(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139741
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 19/14* (2018.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 19/14 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2023-0033812
(22) 출원일자 2023년03월15일
심사청구일자 2023년03월15일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
주식회사 캠프티
경상남도 김해시 진영읍 서부로396번길 42
(72) 발명자
최윤혁
경북 경산시 하양읍 하양로 13-13
김명규
경북 경산시 하양읍 하양로 13-13
김건호
경상남도 창원시 의창구 대산면 주남로 514, 102동 1004호(엔에이치에프창원대산1단지)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 12 항

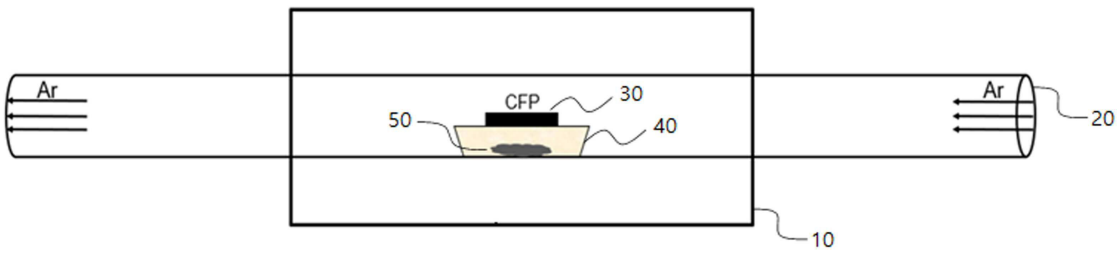
(54) 발명의 명칭 **열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트 전기화학 촉매 제조방법 및 이를 이용한 산화코발트 전기화학 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법 및 이를 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매에 관한 것으로, 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로 하고 고온에서 반응성이 거의 없는 알루미나 세라믹과 탄소섬유종이를 기판으로 이용

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



한 산화코발트(Co_3O_4) 촉매를 용이하게 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법은, 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로 준비하는 제1단계; 상기 준비된 전구체를 알루미나 세라믹에 담는 제2단계; 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹을 석영관의 중심에 위치시키는 제3단계; 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹의 상단에 탄소 섬유종이를 덮어 상기 탄소 섬유종이가 상기 전구체를 바라보도록 마련하는 제4단계; 상기 석영관에 아르곤(Ar)을 흘려 상기 석영관 내부 분위기를 변화시키는 제5단계; 상기 전구체 분말을 가열하는 제6단계; 상기 가열된 전구체 분말을 상온까지 자연 냉각하는 제7단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425168318
과제번호	00166567
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업R&D역량제고(R&D)
연구과제명	공장용 연료 전지 스택 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교산학협력단
연구기간	2022.08.01 ~ 2023.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로 준비하는 제1단계;

상기 준비된 전구체를 알루미나 세라믹에 담는 제2단계;

상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹을 석영관의 중심에 위치시키는 제3단계;

상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹의 상단에 탄소 섬유종이를 덮어 상기 탄소 섬유종이가 상기 전구체를 바라보도록 마련하는 제4단계;

상기 석영관에 아르곤(Ar)을 흘려 상기 석영관 내부 분위기를 변화시키는 제5단계;

상기 전구체 분말을 가열하는 제6단계;

상기 가열된 전구체 분말을 상온까지 자연 냉각하는 제7단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제5단계에서 상기 석영관에 20 내지 30 분 동안 아르곤(Ar)을 흘려 보내는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제6단계에서 상기 전구체 분말을 400 내지 800 ℃로 가열하는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제6단계에서 상기 전구체 분말을 20℃/min의 승온 속도로 가열하는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제6단계에서 상기 전구체 분말을 가열 후 1 기압에서 30cc/min의 유량으로 아르곤(Ar)을 흘려보내는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법.

청구항 6

수평으로 마련된 냉벽 석영관;

상기 석영관의 중앙 외부를 감싸는 전기로;

상기 석영관의 중앙에 위치하여 보트형으로 마련되며 내부에 전구체인 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 담은 알루미나 세라믹;

상기 알루미나 세라믹 상단에서 상기 전구체를 마주보도록 위치하는 기판;을 포함하되,

상기 기판은,

탄소 섬유 종이이고, 상기 탄소가 증착된 면이 상기 전구체를 마주보도록 위치하는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 전기로는 350 내지 450 ㎜인 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 석영관은 양쪽 끝이 80 내지 120 ㎜씩 상기 전기로 외부로 노출되는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 알루미나 세라믹은 길이 40 내지 60 ㎜ 및 너비 8 내지 12 ㎜로 마련되는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 탄소 섬유종이는 길이 1 내지 3 ㎝ 및 너비 0.8 내지 1.2 ㎝로 마련되는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 탄소 섬유종이는 상기 알루미나 세라믹을 덮으면서 상기 전구체로부터 8 내지 10 ㎜의 거리로 배치되는 것을 특징으로 하는, 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치.

청구항 12

제 1항 내지 제 5항의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법 및 이를 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매에 관한 것으로, 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로하고 고온에서 반응성이 거의 없는 알루미나 세라믹과 탄소섬유종이를 기판으로 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 촉매를 용이하게 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 21세기 지구 온난화에 대한 해결책으로 지속 가능하고 재생 가능한 에너지 공급에 대한 수요가 급증하고 있다. 화석 연료를 대체하는 태양열, 풍력, 폐열, 수소 등 이른바 녹색에너지를 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 최근의 여러 성공적인 시도 중 전기 화학적 물 전기 분해에 의한 그린 수소생산 및 연료 전지를 사용하여 화학 에너지를 전기로 변환하여 많은 관심을 받고 있다. 이러한 시스템에서 가장 중요한 재료 부품 중 하나는 백금 및 이리듐 산화물과 같은 고가의 귀금속 재료로 구성된 촉매이다. 이 시점에서 이러한 재료의 높은 가격은 수소를 사용하는 친환경 시스템의 광범위한 산업 응용을 제한하고 있으므로 저렴하고 효율적이며 내구성이 뛰어난 전기 촉매의 개발이 집중적으로 진행되고 있다.

[0004] 물 전기 분해 방법은 사용되는 전해질의 종류에 따라 알칼리 전기 분해, 양이온 교환 막 전기 분해 및 고체 산화물 전기 분해의 세 가지 방법으로 분류할 수 있다. 그 중, 알칼리 전기 분해 방법은 수산화칼륨(KOH) 및 수산화나트륨(NaOH)과 같은 전해질이 스택의 20~30 wt%를 공급하기 위하여 제공된다. 그리고 전기화학 반응을 통해 음극에 수소를, 양극에 산소를 2:1의 몰비로 생산한다. 알칼리 전해질을 통해 수산화 음이온(OH^-)을 수송하여 전체 회로를 완성하는데, 이는 다른 방법에 비해 시스템 비용이 저렴하다는 장점 때문에 가장 상용화된 방법이다. 가장 높은 효율의 알칼리 전기 분해 촉매는 IrO_2 및 RuO_2와 같은 귀금속을 기반으로 하며 이러한 재료의 희소성과 높은 비용으로 인해 대규모 응용 분야가 제한된다.

[0005] 이와 관련하여 Co, Ni, Fe 및 Mn에 기초하여 자원이 풍부한 전이 금속산화물이 대체 촉매로서 광범위하게 조사되어왔다. 다양한 유망한 전기 촉매 재료 중 스피넬 산화코발트(Co_3O_4)는 풍부한 자원, 저비용, 높은 촉매 활성, 우수한 산화 환원 특성, 안정성으로 인해 메탄 연소, CO 산화, 리튬 이온 배터리 또는 가스 센서 등 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 산화코발트(Co_3O_4) 및 관련 화합물은 물 전기 분해를 위해 OER에 대해 특히 우수한 고유 촉매 활성을 나타내지만 벌크 형태는 제한된 활성 표면적으로 인해 다소 열등한 전극 수준의 촉매 활성을 나타낸다. 이와 관련하여 집중적인 연구는 산화코발트(Co_3O_4) 촉매의 나노 구조화가 표면적과 활성 부위를 증가시켜 OER 활성을 향상 시킬 수 있는 다양한 방법(주로 습식 공정 사용)을 개발하는 데 중점을 두었다. 그러나 전기 촉매의 기계적 연구 외에도 산업적으로 이용 가능한 건식 처리 방법에 대한 추가 조사가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2305813 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 현재 연구되고 있는 수전해 촉

매들이 실제 산업에 적용하기 어려운 실험실 규모의 제조에 한정되어 있는 실정을 개선하기 위하여 실제 산업에 적용할 수 있도록 산화코발트(Co_3O_4) 촉매를 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] **(1) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법**

[0012] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법은,

[0013] 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로 준비하는 제1단계;

[0014] 상기 준비된 전구체를 알루미나 세라믹에 담는 제2단계;

[0015] 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹을 석영관의 중심에 위치시키는 제3단계;

[0016] 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹의 상단에 탄소 섬유종이를 덮어 상기 탄소 섬유종이가 상기 전구체를 바라보도록 마련하는 제4단계;

[0017] 상기 석영관에 아르곤(Ar)을 흘려 상기 석영관 내부 분위기를 변화시키는 제5단계;

[0018] 상기 전구체 분말을 가열하는 제6단계;

[0019] 상기 가열된 전구체 분말을 상온까지 자연 냉각하는 제7단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] **(2) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조장치**

[0022] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치는,

[0023] 수평으로 마련된 냉벽 석영관;

[0024] 상기 석영관의 중앙 외부를 감싸는 전기로;

[0025] 상기 석영관의 중앙에 위치하여 보트형으로 마련되며 내부에 전구체인 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 담은 알루미나 세라믹;

[0026] 상기 알루미나 세라믹 상단에서 상기 전구체를 마주보도록 위치하는 기판;을 포함하되,

[0027] 상기 기판은,

[0028] 탄소 섬유 종이이고, 상기 탄소가 증착된 면이 상기 전구체를 마주보도록 위치하는 것을 특징으로 한다.

[0030] **(3) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매**

[0031] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매는,

[0032] 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법 또는 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조장치에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0034] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 고성능 전기 촉매의 고 처리량 제조 및 합리적인 설계를 위한 토대를 제공하여 실질적으로 산업에서 촉매 제조에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명인 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매를 제조하기 위한 전구체와 전기로를 이용한 간단한 건식 공정 구조도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른, 전구체의 DSC 분석 결과로, 제조 공정에서 공정 온도의 범위를 설정하였고, 전구체의 유기물이 분해되고 산화물이 형성되는 범위로 설정하였다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른, 공정 후 잔여물의 XRD 분석 결과로, 코발트 산화물의 형성을 확인하였다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라, 반응온도에 따른 XRD 및 Raman 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라, 다른 종류의 기판으로 동일한 공정을 진행하였을 때 XRD 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라, 반응 온도에 따른 SEM image이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라, EDS mapping 원소 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라, 화학적 상태를 확인하기 위한 XPS 분석 결과이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따라, 반응온도에 따라 제조된 코발트 산화물의 산소발생반응 특성을(Overpotential, Tafel slope) 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

도 10은 본 발명의 일실시예에 따라, 반응온도에 따라 제조된 코발트 산화물의 전기화학적 활성표면적(ECSA)을 계산화기 위하여 Cdl을 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

도 11은 본 발명의 일실시예에 따라, 반응온도에 따라 제조된 코발트 산화물의 활성표면적을 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

도 12는 본 발명의 일실시예에 따라, 반응온도에 따라 제조된 코발트 산화물의 고유한 촉매 활성(TOF)을 나타낸 그래프이다(전해질: 1M KOH).

도 13은 본 발명의 일실시예에 따라, 소결효과를 확인하기 위하여 공정 시간을 변화시켜 제조된 코발트 산화물의 산소발생반응 특성을(Overpotential, Tafel slope) 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

도 14는 본 발명의 일실시예에 따라, 소결효과를 확인하기 위하여 공정 시간을 변화시켜 제조된 코발트 산화물의 산소발생반응 특성을(Overpotential, Tafel slope) 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

도 15는 본 발명의 일실시예에 따라, 소결효과를 확인하기 위하여 공정 시간을 변화시켜 제조된 코발트 산화물의 산소발생반응 특성을(Overpotential, Tafel slope) 나타낸 그래프이다(전해질 : 1M KOH).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0039] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0040] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0041] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시 예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0042] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0045] **(1) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법**

[0046] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법은, 아래 단계에 의해 수행된다.

[0047] 먼저, 제1단계(S10)는 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 전구체로 준비하는 단계이다.

[0048] 코발트 산화물 전기 촉매를 증착하기 위하여, 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(Ⅱ) acetate tetrahydrat, ≥98% purity) 분말을 전구체로 사용하였다.

[0050] 다음으로, 제2단계(S20)는 상기 준비된 전구체를 알루미나 세라믹에 담는 단계이다.

[0051] 여기서, 상기 알루미나 세라믹은 보트형으로 마련되며 상기 알루미나 세라믹은 길이 40 내지 60 ㎜, 너비 8 내지 12 ㎜ 및 높이 8 내지 11㎜로 마련되는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 전구체는 10㎎을 담은 알루미나 보트(50㎜ in length × 10㎜ in width × 9㎜ in height)를 튜브의 중심에 위치시킨다.

[0054] 다음으로, 제3단계(S30)는 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹을 석영관의 중심에 위치시킨다.

[0055] 상기 석영관은 수평으로 마련된 냉벽이며, 상기 석영관은 양쪽 끝이 80 내지 120 ㎜씩 상기 전기로 외부로 노출되도록 마련된다. 상기 알루미나 세라믹은 상기 석영관의 중앙에 위치하는 것이 바람직하다.

[0057] 다음으로, 제4단계(S40)는 상기 전구체가 담긴 알루미나 세라믹의 상단에 탄소 섬유종이를 덮어 상기 탄소 섬유종이가 상기 전구체를 바라보도록 마련한다.

[0058] 상기 탄소 섬유종이는 기판으로 사용되는 것으로, 상기 탄소가 증착된 면이 상기 전구체를 마주보도록 위치한다. 상기 탄소 섬유종이는 상기 알루미나 세라믹을 덮으면서 상기 전구체로부터 8 내지 10 ㎜의 거리로 배치되는 것이 바람직하다.

[0059] 상기 탄소 섬유종이는 길이 1 내지 3 ㎝ 및 너비 0.8 내지 1.2 ㎝로 마련되는 것이 바람직하다.

[0061] 다음으로, 제5단계(S50)는 상기 석영관에 아르곤(Ar)을 흘려 상기 석영관 내부 분위기를 변화시킨다.

[0062] 상기 제5단계(S50)에서 상기 석영관에 20 내지 30 분 동안 아르곤(Ar)을 흘려보내 상기 석영관 내부 분위기를 변화시킨다.

[0064] 다음으로, 제6단계(S60)는 상기 전구체 분말을 가열한다.

[0065] 상기 제6단계(S60)에서 상기 전구체 분말을 400 내지 800 ℃로 가열한다. 도 2에 나타난 바와 같이, 전구체 분해는 약 378 ℃에서 완료된다. 또한, 상기 전구체의 녹는점이 895 ℃ 이므로, 상기 전구체 분말의 가열 온도를 상기 조건으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 상기 제6단계(S60)에서 상기 전구체 분말을 20℃/min의 승온 속도로 가열한다.

[0067] 이후, 상기 제6단계(S60)에서 상기 전구체 분말을 가열 후, 1 기압에서 30cc/min의 유량으로 아르곤(Ar)을 흘려보낸다.

[0069] 다음으로, 제7단계(S70)는 상기 가열된 전구체 분말을 상온까지 자연 냉각한다.

[0070] 상기 전기로(furnace)를 상기 400 내지 800 ℃의 온도에서 10분 동안 유지한 후, 상온까지 자연 냉각한다.

[0072] **(2) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조장치**

[0073] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조 장치는, 도 1에 나타난 바와 같이 석영관, 전기로, 알루미나 세라믹 및 기판을 포함하여 구성된다.

[0074] 상기 석영관은 가스 유량 제어 장치가 장착된 수평 냉벽 관으로, 직경 30 내지 35 ㎜ 및 길이 550 내지 650 ㎜로 마련된다.

[0075] 상기 석영관은 양쪽 끝이 80 내지 120 ㎜씩 상기 전기로 외부로 노출된다.

[0077] 상기 전기로는 상기 석영관의 중앙 외부를 감싸도록 마련되어 350 내지 450 ㎜로 마련된다.

[0079] 상기 알루미나 세라믹은 상기 석영관의 중앙에 위치하여 보트형으로 마련되며 내부에 전구체인 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(Cobalt(II) acetate tetrahydrate)를 담는다.

[0080] 상기 알루미나 세라믹은 길이 40 내지 60 ㎜, 너비 8 내지 12 ㎜ 및 높이 8 내지 11㎜로 마련되는 것이 바람직하다.

[0082] 상기 기판은 상기 알루미나 세라믹 상단에서 상기 전구체를 마주보도록 위치한다.

[0083] 여기서, 상기 기판은 탄소 섬유 종이이고, 상기 탄소가 증착된 면이 상기 전구체를 마주보도록 위치시킨다.

[0084] 상기 탄소 섬유종이는 길이 1 내지 3 ㎝ 및 너비 0.8 내지 1.2 ㎝로 마련되며, 상기 알루미나 세라믹을 덮으면서 상기 전구체로부터 8 내지 10 ㎜의 거리로 배치된다.

[0086] **(3) 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매**

[0087] 본 발명에 따른 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매는,

[0088] 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조방법 또는 열 금속-유기 증착법을 이용한 산화코발트(Co_3O_4) 전기화학 촉매 제조장치에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0090] 이하, 기존의 방법으로 제조된 비교예와 실시예를 비교하고 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0092] **실시예 1 : Co304 thermal MOD 합성**

[0093] Thermal metal-organic deposition (MOD) 공정은 가스 유량 제어 장치가 장착된 수평 냉벽 석영 관 (직경 32 ㎜, 길이 600 ㎜)로를 사용하여 수행하였다. 전기로 길이는 400 ㎜였고 석영 관의 양쪽 끝은 각 100 ㎜씩 전기로 외부로 노출되어 있었다. 코발트 산화물 전기 촉매를 증착하기 위하여, Cobalt(Ⅱ) acetate tetrahydrate

(Daejung,≥98% purity) 분말을 전구체로 사용하였다. 전구체 10mg을 담은 알루미나 보트(50 ㎜ in length × 10 ㎜ in width × 9 ㎜ in height)를 튜브의 중심에 위치시켰다. 길이 2 cm, 폭 1 cm의 탄소 섬유종이(CFP, Toray paper 120) 기판이 전구체를 바라보며 증착 면이 아래를 향하게 하여 알루미나를 덮었다. 처음 30 분 동안 아르곤을 흘려 튜브 내부 분위기를 변화시킨 후 전구체 분말을 20 ℃/min의 승온 속도로 400, 500, 600, 700 및 800 ℃로 가열하고, 1 기압에서 30 cc/min의 유량으로 아르곤을 흐르게 하여 이동시켰다. 전기로를 각 온도에서 10 분 동안 유지한 후 상온까지 자연 냉각시켰다. 또한, 소결 효과를 확인하기 위해 400 ℃ 및 500 ℃ 공정에서 다양한 반응 시간(10 분, 30 분, 1 시간)의 변화를 주었다.

[0094]

[0095] **실시예 2 : thermal MOD 증착 과정**

[0096] 본 연구에서 개발된 Thermal MOD process는 도면 1에 설명되어있다. Ar 분위에서 증착 종의 확산 길이가 짧기 때문에 CFP 기판은 알루미나를 덮으면서 전구체로부터 9 ㎜의 가까운 거리에 배치된다. CFP 기판의 증착면은 전구체를 바라보며 아래를 향하고 있다.

[0097] 코발트 산화물 증착의 전구체로 사용되는 Cobalt(II) acetate tetrahydrate [$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$]의 TGA 및 DSC 곡선은 Ar 분위기에서 얻어진 것으로 도면 2에 나와 있다. 질량 손실이 약 30%인 초기 열분해는 DSC의 흡열 반응으로 인한 탈수와 관련하여 약 122 ℃까지 진행된다. $(CH_3COO)_2Co$에서 아세테이트 그룹의 해리는 약 245 ℃에서 시작하여 약 378 ℃에서 완료되며 약 40%의 질량 손실과 182 ℃ 및 292℃에서 추가 흡열 반응이 발생한다. 수반되는 물과 아세테이트 증기는 Ar의 연속적인 흐름에 의해 제거되는 것으로 여겨진다.

[0098] 결과적으로, 최종 잔류물은 30 wt%로 대략 일정하게 유지되며, 이는 코발트 산화물의 형성을 나타낸다. 얻어진 코발트 산화물은 전구체의 분해 하에 아세테이트 그룹으로부터 해리된 산소 이온과 코발트 이온의 반응으로부터 발생한다. 이 시점에서 질량 손실 계산은 코발트 금속이 아닌 코발트 산화물의 최종 잔류물을 초래한다는 점에 유의해야 한다 (Co_3O_4의 융점과 끓는점은 각각 895 ℃ 및 900 ℃이고 Co 금속의 융점은 표준 온도 및 압력(STP) 에서 각각 1,495 ℃ 및 2,927 ℃이다).

[0099] 실제로 도면 3에서 보여주듯이 400 ℃에서 10 분 동안 thermal MOD 처리 후 알루미나 보트에 남아 있는 잔류물의 XRD 패턴은 전구체로부터 Co_3O_4의 직접적인 형성을 확인시켜준다. 결과적으로 thermal MOD 경로는 Cobalt(II) acetate tetrahydrate의 열 증발 및 분해를 포함하여 코발트 산화물(Co_3O_4)을 직접 형성하는 것으로 확인되었다.

[0101] **실험예 1 : X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy**

[0102] 도면 4는 400, 500, 600, 700 및 800℃에서 10분 동안 thermal MOD 공정에 의해 CFP 기판에 증착된 샘플에 대해 획득한 XRD 패턴을 보여준다. 모든 샘플에 대한 XRD peak은 CFP 기판에서 발생하는 강한 피크로 인해 증착된 코발트 산화물의 peak과 잘 구별되지 않지만, 국제 회절 데이터 센터(ICDD)의 분말 회절파일(PDF) 번호 42-1467과 잘 일치한다. 이러한 결과는 생성물이 다결정 Co3O4임을 나타낸다.

[0103] 또한, 라만 스펙트럼에서 더욱 명확한 위상이 확인된다(도면 4b). 480, 520, 617 및 686cm-1에서 관찰된 4개의 밴드는 각각 Co3O4에서 Eg, F2g, F2g 및 A1g 대칭의 라만 활성 모드에 기인한다. 25-26 평평한 기판에 대한 열 MOD 공정의 적용 가능성을 확인하기 위해 Co_3O_4의 추가 증착이 SiO_2(2 μm 두께)/Si 및 알루미나(polycrystalline α-Al_2O_3)의 평면 기판에서 500 ℃에서 10 분 동안 수행되었다.

[0104] 도면 5는 SiO_2/Si wafer, 베어 SiO_2/Si wafer 및 500 ℃에서 10 분 동안 thermal MOD 공정에 의해 알루미나 기판에 증착된 Co_3O_4에 대해 획득한 XRD 패턴을 보여준다. 그 결과 모든 경우에 SiO_2/Si 및 알루미나 기판에서 발생하는 피크가 함께 검출되지만, 다결정 Co_3O_4 증착물이 이러한 평평한 기판에 잘 형성되어 있음이 밝혀졌으며 이 thermal MOD 공정이 보편적으로 적용될 수 있음을 나타낸다.

[0106] **실험예 2 : Field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy**

(XPS)

[0107] FE-SEM 현미경 사진은 400, 500, 600, 700 및 800 ℃에서 10 분 동안 반응하여 CFP 기판상에 제조된 Co_3O_4 증착물의 형태를 관찰하기 위해 얻어졌다. 도면 5에서 볼 수 있듯이 Co_3O_4 증착물은 반응 온도 전체에 걸쳐 CFP를 구성하는 개별 탄소 섬유(직경 약 7 μm)의 표면을 균일하게 덮고 있다.

[0108] 도면 6의 중간 및 오른쪽 (고배율) 이미지는 각각 하나의 탄소 섬유를 덮는 Co_3O_4 증착물의 확대된 형태를 보여준다. 특히 작은 1차 입자가 400, 500 및 600℃에서 제조된 Co_3O_4 증착물 내에서 큰 2차 입자를 구성한다는 것을 알 수 있다(도면 6a, b, c). 400 ℃에서보다 500 ℃에서의 더 작은 입자 크기는 더 높은 온도에서의 반응으로 인한 밀도 및 결정성의 증가와 관련되는 것으로 고려된다. 500 ℃에서보다 600 ℃에서 더 큰 입자 크기는 훨씬 더 높은 온도에서 반응 시 입자 성장에 기인한다. 700 ℃에서 반응하면 큰 입자가 붕괴 되고 한 종류의 작은 입자(직경 36.7 nm)만 존재한다. 800 ℃에서 제조된 Co_3O_4의 경우, 입자는 소결되고 탄소 섬유 표면은 드물게 노출된다.

[0109] 도면 7에서 500 ℃에서 10 분 동안 열 MOD 공정에 의해 CFP에 증착된 Co_3O_4에 대한 EDS mapping 결과는 CFP에서 Co_3O_4 증착의 높은 균일성을 나타내는 저 배율 및 고배율 이미지로 표시된다. 또한, 700 ℃에서 10 분 동안 thermal MOD 공정에 의해 CFP 기판에 증착된 Co_3O_4에 대해 획득된 Co 2p 및 O 1s의 XPS 스펙트럼은 Co^{2+}, Co^{3+}이온, 표면 흡착산소 및 격자 산소를 포함하는 Co_3O_4의 화학적 상태를 잘 보여준다(도면 8).

[0111] **실험예 3 : 산소 발생 반응 특성 평가**

[0112] CFP 상의 Co_3O_4 침전물의 전기촉매 OER 특성은 1M KOH 수용액에서 3-electrode cell을 사용하여 조사되었다. 도면 9a 및 b는 각각 ohmic potential drop (iR) 손실에 대해 계산된 편광 곡선 및 Tafel 플롯을 보여준다. 400 ℃의 가장 낮은 소성 온도에서 제조된 Co_3O_4는 10 mA cm^{-2}의 전류 밀도에 도달하는 데 필요한 과전위(η_{10})에서 409 mV의 가장 높은 값을 나타내지만, 나머지는 355에서 384 mV 범위의 유사한 η_{10} 값을 나타낸다(도면 9).

[0113] 또한, Tafel 기울기는 모든 샘플에 대해 70 내지 79 mV/dec 범위의 유사한 레벨에서 획득된다(도면 9). Co_3O_4 전기 촉매에 대한 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS) 에 의해 RHE 대비 1.68 V에서 측정된 Nyquist 플롯은 도면 8에 나와 있다. 플롯은 전극의 전해질 저항, 접촉 저항 및 고유 저항을 포함한 직렬 저항(R_s), 전하 이동 저항(R_{ct}) 및 정상 요소(CPE)로 구성된 등가 회로 모델(도면 9c의 삽입)에 맞춰진다. 다양한 반응 온도에서 제조된 샘플에 대해 획득된 R_s 및 R_{ct}값은 도면 9d의 표에 정리되어 있다. R_s는 모든 표본에 대해 5.190에서 5.668 Ω 범위의 대략 일정한 값을 나타낸다.

[0115] **실험예 4 : 전기 화학적 활성 표면적 계산**

[0116] 모든 샘플의 ECSA는 faradaic 전류가 없는 전압 범위에서 순환 전압 전류법 (CV) 데이터로부터 이중 층 커패시턴스 (Cdl) 을 측정함으로써 얻어졌다. CV는 RHE 대비 0.825-1.025 V의 전압 범위에서 다양한 스캔 속도(20-100 mV/s)로 수집되었으며, 여기서 전류는 양성자 감소가 아닌 이중 층의 충전으로 인해 주로 발생한다(도면 10a-e).

[0117] 각 샘플의 CV 플롯에 대한 RHE 대비 0.925 V에서 양극 및 음극 전류 밀도의 차이(Δ j)는 도면 10f의 스캔 속도의 함수로 표시된다. C_{dl} 및 ECSA 결괏값은 반응 온도의 함수로서 도면 11에 표시된다. 400 ℃에서 제조된 Co_3O_4는 C_{dl}(323 μF/cm^2) 및 ECSA (9.22 cm^2)의 가장 낮은 값을 나타내며, 이는 R_{ct} 및 η_{10}의 가장 높은 값을 초래한다. 500, 600, 700 및 800 ℃에서 제조된 Co_3O_4 전기 촉매는 유사한 수준에서 C_{dl} (약 2000 μF/cm^2) 및 ECSA (약 60 cm^2)의 높은 값을 나타내어 R_{ct} 및 η_{10}의 낮은 값을 유도한다.

[0119] **실험예 5 : Turnover frequency 계산**

[0120] RHE 대비 1.40-1.65 V의 전압 범위에서 Co_3O_4 전기 촉매의 TOF(활성 부위 당) 플롯이 도면 12에 나와 있다. RHE 대비 1.6V에서 전기 촉매의 TOF 값은 각각 400, 500, 600, 700 및 800℃에서 제조된 Co_3O_4 전기 촉매에 대해 활성 사이트 당 0.234, 0.209, 0.136, 0.107 및 0.076 O_2/s로 측정된다.

[0122] **실험예 6 : 소결 효과 및 안정성 Test**

[0123] Co_3O_4 샘플의 η10 및 Tafel 기울기 값은 400 ℃와 500 ℃의 반응 온도에서 다양한 반응 시간 (10 분, 0.5 시간 및 1 시간)으로 획득되었다(도면 13, 14). 이러한 결과는 반응 시간이 증가함에 따라 η10 및 Tafel 기울기 값의 점진적인 증가와 함께 Co_3O_4의 OER 활성이 감소한다는 것을 나타낸다.

[0124] 반복적인 CV 스윕에서의 안정성은 700 ℃에서 제조된 Co_3O_4 전기 촉매에 대해 평가되었다. CV 스윕은 100mV/s의 스캔 속도에서 RHE 대비 0.824 V와 1.624 V 사이의 범위에서 1M KOH 수용액에서 1000 및 5000 사이클 동안 수행되었다. 1, 1000 및 5000 사이클 후에 샘플에 대해 획득된 편광 곡선 및 Tafel 플롯은 각각 도면 15a 및 b에 나와 있다. η10(370에서 377 mV로) 및 Tafel 기울기(74에서 76 mV/dec)의 작은 감소는 1000 사이클 동안 발견되어 허용 가능한 내구성을 나타낸다. 5000 번째 사이클 후 η10 및 Tafel 기울기는 각각 419 mV 및 80 mV/dec로 더 증가한다.

[0125] 이 작업은 상세한 OER 활성을 체계적으로 조사하여 Co_3O_4 전기 촉매의 처리-특성 관계를 설명한다. 또한, 촉매의 구조 및 전기 촉매 활성은 처리 조건을 조절함으로써 용이하게 제어될 수 있음을 발견하였다. 따라서 본 발명은 고성능 전기 촉매의 고 처리량 제조 및 합리적인 설계를 위한 토대를 제공한다.

[0127] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 고성능 전기 촉매의 고 처리량 제조 및 합리적인 설계를 위한 토대를 제공하여 실질적으로 산업에서 촉매 제조에 적용할 수 있다.

[0129] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0130] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0132] 10. 전기로

20. 석영관

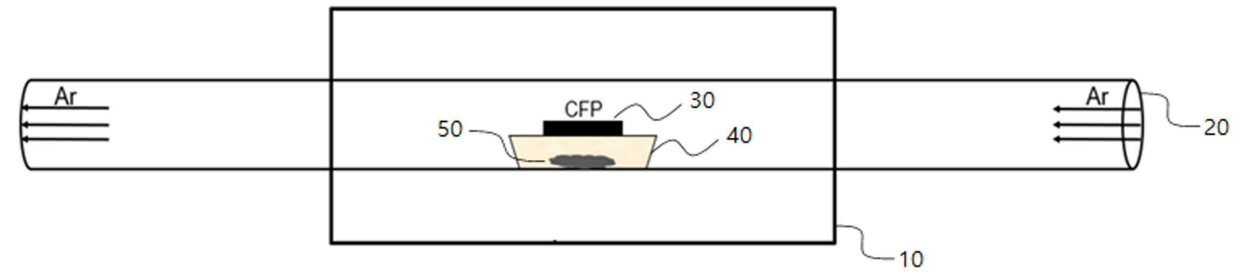
30. 탄소 섬유종이

40. 알루미나 세라믹

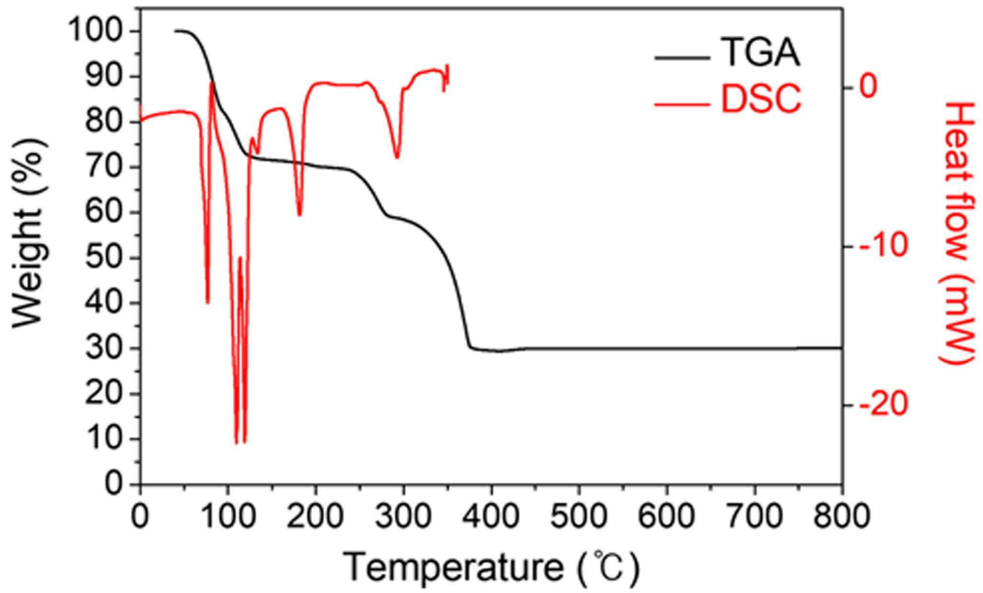
50. 전구체

도면

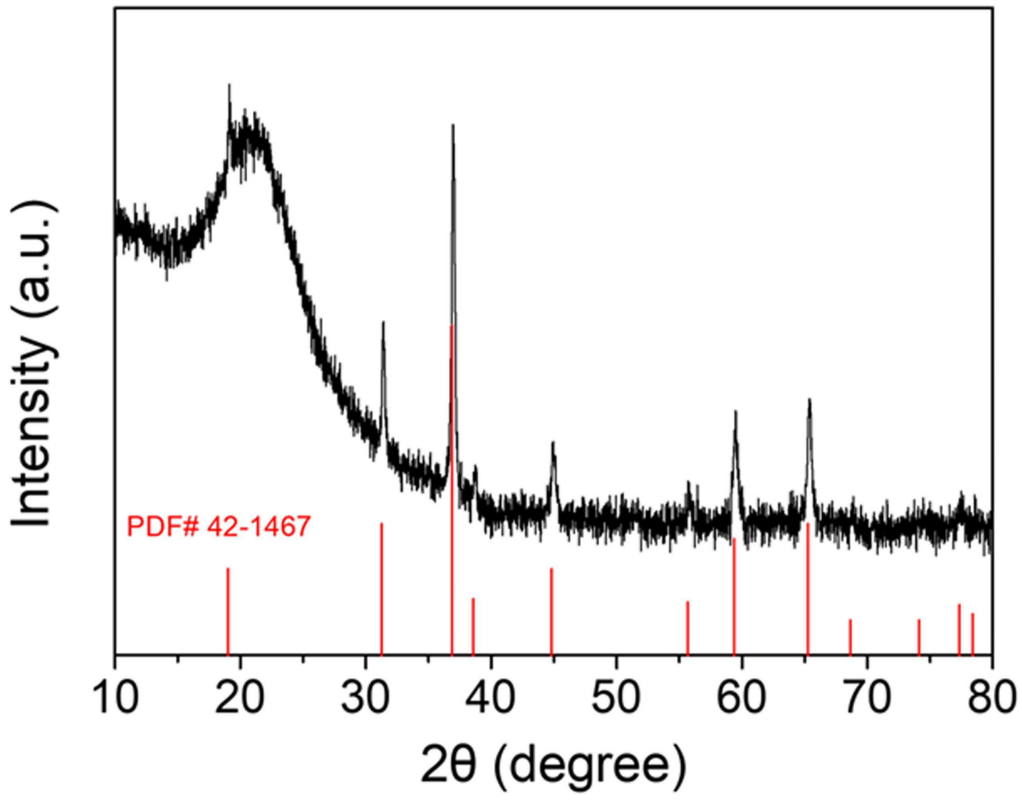
도면1


Ar
CFP
30
50
40
Ar
20
10

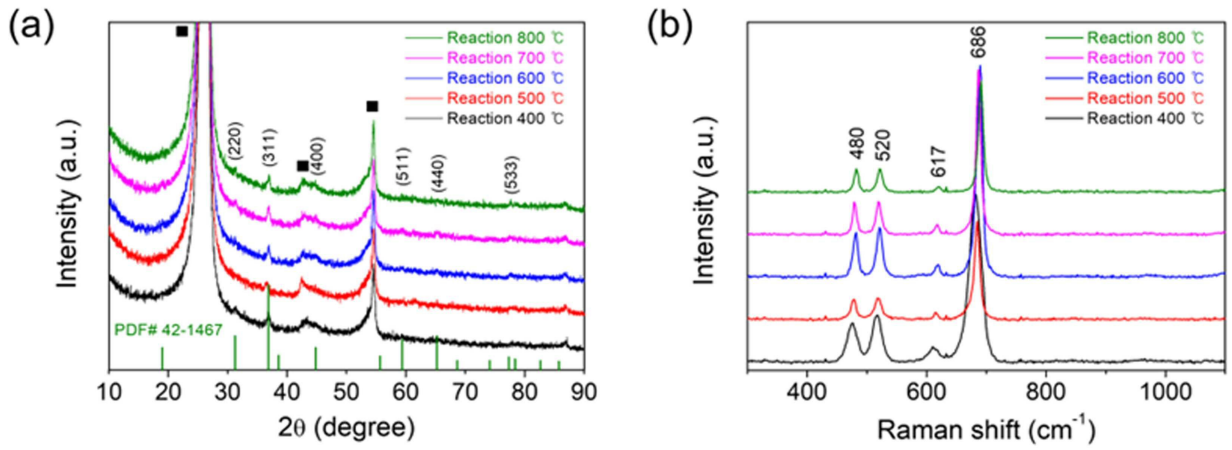
도면2


TGA
DSC
Weight (%)
Heat flow (mW)
Temperature (℃)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
-10
-20
0
100
200
300
400
500
600
700
800

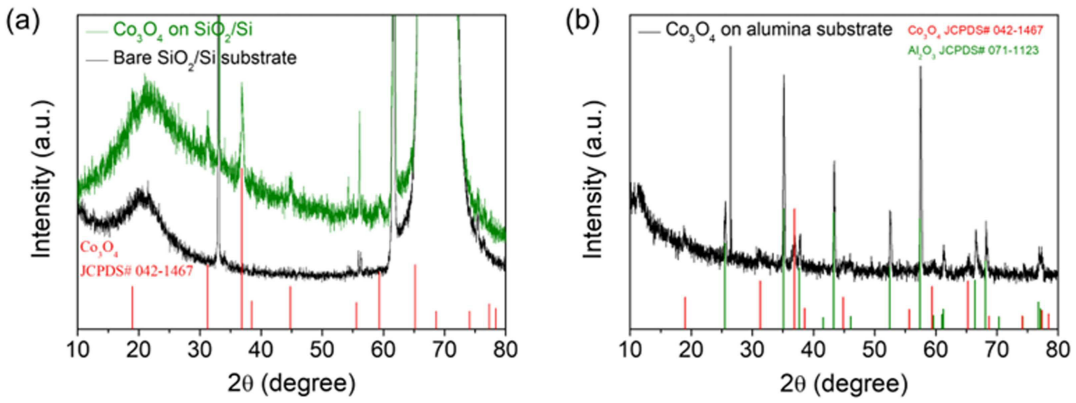
도면3


Intensity (a.u.)
PDF# 42-1467
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

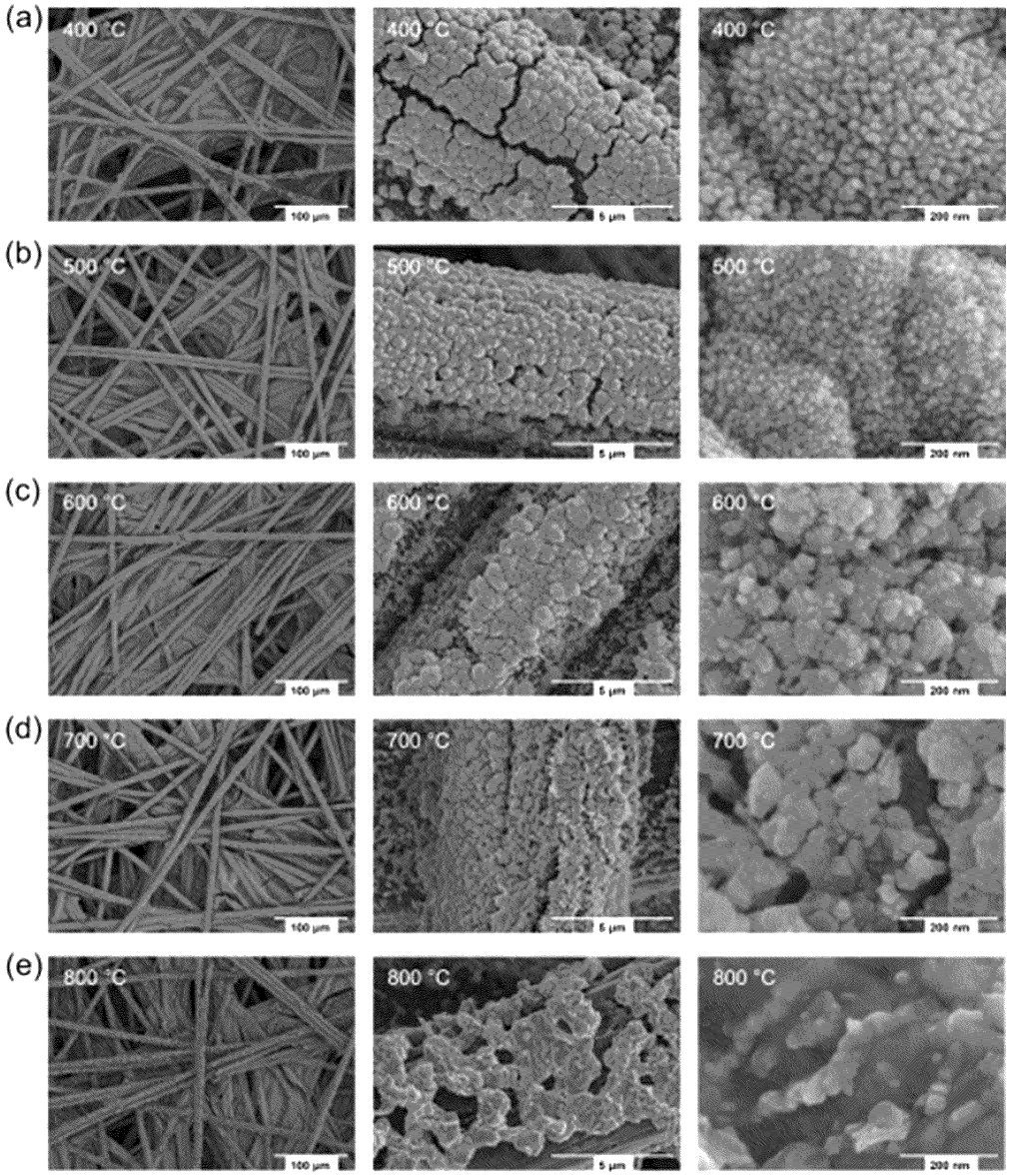
도면4


(a)
Intensity (a.u.)
Reaction 800 ℃
Reaction 700 ℃
Reaction 600 ℃
Reaction 500 ℃
Reaction 400 ℃
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
(533)
PDF# 42-1467
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degree)
(b)
Intensity (a.u.)
686
480
520
617
400
600
800
1000
Raman shift (cm-1)

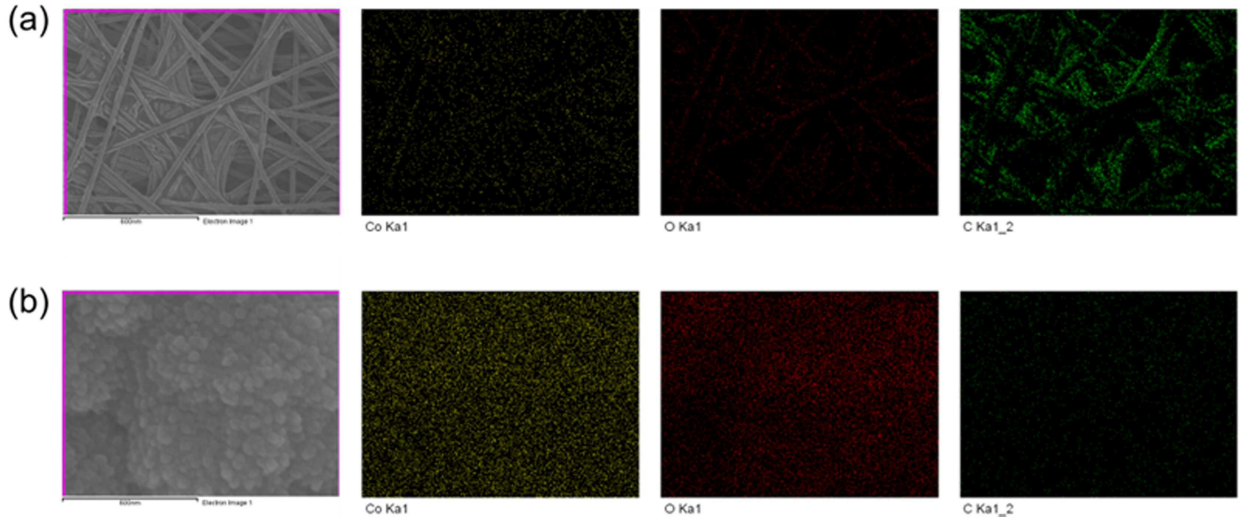
도면5


(a)
Co3O4 on SiO2/Si
Bare SiO2/Si substrate
Co3O4
JCPDS# 042-1467
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)
(b)
Co3O4 on alumina substrate
Co3O4 JCPDS# 042-1467
Al2O3 JCPDS# 071-1123
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)

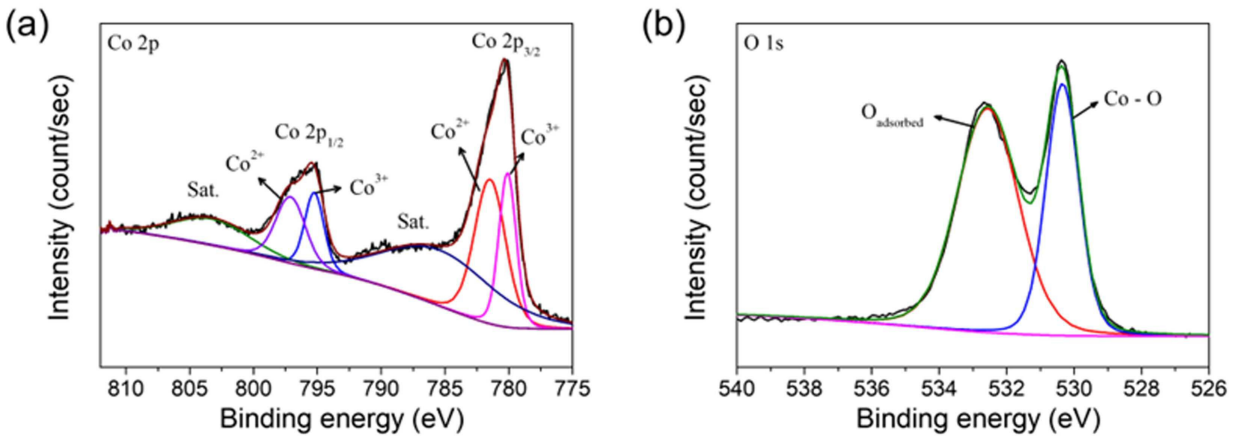
도면6


(a)
400 °C
400 °C
400 °C
(b)
500 °C
500 °C
500 °C
(c)
600 °C
600 °C
600 °C
(d)
700 °C
700 °C
700 °C
(e)
800 °C
800 °C
800 °C

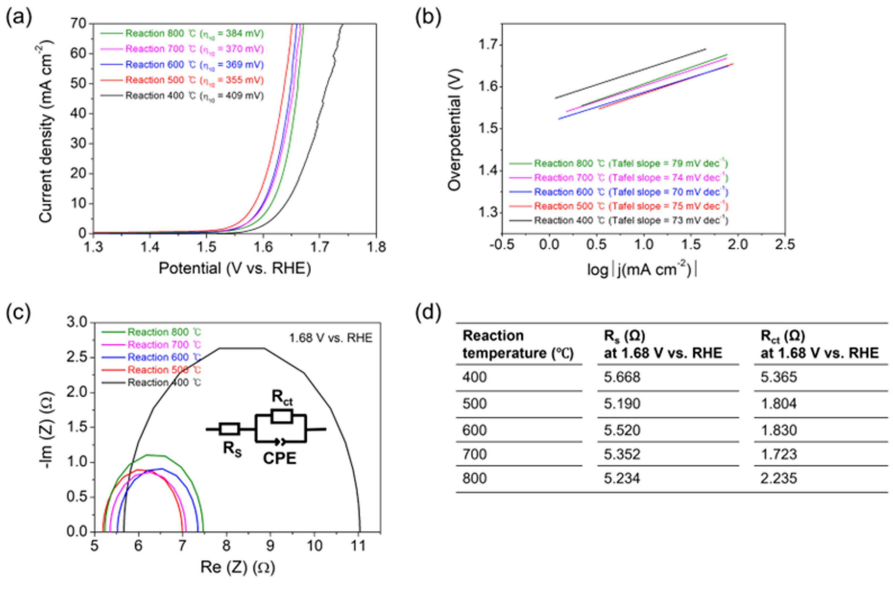
도면7



도면8



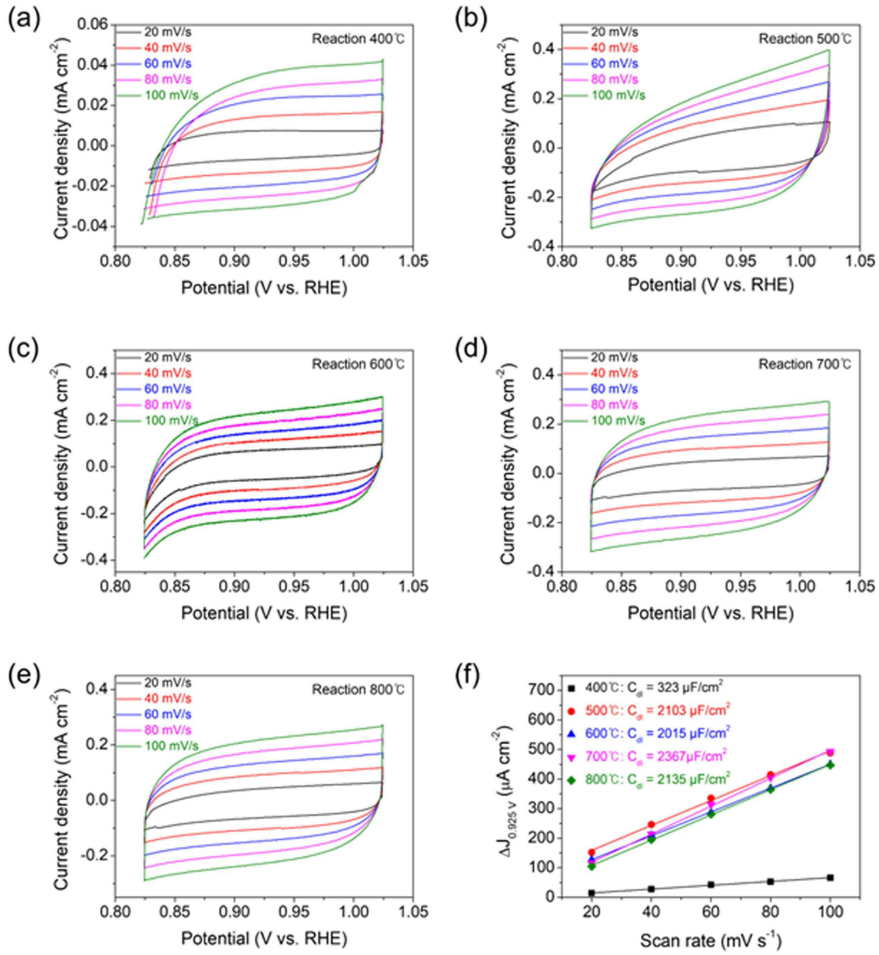
도면9



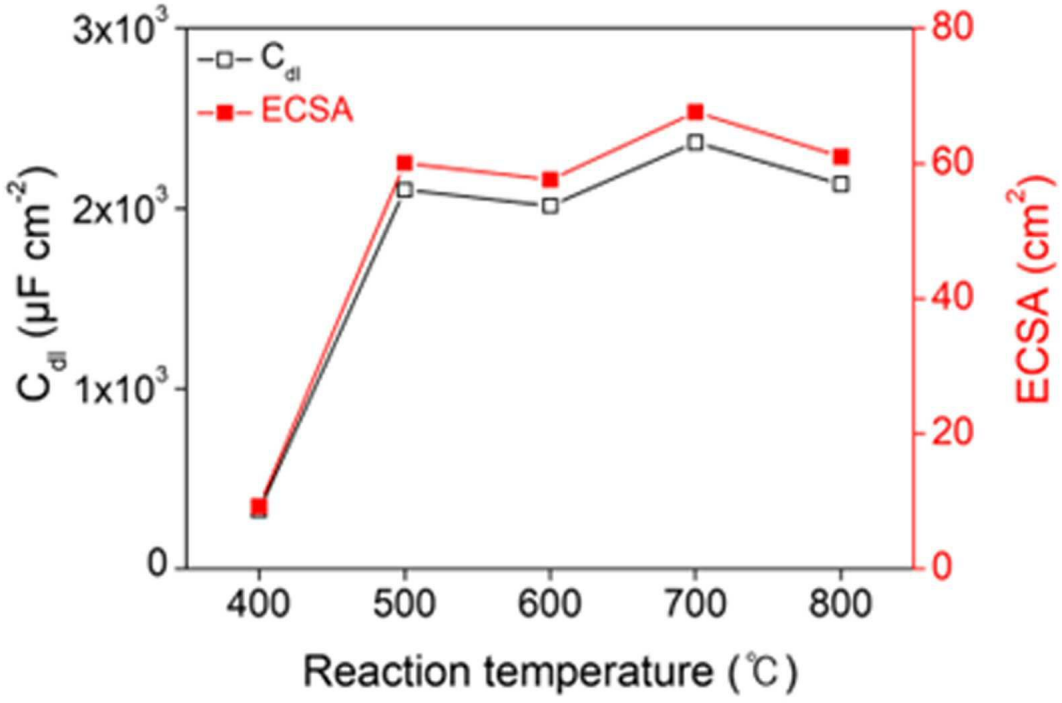
(d)

Reaction temperature (℃)	R_s (Ω) at 1.68 V vs. RHE	R_{ct} (Ω) at 1.68 V vs. RHE
400	5.668	5.365
500	5.190	1.804
600	5.520	1.830
700	5.352	1.723
800	5.234	2.235

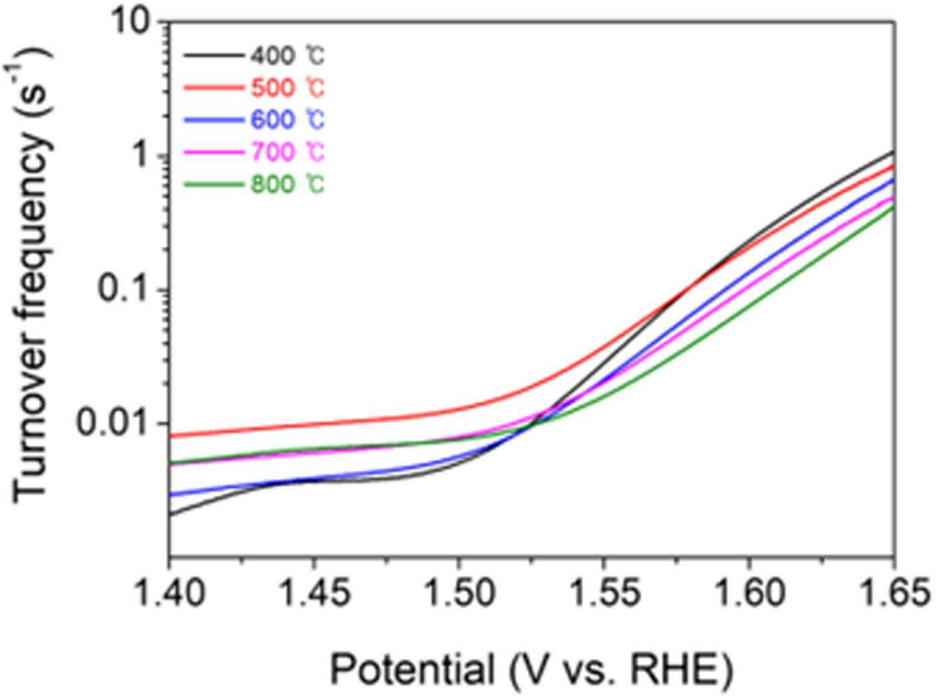
도면10


(a)
Reaction 400℃
(b)
Reaction 500℃
(c)
Reaction 600℃
(d)
Reaction 700℃
(e)
Reaction 800℃
20 mV/s
40 mV/s
60 mV/s
80 mV/s
100 mV/s
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. RHE)
(f)
400℃: Cdl = 323 μF/cm2
500℃: Cdl = 2103 μF/cm2
600℃: Cdl = 2015 μF/cm2
700℃: Cdl = 2367μF/cm2
800℃: Cdl = 2135 μF/cm2
ΔJ0.925 V (μA cm-2)
Scan rate (mV s-1)

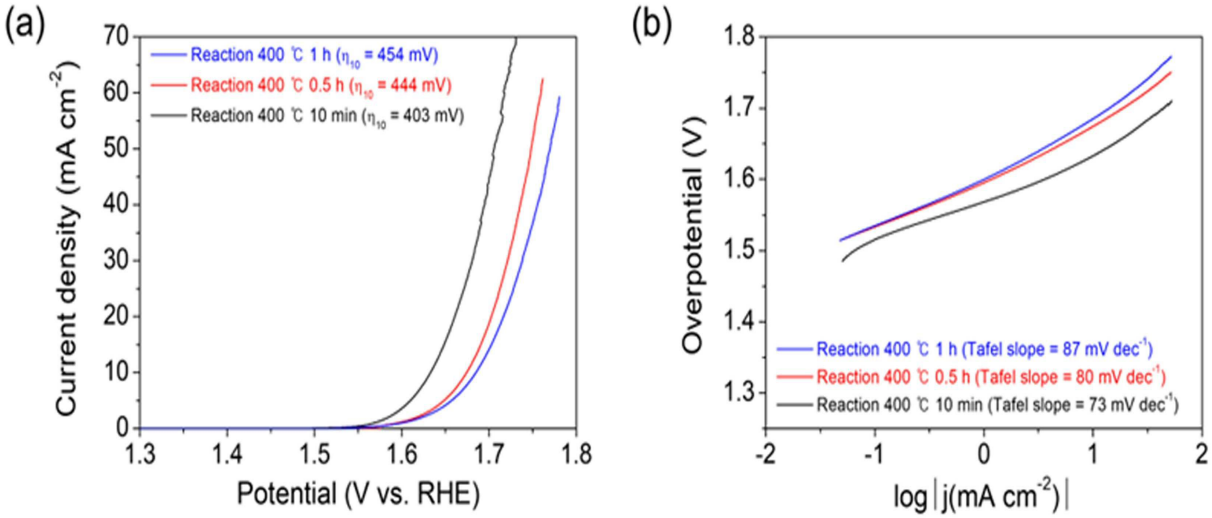
도면11


Cdl
ECSA
Cdl (μF cm-2)
ECSA (cm2)
Reaction temperature (℃)

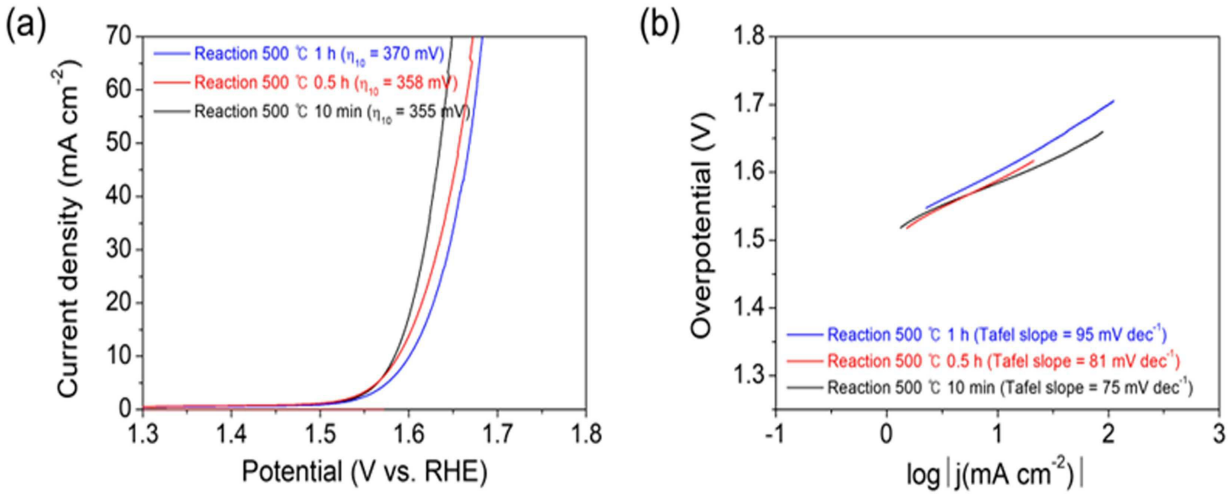
도면12


Turnover frequency (s^{-1})
10
1
0.1
0.01
400 ℃
500 ℃
600 ℃
700 ℃
800 ℃
1.40
1.45
1.50
1.55
1.60
1.65
Potential (V vs. RHE)

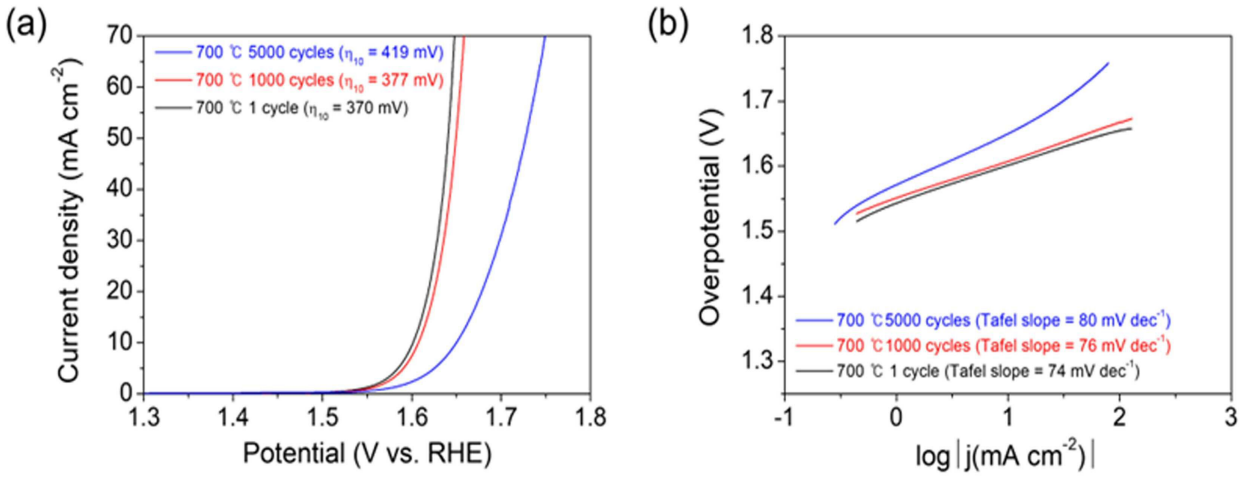
도면13


(a)
Current density (mA cm^{-2})
Reaction 400 ℃ 1 h (η_{10} = 454 mV)
Reaction 400 ℃ 0.5 h (η_{10} = 444 mV)
Reaction 400 ℃ 10 min (η_{10} = 403 mV)
Potential (V vs. RHE)
(b)
Overpotential (V)
Reaction 400 ℃ 1 h (Tafel slope = 87 mV dec^{-1})
Reaction 400 ℃ 0.5 h (Tafel slope = 80 mV dec^{-1})
Reaction 400 ℃ 10 min (Tafel slope = 73 mV dec^{-1})
log | j(mA cm^{-2}) |

도면14


(a)
Reaction 500 ℃ 1 h (η_{10} = 370 mV)
Reaction 500 ℃ 0.5 h (η_{10} = 358 mV)
Reaction 500 ℃ 10 min (η_{10} = 355 mV)
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V vs. RHE)
(b)
Reaction 500 ℃ 1 h (Tafel slope = 95 mV dec^{-1})
Reaction 500 ℃ 0.5 h (Tafel slope = 81 mV dec^{-1})
Reaction 500 ℃ 10 min (Tafel slope = 75 mV dec^{-1})
Overpotential (V)
log|j(mA cm^{-2})|

도면15


(a)
700 ℃ 5000 cycles (η_{10} = 419 mV)
700 ℃ 1000 cycles (η_{10} = 377 mV)
700 ℃ 1 cycle (η_{10} = 370 mV)
Current density (mA cm^{-2})
Potential (V vs. RHE)
(b)
700 ℃5000 cycles (Tafel slope = 80 mV dec^{-1})
700 ℃1000 cycles (Tafel slope = 76 mV dec^{-1})
700 ℃ 1 cycle (Tafel slope = 74 mV dec^{-1})
Overpotential (V)
log|j(mA cm^{-2})|