



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0090159
(43) 공개일자 2023년06월21일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/96</i> (2006.01) <i>H01M 10/36</i> (2006.01)
 <i>H01M 12/08</i> (2015.01) <i>H01M 4/92</i> (2006.01)
 <i>H01M 6/34</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/96</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/36</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0179175
 (22) 출원일자 2021년12월14일
 심사청구일자 2021년12월14일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 강석주
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 유중훈
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

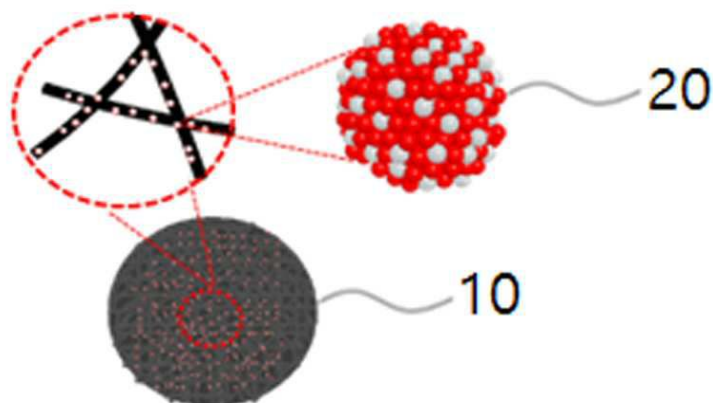
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 탄소전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 해수전지

(57) 요약

본 발명에 따르면, 탄소재 및 상기 탄소재에 분산된 합금 촉매 입자를 포함하는 탄소전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 해수전지가 제공된다. 상기 해수전지는 상기 탄소전극을 포함함에 따라 사이클 안정성이 우수하고 장수명을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/921 (2013.01)

H01M 6/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 0000012970

과제번호 P0012970

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역활력프로젝트사업

연구과제명 해양특화 전력공급장치 사업화 기반구축 및 스마트 해양기기 실증사업

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.05.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

탄소재; 및 상기 탄소재에 분산된 합금 촉매 입자를 포함하고,

상기 합금 촉매 입자는 제1 금속과 제2 금속을 함유하며,

상기 제1 금속은 백금(Pt)을 포함하고,

상기 제2 금속은 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 탄소전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 합금 촉매 입자가 상기 제1 금속과 상기 제2 금속을 2:1 내지 1:2의 중량비로 포함하는, 탄소전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 합금 촉매 입자가 1 내지 200 nm의 평균 입자 크기(D₅₀)를 갖는, 탄소전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소재가 5 내지 15 Ωmm의 전기저항을 갖는, 탄소전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소전극이 상기 탄소재 100 중량부를 기준으로, 상기 합금 촉매 입자를 5 내지 30 중량부로 포함하는, 탄소전극.

청구항 6

(1) 백금(Pt)을 포함하는 제1 금속 전구체와, 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 제2 금속 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

(2) 상기 전구체 용액에 탄소재를 침지시키는 단계;

(3) 상기 침지된 탄소재를 건조시키는 단계; 및

(4) 상기 건조된 탄소재에 전류를 인가하여, 탄소재 및 상기 탄소재에 분산된 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자를 포함하는 탄소전극을 제조하는 단계를 포함하는, 탄소전극의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제1 금속 전구체가 염화백금산 수화물이고,

상기 제2 금속 전구체가 염화코발트인, 탄소전극의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 전구체 용액의 농도가 0.01 내지 0.04 M인, 탄소전극의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서, 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체를 2:1 내지 1:2의 중량비로 혼합하는, 탄소전극의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (2)에 사용되는 탄소재가 300 내지 650 °C로 열처리된 것인, 탄소전극의 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (3)에서, 침지된 탄소재를 50 내지 70 °C에서 10 내지 15 시간 동안 건조시키는, 탄소전극의 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (4)에서, 건조된 탄소재에 1 내지 65 A의 전류를 1 내지 20 초 동안 인가하는, 탄소전극의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 탄소전극을 양극으로서 포함하는 해수전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 합금 촉매 입자가 도입된 탄소전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 해수전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환경을 보호하면서 에너지를 얻기 위한 일환으로 재생 가능한 에너지를 활용하여 에너지(전기)를 생산하고자 하는 시도가 다양하게 이루어지고 있다. 그러나 바람, 태양, 수력, 바이오매스 및 지열 등과 같은 재생 가능 에너지원으로부터 안정적인 에너지를 공급하는 데는 한계가 있다. 이에 따라 에너지의 안정적인 공급을 위해, 상술한 재생 가능 에너지원으로부터 간헐적으로 발생하는 에너지를 축적하기 위한 대규모 에너지 저장 장치가 필수적으로 요구된다.

[0003] 상기 대규모 에너지 저장 장치로서, 고에너지 리튬(Li)-이온 전지가 제안되었으며, 최근 전자제품, 가전, 전기자동차 등에 다방면으로 활용되고 있다. 그러나 희토류 원소인 리튬(Li)은 매장 지역이 고르지 못하고, 그 고갈이 우려됨에 따라 리튬-이온 전지를 대체할 수 있는 대규모 에너지 저장 장치가 요구되고 있다.

[0004] 상기 리튬-이온 전지를 대체할 수 있는 대규모 에너지 저장 장치의 일환으로서, 나트륨(Na)을 이용한 해수전지가 저비용이면서 고용량으로 에너지를 저장할 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다(특허문헌 1 참조). 특히, 해수전지는 나트륨(Na)-이온 소스를 해수로부터 거의 무한에 가깝게 제공받을 수 있고, 그 구동이 리튬-이온 전지보다 빠르다는 장점을 갖는다.

[0005] 그러나 해수전지는 구동과정에서 유발되는 과전압(overpotential)으로 인해 사이클 안정성이 떨어지는 단점을 갖는다. 즉, 해수전지를 구성하는 탄소전극에서 큰 과전압이 발생되어 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및/또는 산소생성반응(oxygen evolution reaction, OER)이 저하됨에 따라 해수전지의 충방전 효율이 저하되는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제2021-0101958호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 종래 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 과제는 과전압을 낮추어 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)을 개선할 수 있는 탄소전극을 제공하는 것이다.

[0008] 또 본 발명의 다른 과제는 상기 탄소전극을 효율적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 또 다른 과제는 상기 탄소전극을 포함하는 해수전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 달성하기 위해 본 발명의 구현에는, 탄소재; 및 상기 탄소재에 분산된 합금 촉매 입자를 포함하고, 상기 합금 촉매 입자는 제1 금속과 제2 금속을 함유하며, 상기 제1 금속은 백금(Pt)을 포함하고, 상기 제2 금속은 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 탄소전극을 제공한다.

[0011] 또 본 발명의 다른 구현에는, (1) 백금(Pt)을 포함하는 제1 금속 전구체와, 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 제2 금속 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 전구체 용액에 탄소재를 침지시키는 단계; (3) 상기 침지된 탄소재를 건조시키는 단계; 및 (4) 상기 건조된 탄소재에 전류를 인가하여, 탄소재 및 상기 탄소재에 분산된 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자를 포함하는 탄소전극을 제조하는 단계를 포함하는, 탄소전극의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명의 또 다른 구현에는, 상기 탄소전극을 양극으로서 포함하는 해수전지를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 구현에 따르면, 특정 조성의 합금 촉매 입자(예컨대, Pt-Co 촉매 입자)를 탄소전극에 도입함으로써, 산소환원반응(ORR) 및/또는 산소생성반응(OER)의 활성이 개선된 탄소전극을 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 구현에 따르면, 탄소열충격(carbothermal shock, CTS)을 통해 탄소전극을 제조함으로써, 합금 촉매 입자를 빠르게 합성하면서 합성된 합금 촉매 입자가 균일하게 분포된 탄소전극을 제공할 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현에 따르면, 산소환원반응(ORR) 및/또는 산소생성반응(OER)의 활성이 개선된 탄소전극을 해수전지에 도입함으로써, 사이클 안정성이 우수하고 수명이 향상된 해수전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 구현에 따른 탄소전극을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현에 따른 탄소전극 제조 시 사용되는 전구체 용액을 나타낸 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 구현에 따른 탄소전극의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 구현에 따른 해수전지를 나타낸 개략도이다.

도 5는 시험에 1에서 탄소재 상에 합금 촉매 입자 형성이 이루어졌는지 여부를 분석한 글레이징 입사 X선 측정(Grazing incidence X-ray patterns) 결과를 나타낸 것이다.

도 6 및 도 7은 시험에 1에서 탄소재 상에 합금 촉매 입자 형성이 이루어졌는지 여부를 분석한 XPS 분석 결과를

나타낸 것이다.

도 8은 시험예 1에서 탄소재 상에 합금 촉매 입자 형성이 이루어졌는지 여부를 분석한 SEM 이미지 및 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 시험예 2에서 전구체 용액의 농도 및 탄소 열충격 시간에 따른 합금 촉매 입자 형성 여부를 분석한 히스토그램 플롯(Histogram plot)을 나타낸 것이다.

도 10은 시험예 3에서 탄소전극의 산소생성반응(OER)의 활성을 선형 스캔 전압전류도(linear scan voltammogram, LSV) 테스트로 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 시험예 4에서 탄소전극의 산소환원반응(ORR)의 활성을 선형 스캔 전압전류도(linear scan voltammogram, LSV) 테스트로 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 시험예 5에서 탄소전극의 산소생성반응(OER) 및 산소환원반응(ORR)의 활성을 선형 스캔 전압전류도(linear scan voltammogram, LSV) 테스트로 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 시험예 6에서 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 계산을 통해 탄소전극에 형성된 촉매 입자의 표면 Gibbs 자유 에너지를 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 14 및 도 15는 시험예 8 및 9에서 탄소전극의 전기화학적 특성을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 시험예 10에서 해수전지의 내구성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 17은 시험예 11에서 해수전지를 1000 시간 동안 구동시킨 후, 구동이 완료된 해수전지의 탄소전극에 합금 촉매 입자가 안정적으로 결합되어 있는지 여부를 분석한 SEM 이미지 및 EDX 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

이하 본 발명의 내용을 구체적으로 설명한다.

[0018]

본 명세서에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 그 외 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0020]

탄소전극

[0021]

본 발명에 따른 탄소전극은, 탄소재 및 합금 촉매 입자를 포함한다.

[0022]

이하 상기 탄소전극의 구성요소 및 특성을 도 1을 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0023]

상기 탄소재(10)는 전자의 이동통로 역할을 하는 집전체일 수 있다. 이러한 탄소재(10)는 탄소섬유로 직조된 직물(예컨대, 탄소패브릭) 또는 탄소섬유를 기계적, 화학적 또는 열적으로 결합시킨 부직포(예컨대, 탄소펠트)일 수 있다.

[0024]

상기 탄소재(10)는 5 내지 15 Ω mm, 또는 6 내지 10 Ω mm의 전기저항을 가질 수 있다. 탄소재(10)의 전기저항이 상기 범위 내임에 따라 전자의 이동이 원활하게 이루어져 탄소전극의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 탄소재(10)는 2 내지 10 mm, 또는 3 내지 5 mm의 두께와, 단위면적(m^2) 당 200 내지 500 g 또는 300 내지 400 g의 질량을 가질 수 있다. 탄소재(10)의 두께 및 질량이 상기 범위 내임에 따라 요구되는 기계적 강도를 나타내어 탄소전극의 물리적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0025]

상기 합금 촉매 입자(20)는 탄소재(10)에 분산 결합되는 것으로, 탄소전극이 적용된 전지의 산소환원반응(ORR) 및/또는 산소생성반응(OER)의 활성을 높이는 역할을 한다. 이러한 합금 촉매 입자(20)는 제1 금속과 제2 금속이 합금화되어 결합된 촉매 입자이다.

[0026]

상기 제1 금속은 합금 촉매 입자(20)에 함유되어 전지의 충방전 과정에서 산소환원반응(ORR)의 활성을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 이러한 제1 금속은 백금(Pt)을 포함하며, 구체적으로는 백금(Pt)일 수 있다.

[0027]

상기 제2 금속은 합금 촉매 입자(20)에 함유되어 전지의 충방전 과정에서 산소생성반응(OER)의 활성을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 이러한 제2 금속은 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로 제2 금속은 산소생성반응(OER)의 활성을 보다 높일 수

있는 코발트(Co)일 수 있다.

- [0028] 상기 제1 금속과 상기 제2 금속이 합금 촉매 입자(20)에 함유되는 함유 비율은 2:1 내지 1:2의 중량비일 수 있고, 구체적으로는 2:1 내지 1:1.5, 또는 2:1 내지 1:1, 또는 1.5:1 내지 1:1, 또는 1:1 내지 1:1.5, 또는 1:1 내지 1:2, 또는 1.5:1 내지 1:2의 중량비일 수 있다. 제1 금속과 제2 금속의 함유 비율이 상기 범위 내임에 따라 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)의 활성을 극대화시킬 수 있다.
- [0029] 상기 합금 촉매 입자(20)의 평균 입자 크기(D_{50})는 1 내지 200 nm, 또는 5 내지 150 nm일 수 있다. 합금 촉매 입자(20)의 평균 입자 크기가 상기 범위 내임에 따라 탄소재(10)에 균일하게 분포되면서 넓은 표면적을 갖도록 분산될 수 있으며, 이로 인해 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)의 활성을 보다 높일 수 있다.
- [0030] 상기 합금 촉매 입자(20)의 함량은 상기 탄소재 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 22 중량부일 수 있다. 탄소전극에 포함되는 합금 촉매 입자(20)의 함량이 상기 범위 내임에 따라 탄소전극의 전기적 성능 및 물리적 성능을 최적화할 수 있다.
- [0031] 이러한 본 발명에 따른 탄소전극은 특정 조성의 합금 촉매 입자(20)를 포함함에 따라 이를 전지에 적용 시 산소 환원반응(ORR) 및/또는 산소생성반응(OER)의 활성을 현저히 높일 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 탄소전극은 대면적(대규모)의 해수전지에 적용되어 해수전지의 사이클 안정성, 내구성, 수명 등을 향상시킬 수 있다.
- [0033] **탄소전극의 제조방법**
- [0034] 본 발명에 따른 탄소전극의 제조방법은, (1) 백금(Pt)을 포함하는 제1 금속 전구체와, 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 제2 금속 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 전구체 용액에 탄소재를 침지시키는 단계; (3) 상기 침지된 탄소재를 건조시키는 단계; 및 (4) 상기 건조된 탄소재에 전류를 인가하여, 탄소재 및 상기 탄소재에 분산된 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자를 포함하는 탄소전극을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0035] 이하 각 제조 단계별로 원료와 반응 조건을 도 2 및 도 3을 참조하여 구체적으로 설명한다.
- [0036] 먼저, 단계 (1)로, 백금(Pt)을 포함하는 제1 금속 전구체와 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 제2 금속 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조한다.
- [0037] 상기 제1 금속 전구체는 백금(Pt)을 포함하는 전구체라면 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로는 염화백금산 수화물($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$)일 수 있다. 제1 금속 전구체가 염화백금산 수화물임에 따라 백금 이온의 제공 및 환원이 잘 이루어져 백금(Pt)을 함유하는 합금 촉매 입자가 원활히 생성될 수 있다.
- [0038] 상기 제2 금속 전구체는 코발트(Co), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 전구체라면 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로는 염화코발트($CoCl_2$)일 수 있다. 제2 금속 전구체가 염화코발트임에 따라 코발트 이온의 제공 및 환원이 잘 이루어져 코발트(Co)를 함유하는 합금 촉매 입자가 원활히 생성될 수 있다.
- [0039] 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체의 혼합 비율은 2:1 내지 1:2의 중량비일 수 있고, 구체적으로는 2:1 내지 1:1.5, 또는 2:1 내지 1:1, 또는 1.5:1 내지 1:1, 또는 1:1 내지 1:1.5, 또는 1:1 내지 1:2, 또는 1.5:1 내지 1:2의 중량비일 수 있다. 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체를 상기 혼합 비율로 혼합함에 따라 도 2에 도시된 바와 같은 전구체 용액이 제조될 수 있다.
- [0040] 상기 전구체 용액의 농도는 0.01 내지 0.04 M, 구체적으로는 0.015 내지 0.035 M, 또는 0.02 내지 0.03 M일 수 있다. 전구체 용액의 농도가 상기 범위 내임에 따라 다양한 입자 크기를 갖는 합금 촉매 입자를 탄소재 상에 효율적으로 형성할 수 있다.
- [0041] 다음, 단계 (2)로, 제조된 전구체 용액에 탄소재를 침지시킨다. 구체적으로 도 3을 참조하면, 탄소재(carbon felt)를 전구체 용액(precursor solution)에 10 초 내지 3 분, 또는 30 초 내지 1 분 동안 담궈 두어 탄소재에 전구체 용액이 도포되도록 한다.
- [0042] 여기서 전구체 용액에 침지되는 탄소재는 열처리된 것일 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 탄소전극의 제조 방법은, 상기 탄소재를 전구체 용액에 침지하기 전에 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소재를 열

처리함에 따라 후술되는 전류 인가를 통해 합금 촉매 입자 형성 시, 형성되는 합금 촉매 입자가 탄소재에 결합되는 결합량 및 결합강도를 높일 수 있다. 즉, 탄소재를 열처리할 경우 탄소재 표면에 합금 촉매 입자와 결합할 수 있는 탄소 기능기가 증가되어 합금 촉매 입자의 결합량 및 결합강도를 높일 수 있다.

[0043] 상기 탄소재의 열처리 온도는 특별히 한정되지 않으나, 탄소재의 물성 및 탄소 기능기의 증가 정도를 고려할 때, 300 내지 650 °C, 또는 400 내지 550 °C, 또는 450 내지 530 °C일 수 있다. 또한 탄소재의 열처리 시간도 특별히 한정되지 않으나, 20 분 내지 7 시간, 또는 30 분 내지 6 시간, 또는 1 내지 5 시간일 수 있다.

[0044] 그 다음, 단계 (3)으로, 전구체 용액에 침지한 탄소재를 꺼내어 건조시킨다. 상기 탄소재를 건조시키는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 건조 온도는 50 내지 70 °C일 수 있고, 건조 시간은 10 내지 15 시간일 수 있다. 상기 조건으로 탄소재를 건조함에 따라 전구체 용액에 포함된 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체가 탄소재에 고르게 존재(분포)할 수 있다.

[0045] 다음, 단계 (4)로, 건조된 탄소재에 전류를 인가한다. 구체적으로 전류 인가를 통해 탄소재에 열충격(carbothermal)을 줌으로써, 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자가 탄소재 표면 상에 형성되도록 한다. 상기 전류 인가에 의한 열충격을 탄소재에 줄 경우, 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체의 환원 반응이 빠르게 일어나 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자를 단시간 내에 용이하게 형성할 수 있다.

[0046] 상기 탄소재에 전류를 인가하는 조건은 특별히 한정되지 않으나, 전류 인가 시간은 1 내지 20 초, 또는 5 내지 10 초일 수 있고, 전류 크기는 1 내지 65 A, 또는 5 내지 60 A일 수 있다. 상기 조건으로 탄소재에 전류를 인가함에 따라 탄소재가 손상되지 않으면서 균일한 형태 및 나노 입자 크기를 갖는 합금 촉매 입자를 탄소재 상에 형성할 수 있다.

[0047] 이와 같은 본 발명에 따른 탄소전극의 제조방법은 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 함유하는 탄소재에 고온의 열충격을 가하는 과정을 포함하기 때문에 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 합금 촉매 입자를 탄소재 상에 비교적 빠르고 용이하게 형성할 수 있다. 또한 합금 촉매 입자의 크기를 나노 입자 크기로 제어하면서 탄소재 상에 합금 촉매 입자가 균일하게 분산 결합되어 있는 탄소전극을 제조할 수 있다.

[0048] 따라서 본 발명은 합금 촉매 입자와 탄소재를 포함하는 탄소전극을 고효율로 제조할 수 있으며, 이러한 탄소전극을 전지에 적용함으로써 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)의 활성을 높여 전지의 사이클 안정성, 수명 등과 같은 성능을 향상시킬 수 있다.

[0050] 해수전지

[0051] 본 발명에 따른 해수전지는 상기에서 설명한 탄소전극을 포함한다. 구체적으로 본 발명에 따른 해수전지는 탄소전극(101), 음극전극(102) 및 분리막(103)을 포함한다.

[0052] 이하 상기 해수전지의 구성요소 및 특성을 도 4를 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0053] 상기 탄소전극(101)은 상술한 탄소재와 합금 촉매 입자를 포함한다. 이러한 탄소전극(101)은 구체적으로 전자가 흘러 들어가는 탄소양극(carbon cathode)으로, 해수에 함침되어 그 구동이 이루어질 수 있다.

[0054] 상기 탄소전극(101)은 상술한 합금 촉매 입자를 포함함에 따라 탄소양극에서의 큰 과전위 유발로 인해 해수전지의 성능이 저하되었던 종래 문제를 개선할 수 있다. 즉, 과전위 상승에 영향을 미치는 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)의 활성이 합금 촉매 입자에 의해 높아짐에 따라 본 발명은 탄소전극(탄소양극)에서 큰 과전위가 유발되는 것을 방지할 수 있으며, 이로 인해 사이클 안정성, 수명 등과 같은 성능이 우수한 해수전지를 제공할 수 있다.

[0055] 상기 음극전극(102)(anode)은 전자가 흘러나오는 전극으로, 유기 전해질에 함침되어 그 구동이 이루어질 수 있다. 이러한 음극전극(102)은 통상적으로 공지된 소재로 이루어질 수 있으며, 구체적으로는 나트륨(Na) 금속으로 이루어질 수 있다.

[0056] 상기 분리막(103)은 탄소전극(101)과 음극전극(102) 사이에 위치하여 이들을 분리한다. 이러한 분리막(103)은 통상적으로 공지된 소재로 이루어질 수 있다.

[0058] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은

아니다.

[0060] **탄소전극의 제조**

[0061] **실시예 1**

[0062] 염화백금산 수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 염화코발트(CoCl_2)가 2:1의 중량비로 혼합된 전구체 용액(농도: 0.02 M)을 제조하였다. 다음, 탄소재로서 500 °C로 열처리한 탄소펠트(heated carbon felt, 이하, 'HCF'라 함)($16.5 \times 12 \text{ cm}^2$)를 전구체 용액에 약 1 분 동안 침지하여 HCF를 전구체 용액으로 포화시켰다. 그 다음, HCF를 60 °C의 진공 오븐에서 건조하여 잔류 용매를 제거하였다. 다음, 건조한 HCF에 10 A 전류를 1 내지 10초 동안 인가하는 탄소 열충격을 통해 HCF 상에 Pt-Co 합금 촉매 입자를 형성하는 과정을 거쳐 탄소전극(Pt-Co@HCF, Pt:Co = 2:1)을 제조하였다.

[0064] **실시예 2**

[0065] 염화백금산 수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 염화코발트(CoCl_2)를 1:1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 탄소전극(Pt-Co@HCF, Pt:Co = 1:1)을 제조하였다.

[0067] **실시예 3**

[0068] 염화백금산 수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 염화코발트(CoCl_2)를 1:2의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 탄소전극(Pt-Co@HCF, Pt:Co = 1:2)을 제조하였다.

[0070] **비교예 1**

[0071] 염화백금산 수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 단독으로 이루어진 전구체 용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 탄소전극(Pt@HCF)을 제조하였다.

[0073] **비교예 2**

[0074] 염화코발트(CoCl_2) 단독으로 이루어진 전구체 용액을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 탄소전극(Co@HCF)을 제조하였다.

[0076] **비교예 3**

[0077] HCF 자체를 탄소전극(HCF)으로 적용하였다.

[0079] **시험예 - 합금 촉매 입자 특성 평가**

[0080] 하기 시험예 1 및 2를 통해 합금 촉매 입자의 특성을 평가하였다.

[0081] **시험예 1**

[0082] 탄소전극 제조 후, HCF 상에 합금 촉매 입자가 형성되었는지 여부를 글레이징 입사 X선 측정(grazing incidence X-ray measurement) 및 ESCALAB 250XI(Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용한 XPS 분석을 통해 확인하였다. 또한 HCF 상에 분산된 합금 촉매 입자의 형태를 JEOL-7200F(JEOL, Japan)에 의해 10 또는 15kV의 가속 전압에서 수행하는 SEM 및 EDX 맵핑을 통해 확인하였다. 상기 확인을 통한 결과를 도 5 내지 도 8에 나타내었다.

[0083] 도 5를 참조하면, Pt-Co의 합금화가 이루어지면서 Pt의 함유율이 높아짐에 따라 $q = 2.77 \text{ \AA}^{-1}$ 에서의 피크가

2.81 A⁻¹로 점차 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Pt-Co의 합금화로 인한 격자 수축에 기인한 것으로, 탄소 열충격을 통해 Pt-Co의 합금화가 잘 이루어진다는 것을 뒷받침하는 결과로 볼 수 있다.

[0084] 또한 도 6을 참조하면, Pt 4f XPS 스펙트럼은 Pt 4f_{5/2} 및 Pt 4f_{7/2}의 피크가 더 높은 값으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Pt-Co 합금 과정에서 전자 손실(5d 전자)이 일어난 것에 기인한 것이다. 또 도 7을 참조하면 Co 2p XPS 스펙트럼은 Co²⁺ 2p_{3/2} 및 Co²⁺ 2p_{1/2}의 피크가 더 낮은 값으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이는 Co 원자에서 Pt 원자로의 강한 전하 이동 상호작용에 기인한 것이다. 이러한 결과를 통해 Pt-Co의 합금화가 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다.

[0085] 또한 도 8을 참조하면, 직경이 수십 나노미터인 입자가 HCF 상에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 나아가, Pt 및 Co에 대한 해당 원소 EDX 맵핑 이미지는 나노 입자 크기에서의 Pt 및 Co 원자의 분포를 나타낸 것으로, 이들이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0087] 시험예 2

[0088] 실시예 1에서 제조된 전구체 용액을 사용하되, 전구체 용액의 농도 및 탄소 열충격 시간을 조절하여 합금 촉매 입자를 형성한 후, SEM 이미지를 통해 확인한 합금 촉매 입자 크기를 5개 범위에 따라 정규분포하여 합금 촉매 입자의 형성 여부를 분석하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0089] 도 9를 참조하면, 전구체 용액의 농도 및 탄소 열충격 시간을 변경함으로써 다양한 입자 크기 분포를 갖는 합금 촉매 입자가 원활히 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0091] 시험예 - 산소환원반응(ORR) 및 산소생성반응(OER)의 활성 평가

[0092] 하기 시험예 3 내지 7을 통해 탄소전극의 ORR 및 OER의 활성을 평가하였다.

[0093] 시험예 3

[0094] OER의 전기촉매 활성을 3-전극 전기화학 전지를 적용하여 상온에서 potentiostat(VSP-300, Biologic, France)를 이용하는 선형 스캔 전압전류도(linear scan voltammogram, LSV) 테스트를 통해 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0095] 구체적인 측정 조건으로, 흑연봉, Hg/HgO(Wizmac, South Korea; 포화 KCl 충전 용액)를 각각 보조 전극과 기준 전극으로 사용하였다. 또한 전해질로는 1.0 M KOH를 사용하였다. 모든 측정 전, 전극은 N₂-포화 전해질 중 500mV · s⁻¹의 스캔 속도의 50 사이클 동안의 CV 사이클링으로 활성화하였다. OER 및 ORR 활성은 각각 50 mV s⁻¹의 스캔 속도의 Ar⁻ 및 O₂⁻ 포화 조건에서 측정하였다. 각각의 OER 및 ORR의 활성을 iR-drop 수정 후 나타내었다. 저항은 Nyquist 플롯의 X-절편에서 결정되었으며, iR-drop 보정에 사용하였다. 측정된 모든 전위는 E(RHE) = E(Hg/HgO) + 0.098 + 0.0591 × pH의 식을 사용하여 가역적 수소 전극(RHE)으로 변환하였다.

[0096] 도 10의 (a)를 참조하면, LSV 곡선은 Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)가 적용될 경우(실시예 1), 가장 낮은 과전위와 가장 높은 OER 활성이 나타남을 확인할 수 있었다. 특히, 도 10의 (b)를 참조하면, Pt-Co@HCF(실시예 1)의 Tafel 기울기가, OER 활성에 영향을 미치는 것으로 확인된 Co@HCF(비교예 2)의 Tafel 기울기보다 낮아 Pt와 Co를 합금화하고 이를 탄소전극에 도입함에 따라 OER 활성이 더 높아지는 시너지 효과가 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] 시험예 4

[0099] 전해질로 0.5 M H₂SO₄를 사용한 것을 제외하고는 시험예 3과 동일한 과정을 거쳐 ORR의 전기촉매 활성을 측정하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0100] 도 11을 참조하면, LSV 곡선은 OER 결과와 유사하게 Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)가 적용될 경우(실시예 1), 가장 낮은 과전위와 가장 높은 ORR 활성이 나타남을 확인할 수 있었다.

[0102] **시험예 5**

[0103] 전해질로 해수를 사용한 것을 제외하고는 시험예 3 및 4와 동일한 과정을 거쳐 OER 및 ORR의 전기촉매 활성을 측정하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0104] 도 12의 (a)를 참조하면, OER에 관한 각 LSV 곡선은 도 10의 (a)에 도시된 LSV 곡선과 유사한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 도 12의 (b)를 참조하면, ORR에 관한 각 LSV 곡선도 도 11에 도시된 LSV 곡선과 유사한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 해수를 전해액으로 사용하는 해수전지에서 Pt-Co@HCF를 탄소전극으로 적용할 경우, OER 및 ORR의 활성을 향상시킬 수 있다는 것을 뒷받침하는 것이다.

[0106] **시험예 6**

[0107] 탄소전극에 따른 OER 및 ORR의 활성 여부를 더 이해하기 위해 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 계산을 통해 각 탄소전극에 형성된 금속 또는 합금의 표면 Gibbs 자유 에너지 특성을 분석하였으며, 그 결과를 도 13에 나타내었다. 이때, 밀도 함수 이론 계산은 Vienna ab-initio 시뮬레이션 패키지(VASP) 코드를 사용하여 이루어졌으며, Gibbs 자유 에너지(ΔG)는 통상의 계산식인 $\Delta G = \Delta E_{\text{ads}} + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S + \Delta GU + \Delta G_{\text{pH}}$ 를 통해 계산하였다.

[0108] 통상적인 OER 및 ORR 경로에는 OOH, O 및 OH의 3 가지 중간체가 있고, 이들 중, O 중간체의 결합이 너무 약하거나 강하면 큰 과전위가 유발되기 때문에 O 중간체는 OER 및 ORR의 활성을 판단하는데 중요한 요소이다. 특히, O 중간체의 최적 Gibbs 자유 에너지(ΔG_{*0})는 2.46 eV이며, 이에 가까울수록 OER 및 ORR의 활성이 우수한 것으로 판단한다.

[0109] 이러한 기준을 바탕으로, 도 13을 참조하면, Pt는 $\Delta G_{*0} = 1.59$ eV로 O 중간체에 너무 강하게 결합하고, Co는 $\Delta G_{*0} = 3.46$ eV로 O 중간체에 너무 약하게 결합하여 이들 모두 큰 과전위가 유발될 것을 예상할 수 있었다. 반면에, Pt-Co 합금의 경우, Pt-Co 합금 중 Pt의 ΔG_{*0} 는 2.34 eV로, O 중간체의 최적 Gibbs 자유 에너지(ΔG_{*0})에 가깝고, Pt-Co 합금 중 Co의 ΔG_{*0} 는 1.94 eV로, 순수한 Co보다 O 중간체와의 결합이 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Pt-Co 합금을 탄소전극의 촉매로 적용함에 따라 OER 및 ORR의 활성을 높일 수 있다는 것을 뒷받침하는 것이다.

[0111] **시험예 7**

[0112] 탄소전극을 공지된 소재로 다양하게 변경하면서 시험예 5와 동일한 과정을 거쳐 OER 및 ORR의 전기촉매 활성(과전압(η)) 특성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0113]

탄소전극	OER(@3mA cm ⁻²)(mV)	ORR(@-1mA cm ⁻²)(mV)
Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)	394	362
Co@HCF	413	-
Carbon sponge	460	609
Pt/C	573	445
IrO ₂	593	994
Na _{0.5} Co _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	759.6	1024
Oxygen doped porous carbon	600	630
RuPOM/KB	484	730
RuO ₂	543	880
CMO	510	570
Ir/C	510	-
PNC 750/ porosity tuned N-doped	490	630

- [0114] 상기 표 1을 참조하면, Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)를 탄소전극으로 적용한 경우가 다른 소재를 탄소전극으로 적용한 경우보다 OER 및 ORR의 활성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0116] **시험예 - 해수전지 성능 평가**
- [0117] 하기 시험예 8 내지 12를 통해 해수전지의 성능을 평가하였다. 이때, 해수전지는 다음과 같이 코인형 해수전지 및 직사각형 해수전지로 제조하여 적용하였다.
- [0118] 코인형 해수전지의 제조
- [0119] Na 음극(anode)(직경 = 16mm)을 스테인리스강 스페이서에 부착하고 TEGDME 전해질 중 1M NaOTf를 변형된 2464 코인형 전지에 주입하였다. 이후, 캡, NASICON 분리막($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{SiPO}_{12}$, 직경 = 16 mm, 두께 = 1 mm) 및 탄소전극($16.5 \times 12 \text{ cm}^2$)을 조립하여 변형된 2464 코인형 해수전지를 제조하였다. 이때, 상기 TEGDME 전해질은 트리플루오로메탄술포네이트 나트륨(Sodium trifluoromethanesulfonate)(NaOTf, 98%)과 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)(TEGDME, $\geq 99\%$)가 혼합된 것을 사용하였으며, TEGDME 전해질과 Na 음극은 해수 양극액에 직접적으로 노출되지 않도록 하였다.
- [0120] 직사각형 해수전지의 제조
- [0121] 스테인레스 스틸 강 메시를 갖는 DEGDME 중 1M 비페닐 나트륨(Sodium biphenyl)을 NASICON 분리막을 갖는 양면 Na 음극 격실에 넣고, 탄소전극을 양극 집전체(24시간 동안 습윤시킴)로 사용하여 SWB 직사각형 해수전지를 제조하였다.
- [0123] **시험예 8**
- [0124] 배터리 테스터(WonATech, WBCS-3000L)를 사용하는 설계된 해수 배터리(SWB) 시험을 통해 탄소전극의 전기화학적 특성을 분석하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 구체적으로 정전류 충전/방전 측정을 0.1 내지 0.3 mA cm^{-2} 범위의 다양한 전류 밀도 범위에서 진행하였으며, 충전/방전 사이클 횟수는 5회로 하였다.
- [0125] 도 14를 참조하면, HCF가 탄소전극으로 적용된 해수전지의 충전 및 방전 전위는 각각 4.10V 및 2.64V(전위 대 Na/Na^+)로 과전위가 높은 것을 확인할 수 있었다. 특히, 4.10V의 충전 전위는 HCF의 분해 전위에 가까워 전지의 열화가 일어날 것을 예상할 수 있다. 또한 Pt@HCF가 탄소전극으로 적용된 해수전지의 충전 및 방전 전위는 각각 4.10V 및 2.85V로 HCF가 적용된 경우와 비교할 때 과전위가 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Pt가 ORR의 활성을 촉진하기 때문이다. 그러나 여전히 충전 전위가 HCF의 분해 전위에 가까운 4.10V이기 때문에 전지의 열화가 일어날 것을 예상할 수 있다. 한편 Co@HCF가 탄소전극으로 적용된 해수전지는 충전 전위가 3.92V로 과전위가 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Co가 OER의 활성을 촉진하기 때문이다.
- [0126] 이와 같은 결과로, HCF 자체를 해수전지에 적용할 경우 전지의 열화가 일어나, 이를 완화하기 위해 과전위 감소가 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Pt@HCF를 적용함에 따라 충전 전위가 개선되고, Co@HCF를 적용함에 따라 방전 전위가 개선됨이 확인되어 이들을 결합함으로써 과전위가 현저히 감소될 것이라는 것을 예상할 수 있는데, 이는 후술되는 시험예 9를 통해 확인할 수 있었다.
- [0128] **시험예 9**
- [0129] 배터리 테스터(WonATech, WBCS-3000L)를 사용하는 설계된 해수 배터리(SWB) 시험을 통해 탄소전극의 전기화학적 특성을 분석하였으며, 그 결과를 도 15에 나타내었다. 구체적으로 정전류 충전/방전 측정을 0.1 내지 0.3 mA cm^{-2} 범위의 다양한 전류 밀도 범위에서 진행하였으며, 충전/방전 사이클 횟수는 5회로 하였다.
- [0130] 도 15를 참조하면, Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1), Pt-Co@HCF(Pt:Co = 1:1) 및 Pt-Co@HCF(Pt:Co = 1:2)가 각각 탄소전극으로 적용된 해수전지는 충전 및 방전 전위에 따른 과전위가 HCF가 탄소전극으로 적용된 해수전지의 과전위에 비해 훨씬 낮은 것을 확인할 수 있었다. 특히, Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)가 탄소전극으로 적용된 해수전지는

충전 및 방전 전위에 따른 과전위 값이 약 1.02V로, 이는 HCF가 탄소전극으로 적용된 해수전지보다 30% 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0132] 시험예 10

[0133] 배터리 테스터(WonATech, WBCS-3000L)를 사용하는 설계된 해수전지(SWB) 시험을 통해 해수전지의 내구성을 평가하였으며, 그 결과를 도 16에 나타내었다. 구체적으로 정전류 충전/방전 측정을 0.1 내지 0.3 mA cm⁻² 범위의 다양한 전류 밀도 범위에서 진행하였으며, 충전/방전 사이클 횟수는 5회로 하였다.

[0134] 도 16을 참조하면, HCF 자체가 탄소전극으로 적용된 해수전지는 0.2 mA cm⁻²의 이하의 낮은 전류 밀도에서만 안정적인 구동이 이루어지는 반면에, Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)가 탄소전극으로 적용된 해수전지는 0.3 mA cm⁻²의 높은 전류 밀도로 500 시간 이상의 지속적인 구동이 이루어지더라도 안정적인 구동이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 시험예 11

[0137] 배터리 테스터(WonATech, WBCS-3000L)를 사용하는 설계된 해수전지(SWB) 시험을 통해 해수전지를 1000 시간 동안 구동시킨 후, 구동이 완료된 해수전지의 탄소전극에 대한 SEM 및 EDX 맵핑을 통해 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 도 17에 나타내었다.

[0138] 도 17를 참조하면, 1000 시간을 구동한 후에도 탄소전극의 탄소재 상에 합금 촉매 입자가 안정적으로 분산 결합되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Pt-Co 합금을 탄소전극의 촉매로 적용함에 따라 해수전지의 안정성이 향상되고 이로 인해 해수전지의 장수명을 확보할 수 있다는 것을 뒷받침하는 것이다.

[0140] 시험예 12

[0141] 탄소전극(탄소양극)을 공지된 소재로 다양하게 변경하면서 3-전극 전기화학 전지를 각각 제조하고, 이를 대상으로 선형주사전위법을 통해 ORR 및 OER의 전기촉매 활성(과전압 특성)을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한 코인형 해수전지를 각각 제조하고, 이를 대상으로 정전류측정법을 통해 전지의 전류 밀도, 충전 방전 용량, 사이클 횟수를 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 2

탄소전극 소재	E (V vs. RHE)@-1mA cm ⁻²	E (V vs. RHE)@3mA cm ⁻²
Pt@HCF	0.831	-
Co@HCF	-	1.643
Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)	0.867	1.624
Carbon sponge	0.621	1.690
IrO ₂	0.236	1.820
Pt/C	0.736	1.800
Na _{0.5} Co _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	0.206	1.990
Oxygen doped porous carbon	0.600	1.830
RuPOM/KB	0.500	1.714
RuO ₂	0.350	1.773
CMO	0.660	1.740
Ir/C	-	1.740
PNC 750/ porosity tuned N-doped	0.600	1.720

표 3

탄소전극 소재	Current density (mA/cm ²)	Capacity cut-off (mAh)	Measured Cycle number	△V
Pt-Co@HCF(Pt:Co = 2:1)	0.25	1.0	125	0.94
Carbon sponge	0.025	0.3	100	0.46
Na _{0.5} Co _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	0.05	0.5	50	0.78
RuPOM/KB	0.1	0.6	50	0.761
CMO	0.01	0.2	30	0.53
PNC 750/ Porosity tuned N-doped carbon	0.01	0.2	20	0.53
S-rGO-CNT-C	0.01	0.1	50	0.42
Co ₃ V ₂ O ₈	0.1	1.0	20	0.95

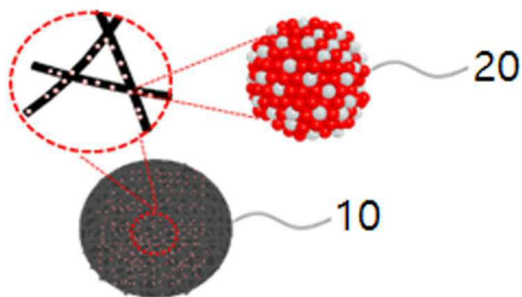
상기 표 2 및 표 3을 참조하면, Pt-Co@HCF를 탄소전극으로 적용한 경우가 다른 소재를 탄소전극으로 적용한 경우보다 전체적인 성능이 우수한 해수전지를 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

- 10: 탄소재
- 20: 합금 촉매 입자
- 101: 탄소전극
- 102: 음극전극
- 103: 분리막

도면

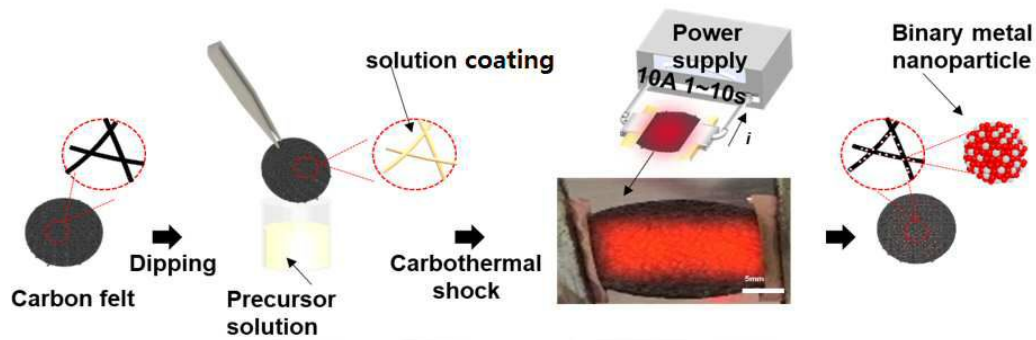
도면1



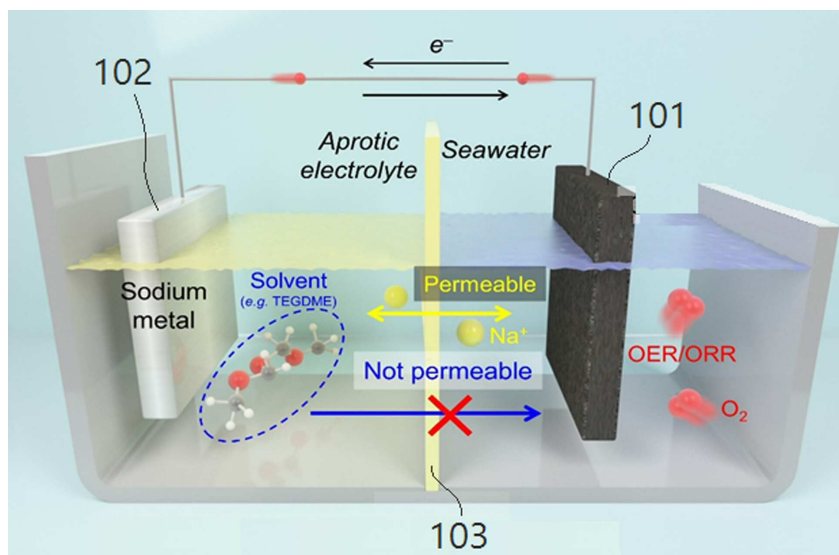
도면2



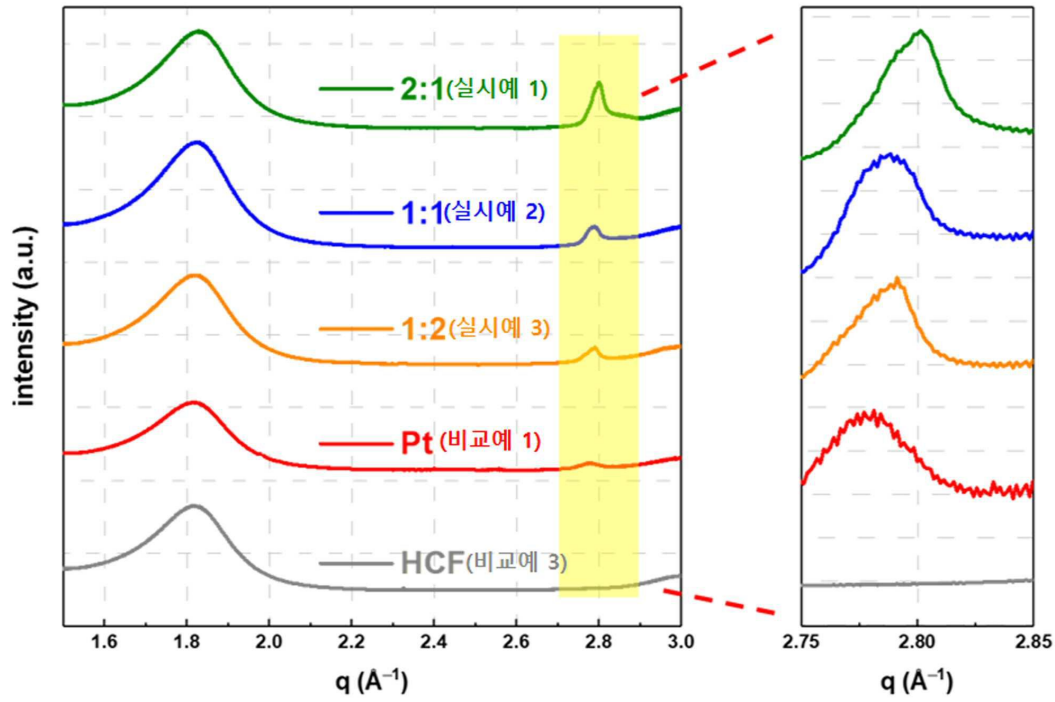
도면3



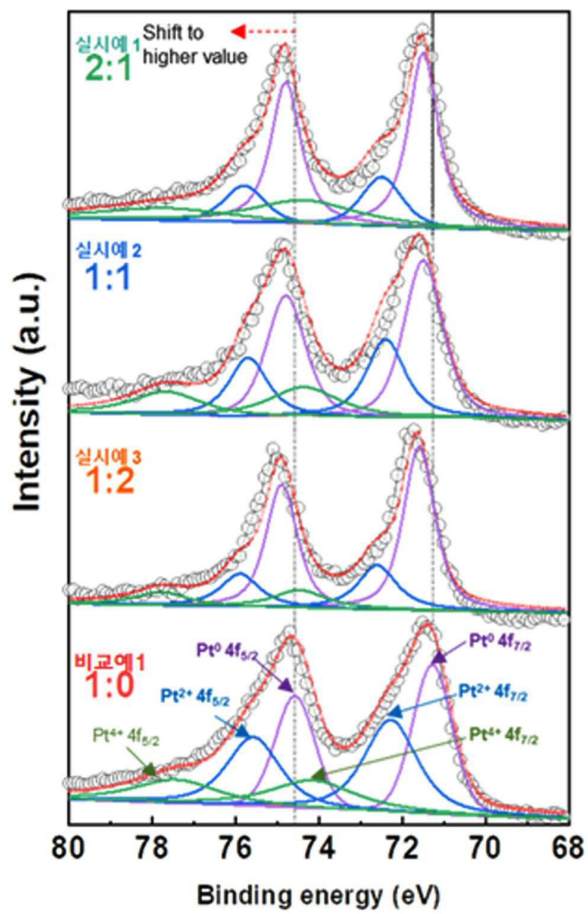
도면4



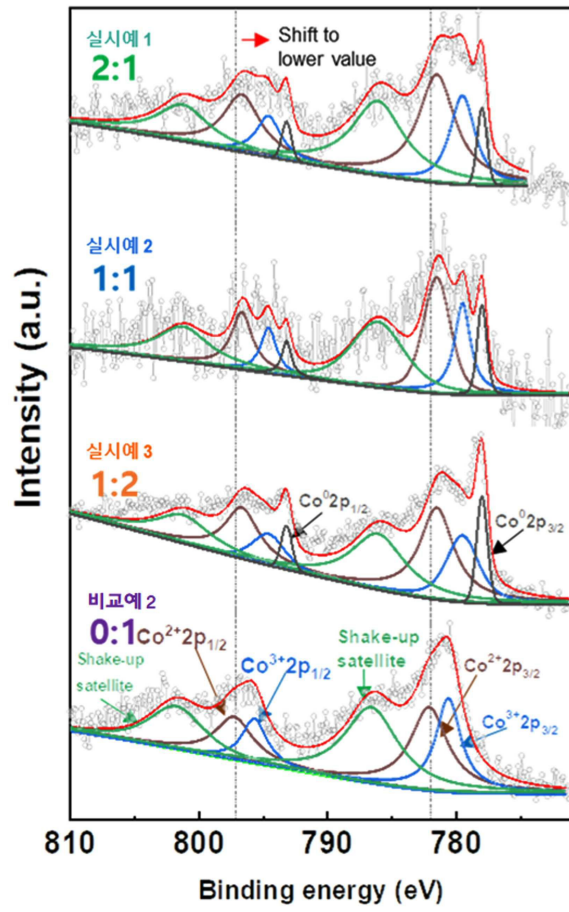
도면5



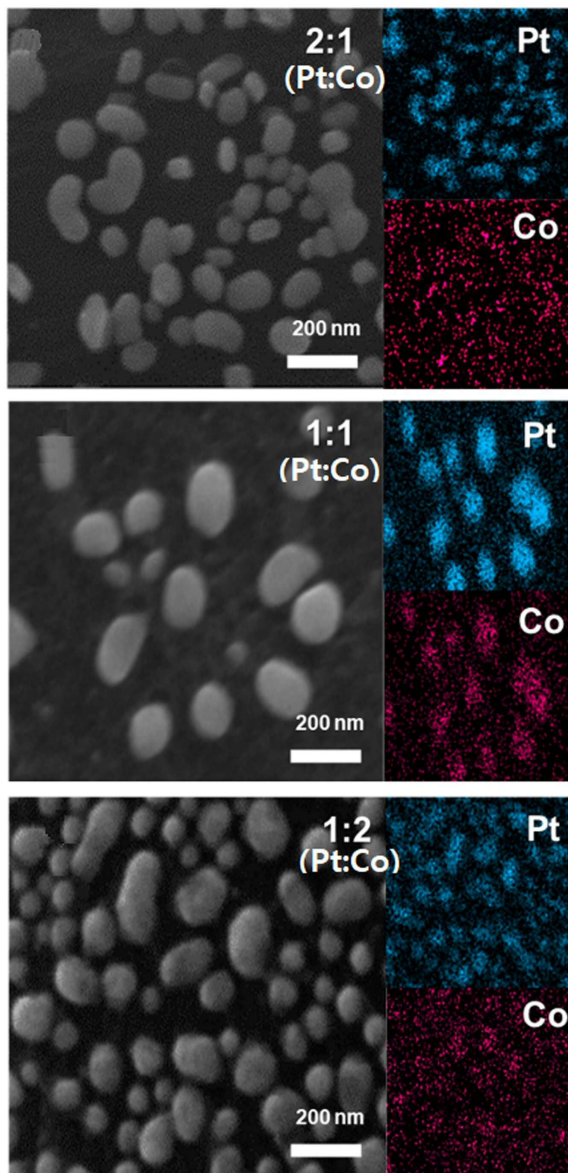
도면6



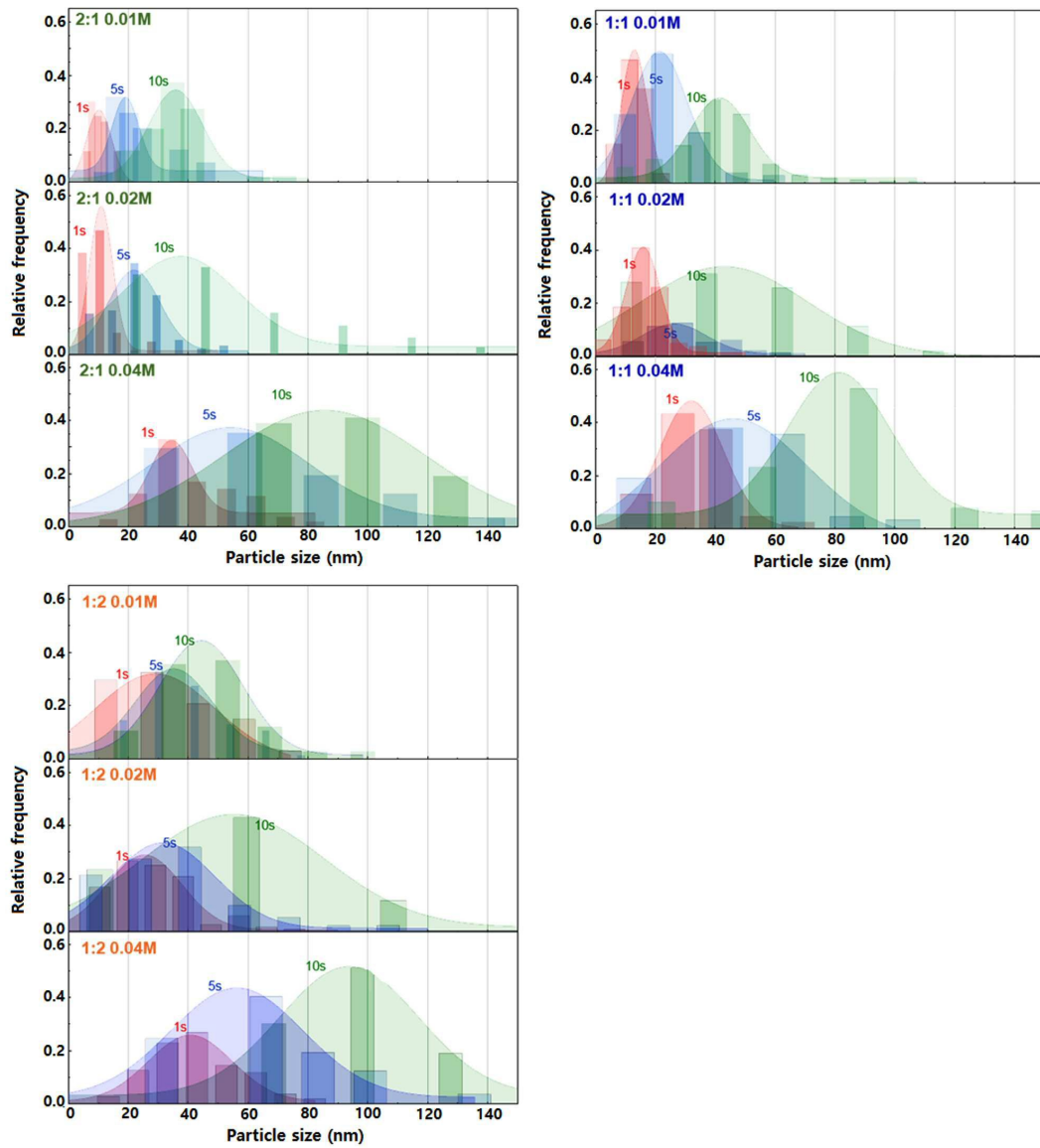
도면7



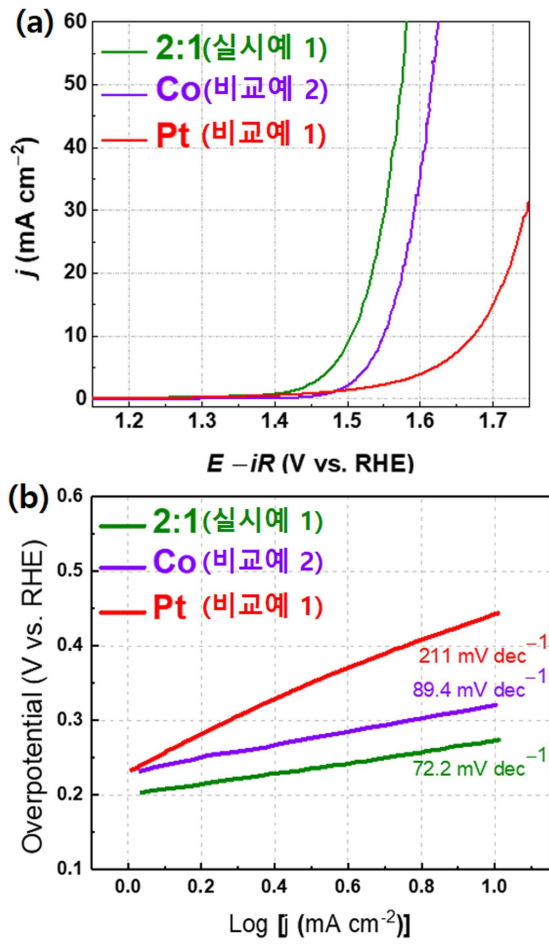
도면8



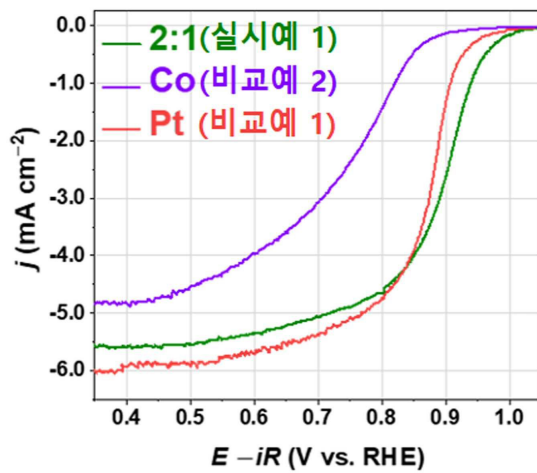
도면9



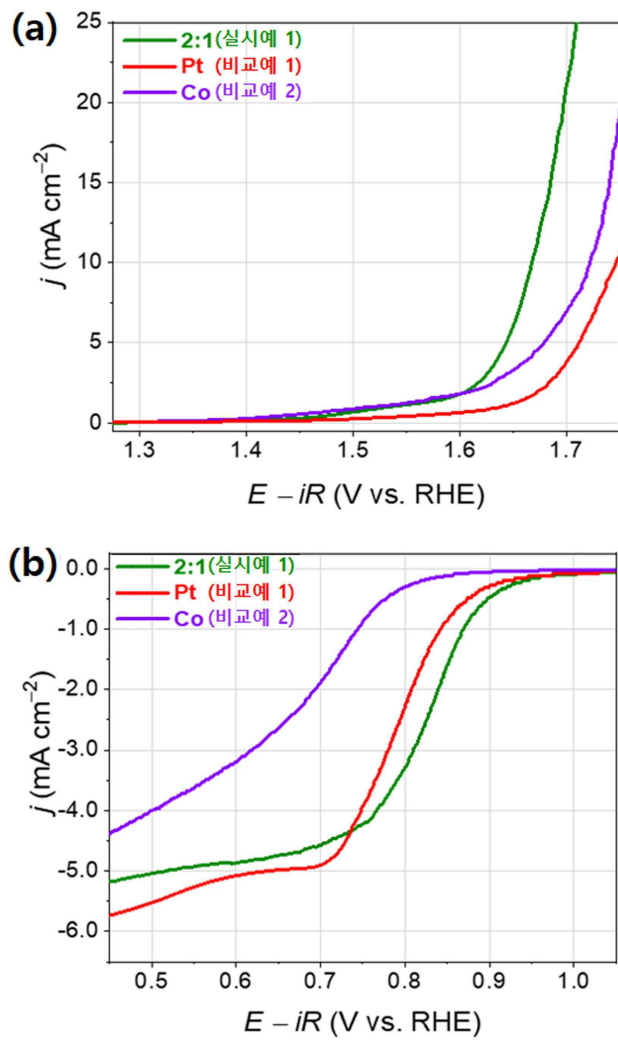
도면10



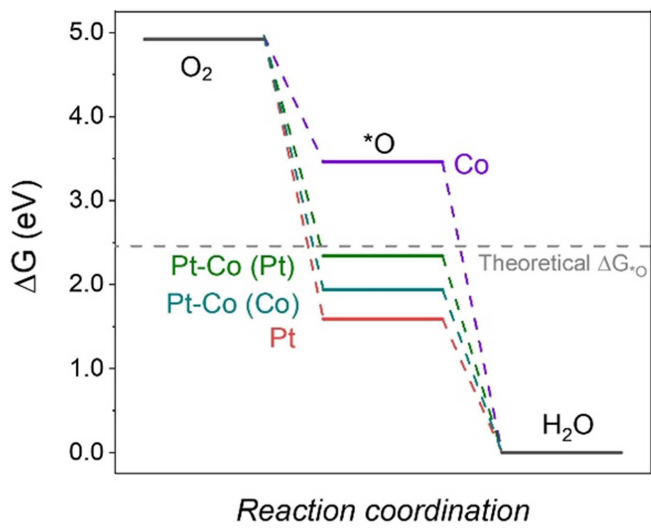
도면11



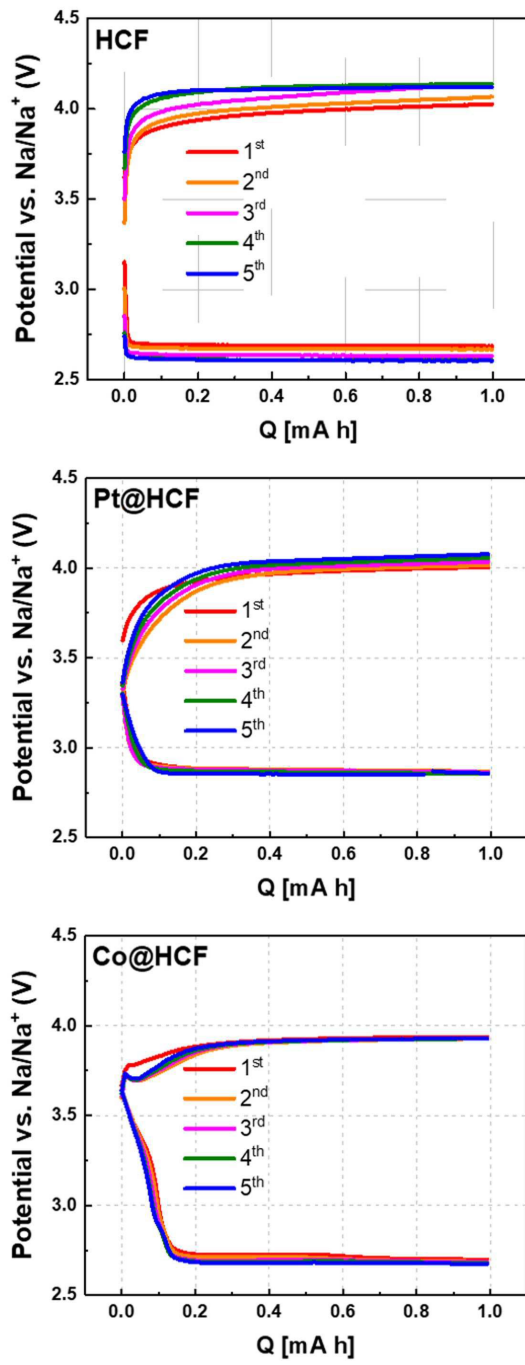
도면12



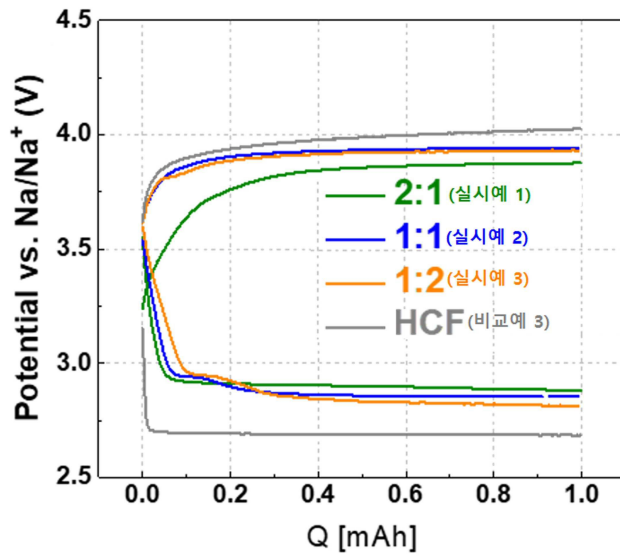
도면13



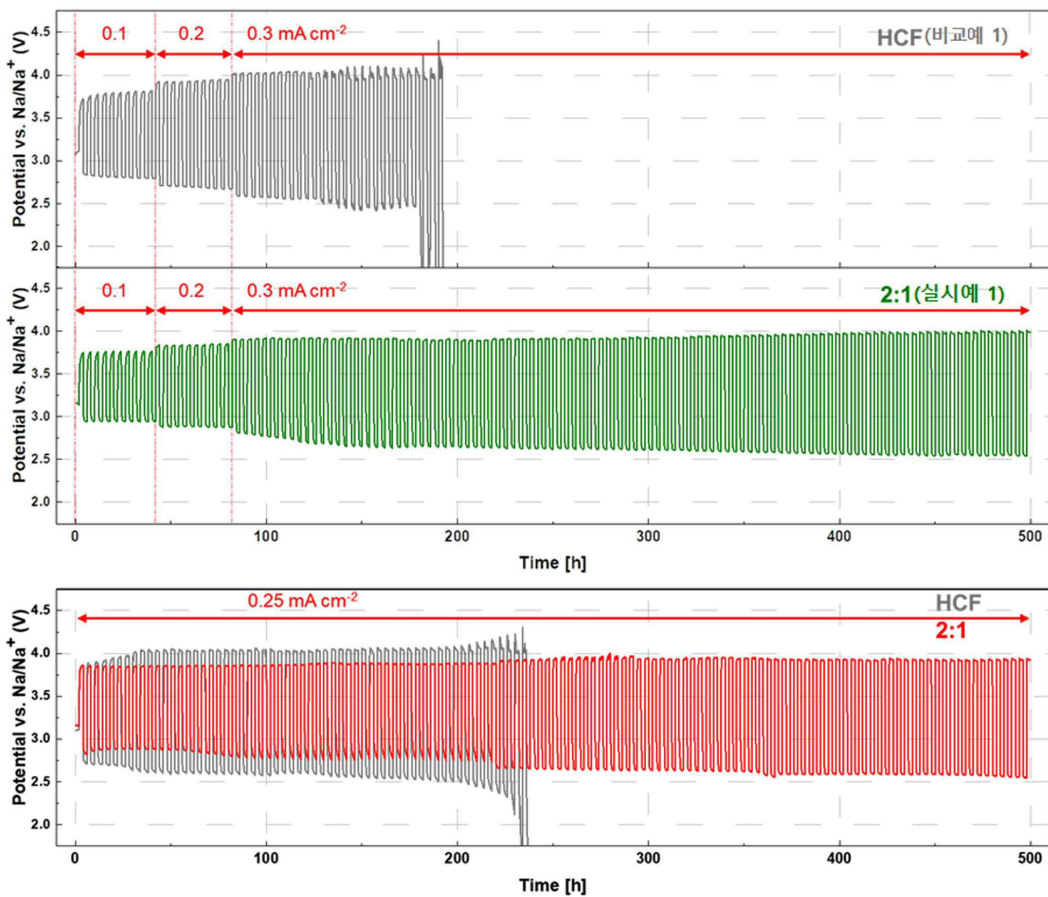
도면14



도면15



도면16



도면17

