(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0151317
(43) 공개일자 2022년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/20 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 27/043 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 37/10* (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/20 (2013.01)
B01J 23/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0058401
(22) 출원일자 2021년05월06일
심사청구일자 2021년05월06일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
백성현
서울특별시 양천구 목동서로 38 목동1단지아파트 107-306
민경석
인천광역시 계양구 효서로303번길 20, 2-1004
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 공간

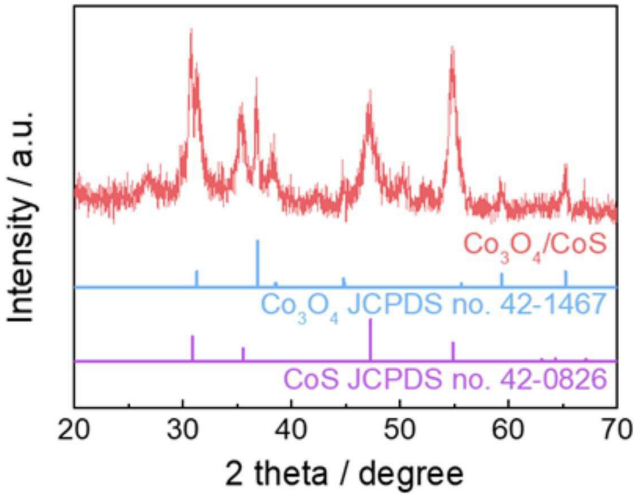
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue, PBA) 구조체에 산화 반응과 부분 황화 반응을 수행하여 코발트 기반 산화물 내 코발트 기반 황화물을 생성하여 제조되는 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 27/043 (2013.01)
B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
B01J 37/12 (2013.01)
H01M 4/90 (2013.01)
(72) 발명자
김승옥
경기도 부천시 소사구 범안로95번길 32, 306-706
유림환
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 58, 102-2501
김혜리
경기도 포천시 신북면 호국로 1886-60, 104-702
김홍재
경기도 구리시 장자대로37번길 70, 103-1202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415167911
과제번호 20194030202340
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(R&D)
연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율 50/100
과제수행기관명 인하대학교산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711118717
과제번호 2020R1F1A1074709
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 수전해 용 구조결함을 가지는 고성능 전이금속 촉매공정개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 코발트 전구체와 형태 조절제를 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(A)를 제조하는 단계;

(b) 포타슘 헥사시아노 코발트염을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)을 제조하는 단계;

(c) 상기 수용액(A)와 수용액(B)을 혼합한 후, 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 제조하는 단계;

(d) 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 열처리하여 스피넬 구조의 코발트 기반 산화물을 제조하는 단계;

(e) 상기 코발트 기반 산화물을 황원과 함께 수열합성하여 부분 황화 반응시켜 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 제조하는 단계; 및

(f) 상기 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 열처리하여 결정성을 향상시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 코발트 전구체는 $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$ 및 $CoCO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 형태 조절제는 $Na_3C_6H_5O_7$, $(C_6H_9NO)n$ 및 $C_6H_8O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

증류수 100 ml 당 코발트 전구체 2 내지 4 mmol과 형태 조절제 3 내지 6 mmol을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(A)를 제조하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

증류수 100 ml 당 포타슘 헥사시아노 코발트염 1 mmol 내지 3 mmol을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)를 제조하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 수용액(A)와 수용액(B)의 혼합비는, 1 : 2 내지 2 : 1인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 수용액(A)와 수용액(B)의 혼합 후, 침전시간은 12 내지 36 시간인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서,

상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체의 열처리 조건은,

5 내지 15 ℃/min의 승온속도로 300 내지 500 ℃ 온도범위에서 1 내지 3 시간동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계에서,

상기 황원은 Na_2S, CH_4N_2S 및 C_2H_5NS 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계에서,

상기 수열합성 시의 합성조건은,

100 내지 200℃ 온도범위에서 24 내지 48 시간동안 수열합성을 수행하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계는,

에탄올 20 ml 당 상기 코발트 기반 산화물을 80 내지 120 mg을 에탄올에 용해시킨 수용액(C)와, 증류수 20 ml 당 1 내지 5 mmol의 황원을 증류수에 용해시킨 수용액(D)를 1 : 2 내지 2 : 1 비율로 혼합한 후, 수열합성하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (f) 단계에서,

상기 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체의 열처리 조건은,

비활성 기체 분위기에서 1 내지 5 ℃/min의 승온속도로 200 내지 400℃ 온도범위에서 1 내지 3 시간동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며, 스피넬 구조의 코발트에 부분 황화 반응이 진행된, 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue, PBA) 구조체에 산화 반응과 부분 황화 반응을 수행함으로써, 코발트 기반 산화물 내 코발트 기반 황화물을 생성된 구조를 가지는 높은 산소 발생 및 산소 환원 반응 활성을 가지는 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 환경오염의 문제점이 심각해지며 에너지 저장 장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지는 리튬-이온 배터리가 가장 성공적인 에너지 저장장치로 광범위하게 사용되어 왔지만 저장 용량의 한계, 안정성 부족 등의 문제로 새로운 에너지 저장장치에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 그 중에서도 아연-공기 전지는 가격이 싸고 친환경적이며 높은 이론용량을 가지기 때문에 미래의 에너지 저장장치로서 주목을 받고 있다. 아연-공기 전지의 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0005] 음극 : $Zn + 4OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

[0006] $Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$

[0007] 양극 : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$

[0008] 아연-공기 전지는 상기와 같이 양극에서 산소 분자를 발생시키거나 환원시키는 과정을 포함하는데, 이러한 과정은 높은 전압을 필요로 하며 음극에서 일어나는 반응 속도에 비해 느린 반응이기 때문에 효율적인 촉매가 필요

하다.

[0009] 여기서 양극에 사용되는 대표적인 촉매는 백금계/이리듐계 촉매들인데, 안정성이 부족하고 가격이 비싸다는 문제점이 있다. 따라서 최근에 백금계/이리듐계 촉매를 대체하기 위하여 전이금속 기반의 촉매가 연구되고 있다.

[0010] 전이금속은 매장량이 풍부하면서도 가격이 싸고 준수한 전기화학적 활성을 가지기 때문에 전극 소재 및 촉매로 활용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중 코발트 기반 산화물/황화물은 다양한 전이금속 중 구조적 안정성과 전기화학적 활성이 우수하기 때문에 다양한 구조와 합성법 등을 통한 활성 증가에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.

[0011] 한국등록특허공보 10-2216922 B1 (2021.02.10. 등록일)는 산소 및 이산화탄소 환원용 금속 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양(+)의 부호를 갖는 전류를 인가함으로써 팔면체(bipyramidal)의 피라미드 형태를 갖는 금속산화물을 형성한 후, 상기 금속산화물에 음(-)의 부호를 갖는 전류를 인가 또는 음(-)의 방향으로 전위를 인가하여 금속 입자 표면 및 내부에 원자 스케일의 균일한 기공을 형성하고, 상기 금속 내에 잔존 산소량을 조절함으로써 상기 금속 표면을 개질하여 촉매의 활성 및 활성면적을 향상시키기 위한 산소 및 이산화탄소 환원용 금속 촉매의 제조방법에 관한 기술이 기재되어 있다.

[0012] 또한, 한국공개특허공보 10-2016-0009714 A (2016.01.27. 공개일)는 금속 공기 전지용 복합 촉매에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 구리 및 이종의 전이 금속을 포함하는 합금; 및 상기 합금에 결합된 탄소층;을 포함하는 금속 공기 전지용 복합 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 기술이 기재되어 있다.

[0013] 또한, 한국등록특허공보 10-1897523 B1 (2018.09.05. 등록일)는 금속공기전지의 전기 활성을 향상시켜 차세대 에너지원으로써의 금속공기전지의 활용도를 제고할 수 있는 금속공기전지용 촉매복합체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 금속공기전지의 공기 중 노출된 전극부에서 산소환원반응을 촉진하는 제1촉매 및 상기 제1촉매의 산소 활성화를 돕는 제2촉매를 포함하는 금속공기전지용 촉매복합체에 관한 기술이 기재되어 있다.

[0014] 그러나 상기 선행문헌을 포함하는 종래기술에서 전기화학적 촉매를 제조하기 위한 다양한 종류의 방법이 시도되었음에도 불구하고 아직도 보다 개선된 산소 환원/발생 반응용 촉매에 대한 개발의 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 10-2216922 B1 (2021.02.10. 등록일)

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 10-2016-0009714 A (2016.01.27. 공개일)

(특허문헌 0003) 한국등록특허공보 10-1897523 B1 (2018.09.05. 등록일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상기된 과제를 해결하기 위해 창작된 것으로서, 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)를 산화반응시켜 제조되는 코발트 기반 산화물에 일정 비율의 황화 나트륨을 포함하는 용매 분위기 하에서 부분 황화 반응을 수행하여 코발트 산화물 내 코발트 황화물을 생성하는 방식으로 제조되는 향상된 산소 발생 및 산소 환원 반응 활성을 가지는 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법에 관한 것으로, (a) 코발트 전구체와 형태 조절제를 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(A)를 제조하는 단계; (b) 포타슘

헥사시아노 코발트염을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)을 제조하는 단계; (c) 상기 수용액(A)와 수용액(B)을 혼합한 후, 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 제조하는 단계; (d) 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 열처리하여 스피넬 구조의 코발트 기반 산화물을 제조하는 단계; (e) 상기 코발트 기반 산화물을 황원과 함께 수열합성하여 부분 황화 반응시켜 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 제조하는 단계; 및 (f) 상기 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 열처리하여 결정성을 향상시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서, 상기 코발트 전구체는 $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$ 및 $CoCO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서, 상기 형태 조절제는 $Na_3C_6H_5O_7$, $(C_6H_9NO)n$ 및 $C_6H_8O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (a) 단계는, 증류수 100 ml 당 코발트 전구체 2 내지 4 mmol과 형태 조절제 3 내지 6 mmol을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(A)를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (b) 단계는, 증류수 100 ml 당 포타슘 헥사시아노 코발트염 1 mmol 내지 3 mmol을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (c) 단계에서, 상기 수용액(A)와 수용액(B)의 혼합비는, 1 : 2 내지 2 : 1인 것을 특징으로 한다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (c) 단계에서, 상기 수용액(A)와 수용액(B)의 혼합 후, 침전시간은 12 내지 36 시간인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (d) 단계에서, 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체의 열처리 조건은, 5 내지 15 ℃/min의 승온속도로 300 내지 500 ℃ 온도범위에서 1 내지 3 시간동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (e) 단계에서, 상기 황원은 Na_2S, CH_4N_2S 및 C_2H_5NS 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (e) 단계에서, 상기 수열합성 시의 합성조건은, 100 내지 200℃ 온도범위에서 24 내지 48 시간동안 수열합성을 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (e) 단계는, 에탄올 20 ml 당 상기 코발트 기반 산화물을 80 내지 120 mg을 에탄올에 용해시킨 수용액(C)와, 증류수 20 ml 당 1 내지 5 mmol의 황원을 증류수에 용해시킨 수용액(D)를 1 : 2 내지 2 : 1 비율로 혼합한 후, 수열합성하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (f) 단계에서, 상기 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체의 열처리 조건은, 비활성 기체 분위기에서 1 내지 5 ℃/min의 승온속도로 200 내지 400℃ 온도범위에서 1 내지 3 시간동안 열처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매는, 상기 제조방법 중 어느 한 방법으로 제조된다.

발명의 효과

[0033] 본 발명은 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)에 산화 반응과 부분 황화 반응을 수행함으로써, 코발트 기반 산화물 내 코발트 기반 황화물이 생성된 구조를 가지는 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0034] 또한, 상기와 같이 제조되는 본 발명의 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체는 기존의 코발트 산화물보다 전도성이 높고, 촉매 표면에서의 반응물과의 흡착능이 향상되며, 전기화학적 활성이 증가하여 산소 발생 및 산소 환원 반응에 있어서 높은 촉매활성 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS에 있어서의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 비교예 1에 따른 코발트-코발트 PBA에 있어서의 X-선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 2에 따른 코발트 기반 산화물인 Co_3O_4에 있어서의 X-선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS을 광전자 분석기로 측정한 결과이다.

도 6은 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS을 광전자 분석기로 측정한 결과이다.

도 7은 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS을 광전자 분석기로 측정한 결과이다.

도 8은 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS의 전기화학적 활성을 확인하기 위해 회전원판전극(RDE)를 이용하여 측정한 결과이다.

도 9는 실시예 1에 따라 제조된 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS의 전기화학적 활성을 확인하기 위해 RDE를 이용하여 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명에 따른 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0038] 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0039] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0041] 본 발명은 산소가 존재하는 일반 대기 조건에서의 열처리와 황화 나트륨이 존재하는 용매에서의 부분 황화 반응을 통해 제조되는 새로운 물질인 코발트 기반 산화물/코발트 기반 황화물 복합체로서 기존의 코발트 기반 산화물보다 낮은 과전압과 높은 한계 전류 밀도로 더욱 우수한 전기적 활성을 나타내는 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0043] 더욱 상세하게는, 본 발명에 따른 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법은, (a) 코발트 전구체와 형태 조절제를 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(A)를 제조하는 단계; (b) 포타슘 헥사시아노 코발트염을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)을 제조하는 단계; (c) 상기 수용액(A)와 수용액(B)을 혼합한 후, 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 제조하는 단계; (d) 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체를 열처리하여 스피넬 구조의 코발트 기반 산화물을 제조하는 단계; (e) 상기 코발트 기반 산화물을 황원과 함께 수열합성하여 부분 황화 반응시켜 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 제조하는 단계; 및 (f) 상기 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체를 열처리하여 결정성을 향상시키는 단계;를 포함한다.

[0045] 이하, 본 발명에 따른 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0046] 상기 단계 (a)를 설명하자면 먼저, 코발트 전구체와 형태 조절제를 소정 비율로 증류수에 용해시켜 전구체 수용

액(A)을 제조하는 단계로서, 증류수 100 ml 당 코발트 전구체 2 내지 4 mmol과 형태 조절제 3 내지 6 mmol을 증류수에 용해시킨다. 바람직하게는, 코발트 전구체와 형태 조절제 비율은 2 : 3 으로서, 증류수 100 ml 당 코발트 전구체 3 mmol과 형태 조절제 4.5 mmol을 증류수에 용해시킨다.

[0047] 또한, 상기 단계 (a)에서, 상기 코발트 전구체인 코발트화합물로서는 $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$ 및 $CoCO_3$ 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 코발트 나이트레이트($Co(NO_3)_2$)의 형태로 이용될 수 있다.

[0048] 또한, 상기 단계 (a)에서, 상기 형태 조절제는 $Na_3C_6H_5O_7$, $(C_6H_9NO)n$ 및 $C_6H_8O_7$ 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 시트르산삼나트륨($Na_3C_6H_5O_7$)의 형태로 이용되는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 단계 (b)는, 포타슘 헥사시아노 코발트염($K_3Co(CN)_6$)을 증류수에 용해시켜 전구체 수용액(B)를 제조하는 단계로서, 증류수 100 ml 당 포타슘 헥사시아노 코발트염 1 mmol 내지 3 mmol을 증류수에 용해시키고, 바람직하게는, 증류수 100 ml 당 포타슘 헥사시아노 코발트염 2 mmol을 증류수에 용해시킨다.

[0050] 또한, 상기 (c) 단계는 상기 수용액(A)와 수용액(B)을 혼합한 후, 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)를 제조하는 단계로서, 상기 수용액(A)와 수용액(B)의 혼합비는, 1 : 2 내지 2 : 1이며, 바람직하게는 1 : 1의 비율로 혼합한다.

[0051] 또한, 상기 (c) 단계에서 침전시키는 단계는 상온에서 3시간 이상 교반시킨 후 12 내지 36 시간 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA) 전구체를 제조한다. 바람직하게는 24시간 이상 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA) 전구체를 제조한다. 이 때 교반속도는 300 내지 500 rpm을 유지하며, 바람직하게는 400 rpm을 유지하며, 또한, 침전시 침전되어 생기는 반응물의 색이 진한 분홍색의 고형분이 될 때까지 기다려야 한다.

[0052] 또한, 상기 (c) 단계에서 침전이 끝난 반응물은 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA) 외에 나트륨 나이트레이트와 같은 불순물들이 섞여있기 때문에 이러한 불순물을 제거하기 위해 탈이온수를 이용하여 6000 내지 10000rpm으로 3 내지 7회 정도 원심 분리를 시켜준 후 40 내지 80 ℃ 에서 6 내지 18시간 건조시킨다. 바람직하게는, 8000rpm으로 5회 정도 원심 분리를 시켜준 후 6 ℃ 에서 12시간 건조시켜 불순물이 제거된 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA) 구조체를 수득한다.

[0053] 이어서 상기 (d) 단계에서 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)의 열처리 조건은, 5 내지 15 ℃/min의 승온속도로 300 내지 500 ℃ 온도범위에서 1 내지 3 시간동안 열처리를 수행한다. 바람직하게는 머플 퍼니스에서 일반 대기 조건 분위기에서 400℃에서 2시간 동안 반응을 시키며 승온속도는 10 ℃/min이 바람직하다.

[0054] 상기 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)는 상기 (d) 단계의 열처리를 거쳐 코발트 기반 산화물(Co_3O_4)로 상이 전환된다.

[0055] 또한 상기 (e) 단계는 상기 단계 (d)에서 합성한 코발트 기반 산화물(Co_3O_4)을 최종적으로 복합체 구조의 코발트 기반 산화물/코발트 기반 황화물(Co_3O_4/CoS)로 변환시키는 과정이다.

[0056] 더욱 상세하게는, 에탄올 20 ml 당 상기 코발트 기반 산화물을 80 내지 120 mg을 에탄올에 넣은 수용액(C)와, 증류수 20 ml 당 1 내지 5 mmol의 황원을 증류수에 넣은 수용액(D)를 1 : 2 내지 2 : 1 비율로 혼합한 후 수열합성을 수행한다. 바람직하게는, 에탄올 20 ml 당 상기 코발트 기반 산화물을 100 mg을 에탄올에 넣은 수용액(C)와, 증류수 20 ml 당 3 mmol의 황원을 증류수에 넣은 수용액(D)를 1 : 1 비율로 혼합한 후 수열합성을 수행한다.

[0057] 이때, 상기 황원은 Na_2S, CH_4N_2S 및 C_2H_5NS 중에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 상기 황원으로 황화나트륨을(Na_2S)을 사용한다.

[0058] 또한, 상기 (f) 단계는 상기 (e) 단계에서 수득한 복합체 구조의 Co_3O_4/CoS의 열처리를 통해 결정성을 높이는 단계이다.

[0059] 더욱 상세하게는, 먼저 튜브 퍼니스에 30분 동안 비활성 기체를 흘려주어 다른 반응이 일어나지 않는 상태로 만들어 준다. 그후 비활성 기체 분위기에서 1 내지 5 ℃/min의 승온속도로 200 내지 400℃ 온도범위에서 1 내지 3

시간동안 열처리를 수행한다. 바람직하게는, 2 ℃/min의 승온속도로 350℃ 온도에서 2 시간동안 열처리를 수행한다. 상기 비활성 기체는 아르곤 기체인 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0060] 또한,본 발명은 상기의 방법으로 제조되며, 스피넬 구조의 코발트에 부분 황화 반응이 진행된 산소 발생 및 산소 환원 반응용 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체(Co_3O_4/CoS) 촉매를 제공한다.

[0062] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하는 바이며 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0064] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0066] **실시예 1**

[0067] 단계 (a): 100mL 증류수에 코발트 나이트레이트($Co(NO_3)_2$) 3mmol, 시트르산삼나트륨($Na_3C_6H_5O_7$) 4.5 mmol을 정량하여 비커에 넣어 수용액(A)를 제조한다.

[0068] 단계 (b): 100mL 증류수에 포타슘 헥사시아노 코발트염($K_3Co(CN)_6$) 2 mmol을 정량하여 넣어 수용액(B)를 제조한다.

[0069] 단계 (c): 수용액(A)와 수용액(B)를 1 : 1로 균일하게 혼합한 후 3 시간 더 교반시켜 준 뒤 상온에서 24시간 침전시켜 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)를 제조한다.

[0070] 단계 (d): 상기 제조된 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA)를 8000 rpm으로 다섯 번 원심 분리를 시켜준 뒤, 60 ℃에서 12 시간 건조시킨 후 머플 퍼니스에서 10 ℃/min의 승온속도로 400 ℃에서 2 시간동안 열처리를 진행하여 스피넬 구조의 코발트 기반 산화물(Co_3O_4)을 제조한다.

[0071] 단계 (e): 20mL 에탄올에 상기 제조된 코발트 기반 산화물(Co_3O_4) 100 mg을 용해시켜 수용액(C)를 제조하고, 20 mL의 증류수에 황화 나트륨(Na_2S) 3mmol을 용해시켜 수용액(D)를 제조한다. 이와 같이 제조된 수용액(C)와 수용액(D)를 1 : 1 비율로 균일하게 혼합하고 1시간 이상 교반시킨 후 오토클레이브(autoclave)에 넣어 120 ℃에서 36 시간동안 수열 합성을 진행시켜 코발트 기반 산화물과 코발트 기반 황화물의 복합체(Co_3O_4/CoS)를 제조한다.

[0072] 단계 (f) : 상기 단계 (e)의 결과물을 8000rpm으로 다섯 번 원심 분리를 시켜준 뒤 60 ℃에서 12 시간 건조시킨 후 아르곤 가스 분위기의 튜브 퍼니스에서 2 ℃/min의 승온속도로 350 ℃에서 2 시간동안 열처리하여, 코발트 산화물/코발트 황화물 복합체 촉매를 제조한다.

[0074] **비교예 1**

[0075] 상기 실시예 1의 단계 (d), (e) 및 (f)를 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조한다.(즉, 코발트 기반 프러시안 블루 유사체(PBA) 제조)

[0077] **비교예 2**

[0078] 상기 실시예 (e), (f)를 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조한다.(즉, 스피넬 구조의 코발트 기반 산화물(Co_3O_4) 제조)

[0080] **실험예 1. X선 회절분석**

[0081] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 코발트 기반 산화물/코발트 기반 황화물 복합체의 형상 및 특징을 알아보기 위하여 X선 회절분석기(RIGAKU, D/MAX 2200V/PC)로 분석하여 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0082] 도 2은 비교예 1에서의 침전이 끝난 후 세척과 건조만을 시킨 파우더의 X선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다. 도 1에 의하면 침전 후 세척과 건조만을 진행시킨 파우더 Co-Co PBA는 JCPDS 레퍼런스와 정확히 일치하는 것을 나타낸다.

[0083] 도 3은 실시예 1 및 비교예 2에 의해 제조된 코발트 기반 산화물인 Co_3O_4의 특징을 알아보기 위해 X선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것으로 Co-Co PBA에서 Co_3O_4으로 상이 바뀐 것을 알 수 있다.

[0084] 도 1은 실시예 1에 의해 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS의 특징을 알아보기 위해 X선 회절패턴(XRD)를 나타낸 것이다.

[0085] 도 3의 XRD 패턴과 비교했을 때 코발트 산화물인 Co_3O_4의 피크가 도 1에도 존재하며 추가적으로 CoS의 피크가 생긴 것은 Co_3O_4가 부분적으로 황화 반응이 진행되어 Co_3O_4/CoS의 복합체 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.

[0087] **실험예 2. Co_3O_4/CoS의 전자현미경 관찰**

[0088] 상기 실시예 1에 의해 제조된 Co_3O_4/CoS의 구조 및 부분 황화 반응의 결과를 관찰하기 위하여 투과 전자 현미경(JEOL, JEM2100F)으로 제조된 Co_3O_4/CoS의 구조를 관찰하고 이를 도 4에 나타내었다.

[0089] 도 4에 의하면 Co_3O_4/CoS의 SR1의 격자 간격이 0.244nm으로 CoS의 (311)면의 격자간격과 일치함을 확인할 수 있다. 또한 SR2의 격자 간격이 0.196nm으로 Co_3O_4의 (102)면의 격자간격과 일치함을 확인할 수 있다. 또한 SR3의 Interface 확인을 통해 동일 입자 내에 Co_3O_4의 격자면과 CoS의 격자면이 복합체로서 존재함을 알 수 있다.

[0091] **실험예 3. 니켈-코발트 산화물의 산소 성분의 분석**

[0092] 상기 실시예1에 의해 제조된 Co_3O_4/CoS의 성분을 분석하기 위해 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, Thermo Scientific, ESCA2000)를 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 5, 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0093] 도 5에 나타난 바와 같이 실시예 1에 따른 Co_3O_4/CoS의 코발트 피크는 총 3개의 결합으로 분리가 되는데 낮은 구간부터 코발트 3가에 의한 피크, 코발트 2가에 의한 피크, 위성 피크로 나뉜다. 실시예 1과 비교예 2의 XPS 피크를 확인하면 코발트 2가 피크에 비한 코발트 3가 피크의 비율이 비교예 2에 비해 실시예 1에서 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있다. 이 때 부분 황화 반응으로 인한 코발트 3가 피크의 면적 비가 감소하는 것응로 실시예 1에 따른 반응 조건에서 부분 황화 반응을 통해 코발트 기반 산화물/코발트 기반 황화물 복합체가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0094] 또한, 도 6에 나타난 바와 같이 실시예 1 및 비교예 2의 산소 피크는 총 네 개의 결합으로 분리가 되는데 낮은 구간부터 산소 원소와 금속 원소의 결합(O_M), 산소 원소 내부의 수산화 그룹의 결합(O_{OH}), 산소 결핍에 의한 peak(O_V), 공기 중 수분과의 화학적인 결합(O_C)으로 나뉜다. 이 때, 산소 원소와 금속 원소의 결합으로 인한 피크의 면적 비가 감소하는 것으로 실시예 1에 따른 반응 조건에서 부분 황화 반응을 통해 코발트-산소 결합이 감소한 것을 알 수 있다.

[0095] 또한, 도 7에서는 실시예 1과 비교예 2의 황 피크를 나타낸다. 실시예 1에서는 비교예 2와 다르게 황 피크가 존재하는 것으로 실시예 1에 따른 부분 황화 반응 조건에서 부분 황화 반응을 통한 Co_3O_4/CoS 복합체 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0097] **실험예 4. RDE를 통한 산소 환원 반응의 전기 화학적 활성 분석**

[0098] 부분 황화 반응이 진행된 코발트 기반 산화물/코발트 기반 황화물 복합체의 활성을 확인하기 위해 전극에 적용하는 방법으로 본 발명에 의한 Co_3O_4/CoS 복합체와 바인더를 일정비율로 용매에 섞어서 만드는 방법을 이용한다.

[0099] 바인더와 용매에 비율에 따라 전극의 활성이 달라질 수 있기 때문에 본 발명에서는 바인더로 Nafion을 사용했으며 Glass Carbon 전극 팁 위에 촉매 2mg, 바인더 16㎕, 이소프로필 알코올 100㎕, 물 384㎕로 일정하게 섞은 뒤 5㎕만큼 올려 준 뒤 RDE를 이용하여 전기화학적 활성을 측정하였다.

[0100] 이 때 사용되는 작동 전극으로는 상기 촉매를 이용해 만든 전극 팁을 사용하며 상대전극으로는 백금, 기준 전극으로는 은-염화은을 사용한다. 활성을 확인하기 위한 측정에서 RDE의 회전 속도는 1600rpm으로 정하여 측정한다.

[0101] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 Co_3O_4/CoS 복합체의 산소 환원/발생 반응에서의 전기화학적 활성을 비교분석하기 위해 RDE를 이용하여 같은 실험을 진행하였다.

[0102] 구체적으로 포텐셔스테이트(Potentiostate, Princeton Applied Research, VSP)를 이용하여 0.1몰의 수산화칼륨 전해액에서 5mV/s의 주사 속도로 RDE를 이용하여 산소 환원 반응을 분석하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 또한, 1몰의 수산화칼륨 전해액에서 5 mV/s의 주사 속도로 RDE를 이용하여 산소 발생 반응을 분석하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

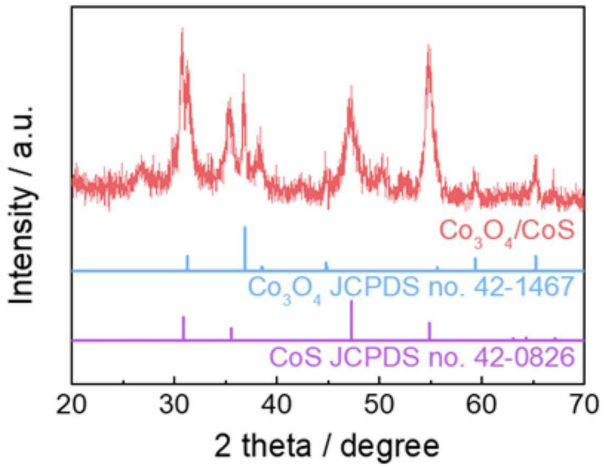
[0103] 도 8을 참조하면, 비교예 2의 열처리가 진행된 Co_3O_4의 개시 전위와 전류 한계 밀도가 열처리를 하지 않은 비교예 1에 비하여 훨씬 높은 활성을 가지는 것으로 나타나는데, 이는 Co-Co PBA가 열처리를 통해 Co_3O_4로 전환되며 redox property를 가지기 때문이다. 또한 실시예 1의 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS의 개시 전위와 전류 한계 밀도가 열처리를 하지 않은 비교예 2에 비하여 훨씬 높은 활성을 가지는 것으로 나타나는데, 이는 부분 황화 반응으로 Co_3O_4와 CoS 사이의 계면이 생성되어 전자의 불균형이 유도되어 전도성이 증가하기 때문이다. 또한 이 계면이 복합체의 결함으로 작용하여 불안정한 상태를 보상하기 위해 촉매에 반응물이 더욱 잘 결합하여 더 높은 활성을 가진다.

[0104] 도 9를 참조하면, 열처리가 진행된 Co_3O_4의 개시 전위가 열처리를 하지 않은 비교예 1에 비하여 훨씬 높은 활성을 가지는 것으로 나타나는데, 이는 Co-Co PBA가 열처리를 통해 Co_3O_4로 전환되며 redox property를 가지기 때문이다. 또한 실시예 1의 부분 황화 반응이 진행된 Co_3O_4/CoS의 개시 전위가 열처리를 하지 않은 비교예 2에 비하여 훨씬 높은 활성을 가지는 것으로 나타나는데, 이는 부분 황화 반응으로 Co_3O_4와 CoS 사이의 계면이 생성되어 전자의 불균형이 유도되어 전도성이 증가하기 때문이다. 또한 이 계면이 복합체의 결함으로 작용하여 불안정한 상태를 보상하기 위해 촉매에 반응물이 더욱 잘 결합하여 더 높은 활성을 가진다.

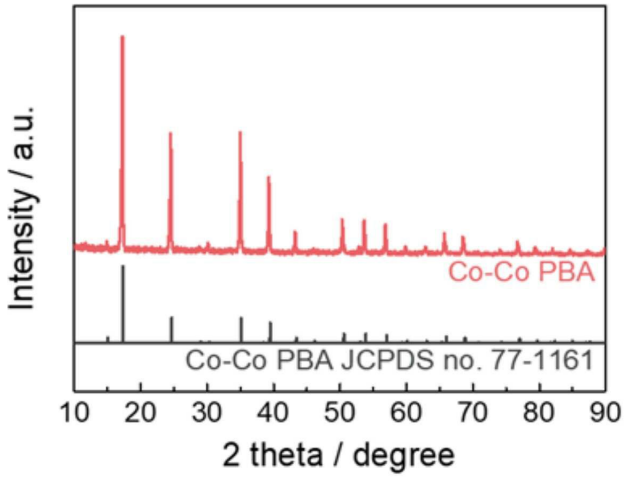
[0106] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적은 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

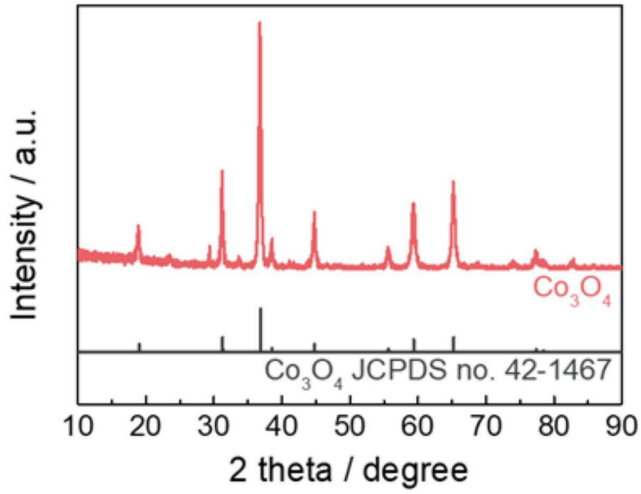
도면1


Intensity / a.u.
Co3O4/CoS
Co3O4 JCPDS no. 42-1467
CoS JCPDS no. 42-0826
20
30
40
50
60
70
2 theta / degree

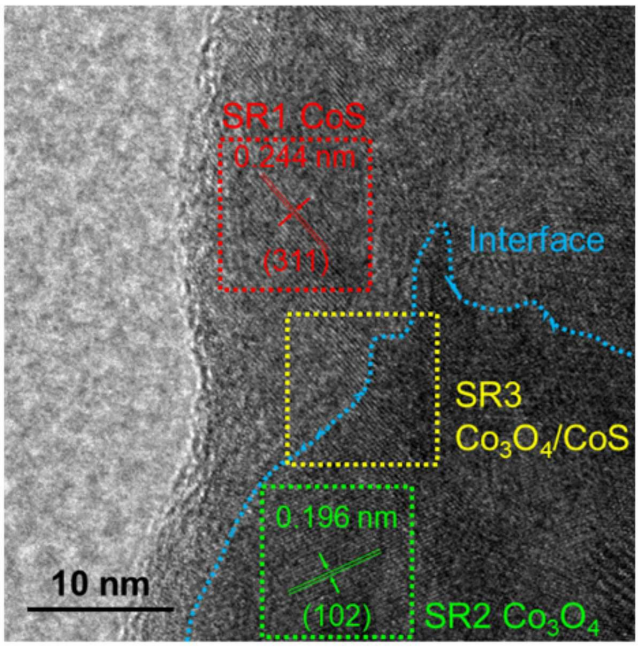
도면2


Intensity / a.u.
Co-Co PBA
Co-Co PBA JCPDS no. 77-1161
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 theta / degree

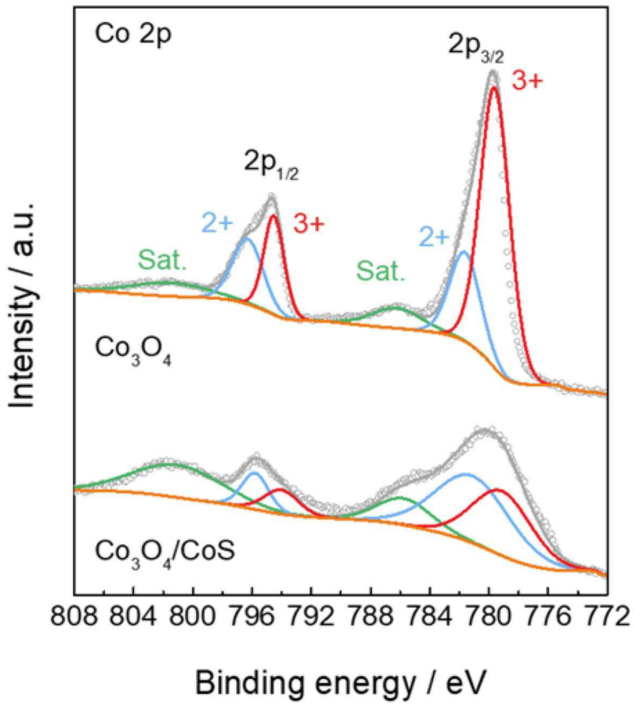
도면3


Intensity / a.u.
Co3O4
Co3O4 JCPDS no. 42-1467
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 theta / degree

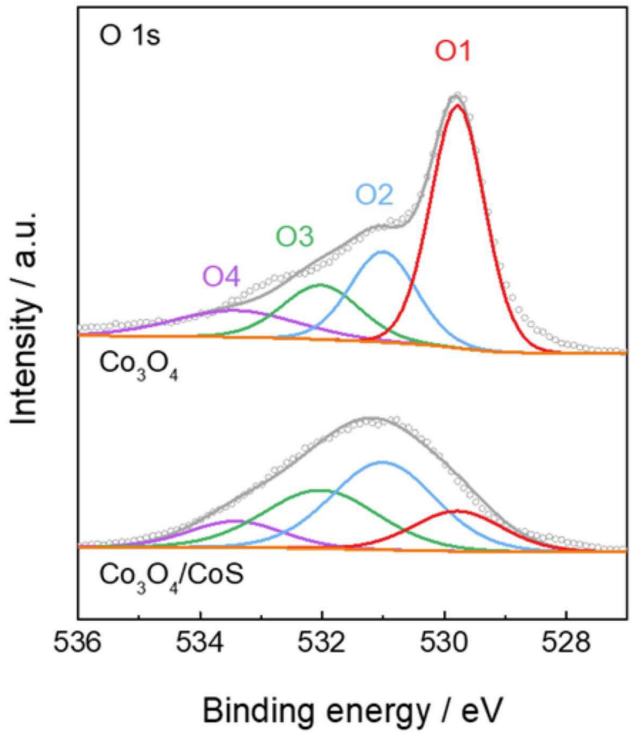
도면4


SR1 CoS
0.244 nm
(311)
Interface
SR3
Co3O4/CoS
0.196 nm
(102)
SR2 Co3O4
10 nm

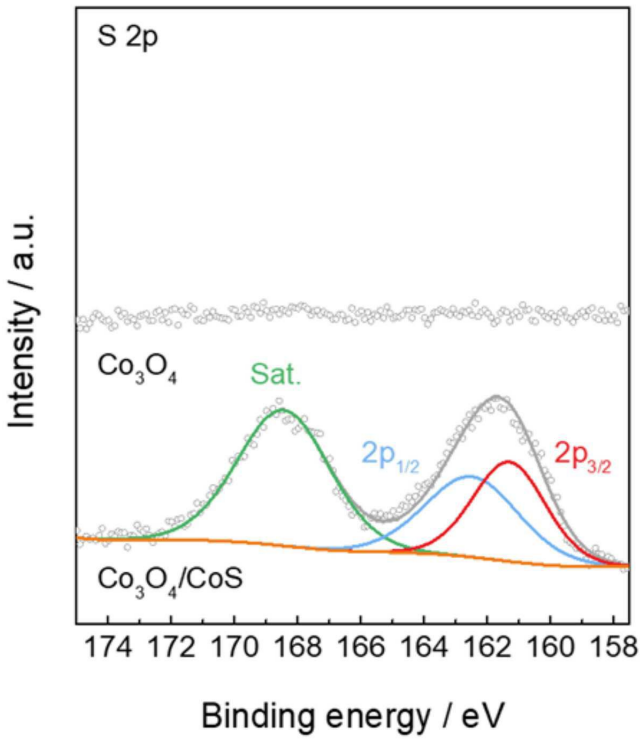
도면5


Co 2p
2p3/2
3+
2p1/2
2+
3+
Sat.
2+
Sat.
Co3O4
Co3O4/CoS
Intensity / a.u.
808 804 800 796 792 788 784 780 776 772
Binding energy / eV

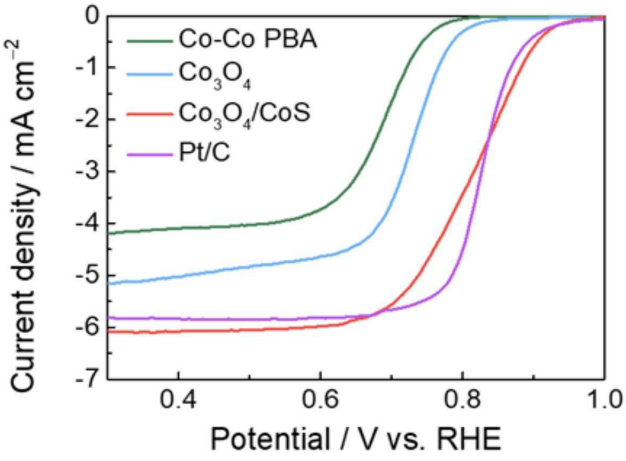
도면6


O 1s
O1
O2
O3
O4
Co3O4
Co3O4/CoS
Intensity / a.u.
536 534 532 530 528
Binding energy / eV

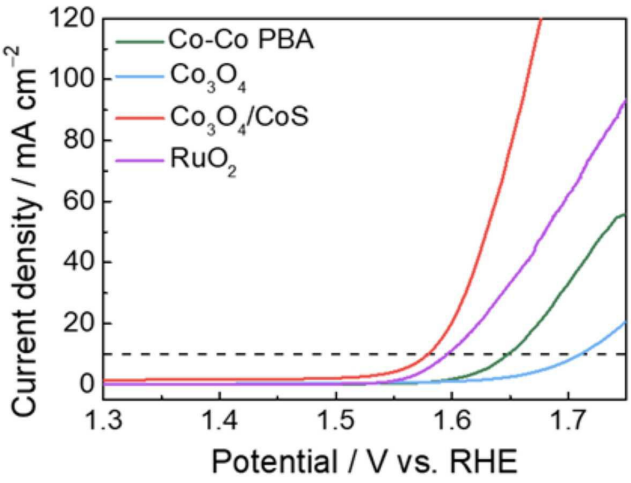
도면7


S 2p
Intensity / a.u.
Co3O4
Sat.
2p1/2
2p3/2
Co3O4/CoS
174 172 170 168 166 164 162 160 158
Binding energy / eV

도면8


Co-Co PBA
Co3O4
Co3O4/CoS
Pt/C
Current density / mA cm-2
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential / V vs. RHE

도면9


Co-Co PBA
Co_3O_4
Co_3O_4/CoS
RuO_2
Current density / mA cm^{-2}
Potential / V vs. RHE
120
100
80
60
40
20
0
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7