



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048347
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9016 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0130355
(22) 출원일자 2018년10월30일
심사청구일자 2018년10월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
백성현
서울특별시 양천구 목동서로 38 목동1단지아파트 107-306
최예지
경상북도 포항시 북구 대안길 56 포항우방타운 111-1009
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

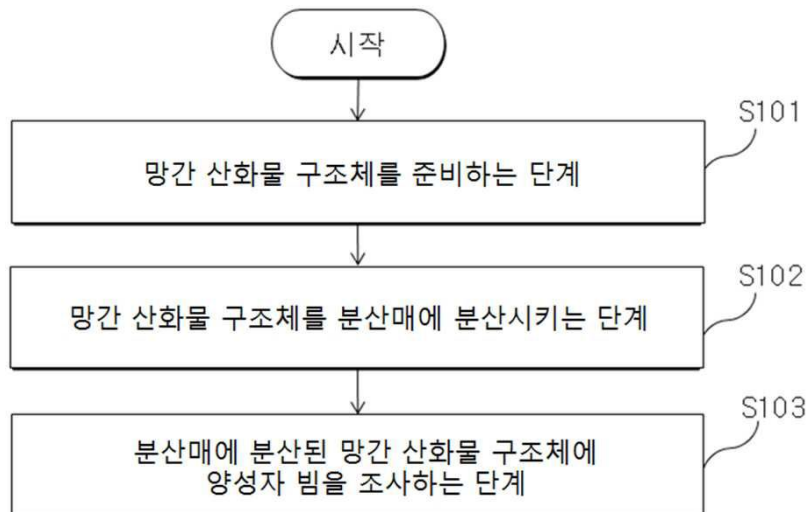
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 산소환원반응용 망간산화물 구조체의 산소결핍의 유도 방법 및 그 방법에 의해 제조된 망간산화물

(57) 요약

본 발명은 전극 소재 및 촉매로 사용되는 전이금속 산화물 중 전기화학적 반응에 유리한 망간 산화물을 이용하여 산소 결핍을 생성하여 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 양성자 빔 조사를 통해 망간 금속과 산소 원자의 결핍을 끌어 부분적인 산소 결핍을 생성하여 산소환원반응의 활성이 증가된 촉매의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

남대현

경기도 화성시 한신대길 67 성호2차아파트 102-607

김지은

서울특별시 성북구 화랑로17길 23, 101호

손수민

강원도 원주시 나비허리길 20, 105동 1105호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057524

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대형연구시설공동이용활성화

연구과제명 [Ezbaro] 양성자빔을 이용한 고성능 PEMFC 전극 촉매 개발

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교

연구기간 2017.06.10 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711066394

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실육성사업(BRL)

연구과제명 [Ezbaro] 고기능 다공성 물질 기초연구실

기 여 율 50/100

주관기관 인하대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산소환원반응용 촉매의 제조방법에 있어서,

- (a) 망간 산화물 구조체를 물, 알콜 중에서 선택된 하나 이상의 분산매에 분산시켜 망간 산화물 분산액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하여 망간산화물 표면에 산소 결핍을 생성하는 단계;를 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 망간 산화물 구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 망간 산화물 구조체는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 양성자 빔의 조사량은 1~100 kGy 범위이고, 양성자 빔의 에너지는 5~20 MeV 범위인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 양성자 빔의 조사량은 1~10 kGy 범위이고, 양성자 빔의 에너지는 10~20 MeV 범위인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 알콜은 에탄올 및 아이소프로필 알코올 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 분산매는 물을 15 wt% 이상 포함하는 것을 특징으로 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중에서 어느 하나의 방법으로 제조되며, 표면에 산소 결핍이 존재하는 망간산화물을 포함하

는 산소환원반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 환원 반응용 망간산화물 구조체의 산소 결핍의 유도 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 망간 산화물 구조체에 양성자 빔을 조사하여 산소 결핍을 생성하여 높은 산소 환원 반응 활성을 가지는 망간 산화물 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 자원고갈과 환경오염이 심각하여 이를 해결하기 위하여 에너지 관련 분야의 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 금속-공기 전지(metal-air cell), 연료전지, 물 전해조 등은, 여러 가지 장점 때문에 미래의 에너지 장치로서 주목을 받고 있다. 상기와 같은 에너지 장치들의 공통점은 산소 분자를 환원시키거나 발생시키는 일련의 과정을 포함하고 있다는 것인데, 이러한 환원의 발생 과정은 높은 전압을 필요로 하는 부진한 반응이기 때문에 효율적인 촉매가 필요하다.

[0003] 이중 연료전지는 화석에너지를 대체할 수 있는 청정 에너지원으로, 기존의 열기관이 갖는 발전효율보다 높은 효율을 가지며, 다른 발전에 비해 소음 공해와 같은 환경 문제가 적어 적용할 수 있는 사업 범위가 넓다는 장점을 갖는다. 이러한 연료전지는 양극(캐소드)으로 공급되는 공기와 음극(애노드)으로 공급되는 수소 가스를 물의 전기분해 역반응 형태의 전기화학반응을 진행시킨다. 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0004] 음극 : $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

[0005] 양극 : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

[0006] 저온 연료전지가 갖는 가장 큰 문제점은 양극에서의 산소 환원 반응이 역학적으로 부진하다는 것이다. 산소 환원 반응은 음극에서 일어나는 반응 속도에 비해 매우 더딘 반응이기 때문에 전체 연료전지의 반응은 양극의 산소 환원 반응 속도에 의존한다.

[0007] 여기서 양극의 산소 환원 반응에는 현재 대표적으로 사용되는 백금계/이리듐계 상용화 촉매들은 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있다는 단점이 있다. 최근 이 백금계/이리듐계 물질을 대체하기 위하여, 전이금속 산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전이금속 산화물은 값이 싸고 매장량이 풍부하면서도 적절한 전기화학적 활성을 가져 전극 소재 및 촉매로 사용된다.

[0008] 이중 망간 산화물은 다양한 산화가로 여러 형태의 산화물로 존재할 수 있으며, 전기화학적 반응에 유리하여 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 망간 산화물은 단가가 저렴하고 자원이 풍부한 장점을 제공한다.

[0009] 망간 산화물은 여러가지 상(phase)들을 많이 가지는데, 그 중에서도 알파 상(phase)의 MnO_2 ($\alpha-MnO_2$)는 산소환원 및 산소발생 양쪽 반응이 모두 된다는 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 되고 있다. 하지만, 대표적으로 사용되는 백금계/이리듐계 촉매들보다는 훨씬 낮은 활성을 보인다. $\alpha-MnO_2$ 의 단점인 낮은 활성을 극복하기 위해, 이용되는 방법들 중 한 가지는 바로 원소 치환(doping)이다.

[0010] 이에, 한국공개특허 제10-2018-0040389호에서는 전도도가 높은 전이금속을 망간 산화물에 치환함으로써 망간 산화물의 전도도를 높이하고자 하였으며, 전기화학 촉매 성능에 영향을 끼치는 망간-산소 결핍(Mn-O)의 성격과 망간 이온의 산화 상태를 소량의 전이금속인 Ru 치환을 통해서 전이금속이 치환되지 않은 알파상 망간 산화물에 비해 향상된 안정성을 가지며, 전기화학적 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 대해 높은 촉매적 활성을 나타내는 연료전지용 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0011] 한편, 한국등록특허 제10-2017-0118265호에서 양성자 빔은 물리적으로 나노 입자의 결정성과 크기 및 입자의 성질을 변화시킬 수 있고, 화학적으로 공기 중의 물을 여기시켜 반응성이 큰 라디칼을 발생시킬 수 있다. 본 발명에서는 망간 산화물의 표면에 고 에너지의 양성자 빔을 조사하여 라디칼에 의한 산소 결핍을 만들어낸다. 이후 산소 주변에 위치한 전자를 비편재화하고, 활성 사이트가 증가됨으로써 촉매의 전기화학적 전도도 및 활성을 향

상시킨다.

[0012] 그러나, 상기 선행문헌을 포함하는 종래기술에서 전기화학적 촉매를 제조하기 위한 다양한 종류의 방법이 시도되었음에도 불구하고 보다 개선된 산소환원반응용 촉매에 대한 개발의 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2018-0040389호 (공개일 : 2018.04.20.)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2017-0118265호 (공개일 : 2017.10.25.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 주된 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 망간 산화물이 고분산된 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하여 망간 산화물 표면의 산소 원자 결핍을 발생시켜 향상된 산소 환원 반응의 활성을 갖는 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는, (a) 망간 산화물 구조체를 물 및/또는 알콜 분산매에 분산시켜 망간 산화물 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하여 망간 산화물 표면상에 산소 결핍을 생성하는 단계;를 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a) 단계에서 상기 망간 산화물 구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a) 단계에서 상기 망간 산화물 구조체는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가질 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계에서 상기 양성자 빔의 조사량은 1~100 kGy 범위이고, 양성자 빔의 에너지는 5~20 MeV 범위일 수 있다.

[0019] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계에서 상기 양성자 빔의 조사량은 1~10 kGy 범위이고, 양성자 빔의 에너지는 10~20 MeV 범위일 수 있다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a) 단계에서 상기 알콜은 에탄올 및 아이소프로필 알콜 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (a) 단계에서 상기 분산매는 물을 15 wt% 이상 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 구현예에서, 상기 방법으로 제조되며, 표면에 산소 결핍이 존재하는 망간산화물을 포함하는 산소환원반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 망간 산화물이 고분산된 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하여 망간 산화물 표면에 존재하는 산소 결핍이 생성된 망간 산화물 촉매는 향상된 산소환원반응의 활성을 나타낸다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 산소환원반응용 촉매는 기존의 백금 촉매에 비해 제조 비용이 적게 들면서도 고성능의 전기화학적 촉매 활성을 가짐에 따라, 연료전지 시스템의 성능을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 일 실시예에 따른 산소환원반응용 촉매의 제조방법의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 비교예 3의 망간 산화물을 X선-광전자분광기(XPS)로 측정 한 결과이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 (a) 비교예 2 (b) 실시예 1 (c) 비교예 6 (d) 실시예 2의 망간 산화물을 X선-광전자분광기(XPS)로 측정한 결과이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 비교예 1 내지 비교예 5에 따라 제조된 망간 산화물의 전기 화학적 활성을 확인하기 위해 RDE를 이용하여 측정한 결과이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 비교예 1, 비교예 2, 비교예 6, 실시예 1, 실시예 2에 따라 제조된 망간 산화물의 전기 화학적 활성을 확인하기 위해 RDE를 이용하여 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 제조방법의 바람직한 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0028] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0029] 또한 본 발명은 양성자 빔 조사를 통해 기존의 망간 산화물보다 낮은 과전압과 높은 한계 전류 밀도로 더욱 우수한 전기적 활성을 나타내는 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 (a) 망간 산화물 구조체를 물 및/또는 알콜 분산매에 분산시켜 망간 산화물 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하여 망간산화물 표면에 산소 결핍을 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 (a) 단계에서 상기 망간 산화물 분산액내 망간 산화물 구조체는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 것이 망간 산화물이 고분산된 망간 산화물 분산액을 제조하는 측면에서 바람직하다. 상기 망간 산화물 구조체의 비표면적이 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 범위일 때, 망간 산화물이 분산매내에 고분산 되며, 고분산된 망간 산화물 분산액에 양성자 빔을 조사함으로써 망간 산화물 구조체 표면에 충분한 양의 산소 결핍을 생산할 수 있다.
- [0031] 구체적으로 망간 산화물 구조체의 비표면적이 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만일 때는 망간 산화물이 분산매 내 양성자 빔에 의해 형성된 라디칼과 반응할 수 있는 망간 산화물 표면의 전체면적이 충분하지 않아서 망간 산화물 구조체 표면에 산소 결핍의 도입의 양이 충분하지 않을 수 있다.
- [0032] 또한 상기 망간 산화물의 구조체는 고분산된 망간 산화물 분산액을 제조하는 측면에서 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함 할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 망간 산화물의 구조체가 나노입자인 경우 2 ~ 100 nm의 입자 크기 범위일 때 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가질 수 있다.
- [0033] 또한 상기 (a) 단계에서 망간 산화물 구조체가 분산되는 알콜은 에탄올 및 아이소프로필 알코올 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 또한 상기 알콜은 물을 15 wt% 이상 포함하는 것이 망간 산화물의 표면 상에 충분한 양의 산소 결핍을 생성하는 측면에서 바람직하다. 이는 망간 산화물 분산액 내 존재하는 물 분자는 양성자 빔 처리에 의해 반응성이 큰 라디칼을 형성할 수 있으며, 양성자 빔에 의해 형성된 라디칼은 망간(Mn) 원자와 산소(O) 원자의 결합을 끊어 망간산화물 내부 또는 망간 산화물 표면 상에 산소 결핍을 생성하도록 유도하는 것으로 예측된다.
- [0035] 이는 최근 보고 [Reeves, Kyle G., and Yosuke Kanai. "Electronic excitation dynamics in liquid water under proton irradiation." *Scientific reports* 7 (2017): 40379.]에서 5 ~ 1000 keV의 양성자 빔을 물 분자에 조사시 개별 분자 수준에서 산소 원자 주변 고립전자쌍의 전자 들뜸 및 물 분자의 이온화로 반응성이 큰 라디칼이 생성됨을 입증한 연구결과와 본 발명에 있어서 망간 원자와 산소 원자의 결합을 끊을 수 있는 반응성이

큰 라디칼이 양성자 빔 조사에 의해 생성될 수 있다는 사실을 지지한다.

- [0036] 상기 (a) 단계에서 망간 산화물 구조체가 분산매에 분산된 형태에 존재할 때 망간 산화물은 화학량론 상태(MnO_2)이나, (b) 단계에서 양성자 빔 처리에 의해 망간 산화물 내부 혹은 표면이 비화학량론 상태의 망간 산화물(MnO_{2-x})로 전환된다.
- [0037] 구체적으로 양성자 빔을 망간 산화물에 조사하면, 화학량론 상태의 망간 산화물(MnO_2)내 산소(O) 원자가 분리되어 산소 결핍을 가지는 비화학량론 상태의 망간산화물(MnO_{2-x})을 수득하게 된다. 양성자 빔의 조사시 상기 (a) 단계에서 제조된 망간 산화물 분산액 내 존재하는 분산매 분자는 반응성이 큰 라디칼로 전환되고, 망간 산화물 표면상에 트랩되어 있는 산소 원자, 또는 망간 원자와 결핍을 형성하고 있는 산소원자가 망간 산화물로부터 분리되어 망간 산화물 구조체의 기공을 통해 외부로 배출되고, 이로 인해 망간산화물은 비화학량론 상태의 망간산화물(MnO_{2-x})로 변환된다.
- [0038] 또한, $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가지는 망간 산화물 표면상에 산소 결핍을 생성하는 (b) 단계에서 양성자 빔의 에너지는 5~20 MeV 범위이고, 양성자 빔의 조사량은 1~100 kGy 범위인 것이 바람직하며, 이러한 양성자 빔의 조사량 및 에너지 범위는 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 상기 양성자 빔의 에너지가 너무 낮으면 산소 결함이 망간 산화물의 표면상에서만 생성되므로 최종 망간 산화물 내 산소 결핍 비율이 적을 수 있으며, 양성자 빔의 에너지가 너무 높으면 망간산화물 구조체의 표면 모폴로지(morphology)가 변형되거나 양성자 빔의 침투 깊이가 증가되어 망간 산화물 구조체내 깊은 위치에 산소 결핍이 생성되어 망간 산화물 구조체가 약화되어 구조체의 강도 및 내구성을 저하시킬 수 있다.
- [0040] 또한, 미세 입자의 망간 산화물을 분산매내에 고분산시켜 제조된 망간산화물 분산액에 양성자 빔을 조사하는 (b) 단계에 있어서, 상기 양성자 빔의 에너지는 10~20 MeV 범위이고, 상기 양성자 빔의 조사량은 1~10 kGy 범위의 양성자 빔을 사용하여, 본 발명이 달성하고자 하는 산소 결핍 농도를 가지는 망간 산화물의 제조가 가능하다. 즉, 10~20 MeV 범위의 에너지를 가지는 양성자 빔을 사용하는 경우에는 1~10 kGy의 조사량만으로 달성하고자 하는 산소 결핍 농도를 가지는 망간 산화물의 제조가 가능하다.
- [0041] 상기 양성자 빔의 조사량은 너무 낮으면, 산소 결함량이 충분하지 않을 수 있으며, 반면 양성자 빔의 조사량이 과량이면 산소 결핍을 생성하기 위한 시간이 많이 소요될 수 있다.
- [0042] 상기 양성자 빔 조사의 모듈은 망간 산화물 구조체의 일측 또는 양측에 위치할 수 있으며, 상기 양성자 빔 조사의 모듈은 망간 산화물 구조체의 상측 또는 하측에 위치할 수 있으며, 망간 산화물 구조체의 구조에 따라 빔 조사가 가능한 다양한 위치에 위치할 수 있다.
- [0043] 상기 양성자 빔의 조사 모듈은 양성자 이온을 생성하는 이온원과 이온을 가속하는 가속 유닛을 포함하여 형성될 수 있다.
- [0044] 또한 상기 (b) 단계에 있어서 양성자 빔 조사는 상온에서 진행되며, 상기 양성자 빔의 에너지 및 조사량에 따라 상온 이상의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명은 상기 (a) 단계 내지 (b) 단계를 수행하여 제조된 표면상에 산소 결핍이 존재하는 망간산화물은 포함하는 촉매를 제공하며, 이러한 촉매는 산소환원반응(oxygen reduction reaction)에 대한 높은 촉매적 활성을 나타낸다.
- [0046] 이는 양성자 빔 조사에 따라 물 분자를 여기 상태로 만들어 OH^- 및 O^{2-} 라디칼이 망간 산화물 내부 혹은 표면 상에 망간 금속과 산소 원자의 결핍을 끊어 산소 결핍을 생성하여 산소 환원 반응에 적합한 활성 부위를 다량으로 생성함으로써 망간 산화물의 전기화학적 활성을 증가시키는 것으로 예측된다.
- [0048] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0050] **실시예 1**

[0051] 입자 크기가 10 μm 이하이면서 85%의 순도를 갖는 파우더 형태의 상용 망간 산화물을 250 mg을 물 2 ml 분산매에 첨가하여 감마상 망간산화물 분산액을 제조한 후, 1 mm 두께의 알루미늄 판에 놓고 한국원자력연구원 양성자가속기연구센터의 선형 양성자가속기를 이용하여 조사(irradiation)한다.

[0052] 이때, 양성자 빔의 에너지는 14 MeV이고, 양성자 빔의 조사량은 5 kGy이다.

[0053] **실시예 2**

[0054] 양성자 빔의 에너지는 5 MeV인 것을 제외하고, 그 외의 조건은 상기 실시예 1과 동일하다.

[0056] **비교예 1**

[0057] 입자 크기가 10 μm 이하이면서 85%의 순도를 갖는 파우더 형태의 상용 망간 산화물로, 양성자 빔은 조사하지 않는다.

[0058] **비교예 2**

[0059] 상기 실시예 1에서 사용된 파우더 형태의 상용 망간 산화물을 밀봉된 지퍼백에 3cm X 3cm 크기로 고르게 편 후, 1 mm 두께의 알루미늄 판에 놓고 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI) 양성자가속기연구센터의 선형 양성자가속기를 이용하여 조사(irradiation)한다. 이때 양성자 빔의 에너지는 14 MeV이고, 양성자 빔의 조사량은 5 kGy이다.

[0060] **비교예 3**

[0061] 양성자 빔의 조사량은 10 kGy인 것을 제외하고, 그 외의 조건은 상기 비교예 2와 동일하다.

[0062] **비교예 4**

[0063] 양성자 빔의 조사량은 50 kGy인 것을 제외하고, 그 외의 조건은 상기 비교예 2과 동일하다.

[0064] **비교예 5**

[0065] 양성자 빔의 조사량은 100 kGy인 것을 제외하고, 그 외의 조건은 상기 비교예 2과 동일하다.

[0066] **비교예 6**

[0067] 양성자 빔의 에너지는 5 MeV이고, 양성자 빔의 조사량은 5 kGy인 것을 제외하고, 그 외의 조건은 상기 비교예 2와 동일하다.

[0069] 또한, 하기 표 1에 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 6에서의 양성자 빔의 실험 조건 및 망간산화물의 형태를 정리하여 나타내었다.

표 1

	양성자 빔		망간 산화물의 형태
	조사량	에너지	
실시예 1	5kGy	14MeV	분산
실시예 2	5kGy	5MeV	파우더
비교예 1	-	-	파우더
비교예 2	5kGy	14MeV	파우더
비교예 3	10kGy	14MeV	파우더
비교예 4	50kGy	14MeV	파우더
비교예 5	100kGy	14MeV	파우더
비교예 6	5kGy	5MeV	파우더

[0072] <실험예>

[0073] 실험예 1. 망간 산화물의 산소 결핍 구조 분석

[0074] 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 비교예3, 비교예 6에 의해 제조된 망간 산화물 표면상에 산소 결핍 구조를 분석하기 위해 x-선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, Thermo Scientific, K-Alpha)를 이용하였고, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 2은 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 비교예 3의 망간 산화물을 X선-광전자분광기(XPS)로 측정한 결과이며, 이때 산소 피크는 총 네 개의 피크로 분리될 수 있으며, 결합 에너지가 작은 피크부터 각각 금속 원자와 산소의 결합(O1), 수산화 그룹으로 존재하는 산소 원자의 결합(O2), 산소 결핍이 생성된 부분과 산소 원자 사이의 결합(O3), 공기 중 수분과의 물리적, 화학적인 결합(O4)을 나타낸다. 이 중 각각의 분리된 피크가 가지는 면적 비를 하기 표 2에 나타내었다.

[0076] 하기 표 2을 참조하여 보면, 양성자 빔 처리를 하지 않은 비교예 1에 비해 비교예 2, 비교예 3에서 산소 결함(O3)에 해당하는 피크의 면적이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이로서 조사량이 증가할수록 산소 결함이 증가함이 확인된다.

표 2

	양성자 빔		산소 피크			
	조사량	에너지	01	02	03	04
비교예 1	-	-	68.83	20.43	6.52	4.22
비교예 2	5kGy	14MeV	70.30	16.05	10.20	3.45
비교예 3	10kGy	14MeV	67.81	13.33	13.36	5.50

[0079] 또한 도 3은 (a) 비교예 2 (b) 실시예 1 (c) 비교예 6 (d) 실시예 2의 망간 산화물을 X선-광전자분광기(XPS)로 측정한 결과이며, 각각의 산소 피크의 면적비를 하기 표 3에 나타내었다.

[0080] 또한 하기 표 3을 참조하여 보면, 양성자 빔 처리를 하지 않은 비교예 1에 비해 비교예 2, 비교예 6에서 산소 결함(O3)에 해당하는 산소 결핍 피크의 면적이 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 양성자의 조사량 및 에너지의 크기가 동일한 경우 파우더 형태의 망간 산화물을 양성자 빔 처리를 한 비교예 2보다 분산매에 분산된 형태의 망간 산화물을 양성자 빔 처리한 실시예 1에서 보다 높은 산소 결함(O3) 피크가 나타났으며, 이러한 현상은 양성자 빔의 에너지가 5 MeV로 일정할 때도 동일하게 나타났다.

표 3

	양성자 빔		망간산화물의 형태	산소 피크			
	조사량	에너지		01	02	03	04
실시예 1	5kGy	14MeV	분산	6.51	18.06	11.89	3.55
실시예 2	5kGy	5MeV	분산	69.13	15.95	11.13	3.80
비교예 1	-		파우더	70.30	18.77	6.79	4.15
비교예 2	5kGy	14MeV	파우더	69.71	16.59	10.24	3.46
비교예 6	5kGy	5MeV	파우더	69.46	46.88	9.34	4.33

[0083] 따라서, 망간 산화물을 5 ~ 100 kGy 용량의 양성자 빔으로 조사한 다음 양성자 빔을 처리한 망간 산화물의 산소 결핍 구조를 분석한 결과, 빔 처리를 하지 않은 상용 망간 산화물 보다 산소 결함(O3) 피크의 함량이 증가한 것

을 관찰할 수 있다.

[0084]

[0085] **실험예 2. 산소 환원 반응을 통한 전기화학적 활성 분석**

[0086]

망간 산화물을 5 ~ 100 kGy 용량의 양성자 빔으로 조사한 다음, 산소 결핍에 따른 산소 환원 반응에서의 전기화학적 활성 변화를 측정하였다. 상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 비교예 6에 의해 합성된 망간 산화물의 산소 환원 반응에 대한 전기화학적 활성을 분석하기 위해 회전원반전극(Rotating disk electrode, RDE)을 사용하여 실험을 진행하였다.

[0087]

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 비교예 6에 의해 합성된 망간 산화물의 전기화학적 활성은 포텐셔스태이트(Potentiostat, Princeton Applied Research, VSP)를 이용하여 0.1 몰 KOH 전해액에서 5 mV/s의 주사속도로 RDE 장비를 이용한 선형주사전위법으로 분석하였고, 그 결과는 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0088]

도 4(a)에 의하면, 비교예 1의 상용 망간 산화물에 비해 양성자 빔을 조사한 비교예 2 내지 비교예 5는 낮은 과전압과 높은 한계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 특히 비교예 2 내지 비교예 5의 한계 전류 밀도는 현재 산소 환원 반응에서 가장 뛰어난 활성을 보이는 촉매 중 하나인 백금 촉매의 것과 비슷하다.

[0089]

또한 도 5(a)에서 나타나듯이, 비교예 1의 상용 망간 산화물에 비해 파우더 형태에서 양성자 빔을 조사한 비교예 2 내지 비교예 5는 낮은 과전압과 높은 한계 전류 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0090]

특히 분산매에 분산된 상태에서 양성자 빔을 조사한 실시예 1과 실시예 2의 한계 전류 밀도는 백금 촉매의 한계 전류밀도보다 큰 값을 나타내었다.

[0091]

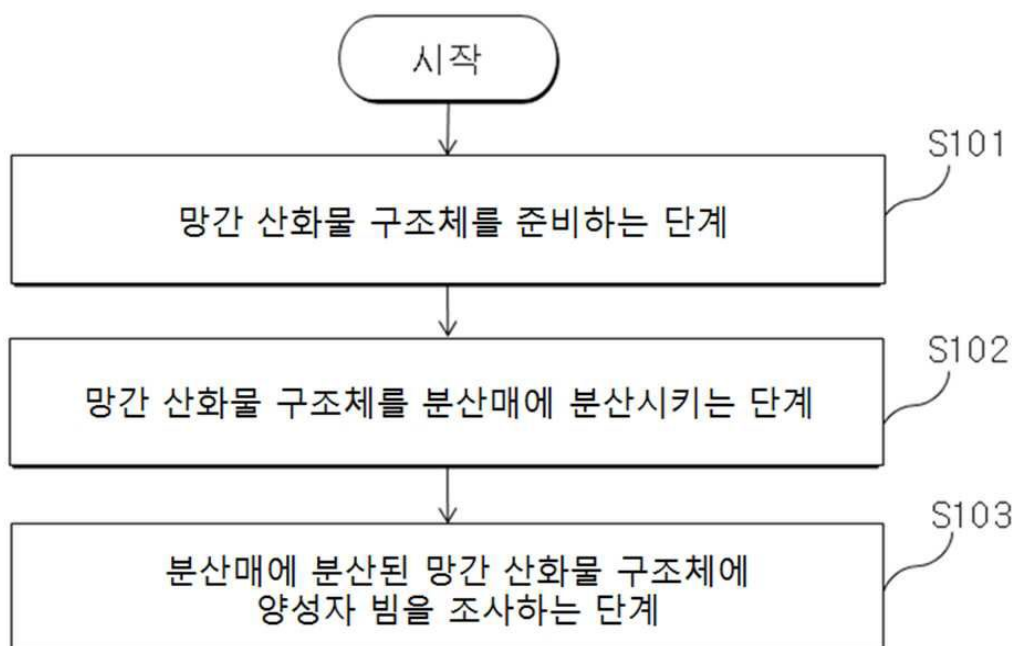
따라서 본 발명에서 제조되는 망간 산화물은 전기화학장치의 전극재료로써 기존의 양성자 빔을 조사하지 않은 망간 산화물 전극재료보다 우수한 성능을 가지고 있음을 확인하였다.

[0093]

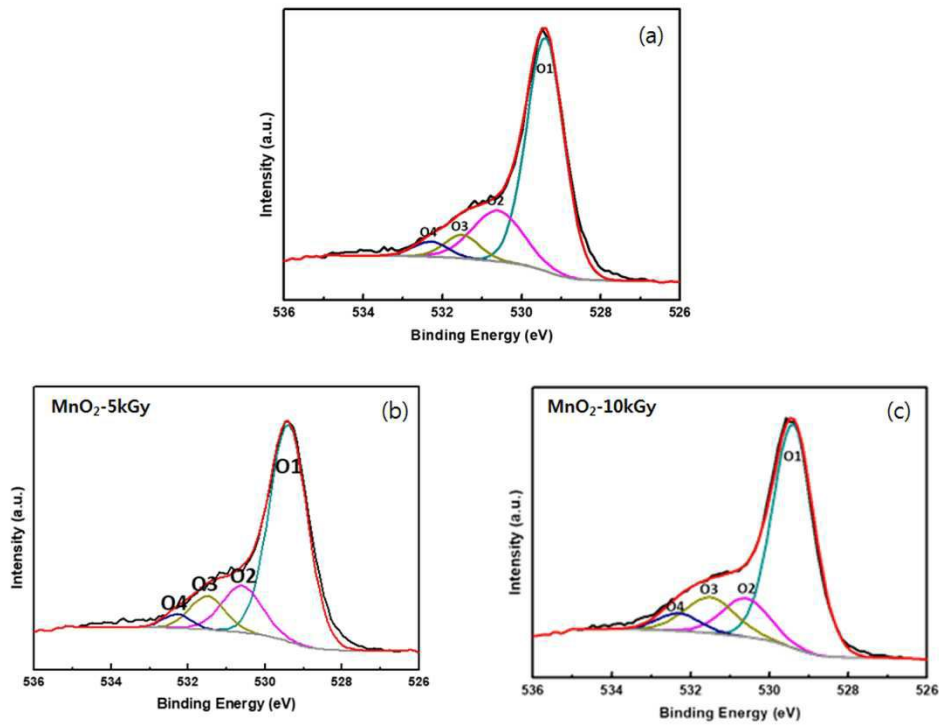
이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

도면

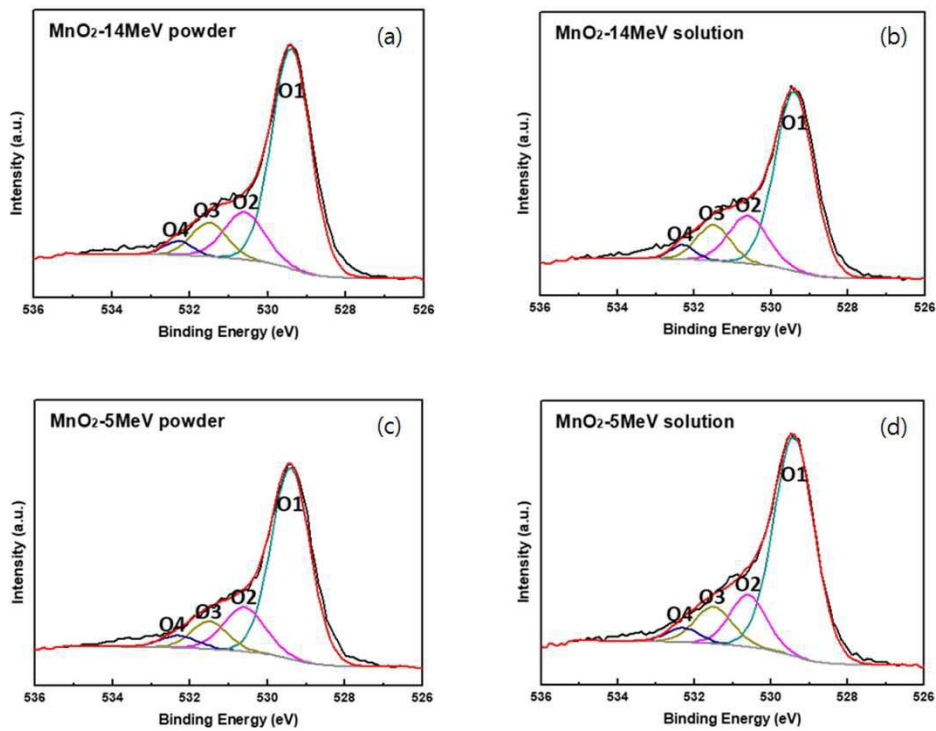
도면1



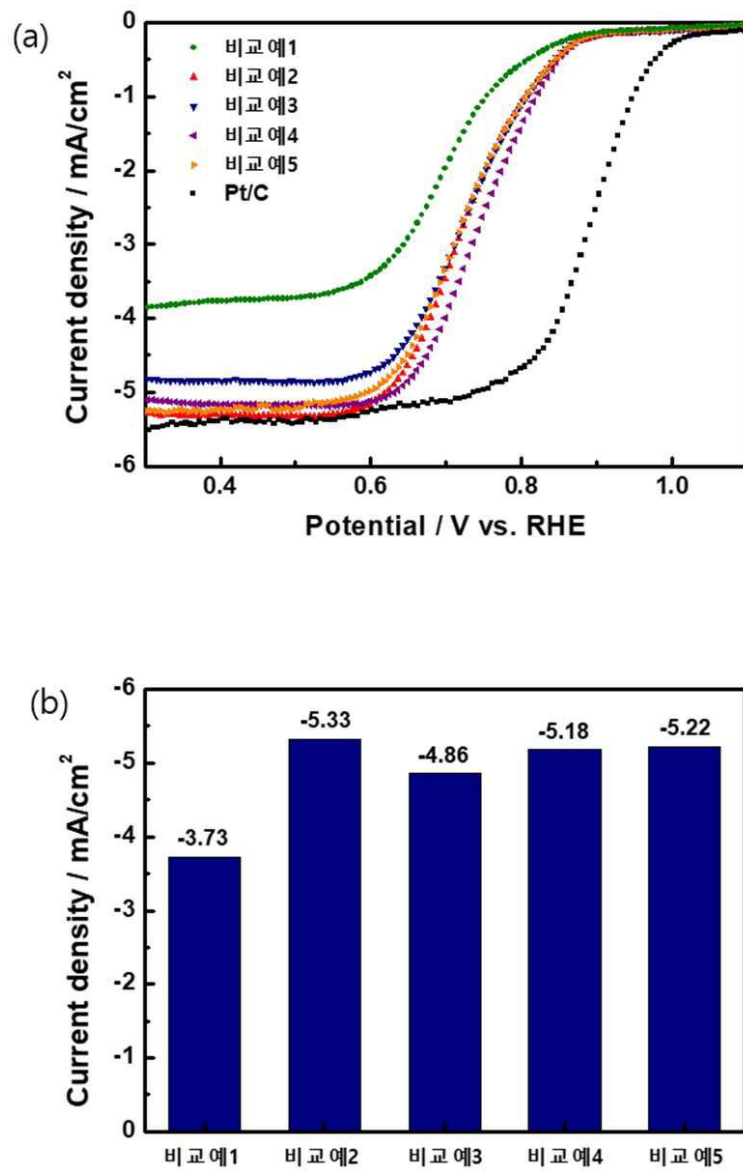
도면2



도면3



도면4



도면5

