(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0029604
(43) 공개일자 2021년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2021.01) *C25B 1/04* (2021.01)
C25B 11/03 (2021.01) *C25D 9/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/077 (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2019-0111058
(22) 출원일자 2019년09월06일
심사청구일자 2020년08월26일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 277
박유세
부산광역시 사상구 대동로64번길 25
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

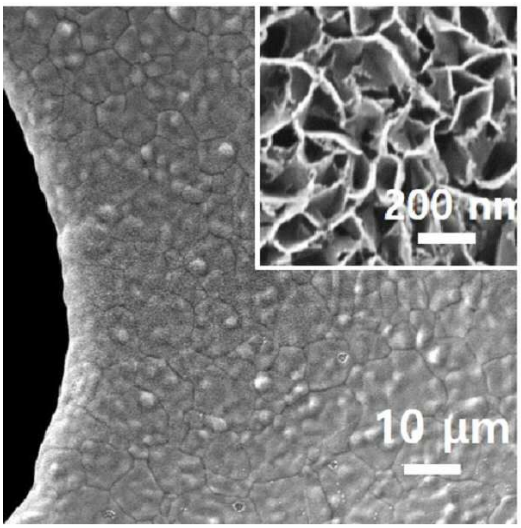
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **입체 나노시트 구조를 갖는 촉매를 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치**

(57) 요 약

본 발명은 과전압이 낮고 촉매 활성이 뛰어난 입체 나노시트 구조를 갖는 촉매를 포함하는 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 복합 금속산화물을 형성하는 단계를 포함한다. 본 발명의 수전해장치는 본 발명에 따른 수전해전극을 양극으로 포함한다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2021.01)
C25D 9/04 (2013.01)
(72) 발명자
장명제
충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1
양주찬
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
이규환
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
이정훈
대구광역시 북구 오봉로 39
박성민
부산광역시 부산진구 대학로36번길 6
정재훈
부산광역시 부산진구 마철로 98

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	1/1
과제수행기관명	재료연구소
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전극 기재; 및

상기 전극 기재 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서,

상기 촉매층은 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함하고, 입체 나노시트 구조를 가지며, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종인 수전해전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극 기재는 폼(foam) 형태 또는 판 형태인 것인 수전해전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극 기재는 Ni, SUS, Ti, Au, Cu, ITO 및 FTO 중 1종 이상을 포함하는 수전해전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 두께가 400nm 내지 3000nm 인 수전해전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

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

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매층의 입체 나노시트 구조는 입체 허니콤형 구조를 갖는 것인 수전해전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 입체 허니콤형 구조의 단위 셀은 직경이 100 nm 내지 300 nm 인 수전해전극.

청구항 8

Cu 전구체; 및 X 전구체를 포함하는 전해액을 형성하는 단계;

상기 전해액에 전극 기재를 침지하는 단계;

상기 침지된 전극 기재의 표면 상에 Cu 수산화물 및 X 수산화물을 전착(electrodeposition)시키는 단계; 및

상기 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 전착된 전극 기재를 어닐링하여 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상;을 포함하는 복합 금속 산화물을 생성하는 단계;

를 포함하고, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종인 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 수전해전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Cu 전구체 및 상기 X 전구체는 각각 독립적으로 Cu 및 X의 질산화물, 황산화물, 염화물 또는 아세트산화물인 수전해전극의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

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

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 전착시키는 단계는 상기 침지된 전극 기재에 -0.5 V 내지 -1.5 V 의 전압을 3 분 내지 10 분 동안 인가하여 수행되는 것인 수전해전극의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 어닐링은 200 ℃ 내지 400 ℃ 의 온도로 30 분 내지 180 분 동안 수행되는 것인 수전해전극의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 수전해전극을 양극으로 포함하는 수전해장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 입체 나노시트 구조를 갖는 촉매를 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치에 관한 것이다. 구체적으로, 수전해 효율이 뛰어난 수전해전극, 그 제조 방법 및 그를 포함하는 수전해장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 탄소 기반 에너지 저장 장치 사용에 의해 야기되는 지구 온난화의 가속화로 인하여 신 재생 에너지에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 물의 전기 분해를 이용하여 수소를 전기화학적으로 생산하는 방법이 광범위하게 연구되어 왔고, 여기서 생산된 수소는 연료 전지나 직접 연소 기관 등에 사용될 수 있다.

[0004] 전기화학적 물분해는 두 가지 반응에서 발생하는데, 수소 발생 반응(HER)과 산소 발생 반응(OER)이다. 물 전기분해는 이상적으로는 1.23V의 전압을 가해주는 경우 반응이 진행될 수 있다. 그러나, 실제로는 표면 저항 등의 영향으로 인해 물 전기분해를 통해 수소를 생산하기 위해서는 1.23V 이상의 과전압이 가해져야 한다. 따라서, 전기에너지 비용을 줄여 물 전기문해 효율을 상승시키기 위해서는 물 전기분해를 위한 과전압을 줄여야 되기 때문에 수소발생 반응과 산소발생 반응에서 과전압을 줄일 수 있는 촉매가 각각 필요하다.

[0005] 물 분해에서의 촉매 성능은 수소 발생과 산소 발생의 두 관점에서 평가해야 하는데, 수소 발생 반응(HER) 측면에서는 Pt가 가장 효과적이다. 산소 발생 반응(OER)의 측면에서 Pt 자체의 성능은 크게 우월하지 않으며 금속 산화물인 IrO_2나 RuO_2가 높은 성능을 보인다.

[0006] 그러나, 상기 Ru 및 Ir 기반 촉매들은 값비싸고, 알칼리성 매체 내에서 장기적 안정성이 부족한 약점을 가진다. 이에 OER 촉매로 사용할 수 있는 전이금속 산화물, 인화물, 붕화물 등이 주목받고 있다.

[0007] 이 중에서도 Co 산화물이 OER 촉매로 매우 적합하나, Ru 및 Ir 기반 촉매들보다 더 높은 과전압을 필요로 하는 바, Co 산화물의 과전압을 낮추고 안정성이 우수하게 하며 OER 촉매 활성을 향상시킬 수 있는 방안의 모색이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 저렴하면서도 안정적이며 촉매 활성이 뛰어난 촉매층을 포함하는 수전해전극, 그 제조방법 및 그를 포함하는 수전해장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전극 기재; 및 상기 전극 기재 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서, 상기 촉매층은 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함하고, 입체 나노시트 구조를 가지며, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종인 수전해전극을 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에 따르면, Cu 전구체; 및 X 전구체를 포함하는 전해액을 형성하는 단계; 상기 전해액에 전극 기재를 침지하는 단계; 상기 침지된 전극 기재의 표면 상에 Cu 수산화물 및 X 수산화물을 전착(electrodeposition)시키는 단계; 및 상기 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 전착된 전극 기재를 어닐링하여 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상;을 포함하는 복합 금속 산화물을 생성하는 단계; 를 포함하고, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종인 본 발명에 따른 수전해전극의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명에 따른 수전해전극을 양극으로 하는 수전해장치를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해전극은 촉매층의 표면적이 증가하여 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다. 또한 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해전극이 수전해장치에 도입되는 경우, 낮은 값의 과전압을 가져 수전해 효율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 1, 참고예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 수전해전극의 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 Co 및 Cu의 EDS 원소 맵핑을 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 에서 제조한 수전해전극의 촉매층 단면의 SEM 사진이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 라만 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1 및 참고예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 Cu 및 Co의 XPS 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극 및 촉매층을 포함하지 않는 니켈 폼의 LSV 분극 곡선이다.

도 7은 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 25mA/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도에서의 대시간전위차 그래프이다.

도 8은 실시예 1에서 제조한 수전해전극 및 이 수전해전극을 25A/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 후의 수전해전극의 LSV 분극 곡선이다.

도 9는 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 25A/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 후의 수전해전극의 표면의 SEM 사진이다.

도 10은 실시예 1에서 제조한 수전해전극이 도입된 음이온교환막 수전해셀의 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도에서의 대시간전위차 그래프이다.

도 11은 실시예 1에서 제조한 수전해전극이 도입된 음이온교환막 수전해셀의 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동한 후의 수전해셀의 분극 곡선이다.

도 12는 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 음이온교환막 수전해셀에 도입하여 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 후의 수전해전극의 표면의 SEM 사진이다.

도 13은 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질 및 25 A/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 XPS 스펙트럼이다.

도 14는 25 A/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 Cu 및 Co의 XPS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수전해전극은 전극 기재; 및 상기 전극 기재 상에 위치한 촉매층을 포함하는 수전해전극으로서, 상기 촉매층은 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함하고, 입체 나노시트 구조를 가지며, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종이다.

[0021] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기재는 폼(foam) 형태 또는 판(plate) 형태일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층이 상기 전극 기재 상에 위치한다는 것은 전극 기재가 판 형태일 경우에는 전극 기재 표면 상에, 폼 형태인 경우에는 전극 기재 표면 및/또는 기재 내부에 위치하는 폼의 표면 상에 위치하는 것을 의미한다.

[0023] 상기 수전해전극이 수전해장치에 도입되는 경우, 수전해반응으로 발생한 산소 또는 수소 기체가 촉매 표면에서 체류함으로써 전해질과 촉매 계면의 표면적 및 활성점이 상대적으로 감소하여 반응속도를 현저히 저하시키지 않도록, 상기 발생한 기체가 용이하게 이송되기 위해 폼 형태의 전극 기재를 이용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0024] 상기 촉매층은 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상을 포함하는 복합 금속 산화물을 포함하고,

상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종이다. 예를 들어, 상기 X는 Co일 수 있으며, 이 경우 상기 촉매층은 Cu-Co 산화물과 Cu 산화물, Co 산화물을 모두 포함하거나, Cu-Co 산화물과 Cu 산화물을 포함하거나, Cu-Co 산화물과 Co 산화물을 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기재는 Ni, SUS, Ti, Au, Cu, ITO 및 FTO 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Ni 일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층은 입체 나노시트 구조를 포함하여 촉매층의 표면적이 넓어져 촉매 활성이 향상될 수 있다. 구체적으로, 입체 나노시트 구조란 나노 단위의 크기를 가지는 판 형태인 나노시트가 전극 기재 표면으로부터 3차원으로 성장하여 이루는 입체 구조를 의미한다. 따라서 입체 나노시트 구조는 나노시트가 3차원 공간에서 다양한 형태로 결합되어 형성된 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 개별 나노시트의 두께는 20 nm 내지 30 nm 일 수 있다.

[0028] 상기 입체 나노시트 구조는 입체 허니콤형 구조일 수 있고, 입체 허니콤형 나노시트 구조라 함은 기재 표면에서 성장한 판상 나노시트가 서로 교차하여 형성된 입체 허니콤 형태를 의미할 수 있다. 입체 나노시트 구조가 입체 허니콤형 구조인 경우, 표면적이 특히 넓어질 수 있어 촉매 활성이 특히 우수할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층의 입체 나노시트 구조가 입체 허니콤형 구조를 가지는 경우, 입체 허니콤형 구조의 단위 셀의 직경이 100nm 내지 300nm, 200 nm 내지 300 nm 또는 200nm 내지 250nm 일 수 있다. 단위셀의 직경이 상기 수치범위 내일 경우, 촉매 표면적이 극대화되어 촉매 활성점이 증가하고, 촉매 활성이 높아질 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층은 두께가 400 nm 내지 3000 nm, 500 nm 내지 3000 nm, 또는 1000 nm 내지 3000 nm일 수 있다. 상기 촉매층의 두께가 상기 수치 범위 내의 값을 가질 경우, 산소발생반응 중에 열화 메커니즘에 따라 촉매층이 탈락 또는 용해(dissolution) 되면서 성능이 감소되는 것을 방지할 수 있고, 비전도성 촉매층이 두꺼워 지면서 전기전도성이 낮아져서 산소발생활성이 낮아지는 것을 방지할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 촉매층은 상기 전극 기재와 인접한 쪽으로부터 멀어지는 쪽으로 감소하는 양으로 복합금속 산화물 중의 Cu를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 촉매층이 상기 전극 기재와 인접한 쪽의 Cu 원자 함량이 상기 전극 기재와 인접하지 않은 쪽의 Cu 원자 함량보다 높을 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu-X 산화물은 $Cu_xX_yO_z$이고, 상기 x 및 상기 y는 x+y=3을 만족하고, 상기 z는 4일 수 있다. 상기 X 가 Co이고, 상기 Cu-X 산화물이 상기 조성의 화학식을 갖는 경우, 촉매 활성이 향상될 수 있고, 안정한 역스피넬 구조를 가지며 Cu 가 정스피넬 구조로 들어오게 되면서 Co^{2+}, Co^{3+} 이온이 공존하고 이를 통해서 산소 정공(oxygen vacancy)이 형성되어 전도도가 증가하게 되어 촉매의 활성이 증가할 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 수전해전극은 Cu 전구체; 및 X 전구체를 포함하는 전해액을 형성하는 단계; 상기 전해액에 전극 기재를 침지하는 단계; 상기 침지된 전극 기재의 표면 상에 Cu 수산화물 및 X 수산화물을 전착(electrodeposition)시키는 단계; 및 상기 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 전착된 전극 기재를 어닐링하여 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상;을 포함하는 복합 금속 산화물을 생성하는 단계; 를 포함하고, 상기 X는 Co, Mn, Fe, Ni, V, W, Mo, Pt, Ir, Pd 및 Ru 중 1종인 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

[0034] 이하에서는 상기 수전해전극의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 먼저, Cu 전구체; 및 X 전구체를 포함하는 전해액을 형성한다. 상기 전해액은 용매를 더 포함할 수 있다. Cu 전구체; 및 Co 전구체, Mn 전구체, Fe 전구체, Ni 전구체, V 전구체, W 전구체, Mo 전구체, Pt 전구체, Ir 전구체, Pd 전구체 및 Ru 전구체 중 1종 이상의 금속의 전구체;를 용매에 첨가하고, 교반하여 전해액을 형성할 수 있다. 상기 전해액은 촉매층을 형성하는 금속원을 포함하여, 촉매층의 원하는 조성에 따라 Cu 이외의 금속의 전구체의 종류를 다양하게 할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 전구체 및 상기 X 전구체는 각각 독립적으로 Cu 및 X의 질산화물, 황산화물, 염화물 또는 아세트산화물일 수 있다.

[0037] 또한 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 용매는 물 또는 유기 용매일 수 있고, 구체적으로 극성 또는 비극성 유기 용매일 수 있다.

[0038] 상기 Cu 전구체는 상기 X 전구체 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부 또는 20 내지 30 중량부의 양으로 포

함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에 드는 경우 촉매층의 입체 나노시트 구조를 잘 유지할 수 있고, 촉매 활성을 저해하지 않을 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해액에 전극 기재를 침지하고, 전착법으로 전극 기재상에 금속 수산화물을 형성하게 된다. 즉, Cu 수산화물 및 X 수산화물을 전착하게 된다. .

[0040] 전착이란 전기적 증착을 의미하며, 전해 도금으로도 알려져 있다. 상기 전착은 상기 전극 기재를 작업 전극으로 하는 3전극 시스템에 의해 수행될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착시키는 단계는 상기 침지된 전극 기재에 -0.5 V 내지 -1.5 V 의 전압을 3 분 내지 10 분 동안 인가하여 수행되는 것일 수 있다. 전착이 상기 전압 범위 및 상기 시간 범위 내에서 수행될 경우, 부반응이 억제되고, 상기 전해액에 용매가 더 포함된 경우 용매의 전기분해는 방지되는 효과가 있을 수 있다. 또한, Cu 수산화물이 먼저 전착되면서 입체 나노시트 구조의 지지체 역할을 할 수 있고, 입체 나노시트 구조에 의해 활성 표면적을 증가시킬 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착은 25 내지 30℃에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 전착이 수행되는 경우, 전해질 분해 등의 부반응은 발생하지 않으면서도 적정량의 촉매가 전착될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착은 Cu 수산화물이 덴드리머 형태로 X 수산화물의 전착보다 먼저 일어난다. 구체적으로, 전극 근처에는 pH가 낮을 수 있고, Cu가 전착되는 pH 가, X가 전착되는 pH보다 낮아 먼저 전착이 진행된다. 전착된 Cu 수산화물은 추후에 형성되는 촉매층의 입체 나노시트 구조를 안정적으로 유지할 수 있는 지지체 역할을 할 수 있게 된다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 전착된 전극 기재를 어닐링하게 된다.

[0045] 상기 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 전착된 전극 기재는 어닐링을 통해 Cu 수산화물 및 X 수산화물이 Cu-X 산화물; 및, Cu 산화물 및 X 산화물 중 1종 이상을 포함하는 복합 금속 산화물로 산화하여, 입체 나노시트 구조의 촉매층을 형성할 수 있다. 또한, 어닐링을 통하여 형성된 복합 금속 산화물은 금속 수산화물보다 과전압이 낮아 OER에 대한 촉매 활성이 우수하다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 어닐링은 200 ℃ 내지 400 ℃ 의 온도로 30 분 내지 180 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 어닐링이 상기 온도 범위 및 상기 시간 범위 내에서 수행될 경우, 금속 수산화물의 복합 금속 산화물로의 전환율이 증가할 수 있고, 안정적으로 3차원 구조체 형상을 유지할 수 있다.

[0047] 본 발명의 다른 실시상태에 따른 수전해장치는 본 발명에 따른 수전해전극을 양극으로 포함한다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 음극 및 전해질로는 수전해장치에 통상적으로 사용하는 것들을 포함할 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시상태를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시상태들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시상태들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시상태들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0050] **실시예 1**

[0051] 용매인 증류수 50ml 에 $Cu(NO_3)_2$ (SIGMA-ALDRICH, 98%)는 2mM, $Co(NO_3)_2$ (SIGMA-ALDRICH, 98%)는 10mM이 되도록 첨가하고 교반하여 전해액을 제조하였다. 전극 기재로 니켈 폼(ALANTUM, PN05)을 0.25cm * 0.25cm 크기의 시편으로 준비한 다음, 제조한 전해액에 작업 전극으로 침지하고, 4cm * 5cm 로 준비한 백금 전극과 칼로멜 전극(SCE)을 각각 상대전극과 기준전극으로 사용하였다. 전착은 -1 V 의 전압을 5분 동안 포텐시오스탯(Bio-Logic, VMP3)으로 가하여 25℃에서 수행하였다. 전착이 수행된 전극 기재는 머플퍼니스(PLUSKOLAB, CRFM13·u3)를 이용하여 250℃의 온도에서 3시간 동안 어닐링하여 수전해전극을 제조하였다.

[0052] **참고예 1**

[0053] 어닐링을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0054] **비교예 1**

[0055] 용매인 증류수 50ml에 $Co(NO_3)_2$ (SIGMA-ALDRICH, 98%)가 10mM이 되도록 첨가하고 교반하여 전해액을 제조한 것

을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0056] **비교예 2**

[0057] 용매인 증류수 50 ml에 $Cu(NO_3)_2$ (SIGMA-ALDRICH, 98 %)가 2 mM이 되도록 첨가하고 교반하여 전해액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해전극을 제조하였다.

[0059] **수전해전극의 표면 및 촉매층의 단면 관찰**

[0060] 실시예 1, 참고예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 수전해전극의 표면을 전자현미경(JEOL, JSM-7001F)을 이용하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하고, 이를 각각 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다. 도 1의 각 도면에서의 삽입도는 각각의 확대 배율의 도면이다.

[0061] 도 1a 내지 도 1d에 따르면, 실시예 1(도 1a)의 촉매층의 경우 입체 허니콤 형상으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면에 비교예 1(도 1c)의 촉매층의 경우 입체 나노시트 구조를 안정적으로 유지할 수 있는 지지체를 형성하는 Cu 가 없기 때문에 시트 형태의 Co 산화물 층이 겹쳐지는 형상으로 형성된 것을 확인할 수 있고, 비교예 2(도 1d)의 촉매층의 경우 섬 형태로 불균일한 촉매층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 수전해전극은 정교한 입체 허니콤 형상으로 촉매층의 표면적이 넓어 촉매 활성 사이트가 많으므로 높은 촉매 활성을 가진다. 또한, 실시예 1의 SEM 사진으로 입체 허니콤형 구조의 단위 셀의 크기가 약 100 nm 내지 200nm인 것을 확인할 수 있다.

[0062] 참고예 1(도 1b)의 촉매층의 경우 어닐링 전의 촉매층에 해당하는 바, 허니콤 형상은 전착 과정에서 형성되기 시작하여, 어닐링 과정에서 더 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 또한, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 Co 및 Cu의 EDS 원소 맵핑을 도 2에 나타내었다.

[0064] 도 2에 따르면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층은 촉매층 형성에 사용된 금속 원소가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 또한, 실시예 1 에서 제조한 수전해전극의 촉매층 단면을 전자현미경(JEOL, JSM-7001F)를 이용하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하고, 이를 도 3에 나타내었다.

[0066] 도 3에 따르면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층의 두께가 약 550 nm 인 것을 확인할 수 있다.

[0068] **수전해전극의 조성 확인**

[0069] 라만분광기(JASCO, NRS-3300)를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 라만 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

[0070] 도 4에 따르면, 비교예 1의 라만 스펙트럼은 원래의 Co_3O_4의 피크에서 더 작은 파장쪽으로 살짝 치우친 라만 피크를 가지나, 실시예 1의 라만 스펙트럼은 비교예 1의 경우보다 원래의 Co_3O_4의 피크에서 더 작은 파장쪽으로 더 많이 치우친 라만 피크를 가진다. 이것으로부터, Cu 가 혼입되어 $Co_xCu_{3-x}O_4$를 형성하였음을 알 수 있다.

[0071] X-ray 광전자 분석기(Thermo Scientific, VG Multilab 2000)를 이용하여 실시예 1 및 참고예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 Cu 및 Co의 XPS 스펙트럼을 각각 도 5a 및 도 5b에 각각 나타내었다.

[0072] 도 5a 에 따르면, 참고예 1에서 제조한 수전해전극의 Cu는 Cu^+ : Cu^{2+}가 13 : 87인 조성을 갖고, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 Cu 는 Cu^+ : Cu^{2+}가 40 : 80인 조성을 갖는다.

[0073] 도 5b 에 따르면, 참고예 1에서 제조한 수전해전극의 Co는 Co^{2+} : Co^{3+}가 66 : 34인 조성을 갖고, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 Co 는 Co^{2+} : Co^{3+}가 61 : 39인 조성을 갖는다.

[0074] 즉, 도 4, 도 5a 및 도 5b에 따르면, 참고예 1 에서 제조한 수전해전극은 CuOH, $Cu(OH)_2$, 및 $Co(OH)_2$를 포함하고, 어닐링 공정을 거친 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 상기 Co 수산화물 및 Cu 수산화물이 $Cu_{0.81}Co_{2.19}O_4$로

변형되고, 과량의 Cu는 Cu_2O의 Cu 산화물로 석출되는 것을 알 수 있다.

[0075] 즉, 어닐링 단계에서 금속의 수산화물이 복합 금속 산화물로 변환되는 것을 확인할 수 있다.

[0077] **수전해전극의 과전압 측정 및 평가**

[0078] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 수전해전극 및 촉매층을 포함하지 않는 니켈 폼(참조)을 포텐시오스탯(Bio-Logic, VMP3)을 사용하여 상온에서 주사 속도 5mV/s으로 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전압을 가하고, 가해준 전압에 대한 전류 밀도에 해당하는 LSV 분극 곡선을 도 6에 나타내었다.

[0079] 도 6에 따르면, 실시예 1의 경우 10 mA/cm^2의 전류밀도에서 290mV의 과전압을 나타내었다. 반면, 비교예 1의 경우 10 mA/cm^2의 전류밀도에서 420mV의 과전압 값으로, 실시예 1보다 높은 값을 나타내었다. 따라서, 본 발명에 따른 수전해전극은 입체 허니콤형 구조의 입체 나노시트 구조를 뚜렷하게 가짐으로써 상대적으로 낮은 과전압을 가지므로, 수전해장치에 도입되는 경우 보다 낮은 전압에서도 우수한 촉매 활성을 가지며, 수전해 효율이 우수할 수 있다.

[0081] **수전해전극의 장기 안정성 시험**

[0082] 하프셀(half cell) 시험

[0083] 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 1M KOH의 전해액에서 25mA/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 대시간전위차법(chronopotentiometry)을 이용하여 24 시간 동안 작동시키며 전압을 측정하였으며, 시간에 대한 전압에 해당하는 그래프를 도 7에 나타내었다.

[0084] 도 7을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 25mA/cm^2 의 전류밀도로 24시간 동안 작동되더라도 작동 초기에 비해 단지 90mV의 과전압 상승을 보이고 있고, 100mA/cm^2의 전류밀도로 작동되는 경우에도 과전압 상승량이 크지 않아 촉매 활성의 장기안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0085] 또한, 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 1M KOH의 전해액에서 25A/cm^2의 전류밀도로 또는 100 mA/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 후 포텐시오스탯(Bio-Logic, VMP3)를 사용하여 상온에서 주사 속도 5mV/s으로 선형주사전위법(LSV)을 이용하여 전압을 가하고, 가해준 전압에 대한 전류 밀도에 해당하는 LSV 분극 곡선을 도 8에 나타내었다.

[0086] 도 8을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극이 25 mA/cm^2에서 24시간 동안 작동된 경우, 초기 수전해전극의 과전압에 비해 단지 40mV의 과전압 상승을 보였고, 100mA/cm^2에서 24시간 동안 작동된 경우, 단지 50mV의 과전압 상승을 보이고 있어, 촉매 활성의 장기안정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0087] 또한, 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 1M KOH의 전해액에서 25A/cm^2의 전류밀도로, 또는 100 mA/cm^2 의 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 후 수전해전극의 표면을 전자현미경(JEOL, JSM-7001F)을 이용하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하고 이를 각각 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.

[0088] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 24 시간의 작동을 거치더라도 입체 허니콤형 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 수전해전극의 넓은 촉매 표면적의 장기 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0090] 풀셀(full cell) 시험

[0091] 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 0.1M KOH 의 전해액을 포함하는 음이온교환막 수전해셀(AWMWE)에 도입하여 장기 안정성을 시험하였다.

[0092] 음이온교환막 수전해셀은 가스 배출구, 가스 분리용 음이온 교환막, 전해액 순환을 촉진하는 외부 장치를 포함하며, 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 양극으로 하고, Pt/C를 환원전극으로 하며 전해액은 0.1M KOH로 하여

시험을 진행하였다.

[0093] 실시예 1에서 제조한 수전해전극이 도입된 음이온교환막 수전해셀을 30 ℃의 온도에서 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 대시간전위차법을 이용하여 100 시간 동안 작동시키며 셀 전압을 측정하였으며, 시간에 대한 전압에 해당하는 그래프를 각각 도 10에 나타내었다.

[0094] 도 10을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 수전해셀에 도입되어 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 약 100시간동안 작동되더라도, 초기 과전압인 350mV에 비해 100시간 후의 과전압이 단지 20mV만 증가하여 크게 변하지 아니하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 수전해전극은 촉매 활성의 장기 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0095] 또한 실시예 1에서 제조한 수전해전극이 도입된 음이온교환막 수전해셀과, 이를, 25mA/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동된 후의 수전해셀을 포텐시오스탯(WonaTech, ZIVE MP5)기기를 사용하여, 가해준 전압에 대한 전류 밀도에 해당하는 분극 곡선을 각각 도 11에 나타내었다.

[0096] 도 11을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24 시간의 작동을 거치더라도 전기화학적 특성이 열화되지 않는 것을 확인할 수 있고, 따라서 본 발명에 따른 수전해전극은 촉매 활성의 장기 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0097] 또한 실시예 1의 수전해전극을 음이온교환막 수전해셀에 도입하여 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24 시간 동안 작동시킨 수전해전극의 표면을 포텐시오스탯(WonaTech, ZIVE MP5)을 이용하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 촬영하고 이를 도 12에 나타내었다.

[0098] 도 12를 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 25mA/cm^2 또는 100 mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24 시간의 작동을 거치더라도 입체 허니콤형 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 수전해전극의 넓은 촉매 표면적의 장기 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0100] **장기 안정성 시험 후 수전해전극의 조성의 변화 확인**

[0101] X-ray 광전자 분석기(Thermo Scientific, VG Multilab 2000)를 이용하여, 실시예 1에서 제조한 수전해전극의 촉매층 물질의 XPS 그래프를 도 13a에 나타내었다.

[0102] 또한 X-ray 광전자 분석기(Thermo Scientific, VG Multilab 2000)를 이용하여, 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 1M KOH의 전해액에서 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동시킨 후의 수전해전극의 촉매층 물질의 XPS 그래프를 도 13b에 나타내었다.

[0103] 도 13a 및 도 13b를 참조하면, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 1M KOH의 전해액에서 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동되는 경우 Cu의 피크가 확연히 감소한 것을 확인할 수 있다.

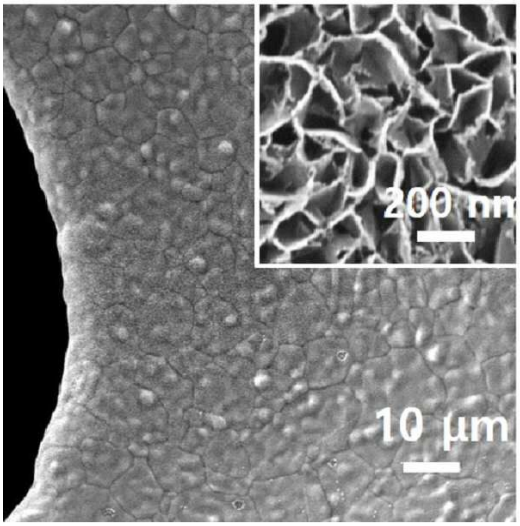
[0104] 또한 X-ray 광전자 분석기(Thermo Scientific, VG Multilab 2000)를 이용하여, 실시예 1에서 제조한 수전해전극을 1M KOH의 전해액에서 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동시킨 후의 수전해전극의 촉매층 물질의 Cu 및 Co의 XPS 스펙트럼을 도 14a 및 도 14b에 나타내었다.

[0105] 도 14a 및 도 14b를 참조하면, 도 4a 및 도 5b와 비교할 때, 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 1M KOH의 전해액에서 25mA/cm^2 의 일정한 전류밀도로 24시간 동안 작동된 후의 XPS 스펙트럼은 Co의 피크는 큰 차이가 없지만 Cu 피크는 확실히 감소한 것을 확인할 수 있다.

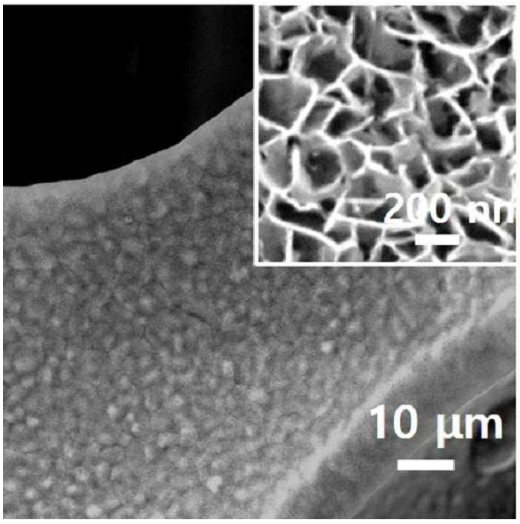
[0106] 즉, 도 13 및 도 14을 종합하면 실시예 1에서 제조한 수전해전극은 작동 시간이 길어질수록 Cu가 용해되어 촉매 활성이 감소하는 것을 알 수 있다.

도면

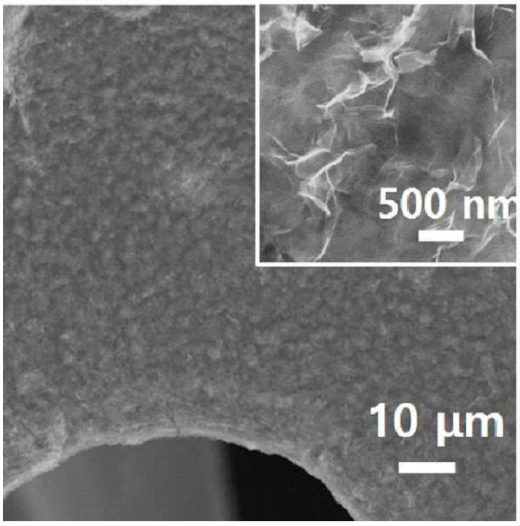
도면1a



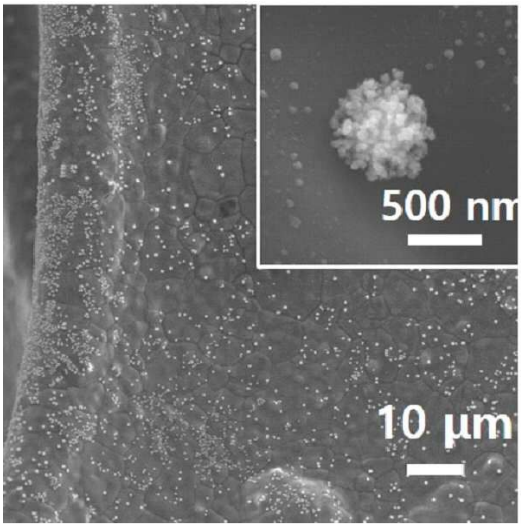
도면1b



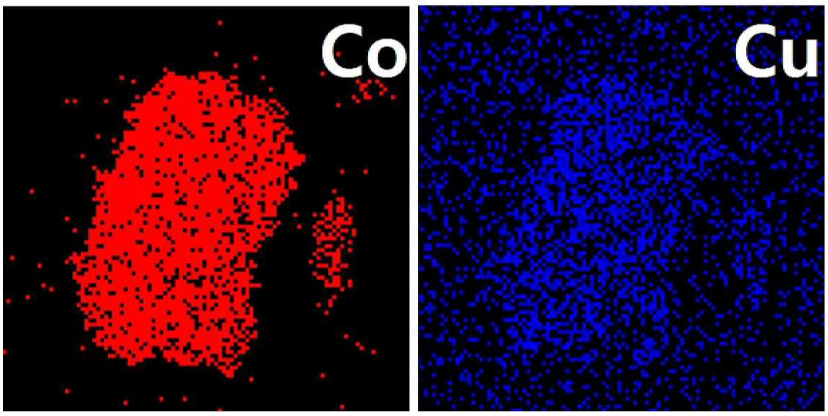
도면1c



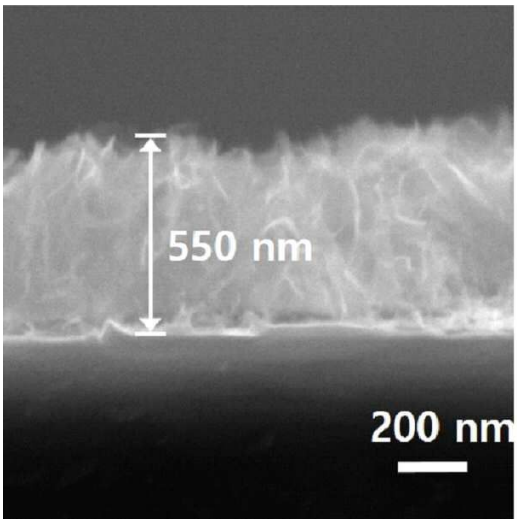
도면1d



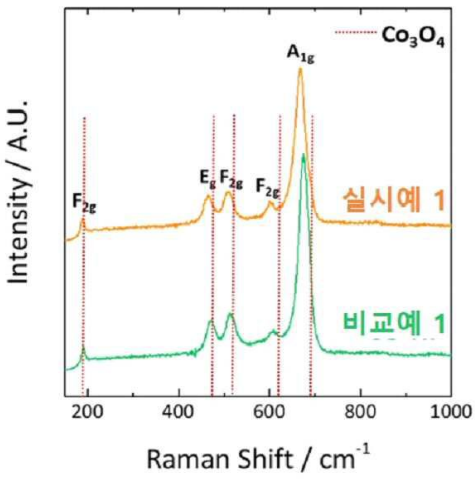
도면2



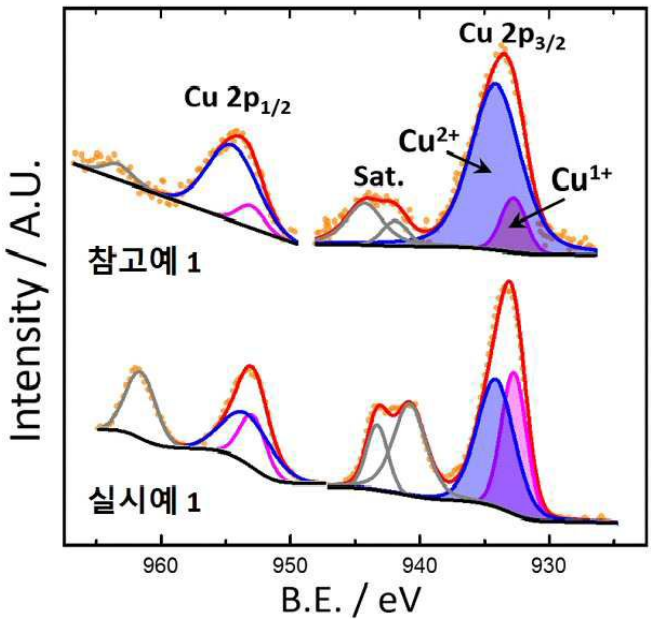
도면3


550 nm
200 nm

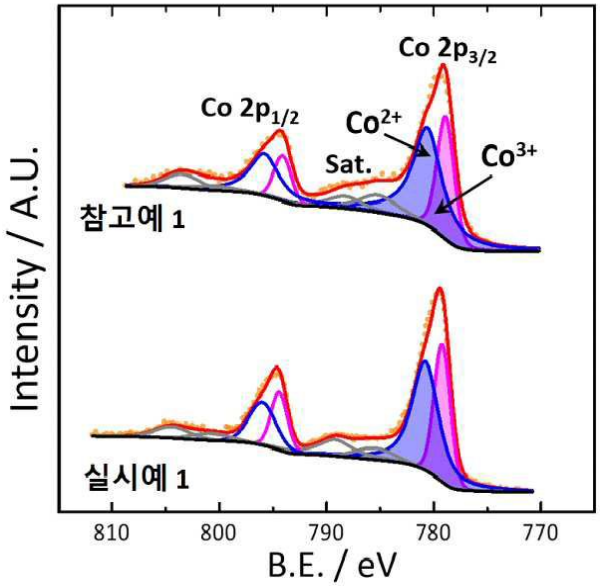
도면4


Co3O4
A1g
Eg F2g
F2g
F2g
실시예 1
비교예 1
Intensity / A.U.
200
400
600
800
1000
Raman Shift / cm-1

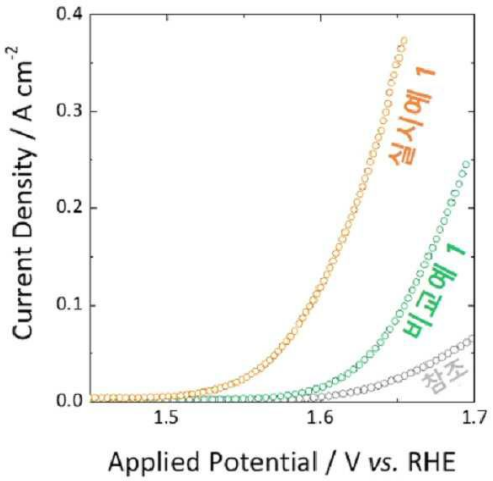
도면5a


Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
Cu2+
Sat.
Cu1+
참고예 1
실시예 1
Intensity / A.U.
960
950
940
930
B.E. / eV

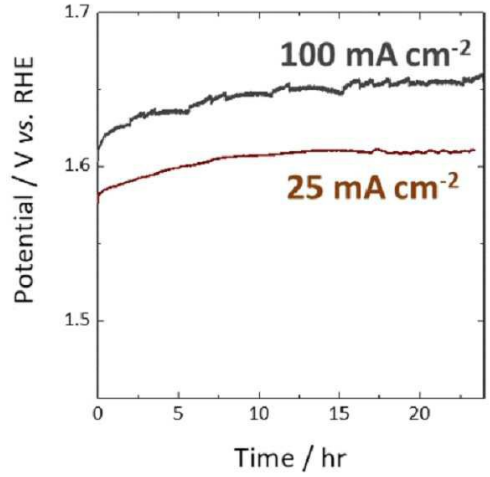
도면5b


Co 2p3/2
Co 2p1/2
Co2+
Sat.
Co3+
참고예 1
실시예 1
Intensity / A.U.
810
800
790
780
770
B.E. / eV

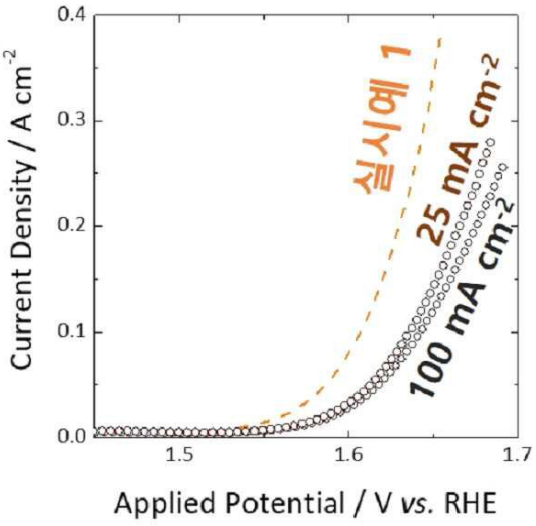
도면6


Current Density / A cm-2
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
1.5
1.6
1.7
Applied Potential / V vs. RHE
실시예 1
비교예 1
참조

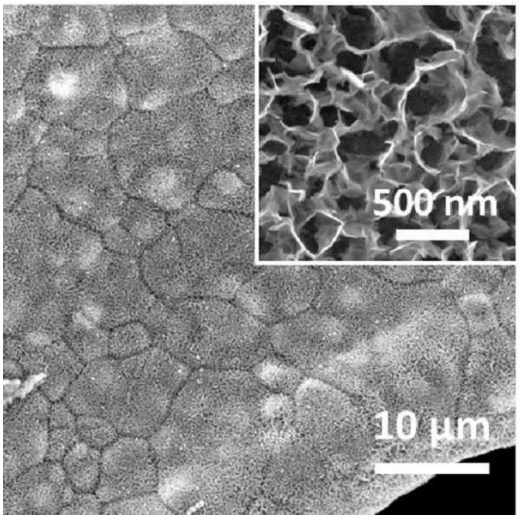
도면7


Potential / V vs. RHE
1.7
1.6
1.5
0
5
10
15
20
Time / hr
100 mA cm-2
25 mA cm-2

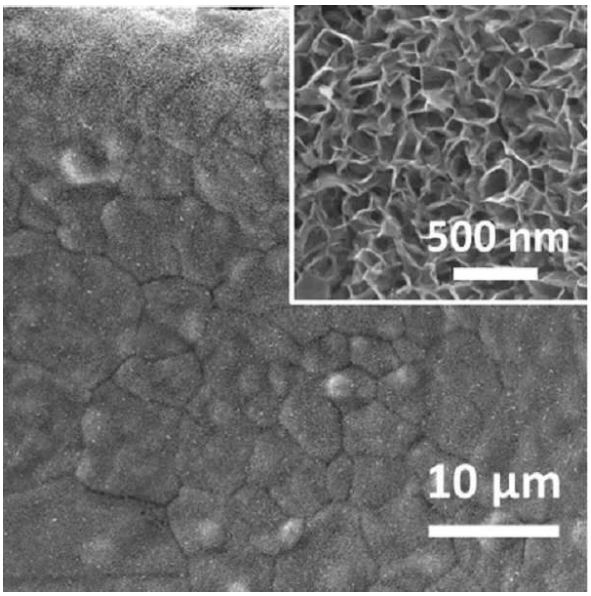
도면8


Current Density / A cm-2
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
1.5
1.6
1.7
Applied Potential / V vs. RHE
실시예 1
25 mA cm-2
100 mA cm-2

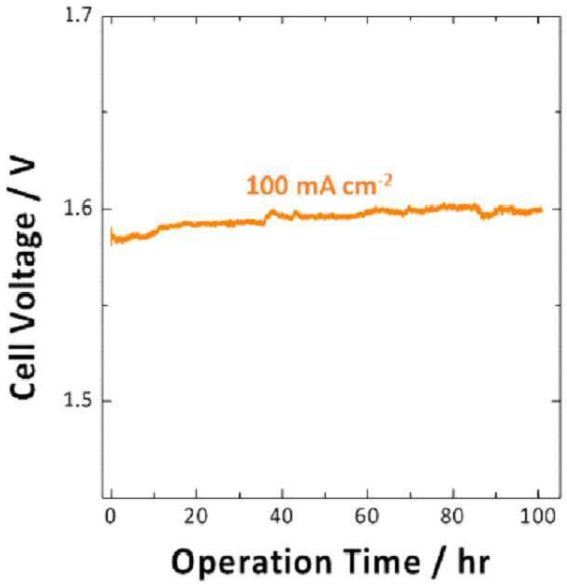
도면9a



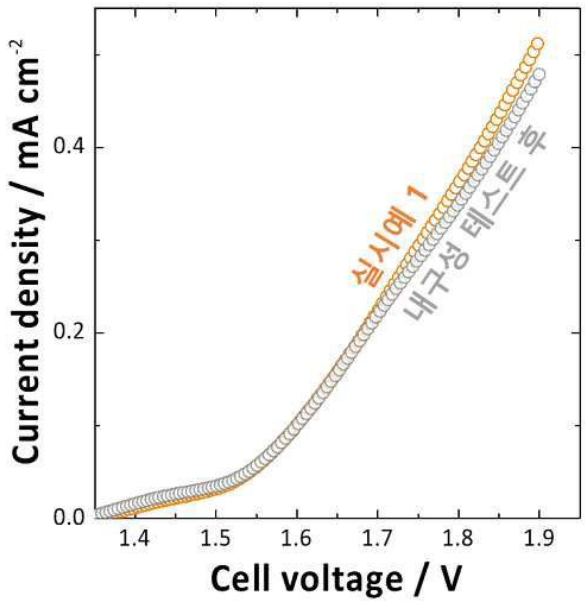
도면9b



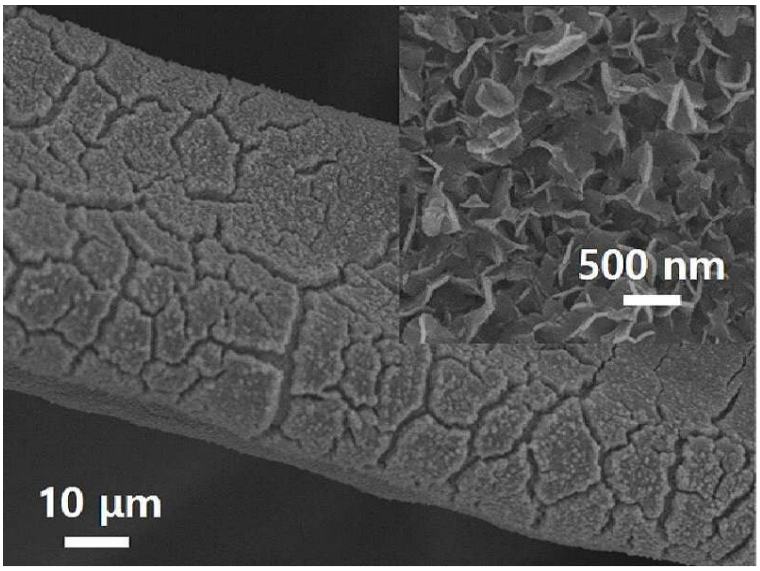
도면10


1.7
1.6
1.5
Cell Voltage / V
100 mA cm-2
0
20
40
60
80
100
Operation Time / hr

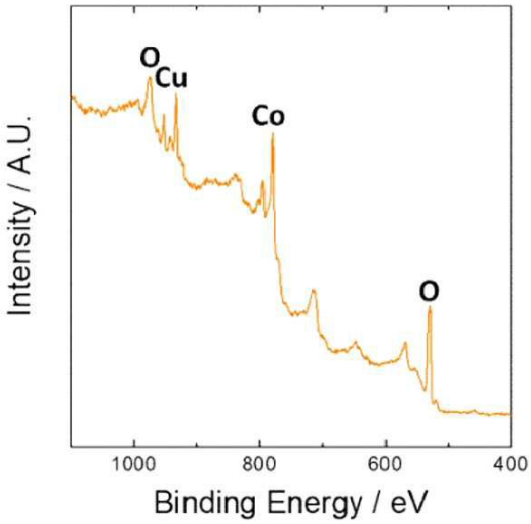
도면11


0.4
0.2
0.0
Current density / mA cm-2
실시예 1
내구성 테스트 후
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
Cell voltage / V

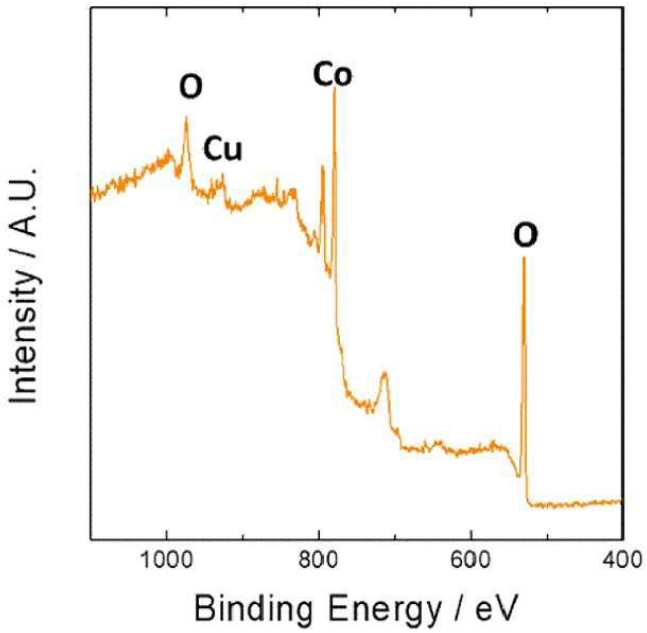
도면12


500 nm
10 μm

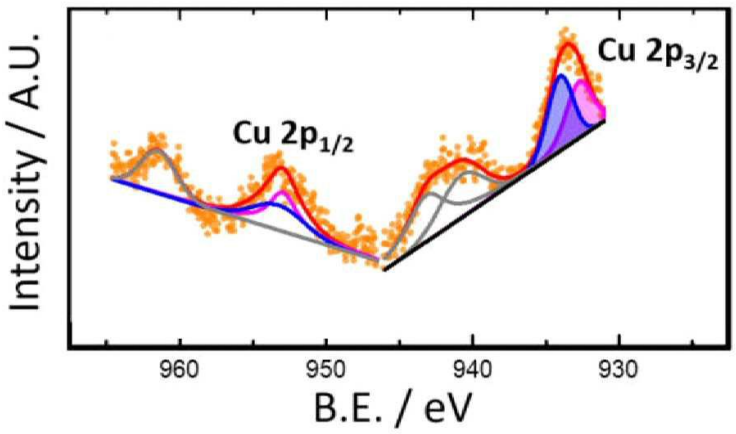
도면13a


O
Cu
Co
O
Intensity / A.U.
1000
800
600
400
Binding Energy / eV

도면13b


O
Co
Cu
O
Intensity / A.U.
1000
800
600
400
Binding Energy / eV

도면14a


Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
Intensity / A.U.
960
950
940
930
B.E. / eV

도면14b

