(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0078081
(43) 공개일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/051 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/077 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/051 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0165809
(22) 출원일자 2023년11월24일
심사청구일자 2023년11월24일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
명신우
경상남도 창원시 성산구 창원천로 34, 109동 403호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **금속 산화물 전극의 제조 방법 및 이로부터 제조된 전극**

(57) 요 약

본 발명은 금속 산화물 전극의 제조 방법 및 이로부터 제조된 전극에 관한 것으로, 구체적으로 공정이 간단하여 전극 제조 비용 및 시간이 단축될 수 있는 금속 산화물 전극의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/077 (2021.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자
양주찬
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
이지훈
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 277(창원 감계 아내 에코프리미엄)
정재훈
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
김치호
부산광역시 해운대구 해운대로 495, 103동 503호(우동, 반도보라빌)
이호석
경상남도 창원시 성산구 단정로58번길 4-18(상남동)
정재엽
경상남도 창원시 성산구 용지로 56, 1101호(중앙동, 창원중앙블루힐스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1395077518
과제번호 RD010196
부처명 농촌진흥청
과제관리(전문)기관명 농촌진흥청
연구사업명 그린수소기반농업시설내에너지공급시스템개발및실증
연구과제명 재생에너지 연계 폐양액 이용 수전해 수소 생산 기술 연구
기 여 율 70/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186228
과제번호 20018989
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 수소생산을 위한 2.5kW급 폐알칼리 AEM 수전해용 고성능 촉매전극 및 부품화 기술개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 아크로랩스(주)
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711187522
과제번호 2021R1A2C2014348
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 C2S(Catalyst to Stack) 성능 저하 최소화를 위한 전극 형상·구조 제어 기술 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186680
과제번호 20213030040520
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명 그린수소 보급형 200kW급 음이온교환막 수전해 시스템 국산화 기술 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 아크로랩스(주)
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 수산화물 분말, 바인더 수지 및 물을 혼합하여 촉매 전구체 클레이를 준비하는 단계;

상기 촉매 전구체 클레이를 압연하여 촉매 전구체 시트를 얻는 단계; 및

상기 촉매 전구체 시트를 기판 위에 위치시킨 다음 열압착(hot press)하여 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 형성하는 단계를 포함하는 전극 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 금속 수산화물 분말은 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중 적어도 하나의 금속을 함유하는 수산화물을 포함하는 것인 전극 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 바인더 수지는 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대해 10 내지 50 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함되는 것인 전극 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 물은 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대하여 2 내지 15 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함되는 것인 전극 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 촉매 전구체 시트는 두께가 100 ㎛ 이상 1,000 ㎛ 이하인 것인 전극 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 열압착은 150 ℃ 내지 300 ℃의 온도에서 수행되는 것인 전극 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 열압착은 10 내지 500 kg/cm^2의 하중으로 수행되는 것인 전극 제조 방법.

청구항 8

청구항 2에 있어서, 상기 열압착은 200 ℃ 이상 300 ℃의 온도에서 수행되는 것인 전극 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 Ni 폼, Fe 폼, Cu 폼, Ag 폼 및 Ti 폼 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자는 평균 입경이 5 nm 내지 50 nm 인 것인 전극 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 금속 수산화물 분말은 금속 수산화물 전구체, pH 조절제 및 킬레이트화제를 용매와 혼합하여 공침법으로 제조된 것인 전극 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 따른 방법으로 제조되고, 기판; 및 상기 기판 위에 위치하고 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층;을 포함하는 전극.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자는 입자 간 연결되어 목(neck)이 형성되어 있는 것인 전극.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자는 산화 코발트를 포함하는 것인 전극.

청구항 15

청구항 12에 있어서, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균 입경은 5 nm 내지 50 nm인 것인 전극.

청구항 16

청구항 12 내지 15 중 어느 한 항에 따른 전극을 애노드로 포함하는 수전해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 전극의 제조 방법 및 이로부터 제조된 전극에 관한 것으로, 구체적으로 공정이 간단하여 전극 제조 비용 및 시간이 단축될 수 있는 금속 산화물 전극의 제조 방법 및 이로부터 제조된 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 촉매 물질로서 금속 산화물을 포함하는 전극은 뛰어난 내구성, 우수한 전기 전도성을 갖는다는 특징 덕분에 수전해 전극, 수처리용 전극, 연료전지용 전극, 수퍼 캐퍼시터, 디스플레이, 발광 소자 등 다양한 분야에서 널리 연구되고 있다.

[0003] 기판 위에 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매층이 코팅된 전극을 얻기 위한 기존의 제조 공정으로는 금속 수산화물 분말을 열처리 한 후, 볼 밀링하여 금속 산화물 미세 입자를 얻고, 금속 산화물 미세 입자를 포함하는 촉매 잉크 또는 촉매 슬러리를 기판 등의 지지체 상에 도포하여 촉매층을 형성하는 방법이 주로 사용되어 왔다.

[0004] 그러나, 이러한 기존의 전극 제조 공정은 금속 수산화물 분말을 열처리하는 과정에서, 형성된 금속 산화물의 입자간 뭉침이 필연적으로 발생하여, 촉매 잉크 또는 슬러리를 제조하기 전에 금속 산화물 입자를 미분쇄하는 공정을 반드시 포함하여야만 하는 불편함이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 제조 비용 및 시간이 단축된 금속 산화물 전극 제조 방법 및 이로부터 제조된 전극을 제공하는 것이다.

[0006] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시상태는 금속 수산화물 분말, 바인더 수지 및 물을 혼합하여 촉매 전구체 클레이를 준비하는 단계; 상기 촉매 전구체 클레이를 압연하여 촉매 전구체 시트를 얻는 단계; 및 상기 촉매 전구체 시트를 기판 위에 위치시킨 다음 열압착(hot press)하여 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 형성하는 단계를 포함하는 전극 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 방법으로 제조되고, 기판; 및 상기 기판 위에 위

치하고, 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층;을 포함하는 전극을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 따른 전극을 애노드로 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 제조 방법은 제조 공정이 간단하여 전극 제조 비용 및 시간이 단축될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 제조 방법은 촉매 전구체로서 프리스탠딩(free standing)이 가능한 금속 수산화물 클레이를 이용하므로 제조 공정의 신뢰성이 향상되며, 제조 비용이 감소할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극은 내구성이 우수하며 산소 발생 전극으로서 성능이 우수할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 장치는 수전해 성능이 우수하며, 내구성이 향상된 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1의 (a) 부분은 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 제조하는 기존의 방식을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1의 (b) 부분은 본 발명의 일 실시상태에 따른 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XRD 패턴(a) 및 FT-IR 분광분석 결과(b)를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말에 대한 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 TEM 이미지 및 전극의 촉매층에서 형성된 산화코발트 나노 입자의 크기 분포를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 HR-TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XPS 분석 결과(a, b) 및 Co^{3+}/Co^{2+} 비(c)를 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선(a), 타펠 도시(b) 및 측정된 과전압과 타펠 기울기 값(c)을 나타낸 도면이다.

도 8은 실시예 1-3 및 비교예 1에서 제조한 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

도 9는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대한 EIS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 10은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대한 50시간의 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

도 11은 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 LSV 분극 곡선(a) 및 테팔 도시(b)를 나타낸 도면이다.

도 12는 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 수전해 장치에 대한 EIS 분석 결과(a) 및 수전해 장치의 과전압을 옴 저항(η_{ohm}), 동역학 과전압(η_{kin}), 물질 전달 과전압(η_{mass})으로 나누어 나타낸 것(b)인 도면이다.

도 13은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대해 측정한 총 기공의 부피를 나타낸 도면이다.

도 14는 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 수전해 장치에 대한 200시간의 내구성 테스트 결과(a), 실시예 2-3의 장치에 대한 내구성 테스트 이후 전극의 XRD 패턴(b), SEM 이미지(c) 및 XPS 분석 결과(d, e)를 나타낸 도면이다.

도 15는 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 구조를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 16은 실시예 3에서 제조한 수전해 장치에 대한 장기 내구성 테스트 결과(a) 장기 내구성 테스트 전후의 LSV 분극 곡선(b) 및 EIS 스펙트럼(c)을 나타낸 도면이다.

도 17은 최근 보고된 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치들과, 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 내구성을 비교한 도면이다.

도 18은 실시예 1-3, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말에 대한 SEM 이미지이다.

도 19는 실시예 1-3, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 20은 실시예 1-1, 2-1, 2-2, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극에 대한 반쪽전지 실험에서 LSV 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본원 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.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 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.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0019] 본원 명세서 전체에서 입자 간 목(neck)이 형성되어 있는 것이란, 입자가 다른 입자와 브릿지(bridge) 형태로 연결된 형상을 의미할 수 있다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, “클레이”라 함은 가소성(plasticity)을 가지나 흐름성(flow)이 없는 물질의 상태를 의미할 수 있다.

[0022] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 일 실시상태는 금속 수산화물 분말, 바인더 수지 및 물을 혼합하여 촉매 전구체 클레이를 준비하는 단계; 상기 촉매 전구체 클레이를 압연하여 촉매 전구체 시트를 얻는 단계; 및 상기 촉매 전구체 시트를 기판 위에 위치시킨 다음 열압착(hot press)하여 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 형성하는 단계를 포함하는 전극 제조 방법을 제공한다.

[0024] 도 1의 (a) 부분은 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 제조하는 기존의 방식을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0025] 도 1의 (b) 부분은 본 발명의 일 실시상태에 따른 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0026] 도 1을 참고하면, 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 제조하는 기존의 방식은 금속 수산화물 분말을 열처리하여 금속 산화물을 얻는 과정에서 입자의 응집이 발생하기 때문에 열처리 공정 이후 볼 밀링과 같은 미분쇄 공정을 포함하여야 한다. 이에 반해, 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 제조 방법은 금속 수산화물 분말을 포함하는 클레이를 열압착함으로써 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 형성할 수 있어 열처리 공정 및 볼 밀링 공정을 생략할 수 있고, 따라서 전극 제조 방법을 단순화할 수 있어 공정 신뢰성을 확보하고 전극 제조 시간 및 비용 측면에서 유리할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 제조 방법은 촉매층의 전구체로서 클레이를 사용하므로 재료의 보관 및 이송이 용이하며, 전극에 촉매층을 형성하는 과정에서 발생하는 촉매 손실량을 최소화 하여 제조 비용을 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 촉매 전구체 클레이는 제조 공정 중 건조에 의한 점도 변화가 최소화 되어 제조 공정의 신뢰성이 향상될 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 제조 방법은 금속 산화물 나노 입자가 입자 간 연결되어 목(neck)이 형성된 촉매층을 포함하는 전극을 제조할 수 있어, 제조된 전극의 전기화학적 성능이 우수할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물 분말은 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중 적어도 하나의 금속을

함유하는 수산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 수산화물은 Cu 수산화물, Co 수산화물, Ni 수산화물, Fe 수산화물, 및 Mn 수산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, Cu-Co 수산화물과 같이 2 이상의 금속을 함유하는 수산화물을 포함할 수도 있고, Ni-Co-Fe 층상 이중 수산화물을 포함할 수도 있다. 상기 금속 수산화물은 금속 기재 상에 도포되고 추후 공정을 통해 촉매의 역할을 하는 전구체인 것으로서, 제조하고자 하는 촉매의 조성에 따라 그 종류 및 함량이 선택되는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물 분말은 시중에서 판매하는 것을 구매하여 사용하거나 공침법을 이용하여 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 수산화물 분말은 금속 수산화물 전구체, pH 조절제 및 킬레이트화제를 용매와 혼합하여 공침법으로 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, $Co(OH)_2$ 분말을 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NaOH 수용액 및 암모니아 용액(NH4OH, 28-30 %)을 혼합하고, 이 용액의 pH를 약 9.5로 조절하여 공침하고, 얻은 침전물을 건조하여 얻을 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지는 고분자 화합물일 수 있으며, 구체적으로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), p-페닐렌디아민(PDA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 천연 고무(SMR) 및 폴리비닐알콜(PVA) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지는 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대해 10 내지 50 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 바인더 수지는 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대해 10 내지 50 중량부, 10 내지 40 중량부, 10 내지 35 중량부, 10 내지 30 중량부, 10 내지 25 중량부, 20 내지 50 중량부, 20 내지 40 중량부, 20 내지 35 중량부, 20 내지 30 중량부 또는 20 내지 25 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함될 수 있다. 상기 바인더 수지의 함량이 상술한 범위내에 드는 경우, 전극이 셀에 도입되어 구동되는 경우의 촉매층의 열화를 방지할 수 있는 효과가 있을 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물은 탈이온수(Deionized water)일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 물은 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대하여 2 내지 15 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함 될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 물은 상기 금속 수산화물 분말 100 중량부에 대하여 2 내지 15 중량부, 2 내지 13 중량부, 2 내지 11 중량부, 4 내지 15 중량부, 4 내지 13 중량부, 4 내지 11 중량부, 6 내지 15 중량부, 6 내지 13 중량부 또는 6 내지 11 중량부로 상기 촉매 전구체 클레이에 포함될 수 있다.

[0035] 상기 물의 함량이 상술한 범위내에 드는 경우, 프리스탠딩이 가능한 클레이 형태의 촉매 전구체 물질을 얻을 수 있으며 상기 촉매 전구체 클레이의 점도 변화를 최소화할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물 분말, 바인더 수지 및 물을 혼합하여 촉매 전구체 클레이를 준비하는 단계는 교반기를 이용하여 수행될 수 있다.

[0037] 그런 다음, 상기 전구체 클레이를 압연하여 촉매 전구체 시트를 얻는다.

[0038] 본 발명의 일 실시 상태에 따르면, 상기 촉매 전구체 시트는 두께가 10 ㎛ 이상 10,000 ㎛ 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 촉매 전구체 시트는 두께가 100 ㎛ 이상 1,000 ㎛ 이하일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 그런 다음, 상기 촉매 전구체 시트를 기판 위에 위치시킨 다음 열압착하여 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층을 형성한다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열압착 하는 단계에 의해서 금속 수산화물은 아래 반응식과 같이 금속 산화물로 전환되며 동시에 나노 크기의 금속 산화물 입자들이 형성된다. 구체적으로, 금속 수산화물이 산화되어 발생되는 수증기 (H_2O) 및 열압착에 의한 압력으로 인해, 금속 수산화물이 금속 산화물로 전환될 때 결정구조가 유지되는 토포태틱 전이(topotactic transformation)가 나타나지 않고, 금속 수산화물의 형태가 변화하여 금속 산화물 나노 입자가 얻어질 수 있다.

[0041] $$6Co(OH)_2(s) + O_2(g) = 2Co_3O_4(s) + 6H_2O(g)$$

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열압착 하는 단계에 의해서 형성된 금속 산화물 나노 입자들 일부는 상기 나노 입자 간 연결된 목(neck)을 형성할 수 있다. 금속 산화물 나노 입자간 목(neck)이 형성되는 경우 금속

산화물 나노 입자 사이 물질 전달이 빨라져 이를 포함하는 전극의 성능이 더 향상될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 산화물 나노 입자는 평균 입경이 5 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 30 nm 또는 5 nm 내지 20 nm일 수 있다,

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 기판은 금속기판일 수 있으며, 구체적으로 Ni 폼, Fe 폼, Cu 폼, Ag 폼 및 Ti 폼 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열압착은 150 ℃ 내지 300 ℃, 200 ℃ 내지 300 ℃, 150 ℃ 내지 250 ℃ 또는 200 ℃ 내지 250 ℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 상기 열압착 온도범위는 금속 수산화물의 종류에 따라 조절될 수 있다.

[0046] 구체적으로, 금속 수산화물 분말이 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중 적어도 하나의 금속을 함유하는 수산화물을 포함하는 경우 상기 열압착 온도는 200 ℃ 이상 300 ℃ 미만인 것이 바람직할 수 있다. 상술한 범위를 만족함으로써 촉매 전구체 클레이에 포함된 금속 수산화물이 전부 금속 산화물로 전환 될 수 있으며, 형성된 촉매층의 열화가 일어나지 않을 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매 전구체 클레이는 금속 수산화물 분말, 바인더 수지 및 물 외에 포어 포머(pore former), 도전재 등을 포함할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열압착은 5 분 내지 150 분, 또는 10 분 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 열압착이 수행되는 시간이 전술한 범위 내인 경우, 형성되는 촉매층이 금속 기재 상에 효과적으로 접착될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열압착은 10 kg/cm^2 내지 500 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 450 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 400 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 350 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 300 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 250 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 200 kg/cm^2, 또는 10 kg/cm^2 내지 150 kg/cm^2의 하중을 가하여 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 하중으로 열압착을 수행하는 경우, 금속 수산화물로부터 금속 산화물로 상(phase)을 효과적으로 전환하여, 제조되는 촉매의 활성 및 내구성을 향상시킬 수 있고, 산소 발생 반응에 의하여 촉매층이 탈리되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0050] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 방법으로 제조되고, 기판; 및 상기 기판 위에 위치하고, 금속 산화물 나노 입자를 포함하는 촉매층;을 포함하는 전극을 제공한다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극은 내구성이 우수하며 산소 발생 전극으로서 성능이 우수할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극은 상기 금속 산화물 나노 입자가 입자 간 연결되어 목(neck)이 형성되어 있을 수 있다. 금속 산화물 나노 입자간 목(neck)이 형성 됨으로써 금속 산화물 나노 입자 사이 물질 전달이 빨라져 이를 포함하는 전극의 성능이 더 향상될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극에서, 상기 기판은 상기 전극의 제조방법에서 설명한 것과 동일한 것일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극은 용도에 따라 수전해용 전극, 연료전지용 전극, 수처리용 전극 등일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 산화물 나노 입자는 산화 코발트를 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균 입경은 5 nm 내지 50 nm, 5 nm 내지 40 nm, 5 nm 내지 30 nm 또는 5 nm 내지 20 nm일 수 있다,

[0057] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극을 애노드로 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

[0058] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 장치는 애노드(산소 발생 전극)로서 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극을 포함함으로써 수전해 성능이 우수하며, 내구성이 향상된 것일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 장치에 포함될 수 있는 전해질, 캐소드 및 음이온 교환막은 수전해 장치 기술 분야에서 사용되는 것이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0060] 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.

[0061] **제조예 1: $Co(OH)_2$ 분말 제조**

[0062] 촉매 금속 수산화물 분말로서 $Co(OH)_2$ 분말을 제조하였다. 먼저, $Co(OH)_2$의 전구체로서 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Sigma Aldrich), pH 조절제로서 NaOH 수용액, 킬레이트화제로서 암모니아 용액(NH_4OH, 28-30 %)을 준비하였다.

[0063] 4 L의 증류수에 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 100 mM을 넣고 30분 동안 용해시킨 후, 용액의 pH를 9.5로 조절하고 암모니아 용액을 5 ml/min의 속도로 주입하여 공침하였다. 공침 후, 상기 혼합 용액을 3시간 동안 교반하고 안정화를 위해 1시간 동안 에이징(aging)하였다. 안정화 과정이 완료된 후 원심분리기(HERMLE, X36HK)를 통해 침전물을 용액에서 분리하고 액체 질소를 사용하여 빠르게 냉각하고 -95 ℃에서 24시간 동안 동결 건조하여, 코발트 수산화물($Co(OH)_2$) 분말을 제조하였다.

[0064] **실시예 1-1 내지 3-4: 산화 코발트 코팅 전극의 제조**

[0065] 금속 수산화물로서 제조예 1에서 제조한 코발트 수산화물 분말을 사용하였다.

[0066] 먼저, 제조예 1에서 제조한 코발트 수산화물 분말 100 중량부, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Sigma-Aldrich 社) 25 중량부 및 탈이온수 15 중량부를 혼합하고 플레니터리믹서 (Planetary Mixer)를 이용하여 2시간 동안 교반하여 촉매 전구체 클레이를 준비하였다.

[0067] 그런 다음, 상기 촉매 전구체 클레이의 두께가 500 내지 1,000 ㎛을 만족하도록 롤 프레스하여 클레이 시트를 얻었다.

[0068] 그런 다음, 기공 크기가 450 ㎛인 Ni 폼(Alantum 社) 기판 상에 상기 클레이 시트를 위치시키고 하기 표 1과 같이 열압착 온도, 하중 및 수행시간을 조절하여 산화 코발트 나노 입자를 포함하는 촉매층이 코팅된 전극을 얻었다.

표 1

[0069]

	실시예 1-1 (CO_150)	실시예 1-2 (CO_200)	실시예 1-3 (CO_250)	실시예 1-4 (CO_300)	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 3-1	실시예 3-2
열압착 온도 (℃)	150	200	250	300	250	250	250	250
열압착 하중 (kg/cm^2)	100	100	100	100	50	300	100	100
열압착 수행 시간 (분)	30	30	30	30	30	30	10	60

[0070] **비교예 1: 산화 코발트 코팅 전극의 제조**

[0071] 제조예 1에서 제조한 코발트 수산화물 분말을 400 ℃에서 4시간 동안 열처리 하여 산화 코발트(Co_3O_4) 분말을 얻은 후, 상기 산화 코발트 분말을 볼밀 분쇄기(SPEX 社)을 사용하여 2시간동안 분쇄하여 균일한 크기의 산화 코발트 입자를 포함하는 산화 코발트 분말을 얻었다.

[0072] 상기 분쇄한 산화 코발트 분말 100 중량부, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Sigma-Aldrich 社) 25 중량부 및 탈이온수 30 중량부를 혼합하고 플레니터리믹서 (Planetary Mixer)를 이용하여 2시간 동안 교반하여 산화 코발트 슬러리를 얻었다.

[0073] 그런 다음, 기공 크기가 450 ㎛인 Ni 폼(Alantum 社) 기판 상에 데칼 전사법(decal transfer method)을 사용하여 상기 슬러리를 전사시키고 120 ℃에서 10분 동안 열압착하여 산화 코발트를 코팅시킨 후, 추가로 250 ℃에서 30분 동안 열처리하여 PTFE를 섬유화시켜 최종적으로 산화 코발트를 포함하는 촉매층이 코팅된 전극을 제조하였다.

[0074] **<실험예 1. 전극 촉매층 특성 분석>**

[0075] **실험예 1.1. XRD 및 FT-IR 분석**

[0076] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 형성된 입자의 결정상 및 구조를 확인하기 위하여, X-선 회절 분석기(D/MAX 2500VL/PC)를 사용하여, 10° 내지 80° 의 2Θ 범위에서, 2 min^{-1}의 스캔속도 및 Cu-Kα의 X-선 소스 조건에서 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대해 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 수행하였다.

[0077] 나아가, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 형성된 물질에 존재하는 작용기를 확인하기 위해서, Fourier 변환 적외선 분광기(FT-IR, Frontier, PerkinElmer)를 사용하여 650-4,000 cm^{-1}의 범위에서, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대해 FT-IR 분광분석을 수행하였다.

[0078] 도 2는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XRD 패턴(a) 및 FT-IR 분광분석 결과(b)를 나타낸 도면이다.

[0079] 도 2의 (a) 부분을 참고하면, 실시예 1-1 내지 1-4 전부 36.85° 의 2Θ값에서 (311) 결정면의 피크가 메인 피크로 관찰되었으며, (111), (200), (222), (400), (422), (511) 및 (440) 결정면 피크 또한 관찰되었다. 따라서, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 포함된 물질이 산화 코발트(Co_3O_4)의 입방전계 스피넬(cubic spinel) 결정 구조를 가짐을 확인하였다. 또한, 열압착 수행 온도가 150 ℃인 실시예 1-1과 비교하여, 열압착 수행 온도가 200 ℃ 이상인 실시예 1-2 내지 1-4의 경우, 코발트 수산화물($Co(OH)_2$)에 대응하는 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 열압착 수행 온도가 200 ℃ 이상에서 촉매 전구체 클레이에 포함되었던 코발트 수산화물 전부가 산화 코발트로 전환되었음을 나타낸다.

[0080] 또한, 도 2의 (a) 부분을 참고하면, PTFE에 대응하는 피크(*)가 열압착 수행 온도가 150 ℃ 내지 250 ℃인 실시예 1-1 내지 1-3에서 뚜렷하게 관찰됨을 확인하여, 열압착 수행 온도가 150 ℃ 내지 250 ℃인 실시예 1-1 내지 1-3에서 PTFE의 열화가 방지되어 전극의 성능이 우수할 것이 예상되었다.

[0081] 도 2의 (b) 부분을 참고하면, O-H 결합에 대응하는 흡수 밴드(3330 cm^{-1}) 및 물 분자(H2O)에 대응하는 흡수 밴드(1640 cm^{-1})의 세기가 열압착 수행 온도가 150 ℃에서 300 ℃로 증가함에 따라 감소하였는데 이는 열압착 수행 온도가 증가함에 따라 코발트 수산화물이 산화 코발트로 더 많이 전환됨을 시사한다.

[0082] **실험예 1.2. 촉매층에 포함된 산화 코발트 나노 입자의 형상 분석**

[0083] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1에서 제조한 $Co(OH)_2$ 분말의 구조를 관찰하기 위해서, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말에 대해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM; JSM-790F, JEOL, Japan)을 사용하여 SEM 이미지를 촬영하였다.

[0084] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대해 전계방출형 투과전자현미경(FE-STEM; TALOS F200X, Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하여, TEM 이미지 및 고해상도 TEM(HR-TEM) 이미지를 촬영하였다.

[0085] 도 3은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말에 대한 SEM 이미지이다.

[0086] 도 3을 참고하면, 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말의 경우 판 또는 시트 형상의 구조가 형성되어 나노 입자가 없는 상태였으나, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에는 구형의 나노 입자가 균일한 크기로 형성되었음을 확인하였다.

[0087] 도 4는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 TEM 이미지 및 전극의 촉매층에서 형성된 산화 코발트 나노 입자의 크기 분포를 나타낸 도면이다.

[0088] 도 4를 참고하면, 실시예 1-1 내지 1-4에서 모두 균일한 나노 크기의 산화 코발트 입자가 형성됨을 확인하였으며, 실시예 1-1 내지 1-4에서 형성된 산화 코발트 나노 입자의 평균 입경은 각각 25.28 ± 0.32, 12.36 ± 0.07, 10.69 ± 0.47 nm 및 11.46 ± 0.12 nm으로, 열압착 온도가 150 ℃에서 250 ℃로 증가함에 따라 평균 입경이 감소하였으며, 열압착 온도가 250 ℃에서 300 ℃로 증가할 때 평균 입경이 다소 증가함을 확인하였다. 또한, 형성된 산화 코발트 나노 입자간 연결된 목이 형성되어 있음을 확인하였다.

[0089] 도 5는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 HR-TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

[0090] 도 5를 참고하면, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 포함된 산화 코발트 나노 입자가 Co3O4 결정 구조의 (311) 결정 평면에 해당하는 0.243 nm의 격자 간격을 가지고 있음을 확인하였다.

[0091] **실험예 1.3. 촉매층에 포함된 산화 코발트 나노 입자에 대한 XPS 분석**

[0092] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 포함된 산화 코발트의 화학적 상태를 조사하기 위하여 X-선 광전자 분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 수행하였다.

[0093] 구체적으로, X-선 광전자 분광기(NEXSA, Thermo Fisher Scientific, USA)를 사용하였고, 모노크롬 Al-Kα를 광소스로 하고 내부 표준으로서 C 1s(바인딩 에너지: 284.6 eV)를 사용하여 XPS 분석을 수행하였다.

[0094] 도 6은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XPS 분석 결과(a, b) 및 Co^{3+}/Co^{2+} 비(c)를 나타낸 도면이다.

[0095] 산화 코발트에 존재하는 Co^{3+} 상이 촉매의 활성 자리(active site)에 해당하여 Co^{3+}/Co^{2+} 비가 클수록 촉매의 활성이 우수한 것을 나타낸다.

[0096] 도 6을 참고하면, 실시예 1-2 내지 1-4에서 실시예 1-1에서 보다 Co^{3+}/Co^{2+} 비가 증가하였으며, 열압착 수행 온도가 250 ℃인 실시예 1-3에서 Co^{3+}/Co^{2+} 비가 1.32로 가장 높아 산소 발생 반응용 촉매로서의 성능이 가장 우수할 것으로 확인되었다.

[0097] **<실험예 2. 전극의 전기화학적 특성 평가 - 반쪽 전지 시험>**

[0098] 실시예에서 제조한 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서, 실시예에서 제조한 전극에 대해 반쪽 전지 시험을 진행하였다.

[0099] 구체적으로, 반쪽 전지 시험은 Potentiostat(VMP-3, Biologic)을 이용한 표준 3전극 전지 구성에서, 전해질로서 1 M KOH을, 작동전극으로서 각각의 실시예 및 비교예에서 제조한 전극을, 상대전극으로서 흑연 rod 전극을, 기준 전극으로서는 Hg/HgO를 사용하여 수행되었다.

[0100] **실험예 2.1. LSV 분극 곡선 분석**

[0101] 실시예 1-1 내지 1-4 및 비교예 1에서 제조한 전극의 산소 발생 반응(OER)에 대한 전기촉매 활성은 선형주사전위법 (LSV)을 사용하여 평가되었다.

[0102] 분극 곡선은 1mV/s의 스캔 속도로 기록되었으며, 측정된 전류 밀도는 85% iR-drop 보정을 하여 얻어졌다. 기준전극(Hg/HgO)에 대해 측정된 전위는 Nernst 방정식을 사용하여 표준수소전극(RHE) 전위로 변환되었다.

[0103] 도 7은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선(a), 타펠 도시(b) 및 측정된 과전압과 타펠 기울기 값(c)을 나타낸 도면이다.

[0104] 도 8은 실시예 1-3 및 비교예 1에서 제조한 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

[0105] 실시예 1-1 내지 1-4 및 비교예 1에서 제조한 전극에 대하여 50 $mAcm^{-2}$ 의 전류 밀도에서 측정된 과전압을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0106]

	실시예 1-1 (CO_150)	실시예 1-2 (CO_200)	실시예 1-3 (CO_250)	실시예 1-4 (CO_300)	비교예 1
50 $mAcm^{-2}$ 의전류 밀도에서 측정된 과전압	360 mV	346 mV	326 mV	342 mV	420 mV

[0107] 상기 표 2, 도 7 및 도 8를 참고하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 실시예 1-1 내지 1-4의 전극은 산화 코발트 슬러리를 전사하고 열압착하여 제조된 비교예 1의 전극에 비해 과전압이 낮아 산소 발생 반응 전극으로서 성능이 향상되었음을 확인하였다.

[0108] 즉, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 실시예 1-1 내지 1-4의 전극은 촉매층에 형성된 산화 코발트 나노 입자의

크기가 작고, 상기 나노 입자 간 연결되어 목이 형성된 구조를 가지므로, 산화 코발트 입자를 포함하는 슬러리를 기판 상에 도포하고 열압착하는 방식으로 제조된 비교예 1의 전극에 비해 산소 발생 전극으로서의 성능이 현저히 향상됨을 확인하였다.

[0109] 이는 합성된 촉매 간의 형태적 차이로 인해 활성 부위의 수가 다름을 의미한다.

[0110] 나아가, 열압착 수행 온도가 250 ℃인 실시예 1-3에서 측정된 과전압이 326 mV로 가장 작아 산소 발생 반응 전극으로서 성능이 가장 우수함을 확인하였다.

[0111] 참고하면, 열압착 수행 온도가 200 ℃ 이상인 실시예 1-2 내지 1-4에서 테팔 기울기 값이 60 mV/dec 보다 작았으며, 특히 열압착 수행 온도가 250 ℃인 실시예 1-3의 전극에서 측정된 테팔 기울기 값은 43 mV/dec으로 가장 작은 것을 확인하였다. 이는 열압착 수행 온도가 200 ℃ 이상일 때 제조된 전극의 산소 발생 전극으로서의 성능이 개선됨을 나타내며 특히 250 ℃일 때 가장 우수한 것을 나타낸다.

[0112] **2.2. EIS 분석 및 전기화학적 활성 표면적 계산**

[0113] 실시예에서 제조한 전극에 대한 전기화학 임피던스 분광 분석(EIS)은 200 kHZ~10 Hz의 주파수 범위에서, 10.0 mV의 진폭으로 1.7 V(vs. RHE)의 전압을 적용하여 수행되었다.

[0114] 도 9는 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대한 EIS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0115] 도 9를 참고하면, 도면에서 Nyquist plots의 반원의 크기가 작을수록 전극의 전하 전달 저항(charge transfer resistance; R_{ct})이 낮음을 나타내며, 실시예 1-1 내지 1-4의 전극의 R_{ct}는 각각 0.22, 0.16, 0.08 및 0.12 Ω으로서, 실시예 1-3에서 제조한 전극이 산소 발생 반응에 대한 동역학(kinetics)이 가장 우수함을 확인하였다.

[0116] 실시예에서 제조한 전극의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)는 이중층 커패시턴스(Double layer capacitances; C_{dl}) 및 하기 식을 이용하여 계산되었다.

[0117] $ECSA = C_{dl}/C_s$ (C_s = 40 μF/cm^2, 금속 표면의 평면 정전용량 값)

[0118] 이중층 커패시턴스(Double layer capacitances; C_{dl})은 20 내지 100 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 순환전압전류법(CV)을 통하여 측정되었다.

[0119] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대해 계산된 전기화학적 활성 표면적을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0120]

	실시예 1-1 (CO_150)	실시예 1-2 (CO_200)	실시예 1-3 (CO_250)	실시예 1-4 (CO_300)
전기화학적 활성 표면적	185.25 cm^2	230.75 cm^2	277.5 cm^2	244.5 cm^2

[0121] 상기 표 3을 참고하면, 열압착 수행 온도가 250 ℃일 때 제조된 전극의 전기화학적 활성 표면적이 가장 컸는데, 이는 실시예 1-3에서 제조한 전극의 촉매층에 형성된 산화 코발트 나노 입자의 크기가 가장 작게 형성되어 촉매의 활성 표면적이 증가된 것으로 설명된다.

[0122] **2.3. 내구성 테스트**

[0123] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극의 내구성은 전류 밀도 200 mA/cm^2 에서 50시간 동안 테스트되었다.

[0124] 도 10은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대한 50시간의 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0125] 도 10을 참고하면, 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극 모두 내구성 테스트 결과가 우수하였으며, 특히 실시예 1-3에서 제조한 전극에서 산소 발생 반응에 대한 성능 저하가 가장 적어 내구성이 가장 우수하였다.

[0126] **실시예 2-1 내지 2-4: 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 제조**

[0127] 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극을 사용하여, 하기와 같이 실험실 규모의 음이온 교환막(Anion Exchange Membrane; AEM) 수전해 장치를 제조하였다.

[0128] 먼저, 하기 표 4와 같이 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극을 7.1 cm^2의 크기로 준비하여 이를 애노드로서 사용하였다. 캐소드로서 4.9 cm^2의 크기를 갖는, 다공성 탄소 섬유에 1 mg_{pt}의 로딩량으로 스프레이 코팅된 Pt/C(40 wt%, HISPEC 4000, Jonhnson Matthey)의 전극을 사용하였다.

[0129] 상기 애노드, 음이온 교환막(PiperION, Versogen), 상기 캐소드를 조립하여 실험실 규모의 음이온 교환막(AEM) 수전해 장치를 제조하였다.

[0130] 제조한 수전해 장치는 0.5 M 농도의 KOH에서 24시간 동안 침지시킨 후에, 온도 45 ℃ 및 0.1 M 농도의 KOH 전해질을 100 mL/min로 공급시키며 작동되었다.

표 4

[0131]

	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 2-3	실시예 2-4
애노드 종류	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 1-3	실시예 1-4
애노드 크기	7.1 cm^2	7.1 cm^2	7.1 cm^2	7.1 cm^2

[0132] **<실험예 3. 실험실 규모의 수전해 장치의 성능 평가>**

[0133] 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 전기화학적 분석은 고전류 부스터(20 A, Biologic) 및 Potentiostat(VMP-3, Biologic)을 이용하여 분석하였다.

[0134] **3.1. LSV 분극 곡선 분석**

[0135] 실험실 규모 및 상업용 규모 음이온 교환막 수전해 장치의 성능은 1 mV/s의 스캔 속도에서 1.35 내지 1.9 V_{cell} 범위에서의 LSV 분극 곡선을 사용하여 평가되었다.

[0136] 도 11은 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 LSV 분극 곡선(a) 및 테팔 도시(b)를 나타낸 도면이다.

[0137] 도 11을 참고하면, 1.7의 전지 전압(V_{cell})에서 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 수전해 장치는 각각 0.94, 0.92, 1.1 및 1.01 A/cm^2의 전류 밀도를 기록하며, 실시예 1-3의 전극을 사용한 수전해 장치(실시예 2-3)에서 가장 전류 밀도가 높았으며, 테팔 기울기 또한 실시예 2-3의 수전해 장치에서 가장 낮아 우수한 동역학을 나타내었다.

[0138] **3.2. EIS 분석 및 물질 전달 분석**

[0139] 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 옴 저항(ohmic resistance) 및 전하 전달 저항(charge transfer resistance)을 결정하기 위해서 EIS 분석을 수행하였다. 전기화학 임피던스 분광분석(EIS)은 100 kHz~100 mHz의 주파수 범위에서, 0.5 A/cm^2의 전류 밀도로 수행하였다.

[0140] 수전해 장치에서 본 발명에 따른 전극의 고유 활성 및 물질 전달의 효과를 추가로 분석하기 위해서 총 과전압을 옴 저항(η_{ohm}), 동역학 과전압(η_{kin}), 물질 전달 과전압(η_{mass})으로 나누었다.

[0141] 옴 저항은 고주파수 영역의 이온 및 전자 저항을 나타내는 반면, 전하 전달 저항과 물질 전달 저항은 전자 이동 반응과 반응물 및 생성물의 이동을 나타낸다.

[0142] 수전해 장치의 옴 저항(η_{ohm}), 동역학 과전압(η_{kin}), 물질 전달 과전압(η_{mass}) 및 에너지변환효율(energy conversion efficiency; ECE)은 하기 식 (1) 내지 (4)를 통해 결정되었다.

[0143] (1): $$\eta_{Ohm} = R_b \times j$$

[0144] (2): $$\eta_{kin} = \alpha \times \log(j) + b$$

[0145] (3): $$\eta_{mass} = V - 1.23 - \eta_{Ohm} - \eta_{kin}$$

[0146] $$\mathrm{ECE}\ (\%) = \frac{E_{output}}{E_{input}} = \frac{V_{H_2} \cdot H_0}{Wh} \times 100\%$$ (4):

[0147] 상기 식 (1) 내지 (4)에서, R_b는 전지의 벌크 저항이고, j는 전류 밀도이고, α는 테팔 기울기이며, b는 교환 전류 밀도(exchange current density)에서 전지의 전압이고, V는 전지의 전압이고, 1.23은 물을 분해하기 위해 요구되는 열역학적인 전압 요구량이며, W_h는 수소를 생성하기 위한 전력량이며, V_{H2} 는 수소 기체의 부피이며, H_0은 수소의 저위 발열량 값으로서 $10.8*10^6$ Jm^{-3}이다.

[0148] 도 12는 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 수전해 장치에 대한 EIS 분석 결과(a) 및 수전해 장치의 과전압을 옴 저항(η_{ohm}), 동역학 과전압(η_{kin}), 물질 전달 과전압(η_{mass})으로 나누어 나타낸 것(b)인 도면이다.

[0149] 도 13은 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조한 전극에 대해 측정한 총 기공의 부피를 나타낸 도면이다.

[0150] 도 12의 (b) 부분을 참고하면, 실시예 1-3의 전극을 사용한 수전해 장치(실시예 2-3)에서 동역학 과전압이 가장 작았으며, 총 과전압 중 물질 전달 과전압이 기여하는 비율이 약 3.1%로 다른 수전해 장치에 비하여 가장 낮았다.

[0151] 도 12의 (b) 부분 및 도 13을 참고하면, 실시예 1-3에서 제조한 존걱에서 총 기공 부피가 가장 컸으며, 이러한 높은 기공도는 전극에서 생성된 산소(O_2) 기체의 빠른 방출을 촉진하여, 물질 전달 과전압을 감소시키고, 수전해 장치의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0152] **3.3. 내구성 테스트**

[0153] 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 실험실 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 내구성은 전류 밀도 0.5 A/cm^2 에서 200시간 동안 테스트되었다. 나아가, 실시예 2-3의 수전해 장치에 대한 200 시간 내구성 시험 이후, 상기 장치에 사용되었던 전극의 물리적, 화학적 열화를 검증하기 위해 SEM 이미지, XRD 패턴 및 XPS 분석을 수행하였다. 각 분석의 구체적인 조건 및 방법은 상기 실험예에서 서술한 것과 동일하다.

[0154] 도 14는 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 수전해 장치에 대한 200시간의 내구성 테스트 결과(a), 실시예 2-3의 장치에 대한 내구성 테스트 이후 전극의 XRD 패턴(b), SEM 이미지(c) 및 XPS 분석 결과(d, e)를 나타낸 도면이다.

[0155] 도 14의 (a) 부분을 참고하면, 실시예 2-3의 수전해 장치의 경우 200시간 동안 44.4 mV/kh^1의 분해율을 나타내며, 실시예 2-1, 2-2 및 2-4의 수전해 장치 보다 우수한 안정성을 확인하였다.

[0156] 도 14의 (b) 및 (c) 부분을 참고하면, 실시예 1-3의 전극의 형태와 결정화도는 200시간 내구성 테스트 후에도 큰 변화를 보이지 않았다.

[0157] 또한, 도 14의 (d) 및 (e) 부분을 참고하면, 200시간의 내구성 테스트 이후 실시예 1-3의 전극에 대한 Co 2p 및 O s XPS 스펙트럼에서 동일한 피크 위치가 관찰되었다.

[0158] 종합하면, 200시간 내구성 시험 후에도 실시예 1-3의 전극의 물리적, 화학적 특성이 유지됨을 확인하였다.

[0159] **실시예 3: 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 제조**

[0160] 실시예 1-3에서 제조한 전극을 사용하여, 하기와 같이 상업용 규모의 음이온 교환막(AEM) 수전해 장치를 제조하였다.

[0161] 먼저, 실시예 1-3에서 제조한 전극을 78.5 cm^2의 크기로 준비하여 이를 애노드로서 사용하였다. 캐소드로서 63.6 cm^2의 크기를 갖는, 다공성 탄소 섬유에 1 mg_{pt}의 로딩량으로 스프레이 코팅된 Pt/C(40 wt%, HISPEC 4000, Jonhnson Matthey)의 전극을 사용하였다.

[0162] 상기 애노드, 음이온 교환막(PiperION, Versogen), 상기 캐소드를 조립하여 상업용 규모의 음이온 교환막(AEM) 수전해 장치를 제조하였다.

[0163] 도 15는 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 구조를 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0164] 도 15를 참고하면, 상기 음이온 교환막 수전해 장치는 다공성 수송층(PTL), 애노드, 음이온 교환막, 캐소드 및 다공성 수송층(PTL) 순으로 적층된 구조를 가질 수 있으며, 상기 애노드 및 캐소드에서 촉매층이 코팅되지 않은 쪽의 니켈 폼 기판 및 다공성 탄소 섬유가 다공성 수송층(PTL)으로서 기능할 수 있다.

[0165] 제조한 수전해 장치는 0.5 M 농도의 KOH에서 24시간 동안 침지시킨 후에, 온도 45 ℃ 및 0.1 M 농도의 KOH 전해질을 100 mL/min로 공급시키며 작동되었다.

[0166] **<실험예 4. 상업용 규모의 수전해 장치의 성능 평가>**

[0167] 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 전기화학적 분석은 고전류 부스터(50 A, Biologic) 및 Potentiostat(SP-150, Biologic)을 이용하여 분석하였다.

[0168] 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치에 대한 장기 내구성 테스트는 온도 50 ℃ 및 0.1 M 농도 KOH 전해질에서, 0.5 A/cm^2의 일정한 전류 밀도에서 1,000시간 동안 수행되었다. 장기 내구성 테스트 전후의 수전해 장치에 대해 LSV 분극 곡선과 EIS 분석을 수행하여, 장치의 내구성을 추가적으로 평가하였다.

[0169] 도 16은 실시예 3에서 제조한 수전해 장치에 대한 장기 내구성 테스트 결과(a) 장기 내구성 테스트 전후의 LSV 분극 곡선(b) 및 EIS 스펙트럼(c)을 나타낸 도면이다.

[0170] 도 16의 (a) 부분을 참고하면, 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치는 우수한 내구성을 보여 약 2 mV/kh의 분해율을 보이며 1,000시간 동안 79.46% ECE를 유지하여 장기 내구성이 우수하였다.

[0171] 도 16의 (b) 및 (c) 부분을 참고하면, 실시예 3의 수전해 장치는 1.8V의 전지 전압에서 0.85 A/cm^2의 전류 밀도를 달성했으며 분극 곡선과 EIS 플롯 모두 1,000시간 후에도 초기 성능을 유지함을 확인하였다.

[0172] 도 17은 최근 보고된 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치들과, 실시예 3에서 제조한 상업용 규모의 음이온 교환막 수전해 장치의 내구성을 비교한 도면이다.

[0173] 도 17을 참고하면, 본 발명에 따른 음이온 교환막 수전해 장치의 경우 기존에 보고된 다른 음이온 교환막 수전해 장치들에 비해 열화율이 낮고 우수한 장기 내구성을 나타내었다.

[0174] 전반적으로, 이러한 결과는 본 발명에 따른 단순화된 열압착 공정을 통해 제작된 전극을 사용하는 것이 상업용 음이온 교환막 수전해 장치의 개발에 기여할 수 있음을 보여준다.

[0175] **<실험예 5: 열압착 시간 및 하중 변화에 따른 영향 분석>**

[0176] 열압착 시간이 금속 산화물 입자 크기에 영향을 미치는지 알아보기 위해서, 실시예 1-1, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극 표면에 형성된 촉매층의 구조를 관찰하기 위해서 SEM 이미지와 XRD 분석을 수행하였다.

[0177] 도 18은 실시예 1-3, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극의 촉매층 및 제조예 1의 $Co(OH)_2$ 분말에 대한 SEM 이미지이다.

[0178] 도 18을 참고하면, 250 ℃의 온도 및 100 kg/cm^2의 하중으로 열압착을 수행할 때, 10분만에 거의 균일한 크기의 나노 입자들이 형성되었음을 확인하였으며, 열압착 시간이 증가하여도 금속 산화물 입자 크기에는 큰 영향이 없었다.

[0179] 도 19는 실시예 1-3, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극의 촉매층에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0180] 도 19를 참고하면, 250 ℃의 온도 및 100 kg/cm^2의 하중으로 열압착을 수행할 때, 10분만에 산화 코발트에 대응하는 피크들이 나타남을 확인하였다.

[0181] 또한, 열압착 시간이 제조된 전극의 전기화학적 성능에 영향을 미치는지 알아보기 위해서, 실시예 1-1, 2-1, 2-2, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극에 대하여 실험예 2에서와 동일한 방법으로 반쪽 전지 시험을 수행하였다.

[0182] 도 20은 실시예 1-1, 2-1, 2-2, 3-1 및 3-2에서 제조한 전극에 대한 반쪽전지 실험에서 LSV 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

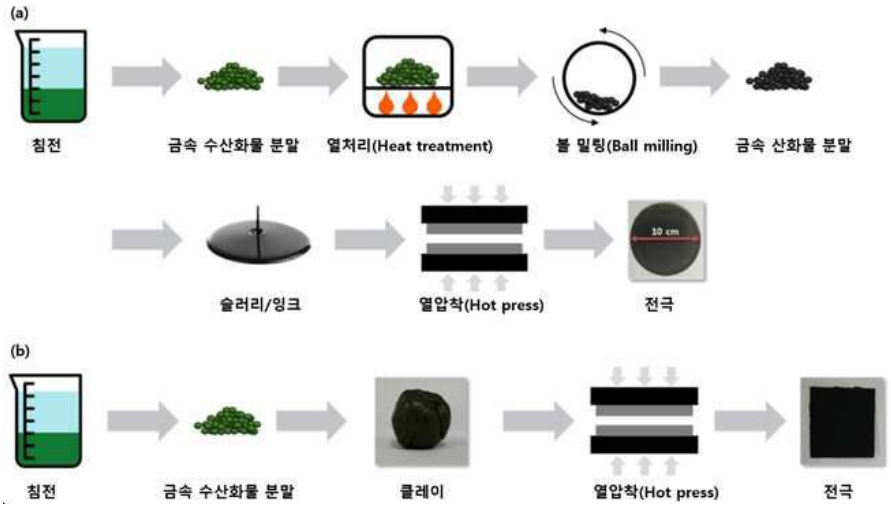
[0183] 도 20을 참고하면, 열압착 시간 10분 이상인 경우 시간이 증가하여도 제조된 전극의 전기화학적 성능에는 큰 영향이 없었으며, 열압착 하중이 50 kg/cm^2이상인 경우 그보다 열압착 하중이 증가하여도 제조된 전극의 전기화학

적 성능에는 큰 영향이 없었다.

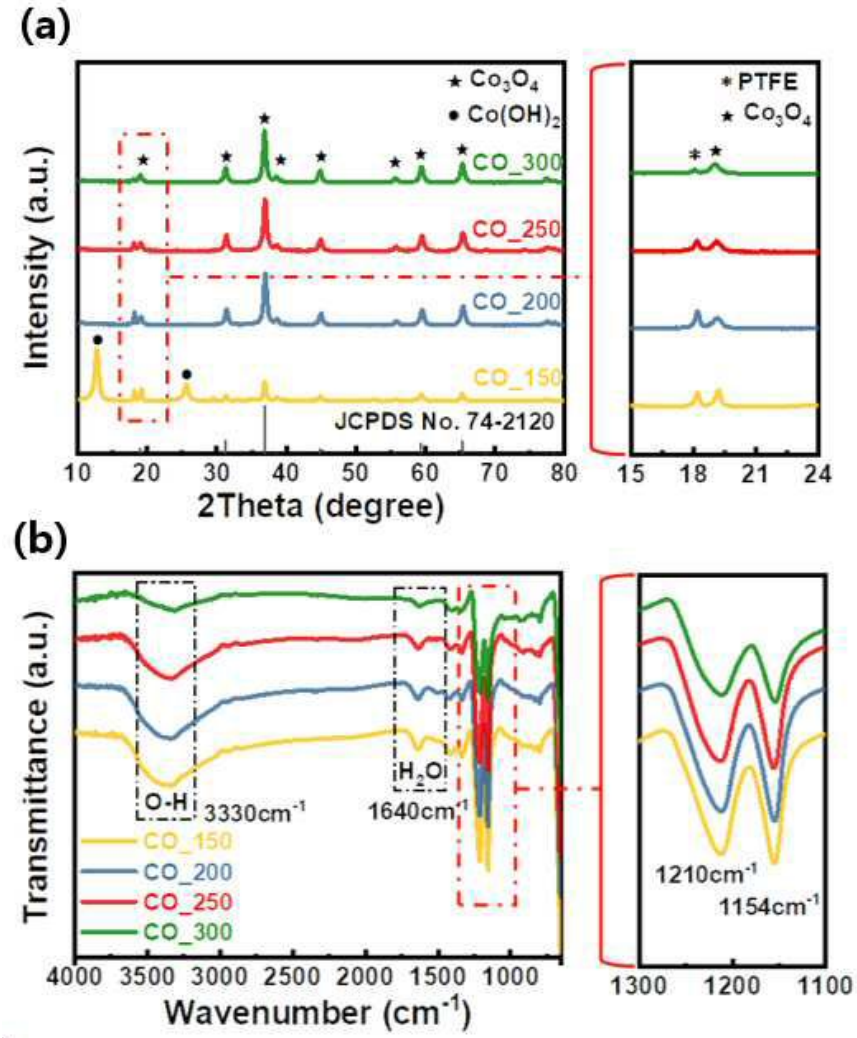
[0184] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

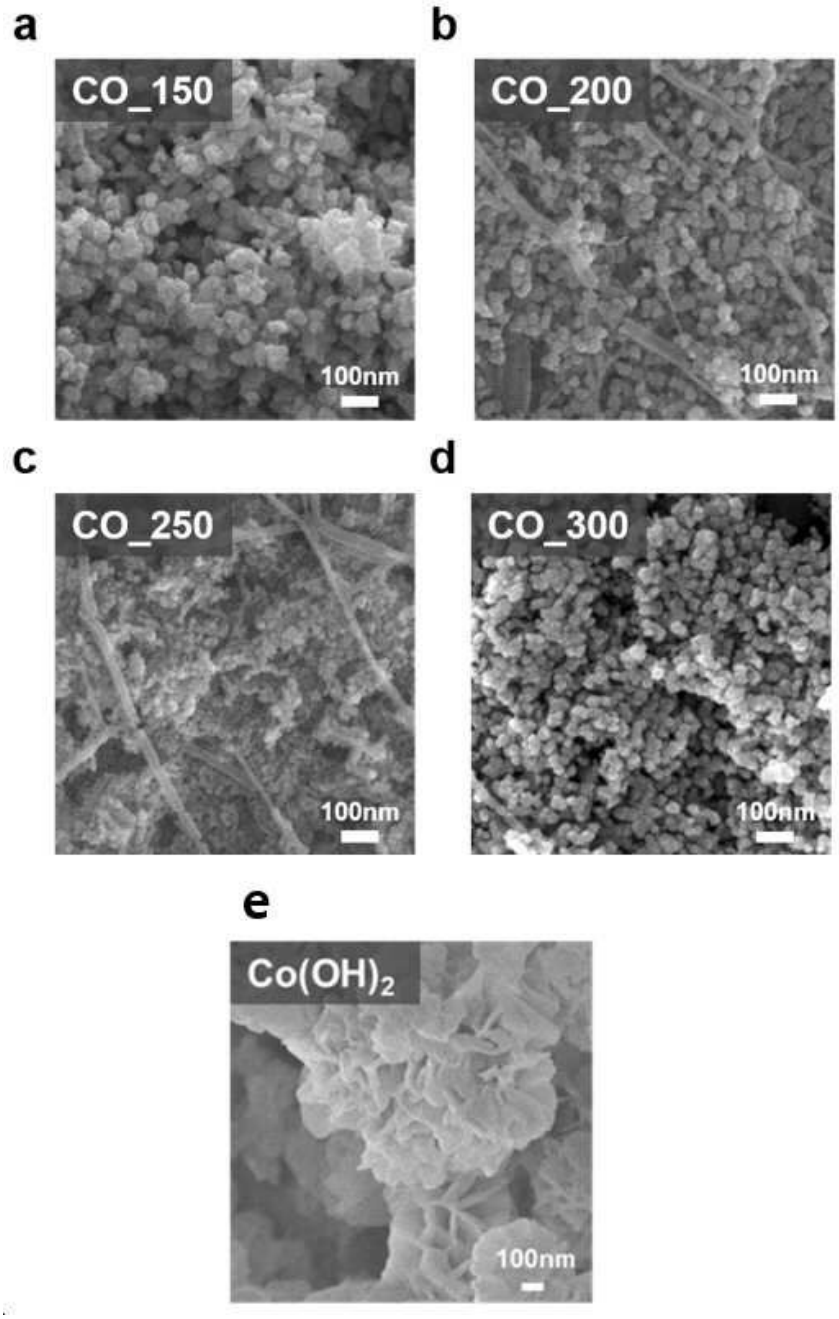
도면1



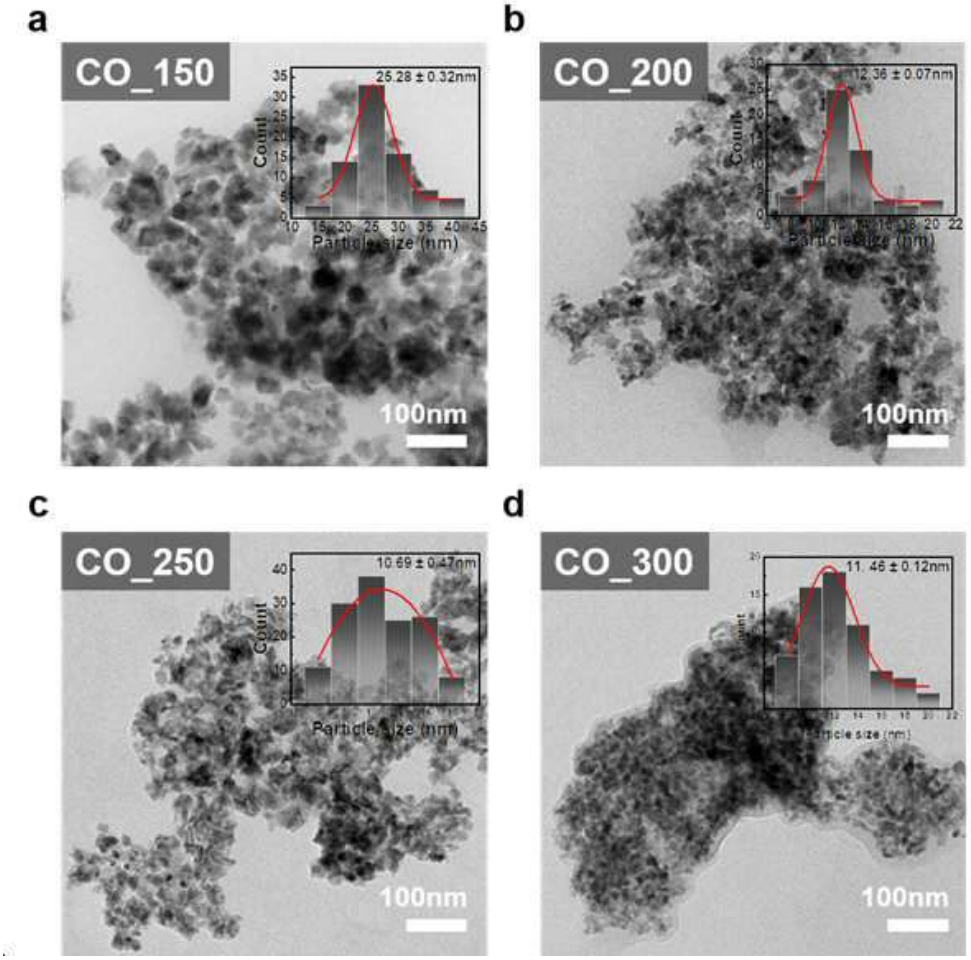
도면2


(a)
★ Co_3O_4
● $Co(OH)_2$
CO_300
CO_250
CO_200
CO_150
JCPDS No. 74-2120
Intensity (a.u.)
2Theta (degree)
* PTFE
★ Co_3O_4
(b)
O-H
3330cm^{-1}
H_2O
1640cm^{-1}
1210cm^{-1}
1154cm^{-1}
Transmittance (a.u.)
Wavenumber (cm^{-1})

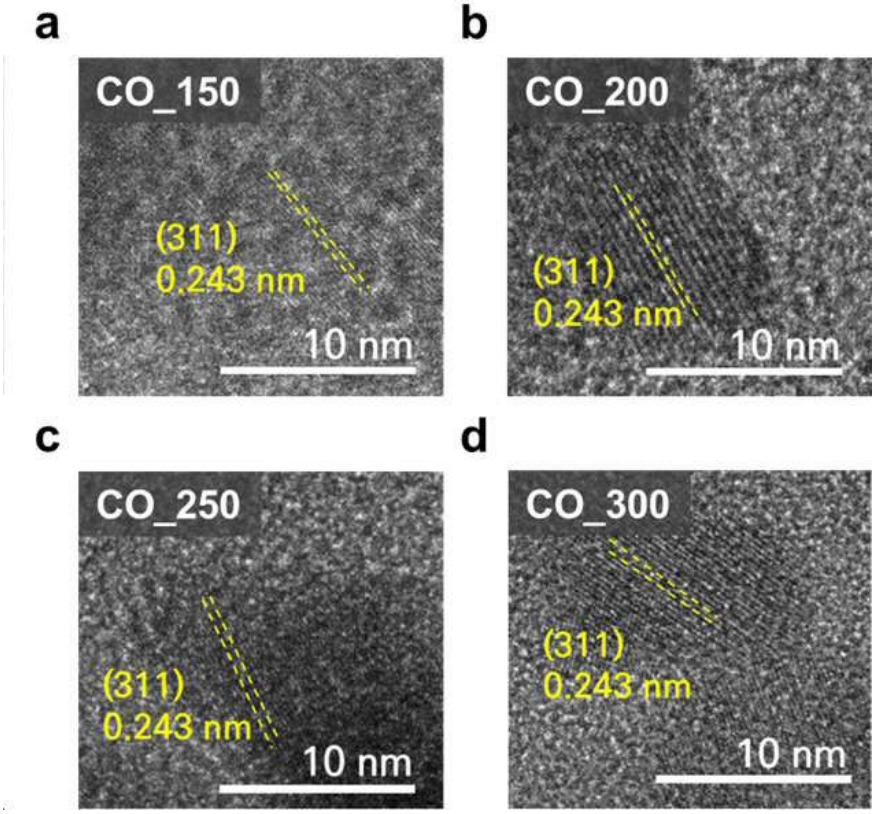
도면3


a
CO_150
100nm
b
CO_200
100nm
c
CO_250
100nm
d
CO_300
100nm
e
Co(OH)2
100nm

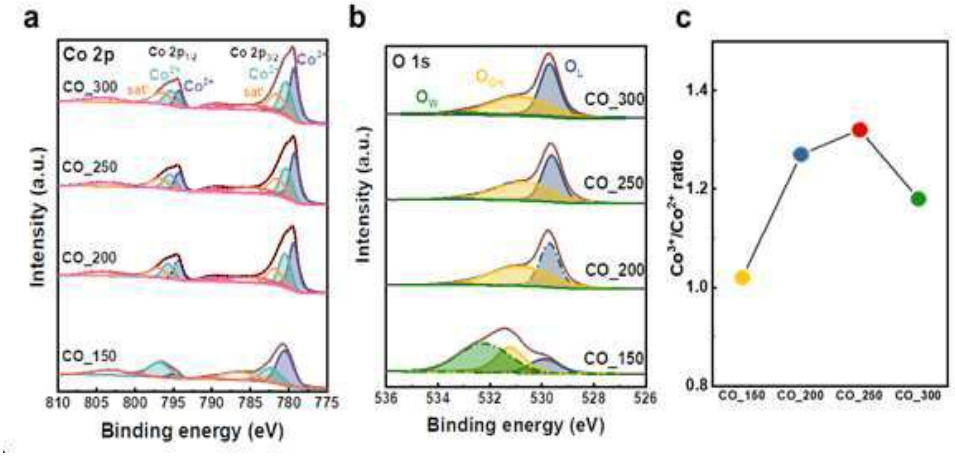
도면4


a
CO_150
25.28 ± 0.32nm
Count
Particle size (nm)
100nm
b
CO_200
12.36 ± 0.07nm
Count
Particle size (nm)
100nm
c
CO_250
10.69 ± 0.47nm
Count
Particle size (nm)
100nm
d
CO_300
11.46 ± 0.12nm
Count
Particle size (nm)
100nm

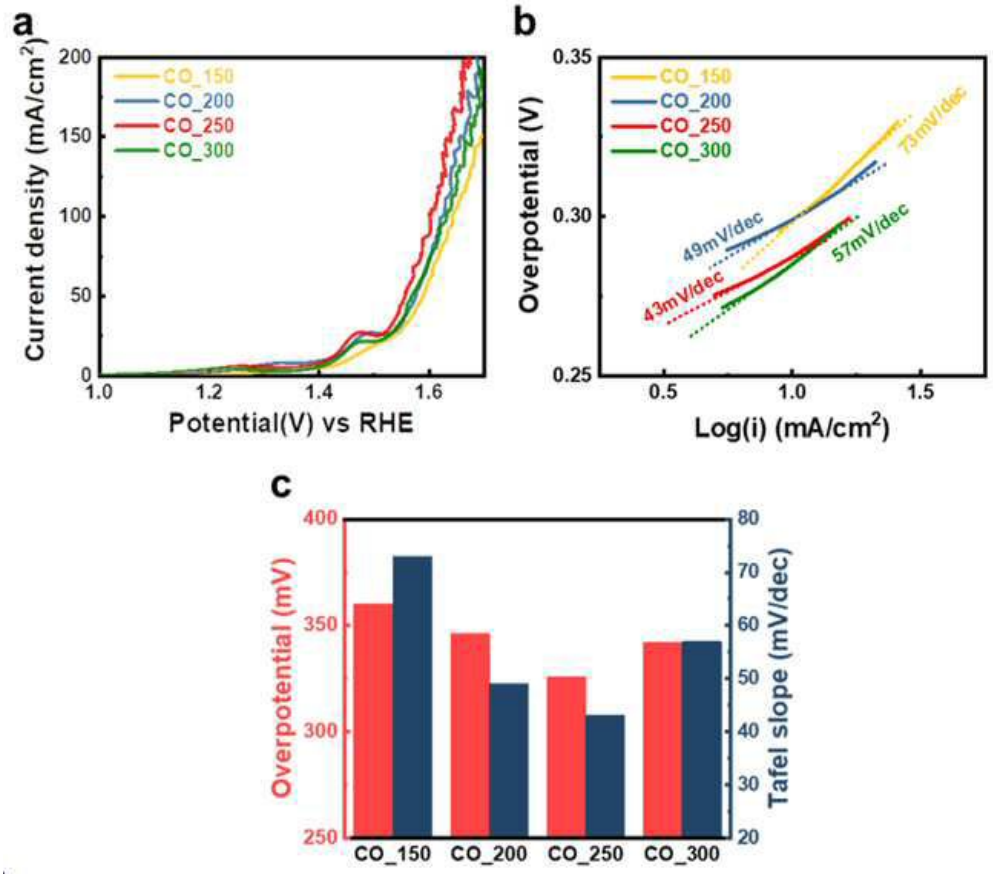
도면5


a
CO_150
(311)
0.243 nm
10 nm
b
CO_200
(311)
0.243 nm
10 nm
c
CO_250
(311)
0.243 nm
10 nm
d
CO_300
(311)
0.243 nm
10 nm

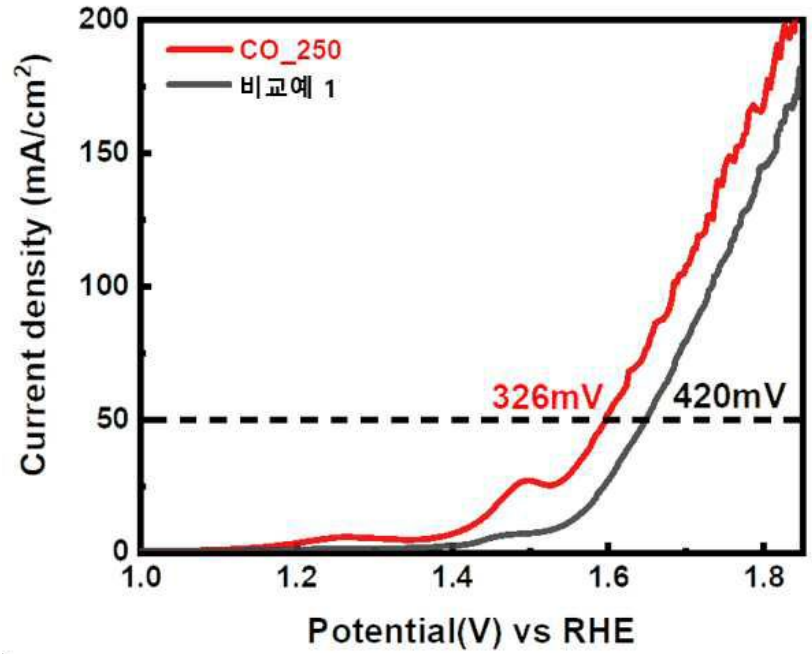
도면6


a
Co 2p
CO_300
CO_250
CO_200
CO_150
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
b
O 1s
CO_300
CO_250
CO_200
CO_150
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
c
Co3+/Co2+ ratio
CO_150
CO_200
CO_250
CO_300

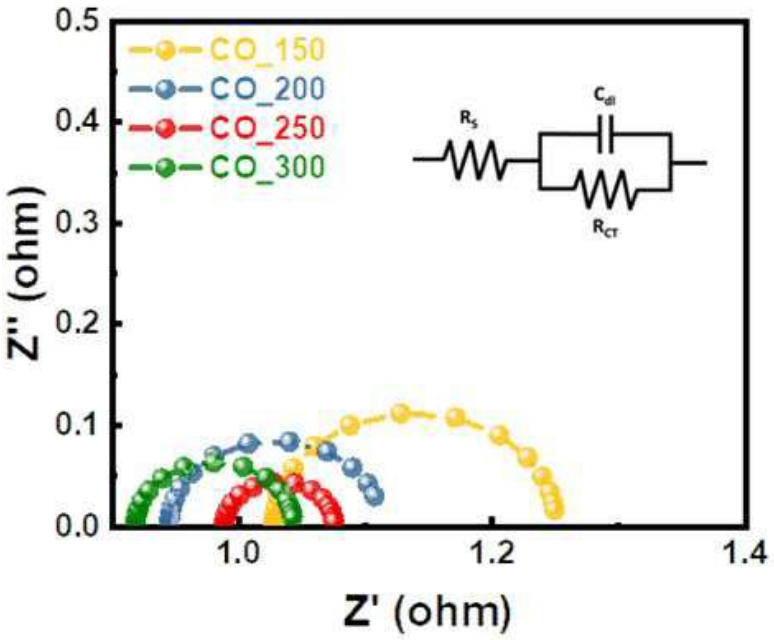
도면7


a
Current density (mA/cm^2)
Potential(V) vs RHE
CO_150
CO_200
CO_250
CO_300
b
Overpotential (V)
Log(i) (mA/cm^2)
49mV/dec
43mV/dec
73mV/dec
57mV/dec
c
Overpotential (mV)
Tafel slope (mV/dec)
CO_150
CO_200
CO_250
CO_300

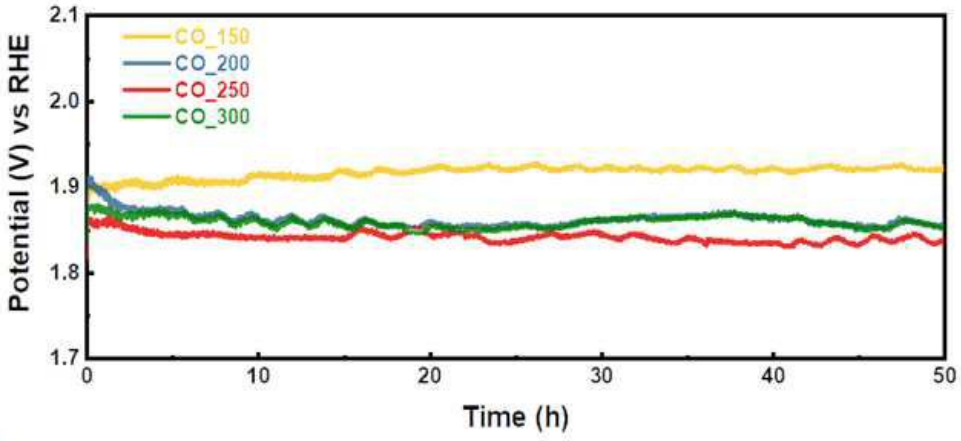
도면8


Current density (mA/cm^2)
Potential(V) vs RHE
CO_250
비교예 1
326mV
420mV

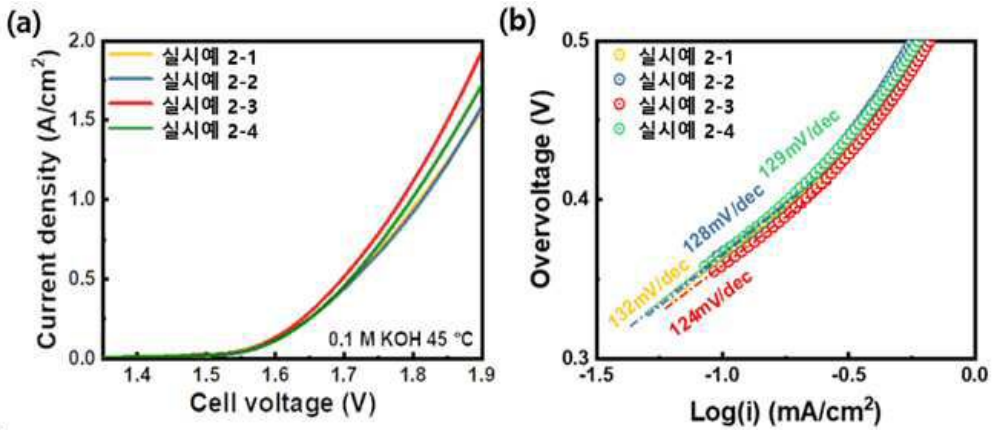
도면9



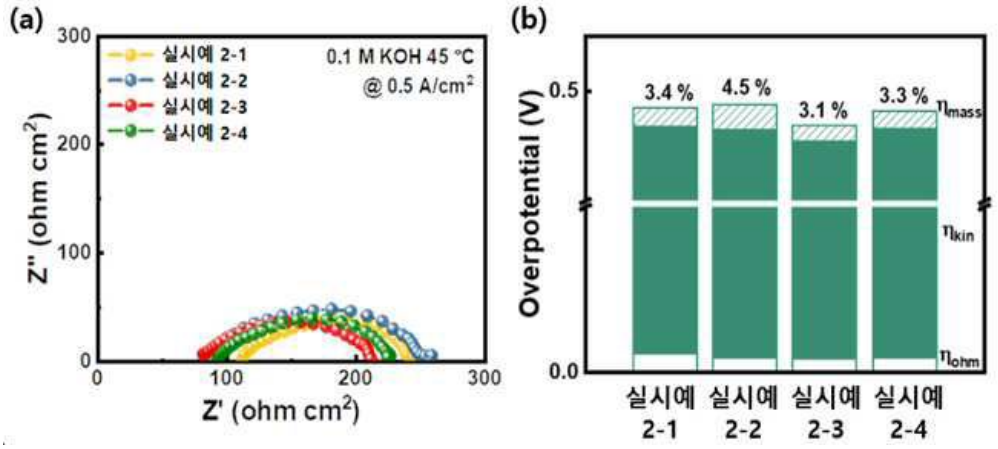
도면10



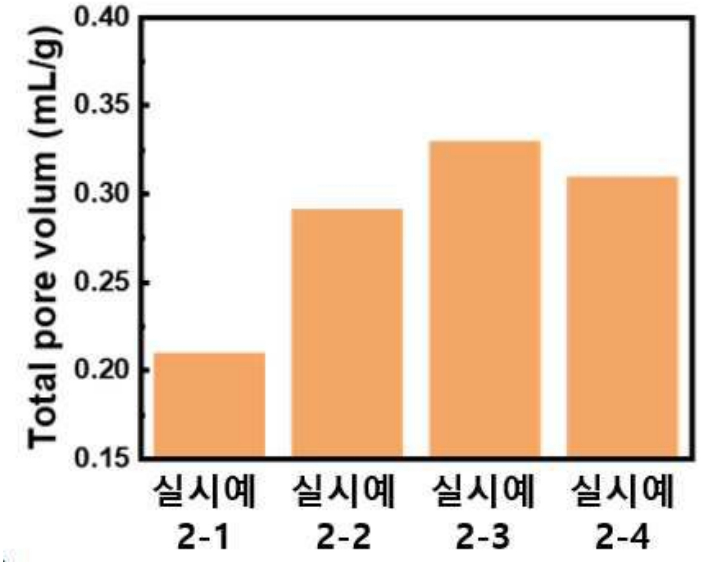
도면11



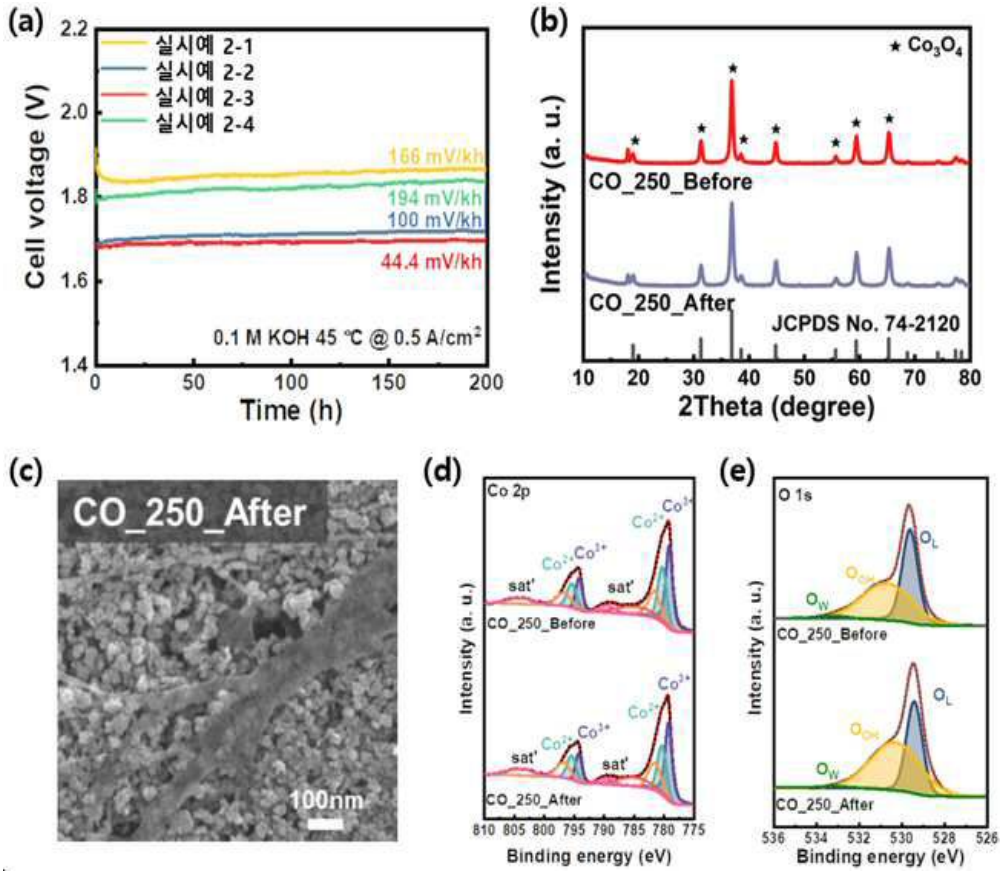
도면12


(a)
실시예 2-1
실시예 2-2
실시예 2-3
실시예 2-4
0.1 M KOH 45 °C
@ 0.5 A/cm²
Z'' (ohm cm²)
Z' (ohm cm²)
0
100
200
300
(b)
Overpotential (V)
0.5
0.0
3.4 %
4.5 %
3.1 %
3.3 %
ηmass
ηkin
ηohm
실시예 2-1
실시예 2-2
실시예 2-3
실시예 2-4

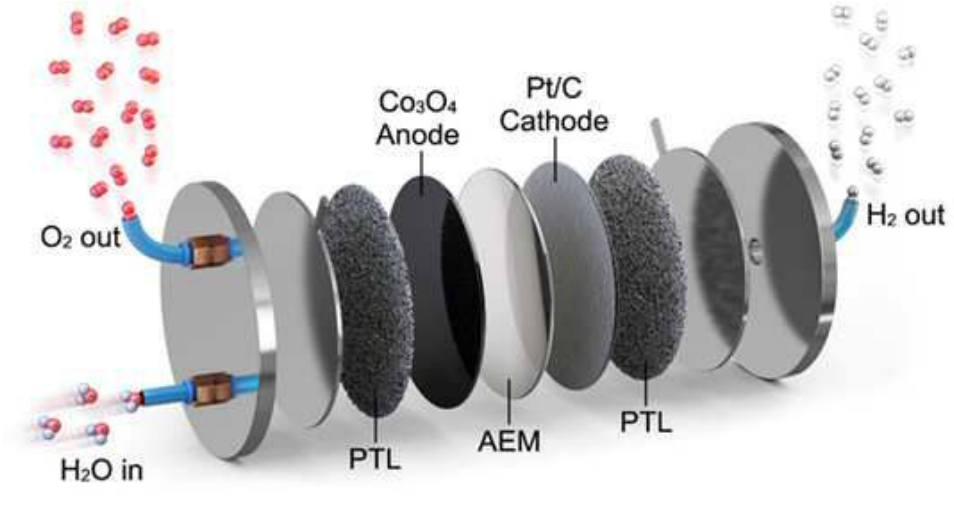
도면13


Total pore volum (mL/g)
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
실시예 2-1
실시예 2-2
실시예 2-3
실시예 2-4

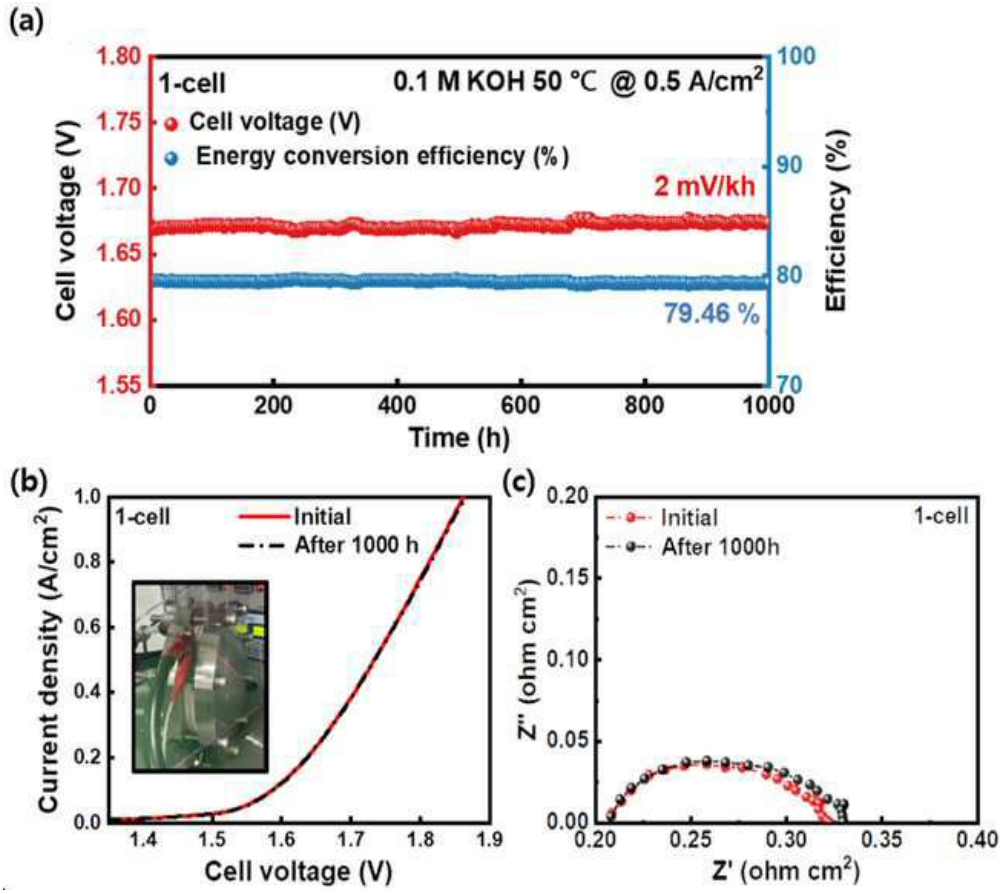
도면14


(a)
실시예 2-1
실시예 2-2
실시예 2-3
실시예 2-4
166 mV/kh
194 mV/kh
100 mV/kh
44.4 mV/kh
0.1 M KOH 45 ℃ @ 0.5 A/cm²
Cell voltage (V)
Time (h)
(b)
★ Co3O4
CO_250_Before
CO_250_After
JCPDS No. 74-2120
Intensity (a. u.)
2Theta (degree)
(c)
CO_250_After
100nm
(d)
Co 2p
sat'
CO_250_Before
CO_250_After
Intensity (a. u.)
Binding energy (eV)
(e)
O 1s
O_L
O_OH
O_W
CO_250_Before
CO_250_After
Intensity (a. u.)
Binding energy (eV)

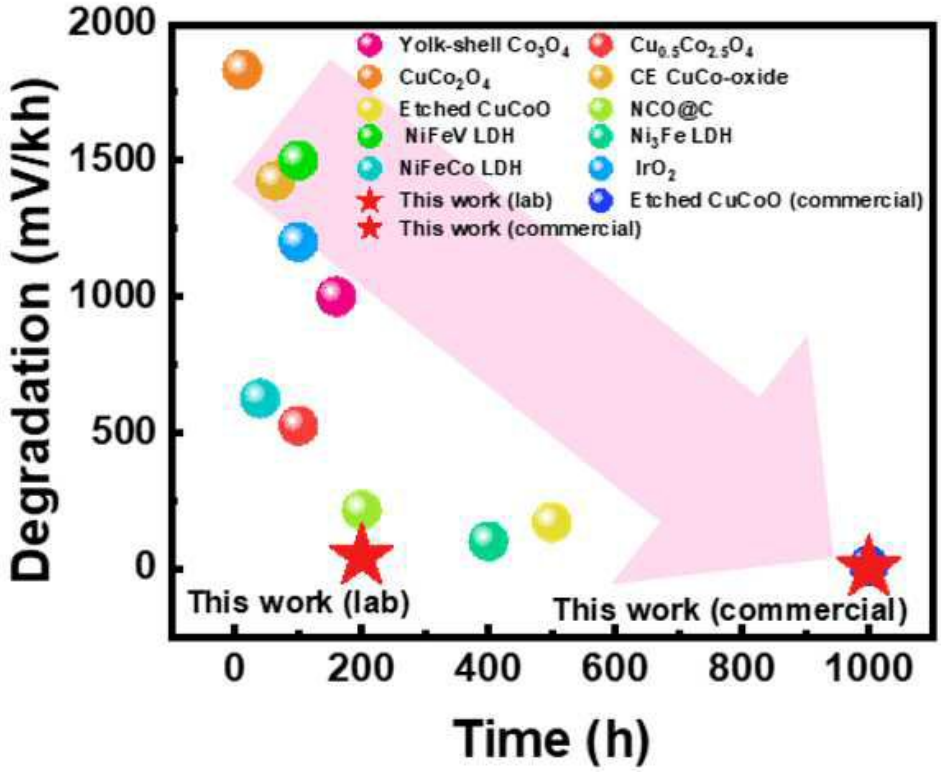
도면15


Co3O4
Anode
Pt/C
Cathode
O2 out
H2 out
H2O in
PTL
AEM
PTL

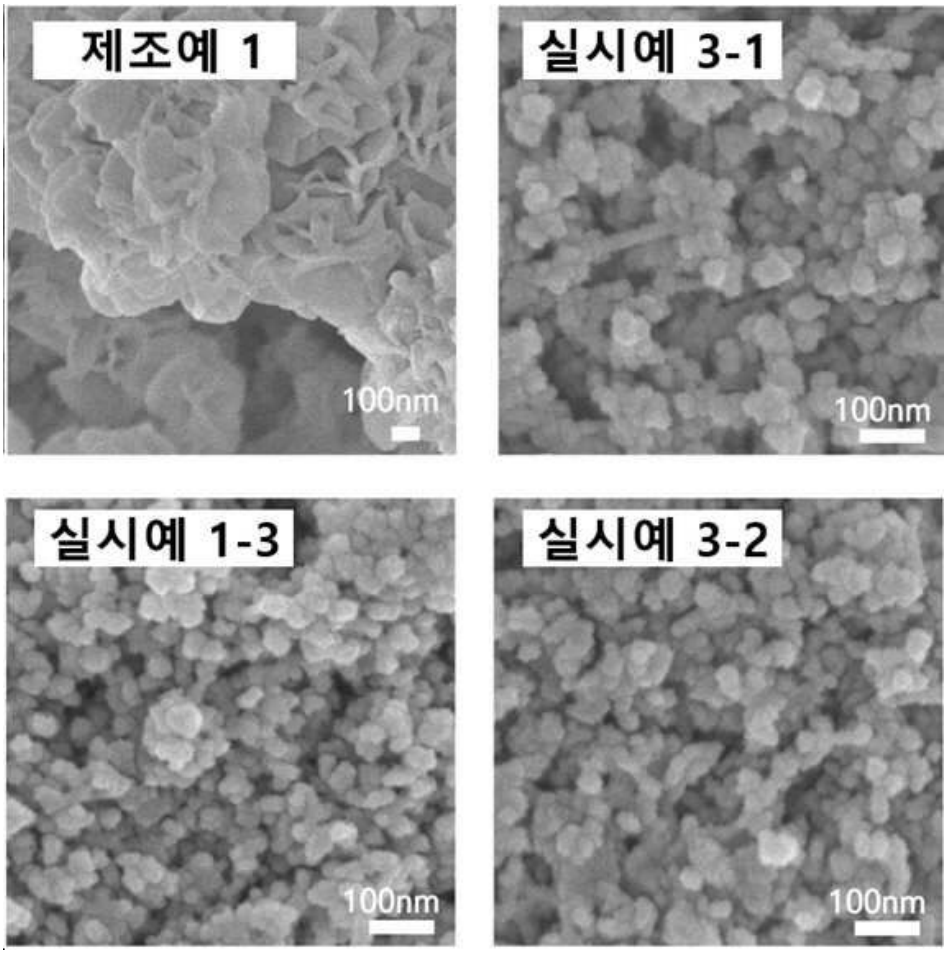
도면16


(a)
1-cell
0.1 M KOH 50 °C @ 0.5 A/cm²
Cell voltage (V)
Energy conversion efficiency (%)
2 mV/kh
79.46 %
Cell voltage (V)
Efficiency (%)
Time (h)
(b)
1-cell
Initial
After 1000 h
Current density (A/cm²)
Cell voltage (V)
(c)
Initial
After 1000h
1-cell
Z'' (ohm cm²)
Z' (ohm cm²)

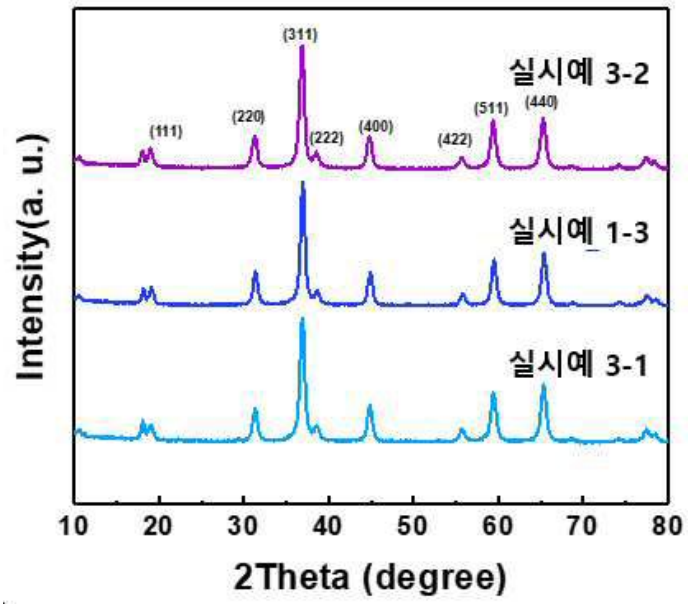
도면17


Yolk-shell Co3O4
Cu0.5Co2.5O4
CuCo2O4
CE CuCo-oxide
Etched CuCoO
NCO@C
NiFeV LDH
Ni3Fe LDH
NiFeCo LDH
IrO2
This work (lab)
Etched CuCoO (commercial)
This work (commercial)
Degradation (mV/kh)
This work (lab)
This work (commercial)
Time (h)

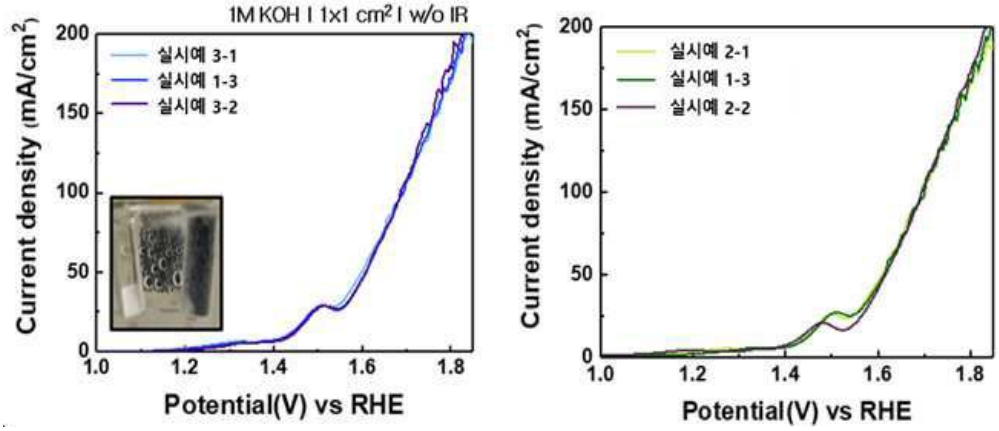
도면18


제조예 1
100nm
실시예 3-1
100nm
실시예 1-3
100nm
실시예 3-2
100nm

도면19


(311)
(111)
(220)
(222)
(400)
(422)
(511)
(440)
실시예 3-2
실시예 1-3
실시예 3-1
Intensity(a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2Theta (degree)

도면20


1M KOH I 1x1 cm² I w/o IR
실시예 3-1
실시예 1-3
실시예 3-2
Current density (mA/cm²)
Potential(V) vs RHE
실시예 2-1
실시예 1-3
실시예 2-2
Current density (mA/cm²)
Potential(V) vs RHE