



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0121100
(43) 공개일자 2020년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 11/04 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 8/22 (2016.01)

(52) CPC특허분류

C25B 11/0442 (2013.01)
C25B 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0043699

(22) 출원일자 2019년04월15일

심사청구일자 2019년04월15일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

류정기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이동욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

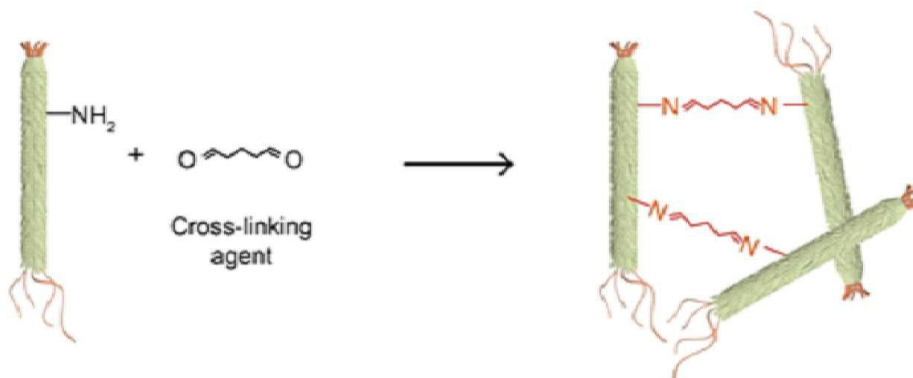
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 가스 발생을 위한 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 가스 발생을 위한 장치

(57) 요약

본 발명은, 가스 발생을 위한 전극, 상기 전극의 제조방법 및 상기 전극을 포함하는 가스 발생을 위한 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 가스 발생 전극층; 및 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초흡기층; 을 포함하는, 가스 발생을 위한 전극, 상기 전극의 제조방법 및 상기 전극을 포함하는 가스 발생을 위한 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C25B 1/003 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 1/26 (2013.01)
C25B 11/0405 (2013.01)
H01M 4/8605 (2013.01)
H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 4/8803 (2013.01)
H01M 8/222 (2013.01)

박진우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

전다습

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017052802
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노기술개발
연구과제명	자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2017.07.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A2C2005854
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구(개인)
연구과제명	호스트-게스트 상호작용의 정밀측정 및 메커니즘 분석을 통한 스마트 고분자 설계에
의 응용	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

가스 발생 전극층; 및

상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초협기층;

을 포함하는,

가스 발생을 위한, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층은, 투명전극층; 상기 투명전극층 상에 형성된 촉매물질층;을 포함하고,

상기 촉매물질층은, Pt, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Ga, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B 및 C 중 적어도 하나를 포함하는 금속, 산화물, 질화물, 산질화물, 카바이드, 황화물, 인화물, 및 합금;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 촉매를 포함하는 것인,

전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층은, 반도체 기판이고,

상기 반도체 기판은, p-형 또는 n-형 반도체 물질층을 포함하는 기판, 실리콘 웨이퍼, p-형 반도체 기판 또는 n-형 반도체 기판인 것인,

전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분은, 알콕시 실란으로 표면처리된 것인,

전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초협기층은, 고분자 기반의 하이드로젤, 선형바이러스 기반의 하이드로젤 또는 이 둘을 포함하는 것인,

전극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 선형바이러스는, M13 바이러스인 것인,
전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 다공성 하이드로젤은, 고분자, 선형바이러스 또는 이들과 가교제에 의한 가교 결합 부분을 포함하고,
상기 가교제는, 글루타르알데히드(Glutaraldehyde), 에피클로로히드린(epichlorohydrin, EPC), 피페라진디아크릴아미드(piperazine diacrylamide), 에틸디에틸아미노프로필카보디이미드(Ethyl-diethylaminopropylcarbodiimide; EDC), 제니핀(genepin), 트랜스글루타미나제(transglutaminase; TG), 폼알데히드(Formaldehyde), N,N'-메틸렌-비스-아크릴아미드(N,N'-methylene-bis-acrylamide), N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌다이아민(N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine), 에틸렌글리콜다이메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 글리옥살(glyoxal), 아크릴산(acrylic acid), 말레산(maleic acid, MA), 폴리말레산(polymaleic acid, PMA), 숙신산(succinic acid, SA), 시트르산(citric acid, CA), 인산(phosphoric acid, PA), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane), 붕산(boric acid, BA) 및 에테르 가교제로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
전극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초흡기층은, 5 μm 내지 500 μm 두께를 갖는 것인,
전극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 전극은, 전기화학적 또는 광전기화학적 분해 반응에 의한 수소, 산소, 질소 또는 염소발생을 위한 전극인 것인,
전극.

청구항 10

제1항의 전극을 포함하는, 가스 발생을 위한,
장치.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 장치는, 전기화학적 또는 광전기화학적 물분해 전지 또는 연료전지인 것인,

장치.

청구항 12

가스 발생 전극층을 준비하는 단계; 및

상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초협기층을 형성하는 단계;
를 포함하는,

가스 발생을 위한, 전극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는,

반도체 기판을 준비하는 단계, 및

상기 반도체 기판의 표면을 산 처리하는 단계,

를 포함하는 것인,

전극의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는,

투명전극을 준비하는 단계, 및

상기 투명 전극 상에 촉매물질층을 형성하는 단계,

를 포함하고,

상기 촉매물질층은, 단일층 또는 복수층을 포함하는 것인,

전극의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 가스 발생 전극층의 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계;를 더 포함하고,

상기 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계는,

상기 가스 발생 전극층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계,

상기 플라즈마 처리된 가스 발생전극층을 알콕시 실란 용액에 침지하는 단계, 및

100 ℃ 내지 300 ℃ 온도에서 어닐링하는 단계,

를 포함하는 것인,

전극의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,
상기 3차원 초점기층을 형성하는 단계는,
고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 가교제;를 혼합하여 코팅 조성물을 형성하는 단계, 및
상기 코팅 조성물을 상기 가스 발생 전극층 상에 코팅하는 단계,
를 포함하는 것인,
전극의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,
상기 3차원 초점기층을 형성하는 단계는,
고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 용매;를 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계,
상기 제1 혼합물을 상기 가스 발생 전극층 상에 위치시킨 이후에 가교제와 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계, 및
압력, 회전력 또는 이 둘을 가하여 상기 가스 발생 전극층 상에서 상기 제2 혼합물을 분산시키는 단계,
를 포함하는 것인,
전극의 제조방법.

청구항 18

제15항 또는 제16항에 있어서,
상기 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 대 가교제;의 중량비는, 1:0.0001 내지 1:1인 것인,
전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가스 발생을 위한 전극, 이의 전극의 제조방법 및 상기 가스 발생을 위한 전극을 포함하는 가스 발생을 위한 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광/전기화학 물분해는 지구상에 흔히 존재하는 물을 이용하여 광/전기화학적 에너지를 가지고 친환경적으로 수소에너지 발생시킬 수 있는 좋은 방법 중 하나이다. 따라서 여러 연구자들이 효율적인 광/전기화학 시스템을 구성하기 위하여 전극 표면의 크기 및 구조를 바꾸거나, 촉매를 전극에 함께 합성하는 등 전극을 바꾸어 효율을 증대하려는 여러 가지 노력을 해왔다. 효율을 높이기 위한 노력에도 불구하고 물분해 시스템에 인가된 광/전기 에너지에 비하여 발생하는 가스의 양이 적게 검출되는데, 이는, 물분해 특성상 수용액에서 반응이 진행되기 때문에 상 (phase)이 다른 가스가 발생할 시에 전극 표면에서 분리되지 않는 가스의 존재에 의한 것이다.

[0003] 이러한 분리되지 않은 가스가 전극에 붙어 전극의 표면적 및 가스 생산 촉매반응 활성부위를 감소시켜 효율을 저하시킬 수 있다. 지금까지는 전극 자체의 형태와 구조를 제어하여 가스를 더 잘 떨어지게 만들었다 (aerophobic, 친수성을 높임). 그러나, 이러한 방법들은 전극 자체를 변화시키고, (광)전극을 다차원 구조화

하는 경우이며, (i) 광에 의해 발생한 전자의 재결합 및 광산란이 증가하여 효율을 저해하고, (ii) 전극 자체의 물리/화학적 특성 변화로 인해 반응 활성 및 안정성을 저해하며, (iii) 복잡하고 까다로운 공정이 필요하고, (iv) 대면적화하기 힘들며 (예를 들어, 복잡한 추가공정 (hydrothermal 방법의 사용으로 인한 높은 압력/온도 요구)의 도입), (v) 인체 및 환경에 해롭다는 단점이 있다. 또한, 얇은 나노구조의 무기물이 초점기 역할을 하는 것으로, 무기물 기반의 금속 산화물 또는 금속 카바이드 등을 구성되어 있고, 이러한 무기물 기반의 가스 반응과 초점기 영역을 제공하고 있으므로, 촉매 성능에 영향을 주거나 가스 발생 반응에 제한을 주는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은, 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초점기 표면층을 형성하여, 안정적이고, 효율적인 가스 발생 반응을 진행할 수 있는, 가스 발생을 위한 전극을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 전극을 포함하고, (광)전기화학적 가스 발생을 위한 장치를 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 가스 발생을 위한 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 가스 발생 전극층; 및 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초점기층; 을 포함하는, 가스 발생을 위한, 전극에 관한 것이다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층은, 투명전극층; 상기 투명전극층 상에 형성된 촉매물질층;을 포함하고, 상기 촉매물질층은, Pt, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Ga, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B 및 C 중 적어도 하나를 포함하는 금속, 산화물, 질화물, 산질화물, 카바이드, 황화물, 인화물, 및 합금;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 촉매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층은, 반도체 기판이고, 상기 반도체 기판은, p-형 또는 n-형 반도체 물질층을 포함하는 기판, 실리콘 웨이퍼, p-형 반도체 기판 또는 n-형 반도체 기판인 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분은, 알콕시 실란으로 표면처리된 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초점기층은, 고분자 기반의 하이드로젤, 선형바이러스 기반의 하이드로젤 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 선형바이러스는, M13 바이러스인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 하이드로젤은, 고분자, 선형바이러스 또는 이들과 가교제에 의한 가교 결합 부분을 포함하고, 상기 가교제는, 글루타르알데히드 (Glutaraldehyde), 에피클로로하이드린 (epichlorohydrin, EPC), 피페라진디아크릴아미드 (piperazine diacrylamide), 에틸디에틸아미노프로필카보디이미드 (Ethyl-diethylaminopropylcarbodiimide; EDC), 제니핀 (genipin), 트랜스글루타미나제 (transglutaminase; TG), 폼알데히드 (Formaldehyde), N,N'-메틸렌-비스-아크릴아미드 (N,N'-methylene-bis-acrylamide), N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌다이아민 (N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine), 에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트 (ethylene glycol dimethacrylate), 글리옥살 (glyoxal), 아크릴산 (acrylic acid), 말레산 (maleic acid, MA), 폴리말레산 (polymaleic acid, PMA), 숙신산 (succinic acid, SA), 시트르산 (citric acid, CA), 인산 (phosphoric acid, PA), 테트라에톡시실란 (tetraethoxysilane), 붕산 (boric acid, BA) 및 에테르 가교제로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초점기층은, 5 μ m 내지 500 μ m 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 전기화학적 또는 광전기화학적 분해 반응에 의한 수소, 산소, 질소

또는 염소발생을 위한 전극인 것일 수 있다.

- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 전극을 포함하는, 가스 발생 장치에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 장치는, 전기화학적 또는 광전기화학적 물분해 전지 또는 연료전지인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 가스 발생 전극층을 준비하는 단계; 및 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 다공성 하이드로젤을 포함하는 3차원 초협기층을 형성하는 단계;를 포함하는, 가스 발생을 위한, 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는, 반도체 기판을 준비하는 단계, 및 상기 반도체 기판의 표면을 산 처리하는 단계,를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는, (투명)전극을 준비하는 단계, 및 상기 투명 전극 상에 촉매물질층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 촉매물질층은, 단일층 또는 복수층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층의 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계;를 더 포함하고, 상기 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계는, 상기 가스 발생 전극층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계, 상기 플라즈마 처리된 가스 발생전극층을 알콕시 실란 용액에 침지하는 단계, 및 100 °C 내지 300 °C 온도에서 어닐링하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 초협기층을 형성하는 단계는, 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 가교제;를 혼합하여 코팅 조성물을 형성하는 단계, 및 상기 코팅 조성물을 상기 가스 발생 전극층 상에 코팅하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 초협기층을 형성하는 단계는, 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 용매;를 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계, 상기 제1 혼합물을 상기 가스 발생 전극층 상에 위치시킨 이후에 가교제와 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계, 및 압력을 가하여 상기 가스 발생 전극층 상에서 상기 제2 혼합물을 분산시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 대 가교제;의 중량비는, 1:0.0001 내지 1:1인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은, 가스 발생 반응이 이루어지는 전극층 상에 M13 바이러스 등과 같은 친환경적인 선형바이러스 뿐만 아니라 다양한 종류의 고분자에 의한 3차원 네트워크 구조에 의한 다공성 하이드로젤로 이루어진 초협기 영역이 형성된 전극을 제공하고, 상기 초협기 영역은, 전기화학적 물분해 뿐만 아니라 광전기화학적 물분해에서도 마찬가지로, 투명한 하이드로젤이 (광)전극 표면에서 발생한 가스를 쉽게 떨어뜨려 전극의 효율을 높일 뿐만 아니라 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은, 수소, 산소 발생뿐만 아니라, 다양한 가스 생성 반응에 응용할 수 있는 초협기 전극을 제공할 수 있다.
- [0027] 본 발명은, 단순한 코팅 공정에 의한 하이드로젤 필름을 형성함으로써, (광)전극의 물리/화학적 구조의 변화를 최소화하고 전극의 전기화학적 활성에 영향을 주지 않고, 안정성이 확보된 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 단순한 코팅 공정에 의한 초협기 전극의 대면적화가 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, M13 바이러스의 하이드로젤 형성 메커니즘을 나타낸 것이다.
- 도 1b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, M13 바이러스 용액 (좌) 및 M13 바이러스 기반 하이드로젤 (우)의 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Si-웨이퍼 상에 형성된 M13 바이러스 기반 하이드로젤의 바이러스 초기 농도 (0.1X)에 따른 하이드로젤 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Si-웨이퍼 상에 형성된 M13 바이러스 기반 하이드로젤의 바이러스 초기 농도 (1X)에 따른 접촉각을 나타낸 것이다.

도 1e는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Si-웨이퍼 상에 형성된 M13 바이러스 기반 하이드로젤의 바이러스 초기 농도 (3X)에 따른 접촉각 및 sliding 각에 대한 이미지를 나타낸 것이다.

도 1f는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Si-웨이퍼 상에 형성된 M13 바이러스 기반 하이드로젤의 바이러스 초기 농도 (0.1X, 1X, 3X)에 따른 접촉각 및 sliding 각에 대한 그래프를 나타낸 것이다.

도 1g는, 본 발명의 일 실시예에 따라, Si-웨이퍼 상에 형성된 M13 바이러스 기반 하이드로젤의 바이러스 초기 농도 (0.1X, 1X, 3X)에 따른 sliding 각에 대한 그래프를 나타낸 것이다.

도 2a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, M13 바이러스 하이드로젤이 없을 때(좌)와 있을 때 (우)의 수소가스의 맺힘 각도 및 발생 모식도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 물의 환원반응 (hydrogen evolution reaction, HER)에 대한 LSV (linear sweep voltammogram)를 나타낸 것이다.

도 2c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 1시간동안 일정 전압 (-0.3 V vs. RHE)에서의 전류밀도를 나타낸 것이다.

도 2d는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 초흡기 전극이 장착된 전기화학반응 셀의 이미지 (좌) 및 전기화학 HER반응 도중 실시간으로 가스발생정도를 촬영한 디지털 이미지 (우)를 나타낸 것이다.

도 3a는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 물, 하이드로젤 및 물 내의 유리에 대한 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 전극에 대한 광-전기화학적 물의 환원반응에 대한 모식도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3c는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 전극에 대한 일정전압 및 가시광 조사 (visible light illumination) 하에서 전류 밀도 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 본 발명은, 가스 발생을 위한 전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 가스 발생 전극층; 및 3차원 초흡기층;을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층은, 가스 발생 반응을 유도하거나 또는 가스 발생 반응이 발생하는 영역이다. 즉, 상기 가스 발생 전극층은, 가스 발생 반응을 위한 촉매를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 예로, 상기 가스 발생 전극층은, 투명전극층; 상기 투명전극층 상에 형성된 촉매물질층;을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 투명전극층은, 본 발명의 기술 분야에서 적용 가능한 투명전극이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 보다 구체적으로, 탄소 및/또는 금속 기반의 투명전극, 탄소 및/또는 금속 기반의 다공성 투명전극 등일 수 있다. 예를 들어, ITO, IZO, ClO, ZnO, SnO₂, AT0, AZO, FTO, GZO, IGZO, CdO, 인듐 도핑(In doped)-SnO₂, RuO, 알루미늄 도핑(Al doped)-ZnO, SiO₂, TiO₂, MgO, 탄소, 탄소나노튜브, 와이어, 그래핀 등의 전도성 물질을 포함하는 투명전극; 또는 상기 언급한 전도성 물질을 포함하는 금속 와이어/코일(wire/coil), 섬유종이(fiber paper), 섬유

(fiber), 천(cloth), 폼(foam), 와이어/코일 등의 다양한 형태를 갖는 다공성 투명전극일 수 있다.

- [0036] 상기 촉매물질층은, Pt, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Ga, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B 및 C 중 적어도 하나를 포함하는 금속, 산화물, 질화물, 산질화물, 카바이드, 황화물, 인화물 및 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들어, Pt, Ti, Cu₃P (Copper Phosphide), WC, MoS₂, BaTiO₃, BaSnO₃, Bi₂O₃, V₂O₅, VO₂, Fe₂O₃ (또는, α-Fe₂O₃), Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, SiO, SiO₂, MoS₂, InPb, RuO₂, CeO₂, Sn-doped α-Fe₂O₃, Ti-doped α-Fe₂O₃, S-doped TiO₂, C-doped TiO₂, Mo-BiVO₄, W-doped BiVO₄, Pt/In₂O₃(ZnO)₃, Pt/SrTiO₃:Cr,Sb, Pt/SrTiO₃:Cr,Sb, Pt/SrTiO₃:Cr,Ta, Pt/SrTiO₃:Rh, Pt/SnNb₂O₆, Pt/NaInS₂, Pt/AgInZn₇S₉, Ru/Cu_{0.09}In_{0.09}Zn_{1.82}S₂, Ru/Cu_{0.25}Ag_{0.25}In_{0.5}ZnS₂, ZnS:Cu, ZnS:Ni, ZnS:Pb,Cl, Pt/CdS, WO₃, Bi₂MoO₆, Bi₂WO₆, AgNbO₃, Ag₃VO₄, TiO₂:Cr,Sb, TiO₂:Ni,Nb 및 In₂O₃(ZnO)₃ 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0037] 상기 촉매물질층은, 전기화학적 또는 광전기화학적 가스 발생 반응, 산화, 환원 등에 의한 가스 발생에 이용되는 (광) 촉매를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 광전기화학적 산소 발생 광촉매(OER), 수소 발생 광촉매(HER), 하이드라진(hydrazine) 반응에 의한 질소 발생 촉매 등일 수 있다.
- [0038] 상기 촉매는, 구(sphere)형, 판(plate)형, 플레이크(flake)형, 막대(rod)형, 튜브(tube)형, 와이어(wire)형 및 니들(needle)형으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 촉매물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 μm 미만; 10 nm 내지 900 μm; 20 nm 내지 500 μm;의 20 nm 내지 10 μm; 또는 20 nm 내지 500 nm 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 가스 발생 반응, 예를 들어, 광전기화학적 가스 발생 반응을 원활하게 진행할 수 있다.
- [0040] 상기 촉매물질층은, 단일층 또는 복수층을 포함할 수 있고, 상기 복수층에서 각층은, 동일하거나 또는 상이한 촉매물질 및/또는 두께를 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 다른 예로, 상기 가스 발생 전극층은, 반도체 기판을 포함할 수 있고, 상기 반도체 기판은, 반도체 물질층을 포함하는 기판, 실리콘 웨이퍼, p-형 반도체 기판 또는 n-형 반도체 기판일 수 있다.
- [0042] 상기 반도체 물질은, Pt, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Ga, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al, Sr, B 및 C 중 적어도 하나를 포함하는 금속, 산화물, 질화물, 산질화물, 카바이드, 황화물, 인화물 및 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 또는 상기 반도체 물질은, p-형 또는 n-형 반도체 물질일 수 있다. 예를 들어, Cu₃P (Copper Phosphide), WC, MoS₂, BaTiO₃, BaSnO₃, Bi₂O₃, V₂O₅, VO₂, Fe₂O₃ (또는, α-Fe₂O₃), Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, SiO, SiO₂, MoS₂, InPb, RuO₂, CeO₂, Sn-doped α-Fe₂O₃, Ti-doped α-Fe₂O₃, S-doped TiO₂, C-doped TiO₂, Mo-BiVO₄, W-doped BiVO₄, Pt/In₂O₃(ZnO)₃, Pt/SrTiO₃:Cr,Sb, Pt/SrTiO₃:Cr,Sb, Pt/SrTiO₃:Cr,Ta, Pt/SrTiO₃:Rh, Pt/SnNb₂O₆, Pt/NaInS₂, Pt/AgInZn₇S₉, Ru/Cu_{0.09}In_{0.09}Zn_{1.82}S₂, Ru/Cu_{0.25}Ag_{0.25}In_{0.5}ZnS₂, ZnS:Cu, ZnS:Ni, ZnS:Pb,Cl, Pt/CdS, WO₃, Bi₂MoO₆, Bi₂WO₆, AgNbO₃, Ag₃VO₄, TiO₂:Cr,Sb, TiO₂:Ni,Nb 및 In₂O₃(ZnO)₃, GaN, AlN, InN, InGaN, AlInN, AlGaInN 등의 3족 질화물, CdS, GaP, InP, GaAs, InPb 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 빛을 받아 전자와 정공을 발생시킬 수 있는 반도체 물질이며, BiVO₄, α-Fe₂O₃, Fe₂O₃, WO₃, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, SnO₂, Sn-doped α-Fe₂O₃, Ti-doped α-Fe₂O₃, S-doped TiO₂, C-doped TiO₂, Mo-BiVO₄, W-doped BiVO₄ 등일 수 있다.
- [0043] 상기 반도체 물질층은, 수 nm 내지 수백 μm 두께를 갖는 것일 수 있고, 예를 들어, 1 nm 이상; 1 nm 내지 1000 μm 미만; 10 nm 내지 900 μm; 20 nm 내지 500 μm;의 20 nm 내지 10 μm; 또는 20 nm 내지 500 nm 두께일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 효율적인 전자 이동 경로를 제공하여 가스 발생 반응, 예를 들어, 광전기화학적 가스 발생 반응을 원활하게 진행할 수 있다.

- [0044] 상기 기판은, 유리, 사파이어, 투명 폴리머기판 등의 투명 기판일 수 있다.
- [0045] 상기 p-형 반도체 기판 또는 n-형 반도체 기판은, GaN, AlN, InN, InGaN, AlInN, AlGaIn, AlInGaIn 등의 3족 질화물계 웨이퍼일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분은, 알콕시 실란으로 표면처리된 것으로, 알콕시 실란으로 침지 및/또는 코팅 이후에 열 어닐링에 의해서 표면처리될 수 있다.
- [0047] 상기 유기 알콕시 실란은, 메틸트리메톡시-실란, n-프로필 트리메톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 퍼플루오로프로필트리메톡시실란, 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐-메틸디메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 페닐트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 트리아미노에틸프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시-실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시-2-메틸프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-(n-부틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시-실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 트리아미노에틸프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 3-메타크릴옥시-2-메틸프로필트리에톡시실란 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 초점기층은, 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일부분에 형성되고, 다공성 하이드로젤을 포함한다. 상기 다공성 하이드로젤은 자체적으로 초점기 기능을 구현하는 것으로, 상기 가스 발생 전극층에서 발생하는 가스의 분리를 잘 이루어지게 하여, 상기 전극층의 가스 반응 부위를 넓히고, 전극의 안정성과 가스 생성 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 초점기층은, 고분자 기반의 하이드로젤, 선형바이러스 기반의 하이드로젤 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 즉, 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘의 혼합물에 가교제를 첨가하여, 고분자, 선형바이러스 또는 이들 간의 가교 결합에 의한 3차원 네트워크 구조 (Three-dimensional network structure)를 형성하고, 이는 3차원 다공성 하이드로젤로 상기 가스 발생 전극층 상에 전극층의 손상 없이 안정적으로 증착될 수 있다.
- [0050] 상기 고분자 기반의 하이드로젤은, 초점기 기능을 제공하고, 다공성을 갖는 하이드로젤을 형성하는 성분이라면 것이라면 제한 없이 적용할 수 있으며, 예를 들어, 친수성 고분자, 소수성 고분자 또는 이 둘을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로, 젤라틴, 키토산, 엘라스틴, 히알루론산, 하이드록시아파타이트, 알지네이트, 콜라겐, 셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리카프로락톤(PCL), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), 폴리[(락틱-co-(글리콜산))(PLGA), 폴리[(3-하이드록시부티레이트)-co-(3-하이드록시발러레이트)(PHBV), 폴리다이옥산온(PDO), 폴리[(L-락타이드)-co-(카프로락톤)], 폴리(에스테르우레탄)(PEUU), 폴리[(L-락타이드)-co-(D-락타이드)], 폴리[에틸렌-co-(비닐알코올)](PVOH), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리스티렌(PS), 폴리아닐린(PAN); 아크릴산 및 메타크릴산 공중합체, 메타크릴산 공중합체, 메틸 메타크릴산 공중합체, 에톡시에틸 메타크릴산 공중합체, 시아노에틸 메타크릴산 공중합체, 아미노알킬 메타크릴산 공중합체, 폴리(아크릴산) 공중합체, 폴리아크릴아마이드 공중합체, 글리시딜 메타크릴산 공중합체 등의 아크릴 고분자; 폴리락트산(Poly-L-Lactic Acid, PLLA), 폴리-ε-(카프로락톤)(Polycaprolactone, PCL), 폴리안하이드리드(polyanhydrides), 폴리오르토에스테르(polyorthoester), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리-N-이소프로필아크릴아마이드(Poly-N-isopropyl acrylamide), 폴리(에틸렌옥사이드)-폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌옥사이드) 공중합체(poly ethylene oxide)-poly propylene oxide-poly ethylene oxide copolymer)등의 고분자에 의한 하이드로젤을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 또한, 상기 고분자 기반의 하이드로젤은, 고분자 및 모노머 간의 가교 결합에 의한 하이드로젤을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol) 및 비닐계 단량체 하이드로젤을 포함할 수 있으며, 상기 비닐계 단량체는, 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 메타크릴아미드(methacryl amide), 하이드록시에틸메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate), 그리시딜아크릴레이트(glycidyl acrylate), 시나믹 산(cinnamic acid), 비닐피롤리돈(vinylpyrrolidone), 메틸메타크릴레이트(methyl meta acrylate) 등을 포

함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 선형바이러스는, 예를 들어, M13 바이러스이며, 가교제에 의한 이들 간의 가교 결합으로 3차원 네트워크 구조의 다공성 하이드로젤을 형성하고, 이는 상기 가스 발생 전극층 상에 집적되어 초흡기 기능을 나타낼 수 있다.

[0052] 상기 가교제는, 글루타르알데히드 (glutaraldehyde), 에피클로로히드린(epichlorohydrin, EPC), 피페라진디아크릴아미드 (piperazine diacrylamide), 에틸디에틸아미노프로필카보디이미드 (ethyldiethylaminopropylcarbodiimide; EDC), 제니핀(genepin), 트랜스글루타미나제 (transglutaminase; TG), 폼알데히드 (formaldehyde), N,N'-메틸렌-비스-아크릴아미드 (N,N'-methylene-bis-acrylamide), N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민(N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine), 에틸렌글리콜다이메타크릴레이트 (ethylene glycol dimethacrylate), 글리옥살 (glyoxal), 아크릴산 (acrylic acid), 말레산(maleic acid, MA), 폴리말레산 (polymaleic acid, PMA), 숙신산 (succinic acid, SA), 시트르산 (citric acid, CA), 인산 (phosphoric acid, PA), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane) 및 붕산 (boric acid, BA); 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(EGDGE: ethylene glycol diglycidyl ether), 부탄디올 디글리시딜 에테르(BDDE: 1,4-butanediol diglycidyl ether), 헥산디올 디글리시딜 에테르(1,6-hexanediol diglycidyl ether), 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(propylene glycol diglycidyl ether), 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(polypropylene glycol diglycidyl ether), 디글리세롤 폴리글리시딜 에테르(diglycerol polyglycidyl ether) 및 EDC(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide) 등의 에테르 가교제; 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0053] 상기 3차원 초흡기층은, 하이드로젤에 의한 초흡기 기능에 의한 가스 분리, 가스 발생 전극층의 가스 발생, 반응 효율 또는 성능을 향상시킬 수 있도록, 5 μm 이상; 5 μm 내지 500 μm ; 또는 5 μm 내지 300 μm ; 또는 5 μm 내지 100 μm 의 두께를 갖고, 500 nm 이상, 1 μm 이상; 1 μm 내지 100 μm ; 1 μm 내지 50 μm ; 또는 1 μm 내지 20 μm 의 기공(직경)을 갖고, 1 % 내지 100% 미만; 1 내지 90 %; 20 % 내지 80 %; 40 % 내지 90 %; 또는 50 % 내지 80 %의 다공도(전체 분피에 대한 기공 부피 비율)를 포함할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 전극은, 다양한 가스 발생 반응에 적용될 수 있고, 예를 들어, 전기화학적 또는 광활성에 의한 광전기화학적 반응, 하이드라진 반응에 의한 물, 유기물, 질소 화합물 등의 (광) 분해, 산화, 환원 등에 의한 수소, 산소, 염소, 질소 등의 가스 발생을 위한 (광) 전극으로 활용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, HER(hydrogen evolution reaction), OER(Oxygen Evolution Reaction), 연료전지(hydrazine fuel cell) 내의 N_2H_4 (hydrazine) 산화에 의한 N_2 생성(hydrazine fuel cell)

[0055] 본 발명은, 본 발명에 의한 전극을 포함하는 가스 발생을 위한 장치에 관한 것이다. 상기 장치는, 본 발명에 의한 전극을 이용하여 가스 발생 반응을 진행할 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 상기 장치는 상기 전극에 의한 전기화학적 또는 광전기화학적 분해 반응을 이용하여 가스 발생 반응을 진행할 수 있다. 즉, 상기 장치는, 광전기화학적 물분해(Photoelectrochemical Water Splitting) 장치, 하이드라진 산화, 탈수소광산화반응에 의한 유기화합물 (알콜, 알데히드, 유기산 및 에스테르 등)로부터 수소 생성 장치, 연료 변환기, 질소 생성 장치, 연료전지(하이드라진 연료전지(hydrazine fuel cell), 수소 연료연지 등), 염소 가스 발생 장치 및 이산화탄소 환원/자원화를 위한 장치 또는 시스템일 수 있다.

[0056] 상기 장치는, 본 발명에 의한 전극을 광전극으로 포함하는 광전기화학셀일 수 있다. 상기 광전기화학셀을 작동하기 위한 반대전극, 참조전극 등이 더 구성될 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0057] 본 발명은, 본 발명에 의한 가스 발생을 위한 전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 가스 발생 전극층을 준비하는 단계; 및 3차원 초흡기층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는, 반도체 기판을 준비하는 단계, 및 상기 반도체 기판의 표면을 산 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 반도체 기판은, 상기 전극에서 언급된 바와 같다.

[0059] 상기 산 처리하는 단계는, 상기 반도체 기판의 표면에 산 처리하여 불순물을 제거하는 단계이며, 상기 반도체 기판에 따라 산 및 산 농도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 산은, 불산, 염산, 초산, 질산 등일 수 있다.

[0060] 본 발명의 다른 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층을 준비하는 단계는, 투명전극을 준비하는 단계, 및 상기 투명 전극 상에 촉매물질층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0061] 상기 투명전극을 준비하는 단계는, 상기 전극에서 언급한 바와 같은 투명전극을 준비하는 단계이다.

- [0062] 상기 촉매물질층을 형성하는 단계는, 전자빔증착법 (E-beam evaporation), 열증착법 (Thermal evaporation), 플라즈마 화학기상증착법 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ; PECVD), 저압력 화학기상증착법 (Low Pressure Chemical Vapor Deposition ; LPCVD), 물리기상증착법 (PVD), 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착 (ALD, Atomic Layer Deposition), 진공증착, 스퍼터링 (sputtering), 스핀 코팅, 스핀코팅, 스핀 캐스팅, 딥코팅, 프린팅, 분무 코팅, 롤 코팅, 브러쉬 페인팅, 닥터 블레이드 등을 이용하여 상기 투명전극 상에 촉매물질층을 형성하거나 또는 성장시킬 수 있다.
- [0063] 상기 촉매물질층을 형성하는 단계 이전에 상기 투명전극은 플라즈마로 표면처리될 수 있고, 상기 플라즈마는 산소, 공기, 질소 및 아르곤 등의 비활성 가스 중 적어도 하나를 가스를 이용할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스 발생 전극층의 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 즉, 알콕시 실란의 표면 처리에 의해서 기관(예를 들어, 반도체 기관, 투명전극 등)에 전하를 제공하여 하이드로겔, 예를 들어, M13 바이러스를 정전기적으로 부착시켜 하이드로겔의 안정성(stability)을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 상기 알콕시 실란으로 표면 처리하는 단계는, 가스 발생 전극층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계, 플라즈마 처리된 가스 발생전극층을 알콕시 실란 용액에 침지하는 단계, 및 열 어닐링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 가스 발생 전극층의 표면을 플라즈마 처리하는 단계는, 1초 이상; 1초 내지 30분; 또는 30초 내지 10분 동안 플라즈마로 표면처리될 수 있고, 상기 플라즈마는 산소, 공기, 질소 및 아르곤 등의 비활성 가스 중 적어도 하나의 가스를 이용할 수 있다.
- [0067] 상기 알콕시 실란 용액에 침지하는 단계는, 1 wt% 이상; 1 wt% 내지 30 wt%; 또는 1 wt% 내지 20 wt%의 알콕시 실란 용액 내에 1분 이상; 1분 내지 2 시간; 또는 5분 내지 30분 동안 침지할 수 있다. 또한, 침지는 상온 내지 50 °C의 온도에서 이루어질 수 있다.
- [0068] 상기 열 어닐링하는 단계는, 알콕시 실란 용액에 침지하는 단계 이후에 100 °C 내지 300 °C 온도; 또는 150 °C 내지 250 °C 온도에서 10분 이상; 10분 내지 2시간; 또는 30분 내지 2시간 동안 열 어닐링할 수 있다. 또한, 공기, 산소, 비활성 가스 등을 포함하는 분위기에서 열 어닐링할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3차원 초점기층을 형성하는 단계는, 상기 가스 발생 전극층 상의 적어도 일 부분에 다공성 하이드로겔을 포함하는 3차원 초점기층을 형성하는 단계이다.
- [0070] 본 발명의 일 예로, 상기 3차원 초점기층을 형성하는 단계는, 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 가교제;를 혼합하여 코팅 조성물을 형성하는 단계, 및 코팅 조성물을 상기 가스 발생 전극층 상에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 코팅 조성물을 형성하는 단계는, 초점기 기능과 안정적으로 부착된 하이드로겔을 형성하기 위해서 상기 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 대 가교제;의 중량비가 1:0.0001 내지 1:1; 1:0.0001 내지 1:0.5; 1:0.001 내지 1:0.2일 수 있다. 선형바이러스인 경우에, 선형바이러스 대 가교제의 부피비는 1:0.1 내지 1:5; 1:0.5 내지 1:1(uL/uL)일 수 있다. 예를 들어, 특정 농도의 바이러스 10 uL 당 0.1 wt% 내지 2wt%; 0.5 wt% 내지 1wt% 가교제 1 uL로 첨가할 수 있다.
- [0072] 예를 들어, 상기 선형바이러스는, 1.0×10^{13} pfu/mL 이상; 1.0×10^{13} pfu/mL 내지 50 pfu/mL; 또는 1.0×10^{13} pfu/mL 내지 20 pfu/mL의 농도로 포함될 수 있다.
- [0073] 또한, 추가적으로, 상기 조성물은, 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 용매는, 고분자 및 선형바이러스의 분산, 희석 및/또는 용해를 위해 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는, 물, 에탄올, 이소프로필 알콜, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 알콜류; 프로필렌 글리콜, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류; 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류 등의 친수성 용매; 디메틸술폰, 테트라하이드로퓨란, 시클로 헥산 등의 유기용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0074] 상기 코팅 조성물을 상기 가스 발생 전극층 상에 코팅하는 단계는, 상기 가스 발생 전극층 상에 상기 코팅 조성물을 분산시켜, 상기 코팅 조성물에 의한 필름, 시트 등과 같은 얇은 다공성 표면 막을 형성하는 단계이다. 예를 들어, 스핀 코팅, 스핀코팅, 딥코팅, 프린팅, 분무 코팅, 롤 코팅, 브러쉬 페인팅, 닥터 블레이드 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0075] 상기 코팅 조성물을 상기 가스 발생 전극층 상에 코팅하는 단계 이후에 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기

건조 단계는, 진공, 저온 또는 동결 건조 중 적어도 하나를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 1일 이상; 1일 내지 5일; 또는 1일 내지 3일 동결 건조할 수 있다.

[0076] 본 발명의 다른 예로, 상기 3차원 초점기층을 형성하는 단계는, 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 및 용매;를 포함하는 제1 혼합물을 형성하는 단계, 제1 혼합물을 상기 가스 발생 전극층 상에 위치시킨 이후에 가교제와 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 가스 발생 전극층 상에서 제2 혼합물을 분산시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 제2 혼합물을 형성하는 단계는, 상기 고분자, 선형바이러스 또는 이 둘; 대 가교제;의 중량비가 1:0.0001 내지 1:1; 1:0.001 내지 1:0.5; 1:0.001 내지 1:0.2일 수 있다. 선형바이러스인 경우에, 선형바이러스 대 가교제의 부피비는 1:0.1 내지 1:5; 1:0.5 내지 1:1(uL/uL)일 수 있다. 예를 들어, 특정 농도의 바이러스 10 uL 당 0.1 wt% 내지 2wt%; 0.5 wt% 내지 1wt% 가교제 1 uL로 첨가할 수 있다.

[0078] 예를 들어, 상기 선형바이러스는, 1.0×10^{13} pfu/mL 이상; 1.0×10^{13} pfu/mL 내지 50 pfu/mL; 또는 1.0×10^{13} pfu/mL 내지 20 pfu/mL의 농도로 포함될 수 있다.

[0079] 또한, 추가적으로, 용매를 더 포함할 수 있고, 상기 용매는, 고분자 및 선형바이러스의 분산, 희석 및/또는 용해를 위해 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 물, 에탄올, 이소프로필 알콜, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 알콜류; 프로필렌 글리콜, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류; 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 등의 글리콜 에테르류 등의 친수성 용매; 디메틸술폰, 테트라하이드로퓨란, 시클로 헥산 등의 유기용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0080] 상기 제2 혼합물을 분산시키는 단계는, 압력, 회전 또는 이 둘을 가하여 상기 제2 혼합물을 분산시켜 상기 가스 발생 전극층의 적어도 일부분에 상기 제2 혼합물에 의한 필름, 시트 등과 같은 얇은 다공성 표면 막을 형성하는 단계이다. 예를 들어, 스핀 코팅, 롤 프레스, 또는 닥터 블레드 등을 이용할 수 있다.

[0081] 상기 제2 혼합물을 분산시키는 단계 이후에 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조 단계는, 진공, 저온 또는 동결 건조 중 적어도 하나를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 1일 이상; 1일 내지 5일; 또는 1일 내지 3일 동결 건조할 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 금속유기골격체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0083] **실시예 1: 광전기화학 HER(photoelectrochemical electrochemical hydrogen evolution reaction) 전극의 제조**

[0084] FTO/Ti(30nm)/Pt(100nm)/3D 초점기 하이드로젤층

[0085] (1) FTO/Ti(30nm)/Pt(100nm) 전극의 형성

[0086] FTO 투명 전극 전극 상에 e-beam evaporation으로 티타늄(Ti) 30 nm 증착층을 형성한 이후에 FTO/Ti(30nm) 상에 e-beam evaporation으로 Pt (100 nm) 증착층을 형성하였다.

[0087] (2) Pt 전극층 상에 3D 초점기 하이드로젤층의 형성

[0088] 제조된 FTO/Ti(30nm)/Pt(100nm) 전극에서 Pt 표면 상에 O_2 플라즈마 1-3분 처리하였다. 10 wt% (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 용액에 10분 동안 담근 후에 $180^\circ C$ 1시간 동안 어닐링하였다.

[0089] APTES처리된 전극에 각각 0.1, 1, 3X (1X의 경우, 5.0×10^{13} pfu/mL 이며 0.1은 1X의 1/10 묽힌 것, 3X는 1X농도의 3배)의 M13 바이러스를 전극 상에 일정량(100uL) 올린 후 1 wt%의 cross-linking agent인 glutaraldehyde를 섞고 doctor-blading로 분산시켜 얇은 코팅층을 형성하였다. 다음으로, 3-4일동안 동결건조(freeze-drying)하였다.

[0090] **실시예 2: 광전기화학 HER(photoelectrochemical electrochemical hydrogen evolution reaction) 전극의 제조**

[0091] Si wafer/3D 초점기 하이드로젤층

[0092] Si wafer 전극층 상에 3D 초점기 하이드로젤층의 형성

[0093] SiO_x 의 제거를 위한 Si wafer 표면을 불산으로 처리하여 전극을 준비하였다. 웨이퍼 표면 상에 O_2 플라즈마 1-

3분 처리하였다. 10 wt% (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) 용액에 10분 동안 담근 후에 180 °C 1시간 동안 어닐링하였다.

[0094] APTES처리된 전극에 각각 0.1, 1, 3X (1X의 경우, 5.0×10^{13} pfu/mL 이며 0.1은 1X의 1/10 묽힌 것, 3X는 1X농도의 3배)의 M13 바이러스를 전극 상에 일정량(100 μ L) 올린 후 1 wt%의 cross-linking agent인 glutaraldehyde를 섞고 doctor-blading로 분산시켜 얇은 코팅층을 형성하였다. 다음으로, 3-4일동안 동결건조 (freeze-drying)하였다.

[0095] 도 1a 및 도 1b를 살펴보면, 가교 결합제인 glutaraldehyde를 사용하여 M13 바이러스의 NH₂ functional group들을 서로 엮어 다공성(porous) 하이드로젤을 형성할 수 있고, 하이드로젤이 되면, 가장 먼저 용액이 고정되어 바이알을 거꾸로 뒤집어도 흐르지 않는 형태를 가진다.

[0096] 도 1c내지 도 1e를 살펴보면, M13 바이러스의 초기 농도를 0.1, 1, 3X로 하여 하이드로젤의 다공도 (porosity)를 SEM 이미지를 통해 확인하였으며, 모든 샘플은 실시예 2 (Si wafer)의 전극을 이용하였다. 0.1X의 경우, 다공성 구조가 생기지 않았고, 1, 3X에서 다공성 구조를 관찰할 수 있었는데 M13 바이러스의 농도가 높을수록 다공성 구조의 크기가 균일해지는 것을 inset 그래프에서 확인할 수 있다. 또한, M13 바이러스의 초기 농도 3X인 하이드로젤의 SEM 이미지에서 위쪽 부분에 갈라짐을 확인할 수 있고, 이는 갈라진 부분의 cross-sectional 구조를 예상해보면 이 또한 굉장히 높은 다공도(porosity)를 가지는 것이며, 이는 발생한 수소를 전극으로부터 더 쉽게 떼어낼 수 있다.

[0097] 도 1f 내지 도 1g를 살펴보면, M13 바이러스의 초기 농도에 따른 다공도를 확인한 이후 험기성 정도를 확인하기 위하여 contact angle measurement를 수행하였다. 모든 샘플은 실시예 2 (Si wafer)의 전극을 이용하였다. Si wafer의 경우, air bubble contact angle이 가장 작았고, 3X 하이드로젤의 경우가 가장 높았는데, contact angle 값이 높을수록 air bubble이 해당 전극 (또는, 기재)에서 훨씬 잘 떨어질 수 있음을 예상할 수 있다. 더욱이, sliding angle의 경우에도 전극 (또는, substrate)의 기움임 각도에 따라서 air bubble이 얼마나 빠르게 떨어질 수 있는지를 확인하기 위한 척도라, sliding angle이 작을수록 전극 (또는, substrate)에서 가스방울이 더 잘 떨어지려고 하는 성질이 강한 것을 확인할 수 있다. 따라서, SEM 이미지 및 air contact/sliding angle 이미지에서 M13 바이러스의 농도가 높을수록 다공도가 높았고, 다공도가 높을수록 가스방울이 잘 떨어지려고 (높은 초험기도)하는 경향이 있음을 확인할 수 있다.

[0098] 도 2a를 살펴보면, 실시예 1에 따라 제조된 Pt 전극에 doctor-blading 방법으로 하이드로젤층이 증착되지 않은 것(Electrode only, Pt 전극)과 증착된 전극(Pt 전극/하이드로젤층)에서의 수소발생량/수소가스의 전극에 맺히는 각도/수소발생 모식도를 나타낸 것이다.

[0099] Electrode only의 경우(좌), 도 1f에 나타낸 Si wafer에서와 마찬가지로 낮은 air contact angle을 가져 전극에서 발생한 수소가스가 표면에서 쉽사리 떨어지지 않음을 보여주고, Hydrogel이 형성된 경우(Pt 전극/하이드로젤층), 3X 초기농도의 바이러스를 사용하여 높은 air contact angle로 인하여 전극 위에 증착된 하이드로젤의 다공도 및 초험기성(super-aerophobicity)을 확보할 수 있다. 이에 따라, 3X 하이드로젤의 전류밀도가 스캔하는 동안 더 높은 것임을 예상할 수 있고, 이는 도 2b의 전류 밀도 그래프에서 확인할 수 있다. 즉, 수소가스들이 전극에 붙어있으면 HER반응에 대한 active site를 막아서 그 효율이 저해되지만, 본 발명에 의한 3X 하이드로젤 전극에서 전류밀도로부터 발생한 수소가스가 HER 반응에 대한 catalytic active site 막지 않고 오히려 드러나게 하여 더 높은 효율을 획득할 수 있다.

[0100] 도 2c를 살펴보면, 일정한 전압 (-0.3 V vs. RHE)에서의 전류밀도를 확인할 수 있는 그래프에서, 가해주는 전압이 높을수록 전류밀도에서 차이가 극명하게 드러나는 것을 확인할 수 있다.

[0101] 도 2d는, 수소버블의 떨어짐 정도를 전압을 가해주는 동시에 실시간으로 확인하기 위한 전극 구성 이미지 (좌)를 나타내었고, -0.3 V vs. RHE의 일정한 전압 하에서 수소가스가 발생/떨어지는 정도를 확인했을 때, 60분, 0.1X 바이러스 농도에서는 수소가스가 전극에 붙어있는 크기가 크고 수소가스발생정도도 적은 것을 확인할 수 있다. Pt에서보다 3X 바이러스 농도에서 더 많은 양의 수소가스가 발생한 것으로 미루어 보았을 때, 같은 전압에서 전극에서 발생한 수소가스의 분리정도가 높음을 예상할 수 있다.

[0102] 도 3a를 살펴보면, 슬라이드 글라스에 하이드로젤을 같은 방법으로 증착한 후 큐벳에 넣어 흡광도를 관찰하였다. 각 샘플은, Water (큐벳+물), Hydrogel (하이드로젤을 입힌 슬라이드 글라스+큐벳+물), Glass in water (큐벳+물+아무것도 없는 슬라이드 글라스)이다. UV-vis 스펙트럼에서 하이드로젤의 흡광도가 거의 90 %

정도 유지되었고, 이로부터 충분히 광-전기화학적 물분해에 이용될 수 있고, Inset 이미지는 투명도를 확인하기 위하여 하이드로젤을 입힌 슬라이드 글라스에 물을 떨어뜨린 것이다.

[0103] 도 3b를 살펴보면, 광-전기화학적 물분해에서 실리콘 전극 및 실리콘 전극/하이드로젤을 이용하였을 때의 수소 발생 모식도이며, 하이드로젤의 초염기 성능에 의해서 가스 분리가 잘 이루어질 수 있다.

[0104] 도 3c는 일정 전압 하에서 가시광이 조사 (visible light illumination)되었을 때, 전류밀도가 3X 바이러스 농도에서 가장 높은 것을 알 수 있다. Inset 이미지 및 전류밀도를 통해서 광-전기화학적 수소발생반응에서도 수소 소가스가 3X 바이러스 농도에서 더 쉽게 탈착되기 때문이다.

[0105] 본 발명은, 인체 무해/환경 친화적인 나노 바이오 소재 중 하나인 M13 선형 바이러스 등을 금속 전극 표면에 투명한 다공성 하이드로젤 형태로 붙이고, 그 결과, 가스 발생 시 전극에서 가스를 더 잘 분리될 수 있게 하는 초염기(super-aerophobic) 전극을 구현하였다. 또한, 실험 결과에서 확인된 바와 같이, 하이드로젤을 도입한 전극의 안정성이 더 높은 것으로 보아, M13 선형 바이러스는 금속 전극의 안정성에도 기여함을 알 수 있다.

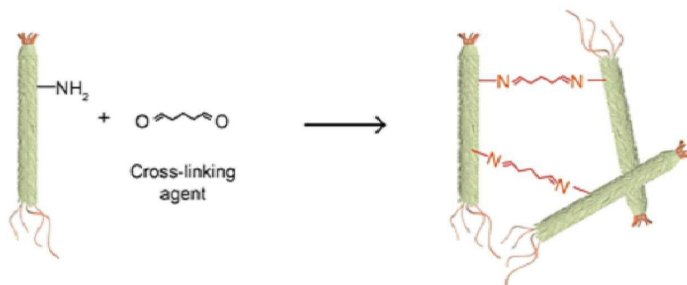
[0106] M13 선형 바이러스의 적용 시 물에서 높은 음전하를 띠어 극친수성인 M13 바이러스를 하이드로젤 형태로 전극 표면에 집적할 경우에, 하이드로젤은 구조에 물을 머금고 있기 때문에 물에 대한 친화도가 커서 전극의 친수성을 높일 수 있다. 따라서 전극에서 발생한 가스가 더 쉽게 전극에서 분리될 수 있다. 그 결과 실제로 표면에서 흐르는 전류가 더 높은 것으로 미루어 보았을 때, 하이드로젤이 합성된 전극에서 충분히 가스를 많이 떨어뜨려 가스 반응부위를 넓힐 수 있음을 알 수 있다.

[0107] 결론적으로, 본 발명은, 친환경적인 선형 바이러스를 (광)전극 표면에 하이드로젤 형태로 집적하여 3차원 다공성 초염기층을 형성하고, 인가전압에서도 떨어지는 가스의 양을 높임으로써 발생하는 가스의 양을 더 높일 수 있다. 또한, 기존의 무기물 기반의 전극에 의한 초염기 구현이 아닌 하이드로젤 자체에 의한 3차원 다공성 초염기층을 형성함으로써, 전극의 종류에 관계없이 적용이 가능하고, 농도과전압 (concentration overpotential)을 최소화하며, 가스 발생 반응의 면적을 최대로 유지하고, (광)전극의 물리/화학적 특성을 유지하면서 동시에 광산란을 최소화하여 전극의 효율을 향상시킬 수 있다.

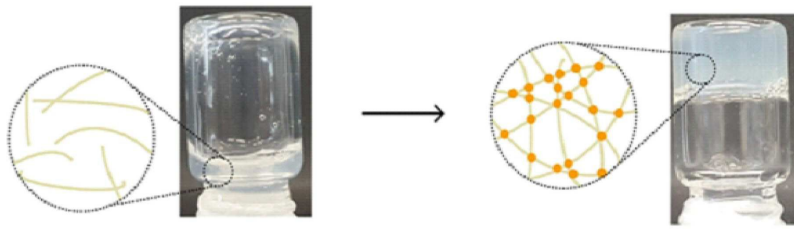
[0108] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

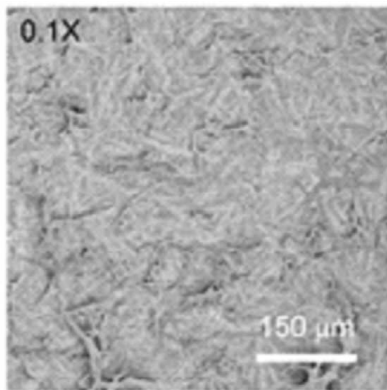
도면1a



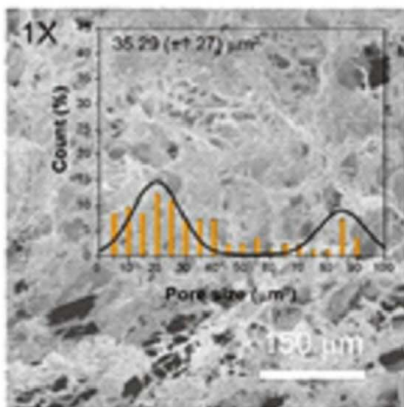
도면1b



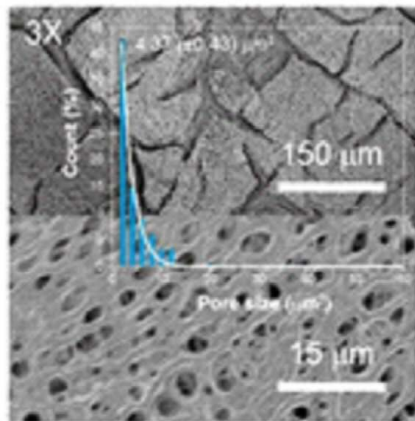
도면1c



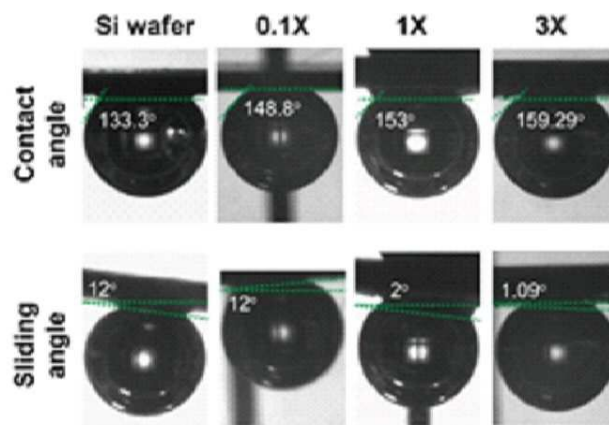
도면1d



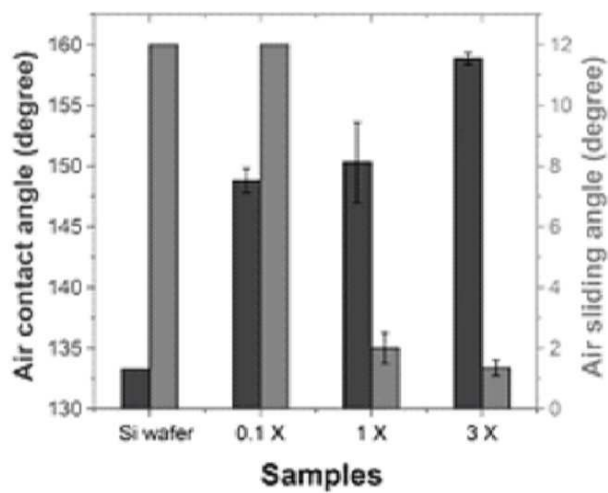
도면1e



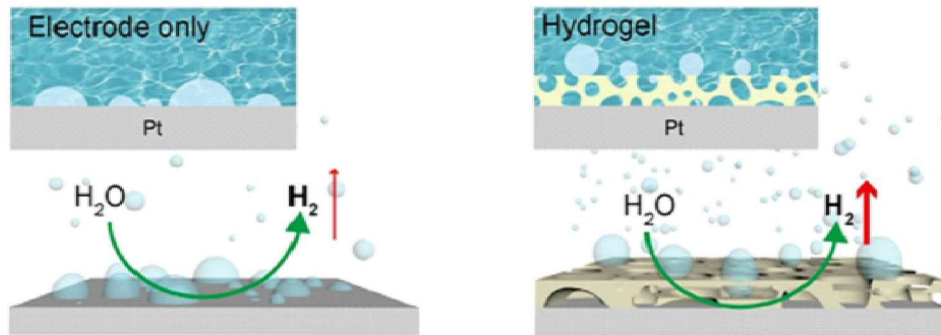
도면1f



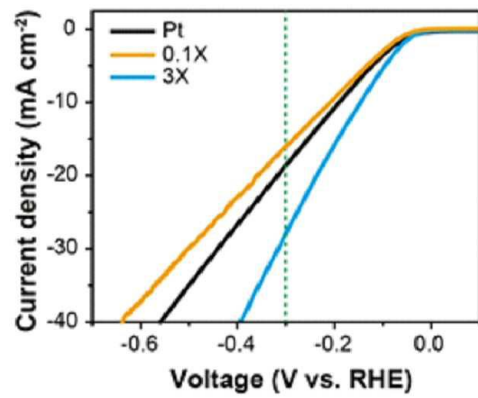
도면1g



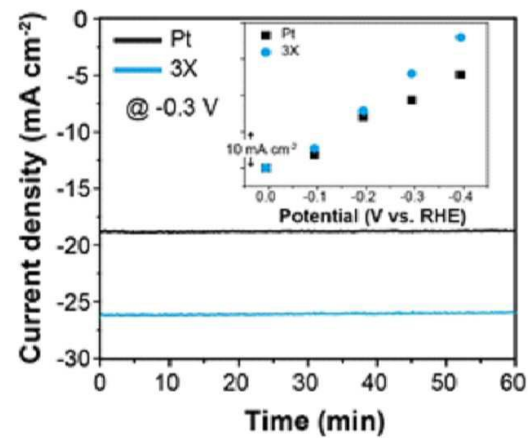
도면2a



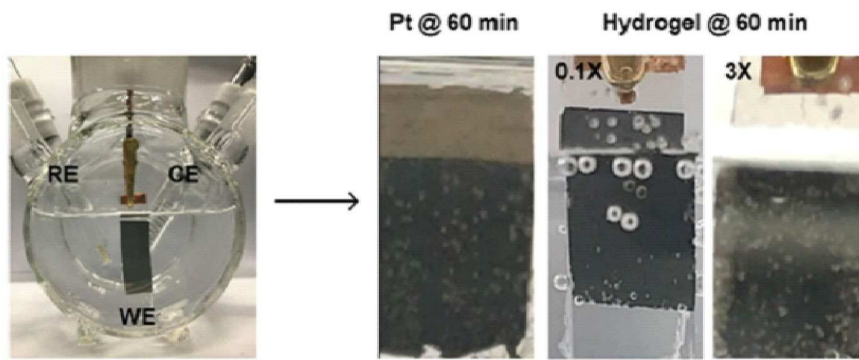
도면2b



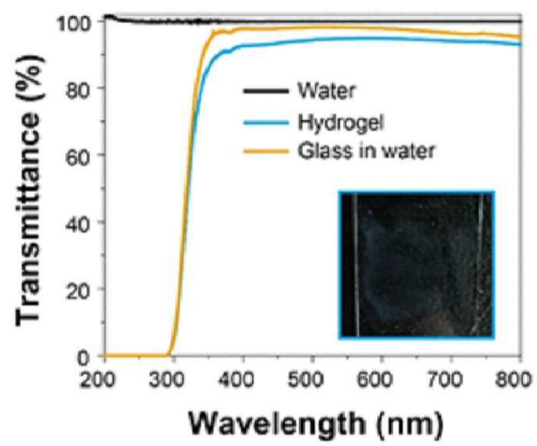
도면2c



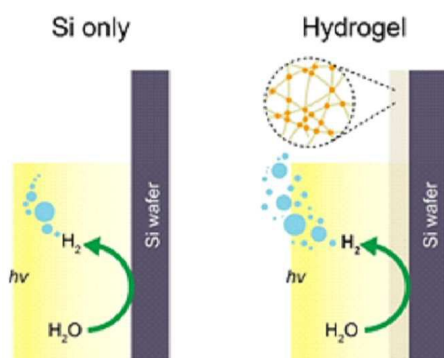
도면2d



도면3a



도면3b



도면3c

