

등록특허 10-2244805



(51) 국제특허분류(Int. Cl.) *C01G 51/00* (2006.01) *B01J 27/043* (2006.01) B01J 35/10 (2006.01) C25B 1/04 (2021.01) (52) CPC특허분류 *C01G 51/30* (2013.01) B01J 27/043 (2013.01) (21) 출원번호 10-2019-0110221 (22) 출원일자 2019년09월05일 심사청구일자 2019년09월05일 (65) 공개번호 10-2021-0028989 (43) 공개일자 2021년03월15일 (56) 선행기술조사문헌 KR1020170043138 A\* SMALL 2019 15 1901993

JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY 840

- (45) 공고일자 2021년04월28일
- (11) 등록번호 10-2244805
- (24) 등록일자 2021년04월21일

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

- (72) 발명자
  **주영창** 서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호
  **안인경** 서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호
- (74) 대리인

# 이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 12 항

INT. J. MOL. SCI. 2015 16 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(2019) 27-34

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 금속유기골격체를 이용한 전이금속 황화물의 제조방법 및 이에 따라 제조된 다공성 전이금속 황화물

# (57) 요 약

본 발명의 일 관점에 따르면, 진공 분위기를 가지는 반응로 내에서 전이금속을 포함하는 금속유기골격체와, 고체 상태의 황이 기화된 기체 상태의 황을 반응시켜 전이금속 황화물을 제조하는 단계를 포함하는, 다공성 전이금속 황화물의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전이금속 황화물을 제조하는 단계는, 상기 금속 유기골격체와 상기 고체 상태의 황을 동일한 반응로 내에 배치시키는 단계; 상기 반응로를 적어도 상기 고체 상 태의 황의 기화점보다 높은 온도로 가열하여 상기 고체 상태의 황을 기화시키는 단계; 및 상기 기화된 기체 상태 의 황 및 상기 금속유기골격체를 상기 반응로에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

# 대표도



(52) CPC특허분류 **B01J 35/1057** (2013.01) **B01J 35/1061** (2013.01) **C25B 1/04** (2021.01) C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093162
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

# 명세서

# 청구범위

# 청구항 1

진공 분위기를 가지는 반응로 내에서 전이금속을 포함하는 금속유기골격체와, 고체 상태의 황이 기화된 기체 상 태의 황을 반응시켜 전이금속 황화물을 제조하는 단계를 포함하고,

전이금속 황화물을 제조하는 단계는,

상기 금속유기골격체와 상기 고체 상태의 황을 동일한 반응로 내에 배치시키는 단계;

상기 반응로를 적어도 상기 고체 상태의 황의 기화점보다 높은 온도로 가열하여 상기 고체 상태의 황을 기화시 키는 단계; 및

상기 기화된 기체 상태의 황 및 상기 금속유기골격체를 상기 반응로에서 반응시키는 단계를 포함하는,

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

#### 청구항 2

#### 삭제

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

전이금속 황화물을 제조하는 단계는,

상기 금속유기골격체와 상기 고체 상태의 황을 각각 별도의 반응로 내에 배치시키는 단계;

상기 고체 상태의 황을 기화점 이상으로 가열하여 기화시키는 단계; 및

상기 기화된 기체 상태의 황을 상기 금속유기골격체가 배치된 반응로 내부로 공급시키는 단계를 포함하는, 다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

전이금속 황화물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 중 적어도 어느 하나의 황화물인, 다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

# 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체는 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 및 Ni<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 중 적어도 어느 하나를 포함하는,

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

# 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 황화물은 이황화코발트이고,

상기 금속유기골격체는 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 이며

상기 고체 상태의 황의 질량을 상기 금속유기골격체의 질량으로 나눈 비율이 0.3 내지 0.9 범위를 가지는,

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체는,

전이금속 전구체를 포함하는 제 1 용액과 유기물 전구체를 포함하는 제 2 용액을 혼합하여 제조한 것인, 다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

## 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 용액은 금속 구연산염을 더 포함하는,

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

# 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 cobalt acetate, cobalt nitrate, cobalt acetylacetonate, cobalt chloride, cobalt sulfate, nickel nitrate, nickel acetylacetonate, nickel chloride, nickel sulfate manganese nitrate, manganese acetylacetonate, manganese chloride 및 manganese sulfate 중 어느 하나를 포함하는,

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

# 청구항 10

제 7 항에 있어서,

```
상기 유기물 전구체는 K<sub>3</sub>Co(CN)6, K<sub>3</sub>Fe(CN)6, Na<sub>3</sub>Co(CN)6 및 Na<sub>3</sub>Fe(CN)6 중 어느 하나를 포함하는,
```

다공성 전이금속 황화물의 제조방법.

# 청구항 11

제 1 항, 제 3 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 다공성 전이금속 황화물의 제조방법으로 제조되는 전이금속 황화물로서,

상기 전이금속 황화물 분말의 입자 내부에는 크기가 10nm 이하(0 초과)인 기공이 적어도 하나 형성된,

다공성 전이금속 황화물.

# 청구항 12

제 11 항에 있어서,

전이금속 황화물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 중 적어도 어느 하나의 황화물인,

다공성 전이금속 황화물.

# 청구항 13

제 1 항, 제 3 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 다공성 전이금속 황화물의 제조방법으로 제조되는 전이금속 황화물을 포함하는, 수전해 촉매.

#### 발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수전해 등의 전기화학적 반응의 촉매로 사용할 수 있는 전이금속 황화물의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 다공성 전이금속 황화물에 대한 것이다. 보다 상세하게는, 금속유기골격체(MOF)의 일부를 황 분위기의 열처리를 통해 제거함으로써 미세한 크기의 기공을 형성하는 전이금속 황화물의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 다공성 전이금속 황화물에 대한 것이다.

#### 배경기술

- [0002] 최근, 탄소 기반 에너지의 고갈 및 연료 가스 배출로 인한 환경 문제를 해결하기 위한 대책으로 수소 에너지가 친환경적인 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 현재 수소 생산을 주도하는 기술로는 천연 가스의 수증기 개질, 석탄 및 석유 코크스(petroleum coke)의 가스화, 중유의 가스화 및 개질 등이 알려져 있다. 그러나, 여전 히 화석연료를 사용한다는 점에서 자원고갈의 문제를 해결할 수 없다. 따라서, 궁극적으로 물을 원료로 하는 지 속가능한 에너지원으로부터 수소를 얻는 방법에 초점을 맞춰야 하며, 이에 수전해에 의해 수소 및 산소를 생산 하는 방식에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수전해 방식을 이용하여 수소 및 산소를 생산하는 과정에서 화 학 반응을 촉진시키는 촉매가 필요하며, 낮은 전압에서 고효율로 생산할 수 있는 높은 효율을 가진 수전해 촉매 가 요구된다.
- [0003] 상업적으로 사용 가능한 우수한 촉매의 조건은 크게 고효율, 내구성, 가격 경쟁력 등이 있으며, 고효율의 촉매는 넓은 비표면적, 높은 전기전도도 및 촉매 활성도를 가져야 한다. 이에 현재 산업계에서는 수전해의 음극과 양극을 Ru, Pt, Ir 등과 같은 귀금속의 사용양을 줄이는 방향 혹은 귀금속이 아닌 상대적으로 저렴한 산화물, 황화물과 같은 전이금속 화합물로 대체하는 방향으로 연구개발이 진행되고 있다. 상기 조건에 가장 적합한 촉매 재료 중 하나로서, MX<sub>2</sub>(M: Fe, Co, Ni, X: S, Se) 형태의 황철석(pyrite)계 물질이 개발되고 있다. 이러한 개발 방향 중 하나로서 황철석(pyrite)계 촉매의 활성을 향상시키기 위해 전이금속이나, 황, 인, 질소 등과 같은 비 금속을 추가로 도핑하는 기술이 연구되고 있다.
- [0004] 그러나 이 경우에는 촉매의 활성은 개선될 수 있으나, 물질계가 복잡해짐에 따라 산업화 및 대량 생산이 저해되 는 문제점이 발생한다. 즉 실제 산업에서의 대량 생산을 위해서는 전해조 시스템의 최소화가 반드시 필요하며, 따라서 물질계를 복잡하게 하는 것 보다는 간단한 화합물의 조합만으로 우수한 촉매 활성을 확보하는 것이 필요 하다. 또한, 황철석(pyrite)계 촉매 물질군은 일반적으로 수열합성법을 통해 합성되는 경우가 많은데, 상기 수 열합성법은 여러 장점을 가진 합성 방법임에도 불구하고, 항상 기판이 필요하게 되며, 기판의 성질(예를 들어, 소수성 혹은 친수성)에 따라 합성되는 촉매의 구조가 달라지는 현상이 발생함에 따라 기판의 선택이 자유롭지 못한 문제점 있다.

# 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상술한 문제점을 포함하여 다양한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 임의의 기판에도 적용이 가능한 나노 입자 형태를 가지며 높은 비표면적으로 인해 우수한 촉매 활성을 가지는 다공성의 전이금속 황화물의 제공 을 목적으로 한다. 또한, 상기 다공성 전이금속 황화물을 이용하는 수전해 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0006] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 진공 분위기를 가지는 반응로 내에서 전이금속을 포함 하는 금속유기골격체와, 고체 상태의 황이 기화된 기체 상태의 황을 반응시켜 전이금속 황화물을 제조하는 단계 를 포함하는, 다공성 전이금속 황화물의 제조방법이 제공된다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전이금속 황화물을 제조하는 단계는, 상기 금속유기골격체와 상기 고체 상태의 황을 동일한 반응로 내에 배치시키는 단계; 상기 반응로를 적어도 상기 고체 상태의 황의 기화점보다 높은 온도 로 가열하여 상기 고체 상태의 황을 기화시키는 단계; 및 상기 기화된 기체 상태의 황과 상기 금속유기골격체를 상기 반응로에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전이금속 황화물을 제조하는 단계는, 상기 금속유기골격체와 상기 고체 상태의 황을 각각 별도의 반응로 내에 배치시키는 단계; 상기 고체 상태의 황을 기화점 이상으로 가열하여 기화시키는

단계; 및 상기 기화된 기체 상태의 황을 상기 금속유기골격체가 배치된 반응로 내부로 공급하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전이금속 황화물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 중 적어 도 어느 하나의 황화물일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속유기골격체는 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub></sub>
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속 황화물은 이황화코발트이고, 상기 금속유기골격체는 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 이며, 상기 고체 상태의 황의 질량을 상기 금속유기골격체의 질량으로 나눈 비율이 0.3 내지 0.9 범위를 가질 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속유기골격체는, 전이금속 전구체를 포함하는 제 1 용액과 유기물 전구 체를 포함하는 제 2 용액을 혼합하여 제조한 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 용액은 금속 구연산염을 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속 전구체는 cobalt acetate, cobalt nitrate, cobalt acetylacetonate, cobalt chloride, cobalt sulfate, nickel nitrate, nickel acetylacetonate, nickel chloride, nickel sulfate manganese nitrate, manganese acetylacetonate, manganese chloride 및 manganese sulfate 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기물 전구체는 K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub> 및 Na<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 상술한 다공성 전이금속 황화물의 제조방법으로 제조되는 전이금속 황화물이 제 공된다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속 황화물 분말의 입자 내부에는 크기가 10nm 이하(0 초과)인 기공 이 적어도 하나 형성된 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전이금속 황화물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 중 적어 도 어느 하나의 황화물일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 상기 이황화코발트을 포함하는 수전해 촉매가 제공될 수 있다.

#### 발명의 효과

- [0021] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 고순도 및 고결정성을 가지는 다공성 전이금속 황화 물을 임의의 기판에도 적용 가능한 나노 입자 형태로 제조할 수 있다. 또한 금속유기골격체의 장점인 다공성 구 조를 그대로 활용함으로서 높은 비표면적을 가지는 구조의 물질을 합성할 수 있다. 또한 본 발명의 합성법을 통 해 다른 물질의 도핑 혹은 합금화없이 전이금속과 황의 조합 구성으로 높은 수소 및 산소 발생의 촉매 효율을 가지는 수전해 촉매를 제공할 수 있다.
- [0022] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

#### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 금속유기골격체를 이용한 다공성 금속황화물의 제조 방법을 개념적으로 나타 낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 반응 전 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 및 반응 후 형성된 이황화코발트의 결정구조를 나타 낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 금속유기골격체의 XRD 분석 결과이다.

도 4은 본 실시예에 사용된 반응로의 형태를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 5는 Co-S-0의 3원 상태도를 나타낸 것이다.

도 6는 열역학 이론을 이용하여 황의 질량에 대한 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량의 비율에 따른 고체 상태의 반응 생성물에 대한 계산한 결과를 나타낸 것이다. 도 7은 황의 질량과 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량의 비율에 따른 최종 생성물들의 XRD 결과이다. 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 SEM 및 TEM 이미지이다. 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 크기 수준의 기공을 갖는 다공성 이황화코발트의 TEM 이미지이다. 도 10은 열역학 이론을 이용하여 황의 질량에 대한 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량의 비율에 따른 기체 상태의 반응 생성물 에 대해 계산한 결과를 나타낸 것이다. 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 XRD 결과를 나타내는 그래프이다. 도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 XPS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 13는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 BET 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 도 14은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 AFS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도 면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예들은 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시 예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미 로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모 든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하 거나 유사한 기능을 지칭하며, 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0025] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하 기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 기술 사상에 의하면 전이금속을 포함하는 금속유기골격체(Metal-Organic Framework, MOF)와 고체 상 태의 황을 기화시켜 형성한 기체 상태의 황을 소정의 가열 조건에서 반응시켜 내부에 미세한 기공을 다수 포함 하는 다공성 전이금속 황화물을 제조하는 방법이 제공된다.
- [0027] 금속유기골격체는 금속이온 또는 금속이온 클러스터가 유기물질과 결합되어 골격체(framework)를 이루는 유기물 /무기물 하이브리드 물질로 정의될 수 있다. 이러한 금속유기골격체는 금속과, 상기 금속을 연결하는 고리 역할 의 유기물질의 물리화학적 특성이 함께 나타날 수 있는 장점을 갖고 있으며, 금속의 종류를 바꾸거나 유기물질 의 종류를 바꿔서 합성하면 매우 다양한 특성의 물질을 만들어 낼 수 있는 특징을 가지고 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 전이금속 황화물의 제조방법은, (a) 전이금속 전구체를 포함하는 제 1 용액 과 유기물 전구체를 포함하는 제 2 용액을 혼합하여 금속유기골격체를 제조하는 단계(S100), (b) 상기 금속유기 골격체를 황을 포함하는 진공 분위기에서 열처리하여 전이금속 황화물을 제조하는 단계(S200)를 포함할 수 있다.
- [0029] (S100) 단계에 있어서, 제 1 용액은 용매, 예를 들어 탈이온수에 전이금속 전구체를 용해하여 제조할 수 있다. 상기 전이금속 전구체는 전이금속으로서 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn) 중 적어도 어느 하 나를 포함하는 화합물 일 수 있다.
- [0030] 예를 들어, 전이금속이 코발트일 경우, 상기 코발트 전구체로는 cobalt acetate, cobalt nitrate, cobalt acetylacetonate, cobalt chloride, cobalt sulfate 등을 포함할 수 있다. 다른 예로서, 전이금속이 니켈일 경 우, 니켈 전구체로는 nickel nitrate, nickel acetylacetonate, nickel chloride, nickel sulfate을 포함할 수 있다. 또한 전이금속이 망간일 경우, manganese nitrate, manganese acetylacetonate, manganese chloride, manganese sulfate 등을 포함할 수 있으며, 구리일 경우 copper nitrate, copper acetylacetonate, copper

chloride, copper sulfate 등을 포함할 수 있다.

- [0031] 상기 제 1 용액에는 추가적으로 구연산염(citrate)이 더 포함될 수 있다. 전이금속 전구체 용액에 구연산염을 첨가함에 따라 생성물의 형태 및 크기가 변화되는 효과가 나타난다. 즉, 용액 내에 구연산이 존재함에 따라 생 성물의 형성시 핵생성이 억제될 수 있다. 따라서 구연산염을 첨가함에 따라 생성물의 크기는 증가하면서 동시에 입자 크기는 더 균일한 분포를 가지는 단일 분산된 금속유기골격체를 제조할 수 있다. 그러나, 구연산염이 적정 한 양을 초과하여 첨가될 경우, 핵성생이 일어나기 어려워짐에 따라 침전물이 형성되지 않을 수 있다. 따라서 생성물의 입자 크기 및 분포를 고려하여 적정한 양을 선택하여 첨가하는 것일 필요한다.
- [0032] 이러한 구염산염은 금속 구연산염을 포함하며, 예를 들어, 구연산 나트륨을 포함할 수 있다.
- [0033] 제 2 용액은 용매, 예를 들어 탈이온수에 유기물 전구체를 첨가한 후 용해하여 제조할 수 있다. 상기 유기물 전 구체는 금속유기골격체를 구성하는 전이금속의 유기 링커(organic linker)를 제공하며, 예를 들어, K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 등을 포함할 수 있다.
- [0034] 제 1 용액 및 제 2 용액을 제조한 후, 제 2 용액 상에 제 1용액을 주입 펌프를 이용하여 일정한 속도로 주입한 후 교반하여 반응을 유도함으로써 전이금속을 포함하는 금속유기골격체를 제조할 수 있다.
- [0035] 예를 들어, 유기물 전구체 및 전이금속 전구체로서 각각 K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub> 및 cobalt acetate(Co(Ac)<sub>2</sub>)를 사용한 경우, 아래 [화학식 1]의 반응에 의해 금속유기골격체로서 코발트계 프러시안 블루 유사체(Co-based prussian blue analogue, CoCoPBAs, Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>)가 형성된다.
- [0036] [화학식 1]
- $[0037] \qquad 2K_3C_0(CN)_6 + 3C_0(Ac)_2 = C_{03}[C_0(CN)_6]_2 + 6K^{+}(aq) + 6(Ac)^{-}(aq)$
- [0038] 다른 예로서, 상기 금속유기골격체는 전이금속 전구체의 종류에 따라 망간 기반의 Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 구리 기반의 Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 혹은 Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>를, 니켈 기반의 Ni<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>등을 포함할 수 있다.
- [0039] 다음으로, (S200)단계로서, (S100) 단계에서 제조한 금속유기골격체를 기체 상태의 황을 포함하는 진공 분위기 에서 열처리하여 전이금속 황화물을 제조할 수 있다.
- [0040] (S200) 단계에서 사용되는 기체 상태의 황은 고체 상태의 황을 기화점 이상으로 가열하여 기화시킨 것을 이용한 다.
- [0041] 이하에서는 예시적으로 금속유기골격체로서 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>를 이용하여 다공성의 이황화코발트(CoS<sub>2</sub>)를 제조하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0042] 도 1의 (a)에는 본 발명의 일 실시예에 따른 (S200) 단계의 수행을 개념적으로 도시한 도면이 나타나 있다.
- [0043] 도 1의 (a)를 참조하면, (S200)단계에서 금속유기골격체인 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 분말과 (10)와 황 분말(20)을 배기라인 (40)을 통해 진공 펌프(50)와 연결된 반응로(30) 내부에 장착한다. 다음, 진공 펌프(50)를 이용하여 반응로(30) 내부를 펌핑하여 진공 분위기를 형성한다. 이는 반응로(30)에서의 산소에 의한 산화반응에 의해 의도하지 않은 산화물이 형성되는 것을 억제하기 위함이다.
- [0044] 진공 분위기로 형성한 후 반응로(30)를 황(20)의 기화점인 445℃ 보다 높은 온도, 예를 들어 500℃로 가열하여 황(20)을 기화시킨다.
- [0045] (S200) 단계에서 고상의 황(20)을 기화시키기 위하여 기화점 이상의 고온으로 가열됨에 따라 동일한 반응로(30) 내에 배치된 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>도 열분해가 일어나게 된다. 이러한 과정 중에 기상의 황과 열분해되는 Co[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>의 반응에 의해 시작물질인 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>의 C 및 N이 빠져나가면서 궁극적으로 황과 코발트의 반응에 의해 다공성 의 이황화코발트(CoS<sub>2</sub>)가 형성되게 된다. 도 2의 (a) 및 (b)에는 반응 전 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 및 반응에 의해 형성된 이황화코발트의 결정구조가 나타나 있다.
- [0046] (S200) 단계에서 기체 상태의 황은 금속유기골격체를 구성하는 금속과 반응하여 황화물을 형성하는 황의 공급 원이면서 또한, 유기물질과 기상반응(gas phase reaction)을 통해 기체 상태의 생성물을 형성함으로써 상기 유

기물질을 제거하는 반응물질로서 작용하게 된다. 기체 황과의 반응에 의해 유기물질이 제거되면서 금속유기골격 체 내에서 상기 유기물질이 차지하던 자리에는 기공이 형성되게 된다. 따라서 이러한 기체 상태의 황과 유기물 질과의 반응이 활발할수록 이러한 기공의 형성 가능성이 높아지게 된다.

- [0047] 본 발명의 기술 사상에 의하면, 황의 공급원으로서 고체의 황을 직접 기화시켜 사용함에 따라 황을 포함하는 화 합물 예를 들어, H<sub>2</sub>S 가스를 사용하는 경우에 비해 금속유기골격체를 구성하는 유기물질과의 반응이 더 활발하게 일어나게 되며, 이로 인해 최종적으로 형성된 전이금속 황화물에는 직경이 10nm 이하의 크기를 가지는 미세한 기공이 다수 형성될 수 있다. 이러한 나노 크기 수준의 미세한 기공은 전이금속 황화물의 비표면적을 증가시키 게 되며 이러한 비표면적의 증가로 촉매 효율이 향상되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0048] 도 1의 (b)에는 본 발명의 변형된 실시예에 따른 (S200) 단계의 수행을 개념적으로 도시한 도면이 나타나 있다. 도 1의 (a)와 비교하면, 상기 변형된 실시예는 고체 상태의 황(20) 및 금속유기골격체(10)이 서로 다른 반응로 에 배치되어 있다. 즉, 고체 상태의 황(20)은 제 1 반응로(30a)에 배치되며, 금속유기골격체(10)은 제 2 반응로 (30b)에 배치된다. 이때 제 1 반응로(30a) 및 제 2 반응로(30b) 사이에는 기체 상태의 황이 통과할 수 있는 통 로(30c)가 형성되어 있다.
- [0049] 도 1의 (b)를 참조하여 (S200) 단계의 수행 방법을 단계별로 기술한다. 우선 제 1 반응로(30a) 및 제 2 반응로 (30b)를 모두 진공 분위기로 만든다. 도 1의 (b)와 같이 진공펌프(50)를 이용하여 제 1 반응로(30a) 및 제 2 반 응로(30b)를 같이 배기하여 진공 분위기를 만들 수 있다. 다른 예로서, 도시하지 않았으나 제 2 반응로(30b)에 별도의 진공펌프를 설치하여 각각 배기하는 것도 가능하다.
- [0050] 진공 분위기가 형성된 후 제 1 반응로(30a)를 황의 기화점 이상으로 가열하여 고체 상태이 황(20)를 기체 상태 의 황으로 기화시킨다. 이렇게 기화된 기체 상태의 황은 통로(30c)를 통해 제 2 반응로(30b)로 공급된다.
- [0051] 이때 기체 상태의 황을 원활하게 공급하기 위하여 제 1 반응로(30a)에는 캐리어 가스(60)가 공급될 수 있다. 캐 리어 가스(60)은 Ar 과 같은 불활성 가스가 사용될 수 있다. 캐리어 가스(60)은 기체 상태의 황이 다시 고상으 로 냉각되지 않게 하기 위해 소정의 온도로 가열된 것일 수 있다.
- [0052] 이렇게 제 2 반응로(30b) 내부로 공급된 기체 상태의 황은 금속유기골격체(10)와 반응하여 전이금속 황화물, 예 를 들어 이황화코발트가 형성된다. 이때 제 2 반응로(30b)는 원활한 반응을 위해 황의 기화점 이상의 온도로 가 열될 수 있다.
- [0053] 이러한 변형된 실시예의 경우도 고체 상태의 황과 금속유기골격체가 별도의 반응로에 배치되어 있다는 점에 차 이가 있을 뿐 다공성의 전이금속 황화물의 형성 과정은 전술한 실시예와 동일함은 물론이다.
- [0054] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕 기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실험예들이 아래의 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0055] <u>실시예</u>

# [0056] <u>금속유기골격체의 제조</u>

- [0057] 전이금속 전구체 및 금속 구연산염으로 각각 cobalt acetate 및 구연산 나트륨(sodium citrate)을 준비하였다. 또한 유기물 전구체로는 K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>(Tripotassium hexacyanocobaltate)를 준비하였다. 20 mL 탈이온수(deionized water) 두 병을 준비하여, 하나에는 149.5 mg의 cobalt acetate와 100 mg의 구연산 나트륨을 첨가하여 상온에서 700 rpm, 다른 하나에는 133 mg의 K<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub>를 첨가하여 상온에서 700 rpm으로 하루 동안 교반을 진행하였다. 후자의 용액을 200 rpm으로 교반을 유지하면서, 전자의 용액을 주입 펌프를 통해 400 mL/hr의 속도 로 주입하여 혼합하였다. 10분간 교반을 유지하고, 이후에 교반을 멈추고 18시간 동안 반응을 진행시켰다. 이후 필터링을 통해 반응 후 가라앉은 분말 형태의 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 분말을 수득한 후 세척 및 건조하여 최종 코발트 기 반 금속유기골격체(Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>)를 제조하였다.
- [0058] 한편, 전이금속 전구체로 manganese acetate 및 copper acetate를 이용한 것을 제외하고는 상술한 방법과 동일 한 방법으로 망간 기반 금속유기골격체인 Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 및 구리 기반 금속유기골격체인 Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>를 제조하 였다. 또한 전이금속 전구체로 copper acetate를 사용하고, 유기물 전구체로 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>를 사용한 것을 제외하고 는 상술한 방법과 동일한 방법으로 또 다른 구리 기반의 금속유기골격체인 Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>를 제조하였다.

- [0059] 도 3은 제조된 금속유기골격체의 XRD 분석 결과이다. 구체적으로, 도 3의 (a), (b), (c) 및 (d)는 각각 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 및 Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>의 XRD 결과가 나타나 있다.
- [0060] 도 3의 (a) 내지 (d)를 참조하면, 모두 목표로 설정했던 금속유기골격체가 정상적으로 형성되었음을 확인할 수 있다.

#### [0061] 다공성 이황화코발트의 제조

- [0062] 제조된 금속유기골격체 중 코발트 기반 금속유기골격체를 이용하여 이황화코발트를 제조하였다. 도 4에는 본 실 시예에 사용된 반응로의 형태가 나타나 있다. 도 4을 참조하면, 제조된 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 분말(400)과 도가니에 담 긴 황 분말(410)을 유리병(420)에 넣고, 진공 펌프를 통해 진공 상태로 만든 뒤 세공을 통해 밀봉하였다. 밀봉 한 유리병을 중공 형태의 용기(430) 내부에 장착한 후 이를 가열 램프가 내장된 반응로(440) 내에 배치한 후 가 열하였다.
- [0063] 황화 반응을 통해 최종 생성물인 이황화코발트를 안정적으로 형성하기 위하여 실험 수행 전 열역학적인 측면을 먼저 검토하였다. 도 5에는 Co-S-O의 3원 상태도가 나타나 있다. 도 5를 참조하면, 최종 생성물인 이황화코발트 가 형성되는 위치를 확인하고 이에 따라 황의 투입양의 범위를 설정하였다. 도 5의 3원 상태도에 의하면, 산소 의 양이 많아질수록 코발트 산화물의 생성 가능성이 높아지게 된다. 따라서 가능한 코발트 산화물의 형성을 억 제하기 위하여 반응로 내 압력은 0.1 Torr로 유지하고 산소의 몰수를 계산하였고 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 양을 30mg으로 고정하여 Co의 몰수를 계산하였다. 도 5를 참조하면, 황의 양만을 독립변수로 하는 경우, 투입되는 황의 양에 따라 다양한 코발트 황화물이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 도 5에는 최종 생성물인 이황화코발트의 형성 영 역이 표시되어 있다.
- [0064] 도 6에는 열역학 이론을 이용하여 황의 질량과 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량의 비율에 따른 반응 생성물의 계산결과가 도 시되어 있다. 도 6를 참조하면, 황의 질량을 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량으로 나눈 비율이 낮을 경우에는 최종 생성물로 서 Co가 형성되나 비율이 증가할수록 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 및 CoS<sub>2</sub>로 천이되는 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 이러한 계산 결과를 실제 실험을 통해 검증하기 위해 도 5에 표시한 영역(A, B, C)에 대해서 반응 후 생성물에 대해서 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과가 도 7에 나타나 있다.
- [0066] 도 7을 참조하면, A, B 및 C 영역에서의 최종 생성물은 각각 Co, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 및 CoS<sub>2</sub>로 도 6의 열역학적 계산 결과와 일치함을 확인할 수 있다.
- [0067] 이로부터 이황화코발트를 안정적으로 형성하기 위해서는 황의 질량(M<sub>s</sub>)을 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량(M<sub>MOF</sub>)으로 나눈 값이
  0.3 내지 0.9의 범위를 가져함을 알 수 있다.
- [0068] 본 발명자들은 이러한 실험 결과에 따라 이황화코발트를 제조하기 위하여 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 분말을 30 mg, 황을 15 mg을 5 mL의 유리병에 넣은 후, 진공 펌프를 통해 진공 상태로 만든 뒤 세공을 통해 밀봉하였다. 이후, 퍼니스 에서 황의 기화점인 445℃ 보다 높은 온도인 500?에서 2시간 열처리를 진행하여 이황화코발트 시편을 제조하였 다.

# [0069] <u>SEM 및 TEM 분석</u>

- [0070] 제조된 이황화코발트의 미세조직을 관찰하기 위하여 제조된 시편을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM)으로 관찰하였다. 도 8의 (a) 및 (b)에는 제작한 시편을 SEM 및 TEM으로 관찰한 결과가 나타나 있다.
- [0071] 도 8의 (a) 및 (b)를 참조하면, 제조된 이황화코발트는 실질적으로 구형을 가지는 다수의 이황화코발트 나노입 자가 뭉쳐서 이루어진 응집체의 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 이때 상기 이황화코발트 나노입자의 각각의 직 경은 20 내지 40nm의 범위를 가진다.
- [0072] 도 8의 (c)에는 상기 이황화코발트 나노입자를 고분해능 TEM으로 관찰한 결과가 나타나 있다. 도 8의 (c) 우측 하단 박스 영역에는 상기 나노입자의 전자 회절 패턴이 같이 나타나 있다. 도 8의 (c)를 참조하면, 제조된 이황 화코발트 나노입자는 실질적으로 단결정 수준의 고결정성을 나타내며, (002)면의 면간 거리 d(002)는 0.28nm를 나타냄을 확인할 수 있다.

- [0073] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 이황화코발트의 경우, 입자 내부에 10nm 이하의 직경을 가지는 기공이 존재하 게 된다. 도 9에는 수 개의 이황화코발트 나노입자가 응집되어 있는 구조를 TEM으로 관찰한 결과로서, 약 4nm 수준의 크기를 가지는 기공(흰색 점선으로 구성된 원 부분)이 존재함을 확인할 수 있다.
- [0074] 이러한 입자 내부의 기공은 열처리 과정(S200 단계) 중에 열분해에 의해 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 내에서 골격을 이루고 있는 C 또는 N 원자가 기화되면서 외부로 빠져나가면서 형성되는 것으로 판단된다.
- [0075] 도 10는 열역학 이론을 이용하여 황의 질량과 Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 질량의 비율에 따른 기체 상태의 반응 생성물의 계 산결과를 나타낸 것이다. 도 10를 참조하면, Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>의 열분해가 일어나면서 C 또는 N을 포함하는 기체상 태의 물질이 생성된다. 예를 들어, C는 S와 반응하여 기체 상태의 CS<sub>2</sub>를 형성할 수 있다. 이와 같이 금속유기골 격체를 구성하는 C가 S와 반응하여 기화되면서 금속유기골격체를 구성하는 C는 제거되면서, 궁극적으로 최종 생 성물인 이황화코발트 내부에 기공을 형성하게 된다. 따라서 이러한 S와의 반응이 활발하게 일어날수록 이황화코 발트 내부의 기공의 형성 가능성은 더욱 높아지게 된다.
- [0076] 본 실시예와 같이 황의 공급원으로서 순수한 황을 기화시켜 사용하는 경우는 기체 상태의 황과 C 또는 N이 직접 반응하게 됨에 따라, S을 포함하는 화합물, 예를 들어 H<sub>2</sub>S를 공급원으로서 사용하는 경우에 비해 C 또는 N과의 반응성이 더 증가하게 된다. 따라서 기화된 황을 이용하여 제조한 이황화코발트가 더 높은 기공 밀도를 가지게 될 것으로 예상할 수 있다.
- [0077] 이와 같이 순수한 황을 기화시켜 사용함으로 이황화코발트 입자 내부에 10nm 이하의 크기를 가지는 미세한 기공 을 다수 형성할 수 있으며, 이러한 기공으로 인하여 입자의 비표면적이 증가되는 효과가 나타나게 되며, 이에 대한 실험결과는 후술하도록 한다.
- [0078] <u>XRD 및 XPS 분석</u>
- [0079] 제조된 시편의 결정구조를 확인하기 위하여, X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD) 및 X선 광전자 분광법((X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하였으며, 도 11 및 도 12에 각각 XRD 결과 및 XPS 결과가 나타 나 있다.
- [0080] 도 11을 참조하면, X-선 회절 분석 결과로부터 합성된 물질이 이황화코발트임을 알 수 있다. 또한 각 회절 피크 의 반가폭으로부터 합성된 이황화코발트는 높은 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.
- [0081] 한편, 도 12의 (a) 내지 (c)에 나타낸 결합에너지에 따른 스펙트럼 분석 결과로부터 고순도의 이황화코발트가 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0082] <u>BET 분석</u>
- [0083] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 이황화코발트의 비표면적을 확인하기 위하여, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 측정을 수행하였으며, 도 13의 (a) 및 (b)에 그 결과를 나타내었다. 도 13에는 비교예로서, 현재 판매되 고 있는 상용 이황화코발트(commercial CoS<sub>2</sub>)의 BET 분석 결과를 같이 나타내었다.
- [0084] 도 13의 (a)를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 이황화코발트의 비표면적 값이 상용 이황화코발트의 비표면적 값에 비해 월등하게 우수한 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 다공성 이황화코발트의 비 표면적 값은 915.6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>로 높은 값을 나타내었으나, 이에 비해 상용 이황화코발트의 비표면적 값은 약 6.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 로 낮은 값을 나타내었다.
- [0085] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 이황화코발트의 경우에 높은 비표면적을 가지는 이유는, 상 술한 바와 같이 입자 내부에 10nm 이하의 미세한 기공이 형성되어 있기 때문으로 해석될 수 있다.
- [0086] 도 13 (b)는 기공 분포를 확인하기 위한 분석 결과가 나타나 있다. 이를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 제 조된 다공성 이황화코발트는 약 20 mm와 3.5 mm(확대 그래프 참조)에서 피크가 검출되었음을 알 수 있다. 이는 본 실시예의 시편이 내부에 약 3.5 mm의 기공 크기를 가지고 있음을 나타낸다. 20 mm에서 피크가 검출되는 이유 는, 미세구조 분석에서 알 수 있듯이 시편을 구성하는 입자의 크기에 기인한 것으로 해석된다. 즉, BET 분석은 표면에 № 기체의 흡착/탈착을 통해 진행되는데, 이 경우 № 기체는 입자의 표면이나 기공에 대한 선택성이 없기 때문에 입자 표면에 의해서도 피크가 검출될 수 있다.

[0087] 반면, 상용 이황화코발트는 어떠한 피크도 검출 되지 않았다. 이로부터 상용 이황화코발트는 본 실시예의 시편 과 같은 미세한 내부 기공이 형성되지 않았음을 확인할 수 있다. 또한 입자의 크기가 약 80nm나노 미터 수준(보 다 훨씬 더 큰 수준이므로 입자 크기에 의한 피크도 관찰되지 않았다.

### [0088] <u>수전해 촉매 특성 측정</u>

- [0089] 도 14에는 제조된 시편을 이용하여 수행한 수전해 실험 결과가 나타나 있다.
- [0090] 도 14의 (a)는 상기 이황화코발트를 글래시 카본(glassy carbon) 기판에 부착하여 제조한 전극으로 수전해를 수 행하는 경우의 산소 발생 특성을 측정한 결과이다.
- [0091] 도 14의 (a)를 참조하면, 상기 다공성 이황화코발트가 니켈 폼(Ni foam) 외에 다양한 종류의 기판 상에 적용이 가능함을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 14의 (b) 및 (c)는 니켈 폼을 기판으로 사용한 전극으로 수전해를 수행하는 경우의 산소 발생 특성 및 수소 발생 특성을 측정한 결과이다. 도 14의 (b) 및 (c)에는 비교예로서, 전극으로 촉매가 부착되지 않은 니켈 폼, Ir 포일(foil), Pt, 상용 이황화코발트를 사용한 경우도 같이 나타내었다.
- [0093] 도13의 (b)를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 이황화코발트를 촉매로 사용한 경우, 산소 발 생 반응의 과전압이 295 mV로서, 420 mV의 니켈 폼, 370 mV의 Ir 포일, 470 mV의 Pt 및 412 mv의 상용 이황화 코발트에 비해 현저하게 우수한 결과를 나타내었다. 또한 도 14의 (c)를 참조하면, 수소 발생 반응의 과전압은 -195mV로서 상용 이황화코발트와 비교할 때 더 낮은 과전압을 나타내었다.
- [0094] 이로부터 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 이황화코발트는 종래의 상용 이황화코발트에 비해 더 우수한 수전해 촉매 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0095] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것 으로 보아야 한다.

#### 부호의 설명

[0096] 10: 금속유기골격체 20: 황 분말 30: 반응록 40: 배기라인

50 : 진공 펌프

# 도면

도면1





























# *도면8*







# 도면10

















