(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0098085
(43) 공개일자 2022년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) *B01J 23/72* (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/031 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
B01J 23/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0068637(분할)
(22) 출원일자 2022년06월07일
심사청구일자 2022년06월07일
(62) 원출원 특허 10-2020-0075598
원출원일자 2020년06월22일
심사청구일자 2020년06월22일
(30) 우선권주장
1020190085377 2019년07월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
(72) 발명자
이효영
경기도 수원시 장안구 덕영대로381번길 12-11(율전동)
쿠마르 애쉬아니
경기도 수원시 장안구 서부로 2066(천천동)
(74) 대리인
한선희

전체 청구항 수 : 총 11 항

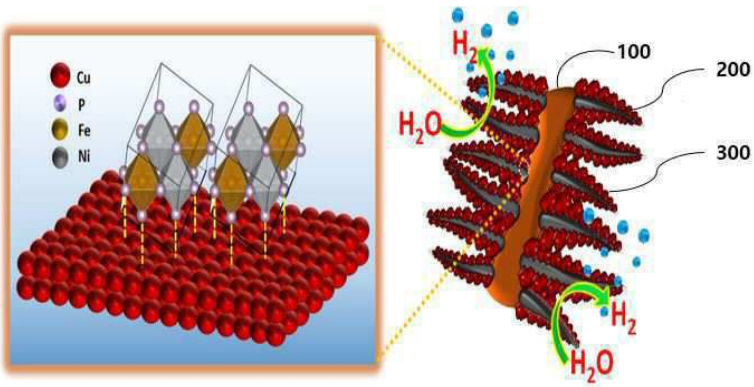
(54) 발명의 명칭 **물 분해 촉매 전극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 다공성 금속 폼(foam), 상기 다공성 금속 폼의 표면에 형성된 금속 나노와이어, 및 상기 금속 나노와이어 표면에 형성된 금속 이중층 수산화물을 포함하는 물 분해 촉매 전극에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

10



(52) CPC특허분류
B01J 27/1853 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/031 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711079101
과제번호 IBS-R011-D1-2019-A00
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 기초과학연구원
연구사업명 기초과학연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명 복합나노구조 물리연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 기초과학연구원
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 금속 폼(foam);

상기 다공성 금속 폼의 표면에 형성된 금속 나노와이어; 및

상기 금속 나노와이어 표면에 형성된 금속 이중층 수산화물;

을 포함하는,

물 분해 촉매 전극에 있어서,

상기 금속 나노 와이어는 상기 다공성 금속 폼의 표면으로부터 수직으로 성장한 것이고,

상기 금속 이중층 수산화물은 상기 금속 나노와이어의 표면으로부터 수직으로 성장한 것이고,

상기 금속 이중층 수산화물은 인(P)화된 것이고,

상기 금속 이중층 수산화물은 NiP_2 및 FeP_2 를 포함하는 것인,

물 분해 촉매 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 금속 폼 및 상기 금속 나노와이어는 상기 금속 이중층 수산화물을 갖는, 물 분해 촉매 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 물 분해 촉매 전극의 타펠 곡선 기울기(Tafel slope)는 10 mV/dec 내지 100 mV/dec 인, 물 분해 촉매 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 물 분해 촉매 전극의 페러데이 효율(Faradaic efficiency)은 1% 내지 100%인, 물 분해 촉매 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 금속 폼, 및 상기 금속 나노와이어는 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 물 분해 촉매 전극.

청구항 6

다공성 금속 폼 상에 금속 나노와이어를 형성하는 단계;

상기 금속 나노와이어 상에 금속 이중층 수산화물을 형성하는 단계; 및,

상기 금속 이중층 수산화물을 인(P)화 시키는 단계;

를 포함하는,

물 분해 촉매 전극의 제조 방법에 있어서,

상기 금속 나노 와이어는 상기 다공성 금속 폼의 표면으로부터 수직으로 성장한 것이고,

상기 금속 이중층 수산화물은 상기 금속 나노와이어의 표면으로부터 수직으로 성장한 것이고,

상기 금속 이중층 수산화물은 NiP_2 및 FeP_2 를 포함하는 것인,

물 분해 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속 나노와이어를 형성하는 단계는, 상기 다공성 금속 폼 상에 금속 수산화물 나노와이어를 형성하는 단계, 및 상기 금속 수산화물 나노와이어를 상기 금속 나노와이어로 환원시키는 단계를 포함하는 것인, 물 분해 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 다공성 금속 폼 및 상기 금속 나노와이어는 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인 , 물 분해 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

금속 이중층 수산화물은 상기 금속 나노와이어를 포위하도록 형성된 것인, 물 분해 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 물 분해 촉매 전극 및 상대 전극을 물에 함침하는 단계; 및

상기 물 분해 촉매 전극 및 상기 상대 전극에 전압을 인가하는 단계;

를 포함하는

수소 생성 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 물 분해 촉매 전극 및/또는 상기 상대 전극은 상기 물에 의해 부식되지 않는 것인, 수소 생성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 물 분해 촉매 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 석유, 석탄과 같은 탄화수소 물질을 연소시킬 때 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이러한 지구 온난화 문제는 지구의 생태 환경을 급격하게 변화시키고 있으며, 이는 인류생존의 문제로서 온난화에 대한 대응방안을 해결하기 위해서 탄화수소 물질을 사용하지 않는 에너지 생성 기술이 연구되고 있다.

[0004] 탄화수소 물질을 사용하지 않고 에너지를 생성할 수 있는 자원으로서 우라늄, 태양광, 및 수소 등이 존재한다. 그러나 우라늄을 원료로 하는 원자력 발전의 경우, 발전 후 폐기물을 처리하기 곤란한 문제점이 존재하고, 태양 빛을 에너지원으로 하는 태양광 발전은 날씨의 영향을 많이 받는 단점이 존재한다.

[0005] 수소의 경우, 에너지를 생산하기 위해서 필요한 것은 물이기 때문에, 자원이 고갈될 우려가 적은 장점이 존재한다. 그러나 수소는 폭발성이 있어 보관이 어려우며, 물을 분해하여 수소를 생성하는 공정은 많은 에너지를 필요로 하기 때문에, 수소의 보관 및 생성을 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 본원의 배경이 되는 기술인 논문(Yu, Luo, et al. "Cu Nanowires Shelled with NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting." Energy & Environmental Science, vol. 10, no. 8, 2017, pp. 1820-1827.)은 NiFe LDH 층을 포함하는 Cu 나노 와이어에 대한 것이다. 상기 논문은 NiFe LDH 층에서 물을 분해하는 방법을 개시하고 있으며, NiFeP 를 이용하여 물을 분해하는 방법에 대해서는 개시하지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 물 분해 촉매 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 상기 물 분해 촉매 전극을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 상기 물 분해 촉매 전극을 포함하는 수소 생성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들로 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 다공성 금속 폼(foam), 상기 다공성 금속 폼의 표면에 형성된 금속 나노와이어, 및 상기 금속 나노와이어 표면에 형성된 금속 이중층 수산화물을 포함하는 물 분해 촉매 전극을 제공한다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노 와이어는 상기 다공성 금속 폼의 표면으로부터 수직으로 성장할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물은 상기 금속 나노와이어의 표면으로부터 수직으로 성장할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물은 인(P)화될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼 및 상기 금속 나노와이어는 상기 금속 이중층 수산화물에 의해 포위될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극의 타펠 곡선 기울기(Tafel slope)는 50 mV/dec 내지 60 mV/dec 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극의 페러데이 효율(Faradaic efficiency)은 90% 내지 100% 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물은 제 1 금속 및 제 2 금속을 포함하고, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 서로 상이할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼, 상기 금속 나노와이어, 상기 제 1 금속, 및 상기 제 2 금속은 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물에 있어서, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속의 원자 비율은 0.5 : 1 내지 2 :1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 또한, 본원의 제 2 측면은 다공성 금속 폼 상에 금속 나노와이어를 형성하는 단계, 및 상기 금속 나노와이어 상에 금속 이중층 수산화물을 형성하는 단계를 포함하는, 물 분해 촉매 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노와이어를 형성하는 단계는, 상기 다공성 금속 폼 상에 금속 수산화물 나노와이어를 형성하는 단계, 및 상기 금속 수산화물 나노와이어를 상기 금속 나노와이어로 환원시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물을 인(P)화 시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물은 제 1 금속 및 제 2 금속을 포함하고, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 서로 상이할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼, 상기 금속 나노와이어, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물은 상기 금속 나노와이어를 포위하도록 형성할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 또한, 본원의 제 3 측면은 상기 제 1 측면에 따른 물 분해 전극 및 상대 전극을 물에 함침하는 단계 및 상기 물 분해 촉매 전극 및 상대 전극에 전압을 인가하는 단계를 포함하는, 수소 생성 방법에 대한 것이다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극 및/또는 상기 상대 전극은 상기 물에 의해 부식되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극은 바닷물을 최소 30 시간 이상 전기분해할 수 있고, 45 분 이상 광분해할 수 있어 수소를 대량으로 제조하기 위한 시스템의 전체 비용을 감소시킬 수 있다.

[0034] 또한, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극은 Cu, Ni, Fe, P 와 같은 저렴한 비귀금속 원소를 사용하고, 상기 물 분해 촉매 전극은 백금 촉매보다 우수한 성능을 가질 수 있다. 따라서, 상기 물 분해 촉매 전극은 저렴한 가격으로 고성능의 물 분해 촉매 전극을 제공할 수 있다.

[0035] 또한, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극은 고전도성 금속 나노 와이어 상에 형성된 인화된 금속 이중층 수산화물

을 포함함으로써, 수소 생성 반응 동안 전자의 이동 속도가 빨라지기 대문에, 물 분해 효율이 증가될 수 있다..

[0036] 또한, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극은 담수 뿐만 아니라 해수를 전기 분해할 수 있으면서 일반 전극에 비해 부식이 잘 이루어지지 않고, 해수의 전기 분해시 발생할 수 있는 염소가 배출되지 않을 수 있다.

[0037] 또한, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극 제조방법은 면적의 크기에 국한되지 않고 넓은 전극 또한 손쉽게 제조할 수 있다.

[0038] 다만, 본원에서 얻을 수 있는 효과는 상기된 바와 같은 효과들로 한정되지 않으며, 또 다른 효과들이 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 모식도이다.

도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 4 는 본원의 일 구현예에 따른 수소 생성 방법의 모식도이다.

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 단계별 FESEM 이미지이다.

도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 단계별 사진이다.

도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 XRD 패턴이다.

도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 TEM 이미지이다.

도 9 는 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 EDS 패턴이다.

도 10 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 HAADF-STEM 매핑 결과이다.

도 11 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 Cu, Ni, Fe, P 의 Ar 처리 전, 후 XPS 스펙트럼 분석 결과이다.

도 12 의 (a) 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 HER 분극 곡선(Hydrogen evolution reaction polarization curve)에 대한 것이고, (b) 는 상기 실시예 1 및 비교예예 따른 물 분해 촉매 전극의 타펠 플롯(Tafel plot)이고, (c) 는 상기 실시예 1 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이고, (d) 는 상기 실시예 1 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 LSV 곡선(Linear Sweep Voltammetry curve)이며, (e)는 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 사진이다.

도 13 의 (a) 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 과전압 및 전류 밀도 사이의 관계를 나타낸 것이고, (b) 및 (c) 는 상기 실시예 1 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 성능을 나타낸 그래프이다.

도 14 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 시간에 따른 (a) 전압, (b) 셀 전압을 나타낸 그래프이다.

도 15 는 본원의 일 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 성능을 나타낸 그래프이다.

도 16 은 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 시간에 따른 셀 전압를 나타낸 그래프이다.

도 17 의 (a) 는 본원의 표준 제어 테스트에 따른 물 분해 촉매 전극의 UV-vis 스펙트럼이고, (b) 는 (a) 의 특정 흡수 피크에서의 HClO 농도를 나타낸 그래프이다.

도 18 의 (a) 는 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극이 함침된 물의 염 농도에 따른 UV-vis 스펙트럼에 대한 것이고, (b) 는 (a) 의 특정 흡수 피크에서의 OCl^- 의 농도를 나타낸 그래프이고, (c) 는 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극에 인가되는 전압 및 조사되는 빛의 파장 사이의 그래프이며, (d) 는 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 수소 발생도를 이론값과 비교한 그래프이다.

도 19 는 본원의 일 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극에 의해 생성된 수소 및 산소의 양을 비교하기 위한 사진

이다.

도 20 은 본원의 일 실시예에 따른 수소 생성 방법을 촬영한 사진이다.

도 21 은 본원의 일 실시예에 따른 수소 생성 방법의 작동을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.

[0042] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0045] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0046] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0048] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0049] 이하에서는 본원의 물 분해 촉매 전극 및 이의 제조 방법에 대하여, 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1 측면은 다공성 금속 폼(foam)(100), 상기 다공성 금속 폼(100)의 표면에 형성된 금속 나노와이어(200), 및 상기 금속 나노와이어(200) 표면에 형성된 금속 이중층 수산화물(300)을 포함하는 물 분해 촉매 전극(10)을 제공한다.

[0052] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 모식도이다.

[0053] 이와 관련하여, 후술하겠지만 상기 물 분해 촉매 전극(10)의 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 인(P)화된 것으로서, 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)은 상기 금속 이중층 수산화물(300)을 제조하기 위한 중간 단계에 위치한 물질을 의미한다. 본원에서는 특별한 기재가 없는 한, "금속 이중층 수산화물"의 기재는 상기 물 분해 촉매 전극(10)에 포함되고, 인(P)화된, 도 1 에서 300 으로서 지칭되는 물질을 의미한다.

[0054] 도 1 을 참조하면, 상기 물 분해 촉매 전극(10)은 상기 금속 이중층 수산화물(300)을 통해 물(H_2O)을 수소(H_2)로 환원시킬 수 있다.

[0055] 본원에 따른 다공성 금속 폼(100)은 개구 또는 폐쇄 기공을 가진 다공성의 금속 물질을 의미하는 것으로서, 상기 물 분해 촉매 전극(10)의 기판에 해당한다. 상기 다공성 금속 폼(100)은 상기 금속 나노와이어(200) 및 상기 금속 이중층 수산화물(300) 의 형태를 고정하고, 전자를 공급하기 위한 것이다.

[0056] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼(100)은 1 μm 내지 10 μm 의 기공을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성 금속 폼(100)은 약 1 μm 내지 약 10 μm, 약 2 μm 내지

약 10 μm, 약 3 μm 내지 약 10 μm, 약 4 μm 내지 약 10 μm, 약 5 μm 내지 약 10 μm, 약 6 μm 내지 약 10 μm, 약 7 μm 내지 약 10 μm, 약 8 μm 내지 약 10 μm, 약 9 μm 내지 약 10 μm, 약 1 μm 내지 약 2 μm, 약 1 μm 내지 약 3 μm, 약 1 μm 내지 약 4 μm, 약 1 μm 내지 약 5 μm, 약 1 μm 내지 약 6 μm, 약 1 μm 내지 약 7 μm, 약 1 μm 내지 약 8 μm, 약 1 μm 내지 약 9 μm, 약 2 μm 내지 약 9 μm, 약 3 μm 내지 약 8 μm, 약 4 μm 내지 약 7 μm, 약 5 μm 내지 약 6 μm, 약 6 μm 내지 약 10 μm, 약 7 μm 내지 약 10 μm, 약 8 μm 내지 약 10 μm, 약 2 μm 내지 약 8 μm, 약 2 μm 내지 약 7 μm, 약 2 μm 내지 약 6 μm, 약 2 μm 내지 약 5 μm, 약 2 μm 내지 약 4 μm, 약 2 μm 내지 약 3 μm, 약 3 μm 내지 약 7 μm, 약 3 μm 내지 약 6 μm, 약 3 μm 내지 약 5 μm, 약 3 μm 내지 약 4 μm, 약 4 μm 내지 약 6 μm, 또는 약 4 μm 내지 약 5 μm 의 기공을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼(100)의 기공 상에서 상기 금속 나노와이어(200)가 성장할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노 와이어(200)는 상기 다공성 금속 폼(100)의 표면으로부터 수직으로 성장할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 본원에 따른 금속 나노와이어(200)는 금속 원소로 이루어지고, 직경이 나노 미터 단위이며, 길이는 나노 미터 또는 마이크로미터 이상인 물질을 의미한다. 상기 금속 나노와이어(200)는 상기 다공성 금속 폼(100)상에 형성됨으로써, 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 전자를 공급할 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 상기 금속 나노와이어(200)의 표면으로부터 수직으로 성장할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 이와 관련하여 상기 금속 나노와이어(200)가 상기 다공성 금속 폼(100)의 표면으로부터 수직으로 성장하였음의 기재는, 상기 금속 나노와이어(200) 및 상기 다공성 금속 폼(100) 사이의 각도가 70° 내지 90° 임을 의미하며, 이는 상기 금속 이중층 수산화물(300) 및 상기 금속 나노와이어(200) 사이의 관계에서도 동일하게 적용될 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼 (100)및 상기 금속 나노와이어(200)는 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 의해 포위될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 상기 금속 나노와이어(200)은 상기 다공성 금속 폼(100)의 표면적을, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 상기 다공성 금속 폼(100) 및 상기 금속 나노와이어(200)의 표면적을 넓히기 위해 형성되는 것으로서, 상기 다공성 금속 폼(100) 및 상기 금속 나노와이어(200)의 표면은 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 의해 포위되어 물과 접촉하지 않을 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노와이어(200)는 10 μm 내지 20 μm 의 길이를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 금속 나노와이어(200)가 20 μm 미만의 길이를 가질 경우 상기 금속 이중층 수산화물(300)이 충분히 성장하지 않아 상기 다공성 금속 폼(100)이 물에 의해 부식 또는 마모될 수 있고, 10 μm 초과의 길이를 가질 경우 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 전자를 공급하는 속도가 저하될 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 10 nm 내지 20 nm 의 두께를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 상기 금속 이중층 수산화물(300)이 20 nm 초과의 두께를 가질 경우, 상기 물 분해 촉매 전극(10)의 수소 생성 효율이 저하될 수 있고, 10 nm 미만의 두께를 가질 경우 상기 다공성 금속 폼(100) 및 상기 금속 나노와이어(200)가 물에 의해 부식 또는 마모될 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 인화된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극의 타펠 곡선 기울기(Tafel slope)는 50 mV/dec 내지 60 mV/dec 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원에 따른 타펠 곡선 기울기(tafel slope)는, 활성화 전위 η와 전류 밀도 J, 및 교환 전류 밀도 J_0 에 대한 것으로서, 하기의 식 1 에서 A 와 같이 표현될 수 있다.

[0071] [식 1]

[0072] $\eta = A \ln(J/J_0)$

[0073] 상기 타펠 곡선 기울기 A 가 작을수록 수소 생성 반응이 활발한 것을 의미한다.

[0074] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극의 페러데이 효율(Faradaic efficiency)은 90% 내지 100% 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 본원에 따른 페러데이 효율(Faradaic efficiency)은 특정 생성물에 대한 환원 효율을 전자 전달의 관점에서 규정한 것으로서, 하기 식 2 에서 $\varepsilon_{Faradaic}$ 와 같이 표현될 수 있다.

[0076] [식 2]

[0077] $\varepsilon_{Faradaic} = znF/Q$

[0078] 상기 식 2 에서, z 는 반응식을 통해 계산된, 교환에 필요한 전자의 수이고, n 은 원하는 생성물의 몰 수이며, F 는 페러데이 상수(1 F=96485 C/mol)이고, Q 는 흘려준 전하의 양이다.

[0079] 상기 페러데이 효율은 특정 생성물을 생산하기 위해 소모된 전류의 비율이기 때문에, 페러데이 효율을 통해 수소 생성 반응의 효율을 확인할 수 있다.

[0080] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 제 1 금속 및 제 2 금속을 포함하고, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 서로 상이할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼(100), 상기 금속 나노와이어(200), 상기 제 1 금속, 및 상기 제 2 금속은 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 있어서, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속의 원자 비율은 0.5 : 1 내지 2 :1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 원자 비율은 몰수(mole)의 비율을 의미한다.

[0083] 예를 들어, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 NiP_2 및 FeP_2 를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 P 의 비율은 상기 Ni 및/또는 Fe 가 인화된 정도에 따라 상이할 수 있다.

[0084] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극(10)은 휠 수 있으나, 이에 제한되는 것은아니다.

[0085] 일반적인 금속 이중층 수산화물(300)은 세라믹 물질이기 때문에 취성이 강해 구부리면 취성파괴되는 특성을 가진 것으로 알려져 있다. 그러나 본원에 따른 금속 이중층 수산화물(300)은 상기 금속 나노와이어(200)의 표면에 수직하게 형성된 것이고, 상기 금속 나노와이어(200)는 상기 다공성 금속 폼(100)의 표면에 수직하게 형성된 것이고, 상기 다공성 금속 폼(100)은 일반적으로 연성을 갖는 금속 재질의 물질이기 때문에, 상기 물 분해 촉매 전극(10)은 상기 다공성 금속 폼(100)의 연성에 의해 휠 수 있다.

[0086] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극(10)의 임피던스는 0.25 Ω 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0087] 후술하겠으나, 종래의 물 분해 촉매 전극은 임피던스가 0.5 Ω 이상이기 때문에,상기 다공성 금속 폼(100)으로부터 상기 금속 이중층 수산화물(300)까지 전자가 이동하는 속도가 느려 수소 생성 효율이 낮게 형성되었다. 그러나, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극(10)은 종래의 물 분해 촉매 전극에 비해 임피던스가 낮아 수소 생성 효율이 향상될 수 있다.

[0089] 또한, 본원의 제 2 측면은 다공성 금속 폼(100) 상에 금속 나노와이어(200)를 형성하는 단계, 및 상기 금속 나노와이어(200) 상에 금속 이중층 수산화물(300)을 형성하는 단계를 포함하는, 물 분해 촉매 전극(10)의 제조 방법을 제공한다

[0090] 본원의 제 2 측면에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2

측면에 동일하게 적용될 수 있다

[0091] 본원의 일 구현예에 다르면, 상기 물 분해 촉매 전극(10)의 제조 방법은 금속 이중층 수산화물(400)을 인화시키는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0092] 상기 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)은 인(P)화에 의해 상기 금속 이중층 수산화물(300)로 변환될 수 있다.

[0093] 즉, 본원에 따른 물 분해 촉매 전극(10)의 제조 방법은, 다공성 금속 폼(100) 상에 금속 나노와이어(200)를 형성하는 단계, 상기 금속 나노와이어(200) 상에 인(P)화 되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 형성하는 단계, 및 상기 인(P)화 되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 인화시켜 금속 이중층 수산화물(300)을 형성하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 방법의 순서도이고, 도 3 은 본원의 일 구현예에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 방법의 모식도이다.

[0095] 먼저, 다공성 금속 폼(100) 상에 금속 나노와이어(200)를 형성한다 (S100).

[0096] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노와이어(200)를 형성하는 단계는, 상기 다공성 금속 폼(100) 상에 금속 수산화물 나노와이어(미도시)를 형성하는 단계, 및 상기 금속 수산화물 나노와이어(미도시)를 상기 금속 나노와이어(200)로 환원시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] 일반적인 금속 나노와이어는 서로 다른 환원력을 갖는 2 개 이상의 용매를 혼합하고, 서로 다른 분자량을 갖는 캡핑제를 상기 용매에 첨가한 후, 상기 용매에 촉매 및 금속 산화물을 첨가하는 반응을 통해 형성된다.

[0098] 본원에 따른 금속 나노와이어(200)는, 상기 다공성 금속 폼(100) 상에 금속 수산화물 나노와이어(미도시)를 형성하는 단계, 상기 금속 수산화물 나노와이어를 금속 산화물 나노와이어로 산화시키는 단계, 및 상기 금속 산화물 나노 와이어를 금속 나노와이어(200)로 환원시키는 단계에 의해 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0099] 예를 들어 상기 다공성 금속 폼(100) 및 상기 금속 나노와이어(200)의 금속이 모두 Cu 일 경우, 상기 다공성 Cu 로부터 $Cu(OH)_2$ 나노와이어가 화학적 산화(chemical oxidation) 방법에 의해 형성될 수 있다. 상기 $Cu(OH)_2$ 나노 와이어는 소성됨으로써 CuO 나노와이어로 전환될 수 있고, 상기 CuO 나노와이어는 전기화학적으로 환원됨으로써 Cu 나노와이어가 될 수 있다.

[0100] 상기 금속 나노와이어(200)는, 상기 금속 이중층 수산화물(300)에 전자를 공급함으로써 물을 환원시킬 수 있다.

[0102] 이어서, 상기 금속 나노와이어(200) 상에 금속 이중층 수산화물(300)을 형성한다 (S200).

[0103] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)을 형성하는 단계는, 상기 금속 나노와이어 상에 인(P)화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 형성하는 단계(S210) 및 상기 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 인화시키는 단계(S220)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300)은 상기 금속 나노와이어(200)를 포위하도록 형성할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 상기 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400) 역시 상기 금속 나노와이어(200)를 포위하도록 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0105] 상술하였듯, 상기 물 분해 촉매 전극(10)이 포함하는 금속 이중층 수산화물(layered double hydroxide)은 인(P)화가 완료된 것이나, 상기 금속 나노와이어(200) 상에 상기 인화된 금속 이중층 수산화물(300)을 형성하는 것은 어려운 것으로 알려져있다. 따라서, 본원에서는 상기 금속 나노와이어(200) 상에 상기 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 형성한 후, 상기 금속 이중층 수산화물(400)을 인화시킴으로써, 상기 물 분해 촉매 전극(10)이 인화된 금속 이중층 수산화물(300)을 포함하도록 형성하였으며 상기 인화된 금속 이중층 수산화물(300)에 의해 상기 물 분해 촉매 전극(10)은 전도성이 향상되고, 수소 생성을 위한 활성화 사이트(active sites)의 수가 증가하며, 수명이 향상될 수 있다.

[0106] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 이중층 수산화물(300 또는 400)은 제 1 금속 및 제 2 금속을 포함하고, 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 서로 상이할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0107] 상기 금속 이중층 수산화물(300 또는 400)이 두 종류 이상의 서로 다른 금속을 포함하는 경우, 한 종류의 금속을 포함하는 금속 수산화물에 비해 수소 생성 효율이 향상될 수 있다. 또한, 두 종류 이상의 금속 인화물을 포함하는 금속 이중층 수산화물(300)의 경우, 한 종류의 금속 인화물을 포함하는 금속 수산화물 또는 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)에 비해 물의 분해가 촉진되는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 금속 폼(100), 상기 금속 나노와이어(200), 상기 제 1 금속 및 상기 제 2 금속은 각각 독립적으로 Cu, Ni, Fe, Au, Pt, Ti, Ag, Zr, Ta, Zn, Nb, Cr, Co, Mn, Al, Mg, Si, W, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0110] 또한, 본원의 제 3 측면은 상기 제 1 측면에 따른 물 분해 전극(10) 및 상대 전극(20)을 물에 함침하는 단계 및 상기 물 분해 촉매 전극(10) 및 상대 전극(20)에 전압을 인가하는 단계를 포함하는, 수소 생성 방법에 대한 것이다.

[0111] 도 4 는 본원의 일 구현예에 따른 수소 생성 방법의 모식도이다.

[0112] 본원의 제 3 측면에 따른 수소 생성 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면 및/또는 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다

[0113] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소 생성 방법은 태양광에 의해서 작동할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0114] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 상대 전극(20)은 상기 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 상대 전극(20)은 다공성 금속 폼(100) 상에 형성된, 인화되지 않은 금속 이중층 수산화물(400)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0115] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 물 분해 촉매 전극(10) 및/또는 상기 상대 전극(20)은 상기 물에 의해 부식되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0116] 본원에 따른 상기 물 분해 촉매 전극(10) 및/또는 상기 상대 전극(20)은 표면에 상기 금속 이중층 수산화물(300 또는 400)을 포함하고 있어 담수 뿐만 아니라 해수에서도 작동이 가능하고, 상기 해수에서 수소를 생성할 때 부식되지 않을 수 있다.

[0117] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 수소 생성 방법은 염소(Cl_2)를 방출하지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0118] 일반적으로 해수는 NaCl 을 포함하고 있기 때문에, 수소 생성 방법의 애노드에서 산소가 형성되는 대신 염소(Cl_2)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 구체적으로, 해수를 사용하는 일반적인 수소 생성 방법의 애노드에서는, OER(oxygen evolution reaction)과 함께 HClO 및 OCl^- 이온이 형성되어 Cl_2 가 형성될 수 있다. 상기 HClO 및 OCl^- 이온은 o-톨리딘(o-tolidine) 용액에 의해 검출될 수 있다.

[0119] 그러나, 본원에 따른 수소 생성은 상기 물분해 촉매 캐소드 전극(10)을 사용함으로써 수소 생성이 가능하다.

[0120] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0122] [실시예 1]

[0123] 다공성 Cu 폼을 37% HCl 로 세척한 후, 에탄올 및 탈이온수로 소니케이션하였다. 이어서, 상기 다공성 Cu 폼을 1.05 g 의 NaOH 및 300 mg 의 $(NH_4)_2S_2O_8$ 을 포함하는 수용액 14 ml 에 30 분간 함침하였다. 상기 다공성 Cu 폼이 푸른 빛을 띄면, 탈이온수로 여러 번 세척한 후 공기중에 건조시켜 $Cu(OH)_2$ 나노 와이어를 형성하였다.

상기 $Cu(OH)_2$ 나노 와이어를 180℃에서 1 시간 동안 열처리하여 CuO 나노 와이어를 형성하였고, 상기 CuO 나노 와이어는 Ar 로서 포화된 1 M 의 $NaHCO_3$ 수용액에서 -1.08 V vs Ag/AgCl 의 전압이 인가되어 Cu 나노 와이어

로 환원되었다.

[0124] 이어서, 상기 Cu 나노 와이어가 형성된 상기 다공성 Cu 폼을 0.04 M $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H2O$ 및 0.04 M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 포함하는 전해질 50 ml 를 사용하여 -1.2 V vs Ag/AgCl의 전압에 의해 전기 증착됨으로써, 중간 물질인 NiFe-LDH/Cu NW/Cu Foam 를 형성하였다 .

[0125] 상기 중간 물질을 $NaPO_2H_2$ 과 Ar 분위기 하에 350 ℃에서 2 시간 동안 반응시켜 NiFeP/Cu NW/Cu Foam(이하 물 분해 촉매 전극)를 형성하였다.

[0126] 도 5 는 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 단계별 FESEM 이미지이다. 구체적으로, 도 5 의 (a) 는 다공성 Cu 폼이고, (b) 는 상기 다공성 Cu 폼 상에 형성된 $Cu(OH)_2$ 나노와이어이고, (c) 는 상기 다공성 Cu 폼 상에 형성된 Cu 나노 와이어(Cu NW/Cu Foam)이고, (d) 는 상기 Cu NW/Cu Foam 상에 형성된 NiFe-LDH 이며, (e)는 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 의 SEM 이미지이다.

[0127] 도 6 은 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 제조 단계별 사진이고, 도 7 은 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 XRD 패턴이고, 도 8 은 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 TEM 이미지이고, 도 9 는 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 EDS 패턴이고, 도 10 은 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 HAADF-STEM 매핑 결과이며, 도 11 은 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극의 Cu, Ni, Fe, P 의 Ar 처리 전, 후의 XPS 스펙트럼 분석 결과이다. 구체적으로, 도 6 의 (a) 는 다공성 Cu 폼이고, (b) 는 $Cu(OH)_2$ 나노와이어/다공성 Cu 폼이고, (c) 는 Cu NW/Cu Foam 이며, (d) 는 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 이다.

[0128] 도 6 내지 도 11 을 참조하면, 상기 물 분해 촉매 전극은 휠 수 있고, NiP_2 및 FeP_2 가 결합된 NiFeP 를 포함하고, 상기 NiFeP 의 조성비는 Ni : Fe : P = 1.17 : 1 : 1.96 임을 확인할 수 있다.

[0129] [실시예 2]

[0130] 상기 실시예 1 에 따른 물 분해 촉매 전극(NiFeP/Cu NW/Cu Foam) 을 (-) 극으로, NiFe-LDH/Ni Foam 을 (+) 극을, 25℃ 의 1 M KOH 용액에 함침시킨 후, 전원 장치와 연결하였다.

[0131] [실시예 3]

[0132] 상기 실시예 2 와 동일하되, 25℃ 의 1 M KOH 용액 대신 25℃ 의 1 M KOH 및 0.6 M NaCl 용액(해수)을 사용하였다.

[0133] [실시예 4]

[0134] 상기 실시예 2 와 동일하되, KOH 용액의 온도를 100℃ 로 설정하였다.

[0135] [실시예 5]

[0136] 상기 실시예 3 과 동일하되, 해수의 온도를 100℃ 로 설정하였다.

[0137] [비교예 1]

[0138] 물 분해 촉매 전극으로서 CFP(Carbon fiber paper)를 사용하였다,

[0139] [비교예 2]

[0140] 물 분해 촉매 전극으로서 Cu 폼을 사용하였다.

[0141] [비교예 3]

[0142] 물 분해 촉매 전극으로서 NiFeP/CFP 를 사용하였다.

[0143] [비교예 4]

[0144] 물 분해 촉매 전극으로서 20 wt% Pt/C/Cu 폼을 사용하였다.

[0145] [비교예 5]

[0146] 상기 비교예 4 의 전극을 (-) 극으로서 포함하고, (+) 극으로서 RuO_2/Ni 폼을 포함하여 수소를 생성하는 방법이다.

[0148] [실험예 1]

[0149] 도 12 의 (a) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 HER 분극 곡선(Hydrogen evolution reaction polarization curve)에 대한 것이고, (b) 는 상기 실시예 및 비교예예 따른 물 분해 촉매 전극의 타펠 플롯(Tafel plot)이고, (c) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이고, (d) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 LSV 곡선(Linear Sweep Voltammetry curve)이며, (e)는 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 사진이다.

[0150] 도 12 를 참조하면, 상기 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 은 낮은 전압이 가해져도 높은 전류 밀도를 갖고, 50 mV/dec 내지 60 mV/dec 의 타펠 기울기를 가지며, 낮은 임피던스를 갖기 때문에, 물 분해 촉매 전극으로서 우수할 수 있다. 일반적으로 임피던스가 높은 촉매 전극은 전하를 전송하는 속도가.느리기 때문에, 물 분해 촉매 전극에 사용하기 위해서는 임피던스를 최대한 낮출 필요가 있다. 본원에 따른 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 전극은 임피던스가 낮아 종래의 물 분해 촉매 전극에 비해 전하 전달 속도가 빠르다.

[0151] [실험예 2]

[0152] 도 13 의 (a) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 과전압 및 전류 밀도 사이의 관계를 나타낸 것이고, (b) 및 (c) 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 성능을 나타낸 그래프이고, 도 14 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 시간에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이고, 도 15 는 상기 실시예 및 비교예에 따른 물 분해 촉매 전극의 성능을 나타낸 그래프이며, 도 16 은 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 시간에 따른 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

[0153] 도 13 을 참조하면, 상기 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 은 특정 전류 밀도를 달성하기 위해서 낮은 수준의 과전압(overpotential) 및 셀 전압(cell voltage)을 요구하고, 100℃ 의 1 M KOH 용액, 100℃ 의 해수, 및 25℃의 해수에서 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0154] 도 14 내지 도 16 을 참조하면, 상기 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 은 일정 수준의 전류 밀도를 달성하기 위해, 종래의 기술에 비해 낮은 수준의 셀 전압을 필요로 하고, 3 V 이상의 셀 전압이 인가되어도 수소를 생성할 수 있다.

[0155] [실험예 3]

[0156] 도 17 의 (a) 는 상기 표준 제어 테스트에 따른 물 분해 촉매 전극의 UV-vis 스펙트럼이고, (b) 는 (a) 의 특정 흡수 피크에서의 HClO 농도를 나타낸 그래프이고, 도 18 의 (a) 는 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극이 함침된 물의 염 농도에 따른 UV-vis 스펙트럼에 대한 것이고, (b) 는 (a) 의 특정 흡수 피크에서의 OCl^- 의 농도를 나타낸 그래프이고, (c) 는 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극에 인가되는 전압 및 조사되는 빛의 파장 사이의 그래프이며, (d) 는 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극의 수소 발생도를 이론값과 비교한 그래프이다.

[0157] 도 17 및 도 18 을 참조하면, 2.6 V 의 셀 전압을 1 시간 동안 연속적으로 인가하여도, 상기 해수에서는 HClO 이온 및/또는 OCl 이온이 검출되지 않았으며, 이는 NiFeP/Cu NW/Cu Foam 및 NiFe-LDH/Ni Foam 이 높은 수준의 산소 및 수소 선택성을 가짐을 입증한다.

[0158] [실험예 4]

[0159] 도 19 는 상기 실시예에 따른 물 분해 촉매 전극에 의해 생성된 수소 및 산소의 양을 비교하기 위한 사진이고, 도 20 은 상기 실시예에 따른 수소 생성 방법을 촬영한 사진이며, 도 21 은 상기 실시예에 따른 수소 생성 방법의 작동을 나타낸 그래프이다. 구체적으로, 도 20 은 해수 및 태양 전지를 사용한 물 분해 반응을 촬영한 사진이다.

[0160] 도 19 내지 도 21 을 참조하면, 본원에 따른 수소 생성 방법은 26.53% 의 효율성을 갖는 태양 전지에 의해서도 수소를 생성할 수 있고, η_{StH} (solar to hydrogen)의 효율이 19.85% 를 가질 수 있다. 또한, NiFeP/Cu NW/Cu Foam 을 포함하는 수소 생성 방법은 최소 45 분 동안 동일한 전류 밀도를 유지할 수 있기 때문에, 수소를 안정적으로 생산할 수 있으며, O_2 의 경우 99.3% 의 페러데이 효율을 갖고, H_2 의 경우 99.2% 의 페러데이 효율을 갖도록 물을 분해할 수 있다.

[0162] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0163] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0165] 10 : 물 분해 촉매 전극

100 : 다공성 금속 폼

200 : 금속 나노와이어

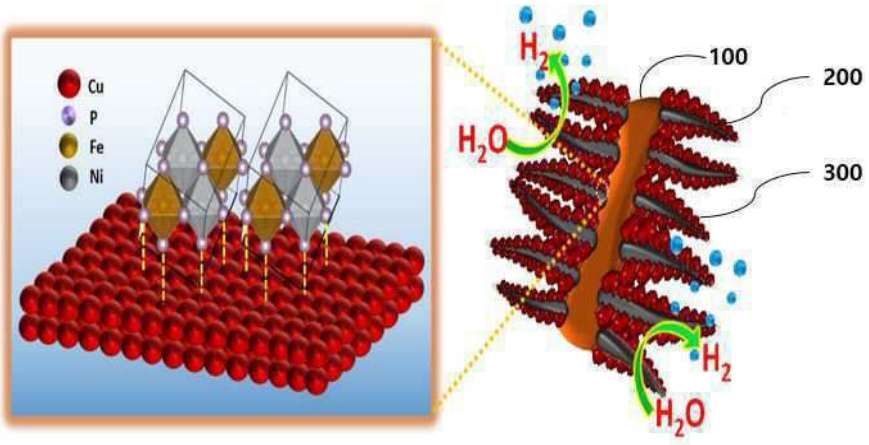
300 : 인(P)화된 금속 이중층 수산화물

400 : 인(P)화되지 않은 금속 이중층 수산화물

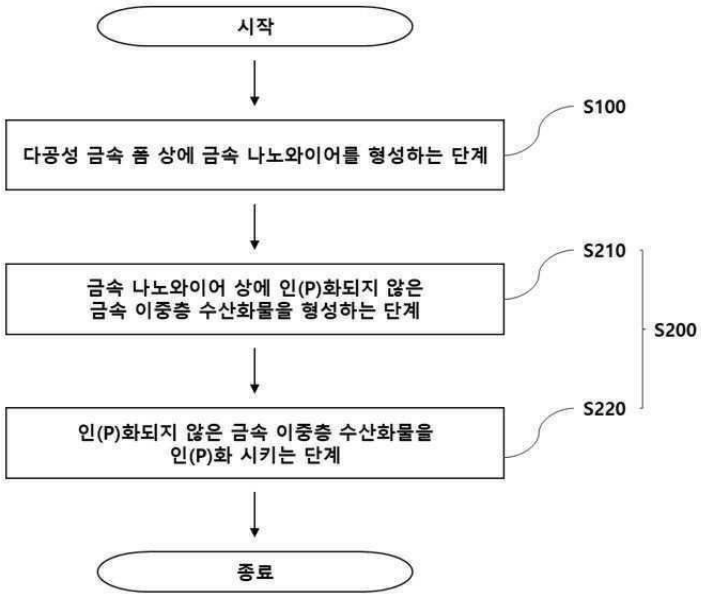
20 : 상대 전극

도면

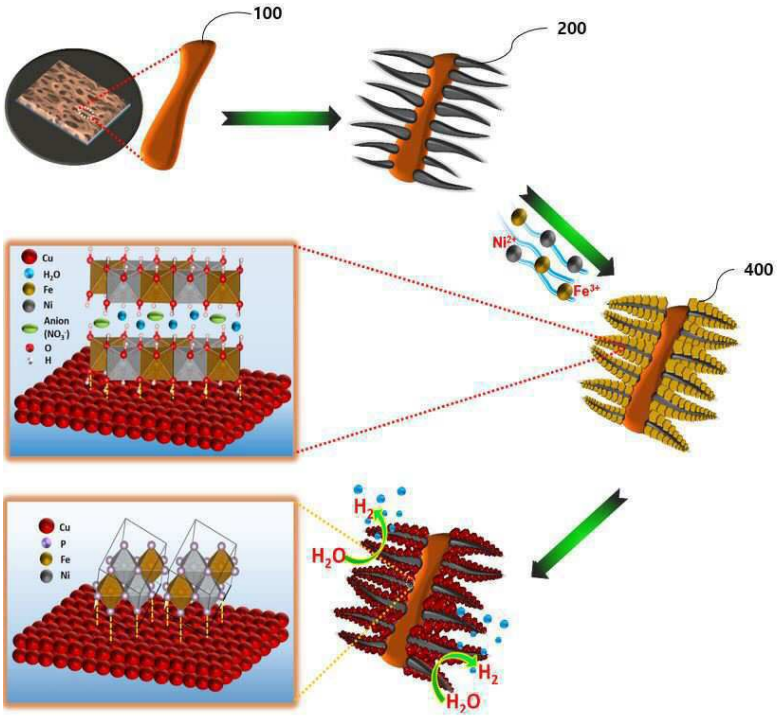
도면1



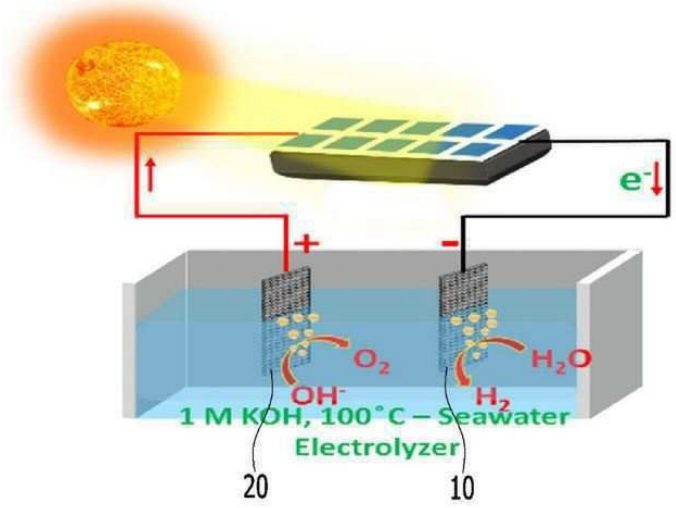
도면2


시작
다공성 금속 폼 상에 금속 나노와이어를 형성하는 단계
S100
금속 나노와이어 상에 인(P)화되지 않은
금속 이중층 수산화물을 형성하는 단계
S210
S200
인(P)화되지 않은 금속 이중층 수산화물을
인(P)화 시키는 단계
S220
종료

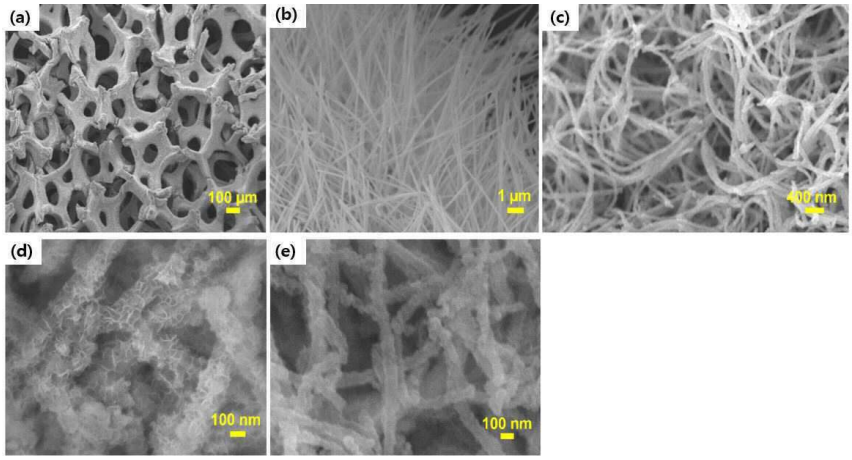
도면3


100
200
400
Cu
H2O
Fe
Ni
Anion
(NO3)
O
H
Ni2+
Fe3+
Cu
P
Fe
Ni
H2
H2O
H2
H2O

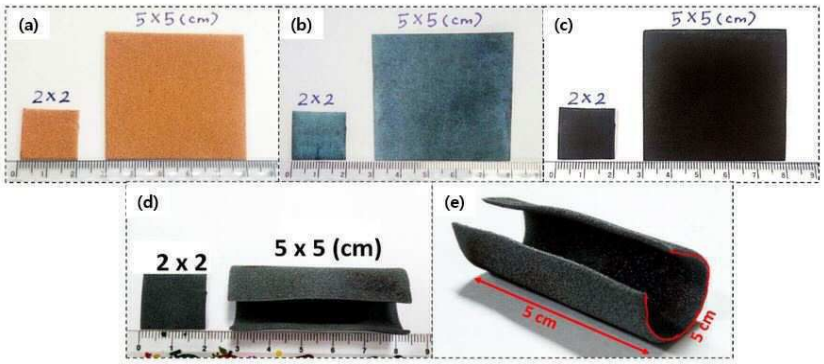
도면4


e⁻
+
-
O2
H2O
OH⁻
H2
1 M KOH, 100°C – Seawater
Electrolyzer
20
10

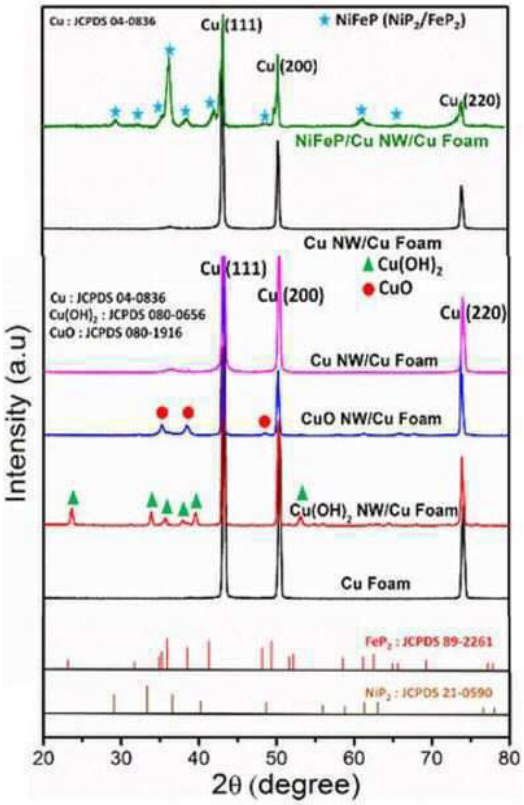
도면5


(a)
100 μm
(b)
1 μm
(c)
400 nm
(d)
100 nm
(e)
100 nm

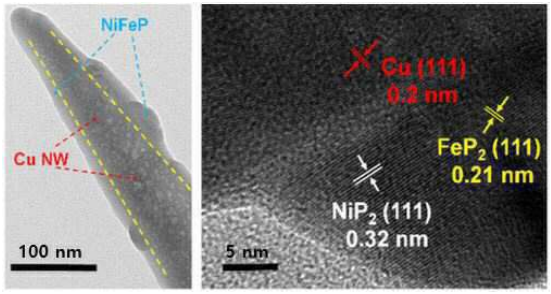
도면6


(a)
5x5 (cm)
2x2
(b)
5x5 (cm)
2x2
(c)
5x5 (cm)
2x2
(d)
2 x 2
5 x 5 (cm)
(e)
5 cm
5 cm

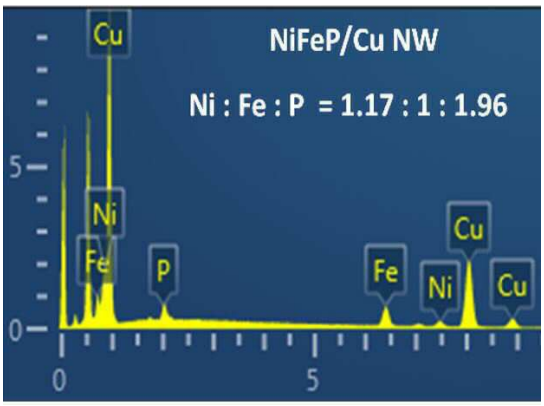
도면7


Cu : JCPDS 04-0836
Cu (111)
NiFeP (NiP2/FeP2)
Cu (200)
Cu (220)
NiFeP/Cu NW/Cu Foam
Cu NW/Cu Foam
Cu (111)
Cu(OH)2
CuO
Cu (200)
Cu (220)
Cu : JCPDS 04-0836
Cu(OH)2 : JCPDS 080-0656
CuO : JCPDS 080-1916
Cu NW/Cu Foam
CuO NW/Cu Foam
Cu(OH)2 NW/Cu Foam
Cu Foam
FeP2 : JCPDS 89-2261
NiP2 : JCPDS 21-0590
Intensity (a.u)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

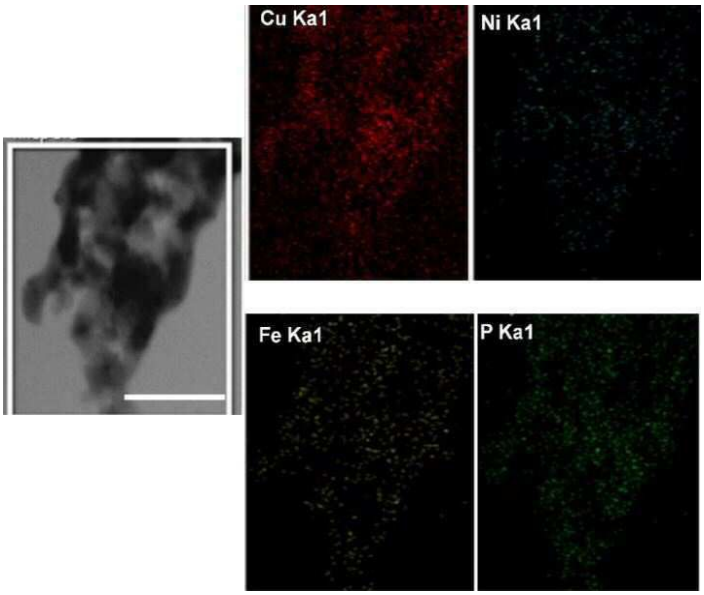
도면8


NiFeP
Cu NW
100 nm
Cu (111)
0.2 nm
FeP2 (111)
0.21 nm
NiP2 (111)
0.32 nm
5 nm

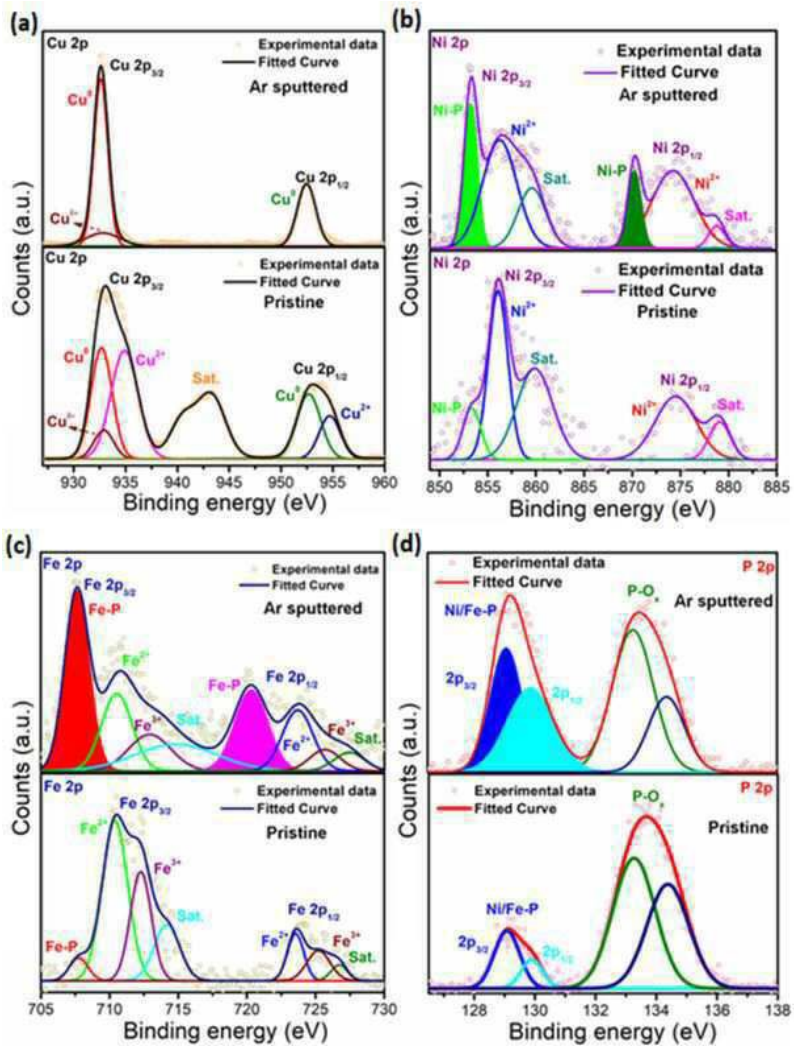
도면9


Cu
NiFeP/Cu NW
Ni : Fe : P = 1.17 : 1 : 1.96
Ni
Fe
P
Fe
Ni
Cu
Cu
5
0
0
5

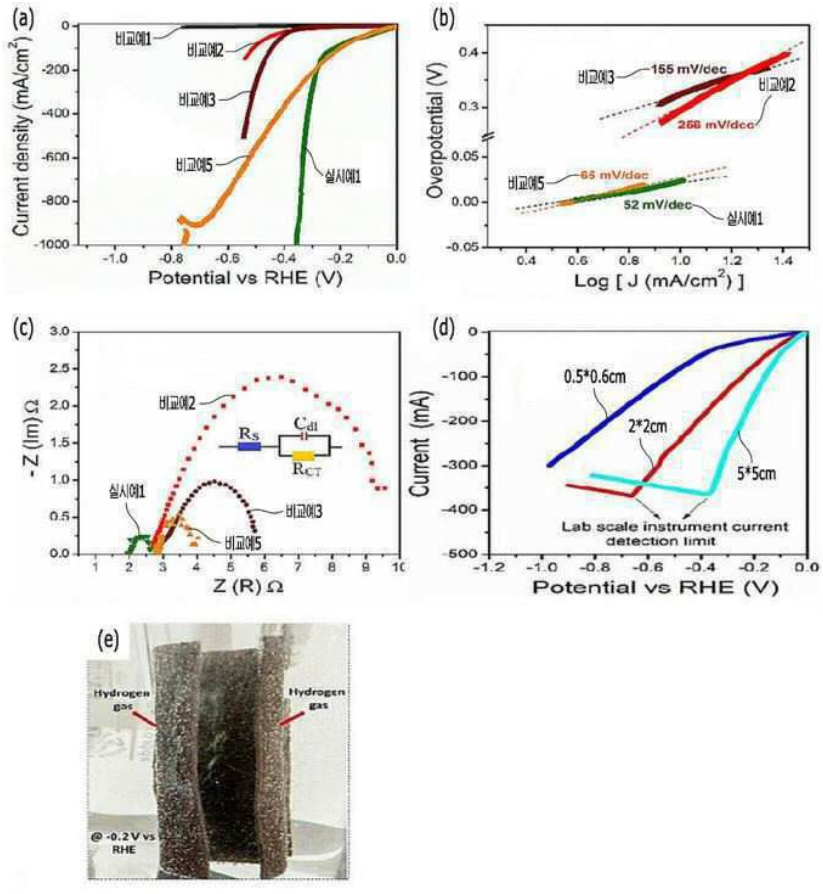
도면10


Cu Ka1
Ni Ka1
Fe Ka1
P Ka1

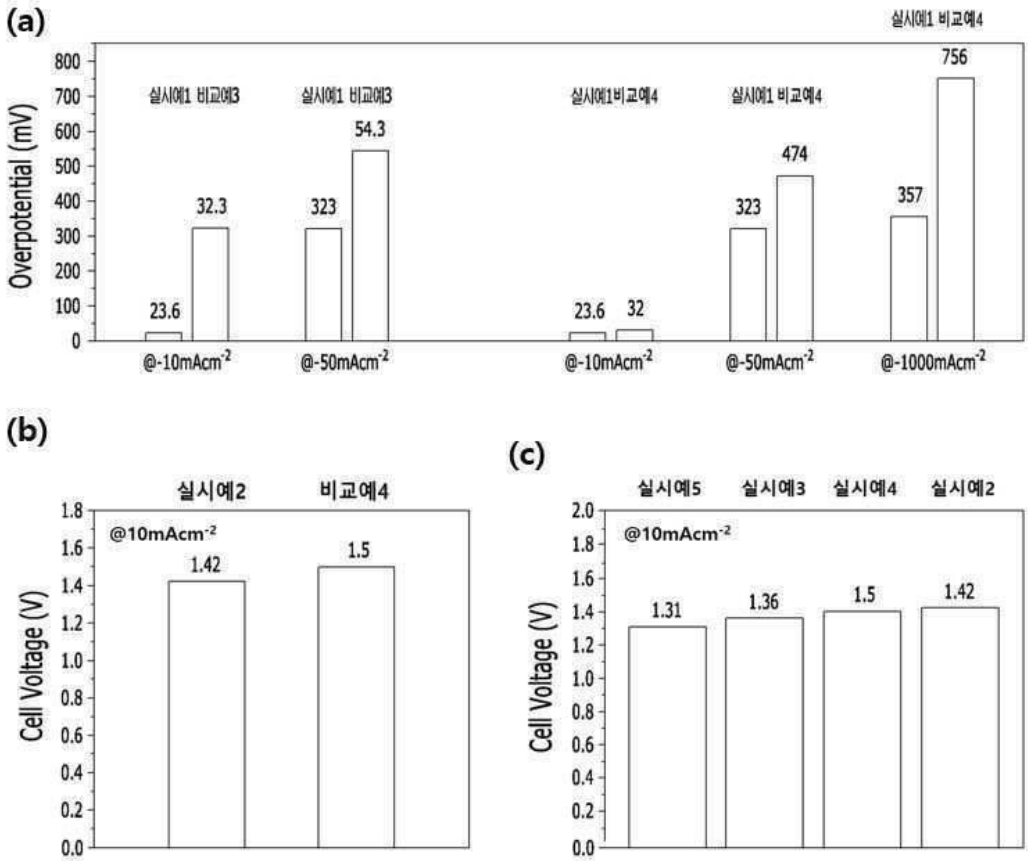
도면11


(a)
Cu 2p
Experimental data
Fitted Curve
Ar sputtered
Pristine
Counts (a.u.)
Binding energy (eV)
(b)
Ni 2p
Ni-P
Sat.
(c)
Fe 2p
Fe-P
(d)
P 2p
Ni/Fe-P
P-O

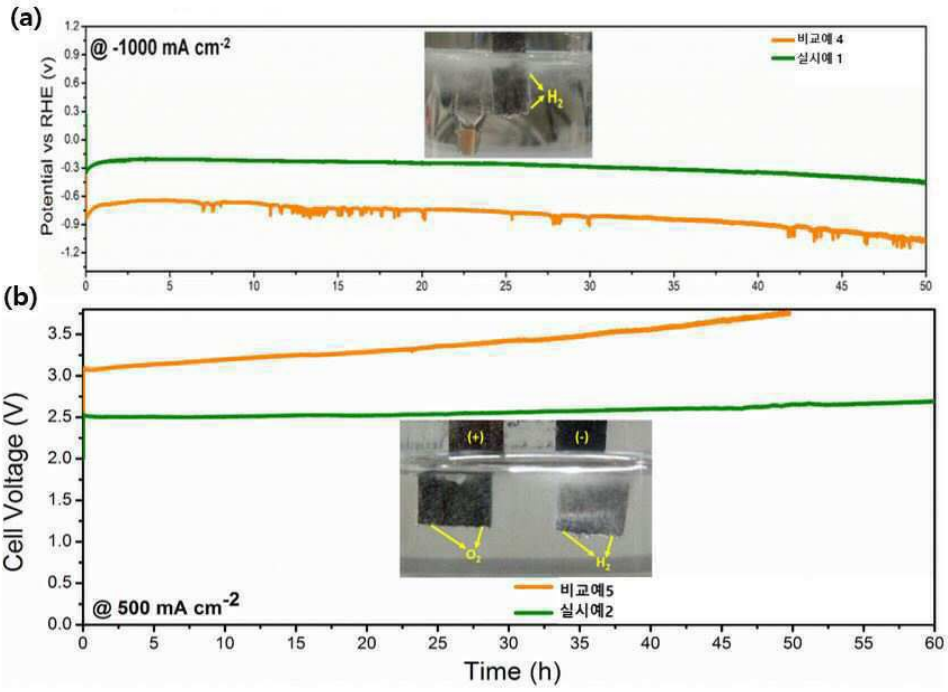
도면12


(a)
Current density (mA/cm^2)
Potential vs RHE (V)
비교예1
비교예2
비교예3
비교예5
실시예1
(b)
Overpotential (V)
Log [J (mA/cm^2)]
비교예3
155 mV/dec
비교예2
266 mV/dec
비교예5
65 mV/dec
52 mV/dec
실시예1
(c)
- Z (Im) Ω
Z (R) Ω
비교예2
R_S
C_{dl}
R_{CT}
실시예1
비교예3
비교예5
(d)
Current (mA)
Potential vs RHE (V)
0.5*0.6cm
2*2cm
5*5cm
Lab scale instrument current detection limit
(e)
Hydrogen gas
Hydrogen gas
@ -0.2 V vs RHE

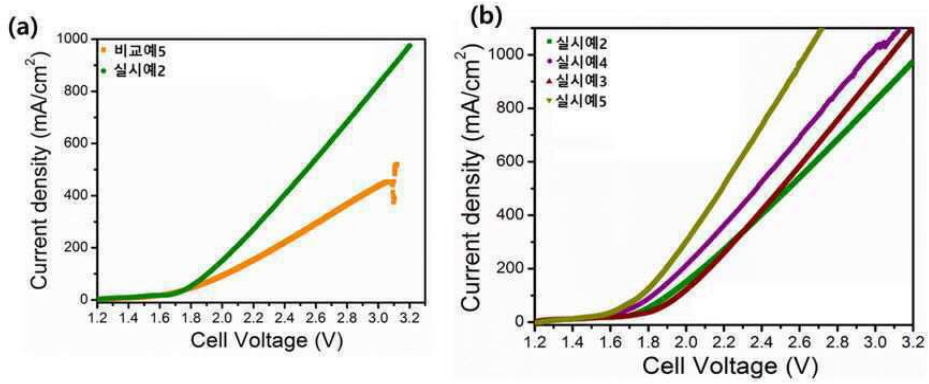
도면13


(a)
Overpotential (mV)
실시예1 비교예3
실시예1 비교예3
실시예1비교예4
실시예1 비교예4
실시예1 비교예4
23.6
32.3
323
54.3
23.6
32
323
474
357
756
@-10mAcm-2
@-50mAcm-2
@-10mAcm-2
@-50mAcm-2
@-1000mAcm-2
(b)
실시예2
비교예4
@10mAcm-2
1.42
1.5
Cell Voltage (V)
(c)
실시예5
실시예3
실시예4
실시예2
@10mAcm-2
1.31
1.36
1.5
1.42
Cell Voltage (V)

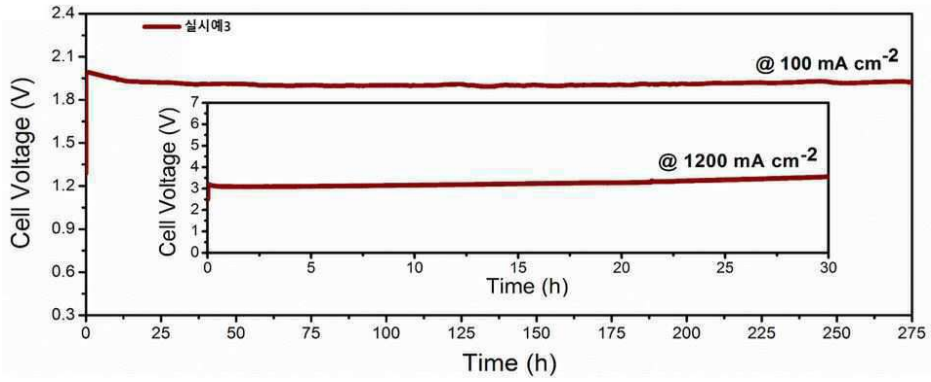
도면14


(a)
@ -1000 mA cm-2
Potential vs RHE (V)
비교예 4
실시예 1
H2
(b)
Cell Voltage (V)
(+)
(-)
O2
H2
@ 500 mA cm-2
비교예5
실시예2
Time (h)

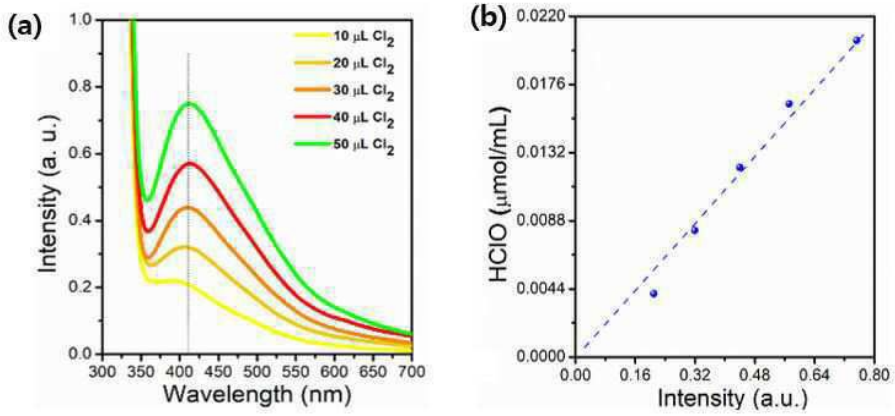
도면15



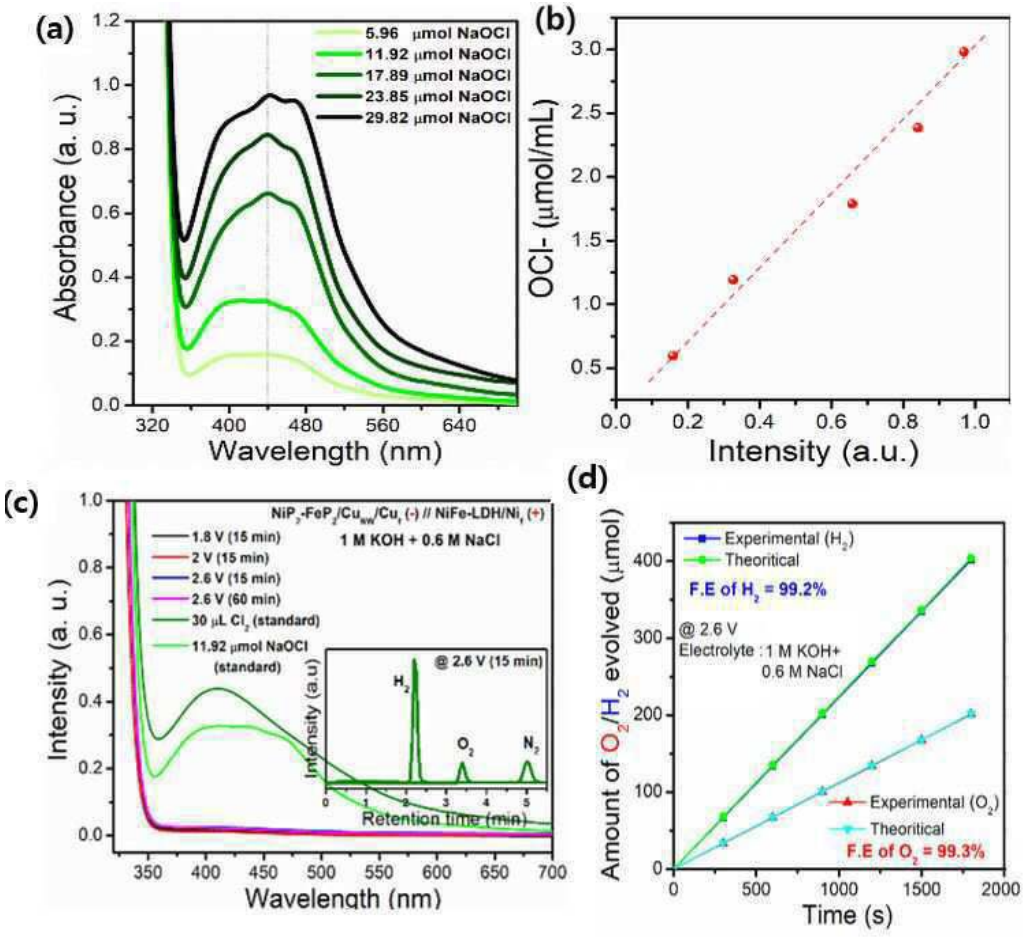
도면16



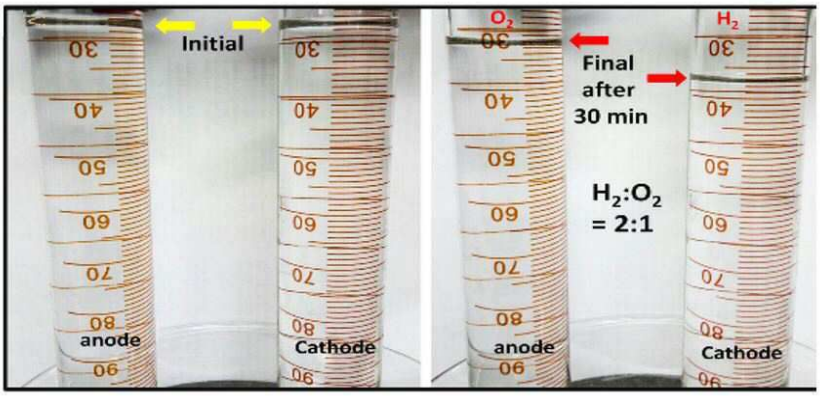
도면17



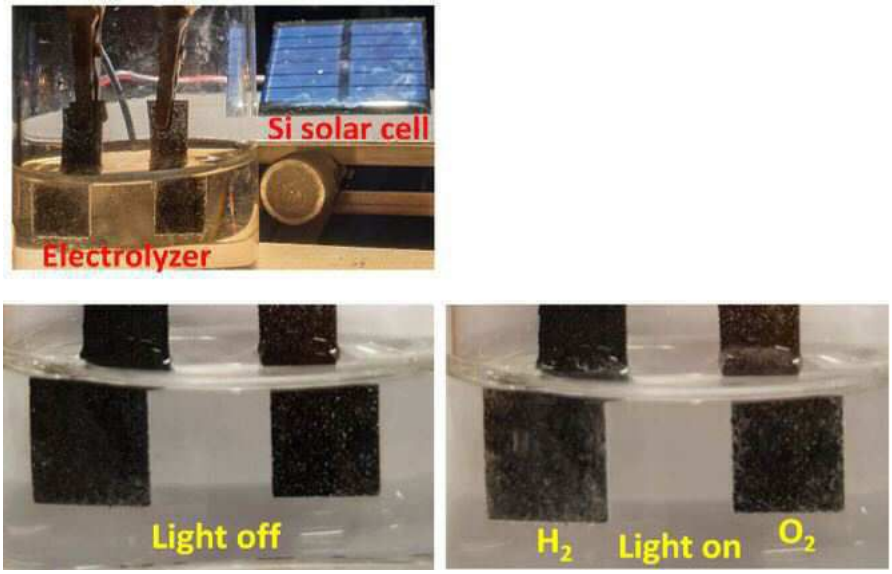
도면18


(a)
5.96 μmol NaOCl
11.92 μmol NaOCl
17.89 μmol NaOCl
23.85 μmol NaOCl
29.82 μmol NaOCl
Absorbance (a. u.)
Wavelength (nm)
(b)
OCl- (μmol/mL)
Intensity (a.u.)
(c)
NiP2-FeP2/Cusw/Cut (-) // NiFe-LDH/Nit (+)
1 M KOH + 0.6 M NaCl
1.8 V (15 min)
2 V (15 min)
2.6 V (15 min)
2.6 V (60 min)
30 μL Cl2 (standard)
11.92 μmol NaOCl (standard)
@ 2.6 V (15 min)
H2
O2
N2
Intensity (a.u)
Retention time (min)
Intensity (a. u.)
Wavelength (nm)
(d)
Experimental (H2)
Theoritical
F.E of H2 = 99.2%
@ 2.6 V
Electrolyte :1 M KOH+ 0.6 M NaCl
Experimental (O2)
Theoritical
F.E of O2 = 99.3%
Amount of O2/H2 evolved (μmol)
Time (s)

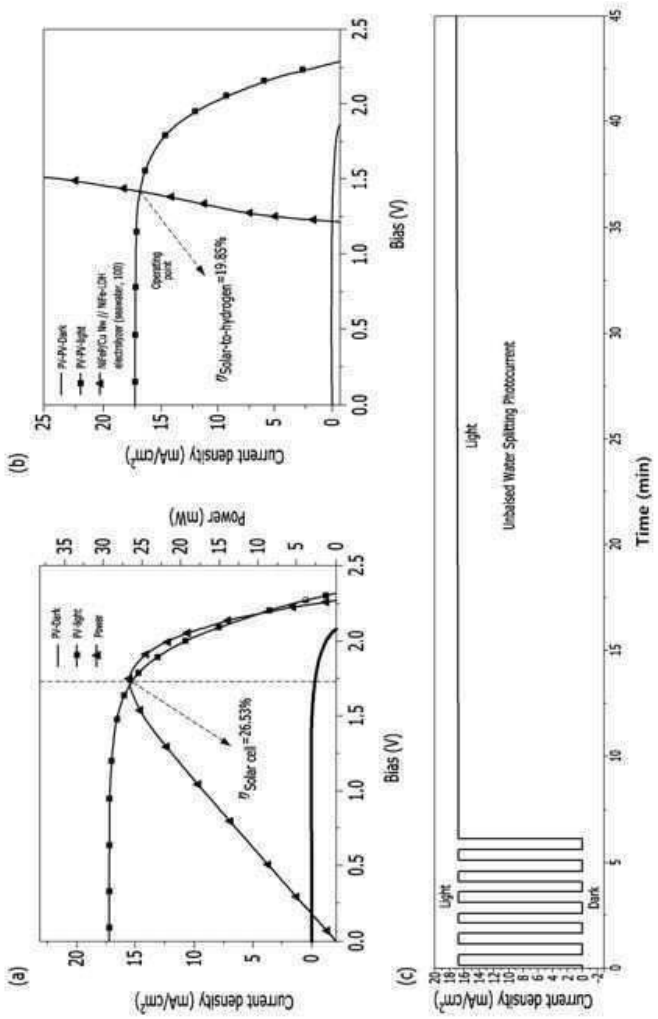
도면19


Initial
anode
Cathode
O2
H2
Final after 30 min
H2:O2 = 2:1
anode
Cathode

도면20


Si solar cell
Electrolyzer
Light off
H2
Light on
O2

도면21


(a)
Current density (mA/cm²)
Power (mW)
Bias (V)
PV-Dark
PV-light
Power
ηSolar cell=26.53%
(b)
Current density (mA/cm²)
Bias (V)
PV-Dark
PV-light
Operating point
ηSolar-to-hydrogen=19.85%
(c)
Current density (mA/cm²)
Time (min)
Light
Unbiased Water Splitting Photocurrent
Light
Dark