(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0017573
(43) 공개일자 2019년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 23/83* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01) *C25B 9/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0102613
(22) 출원일자 2017년08월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 277, 104동 502호
이규환
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 219, 112동 1006호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **물분해 장치**

(57) 요 약

본 명세서는 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 산소발생전극은 Cu 산화물; Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자를 포함하며, 상기 수소발생전극은 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속 입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 것인 물분해 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/83 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/03 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 9/08 (2013.01)

(72) 발명자
장명제
충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1, 101동 102호
원미소
인천광역시 계양구 봉오대로640번길 4-1, 다동 301호
박유세
부산광역시 사상구 대동로64번길 25, 102동 909호
이주열
경상남도 김해시 장유로288번길 15, 104동 1102호
홍기현
경기도 부천시 경인로412번길 21, C동 201호
임재홍
경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86, 108동 201호
임동찬
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259, 309동 1701호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20143010031770
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 연료 독립형 3kW급 연료전지 백업전원 개발 및 실증(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 현대제철(주)
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고,

상기 산소발생전극은 Cu 산화물; Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자를 포함하며,

상기 수소발생전극은 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속 입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 것인 물분해 장치.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는 1:0.5 이상 1:3.6 이하인 것인 물분해 장치.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석결과, 18.85°, 36.44°, 37.64°, 44.96°, 54.77°, 59.13°, 65.08°, 77.20° 및 79.02° 의 2Θ 값에서, 각각 [1 1 1], [3 1 1], [2 2 2], [4 0 0], [4 2 2], [5 1 1], [4 4 0], [5 3 3] 및 [6 2 2] 방향의 피크를 나타내는 것인 물분해 장치.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석 결과, 35.5° 및 38.7° 의 2Θ 값에서, 각각 [-1 1 1] 및 [1 1 1] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것인 물분해 장치.

청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석 결과, 18.85° 의 2Θ 값에서, [0 1 3] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것인 물분해 장치.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 제1 복합금속산화물입자는,

수계 용매, Cu 전구체, 및 Co 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 형성하는 단계;

pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;

상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 및

진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 100 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하는 제조방법에 따라 제조된 것인 물분해 장치.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 제2 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 상에 구비되고,

상기 Ni 함유 금속 입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 또는 상기 제2 복합금속산화물입자의 표면 상에 구비되는 것인 물분해 장치.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 Ni 함유 금속 입자의 입자 크기는 1nm 이상 20nm 이하인 것인 물분해 장치.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 XRD 분석 결과, 76.43° 의 2Θ 값에서 (220) 결정면의 피크를 가지는 것인 물분해 장치.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 제2 복합금속산화물입자의 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 30중량% 이하인 것인 물분해 장치.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 Ni 함유 금속 입자의 함량은 상기 복합 금속 산화물 입자에 대하여 5중량% 이상 50중량% 이하인 것인 물분해 장치.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는,

탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계;

염기성 분위기에서 상기 제2 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;

상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계;

진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계;

상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제3 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 제3 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및

상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하는 제조방법에 따라 제조된 것인 물분해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물분해 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 기반 에너지 저장 장치 사용에 의해 야기되는 지구 온난화의 가속화로 인하여 신 재생 에너지에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 물의 전기 분해를 이용하여 수소를 전기화학적으로 생산하는 방법이 광범위하게 연구되어 왔고, 여기서 생산된 수소는 연료 전지나 직접 연소 기관 등에 사용될 수 있다.

[0003] 전기화학적 물분해는 두 가지 독특한 반응들에서 발생한다. 이는 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction; HER)과 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction; OER)이다.

[0004] 물분해에서의 촉매 성능은 수소 발생과 산소 발생의 두 관점에서 평가해야 하는데, 수소 발생 반응(HER) 측면에서는 Pt가 가장 효과적이다. 산소 발생 반응(OER)의 측면에서 Pt 자체의 성능은 크게 우월하지 않으며 금속 산화물인 IrO_2나 RuO_2가 높은 성능을 보인다.

[0005] 산소 생성은 우주선 및 잠수함 안과 같이 산소에 대한 수요가 있는 어디든지 유용하다. 나아가, 상기 OER은 보통 알칼리성 매체 내 Ni 기반 촉매들과 함께 수행된다. 그러나, 그것들은 Ru 및 Ir 기반 촉매들보다 더 높은 과전압을 필요로 한다. 반면에, 상기 Ru 및 Ir 기반 촉매들은 값비싸고, 알칼리성 매체 내에서 장기적 안정성이 부족한 약점을 가진다.

[0006] 또한, HER 측면에서 물 전기 분해는 가장 간단하면서도 신뢰성이 높고, 대량 생산이 용이하며, 고순도의 수소를 얻을 수 있다. 고순도의 수소는 연료전지기기 작동 시 내구성을 증가시키고, 환경 오염 물질을 발생시키지 않는다. 다만, 물 전기분해에 의한 수소 생산의 경우 전력을 소모하기 때문에, 실용화되기 어려운 단점을 가지고 있다.

[0007] 그러므로, OER 및 HER에서 효과적인 촉매를 포함하는 물전해 장치의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개공보 10-2015-0101776 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 복합 금속 산화물을 포함하는 물전해 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시상태는, 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 산소발생전극은 Cu 산화물; Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자를 포함하며, 상기 수소발생전극은 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속 입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 것인 물분해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 물분해 장치는 간단한 공정을 통하여 높은 촉매 활성을 가지는 제1 복합금속산화물입자 및 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 각각 산소발생전극 및 수소발생전극으로 포함함으로써, 수소발생 반응 및 산소 발생 반응의 수율을 높일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 참고예 1, 참고예 2 및 실시예 1의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 2a 및 도 2b는 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 4a 및 도 4b는 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 5a 및 도 5b는 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 6a, 도 6b 및 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 8는 참고예 1, 참고예 2 및 실시예 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1, 실시예 10 및 비교예 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 14a 및 도 14b는 비교예 1의 투과전자현미경(TEM) 화상을 나타낸 것이다.

도 15a 및 도 15b는 실시예 1의 투과전자현미경(TEM) 화상을 나타낸 것이다.

도 16은 실시예 1의 에너지분산형 분광법(EDS)에 따른 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 17a는 실시예 13을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

도 17b는 실시예 13의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 17c는 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 17d는 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 Cu의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 17e는 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 Co의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 18a는 실시예 14를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

도 18b는 실시예 14의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 19a는 실시예 15를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

도 19b는 실시예 15의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 20a는 실시예 16을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

도 20b는 실시예 16의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 21은 비교예 2 및 실시예 16의 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 비교한 것이다.

도 22a는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 12 내지 실시예 16 및 참고예 3의 XPS분석 결과를 나타낸 것이다.

도 22b는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 12 내지 실시예 16 및 참고예 3의 표면에서의 Cu 및 Co의 원자수의 비를 비교한 것이다.

도 23은 실시예 17에 인가되는 전류와 수소 생성 속도의 관계를 나타낸 것이다.

도 24는 실시예 17에 순환되는 전해액의 온도와 실시예 17에 인가되는 전류의 관계를 나타낸 것이다.

도 25는 실시예 17에 인가되는 전압에 따른 전류의 관계를 나타낸 것이다.

도 26은 실시예 17에 순환되는 전해액의 펌프 동력과 전해액의 순환 유량의 관계를 나타낸 것이다.

도 27은 실시예 17에 순환되는 전해액의 펌프 동력과 실시예 17에 인가되는 전류의 관계를 나타낸 것이다.

도 28은 실시예 17에 인가되는 체결압과 전류의 관계를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 명세서에서 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.

[0014] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명의 일 실시상태는, 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하고, 상기 산소발생전극은 Cu 산화물; Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자를 포함하며, 상기 수소발생전극은 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속 입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 것인 물분해 장치를 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치는 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 물분해 장치는 산소발생전극, 분리막 및 수소발생전극을 포함하는 반응조를 포함할 수 있고, 상기 산소발생전극 및 수소발생전극 사이에 분리막이 구비된 형태일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 물분해 장치는 상기 산소발생전극 및 수소발생전극 각각에 전압인가장치가 전기적으로 연결된 형태일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치는 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 산소기체(O_2)와 수소기체(H_2)를 발생시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 물분해 장치에 전압을 인가하여 하기 화학반응식과 같이 물의 전기분해 반응을 유도할 수 있다.

[0019] $2H_2O(\ell) + \text{전기} \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산소발생전극은 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 산소기체를 발생시킬 수 있다.

[0021] $2H_2O(\ell) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$

[0022] 또한, 상기 산소발생전극은 상기 제1 복합금속산화물입자를 상기 반응의 촉매로 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산소발생전극은 하기와 같은 화학반응식과 같이 물을 전기분해하여 수소기체를 발생시킬 수 있다.

[0024] $4H_2O(\ell) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g) + 4OH^-$

[0025] 또한, 상기 수소발생전극은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 상기 반응의 촉매로 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막은 다공성 고분자막 및 알칼리성 이온교환수지 고분자막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치는 전해액을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 물분해 장치는 전해액, 수소발생전극, 분리막 및 산소발생전극을 포함하는 반응조를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 물분해 장치는 전해액이 담긴 반응조내에 상기 수소발생전극 및 상기 산소발생전극이 구비되고, 상기 수소발생전극 및 상기 산소발생전극 사이에 분리막이 구비된 형태일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해액은 상기 물분해 장치에 순환식으로 공급될 수 있다. 구체적으로 상기 물분해 장치에 상기 전해액을 일정한 유량으로 공급 및 배출함으로써, 일정 양의 전해액이 상기 반응조 내에 채워지고 유지되는 형태일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해액은 KOH 수용액, NaOH 수용액, LiOH 수용액, K_2CO_3 수용액 또는 $KHCO_2$ 수용액 등의 염기성 용액을 포함할 수 있으나, 그 종류가 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치는 상기 제1 복합금속산화물입자 및 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함함으로써, 수소 기체 및 산소 기체의 발생 효율을 높일 수 있다.

[0032] 이하, 제1 복합금속산화물입자에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는 Cu 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 제1 복합금속산화물입자는 Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 제1 복합금속산화물입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다.

[0035] 본 명세서에서, Cu-Co 산화물은 Cu 및 Co의 산화물을 의미하며, 구체적으로, Cu, Co 및 O가 화학적으로 결합한 물질을 의미한다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는 1:0.5 이상 1:3.6 이하일 수 있다. 상기 범위의 Cu와 Co를 포함하는 제1 복합금속산화물입자는, Cu 산화물만 포함하는 금속 산화물 입자, Co 산화물만 포함하는 금속 산화물 입자 또는 Cu-Co 산화물만 포함하는 금속 산화물 입자에 비하여, 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자 내의 Cu 및 Co의 원자 수의 비를 의미할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는, 상기 제1 복합금속산화물입자의 표면에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비를 의미할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시 상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는, 상기 제1 복합금속산화물입자 표면의 XPS분석을 통하여 측정된 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석결과, 18.85° , 36.44° , 37.64° , 44.96° , 54.77° , 59.13° , 65.08° , 77.20° 및 79.02° 의 2Θ 값에서, 각각 [1 1 1], [3 1 1], [2 2 2], [4 0 0], [4 2 2], [5 1 1], [4 4 0], [5 3 3] 및 [6 2 2] 방향의 피크를 나타낼 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석 결과, 35.5° 및 38.7° 의 2Θ 값에서, 각각 [-1 1 1] 및 [1 1 1] 방향의 피크를 추가적으로 나타낼 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는, XRD 분석 결과, 18.85° 의 2Θ 값에서, [0 1 3] 방향의 피크를 추가적으로 나타낼 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Co의 $2p_{3/2}$ 오비탈이 781eV 내지 782eV 및 779eV 내지 780eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고, 상기 781eV 내지 782eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 779eV 내지 780eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.25 이상 1.30 이하일 수 있다. 상기 면적의 비의 범위에서, 상기 제1 복합금속산화물입자는 Co^{2+} 및 Co^{3+}의 양이온을 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Cu의 $2p_{3/2}$ 오비탈이 932eV 내지 933eV 및 934eV 내지 935eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고, 상기 932eV 내지 933eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 934eV 내지 935eV 의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.20 이상 1.25 이하일 수 있다. 상기 범위의 피크의 면적 비에서, 상기 제1 복합금속산화물입자는 Cu^{+} 및 Cu^{2+}의 양이온을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적은, 입자 표면의 특정 원소의 특정 오비탈에 대한 XPS 분석 결과에 따라 도시되는 결합 에너지 대비 신호 세기의 강도를 도시한 곡선에서, 특정 피크가 존재하는 영역의 곡선 아래의 면적을 의미할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는 수계 용매, Cu 전구체, 및 Co 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계; pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계; 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 및 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 100 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하는 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

[0048] 이하에서는 상기 제1 복합금속산화물입자의 제조방법의 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0050] **[제1 복합금속산화물입자의 제조방법]**

[0052] **제1 전구체 용액을 형성하는 단계**

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자의 제조방법은, 수계 용매, Cu 전구체, 및 Co 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 상기 제1 전구체 용액을 형성하는 단계는 수계 용매, Cu 전구체, 및 Co 전구체를 포함하여 전구체 용액을 형성하는 것일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수계 용매는 물을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 수계 용매는 물 또는 물과 탄소수 1 내지 6의 알코올의 혼합물일 수 있고, 더욱 구체적으로 물일 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 환경오염의 위험성이 큰 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 이용하여 환경오염이 거의 없는 장점이 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 함량은 각각 0.1 mM 이상 10 M 이하일 수 있다.

[0058] 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 함량이 각각 상기 함량 범위 내인 경우, 제1 복합금속산화물입자의 입경이 작게 형성될 수 있고, 제1 복합금속산화물입자 간의 뭉침 현상이 줄어들 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체의 몰비는 0.9:1 내지 1:0.9 일 수 있다. 구체적으로, 상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체의 몰비는 1:1 일 수 있다.

[0060] 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 몰비가 상기 범위 내인 경우, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제1 복합금속산화물입자가 형성될 수 있다. 제1 복합금속산화물입자가 단일 성분으로 이루어진 경우에 비하여, 상기와 같이 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 형태인 경우, 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체는 Cu의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0062] 본 발명의 다른 실시상태에 따르면, 상기 Co 전구체는 Co의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0063] 상기 할로겐화물은 염화물(Chloride), 브롬화물(Bomide) 또는 요오드화물(Iodide)일 수 있다.

[0064] 상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체는 각각 Cu의 금속염 및 Co의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체는 각각 Cu의 금속염 및 Co의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨가된 것일 수 있다. 또한, 상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0066] **침전 입자를 얻는 단계**

[0067] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자의 제조방법은, pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 상기 침전 입자를 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 것일 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 11 이하의 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 침전 입자를 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 10 이하의 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0070] 상기 공침시 pH 조절을 통하여 침전되는 Cu 수산화물과 Co 수산화물의 양을 조절할 수 있으며, 나아가 침전된

Cu 및 Co 입자의 열처리 온도를 조절하여 제1 복합금속산화물입자의 조성을 조절할 수 있다.

[0071] 상기 공침시의 pH가 12를 초과하는 경우, 최종 생성되는 제1 복합금속산화물입자의 조성이 단일 성분의 산화물로 되는 문제가 발생할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기로 조절하기 위하여, 상기 제1 전구체 용액에 염기 용액을 첨가하여 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기 용액은 암모니아수와 같은 NH_4^+를 포함하는 염기 용액일 수 있다. 또한, 상기 염기 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($Ba(OH)_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 또는 수산화리튬(LiOH)이 적용될 수 있다.

[0073] 상기 공침을 통한 침전 입자의 형성을 통하여, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 제1 복합금속산화물입자를 얻을 수 있다.

[0074] 상기 공침은 단순한 합성 공정으로서, 저렴하게 대량생산을 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 공침법을 이용한 상기 제조방법은 상용화에 큰 장점을 가지고 있다.

[0076] **침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계**

[0077] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자의 제조방법은 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 상기 침전 입자를 건조하는 단계는 진공 동결 건조를 이용하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -60 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -65 ℃ 이하 또는 3 mTorr 이하의 압력 및 -75 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 12시간 이하 또는 24시간 이하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0080] 상기 진공 동결 건조를 통하여, 상기 침전 입자 간의 뭉침 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 높은 표면적을 가지는 제1 복합금속산화물입자를 얻을 수 있다. 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 경우, 침전 입자 간의 뭉침 현상이 발생하게 된다. 또한, 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 건조 후 이를 분쇄하더라도, 상기 진공 동결 건조를 통하여 얻어지는 입자에 비하여 낮은 표면적을 가지게 되어 촉매 활성이 저하되는 문제점이 있다.

[0082] **침전 입자를 열처리하는 단계**

[0083] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자의 제조방법은 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 100℃ 이상 700℃ 이하의 온도에서 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0084] 본 발명에 따른 상기 침전 입자를 열처리하는 단계는, 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 100 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 산화시키는 것일 수 있다.

[0085] 상기 열처리하는 단계는 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자의 산화를 유도하기 위한 것으로서 열처리를 통하여 입자의 산화를 유도하는 것일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 100 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 150 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 또는 200 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 150 ℃ 이상 500 ℃ 이하, 또는 200 ℃ 이상 500 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 8 이상 9.5 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 200℃ 이상 500℃ 이하이고, 상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 9.5 초과 11 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 300℃ 이상 500℃ 이하일 수 있다. 상기의 열처리 조건에서 보다 높은 전류 밀도를 갖는 제1 복합금속산화물입자를 제조할 수 있다.

[0088] 상기 열처리 단계의 온도가 100 ℃ 미만인 경우, 수산화물 상태의 침전 입자가 원활하게 복합 산화물로 형성되

지 않을 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는 산소 발생 촉매 활성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 복합금속산화물입자는 산소 발생 장치의 OER 촉매로 적용할 수 있으며, 우수한 촉매 활성을 발휘할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 제1 복합금속산화물입자는 산소 환원 촉매 활성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 복합금속산화물입자는 연료전지의 산소 환원 전극의 전극 촉매로 적용할 수 있으며, 기존의 Pt 촉매를 대체하여 우수한 촉매활성을 발휘할 수 있다. Pt가 산소 환원 반응(ORR)의 촉매로서 일차적으로 고려될 수는 있으나, Pt는 안정성이 우수하지 못하고, Pt는 연료전지에 도입되자마자 즉각적으로 촉매활성이 떨어지는 문제가 발생하며, 응집 현상 및 일산화탄소의 피독 현상에 의하여 촉매 활성이 떨어지는 문제가 있다. 이와 같은 상기 ORR 촉매로서의 Pt 촉매를 대체하여 상기 제1 복합금속산화물입자를 도입하는 경우, 우수한 내구성 및 성능을 발휘할 수 있다.

[0091] 상기 산소 발생 촉매 또는 상기 산소 환원 촉매는 상기 제1 복합금속산화물입자가 담체에 담지된 형태일 수 있다. 상기 담체는 당업계에서 일반적으로 사용되는 담체가 사용될 수 있으며, 구체적으로 탄소 기반의 담체일 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 복합금속산화물입자는 산화전극촉매로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 복합금속산화물입자는 물분해 장치의 산화전극촉매, 양극촉매 또는 산소발생전극촉매로 사용될 수 있다.

[0094] 이하, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0096] 본 발명의 다른 실시상태는, 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공한다.

[0097] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 상에 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 또는 상기 제2 복합금속산화물입자의 표면 상에 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 탄소 함유 지지체의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다. 또한, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 제2 복합금속산화물입자 내의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다.

[0099] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 X선 회절(XRD) 분석 결과, 76.43° 의 2Θ 회절각 값에서 (220) 결정면의 피크를 가질 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 복합금속산화물입자의 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 30중량% 이하, 5중량% 이상 30중량% 이하, 1중량% 이상 25중량% 이하, 또는 5중량% 이상 25중량% 이하일 수 있다.

[0101] 상기 제2 복합금속산화물입자의 함량 범위에서, 수소발생반응의 효율을 높일 수 있다. 구체적으로, 상기 함량 범위에서, 상기 제2 복합금속산화물입자가 수소발생반응의 조촉매 역할을 충분히 수행함으로써, 적절한 양의 상기 Ni 함유 금속입자가 상기 탄소 함유 지지체에 충분히 담지될 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자의 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 5중량% 이상 50중량% 이하일 수 있고. 구체적으로 10중량% 이상 50중량% 이하, 5중량% 이상 40중량% 이하, 또는 10중량% 이상 40중량% 이하일 수 있다.

[0103] 상기 Ni 함유 금속입자의 함량 범위에서, 수소발생반응의 효율을 높일 수 있다. 구체적으로, 상기 Ni 함유 금속입자의 함량 범위에서 충분한 양의 상기 Ni 함유 금속입자가 상기 탄소 함유 지지체 상에 적절한 크기로 담지될 수 있고, 수소발생반응의 주촉매 역할을 수행하는 상기 Ni 함유 금속입자의 표면적이 최대화될 수 있으므로, 수소발생반응의 효율이 최대화 될 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 복합금속산화물입자 및 상기 Ni 함유 금속입자의 함량은, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 TEM-EDS(Transmission Electromicroscope-Energy Dispersive Specroscope) 분석을 통하여 측정된 것일 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체가 환원전극 촉매로 사용될 경우 환원 전극에서의 환원 반응을 촉진시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 물분해 장치의 환원전극 촉매로 사용될 경우, 상기 물분해 장치의 환원전극에서 일어나는 수소발생반응의 효율을 증가시킬 수 있다.

[0106] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 1nm 이상 20nm 이하일 수 있고, 구체적으로 1nm 이상 15nm 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 1nm 이상 10nm 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 1nm 이상 5nm 이하일 수 있다. 상기 범위 내에서, 상기 Ni 함유 금속입자의 표면적이 최대화되어, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0107] 본 명세서에서, 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이를 의미할 수 있다. 또한 상기 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이의 평균 길이를 의미할 수 있다.

[0108] 본 명세서에서, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 상기 복합금속산화물-금속입자 복합체의 X선 회절 분석을 통하여 측정된 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 평균 길이를 의미할 수 있다. 또한, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 상기 복합금속산화물-금속입자 복합체의 투과전자현미경 화상을 분석하여 측정된 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 평균 길이를 의미할 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 탄소 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 50중량% 이상 65중량%일 수 있고, 또한 75원자% 이상 85원자% 이하일 수 있다.

[0110] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 산소 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 5중량% 이상 15중량% 이하일 수 있고, 또한 5원자% 이상 15원자% 이하일 수 있다.

[0111] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 Ni 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 15중량% 이상 30중량% 이하일 수 있고, 또한 1원자% 이상 10원자% 이하일 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 La 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있고, 또한 0.1원자% 이상 1원자% 이하일 수 있다.

[0113] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 Ce 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있고, 또한 0.1원자% 이상 1원자% 이하일 수 있다.

[0114] 본 명세서에서 원자%는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 전체에 대한 해당 원소의 원자수의 백분율을 의미할 수 있다.

[0116] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계; 염기성 분위기에서 상기 제2 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계; 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계; 상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제3 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 제3 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

[0118] 이하에서는 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법의 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0120] **[복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법]**

[0122] **제2 전구체 용액을 준비하는 단계**

[0123] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은, 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0124] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 함유 지지체는 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 활성탄, 탄소나노튜브, 금속 탄화물(Carbide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 탄소 함유 지지체는 높은 비표면적을 가지므로, 다양한 종류의 입자가 상기 탄소 함유 지지체 상에 구비될 수 있다.

[0125] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 함유 지지체는 금속 산화물(Oxide), 금속 질화물(Nitride) 및 금속 붕소화물(Boride)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0126] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수계 용매는 물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 수계 용매는 물 또는 물과 탄소수 1 내지 6의 알코올의 혼합물일 수 있고, 더욱 구체적으로 탈이온수(Deionized Water)일 수 있다.

[0127] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제조방법은 환경오염의 위험성이 큰 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 사용하여 환경오염이 거의 없는 장점이 있다.

[0128] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여, 10중량부 이상 100중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 10중량부 이상 60중량부 이하, 20중량부 이상 100중량부 이하, 또는 20중량부 이상 60중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 30중량부 이상 60중량부 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 40중량부 이상 55중량부 이하일 수 있다.

[0129] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ce 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여 5중량부 이상 95중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 5중량부 이상 60중량부 이하, 20중량부 이상 95중량부 이하, 또는 20중량부 이상 60중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 30중량부 이상 60중량부 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 40중량부 이상 55중량부 이하일 수 있다.

[0130] 상기 La 전구체 및 Ce전구체의 함량 범위에서 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 수소발생반응의 촉매로 사용될 경우, 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0131] 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 상기 제2 복합금속산화물입자는 수소발생반응의 조촉매로, 상기 금속입자는 주촉매로 작용할 수 있고, 상기 제2 복합금속산화물입자는 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내에서 상기 금속입자의 크기를 감소시킬 수 있으며, 상기 금속입자의 크기가 감소함에 따라 주촉매인 상기 금속입자의 표면적이 증가할 수 있고, 상기 금속입자의 표면적이 증가함에 따라 상기 수소발생반응의 효율이 최대화될 수 있다.

[0132] 그러므로, 상기 복합체 제조과정에서 La 전구체 및 Ce 전구체 함량을 상기 범위로 조절하여야, 금속입자의 크기를 최소화할 수 있고, 이에 따라 금속입자의 표면적이 증가하게 되며, 이에 따라 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 촉매 효율을 최대화할 수 있다.

[0133] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체는 La의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0134] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ce 전구체는 Ce의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0135] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 할로겐화물은 염화물(Chloride), 브롬화물(Bromide) 또는 요오드화물(Iodide)일 수 있다.

[0136] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 각각 La의 금속염 및 Ce의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 각각 La의 금속염 및 Ce의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨

가된 것일 수 있다. 또한, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0137] 구체적으로, 상기 La 전구체는 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $LaCl_3$, $LaBr_3$, LaI_3, $La(OH)_3$, $La_2(SO_4)_3$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 또는 $LaBr_3 \cdot H_2O$ 일 수 있고, 상기 Ce 전구체는 $Ce(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $CeCl_3$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $CeBr_3$, $CeBr_3 \cdot 7H_2O$, CeI_3, $Ce(OH)_4$ 또는 $Ce(SO_4)_2$ 일 수 있으나, 상기 종류에 제한되는 것은 아니다.

[0139] **침전 입자를 얻는 단계**

[0140] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 염기성 분위기에서 상기 제2 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0141] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 공침시 염기성 환경을 조성하여, 침전되는 La 수산화물과 Ce 수산화물의 양을 조절할 수 있으며, 나아가 침전된 La 및 Ce 입자의 열처리 온도를 조절하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 조성을 조절할 수 있다.

[0142] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 염기성 분위기를 조성하기 위하여, 상기 전구체 용액에 염기 용액을 첨가할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기 용액은 암모니아수와 같은 NH_4^+를 포함하는 염기 용액일 수 있다. 또한, 상기 염기 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($Ba(OH)_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 또는 수산화리튬(LiOH)이 적용될 수 있다.

[0143] 상기 공침을 통한 침전 입자의 형성을 통하여, La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 제2 복합금속산화물입자를 제조할 수 있다.

[0144] 상기 공침은 단순한 합성 공정으로서, 저렴하게 대량생산을 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 공침법을 이용한 상기 제조방법은 상용화에 큰 장점을 가지고 있다.

[0145] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 형성하는 단계는 상기 제2 전구체 용액을 3시간 이상 5시간 이하의 시간동안 혼합하여 수행될 수 있다. 상기 범위의 시간에서 혼합하여, 탄소 함유 지지체, La 전구체 및 Ce 전구체가 상기 수계 용매에 균일하게 용해될 수 있다. 혼합 시간이 3시간 미만일 경우, 용액 내의 용질이 균일하게 혼합되지 못할 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 형성하는 단계는 상기 침전된 입자를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 침전된 입자를 세척함으로써, 침전 과정에서 생긴 불순물을 제거할 수 있다.

[0148] **침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계**

[0149] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자의 제조방법은 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0150] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -60 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -65 ℃ 이하 또는 3 mTorr 이하의 압력 및 -75 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0151] 상기 진공 동결 건조를 통하여, 상기 침전 입자 간의 뭉침 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 높은 표면적을 가지는 제2 복합금속산화물입자를 얻을 수 있다. 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 경우, 침전 입자 간의 뭉침 현상이 발생하게 된다. 또한, 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 건조 후 이를 분쇄하더라도, 상기 진공 동결 건조를 통하여 얻어지는 입자에 비하여 낮은 표면적을 가지게 되어 촉매 활성이 저하되는 문제점이 있다.

[0153] **제1 중간 생성물을 얻는 단계**

[0154] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 진공 동결 건조 후의

상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0155] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물을 얻는 단계에서의 열처리는 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자의 산화를 유도할 수 있다.

[0156] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물을 얻는 단계에서의 열처리는 100℃ 이상 500℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 구체적으로, 150℃ 이상 500℃ 이하, 100℃ 이상 450℃ 이하, 또는 150℃ 이상 450℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 200℃ 이상 450℃ 이하, 150℃ 이상 400℃ 이하, 또는 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0157] 상기 범위에서 열처리가 수행될 경우, 상기 탄소 함유 지지체 상에 충분한 양의 상기 복합금속산화물입자가 함침될 수 있고, La 산화물, Ce 산화물, La-Ce 복합 산화물 및 공기에 포함되는 산소와 상기 탄소 함유 지지체 내의 탄소의 반응에 의한 이산화탄소(CO_2) 발생을 방지할 수 있다.

[0158] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물은 La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 제2 복합금속산화물입자가 상기 탄소 함유 지지체의 표면상에 구비된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 복합금속산화물입자는 La 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 제2 복합금속산화물입자는 La 산화물 및 Ce 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 제2 복합금속산화물입자는 Ce 산화물 및 La-Ce 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 제2 복합금속산화물입자는 La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 것일 수 있다.

[0159] 상기 La-Ce 복합 산화물은 La 및 Ce의 산화물을 의미하며, 구체적으로 La, Ce 및 O가 화학적으로 결합한 물질을 의미한다.

[0161] **제3 전구체 용액을 준비하는 단계**

[0162] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제3 전구체 용액을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0163] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수계 용매는 상기 제1 전구체 용액을 준비하는 단계에서 설명한 수계 용매와 같다.

[0164] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 전구체는 Ni의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물일 수 있다.

[0165] 상기 할로겐화물은 상기 언급한 바와 같은 종류의 할로겐화물 일 수 있다.

[0166] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 전구체의 함량은 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 50중량부 이상 350중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 120중량부 이상 350중량부 이하, 50중량부 이상 300중량부 이하 또는 120중량부 이상 300중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 210중량부 이상 300중량부 이하, 120중량부 이상 250중량부 이하, 또는 210중량부 이상 250중량부 이하일 수 있다.

[0167] 상기 Ni 전구체의 함량 범위에서 수소발생반응의 반응효율을 최대화할 수 있다. 구체적으로 상기 Ni 전구체 함량 범위에서 표면적을 최대로 할 수 있는 Ni 함유 금속입자의 크기 범위를 얻을 수 있다.

[0168] 상기 Ni 전구체는 Ni의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 Ni 전구체는 Ni의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨가된 것일 수 있다. 나아가, 상기 Ni 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0169] 구체적으로, 상기 Ni 전구체는 $Ni(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $NiCl_2$ 및 이들의 수화물, $NiBr_2$, $NiBr_2$ 및 이들의 수화물, NiI_2, NiI_2 및 이들의 수화물, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ 및 이들의 수화물, $NiSO_4$ 또는 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 일 수 있으나, 그 종류가 제한되는 것은 아니다.

[0170] 본 명세서에서, 수화물은 물(H_2O)이 다른 화합물에 결합되어 있는 화합물을 의미할 수 있다.

[0172] **제3 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계**

[0173] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제3 전구체 용

액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0174] 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 제2 중간 생성물을 얻는 단계는 열풍 건조 또는 오븐 건조를 통하여 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 중간 생성물을 얻는 단계는 상기 제3 전구체 용액의 오븐 건조를 통하여 수행되는 것일 수 있다.

[0175] 상기 제3 전구체 용액을 건조함으로써 상기 Ni 전구체간의 응집을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 작은 크기의 상기 Ni 함유 금속입자를 얻을 수 있다.

[0177] **복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계**

[0178] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0179] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리를 통하여, 상기 건조 후의 상기 제2 중간 생성물에 포함된 상기 Ni 전구체를 환원시킴으로써, 상기 제1 중간 생성물의 표면상에 Ni 함유 금속입자를 구비하는 것일 수 있다.

[0180] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계에서의 열처리는 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 구체적으로, 200℃ 이상 350℃ 이하, 250℃ 이상 400℃ 이하, 또는 250℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로, 250℃ 이상 325℃ 이하, 275℃ 이상 350℃ 이하, 또는 275℃ 이상 325℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0181] 상기 온도 범위에서 제2 중간 생성물을 열처리하는 경우, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 이용한 수소발생반응의 효율을 증가시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 온도 범위에서 열처리하여야, 상기 제2 중간 생성물의 환원이 충분히 일어날 수 있고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 상기 금속입자의 크기를 최소화할 수 있으며, 이에 따라 상기 금속입자의 표면적을 최대로 할 수 있고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 이용한 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0183] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 환원전극촉매로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 물분해 장치의 환원전극촉매, 음극촉매 또는 수소발생 전극촉매로 사용될 수 있다.

[0185] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 물분해 장치를 이용하는 것인 물분해 방법을 제공한다.

[0186] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치에 공급 및 배출되는 상기 전해액의 온도는 35℃ 이상 45℃ 이하일 수 있고, 구체적으로 40℃ 이상 45℃ 이하일 수 있다. 상기 온도 범위에서 물분해 반응의 반응속도를 최대화할 수 있고, 분리막의 손상을 최소화할 수 있다.

[0187] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물분해 장치에 인가되는 전압은 1.5V 이상 2.0V 이하 또는 1.7V 이상 1.8V 이하일 수 있다. 상기 범위에서 물의 분해반응에 따른 수소 발생량을 최대화할 수 있다.

[0188] 구체적으로, 물의 전기분해는 이론적으로는 1.23V 의 전압에서 일어나지만, 물분해 장치의 내부저항, 수소 발생반응 및 산소 발생 반응의 과전압(overpotential) 등에 의하여 이론적인 전압보다 높은 전압이 요구된다. 그러므로, 상기 물분해 장치에 인가되는 전압 범위에서 물분해 반응이 일어날 수 있으며, 과량의 전압 인가에 따른 물분해 반응 효율 저하의 문제를 방지할 수 있다.

[0190] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0192] **<복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조 및 평가>**

[0193] **[실시예 1]**

[0194] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 53.1중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 50.5중량부를 탈이온수(Deionized Water)에 첨가하고 완전히 분산 시킨 후, NH_3 용액(암모니아수 28%)을 실린지 펌프를 이용하여 0.5ml/min의 속도로 첨가하여 pH 9를 유지한 제2 전구체 용액을 준비하였다.

[0195] 상기 제2 전구체 용액을 공침법을 이용하여 침전 입자를 형성하였다.

[0196] 상기와 같이 제조된 침전 입자를 세척한 후, 일신바이오의 FD8508을 이용하여 -65 ℃의 온도 및 5 mTorr의 압력으로 24시간 동안 진공 동결 건조를 한 후, 300℃의 온도에서 열처리를 수행하여 제1 중간 생성물을 제조하였다.

[0197] 상기와 같이 제조된 제1 중간 생성물을 무수에탄올(순도99.99%)에 분산시킨 후, 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 212.2중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하고, 초음파세척기를 이용하여 완전히 분산시켜 제3 전구체 용액을 준비하였다.

[0198] 상기 제3 전구체 용액을 오븐에서 건조하여 제2 중간 생성물을 제조하고, 상기 제2 중간 생성물을 300℃의 온도에서 열처리를 수행하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0200] **[실시예 2]**

[0201] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 22.2중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 21중량부를 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0203] **[실시예 3]**

[0204] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 10.2중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 9.7중량부를 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0206] **[실시예 4]**

[0207] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 123.8중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제3 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0209] **[실시예 5]**

[0210] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 99.7중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 94.6중량부를 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0212] **[실시예 6]**

[0213] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 55중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제3 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0215] **[실시예 7]**

[0216] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 330.2중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제3 전구체 용

액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0218] **[실시예 8]**

[0219] 제1 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 100℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0221] **[실시예 9]**

[0222] 제1 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 500℃으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0224] **[실시예 10]**

[0225] 제2 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 200℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0227] **[실시예 11]**

[0228] 제2 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 400℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0230] **[비교예 1]**

[0231] 시판되는 복합 금속 산화물 입자(Acta 4030)를 준비하였다.

[0233] **[참고예 1]**

[0234] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, $Ce(NO_2)$ 101중량부를 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0236] **[참고예 2]**

[0237] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 106.3중량부를 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0239] **<실험예>**

[0240] **[선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry)]**

[0241] 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 선형주사전위법(LSV)를 이용하였다.

[0242] 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 1M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 상기 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2를 rotating disk에 0.333g/cm^2로 적재된 것을 사용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 20 사이클 동안 측정하였다.

[0244] **[X선 회절(XRD)분석]**

[0245] 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2의 정성적 특성을 평가하기 위하여 X선 회절(X-ray Diffraction; XRD)을 이용하였다.

[0246] XRD 분석의 조건은 하기와 같다.

[0247] - D/Max-2500VL/PC, Rigaku社

[0248] - Cu-Kα선(0.15406nm)

[0249] - 광원은 40kV의 전압 및 300mA의 전류

[0250] - 스캔 속도: 0.1°/min

[0252] **[투과전자현미경(TEM)을 이용한 형상 촬영]**

[0253] 실시예 1 및 비교예 1의 구조적 특성을 평가하기 위하여 투과전자현미경(JEM 2100F, JEOL社)을 이용하여 상기 실시예 1 및 비교예 1의 형상을 촬영하였다.

[0255] **[안정성 평가]**

[0256] 실시예 1 및 비교예 1을 상기와 동일한 LSV를 통하여, 일정 전류 테스트로서, 10mA/cm^2의 일정 전류를 24시간, 20mA/cm^2의 일정 전류를 12시간, 40mA/cm^2의 일정전류를 12시간동안 순차적으로 가하여 시간에 따른 전압(vs. RHE)의 변화를 측정하였다.

[0257]

[0258] **[에너지분산형 분광법(Energy-Dispersive Spectroscopy)]**

[0259] 실시예 1의 표면 상의 성분 분포를 확인하기 위하여 Thermo Scientific 社의 Multilab-2000을 이용하여 표면을 구성하는 성분을 측정하였다.

[0261] **<평가>**

[0262] **[선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry)]**

[0263] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 참고예 1 및 참고예 2의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 1에 나타내었다. 도 1에 따르면, 제2 복합금속산화물 입자를 하나 이상 포함하는 복합금속산화물 입자-금속입자 복합체는 인접한 범위의 전위를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0265] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 2a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 2b에 나타내었다.

[0266] 도 2a 및 도 2b에 따르면, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 제2 복합금속산화물입자의 함량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 전압의 범위는 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.199 V 이상 -0.147 V 이하이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.401 V 이상 -0.337 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0267] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 제2 복합금속산화물입자의 함량을 포함하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0269] $-10mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 3a에, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 3b에 나타내었다.

[0270] 도 3a 및 도 3b에 따르면, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 Ni 함유 금속입자의 함량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 전압의 범위는 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.170 V 이상 -0.157 V 이하이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.360 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0271] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 Ni 함유 금속입자의 함량을 포함하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0273] $-10mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 4a에, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도에서의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 4b에 나타내었다.

[0274] 도 4a 및 도 4b에 따르면, 산화 열처리 온도가 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1 및 실시예 8의 전압은 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.170 V 이상 -0.156 V 이하 이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.350 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0275] 또한, 실시예 9의 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.256 V 이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.574 V 임을 확인할 수 있었다.

[0276] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 산화 열처리 온도 범위에서 열처리하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0278] $-10mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 5a에, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 5b에 나타내었다.

[0279] 도 5a 및 도 5b에 따르면, 환원 열처리 온도가 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 전압은 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.190 V 이상 -0.156 V 이하이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.390 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0280] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 환원 열처리 온도 범위에서 열처리하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0282] $-10mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1 및 비교예 1의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 6a에, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 6b에 나타내었다.

[0283] 도 6a 및 도 6b에 따르면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 실시예 1의 전압은 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.156 V 이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.335 V임을 확인할 수 있었다.

[0284] 반면에, 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체인 비교예 1의 $-10mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.234 V이고, $-100mA/cm^2$의 전류 밀도의 경우 -0.454 V 임을 확인할 수 있었다.

[0285] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 시판되는 것 보다 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0287] **[X선 회절(XRD)분석]**

[0288] 실시예 1, 참고예 1 및 참고예 2의 XRD 분석 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 따르면, 카본 블랙, Ce 산화물, La 산화물 및 Ni에 해당하는 회절각에서 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 카본 블랙, Ce 산화물, La 산화물 및 Ni를 모두 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[0289] 실시예 1, 실시예 9 및 비교예 1의 XRD 분석 결과를 도 9에 나타내었다.

[0290] 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 XRD 분석 결과를 도 10에 나타내었다.

[0291] 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 XRD 분석 결과를 도 11에 나타내었다.

[0292] 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 XRD 분석 결과를 도 12에 나타내었다.

[0293] 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 XRD 분석 결과를 도 13에 나타내었다.

[0294] 도 9 내지 도 13에 따르면, Ni은 (111) 결정면을 우선 성장면으로 하여 성장하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 9 내지 도 13에 따르면 CeO_2-La_2O_3의 함량이 증가함에 따라, Ni에 해당하는 피크 높이는 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 CeO_2-La_2O_3의 함량의 증가로 인하여 Ni이 담지될 수 있는 탄소 함유 지지체의 면적이 감소한 것이고, 이에 따라 Ni 함유 금속입자의 크기가 감소한 것을 예상할 수 있었다.

[0296] **[투과전자현미경(TEM)을 이용한 형상 촬영]**

[0297] 비교예 1의 TEM을 이용한 화상을 도 14a 및 그 확대도를 도 14b에 나타내었다. 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는, 전도성을 나타내는 Ni 함유 금속입자가 불균일하게 분산됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 14a에 나타난 Ni 함유 금속입자의 평균 크기를 측정한 결과 14.53nm의 평균 크기를 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 하기 설명하는 바와 같이 실시예 1의 Ni 함유 금속입자의 평균 크기보다 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 내용을 종합하여 보면 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 보다 전기 전도성이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

[0298] 실시예 1의 TEM을 이용한 화상을 도 15a 및 그 확대도를 도 15b에 나타내었다. 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자의 함량, Ni 함유 금속입자의 함량, 산화 열처리 온도 및 환원 열처리 온도의 범위를 모두 만족하는 실시예 1은 전도성을 나타내는 Ni 함유 금속입자가 균일하게 분산됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 15a에 나타난 Ni 함유 금속입자의 평균 크기를 측정한 결과 4.51nm의 평균 크기를 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 상기의 비교예 1의 Ni 함유 금속입자의 평균 크기보다 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 상기 내용을 종합하여 보면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체보다 넓은 비표면적을 가지므로 전기 전도성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0300] **[안정성 평가]**

[0301] 실시예 1 및 비교예 1의 선형주사전위법을 통한 안정성 평가의 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 전압이 증가할수록 저항이 증가하므로 촉매능이 감소하였음을 확인할 수 있다.

[0302] 또한, 실시예 1의 경우 10mA/cm^2의 전류를 인가할 때 전압은 전체적으로 비교예 1보다 낮지만, 비교예 1의 전압이 일정하게 유지되는 반면에 점진적으로 전압이 증가함을 확인할 수 있었다.

[0303] 나아가, 인가 전류가 20, 40mA/cm^2로 증가함에 따라 비교예 1의 전압 상승폭은 -0.6V로 증가함을 확인할 수 있지만, 실시예 1은 -0.4V로 비교예 1보다 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0305] **[에너지분산형 분광법(Energy-Dispersive Spectroscopy)]**

[0306] 실시예 1의 에너지분산형 분광결과를 각각 도 16에 나타내었다. 도 16에 따르면, 실시예 1의 표면 상에 탄소, 산소, Ni, La 및 Ce가 검출됨을 확인할 수 있었다.

[0307] 또한, 상기 에너지분산형 분광결과에 따른 각 원소의 함량을 하기 표 1과 같이 나타내었다.

표 1

[0308]

원소	중량%	오차	원자%
탄소	58.68	±0.59	82.18
산소	9.60	±0.29	10.09
니켈	23.54	±0.40	6.74
란타늄	4.64	±0.37	0.56
세륨	3.54	±0.40	0.43
총합	100.0	-	100.0

[0310] 또한, 상기 결과와 TEM 촬영 결과를 종합하여 성분 분석을 수행한 결과, 실시예 1의 CeO_2-La_2O_3의 및 Ni의 함량은 각각 9.8 중량% 및 23.54중량% 임을 확인할 수 있었다.

[0312] **<제1 복합금속산화물입자의 제조 및 평가>**

[0313] **[실시예 12]**

[0314] 98 %의 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 98 %의 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 증류수에 첨가하여, 24.5 mM의 Cu 전구체 및 24.5 mM의 Co 전구체가 포함된 제1 전구체 용액을 제조하였다. 나아가, 암모니아수를 이용하여 상기 제1 전구체 용액의 pH를 8, 9, 9.5, 10, 10.5 또는 11로 조절하고, 공침법을 이용하여 침전 입자를 형성하였다. 상기와 같이 제조된 침전 입자를 일신바이오의 FD8508을 이용하여 -65 ℃의 온도 및 5 mTorr의 압력으로 24시간 동안 진공 동결 건조를 한 후, 200 ℃의 온도에서 열처리를 수행하여 제1 복합금속산화물입자를 제조하였다.

[0316] **[실시예 13]**

[0317] 열처리 온도를 300 ℃로 한 것을 제외하고, 실시예 12와 동일한 방법으로 제1 복합금속산화물입자를 제조하였다.

[0318] 도 17a는 실시예 13을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 17a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[0319] 나아가, 실시예 13의 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 17b에 나타내었다. 도 17b에서의 3030은 실시예 13의 비교 대상 물질로서, $Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$ 이다. 구체적으로, 도 17b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 13의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0320] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[0322] **[실시예 14]**

[0323] 열처리 온도를 400 ℃로 한 것을 제외하고, 실시예 12와 동일한 방법으로 제1 복합금속산화물입자를 제조하였다.

[0324] 도 18a는 실시예 14를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 18a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 제2 복합금속산화물입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[0325] 나아가, 실시예 14를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 18b에 나타내었다. 도 18b에서의 3030은 실시예 14의 비교 대상 물질로서, $Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$ 이다. 구체적으로, 도 18b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 14의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0326] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[0328] **[실시예 15]**

[0329] 열처리 온도를 500 ℃로 한 것을 제외하고, 실시예 12와 동일한 방법으로 제1 복합금속산화물입자를 제조하였다.

[0330] 도 19a는 실시예 15를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 19a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 제1 복합금속산화물입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[0331] 나아가, 실시예 15를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 19b에 나타내었다. 도 19b에서의 3030은 실시예 15의 비교 대상 물질로서, $Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$ 이다. 구체적으로, 도 19b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 15의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0332] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[0334] **[실시예 16]**

[0335] 열처리 온도를 600 ℃로 한 것을 제외하고, 실시예 12와 동일한 방법으로 제1 복합금속산화물입자를 제조하였다.

[0336] 도 20a는 실시예 16을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 20a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 제1 복합금속산화물입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[0337] 나아가, 실시예 16을 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 20b에 나타내었다. 도 20b에서의 3030은 실시예 16에 따른 복합 금속 산화물 입자의 비교 대상 물질로서, $Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$ 이다. 구체적으로, 도 20b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 16의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0338] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[0340] **[참고예 3]**

[0341] 공침시 pH를 9.5로 조절하고, 열처리를 수반하지 않는 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[0343] **[비교예 2]**

[0344] 공침시 pH를 9로 조절하고, 침전 입자를 65 ℃의 오븐에서 열풍 건조한 후, 600 ℃에서 열처리 한 것을 제외하고 실시예 16과 동일한 방법으로 제1 복합금속산화물 입자를 제조하였다.

[0345] 도 21은 비교예 2와 실시예 16의 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 비교한 것이다. 참고로, 도 21에서의 실시예 16은 공침시 pH를 9로 조절한 것이다.

[0346] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[0347] 도 21의 결과에 따르면, 비교예 2와 같이 오븐에서 침전 입자를 건조하게 되면 표면적이 줄어들게 되므로, 진공동결 건조를 하는 실시예 16에 비하여 성능이 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다.

[0349] **[제1 복합금속산화물입자의 전류밀도 측정]**

[0350] 표준 수소 전극 기준 1.85 V의 전압에서 측정한 상기 참고예 3 및 실시예 12 내지 실시예 16의 전류밀도(mA/㎠)는 하기 표 1 과 같다.

표 2

[0351]

	참고예 3 (열처리 없음)	실시예 12 (200 ℃)	실시예 13 (300 ℃)	실시예 14 (400 ℃)	실시예 15 (500 ℃)	실시예 16 (600 ℃)
pH 8	117	139	151	128	119	87
pH 9	130	138	157	141	135	91
pH 9.5	115	133	159	143	140	97
pH 10	55	70	148	137	137	91
pH 11	74	95	141	139	126	79

[0353] 참고로, 동일한 조건에서 측정한 비교 대상 물질인 $Cu_{0.76}Co_{2.24}O_4$의 전류밀도는 67 mA/㎠에 불과하였다. 이와 같은 결과를 통하여, 본 발명에 따른 제1 복합금속산화물은 우수한 전기 전도성을 갖는 것임을 알 수 있었다.

[0355] **[제1 복합금속산화물입자의 XRD 분석]**

[0356] 공침시 pH가 9.5인 실시예 13을 구성하는 성분 분석을 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 17c에 도시하였다. 상기 분석 결과에 따르면 #, * 및 • 의 범례로 표시되는 피크는 각각 $Cu_{0.78}Co_{2.24}O_4$, CuO 및 Cu_2CoO_3의 피크에 해당한다. XRD 분석의 조건은 하기와 같다.

[0358] <포항가속기 연구소 X선 회절분석>

[0359] - 분석 조건: 0.05 step/point, 5 sec/point

[0360] - 광원

[0361] 형태: 휨 자석으로부터의 반사광

[0362] 임계 에너지: 2.8 keV at 2 GeV(5.5 keV at 2.5 GeV)

[0363] 사용하는 방사광의 폭: 수평(3 mrad), 수직(0.12 mrad)

[0364] - 시료 위치에서의 X선

[0365] 에너지 범위: 6 ~ 12 keV

[0366] 에너지 분해능: < 5×10^{-4}

[0367] 광자의 초당 개수: 1010 ~ 1011 photons/sec

[0368] 빔의 크기: 0.5 × 1.0 mm^2

[0370] 도 17c에 따르면 18.85°, 36.44°, 37.64°, 44.96°, 54.77°, 59.13°, 65.08°, 77.20° 및 79.02°의 2Θ 값에서, 각각 [1 1 1], [3 1 1], [2 2 2], [4 0 0], [4 2 2], [5 1 1], [4 4 0], [5 3 3] 및 [6 2 2] 방향의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 XRD 분석 결과는 #의 범례로 표시된 본 발명의 비교대상물질인 $Cu_{0.78}Co_{2.24}O_4$의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 제1 복합금속산화물입자는 본 발명의 비교대상물질인 $Cu_{0.78}Co_{2.24}O_4$를 포함하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0371] 또한, 도 17c에 따르면, 35.5° 및 38.7°의 2Θ 값에서, 각각 [-1 1 1] 및 [1 1 1] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 XRD 분석 결과는 *의 범례로 표시된 CuO의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 제1 복합금속산화물입자는 Cu의 산화물의 일종인 CuO를 추가적으로 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[0372] 또한, 도 17c에 따르면, 18.85°의 2Θ 값에서, [0 1 3] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 XRD 분석 결과는 •의 범례로 표시되는 Cu_2CoO_3의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 본 발명에 따른 제1 복합금속산화물입자는 Cu-Co 산화물의 일종인 Cu_2CoO_3를 추가적으로 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[0373] 상기 도 17c의 내용과 상기 표 2의 내용을 종합하면, 공침시 pH가 9.5인 실시예 13은 $Cu_{0.78}Co_{2.24}O_4$ 및 CuO 뿐 아니라, Cu_2CoO_3도 혼재함을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 공침시 pH가 9.5인 실시예 13은 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재되어 우수한 전기 전도성을 갖는 것임을 확인할 수 있었다.

[0375] **[제1 복합금속산화물입자의 XPS 분석]**

[0376] 상기 실시예 13에 따른 제1 복합금속산화물입자의 표면 조성 및 화학적 상태 분석을 위하여 XPS 분석을 수행하였고, 결과를 도 17d, 도 17e 및 하기 표 3에 도시하였다. 구체적인 측정 조건은 하기와 같다.

[0377] 모델: Multilab-2000

[0378] 제조사: Thermo Fisher Scientific

[0379] 가동조건: CAE 및 CRR

[0380] 에너지분석범위: 0 내지 2,500eV

[0381] X선 광원: Twin Anode (Al Kα, hυ=1486.6eV) Gun and Monochromatic Gun

표 3

[0383]

		결합 에너지 (eV)	상대 면적 (%)
Co $2p_{3/2}$	Co^{2+}	721.9	44
	Co^{3+}	779.9	56
Cu $2p_{3/2}$	Cu^{+}	932.3	45
	Cu^{2+}	934.0	55

[0385] 도 17d는 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 Cu의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다. 이를 통하여 Cu의 $2p_{3/2}$ 오비탈의 결합 에너지가 932.3eV 및 934.0eV인 경우에 각각 Cu^{+} 및 Cu^{2+} 양이온에 해당하는 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 각 피크의 상대 면적 비율은 각각 45% 및 55%임을 확인할 수 있었다.

[0386] 도 17e는 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 Co의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다. 이를 통하여 Co의 $2p_{3/2}$ 오비탈의 결합 에너지가 781.9eV 및 779.9eV인 경우에 각각 Co^{2+} 및 Co^{3+} 양이온에 해당하는 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 각 피크의 상대 면적 비율은 각각 44% 및 56%임을 확인할 수 있었다.

[0387] 상기 도 17d 및 17e의 내용을 통하여, 공침시 pH가 9.5인 실시예 13의 Cu 및 Co는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상의 형태로 존재할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 공침시 pH가 9.5인 실시예 13은 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0388] 도 22a는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 12 내지 실시예 16 및 참고예 3의 XPS분석 결과를, 도 22b은 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 12 내지 실시예 16 및 참고예 3의 표면에서의 Cu 및 Co의 원자 비를 비교한 것이다.

[0389] 도 22a에 따르면, 열처리 온도가 300℃로 증가한 이후부터 제1 복합금속산화물입자 표면의 Cu 및 Co의 결합 에너지가 약 5eV정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 제1 복합금속산화물입자 제조시의 열처리 온도를 증가시키는 경우, Cu 및 Co 각각 자체의 결합 에너지를 감소시켜, 금속 이온을 용이하게 형성할 수 있고, 이를 통하여 제1 복합금속산화물입자의 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co의 산화물의 함량을 증대시킬수 있음을 확인할 수 있었다.

[0390] 도 22b에 따르면, 제1 복합금속산화물입자에 포함되는 Cu의 원자 비는 22% 이상 27% 이하임을 확인할 수 있고, Co의 원자 비는 73% 이상 78%이하인 것을 확인할 수 있다. 상기 결과를 상기 표 2와 종합하였을 때, Cu와 Co가 상기 비로 혼합되는 경우 제1 복합금속산화물입자의 OER 성능이 증진됨을 확인할 수 있었다.

[0391] 상기 결과를 종합하여 보면, 공침시 pH가 9.5인 실시예 13이 특히 OER성능이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0393] **<물분해 시스템의 제조 및 성능 평가>**

[0394] **[실시예 17]**

[0395] 수소발생전극으로 실시예 1을, 산소발생전극으로 pH 9.5에서 처리한 실시예 13을 포함하고, 분리막으로 시판된 Fumatech社의 음이온 분리막을 포함하는 물분해 장치(셀)가 19개가 직렬로 연결되고, 유입부 및 유출부가 구비된 물분해 시스템을 제조하였다.

[0397] **[수소 생성량 평가]**

[0398] 상기 물분해 시스템에 전해액으로 수산화칼륨 수용액을 유입부를 통하여 공급하고, 유출부를 통하여 배출하여 상기 물분해 시스템에 전해액이 담기도록 하였다.

[0399] 이에 하나의 셀 당 1.8V 의 전압을 인가하여 상기 물분해 시스템의 시간에 따라 배출되는 수소 생성량과, 상기 물분해 시스템의 전류를 측정하여 도 23에 나타내었다.

[0400] 도 23의 우측 세로축은 수소 발생량을 의미하는 수소 생성 속도(리터/시간)을 나타낸 것이고, 좌측 세로축은 인가되는 전류(A)를 나타낸 것이다.

[0401] 도 23에 따르면, 상기 물분해 시스템에 인가되는 전류가 증가함에 따라, 수소 발생량이 증가하는것을 확인할 수 있었다.

[0403] 상기 전해액의 온도변화에 따른 상기 물분해 시스템의 전류를 측정하여 도 24에 나타내었다.

[0404] 도 24에 따르면, 물분해 시스템을 순환하는 전해액의 온도가 증가함에 따라, 물분해 시스템에 인가되는 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0405] 도 23 및 도 24의 내용을 종합하여보면, 상기 물분해 시스템에 공급되고 물분해 시스템을 통하여 배출되는 전해액의 온도가 증가하면서 물분해 시스템에 인가되는 전류가 증가하고, 이에 따라 상기 물분해 시스템의 수소 발생량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0406] 또한, 상기 물분해 시스템에 공급되고, 물분해 시스템을 통하여 배출되는 전해액의 온도를 45℃로 일정하게 유지하고, 상기 물분해 시스템의 하나의 셀 당 다른 전압을 인가하여 이에 따른 전류를 측정하여 도 25에 나타내었다.

[0407] 도 25에 따르면 인가되는 전압이 증가할수록 상기 물분해 시스템의 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0408] 나아가, 상기 물분해 시스템을 순환하는 전해액의 펌프 동력과 순환 유량의 관계를 도 26에 나타내었다.

[0409] 도 26에 따르면, 전해액의 펌프 동력에 따라 전해액이 공급되면, 물분해 시스템의 내부 저항으로 인해 유입 유량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 현상은 상기 전해액의 펌프 동력이 증가하면서 마찬가지로 진행하는 것을 확인할 수 있었다.

[0410] 상기 물분해 시스템에 순환되는 전해액의 펌프 동력과 실시예 17에 인가되는 전류의 관계를 도 27에 나타내었다.

[0411] 도 27에 따르면, 상기 물분해 시스템에 순환되는 전해액의 펌프 동력이 증가함에 따라, 상기 물분해 시스템에 인가되는 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

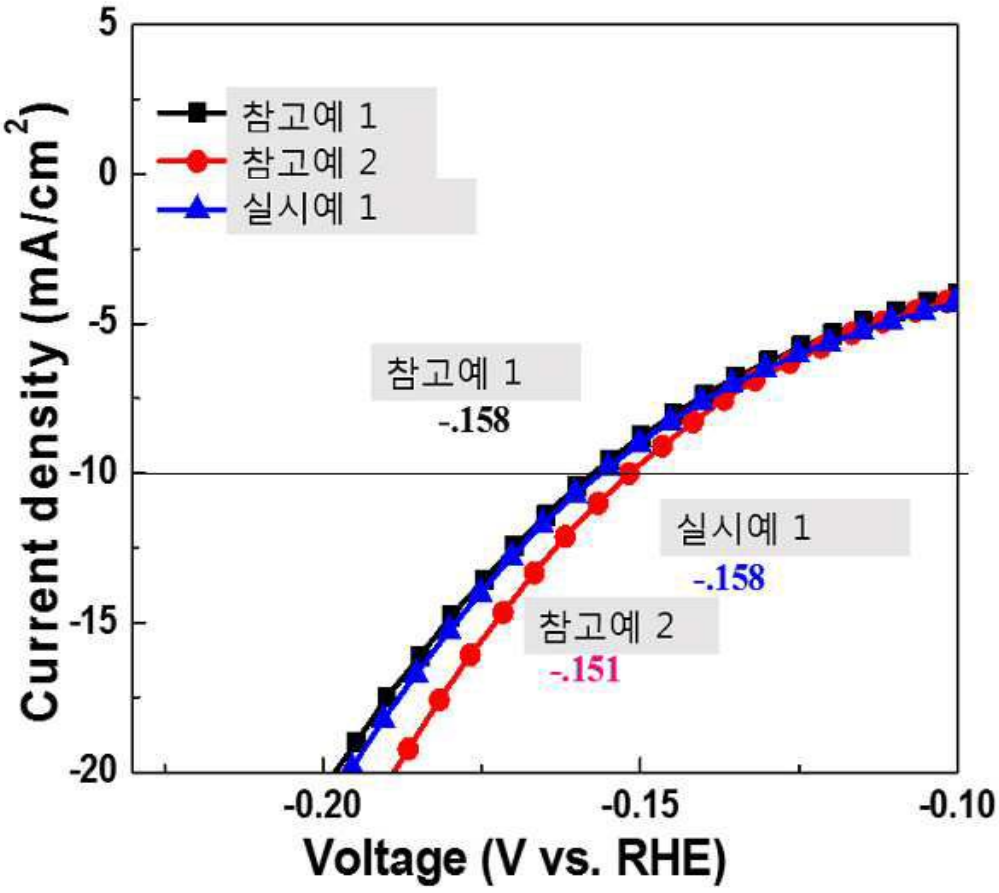
[0412] 이를 상기 도 23의 결과와 종합하여보면, 상기 물분해 시스템을 순환하는 전해액의 펌프 동력이 증가함에 따라, 상기 물분해 시스템에 인가되는 전류가 감소하며, 상기 물분해 시스템에 인가되는 전류가 감소함에 따라, 상기 물분해 시스템의 수소 발생량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0413] 실시예 17에 인가되는 체결압과 전류의 관계를 도 28에 나타내었다. 도 28에서, 10ton+30N+2day는 체결압 10ton, 30N의 토크렌치를 이용하여 체결한 후 2일 동안 방치한 뒤 다시 같은 압력 및 힘으로 체결한 것을 의미하고, 10ton+30N 체결한 10ton, 30N의 토크렌치를 이용하여 체결한 것을 의미하며, 10ton+30N+1day는 체결압 10ton, 30N의 토크렌치를 이용하여 체결한 후 1일 동안 방치한 뒤 다시 같은 압력 및 힘으로 체결한 것을 의미하고, 6ton, 3ton 및 1.5ton은 각각 체결압이 6ton, 3ton 및 1.5ton인 것을 의미한다.

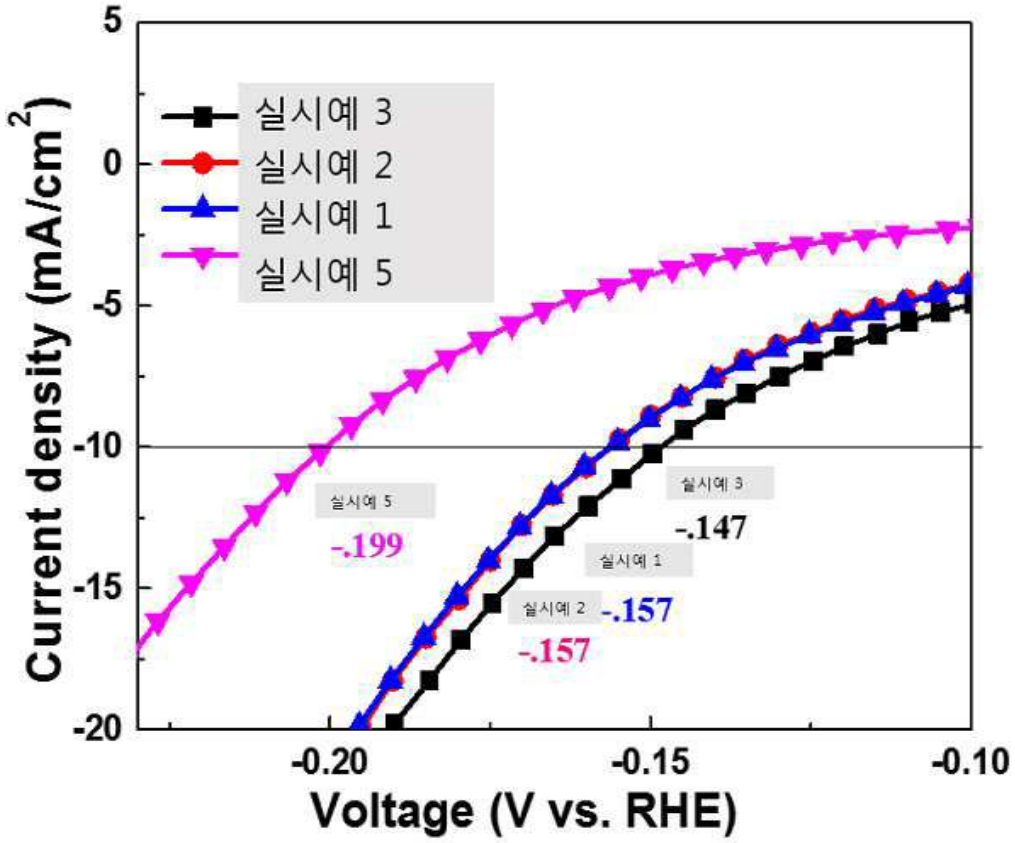
[0414] 도 28에 따르면, 10ton+30N+2day의 인가 전류가 가장 높은 것을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 물분해 시스템을 체결하는 압력(체결압)이 크고, 체결 후 방치하는 시간이 클수록 수소 발생량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

도면

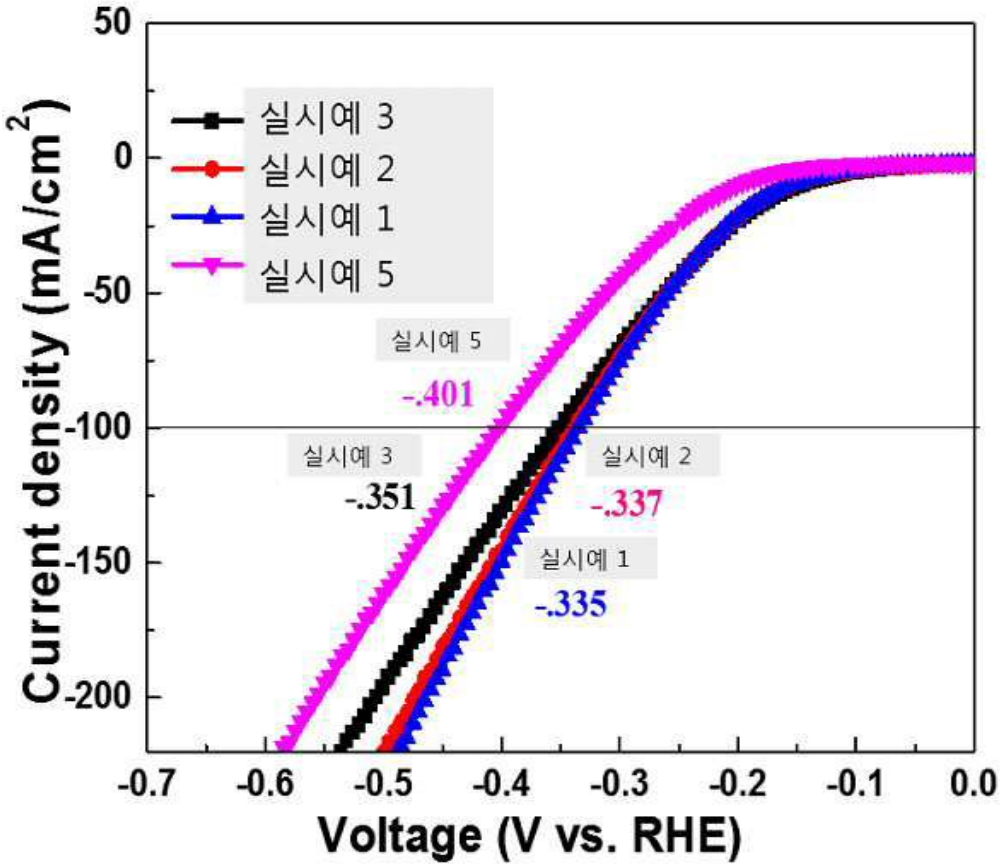
도면1


참고예 1
참고예 2
실시예 1
Current density (mA/cm^2)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10
Voltage (V vs. RHE)
참고예 1
-.158
실시예 1
-.158
참고예 2
-.151

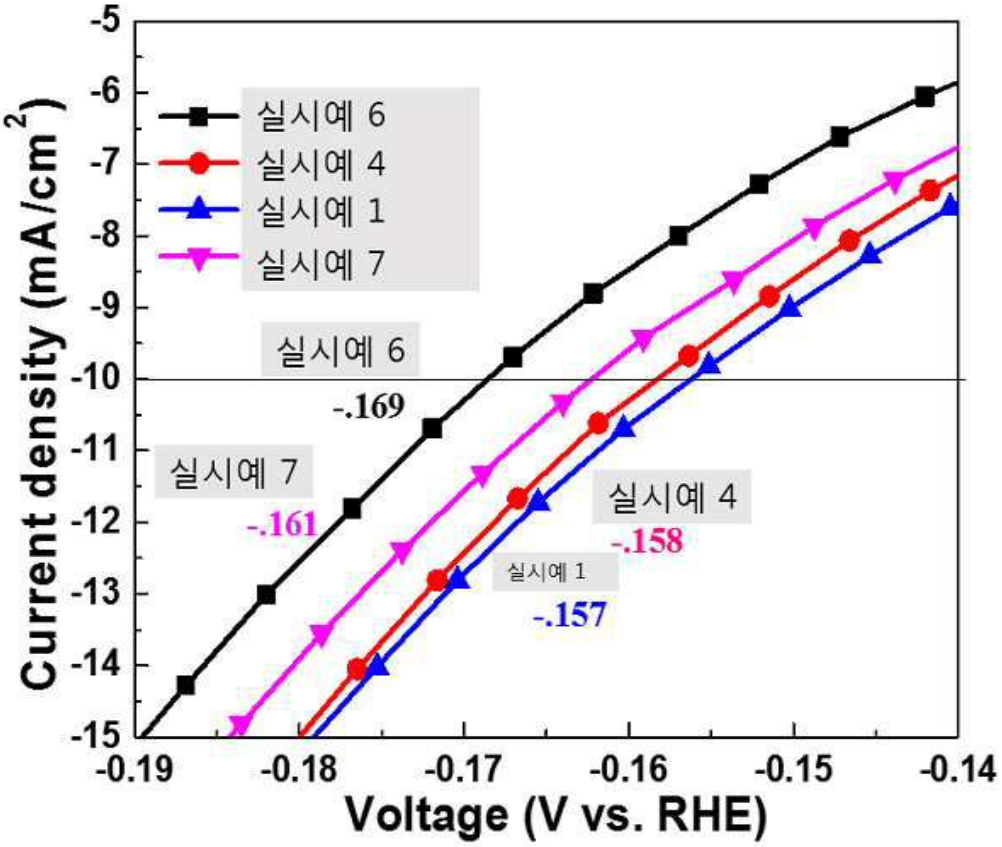
도면2a


실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
Current density (mA/cm^2)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10
Voltage (V vs. RHE)
실시예 5
-.199
실시예 3
-.147
실시예 1
실시예 2
-.157
-.157

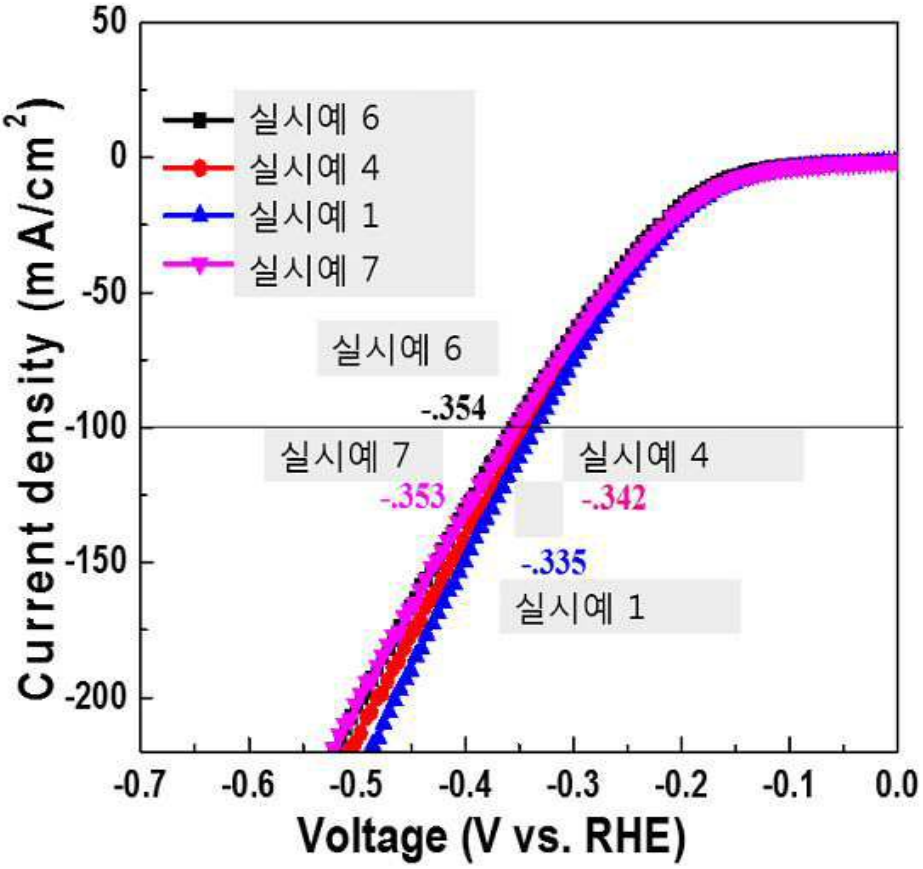
도면2b


실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
실시예 5
-.401
실시예 3
-.351
실시예 2
-.337
실시예 1
-.335
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. RHE)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0

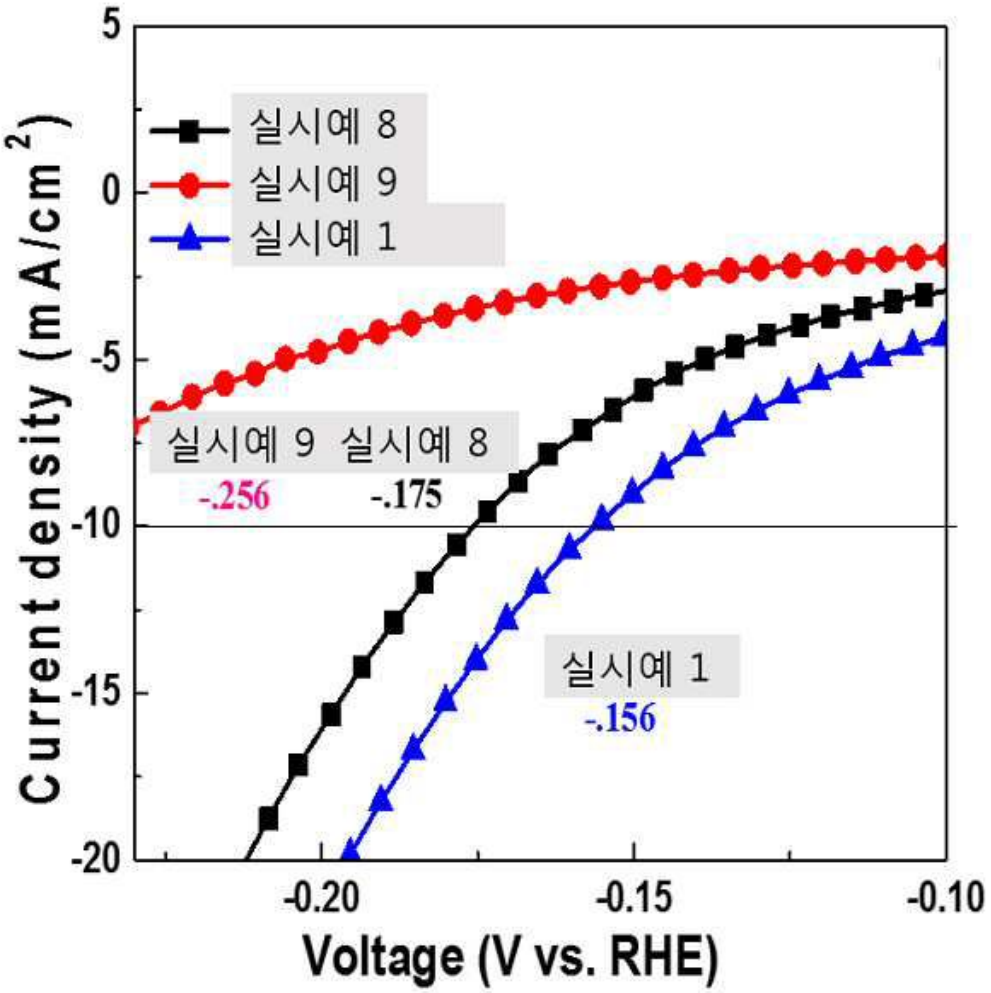
도면3a


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
실시예 6
-.169
실시예 7
-.161
실시예 4
-.158
실시예 1
-.157
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
-5
-6
-7
-8
-9
-10
-11
-12
-13
-14
-15
-0.19
-0.18
-0.17
-0.16
-0.15
-0.14

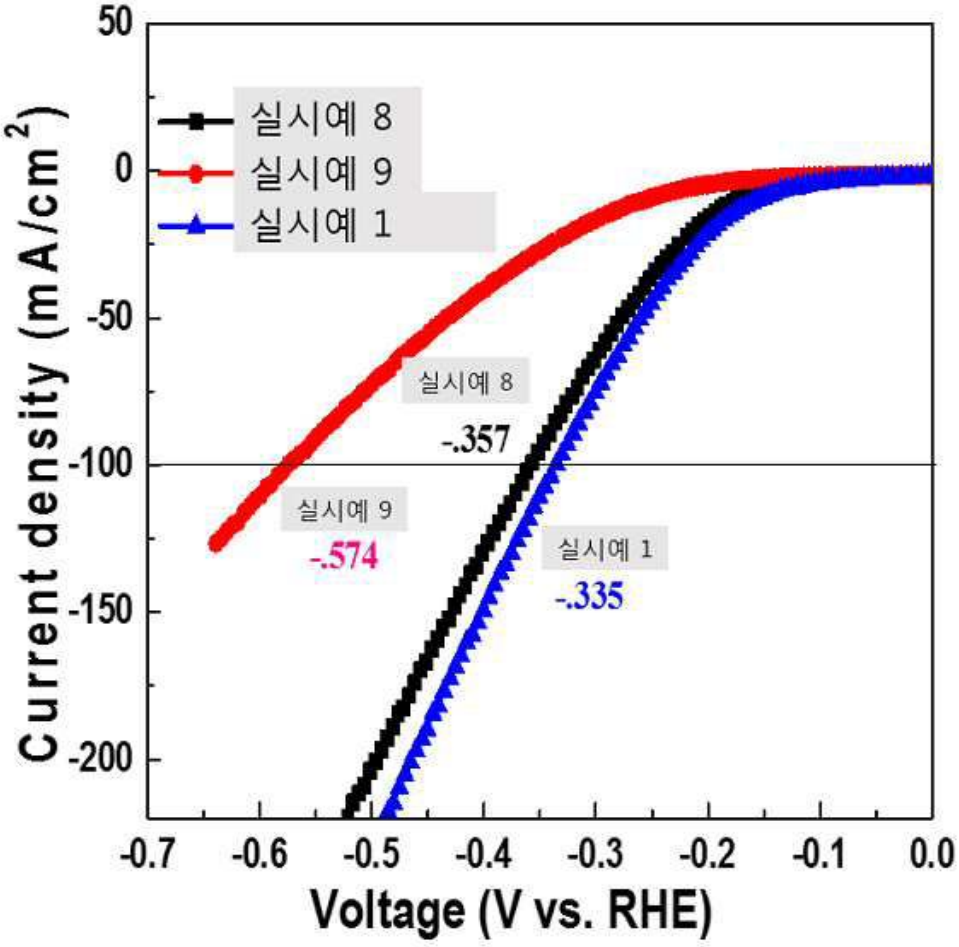
도면3b


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
실시예 6
-.354
실시예 7
-.353
실시예 4
-.342
-.335
실시예 1
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0

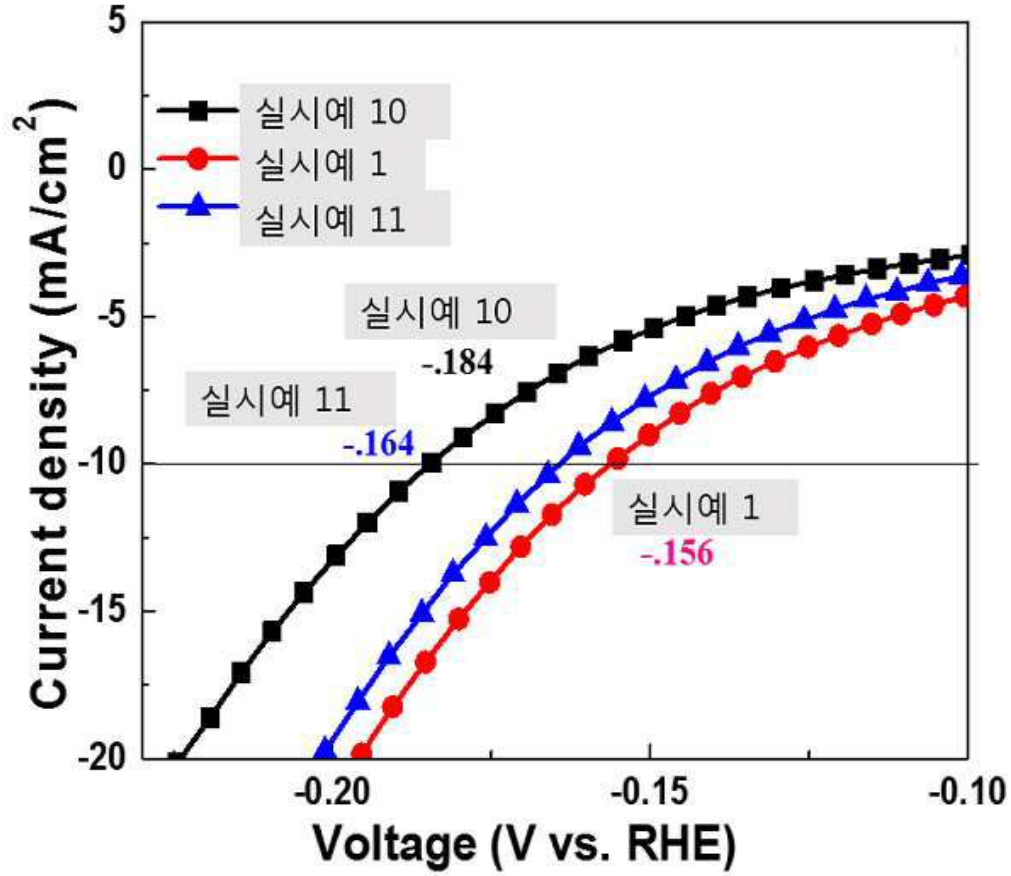
도면4a


실시예 8
실시예 9
실시예 1
실시예 9 실시예 8
-.256
-.175
실시예 1
-.156
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10

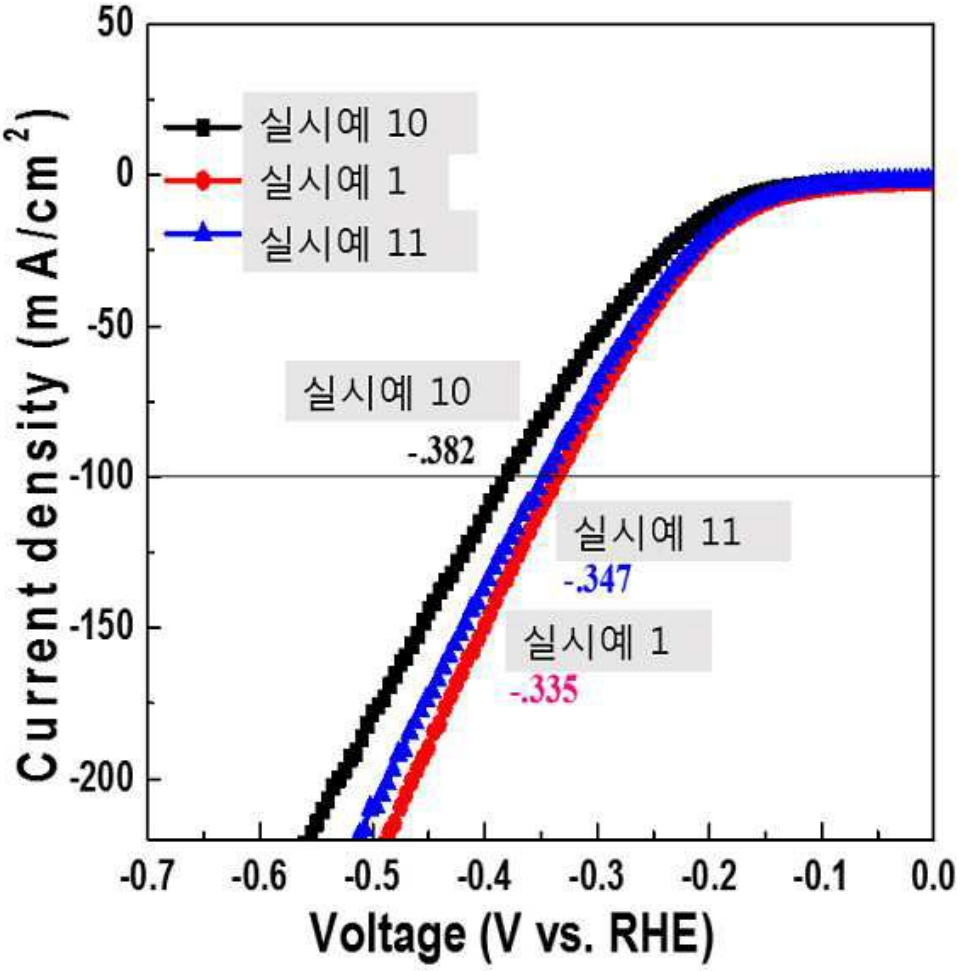
도면4b


50
0
-50
-100
-150
-200
Current density (mA/cm^2)
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)
실시예 8
실시예 9
실시예 1
실시예 8
-.357
실시예 9
-.574
실시예 1
-.335

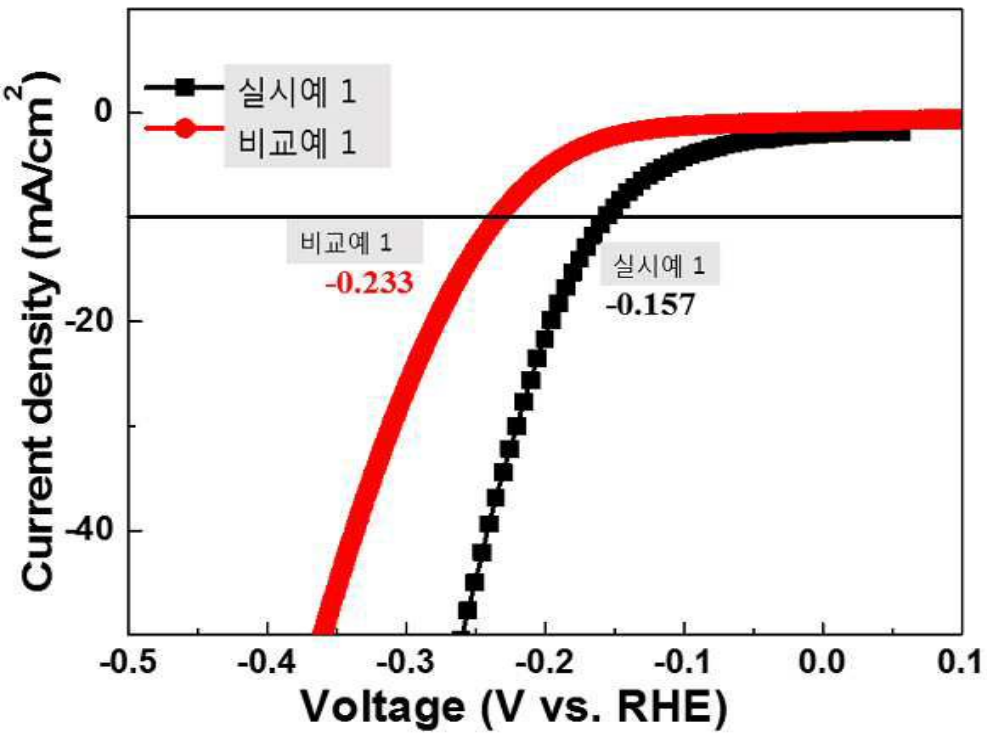
도면5a


실시예 10
실시예 1
실시예 11
실시예 10
-.184
실시예 11
-.164
실시예 1
-.156
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. RHE)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10

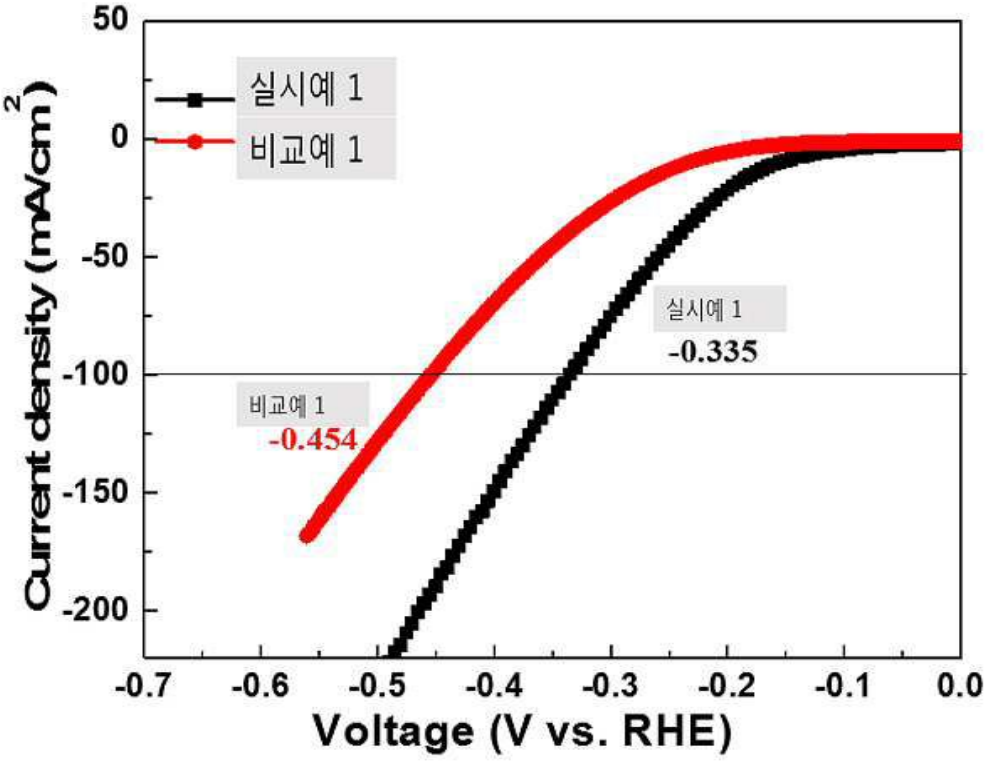
도면5b


50
0
-50
-100
-150
-200
Current density (mA/cm^2)
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)
실시예 10
실시예 1
실시예 11
실시예 10
-.382
실시예 11
-.347
실시예 1
-.335

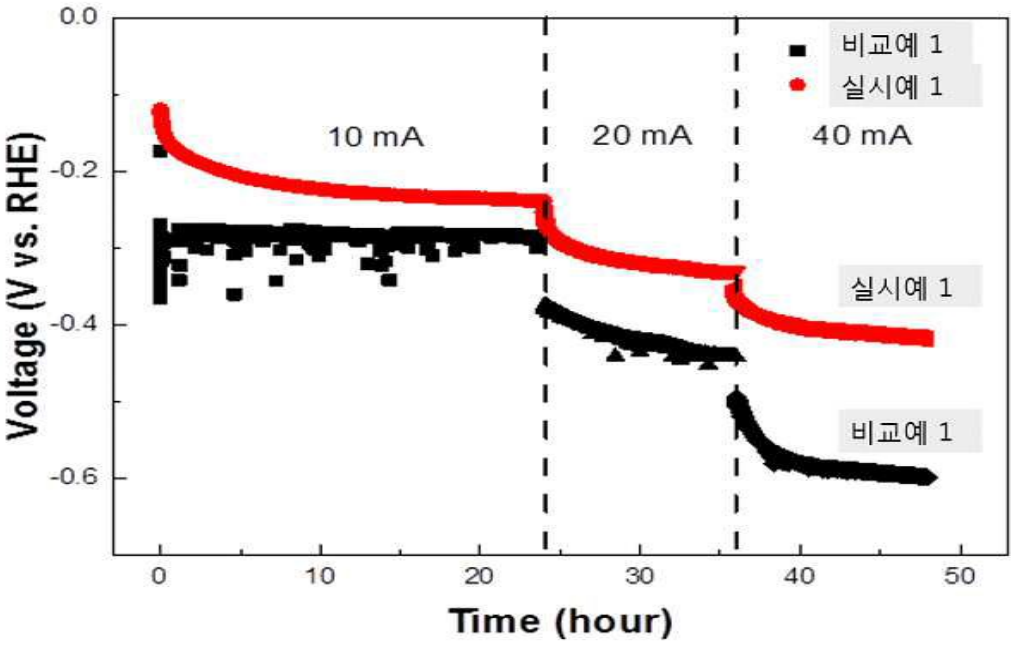
도면6a


실시예 1
비교예 1
비교예 1
-0.233
실시예 1
-0.157
Current density (mA/cm2)
0
-20
-40
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
0.1
Voltage (V vs. RHE)

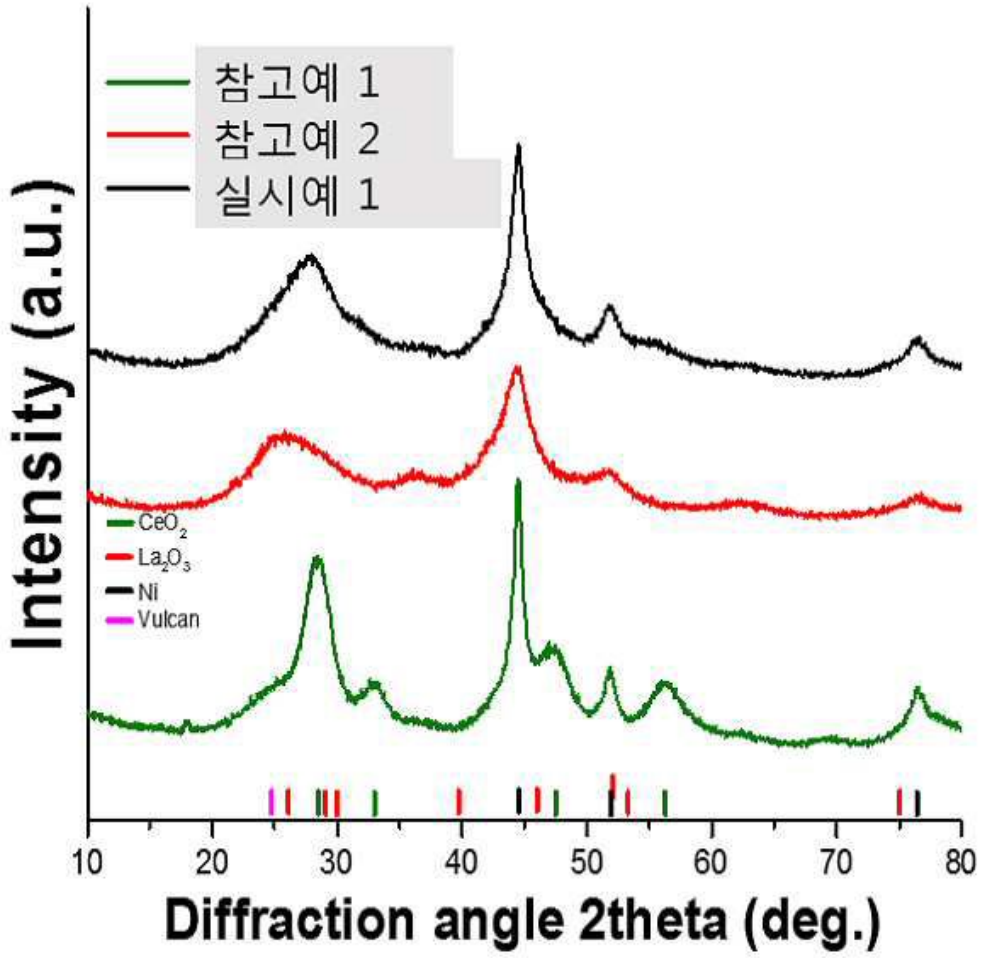
도면6b


실시예 1
비교예 1
실시예 1
-0.335
비교예 1
-0.454
Current density (mA/cm2)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)

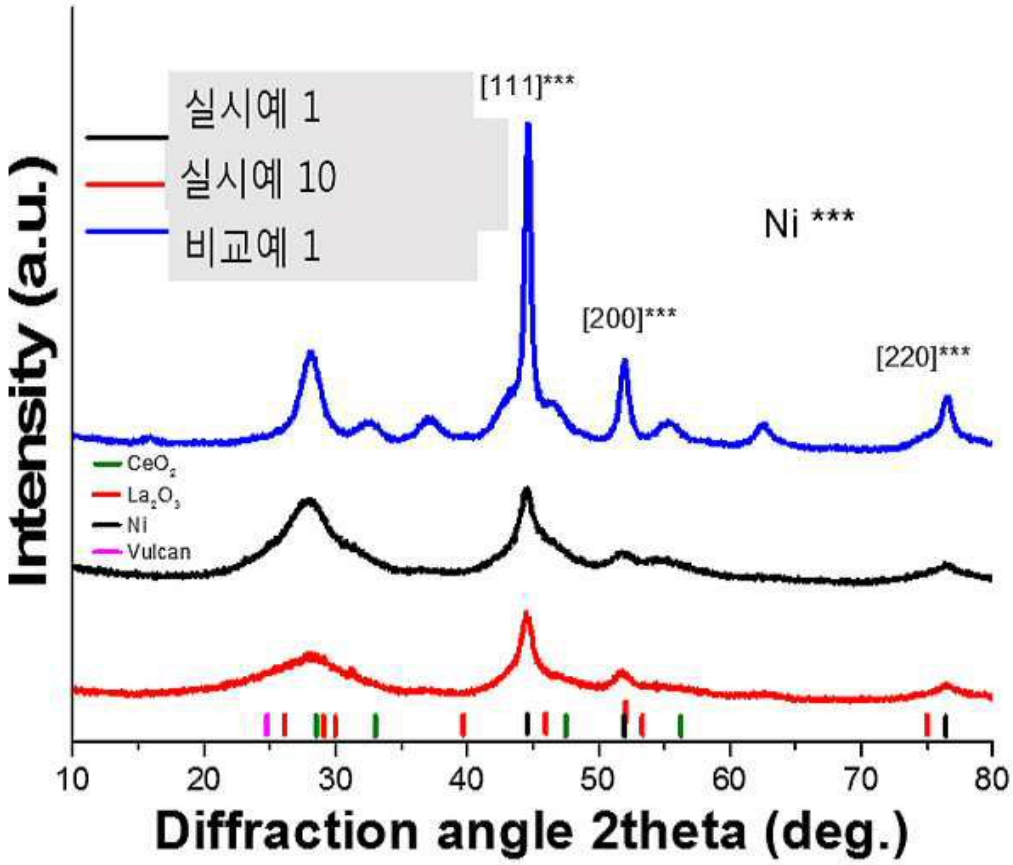
도면7


0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Voltage (V vs. RHE)
0
10
20
30
40
50
Time (hour)
10 mA
20 mA
40 mA
비교예 1
실시예 1
실시예 1
비교예 1

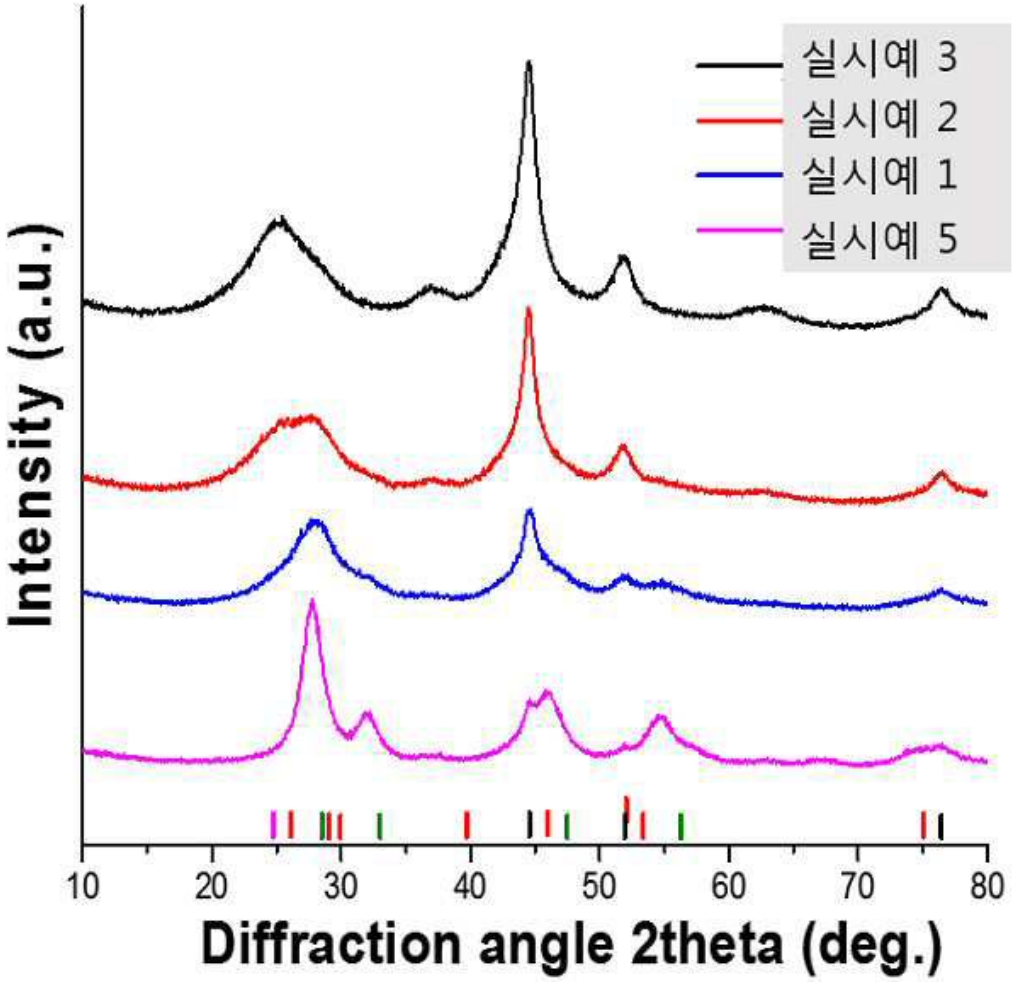
도면8


참고예 1
참고예 2
실시예 1
CeO2
La2O3
Ni
Vulcan
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

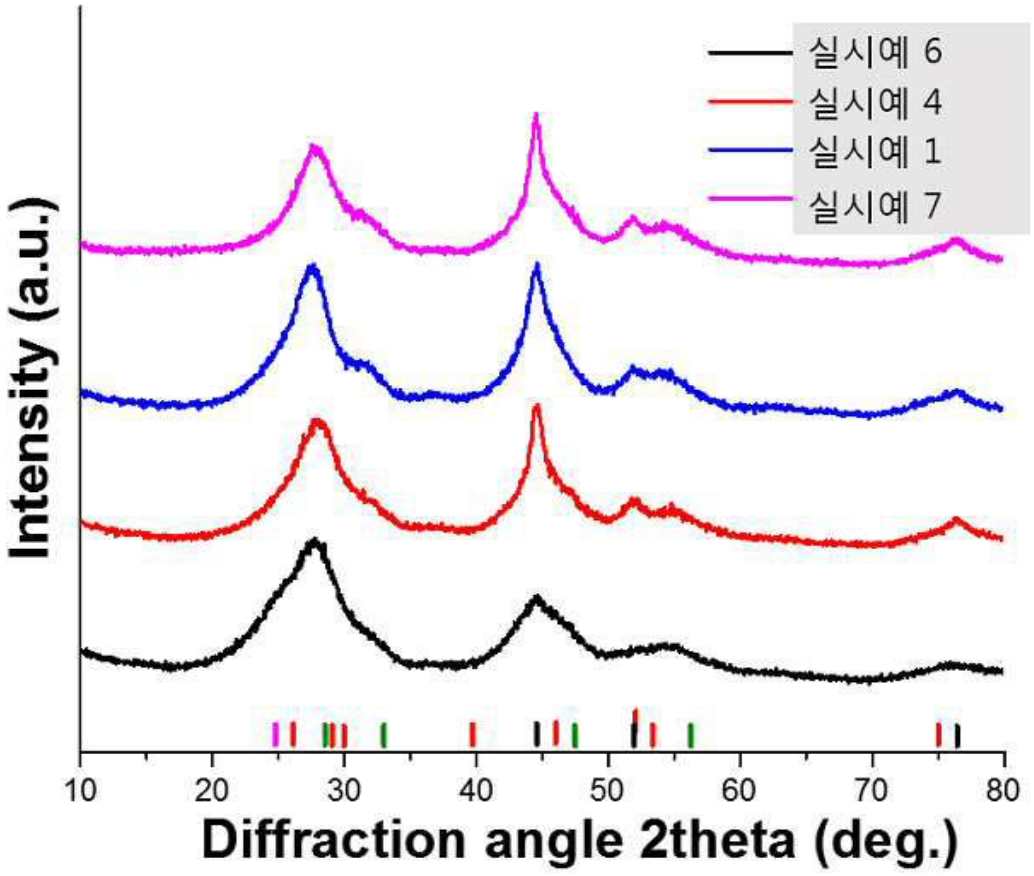
도면9


실시예 1
실시예 10
비교예 1
[111]***
Ni ***
[200]***
[220]***
CeO2
La2O3
Ni
Vulcan
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

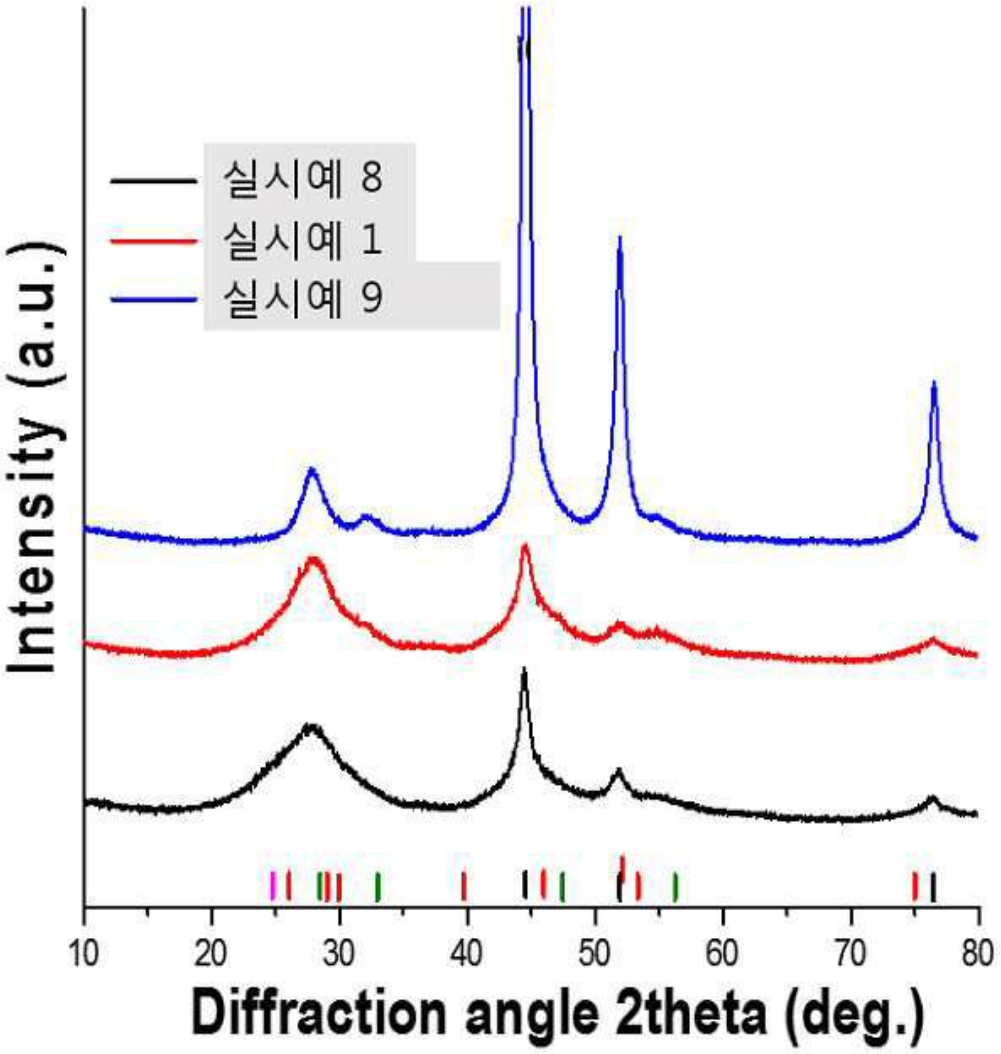
도면10


실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

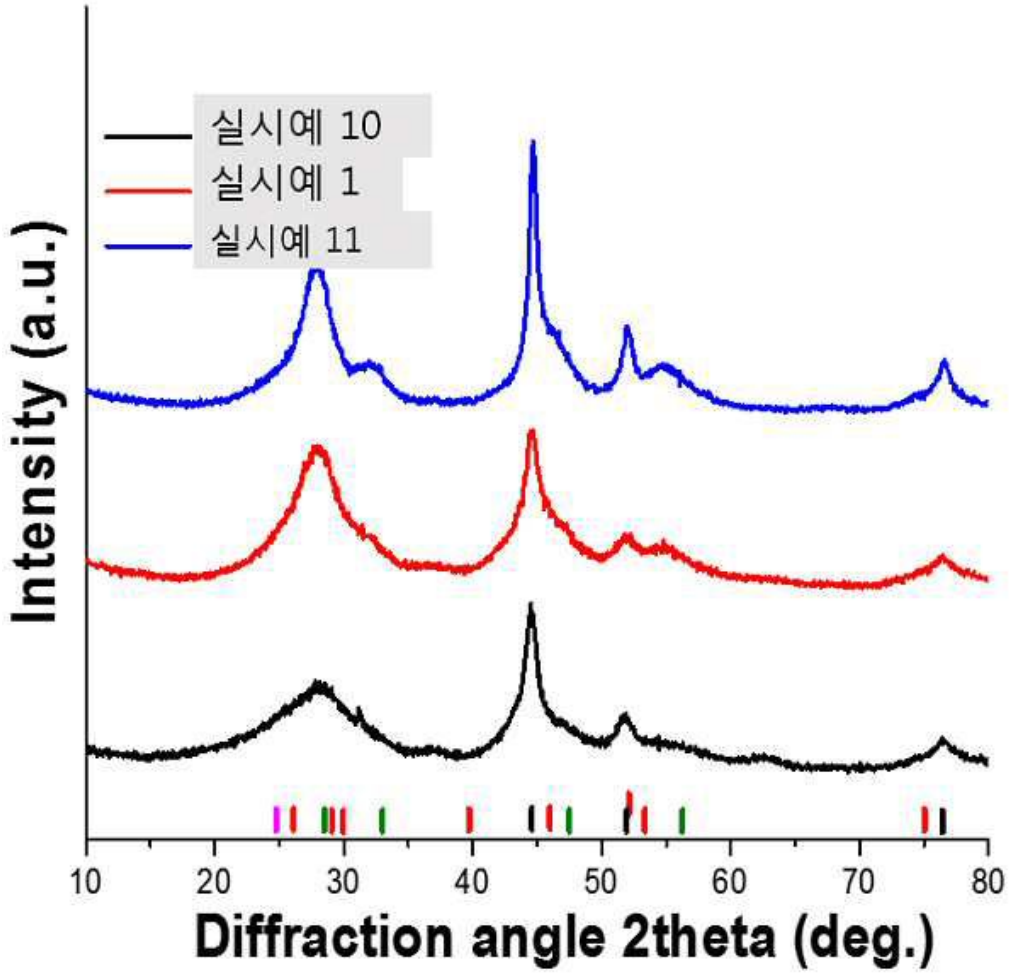
도면11


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

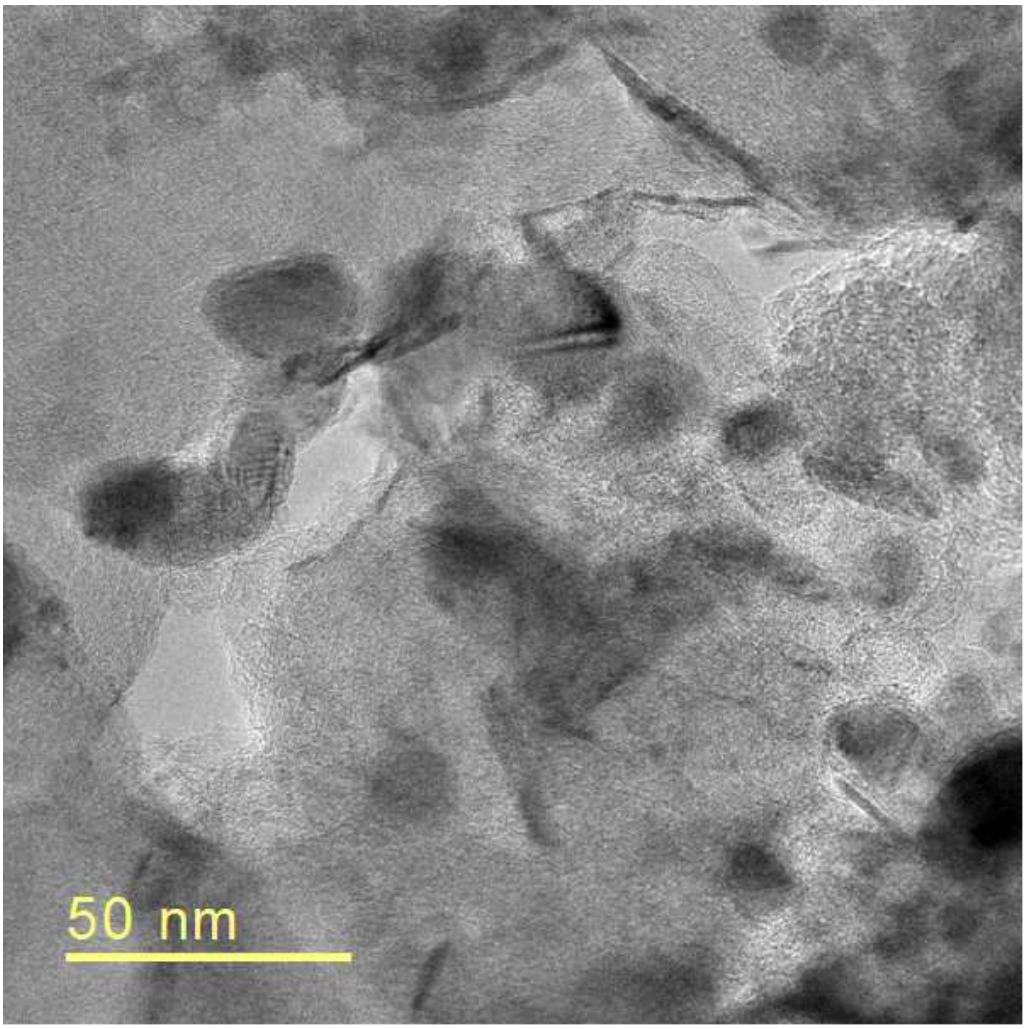
도면12


실시예 8
실시예 1
실시예 9
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

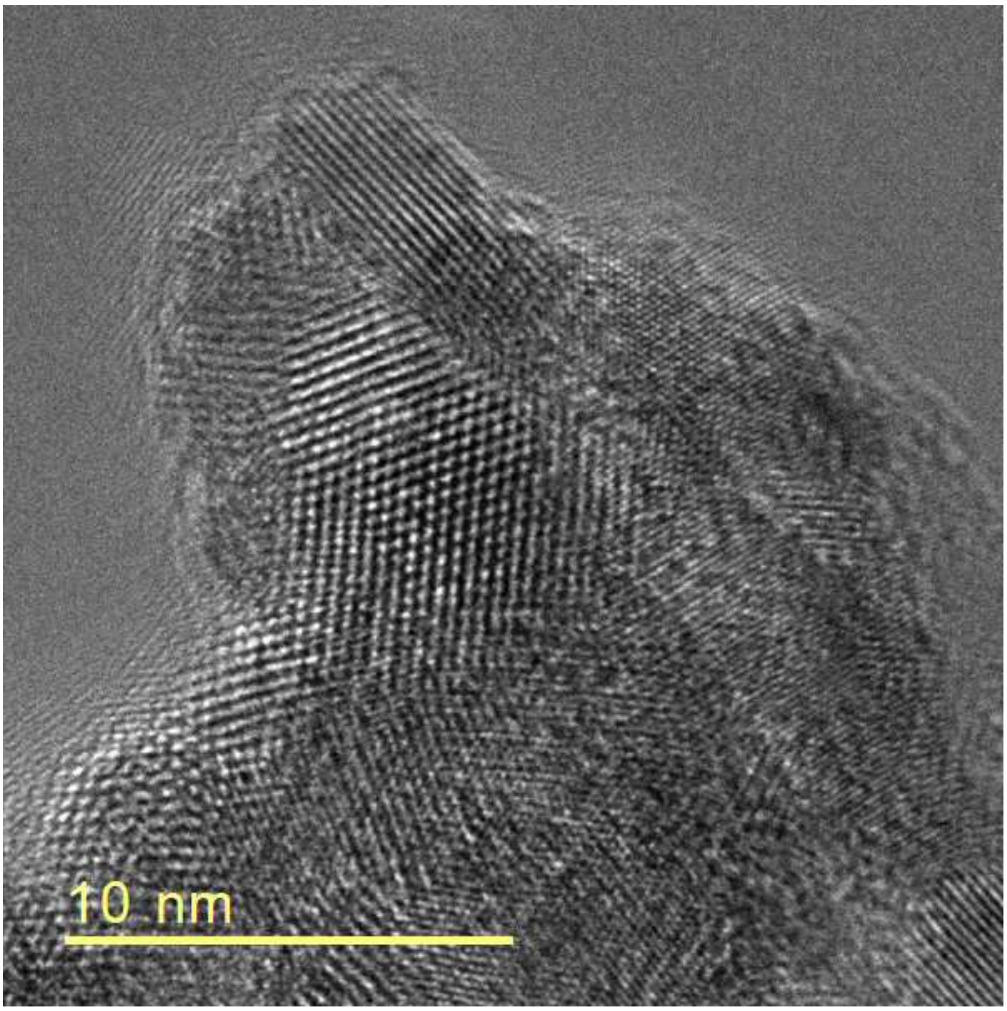
도면13


실시예 10
실시예 1
실시예 11
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

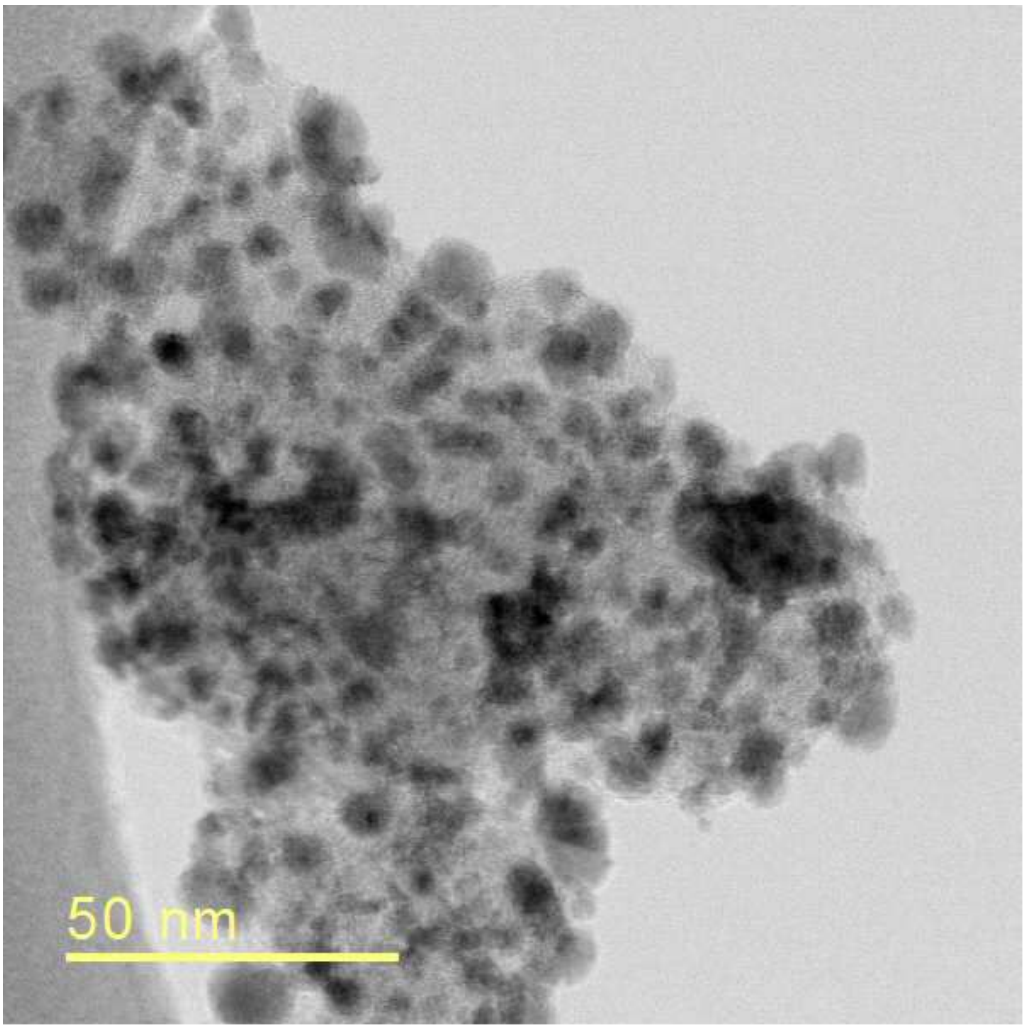
도면14a



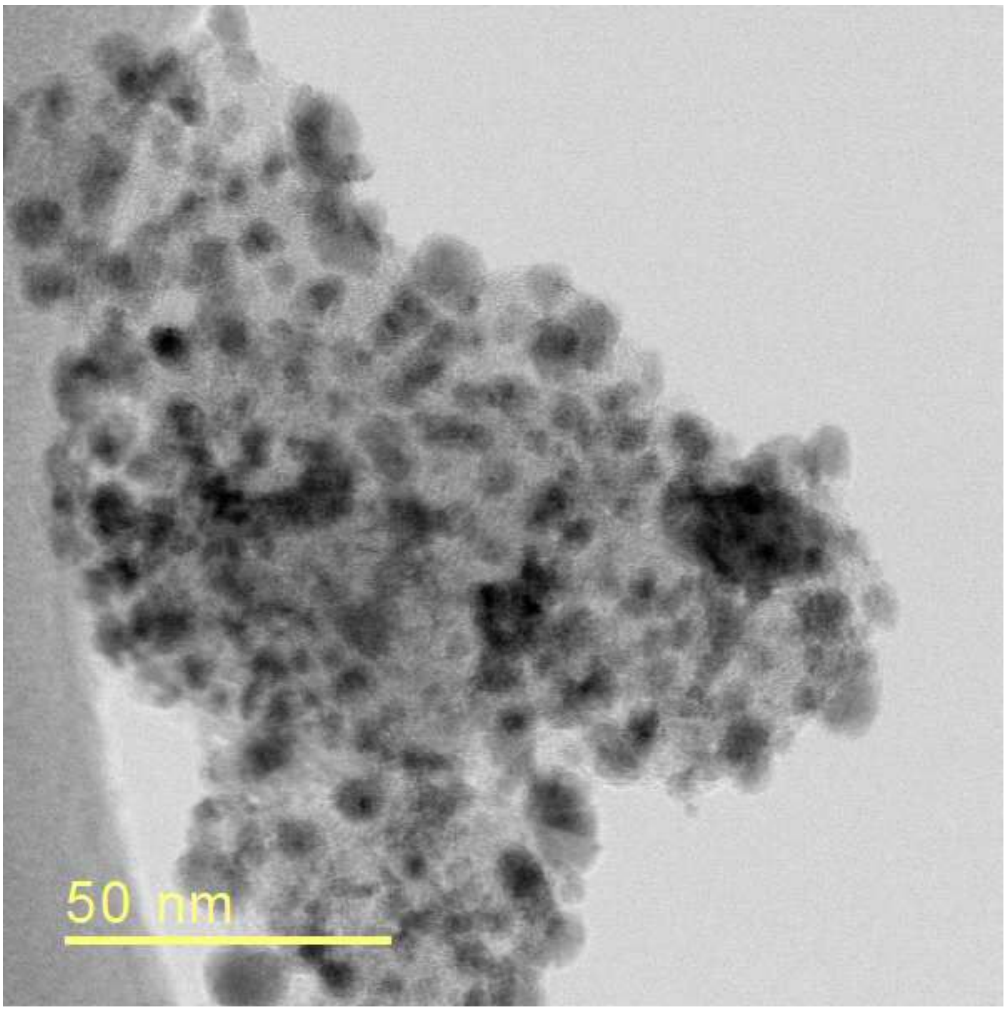
도면14b



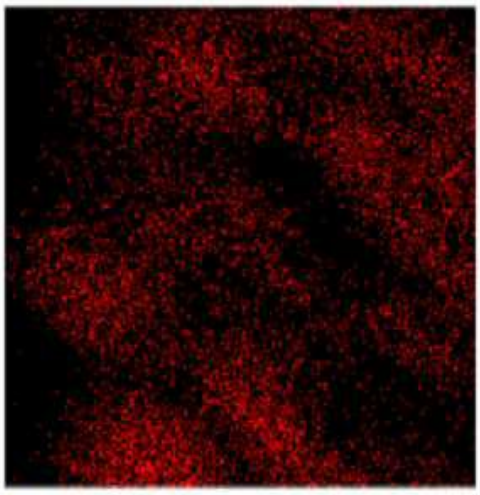
도면15a



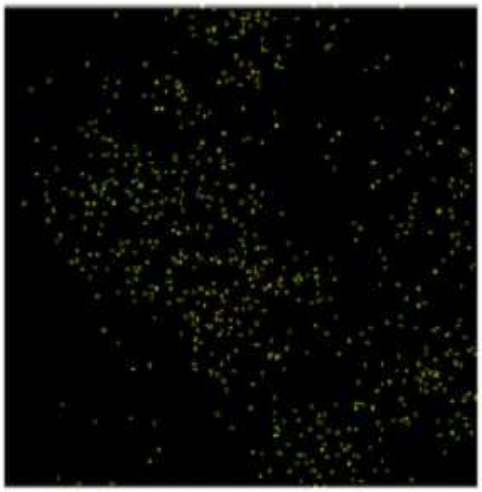
도면15b



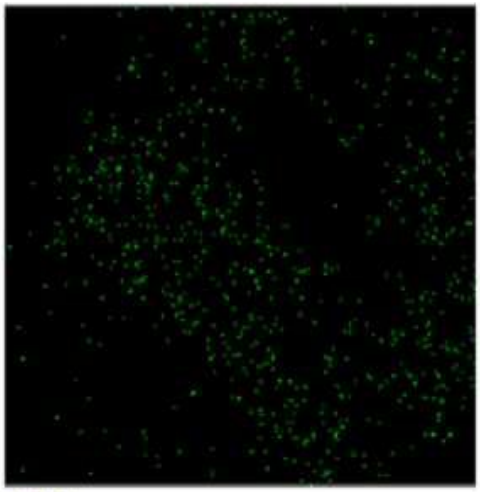
도면16



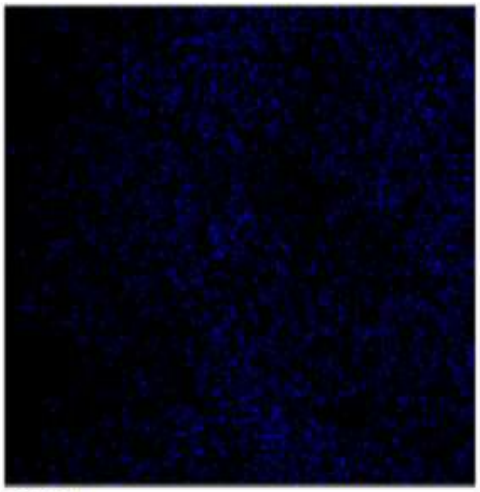
Ni Ka1



Ce La1

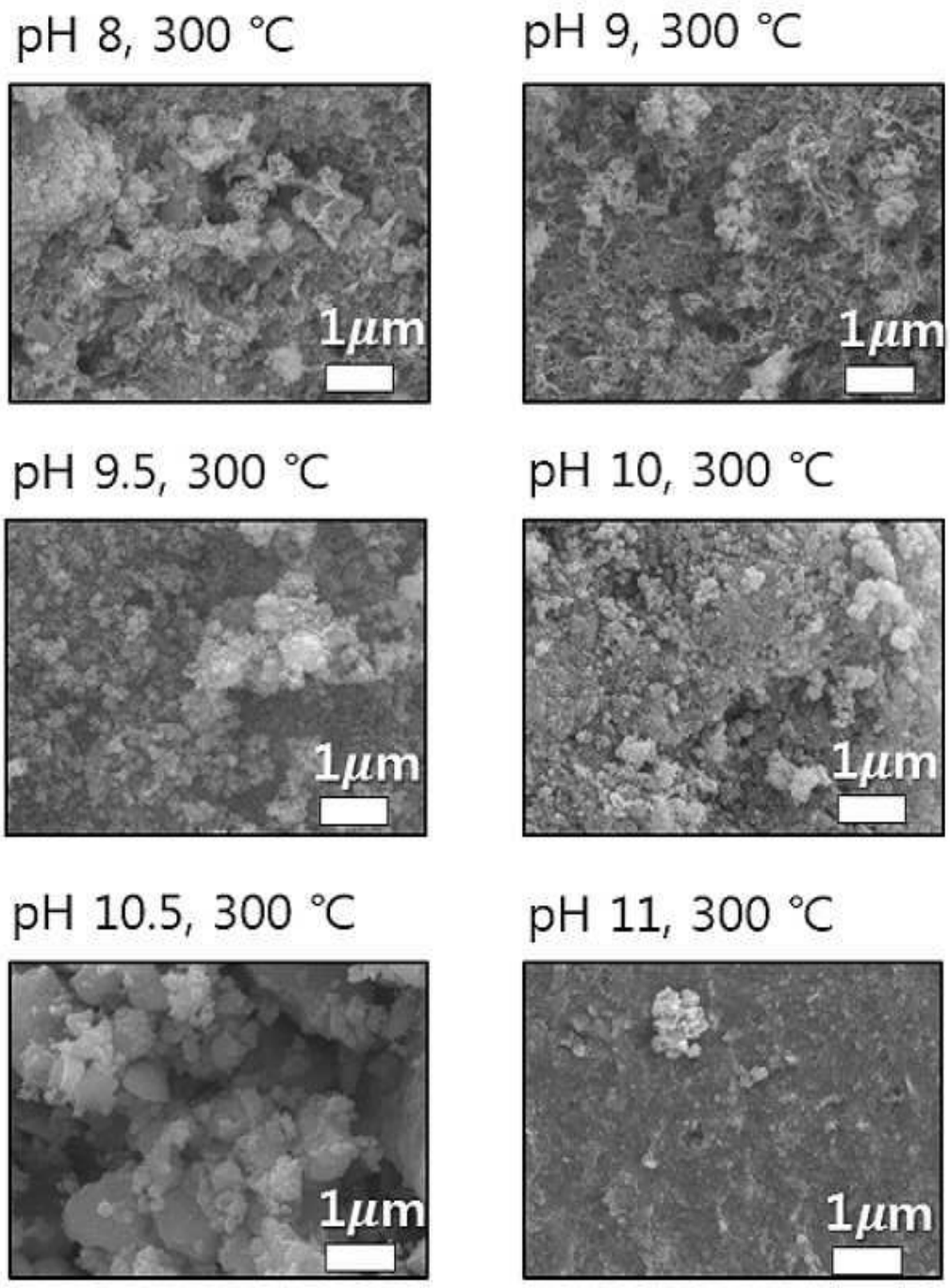


La La1

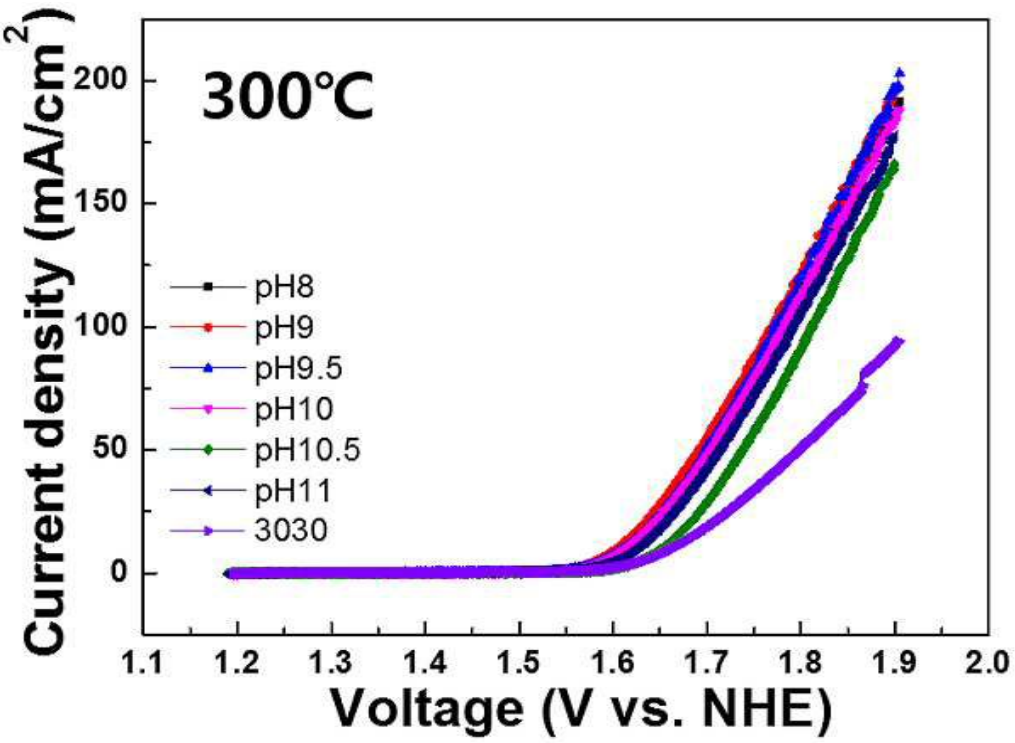


O Ka1

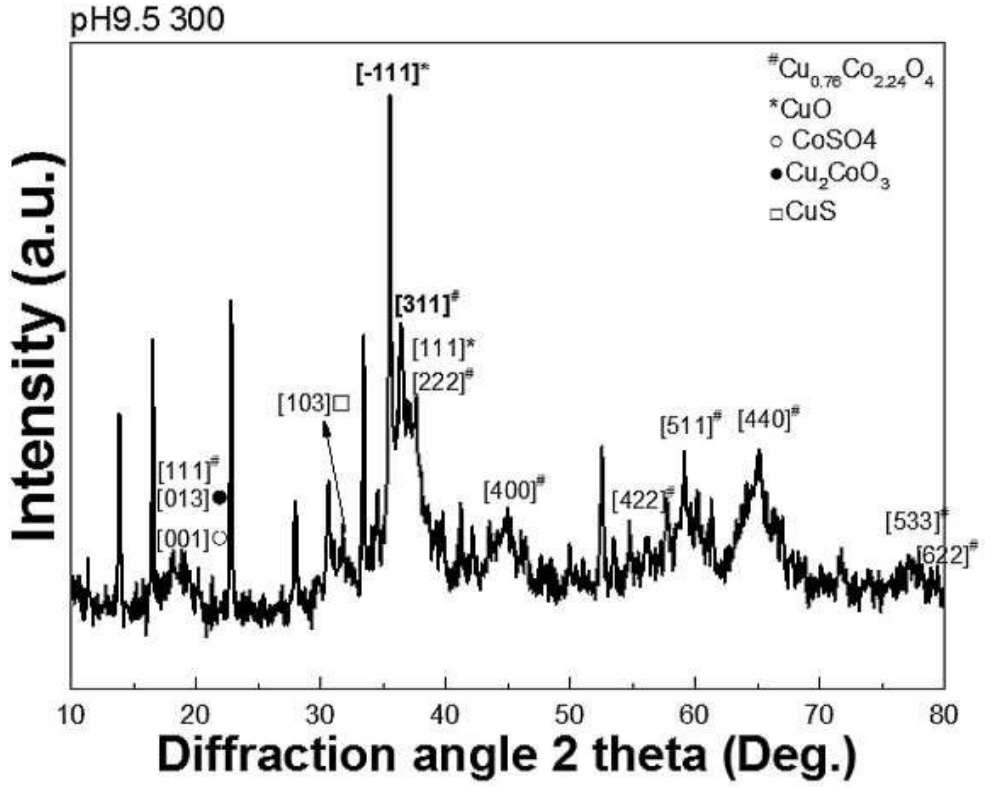
도면17a


pH 8, 300 ℃
1μm
pH 9, 300 ℃
1μm
pH 9.5, 300 ℃
1μm
pH 10, 300 ℃
1μm
pH 10.5, 300 ℃
1μm
pH 11, 300 ℃
1μm

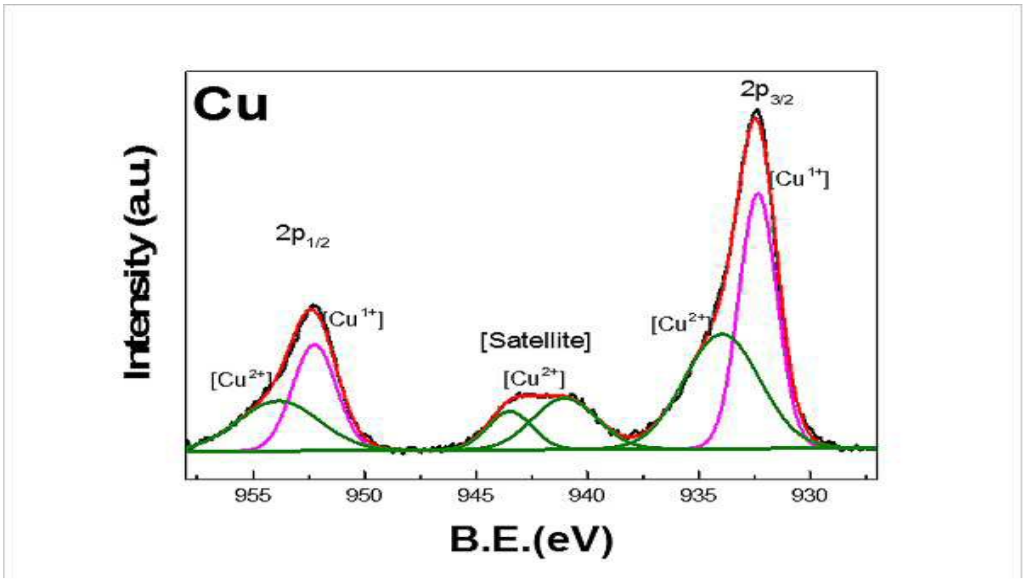
도면17b


300°C
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. NHE)
pH8
pH9
pH9.5
pH10
pH10.5
pH11
3030
0
50
100
150
200
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0

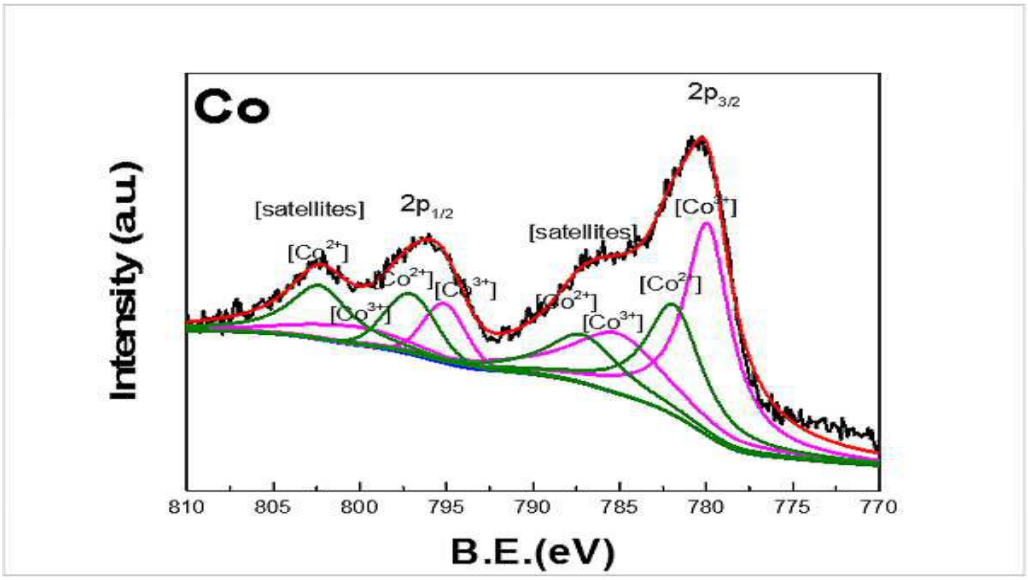
도면17c


pH9.5 300
Intensity (a.u.)
Diffraction angle 2 theta (Deg.)
#Cu0.76Co2.24O4
*CuO
○ CoSO4
●Cu2CoO3
□CuS
[-111]*
[311]#
[111]*
[222]#
[103]□
[111]#
[013]●
[001]○
[400]#
[422]#
[511]#
[440]#
[533]#
[622]#
10
20
30
40
50
60
70
80

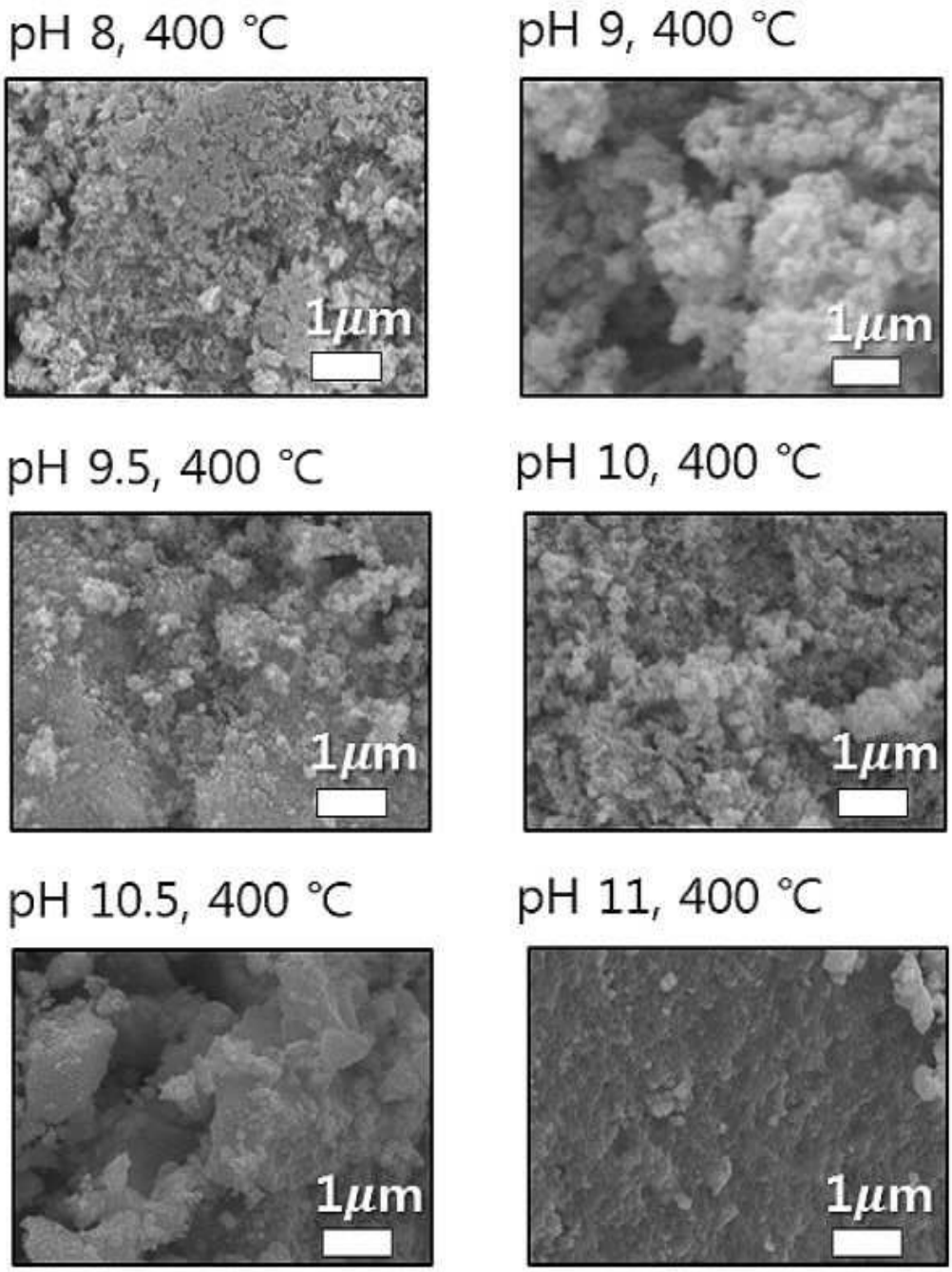
도면17d


Cu
2p3/2
[Cu1+]
2p1/2
[Cu1+]
[Satellite]
[Cu2+]
[Cu2+]
[Cu2+]
Intensity (a.u.)
955
950
945
940
935
930
B.E.(eV)

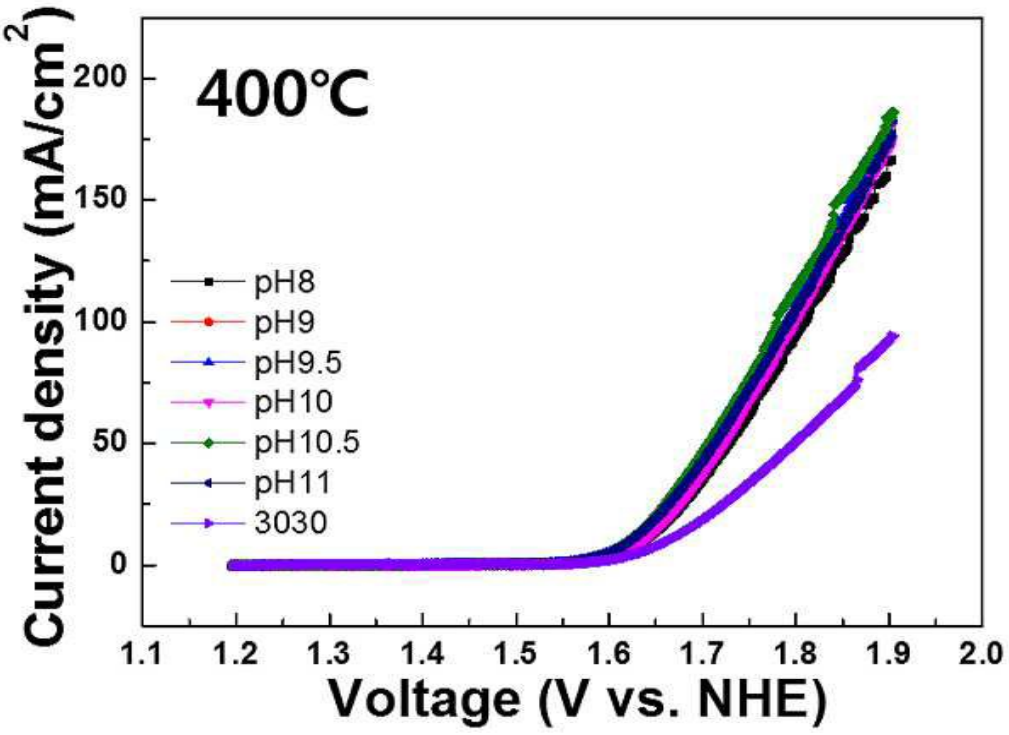
도면17e


Co
2p3/2
[satellites]
2p1/2
[satellites]
[Co3+]
[Co2+]
[Co2+]
[Co3+]
[Co2+]
[Co2+]
[Co3+]
[Co3+]
Intensity (a.u.)
810
805
800
795
790
785
780
775
770
B.E.(eV)

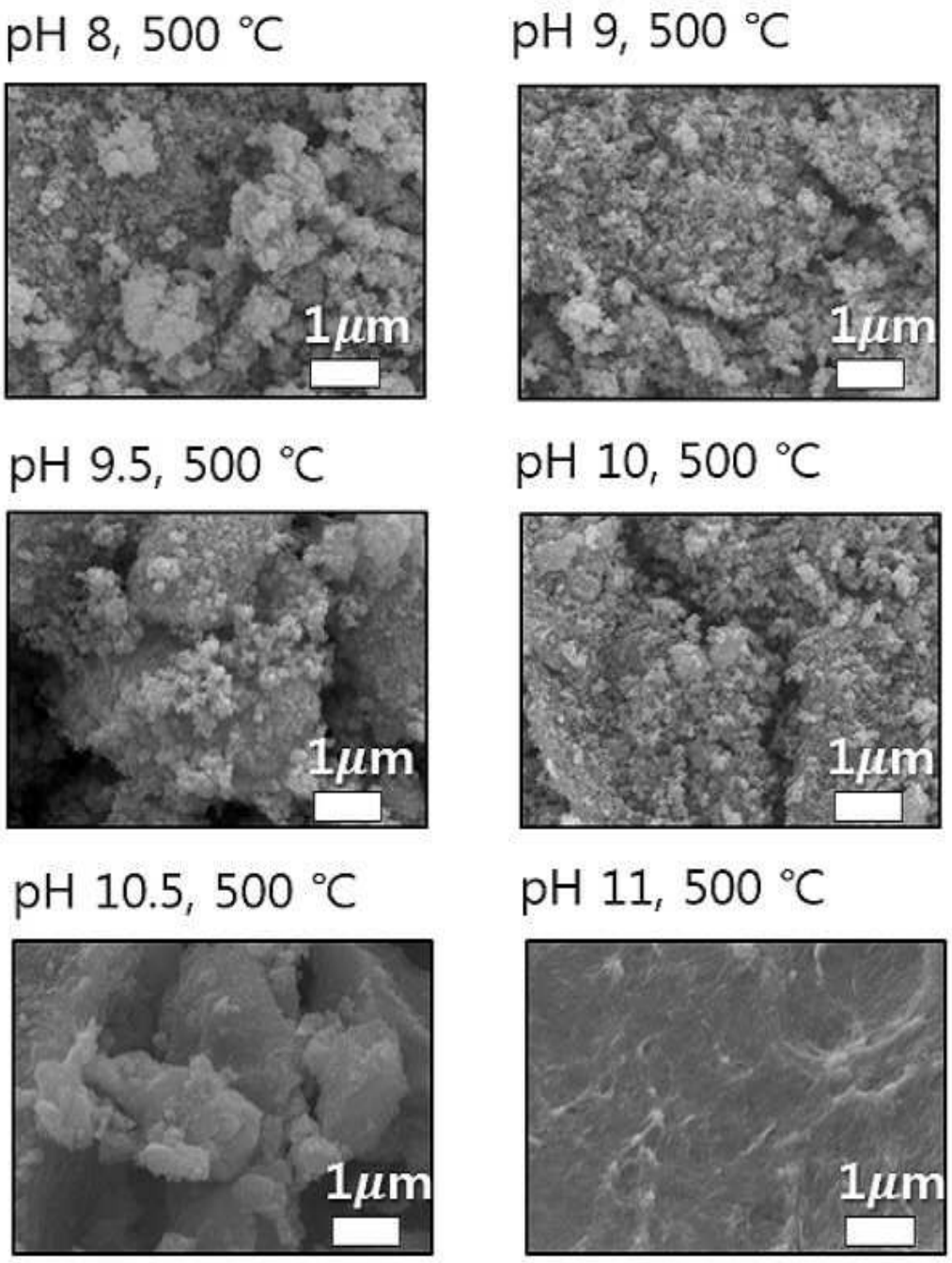
도면18a


pH 8, 400 ℃
1μm
pH 9, 400 ℃
1μm
pH 9.5, 400 ℃
1μm
pH 10, 400 ℃
1μm
pH 10.5, 400 ℃
1μm
pH 11, 400 ℃
1μm

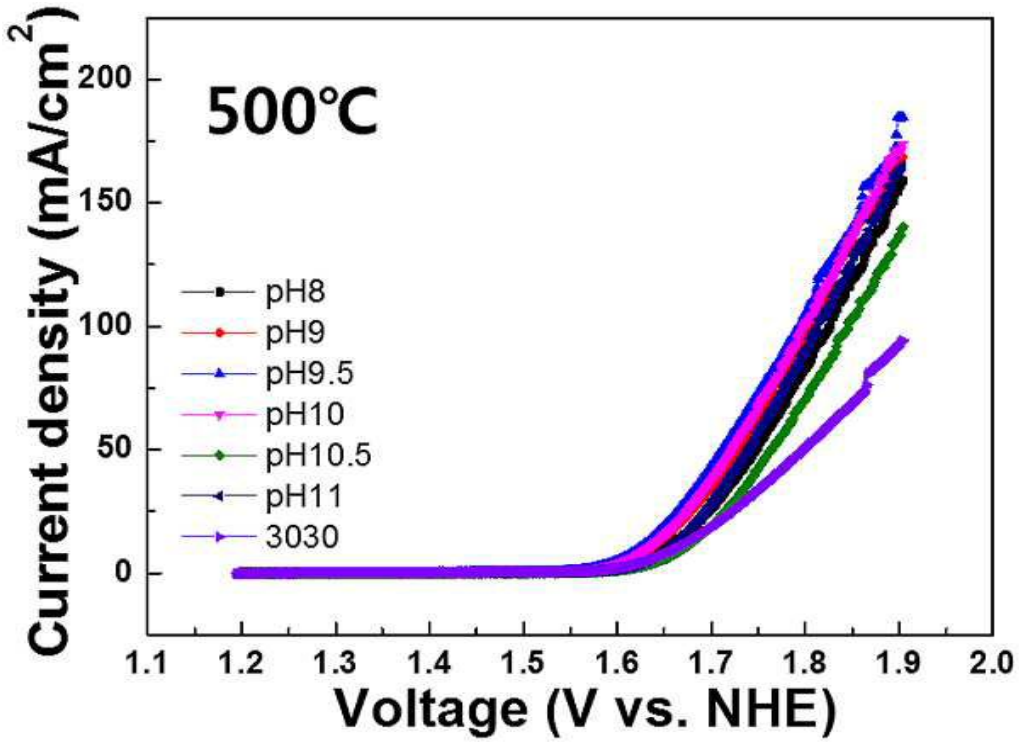
도면18b


400°C
Current density (mA/cm^2)
200
150
100
50
0
pH8
pH9
pH9.5
pH10
pH10.5
pH11
3030
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
Voltage (V vs. NHE)

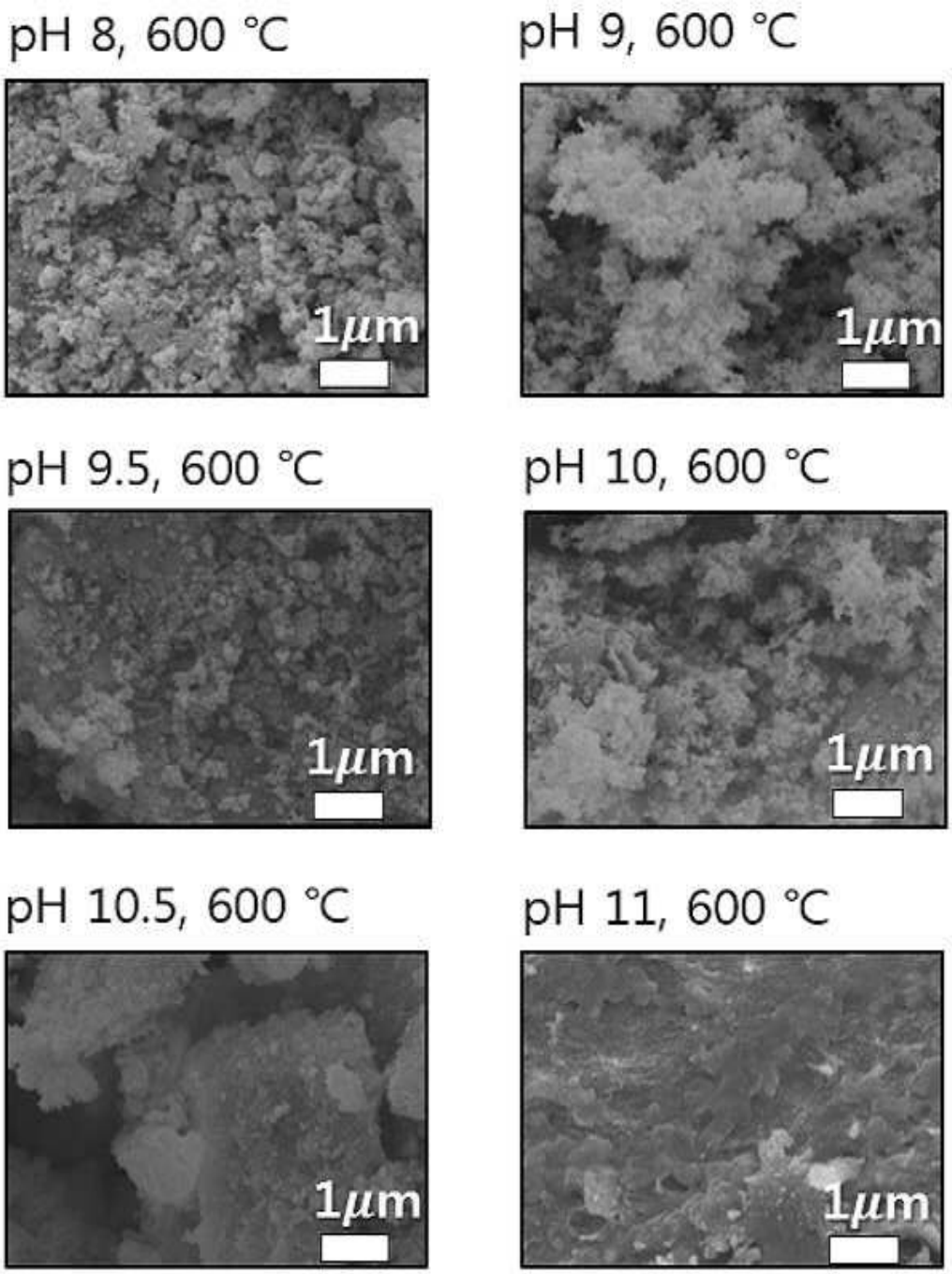
도면19a


pH 8, 500 ℃
1μm
pH 9, 500 ℃
1μm
pH 9.5, 500 ℃
1μm
pH 10, 500 ℃
1μm
pH 10.5, 500 ℃
1μm
pH 11, 500 ℃
1μm

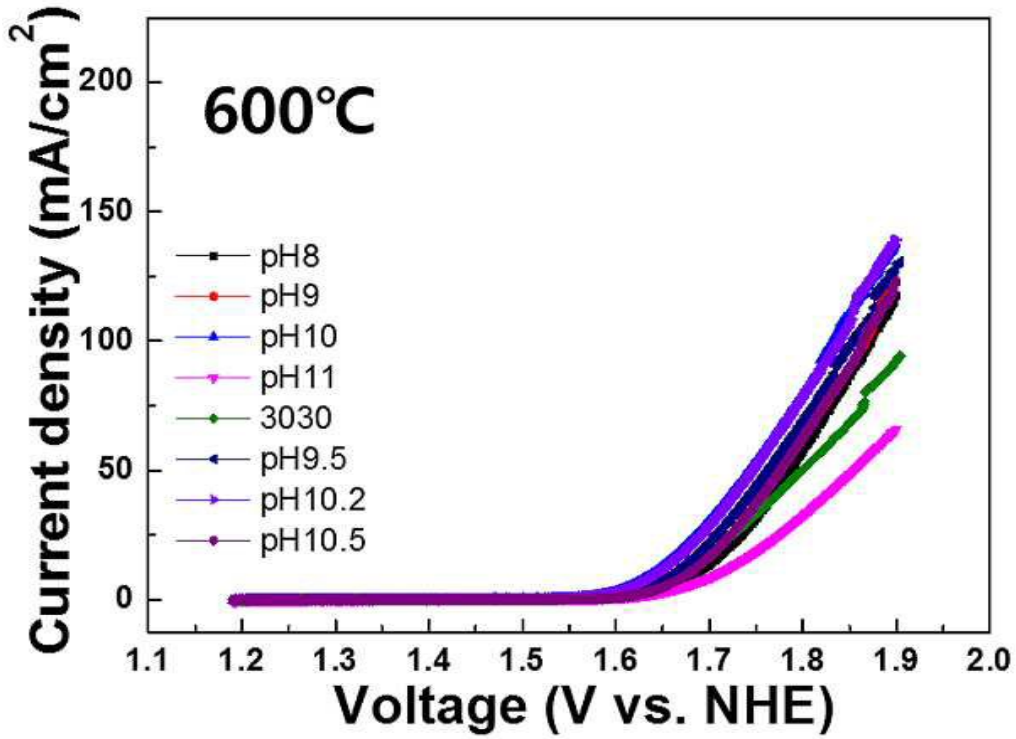
도면19b


500℃
Current density (mA/cm^2)
200
150
100
50
0
pH8
pH9
pH9.5
pH10
pH10.5
pH11
3030
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
Voltage (V vs. NHE)

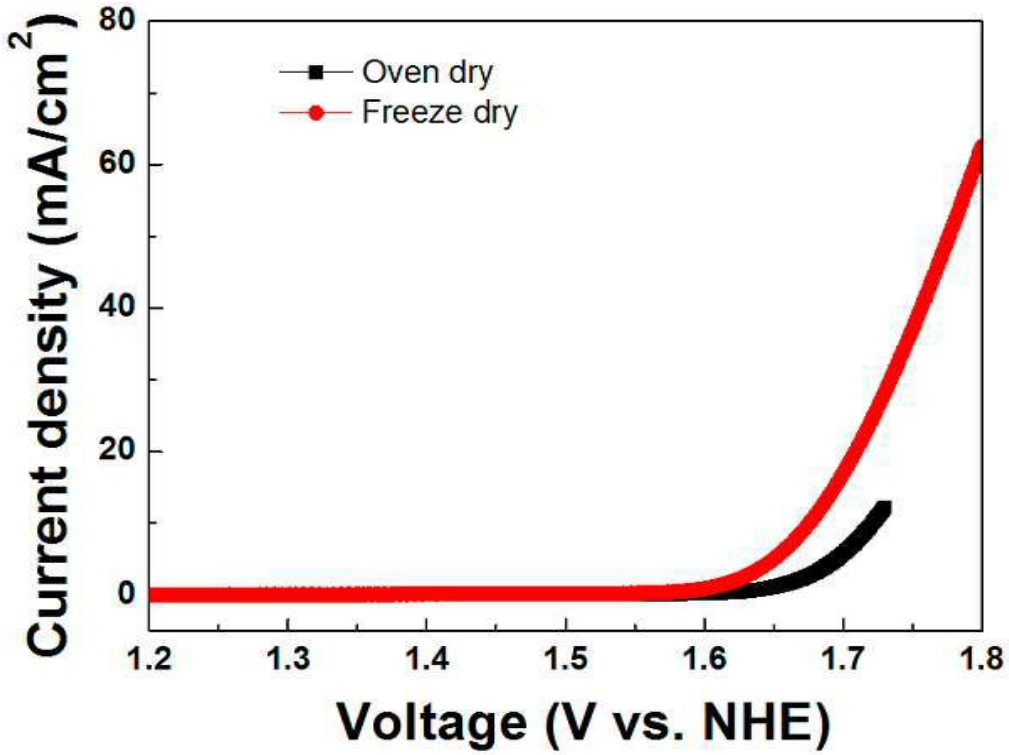
도면20a


pH 8, 600 ℃
1μm
pH 9, 600 ℃
1μm
pH 9.5, 600 ℃
1μm
pH 10, 600 ℃
1μm
pH 10.5, 600 ℃
1μm
pH 11, 600 ℃
1μm

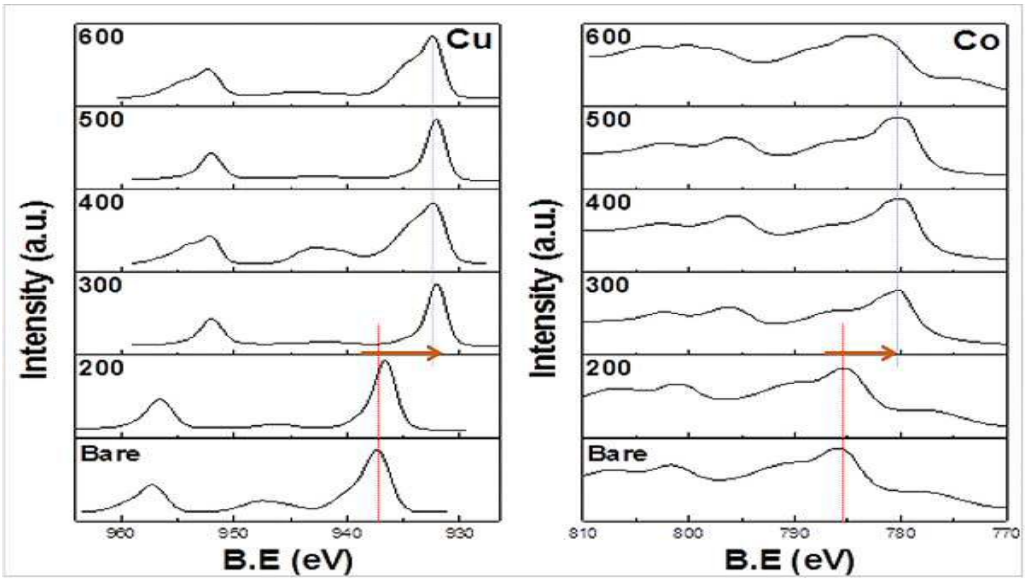
도면20b


600℃
pH8
pH9
pH10
pH11
3030
pH9.5
pH10.2
pH10.5
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. NHE)
0
50
100
150
200
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0

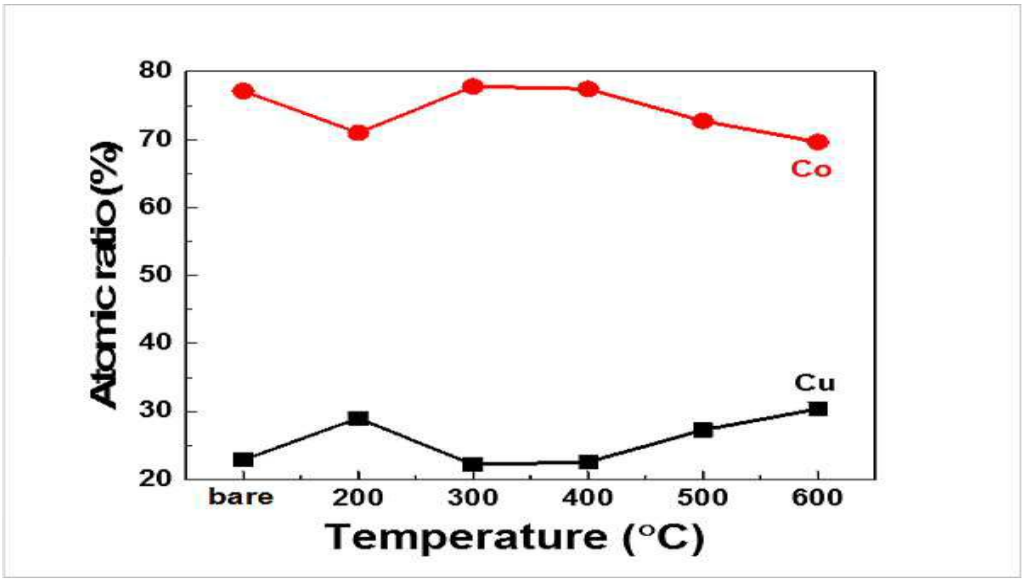
도면21


Oven dry
Freeze dry
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. NHE)
0
20
40
60
80
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8

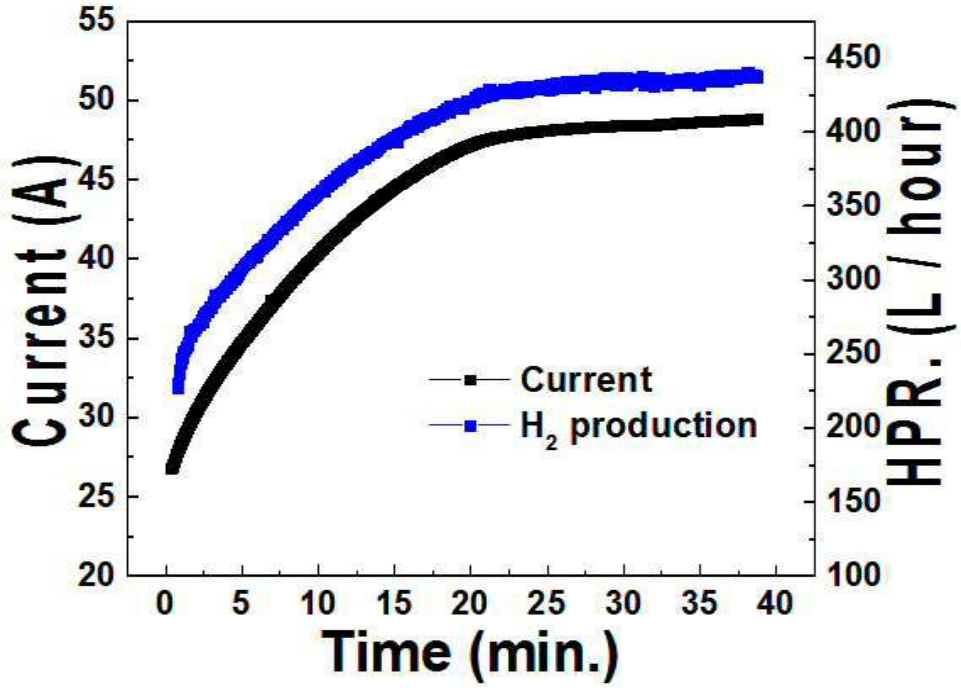
도면22a


600
Cu
500
400
300
200
Bare
Intensity (a.u.)
960
950
940
930
B.E (eV)
600
Co
500
400
300
200
Bare
Intensity (a.u.)
810
800
790
780
770
B.E (eV)

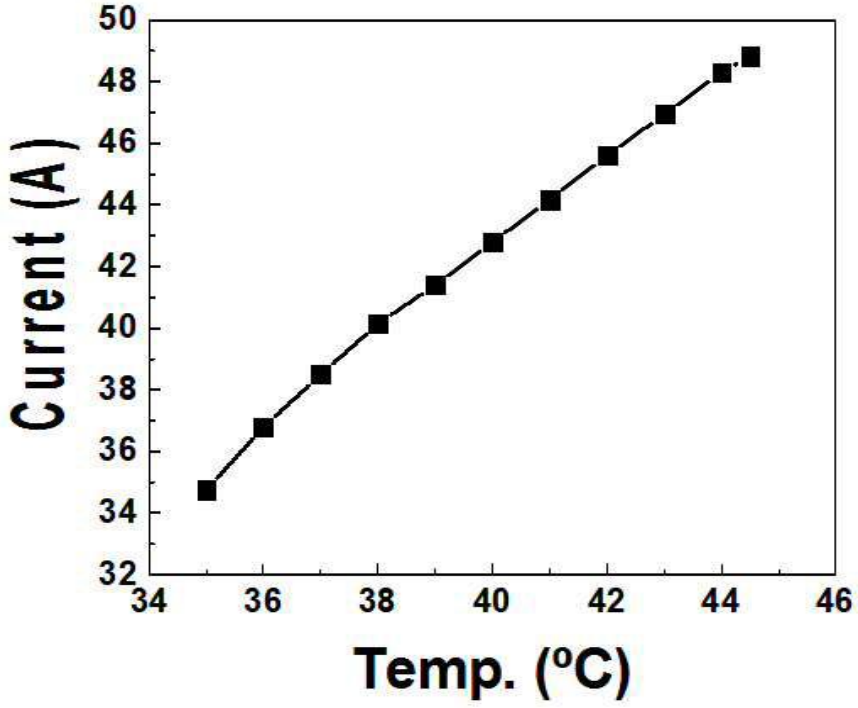
도면22b


80
70
60
50
40
30
20
Atomic ratio (%)
Co
Cu
bare
200
300
400
500
600
Temperature (°C)

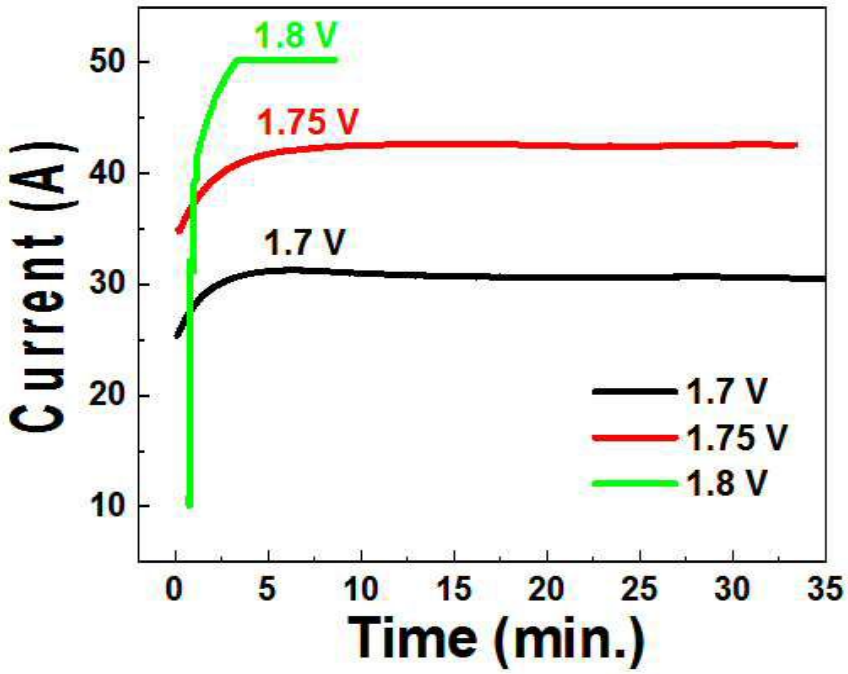
도면23


Current (A)
HPR. (L / hour)
Time (min.)
Current
H2 production
55
50
45
40
35
30
25
20
450
400
350
300
250
200
150
100
0
5
10
15
20
25
30
35
40

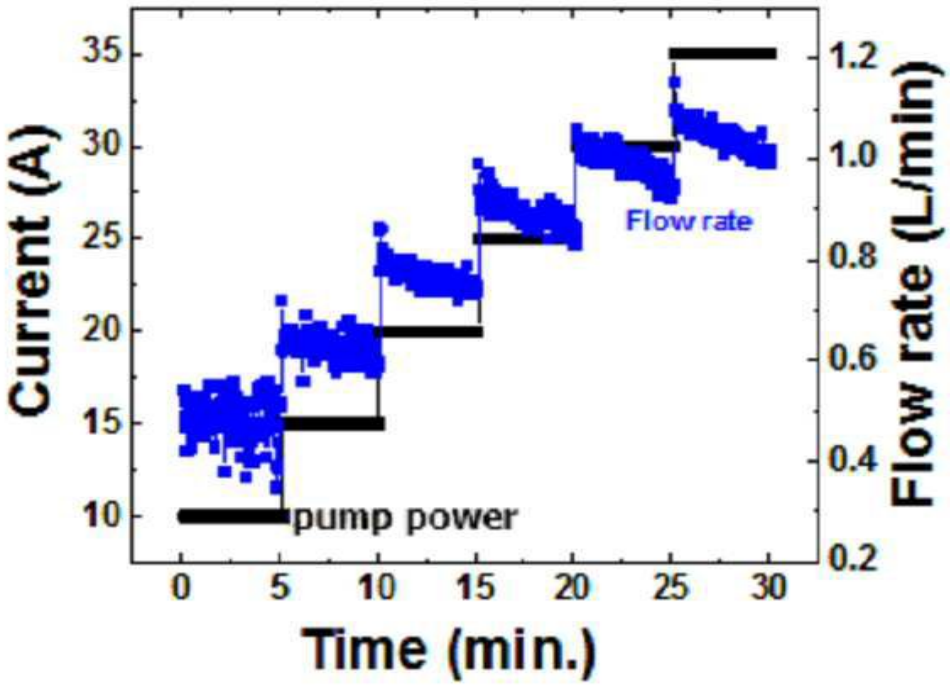
도면24


Current (A)
Temp. (°C)
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
34
36
38
40
42
44
46

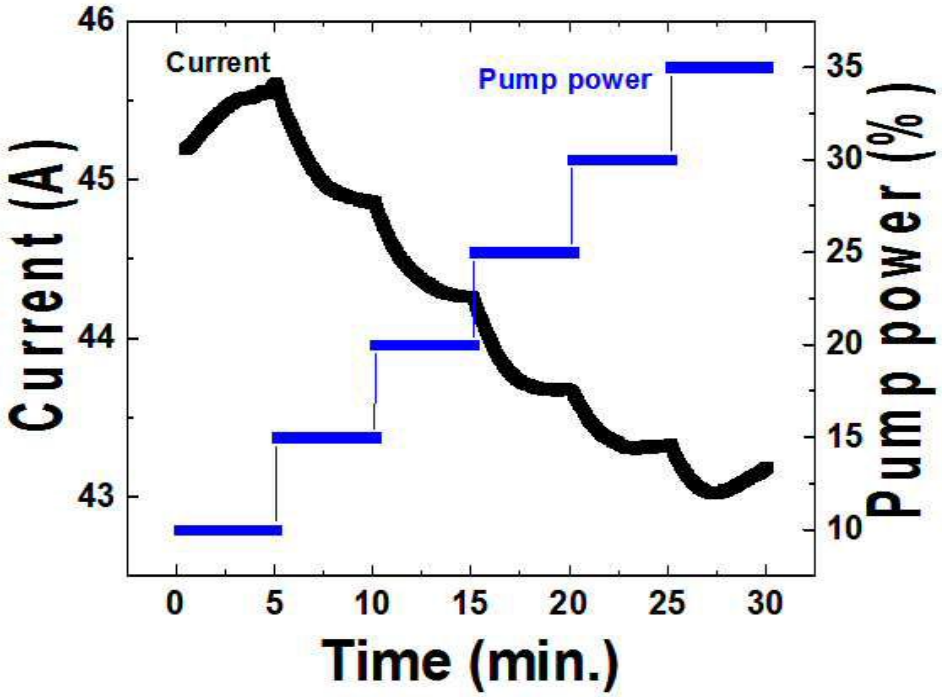
도면25


1.8 V
1.75 V
1.7 V
Current (A)
Time (min.)
1.7 V
1.75 V
1.8 V

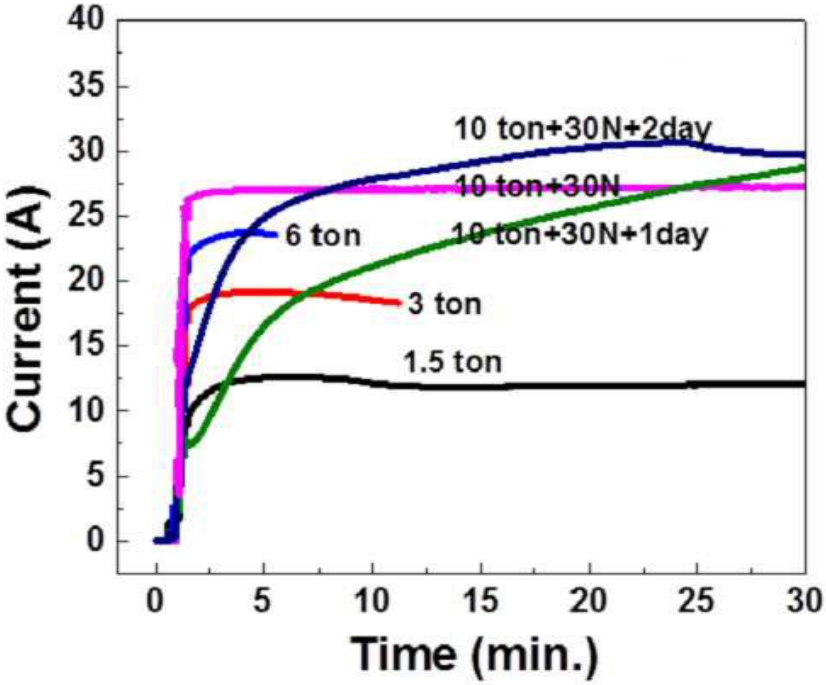
도면26


Current (A)
Flow rate (L/min)
Time (min.)
Flow rate
pump power

도면27


Current
Pump power
Current (A)
Pump power (%)
Time (min.)
46
45
44
43
35
30
25
20
15
10
0
5
10
15
20
25
30

도면28


10 ton+30N+2day
10 ton+30N
10 ton+30N+1day
6 ton
3 ton
1.5 ton
Current (A)
Time (min.)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30