



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0001484
(43) 공개일자 2018년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)
B01J 20/041 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0079582

(22) 출원일자 2017년06월23일

심사청구일자 2017년06월23일

(30) 우선권주장

1020160079224 2016년06월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)

권남희

경기도 과천시 회망길 33, 139동 106호 (중앙동, 주공아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

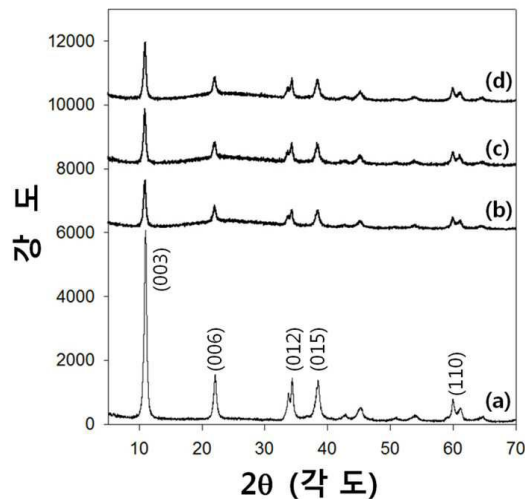
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 다공성 복합체 및 이를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매

(57) 요약

표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하는, 다공성 복합체로서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인, 다공성 복합체; 및 상기 다공성 복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 35/026 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)

연구과제명 박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ARQ201509015001

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 환경기술개발사업

연구과제명 광촉매 나노컴포지트 코팅을 통한 자기정화형 도로시설물 제조기술개발

기 여 율 1/2

주관기관 신도산업(주)

연구기간 2015.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및

표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트

를 포함하는, 다공성 복합체로서,

상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인,

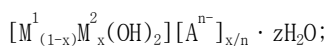
다공성 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것인, 다공성 복합체:

[화학식 1]



상기 식에 있어서,

M^1 은 +2가의 금속 양이온으로서, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

M^2 는 +3가의 금속 양이온으로서, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것이고,

A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고,

$0 < x < 1$ 이고,

n 은 1 내지 3의 정수이고,

z 는 0.1 내지 15의 수임.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 50 nm 내지 200 nm의 범위의 크기를 가지는 2 차원 나노시트를 포함하는 것인, 다공성 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 금속 산화물 시트는 루테튬, 망간, 니켈, 코발트, 철, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선

택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물을 포함하는 것인, 다공성 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 금속 산화물 시트는 1 μm 내지 5 μm 의 범위의 크기를 가지는 2 차원 시트를 포함하는 것인, 다공성 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 전도성 금속 산화물 시트는 각각 독립적으로 친수성을 가지는 것인, 다공성 복합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속 이중층 수산화물 나노시트의 무게에 대한 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율은 0.5 wt% 내지 1.5 wt%인 것을 포함하는, 다공성 복합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 다공성 복합체를 포함하는, 산소 발생 반응용 촉매로서,

상기 다공성 복합체는 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하며, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인,

산소 발생 반응용 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 산소 발생 반응용 촉매는, 물의 전기화학적 분해 또는 물의 광분해에 있어서 산소 음이온을 산화시켜 산소를 발생시키는 전극 촉매 또는 광촉매로서 작용하는 것인, 산소 발생 반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속 이중층 수산화물 나노시트 및 전도성 금속 산화물 시트를 포함하는 다공성 복합체, 및 상기 다공성 복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 사용하고 있는 화석연료의 고갈, 환경 오염 등의 문제로 인해 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 관련하여, 물 분해 반응은 금속전지, 태양전지, 연료전지 등의 대체 에너지원에 활용이 되는 반응이다. 물 분해 반응 중 음극에서 일어나는 산소 발생 반응은 4 개의 전자와 수소가 이동하고, 산소-산소 이중결합을 형성하는 등의 과정을 거치기 때문에 반응이 느려지고, 과전압이 발생한다. 따라서, 과전압을 낮추는 산

소 발생 반응용 촉매를 개발이 중요시되고 있다.

[0003] 기존에 보고된 바에 따르면 금속 이중층 수산화물은 산소 발생 촉매 반응을 나타내는 것으로 알려져 있으며 [Fang Song; Xile Hu; Nature Communications 5, Article number: 4477 (2014)], 박리된 금속 이중층 수산화물은 전기적 활성이 우수한 금속 물질들을 함유하고 있고, 다공성 구조를 가지고 있어 우수한 산소 발생 반응 촉매로서 활용될 수 있으나, 전도도가 낮고, 수산화기를 다수 포함하고 있어 입자 간에 응집되는 현상을 나타낸다는 문제점이 있다. 또한, 금속 이중층 수산화물에 첨가제로서 탄소를 기반으로 합성된 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소 양자점 등을 사용하는 나노화합물이 개시된 바 있으나, 이들이 전체 나노화합물에서 차지하고 있는 탄소질 물질의 비율은 무게 대비 20% 내지 30%로써 첨가제를 상당히 많은 양을 첨가하여야 한다는 단점이 있다. 따라서, 매우 적은 양의 첨가제를 넣으면서도 안정하고 낮은 과전압을 보이는 산소 발생 반응용 촉매의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물 나노시트; 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하며, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 다공성 복합체, 및 상기 다공성 복합체를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하는 다공성 복합체로서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인, 다공성 복합체를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 복합체를 포함하는, 산소 발생 반응용 촉매로서, 상기 다공성 복합체는 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하며, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인, 산소 발생 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본원의 일 구현예에 의하면, 금속 이중층 수산화물 나노시트 및 전도성 금속 산화물 시트를 포함하는 다공성 복합체를 제공할 수 있으며, 상기 전도성 금속 산화물 시트를 소량만 첨가하면서도 낮은 과전압을 나타내어 우수한 산소 발생 반응용 촉매로서 적용될 수 있다.

[0009] 본원의 일 구현예에 의하면, 박리된 금속 이중층 수산화물 나노시트는 양전하를 띠고, 박리된 전도성 금속 산화물 시트는 음전하를 띠어, 별도의 첨가물 없이도 정전기적 인력에 의해 안정한 재침전물이 형성됨으로써 다공성 복합체가 합성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴을 비교한 것이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이산화루테늄 시트가 첨가되지 않은 금속 이중층 수산화물 나노시트의 전자주사현미경(SEM) 이미지이고, 도 2b 내지 도 2d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이산화루테늄 시트가 각각 상이한 비율로서 첨가된 다공성 복합체의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

도 3a 내지 도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 에너지 분산형 분광학 원소 맵핑(EDS elemental mapping)이다.

도 4a 및 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 이산화루테늄 시트 및 NiCo LDH 나노시트의 투과전자현미

경(TEM) 이미지이고, 도 4c 내지 도 4e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지이며, 도 4f 는, 본원의 일 실시예에 따른 다공성 복합체의 고해상-투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 이산화루테늄 시트, NiCo LDH 나노시트, 및 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 선형 주사 전압-전류법(LSV) 곡선을 비교한 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiCo LDH 나노시트와 이산화루테늄 시트의 물리적 혼합물, NiCo LDH 나노시트, 및 NiCo LDH-이산화루테늄 다공성 복합체의 선형 주사 전압-전류법 곡선(LSV)을 비교한 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 이산화루테늄 시트, NiCo LDH 나노시트, 및 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 타펠 곡선(Tafel Plot)을 비교한 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 이산화루테늄 시트, NiCo LDH 나노시트, 및 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 복합체의 임피던스 분석을 비교한 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, NiCo LDH와 1 wt%의 이산화루테늄 시트의 첨가에 따른 다공성 복합체와 이리듐카본의 시간대전위차법 (chronopotentiometry)의 곡선을 비교한 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, NiFe LDH 나노시트에 첨가된 이산화루테늄 시트의 첨가량에 따른 다공성 나노복합체의 선형 주사 전압-전류법(LSV) 곡선을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0012] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0015] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본원의 제 1 측면은, 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH) 나노시트; 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하는 다공성 복합체로서, 상기 금속 이중층 수산화물

나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인, 다공성 복합체를 제공한다.

- [0023] 본원의 일 구현예에 따른 다공성 복합체는 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물 나노시트를 포함한다. 또한, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 박리된 금속 이중층 수산화물 나노시트를 포함하며, 2 차원의 나노시트 형태로서, 친수성을 가지는 것일 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로써 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0025] [화학식 1]
- [0026] $[M_{(1-x)}^{1+}M_x^{2+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;
- [0027] 상기 식에 있어서, M^{1+} 은 +2가의 금속 양이온으로서, 예를 들어, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있고, M^{2+} 는 +3가의 금속 양이온으로서, 예를 들어, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있고, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, n 은 1 내지 3의 정수이고, z 는 0.1 내지 15의 수이다.
- [0028] 예를 들어, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 니켈-코발트 이중층 수산화물(NiCo LDH) 또는 니켈-철 수산화물(NiFe LDH) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 약 50 nm 내지 약 200 nm의 범위의 크기를 가지는 2 차원 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트의 크기는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 180 nm, 약 50 nm 내지 약 160 nm, 약 50 nm 내지 약 140 nm, 약 50 nm 내지 약 120 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 130 nm 내지 약 200 nm, 약 150 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 170 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트에 첨가제로서 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트가 첨가되어 균일하게 혼합된다. 상기 전도성 금속 산화물 시트는 박리된 전도성 금속 산화물 시트를 포함하며, 2 차원의 시트 형태로서, 친수성을 가지는 것일 수 있다. 또한, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트 및 상기 전도성 금속 산화물 시트가 모두 친수성을 가짐으로써 균일하게 혼합될 수 있으며, 상기 두 물질이 2 차원 나노시트의 형태를 가짐으로써 안정적인 다공성 구조를 유지할 수 있고, 또한, 상기 두 물질이 서로 반대의 표면 전하를 띠으로써 정전기적 인력에 의해 별도의 첨가물 없이도 안정한 재침전물을 형성할 수 있다. 박리된 금속 이중층 수산화물은 전기적 활성이 우수한 금속 물질들을 함유하고 있고, 다공성 구조를 가지고 있어 우수한 산소 발생 반응 촉매로서 활용될 수 있으나, 전도도가 낮고, 수산화기를 다수 포함하고 있어 입자 간에 응집되는 현상을 나타낸다는 문제점이 있다. 그러나, 상기 박리된 금속 이중층 수산화물에 우수한 전도성을 가지는 금속 산화물 시트를 첨가함으로써 금속 이중층 수산화물 나노시트의 낮은 전도도 문제를 해결할 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 루테튬, 망간, 니켈, 코발트, 철, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 RuO_2 , CoO_2 , $[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$, 철 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 약 1 μm 내지 약 5 μm 의 범위의 크기를 가지는 2 차원 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트의 크기는 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 4 μm , 약 1 μm 내지 약 3 μm , 약 1 μm 내지 약 2 μm , 약 1 μm 내지 약 1.5 μm , 약 1 μm 내지 약 1.2 μm , 약 1.2 μm 내지 약 5 μm , 약 1.5 μm 내지 약 4 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 3 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 따른 다공성 복합체는, 상기 전도성 금속 산화물 시트를 소량만 함유하여도 우수한 성능을 나타낼 수 있으며, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트에 비해 크기가

더 큰 것이 바람직 할 수 있다.

- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트의 무게에 대한 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율은 약 0.5 wt% 내지 약 1.5 wt%인 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1.0 wt%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율은 약 0.5 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 0.7 wt%, 약 0.7 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 1.0 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 1.3 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 0.6 wt% 내지 약 1.4 wt%, 약 0.7 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.2 wt%, 약 0.9 wt% 내지 약 1.1 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.4 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.2 wt%, 또는 약 0.8 wt% 내지 약 1.1 wt%일 수 있다.
- [0035] 상기 다공성 복합체는, 전도성 금속 산화물 시트 콜로이드를 제조하는 단계; 금속 이중층 수산화물 나노시트 콜로이드를 제조하는 단계; 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트 콜로이드에 상기 전도성 금속 산화물 시트 콜로이드를 첨가하여 반응시킴으로써 다공성 복합체를 합성하는 단계를 포함하는, 다공성 복합체의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 또한, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 표면 양전하를 가지고, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 표면 음전하를 가지며, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 시트 콜로이드를 제조하는 단계는, 전도성 층상 금속 산화물 시트를 박리화시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트 콜로이드를 제조하는 단계는, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트를 박리화시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트가 박리됨으로써 다공성 구조를 가질 수 있다.
- [0039] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 복합체를 포함하는, 산소 발생 반응용 촉매로서, 상기 다공성 복합체는 표면 양전하를 가지는 금속 이중층 수산화물 및 표면 음전하를 가지는 전도성 금속 산화물 시트를 포함하며, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트와 상기 전도성 금속 산화물 시트가 균일하게 혼합되어 재침전되어 있는 것인, 산소 발생 반응용 촉매를 제공한다.
- [0040] 본원의 제 2 측면에 따른 산소 발생 반응용 촉매는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 다공성 복합체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산소 발생 반응용 촉매는, 물의 전기화학적 분해에 있어서 산소 음이온을 산화시켜 산소를 발생시키는 전극 촉매로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산소 발생 반응용 촉매는, 물의 광분해에 있어서 산소 음이온을 산화시켜 산소를 발생시키는 광촉매로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $[M_{(1-x)}^{1+}M_x^{2+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$;
- [0046] 상기 식에 있어서, M^{1+} 은 +2가의 금속 양이온으로서, 예를 들어, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있고, M^{2+} 은 +3가의 금속 양이온으로서, 예를 들어, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 양이온을 포함하는 것일 수 있고, A^{n-} 는 수산화 이온(OH^-), 질산 이온(NO_3^-), PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온이고, $0 < x < 1$ 이고, n 은 1 내지 3의 정수이고, z 는 0.1 내지 15의 수임.
- [0047] 예를 들어, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 니켈-코발트 이중층 수산화물(NiCo LDH) 또는 니켈-철 수산

화물(NiFe LDH) 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트는 약 50 nm 내지 약 200 nm의 범위의 크기를 가지는 2 차원 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트의 크기는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 180 nm, 약 50 nm 내지 약 160 nm, 약 50 nm 내지 약 140 nm, 약 50 nm 내지 약 120 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 130 nm 내지 약 200 nm, 약 150 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 170 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 루테튬, 망간, 니켈, 코발트, 철, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 RuO_2 , CoO_2 , $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 철 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전도성 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 시트는 약 1 μm 내지 약 5 μm 의 범위의 크기를 가지는 2 차원 나노시트를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트의 크기는 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 4 μm , 약 1 μm 내지 약 3 μm , 약 1 μm 내지 약 2 μm , 약 1 μm 내지 약 1.5 μm , 약 1 μm 내지 약 1.2 μm , 약 1.2 μm 내지 약 5 μm , 약 1.5 μm 내지 약 4 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 3 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 이중층 수산화물 나노시트의 무게에 대한 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율은 약 0.5 wt% 내지 약 1.5 wt%인 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 약 1.0 wt%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율은 약 0.5 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 0.7 wt%, 약 0.7 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 1.0 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 1.3 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 0.6 wt% 내지 약 1.4 wt%, 약 0.7 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.2 wt%, 약 0.9 wt% 내지 약 1.1 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.4 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.3 wt%, 약 0.8 wt% 내지 약 1.2 wt%, 또는 약 0.8 wt% 내지 약 1.1 wt%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산소 발생 반응용 촉매에 첨가된 상기 전도성 금속 산화물 시트의 무게 비율이 약 1.0 wt%일 때, 가장 낮은 과전압을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 박리된 금속 이중층 수산화물은 전기적 활성이 우수한 금속 물질들을 함유하고 있고, 다공성 구조를 가지고 있어 우수한 산소 발생 반응 촉매로서 활용될 수 있으나, 전도도가 낮고, 수산화기를 다수 포함하고 있어 입자 간에 응집되는 현상을 나타낸다는 문제점이 있다. 그러나, 상기 박리된 금속 이중층 수산화물에 우수한 전도성을 가지는 금속 산화물 시트를 첨가함으로써 금속 이중층 수산화물 나노시트의 낮은 전도도 문제를 해결할 수 있으며, 낮은 과전압을 나타내는 산소 발생 반응용 촉매를 제조할 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산소 발생 반응용 촉매는 낮은 과전압을 나타내어 촉매 활성이 우수하며, 본원의 일 구현예에 따른 상기 산소 발생 반응용 촉매는 전류 밀도 10 mA cm^{-2} 에서의 과전압이 약 340 mV 미만일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 산소 발생 반응용 촉매의 과전압은 전류 10 mA cm^{-2} 에서 약 340 mV 미만, 약 330 mV 이하, 약 320 mV 이하, 약 310 mV 이하, 약 300 mV 이하, 약 290 mV 이하, 약 280 mV 이하, 약 270 mV 이하, 약 260 mV 이하, 약 260 mV 내지 약 340 mV, 약 260 mV 내지 약 320 mV, 약 260 mV 내지 약 300 mV, 또는 약 260 mV 내지 약 280 mV일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산소 발생 반응용 촉매에 있어서, 10 mA cm^{-2} 의 전류는 실제 태양 연료 전지 내에서 산소 발생이 종료되는 지점과 동일한 전류밀도로서, 이때의 과전압이 낮을수록 촉매 효율이 좋다는 것을 의미한다.

[0055] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] [실시예]

[0058] 실시예 1: 다공성 복합체의 제조 1

[0059] 1. 이산화루테튬 시트 합성

[0060] 이산화루테늄 시트는 층상 $H_{0.2}RuO_2$ 를 박리화하여 수득하였으며, 먼저, 층상 $H_{0.2}RuO_2$ 를 제조하기 위해, $H_{0.2}RuO_2$ 의 전구체인 $NaRuO_2$ 를 제조하였다. $H_{0.2}RuO_2$ 의 전구체인 $NaRuO_2$ 는 Na_2CO_3 (Sigma Aldrich), Ru (Alfa Aesar), RuO_2 (Sigma Aldrich)를 2:1:3의 몰비로 혼합한 후 아르곤 기체를 흘려주면서 $900^\circ C$ 에서 12 시간 동안 가열하여 합성하였다. 그 후, $Na_2S_2O_8$ 수용액과 3 일 동안 반응시켜 $Na_{0.2}RuO_2$ 를 수득하였고, 이를 1 M HCl 수용액과 3 일 동안 매일 상기 산 용액을 교체해주면서 반응시켜 $H_{0.2}RuO_2$ 를 수득하였다.

[0061] 상기 각각의 공정이 끝나면 충분한 증류수를 이용하여 세척한 후 건조하여 구조를 확인하였다. 상기 합성된 $H_{0.2}RuO_2$ 를 수산화테트라부틸암모늄(TBA·OH, tetrabutylammonium hydroxide; Sigma Aldrich) 수용액과 10 일 동안 교반시킨 후, 2,000 rpm에서 30 분 동안 원심 분리하여 상등액을 취해 이산화루테늄(RuO_2) 시트 콜로이드를 수득하였다.

[0063] 2. 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물 합성

[0064] 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물은 수열 합성을 통하여 수득한 니켈 코발트 이중층 수산화물을 포름아마이드(formamide; JUNSEI)와 교반하여 수득하였다. 상기 니켈 코발트 수산화물 이중층은, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich)를 3:2의 몰비로 60 mL의 메틸알코올(SAMCHUN) 및 12 mL의 이산화탄소가 제거된 증류수에 첨가하고, 브로민화 세트리모늄(CTAB; Sigma Aldrich)을 첨가하여 $180^\circ C$ 에서 24 시간 동안 수열 합성하였다. 이를 에탄올(SAMCHUN) 및 이산화탄소가 제거된 증류수를 이용하여 세척하였고, 진공 상태의 $50^\circ C$ 오븐에서 건조시켰다. 질소 기체를 충분하게 흘려준 100 mL의 포름아마이드에 상기 합성된 니켈 코발트 이중층 수산화물 50 mg을 첨가하고, 질소 기체를 흘려주면서 24 시간 교반시킨 후 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물(NiCo LDH; 이하, RuO_2 가 첨가되지 않은 NiCo LDH를 NCR0라 함)을 NiCo LDH 수득하였다.

[0066] 3. 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물-이산화루테늄 시트 복합체의 합성

[0067] 상기 합성된 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물에 니켈 코발트 수산화물 이중층의 무게 대비 0.5 wt%, 1 wt%, 및 1.5 wt%의 이산화루테늄 시트를 각각 첨가하여 24 시간 동안 반응시켜 박리된 니켈 코발트 이중층 수산화물-이산화루테늄 시트 복합체(NiCo LDH- RuO_2)를 합성하였다(이하, 상기 합성된 복합체를 각각 NCR05, NCR10, 및 NCR15라 함). 앞서 반응시킨 NCR 시료들을 포름아마이드 및 메틸알코올을 이용하여 세척한 후 진공 상태의 $50^\circ C$ 오븐에서 건조시켰다.

[0069] 실시예 2: 다공성 복합체의 제조 2

[0070] 1. 박리된 니켈 철 이중층 수산화물 합성

[0071] 박리된 니켈 철 이중층 수산화물은 공침법을 통하여 만든 니켈 철 이중층 수산화물을 포름아마이드(formamide; JUNSEI)와 교반하여 수득하였다. 상기 니켈 철 수산화물 이중층은, 질소 가스를 흘려주면서 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich)를 2:1의 몰비로 증류수에 첨가하고 NaOH (Sigma Aldrich) 1 M 용액을 첨가하여 pH 8로 맞춘 후 1 시간 동안 교반하여 합성하였다. 이를 이산화탄소가 제거된 증류수를 이용하여 세척하였고, 진공 상태의 $50^\circ C$ 오븐에서 건조시켰다. 질소 기체를 충분하게 흘려준 100 mL의 포름아마이드에 상기 합성된 니켈 철 이중층 수산화물 50 mg을 첨가하고, 질소 기체를 흘려주면서 24 시간 교반시킨 후 박리된 니켈 철 이중층 수산화물(NiFe LDH; 이하, RuO_2 가 첨가되지 않은 NiFe LDH를 NFR0라 함)을 수득하였다.

[0073] 2. 박리된 니켈 철 이중층 수산화물-이산화루테늄 시트 복합체의 합성

[0074] 본 실시예에서 이산화루테늄 시트는 상기 실시예 1에서 제조된 것과 동일한 이산화루테늄 시트를 사용하였다. 아울러, 상기 실시예 1의 니켈 코발트 이중층 수산화물-이산화루테늄 시트 복합체(NiCo LDH- RuO_2) 시료 중에서

가장 우수한 성능을 나타낸 혼합 비율을 본 실시예에 도입하여, 니켈 철 이중층 수산화물에 니켈 철 수산화물 이중층의 무게 대비 1 wt%의 이산화루테늄 시트를 첨가하였으며, 이를 24 시간 동안 반응시켜 박리된 니켈 철 이중층 수산화물-이산화루테늄 시트 복합체(NiFe LDH-RuO₂)를 합성하였다(이하, 상기 합성된 복합체를 NFR10이라 함). 앞서 반응시킨 NFR10 시료를 포름아마이드 및 에틸알코올을 이용하여 세척한 후 진공 상태의 50℃ 오븐에서 건조시켰다.

[0076] 실시예 3: 산소 발생 반응용 촉매의 제조 및 촉매 시험

[0077] 산소 발생 반응용 촉매 잉크는, 4 mL의 3 차 증류수, 1 mL의 이소프로필알코올(iso-propyl alcohol; SAMCHUN), 및 25 μ L의 5 wt% 나피온(Nafion; Sigma Aldrich)으로 이루어진 수용액에 7 mg의 상기 합성된 시료 및 3 mg의 볼칸 카본(Vulcan Carbon; Premetek Co.)을 첨가한 후, 소니케이터를 이용하여 30 분 이상 분산시켜 제조하였다.

[0078] 상기 제조된 촉매 잉크는 회전원판전극 실험법으로 활성도를 측정하였다. 직경이 3 mm인 유리 카본 전극 상에 10 μ L 촉매 잉크를 도포시켜 건조시켰다. 3 전극 환경에서 활성도를 측정하였으며, 작동 전극으로는 시료가 도포된 유리 카본 전극, 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE), 상대 전극으로는 백금 와이어를 사용하였다. 또한, 전해질로는 1 M 수산화칼륨 용액을 사용하였고, 30 분 이상 산소 가스를 흘려주어 산소가 포화 상태가 되도록 하였다. 전압 범위는 포화 칼로멜 전극을 기준으로 0.1 V 내지 0.7 V를 가하였고, 스캔 속도는 5 mV/s로 측정하였다. 아울러, 임피던스 측정은 산소발생반응이 일어나고 난 후의 전위인 0.55 V (vs 포화 칼로멜 전극)를 가해주는 상태에서 0.1 Hz 내지 10,000 Hz의 주파수 범위에서 측정하였다. 시간대전위차법에서는 10,000 초 동안 10 mA cm⁻²의 전류밀도를 유지하면서 측정하였다. 본 실시예의 모든 전위는 전위가 가역 수소 전극 전위로 환산하여 표기하였다.

[0080] 상기 다공성 복합체의 특성 분석 및 촉매 시험 결과

[0081] 1. 다공성 복합체의 분말 X-선 회절 분석

[0082] 도 1은, 각각 상이한 이산화루테늄 시트의 첨가 비율에 따라 합성된 NCR 시료에 대한 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction, XRD; Rigaku, D/Max-2000/PC) 패턴을 나타낸 것이다. 도 1에서 (a) 내지 (d)는 각각 NCR0, NCR05, NCR10, 및 NCR15을 나타낸다. NCR0 (NiCo LDH)과 비교했을 때, 금속 이중층 수산화물에 이산화루테늄 시트가 첨가되어도 피크의 양상은 크게 변화되지 않았고, 이산화루테늄 시트 간에 응집되어 불순물 피크가 형성되지 않았다. 이를 통해, 니켈 코발트 이중층 수산화물 나노시트와 이산화루테늄 시트가 균일하게 재침전되어 나노화합물을 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

[0084] 2. 다공성 복합체의 SEM 분석

[0085] 도 2a 내지 도 2d는, 각각 NCR0, NCR05, NCR10, 및 NCR15 시료의 전자 주사 현미경(FE-SEM; JEOL, JSM-6700-F) 이미지이다. NCR0는 두껍고 넓은 판처럼 보이지만, NCR05, NCR10, 및 NCR15에서는 박리가 되고 재침전되면서 니켈 코발트 이중층 수산화물이 더 작아지고 얇아진 양상을 나타내었다. 재침전된 NCR05, NCR10, 및 NCR15에서는 시트들이 무질서하게 재침전 되었음을 확인할 수 있었다.

[0087] 3. 다공성 복합체의 EDS 원소 맵핑 분석

[0088] 도 3a 내지 도 3c는, 각각 NCR05, NCR10, 및 NCR15 시료의 에너지 분산형 분광학 원소 맵핑(EDS elemental mapping)이다. 도 2b 내지 도 2d에서는 시트들을 구분해내기 어렵지만, 도 3a 내지 도 3c에서는 니켈, 코발트, 및 루테늄 원소들이 각각 발생시킨 X-선이 시료 전반적인 부분에서 감지되어 점으로 표시되었고, 이산화루테늄 시트와 니켈 코발트 이중층 수산화물 나노시트가 각각 묻쳐있는 것이 아니라 균일하게 섞여 재침전되었음을 확인할 수 있었다.

4. 다공성 복합체의 TEM 분석

도 4a 내지 도 4e는, 각각 이산화루테늄 나노시트 및 NCR 시료들의 투과전자현미경(TEM; JEOL, FEM-2100F) 이미지이다. 도 4a에 도시된 바와 같이, 이산화루테늄 시트는 약 1 μm 내지 약 1.5 μm 의 크기의 시트인 것을 확인할 수 있었고, 도 4b에 도시된 바와 같이, 니켈 코발트 이중층 수산화물은 그보다 작은 100 nm 내지 200 nm 정도의 크기를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 4c 내지 도 4e에 도시된 바와 같이, 두 시트가 재침전된 다공성 복합체는 넓은 이산화루테늄 시트의 표면에 니켈 코발트 이중층 수산화물이 붙어있는 형상을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 두 시트는 서로 상이한 정전기적 전위를 가지고 있기 때문에, 이와 같이 넓은 이산화루테늄 시트에 작은 니켈 코발트 이중층 수산화물 나노시트가 부착되어 재침전되었다. 특히, 도 4f는 NCR10을 확대한 것으로서, 니켈 코발트 이중층 수산화물에서 나타나는 (10-2) 면과 이산화루테늄에서 나타나는 (018) 면을 각각 확인할 수 있었고, 이를 통해 두 나노시트가 상을 유지한 채 나노혼성체를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

5. 산소 발생 반응용 촉매의 활성 분석

먼저, 도 5는, 선형 주사 전압-전류법(linear sweep voltammetry, LSV) 곡선을 나타낸 것으로서, 다양한 함량의 이산화루테늄(RuO_2) 시트가 첨가된 NCR 시료들의 산소발생반응 촉매로서의 활성을 확인할 수 있었다. 측정 결과, NCR05, NCR10, NCR15는 이산화탄소루테늄을 첨가하지 않은 NCR0(NiCo LDH)에 비하여 산소발생이 낮은 전위에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

아울러, 비교예 1로서 첨가제인 RuO_2 시트가 첨가되지 않은 니켈 코발트 이중층 수산화물(NCR0), 및 비교예 2 및 3으로서 이산화루테늄 함량을 0.5 wt%보다 소량 첨가하는 경우와 1.5 wt%보다 과량 첨가하는 경우의 성능 평가를 위하여, 이산화루테늄 시트의 첨가량이 각각 0.1 wt% 및 2.5 wt%인 다공성 복합체를 제조하여 이들의 성능도 측정하였다(이하, 상기 합성된 복합체를 각각 NCR01 및 NCR25라 함). 또한, NCR 시료 이외에도, 비교예 4로서 통상적으로 촉매로서 사용되고 있는 이리듐/카본(Ir/C)과 비교예 5로서 첨가제로 첨가된 이산화루테늄 시트의 활성도를 함께 측정하였다. 아울러, 1.3 V 내지 1.4 V에서 형성되는 피크는 니켈과 코발트가 산화하면서 생기는 피크로서 상기 영역이 넓을수록 활성 면적이 넓다는 것을 의미한다.

도 5의 선형 주사 전압-전류법 곡선에 있어서, 전류 밀도가 10 mA cm^{-2} 에서의 전압을 과전압으로 계산한 것을 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 첨가제로서 첨가된 이산화루테늄 시트는 가장 큰 과전압을 나타냈고, 따라서 이산화루테늄 시트를 단독으로 산소 발생 반응용 촉매로서 사용할 경우 활성이 좋지 않다는 결론을 얻을 수 있었다. 한편, 첨가제로서 이산화루테늄 시트가 니켈 코발트 이중층 수산화물의 무게에 대하여 1 wt% 첨가된 NCR10의 경우에는 다른 시료들보다 월등히 낮은 과전압을 나타내었다. NCR10의 과전압은 통상적으로 사용되는 이리듐/카본보다도 낮은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. NCR05 및 NCR15 또한, NCR0보다는 낮은 과전압 수치를 나타내었으며, 0.5 wt%보다 적거나, 1.5 wt%보다 많은 경우에는 NCR0의 과전압보다 향상되었거나, 차이를 거의 보이지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

[표 1]

분류 (RuO_2 함량)	시료	10 mA cm^{-2} 에서 과전압
비교예 1 (0 wt%)	NCR0 (LiCo LDH)	343 mV
비교예 2 (0.1 wt%)	NCR01	346 mV
실시예 1-1 (0.5 wt%)	NCR05	321 mV
실시예 1-2 (1.0 wt%)	NCR10	276 mV
실시예 1-3 (1.5 wt%)	NCR15	333 mV
비교예 3 (2.5 wt%)	NCR25	341 mV
비교예 4	이리듐카본(Ir/C)	296 mV
비교예 5	RuO_2 시트	426 mV

도 6은, 니켈 코발트 이중층 수산화물과 이산화루테늄 시트를 물리적으로 혼합한 혼합물의 선형 주사 전압-전류

법 곡선이다. 상기 혼합물의 혼합 비율은 본 실시예에서 가장 성능이 우수하였던 NCR10과 동일한 비율로 혼합하였으며, 정전기적 인력이 아닌 단순히 물리적으로 혼합된 혼합물로서, NCR0과는 비슷한 성능을 보였지만, 본 실시예에 따른 NCR10보다는 전위값이 크게 형성되었다. 이러한 결과는 이산화루테늄 시트 자체의 성능보다는 나노 단위의 혼합이 성능 향상에 크게 기여하였음을 나타낸다.

[0101] 도 7은, 산소발생반응시의 반응속도를 나타낸 타펠 곡선(Tafel plot)이다. 도 7에서 NCR0은 92.4 mV dec^{-1} 을 나타낸 반면, 앞서 가장 성능이 좋았던 NCR10은 79.4 mV dec^{-1} , NCR05 및 NCR15는 각각 85.1 , 86.7 mV dec^{-1} 을 나타내었다. 이를 통해 이산화루테늄 시트를 첨가하였을 때, 산소 발생시의 반응속도가 빨라졌음을 확인할 수 있었고, 산소 발생 반응시 낮은 과전압이 발생하였다.

[0102] 도 8은, 임피던스 분광 분석(EIS) 그래프를 나타낸 것으로서, 조사된 재료들 중 NCR0에 비하여 이산화루테늄 시트가 첨가된 물질들이 나타내는 반원의 직경이 더 작게 나타났다. 반원의 직경이 작을수록 전하 거동의 저항이 작아지는 것으로서, 이러한 결과는 이산화루테늄 시트가 전하 이동 반응을 증가시켰음을 의미한다. 상기 결과 역시 이산화루테늄 시트가 산소 발생 반응시 과전압을 낮추는 효과가 있음을 나타내는 것이다.

[0103] 도 9는, 시간대전위차법(chronopotentiometry)의 곡선을 나타낸 것으로서, 통상적으로 산소 발생에 사용되는 촉매인 이리듐 카본 (Ir/C)과 NCR0 및 NCR10을 비교하였다. 이리듐 카본의 경우, 초기 전위는 낮았으나 시간이 경과할수록 전위가 증가하였고, 니켈코발트 이중층 수산화물 기반의 물질의 경우, 안정적인 전위를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 본 실시예에 따른 이산화루테늄이 첨가된 NCR10은 낮은 전위에서도 현저히 안정적인 곡선을 나타내었다.

[0104] 또한, 도 10은 선형 주사 전압-전류법(linear sweep voltammetry; LSV) 곡선으로서, 산소발생반응 촉매로서 상기 실시예 2에서 제조된 NFR0 (NiFe LDH) 및 NFR10의 활성을 확인할 수 있었다. 1.4 V 에서 형성되는 피크는 니켈과 철이 산화하면서 생기는 피크이다. 이산화루테늄 시트를 소량 첨가했을 때, 10 mA cm^{-2} 에서의 전압이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 NiCo LDH 뿐만 아니라 다른 나노시트에도 이산화루테늄 시트가 첨가제로 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

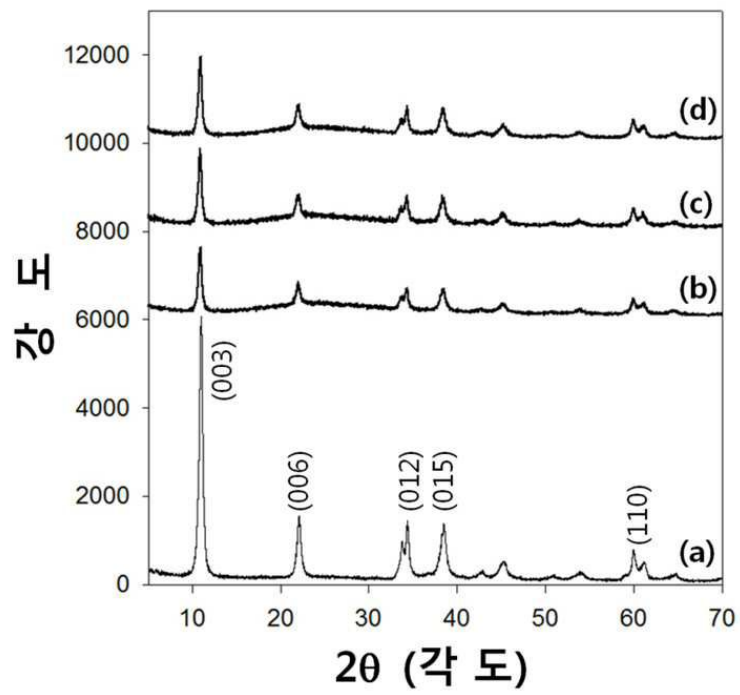
[0105] 본 실시예에서 사용된 니켈 코발트 이중층 수산화물은 전기적 활성이 좋은 니켈 및 코발트로 이루어져 있고, 다공성의 구조를 가지고 있기 때문에 우수한 산소발생반응 촉매로 활용될 수 있다. 하지만, 상기 물질은 전도도가 낮고, 수산화기를 다수 포함하고 있어 입자끼리 응집되는 현상을 나타낸다. 따라서, 이를 보완하기 위해 본 실시예에서는 박리화된 니켈-코발트 이중층 수산화물에 이산화루테늄 시트를 첨가하였고, 이를 통해 재침전된 니켈 코발트 이중층 수산화물-이산화루테늄 나노화합물을 합성하였다. 이산화루테늄 시트는 높은 전도도를 가지고 있어 니켈 코발트 수산화물 이중층이 가진 낮은 전도도의 문제를 해결 할 수 있었다. 또한, 이산화루테늄 시트는 친수성 물질로서 같은 성질을 가지는 박리화된 니켈 코발트 이중층 수산화물과 균일하게 혼합될 수 있었고, 둘 물질 모두 이차원의 나노시트라는 점에서 다공성의 구조를 유지하였고, 구조적 안정성을 부여할 수 있었다. 또한, 박리화된 금속 이중층 수산화물 나노시트는 양전하를 띠고, 이산화루테늄 시트는 음전하를 띠기 때문에 별도의 첨가물이 없이도 안정한 재침전물을 형성할 수 있었다.

[0107] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

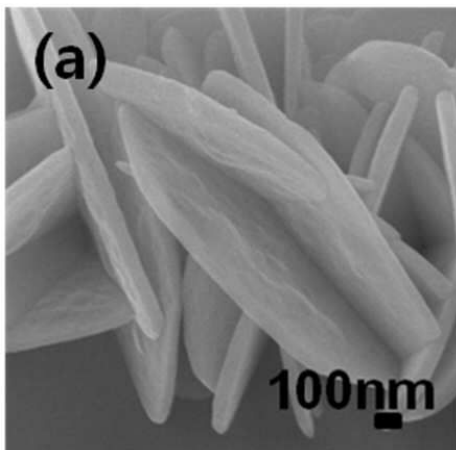
[0108] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

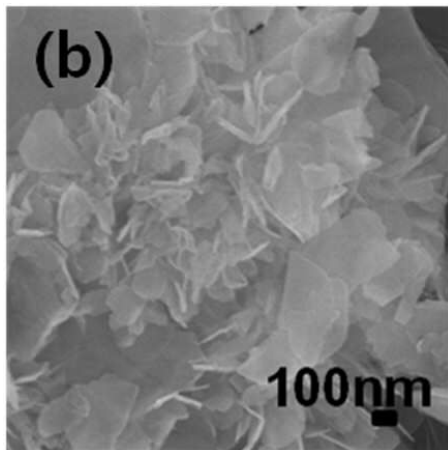
도면1



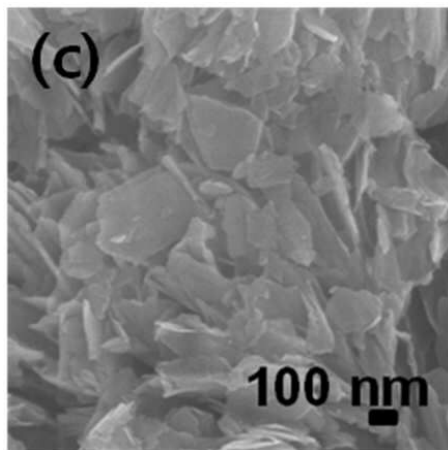
도면2a



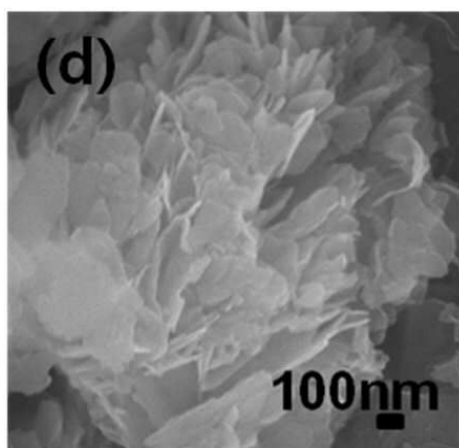
도면2b



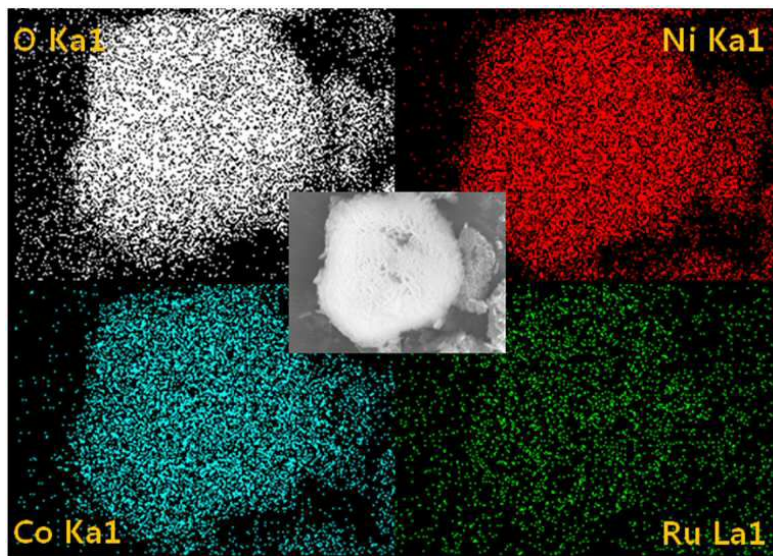
도면2c



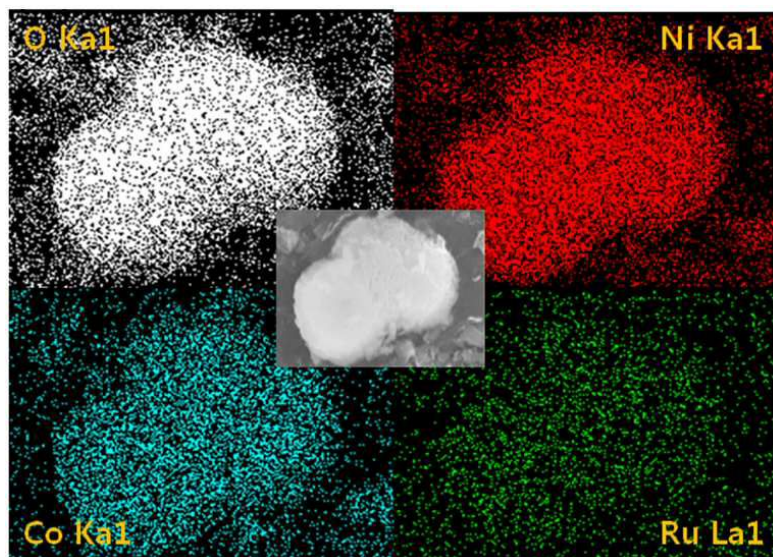
도면2d



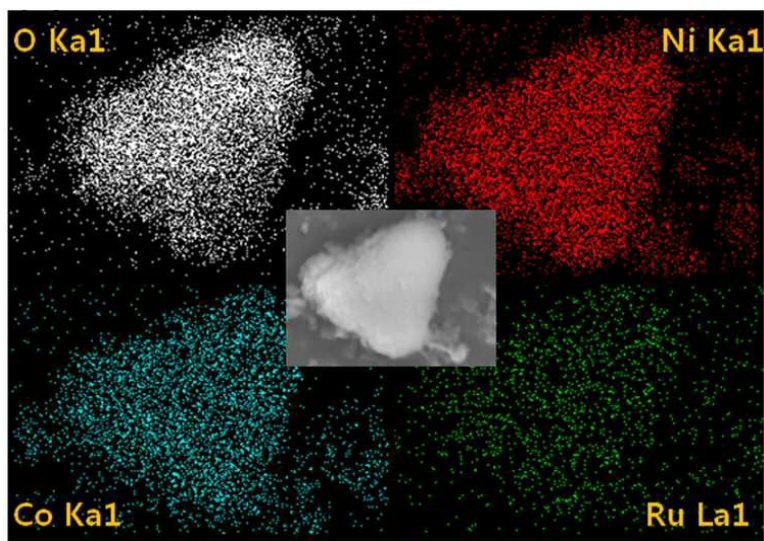
도면3a



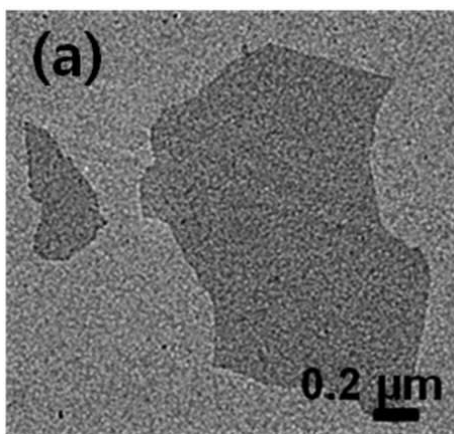
도면3b



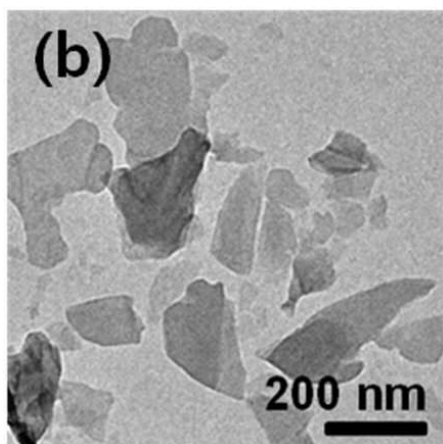
도면3c



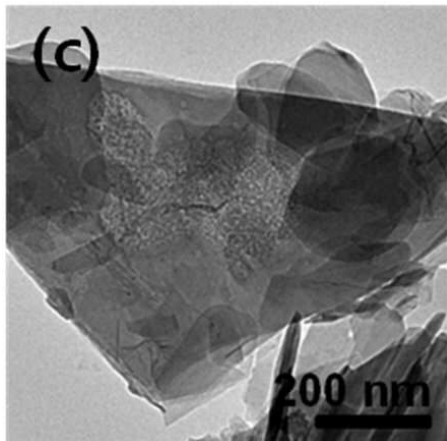
도면4a



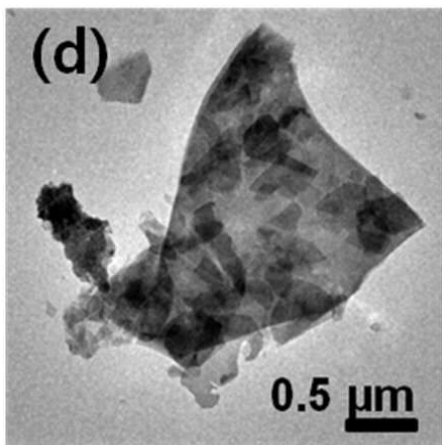
도면4b



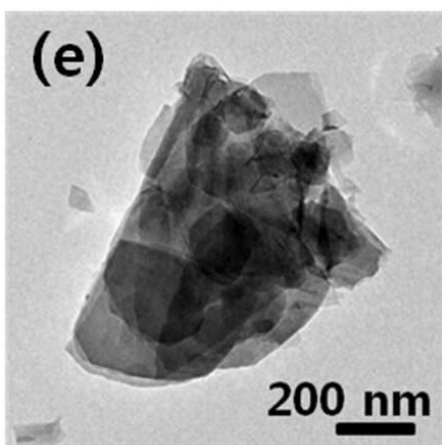
도면4c



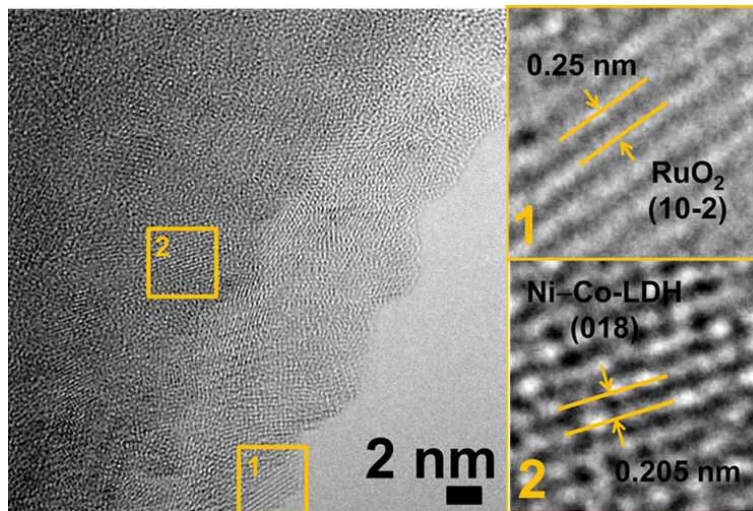
도면4d



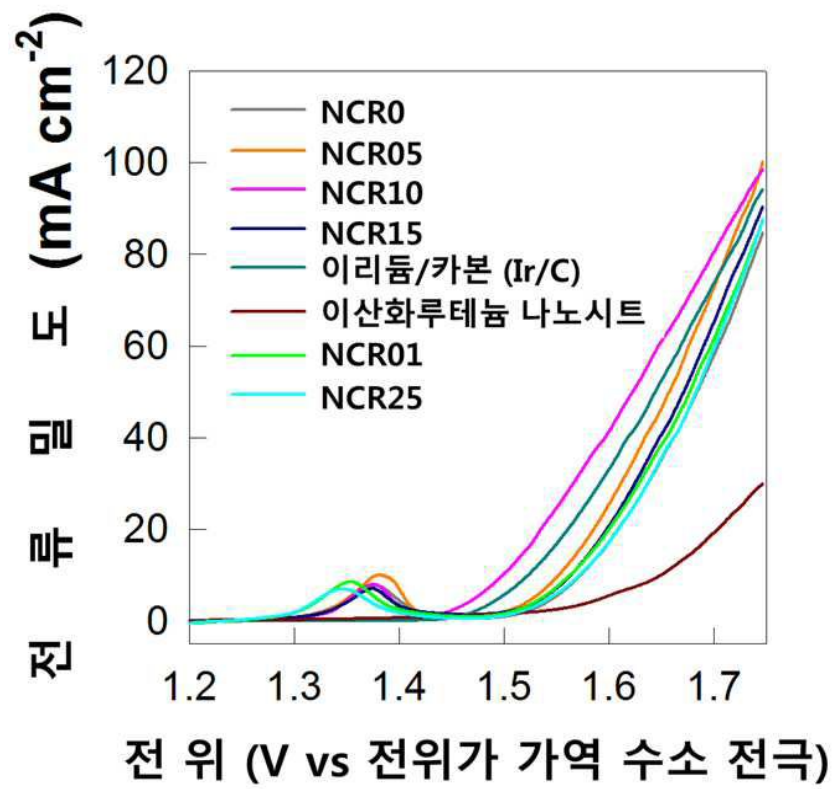
도면4e



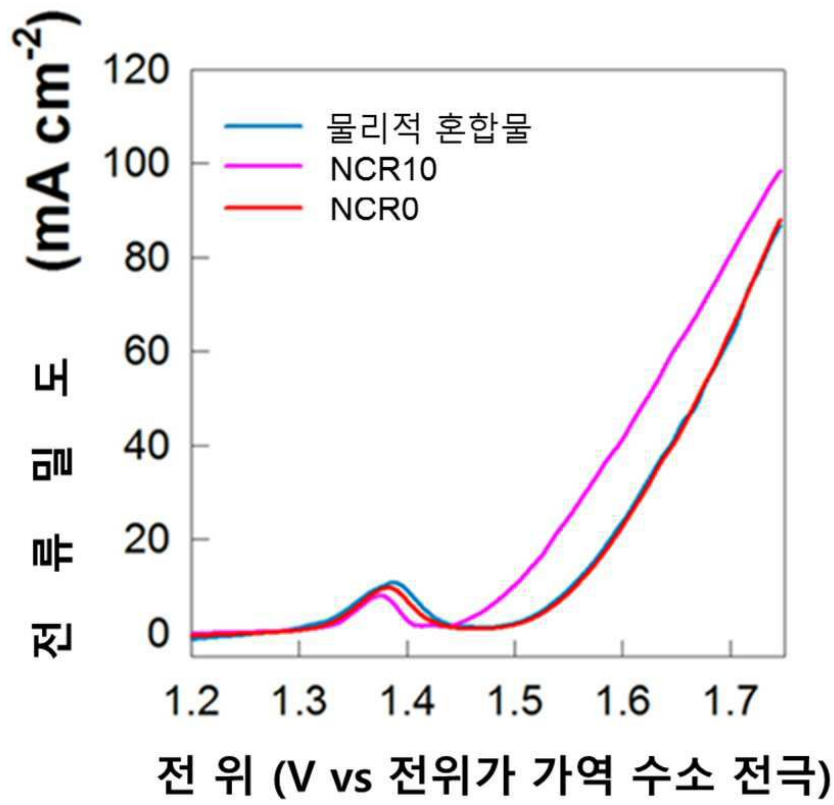
도면4f



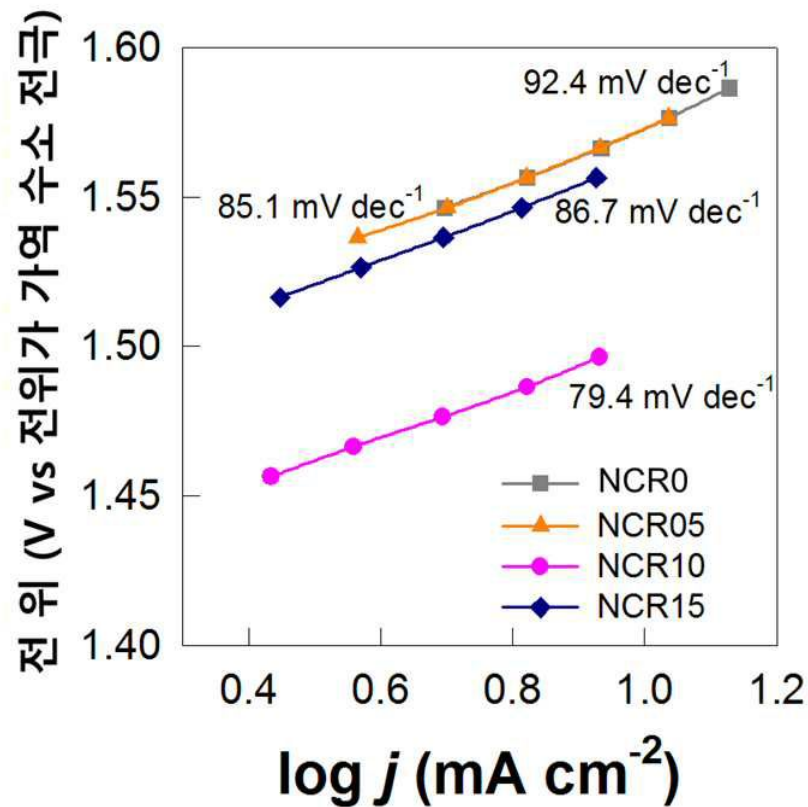
도면5



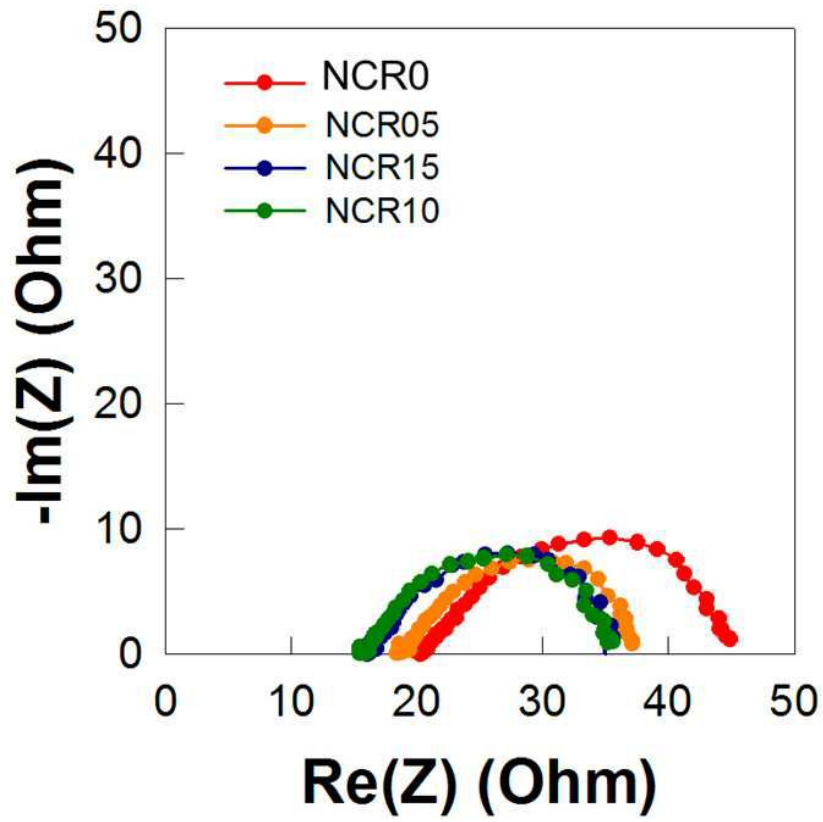
도면6



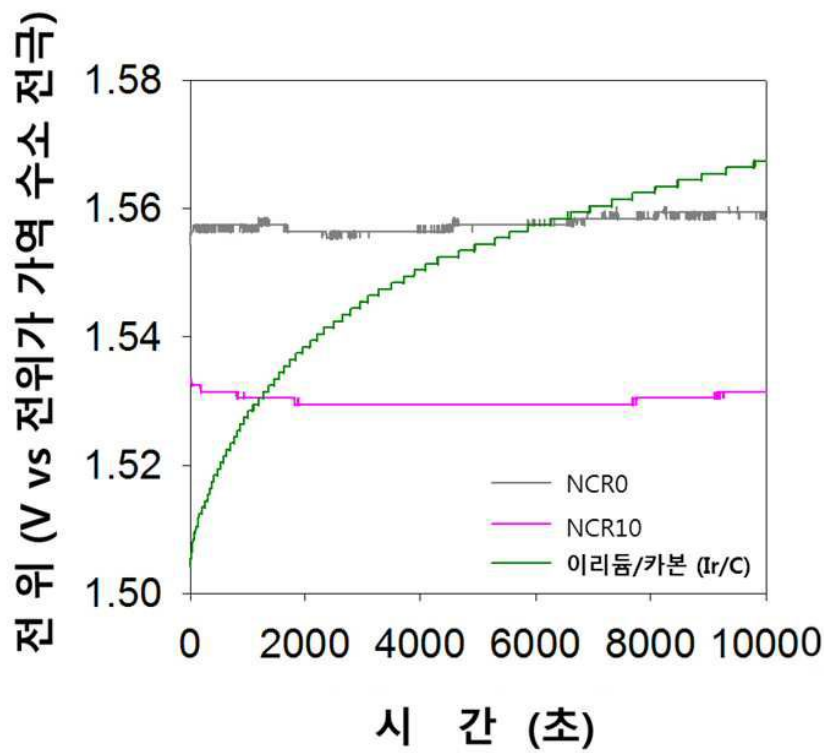
도면7



도면8



도면9



도면10

