(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0040327
(43) 공개일자 2025년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/051 (2021.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/031* (2021.01)
C25B 11/061 (2021.01) *C25B 11/091* (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/051 (2022.01)
B01J 23/745 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0123236
(22) 출원일자 2023년09월15일
심사청구일자 2023년09월15일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이기영
인천광역시 남동구 아암대로1503번길 98, 604동 1802호 (논현동, 에코메트로 6블록 한화 꿈에그린 아파트)
이재원
대구광역시 서구 서대구로62길 70-4, 2층 (비산동)
유정은
강원특별자치도 춘천시 부평길8번길 18-1, 1층 (후평동)
(74) 대리인
특허법인태백

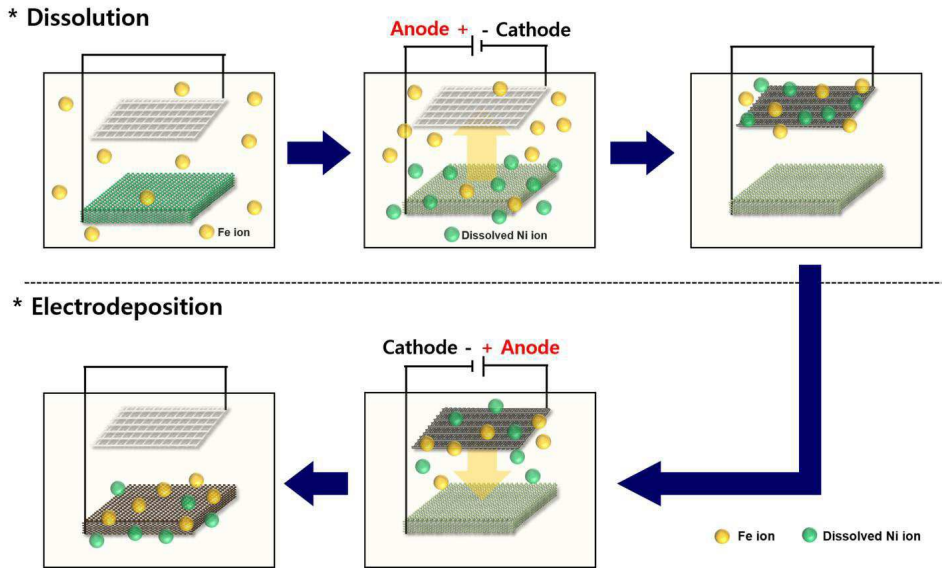
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **산소발생반응용 니켈-철 옥시수산화물 전극 촉매, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 수전해 장치**

(57) 요 약

본 발명은 산소발생반응용 니켈-철 옥시수산화물 전극촉매의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 니켈 지지체를 전해욕의 전구체 물질로써 사용함으로써, 공정의 효율을 높이고, 전구체 물질의 비용을 절감할 수 있다. 또한, 니켈 지지체가 에칭되어 표면적을 넓히는 등의 부가적인 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 37/348 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 11/061 (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186746
과제번호 20213030040590
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명 순수 기반 차세대 고성능 고내구성 AEM 수전해 핵심 기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 전남대학교산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345374179
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

철(Fe) 전구체가 함유된 전해욕 내부에 니켈 지지체 및 상대 전극을 양극(anode) 및 음극(cathode)에 각각 연결시킨 후, 제1 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체로부터 니켈 이온을 전기화학적으로 용출을 시키는 단계; 및

상기 니켈 지지체 및 상대 전극을 음극 및 양극에 각각 연결시킨 후 제2 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체 표면에 니켈(Ni)-철(Fe) 옥시수산화물(Oxyhydroxide)을 전착시키는 단계;를 포함하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철 전구체는 $Fe(NO_3)_3$ 및 $FeCl_3$로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈 지지체는 폼(form) 형태 또는 판 형태인 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 정 전류 각각은 1 내지 100 mA로 인가하는 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전착시키는 단계에서, 전착이 시작될 때는 니켈 이온의 농도가 증가하며, 전착이 진행될수록 니켈 이온의 농도가 감소되는 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항의 방법으로 제조된 전극 촉매에 있어서,

니켈 지지체 및 상기 니켈 지지체 표면에 형성된 전착층을 포함하고,

상기 전착층은 비정질 니켈-철 옥시수산화물 상을 포함하는, 산소발생반응용 전극 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전착층은 1 내지 9 원자비의 철(Fe) 및 5 내지 35 원자비의 니켈(Ni)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 전착층에서 철(Fe)에 대한 니켈(Ni)의 원자 비율은 0.7 내지 21인 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 전극 촉매의 전기화학적 활성 표면적(ESCA)이 5 내지 10 mF인 것을 특징으로 하는, 산소발생반응용 전극 촉매.

청구항 10

전해질; 및

상기 전해질을 사이에 두고 이격되게 배치된 제1 전극과 제2 전극;을 포함하고, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 제6항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항의 산소발생반응용 전극을 포함하는 수전해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산소발생반응용 니켈-철 옥시수산화물 전극촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 과도한 화석 연료의 사용으로 인한 환경오염 및 지구 온난화에 대한 문제에 직면해 있다. 전기화학적 물 분해는 산소 발생 반응(OER)과 수소 발생 반응(HER)과정으로 이산화탄소(CO_2)를 생성하지 않아 지속 가능한 친환경 재생 에너지원을 생산할 수 있다. 물 분자는 1.23V의 열역학적 전위에서 산소 반 분자와 수소 한 분자로 분리된다. 물 분해의 핵심 요소는 양극에서 이루어지는 산소발생반응이다. 현재 루테늄 및 이리듐 기반 촉매가 가장 높은 OER 활성을 보이지만, 고비용, 매장량의 한계 및 불안정한 내구성으로 인해 사용하는 데 제약이 있다. 따라서, 저비용에 OER 성능이 좋은 촉매에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2499949호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 니켈 지지체로부터 니켈 이온을 전기화학적으로 용출시키는 단계; 및 니켈 지지체 표면에 니켈-철 옥시수산화물을 전착시키는 단계를 포함하는 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 니켈 지지체 및 상기 니켈 지지체 표면에 형성된 전착층이 포함된 산소발생반응용 전극 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 산소발생반응용 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 철(Fe) 전구체가 함유된 전해욕 내부에 니켈 지지체 및 상대 전극을 양극(anode) 및 음극(cathode)에 각각 연결시킨 후, 제1 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체로부터 니켈 이온을 전기화학적으로 용출을 시키는 단계; 및 상기 니켈 지지체 및 상대 전극을 음극 및 양극에 각각 연결시킨 후 제2 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체 표면에 니켈(Ni)-철(Fe) 옥시수산화물(Oxyhydroxide)을 전착시키는 단계;를 포함하는, 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 니켈 지지체 및 상기 니켈 지지체 표면에 형성된 전착층을 포함하고, 상기 전착층은 비정질 니켈-철 옥시수산화물 상을 포함하는, 산소발생반응용 전극 촉매를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 전해질; 및 상기 전해질을 사이에 두고 이격되게 배치된 제1 전극과 제2 전극;을 포함하고, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 상기 산소발생반응용 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 니켈 지지체를 전해욕의 전구체 물질로써 사용함으로써, 공정의 효율을 높이고, 전구체 물질의 비용을 절감할 수 있다. 또한, 니켈 지지체가 에칭되어 표면적을 넓히는 등의 부가적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM)을 촬영한 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X선 광전자 분광분석(XPS) 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES) 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전기화학적 특성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0013] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0014] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법을 설명하기 위한 모식도이다.

[0017] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 산소발생반응용 전극 촉매의 제조방법은, 철(Fe) 전구체가 함유된 전해욕 내부에 니켈 지지체 및 상대 전극을 양극(anode) 및 음극(cathode)에 각각 연결시킨 후, 제1 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체로부터 니켈 이온을 전기화학적으로 용출을 시키는 단계: 및 상기 니켈 지지체 및 상대 전극을 음극 및 양극에 각각 연결시킨 후 제2 정 전류를 인가하여 상기 니켈 지지체 표면에 니켈(Ni)-철(Fe) 옥시수산화물(Oxyhydroxide)을 전착시키는 단계:를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 철(Fe) 전구체는 $Fe(NO_3)_3$ 및 $FeCl_3$로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 철 전구체는 $Fe(NO_3)_3$가 사용될 수 있다.

[0019] 상기 니켈 지지체는 폼(form) 형태 또는 판 형태 일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 니켈 지지체는 니켈 폼이 사용될 수 있다.

[0020] 상기 제1 및 제2 정 전류 각각은 약 1 내지 100 mA, 예를 들면, 2 내지 50 mA로 인가할 수 있다.

[0021] 상기 니켈 지지체로부터 니켈 이온을 전기화학적으로 용출을 시키는 단계에서, 상기 니켈 지지체 표면이 전기화학적으로 에칭되어 표면적이 증가할 수 있고, 그 결과 상기 전극 촉매의 활성 표면적을 증가시킬 수 있다. 그리고 상기 니켈 지지체 자체를 니켈 이온의 소스로 사용하므로, 니켈 전구체 물질를 사용할 필요가 없고, 그 결과 공정의 효율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 공정 비용을 감소시킬 수 있다.

[0022] 상기 니켈 지지체 표면에 니켈(Ni)-철(Fe) 옥시수산화물(Oxyhydroxide)을 전착시키는 단계에서, 전착이 시작될 때는 상기 전해욕 내의 니켈 이온의 농도가 증가하며, 전착이 진행될수록 니켈 이온의 농도가 감소될 수 있다. 예를 들면, 상기 전착의 초기 단계에서는, 상기 니켈 이온이 상기 상대 전극에 증착되었다가, 재용해되는 과정을 겪으면서 전착 초기 단계에서 니켈 이온의 농도가 증가할 수 있다. 그리고 상기 초기 단계를 지나서, 전착이 진행될수록 상기 니켈 이온이 상기 니켈 지지체 표면에 증착되면서 상기 전해욕 내의 니켈 이온의 농도가 감소될 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따른 산소발생반응용 전극 촉매는, 앞에서 설명된 방법으로 제조될 수 있고, 니켈 지지체 및 상기 니켈 지지체 표면에 형성된 전착층을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 전착층은 비정질 니켈-철 옥시수산화물 상을 포함할 수 있다. 일 실시예로, 상기 전착층의 니켈-철 옥시수산화물은 금속성이 뚜렷하지 않은 비정질 상의 구조를 가질 수 있다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 전착층은 1 내지 9 원자비의 철(Fe) 및 5 내지 35 원자비의 니켈(Ni)을 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 전극 촉매의 전기화학적 활성 표면적(ESCA)이 5 내지 10 mF일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0027] 상기 전극 촉매는 전해질; 및 상기 전해질을 사이에 두고 이격되게 배치된 제1 전극과 제2 전극;을 포함하는 수전해 장치의 전극 재료로 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 전극 촉매는 상기 제1 및 제2 전극 중 산소 발생 전극의 재료로 적용될 수 있다.

[0028] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0029] **<실시예 1> 산소발생반응용 전극 촉매 제조**

[0030] 순도가 높은 폼 형태의 니켈 지지체을 전극으로 사용하였다. 니켈 지지체 표면의 자연산화막 및 오염물 제거를 위해 염산용액, 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서로 초음파 세척을 진행하였다. 세척 후, 질소 가스를 사용하여 니켈 지지체를 건조시켰다. 물을 용매로 사용하는 수계 전해욕을 사용하였고, 상기 수계 전해욕에 3 mM의 $Fe(NO_3)_3$ 및 50 mM 티오우레아(Thiourea)를 첨가하고 30 분 동안 교반시켰다. 상기 니켈 지지체를 작업 전극으로, Pt를 상대 전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하였고, 실온에서 약 100 mL의 전해욕이 담긴 비이커에 상기 작업 전극 및 상대 전극을 담지 시킨다. 작업 전극인 니켈 지지체를 양극(anode), 상대 전극인 Pt를 음극(cathode)에 위치시켰다. 직류전원 공급기(DC power supply)를 사용하여 10 mA/cm^2의 정 전류를 인가하여 전기화학적 용출 공정을 진행하였다. 상기 용출 공정은 3.24 ~ 64.8 C까지 진행하였고, 상기 용출 공정 진행 중 전해욕은 400 이상의 일정한 rpm으로 교반시켰다. 상기 용출 공정이 완료되면, 작업 전극인 니켈 지지체를 음극에, 상대 전극인 Pt를 양극에 위치시켰다. 직류전원 공급기를 사용하여 10 mA/cm^2의 정 전류를 인가하여 전착 공정을 진행하였다. 상기 전착 공정은 3.24 ~ 64.8 C 까지 진행하였고, 상기 전착 공정 진행 중 전해욕은 400 이상의 일정한 rpm으로 교반시켰다. 전착이 완료된 니켈 지지체는 증류수에 세척 후 질소 가스를 사용하여 건조하였다.

[0031] <비교예 1>

[0032] 상기 실시예 1에서 전해욕에 4.2 mM의 $Ni(NO_3)_2$를 추가로 첨가하였고, 용출 공정을 진행하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 산소발생반응용 전극 촉매를 제조하였다.

[0033] **<실험예 1> 산소발생반응용 전극 촉매의 구조 분석**

[0034] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM)을 촬영한 이미지이다. 실시예 1은 비교예 1보다 미세하고 촘촘한 나노구조를 가지는 것을 확인하였다.

[0035] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 X선 광전자 분광분석(XPS) 그래프이다. 도 3(a), (b), (d) 및 (e)는 실시예 1 및 비교예 1의 Ni 2p 및 Fe 2p 스펙트럼을 통해 Ni과 Fe 원소의 결합 상태를 확인하였다. 실시예 1은 Ni^{3+}와 Fe^{3+}의 피크(peak)가 우세하였다. 반면에, 비교예 1은 금속성의 Ni^{0}와 Fe^{0}의 피크가 실시예 1보다 강하게 나타났다.

[0036] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다. 실시예 1은 비정질 상의 구조를 가졌으며, $NiFeO_4$ (311)면에 해당하는 0.251 nm의 격자 간격을 확인하였다. 비교예 1은 실시예 1보다 뚜렷한 격자 구조를 가진 것을 관찰하였고, 금속성 Ni(111)면에 해당하는 0.198 nm의 격자 간격을 확인하였다.

[0037] 실시예 1의 니켈과 철의 조성비를 확인하기 위해 EDX 분석을 수행하였고, 그 결과를 표 1로 나타내었다.

표 1

[0038]

원소	O	Fe	Ni
원소비(%)	58.86~ 87.75	1.17~ 6.86	9.94~ 32.00

[0039] **<실험예 2> 전해욕 농도 분석**

[0040] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 ICP-OES 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 1의 전착 공정에서 전하량에 따른 Ni 및 Fe 이온의 농도를 분석하였다. 실시예 1은 전착 공정 초기에 상대 전극에 증착되어 있던 니켈이 재용해되어 전해욕 내 금속 이온의 농도가 증가한다. 전착 공정이 진행될수록 니켈 지지체 표면에 니켈-철 옥시수산화물이 형성되어 금속 이온이 감소하였다. 비교예 1은 전착 공정이 종료가 될 때까지 금속 이온의 농도가 일정하게 감소하였다.

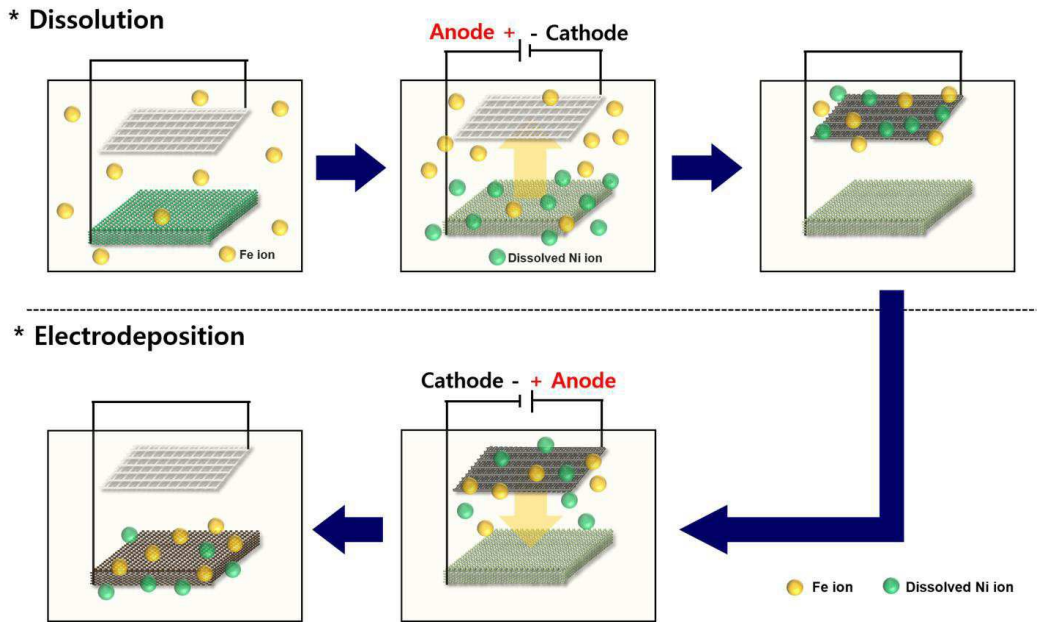
[0041] **<실험예 3> 전기화학적 특성 평가**

[0042] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 전기화학적 특성을 평가한 그래프이다. 전기화학적 활성을 확인하기 위해 전위차계를 사용한 특성 평가를 진행하였다. 전해욕으로는 0.5 M 내지는 1 M KOH, 상대 전극으로는 Pt, 기준 전극으로는 1 M NaOH로 채워진 Hg/HgO를 사용하였다. 실시예 1 및 비교예 1의 과전압을 확인하기 위해 순환전압전류법으로 1.1 ~ 1.7 V의 전압 범위에서 5 mV/s 의 스캔 속도로 측정하여 도 6(a)에 도시하였다. 도 6(a)에서, 실시예 1의 과전압이 비교예 1의 과전압보다 낮은 것을 확인하였다. 전기화학적 표면적을 확인하기 위해, 비패러데이 영역인 1.08 내지 1.18 V의 전압 범위에서 순환전압전류법을 실시하여 도 6(b)에 도시하였다. 실시예 1은 비교예 1보다 더 넓은 활성 표면적을 가지는 것을 확인하였다.

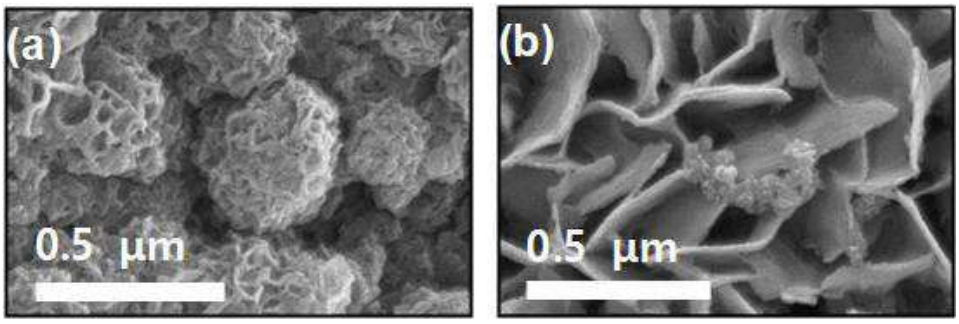
[0043] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

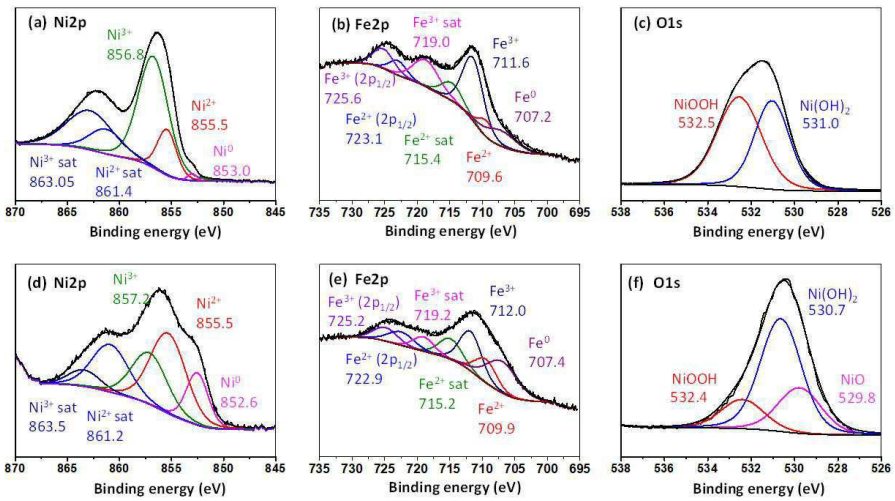
도면1



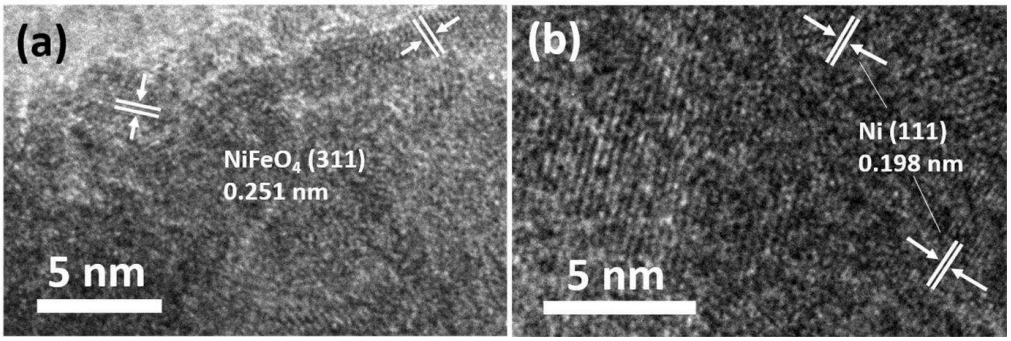
도면2



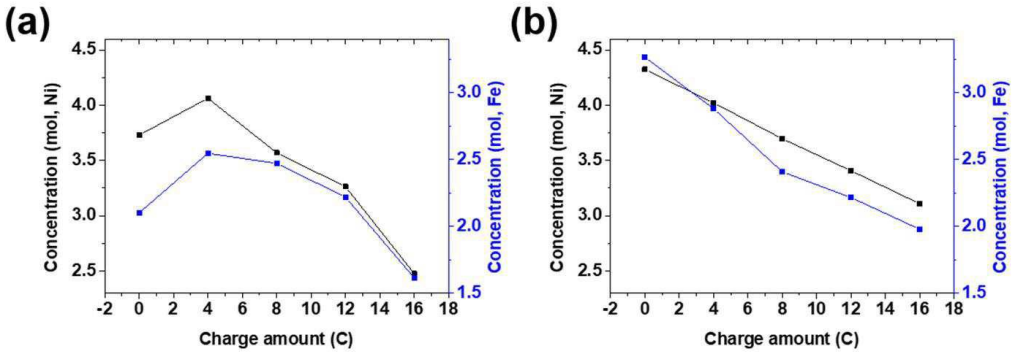
도면3



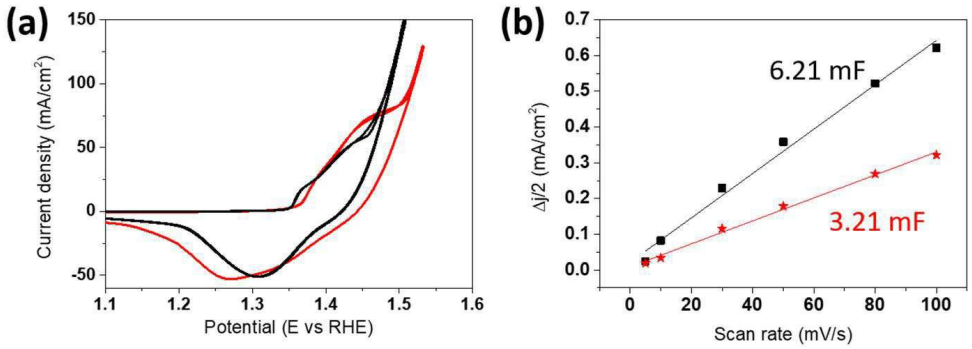
도면4


(a)
NiFeO4 (311)
0.251 nm
5 nm
(b)
Ni (111)
0.198 nm
5 nm

도면5


(a)
Concentration (mol, Ni)
Concentration (mol, Fe)
Charge amount (C)
(b)
Concentration (mol, Ni)
Concentration (mol, Fe)
Charge amount (C)

도면6


(a)
Current density (mA/cm2)
Potential (E vs RHE)
(b)
Δj/2 (mA/cm2)
6.21 mF
3.21 mF
Scan rate (mV/s)