



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0037590
(43) 공개일자 2022년03월25일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C01G 51/00</i> (2006.01) <i>B01J 23/00</i> (2006.01)
 <i>C01G 49/00</i> (2006.01) <i>C01G 55/00</i> (2006.01)
 <i>C25B 1/04</i> (2022.01) <i>C25B 11/04</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C01G 51/006</i> (2013.01)
 <i>B01J 23/002</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0120224
 (22) 출원일자 2020년09월18일
 심사청구일자 2020년09월18일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 김건태
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 황효제
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김정원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인(유한)아이시스</p> |
|--|--|

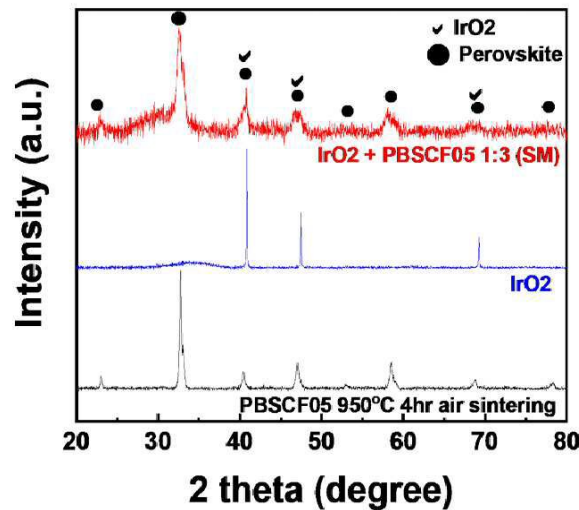
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트-IrO₂ 복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 물 분해 전지의 음극 소재로 활용될 수 있는 페로브스카이트-IrO₂ 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 복합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 제조방법은 슈퍼 밀링을 이용한 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 소재를 제조할 수 있다. 특히 본 발명에 따라 제조된 복합체는 물 분해 전지의 음극 소재로 활용될 수 있으며, 산소발생 성능이 뛰어나고 안정성이 우수한 촉매를 제조하는데 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 49/009 (2013.01)

C01G 55/004 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/091 (2021.01)

C01P 2002/34 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산화이리듐(IV)(Iridium(IV) oxide; IrO_2) 및 페로브스카이트 화합물을 혼합하고, 슈퍼 밀링(super milling)하는 단계; 및

슈퍼 밀링된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화이리듐(IV) 및 페로브스카이트 화합물은 1 : 1 내지 7의 질량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 화합물은 코발트(Co)를 함유한 페로브스카이트 화합물인 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 슈퍼 밀링은 아세톤과 직경이 1 내지 3 mm인 지르코니아 볼을 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 슈퍼 밀링은 200 내지 600 rpm의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 건조는 4 내지 12 시간 동안 70 내지 80 °C 온도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트- IrO_2 복합체 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 따라 제조되는 페로브스카이트- IrO_2 복합체.

청구항 8

제 7 항에 따른 페로브스카이트- IrO_2 복합체를 포함하는, 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 촉매는 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)의 촉매인 것을 특징으로 하는, 촉매.

청구항 10

제 7 항에 따른 페로브스카이트-IrO₂ 복합체를 포함하는, 음극 활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물 분해 전지의 음극 소재로 활용될 수 있는 페로브스카이트-IrO₂ 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 기반 에너지 저장 장치 사용에 의해 야기되는 지구 온난화의 증가로 인하여 신 재생 에너지에 대한 요구가 증가하고 있다. 그러나 신 재생 에너지 관련 일부 기술들은 대규모의 에너지 저장이나 전기 재생 시스템에는 적합하지 않고 신뢰성, 가격에 있어서도 문제가 있다.

[0003] 한편, 물 분해 전지를 이용하여 수소를 전기화학적으로 생각하기 위한 재생 에너지의 이용이 광범위하게 연구되어 왔고, 여기서 생산된 수소는 연료 전지나 직접 연소 기관 등에 사용될 수 있다. 물 분해 전지는 방전 시 양극에서 수소발생반응(hydrogen evolution reaction; HER)이 일어나고 음극에서 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)이 일어난다. 이때 복잡한 전기화학적 반응 중 하나인 OER은 물 분해 전지의 속도 결정 단계(Rate Determining Step; RDS)에 크게 영향을 미치는 요소로 OER 성능에 따라 전체적인 물 분해 전지의 성능이 결정된다. 기존의 OER 촉매로는 IrO₂와 같은 귀금속 기반의 촉매가 많이 사용되었으나 IrO₂는 비교적 귀해 가격이 비싸고 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-2126183호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 하나의 목적은, 높은 산소 발생 반응(OER) 성능과 안정성을 가진 비귀금속 기반의 페로브스카이트-IrO₂ 복합체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 하나의 목적은, 상기 제조방법에 따라 제조되는 복합체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은, 상기 복합체를 포함하는 촉매를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은, 상기 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명은 산화이리듐(IV)(Iridium(IV) oxide; IrO₂) 및 페로브스카이트 화합물을 혼합하고, 슈퍼 밀링(super milling)하는 단계; 및 슈퍼 밀링된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 복합체를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 음극 활물질을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 제조방법은 슈퍼 밀링을 이용한 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기 화학적 특성이 우수한 소재를 제조할 수 있다. 특히 본 발명에 따라 제조된 복합체는 물 분해 전지의 음극 소재로 활용될 수 있으며, 산소발생 성능이 뛰어나고 안정성이 우수한 촉매를 제조하는데 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 분말 X-선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 투과 전자 현미경 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 EDS-원소 맵핑 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 X-선 광전자 분광법 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)에서의 성능 데이터 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 개방 회로 전압 시험 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 타펠 플롯(Tafel plot)을 통하여 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체에 대한 산소발생반응에서의 동역학적 성능을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 설명하는 기술은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 본 발명은 하나의 양태로, 산화이리듐(IV)(Iridium(IV) oxide; IrO₂) 및 페로브스카이트 화합물을 혼합하고, 슈퍼 밀링(super milling)하는 단계; 및 슈퍼 밀링된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 제조방법을 제공한다.

[0019] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 산화이리듐(IV) 및 페로브스카이트 화합물은 1 : 1 내지 7의 질량비로 혼합되는 것일 수 있다.

[0020] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 페로브스카이트 화합물은 코발트(Co)를 함유한 페로브스카이트 화합물인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는, Pr_{1.0}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{3-d}일 수 있다. 코발트를 함유한 페로브스카이트 화합물의 경우 슈퍼 밀링 시 화합물 격자 내의 Co가 산화이리듐(IrO₂)의 이리듐(Ir)으로부터 전자를 공급받아 Ir-Co-O 결합을 형성하게되어, 제조되는 복합체의 물리적 및 촉매적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0021] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 슈퍼 밀링은 아세톤과 지르코니아 볼을 첨가하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 지르코니아 볼의 직경은 1 내지 3 mm인 것이 바람직하다. 이는 일반적인 볼 밀링에 사용되는 볼의 크기보다 매우 작은 크기로, 슈퍼 밀링 처리 과정 중 페로브스카이트 화합물과 산화이리듐의 상호작용 반응을 극대화할 수 있다.

[0022] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 슈퍼 밀링은 200 내지 600 rpm의 속도로 수행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 300 내지 500 rpm, 가장 바람직하게는 400 rpm의 속도로 수행된다. 200 rpm 미만인 경우 페로브스카이트 화합물과 산화이리듐이 복합체를 형성하기 위해 필요한 정도의 상호작용 반응이 일어나지 않을 수

있으며, 600 rpm을 초과하는 경우 페로브스카이트 화합물 자체의 구조가 붕괴될 수 있다.

[0023] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 건조는 4 내지 12 시간 동안 70 내지 80 °C 온도로 수행되는 것일 수 있다. 상기 건조 시간이 4 시간 미만인 경우 슈퍼 밀링 처리시 사용한 아세톤이 완전히 제거되지 않을 수 있으며, 24 시간을 초과하는 경우 공정 효율이 감소하게 된다. 또한, 상기 건조 온도가 70 °C 미만인 경우 슈퍼 밀링 처리시 사용한 아세톤이 완전히 제거되지 않을 수 있으며, 80 °C 초과인 경우 합성된 복합체에서 질량 손해가 발생할 수 있다.

[0024] 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 방법에 따라 제조되는 페로브스카이트-IrO₂ 복합체를 제공한다.

[0025] 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 페로브스카이트-IrO₂ 복합체를 포함하는, 촉매를 제공한다.

[0026] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 촉매는 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)의 촉매일 수 있다.

[0027] 본 발명은 또 다른 하나의 구체적인 양태로, 상기 페로브스카이트-IrO₂ 복합체를 포함하는, 음극 활물질을 제공한다.

[0028] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 음극 활물질은 물 분해 전지의 음극 소재로 활용되는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, “슈퍼 밀링(Super milling)”은 일반적인 볼 밀링과 달리 사용되는 산화지르코니아 볼의 크기가 더 작고, 회전 속도 또한 현저히 빠른 볼 밀링(ball milling)을 의미한다. 슈퍼 밀링 처리를 한 물질은 일반적인 볼 밀링 처리를 한 물질보다 입자크기가 더욱 작아 질량대비 표면적이 훨씬 넓어지게 되어 일반적인 볼 밀링 처리를 한 물질과 물리화화적인 특성이 달라지게 된다.

[0031] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0033] 실시예 1: 페로브스카이트 화합물 제조

[0034] Pr(NO₃)₃ · 6H₂O, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ · 6H₂O 및 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Sigma Aldrich Co., 99%)을 화학량론적으로 계산하여 준비한 후, 200 mL의 증류수에 시트르산(citric acid)과 함께 녹이고 교반하였다. 12 mL의 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol)을 교반된 용액에 넣어주고 핫 플레이트(hot plate)에서 300°C로 가열하여 용액 내의 수분이 전부 증발시켰다. 생성물을 머플로(muffle furnace)에서 600°C로 4시간 동안 하소(calcination) 처리하였다. 하소 후, 수득된 분말을 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)을 한 뒤 950°C로 4시간 동안 소결(sintering)하여 페로브스카이트 화합물인 Pr_{1.0}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{3-d}(PBSCF05)를 제조하였다.

[0036] 실시예 2: 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 제조

[0037] 산화이리듐(IV)(Iridium(IV) oxide; IrO₂) 및 상기 실시예 1에 따라 제조된 PBSCF05를 1:3의 질량비로 준비하여, 슈퍼 밀링(super milling; SM)용 세라믹 용기에 지르코니아 볼(1 ~ 3 mm, 80g)과 함께 넣어주고 아세톤을 내용물이 잠길 정도로 부었다. 이후, 400 rpm 속도로 2시간 동안 슈퍼 밀링을 실시한 뒤 4시간 동안 오븐에서 건조하였다.

[0039] 실시예 3: 페로브스카이트-IrO₂ 복합체 특성 분석

[0040] 비교를 위해 각각 슈퍼 밀링 처리한 PBSCF05(950°C 4hr air sintering)(비교예 1)과 IrO₂(비교예 2)를 준비하였다.

[0042] 분말 X-선 회절(Powder X-ray diffraction; XRD) 분석을 통하여 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체와 비교예 1 및 비교예 2의 결정구조를 분석하였다. 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0043] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)에서는 PBSCF05와 IrO₂에 해당하는 peak이 모두 검출되었고, 불순물 없이 두 물질이 잘 혼합되었음을 확인할 수 있다.

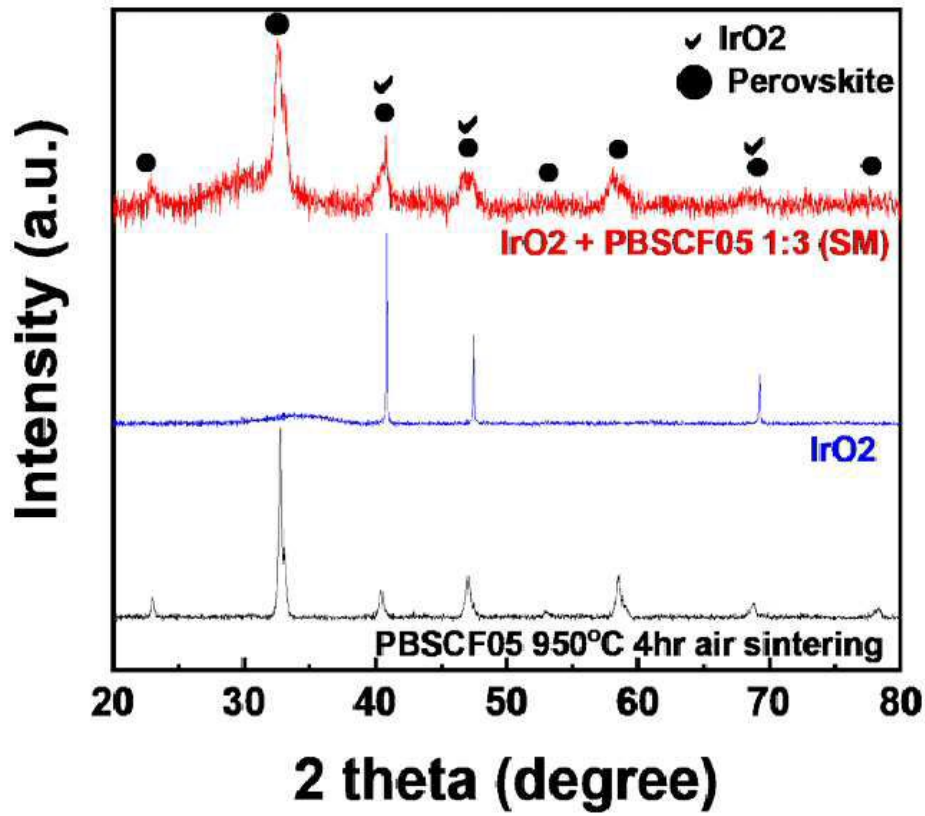
[0045] 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)을 이용하여 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)의 결정 형태를 관찰하였다. 그 결과를 도 2에 도시하였다.

- [0046] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)에는 층상 구조(layered structure)의 페로브스카이트와 6방정계 구조(hexagonal structure)의 IrO₂가 잘 혼합되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)의 공간적 원소 분포를 조사하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)에 장착된 에너지-분산 X-선 분광계를 사용하여 EDS-원소 맵핑(EDS-elemental mapping) 분석을 실시하였다. 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0049] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)는 PBSCF05와 IrO₂이 균일하게 혼성화되어, 복합체 전체에서 구성 요소들이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0051] X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 이용하여 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)와 각각 슈퍼 밀링 처리한 PBSCF05(950℃ 4 hr air sintering)(비교예 1) 및 IrO₂(비교예 2)의 Co 2p와 Ir 4f의 결합에너지(Binding Energy)를 분석하였다. 그 결과를 도 4에 도시하였다.
- [0052] 도 4에 나타난 바와 같이, Co 2p의 경우, 바인딩 에너지가 감소하였으며 Co³⁺의 세기 줄어들면서 Co²⁺의 세기가 증가하는 것으로 나타나, P-Ir 격자 내의 Co가 전자를 받았음을 알 수 있다. 반면 Ir 4f는 바인딩 에너지가 증가하는 것으로 나타나 P-Ir의 Ir의 산화수가 감소하였음을 확인할 수 있다. 이를 통해, IrO₂와 PBSCF05를 슈퍼 밀링 처리하면 Ir과 PBSCF05 격자 내의 Co가 상호작용하여 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)를 형성함을 알 수 있다.
- [0054] **실시예 4: 촉매 특성 측정**
- [0055] 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)를 페로브스카이트와 산화이리듐(IV) 함량을 달리하여 제조한 뒤, 이의 전기 화학 반응의 촉매로서의 활용성을 검토하였다.
- [0057] 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)의 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER) 촉매로서의 성능을 측정하기 위해 반쪽 전지 시험(Half-cell test)을 수행하였다. 도 5는 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)에서의 성능 데이터 결과이고, 도 6은 개방 회로 전압(Open Circuit Voltage; OCV) 시험 결과를 도시한 것이다. 도 7은 타펠 플롯(Tafel plot)을 통하여 OER에서의 동역학적 성능을 확인한 결과를 도시한 것이다.
- [0058] 도 5 및 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)는 각각 단일의 물질을 슈퍼 밀링 처리한 PBSCF05 및 IrO₂ 보다 OER 성능 및 OCV가 현저히 뛰어남을 알 수 있다. 특히, PBSCF05 및 IrO₂를 3 : 1로 혼합한 경우 P-Ir OER 성능 및 OCV가 가장 좋음을 확인할 수 있다.
- [0059] 도 7에 나타난 바와 같이, IrO₂ 및 PBSCF05를 각각 슈퍼 밀링 처리한 경우와 비교하였을 때, 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)의 타펠 슬로프(Tafel slope)가 가장 낮아, P-Ir이 산소발생반응에서의 동역학적(OER kinetic) 성능이 가장 빠름을 확인할 수 있다.
- [0061] 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER) 촉매로서의 안정성을 시험하였다. 양극으로 Pt/C 20wt%를 사용하고 음극으로 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir, 붉은 선)와 IrO₂(검은 선)를 각각 사용한 물 분해 전지를 제작하여 안정성을 측정하였다. 그 결과를 도 8에 도시하였다.
- [0062] 도 8에 나타난 바와 같이, 300시간 동안 측정된 결과, P-Ir을 음극 소재로 포함하는 물 분해 전지는 IrO₂를 음극 소재로 포함하는 물 분해 전지와 달리 장시간 작동에도 성능 저하 없이 우수한 전위 값을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이로부터, 본 발명에 따라 제조된 페로브스카이트-IrO₂ 복합체(P-Ir)를 활용하여 안정성이 우수한 물 분해 전지의 음극을 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0063]
- [0064] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을

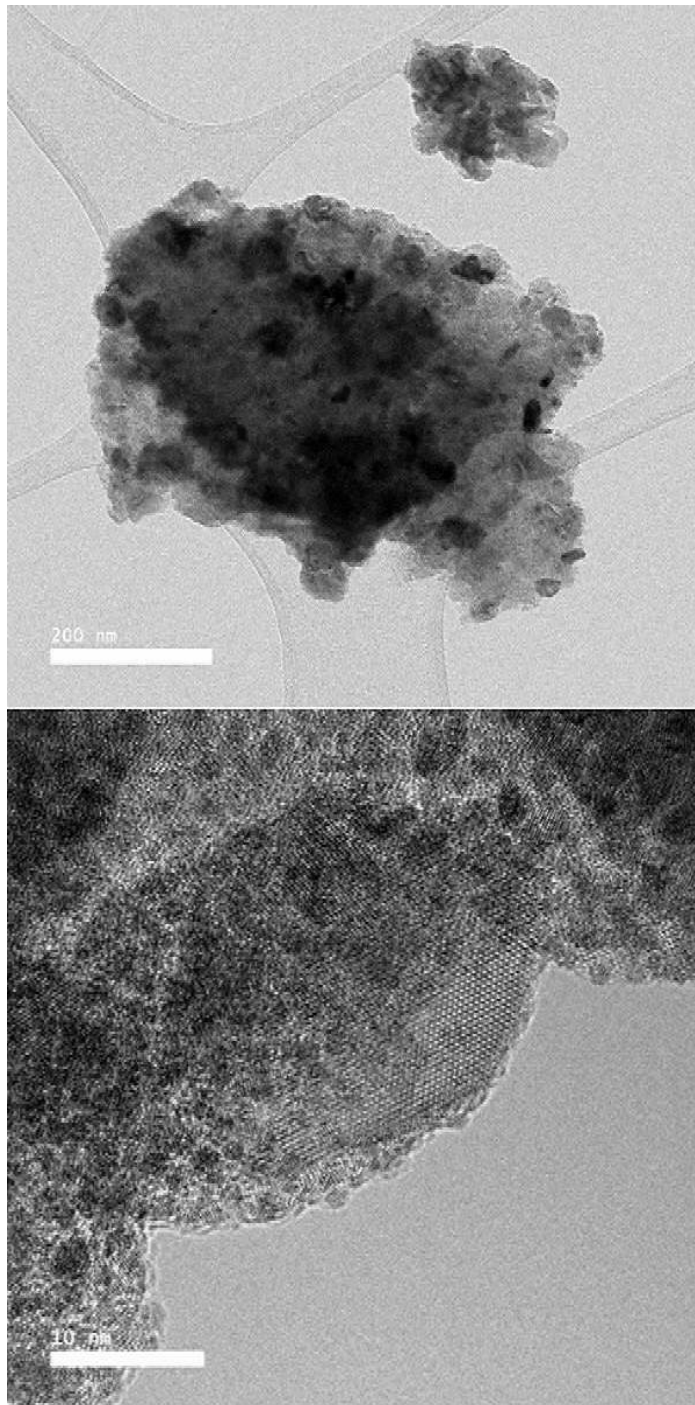
이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

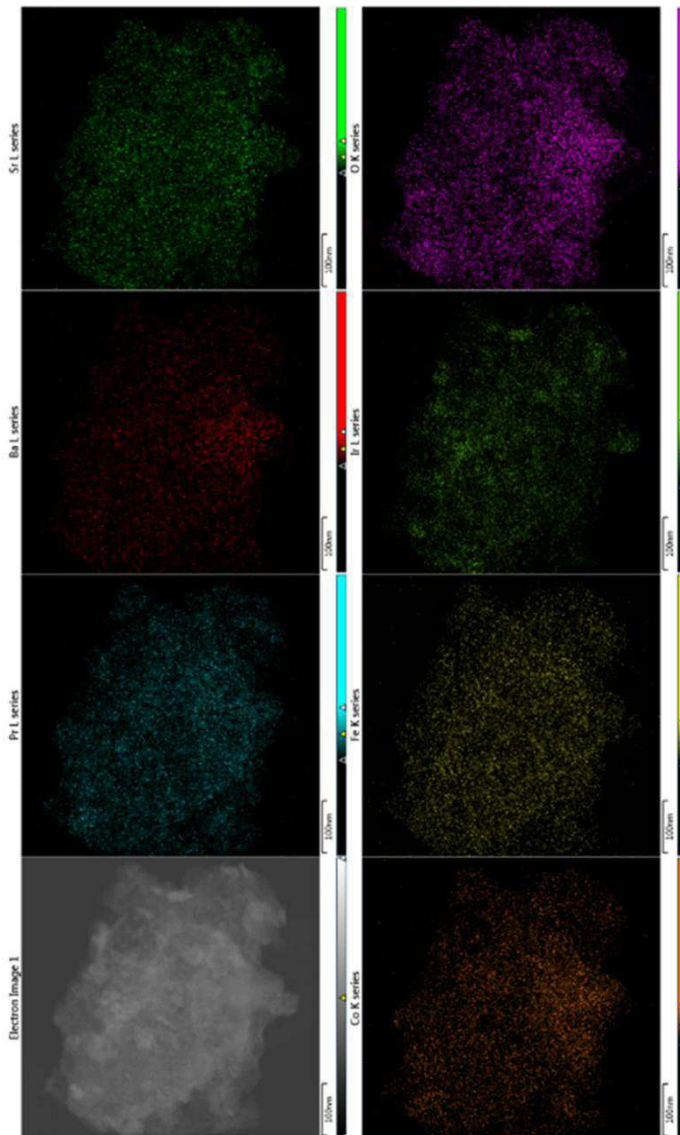
도면1



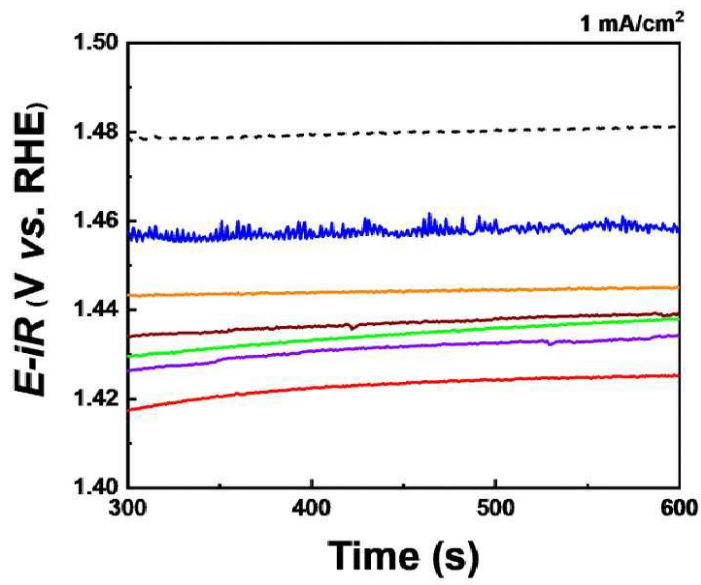
도면2



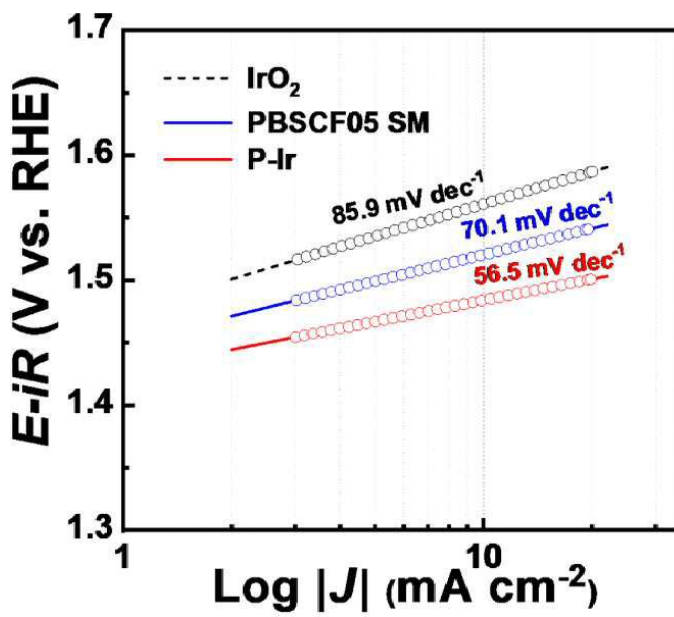
도면3



도면6



도면7



도면8

