

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0154674
(43) 공개일자 2021년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2021.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) C25B 1/04 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/077 (2021.01)
B01J 23/75 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0104787
(22) 출원일자 2020년08월20일
심사청구일자 2020년08월20일
(30) 우선권주장
1020200071829 2020년06월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43 유원서초아파트 102동 608호
송희조
서울특별시 송파구 올림픽로45길 12 극동아파트 5동 401호
윤현석
서울특별시 동대문구 회기로4길 37-2 206호
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 11 항

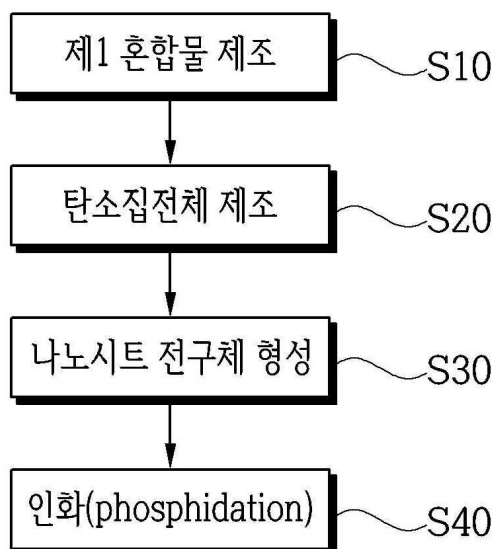
(54) 발명의 명칭 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매

(57) 요약

본 발명은 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매에 관한 것이다.

본 발명은 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법은, 코발트 화합물과 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



우레아(urea) 화합물을 제1 시간 동안 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 탄소로 이루어진 기재를 표면처리하여 친수성 작용기가 생성된 탄소 집전체를 제조하는 단계; 상기 탄소 집전체를 상기 제1 혼합물 중에 제2 시간 및 제1 온도범위에서 수열 합성시켜 표면에 코발트 산화물을 포함하는 나노시트 전구체를 형성시키는 단계; 및 상기 나노시트 전구체를 인 화합물과 제3 시간 및 제2 온도범위에서 열처리하여 인화(phosphidation)시키는 단계;를 포함한다.

본 발명에 따르면, 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공함으로써 광범위한 pH 범위에서 우수한 전극촉매 수소 발생 반응 성능을 나타내는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/0013 (2013.01)

B01J 35/006 (2013.01)

C25B 1/04 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104488
과제번호	2016M3A7B4909318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재원천기술개발사업
연구과제명	폐수 처리용 귀금속 저감, 신규 고효율 전기촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2016.08.01 ~ 2021.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

코발트 화합물과 우레아(urea) 화합물을 제1 시간 동안 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계;

탄소로 이루어진 기재를 표면처리하여 친수성 작용기가 생성된 탄소 집전체를 제조하는 단계;

상기 탄소 집전체를 상기 제1 혼합물 중에 제2 시간 및 제1 온도범위에서 수열 합성시켜 표면에 코발트 산화물을 포함하는 나노시트 전구체를 형성시키는 단계; 및

상기 나노시트 전구체를 인 화합물과 제3 시간 및 제2 온도범위에서 열처리하여 인화(phosphidation)시키는 단계;를 포함하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매(electrocatalysts)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이고, 질산코발트 6수화물 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 포함하고,

상기 우레아 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이며,

상기 제1 시간은 20분 내지 50분을 포함하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 집전체는 10분 내지 60분 동안 UV-오존으로 처리하여 친수성으로 만들어지는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하고, 상기 제1 온도범위는 100℃ 내지 150℃ 범위를 포함하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하며, 상기 제2 온도범위는 320℃ 내지 380℃ 범위를 포함하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노시트 전구체 및 인 화합물을 각각 석영 튜브의 중심 및 상류 영역에 두고, Ar 가스를 유동시키면서 열처리 하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 인 화합물은 차아인산소다(NaH_2PO_2)를 포함하고,

상기 Ar 가스는 10 sccm 내지 35 sccm의 속도로 유동시키며,

상기 나노시트 전구체 100 중량부에 대하여 상기 인 화합물은 20 중량부 내지 55 중량부를 포함하는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노시트 전구체는 코발트 카보네이트 수산화물 ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 나노시트 전구체인 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 나노시트 전구체는 결정질 CoP 및 O-풍부 (oxygen-enriched) 비정질 CoP (Co-O-P)로 이루어지는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 제1항 내지 청구항 제9항 중 선택되는 어느 하나의 항의 방법에 의해 제조되는 전극촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전극촉매는 노출 면적이 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 또는 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 로 제조되는 전극촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매(electrocatalysts)의 제조방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석 연료의 소비가 증가함에 따라 지구 온난화와 환경 오염이 주요 관심사가 되었다. 따라서, 대체 에너지 자원을 개발하는 것이 필수적이다. 분자 수소 (H_2)는 높은 중량 에너지 밀도 ($142\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)와 탄소 배출이 없는 특성으로 인해 운송 분야와 고정 응용분야에서 이상적인 에너지 전달 매질로 제안되었다. 지금까지 천연 가스를 개질하여 수소를 생산하는 것이 가장 경제적인 기술로 여겨져 왔지만, 재생 가능 에너지 자원과 결합된 전기 화학적 물 분해는 친환경적이고, 지속 가능하며, 대규모 수소 생산을 향한 잠재적인 경로이다. 물 전기 분해 (water electrolysis)를 통한 수소 생산은 전체 효율을 극대화하기 위해 주로 높은 활성 전극촉매가 필요하다. 현재, 백금-온-탄소 (platinum-on-carbon)(Pt/C)는 수소 발생 반응 (HER : hydrogen evolution reaction)을 위한 가장 활성적인 전극촉매로 간주된다. 그러나, Pt/C의 높은 비용과 자연적인 부족은 대규모 적용을 제한한다.

[0003] 지난 10년 동안, 이러한 제한을 극복하기 위해 상당한 비귀금속 화합물이 연구되었다. 그 중에서도, 전이 금속 포스파이드 (TMP : transition metal phosphides)는 저비용, 우수한 고유 활성, 및 광범한 pH 범위에서 HER에 대한 안정성으로 인해 Pt계 전극촉매의 매력적인 후보로 여겨져 왔다. 그러나, HER 전극촉매에 대한 TMP를 개발하려는 수많은 노력에도 불구하고, 이들 중 극소수만이 Pt계 전극촉매의 활성과 유사한 활성을 나타낸다. 또한, 이들 전극촉매는 심지어 알칼리성 및 중성 매질에서 열등한 전극촉매 성능을 보인다. 또한, 산업화를 추구하여 고전류 밀도 ($> 500\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)에서 작동하기 위해서는 전극촉매가 필요하다. 따라서, 물 전기 분해 기술의 실제 적용을 위해 강력하고, 활성이 높으며, 안정적인 HER 전극촉매를 탐색하는 것이 매우 바람직하다.

[0004] TMP의 조성, 구조 또는 계면 공학을 조정하는 것이 전극촉매 활성을 향상시키는 효과적인 전략인 것으로 알려져

있다. 예를 들어, 도핑 또는 다중 금속 TMP는 이들의 전자 구조를 최적화할 수 있고; 또한 나노 구조는 반응성 표면적을 확대할 수 있으며, 이중 구조는 열역학적 에너지 장벽을 감소시킬 수 있다. 또한, 전극촉매는 안정성을 위해 반응하는 동안 집전체가 박리되는 것을 방지함으로써 집전체에 대해 강한 접착성을 가져야 한다. 그러나, 분말형 촉매는 강력한 가스 발생으로 고전류 밀도에서 잘 견딜 수 없다. 한편, 자가-지지(self-supported) 구조는 촉매와 기체 사이의 강한 접착성으로 인해 높은 안정성을 보장할 수 있다. 또한, 전기 화학적 활성 표면적 (ECSA : electrochemically active surface area)을 확대시킬 수 있으며, 전하 이동을 촉진시킬 수도 있다. 이와 관련하여, 집전체 상에 자가-지지 잘 정의된(well-defined) TMP 나노 구조는 고전류 밀도에서도 고성능 HER 전극촉매를 실현하는 솔루션을 제공할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005]

(비특허문헌 0001) [1] Tian, J. Q.; Liu, Q.; Asiri, A. M.; Sun, X. P. Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: An efficient 3D hydrogenevolving cathode over the wide range of pH 0-14. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 7587-7590.

(비특허문헌 0002) [2] Zhai, M. K.; Wang, F.; Du, H. B. Transition-metal phosphide-carbon nanosheet composites derived from two-dimensional metal-organic frameworks for highly efficient electrocatalytic water-splitting. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 40171-40179.

(비특허문헌 0003) [3] Wu, K. L.; Chen, Z.; Cheong, W. C.; Liu, S. J.; Zhu, W.; Cao, X.; Sun, K. A.; Lin, Y.; Zheng, L. R.; Yan, W. S. et al. Toward bifunctional overall water splitting electrocatalyst: General preparation of transition metal phosphide nanoparticles decorated N-doped porous carbon spheres. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 44201-44208.

(비특허문헌 0004) [4] Song, H. J.; Yoon, H.; Ju, B.; Lee, G. H.; Kim, D. W. 3D architectures of quaternary Co-Ni-S-P/graphene hybrids as highly active and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1802319.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명의 목적은 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공하기 위한 것이다.

[0007]

본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0008]

상기 기술적 과제를 해결하기 본 발명은 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공한다.

[0009]

일 실시예에 따르면, 본 발명의 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법은, 코발트 화합물과 우레아(urea) 화합물을 제1 시간 동안 교반하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; 탄소로 이루어진 기재를 표면처리하여 친수성 작용기가 생성된 탄소 집전체를 제조하는 단계; 상기 탄소 집전체를 상기 제1 혼합물 중에 제2 시간 및 제1 온도범위에서 수열 합성시켜 표면에 코발트 산화물을 포함하는 나노시트 전구체를 형성시키는 단계; 및 상기 나노시트 전구체를 인 화합물과 제3 시간 및 제2 온도범위에서 열처리하여 인화(phosphidation)시키는 단계;를 포함한다.

[0010]

일 실시예에 있어서, 상기 코발트 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이고, 질산코발트 6수화물 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 포함하고, 상기 우레아 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이며, 상기 제1 시간은 20분 내지 50분을 포함한다.

- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 집전체는 10분 내지 60분 동안 UV-오존으로 처리하여 친수성으로 만들어진다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하고, 상기 제1 온도범위는 100℃ 내지 150℃ 범위를 포함한다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하며, 상기 제2 온도범위는 320℃ 내지 380℃ 범위를 포함한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 나노시트 전구체 및 인 화합물을 각각 석영 튜브의 중심 및 상류 영역에 두고, Ar 가스를 유동시키면서 열처리 한다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 인 화합물은 차아인산소다(NaH_2PO_2)를 포함하고, 상기 Ar 가스는 10 sccm 내지 35 sccm의 속도로 유동시키며, 상기 나노시트 전구체 100 중량부에 대하여 상기 인 화합물은 20 중량부 내지 55 중량부를 포함한다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 나노시트 전구체는 코발트 카보네이트 수산화물 ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 나노시트 전구체일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 나노시트 전구체는 결정질 CoP 및 O-풍부 (oxygen-enriched) 비정질 CoP (Co-O-P)로 이루어질 수 있다.
- [0018] 다른 실시예에 따르면, 본 발명에서는 전술한 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극 촉매의 제조방법에 의해 제조되는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공한다.
- [0019] 다른 실시예에 있어서, 상기 전극촉매는 노출 면적이 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 또는 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 로 제조될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공함으로써 광범위한 pH 범위에서 우수한 전극촉매 수소 발생 반응 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

도 2는 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF 전구체, CoP HNS/CF의 합성 공정 및 HER을 위한 전극의 활용에 대한 개략도이다.

도 3은 CoP HNS/CF의 합성에 관한 것으로, 도 3(a)는 노출된(bare) CF의 SEM 이미지이고, 도 3(b)는 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW/CF의 SEM 이미지이고, 도 3(c)는 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF의 SEM 이미지이며, 도 3(d) 및 도 3(e)는 CoP HNS/CF의 SEM 이미지 및 XRD 패턴이고, 도 3(f) 및 도 3(g)는 CoP HNS/CF의 Co 2p XPS 스펙트럼 및 P 2p XPS 스펙트럼이다.

도 4는 CoP HNS/CF의 미세 구조 정보에 관한 것으로, 도 4(a)는 TEM 이미지이고, 도 4(b) 및 도 4(c)는 섹션 1 및 섹션 2에서 취해진 HRTEM 이미지 및 SAED 패턴이고, 도 4(d)는 CoP HNS의 TEM-EDS 원소 라인 스캐닝 및 매핑을 보여주고, 도 4(e)는 CoP HNS의 형성에 대한 개략도이다.

도 5는 산성 및 중성 매질에서 CoP HNS/CF의 전극촉매 HER 성능에 관한 것으로, 도 5(a)는 0.5 M H_2SO_4 에서 측정된 분극 곡선(Polarization curves)이며 도 5(b)는 도 5(a)로부터 유도된 타펠 플롯(Tafel plots)이고, 도 5(c)는 0.5 M PBS에서 측정된 분극 곡선 및 타펠 플롯이고, 도 5(d)는 0.5 M H_2SO_4 에서 HER 테스트 후 SEM 이미지이며 도 5(e)는 0.5 M H_2SO_4 에서 HER 테스트 후 TEM 이미지이고, 도 5(f)는 도 5(e)의 섹션 1과 2에서 취해진 SAED 패턴이고, 도 5(g)는 0.5 M H_2SO_4 , 0.5 M PBS에서 첫 번째, 5,000 번째 및 10,000 번째 CV 후의 분극 곡선이고, 도 5(h)는 0.5 M H_2SO_4 , 0.5 M PBS에서의 크로노퍼텐쇼메트릭(chronopotentiometric) 곡선이다.

도 6은 알칼리성 매질에서 CoP HNS/CF의 전극촉매 HER 성능에 관한 것으로, 도 6(a)는 1 M KOH에서 측정된 분극 곡선이며 도 6(b)는 도 6(a)에서 유도된 타펠 플롯이고, 도 6(c)는 0.5 M H_2SO_4 및 1 M KOH에서 측정된 Pt/C 및

CoP HNS/CF에 대한 과전위 및 타펠 기울기의 비교이고, 도 6(d)는 SEM, TEM 이미지이며 도 6(e)는 상응하는 FFT 패턴이고, 도 6(f)는 1 M KOH에서 HER 테스트 후 Co 2p_{3/2} 및 P 2p XPS 스펙트럼이고, 도 6(g)는 1 M KOH에서 첫 번째, 5,000 번째 및 10,000 번째 CV 후 분극 곡선이고, 도 6(h)는 1M KOH의 크로노퍼텐쇼메트릭 곡선이다.

도 7은 대면적 (4cm x 4cm) CoP HNS/CF에 관한 것으로, 도 7(a)는 노출된 CF, Co₂(OH)₂CO₃ NS/CF 및 CoP HNS/CF의 디지털 사진이고, 도 7(b)는 도 7(a)에서 CoP HNS/CF의 4-엔드-포인트에 해당하는 SEM 이미지이고, 도 7(c)는 0.5 M H₂SO₄ 및 1 M KOH에서의 분극 곡선이며 도 7(d)는 다단계 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트 결과이고, 도 7(e)는 HER 조작을 사용한 CoP HNS/CF의 디지털 사진이다.

도 8(a)는 0.5 M H₂SO₄에서 Pt/C/CF 및 Pt/C/GCE의 분극 곡선이고, 도 8(b)는 0.5 M PBS에서 Pt/C/CF 및 Pt/C/GCE의 분극 곡선이며, 도 8(c)는 1 M KOH에서 Pt/C/CF 및 Pt/C/GCE의 분극 곡선이고, 도 8(a), 도 8(b) 및 도 8(c)에서, GCE에 로딩된 Pt/C의 분극 곡선은 CF에 로딩된 것에 비해 높은 HER 활성을 나타내기 때문에 도입되었다.

도 9는 120℃에서 (a) 0.5 시간 및 (b) 6 시간 동안 수열 반응한 Co₂(OH)₂CO₃ 전구체의 SEM 이미지이다.

도 10은 CoP HNS/CF의 N₂ 흡착-탈착 등온선 및 BET 비표면적을 나타낸다.

도 11(a)는 Co₂(OH)₂CO₃ NW/CF 전구체의 XRD 패턴이며 도 11(b)는 Co₂(OH)₂CO₃ NS/CF 전구체의 XRD 패턴이다.

도 12는 CoP NW/CF의 XRD 패턴 (a) 및 SEM 이미지 (b-1, b2)이다.

도 13은 12 시간 동안 열적으로 인화된(phosphorized) CoP HNS/CF의 XRD 패턴 (a) 및 SEM 이미지 (b-1, b-2)이다.

도 14는 CoP HNS/CF의 서베이(Survey) XPS 스펙트럼이다.

도 15는 CoP HNS/CF의 TEM 이미지이다.

도 16은 불활성 분위기 (inert atmosphere)에서 Co₂(OH)₂CO₃의 TGA이다.

도 17(a)는 12 시간 동안 인화된 CoP HNS/CF의 TEM 이미지이며 도 17(b)는 상응하는 SAED 패턴이다.

도 18(a)는 Co₃O₄ NS의 XRD 패턴이고, 도 18(b)는 Co₃O₄ NS의 TEM 이미지이고, 도 18(c)는 Co₃O₄ NS로부터 취득된 CoP HNS의 XRD 패턴이며, 도 18(d)는 Co₃O₄ NS로부터 취득된 CoP HNS의 TEM 이미지이다.

도 19(a) 및 도 19(b)는 각각 0.5 M H₂SO₄에서 10 ~ 200mV s⁻¹의 스캔 속도에서 CoP NW/CF 및 CoP HNS/CF의 0.1 ~ 0.3V (vs. RHE)의 CV 프로파일이고, 도 19(c)는 스캔 속도의 함수로서 용량성 전류 밀도이고, 도 19(d)는 0.5M H₂SO₄에서 CoP HNS/CF 및 CoP NW/CF의 ECSA-정규화된 분극 곡선이다.

도 20(a)는 12 시간 동안 인화된 CoP HNS/CF의 CV 프로파일이고, 도 20(b)는 스캔 속도에 따른 용량성 전류 밀도이며 도 20(c)는 0.5M H₂SO₄에서 1 시간 및 12 시간 동안 인화된 CoP HNS/CF의 분극 곡선이다.

도 21(a), 도 21(b), 도 21(c)는 각각 0.5 M H₂SO₄, 0.5 M PBS 및 1 M KOH에서 피팅 선(fitted line)을 포함한 CoP NW/CF 및 CoP HNS/CF의 나이퀴스트(Nyquist) 플롯이다.

도 22는 0.5 M H₂SO₄에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 XRD 패턴이다.

도 23(a) 및 도 23(b-1), 도 23(b-2)는 각각 0.5 M PBS에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 XRD 패턴 및 SEM 이미지이다.

도 24(a)는 0.5M H₂SO₄에서 첫 번째, 5,000 번째 및 10,000 번째 사이클에서의 CoP HNS/CF의 CV 프로파일이고, 도 24(b)는 0.5 M PBS에서 첫 번째 및 5000 번째 사이클에서의 CoP HNS/CF의 CV 프로파일이고, 도 24(c) 및 도 24(d)는 0.5 M H₂SO₄ 및 0.5 M PBS에서 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트의 50 및 100 시간 후 CoP HNS/CF의 분극 곡선이다.

도 25는 1 M KOH에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 XRD 패턴이다.

도 26(a)는 1 M KOH에서 측정된 첫 번째, 5,000 번째 및 10,000 번째 사이클에서의 CoP HNS/CF의 CV 프로파일이고, 도 26(b)는 1M KOH에서 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트의 50 및 100 시간 후 CoP HNS/CF의 분극 곡선이다.

도 27은 대면적 CoP HNS/CF의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0023] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0024] 또한, 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에 제1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시예에서는 제2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0025] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0026] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0028] 본 발명에서는 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매 제조 방법 및 이에 의해 제조된 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 제공하고 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매는 범용 Ph에서 높은 활성 및 안정한 HER 성능을 나타내고, 탄소로 이루어진 기재 (substrate)와 같은 탄소 펠트 (CF : carbon felt) 기재 상에 지지된 고유한 결정질-비정질 상을 갖는 2차원 (2D) 초박형 코발트 인 화합물 하이브리드 나노시트 (CoP HNS : cobalt phosphide hybrid nanosheets) (CoP HNS/CF)로 이루어진다.
- [0030] 본 발명에서는 다양한 TMP 화합물 중에서, 우수한 HER 성능으로 알려진 CoP를 채택하고 있다. 여기서, $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS의 전구체를 전도성 기재, 예를 들어 탄소 펠트 상에 직접 구축하여 반응 사이트(reaction site)의 큰 노출 및 기재 상의 효과적인 부착을 유도하고 있으며, 단일 NS에서의 하이브리드 결정질-비정질 상은 인화 시간을 조정함으로써 유도하고 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매는 전기 화학적 활성 표면적의 풍부한 노출로부터, 고전류 밀도에서 Pt/C의 전극촉매 HER 성능을 능가하는 산성 및 중성 매질에서 높은 전극촉매 HER 성능을 나타낸다. 특히, 알칼리성 매질에서 HER 테스트 동안 비정질 영역에서의 P 침출(leaching)은 기재 상에서의 자기 재구성(self-reorganization) 및 $\text{CoP}/\text{Co}(\text{OH})_2$ 헤테로 구조의 형성을 생성하고; 이는 알칼리성 매질에서 우수한 전극촉매 HER 성능을 초래하는 수해리(water-dissociation) 공정을 촉진시킬 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매는 수전해 뿐만 아니라 연료전지, 수소자동차 분야 등에 적용가능하다.

- [0034] 이하, 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매의 제조방법은, 제1 혼합물 제조 단계 (S10)와, 탄소 집전체 제조 단계 (S20)와, 나노시트 전구체 형성 단계 (S30)와, 인화(phosphidation) 단계 (S40)를 포함한다.
- [0038] 제1 혼합물 제조 단계 (S10)에서는, 코발트 화합물과 우레아(urea) 화합물을 제1 시간 동안 교반하여 제1 혼합물을 제조한다.
- [0039] 여기서, 상기 코발트 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이고, 질산코발트 6수화물 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 00, 00 00 및 00 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 우레아 화합물은 농도가 0.05 M 내지 0.5 M이고, 00, 00 00 및 00 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이때, 상기 제1 시간은 20분 내지 50분을 포함할 수 있다.
- [0040] 탄소 집전체 제조 단계 (S20)에서는, 탄소를 이루어진 기재를 표면처리하여 친수성 작용기가 생성된 탄소 집전체를 제조한다.
- [0041] 바람직하게, 상기 탄소 집전체는 10분 내지 60분 동안 UV-오존으로 처리하여 친수성으로 만들어진다.
- [0042] 나노시트 전구체 형성 단계 (S30)에서는, 상기 탄소 집전체를 상기 제1 혼합물 중에 제2 시간 및 제1 온도범위에서 수열 합성시켜 표면에 코발트 산화물을 포함하는 나노시트 전구체를 형성시킨다.
- [0043] 이때, 상기 제2 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하고, 상기 제1 온도범위는 100℃ 내지 150℃ 범위를 포함할 수 있다.
- [0044] 인화(phosphidation) 단계 (S40)에서는, 상기 나노시트 전구체를 인 화합물과 제3 시간 및 제2 온도범위에서 열처리한다.
- [0045] 이때, 상기 제3 시간은 1시간 내지 12시간을 포함하며, 상기 제2 온도범위는 320℃ 내지 380℃ 범위를 포함할 수 있다.
- [0046] 바람직하게, 인화(phosphidation) 단계 (S40)에서는, 상기 나노시트 전구체 및 인 화합물을 각각 석영 튜브의 중심 및 상류 영역에 두고, Ar 가스를 유동시키면서 열처리 할 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 인 화합물은 차아인산소다(NaH_2PO_2), 00, 00 및 00 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 Ar 가스는 10 sccm 내지 35 sccm의 속도로 유동시키며, 상기 나노시트 전구체 100 중량부에 대하여 상기 인 화합물은 20 중량부 내지 55 중량부를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 나노시트 전구체는 코발트 카보네이트 수산화물 ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 나노시트 전구체일 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 있어서, 상기 나노시트 전구체는 결정질 CoP 및 O-풍부 (oxygen-enriched) 비정질 CoP (Co-O-P)로 이루어질 수 있다.
- [0051] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0053] 1. 전극촉매의 제조 : CoP HNS/CF의 합성

- [0054] 탄소 펠트 기재 상에 지지된 코발트 인 화합물 하이브리드 나노시트 (CoP HNS/CF) 전구체는 용이한 수열 반응 공정에 의해 합성되었다. 합성 전에, 상업적 CF 기재는 30분 동안 UV-오존으로 처리하여 친수성으로 만들어졌다. 질산코발트 6수화물 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(0.1 M, 98%, Sigma-Aldrich) 및 우레아 (0.5 M, 99%, Samchun)는 30분 동안 자기 교반(magnetic stirring) 하에 탈이온수 (100-150 mL)에서 용해되었다. 이 용액은 CF (노출 면적 : 1 cm × 1 cm 또는 4 cm × 4 cm)와 함께 지상에 수직으로 세워진 200 mL 테플론-라이닝된 스

테인레스-스틸 오토클레이브로 옮기지고, 120℃에서 0-12 시간 동안 수열 반응된다. 반응 후, 기재는 세척되고 전자 오븐에서 건조되었다. 인화(phosphidation)를 위해, $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF 전구체 및 차아인산소다 (NaH_2PO_2) (0.35 g)를 각각 석영 튜브의 중심 및 상류 영역에 두고, Ar 가스 (20 sccm)를 유동시키면서 1-12 시간 동안 350℃로 열처리 하였다. CoP NW/CF는 또한 1.5 시간 동안 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW (nanowire)/CF 전구체의 인화를 통해 합성되었다.

2. 전극촉매의 평가

(1) 미세조직 확인 및 열안정성 평가

히타치 SU-70 및 COXEM CX-200을 사용하여 주사 전자 현미경(SEM : scanning electron microscopy) 이미지를 얻었다. 생성물의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적은 Belsorp-mini II를 사용하여 77 K에서 질소 흡착-탈착 공정에 의해 조사되었다. Cu K α 방사선을 사용하여 Rigaku SmartLab 또는 MiniFlex 600으로 X-선 회절(XRD : X-ray diffraction) 패턴을 얻었다. XPS (K-alpha +, Thermo Fisher Scientific)에 의해 표면 화학 분석을 수행하였다. 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS : Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑을 이용한 투과 전자 현미경 (TEM : transmission electron microscopy) 분석이 JEOL JEM-2100F를 사용하여 수행되었다. 아르곤 환경 하에서 5℃·min⁻¹의 램핑 속도로 Perlin-Elmer TGA-7에 열 중량 분석(TGA : thermogravimetric analysis)을 기록하였다.

(2) 전기 화학적 측정

HER 전극촉매 성능은 포텐시오스타트 워크스테이션 (Ivium Technologies)을 사용하여 3 전극 셀 구성에서 평가되었다. 자가-지지 CoP HNS/CF 및 CoP NW/CF를 작업 전극 (평균 로딩 질량 : 1 mg·cm⁻²_{geo})으로서 직접 사용하였다. Pt/C의 경우, 작업 전극으로서 유리질 탄소 전극 (GCE, 직경 5mm) 및 Pt/C (0.2 mg·cm⁻²_{geo})가 로딩된 탄소 펠트 기재 피스를 사용하였다 (이들의 전극촉매 활성이 전자 보조 재료 (ESM : Electronic Supplementary Material)의 도 7에 도시되어 있다). 카운터 전극으로서 흑연 로드를 사용하고, 산성, 중성 및 알칼리성 매질에서 기준 전극으로서 포화 칼로멜 전극 (SCE : saturated calomel electrode), Ag/AgCl 전극, 및 Hg/HgO 전극을 각각 사용하였다. 전해질로서 0.5M H₂SO₄ (pH 0.3) 0.5M PBS (pH 7) 및 1M KOH (pH 14)를 사용하였다. 결과의 신뢰성을 보장하기 위해 5 mV·s⁻¹의 스캔 속도에서 선형 스위프 볼타메트리 (LSV : linear sweep voltammetry)를 사용하여 분극 곡선을 획득하였다. 다음의 식: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.241$, $E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.195$ 또는 $E_{\text{Hg/HgO}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.098$ 을 사용하여 모든 전위를 RHE로 변환하였다.

3. 결과

CoP HNS/CF는 수열 반응에 이어서, 제어가능한 인화 단계에 기초하여 제조되었으며, 이는 도 2에 개략적으로 도시되어 있다. CF는 기재 및 집전체로서 선택되었다. 먼저, 120℃에서 12 시간 동안 수열 반응 중에 CF 상에 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS 전구체를 성장시켰다. 둘째로, 제조된 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS 전구체를 고체/가스 상 반응을 통해 P 소스로 열처리하여 CoP HNS/CF를 형성하였다. 또한, CF 상의 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 나노 와이어 (NWs : nanowires) ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW/CF) 전구체가 단시간 동안 수열 반응을 했을 때 제조되었으며, 동일한 인화 공정에서 CoP NW/CF가 합성되었다.

수열 반응 동안 CF 기재 상의 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS의 성장 메커니즘은 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지 (ESM의 도 3(a) - 도 3(c) 및 도 9)에 의해 확인되었다. 오토 클레이브 중의 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{우레아}]$ 용액을 120℃로 가열하면, 우레아가 분해되어 암모늄, 카보네이트, 및 하이드록사이드 이온을 용액 내로 방출시켰다. 다음에, 코발트 이온을 가수 분해하고 침전시켜 CF의 전체 표면에 걸쳐 와이어형 시드 침전물의 균일한 분포를 형성하였다 (ESM의 도 9(a)). 이들 시드는 1.5 시간 동안 반응한 후 1차원 (1D) NW로 성장하였다 (도 3(b)). 반응이 3-6 시간 동안

안 지속됨에 따라, 추가적인 생성물이 NW 사이의 갭을 메우기 시작했고, NW는 점차 2D 시트로 변형되었다 (ESM의 도 9(b)). 12 시간 동안 반응시킨 후, 모든 NW가 NS로 변형되었는데, 여기서 초박형 NS는 밀집되어 있지만 서로 분리되었다 (도 3(c)). $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF 전구체를 350℃에서 1 시간 동안 PH_3 가스와 열 반응시켜 CoP HNS/CF를 생성하였다. 인화 처리 후, CoP HNS는 여전히 초기 2D 형태를 유지하고 CF 기체에 잘 부착되어 있다 (도 3(d)). CoP HNS의 평균 크기 및 두께는 각각 약 2-3 μm 및 30-40 nm인 것으로 추정된다. 77K에서 측정된 질소 흡착-탈착 등온선은 ESM의 도 10에 도시되어 있다. BET 비표면적은 $3.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 인 것으로 추정되었다.

[0066] $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW/CF, $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF 전구체 및 CoP HNS/CF의 결정 정보는 XRD 분석에 의해 특징화되었다 (ESM의 도 3(e) 및 도 11). 모든 샘플은 $2\theta \sim 26^\circ$ 에서 브로드한(broad) 피크를 보였으며, 이는 CF 기체에 기인한다. $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW/CF (ESM의 도 11(a)에 해당) 및 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS/CF (ESM의 도 11b에 해당)의 XRD 패턴은 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 하이드레이트 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 모노클리닉(monoclinic) 구조를 갖는 탈수된(dehydrated) $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 의 XRD 패턴과 잘 일치되었고, 각각은 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW가 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS로 변환될 때 전구체의 탈수를 나타낸다. 인화 처리 후, 패턴의 모든 반사된 피크는 임의의 2차 피크없이 사방정계 구조를 갖는 CoP와 일치하였고 (도 3(e)), 대부분의 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 전구체가 CoP로 변환되었음을 확인하였다. 전극촉매 HER 성능의 비교를 위해, 350℃에서 1 시간 동안 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NW/CF로부터 열적으로 인화된 CoP NW/CF 및 350℃에서 12 시간 동안 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS로부터 열적으로 인화된 CoP HNS/CF가 또한 준비되었다 (ESM의 도 12 및 도 13).

[0067] CoP HNS/CF의 화학적 상태는 X선 광전자 분광법(XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) 분석에 의해 특징화되었다. CoP HNS/CF의 조사 스펙트럼은 CoP에 해당하는 Co, P, 및 O 밴드를 나타냈다 (ESM의 도 14). 따라서, Co 2p, P 2p 및 O 1s의 고해상도 XPS 스펙트럼을 조사했다. Co 2p 스펙트럼은 $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ 영역에서 각각 778.9/793.7, 781.6/797.8, 783.1/799.2, 및 785.7/803.0 eV에서 4쌍의 코어 레벨 피크를 나타냈다 (도 3(f)). P 2p 스펙트럼은 낮은 결합 에너지 영역에서 129.6/130.5 eV에서 2개의 코어 레벨 피크 및 높은 결합 에너지 영역에서 134.4 eV에서 또다른 피크를 나타냈다 (도 3(g)). Co 2p의 경우 778.9/793.7eV 및 P 2p의 경우 129.6/130.5eV의 특성 피크는 Co-P 결합을 나타내며, 이전에 보고된 CoP 구조와 잘 일치하였다. Co 2p의 781.6/797.8 및 783.1/799.2 eV 및 P 2p의 134.4 eV의 일부 피크는 일반적으로 공기 노출로 인한 CoP 표면의 부분 산화로 인해 Co-O 및 P-O 결합에 기인하였다. 그러나, 1 시간 동안 인화된 CoP HNS/CF는 12 시간 동안 인화된 또는 이전에 보고된 CoP 물질과 비교하여 약한 Co-P 결합 강도를 나타냈으며, 이는 1 시간 동안 인화된 CoP HNS가 그 구조에서 O-풍부 비정질 CoP 상 (Co-O-P)을 보유함을 암시한다.

[0068] CoP HNS/CF의 상세한 미세 구조는 TEM 분석에 의해 조사되었다. ESM의 도 4(a) 및 도 15는 CoP HNS의 TEM 이미지를 보여준다. 특히, 단일 CoP HNS 입자 내에는 2개의 별개의 영역: 거친 섹션 (섹션 1, 주황색) 및 다른 섹션 (섹션 2, 녹색)이 존재한다. 이 두 섹션의 미세 구조를 추가로 조사했다. 섹션 1 (도 4(b))에서 얻은 고해상도 TEM (HRTEM : highresolution TEM) 이미지에 도시된 바와 같이, 이 시트는 나노 다결정(nanopolycrystal)으로 구성되었으며, 여기서 이들의 0.28 및 0.19 nm의 격자 무늬는 각각 CoP 구조의 (011) 및 (211) 면에 해당한다. 섹션 1에서 선택된 영역 전자 회절 (SAED : selected area electron diffraction) 패턴에서(도 4(b)의 삽입부분), CoP의 (011), (111), (211) 및 (301) 면에 대응하는 4개의 링 패턴 세트가 명확하게 관찰될 수 있었으며, 이는 섹션 1에서 나노 결정질(nanopolycrystalline) CoP의 형성을 확인하게 한다. 대조적으로, 섹션 2로부터 얻어진 HRTEM 이미지 및 SAED 패턴은 격자 무늬 또는 뚜렷한 도트/링 패턴을 나타내지 않았다 (도 4(c)). 스캐닝 TEM (STEM : scanning TEM) 분석 하에서 EDS 원소 맵핑은 Co 및 P가 결정질 및 비정질 영역 둘다에 위치하고, O는 비정질 영역에서만 지배적임을 나타냈다 (도 4(d)). XPS 분석에서 예상된 바와 같이, CoP HNS는 부분 표면 산화를 제외하고 그 구조에서 상당한 양의 O를 보유하며, 대부분의 O는 비정질 상에 관여했다. 다시 말해서, 합성된 CoP HNS는 하이브리드 결정질-비정질 상을 나타내며, 각 영역은 각각 결정질 CoP 및 비정질 Co-O-P 상으로 구성된다. 단일 입자에서 결정질-비정질 하이브리드 상을 구성하는 것은 드문 일이다. 따라서, CoP HNS/CF에서의 이 고유한 하이브리드 구조의 형성 메커니즘이 조사되었으며, 이는 도 4(e)에 도시되어 있다. $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS 전구체는 불활성 분위기에서 열처리되기 때문에, 하이드록실 및 카보네이트 이온의 제거로 인해 250℃ 이상에서 중량 손실을 보이고(도 16의 ESM의 열 중량 분석, TGA(thermogravimetricanalysis), 이는 전구체가 250℃ 이상에서 코발트 산화물이 됨을 나타낸다. 동시에, 전구체를 P 소스와 반응시키고 시트 전체에 걸쳐 비정질 Co-O-P로 이화학적으로 전환시켰다. 인화 반응이 진행됨에 따라, 비정질 Co-O-P의 에지로부터 결정질 CoP가 형성되기

시작했다. 다음에, Kirkendall 효과에 의해 결정질 CoP가 증가함에 따라 시트 내부의 Co 원소가 점차 에지로 확산되었다. 실제로, TEM-EDS 라인 스캐닝에 의해 결정질 CoP에서 더 많은 Co가 검출되었다 (도 4(d)). 그러나, 한정된 인화 시간은 Co의 추가 외부 확산 및 P의 내부의 확산을 억제하여 고유한 하이브리드 결정질-비정질 상을 형성시켰다. 그러나, XPS 스펙트럼 (도 3(f) 및 도 3(g))과 TEM 분석 (ESM의 도 17)에서 확인된 12 시간 동안 인화될 때 CoP HNS/CF에서 더 많은 결정질 CoP가 형성되는 것으로 추정된다. 또한, TEM EDS 원소 맵핑 분석은 인화 시간이 증가함에 따라 CoP HNS의 P 비율도 증가하고 O 비율은 감소함을 보여주었다 (ESM의 [표 1]). 이 현상, 결정질-비정질 하이브리드 상의 형성은 결정질 Co_{304} NS의 인화 처리 후에도 관찰될 수 있는데, 여기서 결정질 Co_3O_4 가 비정질 Co-O-P로 전환된 다음, 결정질 CoP가 에지로부터 형성되었다 (ESM의 도 18). 이 고유한 구조는 아래에 언급된 바와 같이 뛰어난 전극촉매 HER 성능에 크게 기여했다. 하기의 [표 1]은 TEM EDS 원소 맵핑에 의한 1 시간 및 12 시간 동안 열적으로 인화된 CoP HNS/CF에서의 Co, P 및 O의 평균 원자비를 나타낸다.

표 1

원소	원자비 (%)	
	1h	12h
Co	30.45	30.47
P	31.86	39.79
O	37.69	29.74

[0069]

[0070]

CoP HNS/CF의 전극촉매 HER 성능은 비교를 위해 벤치마크 Pt(20 중량%)/C 및 CoP NW/CF의 성능과 함께 3 전극 셀 구성에서 산성 (0.5 M H_2SO_4), 중성 (0.5 M 포스페이트 완충 용액(phosphate buffer solution); PBS) 및 알칼리성 (1 M KOH) 매질에서 평가되었다. 모든 전위는 iR 보상으로 보정되었고 (각 분극 곡선에 해당하는 R 값은 ESM의 [표 2]에 도시되어 있음) 가역 수소 전극 (RHE : reversible hydrogen electrode) 전위로 변환되었다. 처음에, 산성 및 중성 매질에서 모든 샘플의 전극촉매 HER 성능을 조사했다. 도 5(a)는 산성 매질에서 LSV에 의한 CoP HNS/CF, CoP NW/CF, 및 Pt/C의 분극 곡선을 제시한다. 노출된(bare) CF 기체는 조사된 전위 범위 내에서 무시할 수 있는 전류 밀도를 나타내고, 이는 CF의 전극촉매 활성이 없음을 나타낸다. 인상적으로, CoP HNS/CF는 산성 매질에서 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도를 달성하기 위해 48 mV의 작은 과전위를 필요로 했는데, 이는 Pt/C (30 mV)의 전류 밀도와 비교가능하고 최근 보고된 코발트 인 화합물 기반 HER 전극촉매의 전류 밀도보다 우수하다 (ESM의 [표 3]). 또한 CoP HNS/CF는 고전류 밀도를 달성하기 위해 Pt/C보다 낮은 과전위를 요구했다. CoP HNS/CF는 $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 115 mV의 과전위를 나타내었고, 이는 Pt/C (133 mV)보다 낮았다. $-500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 고전류 밀도에서도 CoP HNS/CF는 여전히 180 mV의 과전위를 요구했다. 또한, 분극 곡선으로부터 유도된 CoP HNS/CF의 타펠 기울기(Tafel slope)는 $57 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (도 5(b))로 추정되었으며, 이는 CoP HNS/CF가 Volmer-Heyrovsky HER 메커니즘을 따르고 있음을 나타낸다. 수소의 전기 화학적 탈착은 속도 결정 단계이다. 하기의 [표 2]는 산성, 중성 및 알칼리성 전해질에서의 모든 샘플에 대한 R_s 값의 비교결과를 나타내고, [표 3]은 산성 매질에서 최근 보고된 코발트 인 화합물 기반 전극촉매 HER 특성의 비교결과를 나타낸다.

표 2

전극촉매	R_s (Ω)		
	0.5 M H_2SO_4	0.5 M PBS	1 M KOH
Pt/C (GCE)	6.51	22.69	7.29
CoP NW/CF	1.38	4.39	1.72
CoP HNS/CF	1.26	4.27	1.65

[0071]

표 3

물질	기재	용액	η_{10} [mV]	Tafel slope [mV dec ⁻¹]
CoP HNS/CF	Carbon felt	0.5 M H_2SO_4	48	57

[0072]

CoP@BCN	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	87	46
CoP/GQD	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	91	43
Co ₂ P@C	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	179 (100 mA)	41
CoP	Hastelloy	0.5 M H ₂ SO ₄	78	68
CoP/CNT	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	122	54
CoP nanoparticles	Ti	0.5 M H ₂ SO ₄	85 (20 mA)	50
CoP nanowires	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	67	51
Co ₂ P nanorods	Ti	0.5 M H ₂ SO ₄	134	71
CoP nanoparticles/rGO	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄		104.8
CoP@C nanocables	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	170	61
CoP nanosheets	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	49	30
CoP urchin	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	180 (100 mA cm ⁻²)	46
CoP nanoparticles/CNT	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	43 (onset)	40
CoP nanoparticles	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	95.8	33
Nanoporous Co ₂ P	Ribbon	0.5 M H ₂ SO ₄	80	44
CoP hollow prisms	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	90 (150 mA cm ⁻²)	57
CoP ₃ nanoneedles	CP	0.5 M H ₂ SO ₄	65	46
Co ₂ P nanoparticles/NPG	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	103	58
CoP nanoparticles/NC	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	98	74
CoP nanosheets	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	56	44
CoP nanosheets	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	131	64
CoP nanotubular	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	152	50
CoP polyhedrons/CNT	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	139	52
N-CoP nanowires	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	42	41
CoP	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	160	56
CoP	CFP	0.5 M H ₂ SO ₄	128	50
Hollow CoP/CNT	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	73	55
CoP nanoparticles	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	112	70
Porous CoP/C nanoboxes	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	120	51
Co-Co ₂ P nanoparticles @NPC/rGO	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	62	51
Co ₂ P quantum dot@NPC	CC	0.5 M H ₂ SO ₄	116	63
CoP microballs	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	105	54
CoP nanostructures	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	110	54
CoP nanocrystals@C	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	112	57
CoP/rGO	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	105	50
Porous CoP concave	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	133	51

CoP nanotubes	GCE	0.5 M H ₂ SO ₄	129	60
CoP nanowires	Ti	0.5 M H ₂ SO ₄	95 (20 mA cm ⁻²)	65

[0073] CoP HNS/CF는 또한 CoP NW/CF보다 훨씬 높은 HER 활성을 나타냈으며, 이중층 커패시턴스(double-layer capacitance) (C_{dl})가 CoP NW/CF보다 약 4배 더 높았다 (ESM의 도 19(a)-도 19(c)). C_{dl} 로부터 전기 화학적 활성 표면적 (ECSA : electrochemically active surface area)을 계산함으로써, CoP HNS/CF 및 CoP NW/CF의 분극 곡선이 ECSA에 대해 정규화되었다 (ESM의 도 19(d)). 흥미롭게도, CoP HNS/CF와 CoP NW/CF는 모든 잠재적인 범위에서 유사한 곡선을 나타냈다. 또한 CoP NW/CF는 CoP HNS/CF와 유사한 타펠 기울기 ($59 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)를 나타냈다 (도 5(b)). 이들 결과를 고려하면, CoP HNS/CF 및 CoP NW/CF는 산성 매질에서 동일한 고유 전극촉매 HER 활성 및 동역학(kinetics)을 가졌다. 다시 말해서, 밀집되어 있지만 분리된 초박형 시트 타입 구조는 단위 기재 면적당 와이어형 구조보다 더 많은 전극촉매 반응성 사이트를 제공할 수 있으며, 이는 고성능 HER 전극촉매에 대한 CoP HNS 구조의 우수성을 입증한다. 한편, 12 시간 동안 인화된 CoP HNS/CF는 1 시간 동안 처리된 CoP HNS/CF보다 작은 C_{dl} ($25.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)을 가졌으며 (ESM의 도 20), 아마도 인화 과정에서 약간의 응집으로 인해 HER 성능이 저하되었다.

[0074] CoP HNS/CF가 중성 매질에서도 높은 HER 성능을 나타냈다는 점은 주목할 가치가 있다. HER 활성에 비추어, CoP HNS/CF는 산성 매질에서 측정된 것과 유사한 경향을 나타냈다. CoP HNS/CF는 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 120 mV의 과전위를 보였으며, 이는 최근에 보고된 코발트 인 화합물 기반 HER 전극촉매와 비교할 수 있다 (ESM의 [표 4]). 하기의 [표 4]는 중성 매질에서 최근 보고된 코발트 인 화합물 기반 전극촉매 HER 특성의 비교결과를 나타낸다.

표 4

[0075]

물질	기재	용액	η_{10} [mV]	Tafel slope [mV dec ⁻¹]
CoP HNS/CF	Carbon felt	0.5 M PBS	120	83
CoP@BCN	GCE	1 M PBS	122	59
CoP	Hastelloy belt	1 M PBS	121	106
CoP nanowires	CC	1 M PBS	65 (2 mA cm ⁻²)	93
CoP3 nanoneedles	CP	1 M PBS	165	109
CoP nanowires	Ti	1 M PBS	178	125

[0076] CoP HNS/CF는 CoP NW/CF뿐만 아니라 Pt/C보다 고전류 밀도에서 더 높은 HER 활성을 나타냈다 (도 5(c)). CoP HNS/CF 및 CoP NW/CF의 타펠 기울기는 각각 83 및 $86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 로 추정되었으며 (도 5(c)의 삽입부분), 둘다 동일한 HER 메커니즘을 따름을 나타낸다. 또한 산성 및 중성 매질에서 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS : electrochemical impedance spectroscopy)에 의한 촉매 특성을 조사했다. ESM의 도 21은 CoP NW/CF 및 CoP HNS/CF의 나이퀴스트 플롯을 도시하며 이들 피팅 데이터는 ESM의 [표 5]에 요약되어 있다. CoP HNS/CF는 산성 및 중성 매질에서 CoP NW/CF보다 낮은 전하 전달 저항(charge transfer resistances) (R_{ct})을 가졌으며, 이는 CoP HNS/CF가 산성 및 중성 매질에서 더 높은 전하 전달 동역학 특성을 나타낼 것이라는 것을 암시한다. 하기의 [표 5]는 등가 회로에 의해 결정된 피팅 데이터를 나타낸다.

표 5

[0077]

샘플	R_{ct} (Ω)		
	0.5 M H ₂ SO ₄	0.5 M PBS	1 M KOH
CoP NW/CF	10.58	7.85	8.14
CoP HNS/CF	1.95	3.65	2.43

[0078] 산성 매질에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 미세 구조 및 표면 화학적 변화를 평가하였다. 도 5(d) - 도 5(f)는

10 시간 동안 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트 후 CoP HNS/CF의 SEM 및 TEM 분석을 보여준다. SEM 이미지에 도시된 바와 같이, Co HNS는 여전히 CF 표면에 잘 부착되어 있고 초기 2D 시트 형태를 유지했다(도 5(d)). TEM 이미지 및 SAED 패턴은 결정질 및 비결정질 부분에 상응하는 2개의 별개의 영역이 여전히 존재함을 보여준다 (도 5(e) 및 도 5(f)). HER 테스트 후 XRD 패턴에서 결정에서의 유의한 변화가 발견되지 않았으며 (ESM의 도 22), 이는 산성 매질에서 HER 테스트 후에 CoP HNS/CF의 원래 구조가 남아 있음을 확인하게 한다. 또한, CoP HNS/CF는 중성 매질에서 HER 테스트 후 형태 및 결정 구조에서 유의한 변화를 나타내지 않았으며 (ESM의 도 23), 이는 또한 중성 매질에서 CoP HNS/CF의 높은 구조적 안정성을 확인하게 한다.

[0079] CoP HNS/CF의 장기 내구성 및 정상 상태 전극촉매 활성은 산성 및 중성 매질에서 사이클릭 볼타메트리(CV : cyclic voltammetry) 및 크로노퍼텐쇼메트리(chronopotentiometry) 테스트에 의해 평가되었다. 도 5(g)는 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 스캔 속도에서 첫 번째, 5,000 번째, 10,000 번째 CV 사이클 후 CoP HNS/CF의 분극 곡선을 도시한다 (각 CV 프로파일은 ESM의 도 24(a) 및 도 24(b)에 도시됨). 초기 상태와 비교하여, 산성 및 중성 매질 둘다에서 5,000 번째 사이클 이후, 심지어 산성 매질에서 10,000 번째 사이클 이후에도, 분극 곡선에서의 무시할 수 있는 이동(shift)이 관찰되었다. 크로노퍼텐쇼메트릭 곡선 (도 5(h))에 도시된 바와 같이, 산성 및 중성 매질에서 100 시간 동안 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 일정한 전류 밀도에서 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트 동안 과전위에서 무시할 수 있는 수준의 저하가 있었다. 더욱이, 분극 곡선은 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트 전후에 무시할 수 있는 차이를 보여주었다 (ESM의 도 24(c) 및 도 24(d)). 또한, CoP HNS/CF는 $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 고전류 밀도에서도 안정적인 전위 곡선을 나타내어, 산성 매질에서 CoP HNS/CF의 우수한 안정성을 증명하였다.

[0080] 다음으로, 알칼리 매질에서 CoP HNS/CF의 전극촉매 HER 성능을 평가하였다. 도 6(a) 및 도 6(b)는 알칼리성 매질에서 CoP HNS/CF, CoP NW/CF 및 Pt/C의 분극 곡선 및 분극 곡선으로부터 유도된 타펠 플롯을 나타낸다. 산성 및 알칼리성 매질에서의 Pt/C 및 CoP HNS/CF에 대한 과전위 및 타펠 기울기는 도 6(c)에서 비교된다. 알칼리성 매질에서, CoP HNSs/CF는 각각 -10 및 $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도 및 $50 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 의 타펠 기울기를 달성하기 위해 55 및 119 mV 의 과전위를 나타냈고, 이는 최근 보고된 코발트 인 화합물 기반 HER 전극촉매의 전류 밀도보다 우수하다 (ESM의 [표 6]). Pt를 포함한 대부분의 HER 전극촉매는 프로톤 도너(proton donor)의 부족으로 인해 산성 매질보다 알칼리성 매질에서 열등한 촉매 활성 및 동역학을 나타내므로, Volmer 반응에서 추가적인 수해리 과정이 알칼리성 매질에서의 HER에 중요하다. 도 6(c)에 도시된 바와 같이, Pt/C는 알칼리성 매질에서 훨씬 높은 과전위 및 타펠 기울기를 나타냈다. 그러나, CoP HNS/CF는 산성 매질에서 측정된 것과 비교하여 동일한 매질 밀도에서 유사한 과전위를 나타냈고, 산성 매질에서 측정된 것보다 알칼리성 매질에서 훨씬 더 낮은 타펠 기울기를 나타냈다. 또한, CoP HNS/CF는 -0.06 V (vs. RHE)에 비해 Pt/C의 전극촉매 활성을 능가했다. 또한, CoP HNS/CF는 알칼리성 매질에서 CoP NW/CF보다 낮은 R_{ct} 를 나타냈으며 (ESM의 도 21 및 [표 6]), 이는 CoP HNS/CF가 모든 pH 조건에서 더 높은 전하 이동 동역학 특성을 나타냄을 암시한다. 하기의 [표 6]은 알칼리성 매질에서 최근 보고된 코발트 인 화합물 기반 전극촉매 HER 특성의 비교결과를 나타낸다.

표 6

[0081]

물질	기재	용액	η_{10} [mV]	Tafel slope [mV dec ⁻¹]
CoP HNS/CF	Carbon felt	1 M KOH	55	50
CoP@BCN	GCE	1 M KOH	215	52
CoP	Hastelloy belt	1 M KOH	52	88
CoP nanowires	CC	1 M KOH	209	129
Co ₂ P nanorods	Ti	1 M KOH	171 (20 mA cm^{-2})	
Nanoporous Co ₂ P	Ribbon	1 M KOH	60	40
CoP hollow prisms	GCE	1 M KOH	122 (40 mA cm^{-2})	67
CoP ₃ nanoneedles	CP	1 M KOH	119	91
Co ₂ P nanoparticles /NPG	GCE	1 M KOH	61 (1 mA cm^{-2})	96
CoP nanoparticles /NC	GCE	1 M KOH	339	154

Co/CoP nanocrystals	Carbon Membrane	1 M KOH	135	66
CoP nanosheets	CC	1 M KOH	86 (1 mA)	70
CoP	GCE	1 M KOH	175	84
Hollow CoP/CNT	GCE	1 M KOH	125	
CoP nanoparticles	GCE	1 M KOH	115	109
Co ₂ P quantum dot@NPC	CC	1 M KOH	129	93
CoP microballs	GCE	1 M KOH	97	84
CoP/rGO	GCE	1 M KOH	150	38
CoP nanowires	Ti	1 M KOH	150 (20 mA cm ⁻²)	71
CoP/CoP ₂ nanoparticles (/Al ₂ O ₃ scaffold)	CP	1 M KOH	66	73
CoP nanoparticles/CNT	GCE	0.1 M KOH		56
CoP nanorods	NF	1 M KOH	54	51
CoP films	GCE	1 M KOH	94	42
Co/CoP films	NF	1 M KOH	35	71
CoP nanoneedles	CC	1 M KOH	95	60
CoP ₂ nanoparticles/rGO	GCE	1 M KOH	88	50
CoP nanowires	CC	1 M KOH	146 (100 mA cm ⁻²)	43
Hollow CoP nanoparticles	CP	1 M KOH	83	57
CoP nanoparticles @a-CoO _x	CC	1 M KOH	132	89
CoP nanowalls	CC	1 M KOH	80	60
Amorphous CoP	NF	1 M KOH	143	63
CoP nanosheets		1 M KOH	111	70

[0082] 알칼리성 매질에서 이 탁월한 HER 성능을 찾기 위해, 알칼리성 매질에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 조건을 조사했다. 도 6(d)는 알칼리 매질에서 HER 테스트 후 CoP HNS/CF의 SEM 및 TEM 이미지를 도시한다. 예상치 못하게, CoP HNS/CF는 시트 형태에서 꽃 모양 형태로의 형태학적 변화를 보였다. 도 6(d)의 삽입부분에 대한 고속 푸리에 변환 (FFT : fast Fourier transform) 패턴은 결정질 Co(OH)₂뿐만 아니라 CoP가 꽃 모양 입자에서 검출되었음을 나타내었다 (도 6(e)). XPS 스펙트럼에서, CoP 결합의 특징화 피크에 상응하는 Co 2p_{3/2}에서 778.5 eV 및 P 2p에서 129.3/130.2 eV의 코어 레벨 피크가 여전히 관찰되었다 (도 6(f)). 또한, Co(OH)₂뿐만 아니라 CoP가 XRD 패턴에서 검출되었다 (ESM의 도 25). 따라서, 알칼리성 매질에서 HER 이후에 상 및 형태학적 재구성이 발생하는 것을 제안한다. 또한, 산화물 및 수산화물과 같은 친수성 사이트는 물 분자에 대해 강한 친화성을 나타내어, 수해리를 가속화하고 Volmer 반응 단계에서 흡착된 프로톤 (adsorbed protons)(H_{ad})의 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 따라서, HER 동안 Co(OH)₂의 형성은 알칼리성 매질에서 HER 성능에 긍정적인 영향을 미쳤다. 요컨대, 인화 공정에서 CoP HNS/CF의 결정질 및 비결정질 상을 제어함으로써 알칼리 매질에서 CoP/Co(OH)₂ 계면 HER의 재구성 및 형성을 최적화 하였다. 또한, CoP와 Co(OH)₂ 사이의 상승 효과는 알칼리성 매질에서 우수한 전극촉매 성능의 구현을 가능하게 하였다.

[0083] CoP HNS/CF는 또한 알칼리성 매질에서 높은 내구성 및 안정성을 나타냈다. 10,000 번째 사이클에 대한 연속 CV 테스트 후 (각 CV 프로파일은 ESM의 도 26(a)에 도시됨), 알칼리 매질에서 분극 곡선의 무시할 수 있는 이동이 관찰되었다 (도 6(g)). HER 테스트 후 촉매가 여전히 CF 기체에 단단히 부착되었기 때문에 (도 6(d)), 알칼리성 매질에서 100 시간 동안 -10 및 -100 mA · cm⁻²의 정전류 밀도에서 크로노퍼텐쇼메트릭 테스트 동안 HER 성능의 무시할 수 있는 저하도 있었다 (도 6(h) 및 도 26(b)), 수전해(water electrolyzer) 시스템에서 실제로 사용하기 위해서는 고전류를 장기간 견딜 수 있는 능력이 중요하다. 이에 비추어, CoP HNS/CF는 500 mA · cm⁻²의 고전류 밀도에서 100 시간 동안 탁월한 내구성을 보여 주었다 (도 6(h)).

[0084] 마지막으로, CoP HNS/CF의 대규모 제조 가능성을 조사했다. 이를 위해, 동일한 합성 공정에서 크기 (4 cm × 4

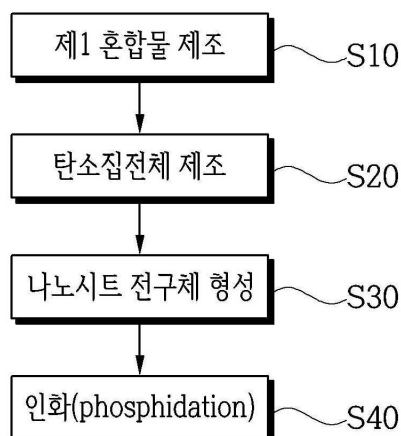
cm)의 CoP HNS/CF를 제조하였다. 각각의 수열 반응 및 인화 단계 후에, 반응 영역의 색이 균일하게 변화되었다 (도 7(a)). 4-엔드-포인트의 SEM 이미지 및 XRD 패턴에 나타난 바와 같이, CoP HNS는 CF 상에 균일하게 지지되었다 (ESM의 도 7(b) 및 도 27). 대면적 CoP HNS/CF의 전극촉매 HER 성능을 산성 및 알칼리성 매질에서 평가하였다. 분극 곡선 (도 7(c))에 도시된 바와 같이, 대면적 CoP HNS/CF는 산성 및 알칼리성 매질에서 유사한 전극촉매 활성을 발휘했고, 산성 / 알칼리성 매질에서 각각 -10 및 $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 $69/72$ 및 $130/127 \text{ mV}$ 의 과전위를 나타냈다. 또한, 시간당 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 증분으로 -10 내지 $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 범위의 다단계 크로노퍼텐쇼메트릭 측정을 평가하였다. $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 시작에서, 전위는 산성 및 알칼리성 매질에서 각각 -88 및 -72 mV (vs. RHE)에서 즉시 감소하였고, 이후의 시간 동안 안정적으로 유지되었다. 또한, 다음 단계에서 안정적인 전위 곡선뿐만 아니라 모든 단계에서 많은 수소 기포가 보여졌으며 (도 7(d) 및 도 7(e) 및 Movie ESM1), 대면적 CoP HNS/CF의 높은 전극촉매 활성을 확인하게 한다. 따라서, 본 발명에서의 제조 방법은 실제 생산에 보편적으로 적용될 수 있음이 입증되었다.

[0086] 요약하자면, 본 발명자들은 수열 및 후속 열 인화 공정을 통해 CoP HNS/CF의 결정질-비정질 하이브리드 상을 갖는 코발트 인 화합물 기반 전극촉매를 개발하였고; 이 촉매는 광범위한 pH 범위에서 우수한 전극촉매 HER 성능을 나타냈다. 초박막, 밀집된 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ NS 전구체가 수열 반응 동안 CF 기재 상에 성공적으로 구축되었다. 더욱이, 단일 NS에서의 결정질-비정질 하이브리드 상은 인화 시간을 제어함으로써 유도되었다. 고유한 구조에서 비롯된 전기 화학 반응 사이트의 풍부한 노출의 이점으로 인해, 광범위한 pH 범위에서 낮은 과전위 및 타겟 기울기를 가진 우수한 전극촉매 HER 성능을 나타냈다. 특히, CoP HNS/CF에서의 상 및 형태학적 재구성은 알칼리성 매질에서 우수한 전극촉매 성능을 초래하였다. 높은 구조적 안정성으로 인해, CoP HNS/CF는 높은 안정성과 내구성을 나타냈고; 이는 100 시간 이상의 작동 동안 고전류 밀도 ($500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)에서도 마찬가지였다. 또한, CoP HNS/CF의 합성 전략을 사용하여 대규모 CoP HNS/CF 전극을 쉽게 제조할 수 있고, 이는 작은 CoP HNS/CF와 동일한 전극촉매 활성 및 안정성을 나타낸다. 상용 Pt/C를 능가하는 높은 전극촉매 HER 활성, 범용 pH에서의 높은 안정성, 및 스케일업 용이성을 고려할 때, 본 발명에서 제조된 새로운 전극촉매는 견고하고, 고도로 활성이고, 안정적이며, 비용 효과적인 HER 전극촉매의 수요를 충족시킬 수 있는 잠재적인 물질이다.

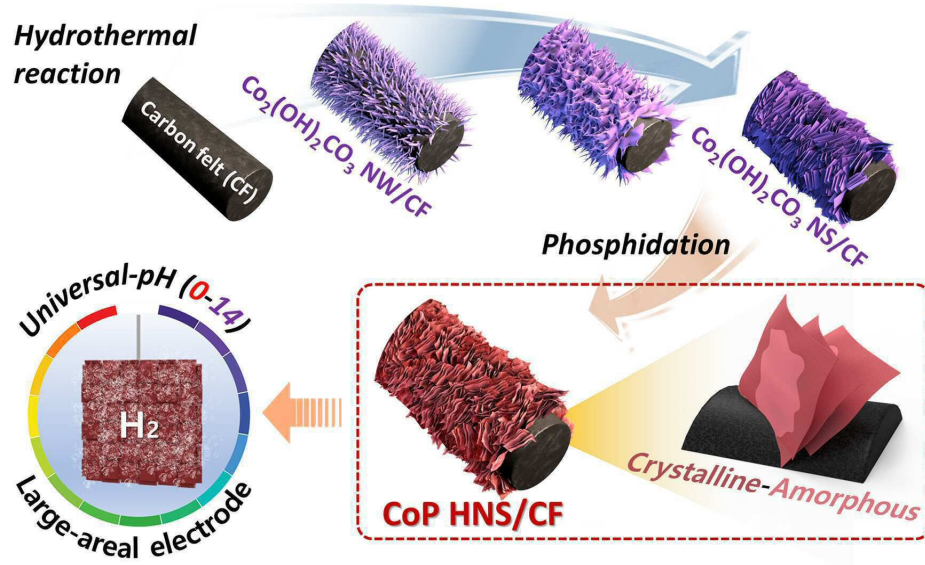
[0088] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

도면

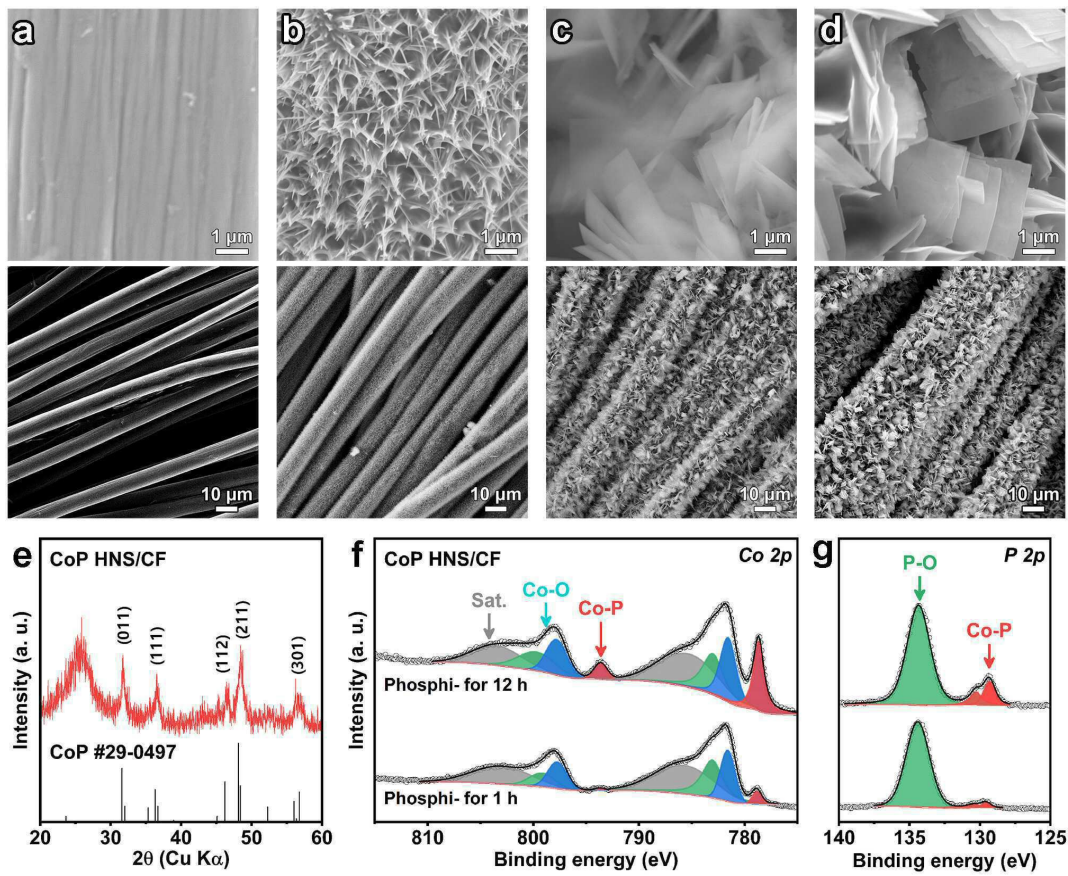
도면1



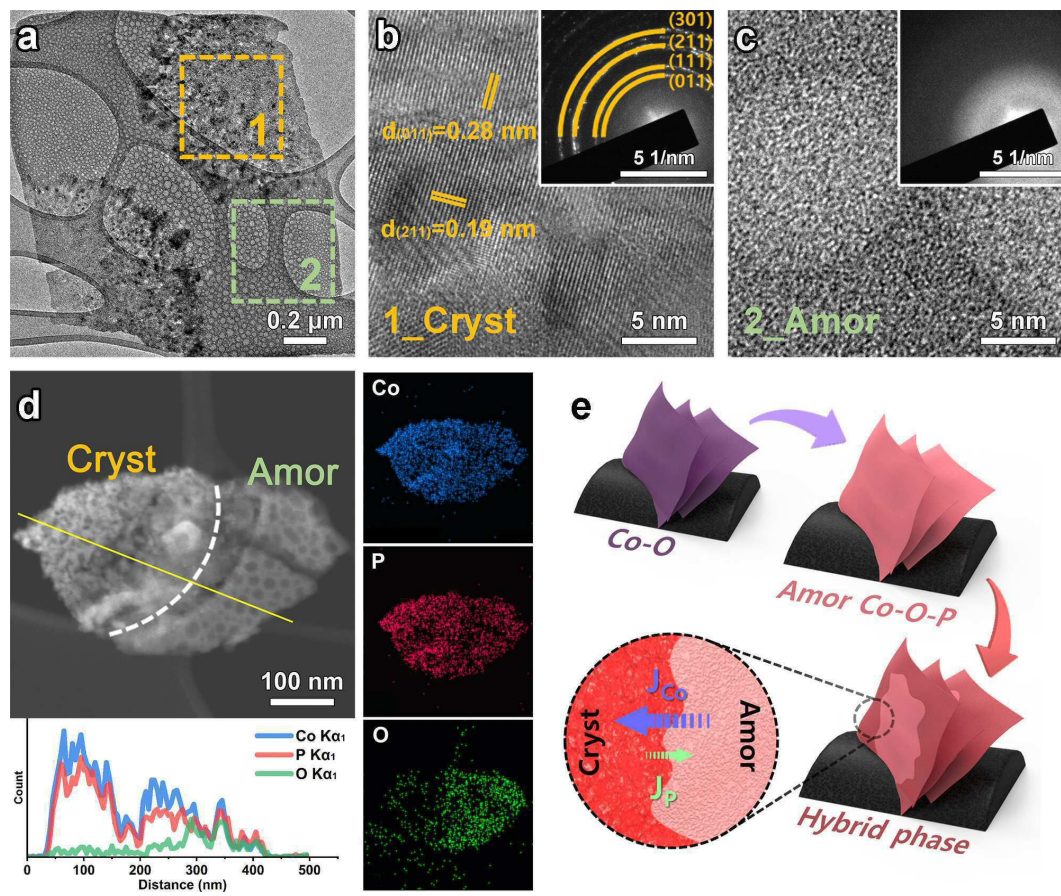
도면2



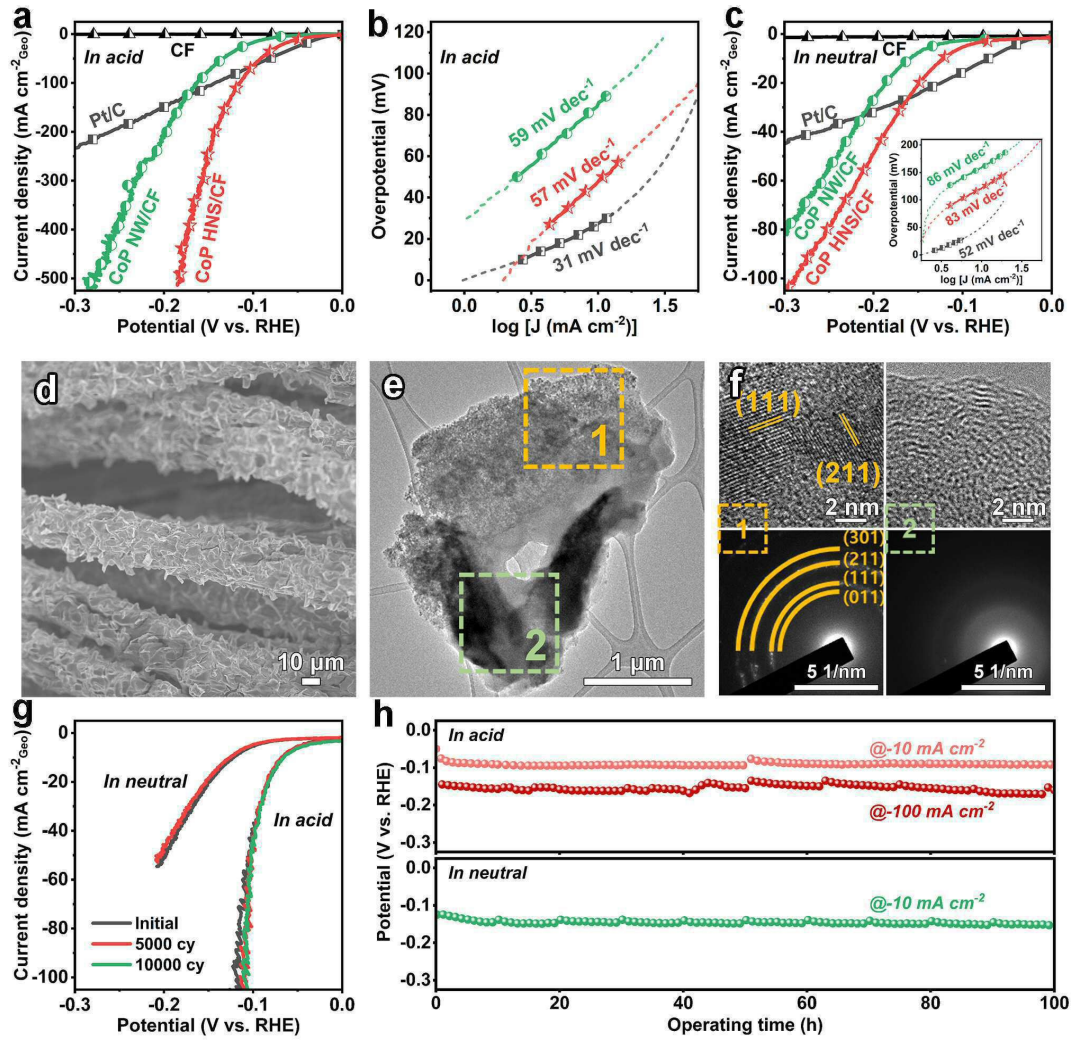
도면3



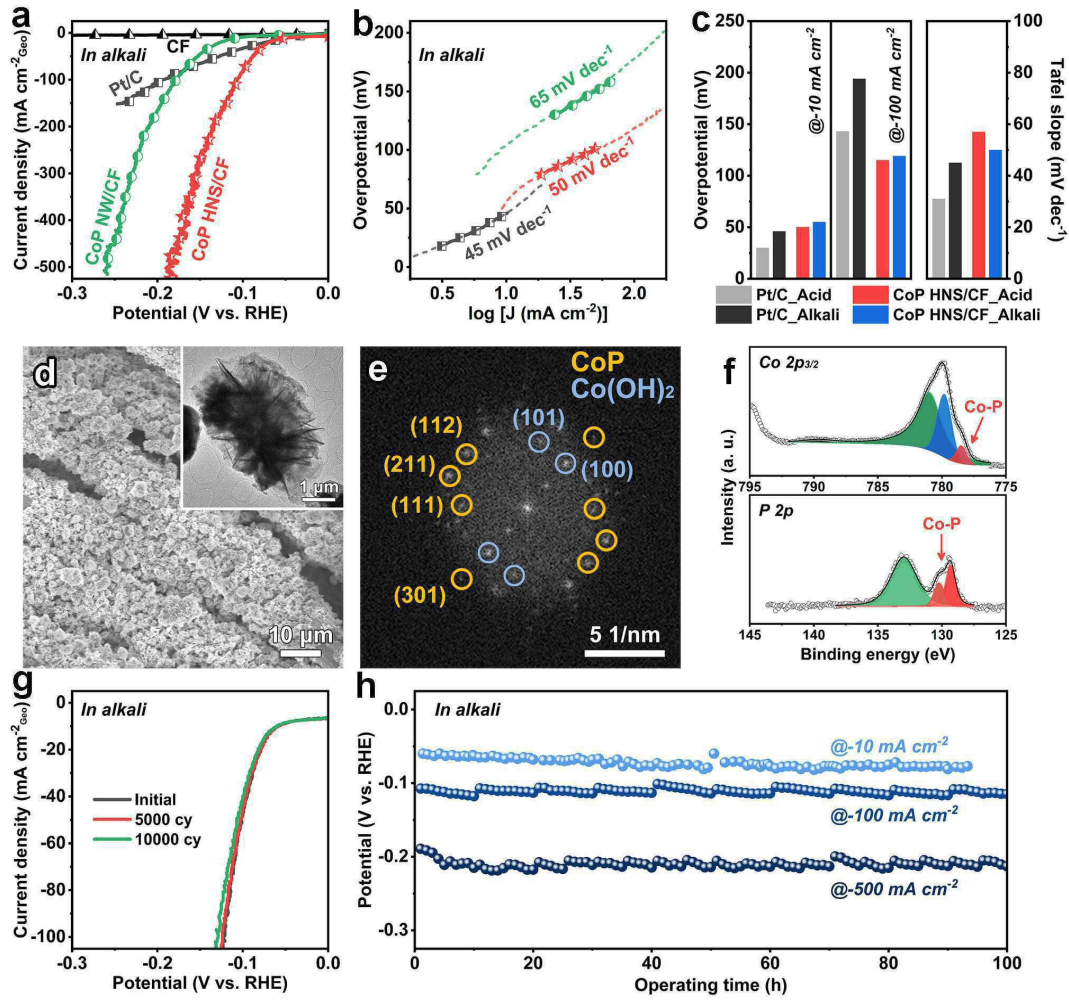
도면4



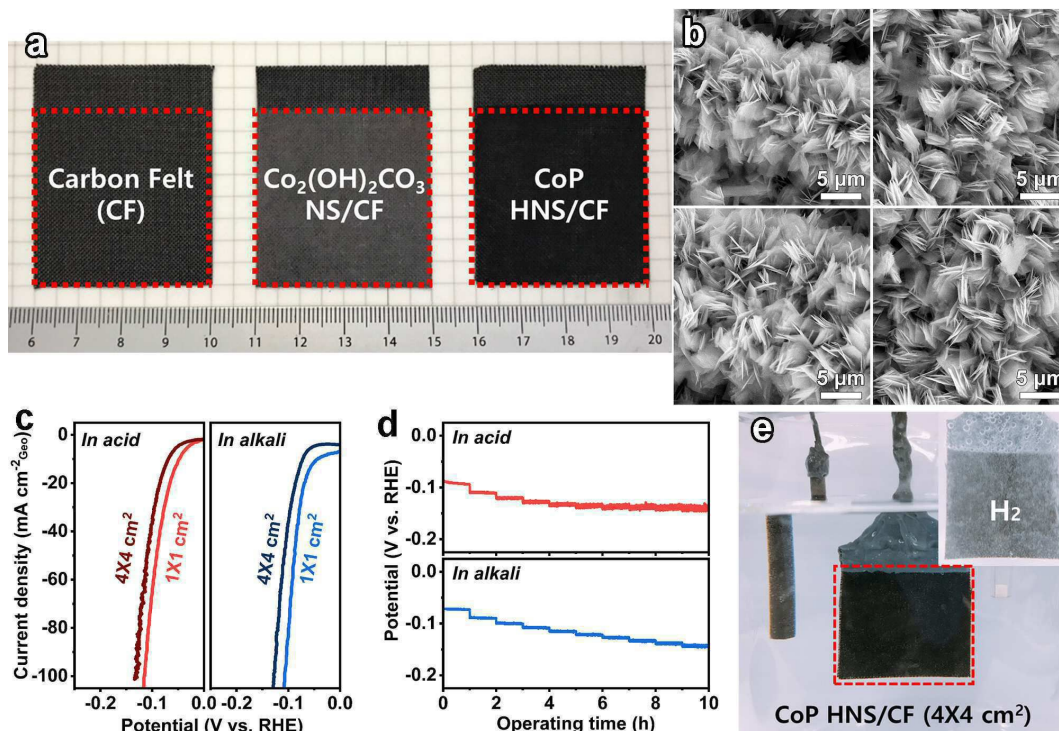
도면5



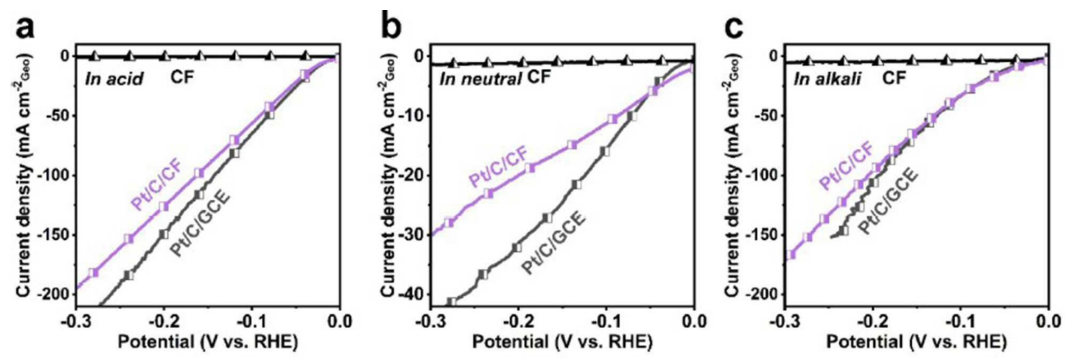
도면6



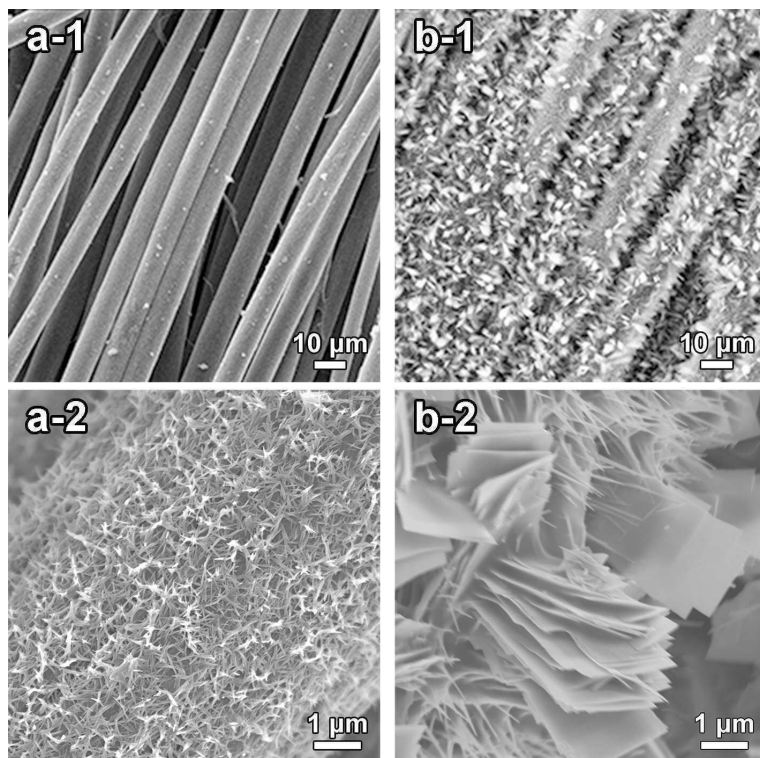
도면7



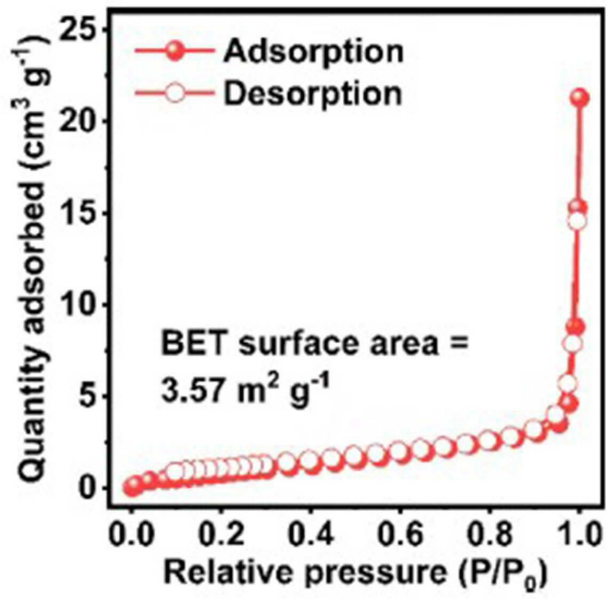
도면8



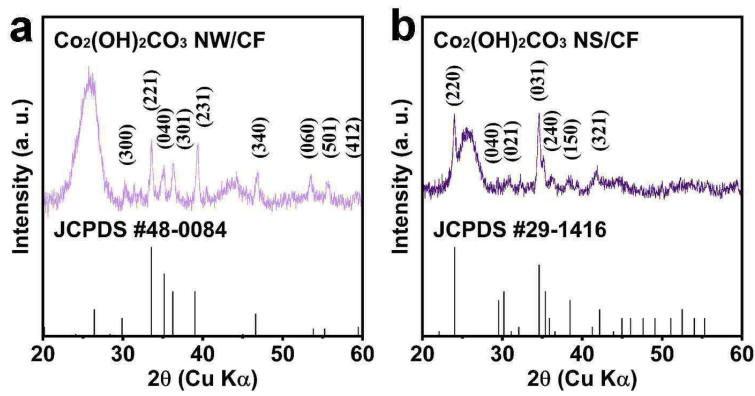
도면9



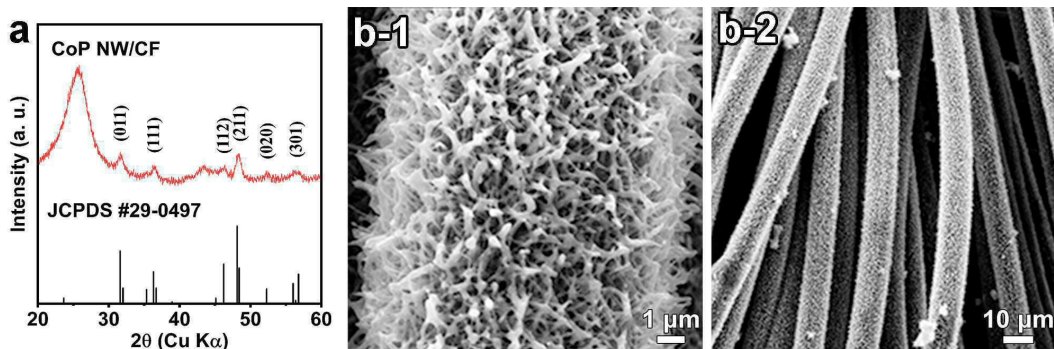
도면10



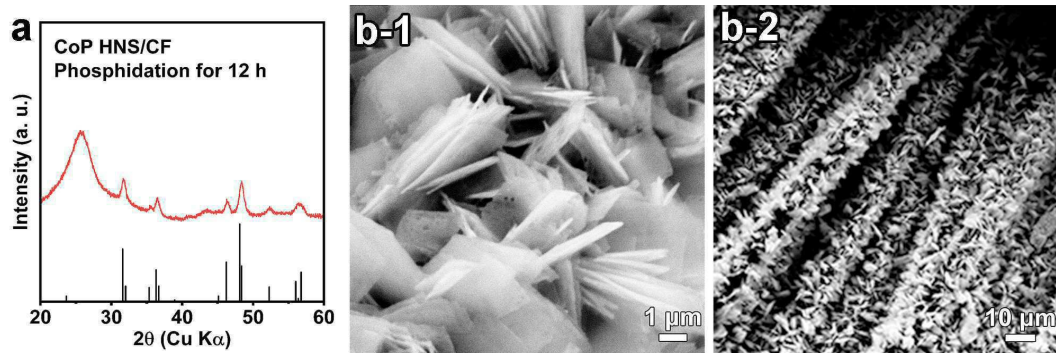
도면11



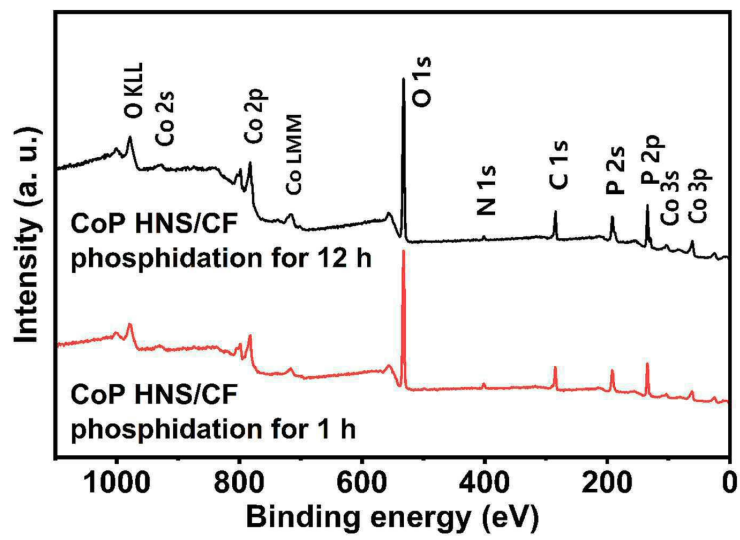
도면12



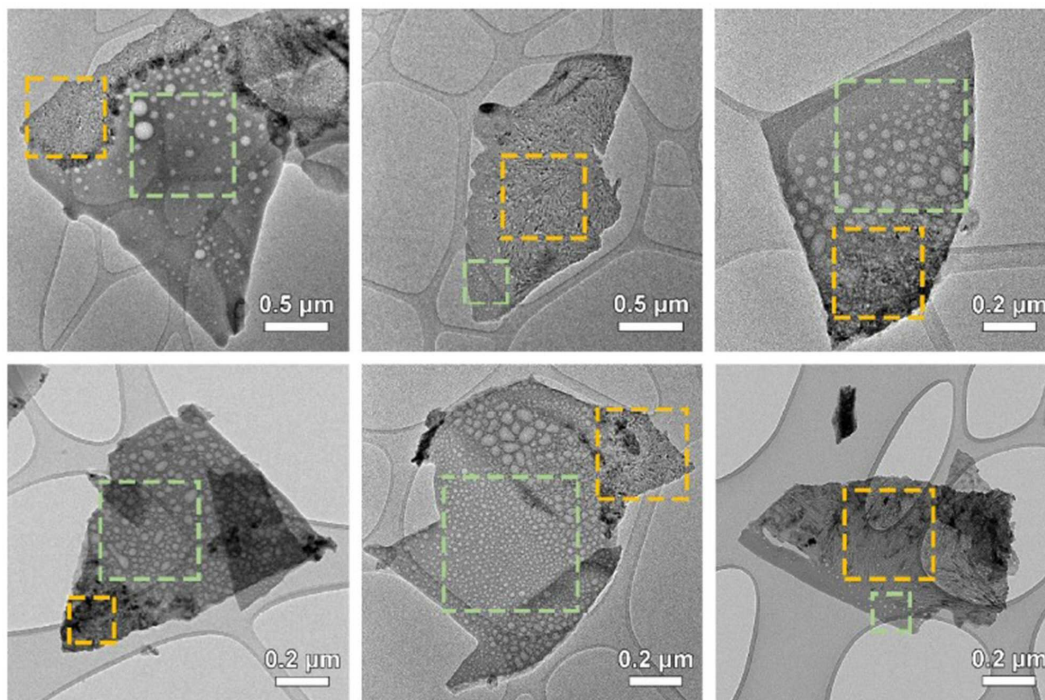
도면13



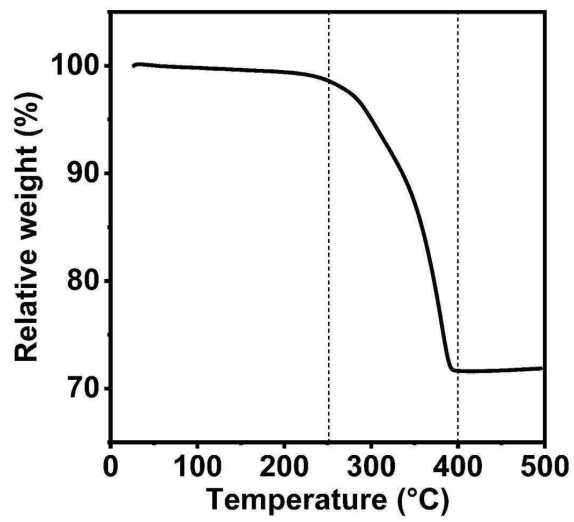
도면14



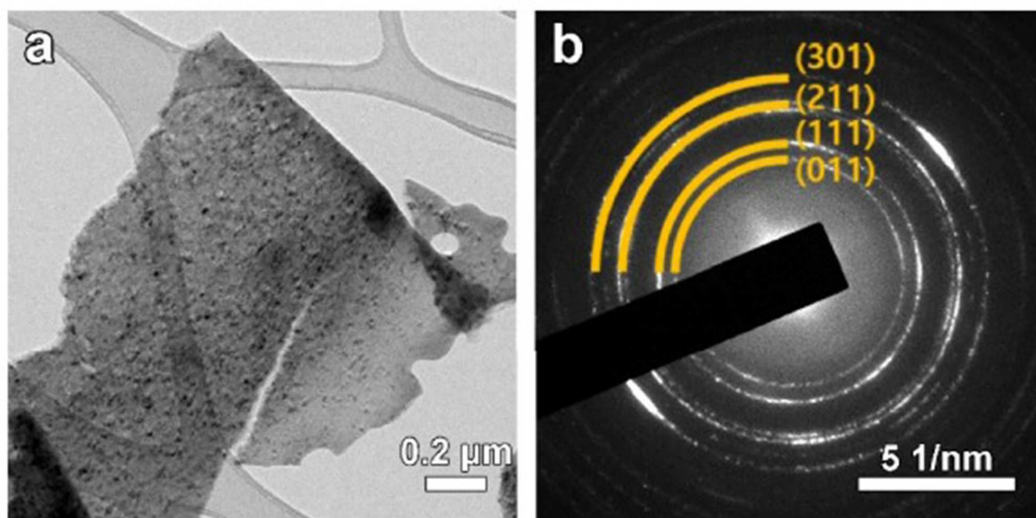
도면15



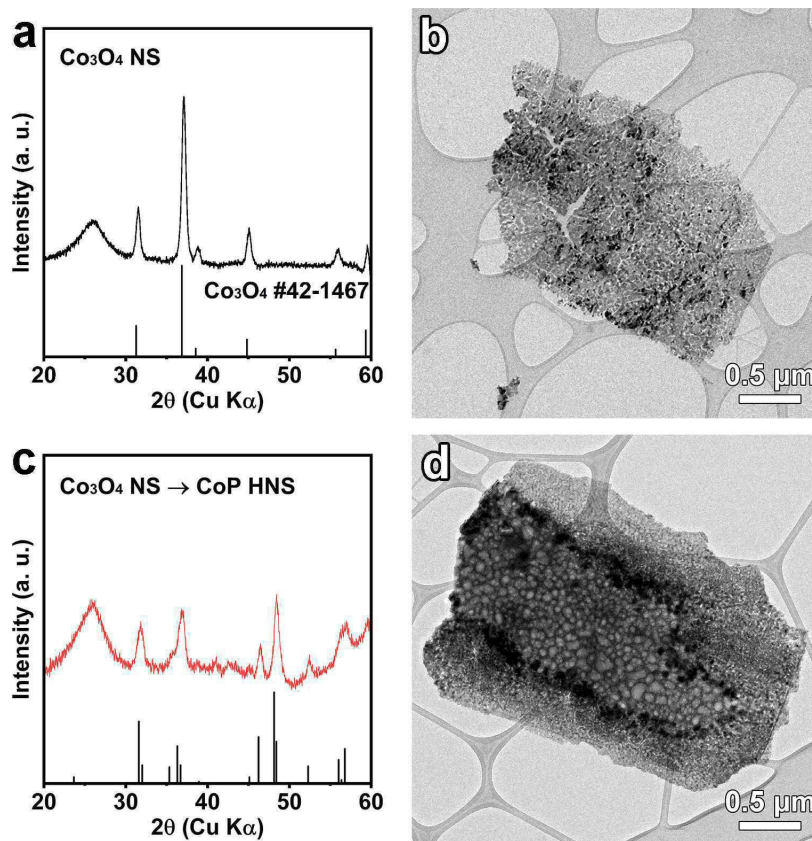
도면16



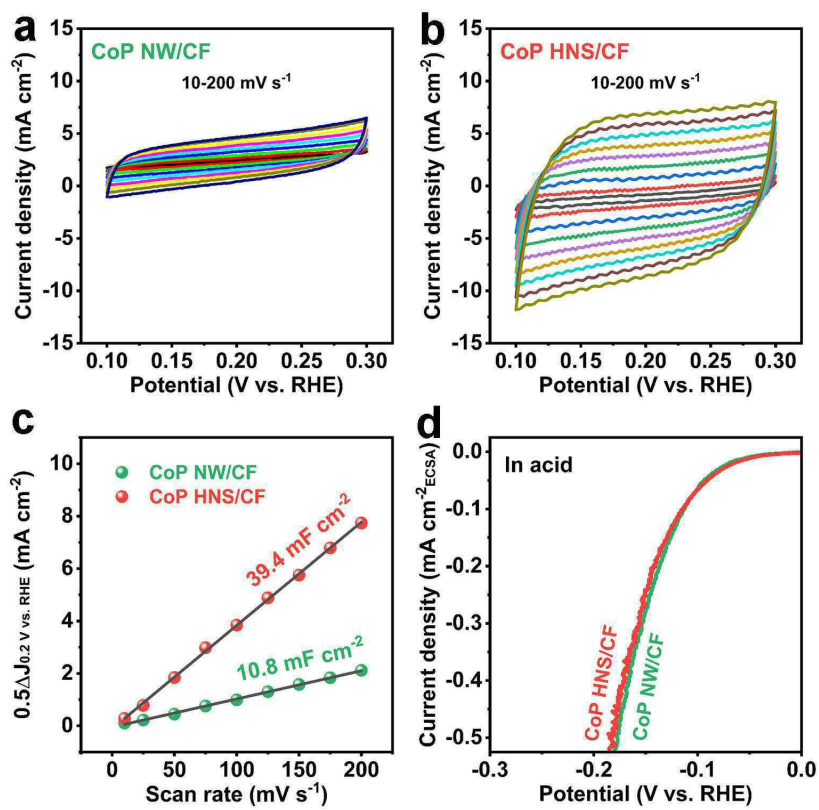
도면17



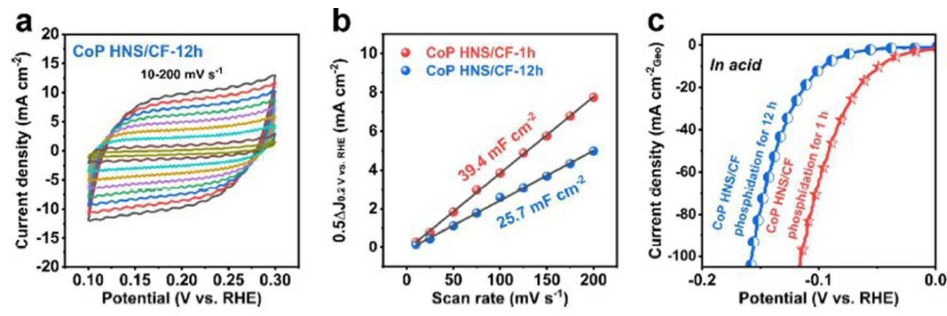
도면18



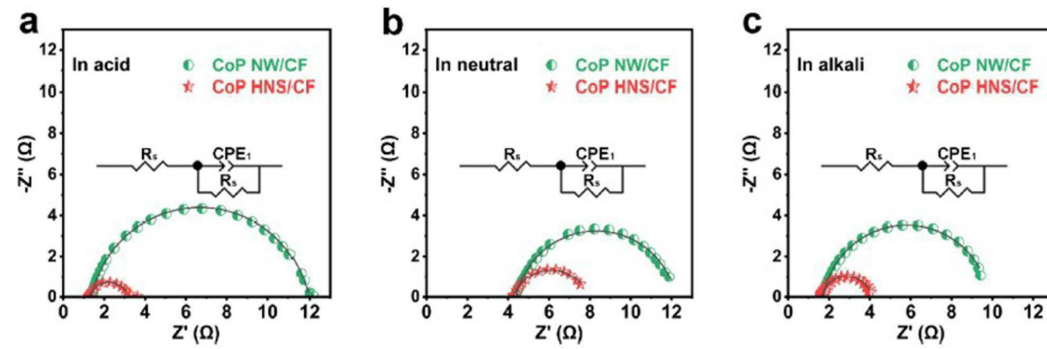
도면19



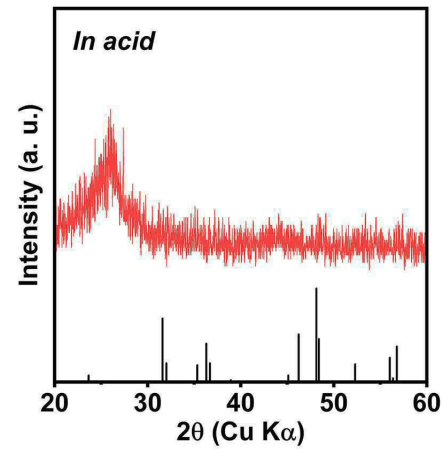
도면20



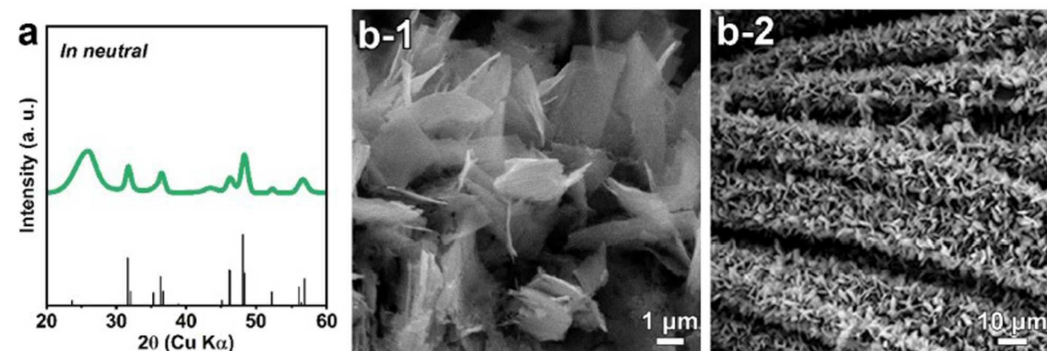
도면21



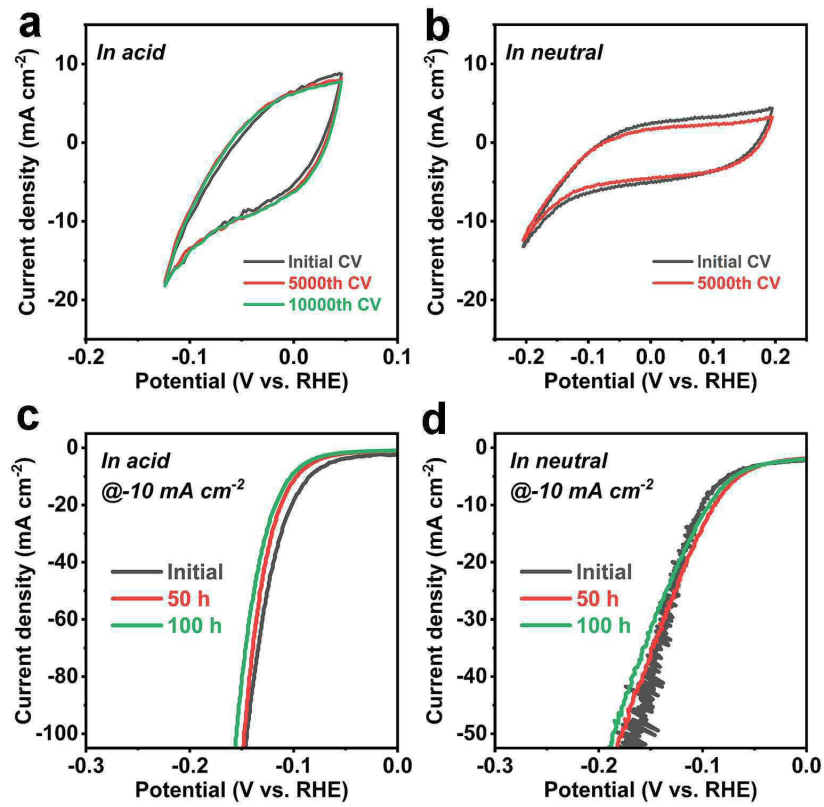
도면22



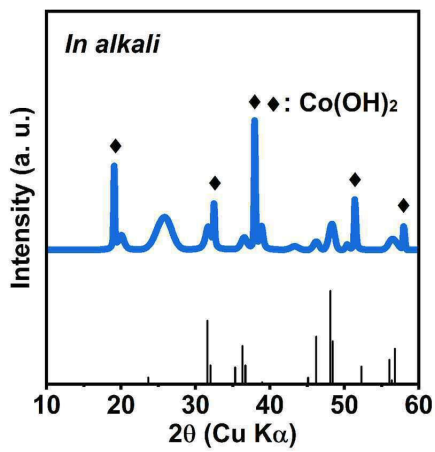
도면23



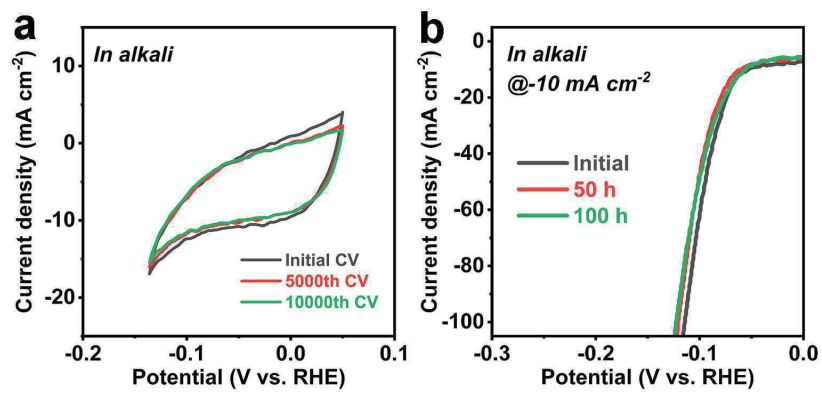
도면24



도면25



도면26



도면27

