

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2017/200276 A1

2017 년 11 월 23 일 (23.11.2017) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C01G 51/04 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
C01G 3/02 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/005077

(22) 국제출원일: 2017 년 5 월 16 일 (16.05.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0061696 2016 년 5 월 19 일 (19.05.2016) KR
10-2017-0026765 2017 년 2 월 28 일 (28.02.2017) KR

(71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 최승목 (CHOI, Sung Mook); 51112 경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 277 104동 502호, Gyeongsangnam-do (KR). 이규환 (LEE, Kyu Hwan); 51425 경상남도 창원시 성산구 외동반림로 219 112동 1006호, Gyeongsangnam-do (KR). 이주열 (LEE, Joo Yul); 51000 경상남도 김해시 장유로288번길 15 104동 1102호, Gyeongsangnam-do (KR). 임동찬 (LIM, Dong Chan);

51112 경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259 309동 1701호, Gyeongsangnam-do (KR). 임재홍 (LIM, Jae Hong); 51111 경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86 108동 201호, Gyeongsangnam-do (KR). 장명제 (JANG, Myeong Je); 28450 충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1 101동 102호, Chungcheongbuk-do (KR). 원미소 (WON, Mi So); 21110 인천시 계양구 봉오대로640번길 4-1 다동 301호, Incheon (KR).

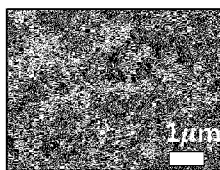
(74) 대리인: 특허법인 피씨알 (PCR INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06194 서울시 강남구 선릉로90길 70 인텔빌딩 6층, Seoul (KR).

(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, DJ, 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, KH, KN, KP, KW, 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.

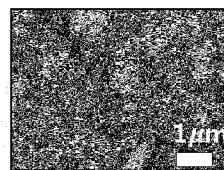
(54) Title: COMPOSITE METAL OXIDE PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 복합 금속 산화물 입자 및 이의 제조방법

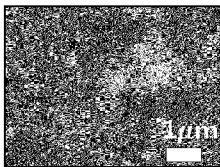
pH 8, 300 °C



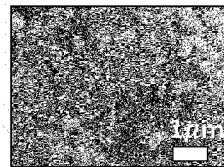
pH 9, 300 °C



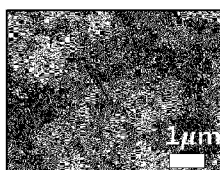
pH 9.5, 300 °C



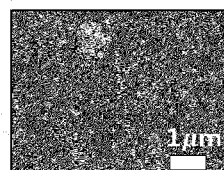
pH 10, 300 °C



pH 10.5, 300 °C



pH 11, 300 °C



(57) Abstract: The present invention relates to composite metal oxide particles and a method for producing the same. In particular, provided are composite metal oxide particles in which at least two from among a Cu oxide, a Co oxide and a Cu-Co oxide are mixed; an oxygen-generating catalyst comprising the same; an oxygen-reducing catalyst comprising the same; and a method for producing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 복합 금속 산화물 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합 금속 산화물 입자, 이를 포함하는 산소 발생 촉매, 이를 포함하는 산소 환원 촉매 및 이의 제조방법이 제공된다.



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

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 복합 금속 산화물 입자 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 명세서는 2016년 5월 19일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2016-0061696호 및 2017년 2월 28일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2017-0026765호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.
- [2] 본 발명은 복합 금속 산화물 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 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.
- [4] 전기화학적 물분해는 두 가지 독특한 반응들에서 발생한다. 이는 수소 발생 반응(HER)과 산소 발생 반응(OER)이다. 물 분해에서의 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_2 나 RuO_2 가 높은 성능을 보인다. 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.
- [5] 그러므로, OER에서 효과적인 촉매의 개발이 필요한 실정이다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] 한국공개공보: 10-2015-0101776 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 복합 금속 산화물 입자 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [10] 구체적으로, OER에서 효과적인 활성을 가지는 복합 금속 산화물 입자, 이의 제조방법, 이를 포함하는 산소 발생 촉매 및 이를 포함하는 산소 환원 촉매를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 실시상태는, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합 금속 산화물 입자를 제공한다.

- [12] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [13] 본 발명의 다른 실시상태는, 복합 금속 산화물 입자의 제조방법으로서, 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 °C 이상 700 °C 이하의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합 금속 산화물 입자는 높은 표면적을 가지므로, 우수한 촉매 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 상기 복합 산화물 입자는 OER에서의 높은 촉매 활성을 발휘할 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합 금속 산화물 입자는 산소 환원 반응(ORR) 촉매로서의 역할을 수행할 수 있으며, 구체적으로 연료전지의 백금 촉매를 대체하여 ORR 촉매로서 우수한 활성을 발휘할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합 금속 산화물 입자의 제조방법은 간단한 공정을 통하여 높은 촉매 활성을 가지는 복합 금속 산화물 입자를 제조할 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 실시상태에 따른 복합 금속 산화물 입자의 제조방법은 저렴하게 복합 금속 산화물 입자를 제조할 수 있으며, 나아가 대량 생산에도 유리한 장점이 있다.
- [18] 본 발명의 다른 실시상태에 따른 복합 금속 산화물 입자의 제조방법은 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 사용하므로, 환경 오염이 적은 장점도 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1a는 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.
- [20] 도 1b는 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.
- [21] 도 1c는 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [22] 도 1d는 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자 표면의 Cu의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [23] 도 1e는 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자 표면의 Co의 X선 광전자 분광(XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [24] 도 2a는 실시예 3에 따른 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여

관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

- [25] 도 2b는 실시예 3에 따른 복합 금속 산화물 입자의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.
- [26] 도 3a는 실시예 4에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.
- [27] 도 3b는 실시예 4에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.
- [28] 도 4a는 실시예 5에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.
- [29] 도 4b는 실시예 5에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.
- [30] 도 5는 비교예 1과 실시예 5에 따른 입자의 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 비교한 것이다.
- [31] 도 6a는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 1 내지 실시예 5 및 참고예 1에 따른 복합 금속 산화물 입자의 XPS분석 결과를 나타낸 것이다.
- [32] 도 6b는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 1 내지 실시예 5 및 참고예 1에 따른 복합 금속 산화물 입자의 표면에서의 Cu 및 Co의 원자수의 비를 비교한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [34] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [35] 본 발명의 일 실시상태는, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 것인 복합 금속 산화물 입자를 제공한다. 구체적으로, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 것일 수 있다.
- [36] 본 명세서에서, Cu-Co 산화물은 Cu 및 Co의 산화물을 의미하며, 구체적으로, Cu, Co 및 O가 화학적으로 결합한 물질을 의미한다.
- [37] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는 1:0.5 이상 1:3.6 이하일 수 있다. 상기 범위의 Cu와 Co를 포함하는 복합 금속 산화물 입자는, 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.
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자에 포함되는 Cu

- 및 Co의 원자 수의 비는, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합 금속 산화물 입자 내의 Cu 및 Co의 원자 수의 비를 의미할 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는, 상기 복합 금속 산화물 입자의 표면에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비를 의미할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시 상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는, 상기 복합 금속 산화물 입자 표면의 XPS분석을 통하여 측정된 것일 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자는, 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.
- [42] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자는, 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.
- [43] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자는, XRD 분석 결과, 18.85° 의 2θ 값에서, $[0\ 1\ 3]$ 방향의 피크를 추가적으로 나타낼 수 있다.
- [44] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Co의 $2p_{3/2}$ 오비탈이 781eV 내지 782eV 및 779eV 내지 780eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고, 상기 781eV 내지 782eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 779eV 내지 780eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.25 이상 1.30 이하일 수 있다. 상기 면적의 비의 범위에서, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 양이온을 포함할 수 있다.
- [45] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물 입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Cu의 $2p_{3/2}$ 오비탈이 932eV 내지 933eV 및 934eV 내지 935eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고, 상기 932eV 내지 933eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 934eV 내지 935eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.20 이상 1.25 이하일 수 있다. 상기 범위의 피크의 면적 비에서, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu^+ 및 Cu^{2+} 의 양이온을 포함할 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적은, 상기 복합 금속 산화물 입자의 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.
- [47] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합 금속 산화물 입자를 포함하는 산소 발생 촉매를 제공한다.

- [48] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합 금속 산화물 입자를 포함하는 산소 환원 촉매를 제공한다.
- [49] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [50] 본 발명의 다른 실시상태는, 복합 금속 산화물 입자의 제조방법으로서, 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 °C 이상 700 °C 이하의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [51]
- [52] 이하에서는 상기 제조방법의 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.
- [53]
- [54] 전구체 용액을 형성하는 단계
- [55] 본 발명에 따른 상기 전구체 용액을 형성하는 단계는 수계 용매, Cu 전구체, 및 Co 전구체를 포함하여 전구체 용액을 형성하는 것일 수 있다.
- [56] 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.
- [57] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 환경오염의 위험성이 큰 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 이용하여 환경오염이 거의 없는 장점이 있다.
- [58] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 함량은 각각 0.1 mM 이상 10 M 이하일 수 있다.
- [59] 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 함량이 각각 상기 함량 범위 내인 경우, 복합 산화물 입자의 입경이 작게 형성될 수 있고, 복합 산화물 입자 간에 뭉침 현상이 줄어들 수 있다.
- [60] 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.
- [61] 상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 몰비가 상기 범위 내인 경우, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합 산화물 입자가 형성될 수 있다. 복합 산화물 입자가 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.
- [62] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체는 Cu의 질산화물(Nitrate), 할로젠화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.
- [63] 본 발명의 다른 실시상태에 따르면, 상기 Co 전구체는 Co의 질산화물(Nitrate),

할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

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

[65] 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.

[66]

[67] 침전 입자를 얻는 단계

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

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

[70] 상기 공침시 pH 조절을 통하여 침전되는 Cu 수산화물과 Co 수산화물의 양을 조절할 수 있으며, 나아가 침전된 Cu 및 Co 입자의 열처리 온도를 조절하여 복합 금속 산화물의 조성을 조절할 수 있다.

[71] 상기 공침시의 pH가 12를 초과하는 경우, 최종 생성되는 복합 금속 산화물의 조성이 단일 성분의 산화물로 되는 문제가 발생할 수 있다.

[72] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기로 조절하기 위하여, 상기 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($\text{Ba}(\text{OH})_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 또는 수산화리튬(LiOH)이 적용될 수 있다.

[73] 상기 공침을 통한 침전 입자의 형성을 통하여, Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물이 혼재된 복합 산화물 입자를 얻을 수 있다.

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

[75]

[76] 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계

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

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

동결 건조하는 단계는 12시간 이하 또는 24시간 이하에서 수행되는 것일 수 있다.

- [79] 상기 진공 동결 건조를 통하여, 상기 침전 입자 간의 뭉침 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 높은 표면적을 가지는 복합 금속 산화물 입자를 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.

[80]

[81] 침전 입자를 열처리하는 단계

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

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

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

- [85] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 8 이상 9.5 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 200°C 이상 500°C 이하이고, 상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 9.5 초과 11 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 300°C 이상 500°C 이하일 수 있다. 상기의 열처리 조건에서 보다 높은 전류 밀도를 갖는 복합 금속 산화물 입자를 제조할 수 있다.

- [86] 상기 열처리 단계의 온도가 100 °C 미만인 경우, 수산화물 상태의 침전 입자가 원활하게 복합 산화물로 형성되지 않을 수 있다.

- [87] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합 금속 산화물 입자를 포함하는 산소 발생 촉매를 제공한다. 또한, 본 발명의 또 다른 실시상태는 상기 복합 금속 산화물 입자를 포함하는 산소 환원 촉매를 제공한다.

- [88] 상기 복합 금속 산화물 입자는 산소 발생 촉매 활성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 복합 금속 산화물 입자는 산소 발생 장치의 OER 촉매로 적용할 수 있으며, 우수한 촉매 활성을 발휘할 수 있다.

- [89] 또한, 상기 복합 금속 산화물 입자는 산소 환원 촉매 활성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 복합 금속 산화물 입자는 연료전지의 산소 환원 전극의 전극 촉매로 적용할 수 있으며, 기존의 Pt 촉매를 대체하여 우수한 촉매 활성을 발휘할 수 있다. Pt가 산소 환원 반응(OOR)의 촉매로서 일차적으로 고려될 수는 있으나, Pt는 안정성이 우수하지 못하고, Pt는 연료전지에 도입되자마자 즉각적으로 촉매 활성이 떨어지는 문제가 발생하며, 응집 현상 및 일산화탄소의 피독 현상에

의하여 촉매 활성이 떨어지는 문제가 있다. 이와 같은 상기 ORR 촉매로서의 Pt 촉매를 대체하여 상기 복합 금속 산화물 입자를 도입하는 경우, 우수한 내구성 및 성능을 발휘할 수 있다.

- [90] 상기 산소 발생 촉매 또는 상기 산소 환원 촉매는 상기 복합 금속 산화물 입자가 담체에 담지된 형태일 수 있다. 상기 담체는 당업계에서 일반적으로 사용되는 담체가 사용될 수 있으며, 구체적으로 탄소 기반의 담체일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [91] 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.

[92] **[실시예 1]**

- [93] 98 %의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 및 98 %의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 첨가하여, 24.5 mM의 Cu 전구체 및 24.5 mM의 Co 전구체가 포함된 전구체 용액을 제조하였다. 나아가, 암모니아수를 이용하여 상기 전구체 용액의 pH를 8, 9, 9.5, 10, 10.5 또는 11로 조절하고, 공침법을 이용하여 침전 입자를 형성하였다. 상기과 같이 제조된 침전 입자를 일신바이오의 FD8508을 이용하여 -65 °C의 온도 및 5 mTorr의 압력으로 24시간 동안 진공 동결 건조를 한 후, 200 °C의 온도에서 열처리를 수행하여 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[94]

[95] **[실시예 2]**

- [96] 열처리 온도를 300 °C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

- [97] 도 1a는 실시예 2에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 1a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

- [98] 나아가, 실시예 2에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 1b에 나타내었다. 도 1b에서의 3030은 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자의 비교 대상 물질로서, $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 이다. 구체적으로, 도 1b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

- [99] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작동 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 원아테크의 ZIVE SP5

장비(potentiostat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[100]

[101] **[실시예 3]**

[102] 열처리 온도를 400 °C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[103] 도 2a는 실시예 3에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 2a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[104] 나아가, 실시예 3에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 2b에 나타내었다. 도 2b에서의 3030은 실시예 3에 따른 복합 금속 산화물 입자의 비교 대상 물질로서, $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 이다. 구체적으로, 도 2b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 3에 따른 복합 금속 산화물의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

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

[106]

[107] **[실시예 4]**

[108] 열처리 온도를 500 °C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[109] 도 3a는 실시예 4에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 3a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[110] 나아가, 실시예 4에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 3b에 나타내었다. 도 3b에서의 3030은 실시예 4에 따른 복합 금속 산화물 입자의 비교 대상 물질로서, $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 이다. 구체적으로, 도 3b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 4에 따른 복합 금속 산화물의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[111] 상기 LSV 측정은 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 3M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작동 전극으로 유리상 탄소를 이용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 원아테크의 ZIVE SP5

장비(potentiostat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[112]

[113] **[실시예 5]**

[114] 열처리 온도를 600 °C로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[115] 도 4a는 실시예 5에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 4a에 따르면, pH의 변화에 따른 입자의 형상 차이는 크지 않으나, pH의 증가에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자의 평균 입경이 증가하는 경향을 나타낸다.

[116] 나아가, 실시예 5에 따라 제조된 복합 금속 산화물 입자를 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하고, 이는 도 4b에 나타내었다. 도 4b에서의 3030은 실시예 5에 따른 복합 금속 산화물 입자의 비교 대상 물질로서, $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 이다. 구체적으로, 도 4b에 따르면, 한가지 물질로 이루어진 비교 대상 물질에 비하여 실시예 5에 따른 복합 금속 산화물의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[117] 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, 원아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiostat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

[118]

[119] **[참고예 1]**

[120] 공침시 pH를 9.5로 조절하고, 열처리를 수반하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[121]

[122] **[비교예 1]**

[123] 공침시 pH를 9로 조절하고, 침전 입자를 65 °C의 오븐에서 열풍 건조한 후, 600 °C에서 열처리 한 것을 제외하고 실시예 5와 동일한 방법으로 복합 금속 산화물 입자를 제조하였다.

[124] 도 5는 비교예 1과 실시예 5에 따른 복합 금속 산화물 입자의 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전기화학적 특성을 비교한 것이다. 참고로, 도 5에서의 실시예 5에 따른 복합 금속 산화물 입자는 공침시 pH를 9로 조절한 것이다.

[125] 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, 원아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiostat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5

mV/s으로 30 사이클 동안 측정하였다.

- [126] 도 5의 결과에 따르면, 비교예 1과 같이 오븐에서 침전 입자를 건조하게 되면 표면적이 줄어들게 되므로, 진공 동결 건조를 하는 실시예 5에 비하여 성능이 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다.

[127]

[128] [복합 금속 산화물 입자의 전류밀도 측정]

- [129] 표준 수소 전극 기준 1.85 V의 전압에서 측정한 상기 참고예 1 및 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 복합 금속 산화물의 전류밀도(mA/cm²)는 하기 표 1 과 같다.

[130]

[131] [표1]

	참고예 1(열처리 없음)	실시예 1(200 °C)	실시예 2(300 °C)	실시예 3(400 °C)	실시예 4(500 °C)	실시예 5(600 °C)
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

[132]

- [133] 참고로, 동일한 조건에서 측정한 비교 대상 물질인 Cu_{0.76}Co_{2.24}O₄의 전류밀도는 67 mA/cm²에 불과하였다. 이와 같은 결과를 통하여, 본 발명에 따른 복합 금속 산화물은 우수한 전기 전도성을 갖는 것임을 알 수 있었다.

[134]

[135] [복합 금속 산화물 입자의 XRD 분석]

- [136] 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자를 구성하는 성분 분석을 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 1c에 도시하였다. 상기 분석 결과에 따르면 #, * 및 ●의 범례로 표시되는 피크는 각각 Cu_{0.78}Co_{2.24}O₄, CuO 및 Cu₂CoO₃의 피크에 해당한다. XRD 분석의 조건은 하기와 같다.

[137] 포항가속기 연구소 X선 회절분석

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

[139] - 광원

[140] 형태: 휜 자석으로부터의 반사광

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

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

[143] - 시료 위치에서의 X선

[144] 에너지 범위: 6 ~ 12 keV

- [145] 에너지 분해능: $< 5 \times 10^4$
- [146] 광자의 초당 개수: 1010 ~ 1011 photons/sec
- [147] 빔의 크기: $0.5 \times 1.0 \text{ mm}^2$
- [148] 도 1c에 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 $\text{Cu}_{0.78}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 복합 금속 산화물 입자는 본 발명의 비교대상물질인 $\text{Cu}_{0.78}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 를 포함하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [149] 또한, 도 1c에 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 CuO 의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 본 발명에 따른 복합 금속 산화물 입자는 Cu 의 산화물의 일종인 CuO 를 추가적으로 포함하는 것을 확인할 수 있었다.
- [150] 또한, 도 1c에 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_3 의 피크를 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 본 발명에 따른 복합 금속 산화물 입자는 Cu-Co 산화물의 일종인 Cu_2CoO_3 를 추가적으로 포함하는 것을 확인할 수 있었다.
- [151] 상기 도 1c의 내용과 상기 표 1의 내용을 종합하면, 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자는 $\text{Cu}_{0.78}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ 및 CuO 뿐 아니라, Cu_2CoO_3 도 혼재함을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재되어 우수한 전기 전도성을 갖는 것임을 확인할 수 있었다.
- [152]
- [153] [복합 금속 산화물 입자의 XPS 분석]
- [154] 상기 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자의 표면 조성 및 화학적 상태 분석을 위하여 XPS 분석을 수행하였고, 결과를 도 1d, 도 1e 및 하기 표 2에 도시하였다. 구체적인 측정 조건은 하기와 같다.
- [155] - 모델: Multilab-2000
- [156] - 제조사: Thermo Fisher Scientific
- [157] - 가동조건: CAE 및 CRR
- [158] - 에너지분석범위: 0 내지 2,500eV
- [159] - X선 광원: Twin Anode (Al $K\alpha$, $h\nu=1486.6\text{eV}$) Gun and Monochromatic Gun
- [160]

[161] [표2]

		결합 에너지(eV)	상대 면적(%)
Co2p _{3/2}	Co ²⁺	721.9	44
	Co ³⁺	779.9	56
Cu2p _{3/2}	Cu ⁺	932.3	45
	Cu ²⁺	934.0	55

[162]

[163] 도 1d는 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자 내의 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 Cu²⁺ 양이온에 해당하는 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 각 피크의 상대 면적 비율은 각각 45% 및 55%임을 확인할 수 있었다.

[164] 도 1e는 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자 내의 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 Co²⁺ 및 Co³⁺ 양이온에 해당하는 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 각 피크의 상대 면적 비율은 각각 44% 및 56%임을 확인할 수 있었다.

[165] 상기 도 1d 및 1e의 내용을 통하여, 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자내의 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 2에 따른 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[166] 도 6a는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 1 내지 실시예 5 및 참고예 1에 따른 복합 금속 산화물 입자의 XPS분석 결과를, 도 6b는 pH 9.5의 분위기에서 공침된 실시예 1 내지 실시예 5 및 참고예 1에 따른 복합 금속 산화물 입자 내의 Cu 및 Co의 원자 비를 비교한 것이다.

[167] 도 6a에 따르면, 열처리 온도가 300°C로 증가한 이후부터 복합 금속 산화물 입자 표면의 Cu 및 Co의 결합 에너지가 약 5eV정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여, 복합 금속 산화물 입자 제조시의 열처리 온도를 증가시키는 경우, Cu 및 Co 각각 자체의 결합 에너지를 감소시켜, 금속 이온을 용이하게 형성할 수 있고, 이를 통하여 복합 금속 산화물 입자의 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co의 산화물의 함량을 증대시킬수 있음을 확인할 수 있었다.

[168] 도 6b에 따르면, 복합 금속 산화물 입자에 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 1과 종합하였을 때, Cu와 Co가 상기 비로 혼합되는 경우 복합 금속 산화물 입자의 OER 성능이 증진됨을 확인할 수 있었다.

- [169] 상기 결과를 종합하여 보면, 공침시 pH가 9.5인 실시예 2에 따른 복합 금속 산화물 입자가 특히 OER성능이 우수함을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자에 포함되는 Cu 및 Co의 원자 수의 비는 1:0.5 이상 1:3.6 이하인 것인 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자는, 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 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자는, XRD 분석 결과, 35.5° 및 38.7°의 2θ 값에서, 각각 [-1 1 1] 및 [1 1 1] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것인 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자는, XRD 분석 결과, 18.85°의 2θ 값에서, [0 1 3] 방향의 피크를 추가적으로 나타내는 것인 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Co의 2p_{3/2} 오비탈이 781eV 내지 782eV 및 779eV 내지 780eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고,
상기 781eV 내지 782eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 779eV 내지 780eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.25 이상 1.30 이하인 것인 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 복합 금속 산화물 입자는, XPS 분석 결과, 입자 내의 Cu의 2p_{3/2} 오비탈이 932eV 내지 933eV 및 934eV 내지 935eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하고,
상기 932eV 내지 933eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적에 대한 상기 934eV 내지 935eV의 결합 에너지 범위에서 피크가 존재하는 영역의 면적의 비가 1.20 이상 1.25 이하인 복합 금속 산화물 입자.
- [청구항 8] 복합 금속 산화물 입자의 제조방법으로서,
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 °C 이상 700 °C 이하의 온도에서 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 복합 금속 산화물 입자는 Cu 산화물, Co 산화물 및 Cu-Co 산화물 중 2종 이상이 혼재된 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,

상기 Cu 전구체 및 Co 전구체의 함량은 각각 0.1 mM 이상 10 M 이하인 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,

상기 Cu 전구체 및 상기 Co 전구체의 몰비는 0.9:1 내지 1:0.9 인 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 11] 청구항 8에 있어서,

상기 Cu 전구체는 Cu의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물이고,

상기 Co 전구체는 Co의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물인 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 8에 있어서,

상기 수계 용매는 물을 포함하는 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 13] 청구항 8에 있어서,

상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 8 이상 9.5 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 200°C 이상 500°C 이하이고,

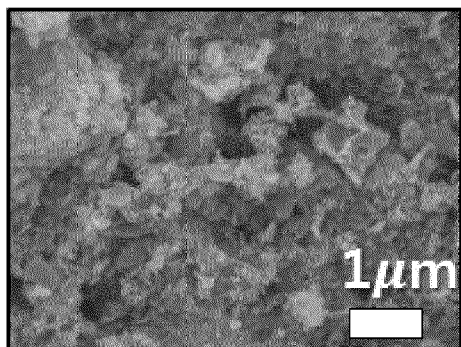
상기 침전 입자를 얻는 단계의 pH가 9.5 초과 11 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 300°C 이상 500°C 이하인 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[청구항 14] 청구항 8에 있어서,

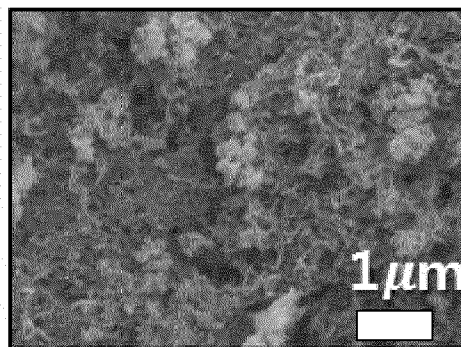
상기 진공 동결 건조는 5 mTorr 이하의 압력 및 -60 °C 이하의 온도에서 수행되는 것인 복합 금속 산화물 입자의 제조방법.

[도 1a]

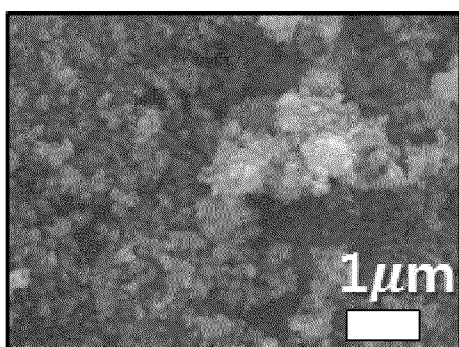
pH 8, 300 °C



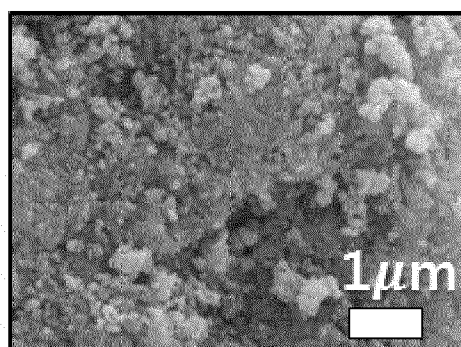
pH 9, 300 °C



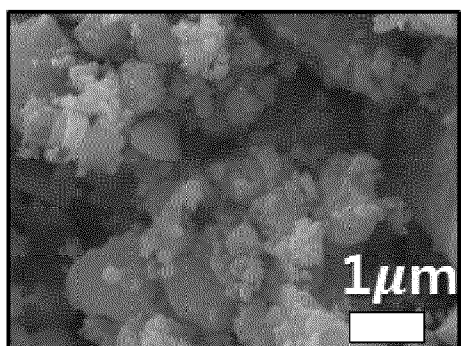
pH 9.5, 300 °C



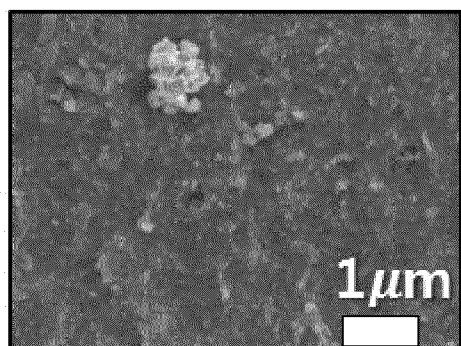
pH 10, 300 °C



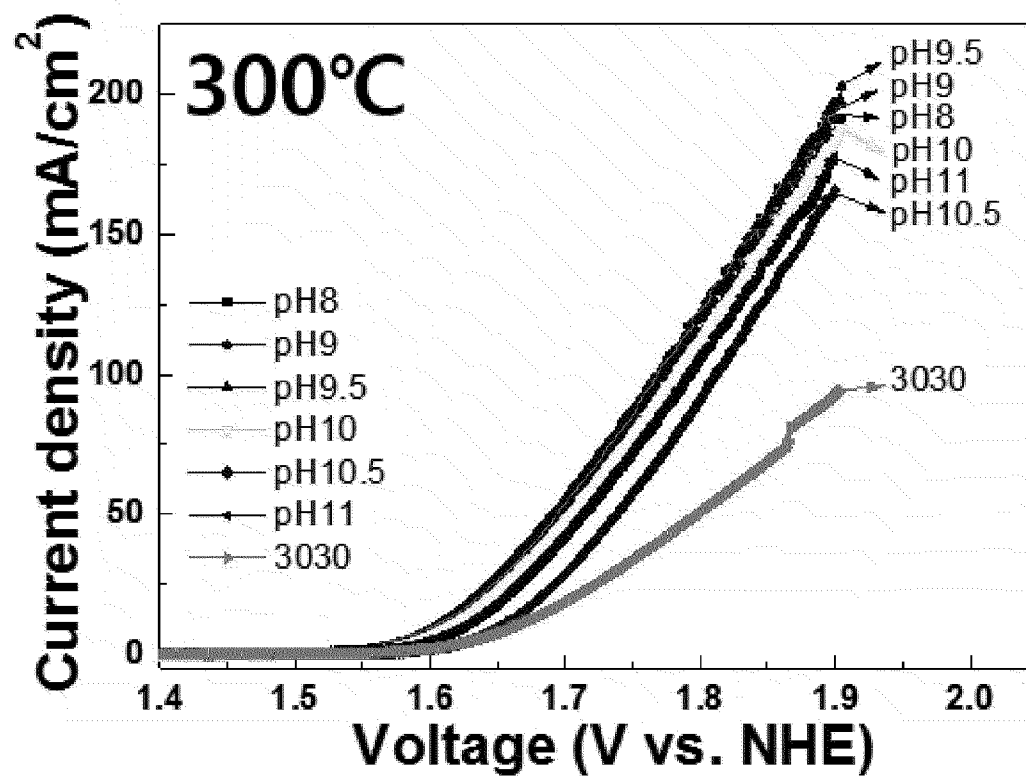
pH 10.5, 300 °C



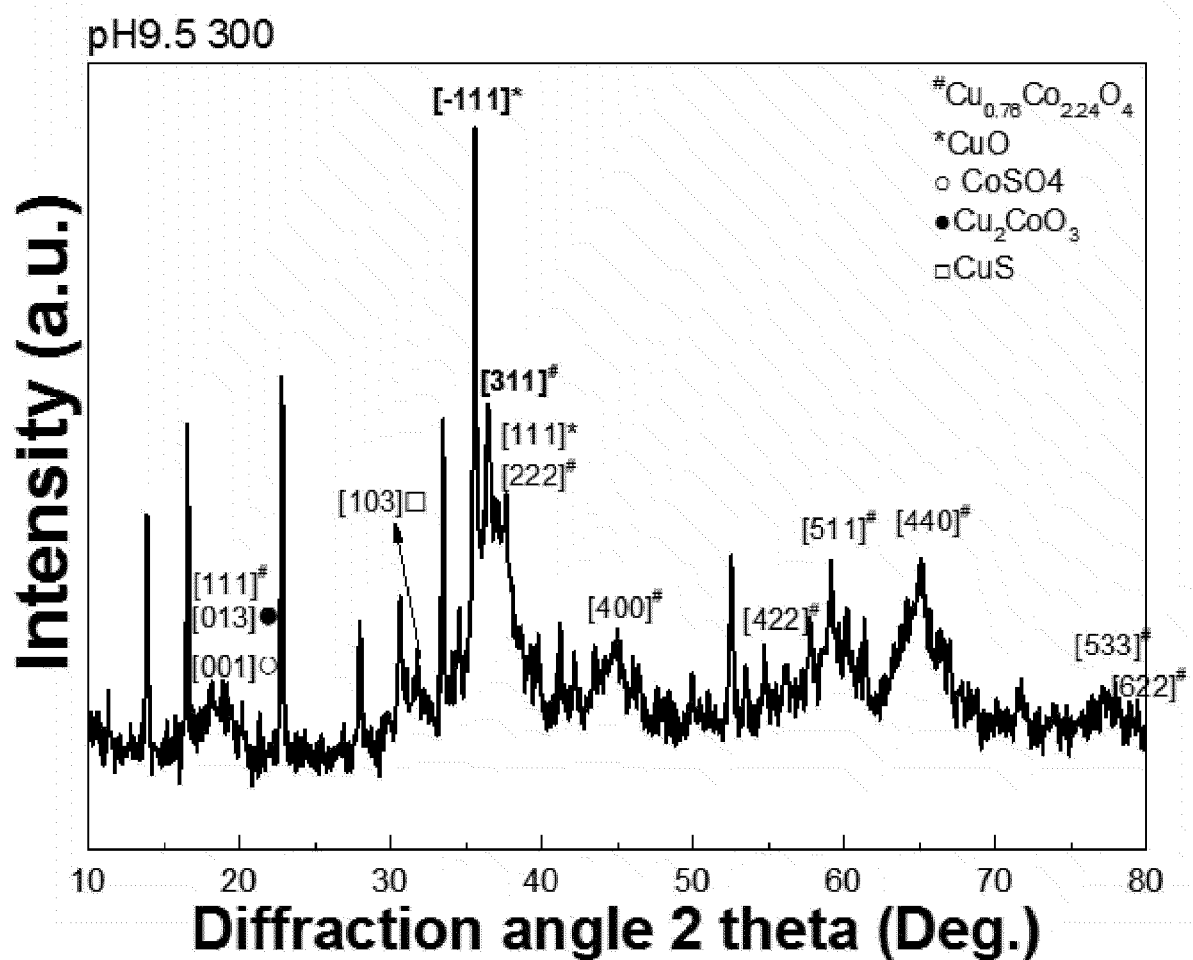
pH 11, 300 °C



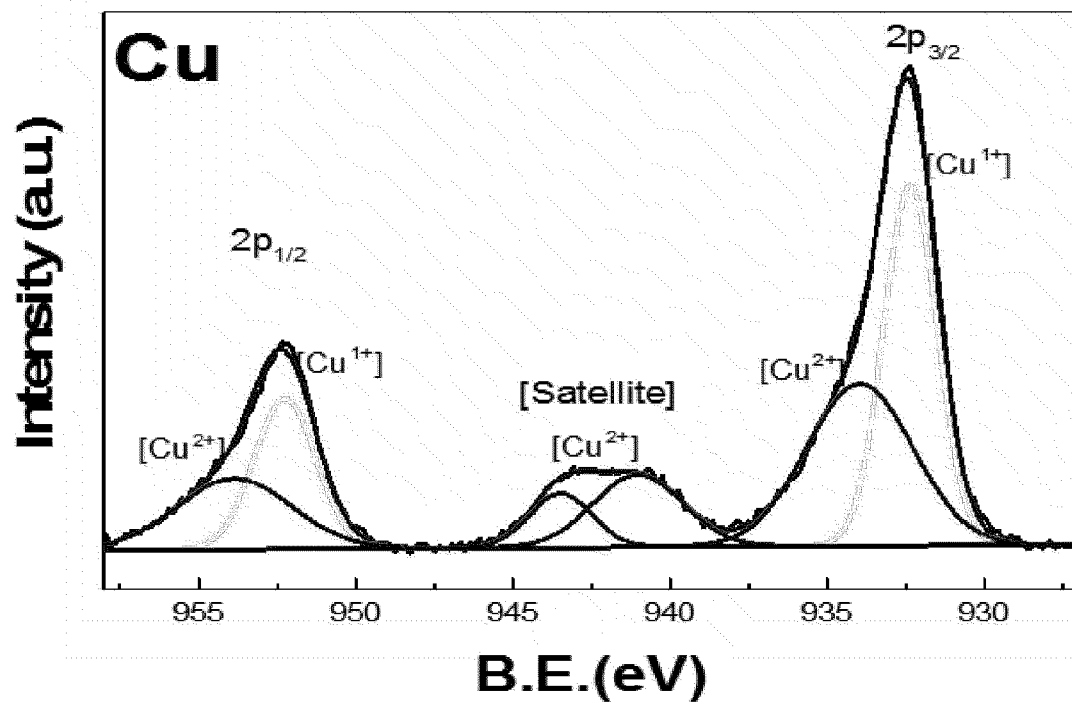
[도1b]



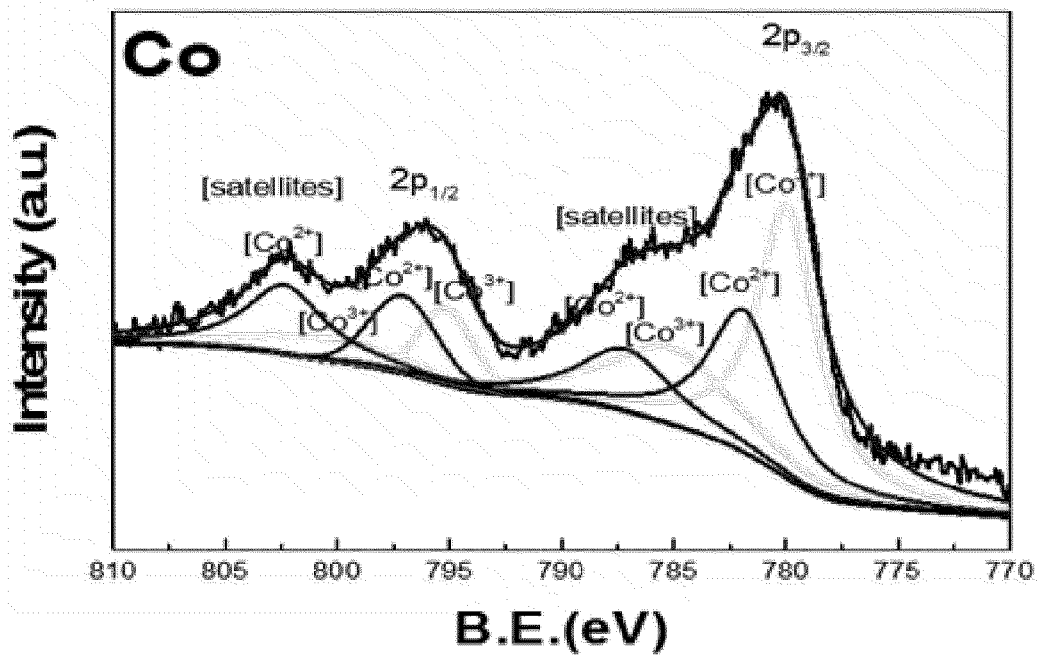
[도1c]



[도1d]

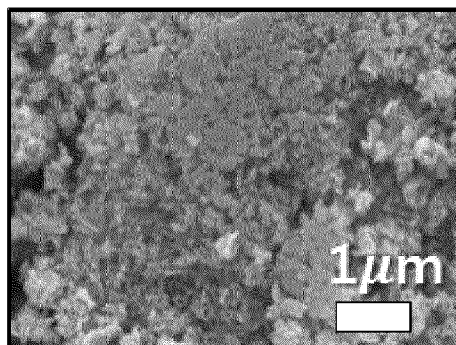


[도1e]

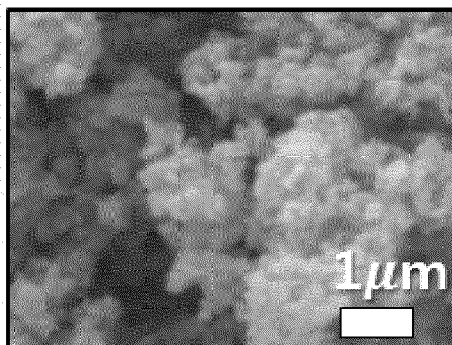


[도2a]

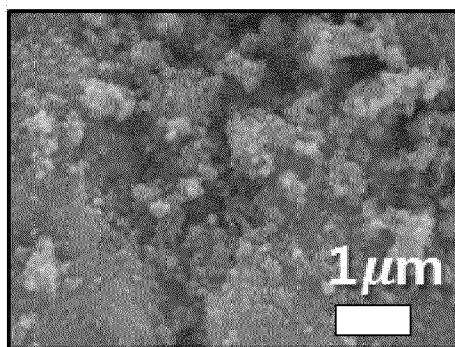
pH 8, 400 °C



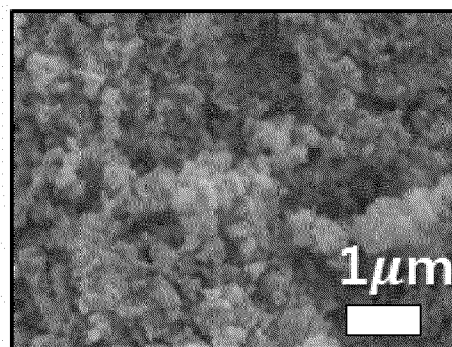
pH 9, 400 °C



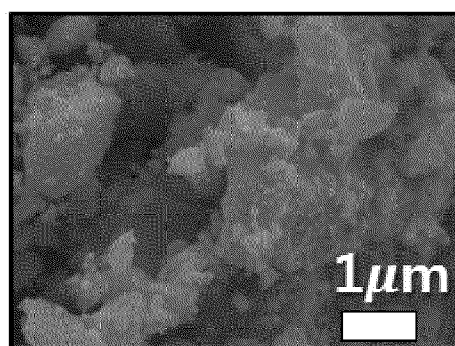
pH 9.5, 400 °C



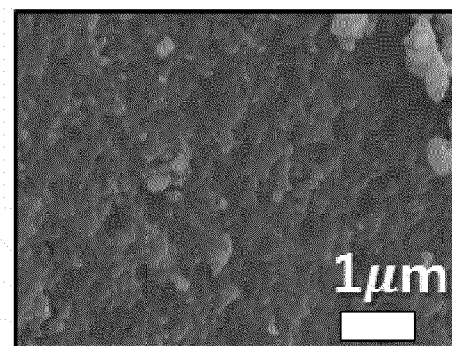
pH 10, 400 °C



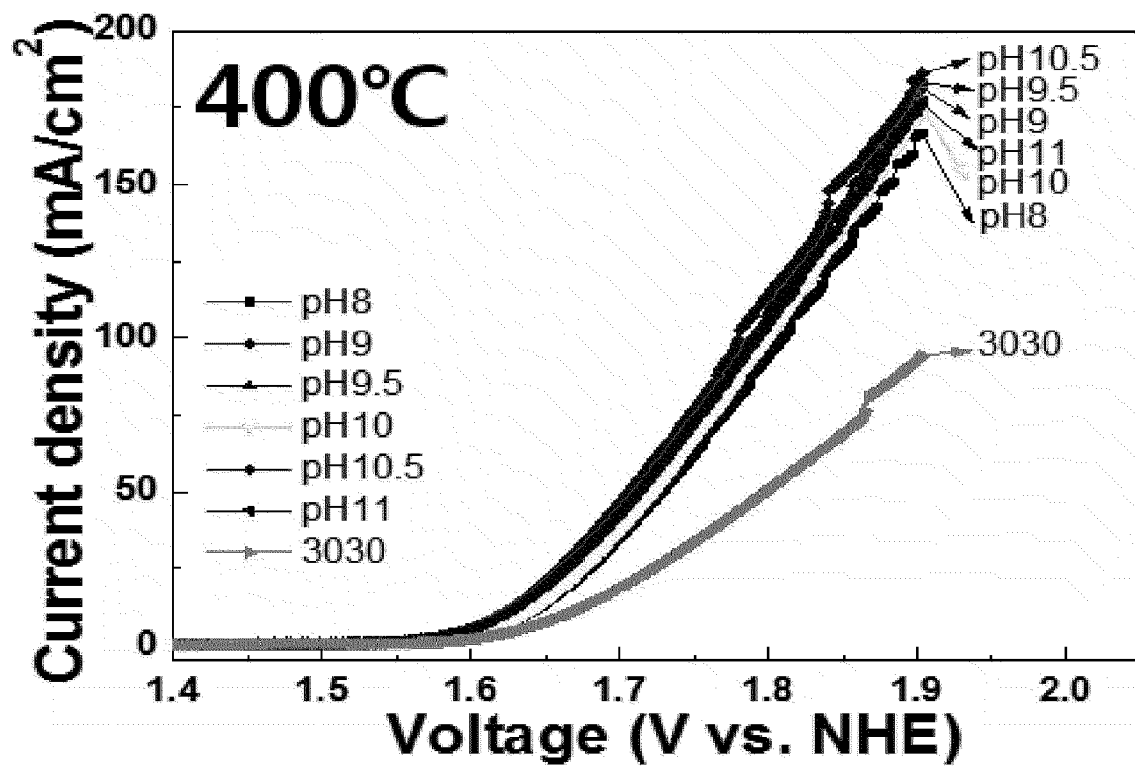
pH 10.5, 400 °C



pH 11, 400 °C

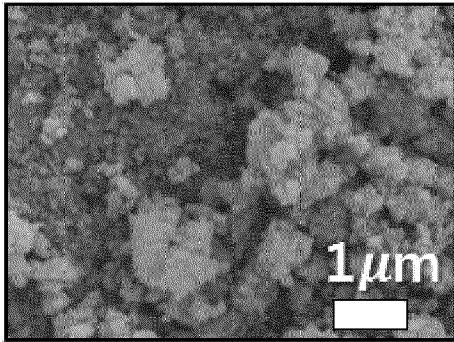


[도2b]

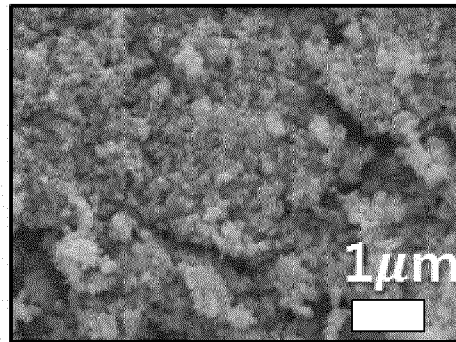


[도3a]

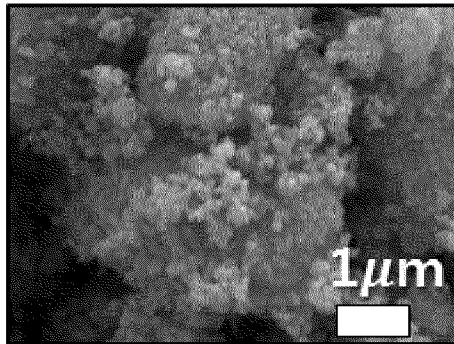
pH 8, 500 °C



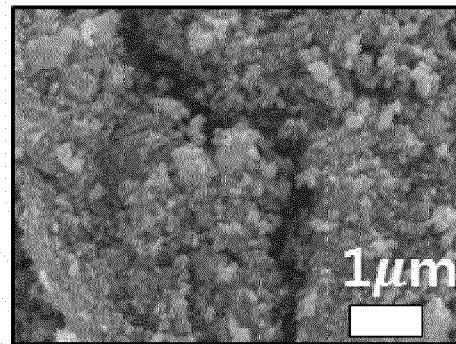
pH 9, 500 °C



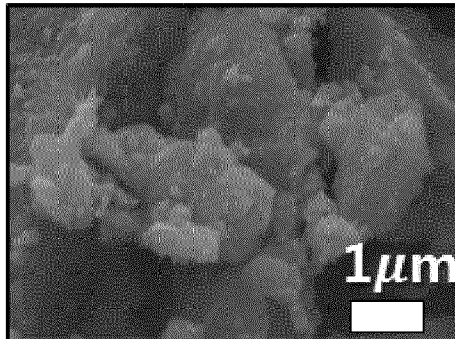
pH 9.5, 500 °C



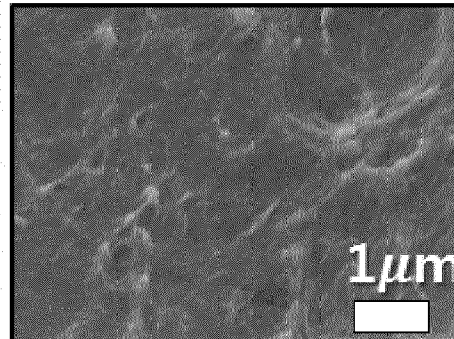
pH 10, 500 °C



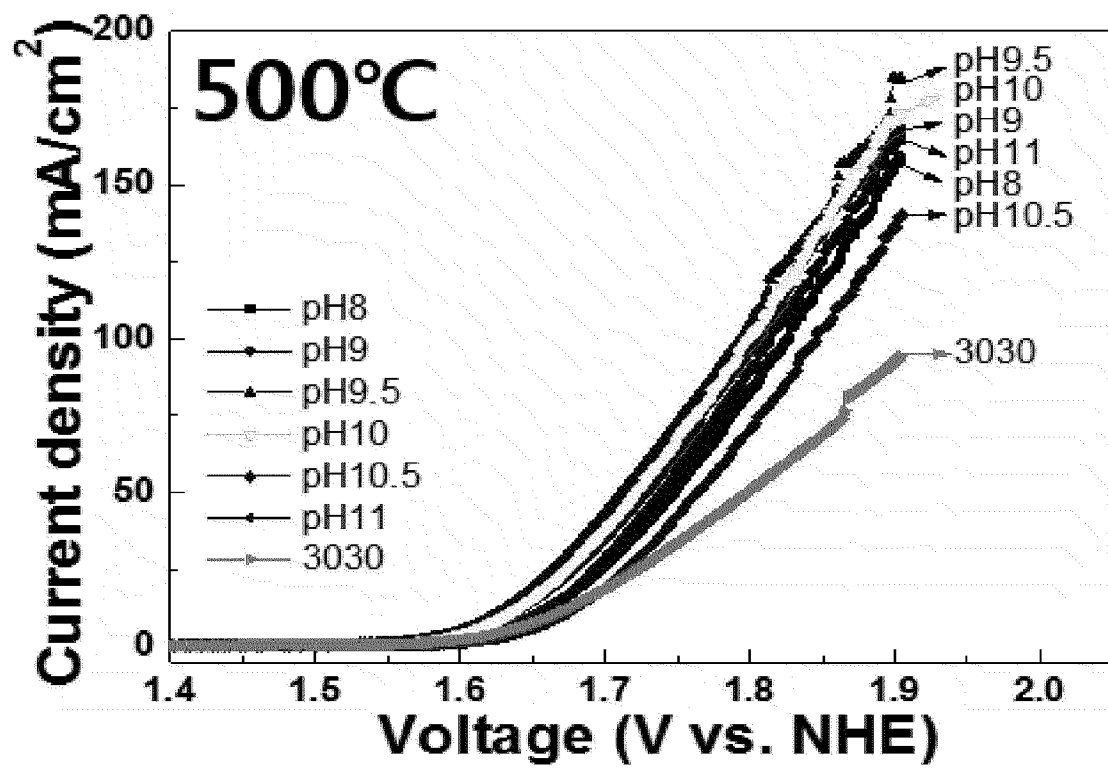
pH 10.5, 500 °C



pH 11, 500 °C

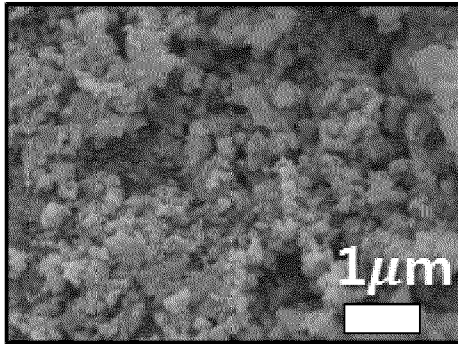


[도3b]

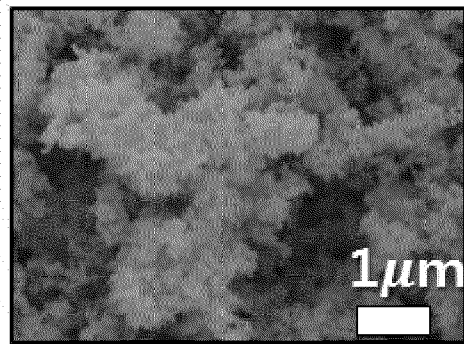


[도4a]

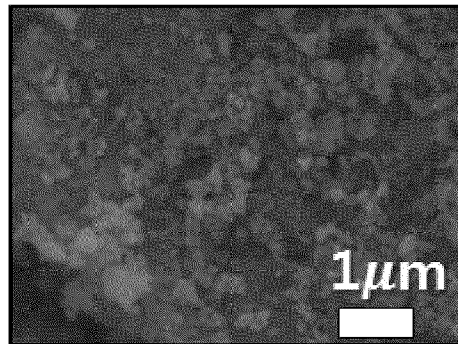
pH 8, 600 °C



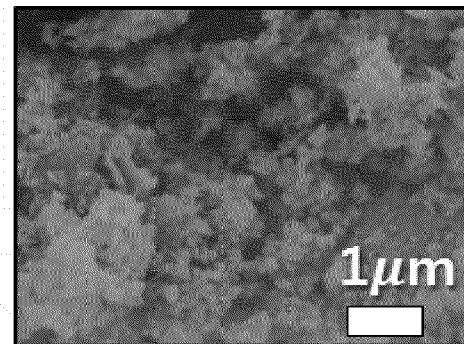
pH 9, 600 °C



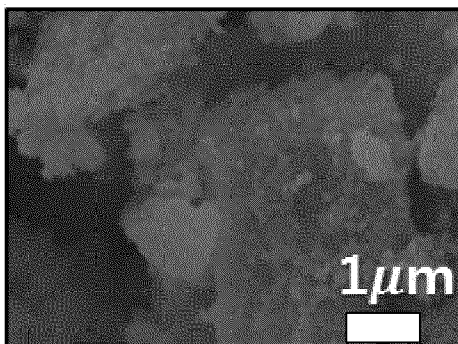
pH 9.5, 600 °C



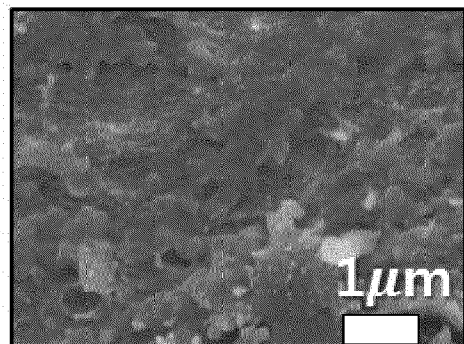
pH 10, 600 °C



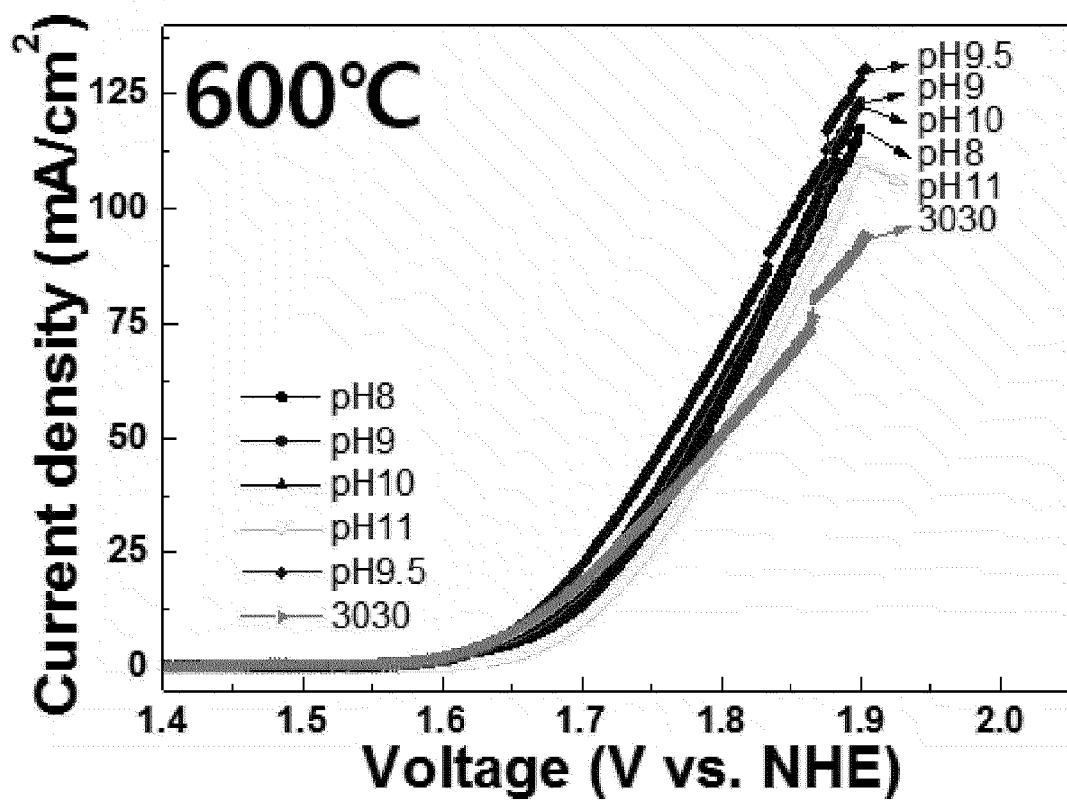
pH 10.5, 600 °C



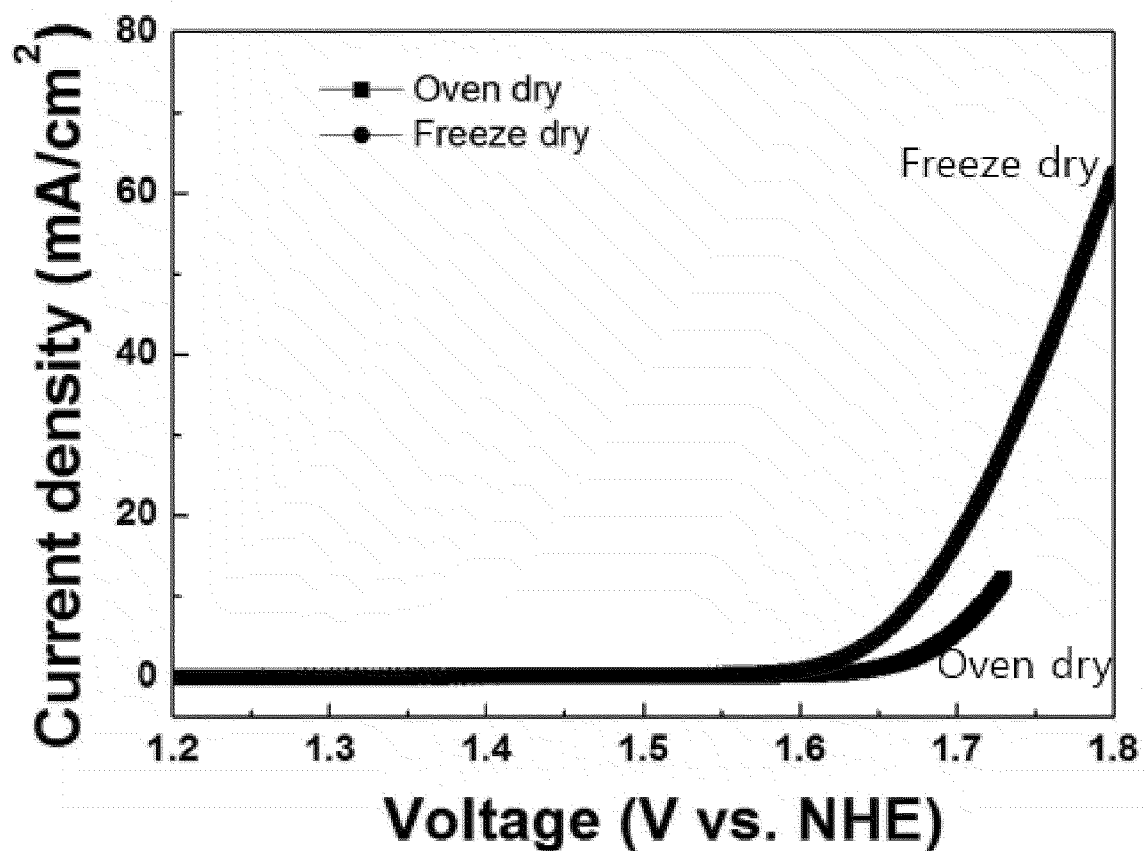
pH 11, 600 °C



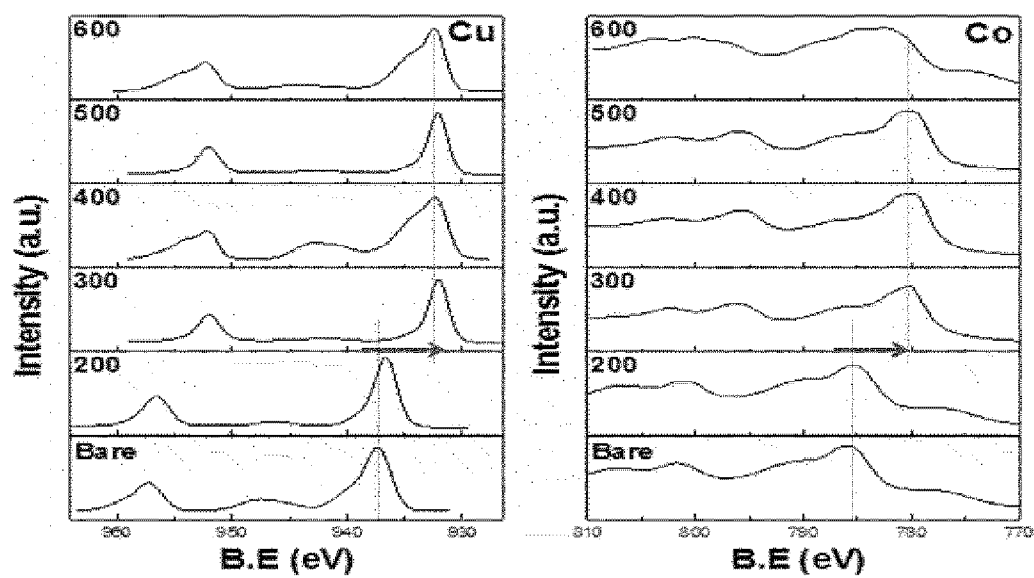
[도4b]



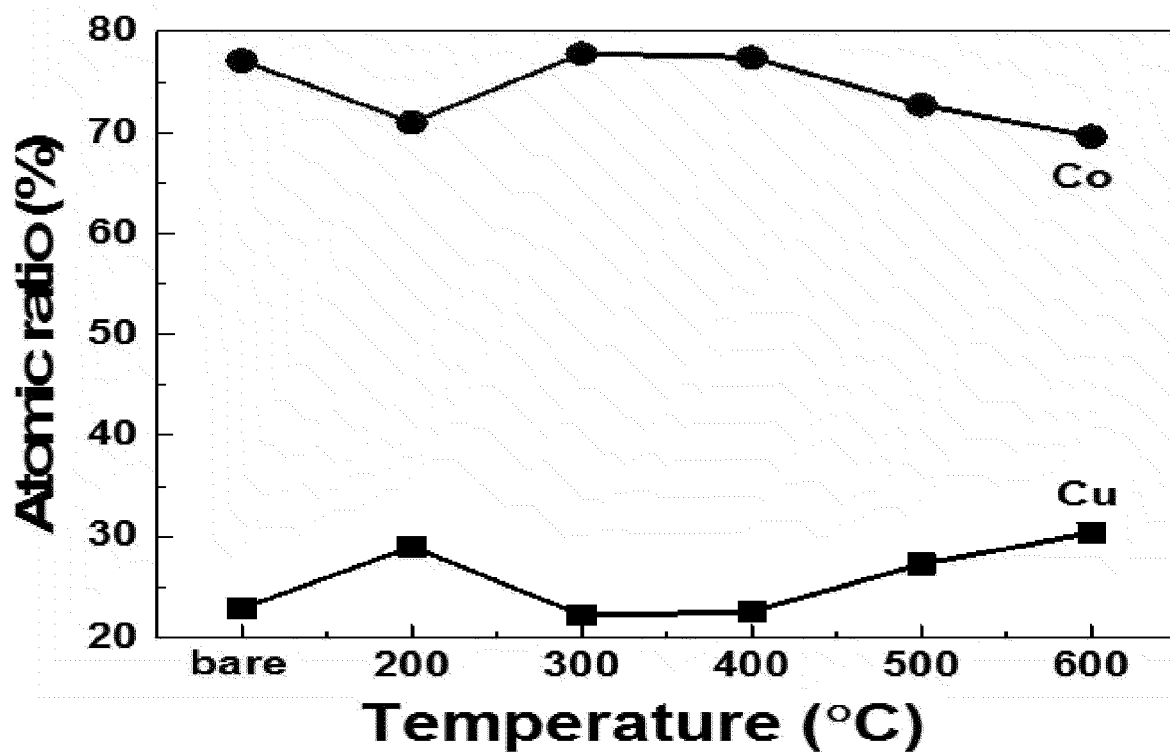
[도5]



[도6a]



[도6b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 51/04(2006.01)i, C01G 3/02(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/75(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)

C01G 51/04; H01M 10/04; C01G 3/02; B01J 37/03; B01J 37/00; B01J 23/72; B01J 23/75

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: composite metal oxide particle, Cu oxide, Co oxide, Cu-Co oxide, XRD, XPS, non-aqueous solvent, Cu precursor, Co precursor, precursor liquid, coprecipitation, vacuum freeze drying, heat treatment, water splitting, oxygen evolution reaction, OER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHANMUGAVANI, A. et al., "Improved Electrochemical Performances of CuCo ₂ O ₄ /CuO Nanocomposites for Asymmetric Supercapacitors", <i>Electrochimica Acta</i> , 2016, vol. 188, pages 852-862 (Published online: 12 December 2015) See abstract; page 853, right column, lines 51-52; page 855, left column, line 3-right column, line 2; and figures 2, 3.	1-7
A		8-14
X	GREWE, Tobias et al., "Design of Ordered Mesoporous Composite Materials and Their Electrocatalytic Activities for Water Oxidation", <i>Chemistry of Materials</i> , 2013, vol. 25, no. 24, pages 4926-4935 See abstract; and figure 3.	1-7
A	ZOU, Xiaoxin et al., "Efficient Noble Metal-free (Electro)Catalysis of Water and Alcohol Oxidations by Zinc-cobalt Layered Double Hydroxide", <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2013, vol. 135, no. 46, pages 17242-17245 See abstract; and page 17243.	1-14
A	CHI, Bo et al., "Comparison of Three Preparation Methods of NiCo ₂ O ₄ Electrodes", <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 2006, vol. 31, no. 9, pages 1210-1214 See abstract; and page 1210.	1-14



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

21 AUGUST 2017 (21.08.2017)

Date of mailing of the international search report

21 AUGUST 2017 (21.08.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0031107 A (INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY et al.) 22 March 2016 See claims 1-13.	1-14
X	CHOI, Sung Mook et al., "Synthesis & Characterization of CuCo Oxide Catalysts for Alkaline Water Electrolysis", Symposium On Size-selected Clusters, February 2016, Poster Session, page 71 See page 71. ※ The above document pertains to a known document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-14
PX	KUANG, Min et al., "CuCo Hybrid Oxides as Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Water Splitting", Advanced Functional Materials, 2016, vol. 26, no. 46, pages 8555-8561 (Published Online: 26 October 2016) See abstract; and figures 1-3.	1-7

Information on patent family members

PCT/KR2017/005077

28/04/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01G 51/04(2006.01)i, C01G 3/02(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01G 51/04; H01M 10/04; C01G 3/02; B01J 37/03; B01J 37/00; B01J 23/72; B01J 23/75

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: 복합 금속 산화물 입자, Cu 산화물, Co 산화물, Cu-Co 산화물, XRD, XPS, 수계 용매, Cu 전구체, Co 전구체, 전구체 용액, 공침, 진공 동결 건조, 열처리, 물분해, 산소 발생반응, OER

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	SHANMUGAVANI, A. 등, "Improved electrochemical performances of CuCo2O4/CuO nanocomposites for asymmetric supercapacitors," Electrochimica Acta, 2016년, 188권, 페이지 852-862 (온라인공개: 2015.12.12) 요약; 페이지 853, 오른쪽 컬럼, 라인 51-52; 페이지 855, 왼쪽 컬럼, 라인 3 - 오른쪽 컬럼, 라인 2; 및 도면 2, 3 참조.	1-7
A		8-14
X	GREWE, TOBIAS 등, "Design of ordered mesoporous composite materials and their electrocatalytic activities for water oxidation," Chemistry of Materials, 2013년, 25권, 24호, 페이지 4926-4935 요약; 및 도면 3 참조.	1-7
A	ZOU, XIAOXIN 등, "Efficient noble metal-free (electro)catalysis of water and alcohol oxidations by zinc-cobalt layered double hydroxide," Journal of the American Chemical Society, 2013년, 135권, 46호, 페이지 17242-17245 요약; 및 페이지 17243 참조.	1-14
A	CHI, BO 등, "Comparison of three preparation methods of NiCo2O4 electrodes," International Journal of Hydrogen Energy, 2006년, 31권, 9호, 페이지 1210-1214 요약; 및 페이지 1210 참조.	1-14

☒ 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

2017년 08월 21일 (21.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 21일 (21.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0031107 A (계명대학교 산학협력단 등) 2016.03.22 청구항 1-13 참조.	1-14
X	CHOI, SUNG MOOK 등, "Synthesis & characterization of CuCo oxide catalysts for alkaline water electrolysis," Symposium On Size-selected Clusters, 2016년 2월, 포스터 세션, 페이지 71 페이지 71 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-14
PX	KUANG, MIN 등, "CuCo hybrid oxides as bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting," Advanced Functional Materials, 2016년, 26권, 46호, 페이지 8555-8561 (온라인공개: 2016.10.26) 요약; 및 도면 1-3 참조.	1-7

국제출원번호
PCT/KR2017/005077

공개일

2016/04/28