

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-502016

(P2019-502016A)

(43) 公表日 平成31年1月24日(2019.1.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 15/02 (2006.01)	C 2 5 D 15/02	F 4 G 0 4 8
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06	A 4 K 0 1 1
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 7/00	Y 4 K 0 2 4
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

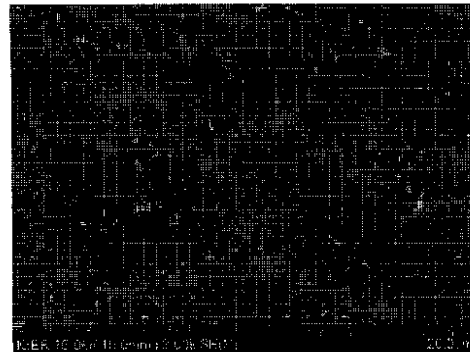
(21) 出願番号	特願2017-559858 (P2017-559858)	(71) 出願人	512278205 コリア インスティテュート オブ エナ ジー リサーチ KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH 大韓民国 デジョン-シ 305-343 ユソング ガジョン-ロ 152
(86) (22) 出願日	平成29年8月21日 (2017. 8. 21)	(74) 代理人	100107984 弁理士 廣田 雅紀
(85) 翻訳文提出日	平成29年11月22日 (2017. 11. 22)	(74) 代理人	100102255 弁理士 小澤 誠次
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/009091	(74) 代理人	100096482 弁理士 東海 裕作
(87) 国際公開番号	W02018/074723	(74) 代理人	100188352 弁理士 松田 一弘
(87) 国際公開日	平成30年4月26日 (2018. 4. 26)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0137324		
(32) 優先日	平成28年10月21日 (2016. 10. 21)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性電極およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、電気分解用または水処理用電極である機能性電極の製造方法を提供し、詳細には、本発明に係る機能性電極の製造方法は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液に伝導性母材を挿入して電解めっきするステップを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液に伝導性母材を挿入して電解めっきするステップを含む、機能性電極の製造方法。

【請求項 2】

前記電解めっきの際、めっき液の攪拌が行われる、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 3】

前記めっき液は、ニッケル系めっき液である、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 4】

前記めっき液は、 $0.1 \text{ g/L} \sim 20 \text{ g/L}$ のニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有する、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 5】

前記電解めっきは、 $1 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で行われる、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 6】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の金属は、Fe、Al、Mn、Co および Cr から選択される一つまたは二つ以上の金属である、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 7】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子のニッケル：金属のモル比は $1 : 0.2 \sim 0.8$ である、請求項 6 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 8】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の平均直径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項 6 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 9】

前記電解めっきするステップの前、ニッケルイオン供給源、鉄イオン供給源および水酸基供給源を含む化学浴 (chemical bath) を用いた化学的溶液成長 (CBD; Chemical Bath Deposition)、水熱合成により、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 10】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップは、

a) ニッケルイオン供給源および鉄イオン供給源を含有する金属イオン浴を提供するステップと、

b) 前記金属イオン浴に水酸基供給源を投入および攪拌してニッケル 鉄複合金属水酸化物を製造するステップと、を含む、請求項 9 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 11】

前記 b) ステップにおいて、水酸基供給源は、前記金属イオン浴の pH が $6.0 \sim 12.0$ になるように投入される、請求項 10 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 12】

前記電極は、電気分解用電極または水処理用電極である、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造され、電解めっきによって伝導性母材上、ニッケル 金属水酸化物板状粒子によって不規則な突出構造を有し、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士およびニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させる金属を含むめっき層が形成されている、機能性電極。

【請求項 14】

前記機能性電極は、HER (hydrogen evolution reaction) 電極または OER (oxygen evolution reaction) 電極であ

10

20

30

40

50

る、請求項 1 3 に記載の機能性電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能性電極およびその製造方法に関し、詳細には、電気化学的活性に優れた複合金属水酸化物が母材に強固に結合し、増加した反応面積を有し、複合金属水酸化物の低い電気伝導度が補完された機能性電極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水電解の代表的な方法として、高温水蒸気電解法、プロトン交換膜電解法およびアルカリ水電解法が挙げられる。高温水蒸気電解法は、固体酸化物燃料電池と同じ構造および原理を有することから双方向運転が可能であり、メンテナンスが容易である。しかし、700 以上の高温作動条件が求められるため、熱的耐久性の問題および追加熱源の問題などがある。プロトン交換膜電解法は、高いエネルギー効率を有し、電解液が不要であり、小さいサイズに作製可能であるが、使用されるセパレータが非常に高価であり、それ自体が非常に強い腐食性を有するため、寿命が短く商業性に劣る問題がある。アルカリ水電解法は、アルカリ電解液を利用する水の電気分解法であり、製造とメンテナンスが容易であり、90 以下の低い温度で運転可能であり、エネルギー効率がよく、設備構築費用も小さいことから最も商業性に優れた方法である。

10

【0003】

アルカリ水電解法に使用される電極は、主にニッケルめっきされた炭素鋼である。ニッケルは、比較的安値であり、アルカリ性環境と正電圧で腐食に対する抵抗性が大きいことから水電解の電極物質として注目を浴びてきた。しかし、優れた活性を有するニッケルの比表面積を高めるために主に使用される工程が合金膜を形成した後、合金のうち Ni ではない他の金属を選択的に脱合金 (dealloying) する工程であって、比表面積の向上に限界があるだけでなく、工程自体がエネルギー消費的な限界がある。

20

【0004】

また、韓国公開特許第 2013 0084472 号のように、コバルト系複合酸化物に関する研究も行われており、活性において良い結果を出している。しかし、電極の作製が電気化学的に集電体上の前駆体層を形成したこれを熱処理して酸化膜をコーティングするに伴い、十分なコーティング層を得るために繰り返してコーティングを行わなければならない、コーティング膜の安定性が弱いという問題がある。

30

【0005】

また、韓国公開特許第 2001 0071921 号のように、ペロブスカイト構造の複合金属酸化物を触媒として活用する場合もあるが、これらペロブスカイト系触媒は、合成が容易でなく、一部の物質はアルカリ性環境で溶解する特性があると報告されている。また、かかるペロブスカイト系触媒は、優れた結着力を有する触媒層の形成が容易でなく、溶射法で電極にコーティングする方法を適用することができるが、高温の熱によって酸化物の形が変化するという問題を抱いている。

40

【0006】

一方、LDH (layered double hydroxide) を含むニッケル系水酸化物は、水電解の際に過電圧が小さく耐食性に優れており、電解槽の電極、電気吸着式脱塩装置の電極、イオン水生成器の電極など様々な酸素発生装置や水処理装置の効果的な電極物質として挙げられている。しかし、水酸化物粒子を伝導性基材にコーティングして電極を製造する場合、水酸化物粒子と基材との結着力が非常に低下する問題とともに、水酸化物の低い電気伝導度によって電極の電気的特性が低下する問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】韓国公開特許第 2013 0084472 号

50

【特許文献2】韓国公開特許第20010071921号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、優れた電気化学的活性を有する電極物質が母材に強固に結合し、高い比表面積を有し、優れた電気伝導度を有する機能性電極およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、極めて簡単で低価であり、迅速な工程により優れた電気化学的活性を有する機能性電極の製造方法を提供することであり、さらに、常温および常圧のエネルギー効率的な方法により機能性電極を大量生産することができる製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る機能性電極の製造方法は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液に伝導性母材を挿入して電解めっきするステップを含む。

【0011】

本発明の一実施例による製造方法において、前記電解めっきの際、めっき液の攪拌が行われてもよい。

【0012】

本発明の一実施例による製造方法において、前記めっき液は、ニッケル系めっき液であってもよい。

20

【0013】

本発明の一実施例による製造方法において、前記めっき液は、0.1~20g/Lのニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有してもよい。

【0014】

本発明の一実施例による製造方法において、前記電解めっきは、1~200mA/cm²の電流密度で行われてもよい。

【0015】

本発明の一実施例による製造方法において、前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の金属は、Fe、Al、Mn、CoおよびCrから選択される一つまたは二つ以上の金属であってもよい。

30

【0016】

本発明の一実施例による製造方法において、前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子のニッケル：金属のモル比は1：0.2~0.8であってもよい。

【0017】

本発明の一実施例による製造方法において、前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の平均直径は0.5~10μmであってもよい。

【0018】

本発明の一実施例による製造方法は、前記電解めっきするステップの前、ニッケルイオン供給源、鉄イオン供給源および水酸基供給源を含む化学浴(chemical bath)を用いた化学的溶液成長(CBD; Chemical Bath Deposition)、水熱合成により、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップをさらに含んでもよい。

40

【0019】

本発明の一実施例による製造方法において、前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップは、a)ニッケルイオン供給源および鉄イオン供給源を含有する金属イオン浴を提供するステップと、b)前記金属イオン浴に水酸基供給源を投入および攪拌してニッケル 鉄複合金属水酸化物を製造するステップと、を含んでもよい。

【0020】

50

本発明の一実施例による製造方法において、前記 b) ステップにおいて、水酸基供給源は、前記金属イオン浴の pH が 6 . 0 ~ 1 2 . 0 になるように投入されてもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施例による製造方法において、前記電極は、電気分解用電極または水処理用電極であってもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明は、上述の製造方法により製造された機能性電極を含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の一実施例による機能性電極は、上述の製造方法により製造され、電解めっきによって伝導性母材上、ニッケル 金属水酸化物板状粒子によって不規則な突出構造を有し、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士およびニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させる金属を含むめっき層が形成されていてもよい。

10

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施例による機能性電極において、前記めっき層の金属は、ニッケルや、M o、C o、F e、Z n、C r、M n、W、C d、C u および V のうち一つまたは二つ以上選択される金属とニッケルであってもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明に係る機能性電極は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子がランダムな表面凹凸を形成するとともに、金属によって伝導性母材に結着した構造を有することから、広い反応面積を有し、且つ著しく優れた耐久性を有するという利点があり、向上した比表面積およびニッケル 金属水酸化物板状粒子によって優れた電気化学的活性を有することから、電気分解または水処理用電極として非常に有効であるという利点がある。

20

【 0 0 2 6 】

本発明に係る機能性電極の製造方法は、優れた電気化学的活性を有し、且つ強固な耐久性を有する電極を製造できるという利点があり、単にめっき液にニッケル 金属水酸化物板状粒子を添加してめっきする非常に簡単な工程により大面積の機能性電極を大量生産できるという利点がある。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 7 】

【 図 1 】 実施例 1 で製造されたニッケル 金属水酸化物粉末の X 線回折分析結果を図示した図である。

30

【 図 2 】 実施例 1 で製造されたニッケル 金属水酸化物粉末の走査電子顕微鏡観察写真を図示した図である。

【 図 3 】 実施例 1 で製造されたニッケル 金属水酸化物粉末の高倍率の走査電子顕微鏡観察写真を図示した図である。

【 図 4 】 実施例 1 で製造された機能性電極の走査電子顕微鏡観察写真である。

【 図 5 】 実施例 1 で製造された機能性電極の高倍率の走査電子顕微鏡観察写真である。

【 図 6 】 実施例 1 で製造された機能性電極の表面領域を E D X で元素マッピングした結果を図示した図である。

40

【 図 7 】 表 1 のめっき液で、ニッケル 金属水酸化物粉末を含有しないものを除き、表 1 と同じめっき液を用いて実施例 1 の条件でめっきされためっき層の表面を観察した走査電子顕微鏡写真である。

【 図 8 】 実施例 1、2 および 3 で製造された機能性電極の L V S 測定結果を図示した図である。

【 図 9 】 実施例 4 で製造された機能性電極の L V S 測定結果を図示した図である。

【 図 1 0 】 実施例 3 で製造された機能性電極の C V 測定結果を図示した図である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、添付の図面を参照して本発明の機能性電極およびその製造方法について詳細に説明

50

する。以下に述べられる図面は、当業者に本発明の思想を十分に伝達するために例として提供されるものである。したがって、本発明は、以下に提示される図面に限定されず、他の形態に具体化されてもよく、以下に提示される図面は、本発明の思想を明確にするために誇張して図示され得る。このときに使用される技術用語および科学用語において他の定義がなければ、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者が通常理解している意味を有し、下記の説明および添付の図面で本発明の要旨を不明瞭にし得る公知機能および構成に関する説明は省略する。

【0029】

ニッケル 金属水酸化物は、非常に低いOER電位を有しており、アルカリ電解質に対する耐腐食性が高く、電気分解や水処理電極の電極物質（触媒物質）として注目されている物質である。しかし、ニッケル 金属水酸化物を電極物質として使用する場合、水熱合成などを用いて粒子を合成した後、伝導性基材にコーティングする方法が主に使用された。しかし、かかる方法は、水酸化物を伝導性基材に強く固着させることが困難で、電極の耐久性および寿命が低下する問題がある。さらに、伝導性基材に直接水酸化物を合成してコーティングさせるとしても、水酸化物の電気伝導度がNiのような金属より劣り、電極の特性を低下させる問題がある。

10

【0030】

本発明者らは、かかるニッケル 金属水酸化物の優れた電気化学的活性を有し、且つニッケル 金属水酸化物が基材に非常に強固に結着し、電気伝導度および比表面積の向上が可能な機能性電極を製造するために長期間研究を行ってきた。

20

【0031】

研究の結果、驚くことに、電解めっきの際、めっき液にニッケル 金属水酸化物粒子を投入する場合、めっきされる金属とともにニッケル 金属水酸化物もまた基材に堆積（deposition）されることを見出した。これについて鋭意研究を重ねた結果、めっきされる金属が、ニッケル 金属水酸化物粒子同士およびニッケル 金属水酸化物粒子と基材とを結着させるバインダーの役割を行うことで、ニッケル 金属水酸化物粒子が基材に非常に強く固着することができ、また、めっきされる金属が安定した電気伝導経路を提供する導電材の役割を行って、ニッケル 金属水酸化物粒子の低い電気伝導度を補償することができることを見出し、さらに、ニッケル 金属水酸化物自体の優れた電気化学的活性とともに、ニッケル 金属水酸化物粒子によって不規則な突出構造が形成されることで電気化学的反応面積もまた向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0032】

上述の知見に基づく本発明に係る機能性電極の製造方法は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液に伝導性母材を挿入して電解めっきするステップを含む。

【0033】

本発明において、機能性電極は、電気分解用電極または水処理用電極を意味し得る。電気分解用電極は、HER（hydrogen evolution reaction）電極またはOER（oxygen evolution reaction）電極を意味し得る。また、水処理用電極は、電気吸着式脱塩装置またはイオン水生成器などの電極を意味し得る。より具体的には、本発明の機能性電極は、アルカリ水電解用電極であってもよく、より具体的には、機能性電極は、アルカリ水電解用HER電極またはアルカリ水電解用OER電極であってもよい。

40

【0034】

上述のように、本発明は、電気化学的活性に優れた、ニッケル 金属水酸化物板状粒子自体をめっき液に添加して伝導性母材をめっきする極めて簡単で容易な方法により、ニッケル 金属水酸化物板状粒子自体がめっき金属（以下、電解めっきによって母材にめっきされる金属をめっき金属とする）とともに伝導性母材に堆積（deposition）されて、ランダムに堆積されるニッケル 金属水酸化物板状粒子によって不規則な突出構造を有し、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士およびニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させる金属を含むめっき層が形成され得る。

50

【0035】

製造される電極は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子により、優れた電気化学的活性を有するだけでなく、ニッケル 金属水酸化物板状粒子がめっき金属によって伝導性母材に非常に強く結着することから非常に優れた耐久性を有することができ、めっき金属によって優れた電気伝導度を有することができる。また、ニッケル 金属水酸化物板状粒子がめっき金属によって伝導性母材の任意の位置に互いに異なる任意の角度で突出して結着することで、不規則な形の表面凹凸を発生させて、製造される電極の電気化学的活性面積を向上させることができる。さらに、かかる不規則な形の粗大な表面凹凸は、表面粗さの増加による活性領域の増加とともに、発生する酸素気泡の付着防止および脱着誘導にも効果的である。

10

【0036】

本発明の一実施例による製造方法において、電解めっきの際、めっき液の攪拌が行われることが有利である。通常、電解めっきのときに攪拌が行われる場合、より緻密なめっきが行われると知られている。めっき液の攪拌は、めっき液に含有されたニッケル 金属水酸化物板状粒子を均一に分散させ、めっき液に含有されたニッケル 金属水酸化物板状粒子を均一で効果的に母材に堆積させるために行われる。めっき液の攪拌速度が遅すぎる場合、めっき液内のニッケル 金属水酸化物板状粒子の均一な分散が保証されない恐れがあり、母材に堆積されるニッケル 金属水酸化物板状粒子の均一性が低下する恐れがある。一方、攪拌速度が速すぎる場合、ニッケル 金属水酸化物板状粒子が母材に安定して結着する前に攪拌によって起こる物理的衝撃によってニッケル 金属水酸化物板状粒子がまためっき液で脱落する恐れがある。これにより、大面積の母材にも安定して均一にニッケル 金属水酸化物板状粒子が堆積されるために、めっき液は、100～500rpm、具体的には200～400rpmで攪拌されることが有利であり、かかる攪拌状態が維持されて電解めっきが行われることが好ましい。

20

【0037】

多量のニッケル 金属水酸化物板状粒子を伝導性母材に堆積させるとともにめっき金属がバインダーとして作用する適正量で堆積されるためには、通常めっき条件に比べ非常に低い電流条件で長期間めっきが行われることが好ましい。すなわち、ニッケル 金属水酸化物板状粒子が伝導性母材に均一でより高密度に堆積され、めっき金属が、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士、ニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させるバインダーの形態でめっきが行われるためには、通常めっき条件に比べ非常に低い電流条件で長期間めっきが行われることが好ましい。具体例として、電解めっきは、1～200mA/cm²の低い電流密度で行われることが好ましく、より好ましくは、5～50mA/cm²の電流密度、さらに好ましくは5～25mA/cm²で行われることが好ましい。かかる電流密度は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子のランダムな堆積によって起こる表面凹凸を損傷することなく母材に堆積されるニッケル 金属水酸化物板状粒子がめっき金属によって強固で強く母材および/または隣接するニッケル 金属水酸化物板状粒子に結着され得る条件である。また、かかる電流密度は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子とともに母材に堆積されるめっき金属が島(island)状ではなく、互いに連結された連続体(continuum)としてめっきが行われ、ニッケル 金属水酸化物板状粒子と関係なく安定した低抵抗電流移動経路を提供できる条件である。電解めっき時間は、ニッケル 金属水酸化物板状粒子およびめっき金属を含有するめっき層が母材を安定して覆うことができる程度に形成され得る時間であればよい。具体的で非限定的な一例として、1～3時間電解めっきが行われてもよい。

30

40

【0038】

めっき液に含有されるニッケル 金属水酸化物板状粒子の濃度(g/L)は、めっき液の液内電気抵抗を過剰に増加させず、金属のめっきに負影響(negative effect)を与えず、電解めっきの際に母材に十分な量のニッケル 金属水酸化物板状粒子が供給され得る濃度であることが有利である。具体的な一例として、めっき液は、1～20g/Lのニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有してもよく、より具体的には、1～15

50

g/Lのニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有してもよい。かかる濃度は、上述の攪拌が行われる場合にも液内抵抗の不均一な変化などを起こさず、電流密度などの制御によって設計されたところによってニッケル 金属水酸化物板状粒子とともにめっき金属が安定して再現性を有するように堆積され得るようにする濃度であり、母材の表面を均一に覆うことができる程度のニッケル 金属水酸化物板状粒子が供給され得る濃度である。

【0039】

本発明の一実施例による製造方法において、めっき液は、従来の金属を電解めっきするために使用されるめっき液（酸性、中性またはアルカリ性のめっき液を含む）であれば使用可能である。ただし、本発明に係る機能性電極が電気分解または水処理用の機能性電極であるため、めっき液は、水処理や電気分解などに対して活性を有する金属のめっき液であることが好ましい。一例として、めっき液は、ニッケル系めっき液であってもよく、ニッケル系めっき液は、ニッケルめっき液またはMo、Co、Fe、Zn、Cr、Mn、W、Cd、CuおよびVから選択される一つまたは二つ以上の金属とニッケルのめっき液であってもよい。ニッケル系めっき液は、酸性めっき液、中性めっき液または塩基性めっき液であってもよく、めっき液のpHと関係なくめっき金属と板状粒子が同時めっきされてもよい。具体的な一例として、ニッケル系めっき液は、ニッケルを含むめっきしようとする金属のイオンを含有する液であってもよい。めっきしようとする金属のイオンを供給するめっき金属イオン供給源は、特に限定されないが、めっきしようとする金属の硫酸塩、シアン化塩、ホウフッ化塩、塩化物、炭酸塩、ピロリン酸塩、スルファミン酸塩、塩化物、酸化物、アルカンスルホネート（一例として、メタンスルホネート、プロパンスルホネートなど）、アルカノールスルホネート（一例として、プロパノールスルホネートなど）、有機酸塩（一例として、アセテート塩、クエン酸塩、酒石酸塩など）などを含むことができ、単独でまたは二種以上の金属イオン供給源を含むことができる。めっき液内のめっき金属イオン供給源の濃度は、特に限定されないが、100～200g/Lの濃度であってもよい。また、pHが8～11のアルカリ性めっき液の場合、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性物質によってそのpHが調節され得、pHが2～6の酸性めっき液の場合、硫酸、窒酸または塩酸などの酸性物質によってそのpHが調節され得る。また、ニッケル系めっき液は、塩素イオンが液中に存在することができ、塩素イオン供給源として塩化物を含むことができる。塩化物は、塩化ナトリウムを含む金属塩化物または塩化アンモニウムなどが挙げられ、めっき液は、5～15g/Lの塩化物を含有することができるが、これに限定されるものではない。また、めっき液は、酸性めっき液、中性めっき液または塩基性めっき液に通常使用される緩衝剤をさらに含むことができ、緩衝剤は、クエン酸塩などの有機酸塩、ホウ酸のような無機酸または炭酸ナトリウムなどの炭酸塩などが挙げられるが、これに限定されるものではない。かかる緩衝剤は、金属めっき分野において公知の量でめっき液に使用されてもよい。且つ、めっき液は、必要に応じて選択的に、浴の安定性、金属の析出（deposition）挙動、析出された金属の品質および電流移動などを向上させるために、めっき金属のめっき液に通常使用される促進剤、光沢剤、平滑剤、湿潤剤、導電性塩、および/または応力緩和剤などをさらに含むことができる。一例として、促進剤としては、硫黄含有有機化合物が挙げられ、具体的な一例として、N,Nジメチルジチオカルバミン酸（3スルホプロピル）エステル、3メルカプト1プロパンスルホン酸、ピリジニウムプロピルスルホベタイン、ビススルホエチルジスルフィド、または3（2ベンゾチアゾリルチオ）1プロパンスルホン酸ナトリウム塩などが挙げられる。一例として、抑制剤としては、酸素含有鎖状高分子が挙げられ、具体的な一例として、カルボキシメチルセルロース、オクタノールポリアルキレングリコールエーテル、ポリエチレングリコールエーテル、オレイン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸ポリグリコールエステル、ステアリルアルコールポリグリコールエーテル、ナフトールポリエチレングリコールエーテル、エチレンオキシドプロピレンオキシドコポリマーまたはブタノールエチレンオ

キシド プロピレンオキシドコポリマーなどが挙げられる。一例として、平滑剤としては、含窒素有機物が挙げられ、具体的な一例として、4 メルカプトピリジン、2 メルカプトピリジン、2 メルカプトチアゾリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、0 アミノフェノール、2, 1, 3 ベンゾチアジアゾール、フェニレンジアミン、2 メルカプトベンゾチアゾール、エチレンチオウレア、チオウレア、チアジアゾール、イミダゾール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アセトアミド、プロピルアミド、ベンゾアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N ジメチルアクリルアミド、ラウリルジメチルベタイン、ラウラミドプロピルベタイン、1 (3 スルホプロピル)ピリジニウムベタイン (PPS) または3 ホルミル 1 (3 スルホプロピル)ピリジニウムベタイン (FPPS) などが挙げられる。一例として、応力緩和剤としては、ナフタレン、サッカリン、スルホン酸ナトリウム塩、スルホンアミド、ゼラチン、プテンジオール、クマリン、ホルマリンなどが挙げられる。かかる添加剤は、金属めっき分野において公知の量でめっき液に使用されてもよい。

【0040】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液を用いためっきの際、めっきは、常温～70 の温度で行われてもよい。この際、常温とは、外部からめっき液に人為的な熱エネルギーを印加していない状態の温度を意味し得、具体的な一例として、15～30、より具体的には20～25 を意味し得る。より具体的には、アルカリ性めっき液を利用する場合、電解めっきは、常温で行われてもよく、酸性めっき液を利用する場合、電解めっきは、30～70 の温度で行われてもよい。

【0041】

ニッケル 金属水酸化物は、従来水電解または水処理電極の電極（または触媒）物質として使用される如何なるニッケル系水酸化物も使用可能であり、ニッケル 金属水酸化物は、LDH (layered double hydroxide) 構造を含むことができる。非限定的な一例として、ニッケル 金属水酸化物の金属は、Fe、Al、Mn、Co およびCr から選択される一つまたは二つ以上の金属であってもよく、具体的な一例として、ニッケル 金属水酸化物の金属はFeを含むことができるが、これに限定されるものではない。

【0042】

めっき液に含有されるニッケル 金属水酸化物板状粒子は、ニッケル：金属のモル比が1：0.2～0.8であってもよい。酸素発生反応の際、小さい過電圧発生面で、ニッケル 鉄複合金属水酸化物に含有されたニッケル：金属のモル比は1：0.2～0.8、好ましくは1：0.2～0.5であってもよい。

【0043】

めっき液に含有されるニッケル 金属水酸化物板状粒子は、平均直径が0.5～10 μm、具体的には1～5 μmであってもよい。かかるサイズのニッケル 金属水酸化物板状粒子は、めっき金属とともに母材に堆積および結着されても、ニッケル 金属水酸化物板状粒子自体による不規則な形態の突出構造が効果的に形成され、且つ母材の表面に全般的に均一な突出構造が形成され得ることから、比表面積の向上に有利である。

【0044】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子は、従来の共沈法や水熱合成などを用いて製造されてもよく、これに限定されない。

【0045】

しかし、後述するように、化学的溶液成長を用いて製造されたニッケル 鉄水酸化物板状粒子の場合、簡単で低価であり、迅速な工程により水酸化物板状粒子を大量生産することができ、常温および常圧反応であることから、エネルギー効率的に水酸化物板状粒子を生産することができ有利である。また、化学浴で自発的な核生成および成長によって板状の水酸化物が製造されることで、非常に粗大で比表面積も向上した板状粒子の製造が可能である。

10

20

30

40

50

【0046】

詳細には、本発明の一実施例による製造方法は、電解めっきの前、ニッケルイオン供給源、鉄イオン供給源および水酸基供給源を含む化学浴 (chemical bath) を用いた化学的溶液成長 (CBD; Chemical Bath Deposition) によって、ニッケル 金属水酸化物板状粒子、具体的には、ニッケル 鉄水酸化物板状粒子を製造するステップをさらに含むことができる。この際、化学浴に含有される鉄イオン供給源およびニッケルイオン供給源は、硫酸ニッケル 塩化鉄 (II) または塩化ニッケル (II) 硫酸鉄 (II) であることが有利である。

【0047】

水酸基供給源は、塩基性物質であってもよい。すなわち、ニッケル 鉄金属水酸化物をなす物質供給源である水酸基供給源として塩基性物質が使用されてもよい。水酸基供給源としての塩基性物質は、アンモニアであってもよい。この際、水酸基供給源がアンモニアであると言うことは、化学浴の溶媒が水の場合、アンモニア水を含むものと解釈すべきである。

10

【0048】

具体的には、ニッケル 金属水酸化物板状粒子の製造ステップは、a) ニッケルイオン供給源および鉄イオン供給源を含有する金属イオン浴を提供するステップと、b) 金属イオン浴に水酸基供給源を投入および攪拌してニッケル 鉄水酸化物板状粒子を製造するステップと、を含むことができる。

【0049】

金属イオン浴は、ニッケルイオン供給源が水に溶解されたニッケルイオン水溶液と鉄イオン供給源が水に溶解された鉄イオン水溶液を混合して金属イオン浴を製造することができる。次に、b) ステップで水酸基供給源が水に溶解された塩基性水溶液を金属イオン浴に混合することで、化学浴を製造して、製造された化学浴から自発的に核生成および成長されたニッケル 鉄水酸化物板状粒子を製造することができる。

20

【0050】

この際、化学浴に含有されたニッケルイオンと鉄イオンのモル比を制御することで、ニッケル 鉄複合金属水酸化物に含有されたニッケルイオンと鉄イオンのモル比が調節されてもよい。すなわち、化学浴に含有されたニッケルイオンと鉄イオンのモル比を調節することで、化学的溶液成長により製造されるニッケル 鉄水酸化物板状粒子のニッケルイオンと鉄イオンの含有量を直接調節することができる。

30

【0051】

化学浴において、ニッケルイオン供給源によるニッケルイオン：鉄イオン供給源による鉄イオンのモル比は1：0.2～0.8であってもよい。すなわち、化学浴は、ニッケルイオン：鉄イオンのモル比が1：0.2～0.8になるようにニッケルイオン供給源と鉄イオン供給源を含有することができる。

【0052】

b) ステップにおいて、水酸基供給源は、金属イオン浴のpHが6.0～12.0になるように投入されてもよいが、これに限定されるものではない。

【0053】

上述の化学的溶液成長により製造されるニッケル 鉄水酸化物板状粒子は、平均直径が1～5 μmである板状形粗粒子と平均直径が50～200 nmである板状形微粒子の凝集体が複合化した複合粒子であってもよく、板状形微粒子の凝集体が粗粒子から延びた構造を有することができる。すなわち、上述の化学的溶液成長法により合成されるニッケル 鉄水酸化物板状粒子は、粗粒子と微粒子の凝集体が物理的に互いに独立して存在するのではなく、板状形微粒子の凝集体が粗粒子から延びて一体化する構造であってもよい。平均直径が1～5 μmである板状形粗粒子と平均直径が50～200 nmである板状形微粒子が凝集した凝集体を含み、且つ微粒子の凝集体が粗粒子から延びた構造は、酸素発生電極、水分解電極または水処理電極などの活物質であり、ニッケル 金属水酸化物板状粒子の集合体が非常に効果的であることを意味する。詳細には、上述の化学的溶液成長法により製

40

50

造されるニッケル 金属水酸化物板状粒子は、粗粒子によって非常に大きい表面凹凸を誘発するとともに、粗粒子自体に存在する微粒子の凝集体によって高い比表面積を有することができる。凝集体は、平均直径が50~200nmである板状形微粒子が凝集されたものであってもよい。詳細には、凝集体は、多数の板状形微粒子が互いに異なる角度で結合して不規則な形の多角形空隙が形成されたものであってもよい。凝集体の多角形空隙は、板状形微粒子が粗粒子から延び、且つ微粒子の板が粗粒子の板と平行ではない任意 (random) の角度を形成して不規則に延び、延びた微粒子の板が互いに当接して形成されたものであってもよい。凝集体の多角形空隙は、比表面積の増加に伴う活性領域の増加とともに、発生する酸素気泡の付着防止および脱着誘導にも非常に効果的である。上述の化学的溶液成長法により製造されるニッケル 鉄水酸化物板状粒子は、微粒子の凝集体によって、非常に高い比表面積を有することができる。詳細には、集合体のBET比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であつてもよく、具体的には、 $20\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であつてもよい。

10

【0054】

本発明の一実施例による製造方法において、伝導性母材は、集電体および物理的な支持体の役割を行うことができる物質であれば使用可能である。詳細には、伝導性母材は、通常の水処理装置または水電解装置において、電極物質(活物質、触媒物質)を支持し、電流の安定した移動を保証するために使用される物質であればよい。酸素発生水電解電極の一例として、集電体は、ニッケル板材であつてもよいが、本発明が集電体の物質によって限定されるものではない。

20

【0055】

本発明は、上述の製造方法により製造された機能性電極を含む。この際、機能性電極は、電気分解用電極または水処理用電極であつてもよい。電気分解用電極は、HER (hydrogen evolution reaction) 電極またはOER (oxygen evolution reaction) 電極であつてもよく、水処理用電極は、電気吸着式脱塩装置またはイオン水生成器用電極であつてもよい。より具体的には、本発明の機能性電極は、アルカリ水電解用OER電極であつてもよい。

【0056】

詳細には、機能性電極は、電解めっきの際、めっき液自体に含有されたニッケル 金属水酸化物板状粒子が、めっき金属とともに母材にランダムに堆積され、めっき金属によって互いにおよび母材に結着して形成されためっき層を含む。これにより、機能性電極は、母材、および電解めっきによる金属とニッケル 金属水酸化物板状粒子の同時堆積により、母材上、ニッケル 金属水酸化物板状粒子によって不規則な突出構造を有し、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士およびニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させる金属を含むめっき層を含むことができる。この際、めっき層の金属は、ニッケル系金属であつてもよく、ニッケル系金属は、ニッケル、またはニッケルとMo、Co、Fe、Zn、Cr、Mn、W、Cd、CuおよびVから選択される一つまたは二つ以上の金属の固溶体、合金または混合物であつてもよい。めっき層の金属がニッケルと異種金属 (Mo、Co、Fe、Zn、Cr、Mn、W、Cd、CuおよびVから選択される一つまたは二つ以上の金属) を含む場合、めっき層の金属は、50重量%以上、具体的には60~95重量%のニッケルを含むことができるが、本発明がめっき層の金属に含有されるニッケル含有量によって限定されるものではない。

30

40

【実施例1】

【0057】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子の製造

1Mの硫酸ニッケル (NiSO_4) 水溶液40mlと0.5Mの塩化鉄(II) (FeCl_2) 水溶液40mlを混合および攪拌 (300rpm) し、25重量%アンモニア水10mlを投入して、常温 (25) および常圧 (1atm) で30分間反応させた。以降、取得した粒子相をフィルタリングして回収した後、脱イオン水で洗浄し、70のオーブンで24時間乾燥して $\text{NiFe}_{0.5}$ 水酸化物板状粒子を製造した。

50

【0058】

機能性電極の製造

製造されたNiFe_{0.5}水酸化物板状粒子を利用し、水を溶媒として、表1によるNiめっき液を製造した後、Niを+極とし、伝導性母材であるニッケル板材を-極として電解めっきを行い、機能性電極を製造した。電解めっきは、めっき液を200rpmで攪拌し、常温で10mA/cm²の電流密度で90分間行われた。

【0059】

【表1】

NiSO ₄ 6H ₂ O	145g/L
KCl	7.5g/L
NH ₄ OH	3.08g/L
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ H ₂ O	91g/L
Na ₂ CO ₃	30g/L
C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.915g/L
pH(NaOHで調整)	10
NiFe _{0.5} 水酸化物板状粒子	5g/L

10

20

【実施例2】

【0060】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子の製造

1Mの硫酸ニッケル(NiSO₄)水溶液160mlと0.25Mの塩化鉄(II)(FeCl₂)水溶液160mlを混合および攪拌(300rpm)し、28重量%アンモニア水35mlを投入して、常温(25)および常圧(1atm)で60分間反応させた。以降、取得した粒子相をフィルタリングして回収した後、脱イオン水で洗浄し、70のオーブンで24時間乾燥してNiFe_{0.25}水酸化物板状粒子を製造した。

30

【0061】

表1によるめっき液と同様で、且つNiFe_{0.5}水酸化物板状粒子の代わりに製造されたNiFe_{0.25}水酸化物板状粒子を5g/Lの濃度としてめっきを行った。めっき条件は、実施例1と同様であった。

【実施例3】

【0062】

実施例2と同様にNiFe_{0.25}水酸化物板状粒子を製造した後、水を溶媒として表2によってNiMoめっき液を製造した。次に、NiMo合金(Mo25wt%)を+極とし、伝導性母材であるニッケル板材を-極として電解めっきを行った。電解めっきは、めっき液を200rpmで攪拌し、50で10mA/cm²の電流密度で90分間行われた。

40

【0063】

【表 2】

NiSO ₄ 6H ₂ O	145g/L
Na ₂ MoO ₄ 2H ₂ O	10g/L
KCl	7.5g/L
NH ₄ OH	3.08g/L
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ H ₂ O	91g/L
Na ₂ CO ₃	30g/L
C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.915g/L
pH(NaOH で調整)	10
NiFe _{0.25} 水酸化物板状粒子	3g/L

10

【実施例 4】

20

【0064】

実施例 2 で製造された NiFe_{0.25} 水酸化物板状粒子を使用し、且つ水を溶媒として表 3 によってニッケルめっき液を製造した。

【0065】

【表 3】

Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	0.064 mol/L
NiCl	1.26 mol/L
H ₃ BO ₃	0.2 mol/L
C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.002 mol/L
pH	5.3
NiFe _{0.25} 水酸化物板状粒子	10g/L

30

40

【0066】

次に、Ni を + 極とし、伝導性母材であるニッケル板材を - 極として電解めっきを行った。電解めっきは、めっき液を 200 rpm で攪拌し、常温で 5 mA/cm² の電流密度で 50 分間行われた。

【0067】

エネルギー分散蛍光 X 線分析 (EDX; Energy Dispersive X ray Spectrometer) の結果、実施例 1 で製造された粉末は、21.6 atomic % Ni および 16.5 atomic % Fe を含有した。元素別マッピングの結果、Ni および Fe が均質に分布することを確認し、均質な組成の粉末相が製造されることを

50

確認した。また、実施例 3 で製造された粉末を X 線回折分析試験した結果、図 1 のようにニッケル 金属水酸化物が製造されることを確認した。

【 0 0 6 8 】

図 2 は実施例 1 で製造された粉末を走査電子顕微鏡で観察した写真である。図 2 から分かるように、板状の粗粒子および板状の粗粒子に結着した板状の微細粒子が凝集した凝集体が製造されることを確認した。走査電子顕微鏡観察の結果、1 ~ 5 μm のサイズを有する板状の粗粒子とともに、50 nm ~ 150 nm のサイズを有する板状の微粒子が凝集し、200 ~ 800 nm のサイズを有する凝集体が製造されることを確認した。

【 0 0 6 9 】

図 3 は板状の微粒子の凝集体を観察した高倍率の走査電子顕微鏡写真である。凝集体を観察した結果、粗粒子に結着した板状形微粒子が互いに異なる角度で結合し、不規則な形の多角形空隙を有する凝集体が形成されることを確認した。実施例 1 で製造された粉末の BET 比表面積を測定した結果、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する Ni Fe 水酸化物の粉末が製造されることを確認した。

10

【 0 0 7 0 】

図 4 は実施例 1 で製造された機能性電極の走査電子顕微鏡観察写真である。図 4 から分かるように、伝導性母材 (Ni 板材) に Ni Fe 水酸化物板状粒子と Ni が同時めっきされ、伝導性母材の表面が Ni Fe 水酸化物板状粒子によって均一に覆われ、巨大表面凹凸が形成されためっき層が製造されることが分かる。また、図 5 に図示した同一電極の高倍率の走査電子顕微鏡写真から分かるように、めっき液に投入された Ni Fe 水酸化物板状粒子がランダムに伝導性母材の表面に位置し、めっき金属であるニッケルによって強く結着していることが分かる。

20

【 0 0 7 1 】

実施例 1 で製造された機能性電極の表面を、 $25\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ の領域に対して、エネルギー分散蛍光 X 線分析 (EDX) した結果、製造された電極は $43.24\ \text{atomic}\ \%$ Ni および $2.89\ \text{atomic}\ \%$ Fe を含有することを確認した。図 4 ~ 図 5 の走査電子顕微鏡および EDX 分析結果により、めっき液に投入された Ni Fe 水酸化物板状粒子がめっき金属である Ni とともに同時めっきされることを確認することができる。また、Ni Fe 水酸化物板状粒子とともに Ni がめっきされることによって、表面にニッケルがめっきされ、Fe の含有量が板状粒子自体より低く検出されることが分かる。

30

【 0 0 7 2 】

図 6 は実施例 1 で製造された機能性電極の表面領域を EDX で元素マッピングした結果であり、図 6 の (a) はマッピング対象表面の走査電子顕微鏡写真であり、図 6 の (b) は Fe K α 1 (黒色) と Ni K α 1 (灰色) のマッピング結果である。図 6 から分かるように、領域別元素マッピングの結果、ニッケル成分が均一に分布し、鉄成分が板状の突出構造部分に集中して検出されることが分かる。これにより、水酸化物板状粒子の構造的特性が現われ、且つ水酸化物板状粒子がめっき金属によって伝導性母材に強く結着した機能性電極が製造されることが分かる。

【 0 0 7 3 】

一方、図 7 は表 1 のめっき液で、Ni Fe 水酸化物板状粒子を含有しない以外は表 1 と同じめっき液を用いて実施例 1 の条件でめっきを行った後、めっき層の表面を観察した走査電子顕微鏡写真である。図 7 のようにアルカリ性めっき浴で非常に低い低電流状態でめっきを行った場合、表面亀裂が発生することが分かり、これは、めっき中に発生した水素による引張力 (tensile stress) に起因したものと解釈される。この際、図 7 と図 4 が同じ倍率の観察写真であることに注目すべきである。図 4 のように実施例により製造された機能性電極の場合、Ni 膜めっきの際に発生する巨大クラック (crack) が存在しないことが分かる。これは、機能性電極のめっき層が、Ni Fe 水酸化物板状粒子がニッケルめっき膜にランダムに組み込まれている形態ではなく、Ni Fe 水酸化物板状粒子が Ni 金属によって伝導性母材に結着する形態であることを意味する。

40

【 0 0 7 4 】

50

実施例 3 で製造された機能性電極の表面を、 $120\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ の領域に対して、エネルギー分散蛍光 X 線分析 (EDX) した結果、製造された電極は、 $17.13\ \text{atomic}\ \% \text{Mo}$ 、 $51.64\ \text{atomic}\ \% \text{Ni}$ および $0.18\ \text{atomic}\ \% \text{Fe}$ を含有することを確認した。これにより、 Mo-Ni の複合めっき液を用いた場合にも Mo および Ni のめっき金属とともに Ni-Fe 水酸化物板状粒子が同時めっきされることが分かる。

【0075】

製造された電極の電気化学的特性を評価するために、常温で $1\ \text{M}$ の KOH 水溶液を電解質とし、 $5\ \text{mV}/\text{min}$ の走査速度条件で線形走査電圧電流法 (LVS) を実施し、製造された酸素発生反応 (OER) の活性を測定した。この際、対電極は Ni であり、基準電極は Hg/HgO であった。

10

【0076】

図 8 は実施例 1 で製造された機能性電極 (図 8 の $\text{NiFe}_{0.5} + \text{Ni}$)、実施例 2 で製造された機能性電極 (図 8 の $\text{NiFe}_{0.25} + \text{Ni}$)、実施例 3 で製造された機能性電極 (図 8 の $\text{NiFe}_{0.25} + \text{NiMo}$)、表 1 のめっき液で、 Ni-Fe 水酸化物板状粒子を含有しない以外は表 1 と同じめっき液を用いて実施例 1 の条件でめっきを行って製造された比較例 1 の Ni 電極 (図 8 における Ni) およびラネーニッケルを電極として使用した比較例 2 の電極 (図 8 の Raney-Ni) の LVS 結果を測定図示した図である。この際、ラネーニッケルは、APS (atmospheric plasma spraying) を用いて製造されたラネーニッケルであった。

20

【0077】

図 8 から分かるように、実施例 1 ~ 3 により製造された機能性電極の場合、OER 反応特性が著しく向上することが分かり、特に、実施例 1 で製造された機能性電極の場合、 $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $595\ \text{mV}$ の酸素発生反応電圧 (vs. Hg/HgO) を有し、ラネーニッケル ($749.3\ \text{mV}$) に対して 80% 以下の酸素発生反応電圧を有することが分かる。

【0078】

また、表 2 のめっき液において、 Ni-Fe 水酸化物板状粒子を含有しない以外は、表 2 と同じめっき液を用いて実施例 3 の条件でめっきを行って製造された Ni-Mo 電極 (比較例 3 の電極) と実施例 3 で製造された電極の OER 特性を参照すると、 Ni-Mo 電極 (比較例 3 の電極) の場合、 $1085.3\ \text{mV}$ の酸素発生反応電圧を有するが、実施例 3 で製造された電極の場合、 $681.8\ \text{mV}$ の酸素発生反応電圧を有し、 Ni-Mo 電極 (比較例 3 の電極) に対して約 62% 水準に著しく向上した反応特性を有することが分かる。

30

【0079】

図 9 は実施例 4 で製造された機能性電極 (図 9 の $\text{NiFe}_{0.25} + \text{Ni}$) および Ni-Fe 水酸化物板状粒子を含有しない以外は、表 3 と同じめっき液を用いて実施例 3 の条件でめっきを行って製造された Ni 電極 (図 9 の Ni) の LVS 結果を測定図示した図である。図 9 から分かるように、実施例 4 により製造された機能性電極も、OER 反応特性が著しく向上することが分かり、詳細には、実施例 4 で製造された機能性電極の場合、 $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $650\ \text{mV}$ の酸素発生反応電圧 (vs. Hg/HgO) を有することが分かる。

40

【0080】

図 10 は常温で $1\ \text{M}$ の KOH 水溶液を電解質とし、 $50\ \text{mV}/\text{min}$ の走査速度条件で循環電圧電流法 (Cyclic Voltammetry) を実施した結果を図示した図である。HER テストの際、対電極は Ni であり、基準電極は Hg/HgO であった。詳細には、図 10 の (a) は表 2 のめっき液で、 Ni-Fe 水酸化物板状粒子を含有しない以外は、表 2 と同じめっき液を用いて実施例 3 の条件でめっきを行って製造された Ni-Mo 電極の CV 測定結果を図示した図であり、図 10 の (b) は実施例 3 で製造された機能性電極の CV 測定結果を図示した図である。LVS 実験結果、HER テストでも、 Ni-Fe 水酸化物板状粒子を複合めっきした電極の活性がより優れていることが分かり、図 1

50

0 から分かるように、酸化面積は、実施例 3 で製造された電極が著しく広く、酸化反応で流れる電流の量もまた比較例 3 の電極に対して 10 倍程増加することが分かった。また、1 M の KOH 水溶液を電解質とし、0.1 mV/min の走査速度条件で LVS テストの結果、100 mA/cm² の電流密度で比較例 3 の電極 (Ni-Mo 電極) の場合、-1.190 V の水素発生反応電圧 (vs. Hg/HgO) を有し、比較例 1 の Ni 電極の場合、-1.490 V の水素発生反応電圧を有することを確認した、一方、実施例 3 で製造された電極の場合、-1.168 V の水素発生反応電圧を有し、実施例 2 で製造された電極の場合、-1.396 V の水素発生反応電圧を有し、Ni-Fe 水酸化物板状粒子とめっき金属が同時めっきされた場合、HER 反応の活性がより優れていることが分かる。

【0081】

OER テストおよび HER テスト結果から分かるように、ニッケル 金属水酸化物板状粒子とめっき金属が同時めっきされた場合、比表面積の拡大とニッケル 金属水酸化物板状粒子自体の相互作用によって、製造された電極の電気化学的活性が著しく増加することが分かる。

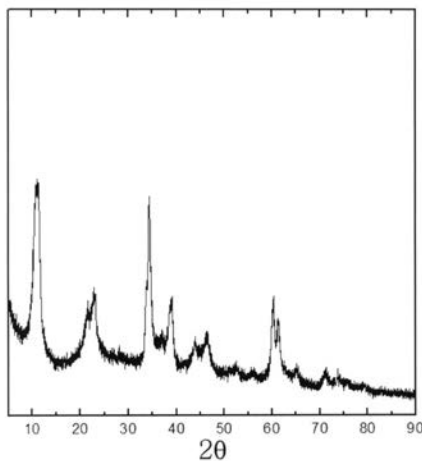
【0082】

以上のように、本発明では、特定の事項と限定された実施例および図面により説明されているが、これは、本発明のより全般的な理解のために提供されたものであって、本発明は、前記の実施例に限定されるものではなく、本発明が属する分野において通常の知識を有する者であれば、かかる記載から様々な修正および変形が可能である。

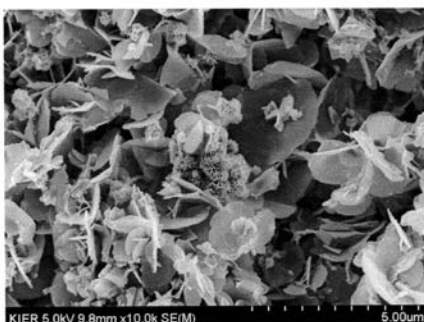
【0083】

したがって、本発明の思想は、上述の実施例に限定して定められてはならず、後述する特許請求の範囲だけでなく、本特許請求の範囲と均等または等価的変形があるすべてのものは本発明の思想の範疇に属すると言える。

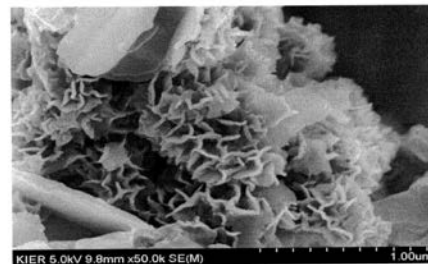
【図 1】



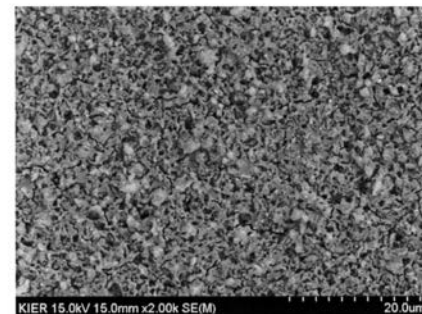
【図 2】



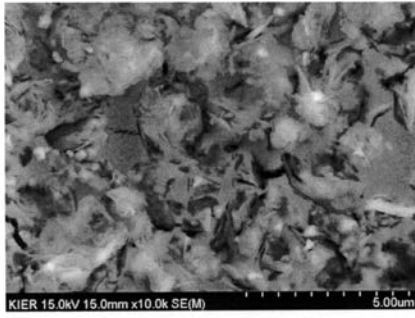
【図 3】



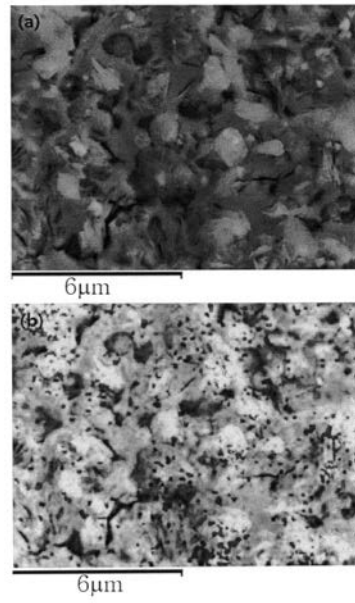
【図 4】



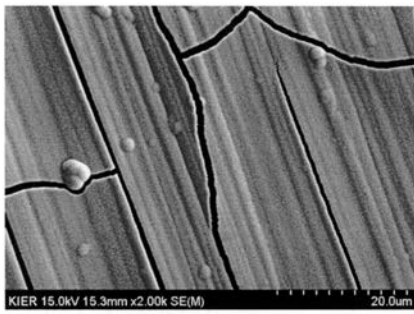
【 図 5 】



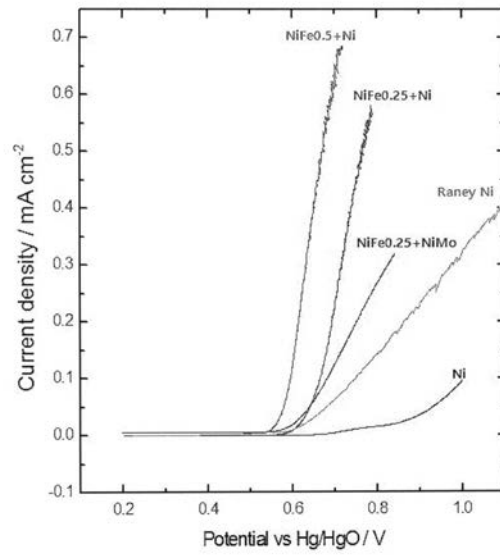
【 図 6 】



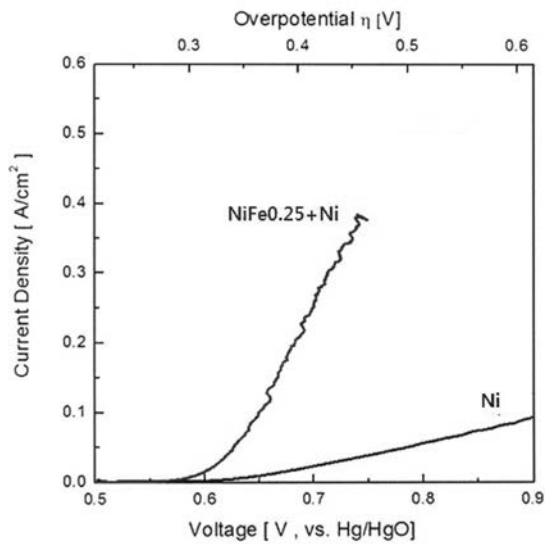
【 図 7 】



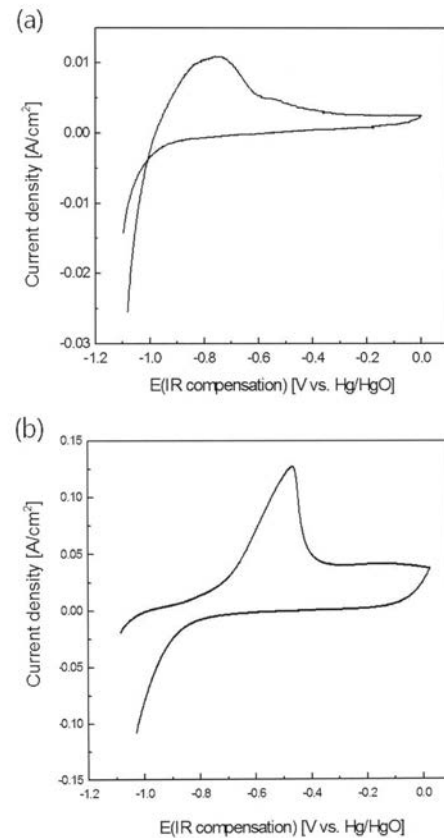
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成29年11月22日 (2017.11.22)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

ニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有するめっき液に伝導性母材を挿入して電解めっきするステップを含む、機能性電極の製造方法。

【 請求項 2 】

前記電解めっきの際、めっき液の攪拌が行われる、請求項 1 に記載の機能性電極の製造方法。

【 請求項 3 】

前記めっき液は、ニッケル系めっき液である、請求項 1 又は 2 に記載の機能性電極の製造方法。

【 請求項 4 】

前記めっき液は、 $0.1 \text{ g/L} \sim 20 \text{ g/L}$ のニッケル 金属水酸化物板状粒子を含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【 請求項 5 】

前記電解めっきは、 $1 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で行われる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【 請求項 6 】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の金属は、Fe、Al、Mn、Co および Cr から

選択される一つまたは二つ以上の金属である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 7】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子のニッケル：金属のモル比は 1 : 0 . 2 ~ 0 . 8 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 8】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子の平均直径は 0 . 5 ~ 1 0 μm である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 9】

前記電解めっきするステップの前、ニッケルイオン供給源、鉄イオン供給源および水酸基供給源を含む化学浴 (chemical bath) を用いた化学的溶液成長 (CBD ; Chemical Bath Deposition) により、ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 10】

前記ニッケル 金属水酸化物板状粒子を製造するステップは、

a) ニッケルイオン供給源および鉄イオン供給源を含有する金属イオン浴を提供するステップと、

b) 前記金属イオン浴に水酸基供給源を投入および攪拌してニッケル 鉄複合金属水酸化物を製造するステップと、を含む、請求項 9 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 11】

前記 b) ステップにおいて、水酸基供給源は、前記金属イオン浴の pH が 6 . 0 ~ 1 2 . 0 になるように投入される、請求項 10 に記載の機能性電極の製造方法。

【請求項 12】

前記電極は、電気分解用電極または水処理用電極である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の機能性電極の製造方法。


【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造され、電解めっきによって伝導性母材上、ニッケル 金属水酸化物板状粒子によって不規則な突出構造を有し、ニッケル 金属水酸化物板状粒子同士およびニッケル 金属水酸化物板状粒子と母材とを結着させる金属を含むめっき層が形成されている、機能性電極。

【請求項 14】

前記機能性電極は、HER (hydrogen evolution reaction) 電極または OER (oxygen evolution reaction) 電極である、請求項 13 に記載の機能性電極。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2017/009091
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25D 9/04(2006.01)i, C25D 3/12(2006.01)i, C25D 21/10(2006.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/02(2006.01)i, C25B 1/04(2006.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C01G 49/00(2006.01)i, C02F 1/461(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D 9/04; H01M 4/525; C25D 5/34; C25D 5/54; H01M 4/30; H01M 4/32; H01M 10/052; C25B 11/06; H01M 4/505; C25D 3/12; C25D 21/10; C25B 11/04; C25B 11/02; C25B 1/04; C01G 53/00; C01G 49/00; C02F 1/461 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrode, nickel, electroplating, hydroxide, plate, metal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-229170 A (PERMELEC ELECTRODE LTD.) 24 August 1999 See paragraphs [0014], [0021]-[0024] and claim 1.	1-14
A	KR 10-2015-0115831 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 14 October 2015 See paragraphs [0053], [0054] and claims 1, 3, 8.	1-14
A	KR 10-2013-0125235 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 18 November 2013 See paragraphs [0151]-[0154] and claim 1.	1-14
A	JP 2001-098397 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 10 April 2001 See paragraphs [0015], [0016] and claims 1, 2.	1-14
A	JP 2008-071533 A (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD. et al.) 27 March 2008 See paragraphs [0032], [0033] and claims 1, 4, 13.	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 NOVEMBER 2017 (30.11.2017)		Date of mailing of the international search report 30 NOVEMBER 2017 (30.11.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-229170 A	24/08/1999	JP 04115575 B2	09/07/2008
KR 10-2015-0115831 A	14/10/2015	CN 105027335 A	04/11/2015
		JP 05626382 B2	19/11/2014
		JP 2014-144894 A	14/08/2014
		US 2015-0364759 A1	17/12/2015
		US 2017-0025679 A1	26/01/2017
		US 9543580 B2	10/01/2017
		WO 2014-119165 A1	07/08/2014
KR 10-2013-0125235 A	18/11/2013	KR 10-1669112 B1	25/10/2016
		US 2013-0302683 A1	14/11/2013
		US 9419277 B2	16/08/2016
JP 2001-098397 A	10/04/2001	JP 03348705 B2	20/11/2002
		US 6358390 B1	19/03/2002
JP 2008-071533 A	27/03/2008	JP 05062724 B2	31/10/2012

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/009091

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 11-229170 A	1999/08/24	JP 04115575 B2	2008/07/09
KR 10-2015-0115831 A	2015/10/14	CN 105027335 A	2015/11/04
		JP 05626382 B2	2014/11/19
		JP 2014-144894 A	2014/08/14
		US 2015-0364759 A1	2015/12/17
		US 2017-0025679 A1	2017/01/26
		US 9543580 B2	2017/01/10
		WO 2014-119165 A1	2014/08/07
KR 10-2013-0125235 A	2013/11/18	KR 10-1669112 B1	2016/10/25
		US 2013-0302683 A1	2013/11/14
		US 9419277 B2	2016/08/16
JP 2001-098397 A	2001/04/10	JP 03348705 B2	2002/11/20
		US 6358390 B1	2002/03/19
JP 2008-071533 A	2008/03/27	JP 05062724 B2	2012/10/31

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(74)代理人 100131093

弁理士 堀内 真

(74)代理人 100150902

弁理士 山内 正子

(74)代理人 100141391

弁理士 園元 修一

(74)代理人 100198074

弁理士 山村 昭裕

(74)代理人 100145920

弁理士 森川 聡

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 カン キョン - スー

大韓民国 3 4 1 2 0 テジョン ユソン - グ カジョン - 口 6 5 # 1 0 2 - 6 0 5

(72)発明者 キム ジョン - ウォン

大韓民国 3 4 1 1 9 テジョン ユソン - グ カジョン - 口 6 3 # 1 0 1 - 6 0 3

(72)発明者 パク チュ - シク

大韓民国 3 4 1 4 0 テジョン ユソン - グ オウン - 口 5 7 # 1 0 7 - 7 0 3

(72)発明者 ペ キ - クァン

大韓民国 3 0 1 0 4 セジョン - シ ダソム - 口 2 9 0 # 3 0 2 - 7 0 1

(72)発明者 キム チャン - ヒ

大韓民国 3 5 2 0 5 テジョン ソ - グ ムンイエ - 口 1 7 4 # 1 0 5 - 5 0 4

(72)発明者 チョ ウォン - チュル

大韓民国 3 4 1 0 1 テジョン ユソン - グ ユソン - デ口 1 3 1 2 ボン - ギル 1 4 0

(72)発明者 ジョン ソン - ウク

大韓民国 3 4 1 2 7 テジョン ユソン - グ ジュクドン - 口 3 2 1 # 1 0 4 - 8 0 3

(72)発明者 チョ ヒョンソク

大韓民国 3 4 0 8 2 テジョン ユソン - グ ノウンソ - 口 2 1 0 ボン - ギル 3 2 # 4 0 8
- 1 7 0 1

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AE05

4K011 AA13 AA22 AA50 AA51 AA53 CA01 CA03 DA01

4K024 AA03 AB01 AB12 BA01 BB27 CA06 GA16