(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0092811
(43) 공개일자 2025년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 35/50* (2024.01)
B01J 37/03 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/077 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0063 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0183393
(22) 출원일자 2023년12월15일
심사청구일자 2023년12월15일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
허성준
서울특별시 노원구 덕릉로76길 29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

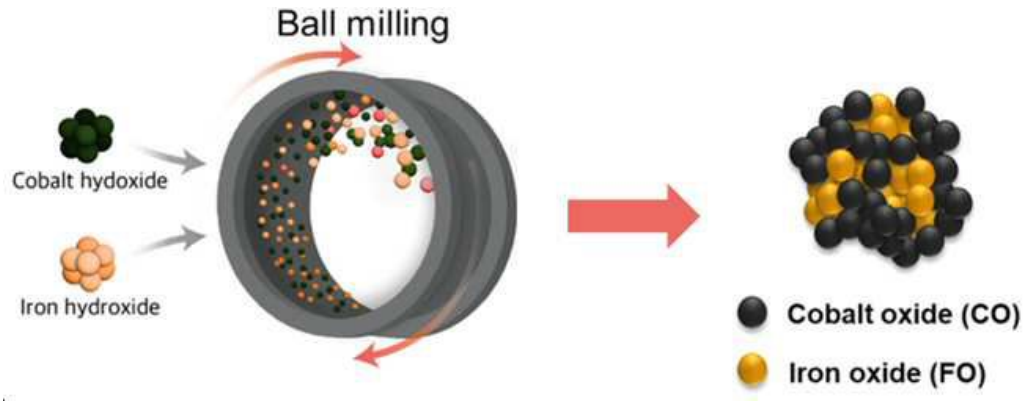
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법 및 그로부터 제조된 산소 발생 반응용 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법, 그로부터 제조된 산소 발생 반응용 촉매 및 이러한 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 산소 결핍이 도입되어 전기화학적 성능이 향상된 코발트-철 기반의 촉매를 엄격하지 않은 분위기 하에서 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 35/505 (2024.01)
B01J 37/031 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/077 (2021.01)

(72) 발명자
이주영
경상남도 김해시 진영읍 잔등1로31번길 7, 409동 604호(김해진영휴먼빌아파트)
정재훈
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
김치호
부산광역시 해운대구 해운대로 495, 103동 503호(우동, 반도보라빌)
명신우
경상남도 창원시 성산구 창원천로 34, 109동 403호
정재엽
경상남도 창원시 성산구 용지로 56, 1101호(중앙동, 창원중앙블루힐스)
진송
전라북도 전주시 완산구 강변로 306, 102동 1402호(중화산동2가, 광진햇빛찬아파트)

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 60/100
과제수행기관명 한국재료연구원
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 1415188247
과제번호 P0022331
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 소재부품산업기술개발기반구축(R&D)
연구과제명 금속소재제조 디지털혁신 플랫폼 구축
기 여 율 10/100
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
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
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 기술 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 아크로랩스(주)
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계;

상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 혼합 분말 및 복수의 볼을 밀링 용기에 투입하는 단계; 및

공기 분위기에서 상기 혼합 분말을 볼밀링하여 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 얻는 단계를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자는 산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일 코어쉘 구조를 갖는 것인 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계는 침전법에 의한 것인 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 혼합 분말에 포함된 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 몰 비는 1:1 내지 4:1인 것인 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 볼밀링은 2시간 이상 4시간 이하로 수행되는 것인 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고,

산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일 코어쉘 구조를 갖는 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 산화 코발트 및 산화 철 중 적어도 하나는 산소 결핍을 포함하고, 상기 산소 발생 반응용 촉매의 산소 결핍도는 50% 이상 60% 이하인 것인 산소 발생 반응용 촉매.

청구항 8

청구항 6에 따른 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법, 그로부터 제조된 산소 발생 반응용 촉매 및 이러한 산소 발생

반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 산소 결핍이 도입되어 전기화학적 성능이 향상된 코발트-철 기반의 촉매를 엄격하지 않은 분위기 하에서 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수전해(Electrolysis) 기술은 물의 전기 분해를 이용하여 수소를 전기화학적으로 생산하는 기술이다. 지구 온난화의 가속화로 인하여 신 재생 에너지에 대한 요구가 증가함에 따라, 수소 연료 전지 및 수소 직접 연소 기관 등과 같이 수소를 에너지 원료로서 사용하는 기술 분야에서 순도 높은 수소를 친환경적으로 공급할 수 있는 수전해 기술에 대한 많은 연구 및 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 전기화학적으로 물이 분해 되는 반응은 수소 발생 반응(Hydrogen EvolutionReaction; HER)과 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction; OER)이라는 두 가지의 반쪽 반응으로 이루어진다. 수소 발생 반응은 환원 전극(cathode), 산소 발생 반응은 산화 전극(anode)에서 각각 일어난다.

[0004] 전이금속 기반의 금속산화물은 다양한 산화가를 가져 산화환원 반응에 매우 유리하며, 전이금속이 귀금속에 비하여 저가이며 매장량이 풍부하다는 장점을 가지므로 산소 발생 반응용 촉매 물질로서 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 한편, 금속산화물에 산소 원자 결핍(oxygen vacancy)아 존재하는 경우, 결핍 위치에 전자가 축적될 수 있으며, 전자 축적에 의한 산소 중간체의 흡탈착이 유리하여 산소 발생 촉매로서의 성능이 향상될 수 있다. 이러한 산소 원자 결핍을 금속산화물에 도입하는 방법으로서 종래기술로서 고전압을 사용한 플라즈마 처리 방식이나 열처리 방식 등이 제안되어 왔으나, 이들은 예를 들어 800 ℃ 이상의 고온, 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기와 같은 엄격한 분위기 조건하에서 수행되어야만 하므로 상용화 측면에서 생산성 및 경제성이 좋지 않다는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 산소 결핍이 도입된 금속산화물을 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 엄격하지 않은 분위기 하에서 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 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

[0008] 본 발명의 일 실시상태는 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계; 상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 혼합 분말 및 복수의 볼을 밀링 용기에 투입하는 단계; 및 공기 분위기에서 상기 혼합 분말을 볼밀링하여 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 얻는 단계를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 방법으로 제조되고, 산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일 코어쉘 구조를 갖는 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법은 산소 결핍이 도입되어 촉매 활성이 향상된 산소 발생 반응용 촉매를 제조할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법은 공기 분위기 하에서 촉매 합성이 가능하여 재현성이 우수하며 대량생산에 용이할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법은 촉매 전구체만을 볼밀링하여 촉매 합성이 가능하여 부가적인 환경오염물이 발생하지 않을 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매 및 이를 포함하는 산소 발생 전극은 내구성 및 산소 발생 반응의 촉매 활성이 우수할 수 있다.

[0015] 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

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법을 간략하게 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 촉매에 대한 HAADF 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매에 대한 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 XRD 스펙트럼을 35° 내지 40° 의 2Θ 범위에서 확대하여 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 3에서 제조한 촉매 및 공침법을 사용하여 얻어진 산화 코발트에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 산소 결핍도(a) 및 Co^{3+}/Co^{2+} 비(b)를 나타낸 도면이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매를 포함한 전극 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극을 포함한 수전해 장치의 전해질 온도 변화에 따른 전류밀도를 나타낸 도면이다.

도 11은 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극을 포함한 수전해 장치에 대한 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 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, 산소 결핍도는 XPS의 산소 O s1 spectrum에서 산소 피크를 금속-산소 피크(530.7 eV) 및 산소 결핍 피크(531.8 eV)로 분리한 다음 산소 결핍 피크의 면적을 금속-산소 피크의 면적과 산소 결핍 피크의 면적을 합한 것으로 나누어 주어 계산된 백분율 값을 의미한다.

[0022] 본 명세서에서, 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이를 의미할 수 있다. 또한 상기 입자 크기는 입자의 일측 말단에서 타측 말단까지의 최대 길이의 평균 길이를 의미할 수 있다.

[0023] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] **산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법 및 이로부터 제조된 산소 발생 반응용 촉매**

[0025] 본 발명의 일 실시상태는 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계; 상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 혼합 분말 및 복수의 볼을 밀링 용기에 투입하는 단계; 및 공기 분위기에서 상기 혼합 분말을 볼밀링하여 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 얻는 단계를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법을 간략하게 나타낸 도면이다.

[0027] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법에서 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 공기 분위기에서 볼밀링함으로써 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자가 얻어질 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매의 제조 방법은 산소 결핍이 도입되어 촉매 활성이 향상된 산소 발생 반응용 촉매를 제조할 수 있으며, 공기 분위기 하에서 촉매 합성이 가능하여 재현성이 우수하며 대량 생산에 용이할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자는 산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일(heterogeneous) 코어쉘 구조를 갖는 것일 수 있다. 상기 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자는 상기 불균일 코어쉘 구조를 가짐으로써 전도성이 향상될 수 있으며, 따라서 산소 발생 반응에 대한 촉매 효과가 향상될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자의 평균 입경은 300 nm 내지 1,000 nm일 수 있고, 구체적으로 300 nm 내지 1,000 nm, 300 nm 내지 700 nm, 300 nm 내지 500 nm, 400 nm 내지 1,000 nm, 400 nm 내지 700 nm 또는 400 nm 내지 600 nm일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코발트 수산화물 분말 및/또는 철 수산화물 분말은 시중에서 판매하는 것을 구매하여 준비하거나 침전법을 이용하여 준비할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계는 침전법에 의한 것일 수 있다. 상기 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 준비하는 단계가 침전법에 의해 수행되는 경우 고순도의 금속 수산화물 분말을 합성할 수 있으며, 합성된 금속 수산화물의 입자 크기가 균일할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 침전법에 의해 상기 코발트 수산화물 분말을 준비하는 단계는 코발트 전구체를 증류수에 용해시킨 전구체 용액을 준비한 후, 암모니아수와 같은 염기 용액을 상기 전구체 용액의 pH가 9.5에 도달할 때까지 첨가하고 교반시킨 후 방치한 다음, 상기 방치한 용액을 원심 분리하여 얻어진 침전물을 동결건조시킴으로써 수행될 수 있다. 침전법에 의해 상기 철 수산화물 분말을 준비하는 단계는 상기 설명에서 코발트 전구체 대신 철 전구체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 혼합 분말에 포함된 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 몰 비는 1:1 내지 4:1일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합 분말에 포함된 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 몰 비는 1:1 내지 3:1, 1:1 내지 2:1, 2:1 내지 4:1, 또는 2:1 내지 3:1일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 밀링 용기에 투입되는 상기 볼의 직경은 1㎜ 이상 15㎜ 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 1㎜ 이상 15㎜ 이하, 1㎜ 이상 13㎜ 이하, 1㎜ 이상 10㎜ 이하, 1㎜ 이상 7㎜ 이하, 3㎜ 이상 15㎜ 이하, 3㎜ 이상 13㎜ 이하, 3㎜ 이상 10㎜ 이하 또는 3㎜ 이상 7㎜ 이하일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 밀링 용기에 투입되는 상기 볼의 재료는 스테인리스강(SUS), 지르코니아, 초경합금, 질화규소 또는 알루미나일 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 밀링 용기에 투입되는 상기 볼의 개수는 상기 혼합 분말 0.5g 당 1개 내지 10개, 1개 내지 5개 또는 1개 내지 3개일 수 있으며, 사용되는 볼의 직경이나 재료에 따라 조절될 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 공기 분위기에서 상기 혼합 분말을 볼밀링하여 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 얻는 단계에서 상기 볼밀링은 1시간 이상 5시간 이하로 수행되는 것일 수 있다.

[0039] 보다 바람직하게는, 상기 볼밀링은 1시간 초과 5시간 미만 또는 2시간 이상 4시간 이하로 수행되는 것일 수 있다. 상기 볼밀링 수행 시간이 상기 범위를 만족함으로써, 얻어지는 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자에서 산소 결핍의 도입량이 극대화될 수 있으며 제조되는 산소 발생 반응용 촉매의 산소 발생 반응에 대한 촉매 활성 및 내구성이 향상될 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 방법으로 제조되고, 산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일 코어쉘 구조를 갖는 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 제공한다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매는 내구성 및 산소 발생 반응의 촉매 활성이 우수할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화 코발트 및 산화 철 중 적어도 하나는 산소 결핍을 포함할 수 있다. 상기 산화 코발트 및 산화 철 중 적어도 하나는 산소 결핍을 포함함으로써 산소 발생 반응용 촉매의 내구성 및 산소 발생 반응의 촉매 활성이 향상될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화 코발트 및 산화 철 중 적어도 하나는 산소 결핍을 포함하는 경우 상기 산소 발생 반응용 촉매의 산소 결핍도는 50% 이상 60% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 산소 발생 반응용 촉매의 산소 결핍도는 50% 이상 60% 이하, 52% 이상 60% 이하, 54% 이상 60% 이하, 55% 이상 60% 이하, 56% 이상 60% 이하, 50% 이상 58% 이하, 52% 이상 58% 이하, 54% 이상 58% 이하, 55% 이상 58% 이하 또는 56% 이상 58% 이하일 수 있다. 상기 산소 발생 반응용 촉매의 산소 결핍도가 상술한 범위를 만족함으로써, 산소 발생 반응의 촉매 활성이 향상되어 이를 사용한 수전해 시스템에서 산소 발생 반응의 속도를 향상시킬 수 있다.

[0044] 여기서, 산소 결핍도는 XPS의 산소 O s1 spectrum에서 산소 피크를 금속-산소 피크(530.7 eV) 및 산소 결핍 피크(531.8 eV)로 분리한 다음 산소 결핍 피크의 면적을 금속-산소 피크의 면적과 산소 결핍 피크의 면적을 합한 것으로 나누어 주어 계산된 백분율 값이다.

[0045] **산소 발생 전극**

[0046] 본 발명의 다른 일 실시상태는 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극을 제공한다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 전극은 내구성 및 산소 발생 반응의 촉매 활성이 우수할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 전극은 수전해 시스템에 사용할 경우 과전압이 작아 수전해 시스템의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따른 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 산소 발생 전극은 기판 상에 상기 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 촉매층을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0049] 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. 상기 기판은 상술한 것에 제한되지 않으며 수전해 기술 분야에서 사용되는 것이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[0050] 바람직하게는, 상기 산소 발생 전극은 상기 산소 발생 반응용 촉매, 바인더 수지 및 물을 포함하는 클레이 형태 또는 잉크 형태의 촉매 전구체를 기판 상에 위치시킨 후 열압착함으로써 제조되는 것일 수 있다. 상기 방법에 의해 제조된 산소 발생 전극은 상기 촉매에 포함되는 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자 사이가 연결된 목(neck)이 형성되어 촉매 입자가 물질 전달이 빨라져 전극의 성능이 향상될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지는 고분자 화합물일 수있으며, 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.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지는 상기 상기 산소 발생 반응용 촉매 100 중량부에 대해 10 내지 50 중량부로 상기 촉매 전구체에 포함될 수 있다.

[0053] 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.

[0054] **제조예 1. 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말의 제조**

[0055] 코발트 전구체로서 질산 코발트(Cobalt(II) Nitrate)를 증류수에 0.1 M가 되도록 용해시켰다. 상기 용액을 280 rpm으로 30분간 교반 시킨 후, 암모니아수를 상기 용액의 pH가 9.5가 될 때까지 첨가하였다. 그런 다음, 상기 용액을 380 rpm으로 1시간 동안 교반 시키고 약 1시간동안 상온에 방치하였다.

[0056] 방치되어 침전물이 형성된 용액을 원심 분리하여 침전물을 분리하였다. 증류수를 분리된 침전물에 넣고 다시 원심 분리하여 침전물을 얻는 과정을 3번 반복하였다.

[0057] 최종적으로 얻어진 침전물을 3일 가량 동결건조 시켜 코발트 수산화물 분말을 제조하였다.

[0058] **제조예 2. 철 수산화물 분말의 제조**

[0059] 코발트 전구체 대신 철 전구체로서 질산 철(Iron(III) nitrate)을 증류수에 0.1 M가 되도록 용해시킨 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 철 수산화물 분말을 제조하였다.

[0060] **실시예 1. CO/FO_B.M-3의 제조**

[0061] 볼밀링 장치로서 SPEX 사의 SPEX 8000 d를 사용하였다.

[0062] 먼저, 제조예 1 및 2에서 제조한 코발트 수산화물 분말 및 철 수산화물 분말을 2:1의 몰비를 만족하도록 볼밀링 용기에 투입하였다.

[0063] 그런 다음, 코발트 수산화물 분말 및 수산화물 분말의 혼합분말 0.5g당 직경 5mm의 스테인리스강(SUS) 볼 1개를 상기 볼밀링 용기에 투입하였다.

[0064] 이후 볼밀링 용기를 볼밀링 장치에 넣고 공기 분위기에서 1725 rpm의 회전 속도로 3시간 동안 볼밀링을 진행하여 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 얻었다.

[0065] 이하에서는, 상기와 같이 얻어진 산소 발생 반응용 촉매를 CO/FO_B.M-3이라 칭한다.

[0066] **실시예 2. CO/FO_B.M-1의 제조**

[0067] 공기 분위기에서 1725 rpm의 회전 속도로 1시간 동안 볼밀링을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 얻었다.

[0068] 이하에서는, 상기와 같이 얻어진 산소 발생 반응용 촉매를 CO/FO_B.M-1이라 칭한다.

[0069] **실시예 3. CO/FO_B.M-5의 제조**

[0070] 공기 분위기에서 1725 rpm의 회전 속도로 5시간 동안 볼밀링을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 얻었다.

[0071] 이하에서는, 상기와 같이 얻어진 산소 발생 반응용 촉매를 CO/FO_B.M-5이라 칭한다.

[0072] **비교예 1. CO_B.M-3의 제조**

[0073] 볼밀링 용기에 철 수산화물 분말을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 산화 코발트를 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 얻었다.

[0074] **비교예 2. FO_B.M-3의 제조**

[0075] 볼밀링 용기에 코발트 수산화물 분말을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 산화 철을 포함하는 산소 발생 반응용 촉매를 얻었다.

[0076] **비교예 3. CFO_co-precipitation의 제조**

[0077] 코발트 전구체로서 질산 코발트(Cobalt(II) Nitrate) 및 철 전구체로서 질산 철(Iron(III) nitrate)을 2:1의 몰비로 증류수에 용해시켜 코발트 및 철의 총 농도가 0.1 M인 용액을 얻었다. 상기 용액을 280 rpm으로 30분간 교반 시킨 후, 암모니아수를 상기 용액의 pH가 9.5가 될 때까지 첨가하여 공침시켰다. 그런 다음, 상기 용액을 380 rpm으로 1시간 동안 교반 시키고 약 1시간동안 상온에 방치하였다.

[0078] 방치되어 침전물이 형성된 용액을 원심 분리하여 침전물을 분리하였다. 증류수를 분리된 침전물에 넣고 다시 원심 분리하여 침전물을 얻는 과정을 3번 반복하였다. 최종적으로 얻어진 침전물을 3일 가량 동결건조 시켜 공침법으로 얻어진 코발트 수산화물-철 수산화물의 복합 분말을 제조하였다.

[0079] 상기 코발트 수산화물-철 수산화물의 복합 분말은 전극화 과정에서 만든후 300 'C로 30 분간 핫프레싱을 통해 산화물로 전환된다.

[0080] **실험예 1. STEM-EDS 분석**

[0081] 실시예 1에서 제조한 촉매에 대하여, 전계방출형 투과전자현미경(FE-STEM; TALOS F200X, Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하여 HAADF 이미지 및 EDS 원소 맵핑 분석을 수행하였다.

[0082] 도 2는 실시예 1에서 제조한 촉매에 대한 HAADF 이미지 및 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 도면이다.

[0083] 도 2를 참고하면, 실시예 1에서 얻어진 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자는 대략 500 nm의 입경을 가지며, 산화 철 나노입자 표면의 일부를 산화 코발트가 둘러싸고 있는 불균일한(heterogeneous) 코어쉘 구조를 형성함을

확인하였다.

[0084] **실험예 1-2. XRD 분석**

[0085] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여, X-선 회절 분석기(D/MAX 2500VL/PC)를 사용하여, 20° 내지 80°의 2Θ 범위에서, 2 min-1의 스캔속도 및 Cu-Kα의 X-선 소스 조건에서 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매에 대해서 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 수행하였다.

[0086] 도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매에 대한 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

[0087] 도 4는 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 XRD 스펙트럼을 35° 내지 40°의 2Θ 범위에서 확대하여 나타낸 도면이다.

[0088] 도 3 및 도 4를 참고하면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에서 코발트 산화물 피크(01-074-1656)에 대응하는 피크 및 철 산화물(hematite)에 대응하는 피크(01-085-0599)에 대응하는 피크가 관찰됨을 확인하였다.

[0089] 도 4를 참고하면, 볼밀링을 수행함으로써 얻어진 실시예 1 내지 3의 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자에서는 코발트 산화물에 대응하는 피크가 이동(shift)되었음을 확인하였다. 이러한 피크의 이동은 볼밀링을 수행함으로써 얻어진 실시예 1 내지 3의 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자에 산소 결핍이 도입되어 격자 뒤틀림이 유도됨에 의한 것으로 설명된다.

[0090] 또한, 도 4를 참고하면, 볼밀링 시간이 1시간에서 3시간으로 증가할 때, 산화 코발트에 도입되는 산소 빈자리의 양이 증가하여, 피크 이동 정도가 심해지고, 이에 전체 결정성이 감소하고 XRD 스펙트럼에서의 반측폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)이 감소하는 양상을 보였다.

[0091] 반면, 볼밀링 시간이 3시간에서 5시간으로 증가할 때는, 산화 코발트에 도입된 산소 빈자리에 다시 산소가 결합되어 산소 빈자리 양이 다소 감소하여, 피크 이동 정도가 약화되고, 이에 전체 결정성이 회복하고 XRD 스펙트럼에서의 반측폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)이 다시 증가하는 양상을 보였다.

[0092] 즉, 볼밀링 시간이 3시간일 때, 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자에 도입되는 산소 빈자리의 양이 극대화 됨을 확인하였다.

[0093] 도 5는 실시예 1 및 비교예 3에서 제조한 촉매 및 공침법을 사용하여 얻어진 산화 코발트에 대한 XRD 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0094] 도 5를 참고하면, 비교예 3에서 제조한 촉매의 경우 산화 코발트의 피크에서 로우 시프트가 일어난 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 비교예 3에서 제조한 촉매는 코발트의 격자(200 pm) 내에 철 이온(Fe^{3+})(126 pm)이 도입된 합금(alloy) 형태인 것이며, 셀 부피 확장을 가져올 수 있음을 확인하였다.

[0095] 반면에, 실시예 1에서 제조한 촉매의 경우 피크 이동이 관찰되지 않아 산화 코발트와 산화 철이 불균일(heterogeneous)하게 존재함을 확인하였으며, 비교예 3에서 제조한 촉매 대비하여 결정성이 증가한 것을 확인하였다.

[0096] **실험예 1-3. XPS 분석**

[0097] 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 포함된 산화 코발트-산화 철 복합 나노입자의 화학적 상태를 조사하기 위하여 X-선 광전자 분광분석(X-ray PhotoelectronSpectroscopy; XPS)을 수행하였다.

[0098] 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.

[0099] 도 6은 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0100] 도 7은 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매에 대한 산소 결핍도(a) 및 Co^{3+}/Co^{2+} 비(b)를 나타낸 도면이다.

[0101] 도 6 및 도 7을 참고하면, 볼밀링 시간이 3시간인 실시예 1에서 제조한 촉매에서 Co^{3+}/Co^{2+} 비는 가장 낮으면서 산소 결핍도가 가장 큼을 확인하였다.

[0102] **실험예 2. 촉매를 포함한 전극의 전기화학적 성능 평가**

[0103] 실시예 및 비교예에서 제조한 촉매의 산소 발생 반응용 촉매로서의 전기화학적 성능을 평가하기 위해서, 각각의

촉매를 포함하는 산소 발생 전극을 하기와 같은 방법으로 준비하여 하기 실험예 2-1 및 2-2에서 실험 대상으로 사용하였다.

[0104] **전극화 방법**

[0105] 먼저 실시예 및 비교예에서 제조한 촉매 분말 0.5g, 10 wt%의 폴리테트라플루오로에틸렌(Poly Tetra Fluoro Ethylene; PTFE, Sigma-Aldrich 사) 용액 0.4926g 및 0.2g의 증류수를 지르코니아 볼 4개와 함께 용기에 넣었다.

[0106] 플레니터리 방식 교반기(Thinky mixer)를 사용하여 진공상태에서 약 6분 동안 교반하여 클레이 형태의 촉매 전구체를 얻었다. 혼합물질에서 상기 지르코니아 볼을 제거한 후 롤프레스를 활용하여 상기 클레이 형태를 시트 형상으로 펴준 후 그 위에 니켈 폼(Alantum 사) 기판을 올려주었다.

[0107] 그런 다음, 핫프레스로 300 ° C, 190 kg/cm^2로 30분간 열압착을 수행하여 1cm*1cm 크기를 가지고 촉매층이 형성된 전극을 제조하였다.

[0108] **실험예 2-1. 반쪽 전지 실험**

[0109] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함한 전극의 전기화학적 성능을 확인하기 위하여 반쪽 전지 실험을 수행하였다.

[0110] 구체적으로, 반쪽 전지 시험은 Potentiostat(VMP-3, Biologic)을 이용한 표준 3전극 전지 구성에서, 전해질로서 1 M KOH을, 작동전극으로서 상기와 같이 전극화한 시료를, 상대전극으로서 흑연 rod 전극을, 기준 전극으로서는 Hg/HgO를 사용하여 수행되었다. 전극의 산소 발생 반응(OER)에 대한 전기촉매 활성은 선형주사전위법 (LSV)을 사용하여 평가되며, 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.

[0111] 도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극의 산소 발생 반응에 대한 분극 곡선이다.

[0112] 하기 표 1에 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극에 대해 측정한 50 mA/cm^2일 때의 과전압 및 1.7 V_{RHE}에서의 전류밀도 값을 나타내었다.

[0113] 하기 표 2에 실시예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극에 대해 측정한 10 mA/cm^2일 때의 과전압 및 1.7 V_{RHE}에서의 전류밀도 값을 나타내었다.

표 1

[0114]

	과전압(At 50 mA/cm^2)	전류밀도(At 1.7 V_{RHE})
실시예 1(CO/FO-B.M-3)	306.9	411.4
비교예 1(CO_B.M-3)	343.5	177.6
비교예 2(FO_B.M-3)	346.7	175.1
비교예 3(CFO-co-precipitation)	340.7	231.6

표 2

[0115]

	과전압(At 10 mA/cm^2)	전류밀도(At 1.7 V_{RHE})
실시예 1(CO/FO-B.M-3)	245.2	411.4
실시예 2(CO/FO-B.M-1)	254.9	346.4
실시예 3(CO/FO-B.M-5)	257.4	173.4

[0116] 상기 표 1 및 도 8을 참고하면, 비교예 1 내지 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극보다 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함한 전극에서 과전압이 현저히 낮았으며, 전류밀도는 크게 향상되었음을 확인하였다.

[0117] 나아가, 상기 표 2 및 도 8을 참고하면, 볼밀링 시간이 1시간에 3시간으로 증가할 때 제조되는 촉매를 포함한

전극은 과전압이 감소하고 전류밀도가 증가하며 성능이 개선됨을 확인하였으며, 볼밀링 시간이 3시간에 5시간으로 증가할 때 제조되는 촉매를 포함한 전극은 과전압이 다시 다소 증가하고 전류밀도는 감소하며 성능이 다소 저하됨을 확인하여 볼밀링 시간이 대략 3시간 가량일 때 제조한 촉매를 포함한 전극의 성능이 가장 우수함을 확인하였다.

[0118] 또한, 도 7을 함께 참고하면, 볼밀링 시간이 3시간일 때 Co^{3+}/Co^{2+} 비는 가장 낮았음에도 불구하고 촉매의 성능이 가장 우수하여, 산소 결핍도가 촉매의 성능에 미치는 효과가 Co^{3+}/Co^{2+} 비의 것보다 더 크다는 것을 확인하였다.

[0119] 추가로 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매를 포함한 전극의 내구성을 확인하기 위해 전류 밀도 1 A/cm^2 에서 100시간 동안 테스트하였다.

[0120] 도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 3에서 제조한 촉매를 포함한 전극 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0121] 도 9를 참고하면, 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극은 비교예 3에서 제조한 촉매를 포함하는 전극보다 내구성이 우수하며, 볼밀링 시간이 3시간일 때 제조한 촉매에서 내구성이 가장 우수함을 확인하였다.

[0122] **실험예 2-2. 단일 사각 전지 실험**

[0123] 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극이 수전해 시스템에서 전해질 온도 상승에 따른 kinetics를 나타내는지 확인하기 위해 사각 전지 실험을 수행하였다.

[0124] 구체적으로, 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극을 산화 전극(anode)로 사용하고, 캐소드로서 4.9 cm^2의 크기를 갖는, 다공성 탄소 섬유에 1 mgpt의 로딩량으로 스프레이 코팅된 Pt/C(40 wt%, HISPEC 4000, Jonhnson Matthey)의 전극을 사용하였다.

[0125] 상기 애노드, 음이온 교환막(PiperION, Versogen), 상기 캐소드를 조립하여 음이온 교환막(AEM) 수전해 장치를 제조하였다.

[0126] 제조한 수전해 장치는 0.5 M 농도의 KOH에서 24시간 동안 침지시킨 후에, 각각 온도 45, 50 및 60 ℃ 및 1 M 농도의 KOH 전해질을 100 mL/min로 공급시키며 작동되었다.

[0127] 도 10은 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극을 포함한 수전해 장치의 전해질 온도 변화에 따른 전류밀도를 나타낸 도면이다.

[0128] 도 10을 참고하면, 전해질 온도가 상승함에 따라 전류밀도 값이 증가하며, 전해질 온도 상승에 따른 kinetics를 나타냄을 확인하였다.

[0129] 또한, 상기 수전해 장치를 온도 50 ℃에서 1 M 농도의 KOH 전해질을 100 mL/min로 공급시키며 500mA/cm^2의 전류밀도로 작동시키면서 15시간 동안 내구성 테스트를 진행하였다.

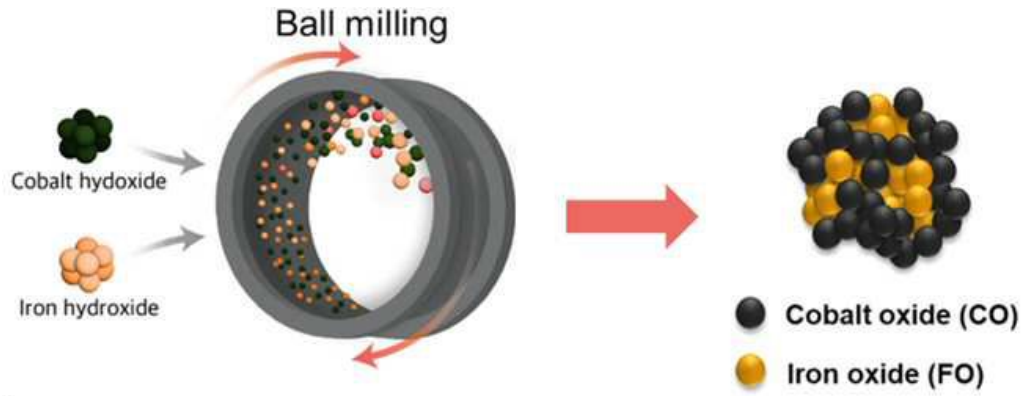
[0130] 도 11은 실시예 1에서 제조한 촉매를 포함하는 전극을 포함한 수전해 장치에 대한 내구성 테스트 결과를 나타낸 도면이다.

[0131] 도 11을 참고하면, 높은 전류밀도 조건의 구동에서도 본 발명의 촉매를 사용한 수전해 장치의 내구성 저하가 크지 않았다.

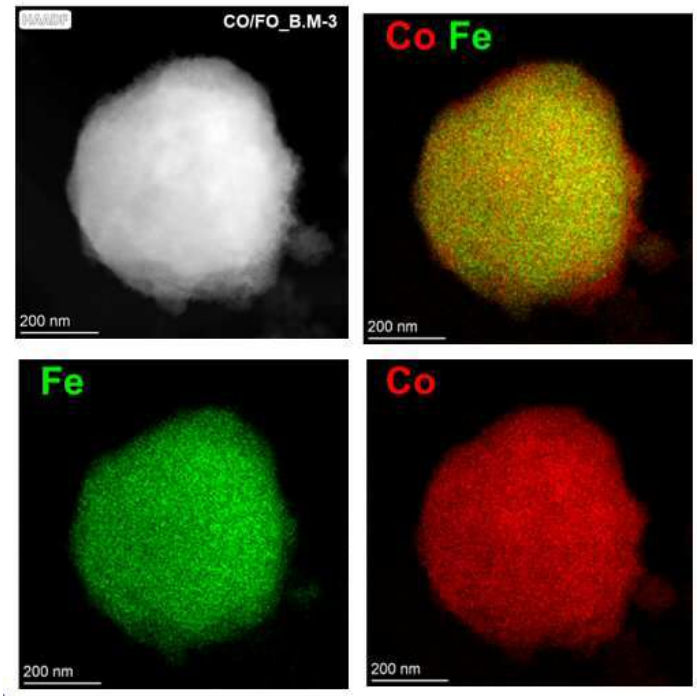
[0132] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

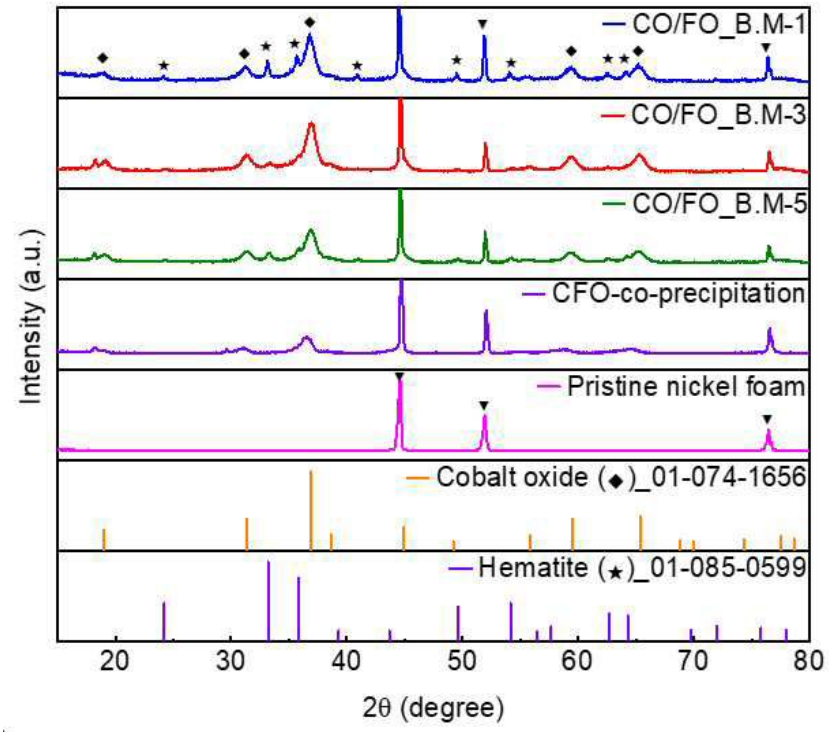
도면1


Ball milling
Cobalt hydoxide
Iron hydroxide
Cobalt oxide (CO)
Iron oxide (FO)

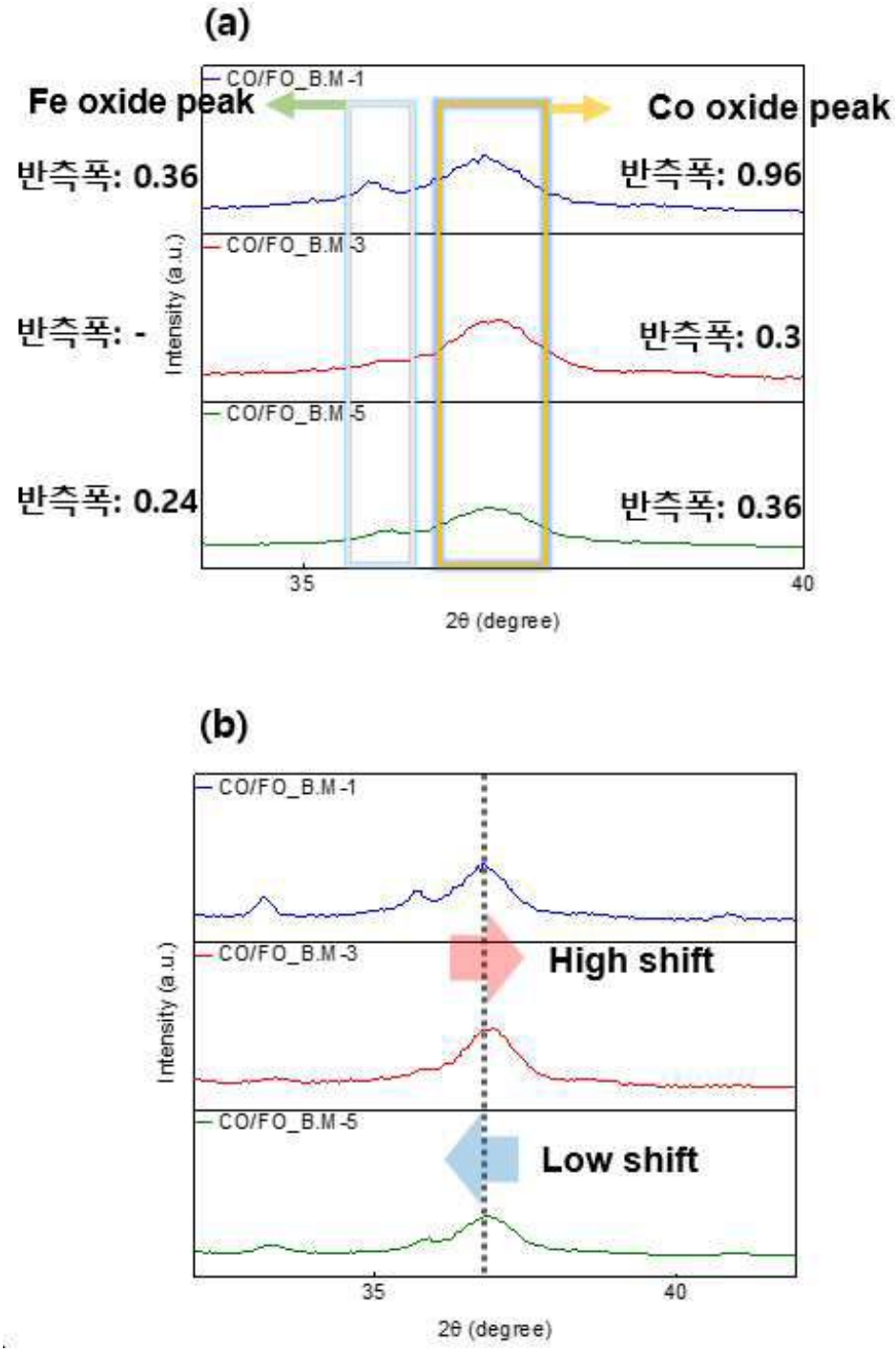
도면2


CO/FO_B.M-3
Co Fe
Fe
Co
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm

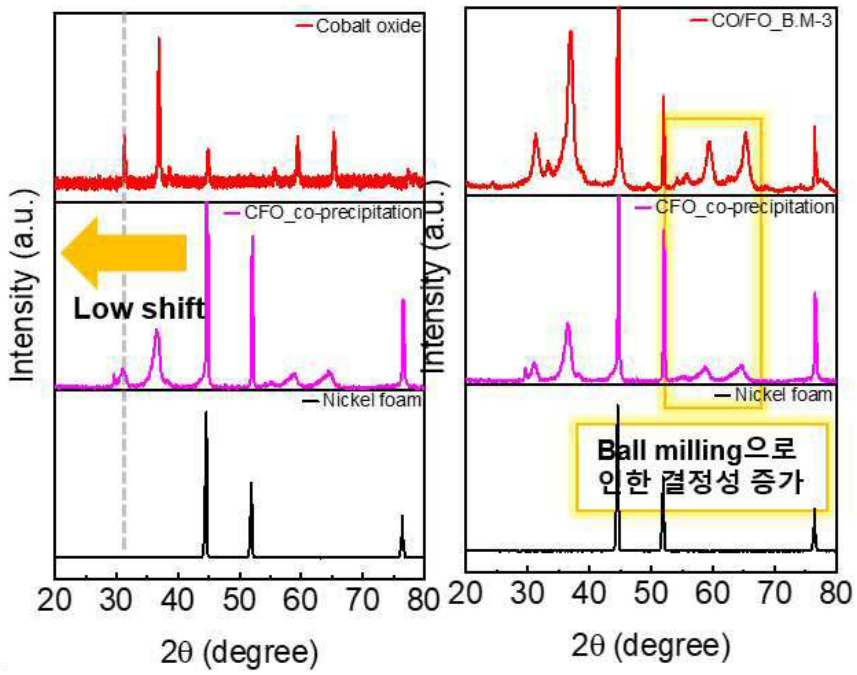
도면3


CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
CO/FO_B.M-5
CFO-co-precipitation
Pristine nickel foam
Cobalt oxide (◆)_01-074-1656
Hematite (★)_01-085-0599
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

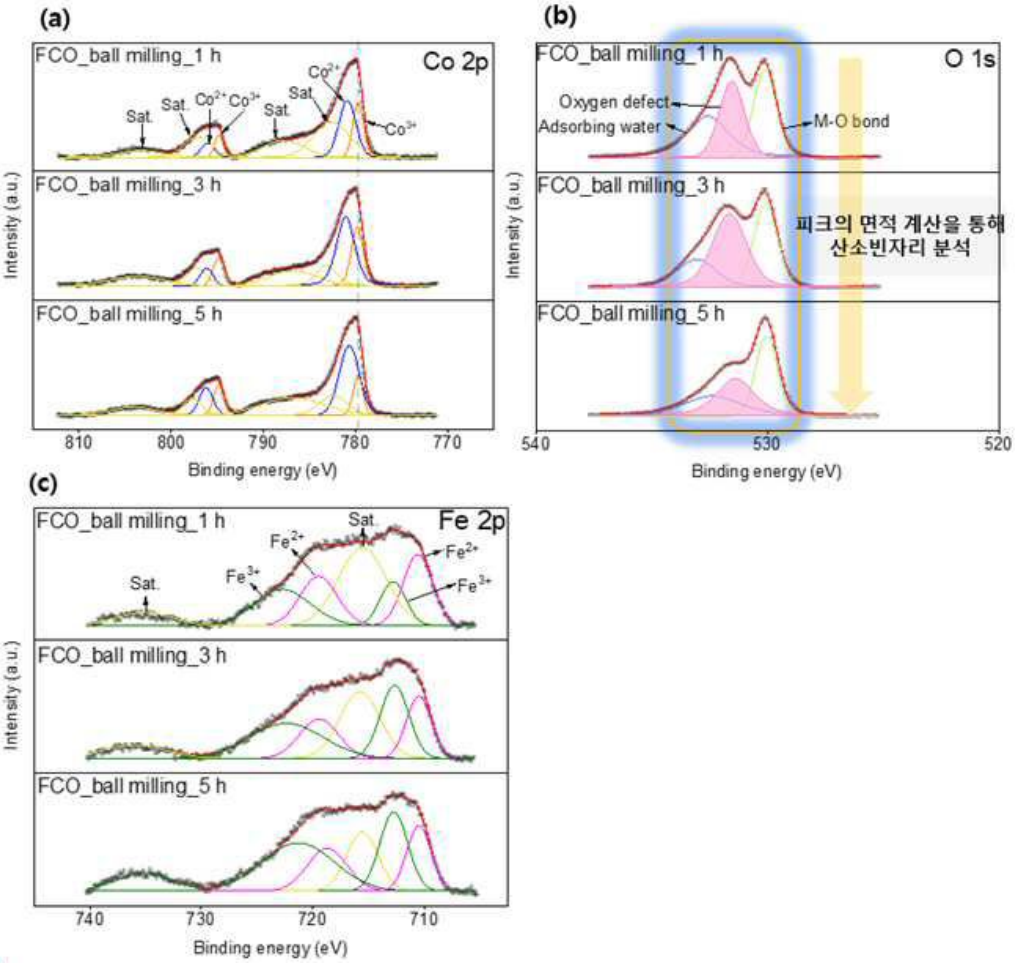
도면4


(a)
Fe oxide peak
Co oxide peak
CO/FO_B.M-1
반측폭: 0.36
반측폭: 0.96
CO/FO_B.M-3
반측폭: -
반측폭: 0.3
CO/FO_B.M-5
반측폭: 0.24
반측폭: 0.36
Intensity (a.u.)
35
40
2θ (degree)
(b)
CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
High shift
CO/FO_B.M-5
Low shift
Intensity (a.u.)
35
40
2θ (degree)

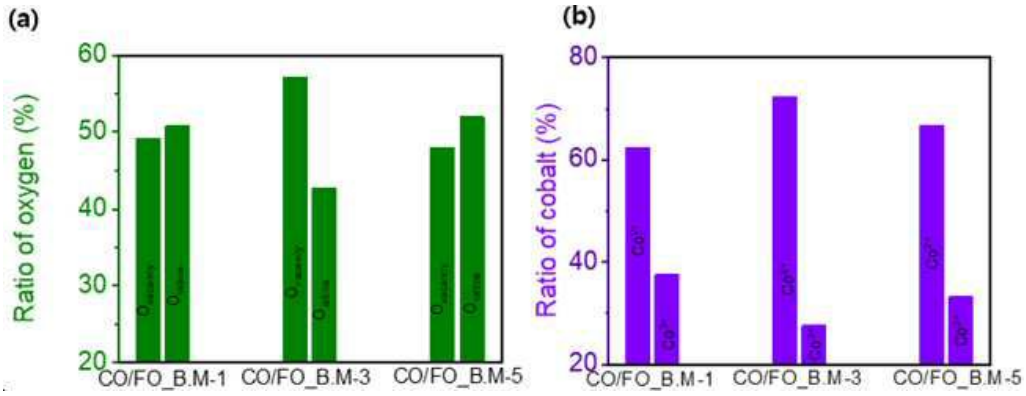
도면5


Cobalt oxide
CFO_co-precipitation
Low shift
Nickel foam
Intensity (a.u.)
20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)
CO/FO_B.M-3
CFO_co-precipitation
Nickel foam
Ball milling으로
인한 결정성 증가
Intensity (a.u.)
20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)

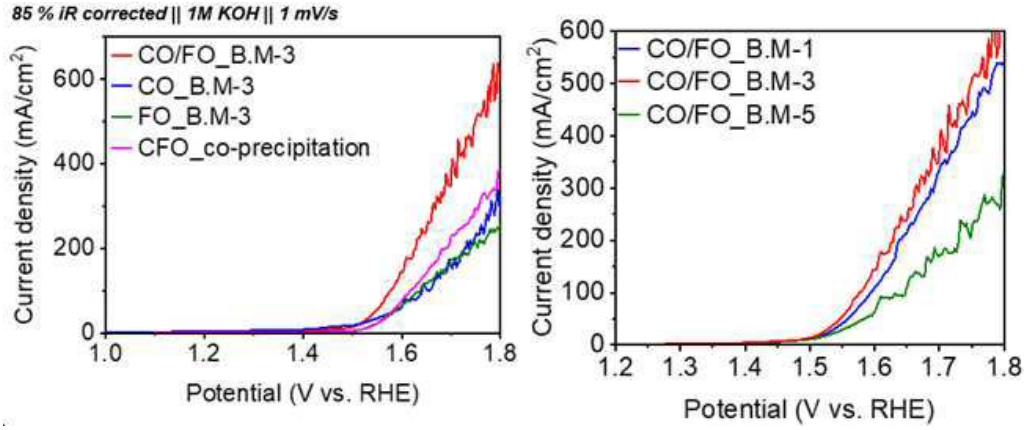
도면6


(a)
FCO_ball milling_1 h
Co 2p
Sat.
Co2+
Co3+
Sat.
Co2+
Sat.
Co3+
FCO_ball milling_3 h
FCO_ball milling_5 h
Intensity (a.u.)
810 800 790 780 770
Binding energy (eV)
(b)
FCO_ball milling_1 h
O 1s
Oxygen defect
Adsorbing water
M-O bond
FCO_ball milling_3 h
피크의 면적 계산을 통해
산소빈자리 분석
FCO_ball milling_5 h
Intensity (a.u.)
540 530 520
Binding energy (eV)
(c)
FCO_ball milling_1 h
Fe 2p
Sat.
Fe2+
Fe2+
Sat.
Fe3+
Fe3+
FCO_ball milling_3 h
FCO_ball milling_5 h
Intensity (a.u.)
740 730 720 710
Binding energy (eV)

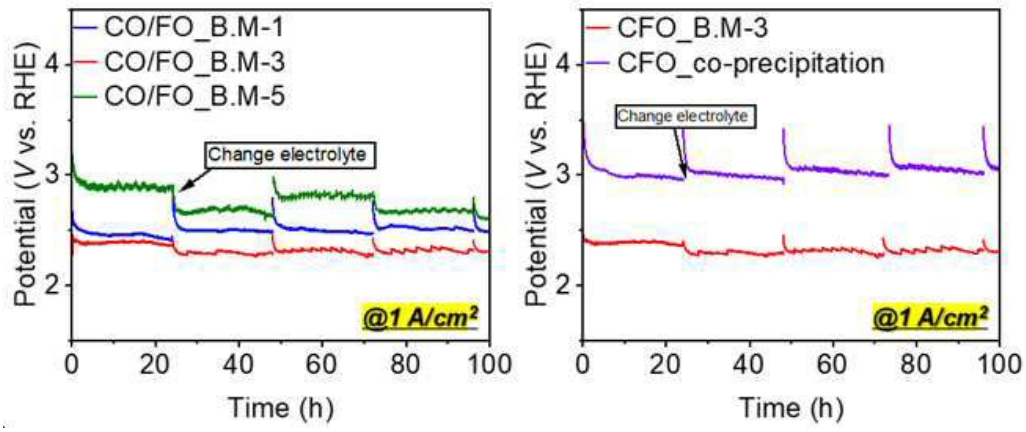
도면7


(a)
Ratio of oxygen (%)
60
50
40
30
20
CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
CO/FO_B.M-5
(b)
Ratio of cobalt (%)
80
60
40
20
CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
CO/FO_B.M-5

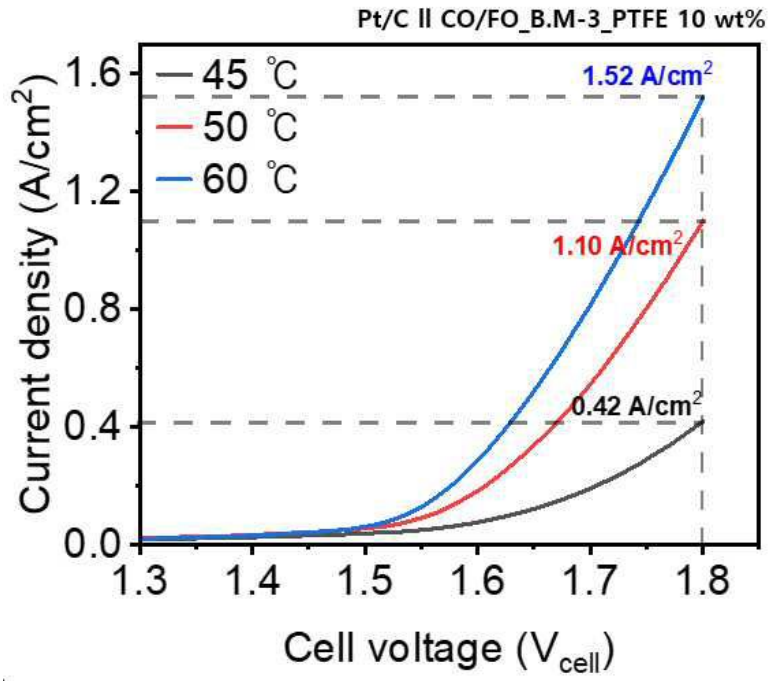
도면8


85 % iR corrected || 1M KOH || 1 mV/s
CO/FO_B.M-3
CO_B.M-3
FO_B.M-3
CFO_co-precipitation
Current density (mA/cm²)
600
400
200
0
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
Potential (V vs. RHE)
CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
CO/FO_B.M-5
Current density (mA/cm²)
600
500
400
300
200
100
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
Potential (V vs. RHE)

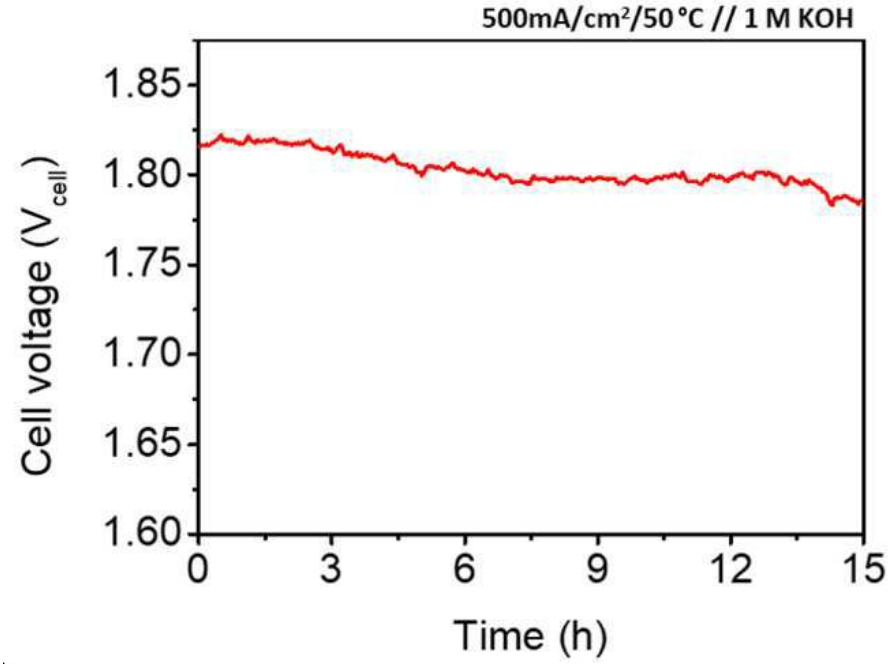
도면9


CO/FO_B.M-1
CO/FO_B.M-3
CO/FO_B.M-5
Change electrolyte
@1 A/cm²
Potential (V vs. RHE)
4
3
2
0
20
40
60
80
100
Time (h)
CFO_B.M-3
CFO_co-precipitation
Change electrolyte
@1 A/cm²
Potential (V vs. RHE)
4
3
2
0
20
40
60
80
100
Time (h)

도면10


Pt/C ll CO/FO_B.M-3_PTFE 10 wt%
45 ℃
50 ℃
60 ℃
1.52 A/cm2
1.10 A/cm2
0.42 A/cm2
Current density (A/cm2)
Cell voltage (Vcell)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8

도면11


500mA/cm2/50 °C // 1 M KOH
Cell voltage (Vcell)
Time (h)
1.85
1.80
1.75
1.70
1.65
1.60
0
3
6
9
12
15