(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 9 월 29 일 (29.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/203201 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 37/34 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/002119

(22) 국제출원일: 2022 년 2 월 11 일 (11.02.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0037574 2021 년 3 월 23 일 (23.03.2021) KR
10-2021-0185706 2021 년 12 월 23 일 (23.12.2021) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (**IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)**) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222 한양대학교내, Seoul (KR).

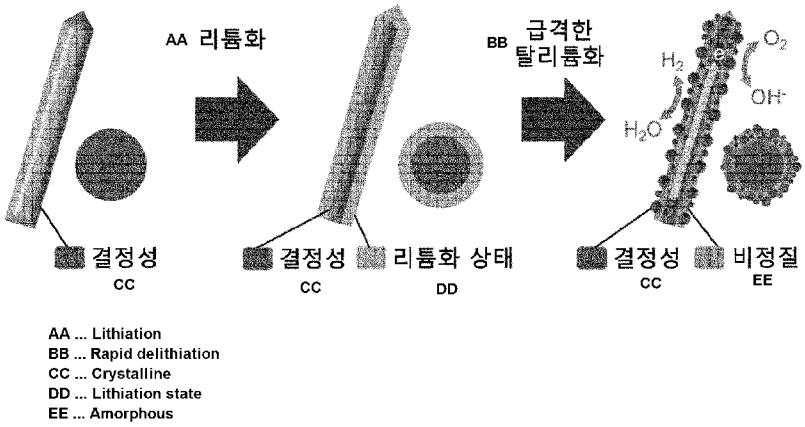
(72) 발명자: 박원일 (**PARK, Won Il**); 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, 신소재공학관 405호, Seoul (KR). 장원준 (**CHANG, Won Jun**); 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, 신소재공학관 405호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 해움특허법인 (**HAEUM PATENT & LAW FIRM**); 06536 서울시 서초구 강남대로 525, 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING CORE-SHELL STRUCTURE BY USING RAPID DELITHIATION, CORE-SHELL STRUCTURE MANUFACTURED THEREBY, AND CATALYST USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 급격한 탈리튬화를 이용하여 코어- 쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어- 쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매



AA ... Lithiation
BB ... Rapid delithiation
CC ... Crystalline
DD ... Lithiation state
EE ... Amorphous

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacturing a core-shell structure by using rapid delithiation, a core-shell structure manufactured thereby, and a catalyst using same. According to the present invention, a structure having a core with high electric conductivity and a shell having excellent reactivity can be manufactured by controlling crystallinity of an inner portion and a surface portion of a material through lithiation or delithiation. In addition, the changes in crystallinity and chemical characteristics of the material can be maximized through rapid delithiation. Therefore, the core-shell structure of the present invention has excellent conductivity and reactivity and can be effectively used as a water-splitting catalyst. In the present invention, lithiation and delithiation are employed only once without using an expensive material, such as a precious metal, and thus a core-shell structure with excellent catalytic characteristics can be manufactured by an economical and simple process.

(57) **요약서:** 본 발명은 급격한 탈리튬화를 이용하여 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어-쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 리튬화 및 탈리튬화를 이용하여 재료의 내부 및 표면부의 결정성을 조절함으로써 전기 전도도가 높은 코어 및 반응성이 우수한 쉘을 갖는 구조체를 제조할 수 있다. 또한, 급격한 탈리튬화를 통해 재료의 결정성 및 화학적 특성의 변화를 극대화시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 코어-쉘 구조체는 전도성 및 반응성이 우수하고 물분해 촉매로서 효과적으로 사용될 수 있다. 본 발명에서는 귀금속과 같은 고가의 재료를 사용하지 않고 단 한 번의 리튬화 및 탈리튬화를 이용하므로, 경제적이고 간단한 공정으로 촉매 특성이 우수한 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있다.

WO 2022/203201 A1

[다음 쪽 계속]

SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 급격한 탈리튬화를 이용하여 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어-쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매

기술분야

[1] 본 발명은 미국 공군(AOARD, USA)의 과제(과제명: Programming of Graphene Properties via Defect Design and Charaterization; 과제고유번호: FA2386-18-1-4110)의 결과물이다.

[2] 본 발명은 급격한 탈리튬화를 이용하여 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어-쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬과 반응 가능한 재료의 리튬화 및 급격한 탈리튬화를 통해 코어와 쉘이 서로 다른 결정성을 갖는 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어-쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[3] 전기화학적 물분해는 친환경적이고 지속 가능한 에너지 개발 기술로서, 청정한 자원을 이용하고 역반응이 가능하여 재생 가능성이 높다는 점에서 각광받고 있다. 전기화학적 물분해 반응은 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 및 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER)의 두 가지의 반쪽 반응으로 이루어지며, 수소 발생 반응은 환원 전극에서, 산소 발생 반응은 산화 전극에서 각각 진행된다.

[4] 전기화학적 물분해 구동을 위한 열역학적인 전압은 1.23V이지만, 실제로 1.23V의 전압을 가하면 반응 속도가 매우 느려 분해가 거의 일어나지 않는다. 따라서, 수소 및 산소를 효율적으로 생산하기 위해서는 1.23V 이상의 추가적인 전압, 즉 과전압(overpotential)이 필요하다. 과전압이 높을수록 더 많은 양의 수소 및 산소를 생산할 수 있으나, 그만큼 전기 에너지 비용이 증가하는 문제가 있다. 이에 따라, 낮은 과전압에서도 수소 및 산소 발생 반응이 일어나도록 하기 위하여 각 반응의 운동 장벽을 낮추기 위한 촉매가 사용된다.

[5] 물분해 촉매로는 대표적으로 산화루테늄(RuO_2), 백금(Pt) 등 귀금속을 이용한 촉매가 알려져 있는데, 이와 같은 귀금속 재료는 비용이 높고 입수가 용이하지 않기 때문에 상업적으로 응용하기 어렵다는 한계가 있다. 이에 따라, 전기화학적 물분해의 주요 과제 중 하나는 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 촉매로서 경제적이고 입수가 용이한 재료를 이용하여 촉매를 개발하는 것이다.

[6] 귀금속 촉매의 대안으로서, 예를 들어 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0133179호에서는 니켈 코발트 황화물 나노와이어 어레이를 포함하는 촉매 전극을 개시하고 있다. 상기 기술에서는 니켈 발포체의 표면 상에 수열합성법으로 니켈 코발트 수산화물 나노와이어 어레이를 성장시키고, 이를

황화(sulfurization)시켜 니켈 코발트 황화물 나노와이어 어레이를 형성함으로써 전하 이동 저항이 낮은 물분해 촉매 전극을 제공할 수 있다고 기재하고 있다.

[7] 또한, 대한민국 등록특허공보 제10-2251358호에서는 전이금속 인화물을 이용한 물분해 촉매를 개시하고 있다. 상기 기술에서는 글루코스 수용액에서 수열합성반응을 진행한 다음, Ni^{2+} 전구체, Co^{2+} 전구체 및 요소를 이용한 수열합성 반응, 산화반응 및 차아인산나트륨을 이용한 치환반응을 수행하여 물분해 촉매를 제조하는 방법을 제안하고 있으며, 상기 촉매가 HER 및 OER을 모두 향상시켜 우수한 물분해 활성을 나타낸다고 기재하고 있다.

[8] 그러나, 이와 같은 방법은 다수의 단계를 포함하여 공정이 복잡하고 단계별로 온도 조절이 필요하며, 수열합성법의 특성상 고온 조건 및 장시간의 공정이 요구된다는 문제가 있었다.

[9] 이에 따라, 간단하고 경제적인 방법으로 물분해 성능이 우수한 촉매를 제조하는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 이와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 간단하고 경제적인 공정으로 전도성 및 반응성이 우수한 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[11] 본 발명의 다른 목적은, 코어-쉘의 결정성이 조절되어 우수한 전도성 및 반응성을 갖는 코어-쉘 구조체를 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 코어-쉘 구조체를 이용하여 성능이 우수한 촉매를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[13] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (i) 리튬과 반응 가능한 재료의 표면부를 리튬화(lithiation) 시키는 단계; 및 (ii) 리튬화된 재료를 물에 침지시켜 탈리튬화(delithiation)시킴으로써, 재료의 내부 및 표면부의 결정 구조가 서로 상이한 코어-쉘 구조를 형성하는 단계를 포함하는, 코어-쉘 구조체의 제조방법을 제공한다.

[14] 본 발명에서, 상기 리튬과 반응 가능한 재료는 리튬과 전환 반응(conversion reaction)이 가능한 재료, 리튬과 합금 반응(alloying reaction)이 가능한 재료 또는 리튬과 인터칼레이션 반응(intercalation reaction)이 가능한 재료일 수 있다.

[15] 본 발명에서, 상기 리튬과 반응 가능한 재료는 전이금속 산화물(transition metal oxide), 전이금속 황화물(transition metal sulfide) 및 전이금속 셀레늄화물(transition metal selenide)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[16] 본 발명에서, 상기 리튬과 반응 가능한 재료는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 및 비스무트(Bi)로

구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 물질, 그래파이트(graphite) 또는 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide)일 수 있다.

[17] 본 발명에서, 상기 리튬과 반응 가능한 재료는 나노와이어(nanowire) 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[18] 본 발명에서, 상기 (i) 단계는, 리튬과 반응 가능한 재료를 리튬 전지 셀의 전극으로 도입하고 전기 에너지를 인가하여 충전함으로써 수행될 수 있다.

[19] 본 발명에서, 상기 리튬 전지 셀은, 상대 전극(counter electrode)으로서 리튬 전극을 포함하고 음극(anode)으로서 리튬과 반응 가능한 재료를 포함하도록 구성될 수 있다.

[20] 본 발명에서, 상기 리튬 전지 셀은 전해액으로서 리튬 염 용액을 포함할 수 있다.

[21] 본 발명에서, 상기 충전은 0.1 내지 2C의 충전 속도(C-rate) 조건에서 수행될 수 있다.

[22] 본 발명에서, 상기 (ii) 단계에서 탈리튬화 반응은 침지 후 0.1 내지 10초 이내에 완료될 수 있다.

[23]

[24] 본 발명은 또한, 리튬과 반응 가능한 재료로 이루어진 결정성 코어(core); 및 상기 코어를 둘러싸고, 코어와 동일한 재료로 이루어지되 결정 구조가 상이한 쉘(shell)을 포함하는, 코어-쉘 구조체를 제공한다.

[25] 본 발명에서, 상기 코어는 단결정(single crystalline) 구조를 가지며, 상기 쉘은 비정질(amorphous) 매트릭스 및 결정성 나노입자의 복합 구조를 가질 수 있다.

[26] 본 발명에서, 상기 코어의 직경 및 쉘 두께의 비율은 1:1 내지 5:1인 것이 바람직하다.

[27]

[28] 본 발명은 또한, 상기 코어-쉘 구조체를 포함하는 촉매를 제공한다.

[29] 본 발명에서, 상기 촉매는 물의 전기분해에 이용되는 촉매일 수 있다.

발명의 효과

[30] 본 발명에 따르면, 리튬화 및 탈리튬화를 이용하여 재료의 내부 및 표면부의 결정성을 조절함으로써 전기 전도도가 높은 코어 및 반응성이 우수한 쉘을 갖는 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있다. 또한, 급격한 탈리튬화를 통해 재료의 결정성 및 화학적 특성의 변화를 극대화시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 코어-쉘 구조체는 우수한 전도성 및 반응성을 나타내고, 물분해 촉매로서 효과적으로 사용될 수 있다.

[31] 본 발명에서는 귀금속과 같은 고가의 재료를 사용하지 않고 단 한 번의 리튬화 및 탈리튬화를 이용하므로, 경제적이고 간단한 공정으로 촉매 특성이 우수한 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[32] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 코어-쉘 구조체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

[33] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체의 제조방법에서 전압 프로파일(voltage profile) 및 탈리튬화 공정 사진을 나타낸 것이다.

[34] 도 3은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료(도 3a) 및 탈리튬화 후(도 3b) 코어-쉘 구조체의 SEM, TEM 및 FFT 이미지를 나타낸 것이다.

[35] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 코어-쉘 구조체의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[36] 도 5는 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 XRD 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[37] 도 6은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[38] 도 7은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 XPS 그래프를 나타낸 것이다.

[39] 도 8은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 STEM 이미지 및 EELS 분석 결과를 나타낸 것이다.

[40] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체를 이용하여, 산소 발생 반응에서 측정한 LSV 그래프(도 9a), 타펠 기울기 그래프(도 9b) 및 EIS의 나이퀴스트 플롯(도 9c) 그래프를 나타낸 것이다.

[41] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체를 이용하여, 수소 발생 반응에서 측정한 LSV 그래프(도 10a), 타펠 기울기 그래프(도 10b) 및 EIS의 나이퀴스트 플롯 그래프(도 10c)를 나타낸 것이다.

[42] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체를 이용한 OER 및 HER에서의 LTCA 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[43] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체를 이용한 물분해 시험에서 LSV 결과(도 12a) 및 LTCA 결과(도 12b) 그래프를 나타낸 것이다.

[44] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-쉘 구조체 및 종래 물분해 촉매의 성능을 비교한 것이다.

[45] 도 14는 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 UPS 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[46] 도 15는 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 OER에서 가전자 밴드 및 O 2p 밴드의 에너지 차이를 나타낸 것이다.

[47] 도 16은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 HER에서 XPS 분석(도 16a) 및 Ni 3d 밴드 구조에 대한 DFT 계산(도 16b) 결과 그래프이다.

[48] 도 17은 본 발명의 일 실시예에서, 리튬화 전 재료 및 탈리튬화 후 코어-쉘 구조체의 HER에서 결합 상태의 변화를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하, 본 발명의 구체적인 양태에 대해서 보다 상세히 설명한다. 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[50]

[51] 본 발명은 급격한 탈리튬화 전략을 통해 동일한 재료로 이루어지되 결정성이 서로 다른 코어-쉘 구조를 매우 간단하게 형성함으로써, 전기 전도성 및 반응성이 모두 우수한 촉매를 제조할 수 있는 새로운 방법을 제공한다.

[52] 본 발명에서는 리튬과 반응 가능한 재료를 리튬화시킨 후 물에서 급격하게 탈리튬화 시켜 표면부의 결정 구조를 변화시킴으로써, 전기 전도성이 우수한 코어 및 구조 손상이 유발된 쉘 구조를 갖는 코어-쉘 구조체를 형성할 수 있다.

[53] 본 발명에 따르면, 재료의 일부 표면에만 한정적으로 리튬화 및 탈리튬화가 진행되므로, 재료의 결정성이 전체적으로 손상되어 전기 전도도가 감소하는 문제를 방지할 수 있다. 본 발명을 이용하여 제조된 코어-쉘 구조체의 표면은 결정성이 무너져 활성 부위가 풍부하므로 반응성이 우수하고, 내부는 결정성이 유지되어 전기 전도성이 우수하다. 또한, 탈리튬화 단계에서 물에 침지시키는 방법으로 급격한 탈리튬화를 유도함으로써 재료의 결정성 및 화학적 특성의 변화를 극대화시킬 수 있다.

[54] 본 발명의 코어-쉘 구조체는 전도성 및 반응성이 우수하고 물분해 촉매로서 효과적으로 사용될 수 있다. 본 발명에서는 귀금속과 같은 고가의 재료를 사용하지 않고 단 한 번의 리튬화 및 탈리튬화를 이용하므로, 경제적이고 간단한 공정으로 촉매 특성이 우수한 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있다.

[55]

[56] 이하, 본 발명에 따른 코어-쉘 구조체를 제조하는 방법, 이에 의해 제조된 코어-쉘 구조체 및 이를 이용한 촉매에 대하여 구체적으로 설명한다.

[57] 도 1은 본 발명에 따른 코어-쉘 구조체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 코어-쉘 구조체 제조방법은 (i) 리튬과 반응 가능한 재료의 표면부를 리튬화(lithiation) 시키는 단계; 및 (ii) 리튬화된 재료를 물에 침지시켜 탈리튬화(delithiation)시키는 단계를 포함한다.

[58] 상기 방법에 의해, 재료의 내부 및 표면부의 결정 구조가 서로 상이한 코어-쉘 구조체가 형성된다. 본 발명에 따른 코어-쉘 구조체는 리튬과 반응 가능한 재료로 이루어진 결정성 코어(core); 및 상기 코어를 둘러싸고, 코어와 동일한 재료로 이루어지되 결정 구조가 상이한 쉘(shell)을 포함하는 구조를 갖는다.

[59] 본 발명에서, 리튬과 반응 가능한 재료(리튬 반응성 재료)란 리튬의 수용/방출이 가능한 재료로서, 금속계 재료 또는 탄소계 재료를 이용할 수 있다.

본 발명에서는 귀금속과 같은 고가의 재료를 사용하지 않고 리튬과 반응이 가능한 다양한 재료를 이용할 수 있으므로, 경제성 및 범용성이 우수하다. 특히, 촉매제로 주목받지 못했던 재료를 이용하여 성능이 우수한 촉매를 제조할 수 있다는 점에서, 복잡한 성분의 촉매제 개발에 치우쳐진 개발 동향의 패러다임을 전환할 수 있다.

[60] 구체적으로, 상기 리튬 반응성 재료로는 리튬과 전환 반응(conversion reaction)이 가능한 재료, 합금 반응(alloying reaction)이 가능한 재료, 인터칼레이션 반응(intercalation reaction)이 가능한 재료 등을 이용할 수 있다.

[61] 상기 리튬과 전환 반응이 가능한 재료는 전이금속 산화물(transition metal oxide), 전이금속 황화물(transition metal sulfide) 및 전이금속 셀레늄화물(transition metal selenide)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다(Fang et al., *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1902485; Zhao et al., *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 1536-1554; Lu et al., *Coordination Chemistry Reviews* 332 (2017) 75-99). 상기 전이금속은 주기율표에서 4~7주기, 3~12족 까지의 원소들, 예를 들어 Co, Ni, Mn, Zr, Cr, V, Ti, Fe, Cu 등을 포함할 수 있다.

[62] 상기 리튬과 합금 반응이 가능한 재료는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 및 비스무트(Bi)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 물질을 의미할 수 있다(Zhang, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 13-24).

[63] 상기 리튬과 인터칼레이션 반응이 가능한 재료는 그래파이트(graphite) 또는 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide, MX_2)일 수 있다(Lu et al., *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800978).

[64] 본 발명에서, 상기 리튬 반응성 재료는 본 발명의 리튬화/탈리튬화 전략에 유리하게 사용될 수 있도록 리튬과의 반응성이 높은 것이 바람직하며, 최종 생성되는 코어-쉘 구조체의 촉매 특성을 향상시키기 위하여 전기 전도도가 높은 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 단결정 상태에서 100μΩcm 이하의 비저항을 갖는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[65] 바람직하게, 본 발명의 리튬화/탈리튬화 전략에 적합한 리튬 반응성 재료로는 리튬 이온의 수용/방출 특성이 우수한 규소 화합물이 사용될 수 있다. 특히 규화니켈(nickel silicide, NiSi)의 경우, 단결정 상태에서 비저항이 약 10μΩcm 정도로 낮아 전기 전도도가 높으므로 더욱 바람직하다.

[66] 본 발명에서, 표면적이 넓고 반응성이 우수한 구조체를 제조하기 위하여, 상기 리튬 반응성 재료로서 나노와이어(nanowire) 구조의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[67] 본 발명에서, 상기 리튬 반응성 재료를 리튬화(lithiation)시켜 재료의 표면부에 리튬화된 부분을 형성한다. 상기 리튬화는 상기 리튬 반응성 재료를 리튬 전지 셀의 전극으로 도입하고 전기에너지를 인가함으로써 수행될 수 있다.

[68] 구체적으로, 상기 리튬화에는 상대 전극(counter electrode)으로 리튬 전극을

포함하고 음극(anode)으로 리튬 반응성 재료를 포함하는 리튬 전지 셀을 이용할 수 있다.

[69] 상기 리튬 전지 셀의 전해액으로는 리튬 염 용액이 이용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 염으로는 $LiPF_6$, LiFSI, LiCl, LiBr, LiI, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 감마 부티로락톤으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 고유전율 용매; 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 및 지방산 에스테르 유도체로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 저비점 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 리튬 염 용액에서, 리튬 염의 농도는 0.1 내지 5.0M, 예를 들어 0.5 내지 2.0M일 수 있다.

[70] 상기 리튬 전지 셀에 전기에너지를 인가하는 충전(charge)을 수행하면, 리튬 이온이 양극(cathode)에서 음극(anode)으로 이동하여 리튬 반응성 재료에 리튬 이온이 수용되는 리튬화가 일어난다.

[71] 상기 리튬화 과정에서 재료의 부피가 팽창하는데, 이와 같은 현상은 종래 리튬 전지의 전극 재료 성능이 저하되는 문제의 원인으로 작용하였다. 그러나, 본 발명에서는 충전으로 리튬화가 진행되어 부피가 팽창한 재료를 탈리튬화함으로써 결정성을 무너뜨려 제조된 코어-쉘 구조체가 우수한 전도성 및 반응성을 갖는 촉매로 이용될 수 있다는 것을 발견하였다. 이로써, 본 발명은 기존의 문제를 역이용하여 종래 기술과 차별화되는 새로운 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[72] 본 발명의 방법에 따르면, 충전 과정을 통해 리튬화가 일어나지 않은 중심부와 리튬화된 표면부 사이에 응력장이 발생하게 되며, 재료의 중심부까지 리튬화가 진행되지 않고 표면부에서 한정적으로 리튬화가 진행된다. 이에 따라, 후속 공정인 탈리튬화를 통해 결정성이 서로 다른 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있다.

[73] 본 발명에서, 충전 시 충전 속도(C-rate)는 0.1 내지 2C, 바람직하게 0.2 내지 1C일 수 있다. 상기 충전 속도는 쉘 영역의 두께에 영향을 미치며, 예를 들어 충전 속도가 0.3C일 때 코어-쉘 두께가 1:1로 발달할 수 있다. 충전 속도가 너무 빠른 경우 쉘 영역의 두께가 너무 얇게 형성되어 촉매 특성이 제대로 구현되지 않을 수 있고, 충전 속도가 너무 느린 경우에는 쉘의 두께가 너무 두꺼워져 코어의 우수한 전기 전도도에 의한 효과가 충분히 발휘되지 않을 수 있다.

[74] 또한, 상기 충전은 예를 들면 1분 내지 100시간, 바람직하게 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

[75] 본 발명에서, 상기 리튬화는 1회 충전에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 충/방전을 반복 수행하는 경우 리튬화/탈리튬화가 반복되면서 쉘 부분이 다결정 구조를 갖게 되어 물분해 촉매로서 우수한 반응성을 발휘할 수 없으나, 본 발명에서는 충전을 통한 리튬화 후 방전 없이 바로 물에 침지시켜 급격한

탈리튬화를 유도함으로써, 쉘 부분에 활성 부위를 풍부하게 형성할 수 있다.

[76] 본 발명에서, 상기 리튬화된 재료에 급격한 탈리튬화(delithiation)를 유도함으로써, 결정성이 서로 상이한 코어-쉘 구조체를 제조한다.

[77] 구체적으로, 본 발명의 탈리튬화는 리튬화된 재료를 물에 침지시켜 급격한 산화반응을 유도하는 방법으로 수행될 수 있다. 이 때, 재료의 리튬화된 부분에서 리튬이 물과 만나면서 이온 형태로 급격하게 빠져나가는 급격한 탈리튬화 반응이 일어나고 결정성이 변화하게 된다.

[78] 본 발명에서는 이와 같이 물을 이용한 급격한 탈리튬화 방법을 통해, 리튬 반응성 재료를 이용하여 간단한 방법으로 코어-쉘 구조체를 제조할 수 있고, 재료의 결정성 및 화학적 특성의 변화를 극대화시킬 수 있다.

[79] 상기 급격한 탈리튬화에 있어서, 리튬화된 재료를 물에 침지시킨 후 탈리튬화되는 시간은 재료의 종류 및 충전된 리튬의 양에 따라 변경될 수 있다. 구체적으로 탈리튬화는 침지 후 0.1초 이상 수행될 수 있고, 충전된 리튬의 양이 x mol/m^3인 경우 0.02*x 초 이상, 바람직하게 0.02*(x+1)초 이상 침지시키면 탈리튬화가 완료되고 코어-쉘 구조가 형성될 수 있다.

[80] 예를 들어, 충전된 리튬의 양이 14mol/m^3인 규화니켈의 경우, 리튬-물의 반응속도(50mol/m^3s)를 고려하여 약 0.4초 이상 침지시킴으로써 탈리튬화하여 코어-쉘 구조를 형성할 수 있다. 이와 같이, 본 발명에서 탈리튬화는 재료의 침지 후 10초 이내, 나아가 1초 이내의 매우 빠른 시간 내에 급격하게 일어날 수 있다.

[81] 본 발명에서, 상기 탈리튬화 단계 이후, 코어-쉘 구조체에서 잔여 리튬을 제거하는 단계를 더 수행할 수 있다. 예를 들어, 탈리튬화된 코어-쉘 구조체를 아세토니트릴과 1M NaOH에 연속적으로 침지시켜 고체-전해액 계면을 제거할 수 있다.

[82] 본 발명의 리튬화/탈리튬화를 통해 제조된 최종 생성물은, 동일한 재료로 이루어지되 결정성이 상이한 코어-쉘 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 코어는 결정성(crystalline) 구조, 구체적으로 단결정(single crystalline) 구조를 가지며, 쉘은 비정질(amorphous) 매트릭스 및 결정성 나노입자의 복합 구조(즉, 비정질 결정성 구조)를 갖게 된다. 본 발명에서, 코어의 직경은 10 내지 100nm, 바람직하게는 20 내지 50nm일 수 있으며, 쉘의 두께는 5 내지 20nm, 바람직하게는 10 내지 15nm일 수 있다.

[83] 본 발명의 코어-쉘 구조체에서, 코어는 재료 고유의 특성이 유지되어 우수한 전기 전도성을 나타낼 수 있다. 반면, 쉘은 리튬화/탈리튬화를 거쳐 결정성이 무너지면서 결함부(defect site) 및 댕글링 결합(dangling bond)이 급격하게 증가하게 된다. 구체적으로, 상기 코어의 직경 및 쉘 두께의 비율이 1:1 내지 5:1, 바람직하게 2:1 내지 4:1의 범위 내일 때, 코어의 전도성 및 쉘의 반응성이 최적화되어 우수한 촉매 특성을 나타낼 수 있으므로 바람직하다.

[84]

[85] 이에 따라, 본 발명은 또한, 상기 코어-쉘 구조체를 포함하는 촉매를 제공할 수

있다. 특히, 본 발명의 코어-쉘 구조체는 촉매로서 물의 전기분해에 효과적으로 이용될 수 있다.

[86] 본 발명에 따르면, 코어의 전기 전도도가 우수하면서 쉘에서는 물분해 시 반응물의 흡/탈착이 가능한 활성 부위(active site)가 풍부하게 생성되어 우수한 반응성을 나타낸다. 이에 따라, 본 발명에 따른 코어-쉘 구조체는 물의 효율적인 전기분해를 유도하는 양쪽성 물분해 촉매로 사용되어, 산소 발생 반응(OER) 및 수소 발생 반응(HER)을 촉진할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는, 코어-쉘 구조체가 100mA·cm^{-2}의 전류 밀도를 기준으로 OER에서 약 0.3V, HER에서 약 0.16V로 낮은 과전압을 나타내는 것을 확인하였다.

[87] 본 발명을 이용하면 장시간의 전기에너지 소모 없이 간단한 방법으로 양쪽성 물분해 촉매 특성이 우수한 촉매를 제조할 수 있으며, 귀금속 재료의 대체재로서 리튬과의 반응성을 갖는 다양한 재료를 이용하여 경제적으로 촉매를 제조할 수 있다.

[88] 나아가, 본 발명의 기술은 물분해 뿐만 아니라 암모니아, 메탄, 에탄, 과산화수소 등 고부가가치 화합물을 전기화학적으로 합성하기 위해 요구되는 다양한 촉매 개발에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

[89]

[90] **실시예**

[91]

[92] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[93]

[94] **제조예 1: 급격한 탈리튬화를 이용한 코어-쉘 구조체 제조**

[95]

[96] 리튬 이온과의 반응성 및 전기 전도성이 우수한 규화니켈 나노와이어(NiSi NW)를 이용하여, 도 2의 전압 프로파일 및 사진에 나타낸 바와 같이 리튬화 및 탈리튬화를 통해 코어-쉘 구조체를 제조하였다.

[97] 니켈 폼(순도>99.99%, MTI Korea Co.)을 CVD 반응기에 넣고, 1.0 × 10-2 Torr 미만으로 조정한 후 20분 동안 470℃까지 가열하였다. 이 때, SiH_4 및 H_2 기체를 각각 50 및 5sccm의 유속으로 도입하고, 반응기 내 압력은 20Torr로 유지하였으며, 20분 동안 성장시켰다. 합성된 NiSi NW (*i*-NiSi NW)를 코인 셀로 조립하였다.

[98] Li 전극을 상대 전극으로 사용하고, 셀을 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC, 1:1 vol%) 중의 1.0M $LiPF_6$로 충진하였다. 0.3C의 충전 속도로 1회 리튬화 공정 후, 리튬화된 NiSi NW (*lith*-NiSi NW)를 셀에서 제거하고, 탈이온수에 침지시켰다. 이 때, *lith*-NiSi NW 내 존재하는 Li이 물과 만나면서 이온 형태로 급격히 빠져나가게 함으로써, 탈리튬화된 NiSi NW (*e*-NiSi

NW)를 제조하였다.

[99] 상기 *e*-NiSi NW를 5분 동안 아세토니트릴과 1M NaOH에 연속적으로 침지시켜 고체-전해액 계면을 제거하고, 탈이온수로 헹군 후 실험에 사용하였다.

[100]

[101] **실험예 1: 전자현미경을 이용한 코어-쉘 구조체의 구조 및 결정성 분석**

[102]

[103] 리튬화/탈리튬화를 통한 재료의 구조 및 결정성 변화를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM) 이미지, 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 고속 푸리에 변환(FFT) 이미지를 분석하였다.

[104] 도 3은 제조예 1에 있어서, 리튬화 전의 *i*-NiSi NW (도 3a) 및 탈리튬화 후의 *e*-NiSi NW (도 3b)에 대한 SEM 및 HR-TEM/FFT 이미지를 나타낸 것이고, 도 4는 *e*-NiSi NW의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[105] 도 3a를 참조하면, 좌측의 SEM 이미지로부터 지름 40~70nm, 길이 8~10μm의 *i*-NiSi NW가 니켈 폼에 고밀도로 성장된 것을 확인할 수 있으며, 우측의 HR-TEM 이미지 및 FFT 이미지에 따르면 *i*-NiSi NW가 대부분 단결정 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있다.

[106] 반면, 도 3b를 참조하면, 도 3a와 비교했을 때 리튬화 및 급격한 탈리튬화를 거친 후 표면이 매우 거칠어지고 구조적 변형이 일어난 것을 확인할 수 있다. 리튬 이온의 급격한 추출에 의해, *e*-NiSi NW의 쉘은 비정질 매트릭스에 분산된 결정질 나노입자로 구성된 복합 구조를 갖게 된다.

[107] 또한, 도 4로부터 *e*-NiSi NW는 단결정(single-crystalline) 코어 및 저결정성(poorly-crystalline) 쉘로 구성된 코어-쉘 구조를 갖는 것을 확인하였으며, 이로부터 리튬화가 표면부 영역(10~15nm)에서만 일어났음을 알 수 있었다.

[108] 이에 따라, 본 발명의 방법에 따라 제조된 구조체가 결정성 코어 및 비정질 매트릭스/결정질 나노입자의 쉘을 갖는 코어-쉘 구조를 갖는 것을 확인하였다.

[109]

[110] **실험예 2: 코어-쉘 구조체의 성분 및 결정성 분석**

[111]

[112] 코어-쉘 구조체의 성분 및 결정성을 분석하기 위하여, 제조예 1의 코어-쉘 구조체에 대해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 및 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 수행하였다.

[113] 도 5는 XRD 결과 그래프를 나타낸 것으로, 이로부터 *e*-NiSi NW의 XRD 피크가 *i*-NiSi NW와 동일한 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 6의 라만 스펙트럼을 참고하면, 197cm^{-1} 피크에서는 유의미한 shift가 관찰되지 않지만 219cm^{-1} 피크에서 ~4.3cm^{-1}의 shift가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[114] 상기 분석 결과로부터, 급격한 탈리튬화 공정이 재료 자체의 상변화는 일으키지 않고, 결정성만 변화시키는 것을 확인할 수 있다.

[115]

[116] **실험예 3: XPS 측정을 통한 코어-쉘 구조체의 화학적 변형 분석**

[117]

[118] X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해, 제조예 1의 제조 과정에서 재료의 표면부에 대해 화학적 변형을 관찰하였다.

[119] 도 7에서, 상단 그래프는 리튬화 전 *i*-NiSi NW의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이며, 하단 그래프는 리튬화/탈리튬화 후 *e*-NiSi NW의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[120] *i*-NiSi NW의 Ni 2p 스펙트럼에 의하면, 853.1 및 870.0eV에서 스핀-궤도 이중항(spin-orbit doublet, $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$)이 관찰되었다. 반면, *e*-NiSi NW의 Ni 2p 스펙트럼을 보면 Ni^{2+} $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$) 및 Ni^{3+} $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)에 해당하는 추가 Ni 2p doublet이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. Ni-Si가 공유 결합만을 형성한다는 점을 고려할 때, 이와 같은 산화 상태의 발생은 기존 공유 결합의 파손 및 새로 형성된 이온 결합에 기인하는 것임을 알 수 있다.

[121] 또한, 높은 결합 에너지에서 추가적인 위성 피크(satellite peak)가 관찰되는 결과를 통해 화학적 변형을 확인하였다. 이와 같은 피크는 원자가(valence state)에서 광전자가 홀전자(unpaired electron)와 상호작용할 때 형성되는데, Ni가 Si와 전자를 공유하여 공유 결합을 형성하는 고결정성 *i*-NiSi의 경우 Ni의 원자가에서 홀전자가 존재하지 않지만, *e*-NiSi에서는 산화에 의해 홀전자가 발생하여 원자가에서 위성 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다(Ni: $3d^8 \rightarrow 3d^5$ & $3d^6$).

[122] 아울러, *e*-NiSi NW의 O 1s 피크를 보면 결합 에너지가 532.5eV에서 532.1eV로 높아지는 결과를 확인할 수 있다. 이와 같은 변화는 물에서 *lith*-NiSi NW의 급격한 산화에 의해 발생하는 $Ni(OH)_2$ 및 NiOOH의 형성과 관련된 것이다. 한편, *e*-NiSi NW의 Si 2p 스펙트럼에서는 SiO_2 peak의 상대 강도의 저하 외에 중요한 변화가 관찰되지 않았다.

[123] 상기 XPS 분석을 통해, 급격한 탈리튬화로 인해 쉘 부분에 물분해 반응의 활성 부위로 작용 가능한 댕글링 결합(dangling bond)이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[124]

[125] **실험예 4: 코어-쉘 구조체의 깊이 방향에 대한 화학적 변형 분석**

[126]

[127] 급격한 탈리튬화에 의한 깊이 방향의 화학적 변형을 관찰하기 위하여, 주사 투과 전자 현미경(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) 이미지를 얻고, 이와 연계하여 전자 에너지 소실 분광광도계(Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) 분석을 수행하였다.

[128] 도 8은 *e*-NiSi NW의 STEM 이미지(좌측) 및 해당 부분에서 측정한 STEM-EELS 스펙트럼의 Ni L-edge(가운데) 및 O K-edge(우측) 결과이다. 먼저, EELS

스펙트럼의 Ni L-edge 결과를 참고하면, Ni L_1-edge 및 L_2-edge 상에 상응하는 2개의 구별되는 흡수 edge 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 코어-쉘 계면에서 전자 에너지 소실이 높아지는 방향으로 흡수 edge의 급격한 shift가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 상기 shift는 Ni의 산화 및 -OH 및 -OOH와의 이온 결합 형성에 의한 XPS shift(실험예 3 참조)와 일치하는 결과이다.

[129] 더욱이, EELS 결과에 따르면 Ni 산화가 표면에 국한되지 않고, 쉘의 부피 전체에서 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 탈리튬화 과정에서 코어-쉘 계면으로 물분자가 침투함으로써 물의 전기분해를 촉진할 수 있는 활성 사이트 및 이동 경로가 증가하는 것을 나타낸다.

[130] 한편, EELS 스펙트럼의 O K-edge 결과를 참조하면, 530eV에서 *e*-NiSi NW의 표면에 pre-edge 특징이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 pre-edge는 일반적으로 O 1s 및 unoccupied 3d 메탈 오비탈 사이의 전이에 의해 발생하는 것이다.

[131]

[132] **실험예 5: 코어-쉘 구조체의 산소 생성 반응 및 수소 생성 반응 성능 평가**

[133]

[134] 1.0M KOH 수성 전해질로 채워진 3전극 시스템에서, bare Ni (Ni foam), *i*-NiSi NW 및 *e*-NiSi NW의 물분해 촉매 성능을 시험하였다.

[135] 촉매 성능은 전기화학 워크스테이션 IVIUM-n-STAT (Ivium Technologies B.V.)을 사용하여 측정하였으며, Ag/AgCl을 기준 전극으로 사용하고, 상대 전극으로는 산소 생성 반응(OER) 및 수소 생성 반응(HER)에 각각 Pt 및 C 전극을 사용하였다. 전해액으로는 N_2 포화 1M KOH를 사용하였다.

[136] 도 9 및 10은 각각 OER 및 HER에 대한 촉매 성능의 실험 결과를 나타낸 것으로, 도 9a 및 10a는 촉매의 선형주사전위(linear sweep voltammetry, LSV) 그래프이며, 도 9b 및 10b는 타펠(tafel) 기울기 그래프이고, 도 9c 및 10c는 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 결과이다. LSV 그래프는 주사 속도 $5mV \cdot s^{-1}$ 조건에서 기록하였으며, EIS 분석은 1~100,000Hz의 주파수 범위에서 수행하였다.

[137] 먼저, 도 9는 OER에 대한 실험 결과를 나타낸 것으로, 도 9a로부터 *e*-NiSi NW가 $100mA \cdot cm^{-2}$의 전류 밀도(J)에서 과전압(overpotential)가 296mV로 가장 작은 결과를 확인할 수 있다. 또한, 도 9b를 참조하면 리튬화/탈리튬화 전(*i*-NiSi)에 비해 리튬화/탈리튬화 후(*e*-NiSi) 타펠 기울기가 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 특히 귀금속계 촉매인 RuO_2보다도 타펠 기울기 값이 낮은 결과가 나타났다. 이에 따라, *e*-NiSi NW의 촉매 활성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다. 아울러, 도 9c의 나이퀴스트 플롯에 따르면 니켈 폼 및 *i*-NiSi에 비해 *e*-NiSi 그래프의 지름이 현저히 작은 결과가 나타났다. 이에 따라, *e*-NiSi가 가장 빠른 패러데이 반응을 나타내어 물분해 촉매 활성이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

[138] 도 10은 HER에 대한 실험 결과에 관한 것으로, 도 10a를 참조하면 $100mA \cdot cm^{-2}$

의 전류 밀도(J) 기준에서 *e*-NiSi NW의 과전압이 160mV로 가장 작은 것을 확인할 수 있다. 이로부터, *e*-NiSi NW의 쉘과 수소 사이의 흡착이 효율적으로 진행되는 것을 결과를 확인하였다. 또한, 도 10b 및 10c에 따르면, OER 결과와 같이 *e*-NiSi NW의 타펠 기울기 및 R_{ct}가 낮은 것을 알 수 있다.

[139] 이와 같은 결과를 참조하면, 본 발명에 따라 제조한 코어-쉘 구조의 탈리튬화 촉매가 OER 및 HER에서 모두 성능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[140]

[141] **실험예 6: 촉매로서 코어-쉘 구조체의 장기 안정성 시험**

[142]

[143] 제조예 1의 코어-쉘 구조체에 대해, 촉매로서의 장기 안정성을 시험하기 위하여 장기간 시간대전류법(long-term chronoamperometry, LTCA) 분석을 수행하고 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[144] 도 11을 참조하면, 본 발명의 코어-쉘 구조체는 340 및 470mV의 과전압(OER) 및 170 및 250mV의 과전압(HER)에서 전류밀도가 안정적으로 유지되는 결과가 나타났다. 이에 따라, 본 발명의 코어-쉘 구조체를 촉매로 이용하는 경우 장기간 구동에도 구조 변형 및 전기화학적 성능 저하의 우려가 낮음을 확인할 수 있었다.

[145]

[146] **실험예 7: 촉매로서 코어-쉘 구조체를 이용한 물분해 성능 평가**

[147]

[148] 두개의 전극을 동일하게 제작하고 연결하여 대칭형 셀 시스템을 제작하고, 물분해 성능을 분석하였다.

[149] 구체적으로, e-NiSi/e-NiSi, p-NiSi/p-NiSi, i-NiSi/i-NiSi 및 Ni 폼/Ni 폼 전극을 이용하여 2전극 시스템을 구축하고, 선형주사전위(linear sweep voltammetry, LSV) 그래프 분석 및 장기간 시간대전류법(long-term chronoamperometry, LTCA)을 이용하여 물분해 성능을 측정하였다.

[150] 도 12a의 LSV 결과를 참고하면, 100mAcm^{-2}의 전류밀도를 기준으로 분극 전압을 비교한 결과 *e*-NiSi/*e*-NiSi의 분극 전압이 1.63V로 가장 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 12b의 LTCA 결과를 참고하면, *e*-NiSi/*e*-NiSi의 경우 55시간 이상의 성능 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[151] 상기 결과를 바탕으로, 다양한 종래의 물분해 촉매에 대해 동일한 실험을 수행하고 셀 전압을 비교하여 도 13에 나타내었다. 도 13으로부터 확인 가능한 바와 같이, 리튬화/탈리튬화를 이용하여 제조한 본 발명의 코어-쉘 촉매가 종래의 촉매 성능과 비교하여 경쟁력이 있음을 확인할 수 있었다.

[152]

[153] **실험예 8: HER 및 OER에서 코어-쉘 구조체의 전자 구조 분석**

[154]

[155] 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)을 통하여,

NiSi의 리튬화/탈리튬화 전후로 일함수를 측정하여 도 13에 나타내었다.

[156] 도 14에서 확인 가능한 바와 같이 i-NiSi NW 및 e-NiSi NW의 일함수가 각각 4.04 및 5.19eV로 측정되었으며, 이로부터 리튬화/탈리튬화 후 NiSi의 일함수가 증가되는 것을 알 수 있었다. 즉, 일함수의 변화에 따라 전하 이동 에너지(Δ)가 감소하고, 이로써 도 15에 개략적으로 나타낸 바와 같이 O 2p 밴드에서 비어있는 밴드로 전자 수송이 촉진되어, O의 산화를 촉진함으로써 OER 활성이 증가된다.

[157] 한편, HER 활성의 경우, H와 결합 오비탈을 형성하는 가전자 밴드(valence band), 즉 제조예 1의 촉매에서는 Ni 3d 및 Si 3p의 오비탈 변화와 관련이 있다. 이를 확인하기 위해, 도 16에 나타낸 바와 같이 XPS 분석(도 16a) 및 Ni 3d 밴드 구조에 대한 DFT 계산(도 16b)을 통해 가전자 밴드의 구조를 분석하였다.

[158] 도 16을 참조하면, 급격한 탈리튬화 이후 가전자 밴드의 중심 위치가 페르미 준위를 향해 0.4eV 상향 이동한 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 Ni의 3d 밴드가 페르미 준위로 상향 이동함에 따라, 도 17에 개략적으로 나타낸 바와 같이 anti-bonding 오비탈에서 전자의 감소로 인하여 H와 강한 결합이 촉진되어 HER 활성이 증가한다.

[159]

[160] 이상으로 본 발명의 내용의 특정부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] (i) 리튬과 반응 가능한 재료의 표면부를 리튬화(lithiation) 시키는 단계; 및
(ii) 리튬화된 재료를 물에 침지시켜 탈리튬화(delithiation)시킴으로써, 재료의 내부 및 표면부의 결정 구조가 서로 상이한 코어-쉘 구조를 형성하는 단계
를 포함하는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬과 반응 가능한 재료가 리튬과 전환 반응(conversion reaction)이 가능한 재료, 리튬과 합금 반응(alloying reaction)이 가능한 재료 또는 리튬과 인터칼레이션 반응(intercalation reaction)이 가능한 재료인,
코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬과 반응 가능한 재료가 전이금속 산화물(transition metal oxide), 전이금속 황화물(transition metal sulfide) 및 전이금속 셀레늄화물(transition metal selenide)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬과 반응 가능한 재료가 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 및 비스무트(Bi)로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 물질, 그래파이트(graphite) 또는 전이금속 디칼코게나이드(transition metal dichalcogenide)인, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬과 반응 가능한 재료가 나노와이어(nanowire) 구조를 갖는,
코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 (i) 단계가,
리튬과 반응 가능한 재료를 리튬 전지 셀의 전극으로 도입하고 전기 에너지를 인가하여 충전함으로써 수행되는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 리튬 전지 셀이, 상대 전극(counter electrode)으로서 리튬 전극을 포함하고 음극(anode)으로서 리튬과 반응 가능한 재료를 포함하도록 구성되는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 리튬 전지 셀이 전해액으로서 리튬 염 용액을 포함하는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 9] 제 6 항에 있어서,

상기 충전이 0.1 내지 2C의 충전 속도(C-rate) 조건에서 수행되는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 (ii) 단계에서 탈리튬화 반응이 침지 후 0.1 내지 10초 이내에 완료되는, 코어-쉘 구조체의 제조방법.

[청구항 11] 리튬과 반응 가능한 재료로 이루어진 결정성 코어(core); 및
상기 코어를 둘러싸고, 코어와 동일한 재료로 이루어지되 결정 구조가 상이한 쉘(shell)을 포함하는, 코어-쉘 구조체.

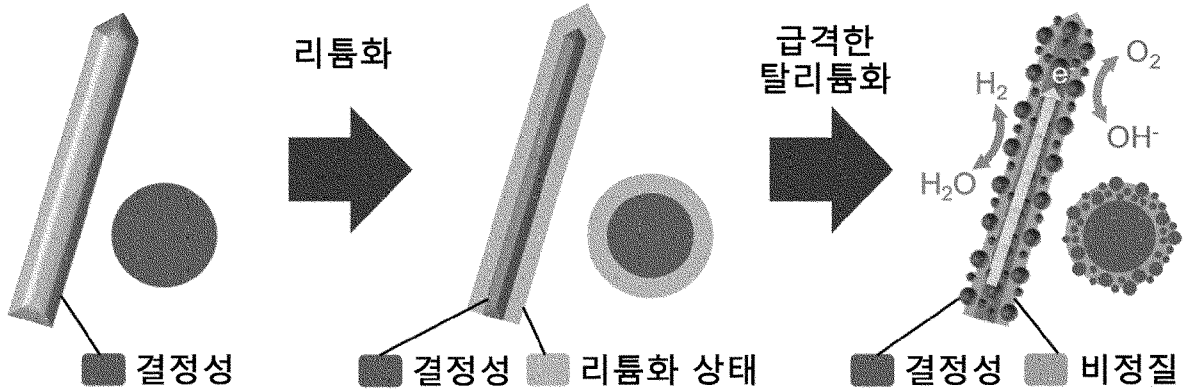
[청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 코어가 단결정(single crystalline) 구조를 가지며,
상기 쉘이 비정질(amorphous) 매트릭스 및 결정성 나노입자의 복합 구조를 갖는, 코어-쉘 구조체.

[청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 코어의 직경 및 쉘 두께의 비율이 1:1 내지 5:1인, 코어-쉘 구조체.

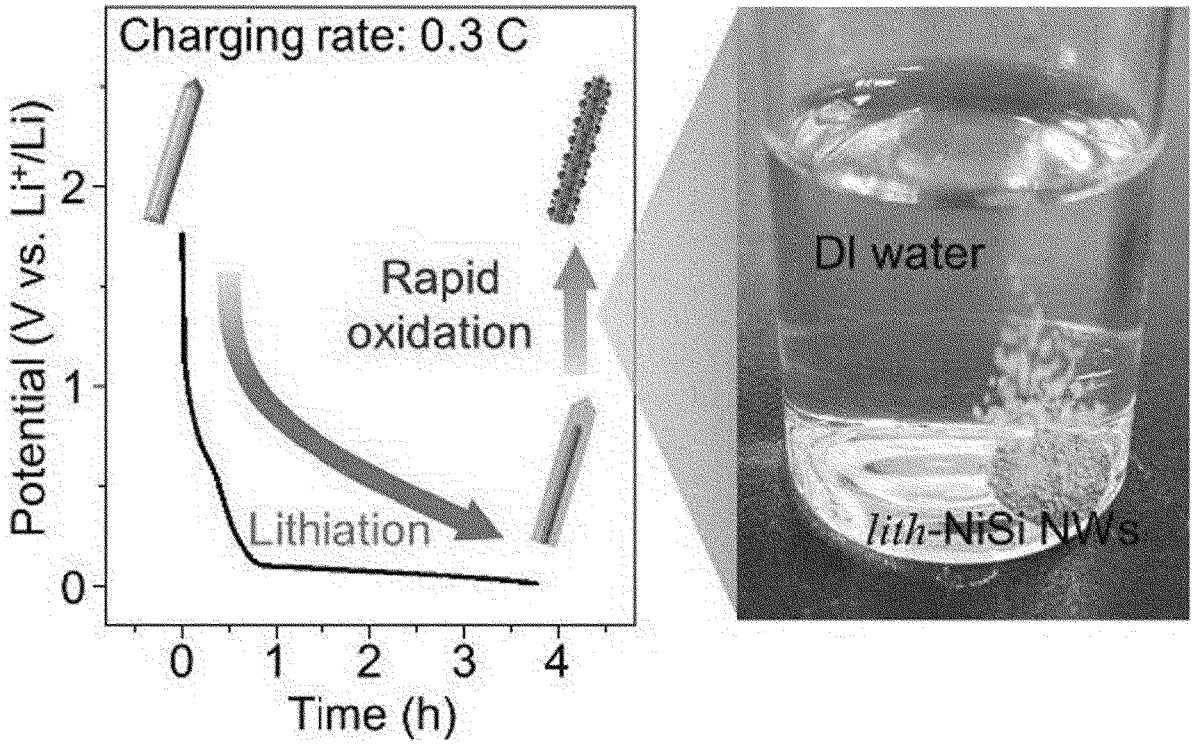
[청구항 14] 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항의 코어-쉘 구조체를 포함하는 촉매.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 촉매가 물의 전기분해에 이용되는, 촉매.

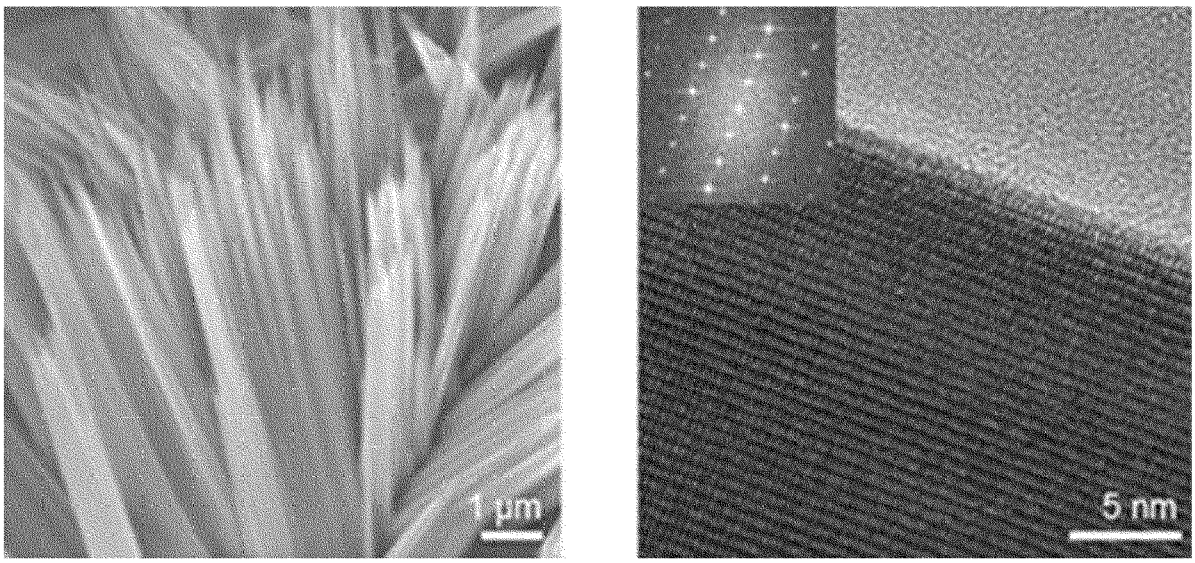
[도1]


리튬화
급격한
탈리튬화
H_2
e^-
O_2
OH^-
H_2O
결정성
결정성
리튬화 상태
결정성
비정질

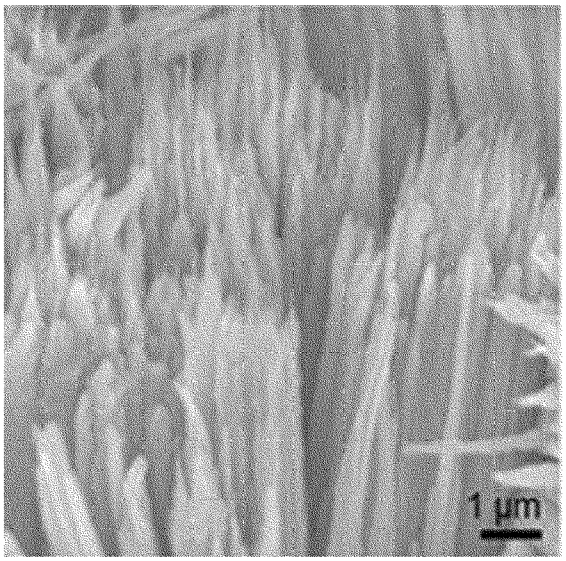
[도2]

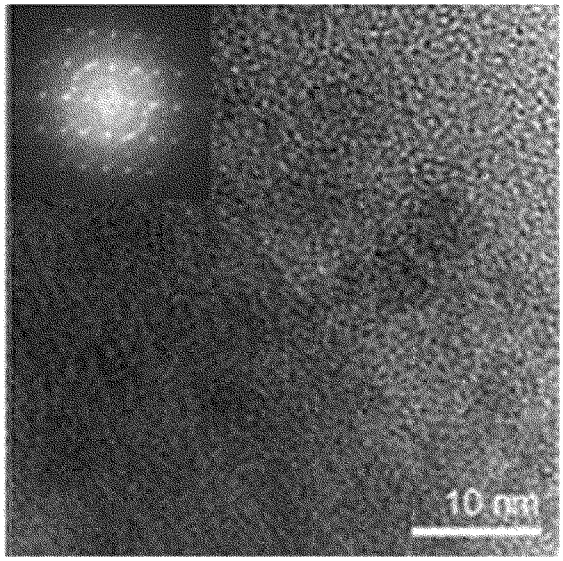

Charging rate: 0.3 C
Potential (V vs. Li^+/Li)
2
1
0
Rapid
oxidation
Lithiation
0
1
2
3
4
Time (h)
DI water
lith-NiSi NWs

[도3a]

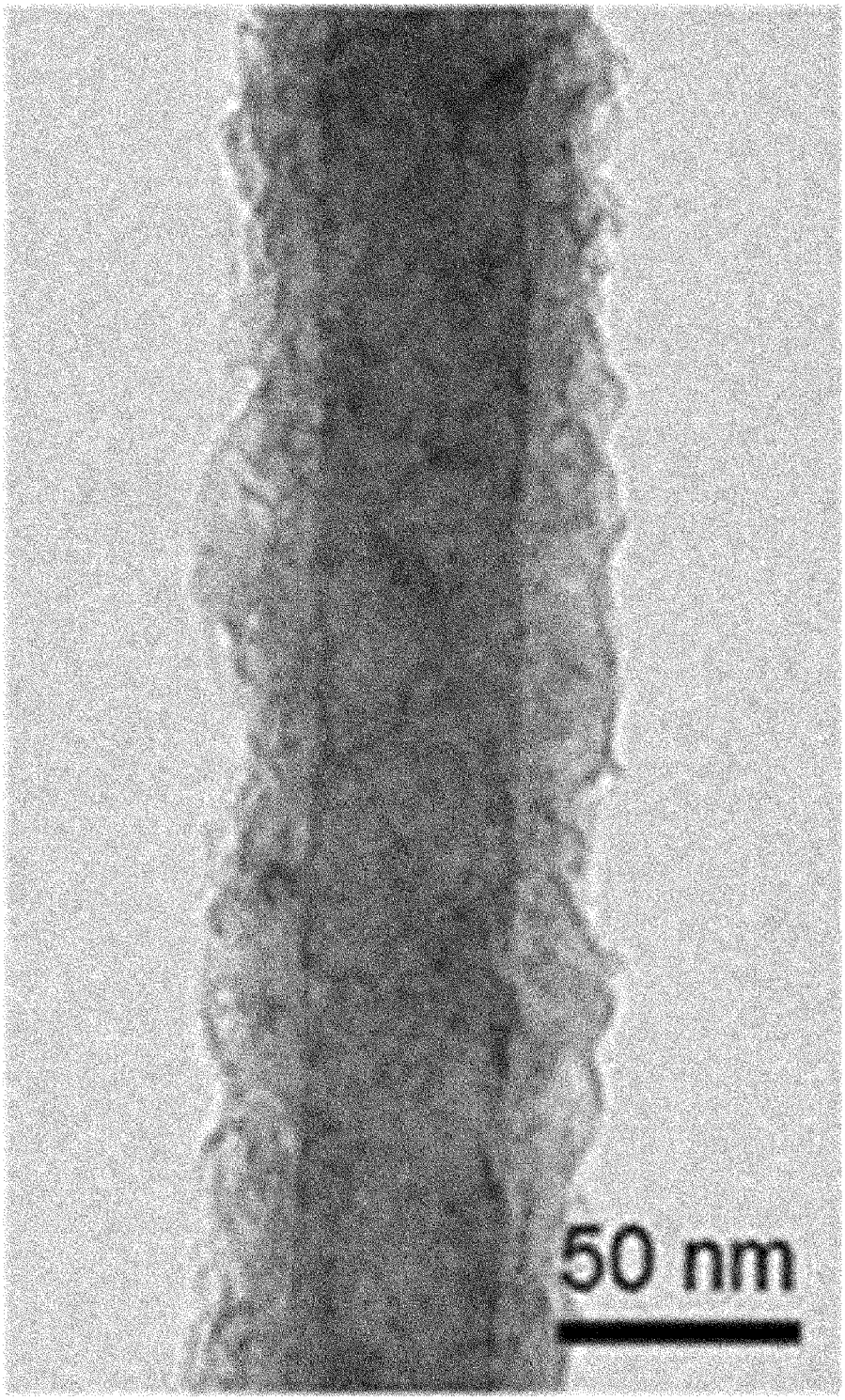

1 μm
5 nm

[도3b]

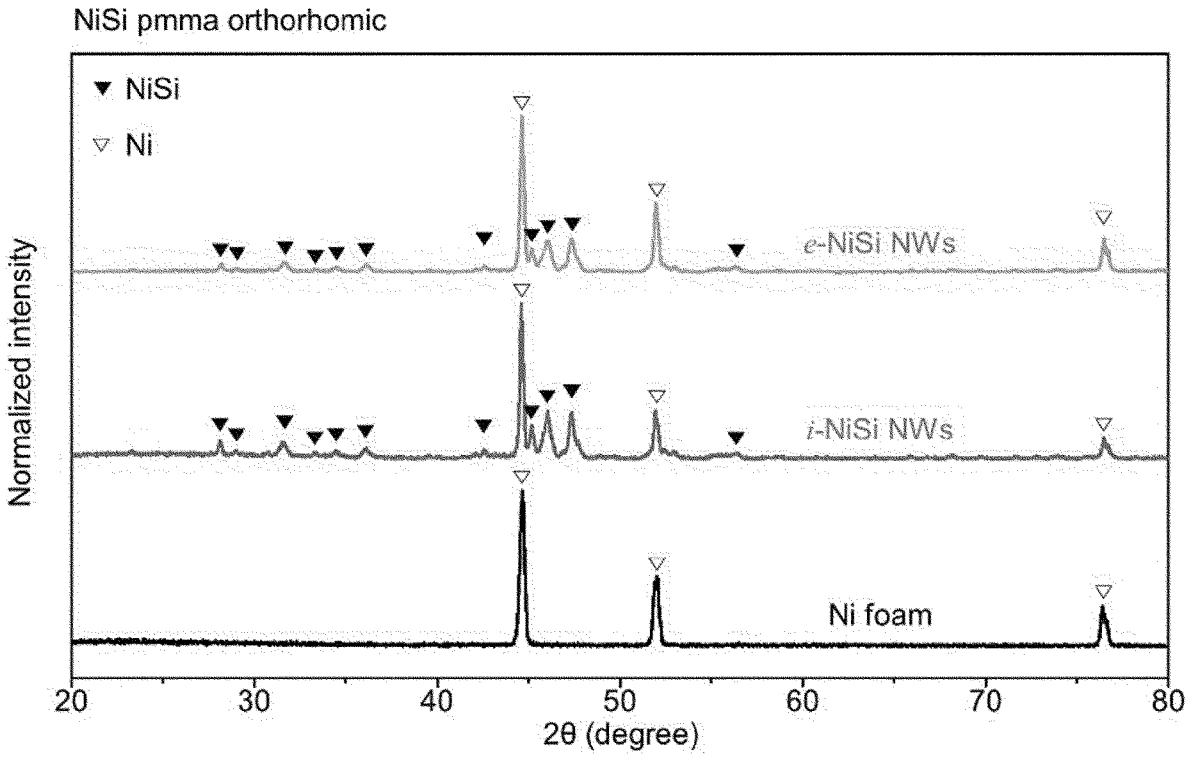




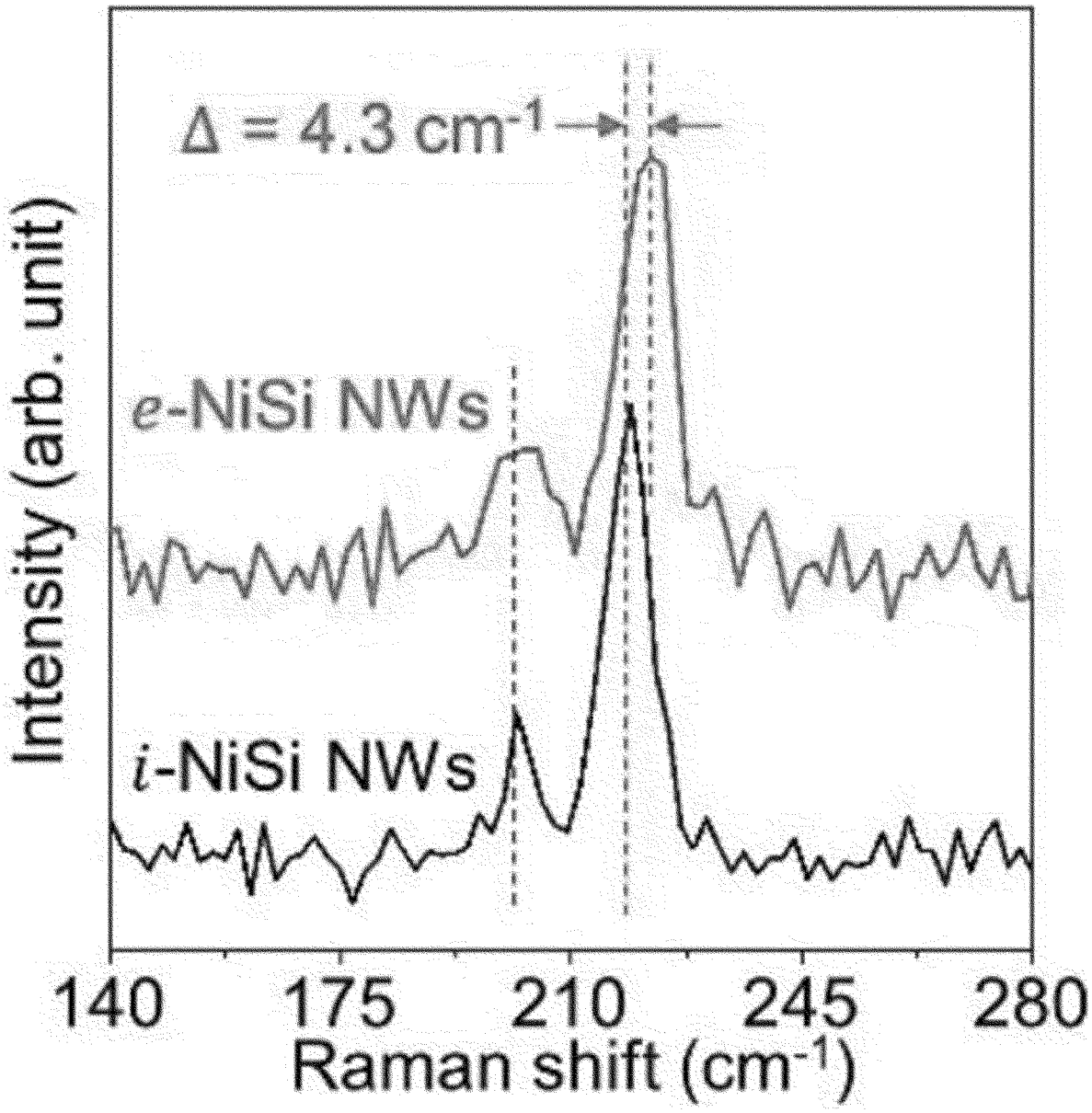
[도4]



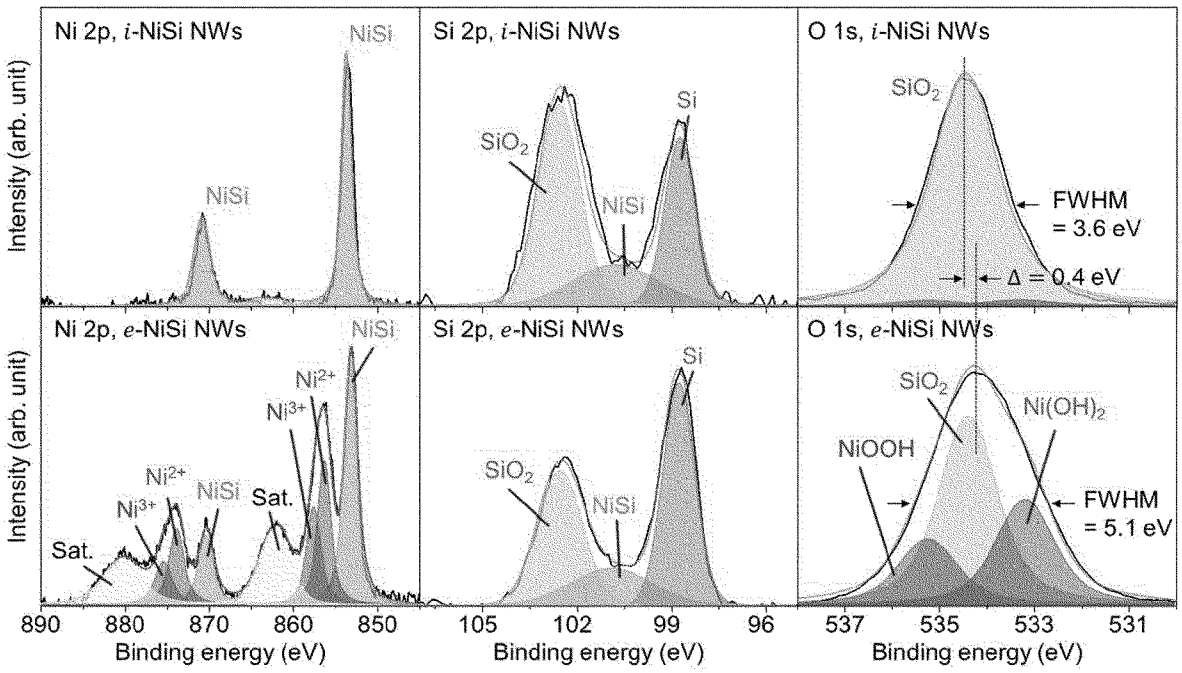
[도5]


NiSi pmma orthorhomic
NiSi
Ni
e-NiSi NWs
i-NiSi NWs
Ni foam
Normalized intensity
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

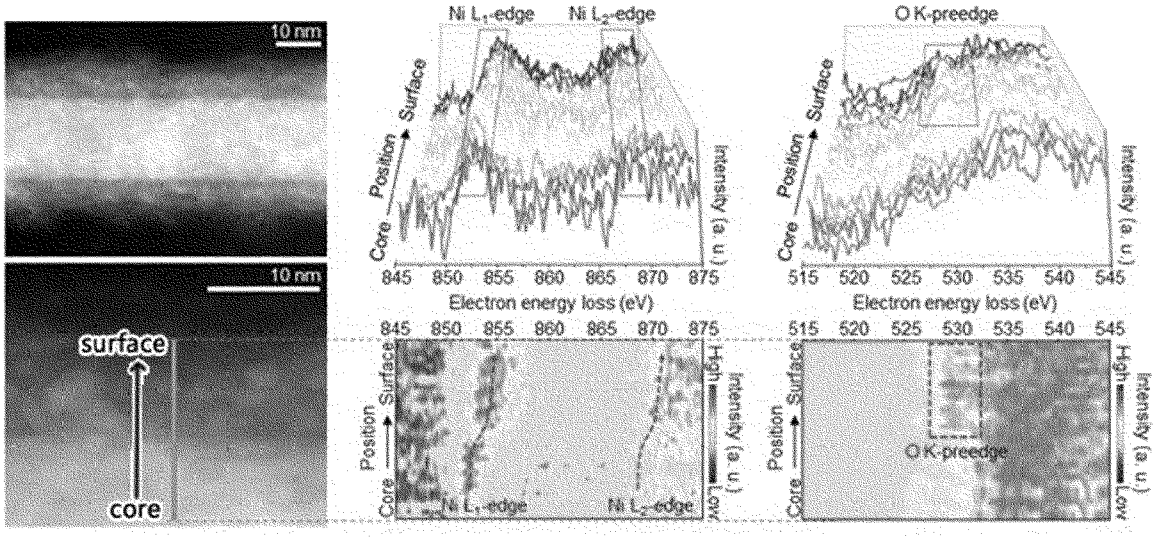
[도6]


Δ = 4.3 cm-1
e-NiSi NWs
i-NiSi NWs
Intensity (arb. unit)
140
175
210
245
280
Raman shift (cm-1)

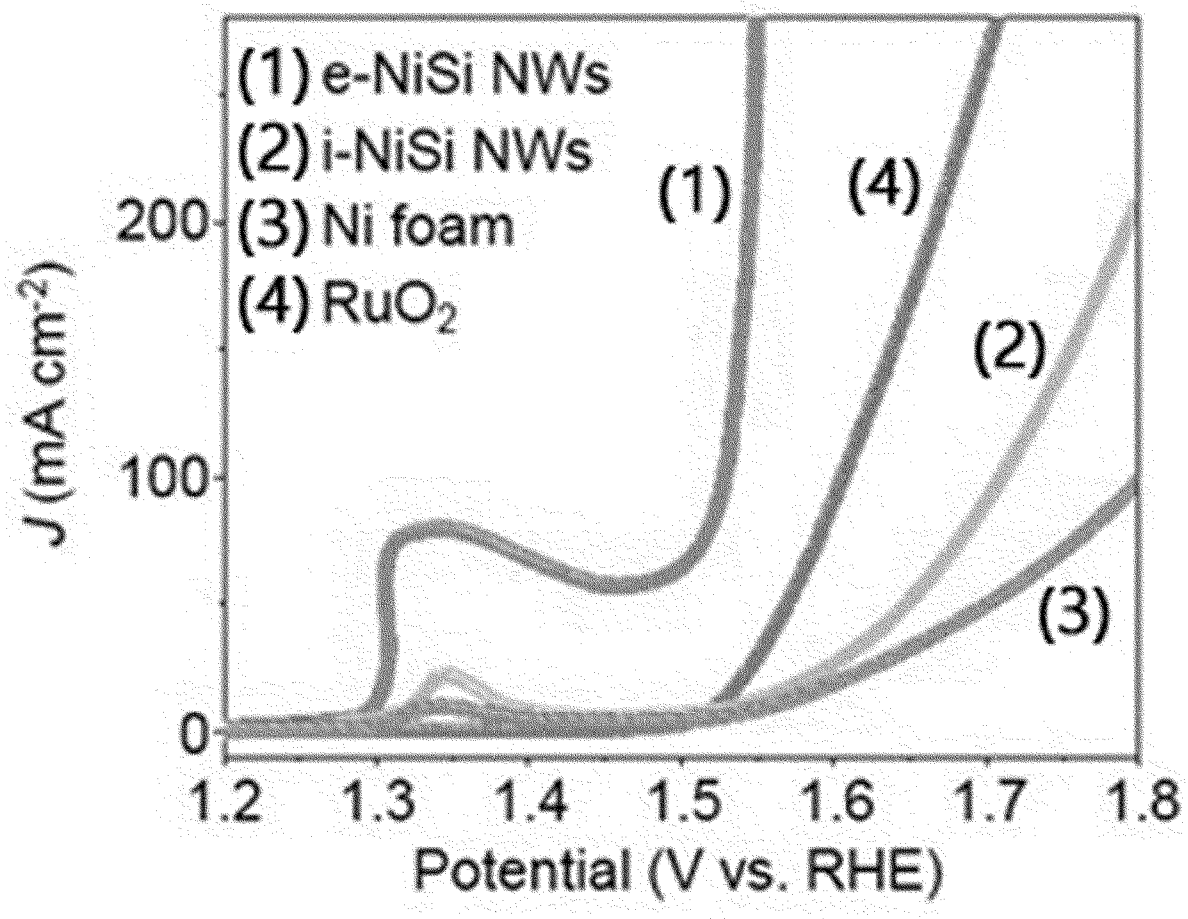
[도7]


Ni 2p, i-NiSi NWs
NiSi
NiSi
Si 2p, i-NiSi NWs
SiO2
Si
NiSi
O 1s, i-NiSi NWs
SiO2
FWHM
= 3.6 eV
Δ = 0.4 eV
Ni 2p, e-NiSi NWs
NiSi
Ni2+
Ni3+
Ni2+
NiSi
Sat.
Ni3+
Sat.
Si 2p, e-NiSi NWs
Si
SiO2
NiSi
O 1s, e-NiSi NWs
SiO2
Ni(OH)2
NiOOH
FWHM
= 5.1 eV
Intensity (arb. unit)
Intensity (arb. unit)
890
880
870
860
850
Binding energy (eV)
105
102
99
96
Binding energy (eV)
537
535
533
531
Binding energy (eV)

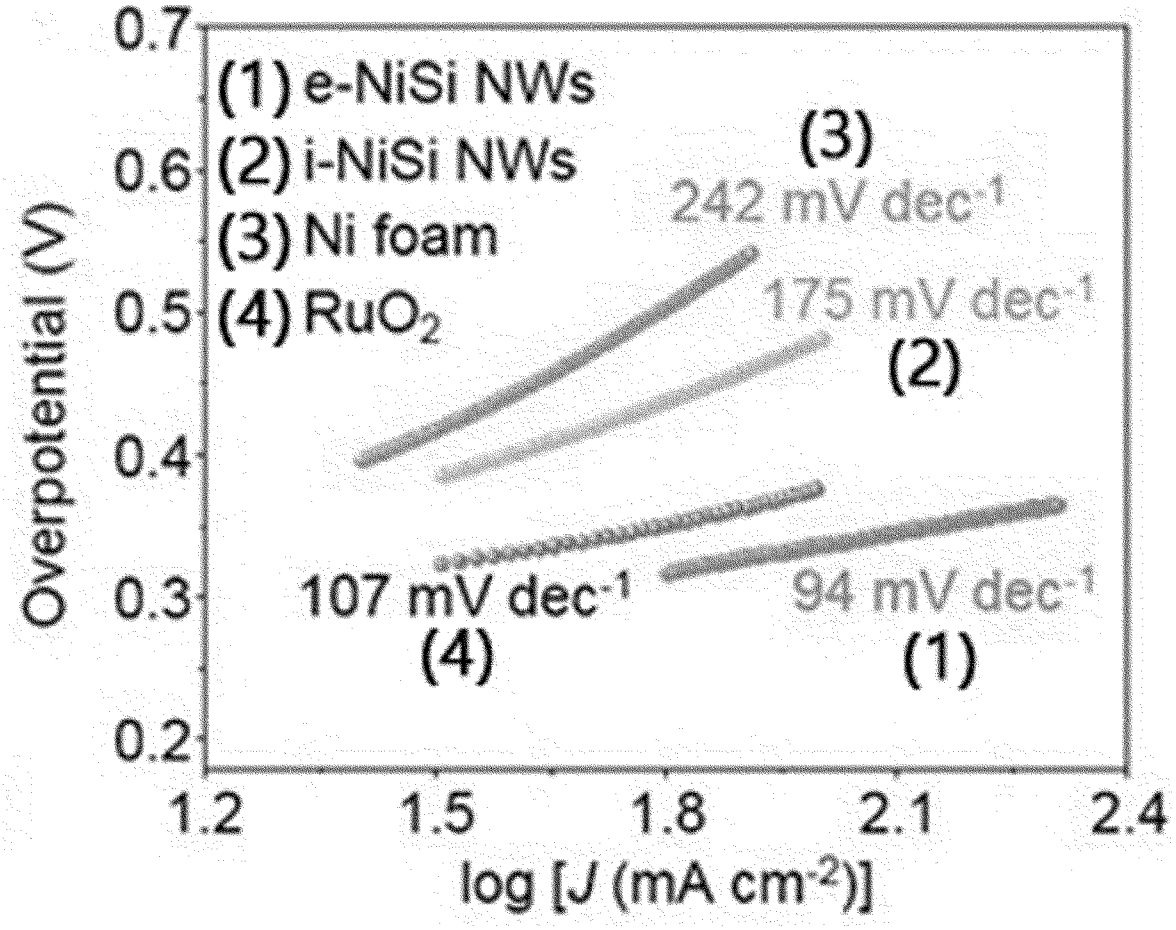
[도8]


10 nm
10 nm
surface
core
Ni L1-edge
Ni L2-edge
O K-preedge
Surface
Position
Core
Intensity (a. u.)
Electron energy loss (eV)
845 850 855 860 865 870 875
515 520 525 530 535 540 545
High
Low

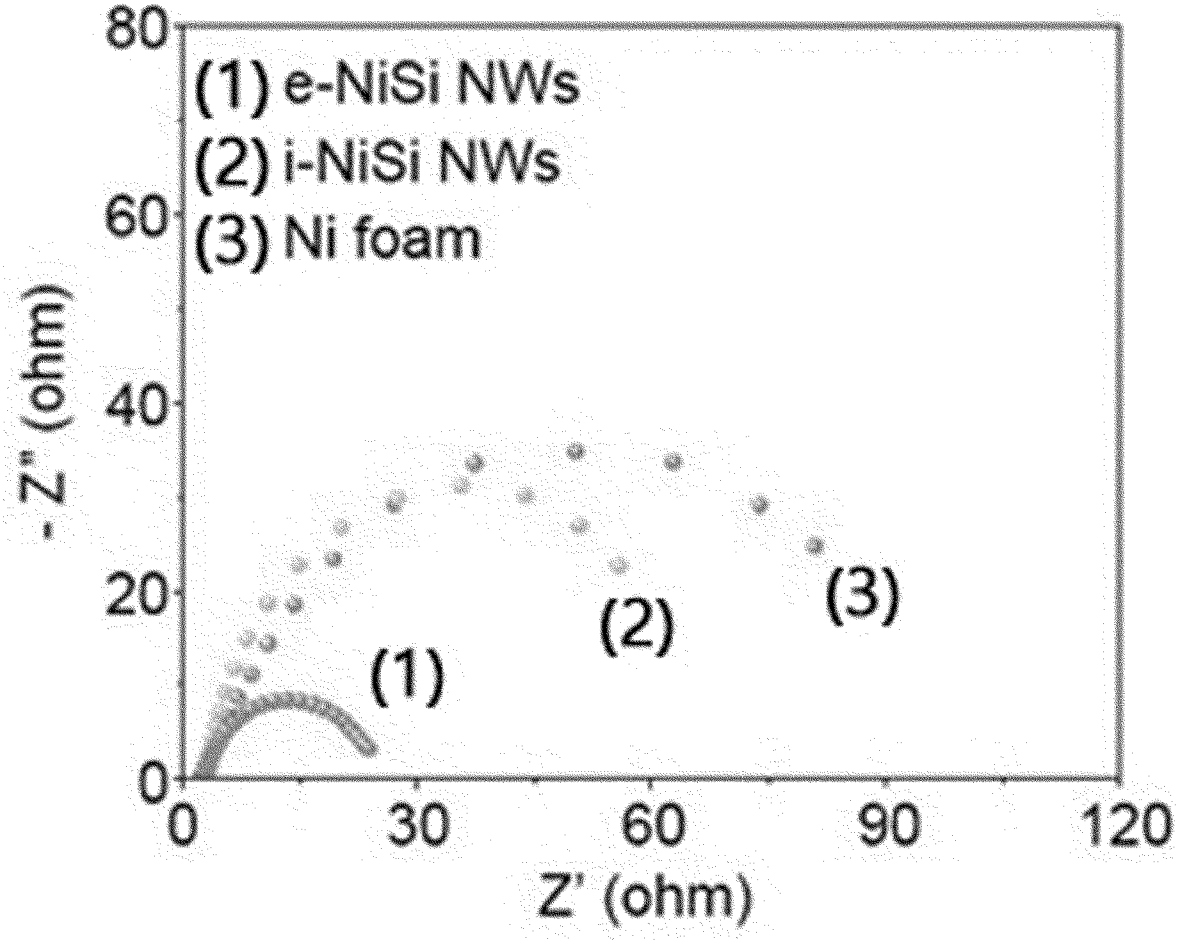
[도9a]


(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
(4) RuO2
(1)
(2)
(3)
(4)
J (mA cm-2)
200
100
0
1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8
Potential (V vs. RHE)

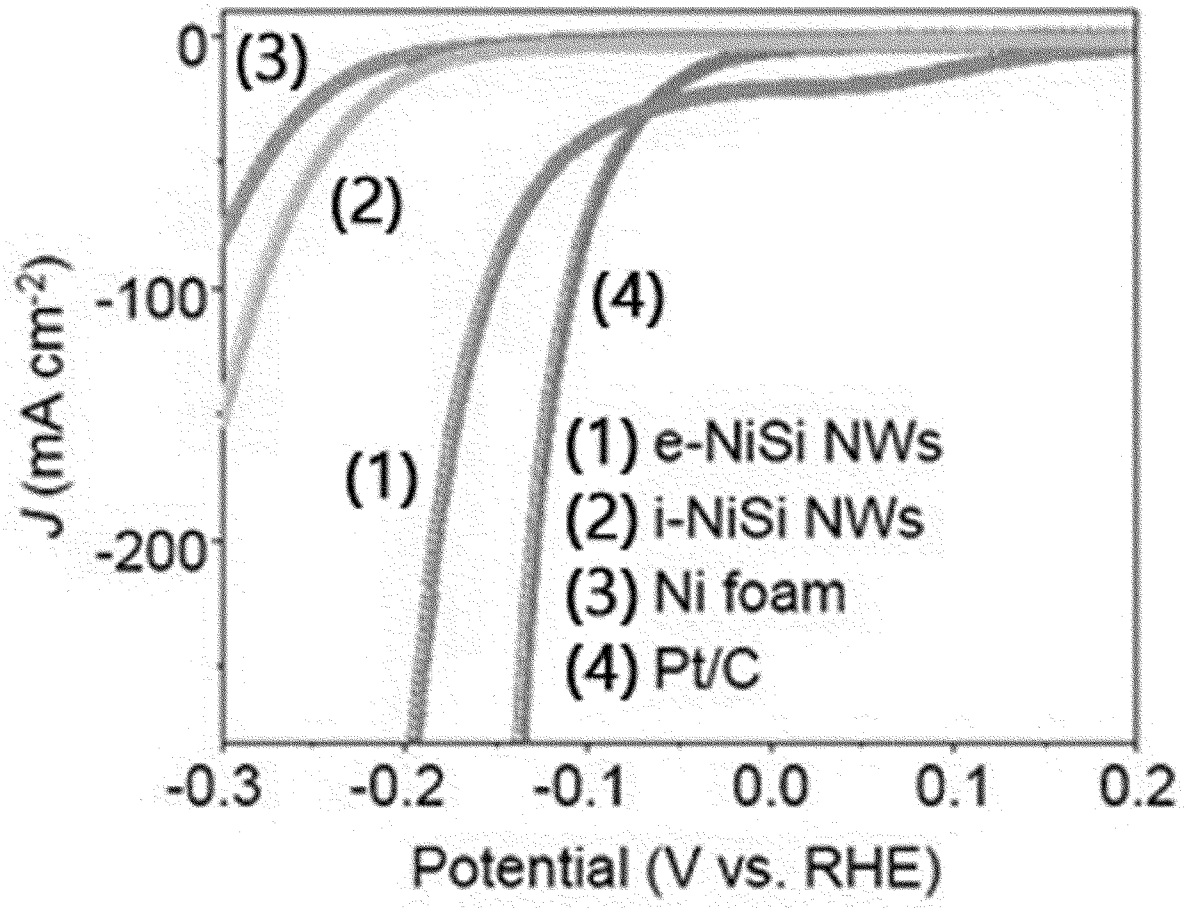
[도9b]


(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
(4) RuO2
242 mV dec-1
175 mV dec-1
107 mV dec-1
94 mV dec-1
(3)
(2)
(4)
(1)
Overpotential (V)
log [J (mA cm-2)]
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4

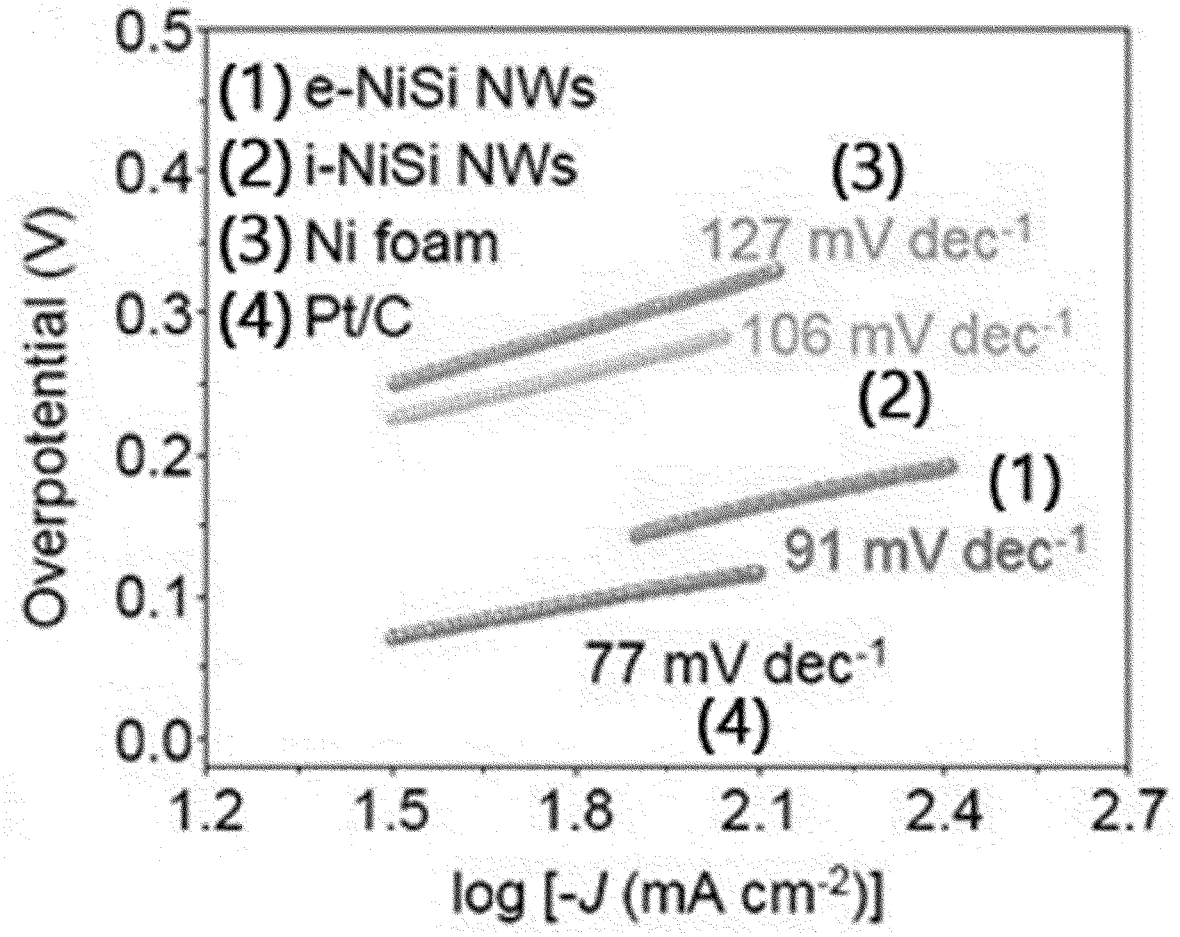
[도9c]


(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
(1)
(2)
(3)
- Z'' (ohm)
Z' (ohm)
80
60
40
20
0
0
30
60
90
120

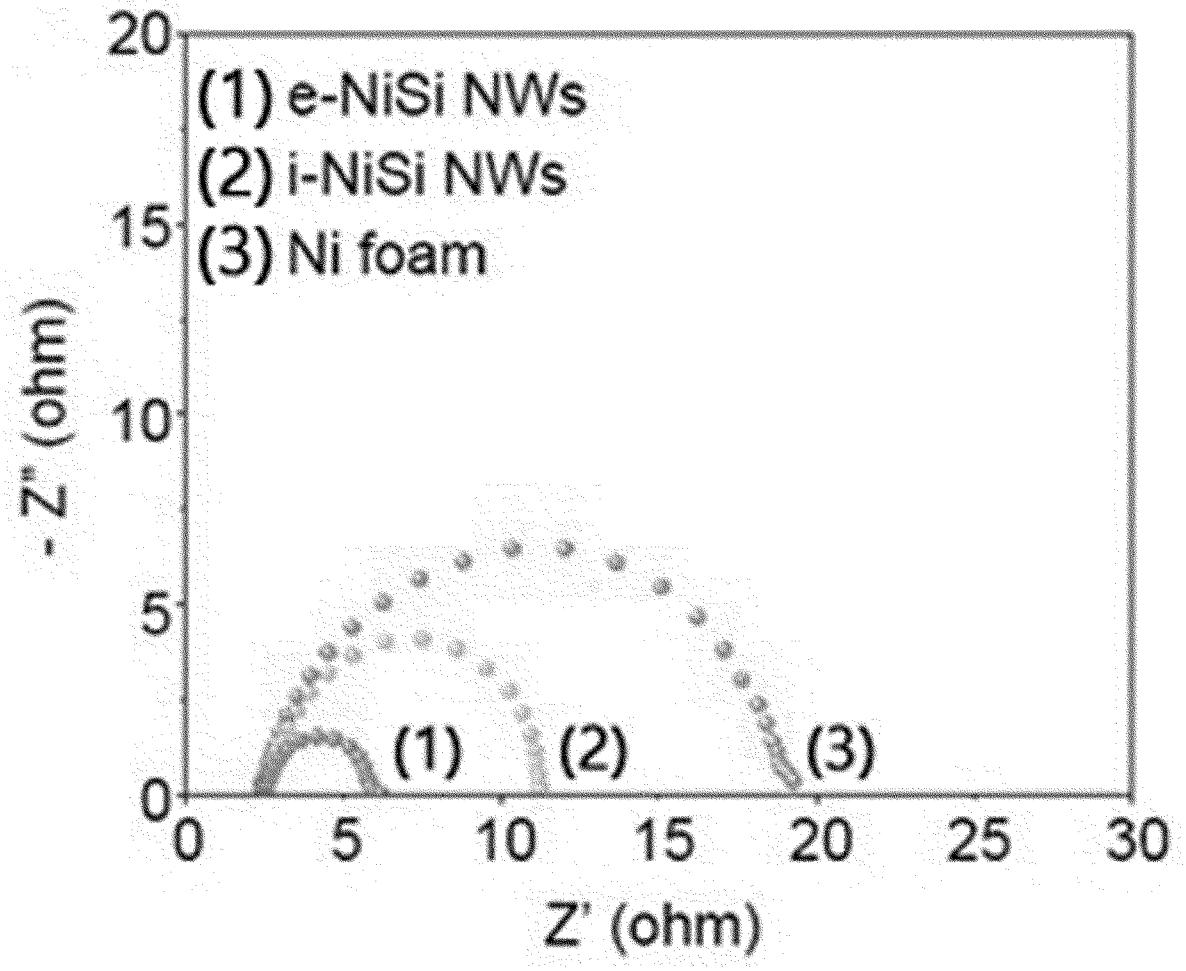
[도10a]


0
-100
-200
J (mA cm-2)
(3)
(2)
(4)
(1)
(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
(4) Pt/C
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
0.1
0.2
Potential (V vs. RHE)

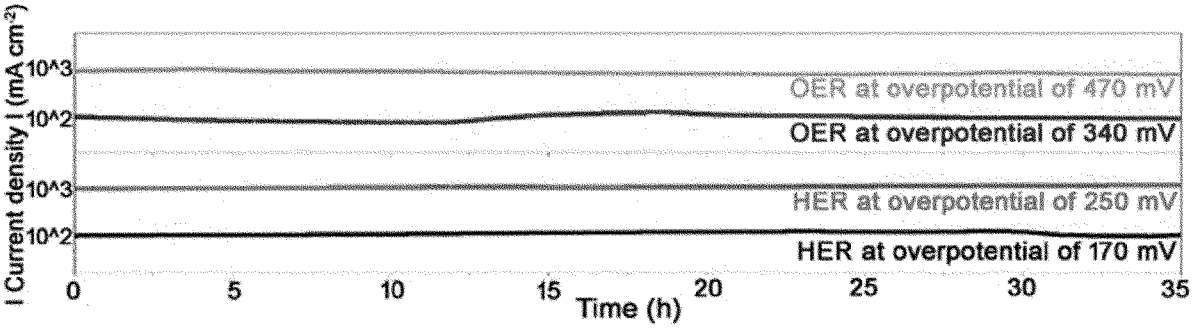
[도10b]


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Overpotential (V)
(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
(4) Pt/C
(3)
127 mV dec-1
106 mV dec-1
(2)
(1)
91 mV dec-1
77 mV dec-1
(4)
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
2.7
log [-J (mA cm-2)]

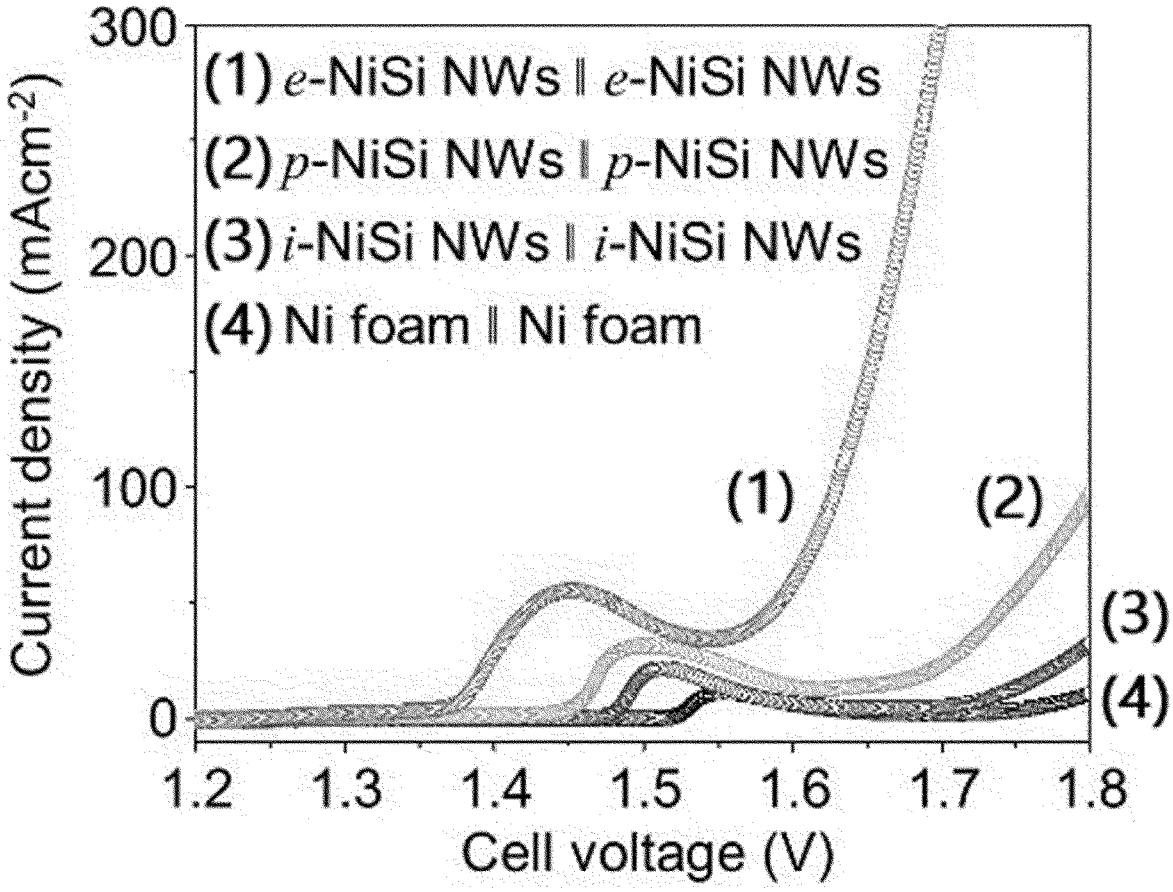
[도10c]


(1) e-NiSi NWs
(2) i-NiSi NWs
(3) Ni foam
- Z'' (ohm)
Z' (ohm)
(1)
(2)
(3)
0
5
10
15
20
25
30

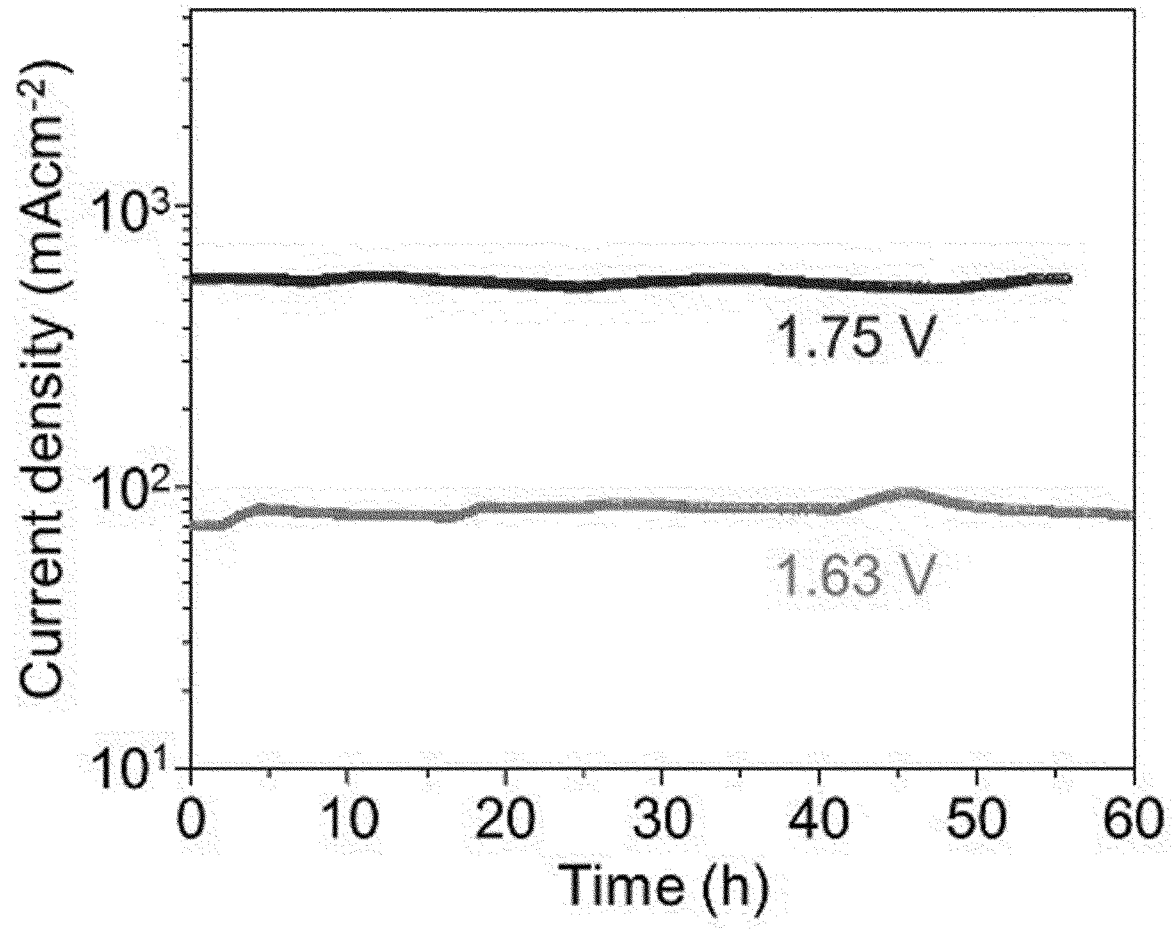
[도11]


I Current density I (mA cm-2)
10^3
10^2
10^3
10^2
OER at overpotential of 470 mV
OER at overpotential of 340 mV
HER at overpotential of 250 mV
HER at overpotential of 170 mV
0
5
10
15
20
25
30
35
Time (h)

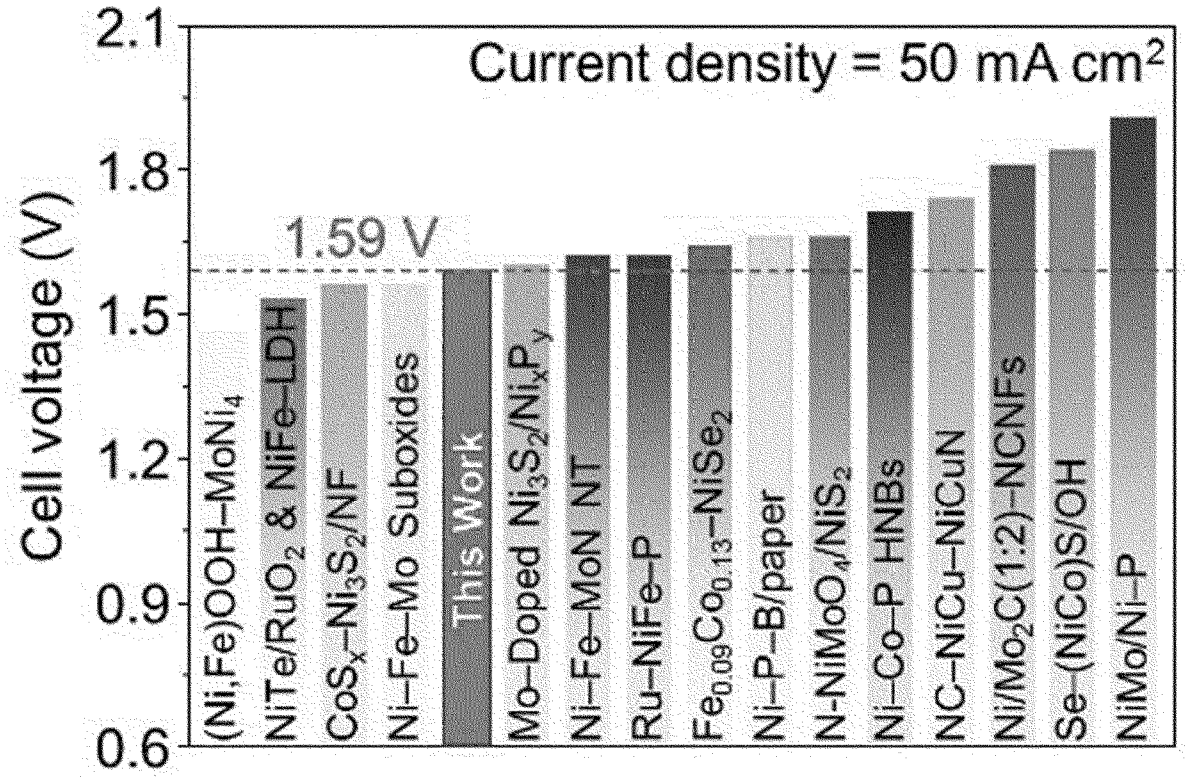
[도12a]


(1) e-NiSi NWs ‖ e-NiSi NWs
(2) p-NiSi NWs ‖ p-NiSi NWs
(3) i-NiSi NWs ‖ i-NiSi NWs
(4) Ni foam ‖ Ni foam
Current density (mAcm-2)
Cell voltage (V)
300
200
100
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
(1)
(2)
(3)
(4)

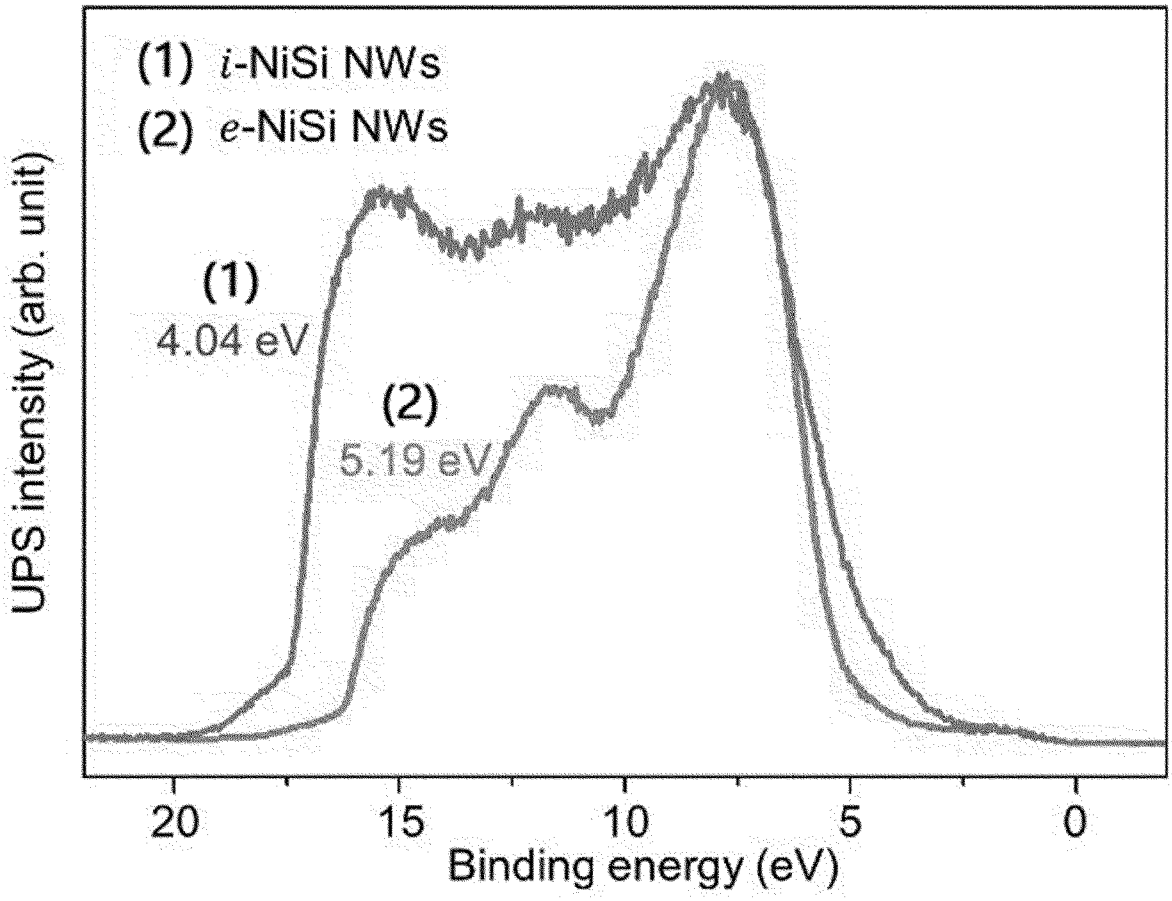
[도12b]


Current density (mAcm-2)
Time (h)
10³
10²
10¹
0
10
20
30
40
50
60
1.75 V
1.63 V

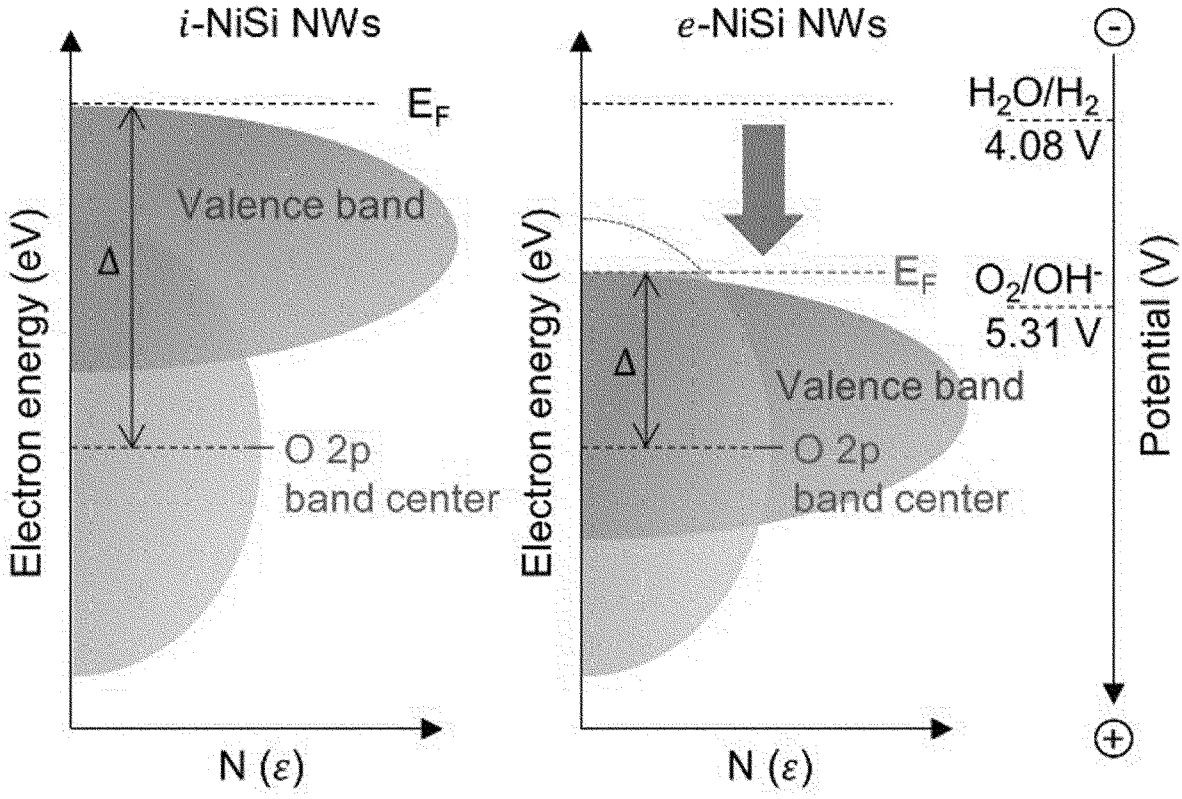
[도13]


Current density = 50 mA cm²
Cell voltage (V)
2.1
1.8
1.5
1.2
0.9
0.6
1.59 V
(Ni,Fe)OOH–MoNi4
NiTe/RuO2 & NiFe–LDH
CoSx–Ni3S2/NF
Ni–Fe–Mo Suboxides
This Work
Mo–Doped Ni3S2/NixPy
Ni–Fe–MoN NT
Ru–NiFe–P
Fe0.09Co0.13–NiSe2
Ni–P–B/paper
N-NiMoO4/NiS2
Ni–Co–P HNBs
NC–NiCu–NiCuN
Ni/Mo2C(1:2)–NCNFs
Se–(NiCo)S/OH
NiMo/Ni–P

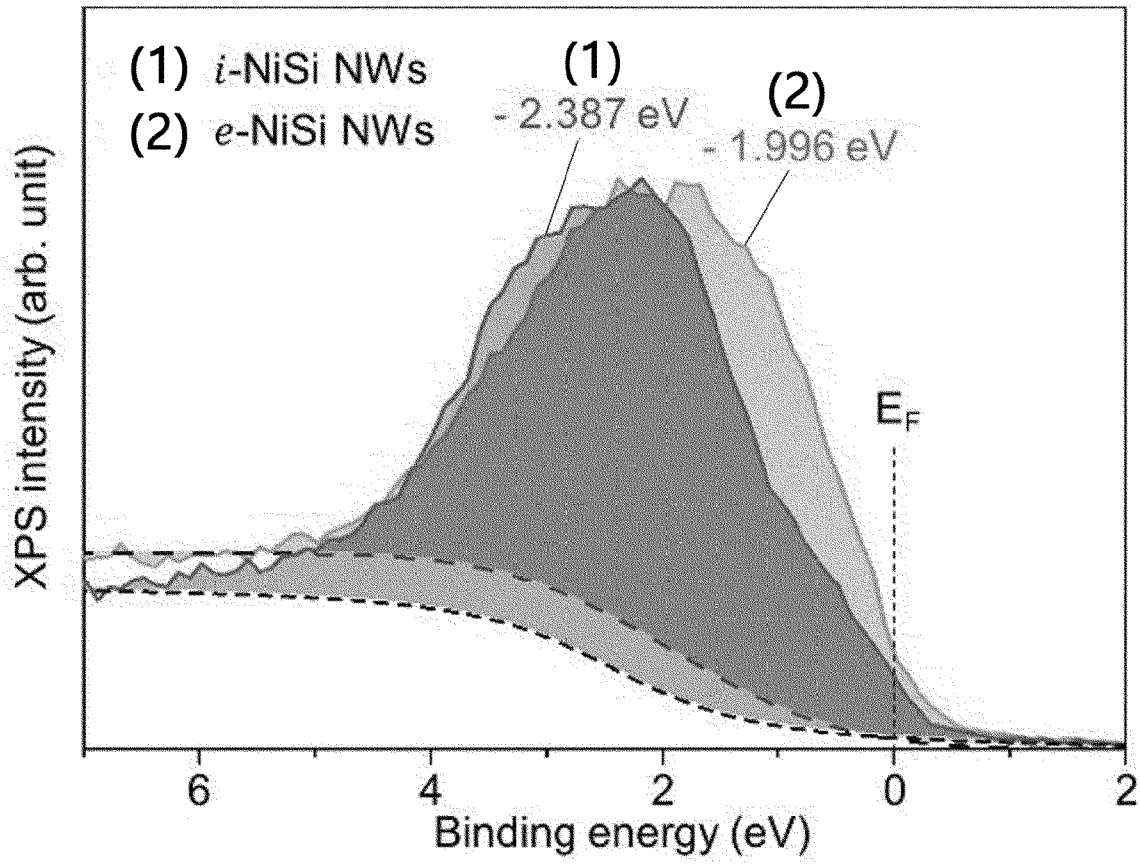
[도14]


(1) i-NiSi NWs
(2) e-NiSi NWs
(1)
4.04 eV
(2)
5.19 eV
UPS intensity (arb. unit)
20
15
10
5
0
Binding energy (eV)

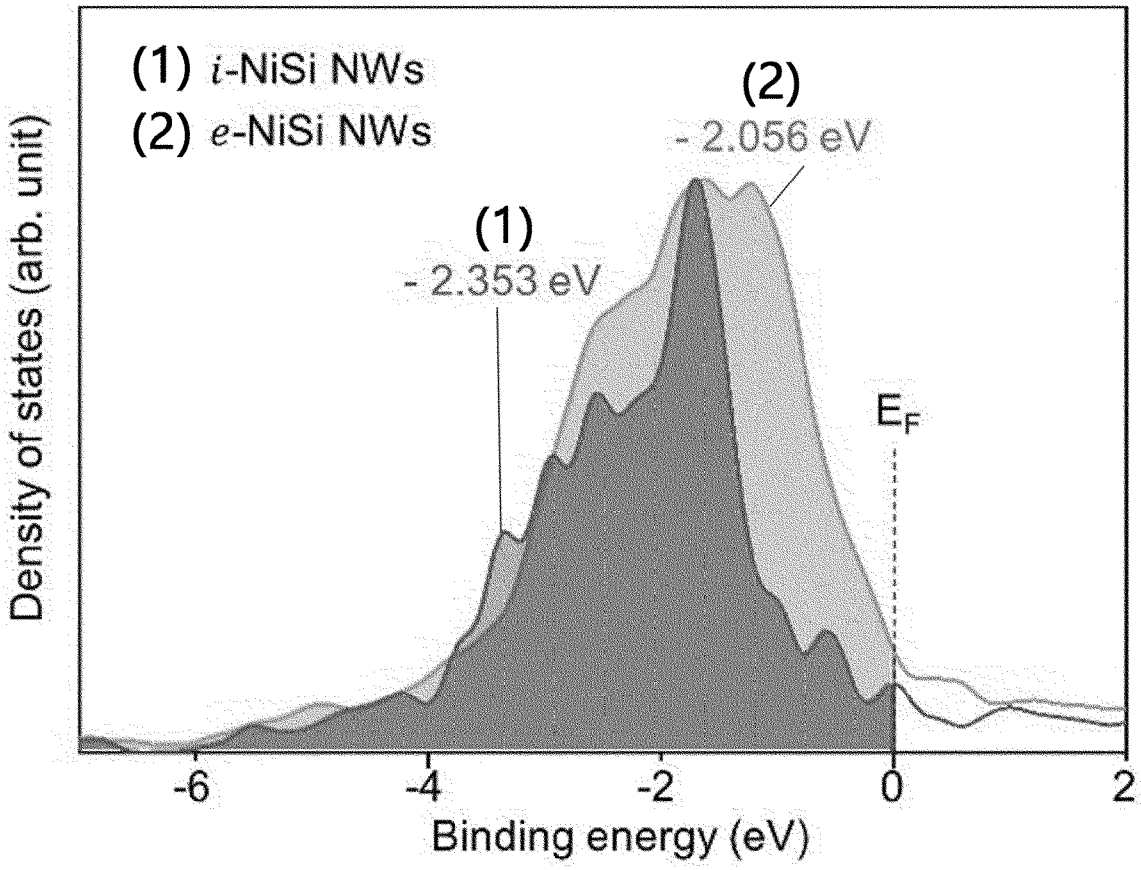
[도15]


i-NiSi NWs
e-NiSi NWs
E_F
Valence band
Δ
O 2p
band center
Electron energy (eV)
N (ε)
H2O/H2
4.08 V
O2/OH-
5.31 V
Potential (V)
⊖
⊕

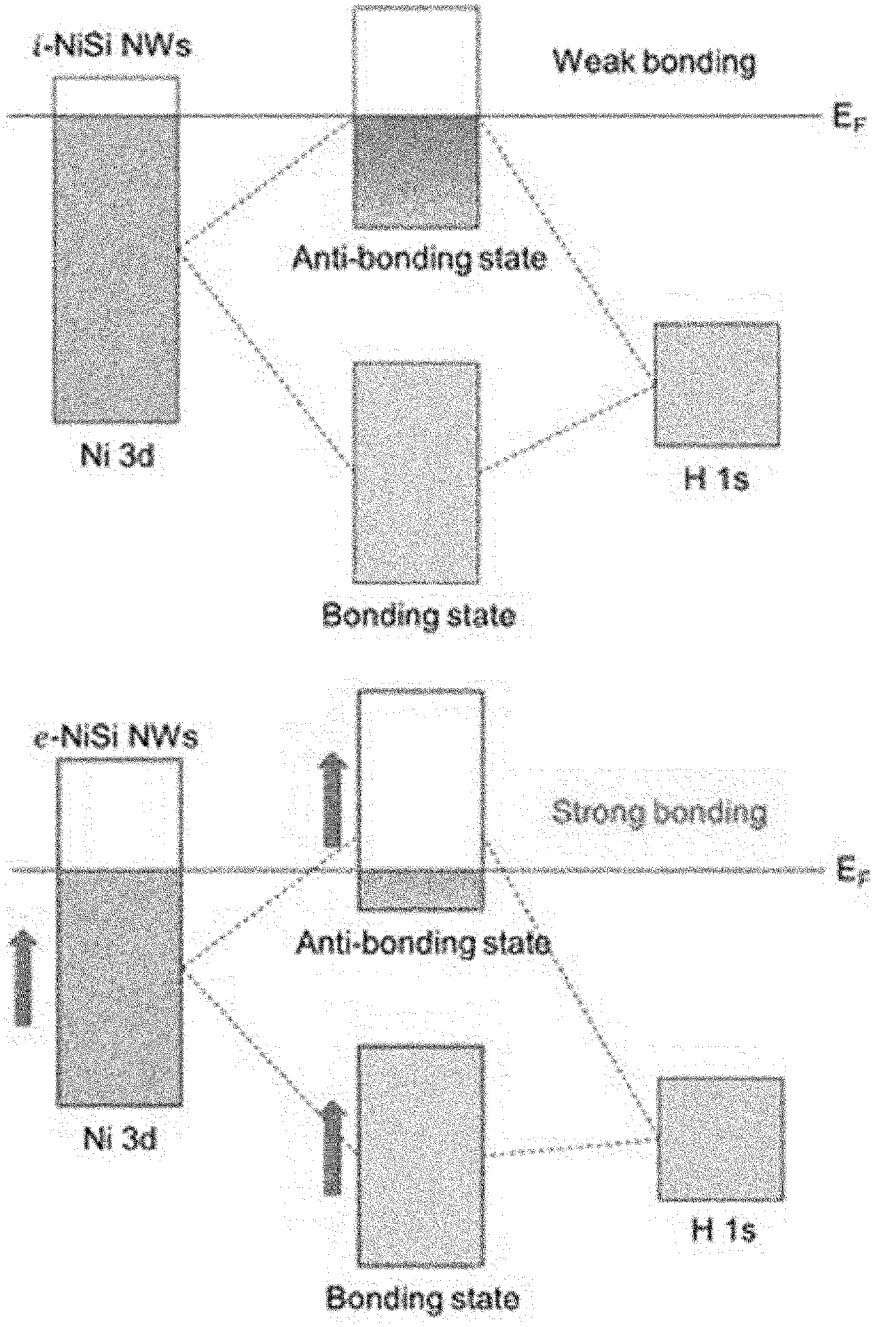
[도16a]


(1) i-NiSi NWs
(2) e-NiSi NWs
(1)
- 2.387 eV
(2)
- 1.996 eV
E_F
XPS intensity (arb. unit)
6
4
2
0
2
Binding energy (eV)

[도16b]


(1) i-NiSi NWs
(2) e-NiSi NWs
(2)
- 2.056 eV
(1)
- 2.353 eV
E_F
Density of states (arb. unit)
-6
-4
-2
0
2
Binding energy (eV)

[도17]


i-NiSi NWs
Weak bonding
E_F
Anti-bonding state
Ni 3d
H 1s
Bonding state
e-NiSi NWs
Strong bonding
E_F
Anti-bonding state
Ni 3d
H 1s
Bonding state

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/002119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/34(2006.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; **B01J 23/75**(2006.01)i; **B01J 23/755**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/34(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B01J 37/16(2006.01); B82B 3/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬화(lithiation), 탈리튬화(delithiation), 코어-쉘(core-shell), 촉매(catalyst), 나노와이어(nanowire)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0009686 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 29 January 2019 (2019-01-29) See claims 1-7; and paragraphs [0015]-[0115].	1-11,13-15
Y		12
Y	ZHANG, Y. et al. Lithiation of ZnO nanowires studied by in-situ transmission electron microscopy and theoretical analysis. Mechanics of Materials. 2015, vol. 91, pp. 313-322. See abstract; and figure 1.	12
A	WANG, Y. et al. Designed hybrid nanostructure with catalytic effect: beyond the theoretical capacity of SnO2 anode material for lithium ion batteries. Scientific reports. 2015, vol. 5, no. 1, pp. 1-8. See entire document.	1-15
A	CUMMUNS, D. R. et al. Catalytic activity in lithium-treated core–shell MoO x/MoS2 nanowires. The Journal of Physical Chemistry C. 2015, vol. 119, no. 40, pp. 22908-22914. See entire document.	1-15

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 May 2022	**18 May 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/002119

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0006216 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION CHONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 18 January 2021 (2021-01-18) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/002119

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0009686 A	29 January 2019	KR 10-2035215 B1	22 October 2019
		US 10760005 B2	01 September 2020
		US 2019-0023992 A1	24 January 2019
KR 10-2021-0006216 A	18 January 2021	KR 10-2278643 B1	19 July 2021
		WO 2021-006439 A1	14 January 2021

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/002119

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/34(2006.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; **B01J 23/75**(2006.01)i; **B01J 23/755**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/34(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B01J 37/16(2006.01); B82B 3/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬화(lithiation), 탈리튬화(delithiation), 코어-쉘(core-shell), 촉매(catalyst), 나노와이어(nanowire)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0009686 A (한국과학기술원 등) 2019.01.29 청구항 1-7; 단락 [0015]-[0115]	1-11,13-15
Y		12
Y	ZHANG, Y. 등, "Lithiation of ZnO nanowires studied by in-situ transmission electron microscopy and theoretical analysis", Mechanics of Materials, 2015, 제 91권, 페이지 313-322 요약; 도면 1	12
A	WANG, Y. 등, "Designed hybrid nanostructure with catalytic effect: beyond the theoretical capacity of SnO2 anode material for lithium ion batteries.", Scientific reports, 2015, 제5권, 제1호, 페이지 1-8. 전문	1-15
A	CUMMUNS, D. R. 등, "Catalytic activity in lithium-treated core–shell MoO x/MoS2 nanowires.", The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 제119권, 제40호, 페이지 22908-22914 전문	1-15
A	KR 10-2021-0006216 A (전북대학교산학협력단) 2021.01.18 전문	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년05월18일(18.05.2022)	**2022년05월18일(18.05.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/002119

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0009686 A	2019/01/29	KR 10-2035215 B1	2019/10/22
		US 10760005 B2	2020/09/01
		US 2019-0023992 A1	2019/01/24
KR 10-2021-0006216 A	2021/01/18	KR 10-2278643 B1	2021/07/19
		WO 2021-006439 A1	2021/01/14