(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0031545
(43) 공개일자 2024년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/031 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/053 (2021.01) *C25B 11/061* (2021.01)
C25B 11/075 (2021.01) *C25D 3/56* (2006.01)
C25D 5/00 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
C25D 9/04 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0109869
(22) 출원일자 2022년08월31일
심사청구일자 2022년08월31일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
강경남
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

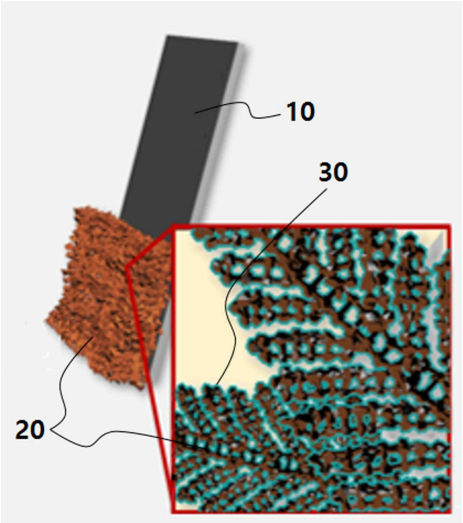
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **복합 금속 구조체를 포함하는 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수소 발생 반응(HER) 및/또는 포도당 산화 반응(GOR)에 유용하게 적용할 수 있는 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 전극은 전도성 기재; 상기 전도성 기재 상에 형성된 수지상(dendritic)의 다공성 복합 금속 구조체; 및 상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 형성된 복합 금속 수산화물층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/053 (2021.01)
C25B 11/061 (2022.01)
C25B 11/075 (2021.01)
C25D 3/562 (2020.08)
C25D 5/48 (2013.01)
C25D 5/605 (2022.05)
C25D 9/04 (2013.01)
H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158825
과제번호 2019M1A2A2065612
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 온사이트 수소충전소를 위한 광전기화학 수소생산기술 및 시스템 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

전도성 기재;

상기 전도성 기재 상에 형성된 수지상(dendritic)의 다공성 복합 금속 구조체; 및

상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 형성된 복합 금속 수산화물층을 포함하는, 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 복합 금속 구조체는 구리(Cu); 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하는, 전극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 구리(a)와 상기 전이금속(b)의 비율(a/b)이 0.1 내지 2.0인, 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 복합 금속 구조체는 비표면적이 10 내지 60 ㎡/g이고, 다공도가 0.05 내지 0.6 ㎤/g인, 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 복합 금속 수산화물층은 구리(Cu)-함유 수산화물; 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속-함유 수산화물을 포함하는, 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 기재는 니켈(Ni), 구리(Cu), 코발트(Co), 철(Fe) 및 알루미늄 (Al)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 전극.

청구항 7

(1) 2종 이상의 금속 전구체를 포함하는 전해질 용액에 전도성 기재를 투입하고 전착(electrodeposition)을 수

행하여 수지상(dendritic)의 복합 금속 구조체를 형성하는 단계;

(2) 상기 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 에칭 용액에 투입하고 에칭을 수행하여 수지상의 다공성 복합 금속 구조체를 형성하는 단계; 및

(3) 상기 다공성 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 수산화물 용액에 투입하고 증착(deposition)을 수행하여 상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 복합 금속 수산화물층을 형성하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서, 0.5 내지 2 A/cm^2의 전류밀도로 10 초 내지 2 분 동안 전류를 인가하여 전착을 수행하는, 전극의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 금속 전구체는 구리(Cu)-함유 전구체; 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속-함유 전구체를 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 복합 금속 구조체는 구리(Cu); 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하고,

상기 단계 (2)에서, 복합 금속 구조체에 포함된 구리(Cu)를 선택적으로 에칭하는, 전극의 제조방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (2)의 에칭 용액은 과황산암모늄, 염산, 황산 및 질산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서, 10 내지 100 초 동안 에칭을 수행하는, 전극의 제조방법.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (3)의 수산화물 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화리튬(LiOH), 수산화칼슘

($Ca(OH)_2$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 및 수산화암모늄(NH_4OH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서, 1 내지 150 mV/s의 스캔속도 및 1 내지 70 사이클 조건으로 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)을 진행하여 증착을 수행하는, 전극의 제조방법.

청구항 15

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (2) 이후 상기 단계 (3)에 앞서, 상기 단계 (2)에서 얻은 다공성 복합 금속 구조체를 어닐링하는 단계(2')를 더 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 단계 (2')에서, 캐리어 가스 존재 하에 400 내지 650 ℃에서 30 분 내지 3 시간 동안 어닐링을 수행하는, 전극의 제조방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는, 전기화학장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 전기화학장치는 수소 발생 반응(HER) 및 포도당 산화 반응(GOR)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응이 일어나는 장치인, 전기화학장치.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 전기화학장치는 포도당 검출센서인, 전기화학장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 포도당 검출센서는 포도당 검출 농도가 0.4 μM 내지 1.5 mM이고, 포도당 민감도(glucose sensitivity)가 1000 내지 2000 μA/mM/cm^2인. 전기화학장치.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 전기화학장치는 수전해 전지(water electrolysis), 수성 전지(aqueous battery), 또는 수소 연료 전지(hydrogen fuel cell)인, 전기화학장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 둘 이상의 금속이 복합(합금화)된 구조체를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조방법, 및 상기 전극을 포함하는 전기화학장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 환경오염을 유발하는 화석연료를 대체할 친환경 에너지의 생산 및 저장에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 전기 또는 수소연료를 이용한 동력원(power source) 분야에서 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 또한 생화학 분야에서 포도당 산화 반응(Glucose Oxidation Reaction, GOR) 등을 통해 포도당 검출을 반영구적이고 저렴하게 수행할 수 있는 장치(device)의 개발도 진행되고 있다.

[0003] 상기 수소 발생 반응 및 포도당 산화 반응에는 활성화 장벽을 낮추고 응답 속도를 높이는 전극이 전기촉매로서 사용된다. 예컨대, 상기 수소 발생 반응에는 Pt/C 전극이 사용되고, 상기 포도당 산화 반응에는 Au 기반 전극이 사용되고 있다. 그러나 상기 전극들은 희소성을 가지면서 고가인 귀금속 물질을 기반으로 하기 때문에 대규모로 상업화하기에는 한계가 있다. 또한 상기 전극들은 1차원 구조를 가짐에 따라 풍부한 전기화학적 활성 사이트를 제공하기 어려워 만족할 만한 수준의 전기촉매 활성을 나타내지 못하고 있다.

[0004] 따라서 비귀금속(nonprecious) 물질을 기반으로 하여 경제적이면서 전기촉매 활성이 높아 우수한 성능을 나타낼 수 있는 전극의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2021-0158814호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 비귀금속 물질을 기반으로 하면서 풍부한 전기화학적 활성 사이트를 가져 전기촉매로서 높은 활성을 나타낼 수 있는 전극을 제공하고자 한다.

[0007] 또한 본 발명은 상기 전극의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또 본 발명은 상기 전극을 포함하는 전기화학장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 전도성 기재; 상기 전도성 기재 상에 형성된 수지상(dendritic)의 다공성 복합 금속 구조체; 및 상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 형성된 복합 금속 수산화물층을 포함하는 전극을 제공한다.

[0010] 또한 본 발명은, (1) 2종 이상의 금속 전구체를 포함하는 전해질 용액에 전도성 기재를 투입하고 전착(electrodeposition)을 수행하여 수지상(dendritic)의 복합 금속 구조체를 형성하는 단계; (2) 상기 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 에칭 용액에 투입하고 에칭을 수행하여 수지상의 다공성 복합 금속 구조체를 형성하는 단계; 및 (3) 상기 다공성 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 수산화물 용액에 투입하고 증착

(deposition)을 수행하여 상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 복합 금속 수산화물층을 형성하는 단계를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또 본 발명은, 상기 전극을 포함하는 전기화학장치를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 전극은 3차원 수지상 형태의 다공성 복합 금속 구조체 및 복합 금속 수산화물층을 포함하여 풍부한 전기화학적 활성 사이트를 제공할 수 있기 때문에 전기촉매로서 높은 활성을 나타낼 수 있다.

[0013] 따라서 본 발명에 따른 전극은 수소 발생 반응(HER) 및/또는 포도당 산화 반응(GOR)에 적용 시 우수한 전기적 성능을 나타낼 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 전극을 수소 발생 반응(HER)이 이루어지는 전기화학장치(예컨대, 수전해 전지, 수소연료 전지)에 적용할 경우, 수소 발생 능력 및 내구성이 우수한 전기화학장치를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 전극을 포도당 산화 반응(GOR)이 이루어지는 전기화학장치(예컨대, 포도당 검출 센서 등과 같은 비효소 바이오센서)에 적용할 경우, 민감도 및 선택성이 높고 검출 한계가 낮으며 응답 시간이 빠르고 장기 안정성이 확보된 전기화학장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 NiCu 수산화물층 형성 시 진행된 사이클릭 볼타모그램을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2에서 형성된 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층 각각을 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 확인한 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 주사전자현미경(SEM)으로 확인한 이미지를 나타낸 것이다.

도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 XRD 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 2에서 형성된 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층을 XPS 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 2에서 형성된 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층을 Full XPS 및 Cu LMM 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 2에서 형성된 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층을 에너지 분산 X-선 분광법으로 원소 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 BET 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 대상으로 사이클릭 볼타모그램에서의 비-페러데이 영역(non-faradaic region)을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 대상으로 이중층 캐패시턴스를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 다공성 CuNi 구조체와 비교예 1의 전극을 EIS 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전극과 비교예 2의 전극을 대상으로 포도당 농도에 대한 CV 커브 변화 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전극과 비교예 2의 전극을 대상으로 포도당에 대한 민감도를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 17은 본 발명에 따른 실시예 2의 전극을 포도당 검출센서에 적용 시 최적 인가 전위를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 18은 본 발명에 따른 시험예 13에서 포도당에 대한 응답도 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 19는 본 발명에 따른 시험예 14에서 포도당에 대한 민감도 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 전극과 비교예 1의 전극을 대상으로 수소 발생 반응에 대한 전기촉매 활성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 21은 본 발명에 따른 실시예 2의 전극의 전기촉매 활성을 EIS로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 본 발명에 따른 실시예 2의 전극의 내구성 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다. 여기서 본 발명은 이하에 개시된 내용으로 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0016] 본 명세서에서 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 상/하에 형성되거나 서로 연결 또는 결합된다는 기재는, 이들 구성요소 간에 직접, 또는 또 다른 구성요소를 개재하여 간접적으로 형성, 연결, 또는 결합되는 것을 모두 포함한다.

[0017] 본 명세서에서 "포함"한다는 기재는 특정 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분을 구체화하기 위한 것이며, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 그 외 다른 특성, 영역, 단계, 공정, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0018] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로써 수식되는 것으로 이해할 수 있다.

[0019] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소를 설명하기 위해 사용되는 것이고, 상기 구성 요소들은 상기 용어에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로 구별하는 목적으로 사용된다.

[0021] **전극**

[0022] 본 발명에 따른 전극은 3차원 수지상 형태를 가지면서 다공성이 높아 풍부한 전기화학적 활성 사이트를 제공할 수 있으며, 전자 이동도 신속하게 이루어져 전기촉매로서 높은 활성을 나타낼 수 있다. 이러한 본 발명에 따른 전극은 전도성 기재, 다공성 복합 금속 구조체, 및 복합 금속 수산화물층을 포함하는데, 이에 대해 도 1을 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0024] 전도성 기재

[0025] 본 발명에 따른 전극에 포함되는 전도성 기재(10)는 다공성 복합 금속 구조체(20)를 지지(support)하면서 전자가 이동할 수 있도록 하는 집전체(current collector) 역할을 한다.

[0026] 상기 전도성 기재(10)는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 전도성을 갖는 물질을 포함할 수 있다. 상기 전도성을 갖는 물질로는 통상적으로 공지된 전도성 고분자 및/또는 전도성 금속을 들 수 있다. 상기 전도성 금속은 니켈(Ni), 구리(Cu), 코발트(Co), 철(Fe) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 전도성 기재(10)는 니켈 필름, 구리 필름, 코발트 필름, 철 필름, 또는 알루미늄 필름일 수 있다.

[0027] 이러한 전도성 기재(10)의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 10 내지 500 ㎛, 50 내지 400 ㎛, 70 내지 250 ㎛, 또는 100 내지 200 ㎛일 수 있다. 상기 전도성 기재(10)의 두께가 상기 범위 내임에 따라 지지 및 집전체 기능을 원활히 수행할 수 있다.

[0029] 다공성 복합 금속 구조체

[0030] 본 발명에 따른 전극에 포함되는 다공성 복합 금속 구조체(20)는 전도성 기재(10) 상에 형성되고 3차원 수지상(3D-dendritic) 형태를 갖는 것으로, 풍부한 전기화학적 활성 사이트를 제공하는 역할을 한다.

[0031] 상기 다공성 복합 금속 구조체(20)는 제1 금속으로서 구리(Cu)와, 제2 금속으로서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 다공성 복합 금속 구조체(20)는 상기 구리와 상기 전이금속이 결합한 합금(alloy)으로 이루어질 수 있다. 상기 다공성 복합 금속 구조체(20)가 전도성이 높으면서 비귀금속인 상기 구리와 상기 전이금속(구체적으로, 니켈)을 포함함에 따라 전기촉매 활성, 내식성 및 내구성이 우수하면서 경제성 및 제조용이성이 확보된 전극을 제공할 수 있다.

[0032] 상기 다공성 복합 금속 구조체(20)에 포함된 상기 구리(a)와 상기 전이금속(b)의 비율(함유비율)(a/b)은 특별히 한정되지 않으나, 0.1 내지 2.0, 0.15 내지 1.5, 0.2 내지 1.25, 0.3 내지 0.9, 또는 0.4 내지 0.7일 수 있다. 상기 비율(a/b)이 상기 범위 내임에 따라 다공성 복합 금속 구조체(20)의 전기촉매 활성을 높이고 강도가 확보되어 전기적 성능이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0033] 상기 다공성 복합 금속 구조체(20)는 비표면적(BET)이 10 내지 60 ㎡/g(구체적으로 15 내지 55 ㎡/g, 20 내지 53 ㎡/g, 또는 25 내지 50 ㎡/g)이고, 다공도가 0.05 내지 0.6 ㎤/g(구체적으로 0.07 내지 0.5 ㎤/g, 0.1 내지 0.45, 또는 0.2 내지 0.4 ㎤/g)일 수 있다. 상기 비표면적 및 다공도가 상기 범위 내임에 따라 다공성 복합 금속 구조체(20)의 전기화학적 활성 사이트가 극대화되어 전기촉매 활성 및 내구성이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0035] 복합 금속 수산화물층

[0036] 본 발명에 따른 전극에 포함되는 복합 금속 수산화물층(30)(도 2의 청록색 부분)은 다공성 복합 금속 구조체(20)의 표면에 전체적으로 또는 부분적으로 형성되는 것으로, 전극의 전기촉매 활성을 높이는 활물질 역할을 한다.

[0037] 상기 복합 금속 수산화물층(30)는 제1 금속 수산화물로서 구리(Cu)-함유 수산화물과, 제2 금속 수산화물로서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속-함유 수산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 복합 금속 수산화물층(30)는 구리 수산화물($Cu(OH)_2$)과 전이금속-함유 수산화물(구체적으로, 니켈 수산화물($Ni(OH)_2$))이 결합한 이중 금속 수산화물(double metal hydroxide)로 이루어질 수 있다. 상기 복합 금속 수산화물층(30)이 상기 구리-함유 수산화물과 상기 전이금속-함유 수산화물을 포함함에 따라 전기촉매 활성이 극대화되어 전기적 성능이 우수한 전극을 제공할 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 전극은 상기 복합 금속 수산화물층(30)을 포함함에 따라 유리한 수소 흡착 결합 에너지 및 빠른 전자 이동 효과를 갖게 되며, 이로 인해 수소 발생 반응(HER) 및/또는 포도당 산화 반응(GOR)에서 우수한 전기적 성능을 나타낼 수 있다.

[0038] 상기 복합 금속 수산화물층(30)에 포함된 상기 구리-함유 수산화물(c)과 상기 전이금속-함유 수산화물(d)의 비율(함유비율)(c/d)은 특별히 한정되지 않으나, 0.1 내지 2, 0.3 내지 1.5, 0.5 내지 1.0, 또는 0.6 내지 0.8일 수 있다. 상기 비율(c/d)이 상기 범위 내임에 따라 전기촉매 활성이 높은 전극을 제공할 수 있다.

[0039] 상기 복합 금속 수산화물층(30)의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 50 nm, 1 내지 30 nm, 2 내지 15 nm, 또는 3 내지 10 nm일 수 있다. 상기 복합 금속 수산화물층(30)의 두께가 상기 범위 내임에 따라 전기촉매 활성이 높고 내식성이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0041] **전극의 제조방법**

[0042] 본 발명은 상기 전극을 비교적 용이하게 제조할 수 있는 제조방법을 제공한다. 구체적으로 본 발명에 따른 전극의 제조방법은, (1) 2종 이상의 금속 전구체를 포함하는 전해질 용액에 전도성 기재를 투입하고 전착(electrodeposition)을 수행하여 수지상(dendritic)의 복합 금속 구조체를 형성하는 단계, (2) 상기 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 에칭 용액에 투입하고 에칭을 수행하여 수지상의 다공성 복합 금속 구조체를 형성하는 단계, 및 (3) 상기 다공성 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 수산화물 용액에 투입하고 증착(deposition)을 수행하여 상기 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 복합 금속 수산화물층을 형성하는 단계를 포

함하는데, 이에 대해 도 2를 참조하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0044] 상기 단계 (1)은 2종 이상의 금속 전구체를 포함하는 전해질 용액에 전도성기재를 투입하고 전착(electrodeposition)을 수행하여 전도성 기재 상에 3차원 수지상(3D-dendritic) 형태를 갖는 복합 금속 구조체를 형성하는 공정을 포함한다. 상기 전착을 통해 넓은 표면적을 갖는 복합 금속 구조체를 용이하게 형성할 수 있다.

[0045] 상기 전해질 용액에 포함되는 금속 전구체는 제1 금속 전구체로서 구리(Cu)-함유 전구체와, 제2 금속 전구체로서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속-함유 전구체를 1종 이상 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 금속 전구체는 구리-함유 전구체인 황산구리(copper sulfate)와 전이금속-함유 전구체(구체적으로, 황산니켈(nickel sulfate))로 이루어질 수 있다.

[0046] 상기 금속 전구체가 상기 구리(Cu)-함유 전구체와, 상기 전이금속-함유 전구체를 포함함에 따라 상기 전착을 통해 형성되는 복합 금속 구조체는 제1 금속으로서 구리(Cu)와, 제2 금속으로서 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 전착을 수행하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 0.5 내지 2 A/cm^2(구체적으로, 0.5 내지 1.8 A/cm^2, 또는 1 내지 1.5 A/cm^2)의 전류밀도로 10 초 내지 2 분(구체적으로 10 초 내지 1 분 30 초, 또는 30 초 내지 1 분) 동안 전류를 인가하는 조건에서 전착을 수행할 수 있다. 상기 조건으로 전착을 수행함에 따라 넓은 표면적을 가지면서 요구되는 강도를 갖는 복합 금속 구조체를 형성할 수 있다.

[0049] 상기 단계 (2)는 상기 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 에칭 용액에 투입하고 상기 복합 금속 구조체에 포함된 특정 금속을 선택적으로 에칭하여 전도성 기재 상에 3차원 수지상의 다공성 복합 금속 구조체를 형성하는 공정을 포함한다.

[0050] 상기 선택적으로 에칭되는 특정 금속은 구체적으로 상기 복합 금속 구조체에 제1 금속으로서 포함되는 구리일 수 있다. 즉, 단계 (2)에서는 상기 복합 금속 구조체에 포함된 금속들 중 구리(Cu)가 선택적으로 에칭되도록 제어한다. 이와 같이 단계 (2)를 통해 복합 금속 구조체에 포함된 구리(Cu)를 선택적으로 에칭할 경우, 전기촉매 활성이 높으면서 요구되는 강도를 갖는 다공성 복합 금속 구조체를 형성할 수 있다. 예컨대, 구리(Cu)와 니켈(Ni)을 포함하는 복합 금속 구조체에 있어서, 구리(Cu)를 선택적으로 에칭할 경우, 전기촉매 활성이 높은 니켈(Ni)의 비율이 높아져 다공성 복합 금속 구조체의 전기촉매 활성을 극대화시킬 수 있고, 에칭 후 남아있는 구리(Cu)에 의해 다공성 복합 금속 구조체의 강도가 확보되어 전기적 성능 및 내구성이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0051] 상기 에칭 용액은 구체적으로 과황산암모늄, 염산, 황산 및 질산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 에칭 용액을 사용함에 따라 구리(Cu)의 선택적 에칭을 달성할 수 있다.

[0052] 상기 에칭을 수행하는 시간은 특별히 한정되지 않으나, 10 내지 100 초, 12 내지 80 초, 14 내지 70 초, 15 내지 60 초, 또는 20 내지 40 초일 수 있다. 상기 에칭을 수행하는 시간이 상기 범위 내임에 따라 전기촉매 활성이 높으면서 요구되는 강도를 갖는 다공성 복합 금속 구조체를 형성할 수 있다. 이러한 에칭을 수행하는 시간은 에칭 용액의 농도에 따라 조절될 수 있다.

[0054] 한편 본 발명에 따른 전극의 제조방법은, 상기 단계 (2)를 통해 형성된 다공성 복합 금속 구조체를 어닐링하는 단계(단계 (2'))를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 단계 (1)과 단계 (2)를 거치는 과정에서 부반응에 의해 친수성 잔기(예컨대, OH, O)가 형성되어 다공성 복합 금속 구조체에 잔류하거나 다공성 복합 금속 구조체의 결정도(crystallinity)를 변화시킬 수 있는데, 이는 전극의 전기적 성능을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 이에 본 발명은 상기 친수성 잔기를 제거하고 다공성 복합 금속 구조체의 결정도를 회복시키기 위해 상기 다공성 복합 금속 구조체를 어닐링하는 공정을 더 수행할 수 있으며, 이로 인해 전기적 성능이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0055] 상기 어닐링을 수행하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 캐리어 가스 존재 하에 400 내지 650 ℃(구체적으로, 450 내지 600 ℃, 480 내지 580 ℃, 또는 500 내지 550 ℃)에서 30 분 내지 3 시간(구체적으로 30 분 내지 2.5 시간, 1 내지 2.5 시간, 또는 1.5 내지 2 시간) 동안 열처리하는 조건으로 어닐링을 수행할 수 있다. 상기 조건으로 어닐링을 수행함에 따라 불순물인 친수성 잔기의 잔류를 최소화하고 다공성 복합 금속 구조체의 결정도를 원상태로 회복시킬 수 있다.

[0056] 이러한 어닐링 수행 시 사용되는 캐리어 가스는 특별히 한정되지 않으나, 아르곤(Ar), 질소(N_2), 수소(H_2) 및 헬륨(He)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 캐리어 가스가 사용될 수 있다.

[0058] 상기 단계 (3)는 상기 다공성 복합 금속 구조체가 형성된 전도성 기재를 수산화물 용액에 투입하고 증착(deposition)을 수행하여 다공성 복합 금속 구조체의 표면에 복합 금속 수산화물층을 형성하는 공정을 포함한다. 상기 증착을 통해 전자 이동 속도를 높일 수 있는 복합 금속 수산화물층을 복잡한 과정 없이 간편하게 형성할 수 있다.

[0059] 상기 수산화물 용액은 수산기(OH)가 결합된 화합물을 포함하는 용액이라면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 수산화물 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화리튬(LiOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 및 수산화암모늄(NH_4OH)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 증착은 기준 전극을 대비하여 전위를 일정 속도로 주사(scan)하면서 그에 따른 전류를 측정하는 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)을 통해 수행할 수 있다. 상기 증착을 위한 상기 사이클릭 볼타모그램의 조건은 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 150 mV/s(구체적으로 5 내지 100 mV/s, 10 내지 50 mV/s, 또는 15 내지 30 mV/s)의 스캔속도 및 1 내지 70 사이클(구체적으로 10 내지 65 사이클, 25 내지 60 사이클, 또는 40 내지 55 사이클) 조건으로 사이클릭 볼타모그램을 수행할 수 있다. 이러한 조건으로 사이클릭 볼타모그램을 수행함에 따라 상기 복합 금속 수산화물층을 안정적으로 형성할 수 있다.

[0062] **전기화학장치**

[0063] 본 발명은 상술한 전극을 포함하는 전기화학장치를 제공한다. 상술한 전극은전기촉매 활성이 높아 전기적 성능이 우수하기 때문에 이를 포함하는 본 발명에 따른 전기화학장치는 우수한 전기적 성능을 나타낼 수 있다. 특히, 상술한 전극은 수소 발생 반응(HER) 및/또는 포도당 산화 반응(GOR)을 현저히 향상시킬 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 전기화학장치는 수소 발생 반응(HER) 및 포도당 산화 반응(GOR)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응(즉, 수소 발생 반응(HER), 또는 포도당 산화 반응(GOR), 또는 이들 반응 모두)이 일어나는 전기화학장치일 수 있다.

[0064] 예컨대, 본 발명에 따른 전기화학장치는 기준 전극, 상대 전극, 및 상술한 전극을 작업 전극으로 포함하고 포도당 산화 반응(GOR)이 일어나는 포도당 검출센서일 수 있다. 상기 포도당 검출센서는 상술한 전극을 작업 전극으로 포함함에 따라 민감도 및 선택성이 높고 검출 한계가 낮으며 응답 시간이 빠르고 장기 안정성이 우수할 수 있다.

[0065] 구체적으로 상기 포도당 검출센서는 포도당 검출 농도가 0.4 μM 내지 1.5 mM, 0.4 μM 내지 1.0 mM, 0.4 μM 내지 0.5 mM, 또는 0.4 μM 내지 0.1 mM이고, 포도당 민감도(glucose sensitivity)가 1000 내지 2000 μA/mM/cm^2, 1350 내지 1500 μA/mM/cm^2, 또는 1400 내지 1470 μA/mM/cm^2일 수 있다.

[0066] 또한 본 발명에 따른 전기화학장치는 기준 전극, 상대 전극, 및 상술한 전극을 작업 전극으로 포함하고 수소 발생 반응(HER)이 일어나는 전지일 수 있다. 구체적으로 상기 전지는 수전해 전지(water electrolysis), 수성 전지(aqueous battery), 또는 수소 연료 전지(hydrogen fuel cell)일 수 있다.

[0068] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0070] **[실시예 1]**

[0071] 단계 1: 3차원 수지상의 CuNi 구조체 형성

[0072] 니켈 필름(Ni film)을 1×4 cm^2의 직사각형 크기로 자른 후, 에탄올과 아세톤으로 세정하였다. 다음, 0.05 M의 황산구리 및 0.5 M의 황산니켈을 1.5 M의 황산 및 2.5 M의 염산이 포함된 100 mL 수용액에 혼합하여 전해질 용액을 제조하였다. 상기 세정된 니켈 필름을 상기 제조된 전해질 용액에 투입하고, D/C 전원을 사용하여 1분 동안 1 A/cm^2의 전류밀도로 전착(electrodeposition)을 수행하였다. 상기 전착 시 상대 전극으로는 백금 메쉬(Pt mesh)를 사용하였다. 상기 전착이 수행된 니켈 필름을 탈이온수로 세정하고 질소 분위기 하에 건조시켜 3차원 수지상의 CuNi 구조체를 니켈 필름 상에 형성시켰다.

[0073] 단계 2: 3차원 수지상의 다공성 CuNi 구조체 형성

[0074] 상기 3차원 수지상의 CuNi 구조체가 형성된 니켈 필름을 0.5 M의 과황산암모늄에 투입하고 15 초 동안 처리하여 Cu를 선택적으로 에칭하였다. 에칭 후 니켈 필름을 탈이온수로 세정하고 질소 분위기 하에 건조시켰다. 건조 후 니켈 필름을 가열로(furnace)에 투입하고 100 sccm의 H_2 캐리어 가스를 공급하면서 500 ℃에서 1.5 시간 동안 어닐링하여 CuNi 환원을 진행함으로써, 니켈 필름 상에 3차원 수지상의 다공성 CuNi 구조체(CuNi-15 제조)를 형성하였다.

[0075] 단계 3: NiCu 수산화물층(NiCu-DH) 형성

[0076] 상기 3차원 수지상의 다공성 CuNi 구조체가 형성된 니켈 필름을 0.1 M의 NaOH 용액에 투입하고, 20 mV/s의 스캔 속도에서 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram; sweep number: 1 내지 50 회; 전위 0 내지 1.0 V)(도 3 참조)을 진행하여 다공성 CuNi 구조체(CuNi-15)의 표면에 NiCu 수산화물층을 형성하는 과정을 거쳐 전극(NiCu-DH@CuNi-15)을 제조하였다.

[0078] **[실시예 2]**

[0079] 실시예 1의 단계 2에서 과황산암모늄에 투입하고 에칭하는 시간을 30 초로 변경(CuNi-30 제조)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 전극(NiCu-DH@CuNi-30)을 제조하였다.

[0081] **[실시예 3]**

[0082] 실시예 1의 단계 2에서 과황산암모늄에 투입하고 에칭하는 시간을 45 초로 변경(CuNi-45 제조)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 전극(NiCu-DH@CuNi-45)을 제조하였다.

[0084] **[실시예 4]**

[0085] 실시예 1의 단계 2에서 과황산암모늄에 투입하고 에칭하는 시간을 60 초로 변경(CuNi-60 제조)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 전극(NiCu-DH@CuNi-60)을 제조하였다.

[0087] **[비교예 1]**

[0088] 실시예 1의 단계 1에서 얻어진 3차원 수지상의 CuNi 구조체를 전극(Bare-CuNi)으로서 적용하였다.

[0090] **[비교예 2]**

[0091] 실시예 1의 단계 2를 생략하고 단계 1 및 3을 수행하여 전극(NiCu-DH@Bare-CuNi)을 제조하였다.

[0093] **[시험예 1]**

[0094] 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층의 형성이 잘 이루어졌는지를 확인하기 위해 실시예 2에서 CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-30 각각을 형성한 후, 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0095] 도 4의 (b)는 CuNi-30을 주사전자현미경으로 확인한 이미지이고, 도 4의 (c) 및 (d)는 CuNi-30을 투과전자현미경으로 확인한 이미지이다. 또한 도 4의 (e)는 NiCu-DH@CuNi-30을 주사전자현미경으로 확인한 이미지이고, 도 4의 (f) 및 (g)는 NiCu-DH@CuNi-30을 투과전자현미경으로 확인한 이미지이다. 도 4의 이미지들을 참조하면 각 단계에 따라 니켈 필름 상에, 수지상 구조를 가지면서 다공성 CuNi 구조체와 상기 다공성 CuNi 구조체의 표면에 NiCu 수산화물층의 형성이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0096] 구체적으로 도 4의 (b) 및 (e)를 참조하면, 다공성 CuNi-30의 구조적 변형 없이 그 표면에 NiCu-DH가 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 도 4의 (c) 및 (f)를 참조하면, 다공성 CuNi-30 표면에 매우 얇은 두께를 갖는 NiCu-DH가 형성(증착)되었음을 확인할 수 있다.

[0098] **[시험예 2]**

[0099] 다공성 CuNi 구조체의 형성이 잘 이루어졌는지를 확인하기 위해 실시예 1 내지 3에서 각각 형성된 CuNi-15, CuNi-30 및 CuNi-45를 주사전자현미경(SEM)으로 확인하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 이때, 에칭 여부에 따라 수지상 구조에 다공성이 증가하는지를 비교하기 위해 비교예 1의 전극(Bare-CuNi)도 함께 주사전자현미경(SEM)으로 확인하였다.

[0100] 도 5의 (a), (b) 및 (c)는 Bare-CuNi를, 도 5의 (d), (e) 및 (f)는 CuNi-15를, 도 5의 (g), (h) 및 (i)는 CuNi-30을, 도 5의 (j), (k) 및 (l)은 CuNi-45를 주사전자현미경으로 확인한 이미지이다. 도 5의 이미지들을 참조하면 에칭하는 시간이 길어질수록 Cu의 선택적 에칭량이 커져 다공성이 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0101] 여기서 다공성이 클수록 에칭을 통해 형성되는 다공성 CuNi 구조체의 표면적이 넓어져 전극의 성능 향상을 기대할 수 있으나, 다공성이 너무 클 경우(너무 많은 기공이 형성될 경우) 다공성 CuNi 구조체의 변형이 유발되어 오히려 전극의 성능이 저하될 수 있다. 이러한 점을 감안할 때, 과황산암모늄에 투입하고 에칭하는 시간은 30초 정도인 것이 최적이라 할 수 있다.

[0103] **[시험예 3]**

[0104] 다공성 CuNi 구조체 형성 과정에서 어닐링 진행 여부에 따라 결정화도에 영향이 있는지를 확인하기 위해 고출력 X-선 회절계(High Power X-ray Diffractometer, HP-XRD, D/MAX2500V/PC, Rigaku)를 사용하여 다공성 CuNi 구조체의 결정구조를 분석하였으며, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다. 또한 다공성 CuNi 구조체 형성 과정에서 에칭 시간에 따라 Cu/Ni 조성에 변화가 있는지를 확인하기 위해 유도 결합 플라스마 질량분석법(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)을 사용하여 다공성 CuNi 구조체의 Cu/Ni 비율을 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0105] 도 6의 (a)를 참조하면, CuNi-15, CuNi-30, CuNi-45 및 Bare-CuNi 각각의 XRD 패턴은, 대략적으로 2Θ=43.76°, 51° 및 75.08°에서의 회절 피크가 암염 구조 CuNi(JCPDS 카드 번호: 03-065-7246)의 (111), (200) 및 (220) 결정면과 일치하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 양호하게 결정화된 다공성 CuNi 구조체가 형성되었음을 나타낸다.

[0106] 한편 다공성 CuNi 구조체 형성 시 Cu/Ni 비율은 에칭 시간에 따라 하기 표 1과 같이 변화하였으며, 격자에서의 구리 제거로 인해 선택적으로 에칭된 CuNi 구조체의 결정도가 감소할 것으로 예상되었다. 이에 에칭된 CuNi 구조체의 결정도를 회복하기 위해 에칭 후 CuNi 구조체의 어닐링을 진행하였다. 도 6의 (b) 및 도 7을 참조하면, CuNi-15, CuNi-30 및 CuNi-45는 Bare-CuNi과 비교 시 XRD 패턴이 유사한 피크 강도(위치)를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 어닐링을 진행함에 따라 다공성 CuNi 구조체의 결정도가 회복되었음을 나타낸다.

표 1

[0107]

에칭시간	Cu (Sol'n Conc.)	Normalized Cu	Ni (Sol'n Conc.)	Normalized Ni	Cu/Ni ratio
0 초	10.90	0.67	5.28	0.33	2.06
15 초	12.00	0.55	9.89	0.45	1.21
30 초	9.60	0.41	13.90	0.59	0.69
45 초	5.51	0.34	10.90	0.66	0.51

[0109] **[시험예 4]**

[0110] 다공성 CuNi 구조체와 NiCu 수산화물층의 화학적 조성을 확인하기 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, K-알파; Escalab 250Xi 모델, Thermo Fisher, UK)를 사용하여 다공성 CuNi 구조체 표면 주변 영역에서의 원소의 전자 상태를 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 또한 Full X-ray photoelectron(XPS) 분석 및 Cu에 대한 Laser Microbeam Microdissection(LMM) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0111] 도 8의 (a) 및 (b)는 CuNi-30의 XPS 분석 결과를, 도 8의 (c) 및 (d)는 NiCu-DH@CuNi-30의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 8의 (b) 및 (d)를 참조하면, Me-O 결합 및 Me-OH 결합의 피크 강도의 차이를 통해 다공성 CuNi 구조체 표면에서 NiCu 수산화물로 전기화학적 변환이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한 도 8의 (a) 및 (c)를 참조하면, CuNi-30과 NiCu-DH@CuNi-30 간의 Me-O 결합 및 Me-OH 결합의 피크 강도 차이를 Cu 2p 및 Ni 2p의 XPS 분석 결과를 통해 확인할 수 있다. 또 CuNi-30과 NiCu-DH@CuNi-30 간에 전기화학적으로 형성된 NiCu-DH의 특성인 Cu^{2+} 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

[0112] 한편 도 9의 (a)는 CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-30의 Full XPS 분석 결과를, 도 9의 (b)는 CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-30의 Cu LMM 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 9의 (a)를 참조하면, Cu $2p_{1/2}$의 피크 형상이 Cu $2p_{3/2}$의 피크 형상과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 특히, NiCu-DH@CuNi-30 중에 Cu^{2+}가 존재함을 알 수 있다. 한편 도 9의 (b)를 참조하면, Cu^{1+} 및 Cu^{0} 양이온이 금속 상태의 Cu와 구별할 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로 CuNi-30으로부터의 Cu 성분의 약 568.0 eV에서의 피크는 Cu^{0}에 기인하며, 이는 CuNi 구조체 중 비가(nonvalent) Cu의 존재를 입증하는 것이다.

[0114] **[시험예 5]**

[0115] NiCu 수산화물층의 형성이 잘 이루어졌는지를 확인하기 위해 에너지 분산 X-선 분광법 분석기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Analyzer, EDAX, Bruker)를 사용하여 다공성 CuNi 구조체 및 NiCu 수산화물층의 원소 맵핑 이미지를 얻었으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0116] 도 10의 (a)는 CuNi-30의 원소 맵핑 이미지를, 도 10의 (b)는 NiCu-DH@CuNi-30의 원소 맵핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 10의 (a)를 참조하면, 산소(O) 성분이 거의 보이지 않지만, 도 10의 (b)를 참조하면, 산소(O) 성분이 풍부하게 존재함을 확인할 수 있다. 이는 CuNi-30의 외부 표면이 NaOH 용액에서의 사이클릭 볼타모그램을 통해 NiCu-DH로 변환되었다는 것을 나타낸다.

[0118] **[시험예 6]**

[0119] 다공성 CuNi 구조체의 표면적과 다공도를 확인하기 위해 통상적인 BET 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 11 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0120]

구분		Surface area (㎡/g)	Total pore volume (㎤/g)	Ratio (Total pore volume/ Surface area, %)
비교예 1	Bare-CuNi	8.23	0.0586	71.20
실시예 1	CuNi-15	18.68	0.1262	67.56
실시예 2	CuNi-30	29.28	0.2358	80.52
실시예 3	CuNi-45	52.68	0.4210	79.92

[0121] 도 11 및 상기 표 2를 참조하면, CuNi-15, CuNi-30 및 CuNi-45는 Bare-CuNi에 비해 표면적 및 다공도가 높아, 전기촉매로서 높은 활성을 나타낼 것을 예상할 수 있다.

[0123] **[시험예 7]**

[0124] 다공성 CuNi 구조체의 전기촉매 활성을 확인하기 위해 사이클릭 볼타모그램에서의 비-페러데이 영역(non-faradaic region) 분석 및 이중층 캐패시턴스(Double layer capacitance, Cdl) 측정을 진행하였으며, 그 결과를 도 12 및 13에 나타내었다.

[0125] 도 12 및 도 13을 참조하면, CuNi-15, CuNi-30 및 CuNi-45는 Bare-CuNi에 비해 전기화학적 활성 사이트가 높아, 전기촉매로서 높은 활성을 나타낼 것을 예상할 수 있다.

[0127] **[시험예 8]**

[0128] 전기촉매로서의 전해질 이온에 대한 접근성 및 계면 저항 정도를 확인하기 위해 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance spectroscopy, EIS)으로 CuNi 구조체를 분석하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다.

[0129] 도 14를 참조하면, CuNi-15, CuNi-30 및 CuNi-45는 Bare-CuNi에 비해 전해질 이온에 대한 접근성이 우수하면서 낮은 계면 저항을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0131] **[시험예 9]**

[0132] 전극의 성능을 확인하기 위해 5 내지 100 mV/s의 스캔속도로 사이클릭 볼타모그램을 진행하여 peak-to-peak 포텐셜(potential)과 산화환원 전류(redox current)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0133]

전극		Current(mA/㎠)		Potential(Mv)		
		Reduction peak	Oxidation peak	E_R	E_O	E_O-E_R
비교예 2	NiCu-DH@Bare-CuNi	-6.21	7.19	423	835	412
실시예 1	NiCu-DH@CuNi-15	-3.64	5.22	512	717	205
실시예 2	NiCu-DH@CuNi-30	-3.75	5.37	470	674	204
실시예 3	NiCu-DH@CuNi-45	-3.67	5.26	468	712	244

[0134] 상기 표 3을 참조하면, NiCu-DH@CuNi-15, NiCu-DH@CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-45는 NiCu-DH@Bare-CuNi에 비해 산화 및 환원 반응 간의 peak-to-peak 거리(E_O-E_R)가 좁고, 전위차가 낮은 것을 확인할 수 있다. 특히, NiCu-DH@CuNi-30의 산화 및 환원 반응 간의 peak-to-peak 거리가 가장 좁았고, 전위차도 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이는 NiCu-DH@CuNi-30이 높은 성능과 우수한 속도로 반응할 수 있고, 보다 빠르고 가역적인 산화환원 반응이 이루어질 수 있음을 나타낸다.

[0136] **[시험예 10]**

[0137] 포도당 검출센서로서 활용이 가능함을 확인하기 위해 각 전극을 대상으로 포도당 농도에 대한 CV(Cyclic voltammetry) 커브(curve) 변화를 확인하였다. 구체적으로 Ag/AgCl(1 M KCl) 및 Pt 메쉬(1 ×1 ㎠)를 각각 기준 전극 및 상대 전극으로 사용하는 3-전극 시스템에, 작업 전극으로서 각 전극을 적용한 후, 0.1 M NaOH 용액에 0.5 mM 농도의 포도당을 주입하고 20 mV/s의 스캔 속도에서의 사이클릭 볼타모그램을 진행하여 CV 커브 변화를 확인하였으며, 그 결과를 도 15에 나타내었다. 또한 포도당에 대한 민감도를 간접적으로 나타내는 전극의 산화 피크 전류 변화를 포도당 주입 농도에 따라 분석하였으며, 그 결과를 도 16에 나타내었다.

[0138] 도 15 및 도 16을 참조하면, NiCu-DH@CuNi-15, NiCu-DH@CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-45은 NiCu-DH@Bare-CuNi에 비해 포도당에 대한 민감도가 높은 것을 확인할 수 있다. 특히, NiCu-DH@CuNi-30이 포도당에 대한 민감도가 가장 높은 것을 알 수 있다. 이는 NiCu-DH@CuNi-15, NiCu-DH@CuNi-30 및 NiCu-DH@CuNi-45의 전극이 포도당 검출센서로서 활용도가 높다는 것을 나타낸다.

[0140] **[시험예 11]**

[0141] 포도당 검출센서로서의 활용에 적합한 전극 전위를 확인하기 위해 NiCu-DH@CuNi-30 전극을 대상으로 인가 전위에 따른 민감도를 평가하였다. 구체적으로 전류측정 i-t 커브 기술을 사용하고 0.1 M NaOH 용액에 40 μM의 포도당을 연속적으로 첨가하면서 0.6 V, 0.7 V, 0.75 V 및 0.8 V의 전위를 적용하여 인가 전위에 따른 민감도를 평가하였으며, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

[0142] 도 17을 참조하면, 0.6 내지 0.8 V의 전위에서의 포도당 산화에 대한 가장 높은 전류 측정 응답 능력은 0.7 V의 전위에서 나타나 0.7 V가 가장 적합한 전극 전위임을 확인할 수 있다. 또한 NiCu-DH@CuNi-30의 초기 전류 밀도는 거의 0 mA/cm^2로, 이는 다른 부반응 없이 포도당 검출을 용이하게 할 수 있음을 나타낸다.

[0144] **[시험예 12]**

[0145] 시험예 10에서의 3-전극 시스템을 적용하고, 0.7 V의 인가 전위 및 0.4 μM 농도의 포도당을 주입하여 전류 밀도 변화를 측정하였으며, 하기 식 1에 따라 민감도를 산출하여 하기 표 4에 나타내었다. 여기서 작업 전극으로 NiCu-DH@CuNi-30과 종래 공지된 전극 물질을 적용하였다.

[0146] [식 1]

[0147] $$\text{민감도} = \frac{\text{전류 밀도 변화}}{\text{포도당 밀도 변화}} \rightarrow ex. = \frac{\left(216.05\frac{\mu A}{cm^2} - 210.26\frac{\mu A}{cm^2}\right)}{(0.399\ \mu M - 0\ \mu M)}$$

표 4

[0148]

전극 물질	Sensitivity (μA/mM/cm^2)
Ni nanowire arrays	1043.0
Cu nanowires/Rgo	420.3
Au nanocoral	22.6
Ni/C	670.0
Cu-MOF	89.0
hollow Pt-Ni alloy	124.2
CuO nanoleaf/ZnO nanorods	408.0
CuO nanofibers	431.3
Co_3O_4 microspheres	1440.0
Co_3O_4 nanofiber	36.3
3D graphene/Co_3O_4	122.2
Co_3O_4 nanoparticle	64.7
NiCu-DH@CuNi-30	1452.5

[0149] 상기 표 4를 참조하면, 종래의 공지된 전극 물질에 비해 NiCu-DH@CuNi-30이 포도당에 대한 민감도가 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

[0151] **[시험예 13]**

[0152] 시험예 10에서의 3-전극 시스템에 NiCu-DH@CuNi-30을 작업 전극으로 적용하고, 0.1 M NaOH 용액에 포도당의 검출을 방해하는 간섭물인 염화칼륨(KCl), 아스코르브산(AA), 요산(UA), 요소(Urea), 유당(Lactose), 과당(Fructose) 및 자당(Sucrose) 각각을 연속적으로 주입하여 포도당의 응답도를 측정하였으며, 그 결과를 도 18 및 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0153]

Interferents (9.7 μM)	Response current(μA)	Response with respect to glucose(%)
Glucose (97 μM)	155.38	100
Potassium Chloride(KCl)	17.57	11.30
Ascorbic Acid(AA)	7.14	4.59
Uric Acid(UA)	-2.55	-1.64
Urea	4.69	3.02
Lactose	4.33	2.78
Fructose	13.84	8.90
Sucrose	-4.64	-2.98

[0154] 도 18 및 상기 표 5를 참조하면, NiCu-DH@CuNi-30은 간섭물이 주입되더라도 포도당에 대해 높은 응답도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로 NiCu-DH@CuNi-30은 간섭물에 대한 응답 전류 및 응답도에 비해 포도당에 대한 응답 전류 및 응답도가 현저히 높게 나타나 포도당에 대한 선택성이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 신뢰성이 높은 포도당 검출센서의 제공이 가능함을 나타낸다.

[0156] **[시험예 14]**

[0157] 시험예 10에서의 3-전극 시스템을 적용하고, 0.7 V의 인가 전위 및 시간에 따라 0.4 μM 내지 1.5 mM 농도로 포도당을 주입하면서 암페로메트리(amperometry)를 진행하여 전류 밀도 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 19에 나타내었다. 여기서 작업 전극으로 NiCu-DH@CuNi-30를 적용하였다.

[0158] 도 19를 참조하면, 포도당 농도가 변화함에 따라 전류 밀도 또한 변화하여 포도당에 대한 민감도가 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 19의 삽입도를 참조하면 0.4 μM 농도의 포도당이 일정 시간 동안 주입되더라도 전류 밀도가 큰 변화없이 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0160] **[시험예 15]**

[0161] 실제 혈청을 대상으로 한 포도당 검출센서로서의 적용이 가능함을 확인하기 위해 NiCu-DH@CuNi-30을 적용하여 3개의 인간 혈청 샘플에서의 포도당 수준을 확인(결정)하였다. 구체적으로 인간 혈청 샘플 1, 2 및 3을 NiCu-DH@CuNi-30이 작업 전극으로 있는 60 ml의 0.1 M NaOH 용액에 주입하고 0.7 V의 인가 전위 하에 포도당 농도 및 회복도(Recovery)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

[0162]

인간 혈청 샘플	NiCu-DH@CuNi-30 적용한 포도당 농도(mM)	상업 포도당 검출센서(SD BIOSENSOR, 모델명:SD CodeFree) 적용한 포도당 농도(mM)	Recovery(%)
1	1.1112	1.110	100.1
2	2.2283	2.220	100.4

3	4.4414	4.440	100.0

[0163] 상기 표 6을 참조하면, NiCu-DH@CuNi-30 적용 시 목표 농도 범위에서 거의 100 %로 성능 회복이 이루어짐을 확인할 수 있다. 이를 통해 NiCu-DH@CuNi-30가 포도당 검출 센서로서 높은 정확도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0165] **[시험예 16]**

[0166] 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 대한 각 전극의 촉매 활성을 3-전극 시스템을 적용하여 평가하였다. 구체적으로 Ag/AgCl(포화 KCl) 및 Pt mesh를 각각 기준 전극 및 상대 전극으로 사용하는 3-전극 시스템을 적용하고, 작업 전극으로서 각 전극을 사용한 후, 1 M KOH 용액 중 10 mV/s의 스캔 속도에서의 선형 스윕 전압전류법(VMP3 생물학적 전기화학 워크스테이션)을 진행하였으며, 그 결과를 도 20 및 하기 표 7에 나타내었다.

[0167] 도 20의 (a)는 CuNi-30과 NiCu-DH@CuNi-30, Bare-CuNi 및 Pt mesh를 적용하여 얻어진 분극곡선(polarization curve)을 나타낸 것이고, 도 20의 (b)는 Tafel 플롯을 나타낸 것이며, 하기 표 7은 Tafel 기울기를 정리한 것이다.

표 7

[0168]

전극		Tafel 기울기(mV/dec)	J_o(mA/㎠)
참고예	Pt mesh	31	1.3×10^{-1}
비교예 1	Bare-CuNi	82	2.4×10^{-2}
실시예 2	CuNi-30	77	8.1×10^{-1}
	NiCu-DH@CuNi-30	73	2.4×10^{0}

[0169] 도 20 및 상기 표 7을 참조하면, Cu 및 Ni가 전기촉매 성분으로 도입됨에 따라 수소 발생(생산) 능력이 증가한 것을 확인할 수 있다. 특히. Cu에 대한 Ni의 비율을 증가시킨 경우 수소 발생 능력이 보다 높아짐을 알 수 있다. 구체적으로 NiCu-DH@CuNi-30은 10 mA/㎠의 전류 밀도를 생성하기 위해 RHE 대비 -180 mV의 낮은 과전위를 필요로 하는 것으로, 이는 Pt mesh의 과전위인 -145 mV에 근접하고, Bare-CuNi의 과전위인 -285 mV보다 현저히 높음을 확인할 수 있다. 또한 NiCu-DH@CuNi-30은 Bare-CuNi보다 훨씬 낮은 Tafel 기울기를 가지며, 이는 증가된 전위로 수소 발생 반응(HER) 속도의 극적인 증가를 보장할 수 있다.

[0171] **[시험예 17]**

[0172] 수소 발생 반응(HER)에 대한 NiCu-DH@CuNi-30의 전기촉매 활성을 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 21에 나타내었다.

[0173] 도 21을 참조하면, NiCu-DH@CuNi-30은 저항이 낮아 전기 전도성이 우수함에 따라 수소 발생 반응(HER)에서 높은 전기촉매 활성을 나타낼 것을 예상할 수 있다.

[0175] **[시험예 18]**

[0176] 전극의 내구성(장기 안정성)을 확인하기 위해 NiCu-DH@CuNi-30을 대상으로 크로노전류법(chronoamperometric electrolysis)을 사용하여 1 M KOH 용액에서의 내구성(0.3 V vs RHE; 스캔속도: 100 mV/S)을 평가하였으며, 그 결과를 도 22에 나타내었다.

[0177] 도 22를 참조하면, NiCu-DH@CuNi-30은 평가 40 시간이 경과하더라도 부식이 거의 일어나지 않으며, 2000 사이클 후 전류 밀도의 저하도 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 이는 NiCu-DH@CuNi-30이 알칼리 용액에서 전기화학적 안정성이 높다는 것을 나타낸다.

부호의 설명

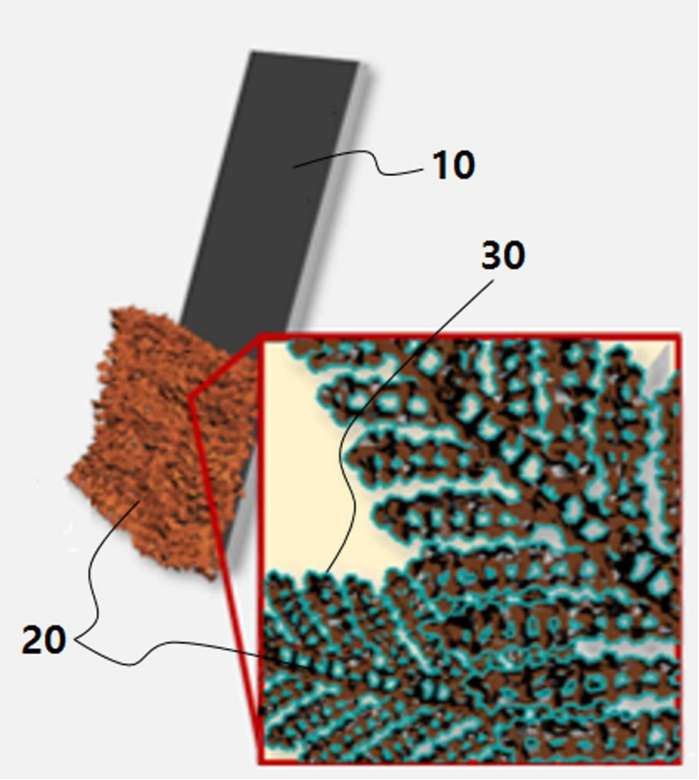
[0178] 10: 전도성 기재

20: 다공성 복합 금속 구조체

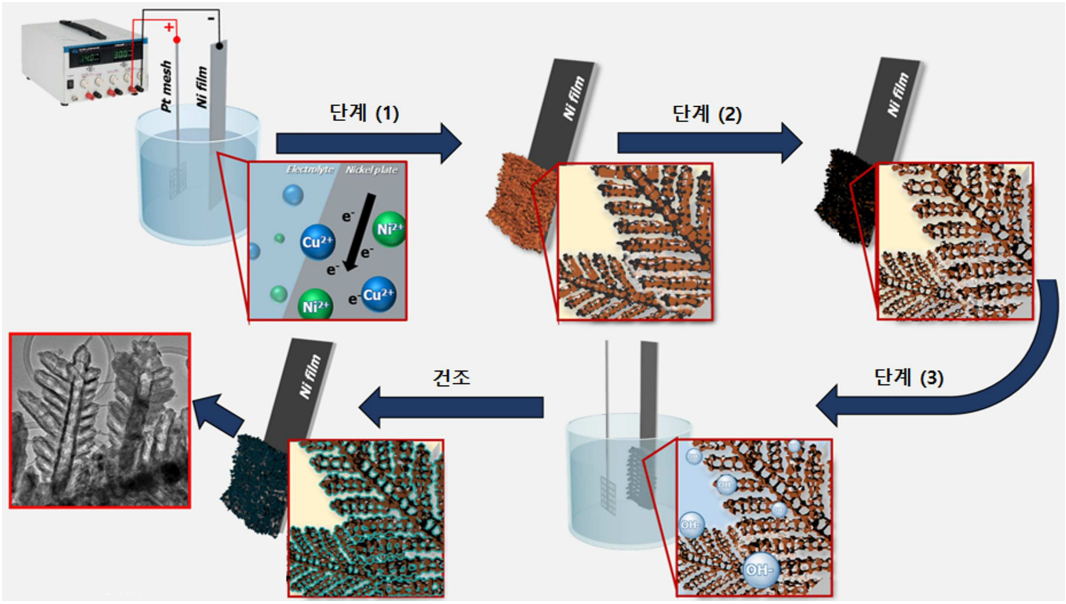
30: 복합 금속 수산화물층

도면

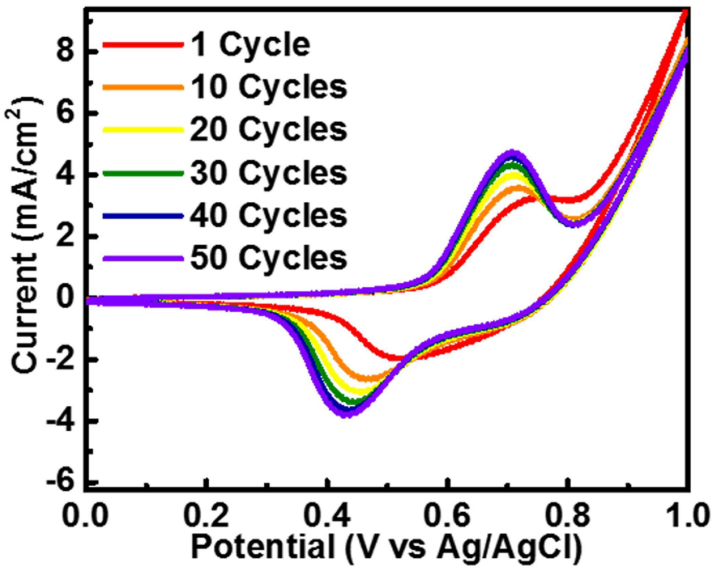
도면1



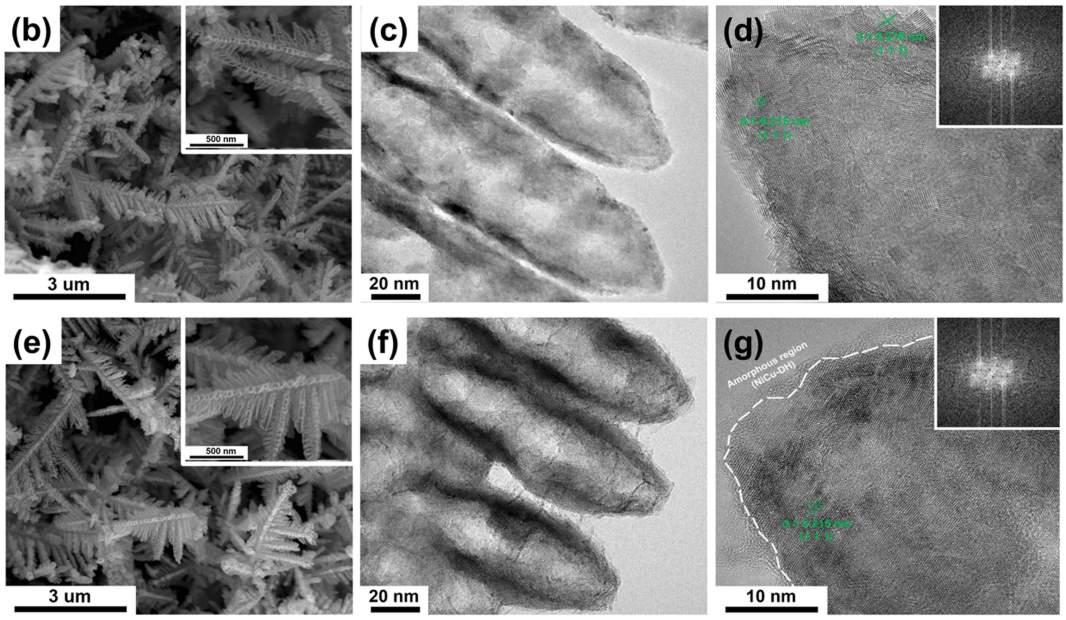
도면2


Pt mesh
Ni film
단계 (1)
Electrolyte
Nickel plate
Cu2+
Ni2+
e-
Ni film
단계 (2)
Ni film
단계 (3)
OH-
건조
Ni film

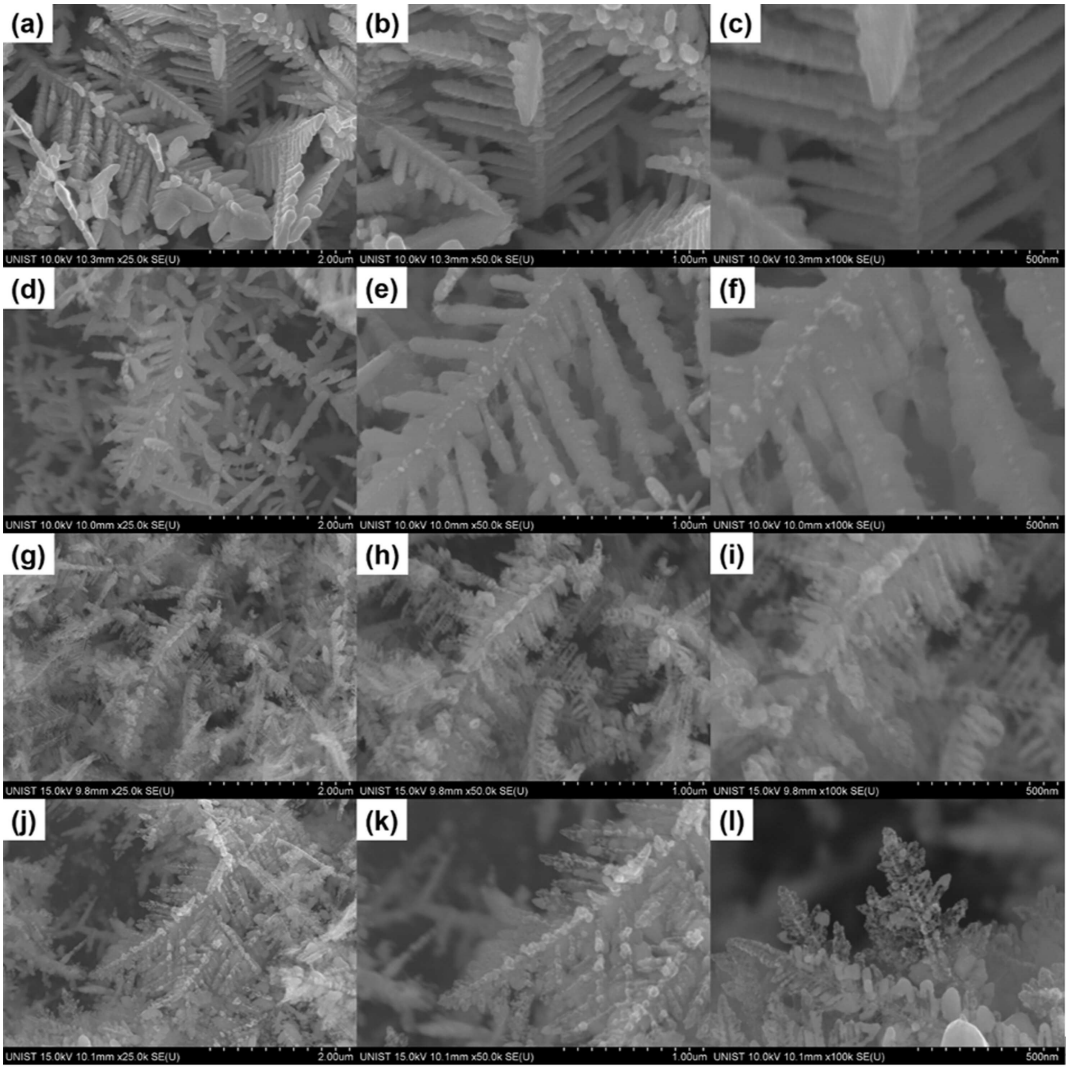
도면3


1 Cycle
10 Cycles
20 Cycles
30 Cycles
40 Cycles
50 Cycles
Current (mA/cm2)
Potential (V vs Ag/AgCl)
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

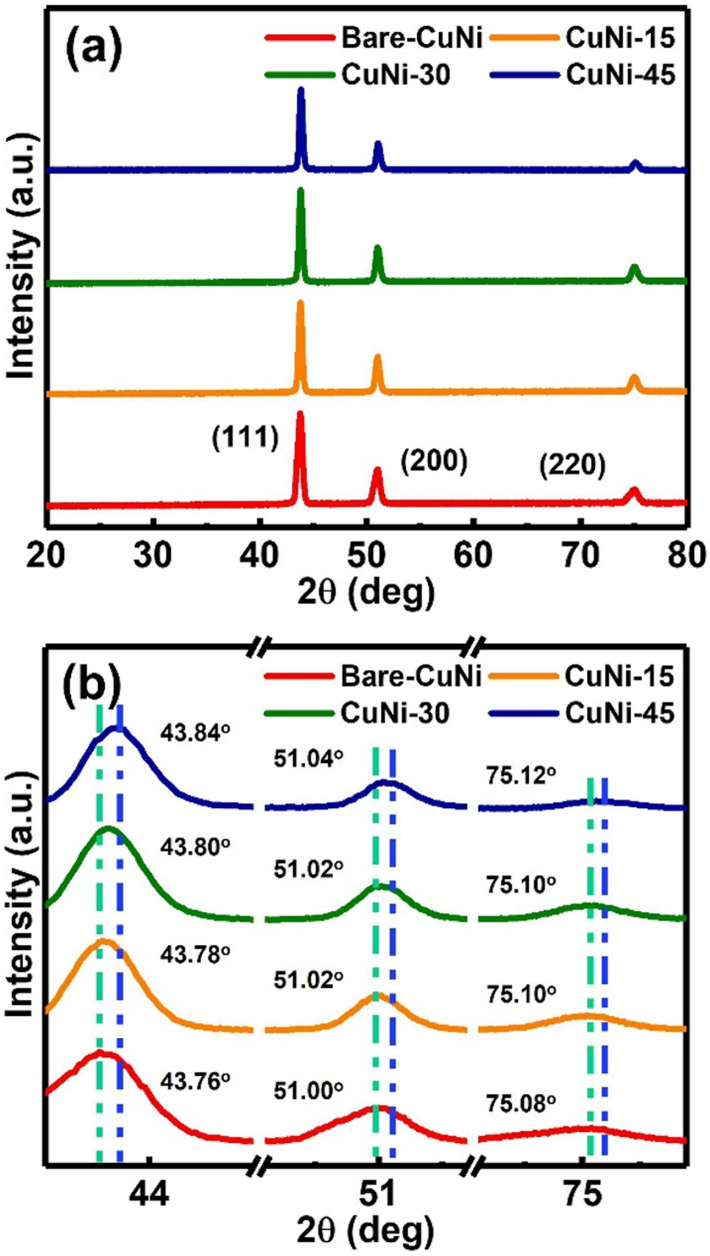
도면4


(b)
500 nm
3 um
(c)
20 nm
(d)
10 nm
(e)
500 nm
3 um
(f)
20 nm
(g)
Amorphous region
(NiCu-OH)
10 nm

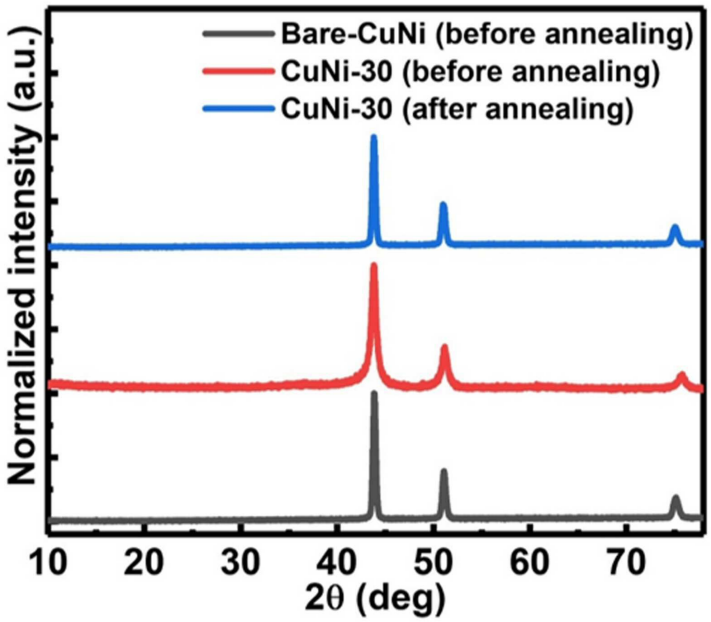
도면5


(a)
UNIST 10.0kV 10.3mm x25.0k SE(U)
2.00um
(b)
UNIST 10.0kV 10.3mm x50.0k SE(U)
1.00um
(c)
UNIST 10.0kV 10.3mm x100k SE(U)
500nm
(d)
UNIST 10.0kV 10.0mm x25.0k SE(U)
2.00um
(e)
UNIST 10.0kV 10.0mm x50.0k SE(U)
1.00um
(f)
UNIST 10.0kV 10.0mm x100k SE(U)
500nm
(g)
UNIST 15.0kV 9.8mm x25.0k SE(U)
2.00um
(h)
UNIST 15.0kV 9.8mm x50.0k SE(U)
1.00um
(i)
UNIST 15.0kV 9.8mm x100k SE(U)
500nm
(j)
UNIST 15.0kV 10.1mm x25.0k SE(U)
2.00um
(k)
UNIST 15.0kV 10.1mm x50.0k SE(U)
1.00um
(l)
UNIST 10.0kV 10.1mm x100k SE(U)
500nm

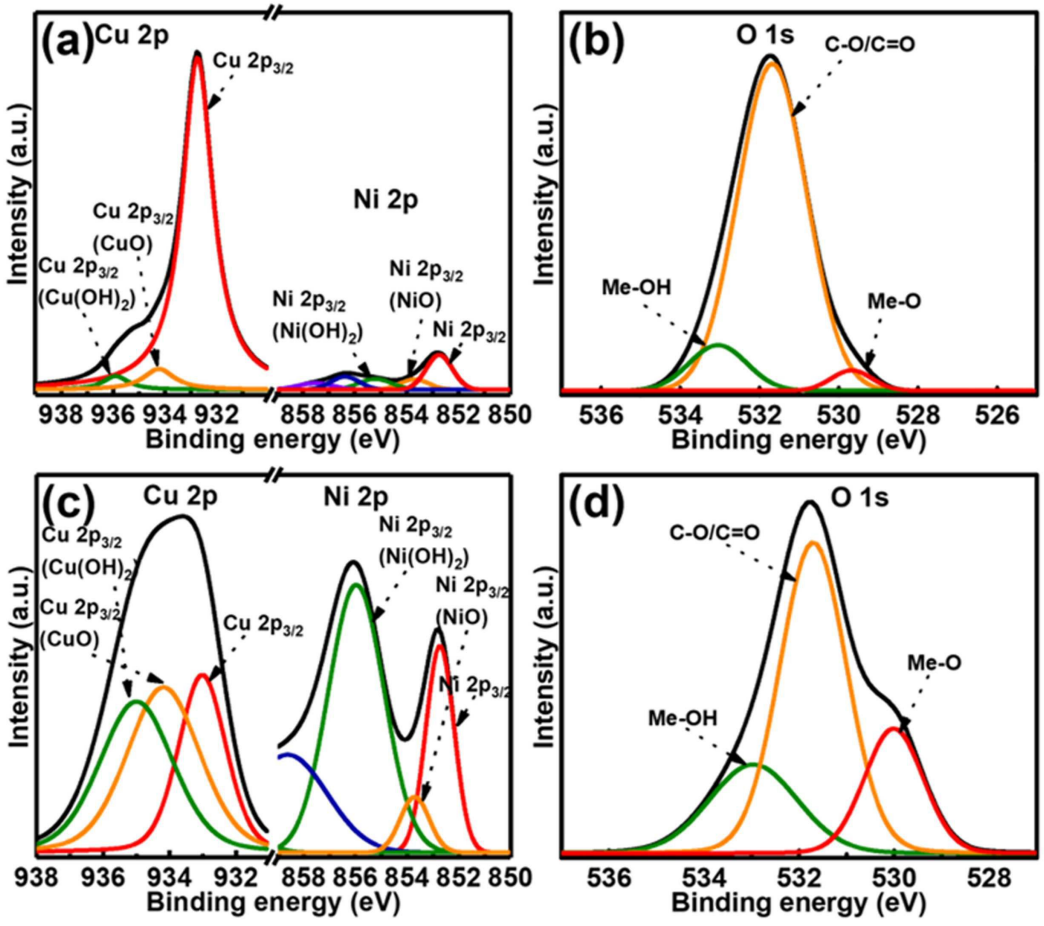
도면6


(a)
Bare-CuNi
CuNi-15
CuNi-30
CuNi-45
Intensity (a.u.)
(111)
(200)
(220)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg)
(b)
Bare-CuNi
CuNi-15
CuNi-30
CuNi-45
Intensity (a.u.)
43.84°
51.04°
75.12°
43.80°
51.02°
75.10°
43.78°
51.02°
75.10°
43.76°
51.00°
75.08°
44
51
75
2θ (deg)

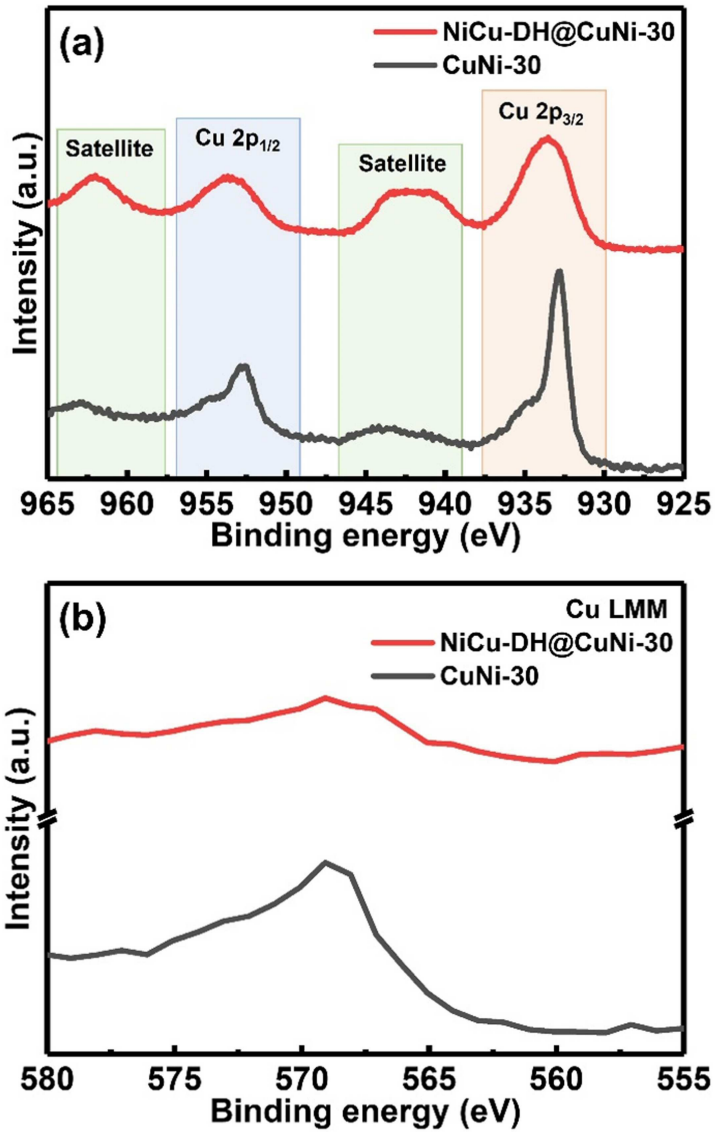
도면7


Bare-CuNi (before annealing)
CuNi-30 (before annealing)
CuNi-30 (after annealing)
Normalized intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70
2θ (deg)

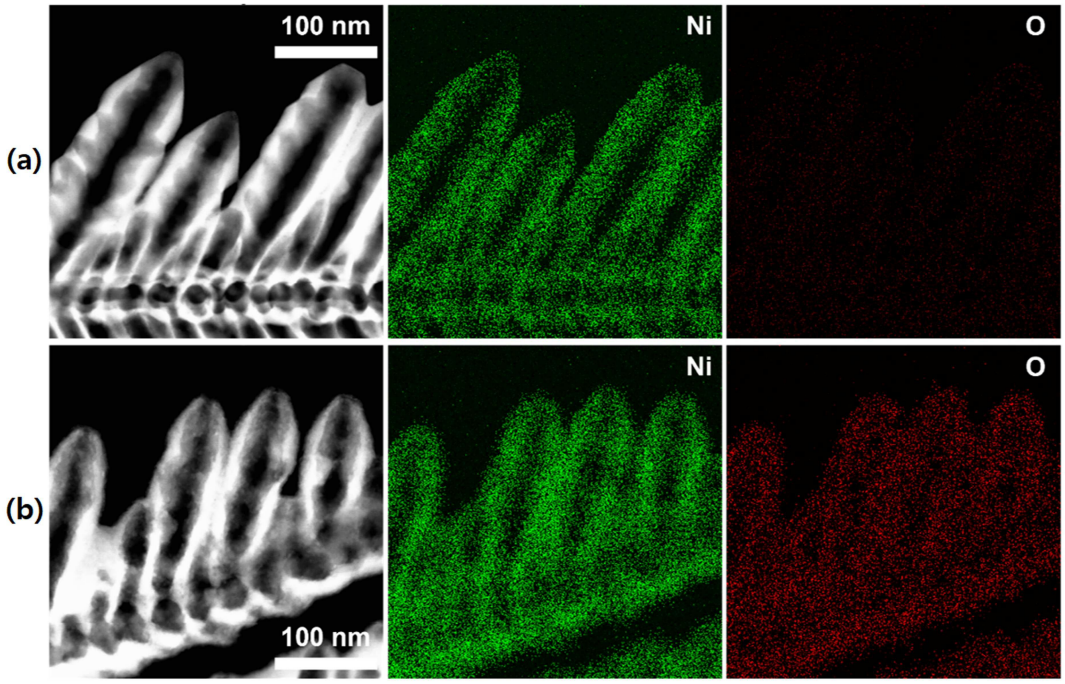
도면8


(a) Cu 2p
Cu 2p3/2
Cu 2p3/2 (CuO)
Cu 2p3/2 (Cu(OH)2)
Ni 2p
Ni 2p3/2 (Ni(OH)2)
Ni 2p3/2 (NiO)
Ni 2p3/2
Intensity (a.u.)
938 936 934 932 858 856 854 852 850
Binding energy (eV)
(b) O 1s
C-O/C=O
Me-OH
Me-O
Intensity (a.u.)
536 534 532 530 528 526
Binding energy (eV)
(c) Cu 2p
Ni 2p
Cu 2p3/2 (Cu(OH)2)
Cu 2p3/2 (CuO)
Cu 2p3/2
Ni 2p3/2 (Ni(OH)2)
Ni 2p3/2 (NiO)
Ni 2p3/2
Intensity (a.u.)
938 936 934 932 858 856 854 852 850
Binding energy (eV)
(d) O 1s
C-O/C=O
Me-O
Me-OH
Intensity (a.u.)
536 534 532 530 528
Binding energy (eV)

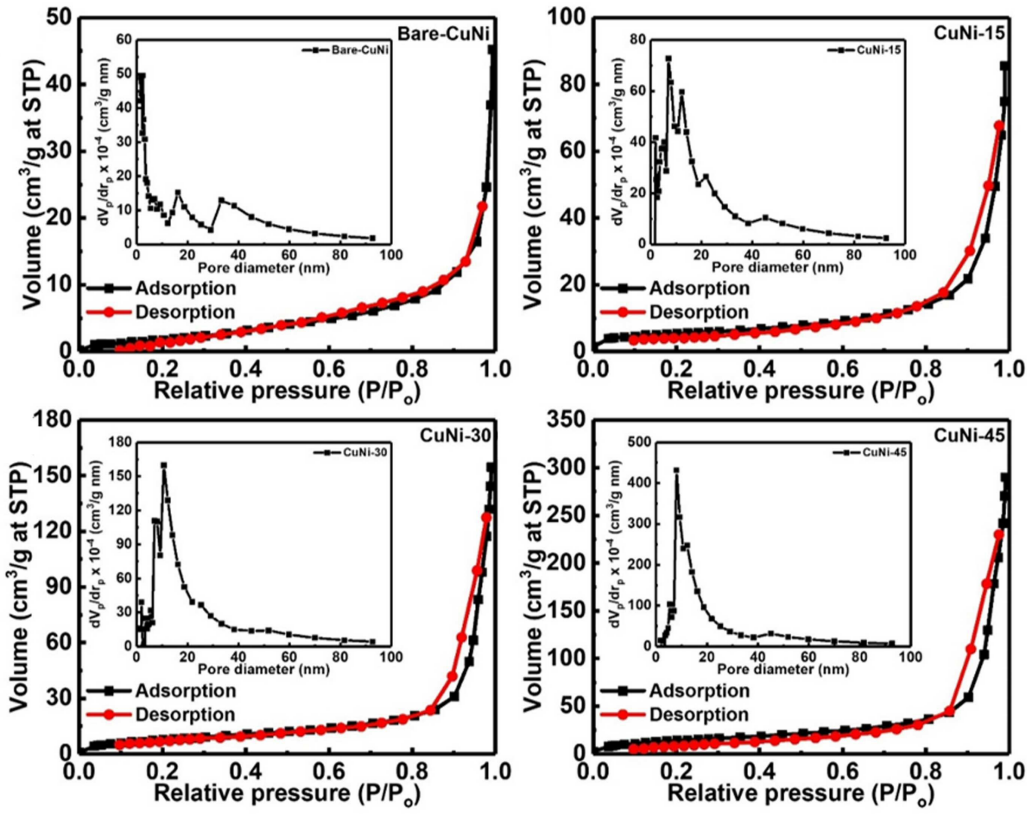
도면9


(a)
NiCu-DH@CuNi-30
CuNi-30
Satellite
Cu 2p1/2
Satellite
Cu 2p3/2
Intensity (a.u.)
965 960 955 950 945 940 935 930 925
Binding energy (eV)
(b)
Cu LMM
NiCu-DH@CuNi-30
CuNi-30
Intensity (a.u.)
580 575 570 565 560 555
Binding energy (eV)

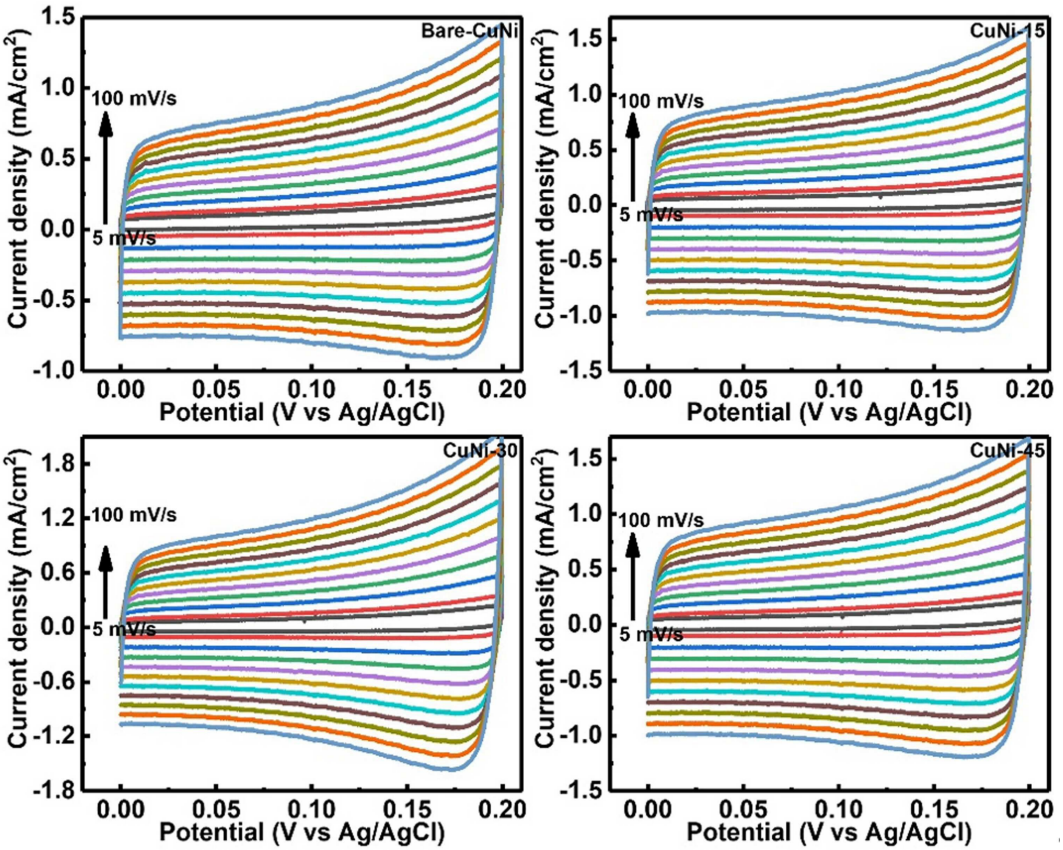
도면10


(a)
100 nm
Ni
O
(b)
Ni
O
100 nm

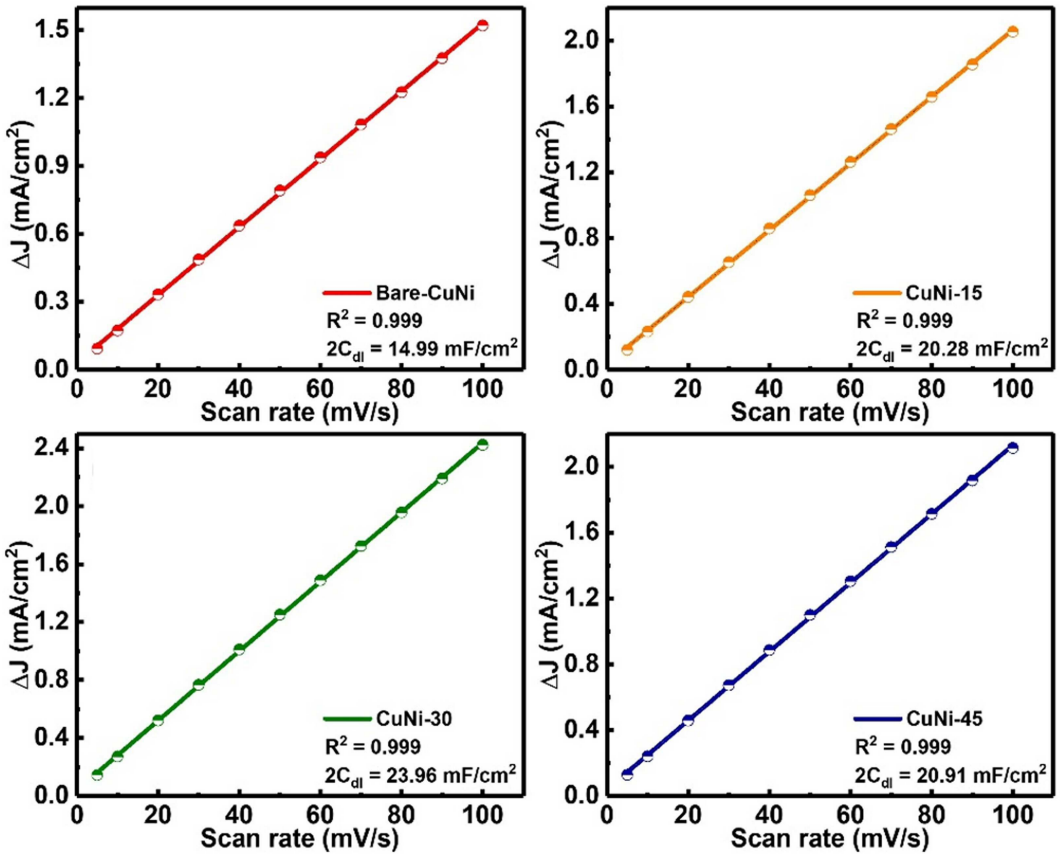
도면11


Bare-CuNi
CuNi-15
CuNi-30
CuNi-45
Volume (cm³/g at STP)
Relative pressure (P/P₀)
Adsorption
Desorption
Pore diameter (nm)
dVp/drp x 10⁻⁴ (cm³/g nm)

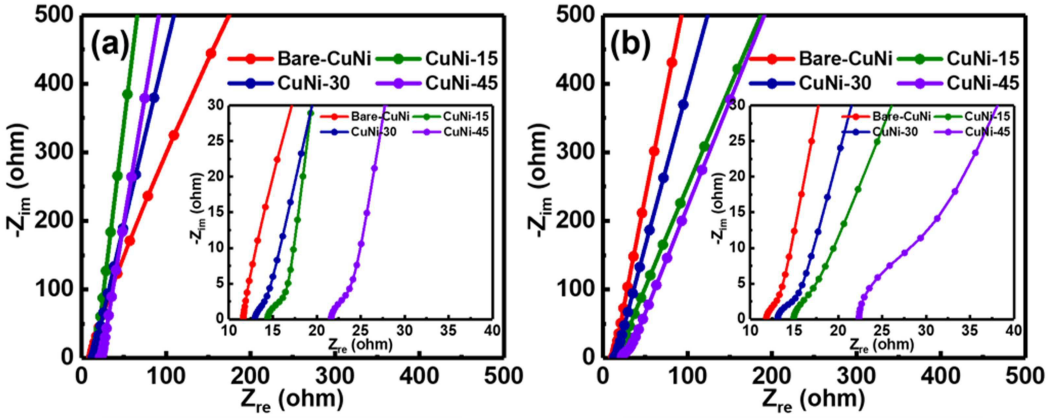
도면12


Bare-CuNi
CuNi-15
CuNi-30
CuNi-45
100 mV/s
5 mV/s
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs Ag/AgCl)

도면13



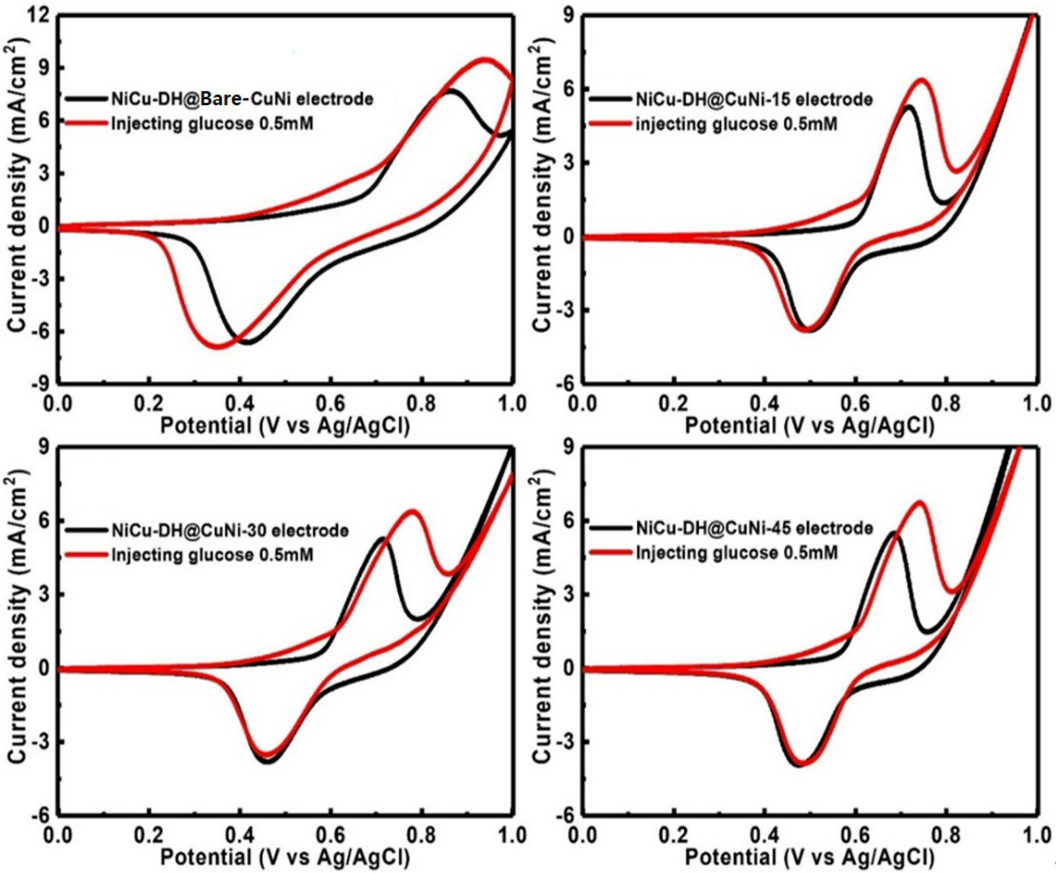
도면14



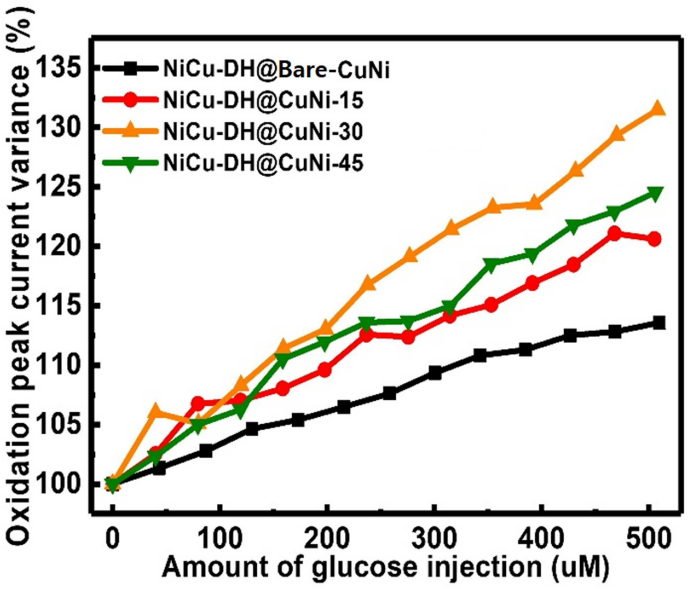
	Rs	Rct
Bare-CuNi	11.64	6.58
CuNi-15	14.40	4.53
CuNi-30	12.96	3.55
CuNi-45	21.64	5.57

NiCu DH@~	Rs	Rct
Bare-CuNi	11.82	3.92
CuNi-15	14.94	4.95
CuNi-30	13.11	3.88
CuNi-45	22.36	15.6

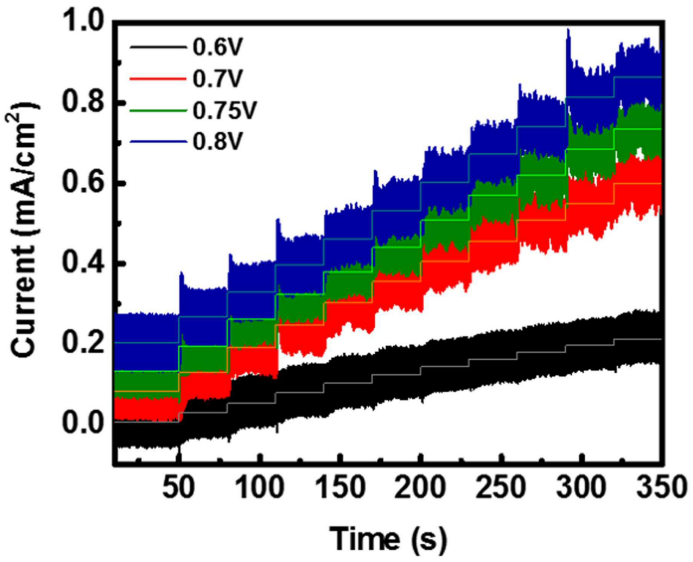
도면15


NiCu-DH@Bare-CuNi electrode
Injecting glucose 0.5mM
NiCu-DH@CuNi-15 electrode
injecting glucose 0.5mM
NiCu-DH@CuNi-30 electrode
Injecting glucose 0.5mM
NiCu-DH@CuNi-45 electrode
Injecting glucose 0.5mM
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs Ag/AgCl)

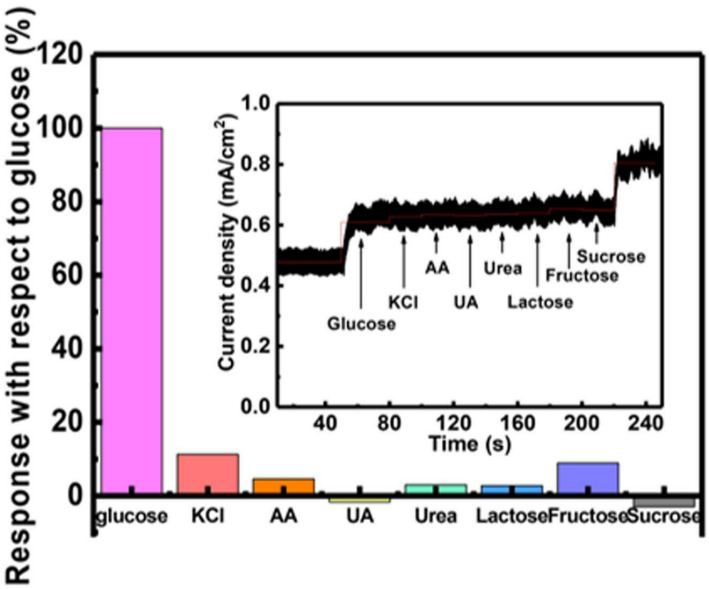
도면16


NiCu-DH@Bare-CuNi
NiCu-DH@CuNi-15
NiCu-DH@CuNi-30
NiCu-DH@CuNi-45
Oxidation peak current variance (%)
Amount of glucose injection (uM)

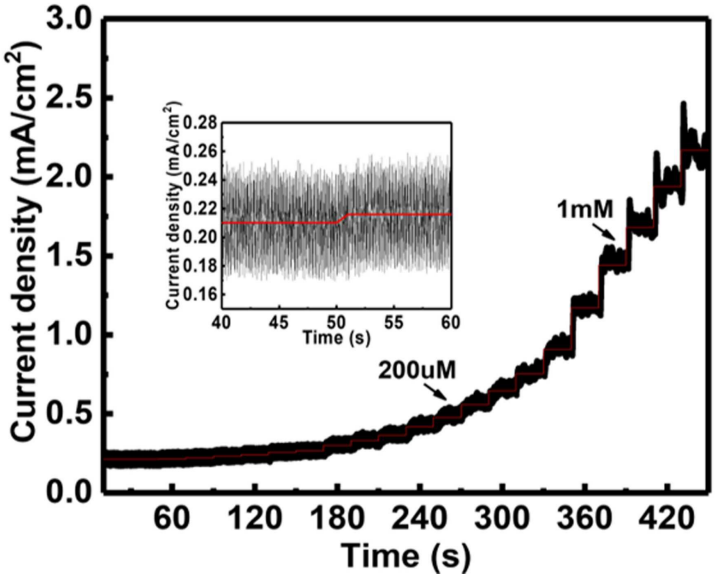
도면17


0.6V
0.7V
0.75V
0.8V
Current (mA/cm²)
Time (s)

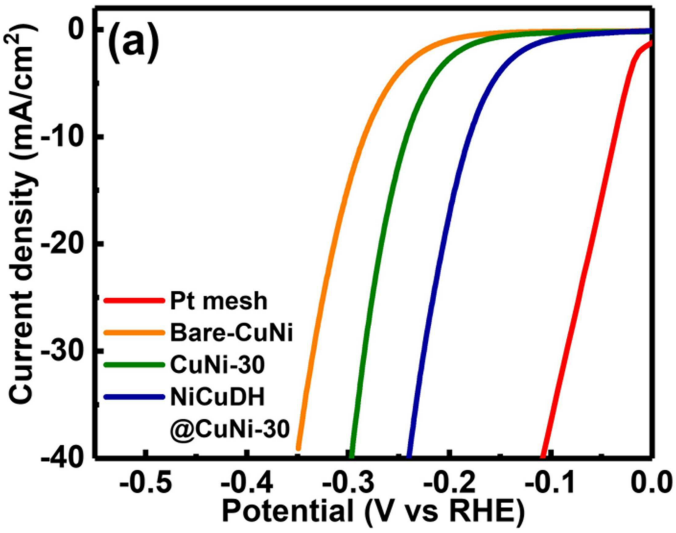
도면18

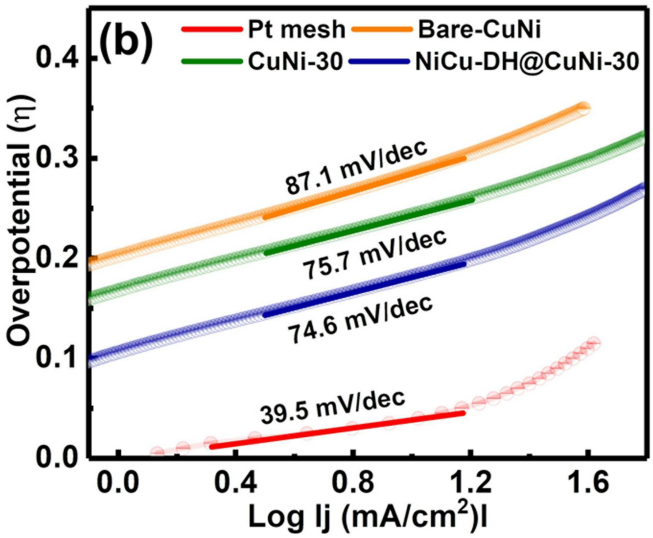

Response with respect to glucose (%)
glucose
KCl
AA
UA
Urea
Lactose
Fructose
Sucrose
Current density (mA/cm²)
Time (s)
Glucose
KCl
AA
UA
Urea
Lactose
Fructose
Sucrose

도면19

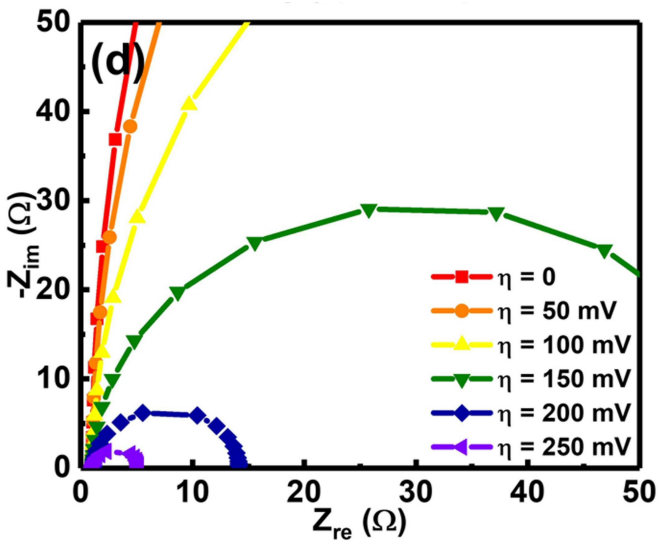

Current density (mA/cm²)
Time (s)
1mM
200uM
Current density (mA/cm²)
Time (s)

도면20

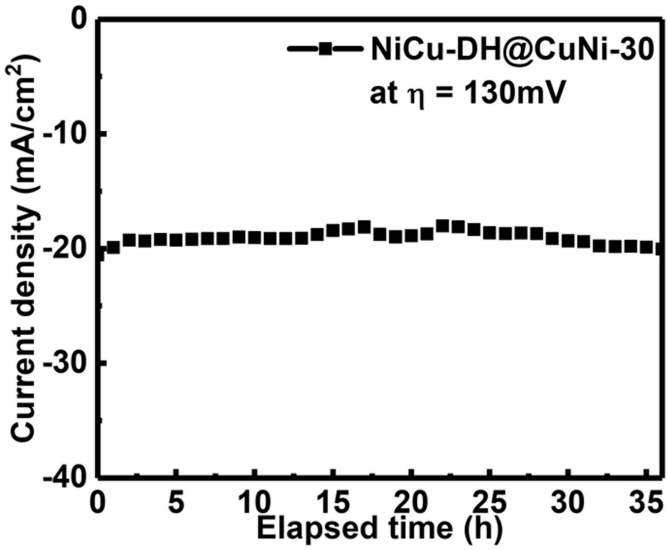

(a)
Current density (mA/cm^2)
0
-10
-20
-30
-40
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Potential (V vs RHE)
Pt mesh
Bare-CuNi
CuNi-30
NiCuDH
@CuNi-30

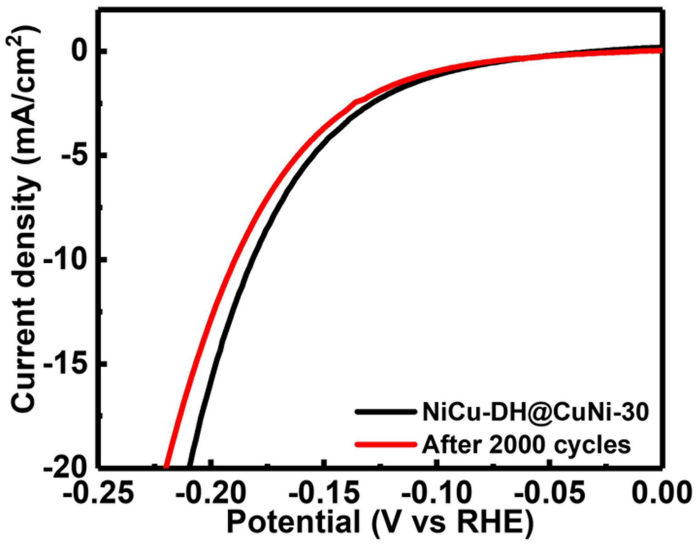

(b)
Pt mesh
Bare-CuNi
CuNi-30
NiCu-DH@CuNi-30
Overpotential (η)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
87.1 mV/dec
75.7 mV/dec
74.6 mV/dec
39.5 mV/dec
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
Log lj (mA/cm^2)l

도면21


(d)
-Z_im (Ω)
Z_re (Ω)
η = 0
η = 50 mV
η = 100 mV
η = 150 mV
η = 200 mV
η = 250 mV

도면22


NiCu-DH@CuNi-30
at η = 130mV
Current density (mA/cm²)
Elapsed time (h)


Current density (mA/cm²)
NiCu-DH@CuNi-30
After 2000 cycles
Potential (V vs RHE)