(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104510
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/02 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/077 (2021.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/02 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0186827
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김문수
경상북도 안동시 황토마을1길 18-12, 102동 502호(노하동, 이도빌리지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

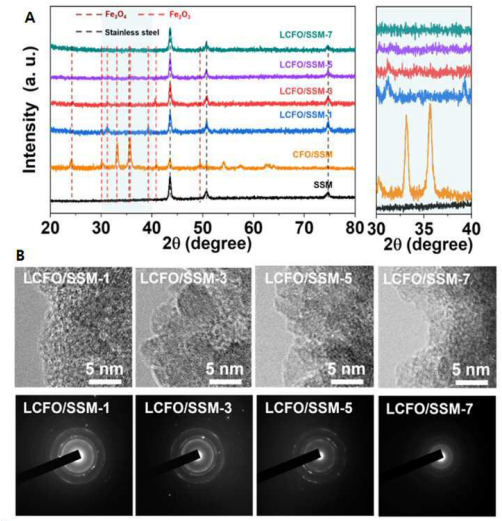
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **수열합성법을 이용한 철 산화물의 제조방법 및 수소발생전극으로의 응용**

(57) 요 약

본 발명은 수열합성법을 이용한 철 산화물의 제조방법 및 수소발생전극으로의 응용에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 스테인리스 스틸 메쉬를 옥살산, 에탄올 및 물을 포함하는 용액에 수열합성법을 통해 철 옥살산염을 성장시키고 열처리하여 철 산화물로 변환하였고, 상기 철 산화물을 리튬 이온 배터리 전극으로 사용하여 비정질화를 진행하여 결정성을 변화시켰으며, 적절하게 비정질화된 탄소 도핑된 철 산화물은 수소발생전극으로서 낮은 과전압과 우수한 안정성을 나타내어 수소발생전극에 유용하게 적용될 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C25B 11/077 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)

(72) 발명자
하재윤
경상북도 포항시 북구 삼호로 391, 109동 903호(환호동, 환호해맞이그린빌)

김용태
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 104동 1101호(용현동, 인천 SK Sky VIEW)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180426
과제번호	20213030040590
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	순수 기반 차세대 고성능 고내구성 AEM 수전해 핵심 기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	전남대학교산학협력단
연구기간	2022.05.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358413
과제번호	2021R1A6C101A404
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

스테인리스 스틸 메쉬를 옥살산, 에탄올 및 물을 포함하는 용액에 담지하여 15 내지 20시간 동안, 140 내지 180 ℃의 온도로 반응하여 철 옥살산염을 형성하는 제 1단계;

상기 철 옥살산염이 형성된 스테인리스 스틸 메쉬를 400 내지 800 ℃의 온도로 아르곤 가스 분위기에서 1 내지 3시간 동안 열처리하여 철 산화물로 전환하는 제 2단계; 및

상기 철 산화물을 리튬염 및 카보네이트계 용매를 포함하는 전해질에 담지하여 리튬 이온 배터리 구동을 통해 비정질화 시키는 제 3단계;를 포함하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1단계에서 에탄올 및 물은 80:20 내지 90:10의 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1단계에서 옥살산은 1 내지 2 M 농도인 것을 특징으로 하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2단계와 제 3단계 사이에, 반응이 끝난 스테인리스 스틸 메쉬를 회수하여 2 내지 5번 세척한 후 건조하는 단계를 추가로 포함하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB 및 LiDFOB로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 리튬 이온 배터리 구동은 0.01 내지 3 V의 범위로 구동되는 것을 특징으로 하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬 이온 배터리 구동은 1 내지 5 사이클 구동되는 것을 특징으로 하는 철 산화물의 제조방법.

청구항 9

청구항 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 철 산화물을 포함하는 수소발생전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수열합성법을 이용한 철 산화물의 제조방법 및 수소발생전극으로의 응용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 수요에 대한 가파른 증가 때문에, 이산화탄소(CO_2), 질소산화물(NO_x) 및 황산화물(SO_x)을 방출하는 화석연료의 사용이 증가되고 있으며, 이는 지구 온난화 및 공기 오염 문제를 야기한다. 수소를 도입한 수전해 시스템은 깨끗하고 지속가능한 에너지 소재이며, 전통적인 화석연료를 대체하는 유망한 그린 대체제이다. 최근에, 수소발생반응(HER)을 위한 높은 촉매 활성의 하나로 백금(Pt) 및 상기 백금(Pt)을 포함한 합금을 포함하는 귀금속 촉매를 적용함으로써 달성하였다. 그러나, 이러한 귀금속의 사용은 높은 비용과 수전해 시스템의 대용량 적용에 제한이 있는 문제점이 있다. 그러므로 지난 수십년동안, 전기촉매를 기초로 하는 다양한 타입의 전이 금속(Ni, Fe, Co, 등)은 효과적인 수전해를 위한 전기촉매로서 점진적으로 연구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2177718호 (2020.11.05. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 수열합성법을 통해 철 옥살산염을 성장시키고 열처리하여 철 산화물로 변환하였고, 상기 철 산화물을 리튬 이온 배터리 전극으로 사용하여 비정질화를 진행하여 결정성을 변화시켜 낮은 과전압으로 우수한 수소발생 성능을 나타내는 수소발생전극을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 스테인리스 스틸 메쉬를 옥살산, 에탄올 및 물을 포함하는 용액에 담지하여 15 내지 20시간 동안, 140 내지 180 ℃의 온도로 반응하여 철 옥살산염을 형성하는 제 1단계; 상기 철 옥살산염이 형성된 스테인리스 스틸 메쉬를 400 내지 800 ℃의 온도로 아르곤 가스 분위기에서 1 내지 3시간 동안 열처리하여 철 산화물로 전환하는 제 2단계; 및 상기 철 산화물을 리튬염 및 카보네이트계 용매를 포함하는 전해질에 담지하여 리튬 이온 배터리 구동을 통해 비정질화 시키는 제 3단계를 포함하는 철 산화물의 제조방법을 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 서술한 제조방법에 따른 철 산화물을 포함하는 수소발생전극을 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본 발명에 따르면 스테인리스 스틸 메쉬를 옥살산, 에탄올 및 물을 포함하는 용액에 수열합성법을 통해 철 옥살산염을 성장시키고 열처리하여 철 산화물로 변환하였고, 상기 철 산화물을 리튬 이온 배터리 전극으로 사용하여 비정질화를 진행하여 결정성을 변화시켜 수소발생전극으로 사용하였다. 적절하게 비정질화된 탄소 도핑된 철 산화물은 수소발생전극으로서 낮은 과전압과 우수한 안정성을 나타내어 수소발생전극에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 철 옥살산염의 형상과 조성비를 투과전자현미경과 에너지 분산 분광계 지도화를 통해 관찰한 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 아르곤 분위기에서 600 ℃의 온도로 2시간 열처리 후 철 산화물로 변환된 전극의 형상과 조성비를 주사전자현미경 이미지, 투과전자현미경 이미지 및 에너지 분산 분광계 지도화를 통해 관찰한 이미지이다.

도 3는 본 발명의 실시예 2에서 제조한 철 산화물을 확인하기 위한 실험 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 3에 따라 리튬 이온 배터리를 구동할 때 사이클 수에 따른 XRD, TEM 이미지 및 SAED 패턴을 분석한 결과이다.

도 5는 본 발명의 실험예 3의 사이클 변화에 따른 비정질화가 수소발생전극 활성에 미치는 영향을 확인하기 위해 실험을 진행한 결과이다.

도 6은 리튬 이온 배터리 구동 100 사이클 후와 열처리를 통한 재결정화 후의 XRD 패턴이다.

도 7은 리튬 이온 배터리 100 사이클 후와 열처리를 통한 재결정화 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 SAED 패턴 이미지이다.

도 8은 본 발명의 실험예 5에서 재결정화된 전극의 수소발생전극 활성을 확인하기 위하여 상기 실시예 4에 따라 전기화학적 분석을 진행한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0010] 본 발명의 용어 “비정질(amorphous)”은 명확한 형태가 없거나, 특정한 모양을 갖지 않거나 형태가 없는 것을 의미하나. 비-결정질 고체로서, 비정질은 결정의 특징인 장거리 규칙도(long-range order)가 결여된 고체를 의미한다.

[0011] 본 발명의 용어 “비정질화된 탄소(amorphous carbon)”는 임의의 장거리 결정 구조를 갖지 않는 탄소를 의미한다.

[0012] 본 발명자는 수열합성법을 이용한 철 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로, 수열합성법을 통해 스테인리스 스틸 기판위에 철 옥살산염을 성장시키고 열처리를 통해 탄소 도핑된 철 산화물로 변환한 후, 리튬 이온 배터리 전극을 사용하여 비정질화를 진행하여 결정성을 변화시켜 수소발생전극으로 사용하였다. 적절하게 비정질화된 탄소 도핑된 철 산화물은 수소발생전극으로서 낮은 과전압과 우수한 안정성을 나타내어 수소발생전극으로 유용하게 적용될 수 있다.

[0014] 본 발명은 스테인리스 스틸 메쉬를 옥살산, 에탄올 및 물을 포함하는 용액에 담지하여 15 내지 20시간 동안, 140 내지 180 ℃의 온도로 반응하여 철 옥살산염을 형성하는 제 1단계; 상기 철 옥살산염이 형성된 스테인리스 스틸 메쉬를 400 내지 800 ℃의 온도로 아르곤 가스 분위기에서 1 내지 3시간 동안 열처리하여 철 산화물로 전환하는 제 2단계; 및 상기 철 산화물을 리튬염 및 카보네이트계 용매를 포함하는 전해질에 담지하여 리튬 이온 배터리 구동을 통해 비정질화 시키는 제 3단계;를 포함하는 철 산화물의 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기 제 1단계에서 에탄올 및 물은 80:20 내지 90:10의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다. 상기 제 1단계에서 옥살산은 1 내지 2 M 농도일 수 있다.

[0016] 상기 제 2단계와 제 3단계 사이에, 반응이 끝난 스테인리스 스틸 메쉬를 회수하여 2 내지 5번 세척한 후 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0017] 한편, 상기 제 3단계에서 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB 및 LiDFOB로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 또한, 상기 제 3단계에서 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl

carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 전해질은 음극 활물질로 리튬 메탈을 포함하는 음극에서의 전기화학적 리튬 전착(plating)/탈리(stripping) 반응의 가역성을 높일 수 있다.

[0020] 상기 제 3단계에서 리튬 이온 배터리 구동은 0.01 내지 3 V의 범위로 구동되는 것일 수 있다. 이때, 마지막 충전 시 3.5 V 까지 충전하여 전극 내 잔여 리튬을 최소화할 수 있다.

[0021] 한편, 상기 리튬 이온 배터리 구동은 1 내지 5 사이클 구동되는 것일 수 있다. 리튬 이온 배터리 구동을 할 때 사이클 수가 커질수록 XRD 피크들이 사라지며 점진적으로 결정성을 잃게 되고, 7 사이클에서는 피크를 구분할 수 없을 만큼 비정질화가 될 수 있다. 특히 배터리 구동시 초기 과전압보다 살짝 낮아지다가 3 사이클 구동시 가장 낮은 과전압을 보인 후, 다시 증가 추세를 보이며 7 시아클에서는 배터리 구동하지 않은 전극보다 더욱 높은 과전압을 보여 적절한 비정질화가 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 철 산화물을 포함하는 수소발생전극을 제공한다.

[0024] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0026] **실시예 1 : 철 옥살산염의 제조**

[0027] 스테인리스 스틸 메쉬는 아세톤, 에탄올, 물의 순서로 각 20분 간 초음파세척을 진행하여 세척한 후, 오븐에서 60 ℃의 온도에서 2시간 이상 건조하였다. 1 M 농도의 옥살산(oxalic acid)을 에탄올:물이 90:10(v/v)로 혼합된 용액에 첨가한 후, 30 분 동안 교반해주고, 세척된 스테인리스 스틸 메쉬를 상기 제조된 용액에 담지하여 압력용기에 넣고 16 시간 동안 160 ℃의 온도에서 반응시켰다. 반응이 끝난 스테인리스 스틸 메쉬는 회수하여 에탄올에 2 내지 5회 세척한 후, 대기 중에서 건조하였다.

[0028] **실시예 2 : 철 산화물로의 전환**

[0029] 제조된 철 옥살산염 피막이 형성된 스테인리스 스틸 메쉬를 600 ℃의 온도에서 아르곤 가스 분위기에서 2시간 동안 열처리하여 철 산화물로 전환하였다. 철 옥살산염이 철 산화물로 전환된 것을 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), Raman spectroscopy 및 푸리에-변환 적외선 분광분석(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석을 통해 확인하였다.

[0030] **실시예 3 : 철 산화물의 결정성 변환**

[0031] 제조된 철 산화물은 리튬 이온 배터리 구동을 위한 비정질화를 위하여 1 M 농도의 $LiPF_6$가 포함된 EC/DEC(ethylene carbonate/diethylene carbonate) 전해질을 이용하여 0.01~3 V 범위로 구동되었으며, 마지막 충전 시 3.5 V까지 충전하여 전극 내 잔여 리튬을 최소화하였다. 사이클에 따른 비정질화 정도를 비교하기 위해 TEM 이미지와 SAED 패턴과 XRD를 관찰하였다. 또한, 배터리를 100 사이클 구동하여 과도하게 비정질된 샘플을 600 ℃의 온도에서 아르곤 가스 분위기에서 2시간 동안 열처리하여 재결정화시켰다.

[0032] **실시예 4 : 수소발생전극으로서 특성 분석**

[0033] 제조된 전극들이 가지는 수소발생전극으로서의 활성을 확인하기 위해 수전해 전해질로는 1 M KOH, 상대전극으로는 흑연 포일 및 기준전극으로는 1 M NaOH로 채워진 Hg/HgO를 사용하였다. 선형주사전압전류법은 수소전극(reversible hydrogen electrode; RHE)을 0 내지 -0.45 V 범위로 시험하였고, 이를 tafel slope로 변환하여 수전해 속도결정단계를 확인하였다. 또한 수전해 반응이 진행되는 전위에서 0.1 내지 100000 Hz 주파수 범위에서 임피던스 분광법을 시행하여 전해질 저항과 전하전달저항을 측정하였다. Non-faradaic reaction 영역인 수소전극(RHE) 0.092 내지 0.192 V에서 순환전류전압법을 이용하여 전기화학적 활성면적을 확인하였다. 이때, 사용한 전극은 철 산화물, 리튬 이온 배터리 사이클 구동된 전극 6종(1, 3, 5, 7, 50, 100 사이클), 재결정화된 전극으로 구분되었다.

[0035] **실험예 1**

[0036] 상기 실시예 1에 따라 실험을 진행하여 스테인리스 스틸 메쉬 위에 철 옥살산염을 제조한 후, 실시예 2에 따라 철 산화물로 변환하였다. 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 철 옥살산염의 형상과 조성비를 투과전자현미경과 에너지 분산 분광계 지도화를 통해 관찰한 이미지이다. 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 아르곤 분위기에서 600 ℃의 온도로 2시간 열처리 후 철 산화물로 변환된 전극의 형상과 조성비를 주사전자현미경 이미지, 투과전자현미경 이미지 및 에너지 분산 분광계 지도화를 통해 관찰한 이미지이다.

[0038] **실험예 2**

[0039] 본 발명에 따른 철 산화물의 제조방법에서 철 옥살산염이 철 산화물로 잘 변환된 것을 확인하기 위해서 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 푸리에-변환 적외선 분광분석(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 및 Raman spectroscopy 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0040] 도 3은 실시예 2에서 제조한 철 산화물을 확인하기 위한 실험 결과이다. 도 3A는 XRD 그래프이고, 3B는 FT-IR 그래프이며, 3C는 Raman spectra를 측정한 그래프이다.

[0041] 도 3을 살펴보면, 철 옥살산염에서 철 산화물로 잘 전환되었음을 확인할 수 있다. 구체적으로, 열처리 후 XRD 결과에서 철 옥살산염에 해당하는 피크들이 사라지고, 철 산화물인 hematite 및 magnetite에 대한 피크를 관찰할 수 있다. FT-IR 결과에서는 옥살산염에 관련된 C-C, C-O, O-C-O에 해당하는 본딩(bonding)이 사라지며, raman spectra 또한 C-C, C-O 본딩이 사라지고 magnetite 및 hematite와 관련된 피크를 관찰할 수 있다.

[0042] **실험예 3**

[0043] 본 발명의 실시예 3에 따라 리튬 이온 배터리를 구동할 때 사이클 수에 따른 XRD, TEM 이미지 및 SAED 패턴을 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 살펴보면, XRD 피크들이 사라지면서 점진적으로 결정성을 잃게 되고 7 사이클에서 피크를 구분할 수 없을 만큼 비정질화가 진행된 것을 알 수 있다. 또한, TEM 이미지와 SAED 패턴에서 또한 결정성을 잃어가면 점진적으로 부분 비정질화가 진행되며, 마찬가지로 7 사이클에서 SAED 패턴이 거의 사라지며 비정질화가 되었음을 알 수 있다.

[0044] **실험예 4**

[0045] 본 발명의 실험예 3의 사이클 변화에 따른 비정질화가 수소발생전극 활성에 미치는 영향을 확인하기 위해 실험을 진행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 이때, 배터리 구동 전극은 LCFO/SSM-X로 표기하며, X는 배터리 사이클 수를 나타내었다. 도 5를 참조하면, 배터리 구동시 초기 과전압보다 살짝 낮아지다가 배터리를 3 사이클 구동한 LCFO/SSM-3에서 가장 낮은 과전압을 보인 후, 다시 증가 추세를 보이며 7 사이클에서는 배터리 구동하지 않은 전극인 CFO/SSM 보다 높은 과전압을 보여 적절한 비정질화가 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다. 과전압 경향과 마찬가지로 tafel slope, 전하 전달 저항 모두 동일한 경향을 나타냈으며, 전기화학적 활성면적과 관련된 double layer capacitance 또한 LCFO/SSM-3 전극에서 가장 높고 사이클이 더 질행될 때 감소함을 알 수 있었다.

[0046] **실험예 5**

[0047] 리튬 이온 배터리 구동 100 사이클 후와 열처리를 통한 재결정화 후의 XRD 패턴을 도 6에 나타내었다. 도 6을 참조하면, 리튬 이온 배터리 구동 100 사이클 후 LCFO/SSM-100에서 결정성이 대부분 사라지며 아르곤 가스 분위기에서 600 ℃의 온도에서 열처리된 샘플 RLCFO/SSM-100에서 다시 철 산화물 피크가 나타나며, 결정성이 회복되는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 도 7은 리튬 이온 배터리 100 사이클 후와 열처리를 통한 재결정화 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 SAED 패턴 이미지로, 도 7을 참조하면, TEM 이미지와 SAED 패턴에서도 도 6과 같은 경향으로 100 사이클에서 과도한 비정질화를 관찰할 수 있고, 열처리 후 결정성이 다시 회복됨을 관찰할 수 있다.

[0048] **실험예 6**

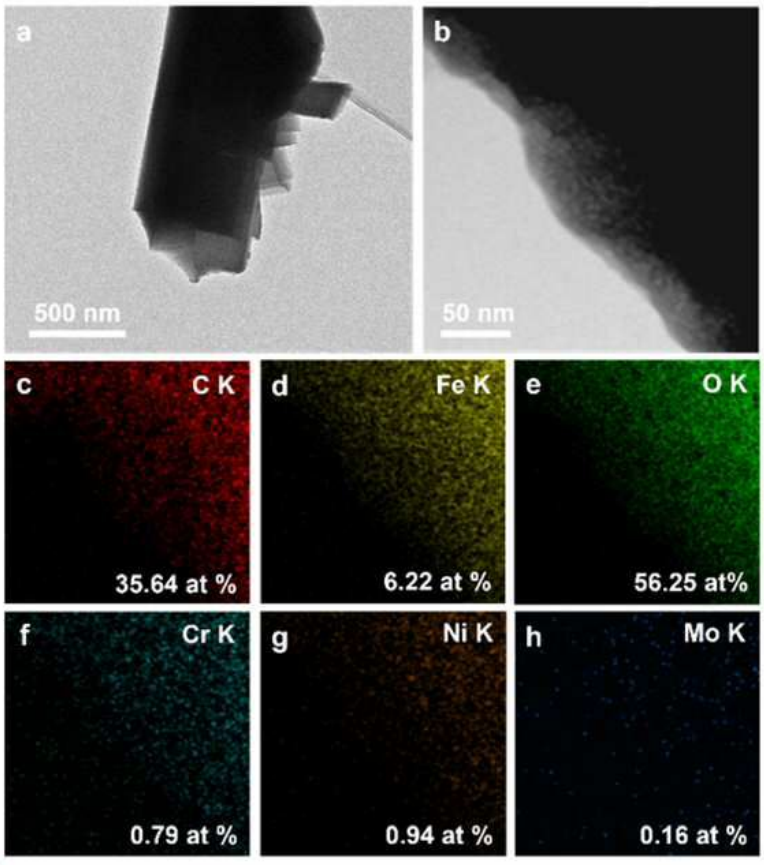
[0049] 상기 실험예 5에서 재결정화된 전극의 수소발생전극 활성을 확인하기 위하여 상기 실시예 4에 따라 전기화학적 분석을 진행하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, 리튬 이온 배터리 사이클이 증가함에 따라 높아지던 과전압이 열처리 후 리튬 이온 배터리 구동전인 CFO/SSM과 유사한 과전압을 보였으며, 전하 전달 저항 또한 재결정화 후 향상되었으며, double layer capacitance 또한 높아진 것을 알 수 있다.

[0051] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

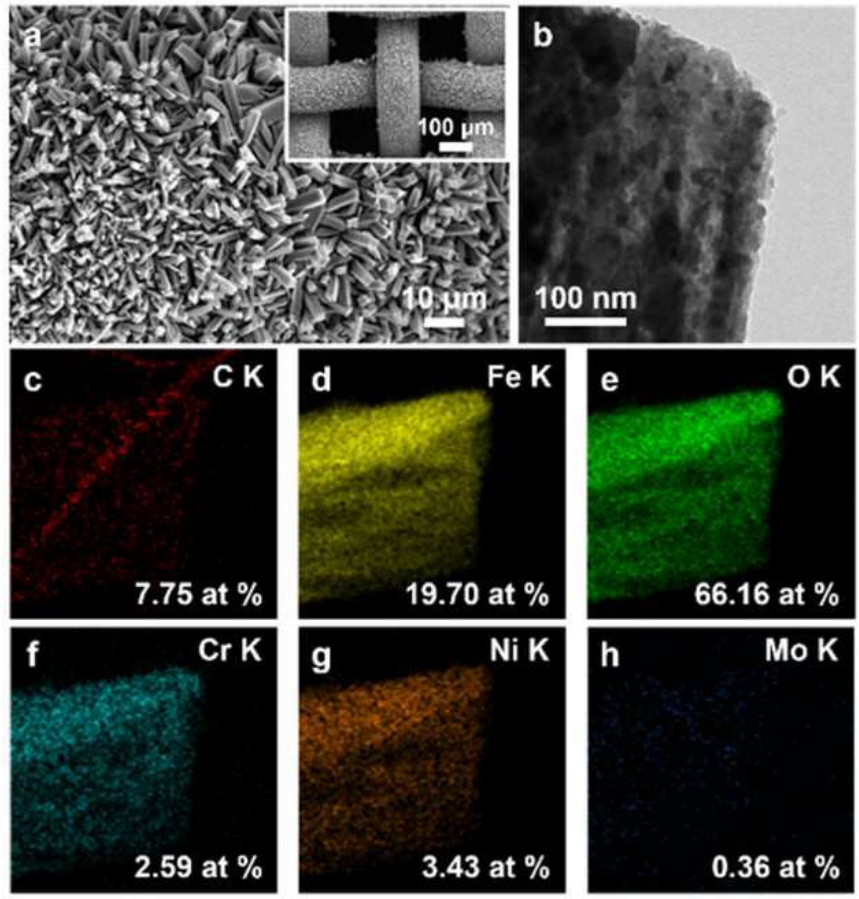
[0052] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

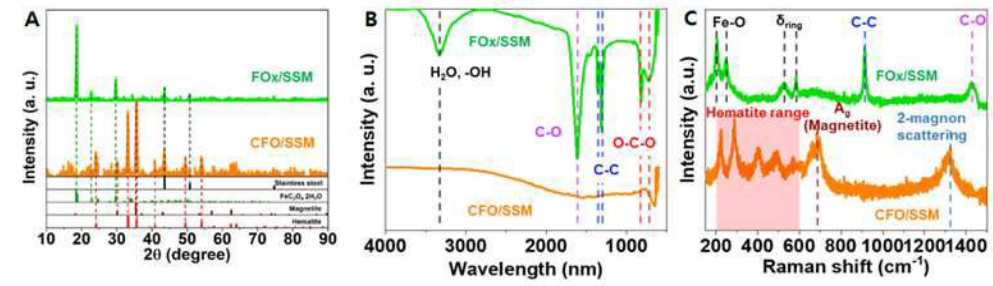
도면1



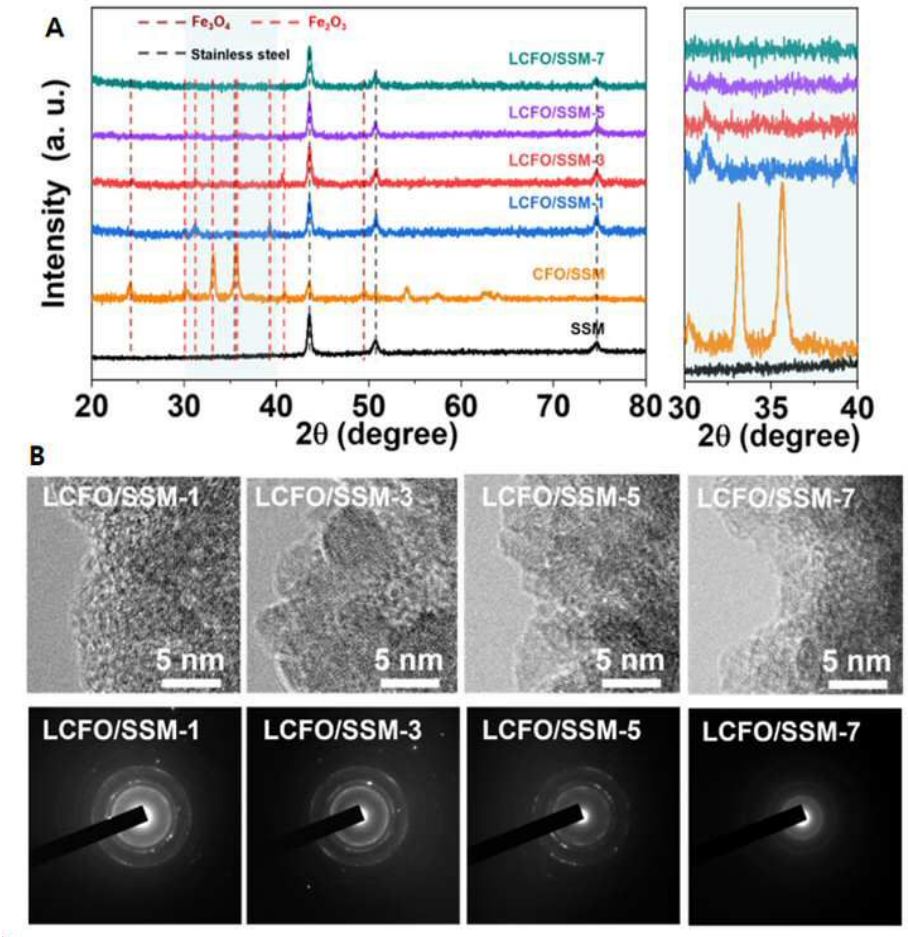
도면2


a
100 μm
10 μm
b
100 nm
c C K
7.75 at %
d Fe K
19.70 at %
e O K
66.16 at %
f Cr K
2.59 at %
g Ni K
3.43 at %
h Mo K
0.36 at %

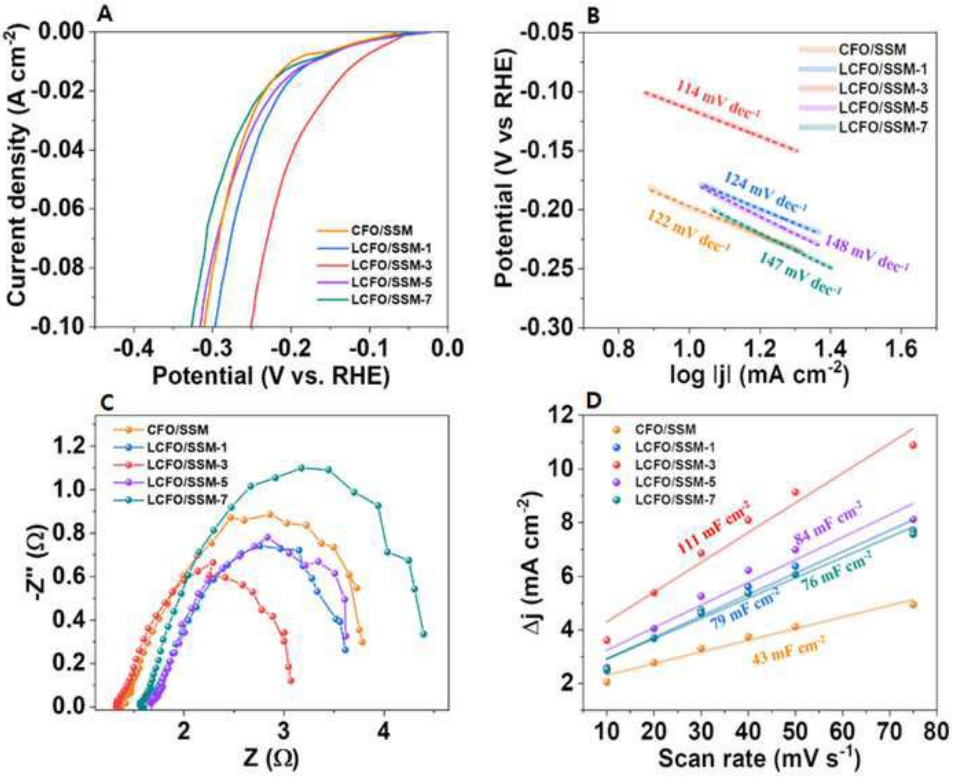
도면3


A
FOx/SSM
CFO/SSM
Intensity (a. u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ (degree)
B
FOx/SSM
H2O, -OH
C-O
O-C-O
C-C
CFO/SSM
Intensity (a. u.)
4000 3000 2000 1000
Wavelength (nm)
C
Fe-O
δring
C-C
C-O
FOx/SSM
Hematite range
A1g
(Magnetite)
2-magnon scattering
CFO/SSM
Intensity (a.u.)
200 400 600 800 1000 1200 1400
Raman shift (cm-1)

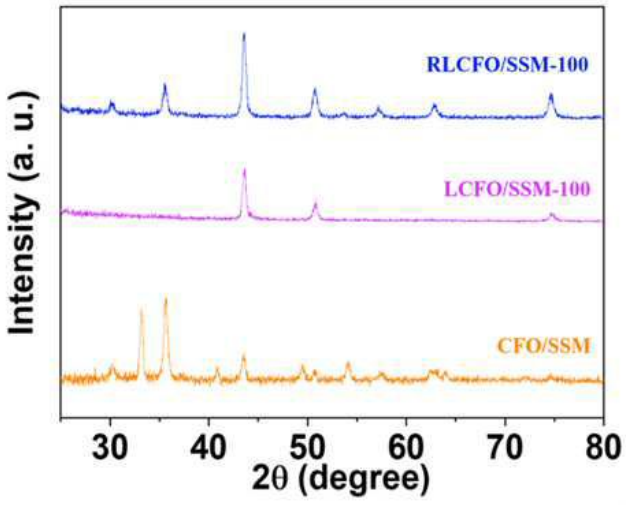
도면4


A
Fe3O4
Fe2O3
Stainless steel
LCFO/SSM-7
LCFO/SSM-5
LCFO/SSM-3
LCFO/SSM-1
CFO/SSM
SSM
Intensity (a. u.)
20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)
30 35 40
2θ (degree)
B
LCFO/SSM-1
LCFO/SSM-3
LCFO/SSM-5
LCFO/SSM-7
5 nm
5 nm
5 nm
5 nm
LCFO/SSM-1
LCFO/SSM-3
LCFO/SSM-5
LCFO/SSM-7

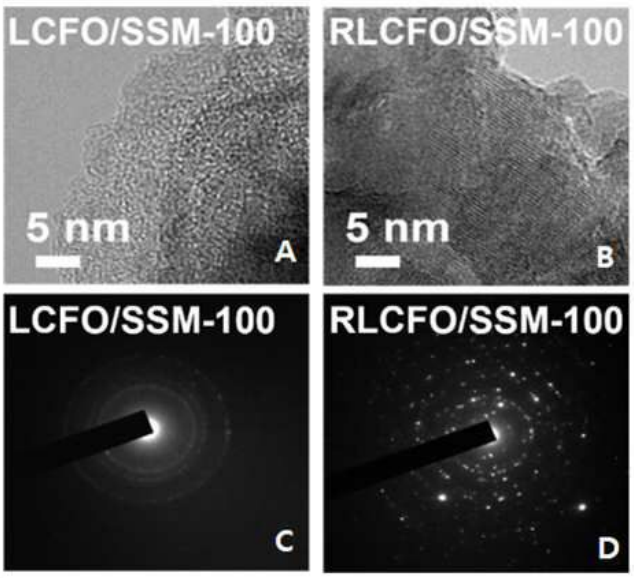
도면5


A
Current density (A cm-2)
Potential (V vs. RHE)
CFO/SSM
LCFO/SSM-1
LCFO/SSM-3
LCFO/SSM-5
LCFO/SSM-7
B
Potential (V vs RHE)
log |j| (mA cm-2)
114 mV dec-1
124 mV dec-1
122 mV dec-1
148 mV dec-1
147 mV dec-1
C
-Z'' (Ω)
Z (Ω)
D
Δj (mA cm-2)
Scan rate (mV s-1)
111 mF cm-2
84 mF cm-2
79 mF cm-2
76 mF cm-2
43 mF cm-2

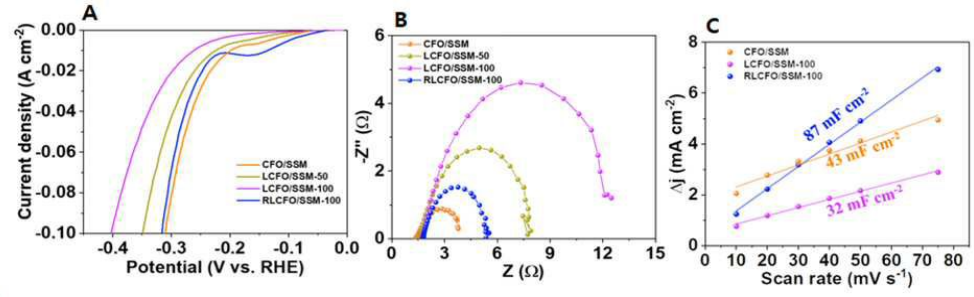
도면6


RLCFO/SSM-100
LCFO/SSM-100
CFO/SSM
Intensity (a. u.)
2θ (degree)

도면7


LCFO/SSM-100
5 nm
A
RLCFO/SSM-100
5 nm
B
LCFO/SSM-100
C
RLCFO/SSM-100
D

도면8


A
Current density (A cm-2)
0.00
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
-0.10
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Potential (V vs. RHE)
CFO/SSM
LCFO/SSM-50
LCFO/SSM-100
RLCFO/SSM-100
B
-Z'' (Ω)
6
4
2
0
0
3
6
9
12
15
Z (Ω)
CFO/SSM
LCFO/SSM-50
LCFO/SSM-100
RLCFO/SSM-100
C
Δj (mA cm-2)
8
6
4
2
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Scan rate (mV s-1)
87 mF cm-2
43 mF cm-2
32 mF cm-2
CFO/SSM
LCFO/SSM-100
RLCFO/SSM-100