(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0060230
(43) 공개일자 2021년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 23/75* (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
*B01J 37/02* (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
*B01J 37/08* (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
*C25B 1/04* (2021.01) *C25B 11/04* (2021.01)
(52) CPC특허분류
*B01J 23/75* (2013.01)
*B01J 35/10* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0148039
(22) 출원일자 2019년11월18일
심사청구일자 2019년11월18일

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

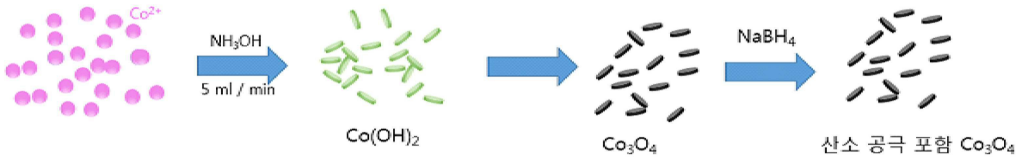
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **Co 산화물을 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 과전압이 낮고 촉매 활성이 뛰어난 수전해전극의 제조방법, 그로부터 제조된 수전해전극 및 수전해장치를 제공한다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, Co 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 염기성 분위기에서 침전시켜 Co 수산화물을 얻은 다음 열처리하여 Co 산화물을 얻고, 이를 $NaBH_4$ 용액으로 환원하여 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 얻는다. 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 수전해전극은 촉매층 내에 산소 공극을 포함함으로써 촉매활성이 뛰어나다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*B01J 37/0236* (2013.01)
*B01J 37/031* (2013.01)
*B01J 37/08* (2013.01)
*B01J 37/16* (2013.01)
*C25B 1/04* (2021.01)
*C25B 11/04* (2021.01)

(72) 발명자
**양주찬**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
**장명제**
충청북도 청주시 흥덕구 1순환로512번길 34-1
**정재훈**
부산광역시 부산진구 마철로 98
**김용훈**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 104동 402호
**박성민**
부산광역시 부산진구 대학로36번길 6
**이지훈**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
**정재엽**
경상남도 창원시 성산구 동산로73번길 2, 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | POC3400 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 국가과학기술연구회 |
| 연구사업명 | 민간수탁활성화지원사업 |
| 연구과제명 | UC-KIMS 에너지환경 혁신소재 기술개발(1/1) |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 재료연구소 |
| 연구기간 | 2019.04.01 ~ 2019.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | PNK6130 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 국가과학기술연구회 |
| 연구사업명 | 재료연구소 운영비지원사업 |
| 연구과제명 | 독립분산형 수소발생 AEM 스택 기술 개발(2/3) |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 재료연구소 |
| 연구기간 | 2019.01.01 ~ 2019.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

수계 용매 및 Co 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계;

pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 전구체 용액을 침전하여 Co 수산화물을 얻는 단계;

상기 Co 수산화물을 열처리하여 Co 산화물을 형성하는 단계; 및

상기 Co 산화물을 50 mM 내지 400 mM 농도의 $NaBH_4$ 용액으로 환원하여 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 얻는 단계;

를 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열처리는 100 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Co 산화물 전구체는 Co의 질산화물, 할로겐화물, 수산화물 또는 황산화물인 것인 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Co 산화물 전구체의 함량은 0.1 mM 이상 10 M 이하인 것인 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수계 용매는 물을 포함하는 것인 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 얻는 단계 이후에 동결 건조 단계를 더 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 동결 건조는 5 mTorr 이하의 압력 및 -40 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 수전해전극용 촉매의 제조방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고, 산소 공극률이 45 내지 75% 수전해전극용 촉매를 포함하는 수전해전극.

**청구항 9**

제8항에 따른 수전해전극을 애노드로 포함하는 수전해장치.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 Co 산화물을 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 산소 공극을 가지는 Co 산화물을 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법, 그로부터 제조된 수전해전극용 촉매를 포함하는 수전해전극 및 수전해 장치에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

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

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

[0005] 수전해를 위한 비 귀금속 전극 촉매를 개발하는 궁극적인 목표는 수소($H_2$) 생산을 위한 대규모 산업 응용에의 적용이다. 산업용으로 사용하기 위해서는 1.8 ~ 2.4 V에서 물을 분리할 때 높은 전류 밀도(≥ 500mA/$cm^2$)가 필요하다.

[0006] 중요한 것은 촉매 규모의 성능뿐만 아니라 실제 작동 조건 하에서 양성자 교환막 수전해 장치 (PEMWE) 및 음이온 교환막 수전해 장치 (AEMWE)와 같은 상용 장치의 성능을 보장해야 한다는 것이다. 상업용 수전해 장치에서 캐소드에서의 수소 가스 ($H_2$)의 생성은 애노드에서의 산소 발생 반응 (OER, $4OH \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)의 느린 반응 역학에 의해 심각하게 제한된다. OER의 중요성에도 불구하고, OER의 높은 과전압은 여전히 속도 결정 단계(R.D.S)로서 작용하고 수전해 반응 효율을 감소시킨다.

[0007] 따라서, 에너지 효율을 높이기 위해서는 고효율 OER 전극 촉매를 개발하여야 한다.

[0008] 최근에, 많은 OER 전극 촉매는 전이금속 황화물(TMS), 전이금속 인산염(TMP), 층상 이중 수산화물(LDH) 및 전이금속 산화물과 같은 우수한 활성을 갖는 비 귀금속으로 구성되어 있다. 보고된 OER 전기화학 촉매는 우수한 내구성과 함께 매우 낮은 과전압 (10 mA / $cm^2$에서 300 mV 이하)을 가졌으므로, 곧 상업용 수전해 장치에서 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 대부분의 연구는 상용 장치의 성능을 보고하고 있지는 않다. 이것은 촉매 연구와 달리, 막 전극 접합체 (MEA)의 제조 조건, 전지 작동 온도, 전해질 유속 및 전지 제조 압력 등 다양한

변수가 존재하기 때문이다.

[0009] 전통적으로, 촉매는 분말 형태로 합성되었다. 이러한 분말형 촉매를 사용하기 위해서는 분말 촉매로 전극을 제조하는 공정을 수행할 필요가 있다. 동일한 촉매를 사용하는 경우에도 전극 제조 공정에 따라 전극의 성능이 크게 다를 수 있기 때문에, 전극 제조 공정은 매우 중요하다. 전극 제조 공정의 파라미터는 용매, 촉매 및 바인더로 구성된 잉크의 조성 및 기판상의 코팅 방법이다. 또한, 전극 제조시 열처리되거나 고압으로 가압되므로, 다양한 변수가 있어 전극 제조 공정 조건을 최적화하는 것이 어렵다.

[0010] 한편, 금속 산화물 촉매에서 산소 공극(oxygen vacancy)이 있는 경우 촉매 활성을 증가시킨다는 것이 알려져 있다.

[0011] 예를 들어, 비특허문헌 1(Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction, W. Xu 등, Nano Energy 43(2018) 110-116)에는 리간드 보조된 폴리올 환원 방법을 사용하여 산소 공극이 풍부한 다공성 코발트 산화물 나노플레이트를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0012] 그러나, 촉매 활성에 효과적인 산소 공극을 갖는 Co 산화물 촉매를 포함하는 수전해전극을 효과적으로 제조하는 방법은 여전히 필요한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 산소 공극을 갖는 Co 산화물을 포함하는 수전해전극용 촉매를 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 촉매 활성이 뛰어난 수전해전극용 촉매를 포함하는 수전해전극 및 수전해장치를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 수계 용매 및 Co 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계;

[0018] pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 전구체 용액을 침전하여 Co 수산화물을 얻는 단계;

[0019] 상기 Co 수산화물을 열처리하여 Co 산화물을 형성하는 단계; 및

[0020] 상기 Co 산화물을 50 mM 내지 400 mM 농도의 $NaBH_4$ 용액으로 환원하여 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 얻는 단계;

[0021] 를 포함하는 수전해전극용 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 산소 공극률이 45 내지 75%인 수전해전극용 촉매를 포함하는 수전해전극이 제공된다.

[0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 수전해전극을 애노드로 포함하는 수전해장치가 제공된다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 방법으로 제조된 수전해전극은 산소 공극을 가진 Co 산화물 촉매를 포함함으로써 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 전극용 촉매의 제조방법을 단계별로 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료의 TEM 사진(a), XRD 그래프(b) 및 촉매층의 결정립 크기 및 격자 파라미터(lattice parameter)(c)를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료의 Co의 XPS 그래프(a) 및 $Co^{2+}$ 및 $Co^{3+}$의 비율을 나타낸 그래프(b)이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료의 산소의 XPS 그래프(a) 및 산소 공극의 비율 분석 결과를 나타낸 그래프(b)이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료의 표면적을 측정한 BET 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료를 포함하는 전극의 LSV 분극 곡선이다.

도 7은 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료를 포함하는 전극의 과전압 및 타펠 기울기를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료를 포함하는 전극의 저항에 따른 EIS 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1의 Co 산화물 전극(Pristine) 및 산소 공극이 형성된 Co 산화물 전극의 전류 밀도에 따른 오믹 과전압, 운동 과전압 및 물질 전달 과전압을 나타낸 그래프이다.

도 10은 500mA/$cm^2$의 전류 밀도를 48 시간 동안 인가하였을 때의 실시예 1의 Co 산화물 전극(Pristine) 및 산소 공극이 형성된 Co 산화물 전극을 포함하는 셀의 전위를 나타낸 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0028] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 이하, 도면을 참고로 하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해전극의 제조방법은 수계 용매 및 Co 산화물 전구체를 포함하는 전구체 용액을 형성하는 단계; pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 전구체 용액을 침전하여 Co 수산화물을 얻는 단계; 상기 Co 수산화물을 열처리하여 Co 산화물을 형성하는 단계; 및 상기 Co 산화물을 50 mM 내지 400 mM 농도의 $NaBH_4$ 용액으로 환원하여 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0031] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해용 전극의 제조방법을 도면을 참고로 하여 단계별로 상세히 설명한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해전극용 촉매의 제조방법을 단계별로 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0033] 전구체 용액을 형성하는 단계

[0034] 본 발명에 따른 상기 전구체 용액을 형성하는 단계는 수계 용매 및 Co 산화물 전구체를 포함하여 전구체 용액을 형성하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수계 용매는 물을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 수계 용매는 물 또는 물과 탄소수 1 내지 6의 알코올의 혼합물일 수 있고, 더욱 구체적으로 물일 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 환경오염의 위험성이 큰 유기용매를 사용하지 않고, 수계 용매를 이용하여 환경오염이 거의 없는 장점이 있다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Co 산화물 전구체의 함량은 0.1 mM 이상 10 M 이하일 수 있다. 상기 Co 산화물 전구체의 함량이 상기 함량 범위 내인 경우, 산화물 입자의 입경이 작게 형성될 수 있고, 산화물 입자 간에 뭉침 현상이 줄어들 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Co 산화물 전구체는 Co의 질산화물(Nitrate), 할로겐화물(Halide), 수산화물(Hydroxide) 또는 황산화물(Sulfate)일 수 있다.

[0039] 상기 할로겐화물은 염화물(Chloride), 브롬화물(Bomide) 또는 요오드화물(Iodide)일 수 있다.

[0040] 상기 Co 산화물 전구체는 Co의 금속염일 수 있다. 또한, 상기 Co 산화물 전구체는 Co의 금속염의 수화물 형태로 용매에 첨가된 것일 수 있다. 또한, 상기 Co 산화물 전구체는 상기 수계 용매 내에서 이온화되는 것일 수 있다.

[0041] 상기 Co 산화물 전구체의 함량은 0.1 mM 이상 10 M 이하일 수 있다.

[0043] Co 수산화물을 얻는 단계

[0044] 본 발명에 따른 상기 Co 수산화물을 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기에서 상기 전구체 용액을 침전시키는 것일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Co 수산화물을 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 11 이하의 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 Co 수산화물을 얻는 단계는 pH 8 이상 pH 10 이하의 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0046] 상기 침전시 pH 조절을 통하여 침전되는 Co 수산화물의 양을 조절할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 pH 8 이상 pH 12 이하의 분위기로 조절하기 위하여, 상기 전구체 용액에 염기 용액을 첨가하여 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 염기 용액은 암모니아수와 같은 염기 용액일 수 있다. 또한, 상기 염기 용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화바륨($Ba(OH)_2$), 수산화칼륨(KOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 또는 수산화리튬(LiOH)이 적용될 수 있다.

[0048] 상기 침전은 단순한 합성 공정으로서, 저렴하게 대량생산을 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 침전법을 이용한 상기 제조방법은 상용화에 큰 장점을 가지고 있다.

[0049] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 침전된 Co 수산화물 입자를 동결 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 침전된 Co 수산화물 입자를 건조하는 단계는 진공 동결 건조를 이용하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -40 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 5 mTorr 이하의 압력 및 -65 ℃ 이하, 또는 3 mTorr 이하의 압력 및 -75 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 진공 동결 건조하는 단계는 12 시간 이하, 또는 24 시간 이하에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 진공 동결 건조를 통하여, 상기 침전 입자 간의 뭉침 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 높은 표면적을 가지는 Co 산화물 입자를 얻을 수 있다. 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 경우, Co 수산화물 침전 입자 간의 뭉침 현상이 발생할 수 있다. 또한, 일반적인 열풍 건조 또는 오븐 건조에 의한 건조 후 이를 분쇄하더라도, 상기 진공 동결 건조를 통하여 얻어지는 입자에 비하여 낮은 표면적을 가지게 되어 촉매 활성이 저하될 수도 있다.

[0051] Co 수산화물을 열처리하는 단계

[0052] 본 발명에 따른 상기 Co 수산화물을 열처리하는 단계는 100 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 산화시키는 것일 수 있다.

[0053] 상기 열처리하는 단계는 상기 Co 수산화물 침전 입자의 산화를 유도하기 위한 것일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 100 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 150 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 또는 200 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 150 ℃ 이상 500℃ 이하, 또는 200 ℃ 이상 500 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Co 수산화물을 얻는 단계의 pH가 8 이상 9.5 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 200℃ 이상 500℃ 이하이고, 상기 Co 수산화물을 얻는 단계의 pH가 9.5 초과 11 이하인 경우, 상기 열처리하는 단계의 온도는 300℃ 이상 500℃ 이하일 수 있다. 상기의 열처리 조건에서 보다 높은 전류 밀도를 갖는 Co 산화물 입자를 제조할 수 있다.

[0056]

[0057] 산소 공극을 형성하는 단계

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Co 산화물을 50 mM 내지 400 mM 농도의 $NaBH_4$ 용액으로 환원하여 산소 공극을 형성한다.

[0059] 여기서, "산소 공극"은 나노 입자로 형성된 Co 산화물 중의 산소 원자가 $NaBH_4$로 환원됨으로써 빠져나와 Co 산화물에 공극이 형성된 것을 의미한다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, $NaBH_4$ 용액의 농도가 예를 들어, 100 mM 내지 400 mM, 100 mM 내지 300 mM, 특히 300mM일 수 있다.

[0061] 예를 들어, $NaBH_4$를 포함하는 용액에, 상기 Co 산화물을 분말 형태로 넣은 다음 교반 및 초음파 분산 등을 통하여 환원할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 얻는 단계 이후에 동결 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 동결 건조는 특별히 제한되지는 않으며, 상기한 Co 수산화물 침전 입자를 건조하는 것과 동일한 조건에서 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 동결 건조는 5 mTorr 이하의 압력 및 -40 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0063] 본 발명의 다른 측면에 따른 수전해전극용 촉매는 상기 방법으로 제조되고, 산소 공극률이 45% 내지 75%이다. 구체적으로, 50% 내지 65%, 또는 50% 내지 55%이다.

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해전극용 촉매를 포함하는 수전해전극이 제공된다. 상기 수전해전극은 전극 기재상에 상기 수전해전극용 촉매를 포함하는 촉매층이 형성된 것일 수 있다. 상기 수전해전극은 예를 들어, 상기 촉매가 분산된 슬러리 또는 잉크를 블레이드나 스프레이를 사용하여 다공성 전극 기재상에 코팅한 다음 건조하여 제조될 수 있다.

[0065] 상기 수전해전극이 수전해장치에 도입되는 경우, 수전해반응으로 발생한 산소 또는 수소 기체가 촉매 표면에서 체류하지 않고 용이하게 이송되기 위해 폼 형태의 전극 기재를 이용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극 기재는 Ni, SUS, Ti, Au, Cu, ITO 및 FTO 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Ni 일 수 있다.

[0067] 상기 촉매층은 산소 공극이 형성된 Co 산화물을 포함하여, 촉매 활성이 뛰어날 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 두께가 400 nm 내지 3000 nm, 500 nm 내지 3000 nm, 또는 1000 nm 내지 3000 nm일 수 있다. 상기 촉매층의 두께가 상기 수치 범위 내의 값을 가질 경우, 산소발생반응 중에 열화 메커니즘에 따라 촉매층이 탈락 또는 용해(dissolution) 되면서 성능이 감소되는 것을 방지할 수 있고, 비전도성 촉매층이 두꺼워 지면서 전기전도성이 낮아져서 산소발생활성이 낮아지는 것을 방지할 수 있다.

[0069] 본 발명의 다른 구현예에 따른 상기 수전해장치는 본 발명에 따른 수전해전극을 애노드로 포함한다.

[0070] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 수전해장치는 음극 및 전해질을 더 포함할 수 있으며, 음극 및 전해질로는 수전해장치에 통상적으로 사용하는 것들을 사용할 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 구현예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 구현예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 구현예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 구현예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0073] **실시예 1**

[0074] 98 %의 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 증류수에 첨가하여, 24.5 mM의 Co 산화물 전구체가 포함된 전구체 용액을 제조하였다. 그런 다음 암모니아수를 이용하여 상기 전구체 용액의 pH를 9.5로 조절하여 Co 산화물 침전 입자를 형성하였다. 상기와 같이 제조된 Co 산화물 침전 입자를 일신바이오의 FD8508을 이용하여 -65 ℃의 온도 및 5 mTorr의 압력으로 24시간 동안 진공 동결 건조를 한 후, 200 ℃의 온도에서 열처리를 수행하여 Co 산화물 입자를 제조하였다.

[0075] 형성된 Co 산화물 입자 500mg을 300mM $NaBH_4$ 용액에 600rpm으로 1시간동안 교반하였다. 결과물을 탈이온수로 수

회 헹군 다음 시료를 -70℃ 에서 24시간동안 동결 건조하여 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0077] **실시예 2**

[0078] 300mM $NaBH_4$ 용액 대신 100mM $NaBH_4$ 용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0080] **실시예 3**

[0081] 300mM $NaBH_4$ 용액 대신 50mM $NaBH_4$ 용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0083] **비교예 1**

[0084] 300mM $NaBH_4$ 용액 대신 10mM $NaBH_4$ 용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0086] **비교예 2**

[0087] 300mM $NaBH_4$ 용액 대신 500mM $NaBH_4$ 용액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0089] **비교예 3**

[0090] $NaBH_4$ 용액으로 처리하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 촉매층이 형성된 수전해 전극용 촉매 시료를 얻었다.

[0092] **수전해전극용 촉매 시료의 표면 및 단면 관찰**

[0093] 에너지 분산형 X 선 분광기가 장착된 TEM (JEOL, JEM2100F)에 의해 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료의 형태 및 조성을 분석하였다. X 선 회절(XRD) 패턴 패턴은 Cu Ka-방사선 (D8 Advance, Bruker)을 갖는 X-선 회절분석계에 기록되었다. 스캔 범위는 30 ~ 80 ° 이고 스캔 속도는 1 ° / 분이었다. XPS는 XPS 분광기 (K-Alpha, Thermo VG Scientific)로 측정하였다.

[0094] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해 전극용 촉매 시료의 TEM 사진(도 2(a)), XRD 사진(도 2(b)) 및 결정립 크기와 격자 파라미터를 나타낸 그래프(도 2(c))이다.

[0095] 도 2(a)에서 보듯이, $NaBH_4$ 용액으로 처리한 전 후의 TEM 사진을 비교해보면, 산소 공극이 형성된 것을 알 수 있다. 즉, Co 산화물의 환원에 의한 산소 공극 형성으로 본 발명에 따른 수전해전극은 촉매층의 비표면적이 넓어져 촉매 활성 사이트가 많아지므로 높은 촉매 활성을 가질 수 있다.

[0096] 도 2(b)에 따르면, 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료는 스피넬 구조의 다결정 Co3O4로 확인되었다. 이로부터 $NaBH_4$ 용액 처리 이후에도 스피넬 구조를 유지함을 알 수 있다.

[0097] 한편, 도 2(c)에 따르면, $NaBH_4$ 용액의 처리 농도가 증가 할수록 산소가 많이 빠져나가게 되어 결정 격자가 무너지고 결정성이 낮아짐을 알 수 있다. 따라서, 규칙적인 결정성을 갖는 결정의 크기가 작아지게 됨을 알 수 있다.

[0098] 실시예 및 비교예의 수전해전극용 촉매의 $Co^{2+}$ 및 $Co^{3+}$의 비율을 XPS 분석결과를 바탕으로 Co peak 전체 면적 대

비 각 peak 의 면적의 비로 나타내었으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 볼 수 있듯이 $NaBH_4$의 농도가 증가할수록 $Co^{2+}$의 비는 증가하고 $Co^{3+}$의 비는 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 $NaBH_4$의 농도가 증가할수록 산소 공극률이 증가함을 알 수 있다.

[0099] 실시예 및 비교예의 수전해전극용 촉매 표면의 전자 상태는 X 선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0100] 도 3a 및 도 4a 에서 보듯이, Co 및 O가 존재하고, 약 780eV와 795eV에서 Co $2p_{3/2}$와 $2p_{1/2}$가 관찰되었으며, 이는 실시예 및 비교예의 수전해전극용 촉매 모두 스피넬 구조를 가진다는 것을 의미한다.

[0101] 각 원소의 적분 면적과 상대 감도 인자(RSF)를 이용하여 Co의 XPS 스펙트럼으로부터 $Co^{2+}$의 함량(%) 및 $Co^{3+}$의 함량(%)을 계산하였으며, 그 결과를 도 5b에 나타내었다.

[0102] 또한, XPS 분석 결과를 통하여 산소 공극률을 계산하였다. 도 3a에서 보듯이, 산소 관련 binding energy 영역에서 fitting을 통해서 산소가 결합하고 있는 구조(표면 물($O_W$), 산소 공극($O_V$), 표면 OH($O_{OH}$), 격자를 구성하는 산소($O_L$))에 대해서 알 수 있다. 물을 제외한 전체 산소 중 Ov의 비율을 계산하여 산소 공극률을 확인할 수 있다. 도 4b에 실시예 및 비교예에서 제조한 전극 촉매층의 산소 공극률(%) 및 격자 산소 함량(%)을 나타내었다.

[0103] 도 4b로부터 본 발명의 실시예에 따른 전극촉매층의 산소 공극률은 약 45% 내지 약 53%임을 알 수 있다.

[0104] 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극 촉매층의 BET 표면적을 촉매 표면에 N2를 흡착시켜 흡착량을 측정함으로써 재료의 비표면적을 계산하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 5에서 보듯이 실시예의 경우 48 내지 50.3$m^3$/g으로 비교예에 비하여 더 큰 BET 표면적을 가진다는 것을 알 수 있다.

[0106] **음이온 교환막 수전해장치 (AEMWE) 시험**

[0107] AEMWE는 애노드 전극 (니켈 폼상의 $Co_3O_{4-x}$, 7.4 $cm^2$), 캐소드 전극 (니켈 폼상의 Pt/C의 1 mg/$cm^2$, 4.9 $cm^2$), 가스 확산층 (니켈 폼) 및 멤브레인(X37-50)으로 구성된다. 단일 셀에 전해액은 25 mL/min으로 1M KOH가 공급되고, 작동 온도는 45 ℃이었다. AEMWE 시험은 포텐시오스탯 (BP2C, ZIVE LAB)을 사용하여 수행되었다. AEMWE의 전기 화학적 성능은 1.6 V에서 1.9 V까지 일정한 전위와 LSV로 분석되었다. AEMWE의 장기 시험은 72 시간 동안 500mA/$cm^2$에서 수행되었다.

[0109] **수전해전극의 과전압 측정 및 평가**

[0110] 산소 발생 반응에 대한 전기 화학적 측정은 포텐시오스탯 (VSP, 생물학적)으로 수행되었다. 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극용 촉매 시료를 포함하는 전극의 전기화학적 특성은 실온에서 1M KOH 전해질을 갖는 3 전극 셀에서 수행되었다. Pt- 메쉬 (3 cm x 4 cm)를 상대 전극으로 사용하고, 수은/산화은 (1M KOH Hg/HgO)을 기준 전극으로 사용하였다. 모든 전위는 Nernst 방정식 ($E_{RHE}$ (V) = $E_{Hg/HgO}$ + 0.106 + 0.059 * pH)을 사용하여 가역 수소 전극 (RHE)으로 변환되었다. 0.106V의 값은 실험실 조건에서 Hg/HgO (1M KOH) 전극과 RHE 전극의 차이이다. 1M KOH 용액은 1 시간 동안 OER 테스트 전에 $N_2$ 포화되었다.

[0111] OER 활성은 linear sweep voltammetry (LSV)에 의해 5 mV/sec에서 측정하였다. 전기화학적 표면적(ECSA)은 1M KOH에서 비 패러데이 영역에서 상이한 스캔 속도 (5 내지 80mV/sec)에서 순환전압전류법을 사용하여 전기 화학적 이중층 커패시턴스로부터 계산되었다.

[0112] ECSA는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다:

[0113] $ECSA = C_{dl}/C_s$

[0114] 여기서, $C_s$ 값은 금속 표면에 대한 평활한 표면 커패시턴스를 의미하며, 40uF / $cm^2$이다.

[0115] 실시예 및 비교예에서 제조한 수전해전극의 전기화학적 거동은 알칼리성 매질에서 LSV 곡선에 의해 조사되었으

며, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에서 보듯이, 실시예의 전극은 비교예 전극에 비해 우수함을 알 수 있다.

[0116] 실시예 및 비교예 전극 의 경우, OER의 개시 전위는 실시예는 1.470 V ~ 1.477 V 에서 관찰되었고, 비교예는 1.481 V에서 관찰되었다. 이로부터 산소 공극이 OER의 개시전위를 낮춰주는 역할을 함을 알 수 있다.

[0117] 성능의 더 명확한 비교를 위해, 타펠 기울기와 10 mA/$cm^2$에서의 과전압을 도 9에 나타냈다. 도 9는 실시예 및 비교예에서 제조한 전극의 과전압 및 타펠 기울기를 나타낸 그래프이다.

[0118] 도 9의 과전압 그래프로부터 실시예의 전극의 과전압은 비교예보다 낮음을 알 수 있다. 또한, 실시예의 전극의 타펠 기울기는 대략 51 내지 54 mV/dec이었다.

[0119] 한편, 전극의 전하전달저항($R_{ct}$, charge transfer resistance)을 시험하기 위해 전하전달저항을 임피던스분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy) 방법으로 측정하였다. 도 8은 실시예 및 비교예에서 제조한 전극의 저항에 따른 EIS 결과를 나타낸 그래프이다.

[0120] 도 8에서 보듯이, 300 mM 에서 처리한 촉매가 가장 낮은 전하 전달 저항(charge transfer resistance) 값을 보여주고, 이는 높은 산소발생활성의 증거로 볼 수 있다.

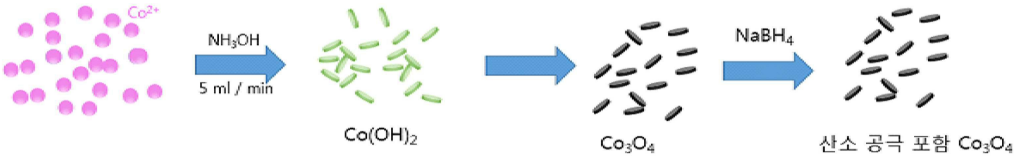
[0121] 실시예 1 의 Co 산화물 전극 및 산소 공극이 형성된 Co 산화물 전극의 총 과전압 ($\eta_{total}$)을 오믹 과전압 ($\eta_{ohm}$), 운동 과전압 ($\eta_{kin}$) 및 물질 전달 과전압 ($\eta_{mass}$)으로 나타내었으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0122] 도 9에서 보듯이, 단위셀 성능 평가 결과, 수소가 많이 생성되는 전류밀도가 증가할수록 물질 전달 과전압이 높아지는 것을 알 수 있다. 특히, 300mM 촉매가 pristine 촉매보다 낮은 물질 전달 과전압 값을 보이는데 이는 표면처리에 의한 표면 산소 공극의 형성과 표면의 친수성에 의한 발생된 산소의 신속한 제거에 기인한 것으로 보인다.

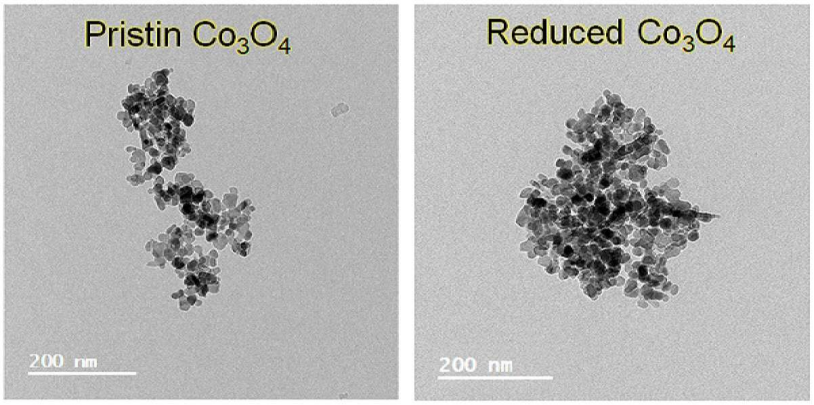
[0123] 수전해 셀의 내구성 시험을 위해, 실제 상용 모델에서 평가하는 전류 밀도인 500mA/$cm^2$의 높은 전류 밀도를 48시간 동안 각각 실시예 1의 Co 산화물 전극 및 산소 공극이 형성된 Co 산화물 전극을 포함하는 단일 셀에 인가하였으며, 시간에 따른 셀 전위를 도 10에 나타내었다. 초기 전류 밀도 인가 시에 두 촉매간의 셀 전압의 차이는 크지 않았으나 시간에 따라서 pristine 촉매가 적용된 셀에서 전압이 급격히 증가 함으로써 수소 발생 효율이 낮아지게 되었고, 300 mM 촉매는 자체의 높은 활성과 내구성으로 인해 실제 셀에 적용 되었을 경우에도 촉매 특성을 유지하여 높은 셀 효율을 유지하는 높은 내구성을 보여 주었다.

## 도면

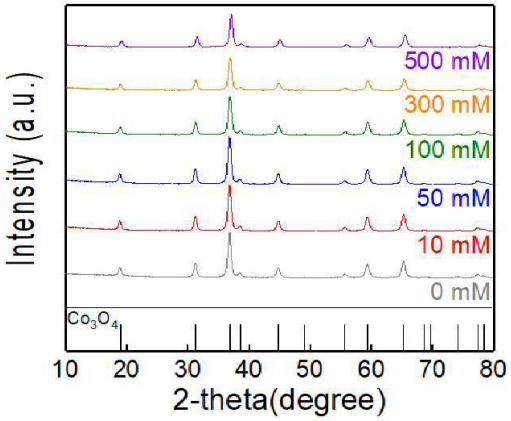
### 도면1



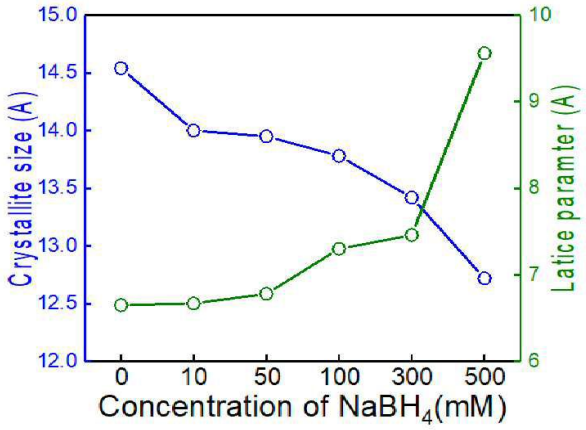
도면2a



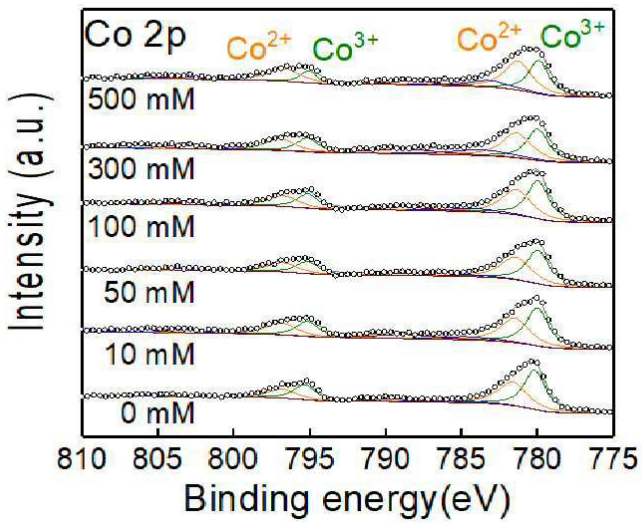

도면2b



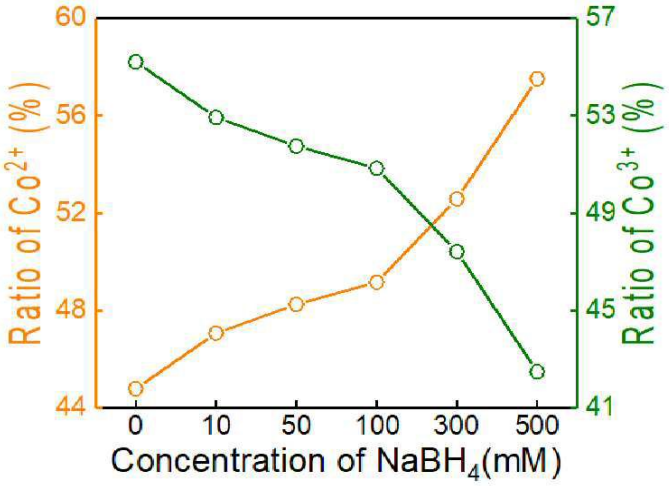

도면2c



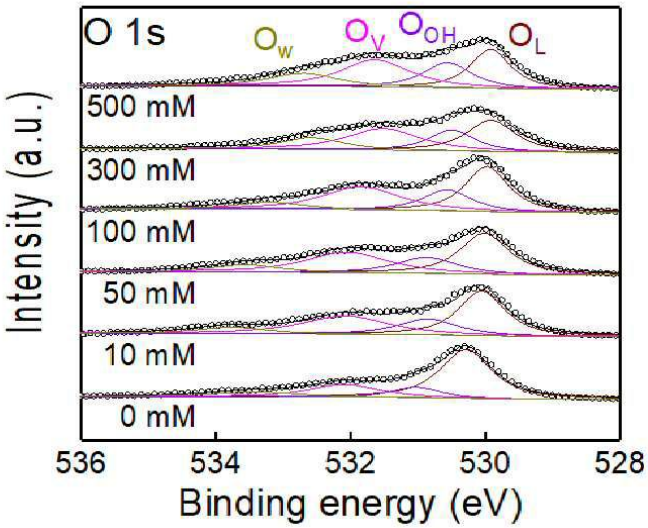
도면3a


Co 2p
Co2+
Co3+
Co2+
Co3+
500 mM
300 mM
100 mM
50 mM
10 mM
0 mM
Intensity (a.u.)
810 805 800 795 790 785 780 775
Binding energy(eV)

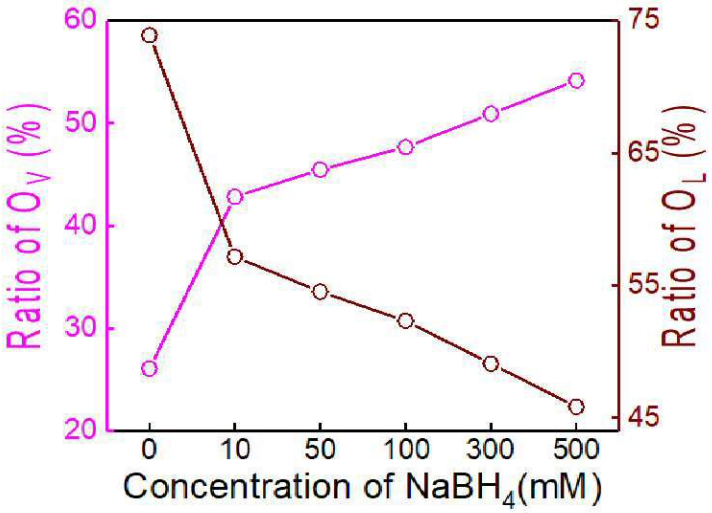
도면3b


60
56
52
48
44
Ratio of Co2+ (%)
57
53
49
45
41
Ratio of Co3+ (%)
0 10 50 100 300 500
Concentration of NaBH4(mM)

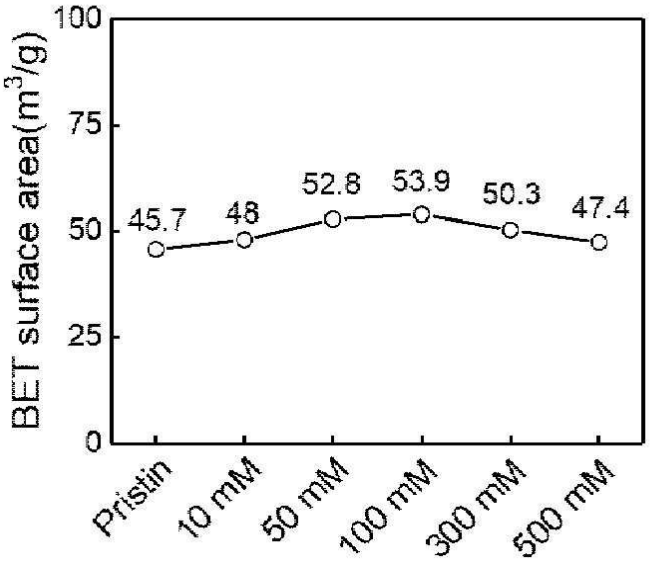
도면4a


O 1s
$O_W$
$O_V$
$O_{OH}$
$O_L$
500 mM
300 mM
100 mM
50 mM
10 mM
0 mM
Intensity (a.u.)
536
534
532
530
528
Binding energy (eV)

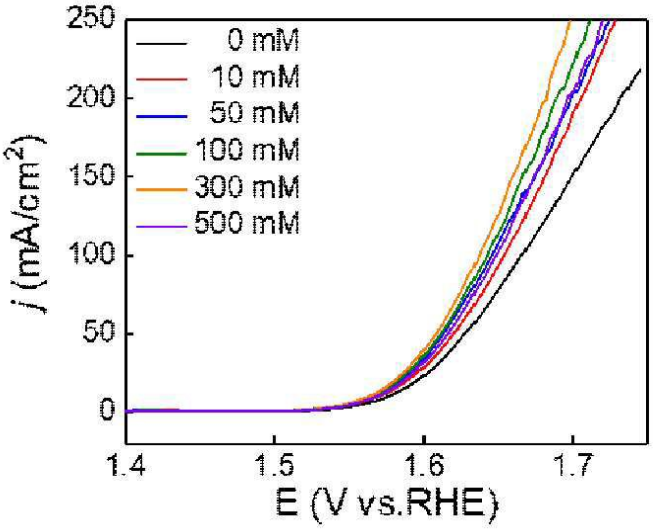
도면4b


60
50
40
30
20
Ratio of $O_V$ (%)
75
65
55
45
Ratio of $O_L$ (%)
0
10
50
100
300
500
Concentration of $NaBH_4$(mM)

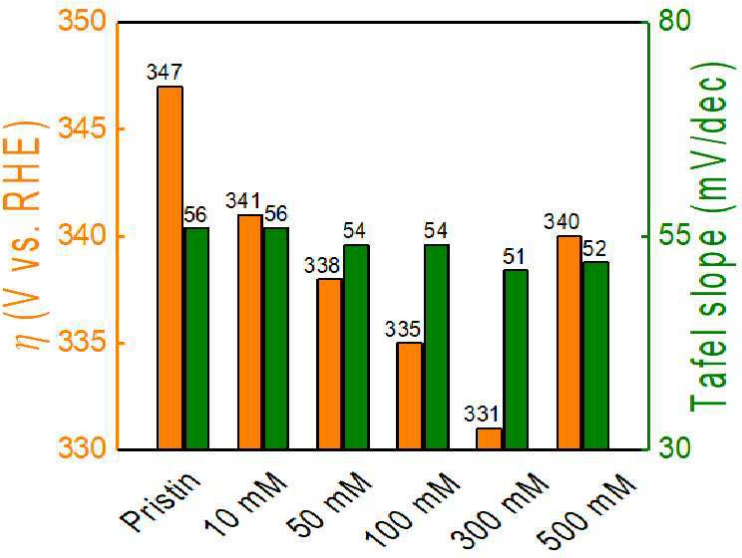
도면5


BET surface area(m3/g)
100
75
50
25
0
45.7
48
52.8
53.9
50.3
47.4
Pristin
10 mM
50 mM
100 mM
300 mM
500 mM

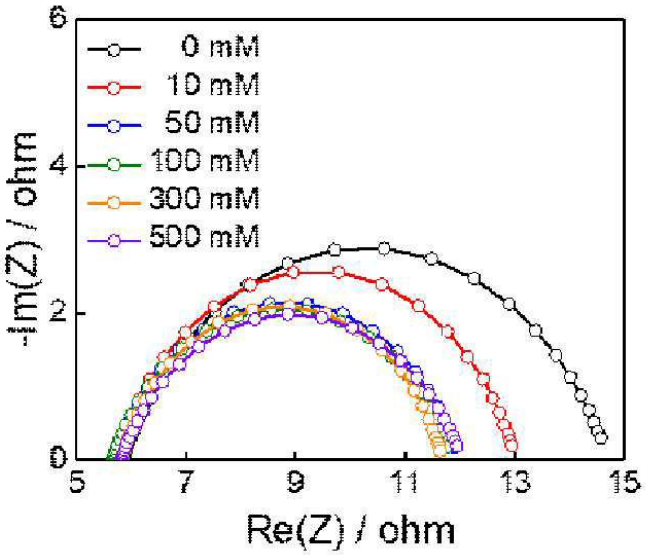
도면6


j (mA/cm2)
250
200
150
100
50
0
1.4
1.5
1.6
1.7
E (V vs.RHE)
0 mM
10 mM
50 mM
100 mM
300 mM
500 mM

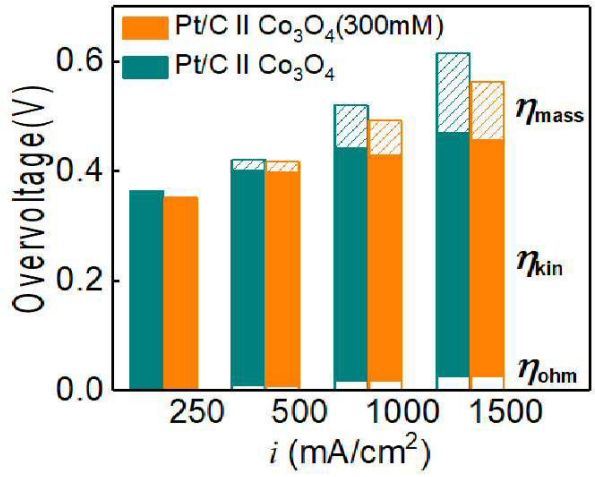
도면7


350
345
340
335
330
η (V vs. RHE)
80
55
30
Tafel slope (mV/dec)
347
56
341
56
338
54
335
54
331
51
340
52
Pristin
10 mM
50 mM
100 mM
300 mM
500 mM

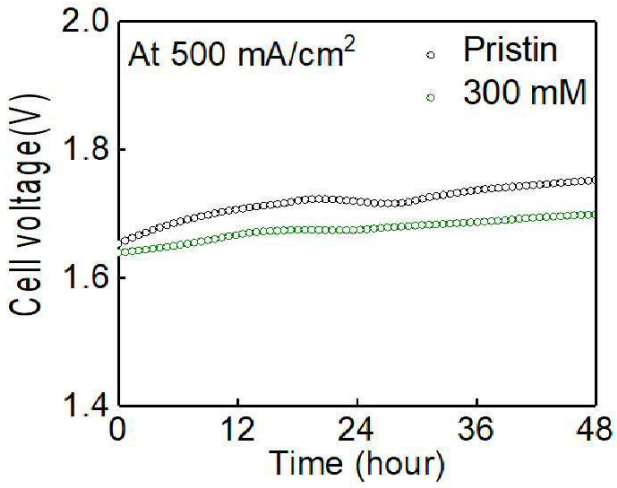
도면8


0 mM
10 mM
50 mM
100 mM
300 mM
500 mM
-Im(Z) / ohm
Re(Z) / ohm
0
2
4
6
5
7
9
11
13
15

도면9


Pt/C II $Co_3O_4$(300mM)
Pt/C II $Co_3O_4$
Overvoltage(V)
0.0
0.2
0.4
0.6
$\eta_{mass}$
$\eta_{kin}$
$\eta_{ohm}$
250
500
1000
1500
$i$ (mA/cm$^2$)

도면10


At 500 mA/cm$^2$
Pristin
300 mM
Cell voltage(V)
1.4
1.6
1.8
2.0
0
12
24
36
48
Time (hour)