

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 1월 3일 (03.01.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/004580 A1

(51) 국제특허분류:

C25B 11/04 (2006.01) *C23F 1/40* (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01) *C25D 3/56* (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004697

(22) 국제출원일: 2018년 4월 23일 (23.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0082888 2017년 6월 29일 (29.06.2017) KR
10-2017-0097345 2017년 7월 31일 (31.07.2017) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 조현석 (CHO, Hyun Seok); 34082 대전시 유성구 노은서로210번길 32, 408동 1701호, Daejeon (KR).
조원철 (CHO, Won-chul); 34101 대전시 유성구 유성대로1312번길 140, 303호, Daejeon (KR). 김창희 (KIM, Chang-hee); 35205 대전시 서구 문예로 174, 105동 504호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이은철 (LEE, Un Cheol); 05836 서울시 송파구 법원로11길 25, A동 301호 5T국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING VERTICALLY-ORIENTED POROUS ELECTRODE FOR GENERATING HYDROGEN AND OXYGEN

(54) 발명의 명칭: 수직배향 다공성 수소 및 산소 발생 전극 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a vertically-oriented porous electrode for generating hydrogen and oxygen, characterized in that as vertically-oriented pores are formed in an electrode, the penetration of an electrolytic solution necessary for a water electrolytic reaction is easy, thereby having an effect of providing an electrode which has an increased utilization rate and has a structure that makes it easy to exhaust generated gas.

(57) 요약서: 본 발명은 수직배향 다공성 수소 및 산소 발생 전극 제조방법에 관한 것으로서, 전극 내 수직배향의 기공형성을 형성시킴으로써, 수전해 반응에 필요한 전해질 용액의 침투가 용이하여 전극의 이용률을 높여주고 생성된 기체 배출에도 용이한 구조를 갖는 전극을 제공하는 효과가 있다.



WO 2019/004580 A1

명세서

발명의 명칭: 수직배향 다공성 수소 및 산소 발생 전극 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 수직배향 다공성 수소 및 산소 발생 전극 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기에너지를 통해 물을 분해하여 수소 및 산소 발생에 사용하기 위해 도금용액의 농도를 통해 Zn의 도금 속도를 조절하여 높은 전극활성과 이용률을 가지는 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [2] 더욱 상세하게는 수전해 전극 운전 중 전압포텐셜의 변화에 따른 Zn 혹은 Fe의 침출속도를 늦추어 전극의 내구성을 높이기 위하여 다공성 Ni-Zn 기반의 전극을 제조시 인산염 피막처리를 하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 에너지 자원 문제를 해결하기 위하여 수소가 그 대체에너지로 주목받고 있다. 대체에너지인 수소를 수득하는 방법 중 하나로서 물을 전기에너지로 분해하는 수전해 방법이 있다. 이는 이산화탄소 배출없이 물을 전기분해하여 산소와 수소를 발생시킬 수 있다. 또한 풍력 또는 태양광과 같은 재생에너지 발전원의 비균질성을 줄이는 대용량 에너지 저장장치 또는 에너지 캐리어로서 수전해는 중요성이 있다. 이러한 수전해는 셀이 조립된 스택 단위로 이루어질 수 있으며 셀은 전극, 분리막 및 가스확산층을 포함한다.
- [4] 수전해 셀 내 음극에서는 알칼리 환경의 물 또는 산성 환경의 수소 이온에 전자를 전달하여 수소를 발생시킬 수 있다. 전극은 활성을 갖는 금속을 판재로 전극으로 직접 이용하거나, 원하는 기재에 촉매활성층을 코팅하여 이용할 수 있다. 합성된 촉매를 1) 잉크를 만들어 스프레이법으로 부착, 2)스크린 프린팅법, 3) 상압 또는 고압 플라즈마 이용 증착 또는 4) 전기화학 도금법을 이용하여 원하는 기재에 코팅하여 전극을 구성할 수 있다. 하지만 상기한 방법들은 복잡한 금속 또는 비금속 촉매의 형상 제어 및 합성법 개발이 필요하다. 뿐만 아니라 사용되는 기재의 형상을 제어해야 하기 때문에 연속 공정 개발시 고비용의 문제점이 있다.
- [5] 전극을 포함하는 셀을 적층하여 제조한 스택에 전기를 공급하여 수전해 시스템을 운영하고 있는 실정이다. 통상적으로 알칼라인 수전해 시스템은 전류밀도 0.15~0.2 A/cm²에서 운전이 행해진다. 수소 생산밀도를 높이기 위해서는 보다 높은 고전류 운전(0.4 A/cm²이상)이 요구되지만, 고전류 운전이나 공정 내 on/off 반복 운전시 전극 활성이나 내구성 감소로 시스템 내 저항이 증가할 수 있다. 수소 및 산소 기체 발생반응이 심화됨에 따라 전극의 기공이 무너지거나 활성촉매가 박리되는 현상으로 인해 전극 활성이 감소한다. 전극의 비활성 등으로 인해 시스템 내 저항은 더욱 증가할 수 있으며, 저항이 높아질수록 고전압을 필요로 하여 소요 전력량이 증가하게 된다.

- [6] 상기 문제점들로 인해 통상적인 알칼라인 수전해 시스템은 0.2 A/cm^2 이내의 낮은 전류밀도에서 정전류 운전 작동을 수행하여야 한다. 상기 정전류 운전을 수행하기 위하여 스택과 같은 수소제조장치의 구성시 스택 및 시스템 부피의 증가 감소를 위한 개선이 요구된다. 그러나 시스템 부피를 줄이는 것은 용이하지 않아 셀의 각 구성들의 효율성이나 내저항성 향상을 통해 고전류밀도에서도 운용가능한 전극 제조방법이 필요한 실정이다.
- [7] 전극은 전해질이나 생성된 가스를 이동을 원활하게 하기 위하여 적당한 기공이 필요하다. 종래 알칼라인 수전해 음극으로 사용되는 Raney Ni 전극 제조법은 전기화학 도금법 또는 플라즈마 증착법을 통해 Ni-(Zn, Al)를 합금화 시킨 후 Zn, Al 등을 강알칼리 용액과 반응시켜 선택적으로 침출해 내어 다공성을 갖는 Ni 전극을 제조하였다. 현재까지 보고된 방법에서는 종래 방법을 통해 수평배향을 갖는 기공이 형성된 전극을 제조할 수 있다. 이는 비표면적 향상을 통해 전극의 활성을 높일 수는 있지만 수평배향으로 인해 수소발생반응에 필요한 전해질 침투가 용이하지 않다. 전해질 침투가 용이하지 않고 반응 진행으로 인해 기공에 침전물이 쌓여 전극 이용률이 떨어진다. 이로 인해 on/off 반복운전에 취약하여 재생에너지 연계를 고려한 수전해 시스템 내 전극으로 활용시키기 어렵다.
- [8] 이외에도 Sulfate 및 Sulfamate 기반 니켈-아연 도금용액을 사용하여 Ni-Zn 전극을 제조하는 방법이 있다. 그러나 상기 방법으로 전극을 제조할 경우 Zn의 도금속도가 Ni보다 빠르기 때문에 덴드라이트(dendrite) 형상으로 자랄 수 있다. 상기 덴드라이트는 금속 결정으로 도금층에 형성될 경우 전극 표면의 기계적 물성(치수 안정성)이 안정하지 못하여 전극의 내구성이 저하 될 수 있으며, 원하고자 하는 Ni과 Zn의 함량비를 조절하기 어렵다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은, 전극을 제조하는데 있어서 암모늄 이온을 포함하는 용액으로 Zn의 도금속도를 낮춤과 동시에 다른 금속을 고속 도금하고자 한다. 아연 침출 후 인산염으로 피막처리하는 도금방법을 통해 Zn 침출공정 시 수직배향의 기공을 갖는 Ni 도금층을 유도할 수 있고, Ni, Fe 및 Co-Zn 등의 삼원 합금화한 Raney alloy 전극을 개발할 수 있다.
- [10] 상기 제조된 제조방법으로 제조된 전극을 통해 전기에너지로 물을 분해하여 수소를 만드는 제조장치 내에 사용되는 전극 등 수소제조 기술분야에 주로 사용될 수 있다. 수소 및 산소 발생반응을 반응 메커니즘으로 하는 전기화학 에너지 저장 또는 캐패시터, 연료전지 및 가성소다 전해제조 등의 기술분야 또는 가성소다 전해공정(Chloro-alkali process) 내 음극(수소발생반응) 전극에서도 활용이 가능하다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 Ni과 결합한 Zn성분을 선택적으로

침출시켜 다공성 구조를 갖는 산소 또는 수소 발생 전극의 제조방법에 있어서, (a) Ni - Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액에 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합하는 단계; (b) 금속기체에 상기 도금용액을 고속도금하여 전극을 구성하는 단계; 및 (c) 상기 전극을 강알칼리 용액에 침지하여 Zn을 침출시키는 단계;를 포함하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법을 제공한다.

[12] 바람직하게는 상기 다원합금은 Ni과 Zn을 기반으로 Co 및 Fe 중 적어도 1 이상의 금속을 구성성분으로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[13] 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법은 (d) 상기 전극을 인산염을 포함하는 용액으로 피막처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[14] 바람직하게는 상기 인산염을 포함하는 용액은 $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, $\text{Na}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_x\text{H}_y\text{PO}_4$, Diammonium phosphate- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ammonium iron phosphate- $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, zinc phosphate in ammonium hydroxide 및 phosphoric acid 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다(상기 x, y는 각각 $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 3$ 이다.).

[15] 바람직하게는 고속 도금시 20 내지 300 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금을 실시하는 것을 특징으로 한다.

[16] 바람직하게는 Ni-Zn 전극 제조시 도금용액 내 Ni^{2+} 와 Zn^{2+} 의 몰비율은 5 내지 10:1 인 것을 특징으로 한다.

[17] 바람직하게는 Ni-Zn-Fe(Co) 전극 제조시 $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{2+})$ 의 몰비율은 4:1 내지 3:1 내지 2인 것을 특징으로 한다.

[18] 본 발명의 일실시예에 따르면 Ni과 결합한 Zn성분을 선택적으로 침출시켜 다공성 구조를 갖는 산소 또는 수소 발생 전극에 있어서, (a) Ni - Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액에 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합하는 단계; (b) 금속기체에 상기 도금용액을 고속도금하여 전극을 구성하는 단계; 및 (c) 상기 전극을 강알칼리 용액에 침지하여 Zn을 침출시키는 단계;를 포함하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법에 의해 제조된 수직배향 다공성 전극을 제공한다.

[19] 바람직하게는 상기 전극의 비표면적은 5 내지 100 m^2/g 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[20] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 전극 제조시 Zn의 반응속도는 낮추고 다른 금속은 고속 도금시킴으로써, Zn 침출과정 시 Ni의 수직배향 도금을 유도할 수 있다. 전극 내 수직배향의 기공형성은 수전해 반응에 필요한 전해질 용액의 침투가 용이하여 전극의 이용률을 높여주고 생성된 기체 배출에도 용이하다. 이로써 기존 상용 니켈 전극 대비 효율을 20% 이상 증대시킬 수 있으며, 전극의 내구성을 높여 고효율(70 내지 90%)을 유지하면서도 고전류(0.2 내지 1.0 A/cm^2) 운전이 가능하다. 이는 스택 및 시스템 가격을 낮춤과 동시에 시스템 부피 또한 낮출 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본원 기술을 이용하여 제조된 Ni-Zn 도금전극 표면을 도시한다.
- [22] 도 2는 Ni-Zn 도금 표면을 비교한 것을 도시한다.
- [23] 도 3은 Ni/Zn = 10일 때의 극을 도시한다.
- [24] 도 4는 도금시 알칼리 용액 Zn 침출 시 X-ray Diffraction(XRD) 분석결과를 도시한다.
- [25] 도 5는 Ni-Zn 도금 후(좌)와 Zn의 선택적 침출 후(우)를 도시한다.
- [26] 도 6은 Zn의 선택적 침출 후 수직배향 기공을 갖는 Ni 전극을 도시한다.
- [27] 도 7은 Ni-Zn 도금면(좌)과 선택적 Zn 용출 후 표면(우)의 SEM-EDS 분석결과를 도시한다.
- [28] 도 8은 Ni/Zn=10 이하일 때의 전극을 도시한다.
- [29] 도 9는 인산염처리에 따른 수전해 산소발생전극 가속내구 평가에 따른 성능변화를 보여준다.
- [30] 도 10은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 전극의 기공분포를 보여준다.
- [31] 도 11은 본 발명의 제조방법에 따른 Ni-Zn-Fe-P 전극의 (a)단면과 (b)표면을 보여준다.
- [32] 도 12는 Zn의 선택적 침출 후 수직배향 기공을 갖는 Ni 전극의 접촉각을 도시한다.
- [33] 도 13은 인산염처리에 따른 수전해 전극 부식전류의 변화를 보여준다.
- [34] 도 14은 산소발생 반응 전극 전기화학평가 결과를 도시한다.
- [35] 도 15은 수소발생 반응 전극 전기화학평가 결과를 도시한다.
- [36] 도 16는 수전해 셀 적용 예, 전기화학평가 결과를 도시한다.
- [37] 도 17은 전극의 임피던스 측정값을 도시한다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [39] 본 발명은 Ni과 결합한 Zn성분을 선택적으로 침출시켜 수직으로 배향된 다공성 구조를 갖는 전극의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, (a) Ni - Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액에 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합하는 단계; (b) 금속기재에 상기 도금용액을 고속도금하여 전극을 구성하는 단계; 및 (c) 상기 전극을 강알칼리 용액에 침지하여 Zn을 침출시키는 단계;를 포함한다.
- [40] 상기 (a)단계의 Ni-Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액 제조시 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합할 수 있다. 바람직하게는 NH_4Cl 을 Zn 대비 4 내지 8 몰비로 혼합할 수 있다. 상기 다원합금은 Ni나 Zn 이외에도 Co 및 Fe 중 적어도 하나 이상의 금속을 구성성분으로 더 포함할 수 있다. 상기 NH_4Cl 과 Zn의 도금용액 내 몰비로 인해 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 로 착화합물화가 원활히 진행될 수 있다. 상기 착화합물화로 인해 Zn^{2+} 의 도금속도는 감소한다. 동시에 Chloride의 이온화로 인해 이온전도도가 증가하여 도금용액내 저항을 감소시켜 Ni, Fe, Co의 도금 속도는 증가할 수 있다. 상기 도금용액의 pH는 3 내지 5 일 수 있다.

- [41] NH_4Cl 과 Zn 비율이 상기 몰비를 벗어날 경우 Zn의 도금속도가 제어되지 않는다. Zn의 도금속도가 제어되지 못한채 지나치게 도금될 경우를 도 3에서 도시하고 있다. 도 3의 전극은 표면이 짙은 회색 또는 흑색을 띄며 도금면의 기계적 안정성이 떨어지고, 알칼리 용액 내 Zn 침출시 기공이 제대로 형성되지 못하여 전극의 기계적 안정성이 낮아 질 수 있다.
- [42] 본 발명의 일실시예에 따르면 상기 도금용액내 Ni^{2+} 와 Zn^{2+} 의 몰비율은 5 내지 10:1, 바람직하게는 6 내지 9:1 이다. 본 발명의 다른 일실시예인 Ni-Zn-Fe(Co) 전극 제조시 도금용액 내 $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{2+})$ 의 몰비율은 Zn^{2+} 비율에 따라 4 : 1 내지 3 : 1 내지 2이다. Fe(Co)는 삼원합금 내 Fe 또는 Co를 도금할 수 있음을 나타낸다.
- [43] 도 8은 도금용액내 Ni 이온이 Zn 이온 대비 10배 이상 첨가되어 제조된 전극을 도시한다. Zn^{2+} 가 Ni^{2+} 대비 1/10 이하의 몰 비율을 갖는 경우 기공을 형성하는데 Zn 양이 부족하고, 혹은 알칼리용액 내 침출시 Zn 이 선택적으로 침출되지 않는다. 또한 광택 니켈 도금이 진행되어 알칼리 용액내 침출(leaching) 후에도 기공이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [44] 본 발명의 제조방법으로 제조된 이원합금인 Ni-Zn 전극 내 몰비율인 Ni : Zn 은 Zn^{2+} 비율에 따라 0.8 내지 0.95 : 0.05 내지 0.2 이다. 이는 Ni, Zn 대비 Ni 80 내지 95몰%, 5 내지 20몰%를 포함하는 전극으로 표기할 수 있다. 인산염으로 피막 처리한 Ni-Zn-P 전극은 Ni, Zn, P 대비 Ni 76 내지 91 몰%, Zn 5 내지 20 몰% 및 P 3 내지 8 몰%를 포함한다.
- [45] 본 발명의 제조방법으로 제조된 삼원합금인 Ni-Zn-Fe(Co) 전극은 Ni, Zn, Fe(Co) 대비 Ni 65 내지 75몰%, Zn 7 내지 12 몰%, Fe 15 내지 25 몰%를 포함하는 전극이다. 인산염으로 피막 처리한 Ni-Zn-Fe-P 전극은 Ni, Zn, Fe(Co), P 대비 Ni 60 내지 79 몰%, Zn 5 내지 10 몰%, Fe 10 내지 20 몰%, 및 P 5 내지 10 몰%를 포함한다.
- [46] 상기 제조된 Ni-(Co 혹은 Fe)-Zn의 이원/ 삼원 합금 도금 전극의 단면 및 표면은 종래 기술로 제조된 도금면에 비하여 덴드라이트 형성이 제어되어 균일하고 치밀한 도금층을 갖게 되며, 도금효율 또한 98% 이상에 해당한다.
- [47] 상기 Zn과 그 외 금속들의 도금속도 차이로 인해 도 4에서 도시한 바와 같이 BCC(Body Centered Cubic) 구조를 갖는 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 의 γ -phase Ni-Zn 합금층을 도금층에 형성시킬 수 있다. 도 4는 X-ray Diffraction(XRD) 분석을 통하여 도금 후(After electrodeposition)와 침출 후(After leaching) 전극 상태를 확인할 수 있는 그래프이다. 적색으로 표기된 선을 통해 도금 후 도금층 내 감마상의 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 그래프상의 peak의 위치를 통해 물질의 상(phase)을 확인할 수 있다. 침출은 강염기에서 이루어지는데 청색선으로 침출 후 (After leaching)의 intensity를 도시하고 있다. 침출 후에는 Ni(111, 200, 220) 각각의 peak으로 도시되어 Zn 가 침출되었음을 확인할 수 있다.
- [48] 상기 도금속도의 차이로 인해 Ni의 수직배향 도금을 유도하여 도금 후 Zn

침출공정 시 수직배향 기공 형성을 제어할 수 있다. 도 5 내지 도 7은 Ni의 수직배향 도금을 도시한다. 도 5와 도 6의 좌측 사진은 본원 발명의 제조방법에 의해 형성된 Ni-Zn 도금층이다. 우측 사진들은 강염기에서 침출한 후의 전극의 단면을 보여주는 것으로서, 침출 후 Deposit Layer에서 각각 기공이 수직으로 배향되었음을 확인할 수 있다. 도 7의 좌측 사진은 본원 발명의 제조방법에 의해 형성된 Ni-Zn 도금층 표면을, 우측은 강염기에서 침출 후 표면을 각각 SEM-EDS로 분석한 값을 도시하고 있다. 이는 침출 후에도 Ni과 잔여하는 Zn 이 균일하게 분포되어 있음을 보여준다.

- [49] 상기 (b) 단계에서 도금되는 금속기재는 STS 혹은 Ni일 수 있고, 종류는 이에 제한되지 않는다. 도금용액의 몰비로 인해 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 로 착화합물화되어 Zn^{2+} 의 도금속도를 늦추고, 동시에 Chloride염을 기반으로 하여 Ni, Fe, Co의 도금 속도를 높일 수 있다.
- [50] 도금시 전류밀도는 20 내지 300mA/cm²이나 바람직하게는 50 내지 200 mA/cm²이다. 전기도금 시 25 내지 50°C 에서 10 내지 90분, 바람직하게는 15 내지 60 분 동안 전기도금을 실시하여 STS 혹은 Ni 금속기재 위에 합금 도금층을 형성할 수 있다. 이 단계에서 니켈 또는 백금 전극을 대향전극(counter electrode)으로 사용할 수 있다.
- [51] 형성된 도금층의 두께는 5 내지 100 μ m로 다양하게 조절이 가능하며, BCC 구조를 갖는 Ni₅Zn₂₁의 γ -phase Ni-Zn 합금층이 도금층에 형성된다. 도 4에서 도시한 바와 같이 γ -phase Ni-Zn 합금층이 형성되어야 다음 단계에서 Zn의 선택적 침출이 가능하기 때문이다.
- [52] (c) 단계에서는 강알칼리 용액 내에서 70 내지 90°C, 바람직하게는 78 내지 83°C, 더욱 바람직하게는 80°C에서 9 내지 11시간 동안 침지시킨다. 상기한 강알칼리용액은 20~30 wt%의 KOH 혹은 NaOH용액일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [53] 결과적으로 다공성 Ni-Zn, Ni-Fe-Zn, 또는 Ni-Co-Zn, Ni-Fe-Co-Zn 전극들이 구성될 수 있다. 상기 전극들의 표면은 40 내지 60 nm grain 크기를 가질 수 있다.
- [54] 상기한 방법으로 산소 및 수소 발생 활성을 갖는 Ni, Fe 또는 Co 와 같은 활성 금속촉매를 원하는 금속기재, 예를 들어 STS 혹은 Ni에 Zn와 함께 단일 또는 이원, 삼원 합금 코팅하여 전극을 구성할 수 있다. 동시에 강알칼리용액 내 선택적으로 Zn을 침출하여 수전해 반응에 최적화된 수직배향 기공을 갖는 전극을 제조할 수 있다.
- [55] 상기의 방법으로 제조된 전극 내 수직배향의 기공은 수전해 반응에 필요한 전해질 용액의 침투가 용이하기 때문에 전극의 이용률을 높여주며, 생성된 기체 배출에도 용이하다. 결과적으로 전극의 내구성을 높여주고, 수전해 셀의 고전류 운전에 유리하다.
- [56]
- [57] 본 발명은 (d)인산염으로 피막처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [58] Zn을 침출한 후 인산염으로 피막처리하는 단계에서는 Zn을 침출한 전극을 증류수로 씻어 불순물을 제거한 후 1 내지 2 몰농도의 인산염을 포함하는 용액에서 피막처리를 진행한다. 피막처리시 인산염을 포함하는 용액의 온도는 20 내지 100°C, 바람직하게는 30 내지 80°C에서 진행될 수 있다.
- [59] 상기 인산염 용액의 몰농도가 2 몰농도 이상일 경우 과도한 양의 인산염이 피막되어 전극의 전기전도도를 저하시켜 전극 성능의 저하를 가져올 수 있다. 통상적으로 인산염 용액의 온도는 용매의 기화를 막기 위해 100°C 이하를 사용한다. 반면 암모늄이 결합된 인산염을 사용할 경우 암모니아 가스 발생의 위험 때문에 온도를 더 낮추어 50°C 이하에서 작업해야 한다.
- [60] 인산염의 종류는 ammonium phosphate, zinc phosphate in ammonium hydroxide, phosphoric acid 등일 수 있으나 이에 한정하지 않는다. 인산염 용액은 물 또는 에탄올 등의 용매에 수화시 Dihydrogen phosphate(H_2PO_4^-) 이온을 포함한다. 구체적으로는 칼륨과 인산염이 결합된 형태의 $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, 나트륨과 인산염이 결합된 형태의 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, 암모늄과 인산염이 결합된 형태의 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_y\text{PO}_4$, Diammonium phosphate- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ammonium iron phosphate- $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, 인산 Phosphoric acid(H_3PO_4), Zinc phosphate 를 녹인 암모니아수 용액(ammonium hydroxide- NH_4OH) 등이 있다(상기 x, y는 각각 $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 3$ 이다.).
- [61] 상기 인산염을 포함하는 용액에서 5 내지 10분 동안 1) Dip coating 또는 2) spray coating 방법으로 전극을 인산염으로 피막처리 한 후 증류수로 세정하여 수전해 도금전극을 제조한다.
- [62] 상기 인산염 피막처리된 수전해 도금 전극 내 Zn과 Fe는 하기 반응식 1과 같은 화학반응을 통해 인산염과 결합하여 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 등으로 존재한다. 상기 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 으로 인해 수전해 전극의 on/off 반복운전하에도 상변화와 Zn과 Fe의 침출속도를 늦추어 Ni-Zn-Fe 전극의 내구성을 높인다. 도 9에서 도시한 바와 같이 인산염으로 피복한 전극인 두께가 25 내지 100 μm 인 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}$ 전극의 경우 CC, VC 및 RCC 의 모든 경우에도 과전압이 약 325 mV 이하이다. 이는 알칼라인 수전해 양극 내구성의 효율이 약 79% 이상을 유지하는 것을 의미한다($1.230\text{V}/1.555\text{V}=79\%$).
- [63] 상기 인산염으로 처리한 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 전극의 비표면적은 5 내지 100 m^2/g 일 수 있다. 도 10에서는 본 발명의 제조방법으로 제조된 $\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 과 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극의 기공분포를 도시한다. 상기 두 전극 모두 수직배향 기공을 갖지만, Fe가 첨가된 전극의 경우 상대적으로 0.01 내지 1 μm 크기의 미세한 기공을 더 갖는다. 두 전극 모두 기공 크기 분포는 0.03 내지 10 μm 이며, 50 nm 이상의 Macro 크기의 기공이 주로 분포한다. 도 11에서는 제조된 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극의 단면과 표면을 도시한다.
- [64] 전극은 수직배향 다공성으로 인해 친수성을 가지며 이는 도 12에 도시한다. 접촉각이 90°이하일 경우 친수성으로 판단할 수 있는데, 도 12에서의 접촉각은 50°에 해당하여 전극이 친수성임을 확인할 수 있다. 도금층을 포함한 전극의

두께는 25 내지 85 μ m 내지 인 것이 바람직하다.

[65] 도 13은 알칼리 수전해 시스템의 작동환경인 80°C 온도의 강알칼리(30% KOH) 용액 내에서 전압포텐셜 변화에 따른 전극의 부식평가 결과를 도시한다. 아연을 침출한 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}$ 전극에 비해 인산염으로 피막처리한 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극의 경우 corrosion current 가 약 $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 100배 이상 향상되었다.

[66] [반응식 1]

[67] $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$

[68] $2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$

[69] 상기 인산염으로 피막처리된 전극을 적용한 수전해 시스템은 재생에너지의 출력에 대한 변동성을 줄이기 위하여 수전해 시스템을 연계한 바 on/off 반복 운전에 대한 안정성을 확보하여 태양광 또는 풍력 등의 간헐적 재생에너지와의 연계를 가능하게 할 수 있다. 또한 잉여전력을 활용하여 수소제조를 통해 장시간, 대용량 에너지의 저장으로 수전해 장치를 활용 가능하게 한다.

[70] 이외의 전극 내에서도 활성원소로 Fe 혹은 Zn가 사용된다면 인산염 피막처리로 내구성 향상이 가능하며, 상기 피막처리로 인해 기존 상용 니켈 전극 대비 효율을 20% 이상 증대시킬 수 있고 70 내지 90%의 고효율 및 0.2 내지 1.0 A/cm^2 의 고전류에서 운전이 가능하게 되어 스택 및 시스템 가격을 낮추고 시스템 부피 역시 낮출 수 있다.

[71]

[72] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[73] 실시예 1. 도금용액구성

[74] 가. Ni-Zn 도금용액

[75] [표1]

Bath	Concentration [M]
Nickel chloride	1.69
Nickel sulfamate	0.12
Zinc chloride	0.30
Ammonium chloride	1.2 - 2.0
Boric acid	0.25
Saccharin	0.005

[76] 나. Ni-Zn-Fe(Co) 도금용액

[77] [표2]

Bath	Concentration [M]
Nickel chloride	1.10
Nickel sulfamate	0.10
Zinc chloride	0.30
Iron(or/and Cobalt) chloride	0.30
Ascorbic acid	0.08
Ammonium chloride	1.2 - 3.0
Boric acid	0.50
Saccharin	0.005

[78]

[79] 실험 예 1. 산소발생 반응

[80] 25°C의 1 M KOH 용액에서 1 mV/s scan rate로 STS의 금속기체에 촉매를 코팅한 전극 내 산소발생 반응이 행해졌다. 도 14는 하기 반응식 2로 표기되는 산소발생반응에 대한 반쪽전지(Half-Cell) 평가 결과를 도시한다. X축은 용액 저항의 영향을 제거한 전압으로서 전극의 순수 성능을 평가할 수 있다. 기준전극인 Hg/HgO에 대비한 전압값을 도시한다. Y축은 각 인가된 전압에 따른 전류밀도로서 전류밀도는 산소생산밀도와 비례한다.

[81] [반응식 2]

[82] $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

[83] 본 실험조건에서 산소발생반응에 필요한 이론전압은 기준전극 대비 약 0.298 V이다. X축의 전압값에서 이론값인 0.298 V를 제한 값을 과전압(overpotential)이라 한다.

[84] 특정 전류밀도에서 낮은 과전압을 보이는 전극일수록 저항값이 작고 전력효율이 높다. 이는 도 14에서 도시한 바와 같이 반응 개시전압(Onset potential)이 이론값인 0.298 V에 가까우면서 많은 양의 전류밀도를 보일수록 전극의 효율이 높은 것을 의미한다.

[85] 일실시에에 따르면 전류밀도(Current density)가 0.10 A/cm² 일 경우 Ni_{0.6}Co_{0.1}Zn_{0.3} 전극의 전압은 0.560 V 이고 과전압은 0.262 V, Ni_{0.65}Fe_{0.2}Zn_{0.1}P_{0.05} 전극의 전압은 0.580 V이고 과전압은 0.282 V이다. Ni만 코팅된 경우 전압은 0.90V, 과전압은 0.602V로서 Ni_{0.6}Co_{0.1}Zn_{0.3}과 Ni_{0.65}Fe_{0.2}Zn_{0.1}P_{0.05} 전극의 과전압이 300 mV 이상 낮음을 확인할 수 있다. 인산염 피막처리를 하지 않은 Ni_{0.7}Fe_{0.2}Zn_{0.1} 전극의 과전압 역시 Ni_{0.65}Fe_{0.2}Zn_{0.1}P_{0.05} 전극의 과전압과 동일하였다. 반면 삼원합금 전극 중 수직배향 기공이 덜 형성된 Ni_{0.5}Fe_{0.4}Zn_{0.1} 전극의 경우는 전압은 0.660 V로 과전압 0.362 V로 Ni_{0.7}Fe_{0.2}Zn_{0.1} 전극 대비 과전압이 80 mV 만큼 높으나 Ni 전극과

비교할 경우 약 250mV 낮다.

[86]

[87] 실험예 2. 수소발생반응

[88] 25°C의 1 M KOH 용액에서 STS의 금속기체에 촉매를 코팅한 전극인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 내 1 mV/s scan rate로 산소발생 반응이 행해졌다. 도 15은 하기 반응식 3으로 표기되는 수소 발생반응에 대한 반쪽전지(Half-Cell) 평가 결과를 도시한다. X축은 용액 저항의 영향을 제거한 전압으로서 전극의 순수 성능을 평가할 수 있다. 기준전극인 Hg/HgO에 대비한 전압값을 도시한다. Y축은 각 인가된 전압에 따른 전류밀도로서 전류밀도는 수소생산밀도와 비례한다.

[89] [반응식 3]

[90] $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

[91] 본 실험조건에서 수소발생반응에 필요한 이론전압은 기준전극 대비 약 -0.95 V이다. 이론값인 -0.95 V에서 X축의 전압값을 제한 값을 과전압(overpotential)이라 한다. 도 15에서 도시한 바와 같이 전압이 이론값인 -0.95 V에 가까우면서 많은 양의 전류밀도를 보일수록 전극의 효율이 높은 것을 의미한다. (-)부호는 전류의 방향을 지시하는 바 절대값으로 판단한다.

[92] 일실시에에 따르면 전류밀도(Current density)가 -0.20 A/cm^2 일 경우 수직배향 기공이 잘 형성된 두께가 $50 \mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 전압은 약 -1.05 V이고 과전압은 0.100 V이다. 반면 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 두께가 13 과 $25 \mu\text{m}$ 인 경우의 과전압은 각각 0.175 V와 0.125 V 이다. 또한, Zn 이 충분히 침출되지 않아 수직 배향 기공이 부족한 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}$ 전극의 경우 -0.20 A/cm^2 의 전류밀도에서 전압은 -1.26V, 과전압은 0.310V이다. $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 과전압이 200mV 이상 낮음을 확인할 수 있다. 함께 표기된 SEM 단면을 확인하여도 과전압이 낮아진 결과는 수직배향 기공의 형성임을 알 수 있다. 또한 인산염 피막처리를 한 두께 $50 \mu\text{m}$ 두께의 각각 $\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극과 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 과전압이 유사함을 확인할 수 있다.

[93]

[94] 실험예 3. 알칼라인 수전해 셀 평가

[95] 도 16는 알칼라인 수전해 단일셀을 제작하여 25 wt% KOH, 80°C, 1 bar, 분리막 두께는 $460 \mu\text{m}$ 의 조건에서 전압과 전류밀도를 평가한 그래프이다. X축은 전류밀도로서 수소와 산소 발생밀도와 비례한다. Y축은 전류밀도에 대응하는 전압을 표기한다. 그래프에 표기된 적색은 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}(\text{Ni-Zn-Fe})$ 전극을 산소발생 전극(anode), $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{Ni-Zn})$ 전극을 수소 발생 전극(cathode)에 적용한 예를 도시한다. 비교를 위하여 인산염 피막처리된 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}(\text{Ni-Zn-Fe-P})$ 전극을 산소발생 전극, $\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}(\text{Ni-Zn-P})$ 전극을 수소발생 전극에 적용하였다.

[96] 기존 국내 상용 알칼라인 수전해 장치에서 사용되는 전극인 anode/cathode=Ni/Ni 은 상용운전 전류밀도인 0.2 A/cm^2 에서 약 1.90 V의

소요전압을 가진다. 도 16의 Ni-Zn-Fe/Ni-Zn 와 인산염 피막이 된 Ni-Fe-Zn-P/Ni-Zn-P 는 본원 발명의 제조방법에 따른 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}/\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극과 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}/\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극을 의미한다. Ni-Zn-Fe/Ni-Zn 전극과 Ni-Fe-Zn-P/Ni-Zn-P 전극 모두 0.2 A/cm^2 에서 1.60 V 의 소요전압을 가져 기존 상용전극인 Ni/Ni 보다 더 높은 전력효율을 가짐을 유추할 수 있다. 이는 우측의 셀효율(HHV, Higher Heating Value)에서 확인할 수 있듯이 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}/\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 와 $\text{Ni}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}/\text{Ni}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{P}_{0.05}$ 전극을 적용한 셀에서 Ni/Ni 전극 대비 75%에서 90%로 증가하였다.

[97]

[98] 실험예 4. 임피던스 측정

[99] 도 17은 1몰 농도의 KOH 용액에서 본원 발명의 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 두께별 전기화학 결과로서 임피던스 측정값을 도시한다. $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극의 두께가 $50 \mu\text{m}$ 일 때 charge transfer 저항을 나타내는 R1값이 0.003 ohm/cm^2 으로 두께가 $13 \mu\text{m}$ 일 때 R1 값인 3.085 ohm/cm^2 보다 1000배 낮음을 확인할 수 있다.

[100] 또한, 전기화학적 비표면적을 나타내는 CPE 값 역시 전극의 두께가 $50 \mu\text{m}$ 일 때 0.282 F/cm^2 으로 $13 \mu\text{m}$ 일 때 0.025 F/cm^2 보다 10배 향상 됨을 알 수 있다. 따라서 수소발생반응에 최적화된 전극은 수직배향을 갖으며 $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ 전극으로 두께는 $50 \mu\text{m}$ 이상임을 알 수 있다.

[101]

[102] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

청구범위

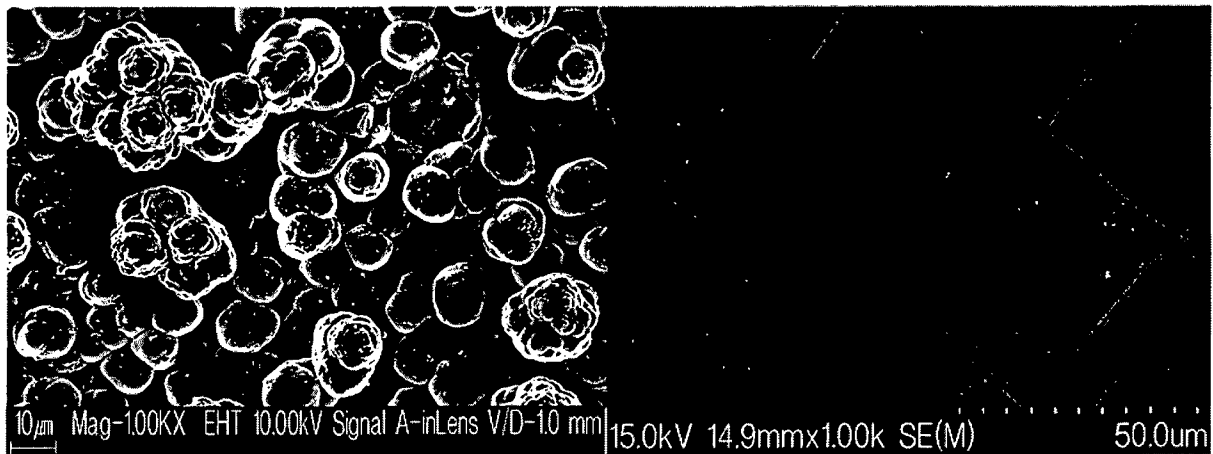
- [청구항 1] Ni과 결합한 Zn성분을 선택적으로 침출시켜 다공성 구조를 갖는 산소 또는 수소 발생 전극의 제조방법에 있어서,
 (a) Ni - Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액에 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합하는 단계;
 (b) 금속기체에 상기 도금용액을 고속도금하여 전극을 구성하는 단계; 및
 (c) 상기 전극을 강알칼리 용액에 침지하여 Zn을 침출시키는 단계;를 포함하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 다원합금은 Ni과 Zn을 기반으로 Co 및 Fe 중 적어도 1 이상의 금속을 구성성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 (d) 상기 전극을 인산염을 포함하는 용액으로 피막처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
 상기 인산염을 포함하는 용액은 $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, $\text{Na}_x\text{H}_y\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_x\text{H}_y\text{PO}_4$, Diammonium phosphate- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ammonium iron phosphate- $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, zinc phosphate in ammonium hydroxide 및 phosphoric acid 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
 (상기 x, y는 각각 $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 3$ 이다.)
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
 고속 도금시 20 내지 300 mA/cm^2 의 전류밀도로 전기도금을 실시하는 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
 Ni-Zn 전극 제조시 도금용액 내 Ni^{2+} 와 Zn^{2+} 의 몰비율은 5 내지 10:1 인 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
 Ni-Zn-Fe(Co) 전극 제조시 $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}(\text{Co}^{2+})$ 의 몰비율은 4:1 내지 3:1 내지 2인 것을 특징으로 하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법.
- [청구항 8] Ni과 결합한 Zn성분을 선택적으로 침출시켜 다공성 구조를 갖는 산소 또는 수소 발생 전극에 있어서,
 (a) Ni - Zn 기반의 다원 합금을 위한 도금용액에 NH_4Cl 을 Zn 대비 3 내지 9 몰비로 혼합하는 단계;
 (b) 금속기체에 상기 도금용액을 고속도금하여 전극을 구성하는 단계; 및
 (c) 상기 전극을 강알칼리 용액에 침지하여 Zn을 침출시키는 단계;를 포함하는 산소 또는 수소 발생 전극 제조방법에 의해 제조된 수직배향

[청구항 9] 다공성 전극.
제 8항에 있어서,
상기 전극의 비표면적은 5 내지 100m²/g 인 것을 특징으로 하는 수직배향
다공성 전극.

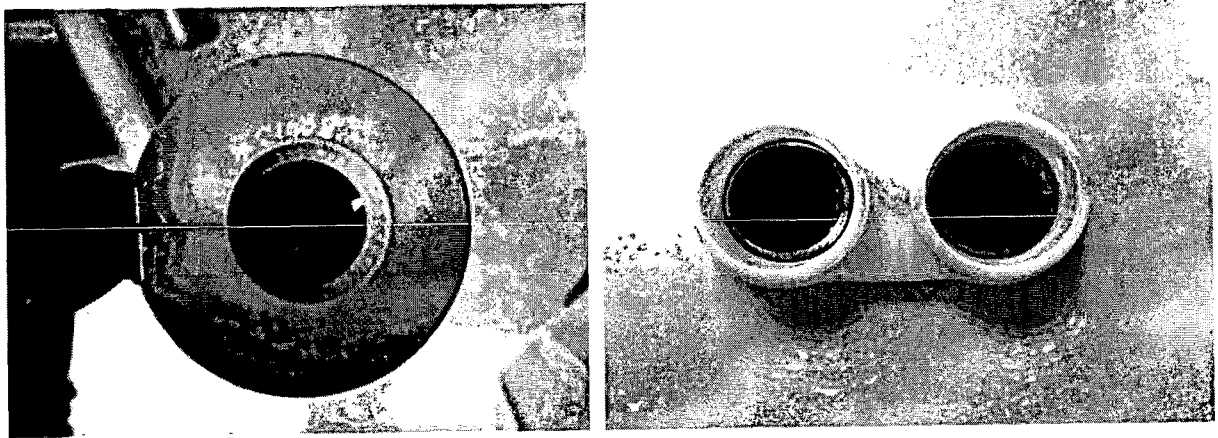
[도1]



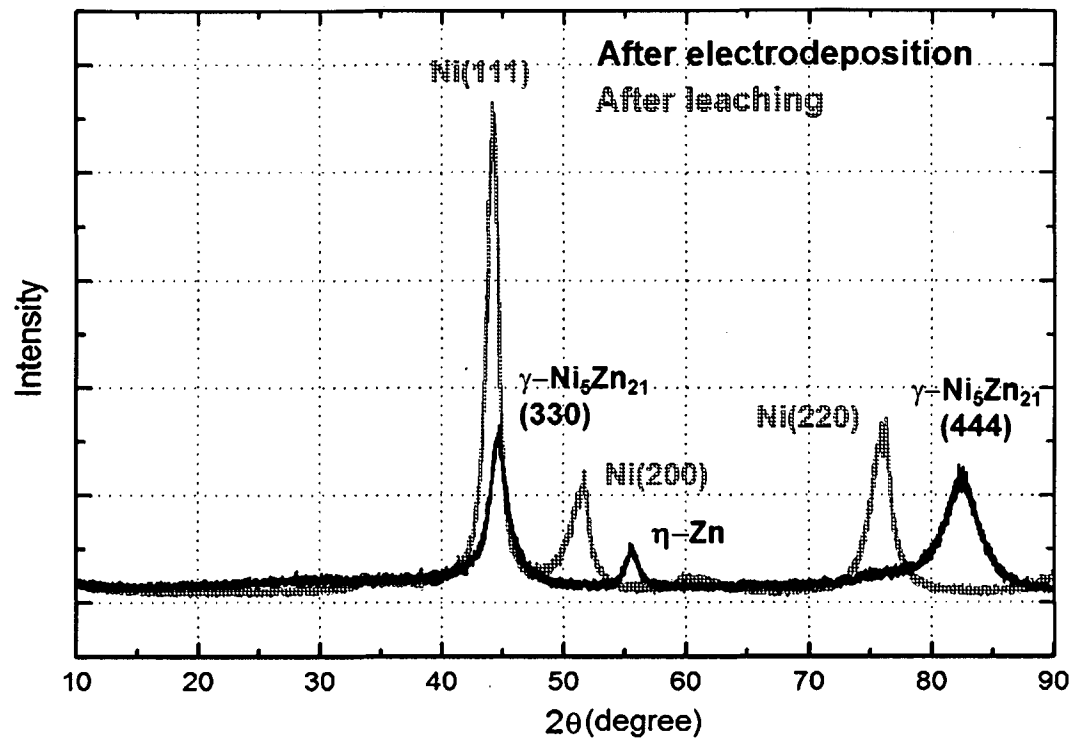
[도2]



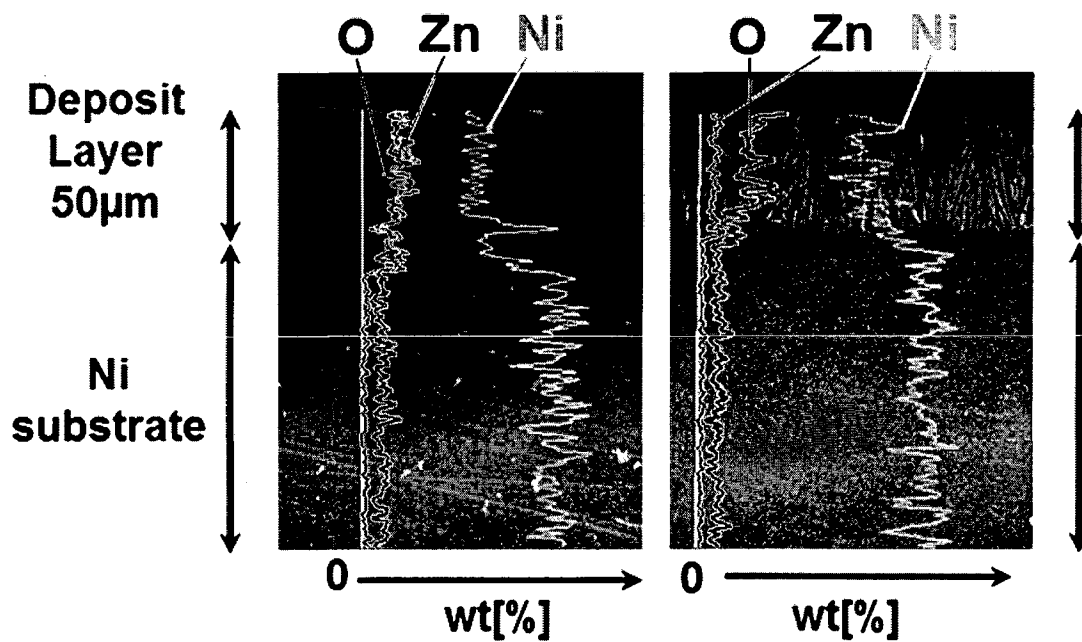
[도3]



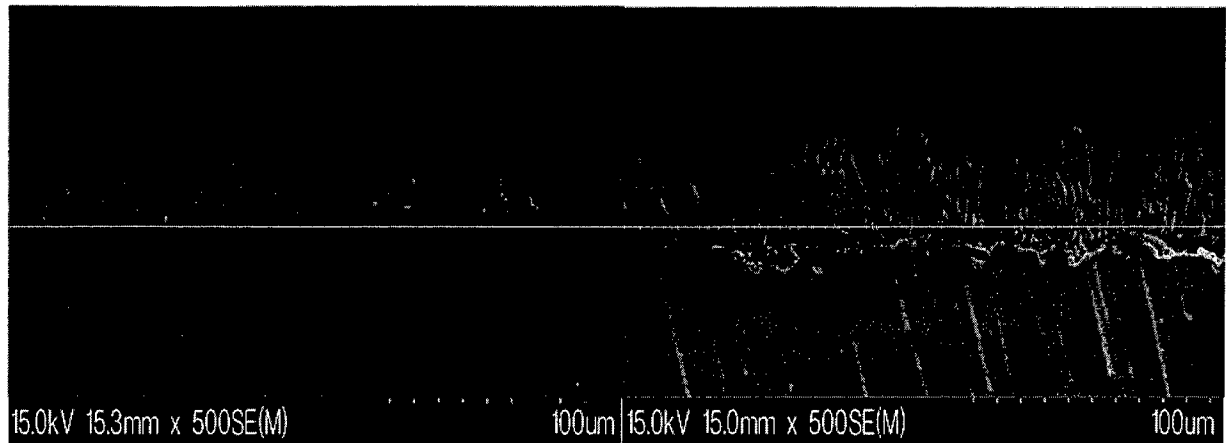
[도 4]



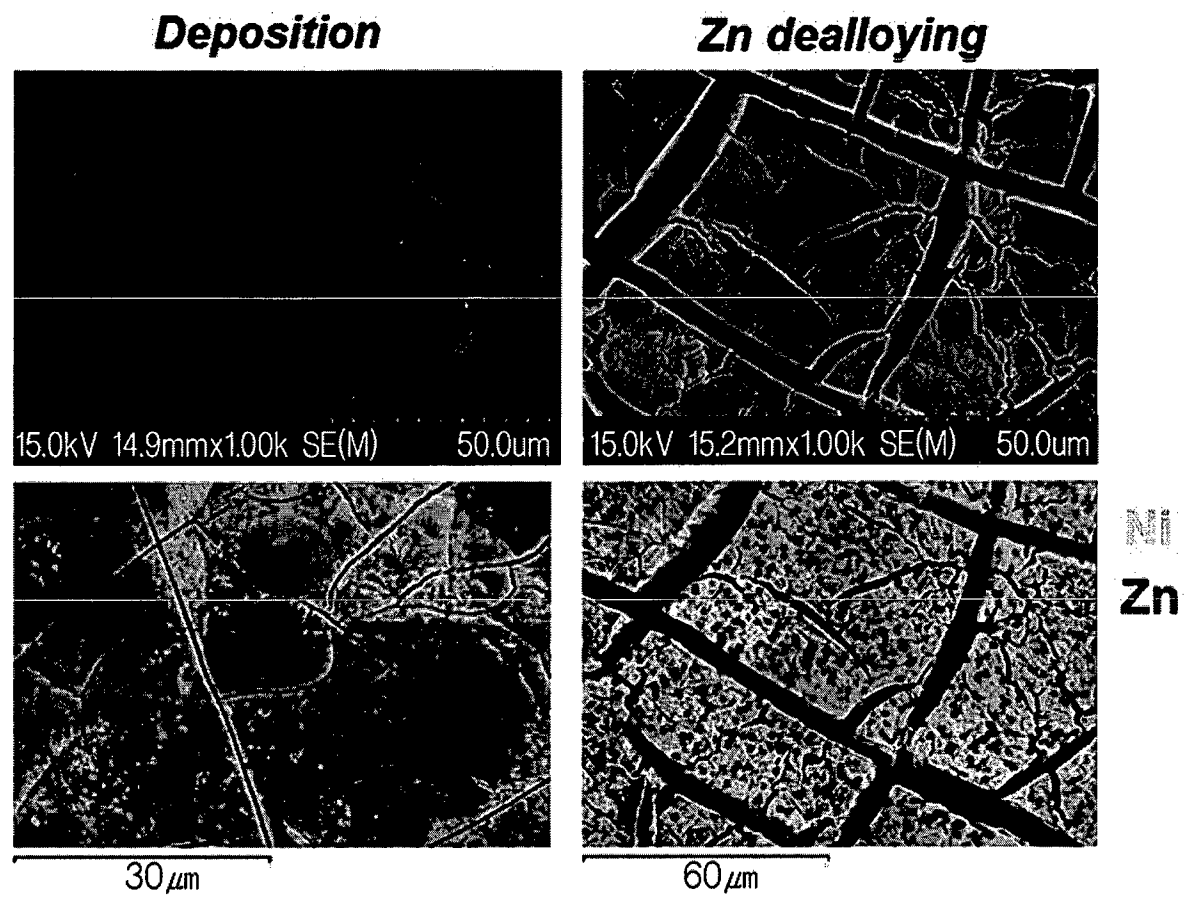
[도 5]



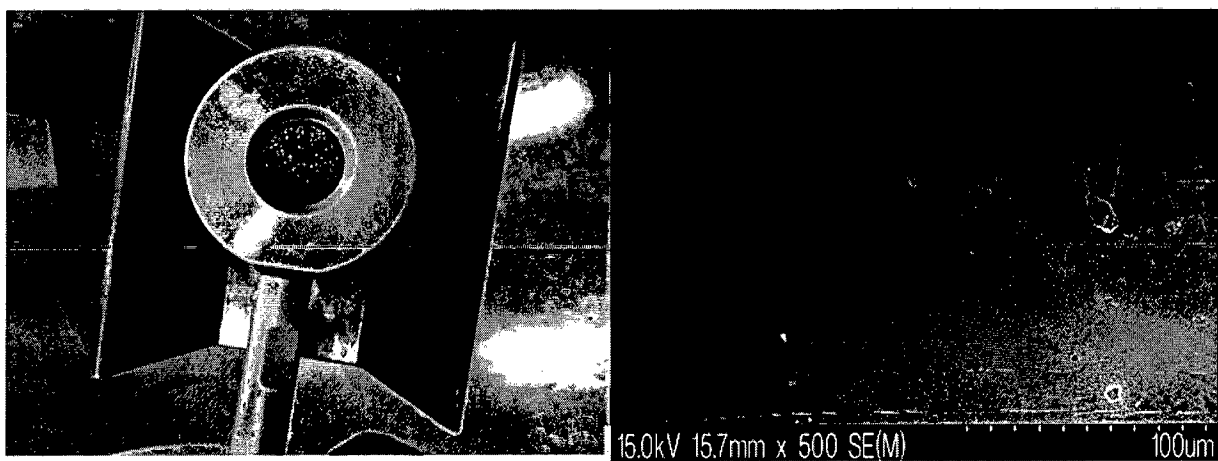
[도 6]



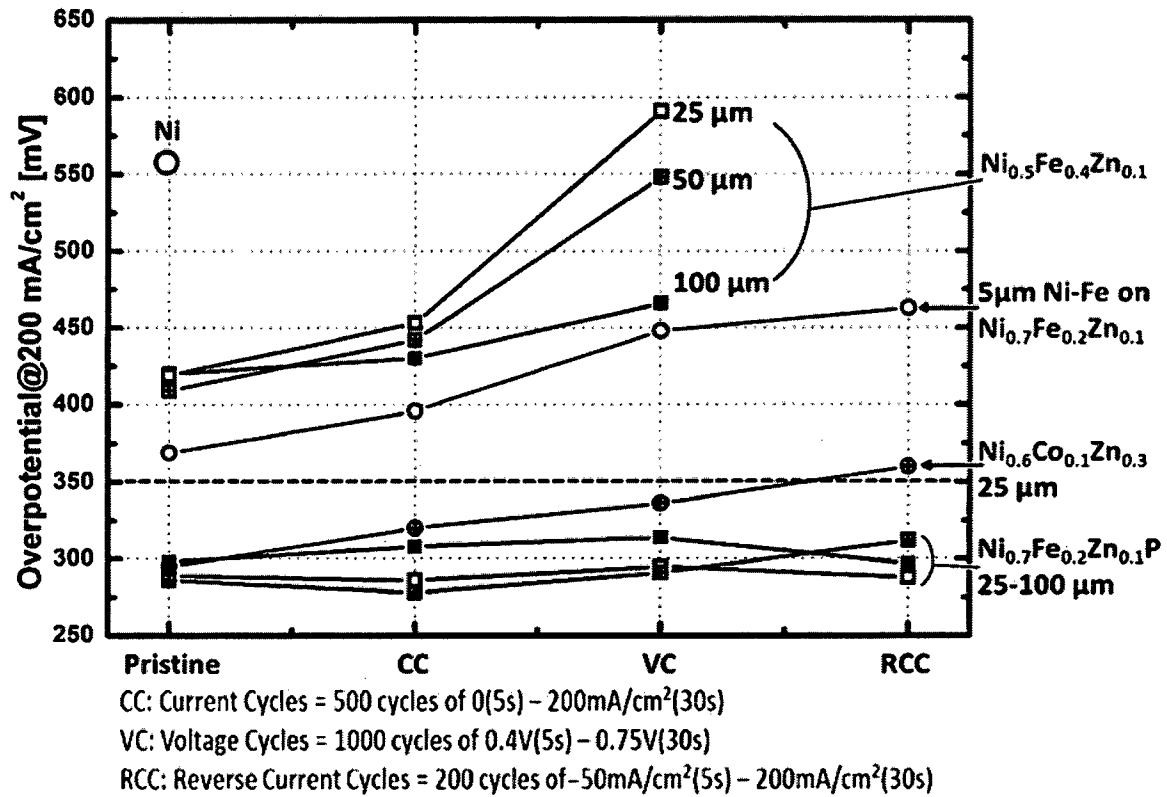
[도 7]



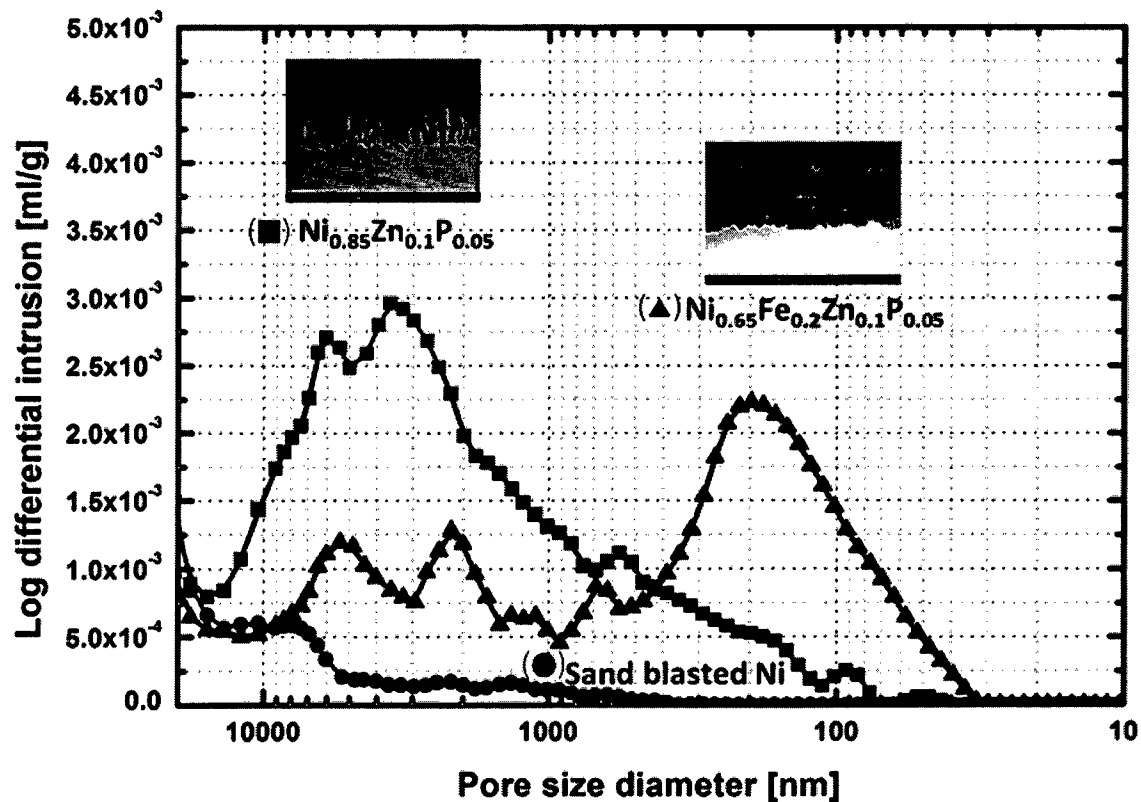
[도 8]



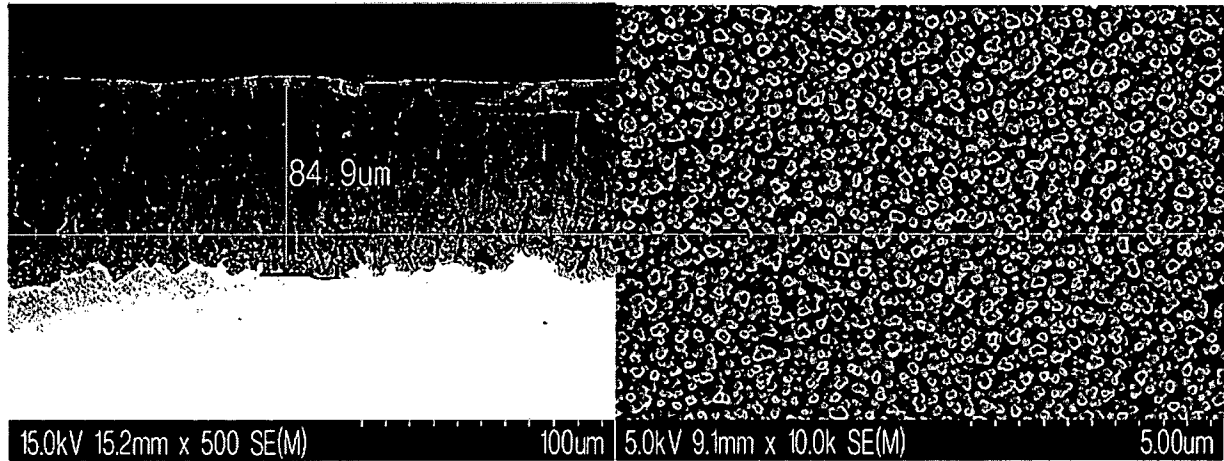
[도 9]



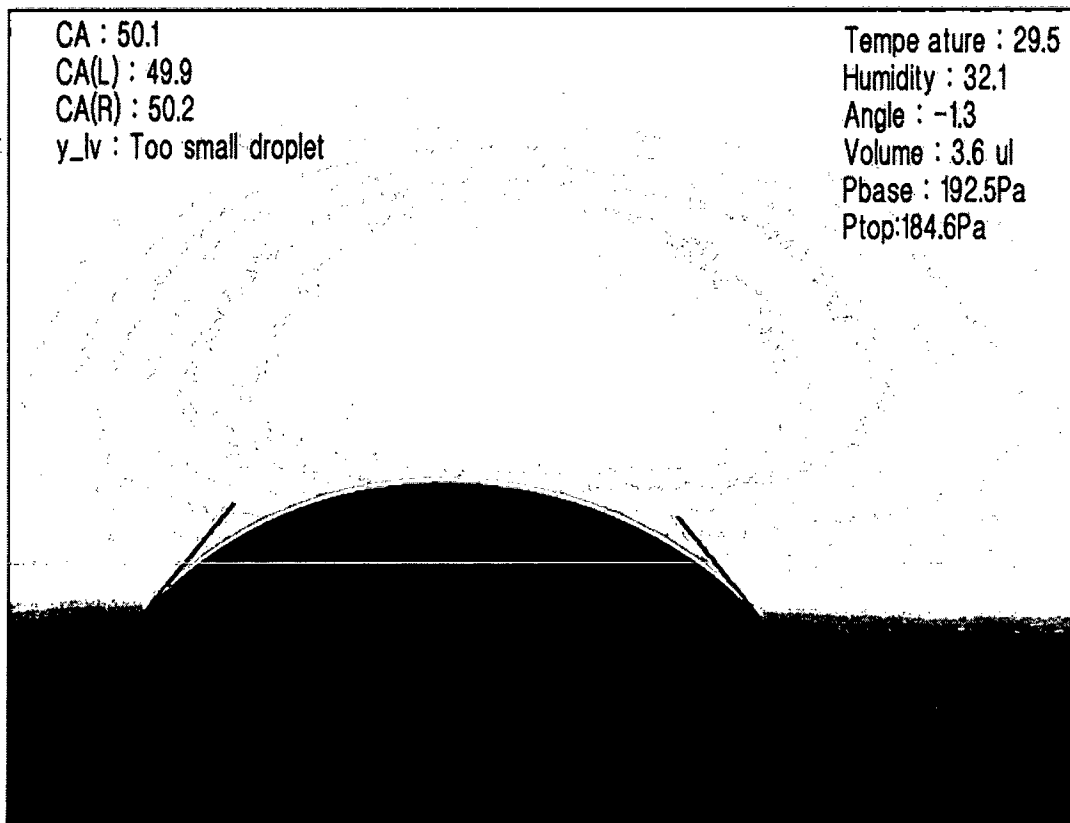
[도 10]



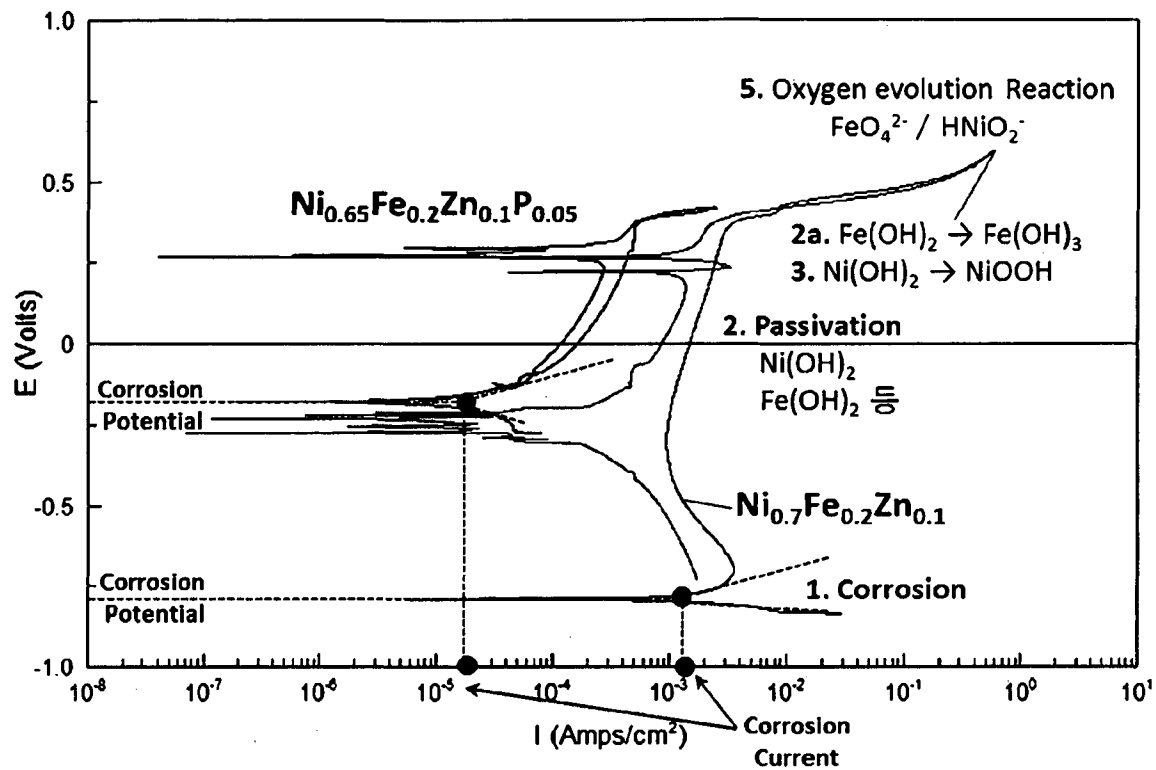
[도 11]



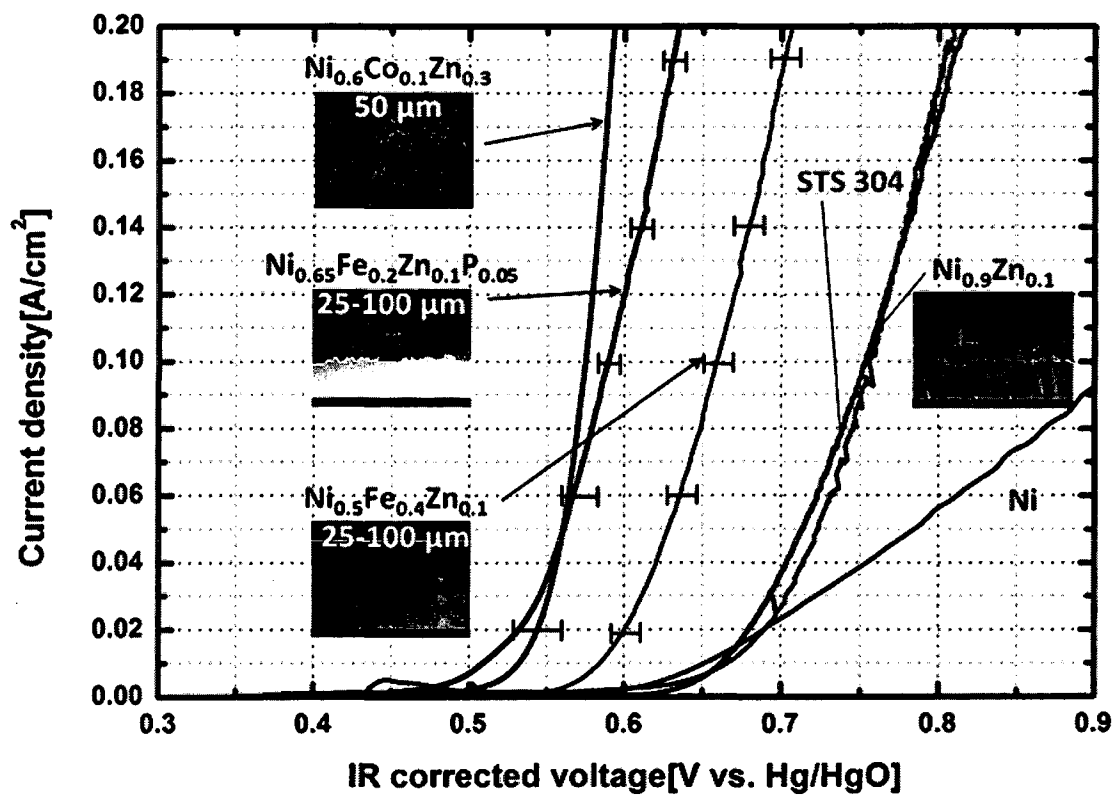
[도 12]



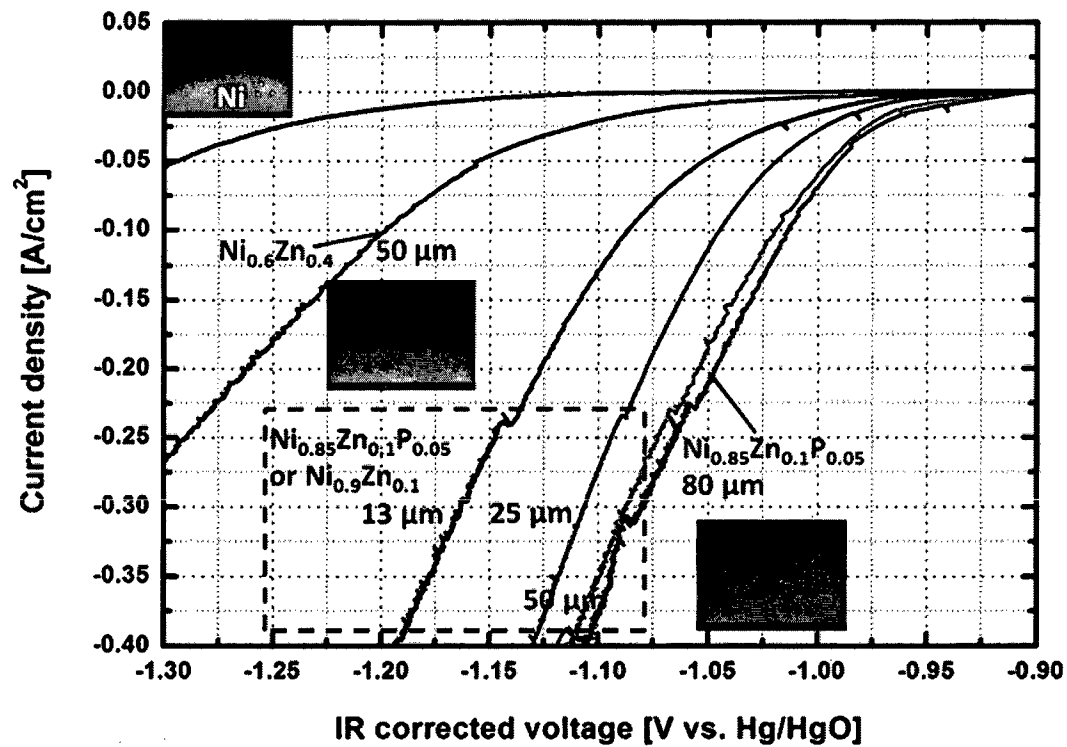
[도 13]



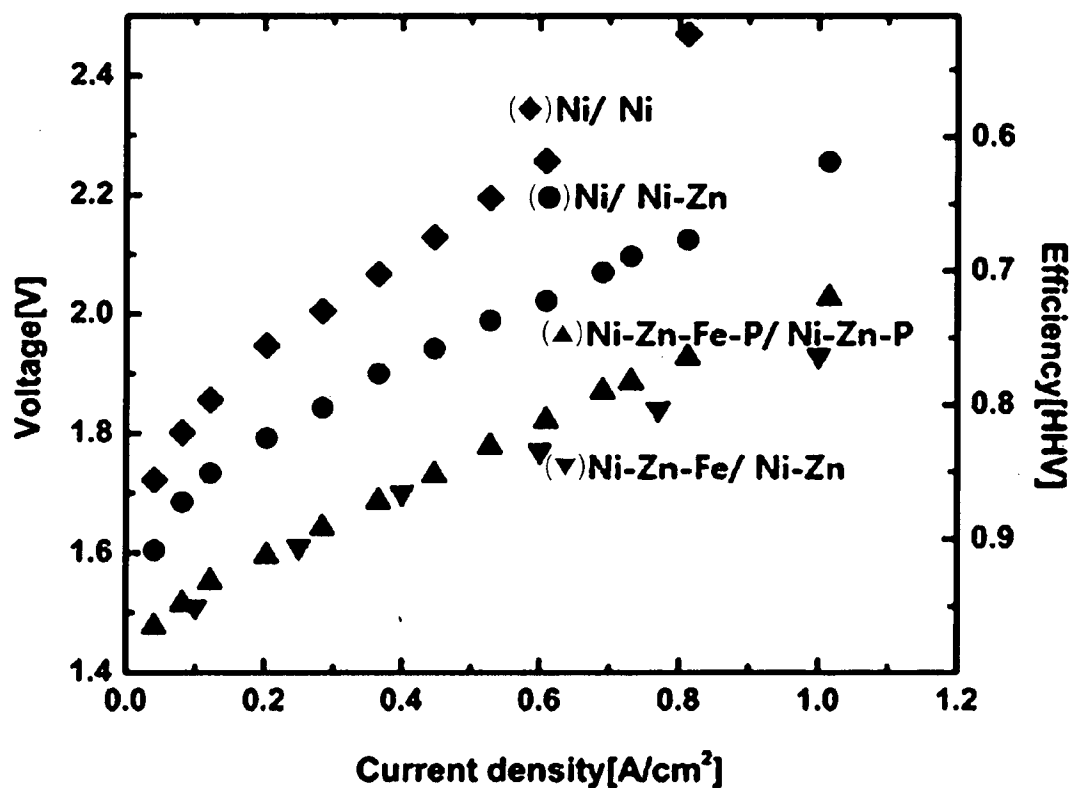
[도 14]



[도 15]

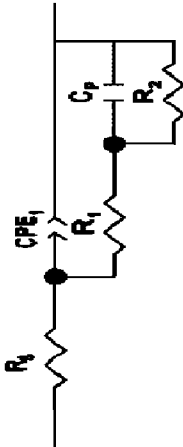
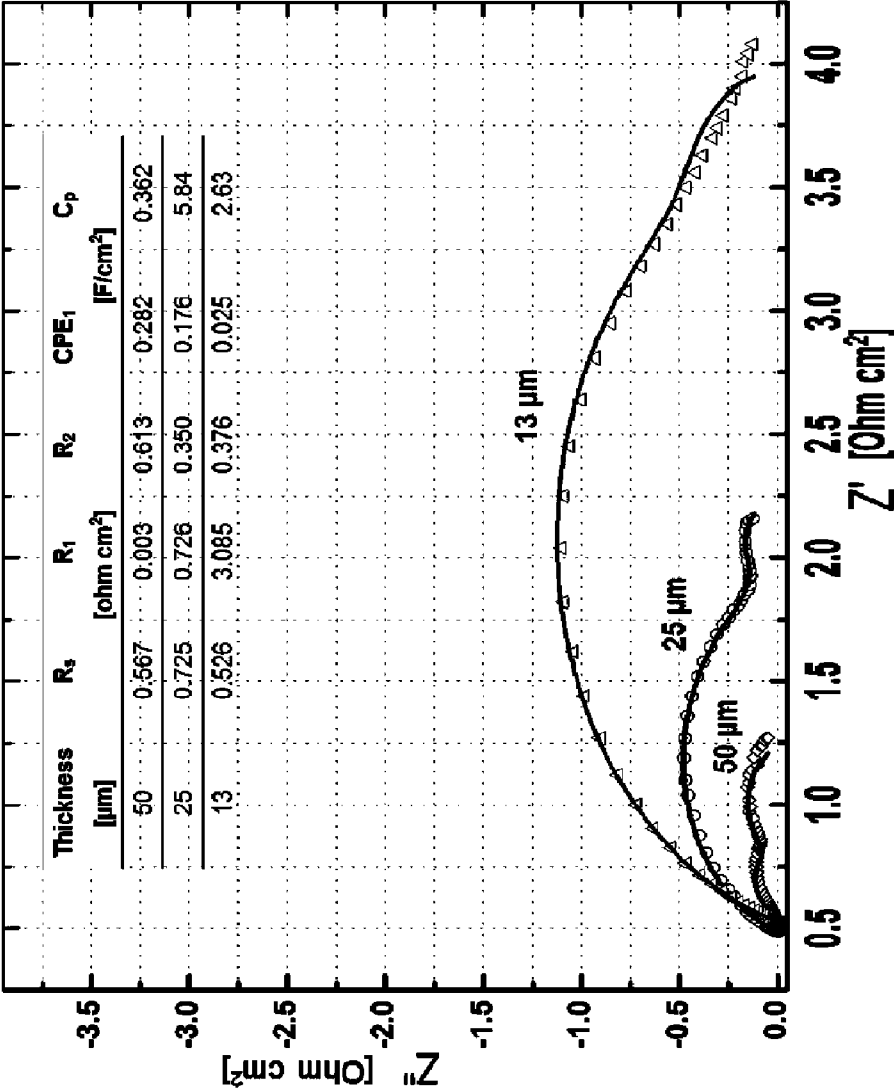


[도 16]



Active area: 28 cm², 80°C, 1 bar, Membrane: PERL 500(460 μm), 25% KOH

Electrochemical impedance analysis



2TP-equivalent circuit model

- 2-time constant parallel model
- τ_1 =charge transfer kinetics
- τ_2 =the porosity of the electrode (hydrogen adsorption)
- Non-ideal behavior of the capacitive elements (grain, roughness)

[도17]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/03(2006.01)i, C23C 22/07(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i, C23F 1/40(2006.01)i, C25D 3/56(2006.01)i, C25B 1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 11/04; C25B 11/03; C23C 22/07; C25D 5/48; C23F 1/40; C25D 3/56; C25B 1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Ni, Zn, leaching, porous structure, electrode, Ni-Zn, multi-component alloy, plating solution, NH₄Cl, electrode, strong alkali solution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HERRAIZ-CARDONA, I. et al., "Impedance Study of Hydrogen Evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn Stainless Steel Based Electrodeposits", <i>Electrochimica Acta</i> , 2011, vol. 56, pages 1308-1315 See abstract; and pages 1308-1309.	1-9
Y	OTURAK, S., "FABRICATION OF NANOPOROUS NI VIA DEALLOYING OF ZINC-NICKEL COATINGS", <i>MATTER</i> , 2014, vol. 1, no. 1, pages 6-9 See pages 6-7.	1-9
Y	FASHU, S. et al., "Effect of EDTA and NH ₄ Cl Additives on Electrodeposition of Zn-Ni Films from Choline Chloride-based Ionic Liquid", <i>Trans. Nonferrous Met. Soc. China</i> , 2015, vol. 25, pages 2054-2064 See 2.2 Electrodeposition and coating characterization; and table 1.	1-9
A	SANTOS, M. B. F. et al., "NiSn AND POROUS NiZn COATINGS FOR WATER ELECTROLYSIS", <i>Electrochimica Acta</i> , 1992, vol. 37, no. 1, pages 29-32 See the entire document.	1-9
A	LI, Y. et al., "Iron-Doped Nickel Phosphate as Synergistic Electrocatalyst for Water Oxidation", <i>Chem. Mater.</i> , 2016, vol. 28, pages 5659-5666 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 AUGUST 2018 (16.08.2018)

Date of mailing of the international search report

16 AUGUST 2018 (16.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHO, Hyun-Seok et al., "Study of the Catalytic Activity of Electrodeposited Ni-based Electrodes for Alkaline Water Electrolysis", 2016 KSIEC Fall Meeting, 26 October 2016, IP-391, inner pages 1-3 See the entire document.	1-9
X	KIM, C.-H. et al., "Development of Porous Ni-based Electrode Materials for Alkaline Water Electrolysis", 5th Internal Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 09 March 2017, P3.094, inner pages 1-3 See the entire document.	1-9
X	LEE, Se Young et al., "Development of High Efficient Alkaline Electrolysis Cell for Hydrogen Production", 2017 the Korean Institute of Chemical Engineers Spring Conference, 27 April 2017, inner pages 1-19 See the entire document.	1-9
X	CHO, Hyun-Seok et al., "Economical Electrochemical Energy Conversion : Water Electrolysis to Produce Hydrogen as Energy Carrier", 2017 Korean Society for New and Renewable Energy Spring Conference, 16 May 2017, inner pages 1-21 See the entire document.	1-9
	※ The above four documents(documents D6 to D9) are the documents declaring exceptions to lack of novelty by the applicants.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/03(2006.01)i, C23C 22/07(2006.01)i, C25D 5/48(2006.01)i, C23F 1/40(2006.01)i, C25D 3/56(2006.01)i, C25B 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 11/04; C25B 11/03; C23C 22/07; C25D 5/48; C23F 1/40; C25D 3/56; C25B 1/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & google & 키워드: Ni, Zn, 침출, 다공성 구조, 전극, Ni-Zn, 다원 합금, 도금용액, NH₄Cl, 전극, 강알칼리 용액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	HERRAIZ-CARDONA, I. 등, "Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits", Electrochimica Acta, 2011, 56권, 페이지 1308-1315 초록; 및 페이지 1308-1309 참조.	1-9
Y	OTURAK, S., "FABRICATION OF NANOPOROUS NI VIA DEALLOYING OF ZINC-NICKEL COATINGS", MATTER, 2014, 1권, 1호, 페이지 6-9 페이지 6-7 참조.	1-9
Y	FASHU, S. 등, "Effect of EDTA and NH ₄ Cl additives on electrodeposition of Zn-Ni films from choline chloride-based ionic liquid", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, 25권, 페이지 2054-2064 2.2 Electrodeposition and coating characterization; 및 테이블 1 참조.	1-9
A	SANTOS, M. B. F. 등, "NiSn AND POROUS NiZn COATINGS FOR WATERELECTROLYSIS ", Ekmchimica Ada, 1992, 37권, 1호, 페이지 29-32 전체 문헌 참조.	1-9
A	LI, Y. 등, "Iron-Doped Nickel Phosphate as Synergistic Electrocatalyst for Water Oxidation", Chem. Mater., 2016, 28권, 페이지 5659-5666 전체 문헌 참조.	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 08월 16일 (16.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 16일 (16.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	조현석 등, “Study of the Catalytic Activity of Electrodeposited Ni-based Electrodes for Alkaline Water Electrolysis”, 2016 한국공업화학회 추계 총회, 2016.10.26., 1P-391, 내부페이지 1-3 전체 문헌 참조.	1-9
X	KIM, C.-H. 등, “Development of Porous Ni-based Electrode Materials for Alkaline Water Electrolysis”, 5th Internal Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.03.09., P3.094, 내부페이지 1-3 전체 문헌 참조.	1-9
X	이세영 등, “Development of High Efficient Alkaline Electrolysis Cell for Hydrogen Production”, 2017 춘계화학공학회, 2017.04.27., 내부페이지 1-19 전체 문헌 참조.	1-9
X	조현석 등, “재생에너지 연계 물분해를 통한 수소생산”, 2017 한국신재생에너지학회 춘계학술대회, 2017.05.16., 내부페이지 1-21 전체 문헌 참조. ※ 상기 4개의 문헌(인용문헌 D6 내지 D9)은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-9

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음