



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0045564
(43) 공개일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) C25D 5/10 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
C25F 3/02 (2006.01) C25F 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0447 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7010878
(22) 출원일자(국제) 2018년09월19일
심사청구일자 2020년04월14일
(85) 번역문제출일자 2020년04월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/075335
(87) 국제공개번호 WO 2019/057763
국제공개일자 2019년03월28일
(30) 우선권주장
17192444.2 2017년09월21일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
하이메스 에이피에스
덴마크 2860 소보르그 마스킨베이 5
(72) 발명자
비쉬와스 서몬
덴마크 2660 브뤼헨 스트랜드 캐르룬덴 3
(74) 대리인
특허법인아주김장리

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전기 촉매를 제조하는 방법

(57) 요약

전기 촉매를 제조하는 방법은, a) 구리, 니켈 또는 다른 금속 기판 상에 니켈과 제2 금속을 포함하는 합금의 전착 또는 전기화학적 도금하는 단계; 및 b) 증착된 제2 금속을 전기화학적 또는 화학적으로 용해시켜 구리, 니켈 또는 다른 금속 기판 상에서 나노 다공성 구조체를 획득하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C25B 11/0415 (2013.01)

C25B 11/0478 (2013.01)

C25D 3/562 (2013.01)

C25D 5/10 (2013.01)

C25D 5/48 (2013.01)

C25D 7/0607 (2013.01)

C25F 3/02 (2013.01)

C25F 3/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기 촉매를 제조하는 방법으로서,

- a) 구리, 니켈 또는 다른 금속 기판 상에 니켈과 제2 금속을 포함하는 합금을 전착(electrodeposition) 또는 전기화학 도금(electrochemical plating)하는 단계; 및
- b) 증착된 제2 금속을 전기화학적 또는 화학적으로 용해시켜 상기 구리, 니켈 또는 다른 금속 기판 상에 나노 다공성 구조체를 획득하는 단계를 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 금속은 구리 또는 철인, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 금속은 구리이고 그리고 상기 방법은,

- c) 상기 다공성 구조체 상에 철을 증착시키는 단계를 더 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 제2 금속은 철이고 그리고 상기 방법은,

- c) 상기 다공성 구조체 상에 구리를 증착시키는 단계를 더 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)의 상기 합금은 제3 금속, 예컨대, 구리 또는 철을 더 포함하되, 상기 제3 금속은 상기 제2 금속과는 상이한, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 금속은 구리이고 그리고 구리 염, 예컨대, CuSO_4 , 및 니켈 염, 예컨대, NiSO_4 를 포함하는 전기 도금 용액이 단계 a)에서 사용되는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전기 도금 용액에서 구리 대 니켈의 몰 비는 1:1 내지 1:3, 예컨대, 1:1.5 내지 1:2.5, 예컨대, 1:1.8 내지 1:2.2인, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 2개의 전극 설정 시 2 내지 6V의 전압이 단계 a)에서 인가되는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 황산철을 포함하는 용액, 예컨대, K_2SO_4 용액, 알칼리성 용액 또는 산성 용액이 단계 b)에서 사용되는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 1 내지 12V, 예컨대, 2 내지 3V의 전압이 2개의 전극 설정 시 단계 b)에서 인가되는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 펄스 전압이 단계 b)에서 인가되는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 12

제3항 또는 제4항에 있어서, 단계 c)가 전착인, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 13

제3항에 있어서, d) 상기 증착된 철을 부동태화시키는 단계를 더 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 기관은 구리 코일을 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다른 금속은 철, 코발트, 티타늄, 지르코늄, 스테인리스강 및 알루미늄 중 하나인, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 또는 니켈 기관은 다공성 구리 또는 니켈 기관인, 전기 촉매를 제조하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 획득 가능한 전기 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 일반적으로 전기 촉매에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은 전기 촉매를 제조하는 방법 및 전기 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물의 전기 분해는 물 분자가 분해되어, 수소 기체 및 산소 기체를 형성하는 공정이다. 이 공정은 전류가 물에 침수된 2개의 전극 간에 흐르는 결과로 발생한다.

[0003] 전해액이 보통 전기 분해 전에 물에 추가되어 물의 전기 전도도를 증가시킨다. 이것은 더 우수한 전하 운반 특성에 기인하여 더 효율적인 전기 분해 공정을 보장한다. 그러나 전해액을 추가하는 것은 원하지 않은 부산물이 전기 분해 공정 동안 생성되는 것을 발생시킬 수도 있다.

[0004] 정화된 물이 전기 분해의 목적을 위해 사용될 수도 있어서, 본질적으로 원하지 않은 부산물의 생성을 제거한다. 그러나, 정화된 물의 고유 성질, 예컨대, 낮은 전기 전도도에 기인하여, 정화된 물에서 효율적인 전기 분해 공정을 개시시키는 것은 더 어려울 수도 있다.

발명의 내용

[0005] 본 개시내용의 목적은 종래 기술의 문제를 개선하거나 또는 적어도 감소시키는 것이다.

[0006] 따라서 본 개시내용의 제1 양상에 따르면, a) 구리, 니켈 또는 다른 금속 기관 상에 니켈과 제2 금속을 포함하는 합금을 전착 또는 전기화학 도금하는 단계; 및 b) 증착된 제2 금속을 전기화학적 또는 화학적으로 용해시켜 구리, 니켈 또는 다른 금속 기관 상에서 나노 다공성 구조체를 획득하는 단계를 포함하는, 전기 촉매를 제조하는 방법이 제공된다.

[0007] 다공성 구조는 전기화학적 반응을 더 효율적이게 하는 전기 촉매의 표면적을 증가시킨다. 예를 들어, 전기 촉매가 물의 전기 분해의 적용 시 전극으로서 사용된다면, 물과 접촉하는 전극의 활성 면적이 증가된다. 따라서 물 분자와의 접촉 면적이 증가된다. 따라서 더 효율적인 전기 분해 반응 및 소형의 전해조가 획득될 수도 있다.

- [0008] 게다가, 전기 촉매가 전기 분해를 위한 전극의 일부를 형성하는 경우에, 전기 분해를 겪을 물의 전류 밀도가 증가될 수도 있다. 전류 밀도가 전기 촉매의 다공성 구조에 기인하여 증가될 수도 있어서, 예를 들어, 물과 접촉하는 구리-기반 전극의 더 큰 표면적을 제공한다.
- [0009] 부가적으로, 구리가 낮은 전기 저항률을 갖기 때문에 전기 분해 동안 낮은 전기적 손실만이 있을 것이다. 따라서, 더 적은 열이 전극을 포함하는 전기 분해 디바이스에 의해 생성되어, 전체 전기 분해의 효율을 증가시킨다. 더 적은 열은 또한 증기 생성을 방지한다.
- [0010] 게다가 전기 촉매는 매우 비용 효율적이고 그리고 대량 생산에 대해 우호적이다.
- [0011] 하나의 실시형태에 따르면, 구리 기관의 열처리 단계는 단계 a) 후에 하지만 단계 b) 전에 제공된다.
- [0012] 열처리 동안 니켈과 제2 금속 및/또는 제3 금속을 포함하는 합금이 제공된 구리 기관은 적어도 250℃, 예를 들어, 적어도 275℃, 예컨대, 적어도 300℃, 예컨대, 적어도 325℃ 또는 적어도 350℃의 온도를 겪을 수도 있다. 열처리는 정상 대기 상태하에서 제공될 수도 있다. 열처리는 예를 들어, 단계 b) 전에 적어도 20분, 예컨대, 적어도 25분, 예를 들어, 적어도 30분 동안 진행될 수도 있다.
- [0013] 단계 b)에서 전기화학적 또는 화학적 용해는 탈합금화(dealloying) 단계, 예컨대, 전기화학적 탈합금화 또는 화학적 탈합금화일 수도 있다.
- [0014] 하나의 실시형태에 따르면, 제2 금속은 구리 또는 철이다.
- [0015] 하나의 실시형태에 따르면, 제2 금속은 구리이고 그리고 방법은 c) 다공성 구조체 상에 철을 증착시키는 단계를 더 포함한다. 단계 c)는 단계 b) 후에 수행될 수도 있다. 다공성 니켈 표면을 가진 구리 전극 상에의 철의 전착은 예를 들어, 전기 분해 적용 시, 전극의 cm²당 전류 밀도를 증가시킨다.
- [0016] 철을 다공성 구조체 상에 전착시키기 위해서, 황산 제1철/철(II) 헵타수화물(FeSO₄ · 7H₂O) 및/또는 염화 제1철(II) 0.86몰(11% 농도) 및 구연산나트륨(Na₃C₆H₅O₇) 또는 붕산(H₃BO₃)이 pH 버퍼로서 전기 도금 욕 용액을 준비하도록 사용될 수도 있다.
- [0017] 하나의 실시형태에 따르면, 제2 금속은 철이고 그리고 방법은 c) 다공성 구조체 상의 구리의 증착의 단계를 더 포함한다. 단계 c)는 단계 b) 후에 수행될 수도 있다.
- [0018] 하나의 실시형태에 따르면, 단계 a)의 합금은 제3 금속, 예컨대, 구리 또는 철을 더 포함하고, 제3 금속은 제2 금속과는 상이하다.
- [0019] 하나의 실시형태에 따르면, 제3 금속은 구리 또는 철이다. 따라서, 제2 금속이 구리라면, 제3 금속은 철이다. 제2 금속이 철이라면, 제3 금속은 구리이다. 니켈, 구리 및 철을 포함하는 합금은 니켈-구리 합금과 비교하여 더 높은 표면적, 전기 분해 공정의 개선된 효율과 전류 밀도 및 개선된 안정성을 제공한다.
- [0020] 상이한 표면 형태는 상이한 전기 도금 및 전기화학적 용해/탈합금화 조건을 사용하여 획득될 수도 있다. 예를 들어, 상이한 표면 형태 및 전류 밀도는 구리만이 니켈-구리 합금으로부터 탈합금화되는 경우보다 구리-철이 구리-철-니켈 합금으로부터 탈합금화되는 경우에 획득된다.
- [0021] 하나의 실시형태에 따르면, 제2 금속은 구리이고 그리고 구리 염, 예컨대, CuSO₄, 및 니켈 염, 예컨대, NiSO₄를 포함하는 전기 도금 용액은 단계 a)에서 사용된다.
- [0022] 하나의 실시형태에 따르면, 구리 염, 예컨대, 황산구리(CuSO₄), 니켈 염, 예컨대, 황산니켈(NiSO₄), 및 구연산나트륨(Na₃C₆H₅O₇) 또는 붕산(H₃BO₃)을 포함하는 전기 도금 용액이 pH 버퍼로서 단계 a)에서 사용된다.
- [0023] 하나의 실시형태에 따르면, 전기 도금 용액에서 구리 대 니켈의 몰 비는 1:1 내지 1:3, 예컨대, 1:1.5 내지 1:2.5, 예컨대, 1:1.8 내지 1:2.2이다.
- [0024] 하나의 실시형태에 따르면, 구리 염, 예컨대, 황산구리(CuSO₄), 니켈 염, 예컨대, 황산니켈(NiSO₄), 철 염 예컨대, 황산철(FeSO₄) 및 구연산나트륨(Na₃C₆H₅O₇) 또는 붕산(H₃BO₃)을 포함하는 전기 도금 용액이 pH 버퍼로서 단계 a)에서 사용된다.
- [0025] 하나의 실시형태에 따르면, 니켈 염, 예컨대, 황산니켈(NiSO₄), 및 철 염 예컨대, 황산철(FeSO₄) 및 구연산나트

륨($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 또는 붕산(H_3BO_3)을 포함하는 전기 도금 용액이 pH 버퍼로서 단계 a)에서 사용된다.

- [0026] 전기 도금 용액은 예를 들어, 수성일 수도 있다.
- [0027] 하나의 실시형태에서, 니켈의 농도는 전기 도금 용액에서 구리의 농도보다 더 높다. 특히, 니켈의 농도는 구리-니켈 전기 도금 용액에서 구리의 농도보다 더 높을 수도 있다.
- [0028] 니켈의 농도는 철-니켈 전기 도금 용액에서 그리고 니켈-구리-철 전기 도금 용액에서 철보다 더 높을 수도 있다.
- [0029] 하나의 실시형태에 따르면, 2개의 전극 설정 시 2 내지 6V의 전압이 단계 a)에서 인가된다. 따라서, 하나의 실시형태에서, 단계 a)의 전착은 2개의 전극 설정 시 2 내지 6V의 범위 내 전압차를 구리 기관과 제2 전극 사이에 인가함으로써 수행된다.
- [0030] 하나의 실시형태에 따르면, 단계 a)의 전착은 3개의 전극 설정 시 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode: SCE)에 대해 -0.5V 미만의 전압, 예를 들어, SCE에 대해 -0.8V 내지 -0.9V의 전압, 예컨대, SCE에 대해 적어도 -0.92V의 전압을 구리 기관과 기준 전극 사이에 인가하는 것을 수반한다.
- [0031] 하나의 실시형태에 따르면, 황산철을 포함하는 용액, 예컨대, 황산칼륨(K_2SO_4) 용액, 알칼리성 용액 또는 산성 용액이 단계 b)에서 사용된다. 용액은 예를 들어, 수성일 수도 있다. 적합한 알칼리성 용액의 예는 수산화칼륨 및 수산화나트륨이다. 적합한 산성 용액의 예는 염산 및 황산이다.
- [0032] 황산칼륨은 구리-니켈 및 니켈-구리-철 합금으로부터 구리 및/또는 철의 전기화학적 탈합금화를 위한 더 우수한 탈합금화 용액/전해액/화학적 욕을 만든다. 이것은 전기화학적 탈합금화를 겪는 위에서 언급된 합금 중 임의의 합금으로 코팅된 구리 기관이 2개의 전극 설정 시 전력 공급부의 양의 단자에 연결되거나 또는 3개의 전극 설정 시 작동 전극으로서 연결되는 것을 의미하는, 양극의 탈합금화일 수 있다.
- [0033] 하나의 실시형태에 따르면, 1 내지 12V, 예컨대, 2 내지 3V의 전압이 2개의 전극 설정 시 단계 b)에서 인가된다. 따라서, 하나의 실시형태에서, 단계 b)의 화학적 용해는 2개의 전극 설정 시 1 내지 12V의 범위 내 전압차를 구리 기관과 제2 전극 사이에 인가함으로써 수행된다.
- [0034] 하나의 실시형태에 따르면, 펄스 전압(pulsed voltage)이 단계 b)에서 인가된다. 더 높은 펄스 전압은 더 많은 표면적을 생성한다. 3개의 전극 설정 시, 예를 들어, 전압 범위는 SEC에 대해 1 내지 4V, 예컨대, 1 내지 3V일 수도 있다. 높은 펄스 전압 매개변수는 예를 들어, $[t_1=1\text{s}, V_1=2.5\text{V}; t_2=5\text{s}, V_2=0.005\text{V}]$ 일 수도 있고, 대략 15분 동안 $t_1=1\text{초}$ 에 2.5V 이어서 $t_2=5\text{초}$ 에 0.005V가 인가된다.
- [0035] 단계 b)에서 더 높은 펄스 전압을 사용함으로써 더 많은 구리 또는 철, 또는 둘 다가 구리-니켈 또는 니켈-구리-철 합금으로부터 나올 수도 있다.
- [0036] 하나의 실시형태에 따르면, 단계 c)는 전착이다.
- [0037] 하나의 실시형태는 d) 증착된 철을 부동태화시키는 단계를 더 포함한다.
- [0038] 하나의 실시형태에 따르면, 구리 기관은 구리 코일을 포함한다. 따라서 구리 코일은 단계 a) 및 단계 b)의 처리를 겪는다. 구리 코일이 구리 와이어로부터 형성된 후 단계 a) 및 단계 b)를 수행함으로써, 구리 코일이 단계 a) 및 단계 b) 후 형성되는 경우보다 구리 코일의 더 균일한 커버리지가 획득될 수도 있다. 코일 형상의 전기 촉매가 특히 효율적인 전기 분해 공정을 제공하도록 발견되었다.
- [0039] 하나의 실시형태에 따르면, 다른 금속은 철, 코발트, 티타늄, 지르코늄, 스테인리스강 및 알루미늄 중 하나이다.
- [0040] 하나의 실시형태에 따르면, 구리 또는 니켈 기관은 다공성 구리 또는 니켈 기관이다.
- [0041] 본 개시내용의 제2 양상에 따르면, 제1 양상의 방법에 의해 획득 가능한 전기 촉매가 제공된다.
- [0042] 하나의 실시형태에 따르면, 제2 금속은 구리 또는 철이다.
- [0043] 나노 다공성 구조체는 제2 금속과는 상이한 제3 금속을 포함할 수도 있다. 제3 금속은 예를 들어, 구리 또는 철일 수도 있다. 따라서, 제2 금속이 구리라면, 제3 금속은 철이다. 제2 금속이 철이라면, 제3 금속은 구리이다.
- [0044] 본 개시내용의 제3 양상에 따르면, 전기 분해를 위한 전극이 제공되고, 전극은 제2 양상의 전기 촉매를 포함한

다. 구리 기관은 니켈 그리고 바람직하게는 제2 금속, 그리고 임의로 또한 제3 금속을 포함하는 나노 다공성 구조체로 덮인, 구리 코일을 포함한다.

[0045] 일반적으로 청구범위에서 사용되는 모든 용어는 본 명세서에서 달리 분명히 규정되지 않는 한, 기술 분야에서 용어의 보통의 의미에 따라 해석된다. "단수형의 소자, 장치, 컴포넌트, 수단, 단계 등"의 모든 참조는 달리 분명히 언급되지 않는 한, 소자, 장치, 컴포넌트, 수단, 단계 등의 적어도 하나의 예를 나타내는 것으로 개방적으로 해석된다. 본 명세서에 개시된 임의의 방법의 단계는 분명히 언급되지 않는 한, 개시된 정확한 순서로 수행되어야 하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 개시내용은 전기 촉매를 제조하는 방법 및 알칼리성 물 전기 분해 시 산소 발생 반응과 수소 발생 반응 둘다에 적합한 전기 촉매에 관한 것이다. 전기 촉매는 유리하게는 전기 분해 공정을 위한 전극의 일부를 형성할 수도 있다.

[0047] 전기 촉매를 제조하는 방법은 a) 구리 기관 상에 니켈과 제2 금속을 포함하는 합금을 전착시키는 단계를 포함한다.

[0048] 전착시키는 단계 a)는 예를 들어, 전기화학적 증착 또는 펄스 전착일 수도 있다. 펄스 전착이 사용된다면, 즉, 펄스 전압이 인가된다면, 전기화학적 용해/탈합금화 동안 인가된 전압과 비교하여 낮은 펄스 전압이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 3개의 전극 설정 시, 낮은 펄스 전압은 5초 동안 -0.92V 그리고 1초 동안 -0.005V의 전압일 수도 있다. 이 펄스는 예를 들어, 약 15 내지 30분 동안 인가될 수도 있다.

[0049] 단계 a)에서 사용되는, 즉, 구리 기관이 침수되는 화학적 욕은 예를 들어, 구리 염, 예컨대, CuSO_4 , 및 니켈 염, 예컨대, NiSO_4 를 포함하는 전기 도금 용액을 사용할 수도 있다. 전기 도금 용액은 바람직하게는 수성일 수도 있다.

[0050] 하나의 실시예에서, 일정한 전압이 구리 기관 상의 합금의 전착을 수행하도록 단계 a) 동안 구리 기관 상에 인가될 수도 있다. 구리 기관과 제2 전극 사이에 인가되는 전압은 예를 들어, 2개의 전극 설정 시 2 내지 6V의 범위 내일 수도 있다.

[0051] 하나의 변형에서, 제2 금속은 구리이다. 이 경우에, 합금은 구리-니켈 합금이다.

[0052] 또 다른 변형에서, 제2 금속은 철이다. 이 경우에, 합금은 니켈-철 합금이다.

[0053] 추가의 또 다른 변형에서, 합금은 또한 제3 금속을 포함한다. 이 경우에, 제2 금속은 예를 들어, 구리일 수도 있고 그리고 제3 금속은 철일 수도 있다. 따라서, 이 경우에, 합금은 니켈-구리-철 합금이다.

[0054] 하나의 변형에서, 단계 a)에서 획득된 합금이 제공되는 구리 기관은 열처리를 겪는다. 이 열처리는 바람직하게는 아래에 설명된 단계 b) 전에 수행된다.

[0055] 단계 b) 전의 열처리는 구리 기관 상의 니켈-구리 합금, 니켈-구리-철 합금 또는 니켈-철 합금에서 확산 메커니즘을 개시시킨다. 단계 a) 후의 열처리는 높은 펄스 전압의 전기화학적 탈합금화가 단계 b)에서 사용되는 경우에 합금 코팅 상의 임의의 나노-크랙의 형성을 상당히 감소시킨다. 이것은 또한 전기 촉매의 안정성 및 활동을 개선시킬 수도 있다. 더 균질한 나노 다공성 표면 구조체는 구리 기관이 단계 a) 후 열처리를 겪는다면 단계 b)에서 획득된다. 열처리는 구리 기관/전기 촉매가 전극으로서 사용된다면 전류 밀도를 증가시킨다.

[0056] 단계 b)에서, 구리 기관은 구리 기관 상에서 나노 다공성 구조체를 획득하도록 증착된 제2 금속의 전기화학적 용해를 겪는다.

[0057] 전기화학적 용해는 탈합금화를 수반할 수도 있다. 탈합금화는 예를 들어, 전기화학적 탈합금화 또는 펄스 전기화학적 탈합금화일 수도 있다.

[0058] 단계 b)에서 사용되는 화학적 욕은 황산철을 포함하는 탈합금화 용액, 예컨대, 황산칼륨(K_2SO_4) 용액을 포함할 수도 있다.

[0059] 하나의 실시예에 따르면, 단계 b)에서, 1 내지 12V, 예컨대, 2 내지 3V의 범위 내 전압이 2개의 전극 설정 시 증착된 합금이 제공된 구리 기관과 제2 전극 사이에 인가된다.

- [0060] 하나의 변형에서, 일정한 전압은 구리 기판 상에서 증착된 제2 금속의 전기화학적 용해를 수행하도록 단계 b) 동안 사용될 수도 있다. 대안적으로, 펄스 전압은 전기화학적 용해를 수행하도록 단계 b) 동안 사용될 수도 있다. 또 다른 변형에서, 일정한 전압이 펄스 전압과 결합될 수도 있고; 예를 들어, 탈합금화의 일부 동안, 일정한 전압이 인가될 수도 있고 그리고 또 다른 부분 동안 펄스 전압이 인가될 수도 있다.
- [0061] 합금이 구리-니켈 합금일 때의 경우에, 증착된 구리의 적어도 일부가 전기화학적으로 용해된다. 게다가, 이 경우에, 단계 c)에서, 철이 단계 b)에서 획득된 다공성 구조체 상에 증착된다. 단계 c)의 증착은 바람직하게는 전착이다.
- [0062] 단계 c)를 포함하는 하나의 변형은 증착된 철을 부동태화시키는 단계 d)를 더 포함한다.
- [0063] 합금이 니켈-철 합금인 경우에, 증착된 철의 적어도 일부가 전기화학적으로 용해된다. 이 경우에, 임의의 단계 c)에서, 구리는 단계 b)에서 획득된 다공성 구조체 상에 증착될 수도 있다. 단계 c)의 증착은 바람직하게는 전착이다.
- [0064] 합금이 니켈-구리-철 합금인 경우에, 증착된 철과 증착된 구리의 적어도 일부가 단계 b)에서 전기화학적으로 용해된다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] 화학물질 및 설정
- [0067] 다음은 약 1mm의 직경을 가진, 약 4cm 길이의 높은 표면적의 구리 와이어를 획득하기 위한 실험 절차를 설명한다. 이 실시예에서 구리 와이어는 단계 a) 및 단계 b)를 겪을 구리 기판이다. 구리 와이어는 99.9%의 순도를 갖는다.
- [0068] 화학물질: 붕산(H_3BO_3 , 99.97%), 황산나트륨(Na_2SO_4 , 99.99%), 황산구리 오수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분석 등급 99 내지 100.5%), 황산니켈 육수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%).
- [0069] 전기화학적 처리:
- [0070] 3-전극 전지는 포화 칼로멜 전극(SCE)이 기준 전극으로서 그리고 탄소 전극이 상대 전극으로서 사용되는, 포텐시오스타트(potentiostat)에 연결되었다. 니켈 및 제2 금속의 공급원을 포함하는 전기 도금 용액의 큰 용적(30 ml)은 전극의 완전한 커버리지를 보장하도록 선택되었다.
- [0071] 전기 도금 용액과 탈합금화 용액 둘 다의 용적을 감소시키고 그리고 여전히 동일한 결과를 달성하는 것이 가능하다는 것에 유의한다.
- [0072] 니켈과 구리를 포함하는 합금의 전착이 수행되었다. 구리 와이어 상의 니켈과 구리의 증착이 0.5M H_3BO_3 , 0.5M NiSO_4 및 0.005M CuSO_4 를 함유하는 전기 도금 용액으로부터 이루어져서, Cu:Ni의 1:100 비를 발생시킨다. 구리 와이어의 약 3 내지 3.5cm가 용액에 침지되었다. (SCE에 대해) -0.92V의 일정한 전압이 15분 동안 인가되었다.
- [0073] 이어서 전기 도금 동안 획득된 니켈-구리층이 제공되는 구리 와이어는 본 실시예에서 탈합금화 단계인, 전기화학적 용해 단계로 진행되기 전에 탈염수로 간단히 행궤졌다. 탈합금화 용액은 30ml의 총 용적에 대해 0.5M H_3BO_3 및 0.5M Na_2SO_4 로 이루어졌다. 구리-니켈층이 제공되는 구리 와이어는 탈합금화 용액에 침지되었고 그리고 15분 동안 (SCE에 대해) 2.5V의 일정한 전압을 인가함으로써 탈합금화되었다.
- [0074] 실시예 2
- [0075] 실시예 2는 화학물질 및 설정과 관련하여 실시예 1과 유사하다. 전착 단계가 또한 실시예 1과 동일하다. 그러나, 전기화학적 용해 단계, 또한 여기서 탈합금화 동안, 상이한 전압 프로파일이 적용된다.
- [0076] 일정한 전압 대신에, "낮은" 펄스 전압 또는 "높은" 펄스 전압이 사용되었다. "낮은" 펄스 전압에 대한 매개변수는 0.005V를 5초 동안 인가하기 전에, 0.5V의 전압을 1초 동안 인가하는 것을 의미하는 [$t_1=1\text{s}$, $V_1=0.5\text{V}$; $t_2=5\text{s}$, $V_2=0.005\text{V}$]이고 그리고 15분의 총 시간 동안 과정을 반복한다. "높은" 펄스 전압에 대해, 매개변수는 [$t_1=1\text{s}$, $V_1=2.5\text{V}$; $t_2=5\text{s}$, $V_2=0.005\text{V}$]이다.
- [0077] 본 발명은 주로 몇몇 실시형태를 참조하여 위에서 설명되었다. 그러나, 당업자가 손쉽게 이해하는 바와 같이, 위에서 개시된 실시형태와 다른 실시형태가 첨부된 특허 청구범위에 의해 규정된 바와 같은, 본 발명의 범위 내

에서 동일하게 가능하다.