



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월28일

(11) 등록번호 10-2561281

(24) 등록일자 2023년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/30 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)*B01J 35/00* (2006.01) *B01J 37/06* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01) *B01J 37/32* (2006.01)*B82B 3/00* (2017.01) *C01B 13/02* (2006.01)*B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/30 (2013.01)*B01J 23/75* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0101944

(22) 출원일자 2021년08월03일

심사청구일자 2021년08월03일

(65) 공개번호 10-2022-0016794

(43) 공개일자 2022년02월10일

(30) 우선권주장

1020200096866 2020년08월03일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

Nor Syamilah Syamimi Mohd Abdillih et al.,
 "Electrochemical Performance of Mn and Fe
 Substitution in $\text{LiCo}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode
 Materials", Solid State Phenomena, Vol. 301,
 pp 195-201(2020.030.10.)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

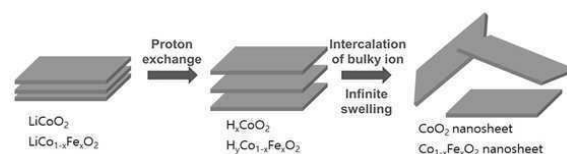
심사관 : 이소진

(54) 발명의 명칭 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트의 제조방법 및 이에 따라 제조된 나노시트에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트의 제조방법은 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 촉매 물질을 제조할 수 있다. 특히, Fe를 층상 LiCoO_2 에 치환한 후 산처리 과정 및 박리화 과정을 통해 나노시트 상에 산소 음이온 격자결함을 도입할 수 있어 나노시트의 산소 발생 촉매 활성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/32 (2013.01)
B82B 3/0009 (2013.01)
C01B 13/02 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

Linzhou Zhuang et al., "Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant", Adv. Mater. 2017, pp 1606793(2017.03.03.)
Mingze He et al., "Layer-by-Layer Assembly of Manganese Cobalt Nickel Oxide", MRB 8136, pp 1-31(2015.03.28.)
Jing Li et al., "Iron-Doped LiCoO₂ Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Oxidation", Eur. J. Inorg. Chem. 2019, pp 2448-2454(2019.04.20.)
Yinlong Zhu et al., "A High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction: LiCo_{0.8}Fe_{0.2}O₂", Adv. Mater. 2015, 27, pp 7150-7155(2015.10.09.)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113912
과제번호	2020R1A2C3008671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결함 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117290
과제번호	2020M3D1A1068632
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Defectronics 설계를 통한 돌연변이 기능성 혼성 결함구조 촉매-흡착소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.04.29 ~ 2020.08.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 알칼리 금속염, Co 함유 염, 및 Fe 함유 염을 혼합하는 단계;
 (b) 상기 혼합물을 500℃ 이상의 온도에서 열처리하여 알칼리 금속 이온이 층간 삽입된 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ (여기서 A는 알칼리 금속이고, $x = 0.05$ 내지 0.1) 를 수득하는 단계;
 (c) 상기 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ 를 산 용액으로 처리하여 알칼리 금속 이온을 수소 이온으로 치환하여 수소 이온 치환체를 수득하는 단계; 및
 (d) 상기 수소 이온 치환체를 유기물 이온의 염으로 처리하여 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1) 나노시트를 수득하는 단계를

를 포함하고,

상기 (d) 단계는 상기 수소 이온 치환체와 상기 유기물 이온의 염을 함유하는 용액 중에서 상기 유기물 이온이 상기 수소 이온 치환체에 층간 삽입되어 층간 상호작용을 감소시킴으로써 나노시트가 박리되어 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1) 나노시트가 수득되는,

화학식 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되고 나노시트 형태인 산소 발생 반응용 촉매를 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속염은 알칼리 금속의 탄산염이고, 상기 Co 함유 염은 Co 산화물이고, 상기 Fe 함유 염은 Fe 산화물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속염은 리튬 또는 칼륨의 염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 700 내지 1,000℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 유기물 이온의 염은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 (여기서, 상기 알킬은 탄소수 1 내지 10)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되는 산소 발생 반응용 촉매는 산소 음이온 격자 결함이 있는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 산소 발생 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 사용하고 있는 화석연료의 고갈, 환경 오염 등의 문제로 인해 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 관련하여, 물 분해 반응은 금속전지, 태양전지, 연료전지 등의 대체 에너지원에 활용이 되는 반응이다. 물 분해 반응 중 음극에서 일어나는 산소 발생 반응은 4 개의 전자와 수소가 이동하고, 산소-산소 이중결합을 형성하는 등의 과정을 거치기 때문에 반응이 느려지고, 과전압이 발생한다. 따라서, 과전압을 낮추는 산소 발생 반응용 촉매를 개발이 중요시되고 있다.

[0003] 현재 다양한 신재생에너지 기술의 핵심적인 역할을 하고 있는 전기/광촉매 물질과 관련하여 기존의 고가의 귀금속 촉매물질을 대체하고자 촉매물질의 밴드구조, 다공성조절, 전도성제어, 격자결함도입 등 다양한 방법을 통해 성능 향상을 유도하고 있다. 그 중에서 표면반응을 주로 하는 촉매물질에서는 결함구조를 제어하는 것이 성능 향상에 많은 영향을 미치기 때문에 나노구조체에 결함도입을 통한 많은 연구가 진행되고 있다. 기존의 대부분의 결함 도입에 관한 연구들은 플라즈마 처리, 열처리, 화학적 에칭 등을 통한 방법 등에 국한되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 하나의 목적은, 간단한 방법에 의해 격자결함이 도입된 산소 발생 반응용 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 전구체 물질에 이온치환을 한 후 층상이온교환 방법으로 격자결함이 도입된 나노시트 형태의 촉매를 제조하였으며, 보다 구체적으로 소량의 Fe을 층상 LiCoO_2 에 치환한 후 산처리 과정 및 박리화 과정을 통해 산소 음이온 격자 결함을 도입하여 향상된 전기화학적 산소 발생 촉매 활성을 가지는 나노시트 형태의 촉매를 제조하였다.

[0006] 이에, 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 알칼리 금속염, Co 함유 염, 및 Fe 함유 염을 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물을 500°C 이상의 온도에서 열처리하여 알칼리 금속 이온이 층간 삽입된 $\text{ACo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (여기서 A는 알칼리 금속이고, $x = 0.05$ 내지 0.1) 를 수득하는 단계를 포함하는, 화학식 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되고 나노시트 형태인 산소 발생 반응용 촉매를 제조하는 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0007] 본 발명에 따른 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트 형태의 촉매의 제조방법은 간단한 공정을 통해 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 촉매 물질을 제조할 수 있다. 특히, Fe를 층상 LiCoO_2 에 치환한 후 산처리 과정 및 박리화 과정을 통해 나노시트 상에 산소 음이온 격자결함을 도입할 수 있어 촉매의 산소 발생 활성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트의 제조과정을 모식도로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 나노시트의 산처리 전 분말 X-선 회절 패턴이다.

- 도 3은 본 발명의 일실시에 따라 제조된 나노시트의 산처리 후 분말 X-선 회절 패턴이다
- 도 4는 본 발명의 일실시에 따라 제조된 나노시트의 전자주사현미경(FE-SEM) 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시에 따라 제조된 나노시트의 원소매핑 데이터이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시에 따라 제조된 나노시트의 EXAFS 데이터이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시에 따라 유기물 이온 교환 반응을 통해 박리화한 나노시트 콜로이드 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시에 따라 박리된 나노시트의 투과전자현미경 이미지(TEM)이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 일실시에 따라 제조된 나노시트의 산소 발생 반응 촉매 활성 시험 결과 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0010] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.
- [0011] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따르면 (a) 알칼리 금속염, Co 함유 염, 및 Fe 함유 염을 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물을 500℃ 이상의 온도에서 열처리하여 알칼리 금속 이온이 층간 삽입된 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ (여기서 A는 알칼리 금속 이고, $x = 0.05$ 내지 0.1)를 수득하는 단계를 포함하는, 화학식 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되고 나노시트 형태인 산소 발생 반응용 촉매를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방법은 (c) 상기 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ 를 산 용액으로 처리하여 알칼리 금속 이온을 수소 이온으로 치환하여 수소 이온 치환체를 수득하는 단계; 및 (d) 상기 수소 이온 치환체를 유기물 이온의 염으로 처리하여 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1) 나노시트를 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 상기 알칼리 금속염은 알칼리 금속의 탄산염이고, 상기 Co 함유 염은 Co 산화물이고, 상기 Fe 함유 염은 Fe 산화물일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 알칼리 금속염은 리튬 또는 칼륨의 염일 수 있고, 예를 들어 Li_2CO_3 일 수 있다. 또한, 상기 Co 산화물은 Co_3O_4 일 수 있으며, 상기 Fe 산화물은 Fe_2O_3 일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 500℃ 이상의 온도, 예를 들어, 700 내지 1,000℃ 범위의 온도 또는 800 내지 950℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리에 의해 알칼리 금속 이온이 층간 삽입된 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ (여기서 A는 알칼리 금속이고, $x = 0.05$ 내지 0.1)이 간단하게 수득될 수 있으며, 상기 $ACo_{1-x}Fe_xO_2$ 은 고체, 예를 들어 분말 형태로 얻어질 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 상기 산 용액은 염산과 같은 강산의 용액을 사용할 수 있다. 이러한 산 용액으로의 처리에 의해 층간 알칼리 금속 이온이 수소 이온(H^+)으로 치환될 수 있고, 이에 따라 수소 이온이 층간 삽입된 수소 이온 치환체, $H_yCo_{1-x}Fe_xO_2$ 이 얻어질 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (d) 단계에서 상기 유기물 이온의 염은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 (여기서, 상기 알킬은 탄소수 1 내지 10)일 수 있다. 예를 들어, 테트라부틸 암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 또는 테트라펜틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (d) 단계는 상기 수소 이온 치환체와 상기 유기물 이온의 염을 함유하는 용액 중에서 상기 유기물 이온이 상기 수소 이온 치환체에 층간 삽입되어 층간 상호작용을 감소시킴으로써 나노시트가 박리되어 $Co_{1-x}Fe_xO_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1) 나노시트가 수득되는 것일 수 있다.

- [0019] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되는 산소 발생 반응용 촉매는 산소 음이온 격자 결함이 있는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, Li_2CO_3 , Co_3O_4 및 Fe_2O_3 을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 900°C 로 열 처리하는 단계; 열 처리 후 수득된 분말을 산 용액으로 처리하여 수소 이온 치환체($\text{H}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, $x = 0.05$ 내지 0.1)를 수득하는 단계; 및 수소 이온 치환체를 테트라알킬암모늄 하이드록사이드로 처리하여 $\text{Co}_{1-x}\text{FeO}_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1) 나노시트를 수득하는 단계;를 포함하는, 화학식 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05$ 내지 0.1)으로 표시되고 나노시트 형태인 산소 발생 반응용 촉매를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0021] 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 방법에 따라 제조되는 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된, 나노시트 형태의 산소 발생 반응용 촉매를 제공한다.
- [0022] 본 발명에 따라 제조되는 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트 형태의 산소 발생 반응용 촉매는 기존의 촉매 물질과 비교하여 전기화학적 촉매 특성이 우수하고, 특히 산소 발생 반응의 촉매로 유용하게 활용될 수 있다.
- [0024] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0026] **실시예 1: 나노시트의 제조**
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 치환 방법을 통한 격자 결함이 도입된 나노시트의 제조과정을 모식도로 나타낸 것이다.
- [0028] 전구체 물질 Li_2CO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 을 골고루 잘 섞은 후 900°C 에서의 열 처리하여 Fe이 치환된 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 파우더를 수득한다. 수득된 파우더를 1M HCl로 산처리하여 수소 이온 치환 유도체($\text{H}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, $x = 0.05$ 내지 0.1)를 합성한다. 산은 3일 동안 매일 한번씩 갈아준다. 3일 후 합성된 $\text{H}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 를 물로 충분히 씻어주고 건조시킨다. 건조 후 $\text{H}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 파우더를 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide; TMA·OH)를 사용하여 10일 동안 박리시켜 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 나노시트를 제조한다.
- [0029] 대조군을 위해 Fe이 치환되지 않은 CoO_2 나노시트를 합성하였고 합성방법은 전구체물질에서 Fe_2O_3 을 제외하고 기타 조건은 동일하게 하였다.
- [0030] 박리된 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 나노시트 및 CoO_2 나노시트를 H^+ 이온으로 적층시키며 30분 동안 교반시켰다. 침전물을 수득한 뒤 에탄올과 물로 충분히 씻어주고 동결건조하였다.
- [0032] **실시예 2: 특성 분석**
- [0033] 도 2는 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 분말 X-선 회절 패턴이다. Fe을 치환한 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 의 XRD 패턴은 LiCoO_2 와 동일한 위치에서 나타나는 것을 통해 본 발명에 따라 제조된 나노시트는 불순물 없이 잘 합성이 되었다는 것을 알 수 있다. 또한, (003) 피크를 확대했을 때 Fe을 치환한 샘플의 XRD 피크가 낮은 각으로 이동하는 것으로 나타났으며, 이를 통해 격자 상수(*lattice parameter)가 커진 것을 알 수 있다. 이는 이온 치환 방법을 통해 이온 사이즈가 큰 Fe^{3+} 가 Co^{3+} 자리에 치환되었기 때문이다.
- [0034] 도 3은 산처리 후 분말 X-선 회절패턴이다. 산처리 이후에도 Fe을 치환한 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 샘플은 산처리한 LiCoO_2 와 동일한 XRD 패턴을 나타내었다. 또한, (003) 피크를 확대했을 때, Fe을 치환한 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 샘플의 XRD 피크가 치환하지 않은 LiCoO_2 샘플보다 낮은 각으로 이동하는 것으로 나타났으며, 이를 통해 산처리 후에도 Fe가 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 격자 안에 안정하게 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0035] 도 4는 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다. 모든 나노시트는 층상 구조를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다.

[0036] 도 5는 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 의 원소매핑 데이터이다. 도 5에 도시된 바와 같이, Co, Fe, O가 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 나노시트 상에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 Fe 치환이 균일하게 잘 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

[0037] 도 6은 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 Co K edge와 Fe K edge의 EXAFS 데이터이다. 도 6 (a)에 도시된 바와 같이, Fe 치환 전후 및 산처리 전후 모든 샘플들의 Co K edge oscillation은 비슷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이를 통해 산처리나 Fe 치환은 나노시트의 결정구조에 크게 영향을 끼치지 않는다는 것을 확인 할 수 있다. 또한 도 6 (b)에 도시된 바와 같이, $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 의 Co K edge 와 Fe K edge에서의 k3 oscillation이 비슷하게 나타나는 것을 통해 Fe가 Co 자리에 정확히 치환되었음을 확인 할 수 있다. 또한, EXAFS fitting을 통해 배위수를 계산한 결과 하기 표 1과 같이, 산처리를 한 $\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 에는 산소결합이 생긴 것을 확인 할 수 있다. 반면 Fe를 치환하지 않은 HCoO_2 의 경우 격자 결합이 형성되지 않은 것을 확인 할 수 있다.

표 1

Sample	Bonding pair	Coordination number	R (Å)	$\sigma^2 (10^{-3} \times \text{\AA}^2)$
LiCoO_2	(Co-O)	6.0	1.88	5.71
$\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	(Co-O)	5.9	1.88	7.13
HCoO_2	(Co-O)	5.9	1.86	6.32
$\text{HCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	(Co-O)	5.2	1.85	7.87

[0041] 도 7은 상기 실시예 1에 따라 유기물 이온 교환 반응을 통해 박리화한 나노시트 콜로이드들 이미지이다. 도 8은 상기 실시예 1에 따라 박리된 나노시트의 투과전자현미경 이미지(TEM)이미지이다. Fe를 치환한 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 나노시트는 낱장의 나노시트로 합성이 잘 이루어진 것을 알 수 있다.

[0043] 실시예 3: 촉매 특성 평가

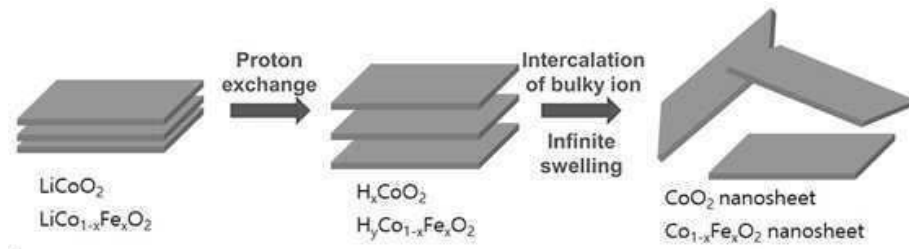
[0044] 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 촉매 특성을 평가하였다. 합성한 나노시트 7 mg, 전도성 탄소(Vulcan-XC72R) 3 mg을 4 ml의 3차 증류수와 1 ml의 아이소프로판올(isopropanol) 용액에 분산시키고 5 wt% 나피온(Nafion) 용액 40 μl 을 첨가하여 초음파 처리하였다. 초음파 처리된 용액을 10 μl 을 취해서 유리질 탄소(Glassy Carbon; GC) 회전 디스크 전극(Rotating Disk Electrode; RDE)에 샘플링하였다. 기준 전극으로는 SCE 전극을 상대전극으로는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였다. 회전 원판-링 전극 장치(Rotating Ring Disk Electrode Apparatus; RRDE-3A)을 이용하여 산소발생 반응 촉매 활성을 테스트였다. 모든 나노시트 물질은 1M KOH용액에서 측정을 하였고 스캔 속도는(scan rate)는 5 mV/s로 하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0045] 도 9에 도시된 바와 같이, Fe를 치환한 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 샘플이 치환하지 않은 CoO_2 샘플보다 더 낮은 과전압과 높은 전류를 나타냄을 확인 할 수 있다. 이를 통해 Fe 치환 이후 촉매활성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다. 또한, 상기 결과로부터 Fe를 치환으로 인한 산소 격자 결합 생성이 전기화학촉매 활성 향상에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

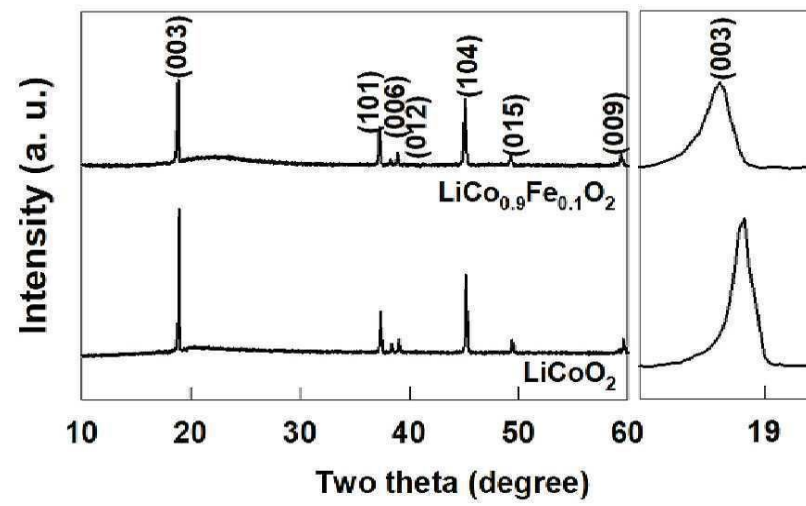
[0047] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

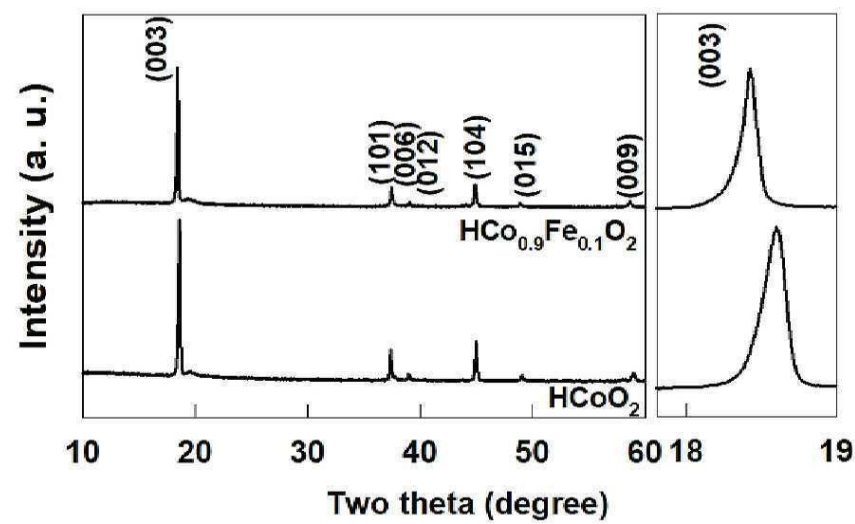
도면1



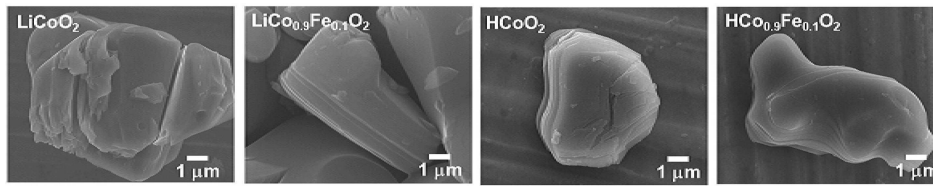
도면2



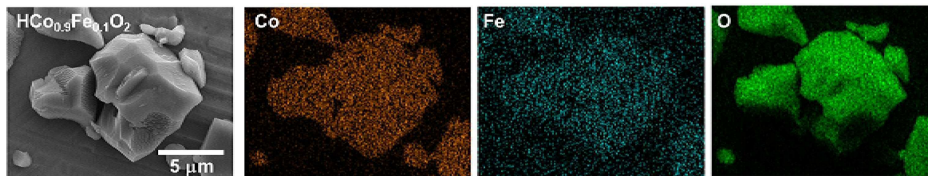
도면3



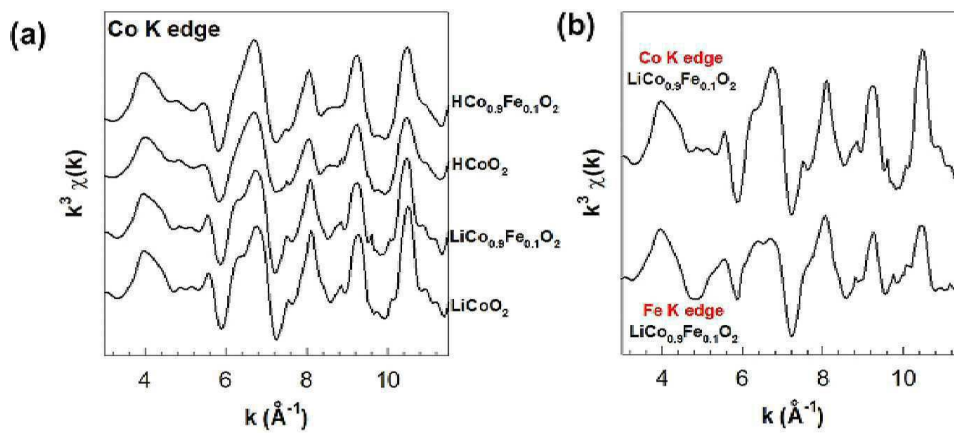
도면4



도면5



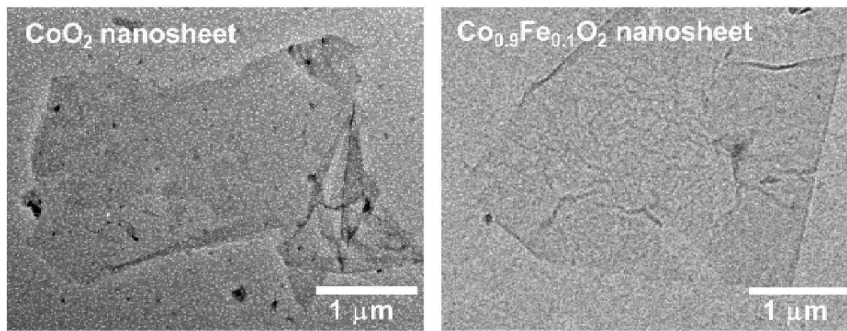
도면6



도면7



도면8



도면9

