(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0153741
(43) 공개일자 2023년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 27/051 (2006.01) *B01J 27/057* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0053532
(22) 출원일자 2022년04월29일
심사청구일자 2022년04월29일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박혜성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

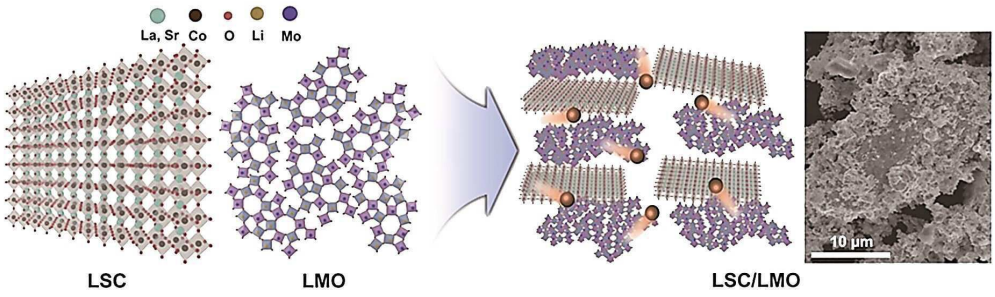
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **이종구조 촉매의 제조방법 및 이종구조 촉매**

(57) 요 약

본 발명은, 이종구조 촉매의 제조방법 및 이종구조 촉매에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 준비하는 단계; 화학적 박리 (chemical exfoliation) 공정을 통해 과량의 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내로 삽입시켜 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계; 상기 알칼리금속-전이금속 산화물의 분산액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 및 상기 알칼리 금속-전이금속을 혼합하여 분말 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 분말 혼합액을 습식 볼밀 방법을 통해 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/알칼리 금속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 단계; 를 포함하는, 이종구조 촉매의 제조방법 및 이종구조 촉매에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 27/051 (2013.01)
B01J 27/0573 (2013.01)
B01J 27/0576 (2013.01)
B01J 35/1004 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711142724
과제번호 2019R1A2C1009025
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 우수한 광흡수, 유연성, 내화학성이 확보된 반데르발스 이종 접합 기반 광활성층 합성 기술 개발 및 고효율·초박막·초경량 태양전지 구현
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.07.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711155273
과제번호 2022R1A4A2000823
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 니어제로 깁스에너지 페로브스카이트 전기촉매 기초연구실
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 준비하는 단계;

화학적 박리 (chemical exfoliation) 공정을 통해 과량의 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내로 삽입시켜 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계;

상기 알칼리금속-전이금속 산화물의 분산액을 제조하는 단계;

상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 및 상기 알칼리 금속-전이금속을 혼합하여 분말 혼합액을 제조하는 단계; 및

상기 분말 혼합액을 습식 볼밀 방법을 통해 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/알칼리 금속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 단계;

를 포함하는,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물은,

란타늄 스트론튬 코발트 옥사이드(Lanthanum Strontium Cobalt oxide, LSC), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum Strontium Ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum Strontium Chromite, LSCr) 및 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite, LSCF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물은,

몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속;과 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te);을 포함하는 칼코겐 원소를 포함하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이종구조 촉매는 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층과 알칼리 금속-전이금속 산화물층이 배열된 층상 구조를 갖는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분말 혼합액에서 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 대 알칼리 금속-전이금속 산화물의 질량비는,

8 : 1 내지 5 : 4인 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분말 혼합액은 탄소계 전도성 물질을 더 포함하고,

상기 탄소계 전도성 물질은 흑연, 카본블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소계 전도성 물질은,

상기 분말 혼합액 중 10 중량% 내지 20 중량%로 포함되는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계는,

층상 구조의 전이금속 칼코겐 화합물 내에 알칼리 금속을 삽입시켜 층간 박리되고, 시트 또는 판상형 알칼리 금속-전이금속 산화물을 형성하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계는,

상기 전이금속 칼코겐화합물과 상기 알칼리 금속 용액을 혼합하고, 25 ℃ 내지 90 ℃ 온도에서 화학적 박리 공정을 진행하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물은,

졸겔법으로 제조된 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은,

리튬(Li), 칼륨(k), 나트륨(Na), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

이종구조 촉매의 제조방법.

청구항 12

페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층/알칼리-전이금속 산화물층으로 배열된 층상 구조를 갖는 복합체인 것인,

이종구조 촉매.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 알칼리 금속-전이금속 산화물은, 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내에 알칼리 금속을 삽입시켜 화학적 박리하는 공정으로 제조되고,

상기 알칼리-전이금속 산화물은, 전이금속 나노그레인이 형성된 것인,

이종구조 촉매.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 이종구조 촉매는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 것인,

이종구조 촉매.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 이종구조 촉매는 전기화학 반응에 이용되는 촉매인 것인,

이종구조 촉매.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 이종구조 촉매는 물 산화에 의한 산소 발생 반응에 이용되는 촉매인 것인,

이종구조 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 이종구조 촉매의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 이종구조 촉매에 관한 것이며, 더욱이, 상기 이종구조 촉매의 전기화학 반응을 위한 응용에 더 관련된다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 배출이 없는 그린 수소 생산 기술로 수전해가 많은 관심을 받고 있지만 다중 단계를 포함하는 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)의 느린 반응 속도(kinetics)는 수전해 방식을 통한 수소 생산의 걸림돌로 작용하고 있다. 이를 해결하기 위해 귀금속 기반 촉매가 사용되고 있지만 희소성, 안정성 등과 같은 단점들로 인해, 귀금속 촉매를 대체하기 위한 새로운 촉매의 개발이 필요하다. 귀금속 촉매 대체 물질로 전이금속 기반 촉매에 대한 관심이 높아지고 있으나 귀금속 촉매 대비 낮은 OER 성능의 개선이 필요하다.

[0003] 전이금속 기반 촉매의 활성 금속 산화 상태는 촉매의 전자 구조에 직접적인 영향을 미치고 궁극적으로 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)의 반응 속도 (kinetics) 및 성능을 결정하기 때문에 산소 발생 촉매 설계 시 중요하게 고려되어야 하는 요소이다. 하지만 단일 촉매의 경우 제한된 활성 부위와 OER 반응 중 촉매의 산화에 의한 산화 상태 변화로 인해 OER을 위한 최적의 산화 상태 구현이 제한적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 개념을 도입하여, 기존의 귀금속 촉매의 성능을 능가하고 안정성이 개선된, 이종구조 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 이종구조 촉매의 제조방법으로 제조되고, 리튬 매개로한 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링을 통해 전기화학반응 (예: 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER))을 위한 산화 상태를 최적화하여 촉매 성능 (예: 산소 발생 반응의 반응 속도 및 효율)이 향상된, 이종구조 촉매를 제공할 수 있다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 이종구조 촉매를 포함하는 전기화학반응 (예: 산소 발생 반응)에 이용되는 촉매 전극 및 장치를 제공할 수 있다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 준비하는 단계; 화학적 박리 (chemical exfoliation) 공정을 통해 과량의 알칼리 금속을 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내로 삽입시켜 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계; 상기 알칼리금속-전이금속 산화물의 분산액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 및 상기 알칼리 금속-전이금속을 혼합하여 분말 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 분말 혼합액을 습식 볼밀 방법을 통해 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/알칼리 금속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 단계; 를 포함하는, 이종구조 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물은, 란타늄 스트론튬 코발트 옥사이드(Lanthanum Strontium Cobalt oxide, LSC), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum Strontium Ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 크로마이트(Lanthanum Strontium Chromite, LSCr) 및 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum Strontium Cobalt

Ferrite, LSCF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이금속 칼코겐 화합물은, 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속;과 황(S), 셀레늄(Se) 또는 텔루륨(Te);을 포함하는 칼코겐 원소를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층과 알칼리 금속-전이금속 산화물층이 배열된 층상 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 분말 혼합액에서 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 대 알칼리 금속-전이금속 산화물의 질량비(W/W)는, 8 : 1 내지 5 : 4인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 분말 혼합액은 탄소계 전도성 물질을 더 포함하고, 상기 탄소계 전도성 물질은 흑연, 카본블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소계 전도성 물질은, 상기 분말 혼합액 중 10 중량% 내지 20 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계는, 층상 구조의 전이금속 칼코겐 화합물 내에 알칼리 금속을 삽입시켜 층간 박리되고, 시트 또는 판상형 알칼리 금속-전이금속 산화물을 형성하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계는, 상기 전이금속 칼코겐화합물과 상기 알칼리 금속 용액을 혼합하고, 25 ℃ 내지 90 ℃ 온도에서 화학적 박리 공정을 진행하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물은, 졸겔 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알칼리 금속은, 리튬(Li), 칼륨(k), 나트륨(Na), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층/알칼리-전이금속 산화물층으로 배열된 층상 구조를 갖는 복합체인 것인, 이종구조 촉매에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물은, 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내에 알칼리 금속을 삽입시켜 화학적 박리하는 공정으로 제조되고, 상기 알칼리-전이금속 산화물은, 전이금속 나노그레인이 형성된 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 본 발명에 의한 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 전기화학 반응에 이용되는 촉매인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 물 산화에 의한 산소 발생 반응에 이용되는 촉매인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명은, 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 기법을 구현하여 귀금속 촉매의 성능을 능가하고, 우수한 안정성을 가지는 전기화학 반응 (예: 산소 발생)을 위한 이종구조 촉매의 제조방법 및 이종구조 촉매를 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 이종구조 촉매의 활성 금속의 산화 상태가 반응중간체와의 흡·탈착 에너지와 밀접한 상관관계를 가지기 때문에 다양한 촉매 반응 (예: 전기화학 촉매 반응)에 응용할 수 있는 이종구조 촉매를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 이종구조 촉매는 물 산화 반응 (예: OER (oxygen evolution reaction))에 최적화된 성능을 제공하는 이종구조를 갖는 산소 발생 촉매로 응용될 수 있다.

[0026] 본 발명에 의한 이종구조 촉매의 제조방법은, 페로브스카이트 산화물과 전이금속 산화물에만 국한되지 않고, 다양한 화합물에서 구현 가능하기 때문에 귀금속 기반 촉매를 대체할 수 있는 촉매 개발 및 상용화에 기여할 수

있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명에 의한 LSC/LMO의 합성 공정의 모식도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 LSC/LMO의 (a) SEM (scanning electron microscope) 이미지, (b) TEM (transmission electron microscopy) 이미지 및 (c) HR-TEM 이미지; LSC/LMO 이종구조 내 (d) LSC HR-TEM 이미지, (e) LMO HR-TEM 이미지, LSC/LMO의 (f) STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field) 이미지와 성분 원소 맵핑, (g) EELS (electron energy-loss spectroscopy) 스펙트럼 및 Li-K 에지 (edge), Co-M 에지 맵핑 이미지 (edge mapping images)를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 LSC/LMO과 다양한 촉매들의 OER 성능을 분석한 것으로, (a) 분극 곡선, (b) 타펠 기울기, (c) 촉매전극과 전해질 간의 계면저항, (d) 다양한 촉매들의 과전압 및 타펠 기울기의 비교 결과 및 LSC/LMO 촉매의 (e) 100 mA cm^{-2}에서의 구동안정성 및 (f) 5,000 cycle 구동 안정성을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 LSC/LMO, LSC, LMO의 (a) XRD (X-ray diffraction) 스펙트라, (b) TGA (thermogravimetric analysis) 및 (c) 비표면적 (BET) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 LSC/LMO, LSC, LMO의 (a) UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy), (b-e) XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 및 (f) 라만 스펙트라 (Raman spectra) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 (a) LSC, (b) LSC/LMO의 O 1s XPS 스펙트라를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0029] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0031] 이하, 본 발명의 이종구조 촉매의 제조방법, 상기 제조방법으로 획득한 이종구조 촉매 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명은 이종구조 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 제조방법은 층상 구조의 전이금속 칼코겐 화합물에 알칼리 금속 (예: 리튬)의 층간 삽입 공정을 이용하는 화학적 박리 공정으로 알칼리-전이금속 산화물을 합성하고, 이를 이용하여 페로브스카이트 구조를 갖는 금속 화합물과 복합화된 이종구조 촉매를 합성할 수 있다. 즉, 전기화학 반응 (예: OER)에서 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 기법을 구현할 수 있고, 층간 전자 전달 반응을 최적화하여 촉매 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 제조방법은 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 준비하는 단계; 전이금속 칼코겐 화합물로부터 알칼리금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계; 알칼리금속-전이금속 산화물의 분산액을 제조하는 단계; 분말 혼합액을 제조하는 단계; 및 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/알칼리금

속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 준비하는 단계는 습식 화학법을 이용하여 합성하는 것으로, 예를 들어, 침전법, 졸겔법, 수열합성법 등을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 졸겔법을 이용할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 예로, 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물은, 란타늄 스트론튬 코발트 옥사이드(Lanthanum Strontium Cobalt oxide, LSC), 란타늄 스트론튬 페라이트(Lanthanum Strontium Ferrite, LSF), 란타늄 스트론튬 망가나이트(Lanthanum strontium Manganite, LSM), 란타늄 스트론튬 크로마이트 (Lanthanum Strontium Chromite, LSCr), 란타늄 스트론튬 코발트 페라이트(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite, LSCF), 칼슘 티타네이트 페라이트(Calcium Titanate Ferrite, CTF, $CaTiFeO_3$), 바륨 스트론튬 코발트 페라이트(Barium Strontium Cobalt Ferrite, BSCF), 스트론튬 티타네이트 페라이트(Strontium Titanate Ferrite, STF), 란타늄 스트론튬 니켈 아이런 옥사이드(Lanthanum Strontium Nickel Iron Oxide, LSNFO) 및 스트론튬 코발트 아이런 텅스텐 옥사이드 (Strontium Cobalt Iron Tungsten Oxide, SCFWO)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 전이금속 칼코겐 화합물로부터 알칼리금속-전이금속 산화물을 제조하는 단계는 화학적 박리 (chemical exfoliation) 공정을 통해 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내에 과량의 알칼리 금속을 삽입시켜 알칼리금속-전이금속 산화물을 합성하는 것으로, 상기 화학적 박리 (chemical exfoliation) 공정은 층상 구조의 전이금속 칼코겐 화합물 층간 내에 알칼리 금속을 삽입시켜 칼코겐 원소를 제거하고 층간 박리하여 시트 또는 판상형 알칼리금속-전이금속 산화물을 합성할 수 있다. 어떤 예에서, 전이금속 칼코겐 화합물 층간에 과량의 알칼리 금속 (예: 리튬)의 도입에 의해서 전이금속 나노그레인 (nanograin)(예: 몰리브데넘 나노그레인)을 형성하고 산화 상태가 제어된 알카리금속-전이금속 산화물을 합성할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예로, 상기 전이금속 칼코겐 화합물은 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 코발트(Co), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 등에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속 및 S, Se 또는 Te에서 선택된 칼코겐 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 칼코겐 화합물은, MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2, TiS_2, VS_2, CrS_2, MnS_2, FeS_2, NiS_2, ZrS_2, $TiSe_2$, VSe_2, $CrSe_2$, $MnSe_2$, $FeSe_2$, $NiSe_2$, $ZrSe_2$, $MoTe_2$, $TiTe_2$, VTe_2, $CrTe_2$, $MnTe_2$, $FeTe_2$, $NiTe_2$ 및 $ZrTe_2$으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 예로, 상기 알칼리 금속은 리튬(Li), 칼륨(k), 나트륨(Na), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하고, 어떤 예에서, 리튬(Li)일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 예로, 상기 화학적 박리 공정은 용매 및 알칼리 금속염을 포함하는 알칼리 금속 용액에 전이금속 칼코겐 화합물 분말을 첨가하여 화학적 박리 공정 (예: 열처리)을 진행할 수 있다.

[0040] 예를 들어, 25 ℃ 내지 100 ℃ 온도; 30 ℃ 내지 95 ℃; 40 ℃ 내지 90 ℃; 또는 70 ℃ 내지 90 ℃의 온도 및 1 시간 내지 60 시간; 10 시간 내지 60 시간; 20 시간 내지 50 시간; 또는 40 시간 내지 50 시간 동안 열처리하여 화학적 박리 공정을 진행할 수 있다. 어떤 예에서, 비활성 가스 분위기에서 상기 온도 및 시간 동안 열처리하여 화학적 박리 공정을 진행할 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 용액은 유기용매이며, 어떤 예에서, 극성이 낮거나 비극성 용매일 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 알칼리 금속염은 지방족 탄화수소의 사슬 (예: 탄소수 1 내지 30의 알킬) (예: 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 펜틸, 이소펜틸, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, t-부틸 등), 방향족 탄화수소 고리 (예: 탄소수 6 내지 40의 아릴기) (예: 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐 (indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐 등) 및 방향족 복소환기 (예: 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기) 중에서 선택되는 적어도 하나 이상의 관능기를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 알칼리금속-전이금속 산화물의 분산액을 제조하는 단계는 상기 화학적 박리 공정 이후에 물, 탄소수 1 내지 4의 알코올 등의 용매 내에 알칼리금속-전이금속 산화물을 분산시킬 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 예로, 상기 분산액에서 알칼리금속-전이금속 산화물을 분리하고 25 ℃ 내지 100 ℃ 온도; 30 ℃ 내지 95 ℃; 40 ℃ 내지 90 ℃; 또는 70 ℃ 내지 90 ℃의 온도에서 10 시간 내지 60 시간; 20 시간 내지 50 시간; 또는 40 시간 내지 50 시간 건조하여 알칼리금속-전이금속 산화물 분말을 획득할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 분말 혼합액을 제조하는 단계는 상기 알칼리금속-전이금속 산화물과 상기 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물을 혼합하여 분말 혼합액을 제조하는 것으로, 상기 분말 혼합액에서 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물 대 알칼리 금속-전이금속 산화물의 질량비는 8 : 1 내지 5 : 4일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 촉매의 비표면적, 표면 흡착 능력 및 볼머-타펠 (Volmer-Tafel) 반응성 등을 향상시켜 촉매 성증 및 구동 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예로, 상기 분말 혼합액은 물, 탄소수 1 내지 4의 알코올 등의 유기 용매 중 적어도 하나 이상의 용매를 포함하고, 상기 용매는 잔량 또는 5 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 분말 혼합액은 전도성 물질을 더 포함하고, 상기 전도성 물질은 탄소계 전도성 물질이며, 예를 들어, 흑연 (예: 천연흑연, 인조흑연 및 팽창흑연), 카보블랙, 그래핀 및 플러렌 수트 (fullerene soot), 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 전도성 물질은 구상, 판상, 섬유상, 튜브상 또는 분말 형태일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 전도성 물질은 상기 분말 혼합액 중 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 어떤 예에서, 상기 전도성 물질은 상기 알칼리금속-전이금속 산화물과 1 : 0.9 내지 1 : 1.1; 또는 약 1 : 1의 질량비로 포함될 수 있다. 상기 함량 및/또는 비율을 적용하여 촉매의 전기전도성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/알칼리금속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 단계는 상기 분말 혼합액을 습식 볼밀 방법을 통해 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물/ 알칼리 금속-전이금속 산화물 복합체를 제조하는 것으로, 상기 이종구조 촉매는 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층과 알칼리 금속-전이금속 산화물층이 배열된 층상 구조를 갖는 복합체일 수 있다. 예를 들어, 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층/알칼리 금속-전이금속 산화물층으로 구성된 이종구조 촉매는 인-시츄 산화 상태 엔지니어링 기법을 구현하고, 알칼리 금속 (예: 리튬)에 의한 최적화된 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층과 알칼리 금속-전이금속 산화물층 사이의 전자전달 반응을 통해 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물의 전자친화도 증대와 알칼리 금속-전이금속 산화물의 전기전도도 향상을 구현시킬 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 이종구조 촉매는 수백 나노미터 (nm) 내지 수 마이크로 (μm) 입자크기를 가지며, 나노크기 또는 마이크로 크기의 벌크 입자일 수 있다. 어떤 예에서, 100 nm 이상; 100 nm 내지 100 μm; 200 nm 내지 90 μm; 300 nm 내지 50 μm; 500 nm 내지 20 μm; 또는 800 nm 내지 10 μm일 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 이종구초 촉매는 페로브스카이트 구조를 가지는 금속 화합물층/알칼리 금속-전이금속 산화물층으로 배열된 층상 구조를 갖는 복합체이며, 이는 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 개념이 적용된 이종구조 촉매일 수 있다. 예를 들어, 리튬 (lithium, Li)을 매개로 한 페로브스카이트 산화물과 전이금속 산화물 간의 전자전달 반응 제어를 통해 OER을 위한 최적의 산화 상태가 구현된 이종구조 촉매를 합성하였고, 이를 통해 귀금속 기반 촉매를 능가하는 OER 성능과 우수한 구동 안정성을 확보할 수 있다. 즉, 도 1을 참조하면 LSC/LMO 이종구조 촉매 형성을 통해 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 기법을 구현하였고 Li에 의해 최적화된 LSC와 LMO 사이의 전자 전달 반응을 통해 LSC의 전자친화도 증대와 LMO의 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예로, 상기 이종구조 촉매는 LSC와 LMO 단일 촉매에 비하여 LSC/LMO 촉매는 촉매 표면의 비표면적 증가, 표면 흡착 능력 향상, 볼머-타펠 (Volmer-Tafel) 반응성 증대, 전해질과 촉매 사이의 전하 이동 저항 감소 등의 효과로 인하여 향상된 산소 발생 성능을 제공할 수 있다. 또한, LSC/LMO 이종구조 촉매는 귀금속 촉매 (예: IrO_2)를 능가하는 산소 발생 성능 및 우수한 구동 안정성을 제공할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 전이금속 칼코겐 화합물의 층간 내에 리튬을 삽입시켜 화학적 박리하는 공정에 의해 제조된 알칼리 금속-전이금속 산화물의 복합체일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 예로, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물은 화학적 박리에 의해서 층상구조의 전이금속 칼코겐 화합물에서 시트 및/또는 판상형으로 분리된 것일 수 있다. 어떤 예에서, 상기 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물은 과량의 리튬을 층간 내에 삽입함으로써, 층상구조의 전이금속 칼코겐 화합물에서 리튬과 칼코겐 화합물이 반응하여 칼코겐 화합물을 제거하고, 리튬 산화물 및 전이금속 산화물로 전환된 알칼리 금속-전이금 산화물을 형성할 수 있다. 어떤 예에서, 상기 알칼리 금속-전이금속 산화물은 시트 또는 판상형이며, 전이금속 나노그레인이 형성될 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 예로, 상기 이종구조 촉매는 도 1에 나타낸 바와 같이, 습식 볼밀 공정에 의해서 상기 페로브스카

이트 구조를 가지는 금속 화합물층과 알칼리 금속-전이금속 산화물층이 적층된 층상 구조일 수 있으며, 상기 이종구조 촉매는 리튬을 매개로 한 인-시츄 산화 엔지니어링에 의해 전기화학 반응 (예: OER)에서 최적 산화 상태를 제공할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 전기화학반응에 이용되는 전기화학 촉매이며, 전기화학적 물분해 촉매 (예: 물산화 촉매), 광전극 촉매, 이산화탄소 환원촉매 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 이종구조 촉매는 물산화 반응 및/또는 이산화탄소 환원반응에 이용되는 산소발생 반응 (OER)용 촉매일 수 있다. 즉, 상기 이종구조 촉매는 산소발생 반응 (OER)의 반응 속도에서 최적의 산화 상태를 구현하고, 이는 기존의 귀금속 촉매에 비하여 향상된 성능을 제공할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시 예에 따라, 상기 이종구조 촉매는 태양광에너지 생산, 산소 발생을 위한 전기화학반응을 이용하는 전극에 적용될 수 있다. 예를 들어, 전기화학적 물분해 시스템, 이산화탄소 환원 전해시스템, 태양전지, 수전해 시스템, 연료전지 등의 촉매 또는 전극에 활용될 수 있다. 어떤 예에서, 산화 전극 및 환원 전극을 포함하고, 상기 산화전극, 환원전극 또는 이 둘에 본 발명에 의한 이종구조 촉매를 포함하는 물분해 시스템을 제공할 수 있다.

[0058] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0059] **LSC ($La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$)/LMO($Li_2MoO_4$)의 합성**

[0060] (1) 졸겔 (sol-gel) 방법을 이용한 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC) 파우더의 합성

[0061] $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 : 0.5 : 1 몰 비율)를 전구체로 사용하여 900 ℃에서 2 시간 열처리한 다음으로, 950 ℃에서 10 시간 동안 열처리 진행하였다.

[0062] (2) 화학적 박리 (chemical exfoliation) 방법을 통해 과량의 Li을 몰리브데넘 다이셀레나이드 ($MoSe_2$) 층간으로 삽입

[0063] 화학적 박리를 통한 과량의 Li을 $MoSe_2$ 층간으로 삽입을 진행하였다. 즉, 300 mg $MoSe_2$와 1.6 M n-butyllithium solution (in hexane)을 argon atmosphere 및 90 ℃에서 48 시간 열처리를 진행하였다.

[0064] (3) 액상에 분산된 Li_2MoO_4 (lithium molybdenum oxide, LMO) 파우더 제조

[0065] 과량의 Li가 층간으로 삽입된 $MoSe_2$ 파우더를 DI water에 1 mg/mL로 분산한 이후 여과 (filtering) 및 80 ℃에서 24 시간 동안의 건조를 통해 파우더화를 진행하였다.

[0066] (4) 합성된 LSC, LMO, 전도성 카본블랙 파우더 (Ketjen black, KB)를 에탄올에 분산

[0067] LSC 480 mg, LMO 60 mg, KB 60 mg를 에탄올에 분산시켜 분산 용액을 제조하였다.

[0068] (5) 습식 볼밀 (ball-mill) 방법으로 LSC/LMO를 합성한 후 건조하여 파우더의 획득

[0069] 분산용액을 습식 볼 밀링 장비에 넣고 7 mm 지르코니아 볼을 이용하여 500 rpm으로 2 시간동안 볼밀 공정을 진행하여 LSC/LMO를 합성한 후 얻어진 파우더를 80 ℃에서 24 시간 동안 건조하였다.

[0070] **LSC/LMO의 구조적 특성 분석**

[0071] 도 2는, 본 발명의 일 실시 예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 LSC/LMO의 (a) SEM 이미지, (b) TEM 이미지 및 (c) HR-TEM 이미지; LSC/LMO 이종구조 내 (d) LSC HR-TEM 이미지, (e) LMO HR-TEM 이미지, LSC/LMO의 (f) HAADF-STEM 이미지와 성분 원소 맵핑, (g) EELS 스펙트럼 및 Li-K 에지 (edge), Co-M 에지 맵핑 이미지 (edge mapping images)를 나타낸 것이다.

[0072] 도 1 및 도 2를 참조하면, Sol-gel 방법으로 합성된 LSC와 과량의 Li을 $MoSe_2$ 층간으로 삽입하여 합성한 LMO를 볼-밀 (ball-mill) 공정을 이용해 LSC/LMO 이종구조 촉매로 합성하였다. 이는 도 2의 (a)에서 합성한 LSC/LMO가 벌크 형태로 존재함을 확인할 수 있다.

[0073] 도 2에서 (b) TEM (transmission electron microscopy)과 (c) HR-TEM (high resolution-TEM)을 이용하여

LSC/LMO의 표면 및 격자 구조를 분석하였다.

[0074] 도 2의 (b)의 빨간색 부분을 확대/분석한 결과 LSC의 구성성분인 La, Sr, Co, O들이 ABO_3 (A site: La/Sr, B site: Co) 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다 (도 2의 (d)).

[0075] 도 2의 (c)의 노란색 부분을 확대/분석한 결과 Mo 나노그레인 (nanograin)이 형성되었음을 확인하였고, 이는 과량의 Li과 $MoSe_2$의 반응 ($MoSe_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Mo + 2LiSe_2$)에 의해 셀레늄 (selenium, Se)이 $LiSe_2$형태로 제거된 것으로 이해될 수 있다 (도 2의 (e)).

[0076] 도 2의 (f) 및 (g)에서 STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field), EDS (energy dispersive spectrometer), EELS (electron energy-loss spectroscopy) 분석을 통해 합성된 LSC/LMO 내에 Se이 거의 존재하지 않음과 Li이 존재함을 확인하였고, 모든 구성 원소가 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[0077] **LSC/LMO 촉매의 OER 성능 및 안정성 분석**

[0078] LSC/LMO의 OER 성능 분석을 (1 M KOH) 진행하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다. 도 3의 (a)에서 LSC/LMO 이종구조 촉매는 LSC, LMO, 귀금속 IrO_2 촉매들의 OER 성능 대비 우수한 과전압 (overpotential)을 보임을 확인할 수 있다.

[0079] 도 3의 (b), (c) 및 (d)에서 타펠 기울기와 EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 통해 OER 반응 속도와 촉매전극과 전해질 간의 계면 저항 또한 LSC/LMO 촉매가 비교군 촉매들 대비 우수한 수치를 보임을 확인할 수 있다.

[0080] 도 3의 (e) 및 (f)에서 크로노암페로메트리 (chronoamperometry)와 사이클 (cycling) 분석을 통해 200 시간 (@100 mA cm^{-2}), 5,000 cycle 구동 이후에도 뛰어난 안정성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0081] **LSC/LMO 촉매의 물리적 특성 분석**

[0082] 도 4의 (a)에서 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통해 LSC, LMO가 결정성을 가지고 합성되었음과 ball-mill 공정을 통한 이종구조 촉매 형성 이후에도 동일한 결정성을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0083] 도 4의 (b)에서 TGA (thermal gravimetric analysis) 분석을 통해 24시간 동안 주변환경에 노출된 LSC/LMO의 질량감소율이 LSC 및 LMO에 비해 높음을 확인하였으며, 이는 LSC/LMO가 더 우수한 표면 수분 흡착 능력을 가지고 있음과 OER 과정 중 산소 중간체 (oxygen intermediate) 흡착과 촉매 반응이 용이하다는 것을 시사한다.

[0084] 도 4의 (c)에서 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 통해 LSC/LMO 촉매가 LSC (약 15배), LMO (약 2.5배) 대비 넓은 표면적을 가짐을 확인할 수 있다.

[0085] 도 5의 (a)에서 UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 LSC의 일함수가 LMO 대비 높음이 관찰되었고, 이는 LSC에서 LMO로의 전자전달 반응을 통해 LSC가 친전자성을 갖게 되고 LMO의 전기전도성이 증가되어 우수한 OER 성능을 발현할 수 있음을 의미한다.

[0086] 도 5의 (b), (c), (d) 및 (e)에서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 LSC의 코발트 (cobalt, Co)와 LMO의 Mo간의 전자 전달에 의해 LSC, LMO 대비 LSC/LMO 이종구조에서 Co의 산화수 증가와 Mo의 산화수 감소가 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 *in-situ* 산화 상태 엔지니어링을 통해 효과적으로 OER을 위한 최적의 산화 상태 구현이 가능함을 시사한다.

[0087] 도 5의 (f)에서 라만 분광법 (Raman spectroscopy) 분석을 통해 LSC/LMO의 라만스펙트라가 LMO 대비 1 cm^{-1} 적색 이동 (red shift) 됨을 확인하였고, 이는 LSC와 LMO간의 전자적 상호작용 (electronic interaction)이 존재함을 의미한다.

[0088] 도 6의 (a) 및 (b)에서 O 1s XPS 분석을 통해 LSC 대비 LSC/LMO 촉매에서 표면에 흡착된 수산기 (surface-adsorbed hydroxyl groups)/격자산소 (lattice oxygen) 비율이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 이종구조 촉매 형성을 통해 OER 중 생성되는 산소 중간체 (oxygen intermediate)와 촉매 간의 흡·탈착 반응의 에너지 장벽 (energy barrier)을 낮추어 OER 성능을 증대할 수 있음을 시사한다.

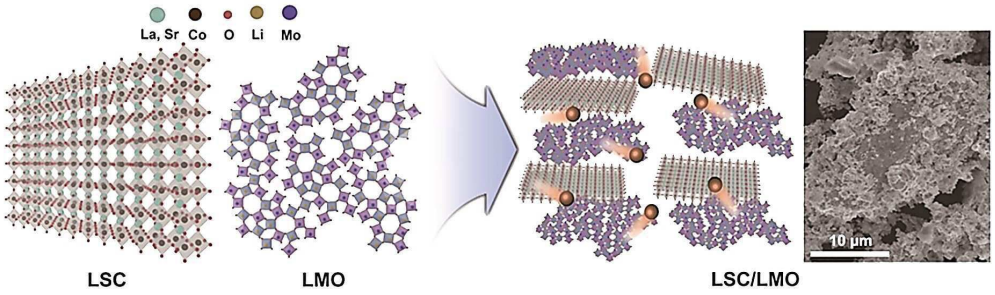
[0089] 본 발명은, 인-시츄 (*in-situ*) 산화 상태 엔지니어링 개념이 적용된 LSC/LMO 이종구조 촉매를 성공적으로 합성

하였으며, 상기 이종구조 촉매는 물 산화 반응에서 우수한 성능과 구동 안정성을 갖는 이종구조를 갖는 산소 발생 촉매일 수 있다. 예를 들어, 리튬 (lithium, Li)을 매개로한 페로브스카이트 산화물 (예: LSC)과 전이금속 산화물 (예: LMO) 간의 전자전달 반응 제어를 통해 OER을 위한 최적의 산화 상태가 구현되는 이종구조 촉매를 제공하고, 이를 통해 귀금속 기반 촉매를 능가하는 OER 성능과 우수한 구동 안정성을 확보할 수 있다.

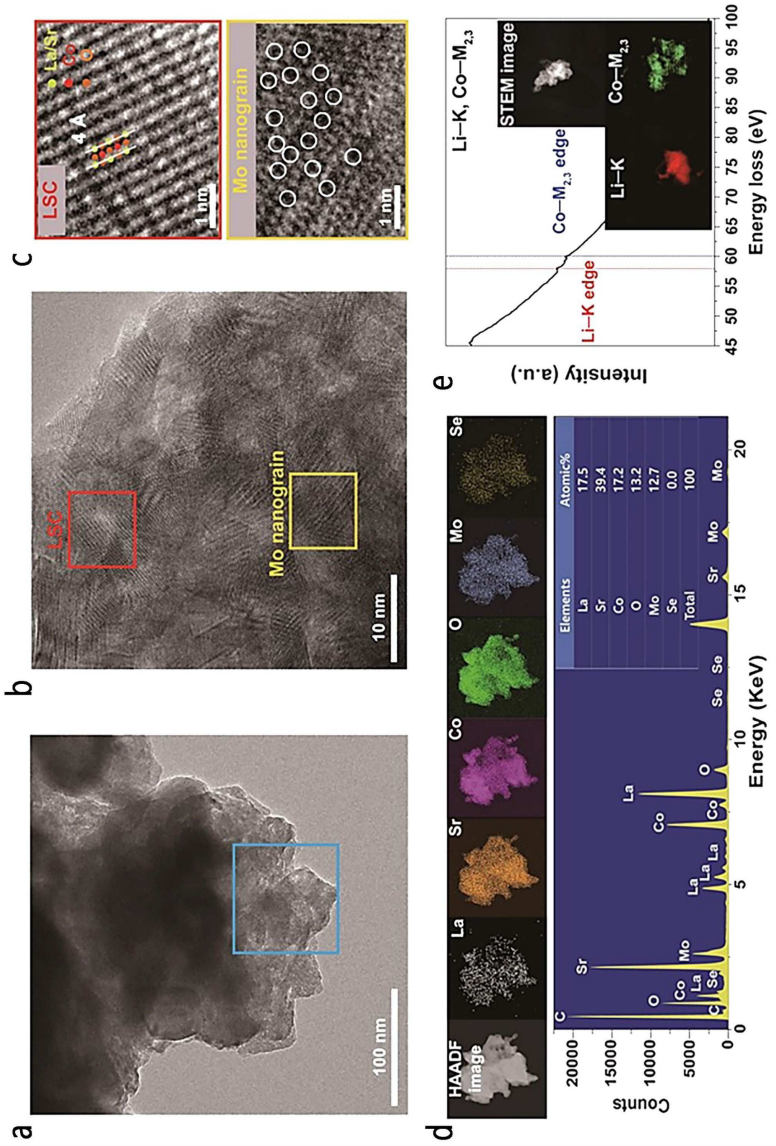
[0090] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

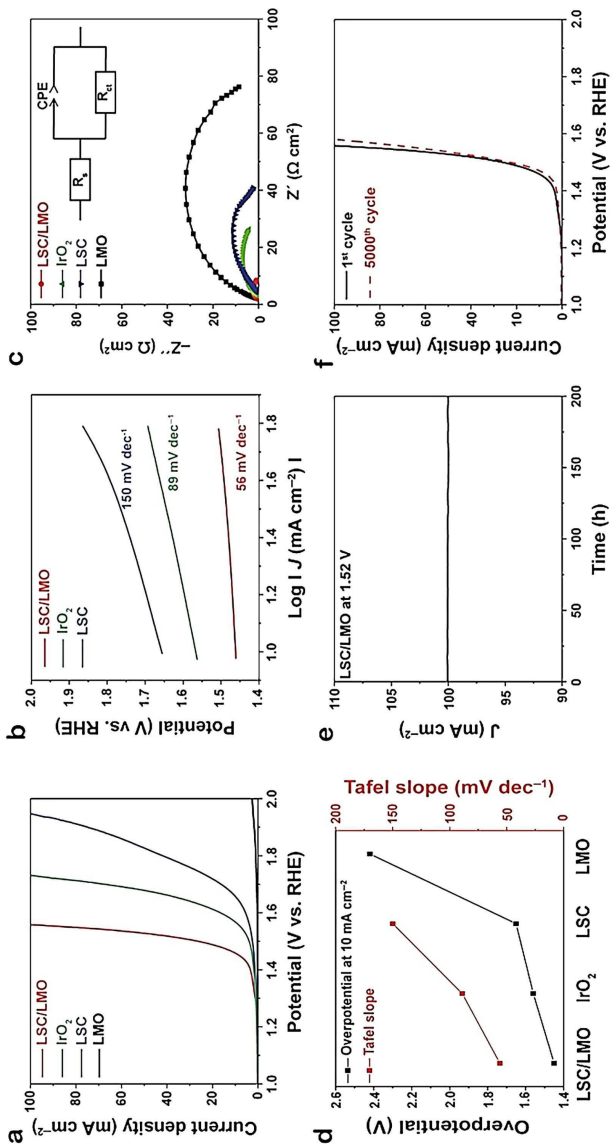
도면1



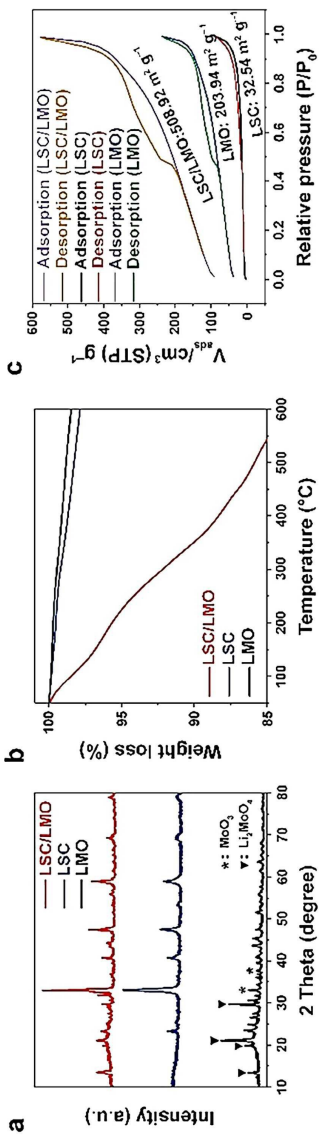
도면2


a
100 nm
b
LSC
Mo nanograin
10 nm
c
LSC
4 Å
1 nm
Mo nanograin
1 nm
d
HAADF image
C
La
Sr
Co
O
Mo
Se
Counts
Energy (KeV)
Elements
Atomic%
La 17.5
Sr 39.4
Co 17.2
O 13.2
Mo 12.7
Se 0.0
Total 100
e
Li–K, Co–M2,3
STEM image
Co–M2,3 edge
Li–K
Co–M2,3
Li–K edge
Intensity (a.u.)
Energy loss (eV)

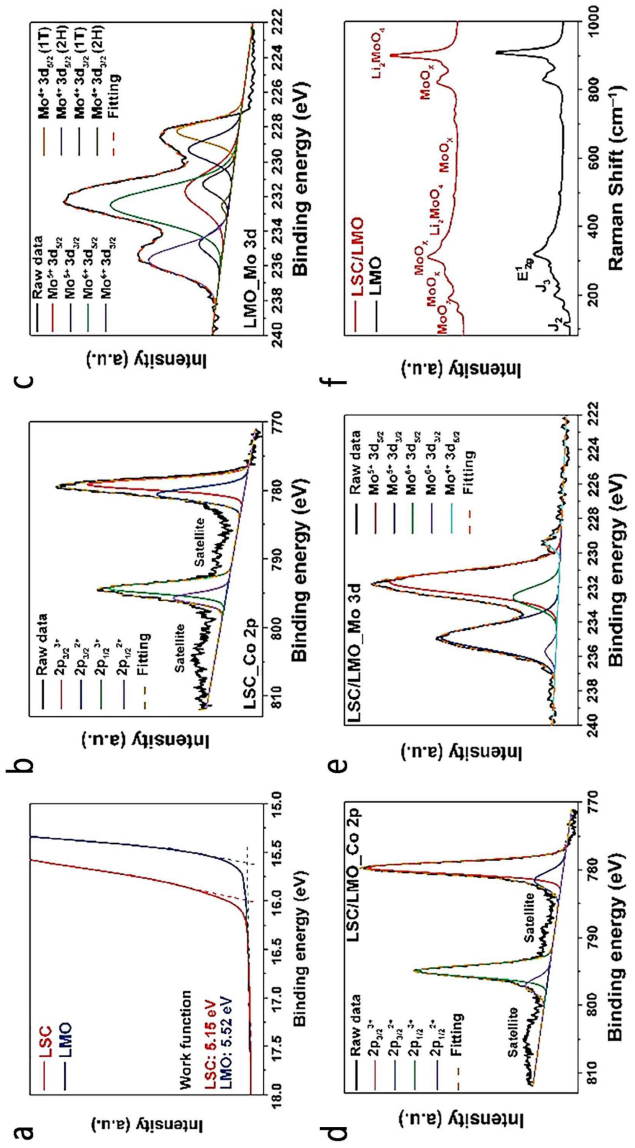
도면3


a
Current density (mA cm⁻²)
Potential (V vs. RHE)
LSC/LMO
IrO2
LSC
LMO
b
Potential (V vs. RHE)
Log I J (mA cm⁻²) I
LSC/LMO
IrO2
LSC
150 mV dec⁻¹
89 mV dec⁻¹
56 mV dec⁻¹
c
-Z'' (Ω cm²)
Z´ (Ω cm²)
CPE
Rs
Rct
LSC/LMO
IrO2
LSC
LMO
d
Overpotential (V)
Tafel slope (mV dec⁻¹)
Overpotential at 10 mA cm⁻²
Tafel slope
LSC/LMO
IrO2
LSC
LMO
e
J (mA cm⁻²)
Time (h)
LSC/LMO at 1.52 V
f
Current density (mA cm⁻²)
Potential (V vs. RHE)
1st cycle
5000th cycle

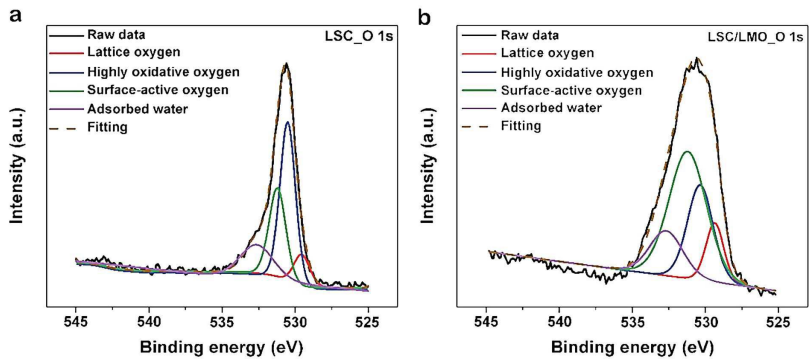
도면4


a
Intensity (a.u.)
2 Theta (degree)
LSC/LMO
LSC
LMO
*: MoO3
▼: Li2MoO4
b
Weight loss (%)
Temperature (°C)
LSC/LMO
LSC
LMO
c
V_ads/cm³(STP) g⁻¹
Relative pressure (P/P0)
Adsorption (LSC/LMO)
Desorption (LSC/LMO)
Adsorption (LSC)
Desorption (LSC)
Adsorption (LMO)
Desorption (LMO)
LSC/LMO:80892.26 m² g⁻¹
LMO: 203.94 m² g⁻¹
LSC: 32.54 m² g⁻¹

도면5


a
LSC
LMO
Work function
LSC: 5.15 eV
LMO: 5.52 eV
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
b
Raw data
Satellite
Satellite
Fitting
LSC_Co 2p
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
c
Raw data
Fitting
LMO_Mo 3d
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
d
Raw data
Satellite
Satellite
Fitting
LSC/LMO_Co 2p
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
e
Raw data
Fitting
LSC/LMO_Mo 3d
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
f
LSC/LMO
LMO
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm⁻¹)

도면6


a
Raw data
Lattice oxygen
Highly oxidative oxygen
Surface-active oxygen
Adsorbed water
Fitting
LSC_O 1s
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
b
Raw data
Lattice oxygen
Highly oxidative oxygen
Surface-active oxygen
Adsorbed water
Fitting
LSC/LMO_O 1s
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)