(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월02일
(11) 등록번호 10-1934640
(24) 등록일자 2018년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0083513
(22) 출원일자 2017년06월30일
심사청구일자 2017년06월30일
(56) 선행기술조사문헌
Y.Sun등. Applied catalysis A. 2010.10.19., 390, pp.201~209
Laura pastor-perez등. Catalysts. 2015.05.06., 5, pp.298~309
JP2008007390 A
JP4928273 B2

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 277, 104동 502호(창원 감계 아내에코프리미엄)
이규환
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 219, 112동 1006호(반림동, 현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김대영

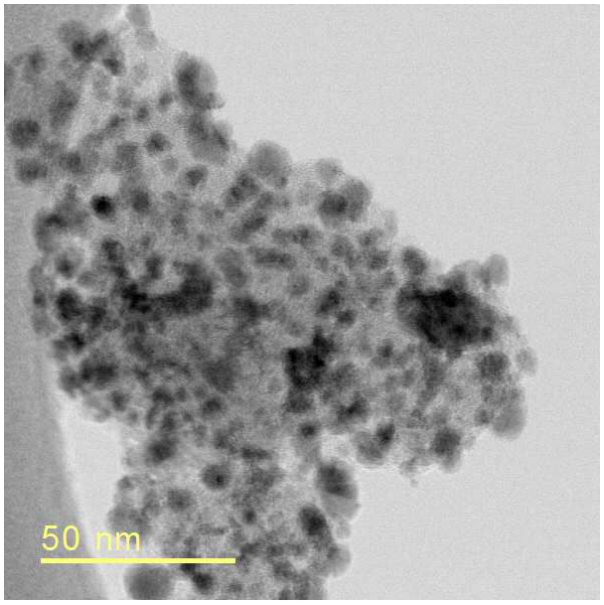
(54) 발명의 명칭 **복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법 및 복합금속산화물입자-금속입자 복합체**

(57) 요 약

본 명세서는, 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 준비하는 단계; 염기성 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계; 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계; 상기 제1 중간

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도15a



생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법,

탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 및

상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 환원전극촉매에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/78 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/03 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
Y02E 60/366 (2013.01)

(72) 발명자
장명제
충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1, 101동 102호(봉명동, 삼정아파트)
임동찬
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259, 309동 1701호(감계 힐스테이트 3차아파트)
박유세
부산광역시 사상구 대동로64번길 25, 102동 909호 (학장동, 금강아파트)
최우성
부산광역시 금정구 금정로237번길 16, 804호(구서동, 구서건흥아파트)
홍기현
경기도 부천시 경인로412번길 21, C동 201호(소사본동, 삼두아파트)
이주열
경상남도 김해시 장유로288번길 15, 104동 1102호 (무계동, 장유더샵아파트)
임재홍
경상남도 창원시 의창구 북면 동전로 86, 108동 201호(창원 감계 힐스테이트 1차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20143010031770
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 연료 독립형 3kW급 연료전지 백업전원 개발 및 실증(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 현대제철(주)
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 준비하는 단계;

염기성 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;

상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계;

진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계;

상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및

상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하고,

상기 La 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여 10중량부 이상 100중량부 이하이고,

상기 Ce 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여 5중량부 이상 95 중량부 이하이고,

상기 Ni 전구체의 함량은 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 50중량부 이상 350중량부 이하인,

복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 La 전구체는 La의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물이고,

상기 Ce 전구체는 Ce의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물이며,

상기 Ni 전구체는 Ni의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물인 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 제1 중간 생성물을 얻는 단계에서의 열처리는 100℃ 이상 500℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계에서의 열처리는 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 따른 제조방법으로 제조되고,

탄소 함유 지지체;

La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및

Ni 함유 금속입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 상에 구비되고,

상기 Ni 함유 금속입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 또는 상기 복합금속산화물입자의 표면 상에 구비되는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자의 함량은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 30중량% 이하인 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 11

제8 항에 있어서,

상기 Ni 함유 금속입자의 함량은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 5중량% 이상 50중량% 이하인 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 12

제8 항에 있어서,

상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 1nm 이상 20nm 이하인 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 13

제8 항에 있어서,

상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 XRD 분석 결과, 76.43° 의 2Θ 값에서 (220) 결정면의 피크를 가지는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체.

청구항 14

제8 항 내지 제13 항 중 어느 한 항의 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 환원전극촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법 및 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 기반 에너지 발생/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.

[0003] 물 전기 분해는 가장 간단하면서도 신뢰성이 높고, 대량 생산이 용이하며, 고순도의 수소를 얻을 수 있다. 고순

도의 수소는 연료전지기기 작동 시 내구성을 증가시키고, 환경 오염 물질을 발생시키지 않는다. 다만, 물 전기 분해에 의한 수소 생산의 경우 전력을 소모하기 때문에, 실용화되기 어려운 단점을 가지고 있다.

[0004] 그러므로, 물 전기 분해 기술의 경제성 확보를 위하여 수소 생산의 효율성을 높이는 시스템의 개발과 수소 발생에 활성이 높은 전극 촉매 제조기술의 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허 2002-289266 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법 및 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시상태는, 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 준비하는 단계; 염기성 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계; 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계; 상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자; 를 포함하는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 실시상태는, 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시상태는, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 환원전극촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법은 간단한 공정을 통하여 높은 촉매 활성을 가지는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 높은 비표면적을 갖는 탄소 함유 지지체를 기반으로 형성되므로, 우수한 촉매 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 수소발생반응(HER)의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 참고예 1, 참고예 2 및 실시예 1의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 2a 및 도 2b는 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 4a 및 도 4b는 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 5a 및 도 5b는 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 6a, 도 6b 및 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 선형주사전위법(LSV)에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

도 8는 참고예 1, 참고예 2 및 실시예 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1, 실시예 10 및 비교예 1의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 14a 및 도 14b는 비교예 1의 투과전자현미경(TEM) 화상을 나타낸 것이다.

도 15a 및 도 15b는 실시예 1의 투과전자현미경(TEM) 화상을 나타낸 것이다.

도 16은 실시예 1의 에너지분산형 분광법(EDS)에 따른 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0014] 본 명세서에서 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.

[0015] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 실시상태는, 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 준비하는 단계; 염기성 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계; 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계; 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계; 상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계; 및 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함하고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자; 를 포함하는 것인 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 이하에서는 상기 제조방법의 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0021] **제1 전구체 용액을 준비하는 단계**

[0022] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은, 탄소 함유 지지체, 수계 용매, La 전구체 및 Ce 전구체를 포함하는 제1 전구체 용액을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 함유 지지체는 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 활성탄, 탄소나노튜브, 금속 탄화물(Carbide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 탄소 함유 지지체는 높은 비표면적을 가지므로, 다양한 종류의 입자가 상기 탄소 함유 지지체 상에 구비될 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 함유 지지체는 금속 산화물(Oxide), 금속 질화물(Nitride) 및 금속 붕소화물(Boride)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수계 용매는 물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 수계 용매는 물 또는 물과 탄소수 1 내지 6의 알코올의 혼합물일 수 있고, 더욱 구체적으로 탈이온수(Deionized Water)일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제조방법은 환경오염의 위험성이 큰 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 사용하여 환경오염이 거의 없는 장점이 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여, 10중량부 이상 100중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 10중량부 이상 60중량부 이하, 20중량부 이상 100중량부 이하, 또는 20중량부 이상 60중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 30중량부 이상 60중량부 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 40중량부 이상 55중량부 이하일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ce 전구체의 함량은 상기 탄소 함유 지지체 100중량부에 대하여 5중량부 이상 95중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 5중량부 이상 60중량부 이하, 20중량부 이상 95중량부 이하, 또는 20중량부 이상 60중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 30중량부 이상 60중량부 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 40중량부 이상 55중량부 이하일 수 있다.

[0029] 상기 La 전구체 및 Ce전구체의 함량 범위에서 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 수소발생반응의 촉매로 사용될 경우, 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0030] 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 상기 복합금속산화물입자는 수소발생반응의 조촉매로, 상기 금속입자는 주촉매로 작용할 수 있고, 상기 복합금속산화물입자는 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내에서 상기 금속입자의 크기를 감소시킬 수 있으며, 상기 금속입자의 크기가 감소함에 따라 주촉매인 상기 금속입자의 표면적이 증가할 수 있고, 상기 금속입자의 표면적이 증가함에 따라 상기 수소발생반응의 효율이 최대화될 수 있다.

[0031] 그러므로, 상기 복합체 제조과정에서 La 전구체 및 Ce 전구체 함량을 상기 범위로 조절하여야, 금속입자의 크기를 최소화할 수 있고, 이에 따라 금속입자의 표면적이 증가하게 되며, 이에 따라 복합체의 촉매 효율을 최대화할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체는 La의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ce 전구체는 Ce의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 할로겐화물은 염화물(Chloride), 브롬화물(Bromide) 또는 요오드화물(Iodide)일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 각각 La의 금속염 및 Ce의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 각각 La의 금속염 및 Ce의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨가된 것일 수 있다. 또한, 상기 La 전구체 및 상기 Ce 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 상기 La 전구체는 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $LaCl_3$, $LaBr_3$, LaI_3, $La(OH)_3$, $La_2(SO_4)_3$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 또는 $LaBr_3 \cdot H_2O$ 일 수 있고, 상기 Ce 전구체는 $Ce(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $CeCl_3$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $CeBr_3$, $CeBr_3 \cdot 7H_2O$, CeI_3, $Ce(OH)_4$ 또는 $Ce(SO_4)_2$ 일 수 있으나, 상기 종류에 제한되는 것은 아니다.

[0038] **침전 입자를 얻는 단계**

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 염기성 분위기에서 상기 제1 전구체 용액을 공침하여 침전 입자를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 공침시 염기성 환경을 조성하여, 침전되는 La 수산화물과 Ce 수산화물의 양을 조절할 수 있으며, 나아가 침전된 La 및 Ce 입자의 열처리 온도를 조절하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 조성을 조절할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 염기성 분위기를 조성하기 위하여, 상기 전구체 용액에 염기 용액을 첨가할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기 용액은 암모니아수와 같은 NH_4^+를 포함하는 염기 용액일 수 있다. 또한, 상기 염기 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($Ba(OH)_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 또는 수산화리튬(LiOH)이 적용될 수 있다.

[0042] 상기 공침을 통한 침전 입자의 형성을 통하여, La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 복합금속산화물입자를 제조할 수 있다.

[0043] 상기 공침은 단순한 합성 공정으로서, 저렴하게 대량생산을 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 공침법을 이용한 상기 제조방법은 상용화에 큰 장점을 가지고 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 형성하는 단계는 상기 제1 전구체 용액을 3시간 이상 5시간 이하의 시간동안 혼합하여 수행될 수 있다. 상기 범위의 시간에서 혼합하여, 탄소 함유 지지체, La 전구체 및 Ce 전구체가 상기 수계 용매에 균일하게 용해될 수 있다. 혼합 시간이 3시간 미만일 경우, 용액 내의 용질이 균일하게 혼합되지 못할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 침전 입자를 형성하는 단계는 상기 침전된 입자를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 침전된 입자를 세척함으로써, 침전 과정에서 생긴 불순물을 제거할 수 있다.

[0047] **침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계**

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자의 제조방법은 상기 침전 입자를 진공 동결 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -60 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -65 ℃ 이하 또는 3 mTorr 이하의 압력 및 -75 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0050] 상기 진공 동결 건조를 통하여, 상기 침전 입자 간의 뭉침 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 높은 표면적을 가지는 복합금속산화물입자를 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.

[0052] **제1 중간 생성물을 얻는 단계**

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자를 열처리하여 제1 중간 생성물을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물을 얻는 단계에서의 열처리는 진공 동결 건조 후의 상기 침전 입자의 산화를 유도할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물을 얻는 단계에서의 열처리는 100℃ 이상 500℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 구체적으로, 150℃ 이상 500℃ 이하, 100℃ 이상 450℃ 이하, 또는 150℃ 이상 450℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 200℃ 이상 450℃ 이하, 150℃ 이상 400℃ 이하, 또는 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0056] 상기 범위에서 열처리가 수행될 경우, 상기 탄소 함유 지지체 상에 충분한 양의 상기 복합금속산화물입자가 함침될 수 있고, La 산화물, Ce 산화물, La-Ce 복합 산화물 및 공기에 포함되는 산소와 상기 탄소 함유 지지체 내의 탄소의 반응에 의한 이산화탄소(CO_2) 발생을 방지할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 중간 생성물은 La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자가 상기 탄소 함유 지지체의 표면상에 구비된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자는 La 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 복합금속산화물입자는 La 산화물 및 Ce 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 복합금속산화물입자는 Ce 산화물 및 La-Ce 산화물이 혼재된 것일 수 있다. 또한, 상기 복합금속산화물입자는 La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물이 혼재된 것일 수 있다.

[0058] 상기 La-Ce 복합 산화물은 La 및 Ce의 산화물을 의미하며, 구체적으로 La, Ce 및 O가 화학적으로 결합한 물질을 의미한다.

[0060] **제2 전구체 용액을 준비하는 단계**

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제1 중간 생성물, 수계 용매 및 Ni 전구체를 포함하는 제2 전구체 용액을 준비하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수계 용매는 상기 제1 전구체 용액을 준비하는 단계에서 설명한 수계 용

매와 같다.

[0063] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 전구체는 Ni의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물일 수 있다.

[0064] 상기 할로겐화물은 상기 언급한 바와 같은 종류의 할로겐화물 일 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 전구체의 함량은 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 50중량부 이상 350중량부 이하일 수 있고, 구체적으로 120중량부 이상 350중량부 이하, 50중량부 이상 300중량부 이하 또는 120중량부 이상 300중량부 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 210중량부 이상 300중량부 이하, 120중량부 이상 250중량부 이하, 또는 210중량부 이상 250중량부 이하일 수 있다.

[0066] 상기 Ni 전구체의 함량 범위에서 수소발생반응의 반응효율을 최대화할 수 있다. 구체적으로 상기 Ni 전구체 함량 범위에서 표면적을 최대로 할 수 있는 Ni 함유 금속입자의 크기 범위를 얻을 수 있다.

[0067] 상기 Ni 전구체는 Ni의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 Ni 전구체는 Ni의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨가된 것일 수 있다. 나아가, 상기 Ni 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0068] 구체적으로, 상기 Ni 전구체는 $Ni(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2$, $NiCl_2$ 및 이들의 수화물, $NiBr_2$, $NiBr_2$ 및 이들의 수화물, NiI_2, NiI_2 및 이들의 수화물, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ 및 이들의 수화물, $NiSO_4$ 또는 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 일 수 있으나, 그 종류가 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본 명세서에서, 수화물은 물(H_2O)이 다른 화합물에 결합되어 있는 화합물을 의미할 수 있다.

[0071] **제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계**

[0072] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제2 전구체 용액을 건조하여 제2 중간 생성물을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시상태에 따른 상기 제2 중간 생성물을 얻는 단계는 열풍 건조 또는 오븐 건조를 통하여 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 중간 생성물을 얻는 단계는 상기 제2 전구체 용액의 오븐 건조를 통하여 수행되는 것일 수 있다.

[0074] 상기 제2 전구체 용액을 건조함으로써 상기 Ni 전구체간의 응집을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 작은 크기의 상기 Ni 함유 금속입자를 얻을 수 있다.

[0076] **복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계**

[0077] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법은 상기 제2 중간 생성물을 열처리하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리를 통하여, 상기 건조 후의 상기 제2 중간 생성물에 포함된 Ni 전구체를 환원시킴으로써, 상기 제1 중간 생성물의 표면상에 Ni 함유 금속입자를 구비하는 것일 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 얻는 단계에서의 열처리는 200℃ 이상 400℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 구체적으로, 200℃ 이상 350℃ 이하, 250℃ 이상 400℃ 이하, 또는 250℃ 이상 350℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로, 250℃ 이상 325℃ 이하, 275℃ 이상 350℃ 이하, 또는 275℃ 이상 325℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0080] 상기 온도 범위에서 제2 중간 생성물을 열처리하는 경우, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 이용한 수소발생반응의 효율을 증가시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 온도 범위에서 열처리하여야, 상기 제2 중간 생성물의 환원이 충분히 일어날 수 있고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 상기 금속입자의 크기를 최소화할 수 있으며, 이에 따라 상기 금속입자의 표면적을 최대로 할 수 있고, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 이용한 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 환원전극촉매로 사용될 수 있다.

구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 물 분해 장치의 환원전극촉매, 음극촉매 또는 수소발생전극촉매로 사용될 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명의 다른 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대해서 설명한다.

[0086] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공한다.

[0087] 본 발명의 다른 실시상태는, 탄소 함유 지지체; La 산화물, Ce 산화물 및 La-Ce 복합 산화물 중 2종 이상이 혼재된 복합금속산화물입자; 및 Ni 함유 금속입자;를 포함하는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공한다.

[0088] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 상에 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자는 상기 탄소 함유 지지체의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 탄소 함유 지지체의 표면 또는 상기 복합금속산화물입자의 표면 상에 구비될 수 있다. 구체적으로, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 탄소 함유 지지체의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다. 또한, 상기 Ni 함유 금속입자는 상기 복합금속산화물입자내의 기공 및/또는 기공 외 표면 상에 구비될 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 X선 회절(XRD) 분석 결과, 76.43° 의 2Θ 회절각 값에서 (220) 결정면의 피크를 가질 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자의 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 30중량% 이하일 수 있고, 구체적으로, 5중량% 이상 30중량% 이하, 1중량% 이상 25중량% 이하, 또는 5중량% 이상 25중량% 이하일 수 있다.

[0092] 상기 복합금속산화물입자의 함량 범위에서, 수소발생반응의 효율을 높일 수 있다. 구체적으로, 상기 함량 범위에서, 상기 복합금속산화물입자가 수소발생반응의 조촉매 역할을 충분히 수행함으로써, 적절한 양의 상기 Ni 함유 금속입자가 상기 탄소 함유 지지체에 충분히 담지될 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자의 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 5중량% 이상 50중량% 이하일 수 있고. 구체적으로 10중량% 이상 50중량% 이하, 5중량% 이상 40중량% 이하, 또는 10중량% 이상 40중량% 이하일 수 있다.

[0094] 상기 Ni 함유 금속입자의 함량 범위에서, 수소발생반응의 효율을 높일 수 있다. 구체적으로, 상기 Ni 함유 금속입자의 함량 범위에서 충분한 양의 상기 Ni 함유 금속입자가 상기 탄소 함유 지지체 상에 적절한 크기로 담지될 수 있고, 수소발생반응의 주촉매 역할을 수행하는 상기 Ni 함유 금속입자의 표면적이 최대화될 수 있으므로, 수소발생반응의 효율이 최대화 될 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자 및 상기 Ni 함유 금속입자의 함량은, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 TEM-EDS(Transmission Electromicroscope-Energy Dispersive Specroscope) 분석을 통하여 측정된 것일 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체가 환원전극 촉매로 사용될 경우 환원 전극에서의 환원 반응을 촉진시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 물 분해 장치의 환원전극 촉매로 사용될 경우, 상기 물 분해 장치의 환원전극에서 일어나는 수소발생반응의 효율을 증가시킬 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 1nm 이상 20nm 이하일 수 있고, 구체적으로 1nm 이상 15nm 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 1nm 이상 10nm 이하일 수 있고, 보다 더 구체적으로 1nm 이상 5nm 이하일 수 있다. 상기 범위 내에서, 상기 Ni 함유 금속입자의 표면적이 최대화되어, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 수소발생반응의 효율을 최대화할 수 있다.

[0098] 본 명세서에서, 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이를 의미할 수 있다. 또한 상기 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이의 평균 길이를 의미할 수 있다.

[0099] 본 명세서에서, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 상기 복합금속산화물-금속입자 복합체의 X선 회절 분석을 통하여 측정된 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 평균 길이를 의미할 수 있다. 또한, 상기 Ni 함유 금속입자의 입자 크기는 상기 복합금속산화물-금속입자 복합체의 투과전자현미경 화상을 분석하여 측정된 입자의 일측

말단에서 타측 말단까지의 평균 길이를 의미할 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 탄소 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 50중량% 이상 65중량%일 수 있고, 또한 75원자% 이상 85원자% 이하일 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 산소 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 5중량% 이상 15중량% 이하일 수 있고, 또한 5원자% 이상 15원자% 이하일 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 Ni 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 15중량% 이상 30중량% 이하일 수 있고, 또한 1원자% 이상 10원자% 이하일 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 La 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있고, 또한 0.1원자% 이상 1원자% 이하일 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 표면의 Ce 함량은 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체에 대하여 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있고, 또한 0.1원자% 이상 1원자% 이하일 수 있다.

[0105] 본 명세서에서 원자%는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 전체에 대한 해당 원소의 원자수의 백분율을 의미할 수 있다.

[0106] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체의 제조방법에 따라 제조된 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 환원전극촉매를 제공한다.

[0107] 본 발명의 또 다른 실시상태는, 상기 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 포함하는 환원전극촉매를 제공한다.

[0108] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원전극촉매는 물 분해 장치의 환원전극에 사용될 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원전극촉매는 물 분해 장치의 수소발생전극에 사용될 수 있다.

[0111] 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.

[0113] **<제조예>**

[0114] **실시예 1**

[0115] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 53.1중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 50.5중량부를 탈이온수(Deionized Water)에 첨가하고 완전히 분산 시킨 후, NH_3 용액(암모니아수 28%)을 실린지 펌프를 이용하여 0.5ml/min의 속도로 첨가하여 pH 9를 유지한 제1 전구체 용액을 준비하였다.

[0116] 상기 제1 전구체 용액을 공침법을 이용하여 침전 입자를 형성하였다.

[0117] 상기와 같이 제조된 침전 입자를 세척한 후, 일신바이오의 FD8508을 이용하여 -65 ℃의 온도 및 5 mTorr의 압력으로 24시간 동안 진공 동결 건조를 한 후, 300℃의 온도에서 열처리를 수행하여 제1 중간 생성물을 제조하였다.

[0118] 상기와 같이 제조된 제1 중간 생성물을 무수에탄올(순도99.99%)에 분산시킨 후, 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 212.2중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하고, 초음파세척기를 이용하여 완전히 분산시켜 제2 전구체 용액을 준비하였다.

[0119] 상기 제2 전구체 용액을 오븐에서 건조하여 제2 중간 생성물을 제조하고, 상기 제2 중간 생성물을 300℃의 온도에서 열처리를 수행하여 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0121] **실시예 2**

[0122] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 22.2중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 21중량부를 첨가하여 제1 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0124] **실시예 3**

[0125] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 10.2중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 9.7중량부를 첨가하여 제1 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0127] **실시예 4**

[0128] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 123.8중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0130] **실시예 5**

[0131] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 99.7중량부 및 순도 99.99% 의 $Ce(NO_2)$ 94.6중량부를 첨가하여 제1 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0133] **실시예 6**

[0134] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 55중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0136] **실시예 7**

[0137] 상기 제1 중간 생성물 100중량부에 대하여 $Ni(NO_3)$ 330.2중량부를 상기 분산된 용액에 첨가하여 제2 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0139] **실시예 8**

[0140] 제1 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 100℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0142] **실시예 9**

[0143] 제1 중간 생성물 제조 단계의 열처리 온도를 500℃으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0145] **실시예 10**

[0146] 제2 중간 생성물을 200℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0148] **실시예 11**

[0149] 제2 중간 생성물을 400℃의 온도에서 열처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0151] **비교예 1**

[0152] 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체(Acta 4030)를 준비하였다.

[0154] **참고예 1**

[0155] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, $Ce(NO_2)$ 101중량부를 첨가하여 제1 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0157] **참고예 2**

[0158] 카본 블랙(Vulcan, XC72) 100중량부에 대하여, 순도 99.99%의 $La(NO_2)$ 106.3중량부를 첨가하여 제1 전구체 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제조하였다.

[0160] **<실험예>**

[0161] **선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry)**

[0162] 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 선형주사전위법(LSV)를 이용하였다.

[0163] 기준 전극으로 Ag/AgCl (KCl 1M)을 사용하고, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하며, 작용 전극으로 상기 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2를 rotating disk에 0.333g/cm^2로 적재된 것을 사용하였다. 그리고, 전해액은 KOH 1M을 사용하였으며, 윈아테크의 ZIVE SP5 장비(potentiotat/galvanostat/impedance analyzer)를 이용하여 상온에서 주사 속도 5 mV/s으로 20 사이클 동안 측정하였다.

[0165] **X선 회절(XRD)분석**

[0166] 실시예 1 내지 실시예 11, 비교예 1 및 참고예 1 내지 참고예 2의 정성적 특성을 평가하기 위하여 X선 회절(X-ray Diffraction; XRD)을 이용하였다.

[0167] XRD 분석의 조건은 하기와 같다.

[0168] - D/Max-2500VL/PC, Rigaku社

[0169] - Cu-Kα선(0.15406nm)

[0170] - 광원은 40kV의 전압 및 300mA의 전류

[0171] - 스캔 속도: 0.1°/min

[0173] **투과전자현미경(TEM)을 이용한 형상 촬영**

[0174] 실시예 1 및 비교예 1의 구조적 특성을 평가하기 위하여 투과전자현미경(JEM 2100F, JEOL社)을 이용하여 상기 실시예 1 및 비교예 1의 형상을 촬영하였다.

[0176] **안정성 평가**

[0177] 실시예 1 및 비교예 1을 상기와 동일한 LSV를 통하여, 일정 전류 테스트로서, 10mA/cm^2의 일정 전류를 24시간, 20mA/cm^2의 일정 전류를 12시간, 40mA/cm^2의 일정전류를 12시간동안 순차적으로 가하여 시간에 따른 전압(vs. RHE)의 변화를 측정하였다.

[0178]

[0179] **에너지분산형 분광법(Energy-Dispersive Spectroscopy)**

[0180] 실시예 1의 표면 상의 성분 분포를 확인하기 위하여 Thermo Scientific 社의 Multilab-2000을 이용하여 표면을 구성하는 성분을 측정하였다.

[0182] **<평가>**

[0183] **선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry)**

[0184] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 참고예 1 및 참고예 2의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 1에 나타내었다. 도 1에 따르면, 복합금속산화물 입자를 하나 이상 포함하는 복합금속산화물 입자-금속입자 복합체는 인접한 범위의 전위를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0186] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 5의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 2a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 2b에 나타내었다.

[0187] 도 2a 및 도 2b에 따르면, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 복합금속산화물입자의 함량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 전압의 범위는 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.199 V 이상 -0.147 V 이하이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.401 V 이상 -0.337 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0188] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자의 함량을 포함하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0190] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 3a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 3b에 나타내었다.

[0191] 도 3a 및 도 3b에 따르면, 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 내의 Ni 함유 금속입자의 함량이 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 전압의 범위는 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.170 V 이상 -0.157 V 이하이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.360 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0192] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 Ni 함유 금속입자의 함량을 포함하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0194] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 4a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 4b에 나타내었다.

[0195] 도 4a 및 도 4b에 따르면, 산화 열처리 온도가 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1 및 실시예 8의 전압은 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.170 V 이상 -0.156 V 이하 이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.350 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0196] 또한, 실시예 9의 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.256 V 이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.574 V 임을 확인할 수 있었다.

[0197] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 산화 열처리 온도 범위에서 열처리하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0199] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 5a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 5b에 나타내었다.

[0200] 도 5a 및 도 5b에 따르면, 환원 열처리 온도가 본 발명의 일 실시상태에 따른 범위 내에 포함되는 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 전압은 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.190 V 이상 -0.156 V 이하이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.390 V 이상 -0.335 V 이하임을 확인할 수 있었다.

[0201] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 환원 열처리 온도 범위에서 열처리하여야 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0203] -10mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 실시예 1 및 비교예 1의 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 6a에, -100mA/cm^2의 전류 밀도에서 측정한 가역 수소 전극 기준의 전압을 도 6b에 나타내었다.

[0204] 도 6a 및 도 6b에 따르면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 실시예 1의 전압은 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.156 V 이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.335 V임을 확인할 수 있었다.

[0205] 반면에, 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체인 비교예 1의 -10mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.234 V이고, -100mA/cm^2의 전류 밀도의 경우 -0.454 V 임을 확인할 수 있었다.

[0206] 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따르면 시판되는 것 보다 낮은 저항을 가져 전기 전도도가 높은 복합금

속산화물입자-금속입자 복합체를 제공할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0208] **X선 회절(XRD)분석**

[0209] 실시예 1, 참고예 1 및 참고예 2의 XRD 분석 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 따르면, 카본 블랙, Ce 산화물, La 산화물 및 Ni에 해당하는 회절각에서 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 카본 블랙, Ce 산화물, La 산화물 및 Ni를 모두 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[0210] 실시예 1, 실시예 9 및 비교예 1의 XRD 분석 결과를 도 9에 나타내었다.

[0211] 실시예 1 내지 3 및 실시예 5의 XRD 분석 결과를 도 10에 나타내었다.

[0212] 실시예 1, 실시예 4, 실시예 6 및 실시예 7의 XRD 분석 결과를 도 11에 나타내었다.

[0213] 실시예 1, 실시예 8 및 실시예 9의 XRD 분석 결과를 도 12에 나타내었다.

[0214] 실시예 1, 실시예 10 및 실시예 11의 XRD 분석 결과를 도 13에 나타내었다.

[0215] 도 9 내지 도 13에 따르면, Ni은 (111) 결정면을 우선 성장면으로 하여 성장하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 9 내지 도 13에 따르면 CeO_2-La_2O_3의 함량이 증가함에 따라, Ni에 해당하는 피크 높이는 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 CeO_2-La_2O_3의 함량의 증가로 인하여 Ni이 담지될 수 있는 탄소 함유 지지체의 면적이 감소한 것이고, 이에 따라 Ni 함유 금속입자의 크기가 감소한 것을 예상할 수 있었다.

[0217] **투과전자현미경(TEM)을 이용한 형상 촬영**

[0218] 비교예 1의 TEM을 이용한 화상을 도 14a 및 그 확대도를 도 14b에 나타내었다. 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는, 전도성을 나타내는 Ni 함유 금속입자가 불균일하게 분산됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 14a에 나타난 Ni 함유 금속입자의 평균 크기를 측정한 결과 14.53nm의 평균 크기를 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 하기 설명하는 바와 같이 실시예 1의 Ni 함유 금속입자의 평균 크기보다 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 내용을 종합하여 보면 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체 보다 전기 전도성이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

[0219] 실시예 1의 TEM을 이용한 화상을 도 15a 및 그 확대도를 도 15b에 나타내었다. 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자의 함량, Ni 함유 금속입자의 함량, 산화 열처리 온도 및 환원 열처리 온도의 범위를 모두 만족하는 실시예 1은 전도성을 나타내는 Ni 함유 금속입자가 균일하게 분산됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 15a에 나타난 Ni 함유 금속입자의 평균 크기를 측정한 결과 4.51nm의 평균 크기를 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 상기의 비교예 1의 Ni 함유 금속입자의 평균 크기보다 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 상기 내용을 종합하여 보면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 복합금속산화물입자-금속입자 복합체는 시판되는 복합금속산화물입자-금속입자 복합체보다 넓은 비표면적을 가지므로 전기 전도성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0221] **안정성 평가**

[0222] 실시예 1 및 비교예 1의 선형주사전위법을 통한 안정성 평가의 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 전압이 증가할수록 저항이 증가하므로 촉매능이 감소하였음을 확인할 수 있다.

[0223] 또한, 실시예 1의 경우 10mA/cm^2의 전류를 인가할 때 전압은 전체적으로 비교예 1보다 낮지만, 비교예 1의 전압이 일정하게 유지되는 반면에 점진적으로 전압이 증가함을 확인할 수 있었다.

[0224] 나아가, 인가 전류가 20, 40mA/cm^2로 증가함에 따라 비교예 1의 전압 상승폭은 -0.6V로 증가함을 확인할 수 있지만, 실시예 1은 -0.4V로 비교예 1보다 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0226] **에너지분산형 분광법(Energy-Dispersive Spectroscopy)**

[0227] 실시예 1의 에너지분산형 분광결과를 각각 도 16에 나타내었다. 도 16에 따르면, 실시예 1의 표면 상에 탄소, 산소, Ni, La 및 Ce가 검출됨을 확인할 수 있었다.

[0228] 또한, 상기 에너지분산형 분광결과에 따른 각 원소의 함량을 하기 표 1과 같이 나타내었다.

표 1

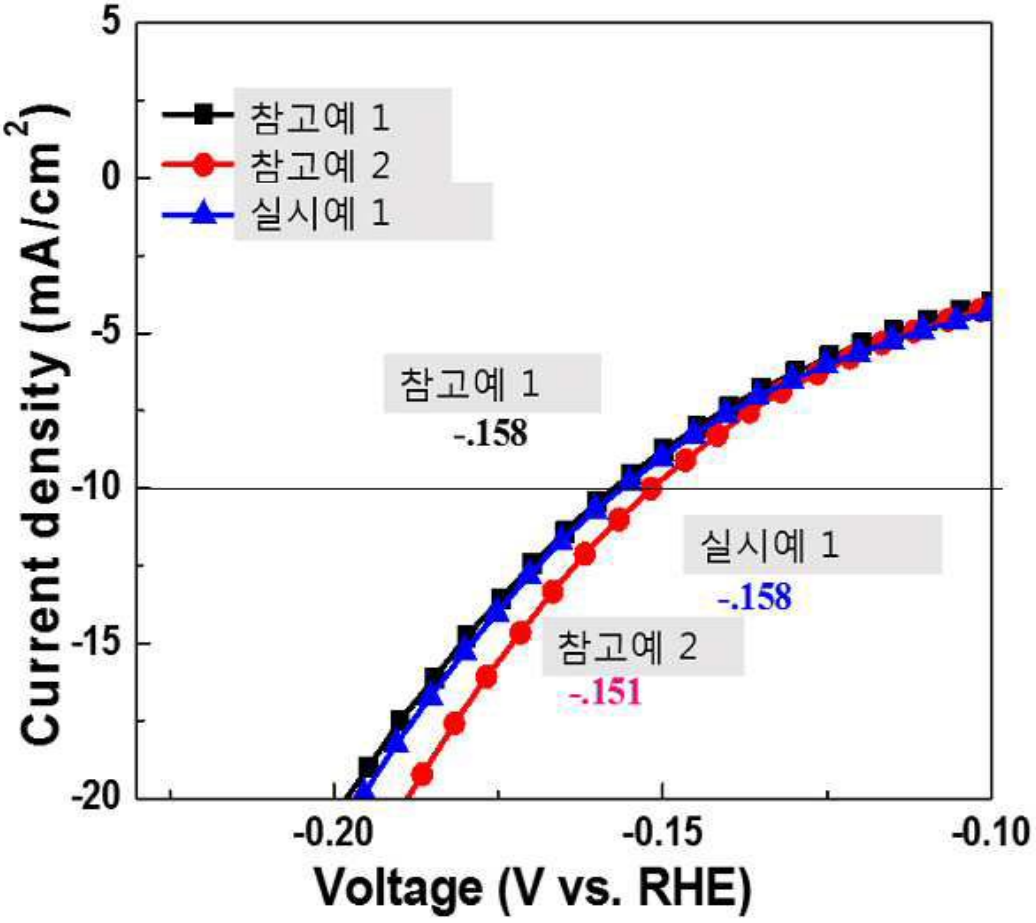
[0229]

원소	중량%	오차	원자%
탄소	58.68	±0.59	82.18
산소	9.60	±0.29	10.09
니켈	23.54	±0.40	6.74
란타늄	4.64	±0.37	0.56
세륨	3.54	±0.40	0.43
총합	100.0	-	100.0

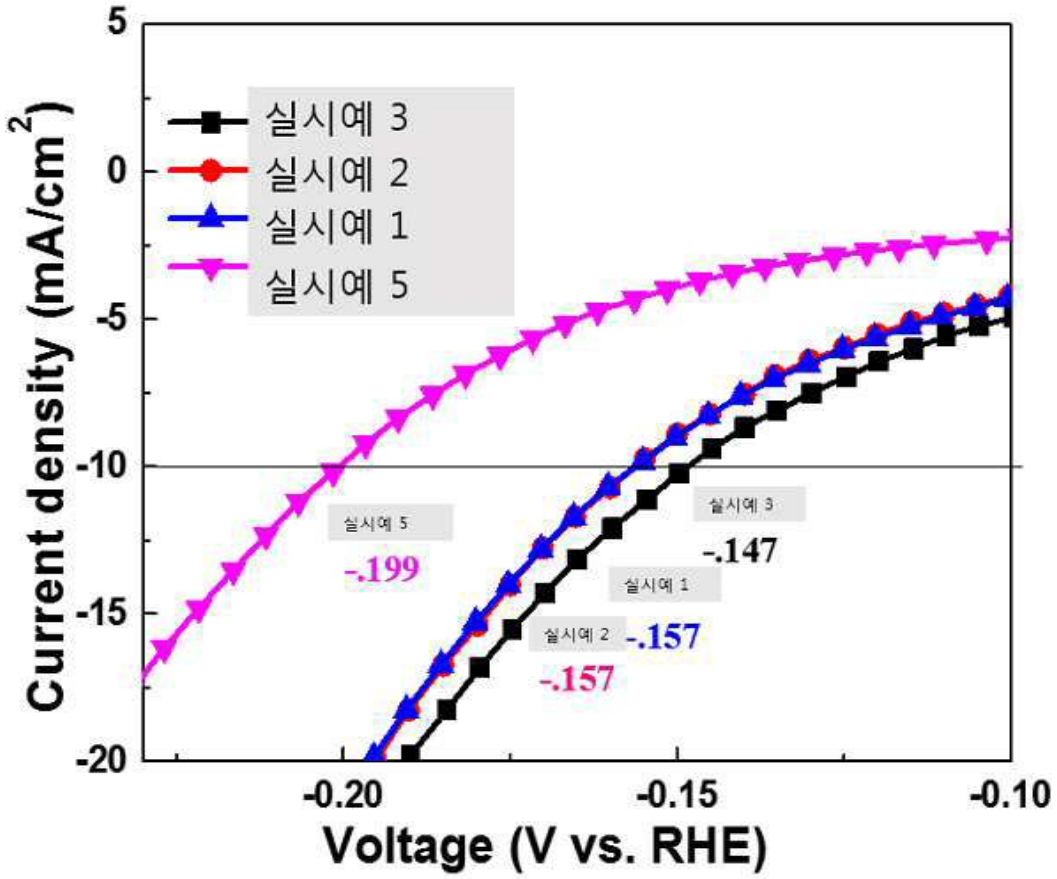
[0230] 또한, 상기 결과와 TEM 촬영 결과를 종합하여 성분 분석을 수행한 결과, 실시예 1의 CeO_2-La_2O_3의 및 Ni의 함량은 각각 9.8 중량% 및 23.54중량% 임을 확인할 수 있었다.

도면

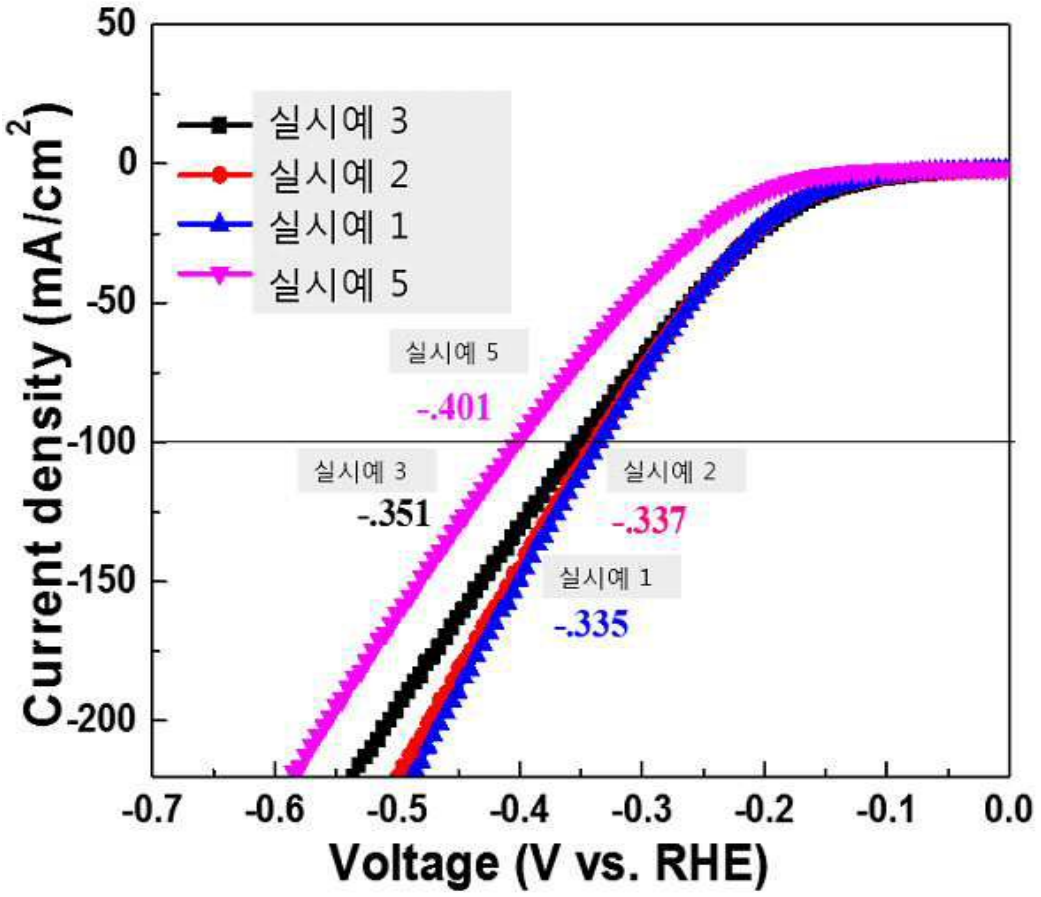
도면1



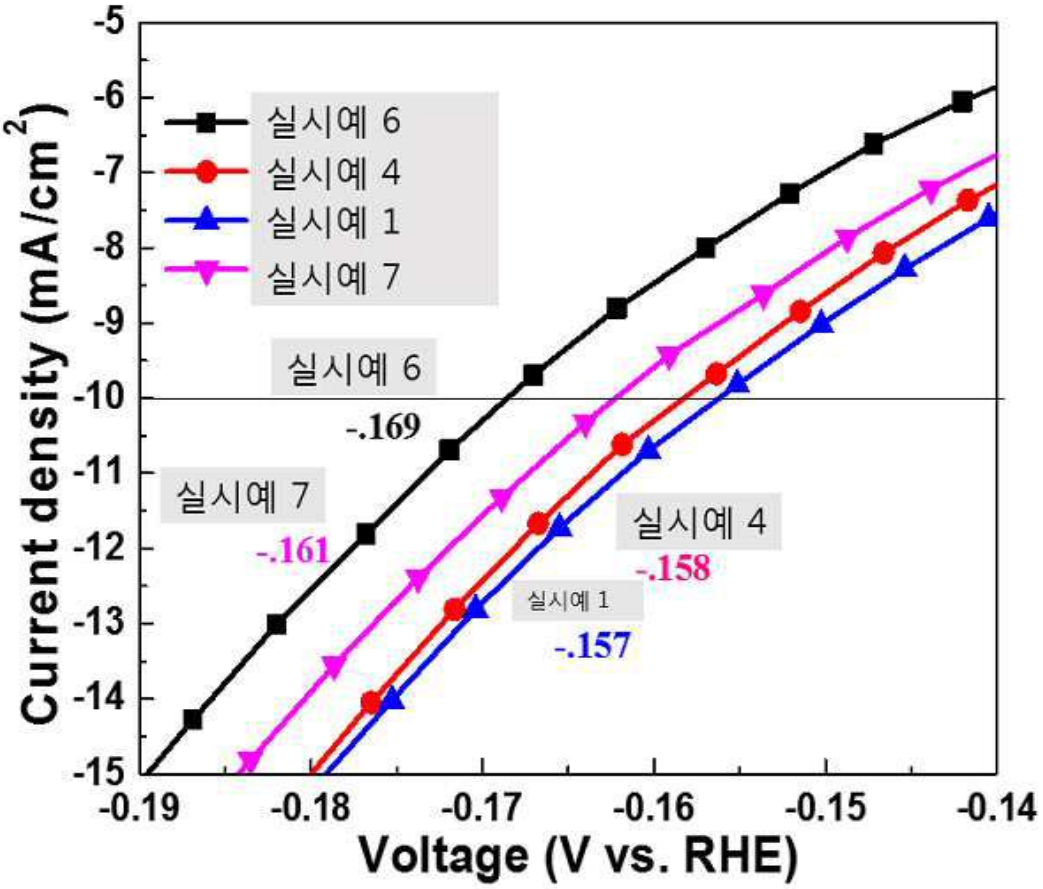
도면2a


실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. RHE)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10
실시예 5
-.199
실시예 3
-.147
실시예 1
-.157
실시예 2
-.157

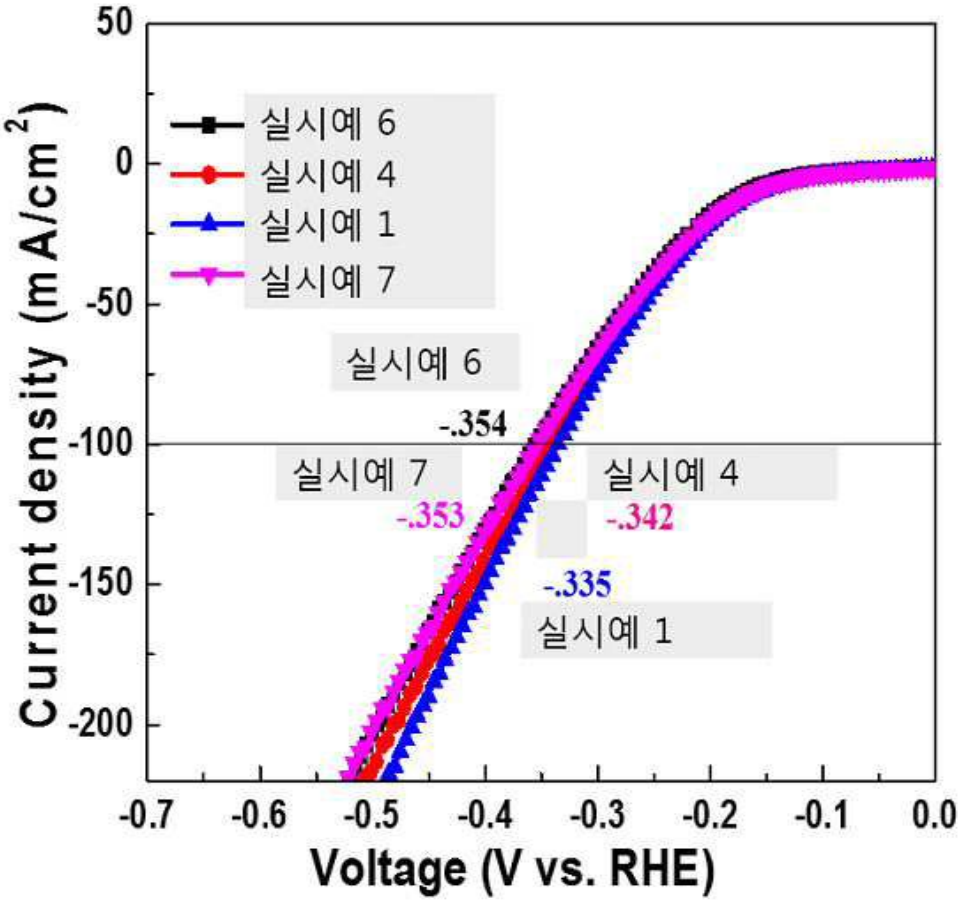
도면2b


50
0
-50
-100
-150
-200
Current density (mA/cm^2)
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
실시예 5
-.401
실시예 3
-.351
실시예 2
-.337
실시예 1
-.335

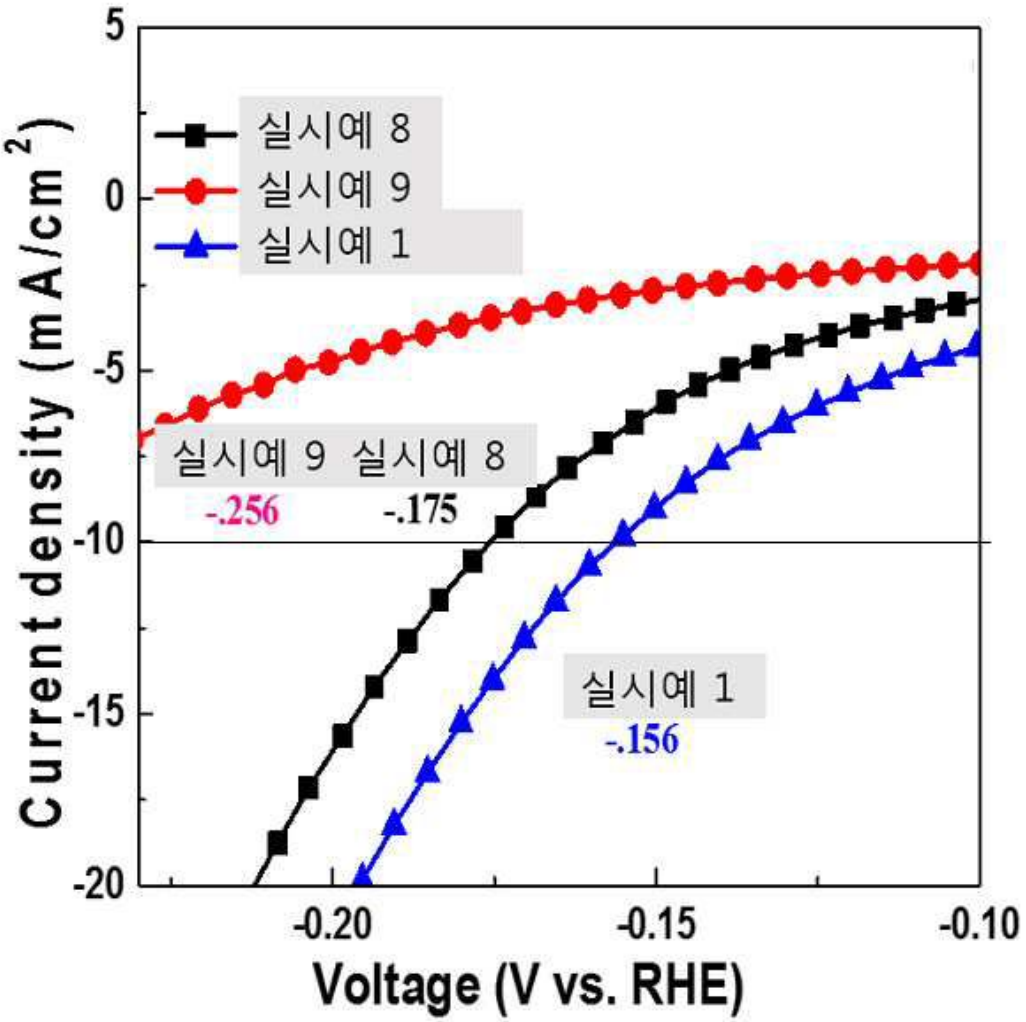
도면3a


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
실시예 6
-.169
실시예 7
-.161
실시예 4
-.158
실시예 1
-.157
Current density (mA/cm2)
Voltage (V vs. RHE)
-5
-6
-7
-8
-9
-10
-11
-12
-13
-14
-15
-0.19
-0.18
-0.17
-0.16
-0.15
-0.14

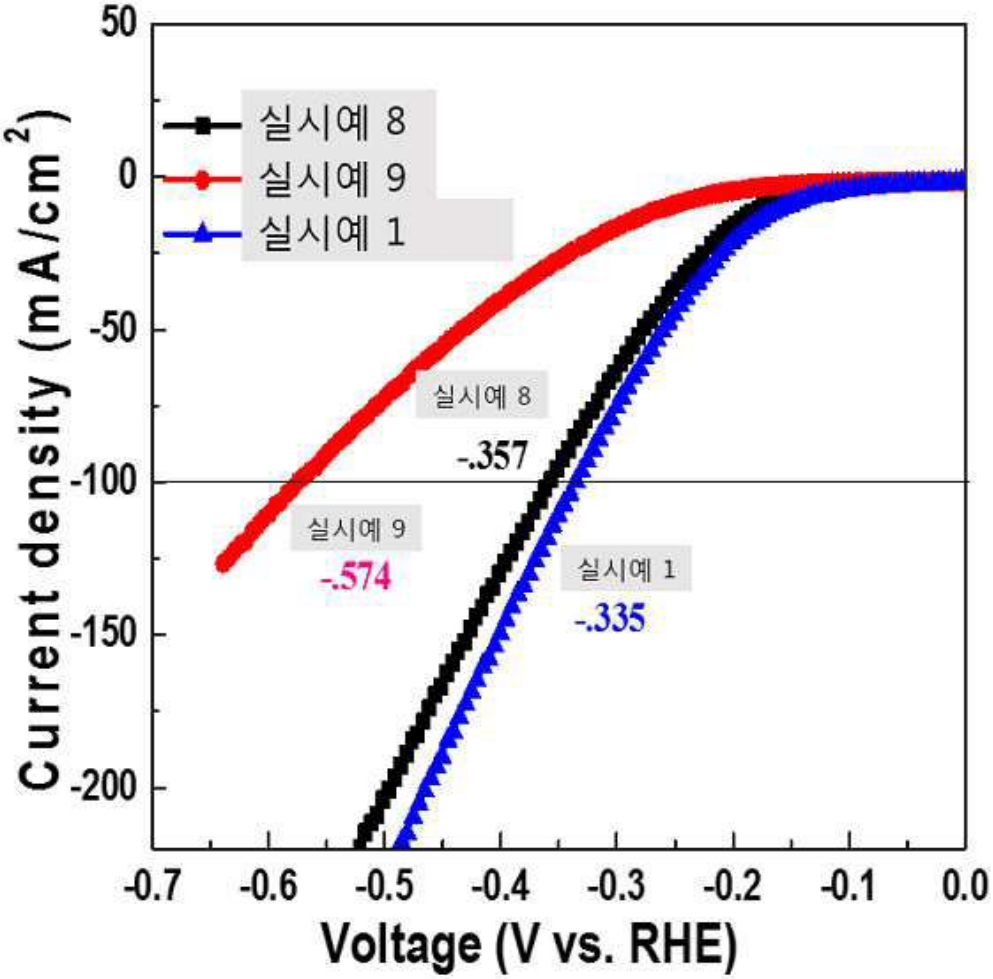
도면3b


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
실시예 6
-.354
실시예 7
-.353
실시예 4
-.342
-.335
실시예 1

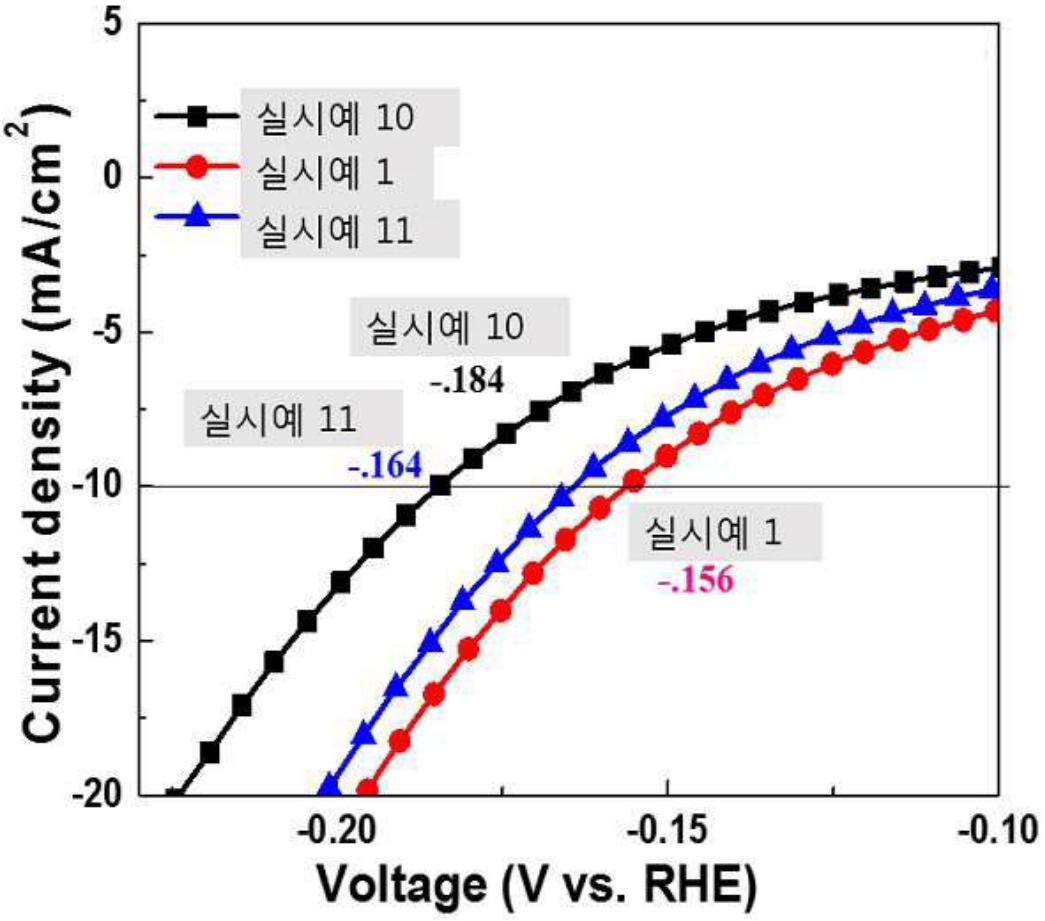
도면4a


실시예 8
실시예 9
실시예 1
실시예 9 실시예 8
-.256
-.175
실시예 1
-.156
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
5
0
-5
-10
-15
-20
-0.20
-0.15
-0.10

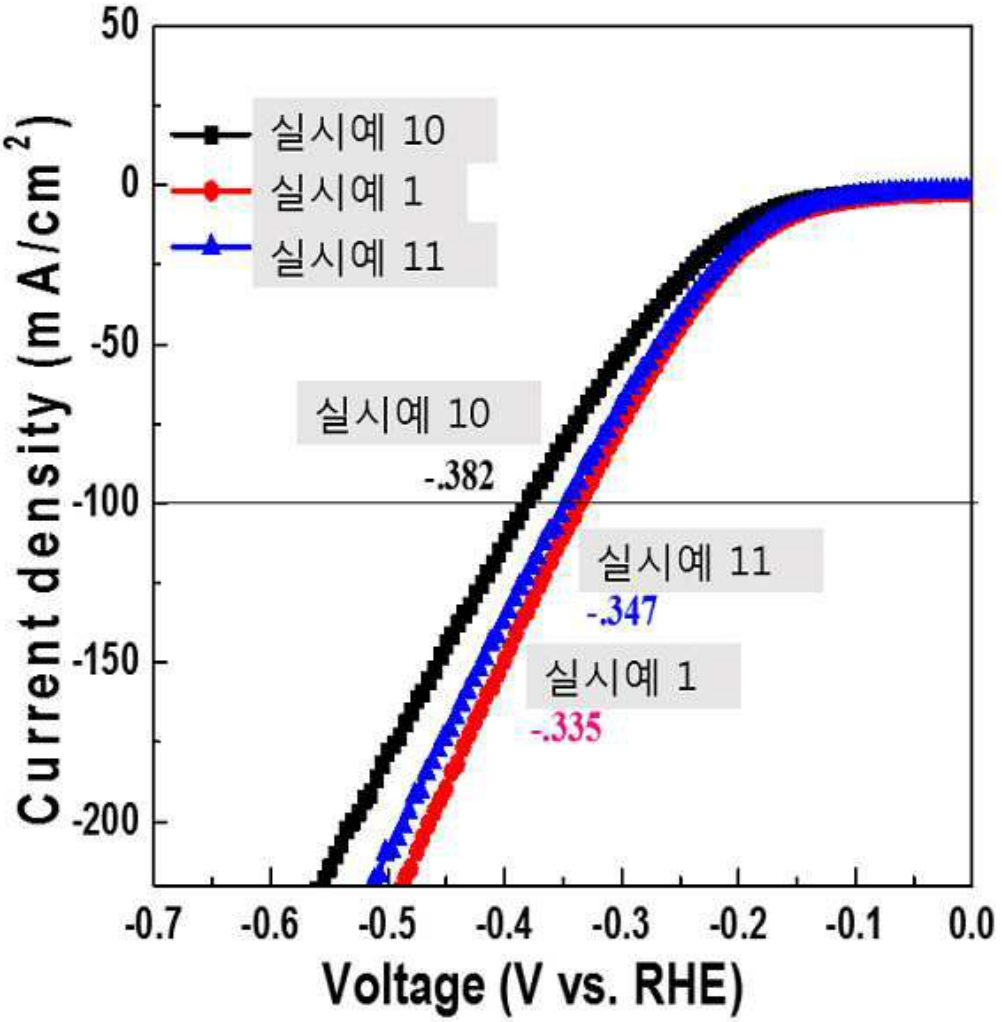
도면4b


실시예 8
실시예 9
실시예 1
실시예 8
-.357
실시예 9
-.574
실시예 1
-.335
Current density (mA/cm^2)
Voltage (V vs. RHE)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0

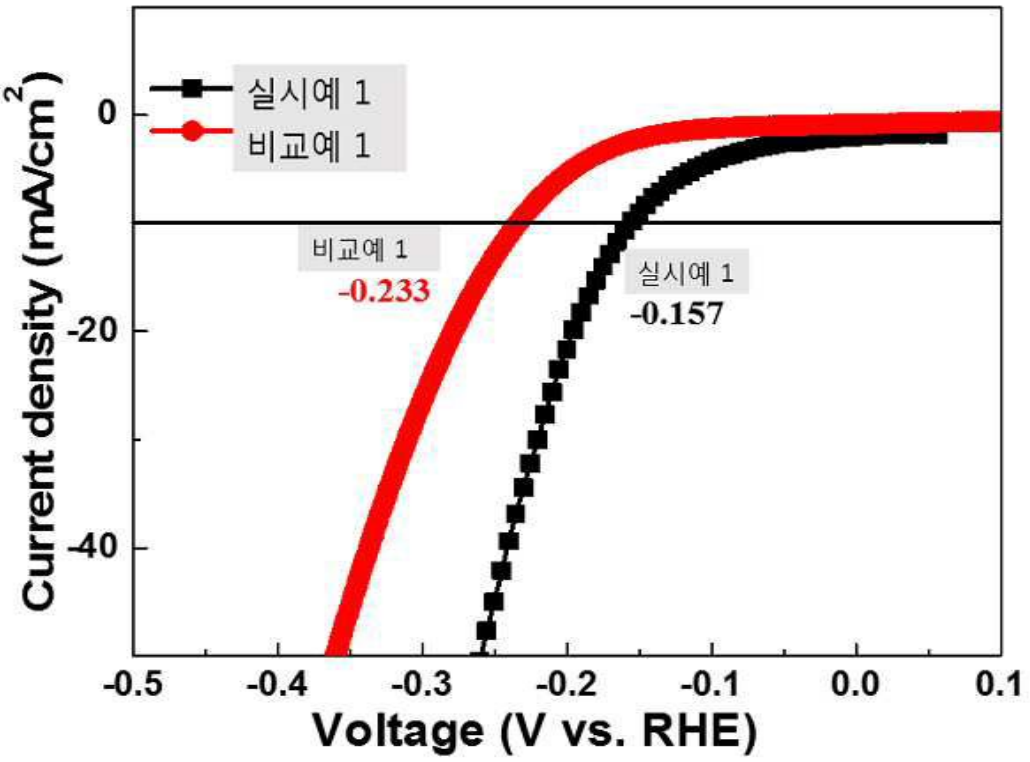
도면5a


5
0
-5
-10
-15
-20
Current density (mA/cm^2)
-0.20
-0.15
-0.10
Voltage (V vs. RHE)
실시예 10
실시예 1
실시예 11
실시예 10
-.184
실시예 11
-.164
실시예 1
-.156

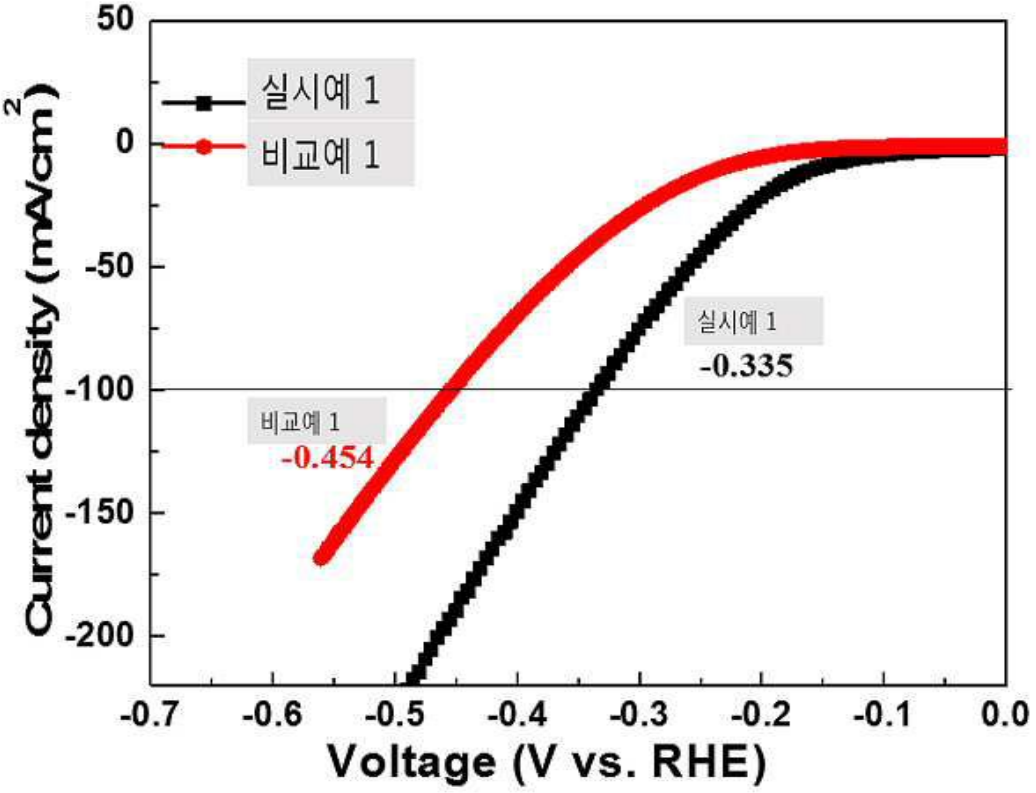
도면5b


50
0
-50
-100
-150
-200
Current density (mA/cm^2)
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)
실시예 10
실시예 1
실시예 11
실시예 10
-.382
실시예 11
-.347
실시예 1
-.335

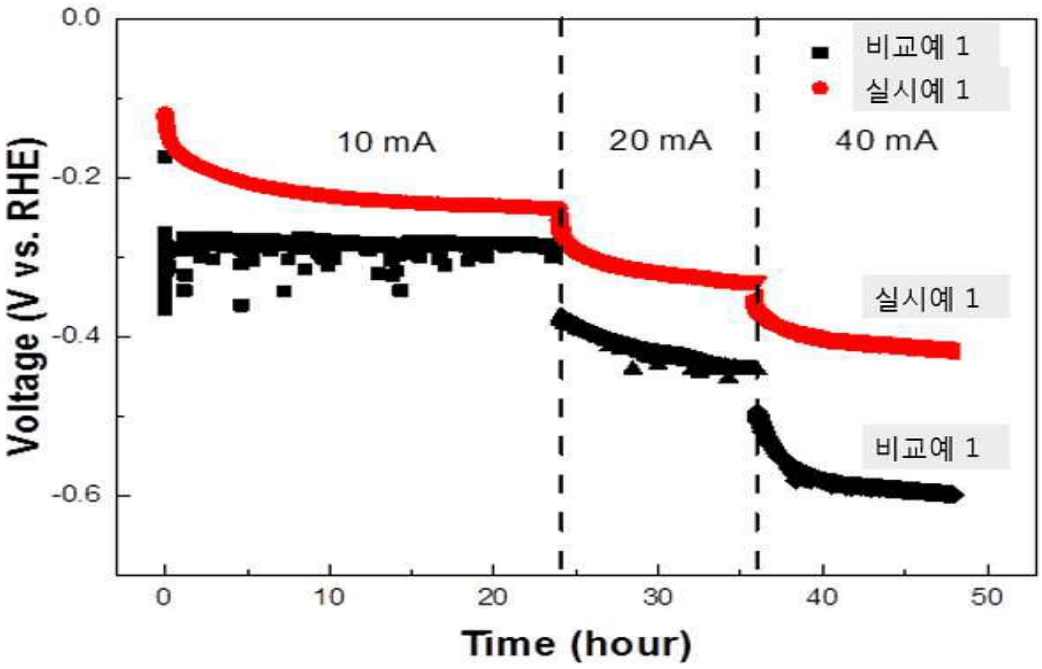
도면6a


실시예 1
비교예 1
비교예 1
-0.233
실시예 1
-0.157
Current density (mA/cm2)
0
-20
-40
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
0.1
Voltage (V vs. RHE)

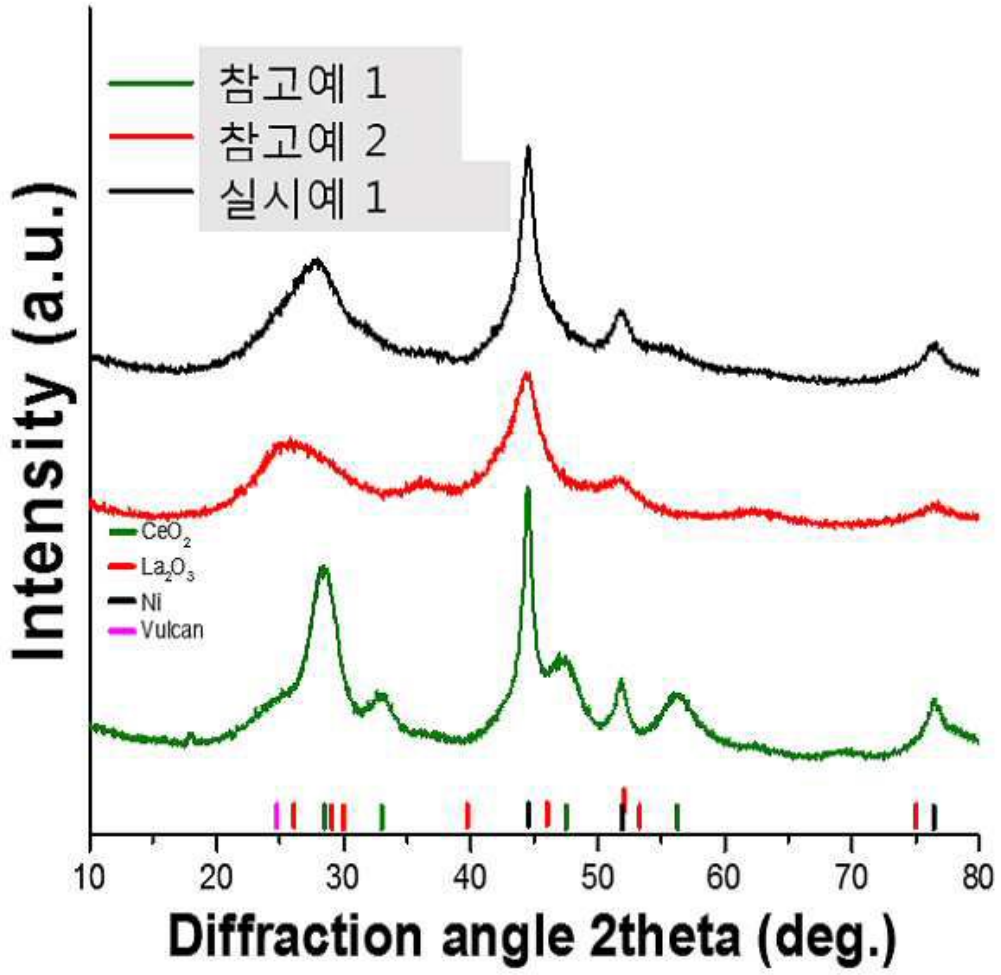
도면6b


실시예 1
비교예 1
실시예 1
-0.335
비교예 1
-0.454
Current density (mA/cm2)
50
0
-50
-100
-150
-200
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Voltage (V vs. RHE)

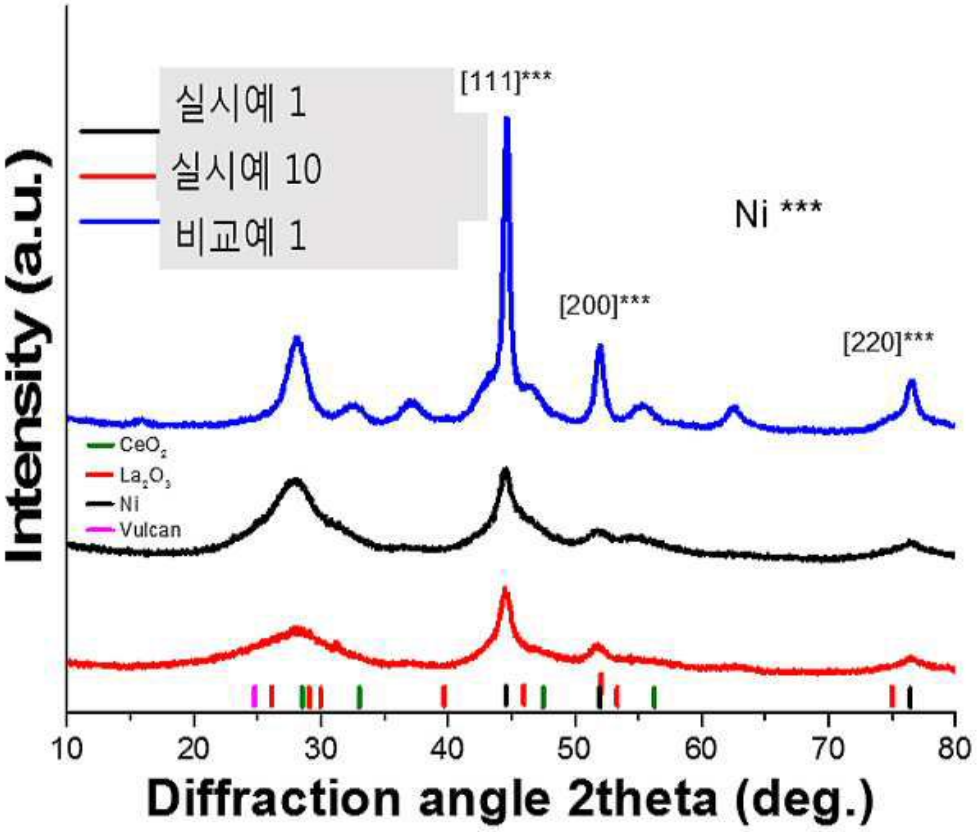
도면7


0.0
-0.2
-0.4
-0.6
Voltage (V vs. RHE)
0
10
20
30
40
50
Time (hour)
10 mA
20 mA
40 mA
비교예 1
실시예 1
실시예 1
비교예 1

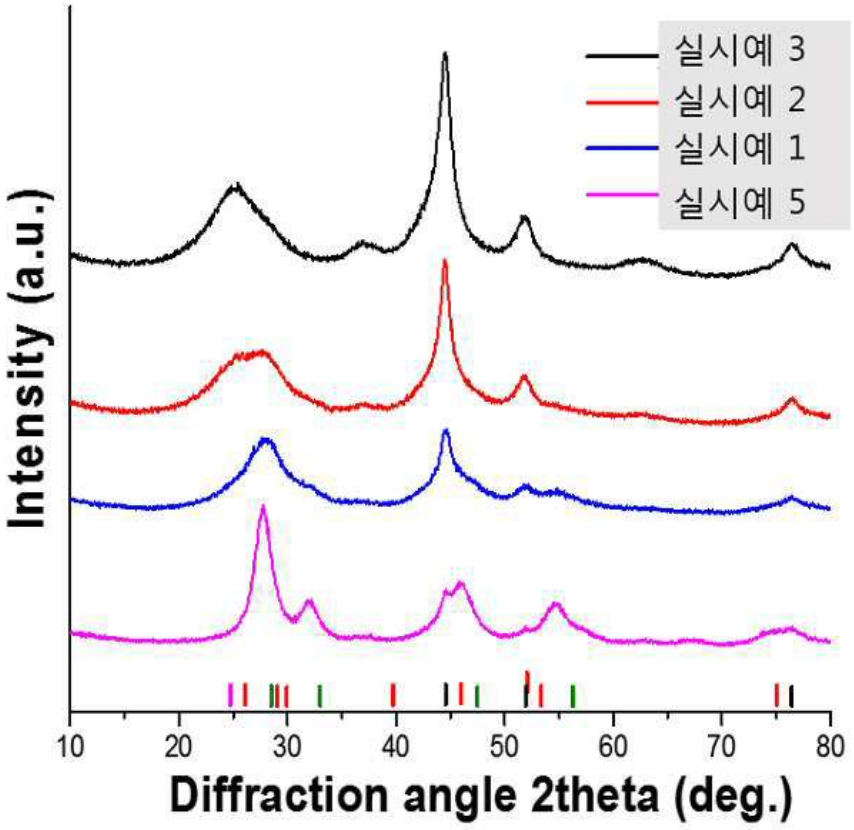
도면8


참고예 1
참고예 2
실시예 1
CeO2
La2O3
Ni
Vulcan
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

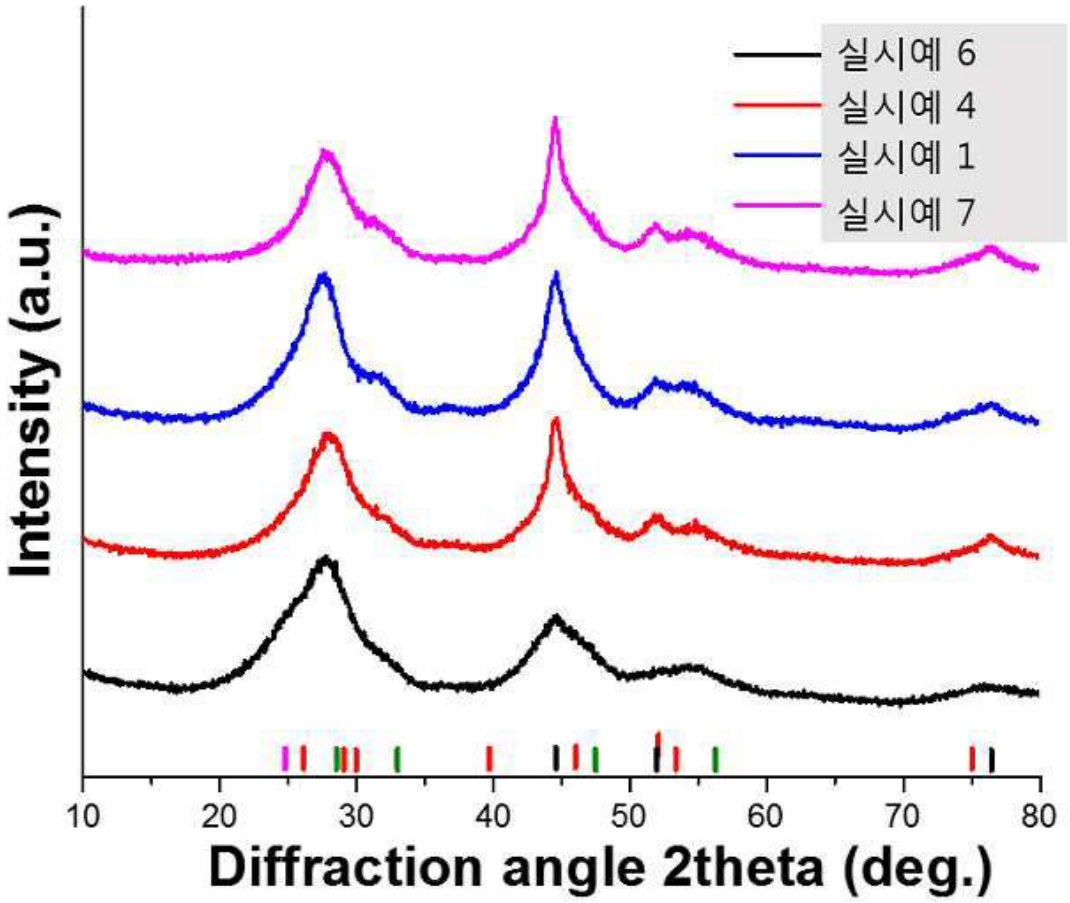
도면9


실시예 1
실시예 10
비교예 1
[111]***
Ni ***
[200]***
[220]***
CeO2
La2O3
Ni
Vulcan
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

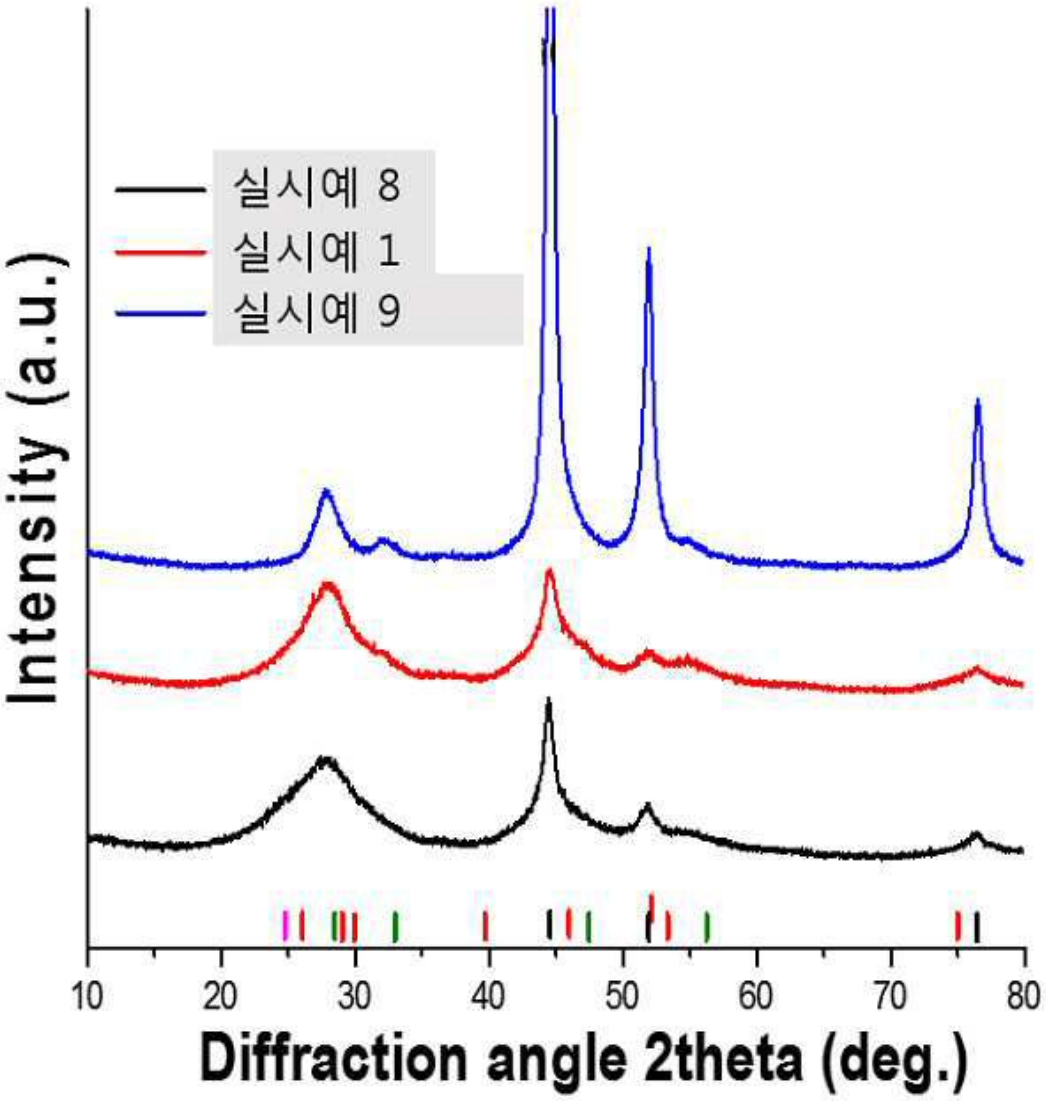
도면10


실시예 3
실시예 2
실시예 1
실시예 5
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

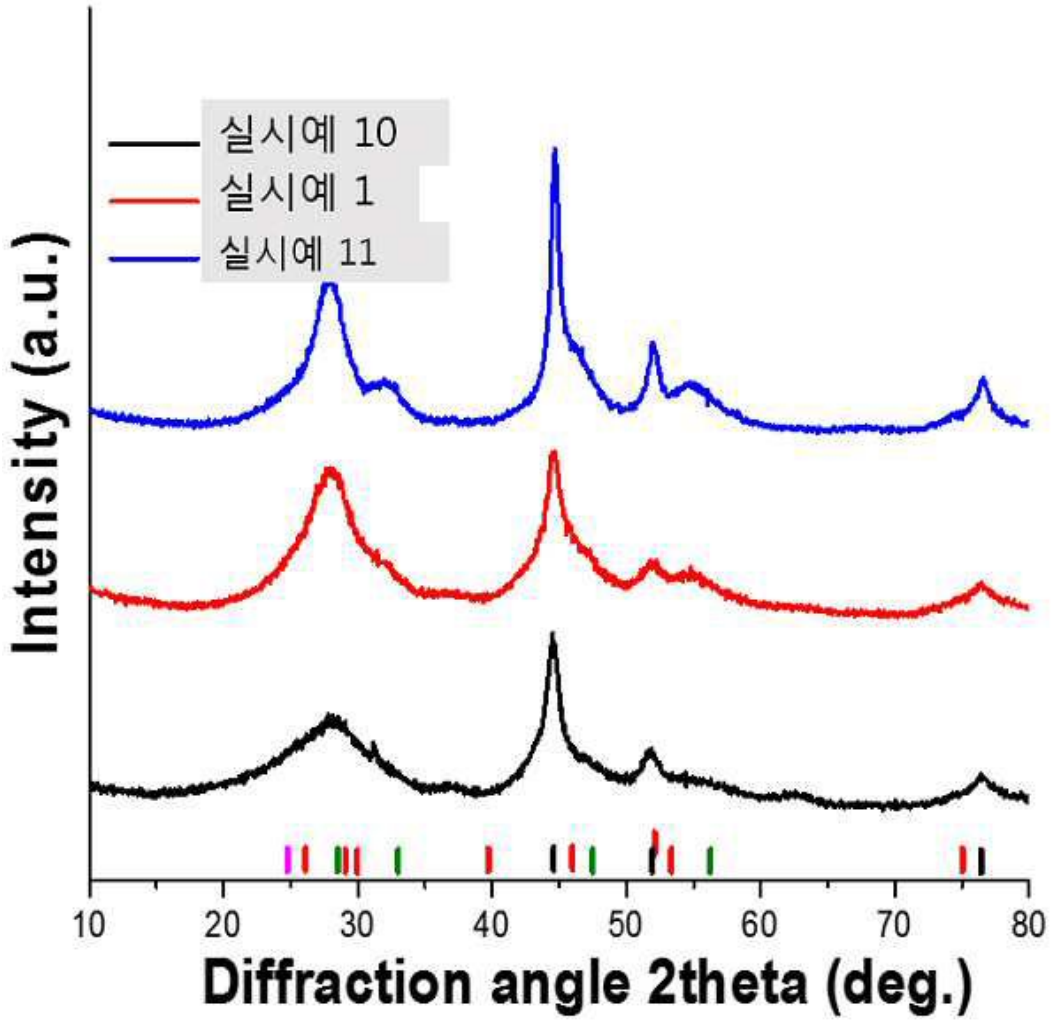
도면11


실시예 6
실시예 4
실시예 1
실시예 7
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

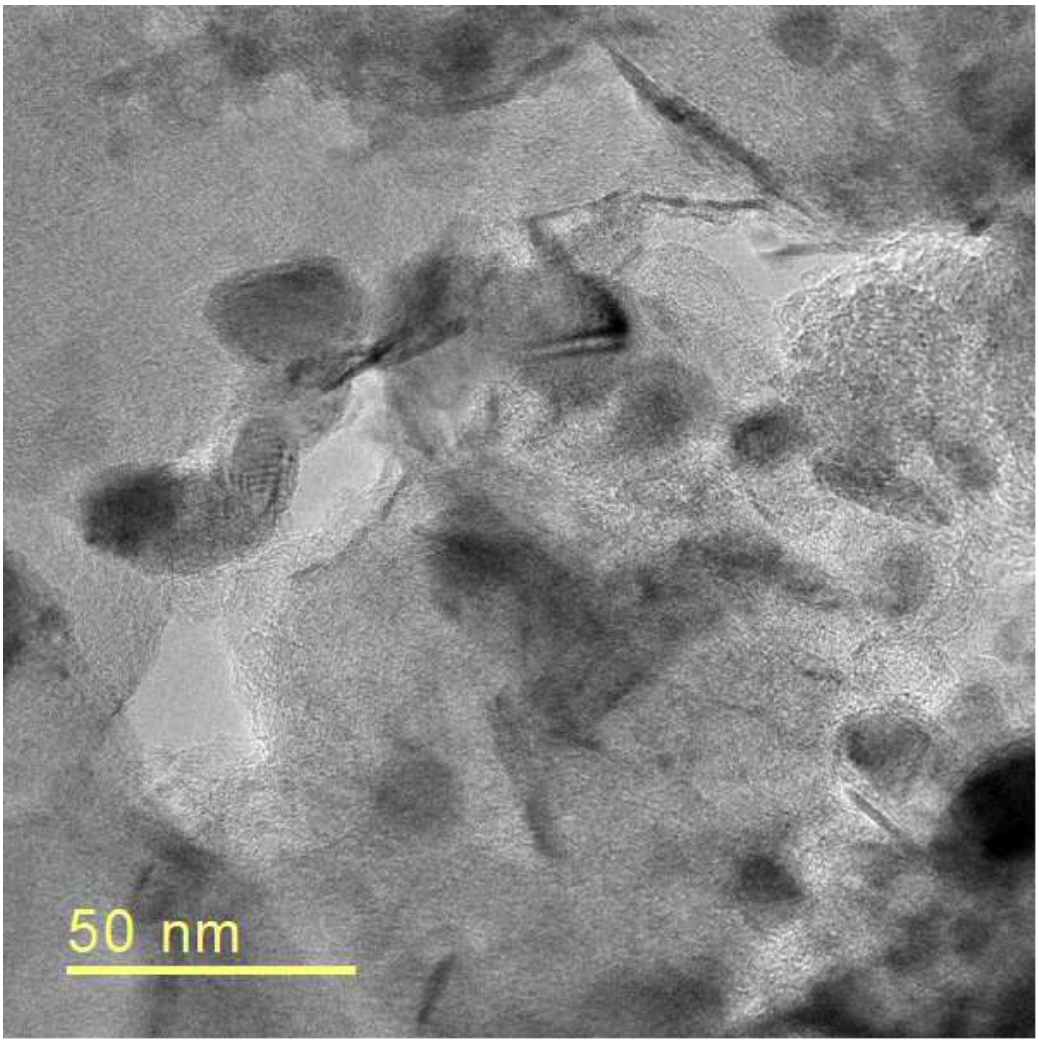
도면12


실시예 8
실시예 1
실시예 9
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

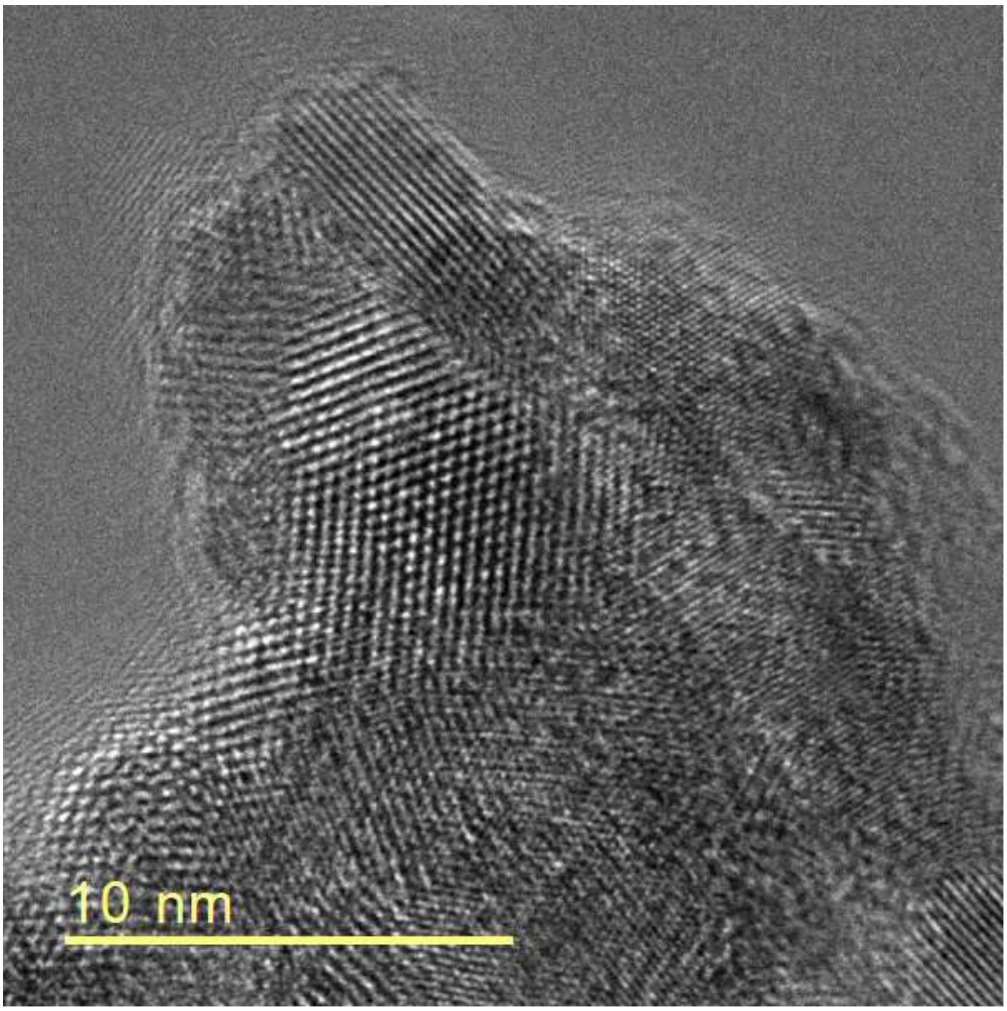
도면13


실시예 10
실시예 1
실시예 11
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Diffraction angle 2theta (deg.)

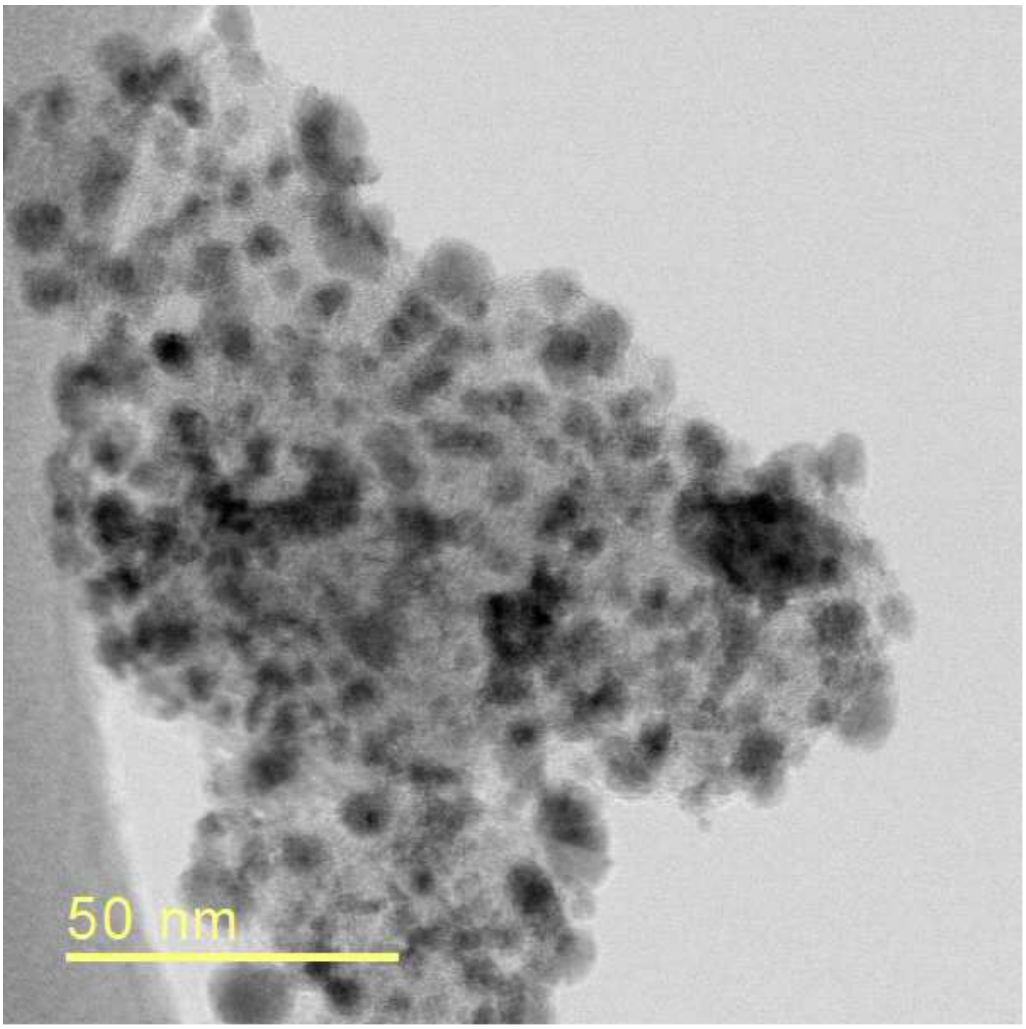
도면14a



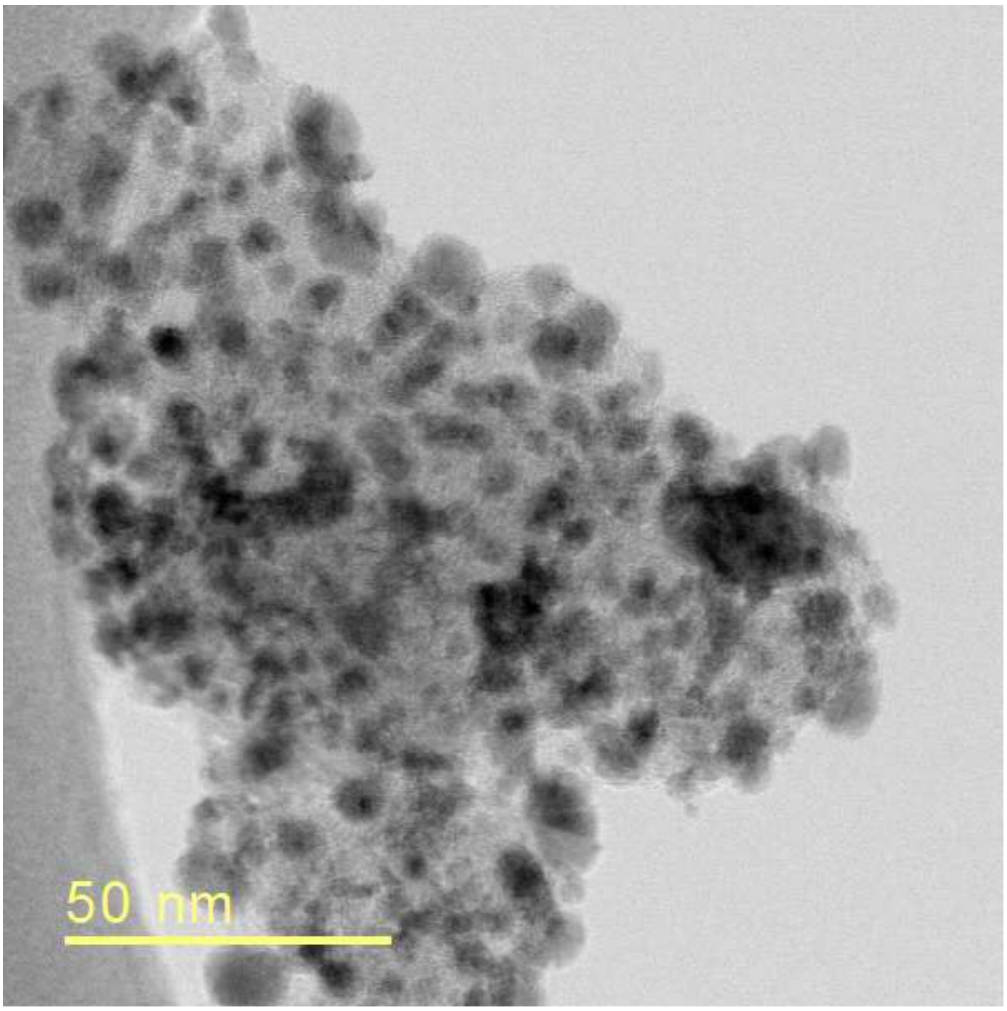
도면14b



도면15a



도면15b



도면16

