(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0059053
(43) 공개일자 2021년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 21/08* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0144695
(22) 출원일자 2019년11월13일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
백연경
경상남도 창원시 성산구 가음정동
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
(74) 대리인
특허법인가산

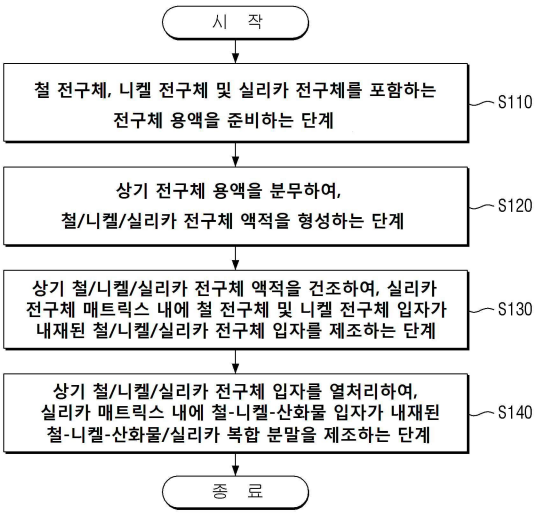
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 철 전구체, 니켈 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계; 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 철/니켈/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및 상기 철/니켈/실리카 전구체 입자를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법 및 이의 방법에 의해 제조된 촉매에 관한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 37/0072 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6530
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 고주파수 전자파 제어소재로서의 입실론 산화철 제조 및 자성조정기술 개발(1/2)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2019.04.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 POC3400
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 민간수탁활성화지원사업
연구과제명 UC-KIMS 에너지환경 혁신소재 기술개발(1/1)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2019.04.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리카 매트릭스; 및

상기 실리카 매트릭스 내에 내재된 철-니켈-산화물 입자를 포함하는 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철-니켈-산화물 입자는 NiFeO 나노 입자인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

철 전구체, 니켈 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계;

상기 철/니켈/실리카 전구체 액적을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 철/니켈/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및

상기 철/니켈/실리카 전구체 입자를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 열처리의 온도는 300 내지 500℃인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 전구체 용액을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계는,

상기 전구체 용액을 스프레이 장치를 통해 분무함으로써 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 것인 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 철/니켈/실리카 전구체 입자는, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 염 분말의 형태인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 희토류 원소를 이용하지 않는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근래 수소에너지 산업의 기류에 있어서, 수소를 생산하는 방법 중 물의 전기분해를 통한 수소 생산 방법은, 공

해없이 수소를 생산할 수 있을 뿐만 아니라 물의 무한한 공급이 가능한 이점으로 인해 엄청난 주목을 받고 있다.

[0003] 그러나 물의 전기분해에 있어서, 산소가 발생하는 애노드(anode) 전극에서의 느린 반응속도는 큰 에너지 손실을 야기하여 문제가 되고 있다.

[0004] 이를 해결하기 위해 금속 촉매를 사용하는 방법이 제안되었지만, 이들 금속 촉매는 IrO_2 또는 RuO_2와 같은 고가의 희귀한 금속산화물을 이용하기 때문에 고비용의 문제가 있다.

[0005] 이에, 비교적 가격이 저렴한 금속산화물계 나노물질을 사용한 촉매 개발이 주를 이루어지고 있다. 그러나 금속산화물계 나노물질은 순수 금속물질이나 탄소계 물질에 비해 전도성에 낮기 때문에 촉매 활성도를 높이는 데에는 한계가 있다.

[0006] 따라서, 비교적 가격이 저렴한 금속 산화물 기반의 우수한 촉매 활성을 나타내는 촉매의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국특허등록 제1670929호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER)에 대해 우수한 촉매활성을 나타내는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 실리카 매트릭스; 및 상기 실리카 매트릭스 내에 내재된 철-니켈-산화물 입자를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 철-니켈-산화물 입자는 NiFeO 나노 입자인 것을 특징으로 하는 촉매를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 철 전구체, 니켈 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계; 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 철/니켈/실리카 전구체 입자를 제조하는 단계; 및 상기 철/니켈/실리카 전구체 입자를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 열처리의 온도는 300 내지 500℃인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 전구체 용액을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 단계는, 상기 전구체 용액을 스프레이 장치를 통해 분무함으로써 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적을 형성하는 것인 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 철/니켈/실리카 전구체 입자는, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 염 분말의 형태인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 따라서, 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에서는 본 발명은 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER)에 대해 우수한 촉매활성을 나

타내는 철-니켈-산화물계 촉매 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 철-니켈-산화물계 촉매를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 본 발명에 따른 철-니켈-산화물계 촉매를 제조하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 FeNiO/실리카 복합 분말을 도시하는 실사진이다.

도 4는 열처리 온도에 따른 촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

도 5는 동일 열처리 온도에 따른 다수의 촉매의 촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 촉매와 비교예 1 및 비교예 2에 따른 촉매의 촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 비교예 1에 따른 NiFeO를 나타내는 실사진이다.

도 8은 비교예 2에 따른 NiFeO를 나타내는 실사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0020] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0021] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[0022] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0024] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 철-니켈-산화물계 촉매를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 2는 본 발명에

따른 본 발명에 따른 철-니켈-산화물계 촉매를 제조하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 모식도이다.

[0027] 먼저, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 철-니켈-산화물계 촉매를 제조하는 방법은, 철 전구체, 니켈 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 전구체 용액(110)을 준비하는 단계를 포함한다(S110).

[0028] 보다 구체적으로, 상기 철 전구체는 2가 또는 3가의 철 염으로 물에 녹아이온화 될 수 있는 물질이면 제한이 없으나, 구체적으로 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 무기염일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 할로겐염일 수 있다.

[0029] 보다 구체적으로, 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 무기염이라 함은 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, FeI_2, FeI_3, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ 및 이들의 수화물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 2가 또는 3가의 철이온을 포함하는 할로겐염이라 함은 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, FeI_2 및 FeI_3에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0030] 상기 니켈 전구체는 니켈 및 이의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하며, 이때, 상기 전구체 용액에 있어서, 전구체는 활성금속의 염화물 또는 불화물과 같은 할로겐화물(halides), 질산염(nitrates), 황산염(sulfates), 초산염(acetates) 및 이들의 혼합물 중 어느 하나 이상이 될 수 있으며, 예를 들어, 상기 니켈 전구체는 니켈(Ⅱ) 나이트레이트 헥사하이드레이트($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 등을 사용할 수 있으며, 다만 본 발명에서 상기 니켈 전구체의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0031] 또한, 상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethylorthosilicate), Sodium Silicate 및 TMOS(tetramethylorthosilicate) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 실리카 전구체의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0032] 한편, 철 전구체, 니켈 전구체 및 실리카 전구체를 포함하는 상기 전구체 용액(110)에서 사용되는 용매는, 상기 전구체가 용해될 수 있는 용매라면 특별히 제한이 없으며, 일례로 상기 용매는 증류수일 수 있으며, 또는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올계일 수 있다.

[0033] 또한, 상기 용매는 톨루엔, 사이클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 세룰솔브아세테이트, 염화메틸렌, 메틸에틸케톤, 디클로로메탄, 크실렌, 스타이렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있다.

[0034] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 전구체 용액(110)을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)을 형성하는 단계를 포함한다(S120).

[0035] 보다 구체적으로, 상기 전구체 용액을 스프레이 장치(10)를 통해 분무함으로써 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)을 형성할 수 있으며, 상기 분무 공정은 공지된 스프레이법을 통해 진행할 수 있으며, 상기 스프레이법은 당업계에서 자명한 공정이므로, 이하 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0036] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)을 건조하여, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)를 제조하는 단계를 포함한다(S130).

[0037] 보다 구체적으로, 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)을 건조하는 것은 110 내지 130℃의 온도에서 진행될 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상술한 S120 단계의, 상기 전구체 용액(110)을 분무하여, 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)을 형성하는 단계에서의 스프레이 장치(10)의 인렛(Inlet)에서의 온도범위는 180 내지 220℃에 해당할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 스프레이 장치(10)의 아웃렛(Outlet)에서의 온도범위는 110 내지 130℃의 온도를 유지함으로써, 상기 스프레이 장치(10)로부터 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)이 토출됨과 동시에 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120)이 순간 건조되어, 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)가 형성될 수 있다.

[0040] 이때, 상기 철/니켈/실리카 전구체 액적(120) 내에서의 용매의 순간기화로 인한 공간적 제한효과에 의하여, 나노 나이즈의 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 형성되며, 결국, 실리카 전구체 매트릭스 내에 나노 사이즈의 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)를 제조할 수 있으며, 상기 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)의 크기는 0.1 ~ 10㎛일 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명에 따른 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)는, 실리카 전구체 매트릭스 내에 철 전구체 및 니켈 전구체 입자가 내재된 염 분말의 형태로 형성된다.

[0042] 다음으로, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 산화철 자성 분말을 제조하는 방법은, 상기 철/니켈/실리카 전구체 입자(130)를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말(140)을 제조하는 단계를 포함한다(S140).

[0043] 이때, 본 발명에서 상기 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말(140)에서의 상기 철-니켈-산화물은 구체적으로, $Ni_{1.43}Fe_{1.7}O_4$일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 철-니켈-산화물의 종류를 제한하는 것은 아니며, 이하 설명의 편의를 위하여, 상기 철-니켈-산화물을 FeNiO로 설명할 수 있다.

[0044] 이때, 본 발명에서 상기 열처리의 온도는 300 내지 500℃인 것이 바람직하며, 이러한 열처리 온도의 임계적 의의에 대해서는 후술하기로 한다.

[0045] 도 3은 본 발명에 따른 FeNiO/실리카 복합 분말을 도시하는 실사진이다.

[0046] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 FeNiO/실리카 복합 분말(140)은, 실리카 매트릭스(141) 내에 나노 사이즈의 FeNiO(142)가 내재되어 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0047] 이하, 실리카 매트릭스 내에 FeNiO 입자가 내재된 FeNiO/실리카 복합 분말(140)은 $FeNiO@SiO_2$로 표현될 수 있다.

[0048] 이하에서는 본 발명에 따른 실험예를 통해 본 발명을 설명하기로 하며, 다만, 하기 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0049] **[실시예] 본 발명에 따른 FeNiO/실리카 복합 분말의 제조**

[0050] 본 발명에 따른 실리카 매트릭스 내에 FeNiO 입자가 내재된 FeNiO/실리카 복합 분말을 제조하기 위하여, 철 전구체, 니켈 전구체와 물 그리고 저가 알코올 용매 (1-50 vol%)를 포함한 용액에 TEOS 또는 Sodium silicate 등의 실리카 전구체 용액을 포함시킨 전구체 용액을 사용하여 분무건조를 하였다.

[0051] 분무건조 공정에 적용되는 분무용액의 농도를 조절함으로써 형성되는 입자의 크기를 조절할 수 있다. 다만, 분무용액의 농도가 포화 용해도 이상인 경우 균일한 전구체 용액이 만들어지지 않기 때문에, 원하는 조성의 응집체 구조 합성이 불가능하므로, 따라서 본 발명에서 분무용액의 농도는 응집체를 구성하는 각 성분들의 용해도가 허락하는 농도 범위, 즉 포화 용해도 내에서 적절히 조절할 수 있다.

[0052] 상기 전구체 용액을 분무하여 건조하는 방법으로 철-니켈/실리카 전구체 입자를 제조하며, 이때 상기 용액 중에 존재하는 실리카의 몰 비율 대비 전구체 비율(precursor/Si)은 04-0.8으로 하였다. 분무 건조시 inlet 온도는 220도, outlet 온도는 110도 이상을 유지하였다.

[0053] 액적의 건조속도를 조정하기 위하여, 용액공급속도(3ml/min), 열풍용량, 고형분 농도 및 알코올 농도를 변화하였고, 그에 따라 1~10 ㎛ 범위의 고형입자 또는 중공구조의 철-니켈/실리카 전구체입자를 제조하였으며 입도는 약 16~ 37nm 정도이다.

[0054] 이후, 상기 철-니켈/실리카 전구체 입자를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조하였다.

[0055] 이때, 상기 열처리의 온도는, 각각 300, 400, 500, 600, 700℃에서 진행하였으며, 다만, 후술할 바와 같이, 본 발명에서 바람직한 열처리 온도는 300 내지 500℃에 해당하였다.

[0056] 도 4는 열처리 온도에 따른 촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

[0057] 도 4를 참조하면, 기존의 대표적인 촉매인 RuO_2의 비교를 통하여, 본 발명에 따른 바람직한 열처리 온도를 도출할 수 있다.

[0058] 한편, 도 4에서의 촉매 활성도는 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[0059] 즉, 전기화학적 촉매능을 확인하기 위해 링-디스크 전극 (Rotating ring disk electrode, RRDE)을 작동전극으로 사용하였고, 1600 rpm 회전속도와 함께 전기화학 측정장비 (potentiostat; BioLogic VMP 3)을 사용하여 10 $mV\ s^{-1}$에서 전압전류곡선 (voltammogram)을 얻었다.

[0060] 3전극 시스템은 알칼리 매질 (1M KOH (aq.))에 대해 Pt 와이어를 상대 전극으로 하고, Hg/HgO 를 기준 전극으로 하여 구성되었다. RRDE는 두 개의 서로 크기가 다른 알루미나 분말 (0.3과 0.05 μm)로 연속적으로 연마하고, 전극에서 알루미나 분말을 제거하기 위해 탈이온수에서 20 분 동안 초음파 처리로 세척하였다. 16 mg 촉매 분말 및 4 mg 전도성 탄소 나노 입자 (Ketjen-black)를 900 ㎕의 에탄올과 100 ㎕의 5 wt. % 알코올 (Sigma-Aldrich) 혼합물에 30 분 동안 초음파 처리하여 분산시켰다.

[0061] RRDE의 디스크 전극에 촉매 분산액 6 ㎕을 코팅한 후 80 ℃의 오븐에서 5 분간 건조시켜 용매를 증발시켰다. 한편, 상술한 바와 같이, 촉매능의 상대적 비교를 위해, 상업적으로 사용되는 RuO_2 나노 분말을 동일한 조건에서 분산액을 만들어 시험하였다. OER 전류를 측정하기 위해 전해질을 질소로 퍼징 (purging) 하였다. 모든 전위는 가역 수소 전극 (RHE) 로 환산하여 측정되었다 (V(RHE) = V vs. RHE).

[0062] 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 열처리 온도가 400, 500℃인 조건에서는 상업적으로 사용되는 RuO_2 나노 분말과 비교하여, 유사한 촉매 활성도를 보임을 확인할 수 있으며, 특히 상기 열처리 온도가 300℃인 조건에서는 상업적으로 사용되는 RuO_2 나노 분말과 비교하여, 훨씬 더 높은 촉매 활성도를 보임을 확인하였다.

[0063] 다만, 상기 열처리 온도가 600, 700℃인 조건에서는 상업적으로 사용되는 RuO_2 나노 분말과 비교하여, 촉매 활성도를 낮음을 확인할 수 있다.

[0064] 따라서, 본 발명에서는 상업적으로 사용되는 RuO_2 나노 분말과 비교하여, 유사한 촉매 활성도 또는 높은 촉매 활성도를 나타내는 범위인, 상기 열처리의 온도는, 300 내지 500℃인 것이 바람직하다.

[0065] 한편, 본 발명에서는 상기 열처리 온도에 대한 신뢰성을 확인하기 위하여, 수 회의 공정을 통해, 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조하였으며, 이에 대한 촉매 활성도를 측정하였다.

[0066] 도 5는 동일 열처리 온도에 따른 다수의 촉매의 촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 동일 열처리 온도, 예를 들면, 300℃의 열처리를 통해 제조된 다소의 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말의 경우, 유사한 촉매 활성도를 나타냄을 확인할 수 있으며, 따라서, 본 발명에 따른 촉매의 경우, 신뢰성이 높음을 확인할 수 있다.

[0068] 한편, 본 발명에 따른 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말로 이루어지는 촉매의 효과를 입증하기 위하여, 하기의 비교실험을 실시하였다.

[0069] **[비교예 1] 분무건조 법에 의해 제조된 NiFeO**

[0070] 상술한 실시예, 즉, 상기 철-니켈/실리카 전구체 입자를 열처리하여, 실리카 매트릭스 내에 철-니켈-산화물 입자가 내재된 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말을 제조한 이후에, 워싱공정을 통해 상기 실리카를 제거하여, 철-니켈-산화물 입자를 제조하였다.

[0071] 즉, 상술한 S140 단계의 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말(140)에서의 실리카 매트릭스를 제거하여 철-니켈-산화물 입자를 제조하였다.

[0072] 이때, 상기 실리카(SiO_2) 매트릭스를 제거하는 것은, 상기 철-니켈-산화물/실리카 복합 분말(140)을 NaOH 용액에서 에칭(ecthing)을 진행한 후, 유기물 제거를 위해 증류수, Acetone, Ethyl alcohol 등을 통해 워싱공정을 진행함으로써, 매트릭스인 SiO_2가 제거된 철-니켈-산화물 입자를 제조할 수 있다.

[0073] 예를 들어, NaOH 수용액에 NiFeO@SiO_2 분말을 넣어 분산 후 가온하면서 24시간동안 교반하고, 이후 horn sonication을 이용하여 2시간 동안 분산 후 원심분리를 통해 에칭한 실리카 잔존물 및 유기물을 제거하는 워싱을 진행하였다. 이후, 에탄올에 분산 및 원심분리 후 80 ℃ 오븐에서 건조하여 철-니켈 산화물 나노입자를 확보하였다.

[0074] **[비교예 2] 공침법에 의해 제조된 NiFeO**

[0075] 기존 촉매 제조법으로 가장 빈번히 사용되는 공침법을 통하여 철-니켈 산화물 분말을 제조하였다. 철, 니켈 전구체를 1:1 몰 비율에 맞추어 용매에 용해시킨후 환원제를 동시에 투입하여 반응 후 침전물을 워싱하여 건조하였다.

[0076] 도 6은 본 발명에 따른 촉매와 비교예 1 및 비교예 2에 따른 촉매의 촉매 활성도를 나타내는 그래프이고, 도 7

은 비교예 1에 따른 NiFeO를 나타내는 실사진이며, 도 8은 비교예 2에 따른 NiFeO를 나타내는 실사진이다.

[0077] 이때, 도 6에서의 본 발명에 따른 촉매는 열처리 온도가 300℃인 경우에 해당한다.

[0078] 도 6 내지 도 8을 참조하면, SiO_2와 함께 존재하는 NiFeO NP@SiO_2는 비교된 촉매보다 형태학적 이점으로 높은 산소 발생 활성을 보여주고 있다.

[0079] 예를 들면, 100 mA/㎠의 산소발생 분극전압에 있어서, 본 발명에 따른 촉매는 1.605 V(RHE)를 보이는 반면, NiFeO NP와 aggregated NiFeO 의 경우는 각각 1.727 V(RHE), 1.742 V(RHE) 의 값을 보여준다.

[0080] 이는 동일 전류에 걸리는 과전압이 적으므로 상대적으로 촉매 활성이 높다는 것을 나타낸다. 동일 촉매에서 높은 촉매능을 확보하기 위해서는 반응이 일어나는 반응점의 밀도가 중요하다.

[0081] 본 발명에 따른 촉매, 즉, NiFeO NP@SiO_2가 다른 비교군에 비해 작은 입자크기와 함께 높은 촉매활성점을 많이 가지고 있으며, 열처리에 의한 입자뭉침 효과 또한 SiO_2가 억제하여 줌으로 이러한 이점을 가질 수 있다.

[0082] 1.6 V(RHE) 이상부터 보여지는 물질 전달 (mass transfer) 영역에서의 큰 차이도 이러한 결과에 의한 것으로 판단된다.

[0083] 상술한 바와 같이, 종래의 금속 촉매는 IrO_2 또는 RuO_2와 같은 고가의 희귀한 금속산화물을 이용하기 때문에 고비용의 문제가 있다.

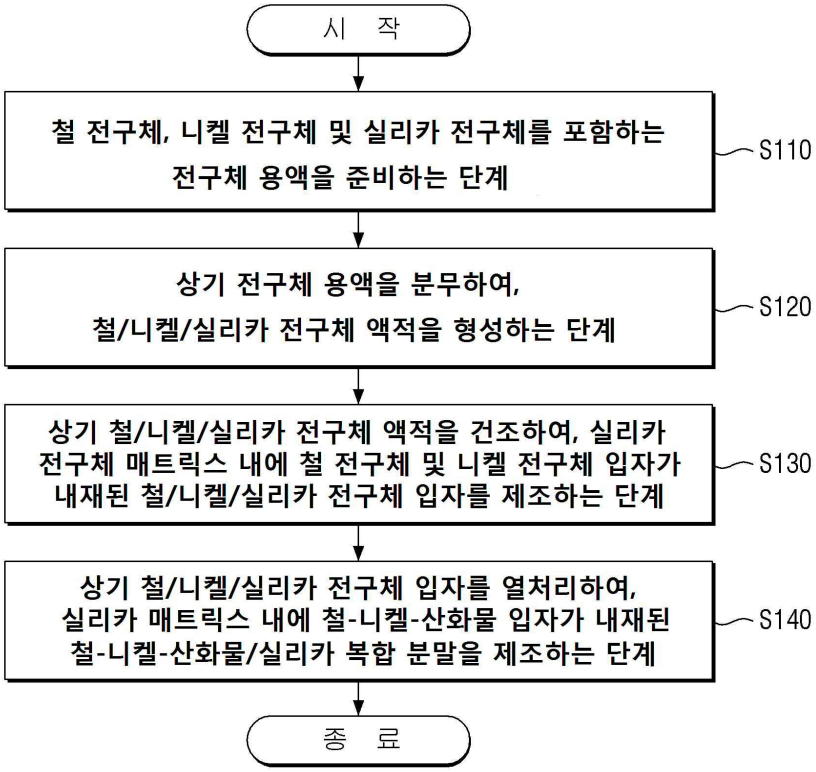
[0084] 이에, 비교적 가격이 저렴한 금속산화물계 나노물질을 사용한 촉매 개발이 주를 이루어지고 있다. 그러나 금속산화물계 나노물질은 순수 금속물질이나 탄소계 물질에 비해 전도성에 낮기 때문에 촉매 활성도를 높이는 데에는 한계가 있다.

[0085] 하지만, 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는 철-니켈-산화물계 촉매를 통하여, 예를 들면, RuO_2 촉매와 비교하여, 유사한 촉매 활성도 또는 높은 촉매 활성도를 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

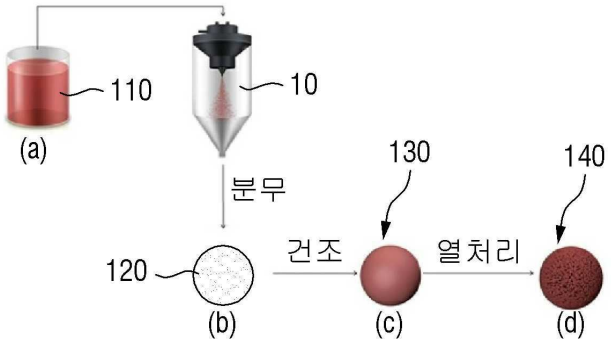
[0086] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

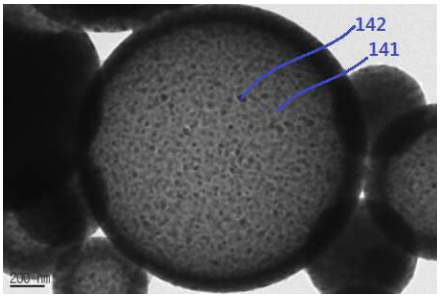
도면1



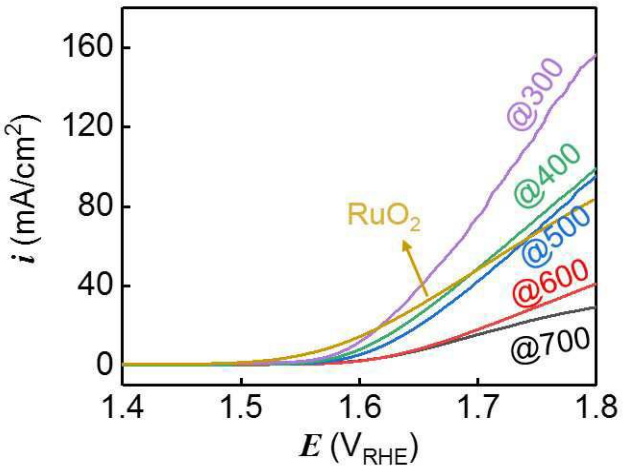
도면2



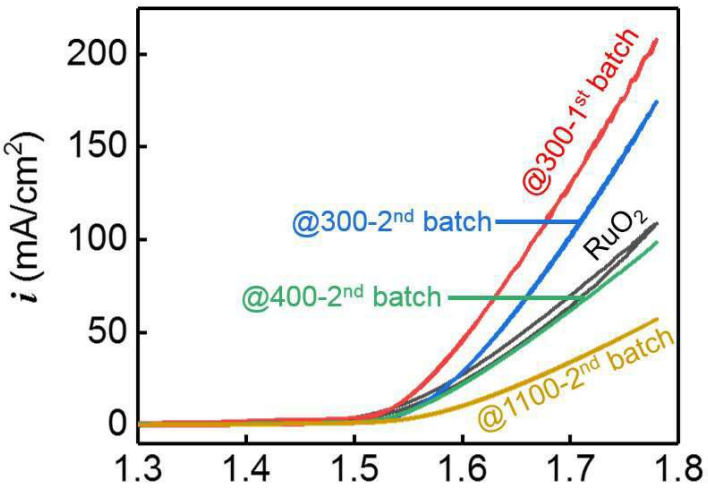
도면3



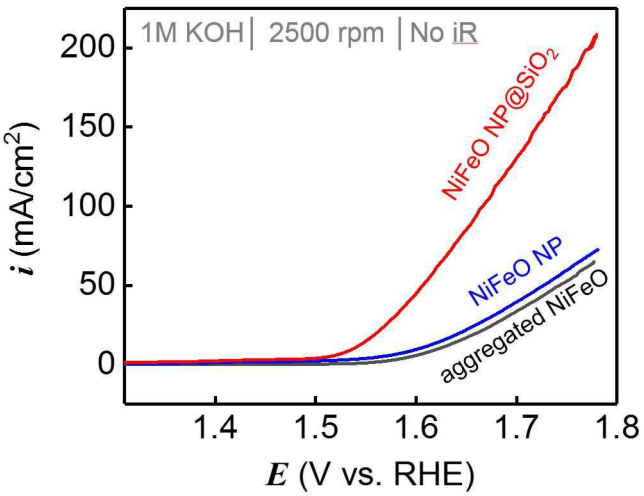
도면4


160
120
80
40
0
i (mA/cm²)
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
E (V_RHE)
RuO2
@300
@400
@500
@600
@700

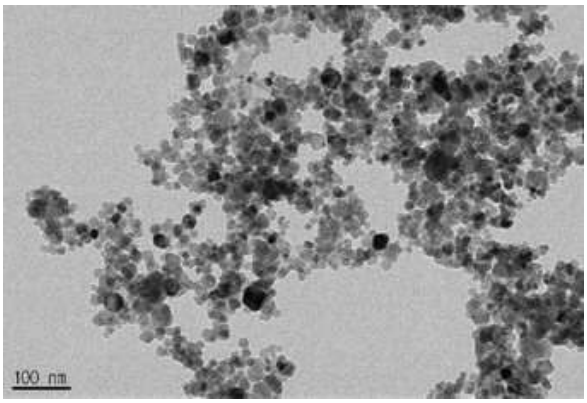
도면5


200
150
100
50
0
i (mA/cm²)
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
@300-1st batch
@300-2nd batch
RuO2
@400-2nd batch
@1100-2nd batch

도면6


1M KOH | 2500 rpm | No iR
200
150
100
50
0
i (mA/cm²)
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
E (V vs. RHE)
NiFeO NP@SiO2
NiFeO NP
aggregated NiFeO

도면7



도면8

