(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월20일
(11) 등록번호 10-2511857
(24) 등록일자 2023년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/031 (2021.01) *C25B 11/061* (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0019395
(22) 출원일자 2022년02월15일
심사청구일자 2022년02월15일
(56) 선행기술조사문헌
Xiaolin Hu등. Journal of Materials Science & Technology. 2022.01.19., 115, pp.19~28&Supporting Information*
Zhichao Wang등. ACS Catalysis. 2018.02.06., 8, pp.2236~2241&Supporting Information*
KR1020210058062 A
KR1020210039741 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박종혁
서울특별시 서초구 반포대로 275, 101동 2601호(반포동, 래미안퍼스티지아파트)
장규용
서울특별시 성동구 왕십리로31나길 22, 3동 807호(하왕십리동, 한신무학아파트)
김성순
서울특별시 마포구 만리재로 60, 303동 804호(신공덕동, 신공덕3차삼성래미안아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

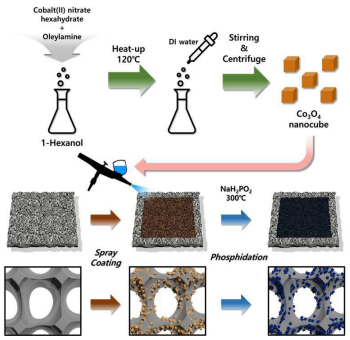
전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 **수전해용 전극 촉매, 이의 제조방법, 이를 포함하는 수전해용 전극 및 상기 수전해용 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체**

(57) 요 약

본 발명은 수전해용 전극 촉매, 이의 제조방법, 이를 포함하는 수전해용 전극 및 상기 수전해용 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 수전해용 전극 촉매는 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 나노큐브와 전이금속 인화물이 동시에 성장되어 이종 접합된 수전해용 전극 촉매를 제조함으로써 수소발생반응 또는 산소발생반응에 대해 매우 낮은 과전압과 높은 장기 안정성을 가질 수 있다. 뿐만 아니라 염기성, 산성 등의 pH에 영향을 받지 않고 높은 성능을 동일하게 구현할 수 있으며, 전이금속 기반 소재를 활용함으로 인해 제조비용을 절감할 수 있다. 또한 전극 촉매 제조 시 스프레이 코팅 및 화학기상증착법을 이용하여 대면적 전극 제작이 가능한 이점이 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 11/061 (2022.01)
C25B 9/23 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415174654
과제번호 20208510010310
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지국제공동연구(R&D)
연구과제명 Flame 공정 기반 열관류율 1.0 W/m2K 이하 로이유리 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2020.12.01 ~ 2023.11.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711143052
과제번호 2019R1A2C3010479
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업
연구과제명 다중 헤테로 정션을 포함하는 반도체 싱글 나노입자 제조 및 고효율/고선택 광전기화학 Solar-to-X 소자 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2019.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 금속 지지체;

상기 다공성 금속 지지체 상에 분산되어 결합된 3차원 형상의 인 도핑된 금속산화물 구조체; 및

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체와 이종 접합된 전이금속 인화물;

을 포함하는 수전해용 전극 촉매로서,

상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.27 내지 1.06 mg/cm^2이고,

상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 0.7 내지 2.25 mg/cm^2이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 평균 입경은 8 내지 13 nm인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼, 구리 폼, 알루미늄 폼, 철 폼 및 철 니켈 폼으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 Co_3O_4, Cr_2O_3, MnO_2, MgO, ZnO, Al_2O_3 및 CuO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브(nanocube), 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노섬유(nanofiber), 나노시트(nanosheet) 및 나노플레이크(nanoflake)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전이금속 인화물은 Ni_2P, Fe_2P, MoP 및 WP로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이 각각 0.01 내지 0.3 nm로 동일한 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수전해용 전극 촉매는 수소발생반응용 또는 산소발생반응용인 것인 수전해용 전극 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제4항, 제6항, 제9항 및 제10항 중에서 선택된 어느 한 항의 전극 촉매를 포함하는 수전해용 전극.

청구항 12

제11항의 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체.

청구항 13

제12항의 막전극 접합체를 포함하는 수전해 장치.

청구항 14

금속 전구체 용액을 승온하여 3차원 형상의 금속산화물 구조체를 성장시킨 후 용매에 혼합하여 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계;

다공성 금속 지지체 상에 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계; 및

상기 금속산화물 구조체가 코팅된 다공성 금속 지지체에 인화물 전구체를 투입한 후 불활성 가스 분위기 하에 열처리하여 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 수전해용 전극 촉매는 인화물화 되어 상기 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 구조체와 전이금속 인화물이 이종 접합된 구조로 성장된 것이고,

상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.27 내지 1.06 mg/cm^2이고,

상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 0.7 내지 2.25 mg/cm^2이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 평균 입경은 8 내지 13 nm인 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 코발트, 크롬, 망간, 마그네슘, 아연, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한 전구체 용액인 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계는 100 내지 150 ℃의 온도로 승온시켜 30분 내지 5 시간 동안 반응시키는 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계는 스프레이 코팅법, 딥 코팅법 및 스핀 코팅법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법에 의해 수행하는 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 인화물 전구체는 차아인산나트륨, 아인산나트륨, 아인산칼륨, 아인산칼슘, 아인산마그네슘 및 아인산트리에틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 불활성 가스는 아르곤(Ar), 수소(H_2), 산소(O_2), 헬륨(He), 네온(Ne) 및 질소(N_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 전극 촉매를 제조하는 단계는 화학 기상 증착법에 의해 열처리하는 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계에서 열처리는 200 내지 400 ℃에서 30분 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 22

제14항에 있어서,

상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼, 구리 폼 또는 이들의 혼합물이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 Co_3O_4, Cr_2O_3 또는 이들의 혼합물이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브, 나노튜브 또는 이들의 혼합물이고,

상기 전이금속 인화물은 Ni_2P, Fe_2P 또는 이들의 혼합물이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이 각각 0.05 내지 0.3 nm로 동일하고,

상기 수전해용 전극 촉매는 수소발생반응용 또는 산소발생반응용인 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔이고,

상기 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계는 110 내지 130 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 반응시키고,

상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼이고,

상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계는 스프레이 코팅법에 의해 수행되고,

상기 인화물 전구체는 차아인산나트륨이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 Co_3O_4이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브이고,

상기 전이금속 인화물은 Ni_2P이고,

상기 불활성 가스는 아르곤(Ar)이고,

상기 전극 촉매를 제조하는 단계는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의해 열처리하고,

상기 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계에서 열처리는 300 내지 310 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행하고,

상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.45 내지 0.6 mg/cm^2이고,

상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 1 내지 1.25 mg/cm^2이고,

상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이 각각 0.1 내지 0.2 nm로 동일한 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수전해용 전극 촉매, 이의 제조방법, 이를 포함하는 수전해용 전극 및 상기 수전해용 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 생산을 위한 수전해용 전기화학촉매 전극은 물을 환원시켜 수소를 발생시키는 수소 발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER) 전극과 물을 산화시켜 산소를 발생시키는 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER) 전극으로 구성된다. 이때, 수소 발생 반응은 RHE 기준 0V 이하의 전압, 산소 발생 반응은 RHE 기준 1.23V 이상의 전압을 필요로 하며, 특정 양의 전류를 발생시키기 위해서는 각 전극에 일정 양의 과전압이 인가되어야 한다.

[0003] 기존의 수전해용 전기화학촉매 전극은 높은 과전압을 필요로 하기 때문에 수소 생산 효율이 현저히 낮은 단점이 있다. 이에 따라 각 전극의 과전압을 낮추는 것이 효율 향상에 직접적인 영향을 미친다. 또한 수전해 반응은 높은 과전압, 상전이 현상 등으로부터 전극 손상이 매우 쉽기 때문에 고안정성 전극을 개발하는 것이 매우 중요하다.

[0004] 기존의 수전해용 전기화학촉매 전극 소재로는 백금, 루테늄, 이리듐 등 값비싼 귀금속 기반의 소재를 사용하고 있어 제조비용이 많이 드는 문제가 있다. 또한 기존의 수전해용 전기화학촉매 전극은 소재에 대한 탐색, 반응성 향상 등을 위해 소면적 전극에 대한 연구에 국한되고 있다.

[0005] 따라서 값싼 전이금속 기반의 소재를 활용하면서도 전극의 과전압은 낮추고, 성능 및 안정성을 높이면서 대면적 수전해용 전극 제작에 대한 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2015-0103864호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 수소발생반응 또는 산소발생반응에 대해 매우 낮은 과전압과 높은 장기 안정성을 가지는 수전해용 전극 촉매를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 전기화학적 성능이 향상된 상기 전극 촉매를 포함하는 수전해용 전극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 대면적 전극 제작이 가능한 수전해용 전극 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 다공성 금속 지지체; 상기 다공성 금속 폼 상에 분산되어 결합된 3차원 형상의 인 도핑된 금속산화물 구조체; 및 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체와 이종 접합된 전이금속 인화물;을 포함하는 수전해용 전극 촉매를 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전극 촉매를 포함하는 수전해용 전극을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 막전극 접합체를 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 금속 전구체 용액을 승온하여 3차원 형상의 금속산화물 구조체를 성장시킨 후 용매에 혼합하여 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계; 다공성 금속 지지체 상에 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계; 및 상기 금속산화물 구조체가 코팅된 다공성 금속 지지체에 인화물 전구체를 투입한 후 불활성 가스 분위기 하에 열처리하여 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 수전해용 전극 촉매는 인화물화 되어 상기 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 구조체와 전이금속 인화물이 이종 접합된 구조로 성장된 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 수전해용 전극 촉매는 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 나노큐브와 전이금속 인화물이 동시에 성장되어 이종 접합된 수전해용 전극 촉매를 제조함으로써 수소발생반응 또는 산소발생반응에 대해 매우 낮은 과전압과 높은 장기 안정성을 가질 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 수전해용 전극 촉매는 염기성, 산성 등의 pH에 영향을 받지 않고 높은 성능을 동일하게 구현할 수 있으며, 전이금속 기반 소재를 활용함으로 인해 제조비용을 절감할 수 있다. 아울러, 전극 촉매 제조 시 스

프레이 코팅 및 화학기상증착법을 이용하여 대면적 전극 제작이 가능한 이점이 있다.

[0018] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 PCO/Ni_2P/NF 전극의 제작 과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 순수 니켈 폼과 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 각 전극의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극의 EDS 원소 분석 이미지 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극의 TEM 이미지와 EDS 원소 분석 이미지 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 순수 니켈 폼과 본 발명에 따른 실시예 1(PCO/Ni_2P/NF)과 비교예 1(Ni_2P/NF), 3(CO/Ni_2P/NF)에서 제조된 각 전극의 XRD 그래프이다.

도 6은 순수 니켈 폼과 본 발명에 따른 실시예 1(PCO/Ni_2P/NF)과 비교예 1(Ni_2P/NF), 3(CO/Ni_2P/NF)에서 제조된 각 전극의 라만(Raman) 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 염기성 전해질 내 수소발생반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 산성 전해질 내 수소발생반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 염기성 전해질 내 산소 발생 반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 Co_3O_4 나노큐브의 단위면적당 함량에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응 LSV 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 인(P) 증착량에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응 LSV 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 시간에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응에 대한 안정성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명은 수전해용 전극 촉매, 이의 제조방법, 이를 포함하는 수전해용 전극 및 상기 수전해용 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체에 관한 것이다.

[0022] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 수전해용 전기화학촉매 전극은 높은 과전압을 필요로 하여 수소 생산 효율이 현저히 낮으며, 이로 인해 전극 손상이 쉬운 문제가 있다. 또한 귀금속 기반 소재를 사용하고 있어 제조비용이 많이 들고, 소면적 전극 연구에만 국한되어 있다.

[0023] 이에 본 발명에서는 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 나노큐브와 전이금속 인화물이 동시에 성장되어 이종 접합된 수전해용 전극 촉매를 제조함으로써 수소발생반응 또는 산소발생반응에 대해 매우 낮은 과전압과 높은 장기 안정성을 가질 수 있다. 또한 염기성, 산성 등의 pH에 영향을 받지 않고 높은 성능을 동일하게

구현할 수 있으며, 전이금속 기반 소재를 활용함으로 인해 제조비용을 절감할 수 있다. 아울러, 전극 촉매 제조 시 스프레이 코팅 및 화학기상증착법을 이용하여 대면적 전극 제작이 가능한 이점이 있다.

[0024] 구체적으로 본 발명은 다공성 금속 지지체; 상기 다공성 금속 폼 상에 분산되어 결합된 3차원 형상의 인 도핑된 금속산화물 구조체; 및 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체와 이종 접합된 전이금속 인화물;을 포함하는 수전해용 전극 촉매를 제공한다.

[0025] 상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼, 구리 폼, 알루미늄 폼, 철 폼 및 철 니켈 폼으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 니켈 폼, 구리 폼 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 니켈 폼일 수 있다.

[0026] 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 코발트, 크롬, 망간, 마그네슘, 아연, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속산화물일 수 있다. 상기 금속산화물의 구체적인 예로는 Co_3O_4, Cr_2O_3, MnO_2, MgO, ZnO, Al_2O_3 및 CuO로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Co_3O_4, Cr_2O_3 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 Co_3O_4일 수 있다.

[0027] 기존에는 코발트 인화물(CoP)을 전극 촉매에 적용하였으나, 본 발명에서는 인 도핑된 코발트 산화물(Co_3O_4)을 적용함으로써 알칼라인 조건에서 물을 분해하여수산화 이온 및 양공을 생성하는 특성이 있어 상기 코발트 인화물(CoP)에 비해 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0028] 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브(nanocube), 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노섬유(nanofiber), 나노시트(nanosheet) 및 나노플레이크(nanoflake)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 나노큐브, 나노튜브 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 나노큐브 형태일 수 있다. 상기 나노큐브 형태는 다른 형상에 비해 견고하고 높은 표면적을 가지며, 자가조립이 가능하고, 표면 접합면적 조절이 용이하여 촉매 활성을 현저하게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0029] 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 평균 입경은 1 내지 30 nm, 바람직하게는 3 내지 20 nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 17 nm, 가장 바람직하게는 8 내지 13 nm일 수 있다. 상기 평균 입경이 1 nm 미만이면 촉매들이 서로 응집되어 하나의 큰 덩어리를 형성하므로 표면에 노출되는 촉매 사이트 수의 감소로 촉매 활성이 감소할 수 있고, 반대로 30 nm 초과이면 표면을 고르게 코팅하지 못하여 이종접합 면적의 감소로 촉매 활성이 감소될 수 있다.

[0030] 상기 전이금속 인화물은 물을 분해하는 특성이 우수하여 알칼 라인 조건에서도 양공을 제공하여 pH에 의한 성능 변화를 감소시키는 역할을 할 수 있다. 상기 전이금속 인화물은 Ni_2P, Fe_2P, MoP 및 WP로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Ni_2P, Fe_2P 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 Ni_2P일 수 있다.

[0031] 상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.2 내지 2 mg/cm^2, 바람직하게는 0.24 내지 1.5 mg/cm^2, 더욱 바람직하게는 0.27 내지 1.06 mg/cm^2, 가장 바람직하게는 0.45 내지 0.6 mg/cm^2일 수 있다. 이때, 상기 금속산화물의 단위면적당 함량이 0.2 mg/cm^2 미만이면 촉매 사이트 수가 줄어들어 수소 발생 반응 또는 산소 발생 반응 성능이 급격하게 저하될 수 있고, 반대로 2 mg/cm^2 초과이면, 과량의 금속산화물이 증착되어 상대적으로 전이금속 인화물의 함량이 줄어들어 수소 발생 반응 또는 산소 발생 반응 성능이 감소할 수 있다.

[0032] 상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 0.4 내지 5 mg/cm^2, 바람직하게는 0.56 내지 4.5 mg/cm^2이고, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 2.25 mg/cm^2이고, 가장 바람직하게는 1 내지 1.25 mg/cm^2일 수 있다. 이때, 상기 인의 단위면적당 함량이 0.4 mg/cm^2 미만이면 상기 금속산화물에 인 도핑량이 충분하지 않아 수소 발생 반응 또는 산소 발생 반응 성능이 저하될 수 있고, 반대로 5 mg/cm^2 초과이면 상기 금속산화물에 인이 과량으로 도핑되어 수소 발생 반응 또는 산소 발생 반응 성능이 감소할 수 있다.

[0033] 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이 각각 0.01 내지 0.5 nm, 바람직하게는 0.05 내지 0.3 nm, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.2 nm로 동일할 수 있다.

[0034] 상기 수전해용 전극 촉매는 수소발생반응용 또는 산소발생반응용일 수 있다.

[0035] 이상과 같이, 상기 수전해용 전극 촉매는 전이금속 인화물들로 구성되어 있어 수소발생반응 또는 산소발생반응에 대해 매우 낮은 과전압과 높은 장기 안정성을 가질 수 있다. 특히 전극의 과전압을 낮추면 특정 양의 수소를 생산하는데 필요한 전력을 낮출 수 있다. 또한 장기간 수전해 반응을 유지할 수 있어 장기 안정성이 우수한 전극을 제작할 수 있다.

[0036] 또한 상기 수전해용 전극 촉매는 높은 물분해 성능을 지니는 인 도핑된 금속산화물과 우수한 수소발생성능을 지니는 전이금속 인화물이 공존하기 때문에 염기성 및 산성 등의 pH에 영향을 받지 않고 높은 성능을 동일하게 구현할 수 있으며 수소의 대량 생산을 위한 전극의 대면적화가 가능한 이점이 있다. 또한 다공성 금속 지지체 상에 상기 인 도핑된 금속산화물과 전이금속 인화물이 이종 접합된 구조로 결합됨으로써 전기화학적 성능을 극대화할 수 있다.

[0037] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 전극 촉매를 포함하는 수전해용 전극을 제공한다.

[0038] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 전극을 포함하는 수전해용 막전극 접합체를 제공한다.

[0039] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 막전극 접합체를 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

[0040] 또한 본 발명은 금속 전구체 용액을 승온하여 3차원 형상의 금속산화물 구조체를 성장시킨 후 용매에 혼합하여 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계; 다공성 금속 지지체 상에 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계; 및 상기 금속산화물 구조체가 코팅된 다공성 금속 지지체에 인화물 전구체를 투입한 후 불활성 가스 분위기 하에 열처리하여 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 수전해용 전극 촉매는 인화물화 되어 상기 다공성 금속 지지체 상에 인 도핑된 금속산화물 구조체와 전이금속 인화물이 이종 접합된 구조로 성장된 것인 수전해용 전극 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0041] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 PCO/Ni_2P/NF 전극의 제작 과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 상기 도 1을 참조하면, 금속 전구체 용액을 승온하여 금속산화물 구조체를 성장시키고, 다공성 금속 지지체 상에 상기 금속산화물 구조체를 스프레이 코팅시킨다. 그 다음 인화물 전구체를 투입하여 열처리하면 인 도핑된 금속산화물 구조체와 전이금속 인화물이 이종 접합된 구조로 성장된 수전해용 전극 촉매를 제조하는 것을 보여준다. 상기 수득된 수전해용 전극 촉매는 Ni_2P와 PCO가 표면에 국부적으로 공존하는 형태를 가져 수소 발생 반응 및 산소 발생 반응에 매우 우수한 성능 및 높은 안정성을 가질 수 있다.

[0042] 상기 금속 전구체 용액은 코발트, 크롬, 망간, 마그네슘, 아연, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한 전구체 용액, 바람직하게는 코발트, 크롬 또는 이들의 혼합물, 가장 바람직하게는 코발트 전구체 용액일 수 있다. 상기 코발트 전구체의 구체적인 예로는 질산코발트(Cobalt nitrate), 과염소산코발트(Cobalt perchlorate) 및 염화코발트(Cobalt chloride)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 질산코발트일 수 있다.

[0043] 상기 용매는 톨루엔, 1-헥산올, 1-헵탄올 및 1-옥탄올로 이루어진 군에 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 톨루엔일 수 있다.

[0044] 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계는 승온법 및 고온 주입법을 이용하여 금속 전구체 용액을 승온하여 3차원 형상의 금속산화물 구조체를 성장시킨 후 용매에 혼합하여 금속산화물 구조체 분산용액을 제조할 수 있다.

[0045] 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계는 100 내지 150 ℃의 온도로 승온시켜 30분 내지 5 시간, 바람직하게는 105 내지 130 ℃에서 1 내지 4 시간, 가장 바람직하게는 110 내지 130 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 승온 온도 및 승온 시간이 상기 범위를 모두 충족하지 않는 경우 3차원 형상의 금속산화물 구조체가 3차원 형상으로 제대로 성장되지 않을 수 있으며, 그 형태도 불균일하여 촉매 활성이 저하될 수 있다.

[0046] 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계는 스프레이 코팅법, 딥 코팅법 및 스핀 코팅법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법에 의해 수행할 수 있고, 바람직하게는 스프레이 코팅법으로 수행할 수 있다. 상기 스프레이 코팅법은 제조가 용이하며 전극의 대면적화가 가능한 이점이 있다.

[0047] 상기 인화물 전구체는 차아인산나트륨, 아인산나트륨, 아인산칼륨, 아인산칼슘, 아인산마그네슘 및 아인산트리

에틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 차아인산나트륨일 수 있다.

[0048] 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar), 수소(H_2), 산소(O_2), 헬륨(He), 네온(Ne) 및 질소(N_2)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아르곤(Ar)일 수 있다.

[0049] 상기 전극 촉매를 제조하는 단계는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의해 열처리할 수 있다.

[0050] 상기 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계에서 열처리는 200 내지 400 ℃에서 30분 내지 5 시간, 바람직하게는 300 내지 350 ℃에서 1 내지 4 시간, 가장 바람직하게는 300 내지 310 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도가 200 ℃ 미만이면 상기 인화물 전구체가 PH_3 가스로 전환되지 못하기 때문에 인화물화가 불가능할 수 있다. 반대로 상기 열처리 온도가 400 ℃ 초과이면 상기 금속산화물 구조체가 응집되며, 예컨대 Ni과 Co가 합금을 형성할 수 있어 전기화학적 성능이 하락할 수 있다.

[0051] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 상기 수전해용 전극 촉매의 제조방법에 있어서, 하기 9가지 조건들을 달리하여 전극 촉매를 제조하고, 이를 수전해용 전극에 사용하여 통상의 방법에 의해 100일 동안 수소발생반응 성능과 전극 안정성을 평가하였다.

[0052] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 전극 촉매와는 달리 100일 동안 측정한 수소발생반응 성능이 높은 수준으로 장시간 동안 일정하게 유지되었으며, 전극 안정성 평가에서도 우수함을 확인하였다.

[0053] ① 상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼, 구리 폼 또는 이들의 혼합물이고, ② 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 Co_3O_4, Cr_2O_3 또는 이들의 혼합물이고, ③ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브, 나노튜브 또는 이들의 혼합물이고, ④ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 평균 입경은 5 내지 17 nm이고, ⑤ 상기 전이금속 인화물은 Ni_2P, Fe_2P 또는 이들의 혼합물이고, ⑥ 상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.27 내지 1.06 mg/cm^2이고, ⑦ 상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 0.7 내지 2.25 mg/cm^2이고, ⑧ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이 각각 0.05 내지 0.3 nm로 동일하고, ⑨ 상기 수전해용 전극 촉매는 수소발생반응용 또는 산소발생반응용일 수 있다.

[0054] 다만, 상기 9가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 수소발생반응 성능이 시간이 지남에 따라 급격하게 저하되었으며, 상기 전극 촉매의 구조가 붕괴되면서 전극 안정성이 저하되는 것을 확인하였다.

[0055] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 상기 수전해용 전극 촉매의 제조방법에 있어서, 하기 15가지 조건들을 달리하여 전극 촉매를 제조하고, 이를 수전해용 전극으로 사용하여 전류 밀도인 500 mA/cm^2의 높은 전류 밀도를 90 시간 인가하여 통상의 방법에 의해 수전해 전지의 내구성을 평가하였다.

[0056] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 전극 촉매 자체의 높은 활성과 내구성으로 인해 실제 셀에 적용하였을 경우 전극 촉매의 특성을 유지하여 높은 셀 효율과 우수한 내구성을 나타내었다.

[0057] ① 상기 용매는 톨루엔이고, ② 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 제조하는 단계는 110 내지 130 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 반응시키고, ③ 상기 다공성 금속 지지체는 니켈 폼이고, ④ 상기 금속산화물 구조체 분산용액을 코팅하는 단계는 스프레이 코팅법에 의해 수행되고, ⑤ 상기 인화물 전구체는 차아인산나트륨이고, ⑥ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 금속산화물은 Co_3O_4이고, ⑦ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체는 나노큐브이고, ⑧ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체의 평균 입경은 8 내지 13 nm이고, ⑨ 상기 전이금속 인화물은 Ni_2P이고, ⑩ 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar)이고, ⑪ 상기 전극 촉매를 제조하는 단계는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)에 의해 열처리하고, ⑫ 상기 수전해용 전극 촉매를 제조하는 단계에서 열처리는 300 내지 310 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행하고, ⑬ 상기 수전해용 전극 촉매 내 금속산화물의 단위면적당 함량은 0.45 내지 0.6 mg/cm^2이고, ⑭ 상기 수전해용 전극 촉매 내 인의 단위면적당 함량은 1 내지 1.25 mg/cm^2이고, ⑮ 상기 인 도핑된 금속산화물 구조체 및 전이금속 인화물은 결정 면간거리(D-spacing) 값이

각각 0.1 내지 0.2 nm로 동일할 수 있다.

[0058] 다만, 상기 15가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 시간이 지남에 따라 수전해 셀 내 전극에 크랙 또는 결함이 발생하여 내구성이 현저하게 저하되었다.

[0059] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0060] **실시예 1: PCO/Ni_2P/NF 전극**

[0061] **(1) Co_8O_4 나노큐브의 합성**

[0062] PCO 증착을 위한 코발트 전구체 합성 방법으로 승온법 및 고온 주입법을 적용하였다. 10 nm 크기의 균일한 Co_3O_4 나노큐브를 합성하기 위해 코발트 전구체로 질산 코발트를 1-헥산올 용매에 녹이고, 나노입자의 크기를 제어하기 위한 첨가제로 올레일아민(Oleylamine)을 첨가하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 오일 배스와 쉬링크 라인을 이용해 120 ℃로 승온하였다. 120 ℃에 도달한 전구체 용액에 증류수를 주입하고 2 시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 아세톤을 첨가하여 온도를 낮추고 원심분리기를 이용하여 Co_3O_4 나노큐브와 용매를 분리한 후 평균 입경이 10 nm 수준인 Co_3O_4 나노큐브를 수득하였다. 수득된 Co_3O_4 나노큐브는 톨루엔 용매에 분산시켜 Co_3O_4 나노큐브 분산 용액을 보관하였다.

[0063] **(2) Co_8O_4 나노큐브의 스프레이 코팅**

[0064] 다공성 니켈 폼의 표면에 상기 Co_3O_4 나노큐브를 균일하게 코팅하기 위해 스프레이 코팅을 실시하였다. 우선, 다공성 니켈 폼을 3M HCl에 넣고 표면의 산화층을 제거하였다. 산화층이 제거된 다공성 니켈 폼은 증류수를 이용해 추가적으로 세척하였다. 세척된 다공성 니켈 폼을 받침 위에 고정시키고 상기 Co_3O_4 나노큐브 분산 용액을 에어브러쉬에 주입하여 전극의 양 표면에 균일하게 코팅하였다.

[0065] **(3) PCO/Ni_2P/NF 전극의 제조**

[0066] 상기 Co_3O_4 나노큐브가 코팅된 다공성 니켈 폼을 인화물화 시키기 위해 CVD 공법을 적용하였다. Co_3O_4 나노큐브가 코팅된 다공성 니켈 폼을 CVD 챔버에 넣고 아르곤의 불활성 기체를 주입하였다. 인화물 전구체로 차아인산나트륨(Sodium hypophosphite)을 넣고 소스와 다공성 니켈 폼을 동시에 300 ℃로 2 시간 동안 가열하였다. 이때, 다공성 니켈 폼의 양면을 골고루 인화물화하기 위해 전극을 수직으로 고정시켜 열처리하여 인화물화된 PCO/Ni_2P/NF 전극을 수득하였다. 여기서, PCO는 인 도핑된 코발트 옥사이드(P coped Cobalt Oxide)를 의미한다.

[0067] **비교예 1: Ni_2P/NF 전극**

[0068] 다공성 니켈 폼 상에 Co_8O_4 나노큐브를 코팅하지 않고, Ni_2P만 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 Ni_2P/NF 전극을 제조하였다.

[0069] **비교예 2: CO/NF 전극**

[0070] 다공성 니켈 폼 상에 Co_8O_4 나노큐브만을 형성한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 CO/NF 전극을 제조하였다.

[0071] **비교예 3: CO/Ni_2P/NF 전극**

[0072] 다공성 니켈 폼 상에 Co_8O_4 나노큐브 및 Ni_2P을 형성하고 인화물화 처리하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 CO/Ni_2P/NF 전극을 제조하였다.

[0073] **실험예 1: SEM, TEM 및 EDS 원소 분석**

[0074] 상기 실시예 1과 비교예 1, 2에서 제조된 각 전극에 대하여 표면 구조를 확인하기 위해 SEM 및 EDS 원소 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 2 내지 4에 나타내었다.

[0075] 도 2는 순수 니켈 폼과 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 각 전극의 SEM 이미지이다. 상기 도 2를 참조

하면, 순수 니켈 폼에 비해 상기 비교예 1(Ni_2P/NF)은 니켈 폼 표면에 Ni_2P이 성장되어 있음을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 2(CO/NF)의 경우 니켈 폼의 표면에 Co_3O_4 입자들이 불균일한 상태로 형성된 것을 확인하였다. 반면에 상기 실시예 1(PCO/Ni_2P/NF)의 경우 니켈 폼의 표면 상에 인 도핑된 Co_3O_4 나노큐브(PCO)와 Ni_2P가 이종 접합되어 균일하고 고르게 형성되었고, 인화물화(phosphidation) 후에도 추가적인 크랙 없이 전극을 균일하게 코팅하고 있음을 알 수 있었다.

[0076] 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극의 EDS 원소 분석 이미지 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극 표면 상에 존재하는 원소를 분석한 결과 Ni, Co, P, O의 원소가 고르게 분포하는 것을 알 수 있었다.

[0077] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극의 TEM 이미지와 EDS 원소 분석 이미지 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극은 Co_3O_4 나노큐브 구조가 인화물화를 통한 P 도핑 후에도 그 구조를 유지하며, Ni_2P 와 PCO의 격자간격을 통해 확인한 결정상이 XRD 상의 결정상과 일치하여 해당물질의 결정질을 확인하였다. 또한, EDS 분석을 통해 Ni와 Co가 혼입되지 않고 이종 접합된 구조를 이루고, P는 전체적으로 고르게 분포하나, P가 도핑된 PCO 부분에서 완전히 인화물화가 진행된 Ni_2P에 비해 상대적으로 적게 분포하는 것을 확인하였다.

[0078] **실험예 2: XRD 및 라만 분석**

[0079] 상기 실시예 1과 비교예 1, 3에서 제조된 각 전극에 대하여 결정구조를 확인하기 위해 XRD 및 라만 분석을 실시하였고, 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

[0080] 도 5는 순수 니켈 폼과 상기 실시예 1(PCO/Ni_2P/NF)과 비교예 1(Ni_2P/NF), 3(CO/Ni_2P/NF)에서 제조된 각 전극의 XRD 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극의 경우 Ni_2P와 PCO(즉, Co_3O_4)에 해당하는 주요 피크들이 존재하는 것을 확인하였다.

[0081] 도 6은 순수 니켈 폼과 상기 실시예 1(PCO/Ni_2P/NF)과 비교예 1(Ni_2P/NF), 3(CO/Ni_2P/NF)에서 제조된 각 전극의 라만(Raman) 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 500 내지 700 cm^{-1} 부근의 Co_3O_4 피크를 통하여 CO/Ni_2P/NF 및 PCO/Ni_2P/NF 전극에서의 코발트 산화물 존재를 확인할 수 있으며, 700 cm^{-1} 부근 피크의 청색 이동(blue shift)을 통해 코발트 산화물의 산화가가 감소함을 확인하였다. 또한 1300~1600 cm^{-1} 부근의 피크를 통해 Ni_2P 및 PCO의 존재를 확인할 수 있었다.

[0082] **실험예 3-1: 염기성 및 산성 전해질 내 수소발생반응 분석**

[0083] 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 전극에 대하여 다음과 같은 방법으로 염기성 전해질 및 산성 전해질에서의 수소 발생 반응을 분석하였고, 그 결과는 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0084] [전기화학적 성능 평가방법]

[0085] 제작된 전극의 전기화학성능을 평가하기 위해 포텐시오스텟을 이용하여 전압 또는 전류를 인가한 후 효율을 분석하였다. 하프 셀 측정을 위해 제작된 전극은 작업 전극, Hg/HgO (1M NaOH) 전극 또는 Ag/AgCl (KCl sat.) 전극은 기준전극, 백금 호일은 상대전극으로 포텐시오스텟과 연결하였다. 이때 전해질은 1M KOH 용액을 염기성 전해질로, 0.5M H_2SO_4 용액은 산성 전해질로 사용하였다. J-V 곡선을 확인하기 위해 포텐시오스텟을 활용하여 전압을 0 V vs RHE에서 -1.0 V vs RHE까지 강압하며 인가 후 HER에 따른 전류를 측정하였다. 마찬가지로 포텐시오스텟을 활용하여 1.0 V vs RHE에서 2.0 V vs RHE까지 승압하며 인가 후 OER에 따른 전류를 측정하였다. J-V 곡선을 로그함수화 하여 Tafel 곡선의 기울기를 산출함으로써 전극 소재의 반응성을 분석하였다. 안정성 분석을 위하여 포텐시오스텟을 활용해 100 mA/cm^2의 전류를 발생시킬 때 인가되는 전압을 시간에 따라 측정하였다.

[0086] 도 7은 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 염기성 전해질 내 수소발생반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다. 상기 도

7을 참조하면, 상기 실시예 1의 PCO/Ni_2P/NF 전극은 염기성 전해질에서 10 mA/cm^2, 100 mA/cm^2의 수소 발생 반응에 대해 83.6 mV, 177.6 mV 수준의 과전압, 89.7 mV/dec의 타펠 기울기를 나타내었다. 즉, 상기 실시예 1의 PCO/Ni_2P/NF 전극은 상기 비교예 1 내지 3과 비교하여 염기성 전해질에서의 수소 발생 반응에 대해 가장 낮은 과전압 및 타펠 기울기를 나타내어 수소발생반응이 우수한 것을 확인하였다. 특히 산성 전해질에의 성능과 그 차이가 미비하였다.

[0087] 도 8은 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 산성 전해질 내 수소발생반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 1의 PCO/Ni_2P/NF 전극은 산성 전해질에서 10 mA/cm^2, 100 mA/cm^2의 수소 발생 반응에 대해 90 mV, 162 mV 수준의 과전압, 71.1 mV/dec의 타펠 기울기를 나타내었다. 이는 상기 비교예 1 내지 3과 비교하여 산성 전해질에서의 수소 발생 반응에 대하여 가장 낮은 과전압 및 타펠 기울기를 나타내어 수소 발생 반응이 우수함을 알 수 있었다.

[0088] **실험예 3-2: 염기성 및 산성 전해질 내 수소발생반응 분석**

[0089] 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 전극에 대하여 염기성 전해질에서의 산소 발생 반응을 분석하였고, 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0090] 도 9는 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 NF, Co/NF, Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF, PCO/Ni_2P/NF 전극의 염기성 전해질 내 산소 발생 반응에 대한 LSV 그래프, Overpotential 비교 그래프 및 Tafel 그래프이다. 상기 도 9를 참조하면, 상기 실시예 1의 PCO/Ni_2P/NF 전극은 염기성 전해질에서 10 mA/cm^2, 100 mA/cm^2의 산소 발생 반응에 대해 310 mV, 395 mV 수준의 과전압, 73.9 mV/dec의 타펠 기울기로 가장 낮은 수치들을 나타내었다.

[0091] 이를 통해, 상기 실시예 1의 PCO/Ni_2P/NF 전극은 수소 발생 반응과 산소 발생 반응 모두에서 비교군인 NF과 상기 비교예 1 내지 3의 CO/NF(CO=Cobalt Oxide), Ni_2P/NF, CO/Ni_2P/NF 전극에 비해 향상된 전기화학적 성능을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0092] **실험예 4-1: Co_3O_4 증착량에 따른 염기성 전해질 내 수소발생반응 분석**

[0093] 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대하여 Co_3O_4 나노큐브의 단위면적당 함량을 0.13, 0.27, 0.53, 1.05 mg/cm^2로 각각 증착하였을 때 염기성 전해질에서의 수소 발생 반응을 분석하였고, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0094] 도 10은 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 Co_3O_4 나노큐브의 단위면적당 함량에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응 LSV 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극에서 Co_3O_4 나노큐브의 단위면적당 함량이 0.27 내지 1.06 mg/cm^2일 때 수소 발생 반응 성능이 우수하였으며, 특히 0.53 mg/cm^2일 때 성능을 가장 최적화시킬 수 있음을 확인하였다.

[0095] **실험예 4-2: 인 증착량에 따른 염기성 전해질 내 수소발생반응 분석**

[0096] 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대하여 인(P)의 단위면적당 함량을 0.56, 1.12, 2.25, 4.50 mg/cm^2으로 각각 증착하였을 때 염기성 전해질에서의 수소 발생 반응을 분석하였고, 그 결과는 도 11에 나타내었다.

[0097] 도 11은 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 인(P) 증착량에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응 LSV 그래프이다. 상기 도 11을 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극에서 인(P)의 단위면적당 함량이 1.12 내지 2.25 mg/cm^2일 때 수소 발생 반응 성능이 우수하였으며, 특히 1.12 mg/cm^2일 때 성능을 가장 최적화시킬 수 있음을 확인하였다.

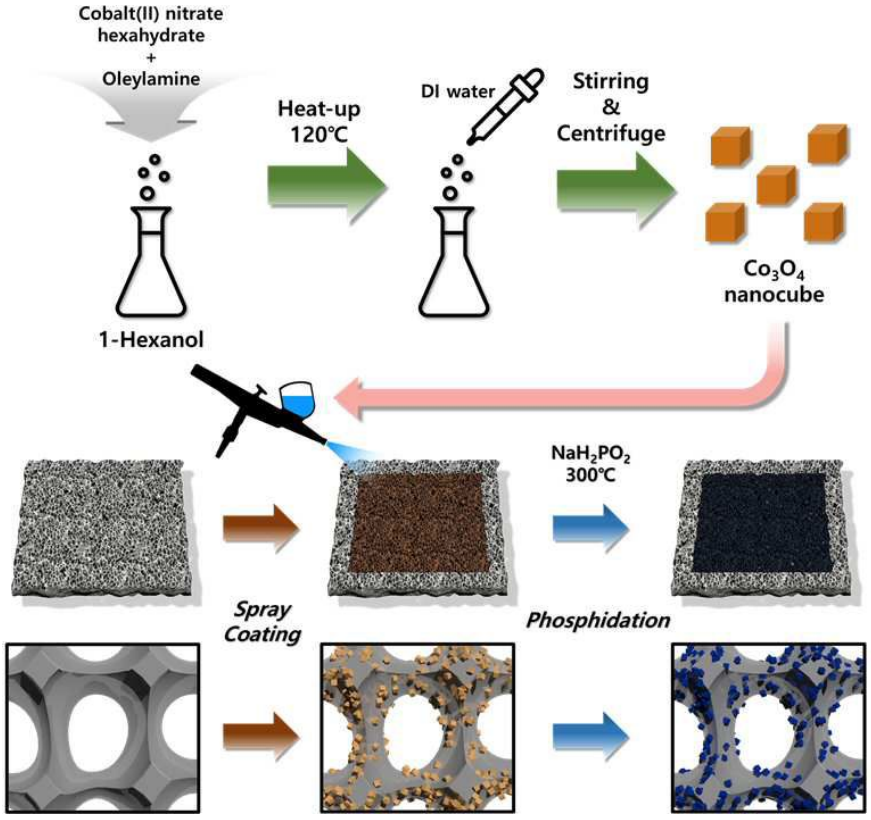
[0098] **실험예 5: 시간에 따른 염기성 전해질 내 수소발생반응에 대한 안정성 분석**

[0099] 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대하여 시간에 따른 염기성 전해질에서의 수소 발생 반응에 대한 안정성을 분석하였고, 그 결과는 도 12에 나타내었다.

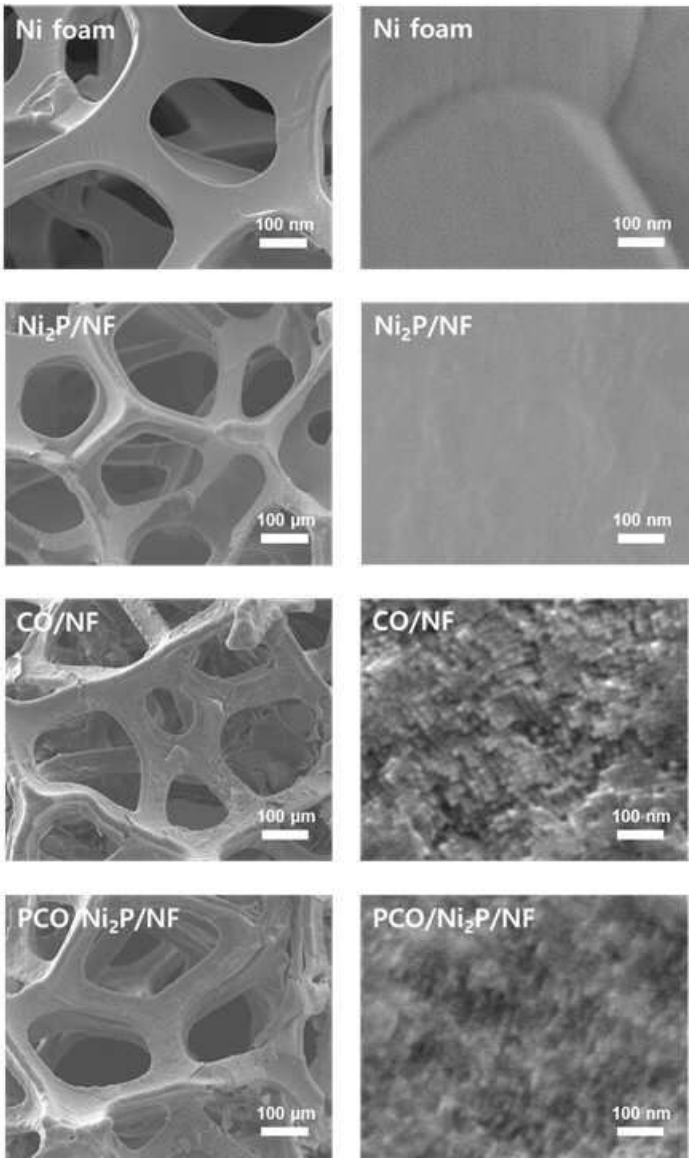
[0100] 도 12는 상기 실시예 1에서 제조된 PCO/Ni_2P/NF 전극에 대해 시간에 따른 염기성 전해질 내 수소 발생 반응에 대한 안정성 그래프이다. 상기 도 12를 참조하면, 상기 PCO/Ni_2P/NF 전극이 염기성 전해질에서 1000 시간 이상 100 mA/cm^2의 수소발생 전류 값으로 매우 안정적인 그래프를 보이는 것을 통해 상기 전극이 우수한 전기화학적 안정성을 가짐을 알 수 있었다.

도면

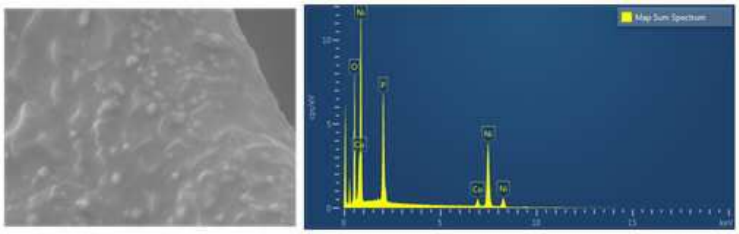
도면1



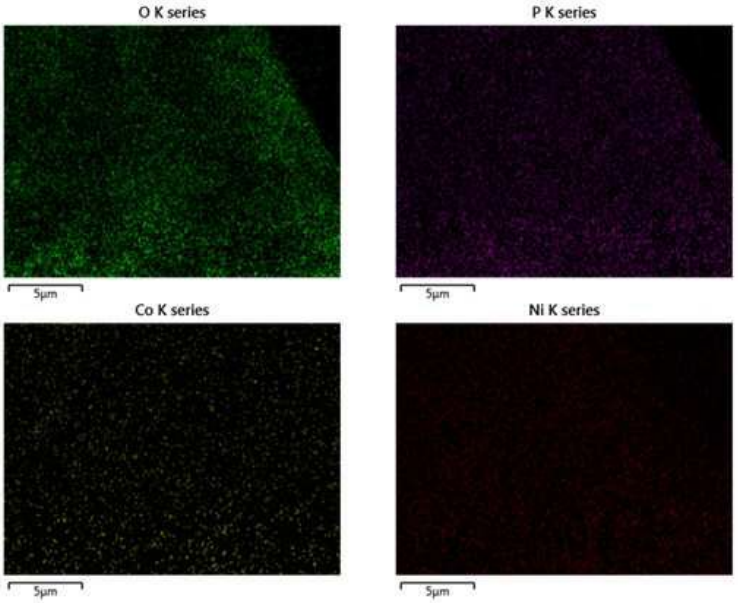
도면2


Ni foam
100 nm
Ni foam
100 nm
Ni2P/NF
100 μm
Ni2P/NF
100 nm
CO/NF
100 μm
CO/NF
100 nm
PCO/Ni2P/NF
100 μm
PCO/Ni2P/NF
100 nm

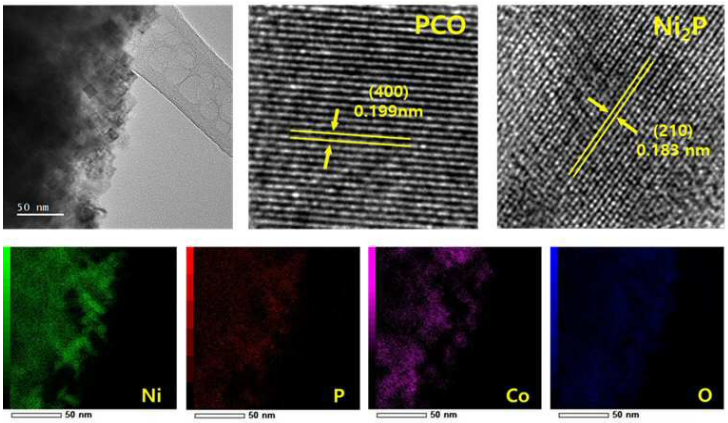
도면3



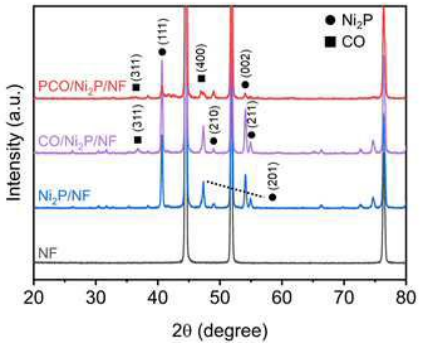
Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
O	17.85	0.20	41.38
P	11.92	0.14	14.27
Co	5.64	0.21	3.55
Ni	64.59	0.30	40.80
Total:	100.00		100.00



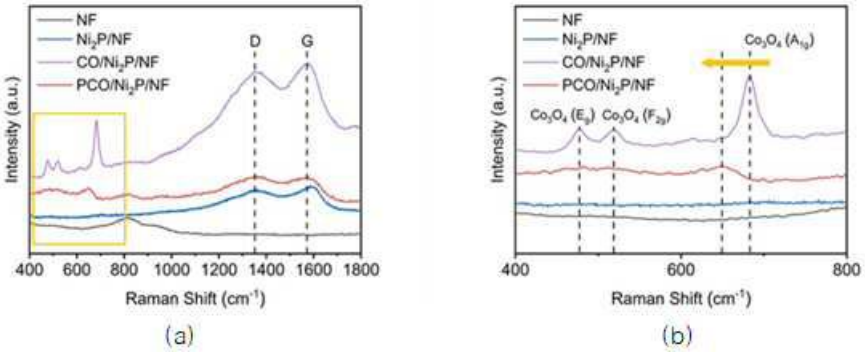
도면4



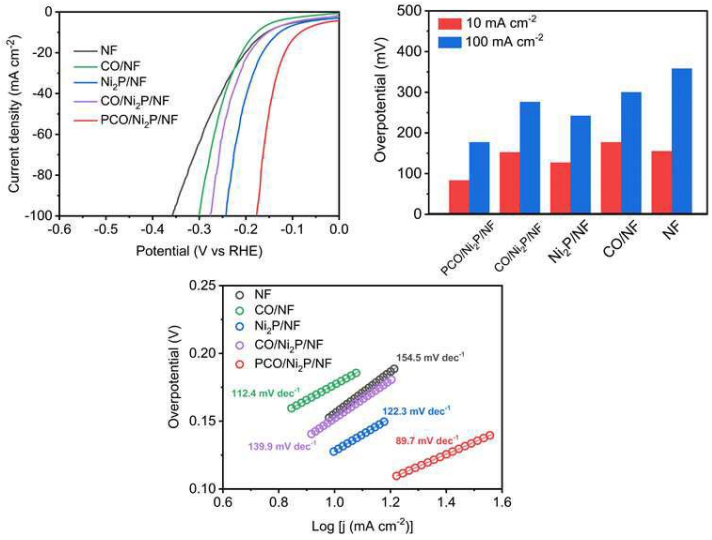
도면5


Ni2P
CO
PCO/Ni2P/NF
CO/Ni2P/NF
Ni2P/NF
NF
(111)
(400)
(002)
(311)
(210)
(211)
(201)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)

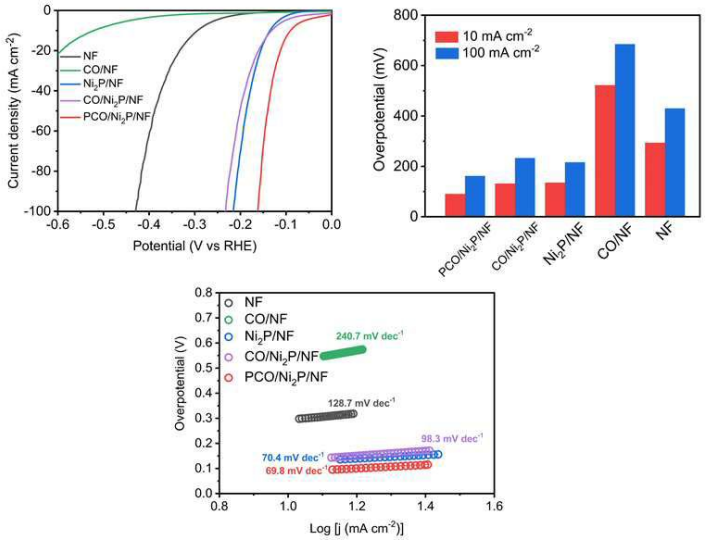
도면6


NF
Ni2P/NF
CO/Ni2P/NF
PCO/Ni2P/NF
D
G
Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm-1)
(a)
Co3O4 (A1g)
Co3O4 (Eg)
Co3O4 (F2g)
(b)

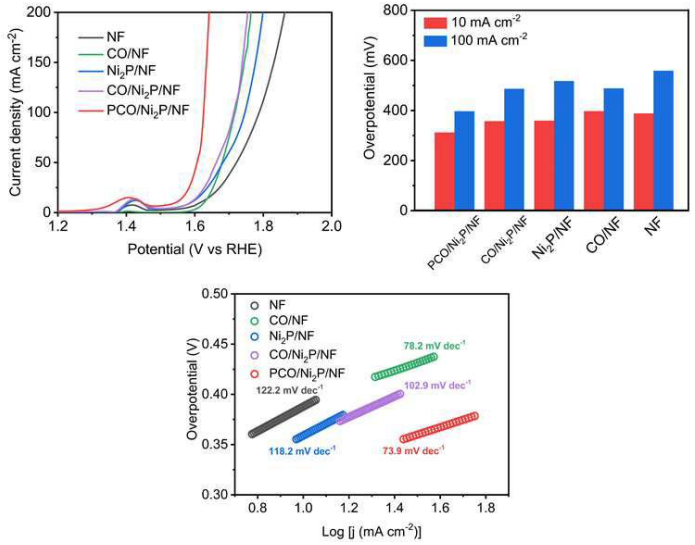
도면7


NF
CO/NF
Ni2P/NF
CO/Ni2P/NF
PCO/Ni2P/NF
Current density (mA cm-2)
Potential (V vs RHE)
10 mA cm-2
100 mA cm-2
Overpotential (mV)
112.4 mV dec-1
139.9 mV dec-1
154.5 mV dec-1
122.3 mV dec-1
89.7 mV dec-1
Overpotential (V)
Log [j (mA cm-2)]

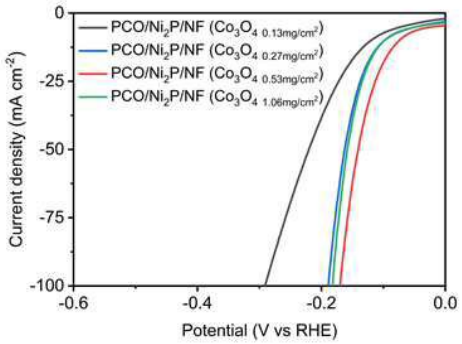
도면8


Current density (mA cm-2)
Potential (V vs RHE)
NF
CO/NF
Ni2P/NF
CO/Ni2P/NF
PCO/Ni2P/NF
Overpotential (mV)
10 mA cm-2
100 mA cm-2
Overpotential (V)
240.7 mV dec-1
128.7 mV dec-1
98.3 mV dec-1
70.4 mV dec-1
69.8 mV dec-1
Log [j (mA cm-2)]

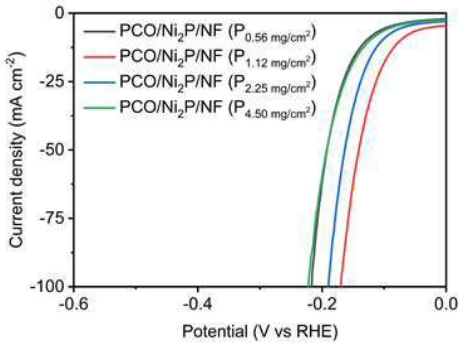
도면9


Current density (mA cm-2)
Potential (V vs RHE)
NF
CO/NF
Ni2P/NF
CO/Ni2P/NF
PCO/Ni2P/NF
Overpotential (mV)
10 mA cm-2
100 mA cm-2
Overpotential (V)
78.2 mV dec-1
102.9 mV dec-1
122.2 mV dec-1
118.2 mV dec-1
73.9 mV dec-1
Log [j (mA cm-2)]

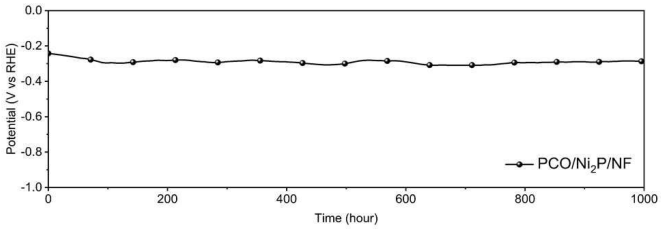
도면10


Current density (mA cm-2)
Potential (V vs RHE)
PCO/Ni2P/NF (Co3O4 0.13mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (Co3O4 0.27mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (Co3O4 0.53mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (Co3O4 1.06mg/cm2)

도면11


PCO/Ni2P/NF (P0.56 mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (P1.12 mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (P2.25 mg/cm2)
PCO/Ni2P/NF (P4.50 mg/cm2)
Current density (mA cm-2)
0
-25
-50
-75
-100
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential (V vs RHE)

도면12


Potential (V vs RHE)
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
0
200
400
600
800
1000
Time (hour)
PCO/Ni2P/NF