(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0071416
(43) 공개일자 2019년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) *C23C 14/02* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 16/02* (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/0442 (2013.01)
C23C 14/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0172455
(22) 출원일자 2017년12월14일
심사청구일자 2017년12월14일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
천승현
서울특별시 송파구 양재대로 1089, 3동 905호(방이동, 잠실3차한양아파트)
산집 로이
서울특별시 광진구 동일로42길 9(군자동)
정상균
서울특별시 양천구 목동중앙북로6길 25(목동)
(74) 대리인
특허법인리채

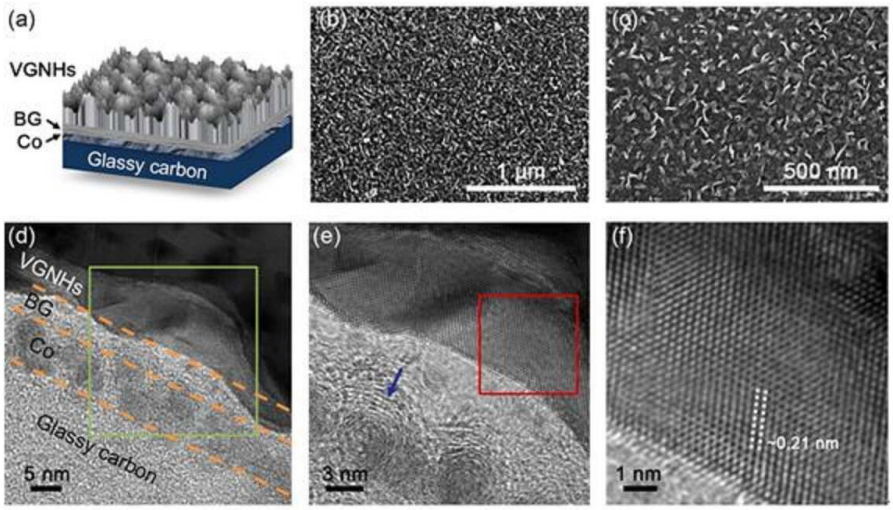
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **수직 성장 그래핀을 포함하는 수소발생반응 촉매 전극 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기판; 상기 기판의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체; 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 위치한 수직 성장 그래핀;을 포함하는 수소발생반응 촉매 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 시드 금속을 주형으로 하여 수직 성장 그래핀을 성장시켜 이를 수소발생반응의 촉매로 활용하여 물 전기분해 등을 용이하게 할 수 있고, 그래핀이 시드 금속을 캡슐화하여 부식 안정성이 확보될 수 있으며, 내구성과 매우 작은 질량을 가질 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/0605 (2013.01)
C23C 16/0281 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 11/0405 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345248819
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 그래핀연구소
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교
연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체;

상기 시드 금속 나노 응집체 상에 위치한 수직 성장 그래핀;을 포함하는 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 유리상 탄소(glassy carbon, GC), Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Rh, Ir, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Si, GaAs, GaN, 실리카(SiO_2), 석영(quartz), 유리(glass), 사파이어(Al_2O_3), 마이카(mica), PI(polyimide), PEEK(polyetheretherketone), PES(polyethersulfone), PEI(polyetherimide), PC(polycarbonate) 및 PEN(polyethylenenaphthalate) 중에서 선택되는 적어도 하나의 소재의 기판인, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 시드 금속은 Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 시드 금속은 Co인, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체는 평균 직경 20nm 이하인, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 수소발생반응 촉매 전극은 전류 밀도 100 ㎃/㎠를 나타내는 전압이 0.4V 이하인, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체와 수직 성장 그래핀 사이에 완충 그래핀층을 더 포함하는, 수소발생반응 촉매 전극.

청구항 8

기판 상에 시드 금속을 증착시켜, 기판 상에 산재된 시드 금속 나노 응집체를 형성하는 단계;

상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계;를 포함하는 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 시드 금속은 Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 시드 금속은 Co인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 증착은 시드 금속 나노 응집체의 평균 직경이 20nm 이하가 되도록 수행되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계 이전에 상기 시드 금속 응집체 상에 완충 그래핀층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수직 성장 그래핀을 포함하는 수소발생반응 촉매 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구상에서 가장 단순하고 풍부한 원소인 수소는 2차 에너지 운반체로서의 그린 에너지를 생산할 수 있는 잠재력을 가진 물질로 잘 알려져 있고 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 첫째, 수소를 연료로 사용할 때 연소되면서 극소량의 NOx의 발생이 있어도 그 외에 대기오염물질이 발생하지 않는다. 둘째, 수소는 가스나 액체상태로의 수송이 가능하며, 다양한 형태로의 저장에도 용이하다. 셋째, 수소는 무한정 자원인 물을 사용하여 물 분해(water splitting) 반응을 통해 생산되기 때문에 고갈 우려가 없다. 넷째, 수소 에너지원은 일반 연료뿐만 아니라 수소자동차, 수소 비행기 등 다양한 에너지 시스템에 적용이 되고 있다. 이러한 수소 에너지원의 효과적인 발생을 위해서는 수소 촉매 개발이 필수적이다. 현재 수소 촉매로서 상용화되어 있는 백금 촉매는 촉매활성은 뛰어나지만 고비용과 희소성의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 최근에는 전이 금속(예: Co, Ni, Fe, Mo) 화합물이 우수한 비-귀금속 촉매로서 개발되었다.

[0003] 물 전기분해는 전기를 가해주었을 때 물이 수소와 산소로 분해되는 반응을 말한다. 즉, 전극물질에 전압을 가해주었을 때 전기화학적으로 산화 환원 반응이 일어난다. 이 때 산화전극에서는 산소가, 환원전극에서는 수소가 발생한다.

[0004] 물을 분해하여 수소와 산소를 생성시키는 과정은 큰 자유에너지의 증가로 인한 흡열반응이며 비자발적인 반응에 해당한다. 따라서, 물 분해 반응을 진행하기 위해서는 1.23V에 해당하는 전위를 외부적으로 걸어주어야 하는데, 실제로는 전극 촉매에 따라 이상적인 전위보다 더 많은 과전압이 걸린다.

[0005] 물 전기분해는 수소를 생산할 수 있는 가장 간단한 방법이기도 하면서 물을 원료로 사용하기 때문에 대량생산의 용이성과 고순도의 수소를 얻을 수 있다. 하지만 물 전기분해에 의해 수소를 생산할 경우 전력소모량이 많아질 수 있기 때문에, 실용화되기 어려운 한계를 가지고 있다. 이를 위해 물 전기분해를 통한 수소생산의 효율성을 높이는 시스템의 개발과 수소발생에 대한 활성이 높은 전극촉매 제조기술 연구가 필요한 실정이다.

[0006] 물 전기분해에서 성능을 결정하는 가장 대표적인 것은 전극촉매이고, 촉매를 통해 수소가 발생되는 현상을 수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 이라 한다. 전극물질과 표면상태에 따라 필요한 전압과 성능이 결정된다. 전극표면에서의 가역적인 전기화학적 반응은 다음과 같다.

[0007] $H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow 1/2H_2(g)$, $E^{\circ} = 0V$ vs. SHE

[0008] 수소환원전극을 기준으로 하였을 때, 전압이 0V 일 때 수소가 발생한다.

[0009] 전극 표면에서 수소가 발생할 때 세 가지 메커니즘(mechanism)을 통해 일어난다.

[0010] 기본적으로 수소이온이 환원되어 수소원자형태로 전극 표면에 흡착한다(Volmer 반응). 여기서 두 가지 경로로 나눠지게 되는데 흡착된 수소원자와 용액의 수소이온이 결합하거나(Heyrowsky 반응) 흡착된 수소원자들끼리의 결합(Tafel 반응)에 의해 수소가 발생한다. 또한 타펠 기울기(Tafel slope)는 수소발생반응의 메커니즘을 규명하기 위한 값으로 활용된다.

[0011] 수소 촉매 활성에 영향을 주는 인자와 관련된 식은 다음과 같다.

[0012] $\eta = b \log(j/j_o)$

[0013] 이 식에서 η: 과전압, b: 타펠 기울기, j: 전류밀도(current density), j_o: 교환 전류밀도(exchange current density)를 의미한다. 이 식에 근거하여 이상적인 수소 촉매는 낮은 타펠 기울기와 높은 교환 전류밀도를 가진다.

[0014] 촉매 활성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 과전압이다. 과전압은 전하전달반응이 일어나는데 가장 크게 기여를 하는 인자이며, 촉매 활성화에 있어 에너지 벽(energy barrier)을 극복하는 속도 및 여부에 따라 과전압 값이 좌지우지된다. 촉매 활성화가 좋을수록 과전압 값은 감소한다. 상용화된 백금 전극 같은 경우에는 수소가 발생할 때의 전압이 거의 0V에 가깝다. 하지만 백금 전극의 단점을 보완하면서 과전압을 백금 전극만큼 최소화하려는 수소 촉매 연구가 진행되고 있다.

[0015] 수소촉매개발을 충족시켜주기 위해서는 백금의 단점을 보완할 수 있는 저비용과 풍부함의 장점을 가지고 있는 물질이어야 하고, 백금을 대체할 수 있을 만한 좋은 촉매활성을 가지고 있어야 한다.

[0016] 그래핀은 높은 전기 전도도, 넓은 표면적을 가지면서도 가벼움, 산성 및 알칼리성 전해질에서의 화학적 안정성, 자연적 풍부함 및 기타 고유한 특성으로 인해 다양한 전기 화학적 응용에 유용하다. 그러나 그래핀 자체는 HER에 충분한 활성을 가지지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서, 그래핀계 촉매의 HER 성능을 향상시키기 위해 그래핀 상에 HER 활성 물질을 부가적으로 도핑 및/또는 분산시켜 그래핀을 기능화하는 것이 하나의 방법이었다. 헤테로원자(N, S, B 및 P와 같은)로 도핑된 경우 그래핀은 인접한 도판트에 의한 맞춤 스핀 및 전하 분포로 인해 전기 분해에서 우수한 성능을 보였다. 그러나, 도핑 후에도 그래핀의 HER 활성은 최신 전기 촉매보다 훨씬 뒤떨어져 있어, 경쟁력 있는 성능을 보이도록 HER 활성 물질을 가진 하이브리드 구조를 만들 필요가 있었다. 동시에, 전극 설계를 변형시켜 촉매의 중량과 부피를 줄이기 위한 노력이 이루어졌다. 전기분해에서 활성 부위의 더 높은 참여를 위해, 2차원 디칼코게나이드 물질에 대해 수직 배향 나노 시트가 제안되었다. 유사하게, 수직 그래핀 나노 언덕(Vertical Graphene Nano Hills, VGNHs)은 전기 분해에서 활성 부위로서 그래핀의 조밀한 개방 엣지를 생성할 수 있었고 평평한 그래핀의 경우와 달리 수직으로 정렬된 기하학으로부터 초혐기 표면을 제공하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1389925호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 시드 금속 위에 성장된 수십 nm 높이의 수직 방향 그래핀을 수소발생반응 촉매로 활용하여 개시 전위(Onset potential)를 낮추고 전류밀도를 높이는 수소발생반응 촉매 전극의 제공을 목적으로 한다.

[0019] 본 발명은 그래핀이 시드 금속을 캡슐화하여 상기 시드 금속이 부식되지 않는 수소발생반응 촉매 전극의 제공을 목적으로 한다.

[0020] 본 발명은 내구성과 매우 작은 질량을 가진 수소발생반응 촉매 전극의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0021] 1. 기판; 상기 기판의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체; 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 위치한 수직 성장 그래핀을 포함하는 수소발생반응 촉매 전극.

[0022] 2. 위 1에 있어서, 상기 기판은 유리상 탄소(glassy carbon, GC), Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Rh, Ir, Ta, Ti, W, U, V, Zr, Si, GaAs, GaN, 실리카(SiO_2), 석영(quartz), 유리(glass), 사파이어(Al_2O_3), 마이카(mica), PI(polyimide), PEEK(polyetheretherketone), PES(polyethersulfone), PEI(polyetherimide), PC(polycarbonate) 및 PEN(polyethylenenaphthalate) 중에서 선택되는 적어도 하나의 소

재의 기판인, 수소발생반응 촉매 전극.

[0023] 3. 위 1에 있어서, 상기 시드 금속은 Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극.

[0024] 4. 위 3에 있어서, 상기 시드 금속은 Co인, 수소발생반응 촉매 전극.

[0025] 5. 위 1에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체는 평균 직경 20nm 이하인, 수소발생반응 촉매 전극.

[0026] 6. 위 1에 있어서, 상기 수소발생반응 촉매 전극은 전류 밀도 100 mA/㎠를 나타내는 전압이 0.4V 이하인, 수소발생반응 촉매 전극.

[0027] 7. 위 1에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체와 수직 성장 그래핀 사이에 완충 그래핀층을 더 포함하는, 수소발생반응 촉매 전극.

[0028] 8. 기판 상에 시드 금속을 증착시켜, 기판 상에 산재된 시드 금속 나노 응집체를 형성하는 단계; 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계;를 포함하는 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

[0029] 9. 위 8에 있어서, 상기 시드 금속은 Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

[0030] 10. 위 9에 있어서, 상기 시드 금속은 Co인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

[0031] 11. 위 8에 있어서, 상기 증착은 시드 금속 나노 응집체의 평균 직경이 20nm 이하가 되도록 수행되는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

[0032] 12. 위 8에 있어서, 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계 이전에 상기 시드 금속 응집체 상에 완충 그래핀층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것인, 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 수소발생반응 촉매 전극은 시드 금속을 주형으로 하여 수직 성장 그래핀을 성장시켜 이를 수소발생반응의 촉매로 활용하여 물 전기분해 등을 용이하게 할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 수소발생반응 촉매 전극은 그래핀이 시드 금속을 캡슐화하여 부식 안정성이 확보될 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 수소발생반응 촉매 전극은 내구성과 매우 작은 질량을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극의 (a) 개략적인 단면도, (b)~(c) VGNHs 표면의 FESEM 이미지, (d)~(f) Co 시드 VGNHs의 단면 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 기판의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체를 나타낸 것이다.

도 3(a)는 0.5M H_2SO_4에서 Co, Ni 및 Fe - 시드 VGNHs의 LSV 곡선, 도 3(b)는 -0.4V에서의 나이키스트 플롯(Nyquist plot), 도 3(c)는 라만 연구에서 G 피크 위치를 나타낸 것이다.

도 4는 0.55M H_2SO_4에서 Pt 와이어, Pt 및 Pt - 시드 VGNHs의 LSV 곡선을 나타낸 것이다.

도 5는 수직 성장 그래핀을 나타낸 것이다.

도 6은 GC 전극, VGNHs 전극, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극으로 증착 시간을 달리하여 제조된 VGNHs/Co(250s) 전극, VGNHs/Co(100s) 전극, VGNHs/Co(50s) 전극 및 Pt 전극의 (a) 낮은 개시 전위, (b) 과전압을 나타낸 것이다.

도 7(a)는 EIS 결과를 해석하기 위한 작동 전압 -0.25V에서 Co 시드 VGNHs의 나이키스트 임피던스와 등가 회로 모델(삽입된 그림)을 나타낸 것이고, 도 7(b)는 1000 사이클 전후의 VGNHs/Co(50s)의 LSV 곡선과 전류 밀도(j) 대 시간(h) 곡선으로, -0.160V에서 작동하는 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 (a) 비교예 1의 GC 전극, (b) 실시예 1의 VGNHs/Co(50s) 전극, (c) 실시예 2의 VGNHs/Co(100s) 전극, (d) 실시예 3의 VGNHs/Co(250s) 전극의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

도 9는 (a) Co 시드 VGNHs에 대한 Co 2p (상부 패널) 및 C 1s (하부 패널)의 XPS 프로파일을, (b) 기준 전극으로서 VGNHs/GC, VGNHs/Co(50s, 100s, 250s)/GC 및 아무것도 증착되지 않은 GC 전극의 라만 스펙트럼을, (c) G 피크 (상부 패널), D 피크 (중간 패널) 및 2D 피크 (하부 패널)에 대한 Co 증착 시간의 함수로서의 라만 피크 위치를, (d) ID/IG (상부 패널) 및 I2D/IG (하부 패널)에 대한 Co 증착 시간의 함수로서 라만 피크 강도 비를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 수소발생반응 촉매 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 시드 금속을 주형으로 하여 수직 성장 그래핀을 성장시켜 이를 수소발생반응의 촉매로 활용하여 물 전기분해 등을 용이하게 할 수 있고, 그래핀이 시드 금속을 캡슐화하여 부식 안정성이 확보될 수 있으며, 내구성과 매우 작은 질량을 가질 수 있는 수소발생반응 촉매 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0038] 이하 도면을 참고하여, 본 발명의 실시예를 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 다만, 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

[0039] 본 명세서에서 '수직'은 각각 수학적으로 수직인 경우뿐만 아니라 통상의 기술자가 실질적으로 수직으로 인정할 수 있는 경우까지 포함하는 의미이다.

[0040] 본 명세서에서 '수직 성장 그래핀'은 상기 기판 일면의 상방으로 성장된 그래핀을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서 위쪽, 상(부), 상면 등의 방향적인 표현은 그 기준에 따라 아래쪽, 하(부), 하면 등의 의미로 이해될 수 있다. 즉, 공간적인 방향의 표현은 상대적인 방향으로 이해되어야 하며 절대적인 방향을 의미하는 것으로 한정 해석되어서는 안 된다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극은 기판; 상기 기판(100)의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체(200); 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 위치한 수직 성장 그래핀(400);을 포함한다.

[0044] 도 1(a)에는 본 발명에 따른 수소발생반응 촉매 전극의 개략적인 단면도가 도시되어 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기판(100)은 수소발생반응의 전극 역할을 하는 것으로, 당 분야의 공지된 전극 소재가 제한 없이 사용될 수 있으며, 공지된 전도체, 반도체 또는 부도체 등의 소재가 사용될 수 있다. 전도체의 예를 들면 유리상 탄소(glassy carbon, GC) 또는 Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Rh, Ir, Ta, Ti, W, U, V 및 Zr 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 반도체의 예를 들면 Si, GaAs, GaN, 실리카(SiO_2), 석영(quartz), 유리(glass), 사파이어(Al_2O_3) 및 마이카(mica) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있고, 부도체의 예를 들면, PI(polyimide), PEEK(polyetheretherketone), PES(polyethersulfone), PEI(polyetherimide), PC(polycarbonate) 및 PEN(polyethylenenaphthalate) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0046] 도 2에 예시된 바와 같이, 시드 금속 나노 응집체(200)는 상기 기판(100)의 일면에 산재되어 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 시드 금속은 Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pd, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 낮은 개시 전위 및 높은 전류밀도를 보인다는 점에서 Co, Ni 또는 Fe에서 선택될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 빠르고 큰 전하 이동을 보인다는 점에서 Co를 사용할 수 있다(도 3 참조).

[0048] 시드 금속 나노 응집체(200)는 전자 이동 및/또는 변형을 통해 그래핀의 전기적 특성을 변화시키는 역할을 한다.

[0049] 도 6에 예시된 바와 같이, 그래핀 자체는 HER에 충분한 활성을 가지지 않지만, 시드 금속 나노 응집체(200) 상에 위치한 수직 성장 그래핀(400)에서는 상기 시드 금속과의 계면에서의 상호 작용에 의해 그래핀의 전기적 특성이 변화되어, 수소발생반응 촉매 전극이 낮은 개시 전위 및 높은 전류밀도를 나타내고, 이에 HER 활성이 향상되는 것이다.

[0050] 시드 금속은 그래핀의 전기적 특성을 변화시킬 수 있는 것이면 되고, 일반적으로 모든 금속은 그 정도의 차이가

있을 수 있겠으나 전하 이동(charge transfer) 등에 의해 그와 접촉하는 그래핀의 전기적 특성을 변화시킬 수 있는 것인 바, 위와 같이 시드 금속의 종류는 제한을 받지 않는다.

[0052] Pt의 경우에도, Pt만을 증착시켜 제조한 전극보다 Pt 시드 금속 위에 수직 성장된 VGNHs 전극이 높은 전류밀도를 나타내었다(도 4 참조).

[0053] 시드 금속 나노 응집체(200)는 예를 들면 직경이 1nm 내지 40nm일 수 있고, 평균 직경은 20nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 평균 직경이 5nm 이하일 수 있다. 평균 직경이 5nm 이하인 경우 HER 활성이 현저히 우수하다.

[0054] 시드 금속 나노 응집체(200)는 당 분야에 공지된 방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 증착으로 형성하는 경우의 예를 들면 스퍼터링 방법(sputtering), 전자빔 증착 방법(e-beam deposition) 및 화학 기상 증착 방법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등의 공지된 증착 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0055] 증착으로 형성하는 경우 상기 직경의 시드 금속 나노 응집체(200)는 예를 들면 증착 시간을 짧게 조절하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 수직 성장 그래핀(400)은 시드 금속 나노 응집체(200) 상에 위치한다.

[0057] 도 5에는 수직 성장 그래핀(400)이 도시되어 있다.

[0058] 수직 성장 그래핀(400)의 높이는 5nm 내지 50nm 일 수 있다. 상기 범위 이내일 경우 수직 성장 그래핀(400)은 상호 연결되어 시드 금속 나노 응집체(200) 상에 더욱 견고하게 형성될 수 있다.

[0059] 상기의 구성을 포함하는 본 발명의 수소발생반응 촉매 전극은 저전압에서도 높은 전류밀도를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 전압 0.4V 이하에서도 전류 밀도 100 mA/㎠를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 필요에 따라, 본 발명의 수소발생반응 촉매 전극은 상기 시드 금속 나노 응집체(200)와 수직 성장 그래핀(400) 사이에 완충 그래핀층(300, Buffered Graphene, BG)을 더 포함할 수 있다.

[0061] 완충 그래핀층(300)은 기판(100)의 일면에 산재된 시드 금속 나노 응집체(200) 상에 형성되는 불균일한 층으로, 시드 금속의 전자 이동을 촉진시켜 HER 활성을 향상시키는 역할을 한다.

[0063] 또한, 본 발명은 기판 상에 시드 금속을 증착시켜, 기판 상에 산재된 시드 금속 나노 응집체를 형성하는 단계; 및 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계; 를 포함하는 수소발생반응 촉매 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0064] 기판 상에 시드 금속을 증착시켜, 기판 상에 산재된 시드 금속 나노 응집체를 형성하는 단계는, 상기에 기술한 바와 같이 당 분야에 공지된 방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 증착으로 형성하는 경우의 예를 들면 스퍼터링 방법(sputtering), 전자빔 증착 방법(e-beam deposition) 및 화학 기상 증착 방법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등의 공지된 증착 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0065] 증착으로 형성하는 경우 상기 직경의 시드 금속 나노 응집체는 예를 들면 증착 시간을 짧게 조절하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 시드 금속 나노 응집체는 예를 들면 직경이 1nm 내지 40nm, 평균 직경은 20nm 이하, 바람직하게는 평균 직경이 5nm 이하가 되도록 형성될 수 있다. 평균 직경이 5nm 이하인 경우 HER 활성이 현저히 우수하다.

[0067] 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계는, 당 분야에 공지된 방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 증착으로 형성하는 경우의 예를 들면 스퍼터링 방법(sputtering), 전자빔 증착 방법(e-beam deposition) 및 화학 기상 증착 방법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등의 공지된 증착 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0068] 필요에 따라, 상기 시드 금속 나노 응집체 상에 그래핀을 수직으로 성장시키는 단계 이전에 상기 시드 금속 응집체 상에 완충 그래핀층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0069] 완충 그래핀층을 형성하는 단계는, 당 분야에 공지된 방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 증착으로 형성하는 경우의 예를 들면 스퍼터링 방법(sputtering), 전자빔 증착 방법(e-beam deposition) 및 화학 기상 증착 방법

(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등의 공지된 증착 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

[0073] **실시예 1: VGNHs/Co(50s) 전극 제조**

[0074] **시드 금속의 증착**

[0075] 50초 동안 전자빔 증착 기술로 유리상 탄소(GC) 기판 상에 코발트를 증착시켰다. 고형의 Co(99.99 %, Alfa Aesar)를 고진공 챔버의 알루미나 도가니에서 승화시켰다. 증착 공정 동안, 챔버 압력을 약 9×10^{-6} Torr로 유지하였다. 가장 두꺼운 막으로부터 결정된 공칭 증착 속도는 1nm/50s였다. 생성된 막은 증착 시간이 짧을수록 알갱이 모양으로 과립화되기 때문에 명목상 두께 대신에 증착 시간으로 분류하였다.

[0076] **수직 성장 그래핀(VGNHs)의 성장**

[0077] 수직 성장 그래핀(VGNHs)은 플라즈마-강화 화학기상증착(PECVD) 방법을 사용하여 직접 성장시켰다. 기판의 원치 않은 오염물을 제거하기 위해 50W의 RF(radio frequency) 전력으로 수소(H_2, 20sccm)를 주입하여 플라즈마로 처리하였다. 플라즈마 처리 후, 수소(H_2, 20 sccm) 및 탄소 전구체로서 메탄(CH_4, 10sccm)을 주입하고; 상기 가스 혼합물을 750℃에서 30분 동안 50W의 RF 전력에 의해 방출시켜 VGNHs를 성장시켜 VGNHs/Co(50s) 전극을 제조하였다.

[0078] **실시예 2: VGNHs/Co(100s) 전극 제조**

[0079] 100초 동안 전자빔 증착 기술로 유리상 탄소(GC) 기판 상에 코발트를 증착시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0080] **실시예 3: VGNHs/Co(250s) 전극 제조**

[0081] 250초 동안 전자빔 증착 기술로 유리상 탄소(GC) 기판 상에 코발트를 증착시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0082] **비교예 1: GC 전극**

[0083] GC 기판을 작동 전극으로 사용하였다.

[0084] **비교예 2: VGNHs 전극**

[0085] 실시예 1의 시드 금속의 증착을 제외하고 GC 기판 위에 VGNHs를 직접 성장시켜 VGNHs 전극을 제조하였다.

[0086] **비교예 3: Pt 전극**

[0087] Pt 전극을 작동 전극으로 사용하였다.

[0089] **실험예 1: 전기 화학적 특성 측정**

[0090] 모든 전기 화학적 특성 측정은 실온의 산성 전해질(0.5M H_2SO_4)에서 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3의 촉매 전극으로 수행되었다; 상기 촉매 전극을 작동 전극으로 하고, Ag/AgCl 전극을 기준 전극으로 하고, 나선형 Pt 와이어를 상대 전극으로 하였다. HER 활성은 워크스테이션(Biologic SP-300, Biologic Science Instruments)을 사용하여 10mV s^{-1} Scan rate로 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 측정하였다. 측정된 전압(potential)은 0.5M H_2SO_4에서 E(RHE) = E(Ag/AgCl° +Ag/AgCl) 식에 따라 RHE(Reversible Hydrogen Electrode) 전극을 기준으로 변환하였다. 편극 곡선은 0.5M H_2SO_4에서 iR 보정 후 수집되었다. 전류 밀도는 GC 전극의 기하학적 작동 영역(~0.30㎠)으로부터 계산하였다. 촉매의 담지량은 전형적인 사용량보다 훨씬 작은 5.6μgcm^{-2}로 추정되었다. 전압 진폭 10mV, 1Hz ~ 1MHz의 주파수 범위에서 나이키스트 임피던스(Nyquist impedance)를 측정하였다.

[0091] 도 6에는 비교예 1의 GC 전극, 비교예 2의 VGNHs 전극, 비교예 3의 Pt 전극 및 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극으로 증착 시간을 달리하여 제조된 실시예 1의 VGNHs/Co(50s) 전극, 실시예 2의 VGNHs/Co(100s) 전극, 및 실시예 3의 VGNHs/Co(250s) 전극의 (a) 낮은 개시 전위, (b) 과전압이 도시되어 있다.

[0092] 비교예 1의 GC 전극은 높은 개시 전위(~305mV)로 무시해도 될 정도의 전기 촉매 성능을 보였다. 비교예 2의 GC 표면에서 직접 성장한 VGNHs도 비교예 1과 유사한 HER 성능을 보였으므로 그래핀의 HER 비활성은 단순히 구조적 개질만으로는 개선될 수 없음을 암시한다. 대조적으로, 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극으로 GC 상에 Co 시드가 증착된 VGNHs는 HER 활성의 향상과 높은 전류 밀도를 나타냈다. 실시예 3의 명목상 두께 5nm Co 시드(증착 250초)는 개시 전위를 ~280mV까지 감소시킬 수 있었다. 그러나 VGNH가 성장하기 전의 Co 두께의 증가는 HER 성능을 향상시키지 못했다. 또한, Co 증착 시간을 줄이면 HER 활성은 꾸준히 증가했다. 특히, 개시 전압은 VGNHs/Co(증착 100초)에서 93mV로, VGNHs/Co (증착 50초)에서 62mV로 개선되었다(도 6(a) 참조). 이는 매우 소량의 에너지 소비가 촉매 공정에서 발생했음을 의미하며 비-귀금속 촉매에 대해 보고된 것보다 우수하다.

[0093] 또한, 향상된 HER 활성은 도 6(b)에서와 같이, 감소된 Tafel 기울기에 반영된다. 기울기 값은 182mV decade^{-1}(Co가 증착되지 않은 VGNHs)에서 83mV decade^{-1}(명목상 1nm 두께의 Co 시드 VGNHs)로 감소하여 보다 낮은 과전압에서 더 높은 전류 밀도를 나타냈다. 가장 작은 Tafel 기울기 값은 Pt 전극의 값보다 크지만 HER 활성 물질로 도핑된 그래핀으로 구성된 하이브리드 촉매의 값과 유사하다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생반응 촉매 전극의 과전압 최고값은 160mV @ 10mAcm^{-2}이었다.

[0094] 또한, 단면 HRTEM 이미지로부터 추측할 수 있는 바와 같이, Co 나노-클러스터는 BG 및 VGNH에 의해 완전히 캡슐화되었다(도 1(d)~1(f) 참조).

[0095] 도 7(a)에는 EIS 결과를 해석하기 위한 작동 전압 -0.25V에서 Co 시드 VGNHs의 나이키스트 임피던스와 등가 회로 모델(삽입된 그림)이 도시되어 있다. VGNHs/Co(50s)의 반원이 가장 작은 것으로 나타났으며 이는 전기 분해에서 높은 전기 전도도 및 전극에서 전자가 더 빨리 전달됨을 나타낸다. 도 7(b)에는 1000 사이클 전후의 VGNHs/Co(50s)의 LSV 곡선이 도시되어 있고, 전류 밀도(j) 대 시간(h) 곡선으로, -0.160V에서 작동하는 그래프가 삽입된 것으로, 8시간 동안 우수한 안정성이 관찰되었다.

[0097] **실험예 2: 기타 특성**

[0098] 원소 맵핑을 위해 전자분산형분광법(Electron Dispersive Spectroscopy, EDS, Horiba EMAX) 기능을 가진 Hitachi S4700 시스템(15kV에서 작동)을 사용하여 전계방출주사전자현미경(Field Emission-Sanning Electron Microscopy, FESEM) 측정을 수행하였다. Oxford EDS system으로 JEM-2100F(200kV에서 작동)를 사용하여 고해상도투과전자현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 측정을 수행하였다. 표면 형태는 비접촉 모드에서 작동하는 상용 원자력현미경(Atomic Force Microscopy, AFM; n-Tracer system, Nano Focus Inc.)에 의해 얻었다. 탄소 구조 분석은 0.75mW에서 작동되는 514.5nm 여기 레이저를 사용하여 라만 분광기(Raman spectroscopy, Renishaw, in Via system)를 사용하여 수행하였다. 화학 결합은 AlKα(1486.6eV) 선을 가진 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 시스템으로 분석하였다.

[0099] 도 8에는 (a) 비교예 1의 GC 전극, (b) 실시예 1의 VGNHs/Co(50s) 전극, (c) 실시예 2의 VGNHs/Co(100s) 전극, (d) 실시예 3의 VGNHs/Co(250s) 전극의 AFM 이미지가 도시되어 있다. VGNHs의 높이는 Co 두께가 증가함에 따라 비례하여 증가하였다. Co가 매우 얇으면 VGNHs는 작은 언덕과 골짜기로 이루어져 있으나, Co가 두꺼울수록 VGNHs의 형태는 언덕이 상호 연결되어 거대한 응집체로 점차적으로 변화하였다.

[0100] 도 9(a)에는 Co 시드 VGNHs에 대한 Co 2p (상부 패널) 및 C 1s (하부 패널)의 XPS 프로파일이 도시되어 있다. C 1s 스펙트럼은 sp^2 및 sp^3 결합에 적합하고 이들 결합의 상대적 분율이 표시된다: sp^2 C-C는 빨간색 선, sp^3 C-C는 녹색 선, 총 맞춤 선은 점선으로 나타내었다.

[0101] Co의 존재는 Co $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 수준에 각각 해당하는 781.3eV 및 792.63eV의 특정 피크에서 발견되었다 (그림 9(a)의 상단 패널). 이는 Co가 금속 상태이고 CoOx 상이 없다는 것을 나타냈다. VGNHs로부터의 C 1s 스펙트럼(~284.37eV)은 sp2와 sp3 탄소 결합을 보여 주었고 (그림 9(a)의 하단 패널), 상대 비율은 많은 결함을 가진 직

접 성장된 그래핀의 경우 전형적인 것으로 O-C=O (289eV), C=O (288eV), C-O (287eV)와 같은 산화물 관련 결합은 눈에 띄지 않았다. 그러나 Co 시드로 인해 VGNHs가 도핑되었는지 여부는 검출 한계로 인해 현재 XPS 프로파일로부터 결정될 수 없었다. 대신, 그래핀의 경우 라만 스펙트럼은 도핑 및 결함 밀도에 보다 민감하다.

[0102] 도 9(b)에는 기준 전극으로서 VGNHs/GC, VGNHs/Co(50s, 100s, 250s)/GC 및 아무것도 증착되지 않은 GC 전극의 라만 스펙트럼이 도시되어 있다. 모든 샘플은 3개의 현저한 피크, 즉 D, G 및 2D를 나타냈다. 이러한 피크는 흑연 구조의 잘 알려진 특성이다; sp^2혼성의 1차 면내 진동(G 피크 ~ 1600cm^{-1}), 결함에 의한 세로 포논의 inter-valley 전이(D 피크 ~ 1350cm^{-1}), 반대 파수 벡터를 가진 두 포논의 운동량 보존에 따른 2차 D 피크(2D 피크 ~ 2700cm^{-1})의 피크 위치 및 상대 강도는 결함, 변형 또는 내부/외부 도핑과 같은 그래핀 층에 대한 간접 정보를 얻는 데 사용할 수 있다.

[0103] 도 9(c)에는 G 피크 (상부 패널), D 피크 (중간 패널) 및 2D 피크 (하부 패널)에 대한 Co 증착 시간의 함수로서의 라만 피크 위치가 도시되어 있다. 모든 Co 시드 VGNHs에 대해 G, D 및 2D 피크의 중요한 청색 이동(blue-shift, 스펙트럼선의 파장이 표준 파장보다 푸른 쪽으로 벗어나는 일)이 관찰되었다 (Co 증착 시간이 0인 샘플은 시드로 채워지지 않은 VGNH이다). 일반적으로 G와 2D 피크의 청색 이동(blue-shift)은 그래핀의 p-형 도핑의 징후로 해석된다. 이러한 의미에서 Co 시드가 전하 이동 및/또는 변형을 통해 의도하지 않은 도핑 효과를 VGNHs로 가져 왔다고 예상할 수 있다. 흥미롭게도, 청색 이동(blue-shift) 또는 도핑 효과의 양은 HER 향상의 경향과 일치하여 Co 시드의 양이 감소함에 따라 증가했다. 그러나 도핑 효과만으로는 여기에 제시된 HER 성능을 얻을 수 없다는 것이 알려졌다. HER 활성에 영향을 미치는 또 다른 요인은 VGNH의 가장자리 밀도가 촉매 활성 부위의 수를 결정할 것이기 때문에 결함 밀도와 관련이 있을 수 있다.

[0104] 도 9(d)에는 ID/IG (상부 패널) 및 I2D/IG (하부 패널)에 대한 Co 증착 시간의 함수로서 라만 피크 강도 비가 도시되어 있다. ID/IG (결함 밀도)의 강도 비율이 증가하는 반면 I2D/IG (그래핀과의 친밀도)의 비율은 Co 시드가 얇을수록 줄어들었다 (더 큰 HER 활성). 이는 Co 시드 VGNHs에서 HER에 대한 높은 활성은 의도하지 않은 도핑과 증가된 활성 촉매 부위의 결합 효과에서 비롯된 것으로 예상할 수 있다.

부호의 설명

[0105] 100: 기판

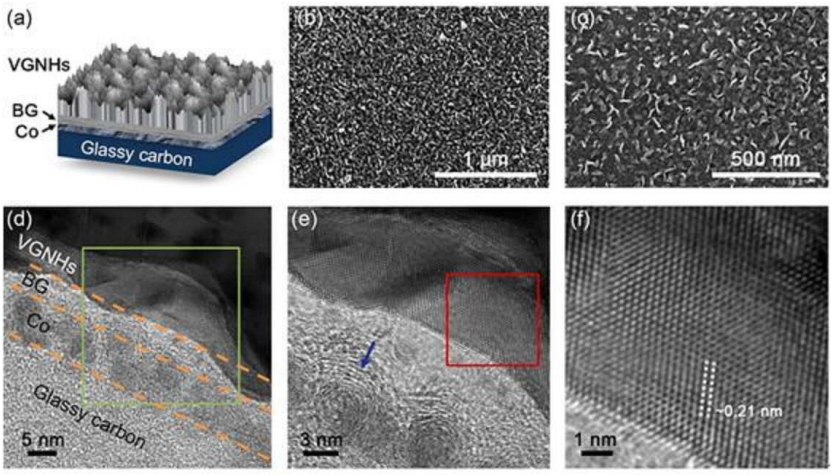
200: 시드 금속 나노 응집체

300: 완충 그래핀층

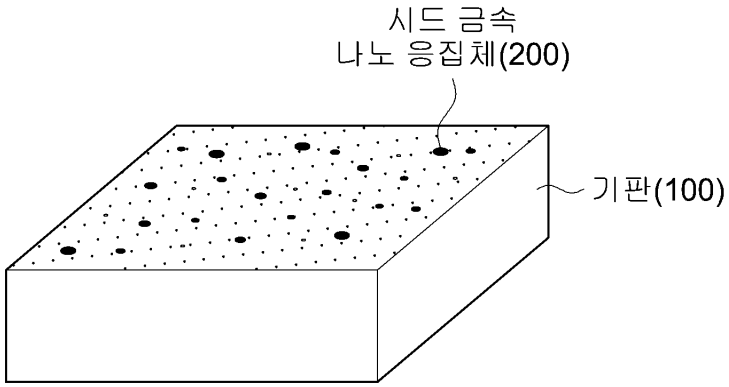
400: 수직 성장 그래핀

도면

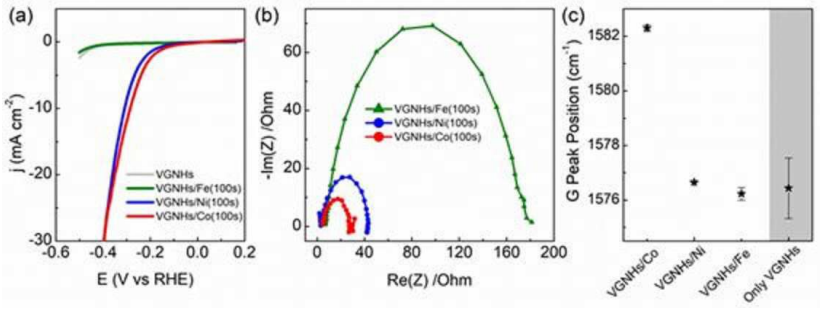
도면1



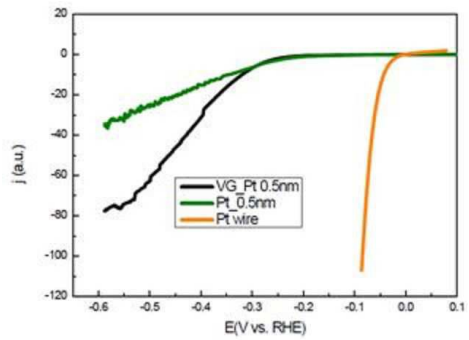
도면2


시드 금속
나노 응집체(200)
기판(100)

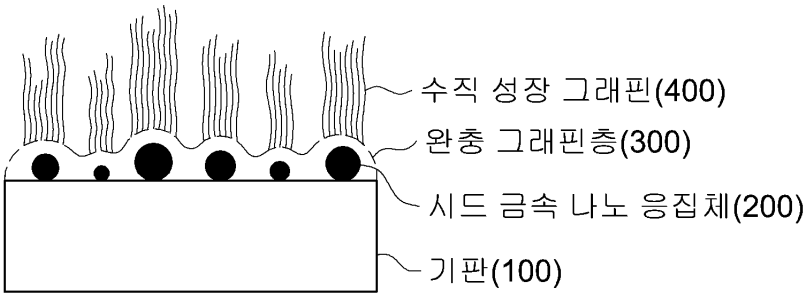
도면3


(a)
j (mA cm-2)
E (V vs RHE)
VGNHs
VGNHs/Fe(100s)
VGNHs/Ni(100s)
VGNHs/Co(100s)
(b)
-Im(Z) /Ohm
Re(Z) /Ohm
VGNHs/Fe(100s)
VGNHs/Ni(100s)
VGNHs/Co(100s)
(c)
G Peak Position (cm-1)
VGNHs/Co
VGNHs/Ni
VGNHs/Fe
Only VGNHs

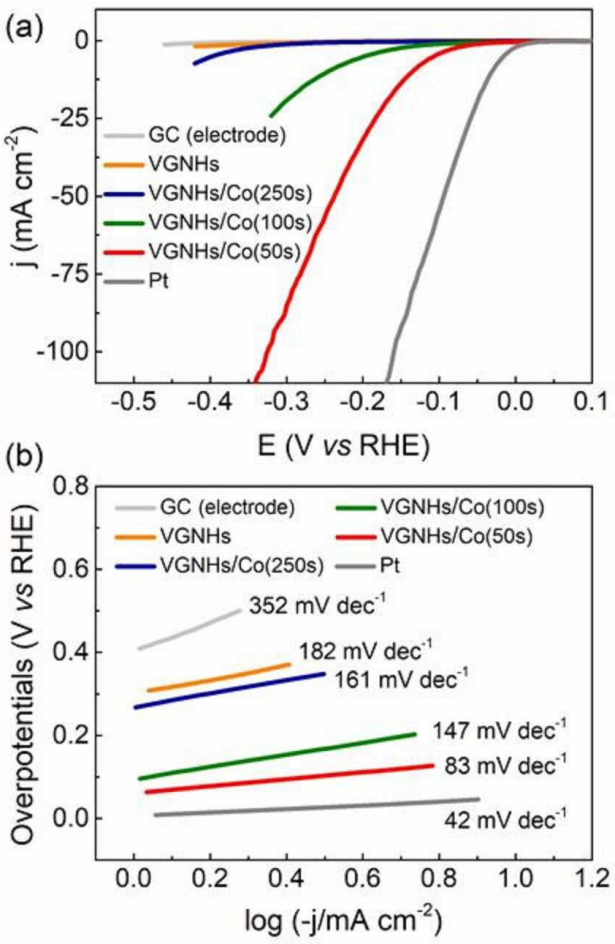
도면4


j (a.u.)
E(V vs. RHE)
VG_Pt 0.5nm
Pt_0.5nm
Pt wire

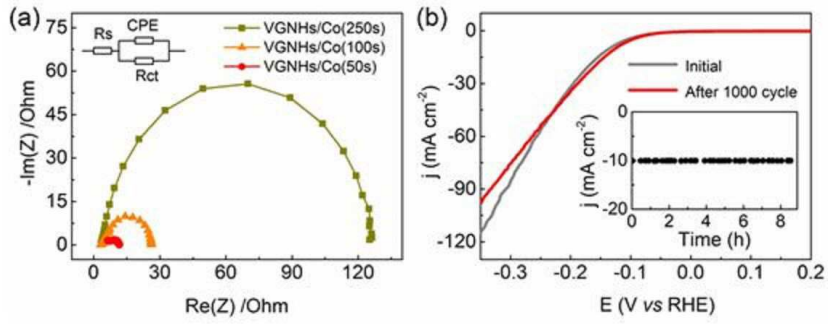
도면5


수직 성장 그래핀(400)
완충 그래핀층(300)
시드 금속 나노 응집체(200)
기판(100)

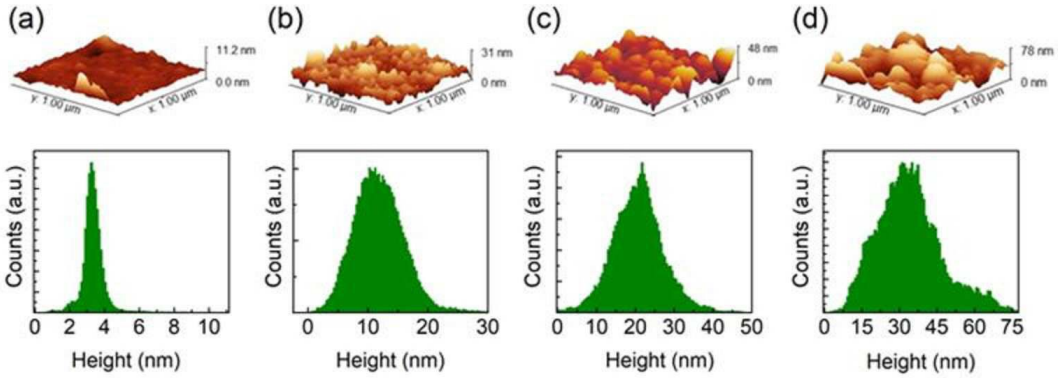
도면6


(a)
j (mA cm-2)
E (V vs RHE)
GC (electrode)
VGNHs
VGNHs/Co(250s)
VGNHs/Co(100s)
VGNHs/Co(50s)
Pt
(b)
Overpotentials (V vs RHE)
log (-j/mA cm-2)
352 mV dec-1
182 mV dec-1
161 mV dec-1
147 mV dec-1
83 mV dec-1
42 mV dec-1

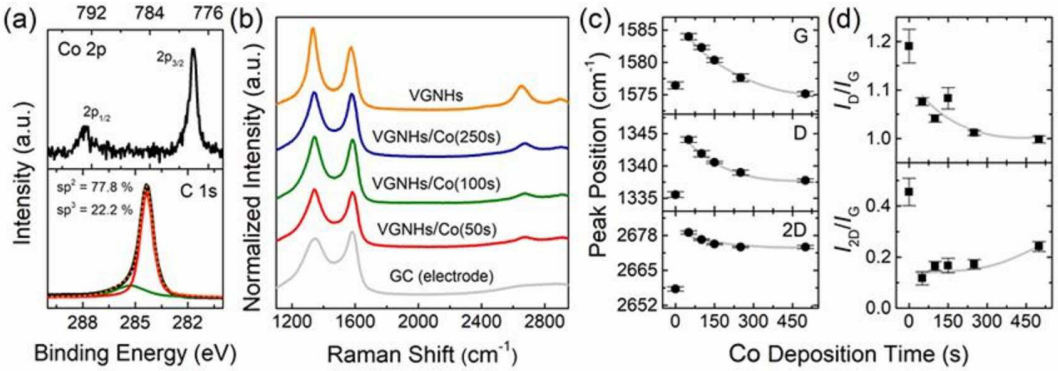
도면7


(a)
Rs
CPE
Rct
VGNHs/Co(250s)
VGNHs/Co(100s)
VGNHs/Co(50s)
-Im(Z) /Ohm
Re(Z) /Ohm
(b)
Initial
After 1000 cycle
j (mA cm-2)
Time (h)
E (V vs RHE)

도면8


(a)
(b)
(c)
(d)
Counts (a.u.)
Height (nm)

도면9


(a)
Co 2p
2p3/2
2p1/2
C 1s
sp2 = 77.8 %
sp3 = 22.2 %
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(b)
VGNHs
VGNHs/Co(250s)
VGNHs/Co(100s)
VGNHs/Co(50s)
GC (electrode)
Normalized Intensity (a.u.)
Raman Shift (cm-1)
(c)
G
D
2D
Peak Position (cm-1)
(d)
ID/IG
I2D/IG
Co Deposition Time (s)