



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월16일
(11) 등록번호 10-2301974
(24) 등록일자 2021년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2021.01) C22C 1/04 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01) C25D 11/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/061 (2021.01)
C22C 1/0433 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0102369
(22) 출원일자 2019년08월21일
심사청구일자 2019년08월21일
(65) 공개번호 10-2021-0024276
(43) 공개일자 2021년03월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR101724690 B1*
KR1020150053814 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
장호원
서울특별시 강남구 삼성로 150, 208동 109호(대치동, 한보미도맨션)
박은수
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교 교직원아파트 122C 동 304호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 9 항

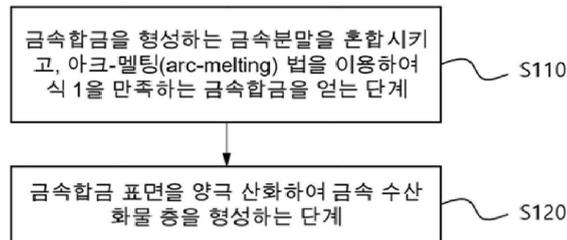
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **아크-멜팅법을 이용한 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극**

(57) 요약

본 발명은 아크-멜팅법을 이용하여 콤플렉스 컨센트레이티드 합금(Complex concentrated alloy, CCAs)을 제조하고, 이를 촉매 전극화하여 고효율의 수전해 특성을 가지는 촉매전극을 제조하는 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
 - C22C 19/03* (2013.01)
 - C22F 1/10* (2013.01)
 - C25B 1/04* (2021.01)
 - C25D 11/34* (2013.01)

안혜상

경기도 고양시 덕양구 성신로 77 1812동 1201호
(행신동, 햇빛마을18단지아파트)

- (72) 발명자
 - 박훈기**
 - 서울특별시 구로구 새말로 93 신도림태영아파트
106동 403호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 1415146149
- 과제번호 20168510011350
- 부처명 산업통상자원부
- 과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
- 연구사업명 에너지국제공동연구사업
- 연구과제명 환경규제 대응을 위한 에너지저장장치(ESS: Energy Storage System)용 1,000 Wh/kg
- 급 리튬-공기 전지 원천기술 개발

- 기여율 1/2
- 과제수행기관명 동국대학교
- 연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 1711048940
- 과제번호 0417-20190013
- 부처명 미래창조과학부
- 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
- 연구사업명 중견연구(총연구비 5억 초과)
- 연구과제명 광전기화학 수소생산을 위한 전용액 공정 기반 대면적 나노구조 산화물 이중집합 소
- 재 합성 및 응용 연구

- 기여율 1/2
- 과제수행기관명 서울대학교 산학협력단
- 연구기간 2017.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

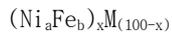
청구범위

청구항 1

금속합금을 형성하는 금속분말을 혼합시키고, 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 하기 식 1로 나타내는 금속합금을 얻는 단계; 및

금속합금 표면을 양극 산화하여 금속 수산화물 층을 형성하는 단계; 를 포함하는 수전해용 촉매전극의 제조방법:

[식 1]



식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,

a는 50 내지 70 이고,

b는 30 내지 50 이며,

x 는 60 내지 95 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

식 1에서,

M 은 Cr, Mo 또는 Co 이며,

a는 55 내지 65 이고,

b는 35 내지 45 이며,

x는 70 내지 90 인 수전해용 촉매전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

금속합금을 얻는 단계는,

아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 1000 내지 1200 °C 범위에서 혼합된 금속분말을 용해하는 단계; 및

용해된 금속분말을 800 내지 900 °C 범위에서 균질화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수전해용 촉매전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

양극 산화는, 0.1 내지 10 M 의 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 용액에서 0.5 내지 30 mA/cm² 의 산화 전류밀도를 인가하여 금속합금 표면에 금속 수산화물 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 수전해용 촉매전극의 제조방법.

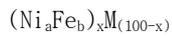
청구항 5

제1항에 있어서,
 금속 수산화물 층의 두께는 평균 0.5 내지 2 μm 인 것을 특징으로 하는 수전해용 촉매전극의 제조방법.

청구항 6

하기 식 1로 나타내는 금속합금; 및
 금속합금의 적어도 일면에 포함되는 금속 수산화물 층; 을 포함하는 수전해용 촉매전극:

[식 1]



식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,
 a는 50 내지 70 이고,
 b는 30 내지 50 이며,
 x 는 60 내지 95 이다.

청구항 7

제6항에 있어서,
 식 1에서,
 M 은 Cr, Mo 또는 Co 이며,
 a는 55 내지 65 이고,
 b는 35 내지 45 이며,
 x는 70 내지 90 인 수전해용 촉매전극.

청구항 8

제6항에 있어서,
 금속합금의 결정립 크기는, 평균입경 5 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 수전해용 촉매전극.

청구항 9

제6항에 있어서,
 금속 수산화물 층의 두께는, 평균 0.5 내지 2 μm 인 것을 특징으로 하는 수전해용 촉매전극.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 아크-멜팅법을 이용한 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크-멜팅법을 이용하여 콤플렉스 컨센트레이티드 합금(Complex concentrated alloy, CCAs)을 제조하고, 이를 촉매 전극화하여 고효율의 수전해 특성을 가지는 촉매전극을 제조하는 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라

[0001]

제조된 촉매전극에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 석탄, 석유, 천연 가스 등의 화석 연료의 고갈 및 이와 같은 화석 연료에 의한 환경 오염, 지구 온난화 등의 문제로 인하여 화석 연료를 대체할 청정 에너지원의 개발이 요구되고 있다. 화석 연료의 대체 에너지로서 태양열, 풍력, 조력 등 자연 에너지를 직접 전기 에너지로 변화시키는 기술과 물과 같은 천연 자원을 이용하여 수소 에너지를 생산하는 기술 등이 연구 개발되고 있다.
- [0004] 이중, 지구상에서 가장 풍부한 물질인 물을 원료로 사용한다는 점이나 수소 연소시 오염물질이 발생하지 않는 깨끗한 에너지원이라는 점, 나아가 에너지 저장 매체 기능을 담당한다는 점에서 가장 주목받는 것이 수소 에너지이다. 수소는 상술한 바와 같이 그 자체로 청정 연료가 될 수 있음은 물론, 다수의 화학반응과 공정에서 필요로 한다. 특히, 최근 들어 청정 연료로서 더욱 필요하다.
- [0005] 물을 분해하여 수소를 제조하는 대표적인 방법으로는 생물학적 방법, 광화학적 방법, 전기분해, 직접열분해 및 열화학적 방법이 있으며, 전통적인 기술인 전기분해 경우에는 어느 정도 실용화 단계이나 전기분해법을 제외한 다른 기술들은 아직 연구단계에 있다. 특히 전기 분해의 경우 약 700 °C 의 고온과 높은 전압(1.23 V + 과전압) 이 요구되고 에너지효율 면에 있어서도 비경제적이다.
- [0006] 광화학적 수소제조방법에 있어서도 2.4 eV 정도의 띠틈간격이 필요한 만큼 물 분해에 필요한 에너지 1.23 eV 외에도 전자 정공의 흐름이나 물질확산, 계면 반응 저항 등을 극복하기 위한 추가적인 과전압이 요구되는 실정이다.
- [0007] 또한, 물을 분해하는 반응은 흡열 반응이므로 전기분해, 광 촉매, 전기화학적 방법 등의 방법을 이용하여 상당한 에너지를 부여하여야 했으며, 이러한 경우에도 반응이 일회성에 그칠 뿐 지속적이거나 연속적으로 반응이 진행될 수 없어 물 분해 반응에 의해 수소를 대량 생산하는 것은 비효율적이고 비경제적이며 실사가 어려워 실용화에는 문제가 있었다.
- [0008] 종래에는 물 분해 촉매의 일환으로 니켈 수산화물을 전기화학촉매(electrocatalyst)로 사용하기 위해 수열합성을 통하여 Ni foam 표면에 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 또한, 한국 공개특허공보 제10-2006-0129199호 에는 수산화니켈의 제조 방법으로 니켈 금속을 함유한 하나 이상의 밀폐 반응기를 제공하는 단계; 상기 하나 이상의 반응기 각각에 제1압력의 황산을 도입하여 상기 니켈 금속을 용해시키는 단계; 산소 함유 가스를 상기 제1압력보다 높은 제2압력으로 도입하는 단계; 황산니켈 용액을 제조하는 단계; 황산니켈 용액을 수집하는 단계; 및 황산니켈 용액을 수산화니켈로 전환시키는 단계를 포함하는 수산화니켈의 제조 방법을 개시하고 있다.
- [0010] 그러나, 수열합성의 특성상 합성시간이 길고, 100 °C 이상의 고온이 필요하며, 수열합성에 사용되는 용액이 산성이기 때문에 미세구조를 확인하여 보면, Ni foam 의 일부가 녹아서 끊어지는 문제가 발생한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2006-0129199호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 금속합금시 아크-멜팅(arc-melting) 법을 적용하여 3성분계 금속/다원계 금속 합금을 원하는 결정상 및 조성대로 제조할 수 있으며, 물분해 효율이 우수한 촉매전극의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

- [0016] 본 발명은,
- [0017] 금속합금을 형성하는 금속분말을 혼합시키고, 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 하기 식 1로 나타내는 금속 합금을 얻는 단계; 및
- [0018] 금속합금 표면을 양극 산화하여 금속 수산화물 층을 형성하는 단계; 를 포함하는 촉매전극의 제조방법을 제공한다:
- [0020] [식 1]
- [0021] $(Ni_aFe_b)_xM_{(100-x)}$
- [0022] 식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,
- [0023] a는 50 내지 70 이고,
- [0024] b는 30 내지 50 이며,
- [0025] x 는 60 내지 95 이다.

- [0027] 또한, 본 발명은,
- [0028] 하기 식 1로나타내는 금속합금; 및
- [0029] 금속합금의 적어도 일면에 포함되는 금속 수산화물 층; 을 포함하는 촉매전극을 제공한다:

- [0031] [식 1]
- [0032] $(Ni_aFe_b)_xM_{(100-x)}$
- [0033] 식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,
- [0034] a는 50 내지 70 이고,
- [0035] b는 30 내지 50 이며,
- [0036] x 는 60 내지 95 이다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에 따른 촉매전극의 제조방법은 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 다원계 금속 합금을 목표한 조성 대로 정교하게 제조할 수 있으며, 상기 금속 합금 표면에 양극산화법을 적용하여 용이하게 수전해 촉매전극을 제조할 수 있다.
- [0039] 특히, 상기 아크-멜팅에 의하여 다원계 금속합금으로 이루어진 전극 표면의 결정립을 균질화시킴으로써 효율이 좋은 촉매전극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매전극의 제조방법의 순서도이다.
- 도 2는 1N의 수산화나트륨 용액에서 본 발명의 일 실시 형태에 의해 제조된 촉매 전극(양극산화 적용 전)들을 (a) 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극으로 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법(Linear Sweep Volammetry, LSV)을 통해 나타낸 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 1N의 수산화나트륨 용액에서 양극산화 기법이 적용된 수전해 촉매전극들을 (a) 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극으로 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법(Linear Sweep Volammetry, LSV)을 통해 나타낸 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 $(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Cr_{10}$ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N 의 수산화나트륨 용액에서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진).
- 도 5는 $(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Mo_{10}$ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N 의 수산화나트륨 용액에

서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진).

도 6은 (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Co₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N 의 수산화나트륨 용액에서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0043] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0044] 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.

[0045] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0047] 본 발명은 아크-멜팅법을 이용한 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아크-멜팅법을 이용하여 콤플렉스 컨센트레이티드 합금(Complex concentrated alloy, CCAs)을 제조하고, 이를 촉매 전극화하여 고효율의 수전해 특성을 가지는 촉매전극을 제조하는 촉매전극의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매전극에 관한 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 촉매전극의 제조방법은 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 다원계 금속 합금을 목표한 조성대로 정교하게 주조할 수 있으며, 상기 금속 합금 표면에 양극산화법을 적용하여 용이하게 수전해 촉매전극을 제조할 수 있다. 특히, 상기 아크-멜팅에 의하여 다원계 금속합금으로 이루어진 전극 표면의 결정립을 균질화 시킴으로써 효율이 좋은 촉매전극을 제조할 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0052] 아크-멜팅법을 이용한 촉매전극의 제조방법

[0053] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매전극의 제조방법의 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 촉매전극의 제조방법은 금속합금을 형성하는 금속분말을 혼합시키고, 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 하기식 1로 나타내는 금속합금을 얻는 단계(S110); 및 금속합금 표면을 양극 산화하여 금속 수산화물 층을 형성하는 단계(S120); 를 포함한다:

[0055] [식 1]



[0057] 식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,

[0058] a는 50 내지 70 이고,

[0059] b는 30 내지 50 이며,

[0060] x 는 60 내지 95 이다.

[0062] 식 1에서, a, b, x 는 몰분율(at%) 을 의미할 수 있는 것으로, 구체적으로 a+b는 100 이며, M 은 Cr, Mo 또는 Co 이며, a는 55 내지 65 이고, b는 35 내지 45 이며, x는 70 내지 90 일 수 있다. 보다 구체적으로, 금속 합금을 얻는 단계는 아크멜팅법을 이용하여 식 2를 만족하는 금속합금을 얻을 수 있다.

[0064] [식 2]

- [0065] $(\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40})_x\text{M}_{(100-x)}$
- [0066] 식 2에서, x 는 70 내지 90 이다.
- [0068] 상기 금속 합금은 콤플렉스 컨센트레이티드 합금(Complex concentrated alloy, CCAs)으로 다성분계 금속합금에서 개별 원소들의 고유한 특성이 혼합되어 새로운 특성을 나타내는 합금을 의미한다. 이러한 합금은 우수한 강도를 나타내며, 고온 환경에서도 뛰어난 기계적 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명에서는 3성분계 금속합금일 수 있다.
- [0069] 아울러, "아크-멜팅(arc-melting)법" 이라 함은 동 · 텅스텐 또는 흑연으로 만든 전극과 금속과의 사이에 아크방전을 일으켜 그때 발생하는 열을 이용하여 금속을 녹이는 방법을 의미한다. 용해는 녹은 금속의 증발을 방지하기 위해 아르곤 속에서 할 수 있다.
- [0070] 구체적으로, 상기 금속합금을 얻는 단계는 아크-멜팅(arc-melting)법을 이용하여 1000 내지 1200℃ 온도 범위에서 혼합된 금속분말을 용해하는 단계; 및 용해된 금속분말을 800 내지 900℃ 온도 범위에서 균질화하는 단계;를 포함한다.
- [0071] 상기 금속분말을 용해하는 단계는 1000 내지 1200℃ 온도 범위에서 혼합된 금속분말을 용해할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 1050℃ 에서 아크 용해하는 것으로 예를 들어 설명한다. 아울러, 상기 균질화하는 단계는 800℃ 내지 900℃ 범위의 온도이고, 질소 분위기에서 일정시간 두는 것을 의미한다. 본 실시예에서는, 900℃ 에서 균질화하는 것으로 예를 들어 설명한다.
- [0072] 특히, 금속합금을 얻는 단계는 아크-멜팅법을 적용함으로써 적용하여 3성분계 금속/다원계 금속 합금을 원하는 결정상 및 조성대로 제조할 수 있으며, 특히, 전극 표면의 결정립을 균질화시킴으로써 효율이 좋은 촉매전극을 제조할 수 있다. 나아가, 조성 이외에도 아크멜팅시 소결 조건 조절을 통하여 금속합금의 표면 상태와 결정성 및 방향성을 손쉽게 조절할 수 있어 추후 진행되는 촉매 증착 및 전체적인 수전해 특성에서 우수한 점을 보일 수 있다.
- [0074] 다음으로, 아크-메팅법을 이용하여 얻은 금속합금 표면을 양극 산화하여 금속합금 표면에 금속 수산화물 층을 형성할 수 있다(S120).
- [0075] 보다 구체적으로, 양극 산화는, 0.1 내지 10 M 의 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 용액에서 0.5 내지 30 mA/cm² 의 산화 전류밀도를 인가하여 금속합금 표면에 금속 수산화물 층을 형성할 수 있다.
- [0076] 먼저, 금속합금을 황산 용액에서 1 내지 2분간 담지한 이후에 초순수로 세척하여 산화막을 제거한다. 그리고, 0.1 내지 10 M의 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 용액에서 수행될 수 있다. 또한 상기 단계에서 상기 양극산화는 0.5 내지 30 mA/cm² 의 산화 전류밀도를 인가하여 3 분 내지 120 분 동안 수행될 수 있다.
- [0077] 양극산화는 금속의 표면처리 기술로 금속표면의 부식반응을 억제하여 금속을 보호하거나 금속표면에 색을 나타내기 위하여 사용되나, 양극산화조건을 조절하는 경우에는 금속의 표면에 나노구조를 형성할 수 있다.
- [0078] 한편, 상기 양극 산화시 전류밀도가 0.5 mA/cm² 미만이라면, 금속합금 필름 표면 상에 수산화물 층이 효과적으로 형성되지 못할 문제가 발생할 수 있고, 상기 전류밀도가 30 mA/cm² 초과라면, 하기 후술할 두께의 금속 수산화물 층을 형성하는 데 있어 에너지의 낭비가 발생할 수 있다.
- [0079] 아울러, 상기 양극 산화 시간이 3 분 미만이라면, 금속 수산화물 층이 미미하게 형성되어 하기 후술할 산소발생 촉매전극으로 사용될 시 산소발생 효율이 저하될 우려가 있고, 상기 양극 산화 시간이 120 분 초과라면, 하기 후술할 두께의 금속 수산화물 층을 형성하지 못할 문제가 발생할 수 있다
- [0080] 나아가, 상기 양극 산화 시, 50 내지 170 V 의 전압을 인가할 수 있으며, 구체적으로, 70 내지 165 V, 80 내지 160 V일 수 있다. 특정 양태로는 130 내지 160 V 또는 평균 150 V 를 인가할 수 있다. 상술한 전압을 인가할 때, 활발한 반응이 진행되어 더 많은 수의 기공이 전극 표면에 형성될 수 있고, 이는 전극의 산소발생반응, 수소발생반응 특성에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다.
- [0081] 한편, 형성된 금속 수산화물 층은 Ni, Fe, Mo, Co 및 Cr으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0082] 나아가, 금속합금 표면에 형성된 수산화물 층은 평균 0.5 내지 2 μm 두께일 수 있다. 만일, 수산화물 층이 0.5 μm 미만인 경우, 수산화물 층의 두께가 너무 얇아 충분한 촉매 반응이 진행될 수 없으며, 2 μm 두께를 초과하는 경우, 수산화물 층의 두께가 너무 두꺼워서 전체 시스템의 저항이 증가하여 전하가 전극까지 도달하기가 어려워진다. 따라서, 상술한 두께 범위가 바람직하다.
- [0084] **촉매전극**
- [0085] 본 발명에 따른 촉매전극은 하기 식 1로 나타내는 금속합금; 및 금속합금의 적어도 일면에 포함되는 금속 수산화물 층; 을 포함한다:
- [0087] [식 1]
- [0088] $(\text{Ni}_a\text{Fe}_b)_x\text{M}_{(100-x)}$
- [0089] 식 1에서, M 은 Cr, Mo, Co, V, Cu 또는 Mn 이며,
- [0090] a는 50 내지 70 이고,
- [0091] b는 30 내지 50 이며,
- [0092] x 는 60 내지 95 이다.
- [0094] 식 1에서, a, b, x 는 물분율(at%) 을 의미할 수 있는 것으로, 구체적으로, M 은 Cr, Mo 또는 Co 이며, a+b는 100 이며, a는 55 내지 65 이고, b는 35 내지 45 이며, x는 70 내지 90 일 수 있다. 보다 구체적으로, 금속합금을 얻는 단계는 아크멜팅법을 이용하여 식 2를 만족하는 금속합금을 얻을 수 있다.
- [0096] [식 2]
- [0097] $(\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40})_x\text{M}_{(100-x)}$
- [0098] 식 2에서, x 는 70 내지 90 이다.
- [0100] 상기 금속합금은 콤플렉스 컨센트레이티드 합금(Complex concentrated alloy, CCAs)으로 다성분계 금속합금에서 개별 원소들의 고유한 특성이 혼합되어 새로운 특성을 나타내는 합금을 의미한다. 이러한 합금은 우수한 강도를 나타내며, 고온 환경에서도 뛰어난 기계적 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명에서는 3성분계 금속합금일 수 있다.
- [0101] 특히, 본 발명에 따른 금속 합금은 아크-멜팅법을 적용하여 제조된 것으로, 전극 표면의 결정립을 균질화시킴으로써 효율이 좋은 촉매전극을 제조할 수 있다. 구체적으로, 전극 표면의 결정립을 균질화시킴으로써, 비표면적이 증대되고, 산소발생 촉매전극으로 적용할 때 과전압을 상대적으로 낮출 수 있다.
- [0102] 이때, 상기 전극 표면의 결정립은 평균입경 5 내지 50 μm 범위일 수 있으며, 보다 상세하게는 평균입경 25 μm 일 수 있다. 만일 전극 표면의 결정립의 입경이 5 μm 미만인 경우, 너무 많은 결정립계가 반응을 저해할 수 있으며, 50 μm 를 초과하는 경우, 활성부위가 줄어들어 물분해 특성이 감소할 수 있다.
- [0103] 나아가, 금속합금 표면에 형성된 수산화물 층은 평균 0.5 내지 2 μm 두께일 수 있다. 만일, 수산화물 층이 상술한 범위를 벗어나는 경우, 산소발생 또는 수소발생 촉매전극으로 적용시 과전압 상승의 우려가 있다. 따라서, 상술한 두께 범위가 바람직하다.
- [0104] 상술한 본 발명에 따른 촉매전극은 물분해 과정에서 촉매물질로 사용되어 산소 또는 수소 생산이 가능하다. 구체적으로, 상기 촉매전극을 산소발생 촉매전극으로 적용 시, 산소 생산이 가능하며, 수소발생 촉매전극으로 적용시, 수소 생산이 가능하다. 보다 상세하게, 상기 촉매전극은 물 분해시 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 과전압이 340 내지 380 mV 일 수 있다.
- [0106] 본 발명에 따른 촉매전극은 상술한 구성으로 인하여, 물분해시 과전압을 상대적으로 낮출 수 있다.
- [0108] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.
- [0109] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] <실시예>

[0112] **실시예 1 ~ 16. 수전해용 촉매전극의 제조**

[0113] 니켈(Ni) 및 철(Fe)을 최종 생성된 합금이 $(Ni_{60}Fe_{40})_xM_{1-x}$ ($M = Cr, Mo, Co, V, Cu$ 또는 $Mn, x = 70, 80, 90$)의 조성을 갖도록, 총량으로 정량화 한 후 고순도 Ar(99.99%) 가스 분위기에서 아크 멜팅(Arc melting) 법을 이용하여 합금화하였다(아래 표 1 참조). 이후, 900 °C 에서 24시간 균질화 열처리를 수행한 후 냉각하였다.

[0114] 만들어진 금속 합금을 각각 산소발생전극과 수소발생전극으로 사용하여 수전해 촉매전극으로 제작하였다.

[0116] <비교예>

[0117] **비교예 1. $Ni_{60}Fe_{40}$ 수전해용 촉매전극의 제조**

[0118] 니켈(Ni) 및 철(Fe)을 $Ni_{60}Fe_{40}$ 조성을 갖도록 정량화 한 후 실시예와 동일한 방법으로 촉매전극을 제조하였다.

[0120] **비교예 2. $(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Cr_{20}$ 수전해용 촉매전극의 제조**

[0121] 니켈(Ni), 철(Fe) 및 크롬(Cr)을 최종 생성된 합금이 $(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Cr_{20}$ 조성을 갖도록 정량화 한 후 촉매전극을 제조하였다. 다만, 1200 °C 의 온도에서 소결을 통하여 결정립계 크기를 조절한 후 촉매전극을 제조하였다.

[0123] 실시예 및 비교예의 구체적인 합금의 종류 및 조성은 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0125]

	조성
실시예 1	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Cr_{10}$
실시예 2	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Cr_{20}$
실시예 3	$(Ni_{60}Fe_{40})_{70}Cr_{30}$
실시예 4	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Mo_{10}$
실시예 5	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Co_{10}$
실시예 6	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Co_{20}$
실시예 7	$(Ni_{60}Fe_{40})_{70}Co_{30}$
실시예 8	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Cu_{10}$
실시예 9	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Cu_{20}$
실시예 10	$(Ni_{60}Fe_{40})_{70}Cu_{30}$
실시예 11	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}V_{10}$
실시예 12	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}V_{20}$
실시예 13	$(Ni_{60}Fe_{40})_{70}V_{30}$
실시예 14	$(Ni_{60}Fe_{40})_{90}Mn_{10}$
실시예 15	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Mn_{20}$
실시예 16	$(Ni_{60}Fe_{40})_{70}Mn_{30}$
비교예 1	$Ni_{60}Fe_{40}$
비교예 2	$(Ni_{60}Fe_{40})_{80}Cr_{20-1200C}$

[0127] <실험예>

[0128] **실험예 1. 촉매전극의 과전압 분석**

[0129] 실시예 및 비교예에서 제조한 산소 발생 촉매 전극과 수소 발생 촉매 전극의 과전압을 분석하였다. 한편, 실시예 및 비교예는 금속 수산화물 층 형성전의 전극이다.

[0130] 구체적으로, 실시예에서 제조된 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 이용하여, 1N 농도의 수산화나

트륨 용액에서 물 분해하였으며, 10 mA/cm² 에서의 과전압을 측정하였다. 그리고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0132]

	조성	10 mA/cm ² 에서의 과전압	
		산소 발생 반응	수소 발생 반응
실시예 1	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Cr ₁₀	342	387
실시예 2	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ Cr ₂₀	338	423
실시예 3	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₇₀ Cr ₃₀	343	397
실시예 4	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Mo ₁₀	353	393
실시예 5	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Co ₁₀	358	434
실시예 6	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ Co ₂₀	383	417
실시예 7	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₇₀ Co ₃₀	370	423
실시예 8	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Cu ₁₀	385	413
실시예 9	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ Cu ₂₀	412	413
실시예 10	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₇₀ Cu ₃₀	427	440
실시예 11	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ V ₁₀	349	396
실시예 12	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ V ₂₀	344	383
실시예 13	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₇₀ V ₃₀	348	387
실시예 14	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Mn ₁₀	359	433
실시예 15	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ Mn ₂₀	358	452
실시예 16	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₇₀ Mn ₃₀	363	450
비교예 1	Ni ₆₀ Fe ₄₀	370	490
비교예 2	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₈₀ Cr ₂₀ -1200C	347	420

[0134] 표 2를 참조하면, 실시예 1-16에서 제조한 촉매전극이 2성분계 합금인 비교예 1에서 제조한 촉매전극에 비해 양호한 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1-16의 조성이 3성분계로 늘어나면서 금속 원소간의 시너지 효과로 특성이 좋아진 것으로 판단된다. 한편, 비교예 2의 과전압은 실시예와 크게 차이가 없었으나, 결정립계 크기가 실시예 대비 커져서 물분해 특성이 좋지 않았다.

[0136] **실험예 2. 촉매전극의 수전해 특성 평가**

[0137] 수전해 특성 평가

[0138] 실시예 1, 실시예 4 및 실시예 5에서 제조한 산소 발생 촉매 전극과 수소 발생 촉매 전극을 이용하여 수전해 특성 평가를 실시하였다.

[0139] 구체적으로 실시예에서 제조된 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 이용하여, 1N 농도의 수산화나트륨 용액에서 물 분해를 선형주사전위법(LSV; Linear Sweep Voltammetry)을 통해 나타내었고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0140] 도 2는 1N의 수산화나트륨 용액에서 본 발명의 일 실시 형태에 의해 제조된 촉매 전극들을 (a) 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극으로 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 통해 나타낸 결과를 나타낸 도면이다.

[0141] 도 2(a)를 참조하면, 본 발명에 의해 제조된 3성분계 촉매 전극을 산소 발생 촉매 전극으로 사용할 때 전압(V vs Resersible Hydrogen Electrode)에 따른 전류 밀도는 10 mA/cm² 의 조건에서 340~350 mA 의 과전압이 발생

하였다.

[0142] 아울러, 도 2(b)를 참조하면, 본 발명에 의해 제조된 3성분계 촉매 전극을 수소 발생 촉매 전극으로 사용시 전압(V vs RHE: Resersible Hydrogen Electrode)에 따른 전류 밀도는 10mA/cm²의 조건에서 380~450 mV 과전압이 발생하였다. 이러한 특성은 반복 측정에도 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

[0144] 이를 이용하여 만들어진 금속합금에 양극산화법을 적용하면 손쉽게 수전해 촉매전극을 용이하게 만들 수 있는 것으로 보인다. 기존의 촉매전극 합성 방법은 기판 위에 새롭게 물질을 증착 혹은 전착하는 방식이기에 기판과 촉매 사이의 접착력에 문제가 생길 수 있으나, 본 발명은 전극 기판 위에 바로 촉매가 형성되는 방식이기에 장기 안정성에도 크게 우수한 특성을 가지고 있을 것으로 판단된다.

[0146] 양극산화 기법이 적용된 수전해 촉매전극의 수전해 특성 평가

[0147] 실시예에서 만들어진 금속 합금을 각각 0.05 mA/cm²의 전류밀도로 상기 혼합물 내에서 양극 산화하여 1 μm 두께의 수산화물 층을 형성시켰으며, 물 분해용 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 제조하였다.

[0148] 그리고, 이를 이용하여 수전해 특성 평가를 실시하였다.

[0149] 구체적으로 상기 양극산화 기법이 적용된 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 이용하여, 1N 농도의 수산화나트륨 용액에서 물 분해를 선형주사전위법(LSV:Linear Sweep Voltammetry)을 통해 나타내었고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0150] 도 3은 1N의 수산화나트륨 용액에서 양극산화 기법이 적용된 수전해 촉매전극들을 (a) 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극으로 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법(Linear Sweep Volammetry, LSV)을 통해 나타낸 결과를 나타낸 도면이다.

[0151] 도 3을 참조하면, 전류밀도 10 mA/m²인 지점의 과전압이 각각 산소발생반응의 경우 280 ~ 330 mV, 수소발생반응의 경우 340 ~ 380 mV 범위이며, 반복 측정에도 특성이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

[0153] 실험예 4. (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Cr₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가

[0154] 실시예 1에서 만들어진 금속 합금(Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Cr₁₀을 각각 0.05 mA/m²의 전류밀도로 상기 혼합물 내에서 양극 산화하여 1 μm 두께의 수산화물 층을 형성시켰으며, 물 분해용 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 제조하였다.

[0155] 그리고, 이를 이용하여 수전해 특성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 도 4, 표 3에 나타내었다.

[0156] 도 4는 (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Cr₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N의 수산화나트륨 용액에서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진)

[0157] 도 4를 참조하면, 80V일 때 보다 150V 일 때 수전해 촉매 특성이 증가하고 표면 기공의 형성이 두드러지게 나타난다. Cr의 우수한 방청성으로 인하여 80V일 때는 금속의 표면이 충분히 산화되지 않아 기존 모합금과 특성 차이를 거의 보이지 않았다. 고전압을 인가함으로써 양극산화가 활발하게 진행되었으며, 이로 인해 형성된 금속 수산화물층이 수전해 촉매로 작용하는 것을 알 수 있다.

[0159] 실험예 5. (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Mo₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가

[0160] 실시예 1에서 만들어진 금속 합금(Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Mo₁₀을 각각 0.05 mA/m²의 전류밀도로 상기 혼합물 내에서 양극 산화하여 1 μm 두께의 수산화물 층을 형성시켰으며, 물 분해용 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 제조하였다.

[0161] 그리고, 이를 이용하여 수전해 특성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 도 5, 표 3에 나타내었다.

[0162] 도 5는 (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Mo₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N의 수산화나트륨 용액에서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진)

[0163] 도 5를 참조하면, 80V보다 150V 일 때, 산소발생반응의 활성도가 크게 차이가 없으나 수소발생반응의 활성도가 크게 증가하였음을 알 수 있으며, 전극 표면에서 직경이 큰 기공이 발생하였음을 확인할 수 있다.

[0165] **실험예 6. (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Co₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가**

[0166] 실시예 1에서 만들어진 금속 합금(Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Co₁₀을 각각 0.05 mA/cm²의 전류밀도로 상기 혼합물 내에서 양극 산화하여 1 μm 두께의 수산화물 층을 형성시켰으며, 물 분해용 산소 발생 촉매 전극 및 수소 발생 촉매 전극을 제조하였다.

[0167] 그리고, 이를 이용하여 수전해 특성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 도 6, 표 3에 나타내었다.

[0168] 도 6은 (Ni₆₀Fe₄₀)₉₀Co₁₀ 촉매전극의 수전해 특성 평가 결과를 나타내는 도면이다((a) 1N의 수산화나트륨 용액에서 산소 발생 촉매 전극 및 (b) 수소 발생 촉매 전극을 사용하여 물 분해할 때 선형주사전위법을 통해 나타낸 결과, (c), (d) 산소 발생 촉매 전극의 표면을 광학 현미경을 통해 촬영한 사진)

[0169] 도 6을 참조하면, 양극산화 과정에서 가해주는 80V, 150V 일 때, 기존 모합금보다 산소발생반응, 수소발생반응이 모두 우수한 것을 알 수 있으며, 전극 표면에서 다수의 기공이 형성되었음을 확인할 수 있다. 150V를 가했을 때 80V를 가하는 경우보다 활발한 반응이 진행되어 더 많은 수의 기공이 전극 표면에 형성되었고, 이는 전극의 산소발생반응, 수소발생반응 특성에 직접적으로 영향을 미친다.

표 3

[0171]	구성	10 mA/cm ² 에서의 과전압		
		Base Metal	80V	150V
실시예 1	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Cr ₁₀	342	343	283
실시예 4	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Mo ₁₀	353	313	301
실시예 5	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Co ₁₀	368	357	333

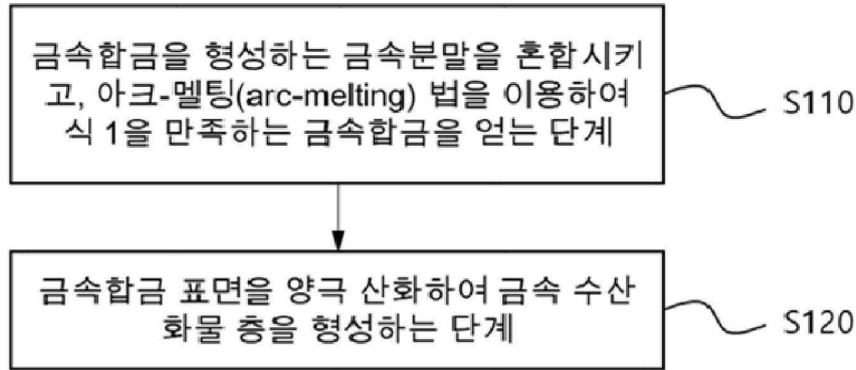
표 4

[0172]	구성	10 mA/cm ² 에서의 과전압		
		Base Metal	80V	150V
실시예 1	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Cr ₁₀	387	387	358
실시예 4	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Mo ₁₀	393	397	357
실시예 5	(Ni ₆₀ Fe ₄₀) ₉₀ Co ₁₀	343	453	343

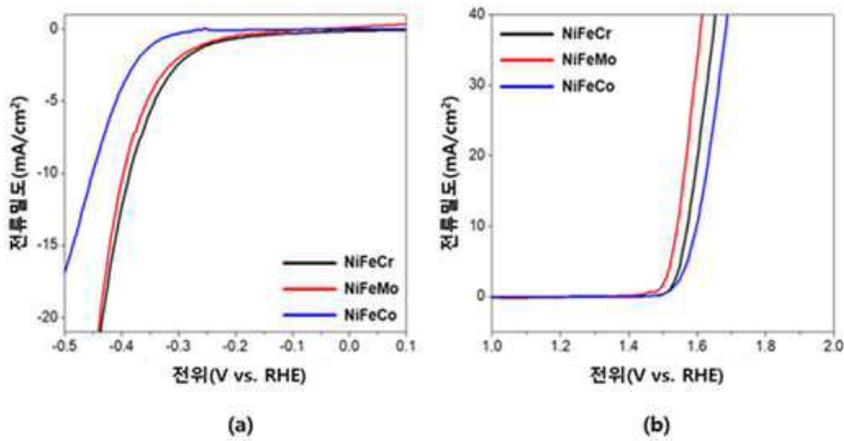
[0173] 이를 통해, 본 발명의 실시예에서 제조한 촉매전극은 전기화학적 물분해 과정에서 촉매물질로 사용되어 산소 및 수소 생산이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 실시예에서 제조한 촉매전극은 고효율 물분해 촉매 전극으로 매우 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 판단된다.

도면

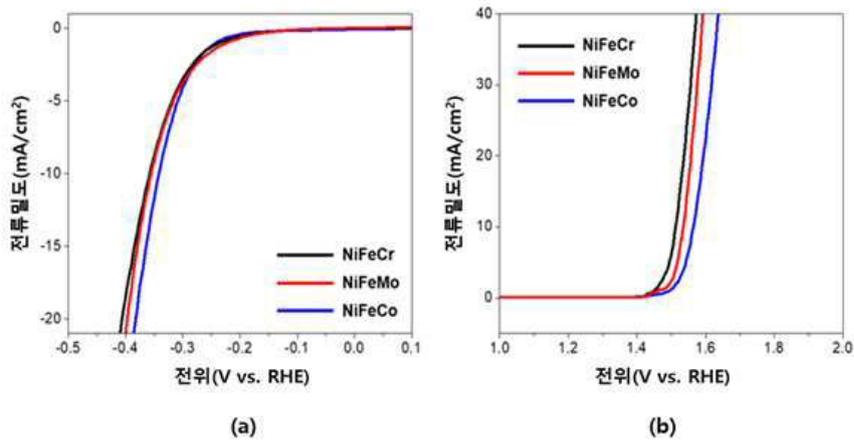
도면1



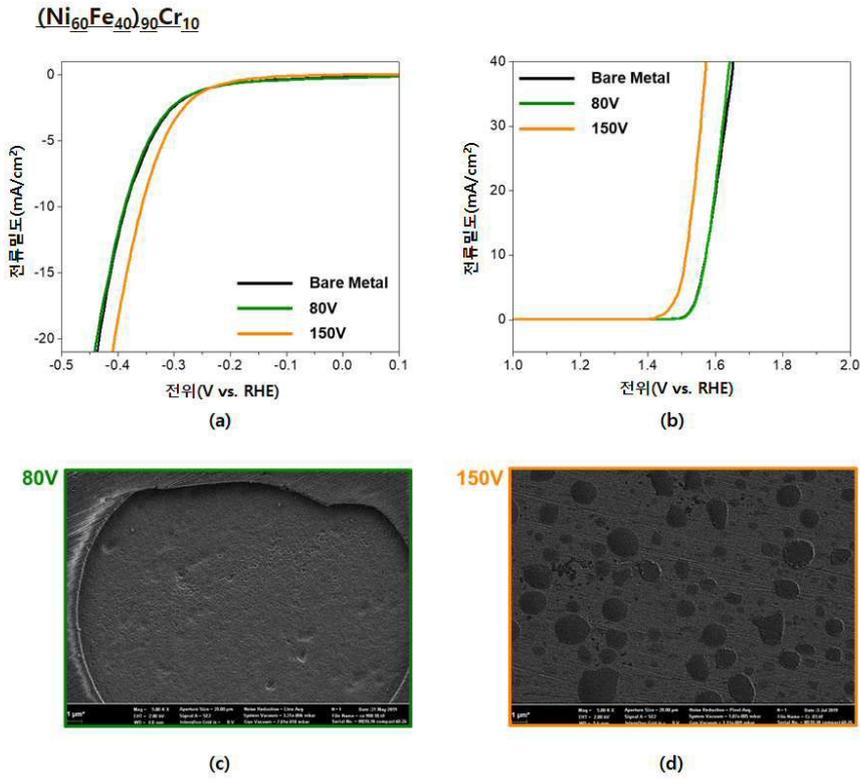
도면2



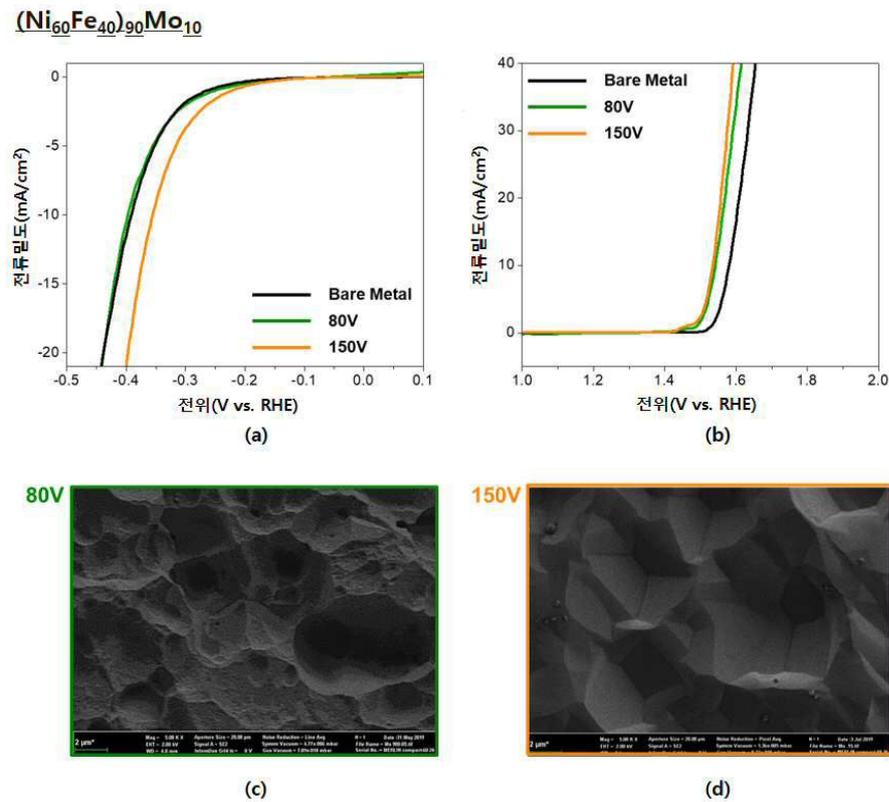
도면3



도면4



도면5



도면6

