(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0128962
(43) 공개일자 2022년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/077 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/031 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/077 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0032259
(22) 출원일자 2022년03월15일
심사청구일자 2022년03월15일
(30) 우선권주장
1020210033600 2021년03월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
명신우
경상남도 창원시 성산구 창원천로 34, 109동 403호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

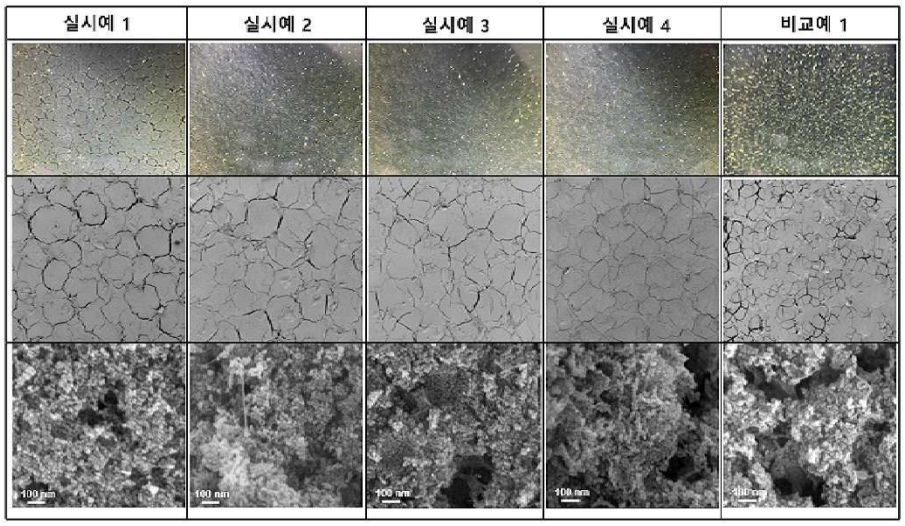
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **수전해 전극의 제조방법 및 이로부터 제조된 수전해 전극**

(57) 요 약

본 발명은 내구성이 우수한 수전해 전극의 제조방법 및 이로부터 제조된 수전해 전극을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2022.01)
(72) 발명자
양주찬
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
이지훈
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233 창원감계힐스테이트4차
전종한
서울특별시 송파구 올림픽로 99, 잠실엘스 162동 303호
정재훈
부산광역시 부산진구 마철로 98 벽산블루밍아파트
권채연
경상북도 울진군 죽변면 죽변북로 87
정재엽
경상남도 창원시 성산구 상남로 37

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711151123
과제번호 CAP21011-200
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 융합연구사업
연구과제명 초임계 환경 전기화학적 물산화 촉매 및 전극 개발(1단계, 1/3)
기 여 율 3/10
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2021.09.01 ~ 2022.08.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711133178
과제번호 2019M3E6A1063675
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 수소에너지혁신기술개발사업
연구과제명 PEM 수전해 산소발생 전극 제조기술 개발(1단계)(3/3)
기 여 율 3/10
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415176332
과제번호 20213030040520
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술
연구과제명 그린수소 보급형 200kW급 음이온교환막 수전해시스템 국산화 기술개발(1/4)
기 여 율 4/10
과제수행기관명 아크로랩스(주)
연구기간 2021.11.01 ~ 2022.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 기재 상에 금속 수산화물을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 코팅층이 형성된 금속 기재를 핫프레싱하여, 상기 금속 수산화물을 금속 산화물로 변환하는 단계;를 포함하고,

상기 핫프레싱은 200 ℃ 이상 400 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 기재는 Ni 폼, Fe 폼, Cu 폼, Ag 폼 및 Ti 폼 중 적어도 하나를 포함하는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 수산화물은 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중 적어도 하나의 금속을 함유하는 수산화물을 포함하는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계는,

상기 금속 수산화물을 포함하는 슬러리를 상기 금속 기재의 일면 상에 도포하는 단계;를 포함하는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 슬러리 100 중량부 기준으로, 상기 금속 수산화물의 함량은 10 중량부 이상 30 중량부 이하인 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 슬러리는 바인더를 더 포함하며,

상기 금속 수산화물 100 중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 5 중량부 이상 15 중량부 이하인 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 슬러리는 상기 수전해 전극이 1 mg/cm^2 내지 100 mg/cm^2의 양으로 로딩되도록 도포되는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 핫프레싱은 5 분 내지 150 분 동안 수행되는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 핫프레싱은 10 kg/cm^2 내지 500 kg/cm^2 의 하중을 가하여 수행되는 것인 수전해 전극의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 따른 방법으로 제조되며,

복수의 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 수전해 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 2021년 3월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2021-0033600호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[0002] 본 발명은 수전해 전극의 제조방법 및 이로부터 제조된 수전해 전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 탄소 기반 에너지 저장 장치 사용에 의해 야기되는 지구 온난화의 가속화로 인하여 신 재생 에너지에 대한 요구가 증가하고 있다. 특히, 물의 전기 분해를 이용하여 수소를 전기화학적으로 생산하는 방법이 광범위하게 연구되어 왔고, 여기서 생산된 수소는 연료 전지나 수소터빈 및 혼소발전 등과 같은 직접 연소 기관 등에 사용될 수 있다.

[0005] 전기화학적 물 분해는 두 가지 반응으로 일어나는데, 수소 발생 반응(HER)과 산소 발생 반응(OER)이다. 수전해는 이상적으로는 1.23V의 전압을 가해주는 경우 반응이 진행될 수 있다. 그러나, 실제로는 표면 저항 등의 영향으로 인해 수전해를 통해 수소를 생산하기 위해서는 1.23V 이상의 과전압이 가해져야 한다. 따라서, 전기에너지 비용을 줄여 물 전기분해 효율을 상승시키기 위해서는 물 전기분해를 위한 과전압을 줄여야 되기 때문에 수소발생 반응과 산소발생 반응에서 과전압을 줄일 수 있는 촉매가 각각 필요하다.

[0006] 수전해를 위한 비 귀금속 전극 촉매를 개발하는 궁극적인 목표는 수소(H_2) 생산을 위한 대규모 산업 응용에의 적용이다. 산업용으로 사용하기 위해서는 1.8 ~ 2.4 V에서 물을 분리할 때 높은 전류 밀도(≥ 500mA/cm2)가 필요하다.

[0007] 중요한 것은 촉매 규모의 성능뿐만 아니라 실제 작동 조건 하에서 양성자 교환막 수전해 장치 (PEMWE) 및 음이온 교환막 수전해 장치 (AEMWE)와 같은 상용 장치의 성능을 보장해야 한다는 것이다. 상업용 수전해 장치에서

캐소드에서의 수소 가스 (H_2)의 생성은 애노드에서의 산소 발생 반응 (OER, $4OH \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)의 느린 반응 역학에 의해 심각하게 제한된다. OER의 중요성에도 불구하고, OER의 높은 과전압은 여전히 속도 결정 단계(R.D.S)로서 작용하고 수전해 반응 효율을 감소시킨다.

[0008] 따라서, 에너지 효율을 높이기 위해서는 고효율 OER 전극 촉매를 개발하여야 한다.

[0009] 최근에, 많은 OER 전극 촉매는 전이금속 황화물(TMS), 전이금속 인산염(TMP), 층상 이중 수산화물(LDH) 및 전이금속 산화물과 같은 우수한 활성을 갖는 비 귀금속으로 구성되어 있다. 보고된 OER 전기화학 촉매는 우수한 내구성과 함께 매우 낮은 과전압 (10 mA/cm^2에서 300 mV 이하)을 가졌으므로, 곧 상업용 수전해 장치에서 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 대부분의 연구는 상용 장치의 성능을 보고하고 있지는 않다. 이것은 촉매 연구와 달리, 전극 제작을 위한 촉매 슬러리 제조 조건, 막 전극 접합체 (MEA)의 제조 조건, 전지 작동 온도, 전해질 유속 및 전지 제조 압력 등 다양한 변수가 존재하기 때문이다.

[0010] 일반적으로 전극 또는 MEA 제작 시 촉매 합성 - 열처리 - 슬러리 제작 - 코팅 - 건조 단계를 거치게 되는 데 이는 단계가 많고 복잡하여 제어해야 하는 변수가 많으며 핵심 구성요소의 변경이 자유롭지 않은 측면이 있다. 따라서 전극 제조 공정을 단순화하여 공정 신뢰성을 확복하고 전극 제조 단가를 줄일 필요가 있다.

[0011] 또한, 여전히 대면적 전극 제조를 위한 전착 또는 부식과 같은 방법이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 내구성이 우수한 수전해 전극의 제조방법 및 이로부터 제조된 수전해 전극을 제공하는 것이다.

[0014] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 실시상태는, 금속 기재 상에 금속 수산화물을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층이 형성된 금속 기재를 핫프레싱하여, 상기 금속 수산화물을 금속 산화물로 변환하는 단계;를 포함하고, 상기 핫프레싱은 200 ℃ 이상 400 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 수전해 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시상태는, 상기 방법으로 제조되고, 복수의 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 수전해 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극의 제조방법은 전극 제조 공정을 단순화하고, 전극의 성능과 신뢰성을 확보함과 동시에 전극 제조 단가를 감소시킬 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극의 제조방법은 내구성이 우수한 수전해 전극을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극의 제조방법은 간단한 방법으로 수전해 전극을 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극은 내구성이 우수하여 고전류밀도에서도 성능을 장시간 유지하며 구동될 수 있다.

[0023] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 수전해전극의 하이록스 현미경 이용하여 획득한 이미지 및 SEM 이미지이다.

도 2는 제조예 1의 Co 수산화물, PTFE/NF, 및 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 기공 크기 분포를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에서의 촉매층의 두께, 촉매층 표면의 물에 대한 접촉각을 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 반쪽 전지 시스템에서의 LSV 분극 곡선 및 ECSA를 기울기로 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 단일 전지 시스템에서의 LSV 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 반쪽 전지 시스템에서의 내구성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 단일 전지 시스템에서의 내구성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0031] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태는, 금속 기재 상에 금속 수산화물을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층이 형성된 금속 기재를 핫프레싱하여, 상기 금속 수산화물을 금속 산화물로 변환하는 단계;를 포함하고, 상기 핫프레싱은 200 ℃ 이상 400 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 수전해 전극의 제조 방법을 제공한다. 즉, 금속 기재 상에 금속 산화물을 포함하는 촉매층을 형성하여, 금속 기재 및 촉매층을 포함하는 수전해 전극을 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극의 제조방법은 전극 제조 공정을 단순화하고, 전극의 성능과 신뢰성을 확보함과 동시에 전극 제조 단가를 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 수전해 전극의 제조방법은 내구성이 우수한 수전해 전극을 제공할 수 있다. 또한, 상기 수전해 전극의 제조방법은 간단한 방법으로 내구성이 우수한 수전해 전극을 제공할 수 있다.

[0034] 이하, 시간 순서에 따라 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 금속 기재 상에 금속 수산화물을 포함하는 코팅층을 형성하여 코팅된 금속 기재를 제조한다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 기재는 해당 기술 분야에서 일반적으로 전극 소재로 활용되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 금속 기재는 Ni 폼(foam), Fe 폼, Cu 폼, Ag 폼 및 Ti 폼 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물은 Cu, Co, Ni, Fe 및 Mn 중 적어도 하나의 금속을 함유하

는 수산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 수산화물은 Cu 수산화물, Co 수산화물, Ni 수산화물, Fe 수산화물, 및 Mn 수산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, Cu-Co 수산화물과 같이 2 이상의 금속을 함유하는 수산화물을 포함할 수도 있고, Ni-Co-Fe 층상이중수산화물을 포함할 수도 있다. 상기 금속 수산화물은 금속 기재 상에 도포되고 추후 공정을 통해 수전해 촉매의 역할을 하는 전구체인 것으로서, 제조하고자 하는 촉매의 조성에 따라 그 종류 및 함량이 선택되는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층을 형성하는 단계는 금속 수산화물의 종류에 따라, 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 입자 형상의 금속 수산화물을 이용하는 경우, 금속 수산화물 입자를 포함하는 슬러리를 금속 기재 상에 도포하거나 또는 슬러리를 금속 기재에 담지할 수 있고, 부식 메커니즘을 통한 금속 기재를 금속 수산화물 전구체 용액에 침지하여 금속 기재 표면에서 금속 수산화물을 포함하는 코팅층을 성장시킬 수도 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층을 형성하는 단계는, 예를 들어 금속 기재 상에 금속 수산화물을 포함하는 슬러리를 상기 금속 기재의 일면 상에 도포하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물을 포함하는 슬러리는 금속 수산화물 외에 바인더, 포어 포머(pore former), 도전재 등을 포함할 수 있으며, 이들을 혼합하여 제조되는 것일 수 있다. 이 중 바인더에 대하여는 후술하기로 한다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리 100 중량부 기준으로, 상기 금속 수산화물의 함량은 10 중량부 이상 30 중량부 이하일 수 있다. 상기 금속 수산화물의 함량이 전술한 범위 내인 경우, 적절한 점도를 가지는 슬러리의 제조가 가능하여 제조 효율을 향상시킬 수 있고, 제조되는 수전해 전극의 내구성, 품질 등을 효과적으로 증가시킬 수 있다. 한편, 상기 슬러리에 포함되는 상기 금속 수산화물의 함량은 제조하고자 하는 촉매의 조성에 따라 함량이 다양하게 설정될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리는 바인더를 더 포함하는 것일 수 있다. 바인더는 추후 형성되는 금속 산화물 입자들이 더 잘 결합되어 있을 수 있도록 하기 위해 포함되는 것일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더는 고분자 화합물일 수 있으며, 구체적으로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), p-페닐렌디아민(PDA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 천연 고무(SMR) 및 폴리비닐알콜(PVA) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 수산화물 100 중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 5 중량부 이상 15 중량부 이하일 수 있다. 바인더가 상기 범위 내의 함량으로 슬러리에 포함되는 경우, 수전해 전극이 셀에 도입되어 구동되는 경우의 촉매층의 열화를 방지할 수 있는 효과가 있을 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리는 상기 금속 기재의 일면 상에 도포되는 것일 수 있다. 즉, 판상의 금속 기재에 대하여, 유동성이 있는 슬러리가 금속 기재의 일면 상에 부어진 후 균일한 두께를 갖도록 도포되는 것일 수 있다. 상기 도포 방법은 특별히 제한되지 않으며, 나이프 코터 코팅, 스프레이 닥터 블레이드 코팅, 드라이 코팅 등을 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리는 상기 수전해 전극이 1 mg/cm^2 내지 100 mg/cm^2, 1 mg/cm^2 내지 80 mg/cm^2, 1 mg/cm^2 내지 60 mg/cm^2, 10 mg/cm^2 내지 40 mg/cm^2, 15 mg/cm^2 내지 40 mg/cm^2, 15 mg/cm^2 내지 35 mg/cm^2, 20 mg/cm^2 내지 35 mg/cm^2, 또는 30 mg/cm^2 내지 35 mg/cm^2 의 양으로 로딩되도록 도포되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 로딩양을 갖도록 슬러리가 도포되는 경우, 제조되는 수전해 전극은 단위셀 운전조건에서 물질전달저항이 감소되고, 충분한 활성점을 제공할 수 있어 수소 발생성능이 우수할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리가 도포된 금속 기재를 핫프레싱하여 상기 금속 수산화물을 금속 산화물로 변환한다. 구체적으로, 금속 수산화물을 포함하는 슬러리가 도포된 금속 기재를 고온에서 가압하는 핫프레싱하여 금속 수산화물을 금속 산화물로 변환시킬 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 핫프레싱은 200 ℃ 이상 400 ℃ 이하, 200 ℃ 이상 350 ℃ 이하, 200 ℃ 이상 300 ℃ 이하, 또는 200 ℃ 이상 250 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 핫프레싱 온도 범위는 금속 수산화물의 종류에 따라 조절될 수 있으며, 예를 들어 금속 수산화물이 Co 수산화물을 포함하는 경우 약 200 ℃ 내지 250 ℃의 온도 범위에서 핫프레싱을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 범위 내의 온도에서 핫프레싱을 수행하는 경우, 금속 수산화물이 금속 산화물로 산화되어 변환될 수 있다. 또한, 핫프레싱 온도가 너무 낮아 형성되는 촉매층이 금속 기재 상에 접착되지 않아 쉽게 탈리되는 문제 및 금속 수산화물이 금속 산화

물로 전환되지 않는 문제를 방지할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 핫프레싱은 5 분 내지 150 분 또는 10 분 내지 120 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 핫프레싱이 수행되는 시간이 전술한 범위 내인 경우, 형성되는 촉매층이 금속 기재 상에 효과적으로 접착될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 핫프레싱은 10 kg/cm^2 내지 500 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 450 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 400 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 350 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 300 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 250 kg/cm^2, 10 kg/cm^2 내지 200 kg/cm^2, 또는 10 kg/cm^2 내지 150 kg/cm^2의 하중을 가하여 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 하중으로 핫프레싱을 수행하는 경우, 금속 수산화물로부터 금속 산화물로 상(phase)을 효과적으로 전환하여, 제조되는 촉매의 활성 및 내구성을 향상시킬 수 있고, 산소 발생 반응에 의하여 촉매층이 탈리되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 전술한 조건의 핫프레싱을 수행한 후에 별도의 열처리를 수행하지 않아도, 상기 금속 기재 상에서 금속 수산화물을 금속 산화물로 효과적이고 안정적으로 전환시킬 수 있어, 제공 공정을 간략화하고 제조 효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 방법으로 제조되고, 복수의 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매층을 포함하는 수전해 전극을 제공한다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해 전극은 내구성이 우수하여 고전류밀도에서도 성능을 장시간 유지하며 구동될 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수전해 전극은 복수의 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매층을 포함한다. 구체적으로, 상기 수전해 전극은 금속 기재 및 상기 금속 기재의 일면 상에 구비된 촉매층을 포함할 수 있고, 상기 촉매층은 복수의 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 수전해 전극의 제조 공정에 있어, 핫프레싱 공정에서 금속 수산화물은 금속 산화물로 산화되어 변환되면서 입자를 형성할 수 있다. 슬러리 내에서는 분산되어 있던 금속 수산화물이, 핫프레싱 공정에 따라 금속 산화물로 변환되는 과정에서 응집되어 클러스터를 형성하고 이에 따라 금속 산화물 입자를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 수산화물은 나노 월이 있는 파티클의 형태를 가질 수 있으며, 전술한 핫프레스 공정을 통해 나노 월이 무너지면서 금속 산화물로 전환되면서 금속 산화물들 간의 넥킹 구조가 형성될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층에 포함되는 복수의 금속 산화물 입자 중 적어도 일부는 넥킹(necking)된 구조를 가질 수 있다. 상기 복수의 금속 산화물 입자는 개별적으로 분리되어서 상기 촉매층에 포함된 것일 수도 있지만, 일부의 금속 산화물 입자는 넥킹된 구조를 갖는다. 넥킹(necking)이란, 한 입자가 다른 입자와 브릿지(bridge) 형태로 연결된 형상을 의미할 수 있다. 상기 넥킹 구조를 가짐으로써, 수전해 전극의 성능 및 내구성이 향상될 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수전해 전극은 비교적 대면적일 수 있다. 예를 들어, 상기 수전해 전극은 약 70 cm^2 이상의 대면적을 가지면서도 장기 내구성이 우수할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층에 포함된 상기 금속 산화물 입자의 크기는 5 nm 이상 50 nm 이하, 10 nm 이상 40 nm 이하, 10 nm 이상 30 nm 이하, 또는 10 nm 이상 20 nm 이하일 수 있다. 상기 금속 산화물의 입자의 크기가 전술한 범위 내인 경우, 상기 촉매층의 내구성 및 촉매 성능이 우수할 수 있다. 한편, 상기 금속 산화물의 입자 크기는 촉매층에 포함된 금속 산화물들의 평균 입자 크기를 의미할 수 있으며, 상기 금속 산화물의 입자 크기는 촉매층의 SEM 이미지를 통해 산출할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층의 기공 크기는 50 nm 이상 150 nm 이하, 55 nm 이상 130 nm 이하, 60 nm 이상 110 nm 이하, 50 nm 이상 70 nm 이하, 또는 80 nm 이상 100 nm 이하일 수 있다. 상기 촉매층의 기공 크기가 전술한 범위 내인 경우, 상기 촉매층의 내구성 및 촉매 성능이 우수할 수 있다. 한편, 상기 촉매층의 기공 크기는 촉매층에 포함된 평균 기공 크기를 의미할 수 있으며, 상기 촉매층의 기공 크기는 촉매층의 SEM 이미지를 통해 산출할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층의 물에 대한 접촉각은 20° 이상 70° 이하, 25° 이상 70° 이하,

30° 이상 70° 이하, 35° 이상 70° 이하, 40° 이상 70° 이하, 45° 이상 70° 이하, 50° 이상 70° 이하, 55° 이상 70° 이하, 60° 이상 70° 이하, 또는 65° 이상 70° 이하일 수 있다. 상기 물에 대한 접촉각이 전술한 범위를 만족하는 촉매층은, 표면이 매끄러우며 전해질이 촉매층의 표면을 통과하기 어려워, 수전해 전극의 내구성이 우수할 수 있다.

[0063] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0065] **실시예**

[0066] **제조예 1 (Co 수산화물의 제조)**

[0067] 4 L의 증류수에 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Sigma Aldrich) 100 mM을 넣고 30분 동안 용해시킨 후, 암모니아 용액(NH_4OH, 28-30 %)을 사용하여 공침하였다. 용액의 pH를 9.5로 고정하고 암모니아 용액을 5 ml/min의 속도로 주입하였다. 공침 후, 전구체 용액을 3시간 동안 교반하고 안정화를 위해 1시간 동안 에이징(aging)하였다. 안정화 과정이 완료된 후 원심분리기(HERMLE, X36HK)를 통해 침전물을 용액에서 분리하고 액체 질소를 사용하여 빠르게 냉각하고 -95 ℃에서 24시간 동안 동결 건조하여, Co 수산화물($Co(OH)_2$)를 제조하였다.

[0069] **제조예 2 (Cu-Co 수산화물의 제조)**

[0070] 4 L의 증류수에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma Aldrich) 100 mM과 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) 100 mM을 넣고 30분 동안 용해시킨 후, 암모니아 용액(NH_4OH, 28-30 %)을 사용하여 공침하였다. 용액의 pH를 9.5로 고정하고 암모니아 용액을 5 ml/min의 속도로 주입하였다. 공침 후, 전구체 용액을 3시간 동안 교반하고 안정화를 위해 1시간 동안 에이징(aging)하였다. 안정화 과정이 완료된 후 원심분리기(HERMLE, X36HK)를 통해 침전물을 용액에서 분리하고 액체 질소를 사용하여 빠르게 냉각하고 -95 ℃에서 24시간 동안 동결 건조하여, Cu-Co 수산화물을 제조하였다.

[0072] **Co 수산화물 사용**

[0073] **실시예 1**

[0074] 제조예 1에서 제조된 Co 수산화물, 바인더로서 PTFE 및 탈이온수(DI water)를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 슬러리 100 중량부 기준으로, Co 수산화물의 함량은 약 18.9 중량부이었다. 또한, Co 수산화물 100 중량부에 대하여, 바인더의 함량은 6 중량부이었다.

[0075] 상기 슬러리를 기공 크기가 450 ㎛인 니켈 폼에 담지하여, 니켈 폼의 표면에 슬러리를 코팅하였다. 슬러리가 코팅된 니켈 폼에 대하여 200 ℃의 온도에서 10 분 동안 30 kg/cm^2의 하중을 가하여 핫프레싱을 수행하여 수전해 전극을 제조하였다.

[0077] **실시예 2**

[0078] 상기 실시예 1에 있어서, 핫프레싱의 하중을 70 kg/cm^2로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0080] **실시예 3**

[0081] 상기 실시예 1에 있어서, 핫프레싱의 하중을 100 kg/cm^2로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로

수전해전극을 제조하였다.

[0083] **실시예 4**

[0084] 상기 실시예 1에 있어서, 핫프레싱의 하중을 130 kg/cm^{2}로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0086] **Cu-Co 수산화물 사용**

[0087] **실시예 5**

[0088] 제조예 2에서 제조된 Cu-Co 수산화물, 바인더로서 PTFE 및 탈이온수(DI water)를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 슬러리 100 중량부 기준으로, Cu-Co 수산화물의 함량은 약 18.9 중량부이었다. 또한, Cu-Co 수산화물 100 중량부에 대하여, 바인더의 함량은 6 중량부이었다.

[0089] 상기 슬러리를 기공 크기가 450 ㎛인 니켈 폼에 담지하여, 니켈 폼의 표면에 슬러리를 코팅하였다. 슬러리가 코팅된 니켈 폼에 대하여 200 ℃의 온도에서 10 분 동안 30 kg/cm^{2}의 하중을 가하여 핫프레싱을 수행하여 수전해전극을 제조하였다.

[0091] **실시예 6**

[0092] 상기 실시예 5에 있어서, 핫프레싱의 하중을 70 kg/cm^{2}로 조절한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0094] **실시예 7**

[0095] 상기 실시예 5에 있어서, 핫프레싱의 하중을 100 kg/cm^{2}로 조절한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0097] **실시예 8**

[0098] 상기 실시예 5에 있어서, 핫프레싱의 하중을 130 kg/cm^{2}로 조절한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0100] **비교예 1**

[0101] 하기의 방법에 따라 Co 산화물 촉매 전극을 제조하였다.

[0102] 제조예 1에서 제조된 Co 수산화물 분말을 준비하였다. 이후, Co 수산화물 분말을 막자 사발을 이용하여 분쇄 후, 공기 분위기에서 5 ℃/min의 승온 속도로 300 ℃에서 4시간 열처리를 진행하여 Co 산화물을 합성하였다.

[0103] 상기에서 제조된 Co 산화물, 바인더로서 PTFE 및 탈이온수(DI water)를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이때, 슬러리 100 중량부 기준으로, Co 산화물의 함량은 약 18.9 중량부이었다. 또한, Co 산화물 100 중량부에 대하여, 바인더의 함량은 6 중량부이었다.

[0104] 상기 슬러리를 기공 크기가 450 ㎛인 니켈 폼에 담지하여, 니켈 폼의 표면에 슬러리를 코팅하였다. 슬러리가 코팅된 니켈 폼에 대하여 200 ℃의 온도에서 10 분 동안 130 kg/cm^{2}의 하중을 가하여 핫프레싱을 수행하여 수전해전극을 제조하였다.

[0106] **실험예 1: 수전해전극의 구조 분석**

[0107] 도 1는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 수전해전극의 하이록스 현미경 이용하여 획득한 이미지 및 SEM 이미지이다.

[0108] 도 1을 참고하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 수전해 전극의 경우, 촉매층의 금속 산화물 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 확인하였고, 특히 실시예 2 내지 실시예 4에서 제조한 촉매층의 촉매층의 금속 산화물 입자들은 효과적으로 응집되어 있음을 확인하였다. 반면, 비교예 1에서 제조한 수전해 전극의 경우, 촉매층이 금속 기재에 잘 부착되지 않아 들떠 있었으며, 금속 산화물 입자들이 응집되어 있는 것을 확인하기 어려웠다.

[0109] 또한, 도 1을 참고하면, 핫프레싱의 압력이 증가함에 따라 촉매층 표면의 크랙 간의 거리가 좁아지는 것을 확인하였고, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 촉매층에 포함된 금속 산화물의 입자의 크기가 약 10 nm 내지 20 nm인 것을 확인하였다.

[0111] **실험예 2: 수전해전극의 XRD 분석**

[0112] 제조예 1의 Co 수산화물과, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 X선 회절분석(XRD)을 수행하였다.

[0113] 도 2는 제조예 1의 Co 수산화물, PTFE/NF, 및 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다. 구체적으로, 도 2에는 제조예 1에서 제조된 Co 수산화물 분말의 XRD 패턴과 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 XRD 패턴이 나타나 있다. 또한, 바인더인 PTFE만을 니켈 폼에 담지시키고, 상기 실시예 4와 동일한 조건으로 핫프레싱을 수행한 후, XRD 분석을 수행하였다(도 2의 PTFE/NF).

[0114] 도 2를 참고하면, 제조예 1에서 합성된 $Co(OH)_2$의 XRD 패턴은 이전에 보고되어 있던 $Co(OH)_2$ (JCPDC no. 30-0443)의 XRD 패턴과 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 실시예 4에서 제조된 수전해 전극의 금속 산화물의 XRD 패턴은 이전에 보고된 $Co_{2.74}O_4$ (ICSD 98-017-3812)와 일치하는 피크를 가져, 코발트 수산화물이 코발트 산화물로 완전히 산화된 것을 확인하였다. 한편, 약 18°에서 나타난 피크는 바인더로 사용된 PTFE로 확인되었다.

[0116] 도 3은 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 수전해전극의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

[0117] 도 3을 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 수전해 전극의 경우, 코발트 수산화물이 모두 코발트 산화물(Cobalt Oxide)로 완전히 산화된 것을 확인하였다.

[0119] **실험예 3: 수전해전극의 형태 분석**

[0120] 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 기공의 크기, 촉매층의 두께, 촉매층 표면의 물에 대한 접촉각을 분석하였다.

[0121] 도 4는 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 기공 크기 분포를 나타낸 도면이다. 도 5를 통하여 도출된 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 평균 기공 크기는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0123]

평균 기공 크기 (average pore diameter, nm)	
실시예 1	106.111
실시예 2	85.96
실시예 3	77.54
실시예 4	63.16
비교예 1	75.18

[0125] 도 4 및 표 1을 참고하면, 핫프레싱 수행 시에 가해지는 압력이 증가함에 따라, 제조되는 촉매층의 기공의 크기가 감소되는 것을 확인하였다. 한편, 동일한 조건의 핫프레싱을 수행한 실시예 4와 비교예 1을 대비한 결과, 실시예 4에서 제조한 촉매층의 평균 기공 크기가 비교예 1 대비하여 작은 것을 확인하였다.

[0127] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에서의 촉매층의 두께, 촉매층 표면의 물에 대한 접촉각을 나타낸 도면이다.

[0128] 도 5를 참고하면, 핫프레싱 수행 시에 가해지는 압력이 높아짐에 따라, 제조되는 촉매층의 두께가 감소되는 것을 확인하였다. 특히, 동일한 조건의 핫프레싱을 수행한 실시예 4와 비교예 1을 대비한 결과, 실시예 4에서 제조한 촉매층의 두께는 비교예 1 대비하여 작은 것을 확인하였다. 구체적으로, 비교예 1의 경우에 금속 산화물을 이용하여 촉매층을 제작함에 따라, 촉매층이 금속 기재 상에 들떠있기 때문에 전극 두께가 두꺼운 것으로 측정되었다.

[0129] 또한, 도 5를 참고하면, 핫프레싱 수행 시에 가해지는 압력이 높아짐에 따라, 제조되는 촉매층의 물에 대한 접촉각이 감소되는 것을 확인하였다. 핫프레싱 시의 가해지는 압력이 증감함에 따라 금속 기재 상에 금속 산화물이 균일하게 코팅되어 촉매층의 표면이 부드럽게(smooth) 변화하여 접촉각이 커지게 되었으며, 이로 인해 전해질이 통과하기 어려울 것으로 예상된다.

[0130] 도 4 및 도 5를 참고하면, 실시예 4의 경우, 제조된 촉매층의 평균 기공 크기와 접촉각이 작기때문에 전해질이 전극 표면을 통과하기 어려워 금속 기재에서 촉매층이 탈락되는 현상이 적을 것이며, 금속 기재와 촉매층 간의 접착이 우수하여 전극층의 두께도 작아짐으로써 수전해 전극의 내구성이 우수할 수 있다.

[0132] **실험예 4: 수전해전극의 특성 평가**

[0133] 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극을 1 cm x 1 cm의 크기로 제조하여, 반쪽 전지 시험을 진행하였다. 이때, 시스템에 적용하기 위하여, 반쪽 전지 시험은 0.1 M KOH 조건에서 진행하였다.

[0134] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 반쪽 전지 시스템에서의 LSV 분극 곡선 및 ECSA를 기울기로 나타낸 도면이다. 구체적으로, 도 6의 (a)에 수전해 전극에 가해준 전압(V vs. RHE)에 대한 전류 밀도에 해당하는 LSV 분극 곡선을 나타내었고, (b)에는 전기화학적 표면적을 확인하기 위해 분석한 ECSA를 기울기로 나타내었다.

[0135] 도 6을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조한 수전해전극은 수전해 반응에 대한 활성이 우수한 것을 확인하였다. 특히, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 촉매층에서의 크랙과 크랙 간의 거리가 가장 크게 형성되어 기포가 빠져나갈 공간이 많이 존재하고, 표면적이 가장 크게 측정됨에 따라 활성 사이트가 많이 존재하여 촉매 활성 측면에서 우수한 것을 확인하였다.

[0137] 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대하여, 단일 전지 시스템에 적용하여 특성을 평가하였다.

[0138] 구체적으로, 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극을 각각 애노드로 하였다. 또한, 탄소 천(Carbon clothes) 위에 스프레이를 이용하여 Pt의 로딩량이 1 mg/cm^2이 되도록 제조한 Pt/C를 캐소드로 사용하였다. 상기에서 제작한 전극과 음이온 교환막 멤브레인(AEM, X37-50 Grade T, Dioxide Materials)을 사용하여 AEMWE 단일 전지 시스템을 구성하였다. 이때, 실제 시스템에 적용하기 위해 0.1 M KOH를 전해질로 사용했으며, 전해질 온도는 45 내지 50 ℃로 유지하였다.

[0139] 도 7은 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 단일 전지 시스템에서의 LSV 분극 곡선을 나타낸 도면이다. 구체적으로, 도 7에 수전해 전극에 가해준 전압에 대한 전류 밀도에 해당하는 LSV 분극 곡선을 나타내었다.

[0140] 도 7을 참고하면, 실시예 4에서 제조한 수전해전극은 수전해 반응에 대한 활성이 우수한 것을 확인하였다.

[0142] **실험예 5: 수전해전극의 안정성 평가**

[0143] 실험예 4에서 구성한 반쪽 전지 시스템에 있어, 10 mA/cm^2의 일정 전류밀도로 100 시간 동안 내구성을 평가하였다.

[0145] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 반쪽 전지 시스템에서의 내구성 평가 결과를 나타낸 도면이다. 또한, 내구성 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0147]

$E_I - E_a$ (mV)	
실시예 1	52.3
실시예 2	31.36
실시예 3	13.61
실시예 4	4.22
비교예 1	13

[0148] 이때, 상기 표 2에서, "E_I"는 초기 전압값을 의미하고, "E_a"는 100 시간 내구성 평가 후의 전압값을 의미한다. 또한, 상기 표 2에 나타난 "$E_I - E_a$"의 값은 절대값에 해당한다.

[0150] 도 8 및 표 2를 참고하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1에서 제조한 수전해전극은 내구성이 전체적으로 우수한 것을 확인하였다. 특히, 핫프레싱 공정 시에 가해지는 압력이 증가함에 따라 제조된 촉매층의 전압 차이가 감소되어 내구성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한, 동일한 조건의 핫프레싱을 수행한 실시예 4와 비교예 1을 대비한 결과, 실시예 4에서 제조한 수전해 전극의 전압 차이가 작아 내구성이 보다 우수한 것을 확인하였다.

[0152] 실험예 4에서 구성한 단일 전지 시스템에 있어, 면적당 500 mA/cm^2의 전류 밀도를 가해주면서 내구성을 평가하였다. 이때, 전극의 내구성을 보다 명확하게 확인하기 위하여, 230 시간 내구성 시험을 진행된 시점에서, 면적당 1 A/cm^2의 전류 밀도를 가해주어 가속화 시험을 진행하였다.

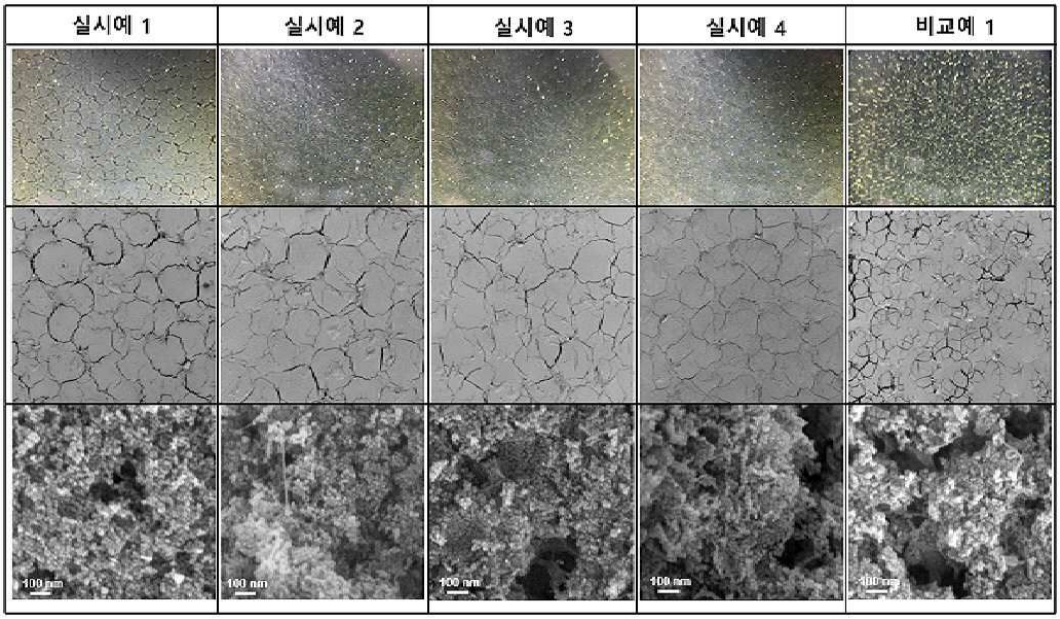
[0153] 도 9는 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극에 대한 단일 전지 시스템에서의 내구성 평가 결과를 나타낸 도면이다. 구체적으로, 도 9의 (b)는 (a)에서의 노란색 점선으로 박싱된 영역의 결과를 확대하여 나타낸 것이다.

[0154] 도 9를 참조하면, 실시예 4의 전극은 대면적 전극이면서 230 시간의 장기간 구동에도 셀 전압이 거의 상승하지 않는 것을 확인하였으며, 가속화 시험이 진행된 후에도, 동일한 조건의 핫프레싱을 수행한 비교예 1 대비하여 전압 차이가 매우 낮아, 내구성이 매우 우수한 것을 확인하였다.

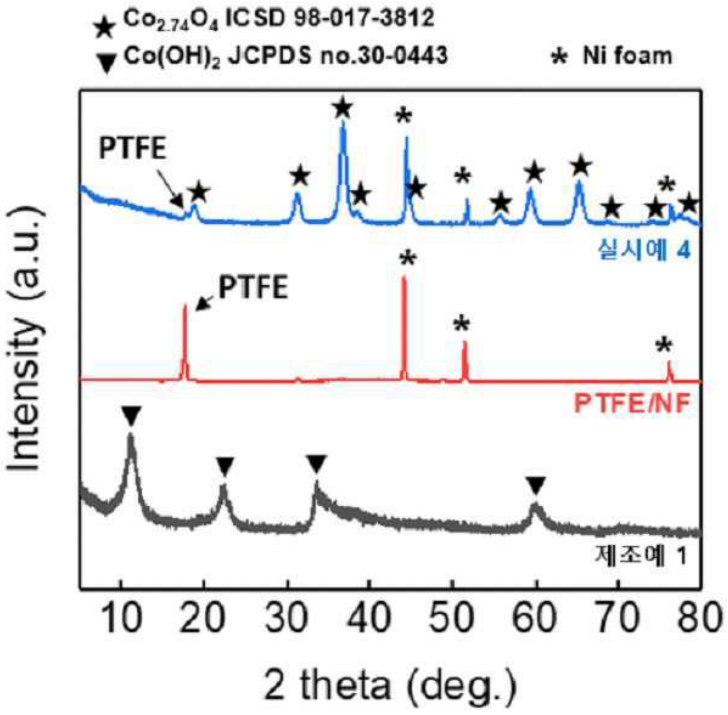
[0156] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

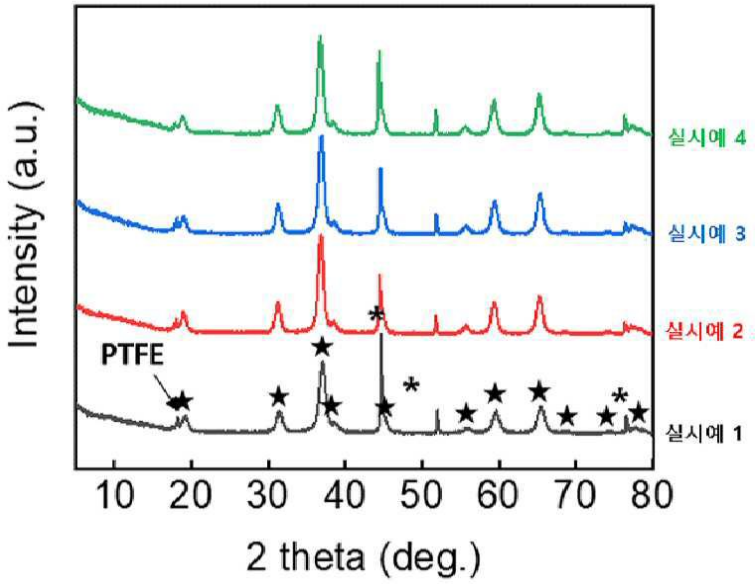
도면1


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
100 nm

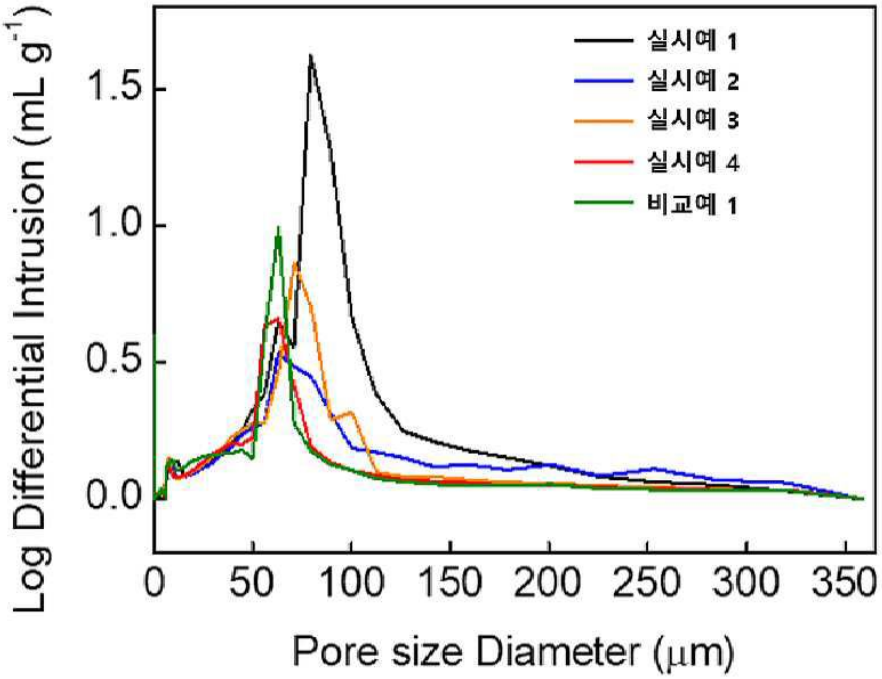
도면2


★ $Co_{2.74}O_4$ ICSD 98-017-3812
▼ $Co(OH)_2$ JCPDS no.30-0443
* Ni foam
PTFE
실시예 4
PTFE
PTFE/NF
제조예 1
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2 theta (deg.)

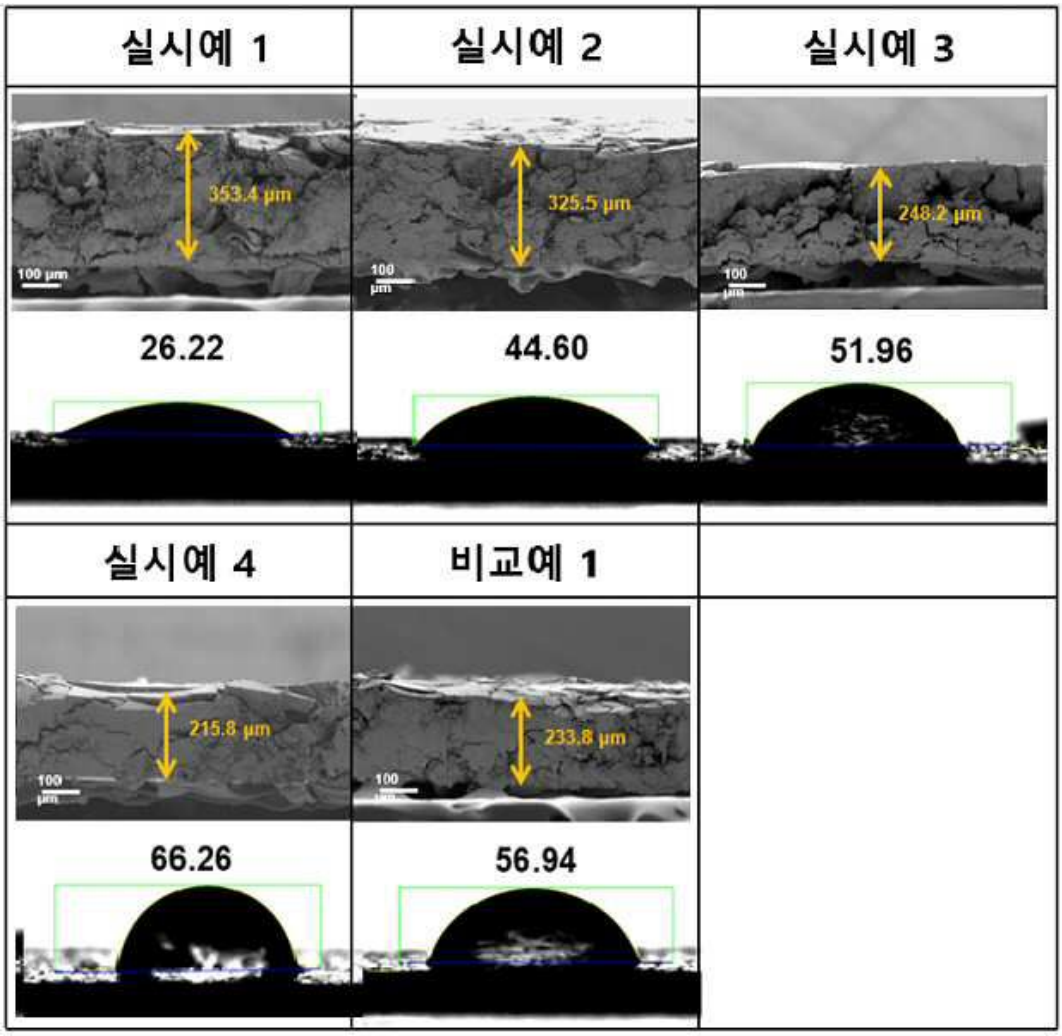
도면3


Intensity (a.u.)
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
PTFE
10 20 30 40 50 60 70 80
2 theta (deg.)

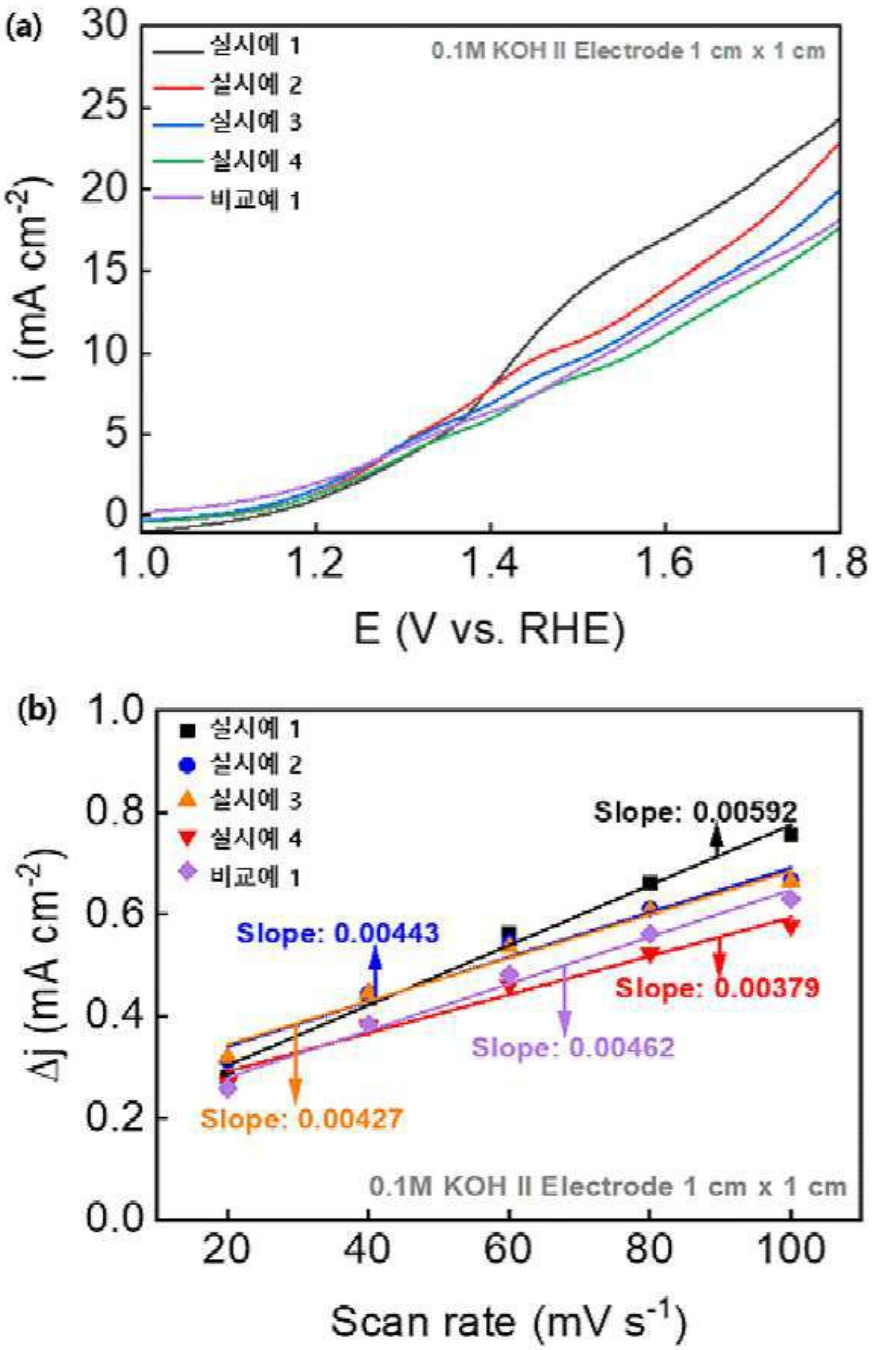
도면4


Log Differential Intrusion (mL g-1)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
1.5
1.0
0.5
0.0
0 50 100 150 200 250 300 350
Pore size Diameter (μm)

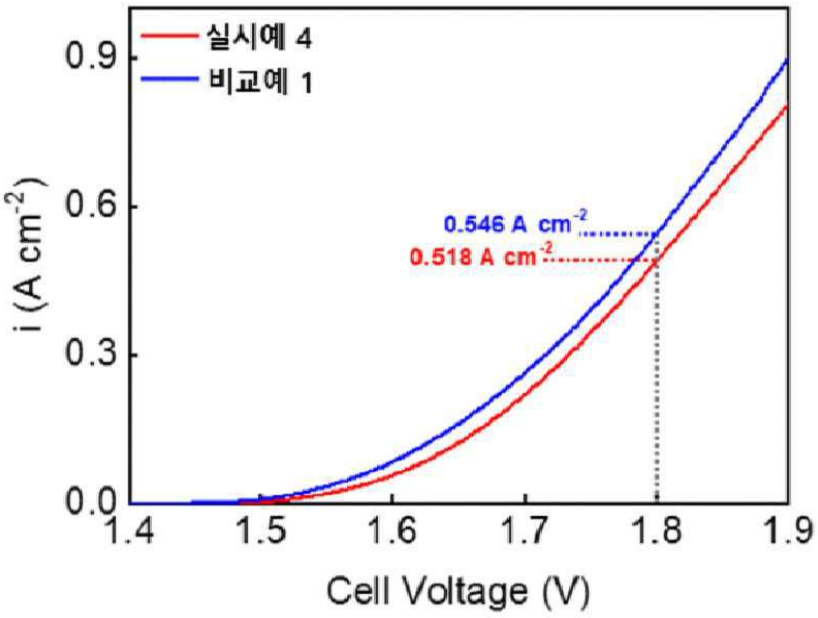
도면5


실시예 1
353.4 μm
100 μm
26.22
실시예 2
325.5 μm
100 μm
44.60
실시예 3
248.2 μm
100 μm
51.96
실시예 4
215.8 μm
100 μm
66.26
비교예 1
233.8 μm
100 μm
56.94

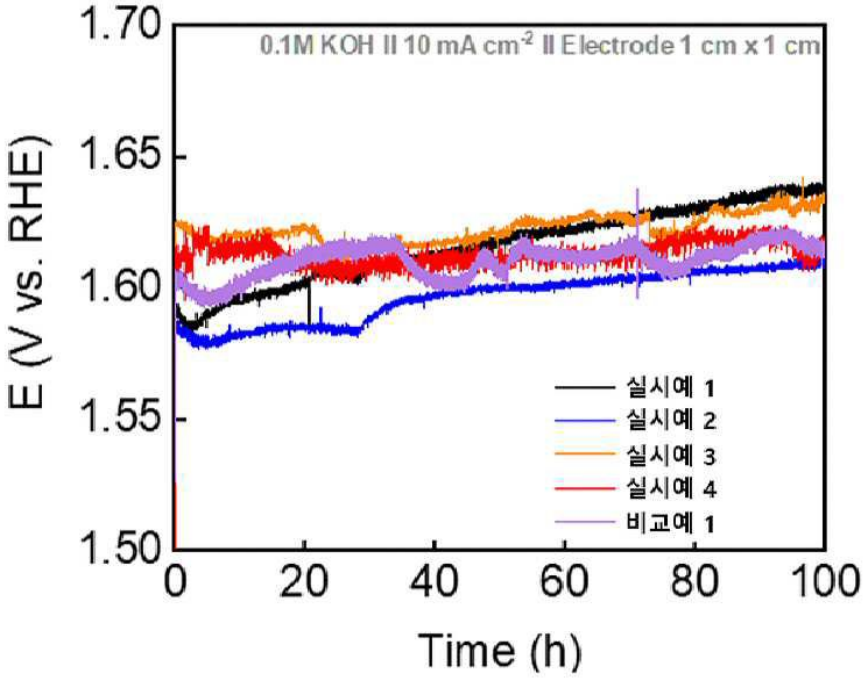
도면6


(a)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
0.1M KOH II Electrode 1 cm x 1 cm
i (mA cm-2)
E (V vs. RHE)
(b)
Slope: 0.00592
Slope: 0.00443
Slope: 0.00379
Slope: 0.00462
Slope: 0.00427
0.1M KOH II Electrode 1 cm x 1 cm
Δj (mA cm-2)
Scan rate (mV s-1)

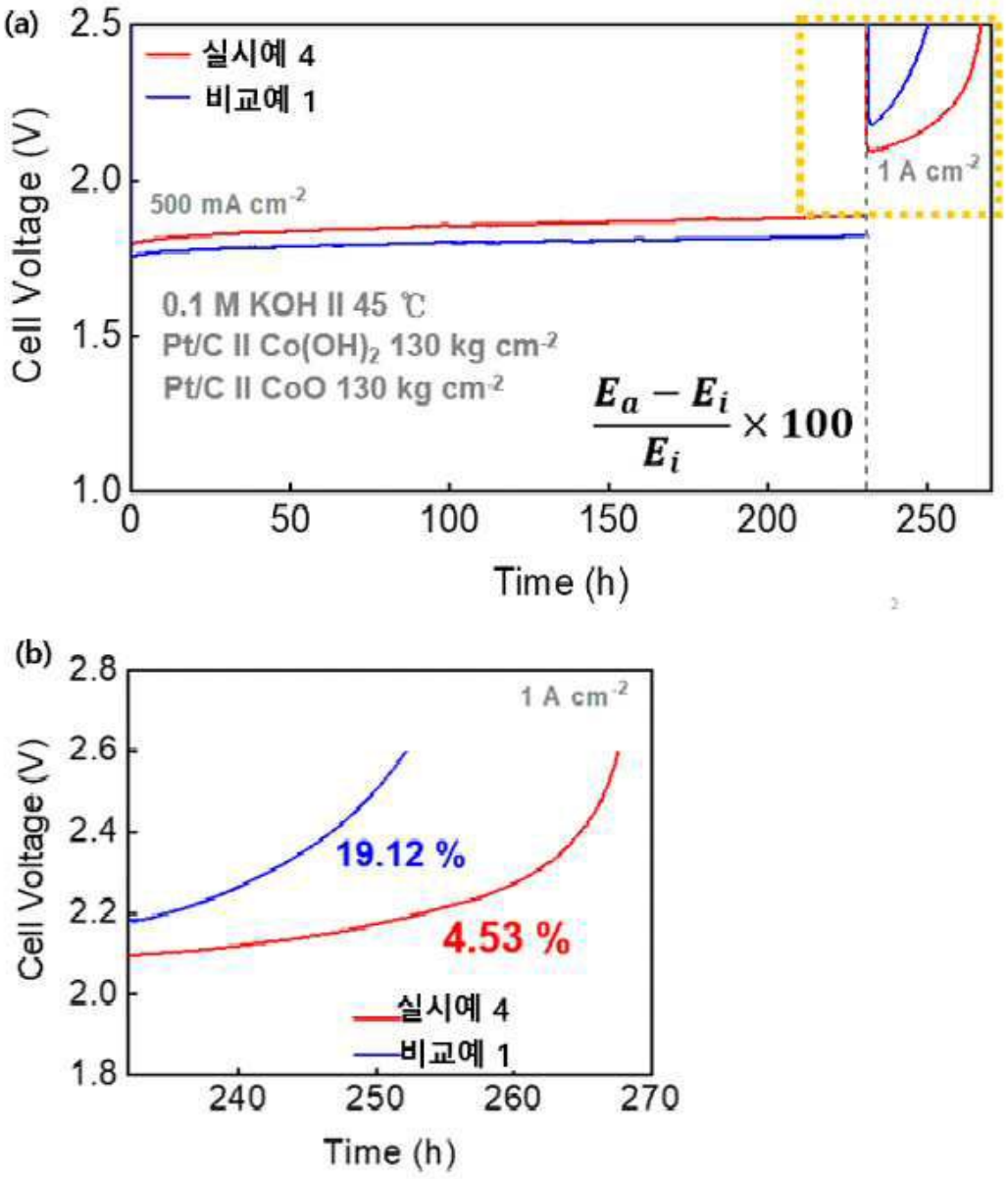
도면7


실시예 4
비교예 1
0.546 A cm-2
0.518 A cm-2
i (A cm-2)
Cell Voltage (V)
0.0
0.3
0.6
0.9
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9

도면8


0.1M KOH II 10 mA cm-2 II Electrode 1 cm x 1 cm
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
E (V vs. RHE)
Time (h)
1.50
1.55
1.60
1.65
1.70
0
20
40
60
80
100

도면9


(a)
실시예 4
비교예 1
500 mA cm-2
1 A cm-2
0.1 M KOH II 45 ℃
Pt/C II Co(OH)2 130 kg cm-2
Pt/C II CoO 130 kg cm-2
$\frac{E_a - E_i}{E_i} \times 100$
Cell Voltage (V)
Time (h)
(b)
1 A cm-2
19.12 %
4.53 %
실시예 4
비교예 1
Cell Voltage (V)
Time (h)