(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0058062
(43) 공개일자 2021년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C25B 11/04* (2021.01) *C25B 1/04* (2021.01)
*C25B 11/03* (2021.01)
(52) CPC특허분류
*C25B 11/091* (2021.01)
*C25B 1/04* (2021.01)
(21) 출원번호 10-2019-0145031
(22) 출원일자 2019년11월13일
심사청구일자 2020년08월26일

(71) 출원인
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**최승목**
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
**양주찬**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 피씨알**

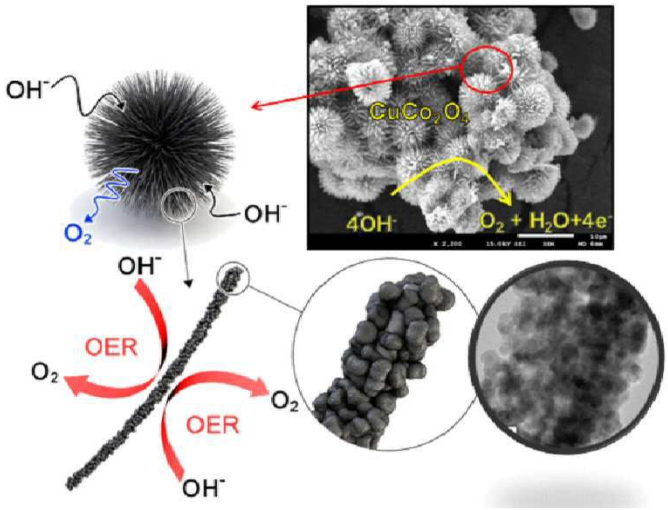
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치**

## (57) 요 약

본 발명은 과전압이 낮고 촉매 활성이 뛰어난 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치를 제공한다. 본 발명의 수전해전극은 복합 금속 산화물을 포함하고, 입체 나노시트 구조를 갖는 촉매층 및 전극 기재를 포함한다. 본 발명의 수전해전극의 제조방법은 금속 산화물 전구체를 포함하는 전해액에 전극 기재를 침지하고, 전압을 인가하여 복합 금속 수산화물을 전착한 다음, 어닐링하여 복합금속산화물을 형성하는 단계를 포함한다. 본 발명의 수전해장치는 본 발명에 따른 수전해전극을 양극으로 포함한다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*C25B 11/031* (2021.01)
*C25B 11/077* (2021.01)
*Y02E 10/00* (2013.01)

(72) 발명자
**노유성**
전라북도 남원시 대강면 섬진로 940-10
**박성민**
부산광역시 부산진구 대학로36번길 6
**박유세**
부산광역시 사상구 대동로64번길 25
**박유진**
경상남도 창원시 성산구 용지로 56, 1020호
**이주영**
경상남도 창원시 성산구 상남로 75

**장명제**
충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1
**정재엽**
경상남도 창원시 성산구 동산로73번길 2, 202호
**정재훈**
부산광역시 부산진구 마철로 98
**최민관**
경상남도 창원시 의창구 원이대로103번길 25, 204호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 20173010032080 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국에너지기술평가원 |
| 연구사업명 | 신재생에너지융합원천기술개발사업 |
| 연구과제명 | 3상 분리형 나노구조 촉매층 기반 연료전지 성능 및 내구성 향상 기술 개발 (3/4) |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 한국에너지기술연구원 |
| 연구기간 | 2019.01.01 ~ 2019.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | PNK6130 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 국가과학기술연구회 |
| 연구사업명 | 재료연구소 운영비지원사업 |
| 연구과제명 | 독립분산형 수소발생 AEM 스택 기술 개발(2/3) |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 재료연구소 |
| 연구기간 | 2019.01.01 ~ 2019.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

폼(foam) 형상 지지체; 및

상기 폼 형상 지지체 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서,

상기 촉매층은 Cu-Co 산화물; 및, Cu 산화물 및 Co 산화물 중 1종 이상;의 복합 금속 산화물을 포함하고, 계층적 밤송이형 구조를 가지는 수전해전극.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폼 형상 지지체는 Ni, SUS, Ti, Au, Cu, ITO 및 FTO 중 1종 이상을 포함하는 수전해전극.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 계층적 밤송이형 구조는 1개 이상 8개 이하의 스레드(thread)로 형성된 가시의 집합체인 수전해 전극.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 스레드는 평균 직경이 8nm 내지 12nm인 복수개의 나노 비드가 연속적으로 배열된 것인 수전해 전극.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 복수개의 나노 비드는 그 사이에 나노 포어가 존재하는 것인 수전해 전극.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Cu-Co 산화물은 $Cu_xCo_yO_z$이고, 상기 x 및 상기 y는 x+y=3을 만족하고, 상기 z는 4인 수전해전극.

### 청구항 7

Cu 산화물 전구체, Co 산화물 전구체 및 환원제를 포함하는 혼합 금속 산화물 전구체 수용액을 형성하는 단계;

상기 혼합 금속 산화물 전구체 수용액에 폼 형상 지지체를 넣은 다음 열수 처리하여, 폼 형상 지지체 상에 형성된 복합 금속 수산화물을 얻는 단계; 및

상기 복합 금속 수산화물을 어닐링하는 단계;

를 포함하는 제1항에 따른 수전해전극의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 Cu 산화물 전구체 및 상기 Co 산화물 전구체는 각각 독립적으로 Cu 및 Co의 질산화물, 황산화물, 염화물 또는 아세트산화물인 수전해전극의 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 Cu 산화물 전구체는 상기 Co 산화물 전구체 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부의 양으로 포함되는 수전해전극의 제조방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 환원제는 우레아인 수전해전극의 제조방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 열수 처리는 80 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 8 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인 수전해전극의 제조방법.

**청구항 12**

제7항에 있어서,

상기 어닐링하는 단계는 250 ℃ 내지 350 ℃의 온도에서 4 시간 내지 7 시간 동안 수행되는 것인 수전해전극의 제조방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 수전해전극을 애노드로 포함하는 수전해장치.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치에 관한 것이다. 구체적으로, 수전해 성능이 뛰어나고 전기전도도가 뛰어난 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 전기화학 공정은 세기 변수(intensive parameter)와 크기 변수(extensive parameter)로 설명된다. 표준속도상

수(standard rate constant; $k^{\circ}$) 및 전달 계수 (transfer coefficient; α)와 같은 세기 변수는 반응물과 생성물에 의해 정의되는 반응의 특성에 의해 결정된다. 크기 변수는 전극 면적 및 반응물의 양과 같은 시스템 크기에 따라 달라진다. 전기화학적 촉매 공정은 촉매에 의해 반응 속도(kinetics)가 가속되는 전기화학 공정이다. $k^{\circ}$는 촉매에 의해 감소된 활성화에너지(Ea)로 인해 더 커져, 전반적인 반응속도가 향상된다. 세기 변수의 반응속도론적 개선은 전기화학 촉매의 화학적 및 결정학적 정체성에 의해 결정된다. 예를 들어 Ru 및 Ir은 금속 촉매 중 산소환원반응(OER)에서 가장 전기화학촉매 활성이 큰 반면, 텅스텐 및 금은 루테늄보다 훨씬 더 못하다. 세기 활성 (예: 단일 활성 사이트의 활성) 면에서 다른 재료를 사용하여 Ru/IR의 OER 전기활성을 이기는 것은 어렵다. 저 활성 촉매의 전반적인 반응속도를 고 활성 촉매의 전반적인 반응속도에 근접하도록 하는 유일한 방법은 한정된 외관상의 영역에서 활성 부위의 수를 증가시키는 것이다. 그러나, 활성 부위에 대한 반응물의 접근이 높은 부하에서는 제한되기 때문에 활성 부위의 양을 무한히 증가 시킬 수 없다. 따라서, 효율적인 질량 및 전자 전달을 확보하기 위해 촉매 입자를 설계하고 구성하는 것이 압도적으로 중요하다.

[0004] 전기화학 촉매는 OER의 느린 동역학을 빠르게 하기 위해 애노드에 필요하다. Pt, Pd, Ir, Ru, Au 등의 귀금속 촉매는 비용이 높고 환경 문제 때문에 전해 장치에 적합하지 않다.

[0005] 보다 저렴한 전이 금속을 기반으로 하는 산화물 촉매는 스피넬 구조를 갖는 $M_xCo_{3-x}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu 및 Zn)를 포함하여, OER 촉매로 고려되어 왔다.

[0006] 한편, 실용적인 전극 구조는 평판 집전체에 촉매, 도전제(conducting agent) 및 바인더 혼합물의 코팅을 기본으로 한다. 다공성 집전체에서 직접 성장한 촉매는 성공적인 전기 촉매 성능을 입증하였다. 이 집전체 상의 단일 구성 요소 아키텍처는 바인더 및 추가 도전제가 사용되지 않았기 때문에, 에너지 밀도 효율이 높고 비용 효율적이라고 간주된다. 또한, 직접 성장은 활성 재료와 기판(집전체)의 전기적 통합을 향상시켜, 직접 성장된 활성 재료와 기판 사이의 인터페이스를 통해 빠른 전자 전달을 보장한다. 직접 성장을 기반으로 한 아키텍처는 리튬 이온 배터리, 리튬 - 공기 배터리 및 수퍼 커패시터에 사용되어왔다. 그러나, 음이온 교환막 수전해 시스템에는 아직 적용되지 않았다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 지지체 상에 직접 성장된 복합금속 산화물 촉매를 함유한 수전해 전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폼(foam) 형상 지지체; 및

[0011] 상기 폼 형상 지지체 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서,

[0012] 상기 촉매층은 Cu-Co 산화물; 및, Cu 산화물 및 Co 산화물 중 1종 이상;의 복합 금속 산화물을 포함하고, 계층적 밤송이형 구조를 가지는 수전해전극을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, Cu 산화물 전구체, Co 산화물 전구체 및 환원제를 포함하는 혼합 금속 산화물 전구체 수용액을 형성하는 단계;

[0014] 상기 혼합 금속 산화물 전구체 수용액에 폼 형상 지지체를 넣은 다음 열수 처리하여, 폼 형상 지지체 상에 형성된 복합 금속 수산화물을 얻는 단계; 및

[0015] 상기 복합 금속 수산화물을 어닐링하는 단계;

[0016] 를 포함하는 본 발명에 따른 수전해전극의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 수전해전극을 애노드로 포함하는 수전해장치를 제공한다.

## 발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해전극은 반응물과 생성물에 대한 물질 전달 경로가 마이크로 스케일과 나노 스케일로 확보되고, 지지체 상의 촉매활성 물질의 직접적인 성장은 접착 및 전기 전도성을 향상시킨다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해전극이 수전해장치에 도입되는 경우, 수전해 효율을 높일 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매층의 계층적 밤송이형 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 제조방법을 단계별로 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료 표면의 SEM 사진(도 3a 내지 도 3d) 및 촉매층 물질의 Co, Cu 및 O의 EDS 원소 맵핑을 나타낸 도면이다(도 3e 내지 도 3g).

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 X-선 분석 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 에너지 분산형 분광분석법(energy dispersive spectroscopy) 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 X-선 광전자 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 7은 실시예 1의 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 3 전극 시스템에서의 전기 촉매 활성을 측정한 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 3전극 시스템에서 시간에 따른 전위 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9는 애노드 전극으로서 실시예 1의 전극 및 $IrO_2$를 사용한 전지 활성화 후의 분극 곡선을 도시한다.

도 10은 실시예 1의 전극을 포함하는 셀의 시간에 따른 과전압을 나타낸 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 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.

[0024] 이하, 도면을 참고로 하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해전극은 폼(foam) 형상 지지체; 및 상기 폼 형상 지지체 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서, 상기 촉매층은 Cu-Co 산화물; 및, Cu 산화물 및 Co 산화물 중 1종 이상;의 복합 금속 산화물을 포함하고, 계층적 밤송이형 구조를 가진다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 촉매층이 도전제 및 바인더 없이 지지체 상에 직접 형성되어, 전기전도도가 높고 반응물과 생성물에 대한 물질 전달 경로가 마이크로 스케일 및 나노 스케일로 확보될 수 있다.

[0027] 상기 촉매층이 상기 폼 형상 지지체 상에 위치한다는 것은 지지체 표면 및/또는 지지체 내부의 폼 구조 표면 상에 위치하는 것을 의미한다.

[0028] 상기 폼 형상 지지체에서 폼 형상이라 함은 다공성 구조이면 특별히 제한되지 않으며, 상기 폼 형상 지지체는 집전체의 역할을 하는 것일 수 있다. 상기 폼 형상 지지체를 사용함으로써 비표면적이 넓고, 물이 쉽게 공급되며, 발생된 수소 또는 산소는 쉽게 빠져나갈 수 있어 물질 확산 저항을 감소시킬 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 폼 형상 지지체는 Ni, SUS, Ti, Au, Cu, ITO 및 FTO 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Ni 일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 계층적 밤송이형 구조는 1개 이상 8개 이하, 1개 이상 5개 이하, 1개 이상 4개 이하, 예를 들어 2개 이상 4개 이하의 스레드(thread)로 형성된 가시의 집합체일 수 있다. 상기 범위내의

스레드 개수를 가짐으로써 촉매 활성 표면적이 넓어질 수 있다.

[0031] 상기 스레드는 평균 길이가 600 nm 내지 1000 nm 일 수 있다. 상기 범위의 길이를 가짐으로써 촉매의 활성 부위가 증가할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 스레드는, 평균 직경이 8nm 내지 12nm, 예를 들어 8nm 내지 10nm인 복수개의 나노 비드가 연속적으로 배열된 것일 수 있다. 상기 나노 비드는 상기 범위의 평균 직경을 가짐으로써 반응 활성 표면적이 증가함과 동시에, 스레드가 벌크의 특성을 갖기 때문에 높은 내구성을 기대할 수 있다. 또한, 상기 스레드를 구성하는 복수개의 나노 비드는 나노 비드간에 나노 포어를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 가시 간 또는 가시를 형성하는 스레드 간의 마이크로 스케일 및 나노 비드 간의 나노 스케일로 계층적 구조가 형성되어 촉매 활성 부위가 증가될 수 있다.

[0034] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매층의 계층적 밤송이형 구조를 나타낸 도면이다.

[0035] 도 1에서 보듯이, 본 발명의 일 구현예에 따른 전극의 촉매층의 동력학적 이득은 계층적 밤송이형 나노 구조에서 비롯된 것으로 생각된다. 즉, 반응물과 생성물에 대한 물질 전달 경로는 가시 사이의 마이크로 스케일 경로와 나노 비드 사이의 나노 스케일 경로라는 두 가지 다른 규모로 확보된다. 또한, 전해질에 노출된 보다 활동적인 사이트는 밤송이의 계층적 구조에 의해 보장된다. 마이크로 및 나노 스케일 경로에 따라 반응물은 촉매의 활성 부위를 충족시킬 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 두께가 400 nm 내지 3000 nm, 500 nm 내지 3000 nm, 또는 1000 nm 내지 3000 nm일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Cu-Co 산화물은 $Cu_xCo_yO_z$이고, 상기 x 및 상기 y는 x+y=3을 만족하고, 상기 z는 4일 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 수전해전극은 Cu 산화물 전구체, Co 산화물 전구체 및 환원제를 포함하는 혼합 금속 산화물 전구체 수용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 금속 산화물 전구체 수용액에 폼 형상 지지체를 넣은 다음 열수 처리하여, 폼 형상 지지체 상에 형성된 복합 금속 수산화물을 얻는 단계; 및 상기 복합 금속 수산화물을 어닐링하는 단계를 포함하는 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

[0039] 이하에서는 상기 수전해전극의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0040] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 제조방법을 단계별로 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0041] 먼저, Cu 산화물 전구체; Co 산화물 전구체 및 환원제를 포함하는 혼합 금속 산화물 전구체 수용액을 형성한다. 구체적으로, Cu 산화물 전구체, Co 산화물 전구체 및 환원제, 예를 들어 우레아를 물에 첨가하고, 교반하여 혼합 금속 산화물 전구체 수용액을 형성할 수 있다.

[0042] 여기서, Cu 산화물 전구체 또는 Co 산화물 전구체라 함은, 열수 처리 및 어닐링 후에 각각 Cu 산화물 또는 Co 산화물, 또는 Cu-Co 산화물을 형성할 수 있는 물질을 의미한다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Cu 산화물 전구체 및 상기 Co 산화물 전구체는 각각 독립적으로 이들의 질산화물, 황산화물, 염화물 또는 아세트산화물일 수 있다.

[0044] 상기 Cu 산화물 전구체는 상기 Co 산화물 전구체 100 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에 드는 경우 촉매층의 계층적 밤송이형 구조를 잘 유지할 수 있고, 촉매 활성을 저해하지 않을 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합 금속 산화물 전구체 수용액에 폼 형상 지지체를 넣은 다음, 열수 처리하여 복합 금속 수산화물 즉, 복합 금속 하이드라이드 옥사이드를 형성하게 된다(도 1의 (a)).

[0046] 이 때, 폼 형상 지지체는 미리 에칭하여 표면의 산화물을 제거하여 사용할 수 있다.

[0047] 열수 처리 방법은 특별히 제한되지 않으며, 수용액 상태로 가열하는 것일 수 있다. 예를 들어, 80 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 8 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 또는 95 ℃의 온도에서 9 시간 동안 가열하는 것일 수 있다.

[0048] 그런 다음, 상기 형성된 복합 금속 수산화물을 어닐링하는 단계를 거쳐, 본 발명의 일 구현예에 따른 전극을 얻게 된다(도 1의 (c)).

[0049] 어닐링하는 단계에서 복합 금속 수산화물이 복합 금속 산화물로 되며, 이 때 계층적 밤송이형 구조가 형성된다. 또한 어닐링 하는 단계에서 유기물의 분해시 가스가 발생하여, 스레드를 구성하는 나노 비드 사이에 나노 보이드 또는 나노 포어가 형성될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 어닐링하는 단계는 250 ℃ 내지 350 ℃ 의 온도로 4 시간 내지 7 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 또는, 300 ℃의 온도에서 6 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 및 상기 시간 범위 내에서 수행될 경우, 복합 금속 수산화물이 복합 금속 산화물로의 전환이 잘 이루어져 촉매 활성이 부여될 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 구현예에 따른 수전해장치는 본 발명에 따른 수전해전극을 애노드로 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 수전해전극을 산소발생 전극으로 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해장치에서 캐소드 및 전해질은 특별히 제한되지 않으며, 수전해장치의 유형에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극을 애노드로 포함함으로써 수전해 효율이 뛰어난 수전해장치를 얻을 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 구현예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 구현예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 구현예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 구현예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0056] **실시예**

[0057] 모든 시약은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) 사에서 구입하여, 달리 언급하지 않는 한 수령한 대로 사용하였다.

[0059] 실시예 1

[0060] 환원제(우레아)와 계면활성제(헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드, CTAB)의 존재 하에 코발트 전구체 및 니켈 전구체의 100 ml 수용액을 제조하였다. 농도는 0.2M 코발트 (II) 질산염 6수화물, 0.1M 구리 (II) 질산염 6수화물, 0.5M 우레아 및 0.1M CTAB로 조정하였다. 혼합 전구체 수용액을 40° C에서 300 rpm으로 6 시간 동안 교반한 결과, 용액이 진한 분홍색으로 변하였다.

[0061] Ni 폼(두께 4 mm, Toyobo)을 25mm 직경의 원으로 펀칭하였다. 산화된 Ni 표면을 식각하기 위해, 5M HCl에 30 분동안 담갔다. 표면이 식각된 Ni 폼 조각을 미리 제조한 혼합 전구체 수용액 중 50mL가 든 80 mL 바이알에 담갔다. 열수 합성을 위해 95 ° C에서 9 시간 가열하였다. Ni 폼은 청녹색 침전물로 덮였다.

[0062] 그런 다음, 시료를 3 ℃ / 분의 온도 상승 속도로 머플 노(muffle furnace)에서 300 ° C 의 온도에서 8시간 동안 어닐링하여 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료를 얻었다.

[0063] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 복합금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료 표면의 SEM 사진(도 3a 내지 도 3d) 및 촉매층 물질의 Co, Cu 및 O의 EDS 원소 맵핑을 나타낸 도면이다(도 3e 내지 도 3g).

[0064] 도 3a 및 도 3b에서 보면, 복합 금속 산화물 입자는 Ni 폼의 미세 섬유질 네트워크의 존재 하에 열수 처리 및 어닐링에 의해 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

[0065] 도 3a 및 도 3b에서 보면 Ni 폼 주위에 복합 금속 산화물 입자의 밤송이형 구조가 확인되었다. 즉, 평균 직경 4 μm의 밤송이가 Ni 폼 위에 성장되었다.

[0066] 이 때, 밤송이의 가시는 1개 이상 5개 이하의 스레드로 이루어져 있다(도 3c). 각 스레드는 평균 직경 10nm 미만의 나노 비드가 연속적으로 배열되어 있다 (도 3d). 한편, 어닐링 중 혼합 금속 산화물 전구체로부터 유래하는 유기 성분의 분해로 인하여 생성된 가스에 의한 것으로 생각되는 나노포어가 나노 비드들 사이에 발견되었다(도 3d). 계층적 밤송이형 구조는 OER에 마이크로 스케일로, 스레드의 나노포어는 나노스케일로 물질 전달 경로를 제공할 수 있다. 또한, 복합 금속 산화물의 나노 비드의 활성 부위에 반응물이 보다 효율적으로 도달하게 할 수 있다.

[0067] 한편, EDS 맵핑을 통하여 복합 금속 산화물을 구성하는 원소인 Cu, Co 및 O가 밤송이의 가시(스레드)에서 골고루 존재함을 확인할 수 있었다(도 3e 내지 도 3g).

[0068] 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 X-선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0069] 도 4a에서 보듯이, 스피넬 구조의 $CuCo_2O_4$의 X-선 회절 패턴(JCPDS: 37-0878)은 니켈 폼 위에서 성장한 계층적 밤송이형 구조의 복합 금속 산화물 촉매 로부터 얻어졌다. 35.6 °, 38.6 °, 48.7 ° 및 61.5 °에서 산화구리 관련 피크를 제외하고는 불순물 피크가 관찰되지 않았다. 또한, 각 가시의 각 나노 비드는 스피넬 구조의 $CuCo_2O_4$의 (220) 면의 격자 간격에 해당하는 0.28 nm의 층 간격으로 명확한 줄무늬를 보였다(도 4b).

[0070] 한편, 실시예 1에서 제조한 전극 시료에 대하여 에너지 분산형 분광분석법으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. Cu에 대한 Co의 몰 비는 약 2로 추정되었다. 복합 금속 산화물 촉매의 원소 조성은 X-선 광전자 스펙트럼에 의해 추가로 지지되었다. 도 6은 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 시료의 X-선 광전자 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0071] 도 6a에서 보듯이, 각 원소에 해당하는 피크 면적은 Cu : Co : O = 10.1 % : 21.0 % : 48.1 %로 추정되었다.

[0072] 도 6b 및 도 6c는 스피넬 구조의 $CuCo_2O_4$의 X-선 광전자 스펙트럼이다.

[0073] X 선 광전자 스펙트럼에서 실시예 1의 복합 금속 산화물 촉매의 Cu 2p와 Co 2p에 할당된 피크의 결합 에너지는 스피넬 구조의 $CuCo_2O_4$의 결합 에너지와 일치하였다. 한편, 도 6d에서 볼 수 있듯이, 실시예 1의 복합 금속 산화물에 대한 고해상도 XPS O1s 스펙트럼은 여러 피크로 디콘볼루션(deconvolution) 되어 있다. O1s 스펙트럼에서 529.4eV의 주요 피크는 격자에 많은 양의 산소가 있기 때문에 전형적인 금속-산소 결합인 M-O-M 결합 에너지($O_L$)에 기인하며 529.9eV의 피크 ($O_{OH}$)는 히드록실기 또는 표면 흡착된 산소에 관한 것이며, 531.0 eV에서의 피크 ($O_V$)는 낮은 산소 배위로 인한 산소 결함으로 인한 것이다. 또한 531.8 eV에서의 피크는 표면 흡착된 물 분자와 관련이 있다.

[0075] **알칼리성 음이온 교환막 수전해 장치(AEMWE) 테스트**

[0076] $4.9cm^2$의 전극의 활성 면적을 갖는 AEMWE의 성능은 5mV / s의 스캔 속도에서 1.3 내지 $1.9V_{cell}$ 범위의 CV 및 45 ℃에서 1 M KOH에서의 전류 밀도 500mA / $cm^2$에서의 정전류 테스트로 평가하였다. 설계된 셀은 음극과 양극을 분리하는 음이온 교환막 (AEM, X37-50 Grade T, Dioxide Materials)을 포함하였다. AEM을 1.0 M KOH 용액에 24 시간 동안 보관하여 이오노머의 브롬화물 음이온을 수산화물 이온으로 교환한 다음, 증류수로 세척하여 과량의 KOH 용액을 제거 하였다. 캐소드 및 애노드 전극의 직경은 각각 25 mm 및 30 mm이었다. 니켈 폼상에 직접 성장된 실시예 1의 복합 금속 산화물 촉매는 애노드 전극으로 사용하였다. 캐소드 전극은 촉매로 코팅된 기판 (CCS) 방법으로 제조되었다. 수소 발생 반응 (HER)을 위한 캐소드 전극으로 Pt/C (40 중량 %, HISPEC 4000, Johnson Matthey)를 사용하였고, 미세 다공성 층이 있는 탄소 천에 Pt 1 mg / $cm^2$를 적재하였다. 기체확산층 (GDL)은 Ni 폼을 눌러서 제조하였다. AEMWE 셀의 조임 압력은 8 개의 볼트 각각에서 20 N / m이었다. 1M KOH 용액을 60 ℃에서 48 ml / min의 속도로 셀에 순환시키고, 셀 활성화는 셀의 온도가 약 45 ° C일 때 5 mV / s의 스캔 속도에서 1.6 내지 1.9 $V_{cell}$ 범위의 사이클링 CV로 수행하였다. 셀 안정화 후 셀 성능은 CV 및 크로노포텐시오 미터(chronopotentiometry)로 측정하였다. 비교를 위해, 실시예 1의 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 대신 $IrO_2$ 전극을 사용하여 동일한 시험을 수행하였다.

[0077] 상기 실험은 3 전극 시스템에서 실행되어 실시예 1에서 제조한 Ni 폼상의 복합 금속 산화물 촉매의 활성을 측정하였다. 도 7은 실시예 1의 전극을 포함하는 3 전극 시스템에서의 전기 촉매 활성을 측정한 그래프이다.

[0078] 도 7에서 보듯이, 실시예 1에서 제조한 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극의 OER 활성은 동일한 알칼리성 매체에서 $IrO_2$의 OER 활성보다 우수하였다. 이것은 $IrO_2$가 최고의 OER 촉매 중 하나라고 생각할 때 놀라운 결과이다.

[0079] 한편, OER 안정성을 측정하기 위해 전위는 100 mV $s^{-1}$의 정전류에서 20 시간 동안 측정하였다.

[0080] 도 8은 실시예 1에서 제조한 전극을 포함하는 3전극 시스템에서 시간에 따른 전위 변화를 나타낸 그래프이다.

[0081] 도 8에서 보듯이, 실시예 1에서 제조한 전극의 전위는 20 시간 후에 크게 변하지 않았다. 한편, 상용 $IrO_2$ 전극은 내구성 시험 후 급장장격한 전위 변화를 나타내었다. 내구성 시험 동안, 안정한 산소 기포가 연속적으로 생성 되었음이 확인되었다(삽입 도면 참조). 실시예 1의 복합 금속 산화물 촉매의 형태학적 이점은 산소발생 활성이 보고된 $CuCo_2O_4$ (CCO) 스피넬 구조체 값보다 우수하다는 것이다. 예를 들면, 100 mA/$cm^2$의 산소 발생 분극 전압에서 실시예 1의 촉매를 포함하는 전극은 1.609 V(RHE)를 보이는 반면, CCO 마이크로 플라워 구조체의 경우 1.72 V(RHE), CCO 나노시트 구조는 1.62 V(RHE) 그리고 CCO 나노 와이어 구조의 경우에는 1.633 V(RHE)의 값을 보여준다.

[0082] 실제 수전해 시스템에서 본 발명의 일 구현예에 따른 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극을 사용할 가능성을 확인하기 위해 연료 전지 테스트를 수행하였다. 실시예 1의 전극을 애노드 전극으로 사용하였다.

[0083] 도 9는 애노드 전극으로서 실시예 1의 전극 및 $IrO_2$를 사용한 전지 활성화 후의 분극 곡선을 도시한다.

[0084] $IrO_2$ 전극은 1.8V에서 약 0.87$Acm^{-2}$의 전류 밀도를 나타내었다. 이 성능은 $IrO_2$를 애노드로 사용한 최근 연구 결과와 유사하다. 애노드 전극으로 실시예 1의 전극을 사용했을 때, 1.55V에서 $IrO_2$와 유사한 개시(onset) 전위를 가졌다. 그 결과, 높은 전위 영역에서 더 높은 전류 밀도를 보였다.

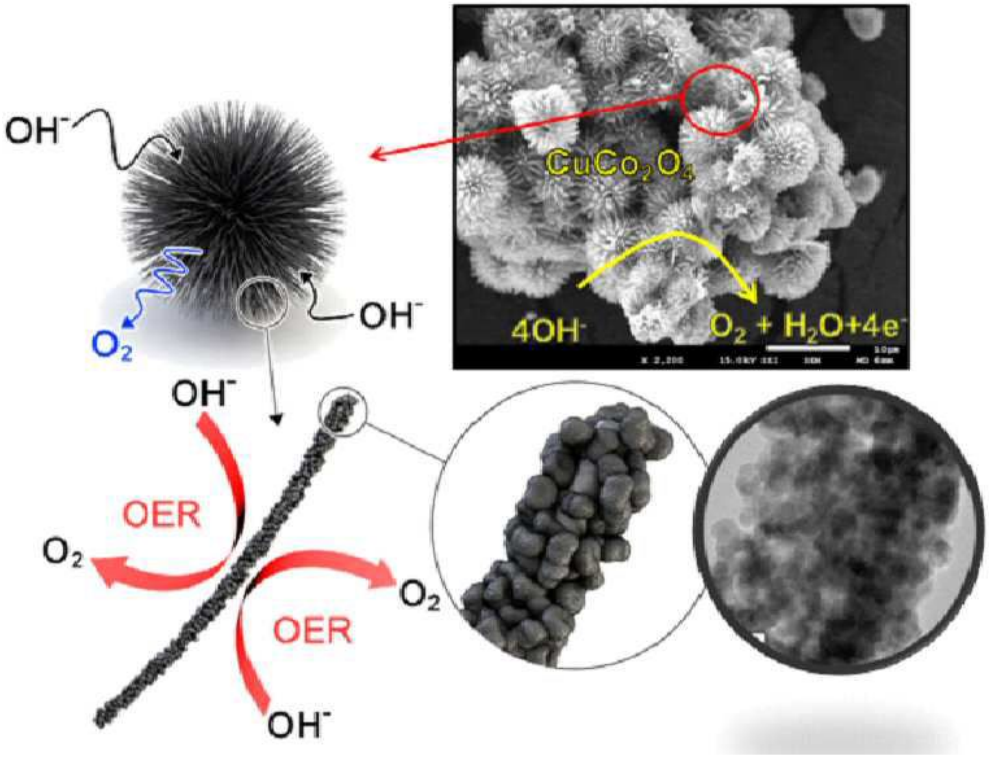
[0085] 이와 같이, 계층적 밤송이형 구조를 가진 복합 금속 산화물 촉매를 포함하는 전극은 산소 버블이 생성되는 고전위 영역에서 물질 전달 손실을 줄이는데 효과적이라고 믿어진다. 1.4A / $cm^2$의 전류가 1.9V에서 측정되었으며, 이것은 애노드 전극으로서 비 귀금속을 사용하는 AEMWE 셀 중에서 현재 보고된 AEM에서 사용되는 전기 촉매 중에서 가장 높은 성능이다.

[0086] AEMWE의 내구성 시험을 위해 12시간 동안 단일 셀에 500 mA / $cm^2$의 높은 전류 밀도를 가했다. 도 10은 실시예 1의 전극을 포함하는 셀의 시간에 따른 과전압을 나타낸 그래프이다.

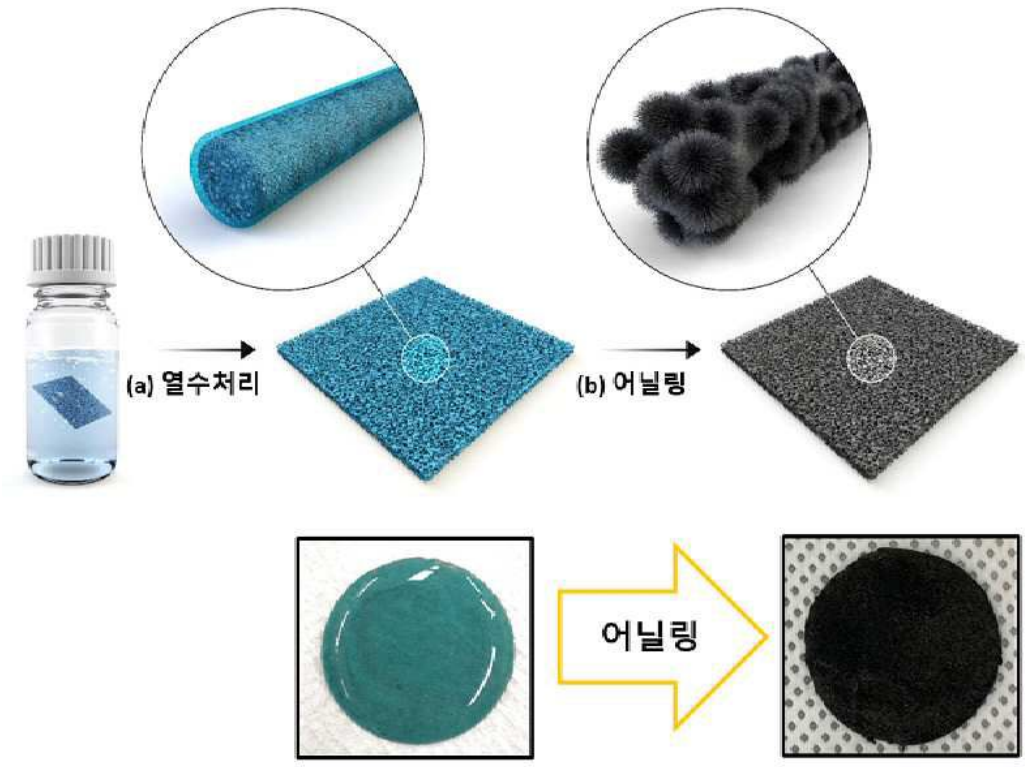
[0087] 도 10에서 보듯이, 실시예 1의 전극을 포함하는 수전해장치는 우수한 내구성을 나타내었다. 안정 시험이 진행됨에 따라 AEMWE의 초기 과전압은 1.696V 였고 점진적으로 1.718V로 증가했다. 이는 AEMWE가 초기의 약 98.7 %를 유지했다는 것을 의미한다.

도면

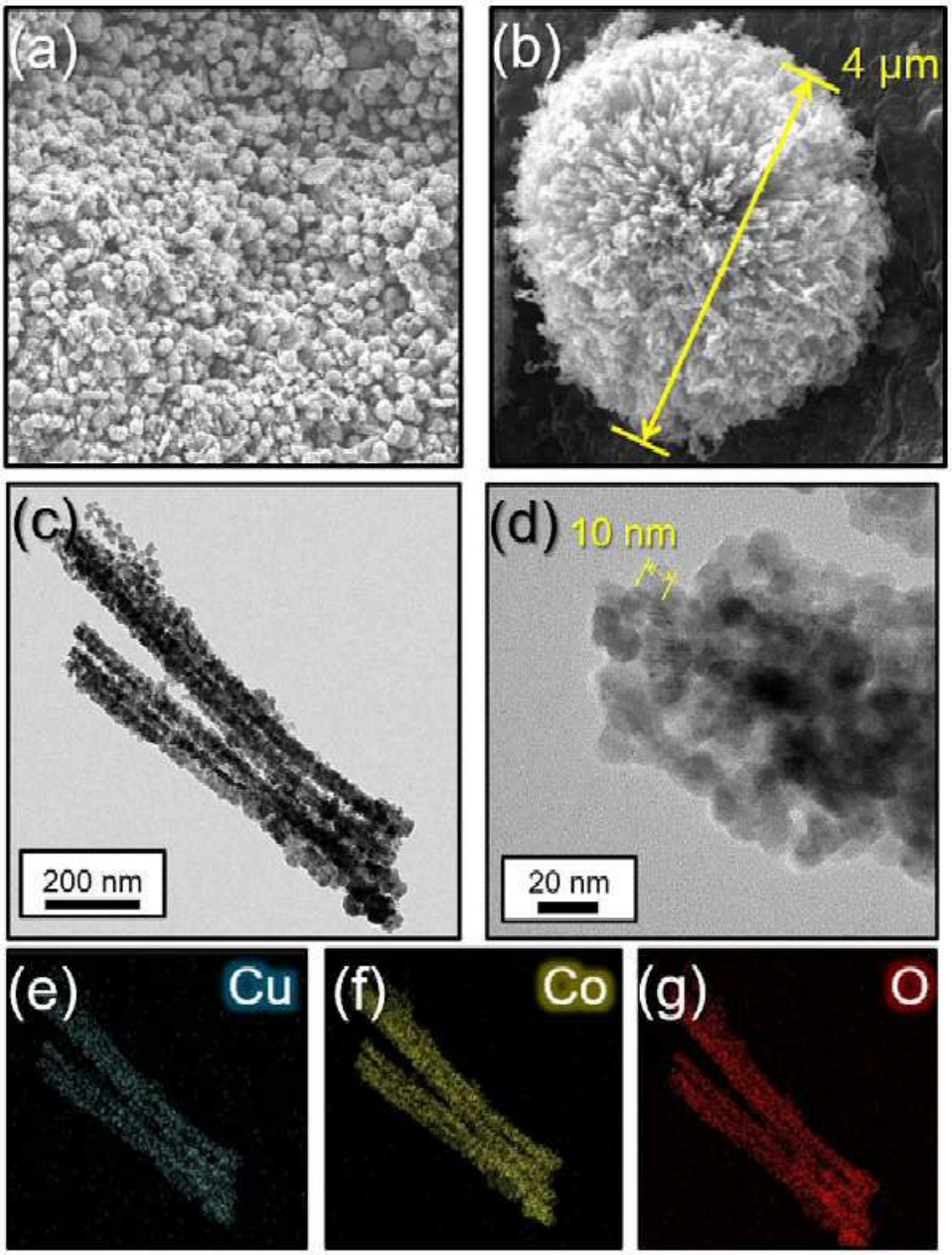
도면1



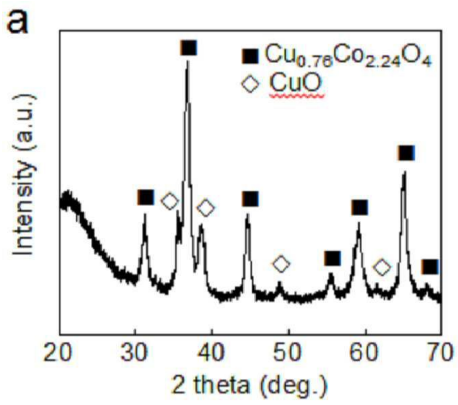

도면2



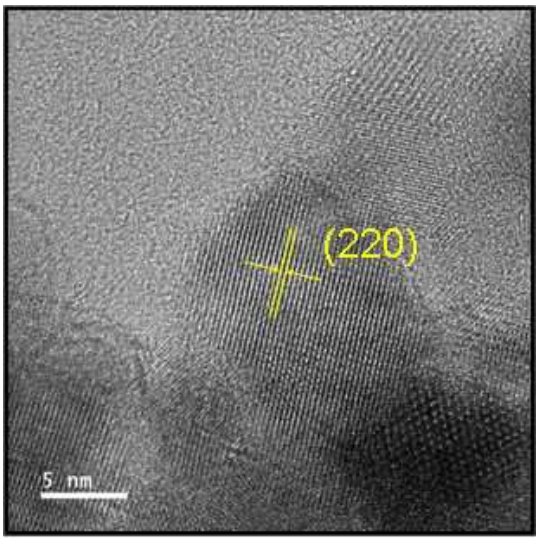
도면3


(a)
(b)
4 μm
(c)
200 nm
(d)
10 nm
20 nm
(e)
Cu
(f)
Co
(g)
O

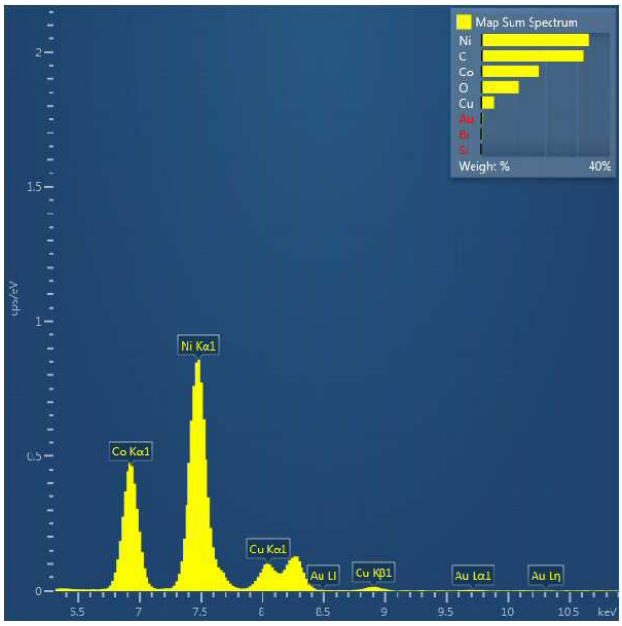
도면4a


a
Cu0.76Co2.24O4
CuO
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2 theta (deg.)

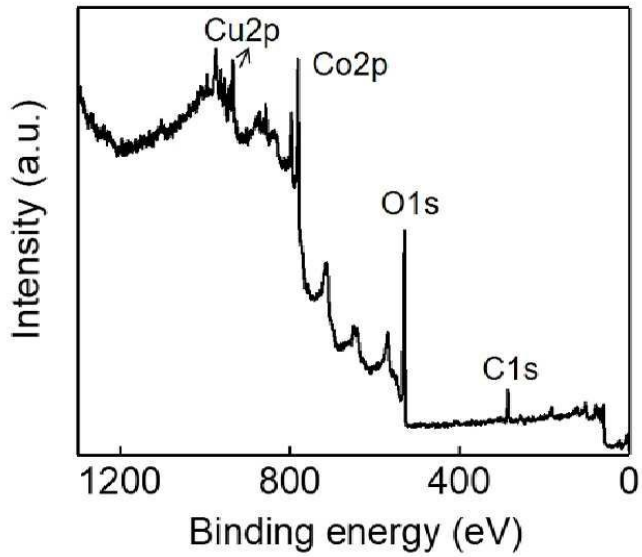
도면4b


(220)
5 nm

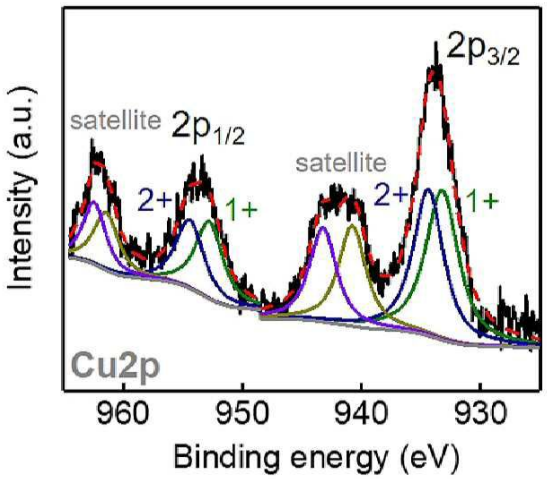
도면5


Map Sum Spectrum
Ni
C
Co
O
Cu
Au
Si
Weigh: %
40%
Ni Kα1
Co Kα1
Cu Kα1
Au Lℓ
Cu Kβ1
Au Lα1
Au Lη
cps/eV
keV

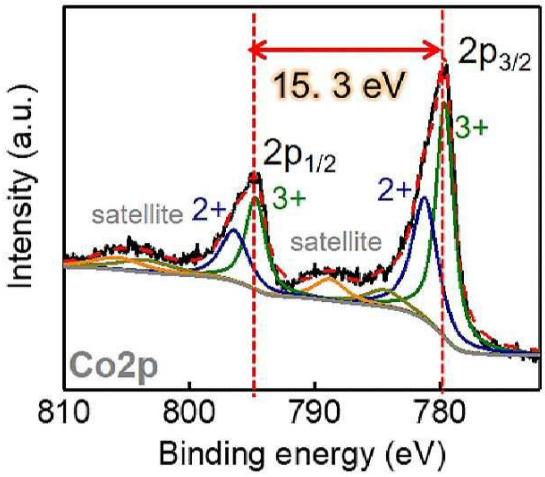
도면6a


Cu2p
Co2p
O1s
C1s
Intensity (a.u.)
1200
800
400
0
Binding energy (eV)

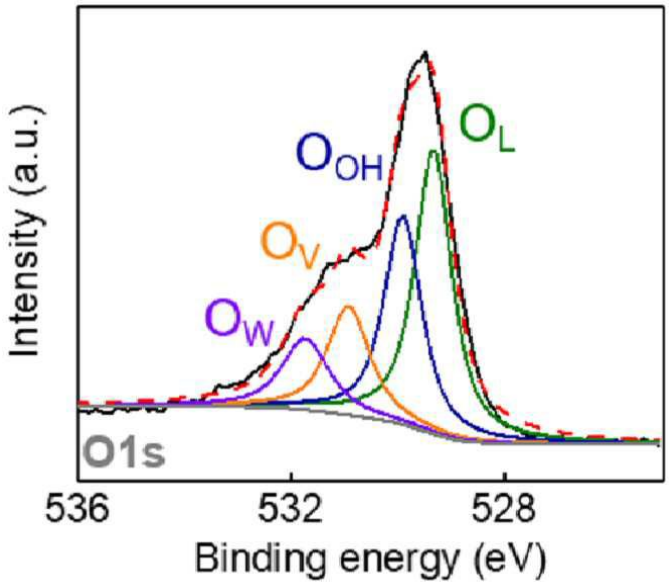
도면6b


2p3/2
satellite
2p1/2
satellite
2+
1+
2+
1+
Cu2p
Intensity (a.u.)
960
950
940
930
Binding energy (eV)

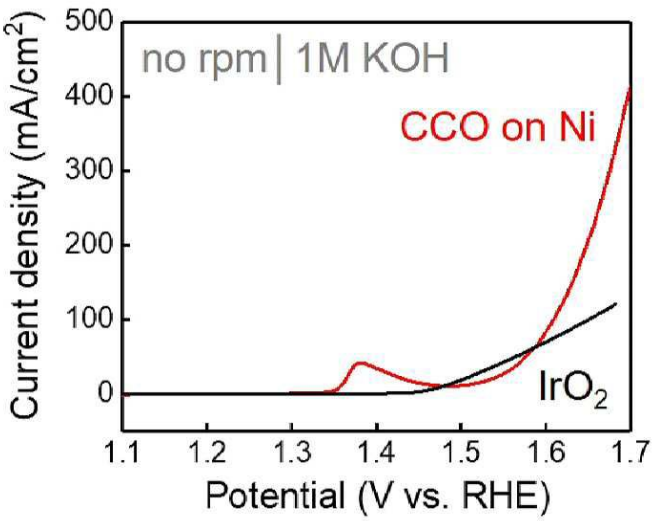
도면6c


15. 3 eV
2p3/2
2p1/2
3+
2+
satellite
satellite
Intensity (a.u.)
Co2p
810
800
790
780
Binding energy (eV)

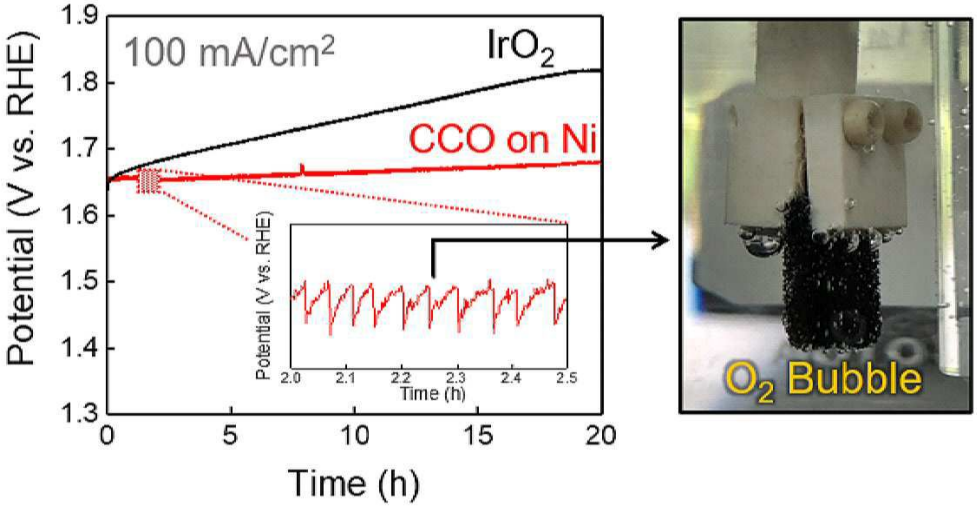
도면6d


OL
OOH
OV
OW
Intensity (a.u.)
O1s
536
532
528
Binding energy (eV)

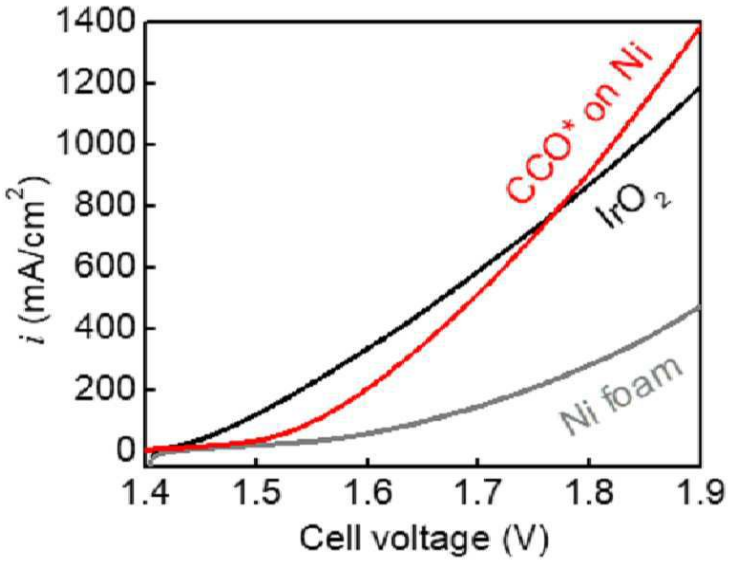
도면7


no rpm | 1M KOH
CCO on Ni
IrO2
Current density (mA/cm2)
Potential (V vs. RHE)
500
400
300
200
100
0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7

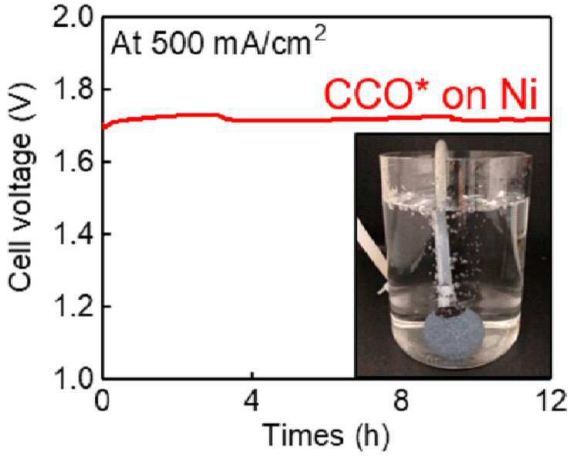
도면8


100 mA/cm2
IrO2
CCO on Ni
Potential (V vs. RHE)
Time (h)
O2 Bubble

도면9


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
i (mA/cm2)
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
Cell voltage (V)
CCO* on Ni
IrO2
Ni foam

도면10


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
Cell voltage (V)
At 500 mA/cm2
CCO* on Ni
0
4
8
12
Times (h)