



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0155157
(43) 공개일자 2021년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/04 (2021.01) C23F 1/28 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01) C25B 11/03 (2021.01)
C25B 9/17 (2021.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/095 (2021.01)
C23F 1/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0072317

(22) 출원일자 2020년06월15일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이윤수

경기도 의왕시 장안중앙로 42, 103동 104호(삼동, 의왕파크푸르지오)

이은지

경기도 의왕시 새터말윗길 21, 202호(이동, 미래하우스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

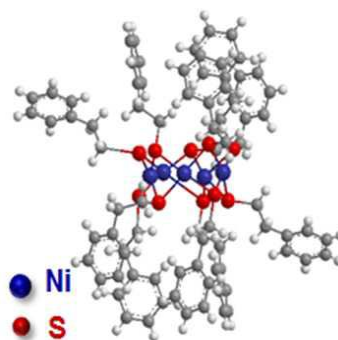
(54) 발명의 명칭 산소 발생 반응용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 산소 발생 장치

(57) 요약

본 발명은 산소 발생 반응용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 산소 발생 장치에 관한 것으로서, 산소 발생 반응용 전극은 금속 원자로 이루어진 코어 및 상기 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터, 그리고 상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 포함한다.

산소 발생 반응용 전극은 비귀금속/비탄소계 촉매를 알칼리 수전해의 반쪽 반응인 산소 발생 반응용 촉매로 사용하면서 우수한 산소 발생 반응 활성 및 높은 안정성을 가지고, 전극 내 촉매의 분산성을 증대하여 촉매 사용량을 최소화하고, 촉매 전극의 표면적 증가와 전해질 저항 감소를 통하여 산소 발생 반응 장치의 효율을 증대시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/04 (2021.01)

C25B 11/03 (2013.01)

C25B 9/17 (2021.01)

(72) 발명자

장지훈

경기도 수원시 장안구 화산로187번길 19, 106동
903호(천천동, 천천 삼성래미안)

이동일

경기도 고양시 일산동구 월드고양로 21(장항동, 킨
텍스원시티 3블럭)

최우준

서울특별시 도봉구 해등로25길 41(쌍문동, 한양7차
아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 원자로 이루어진 코어 및 상기 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터, 그리고

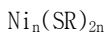
상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 포함하는 산소 발생 반응용 전극.

청구항 2

제1항에서,

상기 금속 나노클러스터는 아래 화학식 1로 표시되는 것인 산소 발생 반응용 전극.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

상기 R은 C1 내지 C24의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 n은 4 내지 12의 정수이다)

청구항 3

제2항에서,

상기 금속 나노클러스터는 $\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$, $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$, $\text{Ni}_6(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{12}$, $\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_8$, $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_{10}$, $\text{Ni}_6(\text{SC}_2\text{H}_5)_{12}$, $\text{Ni}_9(\text{SPh})_{18}$, $\text{Ni}_{11}(\text{SPh})_{22}$, $\text{Ni}_{10}(\text{StBu})_{10}(\text{etet})_{10}$, $\text{Ni}_{12}(\text{StBu})_{12}(\text{etet})_{12}$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나(상기 Ph는 페닐(Phenyl)이고, StBu는 터트-부틸 티올레이트(tert-butyl thiolate)이고, etet는 2-에틸티오에탄티올레이트(2-ethylthioethanethiolate)이다)을 포함하는 것인 산소 발생 반응용 전극.

청구항 4

제1항에서,

상기 금속 지지체는 니켈 폼(foam)인 것인 산소 발생 반응용 전극.

청구항 5

제1항에서,

상기 금속 지지체는 산 에칭(acid etching) 처리되어 표면의 산화물이 제거된 것인 산소 발생 반응용 전극.

청구항 6

제1항에서,

상기 전극은 상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하의 두께로 압축한 압축체를 포함하는 것인 산소 발생 반응용 전극.

청구항 7

금속 원자로 이루어진 코어 및 상기 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터를

준비하는 단계, 그리고

상기 금속 나노클러스터를 금속 지지체에 고정하는 단계

를 포함하는 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 8

제7항에서,

상기 금속 지지체를 산 에칭(acid etching)하여 상기 금속 지지체의 표면 산소층을 제거하는 표면 처리 단계를 더 포함하는 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 9

제8항에서,

상기 산은 황산, 질산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 10

제8항에서,

상기 산의 농도는 3 M 이상이고,

상기 산 에칭 처리 시간은 3 분 이내인 것인 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 11

제8항에서,

상기 산 에칭 처리 후의 금속 지지체는 상기 산 에칭 처리 전의 금속 지지체 대비 접촉각이 10 % 내지 50 % 상승된 소수성을 가지는 것인 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 12

제7항에서,

상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하의 두께로 압축하는 단계를 더 포함하는 것인 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 작업 전극,

상대 전극, 그리고

수용액 전해질을 포함하는 산소 발생 장치.

청구항 14

제13항에서,

상기 산소 발생 장치는 기준 전극을 더 포함하고,

상기 작업 전극과 상기 기준 전극 사이의 거리는 2 mm 내지 5 mm인 것인 산소 발생 장치.

청구항 15

제13항에서,

상기 수용액 전해질은 농도가 1.0 M 내지 3.0 M인 것인 산소 발생 장치.

청구항 16

제13항에서,

상기 작업 전극의 면적은 0.03 cm^2 내지 0.5 cm^2 인 것인 산소 발생 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 발생 반응용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 산소 발생 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 비귀금속/비탄소계 촉매를 알칼리 수전해의 반쪽 반응인 산소 발생 반응용 촉매로 사용하면서 우수한 산소 발생 반응 활성 및 높은 안정성을 가지고, 전극 내 촉매의 분산성을 증대하여 촉매 사용량을 최소화하고, 전극의 표면적 증가와 전해질 저항 감소를 통하여 산소 발생 반응 장치의 효율을 증대시킬 수 있는 산소 발생 반응용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 산소 발생 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료의 고갈 및 기후 변화에 대응하기 위해 신재생 에너지 개발이 가속화되고 있다. 그 중 수소 생산 반응, 산소 생산 반응으로 이루어진 알칼리 수전해는 수소 경제, 연료 전지, 인공 광합성의 핵심 기술이다.

[0003] 상대적으로 많이 연구된 수소 생산 기술은 현재 성숙(기업화) 단계에 접어들고 있다. 반면, 수전해를 통한 산소 발생 기술은 상대적으로 복잡한 메커니즘으로 이루어져 앞으로 많은 연구가 필요하다. 특히, 상대적으로 느리고 많은 과전압을 필요로 하는 산소 발생 반응이 알칼리 수전해 장치 전체의 효율을 결정하므로 관련 기술의 개발이 시급하다.

[0004] 그 중에서도 알칼리 수전해 장치 중 촉매 전극의 비용이 시스템 전체 비용의 약 49 %를 차지하므로 촉매 전극의 개발이 중요한데, 수소 발생, 산소 환원 등 대부분의 에너지 관련 전기 화학 반응에서 높은 활성을 보이는 Pt계 촉매는 낮은 산소 발생 활성을 보인다.

[0005] 현재 연구된 산소 발생 반응 촉매 중 가장 높은 활성을 보이는 물질은 Ru계 촉매이나, 알칼리 조건에서 안정성이 떨어진다. 상대적으로 안정하며, 높은 활성을 보이는 Ir계 촉매가 상용 산소 발생 촉매로 활용되고 있다. 그러나, Ir계 촉매는 가격, 매장량, 균일성의 한계가 있어 이를 대체할 수 있는 촉매가 필요하다.

[0006] 비귀금속계 촉매의 경우 산성 조건에서 낮은 안정성을 보이거나 알칼리 수전해 조건에서는 안정성의 문제가 극복 가능하다. 그러나, 촉매의 빠른 전자 전달을 위하여 전극 물질로 주로 탄소 전극이나 탄소계 도전체를 혼합 사용하는 경우, 산소 발생 반응 조건에서 부식이 일어나 장기 안정성이 떨어진다.

[0007] 따라서, 알칼리 수전해 조건에서 안정적 구동이 가능한 비탄소계/비귀금속계 촉매 전극의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 비귀금속/비탄소계 촉매를 알칼리 수전해의 반쪽 반응인 산소 발생 반응용 촉매로 사용하면서 우수한 산소 발생 반응 활성 및 높은 안정성을 가지고, 전극 내 촉매의 분산성을 증대하여 촉매 사용량을 최소화하고, 촉매 전극의 표면적 증가와 전해질 저항 감소를 통하여 산소 발생 반응 장치의 효율을 증대시킬 수 있는 산소 발생 반응용 전극을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 산소 발생 반응용 전극을 포함하는 산소 발생 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 원자로 이루어진 코어 및 상기 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터, 그리고 상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 포함하는 산소 발생 반응용 전극을 제공한다.

[0012] 상기 금속 나노클러스터는 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [0013] [화학식 1]
- [0014] $Ni_n(SR)_{2n}$
- [0015] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 C1 내지 C24의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 n은 4 내지 12의 정수이다.
- [0016] 상기 금속 나노클러스터는 $Ni_4(SC_2H_4Ph)_8$, $Ni_5(SC_2H_4Ph)_{10}$, $Ni_6(SC_2H_4Ph)_{12}$, $Ni_4(SC_2H_5)_8$, $Ni_5(SC_2H_5)_{10}$, $Ni_6(SC_2H_5)_{12}$, $Ni_9(SPh)_{18}$, $Ni_{11}(SPh)_{22}$, $Ni_{10}(StBu)_{10}(etet)_{10}$, $Ni_{12}(StBu)_{12}(etet)_{12}$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나(상기 Ph는 페닐(Phenyl)이고, StBu는 터트-부틸 티올레이트(tert-butyl thiolate)이고, etet는 2-에틸티오에탄티올레이트(2-ethylthioethanethiolate)이다)을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 금속 지지체는 니켈 폼(foam)일 수 있다.
- [0018] 상기 금속 지지체는 산 에칭(acid etching) 처리되어 표면의 산화물이 제거된 것일 수 있다.
- [0019] 상기 전극은 상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하의 두께로 압축한 압축체를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 금속 원자로 이루어진 코어 및 상기 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터를 준비하는 단계, 그리고 상기 금속 나노클러스터를 금속 지지체에 고정하는 단계를 포함하는 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 금속 지지체를 산 에칭(acid etching)하여 상기 금속 지지체의 표면 산소층을 제거하는 표면 처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 산은 황산, 질산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0023] 상기 산의 농도는 3 M 이상이고, 상기 산 에칭 처리 시간은 3 분 이내일 수 있다.
- [0024] 상기 산 에칭 처리 후의 금속 지지체는 상기 산 에칭 처리 전의 금속 지지체 대비 접촉각이 10 % 내지 50 % 상승된 소수성을 가질 수 있다.
- [0025] 상기 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하의 두께로 압축하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 전극을 포함하는 작업 전극, 상대 전극, 그리고 수용액 전해질을 포함하는 산소 발생 장치를 제공한다.
- [0027] 상기 산소 발생 장치는 기준 전극을 더 포함하고, 상기 작업 전극과 상기 기준 전극 사이의 거리는 2 mm 내지 5 mm일 수 있다.
- [0028] 상기 수용액 전해질은 농도가 1.0 M 내지 3.0 M일 수 있다.
- [0029] 상기 작업 전극의 면적은 0.03 cm^2 내지 0.5 cm^2 일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 산소 발생 반응용 전극은 비귀금속/비탄소계 촉매를 알칼리 수전해의 반쪽 반응인 산소 발생 반응용 촉매로 사용하면서 우수한 산소 발생 반응 활성 및 높은 안정성을 가지고, 전극 내 촉매의 분산성을 증대하여 촉매 사용량을 최소화하고, 촉매 전극의 표면적 증가와 전해질 저항 감소를 통하여 산소 발생 반응 장치의 효율을 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 $Ni_5(SC_2H_4Ph)_{10}$ 로 나타내어지는 금속 나노클러스터의 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다.
- 도 2는 니켈 폼의 사진(왼쪽) 및 이의 미세 구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 사진(오른쪽)이다.
- 도 3은 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 그림이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소 발생 장치를 모식적으로 나타낸 그림이다.

도 5는 제조예 1에서 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 를 분리하기 위한 PTLC 결과를 나타내는 사진이다.

도 6은 제조예 1에서 제조된 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 의 전자분무이온화 질량분석법에 의한 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7 내지 도 9는 제조예 2에서 표면 처리된 니켈 폼의 XPS 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 제조예 2에서 표면 처리된 니켈 폼의 접촉각 측정 결과를 나타내는 그림이다.

도 11은 제조예 2에서 표면 처리된 니켈 폼의 전기 화학적 표면적 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는 실험예 3에서 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 13 및 도 14는 실험예 3에서 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생시 안정성을 순환전류법 및 정전압법으로 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 15는 실험예 4에서 압축된 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 16은 실험예 5에서 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리 최소화시 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 17은 실험예 5에서 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리 최소화시 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 18은 실험예 5에서 전해질의 농도 증가시 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 19는 실험예 5에서 전해질의 농도 증가시 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 20은 실험예 5에서 산소 발생 전극의 면적 감소시 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 21은 실험예 5에서 산소 발생 전극의 면적 감소시 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0033] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0034] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0035] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"이란, 화합물 중의 수소가 C1 내지 C30의 알킬기, C2 내지 C30의 알케닐기, C2 내지 C30의 알키닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C7 내지 C30의 알킬아릴기, C1 내지 C30의 알콕시기, C1 내지 C30의 헤테로알킬기, C3 내지 C30의 헤테로알킬아릴기, C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C30의 사이클로알킬닐기, C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 할로젠(-F, -Cl, -Br, 또는 -I), 히드록시기(-OH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 아미노기(-NRR' 여기서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1 내지 C6 알킬기임), 아지도기(-N₃), 아미디노기(-C(=NH)NH₂), 히드라지노기(-NHNH₂), 히드라조노기(=N(NH₂)), 알데히드기(-C(=O)H), 카르바모일기(carbamoyl group, -C(O)NH₂), 티올기(-SH), 에스테르기(-

C(=O)OR, 여기서 R은 C1 내지 C6 알킬기, 또는 C6 내지 C12 아릴기임), 카르복실기(-COOH), 또는 그것의 염(-C(=O)OM, 여기서 M은 유기, 또는 무기 양이온임), 술폰산기(-SO₃H), 또는 그것의 염(-SO₃M, 여기서 M은 유기, 또는 무기 양이온임), 인산기(-PO₃H₂), 또는 그것의 염(-PO₃MH, 또는 -PO₃M₂, 여기서 M은 유기, 또는 무기 양이온임) 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0036] 또한 "지방족 탄화수소기"는 C1 내지 C30의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기를 의미하며, "방향족 탄화수소기"는 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 C2 내지 C30의 헤테로아릴기를 의미하며, "지환족 탄화수소기"는 C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C30의 사이클로알케닐기 및 C3 내지 C30의 사이클로알킬닐기를 의미한다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 산소 발생 반응용 전극은 금속 나노클러스터, 그리고 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 포함한다.

[0038] 금속 나노클러스터는 수십 개 이하의 금속 원자로 구성되어, 원자와 나노 입자 사이의 전이 영역에 속하며, 기존의 금속 나노 입자나 반도체 양자점과는 전혀 다른 전기적, 자기적, 광학적, 전기화학적 물성을 가진다. 또한, 금속 나노클러스터는 입자의 구조 및 조성을 원자 수준으로 제어할 수 있으며, 특히 분자 수준의 높은 균일성과 금속 수준의 높은 안정성을 가지므로 이를 통해 높은 반응 선택성의 전기 화학 촉매로 응용될 수 있다.

[0039] 구체적으로, 금속 나노클러스터는 금속 원자로 이루어진 코어 및 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함한다. 일 예로, 금속 나노클러스터는 금속 원자로 이루어진 코어와 그 주변을 껍질처럼 보호하고 있는 유기 티올계(SR) 리간드로 구성된다.

[0040] 금속 나노클러스터는 비귀금속/비탄소계 촉매로서, 코어를 이루는 금속 원자는 전이 금속일 수 있고, 일 예로 니켈일 수 있다.

[0041] 유기 티올계 리간드는 에탄티올(ethanethiol), 페닐에탄티올(phenylethanethiol), 페닐티올(phenylthiol), 터트-부틸 티올(tert-butyl thiol), 2-에틸티오에탄티올(2-ethylthioethanethiol), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0042] 일 예로, 금속 나노클러스터는 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0043] [화학식 1]

[0044] Ni_n(SR)_{2n}

[0045] 화학식 1에서, R은 C1 내지 C24의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, n은 4 내지 12의 정수일 수 있다.

[0046] 일 예로, 금속 나노클러스터는 Ni₄(SC₂H₄Ph)₈, Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀, Ni₆(SC₂H₄Ph)₁₂, Ni₄(SC₂H₅)₈, Ni₅(SC₂H₅)₁₀, Ni₆(SC₂H₅)₁₂, Ni₉(SPh)₁₈, Ni₁₁(SPh)₂₂, Ni₁₀(StBu)₁₀(etet)₁₀, Ni₁₂(StBu)₁₂(etet)₁₂, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0047] 여기서, Ph는 페닐(Phenyl)이고, StBu는 터트-부틸 티올레이트(tert-butyl thiolate)이고, etet는 2-에틸티오에탄티올레이트(2-ethylthioethanethiolate)이다.

[0048] 도 1은 Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀로 나타내어지는 금속 나노클러스터의 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0049] 도 1을 참조하면, 금속 나노클러스터는 5 개의 니켈 원자로 이루어진 코어와 그 주변을 껍질처럼 보호하고 있는 페닐에탄티올(phenylethanethiol, PET)로 부터 유래된 유기 티올계 리간드를 포함하며, 금속 원자와 유기 티올계 리간드는 티올의 황(S) 원자에 의하여 결합한다. 유기 티올계 리간드 보호층은 금속 나노클러스터 특유의 높은 안정성에 기여한다.

[0050] 금속 나노클러스터의 크기는 0.5 nm 내지 2.0 nm일 수 있고, 일 예로 1.0 nm 내지 2.0 nm일 수 있다. 금속 나노클러스터의 크기가 0.5 nm 미만인 경우 균일성이 낮아지고, 불안정할 수 있고, 2.0 nm를 초과하는 경우 금속 나노클러스터 특유의 분자적 성질을 잃으며, 금속 나노입자처럼 거동할 수 있다.

[0051] 한편, 효율적인 산소 발생 반응을 위한 고활성의 촉매도 중요하지만, 높은 안정성, 낮은 저항을 가진 전극 물질의 선택과 촉매가 균일하게 분산된 전극도 중요하다. 이에, 산소 발생 반응용 전극은 금속 나노클러스터가 고정

된 금속 지지체를 포함한다.

- [0052] 금속 지지체로는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti), 스테인리스 등을 사용할 수 있고, 금속 지지체의 형상으로는 박 형상, 판 형상, 메쉬(또는 그리드) 형상, 폼(또는 스펀지) 형상 등을 들 수 있다. 일 예로, 금속 지지체는 니켈 폼(foam)일 수 있다.
- [0053] 즉, 금속 지지체는 폼과 같은 다공성 구조일 수 있으며, 이 경우 금속 지지체의 다공도는 90 % 내지 97 %일 수 있고, 일 예로 95 % 내지 96 %일 수 있다.
- [0054] 도 2는 니켈 폼의 사진(왼쪽) 및 이의 미세 구조를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 사진(오른쪽)이다. 도 2를 참조하면, 니켈 폼은 넓은 표면적과 산화 환경에서의 높은 안정성을 가져 알칼리 수 전해용 전극 물질로 적절하다.
- [0055] 한편, 금속 지지체는 금속 나노클러스터의 분산성을 향상시키기 위하여, 금속 지지체의 표면 산소층이 산 에칭(acid etching)하여 제거된 것일 수 있다. 일 예로, 금속 지지체가 니켈 폼인 경우, 금속 지지체 표면의 금속 산화물(NiO 또는 Ni_2O_3 등)이 제거되고, 금속 또는 금속 황화물(Ni , NiS , 또는 Ni_2S_3 등)을 포함할 수 있다.
- [0056] 산 에칭 처리에 의하여 금속 지지체 표면의 산소층이 제거됨에 따라, 산 에칭 처리 후의 금속 지지체는 산 에칭 처리 전의 금속 지지체 대비 상대적인 소수성을 가질 수 있고, 이에 따라 금속 나노클러스터의 분산성을 향상될 수 있다. 일 예로, 산 에칭 처리 전의 니켈 폼은 접촉각이 40 도 내지 70 도일 수 있고, 산 에칭 처리 후의 니켈 폼은 접촉각이 70 도 내지 150 도일 수 있으며, 산 에칭 처리 후의 니켈 폼은 산 에칭 처리 전의 니켈 폼 대비 접촉각이 10 % 내지 50 % 상승된 소수성을 가질 수 있다.
- [0057] 산소 발생 반응용 전극은 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하, 일 예로 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께로 압축한 압축체를 포함할 수 있다. 또한, 산소 발생 반응용 전극은 이러한 압축체가 복수개 적층된 것일 수 있다. 압축체는 1 개 내지 10 개의 복수개로 적층될 수 있다. 이를 통하여, 산소 발생 반응용 전극의 표면적을 증가시킬 수 있으며, 산소 발생 활성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0058] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법은 금속 나노클러스터를 준비하는 단계, 그리고 금속 나노클러스터를 금속 지지체에 고정하는 단계를 포함한다.
- [0059] 도 3은 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 그림이다. 이하, 도 3을 참조하여 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0060] 우선, 금속 원자로 이루어진 코어 및 코어 표면에 결합된 유기 티올계 리간드를 포함하는 금속 나노클러스터를 준비한다.
- [0061] 금속 나노클러스터는 금속 전구체를 포함하는 용액에 유기 티올계 리간드를 첨가한 후, 환원제를 투입하고 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0062] 금속이 니켈이고 유기 티올계 리간드가 페닐에탄티올인 경우를 예로 들어 설명하면, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 또는 NiCl_2 등의 금속 전구체를 n-프로판올 또는 2-프로판올 등의 용매에 첨가하여 금속 전구체를 포함하는 용액을 제조한다. 이때, 금속 전구체의 농도는 1 mM 이하일 수 있다.
- [0063] 유기 티올계 리간드는 금속 전구체를 포함하는 용액에 한 방울씩, 2 분 이상 적가할 수 있다. 유기 티올계 리간드를 적가한 후, 트리에틸아민, NaBH_4 및 CO 등 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 환원제를 투입한다.
- [0064] 환원제를 투입한 후 12 시간 이상, 24 시간 이하의 시간 동안 환원시킨다. 또는 24 시간 이상의 환원도 가능하다. 환원 시간이 너무 짧거나 길면 금속 나노클러스터의 최종 수득율이 감소할 수 있다.
- [0065] 제조된 금속 나노클러스터의 혼합액에는 $\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$, $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$, $\text{Ni}_6(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{12}$ 가 혼합되어 있을 수 있는데, 이들의 분리를 위해 preparative tin layer chromatography(PTLC)를 이용할 수 있다.
- [0066] 최종 산물을 톨루엔에 용해하여 정제한 후, 용액에 에탄올을 넣어 결정을 형성함으로써, 금속 나노클러스터를 수득할 수 있다.
- [0067] 다음으로, 제조된 금속 나노클러스터를 금속 지지체에 고정하여 산소 발생 반응용 전극을 제조한다.
- [0068] 금속 나노클러스터를 금속 지지체에 고정하는 방법으로는, 제조된 금속 나노클러스터를 용액에 녹인 후, 용액을

금속 지지체 위에 적가하는 방법을 이용할 수 있다. 이 방법을 통하여, 금속 지지체 위에 금속 나노클러스터를 단층으로 증착시킬 수 있다.

- [0069] 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니고, 촉매를 담지체에 담지시키는 종래의 모든 방법을 이용할 수 있다. 일 예로, 금속 나노클러스터를 포함하는 용액에 금속 지지체를 침지하거나, 각종 코팅 방법을 이용할 수도 있다.
- [0070] 한편, 금속 지지체는 금속 나노클러스터의 분산성을 향상시키기 위하여, 금속 지지체의 표면 산소층을 산 에칭(acid etching)하여 제거하는 표면 처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 산 에칭은 황산, 질산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 산으로 금속 지지체를 에칭하여 금속 지지체 표면의 금속 산화물(NiO 또는 Ni_2O_3 등)이 제거되고, 금속 또는 금속 황화물(Ni , NiS , 또는 Ni_2S_3 등)을 포함할 수 있다.
- [0072] 산 에칭 처리 후의 금속 지지체는 산 에칭 처리 전의 금속 지지체 대비 접촉각이 10 % 내지 50 % 상승된 소수성을 가질 수 있다. 이 경우 소수성의 금속 나노클러스터의 금속 지지체 위에서의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다. 일 예로, 산 에칭 처리 전의 니켈 폼은 접촉각이 40 도 내지 70 도일 수 있고, 산 에칭 처리 후의 니켈 폼은 접촉각이 70 도 내지 150 도일 수 있다.
- [0073] 산 에칭시 산의 농도는 3 M 이상, 일 예로 3 M 내지 18 M일 수 있고, 처리 시간은 3 분 이내, 일 예로 1 분 내지 2 분일 수 있다. 산의 농도가 3 M 미만인 경우 충분한 에칭이 일어나지 않을 수 있고, 처리 시간이 3 분을 초과하면 니켈 폼이 녹을 수 있다.
- [0074] 표면 처리가 완료된 금속 지지체는 일 예로, 증류수 및 에탄올 용액 속에서 초음파 분산기를 사용하여 표면에 남아있는 불순물들을 제거할 수 있고, 불순물이 제거된 금속 지지체는 산소가 제거된 톨루엔 용액 속에 보관하여 공기의 접촉을 최소화할 수 있다.
- [0075] 선택적으로, 산소 발생 반응용 전극의 제조 방법은 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 1.0 mm 이하, 일 예로 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께로 압축하는 단계를 더 포함할 수 있고, 압축된 금속 나노클러스터가 고정된 금속 지지체를 복수개 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이를 통하여, 산소 발생 반응용 전극의 표면적을 증가시킬 수 있으며, 산소 발생 활성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0076] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산소 발생 장치는 작업 전극, 상대 전극, 그리고 수용액 전해질을 포함한다.
- [0077] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소 발생 장치를 모식적으로 나타낸 그림이다. 이하, 도 4를 참조하여, 산소 발생 장치를 상세하게 설명한다.
- [0078] 산소 발생 장치(10)는 용기(11), 용기(11) 내에 채워진 수용액 전해질(12), 및 용기(11) 내에 설치된 작업 전극(W.E.), 상대 전극(C.E.), 및 선택적으로 기준 전극(R.E.)을 포함한다.
- [0079] 수용액 전해질(12)은 물 분해 산소 발생 반응에 사용되는 물의 공급원으로서 물과, OH^- , K^+ 등을 포함한다. 수용액 전해질은 농도가 0.1 M 내지 6.0 M일 수 있고, 일 예로 1.0 M 내지 3.0 M일 수 있다. 수용액 전해질의 농도가 0.1 M 미만이면 용액의 저항이 높을 수 있고, 6.0 M를 초과하면 촉매가 불안정하거나 전해질이 석출될 수 있다.
- [0080] 작업 전극(W.E.)은 본 발명에 따른 산소 발생 반응용 전극을 포함한다. 산소 발생 반응용 전극에 대한 설명은 위와 동일하므로, 반복적인 설명은 생략한다.
- [0081] 상대 전극(C.E.)은 백금, 니켈, 탄소, 및 철로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다. 일 예로, 상대 전극(C.E.)으로는 백금 거즈(platinum gauze)가 사용될 수 있다.
- [0082] 기준 전극(R.E.)은 Ag/AgCl , SCE(saturated calomel electrode), Hg/HgO 및 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다. 일 예로, 기준 전극(R.E.)으로는 Ag/AgCl (3M NaCl)가 사용될 수 있다.
- [0083] 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리는 2 mm 내지 10 mm일 수 있고, 일 예로 2 mm 내지 5 mm일 수 있다. 또한, 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리가 2 mm 미만인 경우 발생하는 산소 기포에 의하여 저항이 발생할 수 있고, 10 mm를 초과하는 경우 반응 셀 전체의 저항이 커질 수 있다.
- [0084] 이때, 작업 전극의 면적은 0.03 cm^2 내지 6.25 cm^2 일 수 있고, 일 예로 0.03 cm^2 내지 0.5 cm^2 일 수 있다. 작업

전극의 면적이 0.03 cm^2 미만인 경우 발생전류가 너무 작을 수 있고, 6.25 cm^2 를 초과하는 경우 반응 용액이 급격히 소모될 수 있다.

[0085] 본 발명은 비귀금속계, 비탄소계인 금속 나노클러스터를 알칼리 수 전해의 반쪽 반응인 산소 발생 반응용으로 활용하고자 한 것으로서, 본 발명의 촉매 제조 방법을 이용하면, 고효율, 고안정성의 금속 나노클러스터를 제조할 수 있고(size purity 95 % 이상), 전극 내 촉매의 분산성을 증대시키고, 촉매 사용량을 최소화($\sim 4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)시킬 수 있고, 전극의 표면적 증가와 전해질 저항 감소를 통한 산소 발생 장치의 효율을 증대시킴으로써, 세계 최고 수준의 산소 발생 반응의 활성($1.3 \text{ A}/\text{cm}^2 @ 1.60 \text{ V}$) 및 높은 안정성(400 h 이상)을 얻을 수 있다.

[0086] **(제조예 1: 금속 나노클러스터의 제조)**

[0087] 200 mg의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.7 mmol)를 12 mL의 n-프로판올에 첨가하고 20 분 동안 교반하여 금속 전구체를 포함하는 용액을 제조하였다.

[0088] 금속 전구체를 포함하는 용액에 유기 티올계 리간드로 1.4 mmol의 페닐에탄티올을 한 방울씩, 2 분 동안 적가하였다. 유기 티올계 리간드를 넣고 15 분 동안 교반한 후, 환원제로 트리에틸아민(3.6 mmol)를 첨가하고, 24 시간 동안 환원시켰다.

[0089] 제조된 니켈 나노클러스터 혼합액($\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$, $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$, $\text{Ni}_6(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{12}$)의 분리를 위해 도 5에 나타낸 바와 같이 preparative tin layer chromatography(PTLC)를 이용하였다. 전개액은 디클로로메탄 : 헥산 = 1:1 내지 1:3(v/v)의 비율로, 10 분 동안 전개하였다.

[0090] 최종 산물($\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$)은 톨루엔에 용해한 후 용액의 3 배에 해당하는 에탄올을 넣어 결정을 형성하였다. 구체적으로, 니켈 나노클러스터, 톨루엔, 및 에탄올 용액이 완전히 섞인 후부터 섭씨 4 도 이하의 저온에서 12 시간 동안 천천히 결정 형성이 이루어지도록 하였다. 고순도의 니켈 나노클러스터를 획득하기 위해 3 회 이상의 반복 결정화 작업을 진행하였다.

[0091] **(실험예 1: 금속 나노클러스터의 특성 측정)**

[0092] 합성된 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 를 전자분무이온화 질량분석법(Electrospray ionization mass spectrum, ESI-MS)을 통해 확인하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0093] 도 6을 참조하면, PTLC를 통해 분리된 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 의 size purity는 95 % 이상으로, 고순도의 니켈 나노클러스터가 합성되었음을 확인하였다.

[0094] 이를 통해, 전구체 및 반응 용액의 증가에 따라 고순도의 니켈 나노클러스터를 대량 생산할 수 있음을 알 수 있다.

[0095] **(제조예 2: 산소 발생 반응용 전극의 제조)**

[0096] 안정적인 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ /니켈 폼 전극의 형성을 위해 우선 니켈 폼의 표면 산소층을 각각 황산 및 질산으로 에칭하여 제거하였다. 구체적으로, 황산과 질산의 농도는 3 M, 각각의 처리 시간은 3 분이었다.

[0097] 표면 처리가 완료된 니켈폼을 증류수, 에탄올 용액 속에서 각각 20 분씩 초음파 분산기를 사용하여 표면에 남아 있는 불순물들을 제거하였다. 불순물이 제거된 니켈 폼은 산소가 제거된 톨루엔 용액 속에 보관하여 공기의 접촉을 최소화하였다.

[0098] 한편, 제조예 1에서 합성된 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 을 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후 용액을 표면 처리된 니켈 폼 위에 적가하여 전극을 형성하였다.

[0099] 고분산도를 가진 $\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{10}$ 는 매우 적은 양(약 $4 \mu\text{g}$)의 증착만으로도 촉매 활성이 가능하였다.

[0100] **(실험예 2: 표면 처리된 금속 지지체의 특성 측정)**

[0101] 제조예 2에서 표면 처리된 니켈 폼의 화학적 성질을 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 확인하였고, 그 결과를 도 7 내지 도 9에 나타내었다.

[0102] 도 7 내지 도 9에서 " H_2SO_4 treated NF"는 황산으로 표면 처리된 니켈 폼을 나타내고, " HNO_3 treated NF"는 질

산으로 표면 처리된 니켈 폼을 나타내고, "Bare NF"는 황산 또는 질산으로 표면 처리되지 않은 니켈 폼을 나타낸다.

[0103] 도 7 내지 도 9를 참조하면, 황산 또는 질산으로 표면 처리한 니켈 폼 모두 표면 산소층의 급격한 감소를 확인할 수 있다. 즉, 니켈 폼 표면에 NiO 또는 Ni₂O₃의 형태로 존재하고 있던 산소층이 제거되면서, Ni, NiS, Ni₂S₃의 형태로 변화한 것임을 알 수 있다.

[0104] 또한, 표면 처리된 니켈 폼의 물리적 성질을 접촉각 측정기를 통해 확인하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0105] 도 10에서 "H₂SO₄ treated NF"는 황산으로 표면 처리된 니켈 폼을 나타내고, "HNO₃ treated NF"는 질산으로 표면 처리된 니켈 폼을 나타내고, "Bare NF"는 황산 또는 질산으로 표면 처리되지 않은 니켈 폼을 나타낸다.

[0106] 도 10을 참조하면, 표면 처리 전 니켈 폼은 친수성을 보인 반면(접촉각: 45.8 도), 황산(접촉각: 90.5 도), 질산(접촉각: 82.8 도) 처리한 니켈 폼은 모두 표면 산소층의 감소로 상대적으로 소수성을 보임을 확인할 수 있다.

[0107] 소수성으로 변한 니켈 폼과 니켈 나노클러스터의 리간드 간의 소수-소수 상호 작용으로 인해 전극 내 니켈 나노클러스터의 분산도가 크게 증가됨을 알 수 있다.

[0108] 또한, 표면 처리된 니켈 폼의 전기 화학적 표면적(electrochemical surface area, A_{ECSA})을 페로센(ferrocene)의 순환 전류법을 통해 측정하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0109] 도 11을 참조하면, 니켈 폼의 기하학 상의 표면적(geometrical area, A_{geo}) 대비 A_{ECSA}는 4.86으로 확인되었다.

[0110] (실험예 3: 산소 발생 반응용 전극의 특성 측정)

[0111] 황산 및 질산으로 표면 처리된 니켈 폼(H₂SO₄-NF, HNO₃-NF)과 표면 처리되지 않은 니켈 폼(untreated-NF) 각각에 니켈 나노클러스터를 고정하여 제조한 전극의 산소 발생 활성, 및 산소 발생시 안정성을 순환전류법 및 정전압법으로 측정하였고, 그 결과를 각각 도 12 내지 도 14에 나타내었다. 산소 발생 반응의 활성은 1.0 M KOH(pH 14)에서 측정되었다.

[0112] 도 12를 참조하면, Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/니켈 폼(질산 표면 처리)의 경우 개시 전압은 1.50 V이었고, 200 mAcm⁻² 달성 전압은 1.70 V이었다. Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/니켈 폼(황산 표면 처리)의 경우 개시 전압은 1.50 V 이었고, 200 mAcm⁻² 달성 전압은 1.65 V이었다.

[0113] 두 전극 모두 Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀가 존재하지 않는 니켈 폼(Bare NF) 대비 약 5배 이상, 표면 처리가 되어 있지 않은 Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/니켈 폼 전극 대비 2 배 이상 증가된 산소 발생 반응의 활성을 보임을 확인할 수 있다(1.70 V에서의 전류 밀도 기준).

[0114] 도 13 및 도 14를 참조하면, Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/니켈 폼(황산 표면 처리)은 순환전류법으로 측정시 500 사이클(cycle) 이상, 200 mAcm⁻² 이상의 전류 밀도에서 정전압법으로 측정시 400 시간 이상의 높은 산소 발생 반응의 안정성을 보였다.

[0115] 반면, Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/탄소 전극의 산소 발생 반응시 안정성을 확인한 결과, 200 사이클 이상의 순환전류법 실험에서 전극에 부식이 생겨 산소 발생 활성이 급격히 감소함을 확인하였다.

[0116] (실험예 4: 산소 발생 반응용 전극의 표면적 증가)

[0117] 제조예 2에서 제조된 두께 1.6 mm의 산소 발생 반응용 전극을 1.0 mm 이하의 두께로 압축하여, 표면적을 각각 1 배, 2 배, 3 배, 4 배까지 증가시켰고, 각각에 대하여 산소 발생 활성을 측정하였고, 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[0118] 도 15를 참조하면, 압축에 의하여 표면적이 4 배로 증가된 Ni₅(SC₂H₄Ph)₁₀/니켈 폼(황산 표면 처리) 전극은 200 mAcm⁻² 달성전압 1.57 V, 280 mAcm⁻² @ 1.60 V, 400 mAcm⁻² 달성전압 1.63 V의 산소 발생 활성을 보임을 확인할 수 있다.

[0119] (실험예 5: 산소 발생 장치의 최적화)

[0120] 제조예 2에서 제조한 산소 발생 반응용 전극을 이용하여 도 4와 같은 구조의 산소 발생 장치를 제조하였다.

[0121] 이때, 수용액 전해질의 저항(R_s)을 최소화하기 위하여 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리(W)를 최소화(2 mm)하였고, 상대 전극과 기준 전극 사이의 거리(C)는 10 mm로 설정하였다.

[0122] 이 경우, 산소 발생 반응용 전극의 산소 발생 활성과, 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)을 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)를 통해 확인하였고, 그 결과를 각각 도 16 및 도 17에 나타내었다.

[0123] 도 16 및 도 17을 참조하면, R_s 최소화시 $Ni_5(SC_2H_4Ph)_{10}$ /니켈 폼(황산 표면 처리) 전극(x4)의 산소 발생 활성은 개시 전압 1.50 V, 400 mAcm^{-2} @ 1.60 V로 확인되었고, 이 때의 전해질의 저항(R_s)은 0.25 Ω 이었다.

[0124] 전해질의 저항(R_s)을 더욱 최소화하기 위해 작업 전극과 기준 전극 사이의 거리를 2 mm로 고정시킨 후, 전해질의 농도를 1.0 M에서 5.0 M로 증가시켰다. 이때의 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)도 EIS를 통해 확인하였고, 그 결과를 도 18 및 도 19에 나타내었다.

[0125] 도 18 및 도 19를 참조하면, R_s 가 0.15 Ω 까지 감소함을 확인하였고, 5.0 M에서 $Ni_5(SC_2H_4Ph)_{10}$ /니켈 폼(황산 표면 처리) 전극(x4)의 산소 발생 활성은 개시전압 1.50 V, 840 mAcm^{-2} @ 1.60 V이었다.

[0126] 보정되는 iR 효과를 최소화하기 위하여 전극 면적을 0.5 cm^2 에서 0.03 cm^2 까지 감소시켰다. 이 때의 산소 발생 반응용 전극의 전하 이동 저항(R_{ct})과 전해질의 저항(R_s)도 EIS를 통해 확인하였고, 그 결과를 도 20 및 도 21에 나타내었다.

[0127] 도 20 및 도 21을 참조하면, 5.0 M에서 $Ni_5(SC_2H_4Ph)_{10}$ /니켈 폼(황산 표면 처리) 전극(x4, 0.03 cm^2)의 산소 발생 활성은, iR 보정 전에는 개시전압 1.48 V, 1100 mAcm^{-2} @ 1.60 V이었고, iR 보정 후에는 개시전압 1.48 V, 1300 mAcm^{-2} @ 1.60 V이었다. 이는 세계 최고 수준의 산소 발생 반응 활성이다.

[0128] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

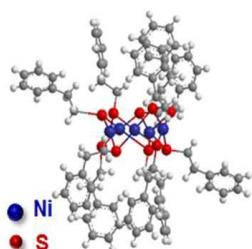
[0129] 10: 산소 발생 장치

11: 용기

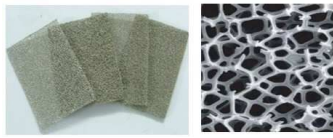
12: 수용액 전해질

도면

도면1



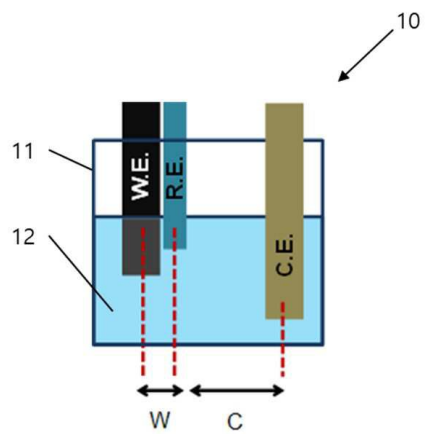
도면2



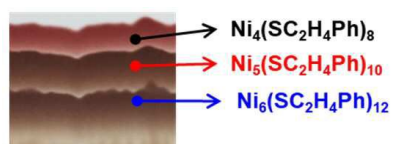
도면3



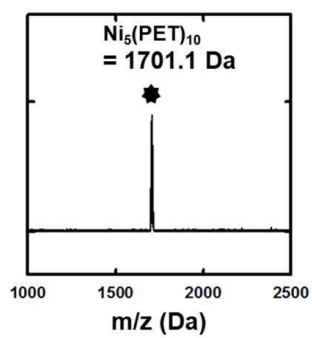
도면4



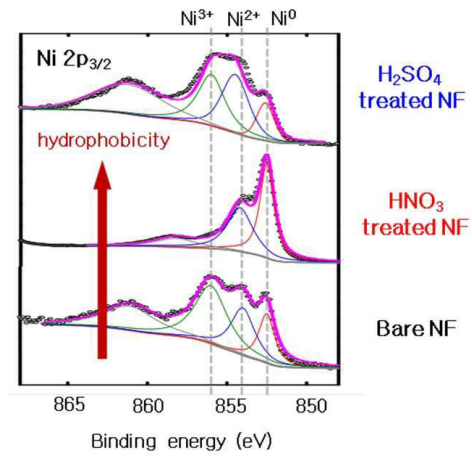
도면5



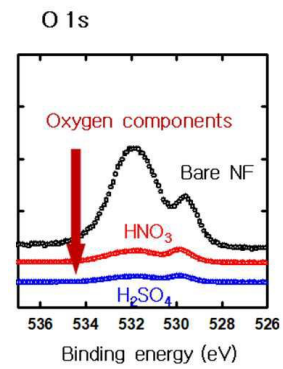
도면6



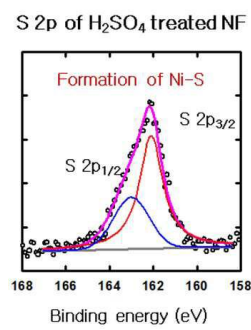
도면7



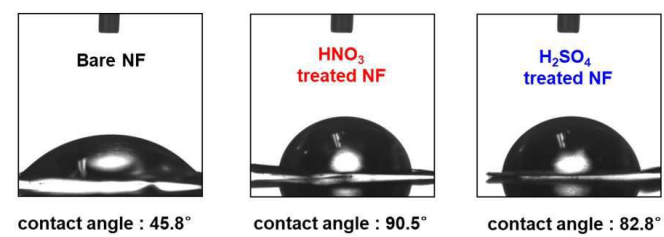
도면8



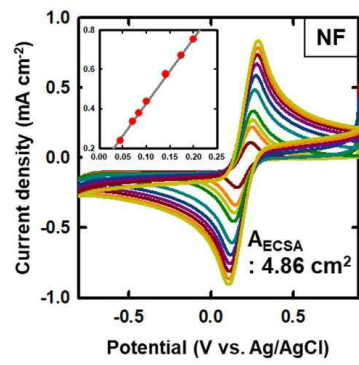
도면9



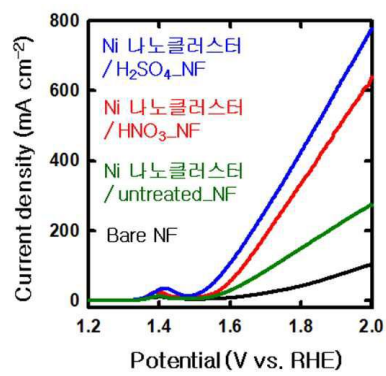
도면10



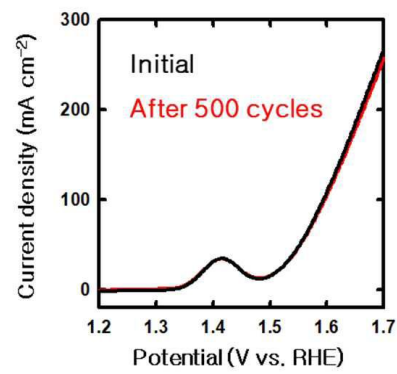
도면11



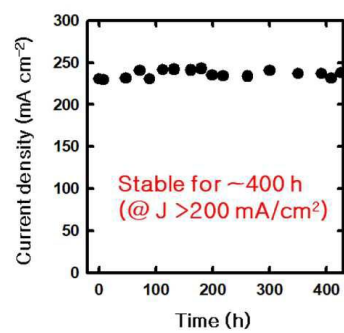
도면12



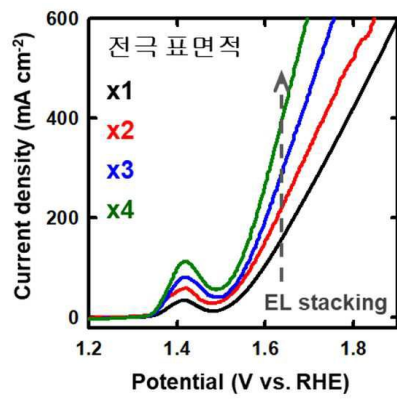
도면13



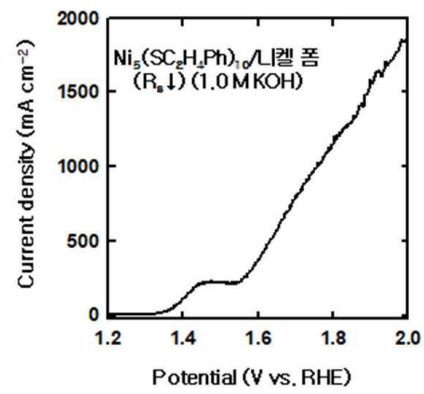
도면14



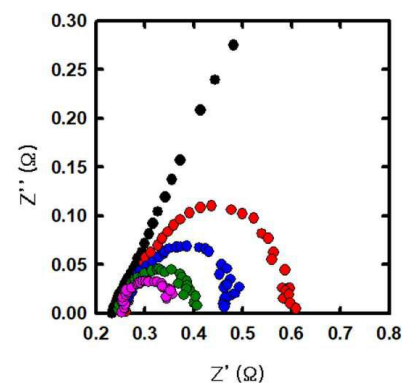
도면15



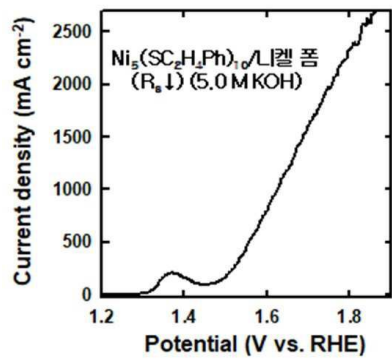
도면16



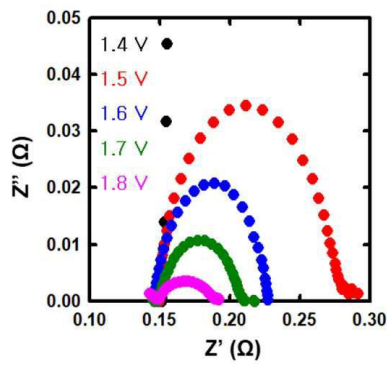
도면17



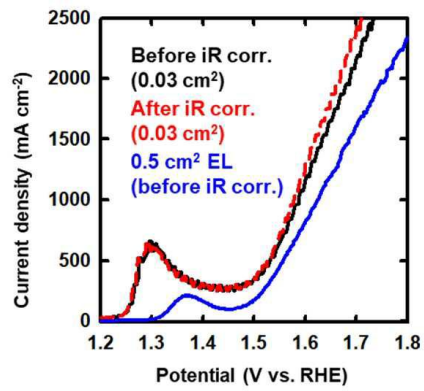
도면18



도면19



도면20



도면21

