	2.47 - 3.34

[0111] [표 2]를 참고로, $CuGeO_3$ 나노와이어의 경우 온셋 포텐셜이 제일 낮았다. 이는 반응이 시작되기까지의 포텐셜이 작다고 해석할 수 있다. 하지만 반응 전자수가 1.86 - 2.00으로 가장 작은 반응 전자수를 보유함으로 ORR 촉매 특성이 미비함을 알 수 있다. 반면 그래핀은 반응 전자수는 2.44 - 3.41로 높으나 온셋 포텐셜이 0.83으로 반응이 시작하기까지 높은 포텐셜이 필요하다. 본 발명에 따른 $CuGeO_3$/그래핀 복합체는 온셋 포텐셜은 작아 반응이 빠르게 시작하고 반응 전자수가 2.47 - 3.34로 높아 ORR 반응 촉매로 우수하다. 이러한 높은 촉매 특성은 높은 표면적, TPB, 1D/2D 하이브리드 구조, 계면제어에 기인한다.

[0113] 리튬-공기 배터리용 촉매는 ORR 포함 OER에 촉매 특성이 있는 양기능성 촉매가 이용되어야 한다. 따라서 ORR 평가와 더불어 OER 평가를 진행하였다. OER 평가는 ORR과 같이 0.1 M의 KOH 전해질 조건에서 평가되었으며, 전극, 촉매 도포 양 역시 ORR 평가와 같은 조건에서 진행되었다.

[0114] 도 13은 그래핀, $CuGeO_3$ 나노와이어, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 평가(a) 및 Tafel-기울기 곡선(b)을 나타낸다. 도 13의 (a)를 참고로, 그래핀은 ORR 촉매로선 우수하지만 OER 촉매로서는 보완해야 할 문제들이 많다. 반면, $CuGeO_3$ 나노와이어는 노출면이 제어 가능하여 OER 촉매로서 가능성이 있다. 그래핀과 $CuGeO_3$ 나노와이어를 복합화할 때 OER 특성이 급격하게 향상된다. 또한, Tafel 기울기를 통해 559 mV/dec의 값을 나타내며 앞의 두 촉매와는 확연히 다른 촉매 특성을 나타낸다(도 13의 (b) 참조).

[0116] $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 ORR/OER 양기능성 촉매 후보군으로 선택하였고 리튬-공기 배터리에 실 적용하여 평가하였다. 그래핀, $CuGeO_3$ 나노와이어, $CuGeO_3$/그래핀 복합체를 각각 리튬-공기 배터리 공기극 촉매로 적용 평가하고, 충·방전 용량 곡선, 종결 전압 곡선 및 사이클별 충·방전 결과를 도 14에 나타냈다. 도 14는 그래핀, $CuGeO_3$ 나노와이어, 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀 복합체의 충·방전 용량 곡선(a), 1000 mA g/h 용량 시 종결 전압 곡선(b), 1 사이클(c), 10 사이클(d), 50 ~ 90 사이클(e), 및 100 사이클(f)의 충·방전 곡선을 각각 나타낸다.

[0117] 리튬-공기 배터리 평가는 다음과 같은 조건에서 진행되었다. 산소 전극은 1 대 1의 중량비로 Super P(SP)와 촉매를 혼합하였고 전해질은 1M $LiNO_3$를 DMAc(Dimethylacetamide)에 녹여 사용하였다. 도 14의 (a)의 충·방전 용량 곡선에서 보이듯이 그래핀과 $CuGeO_3$/그래핀 전극은 모두 100 사이클의 충·방전 후에도 안정한 성능을 나타내지만, $CuGeO_3$ 나노와이어는 60 사이클 후에 용량감소가 나타난다. 도 14의 (b)에서 $CuGeO_3$ 나노와이어, 그래핀, $CuGeO_3$/그래핀 전극에 대한 종결 전압 차이는 50 사이클에서 각각 1.81, 1.72, 1.68 V이다. 그래핀 전극은 다른 전극 중에서 30 사이클 동안 가장 낮은 종결 전압 차이를 나타내지만, $CuGeO_3$/그래핀 전극은 100 사이클 동안 안정하고 일정한 종결 전압 차이를 나타낸다. 더욱이 도 14의 (c) 내지 (f)를 참고로, 충·방전 곡선 그래프 결과는 500 mA h/g의 용량에서 1 사이클과 100 사이클을 제외한 $CuGeO_3$/그래핀 전극이 다른 전극에 비해 안정적이고 과전압이 작음을 나타낸다. 과전압이 작을수록 방전 생성물의 가역적인 분해와 생성이 일어남을 의미하므로 과전압이 가장 작은 $CuGeO_3$/그래핀 전극은 리튬-공기 배터리의 공기극 촉매 후보군으로 우수하다고 판단할 수 있다.

[0119] 평가예 2: 표면 개질에 의한 $CuGeO_3$/그래핀 복합 촉매의 전기화학적 특성변화 평가

[0120] 수소 환원 열처리 공정을 통해 표면 개질을 유도해 표면 노출 원자의 원자가 비율을 조절하고 산소 공공 비율을 증가 시킨 Red-$CuGeO_3$/그래핀의 ORR 및 OER 평가를 진행하였다.

[0121] 도 15는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체의 ORR(a), ORR/OER(b), 및 Tafel 기울기(c) 평가 결과이다. 도 15의 (a) 내지 (b)에 따른 ORR 평가로서 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체가 앞선 3개의 촉매와 다르게 매우 높은 전류 밀도를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, OER 특성부분에서 $CuGeO_3$/그래핀보다 높은 전류 밀도를 나타내며, 이를 도 15의 (c)의 Tafel 기울기 곡선을 통해 알 수 있다. 기존 559 mV/dec의 값을 나타낸 $CuGeO_3$/그래핀 촉매보다 Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매가 더 낮은 507 mV/dec의 값을 나타내어 빠른 촉매 반응을 보인다.

[0123] 나아가 포텐셜에 따른 반응 전자수를 통해 ORR 평가를 진행하였다.

[0124] 도 16은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $CuGeO_3$/그래핀와 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합체의 포텐셜에 따른 반응전자수 평가 결과이다. $CuGeO_3$/그래핀과 다르게 Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매의 경우 0.05 V일 때 반응 전자 수 4개에 인접한 값을 나타낸다. 반응 전자 수 4개의 참여는 리튬-공기 배터리의 용량과 에너지 효율에 영향을 미친다. 이에 Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매는 반응 전자 수 4개의 우수한 초이온 전도성 이종계면 촉매에 적합하다고 판단된다.

[0126] Red-$CuGeO_3$/그래핀 촉매를 리튬-공기 배터리 공기극 촉매로 사용하여 성능을 평가하였다. 평가는 앞선 리튬-공기 배터리 평가와 동일한 조건에서 진행하였다.

[0127] 도 17은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 Red-$CuGeO_3$/그래핀 복합 촉매의 향상된 리튬-공기 배터리 특성 평가로서, 도 17의 (a)는 완전 충·방전 곡선을, (b)는 완전 방전 용량 사이클 곡선을, (c)는 충·방전 곡선을, (d)는 사이클 특성 평가 결과를 나타낸다.

[0128] Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극은 방전 전압 2.7 V 컷오프 평가에서 $CuGeO_3$/그래핀 전극 (6800 mA h/g)보다 높은 10030

mA h/g의 방전용량을 나타낸다. 그 후 방전 용량과 동일한 용량으로 충전 과정을 진행하였다. 이때 나타내는 과전압은 Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극의 경우 4.25 V로 $CuGeO_3$/그래핀의 4.35 V보다 낮다. 이러한 결과는 Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극이 방전 생성물인 Li_2O_2의 분해 속도를 효과적으로 향상시킬 수 있음을 보여준다.

[0129] 본 발명은 촉매의 이종계면 특성을 향상시키는 데 초점을 맞추고 있다. 도 17의 (b)는 빠른 충·방전 속도로 배터리를 가동할 시 미치는 영향을 분석한 결과를 나타낸다. 빠른 충·방전 속도로 가동이 된다면 이는 초이온 전도 및 전해질과의 이종계면에서 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상할 수 있다. Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극은 1000 mA/g의 전류 속도에서 40 사이클 동안 안정함을 보여준다. 초기 10 사이클 동안 8090 mA h/g의 이상의 용량으로 안정적인 충·방전 사이클링을 보여주며 그 이후 용량은 감소한다. 17 사이클 이후, 2000 mA h/g 보다 큰 일정한 충·방전 용량을 유지하는 것으로 보인다. $CuGeO_3$/그래핀 전극은 2000 mA h/g의 용량 범위 안에서 빠른 1000 mA/g의 전류 속도를 가할 시 오직 6 사이클만 유지하였다. 반면 Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극은 50 사이클까지 안정한 사이클을 보여준다. 이러한 앞선 결과들은 Red-$CuGeO_3$/그래핀 전극이 노출면 제어, 형상제어, 1D/2D 하이브리드 구조 효과, 표면 개질, 산소 공공 형성, 반응 전자 수에서 유리와 같은 이유로 초이온 전도성 및 이종계면 공정을 위한 고효율 촉매로 적합함을 나타낸다.

[0131] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

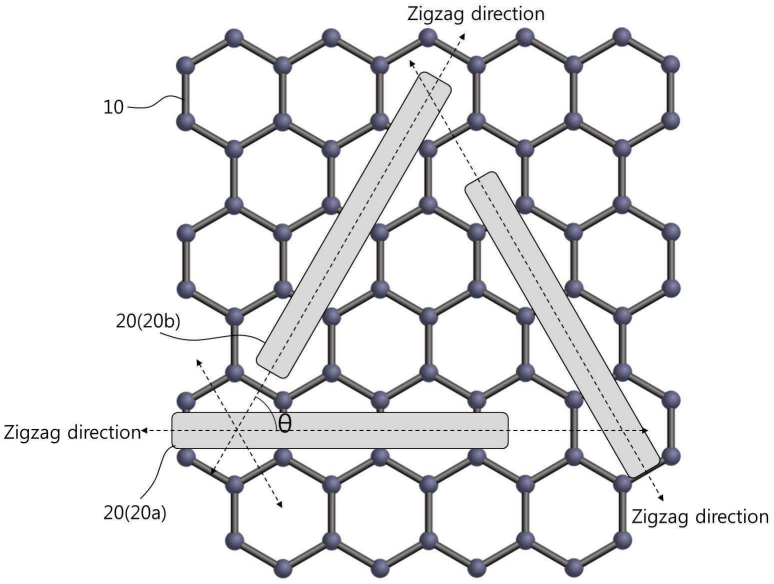
[0132] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

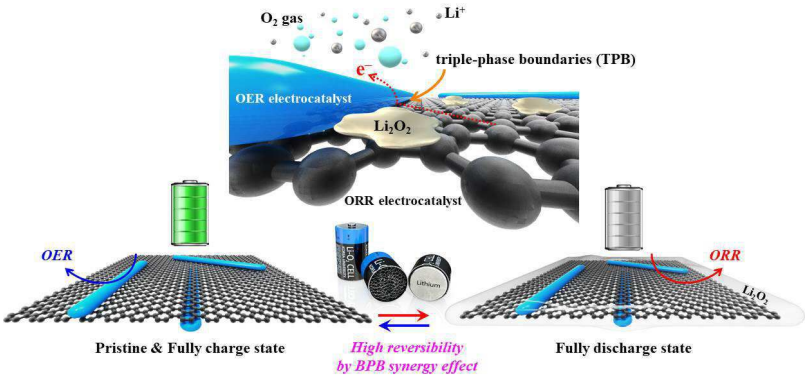
[0134] 10: 그래핀 시트 20: $CuGeO_3$ 나노와이어

도면

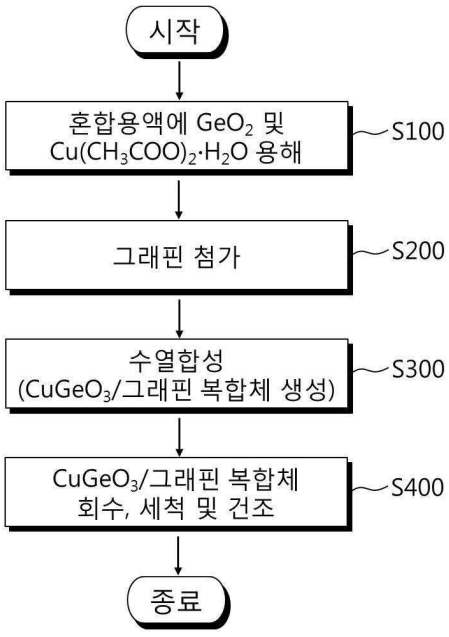
도면1



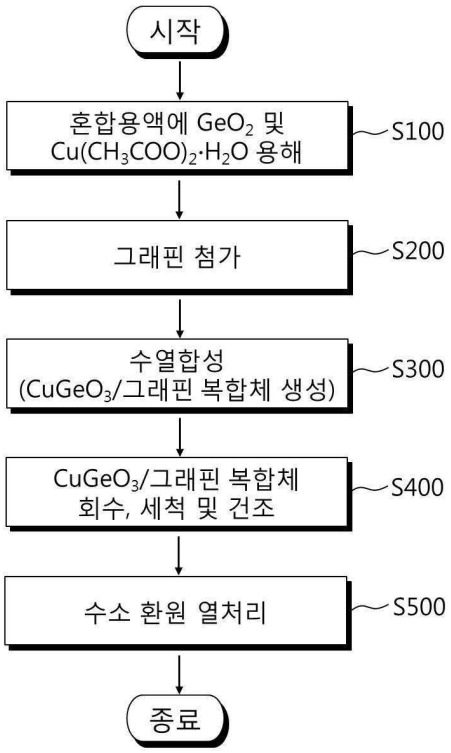
도면2


O2 gas
Li+
triple-phase boundaries (TPB)
e-
OER electrocatalyst
Li2O2
ORR electrocatalyst
OER
ORR
Li2O2
Pristine & Fully charge state
High reversibility
by BPB synergy effect
Fully discharge state

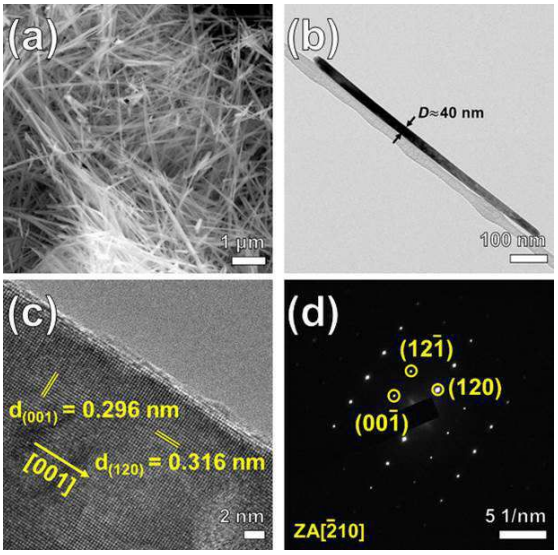
도면3


시작
혼합용액에 GeO2 및 Cu(CH3COO)2·H2O 용해
S100
그래핀 첨가
S200
수열합성 (CuGeO3/그래핀 복합체 생성)
S300
CuGeO3/그래핀 복합체 회수, 세척 및 건조
S400
종료

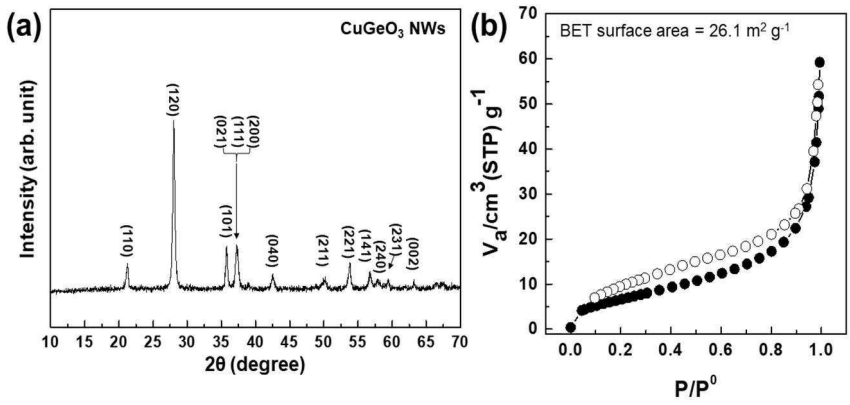
도면4


시작
혼합용액에 GeO_2 및 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 용해
S100
그래핀 첨가
S200
수열합성 ($CuGeO_3$/그래핀 복합체 생성)
S300
$CuGeO_3$/그래핀 복합체 회수, 세척 및 건조
S400
수소 환원 열처리
S500
종료

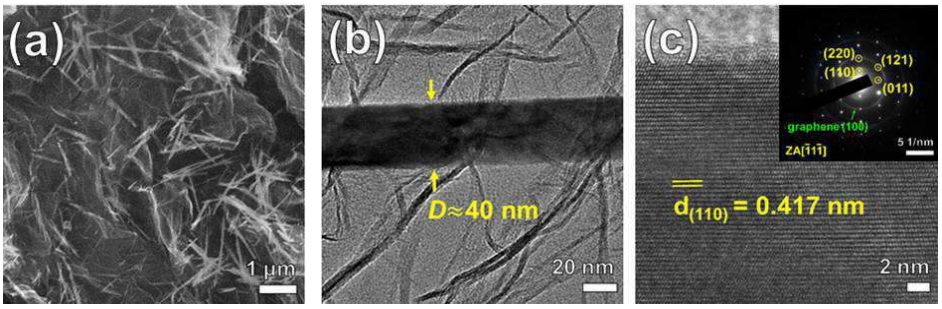
도면5


(a)
1 μm
(b)
D≈40 nm
100 nm
(c)
$d_{(001)}$ = 0.296 nm
[001]
$d_{(120)}$ = 0.316 nm
2 nm
(d)
(12$\bar{1}$)
(120)
(00$\bar{1}$)
ZA[$\bar{2}$10]
5 1/nm

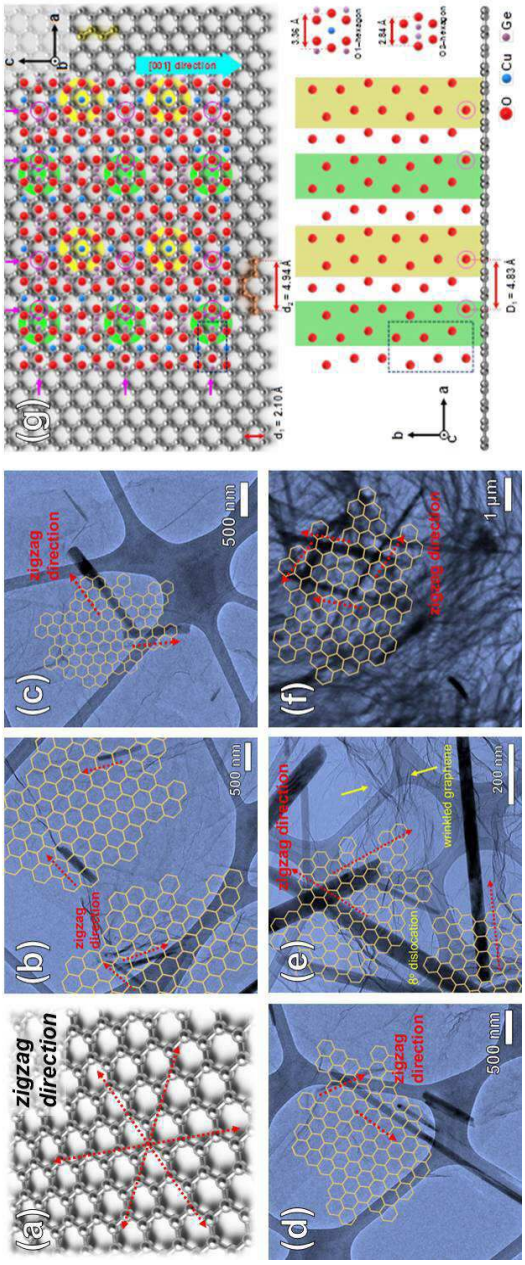
도면6


(a)
CuGeO3 NWs
Intensity (arb. unit)
(110)
(120)
(021)
(111)
(200)
(101)
(040)
(211)
(221)
(141)
(240)
(231)
(002)
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
2θ (degree)
(b)
BET surface area = 26.1 m2 g-1
Va/cm3(STP) g-1
0 10 20 30 40 50 60 70
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
P/P0

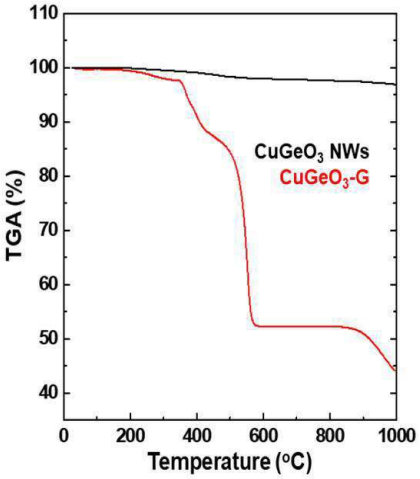
도면7


(a)
1 μm
(b)
D≈40 nm
20 nm
(c)
(220)
(110)
(121)
(011)
graphene(100)
ZA[111]
5 1/nm
d(110) = 0.417 nm
2 nm

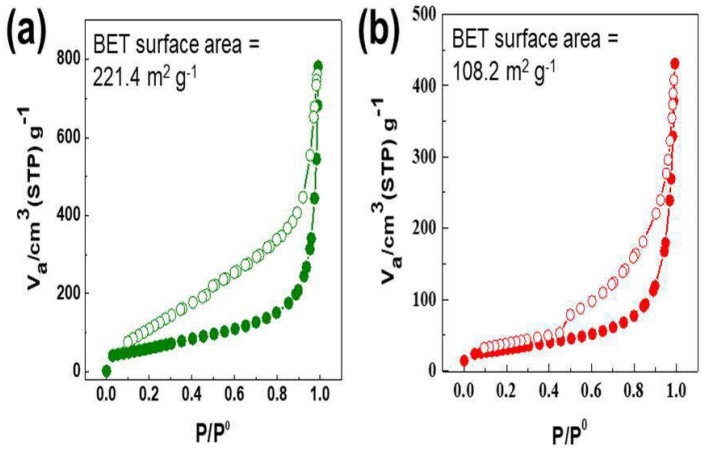
도면8


(a)
zigzag direction
(b)
zigzag direction
500 nm
(c)
zigzag direction
500 nm
(d)
zigzag direction
500 nm
(e)
zigzag direction
8° dislocation
wrinkled graphene
200 nm
(f)
zigzag direction
1 μm
(g)
[001] direction
d1 = 2.10 Å
d2 = 4.94 Å
D1 = 4.83 Å
2.36 Å
2.84 Å
O
Cu
Ge

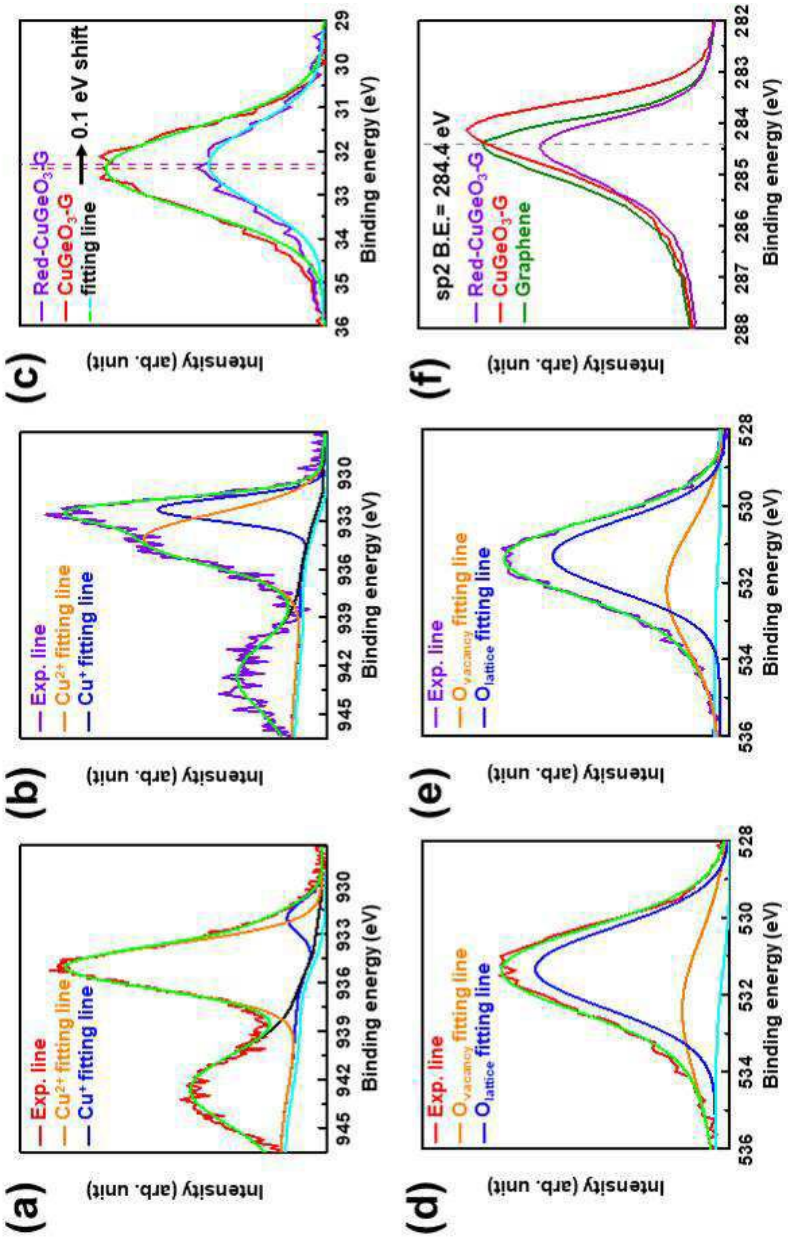
도면9


110
100
90
80
70
60
50
40
TGA (%)
0
200
400
600
800
1000
Temperature (°C)
CuGeO3 NWs
CuGeO3-G

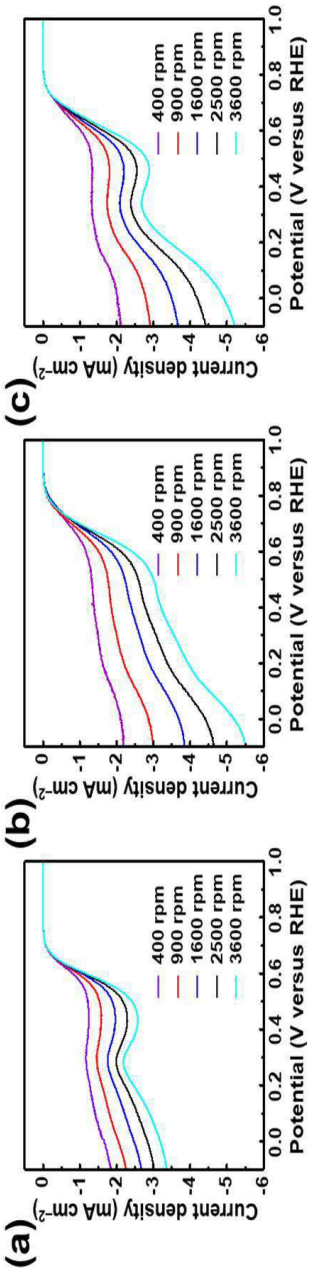
도면10


(a)
BET surface area =
221.4 m2 g-1
Va/cm3(STP) g-1
P/P0
(b)
BET surface area =
108.2 m2 g-1
Va/cm3(STP) g-1
P/P0

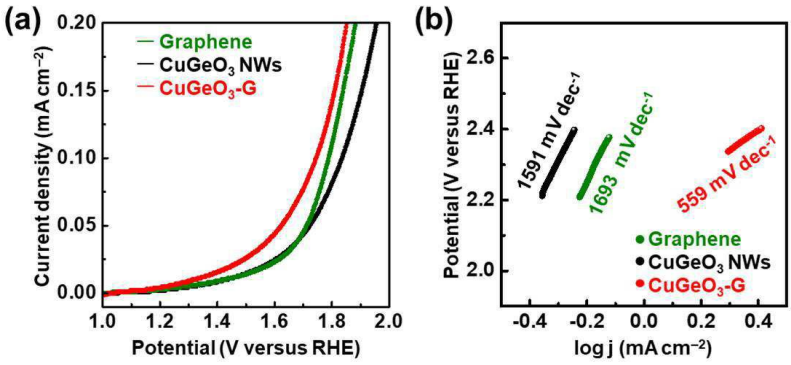
도면11


(a)
Exp. line
Cu2+ fitting line
Cu+ fitting line
Intensity (arb. unit)
945 942 939 936 933 930
Binding energy (eV)
(b)
Exp. line
Cu2+ fitting line
Cu+ fitting line
Intensity (arb. unit)
945 942 939 936 933 930
Binding energy (eV)
(c)
Red-CuGeO3-G
CuGeO3-G
fitting line
0.1 eV shift
Intensity (arb. unit)
36 35 34 33 32 31 30 29
Binding energy (eV)
(d)
Exp. line
O vacancy fitting line
O lattice fitting line
Intensity (arb. unit)
536 534 532 530 528
Binding energy (eV)
(e)
Exp. line
O vacancy fitting line
O lattice fitting line
Intensity (arb. unit)
536 534 532 530 528
Binding energy (eV)
(f)
sp2 B.E.= 284.4 eV
Red-CuGeO3-G
CuGeO3-G
Graphene
Intensity (arb. unit)
288 287 286 285 284 283 282
Binding energy (eV)

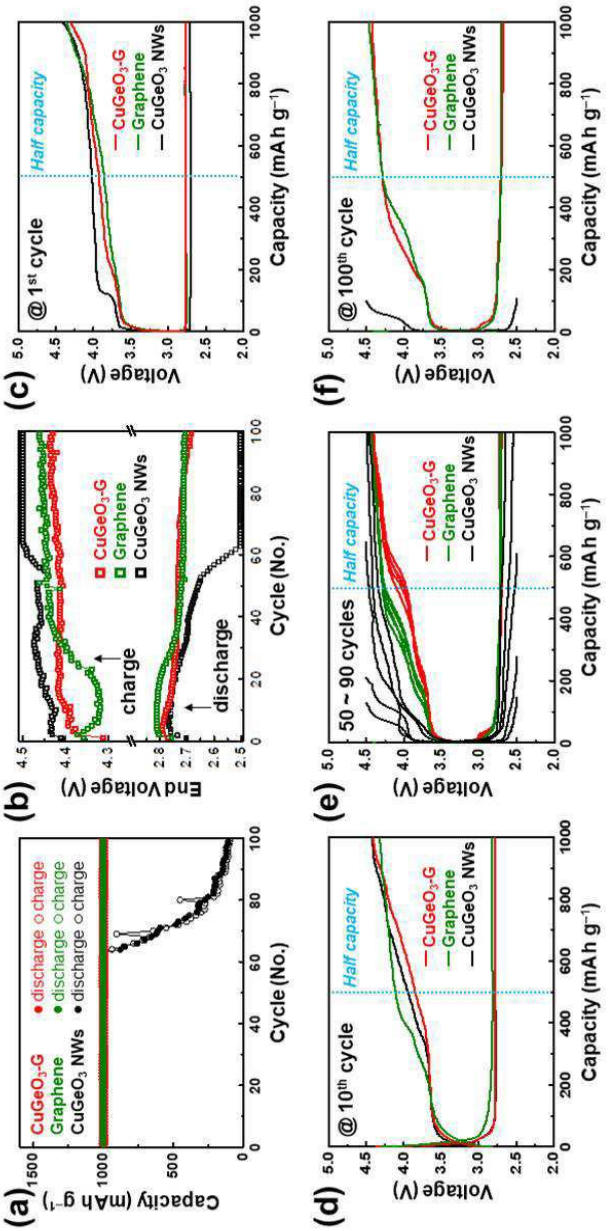
도면12


(a)
(b)
(c)
Current density (mA cm⁻²)
Potential (V versus RHE)
400 rpm
900 rpm
1600 rpm
2500 rpm
3600 rpm

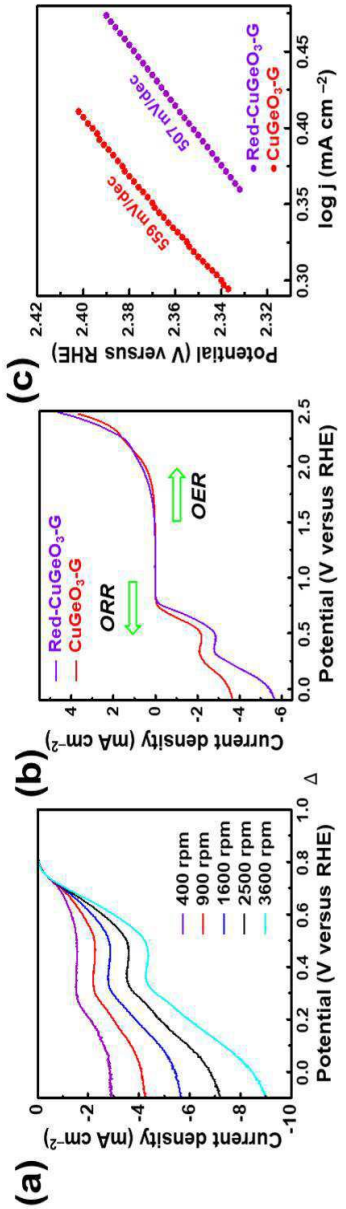
도면13


(a)
Graphene
CuGeO3 NWs
CuGeO3-G
Current density (mA cm⁻²)
Potential (V versus RHE)
(b)
1591 mV dec⁻¹
1693 mV dec⁻¹
559 mV dec⁻¹
Graphene
CuGeO3 NWs
CuGeO3-G
Potential (V versus RHE)
log j (mA cm⁻²)

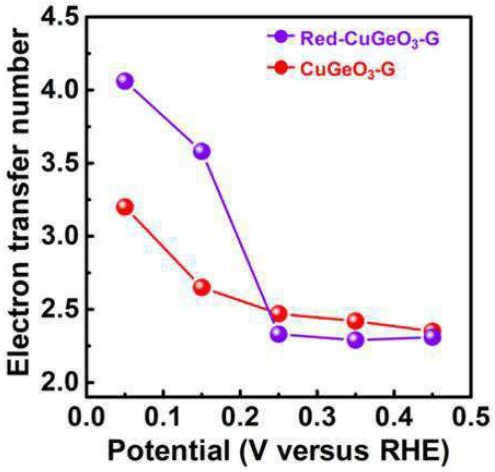
도면14


(a)
Capacity (mAh g⁻¹)
Cycle (No.)
CuGeO3-G
Graphene
CuGeO3 NWs
• discharge ○ charge
(b)
End Voltage (V)
Cycle (No.)
charge
discharge
CuGeO3-G
Graphene
CuGeO3 NWs
(c)
@ 1st cycle
Half capacity
Voltage (V)
Capacity (mA h g⁻¹)
(d)
@ 10th cycle
(e)
50 ~ 90 cycles
(f)
@ 100th cycle

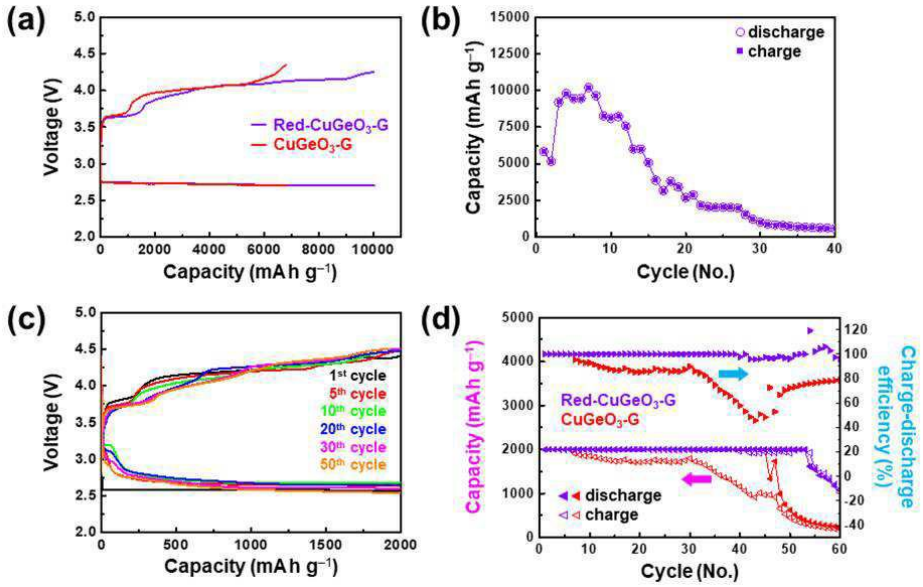
도면15


(a)
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V versus RHE)
400 rpm
900 rpm
1600 rpm
2500 rpm
3600 rpm
(b)
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V versus RHE)
Red-CuGeO$_3$-G
CuGeO$_3$-G
ORR
OER
(c)
Potential (V versus RHE)
log j (mA cm^{-2})
559 mV/dec
507 mV/dec
Red-CuGeO$_3$-G
CuGeO$_3$-G

도면16


Red-CuGeO3-G
CuGeO3-G
Electron transfer number
Potential (V versus RHE)

도면17


(a)
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
Red-CuGeO3-G
CuGeO3-G
(b)
discharge
charge
Capacity (mAh g−1)
Cycle (No.)
(c)
1st cycle
5th cycle
10th cycle
20th cycle
30th cycle
50th cycle
Voltage (V)
Capacity (mAh g−1)
(d)
Red-CuGeO3-G
CuGeO3-G
discharge
charge
Capacity (mAh g−1)
Charge-discharge efficiency (%)
Cycle (No.)