(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월13일
(11) 등록번호 10-1774154
(24) 등록일자 2017년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051155
(22) 출원일자 2016년04월26일
심사청구일자 2016년04월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080083112 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박준영
경기도 성남시 분당구 판교역로 49 901동 901호 (백현동,백현마을9단지아파트)
김남인
서울특별시 동대문구 망우로21길 97-2 (휘경동)
소인섭
서울특별시 광진구 능동로27가길 18-4 (군자동)
(74) 대리인
특허법인이상

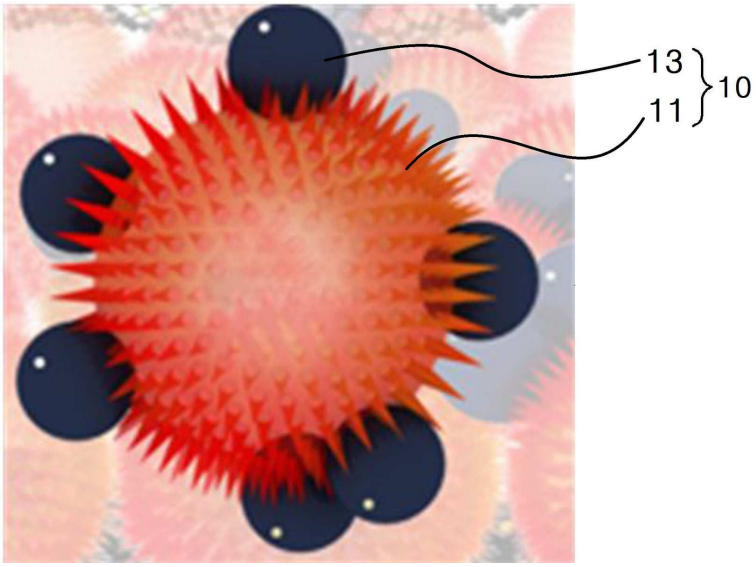
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **스피넬 결정형 물질과 페로브스카이트 결정형 물질을 함유하는 복합체 및 이를 구비하는 전기화학소자**

(57) 요 약

스피넬 결정형 물질과 페로브스카이트 결정형 물질을 함유하는 복합 촉매 및 이를 구비하는 전기화학소자를 제공한다. 스피넬/페로브스카이트 복합체는 표면이 그물 구조를 갖는 중공 입자인 스피넬 결정형 금속 산화물 입자와 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내에 박혀 있는(embedded) 페로브스카이트 결정형 금속 산화물을 함유한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/70 (2013.01)
C01F 17/0043 (2013.01)
C01G 51/04 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 4/9016 (2013.01)
H01M 8/12 (2013.01)
C01P 2002/34 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR101330173 B1
KR1020140016921 A
KR1020150113643 A
KR1020120135463 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415142985
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지국제공동연구사업
연구과제명 연료전지 자동차 상용화를 위한 고내구성(200,000 km) 윽연기반 지지체 양산 및 활성금속 담지 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711029676
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 고출력 고내구성 PEMFC MEA용 가속수명평가 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2015.10.01 ~ 2020.10.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

표면이 그물 구조를 갖는 중공 입자인 스피넬 결정형 금속 산화물 입자; 및

상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내에 박혀 있는(embedded) 페로브스카이트 결정형 금속 산화물을 함유하는 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 하기 화학식 1로 나타내어진 물질인 복합체.

[화학식 1]

XY_2O_4

상기 화학식 1에서,

X는 Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, 또는 이들의 조합이고,

Y는 Al, Fe, Mn, Cr, Co, 또는 이들의 조합이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물은 Co_3O_4, $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $FeMn_2O_4$ 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 하기 화학식 2로 나타낸 단일층 페로브스카이트 또는 하기 화학식 3으로 나타낸 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물인 복합체.

[화학식 2]

$(A^1_{1-a}A^2_a)(B^1_{1-c}B^2_c)O_{3-\delta}$

상기 화학식 2에서,

A^1과 A^2는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소로서, 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd이고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba이고,

B^1과 B^2는 각각 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu이고,

δ는 0 내지 1이고, a는 0 내지 0.5이고, c는 0 내지 0.5이다.

[화학식 3]

$(A^1_{2-a-b}A^2_aA^3_b)(B^1_{2-c-d}B^2_cB^3_d)O_{6-\delta}$

하기 화학식 3에서,

A^1, A^2, 및 A^3는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소로서, 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd이고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba이고,

B^1, B^2, 및 B^3는 각각 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu이고,

δ는 0 내지 1이고, a와 b는 각각 a+b가 0.5 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고, c와 d는 각각 c+d가 0 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단일층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 복합체.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Ln(Ba_aSr_b)Co_{2-c}Fe_cO_{6-\delta}$(Ln은 란탄계 원소이고, a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족하고, c는 0 초과 1 미만의 수), $NdBa_aCa_bCo_2O_{6-\delta}$ (NBCCO)(a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족함), $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ (NBCO), Sr_2FeMoO_6 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 복합체.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$인 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 내부 및 외부에 존재하는 전도성 고분자를 더 포함하는 복합체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene), 폴리파이롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 외부에 배치된 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 더 포함하는 복합체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 n-도프된 결정성 탄소 구조체는 n-도프된 탄소 나노 튜브, n-도프된 그래파이트, n-도프된 그래핀, n-도프된 그래핀 산화물, n-도프된 환원 그래핀 산화물, 또는 이 들 중 둘 이상의 조합인 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합체는 산소 발생 촉매 및/또는 산소 환원 촉매인 복합체.

청구항 13

표면이 그물 구조를 갖는 중공 입자인 스피넬 결정형 금속 산화물 입자와 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내에 박혀 있는(embedded) 페로브스카이트 결정형 금속 산화물을 함유하는 이기능성(bifunctional) 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물과 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 5 내지 15:1의 중량비로 함유된 이기능성 촉매.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 이기능성 촉매는 전도성 고분자를 더 포함하는 이기능성 촉매.

청구항 16

제13항 또는 제15항에 있어서,

상기 이기능성 촉매는 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 더 포함하는 이기능성 촉매.

청구항 17

페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자를 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액 내에 첨가하여 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

상기 혼합 용액 내에서 스피넬 결정형 금속 산화물을 형성하여 스피넬/페로브스카이트 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 복합체 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액은 계면활성제를 더 포함하는 복합체 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 계면활성제는 단당류 또는 다당류의 당류(saccharides)인 복합체 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 계면활성제는 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 복합체 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 스피넬/페로브스카이트 복합체를 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 복합체 제조방법.

청구항 22

제17항에 있어서,

상기 혼합 용액 내에서 스피넬 결정형 금속 산화물을 형성하기 전에,

상기 혼합 용액 내에 전도성 고분자를 추가하는 단계를 더 포함하는 복합체 제조방법.

청구항 23

제17항에 있어서,

상기 스피넬/페로브스카이트 복합체와 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 혼합하는 단계를 더 포함하는 복합체 제조방법.

청구항 24

양극, 공기극, 및 이들 사이에 배치된 전해질층을 포함하되,

상기 공기극은 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 복합체를 함유하는 전기화학소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산소발생 또는 산소환원 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기화학소자는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 전해질층을 포함한다. 이러한 전기화학소자들 중 공기를 소모하거나 발생시키는 소자들은 연료전지, 금속-공기전지, 물분해전지 등이 있다. 이러한 전기화학소자는 애노드와 캐소드 중 공기를 소모하거나 발생시키는 공기극을 구비하는데, 이 공기극은 촉매로서 백금, 이리듐, 또는 루테늄 등의 귀금속 촉매를 사용할 수 있다. 그러나, 이러한 귀금속 촉매는 소자의 단가 상승 및 제한된 내구성 때문에, 이를 대체하기 위한 다양한 촉매가 연구되고 있다.

[0003] 이러한 대체 촉매 중 하나로 페로브스카이트 물질이 연구되고 있다. 일 예로서, KR 1334902호는 이중층 페로브스카이트 물질을 연료전지의 캐소드에 적용한 것을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 산소발생특성와 산소환원특성이 더욱 향상된 전기화학소자의 공기극 촉매 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 스피넬/페로브스카이트 복합체를 제공한다. 상기 복합체는 표면이 그물 구조를 갖는 중공 입자인 스피넬 결정형 금속 산화물 입자와 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내에 박혀 있는(embedded) 페로브스카이트 결정형 금속 산화물을 함유한다.

[0007] 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 하기 화학식 1로 나타내어진 물질일 수 있다.

[0008] [화학식 1]

[0009] XY_2O_4

[0010] 상기 화학식 1에서, X는 Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, 또는 이들의 조합일 수 있고, Y는 Al, Fe, Mn, Cr, Co, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0011] 상기 스피넬 결정형 금속 산화물은 Co_3O_4, $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $FeMn_2O_4$ 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0012] 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 하기 화학식 2로 나타낸 단일층 페로브스카이트 또는 상기 화학식 3

으로 나타낸 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물일 수 있다.

[0013] [화학식 2]

[0014] $(A^{1}_{1-a}A^{2}_{a})(B^{1}_{1-c}B^{2}_{c})O_{3-\delta}$

[0015] 상기 화학식 2에서, A^{1}과 A^{2}는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소로서, 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd이고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba일 수 있다. B^{1}과 B^{2}는 각각 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu일 수 있다. δ는 0 내지 1이고, a는 0 내지 0.5이고, c는 0 내지 0.5일 수 있다.

[0016] [화학식 3]

[0017] $(A^{1}_{2-a-b}A^{2}_{a}A^{3}_{b})(B^{1}_{2-c-d}B^{2}_{c}B^{3}_{d})O_{6-\delta}$

[0018] 상기 화학식 3에서, A^{1}, A^{2}, 및 A^{3}는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소로서, 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd이고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba일 수 있다. B^{1}, B^{2}, 및 B^{3}는 각각 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu일 수 있다. δ는 0 내지 1이고, a와 b는 각각 a+b가 0.5 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값이고, c와 d는 각각 c+d가 0 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값일 수 있다.

[0019] 상기 단일층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0020] 상기 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Ln(Ba_aSr_b)Co_{2-c}Fe_cO_{6-\delta}$(Ln은 란탄계 원소이고, a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족하고, c는 0 초과 1 미만의 수), $NdBa_aCa_bCo_2O_{6-\delta}$ (NBCCO)(a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족함), $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ (NBCO), Sr_2FeMoO_6 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$일 수 있다.

[0021] 상기 복합체는 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 내부 및 외부에 존재하는 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다. 상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene), 폴리파이롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0022] 상기 복합체는 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 외부에 배치된 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 더 포함할 수 있다. 상기 n-도프된 결정성 탄소 구조체는 n-도프된 탄소 나노 튜브, n-도프된 그래파이트, n-도프된 그래핀, n-도프된 그래핀 산화물, n-도프된 환원 그래핀 산화물, 또는 이 들 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0023] 상기 복합체는 산소 발생 촉매 및/또는 산소 환원 촉매일 수 있다.

[0024] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 이기능성 촉매를 제공한다. 상기 이기능성 촉매는 스피넬 결정형 금속 산화물과 페로브스카이트 결정형 금속 산화물을 함유한다. 상기 스피넬 결정형 금속 산화물과 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 5 내지 15:1의 중량비로 함유될 수 있다. 상기 이기능성 촉매는 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다. 상기 이기능성 촉매는 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 더 포함할 수 있다.

[0025] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 복합체 제조방법을 제공한다. 먼저, 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자를 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액 내에 첨가하여 혼합 용액을 형성한다. 상기 혼합 용액 내에서 스피넬 결정형 금속 산화물을 형성하여 스피넬/페로브스카이트 복합체를 형성한다.

[0026] 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액은 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 단당류 또는 다당류의 당류(saccharides)일 수 있으며, 구체적으로 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0027] 상기 스피넬/페로브스카이트 복합체를 불활성 기체 분위기에서 열처리할 수 있다. 상기 혼합 용액 내에서 스피

넬 결정형 금속 산화물을 형성하기 전에, 상기 혼합 용액 내에 전도성 고분자를 추가할 수 있다. 상기 스피넬/페로브스카이트 복합체와 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 혼합할 수 있다.

[0028] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 양극, 공기극, 및 이들 사이에 배치된 전해질층을 포함한다. 상기 공기극은 상기 복합체 또는 상기 이기능성 촉매를 함유한다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매를 개략적으로 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 촉매를 개략적으로 도시한 모식도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 촉매의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자의 공기극을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 5는 제조예들 1 내지 3, 그리고 비교예들 1 내지 4에 따른 물질들의 X-선 회절그래프이다.

도 6은 제조예들 1 내지 3, 및 비교예들 1 내지 2에 따른 분말들을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들이다.

도 7은 제조예 2, 및 비교예들 1 내지 2에 따른 분말들을 촬영한 TEM(scanning electron microscope) 사진들이다.

도 8은 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 분말에 대한 TEM 사진(a) 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 매핑 이미지(mapping image, b, c, d, e, f, g, h)이다.

도 9는 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 3 및 4에 따른 복합체들에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.

도 10은 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 산소발생특성을 나타낸 그래프이다.

도 11은 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 대한 산소환원특성을 나타낸 그래프이다.

도 12은 제조예들 1 및 2, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 내구성을 나타낸 그래프들이다.

도 13은 제조예 2 및 비교예 5에 따른 복합체들에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0031] **복합 촉매**

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 촉매는 스피넬 결정형 물질과 페로브스카이트 결정형 물질의 복합 촉매일 수 있다.

[0033] 스피넬 결정형 물질은 스피넬 결정형 금속 산화물일 수 있고, 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0034] [화학식 1]

[0035] XY_2O_4

[0036] 상기 화학식 1에서, X는 2가 금속으로서 Mg, Zn, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, 또는 이들의 조합일 수 있다. Y는 3가 금속으로서 Al, Fe, Mn, Cr, Co, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0037] 상기 스피넬 결정형 금속 산화물은 표면이 그물 구조(net structure)를 갖는 중공 입자(hollow particle)의 형태, 다시 말해서 중공 그물 구조(hollow net structure)의 입자 형태를 가질 수 있다. 나아가, 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 표면은 그물 구조의 시트들이 무질서하게 중첩되어 꽃과 같은 형태를 나타낼 수 있다. 또

한, 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 전체적으로 구형일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 이러한 중공 그물 구조를 갖는 스피넬 결정형 금속 산화물은 Co_3O_4, $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $FeMn_2O_4$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0039] 이러한 중공 그물 구조를 갖는 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 수 나노미터 내지 수십 마이크로 미터, 구체적으로 수십 나노미터 내지 수 마이크로 미터의 크기를 가질 수 있다.

[0040] 페로브스카이트 결정형 물질은 페로브스카이트 결정형 금속 산화물일 수 있다. 구체적으로, 하기 화학식 2로 나타낸 단일층 페로브스카이트 또는 상기 화학식 3으로 나타낸 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물일 수 있다.

[0041] [화학식 2]

[0042] $(A^1_{1-a}A^2_a)(B^1_{1-c}B^2_c)O_{3-\delta}$

[0043] 상기 화학식 2에서, A^1과 A^2는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소일 수 있다. 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd일 수 있고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba일 수 있다. B^1과 B^2는 각각 전이금속 계열 원소로서, 일 예로서, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu일 수 있고, δ는 0 내지 1일 수 있다. a는 0 내지 0.5일 수 있다. c는 0 내지 0.5일 수 있다.

[0044] [화학식 3]

[0045] $(A^1_{2-a-b}A^2_aA^3_b)(B^1_{2-c-d}B^2_cB^3_d)O_{6-\delta}$

[0046] 상기 화학식 3에서, A^1, A^2, 및 A^3는 각각 란탄계 원소 또는 알칼리 토금속 계열 원소일 수 있다. 상기 란탄계 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, 또는 Gd일 수 있고, 상기 알칼리 토금속 계열 원소는 Mg, Ca, Sr, 또는 Ba일 수 있다.

[0047] B^1, B^2, 및 B^3는 각각 전이금속 계열 원소로서, 일 예로서, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, 또는 Cu일 수 있고, δ는 0 내지 1일 수 있다. a와 b는 각각 a+b가 0.5 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값일 수 있다. c와 d는 각각 c+d가 0 내지 1.5를 만족하는 조건에서 0 이상의 값일 수 있다.

[0048] 구체적으로, 상기 단일층 페로브스카이트 결정성 금속 산화물은 $LaCrO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, $LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$, 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 이중층 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Ln(Ba_aSr_b)Co_{2-c}Fe_cO_{6-\delta}$(Ln은 란탄계 원소이고, a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족하고, c는 0 초과 1 미만의 수), $NdBa_aCa_bCo_2O_{6-\delta}$ (NBCCO)(a와 b는 0 초과 1 미만의 수로서 a+b=1을 만족함), $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ (NBCO), Sr_2FeMoO_6 또는 이들의 조합일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$일 수 있다.

[0049] 이러한 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자는 수 나노미터 내지 수십 마이크로 미터, 구체적으로 수백 나노미터 내지 수 마이크로미터의 크기를 가질 수 있다.

[0050] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매를 개략적으로 도시한 모식도이다.

[0051] 도 1을 참조하면, 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매(10)는 스피넬 결정형 금속 산화물(11)과 페로브스카이트 결정형 금속 산화물(13)의 복합체일 수 있다.

[0052] 구체적으로, 스피넬 결정형 금속 산화물(11)은 앞서 설명한 바와 같이 표면이 그물 구조를 갖는 중공 입자의 형태, 다시 말해서 중공 그물 구조를 가질 수 있다. 이 때, 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 전체적으로 구형일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 이러한 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11) 내에 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(들)(13)이 박혀(embedded) 있을 수 있다. 일 예로서, 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(13)는 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11)의 내부 중공에 위치할 수 있고, 이에 더하여 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11)의 외부로도 돌

출될 수 있다. 이러한 구조는 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(13)의 응집을 다소 억제할 수 있어, 결과적으로는 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(13)의 표면적의 향상에 기여할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(13)가 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11) 내에 박혀 있는 경우라 하더라도, 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11)의 표면이 그물 구조를 가짐에 따라, 화학종의 이동이 자유로워 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자(13)의 표면이 반응에 참여하는데 방해가 되지 않을 수 있다.

[0054] 이러한 스피넬 결정형 금속 산화물 입자는 화학 조성에 기초하여 우수한 산소 발생 특성을 나타내고, 또한 중공 그물 구조를 가짐에 따라 그 표면적이 매우 커지게 되어 산소 발생 특성이 더욱 향상될 수 있다. 또한, 이러한 페로브스카이트 결정형 금속 산화물은 산소 공공의 존재에 따른 산소 환원 특성이 우수할 수 있다. 한편, 스피넬 결정형 금속 산화물(11)과 페로브스카이트 결정형 금속 산화물(13)가 설명된 바와 같은 복합체를 구성한 경우, 각각의 산소 발생 특성 또는 산소 환원 특성에 비해 더욱 우수한 산소 발생 특성 또는 산소 환원 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 산소 환원 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0055] 상기 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매(10) 내에 스피넬 결정형 금속 산화물(11)과 페로브스카이트 결정형 금속 산화물(13)은 5 내지 15:1의 중량비(스피넬:페로브스카이트), 일 예로서 10:1의 중량비로 함유될 수 있다.

[0056] 이러한 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매(10)는 이의 내부 및 외부에 존재하는 전도성 고분자(미도시)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 복합 촉매는 스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 촉매로 명명될 수 있고, 이는 산소 발생 특성 뿐 아니라 산소 환원 특성이 우수하며 내구성 또한 크게 향상된 촉매일 수 있다. 상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리페닐렌 비닐렌(polyphenylene vinylene), 폴리파이롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 또는 이들의 복합체일 수 있다.

[0057] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 촉매를 개략적으로 도시한 모식도이다.

[0058] 도 2를 참조하면, 복합 촉매(C)는 도 1을 참조하여 설명한 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매(10), 또는 스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 촉매를 포함할 수 있다. 따라서, 이들에 대한 설명은 도 1을 참고하기로 한다.

[0059] 상기 복합 촉매(C)는 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매 입자(10) 즉, 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 입자(11)의 외부에 배치된 n-도프된 결정성 탄소 구조체(20)를 더 포함할 수 있다. n-도프된 결정성 탄소 구조체(20)는 n-도프된 탄소 나노 튜브, n-도프된 그래파이트, n-도프된 그래핀, n-도프된 그래핀 산화물, n-도프된 환원 그래핀 산화물, 또는 이 들 중 둘 이상의 복합체일 수 있다. 구체적으로, n-도프된 결정성 탄소 구조체(20)는 n-도프된 탄소 나노 튜브(27)과 n-도프된 환원 그래핀 산화물(25)일 수 있다.

[0060] 이와 같이, 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매 입자(10)의 외부에 배치된 n-도프된 결정성 탄소 구조체(20)를 더 포함하는 복합 촉매(C)는 전기 전도성이 더 향상될 수 있고, 도핑된 질소가 산소 환원 반응에 도움을 줄 수 있는 것으로 추측되어 산소 환원 특성이 백금 촉매에 근접할 정도로 더 향상될 수 있다.

[0061] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 촉매의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

[0062] 도 3을 참조하면, 먼저, 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자를 제조할 수 있다.

[0063] 이러한 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자는 각 금속 성분의 산화물, 탄화물, 할로겐화물, 탄산염, 질산염, 아세트산염 등의 전구체 분말을 금속 원소 비율에 맞게 혼합하여 밀링한 후, 펠렛 등으로 성형, 소성, 그리고 분쇄 과정을 거쳐 얻을 수 있다. 이 외에도 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자는 공침법, 수열합성법, 용액연소법, 졸-겔법, CVD(chemical vapor deposition) 등의 화학적 합성법; RF-Magnetron Sputter, PVD(physical vapor deposition), APD(Arc Plasma Deposition) 등의 물리적 합성법을 사용하여 제조할 수 있다.

[0064] 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자를 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액 내에 첨가하여 혼합 용액을 형성할 수 있다(S10). 이 후, 상기 혼합 용액 내에서 스피넬 결정형 금속 산화물을 형성할 수 있다(S20).

[0065] 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액은 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체인 금속염과 공침제를 함유할 수 있다. 또한, 상기 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체 용액은 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 계면활성제의 일부 작용기 예를 들어, 메톡시기(CH_2O^-)는 스피넬 결정형 금속 산화물 전구체가 반응하여 스피넬 결정

형 금속 산화물 입자로 되는 과정에서 생성된 핵들의 표면에 결합하고, 상기 계면활성제의 다른 일부 작용기 예를 들어, 하이드록실기(-OH)는 용매에 대한 친화력이 뛰어나, 생성된 핵들이 응집되는 것을 억제하여 표면이 그물 구조(net structure)를 갖는 중공 입자(hollow particle)인 스피넬 결정형 금속 산화물 입자가 형성되도록 할 수 있다. 상기 계면활성제는 단당류 또는 다당류의 당류(saccharides)일 수 있으며, 구체적으로 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 수크로스, 말토오스 및 락토오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0066] 이 과정에서, 앞서 설명한 바와 같이 스피넬 결정형 금속 산화물 입자의 중공 내에 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자가 박힌 형태를 갖는 스피넬/페로브스카이트 복합 입자가 형성될 수 있다. 상기 스피넬/페로브스카이트 복합 입자는 앞서 설명한 바와 같이, 산소 발생 특성 뿐 아니라 산소 환원 특성이 우수한 즉, 이기능성 촉매일 수 있다.

[0067] 이 후, 상기 스피넬/페로브스카이트 복합 입자를 열처리할 수 있다. 상기 열처리는 비교적 낮은 온도 예를 들어, 약 30 내지 90도(℃) 정도에서 실시하는 건조 과정과 이 보다 높은 온도 예를 들어, 약 200 내지 1000도(℃) 정도에서 실시하는 하소 과정을 구비할 수 있다. 상기 열처리, 구체적으로 상기 건조 과정은 공기가 없는 분위기, 예를 들어 아르곤, 질소, 또는 이들의 조합인 불활성 기체 분위기에서 수행하여 상기 스피넬/페로브스카이트 복합 입자 구체적으로 중공 그물 구조를 갖는 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내의 공기를 거의 완전히 제거할 수 있다. 상기 하소 과정은 대기 중에서 진행할 수 있다.

[0068] 나아가, 상기 혼합 용액 내에 전도성 고분자를 더 추가할 수 있다. 그 결과, 스피넬 결정형 금속 산화물 입자가 형성되는 과정에서 스피넬 결정형 금속 산화물 입자 내에 상기 페로브스카이트 결정형 금속 산화물 입자와 더불어서 전도성 고분자가 배치될 수 있다. 이러한 스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 입자 또한 앞서 설명한 바와 같이, 산소 발생 특성 뿐 아니라 산소 환원 특성이 우수하며 내구성 또한 크게 향상된 촉매일 수 있다.

[0069] 이 후, 상기 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매 입자와 n-도프된 결정성 탄소 구조체를 혼합하여 복합 촉매를 형성할 수 있다(S30). 상기 복합 촉매 즉, n-도프된 결정성 탄소 구조체-스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 입자는 산소 발생 특성 뿐 아니라 산소 환원 특성이 백금 촉매에 근접할 정도로 매우 우수하고, 내구성 또한 크게 향상된 촉매일 수 있다.

[0070] 상기 n-도프된 결정성 탄소 구조체는 결정성 탄소 구조체를 질소 함유 물질과 섞은 후 가열하는 방법, 예를 들어 수열법을 통해 형성될 수 있다. 상기 결정성 탄소 구조체가 그래핀 산화물을 함유하는 경우, 상기 질소 함유 물질은 하이드라진일 수 있으며, 이 경우 n 도핑과 더불어서 그래핀 산화물의 산소 함유 작용기들을 환원시킬 수도 있다.

[0071] **전기화학소자**

[0072] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자의 공기극을 개략적으로 나타낸 단면도이다. 전기화학소자는 공기극 또는 양극(cathode), 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질층을 포함한다. 이러한 전기화학소자는 연료전지, 금속-공기 전지, 물분해장치, 가스센서, 또는 커패시터일 수 있다.

[0073] 도 4를 참조하면, 공기극 집전체(150)는 다수의 기공을 함유하는 전도체로서, 금속 메쉬(metal mesh), 금속 폼(metal foam), 또는 다공성 탄소 구조체일 수 있다. 금속 메쉬 또는 금속 폼의 경우, Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 이루어지거, 표면에 Ni, Co, Mn, 또는 이들 각각의 합금으로 코팅된 스테인리스 강일 수 있다.

[0074] 상기 공기극 집전체(110) 상에 공기극 촉매층(120)이 위치할 수 있다. 상기 공기극 촉매층(120)은 촉매로서 앞서 설명한 복합 촉매들 중 어느 하나 즉, 스피넬/페로브스카이트 복합 촉매, 스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 촉매, 또는 n-도프된 결정성 탄소 구조체-스피넬/페로브스카이트-전도성 고분자 복합 촉매와 바인더를 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 복합 촉매와 바인더를 혼합한 슬러리를 상기 공기극 집전체(110) 상에 코팅한 후 열처리하여 상기 공기극 촉매층(120)을 형성할 수 있다. 상기 바인더는 카본 블랙(Ketjen Black), PVdF, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌, 부타디엔 및 고무계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 공기극에서는 전기화학소자의 종류에 따라 하기 반응식 1로 나타낸 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction; ORR), 하기 반응식 2로 나타낸 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction; OER), 또는 이들 두 반응

이 모두 일어날 수 있다.

[0076] [반응식 1]

[0077] ORR : $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

[0078] [반응식 2]

[0079] OER : $2OH^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^-$

[0080] 고체산화물연료전지 등의 연료전지의 공기극에서는 산소환원반응이 일어날 수 있고, 금속-공기전지의 공기극에서는 충전시 산소발생반응이 방전시 산소환원반응이 일어날 수 있으며, 물분해 장치의 경우 공기극에서는 산소발생반응이 일어날 수 있다.

[0081] 상기 공기극 촉매층(120)내에 상기 복합 촉매을 사용하는 경우, 상기 산소발생반응 뿐 아니라 상기 산소환원반응을 촉진시킬 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0083] <비교예 1 : Co_3O_4 합성예>

[0084] 코발트 아세테이트($Co(COOCH_3)_2$) 0.632g, $NaHCO_3$ 0.5g, 및 글루코오스 ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) 3.96g 을 탈이온수(DI water)에 넣어 혼합액을 만든 후, 균일한 입자를 얻기 위하여 12시간 동안 핫플레이트 상에서 교반하였다. 이물질(Co_3O_4 물질을 제외한 나머지 이온들)을 제거하기 위해서 진공 필터로 탈이온수와 고순도 에탄올로 여러번 세척하여 분말을 얻었다. 그 후 Co_3O_4내부의 공기를 완전히 제거하기 위해서 공기가 없는 분위기(Ar 또는 N_2 100%)에서, 40도, 12 시간 동안 건조를 시켰다. 완전히 건조시킨 후 250도 2시간 하소하여 최종 물질 (Co_3O_4 hollow net structure)를 얻었다.

[0085] <비교예 2 : NBSCF 합성예>

[0086] $Nd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4.379g), $Ba(NO_3)_2$ (1.306g), $Sr(NO_3)_2$ (1.058g), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4.278g), 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1.979g)의 금속전구체들과 연료인 1.494g의 글리신(glycine)을 증류수에 넣고 용해한 후, 핫플레이트 상에서 교반하면서 가열하여 물을 증발시켜 자연발화 (auto-ignition)가 일어나도록 하였다. 결과물로서 얻은 재(ash)를 600도에서 4시간 동안 1차 하소하였다. 그 후, 지르코니아 볼을 사용하여 에탄올과 함께 24시간 볼밀링하고, 건조시킨 후, 900도에서 4시간 2차 하소하여 $Nd(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{6-\delta}$(NBSCF)를 합성하였다.

[0087] <비교예 3 : Co_3O_4 - PANI 복합체 합성예>

[0088] 혼합액 내에 PANI 0.06g을 더 추가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여, Co_3O_4 - PANI 복합체를 형성하였다. 건조 및 하소 과정도 비교예 1과 동일한 방법을 수행하여 결정화된 Co_3O_4 - PANI 복합체를 형성하였다.

[0089] <비교예 4 : NBSCF - PANI 복합체 합성예>

[0090] 비교예 2에 따른 NBSCF 0.396g과 PANI 0.039g을 탈이온수에 넣고 초음파를 사용하여 충분히 분산을 시켜 NBSCF와 PANI가 균일하게 혼합하여 NBSCF - PANI 복합체를 합성하였다. 12시간 동안 핫 플레이트 상에서 교반한 후 진공 필터로 세척하여 얻은 분말은 70도에서 하루 동안 건조한 후 250도 2시간동안 하소하여 NBSCF-PANI 복합체를 형성하였다.

[0091] <제조예 1 : Co_3O_4/NBSCF 복합체 합성예>

[0092] 코발트 아세테이트($Co(COOCH_3)_2$) 0.632g, $NaHCO_3$ 0.5g, 글루코오스 ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) 3.96g, 및 상기 비교예 2에서 합성된 NBSCF 0.06g를 탈이온수(DI water)에 넣어 혼합액을 만든 후, 균일한 입자를 얻기 위하여 12시간 동안 핫 플레이트 상에서 교반하였다. 이물질(Co_3O_4물질을 제외한 나머지 이온들) 을 제거하기 위해서 진공 필터로 탈이온수(DI water)와 고순도 에탄올로 여러번 세척하여 분말을 얻었다. 그 후 Co_3O_4 내부의 공기를 완전히 제거하

기 위해서 공기가 없는 분위기(Ar 또는 N2 100%), 40도, 12시간동안 건조를 시켰다. 완전히 건조 시킨 후 대기 중에서 250도 2시간 하소하여 최종 물질 (Co_3O_4/NBSCF hollow net structure)를 얻었다.

[0093] <제조예 2 : Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 합성예>

[0094] 혼합액 내에 PANI 0.06g을 더 추가한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여, Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체를 형성하였다. 건조 및 하소 조건도 제조예 1과 동일한 방법을 수행하였다.

[0095] <제조예 3 : NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 합성예>

[0096] 3mg/ml의 그래핀 산화물을 함유하는 그래핀 산화물 수분산액(aqueous graphene oxide dispersion) 1㎖과 CNT 100mg을 탈이온수에 넣은 후 초음파를 가하여 분산시키고, N_2H_4(hydrazine)을 넣고 120도 12시간동안 가열하였다(수열 환원, hydrothermal reduction). 그 결과, 그래핀 산화물은 환원 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)로 환원되고, 환원 그래핀 산화물과 CNT에는 질소가 도핑됨에 따라, 탈이온수에 분산된 n-도핑된 CNT(NCNT)/n-도핑된 환원 그래핀 산화물(NrGO) 복합체가 형성되었다.

[0097] 이후, NCNT/NrGO 분산액 내에 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF-PANI 복합체를 추가한 후, 180℃ 12시간 동안 가열하여 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체를 형성하였다.

[0098] <비교예 5 : Co_3O_4/NBSCF - PANI 단순 복합체 합성예>

[0099] Co_3O_4/NBSCF 복합체가 형성된 탈이온수 내에서 PANI 0.06g을 더 추가한 후, 초음파를 가하여 Co_3O_4/NBSCF - PANI 단순 복합체를 합성하였다. 건조 또는 하소 조건도 제조예 1과 동일한 방법을 수행하였다.

[0100] 도 5는 제조예들 1 내지 3, 그리고 비교예들 1 내지 4에 따른 물질들의 X-선 회절그래프이다.

[0101] 도 5를 참조하면, 제조예 1 내지 3에 따른 Co_3O_4/NBSCF 복합체를 함유하는 모든 물질들에서는 약 33도 근처에서 NBSCF의 특징적 회절 피크를 나타내며, 또한 약 37도 근처에서 Co_3O_4의 특징적 회절 피크를 나타냄을 알 수 있다.

[0102] 도 6은 제조예들 1 내지 3, 및 비교예들 1 내지 2에 따른 분말들을 촬영한 SEM(scanning electron microscope) 사진들이고, 도 7은 제조예 2, 및 비교예들 1 내지 2에 따른 분말들을 촬영한 TEM(scanning electron microscope) 사진들이다.

[0103] 도 6 및 도 7을 참조하면, 비교예 1에 따른 Co_3O_4는 구형 입자 형태를 갖되, 입자 표면이 매우 거친 그물구조를 가지며 그 내부는 비어 있는 것을 알 수 있다. 정리하면, Co_3O_4는 표면이 그물 구조를 갖는 중공 스피어 형태의 입자인 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 2에 따른 NBSCF 입자는 표면이 Co_3O_4에 비해 매끈한 것을 알 수 있다.

[0104] 도 6을 다시 참조하면, 제조예 1에 따른 Co_3O_4/NBSCF 복합체는 상기 비교예 1에 따른 Co_3O_4 입자와 매우 유사한 입자 형태를 갖고, 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 또한 표면적이 다소 감소한 것을 보이지만 Co_3O_4 입자와 유사한 입자 형태를 갖는 것을 알 수 있다. 도 7의 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체의 TEM 사진을 비교예 1에 따른 Co_3O_4 그리고 비교예 2에 따른 NBSCF의 TEM 사진과 비교하면, Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 입자는 표면이 그물 구조를 갖는 중공 스피어 형태의 입자인 Co_3O_4입자 내에 NBSCF 입자가 박혀 있는 것으로 추측할 수 있다. 이는, 제조예 2에서 Co_3O_4를 형성하기 위한 전구체 용액 내에 NBSCF 입자와 PANI를 넣은 후에 이를 반응시켜 Co_3O_4를 형성하였기 때문인 것으로 이해된다. PANI 또한, 표면이 그물 구조를 갖는 중공 스피어 형태의 입자인 Co_3O_4입자 내에 박혀 있을 것으로 추측된다.

[0105] 이와는 달리, 도 6에 도시된 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체의 경우, 주름진 시트 형상의 NrGO(25)와 1차원 형상의 NCNT(27)가 확인되며, 또한, Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 입자들(10) 또한 확인됨을 알 수 있다.

[0106] 하기 표 1은 제조예들 1 내지 3, 비교예들 1 내지 4, 및 PANI의 BET 비표면적을 나타낸다.

표 1

[0107]

실험예들	결과물	BET에 따른 비표면적 (m^2/g)
비교예 1	Co_3O_4	180.1620
비교예 3	Co_3O_4 - PANI 복합체	132.6365
제조예 1	**Co_3O_4/NBSCF 복합체**	**140.6444**
제조예 2	**Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체**	**117.5627**
제조예 3	**NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체**	**160.9249**
비교예 2	NBSCF	5.7719
비교예 4	NBSCF - PANI 복합체	6.3200
-	PANI	8.1889

[0108] 표 1을 참조하면, 비교예 1에 따른 표면이 그물 구조를 갖는 중공 스피어 형태의 입자인 Co_3O_4입자가 가장 넓은 비표면적을 갖는 것을 알 수 있다. 제조예 1에 따른 Co_3O_4/NBSCF 복합체는 비표면적이 상대적으로 매우 작은 NBSCF가, 그리고 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체는 비표면적이 상대적으로 매우 작은 NBSCF와 PANI가 Co_3O_4입자 내에 박혀 있음에 따라, Co_3O_4입자에 비해 비표면적이 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 내에는 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체가 비교적 넓은 비표면적을 갖는 NCNT와 NrGO와 섞여 있음에 따라 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 대비 비표면적이 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0109] 도 8은 제조예 2에 따른Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체 분말에 대한 TEM 사진(a) 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 매핑 이미지(mapping image, b, c, d, e, f, g, h)이다.

[0110] 도 8을 참조하면, TEM 사진(a) 중 가장 어두운 영역에서 Nd, Ba, Sr, 및 Fe가 확인되었다(e, f, g, 및 h). 한편, TEM 사진(a) 중 중간 정도의 밝기를 가지는 영역에서 Co 및 O가 확인되었고(c, d), 전체 영역에서 C가 확인되었다(b). 이러한 결과로부터, NBSCF가 Co_3O_4에 박혀 있는(embedded) 것으로 다시 한번 추측할 수 있다.

[0111] <산소발생특성 및 산소환원특성 측정예>

[0112] 산소발생특성과 산소환원특성을 살펴보기 위해, 3 전극 시스템을 준비하였다. 구체적으로, 상기 실험예(제조예들 1 내지 3, 그리고 비교예들 1 내지 5 중 어느 하나)에 따른 물질, 또는 대조군으로서 Ir/C 또는 Pt/C(Pt 20wt.%, 상표명 JM20) 10mg, 카본블랙 (Vulcan X-72, Cabot) 5mg, 증류수 750uL, 이소프로필알콜 250uL, 및 나파온(Nafion) 용액 (Sigma-Aldrich) 16uL을 바이알에 넣고 30분간 초음파 분산해서 잉크를 만들었다. 이 잉크 3uL를 RDE(Rotating Disk Electrode) 팁(tip) 위에 드롭한 후 건조시켜 반쪽전지 즉, 작동전극을 제작하였다. 이 작동전극, 상대전극인 백금 와이어, 그리고 기준전극인 Hg/HgO를 전해질은 0.1M KOH 용액에 담가 3전극 시스템을 만들었다.

[0113] 산소발생반응의 경우, 상기 실험예들에 따른 물질의 활성화를 위해 순환전류전압법 (Cyclic Voltammetry)을 이용하여 전처리를 하였다. 이때 범위는 0.05V~1.2V (vs. RHE), 속도는 100mV/s로 진행하였다. 50회 반복하여 전처리를 완료하고, 1.2~1.7V (vs. RHE)의 범위를 5mV/s의 속도로 한번 진행하여 산소발생 특성을 평가하였다.

[0114] 산소환원반응은 산소발생반응과 마찬가지로 순환전류전압법 (Cyclic Voltammetry)을 이용하여 촉매 전처리를 하였다. 이 때 범위는 0.05V~1.2V (vs. RHE), 속도는 100mV/s로 진행하였다. 50회 반복하여 전처리를 완료하고, 1.0V~0.2V의 범위를 5mV/s의 속도로 진행하여 산소환원 특성을 분석하였다. 이 때 전해용액에 산소를 계속해서 공급하여 산소가 포화되도록 유지하였으며, 작동전극을 400, 900, 1600, 2500rpm으로 회전시키면서 특성 평가를 진행 하였다.

[0115] 도 9는 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 3 및 4에 따른 복합체들에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.

[0116] 도 9를 참조하면, 산소발생특성(a)의 경우 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체와 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체가 비교예 4에 따른 NBSCF - PANI 복합체에 비해서는 매우 우수한 반면 비교예 3에 따른 Co_3O_4- PANI 복합체와는 유사한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0117] 산소환원특성(b)의 경우, 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체가 가장 우수하고, 그 다음 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체가 우수한 것으로 나타났다.

[0118] 이러한 결과로부터, 본 실시예에 따른 복합체들 즉, 제조예 2 및 제조예 3에 따른 복합체들은 기존의 Co_3O_4- PANI 복합체와는 동등한 산소발생특성을 나타내지만 산소환원특성의 경우 매우 향상된 것을 알 수 있다. 다만, 종래 Co_3O_4- PANI 복합체의 경우 산소발생특성은 우수하지만 산소환원특성의 경우 매우 불량하였다. 그러나, 본 실시예에 따른 복합체들 즉, 제조예 2 및 제조예 3에 따른 복합체들은 산소발생특성 뿐 아니라 산소환원특성이 동시에 우수한 것을 알 수 있다. 이는 본 실시예에 따른 복합체들을 이기능성 촉매(bifunctional catalyst)로 충분히 사용할 수 있음을 보여준다.

[0119] 도 10은 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 산소발생특성을 나타낸 그래프이다.

[0120] 도 10을 참조하면, 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체와 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체는 기존 산소발생촉매로 널리 사용하였던 Ir/C 촉매에 근접한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0121] 도 11은 제조예들 2 및 3, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 대한 산소환원특성을 나타낸 그래프이다.

[0122] 도 11을 참조하면, 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체와 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체는 기존 산소환원촉매로 널리 사용하였던 Pt/C 촉매(상표명 JM20)에 근접한 특성을 나타냄을 알 수 있다. 특히, 제조예 3에 따른 NCNT/NrGO - Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체는 Pt/C 촉매와 거의 유사한 특성을 나타내었다.

[0123] 도 10 및 도 11을 다시 한번 참고할 때, 이는 본 실시예에 따른 복합체들을 종전 산소발생촉매로 사용되어온 Ir/C와 유사한 산소발생특성뿐 아니라 산소환원촉매로 사용되어온 Pt/C와 유사한 산소환원특성을 나타내는 등, 이기능성 촉매(bifunctional catalyst)로 충분히 사용할 수 있음을 보여준다.

[0124] 도 12은 제조예들 1 및 2, 그리고 비교예들 1 및 2에 따른 촉매들의 내구성을 나타낸 그래프들이다. (a)는 1.65V (vs. RHE) 의 일정한 전압을 3전극 시스템을 통해 촉매에 인가한 후 감소하는 전류 밀도 값을 나타내는 그래프이다. (b)는 각 촉매의 초기 산소 발생 전류 밀도에 대한 10시간 경과후의 산소 발생 전류 밀도의 백분율을 나타낸다.

[0125] 도 12를 참조하면, 제조예 2에 따른 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체는 10시간이 경과한 후에도 23.51% 정도의 성능 저하가 나타날 뿐이어서, 다른 촉매들에 비해 매우 우수한 내구성을 보유하고 있음을 알 수 있다.

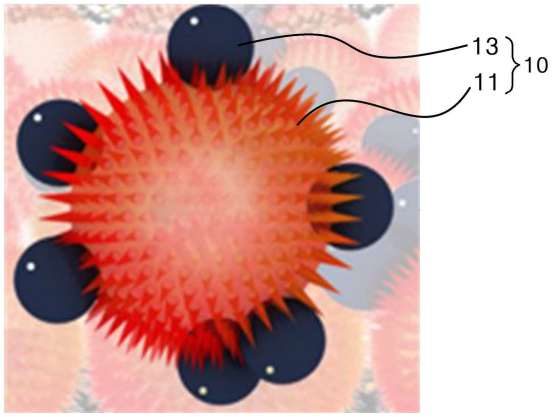
[0126] 도 13은 제조예 2 및 비교예 5에 따른 복합체들에 대한 산소발생특성(a)와 산소환원특성(b)을 나타낸 그래프이다.

[0127] 도 13을 참조하면, 제조예 2와 같이 Co_3O_4를 형성하는 전구체 용액 내에 PANI를 추가한 후 반응시켜 Co_3O_4를 형성한 Co_3O_4/NBSCF - PANI 복합체의 경우, 비교예 5와 같이 Co_3O_4/NBSCF 복합체의 형성이 완료된 후 PANI와 단순하게 혼합한 경우와 비교할 때, 산소 발생 특성 뿐 아니라 산소 환원 특성 또한 우수함을 알 수 있다.

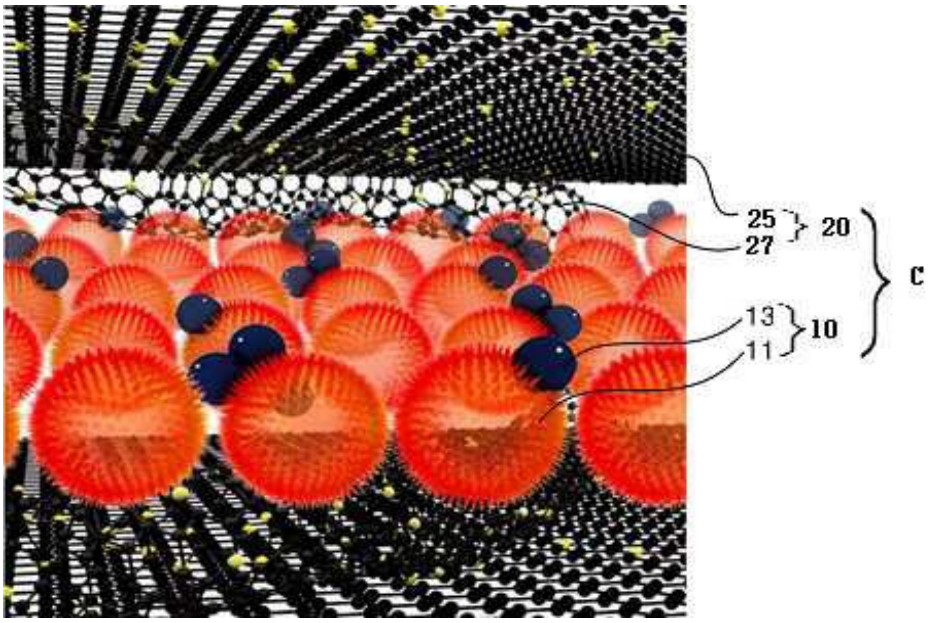
[0128] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

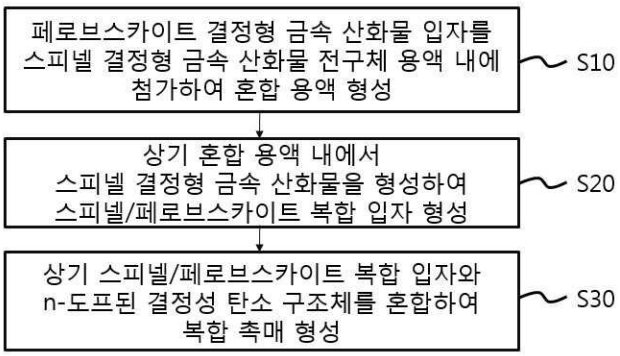
도면1



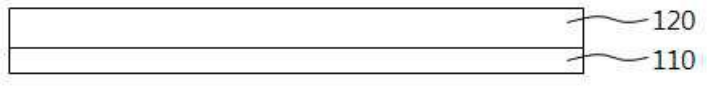
도면2



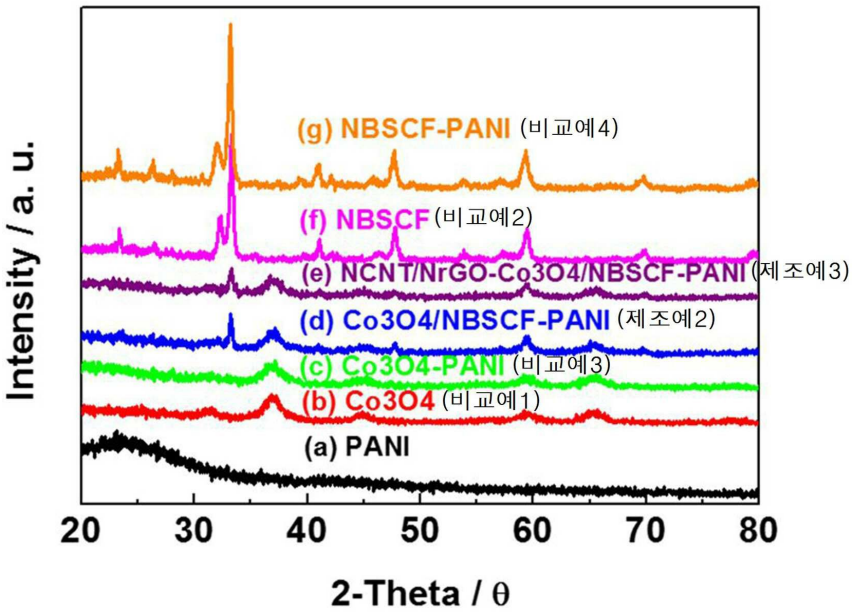
도면3



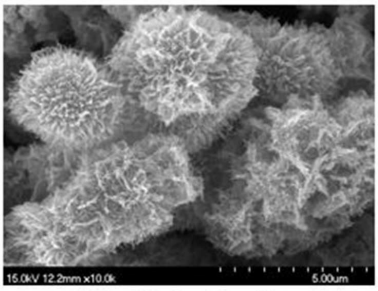
도면4


120
110

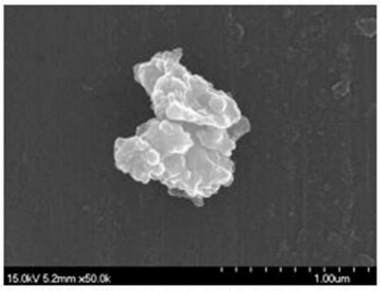
도면5


Intensity / a. u.
(g) NBSCF-PANI (비교예4)
(f) NBSCF (비교예2)
(e) NCNT/NrGO-Co3O4/NBSCF-PANI (제조예3)
(d) Co3O4/NBSCF-PANI (제조예2)
(c) Co3O4-PANI (비교예3)
(b) Co3O4 (비교예1)
(a) PANI
20
30
40
50
60
70
80
2-Theta / θ

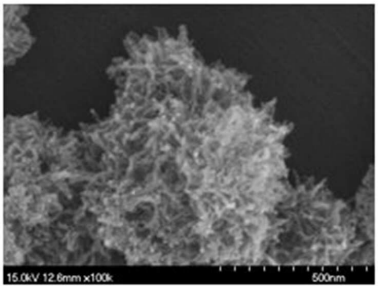
도면6



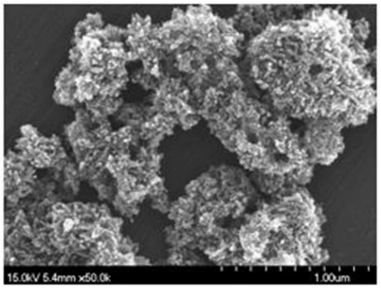
비교예 1 : Co_3O_4



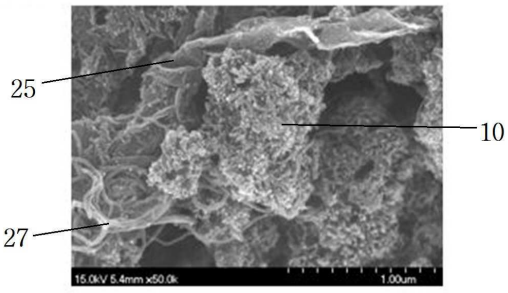
비교예 2: NBSCF



제조예 1 : Co_3O_4/NBSCF

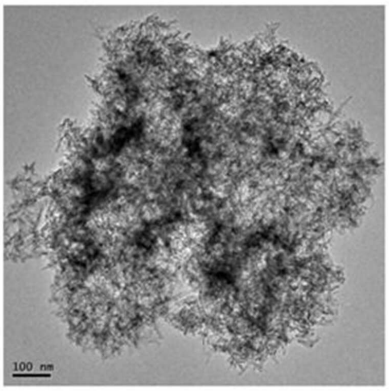


제조예 2 : Co_3O_4/NBSCF-PANI

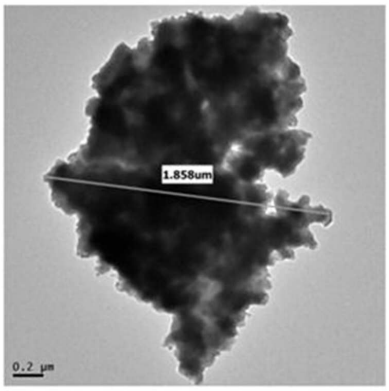


제조예 3 :
NCNT/NrGO-Co_3O_4/NBSCF-PANI

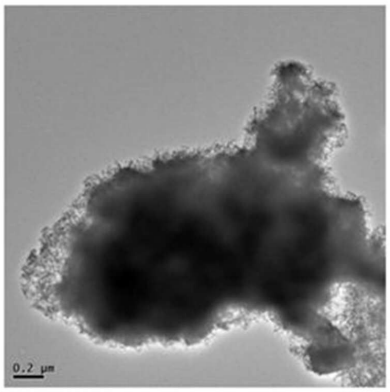
도면7



비교예 1 : Co_3O_4

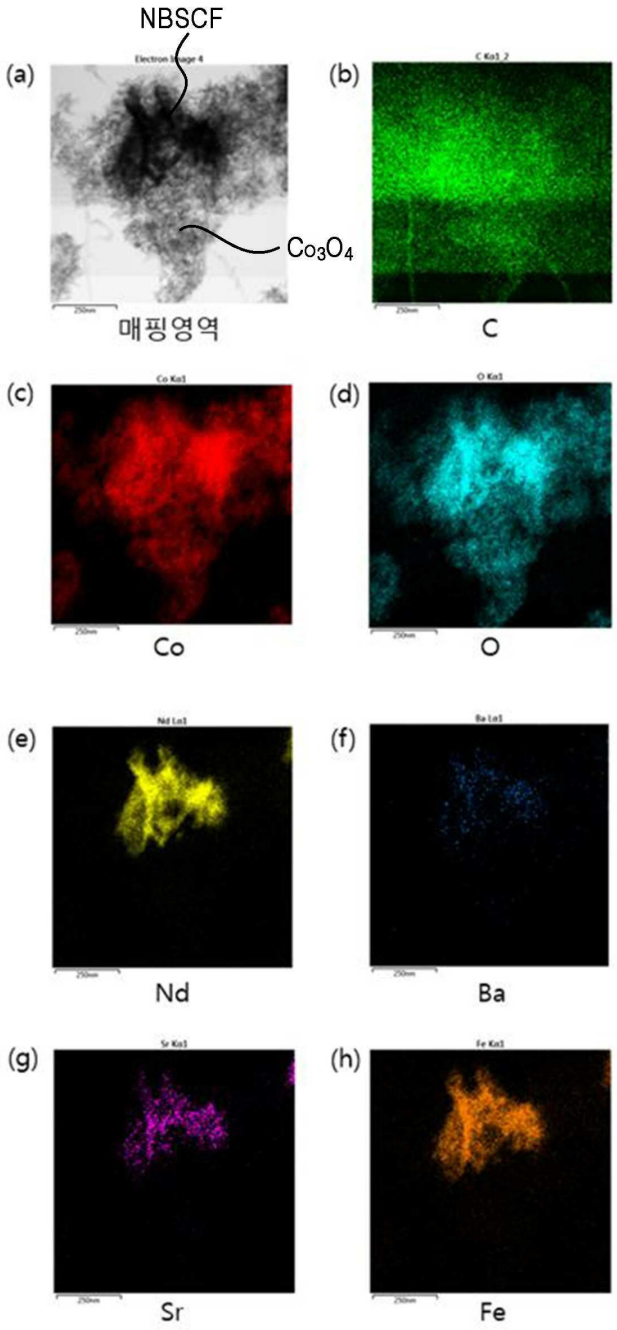


비교예 2: NBSCF

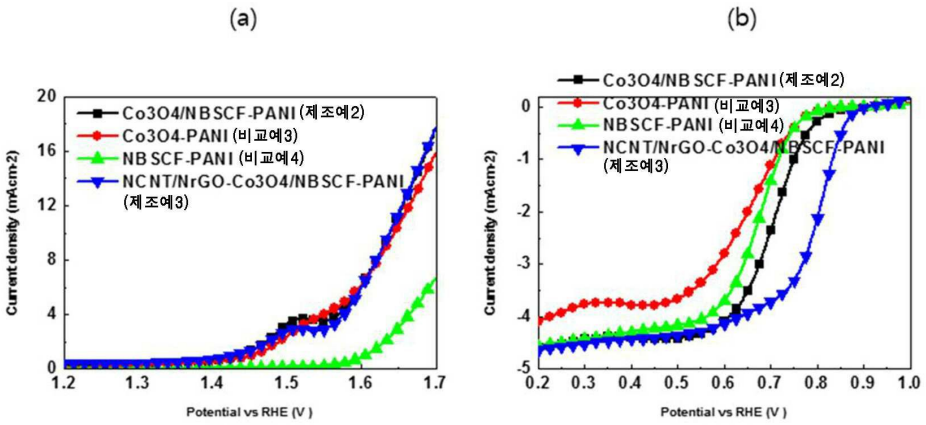


제조예 2 : Co_3O_4/NBSCF-PANI

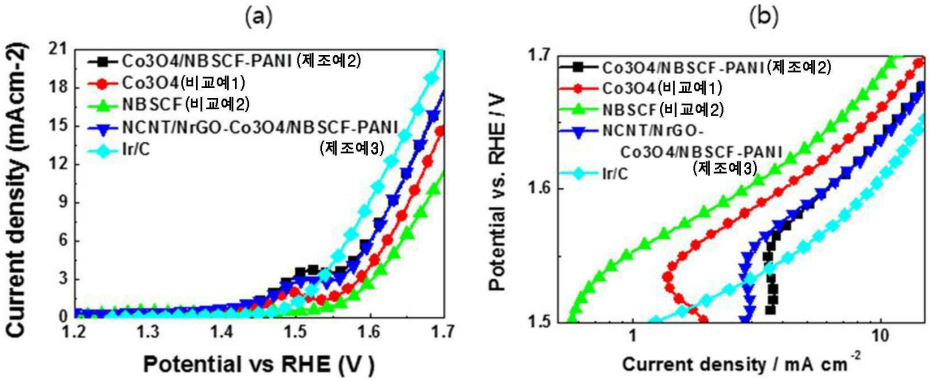
도면8



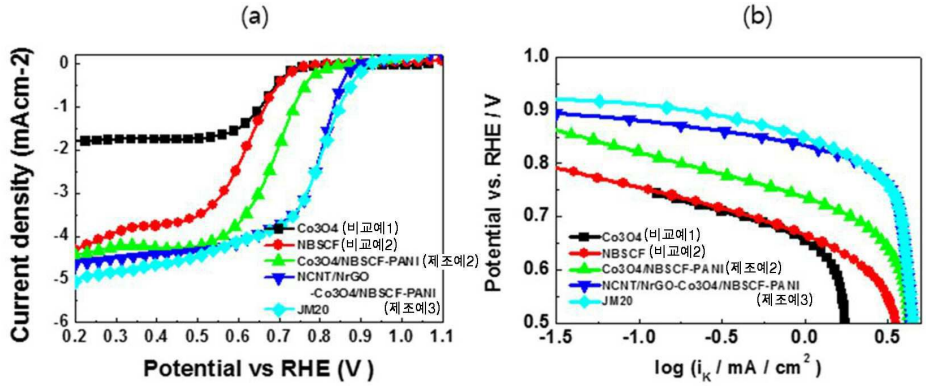
도면9



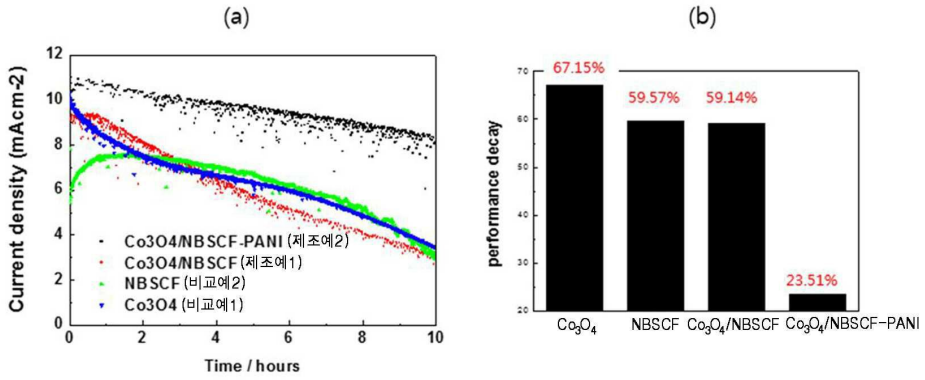
도면10



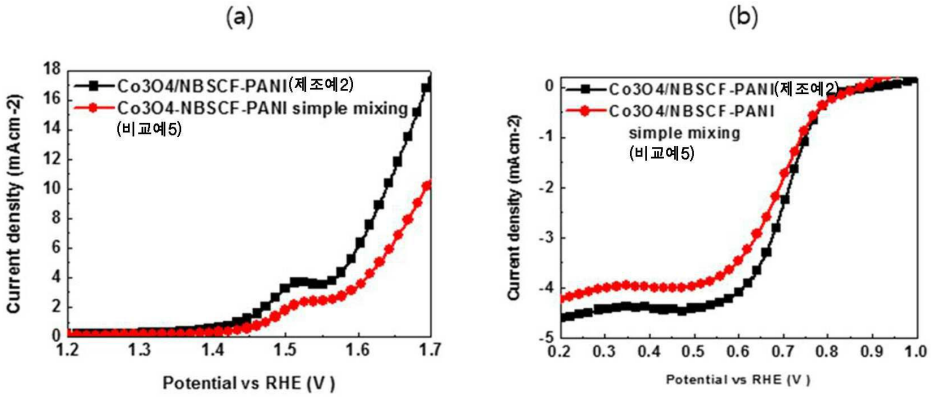
도면11



도면12



도면13



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제4항

【변경전】

상기 화학식 3

【변경후】

하기 화학식 3