



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102914
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/883 (2006.01) B01J 23/74 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01) B01J 35/54 (2024.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/883 (2013.01)
B01J 23/74 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0195108
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)
김한결
전라북도 순창군 금과면 방축3길 6, 2층
(74) 대리인
특허법인태백

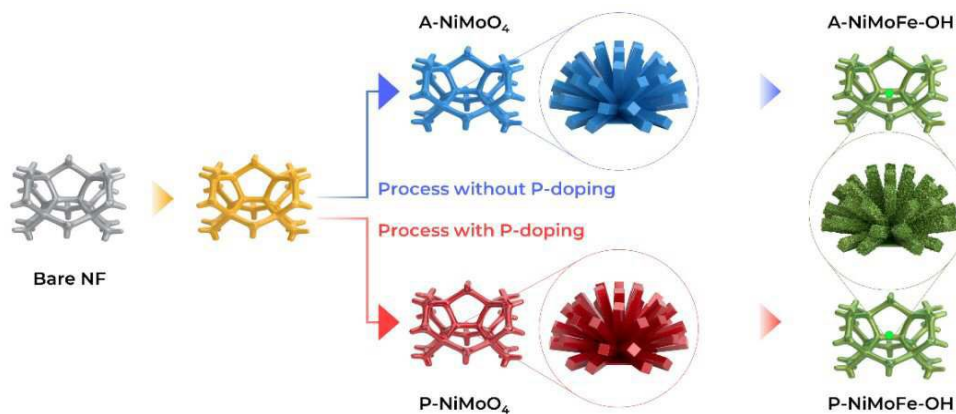
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 이중기능성 수전해 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치

(57) 요약

본 발명은 이중기능성 수전해 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 수소 발생 반응의 활성점 역할을 하고, 니켈철수산화물이 산소 발생 반응의 활성점 역할을 하여 산소 발생 반응(OER) 및 수소 발생 반응(HER)이 가능한 이중 기능성을 가질 수 있다. 또한, 우수한 전기화학적 수전해 성능 및 안정성을 가질 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 27/19 (2013.01)
B01J 35/54 (2024.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
Y02E 60/30 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186746
과제번호	20213030040590
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	순수 기반 차세대 고성능 고내구성 AEM 수전해 핵심 기술 개발
기 여 율	34/100
과제수행기관명	전남대학교산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345374179
과제번호	2021R1A6C101A404
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율	33/100
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415183135
과제번호	P0017363
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원
연구과제명	기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율	33/100
과제수행기관명	한국석유화학협회
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

니켈 폼으로부터 추출된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체; 및

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 내부 및 표면에 분포된 니켈철수산화물;을 포함하는, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 인(P)이 도핑된 것인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 0.1 내지 2.0 원소비로 인이 도핑된 것인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 하기 화학식 1로 표시되는, 이중기능성 수전해 촉매:

[화학식 1]



청구항 5

제1항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 상기 니켈철수산화물은 1 : 0.5 내지 5의 비율인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 나노로드(nanorod)인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나노로드의 평균 두께는 0.5 내지 2 μm 인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이중기능성 수전해 촉매는,

수소발생반응 및 산소발생반응에서의 타펠 기울기는 40 mV/dec 이하인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 이중기능성 수전해 촉매는,

수소발생반응 및 산소발생반응에서의 활성표면적은 15 mF/cm^2 이상인, 이중기능성 수전해 촉매.

청구항 10

기재 상에 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계;

상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 철(Fe) 전구체 및 옥살산이 용해된 용액에 침지시켜 반응시켜 제1 복합체 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 침지시켜 반응시킴으로써, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 이의 내부와 표면에 분포된 니켈철수산화물을 포함하는 제2 복합체 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 복합체 구조체를 형성하는 단계는,

철 전구체 및 옥살산 용액에 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 15 내지 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 3시간 동안 침지시키는 것인, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 옥살산이 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 표면 및 내부의 니켈과 반응하여 니켈철옥살레이트를 형성하는, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 철 전구체는 염화철(FeCl_3) 인, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

제2 복합체 구조체를 제조하는 단계는,

상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 15 내지 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 내지 10 분 동안 침지시키는 것인, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 15

제12항 및 제14항에 있어서,

상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 표면 및 내부에 형성된 상기 니켈철옥살레이트가 알칼리 용액과 반응하여 니켈철하이드록사이드로 전환되는, 이중기능성 수전해 촉매의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 알칼리 용액은 수산화칼륨 또는 수산화나트륨을 포함하는, 이중기능성 수전해 촉매 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제9항 중 선택된 한 항을 따르는 촉매를 포함하는 양극;

상기 양극과 이격되게 배치되어, 제1항 내지 제9항 중 선택된 한 항을 따르는 촉매를 포함하는 음극; 및

양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하는, 수전해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중기능성 수전해 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환경오염이 심화되고 전 세계 에너지 소비가 크게 증가함에 따라 재생 가능한 친환경 에너지원 개발이 시급한 과제로 주목받고 있다. 수소는 기존 에너지 자원을 대체할 수 있는 가장 적합한 에너지원으로, 에너지 밀도가 약 282 kJ/mol로 높고, 물(H₂O)을 형성하며, 전기화학 에너지를 화학 에너지로 가역적으로 변환하는 데 효과적인 매개체로서 전기 에너지로의 전환 효율이 매우 높다.

[0003] 양극에서의 산소 발생 반응(OER)과 음극에서의 수소 발생 반응(HER)이라는 두 가지 반응을 포함하는 수전해는 대규모 수소 생산을 위한 방법 중 하나이다. 촉매는 여러 양성자의 개입과 높은 에너지 장벽으로 인해 발생하는 OER과 HER의 느린 동역학으로 인해 발생하는 상당히 높은 과전위를 줄이기 위해 사용된다. 고효율 수전해 효율을 달성하기 위해 귀금속 기반 전기촉매 사용되었으나, 고비용이라는 단점이 있어 산업에 적용하는데 한계가 있다. 또한, 일반적인 전기 촉매는 HER 또는 OER 반응 중 하나에 대해서만 촉매 활성을 보여 양극 및 음극에 두 가지 다른 촉매를 각각 사용해야 한다. 이는 시스템에 복잡성을 야기하고 촉매 간의 잠재적 간섭으로 인해 수전해 효율을 감소시킬 수 있다. 따라서, HER와 OER 모두에 대해 낮은 과전위를 가지는 이중 기능성 전기 촉매를 개발하는 것이 필요하다. 이론적으로 최적의 수소 흡착 자유 에너지(ΔG_{H^*})와 높은 전하 전달 능력을 가진 니켈은 가장 효율적인 비귀금속 HER 및 OER 촉매로 인정받고 있다. 니켈 기반 촉매의 고유한 전기 촉매 활성을 향상시키기 위한 방법으로 니켈 기반 이원계 또는 삼원계 물질을 개발하거나 수산화 니켈 및 수산화 철을 균일하게 혼합하는 방법이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0542597호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 음극 및 양극에 적용할 수 있는 수전해 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 수전해 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수전해 촉매를 포함하는 수전해 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명니켈 폼으로부터 돌출된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 내부 및 표면에 분포된 니켈철수산화물을 포함하는 이중기능성 수전해 촉매를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 기재 상에 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계; 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 철 전구체 및 옥살산이 용해된 용액에 침지시켜 반응시켜 제1 복합체 구조체를 형성하는 단계; 및 상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 침지시켜 반응시킴으로써, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 이의 내부와 표면에 분포된 니켈철수산화물을 포함하는 제2 복합체 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 이중기능성 수전해 촉매 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 이중기능성 수전해 촉매를 포함하는 양극; 상기 양극과 이격되게 배치되어, 상기 이중기능성 수전해 촉매를 포함하는 음극; 및 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하는 수전해 장치를

제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 수소 발생 반응의 활성점 역할을 하고, 니켈철수산화물이 산소 발생 반응의 활성점 역할을 하여 산소 발생 반응(OER) 및 수소 발생 반응(HER)이 가능한 이중 기능성을 가질 수 있다. 또한, 우수한 전기화학적 수전해 성능 및 안정성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 이중기능성 수전해 촉매의 제조방법의 순서도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 이중기능성 수전해 촉매의 모식도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 주사현미경(SEM) 표면 이미지이다.
 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1, 제조예 1 및 제조예 2의 주사현미경 표면 이미지이다.
 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 투과전자현미경의 표면 구조 분석 이미지이다.
 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼이다.
 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 X선 광전자 분광분석(XPS) 결과 그래프이다.
 도 8은 본 발명에 따른 실시예의 수소 발생 반응 전기화학적 특성 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 9은 본 발명에 따른 실시예의 수소 발생 반응 전기화학적 특성 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 10은 본 발명에 따른 실시예의 이중기능성 전기화학적 평가 결과이다.
 도 11은 정전류 안정성 시험 전, 후의 물성 변화를 분석한 결과이다.
 도 12는 정전류 안정성 시험 후 OER 전극의 물성 변화 비교 분석한 결과이다.
 도 13은 Mo 전구체 농도 변화를 통한 이중기능성 수전해 촉매의 구조 변화를 비교 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0014] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0015] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0016] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 이중기능성 수전해 촉매의 제조방법의 순서도이다. 도 1을 참조하면, 상기 이중기능성 수전해 촉매의 제조방법은 기재 상에 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계(S110); 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 철 전구체 및 옥살산이 용해된 용액에 침지시켜 반응시켜 제1 복합체 구조체를 형성하는 단계(S120); 및 상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 침지시켜 반응시킴으로써, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 이의 내부와 표면에 분포된 니켈철수산화물을 포함하는 제2 복합체 구조체를 제조하는 단계(S130);를 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 기재 상에 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계(S110)는, 다공성 니켈 폼을 몰리브데넘(Mo) 전구체 용액과 수열반응하여 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 형성하는 단계(S120); 및 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 인(P) 전구체와 열처리하여 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계(S130);를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 철 전구체 및 옥살산이 용해된 용액에 침지시켜 반응시켜 제1 복합체 구조체를 형성하는 단계(S120)는, 철 전구체 및 옥살산 용액에 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 15 내지 35 °C에서 1 내지 3시간 동안 침지시킬 수 있다. 일 실시예로, 상기 철 전구체 및 옥살산 용액에 상기 인(P)이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체가 형성된 기재를 약 25 °C에서 약 1 시간 동안 침지시킬 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 옥살산이 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 표면 및 내부의 니켈과 반응하여 니켈철옥살레이트를 형성할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 철 전구체는 염화철(FeCl_3) 일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0023] 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 인(P) 전구체와 열처리하여 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하는 단계(S130)는, 상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 15 내지 35 °C에서 1 내지 10 분 동안 침지시킬 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 복합체 구조체를 알칼리 용액에 약 25 °C에서 약 5분 동안 침지시킬 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 표면 및 내부에 형성된 상기 니켈철옥살레이트가 알칼리 용액과 반응하여 니켈철하이드록사이드로 전환될 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 알칼리 용액은 수산화칼륨 또는 수산화나트륨을 포함할 수 있다. 일 실시예로, 상기 알칼리 용액은 수산화칼륨을 사용할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 이중기능성 수전해 촉매는 상기의 제조방법으로 제조될 수 있고, 니켈 폼으로부터 돌출된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 내부 및 표면에 분포된 니켈철수산화물을 포함할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 인(P)이 도핑될 수 있다. 일 실시예로, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 인이 0.1 내지 2.0 원소비로 도핑될 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0030] [화학식 1]
- [0031] NiMoO_4
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체 및 상기 니켈철수산화물은 1 : 0.5 내지 5의 비율일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0033] 일 실시예에 있어서, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 나노로드(nanorod)일 수 있다. 일 실시예로, 상기 니켈몰리브데넘 산화물 구조체는 평균 두께가 0.5 내지 2 μm 인 나노로드 일 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 있어서, 상기 이중기능성 수전해 촉매는 수소발생반응 및 산소발생반응에서의 타펠 기울기는 40 mV/dec 이하일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0035] 일 실시예에 있어서, 상기 이중기능성 수전해 촉매는 수소발생반응 및 산소발생반응에서의 활성표면적은 15 $\text{mF}/$

cm² 이상일 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0037] 본 발명에 따른 수전해 장치는 상기 이중기능성 수전해 촉매를 포함하는 양극; 상기 양극과 이격되게 배치되어, 이중기능성 수전해 촉매를 포함하는 음극; 및 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함할 수 있다.

[0039] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0041] 본 발명에 따른 제조예 1, 제조예 2, 실시예 1 및 비교예 1은 도 2의 모식도에 따라 제조하였다.

[0042] <제조예 1>

[0043] 니켈 폼(약 2 x 3 cm², MTI Corporation)을 1M HCl(대정화금, 한국) 및 에탄올에서 초음파 처리하여 전처리된 니켈 폼을 준비하였다. 수열 합성을 위해 필요한 Ni 전구체 수용액인 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(약 40 mM, 시그마 알드리치, 미국)과 Mo 전구체 수용액으로 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O(약 10 mM, 대정화금, 한국)을 사용하여 혼합 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 혼합 전구체 수용액 및 상기 전처리된 니켈 폼을 수열반응합성기(Teflon-lined stainless steel hydrothermal autoclave)로 옮기고 약 150 °C에서 약 6 시간 동안 열처리하여 제1 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 수득하여 NiMoO₄로 명명하였다.

[0045] <제조예 2>

[0046] 상기 제조예 1에서 제조한 NiMoO₄를 증류수로 세척하고 약 60 °C의 오븐에서 약 1 시간 동안 건조시켰다. 세척된 NiMoO₄ 및 NaH₂PO₄(시그마 알드리치, 미국)를 세라믹 도가니에 넣고 석영 튜브로에 배치하였다. 상기 석영 튜브로는 H₂ 및 Ar이 혼합된 가스(H₂:Ar = 25 sccm:475 sccm)를 흘려주면서 약 5 °C/min의 승온 속도로 약 2 시간 동안 약 500 °C에서 열처리를 수행하였다. 상기 열처리가 끝난 후, 세라믹 도가니에서 P가 도핑된 NiMoO₄를 수득하였고 P-NiMoO₄로 명명하였다.

[0048] <실시예 1>

[0049] 상기 제조예 2에서 제조한 P-NiMoO₄를 약 90 분 동안 10 mM FeC₃(시그마 알드리치, 미국)를 포함하는 1 M 옥살산(에탄올:물 = 95:5 부피비, 대정화금, 한국) 용액에 담가 니켈철 옥살레이트(NiFe oxalate)를 추가하여 제1 화합물을 제조하였다. 제1 화합물을 에탄올로 세척하고 약 60 °C의 오븐에서 약 1 시간 동안 건조시켰다. 상기 건조 후에 1M KOH(시그마 알드리치, 미국) 알칼리 용액에 약 5 분 동안 침지하여 니켈철 옥살레이트를 니켈철하이드록사이드(NiFe hydroxide)로 변형시켜 P가 도핑된 NiMoO₄/NiFe hydroxide 복합체를 제작하였고, 이를 P-NiMoFe-OH로 명명하였다.

[0051] <비교예 1>

[0052] 상기 실시예 1에서 상기 제조예 2에서 제조한 P-NiMoO₄ 대신에 상기 제조예 1에서 제조한 NiMoO₄를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 촉매를 제조하여, A-NiMoFe-OH으로 명명하였다.

[0054] <비교예 2>

[0055] 상기 제조예 1에서 상기 Mo 전구체 수용액을 사용하지 않고 니켈 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 제조예 2에

서 상기 NiMoO_4 대신에 상기 니켈 산화물 구조체를 사용한 것 이외에는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 인이 도핑된 니켈 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 P-NiMoO_4 대신에 상기 인이 도핑된 니켈 산화물 구조체를 사용하여 이중기능성 수전해 촉매를 제조하였다.

[0057] <비교예 3>

[0058] 상기 제조예 1에서 상기 Mo 전구체 수용액을 약 2.5 mM 사용한 것 이외에는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제2 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 제조예 2에서 상기 NiMoO_4 대신에 상기 제2 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용한 것 이외에는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제2 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 P-NiMoO_4 대신에 상기 제2 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용하여 이중기능성 수전해 촉매를 제조하였다.

[0060] <비교예 4>

[0061] 상기 제조예 1에서 상기 Mo 전구체 수용액을 약 5 mM 사용한 것 이외에는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제3 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 제조예 2에서 상기 NiMoO_4 대신에 상기 제3 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용한 것 이외에는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제3 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 P-NiMoO_4 대신에 상기 제3 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용하여 이중기능성 수전해 촉매를 제조하였다.

[0063] <비교예 5>

[0064] 상기 제조예 1에서 상기 Mo 전구체 수용액을 약 7.5 mM 사용한 것 이외에는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제4 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 제조예 2에서 상기 NiMoO_4 대신에 상기 제4 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용한 것 이외에는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제4 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 P-NiMoO_4 대신에 상기 제4 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용하여 이중기능성 수전해 촉매를 제조하였다.

[0066] <비교예 6>

[0067] 상기 제조예 1에서 상기 Mo 전구체 수용액을 약 15 mM 사용한 것 이외에는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제5 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 제조예 2에서 상기 NiMoO_4 대신에 상기 제5 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용한 것 이외에는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제5 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 P-NiMoO_4 대신에 상기 제5 인이 도핑된 니켈몰리브데넘 산화물 구조체를 사용하여 이중기능성 수전해 촉매를 제조하였다.

[0069] <실험예 1>

[0070] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 주사현미경(SEM) 표면 이미지이다. 주사전자현미경(SEM, FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)을 사용하여 상기 실시예 1의 표면을 200배(도 3의 왼쪽 이미지) 및 10,000배(도 3의 오른쪽 이미지)로 관찰하였다. 도 3에서 니켈 폼 구조에 따라 균일하게 형성된 촉매 물질의 형태를 확인하였다.

[0071] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1, 제조예 1 및 제조예 2의 주사현미경 표면 이미지이다. 주사전자현미경(SEM, FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)을 사용하여 상기 실시예 1, 제조예 1 및 제조예 2의 표면을 50,000배로 관찰하였다. NiMoO_4 는 비교적 표면이 매끈하고 밀도가 높은 막대형 구조인 것을 확인하였다. P-NiMoO_4 는 NiMoO_4 보다 표면에 기공이 형성되었으나 여전히 밀도가 높은 막대형 구조를 유지하였다. P-NiMoFe-OH 는 다공성 표면을 가진 것을 확인하였다. 또한, NiMoO_4 및 P-NiMoO_4 의 막대형 구조에서 폭이 약 $0.5 \mu\text{m}$ 였지만, P-NiMoFe-OH 는 약 $1 \mu\text{m}$ 까지

폭이 증가하였다.

[0072] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 투과전자현미경의 표면 구조 분석 이미지이다. 도 5(가)는 본 발명에 따른 실시예 1의 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL)의 SADE 패턴 및 표면 이미지이다. 도 5(가)를 통해, P-NiMoFe-OH의 일부 외부 구조를 확대하여 찍은 이미지에서 NiMoO_4 ($d=0.207 \text{ nm}$) 및 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($d=0.256 \text{ nm}$)는 구조체 내부 및 외부에 분포하고 있음을 확인하였다. 도 5(나)는 본 발명에 따른 실시예 1의 TEM-EDX(JEM2100F, JEOL) 분석 이미지이다. P-NiMoFe-OH에 활성점들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 특히 P 원자가 약 0.26 원소% 만큼 균일하게 분포되어 있는 것을 볼 수 있어 도핑과정이 확실하게 일어났다는 것을 확인하였다. 이를 통해 침전공정을 거치며 니켈철하이드록사이드가 단순히 산화니켈몰리브데넘 위에 코팅된 구조가 아닌 구조체 전체에 균일하게 분포된 복합체를 형성했다는 것과 P가 도핑이 정확하게 일어났다는 것을 확인하였다.

[0073] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 적외선 분광(FT-IR, Bruker VERTEX 80 V) 스펙트럼이다. 도 6에서 P-NiMoFe-OH는 확실하게 P가 도핑되었음을 확인하였다. 이를 통해 Mo-O-Mo(약 838 cm^{-1}), Mo-O(약 681 cm^{-1}) 외에도 P 도핑에 의한 P-O(약 904 cm^{-1}), O=P-O(약 614 cm^{-1}) 피크(peak)들이 나타남을 확인하였다.

[0074] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 X선 광전자 분광분석(XPS, Nexus G2, Thermo Fisher Scientific) 결과 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 1의 C 1s, Ni 2p, Fe 2p 에서는 동일하게 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Ni^{3+} , Fe^{3+} 피크가 발견되었다. P와 관련된 피크인 O 1s 스펙트럼에서 P-O_x(약 533.83 eV) 피크, P 1s 스펙트럼에서 $\text{Ni}_2\text{-P}$ (약 129.8 eV) 피크, P-O_x(약 133.5 eV) 및 P-O(약 134.3 eV)는 P와 관련된 피크인 P-NiMoFe-OH에서만 확인되었다.

[0076] <실험예 2>

[0077] 이중기능성 수전해 촉매의 산소 발생 반응(OER) 또는 수소 발생 반응(HER)의 전기화학적 측정은 약 25 °C에서 전기화학계측기(potential/galvanostat, Metrohm AutoLab, PGSTAT128N)를 사용하여 1M KOH를 전해질로 하여 3전극 셀(cell)에서 수행하였다. 상기 이중기능성 수전해 촉매는 니켈 폼, Hg/HgO 및 흑연 호일 위에 형성되어 각각 작동 전극, 기준 전극 및 카운터 전극으로 사용하였다. 이 연구의 모든 전위는 하기 식1에 따라 표준 수소 전극(RHE) 전위로 변환하였다.

[0078] [식 1]

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.118 + (0.0591 \times \text{pH})$$

[0080] 상기 식 1에서 상기 $E_{\text{Hg/HgO}}$ 는 Hg/HgO 전극의 전위이고, 상기 E_{RHE} 는 표준 수소 전극 전위이다.

[0081] 선형주사전위법(LSV)은 약 0.01 V/s의 스캔 속도로 기록되었고, 타펠 기울기는 타펠 방정식을 사용하여 해당 LSV 곡선으로부터 계산하였다. HER 및 OER의 전위 범위는 각각 -0.91 내지 -1.70 V(RHE 대비) 및 0.26 내지 1.20 V(RHE 대비)로 설정하였다. 이중기능성 수전해 촉매의 안정성은 약 100 시간 동안 약 100 mA/cm²에서 크로노암페어(chronoamperometry)를 통해 측정하였다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 과전위에서 10⁻¹ 내지 10⁵ Hz 범위의 주파수에서 수행하였다. 이중기능성 수전해 촉매의 전기화학 활성 표면적(ECSA)은 이중층 커패시턴스(C_{dl}) 값으로부터 도출되었고, 이는 스캔 속도를 20 내지 100 mV/s로 변화시켜 비패러데이 영역에서 순환 전압 측정법(CV)을 통해 평가하였다.

[0082] 도 8은 본 발명에 따른 실시예의 수소 발생 반응 전기화학적 특성 결과를 나타낸 그래프이다. 도 8(가)은 본 발명에 따른 실시예의 선형전위주사법 측정 결과이고, 도 8(나)은 본 발명에 따른 실시예의 과전압 결과 그래프이고, 도 8(다)는 본 발명에 따른 실시예의 타펠 기울기 결과 그래프이고, 도 8(라)은 본 발명에 따른 실시예의 전기화학적 활성 표면적 결과 그래프이고, 도 8(마)는 본 발명에 따른 실시예의 정전류 평가 그래프이다. 그림 8의 (가)와 (나)를 통해 P-NiMoFe-OH가 수소 발생 반응 촉매로 적용 시 기존 니켈 폼을 포함한 NiMoO₄, P-NiMoO₄, A-NiMoFe-OH 보다 더 낮은 과전위를 보이는 것으로 평가되었다. 도 8(가)의 선형전위주사법 결과를 통해 도 8(다)의 전극 활성도의 기준이 되는 타펠 기울기(Tafel slope)를 구하였을 때도 P-NiMoFe-OH가 약 32.43 mV/dec로 가장 낮은 값을 가져 가장 높은 활성을 가짐을 확인하였다. 또한 주사 속도를 약 20 내지 100 mV/s 증가시키며 측정한 도 8(라) 전기화학적 활성 표면적(ECSA)도 약 19.5 mF/cm²로 가장 넓은 활성 표면적으로 가지는

것을 확인하였다. 마지막으로 도 8(마)는 실시예 1을 약 100 mA/cm²의 전류밀도로 가했을 때, 약 100 시간 이상 안정적인 거동을 보여줌을 확인하였다. 오히려 Ni-Mo 활성점의 활성화에 따라 최적화되는 촉매의 성능을 보여주었다.

[0083] 도 9은 본 발명에 따른 실시예의 수소 발생 반응 전기화학적 특성 결과를 나타낸 그래프이다. 도 9(가)은 본 발명에 따른 실시예의 선형전위주사법 측정 결과이고, 도 9(나)은 본 발명에 따른 실시예의 과전압 결과 그래프이고, 도 9(다)는 본 발명에 따른 실시예의 타펠 기울기 결과 그래프이고, 도 9(라)은 본 발명에 따른 실시예의 전기화학적 활성 표면적 결과 그래프이고, 도 9(마)는 본 발명에 따른 실시예의 정전류 평가 그래프이다. 도 9(가) 및 (나)를 통해 P-NiMoFe-OH 복합 소재가 산소 발생 반응 촉매로 적용 시 기존 니켈 폼을 포함한 NiMoO₄, P-NiMoO₄, A-NiMoFe-OH 보다 더 낮은 과전위를 보이는 것으로 평가되었다. 도 9(가)의 선형전위주사법 결과를 통해 도 9(다)의 전극 활성도의 기준이 되는 타펠 기울기(Tafel slope)를 구하였을 때도 P-NiMoFe-OH가 약 31.96 mV/dec로 가장 낮은 값을 가져 가장 높은 활성을 가짐을 확인하였다. 또한 주사 속도를 약 20~100 mV s⁻¹ 증가시키며 측정한 도 9(라) 전기화학적 활성 표면적(ECSA)도 약 19.5 mF/cm²로 가장 넓은 활성 표면적으로 가지는 것을 확인하였다. 마지막으로 도 9(마)에서 실시예 1을 약 100 mA/cm²의 전류밀도를 가하였을 때, 약 100 시간 이상 안정적인 거동을 보여줌을 확인하였다.

[0084] 이중기능성 수전해 촉매의 OER 및 HER 성능은 두 개의 전극 시스템을 사용하여 평가하였다. 상기 이중기능성 수전해 촉매를 작동전극과 반대전극에 적용하여 LSV를 수행하였고, 약 100시간 동안 약 10 mA 및 약 100 mA/cm²에서 안정성을 평가하였다.

[0085] 도 10은 본 발명에 따른 실시예의 이중기능성 전기화학적 평가 결과이다. 도 10(가)는 본 발명에 따른 실시예의 선형전위주사법 측정 결과 그래프이고, 도 10(나)는 본 발명에 따른 실시예의 정전류 평가 결과 그래프이다. P-NiMoFe-OH의 전체 물 전기분해 성능을 평가하기 위해 도 10(가)의 선형전위주사법 측정을 진행하였을 때 각각 약 1.48 및 약 1.82 V의 과전위를 나타내어 우수한 촉매 활성을 보인 것을 확인하였다. 또한 도 10(나)에서 약 100 mA/cm² 전류밀도에서 정전류 평가를 진행한 결과 과전위 및 안정성 측면에서 이미 보고된 다른 이중기능성 수전해 촉매의 성능보다 우수한 것을 확인하였다.

[0087] <실험예 3>

[0088] 도 11은 정전류 안정성 시험 전, 후의 물성 변화를 분석한 결과이다. 도 11(가)는 본 발명에 따른 실시예 1의 HER 전극의 에너지분산형 X-선 분광기(SEM-EDS, S-4300SE) 이미지이고, 도 11(나)는 본 발명에 따른 실시예 1의 OER 전극 SEM-EDX 이미지이고, 도 11(다)은 본 발명에 따른 실시예 1의 XPS 분석 그래프이고, 도 11(라)는 본 발명에 따른 실시예 1의 안정성 시험 전후의 전해질에 대한 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, PerkinElmer, OPTIMA 7300DV) 분석 결과이다. 도 11(가) 및 (나)의 경우 각각 P-NiMoFe-OH의 이중기능성 정전류 안정성 평가를 진행한 후 HER, OER 전극 변화를 나타낸 SEM-EDX 이미지로 HER 전극의 구조는 약간의 응집을 제외하고는 변하지 않은 것으로 보이는 반면, OER 전극의 상당한 거칠기를 나타냈다. 이는 Mo 용출에 의해서 나타난 것으로 OER 경우에만 Mo의 원자 분율이 약 0.43%로 감소하는 것으로 $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$ OER 과정 중 Mo 용출이 일어남을 확인하였다. 도 11(다)에서도 이와 마찬가지로 HER에서는 Mo⁶⁺ 피크가 유지되지만 OER 전극에서는 Mo⁶⁺ 피크가 사라진 것을 확인하였다. 전해질에서의 Mo 농도 또한 정전류 안정성 평가 후에 증가한 것을 도 11(라) ICP-OES를 통해 분석하였다.

[0089] 도 12는 정전류 안정성 시험 후 OER 전극의 물성 변화 비교 분석한 결과이다. 도 12(가)는 본 발명에 따른 실시예 1의 정전류 시험 전 OER 전극 X선 회절 분석(XRD, DMAX 2200 PC Vig, Raggi, KAP) 결과이고, 도 12(나)는 본 발명에 따른 실시예 1의 정전류 시험 후 OER 전극 XRD 분석 결과이고, 도 12(다)는 본 발명에 따른 실시예 1의 정전류 시험 후 OER 전극 XPS 분석결과이다. 도 12(가)의 XRD 분석을 통해서도 물 분해 반응 전 OER 전극에 경우에는 MoO₃(약 37°)의 피크만 나타났지만, 도 (나) 및 (다) 분석과 같이 물 분해 반응 후 OER 전극에서는 니켈철하이드록사이드에 의한 피크들만 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통해 니켈철하이드록사이드가 OER 활성점으로 작용하였고, Mo은 OER 성능에 중요한 역할을 하지 않는다는 것을 확인하였다.

[0091] <실험예 4>

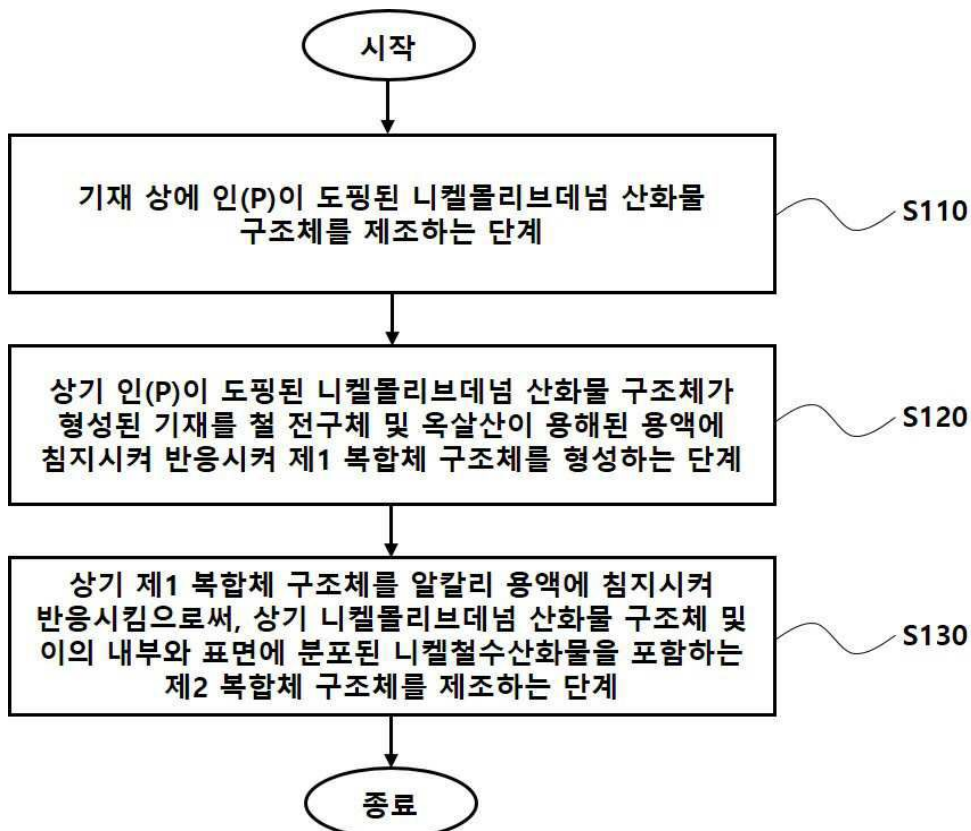
[0092] 도 13은 본 발명에 따른 실시예의 Mo 전구체 농도 변화를 통한 이중기능성 수전해 촉매의 구조 변화를 비교 분석한 결과이다. 도 13(가) 내지 (마)는 Mo 전구체 농도별 SEM 이미지로, 도 13(가)는 약 0 mM, 도 13(나)는 약 2.5 mM, 도 13(다)는 약 5 mM, 도 13(라)는 약 7.5 mM 및 도 13(마)는 약 15 mM으로 Mo 전구체 농도를 조절하였다. 도 13(바)는 Mo 전구체 농도별 전기화학적 활성 표면적을 비교하였다. P-NiMoFe-OH에서의 Mo 역할을 명시하기 위해 Mo 전구체 농도만을 변화시켜서 구조 변화를 분석하였다. 도 13(가) 내지 (마)의 SEM 사진을 통해 Mo 전구체 농도가 증가할수록 니켈 폼 구조를 따라 균일하게 P-NiMoFe-OH가 형성되는 것을 확인하였다. 도 13(바)에서 약 10 mM에서 가장 넓은 전기화학적 활성 표면적이 나타났다. 이를 통해 OER 측 산화반응을 통해 촉매를 구성하고 있던 Mo이 용출될 수 있지만, 전기 촉매 활성을 향상시키고 넓은 활성 표면적을 가지는 촉매 구조를 형성하려면 적절한 농도의 Mo 전구체 사용이 필수적이라는 것을 확인하였다.

[0094] P-NiMoFe-OH 복합 촉매 소재의 경우 우수한 전기화학적 전체 물 분해 성능을 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 성능의 원인은 P-Ni-Mo이 HER 촉매 활성을 올리고, Mo에 의한 넓은 활성 표면적 및 Mo 용출에 의한 NiFe hydroxide의 OER 촉매 활성 증가가 물 분해 전체 반응에서의 향상된 이중기능성을 나타냄을 확인하였다.

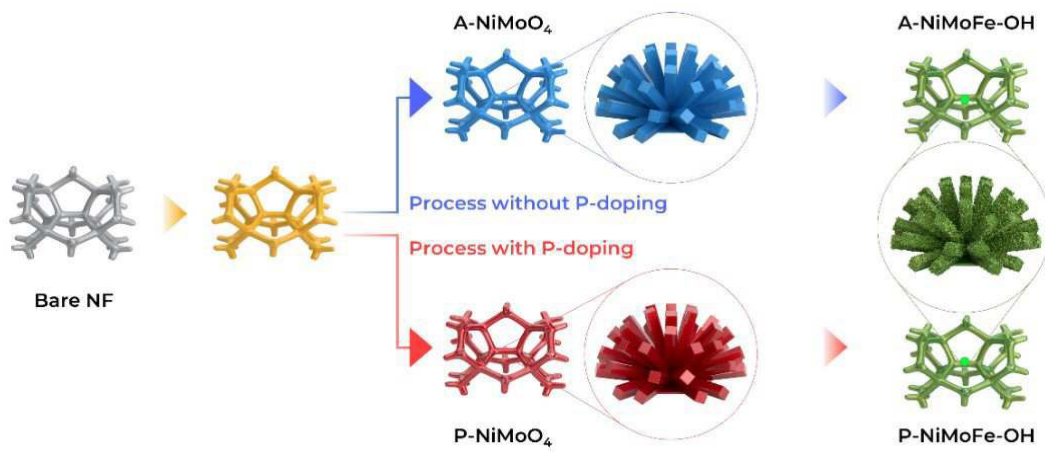
[0096] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

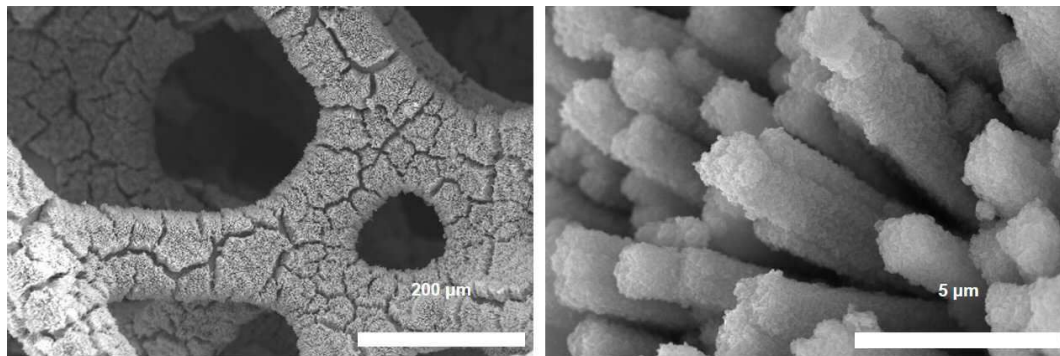
도면1



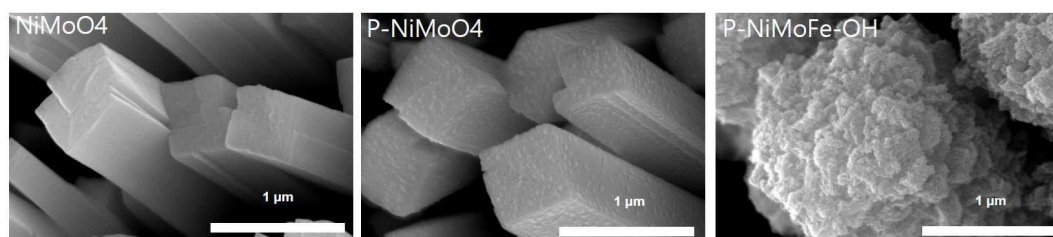
도면2



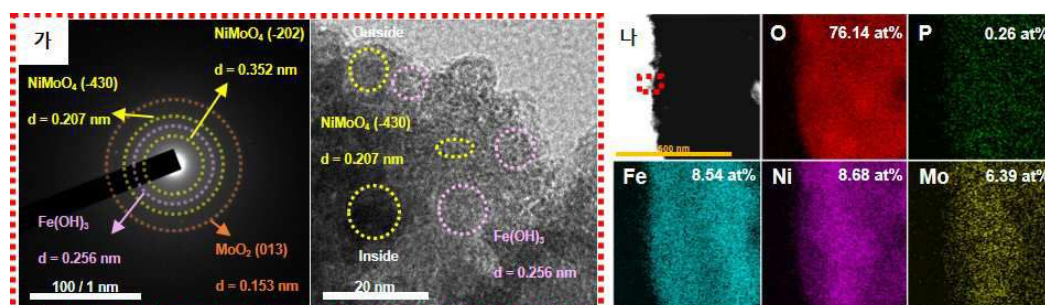
도면3



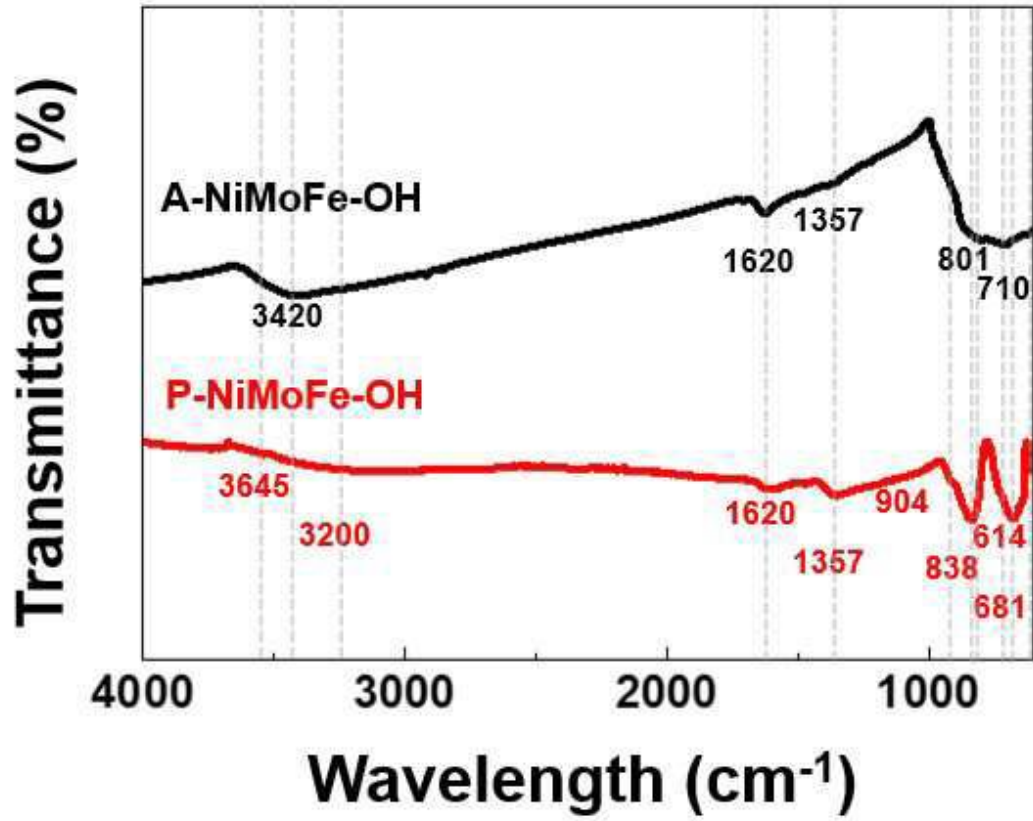
도면4



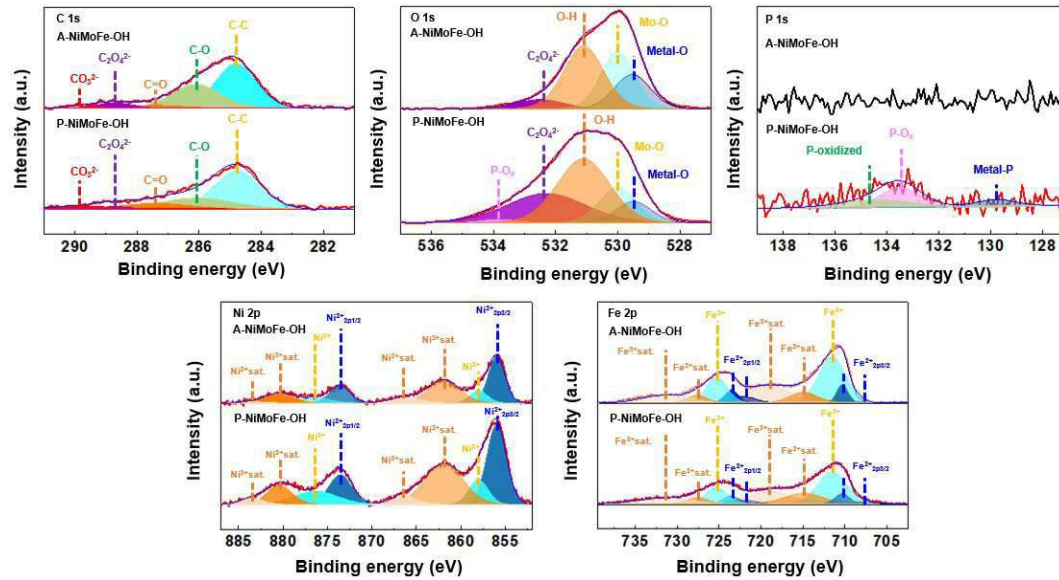
도면5



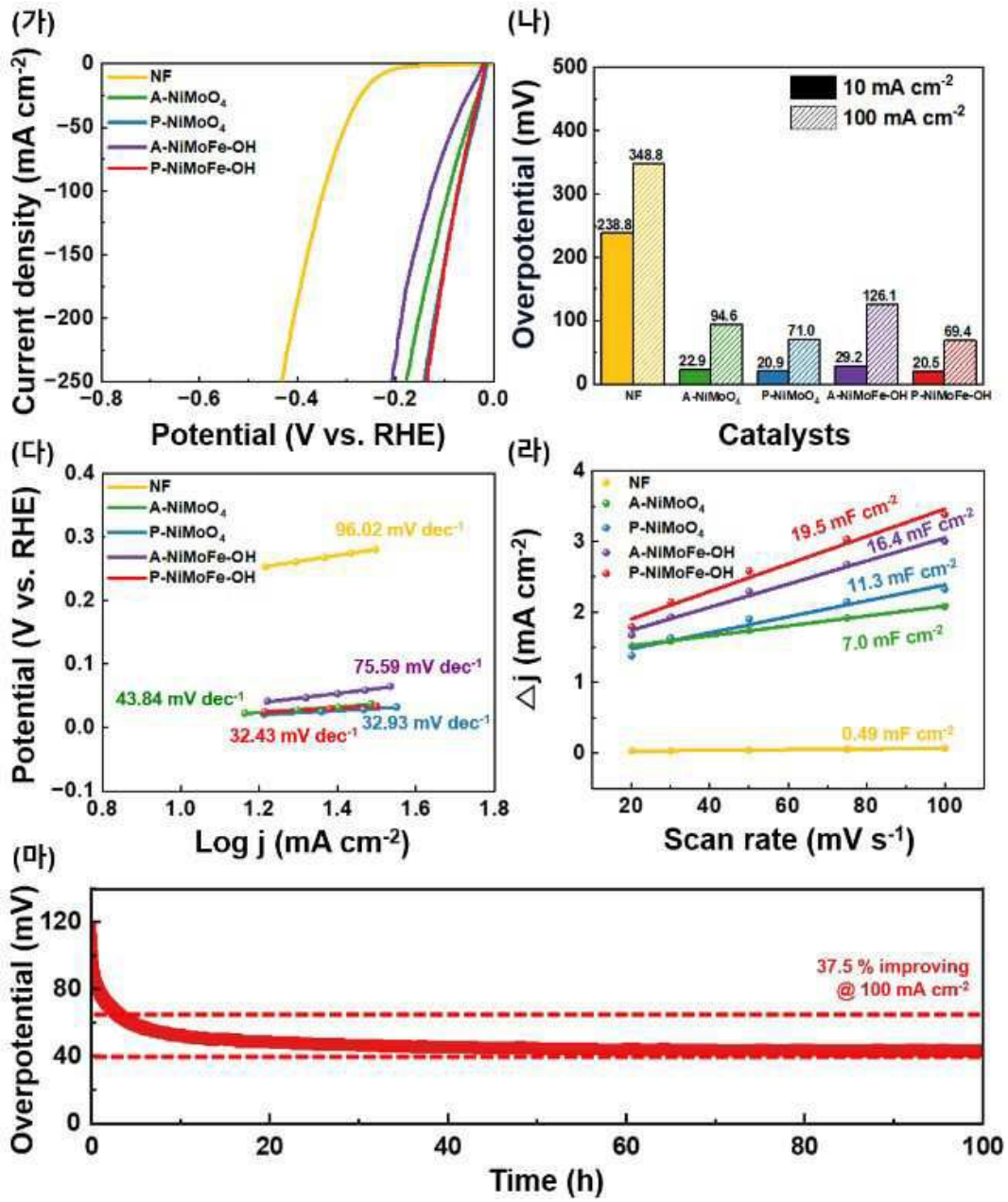
도면6



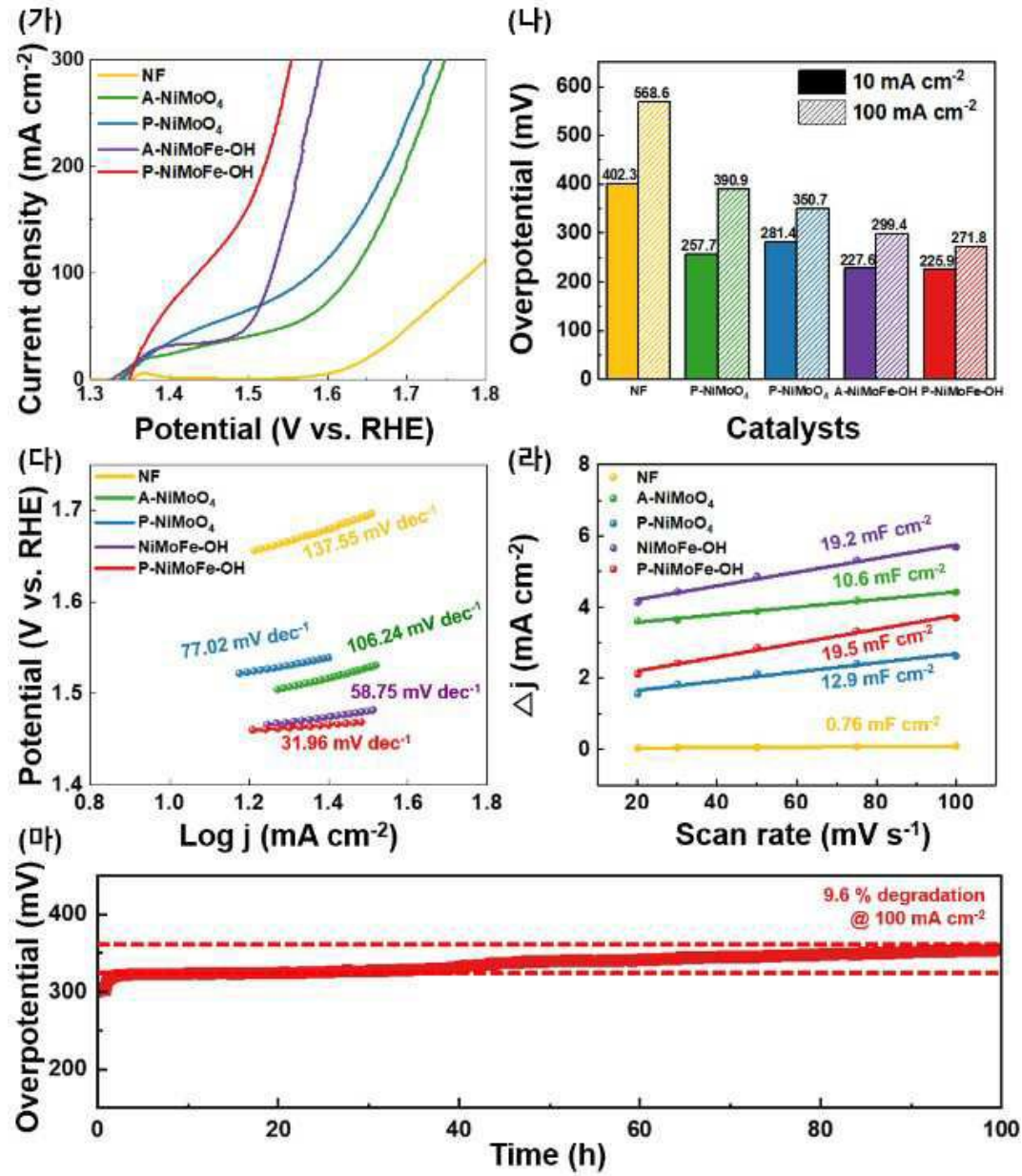
도면7



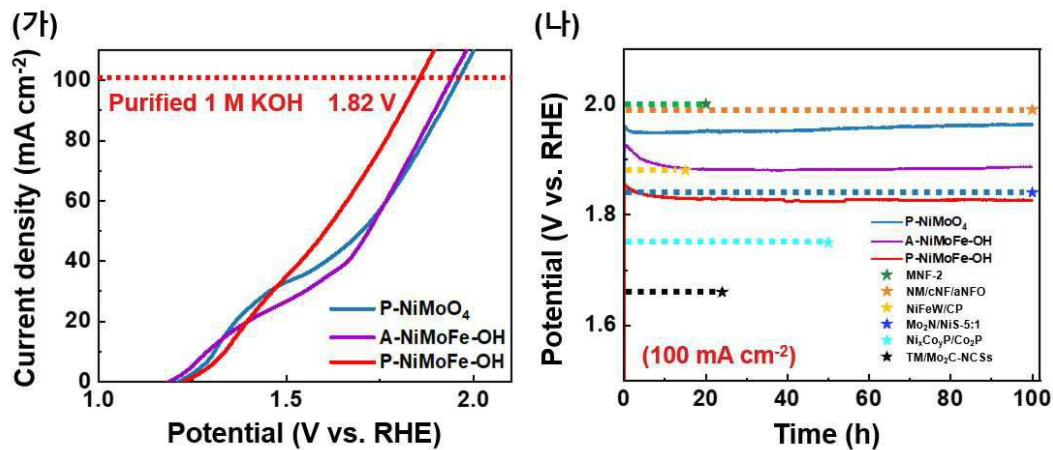
도면8



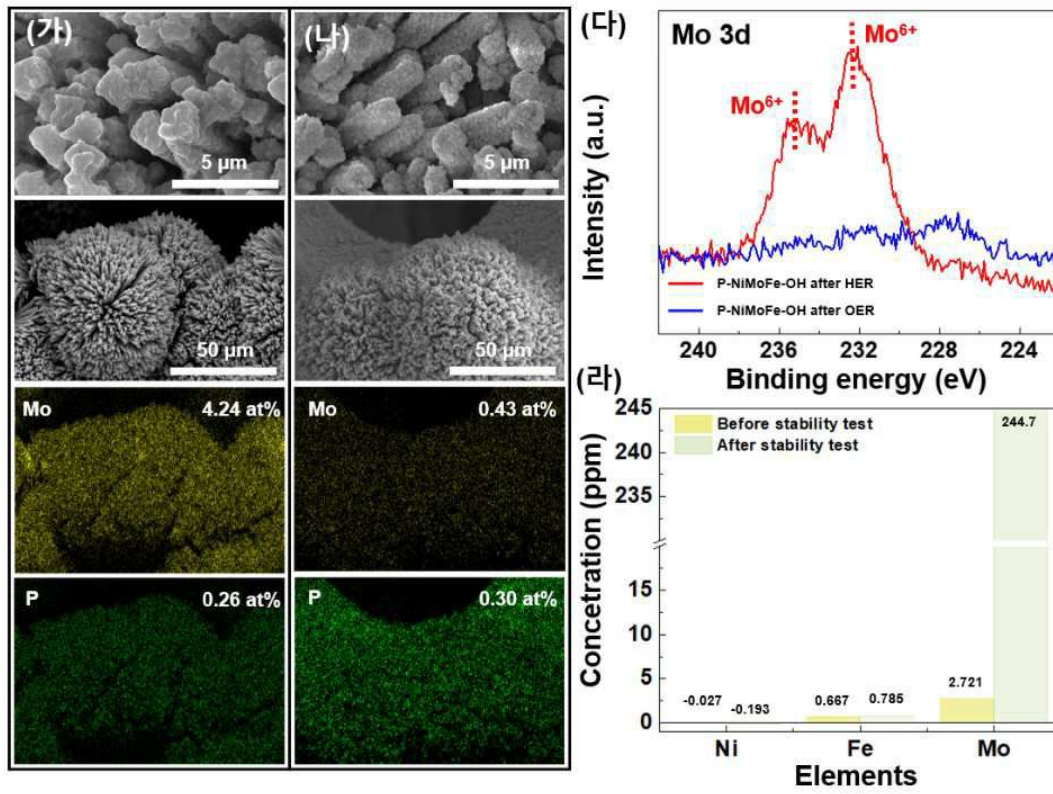
도면9



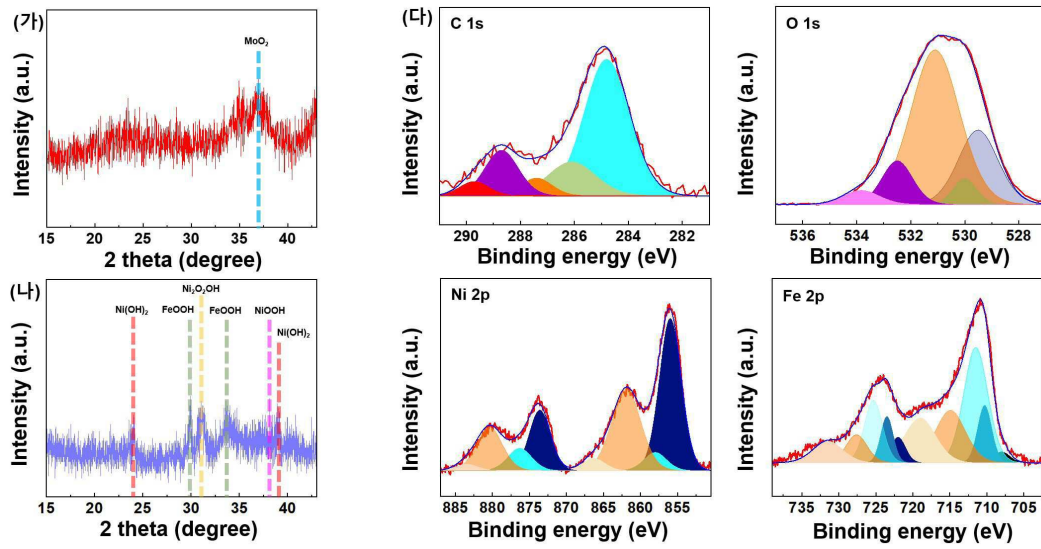
도면10



도면11



도면12



도면13

