



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0101286
(43) 공개일자 2022년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/30 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)
C25B 11/077 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 1/30 (2021.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0003140
(22) 출원일자 2021년01월11일
심사청구일자 2021년01월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김창민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
전용준

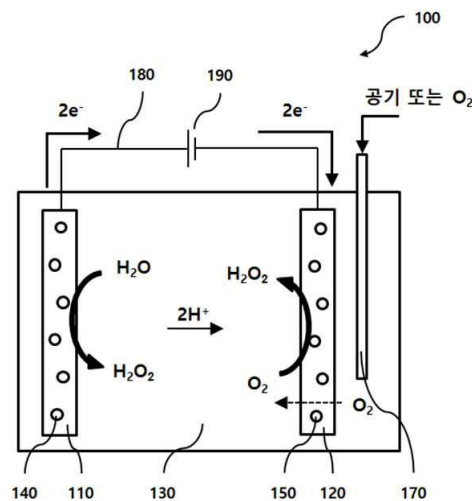
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 산소 환원반응과 물 산화반응을 이용하는 과산화수소 발생용 촉매체 및 이를 포함하는 과산화수소 발생장치

(57) 요약

본 발명은, 팔라듐과 같은 귀금속을 사용하지 않음으로써 경제적이고 간단한 설비로서, 산소 환원반응과 물 산화반응을 이용하여 캐소드와 애노드에서 모두에서 과산화수소를 발생시킬 수 있는 과산화수소 발생용 촉매체 및 이를 포함하는 과산화수소 발생장치를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드; 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고, 물을 포함하는 전해질; 상기 애노드에 배치되고, 상기 물을 산화반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제1 촉매체; 및 상기 캐소드에 배치되고, 상기 산소를 환원반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제2 촉매체;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/02 (2013.01)

B01J 23/10 (2013.01)

C25B 11/0773 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111121
과제번호	2018R1A2A1A05077532
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및
변환 장치용 촉매 소재의 개발 및 공정	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

애노드;

상기 애노드를 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드;

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고, 물을 포함하는 전해질;

상기 애노드에 배치되고, 상기 물을 산화반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제1 촉매체; 및

상기 캐소드에 배치되고, 상기 산소를 환원반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제2 촉매체;를 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제1 촉매체는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 산화되어 형성된 금속 산화물이 촉매로 작용하여 물 산화반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성하는,

과산화수소 발생장치.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제2 촉매체는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 촉매로 작용하여 산소 환원반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성하는,

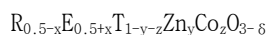
과산화수소 발생장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 과산화수소 발생장치.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 R은, 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 란탄(La), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 중 어느 하나를 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 E는, 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 T는, 철(Fe), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

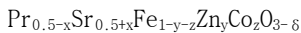
상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 상기 화학식 1의 화합물에서, 아연 또는 코발트가 표면으로 용출된, 과산화수소 발생장치.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 과산화수소 발생장치.

<화학식 2>



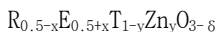
상기 화학식 2에서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 과산화수소 발생장치.

<화학식 3>



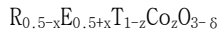
상기 화학식 3에서, 상기 R은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < y < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 과산화수소 발생장치.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, 및 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 전해질은 수소이온(H^+)을 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에서 전달하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드에 전력을 공급하는 전원;을 더 포함하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드는 상기 전해질 내에 침지되어 위치하는, 과산화수소 발생장치.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드로 공급되는 상기 산소는 상기 전해질에 포함된 잔류 산소를 이용하여 제공되는, 과산화수소 발생장치.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 캐소드에 인접하여 배치되고, 상기 전해질에 공기 또는 산소 기체를 주입하는 기체 주입부를 더 포함하고, 상기 캐소드로 공급되는 상기 산소는 상기 기체 주입부에 의하여 주입되는 상기 공기 또는 상기 산소 기체를 이용하여 제공되는, 과산화수소 발생장치.

청구항 19

청구항 1에 있어서,

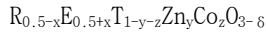
상기 캐소드의 일측은 상기 전해질과 접촉할 수 있고,

상기 캐소드의 타측은 공기 또는 산소 기체와 직접 접촉하도록 노출된, 과산화수소 발생장치.

청구항 20

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 과산화수소 발생용 촉매체.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 과산화수소 발생장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 산소 환원반응과 물 산화반응을 이용하는 과산화수소 발생용 촉매체 및 이를 포함하는 과산화수소 발생장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소는 강력한 산화력이 있어, 소독제, 산화제, 표백제, 촉매, 화학적 합성, 수처리, 펄프 및 제지 제조, 등 다양한 산업계에서 사용되고 있다. 또한, 과산화수소는 친환경적인 특성으로 인해 염소를 대체할 수 있고, 산소의 발생 및 공급을 필요로 하는 분야에서 사용될 수 있다. 종래의 과산화수소의 생산은 대부분 안트라퀴논 산화(anthraquinone oxidation)를 이용하며, 상기 방법은 에너지 소비량이 높고, 귀금속인 팔라듐(Pd) 금속을 사용하는 등 장치 비용이 높은 한계가 있다. 또한, 종래의 과산화수소의 전기화학적 생산 방식은 산소의 환원 반응을 통하여 생산이 가능하므로 캐소드에서만 과산화수소가 생성되므로, 과산화수소의 생성 효율이 낮은 한계가 있다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 한국특허출원번호 제10-2020-0044008호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 팔라듐과 같은 귀금속을 사용하지 않음으로써 경제적이고 간단한 설비로서, 산소 환원반응과 물 산화반응을 이용하여 캐소드와 애노드에서 모두에서 과산화수소를 발생시킬 수 있는 과산화수소 발생용 촉매체 및 이를 포함하는 과산화수소 발생장치를 제공하는 것이다.

[0005] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생장치는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되고, 산소가 공급되는 캐소드; 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고, 물을 포함하는 전해질; 상기 애노드에 배치되고, 상기 물을 산화반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제1 촉매체; 및 상기 캐소드에 배치되고, 상기 산소를 환원반응시켜 과산화수소를 발생시키는 제2 촉매체;를 포함할 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다.

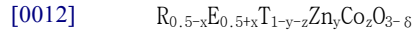
[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이

산화되어 형성된 금속 산화물이 촉매로 작용하여 물 산화반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 촉매체는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 촉매로 작용하여 산소 환원반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0011] <화학식 1>



[0013] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R은, 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 란타(La), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

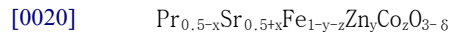
[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 E는, 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 T는, 철(Fe), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 상기 화학식 1의 화합물에서, 아연 또는 코발트가 표면으로 용출될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

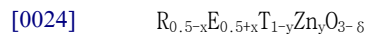
[0019] <화학식 2>



[0021] 상기 화학식 2에서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

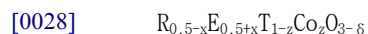
[0023] <화학식 3>



[0025] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < y < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0027] <화학식 4>



[0029] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의

의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, 및 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전해질은 수소이온(H^+)을 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에서 전달할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드와 상기 캐소드에 전력을 공급하는 전원;을 더 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드와 상기 캐소드는 상기 전해질 내에 침지되어 위치할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드로 공급되는 상기 산소는 상기 전해질에 포함된 잔류 산소를 이용하여 제공될 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드에 인접하여 배치되고, 상기 전해질에 공기 또는 산소 기체를 주입하는 기체 주입부를 더 포함하고, 상기 캐소드로 공급되는 상기 산소는 상기 기체 주입부에 의하여 주입되는 상기 공기 또는 상기 산소 기체를 이용하여 제공될 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 캐소드의 일측은 상기 전해질과 접촉할 수 있고, 상기 캐소드의 타측은 공기 또는 산소 기체와 직접 접촉하도록 노출될 수 있다.

[0037] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0038] <화학식 1>

[0039] $\text{R}_{0.5-x}\text{E}_{0.5+x}\text{T}_{1-y-z}\text{Zn}_y\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$

[0040] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생장치는 팔라듐과 같은 귀금속을 사용하지 않고, 촉매체로서 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 사용함으로써 경제적이고 간단한 장치로서 구현될 수 있고, 산소 환원반응과 물 산화반응을 이용하여 캐소드와 애노드에서 모두에서 과산화수소를 발생시킬 수 있다. 따라서, 과산화수소의 발생 효율을 증가시킬 수 있다.

[0042] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치를 도시하는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치를 도시하는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체를 구성하는 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 도시하는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에서 전이원소의 용출을 설명하는 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에서 과산화수소 발생 원리를 설명하는 모식도이다.

도 6는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에 대한 산소환원반응 시험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [0045] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치(100)를 도시하는 개략도이다.
- [0046] 도 1을 참조하면, 과산화수소 발생장치(100)는, 애노드(110), 캐소드(120) 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 배치되는 전해질(130), 제1 촉매체(140), 및 제2 촉매체(150)를 포함한다. 또한, 과산화수소 발생장치(100)는 전원(190)을 더 포함할 수 있다.
- [0047] 애노드(110)에는 제1 촉매체(140)가 배치될 수 있다. 애노드(110)에는 과산화수소를 발생시키는 원료물질로서 물이 공급될 수 있다.
- [0048] 애노드(110)는 전도체를 포함할 수 있고, 예를 들어 금속 또는 탄소를 포함할 수 있다. 애노드(110)는, 예를 들어 아연(Zn), 바나듐(V) 크롬(Cr) 망간(Mn) 철(Fe) 코발트(Co) 니켈(Ni) 구리(Cu) 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또는 애노드(110)는, 예를 들어 탄소 종이(carbon paper) 또는 금속 그물망(metal mesh) 등을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 물질들은 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 캐소드(120)는 애노드(110)를 마주보고 배치될 수 있다. 캐소드(120)에는 제2 촉매체(150)가 배치될 수 있다.
- [0050] 캐소드(120)에는 과산화수소를 발생시키는 원료물질로서 산소가 공급될 수 있다. 상기 산소의 공급은 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 캐소드(120)로 공급되는 상기 산소는 전해질(130)에 포함된 잔류 산소를 이용하여 제공될 수 있다.
- [0051] 또는, 과산화수소 발생장치(100)가 캐소드(120)에 인접하여 배치되고, 전해질(130)에 공기 또는 산소 기체를 주입하는 기체 주입부(170)를 더 포함하고, 캐소드(120)로 공급되는 상기 산소는 기체 주입부(170)에 의하여 주입되는 상기 공기 또는 상기 산소 기체를 이용하여 제공될 수 있다.
- [0052] 캐소드(120)는 전도체를 포함할 수 있고, 예를 들어 금속 또는 탄소를 포함할 수 있다. 캐소드(120)는, 예를 들어 아연(Zn), 바나듐(V) 크롬(Cr) 망간(Mn) 철(Fe) 코발트(Co) 니켈(Ni) 구리(Cu) 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 또는 애노드(110)는, 예를 들어 탄소 종이(carbon paper) 또는 금속 그물망(metal mesh) 등을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 물질들은 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 전해질(130)은 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 배치될 수 있다. 애노드(110) 및 캐소드(120)는 전해질(130) 내에 침지되어 위치할 수 있다. 전해질(130)은 전해 물질을 포함할 수 있고, 물을 포함할 수 있다. 전해질(130)은 수소이온(H^+)을 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에서 전달할 수 있고, 이러한 기능을 수행하는 다양한 물질을 포함할 수 있다. 전해질(130)은, 예를 들어 액상 물질이거나 또는 고상 물질일 수 있다. 전해질(130)은, 예를 들어 산성 물질이거나 또는 염기성 물질일 수 있다. 전해질(130)이 산성을 가지는 경우에, 염기성을 가지

는 경우에 비하여, 상온에서 상기 과산화수소의 합성 효율이 높을 수 있다. 예를 들어, 전해질(130)은 강염기성 용액인 경우에 1M 내지 6M의 KOH를 포함하여 구성될 수 있고, 중성 용액으로서 KHCO_3 를 포함하여 구성될 수 있고, 산성 용액으로서 HClO_4 혹은 H_2SO_4 를 포함하여 구성될 수 있다. 그러나, 이러한 물질들은 예시적이며 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 제1 촉매체(140)는 애노드(110)에 배치될 수 있다. 제1 촉매체(140)는 전해질(130)을 구성하는 상기 물을 산화 반응시켜 과산화수소를 발생시킬 수 있다. 제1 촉매체(140)는 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 제1 촉매체(140)는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 산화되어 형성된 금속 산화물이 촉매로 작용하여 물 산화반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다.

[0055] 제2 촉매체(150)는 캐소드(120)에 배치될 수 있다. 제2 촉매체(150)는 캐소드(120)에 공급되는 상기 산소를 환원반응시켜 과산화수소를 발생시킬 수 있다. 제2 촉매체(150)는 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 제2 촉매체(150)는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 촉매로 작용하여 산소 환원 반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다.

[0056] 제1 촉매체(140) 및 제2 촉매체(150)에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0057] 전원(190)은 배선(180)을 통하여 애노드(110)와 캐소드(120)에 전력을 공급한다. 배선(180)을 통하여 애노드(110)에서 캐소드(120)의 방향으로 전자(e^-)가 이동할 수 있다.

[0058] 이하에서는, 과산화수소 발생장치(100)에서의 과산화수소 발생 반응에 대하여 설명하기로 한다. 애노드(110)와 캐소드(120)에서는 반응은 다음과 같다.

[0059] <과산화수소 발생 반응식>

[0060] 애노드 반응 : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ($E^0 = 1.76 \text{ V vs. SHE}$)

[0061] 캐소드 반응 : $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 0.67 \text{ V vs. SHE}$)

[0062] 전체 반응 : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 1.09 \text{ V vs. SHE}$)

[0064] 전원(190)에 의하여 애노드(110)와 캐소드(120) 사이에 전력이 제공되면, 애노드(110)와 캐소드(120) 모두에서 과산화수소가 발생할 수 있다. 애노드(110)에서는 전해질(130)의 물(H_2O)로부터 상기 과산화수소가 발생하고, 이와 함께 수소 이온(2H^+)과 전자($2e^-$)가 발생한다. 상기 수소 이온(2H^+)은 전해질(130)을 통과하여 캐소드(120)로 이동하고, 상기 전자($2e^-$)는 배선(180)을 통하여 캐소드(120)로 이동한다. 캐소드(120)에서는 산소(O_2), 상기 수소 이온(2H^+), 및 상기 전자($2e^-$)가 반응하여 과산화수소(H_2O_2)를 발생한다. 따라서, 전체 반응은 물(H_2O)과 산소(O_2)가 반응하여 과산화수소(H_2O_2)를 발생하게 된다. 상기 과산화수소(H_2O_2)는 이온 형태(HO_2^-)로 전해질(130) 내에 용해될 수 있고, 이후에 전해질(130)에서 과산화수소(H_2O_2)로서 추출될 수 있다.

[0065] 과산화수소 발생장치(100)는 내부에 화학 산화제를 포함하지 않으므로 폭발이나 화재의 우려가 없으며 무게를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 수소나 알코올을 사용하는 연료 전지에 비하여 매우 경제적이고 안정성이 우수하고 낮은 온도에서의 작동능력도 우수할 수 있다.

[0066] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치(200)를 도시하는 개략도이다. 도 1의 실시예의 구성요소와 동일하거나 유사한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0067] 과산화수소 발생장치(200)는, 애노드(210), 캐소드(220) 애노드(210)와 캐소드(220) 사이에 배치되는 전해질(230), 제1 촉매체(240), 및 제2 촉매체(250)를 포함한다. 또한, 과산화수소 발생장치(200)는 전원(290)을 더 포함할 수 있다.

[0068] 캐소드(220)는 애노드(210)를 마주보고 배치될 수 있고, 산소가 공급될 수 있다. 전해질(230)은 애노드(210)와 캐소드(220) 사이에 배치될 수 있고, 물을 포함할 수 있다. 제1 촉매체(240)는 애노드(210)에 배치될 수 있고,

제2 촉매체(250)는 캐소드(220)에 배치될 수 있다. 도 2의 배선(280)은 도 1의 배선(180)에 상응할 수 있다. 도 2의 전원(290)은 도 1의 전원(190)에 상응할 수 있다.

[0069] 캐소드(220)의 일측은 전해질(230)과 접촉할 수 있고, 캐소드(220)의 타측은 공기 또는 산소 기체와 직접 접촉하도록 노출될 수 있다. 캐소드(220)로의 상기 산소의 공급은 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 캐소드(220)로 공급되는 상기 산소는 캐소드(220)와 직접 접촉하는 상기 공기 또는 상기 산소 기체를 이용하여 제공될 수 있다. 또한, 캐소드(220)로 공급되는 상기 산소는 전해질(230)에 포함된 잔류 산소를 이용하여 제공될 수 있다.

[0070] 애노드(210)는 전해질(230) 내에 침지되거나 또는 일측이 전해질(230)과 접촉하는 구성을 가질 수 있다.

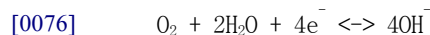
[0071] 과산화수소 발생장치(200)는 캐소드(220)가 공기 중의 산소를 이용할 수 있으므로, 이론적으로는 캐소드(220)의 무게를 0으로 또는 비약적으로 감소시킬 수 있다. 그러므로, 캐소드(220)의 무게를 감소시킴에 따라 애노드(210)의 무게를 증가시킬 수 있으므로, 과산화수소 발생장치(200)의 전체 무게에 대한 애노드(210)의 무게 비율이 증가되어, 결과적으로 무게 당 높은 과산화수소 발생률을 제공할 수 있다.

[0072] 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생장치는 2 전자 산소환원반응을 이용하여 과산화수소를 발생시킨다. 이하에서는 상기 2 전자 산소환원반응에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

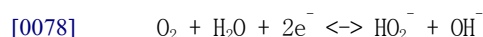
[0073] 산소는 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR)에 의하여 환원되어 물(H_2O), 수산화이온(OH^-), 과산화수소(H_2O_2), 및 과산화수소 라디칼($HO_2^\cdot$)을 형성할 수 있다. 과산화수소($HO_2^\cdot$)는 정확한 의미에서는 과산화수소 음이온(또는 라디칼)이지만, 본 명세서에서는 과산화수소로 지칭하기로 한다.

[0074] 이러한 산소환원반응은 참여하는 전자의 갯수에 따라 다른 생성물을 형성할 수 있다. 하기에는 상기 산소환원반응에 4개의 전자가 참여하는 4 전자 반응식과 상기 산소환원반응에 2개의 전자가 참여하는 2 전자 반응식이 나타나있다.

[0075] <4 전자 반응식>



[0077] <2 전자 반응식>



[0079] 상기 4 전자 반응식에서는 1 개의 산소(O_2), 2 개의 물(H_2O) 및 4 개의 전자(e^-)가 반응하여 4 개의 수산화이온(OH^-)을 형성한다. 반면, 상기 2 전자 반응식에서는 1 개의 산소(O_2), 1 개의 물(H_2O), 및 2 개의 전자(e^-)가 반응하여, 1 개의 과산화수소(HO_2^-)와 1 개의 수산화이온(OH^-)을 형성한다. 즉, 상기 2 전자 반응에서는 중간 생성물(intermediate product)로서 과산화수소(HO_2^-)를 형성한다.

[0080] 산소환원반응이 일어나는 촉매체의 종류에 따라 4 전자 반응이 우세하거나 또는 2 전자 반응이 우세하게 된다. 이와 같이, 발생하는 산소환원반응이 4 전자 반응 또는 2 전자 반응인지 여부는 회전링-디스크 전극(rotating ring disk electrode, RRDE)을 이용하여 판단할 수 있다.

[0081] 종래의 2 전자 산소환원반응을 수행하는 과산화수소 발생용 촉매들은, 선택도(selectivity)를 증가시키기 위하여 산화된 탄소 상에 외부에서 촉매를 주입하여 형성된다. 그러나, 촉매를 주입하는 경우에는, 촉매 입자들이 시간에 따라 응집되고, 따라서 과산화수소 발생량이 감소될 수 있다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 구성하는 물질 내부로부터 표면으로 촉매 활성도를 가지는 물질들이 용출되어 정착되므로, 상기 응집 현상이 발생하지 않고, 따라서 과산화수소 발생량을 안정적으로 유지할 수 있다.

[0082] 이하에서는, 과산화수소 발생용 촉매체를 구성하는 물질에 대하여는 하기에 상세하게 설명하기로 한다.

[0083] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체를 구성하는 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 도시하는 모식도이다.

- [0084] 도 3을 참조하면, 이중층 R-P 페로브스카이트 물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 물질은 크게 단일 페로브스카이트(simple perovskite) 물질과 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 물질로 구분될 수 있다.
- [0085] 상기 단일 페로브스카이트 물질은 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 물질의 결정 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 코발트(Co), 철(Fe) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 물질은 상기 A-자리와 상기 B-자리에 어떤 물질이 도핑되어 차지하는 지에 따라 다양한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0086] 도 3에 도시된, 이중층 R-P(루텔스텐 포퍼, Ruddlesden-Popper) 페로브스카이트 물질은, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, 예를 들어 $A_2BO_{3-δ}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, ABO_3 와 위 아래로 록 솔트(rock salt) 구조의 AO 층이 규칙적으로 존재한다. 상기 구조는 $[AO]-[ABO_3]-[AO]$ 로 표기될 수 있다.
- [0087] 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 물질은 이중층 R-P 페로브스카이트 물질로 변하게 된다. 이러한 이중층 R-P 페로브스카이트 물질에서는, 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있고, 전기 전도성이 높을 수 있다.
- [0088] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에서 전이원소의 용출을 설명하는 모식도이다.
- [0089] 도 4를 참조하면, 상기 촉매체는 상기 환원에 의하여 산소가 결핍되어 공공 산소를 형성하는 이중층 R-P 페로브스카이트로 구성될 수 있다. 상기 이중층 R-P 페로브스카이트 물질에서, "Vo"는 공공 산소(Oxygen vacancy)를 나타내고, "T"는 전이원소, 예를 들어 아연, 코발트, 철 또는 이들의 합금을 나타낸다. 상기 공공 산소가 형성됨에 따라 상기 B-자리에 위치하는 전이원소가 같이 환원되서 용출 현상을 촉진할 수 있다. 예를 들어 열처리에 의하여, 상기 공공 산소와 상기 전이원소는 공동 분리되어 표면으로 이동하게 된다. 이러한 이동에 필요한 에너지를 공동 분리 에너지라고 지칭하며, 상기 공동 분리 에너지가 높을수록 공동 분리가 어렵게 된다. 철은 이러한 공동 분리 에너지가 코발트에 비하여 높으므로, 철의 용출은 단독으로 발생하기 어렵고 코발트의 용출은 상대적으로 용이하고, 또한 코발트-철 합금의 용출도 상대적으로 용이하다. 표면에 용출된 전이원소 중에 코발트 계열의 금속 입자들은 산소환원반응에서 2전자 반응만 선택적으로 촉진시키게 되므로, 과산화수소 형성반응을 촉진할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 A-위치에 프라세오디뮴(Pr)과 스트론튬(Sr)을 1:1의 함량으로 배치하고, B-위치에 철(Fe), 아연(Zn), 및 코발트(Co)를 적절한 함량으로 배치한 이중층 R-P 페로브스카이트 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로, B-위치에 철(Fe)을 60% 이상 도핑한 후, 상기 B-위치에서 아연 및 코발트 함량을 변화시켰으며, 그 이유는 환원 분위기에서 상기 단일 페로브스카이트를 상기 이중층 R-P 페로브스카이트로 상변화를 일으키기 위해서이며, 상기 상변화에 의하여 생성되는 공공 산소와 용출되는 코발트의 양이 비례하기 때문이다.
- [0091] 이러한, 용출 현상은 내부에서 표면으로 촉매적 활성도를 보유하고 있는 물질이 용출되어 정착된 형태이기 때문에, 이중층 R-P 페로브스카이트 상을 안정화시킬 수 있고, 동시에 시간에 따른 과산화수소 생산 선택도의 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0092] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에서 과산화수소 발생 원리를 설명하는 모식도이다.
- [0093] 도 5를 참조하면, 과산화수소 발생용 촉매체는 이중층 R-P 페로브스카이트 백본(Perovskite oxide backbone)을 기반으로, 아연, 코발트, 또는 철과 같은 전이금속이 용출되어 용출 금속입자(metal nanoparticle)을 형성하고, 이러한 용출에 의하여 B-위치의 결핍층(B-site deficient layer)이 형성된다.

- [0094] 상기 과산화수소 발생용 촉매체가 애노드에 적용된 경우에는, 즉, 도 1의 제1 촉매체(140)는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 산화되어 표면에 형성된 금속 산화물이 촉매로 작용하여 물 산화반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다. 이러한 금속의 산화는 표준환원전위에 의하여 금속들의 산화가 더 우선되기 때문이다.
- [0095] 상기 과산화수소 발생용 촉매체가 캐소드에 적용된 경우에는, 도 1의 제2 촉매체(150)는, 상기 R-P 페로브스카이트 물질로부터 용출된 전이 금속이 촉매로 작용하여 산소 환원반응을 발생시키고, 이에 따라 과산화수소를 형성할 수 있다. 하기에 도 7을 참조하여 설명하는 바와 같이, 용출된 아연, 코발트, 철 또는 이들의 합금이 이온자($2e^-$) 산소환원반응에 큰 역할을 수행하는 것을 확인할 수 있고, 이때 최고 효율은 약 80% 정도로 측정되었다.
- [0096] 종래에는, 상술한 바와 같은 산소 환원반응과 물 산화반응을 발생시키는 촉매체가 각각 제시되어 있으나, 상기 두 가지 반응을 동시에 발생시킬 수 있는 촉매체에 대하여 제시된 적이 없다.
- [0097] 그러나, 본 발명의 기술적 사상에 따른 상기 과산화수소 발생용 촉매체는 상기 산소 환원반응과 상기 물 산화반응을 모두 발생시킬 수 있고, 따라서 캐소드와 애노드에 각각 적용될 수 있다. 상기 과산화수소 발생용 촉매체는 촉매가 사용되는 환경에 따라서 형태가 달라지며, 환경 적응형 특성을 가질 수 있다.
- [0098] 이하에서는 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 적어도 어느 하나를 구성하는 과산화수소 발생용 촉매체를 구성하는 물질에 대하여 설명하기로 한다.
- [0099] 본 발명의 일 구현예에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0100] <화학식 1>
- [0101] $R_{0.5-x}E_{0.5+x}T_{1-y-z}Zn_yCo_zO_{3-\delta}$
- [0102] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ 는 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.
- [0103] 상기 R은, 예를 들어 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 란타(La), 사마륨(Sm), 이트륨(Y), 스칸듐(Sc), 가돌리늄(Gd), 유클로프(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 E는, 예를 들어 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0105] 상기 T는, 예를 들어 철(Fe), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 과산화수소 발생용 촉매체는 상기 화학식 1의 화합물에서, 아연 또는 코발트가 표면으로 용출될 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 구현예에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0108] <화학식 2>
- [0109] $Pr_{0.5-x}Sr_{0.5+x}Fe_{1-y-z}Zn_yCo_zO_{3-\delta}$
- [0110] 상기 화학식 2에서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < y+z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0111] 또한, 상기 화학식 2에서, 상기 Sr의 적어도 일부를 Ba으로 치환할 수 있고, 예를 들어 $Sr_{1-a}Ba_a$ (여기에서 $0 < a < 1$ 임)로서 포함할 수 있다. 이러한 경우에는 상기 화학식 2는 $Pr_{0.5-x}(Sr_{1-a}Ba_a)_{0.5+x}Fe_{1-y-z}Zn_yCo_zO_{3-\delta}$ 로 나타낼 수 있다.
- [0112] 본 발명의 일 구현예에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0113] <화학식 3>
- [0114] $R_{0.5-x}E_{0.5+x}T_{1-y}Zn_yO_{3-\delta}$
- [0115] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < y < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0116] 본 발명의 일 구현예에 따른 과산화수소 발생용 촉매체는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0117] <화학식 4>
- [0118] $R_{0.5-x}E_{0.5+x}T_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$
- [0119] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 < z < 1$ 이고, 상기 δ 는 0 초과 내지 1 이하 범위를 가지는 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0120] 상기 제1 촉매체 및 상기 제2 촉매체 중 적어도 어느 하나는, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$, 및 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Ni_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0121] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 과산화수소 발생용 촉매체의 제조 방법을 설명하기로 한다.
- [0122] 상기 과산화수소 발생용 촉매체의 제조 방법은, 상기 화학식의 화합물의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0123] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 과산화수소 발생용 촉매체를 구성하는 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 과산화수소 발생용 촉매체를 형성하는 화합물이 화학식의 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Zn_{0.125}Co_{0.125}O_{3-\delta}$ 화합물인 상기 금속 전구체는 Pr, Sr, Fe, Zn, Co, 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.
- [0124] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100 °C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반 하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 생략하지 않는다. 이에 따라 단일 페로브스카이트 물질을 형성할 수 있다.
- [0126] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400°C 내지 약 950°C의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600°C에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.
- [0127] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소

성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1200℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1200℃ 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0128] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속몰드에 넣고 프레스한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결할 수 있다. 소결은 약 950℃ 내지 약 1200℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1200℃ 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상의 과산화수소 발생용 촉매체 소재를 얻을 수 있다.

[0129] 상기 과산화수소 발생용 촉매체 소재를 이용하여 캐소드를 제조할 수 있다. 예를 들어 상기 과산화수소 발생용 촉매체 소재를 기재 상에 코팅한 후 열처리하여 캐소드를 형성할 수 있다. 상기 열처리는 수소 분위기와 같은 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 750℃ 내지 약 850℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 3 atm 의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기 환원 분위기의 열처리에 의하여, 상기 과산화수소 발생용 촉매체 소재가 단일 페로브스카이트 상에서 이중층 R-P 페로브스카이트 상으로 상변이하고, 이와 함께 코발트, 또는 코발트-철 합금이 용출되어 표면 상에 배치될 수 있다.

[0130] 도 6는 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.

[0131] 도 6의 (a)를 참조하면, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물("PSFZ"표시됨)과 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물("PSFZC"로 표시됨)에 대하여 공기 중에서 1150℃에서 열처리한 후의 X-선 회절패턴이다. 상기 열처리한 후에 상기 화합물들은 단순 페로브스카이트 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0132] 도 6의 (b)를 참조하면, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물("PSFZ"표시됨)과 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물("PSFZC"로 표시됨)에 대하여 수소 분위기에서 850℃에서 환원 열처리한 후의 X-선 회절패턴이다. 상기 환원 열처리한 후에 상기 화합물들은 단순 페로브스카이트 구조에서 이중층 R-P 페로브스카이트 구조로 변환됨을 알 수 있다. 또한, 용출된 아연, 코발트, 및 철에 대한 회절 패턴이 함께 나타남을 알 수 있다.

[0133] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 과산화수소 발생장치에 적용된 과산화수소 발생용 촉매체에 대한 산소환원반응 시험 결과를 나타낸다.

[0134] 도 7의 (a)를 참조하면, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ 화합물로 구성된 촉매체를 -0.5 V (vs. SCE)에서 이 전자($2e^-$) 산소환원반응 시험 결과가 나타나 있다. 시험 결과, 15 분 동안 균일하게 80%의 전환율을 나타냄을 알 수 있다.

[0135] 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 산소환원반응 시험 중에 측정된 과산화수소 검출 테스트 진단 종이의 색상이 흑색으로 표시된 바, 과산화수소가 발생함을 확인할 수 있다.

[0136] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

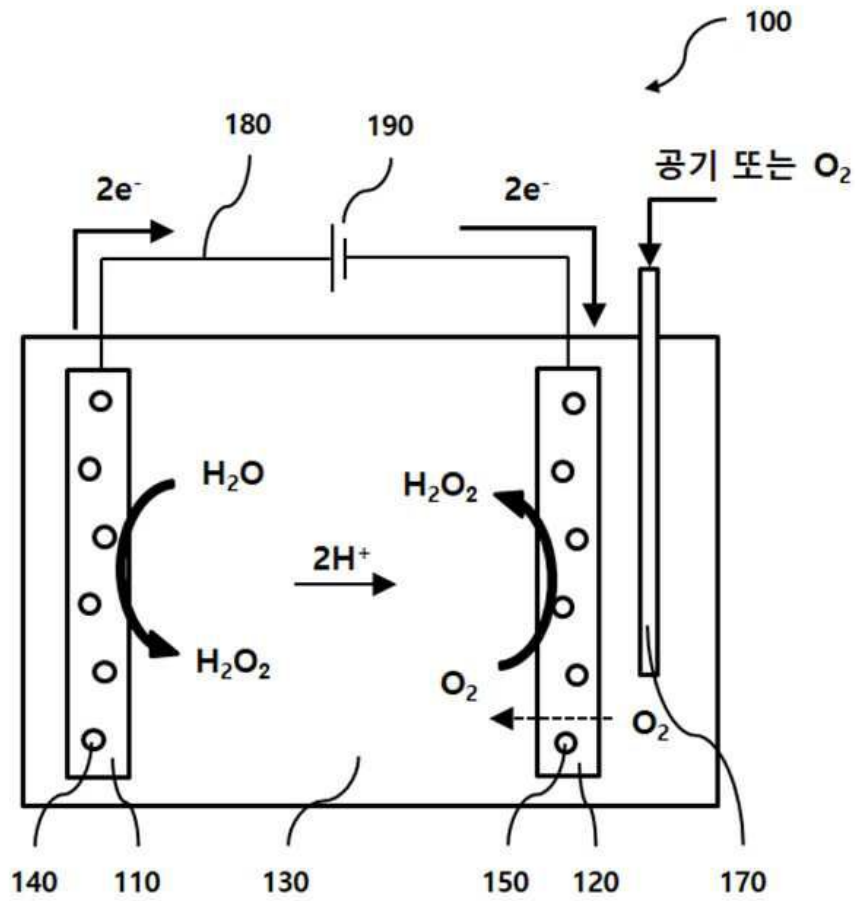
[0137] 100, 200: 과산화수소 발생장치,
110, 210: 애노드,
120, 220: 캐소드,
130, 230: 전해질,
140, 240: 제1 촉매체,
150, 250: 제2 촉매체,
170: 기체 주입부,

180, 280: 배선,

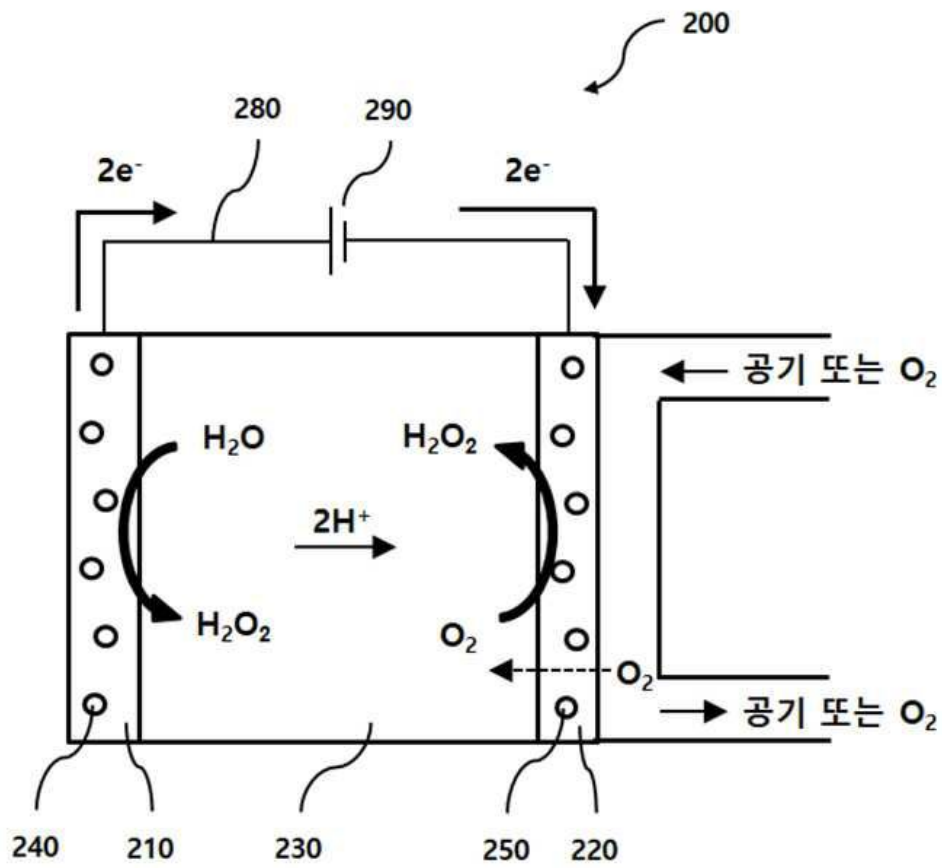
190, 290: 전원,

도면

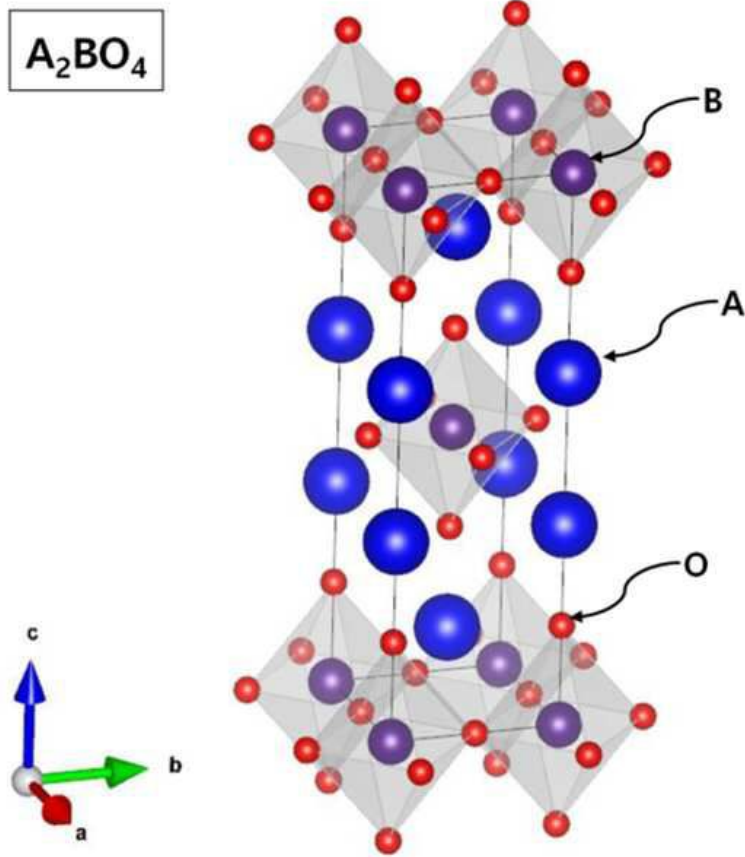
도면1



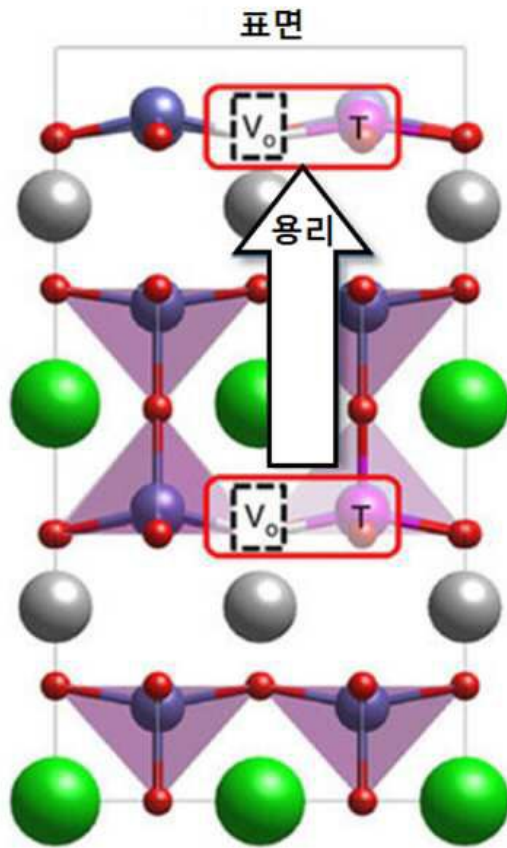
도면2



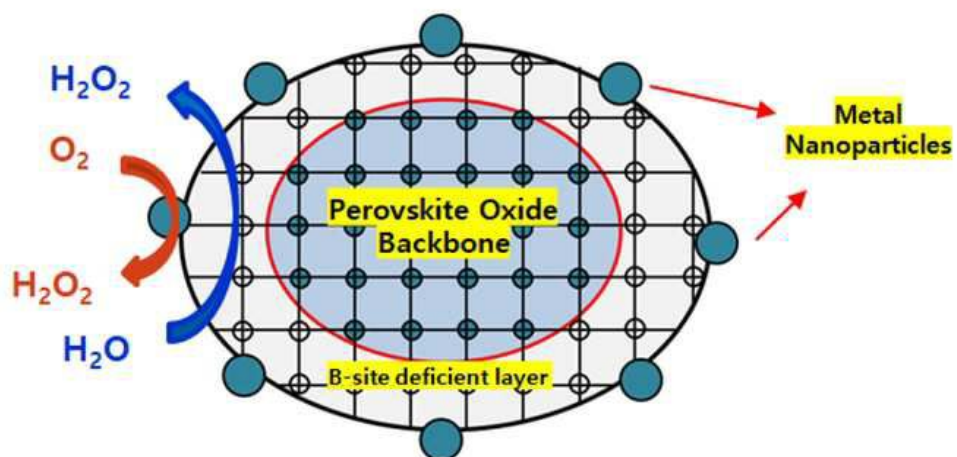
도면3



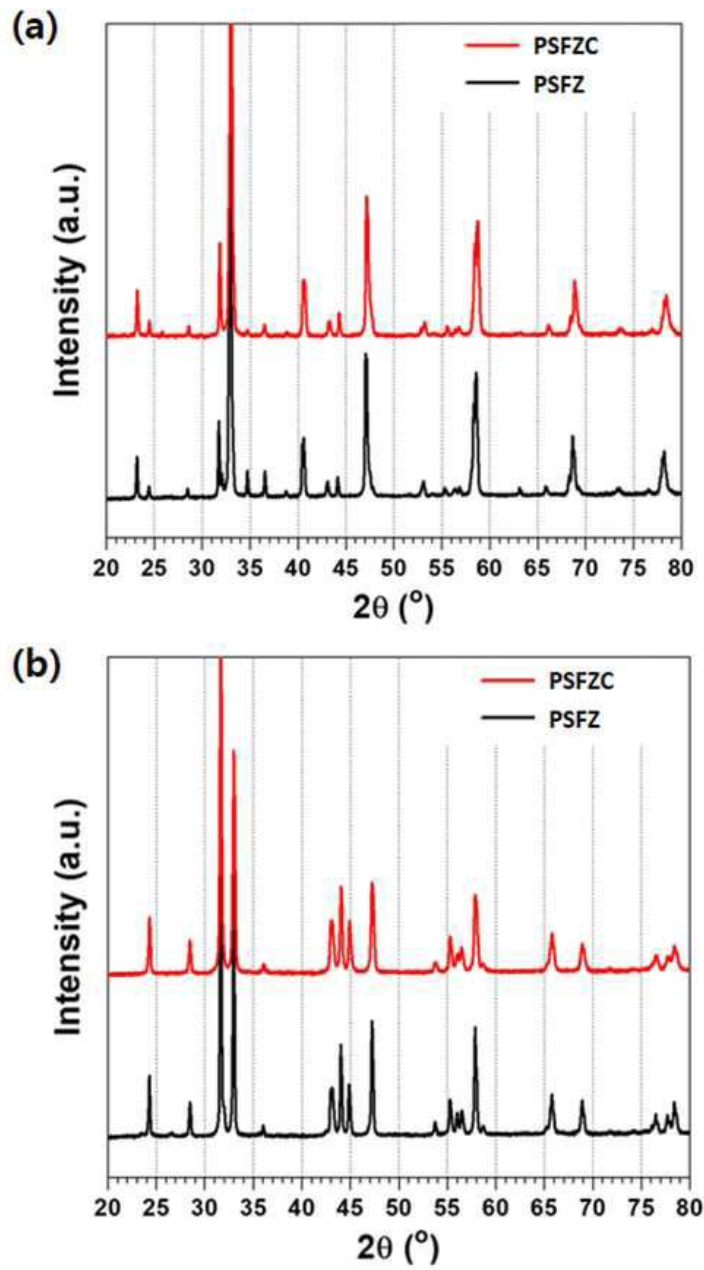
도면4



도면5



도면6



도면7

