



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0020152
(43) 공개일자 2020년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) B01J 27/185 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) C25D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
B01J 27/1853 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0095514
(22) 출원일자 2018년08월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
박장수
부산광역시 해운대구 반여로 67 (반여동, 해운대
메가센텀한화꿈에그린아파트) 108동 104호
황영은
울산광역시 동구 봉수로 270 (전하동, 전하아이파크)
104동 1203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

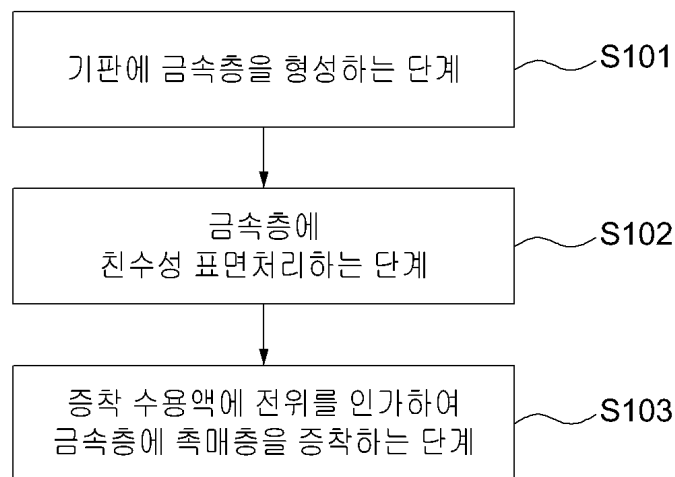
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 전기촉매

(57) 요약

본 발명은 물을 전기분해하는 전기촉매의 제조방법 및 전기촉매에 관한 발명으로, 본 발명은 기판에 금속층을 형성하는 단계, 금속층에 친수성 표면처리하는 단계 및 니켈 전구체, 구리 전구체, 인 전구체 및 첨가제를 포함하는 증착 수용액에 전위를 인가하여 금속층에 니켈구리-인화물 촉매층을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율은 49 : 1을 초과할 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 전기촉매의 제조공정을 단순화할 수 있다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0215 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

C25B 11/0489 (2013.01)

C25D 3/56 (2013.01)

C25D 3/562 (2013.01)

C25D 5/00 (2013.01)

(72) 발명자

백정민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
울산과학기술원)

김희준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
울산과학기술원)

이태원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리,
울산과학기술원)

명세서

청구범위

청구항 1

기관에 금속층을 형성하는 단계;

상기 금속층에 친수성 표면처리하는 단계; 및

니켈 전구체, 구리 전구체, 인 전구체 및 첨가제를 포함하는 증착 수용액에 전위를 인가하여 상기 금속층에 니켈구리-인화물 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 니켈 전구체 대비 상기 구리 전구체의 몰 비율은 49 : 1을 초과하는 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속층은 니켈층 또는 구리층인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 친수성 표면처리하는 단계는,

자외선-오존 세정 처리인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

전위의 인가는 순환 볼타메트리법에 의하는 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

전위의 범위는 -1.2 내지 0.2V인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 전위의 범위가 인가되는 횟수는 3 내지 15회인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 니켈 전구체의 몰 농도는 0.02 내지 0.5M인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 니켈 전구체는 니켈 설페이트(nickel sulfate), 니켈 나이트레이트(nickel nitrate) 또는 니켈 아세테이트(nickel acetate) 중 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 구리 전구체의 몰 농도는 0.001 내지 0.02 M인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 구리 전구체는 구리 설페이트(copper sulfate), 구리 나이트레이트(copper nitrate), 구리 아세테이트(copper acetate) 또는 구리 아세틸아세토네이트(copper acetylacetonate) 중 적어도 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 첨가제는 아세트산 나트륨을 포함하며,

글라이신 또는 시트르산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 니켈 전구체 대비 상기 아세트산 나트륨, 글라이신 또는 시트르산의 몰 비율은 1 : 0.5 이상 1 : 2 미만인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 아세트산 나트륨, 글라이신 및 시트르산의 몰 농도는 각각 0.05 이상 0.2M미만인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 니켈 전구체 대비 상기 인 전구체의 몰 비율은 1 : 5 내지 1 : 20인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 인 전구체의 몰 농도는 0.1 내지 1.25M인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 인 전구체는 차아인산나트륨인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 니켈구리-인화물 촉매층이 증착된 기판을 전처리하는 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 전처리는 산소 플라즈마 에칭 공정인 것을 특징으로 하는 원 스텝 전기증착을 이용한 전기촉매의 제조방법.

청구항 19

산소 발생 전극 및 수소 발생 전극을 포함하는 전기촉매에 있어서,

상기 전극 중 적어도 하나는,

기판 및 상기 기판에 전기증착된 니켈구리-인화물 촉매층을 포함하며,

상기 촉매층은 금속원자 100at%에 대하여 65at%를 초과하는 니켈; 및 35at% 미만의 구리;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기촉매.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 기판 및 상기 촉매층 사이에 금속층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기촉매.

청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 금속층은 니켈층 또는 구리층인 것을 특징으로 하는 전기촉매.

청구항 22

제 19항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산소 발생 전극은 전처리된 것을 특징으로 하는 전기촉매.

청구항 23

제 22항에 있어서,

상기 전처리는 산소 플라즈마 에칭인 것을 특징으로 하는 전기촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물을 전기분해하는 전기촉매의 제조방법 및 전기촉매에 관한 발명으로, 보다 상세하게는 전기증착에 사용되는 전구체 및 첨가제에 관한 발명이다.

배경 기술

[0003] 오늘날 수소 에너지는 화석 연료를 대체할 친환경 에너지로서 주목받고 있으며 수소 에너지는 물의 전기분해만으로 생산할 수 있으므로 물을 전기분해하여 수소 에너지를 생산하는 전기촉매에 대한 연구의 관심이 증가하고 있다.

[0004] 전기촉매는 HER(Hydrogen Evolution Reaction) 전극과 OER(Oxygen Evolution Reaction) 전극으로 구성된다. 각 전극의 소재로서 백금(Pt)이 가장 널리 알려져 있다. 하지만, 백금은 귀금속에 해당하며 매장량에 한계가 있으므로 백금을 대체할 원소로 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 코발트(Co) 등과 같이 매장량이 풍부한 금속을 사용하려는 연구 특히, 이중 금속을 전기촉매의 소재로 사용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 비특허문헌 1은 구리가 도핑된 코발트 인화물에 관한 발명이다. 비특허문헌 1은 금속-유기물 골격(MOF: Metal-Organic Framework)을 전구체로 하여 800°C에서의 탄화 공정 및 300°C에서의 후열처리 공정을 거치는 등 제조공정이 복잡하며 강 알칼리(pH 13.5) 전해질에서의 활성만 보고되어 있어 그 적용에 한계가 있다.

[0006] 비특허문헌 2는 니켈 폼(Ni foam)에 코발트가 도핑된 소재에 관한 발명이다. 비특허문헌 2는 sphere lithography 공정을 사용하여 니켈 폼의 표면에 계층 나노 구조(three-layered morphology)를 형성하는 등 공정이 복잡하다. 또한, 소재가 비정질이고 강 알칼리(pH 13.5) 전해질에서의 활성만 보고되어 있어 적용에 한계가 있다.

[0007] 비특허문헌 3은 니켈 및 구리를 스테인리스 스틸 포일(foil)에 전기증착한 후 인화처리하여 제조한 소재에 관한 발명이다(소위, 투 스텝 공정). 하지만, 인의 첨가는 300°C의 공정을 요하므로 비용면에서 효율적이지 못하다.

[0008] 비특허문헌 4는 니켈 전구체, 구리 전구체 및 인 전구체를 전기증착하므로 비특허문헌 3보다 공정이 단순하다(소위, 원 스텝 공정). 하지만, 비특허문헌 4의 발명은 초소수성을 띄어 표면 방수 처리 용도로 사용되므로 액상의 물 또는 기상의 물 분자(습기)를 전기분해하여 제거하는데 한계가 있다. 또한, 이온강화제로 SDS 및 Na₂SO₄를 사용하며 암모니아수를 pH 조절제로 사용하는 등 다양한 목적의 첨가제가 사용되어 공정의 단순화에 한계가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Junhua Song et al.. Bimetallic Cobalt-Based Phosphide Zeolitic Imidazolate Framework: CoPx Phase-Dependent Electrical Conductivity and Hydrogen Atom Adsorption Energy for Efficient Overall Water Splitting. Advanced Energy Materials. WILEY-VCH, Weinheim, October 25, 2016.
- (비특허문헌 0002) Jing Yu et al.. Ternary Metal Phosphide with Triple-Layered Structure as a Low-Cost and Efficient Electrocatalyst for Bifunctional Water Splitting. Advanced Functional Materials. WILEY-VCH, Weinheim, September 20, 2016.
- (비특허문헌 0003) Yuan Chen et al.. A hierarchically porous nickel-copper phosphide nano-foam for efficient electrochemical splitting of water. Nanoscale. The Royal Society of Chemistry. 7, April 2017.
- (비특허문헌 0004) Quanyao Yu et al.. Fabrication of adhesive superhydrophobic Ni-Cu-P alloy coatings with high mechanical strength by one step electrodeposition. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. ELSEVIER. 14 March 2013.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 전기촉매 제조공정의 단순화를 일 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 전기증착에 사용되는 첨가제의 단순화를 다른 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명은 습기의 제거를 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 기판에 금속층을 형성하는 단계, 금속층에 친수성 표면처리하는 단계 및 니켈 전구체, 구리 전구체, 인 전구체 및 첨가제를 포함하는 증착 수용액에 전위를 인가하여 금속층에 니켈 구리-인화물 촉매층을 형성하는 단계를 포함하며 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율은 49 : 1을 초과할 수 있다.
- [0016] 바람직하게, 금속층은 니켈층 또는 구리층일 수 있다.
- [0017] 바람직하게, 친수성 표면처리하는 단계는 자외선-오존 세정 처리일 수 있다.
- [0018] 바람직하게, 전위의 인가는 순환 볼타메트리법에 의할 수 있다.
- [0019] 바람직하게, 전위의 범위는 -1.2 내지 0.2V일 수 있다.
- [0020] 바람직하게, 전위의 범위가 인가되는 횟수는 3 내지 15회일 수 있다.
- [0021] 바람직하게, 니켈 전구체의 몰 농도는 0.02 내지 0.5M일 수 있다.
- [0022] 바람직하게, 니켈 전구체는 니켈 설페이트(nickel sulfate), 니켈 나이트레이트(nickel nitrate) 또는 니켈 아세테이트(nickel acetate) 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0023] 바람직하게, 구리 전구체의 농도는 0.001 내지 0.02 M일 수 있다.
- [0024] 바람직하게, 구리 전구체는 구리 설페이트(copper sulfate), 구리 나이트레이트(copper nitrate), 구리 아세테이트(copper acetate) 또는 구리 아세틸아세토네이트(copper acetylacetonate) 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.

- [0025] 바람직하게, 첨가제는 아세트산 나트륨을 포함하며, 글라이신 또는 시트르산을 더 포함할 수 있다.
- [0026] 바람직하게, 니켈 전구체 대비 아세트산 나트륨, 글라이신 또는 시트르산의 몰 비율은 1 : 0.5 이상 1 : 2 미만일 수 있다.
- [0027] 바람직하게, 아세트산 나트륨, 글라이신 및 시트르산의 몰 농도는 각각 0.05 이상 0.2M 미만일 수 있다.
- [0028] 바람직하게, 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율은 1 : 5 내지 1 : 20일 수 있다.
- [0029] 바람직하게, 인 전구체의 몰 농도는 0.1 내지 1.25M일 수 있다.
- [0030] 바람직하게, 인 전구체는 차아인산나트륨일 수 있다.
- [0031] 바람직하게, 니켈구리-인화물 촉매층이 증착된 기판을 전처리할 수 있다.
- [0032] 바람직하게, 전처리는 산소 플라즈마 에칭 공정일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명은 전기촉매의 제조공정을 단순화할 수 있다.
- [0035] 본 발명은 전기증착 시 사용되는 첨가제를 단순화할 수 있다.
- [0036] 본 발명은 습기를 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 원 스텝 전기증착으로 전기촉매를 제조하는 본 발명의 순서도이다.
- 도 2는 전도성 기판에 니켈층을 형성하는 경우 니켈층의 두께에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.
- 도 3은 전위의 범위 및 스캔속도가 각각 -1.2 내지 0.2V 및 10mV/s인 경우 순환 횟수에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.
- 도 4는 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율에 따른 촉매층 내 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)에 따른 선형 스위프 볼타메트리(Linear Sweep Voltammetry, LSV) 그래프이다.
- 도 6(a)는 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)에 따른 XRD 패턴 및 결정 분석을 나타내며, 도 6(b)는 도 6(a)의 회절각도 중 약 43° 내지 약 45.5° 에서의 XRD 패턴을 확대한 것이다. 도 6(c)는 도 6(a)에 나타난 $Ni_{89}Cu_{11}$ -P의 XRD 패턴을 확대한 것이다.
- 도 7(a)는 $Ni_{65}Cu_{35}$ -P 촉매층 내 Ni-rich 니켈구리-인화물이 나타난 부분을 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)으로 촬영한 사진이며, 도 7(b)는 도 7(a)의 고속 푸리에 변환 사진(Fast Fourier Transformed image)이다.
- 도 8(a)는 $Ni_{65}Cu_{35}$ -P 촉매층 내 Cu-rich 니켈구리-인화물이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 8(b)는 도 8(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다.
- 도 9(a)는 $Ni_{65}Cu_{35}$ -P 촉매층 내 $Ni_{12}P_5$ 결정이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 9(b)는 도 9(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다.
- 도 10(a)는 $Ni_{65}Cu_{35}$ -P 촉매층 내 Ni_3P 결정이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 10(b)는 도 10(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다.

도 11은 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 아세트산 나트륨의 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.

도 12는 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 글라이신 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.

도 13은 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 시트르산 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.

도 14는 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.

도 15(a)는 전처리한 OER 전극에 10분 동안 10V를 인가한 후 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 촬영한 사진이며 도 15(b) 내지 15(d)는 배율을 확대하여 촬영한 사진이다.

도 16(a)는 전처리하지 않은 OER 전극에 10분 동안 10V를 인가한 후 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이며 도 16(b) 내지 16(d)는 배율을 확대하여 촬영한 사진이다.

도 17은 Ni-P 전기촉매와 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매의 전도도를 비교한 그래프이다.

도 18은 Ni-P 전기촉매와 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매의 전하 이동도를 비교한 그래프이다.

도 19는 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매, Pt 전기촉매, Ni-P 전기촉매, NiCu 전기촉매, Ni 전기촉매, Cu 전기촉매의 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.

도 20은 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매, Pt 전기촉매, Ni-P 전기촉매, NiCu 전기촉매, Ni 전기촉매, Cu 전기촉매의 산소 발생 반응(KOH 1M)을 측정한 그래프이다.

도 21은 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매의 HER 전극에 10분 동안 10V의 전위를 가하였을 때의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 22는 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매의 OER 전극에 10분 동안 10V의 전위를 가하였을 때의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 23은 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매에 인가되는 전위에 따른 전류밀도를 나타낸다.

도 24(a)는 헤드램프 내 설치된 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매 및 습기를 나타내며, 도 24(b)는 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매 주변에 습기가 제거된 영역을 나타낸다.

도 25는 $Ni_{91}Cu_9$ -P 전기촉매의 습도에 따른 전류밀도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[0040] 도 1은 원 스텝 전기증착으로 전기촉매를 제조하는 본 발명의 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명은 기관에 금속층을 형성하는 단계(S101), 금속층에 친수성 표면처리하는 단계(S102) 및 니켈 전구체, 구리 전구체, 인 전구체 및 첨가제를 포함하는 증착 수용액에 전위를 인가하여 금속층에 니켈구리-인화물 촉매층을 형성하는 단계(S103)를 포함할 수 있다.

[0041] 원 스텝 전기증착이라 함은 한 번의 전기증착으로 니켈구리-인화물 촉매층을 형성한다는 의미이며, 니켈구리-인화물 촉매층은 니켈의 격자 틈새(interstitial site)에 인이 증착되며 구리 이온이 니켈 격자에 위치한 니켈 원자를 치환하여 증착된 결정구조를 갖는 촉매층을 의미한다.

[0042] 기관으로 글라스 또는 실리콘 웨이퍼를 사용할 수 있으며 기관에 형성되는 금속층은 니켈층 또는 구리층일 수 있다. 그리고 금속층의 형성은 스퍼터링 또는 전자빔에 의할 수 있다. 다만, 증착 수용액의 전기증착에 영향을

주지 않는다면 이에 한정될 것은 아니다.

[0043] 도 2는 전도성 기판에 니켈층을 형성하는 경우 니켈층의 두께에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다. 도 2를 참조하면, 니켈층의 두께는 바람직하게 50 내지 300nm일 수 있다. 니켈층과 같은 금속층은 전기 증착 시 전하를 전달하는 통로 역할을 하므로 반드시 그 두께가 50 내지 300nm에 한정될 것은 아니다.

[0044] 금속층에 친수성 표면처리하는 단계는 자외선-오존 세정 처리일 수 있다 (UV-ozone cleaning). 친수성 표면처리는 표면 개질, 즉 하이드록시기(-OH)를 형성하여 기판 표면과 전구체를 포함하는 증착 수용액 간의 결합력을 증가시키고 전기증착 시 기판 표면에 발생하는 기포의 생성을 방지할 수 있다. 다만, 친수성 표면처리는 이에 한정되는 것이 아니라 플라즈마를 이용한 표면처리 등을 사용할 수도 있다.

[0045] 니켈구리-인화물 촉매층의 형성 시 전위의 인가는 순환 볼타메트리법에 의할 수 있다. 인가되는 전위는 니켈, 구리 및 인의 환원 포텐셜보다 작게 설정될 수 있으며(각각 +0.272, +0.859V 0.348V, vs Ag/AgCl) 바람직하게 전위의 범위는 -1.2 내지 0.2V일 수 있다.

[0046] -1.2 내지 0.2V가 인가되는 횟수(순환 횟수)는 3 내지 15회일 수 있다. 순환 횟수가 3회 미만인 경우 핵생성(nucleation)에 이은 촉매층의 성장이 금속층의 전 영역에 걸쳐 균일하게 일어나지 않으며, 순환 횟수가 15회를 초과하는 경우 촉매 특성이 저하될 수 있다.

[0047] 도 3은 전위의 범위 및 스캔속도가 각각 -1.2 내지 0.2V 및 10mV/s인 경우 순환 횟수에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다. 도 3을 참조하면, 순환 횟수를 3회 내지 15회로 설정하여 제조된 전기촉매의 수소 발생 효과가 순환 횟수를 1회, 2회 및 20회로 설정하여 제조된 전기촉매의 수소 발생 효과보다 우수함을 알 수 있다.

[0048] 순환 횟수를 3회 내지 15회로 설정하는 경우 금속층의 전 영역에 걸쳐 촉매층을 균일하게 형성할 수 있으며 촉매특성이 저하되지 않음을 알 수 있다. 다만, 니켈구리-인화물 촉매층의 형성은 순환 볼타메트리법을 대신하여 정전류법(10 내지 20 mA/cm²)을 이용할 수도 있다.

[0049] 본 발명의 증착 수용액에 포함되는 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율은 49 : 1을 초과할 수 있다. 이에 대해서는 아래에서 상세히 설명하도록 한다.

[0050] 도 4는 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율에 따른 촉매층 내 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)을 나타내는 그래프이며, 도 5는 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)에 따른 선형 스윙 볼타메트리 그래프이다. 표 1 및 표 2는 니켈 및 구리 전구체의 몰 비율에 따른 촉매층 내 니켈 및 구리 원자의 비율을 EDX로 측정한 결과와 각 촉매층을 수소 발생 전극의 촉매층으로 사용하였을 때 10mA/cm²에서의 과전압을 나타낸다.

표 1

[0051]

니켈 및 구리 전구체의 몰 비율	100 : 0	499 : 1	199 : 1	99 : 1	49 : 1
촉매층의 조성	Ni-P	Ni ₉₃ Cu ₇ -P	Ni ₉₁ Cu ₉ -P	Ni ₈₉ Cu ₁₁ -P	Ni ₆₅ Cu ₃₅ -P
과전압 (mV)	-82	-69	-48	-66	-126

표 2

[0053]

니켈 및 구리 전구체의 몰 비율	24 : 1	10.1 : 1	0 : 100
촉매층의 조성	Ni ₃₆ Cu ₆₄ -P	Ni ₂₃ Cu ₇₇ -P	Cu-P
과전압 (mV)	-259	-247	-359

- [0055] 도 4, 도 5, 표 1 및 표 2를 참조하면, 증착 수용액에 니켈 전구체 및 구리 전구체가 199 : 1의 몰 비율로 포함되고, 니켈구리-인화물 촉매층이 금속원자 100at%를 기준으로 91at%의 니켈 및 9at%의 구리로 구성되는 경우, 즉 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 촉매층을 수소 발생 전극의 촉매층으로 사용한 경우, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 측정된 과전압이 -48mV 로 가장 낮았음을 알 수 있다.
- [0056] 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율이 499 : 1, 199 : 1 또는 99 : 1인 증착 수용액으로부터 형성된 $\text{Ni}_{93}\text{Cu}_7\text{-P}$ 촉매층, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 촉매층 또는 $\text{Ni}_{89}\text{Cu}_{11}\text{-P}$ 촉매층은 구리 전구체가 포함되지 않은 증착 수용액으로부터 형성된 Ni-P 촉매층보다 더 낮은 과전압이 측정되었다.
- [0057] 이러한 결과는 니켈-인 촉매층에 구리를 도핑함으로써 니켈 및 인 사이에 축적된 전하가 감소되고 즉, 자유전자가 증가하고 수소흡착 에너지가 0에 수렴하였기 때문에 나타나는 것이다.
- [0058] 한편, 증착 수용액에 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율이 49 : 1 이하인 경우 즉, 구리의 원자비율이 35at% 이상인 경우 촉매특성이 급격히 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 후술하는 바와 같이 구리-인화물이 금속층에 먼저 증착됨으로써 즉, 상분리가 나타남으로써 조성이 균일한 니켈구리-인화물 층이 생성되지 않았기 때문이다.
- [0059] 따라서 본 발명의 증착 수용액에 포함되는 니켈 전구체 및 구리 전구체는 촉매특성이 급격히 저하되는 몰 비율인 49 : 1을 초과하여 포함되는 것이 바람직하다.
- [0060] 도 6(a)는 니켈 및 구리 원자의 비율(at%)에 따른 XRD 패턴 및 결정 분석을 나타내며, 도 6(b)는 도 6(a)의 회절각도 중 약 43° 내지 약 45.5° 에서의 XRD 패턴을 확대한 것이다. 도 6(c)는 도 6(a)에 나타난 $\text{Ni}_{89}\text{Cu}_{11}\text{-P}$ 촉매층의 XRD 패턴을 확대한 것이다. 표 3은 피크(peak)가 나타난 결정 및 피크의 위치를 나타낸 것이다.

표 3

	Cu (200)	Ni (200)	Cu (111)	Ni (111)
피크 각도	43.63°	44.66°	50.95°	51.98°

- [0063] 도 6(a) 내지 도 6(c) 및 표 3을 참조하면, 7at% 이상의 구리 원자를 포함하는 촉매층의 경우, 44.66° 및 51.98° 에서 피크(Peak)가 나타났고 이는 Ni (200)면 및 Ni (111)면에 대응되므로 XRD 패턴의 분석을 통해서도 니켈구리-인화물 촉매층이 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0064] $\text{Ni}_{89}\text{Cu}_{11}\text{-P}$ 촉매층 또한 44.66° 및 51.98° 에서 피크(Peak)가 나타난 반면, Cu (200)면 및 Cu (111)면에 대응되는 43.63° 및 50.95° 에서 피크가 매우 미세하게 나타났다. 이는 구리-인화물이 금속층에 먼저 증착됨에 따라 구리-인화물 및 니켈-인화물로 상분리가 미세하게 발생하였음을 의미한다. 하지만, $\text{Ni}_{89}\text{Cu}_{11}\text{-P}$ 촉매층은 Ni-P 촉매층 및 $\text{Ni}_{93}\text{Cu}_7\text{-P}$ 촉매층보다 더 낮은 과전압을 나타내므로 구리의 첨가(도핑)에 따른 전기전도도 증가의 효과가 불균일한 촉매층 형성에 따른 효과보다 더 크게 작용함을 알 수 있다.
- [0065] 구리 원자비율 11at%를 초과하는 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층, $\text{Ni}_{36}\text{Cu}_{64}\text{-P}$ 촉매층 및 $\text{Ni}_{23}\text{Cu}_{77}\text{-P}$ 촉매층에서 43.63° 및 50.95° 에서 피크가 명확히 나타났다. 이는 고농도의 구리 전구체가 증착 수용액에 포함됨에 따라 구리 인화물의 상분리가 두드러지게 나타났음을 의미한다. 각 촉매층의 촉매특성(과전압)이 급격히 저하되므로 구리 원자비율을 35at%를 초과하여 또는 증착 수용액에 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율을 49 : 1 이하로 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 이하, $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 상분리에 대해서 상세히 설명한다.
- [0066] 도 7(a)는 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni-rich 니켈구리-인화물이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 7(b)는 도 7(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다. 도 7(a) 및 도 7(b)를 참조하면, 약 8시 방향을 가르키는 화살표와 약 4시 및 약 5시 사이의 방향을 가르키는 화살표의 길이의 역수는 각각 Ni-rich 니켈구리-인화물의 결정면에 해당하는 (200)면과 (111)면과 동일하므로 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni-rich 니켈구리-인화물이 형성되었

음을 알 수 있다.

- [0067] 도 8(a)는 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Cu-rich 니켈구리-인화물이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 8(b)는 도 8(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다. 도 8(a) 및 도 8(b)를 참조하면, 약 6시 방향을 가르키는 화살표와 약 2시 및 약 3시 사이의 방향을 가르키는 화살표의 길이의 역수는 각각 Cu-rich 니켈구리-인화물의 결정면에 해당하는 (100)면과 (200)면과 동일하므로 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Cu-rich 니켈구리-인화물이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0068] 도 9(a)는 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni_{12}P_5 결정이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 9(b)는 도 9(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다. 도 9(a) 및 도 9(b)를 참조하면, 약 1시 방향을 가르키는 화살표와 약 7시 방향 및 약 8시 방향 사이의 방향을 가르키는 화살표의 길이의 역수는 각각 Ni_{12}P_5 결정면에 해당하는 (420)면과 (321)면과 동일하므로 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni_{12}P_5 결정이 생성되었음을 알 수 있다.
- [0069] 도 10(a)는 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni_3P 결정이 나타난 부분을 투과 전자 현미경으로 촬영한 사진이며, 도 10(b)는 도 10(a)의 고속 푸리에 변환 사진이다. 도 10(a) 및 도 10(b)를 참조하면, 약 1시 방향을 가르키는 화살표와 약 7시 방향을 가르키는 화살표의 길이의 역수는 각각 Ni_3P 결정면에 해당하는 (330)면과 (321)면과 동일하므로 $\text{Ni}_{65}\text{Cu}_{35}\text{-P}$ 촉매층 내 Ni_3P 결정이 생성되었음을 알 수 있다.
- [0070] 한편, 니켈 전구체의 몰 농도는 0.02 내지 0.5M일 수 있으며 니켈 전구체는 니켈 설페이트(nickel sulfate), 니켈 나이트레이트(nickel nitrate) 또는 니켈 아세테이트(nickel acetate) 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0071] 구리 전구체의 농도는 0.001 내지 0.02 M일 수 있으며, 구리 전구체는 구리 설페이트(copper sulfate), 구리 나이트레이트(copper nitrate), 구리 아세테이트(copper acetate) 또는 구리 아세틸아세토네이트(copper acetylacetonate) 중 적어도 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 증착 수용액에 포함되는 첨가제는 아세트산 나트륨을 포함하며 글라이신(glycine) 또는 시트르산(citric acid)을 더 포함할 수 있다. 아세트산 나트륨은 pH를 유지하고 증착반응을 조절하여 금속이온의 환원 속도를 조절하며, 글라이신 및 시트르산은 금속이온이 쉽게 결합할 수 있는 산소 및 수소 등과의 결합을 억제하고 금속이온과 인(P)과의 결합을 촉진하는 소위 착화제(complexing agent)로서 역할을 한다.
- [0073] 본 발명의 증착 수용액에 포함되는 니켈 전구체 대비 아세트산 나트륨, 글라이신 또는 시트르산의 몰 비율은 1 : 0.5 이상 1 : 2 미만일 수 있다. 몰 비율이 1 : 2 이상인 경우, 금속이온과 첨가제와의 결합력이 증가하여 균일한 전기증착이 이루어지지 않을 수 있다. 이에 따라, 촉매 특성이 저하될 수 있다.
- [0074] 도 11은 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 아세트산 나트륨의 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이며, 도 12는 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 글라이신 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이고 도 13은 니켈 전구체의 농도가 0.1M일 때 시트르산 농도에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다.
- [0075] 도 11 내지 13을 참조하면, 니켈 전구체 대비 아세트산 나트륨, 글라이신 또는 시트르산의 몰 비율이 1 : 0.5 및 1 : 1인 경우 수소 발생 효과가 우수하게 나타났으나, 몰 비율이 1 : 2인 경우 수소 발생 효과가 저하되었음을 알 수 있다.
- [0076] 한편, 아세트산 나트륨, 글라이신 및 시트르산의 몰 농도는 각각 0.05 내지 0.1M일 수 있다. 바람직하게, 글라이신 또는 시트르산 중 선택된 하나를 사용할 수 있다. 다만, 글라이신 및 시트르산 간의 결합 및 반응이 착화제의 역할에 영향을 주지 않는다면 혼용하여 사용할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 증착 수용액은 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율이 1 : 5 이상 1 : 20미만인 수용액일 수 있다. 몰 비율이 1 : 5 이상인 경우, 전기증착에 사용되는 이온강화제(예를 들어, SDS 및 Na_2SO_4 등) 및 pH 조절제(예를 들어, 암모니아수)없이 전기증착을 할 수 있으며, 몰 비율이 1 : 20 이상인 경우, 전기촉매의 특성이 저하될 수 있다.
- [0078] 도 14는 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율에 따른 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이며, 표 4는 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율을 달리하였을 때 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 측정한 과전압을 나타낸다.

표 4

니켈 및 인 전구체의 몰 비율	1 : 2	1 : 5	1 : 10	1 : 20
과전압(mV)	-85	-82	-74	-84

[0079]

도 14 및 표 4를 참조하면, 니켈 전구체 대비 인 전구체의 몰 비율이 1 : 5 및 1 : 10인 경우 수소 발생 효과가 우수한 반면, 전구체의 몰 비율이 1 : 2 또는 1 : 20인 경우 수소 발생 효과가 저하된 것을 알 수 있다. 한편, 인 전구체의 몰 농도는 0.1 내지 1.25M일 수 있으며, 인 전구체는 차아인산나트륨일 수 있다.

[0082]

니켈구리-인화물 촉매층이 증착된 기판은 전처리 될 수 있으며, 구체적으로 OER 전극으로 사용할 기판을 전처리 할 수 있다. 고전위에서 전기촉매를 에칭하는 경우 전류의 급격한 상승으로 전기촉매가 손상될 수 있으므로 전기촉매의 내구성을 향상시키기 위해 전처리하는 것이 바람직하다. 전처리는 산소 플라즈마 에칭 공정일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083]

도 15(a)는 전처리한 OER 전극에 10분 동안 10V를 인가한 후 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이며 도 15(b) 내지 15(d)는 배율을 확대하여 촬영한 사진이다. 도 15(a) 내지 15(d)를 참조하면, 도 15(a) 및 도 15(b)의 중앙 세로축 및 중앙 가로축에 촉매반응이 관찰되었지만, 건조 크랙(dessiccation crack)이 관찰되지 않았다.

[0084]

도 16(a)는 전처리 하지 않은 OER 전극에 10분 동안 10V를 인가한 후 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이며 도 16(b) 내지 16(d)는 배율을 확대하여 촬영한 사진이다. 도 16(a) 내지 16(d)를 참조하면, 다수의 건조 크랙이 관찰되었다.

[0085]

이를 통해, 니켈-구리 인화물 촉매층을 포함하는 전기촉매의 내구성은 전처리, 바람직하게 산소 플라즈마 에칭을 함에 따라 증가되며 10V의 전위에 대한 내구성을 나타낼 수 있다.

[0086]

이하에서는 본 발명의 실시예로서 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 촉매층을 제조하는 과정에 대해 상세히 설명한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0087]

전자빔 증착장비를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 니켈층 50nm를 형성하고 UV ozone cleaner(AC-6, 15~20 mW/cm^2)로 10분간 기판을 친수성 표면처리를 하였다.

[0088]

니켈 전구체, 구리 전구체 및 인 전구체인 니켈 설페이트, 구리 설페이트 및 차아인산나트륨과 첨가제인 아세트산 나트륨 및 시트르산을 증류수와 혼합하여 증착 수용액을 제조하였다. 니켈 전구체 대비 구리 전구체의 몰 비율은 199 : 1, 니켈 전구체 대비 각 첨가제 몰 비율은 각각 1 : 1, 니켈 전구체 대비 인 전구체 몰 비율은 1 : 10으로 하였다.

[0089]

질소 가스를 증착 수용액에 20분간 펄징(purging)한 후 전기도금장치를 이용해 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 촉매층을 형성하였다. 촉매층의 형성은 3전극(상대전극: graphite rod, 기준전극: Ag/AgCl) 순환 볼타메트리법을 이용하였다. 인가되는 전위의 범위는 -1.2 내지 0.2V였고, 순환 횟수는 3회로, 스캔속도는 10 mV/s 로 설정하였다.

[0090]

전기증착 후 촉매층이 형성된 기판을 에탄올 및 증류수 순으로 세척한 후, 상온에서 건조하였다. 제조된 기판 중 OER 전극으로 사용할 기판은 반응성 이온 식각(RIE: Reactive ion etcher) 장비를 이용해 30분간 100W, 20Pa, O_2 100sccm 조건에서 산소 플라즈마 에칭을 하였다.

[0091]

이하에서 언급되는 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매라 함은 상기한 실시예에 따라 제조된 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 촉매층을 전기촉매의 HER 전극 및/또는 OER 전극의 촉매층으로 사용한 전기촉매를 말한다.

[0092]

도 17 및 도 18은 Ni-P 전기촉매와 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매의 전도도 및 전하 이동도를 비교한 그래프이다. 도 17 및 도 18을 참조하면, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매가 Ni-P 전기촉매보다 전위의 전 영역에 있어 전도도가 우수하며, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매가 Ni-P 전기촉매 보다 x축을 향해 상대적으로 작은 직경의 원을 그리므로 저항이 작음을 알 수 있다.

[0093] 도 19는 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매, Pt 전기촉매, Ni-P 전기촉매, NiCu 전기촉매, Ni 전기촉매, Cu 전기촉매의 수소 발생 반응(H_2SO_4 0.5M)을 측정한 그래프이다. 표 5은 각 전기촉매의 전류밀도가 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 측정한 과전압을 나타낸다.

표 5

[0094]

전기촉매 구성	$\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$	Pt	Ni-P	NiCu	Ni	Cu
과전압(mV)	-48	-129	-82	-406	-338	-439

[0096] 도 19 및 표 5를 참조하면, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 대표적인 전기촉매인 Pt 전기촉매보다 과전압이 낮게 측정되었으며, Ni-P 전기촉매보다도 낮게 측정되었다. 이를 통해, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 수소 발생 반응에 있어 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.

[0097] 도 20은 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매, Pt 전기촉매, Ni-P 전기촉매, NiCu 전기촉매, Ni 전기촉매, Cu 전기촉매의 산소 발생 반응(KOH 1M)을 측정한 그래프이다. 표 6은 각 전기촉매의 전류밀도가 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 측정한 과전압을 나타낸다.

표 6

[0098]

전기촉매 구성	$\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$	Pt	Ni-P	NiCu	Ni	Cu
과전압(mV)	290	>1,000	450	650	590	620

[0100] 도 20 및 표 6을 참조하면, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 Pt 전기촉매보다 산소 발생 반응에 있어서도 과전압이 낮게 측정되었으며, Ni-P 전기촉매보다도 낮게 측정되었다. 이를 통해, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 산소 발생 반응에 있어서도 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.

[0101] 도 21 및 도 22는 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매의 HER 전극 및 OER 전극에 10분 동안 10V의 전위를 인가하였을 때의 주사 전자 현미경 사진이다. 도 21 및 22를 참조하면, HER 전극표면 및 OER 전극표면에 어떠한 건조 균열도 관찰되지 않았으므로 고전위에 내구성이 있음을 알 수 있다.

[0102] 도 23은 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매에 인가되는 전위에 따른 전류밀도를 나타낸다. 표 7은 전위가 2V, 5V, 7V 및 10V일 때의 전류밀도를 나타낸다.

표 7

[0103]

전위(V)	2	5	7	10
전류밀도 (mA/cm^2)	0.31	0.88	1.33	2.06

[0105] 도 23 및 표 7을 참조하면, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 10V 이하의 전위에서 일정한 전류밀도를 나타내므로 전기촉매에 고전위를 인가하더라도 전기촉매가 안정적으로 작동됨을 알 수 있다.

[0106] 도 24(a)는 헤드램프 내 설치된 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매(10)를 나타내며, 도 24(b)는 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매 주변에 습기가 제거된 영역(11)을 나타낸다. 도 24(a) 및 도 24(b)를 참조하면, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매(10)는 헤드램프 렌즈 내

측면의 하단부, 바람직하게 렌즈 내측면의 말단하부에 설치될 수 있다. 헤드램프 점등시 램프 말단부에 습기가 잔존할 수 있으므로 전기촉매 소자면에 생성된 습기를 제거할 수 있을 뿐만 아니라 렌즈 내측면에 흘러내리는 물 방울을 분해할 수 있기 때문이다. 다만, 헤드램프의 작동 및 운전자에 방해가 되지 않는다면 전기촉매의 위치는 제한 받지 않는다.

[0107] 도 25는 $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매의 습도에 따른 전류밀도를 측정한 그래프이다. 표 8은 10V의 전위가 인가되고 습도가 20%, 70%, 90% 및 99%일 때의 전류밀도를 나타낸 표이다.

표 8

[0108]

습도(%)	20	70	90	99
전류밀도 (mA/cm^2)	0.06	0.3	0.6	1.08

[0110] 도 25 및 표 8을 참조하면, 습도가 증가함에 따라 전류밀도 또한 증가하며, 각 습도별 전류밀도도 일정하게 나타난 것을 알 수 있다. 이를 통해, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 10V의 전위에 안정적으로 작동하면서 습기 제거 능력이 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 한편, $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매는 99% 습도에서 시간당 $0.1\mu\text{l}$ 의 물을 제거하였다.

[0111] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

부호의 설명

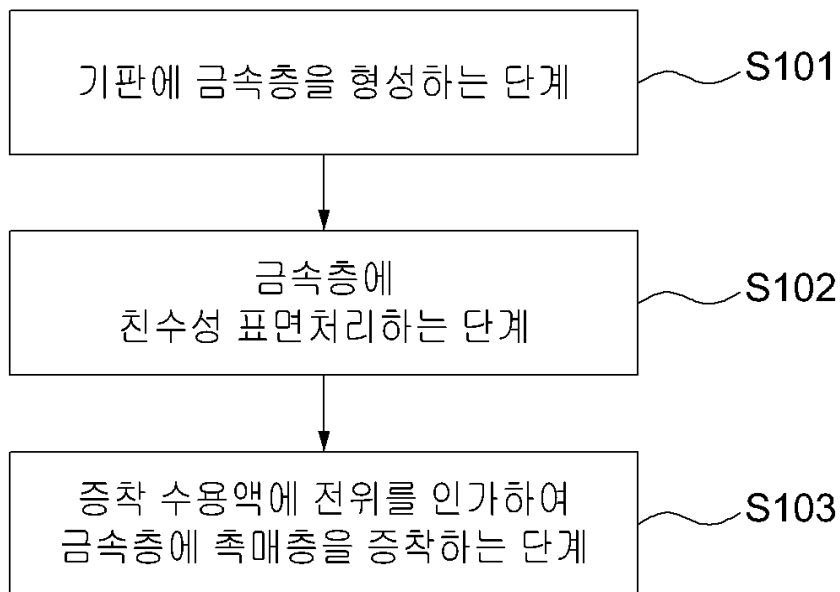
[0113]

10 : $\text{Ni}_{91}\text{Cu}_9\text{-P}$ 전기촉매

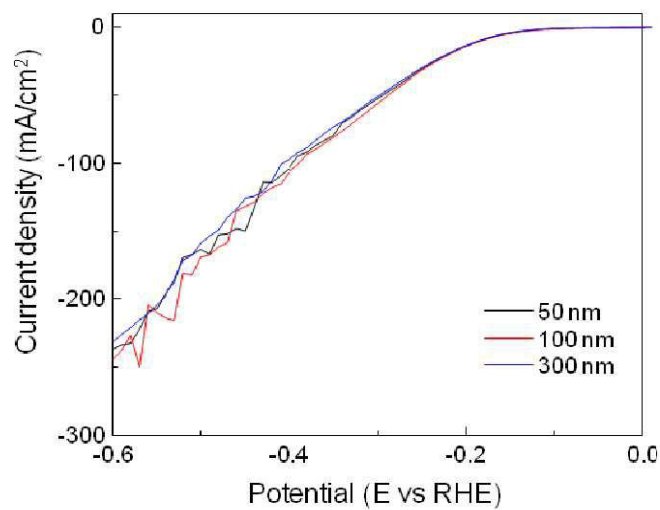
11 : 습기가 제거된 영역

도면

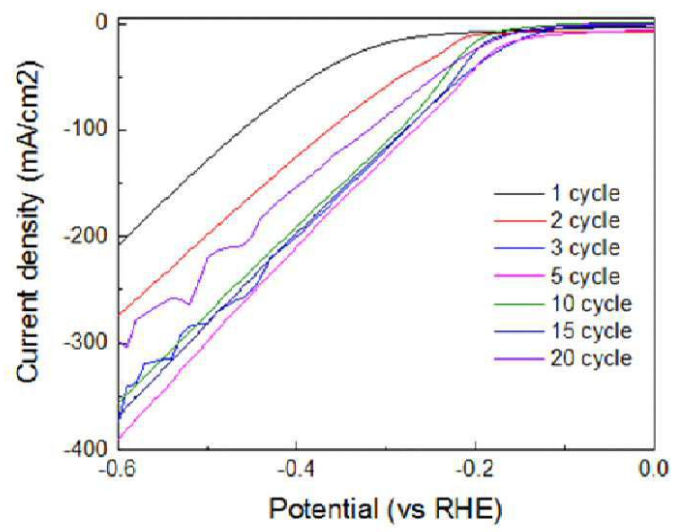
도면1



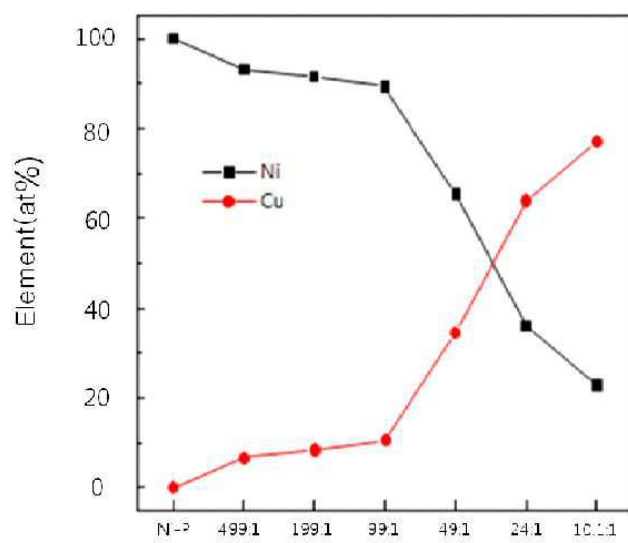
도면2



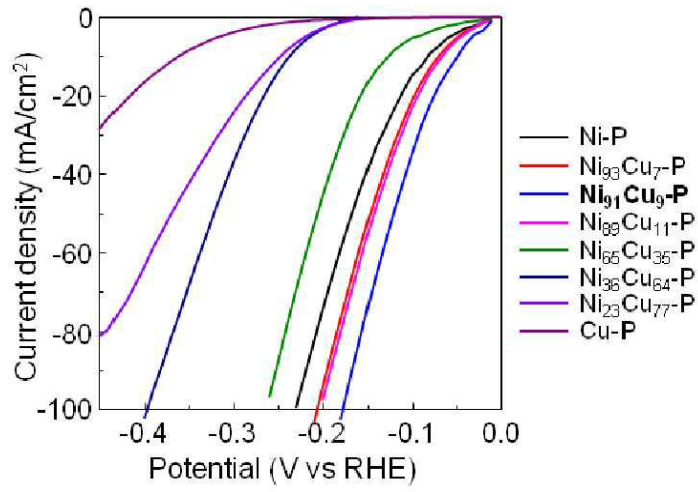
도면3



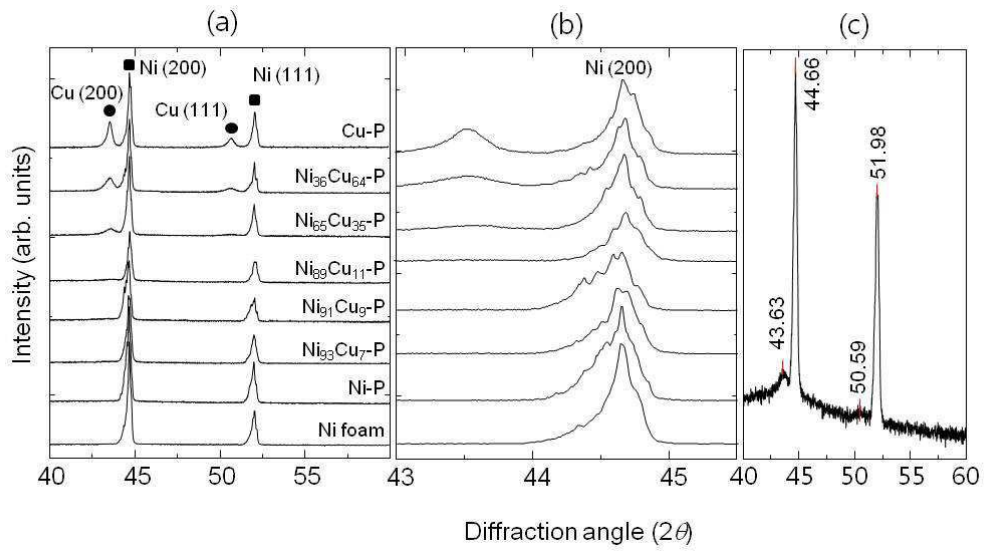
도면4



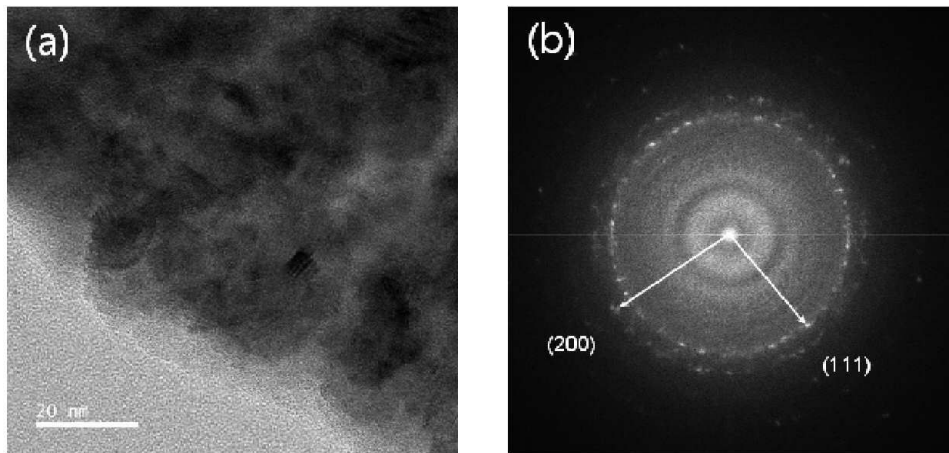
도면5



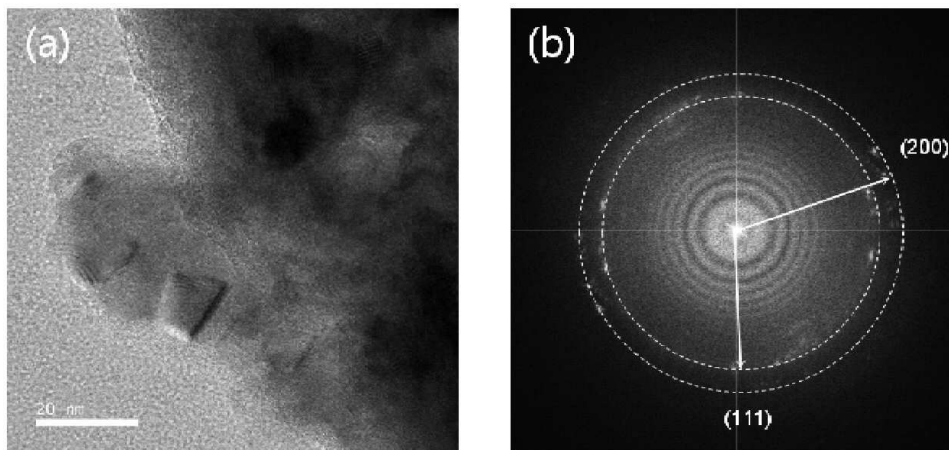
도면6



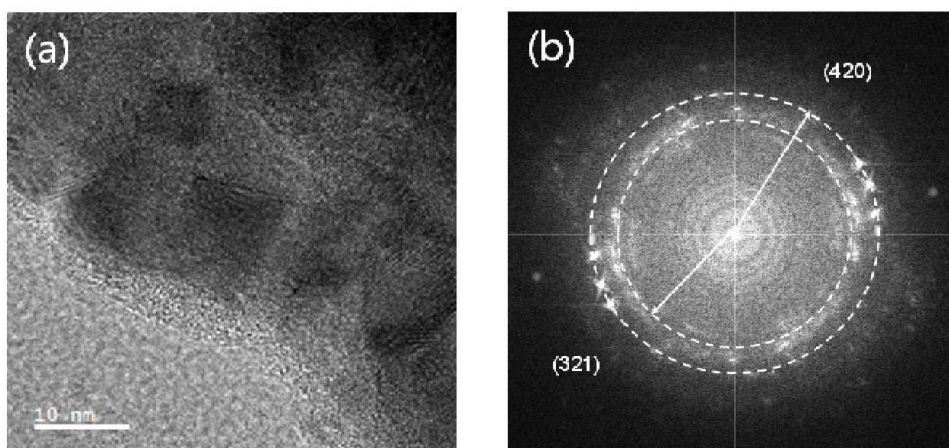
도면7



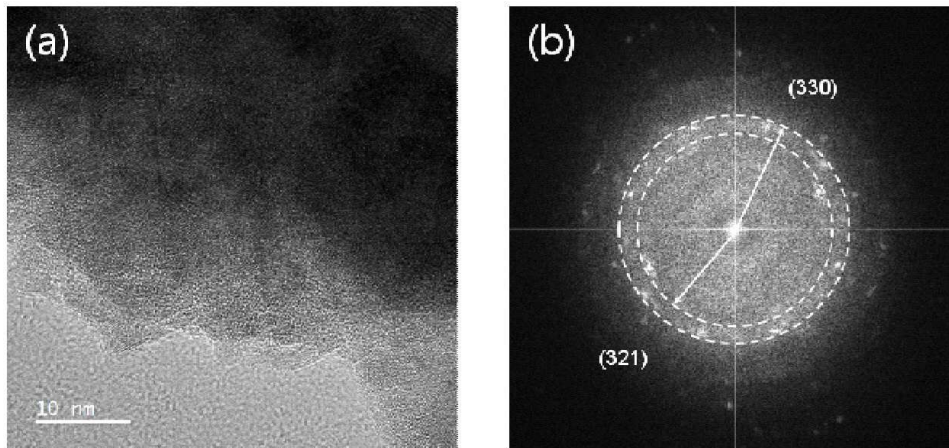
도면8



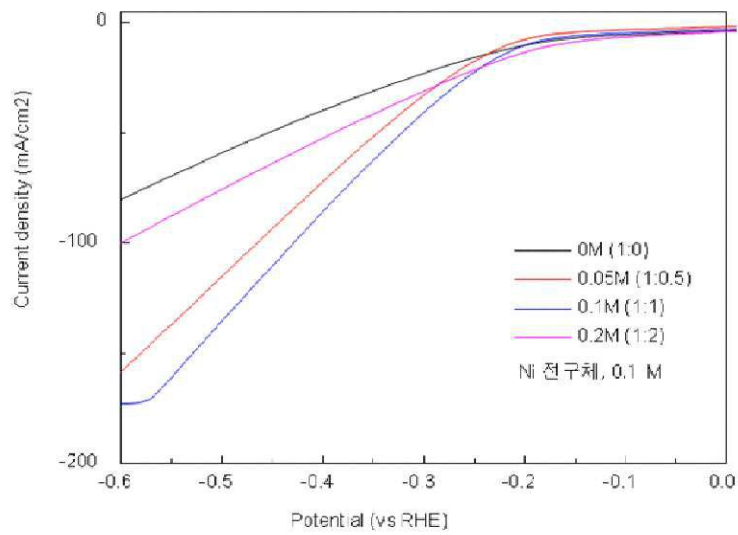
도면9



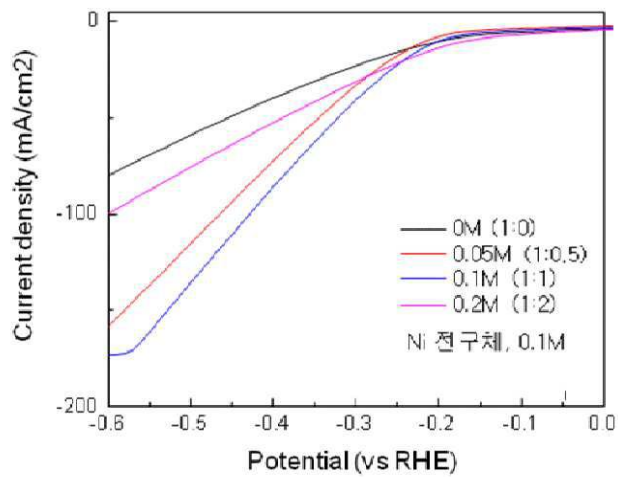
도면10



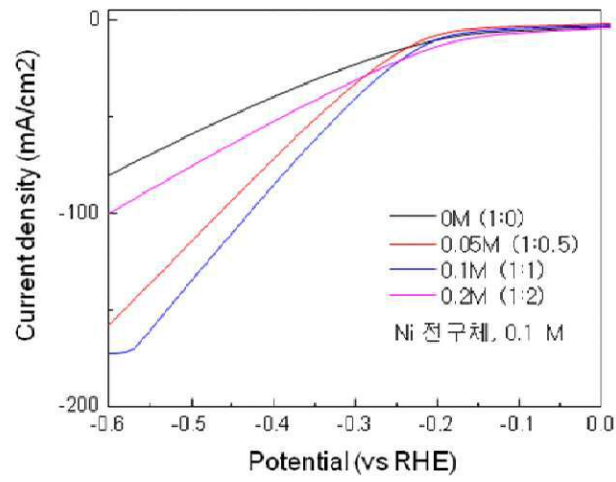
도면11



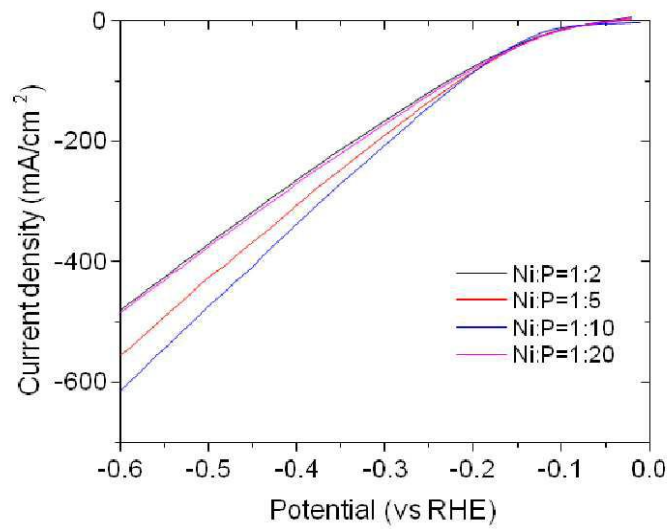
도면12



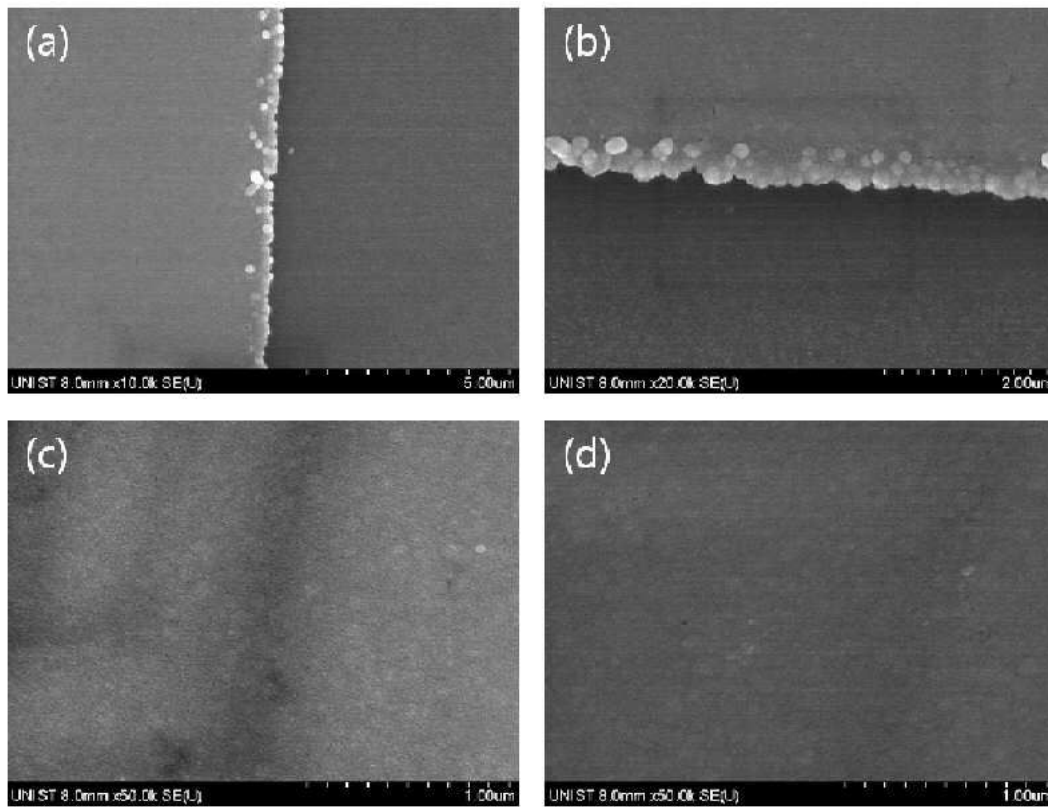
도면13



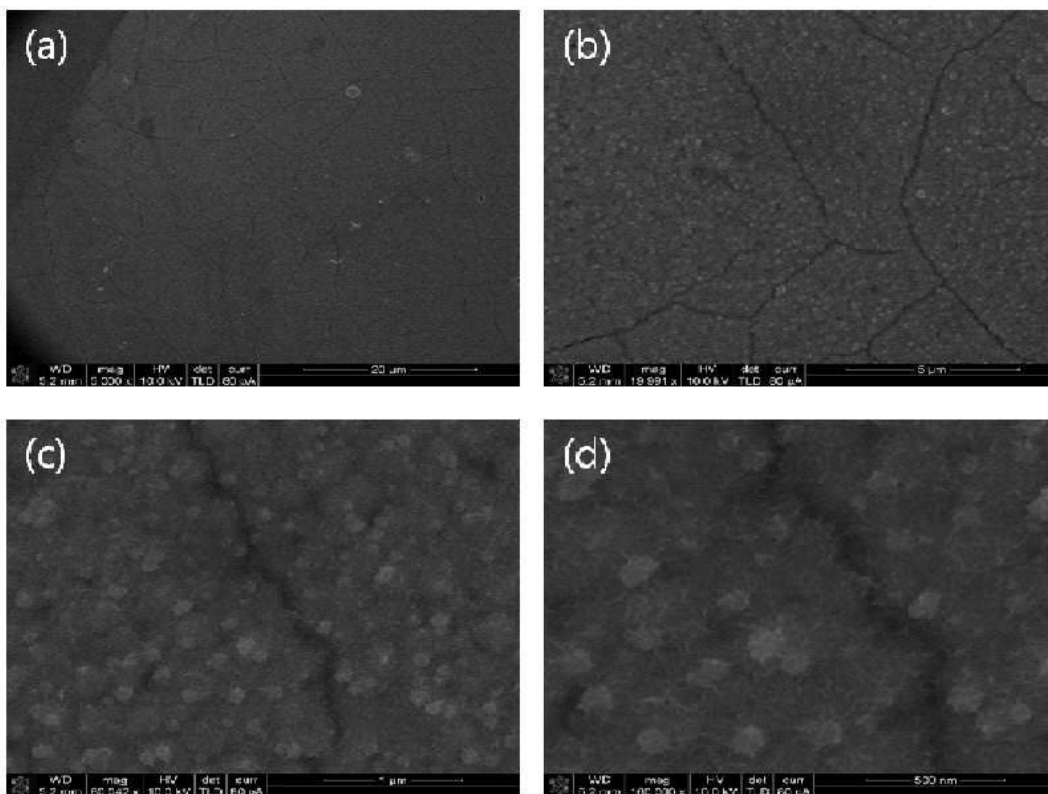
도면14



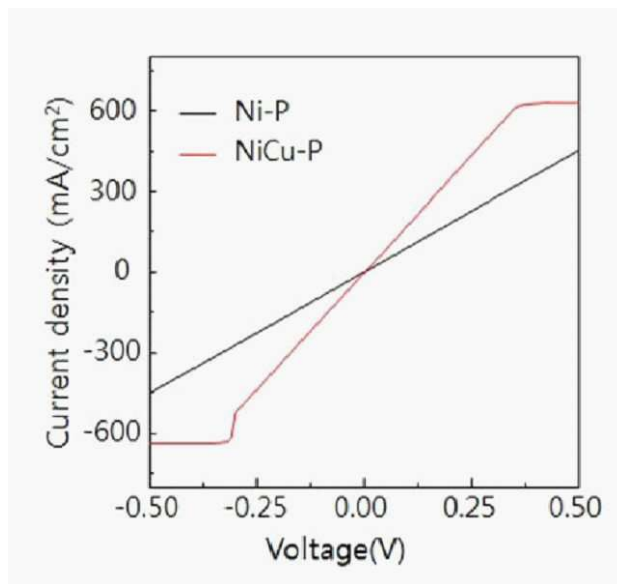
도면15



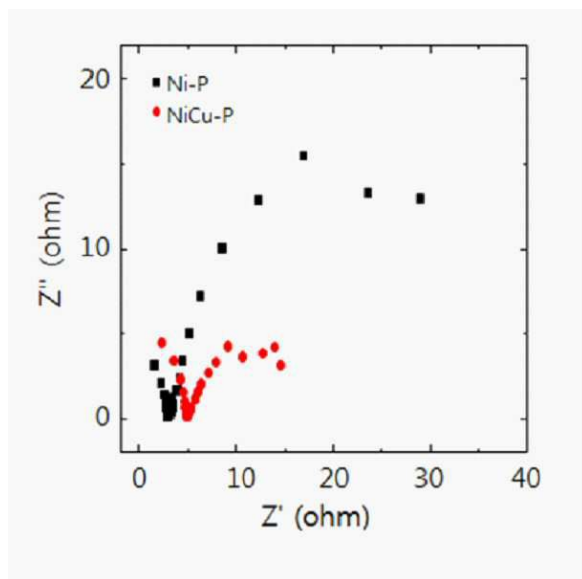
도면16



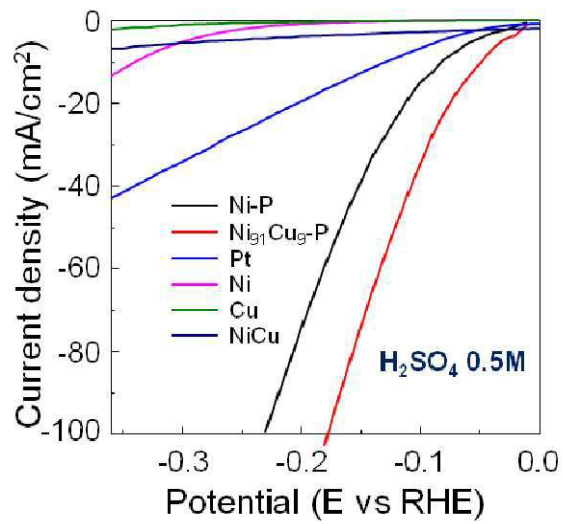
도면17



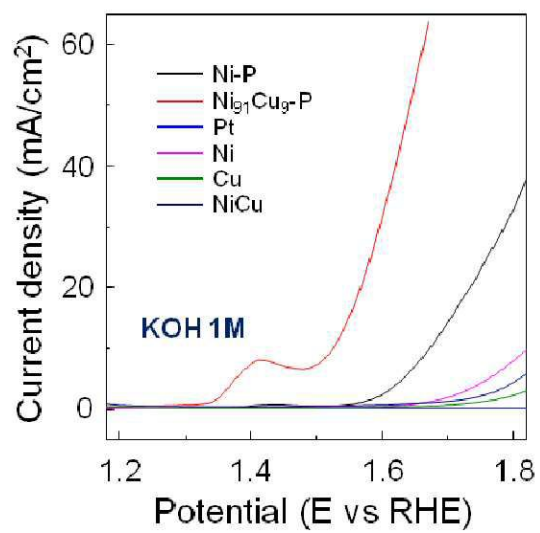
도면18



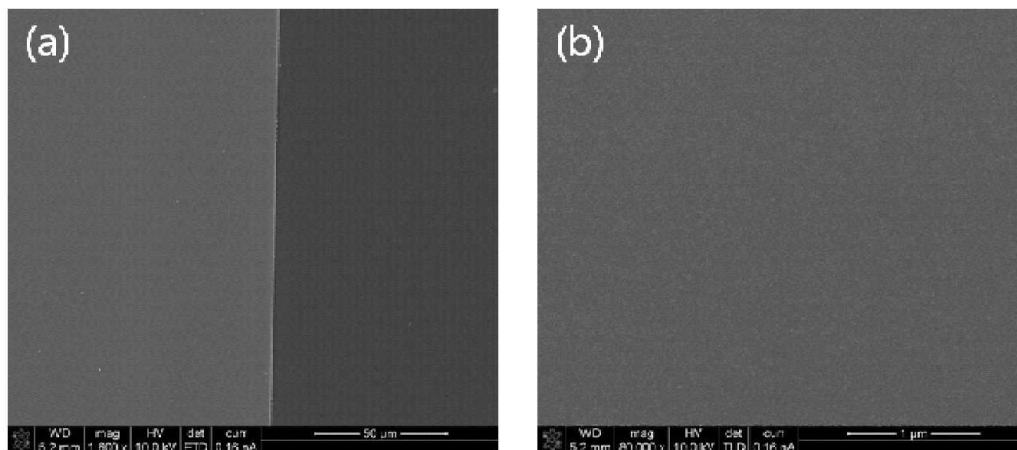
도면19



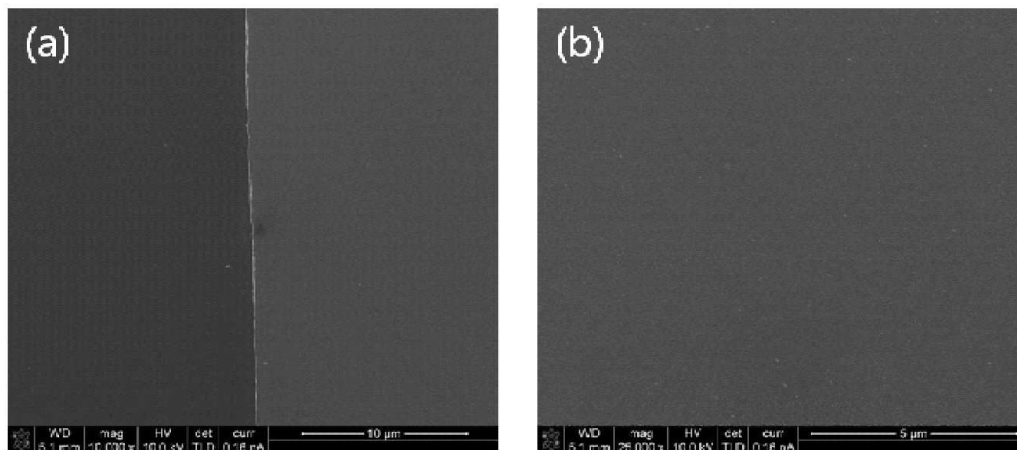
도면20



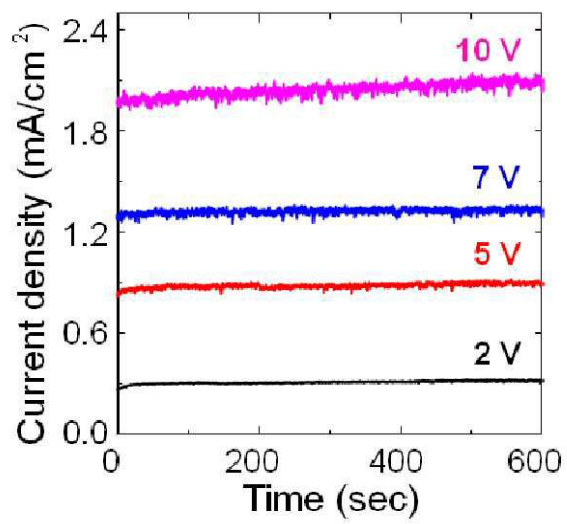
도면21



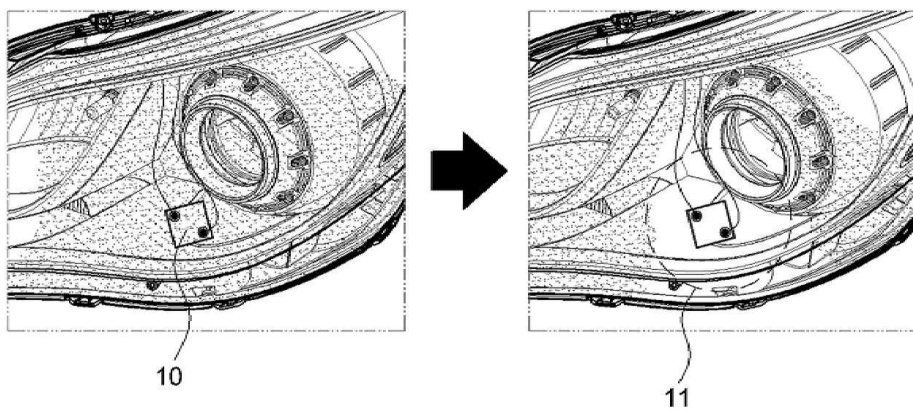
도면22



도면23



도면24



도면25

