(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0134551
(43) 공개일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0060139
(22) 출원일자 2019년05월22일
심사청구일자 2019년05월22일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백종범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김석진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
마흐무드 자비드
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

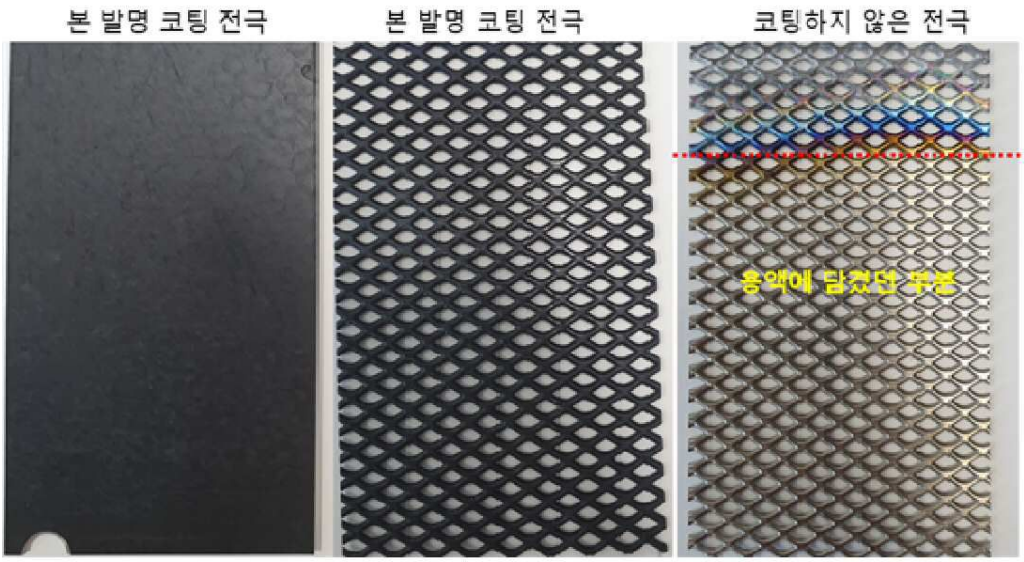
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **전기분해를 위한 촉매 코팅 전극, 촉매 페이스트 조성물 및 그들의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전기분해를 위한 산화전극과 환원전극 각각의 촉매 페이스트 조성물과 그 제조방법, 전극 코팅 방법 및 전극의 제조방법을 포함한다. 본 발명은, pH에 따라 전극의 안정성이 떨어지는 문제, 높은 과전압에 따른 촉매 효율 감소의 문제 및 기존의 촉매 코팅 전극이 가지고 있는 코팅층의 탈리 문제를 해결하고, 저전력을 통한 고효율 전기분해용 전극을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C25B 11/0489 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077129
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2018.10.01 ~ 2019.07.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물 및 분산제를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄 산화물은 알킬기를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 금속 화합물은 루테늄(Ru) 또는 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이고,

상기 제2 금속 화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 이리듐(Ir) 또는 철(Fe) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이며,

상기 티타늄 산화물은 티타늄 부톡사이드(Titanium n-butoxide), 티타늄 이소부톡사이드(Titanium isobutoxide) 또는 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide) 중 적어도 하나를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 금속 화합물을 구성하는 금속, 상기 제2 금속 화합물을 구성하는 금속 및 상기 티타늄 산화물에 포함된 티타늄(Ti)의 몰비(molar ratio)는 1 내지 3 : 0.05 내지 0.3 : 2 내지 6 인,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분산제는 알코올과 산 용액을 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알코올은 n-부탄올(n-butanol) 또는 이소프로판올(isopropanol) 중 적어도 하나 이상을 포함하고,

상기 산 용액은 포화 HCl 용액인,

산화전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 7

제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물 및 분산제를 준비하는 단계; 및

상기 분산제에 상기 제1 금속 화합물, 상기 제2 금속 화합물, 상기 티타늄 산화물을 분산시키는 단계;

를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 티타늄 산화물은 알킬기를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제1 금속 화합물은 루테늄(Ru) 또는 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이고,

상기 제2 금속 화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 이리듐(Ir) 또는 철(Fe) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이며,

상기 티타늄 산화물은 티타늄 부톡사이드(Titanium n-butoxide), 티타늄 이소부톡사이드(Titanium isobutoxide), 또는 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide) 중 적어도 하나를 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제1 금속 화합물을 구성하는 금속, 상기 제2 금속 화합물을 구성하는 금속 및 상기 티타늄 산화물에 포함된 티타늄(Ti)의 몰비(molar ratio)는 1 내지 3 : 0.05 내지 0.3 : 2 내지 6 인,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 분산제는 알코올과 산 용액을 포함하는,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 알코올은 n-부탄올(n-butanol) 또는 이소프로판올(isopropanol) 중 적어도 하나 이상을 포함하고,

상기 산 용액은 포화 HCl 용액인,

산화전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 13

전극 기판을 준비하는 단계;

상기 제7항의 방법에 의해 제조된 산화전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계;

상기 촉매 페이스트를 상기 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링(annealing)하는 제1 어닐링 단계; 및

상기 제1 어닐링 단계를 기설정된 횟수로 반복한 후, 재어닐링하는 제2 어닐링단계를 포함하는,

촉매 코팅 산화전극 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전극 기판은 스테인리스, 티타늄 또는 탄소로 이루어진 기판 중 적어도 하나를 포함하는,

촉매 코팅 산화전극 제조방법.

청구항 15

루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매 및 분산제를 포함하는,

환원전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 탄소구조체는 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT), C_2N 또는 CB (Carbon black) 중 적어도 하나를 포함하는,

환원전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 분산제는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)인,

환원전극용 촉매 페이스트 조성물.

청구항 18

루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 준비하는 단계;

분산제에 상기 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 분산시키는 단계;

나피온(Nafion) 용액을 상기 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 첨가하여 교반시키는 단계를 포함하는,

환원전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 분산제는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)인,

환원전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 교반시키는 단계는,

상기 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 루테늄 염화물 및 티타늄 n-부톡사이드(Titanium n-butoxide)를 더 첨가하여 교반시키는 단계를 포함하는,

환원전극용 촉매 페이스트 제조방법.

청구항 21

전극 기판을 준비하는 단계;

제18항에 의해 제조된 환원전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계; 및

상기 환원전극용 촉매 페이스트를 상기의 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링(annealing)하는 단계를 포함하는,

촉매 코팅 환원전극 제조방법.

청구항 22

제13항에 있어서,

상기 제2 어닐링 단계는 산소가 없는 분위기에서 진행되는,

촉매 코팅 환원전극 제조방법.

청구항 23

제13항, 제21항 또는 제22항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 촉매 코팅 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전기분해를 위한 전극에 촉매를 코팅할 수 있는 페이스트 조성물 및 페이스트의 제조방법과 고효율, 고내구성의 전기분해를 위한 촉매 코팅 전극과 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구온난화와 화석연료의 고갈에 따른 대체 에너지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중 실용가능성 있는 환경 및 에너지 문제 해결의 대안으로 수소에너지가 주목받고 있다.

[0003] 수소는 친환경 에너지원으로 평가받는 기체로 여러 산업에서 광범위하게 사용되는 기체이다. 최근 수소에 대한 수요가 증가하면서 수소의 생산량이 공급량에 뒤처지고 있다. 수소를 생산하는 방법에는 천연가스 개질, 생물학적 수소제조, 물 전기분해법, 직접 열분해법으로 나뉘며 이 중 천연가스 개질이 절반 이상을 차지한다.

[0004] 그러나, 천연가스 개질로 수소기체를 생산하는 방법은 대기오염 물질을 생성한다는 단점을 가지고 있다. 반면, 물의 전기분해를 이용한 수소 생산은 대기오염 문제를 발생시키지 않으며, 물이라는 자원은 지구상 어느 곳에나 존재하는 무궁무진한 자원이라는 점, 수소와 산소로 반복하여 이용 가능한 재생 가능한 자원이라는 점에서 수소 원료로서 큰 장점을 가지고 있다.

[0005] 하지만, 전기분해 과정에서 높은 과전압이 발생하므로 이를 낮추기 위해 귀금속 촉매를 사용하나, 비산성 환경에서 안정성이 낮으며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 비금속 기반 촉매의 경우, 부식의 문제와 낮은 성능, 비용과 생산성 측면에서 문제가 있다.

[0006] 한국등록특허 1729229호는 저가의 스테인리스강을 전극 지지체로 사용하면서도 내식성이 향상된 알칼리 수전해용 전극의 제조방법 및 그에 의해 제조된 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스테인리스강 전극 지지체의 표면에 Ni-Cr계 합금 분말을 용사코팅하여 Ni-Cr계 부식 방지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 스테인리스강 전극의 제조방법 및 그에 의해 제조된 전극에 관한 것이다.

[0007] 한국등록특허 1390654호는 본 발명은 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 탄탈륨(Ta) 산화물을 포함하는 금속 혼합 산화물 알칼리 수전해용 전극의 제조 방법과 전극에 관한 발명으로, 강염기 조건에서의 산소발생반응 조건 시 루테늄 산화물, 이리듐 산화물의 우수한 촉매능을 가질 뿐만 아니라 탄탈륨 산화물에 의한 알칼리에 대한 안정성 및 전기화학반응에 따른 안정성이 부가되어 우수한 전기화학적 특성을 보이는 바, 알칼리 수전해용 애노드 전극으로 유용하게 사용되는 것을 내용으로 한다.

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해, pH에 관계 없이 안정성이 우수하고, 높은 과전압에 따른 촉매 효율의 감소를 개선하여, 대량생산에 용이한 고효율 촉매 코팅 전극, 최적의 촉매 코팅 페이스트 조성물과 촉매 코팅 페이스트의 제조방법 및 이를 이용한 물의 전기 분해 방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1729229 B1

(특허문헌 0002) KR 10-1390654 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 전기분해를 위한 촉매를 전극에 코팅할 수 있는 페이스트 조성물 및 페이스트의 제조방법과 고효율, 고내구성의 전기분해를 위한 촉매 코팅 전극과 그 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화전극용 촉매 페이스트 조성물은 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물과 분산제를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 티타늄 산화물은 알킬기를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 제1 금속 화합물은 루테늄(Ru) 또는 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이고, 상기 제2 금속 화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 이리듐(Ir) 또는 철(Fe) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이며, 상기 티타늄 산화물은 티타늄 부톡사이드 (Titanium n-butoxide), 티타늄 이소부톡사이드(Titanium isobutoxide) 또는 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 제1 금속 화합물을 구성하는 금속, 상기 제2 금속 화합물을 구성하는 금속 및 상기 티타늄 산화물에 포함된 티타늄(Ti)의 몰비(molar ratio)는 1 내지 3 : 0.05 내지 0.3 : 2 내지 6 일 수 있다.

[0015] 상기 분산제는 알코올과 산 용액을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 알코올은 n-부탄올(n-butanol) 또는 이소프로판올(isopropanol) 중 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 산 용액은 포화 HCl 용액일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화전극용 촉매 페이스트 제조방법은 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물 및 분산제를 준비하는 단계; 상기의 분산제에 상기 제1 금속 화합물, 상기 제2 금속 화합물, 상기 티타늄 산화물을 분산시키는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 티타늄 산화물은 알킬기를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 제1 금속 화합물은 루테늄(Ru) 또는 니켈(Ni) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이고, 상기 제2 금속 화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 이리듐(Ir) 또는 철(Fe) 중 적어도 하나를 포함하는 금속 화합물이며, 상기 티타늄 산화물은 티타늄 부톡사이드 (Titanium n-butoxide), 티타늄 이소부톡사이드(Titanium isobutoxide) 또는 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 제1 금속 화합물을 구성하는 금속, 상기 제2 금속 화합물을 구성하는 금속 및 상기 티타늄 산화물에 포함된 티타늄(Ti)의 몰비(molar ratio)는 1 내지 3 : 0.05 내지 0.3 : 2 내지 6 일 수 있다.

[0021] 상기 분산제는 알코올과 산 용액을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 알코올은 n-부탄올 (n-butanol) 또는 이소프로판올(isopropanol) 중 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 산 용액은 포화 HCl 용액일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 코팅 산화전극 제조방법은 전극 기판을 준비하는 단계; 상기의 산화전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계; 상기의 산화전극용 촉매 페이스트를 상기 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링(annealing) 하는 제1 어닐링 단계; 상기 제1 어닐링 단계를 기설정된 횟수로 반복한 후, 재어닐링하는 제2 어닐링 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 전극 기판은 스테인리스, 티타늄 또는 탄소로 이루어진 기판 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 환원전극용 촉매 페이스트 조성물은 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매와 분산제를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 탄소구조체는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), C_2N 또는 CB(Carbon black) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 분산제는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 환원전극용 촉매 페이스트 제조방법은 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 준비하는 단계; 상기 분산제에 상기 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 분산시키는 단계; 나피온(Nafion) 용액을 상기 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 첨가하여 교반시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 분산제는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)일 수 있다.

[0030] 상기 교반시키는 단계는 상기 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 루테늄 염화물과 티타늄 n-부톡사이드(Titanium n-butoxide)를 더 첨가하여 교반시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 코팅 환원전극 제조방법은 전극 기판을 준비하는 단계; 상기 환원전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계; 상기 환원전극용 촉매 페이스트를 상기의 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링하는 단계를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 코팅 환원전극 제조방법은 상기 촉매 코팅 산화전극 제조방법에서, 상기 제2 어닐링 단계는 산소가 없는 분위기에서 진행되는 단계를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 코팅 전극은 상기의 촉매 코팅 산화전극 제조방법, 상기의 촉매 코팅 환원전극 제조방법으로 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 소비 전력을 낮춰주는 촉매를 안정적으로 전극에 코팅하는 페이스트 제조 성분 비율 및 페이스트 제조 방법, 전극 제조 방법 등 전극의 안정성과 활성을 개선하는 방법을 내용으로 한다.

[0035] 본 발명은 pH에 관계 없이 안정성이 우수하고, 산화전극의 높은 과전압에 따른 촉매 효율의 감소를 개선하여, 대량생산에 용이한 고효율, 고내구성 촉매 코팅 전극을 제공함으로써 전극의 안정성을 개선하고 촉매의 활성을 촉진 시킴으로써 저전력 소모와 높은 촉매의 활성을 가져오는 효과가 있다.

[0036] 본 발명은 전극 사용 중 촉매 층의 이탈을 방지함으로써 전극 사용 중 촉매 층의 이탈로 인해 교체해야 하는 것을 방지하는 효과가 있다.

[0037] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급된 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 따른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 전극 코팅 용액 사진으로 좌측은 산소 전극에 사용되는 코팅 용액, 우측은 수소 전극에 사용되는 코팅 용액을 보여준다.

도 2는 코팅을 하지 않은 전극을 전기분해에 사용한 후, 즉 반응으로 인해 수소와 산소가 발생한 후 부식된 산소 전극과 수소 전극을 보여준다.

도 3은 전극을 전기분해에 3시간 동안 사용하여 부식된 전극과 전기분해에 사용하기 전의 전극을 상하로 대비시켜놓은 것을 보여준다.

도 4는 촉매를 코팅한 전극과 촉매를 코팅하지 않은 전극을 전기분해에 사용한 후, 양 자를 비교한 것을 보여준다.

도 5는 전력에 따른 수소, 산소 기체 발생 속도 그래프를 보여준다.

도 6은 전력에 따른 수소, 산소 기체 발생 효율과 생산 속도 그래프로 코팅 전과 후의 결과를 각각 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 명세서 또는 출원에 개시되어 있는 본 발명의 실시 예들에 대해서 특정한 구조적 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명에 따른 실시 예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명에 따른 실시 예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본 명세서 또는 출원에 설명된 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[0040] 본 발명에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 본 명세서에서 제1 및/또는 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 즉, 구성요소들을 상기 용어들에 의해 한정하고자 함이 아니다.

[0042] 본 명세서에서 '포함하다' 라는 표현으로 언급되는 구성요소, 특징, 및 단계는 해당 구성요소, 특징 및 단계가 존재함을 의미하며, 하나 이상의 다른 구성요소, 특징, 단계 및 이와 동등한 것을 배제하고자 함이 아니다.

[0043] 본 명세서에서 단수형으로 특정되어 언급되지 아니하는 한, 복수의 형태를 포함한다. 즉, 본 명세서에서 언급된 구성요소 등은 하나 이상의 다른 구성요소 등의 존재나 추가를 의미할 수 있다.

[0044] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함하여, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(통상의 기술자)에 의하여 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미이다.

[0045] 즉, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미인 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0046] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0047] 도 1은 산화전극과 환원전극에 코팅되는 촉매 페이스트 용액을 보여준다. 아래에서 촉매 페이스트 조성물, 촉매 페이스트 제조방법 및 촉매 페이스트를 코팅한 전극의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 산화전극용 촉매 페이스트 조성물은 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물과 분산제를 포함할 수 있다.

[0049] 제1 금속 화합물은 루테늄(Ru), 니켈(Ni), 이리듐(Ir), 망간(Mn), 백금(Pt) 등의 촉매로 사용되는 금속이 포함된 화합물을 포함할 수 있다. 제2 금속 화합물은 코발트(Co), 니켈(Ni), 이리듐(Ir), 철(Fe) 등의 촉매로 사용되는 화합물을 포함할 수 있다. 분산제에 잘 용해되는 것이 좋으므로 금속 화합물은 금속 염화물인 것이 바람직하다.

[0050] 티타늄 산화물은 알킬기가 포함된 티타늄 산화물을 포함할 수 있다. 분산제에 티타늄 산화물이 잘 용해되어야 하므로 알킬기가 포함되는 것이 바람직하다. TiO_2와 같이 극성이 없는 경우, 분산제에 잘 분산이 되지 않기 때문에 촉매 페이스트 조성에 어려움을 겪을 수 있다. 알킬기가 포함된 티타늄 산화물은 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide, $Ti(OC_4H_9)_4$), 티타늄 이소부톡사이드(Titanium isobutoxide), 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide)를 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따라, 산화전극용 페이스트 조성물이 $RuCl_3$, $CoCl_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$를 n-부탄올(n-butanol), 이소프로판올(isopropanol), 포화 HCl 용액으로 이루어진 분산제에 분산시켜 제조한 것일 때, 하기 표 1에서의 실험 조건에서 촉매의 성능이 최적으로 발현되는 것을 확인하였다.

[0052] 그러나, 산화전극용 페이스트 제조 시, 사용되는 용액의 양, 비율(알코올과 산 용액)은 촉매 페이스트의 농도에 영향을 미치는 요소로 사용되는 금속의 비율에 비해 그 중요도가 떨어진다.

[0053] 따라서, 상기의 실험을 통해 도출해낸, 촉매의 성능이 최적으로 발현되기 위한 $RuCl_3$, $CoCl_2$ 및 $Ti(OC_4H_9)_4$ 간의 몰비(molar ratio)는 1 내지 3 : 0.05 내지 0.3 : 2 내지 6 이다.

[0054] 즉, 제1 금속 화합물을 구성하는 금속, 제2 금속 화합물을 구성하는 금속 및 티타늄 산화물에 포함된 티타늄(Ti)의 최적의 몰비는 1 내지 3 : 0.05 내지 3 : 2 내지 6이다.

[0055] 예를 들어, 상기와 같이 산화전극용 페이스트 조성물이 $RuCl_3$, $CoCl_2$ 및 $Ti(OC_4H_9)_4$를 포함하는 경우, 루테늄(Ru), 코발트(Co) 및 티타늄(Ti)의 몰비(molar ratio)는 1 : 0.1 : 2일 때, 촉매의 성능이 최적으로 발현됨을 실험을 통해 확인할 수 있었다. (하기 표 1 참조)

표 1

[0057]

Reagents	Amount	
$RuCl_3$	1 - 3 g	Ir alternative
$CoCl_2$	0.6 -1.2 g	Ni, Ir, Fe alternative
Conc. HCl	0.5 - 3 mL	For dissolving M
n-butanol	30 - 45 mL	
Iso-propanol	20 - 32 mL	
$Ti(OC_4H_9)_4$	2 - 6 mL	
Optimized molar ratio (Ru:Co:Ti)	1:0.1:2	Co can be substituted Ir, Ni, Fe

[0059] 분산제는 알코올과 산 용액으로 이루어질 수 있다. 알코올은 금속 화합물을 분산시키기 위한 용도로 사용되고, 금속 화합물의 분산이 가능한 알코올이라면 특별한 종류에 한정되지 않고 모두 사용할 수 있다.

[0060] 산 용액은 금속의 용해를 좀 더 수월하게 이루어지도록 하는 역할로써 사용되고, 특별한 종류에 한정되지 않고 어떠한 산이라도 사용할 수 있다.

[0061] 알코올은 n-부탄올(n-butanol), 이소프로판올(isopropanol) 등을 포함할 수 있고, 산 용액은 포화 HCl 용액 등을 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화전극용 촉매 페이스트 제조방법은 상기의 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물, 티타늄 산화물 및 분산제를 준비하는 단계; 상기의 분산제에 상기의 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물 및 티타늄 산화물을 분산시키는 단계를 포함할 수 있다. 이에 대한 설명은 상기에 상세하게 기재되어 있는 바, 중복되는 내용은 설명을 생략한다.

[0063] 본 발명의 일 실시 예에 따른 촉매 코팅 산화전극 제조방법은 전극 기판을 준비하는 단계; 상기의 산화전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계; 상기의 산화전극용 촉매 페이스트를 상기의 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링(annealing)하는 제1 어닐링 단계; 상기의 제1 어닐링 단계를 기설정된 횟수로 반복한 후, 재어닐링하는 제2 어닐링단계를 포함할 수 있다.

[0064] 페이스트를 전극 기판에 코팅하는 방법은 브러싱(brushing) 방법뿐만 아니라, 스프레이 코팅(spray coating), 드로핑(dropping) 등의 다양한 방법을 사용할 수 있다.

[0065] 산화전극용 촉매 페이스트를 제조하고, 이를 전극의 표면에 바를 때마다 열처리를 하여 알코올을 증발시킬 수 있다. 기설정된 횟수로 본 열처리 과정을 반복할 수 있다. (제1 어닐링 단계)

[0066] 제1 어닐링 단계를 마친 후, 제1 금속 화합물, 제2 금속 화합물 및 티타늄 산화물이 산화물 형태로 전극에 코팅층이 형성될 수 있도록 열처리를 할 수 있다. (제2 어닐링 단계)

[0067] 전극 기판은 스테인리스, 티타늄 합금, 탄소로 이루어진 기판을 포함할 수 있다. 본 발명은 상기의 기판에 한정되는 것이 아니며, 전도성이나 사용 용도에 따라 다른 금속 또는 탄소 기반의 전극에 사용될 수 있다.

[0068] 전극의 형태 또한 플레이트 타입에 한정되지 않고 메쉬(mesh) 타입, 폼(foam) 타입 등 다양한 형태를 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 환원전극용 촉매 페이스트 조성물은 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매와 분산제를 포함할 수 있다.

[0070] 탄소구조체는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), C_2N 또는 CB(Carbon black) 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 분산제는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 포함할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시 예에 따른 환원전극용 촉매 페이스트 제조방법은 상기의 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 준비하는 단계; 상기의 분산제에 상기의 루테늄(Ru)이 탄소구조체에 담지된 촉매를 분산시키는 단계; 나

피온(Nafion) 용액을 상기 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 첨가하여 교반시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0072] 환원전극용 촉매 페이스트 제조 시, 전극의 종류에 따라 전극과의 강한 결합을 형성하기 위하여 분산제에 첨가되는 물질이 달라질 수 있다.

[0073] 예컨대, 환원전극이 탄소 전극인 경우, 탄소 지지체와의 강한 결합을 형성하기 위해 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 나피온(Nafion) 용액을 첨가하여 교반시킨다.

[0074] 예컨대, 환원전극이 금속 전극인 경우, 금속과의 강한 결합을 형성하기 위해 환원전극용 촉매 페이스트 조성물에 나피온(Nafion) 용액, $RuCl_3$ 및 티타늄 n-부톡사이드(Titanium n-butoxide)를 첨가하여 교반시킨다.

[0075] 본 발명의 일 실시 예에 따른 촉매 코팅 환원전극 제조방법은 전극 기판을 준비하는 단계; 상기의 환원전극용 촉매 페이스트를 준비하는 단계; 상기의 환원전극용 촉매 페이스트를 상기의 전극 기판에 코팅한 후, 어닐링(annealing)하는 단계를 포함할 수 있다.

[0076] 어닐링(annealing)하는 단계에서 열처리를 하는 동안 산화되는 것을 방지하기 위하여 산소가 없는 환경에서 열처리를 진행할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시 예에 따른 촉매 코팅 환원전극 제조방법은 상기의 촉매 코팅 산화전극 제조방법에서 제2 어닐링 단계는 산소가 없는 분위기에서 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0078] 즉, 촉매 코팅 산화전극 제조방법에서 제2 어닐링 단계를 산소가 없는 분위기에서 진행하는 경우 촉매 코팅 환원전극을 제조할 수 있다.

[0079] 예컨대, $RuCl_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$ 및 $CoCl_2$를 페이스트 조성물로 하여 티타늄 전극에 페이스트를 코팅하는 경우, 페이스트를 전극에 바를 때마다 열처리를 하는 과정을 기설정된 횟수로 반복 시행한다. (제1 어닐링 단계) 이후, 티타늄 표면을 환원시키기 위해 산소가 없는 분위기에서 열처리를 하여 촉매 코팅 환원전극을 제조할 수 있다. (제2 어닐링 단계)

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 코팅 전극은 상기의 촉매 코팅 산화전극 제조방법, 상기의 촉매 코팅 환원전극 제조방법으로 제조된 것을 포함할 수 있다.

[0081] 이하, 하기 실시예를 들어 보다 구체적으로 본 발명을 설명하고, 도면을 참조하여 다양한 비교예를 설명한다.

[0083] **실시예 1: 촉매 코팅 산화전극 제조**

[0084] $RuCl_3$ 2g, $Ti(OC_4H_9)_4$ 6mL, $CoCl_2$ 0.6g을 n-부탄올(n-butanol) 36mL, 이소프로판올(isopropanol) 24mL, 포화 HCl 용액 1mL에 분산시켜 산화전극용 촉매 페이스트를 제조한다. 완성된 페이스트를 전극의 표면에 붓으로 브러싱(brushing)하여 바를 때마다 섭씨 415도에서 알코올을 증발시켰으며 이와 같은 시행을 15회 반복한다. (제1 어닐링 단계) 제1 어닐링 단계를 마친 후, $RuCl_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$ 및 $CoCl_2$가 산화물 형태(RuO_2-CoO_x-TiO_2)로 코팅층이 형성될 수 있도록 섭씨 470도로 2시간 동안 열처리를 해주어 촉매 코팅 산화전극을 제조한다. (제2 어닐링 단계)

[0086] **실시예 2 : 촉매 코팅 환원전극 제조 1**

[0087] 2.5g의 루테늄(Ru)이 담지된 촉매를 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 60mL에 분산시킨다. 전극이 금속 전극인 경우, 금속과의 강한 결합을 형성하기 위해 200mg의 $RuCl_3$와 3mL의 티타늄 n-부톡사이드(Titanium n-butoxide), 5mL의 나피온(Nafion)(5%) 용액을 첨가하여 교반시킨다. 전극이 탄소 전극인 경우, 탄소 지지체와의 강한 결합을 형성하기 위해 5mL의 나피온(Nafion)(5%) 용액을 첨가하여 교반시킨다. 완성된 페이스트를 전극에 바르고 섭씨 800도로 2시간 동안 열처리를 한다. 열처리를 하는 동안 산화되는 것을 방지하기 위해 산소가 없는 환경에서 열처리를 진행하여 촉매 코팅 환원전극을 제조한다.

[0089] **실시예 3 : 촉매 코팅 환원전극 제조 2**

[0090] $RuCl_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$ 및 $CoCl_2$를 페이스트 조성물로 하여 티타늄 전극에 페이스트를 코팅하는 경우, 촉매 페이스트를 전극에 브러싱(brushing)할 때마다 섭씨 400도에서 열처리를 한다. 이 과정을 10회 반복 시행한다. (제1 어닐링 단계)

[0091] 이후, 티타늄 표면을 환원시키기 위해 섭씨 550도, 10% H_2/Ar(수소/아르곤) 혼합 기체 분위기에서 4시간 동안 열처리를 하여 촉매 코팅 환원전극을 제조한다. (제2 어닐링 단계)

[0093] **비교예 1**

[0094] 스테인리스 전극을 이용하여 본 발명의 페이스트를 스테인리스 전극에 바른 경우와 바르지 않은 경우에 수전해를 통한 수소와 산소 기체 발생량을 확인하고, 전극의 상태를 비교하였다. 본 실험은 2.5V의 전압에서 1M의 KOH 용액을 사용하였다.

[0095] 도 2를 참조하면 페이스트를 코팅하지 않은 전극에서 수소와 산소가 발생한 후, 전극의 하단 가장자리 부분들이 부식으로 인해 녹아 나간 것을 확인할 수 있다. 도 3을 참조하면, 도 3의 윗 부분에 위치해 있는 전극 또한 페이스트를 코팅하지 않은 전극으로 3시간의 수전해 반응을 거친 후 부식이 일어난 것을 확인할 수 있다.

[0096] 도 4를 참조하면, 페이스트를 전극에 코팅을 한 경우와 코팅을 하지 않은 경우를 비교하였을 때, 페이스트를 코팅한 전극에 색의 변화 및 변형이 발생하지 않고 그대로 활성이 유지된 것을 확인할 수 있다. 반면 페이스트를 코팅하지 않은 경우, 전극이 용액에 담겼던 부분에서 부식이 관찰된다.

[0098] **비교예 2**

[0099] $CoCl_2$를 페이스트 조성물에 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 전극의 성능 비교를 실험을 통해 확인하였다.

[0100] 같은 전압에서의 전류량이 $CoCl_2$를 페이스트 제조 시 첨가하지 않은 경우, 페이스트 제조 시 $CoCl_2$를 첨가했을 때보다 약 40% 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[0101] 이때, $CoCl_2$ 대신 $IrCl_3$를 몰비에 맞추어 페이스트 제조 시 첨가했을 때와 $IrCl_3$를 페이스 제조 시 첨가하지 않았을 때에도 위와 같은 차이점이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0103] **비교예 3**

[0104] $Ti(OC_4H_9)_4$를 페이스트 조성물에 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 전극의 성능 비교를 실험을 통해 확인하였다.

[0105] 본 발명의 페이스트 성분 중 $Ti(OC_4H_9)_4$를 첨가하지 않고 동일한 방법으로 페이스트를 제조한 후 전극에 페이스트를 코팅하였다. $Ti(OC_4H_9)_4$를 페이스트 제조 시 첨가하지 않은 경우, 3시간의 수전해 테스트를 거친 결과, 건조 과정에서 촉매 코팅 층의 탈리가 일어남을 확인할 수 있었다.

[0107] **비교예 4**

[0108] 도 5 및 도 6을 참조하면, 전극에 촉매 페이스트를 코팅하기 전과 후의 전력에 따른 수소, 산소 기체 발생 효율과 생산 속도 그래프를 확인할 수 있다. 촉매 페이스트를 전극에 코팅한 후의 수소, 산소 기체 발생 효율이 코팅을 하기 전의 그것보다 높은 것을 확인할 수 있다.

[0110] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술적 사상의 범위가 한정되는 것이 아니다. 본 발명

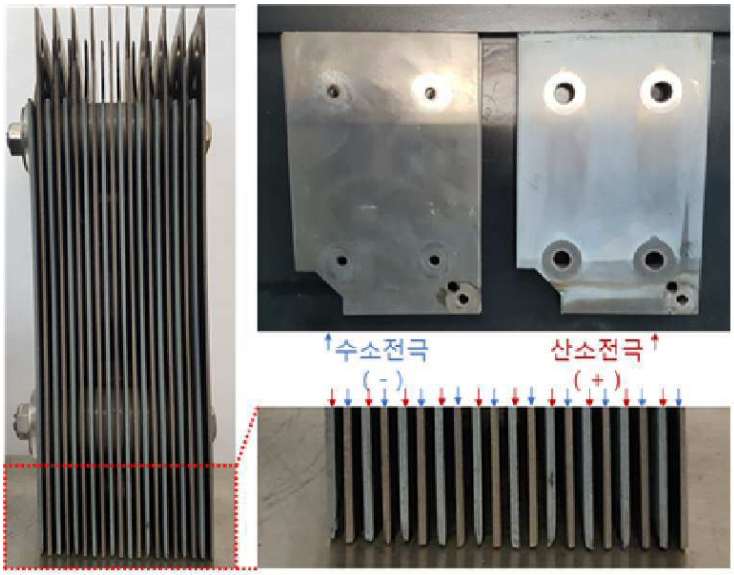
의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

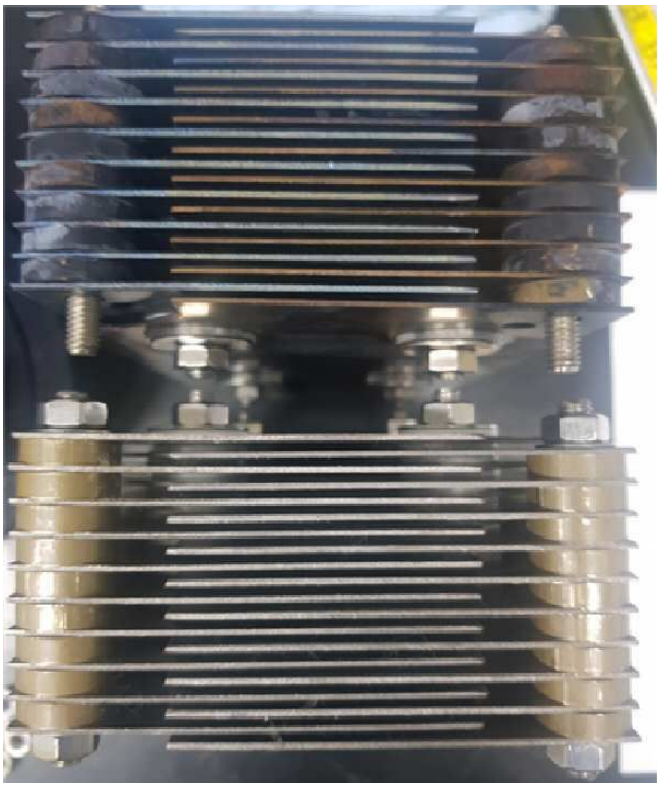
도면1



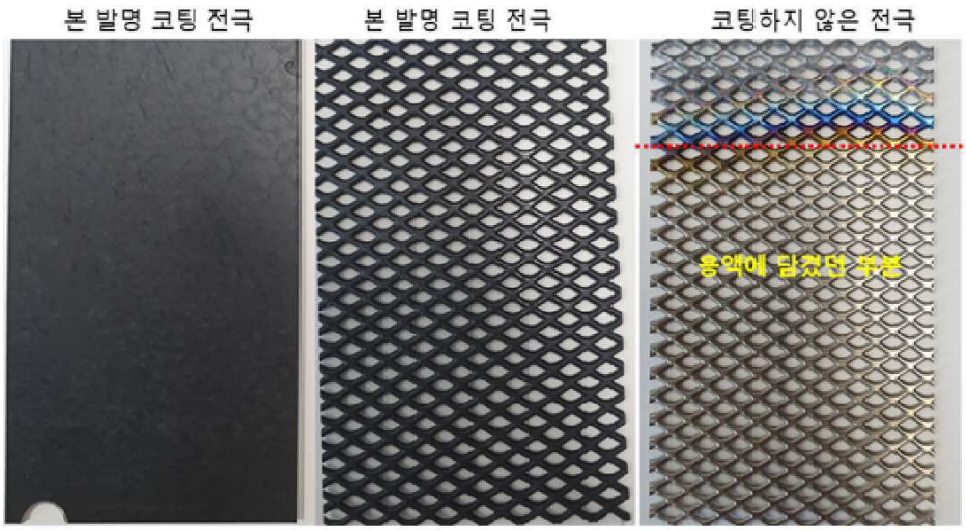
도면2



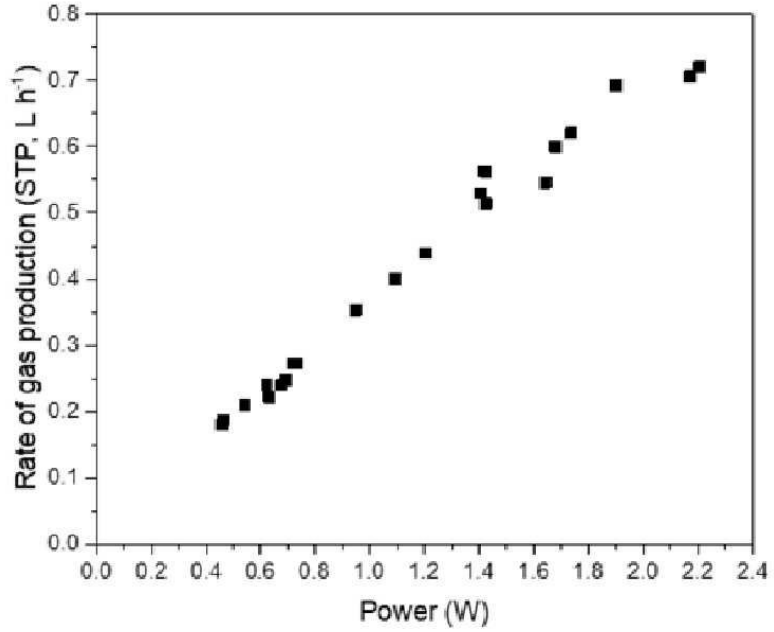
도면3



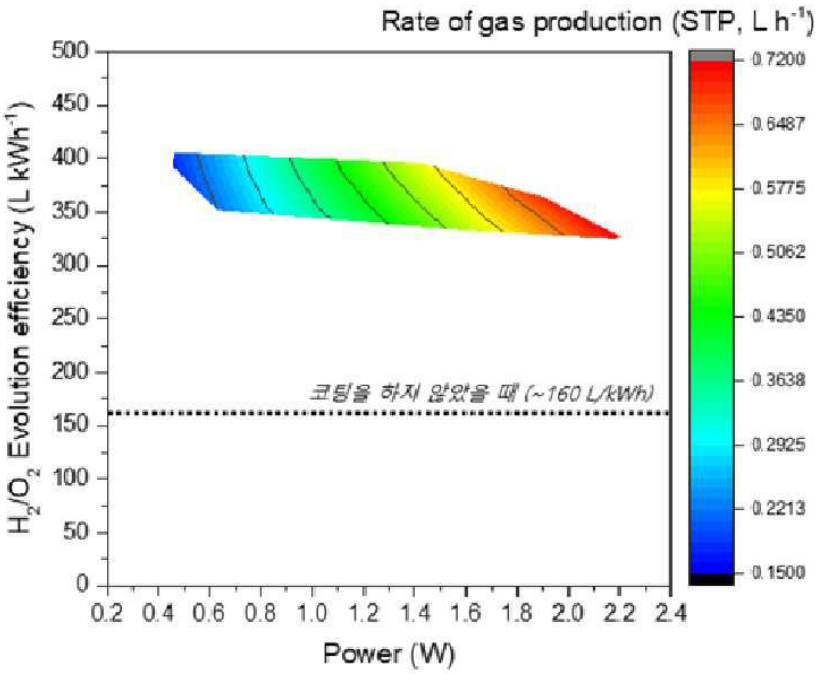
도면4



도면5


Rate of gas production (STP, L h-1)
Power (W)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4

도면6


Rate of gas production (STP, L h-1)
H2/O2 Evolution efficiency (L kWh-1)
Power (W)
코팅을 하지 않았을 때 (~160 L/kWh)
0.7200
0.6487
0.5775
0.5062
0.4350
0.3638
0.2925
0.2213
0.1500
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4