

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533536

(P2017-533536A)

(43) 公表日 平成29年11月9日 (2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/90 (2006.01)	H01M 4/90 X	4G048
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 M	4G169
H01M 4/88 (2006.01)	H01M 4/88 K	5H018
H01M 12/08 (2006.01)	H01M 12/08 K	5H032
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02 H	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-507783 (P2017-507783)	(71) 出願人	514260642
(86) (22) 出願日	平成28年7月4日 (2016.7.4)		コリア アドバンスド インスティテュー
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月10日 (2017.2.10)		ト オブ サイエンス アンド テクノロ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/007188		ジ
(87) 国際公開番号	W02017/007203		大韓民国 305-701 テジョン, ユ
(87) 国際公開日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		ソング, グアハクロー, 291
(31) 優先権主張番号	10-2015-0096057	(74) 代理人	110000408
(32) 優先日	平成27年7月6日 (2015.7.6)		特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム, イルードウ
			大韓民国 34141, テジョン, ユ
			ソング, グアハクロー, 291
		(72) 発明者	ユン, ギ ロ
			大韓民国 34141, テジョン, ユ
			ソング, グアハクロー, 291

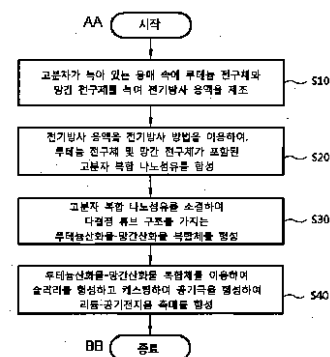
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒は、コア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちの少なくとも1つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を含み、前記ルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体は、空気極が形成されてよい。



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

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒であって、

コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちの少なくとも 1 つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体

を含み、

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体で、空気極が形成されることを特徴とする、

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 2】

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物は RuO_2 であることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 3】

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、 Mn_2O_3 および MnO_2 のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 4】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、

コアはナノ繊維構造であってルテニウム酸化物が位置し、シェルはチューブ形状の殻構造であってマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェル殻の間には気孔が存在することで、前記コアと前記シェルが互いに分離している前記ナノチューブ構造であることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 5】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、

コア繊維とシェル殻の間の気孔が不均一に分布することで、前記コア繊維と前記シェル殻が局部的に混合している場合を含むことを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 6】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、

コアナノ繊維は $10 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の直径を有し、シェル殻を構成する前記ナノチューブの直径は $15 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の直径を有することを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 7】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

相分離が起こらないためコア繊維とシェル殻に区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブと外部チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されていること

を特徴とする、請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 8】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

内壁と外壁の間に気孔が存在してそれぞれのチューブが互いに5～500nmの間隔を置いて前記気孔によって分離するか、前記内壁と外壁の間が局部的に分離していない構造であること

を特徴とする、請求項1に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒。

【請求項9】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブの直径は10～500nmの範囲の直径を含み、前記外部チューブの直径は15～1000nmの範囲の直径を含むこと

を特徴とする、請求項1に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒。

【請求項10】

前記コア繊維-シェル殻形状ナノチューブ構造のシェル外壁の厚さおよび前記二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1～100nmの範囲を含むこと

を特徴とする、請求項1に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒。

【請求項11】

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒製造方法であって、

高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造するステップ、

前記電界紡糸溶液を、電界紡糸法を利用して、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれる高分子複合ナノ繊維を合成するステップ、

前記高分子複合ナノ繊維を高温処理して前記多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を形成するステップ、および

前記ルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストイングして空気極を形成してリチウム-空気電池用触媒を形成するステップ

を含む、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒製造方法。

【請求項12】

前記ルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を形成するステップは、

高温処理時に、低い昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造および高い昇温速度による熱処理過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、前記多結晶チューブ構造を有する前記ルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を形成するステップであること

を特徴とする、請求項11に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム-空気電池用触媒製造方法。

【請求項13】

前記リチウム-空気電池用触媒を形成するステップは、

前記コア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造および前記二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、前記ルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも1つを含む導電材およびポリビニリデンフルオリド(polyvinylidene fluoride: PVdF)、Styrene-butadiene rubber (SBR)/carboxymethyl cellulose (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene: PTFE)のうちの少なくとも1つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして前記空気極を形成するステップ、および

10

20

30

40

50

前記空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含む前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップ

を含む、請求項 12 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 14】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、

前記ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が 50 : 50 ~ 10 : 90 の範囲から選択されること

を特徴とする、請求項 11 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

10

【請求項 15】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、

ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系のうちの少なくとも 1 つ以上の溶媒で構成された群において沸点が 20 以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲から選択されて使用されることを特徴とする、

請求項 11 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

20

【請求項 16】

前記低い昇温速度は 0.1 ~ 3 / min の範囲を含み、前記高い昇温速度は 3 ~ 10 / min の範囲を含むことを特徴とする、

請求項 12 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 17】

前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、

前記リチウム - 空気電池用触媒が 1 ~ 50 % 重量、前記導電材が 50 ~ 90 % 重量、前記接着剤が 1 ~ 10 % 重量で含まれること

を特徴とする、請求項 13 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関し、より詳細には、コア (Core) 繊維 - シェル (Shell) 殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁 (Multi-wall) 形状の複合 (Composited) 二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

産業技術の発展によるエネルギー需要が全世界的に急増しているなか、現時点で主要なエネルギー供給源とも言える化石燃料が抱えている環境問題から解放されるように、これに代替することのできる環境にやさしいエネルギーの生産および貯蔵システムの開発に大きな関心と需要が集められている。リチウム - 空気電池は、既存のリチウム - イオン電池より 10 倍以上も高い理論エネルギー密度と、さらには環境にやさしい性質を有するため、有望な次世代エネルギー貯蔵装置としてその開発が注目を浴びている。特に、空気中の酸素を空気極 (または正極) 反応燃料として活用し、リチウム金属を負極として活用することから、電池の重量が軽いことはもちろん、現時点のガソリン燃料と比べても引けを取らない理論エネルギー密度を保有しているため、電気自動車用電池として商用化が可能な

50

技術として脚光を浴びている。

【0003】

リチウム - 空気電池の駆動原理は、放電過程において空気中の酸素が電解質内のリチウムイオンと反応を起こして空気極上で固相のリチウム酸化物を形成（酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction）、 $O_2(g) + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2O_2(s)$ ）し、充電過程で再び酸素とリチウムイオンに分解（酸素発生反応（Oxygen Evolution Reaction）、 $Li_2O_2(s) \rightarrow O_2(g) + 2Li^+ + 2e^-$ ）することによって成立する。

【0004】

しかし、リチウムと酸素が電気化学的反応を起こすことによって大きなエネルギー損失を伴い、これによって電池の寿命特性が著しく低下する。したがって、このような充電および放電過程でのエネルギー損失を防ぐために、OERおよびORR活性に優れた触媒を開発して空気極に導入しようとする研究が進められている。

10

【0005】

現在においては多様な電気化学的触媒が研究されており、Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Irのような貴金属触媒、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Co_3O_4 、CuO、 Fe_2O_3 、 $LaMnO_3$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ のような遷移金属酸化物ベースの触媒などを炭素材と結合させる空気極の開発により、効率を高める研究が数多く行われてきた。触媒の活性は、製造方法、表面の構造、結晶化度、酸化数、比表面積などの多様な要素技術に依存するが、この過程において、触媒の活性を高めるためのナノ構造の開発並びにOERおよびORRなど両方の反応性に優れた新たな触媒素材を見つけ出そうとする研究も進められている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、コア（Core）繊維 - シェル（Shell）殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁（Multi-wall）形状の複合（Composited）二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【0007】

本発明が達成しようとする技術的課題は、OERおよびORR触媒活性に優れることから充電 / 放電時にエネルギー損失を最小化し、リチウム - 空気電池の寿命特性を大きく向上させた、高効率のリチウム - 空気電池用空気極触媒およびその製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

一側面において、本発明で提案するルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒は、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから選択された少なくとも1つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を含み、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体は、空気極用触媒として使用されてもよい。

40

【0009】

ここで、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物は RuO_2 であってもよい。

【0010】

また、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、 Mn_2O_3 および MnO_2 のうちから選択された1つであってもよいし、前記2相が互いに混合したマンガン酸化物であってもよい。

【0011】

50

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、コアは、ナノ繊維構造でルテニウム酸化物が位置し、シェルは、チューブ形状の殻構造でマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェル殻の間には気孔が存在することで、前記コアと前記シェルが互いに分離しているナノチューブ構造であってもよい。

【0012】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、コア繊維とシェル殻の間の気孔が不均一に分布することで、前記コア繊維と前記シェル殻が局部的に混合している場合を含んでもよい。

【0013】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、コアナノ繊維は10 ~ 500 nmの範囲の直径を有し、シェル殻を構成する前記ナノチューブの直径は15 ~ 1000 nmの範囲の直径を有してもよい。

10

【0014】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、相分離が起こらないためコア繊維とシェル殻に区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブと外部チューブはルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されてもよい。

【0015】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間に気孔が存在し、それぞれのチューブが互いに5 ~ 500 nmの間隔を置いて気孔によって分離していてもよい。

20

【0016】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間が局部的に分離していない構造を有してもよい。

【0017】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブの直径は10 ~ 500 nmの範囲の直径を含み、前記外部チューブの直径は15 ~ 1000 nmの範囲の直径を含んでもよい。

【0018】

前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造のシェルの外壁の厚さおよび前記二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1 ~ 100 nmの範囲を含んでもよい。

30

【0019】

他の側面において、本発明で提案するルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法は、高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造するステップ、前記電界紡糸溶液を電界紡糸法を利用し、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれる高分子複合ナノ繊維を合成するステップ、前記高分子複合ナノ繊維を焼結して前記多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップ、および前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストリングして空気極を形成し、リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップを含む。

40

【0020】

ここで、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップは、高温処理時に、低い昇温速度による焼結過程を経たコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および高い昇温速度による焼結過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、前記多結晶チューブ構造を有する前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップであってもよい。

【0021】

また、前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、前記コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および前記二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なく

50

とも1つが選択され、前記ルテニウム酸化物・マンガン酸化物複合体を、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも1つを含む導電材およびポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride: PVdF)、Styrene-butadiene rubber (SBR)/carboxymethyl cellulose (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) のうちの少なくとも1つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして前記空気極を形成するステップ、および前記空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含む前記リチウム・空気電池用触媒を形成するステップを含んでもよい。

【0022】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、前記ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が50:50~10:90の範囲から選択されてもよい。

【0023】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系などのアルコール系溶媒で構成された群において沸点が20以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が10:90~90:10の範囲から選択されて使用されてもよい。

【0024】

前記低い昇温速度は0.1~3/minの範囲を含んでもよく、前記高い昇温速度は3~10/minの範囲を含んでもよい。

【0025】

前記リチウム・空気電池用触媒を形成するステップは、前記リチウム・空気電池用触媒が1~50%重量、前記導電材が50~90%重量、前記接着剤が1~10%重量で含まれてもよい。

【発明の効果】

【0026】

本発明によると、ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物が含まれたコア・シェルナノチューブまたは複合二重チューブ構造を有する金属酸化物ベースのリチウム・空気電池用触媒の製造方法により、OERとORR特性の両方が著しく向上した高効率のリチウム・空気電池の空気極触媒を提供することができる。

【0027】

さらに、大量生産が可能な電界紡糸技法により、リチウム・空気電池およびリチウム・空気電池ベースの電気自動車の商用化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム・空気電池用触媒の製造方法を示したフローチャートである。

【図2】本発明の一実施形態における、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を示した図である。

【図3】本発明の一実施形態における、コア繊維・シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を示した図である。

【図4】本発明の一実施形態における、コア繊維・シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物・コバルト酸化物を示した図である。

【図5】本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物・マンガン酸化物を示した図である。

【図6】本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物・マンガン酸化物を示した図である。

【図7】本発明の一実施形態における、初期の充電/放電曲線を示したグラフである。

10

20

30

40

50

【図 8】本発明の一実施形態における、寿命特性を示したグラフである。

【図 9】本発明の一実施形態における、リチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

違うように定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術分野における熟練の専門家によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。一般的に、本明細書で使用される命名法は、本技術分野において周知かつ常用されるものである。

【0030】

本発明では、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒の製造および触媒を含むリチウム - 空気電池用空気極の製造方法について実施例 1 および実施例 2 に記述した。また、比較例 1 では、触媒を含まないリチウム - 空気電池用空気極を製造した。さらに、実施例 3 では、リチウム - 空気電池用電気の化学特性の評価により、触媒を含む空気極は、著しく向上した O E R および O R R 触媒活性および優れた寿命特性を示すことが確認された。

【0031】

図 1 は、本発明の一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒の製造方法を示したフローチャートである。

【0032】

図 1 では、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒の製造方法について具体的に説明する。

【0033】

ステップ S 10 で、高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造してよい。

【0034】

電界紡糸溶液は、ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲から選択されてもよく、一例として、50 : 50 ~ 10 : 90 の範囲から選択されてもよい。

【0035】

また、電界紡糸溶液は、ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系などのアルコール系溶媒で構成された群において沸点が 20 以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲から選択されて使用されてもよい。

【0036】

使用された金属前駆体は、上述した金属を含む塩であって、例えば、アセテート、クロライド、アセチルアセトネート、ナイトレート、メトキシド、エトキシド、ブトキシド、イソプロポキシド、硫化物、オキシトリイソプロポキシド、(エチルまたはセチルエチル)ヘキサノエート、ブタノエート、エチルアミド、アミドなどの形態を有する金属塩のうちから選択されるいずれか 1 つあるいは 2 つ以上の混合塩であってもよい。

【0037】

そして、電界紡糸溶液は、電界紡糸のための高分子が含まれなければならない、高分子は、紡糸溶液に粘度を付与して放射時に繊維相を形成させ、金属、金属酸化物形成用前駆体との相溶性によって紡糸した繊維の構造を制御してもよい。例えば、単一種のポリビニルピロリドン (PVP) 高分子のみを使用することにより、上述したコア - シェルナノチューブおよび異種複合チューブを実現してもよい。

10

20

30

40

50

【0038】

高分子は、平均分子量（ M_w ）が100,000～1,500,000 g/mol であってもよい。一例として、電界紡糸および高温処理過程を経て得られた金属酸化物ナノ繊維の形状を良好に維持するために、高分子の重量平均分子量は500,000～1,300,000 g/mol であってもよい。

【0039】

高分子は、上述した平均分子量を満たすことができれば特に制限されることはない。例えば、ポリビニルアセテート（PVAc）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリアニリン（PANi）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアクリル酸（PAA）、またはポリ塩化ビニル（PVC）であってもよい。

10

【0040】

また、金属前駆体と高分子の重量比は、ナノ繊維の形態を維持するために5：1～1：5であることを特徴としてよく、一例として、コア-シェルナノチューブまたは複合二重チューブを生成するために3：1～1：2になるようにしてもよい。

【0041】

金属前駆体を溶解させる溶媒としては、互いに異なる沸点を有する異種の溶媒を使用することにより、電界紡糸時に高分子と金属酸化物前駆体の相分離現象を促進させることができる。例えば、金属前駆体は、高分子が溶解した溶媒（第2溶媒）に比べ、他の第1溶媒に溶解されやすく、このような溶解度の差および沸点の差により、相分離が起こった高分子-金属前駆体のコア-シェル構造のナノ繊維の合成を促進するようになる。

20

【0042】

より詳細には、電界紡糸溶液に含まれる第1溶媒として、沸点が第2溶媒に比べて約20以上の差をもつ低い沸点の溶媒を使用した場合、電界紡糸過程中に第1溶媒が急激に蒸発しながら第1溶媒に溶解していた金属前駆体がナノ繊維の表面に移動するようになり、高分子は自然にナノ繊維の中心に集まるようになりながら、高分子-金属前駆体のコア-シェル構造のナノ繊維を形成することができる。

【0043】

第1または第2溶媒としては、金属前駆体および高分子を溶解させるための十分な溶解度を有する必要がある。ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノールなどアルコール系溶媒を使用してもよく、沸点が20以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が10：90～90：10の範囲から選択されて使用されてもよい。一例として、第1溶媒として蒸留水、第2溶媒としてジメチルホルムアミドを重量比1：1で使用することにより、上述したコア-シェルナノチューブおよび異種複合チューブを実現してもよい。

30

【0044】

ステップS20で、電界紡糸溶液を、電界紡糸法を利用して、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体を含む高分子複合ナノ繊維を合成してもよい。

【0045】

電界紡糸溶液を、高電圧が印加された単一ノズルで構成された電界紡糸装置を利用して電界紡糸する過程を含むことを特徴とし、電界紡糸時の周辺湿度は50%未満に維持し、走査速度は0.001～1 ml/min で供給し、10～24 kV 範囲の電圧を印加して実行してもよい。

40

【0046】

特に、単一ノズルチップから10～30 cm の距離のドラムタイプ捕集部を利用してナノ繊維を取得してもよい。

【0047】

ステップS30で、高分子複合ナノ繊維を高温で熱処理して、多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を形成してもよい。

50

【0048】

ルテニウム酸化物は RuO_2 の相を有することを特徴するが、 RuO_2 の他にも、OER触媒活性に優れたイリジウム酸化物(IrO_2)またはコバルト酸化物(Co_3O_4)を追加で含んでもよく、これらに制限されるものではない。

【0049】

また、マンガン酸化物は Mn_2O_3 の相を有することを特徴とするが、 Mn_2O_3 の他にも、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 、および $\beta\text{-MnO}_2$ の相またはORR触媒活性に優れた他の酸化物触媒が制限なく追加で含まれてもよい。

【0050】

高分子-金属前駆体が含まれたナノ繊維から、互いに異なる昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を合成してもよい。

10

【0051】

より具体的に、高温処理時に、低い昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造、および高い昇温速度による熱処理過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択されて、多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物複合体を形成してもよい。

【0052】

ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物の結晶化が起こり、高分子を燃焼するためには、400~1000の高温で5分~12時間に渡って維持してもよい。一例として、500~700の温度で1~3時間に渡って維持して、コア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を実現してもよい。

20

【0053】

熱処理過程時に昇温速度を相違させることにより、コア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を合成することができる。例えば、結晶化温度が低いルテニウム酸化物が昇温過程中に先に結晶化を起こすようにし、次にマンガン酸化物の結晶化を起こすようにしてもよい。

【0054】

より詳細には、低い昇温速度の維持時に、先に形成されたルテニウム酸化物が高分子マトリックス内でオストワルド熟成(Ostwald ripening)を起こしながら中央に集まってくることで十分な時間を提供する。その後、温度上昇時に、自然に残っていた外部のマンガン酸化物の結晶化が起こりながら、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が完全に相分離したコア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造が生成されるようになる。

30

【0055】

この反面、高い昇温速度の維持時には、ルテニウム酸化物の結晶化が先に起こるが、高分子マトリックス内で中央に集まってくることで十分な時間が提供されないため、以後に形成されたマンガン酸化物と共にチューブの内部と外部に同時に存在する二重壁形状の複合二重チューブ構造が形成される。

40

【0056】

ここで、低い昇温速度とは0.1~3/minの範囲、高い昇温速度とは3~10/minの範囲を意味してもよいが、これに制限されることはなく、活用される金属前駆体の種類および金属酸化物の結晶化温度、高分子の種類によるガラス転移温度、金属酸化物と高分子の割合などによって異なってもよい。

【0057】

例えば、コア繊維-シェル殻形状のルテニウム酸化物-マンガン酸化物を形成するために1/minの昇温速度を維持し、二重壁形状の複合二重チューブ構造のルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を形成するために5/minの昇温速度を維持してもよい。

50

【0058】

ステップS40で、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストイングして空気極を形成してリチウム - 空気電池用触媒を形成してもよい。

【0059】

このようなリチウム - 空気電池用触媒を形成する工程は、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体をケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも1つを含む導電材およびポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride: PVdF)、Styrene-butadiene rubber (SBR) / carboxymethyl cellulose (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) のうちの少なくとも1つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして空気極を形成してもよい。この後、空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含むリチウム - 空気電池用触媒を形成してもよい。

10

【0060】

リチウム - 空気電池空気極は、リチウム - 空気電池用触媒と導電材、接着剤が含まれたスラリを、空気の通りに優れたニッケルメッシュタイプの集電体にスラリキャストイングして形成されてもよい。

【0061】

また、リチウム - 空気電池の空気極は、リチウム - 空気電池用触媒が0 ~ 99%重量、導電材が1 ~ 99%重量、接着剤が1 ~ 99%重量で含まれてよい。一例として、リチウム - 空気電池用触媒が1 ~ 50%重量、導電材が50 ~ 90%重量、接着剤が1 ~ 10%重量で含まれてもよい。

20

【0062】

以下の実施例1および実施例2において、触媒の活性を確認するために、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒を30%重量、導電材としてケッチェンブラックを60%重量、接着剤としてPVdFを10%重量含む空気極を使用し、比較例としては、導電材としてケッチェンブラックを90%重量、接着剤としてPVdFを10%重量含む空気極を使用した。

30

【0063】

以下、一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒を製造する方法を利用し、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒について、1つの実施例を参照しながら詳しく説明する。

【0064】

一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒は、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちの少なくとも1つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を含み、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体は空気極用触媒として使用されてもよい。

40

【0065】

ここで、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物はRuO₂であってもよく、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、Mn₂O₃およびMnO₂のうちの少なくとも1つであってもよい。

【0066】

コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造において、コアはナノ繊維構造であってルテニウム酸化物が位置し、シェルはチューブ形状の殻構造であってマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェル殻の間には気孔が存在してコアとシェルが互いに分離しているナノ

50

チューブ構造であってもよい。

【0067】

また、コア繊維とシェル殻の間の気孔が不均一に分布してコア繊維とシェル殻が局部的に混合していてもよく、コアナノ繊維は10～500nmの範囲の直径を有してもよく、シェル殻を構成するナノチューブの直径は15～1000nmの範囲の直径を有してもよい。

【0068】

二重壁形状の複合二重チューブ構造において、相分離が起こらずにコア繊維とシェル殻に区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された二重壁形状を有し、内部チューブと外部チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されてもよい。

10

【0069】

二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間に気孔が存在し、それぞれのチューブが互いに5～500nmの間隔を置いて気孔によって分離されてもよいし、内壁と外壁の間が局部的に分離しない構造を有してもよい。

【0070】

二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内部チューブと外部チューブで構成された二重壁形状を有し、内部チューブの直径は10～500nmの範囲の直径を含んでもよく、外部チューブの直径は15～1000nmの範囲の直径を含んでもよい。

【0071】

また、コア繊維・シェル殻形状のナノチューブ構造のシェル外壁の厚さおよび二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1～100nmの範囲を含んでもよい。

20

【0072】

これにより、OERおよびORR特性の両方が極めて向上した、高効率のリチウム・空気電池空気極触媒を提供することができる。

【0073】

以下、実施例を参照しながら、本発明についてさらに詳しく説明する。これらの実施例は本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲がこれらの実施例によって制限されると解釈されてはならないことは、当業界において通常の知識を有する者であれば明らかに理解できるであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とその等価物によって定義されなければならない。

30

【0074】

[実施例1]

一実施形態によると、コア繊維・シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物ベースの触媒の製造および触媒を含むリチウム・空気電池用空気極を製造することができる。

【0075】

1-1. ルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれる電界紡糸溶液を製造。

【0076】

0.5gのルテニウムクロライド(RuCl_3)と1.0gのマンガンアセテート($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.02\text{O}_2\text{O}$)を0.5gのポリビニルピロリドン(PVP; $\text{Mw} \sim 1,300,000$)と共に4gのジメチルホルムアミド(DMF)と1gの蒸留水(DI-water)の混合溶液に溶解した後、50℃で3時間に渡って攪拌した。

40

【0077】

1-2. 電界紡糸によるルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を合成。

【0078】

製造された前記電界紡糸溶液を電界紡糸技法によって10 $\mu\text{l}/\text{min}$ の速度で注入し、印加電圧は17.5kVを維持し、単一ノズルチップと捕集部(電流集電体)との距離は15cmを維持する。

50

【 0 0 7 9 】

図 2 は、本発明の一実施形態における、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を示した図である。

【 0 0 8 0 】

図 2 を参照すると、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維のイメージを提供しており、コア - シェルナノチューブまたは異種複合チューブが形成されるまでは、電界紡糸後に得られた複合繊維は同じイメージを有する。形成されたルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維は、滑らかな表面を有し、約 3 0 0 n m の直径を有し、任意的に分布されていることを走査電子顕微鏡によって確認することができる。

10

【 0 0 8 1 】

1 - 3 . コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を合成。

【 0 0 8 2 】

前記ナノ繊維を空气中で 6 0 0 で 1 時間に渡って高温処理し、昇温速度は 1 / m i n を維持して、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物を製造した。

【 0 0 8 3 】

図 3 は、本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を示した図である。図 3 を参照すると、形成されたコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物の走査電子顕微鏡写真からは、合成過程を経て約 2 5 0 n m の直径のチューブ内部にさらに他のナノ繊維が分離して形成されることを確認することができる。

20

【 0 0 8 4 】

コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブは、コアの位置にルテニウム酸化物の結晶化が先に起こることによって形成され、後にマンガン酸化物の結晶化が起こることでシェルが形成される。ここで、ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物は、互いに異なる結晶化温度を有する 2 種類以上の酸化物であれば制限なく使用が可能であり、酸化熱処理後、還元熱処理を経て生成される 2 種類以上の金属の場合も制限なく使用が可能である。

【 0 0 8 5 】

30

コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブは、コアのルテニウム酸化物とシェルのマンガン酸化物との間に気孔が存在することによって明らかに区分され、気孔はコア繊維の直径と外壁の直径によって異なってもよい。

【 0 0 8 6 】

コア繊維 - シェル殻ナノチューブのコアナノ繊維は 1 0 ~ 5 0 0 n m の範囲の直径を有してもよく、シェル殻を構成するナノチューブの直径は 1 5 ~ 1 0 0 0 n m の範囲の直径を含んでもよい。また、コア繊維 - シェル殻形状ナノチューブ構造のシェル外壁の厚さは 1 ~ 1 0 0 n m の範囲を含んでもよい。さらに、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブのコアナノ繊維またはシェル殻を構成するナノチューブの直径、シェルナノチューブ外壁の厚さは、含まれた前駆体の量、高分子との割合、電界紡糸の吐出速度、印加電圧の強度、単一ノズルチップと捕集部との距離、高温処理温度、および昇温速度によって自由に調節が可能である。

40

【 0 0 8 7 】

図 4 は、本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物を示した図である。

【 0 0 8 8 】

図 4 を参照すると、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物の透過電子顕微鏡写真であって、(a) は透過電子顕微鏡の低倍率イメージ、(b) および (c) は高配率イメージであり、(d) は S A E D パターンイメージ、(e) は線形元素分析、(f) はマッピング元素分析イメージを示している。

50

【0089】

図4(a)のシェル部分とコア部分の面間距離を確認した結果、図4(b)に示すように、シェル部分は、マンガン酸化物(Mn_2O_3)の222面と一致することを確認することができる。また、図4(c)に示すように、コア部分は、ルテニウム酸化物の101面および110面と一致することを確認することができる。

【0090】

図4(d)に示すように、SAEDパターン分析により、ナノ繊維は、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いにそれぞれの相を維持したまま存在するということを確認することができる。図4(e)および図4(f)に示すように、線形元素分析およびマッピング(mapping)元素分析により、コアとシェルは、それぞれルテニウム酸化物とマン

10

【0091】

1-4. 触媒を含む空気極を製作。

【0092】

コア繊維-シェル殻形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物-コバルト酸化物触媒を90mg、導電材としてケッチェンブラックを180mg、接着剤としてPVdF30mgを含んだN-Methyl-2-pyrrolidone(NMP)溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作する。

【0093】

この後、製作されたスラリは、筆を利用して11.8mmの直径に切られたニッケルメッシュ上にキャストイングして空気極を製作した。製作された空気極をAr雰囲気中に維持されたグローブボックス内でリチウム-空気電池特性評価用Swagelok cellに組み立て、負極としては12mmのリチウムを2枚、分離膜としては12.8mmのWhatman社のGlass filterを1枚、気体拡散層としては12mmのカーボンペーパー1枚を使用した。このように製作されたリチウム-空気電池セルは、電気化学的特性を評価するために、上側の開口部から酸素が拡散するように製作されたフレームに連結して電気化学的特性を評価した。

20

【0094】

[実施例2]

二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物ベースの触媒の製造および触媒を含むリチウム-空気電池用空気極を製造することができる。

30

【0095】

2-1. ルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれる電界紡糸溶液を製造。

【0096】

実施例1-1と同じように、0.5gのルテニウムクロライド($RuCl_3$)と1.0gのマンガンアセテート($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)を0.5gのポリビニルピロリドン(PVP; Mw~1,300,000)と共に4gのジメチルホルムアミド(DMF)と1gの蒸留水(DI-water)の混合溶液に溶解した後、50℃で3時間に渡って攪拌した。

【0097】

2-2. 電界紡糸によるルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を合成。

40

【0098】

実施例1-2と同じように、電界紡糸溶液を電界紡糸法によって10μl/minの速度で注入し、印加電圧は17.5kVに維持し、単一ノズルチップと捕集部の距離は15cmに維持する。実施例1と実施例2は、同じルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維からの熱処理後に変形が起こる形態であるため、図2が同じように適用され、図2に示すように、形成されたルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維は、滑らかな表面を有し、約300nmの直径を有し、任意的に分布されていることを走査電子顕微鏡によって確認することができる。

【0099】

50

2 - 3 . 二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を合成。

【0100】

ナノ繊維を空气中で600 で1時間に渡って高温処理し、昇温速度は5 /minに維持して、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を製造した。

【0101】

図5は、本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を示した図である。

【0102】

図5を参照すると、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の走査電子顕微鏡写真であって、(a)は透過電子顕微鏡の低倍率、(b)は高配率イメージであり、(c)はSAEDパターンイメージ、(d)はマッピング元素分析イメージを示しており、合成過程によって約250nmの直径のチューブ内部にさらに他のチューブが形成されていることを確認することができる。

【0103】

二重壁形状の複合二重チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに外部チューブと内部チューブなどの位置に制約なく任意的に分布することができ、高温処理過程中にほぼ同時に形成される。

【0104】

また、図5に示すように、二重壁形状の複合二重チューブは、内部チューブと外部チューブの間に気孔が存在し、異種チューブによってはっきりと区分することができ、上述した気孔は、内部チューブと外部チューブの直径および厚さに応じて異なってもよい。さらに、二重壁形状の複合二重チューブ構造の内部チューブおよび外部チューブの直径および外壁の厚さは、含まれた前駆体の量、高分子との割合、電界紡糸の吐出速度、印加電圧の強度、単一ノズルチップと捕集部の距離、焼結温度、および昇温速度に応じて自由に調節が可能である。

【0105】

図5に示すように、複合二重壁形状のチューブ構造をなす内部チューブの直径は10 ~ 500nmの範囲の直径を含んでもよく、外部チューブの直径は15 ~ 1000nmの範囲の直径を含んでもよい。また、二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1 ~ 100nmの範囲を含んでもよい。

【0106】

図6は、本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を示した図である。図6を参照すると、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の透過電子顕微鏡写真であって、図6(a)の任意の一地点で面間距離を確認した結果、マンガン酸化物(Mn_2O_3)の222面とルテニウム酸化物の110面が共存することを確認することができる。

【0107】

図6(b)および図6(c)に示すように、SAEDパターン分析により、ナノ繊維はルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いにそれぞれの相を維持したまま存在するというを確認することができ、図6(d)に示すように、線形元素分析およびマッピング元素分析により、内部チューブと外部チューブにルテニウム酸化物とマンガン酸化物として完全に混ざって分布することを確認することができる。

【0108】

2 - 4 . 触媒を含む空気極を製作。

【0109】

実施例1 - 4と同じように、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒を90mg、導電材としてケッチェンブラックを180mg、

10

20

30

40

50

接着剤として P V d F 3 0 m g を含んだ N M P 溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作した。

【 0 1 1 0 】

このように製作されたスラリは、筆を利用して 11.8π の直径に切られたニッケルメッシュ上にキャストリングして空気極を製作した。製作された空気極を A r 雰囲気に維持されたグローブボックス内でリチウム - 空気電池特性評価用 S w a g e l o k c e l l に組み立て、負極としては 12π のリチウムを 2 枚、分離膜としては 12.8π の W h a t m a n 社の G l a s s f i l t e r を 1 枚、気体拡散層としては 12π のカーボンペーパー 1 枚を使用した。このように製作されたリチウム - 空気電池セルは、電気化学的特性を評価するために、上側の開口部から酸素が拡散するように製作されたフレームに連結して電気化学的特性を評価した。

10

【 0 1 1 1 】

[比較例 1]

触媒を使用しないリチウム - 空気電池用空気極を製造。

【 0 1 1 2 】

実施例 1 と 2 の触媒活性と比較をするために、比較例 1 では、触媒を除き、導電材としてケッチェンブラックを 2 7 0 m g 、接着剤として P V d F を 3 0 m g 含んだ N M P 溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作した。同じように製作されたスラリは、ニッケルメッシュの上にキャストリングされて空気極として製作され、S w a g e l o k c e l l によって組み立てた。

20

【 0 1 1 3 】

[実施例 3]

コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒が使用された - 空気電池用空気極を製作し、電気化学的特性を評価した。

【 0 1 1 4 】

実施例 1、実施例 2、比較例 1 で製作されたリチウム - 空気電池は、放電と充電過程を経て電気化学的特性を評価し、走査速度は 4 0 0 m A / g に維持した。

【 0 1 1 5 】

図 7 は、本発明の一実施形態における、初期の充電 / 放電曲線を示したグラフである。

30

【 0 1 1 6 】

図 7 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の初期の充電 / 放電曲線グラフであって、初期の充電 / 放電曲線は 5 , 0 0 0 m A h / g に制限して比較した。触媒のない電極 (図 7 (3)) は、約 3 , 0 0 0 m A h / g の放電容量、約 5 0 0 m A h / g の充電容量と極めて高い O R R (放電過程) および O E R (充電過程) 過電圧を示した反面、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ (図 7 (1)) と二重壁形状の複合二重チューブ (図 7 (2)) は、5 , 0 0 0 m A h / g の充電および放電容量を比較的低い過電圧によって達成した。特に、二重壁形状の複合二重チューブは、0 . 2 7 V の O R R 過電圧、0 . 8 5 V の O E R 過電圧などと極めて低い過電圧を維持したが、これはコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブに比べてそれぞれ 0 . 0 9 V 、 0 . 4 2 V 低い数値である。

40

【 0 1 1 7 】

図 8 は、本発明の一実施形態における、寿命特性を示したグラフである。

【 0 1 1 8 】

図 8 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の寿命特性グラフを示している。

【 0 1 1 9 】

ここで、寿命特性を容量制限 1 , 0 0 0 m A h / g に維持して評価した。触媒のない電極 (図 8 (3)) は、2 0 サイクルを超えてから急激に容量低下が起こることが確認された反面、実施例 1 と実施例 2 で製作されたコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ (図 8

50

(1)) と二重壁形状の複合二重チューブ (図 8 (2)) は、 1 0 0 サイクル以上と著しく向上した寿命特性を示した。

【 0 1 2 0 】

図 9 は、本発明の一実施形態における、リチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化を示したグラフである。

【 0 1 2 1 】

図 9 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化曲線グラフである。

【 0 1 2 2 】

ここで、触媒のない空気極の場合、 2 0 サイクルを超えてから迅速に O R R および O E R 過電圧が増加する様子を示した反面 (図 9 (3))、実施例 1 と実施例 2 で製作されたコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ (図 9 (1)) と二重壁形状の複合二重チューブ (図 9 (2)) は、安定的な過電圧特性を示し、特に、二重壁形状の複合二重チューブの場合には、 1 0 0 サイクルまで O R R および O E R 過電圧が特別な増加もなく進むことが確認された。これは、本発明によって開発された触媒がリチウム - 空気電池用空気極として著しく向上した充電 / 放電効率を示し、これに伴って寿命特性も極めて優れた空気極を提供するということが確認された。

【 0 1 2 3 】

以上のように、本発明は、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【 0 1 2 4 】

本発明における、コア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の製造方法は、ルテニウムクロライドとマンガンアセテートがポリビニルピロリドン (P V P) と共にジメチルホルムアミド (D M F) および蒸留水 (D I - w a t e r) が混合した溶媒に溶かし、高電圧がかかっている単一ノズルから電界紡糸をしてナノ繊維を得た後、複合ナノ繊維をそれぞれ異なる昇温速度で高温処理する。

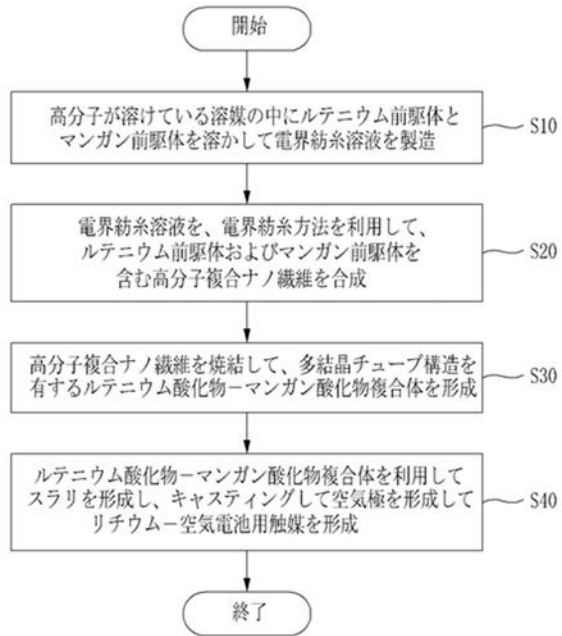
【 0 1 2 5 】

本発明によると、異種の溶媒が互いに異なる沸点によって高分子と金属前駆体の間の相分離を誘導してチューブ構造を促進し、低い昇温速度 (1 / m i n) の場合には、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに異なる結晶化温度によって十分な相分離が起こるようになり、コア繊維がルテニウム酸化物であってシェル殻がマンガン酸化物であるコア繊維 - シェル殻ナノチューブ構造が形成される。この反面、高い昇温速度 (5 / m i n) の場合には、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が相分離を起こすための十分な時間が提供されないため、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が内部および外部のチューブに互いに均一に分布されている二重壁形状の複合二重チューブ構造を形成する。製造方法によって製作されたコア繊維 - シェル殻形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物をリチウム - 空気電池用空気極触媒として活用することにより、優れた性能を実現することができる。

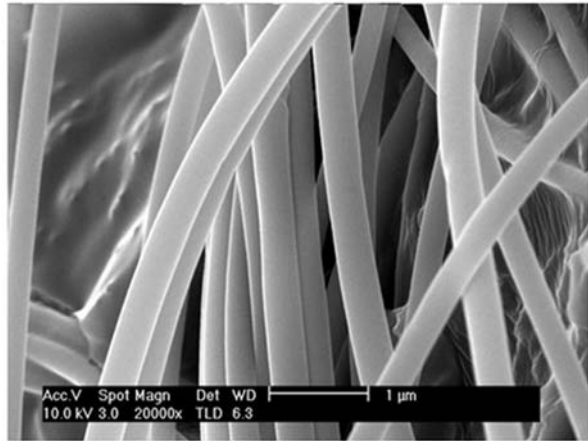
【 0 1 2 6 】

以上、本発明の内容の特定の部分について詳しく記述したが、当業界において通常の知識を有する者であれば、このような具体的な技術は好ましい実施例に過ぎず、これによって本発明の範囲が制限されてはならないことは明白であろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とその等価物によって定義されなければならない。

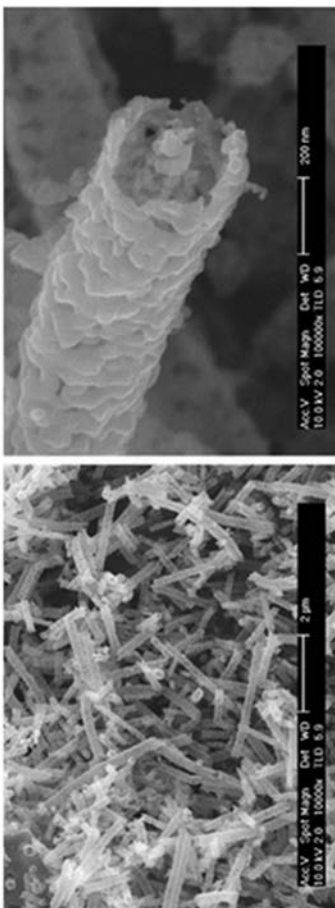
【 図 1 】



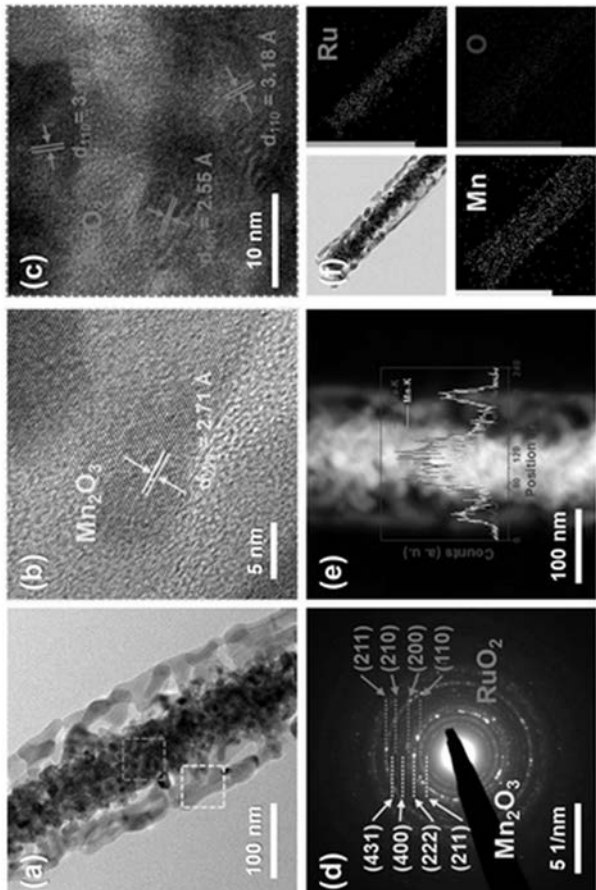
【 図 2 】



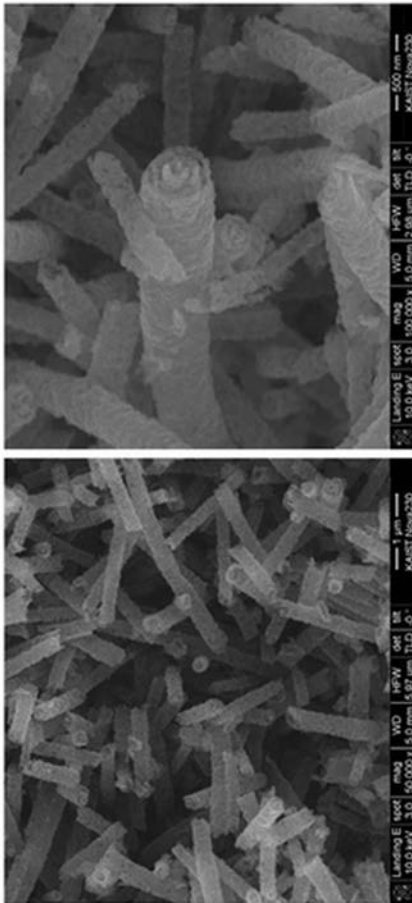
【 図 3 】



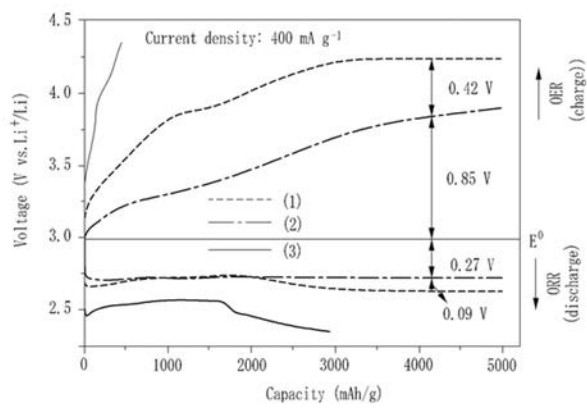
【 図 4 】



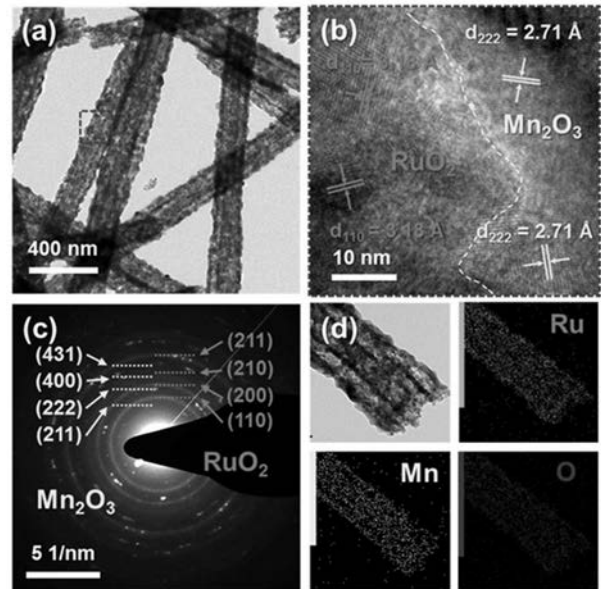
【 図 5 】



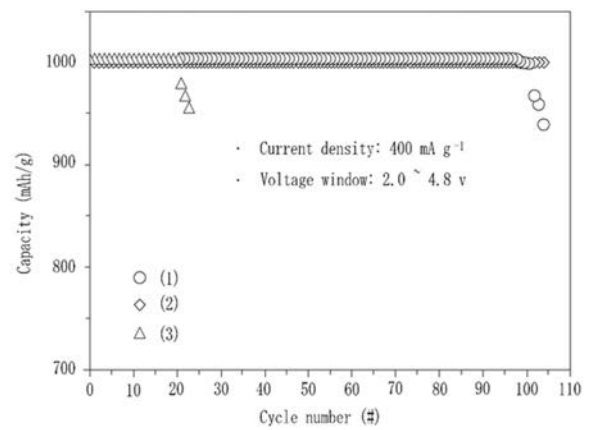
【 図 7 】



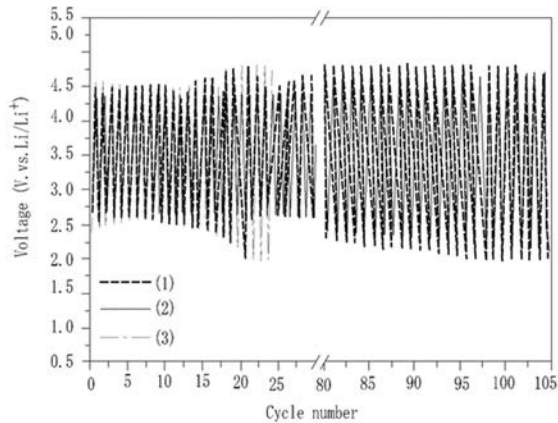
【 図 6 】



【 図 8 】



【図 9】



【手続補正書】

【提出日】平成29年2月13日(2017.2.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関し、より詳細には、コア (Core) 繊維 - シェル (Shell) 形状のナノチューブ構造あるいは二重壁 (Multi-wall) 形状の複合 (Composited) 二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

産業技術の発展によるエネルギー需要が全世界的に急増しているなか、現時点で主要なエネルギー供給源とも言える化石燃料が抱えている環境問題から解放されるように、これに代替することのできる環境にやさしいエネルギーの生産および貯蔵システムの開発に大きな関心と需要が集められている。リチウム - 空気電池は、既存のリチウム - イオン電池より10倍以上も高い理論エネルギー密度と、さらには環境にやさしい性質を有するため、有望な次世代エネルギー貯蔵装置としてその開発が注目を浴びている。特に、空気中の酸素を空気極 (または正極) 反応燃料として活用し、リチウム金属を負極として活用する

ことから、電池の重量が軽いことはもちろん、現時点のガソリン燃料と比べても引けを取らない理論エネルギー密度を保有しているため、電気自動車用電池として商用化が可能な技術として脚光を浴びている。

【0003】

リチウム - 空気電池の駆動原理は、放電過程において空気中の酸素が電解質内のリチウムイオンと反応を起こして空気極上で固相のリチウム酸化物を形成（酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction）、 $O_2(g) + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2O_2(s)$ ）し、充電過程で再び酸素とリチウムイオンに分解（酸素発生反応（Oxygen Evolution Reaction）、 $Li_2O_2(s) \rightarrow O_2(g) + 2Li^+ + 2e^-$ ）することによって成立する。

【0004】

しかし、リチウムと酸素が電気化学的反応を起こすことによって大きなエネルギー損失を伴い、これによって電池の寿命特性が著しく低下する。したがって、このような充電および放電過程でのエネルギー損失を防ぐために、OERおよびORR活性に優れた触媒を開発して空気極に導入しようとする研究が進められている。

【0005】

現在においては多様な電気化学的触媒が研究されており、Au、Ag、Pt、Pd、Ru、Irのような貴金属触媒、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Co_3O_4 、CuO、 Fe_2O_3 、 $LaMnO_3$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ のような遷移金属酸化物ベースの触媒などを炭素材と結合させる空気極の開発により、効率を高める研究が数多く行われてきた。触媒の活性は、製造方法、表面の構造、結晶化度、酸化数、比表面積などの多様な要素技術に依存するが、この過程において、触媒の活性を高めるためのナノ構造の開発並びにOERおよびORRなど両方の反応性に優れた新たな触媒素材を見つけ出そうとする研究も進められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、コア（Core）繊維 - シェル（Shell）形状のナノチューブ構造あるいは二重壁（Multi-wall）形状の複合（Composited）二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【0007】

本発明が達成しようとする技術的課題は、OERおよびORR触媒活性に優れることから充電 / 放電時にエネルギー損失を最小化し、リチウム - 空気電池の寿命特性を大きく向上させた、高効率のリチウム - 空気電池用空気極触媒およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一側面において、本発明で提案するルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒は、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから選択された少なくとも1つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を含み、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体は、空気極用触媒として使用されてもよい。

【0009】

ここで、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物は RuO_2 であってもよい。

【0010】

また、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、 Mn_2O_3 および MnO_2 のうちから選択された1つであってもよいし、前記2相が互いに混

合したマンガン酸化物であってもよい。

【0011】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、コアは、ナノ繊維構造でルテニウム酸化物が位置し、シェルは、チューブ形状の殻構造でマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェルの間には気孔が存在することで、前記コアと前記シェルが互いに分離しているナノチューブ構造であってもよい。

【0012】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、コア繊維とシェルの間の気孔が不均一に分布することで、前記コア繊維と前記シェルが局部的に混合している場合を含んでもよい。

【0013】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、コアナノ繊維は10～500 nmの範囲の直径を有し、シェルの構成する前記ナノチューブの直径は15～1000 nmの範囲の直径を有してもよい。

【0014】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、相分離が起こらないためコア繊維とシェルの間に区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブと外部チューブはルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されてもよい。

【0015】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間に気孔が存在し、それぞれのチューブが互いに5～500 nmの間隔を置いて気孔によって分離していてもよい。

【0016】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間が局部的に分離していない構造を有してもよい。

【0017】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブの直径は10～500 nmの範囲の直径を含み、前記外部チューブの直径は15～1000 nmの範囲の直径を含んでもよい。

【0018】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造のシェルの外壁の厚さおよび前記二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1～100 nmの範囲を含んでもよい。

【0019】

他の側面において、本発明で提案するルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法は、高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造するステップ、前記電界紡糸溶液を電界紡糸法を利用し、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれる高分子複合ナノ繊維を合成するステップ、前記高分子複合ナノ繊維を焼結して前記多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップ、および前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストリングして空気極を形成し、リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップを含む。

【0020】

ここで、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップは、高温処理時に、低い昇温速度による焼結過程を経たコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および高い昇温速度による焼結過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、前記多結晶チューブ構造を有する前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップであってもよい。

【0021】

また、前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および前記二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも1つが選択され、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも1つを含む導電材およびポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride: PVdF)、スチレン - ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber: SBR) / カルボキシメチルセルロース (carboxymethyl cellulose: CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) のうちの少なくとも1つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして前記空気極を形成するステップ、および前記空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含む前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップを含んでもよい。

【0022】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、前記ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が50:50~10:90の範囲から選択されてもよい。

【0023】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系などのアルコール系溶媒で構成された群において沸点が20以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が10:90~90:10の範囲から選択されて使用されてもよい。

【0024】

前記低い昇温速度は0.1~3/minの範囲を含んでもよく、前記高い昇温速度は3~10/minの範囲を含んでもよい。

【0025】

前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、前記リチウム - 空気電池用触媒が1~50%重量、前記導電材が50~90%重量、前記接着剤が1~10%重量で含まれてもよい。

【発明の効果】

【0026】

本発明によると、ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物が含まれたコア - シェルナノチューブまたは複合二重チューブ構造を有する金属酸化物ベースのリチウム - 空気電池用触媒の製造方法により、OERとORR特性の両方が著しく向上した高効率のリチウム - 空気電池の空気極触媒を提供することができる。

【0027】

さらに、大量生産が可能な電界紡糸技法により、リチウム - 空気電池およびリチウム - 空気電池ベースの電気自動車の商用化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された1次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒の製造方法を示したフローチャートである。

【図2】本発明の一実施形態における、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を示した図である。

【図3】本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を示した図である。

【図4】本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物を示した図である。

【図5】本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を示した図である。

【図 6】本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を示した図である。

【図 7】本発明の一実施形態における、初期の充電 / 放電曲線を示したグラフである。

【図 8】本発明の一実施形態における、寿命特性を示したグラフである。

【図 9】本発明の一実施形態における、リチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

違うように定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術分野における熟練の専門家によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。一般的に、本明細書で使用される命名法は、本技術分野において周知かつ常用されるものである。

【0030】

本発明では、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒の製造および触媒を含むリチウム - 空気電池用空気極の製造方法について実施例 1 および実施例 2 に記述した。また、比較例 1 では、触媒を含まないリチウム - 空気電池用空気極を製造した。さらに、実施例 3 では、リチウム - 空気電池用電気の化学特性の評価により、触媒を含む空気極は、著しく向上した OER および ORR 触媒活性および優れた寿命特性を示すことが確認された。

【0031】

図 1 は、本発明の一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒の製造方法を示したフローチャートである。

【0032】

図 1 では、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒の製造方法について具体的に説明する。

【0033】

ステップ S 10 で、高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造してよい。

【0034】

電界紡糸溶液は、ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲から選択されてもよく、一例として、50 : 50 ~ 10 : 90 の範囲から選択されてもよい。

【0035】

また、電界紡糸溶液は、ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系などのアルコール系溶媒で構成された群において沸点が 20 以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲から選択されて使用されてもよい。

【0036】

使用された金属前駆体は、上述した金属を含む塩であって、例えば、アセテート、クロライド、アセチルアセトネート、ナイトレート、メトキシド、エトキシド、ブトキシド、イソプロポキシド、硫化物、オキシトリイソプロポキシド、(エチルまたはセチルエチル)ヘキサノエート、ブタノエート、エチルアミド、アミドなどの形態を有する金属塩のうちから選択されるいずれか 1 つあるいは 2 つ以上の混合塩であってもよい。

【0037】

そして、電界紡糸溶液は、電界紡糸のための高分子が含まれなければならない、高分子は、紡糸溶液に粘度を付与して放射時に繊維相を形成させ、金属、金属酸化物形成用前駆体

との相溶性によって紡糸した繊維の構造を制御してもよい。例えば、単一種のポリビニルピロリドン（PVP）高分子のみを使用することにより、上述したコア・シェルナノチューブおよび異種複合チューブを実現してもよい。

【0038】

高分子は、平均分子量（Mw）が100,000～1,500,000g/molであってもよい。一例として、電界紡糸および高温処理過程を経て得られた金属酸化物ナノ繊維の形状を良好に維持するために、高分子の重量平均分子量は500,000～1,300,000g/molであってもよい。

【0039】

高分子は、上述した平均分子量を満たすことができれば特に制限されることはない。例えば、ポリビニルアセテート（PVAc）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリアニリン（PANI）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアクリル酸（PAA）、またはポリ塩化ビニル（PVC）であってもよい。

【0040】

また、金属前駆体と高分子の重量比は、ナノ繊維の形態を維持するために5：1～1：5であることを特徴としてよく、一例として、コア・シェルナノチューブまたは複合二重チューブを生成するために3：1～1：2になるようにしてもよい。

【0041】

金属前駆体を溶解させる溶媒としては、互いに異なる沸点を有する異種の溶媒を使用することにより、電界紡糸時に高分子と金属酸化物前駆体の相分離現象を促進させることができる。例えば、金属前駆体は、高分子が溶解した溶媒（第2溶媒）に比べ、他の第1溶媒に溶解されやすく、このような溶解度の差および沸点の差により、相分離が起こった高分子・金属前駆体のコア・シェル構造のナノ繊維の合成を促進するようになる。

【0042】

より詳細には、電界紡糸溶液に含まれる第1溶媒として、沸点が第2溶媒に比べて約20以上の差をもつ低い沸点の溶媒を使用した場合、電界紡糸過程中に第1溶媒が急激に蒸発しながら第1溶媒に溶解していた金属前駆体がナノ繊維の表面に移動するようになり、高分子は自然にナノ繊維の中心に集まるようになりながら、高分子・金属前駆体のコア・シェル構造のナノ繊維を形成することができる。

【0043】

第1または第2溶媒としては、金属前駆体および高分子を溶解させるための十分な溶解度を有する必要がある。ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノールなどアルコール系溶媒を使用してもよく、沸点が20以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が10：90～90：10の範囲から選択されて使用されてもよい。一例として、第1溶媒として蒸留水、第2溶媒としてジメチルホルムアミドを重量比1：1で使用することにより、上述したコア・シェルナノチューブおよび異種複合チューブを実現してもよい。

【0044】

ステップS20で、電界紡糸溶液を、電界紡糸法を利用して、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体を含む高分子複合ナノ繊維を合成してもよい。

【0045】

電界紡糸溶液を、高電圧が印加された単一ノズルで構成された電界紡糸装置を利用して電界紡糸する過程を含むことを特徴とし、電界紡糸時の周辺湿度は50%未満に維持し、走査速度は0.001～1ml/minで供給し、10～24kV範囲の電圧を印加して実行してもよい。

【0046】

特に、単一ノズルチップから10～30cmの距離のドラムタイプ捕集部を利用してナノ繊維を取得してもよい。

【 0 0 4 7 】

ステップ S 3 0 で、高分子複合ナノ繊維を高温で熱処理して、多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成してもよい。

【 0 0 4 8 】

ルテニウム酸化物は RuO_2 の相を有することを特徴するが、 RuO_2 の他にも、OER 触媒活性に優れたイリジウム酸化物 (IrO_2) またはコバルト酸化物 (Co_3O_4) を追加で含んでもよく、これらに制限されるものではない。

【 0 0 4 9 】

また、マンガン酸化物は Mn_2O_3 の相を有することを特徴とするが、 Mn_2O_3 の他にも、 $\alpha - MnO_2$ 、 $\delta - MnO_2$ 、 $\gamma - MnO_2$ 、 $\lambda - MnO_2$ 、および $\beta - MnO_2$ の相または ORR 触媒活性に優れた他の酸化物触媒が制限なく追加で含まれてもよい。

【 0 0 5 0 】

高分子 - 金属前駆体が含まれたナノ繊維から、互いに異なる昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を合成してもよい。

【 0 0 5 1 】

より具体的に、高温処理時に、低い昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造、および高い昇温速度による熱処理過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも 1 つが選択されて、多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成してもよい。

【 0 0 5 2 】

ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物の結晶化が起こり、高分子を燃焼するためには、400 ~ 1000 の高温で 5 分 ~ 12 時間に渡って維持してもよい。一例として、500 ~ 700 の温度で 1 ~ 3 時間に渡って維持して、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を実現してもよい。

【 0 0 5 3 】

熱処理過程時に昇温速度を相違させることにより、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を合成することができる。例えば、結晶化温度が低いルテニウム酸化物が昇温過程中に先に結晶化を起こすようにし、次にマンガン酸化物の結晶化を起こすようにしてもよい。

【 0 0 5 4 】

より詳細には、低い昇温速度の維持時に、先に形成されたルテニウム酸化物が高分子マトリックス内でオストワルド熟成 (Ostwald ripening) を起こしながら中央に集まってくることで十分な時間を提供する。この後、温度上昇時に、自然に残っていた外部のマンガン酸化物の結晶化が起こりながら、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が完全に相分離したコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造が生成されるようになる。

【 0 0 5 5 】

この反面、高い昇温速度の維持時には、ルテニウム酸化物の結晶化が先に起こるが、高分子マトリックス内で中央に集まってくることで十分な時間が提供されないため、以後に形成されたマンガン酸化物と共にチューブの内部と外部に同時に存在する二重壁形状の複合二重チューブ構造が形成される。

【 0 0 5 6 】

ここで、低い昇温速度とは 0.1 ~ 3 /min の範囲、高い昇温速度とは 3 ~ 10 /min の範囲を意味してもよいが、これに制限されることはなく、活用される金属前駆体の種類および金属酸化物の結晶化温度、高分子の種類によるガラス転移温度、金属酸化物と高分子の割合などによって異なってもよい。

【 0 0 5 7 】

例えば、コア繊維 - シェル形状のルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を形成するために 1 / min の昇温速度を維持し、二重壁形状の複合二重チューブ構造のルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を形成するために 5 / min の昇温速度を維持してもよい。

【0058】

ステップ S 40 で、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストイングして空気極を形成してリチウム - 空気電池用触媒を形成してもよい。

【0059】

このようなリチウム - 空気電池用触媒を形成する工程は、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも 1 つが選択され、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体をケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも 1 つを含む導電材およびポリビニリデンフルオリド (polyvinylidene fluoride: PVdF)、スチレン - ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber: SBR) / カルボキシメチルセルロース (carboxymethyl cellulose: CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) のうちの少なくとも 1 つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして空気極を形成してもよい。この後、空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含むリチウム - 空気電池用触媒を形成してもよい。

【0060】

リチウム - 空気電池空気極は、リチウム - 空気電池用触媒と導電材、接着剤が含まれたスラリを、空気の通りに優れたニッケルメッシュタイプの集電体にスラリキャストイングして形成されてもよい。

【0061】

また、リチウム - 空気電池の空気極は、リチウム - 空気電池用触媒が 0 ~ 99 % 重量、導電材が 1 ~ 99 % 重量、接着剤が 1 ~ 99 % 重量で含まれてよい。一例として、リチウム - 空気電池用触媒が 1 ~ 50 % 重量、導電材が 50 ~ 90 % 重量、接着剤が 1 ~ 10 % 重量で含まれてもよい。

【0062】

以下の実施例 1 および実施例 2 において、触媒の活性を確認するために、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒を 30 % 重量、導電材としてケッチェンブラックを 60 % 重量、接着剤として PVdF を 10 % 重量含む空気極を使用し、比較例としては、導電材としてケッチェンブラックを 90 % 重量、接着剤として PVdF を 10 % 重量含む空気極を使用した。

【0063】

以下、一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒を製造する方法を利用し、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒について、1 つの実施例を参照しながら詳しく説明する。

【0064】

一実施形態における、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒は、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちの少なくとも 1 つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を含み、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体は空気極用触媒として使用されてもよい。

【0065】

ここで、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物は RuO_2 であってもよく、ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、 Mn_2O_3 および MnO_2 のうちの少なくとも 1 つであってもよい。

【 0 0 6 6 】

コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、コアはナノ繊維構造であってルテニウム酸化物が位置し、シェルはチューブ形状の殻構造であってマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェルの間には気孔が存在してコアとシェルが互いに分離しているナノチューブ構造であってもよい。

【 0 0 6 7 】

また、コア繊維とシェルの間の気孔が不均一に分布してコア繊維とシェルが局部的に混合していてもよく、コアナノ繊維は10～500nmの範囲の直径を有してもよく、シェルの構成するナノチューブの直径は15～1000nmの範囲の直径を有してもよい。

【 0 0 6 8 】

二重壁形状の複合二重チューブ構造において、相分離が起こらずにコア繊維とシェルに区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された二重壁形状を有し、内部チューブと外部チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されてもよい。

【 0 0 6 9 】

二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内壁と外壁の間に気孔が存在し、それぞれのチューブが互いに5～500nmの間隔を置いて気孔によって分離されてもよいし、内壁と外壁の間が局部的に分離しない構造を有してもよい。

【 0 0 7 0 】

二重壁形状の複合二重チューブ構造は、内部チューブと外部チューブで構成された二重壁形状を有し、内部チューブの直径は10～500nmの範囲の直径を含んでもよく、外部チューブの直径は15～1000nmの範囲の直径を含んでもよい。

【 0 0 7 1 】

また、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造のシェル外壁の厚さおよび二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1～100nmの範囲を含んでもよい。

【 0 0 7 2 】

これにより、OERおよびORR特性の両方が極めて向上した、高効率のリチウム - 空気電池空気極触媒を提供することができる。

【 0 0 7 3 】

以下、実施例を参照しながら、本発明についてさらに詳しく説明する。これらの実施例は本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の範囲がこれらの実施例によって制限されると解釈されてはならないことは、当業界において通常の知識を有する者であれば明らかに理解できるであろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とその等価物によって定義されなければならない。

【 0 0 7 4 】

[実施例 1]

一実施形態によると、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物ベースの触媒の製造および触媒を含むリチウム - 空気電池用空気極を製造することができる。

【 0 0 7 5 】

1 - 1 . ルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれる電界紡糸溶液を製造。

【 0 0 7 6 】

0 . 5 g のルテニウムクロライド (RuCl_3) と 1 . 0 g のマンガンアセテート ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.02\text{O}$) を 0 . 5 g のポリビニルピロリドン (PVP : Mw ~ 1 , 300 , 000) と共に 4 g のジメチルホルムアミド (DMF) と 1 g の蒸留水 (DI - water) の混合溶液に溶解した後、50 で 3 時間に渡って攪拌した。

【 0 0 7 7 】

1 - 2 . 電界紡糸によるルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を合成。

【 0 0 7 8 】

製造された前記電界紡糸溶液を電界紡糸技法によって 10 $\mu\text{l} / \text{min}$ の速度で注入し

、印加電圧は17.5 kVを維持し、単一ノズルチップと捕集部（電流集電体）との距離は15 cmを維持する。

【0079】

図2は、本発明の一実施形態における、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を示した図である。

【0080】

図2を参照すると、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維のイメージを提供しており、コア・シェルナノチューブまたは異種複合チューブが形成されるまでは、電界紡糸後に得られた複合繊維は同じイメージを有する。形成されたルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維は、滑らかな表面を有し、約300 nmの直径を有し、任意的に分布されていることを走査電子顕微鏡によって確認することができる。

【0081】

1-3. コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物を合成。

【0082】

前記ナノ繊維を空气中で600 で1時間に渡って高温処理し、昇温速度は1 / minを維持して、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物を製造した。

【0083】

図3は、本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物およびマンガン酸化物を示した図である。図3を参照すると、形成されたコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物の走査電子顕微鏡写真からは、合成過程を経て約250 nmの直径のチューブ内部にさらに他のナノ繊維が分離して形成されることを確認することができる。

【0084】

コア繊維 - シェル形状のナノチューブは、コアの位置にルテニウム酸化物の結晶化が先に起こることによって形成され、後にマンガン酸化物の結晶化が起こることでシェルが形成される。ここで、ルテニウム酸化物およびマンガン酸化物は、互いに異なる結晶化温度を有する2種類以上の酸化物であれば制限なく使用が可能であり、酸化熱処理後、還元熱処理を経て生成される2種類以上の金属の場合も制限なく使用が可能である。

【0085】

コア繊維 - シェル形状のナノチューブは、コアのルテニウム酸化物とシェルのマンガン酸化物との間に気孔が存在することによって明らかに区分され、気孔はコア繊維の直径と外壁の直径によって異なってもよい。

【0086】

コア繊維 - シェルナノチューブのコアナノ繊維は10 ~ 500 nmの範囲の直径を有してもよく、シェルの構成するナノチューブの直径は15 ~ 1000 nmの範囲の直径を含んでもよい。また、コア繊維 - シェル形状ナノチューブ構造のシェル外壁の厚さは1 ~ 100 nmの範囲を含んでもよい。さらに、コア繊維 - シェル形状のナノチューブのコアナノ繊維またはシェルの構成するナノチューブの直径、シェルナノチューブ外壁の厚さは、含まれた前駆体の量、高分子との割合、電界紡糸の吐出速度、印加電圧の強度、単一ノズルチップと捕集部との距離、高温処理温度、および昇温速度によって自由に調節が可能である。

【0087】

図4は、本発明の一実施形態における、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物を示した図である。

【0088】

図4を参照すると、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物の透過電子顕微鏡写真であって、(a)は透過電子顕微鏡の低倍率イ

メージ、(b)および(c)は高配率イメージであり、(d)はSAEDパターンイメージ、(e)は線形元素分析、(f)はマッピング元素分析イメージを示している。

【0089】

図4(a)のシェル部分とコア部分の面間距離を確認した結果、図4(b)に示すように、シェル部分は、マンガン酸化物(Mn_2O_3)の222面と一致することを確認することができる。また、図4(c)に示すように、コア部分は、ルテニウム酸化物の101面および110面と一致することを確認することができる。

【0090】

図4(d)に示すように、SAEDパターン分析により、ナノ繊維は、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いにそれぞれの相を維持したまま存在するということを確認することができ、図4(e)および図4(f)に示すように、線形元素分析およびマッピング(mapping)元素分析により、コアとシェルは、それぞれルテニウム酸化物とマンガン酸化物に完全に区分された形状を有していることを確認することができる。

【0091】

1-4. 触媒を含む空気極を製作。

【0092】

コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造を有するルテニウム酸化物 - コバルト酸化物触媒を90mg、導電材としてケッチェンブラックを180mg、接着剤としてPVdF 30mgを含んだN-メチル-2-ピロリドン(N-Methyl-2-pyrrolidone; NMP)溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作する。

【0093】

この後、製作されたスラリは、筆を利用して11.8πの直径に切られたニッケルメッシュ上にキャストイングして空気極を製作した。製作された空気極をAr雰囲気中に維持されたグローブボックス内でリチウム - 空気電池特性評価用Swagelok cellに組み立て、負極としては12πのリチウムを2枚、分離膜としては12.8πのWhatman社のGlass filterを1枚、気体拡散層としては12πのカーボンペーパー1枚を使用した。このように製作されたリチウム - 空気電池セルは、電気化学的特性を評価するために、上側の開口部から酸素が拡散するように製作されたフレームに連結して電気化学的特性を評価した。

【0094】

[実施例2]

二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物ベースの触媒の製造および触媒を含むリチウム - 空気電池用空気極を製造することができる。

【0095】

2-1. ルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれる電界紡糸溶液を製造。

【0096】

実施例1-1と同じように、0.5gのルテニウムクロライド($RuCl_3$)と1.0gのマンガンアセテート($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)を0.5gのポリビニルピロリドン(PVP; Mw ~ 1,300,000)と共に4gのジメチルホルムアミド(DMF)と1gの蒸留水(DI-water)の混合溶液に溶解した後、50℃で3時間に渡って攪拌した。

【0097】

2-2. 電界紡糸によるルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維を合成。

【0098】

実施例1-2と同じように、電界紡糸溶液を電界紡糸法によって10μl/minの速度で注入し、印加電圧は17.5kVに維持し、単一ノズルチップと捕集部の距離は15cmに維持する。実施例1と実施例2は、同じルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維からの熱処理後に変形が起こる形態であるため、図2が同じように適用され、図2に示すように、形成されたルテニウムおよびマンガン前駆体が含まれたナノ繊維は、滑らかな表面を有し、約300nmの直径を有し、任意的に分布されていることを

走査電子顕微鏡によって確認することができる。

【0099】

2-3. 二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を合成。

【0100】

ナノ繊維を空气中で600℃で1時間に渡って高温処理し、昇温速度は5℃/minに維持して、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を製造した。

【0101】

図5は、本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を示した図である。

【0102】

図5を参照すると、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物の走査電子顕微鏡写真であって、(a)は透過電子顕微鏡の低倍率、(b)は高配率イメージであり、(c)はSAEDパターンイメージ、(d)はマッピング元素分析イメージを示しており、合成過程によって約250nmの直径のチューブ内部にさらに他のチューブが形成されていることを確認することができる。

【0103】

二重壁形状の複合二重チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに外部チューブと内部チューブなどの位置に制約なく任意的に分布することができ、高温処理過程中にほぼ同時に形成される。

【0104】

また、図5に示すように、二重壁形状の複合二重チューブは、内部チューブと外部チューブの間に気孔が存在し、異種チューブによってはっきりと区分することができ、上述した気孔は、内部チューブと外部チューブの直径および厚さに応じて異なっており、さらに、二重壁形状の複合二重チューブ構造の内部チューブおよび外部チューブの直径および外壁の厚さは、含まれた前駆体の量、高分子との割合、電界紡糸の吐出速度、印加電圧の強度、単一ノズルチップと捕集部の距離、焼結温度、および昇温速度に応じて自由に調節が可能である。

【0105】

図5に示すように、複合二重壁形状のチューブ構造をなす内部チューブの直径は10~500nmの範囲の直径を含んでもよく、外部チューブの直径は15~1000nmの範囲の直径を含んでもよい。また、二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1~100nmの範囲を含んでもよい。

【0106】

図6は、本発明の一実施形態における、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物を示した図である。図6を参照すると、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物-マンガン酸化物の透過電子顕微鏡写真であって、図6(a)の任意の一地点で面間距離を確認した結果、マンガン酸化物(Mn_2O_3)の222面とルテニウム酸化物の110面が共存することを確認することができる。

【0107】

図6(b)および図6(c)に示すように、SAEDパターン分析により、ナノ繊維はルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いにそれぞれの相を維持したまま存在するということを確認することができ、図6(d)に示すように、線形元素分析およびマッピング元素分析により、内部チューブと外部チューブにルテニウム酸化物とマンガン酸化物として完全に混ざって分布することを確認することができる。

【0108】

2-4. 触媒を含む空気極を製作。

【0109】

実施例 1 - 4 と同じように、二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒を 90 mg、導電材としてケッチェンブラックを 180 mg、接着剤として P V d F 30 mg を含んだ N M P 溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作した。

【0110】

このように製作されたスラリは、筆を利用して 11.8π の直径に切られたニッケルメッシュ上にキャストリングして空気極を製作した。製作された空気極を Ar 雰囲気に維持されたグローブボックス内でリチウム - 空気電池特性評価用 *Swagelok cell* に組み立て、負極としては 12π のリチウムを 2 枚、分離膜としては 12.8π の *Whatman* 社の *Glass filter* を 1 枚、気体拡散層としては 12π のカーボンペーパー 1 枚を使用した。このように製作されたリチウム - 空気電池セルは、電気化学的特性を評価するために、上側の開口部から酸素が拡散するように製作されたフレームに連結して電気化学的特性を評価した。

【0111】

[比較例 1]

触媒を使用しないリチウム - 空気電池用空気極を製造。

【0112】

実施例 1 と 2 の触媒活性と比較をするために、比較例 1 では、触媒を除き、導電材としてケッチェンブラックを 270 mg、接着剤として P V d F を 30 mg 含んだ N M P 溶液と共に、十分な反応過程を経てスラリを製作した。同じように製作されたスラリは、ニッケルメッシュの上にキャストリングされて空気極として製作され、*Swagelok cell* によって組み立てた。

【0113】

[実施例 3]

コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物触媒が使用された - 空気電池用空気極を製作し、電気化学的特性を評価した。

【0114】

実施例 1、実施例 2、比較例 1 で製作されたリチウム - 空気電池は、放電と充電過程を経て電気化学的特性を評価し、走査速度は 400 mA/g に維持した。

【0115】

図 7 は、本発明の一実施形態における、初期の充電 / 放電曲線を示したグラフである。

【0116】

図 7 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の初期の充電 / 放電曲線グラフであって、初期の充電 / 放電曲線は $5,000\text{ mAh/g}$ に制限して比較した。触媒のない電極 (図 7 (3)) は、約 $3,000\text{ mAh/g}$ の放電容量、約 500 mAh/g の充電容量と極めて高い O R R (放電過程) および O E R (充電過程) 過電圧を示した反面、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ (図 7 (1)) と二重壁形状の複合二重チューブ (図 7 (2)) は、 $5,000\text{ mAh/g}$ の充電および放電容量を比較的低い過電圧によって達成した。特に、二重壁形状の複合二重チューブは、 0.27 V の O R R 過電圧、 0.85 V の O E R 過電圧などと極めて低い過電圧を維持したが、これはコア繊維 - シェル形状のナノチューブに比べてそれぞれ 0.09 V 、 0.42 V 低い数値である。

【0117】

図 8 は、本発明の一実施形態における、寿命特性を示したグラフである。

【0118】

図 8 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の寿命特性グラフを示している。

【0119】

ここで、寿命特性を容量制限 $1,000\text{ mAh/g}$ に維持して評価した。触媒のない電

極（図 8（3））は、20 サイクルを超えてから急激に容量低下が起こることが確認された反面、実施例 1 と実施例 2 で製作されたコア繊維 - シェル形状のナノチューブ（図 8（1））と二重壁形状の複合二重チューブ（図 8（2））は、100 サイクル以上と著しく向上した寿命特性を示した。

【0120】

図 9 は、本発明の一実施形態における、リチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化を示したグラフである。

【0121】

図 9 を参照すると、実施例 3 の触媒を活用したリチウム - 空気電池空気極および比較例 1 の触媒を含まないリチウム - 空気電池空気極の時間別の電圧変化曲線グラフである。

【0122】

ここで、触媒のない空気極の場合、20 サイクルを超えてから迅速に O R R および O E R 過電圧が増加する様子を示した反面（図 9（3））、実施例 1 と実施例 2 で製作されたコア繊維 - シェル形状のナノチューブ（図 9（1））と二重壁形状の複合二重チューブ（図 9（2））は、安定的な過電圧特性を示し、特に、二重壁形状の複合二重チューブの場合には、100 サイクルまで O R R および O E R 過電圧が特別な増加もなく進むことが確認された。これは、本発明によって開発された触媒がリチウム - 空気電池用空気極として著しく向上した充電 / 放電効率を示し、これに伴って寿命特性も極めて優れた空気極を提供するということが確認された。

【0123】

以上のように、本発明は、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の複合チューブ構造を含むリチウム - 空気電池用触媒およびその製造方法に関する。

【0124】

本発明における、コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物の製造方法は、ルテニウムクロライドとマンガンアセテートがポリビニルピロリドン（PVP）と共にジメチルホルムアミド（DMF）および蒸留水（DI-water）が混合した溶媒に溶かし、高電圧がかかっている単一ノズルから電界紡糸をしてナノ繊維を得た後、複合ナノ繊維をそれぞれ異なる昇温速度で高温処理する。

【0125】

本発明によると、異種の溶媒が互いに異なる沸点によって高分子と金属前駆体の間の相分離を誘導してチューブ構造を促進し、低い昇温速度（1 / min）の場合には、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに異なる結晶化温度によって十分な相分離が起こるようになり、コア繊維がルテニウム酸化物であってシェルがマンガン酸化物であるコア繊維 - シェルナノチューブ構造が形成される。この反面、高い昇温速度（5 / min）の場合には、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が相分離を起こすための十分な時間が提供されないため、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が内部および外部のチューブに互いに均一に分布されている二重壁形状の複合二重チューブ構造を形成する。製造方法によって製作されたコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造あるいは二重壁形状の複合二重チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物をリチウム - 空気電池用空気極触媒として活用することにより、優れた性能を実現することができる。

【0126】

以上、本発明の内容の特定の部分について詳しく記述したが、当業界において通常の知識を有する者であれば、このような具体的な技術は好ましい実施例に過ぎず、これによって本発明の範囲が制限されてはならないことは明白であろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付された請求項とその等価物によって定義されなければならない。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒であって、

コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちの少なくとも 1 つの多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体

を含み、

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体で、空気極が形成されることを特徴とする、

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 2】

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、ルテニウム酸化物は RuO_2 であることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 3】

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体において、マンガン酸化物は、 Mn_2O_3 および MnO_2 のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 4】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、

コアはナノ繊維構造であってルテニウム酸化物が位置し、シェルはチューブ形状の殻構造であってマンガン酸化物が位置し、コア繊維とシェルの間には気孔が存在することで、前記コアと前記シェルが互いに分離している前記ナノチューブ構造であることを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 5】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、

コア繊維とシェルの間の気孔が不均一に分布することで、前記コア繊維と前記シェルが局部的に混合している場合を含むことを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 6】

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造において、

コアナノ繊維は $10 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲の直径を有し、シェルの構成するナノチューブの直径は $15 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の直径を有することを特徴とする、

請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 7】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

相分離が起こらないためコア繊維とシェルに区分されず、内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブと外部チューブは、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物が互いに混合して均一に複合化されていること

を特徴とする、請求項 1 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成さ

れた１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 ８】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

内壁と外壁の間に気孔が存在してそれぞれのチューブが互いに 5 ～ 500 nm の間隔を置いて前記気孔によって分離するか、前記内壁と外壁の間が局部的に分離していない構造であること

を特徴とする、請求項 １ に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 ９】

前記二重壁形状の複合二重チューブ構造は、

内部チューブと外部チューブで構成された前記二重壁形状を有し、前記内部チューブの直径は 10 ～ 500 nm の範囲の直径を含み、前記外部チューブの直径は 15 ～ 1000 nm の範囲の直径を含むこと

を特徴とする、請求項 １ に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 １０】

前記コア繊維 - シェル形状ナノチューブ構造のシェル外壁の厚さおよび前記二重壁形状の複合二重チューブ構造の外壁と内壁の厚さは、1 ～ 100 nm の範囲を含むこと

を特徴とする、請求項 １ に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒。

【請求項 １１】

ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法であって、

高分子が溶けている溶媒の中にルテニウム前駆体とマンガン前駆体を溶かして電界紡糸溶液を製造するステップ、

前記電界紡糸溶液を、電界紡糸法を利用して、ルテニウム前駆体およびマンガン前駆体が含まれる高分子複合ナノ繊維を合成するステップ、

前記高分子複合ナノ繊維を高温処理して前記多結晶チューブ構造を有するルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップ、および

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を利用してスラリを形成し、キャストイングして空気極を形成してリチウム - 空気電池用触媒を形成するステップ

を含む、ルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 １２】

前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップは、

高温処理時に、低い昇温速度による熱処理過程を経たコア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および高い昇温速度による熱処理過程を経た二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも１つが選択され、前記多結晶チューブ構造を有する前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を形成するステップであること

を特徴とする、請求項 １１ に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された１次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 １３】

前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、

前記コア繊維 - シェル形状のナノチューブ構造および前記二重壁形状の複合二重チューブ構造のうちから少なくとも１つが選択され、前記ルテニウム酸化物 - マンガン酸化物複合体を、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブのうちの少なくとも１つを含む導電材およびポリビニリデンフルオライド (polyvinylidene fluoride: PVDF)、スチレン - ブタジエンゴム (Styrene-butadiene rubber: SBR) / カルボキシメチルセルロース (carboxymethyl cellulose: CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE)

rafluoroethylene: PTFE) のうちの少なくとも 1 つを含む接着剤と混合し、電流集電体上にコーティングして前記空気極を形成するステップ、および

前記空気極とリチウム負極、電解質、分離膜、気体拡散層を含む前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップ

を含む、請求項 12 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 14】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、

前記ルテニウム前駆体とマンガン前駆体の相対重量比が 50 : 50 ~ 10 : 90 の範囲から選択されること

を特徴とする、請求項 11 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 15】

前記電界紡糸溶液を製造するステップは、

ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、トルエン、テトラヒドロフラン、蒸留水、またはエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、アルコール系溶媒で構成された群において沸点が 20 以上の差をもつ異種の溶媒が、高い沸点の溶媒と低い沸点の溶媒重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲から選択されて使用されることを特徴とする、

請求項 11 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 16】

前記低い昇温速度は 0.1 ~ 3 / min の範囲を含み、前記高い昇温速度は 3 ~ 10 / min の範囲を含むことを特徴とする、

請求項 12 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【請求項 17】

前記リチウム - 空気電池用触媒を形成するステップは、

前記リチウム - 空気電池用触媒が 1 ~ 50 % 重量、前記導電材が 50 ~ 90 % 重量、前記接着剤が 1 ~ 10 % 重量で含まれること

を特徴とする、請求項 13 に記載のルテニウム酸化物とマンガン酸化物の複合体で構成された 1 次元の多結晶チューブ構造を有するリチウム - 空気電池用触媒製造方法。

【 国際調査報告 】

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 (KIP0 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 "G" 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

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2016/007188
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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 루테튬산화물, 망간산화물, 복합체, 다결정 튜브 구조, 리튬-공기전지용 촉매, 코어-셸 접합, 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 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 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

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/007188

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

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J	35/02		C
B 0 1 J 23/656 (2006.01)	B 0 1 J	37/08		
C 0 1 G 55/00 (2006.01)	B 0 1 J	23/656		M
	C 0 1 G	55/00		

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AB03 AC06 AD04 AD06
 4G169 AA02 AA08 AA09 BA08C BA22C BB06A BB06B BC62A BC62B BC70A
 BC70B BE02C BE34C CC32 DA05 EA03X EA03Y EA06 EB15X EB17X
 EB17Y EB19 EC22X EE01 EE06 FA01 FB04 FB23 FB29 FB66
 FC02 FC05 FC08 FC10
 5H018 AA10 AS03 BB00 BB01 BB12 DD05 DD10 EE12 EE13 EE17
 HH01 HH03 HH04 HH05 HH08
 5H032 AA02 AS02 AS12 CC11 EE01 EE02 EE15 HH01 HH04 HH06