(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0069301
(43) 공개일자 2021년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 27/043* (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 27/043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0158942
(22) 출원일자 2019년12월03일
심사청구일자 2019년12월03일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이민형
경기도 화성시 동탄청계로 303-33 1103동 201호(청계동, 모아미래도아파트)
사미란 가레인
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동)
(74) 대리인
특허법인도담

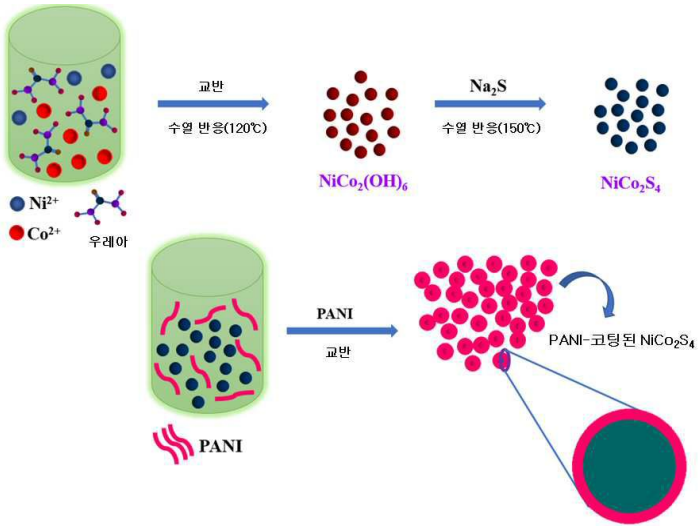
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **고효율 및 양호한 내구성을 갖는 전기화학 촉매 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 개시 내용에서는 전이금속 황화물을 폴리아닐린과 조합함으로써 이를 이용한 수분해 반응 시 수소생성반응(HER) 및 산소생성반응(OER) 모두에 있어서 개선된 전기화학 촉매 활성을 나타내는 2원기능성 전기화학 촉매 및 이의 용도가 기재된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 31/06 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C25B 1/04 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017M3D1A1039379
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어
기 여 율 1/1
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 포함하는 활성 성분(active species); 및

상기 활성 성분과 조합된 도전성의 폴리아닐린;

을 포함하는 복합체 촉매로서,

상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 0.05 내지 1 범위이고, 그리고

상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 ㎚인 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매 내에서 2+ 산화가의 전이금속 : 3+ 산화가의 전이금속의 비(원자 기준)는 1 : 0.1 내지 1 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전이금속 황화물은 하기 일반식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 촉매:

[일반식 2]

$Ni_mCo_{3-m}S_4$ (m은 1 또는 2임).

청구항 4

a) 수열 합성법에 의하여 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 합성하는 단계;

b) 상기 전이금속 황화물에 도전성의 폴리아닐린을 조합하여 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물을 형성하는 단계, 여기서 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 1 : 0.05 내지 1 범위임; 및

c) 상기 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물을 회수하는 단계;

를 포함하는 복합체 촉매를 제조하는 방법으로서,

상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

상기 단계 b)에서 형성된 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물의 입자 사이즈는 상기 단계 a)에서 합성된 전이금속 황화물의 입자 사이즈보다 작고, 그리고

상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 ㎚인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 단계 a)는,

a1) 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 전이금속의 전구체를 제공하는 단계;

a2) 상기 전이금속의 전구체 수용액을 제조하고, 환원제의 첨가 하에 반응시켜 전이금속-함유 침전물을 형성하는 단계; 및

a3) 상기 전이금속-함유 침전물을 황 전구체-함유 용액과 조합하여 반응시킴으로써 전이금속 황화물을 형성하는

단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 비귀금속계 전이금속의 전구체는 니켈 전구체 및/또는 코발트 전구체의 2가 이온을 함유하는 수용성 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 니켈 전구체는 질산니켈, 황산니켈, 인산니켈, 할로겐화니켈, 카르복시화니켈, 수산화니켈, 탄산니켈, 초산니켈 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 그리고

상기 코발트 전구체는 질산코발트, 황산코발트, 아세트산코발트, 탄산코발트, 코발트 알콕사이드, 할로겐화 코발트 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 전이금속의 전구체 수용액 내 전이금속의 농도는 0.1 내지 1 M의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 환원제는 우레아, 티오우레아, 히드라진, 히드라진 하이드레이트 및 CTAB로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 단계 a2) 중 전이금속의 전구체 수용액 내 니켈 : 코발트 : 환원제의 몰 비는 1 : 1 내지 8 : 1.2 내지 7의 범위 내에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 단계 a2)는 수열 합성 조건 하에서 수행되고,

이때, 수열 합성 반응은 110 내지 200℃의 온도에서 5 내지 20 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 황 전구체는 황화나트륨, 황화칼륨, 황화암모늄, 황화수소나트륨, 디메틸 설파이드, 디페닐 설파이드 및 티오우레아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 상기 단계 a3) 중 상기 전이금속-함유 침전물 : 황 전구체의 몰 비는 1 : 0.8 내지 2 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 단계 a3)는 120 내지 200 ℃에서 5 내지 18 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제4항에 있어서, 상기 폴리아닐린의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

외부 전원과 전기적으로 연결된 전기화학적 전극으로서 애노드 및 캐소드; 및

전해질을 함유하는 수계 매질;

을 포함하는 수분해 시스템으로서,

상기 외부 전원으로부터 전압이 인가됨에 따라 상기 애노드 측으로부터 산소가 발생하는 한편, 상기 캐소드 측으로부터 수소가 발생하며,

또한, 상기 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 복합체 촉매를 포함하며,

상기 복합체 촉매는,

(i) 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 포함하는 나노사이즈의 활성 성분(active species); 및

(ii) 상기 활성 성분과 조합된 도전성의 폴리아닐린;

을 포함하고,

상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 0.05 내지 1 범위이고, 그리고

상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 nm인 수분해 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나에 담지되는 복합체 촉매의 량은 전기화학적 전극 기준으로 0.1 내지 1 mg cm^{-2} 범위인 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 전해질을 함유하는 수계 매질은 알칼리성 매질로서, 전해질은 KOH, $KHCO_3$. NaOH 및 LiOH으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 알칼리성 매질의 농도는 0.1 내지 3 M 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 전해질을 함유하는 수계 매질은 산성 매질로서, 전해질은 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 산성 매질의 농도는 0.1 내지 2 M 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시 내용은 수분해(water splitting) 반응용 전기화학 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 전이금속 황화물을 폴리아닐린과 조합함으로써 이를 이용한 수분해 반응 시 수소생성반응(HER) 및 산소생성반응(OER) 모두에 있어서 개선된 전기화학 촉매 활성을 나타내는 2원기능성 전기화학 촉매 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수분해(수전해 또는 물의 전기분해), 즉 물을 산소 가스 및 수소 가스로 분리(splitting) 또는 해리(dissociation)하는 것은 산소 가스 및/또는 수소 가스의 생성뿐만 아니라, 에너지 저장에 있어서도 중요한 반

응이다. 특히, 최근에는 환경오염 문제 및 화석연료 고갈로 인하여 대체에너지에 대한 관심이 높아지면서, 원료가 풍부하고 환경오염에 대한 문제점이 없으며, 효율적인 대체 에너지로서 수분해를 통한 수소 에너지가 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 수분해 반응은 수용액 상태에서 자연적으로는 음이온 및 양이온으로 분리되지 않는 화합물을 전류의 인가 하에서 음이온 및 양이온으로 분리하는 과정을 의미한다. 이러한 수분해 반응에 사용되는 전해 디바이스는 기본적으로 외부 전원, 애노드(양극) 및 캐소드(음극)를 포함한다. 이때, 외부 전원은 전해 대상물을 음이온 및 양이온으로 분리시키는데 필요한 전기력을 제공하는 한편, 캐소드 및 애노드는 각각 전기분해 대상물에 전기력을 전달하는 역할, 그리고 음이온 또는 양이온의 부착 부위(사이트)를 제공할 수 있다.

[0004] 물을 수소 가스 및 산소 가스로 분리하는 반응에서는 에너지가 소모되는 한편, 수소 가스 및 산소 가스가 재결합되어 물 분자를 형성할 때 에너지가 방출되는데, 물 분해 프로세스의 전체적인 반응 메커니즘은 하기의 반응식 1로 표시될 수 있다.

[0005] [반응식 1]

[0006] 애노드(산화 반응): $H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + 1/2O_2$

[0007] 캐소드(환원 반응): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

[0008] 전체 반응: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$

[0009] 특히, 산성 매질 및 알칼리 매질 각각에 있어서 반-전지 반응 및 전체 반응은 하기 반응식 2 및 3과 같이 나타낼 수 있다.

[0010] [반응식 2]

[0011] 애노드(산화 반응): $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$

[0012] 캐소드(환원 반응): $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

[0013] 전체 반응: $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2O_2(g)$

[0014] [반응식 3]

[0015] 애노드(산화 반응): $2OH^- \rightarrow 1/2O_2(g) + H_2O + 2e^-$

[0016] 캐소드(환원 반응): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

[0017] 전체 반응: $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2O_2(g)$

[0018] 전술한 수분해 반응을 통하여, 산소 및 수소가 1 : 2의 몰 비로 가스가 생성되며, 이러한 생성 가스는 무공해 에너지원 또는 연료로 사용할 수 있다.

[0019] 수분해 기술이 상업적 경쟁력을 확보하기 위하여는, 촉매가 수소 또는 산소로의 전환 효율이 높고, 내구성이 우수하며, 낮은 전압에서 작동하고, 그리고 가격 경쟁력이 있어야 한다.

[0020] 특히, 전기화학적으로 구동되는 수분해 촉매는 pH에 영향받지 않고 낮은 전압에서 수소 또는 산소를 발생시키는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 수전해 반응의 전극, 특히 캐소드의 촉매 성분으로서 주로 백금이 사용되고 있다. 그러나, 백금은 고가의 귀금속으로 가격 경쟁력이 낮기 때문에 상용화가 곤란하고, 염기성과 같이 비산성 매질 내에서는 안정성이 낮다.

[0021] 수분해용 광 전극 또는 수분해용 전극을 이용한 전기화학적 수분해 반응의 경우, 수소생성반응(HER)에서는 수분해 반응의 느린 반응속도가 문제시되고 있어 다양한 종류의 전기화학 촉매의 적용 가능성이 연구되고 있다. 그러나, 수소생성반응에서는 높은 과전압 (즉, 느린 반응속도)으로 인하여 상용화가 지연되고 있기 때문에 과전압을 감소시키는 기술이 요구된다.

[0022] 이와 관련하여, 수분해 반응을 위하여 귀금속계 촉매가 널리 알려져 있는 바, 수소생성반응(HER)의 경우에는 대

표적으로 백금계 촉매, 그리고 산소생성반응의 경우에는 대표적으로 IrO_3 또는 RuO_3 촉매가 이용되고 있으며, 비교적 용이하게 낮은 과전압을 구현할 수 있다. 그러나, 고가의 귀금속을 사용하기 때문에 비용 면에서는 효율적이라 할 수 없다.

[0023] 한편, 수분해용 촉매 성분으로서 이산화망간, 텅스텐, 철 칼코게나이드 등의 비귀금속 촉매 성분을 담지시킨 전기화학 전극 촉매의 예도 보고되어 있다. 그러나, 귀금속계 촉매 대신에 저렴한 비귀금속계 촉매를 사용한다 해도, 산성에서는 부식되거나 높은 전압에서 작동해야 하는 등, 귀금속계 촉매 성분에 비하여 성능 면에서는 여전히 개선 필요성이 있다. 예를 들면, 코발트계 촉매는 한정된 활성점으로 인하여 수소생성반응 성능이 낮은 점이 지적된 바 있다. 이처럼, 귀금속계 촉매를 대체하기 위하여 단일 전이금속 또는 다중 전이금속을 이용한 전기화학 촉매에 대한 연구가 진행되고 있으며, 전기화학 촉매의 과전압의 감소를 위하여 이종금속의 도핑, 다른 소재와의 접합 등을 통하여 촉매 효율을 개선하는 시도가 이루어지고 있다.

[0024] 그러나, 전술한 촉매는 수소생성반응(HER) 또는 산소생성반응(OER)에서는 비교적 양호한 촉매 활성을 나타내었으나, 2가지 반응 모두에 있어서 만족스러운 촉매 활성을 달성하기 곤란하다. 이처럼, 기보고된 전이금속 촉매 대부분은 OER 및 HER 중 어느 하나에 대하여만 유효하게 적용 가능한 기술적 한계를 갖고 있어 2가지 반응(HER 및 OER) 모두에 효과적으로 작용하는 2원기능성 촉매는 거의 보고된 바 없다. 더욱이, 일반적으로 OER은 알칼리성 매질, 그리고 HER은 산성 매질 내에서 양호한 촉매 성능을 얻을 수 있는 바, 단일 pH 조건에서 2가지 반응을 모두 개선하기는 용이하지 않다.

[0025] 따라서, 단일 pH의 전해액(또는 매질)에서 2가지 반응(OER 및 HER)에 대하여 개선된 활성을 제공하는 촉매를 구현할 수 있다면 수분해를 통한 수소 및/또는 산소 생산 시스템을 단순화할 수 있을 뿐만 아니라, 가격 경제성을 제고할 수 있을 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 따라서, 본 개시 내용의 일 구체예에서는 귀금속계 촉매 대신에 비귀금속(base metal)계 전이금속 활성 성분을 사용하면서 수소생성반응(HER) 및 산소생성반응(OER) 모두에 있어서 양호한 촉매활성을 나타낼 뿐만 아니라, 장기간 반응에서도 안정적인 촉매 활성을 제공할 수 있도록 내구성이 개선된 촉매를 제공하고자 한다.

[0027] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 상기 촉매를 이용하여 효과적으로 수소 및 산소를 동시 생산할 수 있어 수분해 시스템을 단순화하고 경제성을 개선할 수 있는 방안을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0028] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

[0029] 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 포함하는 활성 성분(active species); 및

[0030] 상기 활성 성분과 조합된 도전성의 폴리아닐린;

[0031] 을 포함하는 복합체 촉매로서,

[0032] 상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

[0033] 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 0.05 내지 1 범위이고, 그리고

[0034] 상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 nm인 촉매가 제공된다.

[0035] 예시적 구체예에 따르면, 상기 촉매 내에서 2+ 산화가의 전이금속 : 3+ 산화가의 전이금속의 비(원자 기준)는 1 : 0.1 내지 1 범위일 수 있다.

[0036] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,

[0037] a) 수열 합성법에 의하여 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 합성하는 단계;

[0038] b) 상기 전이금속 황화물에 도전성의 폴리아닐린을 조합하여 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물을 형성하는 단

계, 여기서 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 0.05 내지 1의 범위임; 및

[0039] c) 상기 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물을 회수하는 단계;

[0040] 를 포함하는 복합체 촉매를 제조하는 방법으로서,

[0041] 상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

[0042] 상기 단계 b)에서 형성된 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물의 입자 사이즈는 상기 단계 a)에서 합성된 전이금속 황화물의 입자 사이즈보다 작고, 그리고

[0043] 상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 ㎚인 방법이 제공된다.

[0044] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 a)는,

[0045] a1) 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 전이금속의 전구체를 제공하는 단계;

[0046] a2) 상기 전이금속의 전구체 수용액을 제조하고, 환원제의 첨가 하에 반응시켜 전이금속-함유 침전물을 형성하는 단계; 및

[0047] a3) 상기 전이금속-함유 침전물을 황 전구체-함유 용액과 조합하여 반응시킴으로써 전이금속 황화물을 형성하는 단계;

[0048] 를 포함할 수 있다.

[0049] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면,

[0050] 외부 전원과 전기적으로 연결된 전기화학적 전극으로서 애노드 및 캐소드; 및

[0051] 전해질을 함유하는 수계 매질;

[0052] 을 포함하는 수분해 시스템으로서,

[0053] 상기 외부 전원으로부터 전압이 인가됨에 따라 상기 애노드 측으로부터 산소가 발생하는 한편, 상기 캐소드 측으로부터 수소가 발생하며,

[0054] 또한, 상기 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 복합체 촉매를 포함하며,

[0055] 상기 복합체 촉매는,

[0056] (i) 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속(base metal)계 결정성 전이금속 황화물을 포함하는 나노사이즈의 활성 성분(active species); 및

[0057] (ii) 상기 활성 성분과 조합된 도전성의 폴리아닐린;

[0058] 을 포함하고,

[0059] 상기 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재되어 있는 형태로 존재하며,

[0060] 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는 중량 기준으로 1 : 0.05 내지 1 범위이고, 그리고

[0061] 상기 촉매의 입자 사이즈는 20 내지 150 ㎚인 수분해 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0062] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, 촉매 활성 성분(또는 활성종)으로서 비귀금속계 전이금속 황화물을 폴리아닐린과 조합한 복합체 촉매가 제공되는 바, 폴리아닐린의 상호 연결된 네트워크 구조를 도입함으로써 촉매 활성을 증가시킬 뿐만 아니라, 전이금속 황화물 나노입자가 응집되는 것을 억제하여 활성점의 노출 면적을 증가시킬 수 있다. 또한, 높은 전류밀도에서도 장시간에 걸쳐 안정적인 수소 및 산소생성반응(특히, 산소생성반응) 활성을 나타낼 수 있다. 특히, 복합체 촉매를 수분해용 전기화학 촉매로서 캐소드 및/또는 애노드에 적용할 경우, 단일 전해질 매질 내에서 수소생성반응 및 산소생성반응 모두에 양호한 활성을 제공할 수 있다.

[0063] 이처럼, 하나의 촉매로 수소생성반응 및 산소생성반응 모두에 대하여 우수한 촉매 활성을 안정적으로 나타내기 때문에 수분해 촉매의 제조, 그리고 수소 및/또는 산소 생산을 위한 수분해 시스템을 단순화할 수 있어 가격 경

쟁력을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예에서 수열 반응을 통하여 PANI-코팅된 $NiCo_2S_4$ (NCS-P)를 제조하는 일련의 과정을 개략적으로 도시하는 도면이고;

도 2는, (a) NCS 및 NCS-P 각각의 XRD 패턴, (b) 및 (c) NCS 및 NCS-P 각각의 FE-SEM 사진, (d) NCS-P의 TEM 사진, (e) NCS-P의 SAED 패턴 및 대응되는 격자면 표시, (f) NCS-P의 HRTEM 사진, 및 (g)-(k) NCS-P 촉매로부터 촬영된 STEM 사진 및 Ni, Co, S 및 N의 대응되는 EDS 원소 맵핑이고;

도 3은 NS 및 NS-P의 XRD 패턴이고;

도 4는 합성된 NCS-P의 EDX 스펙트럼이고;

도 5는 NCS-P의 XPS 스펙트럼이고;

도 6은 NCS-P 촉매에 대한 (a) Ni 2p, (b) Co 2p, (c) S 2p, (d) C 1s, 및 (e) N 1s의 코어-레벨의 고해상도 XPS 스펙트럼이고;

도 7은, (a) 실시예에서 제조된 촉매 및 상용 RuO_2 촉매의 OER 분극 곡선(polarization curves), (b) 및 (c) NS, NCS, NS-P, NCS-P 및 상용 RuO_2의 10 mA/㎠에서의 과전압 및 대응되는 타펠(Tafel) 플롯, (d) 280 mV (vs. RHE)의 과전압 하에서 NS, NCS, NS-P 및 NCS-P의 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)의 Niquist 플롯, (e) NS, NCS, NS-P 및 NCS-P의 주사 속도에 따른 1.015 V (vs. RHE)에서의 용량성 전류(capacitive current), 및 (f) 일정한 과전압(280 mV)에서 OER에 대한 NCS-P의 전류 밀도 vs. 시간 (I-t) 프로파일(삽입 도면은 촉매의 안정성을 평가하기 위한 1000 CV 사이클 전후에서 NCS-P의 LSV(linear sweep voltammetry) 곡선임);

도 8은 300 mV의 과전압에서 산출된 촉매의 질량 활성도이고;

도 9는 1.2 V에서 1.5 V(vs. RHE)까지의 다양한 인가 전압에서 NCS-P 촉매의 인-시튜 UV-vis 흡수 스펙트럼이고;

도 10은 임피던스 결과를 피팅(fitting)하기 위하여, 용액 저항(solution resistance; R_s) 및 CPE(constant phase element)와 병렬로 연결된 전하 전달 저항(charge-transfer resistance; R_{CT})으로 이루어지는 등가 회로 모델이고;

도 11은 1.0 M KOH 전해질 내에서 비-패러데이 전류(Non-Faradaic current)의 전위에 따라 5 mV s^{-1}, 10 mV s^{-1}, 15 mV s^{-1}, 20 mV s^{-1}, 25 mV s^{-1}, 30 mV s^{-1}, 35 mV s^{-1}, 40 mV s^{-1}, 45 mV s^{-1}, 및 50 mV s^{-1}의 다양한 주사 속도에서 NS, NCS, NS-P, 및 NCS-P에 대하여 측정된 CV 곡선이고;

도 12는, (a) HER 촉매로서 유리질의 탄소 전극 상에 부착된, NS, NCS, NS-P, NCS-P 및 상용 Pt/C 각각에 대한, 1.0 M KOH에서의 선형 스윕 전위법(LSV) 곡선, (b) -10 mA/㎠의 전류 밀도에서 측정된 과전압 히스토그램, (c) LSV 곡선으로부터 도출된 Tafel 플롯(병기된 값은 Tafel 기울기임), 및 (d) 1.0 M KOH 내에서 초기 상태 및 1000 CV 사이클 이후의 NCS-P 전기화학 촉매의 LSV 곡선이고;

도 13은, (a) 1.0 M KOH 용액 내에서 애노드 및 캐소드로서 NCS-P 촉매를 이용하여 전체 수분해 반응을 수행하기 위한 2-전극 시스템 구성의 개략적인 도면, (b) 1.0 M KOH 용액 내에서 NCS-P ‖ NCS-P 및 베어 NF ‖ NF 쌍(couple) 각각의 전체 수분해 성능을 나타내는 그래프, (c) 1.55 V의 고정 전지 전압(definite cell voltage)에서 NCS-P ‖ NCS-P 전극의 내구성 테스트 결과(고정-전류 전기촉매 프로세스 과정 중 격렬한 버블이 형성되면서도 양호한 안정성을 나타냄; 삽입 도면), 및 (d) 1.0 M KOH 용액 내에서 측정된, 약 48 시간의 내구성 테스트 전후의 NCS-P ‖ NCS-P의 분극 곡선이고;

도 14는 2-전극 구성에서 전체 수분해 반응을 위하여 Ni-폼(foam) 상에 부착된 NCS-P, NCS, NS-P 및 NS 촉매의 분극 곡선이고; 그리고

도 15는 전체 수분해 반응을 위한 NCS-P ‖ NCS-P 쌍의 전기분해 전후에서의 2-전극 전지의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 본 명세서에서, "촉매"는 전기화학적 분해 반응의 속도를 증가시키며, 그 자체가 전기분해 반응에 참여하기는 하나, 반응 자체에 의하여 소모되지 않으면서 전기화학적 반응에 참여할 수 있는 성분을 의미할 수 있다. 협의로는 수분해(또는 수전해)에 의한 수소 발생 반응 및/또는 산소 발생 반응에 있어서 전자를 제공하거나 전자를 수용하는 반응 메커니즘을 촉진하는 성분일 수 있다.

[0067] "수분해(water splitting)"는 외부로부터 공급된 전기 에너지를 이용하여 물을 산소 가스 및 수소 가스로 분리하는 반응을 의미할 수 있다.

[0068] "전극"은 본 명세서에서는 수분해 시스템 중 외부 전원과 전기적으로 연결되어 있으며, 전형적으로는 외부 전원과는 외관 상 분리된 도전성 구조물로서, 외부 전원으로부터 전압의 인가 시 환원 반응이 일어나는 캐소드, 그리고 산화 반응이 일어나는 애노드를 각각 의미할 수 있다.

[0069] "전기화학적 전극"은 전극(캐소드 및/또는 애노드)의 기재에 수분해 반응을 촉진하는 촉매 성분이 혼입되거나, 또는 부착된 전극 구조물을 의미할 수 있다.

[0070] "알칼리성 매질"은 pH가 7을 초과하는, 구체적으로 10을 초과하는 매질을 의미할 수 있다

[0071] "과전압(overpotential)"은 원하는 촉매 활성을 얻는데 요구되는 열역학적 환원 또는 산화 전압 이외의 전압을 의미할 수 있다. 본 명세서에서는 수분해 반응을 일어나도록 하기 위하여 전극에 인가되어야 하는 전압에서 해당 반응에 요구되는 열역학적 전압을 차감한 것을 의미할 수 있다.

[0072] "상에" 또는 "상측에" 및 "하측에" 또는 "아래에"와 같은 용어는 구성 요소 또는 부재 간의 상대적인 위치 관계를 기술하는 것으로 이해될 수 있으며, "상측에 위치한다" 또는 "하측에 위치한다"는 용어는 특정 대상과 접촉된 상태뿐만 아니라 접촉되지 않은 상태에서 상대적인 위치 관계를 표현하는 것으로 이해될 수 있다.

[0073] 본 명세서에서 임의의 구성 요소 또는 부재가 다른 구성 요소 또는 부재와 "연결된다"고 기재되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 상기 다른 구성 요소 또는 부재와 직접 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 연결되어 있는 경우도 포함되는 것으로 이해될 수 있다.

[0074] 이와 유사하게, "접촉한다"는 용어 역시 반드시 직접적으로 접촉하는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 접촉하는 경우도 포함될 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

[0075] 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0076] 복합체 촉매

[0077] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 폴리아닐린으로 개질 또는 코팅된 비귀금속계 전이금속 황화물을 포함하는 신규의 전기화학적 복합체 촉매를 제공한다.

[0078] 일 구체예에 있어서, 전이금속 황화물은 니켈 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비귀금속계 전이금속 황화물일 수 있다. 예시적으로, 전이금속 황화물은 하기 일반식 1로 표시될 수 있다.

[0079] [일반식 1]

[0080] M_xS_y(상기 식에서, x는 1 내지 6, y는 2 내지 6)

[0081] 여기서, M은 Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0082] 예시적 구체예에 따르면, 전이금속 황화물은 Ni-Co-S의 2원(bimetallic) 전이금속 황화물일 수 있는데, 이는 Ni-S 및 Co-S 각각의 특성을 결합하여 분자 수준에서 상승효과를 제공할 수 있기 때문이다. 예시적으로, 전이금속 황화물은 하기 일반식 2로 표시될 수 있다.

[0083] [일반식 2]

[0084] $Ni_mCo_{3-m}S_4$ (m은 1 또는 2임)

[0085] 특정 구체예에 있어서, 전이금속 황화물은 $NiCo_2S_4$으로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 전이금속 황화물은 결

정성을 나타낼 수 있는 바, 구체적으로 입방(cubic) 구조를 나타낼 수 있다.

[0086] 그러나, 전이금속 황화물 단독으로는 본질적으로 낮은 전도성 및 불충분한 활성점 농도로 인하여 동일한 전해질 환경에서 완전한 수분해 반응(즉, HER 및 OER)에 효과적인 활성을 확보하기 곤란하다.

[0087] 상기의 점을 고려하여, 일 구체예에서는 활성 성분인 전이금속 황화물과 도전성 고분자인 폴리아닐린(PANI)을 조합한다. 폴리아닐린은 경량이면서 양호한 환경 안정성을 나타낼 뿐만 아니라, 높은 전도성, 기계적 유연성 및 저비용 특성을 갖고 있다.

[0088] 본 구체예에 있어서, 폴리아닐린은 다수의 아미노기를 함유하고 있어 금속이온에 대한 다양한 앵커 사이트를 갖고 있기 때문에 금속 나노입자가 응집되는 것을 억제할 수 있고, 따라서 보다 많은 활성점을 노출시킬 수 있다. 이때, 폴리아닐린이 전이금속 황화물과 조합되는 형태는 코팅된 형태(구체적으로 전이금속 황화물 입자가 폴리아닐린으로 코팅된 형태)일 수 있다. 그 결과 활성 성분, 특히 $NiCo_2S_4$와 같은 전이금속 화합물을 기능화시켜 수분해 과정에서 HER 및 OER 모두에 대한 2원기능성 전기화학적 촉매 활성을 개선할 수 있다.

[0089] 예시적 구체예에 따르면, 복합체 촉매 내 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는, 중량 기준으로, 예를 들면 1 : 약 0.05 내지 1, 구체적으로 약 0.1 내지 0.6, 보다 구체적으로 약 0.2 내지 0.4 범위 내에서 정하여질 수 있다.

[0090] 본 구체예와 관련하여 주목할 점은 폴리아닐린을 조합함으로써 전이금속 황화물의 결정 구조 내 활성 성분(활성종)이 복수의 산화 상태를 갖게 된다는 것이다. 구체적으로, 복합체 촉매의 전이금속 황화물 내 전이금속은 2+ 및 3+의 산화 상태가 혼재된 상태일 수 있다. 본 개시 내용이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 전술한 복수의 산화 상태를 갖는 전이금속의 존재는 양성자(proton) 흡착을 위한 동적 거동을 촉진하고, H-H 결합 형성을 용이하게 함으로써 수분해 반응의 효율에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0091] 예시적으로, 촉매 내에서 2+ 산화가의 전이금속 : 3+ 산화가의 전이금속의 비(원자 기준)는 1 : 약 0.1 내지 1, 구체적으로 1 : 약 0.4 내지 0.9, 보다 구체적으로 1 : 약 0.55 내지 0.8의 범위일 수 있는 바, 상기 수치 범위는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0092] 일 구체예에 따르면, 폴리아닐린이 조합된 복합체 촉매는 나노사이즈의 입자 형태일 수 있으며, 특히 조합되지 않은 전이금속 황화물 촉매에 비하여 감소된 치수(사이즈)를 가질 수 있다. 예시적으로, 복합체 촉매의 사이즈는 약 20 내지 150 nm, 구체적으로 약 25 내지 100 nm, 보다 구체적으로 약 30 내지 80 nm의 범위일 수 있다.

[0093] 복합체 촉매의 제조방법

[0094] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물을 포함하는 복합체 촉매의 제조방법이 제공된다. 예를 들면, 전이금속 황화물 및 폴리아닐린을 각각 합성한 후에 이를 조합할 수 있는 바, 이때 전이금속 황화물은 1단계(적어도 1종, 구체적으로 2종의 전이금속(Ni 및 Co) 전구체와 황 전구체(설파이드 전구체)를 단일 단계에서 반응시킴) 또는 2단계(적어도 1종, 구체적으로 2종의 전이금속(Ni 및 Co) 전구체를 반응(예를 들면, 수열합성 반응)시켜 수득된 생성물을 황 전구체와 반응시킴) 공정을 통하여 합성될 수 있다. 택일적 구체예에 따르면, 전이금속 전구체, 황 전구체 및 폴리아닐린을 함께 반응시킬 수도 있다.

[0095] - 전이금속 황화물의 제조

[0096] 예시적 구체예에 따르면, 전이금속 황화물은 2단계 반응을 통하여 합성될 수 있는 바, 이는 1 단계 반응에서는 약간의 산화물 및/또는 수산화물이 생성되어 고순도의 금속 화화물을 수득하기 곤란할 수 있음을 고려한 것이다. 2단계 반응에 의하여, 먼저 전이금속 전구체로부터 전이금속 침전물(고형분)을 합성하고, 이를 황 전구체와 반응시켜 전이금속 황화물을 제조하는 절차는 하기와 같이 예시될 수 있다.

[0097] 먼저, 2원 전이금속 황화물의 경우, 2종의 전이금속(즉, 니켈 및 코발트) 전구체를 사용할 수 있다.

[0098] 이와 관련하여, 예시적 구체예에 따르면, 니켈 전구체는 수용성 니켈 화합물, 보다 구체적으로 2가의 Ni 이온(Ni^{2+})을 함유하는 화합물(수용성 니켈(II) 염)일 수 있는 바, 예를 들면 질산니켈, 황산니켈, 인산니켈, 할로겐화니켈, 카르복시화니켈, 수산화니켈, 탄산니켈, 초산니켈. 이의 수화물 등으로부터 적어도 하나를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 질산니켈 및/또는 이의 수화물(예를 들면, $Ni(NO_3)_2 \circ 6H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0099] 또한, 코발트 전구체 역시 수용성 코발트 화합물, 보다 구체적으로 2가의 코발트 이온(Co^{2+})을 함유하는 화합물

(수용성 코발트(II) 염)일 수 있다. 이러한 코발트 전구체는, 예를 들면 질산코발트, 황산코발트, 아세트산코발트, 탄산코발트, 코발트 알콕사이드, 할로겐화 코발트(예를 들면, 염화코발트, 브롬화코발트 등), 이의 수화물 등일 수 있으며, 이로부터 적어도 하나를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 질산코발트 및/또는 이의 수화물(예를 들면, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0100] 일 구체예에 따르면, 전이금속 전구체를 수계 매질(구체적으로 물)에 용해시키고, 수열합성 반응에 의하여 고형분(입자 또는 파우더) 형태로 제조할 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 전이금속 수용액 내 전체 전이금속의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 1 M, 구체적으로 약 0.2 내지 0.7 M, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 0.5 M 범위일 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 2원 금속을 사용하는 경우, 니켈-코발트 반응 생성물의 화학양론적 비를 고려하여 정할 수 있다.

[0101] 수열 합성 반응은 환원제의 첨가 하에서 수행될 수 있다. 이러한 환원제는 당업계에서 공지된 종류를 사용할 수 있는 바, 예시적으로 우레아, 티오우레아, 히드라진, 히드라진 하이드레이트, CTAB 등으로부터 적어도 하나를 선택하여 사용할 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 환원제로서 우레아를 사용할 수 있는데, 우레아는 다른 무기계 환원제에 비하여 독성이 약할 뿐만 아니라, 고온에서 수열 반응이 진행되는 과정에서 폭발 현상을 방지하는 특성을 갖고 있기 때문에 유리할 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 니켈-코발트 파우더를 형성함에 있어서 수용액 내 니켈 : 코발트 : 환원제의 몰 비는 1 : 약 1 내지 8 : 약 1.2 내지 7, 구체적으로 1 : 약 1.5 내지 6.5 : 약 1.75 내지 6.2, 보다 구체적으로 1 : 약 2 내지 5.5 : 약 2 내지 4 범위일 수 있다.

[0102] 이러한 반응 용액은 수열 합성 조건 하에서 반응될 수 있는 바, 이때 반응 온도는 물의 비점 이상, 예를 들면 약 110 내지 200℃. 구체적으로 약 115 내지 180 ℃, 보다 구체적으로 약 120 내지 150 ℃ 범위일 수 있다. 또한, 반응 시간은, 예를 들면 약 5 내지 20 시간, 구체적으로 약 8 내지 17 시간, 보다 구체적으로 약 10 내지 15 시간 범위일 수 있다. 수열 합성 반응이 수행된 후에는 전이금속(전이금속 합금)이 고형분(침전물 또는 파우더 형태)로 생성될 수 있다.

[0103] 한편, 예시적 구체예에 따르면, 전이금속 파우더(나노스케일의 입자)의 합성 과정과 별도로, 황 전구체(설파이드 전구체) 용액(수용액)을 제조한다. 이때, 황 전구체로서 대표적으로 S^{2-}의 염 형태일 수 있다. 예시적으로, 용액 내 황 전구체는 황화나트륨, 황화칼륨, 황화암모늄, 황화수소나트륨, 디메틸 설파이드, 디페닐 설파이드, 티오우레아 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 황 전구체는 황화나트륨일 수 있다. 일 예로서, 황 전구체의 농도는, 예를 들면 약 0.8 내지 2 M, 구체적으로 약 1 내지 1.8 M, 보다 구체적으로 약 1.1 내지 1.5 M 범위일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 그 다음, 황 전구체 용액은 전이금속 파우더와 조합되는 바, 이때 전이금속 파우더 : 황 전구체의 몰 비는, 예를 들면 1 : 약 0.8 내지 2, 구체적으로 1 : 약 1 내지 1.8, 보다 구체적으로 1 : 약 1.2 내지 1.5 범위일 수 있다.

[0105] 그 다음, 전이금속 황화물의 형성 반응이 수행될 수 있는데, 이때 반응 온도는 물의 비점 이상, 예를 들면 약 120 내지 200 ℃. 구체적으로 약 140 내지 190 ℃, 보다 구체적으로 약 150 내지 180 ℃ 범위일 수 있고, 또한 반응 시간은, 예를 들면 약 5 내지 18 시간, 구체적으로 약 6 내지 15 시간, 보다 구체적으로 약 8 내지 12 시간 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다. 상술한 반응을 통하여 전이금속 황화물이 형성되며, 세척 및 건조와 같은 통상의 후처리 과정을 거쳐 회수될 수 있다.

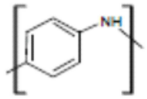
[0106]

[0107] - 폴리아닐린(PANI)-개질된 전이금속 황화물 촉매의 제조

[0108] 일 구체예에 따르면, 전이금속 황화물의 제조와 별도로, 폴리아닐린을 제공한다. 폴리아닐린은 시판 중인 제품을 구입하거나, 또는 별도로 합성하여 사용할 수도 있다.

[0109] 예시적 구체예에 따르면, 폴리아닐린 합성 시 사용 가능한 아닐린 모노머의 경우, 예를 들면 치환되거나(예를 들면, p-CH_3, p-OCH_3, o-CF_3, m-CF_3, p-COOH, o-NH_2, p-NH_2 등으로 치환 가능함), 치환되지 않은 아닐린, 구체적으로 치환되지 않은 아닐린일 수 있다. 이와 관련하여, 폴리아닐린은 하기 일반식 3으로 표시되는 반복단위를 가질 수 있다.

[0110] [일반식 3]

[0111] 

[0112] 상기 구체예에 있어서, 폴리아닐린은 전도성 고분자로서 제조 및 도핑이 용이하고 환경적으로도 안정하기 때문에 센서, 태양전지, 디스플레이, 배터리 전극, 내부식성 코팅 등에 적용하는데 적합하며, 예를 들면 약 1,000 내지 100,000, 구체적으로 약 5,000 내지 90,000, 보다 구체적으로 약 10,000 내지 6,5000의 중량평균분자량(M_w)을 가질 수 있다.

[0113] 폴리아닐린은 전형적으로는 산성 매질 내에서 아닐린 모노머를 화학적으로 중합하는 방식(교반 또는 비교반 조건 하에서)으로 합성될 수 있다. 대표적으로, 아닐린 모노머를 함유하는 산성 수용액 매질 내에서 산화제(oxidant)를 사용한 화학적 산화 방식을 채택할 수 있다.

[0114] 이와 관련하여, 폴리아닐린의 중합 반응 및 최종 생성물의 특성에 영향을 미치는 파라미터로서, 전형적으로 반응 매질, 산화제의 사용량(농도), 반응 시간, 반응 매질의 온도 등을 예시할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 산성 수용액 매질 내에 사용되는 산의 종류로서, 예를 들면, 염산, 황산, 질산, 과염소산, β-나프탈렌설폰산(β-naphtalenesulfonic acid), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), 폴리(스티렌설폰산) 등의 다양한 무기산 및/또는 유기산(고분자산)을 사용할 수 있다. 예시적으로, 아닐린 모노머는 수용액 매질 내에, 예를 들면 약 0.1 내지 3 중량%, 구체적으로 약 0.9 내지 3 중량%, 보다 구체적으로 약 0.9 내지 1 중량%의 범위로 함유될 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 산성 매질 내 산 : 아닐린 모노머의 몰 비는, 예를 들면 약 1 : 0.001 내지 1 : 0.1, 구체적으로 약 1 : 0.01 내지 1 : 0.05, 보다 구체적으로 약 1 : 0.01 내지 1 : 0.02 범위일 수 있다. 상기 산성 매질의 pH 범위는, 예를 들면 약 -1 내지 7, 구체적으로 약 -1 내지 2, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 범위일 수 있다. 상술한 수치 범위는 예시적인 것으로서, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것이 아님을 주목해야 한다.

[0115] 또한, 산화제로서, 예를 들면 암모늄 퍼설페이트, 암모늄 퍼옥시디설페이트, 소디움 퍼설페이트, 포타슘 퍼설페이트, $FeCl_3$, $CuCl_2$, 과산화수소, 과망간산칼륨 등을 사용할 수 있다. 상술한 산화제의 사용량은 아닐린 모노머의 중량 기준으로, 예를 들면 약 1 내지 100 중량%, 구체적으로 약 30 내지 60 중량%, 보다 구체적으로 약 40 내지 50 중량% 범위일 수 있다. 이외에도, 중합 반응 시간은, 예를 들면 약 1 내지 60 시간, 구체적으로 약 12 내지 60 시간, 보다 구체적으로 약 15 내지 24 시간 범위일 수 있다. 또한, 중합 반응은, 예를 들면 약 0 내지 10 ℃, 구체적으로 약 2 내지 7 ℃, 보다 구체적으로 약 3 내지 5 ℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0116] 한편, 일 구체예에 따르면, 폴리아닐린과 전이금속 황화물의 조합(예를 들면, 전이금속 황화물 입자 상에 폴리아닐린의 코팅)은 액상 매질, 구체적으로 알코올(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 지방족 알코올) 내에 전이금속 황화물 파우더를 분산시키고, 이에 폴리아닐린을 첨가하는 방식으로 수행될 수 있다. 이때, 전이금속 황화물 : 폴리아닐린의 비는, 중량 기준으로, 예를 들면 1 : 약 0.05 내지 1, 구체적으로 약 0.1 내지 0.6, 보다 구체적으로 약 0.2 내지 0.4의 범위 내에서 조절할 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 전이금속 황화물과 폴리아닐린의 조합은 교반 하에서, 전형적으로 약 3 내지 12 시간, 보다 전형적으로 약 5 내지 8 시간에 걸쳐 수행될 수 있다.

[0117] 생성된 복합체(폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물)는 통상의 후처리 과정, 구체적으로 고액 분리(예를 들면, 원심 분리, 여과 등), 세척(물 및/또는 에탄올과 같은 알코올을 이용하여 1회 또는 그 이상 수행될 수 있음), 가열 처리 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 거칠 수 있다. 예시적으로, 가열 온도는, 예를 들면 약 50 내지 90 ℃. 구체적으로 약 55 내지 80 ℃, 보다 구체적으로 약 60 내지 75 ℃ 범위일 수 있고, 경우에 따라서는 감압 또는 진공 조건 하에서 수행하여 액상 매질 또는 용매 성분을 제거함으로써 가급적 고순도의 촉매 물질을 회수하는 것이 유리할 수 있다.

[0118] 일련의 복합체 촉매 제조 과정, 특히 폴리아닐린과 전이금속 황화물(구체적으로 니켈-코발트-황 복합체)의 조합 과정에서 전이금속 황화물 나노입자는 폴리아닐린에 균일하게 분포될 수 있기 때문에 응집 현상을 최소화할 수 있다. 따라서, 폴리아닐린-개질된 전이금속 황화물의 입자 사이즈는 폴리아닐린과 조합되기 전 전이금속 황화물의 입자 사이즈에 비하여 감소될 수 있다(예를 들면, 약 20 내지 80%, 구체적으로 약 25 내지 45% 감소된 사이즈). 그 결과, 전기화학적 활성 표면적이 증가하여 전해질 이온에 용이하게 접근 가능하고, 수분해 반응(즉,

HER 및 OER)을 위한 활성점을 증가시킬 수 있다. 특히, 결정성 전이금속 황화물의 격자에 폴리아닐린이 도입됨으로써 보다 높은 전기 전도도를 나타내는 복수의 전자가 상태(즉, 2+ 및 3+의 전자가 상태가 혼재됨)의 양이온 형성을 유도할 수 있다.

[0119] 복합체 촉매의 용도

[0120] 일 구체예에 따르면, 전술한 복합체 촉매는 캐소드 및/또는 애노드에 형성되거나 담지(로딩)되는 촉매 층으로서 전해질-함유 수계 매질 내에서 물을 수소 가스 및 산소 가스로 분리하는 수분해 반응에 적용될 수 있다. 구체적으로, 복합체 촉매는 전기화학 촉매로서 알칼리 전해질을 비롯하여 산성 전해질 내에서도 우수한 전기화학 활성(수분해 반응에 수반되는 HER 및 OER의 촉매 활성)을 제공할 수 있으며, 또한 장기간 운전 시에서도 촉매 활성의 저하가 현저히 억제될 수 있다(예를 들면, 초기 활성 대비 약 5% 이하). 이때, HER에서는 캐소드로 사용되는 한편, OER에서는 애노드로 사용될 수 있다.

[0121] 예시적 구체예에 따르면, 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나에 담지되는 복합체 촉매의 량은 전기화학적 전극 기준으로, 예를 들면 약 0.1 내지 1 mg cm^{-2}, 구체적으로 약 0.2 내지 0.85 mg cm^{-2}, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 0.6 mg cm^{-2} 범위에서 정하여질 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0122] 전술한 바와 같이, 종래의 전기화학 촉매에서는 수분해 반응 시 OER은 염기성 매질, 그리고 HER은 산성 매질 내에서 유리한 촉매 활성을 얻을 수 있으나. 본 구체예에 따른 복합체 촉매를 사용할 경우에는 복수의 촉매를 사용하지 않고도 특정 pH를 갖는 단일 전해질-함유 매질 내에서도 수소 및 산소를 효과적으로 생성할 수 있다.

[0123] 예시적 구체예에 따르면, 수분해 반응 시 알칼리성 매질(또는 전해질)은 KOH, $KHCO_3$. NaOH, LiOH 등으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있다. 예시적으로, 알칼리성 매질의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 3 M, 구체적으로 약 0.5 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 0.8 내지 1.2 M 범위일 수 있다. 또한, 알칼리성 매질(구체적으로, 전해질-함유 수용액)의 pH는 염기성 영역에서 조절될 수 있는 바, 예를 들면 약 7 내지 14, 구체적으로 약 8 내지 13, 보다 구체적으로 약 9 내지 12의 범위일 수 있다.

[0124] 한편, 예시적 구체예에 따르면, 산성 매질(또는 전해질)은 황산, 인산, 과염소산 등으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있다. 예시적으로, 산성 매질의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 2 M, 구체적으로 약 0.2 내지 1.5 M, 보다 구체적으로 약 0.3. 내지 0.8 M 범위일 수 있다. 또한, 산성 매질의 pH는, 예를 들면 약 5 이하, 구체적으로 약 0.1 내지 3.5, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 2.5 범위일 수 있다.

[0125] 예시적 구체예에 따르면, 알칼리성 또는 산성 전해질-함유 수용액 기반의 수전해조를 이용하여 수소 및/또는 산소 생성 반응을 수행할 수 있다. 택일적으로, 고분자 전해질 멤브레인 또는 고체산화물을 기반으로 하는 수분해 시스템을 이용할 수도 있다. 이하에서는 편의 상 알칼리 전해질-함유 수용액 기반의 시스템을 중심으로 기술하기로 한다.

[0126] 수분해 시스템은 기본적으로 한 쌍의 상반된 전극(즉, 애노드 및 캐소드)을 포함하며, 한 쌍의 전극 각각은 외부 전원과 전기적으로 연결되어 있다. 이외에도, 3전극 시스템의 경우에는 기준 전극을 더 포함할 수도 있다. 이러한 기준 전극은 Ag/AgCl, SCE(saturated calomel electrode), Hg/HgO 및 Hg/Hg_2SO_4로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 구체적으로 Ag/AgCl(3M NaCl)가 사용될 수 있다.

[0127] 물로부터 수소 및/또는 산소를 생성하는 수전해 반응이 일어나기 위하여는 전기화학 디바이스가 작동하는데 요구되는 최소한의 전기 전도성을 갖는 수용액, 즉 전해질-함유 수용액, 보다 구체적으로 알칼리성 또는 산성 전해질-함유 수용액일 수 있다.

[0128] 예시적 구체예에 따르면, 수분해 시스템은 한 쌍의 전극(적어도 하나가 전술한 복합체 촉매가 함유되거나 부착된 전기화학적 전극임)이 전해질-함유 수용액 내에 침지된 상태에서 작동할 수 있다. 예시적으로, 이러한 한 쌍의 전극의 적어도 약 20%, 구체적으로 적어도 약 50%, 보다 구체적으로 적어도 80%, 특히 실질적으로 전극의 전 표면을 전해질-함유 수용액 내에 침지시킨 상태에서 작동시킬 수 있다.

[0129] 일반적으로, 수분해 반응을 위한 열역학적 분해 전압은 25℃, 대기압에서 1.23 V이나, 실제 수분해 시스템에서는 다양한 저항 요인이 존재하여 반응 속도가 감소하기 때문에 수전해가 거의 일어나지 않는다. 따라서, 전형적으로는 과전압을 인가해야 비로소 수분해 반응이 일어나게 된다. 즉, 애노드에서 발생하는 산화 전류와 캐소드의 환원 전류의 절대값이 동일하게 되는 경우, 즉 애노드 및 캐소드에서 흐르는 전자의 량이 동일해야 회로를 형성할 수 있어 수분해 반응이 일어날 수 있다. 이러한 상반된 한 쌍의 전극에서 동일한 세기의 전류가 흐르기

위한 전위는 각각의 전극에서 상이한 값을 갖게 되고, 이때의 전압이 각각의 전극에서의 과전압에 상당한다.

[0130] 본 구체예에 따른 복합체 촉매를 이용한 전기화학 전극을 포함하는 수분해 시스템의 경우, 낮은 과전압에서 수분해 반응을 수행할 수 있다. 예를 들면, 수분해 반응에 의하여 물로부터 산소 가스를 생성하는 경우, 낮은 과전압에서 작동 가능하다. 또한, 수분해 반응은, 예를 들면 약 15 내지 40℃, 구체적으로 약 20 내지 30℃, 보다 구체적으로 상온에서 수행될 수 있다.

[0131] 또한, 본 구체예에 따라 복합체 촉매를 기반으로 하는 전기화학적 전극을 캐소드로 사용할 경우, HER 성능(@ 10 mA cm^{-2})은, 예를 들면 약 80 mV 이하, 구체적으로 약 50 mV 이하, 보다 구체적으로 30 mV 이하일 수 있다. 또한, Tafel 기울기는, 예를 들면 약 72.5 mV dec^{-1} 이하, 구체적으로 약 55.5 mV dec^{-1} 이하, 보다 구체적으로 약 24.7 mV dec^{-1} 이하일 수 있다.

[0132] 한편, 본 구체예에 따른 복합체 촉매가 적용된 전기화학적 전극을 수분해 반응에 적용할 경우, 애노드 및 캐소드 각각으로부터 고순도의 산소 및 수소를 회수할 수 있다. 예시적으로, 애노드로부터 발생하는 산소의 순도는 적어도 약 99%(구체적으로 약 99.5%, 보다 구체적으로 약 99.7%)이고, 또한 캐소드로부터 발생하는 수소의 순도는 적어도 약 99.9%(구체적으로 적어도 약 99.95%, 보다 구체적으로 적어도 약 99.99%)일 수 있다.

[0133] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0134] **실시예**

[0135] 본 실시예에서 모든 물질은 추가 정제 없이 입수한 상태 그대로 사용하였다. 질산코발트·6수화물($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%), 불화암모늄(NH_4F, 99%), 황화나트륨·9수화물($Na_2S \cdot 9H_2O$), 및 우레아 (99%)는 삼전화학사로부터 입수하였다. 루테늄(IV) 산화물(RuO_2), Pt/C (20 wt% Pt on Vulcan XC-72R), 및 Nafion (5 wt%)은 시그마-알드리치사로부터 입수하였다. 모든 실험에서 탈이온수를 사용하였다.

[0136] 또한, 도 1에 도시된 절차에 따라 PANI/$NiCo_2S_4$ (NCS-P)를 제조하였으며, PANI/Ni_3S_2 (NS-P)의 경우에는 코발트 전구체를 사용하지 않은 것을 제외한 나머지 합성 절차는 NCS-P에서와 같이 수행하였다.

[0137] - $NiCo_2S_4$ (NCS) 및 Ni_3S_2 (NS)의 합성

[0138] 통상의 수열 합성 절차를 통하여 $NiCo_2S_4$ 촉매 성분을 제조하였다. 50 mL 탈이온수 내에서 30분 동안 마그네틱 바를 이용한 교반을 수행하면서 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 용해시키는 방식으로 전구체 용액을 제조하였다. 상기 용액을 교반하면서 환원제로서 우레아(urea)를 첨가하였고, 이후 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반하여 투명한 용액을 수득하였다. ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) : ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) : 우레아의 비는 실험 전반에 걸쳐 1 : 2 : 4로 유지하였다.

[0139] 상기 혼합 용액을 테플론-라이닝된 스테인리스-스틸 오토클레이브로 옮겼다. 오토클레이브는 견고하게 밀폐시켰고, 전기 오븐 내에서 10 시간 동안 120℃에 위치시켰다. 그 다음, 자연적으로 상온까지 냉각한 후에, 침전물을 8분 동안 원심분리(4000 rpm)하여 회수하였고, 탈이온수 및 에탄올로 수회 세척하였으며, 진공 하에 60 ℃에서 건조시켰다.

[0140] 0.2 M의 황화나트륨 플레이크를 30 mL 탈이온수에 투입하고 20분 동안 교반하여 황 전구체 용액을 제조하였다. 상기 황 전구체 용액을 앞서 제조된 Ni-Co 파우더를 함유하는 오토클레이브 내로 옮겨 전기 건조 오븐 내에서 8시간 동안 150℃에서 유지하였다. 상온으로 냉각한 후에, 상기 용액을 10분 동안 4000 rpm에서 원심분리하였고, 후속적으로 탈이온수 및 에탄올로 세척하여 미반응 잔류물을 제거하였다. 그 다음, 진공 조건하에 60℃에서 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0141] 수득된 $NiCo_2S_4$ 촉매 성분을 NCS로 지칭하기로 한다. 촉매 활성의 비료를 위하여, 동일한 절차 및 파라미터를 이용하여 Ni_3S_2를 제조하였고, 이를 NS로 지칭하기로 한다.

[0142]

[0143] - PANI/$NiCo_2S_4$ (NCS-P) 및 PANI/Ni_3S_2 (NS-P)의 합성

[0144] 앞서 합성된 NSC 100 mg을 50 mL 에탄올에 투입하여 강한 초음파 처리 및 교반 하에서 분산시켰다. 그 다음, 폴리아닐린(PANI, 실험실에서 자체 합성함) 20 mg을 첨가하였고. 5분 동안 교반하였다. 후속적으로 원심분리를 수행하였고, 탈이온수와 에탄올을 사용하여 세척하여 PANI-개질된 $NiCo_2S_4$를 수득하였다. 최종적으로 진공 조건 하에서 8 시간 동안 60℃로 가열하여 PANI/$NiCo_2S_4$를 제조하였으며, 이를 NCS-P로 지칭하기로 한다. 또한, 앞서 제조된 NS를 이용하여 동일한 절차를 거쳐 PANI/Ni_3S_2를 제조하였으며, 이를 NS-P로 지칭하기로 한다.

[0145] 물리화학적 특성화

[0146] 샘플의 상(phase) 및 구조는 XRD (Rigaku D-MAX/A diffractometer, CuKα radiation, wavelength λ = 0.154 nm)을 이용하여 분석하였다. 촉매의 형태학적 특징은 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy; MERLIN Compact, ZEISS)를 이용하여 1 kV에서 관찰하였다.

[0147] TEM 및 EDS (energy-dispersive X-ray spectrometry)에 의한 원소 맵핑은 200 kV의 가속 전압을 인가한 Titan G2 6020 투과 전자 현미경을 이용하여 수행하였다.

[0148] TEM 샘플은 강한 초음파 프로세스를 이용하여 에탄올 용액에 용해시켰고, Quantifoil Cu 그리드 (300 mesh holey carbon) 상에 부착시켰다. 여기 소스로서 Mg K_α를 이용한 ESCSLAB MK II X-선 광전자 스펙트로미터에 의하여 XPS (X-ray photoelectron spectra)를 얻어 표면 화학적 조성 및 원소의 전자가 상태를 측정하였다.

[0149] 전극 제조 및 전기화학적 측정

[0150] HER 및 OER 성능에 대한 전기화학적 측정은 IVIUMSTAT 전기화학적 워크스테이션 내에서 작동하는 표준 3전극 시스템을 이용하여 수행되었다. 작동 전극으로 3 mm의 직경을 갖는 유리질 카본 전극, 기준 전극으로 포화 칼로멜 전극(SCE), 그리고 HER 및 OER 각각에 대한 카운터 전극으로 그래파이트 로드 및 Pt-메스를 사용하였다. 전기화학적 테스트를 위하여, 5 중량% Nafion (양이온 전도성 바인더로 사용됨) 50 ㎕을 함유하는 물/이소프로판올 (2:1 v/v) 혼합물 1 mL에 촉매 2.5 mg을 초음파 조사 하에서 분산시켜 촉매 잉크를 제조하였으며, 30분 동안 초음파 처리하여 균일한 촉매 잉크를 형성하였다. 작동 전극을 개질시키기 위하여, 10 ㎕의 촉매 잉크를 유리질 탄소 전극 상에 떨어뜨린 후에 건조시켜 전극의 활성화 면적을 피복하였다. 유리질 탄소 전극에 담지된 촉매의 량은 모두 약 0.33 mg/㎠이었다.

[0151] 추가적으로, 비교 목적의 촉매로서 작동 전극 상에 상용 RuO_2 및 20 중량% Pt/C를 동일 량으로 부착시켰고, 동일한 조건 하에서 OER 및 HER 각각에 대하여 테스트를 수행하였다.

[0152] HER 및 OER 테스트는 1.0 M KOH 수용액(pH=13.6)을 이용하여 상온에서 수행하였다. 전기화학 분석에 앞서, 전극은 연속적인 CV(cyclic voltammetry) 사이클링에 의하여 활성화하였다(10 mVs^{-1}의 주사 속도, 50 사이클). HER 및 OER에 대한 모든 분극 곡선은 0.15 V에서 -0.5 V vs. RHE (HER의 경우), 그리고 1.0 V에서 1.8 V (vs. RHE) (OER의 경우)의 전위 영역 내에서 2 mVs^{-1}의 스윕 속도로 LSV 측정을 이용하여 기록하였다(95% iR correction). 그 다음, iR 보정된 데이터는 $E_{corr} = E_{mea} - iR_u$으로 표시되는데, 여기서 E_{corr}는 iR-보정된 전위이고, E_{mea}는 실험적으로 측정된 전위이며, 그리고 R_u는 보상되지 않은 저항이다. 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS) 측정은 개방 회로 조건 하에서 5 mV의 AC 전압 크기로 1.0 M KOH 수용액 내에서 +0.55 V (OER)의 바이어스 및 0.01 내지 10^5 Hz의 주파수 범위로 수행되었다.

[0153] 전기화학 촉매의 장기간 안정성 테스트는 1000 사이클의 CV 테스트(iR-보정) 전후의 LSV 데이터를 비교하는 방식으로 수행하였다. 모든 전위값은 Nernst 식($E_{RHE} = E_{SCE} + 0.242 + 0.059 \times pH$)에 따라 1.0 M KOH 전해질을 이용한 가역적 수소 전극(RHE)에 대한 값으로 환산하였다. 과전압(η) 값은, OER의 경우에는 $\eta = E_{RHE}$-1.23 V, 그리고 HER의 경우에는 $\eta = E_{RHE}$-0 V로부터 측정하였다. 시간대 전위차법(chronopotentiometry)은 일정한 전류 밀도(OER의 경우에는 10 mA cm^{-2}; HER의 경우에는 -10 mA cm^{-2})에서 수행되었다. Tafel 기울기(slope)는 Tafel 식 $\eta = b \times \log(j/j_0)$(상기 식에서, η은 OER 또는 HER에 대한 과전압이고, b는 Tafel 기울기이며, 그리고 j_0는 교환 전류 밀도임)에 의하여 산출하였다.

[0154] 상이한 주사 속도(5 mVs^{-1}, 10 mVs^{-1}, 15 mVs^{-1}, 20 mVs^{-1}, 25 mVs^{-1}, 30 mVs^{-1}, 35 mVs^{-1}, 40 mVs^{-1}, 45 mVs^{-1}, 및

50 mVs^{-1})에서의 전기화학적 이중-층 커패시턴스(C_{dl}) 및 전기화학적 표면적(ECSA)을 평가하기 위하여 CV(cyclic voltammetry)를 수행하면서, 비-패러다이 전류의 전압을 관찰하였다. 전해질 용액을 마그네틱 교반 바로 격렬히 교반시켜 생성된 가스 버블을 제거하였고 시간대 전위차법(CA) 측정 과정에서 물질 전달을 촉진하였다.

[0155] 실험 결과의 재현성을 확보하기 위하여 모든 촉매를 이용하여 적어도 4개의 전극을 제조하였다. 전체 수분해 측정을 위하여, 2개의 동일한 촉매 잉크(250 ㎕)를 2개의 Ni-폼(1 × 1 ㎠) 상에 디핑하여 약 1 mg/㎠의 질량 로딩량으로 담지시켰다. 공기 중에서 자연적으로 건조시킨 후, 2개의 동일한 작동 전극을 애노드 및 캐소드로 사용하였다. 분극 측정은 5 $mV\ s^{-1}$의 주사 속도로 O_2-포화된 1.0 M KOH 용액 내에서 수행하여 상온 조건 하에서 iR 보정없이 전체 수분해 성능을 평가하였다.

[0156] 결과 및 토의

[0157] 제조된 하이브리드 촉매의 주성분 상(cardinal ingredient phase) 및 순도를 평가하기 위하여, XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 2a에 나타내었다. 2Θ 값이 26.9°, 31.5°, 38.2°, 50.4° 및 55.2°에서의 회절 피크는 *Fd3m* (JCPDS card No. 20- 0782)의 공간군(space group)을 갖는 입방 상 $NiCo_2S_4$의 (220), (311), (400), (511), 및 (440) 면 각각에 대응될 수 있다. 도 2a에서 회절 피크는 불순물을 함유하지 않는 입방 상 $NiCo_2S_4$이 성공적으로 형성되었음을 뒷받침한다. 또한, 21.8°, 31.2°, 38.8°, 49.6° 및 55.1°에서의 피크는 각각 마름모계(Rhombohedral) Ni_3S_2 (JCPDS card No. 44-1418)의 (101), (110), (021), (113) 및 (122) 면에 대응된다(도 2 참조). 그러나, 낮은 함량 및 상대적으로 낮은 회절 강도로 인하여 NCS-P 및 NS-P 내 PANI의 회절 피크는 관찰되지 않았다. PANI의 존재를 확인하기 위하여, NCS-P 및 NS-P 복합체는 EDS 및 XPS을 통하여 추가적으로 분석하였다.

[0158] NCS 및 NCS-P의 표면 형태학적 특징은 F-SEM에 의하여 특성화하였다. 도 2c에 나타낸 바와 같이, $NiCo_2S_4$ 나노입자가 응집 현상 없이 PANI 내에 균일하게 분포하였다. 이러한 $NiCo_2S_4$의 균일한 분포 특성은 촉매 활성점이 완전히 노출되어 있음을 의미할 수 있다. 그러나, PANI와 조합되지 않은 NCS 나노입자는 현저히 응집되었고(도 2b), 이는 촉매 활성점의 노출을 방해할 수 있다. 특히, NCS-P의 입자 사이즈는 NCS에 비하여 더 작았는데, 이는 PANI와 조합된 점과 관련성이 있으며, PANI가 입자의 성장 응집을 제한하고 추가적으로 작은 사이즈의 NCS-P 촉매를 생성하는데 중대한 역할을 함을 지시한다.

[0159] 도 2d에 나타낸 TEM 특성화에 의하여도 유사한 형태학적 특징이 관찰되었다. XRD에 인덱스된 격자 면은 SAED 패턴(도 2e)에서도 용이하게 관찰될 수 있었다. 도 2f는 NCS-P의 HR-TEM 사진이다. 이때, 격자 프린지 간 거리는 0.234 및 0.283 nm이었는 바, $NiCo_2S_4$ (JCPDS no. 18-0888)의 (400) 및 (311) 면과 각각 관련성이 있으며, XRD 결과(도 2a)에 부합하였다. 그러나, 도 2f에서 $NiCo_2S_4$의 외측을 둘러싸는 비정질 성분이 존재하였는데, 이는 PANI가 $NiCo_2S_4$ 상에 성공적으로 피복되었음을 뒷받침한다. 또한, SAED 패턴 및 HR-TEM 결과는 XRD 결과와 잘 부합되었으며, 이는 제조된 촉매가 순수한 $NiCo_2S_4$라는 전술한 결과를 뒷받침한다. 지역적(regional) EDS 스펙트럼 및 EDS 원소 맵핑 사진은 NCS-P의 표면의 검출 범위에서 Ni, Co, S 및 N의 균일한 공간 분포가 중첩(superposition)됨을 보여준다(도 4 및 도 2g-2k 참조). 이외에도, N 원소의 존재는 PANI가 $NiCo_2S_4$로 기능화되었고(도 2f), 이는 $NiCo_2S_4$/PANI 촉매가 성공적으로 제조되었음을 지시한다.

[0160] NCS-P 복합체 촉매 내 화학적 전자가 상태(valence state) 및 다양한 원소의 표면 화학 조성을 얻기 위하여, 가우시안 피팅법을 이용하여 XPS 분석을 수행하였다. Ni, Co, S, C 및 N 원소는 NCS-P의 표면 서베이 스펙트럼에서 관찰될 수 있다(도 5). 산소 원소는 공기 내에서 흡수된 이산화탄소로부터 기인한다.

[0161] Ni 2p 영역(도 3a)에서, Ni $2p_{1/2}$에 대한 ~853.1 eV, 그리고 Ni $2p_{1/2}$에 대한 ~872.6 eV의 바인딩 에너지는 Ni^{2+}의 스핀-궤도(spin-orbit) 특성인 반면, Ni $2p_{3/2}$에 대한 ~856.2 eV, 그리고 Ni $2p_{1/2}$에 대한 ~874.2 eV에서 나타나는 기존 바인딩 에너지는 Ni^{3+}의 스핀-궤도(spin-orbit) 특성이다. 강한 위성(intense satellite) 피크(도 6a에서 'Sat'로 표시됨)는 Ni^{2+} 상태가 Ni 2p 스펙트럼에서 두드러짐을 시사한다.

[0162] Co 2p XPS 스펙트럼(도 6b)는 Ni 2P와 유사하였으며, 이때 ~781.4 eV ($2P_{3/2}$), ~797.4 eV ($2P_{1/2}$) 및 ~778.5

eV ($2P_{3/2}$), 그리고 ~793.6 eV ($2P_{1/2}$)에서의 바인딩 에너지는 Co^{2+} 및 Co^{3+} 각각에 대응되는 것으로 보이며, 이는 NCS-P 복합 촉매 내에서 Co^{3+} 및 Co^{2+}가 공존함을 지시한다.

[0163] 도 6c에 나타낸 바와 같이, S 2p 스펙트럼은 4개의 피크로 분리되었다. ~161.0 eV 및 ~162.2 eV에서의 바인딩 에너지는 각각 S $2p_{3/2}$ 및 S $2p_{1/2}$의 스핀-궤도 커플링 값에 대응된다. ~162.9 eV에서의 성분 피크는 NCS-P 내 금속-황(Ni??S 및 Co??S) 결합의 바인딩 에너지에 해당되는 한편, ~162.1 eV에서 존재하는 다른 성분 피크는 표면에서의 낮은 배위 상태인 황 이온 (S^{-2})의 존재로부터 기인한다. XPS 분석에 따르면, NCS-P의 표면은 Ni^{2+}, Ni^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+} 및 S^{2-}의 조성을 갖고 있음을 알 수 있다.

[0164] 또한, C 1s XPS 스펙트럼 (Fig. 5d)는 PANI 중 C-C 결합, C-N 또는 C=N 결합 및 C-N^{+} 결합 각각을 지시하는 ~284.6 eV, ~286.2 eV 및 ~288.5 eV에서의 바인딩 에너지를 갖는 3개의 다른 타입의 탄소종의 존재를 보여준다. 이외에도, N 1s 스펙트럼은 ~398.6 eV에서의 퀴노노이드(quinonoid) 이민-유사 구조(-N=), ~399.6 eV에서의 중성 및 벤조노이드 아민-유사 구조(-NH-), 그리고 ~401.6 eV에서의 양 전하 구조 (-N^{+}-) 각각을 갖는 3개의 독특한 질소 결합 환경으로 추가적으로 분리될 수 있다(도 6e 참조). 이는 $NiCo_2S_4$가 PANI에 의하여 성공적으로 개질되었음을 시사한다. N^{+}에서 관찰된 가장 높은 바인딩 에너지 피크는 양성자화된 아민 유닛으로부터 기인한다.

[0165] OER 성능은 O_2-포화된 1.0 M KOH 전해질 내에서 NS, NCS, NS-P 및 NCS-P 개질된 GC 전극을 이용하여 수행되었다. 비교를 위하여, 상용 RuO_2 역시 동일한 조건 하에서 분석하였다. 도 7a에서 iR 보정된 분극 곡선은 10 mA cm^{-2} (η_{10})의 벤치마킹 전류 밀도에 도달하는데 요구되는 과전압이 샘플 간에 상당히 다르다는 것을 보여준다. 합성된 NCS-P 촉매는 10 mA cm^{-2}의 전류 밀도를 전달하는데 단지 273 mV의 과전압이 요구되었는데, 이는 NS-P (282 mV), NCS (300 mV), 및 NS (315 mV)를 능가하였고(도 7b), 최근 보고된 알칼리 매질 내 비귀금속계 OER 촉매와 비교하면 동등하거나 보다 양호하였다(하기 표 1 참조).

표 1

[0166]

촉매	전해질	과전압(mV) @10 mA cm^{-2}	Tafel slope (mV dec^{-1})	선행문헌
Co_3S_4-L	1 M KOH	330	84.7	*J. Colloid Interface Sci.* 2018, 509, 522.
CoNC@MoS2/CNFs	1 M KOH	350	51.5	*J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 23898.
CoS??Co(OH)$_2$@MoS_{2+x}	1 M KOH	380	68	*Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 7386.
ZnCoS-NSCNT/NP	1 M KOH	270	73	*J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 10441.
Co9S8@MoS2/CNFs	1 M KOH	430	61	*Adv. Mater.* 2015, 27, 4752.
Co-Mo-S/CC	1 M KOH	300	78	*Nanoscale* 2018, 10, 8404.
Co3S4@MoS2	1 M KOH	330	59	*Chem. Mater.* 2017, 29, 5566.
A-CoS4.6O0.6 PNC	1 M KOH	290	69	*Angew. Chem.* 2017, 129, 4936.
ED-CoS	1 M KOH	310	55	*ChemistrySelect* 2018, 3, 7081.
Co9S8/NSCNFs-850	1 M KOH	302	54	*Small* 2018, 14, 1704035.
NF@Ni/NiP	1 M KOH	340	73.2	*Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 3314.
Co-OH-HPi	1 M KOH	290	82	*ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 3083.
AMO-CoO/CC	1 M KOH	350	98	*Chem. Commun.*, 2019, 55, 1797.
NCS-P	1 M KOH	273	42.2	실시예

[0167] 주목할 점은 PANI-코팅된 NS 및 NCS 복합체 촉매가 상용 RuO_2(η_{10}: 290 mV)에 비하여 현저히 낮은 과전압을 나타내었으며, 이는 PANI가 OER 프로세스에 있어서 중대한 역할을 담당함을 시사한다(도 7b 참조). 니켈의 산화 상태가 Ni(II)에서 Ni(III)로 변화되기 때문에 애노드 피크 ~1.38 V vs. RHE는 모든 Ni-함유 촉매의 선형 스윕 전압계(LSV) 곡선에서 나타났다(도 7a 참조). 개선된 OER 활성을 평가하기 위하여 수득된 촉매의 질량 활성도는 하기 수학식 1에서와 같이 산출하였다.

[0168] [수학식 1]

$$Mass\ Activity = \frac{j}{m}$$

[0169]

[0170] 상기 식에서, j는 전류밀도이고, m은 촉매 로딩량이다.

[0171] PANI를 혼입함에 따라, NCS-P 촉매는 현저히 증가된 질량 활성도(155 A g^{-1})를 나타내었다. 이는 NS-P(55 Ag^{-1}), NCS(30 Ag^{-1}) 및 NS(18 Ag^{-1})에 비하여 각각 ~2.8배, ~5.2배 및 ~8.6 배 더 높은 수준이고, 가장 우수한 것으로 보고된 귀금속계 산화물 촉매인 RuO_2(47 Ag^{-1})에 비하여도 한자리수 이상 더 양호하였다(도 8 참조).

[0172] Tafel 기울기 역시 촉매 고유의 특성으로서 과전압의 증가에 따른 전류 밀도의 변화 속도를 반영한다. NCS-P의 Tafel 기울기는 42.2 mV dec^{-1}이었는 바(도 7c 참조), 이는 NS-P (72.4 mV dec^{-1}), NCS (71.8 mV dec^{-1}), NS (78.8 mV dec^{-1}), 및 RuO_2 (69.1 mV dec^{-1})에 비하여 현저히 낮은 수준이며, 촉매 상에서 우수한 고유 OER의 운동학적 특성, 그리고 보다 빠른 산소생성이 일어남을 반영한다.

[0173] 이러한 결과는 OER의 운동학적 특성이 커플링 계면에 의하여 활성화되었음을 뒷받침한다. 상기 표 1에서 정리한 바와 같이, NCS-P 촉매는 기존에 보고된 다른 OER 촉매에 비하여 현저히 개선된 OER 활성을 나타내었다. NCS-P 촉매의 OER 성능 개선은 다양한 요인때문으로 판단되는 바, i) NCS 내에서 다양한 전자가 상태의 Ni 및 Co가 이보다 큰 S^{2-} 음이온과 견고하게 결합되어 스피넬 결정 구조를 형성하여(스피넬 구조 중 Ni은 사면체 사이트 내에 위치하고 Co는 팔면체 사이트 내에 위치함) OER 활성점의 밀도를 증가시키는 점, ii) OER 프로세스에서 매우 낮은 활성화 전위에서도 효율적인 OER 활성을 가능케 하는 활성 β-NiOOH가 인-시튜(in-situ)로 형성되는 점, iii) 높은 전자가의 Co 및 Ni로 인한 NCS의 우수한 전자친화성이 O 원자의 흡착에 유효하고, 더 나아가 OH-가 흡착된 O 원자와 반응하여 OER 활성을 개선하는 -OOH 종을 형성하는 점, iv) NCS의 표면 상에 형성된 PANI 층에 의하여 유도된 도전성의 개선으로 인하여 OER 활성이 증가하는 점, v) PANI 층의 형성으로 인하여 촉매의 전기화학적 표면적이 증가하는 점, 그리고 vi) 도전층이 전기화학적 반응의 활성점을 증가시켜 OER 반응을 효과적으로 수행하도록 하는 점을 들 수 있다.

[0174] 촉매의 전하 전달 저항(R_{ct})은 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS) 측정에 의하여 추가적으로 평가하였다. 모든 임피던스 스펙트럼은, 도 10에 나타낸 바와 같이, CPE (Constant phase element; C_{PE})와 병렬 연결된 용액 저항(R_s) 및 전하 전달 저항(R_{ct})으로 이루어지는 등가 회로 모델을 이용하여 피팅되었다.

[0175] 도 7d는 대응되는 Nyquist 플롯을 보여주는데, 높은 주파수 응답 및 낮은 주파수 응답 각각은 OER 과정에서 용액 저항 및 계면 전하 전달 저항 때문이다. NCS-P 촉매의 전하 전달 저항이 다른 대조군에 비하여 현저히 낮기 때문에 OER 과정에서 보다 빠른 전하 전달이 이루어짐을 뒷받침한다(도 7d). NCS-P의 증가된 전하 전달 속도는 반응 효율을 개선할 뿐만 아니라, 효과적인 전기 통합(electrical integration)을 유도하여 기생 저항 손실(parasitic ohmic loss)을 감소시키고 전체 수분해 프로세스를 효율화한다. 또한, 제조된 촉매의 전기화학적 활성 비표면적(ECSA)은 상이한 주사 속도(5 mV s^{-1}에서 50 mV s^{-1})에서 0.965 V에서 1.065 V vs. RHE 범위의 전위에 따른 CV의 선형 피팅으로부터의 기울기에 근거하여 측정된 전기화학적 이중-층 커패시턴스(C_{dl})로부터 결정하였다(도 11 참조). 도 7e에 나타낸 바와 같이, NCS-P의 C_{dl}은 41.8 mF cm^{-2}으로 결정되었는 바, NS-P (19.7 mF cm^{-2}), NCS (11.7 mF cm^{-2}), 및 NS (4.6 mF cm^{-2})에 비하여 현저히 높았고, 이는 NCS-P가 현저히 넓은 전기화

학적 활성 표면적 및 보다 많은 활성점을 제공하여 가장 높은 OER 성능에 기여함을 뒷받침한다.

[0176] 안정성이 전기화학 촉매의 상용화에 필수적인 기준임을 고려할 때, 도 7f로부터 관찰되는 바와 같이 NCS-P는 24 시간 동안의 내구성 테스트 과정에서 비교적 안정적이었고, 최종적으로는 초기 전류 밀도의 96%를 유지하였다. 1000회의 연속적인 CV 스캔이 수행된 후의 분극 곡선은 거의 변화하지 않았고, 이는 NCS-P가 우수한 안정성을 갖고 있음을 지시하고(도 7f 참조), 또한 가혹한 환경(알칼리 매질)이 NCS-P 소재를 지속적으로 침투함에도 불구하고 실제 적용 상의 잠재성을 갖고 있음을 뒷받침한다.

[0177] 또한, 알칼리성 전해질 내에서 우수한 촉매 활성을 갖는 HER 전기화학 촉매가 지속가능성 면에서 필수적임에도 불구하고, 대부분의 기존 HER 촉매는 산성 환경에서 효율적이다. 따라서, 높은 과전압을 낮추고 알칼리 매질 내에서 느린 HER 운동학적 특성을 개선하는 것이 중요하다. 이와 관련하여, 통상의 3-전극 시스템을 이용하고 2 mV s^{-1}의 주사 속도로 1.0 M KOH 내에서 NS, NCS, NS-P 및 상용 Pt/C 촉매와 비교한 NCS-P의 HER 촉매의 활성을 측정하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12b에 나타낸 바와 같이, NS, NCS, NS-P 및 NCS-P 각각에 대하여 비전류밀도(10 mA cm^{-2}; η_{10})를 달성하기 위하여는 168 mV, 107 mV, 124 mV 및 77 mV의 과전압이 요구되었다. 흥미롭게도, 초기 NS(η_{10} = 168 mV) 및 NCS (η_{10} = 107 mV)의 HER 성능은 PANI 도입 후에 현저히 개선되었는데, PANI가 NS-P (η_{10} = 124 mV) 및 NCS-P (η_{10} = 77 mV) 각각의 HER 촉매 성능에 실질적인 영향을 미침을 뒷받침한다.

[0178] 또한, NCS-P는 77 mV의 낮은 η_{10} 값으로 표시되는 우수한 HER 성능을 나타내었다. NCS-P에 대한 η_{10} 값이 상용 Pt/C (η_{10} = 57 mV)에 비하여 더 높음에도 불구하고, 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 실시예에 따른 NCS-P의 과전압은 기보고된 비귀금속계 HER 전기화학 촉매에 비하여 여전히 우수하였고, 알칼리성 매질 내에서도 가장 양호한 HER 촉매 중 하나임을 지시한다.

표 2

[0179]

촉매	전해질	과전압(mV) @10 mA cm^{-2}	Tafel 기울기(mV dec^{-1})	선행문헌
CP@Ni-P	1 M KOH	117	60	*Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 4067.
Ni/NiP	1 M KOH	130	106	*Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 3314.
Co-P film	1 M KOH	94	120	*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6251.
Ni_2P@NPCNFs	1 M KOH	104	75	*Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 1.
CoP/CC	1 M KOH	209	129	*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 7587.
V-CoP/CC	1 M KOH	71	78.4	*Chem. Sci.* 2018, 9, 1970.
CoPNW/Hb	1 M KOH	78	75	*Nano Res.* 2017, 10, 1010.
MoS_2-cPAN	1 M KOH	185	68	*ACS Nano* 2019, DOI: 10.1021/acsnano.9b01266
MoS_x@NiO	1 M KOH	406	43	*Adv. Funct. Mater.* 2019, DOI: 10.1002/adfm.201807562.
FeP/HCNB	1 M KOH	180	49	*Carbon* 2019, 152, 16.
NCS-P	1 M KOH	77	68.5	실시예

[0180]

[0181] 상기 표에 따르면, PANI 도판트의 존재로 인하여 NS 및 NCS 상이 보다 많은 HER 활성점을 생성시켜 NS-P 및 NCS-P 복합체 내 PANI, Ni, Co 및 S 간의 전하 전달을 촉진함을 시사한다. HER에 대한 전기화학적 영향을 이해하기 위하여, 분극 곡선을 이용한 Tafel 플롯을 도 12c에 도시하였다.

[0182] 상기 도면에 나타낸 바와 같이, NCS-P에 대하여 68.5 mV dec^{-1}의 Tafel 기울기가 관찰되었으며, 이는 NCS (93.2 mV dec^{-1}), NS-P(107.1 mVdec^{-1}) 및 NS (111.3 mV dec^{-1})에 비하여 명확히 작았으나, 상용 Pt/C (65.2 mV dec^{-1})와 대비하면 다소 높았다. 이러한 Tafel 결과는 NCS-P 촉매가 양호한 촉매 운동학적 특성을 나타냄을 지시한다. 전기화학 활성 이외에도, 내구성이 상용화에 있어서 중요한 고려사항인 만큼, 장기간 안정성을 평가하기

위하여 알칼리 조건 하에서 NCS-P 촉매의 CV 실험을 수행하였다. CV로부터 도출된 분극 곡선은 1000 사이클 후에도 성능 면에서 큰 감소는 관찰되지 않았으며(도 11d), 이는 촉매의 장기간 안정성이 양호함을 지시한다. 알칼리 매질 내 전이금속 촉매에 의한 HER의 일반적인 메커니즘은 2개의 단계로 구분될 수 있다. 제1 단계는 Volmer 반응 또는 속도-결정 단계로서 촉매의 표면 상에서 H_3O^+가 분해되어 흡착된 수소의 형성을 수반한다: $H_3O^+ + e^- + M \leftrightarrow M\text{-}H_{ad} + H_2O$. 제2 단계는 Heyrovsky 반응 및 Tafel 반응을 포함하는 2개의 경로를 가질 수 있다. 반응에서는 흡착된 수소 원자가 H_3O^+ 이온 및 전자와 결합하여 수소 분자를 형성한다: $M\text{-}H_{ad} + H_3O^+ + e^- \leftrightarrow H_2 + H_2O + M$. 다른 경로는 Tafel 반응으로서 2개의 흡착된 수소 원자가 직접 결합하여 수소 분자를 형성한다: $H_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow H_2$. NCS-P는 68.5 mV dec^{-1}의 Tafel 기울기를 나타내었으며, 이는 HER 프로세스 과정에서 Heyrovsky 반응 메커니즘을 따른다는 것을 뒷받침한다.

[0183] NCS-P가 알칼리성 매질 내에서 HER 및 OER 모두에 대하여 우수한 활성 및 내구성을 나타내므로 캐소드 및 애노드로 하여 2-전극 구성을 제작하여 1.0 M KOH 용액 내에서 물 산화 반응 및 물 환원 반응에 대한 2원 기능성 촉매로 사용하였다(도 13a). 우수한 전도성, 다공성 3차원 구조, 낮은 가격을 고려하여, Ni-폼(NF)을 사용하여 NCS-P를 로딩하였고(~1 mg cm^{-2}), 캐소드 및 애노드 전극으로 사용하였다. 도 13b에 도시된 바와 같이, 5 mV s^{-1}의 주사 속도에서의 NCS-P ‖ NCS-P 쌍의 LSV 곡선은 10 mA cm^{-2}의 안정적인 전류밀도를 얻는데 1.54 V의 낮은 전지 전압을 갖는 전체 수분해 성능을 나타낸다. 이는 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 대부분의 다른 비귀금속계 2원 기능성 수분해 전기화학 촉매에 비하여 현저히 개선된 것이다.

표 3

[0184]

촉매	전해질	η_{10} (V)	η_{20} (V)	η_{50} (V)	안정성 (h)	선행문헌
$CoSe_2$/CF	1 M KOH	1.63	1.70	1.80	30	Nano Res. 2016, 9, 2234-2243.
Co@Co_3O_4-NC	1 M KOH	2.00	2.21		2	J. Mater. Chem. A 2017, 5, 9533-9536.
Co-P/NC	1 M KOH	1.68	1.75	1.85	24	Chem. Mater. 2015, 27, 7636-7642.
Co_3O_4/rGO-400	1 M KOH	1.70	1.75	1.79	20	Chem. Sci. 2016, 7, 1690-1695.
$Cu_{0.3}Co_{2.7}P$/NC	1 M KOH	1.63	1.70	1.72	50	Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1601555.
Co-Ni-Se/C/NF	1 M KOH	1.60	1.63	1.76	100	J. Mater. Chem. A 2016, 4, 15148-15155.
Ni/Mo_2C(1:2)-NCNFs	1 M KOH	1.64	-	-	100	DOI: 10.1002/aenm.201803185
$NiCo_2P_x$/CNTs	1 M KOH	1.61			48	J. Mater. Chem. A 2018, 6, 7420.
3D CoFeZr oxides	1 M KOH	1.63	-	-	12	https://doi.org/10.1002/adma.201901439
NCS-P	1 M KOH	1.54	1.59	1.68	48	실시예

[0185] η_{10}: 10 mA cm^{-2}의 전류 밀도에서의 전위

[0186] η_{20}: 20 mA cm^{-2}의 전류 밀도에서의 전위

[0187] η_{50}: 30 mA cm^{-2}의 전류 밀도에서의 전위

[0188] 또한, 비교 목적으로 사용된 NCS, NS-P 및 NS를 동일한 조건 하에서 수행한 결과를 도 14에 나타내었다. 이때, NF 내에서 존재할 수 있는 Ni 영향을 배제하기 위하여, 베어(bare) NF(촉매를 로딩하지 않음)에 대하여도 측정하였다. NCS-P의 전체 수분해 성능이 상용 Pt/C 및 RuO_2 쌍 전기화학 촉매에 의하여 조립된 전기분해 장치에 비하여 현저히 양호한 결과를 달성하고 있다는 점은 주목할 만하다. 생성된 수소 및 산소 가스 버블이 캐소드 및 애노드 각각의 표면 상에서 용이하게 관찰되었는 바, 이는 NCS-P의 HER 및 OER 활성이 양호함을 반영한다(도

13c 및 도 15 참조).

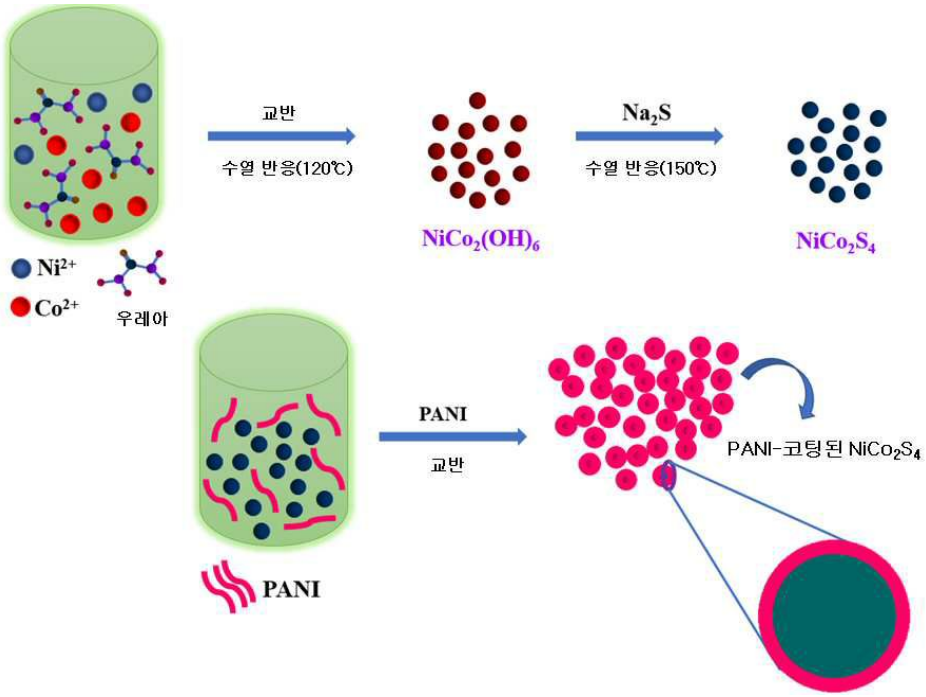
[0189] 이외에도, 대칭적 2-전극 수분해 전지는 48 시간의 안정성 테스트 시간 동안 1.55 V의 구동 전지 전압에서 NCS-P ‖ NCS-P 쌍의 전류 밀도가 여전히 초기 값의 95%를 유지한다(도 13c 참조).

[0190] 전체 수분해 반응에 대한 NCS-P 촉매의 장기간 내구성은 LSV 곡선을 측정함으로써 추가적으로 증명되며, 상기 곡선을 초기에 얻어진 분극 곡선과 비교하였다(도 13d). 상기 도면에 따르면, 시간대 전위차법 측정을 48 시간 동안 수행한 후, LSV 곡선 변화는 무시할 정도인 바(도 13d), 전체 수분해 반응용 촉매가 장기간 운전 효율 면에서 우수함을 지시한다. 따라서, 2-전극 알칼리 전기분해기로서 NCS-P ‖ NCS-P 쌍은 대규모 수분해 반응에 적용 가능한 잠재력을 갖는 것으로 판단된다. 이처럼, 양호한 2원 기능성 전기화학 활성 및 내구성, 그리고 간단한 합성법을 고려할 때. NCS-P 촉매는 전기화학 촉매 및 에너지 전환 기술 분야에서 적용 가능성이 높다.

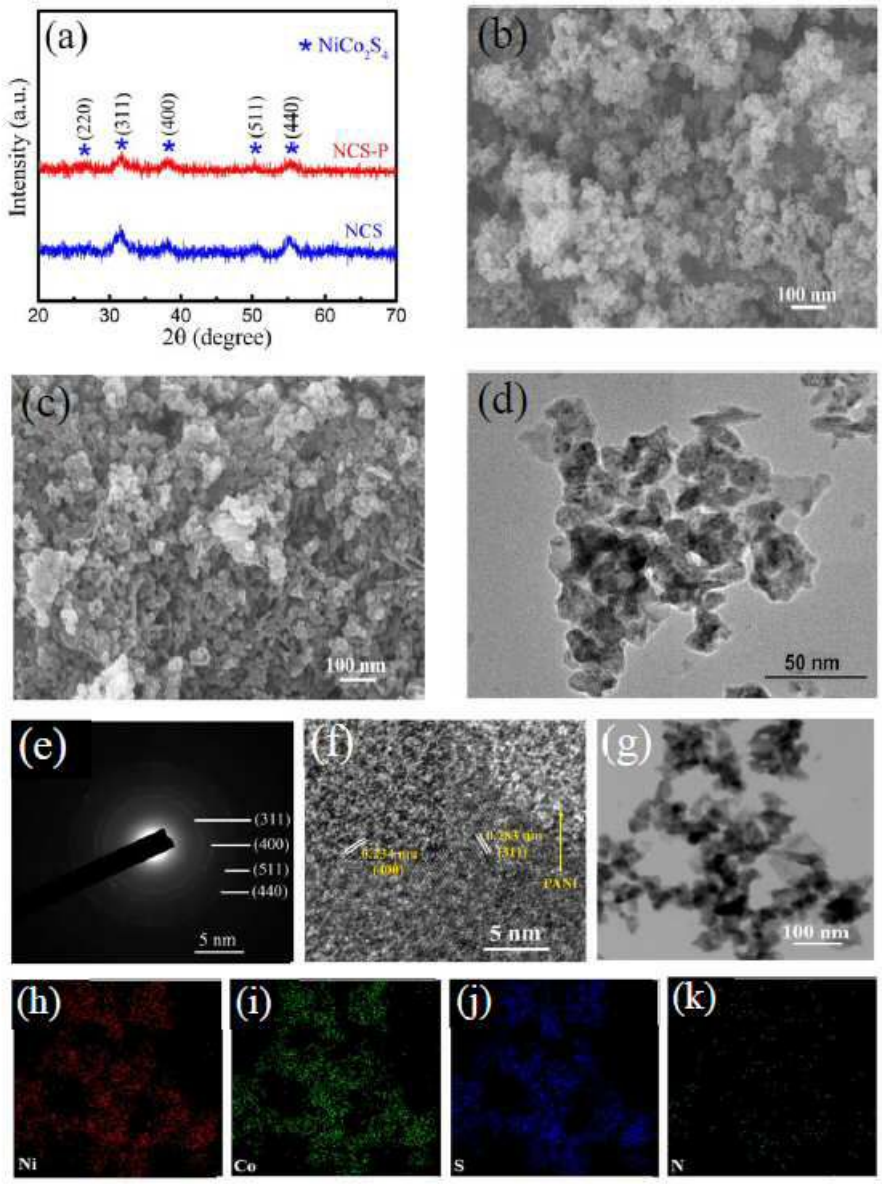
[0191] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

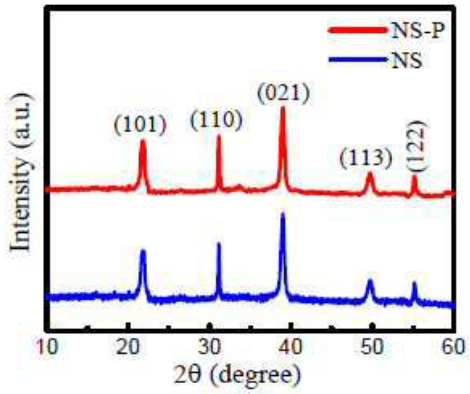
도면1



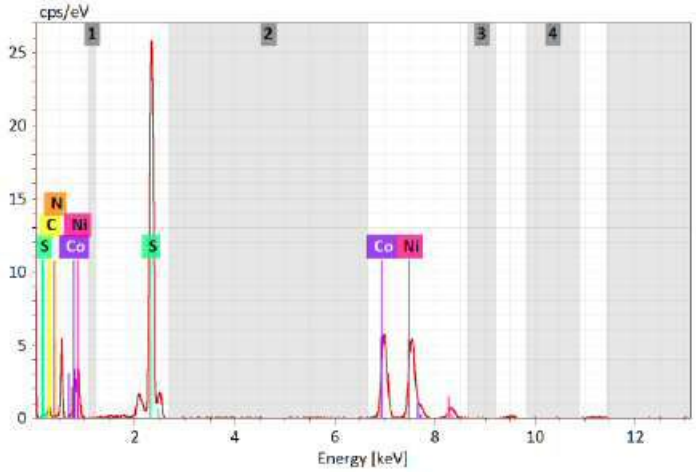
도면2


(a)
* $NiCo_2S_4$
(220)
(311)
(400)
(511)
(440)
NCS-P
NCS
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ (degree)
(b)
100 nm
(c)
100 nm
(d)
50 nm
(e)
(311)
(400)
(511)
(440)
5 nm
(f)
5 nm
(g)
100 nm
(h)
Ni
(i)
Co
(j)
S
(k)
N

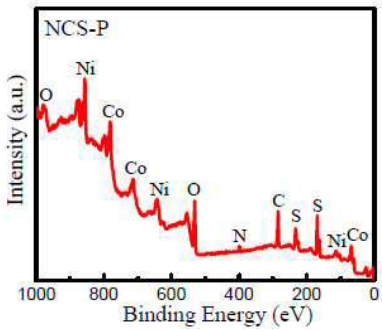
도면3


NS-P
NS
(101)
(110)
(021)
(113)
(122)
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

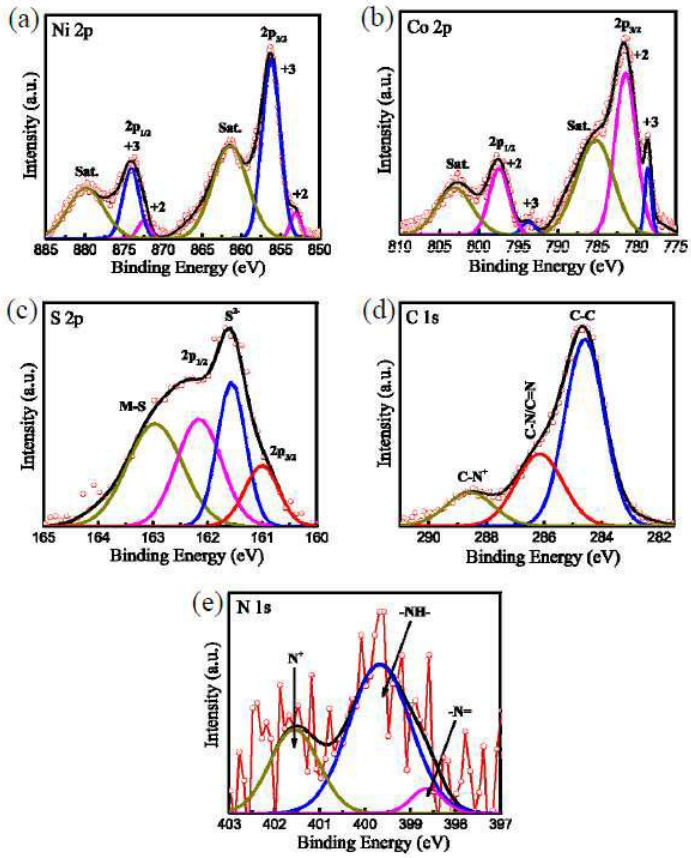
도면4


cps/eV
1
2
3
4
25
20
15
10
5
0
N
C
Ni
S
Co
S
Co
Ni
2
4
6
8
10
12
Energy [keV]

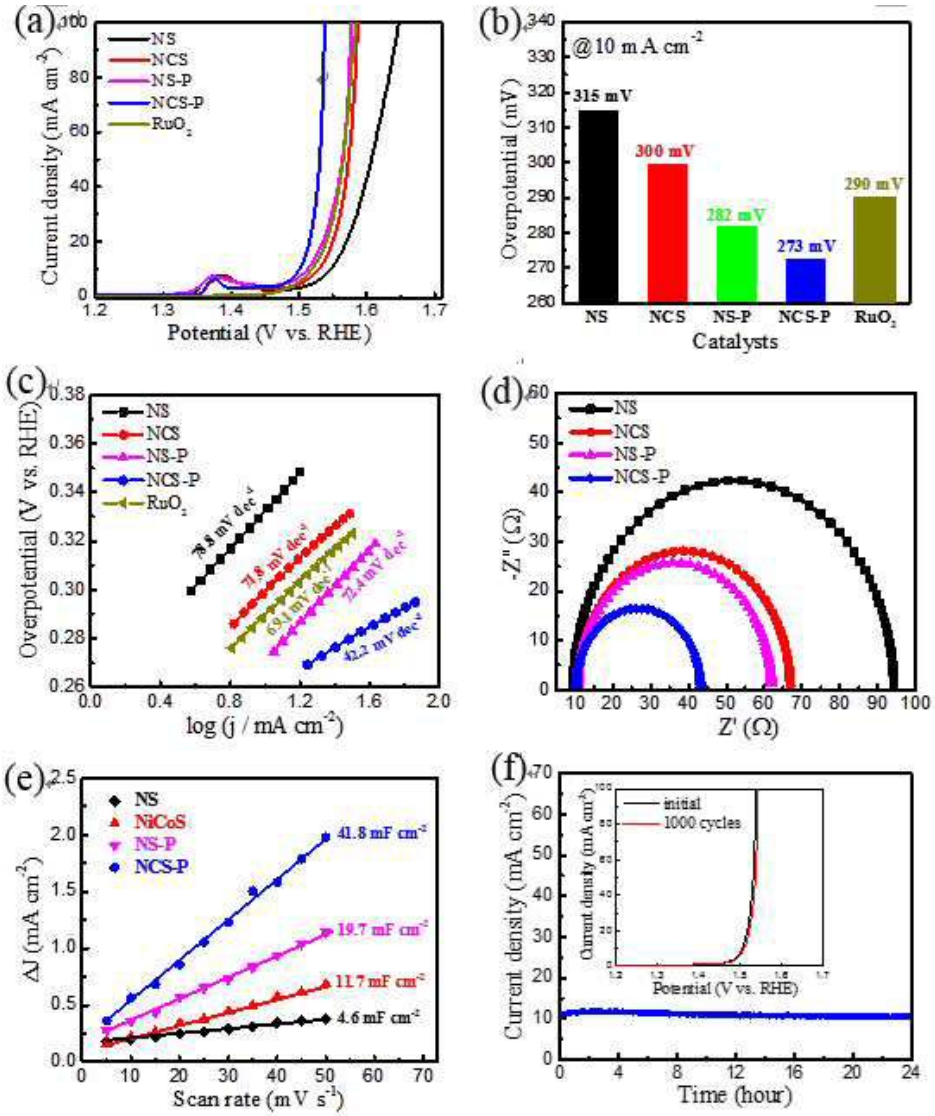
도면5


NCS-P
Ni
O
Co
Co
Ni
O
N
C
S
S
Ni
Co
Intensity (a.u.)
1000
800
600
400
200
0
Binding Energy (eV)

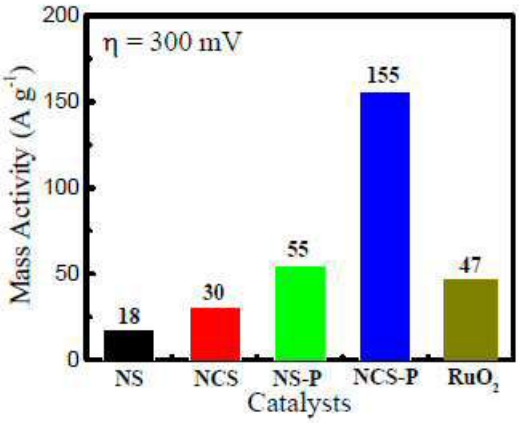
도면6


(a)
Ni 2p
Intensity (a.u.)
Sat.
+3
+2
Binding Energy (eV)
(b)
Co 2p
Intensity (a.u.)
Sat.
+2
+3
Binding Energy (eV)
(c)
S 2p
Intensity (a.u.)
M-S
Binding Energy (eV)
(d)
C 1s
Intensity (a.u.)
C-C
C-N/C=N
C-N+
Binding Energy (eV)
(e)
N 1s
Intensity (a.u.)
-NH-
-N=
Binding Energy (eV)

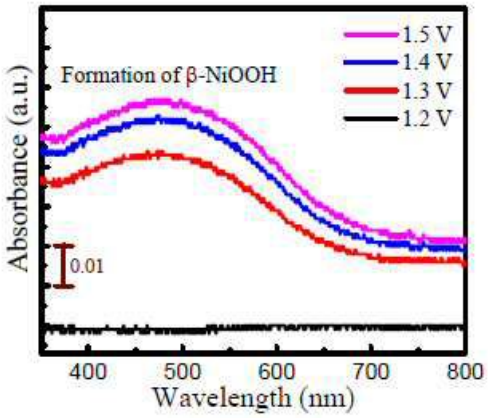
도면7


(a)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
RuO2
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. RHE)
(b)
@10 mA cm-2
315 mV
300 mV
282 mV
273 mV
290 mV
Overpotential (mV)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
RuO2
Catalysts
(c)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
RuO2
78.8 mV dec-1
71.8 mV dec-1
69.1 mV dec-1
72.4 mV dec-1
42.2 mV dec-1
Overpotential (V vs. RHE)
log (j / mA cm-2)
(d)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(e)
NS
NiCoS
NS-P
NCS-P
41.8 mF cm-2
19.7 mF cm-2
11.7 mF cm-2
4.6 mF cm-2
ΔJ (mA cm-2)
Scan rate (mV s-1)
(f)
initial
1000 cycles
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. RHE)
Current density (mA cm-2)
Time (hour)

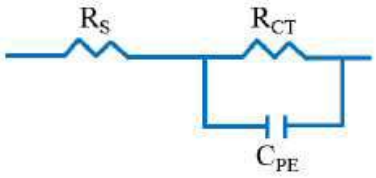
도면8


η = 300 mV
Mass Activity (A g-1)
18
30
55
155
47
NS
NCS
NS-P
NCS-P
RuO2
Catalysts

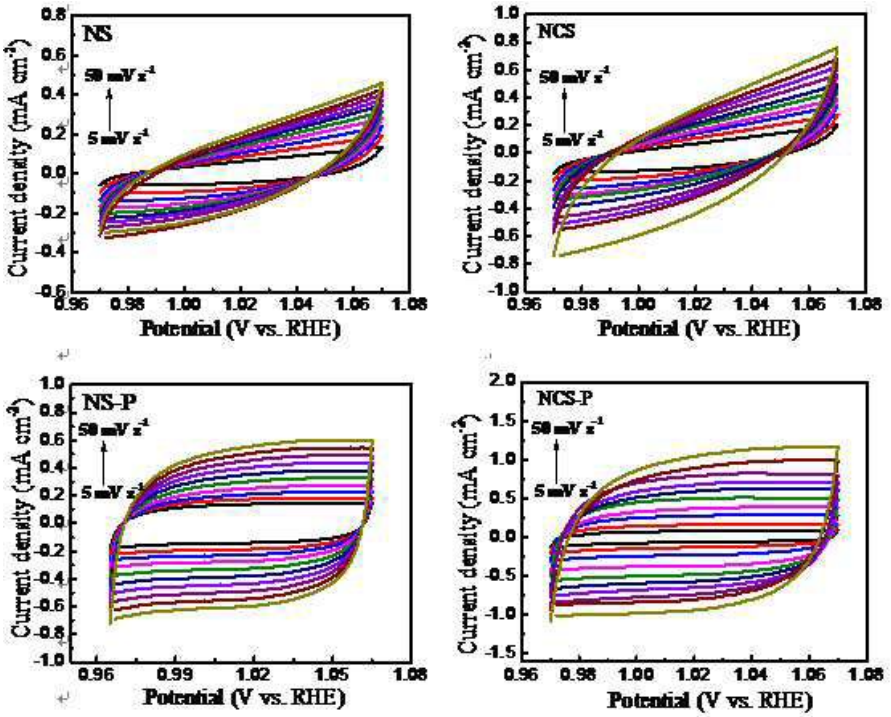
도면9



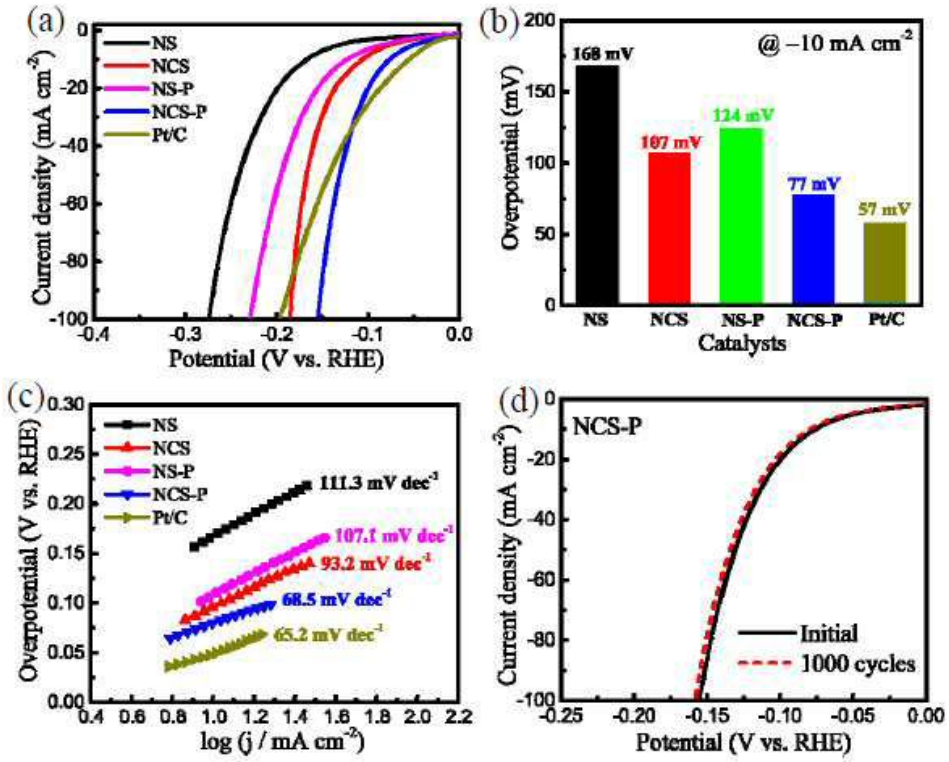
도면10



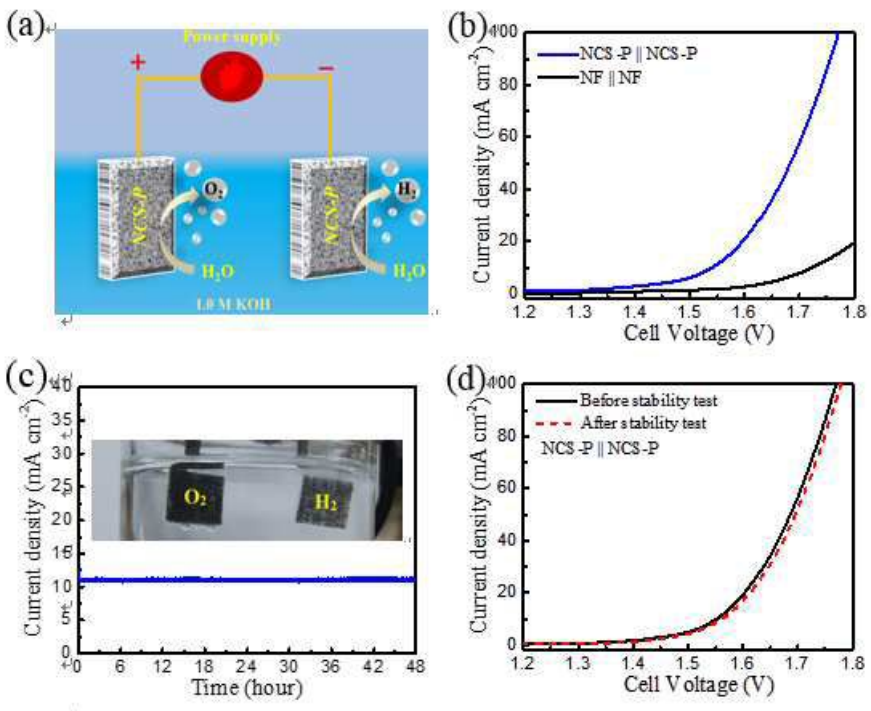
도면11



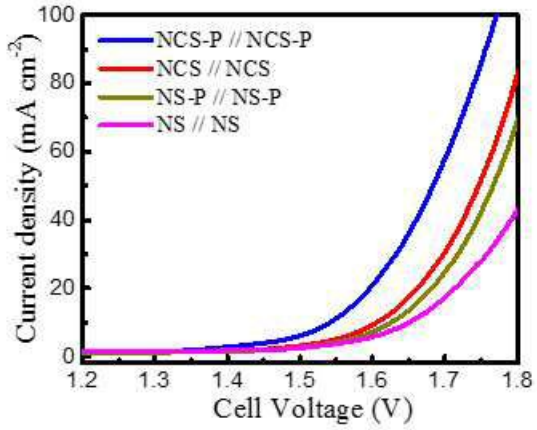
도면12


(a)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
Pt/C
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. RHE)
(b)
@ −10 mA cm-2
168 mV
107 mV
124 mV
77 mV
57 mV
Overpotential (mV)
NS
NCS
NS-P
NCS-P
Pt/C
Catalysts
(c)
111.3 mV dec-1
107.1 mV dec-1
93.2 mV dec-1
68.5 mV dec-1
65.2 mV dec-1
Overpotential (V vs. RHE)
log (j / mA cm-2)
(d)
NCS-P
Initial
1000 cycles
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs. RHE)

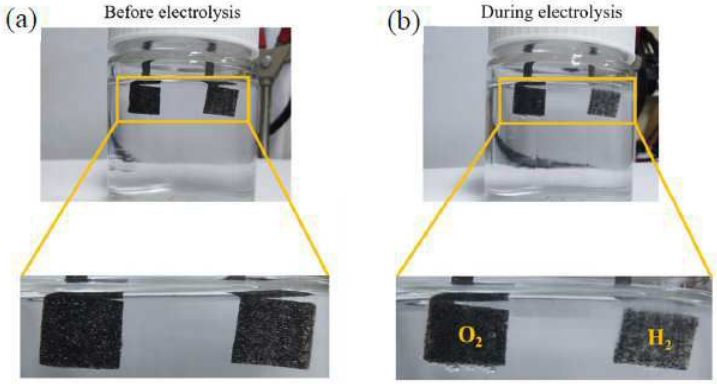
도면13


(a)
Power supply
+
−
O2
H2
H2O
H2O
1.0 M KOH
(b)
NCS-P || NCS-P
NF || NF
Current density (mA cm-2)
Cell Voltage (V)
(c)
O2
H2
Current density (mA cm-2)
Time (hour)
(d)
Before stability test
After stability test
NCS-P || NCS-P
Current density (mA cm-2)
Cell Voltage (V)

도면14


NCS-P // NCS-P
NCS // NCS
NS-P // NS-P
NS // NS
Current density (mA cm-2)
Cell Voltage (V)
100
80
60
40
20
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8

도면15


(a)
Before electrolysis
(b)
During electrolysis
O2
H2