



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월31일
(11) 등록번호 10-1721968
(24) 등록일자 2017년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/96 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/96 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0183830
(22) 출원일자 2015년12월22일
심사청구일자 2015년12월22일
(56) 선행기술조사문헌
CARBON, VOL. 60, PP. 109-116
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
지야우딘 칸
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

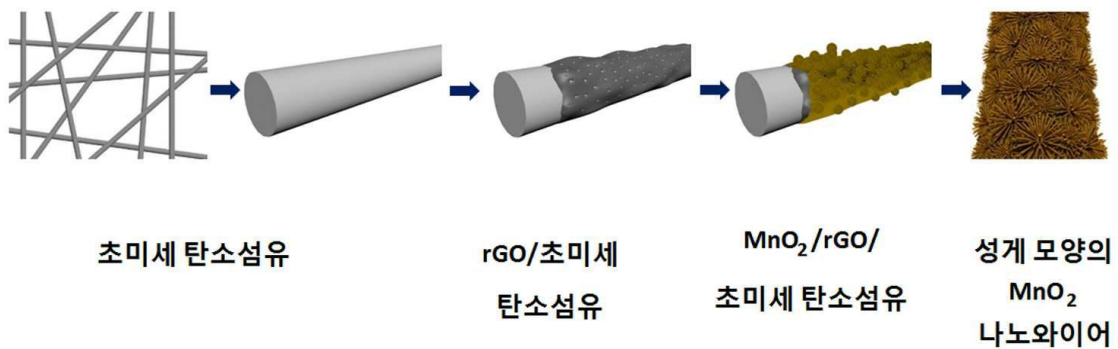
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 성게 모양의 MnO_2 를 포함하는 계층적 구조의 재료, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 공기극 및 금속-공기 전지

(57) 요약

환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유, 및 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유의 표면에 위치하는 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 포함하는 재료, 상기 재료의 제조 방법, 상기 재료를 포함하는 금속-공기 전지의 공기극, 및 상기 공기극을 포함하는 금속-공기 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0002 (2013.01)

H01M 2300/0017 (2013.01)

Y02E 60/128 (2013.01)

(72) 발명자

박승영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김영식

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(56) 선행기술조사문헌

ELECTROCHIMICA ACTA VOL. 69 PP. 112-119

J. Phys. Chem. C, 116, pp. 5420-5426

KR1020140056544 A

KR1020140056544 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711028935

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 생체모사 마이크로/나노 구조 신축성 촉각감지 인공전자피부 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.09.01~2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

초미세 탄소섬유 (carbon microfiber), 환원된 산화그래핀(rGO), 및 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 포함하는 계층적(hierarchical) 구조의 재료이되,

상기 계층적(hierarchical) 구조는,

상기 초미세 탄소섬유 (carbon microfiber)가 상기 환원된 산화그래핀(rGO)로 코팅되고,

상기 환원된 산화그래핀(rGO)이 코팅된 초미세섬유가 상기 성게 모양의 마이크로스피어(microspheres)로 코팅되고,

상기 성게 모양의 마이크로스피어는 방사상으로 정렬되어 있는 MnO_2 나노와이어로 구성되는 것인,

재료.

청구항 2

제1항에서,

상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 바인더 없이 상기 환원된 산화그래핀에 직접 연결되어 있는 것인 재료.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에서,

상기 마이크로스피어의 평균 직경은 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 인 재료.

청구항 5

제1항에서,

상기 MnO_2 나노와이어의 단면의 평균 직경은 5 nm 내지 50 nm인 재료.

청구항 6

제1항에서,

상기 환원된 산화그래핀은 다공성인 재료.

청구항 7

제1항에서,

상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 알파상의 MnO_2 ($\alpha\text{-MnO}_2$) 나노와이어인 재료.

청구항 8

제1항에서,

상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 V-타입의 채널을 형성하는 것인 재료.

청구항 9

제1항에서,

상기 재료의 BET 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 재료.

청구항 10

초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계, 및

환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계를 포함하되,

상기 초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계는, 산화그래핀 분산액에 에칭 입자를 첨가하는 단계, 제조된 혼합액에 초미세 탄소섬유를 첨가하여 열처리하는 단계, 및 상기 에칭 입자를 에칭하는 단계를 포함하고,

상기 제조된 혼합액에 초미세 탄소섬유를 첨가하여 열처리하는 단계에서, MnO_2 나노결정체의 버블-템플릿 집합체가 구형으로 형성된 후, 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 MnO_2 나노와이어가 방사상으로 성장하는 것인,

는 재료의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에서,

상기 에칭 입자는 폴리스티렌, 실리카, 또는 이들의 조합을 포함하는 재료의 제조 방법.

청구항 13

제10항에서,

상기 열처리는 100°C 내지 200°C 에서 6시간 내지 24시간 동안 하는 것인 재료의 제조 방법.

청구항 14

제10항에서,

상기 에칭 입자를 에칭하는 단계는 코팅된 초미세 탄소섬유를 에칭 용액에 담그는 단계를 포함하고,

상기 에칭 용액은 톨루엔(toluene), 아세톤(acetone), 벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 자일렌(xylene), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 재료의 제조 방법.

청구항 15

제10항에서,

상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계는 수열 합성 방법에 의한 것인 재료의 제조 방법.

청구항 16

제10항에서,

상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계는

KMnO_4 를 포함하는 용액에 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유를 담그는 단계, 및 열처리 단계를 포함하는 재료의 제조 방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 열처리는 100℃ 내지 200℃에서 12시간 내지 48시간 동안 하는 것인 재료의 제조 방법.

청구항 18

제1항, 제2항, 및 제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 재료를 포함하는 금속-공기 전지의 공기극.

청구항 19

제18항의 공기극,

상기 공기극과 접촉하는 수계 전해질,

알칼리 금속을 포함하는 음극,

상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질, 및

상기 공기극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 금속-공기 전지.

청구항 20

제19항에서,

상기 금속-공기 전지는 이차 수계 Na-O₂ 전지인 금속-공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 성계 모양의 MnO₂를 포함하는 계층적 구조의 재료, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 공기극 및 금속-공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장장치는 에너지 의존적 사회에서 매우 중요한 역할을 한다. 가장 광범위하게 사용되는 에너지 저장장치인 리튬 이온 배터리(LIBs)는 휴대폰, 카메라 및 랩탑 컴퓨터 등 휴대용 전자기기 시장에서 광범위하게 사용되고 있으며, 전기자동차 및 하이브리드 전기 자동차용 에너지 저장장치로도 사용될 수 있다. 그러나 리튬 이온 배터리의 용량은 100 내지 200 Whkg⁻¹으로 가솔린계 자동차에서 요구되는 용량보다 3배 내지 10배 가량 낮다. 한편 리튬-공기 배터리(LABs)는 약 5200 Whkg⁻¹의 용량을 가져 고에너지 장치에 사용될 수 있으나, 낮은 리튬의 양, 열악한 사이클 안정성 및 높은 과전압 때문에 실용적이지 않다. 따라서 리튬계 배터리를 대체할 수 있는 경제적이고 휴대가 간편하며 안전한 새로운 종류의 에너지 저장장치의 개발이 필요하다.

[0003] 나트륨-공기 배터리는 이론적 용량이 1683 Whkg⁻¹으로 고용량이고 경제적이며 친환경적인 새로운 유형의 에너지 저장장치이다. 또한 나트륨계 시스템 내에서 수계 환경, 비수계 환경 및 고체 전해질 내에서 높은 이온전도성을 가진다. 전형적인 나트륨-공기 배터리는 음극인 금속 나트륨 및 공기극인 고다공성 전극으로 구성되고, 상기 음극 및 공기극은 세퍼레이터에 의해 분리되며 전해질에 함침되어있다.

[0004] 이전 보고들에 따르면, 재충전 가능한 배터리는 전기촉매로 알려진 공기극의 선택 및 증착에 따라 디자인될 수 있다. 상기 전기촉매는 배터리가 방전되는 동안 산소환원반응(ORR)을 통해 산소를 소비한다. 반면 충전 시에 고전압에서 산소발생반응(OER)을 통해 산소를 발생시킨다. Pt, Pd, Ru, Au 및 Ag와 같은 신규한 금속들은 훌륭한 촉매 활성을 가지나, 저용량 및 고비용에 의해 휴대용으로 사용하기 어려워 실용화되지 못하였다. 최근 들어서는 경제적인 MnO₂, Co₃O₄ 및 Fe₃O₄ 등의 전이금속 산화물 촉매 등에 연구가 집중되고 있다. 이들 중 MnO₂가 훌륭한 촉매 활성을 가지기 때문에 전기촉매로서 매력적이다. 또한, 상기 MnO₂는 금속-공기 배터리의 다른 모폴로지를 디자인하는데 최적화될 수 있다.

[0005] 한편 그래핀과 그 유도체는 높은 전기 전도도와 빠른 전하 수송력, 높은 비표면적 등으로 인해 훌륭한 촉매로 인정되고 있다. 또한 그래핀은 전기화학적 안정성이 높기 때문에 다른 촉매의 보조제로도 사용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전하의 이동을 유리하게 하고 전해질의 확산, 산소의 확산 및 전자의 이동 등에 탁월한 소재와 이의 제조 방법을 제공하고, 재충전성과 전기화학적 특성이 뛰어나고 단단하고 저비용 고효율인 전극 및 금속-공기 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유, 및 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유의 표면에 위치하는 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 포함하는 재료를 제공한다.

[0008] 상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 바인더 없이 상기 환원된 산화그래핀에 직접 연결되어 있는 것일 수 있다.

[0009] 구체적으로, 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유는 성게 모양의 마이크로스피어로 코팅되어 있고 상기 성게 모양의 마이크로스피어는 방사상으로 정렬되어 있는 MnO_2 나노와이어로 구성되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 마이크로스피어의 평균 직경은 $1\mu m$ 내지 $15\mu m$ 일 수 있다.

[0011] 상기 MnO_2 나노와이어의 단면의 평균 직경은 5 nm 내지 50 nm일 수 있다.

[0012] 상기 환원된 산화그래핀은 다공성일 수 있다.

[0013] 상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 알파상의 MnO_2 ($\alpha-MnO_2$) 나노와이어일 수 있다.

[0014] 상기 성게 모양의 MnO_2 나노와이어는 V-타입의 채널을 형성하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 재료의 BET 비표면적은 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계, 및 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계를 포함하는 재료의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 상기 초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계는 산화그래핀 분산액에 에칭 입자를 첨가하는 단계, 제조된 혼합액에 초미세 탄소섬유를 첨가하여 열처리하는 단계, 및 상기 에칭 입자를 에칭하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 에칭 입자는 폴리스티렌, 실리카, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 열처리는 100°C 내지 200°C 에서 6시간 내지 24시간 동안 하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 에칭 입자를 에칭하는 단계는 코팅된 초미세 탄소섬유를 에칭 용액에 담그는 단계를 포함하고, 상기 에칭 용액은 톨루엔(toluene), 아세톤(acetone), 벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 자일렌(xylene), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계는 수열 합성 방법에 의한 것일 수 있다.

[0022] 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계는 $KMnO_4$ 를 포함하는 용액에 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유를 담그는 단계, 및 열처리 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 열처리는 100°C 내지 200°C 에서 12시간 내지 48시간 동안 하는 것일 수 있다.

- [0024] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 재료를 포함하는 금속-공기 전지의 공기극을 제공한다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 공기극, 상기 공기극과 접촉하는 수계 전해질, 알칼리 금속을 포함하는 음극, 상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 금속-공기 전지를 제공한다.
- [0026] 상기 금속-공기 전지는 이차 수계 Na-O₂ 전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 일 구현예에 따른 성게 모양의 MnO₂를 포함하는 계층적 구조의 재료는 전지에서 전하의 수송을 유리하게 하고 전지의 내구성 및 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 재료를 포함하는 공기극 및 금속-공기 전지는 재충전성이 뛰어나고 단단하며 전기화학적 성질이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양 MnO₂ 나노와이어가 형성된 재료의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2 내지 도 5는 실시예에서 제조한 재료에 대한 스캐닝 전자 현미경 분석 (SEM) 사진이다.
- 도 6 및 도 7은 실시예에서 제조한 재료에 대한 투과 전자 현미경 분석 (TEM) 사진이다.
- 도 8은 MnO₂ 나노와이어의 원소 맵핑 사진이다.
- 도 9는 실시예의 재료에 대한 엑스선 회절 분석 (XRD) 결과이다.
- 도 10은 실시예의 재료에 대한 라만 스펙트럼이다.
- 도 11은 실시예의 재료에 대한 엑스선 광전자 분광 분석 (XPS) 결과이다.
- 도 12는 실시예 및 비교예 전지에 대한 회전 링-디스크 전극 분석법에 따른 디스크 전극의 산소환원반응 분극 곡선이고, 도 13은 산소발생반응 분극 곡선이다.
- 도 14는 실시예의 나트륨-공기 전지와 Pt/C 공기극을 적용한 전지의 정전류 충방전 프로파일이다.
- 도 15는 실시예의 MGC 전극의 재충전 성능을 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유, 카본 블랙, 및 초미세 탄소섬유 전극의 경우와 비교한 그래프이다.
- 도 16은 실시예의 전지에 대한 율특성 (rate capability)을 평가한 그래프이다.
- 도 17은 전지 수행 메커니즘을 간략하게 나타낸 도면이다.
- 도 18은 성게 모양의 MnO₂를 적용한 전지와 플레이크 모양의 MnO₂를 적용한 경우의 성능을 비교한 그래프이다.
- 도 19는 실시예 전지의 사이클에 따른 충방전 프로파일이다.
- 도 20은 실시예 전지의 충방전 사이의 전위 차를 나타낸 그래프이다.
- 도 21은 실시예 전극에 대한 20 사이클 후의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에서는 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)이 코팅된 초미세 탄소섬유(carbon microfiber), 및 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유의 표면에 위치하는 성게 모양의 MnO₂ 나노와이어(nanowires)를 포함하는 계층적(hierarchical) 구조의 재료(즉, Urchin shaped MnO₂ nanowires on rGO coated carbon microfiber; 이하 MGC로 표기)를 제공한다.
- [0031] 일반적으로 전지의 전극에서 활물질과 집전체의 접착을 위해 바인더가 사용되는데, 이러한 바인더는 이온과 전

지의 이동을 방해하여 전극 분극 현상을 유발하고 과전압을 높이며 재충전 효율을 떨어트리게 된다. 또한 바인더를 첨가할 경우 전극의 무게가 증가하고, 제조과정에서 재료들을 혼합하는 과정이 추가된다.

[0032] 반면 일 구현예에 따른 상기 성계 모양의 MnO_2 나노와이어는 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에서 직접 성장한 것으로, 상기 성계 모양의 MnO_2 나노와이어는 별도의 바인더 없이 상기 환원된 산화그래핀에 직접 연결된 것일 수 있다. 이에 따라 상기 MnO_2 나노와이어, 환원된 산화그래핀 및 초미세 탄소섬유 사이에 높은 전기적 접촉이 형성될 수 있고, 상기 재료는 효과적인 이온과 전자 수송을 유도할 수 있다. 또한 상기 재료는 전지의 전극에 사용될 경우 단단한 전지의 제조 및 전지의 뛰어난 재충전성(rechargeability)과 사이클 안정성 등에 기여할 수 있다. 또한 상기 재료는 계층적 구조를 가지고 있어, 전지에서 전해질과 공기가 효과적으로 확산될 수 있도록 통로를 제공할 수 있다. 그리고 상기 재료는 성계 모양의 MnO_2 나노와이어로 인해 넓은 활성 부위(active sites)를 가지고, 환원된 산화그래핀으로 인해 높은 전도성을 가진다. 상기 초미세 탄소섬유는 다른 집전체 (예를 들어 니켈 폼, 구리 호일, 알루미늄 호일, 티타늄 메쉬 등)에 비하여 경제적이고 가벼우며 높은 다공성을 가지는 이점이 있다.

[0033] 상기 재료의 계층적 구조를 구체적으로 설명하면, 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유는 성계 모양의 마이크로스피어(microspheres)로 코팅되어 있고, 상기 성계 모양의 마이크로스피어는 방사상으로 정렬되어 있는 MnO_2 나노와이어로 구성될 수 있다. 도 2 내지 도 5는 후술할 실시예에서 제조한 재료에 대한 SEM 사진으로, 상기 재료의 계층적 모습을 잘 보여주고있다. 도 2는 초미세 탄소섬유의 초극세사 네트워크를 보여주며, 도 3은 초극세사 상의 성계 모양 마이크로스피어 (microspheres)를 보여주고, 도 4 및 도 5는 상기 마이크로스피어에 있는 MnO_2 나노와이어를 보여준다.

[0034] 상기 마이크로스피어의 평균 직경은 $1\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, 구체적으로 $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $1\mu\text{m}$, 또는 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이 경우 상기 재료는 전극으로 사용될 경우 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0035] 상기 MnO_2 나노와이어의 단면의 평균 직경은 5 nm 내지 50 nm, 구체적으로 10 nm 내지 50 nm, 15 nm 내지 50 nm, 20 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 45 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 35 nm, 5 nm 내지 30 nm, 또는 5 nm 내지 25 nm 등일 수 있다. 이 경우 상기 재료는 전극으로 사용될 경우 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0036] 상기 초미세 탄소섬유에 코팅된 환원된 산화그래핀은 다공성(porous)이고 결함(defect)을 가진 것일 수 있다. 이러한 환원된 산화그래핀은 MnO_2 나노와이어가 성장하는데 중요한 역할을 한다.

[0037] 상기 성계 모양의 MnO_2 는 성계 형상을 하고 있는 방사상으로 정렬된 고결정의 $\alpha\text{-MnO}_2$ 일 수 있다. 성계 형상으로 인하여 MnO_2 나노와이어는 연속적인 V-타입 채널을 만들 수 있고 이는 활성 부위에 완전히 노출된다. V-타입 채널은 전지에서 전해질의 확산 및 공기극과 전해질의 원활한 접촉을 돕고 금속 이온과 전자의 이동을 촉진할 수 있다. 나아가 나노와이어 형상은 산화환원 과정에서 확산되어야 하는 금속 이온과의 거리를 좁혀주고 전극 분극을 감소시킬 수 있다. 이와 동시에 고결정의 MnO_2 나노와이어는 O_2 의 확산과 전자의 이동에 잘 노출되어 산소환원과정을 훌륭히 도와줄 수 있다. 이로 인해 상기 재료를 적용한 전지는 뛰어난 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0038] 한편, 상기 재료의 BET 비표면적은 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30\text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $25\text{ m}^2/\text{g}$, $15\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $30\text{ m}^2/\text{g}$, $15\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $25\text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이 경우 상기 재료는 전극으로 사용될 경우 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계, 및 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성계 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계를 포함하는 재료의 제조 방법을 제공한다.

[0040] 상기 제조 방법을 통하여 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성계 모양의 MnO_2 나노와이어가 형성된 재료를 제조할 수 있다. 상기 재료는 전지의 전극으로 사용될 수 있는데, 상기 제조 방법에 의하면 별도의 바인더를 첨가하여 혼합하는 과정이 필요 없다. 이는 슬러리를 만들어서 제조하는 기존의 블레이드 코팅법이나 기계적 프레스 방법과는 전혀 다른 획기적인 방법이다.

- [0041] 첫 번째 단계인 상기 초미세 탄소섬유에 환원된 산화그래핀을 코팅하는 단계는 산화그래핀 분산액에 초미세 탄소섬유를 첨가하여 열처리하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0042] 구체적으로 상기 첫 번째 단계는 산화그래핀 분산액에 에칭 (etching; 식각) 입자를 첨가하는 단계, 제조된 혼합액에 초미세 탄소섬유를 첨가하여 열처리하는 단계, 및 상기 에칭 입자를 에칭하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 에칭 입자가 에칭되면서 초미세 탄소섬유의 표면에 다공성이고 결합이 생긴 환원된 산화그래핀이 형성된다. 이러한 환원된 산화그래핀은 MnO_2 나노와이어가 그래핀 표면에서 성장하는데 중요한 역할을 한다. MnO_2 나노와이어의 성장 메커니즘은 후술할 실시예에서 자세히 설명하겠다.
- [0044] 상기 에칭 입자는 폴리스티렌(polystyrene nanoparticles), 실리카 (silica particles), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0045] 상기 열처리는 $100^{\circ}C$ 내지 $200^{\circ}C$ 에서 할 수 있고, 구체적으로 $110^{\circ}C$ 이상, $120^{\circ}C$ 이상, $130^{\circ}C$ 이상, 또는 $140^{\circ}C$ 이상의 온도에서 할 수 있으며 $190^{\circ}C$ 이하, 또는 $180^{\circ}C$ 이하의 온도에서 할 수 있다. 또한 상기 열처리는 6시간 내지 24시간 동안하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 재료의 제조 방법은 상기 열처리하는 단계 이후에 세척 단계 및/또는 건조 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 에칭 입자를 에칭하는 단계는 코팅된 초미세 탄소섬유를 에칭 용액에 담그는 단계를 포함할 수 있다. 상기 에칭 용액은 구체적으로 톨루엔(toluene), 아세톤(acetone), 벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethylbenzene), 자일렌(xylene), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0048] 두 번째 단계인 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에 성게 모양의 MnO_2 나노와이어를 형성하는 단계는 수열 합성 방법에 의한 것일 수 있다. 구체적으로, 두 번째 단계는 $KMnO_4$ 를 포함하는 용액에 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유를 담그는 단계, 및 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 열처리는 $100^{\circ}C$ 내지 $200^{\circ}C$ 에서 할 수 있으며, 구체적으로 $110^{\circ}C$ 이상, 또는 $120^{\circ}C$ 이상의 온도에서 할 수 있고, $190^{\circ}C$ 이하, $180^{\circ}C$ 이하, $170^{\circ}C$ 이하, $160^{\circ}C$ 이하의 온도에서 할 수 있다. 또한 상기 열처리는 12시간 내지 48시간 동안 하는 것일 수 있다. 이러한 열처리 온도와 시간은 성게 모양의 MnO_2 나노와이어가 균일하게 형성되는 데 중요한 역할을 한다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 재료를 포함하는 금속-공기 전지의 공기극을 제공한다. 상기 재료는 추가적인 바인더나 전도체 없이 금속-공기 전지의 공기극으로 사용 가능하다. 이 경우 상기 공기극은 MnO_2 , 그래핀 및 전도성 카본 페이퍼 사이에 높은 전기적 접촉이 형성되어 있고 단단하여 이를 적용한 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있고 뛰어난 재충전성을 확보할 수 있다. 이와 같이 튼튼하고 바인더가 필요없으며 (binder-free) 고성능을 발휘하는 상기 전극은 슈퍼커패시터, 금속-이온 전지, 금속-공기 전지, 연료 전지 등 저비용 고용량의 에너지 저장 기기에 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 공기극, 상기 공기극과 접촉하는 수계 전해질, 알칼리 금속을 포함하는 음극, 상기 음극과 접촉하는 비수계 전해질, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 금속-공기 전지를 제공한다.
- [0052] 상기 금속-공기 전지는 수계 전지일 수 있으며, 재충전 가능한 이차 전지일 수 있다. 일 예로 상기 금속-공기 전지는 나트륨-공기 전지일 수 있으며, 구체적으로 이차 수계 나트륨-공기 전지일 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따른 금속-공기 전지는 재충전성이 매우 우수하고 수명 특성 등 전기화학적 특성이 뛰어나다. 또한 상기 전기는 저비용 고용량의 실용적인 에너지 저장 장치로, 전기 자동차와 하이브리드 전기 자동차 등에 사용될 수 있다.
- [0054] **[실시예]**
- [0055] 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상의 성게 모양 $\alpha-MnO_2$ 은 일 예로 다음과 같이 합성할 수 있다. 도 1에 개략적인 제조 과정을 나타내었다.
- [0056] **(1) 제1단계: 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유의 제조**

[0057] 수정된 허머스 방법 (modified Hummers method)을 통해 산화그래핀 (Graphene oxide; GO)을 제조하였다. 0.05g의 GO를 초음파 처리를 통해 10mL의 물에 분산시킨 후 500 μ L의 폴리스티렌 용액 (Polysciences Inc.)을 첨가하였고 1시간 동안 초음파 처리를 계속하였다. 상기 용액 2mL를 피라나(piranha) 처리된 2 x 2 초미세 탄소섬유 (JNT20, JNTG Co., Ltd. Korea)가 있는 테플론 코팅된 스테인리스스틸 오토클레이브로 옮겼다. 전체 반응 혼합물을 30분 동안 초음파 처리하였고 뜨거운 공기 오븐으로 옮겨 160 $^{\circ}$ C에서 12시간 동안 열처리하였다. 반응 후 오토클레이브를 실온으로 자연적으로 식힌 후 초미세 탄소섬유를 꺼냈다. 상기 카본 페이퍼를 불순물 제거를 위해 물과 에탄올로 세척하고 오븐에서 4시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 건조하였다. 건조 후 폴리스티렌을 에칭하기 위해 상기 초미세 탄소섬유를 톨루엔 용액에 담갔고 다시 건조하였다.

[0058] **(2) 제2단계: 환원된 산화그래핀 코팅된 초미세 탄소섬유 상의 성게 모양 α - MnO_2 의 제조**

[0059] 1.5 mmol KMnO_4 (Sigma Aldrich)를 2.5 mmol의 농축 HCl (DaeJung Chemicals, Korea)과 15 mL 증류수에 용해시켰다. 보라색 용액이 형성될 때까지 상기 혼합물을 몇 분 동안 격렬히 섞었다. 앞서 만든 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유를 상기 용액에 담갔고 전체 반응 혼합물을 테플론 코팅된 스테인리스스틸 오토클레이브로 옮겨 뜨거운 공기 오븐에서 4시간 동안 90 $^{\circ}$ C에서 열처리하였다. 그 뒤에 오븐 온도를 140 $^{\circ}$ C로 올려 24시간 동안 유지했다. 반응 후, 오토클레이브를 실온으로 자연적으로 식힌 후 초미세 탄소섬유를 꺼냈다. 상기 카본 페이퍼를 불순물 제거를 위해 물과 에탄올로 여러번 세척하고 오븐에서 3시간 동안 60 $^{\circ}$ C에서 건조하였다.

[0060] **(3) 재료의 합성 메커니즘**

[0061] 구체적으로, 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유 상에서 성게 모양의 MnO_2 가 성장하는 메커니즘은 MnO_2 나노결정체의 버블-템플릿 집합체가 구형으로 형성된 후 MnO_2 나노와이어가 방사상으로 성장하는 과정으로 설명될 수 있다. 상기 환원된 산화그래핀은 표면에 환원되지 않은 부분을 가지고 있고, 환원된 산화그래핀 시트 상의 환원되지 않은 작용기는 용액 내에서 CO_2 , CO , 및 H_2 등의 가스를 만든다. 만들어진 가스 버블은 그래핀 표면의 결함 부분에 붙잡히게 되고, 액체/기체 경계면에서 계면 에너지를 최소화한 결과로 MnO_2 나노결정체의 집합체가 유도된다. 이러한 집합체 형성과정은 KMnO_4 이 MnO_2 나노결정체로 환원되는 수열합성 과정 동안 일어난다. 그 다음, 구형으로 집합된 MnO_2 나노결정체는 특성 조건에서 방사상의 나노와이어로 성장하여 성게 모양의 MnO_2 나노와이어가 된다.

[0062] 나노와이어가 성장하는 단계에서, 반응 시간 (실시예에서는 약 24시간)은 MnO_2 나노와이어가 균일하게 형성되는데 중요한 역할을 한다. 6시간 반응시킨 경우 플레이크 모양이 만들어지고 12시간의 경우 플레이크와 나노와이어가 혼합된 형태가 만들어졌으며, 48시간 반응시킨 경우 더 두꺼운 나노와이어가 생성되었다.

[0063] 한편, 그래핀으로 코팅하지 않은 초미세 탄소섬유를 사용한 경우에는 무작위로 얽힌 MnO_2 나노와이어 네트워크가 생성되었다.

[0064] **(4) 이차 수계 Na- O_2 전지의 제조**

[0065] 바인더나 전도체 첨가물이 전혀 포함되지 않은 MGC 전극을 Na- O_2 전지 어셈블리의 공기극에 직접 사용하였다. 음극 구획을 만들기 위해 금속 나트륨 (Sigma Aldrich)를 니켈 폼(Ni foam)에 붙였고 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (tetraethylene glycol dimethyl ether; TEGDME) 용매의 NaCF_3SO_3 (Sigma Aldrich)를 애노드액으로 사용하였다. 다른 구획에서, 준비된 MGC 공기극을 집전체인 Ti 메쉬에 붙였고 0.1 M NaOH 용액을 캐소드액으로 사용하였다. 공기의 통과를 위해 공기극의 왼쪽은 노출시켰다. 이 두 구획된 부분은 고체 전해질 막 NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)으로 분리시켰다.

[0066] **(5) 재료 특성 및 전기화학 특성 평가의 방법과 기준**

[0067] 재료의 표면 구조를 분석하기 위하여 파우더 엑스선 회절 분석 (Powder X-ray diffraction; XRD)을 Cu K α 방사선 ($\lambda = 0.154$ nm) 원료를 사용한 브루커 D8으로 15 $^{\circ}$ ~ 60 $^{\circ}$ 의 2 θ 범위에서 실시하였다. 화학결합과 작용기를 조사하기 위하여 엑스선 광전자 분광기 (X-ray Photoelectron Spectrometer; XPS; K-alpha, Thermo Fisher, UK)와 532 nm의 여기 파장을 가지는 공초점 라만 현미경 (confocal Raman microscope; alpha 300R, WITec, Germany)을 사용하였다. 샘플의 표면 형상을 관찰하기 위해 10 kV 동작전압에서 분야방사 스캐닝 전자 현미경 검사 (Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM; Hitachi, S-4800)를 실시하였다. 투과 전자 현

미경 검사 (transmission electron microscopy; TEM)를 위한 샘플은 전극의 작은 조각을 잘라내어 에탄올에서 초음파 처리한 후 탄소 코팅된 Cu 격자판 (200 메쉬)에 상기 에탄올 분산체에서 채취한 작은 방울을 떨어트리고 건조시켜 준비하였다. TEM과 선택 영역 전자 회절 분석 (selected area electron diffraction; SAED)은 200 kV의 가속 전압을 사용한 JEOL JEM 2100 고해상도 투과 전자 현미경으로 분석하였다. 에너지 분산형 엑스선 분광법 (EDX)과 원소 맵은 HR-TEM에 부착된 기구 (INCA, Oxford Instruments)로 분석하였다. BET 비표면적은 Micromeritics ASAP 2020 질소 흡착 기구를 이용하여 액체 질소 온도에서 질소 흡착법을 통해 분석하였다.

전지에 대한 전기화학적 평가는 원아테크 워크스테이션 (WonATech workstation; WBCS3000L)으로 수행하였다.

[평가예]

(1) MGC 재료의 표면 형상 분석

도 2 내지 도 5는 실시예에서 제조한 MGC 전극의 계층적 구조를 보여주는 SEM 사진이다. 도 2는 초미세 탄소섬유의 초극세사 네트워크를 보여주며, 도 3은 초극세사 상의 성게 모양 마이크로스피어 (microspheres)를 보여주고, 도 4 및 도 5는 상기 마이크로스피어에 있는 MnO_2 나노와이어를 보여준다. 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유는 성게 모양의 마이크로스피어 (직경 $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$)로 균일하게 코팅되어 있고, 상기 마이크로스피어는 방사상으로 정렬되어 있는 MnO_2 나노와이어 (직경 $20 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$)로 구성되어 있다. 상기 MnO_2 나노와이어는 상기 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소 섬유에 균일하게 성장되어 있다.

도 6 및 도 7은 제조된 MGC의 TEM 사진으로, MnO_2 나노와이어가 높은 결정 구조를 가진다는 것을 보여준다. 도 7은 MnO_2 나노와이어의 성장이 0.49nm 의 간격을 가지는 (200) 면을 따라 일어남을 보여준다.

도 8은 MnO_2 나노와이어의 원소 맵핑 사진으로, Mn과 O의 존재를 보여준다.

(2) MGC 재료의 표면 구조 분석

MGC 재료에 대한 XRD 실험을 하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 엑스레이 분석을 통해 순수한 알파상 MnO_2 가 형성되었음을 확인할 수 있으며 도면에 표시된 모든 피크가 표준 JCPDS 값 (JCPDS card No. 44-0141)과 일치함을 알 수 있다. 합성물의 결정화가 잘 이루어졌으며 분석결과가 결정 적자 파라미터 $a = b = 0.97847$; $c = 0.28630 \text{ nm}$ 를 가지는 정방형 구조에 완벽하게 일치함은 분명하다. 환원된 산화그래핀 코팅층에 의한 것으로 보이는 26° 근처의 2 θ 에서의 피크를 제외하고는 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

(3) MGC 재료의 화학 구조 분석

또한 MGC 재료의 화학 결합 상태를 라만 분석과 XPS를 통해 조사하였다. 도 10에서 라만 스펙트럼을 통해 MGC 재료를 분석하였고 라만 밴드는 570 cm^{-1} 및 650 cm^{-1} 에서 나타났다. 570 cm^{-1} 에서의 라만 밴드는 MnO_6 시트의 기저 면에서의 Mn-O 신축 진동에 의한 것이고, 650 cm^{-1} 에서의 라만 밴드는 MnO_6 그룹의 M-O 대칭 신축 진동과 관련된 것이다. MGC 재료의 라만 스펙트럼에서 D 밴드와 G 밴드는 관찰되지 않았고 이는 초미세 탄소섬유가 MnO_2 나노와이어로 완전히 가려져있다는 것을 의미한다.

도 11에 나타난 XPS 분석 결과는 제조한 MGC 재료에 Mn, O 및 C 원소가 존재함을 명확히 보여준다.

(4) MGC 전극의 전기촉매 성능 평가

금속-공기 전지에서 산소환원반응 (ORR) 및 산소발생반응 (OER)의 활성 에너지를 낮추기 위한 전기촉매의 이중 기능은 매우 중요하다. 실시예에서 제조한 MGC 전극의 전기촉매적 ORR, OER 활성도를 조사하기 위해, O_2 포화된 0.1 M NaOH 전해질 용액에서 1600 rpm 으로 Hg/HgO 기준 전극과 함께 회전 링-디스크 전극 (rotating ring-disk electrode; RRDE) 분석법을 실시하였고, Pt/C, rGO 및 플레이크 모양의 MnO_2 전극과 비교하였다.

도 12는 디스크 전극의 ORR 분극 곡선으로, 실시예의 MGC 전극의 활성도가 전위 상승에 따라 급격히 증가하였음을 보여준다. 0.8 V vs Hg/HgO 전위에서 MGC 전극은 5.7 mAcm^{-2} 의 ORR 피크 전류밀도를 보였는데, 이는 Pt/C 전극 (6.5 mAcm^{-2})에 견줄만한 결과이다. 또한 MGC 전극은 rGO 전극 (-3.9 mAcm^{-2}) 및 MnO_2 플레이크 전극 (-4.5 mAcm^{-2})에 비하여 더 높은 출발 전위와 전류밀도를 나타내었다. MnO_2 플레이크 전극에 비하여 MGC 전극이 더 높

은 촉매 활성도를 가지는 것은 MGC 재료가 계층적 성계 형상에 의해 광범위한 활성 부위를 가지기 때문인 것으로 생각된다.

[0082] 이중 기능적 전기촉매는 효율적인 전기촉매적 활성도를 위해, 전해질 이온을 잘 흡착해야 하고, 전해질 이온과 공기를 촉매 표면으로 잘 확산시켜야 하며 높은 이온 및 전하 수송 능력을 가져야 한다. 실시예의 MGC 전극에서 고 결정도의 성계 모양 MnO_2 는 이와 같은 이중 기능적 전기촉매의 필수적 조건을 충분히 만족하는 것으로 평가된다.

[0083] 도 13은 MGC 전극의 OER 전기촉매 활성도를 나타낸 그래프이다. 도 13에 나타난 바와 같이, MGC 전극은 뛰어난 OER 전기촉매 활성도 (가장 높은 OER 피크 전류밀도 및 가장 낮은 OER 출발 전위)를 가진다는 것을 확인할 수 있다. 이는 전극의 계층적 성계 형상과 rGO에 의한 것으로 생각된다.

[0084] 결론적으로, MGC 전극은 뛰어난 ORR 및 OER 전기촉매 활성도를 가지며, 금속-공기 전지의 이중 기능적 전기촉매로 사용되기에 적합하다. 이러한 MGC 전극은 전지에서 전극 분극 현상을 줄일 수 있다.

[0085] (5) 전지의 재충전성 평가

[0086] 도 14는 실시예의 나트륨-공기 전지와 Pt/C 공기극을 적용한 전지의 15 mAg^{-1} 에서 25시간 동안의 정전류 충전 (OER 과정)과 방전 (ORR 과정) 프로파일이다. MGC 전극을 사용한 셀의 충전할 때 충전압은 2.70 V이었고 10시간 후 3.59 V에 다다랐고 그 후 전위 상승은 없었다. 방전 중에 전위는 2.9V에 달했다. 전지의 이론적 산화환원 전위 (3.11 V)와 비교했을 때 충전 과전압 (chg)은 $\sim 0.5 \text{ V}$ 이고, 방전 과전압 (dis)은 $\sim 0.2 \text{ V}$ 이다. 따라서 충방전 전위차 (과전압 차)는 오직 0.7 V이고 왕복 효율은 81%와 같다. MGC 전극을 적용한 실시예의 나트륨-공기 전지의 전기화학적 성능은 상용 Pt/C 전극을 적용한 경우와 유사하며 리튬-산소 전지나 비수계 나트륨-공기 전지보다 우수하게 나타났다.

[0087] 도 15는 실시예의 MGC 전극의 재충전 성능을 환원된 산화그래핀이 코팅된 초미세 탄소섬유, 카본 블랙, 및 초미세 탄소섬유 전극의 경우와 비교한 그래프이다. 도 15를 통해 실시예의 전지가 월등한 성능을 보인다는 것을 확인할 수 있다.

[0088] 도 16은 실시예의 전지에 대한 10 mAg^{-1} 부터 20 mAg^{-1} 까지 다양한 전류 밀도에서의 충방전을 통한 율특성 (rate capability)을 평가한 그래프이다. 도 16을 참고하면 과전압 차는 전류밀도 상승에 따라 미세하게 증가하였고, 이는 전해질 이온의 빠른 확산에 의한 것으로, MGC 전극이 우수한 율특성을 가진다는 것을 증명하는 것이다.

[0089] (6) 전지 메커니즘 분석

[0090] MGC 공기극을 적용한 나트륨-공기 전지의 뛰어난 재충전성은 성계 모양의 MnO_2 및 MGC 재료의 우수한 전기촉매 활성도에 의한 것으로 생각된다. 성계 모양 MGC 전극의 우수한 성능을 설명할 수 있는 전지 수행 메커니즘을 도 17에 나타내었다.

[0091] 방전 중에 음극에서 양성의 Na 금속은 Na^+ 이온으로 산화되어 ($\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$) 전해질을 통해 양극으로 이동하며 생성된 전자는 외부회로를 통해 이동하고, 충전 시 나트륨은 음극에 재부착된다. 생성된 전자는 산소환원반응 (ORR) 과정을 통해 산소를 환원하고 환원된 산소는 공기극의 표면에서 나트륨 이온과 만난다. 공기극은 성계 형상을 하고 있는 방사상으로 정렬된 고결정의 MnO_2 로 이루어져있다. 성계 형상으로 인하여 MnO_2 나노로드는 연속적인 V-타입 채널을 만들고 이는 활성 부위에 완전히 노출된다. 공기극의 V-타입 채널은 전해질의 확산 및 공기극과 전해질의 원활한 접촉을 돕고 Na^+ 이온과 전자의 이동을 촉진한다. 앞서 말했듯이, 훌륭한 전기촉매는 전해질 이온을 잘 흡착하고 전극 표면으로 공기를 잘 확산시킨다. V-타입 채널은 MGC 전극의 전기촉매 활성도를 강화시키고 전지가 재충전 가능하도록 한다고 볼 수 있다. 나아가, 나노와이어 형상은 산화환원 과정에서 확산되어야 하는 Na^+ 이온과의 거리를 좁혀주고 전극 분극을 감소시킨다. 이와 동시에 고결정의 MnO_2 나노와이어는 O_2 확산과 전자의 이동에 잘 노출되어 산소환원반응 (ORR) 과정을 훌륭히 도와준다. 따라서 성계 모양의 MnO_2 에 의해 MGC 전극은 우수한 재충전 성능을 발휘할 수 있는 것이다. 이를 입증하기 위해, 성계 모양의 MnO_2 를 적용한 전지의 성능을 플레이크 모양의 MnO_2 를 적용한 경우와 비교하였고, 도 18에 나타난 바와 같이 성계 모양의 MnO_2 는 플레이크 모양에 비해 월등한 결과를 보였다.

[0092] 이에 더하여, 알과상의 MnO_2 , 전도성과 친수성을 높이는 환원된 산화그래핀, 바인더가 필요 없다는 장점, 및 높은 비표면적 ($22\text{m}^2\text{g}^{-1}$) 등이 일 구현예에 따른 나트륨-공기 전지의 훌륭한 성능에 기여한다고 보인다.

[0093] **(7) 전지의 수명 특성 평가**

[0094] 실시예의 전지에 대하여 20 사이클까지 충방전을 실험하였고, 도 19에 각 사이클에 따른 충방전 프로파일을 나타내었다. 15mAg^{-1} 에서 1000시간 동안의 연속적인 충방전 실험 동안 현저한 전위 하락은 보이지 않았다. 또한 도 20에서 MGC 전극의 충방전 사이의 전위 차를 그래프로 나타내었고, 0.7 V에서 0.84 V로 미세한 전위차 증가만 관찰되었다. 도 20을 참고하면, 20 사이클 후 충방전 효율은 78% 내지 81%임을 알 수 있고 이는 실시예의 성게 모양 MnO_2 공기극을 적용한 수계 나트륨-공기 전지의 재충전성이 우수함을 의미한다.

[0095] MGC 전극의 뛰어난 재충전 성능은 합리적인 전극 디자인 (성게 모양, 환원된 산화그래핀의 지지, 및 바인더가 필요 없는 성질 등)과 ORR 및 OER 과정에 대한 우수한 전기촉매 활성도에 의한 것으로 보인다. 앞서 논의한 바와 같이, Pt/C 전극과 비교했을 때 MGC 전극은 ORR 활성도에서 유사한 성능을, OER 활성도에서 더 뛰어난 성능을 보였으며, 이에 따라 고도의 반복 가능한 산화환원 과정을 유도할 수 있어 우수한 충방전 반복 성능을 발휘할 수 있다.

[0096] 한편 MGC 전극의 튼튼한 성질도 우수한 재충전성에 기여한다고 보인다. MGC 전극의 튼튼한 성질은 MGC 전극의 전기화학적 충방전 실험 전과 후의 SEM 사진을 비교함으로써 증명할 수 있다. 도 21은 MGC 전극의 20 사이클 후 (15mAg^{-1} 에서 1000시간)의 SEM 사진으로, 전극 형상에 변화가 거의 없다는 것이 확인된다. 이는 활물질과 집전체가 강력히 접촉되어 있다는 것을 의미한다.

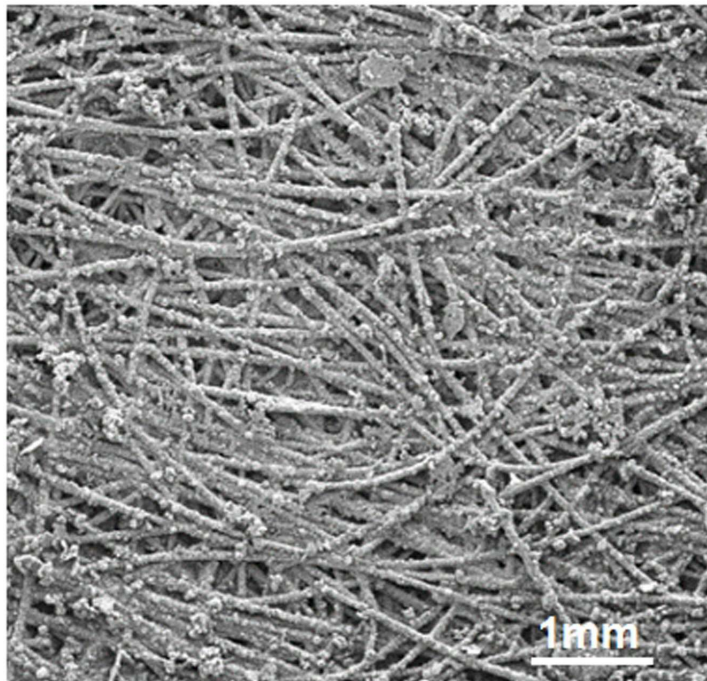
[0097] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

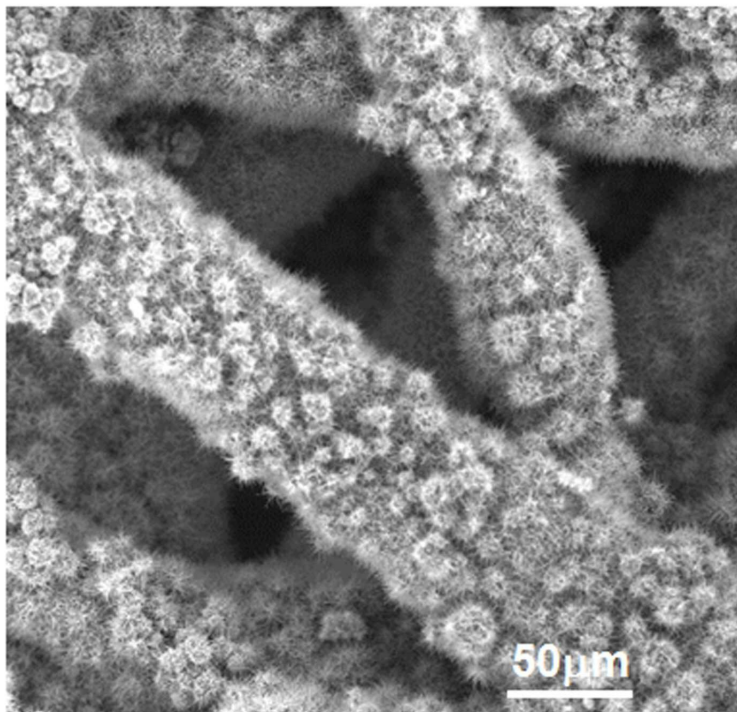
도면1



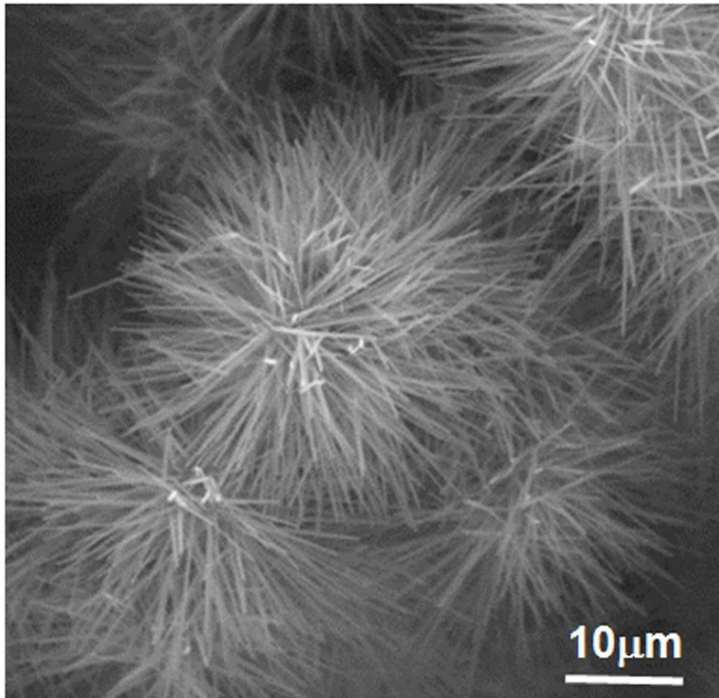
도면2



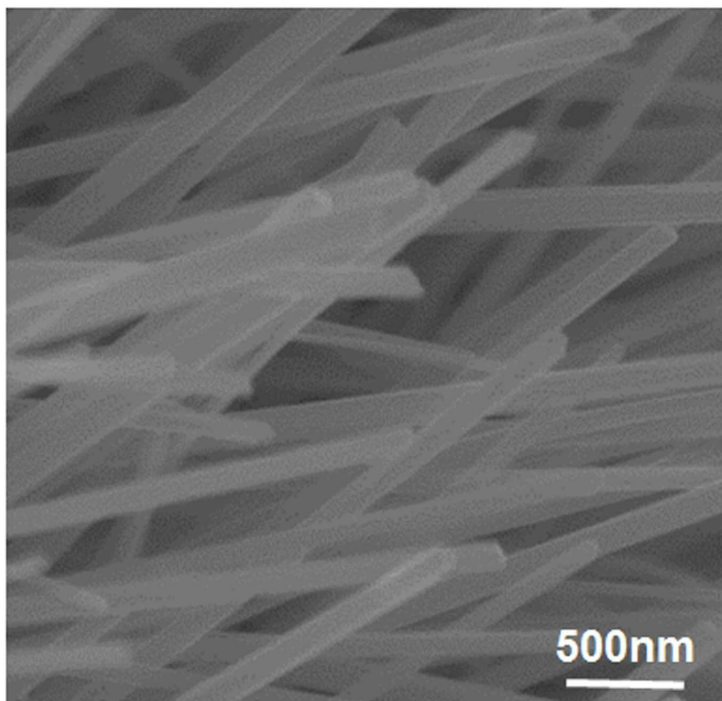
도면3



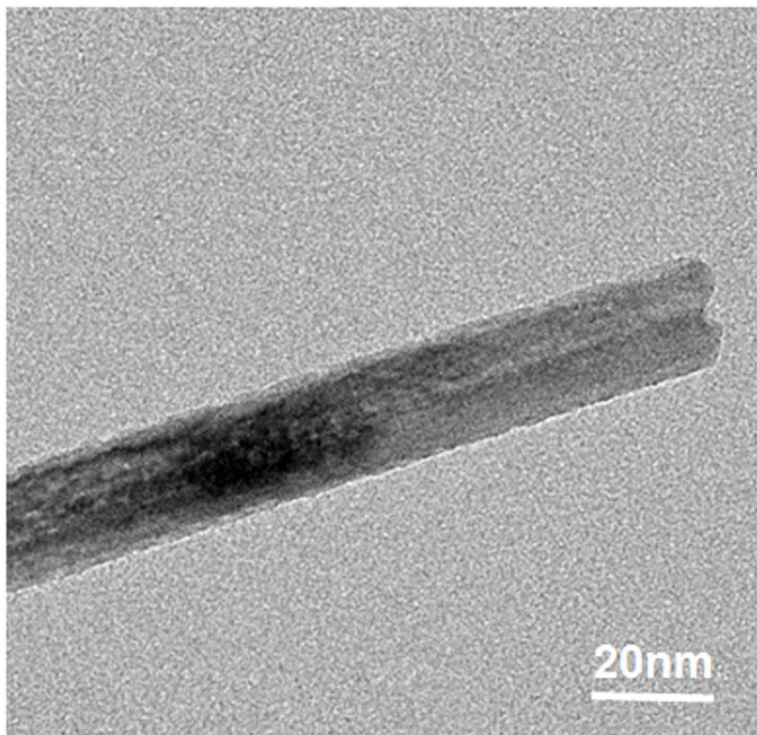
도면4



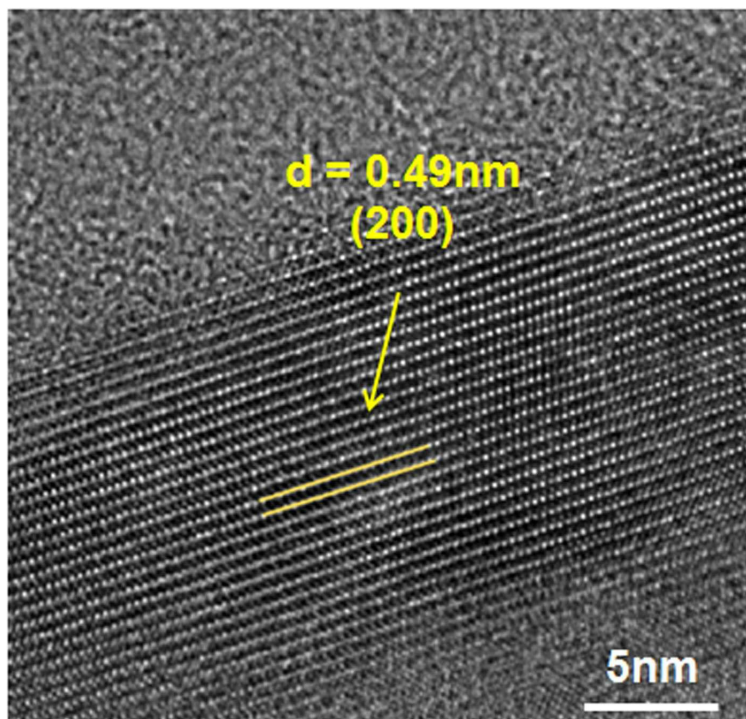
도면5



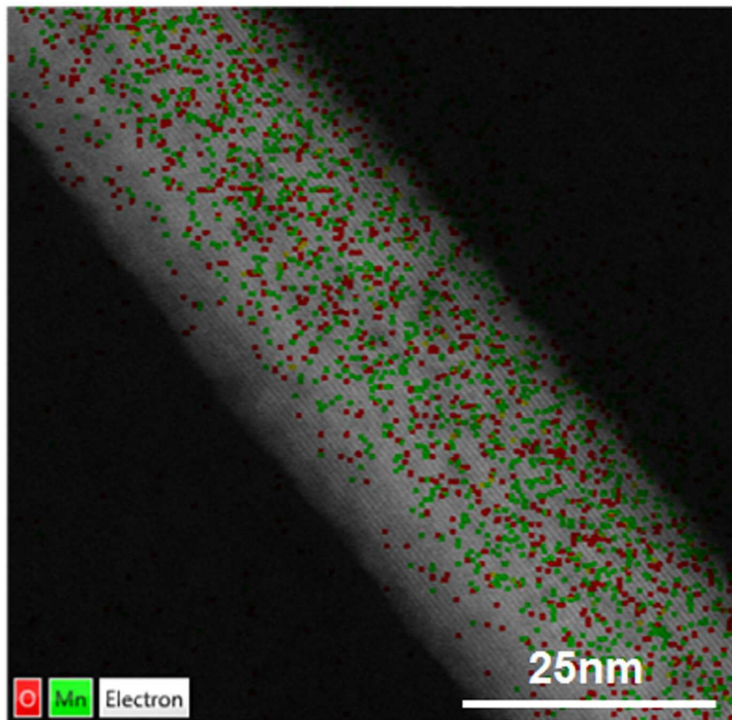
도면6



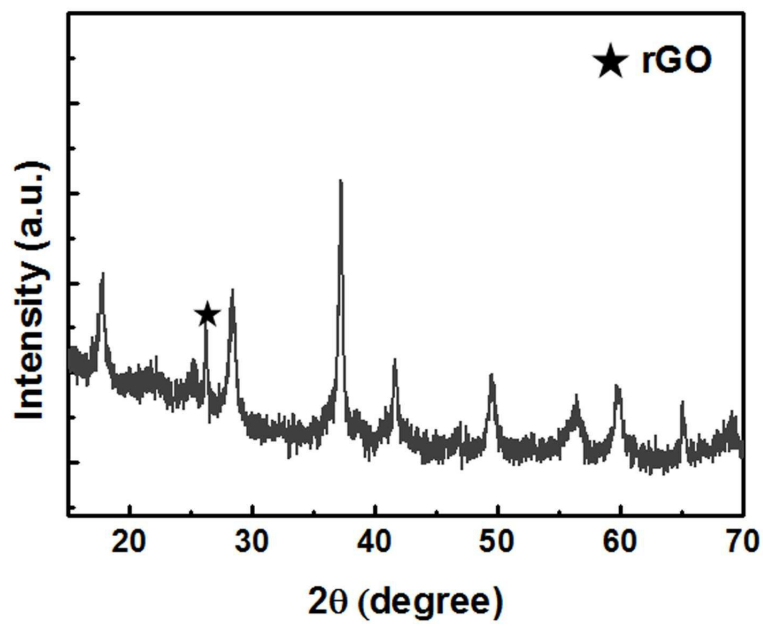
도면7



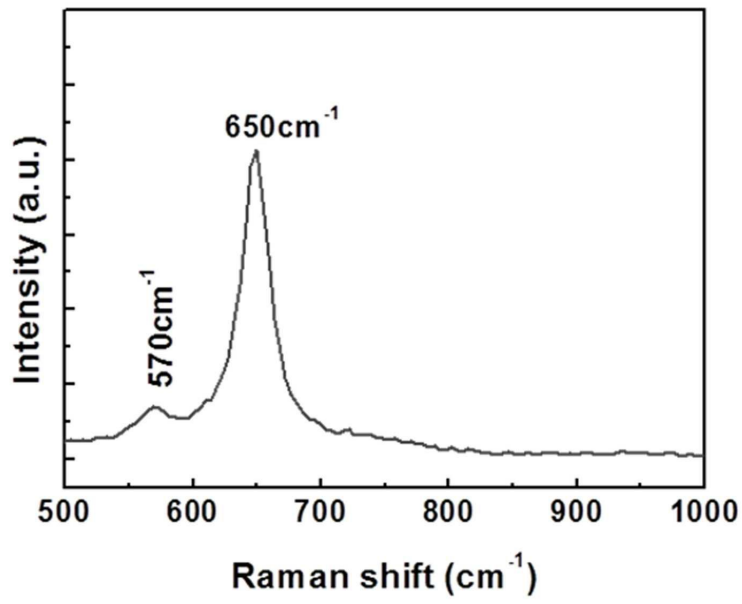
도면8



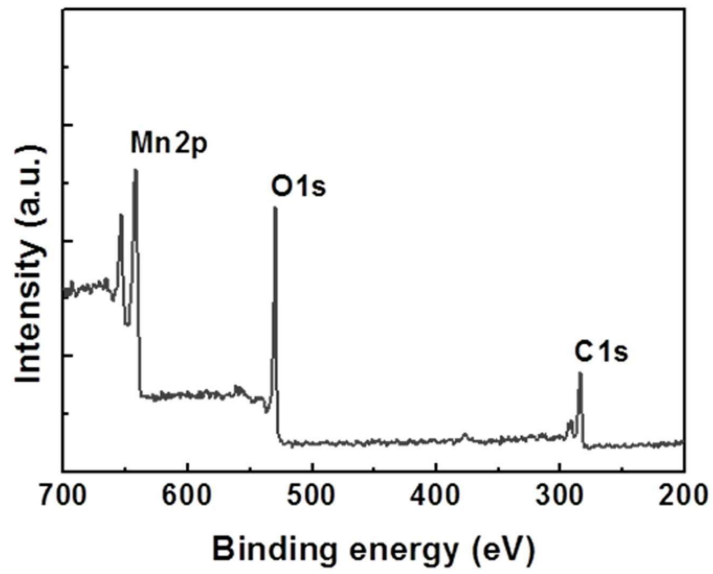
도면9



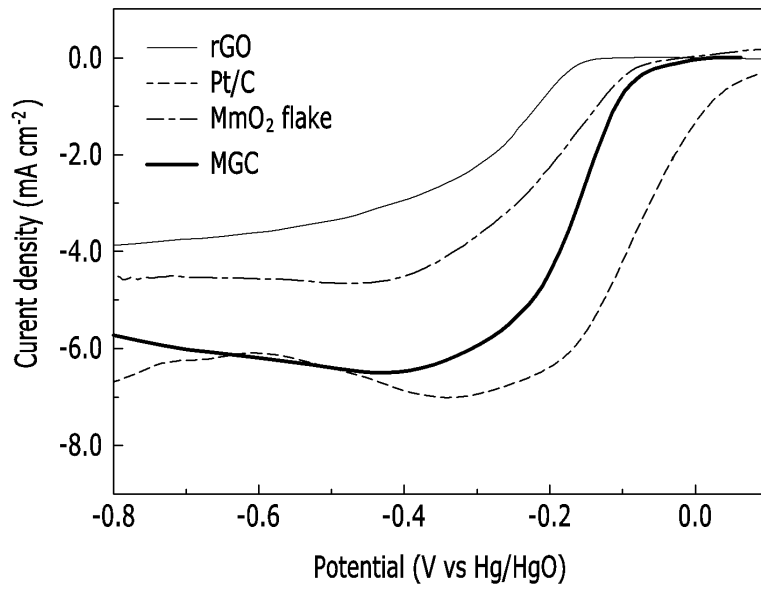
도면10



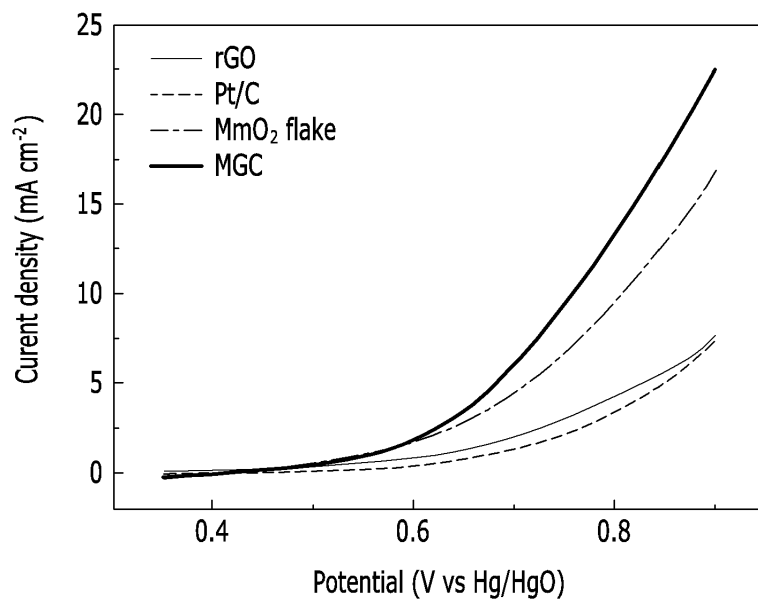
도면11



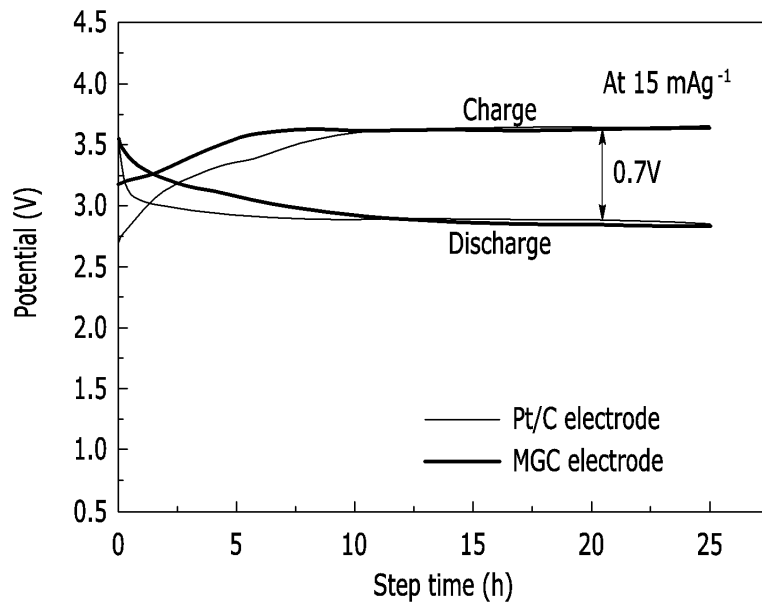
도면12



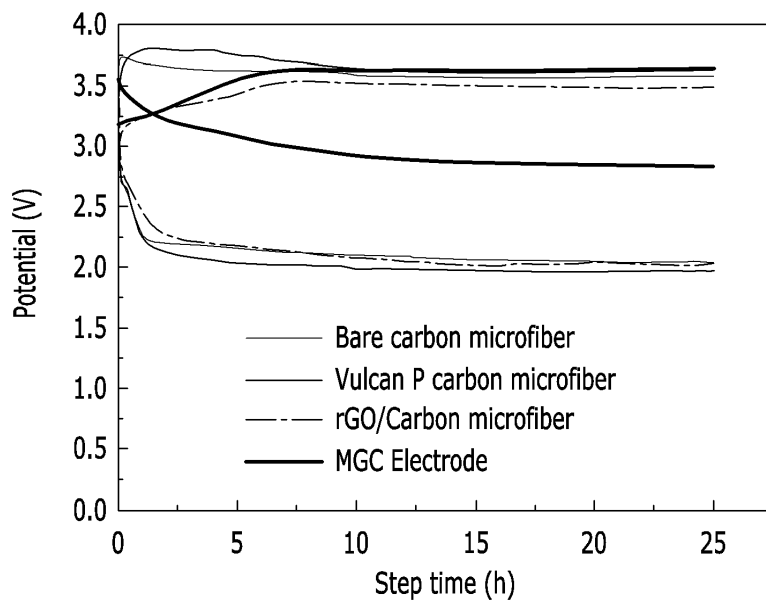
도면13



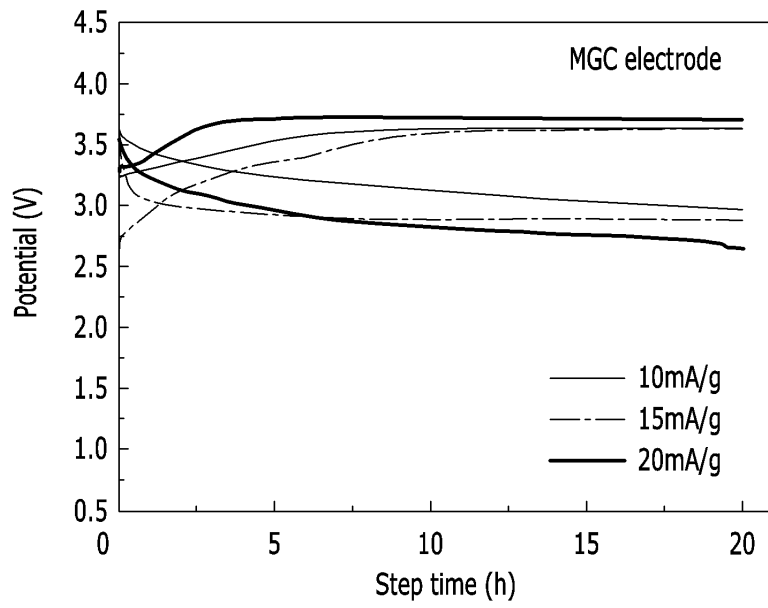
도면14



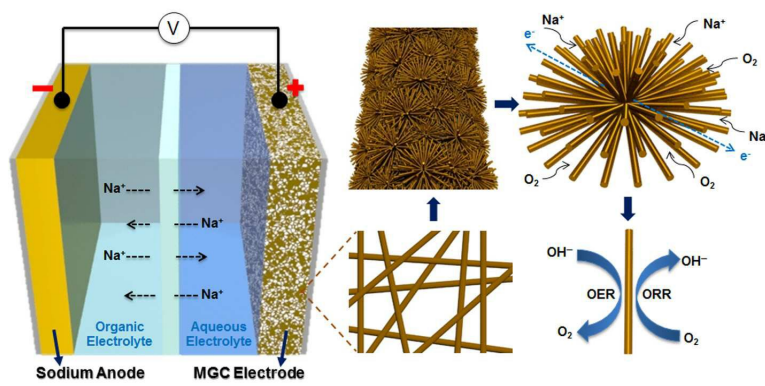
도면15



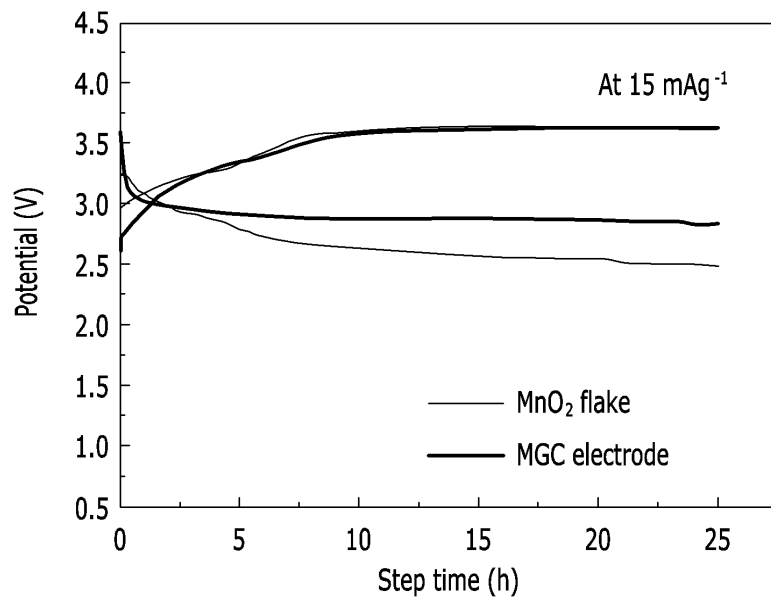
도면16



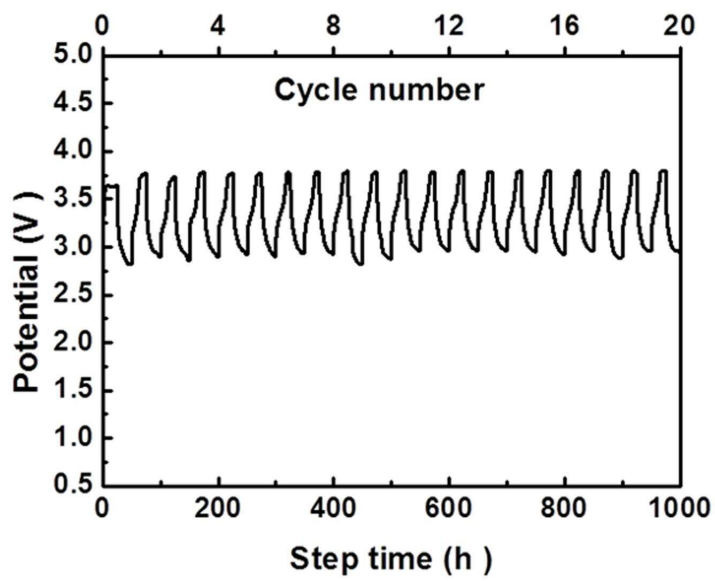
도면17



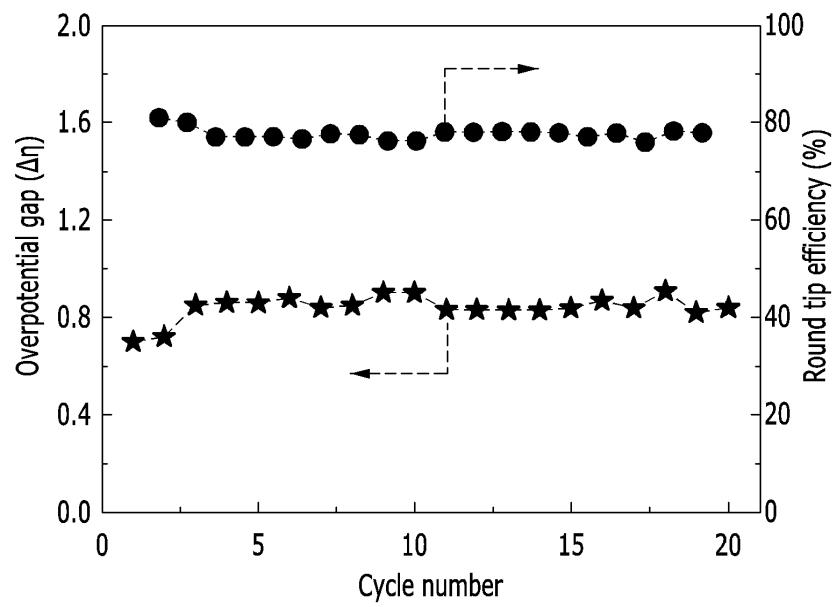
도면18



도면19



도면20



도면21

