

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 12일 (12.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/007203 A1

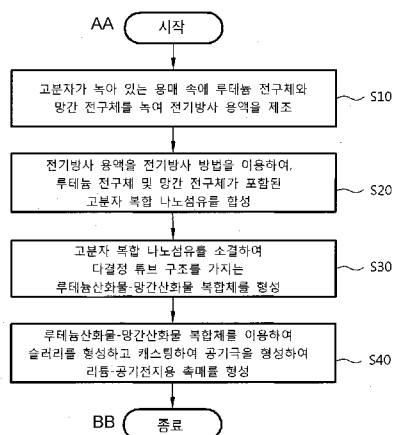
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/90 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
H01M 12/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007188
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 4일 (04.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0096057 2015년 7월 6일 (06.07.2015) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김일두 (KIM, Il-Doo); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 윤기로 (YOON, Ki Ro); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 양성보 (YANG, Sungbo); 06099 서울시 강남구 선릉로 125길 14 삼성빌딩 2층 피앤티특허법률사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST, FOR LITHIUM AIR BATTERY, HAVING ONE DIMENSIONAL POLYCRYSTALLINE TUBE STRUCTURE FORMED FROM RUTHENIUM OXIDE AND MANGANESE OXIDE COMPOSITE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법

[도 1]



- S10 ... Prepare electrospinning solution by melting ruthenium precursor and manganese precursor into solvent having polymer melted therein
- S20 ... Synthesize polymer composite nanofibers comprising ruthenium precursor and manganese precursor by means of electrospinning electrospinning solution
- S30 ... Form ruthenium oxide-manganese oxide composite, having polycrystalline tube structure, by sintering polymer composite nanofibers
- S40 ... Form slurry by means of ruthenium oxide-manganese oxide composite, cast same, form cathode and thus form catalyst for lithium air battery
- AA ... Start
- BB ... End

(57) Abstract: Provided are a catalyst, for a lithium air battery, having a one dimensional polycrystalline tube structure formed from a ruthenium oxide and manganese oxide composite and a method for preparing same. A catalyst, for a lithium air battery, having a one dimensional polycrystalline tube structure formed from a ruthenium oxide and manganese oxide composite comprises a ruthenium oxide-manganese oxide composite having one or more polycrystalline tube structures among a nanotube structure in the form of a core fiber-shell and a hybrid double tube structure in a double walled form, wherein the ruthenium oxide-manganese oxide composite can have a cathode.

(57) 요약서: 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법이 제시된다. 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매는, 코어 섬유-셸 겹겹리 형상의 나노튜브 구조 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나의 다결정 튜브 구조를 가지는 루테늄산화물-망간산화물 복합체를 포함하고, 상기 루테늄산화물-망간산화물 복합체는 공기극이 형성될 수 있다.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법

【기술분야】

본 발명은 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 코어(Core) 섬유-셸(Shell) 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽(Multi-wall) 형상의 혼성(Composited) 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합 튜브 구조를 포함하는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

산업기술의 발전에 따른 에너지 수요가 전 세계적으로 급증하고 있으나, 현 시점의 주요한 에너지 공급원이라 할 수 있는 화석연료가 가지고 있는 환경문제로부터 자유로워지고자, 친환경 대체에너지 생산 및 저장 시스템의 개발에 큰 관심과 수요가 모아지고 있다. 리튬-공기전지는 기존의 리튬-이온전지보다 10배 이상 높은 이론에너지밀도, 그리고 친환경성으로 인하여 개발 유망한 차세대 에너지 저장장치로서 주목을 받고 있다. 특히, 공기중의 산소를 공기극(또는 양극) 반응 연료로 활용하고, 리튬 금속을 음극으로 활용하기 때문에, 전지의 무게가 가벼울 뿐만 아니라, 현 시점의 가솔린 연료와 비교하여도 부족함 없는 이론 에너지밀도를 보유하고

있기 때문에 전기자동차용 전지로서 상용화가 가능할 기술로 각광을 받고 있다.

리튬-공기전지의 구동 원리는 공기중의 산소가 전해질내의 리튬 이온과 만나 공기극 상에서 방전 과정 시 고상의 리튬산화물을 형성(산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction), $O_2(g) + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2O_2(s)$) 하게 되고, 충전 과정 시 다시 산소와 리튬 이온으로 분해(산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction), $Li_2O_2(s) \rightarrow O_2(g) + 2Li^+ + 2e^-$)가 되면서 이루어진다.

그러나, 리튬과 산소가 전기화학적 반응이 일어나면서 큰 에너지 손실을 수반하며, 그로 인하여 전지의 수명 특성이 매우 낮아진다. 따라서, 이러한 충전 및 방전 과정 시 에너지 손실을 막기 위하여, OER 및 ORR 활성이 좋은 촉매를 개발하여 공기극에 도입하는 연구가 진행되고 있다.

현재 다양한 전기화학적 촉매가 연구가 되어왔으며, Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Ir 과 같은 귀금속 촉매, MnO_2 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , Fe_2O_3 , $LaMnO_3$, $MnCo_2O_4$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 와 같은 전이금속산화물 기반 촉매 등이 탄소재와 결합된 공기극 개발을 통해 효율을 높이는 연구가 많이 진행되어왔다. 촉매의 활성은 제조 방법, 표면의 구조, 결정화도, 산화수, 비표면적 등 다양한 요소기술에 의존하며, 이 과정에서 촉매의 활성을 높이기 위한 나노구조의 개발 및 OER 및 ORR 등 양쪽 반응성이 좋은 새로운 촉매소재를 찾고자 하는 연구 또한 이루어지고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 코어(Core) 섬유-셸(Shell) 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이

중 벽(Multi-wall) 형상의 혼성(Composited) 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합 튜브 구조를 포함하는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 OER 및 ORR 촉매 활성이 뛰어나 충, 방전 시 에너지 손실을 최소화하며, 리튬-공기전지의 수명특성이 크게 향상된 고효율의 리튬-공기전지용 공기극 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

【기술적 해결방법】

일 측면에 있어서, 본 발명에서 제안하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매는, 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중에서 선택된 적어도 하나 이상의 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 포함하고, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체는 공기극용 촉매로 사용될 수 있다.

여기서, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 루테튬산화물은 RuO_2 일 수 있다.

또한, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 망간산화물은 Mn_2O_3 및 MnO_2 중에서 선택된 하나이거나, 상기 두 상이 서로 혼합된 망간산화물일 수 있다.

상기 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조에서, 코어는 나노섬유 구조로 루테튬산화물이 위치하고 셸은 튜브 형상의 껍질 구조로 망간산화물이 위치하며,

코어 섬유와 셸 껍질 사이에는 기공이 존재하여 상기 코어와 상기 셸이 서로 분리되어 있는 나노튜브 구조일 수 있다.

상기 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조에서, 코어 섬유와 셸 껍질 사이의 기공이 불균일하게 분포하여 상기 코어 섬유와 상기 셸 껍질이 국부적으로 혼합되어 있는 경우를 포함할 수 있다.

상기 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조에서, 코어 나노섬유는 10 ~ 500 nm의 범위 직경을 가지며, 셸 껍질을 구성하는 상기 나노튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 가질 수 있다.

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 상 분리가 일어나지 않아 코어 섬유와 셸 껍질로 구분되지 않고, 내부튜브와 외부튜브로 구성된 상기 이중 벽 형상을 가지며, 상기 내부튜브와 외부튜브는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 혼합되어 복합체를 이루며 균일하게 복합화될 수 있다.

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 내벽과 외벽 사이에 기공이 존재하여 각각의 튜브가 서로 5 ~ 500 nm의 간격을 두고 기공으로 분리될 수 있다.

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 내벽과 외벽 사이가 국부적으로 분리되지 않은 구조를 가질 수 있다.

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 내부튜브와 외부튜브로 구성된 상기 이중 벽 형상을 가지며, 상기 내부튜브의 직경은 10 ~ 500 nm의 범위의 직경을 포함하며, 상기 외부튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 포함할 수 있다.

상기 코어 섬유-셀 껍질 형상 나노튜브 구조의 셀 외벽의 두께 및 상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조의 외벽과 내벽의 두께는 1 ~ 100 nm의 범위를 포함할 수 있다.

다른 측면에 있어서, 본 발명에서 제안하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법은, 고분자가 녹아 있는 용매 속에 루테튬 전구체와 망간 전구체를 녹여 전기방사 용액을 제조하는 단계; 상기 전기방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여, 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 고분자 복합 나노섬유를 합성하는 단계; 상기 고분자 복합 나노섬유를 소결하여 상기 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 이용하여 슬러리를 형성하고, 캐스팅하여 공기극을 형성하여, 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계를 포함한다.

여기서, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계는, 고온 열처리 시, 낮은 승온 속도를 통한 소결 과정을 거친 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 높은 승온 속도를 통한 소결 과정을 거친 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나가 선택되어 상기 다결정 튜브 구조를 가지는 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계일 수 있다.

또한, 상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계는, 상기 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나 이상 선택되어, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 케첸 블랙, 그래핀,

카본나노튜브 중 적어도 하나 이상을 포함하는 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF), Styrene-butadiene rubber (SBR)/carboxymethyl cellulose (CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 접착제와 혼합하고, 전류 집전체 상에 코팅하여 상기 공기극을 형성하는 단계; 및 상기 공기극과 리튬 음극, 전해질, 분리막, 기체확산층을 포함하는 상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 전기방사 용액을 제조하는 단계는, 상기 루테튬 전구체와 망간 전구체의 상대 무게비율은 50:50 ~ 10:90 의 범위에서 선택될 수 있다.

상기 전기방사 용액을 제조하는 단계는, 디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수 또는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 알코올계 등 알코올계 용매로 구성된 군에서 끓는점이 20 °C 이상 차이가 나는 이종의 용매가 높은 끓는점의 용매와 낮은 끓는점의 용매 중량비율이 10:90에서 90:10의 범위에서 선택되어 사용될 수 있다.

상기 낮은 승온 속도는 0.1 ~ 3 °C/min 의 범위를 포함하며, 상기 높은 승온 속도는 3 ~ 10 °C/min 의 범위를 포함할 수 있다.

상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계는, 상기 리튬-공기전지용 촉매가 1 ~ 50 % 중량, 상기 도전재가 50 ~ 90 % 중량, 상기 접착제가 1 ~ 10 % 중량으로 포함될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면 루테튬산화물 및 망간산화물이 포함된 코어-셸 나노튜브 또는 복합 이중튜브 구조를 가지는 금속산화물 기반 리튬-공기전지용 촉매 제조방법을 통하여, OER 및 ORR 특성이 모두 현저히 향상된 고효율의 리튬-공기전지 공기극 촉매를 제공할 수 있다.

더욱이, 대량생산이 가능한 전기방사기법을 통하여 리튬-공기전지 및 리튬-공기전지 기반 전기자동차의 상용화에 기여할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물 및 망간산화물을 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-코발트산화물을 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를

가지는 루테튬산화물-망간산화물을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 초기 충, 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 수명특성을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기전지 공기극의 시간별 전압변화를 나타내는 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

본 발명에서는 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합 튜브 구조를 포함하는 리튬-공기전지용 촉매 제조 및 촉매를 포함하는 리튬-공기전지용 공기극 제조 방법을 실시예 1 및 실시예 2에 기술하였다. 또한, 비교예 1을 통하여 촉매가 포함되지 않은 리튬-공기전지용 공기극을 제조하였다. 마지막으로, 실시예 3을 통하여 리튬-공기전지용 전기화학 특성평가를 통하여 촉매가 포함된 공기극이 현저히 향상된 OER 및 ORR 촉매활성 및 뛰어난 수명특성을 가짐을 확인하였다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법을 나타

내는 흐름도이다.

도 1을 참조하면, 코어 섬유-셀 겹질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합 튜브 구조를 포함하는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법을 구체적으로 설명할 수 있다.

단계(S10)에서, 고분자가 녹아 있는 용매 속에 루테튬 전구체와 망간 전구체를 녹여 전기방사 용액을 제조할 수 있다.

전기방사 용액은 루테튬 전구체와 망간 전구체의 상대 무게비율은 1:99에서 99:1의 범위에서 선택될 수 있으며, 일례로 50:50 ~ 10:90 의 범위에서 선택될 수 있다.

또한, 전기방사 용액은 디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수 또는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 알코올계 등 알코올계 용매로 구성된 군에서 끓는점이 20 °C 이상 차이가 나는 이중의 용매가 높은 끓는점의 용매와 낮은 끓는점의 용매 중량비율이 10:90에서 90:10의 범위에서 선택되어 사용될 수 있다.

사용된 금속 전구체는 상술한 금속을 포함하는 염으로, 예를 들어 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 설파이드, 옥시트리이소프로폭시드, (에틸 또는 세틸에틸)헥사노에이트, 부타노에이트, 에틸아미드, 아미드 등의 형태를 가지는 금속염 중에서 선택된 어느 하나 내지는 둘 이상의 혼합 염이 될 수 있다.

그리고, 전기방사 용액은 전기방사를 위한 고분자가 포함되어야 하며, 고분

자는 방사 용액에 점도를 부여하여 방사 시 섬유상을 형성시키고, 금속, 금속 산화물 형성을 전구체와의 상용성에 의해 방사된 섬유의 구조를 제어할 수 있다. 예를 들어, 단일 종의 폴리비닐피롤리돈(PVP) 고분자만을 사용함으로써, 상술한 코어-셸 나노튜브 및 복합 이중튜브를 구현할 수도 있다.

고분자는 평균분자량(M_w)이 100,000 - 1,500,000 g/mol이 될 수 있다. 일례로, 전기방사 및 고온 열처리 과정을 거쳐 얻어진 금속산화물 나노섬유 형상이 잘 유지되기 위해서 고분자의 중량평균분자량은 500,000 - 1,300,000 g/mol이 될 수 있다.

고분자는 상술한 평균분자량을 충족하는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리아닐린(PANi), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴산(PAA), 또는 폴리비닐클로라이드(PVC)가 될 수 있다.

또한, 금속 전구체와 고분자의 중량 비율은 나노섬유의 형태를 유지하기 위하여 5:1에서 1:5인 것을 특징으로 할 수 있으며, 일례로 코어-셸 나노튜브 또는 복합 이중튜브를 만들기 위하여 3:1에서 1:2이 되도록 할 수 있다.

금속 전구체를 용해시키는 용매로는 서로 다른 끓는점을 가지는 이중의 용매를 사용함으로써 전기방사 시 고분자와 금속 산화물 전구체의 상 분리 현상을 촉진시킬 수 있다. 예를 들어, 금속 전구체가 고분자가 용해된 용매(제 2 용매)에 비하여, 다른 제 1 용매에 용해되기 쉬우며, 이러한 용해도의 차이 및 끓는점의 차이로

인하여 상 분리가 일어난 고분자-금속 전구체의 코어-셸 구조의 나노섬유의 합성을 촉진하게 된다.

보다 상세하게는, 전기방사용액에 포함된 제 1 용매로 끓는점이 제 2 용매에 비하여 약 20 °C 이상 차이가 나는 낮은 끓는점의 용매를 사용할 경우, 전기방사 과정 중 제 1 용매가 급격하게 증발하면서 제 1 용매에 용해되어있던 금속 전구체가 나노섬유의 표면으로 이동하게 되며, 자연스레 고분자는 나노섬유 중심으로 모여들어 고분자-금속 전구체의 코어-셸 구조의 나노섬유를 형성할 수 있다.

제 1 또는 제 2 용매로써, 금속 전구체 및 고분자를 용해시키기 위한 충분한 용해도를 가져야 하며, 디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수 또는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 등 알코올계 용매를 사용할 수 있으며, 끓는점이 20 °C 이상 차이가 나는 이종의 용매가 높은 끓는점의 용매와 낮은 끓는점의 용매 중량비율이 10:90에서 90:10 의 범위에서 선택되어 사용될 수 있다. 일례로 제 1 용매로 증류수, 제 2 용매로 디메틸포름아미드를 중량비 1:1로 사용함으로써, 상술한 코어-셸 나노튜브 및 복합 이중튜브를 구현할 수 있다.

단계(S20)에서, 전기방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여, 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 고분자 복합 나노섬유를 합성할 수 있다.

전기방사 용액을 고전압이 인가된 단일노즐로 구성된 전기방사 기기를 이용하여 전기방사하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하며, 전기방사 시 주변 습도를 50% 미만으로 유지하고, 주사속도를 0.001 ~ 1 ml/min로 공급하며, 10 ~ 24 kV 범

위의 전압을 인가하여 수행할 수 있다.

특히, 단일노즐 팁으로부터 10 ~ 30 cm 거리의 드럼 타입 포집부를 이용하여 나노섬유를 수득할 수도 있다.

단계(S30)에서, 고분자 복합 나노섬유를 고온에서 열처리하여 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성할 수 있다.

루테튬산화물은 RuO_2 의 상을 가지는 것을 특징으로 하며, RuO_2 이외에 OER 촉매활성이 뛰어난 이리듐산화물(IrO_2) 또는 코발트산화물(Co_3O_4)을 추가로 포함될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 망간산화물은 Mn_2O_3 의 상을 가지는 것을 특징으로 하며, Mn_2O_3 이외에 $\alpha\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$, 및 $\beta\text{-MnO}_2$ 상 또는 ORR 촉매활성이 뛰어난 다른 산화물 촉매가 제한 없이 추가적으로 포함될 수 있다.

고분자-금속전구체가 포함된 나노섬유를 서로 다른 승온 속도를 통한 열처리 과정을 거친 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 합성할 수 있다.

더 구체적으로 고온 열처리 시, 낮은 승온 속도를 통한 열처리 과정을 거친 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 높은 승온 속도를 통한 열처리 과정을 거친 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나가 선택되어 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성할 수 있다.

루테튬산화물 및 망간산화물의 결정화가 이루어지고, 고분자가 연소되기 위하여 400 ~ 1000 °C 의 고온에서 5 분에서 12 시간 동안 유지시킬 수 있다. 일례로,

500 ~ 700 °C 의 온도에서 1 ~ 3 시간 유지시켜주어 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 구현할 수 있다.

열처리 과정 시 승온 속도를 다르게 함으로써, 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 합성할 수 있다. 예를 들어, 결정화 온도가 낮은 루테튬산화물이 승온 과정 중 먼저 결정화가 일어나게 되고, 순차적으로 망간산화물의 결정화가 이루어질 수 있다.

보다 상세하게는 낮은 승온 속도 유지 시, 우선 형성된 루테튬산화물이 고분자 매트릭스 내에서 오스왈드 라이프닝(Ostwald ripening)이 일어나면서 가운데로 모여들 수 있는 충분한 시간이 제공될 수 있다. 이후 온도 상승 시, 자연스럽게 남아있던 외부의 망간산화물의 결정화가 일어나면서, 루테튬산화물과 망간산화물이 완전히 상 분리가 일어난 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조가 만들어질 수 있다.

반면, 높은 승온 속도 유지 시 루테튬산화물의 결정화가 먼저 일어나지만 고분자 매트릭스 내에서 가운데로 모여들 수 있는 충분한 시간이 제공되지 않으므로, 나중에 형성된 망간산화물과 함께 튜브의 내부와 외부에 동시에 존재하는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조가 형성될 수 있다.

여기서, 낮은 승온 속도라 함은 0.1 ~ 3 °C/min의 범위, 높은 승온 속도라 함은 3 ~ 10 °C/min의 범위를 의미할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 활용

되는 금속 전구체의 종류 및 금속산화물의 결정화 온도, 고분자의 종류에 따른 유리전이온도, 금속산화물과 고분자의 비율 등에 따라 달라질 수 있다.

예를 들어, 코어 섬유-셀 겹질 형상의 루테튬산화물-망간산화물을 형성하기 위하여 1 °C/min의 승온 속도를 유지하였으며, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조의 루테튬산화물 및 망간산화물을 형성하기 위하여 5 °C/min의 승온 속도를 유지할 수 있다.

단계(S40)에서, 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 이용하여 슬러리를 형성하고, 캐스팅하여 공기극을 형성하여, 리튬-공기전지용 촉매를 형성할 수 있다.

이러한 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 공정은, 코어 섬유-셀 겹질 형상의 나노튜브 구조 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나 이상 선택되어, 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 케첸 블랙, 그래핀, 카본나노튜브 중 적어도 하나 이상을 포함하는 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF), Styrene-butadiene rubber (SBR)/carboxymethyl cellulose (CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 접착제와 혼합하고, 전류 집전체 상에 코팅하여 공기극을 형성할 수 있다. 이후, 공기극과 리튬 음극, 전해질, 분리막, 기체확산층을 포함하는 리튬-공기전지용 촉매를 형성할 수 있다.

리튬-공기전지 공기극은 리튬-공기전지용 촉매와 도전재, 접착제가 포함된 슬러리를 공기가 잘 통하는 니켈 메쉬 타입의 집전체에 슬러리 캐스팅을 통해 형성될 수 있다.

또한, 리튬-공기전지의 공기극은 리튬-공기전지용 촉매가 0 ~ 99% 중량, 도전재가 1 ~ 99% 중량, 접착제가 1 ~ 99% 중량으로 포함될 수 있다. 일례로, 리튬-공기전지용 촉매가 1 ~ 50 % 중량, 도전재가 50 ~ 90 % 중량, 접착제가 1 ~ 10 % 중량으로 포함될 수 있다.

아래 실시예 1 및 실시예 2에서 촉매의 활성을 확인하기 위하여 코어 셴유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 촉매가 30 % 중량, 도전재로서 케첸 블랙이 60 % 중량, 접착제로서 PVdF가 10 % 중량으로 포함되는 공기극이 사용되었으며, 비교예로서 도전재로서 케첸 블랙이 90 % 중량, 접착제로서 PVdF가 10 % 중량이 포함된 공기극을 사용하였다.

이하, 일 실시 형태에 따른 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매를 제조하는 방법을 이용하여 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매를 하나의 실시 예를 통해 상세히 설명하기로 한다.

일 실시예에 따른 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매는, 코어 셴유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나의 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 포함하고, 루테튬산화물-망간산화물 복합체는 공기극용 촉매로 사용될 수 있다.

여기서, 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 루테튬산화물은 RuO_2 일 수 있

고, 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 망간산화물은 Mn_2O_3 및 MnO_2 중 적어도 하나 이상일 수 있다.

코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조에서, 코어는 나노섬유 구조로 루테튬산화물이 위치하고 셸은 튜브 형상의 껍질 구조로 망간산화물이 위치하며, 코어 섬유와 셸 껍질 사이에는 기공이 존재하여 코어와 셸이 서로 분리되어 있는 나노튜브 구조일 수 있다.

또한, 코어 섬유와 셸 껍질 사이의 기공이 불균일하게 분포하여 코어 섬유와 셸 껍질이 국부적으로 혼합되어 있을 수 있으며, 코어 나노섬유는 10 ~ 500 nm의 범위 직경을 가지며, 셸 껍질을 구성하는 나노튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 가질 수 있다.

이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조에서, 상 분리가 일어나지 않아 코어 섬유와 셸 껍질로 구분되지 않고, 내부튜브와 외부튜브로 구성된 이중 벽 형상을 가지며, 내부튜브와 외부튜브는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 혼합되어 균일하게 복합화될 수 있다.

이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 내벽과 외벽 사이에 기공이 존재하여 각각의 튜브가 서로 5 ~ 500 nm의 간격을 두고 기공으로 분리될 수 있으며, 내벽과 외벽 사이가 국부적으로 분리되지 않은 구조를 가질 수도 있다.

이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는, 내부튜브와 외부튜브로 구성된 이중 벽 형상을 가지며, 내부튜브의 직경은 10 ~ 500 nm의 범위의 직경을 포함하고, 외부튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 포함할 수 있다.

또한, 코어 섬유-셀 껍질 형상 나노튜브 구조의 셀 외벽의 두께 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조의 외벽과 내벽의 두께는 1 ~ 100 nm의 범위를 포함할 수 있다.

이에 따라, OER 및 ORR 특성이 모두 현저히 향상된 고효율의 리튬-공기전지 공기극 촉매를 제공할 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

(실시예 1)

일 실시예에 따르면, 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물 및 망간산화물 기반 촉매의 제조 및 촉매를 포함하는 리튬-공기전지용 공기극을 제조할 수 있다.

1-1. 루테튬 및 망간 전구체가 포함된 전기방사 용액을 제조할 수 있다.

0.5 g의 루테튬 클로라이드(RuCl_3)와 1.0 g의 망간 아세테이트($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.02\text{H}_2\text{O}$)를 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw ~1,300,000)과 함께 4 g의 디메틸포름아미드(DMF)와 1 g의 증류수(DI-water)의 혼합 용액에 용해시킨 후, 50 °C 에서 3시간 동안 교반시킬 수 있다.

1-2. 전기방사를 통한 루테튬 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유를 합성할

수 있다.

제조된 상기의 전기방사 용액을 전기방사 기법을 통하여 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 속도로 주입하며, 인가전압은 17.5 kV로 유지하고 단일노즐 팁과 포집부(전류집전체) 사이의 거리는 15 cm로 유지할 수 있다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유를 나타내는 도면이다.

도 2를 참조하면, 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유들의 이미지를 제공하며, 코어-셸 나노튜브 또는 이중 복합튜브를 형성하기 전까지 전기방사 후에 얻어진 복합 섬유는 동일한 이미지를 갖는다. 형성된 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유는 매끈한 표면을 가지며, 약 300 nm의 직경을 가지고 임의적으로 분포되어있음을 주사전자현미경을 통하여 확인할 수 있다.

1-3. 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 합성할 수 있다.

상기의 나노섬유를 공기 중에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 고온 열처리 하고, 승온 속도는 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 유지하여 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-코발트산화물을 제조할 수 있다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물 및 망간산화물을 나타내는 도면이다. 도 3을 참조하면, 형성된 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-코발트산화물의 주사전자현미경 사진으로, 합성과정을 통하여 약 250 nm 직경의 튜브 내부

에 또 다른 나노섬유가 분리되어 형성됨을 확인할 수 있다.

코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브는 코어 자리에 루테튬산화물의 결정화가 먼저 이루어지며 형성이 되고, 망간산화물이 나중에 결정화가 이루어지며 셸을 형성할 수 있다. 여기서, 루테튬산화물 및 망간산화물은 서로 다른 결정화 온도를 가지는 이종의 이상의 산화물이면 제약 없이 사용될 수 있으며, 산화열처리 후 환원 열처리를 거쳐 만들어지는 이종 이상의 금속의 경우도 제약 없이 사용될 수 있다.

코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브는 코어 루테튬산화물과 셸의 망간산화물 사이에 기공이 존재하여 분명히 구분될 수 있으며, 기공은 코어 섬유의 직경과 외벽의 직경에 따라 달라질 수 있다.

코어 섬유-셸 껍질 나노튜브의 코어 나노섬유는 10 ~ 500 nm의 범위 직경을 가지며, 셸 껍질을 구성하는 나노튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 포함할 수 있다. 또한, 코어 섬유-셸 껍질 형상 나노튜브 구조의 셸 외벽의 두께는 1 ~ 100 nm의 범위를 포함할 수 있다. 그리고, 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브의 코어 나노섬유 또는 셸 껍질을 구성하는 나노튜브의 직경, 셸 나노튜브 외벽의 두께는 포함된 전구체의 양, 고분자와의 비율, 전기방사의 토출 속도, 인가전압의 세기, 단일노즐 팁과 포집부 사이의 거리, 고온 열처리 온도 및 승온 속도에 따라 자유롭게 조절이 가능하다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-코발트산화물을 나타내는 도면이다.

도 4를 참조하면, 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬

산화물-코발트산화물의 투과전자현미경 사진으로, (a)는 투과전자현미경의 저배율, (b-c)는 고배율 이미지이며, (d)는 SAED 패턴 이미지, (e)는 선형 원소분석 (f)는 맵핑 원소분석 이미지를 나타낸다.

도 4a의 셸 부분과 코어 부분의 면간 거리를 확인해본 결과, 도 4b에 도시된 바와 같이 셸 부분은 망간산화물(Mn_2O_3)의 (222)면과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4c에 도시된 바와 같이 코어 부분은 루테튬산화물의 (101)면 및 (110)면과 일치하는 것을 확인할 수 있다.

도 4d에 도시된 바와 같이, SAED 패턴 분석을 통하여, 나노섬유는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 각자의 상을 유지한 채 존재한다는 것을 확인할 수 있으며, 도 4e 및 도 4f에 도시된 바와 같이 선형 원소분석 및 맵핑(mapping) 원소분석을 통하여 코어와 셸이 각각 루테튬산화물과 망간산화물로 완전히 구분된 형상을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

1-4. 촉매를 포함하는 공기극을 제작할 수 있다.

코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-코발트산화물 촉매를 90 mg, 도전재로 케첸 블랙을 180 mg, 접착제로 PVdF 30 mg이 포함된 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용액과 함께 충분한 유발 과정을 거쳐 슬러리를 제작할 수 있다.

이후, 제작된 슬러리는 붓을 통하여 11.8 파이의 직경으로 잘려진 니켈 메쉬 위에 캐스팅하여 공기극을 제작할 수 있다. 제작된 공기극을 Ar 분위기로 유지된 글로브박스 내에서 리튬-공기전지 특성평가용 Swagelok cell에 조립하고, 음극으로

는 12 파이의 리튬 2장, 분리막으로는 12.8 파이의 Whatman사의 Glass filter 1장, 기체확산층으로는 12 파이의 카본페이퍼 1장이 사용될 수 있다. 이렇게 제작된 리튬-공기전지셀은 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 위쪽의 개구부를 통하여 산소의 확산이 이루어질 수 있도록 제작된 프레임에 연결하여 전기화학적 특성을 평가할 수 있다.

(실시예 2)

이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 기반의 촉매 제조 및 촉매를 포함하는 리튬-공기전지용 공기극을 제조할 수 있다.

2-1. 루테튬 및 망간 전구체가 포함된 전기방사 용액을 제조할 수 있다.

실시예 1-1과 동일하게, 0.5 g의 루테튬 클로라이드(RuCl_3)와 1.0 g의 망간 아세테이트($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 0.5 g의 폴리비닐피롤리돈(PVP, $M_w \sim 1,300,000$)과 함께 4 g의 디메틸포름아미드(DMF)와 1 g의 증류수(DI-water)의 혼합 용액에 용해시킨 후, 50 °C 에서 3시간 동안 교반시킬 수 있다.

2-2. 전기방사를 통한 루테튬 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유를 합성할 수 있다.

실시예 1-2와 동일하게, 전기방사 용액을 전기방사 기법을 통하여 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 속도로 주입하며, 인가전압은 17.5 kV로 유지하고 단일노즐 팁과 포집부 사이의 거리는 15 cm로 유지할 수 있다. 실시예 1과 실시예 2가 동일한 루테튬 전구체 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유로부터 열처리 후 변형이 일어나는 형태이

므로 도 2는 동일하게 적용되며, 도 2에 도시된 바와 같이, 형성된 루테튬 및 망간 전구체가 포함된 나노섬유는 매끈한 표면을 가지며, 약 300 nm의 직경을 가지고 임의적으로 분포되어있음을 주사전자현미경을 통하여 확인할 수 있다.

2-3. 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 합성할 수 있다. 나노섬유를 공기 중에서 600 °C 에서 1 시간 동안 고온 열처리 하고, 승온 속도는 5 °C/min으로 유지하여 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 제조할 수 있다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 나타내는 도면이다.

도 5를 참조하면, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물의 주사전자현미경 사진으로, (a)는 투과전자현미경의 저배율, (b)는 고배율 이미지이며, (c)는 SAED 패턴 이미지, (d)는 맵핑 원소분석 이미지를 나타내며, 합성과정을 통하여 약 250 nm 직경의 튜브 내부에 또 다른 튜브가 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

이중 벽 형상의 혼성 이중튜브는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 외부 튜브와 내부 튜브 등의 위치에 제약 없이 임의적으로 분포할 수 있으며, 고온 열처리 과정 중 거의 동시에 형성될 수 있다.

그리고, 도 5에 도시된 바와 같이 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브는 내부튜브와 외부튜브 사이에 기공이 존재하여 이중튜브로 분명히 구분될 수 있으며, 서술한 기공은 내부튜브와 외부튜브의 직경 및 두께 따라 달라질 수 있다. 그리고 이중 벽

형상의 혼성 이중튜브 구조의 내부튜브 및 외부튜브의 직경 및 외벽의 두께는 포함된 전구체의 양, 고분자와의 비율, 전기방사의 토출 속도, 인가전압의 세기, 단일 노즐 팁과 포집부 사이의 거리, 소결 온도 및 승온 속도에 따라 자유롭게 조절이 가능하다.

도 5에 도시된 바와 같이, 복합 이중 벽 형상의 튜브 구조를 이루는 내부튜브의 직경은 10 ~ 500 nm의 범위의 직경을 포함하며, 외부튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 포함할 수 있다. 또한, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조의 외벽과 내벽의 두께는 1 ~ 100 nm의 범위를 포함할 수 있다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 나타내는 도면이다. 도 6을 참조하면, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물의 투과전자현미경 사진으로, 도 6a의 임의의 한 지점에서의 면간 거리를 확인해본 결과, 망간산화물 (Mn_2O_3)의 (222)면과 루테튬산화물의 (110)면이 함께 공존하는 것을 확인할 수 있다.

도 6b 및 도 6c에 도시된 바와 같이, SAED 패턴 분석을 통하여, 나노섬유는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 각자의 상을 유지한 채 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며, 도 6d에 도시된 바와 같이 선형 원소분석 및 맵핑 원소분석을 통하여 내부튜브와 외부튜브에 루테튬산화물과 망간산화물로 완전히 섞여서 분포함을 확인할 수 있다.

2-4. 촉매를 포함하는 공기극을 제작할 수 있다.

실시예 1-4와 동일하게, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테

늄산화물-망간산화물 촉매를 90 mg, 도전재로써 케첸 블랙을 180 mg, 접착제로써 PVdF 30 mg이 포함된 NMP 용액과 함께 충분한 유발 과정을 거쳐 슬러리를 제작할 수 있다.

이와 같이 제작된 슬러리는 붓을 통하여 11.8 파이의 직경으로 잘려진 니켈 메쉬 위에 캐스팅하여 공기극을 제작할 수 있다. 제작된 공기극을 Ar 분위기로 유지된 글로브박스 내에서 리튬-공기전지 특성평가용 Swagelok cell에 조립하며, 음극으로는 12 파이의 리튬 2장, 분리막으로는 12.8 파이의 Whatman사의 Glass filter 1장, 기체확산층으로는 12 파이의 카본페이퍼 1장이 사용될 수 있다. 이렇게 제작된 리튬-공기전지셀은 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 위쪽의 개구부를 통하여 산소의 확산이 이루어질 수 있도록 제작된 프레임에 연결되며, 전기화학적 특성을 평가할 수 있다.

(비교예 1)

촉매가 사용되지 않은 리튬-공기전지용 공기극을 제조할 수 있다.

실시예 1과 2의 촉매활성과 비교를 하기 위하여, 비교예 1에서는 촉매를 제외하고 도전재로써 케첸 블랙이 270 mg, 접착제로써 PVdF가 30 mg이 포함된 NMP 용액과 함께 충분한 유발 과정을 거쳐 슬러리를 제작할 수 있다. 마찬가지로 제작된 슬러리는 니켈 메쉬 위에 캐스팅되어 공기극으로 제작되며, Swagelok cell을 통하여 조립할 수 있다.

(실시예 3)

코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 촉매가 사용된-공기전지용 공기극을 제작하고, 전기화학적 특성을 평가할 수 있다.

실시예 1, 실시예 2, 비교예 1을 통하여 제작된 리튬-공기전지는 방전과 충전과정을 거치며 전기화학적 특성을 평가하고, 주사속도는 400 mA/g으로 유지시켜 주었다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 초기 충전, 방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 7을 참조하면, 실시예 3의 촉매를 활용한 리튬-공기전지 공기극 및 비교예 1의 촉매가 포함되지 않은 리튬-공기전지 공기극의 초기 충전방전 곡선 그래프로, 초기 충전, 방전 곡선은 5,000 mAh/g으로 제한을 하여 비교를 하고, 촉매가 없는 전극(도 7(3))은 약 3,000 mAh/g의 방전용량, 약 500 mAh/g의 충전용량을 보이며 매우 높은 ORR(방전과정) 및 OER(충전과정) 과전압을 보인 반면, 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 (도 7(1))와 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 (도 7(2))는 5,000 mAh/g의 충전 및 방전 용량을 비교적 낮은 과전압과 함께 도달하였다. 특히, 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브는 0.27 V의 ORR 과전압, 0.85 V의 OER 과전압 등 매우 낮은 과전압을 유지하였으며, 이는 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브에 비하여 각각 0.09 V, 0.42 V 낮은 수치이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 수명특성을 나타내는 그래프이다.

도 8을 참조하면, 실시예 3의 촉매를 활용한 리튬-공기전지 공기극 및 비교예 1의 촉매가 포함되지 않은 리튬-공기전지 공기극의 수명특성 그래프를 나타낼 수 있다.

여기서, 수명특성을 용량제한 1,000 mAh/g로 유지시켜 평가하였다. 촉매가 없는 전극 (도 8(3))은 20 사이클이 넘어가면서 빠르게 용량저하가 일어남을 확인하였고, 반면 실시예 1과 실시예 2를 통하여 제작된 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브(도 8(1))와 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브(도 8(2))는 100 사이클 이상의 현저히 향상된 수명특성을 보였다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-공기전지 공기극의 시간별 전압변화를 나타내는 그래프이다.

도 9를 참조하면, 실시예 3의 촉매를 활용한 리튬-공기전지 공기극 및 비교예 1의 촉매가 포함되지 않은 리튬-공기전지 공기극의 시간별 전압변화 곡선 그래프이다.

여기서, 촉매가 없는 공기극의 경우 20사이클이 넘어가면서 빠르게 ORR 및 OER 과전압이 증가하는 모습을 보인 반면(도 9(3)), 실시예 1과 실시예 2를 통하여 제작된 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브(도 9(1))와 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브(도 9(2))는 보다 안정적인 과전압 특성을 보였고, 특히 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브의 경우 100 사이클까지 별다른 ORR 및 OER 과전압의 증가 없이 진행된 것을 확인하였다. 이는 본 발명을 통하여 개발한 촉매가 리튬-공기전지용 공기극으로서 현저히 향상된 충-방전 효율을 보이며, 따라서 수명특성 또한 매우 뛰어난 공기

극을 제공한다는 것을 확인할 수 있었다.

이상과 같이, 본 발명은 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합 튜브 구조를 포함하는 리튬-공기전지용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물의 제조방법은 루테튬 클로라이드와 망간아세테이트가 폴리비닐피롤리딘(PVP)과 함께 디메틸포름아미드(DMF) 및 증류수(DI-water)가 혼합된 용매에 녹여, 고전압이 걸려있는 단일 노즐을 통하여 전기방사하여 나노섬유를 얻어낸 다음, 복합 나노섬유를 각기 다른 승온 속도로 고온 열처리할 수 있다.

본 발명에 따르면, 이중의 용매가 서로 다른 끓는점에 의하여 고분자와 금속 전구체간의 상분리를 유도하여 튜브구조를 촉진시키고, 낮은 승온 속도 ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 일 경우 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 다른 결정화 온도에 따라 충분한 상분리가 일어나게 되어 코어 섬유가 루테튬산화물이고 셀 껍질이 망간산화물인 코어 섬유-셀 껍질 나노튜브 구조가 형성된다. 반면, 높은 승온 속도 ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)일 경우 루테튬산화물과 망간산화물이 상분리가 일어나기 위한 충분한 시간이 제공되지 못하므로, 루테튬산화물과 망간산화물이 내부 및 외부의 튜브에 서로 균일하게 분포되어 있는 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조를 형성하게 된다. 제조방법을 통하여 제작된 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조 내지는 이중 벽 형상의 혼성

이중튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물을 리튬-공기전지용 공기극 촉매로 활용하여 우수한 성능을 구현할 수 있다.

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

【청구의 범위】**【청구항 1】**

루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매에 있어서,

코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나의 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체

를 포함하고, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체는 공기극이 형성되는 것을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 루테튬산화물은 RuO_2 인 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체에서 망간산화물은 Mn_2O_3 및 MnO_2 중 적어도 하나 이상인 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다

결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조에서,

코어는 나노섬유 구조로 루테튬산화물이 위치하고 셀은 튜브 형상의 껍질 구조로 망간산화물이 위치하며, 코어 섬유와 셀 껍질 사이에는 기공이 존재하여 상기 코어와 상기 셀이 서로 분리되어 있는 상기 나노튜브 구조인 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다 결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조에서,

코어 섬유와 셀 껍질 사이의 기공이 불균일하게 분포하여 상기 코어 섬유와 상기 셀 껍질이 국부적으로 혼합되어 있는 경우를 포함하는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다 결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 코어 섬유-셀 껍질 형상의 나노튜브 구조에서,

코어 나노섬유는 10 ~ 500 nm의 범위 직경을 가지며, 셀 껍질을 구성하는 상

기 나노튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 가지는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 7】

제 1항에 있어서,

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는,

상 분리가 일어나지 않아 코어 섬유와 셸 껍질로 구분되지 않고, 내부튜브와 외부튜브로 구성된 상기 이중 벽 형상을 가지며, 상기 내부튜브와 외부튜브는 루테튬산화물과 망간산화물이 서로 혼합되어 균일하게 복합화되어 있는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 8】

제 1항에 있어서,

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는,

내벽과 외벽 사이에 기공이 존재하여 각각의 튜브가 서로 5 ~ 500 nm의 간격을 두고 상기 기공으로 분리되거나, 상기 내벽과 외벽 사이가 국부적으로 분리되지 않는 구조인 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 9】

제 1항에 있어서,

상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조는,

내부튜브와 외부튜브로 구성된 상기 이중 벽 형상을 가지며, 상기 내부튜브의 직경은 10 ~ 500 nm의 범위의 직경을 포함하며, 상기 외부튜브의 직경은 15 ~ 1000 nm의 범위의 직경을 포함하는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 10】

제 1항에 있어서,

상기 코어 섬유-셸 껍질 형상 나노튜브 구조의 셸 외벽의 두께 및 상기 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조의 외벽과 내벽의 두께는 1 ~ 100 nm의 범위를 포함하는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매.

【청구항 11】

루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법에 있어서,

고분자가 녹아 있는 용매 속에 루테튬 전구체와 망간 전구체를 녹여 전기방사 용액을 제조하는 단계;

상기 전기방사 용액을 전기방사 방법을 이용하여, 루테튬 전구체 및 망간 전

구체가 포함된 고분자 복합 나노섬유를 합성하는 단계;

상기 고분자 복합 나노섬유를 고온 열처리하여 상기 다결정 튜브 구조를 가지는 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 이용하여 슬러리를 형성하고, 캐스팅하여 공기극을 형성하여, 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계

를 포함하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 12】

제 11항에 있어서,

상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계는,

고온 열처리 시, 낮은 승온 속도를 통한 열처리 과정을 거친 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 높은 승온 속도를 통한 열처리 과정을 거친 이중 벽 형상의 혼성 이중튜브 구조 중 적어도 하나가 선택되어 상기 다결정 튜브 구조를 가지는 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 형성하는 단계인 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 13】

제 12항에 있어서,

상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계는,

상기 코어 섬유-셸 껍질 형상의 나노튜브 구조 및 상기 이중 벽 형상의 혼성

이중튜브 구조 중 적어도 하나 이상 선택되어, 상기 루테튬산화물-망간산화물 복합체를 케첸 블랙, 그래핀, 카본나노튜브 중 적어도 하나 이상을 포함하는 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF), Styrene-butadiene rubber (SBR)/carboxymethyl cellulose (CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 접착제와 혼합하고, 전류 집전체 상에 코팅하여 상기 공기극을 형성하는 단계; 및

상기 공기극과 리튬 음극, 전해질, 분리막, 기체확산층을 포함하는 상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계

를 포함하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 14】

제 11항에 있어서,

상기 전기방사 용액을 제조하는 단계는,

상기 루테튬 전구체와 망간 전구체의 상대 무게비율은 50:50 ~ 10:90 의 범위에서 선택되는 것

을 특징으로 하는 루테튬산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 15】

제 11항에 있어서,

상기 전기방사 용액을 제조하는 단계는,

디메틸포름아미드, 페놀, 아세톤, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 증류수, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 알코올계 중 적어도 하나 이상의 용매로 구성된 군에서 끓는점이 20 °C 이상 차이가 나는 이중의 용매가 높은 끓는점의 용매와 낮은 끓는점의 용매 중량비율이 10:90에서 90:10의 범위에서 선택되어 사용되는 것

을 특징으로 하는 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 16】

제 12항에 있어서,

상기 낮은 승온 속도는 0.1 ~ 3 °C/min 의 범위를 포함하며, 상기 높은 승온 속도는 3 ~ 10 °C/min 의 범위를 포함하는 것

을 특징으로 하는 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【청구항 17】

제 13항에 있어서,

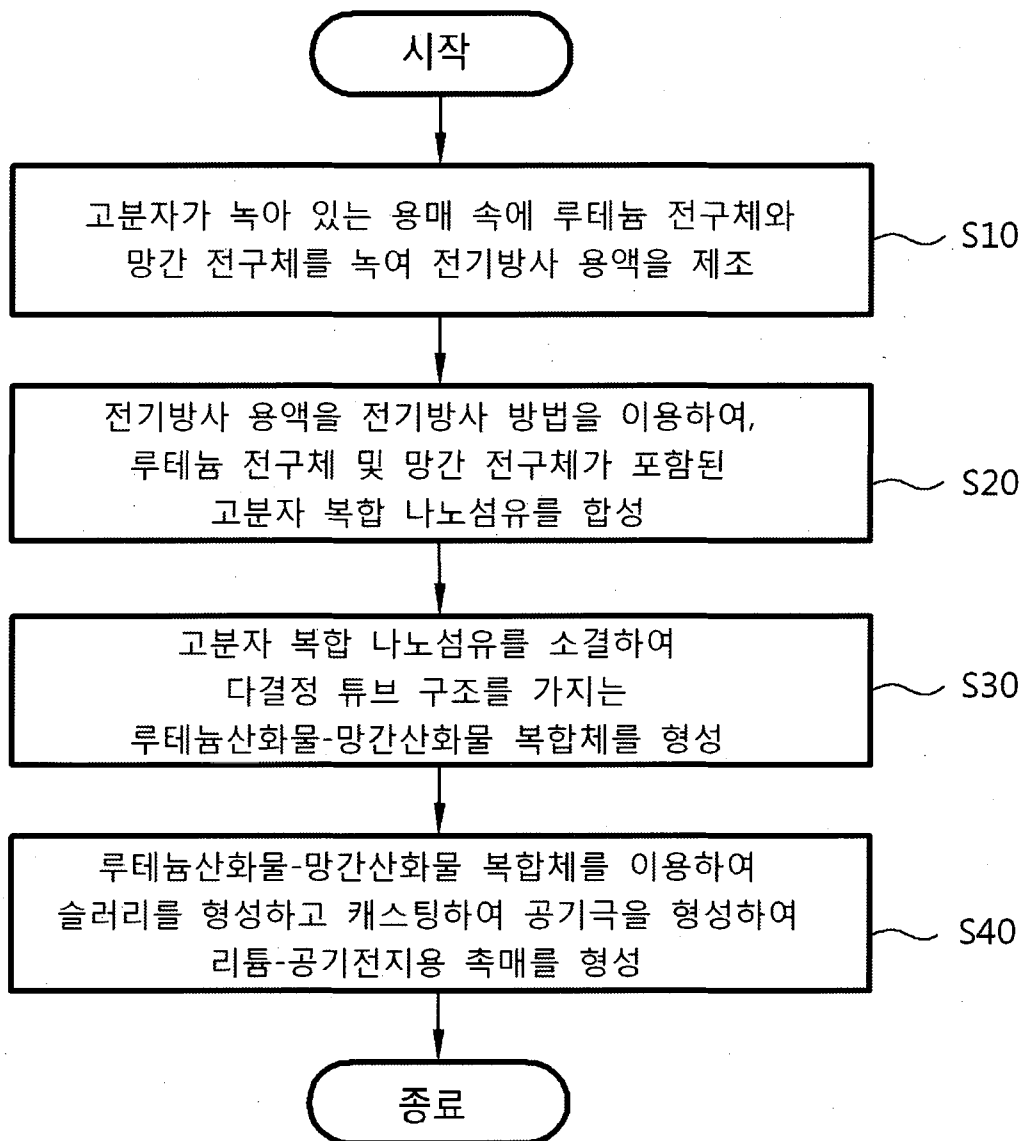
상기 리튬-공기전지용 촉매를 형성하는 단계는,

상기 리튬-공기전지용 촉매가 1 ~ 50 % 중량, 상기 도전재가 50 ~ 90 % 중량, 상기 접착제가 1 ~ 10 % 중량으로 포함되는 것

을 특징으로 하는 루테늄산화물과 망간산화물의 복합체로 구성된 1차원의 다결정 튜브 구조를 가지는 리튬-공기전지용 촉매 제조방법.

【도면】

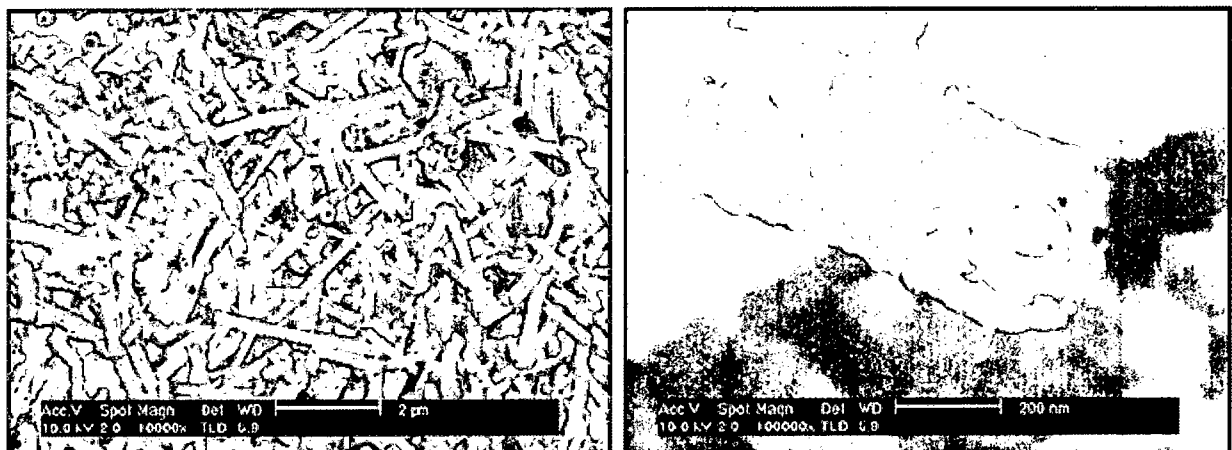
【도 1】



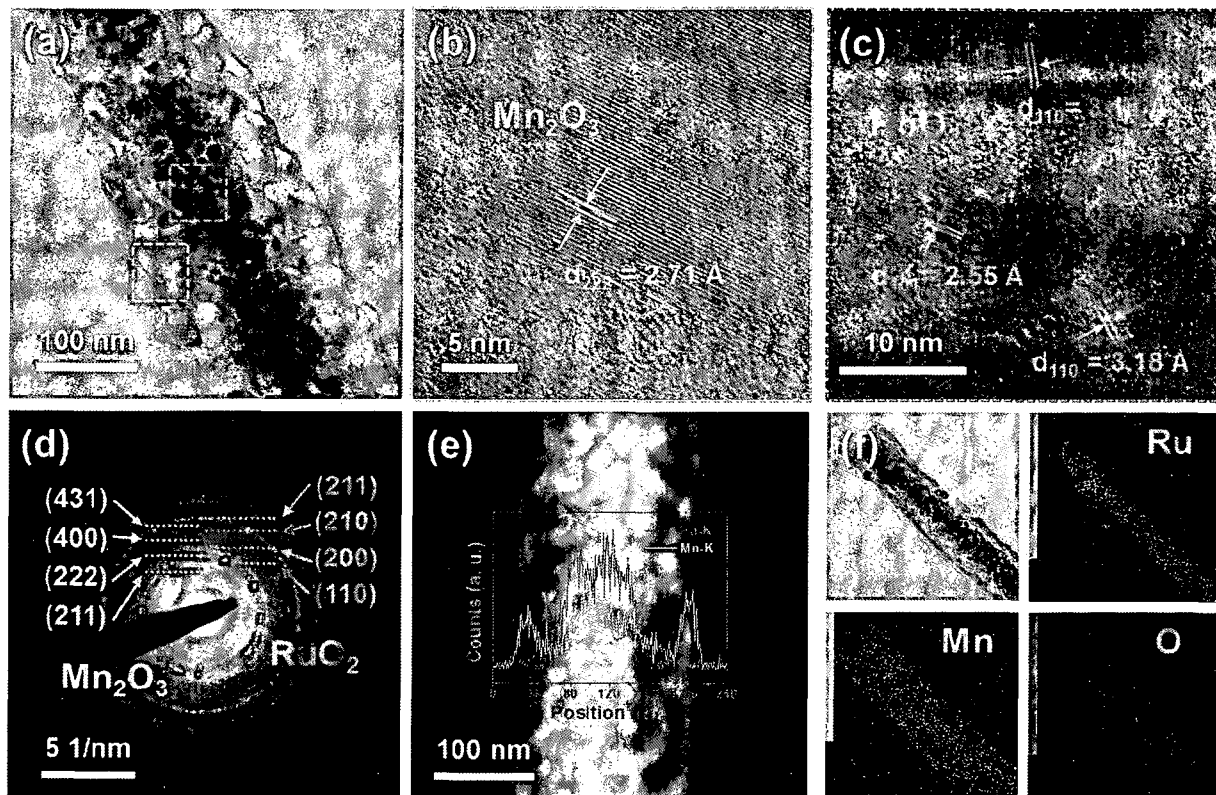
【도 2】



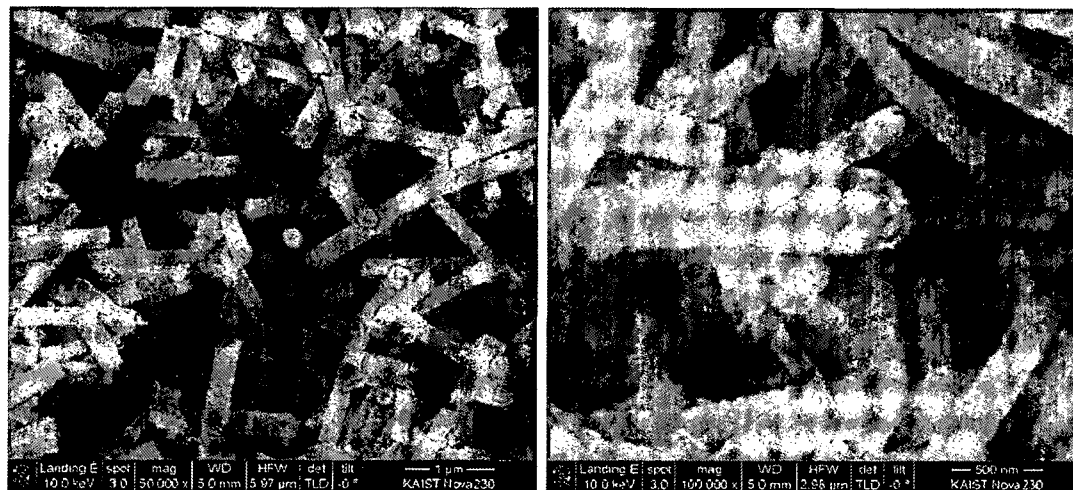
【도 3】



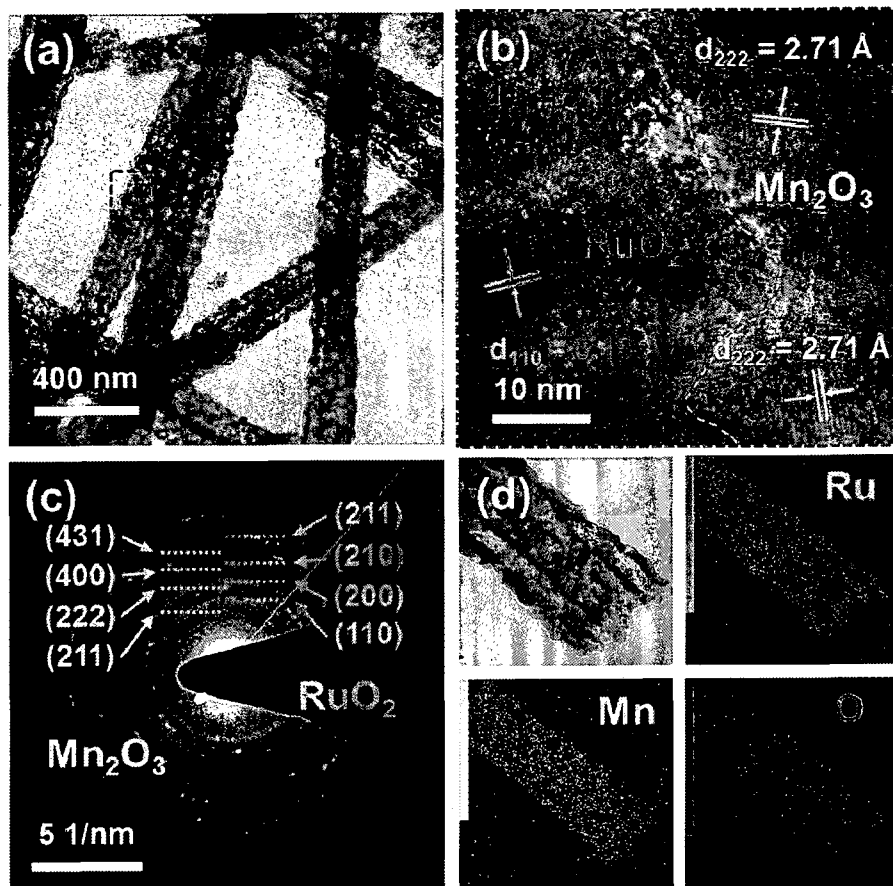
【도 4】



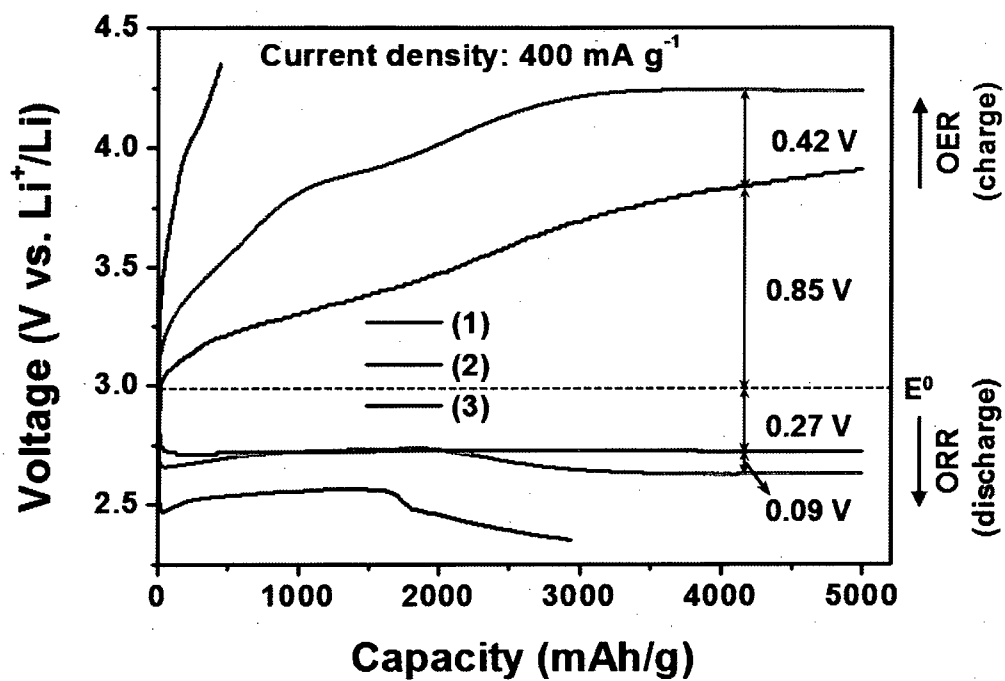
【도 5】



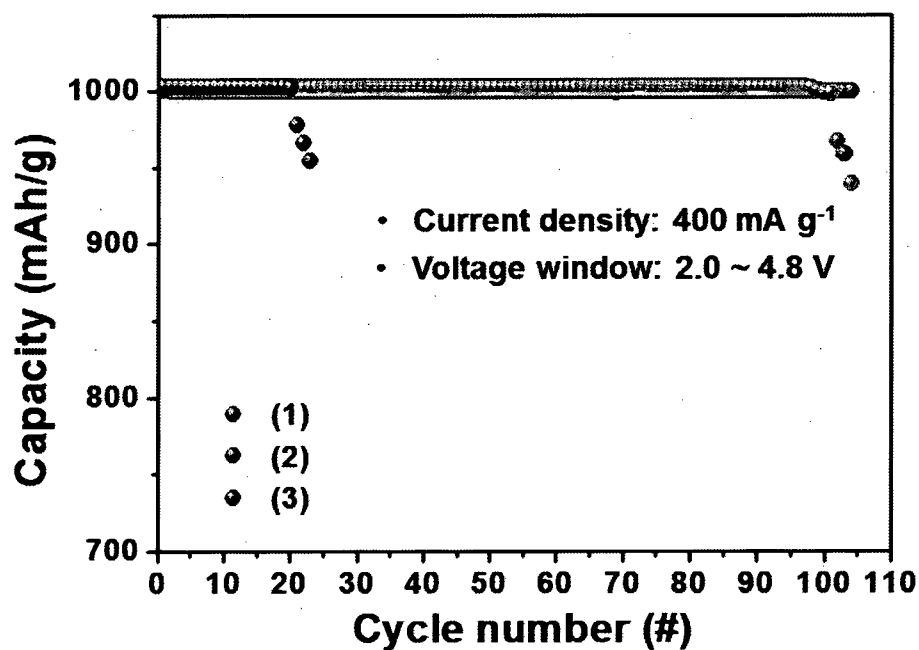
【도 6】



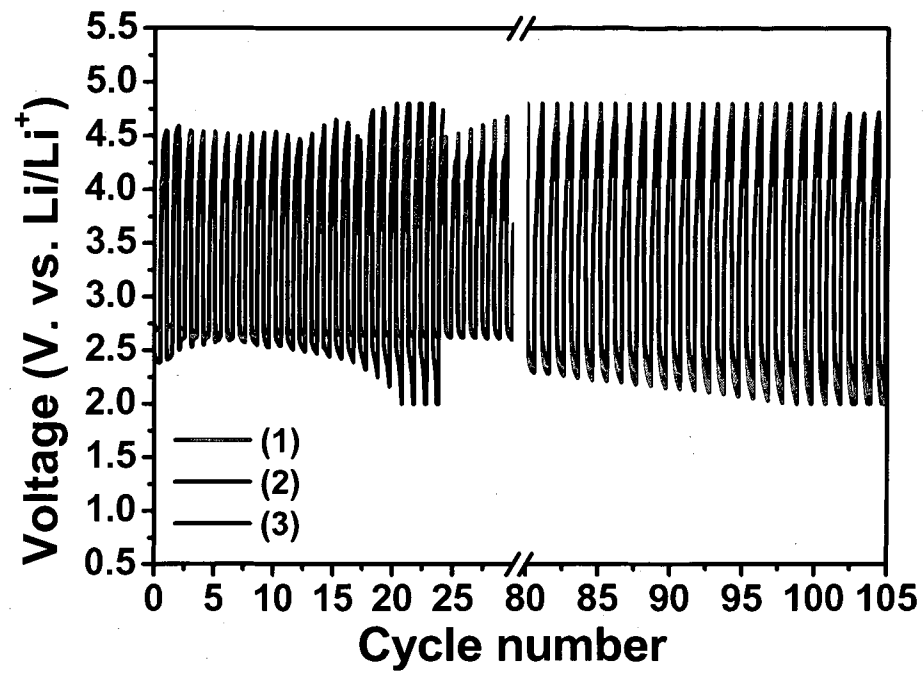
【도 7】



【도 8】



【도 9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007188**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/90(2006.01)i, H01M 12/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/90; D01D 5/00; H01M 12/08; B82B 1/00; B82B 3/00; D01F 9/08; D01F 9/14; B01J 37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ruthenium oxide, manganese oxide, composite, polycrystal tube structure, catalyst for lithium-air cell, core fiber-shell, heating rate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1284610 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 July 2013 See paragraphs [0005], [0007], [0011] and [0014]; claims 1-16; and figures 5-7.	1-3,5-17
A		4
Y	KR 10-2013-0075487 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 05 July 2013 See paragraph [0040]; claim 1; and figures 3-5.	1-3,5-10
Y	JP 2013-218986 A (NIPPON TELEGR. & TELEPH. CORP.) 24 October 2013 See paragraphs [0018], [0025] and [0033]-[0035]; and claims 1-6.	1-3,5-17
Y	MOU, F. et al., Oriented Contraction: a Facile Nonequilibrium Heat-Treatment Approach for Fabrication of Maghemite Fiber-in-tube and Tube-in-tube Nanostructures, Langmuir, 2010, vol. 26, no. 19, pages 15580-15585 See page 15581, right column-page 15585, right column; and figure 2.	7-9,12,13,16,17
Y	KR 10-2011-0072222 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 June 2011 See paragraph [0019]; and claims 9, 14 and 15.	15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)

Date of mailing of the international search report

12 OCTOBER 2016 (12.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007188

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1284610 B1	17/07/2013	NONE	
KR 10-2013-0075487 A	05/07/2013	KR 10-1377344 B1	26/03/2014
JP 2013-218986 A	24/10/2013	JP 5700696 B2	15/04/2015
KR 10-2011-0072222 A	29/06/2011	KR 10-1092606 B1	13/12/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/90(2006.01)i, H01M 12/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/90; D01D 5/00; H01M 12/08; B82B 1/00; B82B 3/00; D01F 9/08; D01F 9/14; B01J 37/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 루테튬산화물, 망간산화물, 복합체, 다결정 튜브 구조, 리튬-공기전지용 촉매, 코어 섬유-셀 접질, 승온 속도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1284610 B1 (한국과학기술원) 2013.07.17 단락 [0005], [0007], [0011] 및 [0014]; 청구항 1-16; 및 도면 5-7 참조.	1-3,5-17
A		4
Y	KR 10-2013-0075487 A (서울대학교산학협력단) 2013.07.05 단락 [0040]; 청구항 1; 및 도면 3-5 참조.	1-3,5-10
Y	JP 2013-218986 A (NIPPON TELEGR & TELEPH CORP.) 2013.10.24 단락 [0018], [0025] 및 [0033]-[0035]; 및 청구항 1-6 참조.	1-3,5-17
Y	MOU, F. 등, Oriented contraction: a facile nonequilibrium heat-treatment approach for fabrication of maghemite fiber-in-tube and tube-in-tube nanostructures, Langmuir, 2010년, 26권, 19호, 페이지 15580-15585 페이지 15581, 오른쪽 컬럼 - 페이지 15585, 오른쪽 컬럼; 및 도면 2 참조.	7-9,12,13,16,17
Y	KR 10-2011-0072222 A (한국과학기술연구원) 2011.06.29 단락 [0019]; 및 청구항 9, 14 및 15 참조.	15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 12일 (12.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 12일 (12.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1284610 B1	2013/07/17	없음	
KR 10-2013-0075487 A	2013/07/05	KR 10-1377344 B1	2014/03/26
JP 2013-218986 A	2013/10/24	JP 5700696 B2	2015/04/15
KR 10-2011-0072222 A	2011/06/29	KR 10-1092606 B1	2011/12/13