

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0089666 (43) 공개일자 2014년07월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C25B 11/10 (2006.01) C25B 11/06 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2013-0001182 (22) 출원일자 2013년01월04일 심사청구일자 2013년01월04일	(72) 발명자 신소운 서울 용산구 청파로43길 47-16, 301호 (청파동3가) 차기훈 충남 천안시 서북구 봉정로 366, 104동 1101호 (두정동, 한성3차필하우스) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인태백	

전체 청구항 수 : 총 6 항

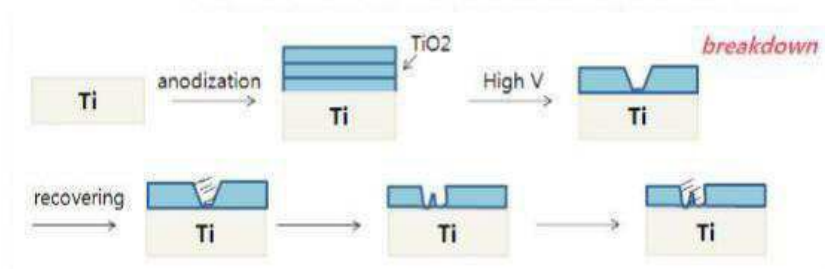
(54) 발명의 명칭 DSA 전극 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 무기물기판을 마이크로아크산화(Micro arc oxidation)하는 단계; 상기 마이크로아크산화된 기판에 전극활성물질층을 형성하기 위하여 촉매를 투입하고 열처리하는 단계를 포함하는 DSA 전극의 제조방법을 제공한다.

따라서 마이크로아크법으로 DSA 전극을 제조하여 낮은 개시전위(onset potential)값을 가지고 전극의 과전위를 감소시켜 증가된 에너지 전환 효율로 작동되는 DSA 전극을 제조할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

최진섭

경기 부천시 원미구 중동로 187, 1212동 401호 (중동, 무지개마을)

최용욱

강원 강릉시 남산초교길 43-6, 201동 406호 (내곡동, 남산삼익아파트)

탁용석

서울 서초구 잠원로12길 5, 336동 906호 (잠원동, 신반포한신아파트)

황임곤

서울 강북구 도봉로33길 18, 406호 (미아동, 성북프라자)

장인준

서울 성동구 금호로 100, 105동 202호 (금호동1가, 벽산아파트)

백성현

서울 양천구 목동서로2길 22, 108동 1509호 (목동, 한신청구아파트)

이명안

경남 남해군 남해읍 망운로21번가길 24-15, 202호 (남산아파트)

김문수

충청북도 진천군 백곡면 수문 113번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20113030040010-11-1-000

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 60% 이상의 효율을 가진 수소 발생용 수전해 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교산학협력단

연구기간 2011.11.01 ~ 2012.10.31

특허청구의 범위

청구항 1

무기물기판을 마이크로아크산화(Micro arc oxidation)하는 단계;

상기 마이크로아크산화된 기판에 촉매를 투입하고 열처리하여 전극활성물질층을 형성하는 단계를 포함하는 DSA 전극의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 무기물기판은 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물 및 스트론튬 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 DSA 전극의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로아크산화는,

전해질로 인산(H_3PO_4)을 사용하고, 플루오라이드 이온으로 불화수소산(HF)을 이용한 DSA 전극의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로아크산화는,

100V 내지 200V의 전압 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 DSA 전극의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 촉매는 루테튬(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)을 포함하는 것을 특징으로 하는 DSA 전극의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 450℃에서 1시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 DSA 전극의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 DSA 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 개시전위(Onset Potential) 값을 감소시키고, 과전압을 감소시켜 최적의 효율을 갖는 DSA 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 친환경 에너지원인 수소를 얻기 방법으로 공업적으로 가장 많이 사용되는 것은 천연가스인 메탄을 고온, 고압에서 스팀으로 분해하는 방법($CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$)이다. 이 방법에 의하여 전 세계 수소 생산량의 절반가량이 생산되나 동시에 이산화탄소가 생성되기 때문에 지구온난화에 악영향을 미친다. 물의 전기분해 방식에 의한 수소 생산 방법이 이상적이나 전기를 생산하기 위하여 화석연료나 원자력을 사용하고 있는 점에 있어서 경제성이 떨어지고 한편으로는 기술적 제약이 따른다. 한편 전기분해 방식으로 수소를 생산하는 경우 양극에서 일어나는 산소발생 반응은 과전압이 상당히 높기 때문에 막대한 에너지소모의 주원인이 되고 있어서 최근 이러

한 산소과전압이 낮은 전극이 개발되고 있다.

[0003] 이 중 DSA(Dimensionally stable anode)전극에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있으며 다방면으로 활용되고 있다. DSA 전극은 일반적으로 내부식성이 강하여 전기분해의 양극으로 널리 사용되고 있다. 한편, DSA 전극에 사용되는 단층 무기물(TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 등) 중 티타늄 옥사이드(Titanium Oxide)는 3.2eV의 밴드갭 에너지(Bandgap Energy)를 가지고 자외선 영역에서 활성을 나타내는 반도체 물질로 다른 물질에 비해 상대적으로 수용액에서의 안정성이 우수하여 물 분해에 가장 적합한 전위를 갖는 재료로써 가장 많이 사용된다.

[0004] 한편, 마이크로아크산화(Micro arc oxidation)는 일종의 전기분해법으로서, 기존의 전기분해법보다 복잡한 반응이 일어난다. 예를 들면, 화학 반응, 전기적 반응, 발열 반응, 소결, 확산 등이 한꺼번에 일어나는 것으로 알려져 있는데, 아직도 정확한 메카니즘에 대하여는 밝혀지지 않았다. 시편에 전장을 걸어주면 처음에는 낮은 전압에서 균일하고 치밀한 산화층이 전기분해로 인하여 생성되고 전압이 어느 임계값에 도달하면 마이크로아크가 발생하여 표면의 산화층이 절연 파괴된다. 이러한 절연파괴는 아주 미소한 영역에서 일어나며 방출되는 열은 산화층을 국부적으로 용해시키며 내부에 있는 금속이온이 표면으로 이동하고 산소 이온은 기관 안으로 이동하여 화학반응을 통하여 티타늄 산화물이 생성된다. 동시에 전기적 힘에 의하여 용해된 터널은 순식간에 전해액 혹은 티타늄 산화물로 채워지고 다른 부위에서 계속 마이크로아크산화가 발생한다. 이러한 절연 파괴는 표면 산화층의 제일 취약한 부분부터 발생하며 점차적으로 시편 표면전체에 걸쳐서 균일한 산화층을 얻는다. 전압이 높아지면 밝고 강한 아크가 발생하고 따라서 산화층의 두께는 증가한다. 마이크로아크산화법은 기존의 공기 중에서 산화하는 것보다 산화층과 모재와의 접착력이 우수하고, 기존의 양극산화법에서 얻어진 산화층이 비정질인데 비하여 결정화도(crystallinity)가 증가되어 있고, 미세한 입자 크기와 표면이 미시적으로 거칠고 다공성이고 표면적이 크다는 장점이 있다.

[0005] 한편 대한민국 공개특허공보 공개번호 제2010-0019421호에 따르면 마이크로 아크를 이용한 알루미늄 및 알루미늄 합금의 표면처리방법에 관한 것으로서, 본 발명은 피처리금속을 전처리하는 단계; 상기 피처리금속을 전해조에 장입하는 단계; 상기 전해조 내에 마이크로 아크를 발생시켜 상기 피처리금속의 표면에 보호피막을 형성하는 단계로 구성된 알루미늄 합금의 표면처리방법이 개시되었다.

[0006] 다만 양극산화와 마이크로아크산화를 이용하여 DSA 전극을 제조하지는 못하였으며, DSA전극에 있어서 개시전위를 감소시켜 효율이 증가된 전극의 개발이 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 물분해 방식에 널리 사용되는 DSA 전극의 제조방법에 있어서, 개시전위를 낮추어 DSA 전극의 효율을 향상시키고 낮은 과전압을 갖는 DSA 전극의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 무기물기관을 마이크로아크산화(Micro arc oxidation)하는 단계; 상기 마이크로아크산화된 기관에 전극활성물질층을 형성하기 위하여 촉매를 투입하고 열처리하는 단계를 포함하는 DSA 전극의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 상기 무기물기관은, 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물 및 스트론튬 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 마이크로아크산화는, 전해질로 인산(H_3PO_4)을 사용하고, 플루오라이드 이온(F^-)으로 불화수소산(HF)을 이용할 수 있다.

[0011] 여기서, 상기 마이크로아크산화는, 100V 내지 200V의 전압 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 그리고, 상기 촉매는 루테튬 및 이리듐을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 열처리는 450℃에서 1시간 동안 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 DSA 전극의 제조방법은 마이크로아크법으로 DSA 전극을 제조하여 낮은 개시전위(Onset potential) 값을 가지고 전극의 과전위를 감소시켜 증가된 에너지 전환 효율로 작동되는 DSA 전극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1는 각기 다른 전압에서 양극산화된 티타늄 기관의 이미지(image)이다.
 도 2는 전압의 변화에 따른 마이크로아크산화된 티타늄 기관의 리니어 스위프 볼트암페트리(Linear sweep voltammetry;LSV) 그래프이다.
 도 3는 티타늄 기관의 다공성 구조의 생성과정을 나타낸 모식도이다.
 도 4은 200V를 인가하여 2시간동안 마이크로아크산화한 티타늄 기관 표면의 SEM 이미지이다.
 도 5은 각각 다른 전압과 시간에 따른 양극산화된 티타늄 옥사이드 기관 SEM 이미지이다.
 도 6은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 모식도이다.
 도 7은 나노튜브가 생성된 티타늄 기관의 양극산화 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다.
 도 8은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 X선 회절 분석 그래프이다.
 도 9은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 산화물층의 SEM 이미지이다.
 도 10는 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 엑스선 광전자 분광 분석 결과 그래프이다.
 도 11은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 물분해 효율을 측정한 LSV 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 DSA 전극의 제조방법에 관하여 상세히 알아본다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것이 아님은 자명하다.

[0017] 그 실시예는 다음과 같다. 먼저 무기물기관을 준비한다. 상기 무기물기관은 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물 및 스트론튬 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나가 사용된다.

[0018] 상기 무기물기관을 마이크로아크산화 한다. 상기 마이크로아크산화는 전해질로 인산(H_3PO_4)을 사용하고 플루오라이드 이온(F^-)으로 불화수소산(HF)을 이용한다. 상기 전해액 제조를 위한 용매는 증류수가 사용될 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에서는 상기 무기물기관으로 티타늄 옥사이드(Titanium oxide; TiO_2)를 사용한다. 물론, 상기 무기물기관의 종류가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 상기와 무기물기관을 마이크로아크산화(Micro arc oxidation)하여 산화물층에 직경이 크고 다양한 다공성 구조를 생성한다.

[0021] 상기 마이크로아크산화는 100V 내지 200V의 전압 조건에서 수행할 수 있다.

[0022] 상기 마이크로아크산화에 의하여 기관에 공극을 형성한 후에는 상기 마이크로아크산화된 기관의 활성증가를 위하여 촉매를 투입하여 열처리한다.

[0023] 상기 촉매는 루테튬(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)을 포함하는 것으로 특징으로 하며, 상기 열처리는 450℃에서 1시간 동안 진행한다.

[0024] 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따르면, 제조방법이 간편하고 고가의 장비 또는 원료를 사용하지 않으며, 개시전위(Onset potential)의 값이 낮아지고 전류 값이 증가하며, 과전압을 저하시켜 효율이 증대된 DSA전극을 제조할 수 있다.

[0025] 이하에서는 상술한 방법에 관한 구체적인 실시예로서, 마이크로아크산화로 다공성 구조를 가진 DSA전극의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0026] <실시예 1> 마이크로아크산화에 의한 DSA 전극의 제조

[0027] 1) 무기물기판의 마이크로아크산화

[0028] 단층 무기물(TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 등) 중 티타늄 옥사이드(Titanium Oxide)는 3.2eV의 밴드갭(Bandgap Energy)를 가지고 자외선 영역에서 활성을 나타내는 반도체 물질로 다른 물질에 비해 상대적으로 수용액에서의 안정성이 우수하여 물 분해에 가장 적합한 전위를 갖는 재료로써, 본 실험에서는 티타늄 옥사이드(TiO_2)를 이용하여 마이크로아크산화를 진행하였다.

[0029] 마이크로아크산화에서 고전압을 인가하면 직경이 큰 다공성 구조를 형성할 수 있으며, 다른 제조 방법에 비하여 두꺼운 산화막을 생성하고 박막이 쉽게 분리되지 않는 장점이 있다. 마이크로산화를 위하여 상대 전극(Counter electrode)을 백금(Pt)으로, 참조 전극을 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ (은/염화은/3M 염화칼륨)로, 동작전극(Working electrode)을 티타늄 박막으로 하였다.

[0030] 전해질로 인산(H_3PO_4)을 사용하고, 수산화나트륨(NaOH) 4g 및 0.5wt%의 불산(HF)을 준비하였다.

[0031] 마이크로아크산화에서 최적의 고전압 조건을 선택하기 위하여 100V, 200V, 160V, 200V를 인가하여 양극산화 하였고, 각각 동일하게 2시간 동안 진행하였다.

[0032] 각 전압에 따른 개시전위(Onset potential) 값을 알아보기 위하여 리니어 스위프 볼트암페트리(Linear sweep voltammetry; 이하 "LSV"라 함)를 측정하였다. 동작전극 전위를 초기 전위로부터 최종전위까지 일정한 속도로 변화를 주면서 그에 대응하는 전류를 기록하였다.

표 1

[0033] <LSV 측정조건>

	Scan rate	Electrolyte	Condition	Ref.
마이크로아크산화	100mV/s	1M KOH	Dark	Ag/AgCl
	20mV/s			

[0034] LSV의 측정 조건은 상기 표 1과 같이 실시하였다.

[0035] 도 1은 각기 다른 전압에서 양극산화된 티타늄 기판의 이미지이다. 도 1을 참조하면 전압의 값을 변화하여 실험을 진행하였지만, 육안으로 확인하였을 때 각각의 시료에서는 별다른 차이점을 관찰할 수 없었다.

[0036] 다만, 고전압을 인가하여 양극산화를 진행할 때마다 불투명한 색의 기판을 얻을 수 있었다.

[0037] 한편, 도 2는 전압의 변화에 따른 마이크로아크산화된 기판의 LSV의 그래프이다. 여기서 도 2의 (a)는 전압주사속도(Scan rate) 100mV/s에서 측정한 LSV이고, 도 2의 (b)는 전압주사속도 20mV/s에서 측정한 LSV이다.

[0038] LSV측정 시 전해질은 1M 의 수산화칼륨(KOH)를 사용하였고, 기준전극(Reference)은 Ag/AgCl을 사용하였다. 두 실험 모두 같은 모재를 가지고 측정하였으며, 처음에는 전압주사속도를 100mV/s로 하여 측정한 뒤 좀 더 세밀한 측정을 위하여 전압주사속도를 20mV/s로 낮추어 측정하였다.

[0039] 그 결과 전압주사속도에 관계없이 두 실험 모두 비슷한 결과 값을 나타낸 것을 확인하였다.

[0040] 또한, 100V, 120V, 160V 및 200V의 전압을 각각 인가하여 실험을 진행한 결과, 높은 전압을 인가할수록 개시전위 값이 낮아지고 전류밀도 값(Current density)이 증가 되는 것을 확인하였다. 개시전위 값과 전류밀도 값 모두 200V를 인가하여 제조한 마이크로아크산화된 티타늄 기판이 가장 높은 값을 보였다.

[0041] 전압을 증가시키면서 양극산화를 진행할 때 산화막의 두께가 점점 두꺼워지며, 결정 구조가 점점 증가함에 따라 결정화도(crystallinity)가 증가되는 것을 확인하였고 이러한 요인이 200V의 고전압으로 마이크로아크산화하는 경우 전극의 효율이 가장 높이는 것으로 판단된다.

[0042] 따라서 본 실험으로 마이크로아크산화하여 DSA 전극을 제조하는 경우 전극의 효율에 있어 전류보다 전압에 영향을 받으며 최적의 조건은 200V임을 확인하였다.

[0043] 2) 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 다공 구조 확인

- [0044] 상기 양극산화된 티타늄기관을 양극으로 하여 200V의 고전압을 인가하여 마이크로아크산화하면 티타늄 기관의 산화막에서 파괴현상(Breakdown)을 일으켜 다공을 생성한다. 도 3는 티타늄기관의 다공성 구조의 생성과정을 나타낸 모식도이다. 도면을 참조하면, 티타늄기관에 200V의 고전압을 인가하면 불꽃이 일어나며 티타늄 옥사이드(TiO_2) 산화막에서 파괴(Breakdown)이 일어난다. 파괴가 일어나면 산화막 한쪽이 깨지게 되고, 그 부분은 다시 주위에 산소(O_2)로 채워졌다가 다시 파괴가 일어나 더 큰 공극(Pore)이 형성된다. 마이크로아크산화 동안 다양한 직경을 갖는 공극들이 다수 생성되었다.
- [0045] 도 4은 200V를 인가하여 2시간동안 마이크로아크산화된 티타늄 기관 표면의 SEM 이미지이다. 도 4의 (a)와 도 3의 (b)는 티타늄 기관 표면의 톱이미지(Top image)이다. 톱이미지를 확인하면 마이크로아크산화에 의하여 티타늄 기관 표면에 무수히 많은 다공(Pore)이 생성되었음을 확인하였고, 다공의 크기는 300nm부터 1 μm 까지 다양한 직경을 갖는 것을 확인하였다.
- [0046] 또한, 도 4의 (c)와 도 4의 (d)는 티타늄 기관의 크로스 이미지(Cross image)이고, 크로스 이미지를 확인하여 보면 나노튜브보다 더 두꺼운 산화막이 생성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0047] 3) 전극활성화층을 생성
- [0048] 마이크로아크산화로 다공 구조가 생성된 티타늄 기관에 대하여 열처리를 하였다. 티타늄 기관의 활성증가를 위하여 촉매로 루테늄(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)을 각각 0.03M 씩 아이소프로판올(isopropanol)에 녹여 각각의 모체에 입힌 후 450 $^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리 하였다.
- [0049] **<비교예 1> 양극산화한 티타늄 기관의 제조**
- [0050] 마이크로아크산화를 통하여 제조된 티타늄 기관과 대조하기 위하여 티타늄 기관의 양극산화를 실시하였다.
- [0051] 상기 양극산화 방법은 정렬이 잘 된 TiO_2 나노튜브를 합성하는 방법 중에 하나이다. 플루오라이드 이온(F^-)을 포함한 용액 내에서 양극산화하면 용출반응(dissolution)과 산화막 형성반응(oxide formation)이 동시에 발생되어 형성된다.
- [0052] 양극산화 용액은 전해질로 1M의 인산(H_3PO_4)을 사용하고, 수산화나트륨(NaOH) 4g 및 0.5wt%의 불산(HF)을 준비 하였다.
- [0053] 먼저 티타늄 기관(Ti foil)을 준비한 다음 양극산화 장치를 구성하였다. 전극구성 방법은 2전극 시스템을 사용 하였으며, 동작전극에는 티타늄 기관을, 상대전극에 백금(Pt)를 사용하였다.
- [0054] 양극산화 용액은 전해질로 1M의 인산(H_3PO_4)을 사용하고, 수산화나트륨(NaOH) 4g 및 0.5wt%의 불산(HF)을 준비 하였다. 플루오르화암모늄(Ammonium fluoride; NH_4F) 또는 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)과 같은 무수의 유기 용매를 사용하여 양극산화를 진행하면 길이가 더 긴 튜브를 얻을 수 있으나, 무수 유기 용매를 사용하는 경우 박막의 분리가 더 쉬워지는 단점이 있어, 본 실험에서는 인산을 사용하여 양극산화를 진행하였다.
- [0055] 도 5은 각각 다른 전압과 시간에 따른 티타늄 옥사이드 기관 SEM 이미지이다. 도 5의 (a)는 정전압으로 10V를 인가하고 4시간 동안 양극산화한 티타늄 옥사이드 기관의 SEM 이미지이고, 도 5의 (b)는 정전압으로 20V를 인가하고 4시간 동안 양극산화한 티타늄옥사이드 기관의 SEM 이미지이며, 도 5의 (c)는 10V 및 4시간 동안 양극산화 후의 크로스 이미지, 도 5의 (d)는 20V 및 4시간 동안 양극산화 후의 크로스 이미지이다.
- [0056] 도 5의 (a)와 도 5의 (b)를 비교하면 20V를 인가하여 얻은 튜브의 직경이 더 큰 것을 확인할 수 있으며, 튜브의 길이 또한 20V를 인가했을 때 1.38 μm 로 10V를 인가하였을 때보다 더 길게 성장하는 것을 확인하였다.
- [0057] 따라서 티타늄 기관의 양극산화 제조 조건을 정전압으로 20V를 인가하여 4시간 동안 진행하였고 나노튜브의 표면적의 성장을 확인하였다.
- [0058] 이후 양극산화된 티타늄 기관의 효율의 활성증가를 위하여 촉매로 루테늄 (Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)을 각각 0.03M씩 아이소프로판올(isopropanol)에 녹여 각각의 모체에 입힌 후 450 $^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열처리 하였다.

[0059] <비교예 2> 열처리한 티타늄 기관의 제조

[0060] 양극산화 처리를 하지 않은 순수 티타늄 기관을 열처리하여 마이크로아크산화된 티타늄 기관 및 양극산화된 티타늄 기관에 대한 열처리 효율을 비교하고자 실험을 실시하였다.

[0061] 순수한 티타늄 기관은 활성증가를 위하여 촉매로 루테늄(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)을 각각 0.03M씩 아이소프로판올(isopropanol)에 녹여 각각의 모재에 입힌 후 450℃에서 1시간 동안 열처리 하였다.

[0062] <비교예 3> 배리어타입(Barrier type) 티타늄 기관 제조

[0063] 마이크로아크산화된 티타늄 기관과 양극산화된 티타늄 기관의 효율을 좀 더 명확하게 비교 분석하기 위하여 배리어 타입(Barrier type) 기관을 제작하였다.

[0064] 배리어 타입은 1M의 인산(H_3PO_4)을 이용하여 강제로 티타늄 기관 위에 산화막을 형성하여 제조하였는데 플루오라이드 이온(F^-)이 첨가되지 않아 산화막에서 용출이 일어나지 않았고, 따라서 산화막에 공극이 생성되지 않았다.

[0065] 총 4가지의 티타늄 막의 구조를 제조하여 분석하고 최적의 DSA 전극의 모재를 선택하기로 하였다.

[0066] <실험예 1> 전기화학적 분석을 통한 실험의 평가

[0067] 도 6은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 모식도이다.

[0068] 비교 분석하기 위하여 순수 티타늄 기관을 기준으로 하여 각각의 기관을 대조하였다.

[0069] 1) 전류밀도 분석

[0070] 도 7은 나노튜브가 생성된 티타늄 기관의 양극산화 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 도 7을 참조하면, 양극산화에 의하여 티타늄 기관 상에 나노튜브가 생성되는 과정에서 전류밀도는 일반적으로 감소-증가-감소의 패턴을 보이는 것을 확인할 수 있다. 첫 단계에서 나타나는 급격한 전류밀도의 감소는 티타늄 표면의 치밀한 산화층(Barrier layer)이 형성되어 저항이 급격하게 증가하기 때문이다. 다음 단계에서 전류밀도 증가는 형성된 산화층이 전해질에 포함된 플루오라이드 이온(F^-)으로 인해 다공성의 나노튜브 구조가 형성되어 전자 확산도 증가에 따라 저항이 감소됨을 의미한다. 마지막 단계에서는 나노튜브 박막 두께가 지속적으로 증가하면서 저항 증가에 따라 전류밀도가 서서히 감소한다.

[0071] 따라서, 양극산화가 진행되는 동안 전류밀도의 변화는 화학적 용해 과정과 화학적 산화 공정 사이에서 평형 관계를 이루는 것을 알 수 있다.

[0072] 2) X선 회절 분석

[0073] 도 8은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 X선 회절 분석 그래프이다. 양극산화로 제조한 나노튜브가 생성된 티타늄기관, 마이크로아크산화된 티타늄 기관, 배리어층을 형성한 티타늄 기관 및 순수 티타늄 기관 모두 450℃에서 1 시간 동안 열처리를 한 후에 X선 회절 분석을 실시하였다.

[0074] 열처리 전 분석 결과는 티타늄 피크만 나타나고 아나타제(Anatase)나 루타일(Rutile)의 결정은 관찰되지 않았다. 본 실험에서는 모두 열처리 후에 회절 분석을 실시하여 모든 구조에서 아나타제 피크가 관찰되었으며, 루테늄(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리한 후의 분석 결과에선 산화된 산화 루테늄(RuO_2)와 산화 이리듐(IrO_2)의 두 피크가 혼재되어 나타났다. 다만 4개의 피크가 큰 차이 없이 거의 동일한 것으로 나타났다.

[0075] 한편, 도 9는 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기관의 산화물층의 SEM 이미지이다.

[0076] 도 9의 (a)는 나노튜브가 형성된 티타늄 기관을 루테늄 (Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리하기 전의 탑 이미지(Top image)이고, 도 9의 (b)는 나노튜브가 형성된 티타늄 기관을 촉매로 처리한 후의 탑 이미지이고, 도 9의 (c)는 나노튜브가 생성된 티타늄 기관을 촉매로 처리한 후의 크로스 이미지(Cross image)이다.

[0077] 도 9의 (d)는 마이크로아크산화된 티타늄 기관을 루테늄(Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리하기 전의 탑 이미지이고, 도 9의 (e)는 마이크로아크산화된 티타늄 기관을 촉매로 처리한 후의 탑 이미지이고, 도 9의 (f) 마이크로아크산화된티타늄 기관을 촉매로 처리한 후의 크로스 이미지이다.

[0078] 도 9의 (g)는 순수한 티타늄 기판을 루테늄 (Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리한 후 의 탑 이미지이고, 도 9의 (h)는 배리어층이 형성된 티타늄 기판을 루테늄 (Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리한 후의 탑 이미지이다.

[0079] 도면을 참조하면 나노튜브가 형성된 티타늄 기판의 경우 루테늄 (Ruthenium) 및 이리듐(Iridium)의 촉매로 처리하기 전과 후의 차이가 관찰되지 않았으며, 다만 마이크로아크산화된 티타늄 기판은 공극 사이의 간격이 촉매로 채워진 것을 확인하였다. 순수한 티타늄기판은 변화가 관찰되지 않았으며, 배리어층이 형성된 티타늄 기판에서는 얇은 산화막 층이 형성된 것을 확인하였다.

[0080] 3)엑스선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy:XPS)

[0081] 표면 산화물의 조성 및 화학적 결합 상태를 측정하기 위하여 엑스선 광전자 분광 분석을 실시하였다.

표 2

[0082] 엑스선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy:XPS)을 통한 총 4가지 티타늄 기판의 화학 조성표

	나노튜브 형	마이크로아크 형	배리어층 형	순수 티타늄 형
루테늄	5.52	9.09	5.88	6.64
이리듐	13.48	17.52	20.09	18.55
티타늄	18.51	18.3	19.4	20.7

[0083] (unit::Atomic %)

[0084] 도 10는 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기판의 엑스선 광전자 분광 분석(XPS) 결과이다. 도면을 참조하면, 모든 티타늄 기판에서 티타늄 옥사이드(titanium oxide)에 해당하는 피크가 458eV에서 우세하게 나타났다. 표 2는 각 기판의 조성을 분석하기 위하여 측정된 XPS survey 스펙트럼으로부터 관찰되어진 각 원소에 대하여 정량 분석된 데이터를 타나낸 것이다. 티타늄 산화물이 주 원소인 티타늄, 산소 이외에도 기판의 세척 과정이나 공기와의 접촉에 의하여 표면에 흡착되어 필연적으로 검출되는 탄소, 질소 원소 등이 검출되었다. 열산화 실험군에서는 규소의 불순물도 관찰되었고, 촉매로 입힌 루테늄, 이리듐 원소들도 확인할 수 있었다. 표 2에는 주요성분인 루테늄, 이리듐, 티타늄만 기재하였다.

[0085] 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 경우 루테늄과 이리듐의 원자질량분율(atomic%)이 나노튜브가 생성된 기판보다 높은 것을 확인 할 수 있는데, 이는 마이크로아크산화 된 기판의 표면에너지(Surface energy)때문인 것으로 보인다.

[0086] 4) 물분해효율측정

[0087] 도 11은 실험을 통하여 제조된 총 4가지 타입의 티타늄 기판의 물분해 효율을 측정한 그래프이다. 도 11의 (a)는 다크(Dark) 조건하에서의 LSV이고, 도 11의 (b)는 라이트 조건하에서의 LSV이다. 도 11을 참조하면, 라이트(Light) 조건은 광학적 활성을 나타내는지 확인하기 위하여 솔라 시뮬레이터(solar simulator)를 이용하여 측정하였다. 두 그래프를 비교하였을 때 동일한 결과가 나타남을 확인할 수 있었다.

[0088] 그러므로 개시전위의 값은 마이크로아크산화된 티타늄 기판, 나노튜브가 생성된 티타늄 기판, 순수한 티타늄 기판, 배리어층이 형성된 기판 순으로 마이크로아크산화된 티타늄 기판이 가장 낮은 값을 나타내었으며, 전류 값은 배리어층이 형성된 기판, 순수한 티타늄 기판, 나노튜브가 생성된 티타늄 기판, 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 순으로 마이크로아크산화된 티타늄 기판이 가장 높은 값을 보였다.

[0089] 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 개시전위 값이 0.35V로 티타늄의 이전 전압값이 Ag/AgCl 기준으로 0.205V정도인 점을 감안할 때 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 물분해 효율이 우수하다는 것을 확인하였다. 보통 LSV 결과값에서 전류(Current)값은 산화물의 구조와 연관이 있으며, 개시전위(onset potential)값은 촉매의 효율과 연관이 있다고 알려져 있다. 마이크로아크산화된 티타늄 기판은 높은 전류값과 낮은 개시전위값 둘다 만족하므로 구조적인 관점에서 볼 때 산화막 두께가 크고 결정화도 크기(cristallinity size)가 커서 촉매와 더 반응을 잘 하는 것으로 판단된다.

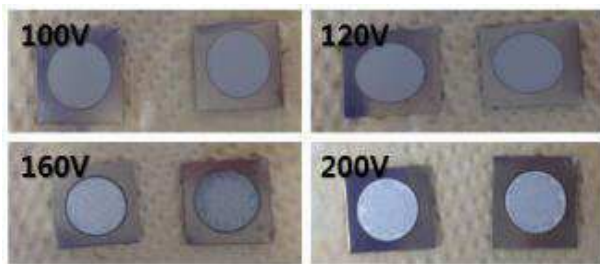
[0090] 이상과 같은 본 발명을 요약하면 다음과 같다.

[0091] 본 발명은 디에스이에전극을 제조함에 있어서, 티타늄 기판을 마이크로아크산화하여 전극으로 제조하였다. 마이크로아크산화된 티타늄 기판의 SEM image를 통하여 두꺼운 산화층과 다공구조를 확인하였고, 마이크로아크산화된 티타늄 기판은 LSV를 측정하였을 때 전류, 산화층의 두께, 광원의 영향보다는 전압에 따라 개시전위 값이 변화하는 것을 알아내었다. 각각의 대조군과의 전기화학적 분석 결과를 바탕으로 전극의 효율을 증가시키기 위한 최적의 조건을 측정하였으며, 그 결과 마이크로아크산화된 티타늄 기판에서 가장 낮은 개시전위 값과 가장 높은 전류값을 나타내었다.

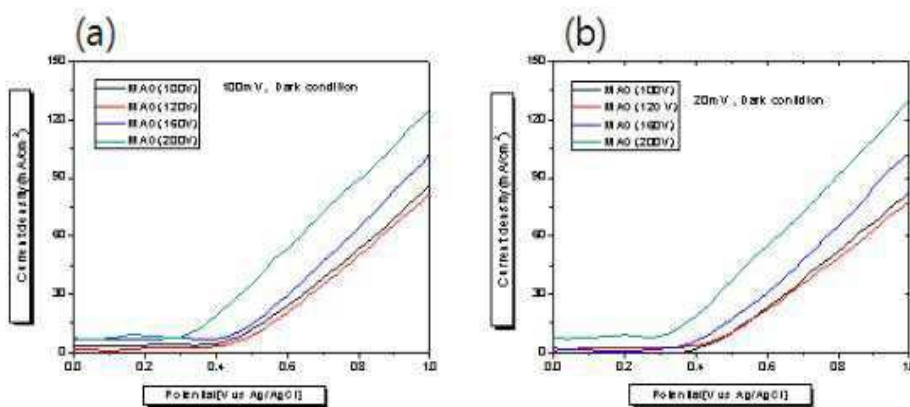
[0092] 이상으로 본 발명은 특정한 부분을 상세히 기술 하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

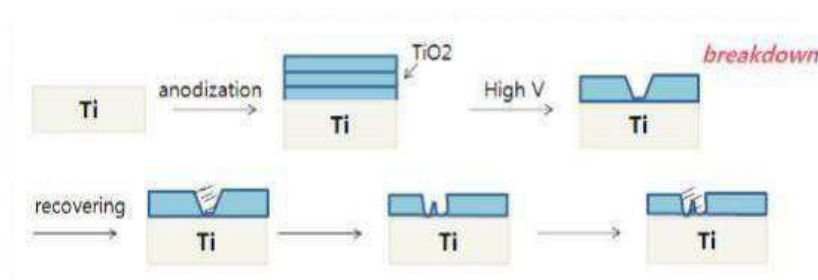
도면1



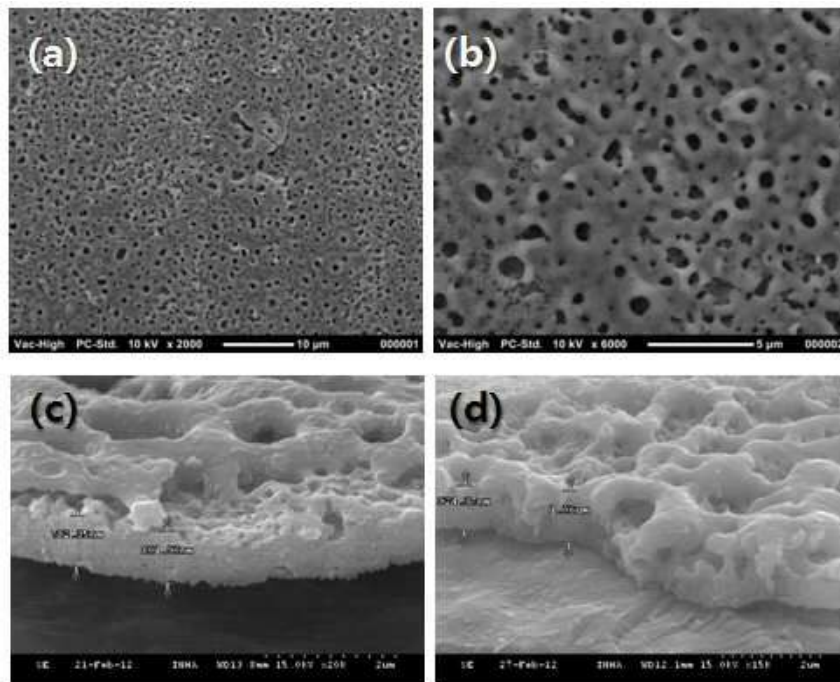
도면2



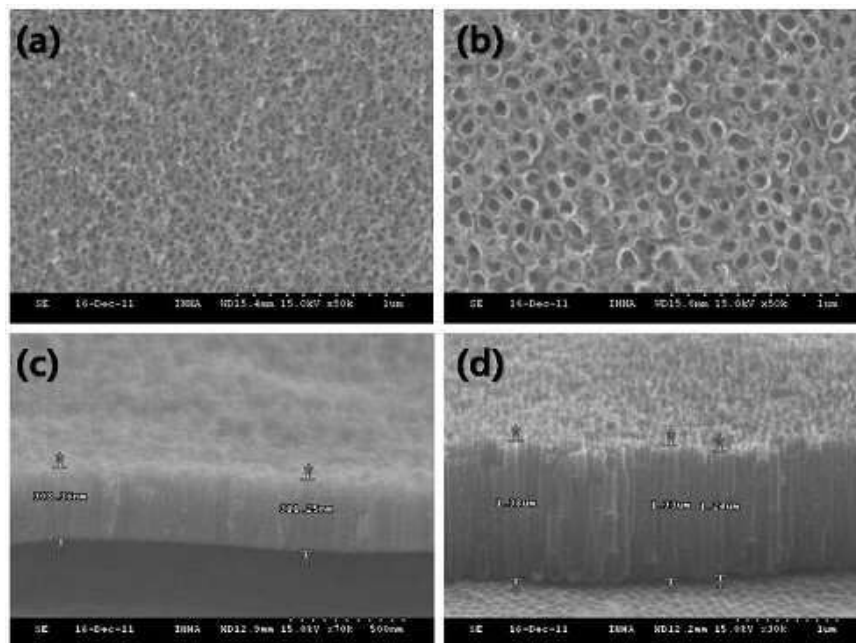
도면3



도면4



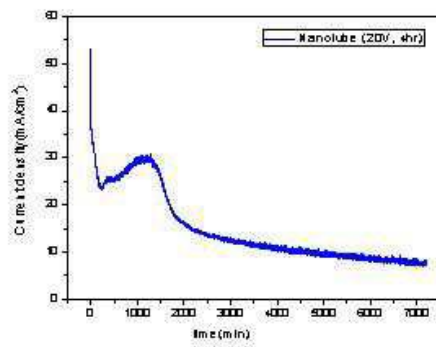
도면5



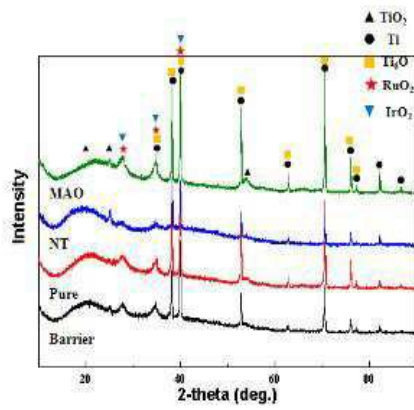
도면6



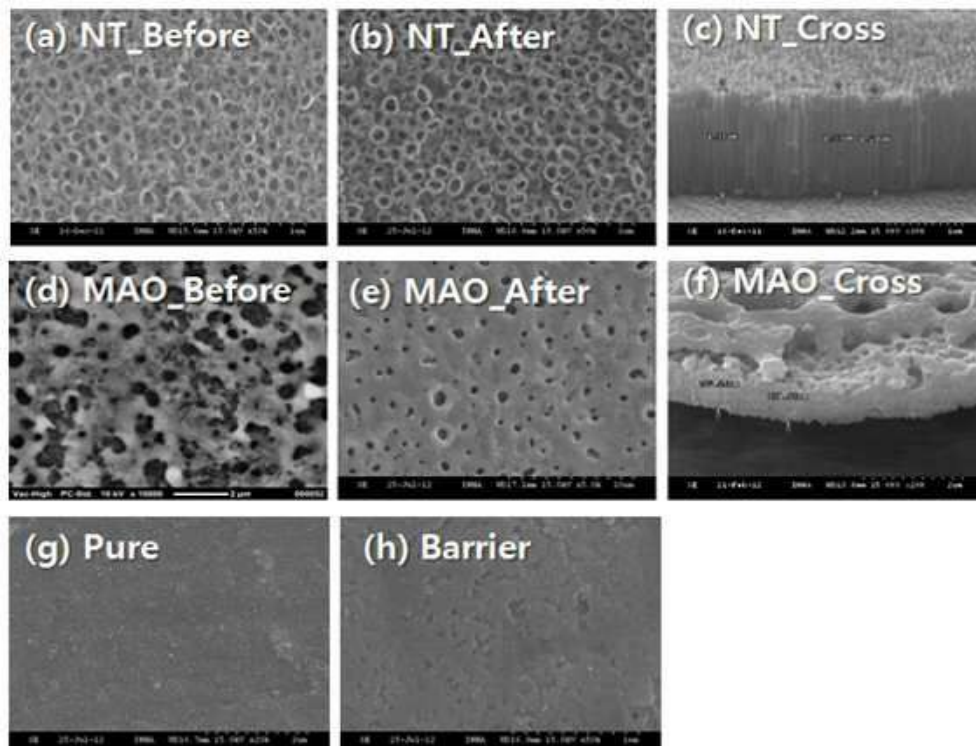
도면7



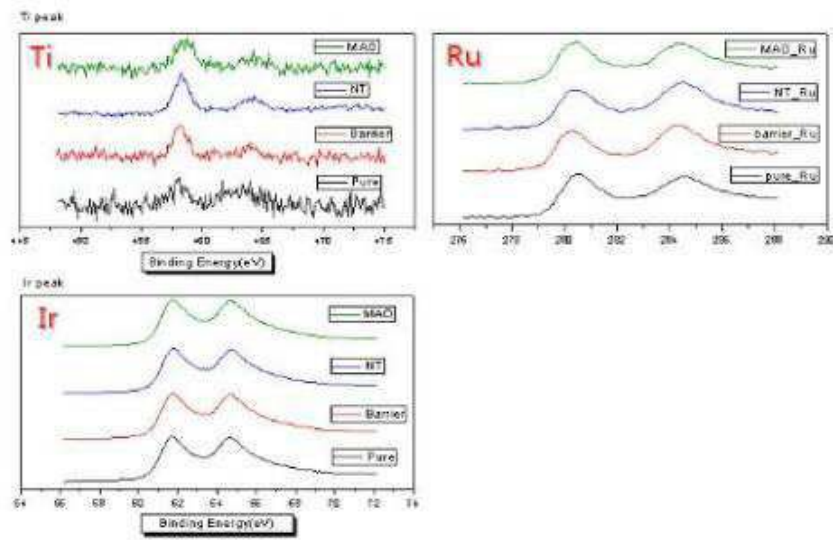
도면8



도면9



도면10



도면11

