



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월02일
(11) 등록번호 10-2129274
(24) 등록일자 2020년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 51/40 (2013.01)
B01J 23/8472 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0095189
(22) 출원일자 2018년08월14일
심사청구일자 2018년08월14일
(65) 공개번호 10-2020-0019540
(43) 공개일자 2020년02월24일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170112559 A*
KR101874238 B1
CERAMICS INTERNATIONAL
ACS ENERGY LETT.
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
서정길
경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2409동 1001호 (동백동, 백현마을모아미래도아파트)
정옥진
경기도 성남시 분당구 수내로 181, 305동 202호 (분당동, 셋별마을우방아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
해움특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강민구

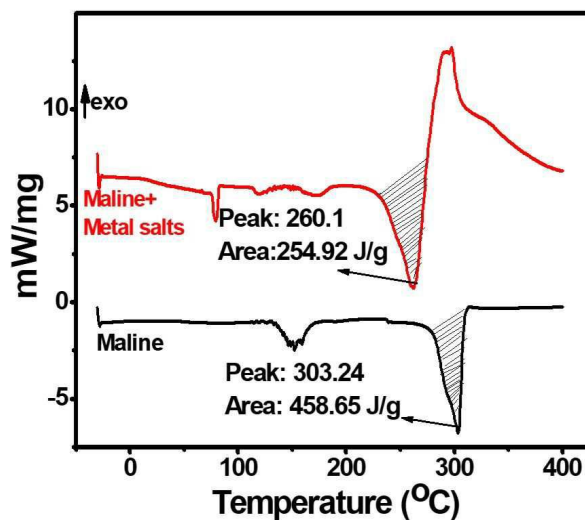
(54) 발명의 명칭 공유용매를 이용한 금속 복합 산화물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공유용매(deep eutectic solvent)를 이용한 금속 복합 산화물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 물 전기분해를 통한 산소 발생 반응에 사용될 수 있는 금속 복합 산화물 촉매를 공유용매를 용매 및 템플릿으로서 사용하여 저온에서 간단한 공정으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 공유용매를 이용하여 산소 발생 반응에 사용되기 위한 바나듐산 코발트를 기존 방법에 비하여 매우 낮은 온도에서 간단한 공정으로 제조할 수 있으며, 상 형성을 위해 필요한 에너지가 현저히 적어지는 효과가 있다. 또한, 생성물 촉매의 모폴로지와 입자 크기를 제어할 수 있어 다양한 용도에 적용될 수 있는 우수한 잠재력을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2013.01)
C01P 2004/41 (2013.01)

토렛 가우라브 매트하브

경기도 용인시 처인구 명지로 157번길 11(남동)

(72) 발명자

전형빈

경기도 수원시 권선구 수성로 47, 8동 1104호 (구
 운동, 삼환아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345267061
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공학학술연구기반구축
 연구과제명 에너지환경 융합기술연구소
 기 여 율 1/2
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2017.09.01 ~ 2018.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072431
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
 연구과제명 실시간 직접 관찰기법을 통한 전기화학적 반응의 메커니즘 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 명지대학교
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에서 촉매로서 사용되기 위한 금속 복합 산화물의 제조방법:

- (a) 4차 암모늄염을 포함하는 수소결합 주개, 및 아민 또는 카복실기를 포함하는 수소결합 받개를 혼합하고, 80 내지 120℃에서 교반하여 공융용매를 제조하는 단계;
- (b) 둘 이상의 금속염을 상기 공융 용매에 첨가하는 단계; 및
- (c) 상기 공융용매를 500 내지 700℃에서 가열하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 4차 암모늄염은 염화콜린(choline chloride)인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수소결합 받개가 말론산, 아스코르브산, 아크릴아마이드, 요소 또는 시트르산인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 수소결합 주개 및 수소결합 받개가 2:1 내지 1:2의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속염이 코발트 금속염 및 바나듐 금속염인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 코발트 금속염이 염화코발트이고,

상기 바나듐 금속염이 메타바나듐산 암모늄인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 가열을 1.5 내지 3시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금속 복합 산화물이 8면체 구조의 바나듐산 코발트(cobalt vanadate, CoV_2O_6)인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 바나듐산 코발트가 γ - CoV_2O_6 인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되고,
산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에 촉매로서 사용되기 위한, 금속 복합 산화물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 금속 복합 산화물이 8면체 구조의 바나듐산 코발트(cobalt vanadate, CoV_2O_6)인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 바나듐산 코발트가 γ - CoV_2O_6 인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물.

청구항 14

물 전기 분해의 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)의 활성을 향상시키는 방법으로서,
산소 발생 반응용 촉매로서 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 금속 복합 산화물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 반응의 활성 향상 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 금속 복합 산화물이 8면체 구조의 바나듐산 코발트(cobalt vanadate, CoV_2O_6)인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 반응의 활성 향상 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
상기 바나듐산 코발트가 γ - CoV_2O_6 인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 반응의 활성 향상 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,
상기 촉매를 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하로 사용하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 반응의 활성 향상 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공융용매(deep eutectic solvent)를 이용한 금속 복합 산화물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 물 전기분해를 통한 산소 발생 반응에 사용될 수 있는 금속 복합 산화물 촉매를 공융용매를 용매 및 템플릿으로서 사용하여 저온에서 간단한 공정으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 벌크 혼합된 산화물을 대표하는 금속 바나듐산 염(metal vanadates)은 메탄올의 산화에 의한 폼알데하이드 생성; 프로필렌 또는 프로판의 산화 또는 암모산화(ammoxidation)에 의한 아크릴로니트릴의 생성; 및 *n*-부탄의 산화에 의한 말레산 무수물의 생성을 포함하는 다수의 산화반응에서 상업적인 촉매로서 활용되고 있다. 또한, 전이 금속 바나듐산 염은 화합물 내에서 다중 원자가 상태를 나타내기 때문에 전기화학적 축적 전환(electrochemical storage and conversion)에 활용되고 있다.
- [0003] 이와 관련하여, 문헌 [Andrukaitis et al., Lithium Intercalation in the Divalent Metal Vanadates MeV_2O_6 , *Journal of Power Sources* 1995, 54 (2), 465-469]에서는 Fe, Co, Ni 및 Zn과 같은 전이금속들과 혼합된 바나듐계 산화물의 전기화학적 특성을 조사하여, 코발트-바나듐 산화물이 리튬 전지 내에서 특히 우수한 성능을 발휘한다는 것을 보고하였으며, 후속 연구들에서도 다양한 바나듐산 코발트의 사용에 대해서 보고한 바 있다. 특히, 다가 바나듐과 혼성화된 Co(III/IV)의 활성점들은 Co-V 산화물이 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER)에 적합하도록 한다.
- [0004] 종래의 코발트-바나듐 산화물은 순수 바나듐 산화물과 코발트 염을 이용한 고체상 반응에 의하여 합성되었다. 그러나, 이 간단한 합성 방법은 높은 합성 온도와 긴 반응 시간에 의해 제한되었다. 또한, 생성물 형성 동안 상당한 구조적인 재조직화(reorganization)가 발생하여 반응속도가 느린 단점이 있었다. 이러한 느린 반응 속도는 바람직하지 않은 준안정상(metastable phase)의 형성을 야기한다. 따라서, 고체상 반응의 가능성은 반응물의 구조적인 특성, 반응 조건, 원료의 표면적, 반응의 열역학적 자유에너지 변화가 뒤따르는 반응도를 포함하는 다양한 요소들에 의해 좌우된다.
- [0005] 또한, 종래의 고체상 반응은 생성물의 모폴로지(morphology)와 최종 생성물 크기를 조절하기 힘들기 때문에 구조를 변경해야 적용 가능한 용도에는 적용이 제한되는 문제가 있었다. 따라서, 고체상 반응의 변경이나 다른 대안적인 방법에 대한 필요성이 점차적으로 증대되었다.
- [0006] 비-고체상 반응으로서는, 전형적인 습식 화학 합성 방법으로 분류되는 열수(hydrothermal) 방법, 공동 침전(co-precipitation) 방법 등이 나노 스케일의 바나듐산 코발트의 합성을 위하여 사용되었다. 이러한 습식 화학 합성 방법들은 나노 물질의 모폴로지가 제어 가능하며, 고체 전구체 물질을 사용하는 고체상 반응과 달리 수용액 또는 액상의 출발 전구체 물질을 사용한다. 나아가, 저온에서 생성물을 형성할 수 있고, 일부는 빠른 반응 속도로 생성물을 형성할 수 있다. 그러나, 습식 화학 방법은 고압 반응기와 같은 비싼 기구들이 필수적이기 때문에, 소용량으로의 활용을 넘어서 대용량으로 가기에는 한계가 있었다.
- [0007] 이러한 이슈들을 해결하고 녹색 화학의 관점을 고려하여, 바이오-템플릿을 활용한 합성 방법이 제안되었지만 (Zhang, Q. et al., $Co_3V_2O_8$ Hexagonal Pyramid with Tunable Inner Structure as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Battery, *Electrochimica Acta* 2017, 238, 227-236; Cung, K. et al., Biotemplated Synthesis of PZT Nanowires, *Nano Letters*, 2013, 13 (12), 6197-6202.), 이들 또한 템플릿이 과도하게 수용해성이거나, pH에 민감한 문제가 있었다.
- [0008] 이와 같은 상황에서, 본 발명의 발명자들은 공용용매를 촉매로서 사용하여 금속 복합 산화물을 제조하는 경우 저온의 공정조건에서 단시간에 잘 정의된 모폴로지를 갖는 금속 복합 산화물을 제조할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 공용용매를 이용하여 금속 복합 산화물을 합성하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 목적은 또한, 공용용매를 촉매로서 이용하여 제조된 금속 복합 산화물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 또한, 공용용매를 촉매로서 이용하여 제조된 금속 복합 산화물을 이용하여 산소 발생 반응을 수행하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 금속 복합 산화물의 제조방법을

제공한다:

- [0013] (a) 4차 암모늄염을 포함하는 수소결합 주개, 및 아민 또는 카복실기를 포함하는 수소결합 받개를 혼합하고, 80 내지 120℃에서 교반하여 공융용매를 제조하는 단계;
- [0014] (b) 둘 이상의 금속염을 상기 공융 용매에 첨가하는 단계; 및
- [0015] (c) 상기 공융용매를 500 내지 700℃에서 가열하는 단계.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 4차 암모늄염은 염화콜린(choline chloride)인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 수소결합 받개는 말론산, 아스코르브산, 아크릴아마이드, 요소 또는 시트르산인 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 수소결합 주개 및 수소결합 받개는 2:1 내지 1:2의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 금속염은 코발트 금속염 및 바나듐 금속염일 수 있으며, 이 때 상기 코발트 금속염은 염화코발트이고, 상기 바나듐산 금속염은 메타바나듐산 암모늄일 수 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계의 가열은 1.5 내지 3시간동안 수행할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 금속 복합 산화물은 8면체 구조의 바나듐산 코발트(cobalt vanadate, CoV_2O_6)인 것이 바람직하며, 상기 바나듐산 코발트는 $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ 인 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 금속 복합 산화물은 물 전기분해의 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에서 촉매로서 사용되기 위한 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명은 또한, 상술한 방법으로 제조되고, 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에서 촉매로서 사용되기 위한, 금속 복합 산화물을 제공한다.
- [0024] 본 발명은 또한, 물 전기 분해의 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)의 활성을 향상시키는 방법으로서, 상술한 방법에 의해 제조된 금속 복합 산화물을 사용하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 반응의 활성 향상 방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하로 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, 공융용매를 이용하여 산소 발생 반응에 사용되기 위한 바나듐산 코발트를 기존 방법에 비하여 매우 낮은 온도에서 간단한 공정으로 제조할 수 있으며, 상 형성을 위해 필요한 에너지가 현저히 적어지는 효과가 있다. 또한, 생성물 촉매의 모폴로지와 입자 크기를 제어할 수 있어 다양한 용도에 적용될 수 있는 우수한 잠재력을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 말린(maline)과 말린에 금속염(-Co 및 -V)을 첨가한 경우의 DSC 곡선을 나타낸다.
- 도 2는 COV400(a) 및 COV500, COV600 및 COV700(b)의 *ex situ* XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 3은 COV400 및 COV500의 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4(a)는 300 내지 480℃, 도 4(b)는 500 내지 700℃에서의 *in situ* XRD 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4(c)는 COV500, COV600, CO500 및 VO500의 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 5는 COV600 및 COV-E900의 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 6(a) 및 (b)는 COV400, (c) 및 (d)는 COV500, (e) 및 (f)는 COV600, (g) 및 (h)는 COV700의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 7은 COV500, COV600 및 COV700 촉매의 질소 흡착-탈착 등온선 및 BJH 기공크기분포(삽입도)를 나타낸다.
- 도 8(a) 및 (b)는 COV600 및 COV500의 상이한 촉매량에 따른 LSV 곡선을 나타낸다.

도 9는 다양한 촉매들의 과전압을 나열한 것이다.

도 10은 RuO₂ 촉매의 사이클에 따른 전류 밀도를 나타낸다.

도 11은 COV500, COV600, COV700, CO600, VO600, RuO₂ (a) 및 COV600-comb (b)의 LSV 곡선을 나타낸다.

도 12는 다양한 촉매들의 Tafel 슬로프를 나타낸다.

도 13은 COV500, COV600 및 COV700 촉매의 질량 활성(mass activity)을 분석한 결과를 나타낸다.

도 14는 다양한 촉매들의 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정 결과를 나타낸다.

도 15는 COV600 촉매의 장기안정성 시험 전과 후의 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 구체적인 구현 양태에 대해서 보다 상세히 설명한다. 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0029] 본 발명은 공융용매를 이용한 금속 복합 산화물 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0030] 공융용매(deep eutectic solvent, DES)는 이온성 액체(ionic liquid)와 유사한 녹색 용매로서 새롭게 발견되었다. 공융용매는 4차 암모늄 염을 수화 금속염(예를 들어, CoCl₂ · 6H₂O), 루이스 금속염(예를 들어, ZnCl₂) 등과 같은 수소결합 주개(hydrogen bond donor, HBD)와 혼합하여 수소결합 연계에 의한 공융 혼합물을 제공함으로써 형성할 수 있는 것으로 알려졌다. 공융용매는 광범위한 수소-결합 네트워크 때문에 초분자 잔기(supramolecular moiety)와 유사하고, 그래서 "디자이너 용매"라고 불리기도 한다.
- [0031] 이론상 가능한 10⁶ 개의 공융용매 중에서, 유기(아미노)산 및 카복실산으로부터 얻어진 공융용매는 바이오-템플릿이나 이온성 액체를 이용한 합성에서 관찰되는 것과 동일한 방식으로 금속 금속염 또는 금속 산화물을 용해시킬 수 있다.
- [0032] 공융용매는 높은 점도, 전도성 및 표면장력을 나타내고, 더하여 녹색 용매로서 적합한 생분해성을 나타낸다. 또한, 벌크 화학에도 적용이 가능하다. 이러한 장점들에도 불구하고, 아직까지 DES를 이용한 나노물질의 합성에 대해서는 연구가 부족하였다.
- [0033] 본 발명에서는, 이러한 공융용매를 용매 및 템플릿으로 동시에 사용함으로써, 잘-정의된 금속 복합 산화물을 빠르고 간단하게 합성하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 종래의 고체상 반응에 비하여 더 낮은 온도에서 순수상 금속 복합 산화물을 합성할 수 있으며, 합성된 생성물은 잘 정의된 모폴로지로서 인하여 산소 발생 반응에서 장기간 안정성을 가지며 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0034] 이와 같은 관점에서, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 금속 복합 산화물의 제조방법에 관한 것이다:
- [0035] (a) 4차 암모늄염을 포함하는 수소결합 주개, 및 아민 또는 카복실기를 포함하는 수소결합 받개를 혼합하고, 80 내지 120 °C에서 교반하여 공융용매를 제조하는 단계;
- [0036] (b) 둘 이상의 금속염을 상기 공융 용매에 첨가하는 단계; 및
- [0037] (c) 상기 공융용매를 500 내지 700 °C에서 가열하는 단계.
- [0038] 앞서 설명한 바와 같이, 공융용매는 수소결합 주개 및 수소결합 받개(acceptor)를 포함한다.
- [0039] 본 발명에서, 상기 수소결합 주개로 사용되는 4차 암모늄염은 염화콜린(choline chloride)이 바람직하다.
- [0040] 상기 수소결합 받개로는 아민 또는 카복실기를 포함하는 화합물이 바람직하며, 예를 들어, 말론산, 아스코르브산, 아크릴아마이드, 요소, 시트르산 등을 포함할 수 있고, 말론산(malonic acid)이 가장 바람직하다.
- [0041] 상기 수소결합 주개 및 수소결합 받개는 2:1 내지 1:2의 몰비로 혼합될 수 있으며, 약 1:1의 몰비가 가장 바람직하다. 본 발명에서, 염화콜린과 말론산을 1:1로 혼합하여 제조된 공융용매를 "말린(maline)"이라 명명한다.

- [0042] 본 발명에서, 상기 금속염은 코발트 금속염 및 바나듐 금속염이 바람직하며, 상기 코발트 금속염 및 바나듐 금속염으로는 금속 복합 산화물을 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 금속염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 코발트 금속염으로는 염화코발트를 사용할 수 있고, 바나듐산 금속염으로는 메타바나듐산 암모늄을 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 코발트 금속염 및 바나듐 금속염은 공융용매 내에서 500 내지 700℃로 소성되어, 잘 정의된 모폴로지를 갖는 8면체 구조의 바나듐산 코발트(cobalt vanadate, CoV_2O_6)를 형성할 수 있다.
- [0044] 본 발명에서 제조된 바나듐삼 코발트는 물 전기분해를 통한 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에서 촉매로서 활용될 수 있다.
- [0045] 본 발명에서, 상기 (c) 단계의 가열은 500 내지 700℃에서 1.5 내지 3시간 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 600℃에서 소성된 생성물이 가장 우수한 촉매 활성을 나타낸다는 것을 확인하였으며, 2시간의 짧은 시간에 제조 공정이 완료될 수 있다는 것 또한 확인하였다.
- [0046] 본 발명에 따른 공융용매는 실온보다 더 낮은 어는점을 갖기 때문에, 실온에서의 활용도가 높다. 공융용매 내에서는 수소결합, 정전기적 상호작용 및 분산이 공존한다. 이들 중, 수소결합이 공융용매의 물성에 가장 큰 영향을 미친다.
- [0047] 수소결합 네트워크 때문에, 본 발명의 공융용매는 실온에서 투명하고 무색이다. 염화코발트와 메타바나듐산 암모늄을 공융용매에 용해시키고 가열하면, 말린 색은 무색에서 초록으로 바뀌게 되는데, 이는 금속이온이 MCl_x^- 형태의 클로로메탈레이트를 형성하기 때문이다. 이 때, 수소결합 프레임워크는 금속 이온 안정화를 위한 균질한 매질로서 작용할 뿐만 아니라 동시에 템플릿으로도 작용한다.
- [0048] 종래에, 바나듐산 코발트의 고체상 반응은 전형적으로 바나듐 산화물과 수화 코발트 옥살산염을 이용하여 720℃에서 40시간동안 수행되었다. 그러나, 본 발명에 따른 공융용매를 이용한 금속 복합 산화물의 제조방법은 상대적으로 낮은 소성 온도에서 약 2시간에 반응이 마무리될 수 있다. 또한, 종래의 고체상 반응에서 필수적인 체가름(sieving), 분쇄(grinding), 건조, 밀링 등의 공정이 불필요하다.
- [0049] 본 발명의 공융용매 방법에서 반응 온도의 감소는 DSC 결과로부터 설명할 수 있다. 도 1은 말린(maline)과 말린에 금속염(-Co 및 -V)을 첨가한 경우의 DSC 곡선을 나타낸다. 말린의 DSC 곡선은 150℃ 부근과 303℃에서 두 개의 흡열 피크를 나타내는데, 이는 말린이 280 내지 330℃에서, 특히 303.24℃에서 격렬하게 분해된다는 것을 의미한다. 그러나, 금속 염의 존재 하에서는, 분해 엔탈피의 감소로 인해 말린의 열분해가 덜 격렬하게 된다. 말린의 분해 엔탈피는 금속염이 없는 경우 458.65J/g이지만, 금속염의 추가시 254.92J/g로 감소한다. 또한, 분해에 의한 흡열 피크의 최소점도 303℃에서 260℃로 더 낮은 온도로 이동한다. 따라서, 금속염의 존재 하에서, 열분해의 흡열-효과는 2배가량 감소하고, 더 저온에서 발생하게 된다. 따라서, 금속염의 존재가 공융용매 클러스터의 크랙킹(cracking), 탈수소화(dehydrogenation), 및 탈알킬화(dealkylation)를 가속화함으로써, CO, CO₂, 메탄, 에탄, 카복실산 등의 가벼운 종들을 제공하게 한다.
- [0050] 비록, 열분해는 흡열반응이지만, 극도로 높은 온도에서 휘발성의 가벼운 종들의 존재에 의한 엔탈피 변화는 깃스 자유에너지 방정식($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$)에서 $T\Delta S^\circ$ 를 더 크게하여 열분해에 더 유리하게 된다. 가벼운 유기 잔기들은 또한 대기 중의 산소와 만나 연소되면서 다량의 열을 생성하고 산화물 형성을 위한 열 에너지를 충분히 공급할 수 있는 고온 조건을 형성하게 된다. 따라서, 공융용매에 의한 바나듐산 코발트의 형성은 금속염의 존재 하에서 공융용매의 처음 열분해에 의해 시작하게 되며, 이는 다수의 흡열-발열 반응을 수반하여 상대적으로 저온에서 목적하는 금속 복합 산화물을 형성할 수 있게 된다.
- [0051] 종래의 고체상 합성의 또 하나의 단점은 바로 모폴로지 제어가 불가능하여 불규칙한 형상의 나노입자가 형성된다는 것이다. 그러나, 잘 정의된 모폴로지는 다양한 활용처에서 원하는 물성을 발휘할 수 있게 하기 때문에 바람직하다. 본 발명에 따르면, 앞서 설명한 바와 같은 확장된 수소결합 네트워크에 의해 형성된 공융용매의 초분자 특성에 의하여 생성물의 모폴로지를 제어할 수 있다. 이는 마치, 공융용매가 촉매 제조를 위한 템플릿처럼 작용한다.
- [0052] 공융용매 내에서 첨가된 금속염들의 양이온-음이온 상호작용은 수소결합 네트워크와 강하게 결합되어 착제 이온이 수소결합 용매 구조 내에 잘 통합될 수 있으며, 이에 따라 형성되는 생성물은 잘 정의된 모폴로지를 가질 수 있다.

- [0053] 본 발명의 제조방법으로 제조된 바나듐산 코발트는 잘 정의된 8면체 모폴로지를 갖기 때문에, 우수한 촉매 성능을 갖는다. 산소 발생 반응(OER)에서, 표면 코발트 이온은 OER을 위한 활성점으로서 작용하고, V_2O_5 는 OOH 중간체를 흡착하는 작용을 한다. 따라서, OER 활성에서 표면 금속 이온의 농도가 중요하다. 또한, 기존의 연구에서 구형, 큐브형, 절단형의 8면체 구조는 잘 정의된 8면체 구조에 비하여 OER 성능이 떨어진다는 것이 보고된 바 있다. 본 발명에서는, 잘 정의된 8면체 모폴로지를 갖는 촉매를 제공함으로써 매우 우수한 OER 성능을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 BET 표면적보다 모폴로지가 촉매 활성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다.
- [0054] $CoO-V_2O_5$ 상 다이어그램에 따르면, CoV_2O_6 는 전형적으로 두 가지 동소체 형태를 갖는다. 고온에서는 브라네라이드(brannerite)와 같은 단사정계 구조를 갖는 α 상을 나타내고, 저온에서는 γ 상으로 표현되는 삼사정계 구조를 갖는다. 본 발명의 일 실시예에서는, 소성 온도를 제어함으로써 $\gamma-CoV_2O_6$ 형태만을 제조하고, $\alpha-CoV_2O_6$ 는 제조되지 않도록 조절할 수 있다는 것을 확인하였다. 구체적으로, 소성 온도를 600 내지 700°C로 하는 경우 γ 상만을 제조할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 방법에 의해, 공용용매를 용매 및 템플릿으로 하여 제조된 금속 복합 산화물 촉매, 바람직하게는 바나듐 코발트 촉매는 산소 발생 반응에서 매우 우수한 특성을 발휘한다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 촉매가 종래 기술의 촉매에 비하여 촉매 활성이 우수하며, 반응 속도도 매우 빠르다는 것을 확인하였다.
- [0056] 예를 들어, 600°C에서 소성하여 제조된 바나듐산 코발트 촉매는 $10mA/cm^2$ 의 전류 밀도를 얻기 위하여 1.554V(vs RHE)의 전위가 요구된다. 여기서 $10mA/cm^2$ 는 태양에서 연료로 전환시키는 장치에서 10% 효율을 얻기 위해 필요한 기준값으로 전형적으로 고려된다. 한편, Co_3O_4 및 V_2O_5 에 있어서는 $10mA/cm^2$ 의 전류 밀도를 얻기 위해 각각 1.62 및 1.68V(vs RHE)의 전위가 요구된다. 이들 값은 본 발명의 촉매 보다 훨씬 큰 값이다. 본 발명의 촉매의 이와 같은 우수한 성능은 금속 코발트 및 바나듐 산화물의 시너지적인 효과와 연관된다.
- [0057] 본 발명의 방법으로 제조된 촉매는 또한, 장기 안정성이 우수한 특성을 갖는다. 본 발명의 실시예에서는 24시간 안정성 시험 이후, 약 80%의 촉매 활성이 유지될 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0059] **실시예**
- [0061] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위하여 일부 실험방법과 조성을 나타낸 것으로, 본 발명의 범위가 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] **물질**
- [0064] 염화콜린($HOC_2H_4N(CH_3)_3Cl$, >99%), 말론산($C_3H_4O_4$, >99%), 염화코발트($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), 질산코발트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 글리신($C_2H_5NO_2$), 메타바나듐산 암모늄(NH_4VO_3), 및 오산화바나듐(V_2O_5)을 시그마 알드리치 코리아(Sigma Aldrich Korea)에서 구매하여 추가의 정제 없이 사용하였다.
- [0066] **제조예 1: 공용용매의 제조**
- [0067] 염화콜린 및 말론산을 1:1의 몰비로 혼합한 후 100°C에서 균일한 투명한 액체가 형성될 때까지 교반하여 말린(maline) 공용용매를 제조하였다.
- [0069] **제조예 2: 공용용매를 이용한 바나듐산 코발트(CoV_2O_6)의 합성**
- [0070] 코발트와 바나듐을 1:2의 몰비로 혼합한 다음, 앞서 제조한 말린 공용용매에 첨가하여 공용용매 내의 금속염의 전체 함량이 0.6중량%가 되도록 하였다.
- [0071] 혼합물을 2시간동안 교반하여 겔을 형성시킨 후, 머플 로(공기 분위기)에서 3°C/분의 램핑 속도로 400°C, 500°C, 600°C 및 700°C까지 2시간 가열하여, 바나듐산 코발트를 합성하였다. 이하 실시예에서는, 각 온도에서 합성된 샘플을 각각 COV400, COV500, COV600 및 COV700으로 명명한다.
- [0072] 비교를 위한 대조군 샘플은 개별적인 금속염을 이용하여 동일한 방법으로 제조하였으며, 코발트 산화물과 바나듐 산화물을 제조하였다. 이들은 각각 CO500, VO500, CO600 및 VO600으로 명명한다.

[0074] **제조예 3: 종래의 고체상 연소 반응을 이용한 CoV₂O₆ 합성**

[0075] 염화코발트(CoCl₂ · 6H₂O) 및 메타바나듐산 암모늄(NH₄VO₃)을 막자와 막자사발에서 에탄올을 이용하여 혼합한 후, 100℃ 오븐에서 2시간 동안 건조하고, 900℃에서 6시간동안 소성하였다. 얻어진 생성물을 COV-E900으로 명명한다.

[0076] 바나듐산 코발트의 연소 합성을 위하여, 고순도 V₂O₅, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 및 C₂H₅NO₂를 탈염수에 용해시키고, 용액을 처음에 15분간 80℃까지 가열하고, 다시 15분간 135℃까지 가열한 후, 1시간동안 235℃까지 가열하였다. 얻어진 분말을 600℃에서 6시간 처리하여 COV-comb를 수득하였다.

[0077]

[0078] **실험예 1: XRD 및 라만 스펙트럼 분석**

[0080] **1-1. ex situ XRD 패턴 분석**

[0081] 바나듐산 코발트의 소성 온도에 따른 물성의 변화를 XRD 패턴 및 라만 스펙트럼 분석을 통하여 확인하였다.

[0082] 도 2는 COV400(a) 및 COV500, COV600 및 COV700(b)의 ex situ XRD 패턴을 나타내고, 도 3은 COV400 및 COV500의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

[0083] 도 2(a)에서 COV400의 XRD 패턴은 몇 개의 넓은 피크를 나타내는데, 피크가 넓어서 정확한 상(phase)의 정의는 어렵지만, 중간체 Co-V-O@C의 상과 대응된다.

[0084] 도 2(b)에서, 온도를 500℃로 하였을 때, γ-CoV₂O₆의 표준 JCPDS file No. 009-0487와 잘 일치하는 바나듐산 코발트의 명확한 결정상이 관측되었다. *로 표시된 낮은 강도의 2θ 피크들은 α-CoV₂O₆에 대응된다.

[0085] COV600 및 COV700의 XRD 패턴에서는 오직 γ-CoV₂O₆ 상만이 확인되었다.

[0086] 도 3에서, COV400에 대한 라만 분석에서는 약 1350 및 1650cm⁻¹에서 탄소의 특성이 나타났으나, COV500에서는 탄소 특성의 밴드가 사라져서, 탄소가 완전히 제거되었음을 확인할 수 있다.

[0088] **1-2. in situ XRD 패턴 분석**

[0089] 합성 동안의 상 형성을 보다 상세히 확인하기 위하여, in situ XRD 분석을 수행하였다. 데이터는 20℃의 간격으로 300℃에서부터 700℃까지 수행하였다.

[0090] 도 4(a)는 300 내지 480℃, 도 4(b)는 500 내지 700℃에서의 in situ XRD 스펙트럼을 나타낸다.

[0091] 300 내지 480℃ 범위에서는, 앞서 COV400에 대한 ex situ XRD에서 관찰되었던 미확인 결정상들의 존재가 확인된다.

[0092] 500℃에서는 α-CoV₂O₆ 상(JCPDS file No. 007-5990)의 존재가 확인된다. CoO-V₂O₅ 상 다이어그램에 따르면, CoV₂O₆는 전형적으로 두 가지 동소체 형태를 갖는다. 즉, 고온에서는 브라네라이드(brannerite)와 같은 단사정계 구조를 갖는 α 상을 나타내고, 저온에서는 γ 상으로 표현되는 삼사정계 구조를 갖는다.

[0093] 본 발명의 합성 공정은 공용용매 클러스터의 분해와 그 이후의 고온 합성 조건을 야기하는 연소에 의하여 α-CoV₂O₆가 먼저 형성되게 된다. 도 2(b)에서, α-CoV₂O₆는 오직 COV500에서만 관측되는데, 이는 2시간 동안의 소성이 고온 α-CoV₂O₆를 저온 γ-CoV₂O₆로 전환시켰다는 것을 의미한다.

[0095] **1-3. 생성물의 순도 확인**

[0096] 도 4(c)에서, 동일한 온도인 500℃에서 같은 방법으로 제조된 단일 코발트 산화물 및 바나듐 산화물과의 XRD 패턴 비교를 통해 제조된 상의 순도를 확인할 수 있다. 개별적인 코발트 산화물과 바나듐 산화물에 해당하는 표준 피크가 COV500 내지 700에서는 확인되지 않아, 매우 높은 순도로 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 종래의 고체상 반응에 의한 합성물과의 비교를 위하여, 900℃에서의 고체상 반응을 통해 합성한 바나듐산 코발트와 XRD 패턴을 비교하여 도 5에 나타내었다.

[0098] 고체상 반응의 경우 매우 높은 소성 온도에서 합성했음에도 불구하고 고순도의 상을 얻는 것이 매우 어렵다는

것을 알 수 있다.

[0100] **실험예 2: FE-SEM 분석**

[0101] 다양한 온도에서 합성된 바나듐산 코발트의 FE-SEM 이미지를 확인하여 소성온도에 따른 모폴로지를 확인하고자 하였다.

[0102] 도 6(a) 및 (b)는 COV400, (c) 및 (d)는 COV500, (e) 및 (f)는 COV600, (g) 및 (h)는 COV700의 FE-SEM 이미지이다.

[0103] 예상과 같이, COV400은 탄소의 존재로 인하여 깨끗한 모폴로지를 나타내지 않았다. 그러나, COV500은 잘 정의된 8면체 모폴로지를 나타내었다. 잘 정의된 8면체 모폴로지는 COV600에서도 잘 유지되다가 COV700에서는 크기 증가로 인하여 불완전한 8면체가 얻어진다. COV600 및 COV700은 부드러운 표면과 날카로운 모서리를 갖는데 이는 COV500 보다 더 높은 소성 온도로 인한 것이다.

[0105] **실험예 3: 촉매의 물리적 특성 분석**

[0106] 도 7은 COV500, COV600 및 COV700 촉매의 질소 흡착-탈착 등온선 및 BJH 기공크기분포(삽입도)를 나타낸다.

[0107] 다음으로, 표면적과 기공성을 질소 물리 흡착 측정(BET)를 이용하여 조사하였다. 질소 흡착 등온선은 III 타입의 히스테리시스 루프를 나타내었다.

[0108] COV500, COV600 및 COV700의 표면적은 각각 12.24, 8.21 및 6.45 m²/g로서, 소성 온도가 올라갈수록 표면적은 감소하였다.

[0110] **실험예 4: 촉매의 활성 분석**

[0111] 제조예에서 제조된 촉매의 전기화학적 측정을 ZIVE SP3 electrochemical workstation 상의 3전극 시스템을 이용하여 수행하였다. Pt 선 및 포화 Ag/AgCl 전극을 각각 대향 전극과 기준 전극으로 사용하였다.

[0112] 작업 전극으로서는 탄소 폼(CF: 0.25cm²) 조각 상에 상이한 함량의 촉매를 올려 사용하였다.

[0113] 촉매의 OER 활성은 선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 사용하여 10mV/s의 주사율로 측정하였다.

[0114] 모든 시험은 1.0M KOH 용액 내에서 수행하였다.

[0116] **4-1. 촉매량에 따른 활성 분석**

[0117] 제조된 바나듐산 코발트 촉매를 탄소 폼에 올리고, 1M KOH를 사용하여, 실온에서 OER 촉매로서의 특성을 확인하기 위한 전기화학적 측정을 수행하였다.

[0118] 도 8(a) 및 (b)는 COV600 및 COV500의 상이한 촉매량에 따른 LSV 곡선을 나타낸다.

[0119] 소량의 촉매에서, 전류 밀도는 촉매량에 따라 증가하였다. 또한, 촉매량이 1mg/cm²가 될 때까지 전류량은 증가하다가 점점 촉매량 증가에도 거의 일정하게 유지되었다. 이는 표면 아래에 존재하는 촉매 층의 효율적인 사용을 방해하는 두꺼운 층에 의한 물질 전달 이슈와 연관된다. 따라서, 본 발명에서, 최적의 촉매량은 1 mg/cm²로 결정하고 추가의 연구에서 선택하였다.

[0121] **4-2. 소성 온도에 따른 촉매 활성 분석**

[0122] 상이한 온도에서의 바나듐산 촉매의 OER 활성을 LSV로 분석하였다. 대조군으로서, 단일 금속 산화물 및 상업 촉매 RuO₂를 조사하였다.

[0123] 도 9에서, COV600은 η₁₀에서 과전압 324mV로서, 매우 우수한 촉매 활성을 나타내었으며, 그 다음으로는 COV700(331mV) 및 COV500(340 mV) 이었다.

[0124] 아래의 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매들의 과전압은 종래에 보고된 바와 같은 코발트-바나듐계 촉매, 예를 들어 CVO_x(x = Co:V 3:1) (351 mV), 1D Co₃V₂O₈ (350 mV), 및 CoV₂O₆/NRGO (379 mV) 보다 더 우수하였다.

[0125] 또한, COV600의 과전압은 다른 고전도성 기질(i.e., nickel foam; NF), NiCo DH/N-graphene/NF (350 mV), 및 NiCo LDH/NF (420 mV) 상의 Co-V계 촉매들에 비하여 충분히 경쟁력이 있는 것으로 나타났다.

표 1

Catalyst	Electrolyte	Overpotential @ η_{10}	Synthesis route
CoV ₂ O ₈ /NRGO	1.0 M KOH	379 mV	Hydrothermal
1D Co ₃ V ₂ O ₈	0.1 M KOH	350 mV	Hydrothermal
0D Co ₃ V ₂ O ₈	0.1 M KOH	397 mV	Hydrothermal
CVOx (x = Co:V)			Hydrothermal
x = 5:1	1 M KOH	357 mV	
x = 3:1	1 M KOH	351 mV	
x = 1:1	1 M KOH	361 mV	
x = 1:3	1 M KOH	373 mV	
x = 1:5	1 M KOH	410 mV	
Co ₃ (VO ₄) ₂ -UPN/MWCNT	1 M KOH	470 mV	Precipitation
Co ₃ (VO ₄) ₂ -MN/MWCNT	1 M KOH	490 mV	Precipitation
Co ₃ V ₂ O ₈	1 M KOH	359 mV	Precipitation
Co ₂ V ₂ O ₇	1 M KOH	340 mV	Hydrothermal
V-Co-Fe	1 M KOH	307 mV	Hydrothermal
CoV ₂ O ₄	1 M KOH	350 mV	Thermal decomposition
Co ₃ V ₂ O ₈ nanoroses	1 M KOH	391 mV	Hydrothermal
Ni-BC	1 M KOH	346 mV	Co-precipitation
Co ₃ O ₄	1 M KOH	384 mV	Hydrothermal
V ₂ O ₅	1 M KOH	451 mV	Hydrothermal
CoV ₂ O ₈ (COV600)	1 M KOH	324 mV	DES method

[0127]

[0128] 비록 상업 촉매 RuO₂ 가 본 발명의 촉매보다 더 낮은 과전압을 나타내었지만, 상기 RuO₂ 촉매의 활성은 극도로 짧은 시간 내에 급속도로 감소한다. 도 10에서, 11번째 사이클에서의 전류 밀도는 초기 활성도의 70% 수준으로 감소하였다.

[0130] **4-3. 촉매 제조방법에 따른 활성 분석**

[0131] 합성 방법의 중요성을 강조하기 위하여, 제조된 촉매들의 활성을 연소방법으로 제조된 촉매와 비교하였다.

[0132] 도 11은 COV500, COV600, COV700, CO600, VO600, RuO₂ (a) 및 COV-comb (b)의 LSV 곡선을 나타낸다.

[0133] COV-comb의 촉매 활성은 COV500과 유사한 정도이며, COV600 또는 COV700보다는 낮은 정도를 나타내었다.

[0134] 이는 잘 정의된 모폴로지의 중요성을 잘 설명해준다. 종래의 연소 방법에 의해 제조된 촉매는 다공성 구조를 가지며 높은 표면적을 갖지만, 불규칙적인 모폴로지인 인하여 활성은 더 부족하였다.

[0136] **실험예 5: 산소 발생 반응 속도 분석**

[0138] **5-1. Tafel 슬로프 분석**

[0139] 산소 발생 반응(OER)의 속도 메커니즘을 이해하기 위하여, Tafel 슬로프를 분극 곡선의 낮은 전위 영역 내의 선형 부분으로부터 얻었다. 기울기 값은 Tafel 방정식($\eta = b \log j + a$, j 는 각각 전류 밀도, b 는 Tafel slope)으로부터 얻었다.

[0140] 도 12에서, COV500, COV600, 및 COV700의 Tafel 값은 각각 127, 113, 및 122 mVdec⁻¹로서, 단일 금속 산화물인

Co₃O₄ (~138 mVdec⁻¹) 및 V₂O₅ (~155 mVdec⁻¹)의 값과 비교할 때 현저히 낮은 값을 나타내었다.

[0141] 즉, 본 발명에 따라 제조된 촉매가 매우 빠른 OER 속도를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

[0143] **5-2. 질량 활성(mass activity) 분석**

[0144] 도 13은 1.60V vs RHE에서 다양한 촉매의 질량 활성(mass activity)을 분석한 결과를 나타낸다.

[0145] 다양한 소성 온도의 촉매 중 COV600가 가장 빠른 반응 속도를 나타내었다.

[0146] 앞서, 약 120mVdec⁻¹의 Tafel 슬로프는 첫번째 전자-전송 단계가 OER에서 속도 결정 단계라는 것을 의미한다.

[0148] **5-3. EIS 분석**

[0149] 촉매의 전기화학적 속도를 1.6V vs RHE에서 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)로 측정하여 도 14에 나타내었다.

[0150] OER 동안의 전하 이동의 특성인 늘린 반구형이 모든 단일- 또는 2원- 금속 산화물 촉매에서 관측되었다.

[0151] 도 14의 전기용량 루프를 나이퀴스트 플랏(Nyquist plot)에 사용하여 얻어진 값들을 아래의 표 2에 나타내었다.

[0152] R_s는 전해질, 접속, 금속-산화물 저항을 포함하는 직렬 저항; R_{CT} 및 C_{dl}는 전하-전송 저항 및 이중층 전기용량을 의미한다.

표 2

	COV500	COV600	COV700	CO600	VO500
R _s (Ω)	7.395	4.895	5.372	7.725	7.664
R _{CT} (Ω)	1.045	0.770	0.878	19.06	131.22
C _{dl} (mF)	68.82	54.38	30.81	24.70	1.693
Q _f	0.151	0.161	0.152	0.017	0.007
Q _b	0.981	0.777	0.707	0.671	0.953
Cs	4.396	3.30	4.38	4.206	0.092

[0154]

[0155] COV600이 가장 낮은 R_s 및 R_{CT} 값을 나타내어 가장 빠른 OER 속도를 갖는 것을 알 수 있으며, COV700 및 COV500 또한 단일 금속 산화물 촉매들에 비하여 우수한 값을 나타내었다.

[0157] **실험예 6: 촉매 안정성 분석**

[0158] 높은 촉매 활성에 더하여, 우수한 안정성 또한 우수한 전기화학 촉매의 조건이다.

[0159] 촉매들에 대하여 크로노암페로메트리(Chronoamperometry) 장기 안정성 시험을 1.650V vs RHE의 일정한 전위에서 전류-시간 측정으로 수행하였다.

[0160] 시험 결과, COV600 촉매는 24시간 후의 전류 밀도가 초기의 81%를 유지하여 매우 우수한 안정성을 나타내었으며, COV700 촉매도 20%의 감소를 나타내어 유사한 안정성을 나타내었다. 이러한 안정성은 8면체 구조가 많은 고 에너지 표면을 갖기 때문인 것으로 생각된다.

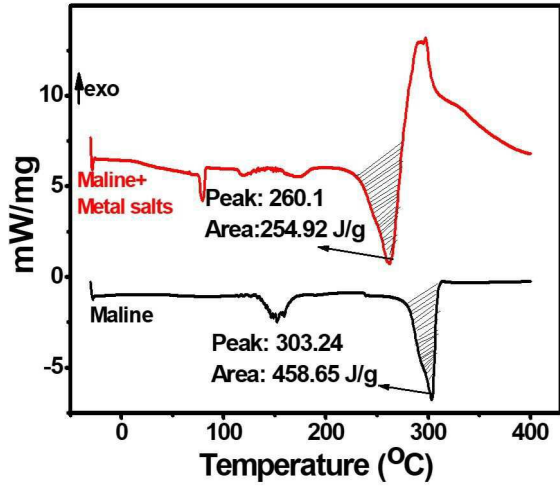
[0161] 도 15는 안정성 시험 전과 후의 EIS 스펙트럼을 나타낸다. COV600은 R_s와 R_{CT} 모두에서 24시간 안정성 시험에서 매우 작은 증가만을 나타내어, 장기간 우수한 작업 효율을 나타낼 수 있다는 것을 확인하였다.

[0163] 이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는

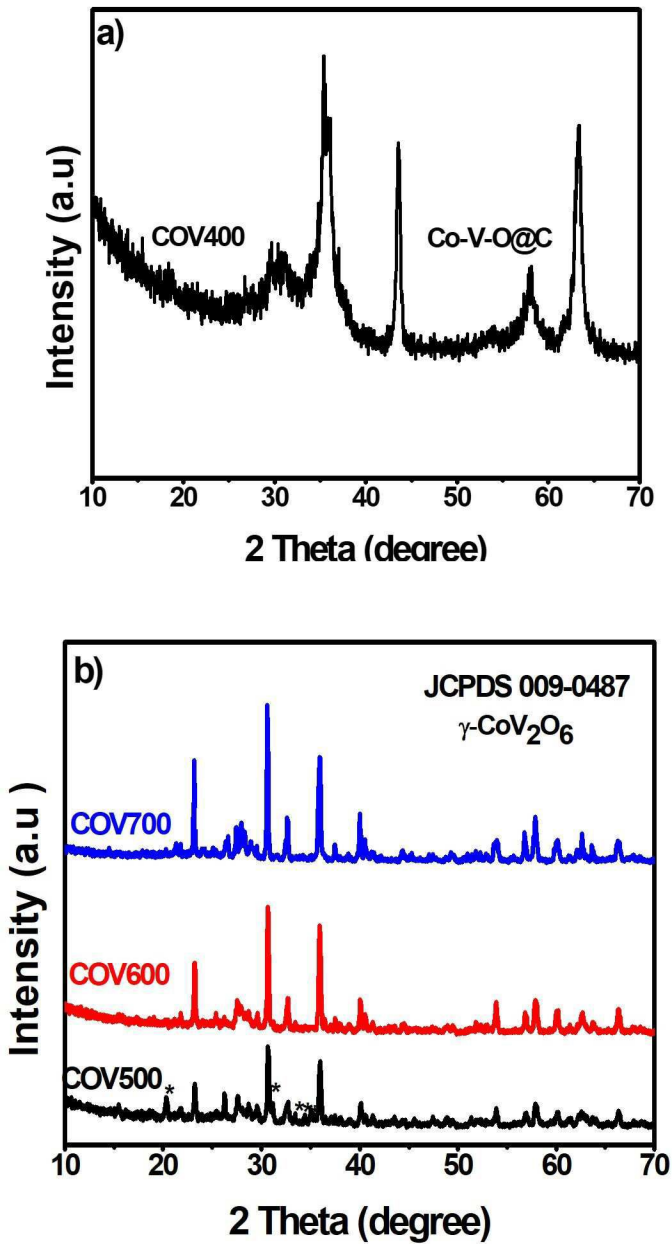
모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

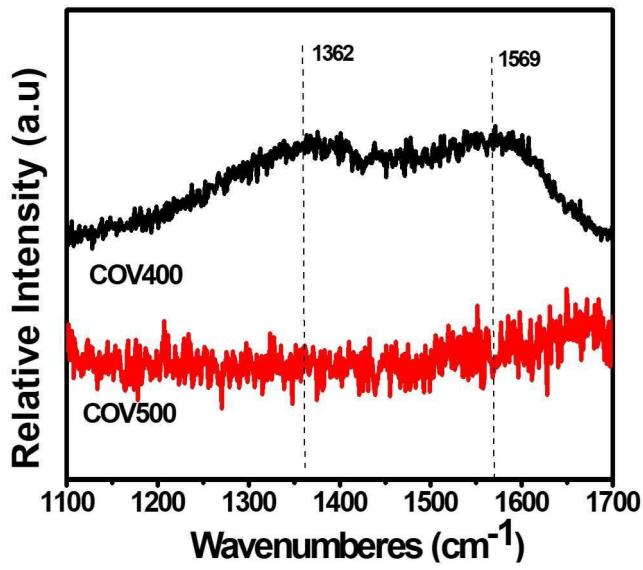
도면1



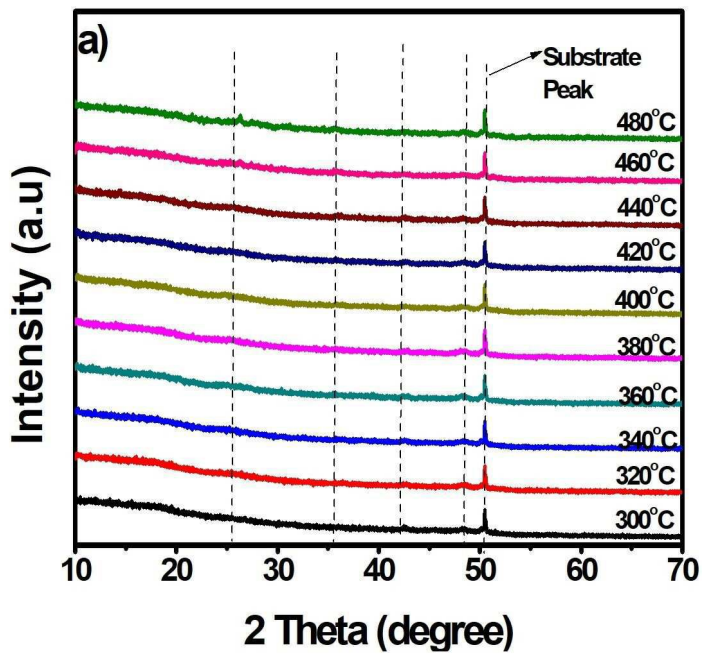
도면2



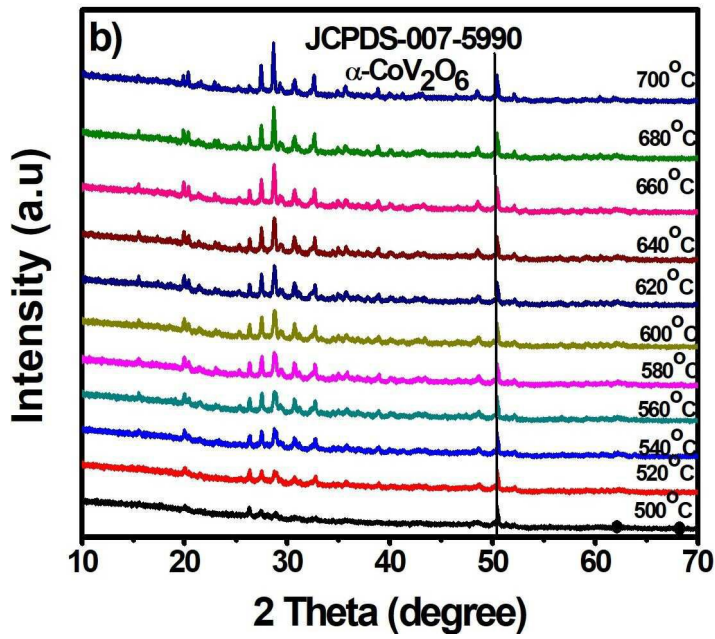
도면3



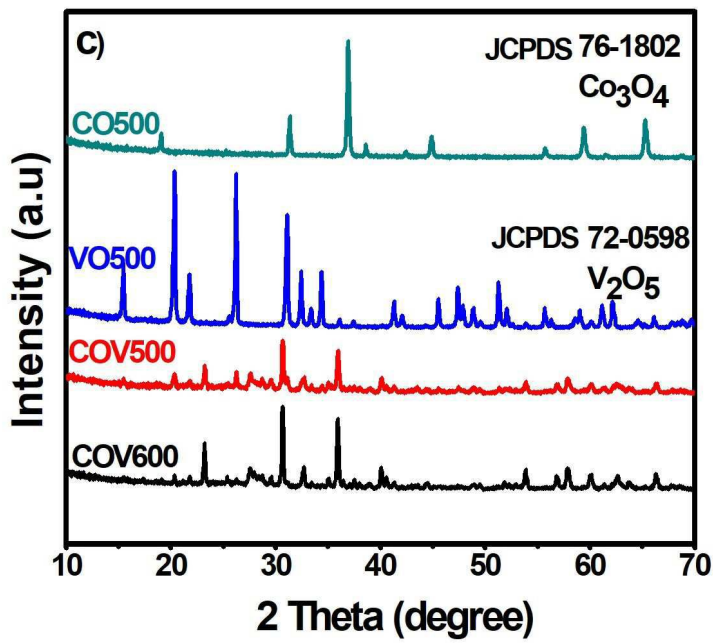
도면4a



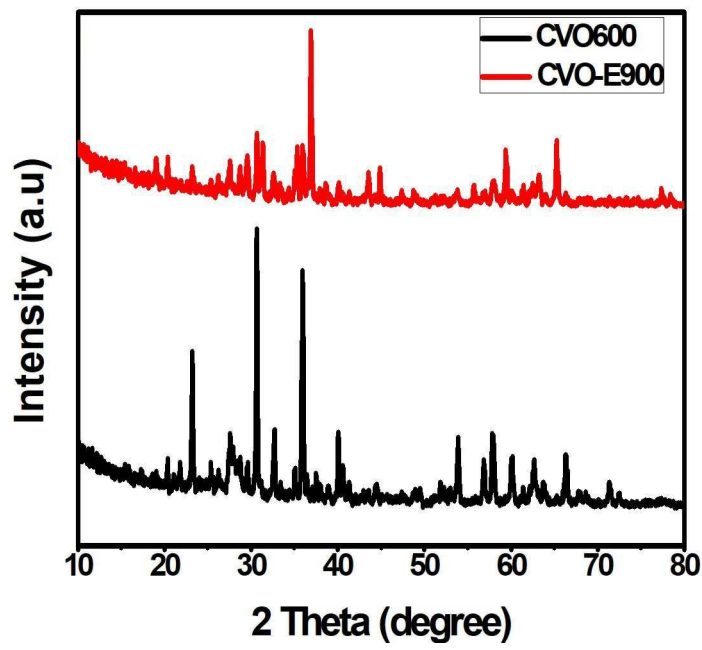
도면4b



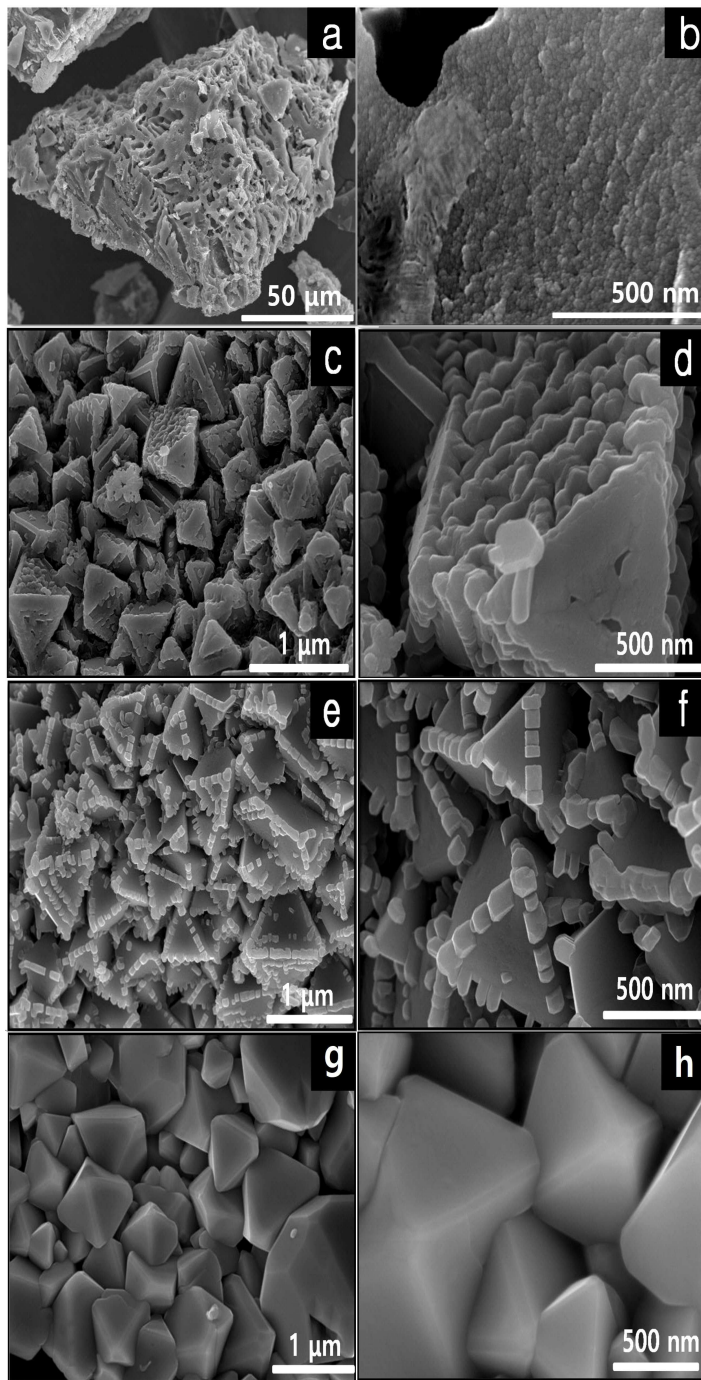
도면4c



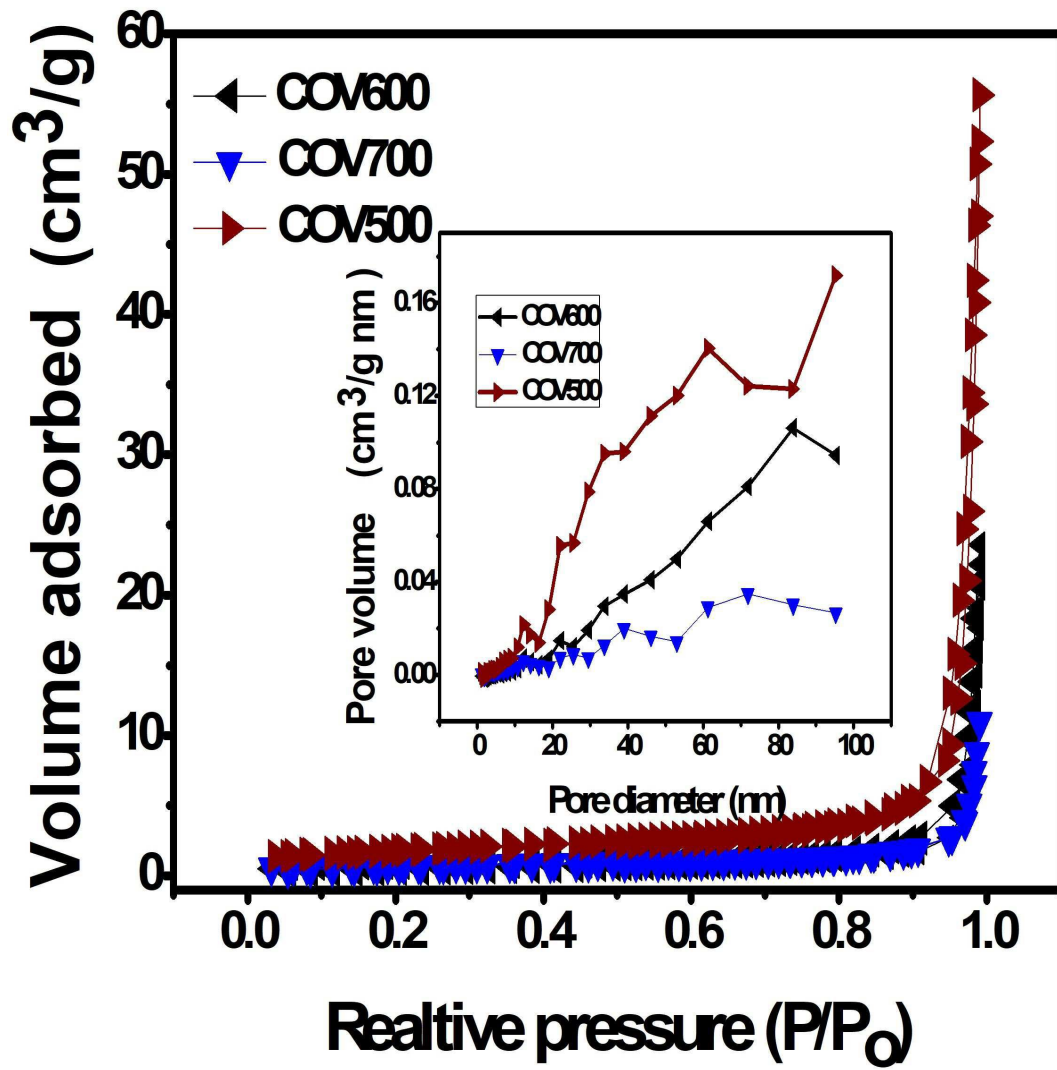
도면5



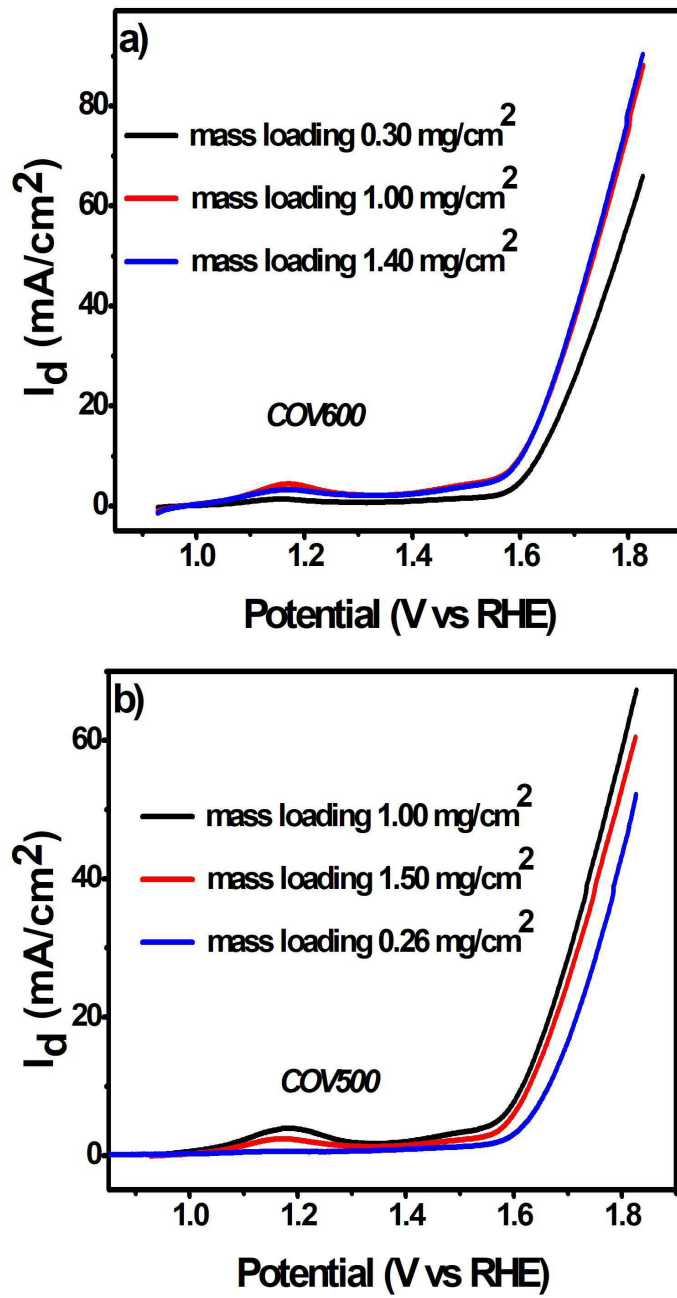
도면6



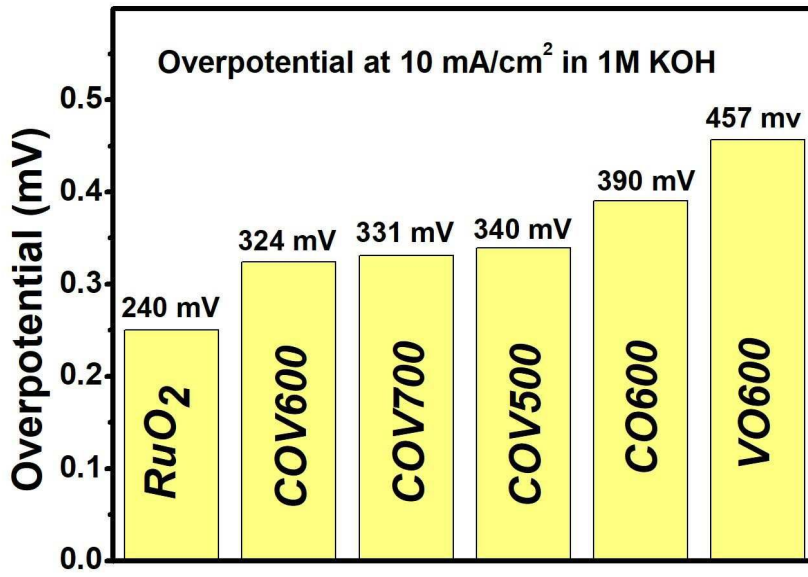
도면7



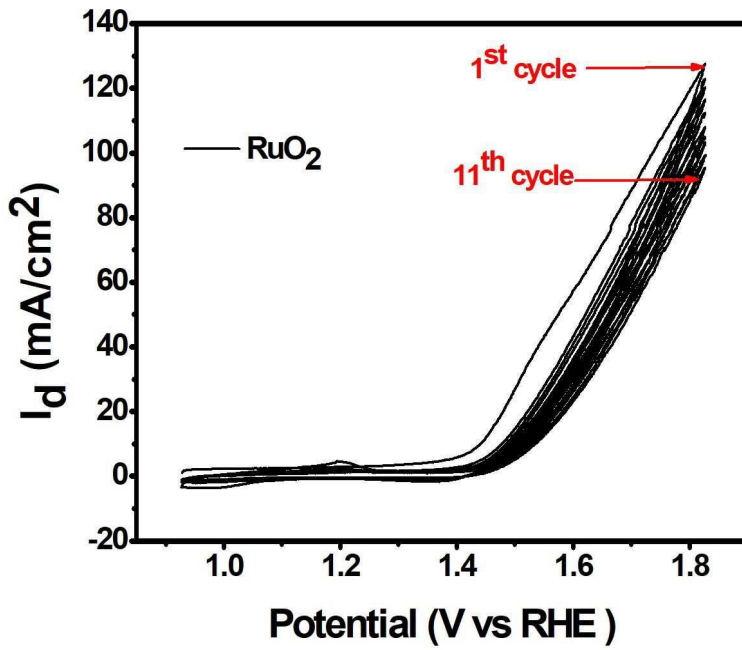
도면8



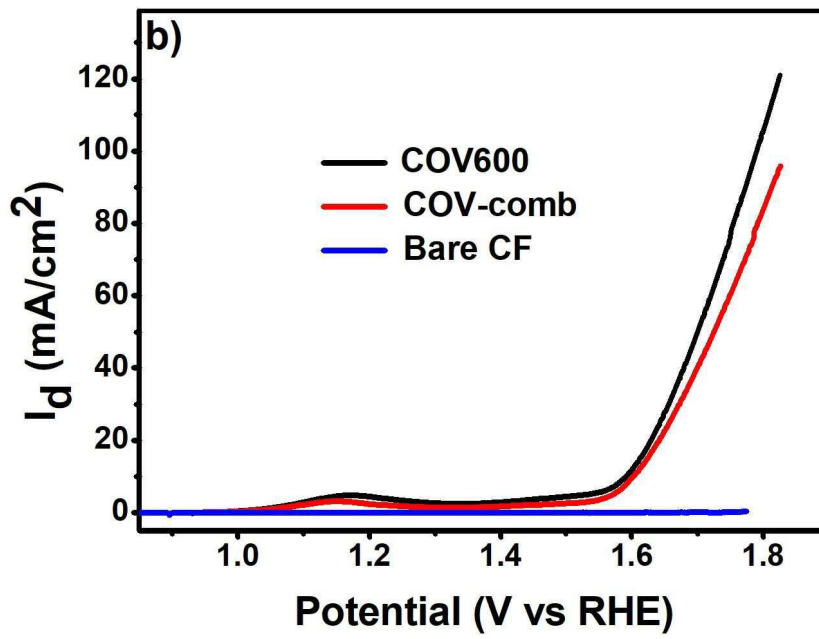
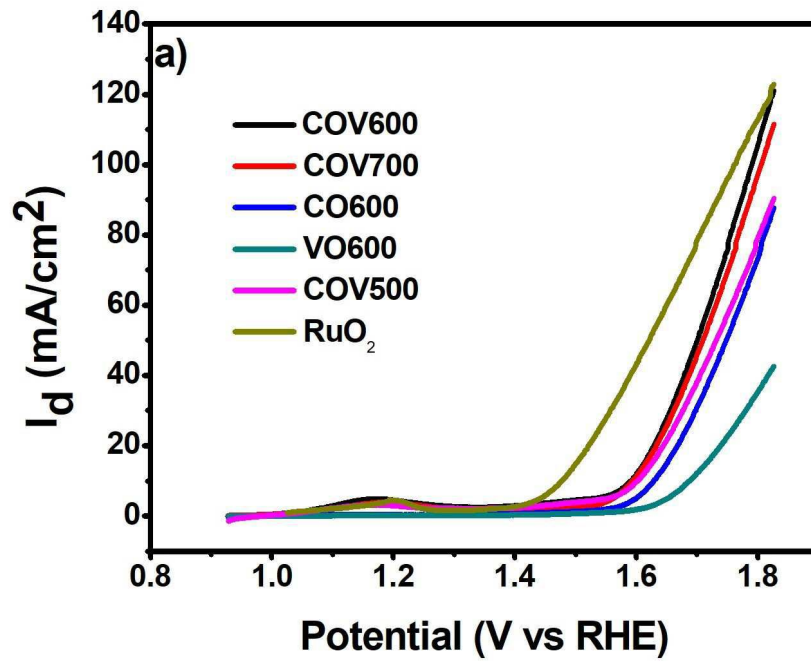
도면9



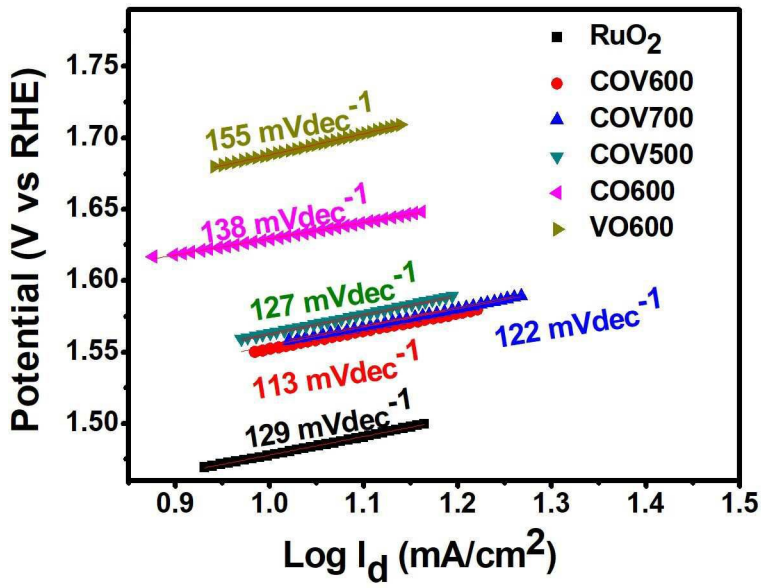
도면10



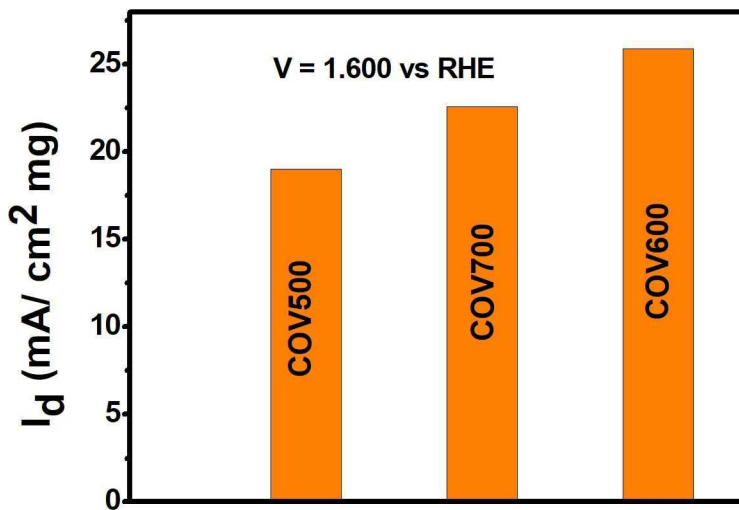
도면11



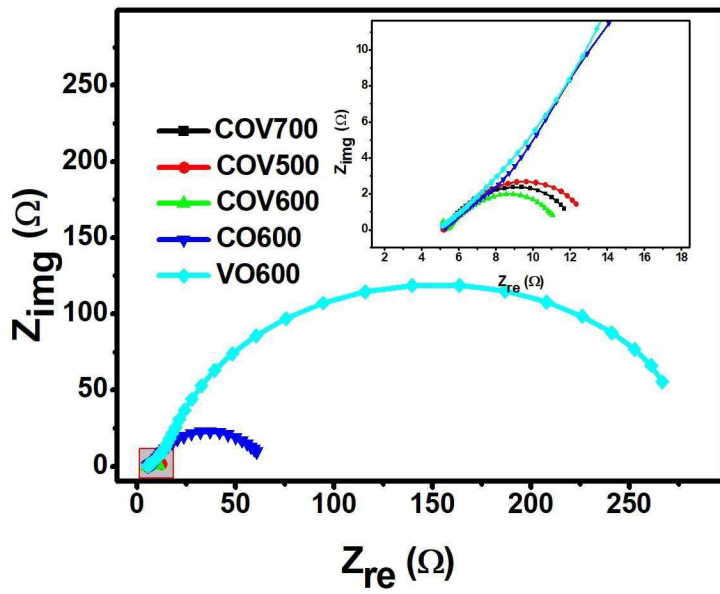
도면12



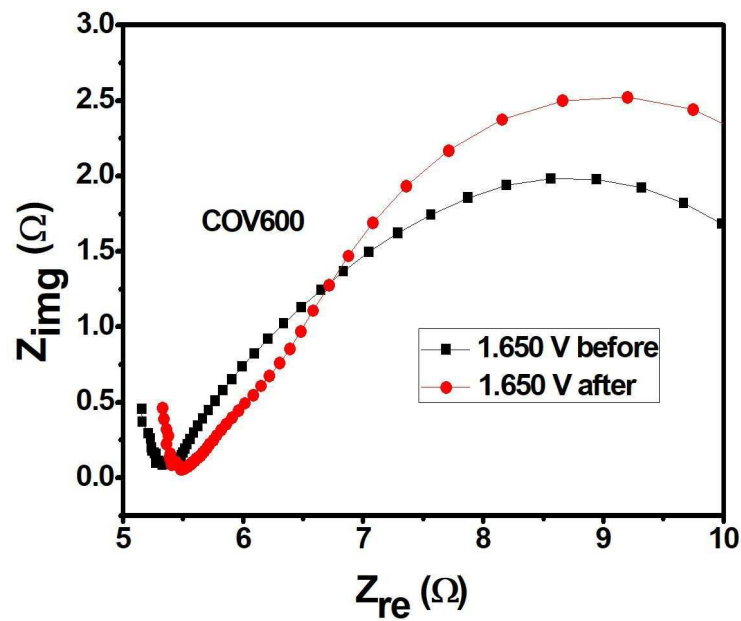
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

제 5 항에 있어서,

상기 코발트 금속염이 염화코발트이고,

상기 바나듐산 금속염이 메타바나듐산 암모늄인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.

【변경후】

제 5 항에 있어서,

상기 코발트 금속염이 염화코발트이고,

상기 바나듐 금속염이 메타바나듐산 암모늄인 것을 특징으로 하는, 금속 복합 산화물의 제조방법.