(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0139962
(43) 공개일자 2023년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/04 (2021.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8605 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2022-0038457
(22) 출원일자 2022년03월29일
심사청구일자 2022년03월29일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
안성훈
광주광역시 동구 남문로753번길 20 (학동, 무등산아이파크)
박예은
인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12 (동춘동, 건영아파트)
손홍진
전라북도 김제시 검산택지길 61 (검산동, 김제샬레2차아파트)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

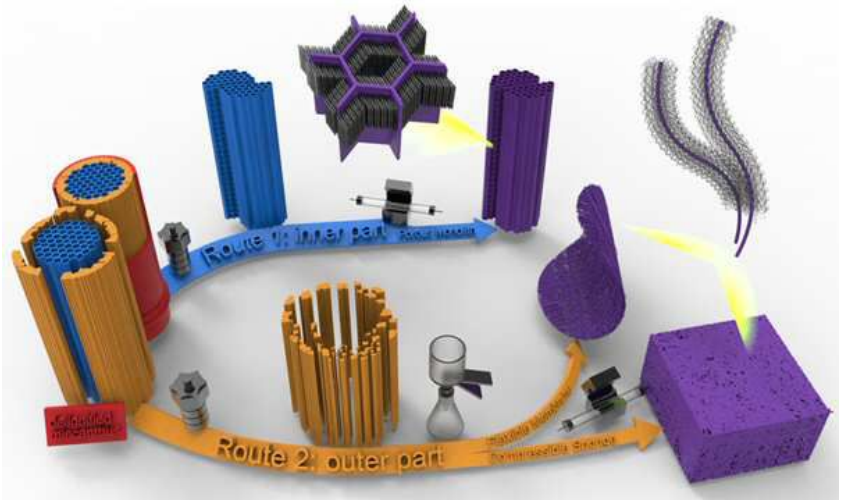
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **자기-지지형 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 금속-공기 전지**

(57) 요 약

본 발명은 자기-지지형 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비하는 단계, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계, 및 상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는 자기-지지형 전극의 제조방법을 제공하고, 다공성 탄소 매트릭스 및 상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브를 포함하는 자기-지지형 전극을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/04 (2022.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 4/8803 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345341782
과제번호 2021RIS-002
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명 바이오매스로부터 유래한 셀룰로오스 기반 경량형 탄소 나노소재 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 광주전남지역혁신플랫폼 미래형운송기기육성사업단
연구기간 2021.12.06 ~ 2022.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비하는 단계;

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계; 및

상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계 및 상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계는 동시에 이루어지는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 그래핀 옥사이드를 코팅하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 금속 나노입자를 코팅하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 모놀리스 구조, 스펀지 구조 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 바이오매스 유래 다공성 셀룰로오스 매트릭스인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바이오매스는 억새인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극의 제조방법.

청구항 8

다공성 탄소 매트릭스; 및

상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다공성 탄소 매트릭스는 모놀리스 구조, 스펀지 구조 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

금속 나노입자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 다공성 탄소 매트릭스는 바이오매스 유래인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 바이오매스는 억새인 것을 특징으로 하는 자기-지지형 전극.

청구항 13

제8항의 자기-지지형 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-공기 전지.

청구항 14

제8항의 자기-지지형 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 물 전기분해 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기-지지형 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 금속-공기 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 웨어러블 디바이스에 대한 관심이 높아지면서, 전기 에너지를 화학적으로 변환하여 저장하고, 원하는 때에 이를 사용할 수 있는 웨어러블 에너지 변환 및 저장 장치에 대한 연구가 최근 몇 년간 집중적으로 수행되었다. 특히, 높은 전기화학적 활성 및 전기 전도도를 갖는 탄소 소재를 웨어러블 디바이스에 적용하기 위하여, 탄소 전극에 높은 유연성 또는 압축성을 부여하는 연구는 아직 개선의 여지가 남아 있다. 특히 기존의 연구는 주로 값비싼 소재 또는 특수한 장비 (동결 건조기, 전기 방사 장치, CVD 장비)를 요구하여, 대량 생산에 한계가 있었다.

[0003] 또한, 금속-공기 배터리나 알칼라인 물 전해기의 전극을 위해서는 높은 전기촉매적 활성을 보유해야 하나, 유연성/압축복원성과 같은 높은 기계적 특성과, 높은 전기촉매 활성을 동시에 가지는 탄소 전극을 제조하는 방법은 매우 드물게 보고되었다.

[0004] 따라서 높은 기계적 특성과 더불어 높은 전기촉매 활성을 동시에 가지는 자기-지지형 전극을 제조할 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 높은 유연성 및 압축 복원성을 가지면서 전기화학적 활성이 우수한 자기-지지형 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 높은 유연성 및 압축 복원성을 가지면서 전기화학적 활성이 우수한 자기-지지형 전극을

제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 자기-지지형 전극을 포함하는 금속-공기 전지 및 물 전기분해 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 자기-지지형 전극의 제조방법은, 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비하는 단계, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계, 및 상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계 및 상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계는 동시에 이루어질 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 그래핀 옥사이드를 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 금속 나노입자를 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 모놀리스 구조, 스펀지 구조 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 바이오매스 유래 다공성 셀룰로오스 매트릭스일 수 있다. 하나의 예에서, 상기 바이오매스는 억새일 수 있고, 보다 구체적으로는 억새 줄기일 수 있다.

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 자기-지지형 전극은, 다공성 탄소 매트릭스 및 상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 탄소 매트릭스는 모놀리스 구조, 스펀지 구조 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 자기-지지형 전극은 금속 나노입자를 추가로 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 탄소 매트릭스는 바이오매스 유래일 수 있다. 하나의 예에서, 상기 바이오매스는 억새일 수 있고, 보다 구체적으로는 억새 줄기일 수 있다.

[0018] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 금속-공기 전지는, 상기 자기-지지형 전극을 포함할 수 있다.

[0019] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 물 전기분해 시스템은 상기 자기-지지형 전극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 자기-지지형 전극 및 이의 제조방법을 통하여, 높은 유연성 및 압축 복원력을 가지면서 전기화학적 성능이 우수한 전극을 제공할 수 있고, 이를 사용하여 금속-공기 전지 및 물 전기분해 시스템에 활용될 수 있다. 또한, 바이오매스를 주원료로 하여 전극을 생산할 수 있어 자원 재순환에 용이하고 생산비용을 저렴하게 할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 억새로부터 자기-지지형 전극을 제조하는 공정을 나타내는 모식도이다.

도 2는 억새의 내부 단일체를 사용한 자기-지지형 전극의 전자현미경 사진들이다.

도 3은 억새의 외부 섬유를 재조립한 자기-지지형 전극의 전자현미경 사진들이다.

도 4는 탄소나노튜브가 추가로 성장된 탄소 매트릭스 및 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진이다.

도 5는 코발트 원자들의 존재를 확인하는 cs-corrected 주사투과현미경 사진이다.

도 6은 도 6은 자기-지지형 전극의 접힌 상태를 보여주는 사진이다.

도 7은 자기-지지형 전극의 압축 복원력을 보여주는 사진이다.

도 8은 실험예 1의 물 전기분해 시스템 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실험예 2의 아연-공기 전지 성능 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비하는 단계, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 탄화시켜 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계, 및 상기 다공성 탄소 매트릭스에 탄소나노튜브를 성장시키는 단계를 포함하는 자기-지지형 전극의 제조방법을 제공함에 특징이 있다.

[0023] 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 그 구조의 형태가 한정되지는 않지만, 3차원 구조로 이루어질 수 있고, 예를 들어, 모놀리스(monolith) 구조, 스펀지(sponge) 구조 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0024] 상기 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계는 소성 과정을 통해 이루어질 수 있다.

[0025] 상기 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계는 특별히 제한되는 거은 아니지만, 예를 들어 Thermal CVD(T-CVD)법으로 진행될 수 있다. T-CVD법은 CNT 성장의 씨앗이 되는 나노 크기의 금속을 매개체로 기상에서 CNT를 성장시키는 방법으로, 과정이 간략하고 대량 생산이 가능하며 고순도의 CNT 성장이 가능하다. 이 경우, 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 금속 나노입자를 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 하나의 예에서, 상기 탄소 나노튜브를 성장시키는 단계는, 상기 다공성 탄소 매트릭스를 제조하는 단계와 동시에 이루어질 수도 있다.

[0026] 하나의 예에서, 유연성, 압축 복원력 및 전기화학적 특성을 보다 향상시키기 위하여 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스에 그래핀 옥사이드를 코팅하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0027] 상기 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 바이오매스 유래 다공성 셀룰로오스 매트릭스일 수 있고, 상기 바이오매스는 셀룰로오스를 포함하는 바이오매스이면 크게 제한되지 않지만, 억새(Miscanthus)를 사용하여 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비할 수 있다.

[0028] 본 발명은 다공성 탄소 매트릭스 및 상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브를 포함하는 자기-지지형 전극을 제공함에 특징이 있다.

[0029] 다공성 탄소 매트릭스 구조를 통해 높은 유연성 및 압축 복원력을 가지고, 별도의 접착제는 지지체가 필요하지 않게 된다. 또한, 탄소나노튜브를 통해 물리적 특성 및 전기화학적 특성이 보다 향상될 수 있다.

[0030] 하나의 예에서, 상기 다공성 탄소 매트릭스는 모놀리스 구조, 스펀지 구조 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0031] 하나의 예에서, 상기 다공성 탄소 매트릭스는 바이오매스 유래일 수 있다. 상기 바이오매스는 별도로 한정되는 것은 아니고, 셀룰로오스 기반의 바이오매스에서 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 준비한 다음 탄화시켜 제조될 수 있다. 상기 바이오매스는 억새일 수 있고, 구체적으로는 억새 줄기일 수 있다.

[0032] 본 발명은 다공성 탄소 매트릭스 및 상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브를 포함하는 자기-지지형 전극을 포함하는 금속-공기 전지를 제공함에 특징이 있다.

[0033] 본 발명은 다공성 탄소 매트릭스 및 상기 다공성 탄소 매트릭스 표면에 위치하는 탄소나노튜브를 포함하는 자기-지지형 전극을 포함하는 물 전기분해 시스템을 제공함에 특징이 있다.

[0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0037] <실시예 1>

[0038] 건조된 억새 줄기 3 g을 3M NaOH 용액 60 mL에 담근 후, 테플론 챔버 및 스테인리스강 오토클레이브를 이용하여 탈리그닌 반응을 120 ℃에서 12시간 동안 진행하였다. 상온으로 자연 냉각시킨 후, 억새의 줄기 조각은 초음파를 이용하여 탈이온수로 세척하여, 외부의 개별 셀룰로오스 섬유를 내부의 단일체 부분으로부터 분리한다. 분리된 셀룰로오스 섬유는 진공 여과를 통해 스펀지형 다공성 셀룰로오스 매트릭스로 수집될 수 있고, 내부의 단일체는 모놀리스 구조의 다공성 셀룰로오스 매트릭스로 수집될 수 있다.

[0039] 이후, 코발트(Ⅱ) 질산 6수화물 1.5 g과 헥시메틸렌테트라민(HMTA) 3.0 g을 함유하는 메탄올 용액 60 mL에 탈리그닌화 된 억새 줄기 0.4 g을 내부 또는 외부에 관계없이 침지시키고, 메탄올로 반복적으로 세척하여 실온에서 건조하고, 코발트로 코팅된 셀룰로오스 섬유는 메탄올 용액에 재분산시킨 다음 진공 여과를 통해 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 수집하였다.

[0040] 이후, 준비된 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 산화 알루미나 보트에 넣고 멜라민 3 g을 포함하는 다른 도가니를 입구 방향으로 2 cm 거리를 두고 넣는다. 탄화 공정은 5 ℃/min의 속도로 승온하여 700 ℃에서 3시간 동안 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 실행하였다. 이를 통해 셀룰로오스의 탄화와 탄소나노튜브의 성장을 동시에 진행하여 자기-지지형 전극을 제조하였다.

[0041] 도 1은 억새로부터 자기-지지형 전극을 제조하는 공정을 나타내는 모식도이다.

[0042] 도 1을 참조하면, 억새 줄기는 내부와 외부에 서로 다른 두 가지 리그노셀룰로오스 부분을 가지고 있으며, 내부의 다공성 막대형 단일체가 외부의 섬유 조직으로 둘러싸인 관형으로 구성되어 있다. 리그노셀룰로오스 성분이 있는 억새 줄기를 가공하여 리그닌과 헤미셀룰로오스를 선택적으로 제거하여 두 가지 다른 셀룰로오스 기반 매트릭스를 얻을 수 있다.

[0043] 도 2는 억새의 내부 단일체를 사용한 자기-지지형 전극의 전자현미경 사진들이다.

[0044] 도 2를 참조하면, 도 2의 (a)~(c)는 억새의 내부 단일체 샘플의 표면을 확대하면서 촬영한 것으로, 막대형 단일체의 관형 구조가 잘 발달한 3차원 거대 다공성 구조로 이루어진 것을 확인할 수 있다. (d)는 수열 반응 후 다공성 구조 표면에 많은 양의 코발트 나노입자가 균일하게 부착된 것을 확인할 수 있다. (e)와 같이 원래의 미세 다공성 구조가 잘 보존되어 있는 것을 확인할 수 있고, 고해상도 주사전자현미경 이미지인 (f)~(h)를 참조하면, 다공성 탄소 매트릭스의 표면에 탄소나노튜브의 균일한 성장이 관찰된다. 투과전자현미경 이미지인 (i)~(j)를 참조하면, 수많은 탄소나노튜브가 코발트가 포함된 탄소 매트릭스 표면에 고정되어 있으며, 고해상도 투과전자현미경 이미지인 (k)를 참조하면, 탄소나노튜브 벽의 가장자리에 코발트 나노클러스터의 존재와 탄소나노튜브의 끝부분에서 캡슐화된 금속성 나노입자의 존재를 확인할 수 있고, 금속 코발트의 (111)면에 대한 0.205 nm의 격자 무늬를 관찰할 수 있다. 주사투과전자현미경 이미지와 해당 권소 매핑 이미지인 (l)을 참조하면, 질소, 탄소 및 코발트 원소의 존재를 확인할 수 있다.

[0045] 도 3은 억새의 외부 섬유를 재조립한 자기-지지형 전극의 전자현미경 사진들이다.

[0046] 도 3의 (a)~(b)를 참조하면, 셀룰로오스 섬유 유래 탄소 매트릭스는 높은 상호 연결성을 가진 자기-지지형 전극으로 재조립될 수 있다. (c)를 참조하면, 평균 직경이 수 마이크로미터인 개별 셀룰로오스 섬유 유래 탄소 매트릭스는 얽힌 나노 섬유로 구성되며, (d)를 참조하면, 억새 내부 단일체 유래 매트릭스의 표면과 비교하여 거친 다공성 표면이 관찰된다. 따라서 나노 바늘과 같은 모양의 코발트 나노 물질은 셀룰로오스 섬유 유래 탄소 표면에 조밀하게 증착되고, 소결 공정 후에 균일한 코발트 나노 입자로 변환된 것을 (f)~(g)에서 확인할 수 있다. (h)~(i)를 참조하면, 고도로 상호 연결된 섬유 네트워크가 수많은 거대 기공을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있고, (j)~(k)를 참조하면, 매트릭스는 탄소나노튜브 번들로 균일하게 덮여 있는 것이 관찰된다. (l)의 단면 SEM 이미지를 참조하면, 일차원적 셀룰로오스 유래 탄소 섬유로 구성된 스펀지형 매트릭스를 나타내며, 두께는 1.6 mm이며, 평균 질량은 21 mg/cm^2로 확인되었다. 두께는 진공 여과 시 셀룰로오스가 분산된 용액의 양을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0047] 도 4는 탄소나노튜브가 추가로 성장된 탄소 매트릭스 및 탄소나노튜브의 투과전자현미경 사진이다.

[0048] 도 4의 (a)를 참조하면, 탄소나노튜브가 고르게 성장한 섬유 구조가 관찰되며, (b)를 참조하면, 하나의 탄소나노튜브 표면에는 코발트 나노클러스터의 고른 분포도 관찰된다.

[0049] 도 5는 코발트 원자들의 존재를 확인하는 cs-corrected 주사투과현미경 사진이다.

[0050] 도 5를 참조하면, 높은 전기 촉매 활성을 확보할 수 있는 탄소 매트릭스 속 코발트 단원자의 존재를 확인할 수 있다.

[0051] 도 6은 자기-지지형 전극의 접힌 상태를 보여주는 사진이고, 도 7은 자기-지지형 전극의 압축 복원력을 보여주는 사진이다.

[0052] 도 6을 참조하면, 본 발명의 자기-지지형 전극은 높은 유연성을 가지고 있어 반으로 접은 상태에서도 별다른 손상없이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 도 7을 참조하면, 압축된 상태에서 압력을 제거하면 다시 원상태로 돌아오는 것을 확인할 수 있어, 높은 압축 복원력을 가지고 있는 것이 입증되었다.

[0055] <실험예 1>

[0056] 제조된 자기-지지형 전극의 전기화학적 분석은 bi-potentiostat 워크스테이션을 이용하여 측정하였다. 시료의 수소 발생 반응(HER) 및 산소발생반응(OER) 촉매 활성은 제조된 자기-지지형 전극을 작업 전극으로, 흑연 막대 또는 Pt 코일을 상대 전극으로, Hg/HgO(1 M NaOH) 전극을 기준 전극으로 사용한 3전극 구성으로 측정되었다. 측정된 모든 전위는 Nernst 방정식을 사용하여 가역적 수소 전극(RHE)으로 변환되었으며, HER/OER 평가를 위한 LSV 측정 전에 모든 샘플은 1M KOH 전해질에서 100 mV/sm의 스캔 속도에서 순환 전압전류법의 50주기에 의해 안정화된다. 전극의 내구성은 전류 밀도가 50 mA/cm^2인 2전극 구성에서 시간 전위차 측정으로 평가되며, 산소 환원 반응(ORR) 활성은 회전 링 디스크 전극(RRDE)을 기반으로 하는 산소가 포화된 0.1 M KOH 전해질에서 평가된다. 촉매 잉크 용액은 초음파 처리에 의해 1.9 mL 이소프로판올, 100 ㎕의 5 wt% 나피온 용액을 함유하는 2 mL 용매에 촉매 10 mg을 분산시켜 제조하며, 20 ㎕의 잉크 용액을 100 ㎍/cm^2의 로딩량으로 RRDE 전극에 떨어뜨린 후 건조하여 준비하였다.

[0057] 도 8을 참조하면, (a)에서 볼 수 있듯, 제조된 탄소 전극은 10 mA/cm^2의 전류 밀도에서 53 mV의 과전압(η10)을 보여, 우수한 HER 활성을 나타내며, (b)에서 관찰된 Tafel 기울기 값은 41.75 mV/dec으로 관찰된다. 도 (c)~(d)에서, 기록된 OER 활성은 각각 η10 = 167 mV 및 98.41 mV/dec의 Tafel 기울기가 기록된다. 1M KOH 전해질의 전체 물 전해 성능은 (e)와 같이 두 개의 동일한 탄소 전극을 사용하여 평가되며, 알칼리 물 전해조의 인가 전위는 10 mA/cm^2의 전류 밀도에서 1.45 V를 기록하였다. 이 수소 생산 시스템의 내구성은 전류밀도 50 mA/cm^2의 일정전류실험 (chronopotentiometric) 테스트로 평가한 결과 120 시간 이상 동안 약 1.56 V의 인가전위에는 큰 변화가 없었으며, 수소와 산소 발생의 화학양론적 몰비는 가스 크로마토그래피에 기초하여 2:1인 것으로 확인되었다(도 8의 (g)). ORR 활성은 산소가 포화된 0.1M KOH 전해질에서 회전 링 디스크 전극(RRDE) 실험을 통해 조사되며, 0.845 VRHE의 반-파장 전위 및 77.63 mV/dec의 Tafel 기울기가 기록되었다.

[0059] <실험예 2>

[0060] 실시예 1의 자기-지지형 전극은 추가 처리 없이 아연-공기 배터리(ZAB)의 공기극으로 직접 사용된다. 준고체 상태의 ZAB는 공기극으로 자기-지지형 전극을 사용하고 cathode로 아연 호일을 사용하며, 겔 전해질로 폴리비닐알코올(PVA)과 KOH의 혼합물을 사용하여 제작된다. PVA-KOH 용액을 제조하기 위해 PVA(분자량 146,000~186,000, 99% 가수분해된) 3 g을 80 ℃에서 탈이온수 30 mL에 자기 교반하면서 용해시켜 투명한 용액을 얻은 후, 18M KOH 용액 3 mL를 용액에 천천히 첨가하고 80 ℃에서 90분 동안 유지한다. 겔 전해질을 아연 호일에 증착하고 실온으로 자연 냉각한 다음 공기극을 이용하여 조립한다. 두께가 다른 두 가지 자기-지지형 전극 (두께 1.6 mm 멤브레인 타입/두께 1.2 cm 스폰지 타입)이 테스트되었다.

[0061] 도 9를 참조하면, (a)에 도시된 바와 같이, 유연한 겔형 폴리비닐알코올(PVA) 전해질, 멤브레인형 탄소 공기전극, 그리고 아연 호일을 사용하여 유연한 ZAB을 제조한다. (b)에서 볼 수 있듯, ZAB의 피크 전력 밀도는 175.5 mW/cm^2이며, 100 mA/cm^2를 초과하는 전체 전류 범위에서 좁은 평균 충방전 전압 갭을 나타낸다. 또한, 다량의 셀룰로오스 섬유 용액을 진공 여과하여 제조한 탄소 스폰지형 전극은 겔형 고압축성 ZAB의 공기 전극으로 사용할 수 있다(c). 멤브레인형 탄소 모놀리스는 높은 굽힘 조건에서 우수한 유연성을 보인 반면, 스펀지 타입은 심하게 압축된 변형 조건에서 좋은 회복을 보인다. (d)와 같이 ZAB의 충방전 전위 사이의 작은 전압 갭이 확인되며, 최적 ZAB의 계산된 왕복 효율은 최대 82 %였으며, 이는 24시간 동안의 작동 시간 후 최대 81 %로 잘 보존된다. (e)에서, 유연한 멤브레인형 ZAB의 충방전 분극 곡선은 굽힘 각도가 45도, 90도 및 180도인 경우에도 크게 변경되지 않으며, 상대적으로 얇은 막형 공기극을 갖는 이 ZAB의 전압 갭은 압축된 상태에서 초기 부피의 절반으로 약간 증가하고 압력이 해제되면 다시 회복될 수 있다. 공기극으로 비교적 두꺼운 탄소 스펀지(두께 1.2cm)를 적용하면 압축된 상태에서도 전압 갭의 큰 변화가 관찰되지 않는다. ZAB 사이클링 후 outer@Co@CNT의 화학적 상태는 XPS에 의해 분석되었으며, survey 스펙트럼(g) 및 고해상도 N1s, Co2p 스펙트럼에서 산소의 피크 강도 증가를 제외하고는 화학 조성에서 큰 변화가 발견되지 않았다. 특히, 변형 조건에서 사이클링 테스트 후 탄소 공기

전극의 SEM 이미지는 상호 연결된 탄소 네트워크와 많은 CNT로 장식된 상세한 1D 섬유 구조에 큰 변화가 없음을 보여주었다.

[0063] <실시예 2>

[0064] 순수 셀룰로오스로 구성된 와이프올을 homogenizer를 이용하여 피브릴한 이후, 메탄올 용매 조건에서 셀룰로오스 마이크로 섬유(CMF), cobalt nitrate, Hexamethylenetetramine(HMTA)을 사용하여 120 ℃ 오븐에서 12시간 동안 열처리를 진행하여 탄소나노튜브 성장에 씨앗인 금속을 붙이는 열처리 과정을 진행하였다. 이후, homogenizer를 이용하여 각 메탄올 용매에 분산시키고 진공 여과법으로 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 제작하였다. 이렇게 제작된 다공성 셀룰로오스 매트릭스는 눌렀을 때, 매우 폭신폭신하여 유연성 및 압축 복원력이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

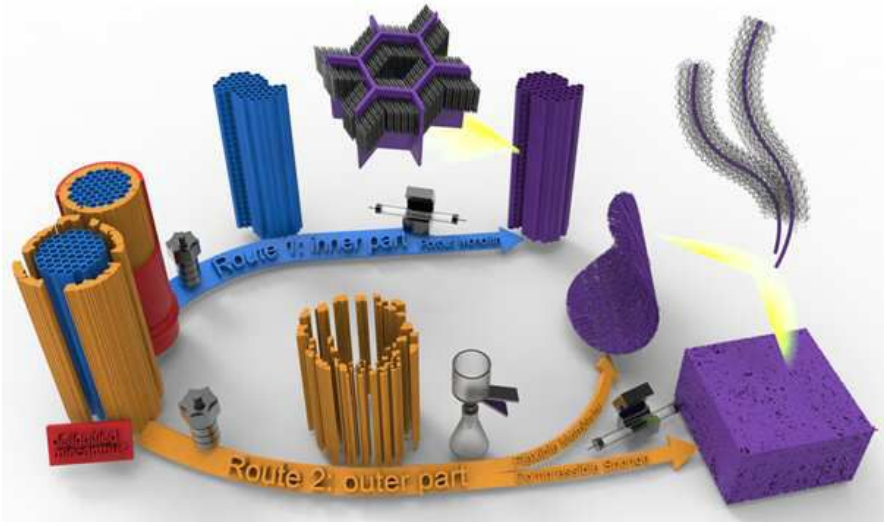
[0066] <실시예 3>

[0067] 순수 셀룰로오스로 구성된 와이프올을 homogenizer를 이용하여 메탄올 용매에 분산시킨 뒤, 그래핀 옥사이드(GO)를 넣고 homogenizer를 이용하여 분산시킨 뒤, 실시예 2에서와 같은 조건으로 금속 흡착을 위한 열처리 후, 진공 여과법을 통해 그래핀이 코팅된 스펀지 형태의 다공성 셀룰로오스 매트릭스를 제작하였다.

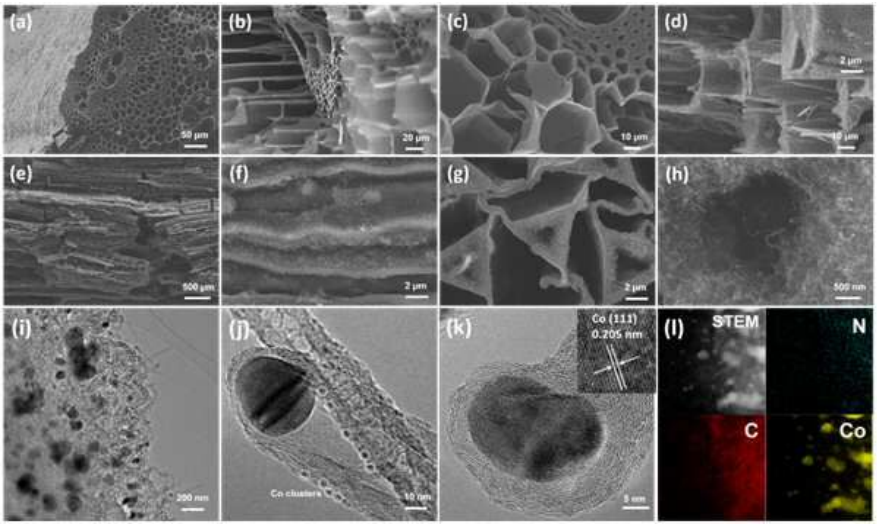
[0068] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시 예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

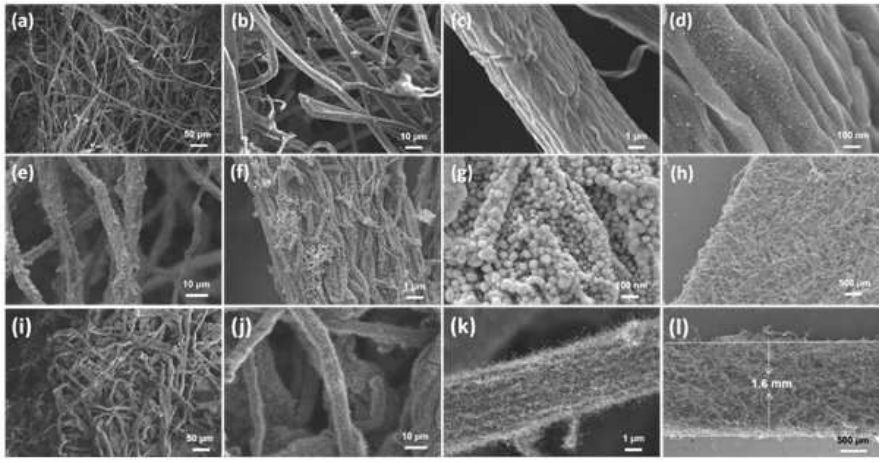
도면1



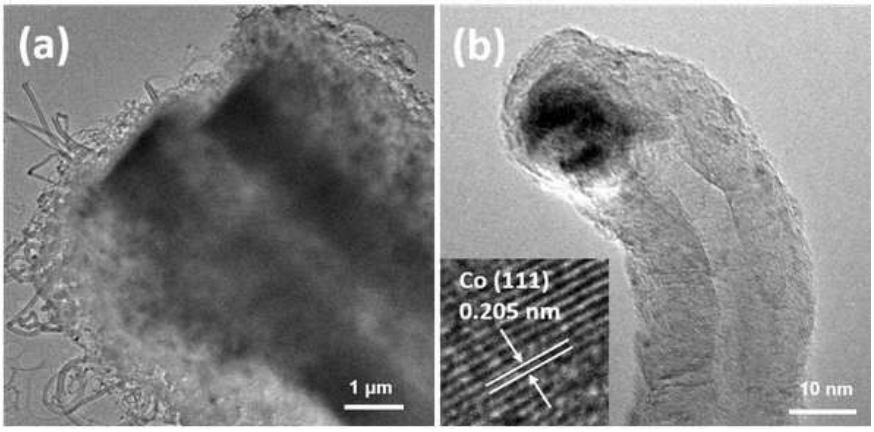
도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
Co (111)
0.205 nm
(l)
STEM
N
C
Co

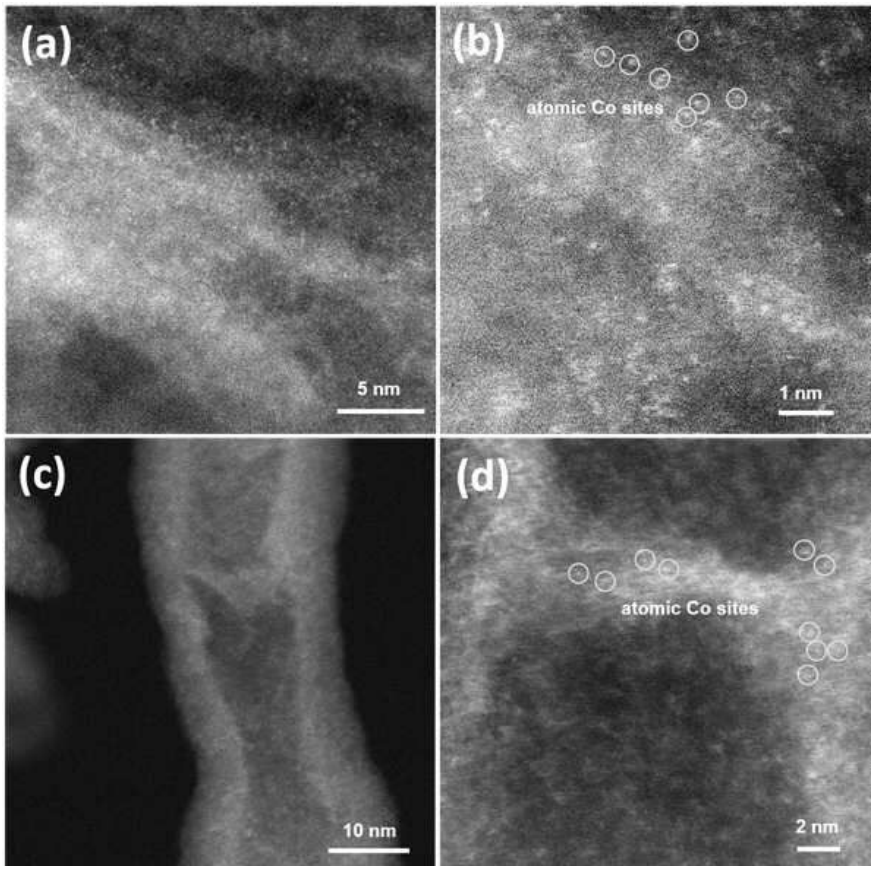
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
1.6 mm

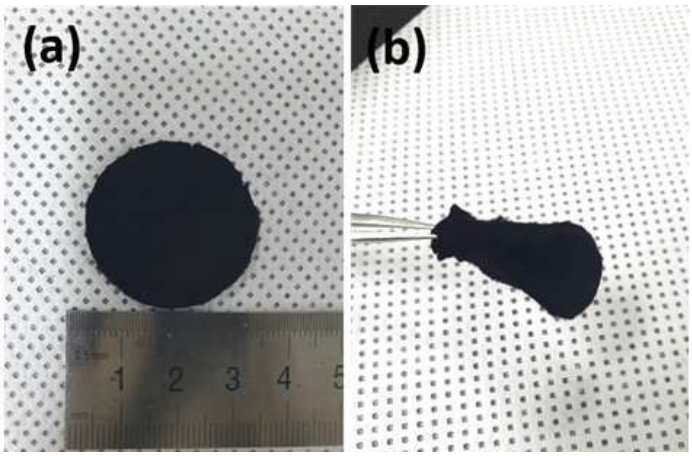
도면4


(a)
1 μm
(b)
Co (111)
0.205 nm
10 nm

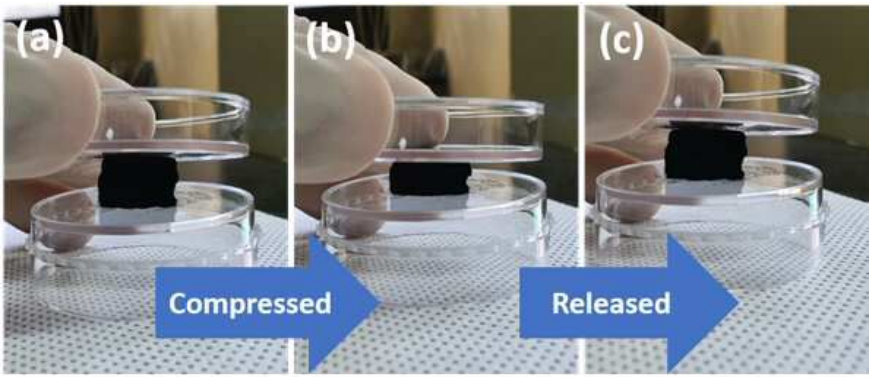
도면5



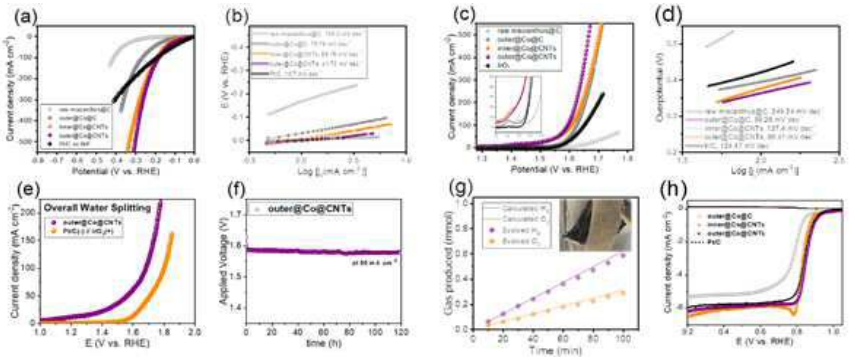
도면6



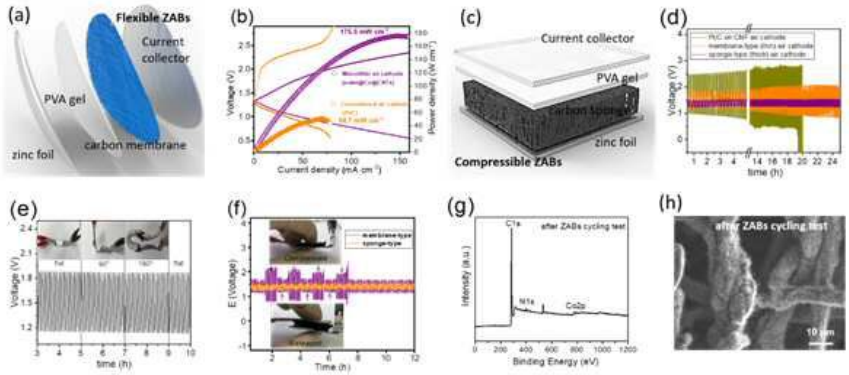
도면7


(a)
(b)
(c)
Compressed
Released

도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Overall Water Splitting
(f)
outer@Co@CNTs
(g)
(h)

도면9


(a)
Flexible ZABs
Current collector
PVA gel
zinc foil
carbon membrane
(b)
(c)
Current collector
PVA gel
Carbon Sponge
zinc foil
Compressible ZABs
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
after ZABs cycling test
10 μm