(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0106440
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/86* (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
*H01M 4/92* (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/8657* (2013.01)
*H01M 4/9016* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0189295
(22) 출원일자 2022년12월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**현대자동차주식회사**
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
**기아 주식회사**
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**손대용**
서울특별시 동작구 여의대방로 8, 101동 103호(신대방동, 신대방2차우성아파트)
**오종길**
경기도 용인시 기흥구 마북로 210, 105동 901호(마북동, 교동마을 마북 e편한세상)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**한라특허법인(유한)**

전체 청구항 수 : 총 15 항

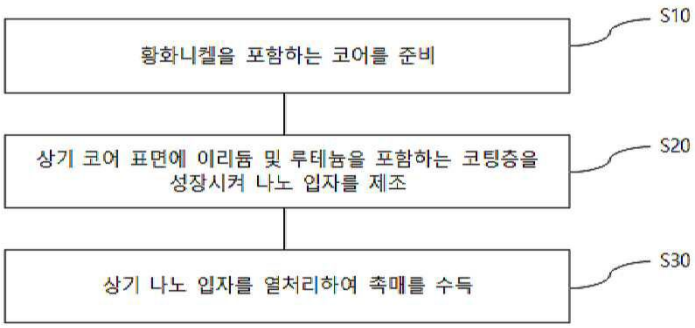
(54) 발명의 명칭 **이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 코어-쉘 구조의 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 코어-쉘 구조의 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법은 황화니켈을 포함하는 코어를 준비하는 단계, 상기 코어 표면에 이리듐 및 루테늄을 포함하는 코팅층을 성장시켜 나노 입자를 제조하는 단계 및 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득하는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 상기 코어 및 상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell)을 포함한다.

*대 표 도* - 도4



(52) CPC특허분류
***H01M 4/9041*** (2013.01)
***H01M 4/92*** (2022.01)
*H01M 2008/1095* (2013.01)
(72) 발명자
**이광렬**
서울특별시 광진구 능동로4길 40, D동 1303호(자양동, 이튼타워리버5차)
**박예지**
서울특별시 성북구 고려대로 46 안암오피스텔 304호
**김덕현**
서울특별시 성북구 고려대로7가길 38 그린빌 504호

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

황화니켈을 포함하는 코어(core); 및

상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell);을 포함하는 산소발생반응 촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어는 다면체 기둥의 형상을 갖는 것인 산소발생반응 촉매.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 쉘은

상기 코어를 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제1층; 및

상기 제1층을 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제2층;을 포함하는 산소발생반응 촉매.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 쉘은 이리듐과 루테늄의 합금의 산화물을 포함하는 합금인 것인 산소발생반응 촉매.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 쉘은

상기 코어를 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제1층; 및

상기 제1층을 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제2층;을 포함하는 산소발생반응 촉매.

### 청구항 6

제1항의 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지.

### 청구항 7

황화니켈을 포함하는 코어를 준비하는 단계;

상기 코어 표면에 이리듐 및 루테늄을 포함하는 코팅층을 성장시켜 나노 입자를 제조하는 단계; 및

상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 촉매는 상기 코어; 및 상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell)을 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 코어를 준비하는 단계는

니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계; 및

상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 황화니켈 전구체는 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것인 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 코어를 준비하는 단계는

니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계;

상기 제1 반응물에 이리듐 전구체를 주입하여 제2 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제2 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제2 반응물을 생성하는 단계; 및

상기 제2 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 황화니켈 전구체는 표면이 이리듐으로 도핑되며, 지름이 15 내지 20nm 이며, 길이가 60 내지 70 nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것인 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서,

상기 코어를 준비하는 단계는

니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계;

상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 중간체를 제조하는 단계;

상기 중간체에 이리듐 전구체를 주입하여 제3 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제3 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제3 반응물을 생성하는 단계; 및

상기 제3 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계;를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 황화니켈 전구체는 양측 말단이 이리듐으로 캡핑되며, 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것인 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 14**

제7항에 있어서,

상기 나노 입자를 제조하는 단계는

상기 황화니켈 전구체, 및 이리듐 전구체, 루테늄 전구체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 혼합하는 단계;

상기 혼합된 결과물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 상기 황화니켈 전구체 표면에 이리듐 및 루테늄을 성장시키는 단계; 및

상기 이리듐 및 루테늄을 성장시킨 결과물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 분말 형태의 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

**청구항 15**

제7항에 있어서

상기 최종 생성물을 수득하는 단계는 350 내지 450 ℃ 온도의 산소 조건 하에서 30분 내지 120 분 동안 수행하는 것인 산소발생반응 촉매의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 코어-쉘 구조의 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 전 세계적으로 에너지 수요가 증가하면서 화석연료의 사용으로 인한 기후 변화 문제가 심각해지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대체 에너지로서 연료 형태로의 저장이 가능한 수소는 가장 유망한 연료 후보이다.

[0003] 하지만, 수소 생산에서 궁극적으로 나아가야 할 방향인 물의 수전해 기술은 실증 및 상용화에 있어 아직 어려움이 있는 실정이다. 특히 수전해 반응 중 음극에서 일어나는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER)은 많은 전자의 이동을 수반함과 동시에 반응속도가 느리기 때문에 수전해 장치의 성능을 극대화 시키기 위해서는

고성능 및 고내구성 산소발생반응(OER) 촉매의 개발이 필수적이다.

[0004] 수전해 반응 중 OER은 많은 전자가 동시에 이동하기 때문에 반응속도가 매우 느린 것으로 알려져 있다. 따라서, 전체적인 수전해 반응의 성능을 증가시키기 위해서는 음극의 OER을 촉진시킬 수 있는 고성능, 고내구성, 그리고 가격이 저렴한 촉매의 개발이 필수적이다.

[0005] 더 나아가, 고분자 전해질 막 수전해 장치(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE) 구동 환경은 산성 조건이기 때문에 실제 산업에서의 응용을 위해 산성 조건에서도 그 구조를 잘 유지할 수 있는 촉매가 필요하다.

[0006] 한편, 현재 이리듐과 같은 귀금속 물질 기반의 촉매가 가장 OER에 우수한 활성과 안정성을 보이고 있지만 가격 경쟁력 측면에서 큰 문제를 안고 있다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2022-0072090호

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이리듐의 로딩량을 낮춰 가격 경쟁력을 가지면서도 우수한 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0010] 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매는 황화니켈을 포함하는 코어(core) 및 상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell)을 포함한다.

[0011] 상기 코어는 다면체 기둥의 형상을 가질 수 있다.

[0012] 상기 쉘은 상기 코어를 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제1층 및 상기 제1층을 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제2층을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 쉘은 이리듐과 루테늄의 합금의 산화물을 포함하는 합금인 것일 수 있다.

[0014] 상기 쉘은 상기 코어를 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제1층 및 상기 제1층을 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제2층을 포함할 수 있다.

[0015] 그리고, 본 발명에 따른 연료 전지는 상기 산소발생반응 촉매를 포함한다.

[0016] 그리고, 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법은 황화니켈을 포함하는 코어를 준비하는 단계, 상기 코어 표면에 이리듐 및 루테늄을 포함하는 코팅층을 성장시켜 나노 입자를 제조하는 단계 및 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득하는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 상기 코어 및 상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell)을 포함한다.

[0017] 상기 코어를 준비하는 단계는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 황화니켈 전구체는 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것일 수 있다.

[0019] 상기 코어를 준비하는 단계는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계, 상기 제1 반응물에 이리듐 전구체를 주입

하여 제2 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제2 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제2 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 황화니켈 전구체는 표면이 이리듐으로 도핑되며, 지름이 15 내지 20nm 이며, 길이가 60 내지 70 nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것일 수 있다.

[0021] 상기 코어를 준비하는 단계는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계, 상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 중간체를 제조하는 단계, 상기 중간체에 이리듐 전구체를 주입하여 제3 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제3 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제3 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제3 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 황화니켈 전구체는 양측 말단이 이리듐으로 캡핑되며, 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 것일 수 있다.

[0023] 상기 나노 입자를 제조하는 단계는 상기 황화니켈 전구체, 및 이리듐 전구체, 루테늄 전구체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 혼합하는 단계, 상기 혼합된 결과물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 상기 황화니켈 전구체 표면에 이리듐 및 루테늄을 성장시키는 단계 및 상기 이리듐 및 루테늄을 성장시킨 결과물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 분말 형태의 나노 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 최종 생성물을 수득하는 단계는 350 내지 450 ℃ 온도의 산소 조건 하에서 30분 내지 120 분 동안 수행할 수 있다.

## 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 수전해 반응에서 산소발생반응(OER)에 대한 장시간 내구성뿐만 아니라 낮은 과전압을 가지는 고활성 및 고효율의 특징을 가지는 산화극 촉매를 제조할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명에서는 상대적으로 가격이 저렴하고 높으며 OER 성능을 보이는 루테늄을 이리듐과 혼화시켜 OER 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1a는 본 발명의 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다.

도 1b는 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

도 2a는 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다.

도 2b는 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

도 3a는 본 발명의 제3 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다.

도 3b는 제3 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

도 4는 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 5는 본 발명의 제1 내지 제3 실시예에서 사용된 코어의 형상을 개략적으로 도시한 것이다.

도 6a는 실시예 1에 따른 $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 6b는 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 6c는 실시예 3에 따른 Ir-capped $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 7은 실시예 1에 따른 $Ni_xS_y$ 전구체와 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

도 8은 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 9는 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 EDX mapping 이미지이다.

도 10a는 실시예 1에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 10b는 실시예 2에 따른 $Ni_xS_{y@}RuIr$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 10c는 실시예 3에 따른 $Ni_xS_{y@}Ir_@Ru$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 11은 실시예 1 내지 3에 따른 촉매에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

도 12a 및 도 12b는 실시예 1에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 13a 및 도 13b는 실시예 2에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

13c는 실시예 2에 따른 촉매에 대한 EDX mapping 이미지이다.

도 14는 실시예 3에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 15a는 실시예 1에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru_@Ir$-A 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 15b는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$-A 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 15c는 실시예 3에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ir_@Ru$-A 산화극 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

도 16은 실시예에 따른 고온에서 열적 산화처리한 촉매에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

도 17a 및 도 17b는 실시예 1에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 18a 및 도 18c는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 18b는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 EDX mapping 이미지이다.

도 19a 및 도 19b는 실시예 3에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

도 20은 실시예에 따른 열적 산화처리한 촉매에서 Ru에 대한 XPS 결과를 나타낸 것이다.

도 21은 실시예에 따른 열적 산화처리한 촉매에서 Ir에 대한 XPS 결과를 나타낸 것이다.

도 22a는 실시예에 따른 열적 산화한 처리 후의 산화극 촉매와 상용 촉매를 적용하여 제조된 전극의 OER 분극 곡선을 나타낸 것이다.

도 22b는 실시예에 따른 열적 산화한 처리 전의 산화극 촉매와 상용 촉매를 적용하여 제조된 전극의 OER 분극 곡선을 나타낸 것이다.

도 23은 실시예 2에 따른 열적 산화처리된 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$-A 촉매의 시간대전위차법 곡선(Chronopotentiometric Curve)를 나타낸 것이다.

도 24는 제2 실시예에 따른 촉매를 적용한 셀 평가에 대한 결과이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0029] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0030] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들

의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 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. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0031] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 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. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0032] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0033] 본 발명은 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 코어-쉘 구조의 산소발생반응 촉매에 관한 것이다.

[0034] 본 발명에 따른 촉매를 설명하기 앞서, 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매는 코어의 구성에 따라 구성이 달라질 수 있다.

[0035] 먼저, 도 1a는 본 발명의 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다. 도 1b는 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

[0036] 도 1a 및 도 1b를 참고하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 황화니켈을 포함하는 코어(10) 및 상기 코어(10) 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(20)을 포함한다.

[0037] 상기 코어(10)는 다면체 기둥의 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 코어(10)는 삼각 기둥(Triangular prism)의 형상일 수 있다.

[0038] 상기 코어(10)는 후술되는 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체에 의하여 제조된 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 상기 쉘(20)이 상기 코어(10)를 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제1층(21) 및 상기 제1층(21)을 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제2층(22)을 포함할 수 있다.

[0040] 계속해서, 도 2a는 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다. 도 2b는 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

[0041] 도 2a 및 도 2b를 참고하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 황화니켈을 포함하는 코어(10) 및 상기 코어(10) 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(20)을 포함한다.

[0042] 상기 코어(10)는 다면체 기둥의 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 코어(10)는 삼각 기둥(Triangular prism)의 형상일 수 있다.

[0043] 상기 코어(10)는 후술되는 지름이 15 내지 20nm 이며, 길이가 60 내지 70 nm 이며, 표면이 이리듐으로 도핑된 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체에 의하여 제조된 것일 수 있다.

[0044] 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 상기 쉘(20)이 이리듐과 루테늄의 합금의 산화물을 포함하는 합금인 것일 수 있다.

[0045] 계속해서, 도 3a는 본 발명의 제3 실시예에 따른 산소발생반응 촉매를 도시한 것이다. 도 3b는 제3 실시예에 따

른 산소발생반응 촉매의 단면도이다.

[0046] 도 3a 및 도 3b를 참고하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 황화니켈을 포함하는 코어(10) 및 상기 코어(10) 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(20)을 포함한다.

[0047] 상기 코어(10)는 다면체 기둥의 형상을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 코어(10)는 삼각 기둥(Triangular prism)의 형상일 수 있다.

[0048] 상기 코어(10)는 후술되는 지름이 10 내지 15nm 이며, 길이가 60 내지 70 nm 이며, 양측 말단이 이리듐으로 캡핑된 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체에 의하여 제조된 것일 수 있다.

[0049] 본 발명의 제3 실시예에 따른 산소발생반응 촉매(100)는 상기 쉘(20)이 상기 코어(10)를 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제1층(21) 및 상기 제1층(21)을 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제2층(22)을 포함할 수 있다.

[0051] 다른 관점에서, 본 발명은 상기 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 연료 전지는 고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막의 일면에 위치하는 캐소드 및 상기 고분자 전해질막의 타면에 위치하는 애노드를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 연료전지는 상기 산소발생반응 촉매를 전극에 적용할 수 있다.

[0053] 또 다른 관점에서, 본 발명은 산소발생반응 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0054] 도 4는 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

[0055] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법은 황화니켈을 포함하는 코어를 준비하는 단계(S10), 상기 코어 표면에 이리듐 및 루테늄을 포함하는 코팅층을 성장시켜 나노 입자를 제조하는 단계(S20) 및 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득하는 단계(S30)를 포함한다. 그리고, 상기 촉매는 상기 코어 및 상기 코어 표면을 둘러싸며, 이리듐 산화물 및 루테늄 산화물을 포함하는 쉘(shell)을 포함한다.

[0056] 본 발명에 따른 제조방법을 설명하기 앞서, 본 발명에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법은 제조된 코어의 구성에 따라 제조방법이 달라질 수 있다. 도 5는 본 발명의 제1 내지 제3 실시예에서 사용된 코어의 형상을 개략적으로 도시한 것이다.

[0057] 이하, 도 4 및 도 5를 참고하여 본 발명의 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법의 각 단계에 대해서 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0058] 먼저, 본 발명의 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0059] 상기 S10 단계에서는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0060] 이때, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계는 80 내지 130℃ 온도의 아르곤 분위기의 진공 조건 하에서 10 내지 60 분 동안 교반 공정이 수행될 수 있다.

[0061] 또한, 상기 제1 반응물을 생성하는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 10 내지 30 분 동안 열처리가 수행될 수 있다. 이때 상기 제1 반응물은 삼각기둥 모양의 $Ni_xS_y$ 나노입자일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0063] 이때, 상기 S10 단계에서는 원심분리를 이용하여 나노입자를 가라앉힌 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 분말 형태의 황화니켈 전구체($Ni_xS_y$@Ru@Ir)를 얻을 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 S10 단계에서는 최종적으로 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체가 제조된다.

[0064] 상기 S10 단계에서 제조된 황화니켈 전구체는 본 발명에서 코어로 구성된다.

[0065] 도 5의 (a)에 도시된 바와 같이, 제1 실시예에 따른 코어(10)는 기둥의 옆면에 해당하는 제1 결정면(11)과 기둥의 위, 아랫면에 해당하는 제2 결정면(12)을 가지는 구조일 수 있다.

[0066] 이어서, 상기 S20 단계에서는 상기 황화니켈 전구체, 이리듐 전구체, 루테늄 전구체를 혼합하는 단계, 상기 혼합된 결과물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 상기 황화니켈 전구체 표면에 이리듐 및 루테늄을 성장시키는 단계 및 상기 이리듐 및 루테늄을 성장시킨 결과물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 분말 형태의 나노 입자를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0067] 이때, 상기 혼합하는 단계는 70 내지 90℃ 온도의 아르곤 분위기의 진공 조건 하에서 10 내지 60분 동안 혼합이 수행될 수 있다.

[0068] 또한, 상기 성장시키는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 3 내지 5시간 동안 열처리가 수행될 수 있다.

[0069] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0070] 마지막으로, 상기 S30 단계에서는 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득한다.

[0071] 상기 S30 단계에서는 350 내지 450 ℃ 온도의 산소 조건 하에서 30분 내지 120 분 동안 열처리 공정이 수행될 수 있다.

[0072] 최종적으로, S30 단계에서 상기 쉘은 상기 코어를 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제1층 및 상기 제1층을 둘러싸며, 상기 이리듐 산화물을 포함하는 제2층을 포함하는 구조를 갖는 제1 실시예에 따른 산소발생반응 촉매가 제조된다.

[0074] 다음으로, 본 발명의 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0075] 상기 S10 단계에서는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계, 상기 제1 반응물에 이리듐 전구체를 주입하여 제2 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제2 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제2 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제2 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0076] 이때, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계는 80 내지 130℃ 온도의 아르곤 분위기의 진공 조건 하에서 10 내지 60분 동안 교반 공정이 수행될 수 있다.

[0077] 또한, 상기 제1 반응물을 생성하는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 10 내지 30 분 동안 열처리가 수행될 수 있다.

[0078] 또한, 상기 제2 혼합물을 제조하는 단계는 소니케이션(초음파) 방법에 의해 분산 공정이 이뤄질 수 있다.

[0079] 또한, 상기 제2 반응물을 생성하는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 2 내지 5 시간 동안 열처리가 수행될 수 있다. 이때 상기 제2 반응물은 삼각기둥 모양이며 표면이 Ir으로 도핑된 NixSy 나노입자일 수 있다.

[0080] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다. 이때, 상기 S10 단계에서는 원심분리를 이용하여 나노입자를 가라앉힌 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 분말 형태의 황화니켈 전구체(Ir-doped $Ni_xS_y$@Ru@Ir)를 얻을 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 S10 단계에서는 최종적으로 표면이 이리듐으로 도핑되고, 지름이 15 내지 20 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체가 제조된다.

[0081] 상기 S10 단계에서 제조된 황화니켈 전구체는 본 발명에서 코어로 구성된다.

[0082] 도 5의 (b)에 도시된 바와 같이, 제2 실시예에 따른 코어(10)는 기둥의 옆면에 해당하는 제1 결정면(11)과 기둥의 위, 아랫면에 해당하는 제2 결정면(12)을 가지는 구조일 수 있다.

[0083] 그리고, 제2 실시예에 따른 코어(10)는 상기 제1 결정면(11)과 상기 제2 결정면(12) 표면에 도핑물질(13)으로 이리듐이 위치할 수 있다.

[0085] 이어서, 상기 S20 단계에서는 상기 황화니켈 전구체, 이리듐 전구체, 루테늄 전구체를 혼합하는 단계, 상기 혼합된 결과물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 상기 황화니켈 전구체 표면에 이리듐 및 루테늄을 성장시키는 단계 및 상기 이리듐 및 루테늄을 성장시킨 결과물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 분말 형태의 나노 입자를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0086] 이때, 상기 혼합하는 단계는 70 내지 90℃ 온도의 아르곤 분위기 조건 하에서 10 내지 60분 동안 혼합이 수행될 수 있다.

[0087] 또한, 상기 성장시키는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 3 내지 5시간 동안 열처리가 수행될 수 있다.

[0088] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0089] 마지막으로, 상기 S30 단계에서는 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득한다.

[0090] 상기 S30 단계에서는 350 내지 450 ℃ 온도의 산소 조건 하에서 30분 내지 120 분 동안 열처리 공정이 수행될 수 있다.

[0091] 최종적으로, S30 단계에서 상기 쉘은 상기 코어를 둘러싸며, 상기 쉘이 이리듐과 루테늄의 합금의 산화물을 포함하는 합금인 구조를 갖는 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매가 제조된다.

[0093] 다음으로, 본 발명의 제3 실시예에 따른 산소발생반응 촉매의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0094] 상기 S10 단계에서는 니켈 전구체 및 황화물 전구체를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제1 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제1 반응물을 생성하는 단계, 상기 제1 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 중간체를 제조하는 단계, 상기 중간체에 이리듐 전구체를 주입하여 제3 혼합물을 제조하는 단계, 상기 제3 혼합물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 제3 반응물을 생성하는 단계 및 상기 제3 반응물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 황화니켈 전구체를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0095] 이때, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계는 80 내지 130℃ 온도의 아르곤 분위기 진공 조건 하에서 10 내지 60분 동안 교반 공정이 수행될 수 있다.

[0096] 또한, 상기 제1 반응물을 생성하는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 10 내지 30 분 동안 열처리가 수행될 수 있다.

[0097] 또한, 상기 중간체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0098] 또한, 상기 제3 혼합물을 제조하는 단계는 70 내지 90℃ 온도의 아르곤 분위기 조건 하에서 교반 공정이 수행될 수 있다.

[0099] 또한, 상기 제3 반응물을 제조하는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 30 내지 90 분 동안 열처리가 수행될 수 있다. 이때 상기 제3 반응물은 삼각기둥 모양에서 양 말단이 Ir으로 캐핑된 $Ni_xS_y$ 나노입자일 수 있다.

[0100] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0101] 이때, 상기 S10 단계에서는 원심분리를 이용하여 나노입자를 가라앉힌 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 분말 형태의 황화니켈 전구체(Ir-capped $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$)를 얻을 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 S10 단계에서는 최종적으로 양측 말단이 이리듐으로 캡핑되며, 지름이 10 내지 15 nm이며, 길이가 60 내지 70nm 인 다면체 기둥의 형상을 갖는 황화니켈 전구체가 제조된다.

[0102] 상기 S10 단계에서 제조된 황화니켈 전구체는 본 발명에서 코어로 구성된다.

[0103] 도 5의 (c)에 도시된 바와 같이, 제3 실시예에 따른 코어(10)는 기둥의 옆면에 해당하는 제1 결정면(11)과 기둥의 위, 아랫면에 해당하는 제2 결정면(12)을 가지는 구조일 수 있다.

[0104] 그리고, 제3 실시예에 따른 코어(10)는 양측 말단이 캡핑물질(14)인 이리듐으로 둘러싼 구조를 가질 수 있다.

[0105] 이어서, 상기 S20 단계에서는 상기 황화니켈 전구체 및 루테늄 전구체를 혼합하는 단계, 상기 혼합된 결과물을 아르곤 분위기에서 열처리하여 상기 황화니켈 전구체 표면에 이리듐 및 루테늄을 성장시키는 단계 및 상기 이리듐 및 루테늄을 성장시킨 결과물에 용매를 추가한 후 원심분리를 이용하여 분말 형태의 나노 입자를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0106] 이때, 상기 혼합하는 단계는 70 내지 90℃ 온도의 아르곤 분위기 조건 하에서 10 내지 60분 동안 혼합이 수행될 수 있다.

[0107] 또한, 상기 성장시키는 단계는 아르곤 분위기의 220 내지 250 ℃ 온도 하에서 3 내지 5시간 동안 열처리가 수행될 수 있다.

[0108] 또한, 상기 황화니켈 전구체를 제조하는 단계는 3,000 내지 5,000 rpm 속도에서 1 내지 10분 동안 원심분리 공정이 수행될 수 있다. 이때, 원심분리 공정을 위해 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 한 용매를 이용할 수 있다.

[0109] 마지막으로, 상기 S30 단계에서는 상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득한다.

[0110] 상기 S30 단계에서는 350 내지 450 ℃ 온도의 산소 조건 하에서 30분 내지 120 분 동안 열처리 공정이 수행될 수 있다.

[0111] 최종적으로, S30 단계에서 상기 쉘은 상기 코어를 둘러싸며, 상기 이리듐산화물을 포함하는 제1층 및 상기 제1층을 둘러싸며, 상기 루테늄 산화물을 포함하는 제2층을 포함하는 구조를 갖는 제2 실시예에 따른 산소발생반응 촉매가 제조된다.

[0113] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0114] 본 발명의 실시예를 설명하기 앞서, "@"의 기재는 코어-쉘 구조를 표기하기 위한 부호이며, 일반적으로"코어@쉘"형태로 표기할 수 있다.

[0116] **실시예 1**

[0117] 먼저, 이리듐이 선도입되지 않은 $Ni_xS_y$ 전구체와 이를 이용한 $Ni_xS_y$@Ru@Ir 산화극 촉매를 제조하였다. 구체적인 제조 방법은 하기와 같다.

[0118] Nickel(II) chloride 0.0778g(0.6 mmol), 1,2-hexadecanediol 0.3150 g(1.219 mmol)을 100 mL 반응 용기에 넣고, 상기 반응 용기에 oleic acid 0.6 mL, oleylamine 3.6 mL, 1-octadecene 15 mL를 추가로 투입하였다. 이어서, 상기 반응 용기의 혼합물을 90℃의 진공 환경에서 10분간 교반시켜 녹인 후, 아르곤 가스 주입을 통해 아르곤 환경으로 만들어 주었다. 이후, $Ni_xS_y$ 합성을 하기 위하여 황을 제공해주는 역할을 하는 1-dodecanethiol 1.5 mL를 상기 반응 용기에 빠르게 주입 후 120℃ 아르곤 환경에서 40분 동안 교반하였다. 마지막으로, 225℃ 아르곤 환경에서 15분 동안 반응시킴으로써 삼각기둥 모양의 $Ni_xS_y$ 나노입자를 얻을 수 있다.

[0119] 이어서, 상기 합성된 $Ni_xS_y$이 분산된 반응 결과물에 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 추가한 후, 원심분리(4,000 rpm 5분)를 이용하여 $Ni_xS_y$ 입자를 가라앉혔다. 이어서, 원심분리가 끝난 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 가루 형태의 $Ni_xS_y$ 전구체를 얻을 수 있다.

[0120] 상기 합성된 $Ni_xS_y$ 전구체 25 mg, iridium(III) acetylacetonate 0.1542 g(0.315 mmol), ruthenium(III) acetylacetonate 0.2510 g(0.630 mmol)을 정량하여 100 mL 반응 용기에 oleylamine 25 mL와 함께 추가하였다. 이어서, 상기 반응 용기의 혼합물을 80 ℃ 진공 환경에서 교반시켜 녹인 후 아르곤을 주입하여 아르곤 환경으로

만들어 주었다. 이후 240 ℃에서 4시간 동안 반응하면 전구체 위에 루테늄과 이리듐이 순차적으로 성장한 구조($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$)를 보이는 나노입자를 얻을 수 있다.

[0121] 계속해서, 상기 합성된 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$ 이 분산된 반응 결과물에 톨루엔과 메탄올을 1:1 비율로 추가한 후 원심분리를 이용하여 나노입자를 가라앉힌다. 원심분리가 끝난후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 가루 형태의 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$ 를 얻을 수 있다.

[0122] 마지막으로, 위의 방법을 통해 제조된 이리듐 루테늄 기반 촉매($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$)는 산소 조건하의 고온(400 ℃)에서 1시간 동안 열적으로 산화되는 과정을 거친다. 해당 과정을 통해 쉘에 존재하는 이리듐 루테늄 기반의 금속이 산화물 종으로 바뀔 수 있다. 이에, 최종적으로 이리듐 루테늄 공동 돌기 구조를 갖는 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$ 산화극 촉매를 제조하였다.

[0124] **실시예 2**

[0125] 다음으로, 이리듐이 도핑 형태로 선도입된 Ir-doped $Ni_xS_y$ 전구체와 이를 이용한 $Ni_xS_{y@}RuIr$ 산화극 촉매를 제조하였다. 구체적인 제조 방법은 하기와 같다.

[0126] 먼저, 225 ℃ 아르곤 환경에서 15분 동안 반응하는 과정까지는 상기 실시예 1의 이리듐이 선도입되지 않은 $Ni_xS_y$ 전구체 합성 과정과 동일하다.

[0127] 실시예 2에서는 Ir-doped $Ni_xS_y$ 나노입자 전구체의 합성을 위하여, 상기 $Ni_xS_y$ 전구체 합성 과정에서 한 단계의 과정이 더 추가된다.

[0128] 우선, Iridium(III) acetylacetonate 0.0367 g (0.075 mmol)과 oleyamine 9 mL를 별도의 반응 용기에 정량 후, 소니케이션(초음파) 방법을 통해 용액으로 분산시켜 이리듐 용액을 준비한다.

[0129] $Ni_xS_y$ 전구체 합성 과정에서 합성중인 반응용기의 225 ℃ 15분 반응이 끝나면, 분산해둔 이리듐 용액을 반응 용기에 빠르게 주입한다. 이 후, 240 ℃에서 3시간동안 반응이 진행되면 삼각기둥 표면에 이리듐이 도핑된 Ir-doped $Ni_xS_y$ 나노입자를 얻을 수 있다.

[0130] 상기 실시예 1의 합성 방법과 동일하게, 상기 합성된 Ir-doped $Ni_xS_y$이 분산된 반응 결과물에 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 추가한 후 원심분리(4,000 rpm 5분)를 이용하여 합성된 나노입자를 가라앉힌다. 원심분리가 끝난 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 가루 형태의 Ir-doped $Ni_xS_y$ 전구체를 얻을 수 있다.

[0131] 상기 합성된 Ir-doped $Ni_xS_y$ 전구체 25 mg, 전구체 내의 이리듐 양을 고려하여 iridium(III) acetylacetonate 0.1419 g (0.290 mmol), ruthenium(III) acetylacetonate 0.2510 g (0.630 mmol)을 정량하여 100 mL 반응 용기에 oleylamine 25 mL와 함께 추가하였다. 이어서, 상기 반응 용기의 혼합물을 80 ℃ 진공 환경에서 교반시켜 녹인 후 아르곤을 주입하여 아르곤 환경으로 만들어 주었다. 이후 240 ℃에서 4시간 동안 반응하면 Ir-doped 전구체 위에 이리듐과 루테늄이 합금 형태로 성장한 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$ 나노입자를 얻을 수 있다.

[0132] 마지막으로, 위의 방법을 통해 제조된 이리듐 루테늄 기반 촉매($Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$)는 산소 조건하의 고온(400 ℃)에서 1시간 동안 열적으로 산화되는 과정을 거친다. 해당 과정을 통해 쉘에 존재하는 이리듐 루테늄 기반의 금속이 산화물 종으로 바뀔 수 있다. 이에, 최종적으로 쉘에 존재하는 이리듐 루테늄 공동 돌기 구조를 갖는 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$ 산화극 촉매를 제조하였다.

[0134] **실시예 3**

[0135] 다음으로, 이리듐이 캡핑된 형태로 선도입된 Ir-capped $Ni_xS_y$ 전구체와 이를 이용한 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$ 산화극 촉매를 제조하였다. 구체적인 제조 방법은 하기와 같다.

[0136] 상기의 실시예 1을 통해 합성된 $Ni_xS_y$ 전구체 10 mg에 iridium(III) acetylacetonate 0.0441 g (0.09 mmol)을

정량하여 50 mL 반응 용기에 oleylamine 10 mL와 함께 추가하고 80 ℃ 진공 환경에서 교반시켜 녹인 후 아르곤을 주입하여 아르곤 환경으로 만들어준다. 이후 240 ℃에서 1시간 동안 반응하면 $Ni_xS_y$ 삼각기둥의 위아래 면에 Ir이 캡핑된 Ir-capped $Ni_xS_y$ 나노입자를 얻을 수 있다.

[0137] 이어서, 상기 Ir-capped $Ni_xS_y$ 나노입자에 헥세인과 아세톤을 1:1 비율로 추가한 후 원심분리(4,000rpm, 5분)을 이용하여 합성된 나노입자를 가라앉힌다. 원심분리가 끝난 후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 가루 형태의 Ir-capped $Ni_xS_y$ 전구체를 얻을 수 있다.

[0138] 합성된 Ir-capped $Ni_xS_y$ 전구체 25 mg, ruthenium(III) acetylacetonate 0.0717 g (0.180 mmol)을 정량하여 100 mL 반응 용기에 oleylamine 15 mL와 함께 추가하고 80 ℃ 진공 환경에서 교반시켜 녹인 후 아르곤을 주입하여 아르곤 환경으로 만들어준다. 이후 240 ℃에서 3시간 동안 반응하면 전구체 위에 이리듐과 루테늄이 순차적으로 성장한 구조($Ni_xS_{y@}Ir@Ru$)를 보이는 나노입자를 얻을 수 있다.

[0139] 합성된 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$에 톨루엔과 메탄올을 1:1 비유로 추가한 후 원심분리를 이용하여 나노입자를 가라앉힌다. 이후 상등액을 버리고 가라앉은 입자를 건조시키면 가루 형태의 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$을 얻을 수 있다.

[0140] 마지막으로, 위의 방법을 통해 제조된 이리듐 루테늄 기반 촉매($Ni_xS_{y@}Ir@Ru$)는 산소 조건하의 고온(400 ℃)에서 1시간 동안 열적으로 산화되는 과정을 거친다. 해당 과정을 통해 쉘에 존재하는 이리듐 루테늄 기반의 금속이 산화물 종으로 바뀔 수 있다. 이에, 최종적으로 쉘에 존재하는 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$ 산화극 촉매를 제조하였다.

[0142] **실험예 1 (전구체의 구조 및 성분 분석)**

[0143] 상기 실시예에 해당하는 방법을 통해 제조된 $Ni_xS_y$ 기반의 전구체를 대해 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)과 X-ray 회절 분석법을 이용하여 물성 분석을 진행하였다.

[0144] 도 6a는 실시예 1에 따른 $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 6b는 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 6c는 실시예 3에 따른 Ir-capped $Ni_xS_y$ 전구체의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

[0145] 도 6a 및 도 6b를 참고하면, 60 ~ 70 nm 정도의 길이를 가지는 기둥 모양의 $Ni_xS_y$ 나노입자가 합성된 것을 알 수 있다. 그리고 상기 $Ni_xS_y$ 기반의 전구체가 이리듐이 도핑된 경우 도핑되지 않은 전구체에 비해 두께가 약 10 nm 정도 증가한 것을 알 수 있다.

[0146] 또한, 도 6c를 참고하면, 기둥 모양의 $Ni_xS_y$ 전구체 위, 아래 면에 Ir 입자들이 위치선택적(regio-specific)으로 성장한 것이 확인되었다.

[0147] 계속해서, 도 7은 실시예 1에 따른 $Ni_xS_y$ 전구체와 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

[0148] 도 7을 참고하면, 두 전구체는 $Ni_3S_4$ phase와 일치하며 이리듐 도핑 유무에 따라 약간의 peak shift가 보이는 것을 알 수 있다.

[0149] 계속해서, 도 8은 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다. 그리고, 도 9는 실시예 2에 따른 Ir-doped $Ni_xS_y$에 대한 EDX mapping 이미지이다.

[0150] 도 8 및 도 9를 참고하면, 기둥모양 나노입자의 표면에 이리듐이 약 1% 정도가 도핑되어 있음을 확인할 수 있다.

[0152] **실험예 2(산화전 촉매의 구조 및 성분 분석)**

[0153] 이어서, 상기 실시예에 해당하는 방법을 통해 제조된 $Ni_xS_y$ 기반의 전구체를 이용하여 그 위에 이리듐 루테늄 금

속을 성장시켜 이리듐 루테늄 기반의 촉매를 제조한 후, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)과 X-ray 회절 분석법을 이용하여 물성 분석을 진행하였다.

[0154] 도 10a는 실시예 1에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 10b는 실시예 2에 따른 $Ni_xS_{y@}RuIr$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 10c는 실시예 3에 따른 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$ 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

[0155] 도 10a, 도 10b, 도 10c를 참고하면, 실시에서 제조된 촉매의 형태는 모두 전구체의 기둥 위에 여러 개의 작은 돌기들이 성장한 나노 선인장 모양으로 확인되었다. 따라서, 제조된 촉매의 형태는 $Ni_xS_y$ 전구체의 이리듐 선도입 유무에 따라 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

[0156] 계속해서, 도 11은 실시예 1 내지 3에 따른 촉매에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

[0157] 도 11을 참고하면, 합성된 세 종류의 나노 촉매에서는 hcp 구조의 루테늄에 대한 peak들이 우세하게 보이며(노란색), 결정에서의 큰 차이는 보이지 않는다.

[0158] 계속해서, 도 12a 및 도 12b는 실시예 1에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

[0159] 도 12a 및 도 12b를 참고하면, 이리듐이 도입되지 않은 $Ni_3S_4$ 전구체에 이리듐 루테늄을 성장시켜 제조하는 경우 루테늄이 먼저 전구체 위에 전체적으로 고르게 성장하고 그 이후에 입자의 바깥 부분에 이리듐이 성장하는 $Ni_xS_y$ 코어-루테늄 내부 쉘-이리듐 외부 쉘($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$)의 조성 분포를 보인다.

[0160] 계속해서, 도 13a 및 도 13b는 실시예 2에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다. 그리고 도 13c는 실시예 2에 따른 촉매에 대한 EDX mapping 이미지이다.

[0161] 도 13a, 도 13b 및 도 13c를 참고하면, 이리듐이 도핑된 전구체에 이리듐 루테늄을 성장시켜 제조한 촉매는 EDX mapping 분석을 통해 나노 입자의 전반적인 부분에 이리듐과 루테늄이 고르게 분포하는 것을 보여준다. 이를 통해, 실시예 2에 따른 촉매는 $Ni_xS_y$ 코어-RuIr 합금 쉘($Ni_xS_{y@}RuIr$)의 조성 분포를 가지는 구조가 형성된 것을 알 수 있다. 또한 실시예 2에 따른 촉매는 입자의 내부에서는 루테늄과 이리듐이 2:1의 비율을 유지하는 반면 입자의 외부로 이동할수록 1:1의 비율로 합금화가 되는 경향을 보임을 확인할 수 있다.

[0162] 계속해서, 도 14는 실시예 3에 따른 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

[0163] 도 14를 참고하면, 이리듐이 캡핑된 전구체에 이리듐 루테늄을 성장시켜 제조한 촉매는 전구체에 존재하는 과량의 이리듐의 영향으로 인해 전구체 표면에 이리듐이 먼저 성장하고 루테늄이 가장 바깥쪽에 성장하기 때문에, $Ni_xS_y$ 코어-이리듐 내부 쉘-루테늄 외부 쉘($Ni_xS_{y@}Ir@Ru$)의 조성 분포를 보임을 알 수 있다.

[0164] 따라서, 본 발명은 전구체 내에 이리듐 선도입 유무에 따라 그 위에 성장하는 이리듐 루테늄의 초기 성장 경향성 및 혼화도가 달라지는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 또한 본 발명은 나노입자 내의 조성 분포가 조절된 세 종류의 산화극 촉매($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$, $Ni_xS_{y@}RuIr$ 및 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$)의 제조가 가능하다.

[0167] **실험예 3 (고온에서 산화 처리한 산화극 촉매의 구조 및 성분 분석)**

[0168] 다음은 상기 실시예에 해당하는 방법을 통해 제조된 이리듐 루테늄 기반의 촉매를 산소 조건하의 400 ℃의 고온에서 열적 산화시켜 산화극 촉매를 제조한 후, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)과 X-ray 회절 분석법을 이용하여 물성 분석을 진행하였다. 이때, 고온에서 열적 산화 과정 동안 나노 입자의 뭉침(aggregation)을 방지하기 위해 carbon 지지체(Vulcan carbon, XC-72R)에 담지 후 열적 산화 과정을 진행하였다.

[0169] 도 15a는 실시예 1에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$-A 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 15b는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$-A 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으

로 촬영한 사진이다. 그리고, 도 15c는 실시예 3에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$-A 산화극 촉매의 모습을 투과전자현미경(TEM)으로 촬영한 사진이다.

[0170] 도 15a, 도 15b 및 도 15c를 참고하면, 열적 산화 처리한 세 촉매 모두에서 돌기 구조가 존재하여 열적 산화 전의 나노 선인장 모양이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 계속해서, 도 16은 실시예에 따른 고온에서 열적 산화처리한 촉매에 대한 X-ray 회절 분석법 결과이다.

[0172] 도 16을 참고하면, 열적 산화 처리한 세 촉매 모두에서 열적 산화 처리 이후 루테늄 산화물($RuO_2$)이 형성되었다.

[0173] 그리고, 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$-A 촉매의 경우 실시예 1에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$-A과 실시예 3에 따른 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$-A 촉매 보다 형성된 루테늄 산화물의 비율이 더 큰 것을 알 수 있다.

[0174] 계속해서, 도 17a 및 도 17b는 실시예 1에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

[0175] 도 17a 및 도 17b를 참고하면, 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$-A 촉매에서는 전구체 표면에 전체적으로 고르게 성장했던 루테늄이 열적 산화를 통해 루테늄 산화물 종이 되면서 입자의 가운데 코어 부분으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 루테늄 내부 쉘-이리듐 외부 쉘의 segregation이 더욱 극대화 된 것으로 판단된다.

[0176] 계속해서, 도 18a 및 도 18c는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다. 그리고 도 18b는 실시예 2에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 EDX mapping 이미지이다.

[0177] 도 18a, 도 18b 및 도 18c를 참고하면, 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$-A 촉매는 열적 산화 전후로 루테늄과 이리듐의 합금화 경향이 유지되었으며, 열적 산화 전 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$ 촉매와 동일하게 입자의 내부와 외부에서 두 금속 사이의 합금화 비율이 다르게 존재한다.

[0178] 계속해서, 도 19a 및 도 19b는 실시예 3에 따른 열적 산화처리한 촉매에 대한 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX) 분석 결과이다.

[0179] 도 19a, 도 149를 참고하면, 마찬가지로 열적 산화처리한 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$-A 촉매 또한 열적 산화 전후로 이리듐 내부 쉘-루테늄 외부 쉘의 분포 경향이 동일하게 유지되었다.

[0180] 따라서, 본 발명은 제조된 촉매 모두에서 열적 산화 이후 산화물이 형성되는 경향과 이들의 조성 분포 변화를 확인할 수 있다. 구체적으로 본 발명은 산소 조건하의 400 ℃ 고온에서 열적 산화 시켰을 때 전구체에 성장한 이리듐 루테늄의 초기 성장 경향 및 혼화도에 따라 열적 산화 이후 형성되는 산화물의 종류와 분포 경향 또한 달라진다.

[0182] **실험예 4(화학적 결합 상태 및 산화 상태)**

[0183] 다음으로 상기 실시예에 해당하는 열적 산화처리한 산화극 촉매를 X-ray 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 나노 입자의 화학적 결합 상태 및 산화 상태를 확인하였다.

[0184] 도 20은 실시예에 따른 열적 산화처리한 촉매에서 Ru에 대한 XPS 결과를 나타낸 것이다. 그리고 도 21은 실시예에 따른 열적 산화처리한 촉매에서 Ir에 대한 XPS 결과를 나타낸 것이다.

[0185] 도 20 및 도 20을 참고하면, 세 촉매는 Ru 3p와 Ir 4f 영역 내에서 0가, 3가 및 4가의 코어 레벨 피크를 나타내고 있다.

[0186] 따라서, 열적 산화 이후, 실시예 1에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$과 실시예 3에 따른 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$ 촉매 모두 0가의 Ru 3p 피크가 두드러지게 존재하였다.

[0187] 반면에 실시예 2에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru\cdot Ir$ 촉매는 0가의 Ru 3p 피크의 강도(intensity)가 감소하였으며 4가의 Ru 피

크가 크게 증가하였다.

[0188] 한편, Ir 4f 영역에서는 세 촉매 모두에서 0가의 Ir 4f 피크가 크게 보였으며, 실시예 2에 따른 $Ni_xS_{y@}RuIr$ 촉매는 상대적으로 높은 강도의 3가의 Ir 피크를 보였다. 이는 열적 산화 이후 루테늄 기반의 산화물이 효과적으로 형성되었음을 보여주며, 이리듐의 경우 산화물이 형성되는 경향이 루테늄에 비해 상대적으로 덜 한 것으로 확인된다. 또한, 전구체 위에 합금 형태의 RuIr 쉘이 성장한 실시예 2에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru \cdot Ir$ 촉매는 열적 산화 이후 OER 촉매 활성이 높은 3가의 amorphous 이리듐 3가 종의 비율이 높으면서 동시에 내구성을 증가시켜주는 rutile 루테늄 4가 종이 많은 구조를 가지게 된다.

[0190] **실험예 5 (OER 활성 반전지 평가)**

[0191] 다음으로 상기 실시예에 해당하는 열적 산화처리한 산화극 촉매의 산소발생반응(OER)의 활성 및 안정성을 확인하기 위하여 반전지에서 전기화학적 특성평가를 진행하였다.

[0192] 구체적으로, 반전지에서 전기화학적 특성평가는 3개의 전극을 가진 하프 셀(half-cell) 시스템을 구성하여 실행하였다.

[0193] 상기 3개의 전극은 작동 전극(Working Electrode)인 유리 탄소 전극(Glassy Carbon Electrode, GCE), 기준 전극(Reference Electrode)인 포화 염화은 전극(Saturated Ag/AgCl Electrode), 및 상대 전극(Counter Electrode)인 탄소봉(Graphite Rod)이 사용되었다.

[0194] 또한, 촉매가 코팅된 GCE를 사용한 회전 원판 전극(Rotating Disc Electrode)를 이용하여 평가되었다. 모든 전기 화학 평가에는 CH Instruments 전기 화학 계측기(CHI potentiostat)가 사용되었다.

[0195] 이때, OER 측정은 1,600 rpm이 회전 속도에서 측정되었으며 제조한 0.1 M $HClO_4$ 용액에서 수행하였다. 전압은 가역적 수소전극(Reversible Hydrogen Electrode, RHE) 대비로 전환하며 수용액의 저항을 보정한 분극 곡선을 도 17a 및 도 17b 로 도시하였다.

[0196] 도 22a는 실시예에 따른 열적 산화한 처리 후의 산화극 촉매($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$-A, $Ni_xS_{y@}Ru \cdot Ir$-A, $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$-A)와 상용 촉매를 적용하여 제조된 전극의 OER 분극 곡선을 나타낸 것이다. 그리고 도 22b는 실시예에 따른 열적 산화한 처리 전의 산화극 촉매($Ni_xS_{y@}Ru@Ir$, $Ni_xS_{y@}Ru \cdot Ir$, $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$)와 상용 촉매를 적용하여 제조된 전극의 OER 분극 곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 상용 촉매는 Adams fusion 방법으로 제조한 $IrO_2$, commercial $IrO_2$, commercial $RuO_2$ 를 사용하였다.

[0197] 도 22a 및 도 22b를 참고하면, 세 종류의 촉매 모두 열적 산화 이후 촉매 활성이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이는 형성된 이리듐과 루테늄 기반의 산화물이 활성에 증가시키는 역할을 한 것으로 판단된다.

[0198] 그리고, 전구체 위에 Ru·Ir 합금 쉘이 성장한 제2 실시예에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru \cdot Ir$-A 촉매는 열적 산화 이후 10 $mA/cm^2$의 전류밀도에서 194 mV의 매우 낮은 과전압을 보인다.

[0199] 반면, 전구체 위에 코어-쉘의 형태로 성장한 제1 실시예에 따른 $Ni_xS_{y@}Ru@Ir$-A 촉매와 제3 실시예에 따른 $Ni_xS_{y@}Ir@Ru$-A 촉매는 열적 산화 이후 각각 10 $mA/cm^2$의 전류밀도에서 213 mV 와 247 mV의 과전압을 나타났다.

[0200] 따라서, 전구체 위에 성장하는 이리듐 루테늄의 혼화(mixing) 정도에 의해 OER 성능에 긍정적인 개선이 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0201] 한편, Adams fusion 방법으로 제조한 $IrO_2$, Commercial $IrO_2$, 그리고 Commercial $RuO_2$ 촉매의 경우 10 $mA/cm^2$에서의 과전압은 각각 322 mV, 346 mV 및 332 mV로 측정되었다.

[0202] 이에, 본 발명의 실시예에 따른 촉매가 월등하게 향상된 OER 성능을 보여줌을 확인하였다. 따라서 $IrO_2$와 $RuO_2$의 단일 산화물 종을 촉매로 사용하는 경우보다 두 종류의 산화물 종이 함께 존재하는 것이 OER 성능 개선에 큰 기여를 한 것을 확인할 수 있다.

[0204] 다음으로 상기 결과를 참고하여, 제조된 촉매 중 활성이 가장 뛰어난 실시예 2에 따른 열적 산화처리된 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A 촉매의 내구성을 확인하기 위하여 10 $mA/cm^2$ 전류밀도에서 시간대전위차법 시험(Chronopotentiometric test)을 수행하였으며, 이에 대한 결과를 도 18에 도시하였다. 이때, 상기 시간대전위차법 측정은 GCE 대신 탄소 종이 전극(Carbon Paper Electrode, CPE, 1 cm X 1 cm)를 사용하였다.

[0205] 도 23은 실시예 2에 따른 열적 산화처리된 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A 촉매의 시간대전위차법 곡선(Chronopotentiometric Curve)를 나타낸 것이다.

[0206] 도 23을 참고하면, OER 활성이 가장 좋은 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A 촉매의 경우 10 $mA/cm^2$에서 측정한 시간대전위차법 시험에서도 높은 내구성을 보인다.

[0207] 또한, 상기 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A 촉매는 초기 전압과 비교할 때에 60시간 경과 후 약간의 열화가 나타났으나 연속적으로 산소 발생이 가능함을 확인하였다.

[0209] **실험예 6 (OER 활성 셀 평가)**

[0210] 계속해서, 반전지 평가에서 가장 활성이 가장 좋았던 전구체 위에 Ru·Ir 합금 쉘이 성장한 제2 실시예에 따른 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A 촉매를 이용하여 막-전극접합체를 만든 후 셀 내에서 산소발생반응을 확인하였다. 그리고, 제2 실시예에 따른 촉매를 적용한 셀 평가에 대한 결과는 도 24에 도시하였다.

[0211] 도 24를 참고하면, OER 활성이 가장 좋은 $Ni_xS_y$@Ru·Ir-A의 경우 Adams Fusion 방법으로 만든 $IrO_2$보다 약 1.3배 시간 동안 산소발생반응을 지속할 수 있었다.

[0212] 따라서, 본 발명은 이리듐과 루테늄의 혼화도 및 조성 분포가 조절된 산화극 나노 촉매는 OER에 있어 높은 활성과 안정성을 제공할 수 있다.

[0213] 이는, 본 발명에서 제조된 나노 촉매는 이리듐 루테늄 조성의 작은 돌기들이 전구체 위에 성장한 구조로 촉매 표면적이 크게 증대되어 이 또한 OER의 촉매 성능 향상에 기여할 수 있다.

[0215] 따라서, 본 발명은 전구체에 의해 나노 스케일에서의 조성이 조절된 이리듐 루테늄 기반 이리듐과 루테늄을 전구체에 성장시키기 전, 전구체와의 친화도(affinity)가 상대적으로 약한 이리듐을 미리 전구체에 선도입 함으로서 같은 조성의 나노 입자 내에서 금속의 혼화도 조절이 가능하다.

[0216] 또한, 본 발명은 귀금속 양을 줄여 가격 경쟁력을 높였을 뿐만 아니라 전구체의 전이금속 물질이 별도의 용매열 반응 없이 열적 산화와 OER 구동 중 전기화학적 산화 과정을 통해 in-situ로 도핑(doping)되도록 유도할 수 있다.

[0217] 따라서, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 금속 전구체를 포함하는 용액을 이용한 용매열 반응을 통해 대량으로 제조할 수 있으므로 양성자 이동 막 수전해 시스템 및 실제 산업에서 유용하게 활용될 수 있다.

[0219] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## *부호의 설명*

[0220] 10: 코어

11: 제1 결정면

12: 제2 결정면

13: 도핑 물질

14: 캡핑 물질

20: 쉘

21: 제1층

22: 제2층

100: 산소발생반응 촉매

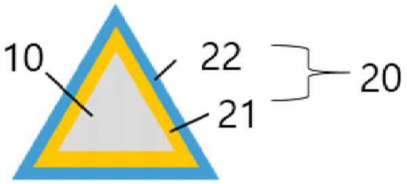
## 도면

### 도면1a

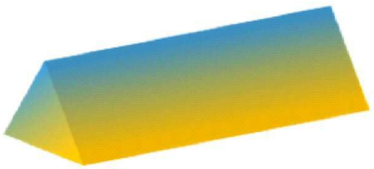


100

### 도면1b

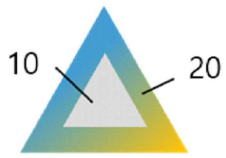



### 도면2a

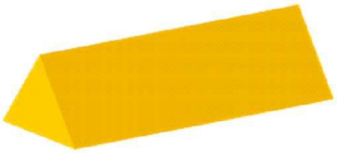


100

도면2b

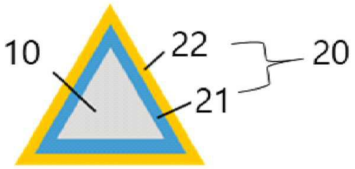



도면3a

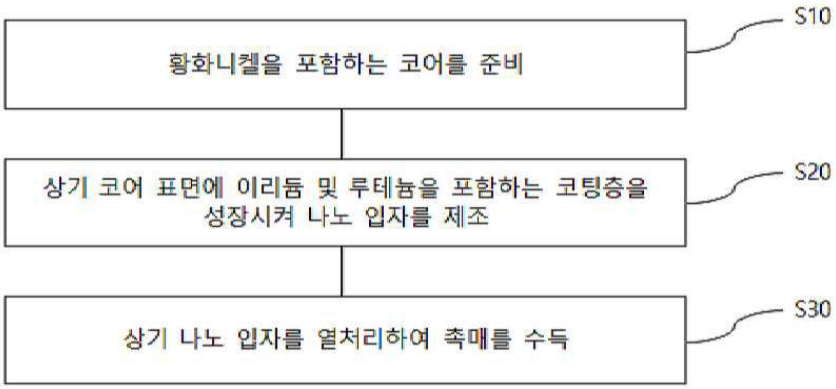


100

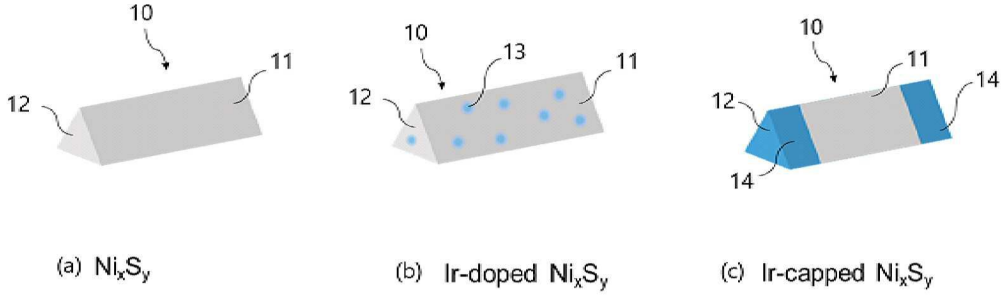
도면3b



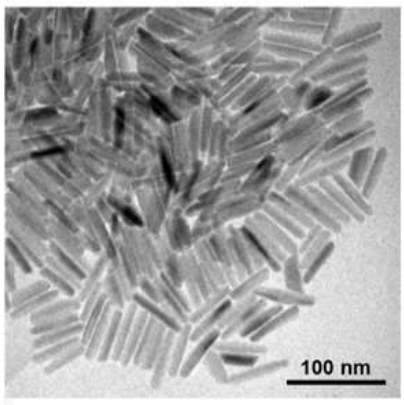
도면4


황화니켈을 포함하는 코어를 준비
S10
상기 코어 표면에 이리듐 및 루테늄을 포함하는 코팅층을 성장시켜 나노 입자를 제조
S20
상기 나노 입자를 열처리하여 촉매를 수득
S30

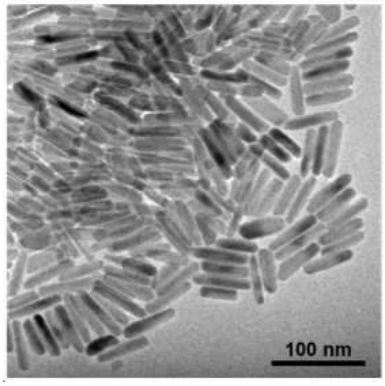
도면5


10
11
12
(a) $Ni_xS_y$
10
13
11
12
(b) Ir-doped $Ni_xS_y$
10
11
14
12
14
(c) Ir-capped $Ni_xS_y$

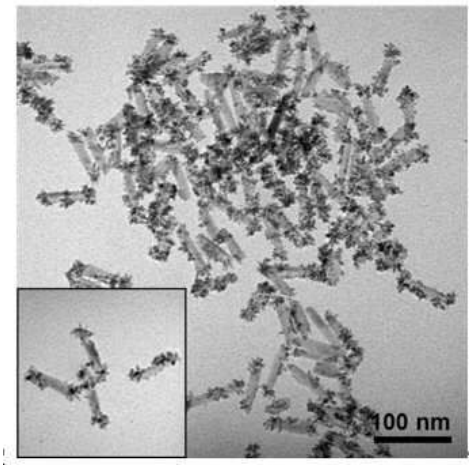
도면6a


100 nm

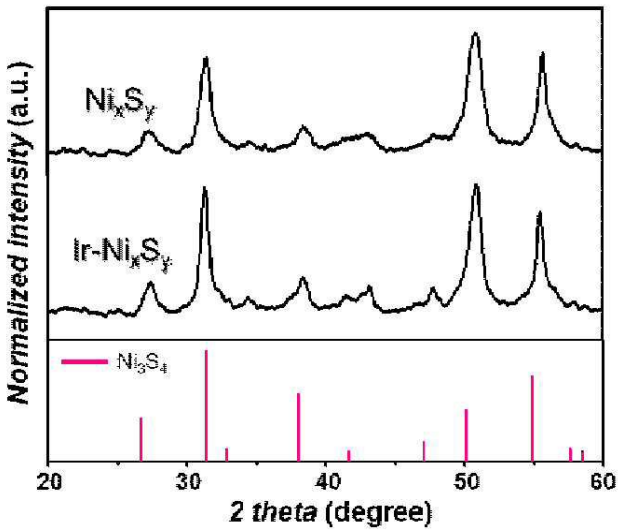
도면6b



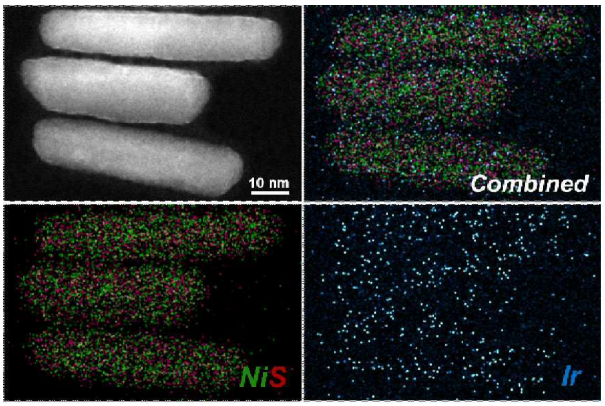

도면6c



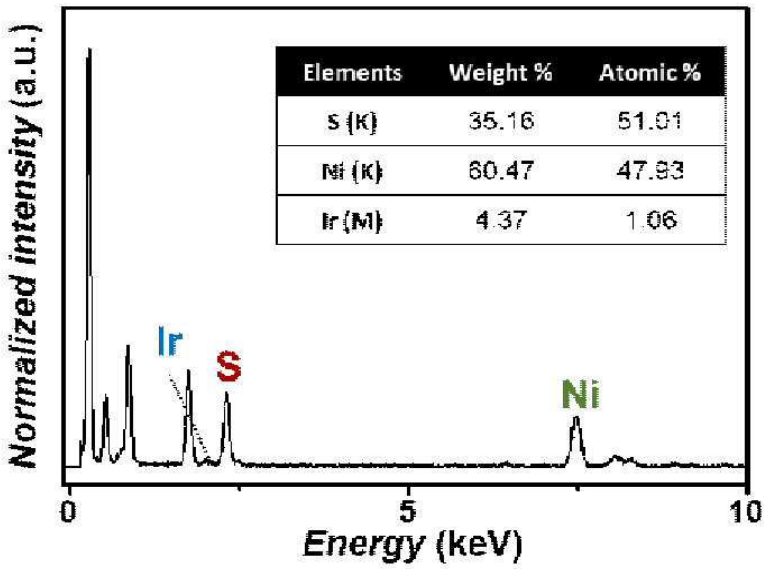

도면7



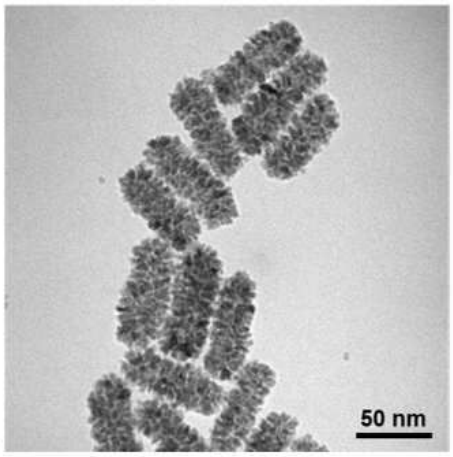
도면8



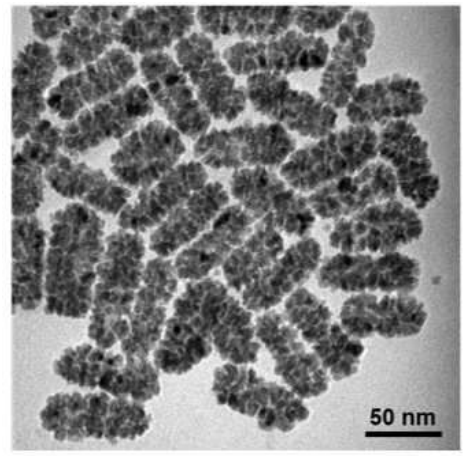

도면9



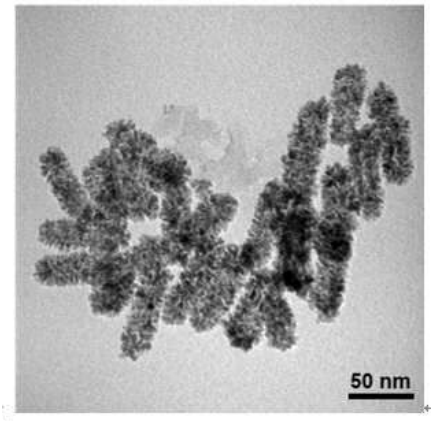

도면10a



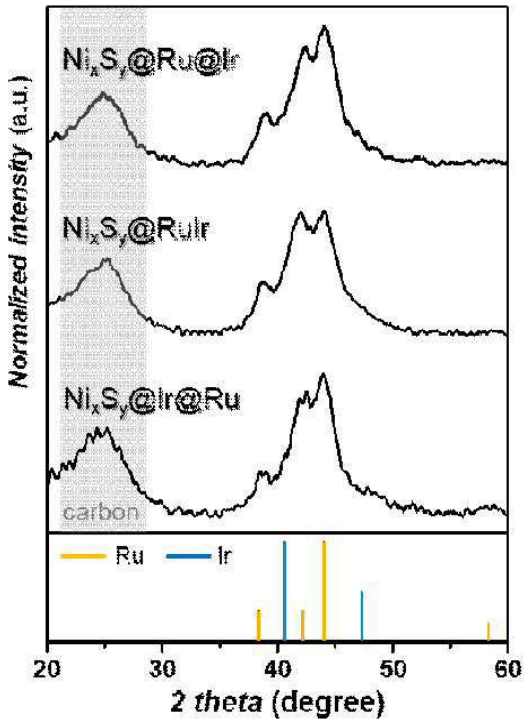
도면10b



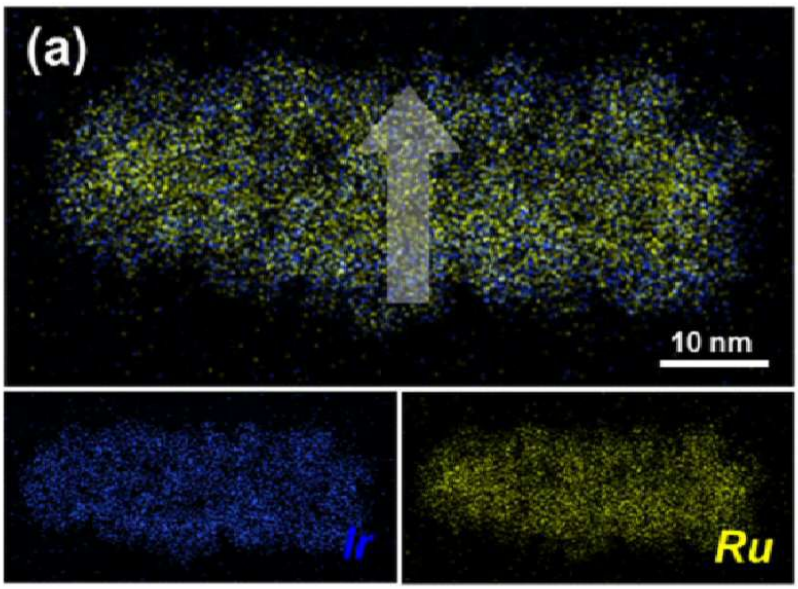

도면10c



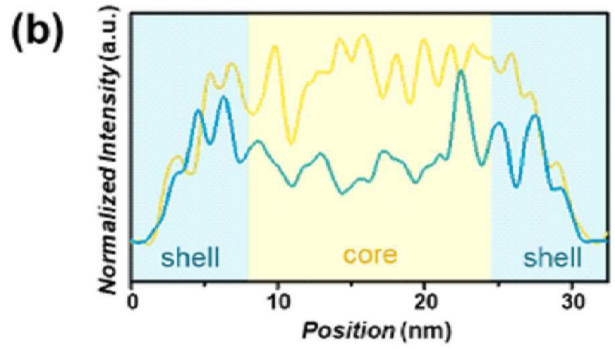
도면11


NixSy@Ru@Ir
NixSy@RuIr
NixSy@Ir@Ru
carbon
Ru
Ir
Normalized intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
2 theta (degree)

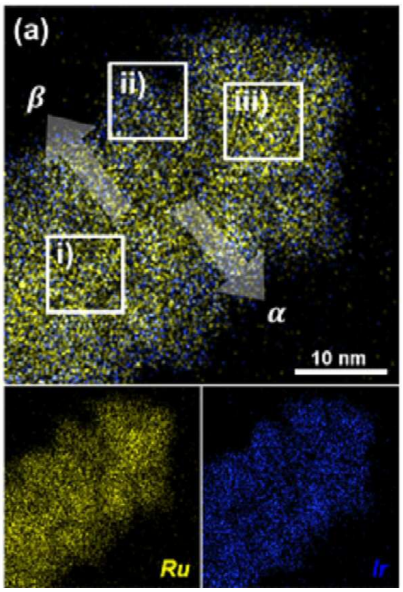
도면12a


(a)
10 nm
Ir
Ru

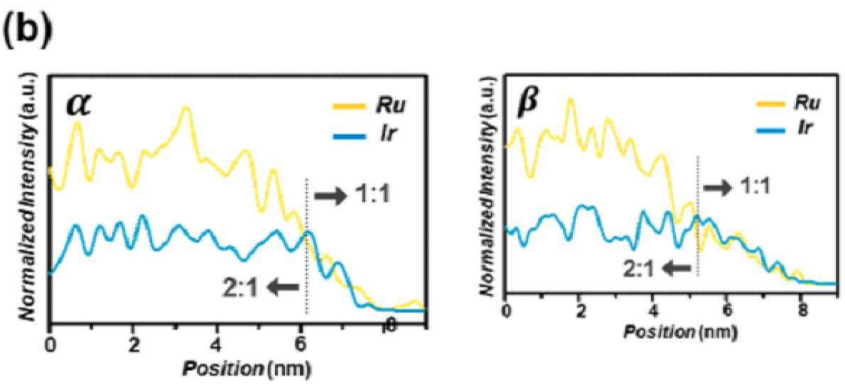
도면12b



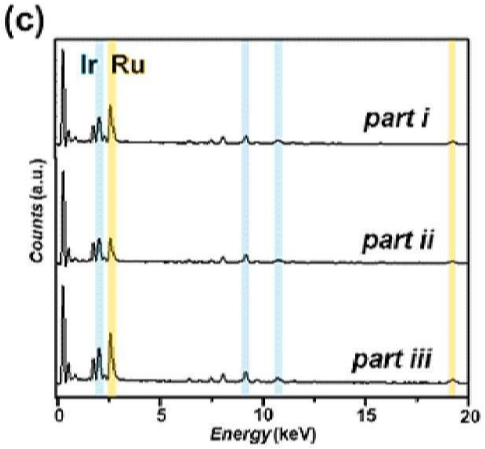

도면13a




도면13b

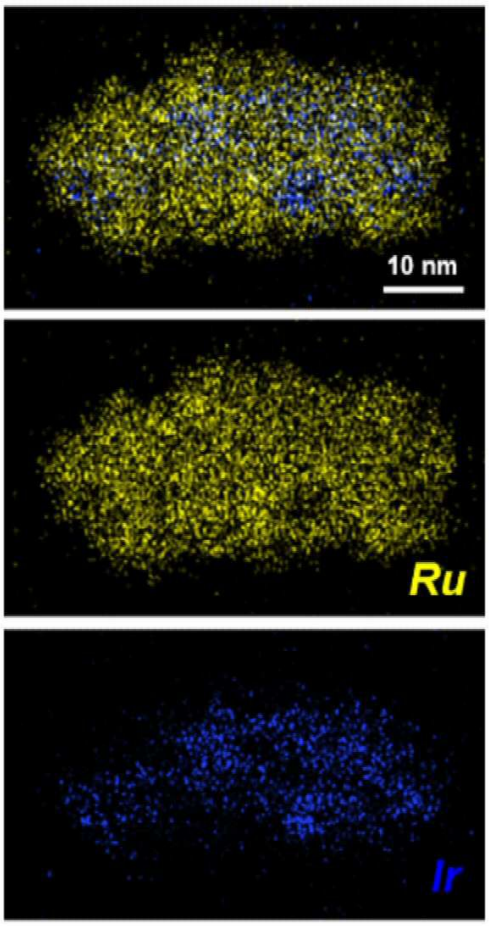


도면13c

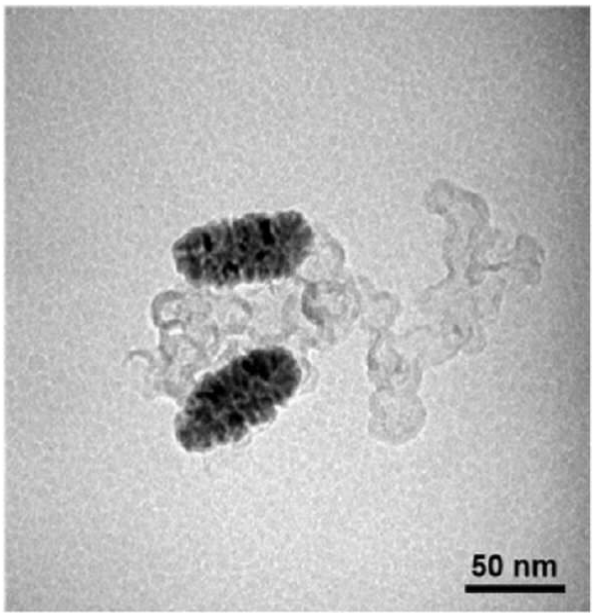



| Elements | Part i | Part ii | Part iii |
|---|---|---|---|
| Ru | 62.85 % | 52.53 % | 64.52 % |
| Ir | 37.15 % | 47.47 % | 36.48 % |

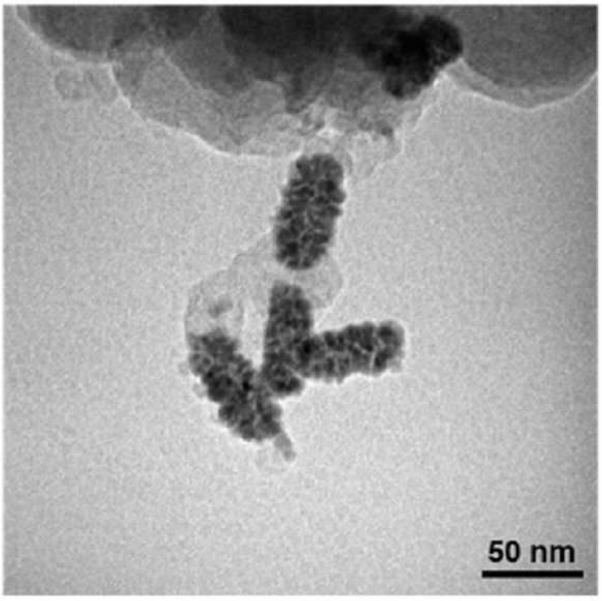
도면14



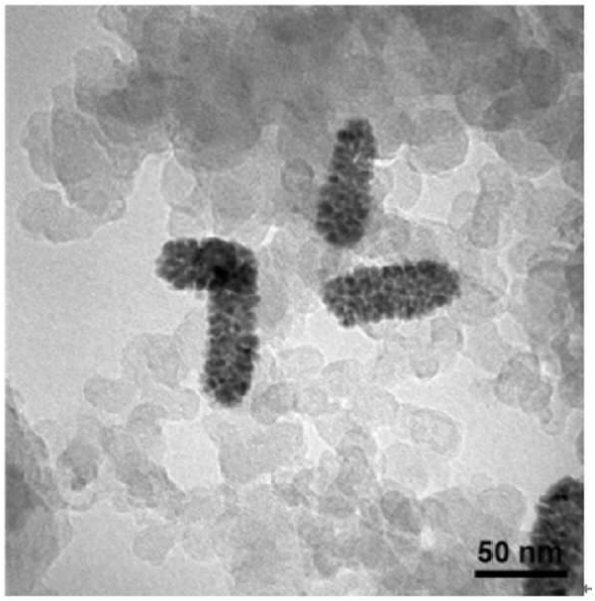
도면15a



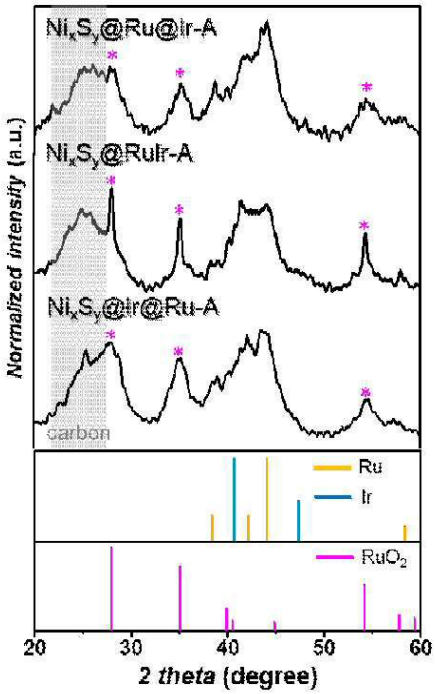

도면15b



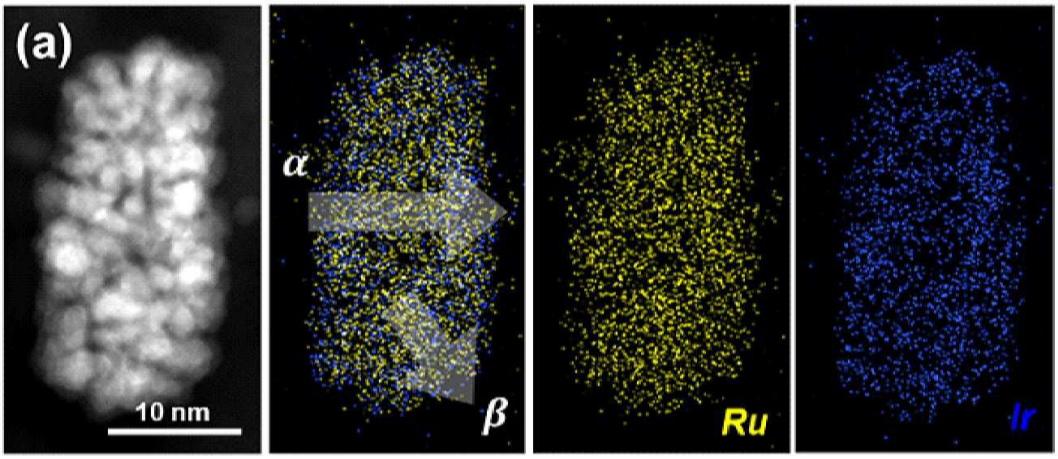
도면15c


50 nm

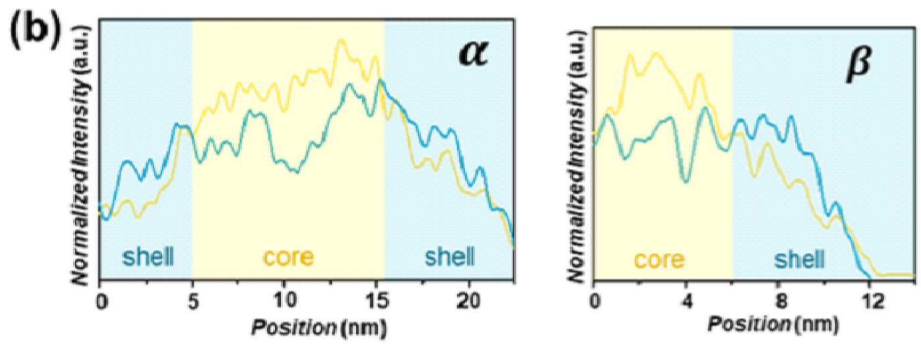
도면16


NixSy@Ru@Ir-A
NixSy@RuIr-A
NixSy@Ir@Ru-A
carbon
Ru
Ir
RuO2
Normalized intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
2 theta (degree)

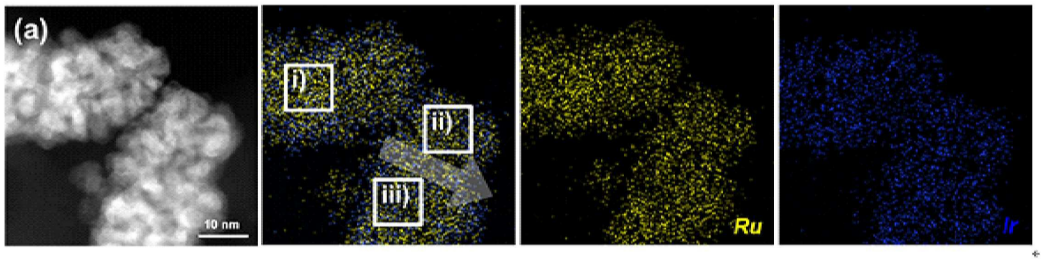
도면17a



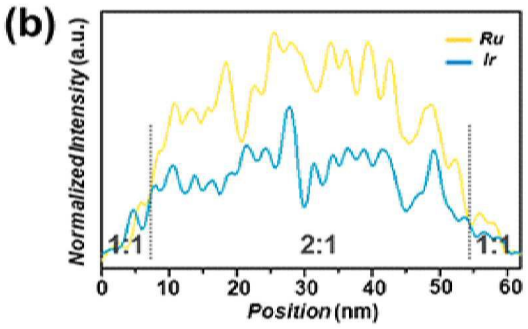

도면17b




도면18a

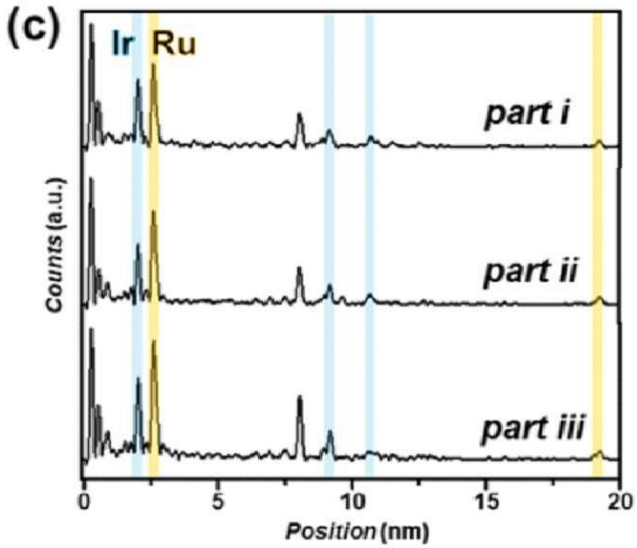


도면18b

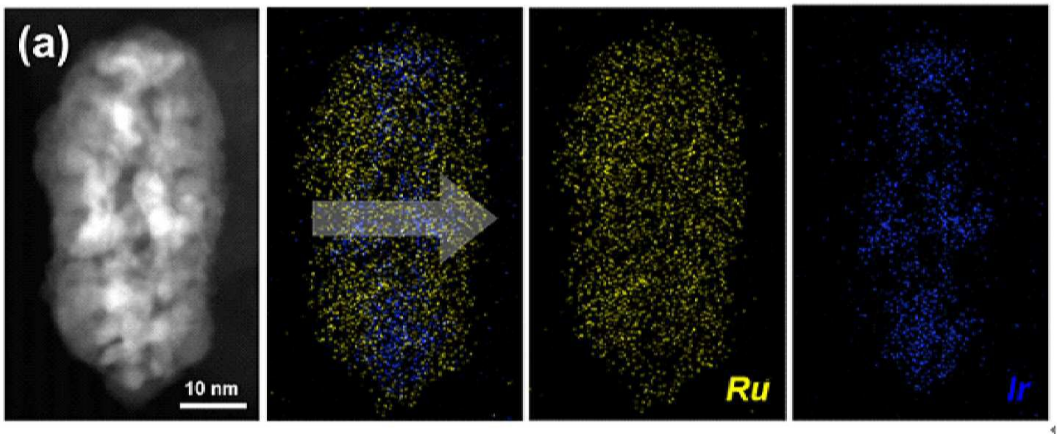



| Elements | Part i | Part ii | Part iii |
|---|---|---|---|
| Ru (L) | 65.19 % | 61.49 % | 64.23 % |
| Ir (M) | 34.81 % | 38.51 % | 35.77 % |

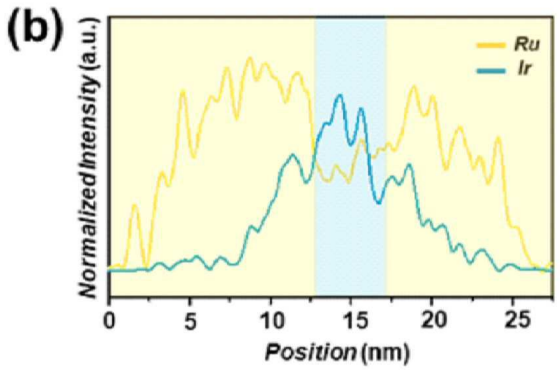
도면18c



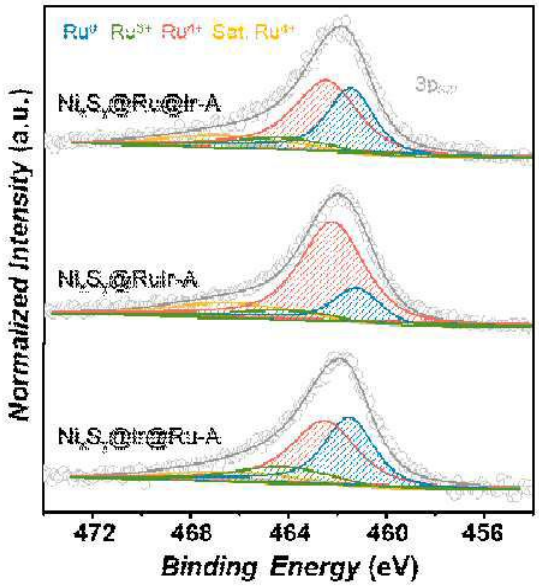

도면19a



도면19b

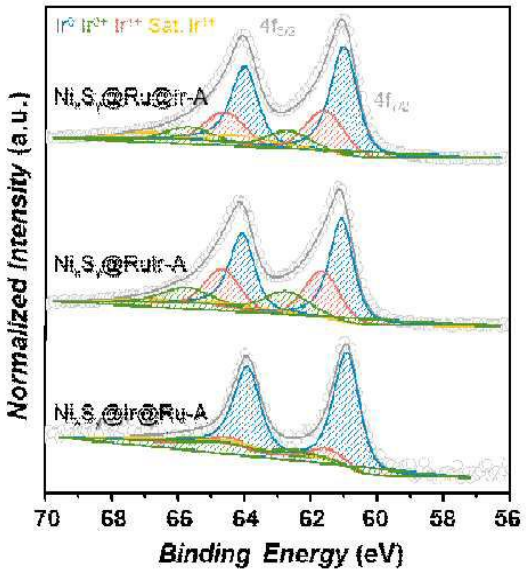



도면20



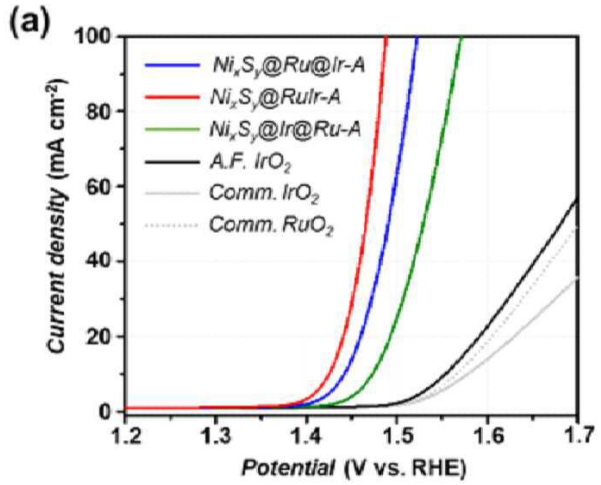

| | $Ru^0$ (%) | $Ru^{3+}$ (%) | $Ru^{4+}$ (%) |
|---|---|---|---|
| $Ni_xS_y$@Ru@Ir-A | 36.08 | 9.05 | 54.87 |
| $Ni_xS_y$@RuIr-A | 17.70 | 5.56 | 76.74 |
| $Ni_xS_y$@Ir@Ru-A | 38.78 | 13.12 | 48.10 |

도면21

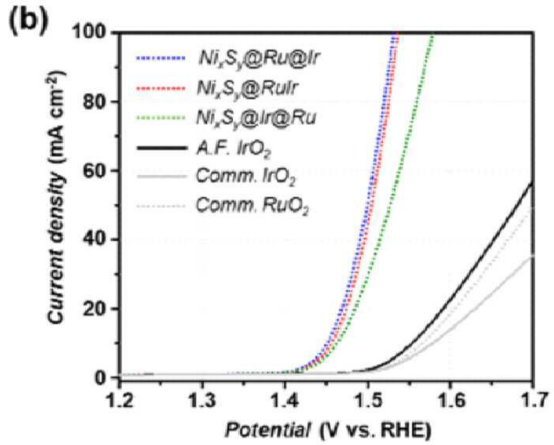



| | $Ir^0$ (%) | $Ir^{3+}$ (%) | $Ir^{4+}$ (%) |
|---|---|---|---|
| $Ni_xS_y$@Ru@Ir-A | 62.48 | 12.18 | 25.34 |
| **$Ni_xS_y$@RuIr-A** | 53.47 | **18.38** | **28.14** |
| $Ni_xS_y$@Ir@Ru-A | 84.12 | 7.52 | 8.36 |

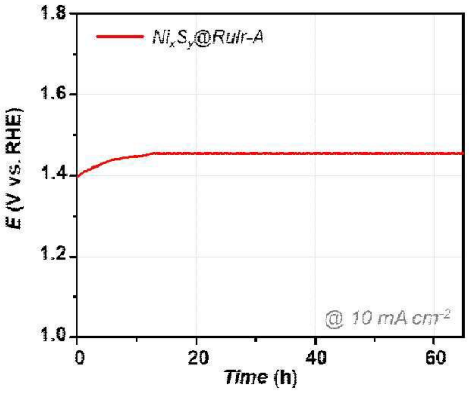
도면22a



도면22b




도면23




도면24

