



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0111344
(43) 공개일자 2022년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/89 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/8926 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0014467

(22) 출원일자 2021년02월02일

심사청구일자 2021년02월02일

(71) 출원인

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

기초과학연구원

대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)

(72) 발명자

이효영

경기도 의왕시 안양관교로 100(포일동, 인덕원 푸르지오 엘센트로) 205동 503호

양 리우

경기도 수원시 장안구 하북로30번길 55(천천동) 201호

(74) 대리인

한선희

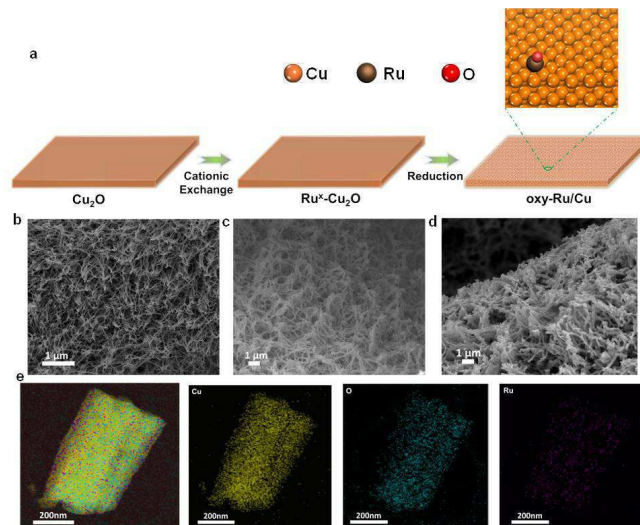
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 수소 발생 반응용 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 전이금속 매트릭스 및 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성된 귀금속 원자를 포함하고, 상기 귀금속 원자는 산소가 흡착된 것이며, 상기 산소는 상기 전이금속 매트릭스로부터 유래한 것인 수소 발생 반응(HER)용 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)

B01J 37/02 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/073 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121736
과제번호	IBS-R011-D1-2020-A00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초과학 연구단사업
연구과제명	복합나노구조 물리연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	기초과학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전이금속 매트릭스 및 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성된 귀금속 원자를 포함하고,
상기 귀금속 원자는 산소가 흡착된 것이며,
상기 산소는 상기 전이금속 매트릭스로부터 유래한 것인,
수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자에 흡착된 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 귀금속 원자의 이중 집합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , NiO , TiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것인,
수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 귀금속은 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매.

청구항 8

전이금속 매트릭스를 귀금속 염화물 용액에 침지시키는 단계;

상기 귀금속 염화물 용액의 귀금속 양이온을 상기 전이금속 매트릭스의 금속 양이온의 일부와 교환시켜 중간체를 제조하는 단계;

상기 중간체를 환원제를 포함하는 용액에 침지시키는 단계; 및

상기 환원제에 의해 상기 전이금속 매트릭스의 산소가 귀금속 원자로 이동하여 산소가 흡착된 귀금속 원자가 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성되는 단계;

를 포함하는

수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 환원제는 NaBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), KBH_4 , 요오드화수소산(hydriodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자 상에 흡착된 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 귀금속 원자의 이종 집합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 상기 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO(OH) , Al_2O_3 , NiO , TiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제 8 항에 있어서,

상기 귀금속은 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 포함하는, 물 분해 시스템.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본원은 수소 발생 반응용 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 대체 에너지원에는, 수소와 산소를 반응시켜 물과 에너지를 얻는 연료전지가 있다. 연료전지란 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 에너지를 발생시키는 장치이다. 일반적으로 연료로는 수소를, 산화제로는 산소를 사용한다.

[0004] 연료전지는 발전 효율이 40% 내지 80% 로 매우 높으며, 발전 시 발생하는 소음이 적고, 발전을 위해 필요한 면적이 적다. 무엇보다 반응의 부산물이 물이므로 환경에 무해하다. 이에 따라 연료 전지는 차세대 에너지 장치로서 주목받고 있다.

[0005] 상기와 같은 연료전지를 상용화하기 위해서는 반응물인 수소와 산소를 효율적으로 공급할 필요가 있다. 수소와 산소를 획득하기 위한 일반적인 방법은 물을 전기분해 하는 것이다. 이에 따라, 물을 효율적으로 전기분해 하기 위한 전극 촉매에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

[0006] 그러나, 종래의 우수한 HER 촉매에 대한 연구는 백금, 팔라듐과 같은 귀금속에 집중되었으며, 이는 매우 고가라는 한계점이 존재한다.

[0007] 본원의 배경이 되는 기술인 한국 공개특허공보 제 10-2016-0131260 호는 이중접합된 이방성 나노구조체의 제조 방법 및 이에 의한 나노구조체에 관한 것으로서, 구체적으로 이방성 나노구조체에 새로운 양이온 교환 방법을 적용해, 나노구조체 구조를 유지하면서도 두 가지의 반도체 물질이 나노 구조체에 존재하는 이중접합된 이방성 나노구조체의 제조방법 및 이에 의한 나노구조체에 관한 것이다. 그러나, 전이금속 매트릭스 상에 형성된 산소가 흡착된 귀금속 원자를 포함하는 수소 발생 반응용 촉매에 대해서는 개시하지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 수소 발생 반응(HER)용 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본원은 상기 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 포함하는 물 분해 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 전이금속 매트릭스 및 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성된 귀금속 원자를 포함하고, 상기 귀금속 원자는 산소가 흡착된 것이며, 상기 산소는 상기 전이금속 매트릭스로부터 유래한 것인 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 제공한다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자 상에 흡착된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , NiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속은 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 제 2 측면은 전이금속 매트릭스를 귀금속 염화물 용액에 침지시키는 단계, 상기 귀금속 염화물 용액의 귀금속 양이온을 상기 전이금속 매트릭스의 금속 양이온의 일부와 교환시켜 중간체를 제조하는 단계, 상기 중간체를 환원제를 포함하는 용액에 침지시키는 단계 및 상기 환원제에 의해 상기 전이금속 매트릭스의 산소가 귀금속 원자로 이동하여 산소가 흡착된 귀금속 원자가 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성되는 단계를 포함하는 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 환원제는 NaBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), KBH_4 , 요오드화수소산(hydroiodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한

되는 것은 아니다.

- [0022] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자 상에 흡착된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 상기 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO(OH) , Al_2O_3 , NiO , TiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속은 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원의 제 3 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 포함하는 물 분해 시스템을 제공한다.
- [0029] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 종래의 우수한 HER 촉매에 대한 연구는 백금, 팔라듐과 같은 귀금속에 집중되었으며, 이는 매우 고가라는 한계점이 존재하였으나, 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 저렴하며 전기 전도성이 가장 풍부한 전이금속을 활용하여 일부 금속 이온만을 양이온 교환전락을 통하여 산소가 흡착된 귀금속으로 치환함으로써 기능화하여, 저렴한 금속 공급원에 기초한 경제적이면서도 우수한 HER 성능을 보이는 수소 발생 반응용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0032] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 귀금속 원자에 산소가 흡착되어 있어 전자 구성을 변조하고 귀금속 원자의 스케일링 관계를 제거할 수 있다.
- [0033] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생함으로써, 수소 발생률이 높다.
- [0034] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface)의 존재로 인하여 활성 수소가 수소 결합의 풍부한 활성 부위를 제공하는 전이금속 매트릭스 격자로 빠르게 이동될 수 있다.
- [0035] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법은 양이온 교환전락을 이용하여 간단한 공정으로 제조할 수 있기 때문에, 제작 공정이 단순화될 수 있고, 적은 비용으로도 제작될 수 있으며, 대량 생산이 용이하고, 경제성이 우수할 수 있다.
- [0036] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1 은 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 공정 모식도 및 SEM 이미지이다.
- 도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 TEM 이미지, EDS 라인 스캔 프로파일, HR-TEM 이미지, XRD 및 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 K-edge XANES 스펙트럼, FT 스펙트럼 및 히트맵 이미지를 나타낸 그래프이다.
- 도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 편광 곡선, Tafel 플롯, 과전압 및 전류 밀도 내구성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0040] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0041] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 합성 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0046] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0047] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.
- [0048] 이하에서는 본원의 수소 발생 반응용 촉매 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은, 전이금속 매트릭스 및 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성된 귀금속 원자를 포함하고, 상기 귀금속 원자는 산소가 흡착된 것이며, 상기 산소는 상기 전이금속 매트릭스로부터 유래한 것인 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 제공한다.
- [0051] 종래의 우수한 HER 촉매에 대한 연구는 백금, 팔라듐과 같은 귀금속에 집중되었으며, 이는 매우 고가라는 한계점이 존재하였으나, 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 저렴한 전기 전도성이 가장 풍부한 전이금속을 활용하여 일부 금속 이온만을 양이온 교환전력을 통하여 산소가 흡착된 귀금속으로 치환함으로써 기능화하여, 저렴한 금속 공급원에 기초한 경제적이면서도 우수한 HER 성능을 보이는 수소 발생 반응용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0052] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 귀금속 원자에 산소가 흡착되어 있어 전자 구성을 변조하고

귀금속 원자의 스케일링 관계를 제거할 수 있다.

- [0053] 또한, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 산소 흡착 후 귀금속은 물 분리의 뛰어난 성능뿐만 아니라, 활성 부위의 재생을 선호하도록 옥소화도 변조할 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자 상에 흡착된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 즉, 상기 산소는 전이금속 매트릭스로부터 유래한 것이다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생함으로써, 수소 발생률이 높다. 즉, 원자 인터페이스(예를 들어, Ru-Cu)에서 발생하는 수소 유출은 낮은 에너지 장벽으로 수소 발생을 가속화한다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface)의 존재로 인하여 활성 수소가 수소 결합의 풍부한 활성 부위를 제공하는 전이금속 매트릭스 격자로 빠르게 이동될 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , NiO , TiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 예를 들어, 상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 다양한 풍부한 금속 중 Cu는 전기전도도가 높은 가장 풍부하고 비용이 저렴한 3 차원 금속 중 하나이다. 그러나, d10 전자 구성으로 인한 전해질 중 어느 전해질에서든 물 분해와 수소 흡착-탈착의 능력이 다소 떨어진다는 한계점이 있다.
- [0063] 한편, 후술하겠지만, 전형적인 귀금속인 Ru는 물 분자에 대한 흡착 및 분해 능력이 뛰어나지만, HER 활동은 항상 수소와 수산화물의 과도한 흡착(척도 관계)으로 인해 제한되며, 비용이 높다는 한계점이 있다.
- [0064] 후술하겠지만, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 예를 들어, 구리 산화물 구조 상의 구리 산화물(Cu_2O) 중 일부 구리 이온을 양이온 교환 기법을 활용하여 옥시-루테늄으로 치환하여 oxy-Ru/Cu의 조성을 가지는 수소 발생 반응용 전기 촉매를 제공하는 것이다.
- [0065] 즉, 전기 전도성이 높은 가장 풍부한 전이금속 중 하나인 구리(Cu)가 옥시상태에서 양이온 교환전락을 통해 옥시루테늄(oxy-Ru)과 원자접촉을 구성하도록 선정되어 oxy-Ru/Cu를 제공하는 것이다.
- [0066] 따라서, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매는 귀금속에 해당하지 않는 전기 전도성이 높으면서도 풍부하고 저렴한 구리 금속을 기반으로, 일부 구리 이온을 HER에 상당한 효율을 보이는 루테늄(Ru)으로 치환하는 것만으로, 탁월한 HER 활성을 보일 수 있다. 이에, 종래의 수전해용 촉매에 비해 상당히 저렴한 촉매를 제공할 수 있다.
- [0067] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 예를 들어, 상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속은 루테늄(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0070] 예를 들어, 상기 귀금속은 루테튬(Ru) 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 전형적인 귀금속인 Ru는 물 분자에 대한 흡착 및 분해 능력이 뛰어나지만, HER 활동은 항상 수소와 수산화물의 과도한 흡착(적도 관계)으로 인해 제한되며, 비용이 높다는 한계점이 있다.
- [0073] 본원의 제 2 측면은 전이금속 매트릭스를 귀금속 염화물 용액에 침지시키는 단계, 상기 귀금속 염화물 용액의 귀금속 양이온을 상기 전이금속 매트릭스의 금속 양이온의 일부와 교환시켜 중간체를 제조하는 단계, 상기 중간체를 환원제를 포함하는 용액에 침지시키는 단계 및 상기 환원제에 의해 상기 전이금속 매트릭스의 산소가 귀금속 원자로 이동하여 산소가 흡착된 귀금속 원자가 상기 전이금속 매트릭스 상에 형성되는 단계를 포함하는 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0074] 본원의 제 2 측면의 상기 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 중간체를 제조하는 단계의 양이온 교환전략은 20 에서 Cu 원자를 대체하기 위하여 사용되며, oxy-Ru/Cu 는 정량적 산소 흡착을 조정할 수 있는 실내 조건이 감소된 후에 얻을 수 있다.
- [0076] 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법은 양이온 교환전략을 이용하여 간단한 공정으로 제조할 수 있기 때문에, 제작 공정이 단순화될 수 있고, 적은 비용으로도 제작될 수 있으며, 대량 생산이 용이하고, 경제성이 우수할 수 있다.
- [0077] 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법은 예를 들어, 구리 산화물 구조 상의 구리 산화물(Cu_2O) 중 일부 구리 이온을 양이온 교환 기법을 활용하여 옥시-루테튬으로 치환하여 oxy-Ru/Cu의 조성을 가지는 수소 발생 반응용 전기 촉매를 제공하는 것이다.
- [0078] 즉, 전기 전도성이 높은 가장 풍부한 전이금속 중 하나인 구리(Cu)가 옥시상태에서 양이온 교환전략을 통해 옥시루테튬(oxy-Ru)과 원자접촉을 구성하도록 선정되어 oxy-Ru/Cu를 제공하는 것이다.
- [0079] 따라서, 본원에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 방법은 귀금속에 해당하지 않는 전기 전도성이 높으면서도 풍부하고 저렴한 구리 금속을 기반으로, 일부 구리 이온을 HER 에 상당한 효율을 보이는 루테튬(Ru)으로 치환하는 것만으로, 탁월한 HER 활성을 보이는 촉매를 제공할 수 있다. 이에, 종래의 수전해용 촉매에 비해 상당히 저렴한 촉매를 제공할 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 환원제는 NaBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), KBH_4 , 요오드화수소산(hydriodic acid) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 예를 들어, 상기 환원제는 NaBH_4 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0082] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 전이금속 산화물이 환원되어 생성되고, 상기 환원과정에서 산소가 상기 귀금속 원자 상에 흡착된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속 원자의 이중 접합 계면(hetero-interface) 상에서 수소 유출(spillover)이 발생하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 격자 구조를 가지고, 상기 귀금속 원자가 상기 격자 구조에 도입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0085] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 Cu_2O , CuO , SnO_2 , SnO , Fe_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, Al_2O_3 , NiO , TiO , TiO_2 , WO_3 , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , ZnO , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , CrO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , CoO , Co_3O , ZrO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 전이금속 매트릭스는 나노와이어, 나노로드, 나노플레이트, 나노튜브, 나노선, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 나노구조체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0087] 본원의 일 구현예에 따르면 상기 귀금속은 루테튬(Ru), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 레늄(Re), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0089] 본원의 제 3 측면은 본원의 제 1 측면에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매를 포함하는 물 분해 시스템을 제공한다.
- [0090] 본원의 제 3 측면의 상기 물 분해 시스템에 대하여, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0091] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0093] [실시예] oxy-Ru/Cu 촉매의 제조
- [0094] 도 1 의 a 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 제조 공정 모식도이다.
- [0095] 보다 활동적인 부위와 높은 표면적을 가진 촉매를 제작하기 위해 3차원 Cu₂O 를 사용하여 전도성 골격을 얻었다.
- [0096] 이어서, Cu₂O 폼을 12 시간 동안 Ru(II) 염화물 용액에 침지시켰다. 이 때 Cu 이온은 부분적으로 Ru 이온으로 대체되었다.
- [0097] 이어서, Ru_x-Cu₂O 는 산소가 흡착된 Ru 원자가 Cu 의 격자에 포함되도록 하기 위해 신선한 붕산나트륨 용액(NaBH₄)에서 화학적 감소를 겪었다. Ru 에서 산소 범위를 조정하기 위해 구배 감소 기간을 체계적으로 조사(0 시간 12 시간)하였다.
- [0099] [실험예 1]
- [0100] 도 1 의 b 내지 d 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 Cu₂O(도 1 의b), Ru^x-Cu₂O(도 1 의 c) 및 oxy-Ru/Cu(도 1 의 d) 의 SEM 이미지이다.
- [0101] 도 1 의 e 는 환원 1 시간 후, oxy-Ru/Cu 나노로드의 SEM 원소 맵핑 이미지이다.
- [0102] 이를 통하여, Cu₂O 는 나노와이어의 형태를 나타내고 있으며, 다음과 같은 전리품 교환 프로세스는 이 독특한 3D 프레임워크로 남아 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, NaBH₄ 와 물의 강한 화학반응으로 많은 수소기체가 생성되어 현장에서 Cu(+1)를 Cu(0)으로 감소시켜 나노와이어가 부분적으로 파괴된다. 새로운 나노입자가 생성되어 나노와이어에 고정되지만, 루테튬 산화물이 존재하지 않는 원소 분포는 균일함을 확인할 수 있었다.
- [0104] [실험예 2]
- [0105] 도 2 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 TEM 이미지, EDS 라인 스캔 프로파일, HR-TEM 이미지, XRD 및 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0106] 도 2 의 a 는 환원 1 시간 후, oxy-Ru/Cu 의 TEM 이미지 및 EDS 라인 스캔 프로파일이다.
- [0107] 도 2 의 b 는 환원 1 시간 후, oxy-Ru/Cu 의 HR-TEM 이미지이다.
- [0108] 도 2 의 c 는 oxy-Ru/Cu 의 증가하는 환원 기간 동안 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [0109] 이를 통하여, TEM 요소 EDS 스캔 프로파일은 Cu가 가장 큰 구성 요소임을 보여준다. Ru 종은 Cu 표면에 간헐적으로 분포하며 0 종은 비슷한 신호 강도를 보임을 확인할 수 있었다. 인식 가능한 격자 공간을 Cu(111)로 인덱

싱할 수 있고 대체 Ru 원자를 식별할 수 있어 환원 전압과 결합된 양이온 교환이 oxy-Ru/Cu 생산에 성공함을 확인할 수 있었다. 따라서 XRD 에서는 Cu 크리스탈 구조만 검출할 수 있었다.

[0110] 도 2 의 d 내지 도 2 의 f 는 oxy-Ru/Cu 의 증가하는 환원 기간 동안 Cu 3d(도 2 의 d), 01s(도 2 의 e), 및 Ru 3p(도 2 의 f) 의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0111] 이를 통하여, Cu 3d XPS 스펙트럼은 XRD와 유사한 관측치를 나타냄을 확인할 수 있었다. 우세한 상태는 금속 단계이지만 감지 가능한 산화물 부분은 심지어 12시간 단축을 겪으며, 이는 부분 산소가 표면적인 Cu 원자와 단단히 결합되어 있음을 의미하는 것이다. 따라서, 격자 산소는 01s XPS 스펙트럼에서 확인할 수 있었다. 게다가 -OH와 OH는 Ru 원자에 흡수된 Os를 반영하는 Ru의 강한 친화력 때문에 감소 후에도 남아 있음을 확인할 수 있었다. 아르곤 가스 에칭 90 초 후에 Ru 3p XPS 스펙트럼을 측정했다라도 전조의 주요 구성 요소는 RuO₂ 이며, 이는 양이온 교환의 신뢰성을 입증하는 것이다. 감소 후, 이 피크는 음의 이동을 가지며, Cu의 격자에서 Ru 의 부분 야금화에 속한다.

[0113] [실험예 3]

[0114] 도 3 은 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 K-edge XANES 스펙트럼, FT 스펙트럼 및 히트맵 이미지를 나타낸 그래프이다.

[0115] 도 3 의 a 내지 도 3 의 c 는 oxy-Ru/Cu 촉매의 Cu K-edge XANES 스펙트럼(도 3 의 a), EXAFS $k^2\chi(k)$ Fourier transform(FT) 스펙트럼(도 3 의 b), 참조로서 Cu foil, Cu₂O, 및 CuO 을 포함하는 히트맵 이미지(도 3 의 c)이다.

[0116] 모든 촉매에서 CuK-edge X선 흡수 스펙트럼(XANES) 스펙트럼을 기록하였다. 전구체의 경우, 흡수 전 가장자리가 표준 Cu₂O와 유사함을 나타내며, 산화 상태가 약 +2임을 나타낸다. 감소 시간이 증가함에 따라 Cu의 사전 에지 흡착은 점진적으로 음의 변화를 보이지만 Cu 포일의 우측에 위치하며, 이는 Cu의 산화 상태가 XPS의 결과와 일치하지만 여전히 0보다 높음을 나타낸다. 조정 환경은 확장된 X선 흡수 미세 구조(EXAFS)의 푸리에 변환으로 설명된다. oxy-Ru/Cu 샘플에서는 Cu-Cu 본드만 확인할 수 있으며, 이는 EXAFS가 벌크 평균 구조 정보를 나타냈기 때문이다. 이러한 표시기는 부분 표면 Cu만 산화 형태로 존재하며, 이는 Ru 원자를 쉽게 안정화시킬 수 있음을 나타낸다.

[0117] 도 3 의 d 내지 도 3 의 f 는 oxy-Ru/Cu 촉매의 Ru K-edge XANES 스펙트럼(도 3 의 d), EXAFS $k^2\chi(k)$ Fourier transform(FT) 스펙트럼(도 3 의 e), 참조로서 Ru foil 및 RuO₂ 을 포함하는 히트맵 이미지(도 3 의 f)이다.

[0118] 이를 통하여, XPS 결과와 유사하게 전구체의 Ru K-edge XANES 을 이용하여, Ru의 산화 상태가 +2보다 작음을 확인할 수 있었다. 그리고 환원 과정은 더 낮지만 0 보다 크다. EXAFS 스펙트럼은 Ru 원자가 산소 원자와 지배적으로 결합되어 있음을 입증한다. 인상적으로, 몇 개의 긴 Ru-Ru 결합도 눈에 띄는데, 이는 고립되어 있지만 약한 상호작용 Ru 원자에 속함을 의미하는 것이다.

[0120] [실험예 4]

[0121] 도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 수소 발생 반응(HER)용 촉매의 편광 곡선, Tafel 플롯, 과전압 및 전류 밀도 내구성을 나타낸 그래프이다.

[0122] 도 4 의 a 내지 도 4 의 d 는 아르곤 포화된 1 M KOH 용액 및 PBS 버퍼 용액, 5 mVs⁻¹ 스캔 속도에서 본원의 실시예에 따른 촉매의 편광 곡선 및 Tafel 플롯을 나타낸 그래프이다.

[0123] 도 4 의 e 는 알칼리성 조건에서 최근 보고된 HER 촉매들과 본원의 실시예에 따른 촉매의 10 mA cm⁻² 에서의 과전압을 비교한 그래프이다.

[0124] 구체적으로, 1.0 M KOH 및 PBS 완충용액에서 모든 촉매의 전기 촉매 활성을 각각 측정하였다.

[0125] 이를 통하여, 알칼리성 HER 편광 곡선을 이용하여, oxy-Ru/Cu의 성능이 Pt/C를 능가하며 감소 기간을 제어하여

최적화될 수 있음을 확인할 수 있었다. 1시간 샘플은 10 mA cm^{-2} 의 초저전위(15 mV) 및 타펠 기울기(32 mV/dec)로 모든 옥시-Ru/Cu 촉매 중에서 가장 우수한 활성도를 보이는 것으로 확인되었으며, 이는 헤이콥스키-타펠 속도 결정 단계의 특성을 보여주는 것이다. 인상적인 것은 10 mA cm^{-2} 에서 45 mV의 전위 초과와 51 mV/dec의 타펠 기울기에 관한 중성 전해액에서 우열을 유지할 수 있다는 것이다. 이러한 값은 알칼리성 및 중립 조건에서 보고된 Ru 기반 촉매와 비교할 때 가장 좋은 값 중 하나이다.

[0126] 즉, 본원에 따른 oxy-Ru/Cu는 비산성 전해액에서 각각 1.0M KOH에서 10 mA cm^{-2} 의 밀도에서 15 mV와 45 mV의 초저밀도 전위와 관련하여 탁월한 HER 활성을 보이며 Pt/C와 거의 모든 HER 촉매의 활동보다 우수하다.

[0127] 도 4의 f는 20 mA cm^{-2} 에서 1 M KOH 및 PBS 전해액에서, 각각, 500 시간 및 150 시간 동안 본원의 실시예에 따른 촉매의 전류 밀도 내구성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0128] 구체적으로, 알칼리성 및 중성 상태에서의 oxy-Ru/Cu(1 시간 환원)의 내구성도 조사하였다. 20 mA/cm^{-2} 의 밀도는 각각 1 M KOH에서 500시간 후와 PBS에서 150시간 후에도 거의 붕괴되지 않고 있으며, 이는 장래에 적용 가능한 잠재성을 보여주는 것이다.

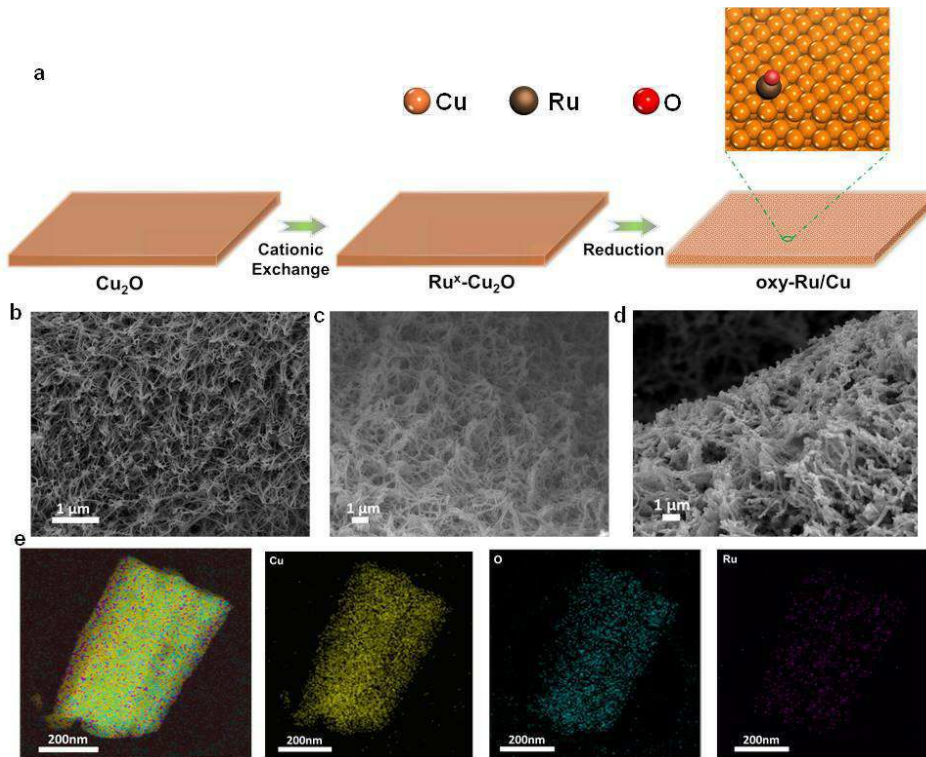
[0129] 즉, 본원에 따른 촉매는 Cu 촉매 중 현재까지 가장 우수한 기록인 1 M KOH에서 500시간 동안 20 mA cm^{-2} 의 내구성을 유지할 수 있는 것으로 확인되었다.

[0131] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0132] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

