(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161739
(43) 공개일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/055 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/031 (2021.01) *C25B 11/056* (2021.01)
C25B 11/065 (2021.01) *C25B 11/067* (2021.01)
C25B 11/073 (2021.01) *C25D 3/12* (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) *C25D 3/44* (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/055 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0058305
(22) 출원일자 2023년05월04일
심사청구일자 2023년05월04일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구 아파트 108동 1001호
모정민
서울특별시 광진구 아차산로21길 64 - 25 (화양동) 2층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

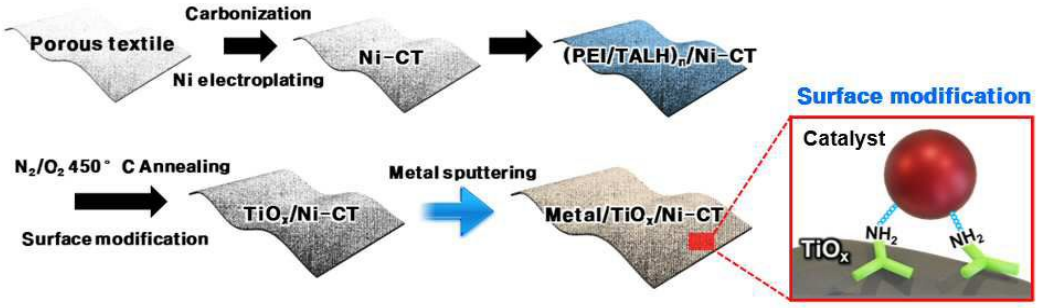
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **직물 타입의 티타늄 산화물 기반 다공성 수전해 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수전해 장치**

(57) 요 약

본 발명은 직물 타입의 티타늄 산화물 (TiOx) 기반 다공성 수전해 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 11/056 (2022.01)
C25B 11/065 (2022.01)
C25B 11/067 (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)
C25D 3/12 (2020.08)
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 3/44 (2013.01)
C25D 7/00 (2023.05)
(72) 발명자
고윤지
경기도 군포시 금산로 91 래미안하이어스아파트 118동 1601호

최원도
서울특별시 동대문구 안암로 52, 303호

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 직물 소재를 열처리하여 탄화시킨 후 전기도금하여 전도성 지지체를 제조하는 단계 (단계 a);

상기 전도성 지지체 상에 티타늄 산화물층을 코팅한 후 아민 물질로 표면을 개질하는 단계 (단계 b); 및

이후 수전해 촉매를 도입하는 단계 (단계 c)를 포함하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 직물 소재는 면 섬유, 실크 섬유, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 섬유 및 폴리아크릴로나이트릴 섬유로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 직물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 탄화는 저온 탄화 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 열처리는 450℃ ~ 1500℃에서 수행하는 것을 특징으로 수전해 전극의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 전기도금은 전도성 물질을 코팅하는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 전도성 물질은 Ni, Cu 및 Al 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a의 공정에 의해 0.1 ~ 0.001 Ωsq^{-1} 의 면저항을 갖는 전도체를 수득하는 것을 특징으로 수전해 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a는, 전기도금 후에도 직물 소재가 지닌 다공성 구조가 유지되는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 단계 b는, 층상자기조립 또는 Sol-gel법으로 티타늄 산화물층을 코팅하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 아민 물질은 다이에틸렌트라이아민 (Diethylenetriamine, DETA), 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine), 폴리에틸아민 (polyethylenimine) 및 폴리알릴아민 (polyallylamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 수전해 전극의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c는, 수전해 촉매로서 금속 촉매를 스퍼터링법으로 도입하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 단계 c는, 금속 촉매와 티타늄 산화물 표면의 아민 물질의 공유결합을 유도하여 전극의 안정성을 부여하는 것을 특징으로 수전해 전극의 제조방법.

청구항 13

다공성 직물 소재를 탄화시킨 후 전기도금하여 수득한 전도성 지지체;

상기 전도성 지지체 상에 형성된 티타늄 산화물층; 및

상기 티타늄 산화물층 상에 형성된 금속 촉매층을 포함하고,

상기 티타늄 산화물층은 아민 물질에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 수전해 전극.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 티타늄 산화물층 표면의 아민 물질은 금속 촉매와 공유결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 수전해 전극.

청구항 15

청구항 13 또는 청구항 14의 수전해 전극을 포함하는 수전해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 직물 타입의 티타늄 산화물 (TiOx) 기반 다공성 수전해 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업적으로 발전함에 따라 화석연료의 사용이 증가되고, 이산화탄소 발생이 증가함에 따라 심각한 환경문제가 대두되고 있다. 따라서 전 세계적으로 화석연료 사용을 대체하기 위한 에너지 개발에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 다양한 국가 및 그룹에서 수소 개발 로드맵을 발표하면서 수소 에너지에 대한 관심이 급증하고 있다. 수소는 연료로 사용할 때 유독한 기체를 내보내지 않고, 중량 대비 높은 에너지를 낼 수 있어 차세대 에너지로 주목받고 있다. 수소를 만들기 위해 가장 많이 사용되는 방법으로 리포밍이 있지만, 고온, 고압 하에서 진행되고 결국 수소를 생산하기 위해 이산화탄소를 배출한다는 단점을 가지고 있어 많은 연구진이 효율적인 수전해 방법에 주목하고 있다.

[0003] 수전해 촉매는 같은 전해질에서 수소 발생 촉매뿐만 아니라 산소 발생 촉매가 높은 성능을 가지고 있어야만 전체 수전해의 높은 성능을 기대할 수 있다. 또한, 물이 분해되어 중간체들이 촉매 표면에 붙었다가 떨어짐을 반복하게 되어 이로 인해 촉매 활성화 에너지를 나타내므로 효율적인 수소를 생산하기 위해서는 촉매 표면에 풍부한 활성 부위 제공과 전하의 빠른 이동이 중요한 요소라고 볼 수 있다.

[0004] 수전해 방식으로는 크게 알칼라인 전해질을 사용하는 알칼라인 수전해와 산성 전해질을 사용하는 고분자 전해질막(Polymer Electrolyte Membrane, PEM) 수전해로 나뉠 수 있다. 그 중 PEM 수전해는 이온 전도도가 높기 때문에 수소 생산 효율이 높고 고전류밀도에서 구동이 가능하지만, 산성 환경에서 작동하기 때문에 촉매 및 전극의 내구성이 문제점으로 여겨지고 있다.

[0005] 일반적으로 전극 지지체로 카본천(carbon cloth)과 다공성 티타늄(섬유, 메쉬)이 많이 사용되고 있으나, 카본 물질은 0.2 V 이상에서 CO_2가 발생하는 carbon corrosion 현상이 발생하기 때문에 높은 전압을 필요로 하는 음극에서는 사용하기 힘들며, 다공성 티타늄의 경우 산성 조건에서 내구성이 우수하지만 가격이 비싸다는 단점이 있다.

[0006] 또한, 강한 산성 조건으로 인해 귀금속 촉매가 사용되기 때문에 표면적이 넓은 지지체에 촉매를 담지하여 사용량을 최소화 해야한다. 그러나, 높은 전압과 산성 환경에 안정한 지지체 소재를 확보하고 촉매를 코팅하여 우수한 수전해 성능을 확보하는 데에는 여러 한계가 있다.

[0007] 직물 소재를 기반으로 수전해 전극을 개발하려는 연구가 이루어지고 있지만, 기존에 보고된 기술로는 촉매를 지지체에 코팅하는데 절연성 고분자를 다량 투입하여 효율성이 떨어지거나, 귀금속 촉매를 두껍게 코팅하여 직물 소재의 다공성을 막는 등 여러 한계가 존재한다. 따라서 전극을 효율적으로 제작 및 제어를 할 수 있는 공정의 개발과, 높은 전기적 특성과 수전해 성능을 기대할 수 있는 촉매 및 제조 방법의 개발이 요구된다.

[0008] 이에 본 발명자들은 상기 문제점들을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 직물 소재에 간단한 탄화 공정과 전기도금으로 전도성을 부여하고, 층상자기조립 등을 통해 티타늄 산화물층을 균일하게 코팅하였으며, 결과적으로 강한 산성 환경에서 우수한 안정성을 갖는 전극을 제작하였고, 특성을 분석함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2021-0053709호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 직물 타입의 티타늄 산화물 (TiOx) 기반 다공성 수전해 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

[0011] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 다공성 직물 소재를 열처리하여 탄화시킨 후 전기도금하여 전도성 지지체를 제조하는 단계 (단계 a); 상기 전도성 지지체 상에 티타늄 산화물층을 코팅한 후 아민($-NH_2$) 물질로 표면을 개질하는 단계 (단계 b); 및 이후 수전해 촉매를 도입하는 단계 (단계 c)를 포함하는 수전해 전극의 제조방법을 제공한다.

[0013] 상기 직물 소재는 면 섬유, 실크 섬유, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 섬유 및 폴리아크릴로나이트릴 섬유로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 직물을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 탄화는 저온 탄화 공정으로 수행될 수 있다.

[0015] 상기 전기도금은 전도성 물질을 코팅하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0016] 상기 전도성 물질은 Ni, Cu 및 Al 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 단계 a에서, 전기도금 후에도 직물 소재가 지닌 다공성 구조가 유지될 수 있다.

[0018] 상기 단계 b는, 층상자기조립 또는 Sol-gel법으로 티타늄 산화물층을 코팅할 수 있다.

[0019] 상기 아민($-NH_2$) 물질은 다이에틸렌트라이아민 (Diethylenetriamine, DETA), 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine), 폴리에틸아민 (polyethylenimine) 및 폴리알릴아민 (polyallylamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 단계 c에서, 수전해 촉매로서 금속 촉매를 스퍼터링법으로 도입할 수 있다. 여기서, 금속 촉매는 Pt 및 Ru 일 수 있으며, Pt 및 Ru를 도입하는 경우 각각 수소 발생 성능과 산소 발생 성능을 향상시킬 수 있다.

[0021] 상기 단계 c에서, 금속 촉매와 티타늄 산화물 표면의 아민($-NH_2$) 물질의 공유결합을 유도하여 전극의 안정성을 부여할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 다공성 직물 소재를 탄화시킨 후 전기도금하여 수득한 전도성 지지체; 상기 전도성 지지체 상에 형성된 티타늄 산화물층; 및 상기 티타늄 산화물층 상에 형성된 금속 촉매층을 포함하고, 상기 티타늄 산화물층은 아민($-NH_2$) 물질에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 다공성 수전해 전극을 제공한다.

[0023] 상기 티타늄 산화물층 표면의 아민($-NH_2$) 물질은 금속 촉매와 공유결합을 형성할 수 있다.

[0024] 또한 본 발명은 다공성 수전해 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 직물 소재에 티타늄 산화물 층을 갖는 전극을 제작할 수 있으며, 티타늄 산화물을 사용하여 전극의 내구성을 확보할 수 있다. 또한, 직물 소재에 의해 넓은 표면적을 가질 수 있다.

[0026] 또한 본 발명에 따른 전극은 뛰어난 전하 수송과 넓은 표면적을 통해 생성된 수소와 산소가 빠져나오기 쉽고, 전해질의 침투가 용이하여, 고효율의 우수한 성능을 가질 수 있다.

[0027] 또한 본 발명을 따라 제작된 전극은 집전체와 촉매 계면에 설계된 유기 화합물에 의해 안정한 화학 결합으로 뛰어난 구동 안정성을 가질 수 있다.

[0028] 또한, 티타늄 산화물의 표면 개질을 통해 전극의 산소 공극 조절이 가능하며, 표면 개질을 통해 전하의 이동을 극대화 시키고, 수소/산소 발생의 활성 면적을 극대화 할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 방법은 간단한 용액 공정으로, 제작하고자 하는 전극의 크기나 모양에 제약이 없다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 전극 제조 방법을 개략적으로 나타내는 것이다.

도 2는 직물 소재 및 직물 소재에 저온 탄화 공정을 수행한 탄화 섬유에 대한 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.

도 3은 Ni 전기도금 시간에 따른 면저항 특성 및 Ni 두께 변화 특성을 확인한 결과이다.

도 4는 Ni 전기도금 후의 직물 소재에 대한 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.

도 5 내지 도 10은 층상자기조립 기반의 티타늄 산화물층 코팅 공정의 특성을 분석한 결과이다.

도 11은 수전해 촉매 도입 공정을 개략적으로 나타내는 것이다.

도 12는 수전해 촉매 도입 공정 후 수소 발생 반응을 분석한 결과이다.

도 13은 수전해 촉매 도입 공정 후 산소 발생 반응을 분석한 결과이다.

도 14는 sol-gel법으로 티타늄 산화물층을 코팅한 후 주사전자현미경 (SEM)으로 분석한 이미지이다.

도 15는 sol-gel법으로 티타늄 산화물층을 코팅하여 제작한 수전해 전극의 수소 및 산소 발생 성능을 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 일반적으로 Acidic 수전해 전극은 카본천이나 다공성 티타늄을 사용하고 있으나, 카본 물질은 carbon corrosion 현상에 의해 전도체로 사용하기 힘들며, 다공성 티타늄의 경우 값이 비싸고 보다 넓은 표면적을 확보하기엔 한계가 있다. 따라서 티타늄을 최소한으로 사용하면서도 Acidic 용액에서 부반응 및 부식이 발생하지 않는 고효율 및 고내구성의 수전해 전극 제조 기술이 필요한 실정이다.

[0032] 본 발명자들은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 직물 소재에 간단한 탄화 공정과 전기도금으로 전도성을 부여하고, 층상자기조립 또는 sol-gel 법을 통해 티타늄 산화물층을 균일하게 코팅함으로써 강한 산성 환경에서 우수한 안정성을 갖는 전극을 제작하고, 특성을 분석함에 따라 본 발명을 완성하게 되었다.

[0033] 본 발명은 다공성 직물 소재를 열처리하여 탄화시킨 후 전기도금하여 전도성 지지체를 제조하는 단계 (단계 a); 상기 전도성 지지체 상에 티타늄 산화물층을 코팅한 후 아민 물질로 표면을 개질하는 단계 (단계 b); 및 이후 수전해 촉매를 도입하는 단계 (단계 c)를 포함하는 수전해 전극의 제조방법을 제공한다.

[0034] 본 발명에 따르면, 다공성 직물 소재에 탄화 공정과 전기도금을 통해 전도성 지지체를 형성하고, 이 지지체 위에 티타늄 산화물층과 과 금속 촉매층을 코팅함으로써 산성 환경에서 우수한 성능 (고효율 및 고내구성)을 갖는 전극을 제조할 수 있다.

[0035] 단계 a : 전도성 지지체를 제조하는 단계

[0036] 상기 직물 소재는 면 섬유, 실크 섬유, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 섬유 및 폴리아크릴로나이트릴 섬유로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 직물을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 탄화는 저온 탄화 공정으로 수행될 수 있다. 구체적으로 절연성 직물 소재에 저온 탄화 (carbonization) 공정을 적용하여 도금이 가능한 최소한의 전도성을 부여할 수 있다.

[0038] 상기 다공성 직물 소재의 열처리는 450℃ ~ 1500℃에서 수행할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 650 ~ 1000℃에서 수행하는 것이 좋다.

[0039] 상기 온도에서 탄화 공정을 진행하면 전기도금을 하기 위한 전도성을 부여할 수 있다.

[0040] 수전해 전극의 전도성 확보를 위해, 탄화된 직물 소재에 전기도금을 수행하며, 상기 전기도금은 전도성 물질을 코팅하는 방법으로 수행할 수 있다.

[0041] 상기 전도성 물질은 Ni, Cu 및 Al 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 Ni 일 수 있다.

[0042] 본 공정에 따라 전기도금을 수행할 경우, 직물 소재가 지닌 다공성 구조를 막지 않고 균일하게 코팅을 수행할 수 있다.

[0043] 본 공정에 의해 0.1 ~ 0.001 Ωsq^{-1} 의 면저항을 갖는 전도체를 수득할 수 있다. 해당 범위는 벌크 금속 수준의 전기전도성으로, 본 공정에 의해 절연성의 직물 소재의 금속화 공정이 잘 이루어짐을 알 수 있다.

[0044] 단계 b: 티타늄 산화물층을 코팅하는 단계

[0045] 티타늄 산화물층은 층상자기조립 또는 Sol-gel법으로 코팅할 수 있다. 티타늄 산화물층을 코팅함으로써 전극의 내구성을 확보할 수 있다.

[0046] 상기 티타늄 산화물층의 표면은 아민 물질에 의해 표면이 개질될 수 있다. 표면 개질을 통해 전하의 이동을 극대화시키고, 수소/산소 발생의 활성 면적을 극대화할 수 있다.

[0047] 상기 아민 물질은 다이에틸렌트라이아민 (Diethylenetriamine, DETA), 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine), 폴리에틸아민 (polyethylenimine) 및 폴리알릴아민 (polyallylamine) 등 아민기 기반 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0048]

[0049] 단계 c: 수전해 촉매를 도입하는 단계

[0050] 전극 표면에 스퍼터링 방법을 통해 금속 촉매를 코팅하는 방법으로 수전해 촉매를 도입할 수 있다.

[0051] 구체적으로 Pt 및 Ru를 각각 코팅함으로써 수소 발생 촉매와 산소 발생 촉매를 도입할 수 있다.

[0052] 본 공정을 통해, 금속 촉매와 티타늄 산화물 표면의 아민 물질 사이에 공유결합을 유도함으로써, 전극의 안정성을 확보할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명은, 다공성 직물 소재를 탄화시킨 후 전기도금하여 수득한 전도성 지지체; 상기 전도성 지지체 상에 형성된 티타늄 산화물층; 및 상기 티타늄 산화물층 상에 형성된 금속 촉매층을 포함하고, 상기 티타늄 산화물층은 아민 물질에 의해 표면이 개질된 것을 특징으로 하는 다공성 수전해 전극을 제공할 수 있다. 상기 티타늄 산화물층 표면의 아민 물질은 금속 촉매와 공유결합을 형성할 수 있다.

[0054] 또한 본 발명은, 상기 수전해 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0056] **실시예 1. 수전해 전극의 제조 1**

[0057] 1-1: 전도성 지지체의 제조

[0058] 폭이 약 14.6 μm이고, 두께가 약 790 μm인 면직물을 코튼데이(한국)에서 구입하였다. 상기 면직물에 대해 아르곤 분위기 하에서 950℃에서 3시간 동안 열처리 공정을 진행한 뒤 도금 용액 (와트욕 조성의 니켈 도금 용액)에서 전기도금을 수행하였다. 이후 증류수에 워싱한 후 실온에서 건조시켜 전도성 지지체를 제조하였다.

[0059] 1-2: 티타늄 산화물층의 형성

[0060] 상기 실시예 1-1에 따라 제조된 전도성 지지체 상에 정전기적 인력 기반 층상자기조립법으로 티타늄 산화물층을 형성하였다.

[0061] 구체적으로 PEI(Polyethyleneimine)과 TALH (Titanium(IV)bis(ammonium lactate)dihydroxide)를 교차 적층하여

(PEI/TALH)n 층을 형성한다. 이때, PEI 용액은 (+) 전하를 띄며, TALH 용액은 (-) 전하를 형성하기 때문에 정전기적 인력으로 결합할 수 있다. 이후 (PEI/TALH)n 층을 N_2 분위기에서 2시간, O_2 분위기에서 4시간 동안 450℃ 열처리를 진행해 티타늄 산화물층을 형성하였다.

[0062] 1-3: 전극 표면 개질

[0063] 전도성 지지체 상에 실시예 1-2와 같이 티타늄 산화물 층을 형성한 후, 아민 물질로 전극 표면을 개질하였다.

[0064] 구체적으로 다이에틸렌트라이아민 (Diethylenetriamine)을 에탄올에 녹인 용액에 티타늄 산화물층이 형성된 지지체를 담지한다. 다이에틸렌트라이아민 (Diethylenetriamine)과 티타늄이 화학 결합을 통해 결합할 수 있다.

[0065] 1-4: 다공성 수전해 전극 제조

[0066] 상기 실시예 1-3에 따라 전극 표면 개질을 수행한 후 스퍼터링 방법으로 Pt와 Ru를 각각 코팅하여 수소 발생 성능과 산소 발생 성능을 향상시켜, 수소 발생 다공성 전극 및 산소 발생 다공성 전극을 제조하였다.

[0067] 구체적으로 금속 스퍼터링은 20 mA에서 50초 동안 샘플 앞 뒤 진행하여 총 100초 동안 진행한다.

[0068]

[0069] **실시예 2. 수전해 전극의 제조 2**

[0070] 실시예 1과 동일한 방법을 적용하되, 티타늄 산화물층을 층상자기조립법 대신 간단한 sol-gel법으로 코팅하여 다공성 수전해 전극을 제조하였다.

[0071] 구체적으로, soe-gel법은 Titanium butoxide 2 g, HCl 0.14 g, Isopropyl Alcohol 10 g을 혼합하여 용액을 제조하고, 전도성 지지체를 담지 한다. 한번 담지할 때 30분씩 진행하며 직물 타입에 따라 담시 횟수는 상이할 수 있다. 이후 과정은 실시예 1과 같다.

[0072] **실험예 1. 탄화 공정 특성 분석**

[0073] 다공성 직물 소재와 실시예 1-1의 열처리 공정한 수행한 탄화 섬유를 주사전자현미경 (SEM) 이미지로 분석하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0074] 본 발명에서는 열처리 자체로 섬유에 전도성을 부여하는 것이 아니라 저온 탄화 공정을 통해 도금이 가능한 최소한의 전도성을 부여하는 특징이 있으며, 저온 탄화 공정 이후에도 직물소재의 다공성은 그대로 유지하여 넓은 표면적을 갖는 지지체를 제작할 수 있다는 장점이 있다.

[0075] 도 2에서 나타내는 바와 같이, 탄화 공정 이후에도 직물소재의 다공성 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있으며, 유기물의 분해로 인해 면적이 약 57%, 부피가 약 43%로 감소하였다.

[0076]

[0077] **실험예 2. Ni 전기도금 특성 분석**

[0078] 실시예 1-1의 탄화 공정을 수행한 직물 소재에 Ni 전기도금을 실시하였고, 도금 시간 증가에 따른 면저항 특성 및 직물 소재 가닥의 두께 변화를 분석하였다.

[0079] 도 3에서 나타내는 바와 같이, 도금 시간이 증가함에 따라 저항이 낮아지는 것으로 확인되었다. 또한 직물 소재 가닥에 Ni이 균일한 두께로 성장되는 것을 확인하였다.

[0080] 또한, 도 4에서 나타내는 바와 같이, 실시예 1의 방법으로 직물 소재에 Ni 전기도금을 수행하는 경우, 직물소재가 지닌 다공성 구조를 막지 않고 균일하게 코팅되는 것으로 확인되었다. 실시예 1의 공정에 따라 수득된 전도체는 최종 0.03 Ωsq^{-1} 면저항을 지닌 것으로 확인되었다.

[0081] **실험예 3. 티타늄 산화물층 코팅 특성 분석**

[0082] 상기 실시예 1-3의 층상자기조립 기반의 티타늄 산화물층 코팅 공정에 따른 특성을 분석하고 그 결과를 도 5 내지 도 10에 나타내었다.

[0083] 도 5를 참조하면, 아민 고분자(PEI)와 티타늄 전구체(TALH)의 교대 적층을 수행하였고, 필름이 균일하게 성장됨을 알 수 있다. Annealing 후 필름의 두께가 약 40% 감소하였으며, 이 과정을 통해 TiOx가 형성되었음을 알 수 있다.

[0084] 도 6을 참조하면, XRD 데이터 분석을 통해, Annealing 과정 이후 TiOx가 anatase peak를 형성한 것을 확인하였다.

[0085] 도 7을 참조하면, 티타늄 산화물 표면에 아민 물질(diethyleneteramine, DETA)로 표면 처리할 경우 Ti^{3+}가 우세하게 생성되며, Vacancy O가 45.1%로 형성되는 것을 XPS 분석을 통해 확인하였음을 알 수 있다.

[0086] 도 8을 참조하면, 티타늄 산화물 표면을 아민 물질로 개질하였을 경우, Ti 2p peak가 오른쪽으로 shift 되었으며, Vacancy O가 가장 높게 분석되었으며, 이러한 XPS 분석 결과를 통해 아민 물질에 의한 표면 개질이 전극의 charge transfer를 향상시켰음을 알 수 있다.

[0087] 도 9를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 다공성 Ni 지지체에 아민 고분자와 티타늄 전구체를 층상자기조립을 통해 코팅 시켰으며, Annealing을 통해 전극의 전도성을 확보하였다.

[0088] 도 10을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 티타늄 산화물을 코팅한 후에도 직물 소재가 지닌 다공성 구조를 그대로 유지하며 가닥 표면에 코팅되었다는 것을 알 수 있다. 또한, Annealing 후에 가닥 표면은 주름구조가 형성되었으며, 이는 전극의 넓은 비표면적을 제공하여 수전해 성능의 향상으로 이어질 수 있다.

[0089] **실험예 4. 수전해 촉매 특성 분석**

[0090] 도 11을 참조하면, 상기 실시예 1-4에 따라 수전해 촉매를 스퍼터링 방법을 통해 도입하였으며, 이때 금속 촉매와 티타늄 산화물 표면의 아민 물질 사이에 공유결합을 유도하여 전극의 안정성을 확보하였다. 또한 Cross-sectional SEM 분석을 통해 티타늄 산화물 층 및 Pt 촉매가 내부까지 코팅 되었음을 확인하였다.

[0091] 도 12를 참조하면, 수소 발생 반응을 확인한 결과, 아민 물질의 영향으로 우수한 수소 발생 성능을 나타내었다. 또한 전극과 금속 촉매의 안정적인 결합을 통해 강한 산성 용액에서도 우수한 구동 안정성을 지니는 것을 확인하였다.

[0092] 도 13을 참조하면, 전극 표면에 Ru를 코팅하여 산소 발생 반응을 확인한 결과, 우수한 산소 발생 성능 및 우수한 구동 안정성을 지니는 것을 확인하였다.

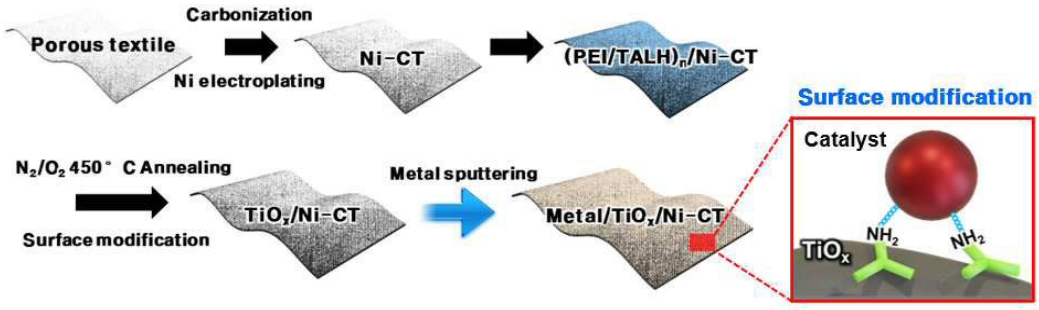
[0093] **실험예 5. Sol-gel법 기반 티타늄 산화물층 코팅 특성 분석**

[0094] 도 14를 참조하면, 상기 실시예 2에 따라 티타늄 산화물층을 층상자기조립법 대신 간단한 sol-gel법을 통하여 코팅하였으며, SEM 이미지 분석 결과, 균일하게 코팅되었음을 확인하였다.

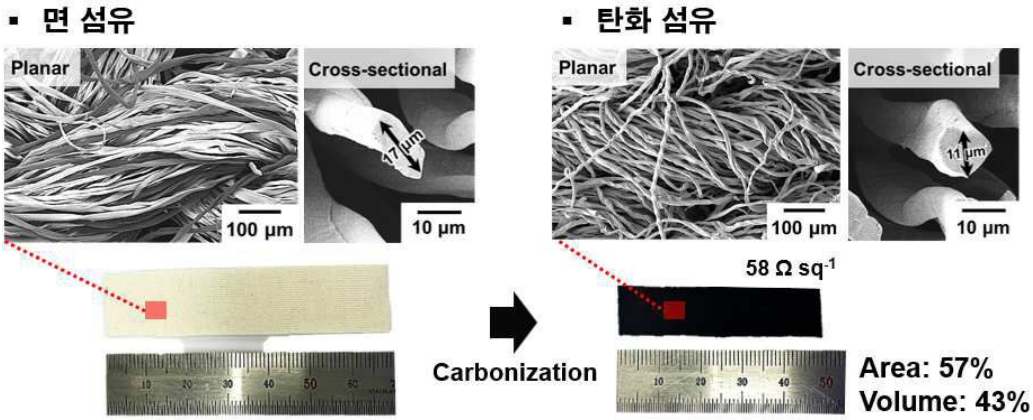
[0095] 도 15를 참조하면, Sol-gel법을 통해 제작한 전극의 수소 및 산소 발생 성능도 우수한 것으로 확인되었다.

도면

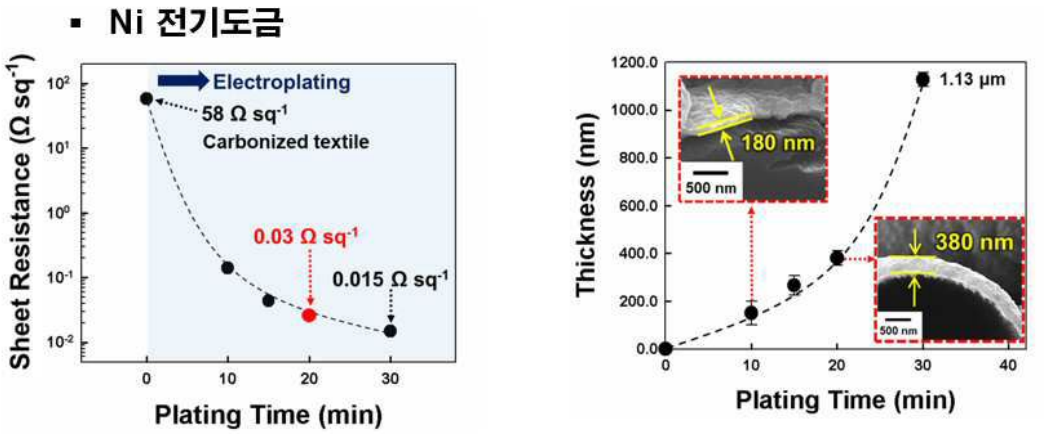
도면1



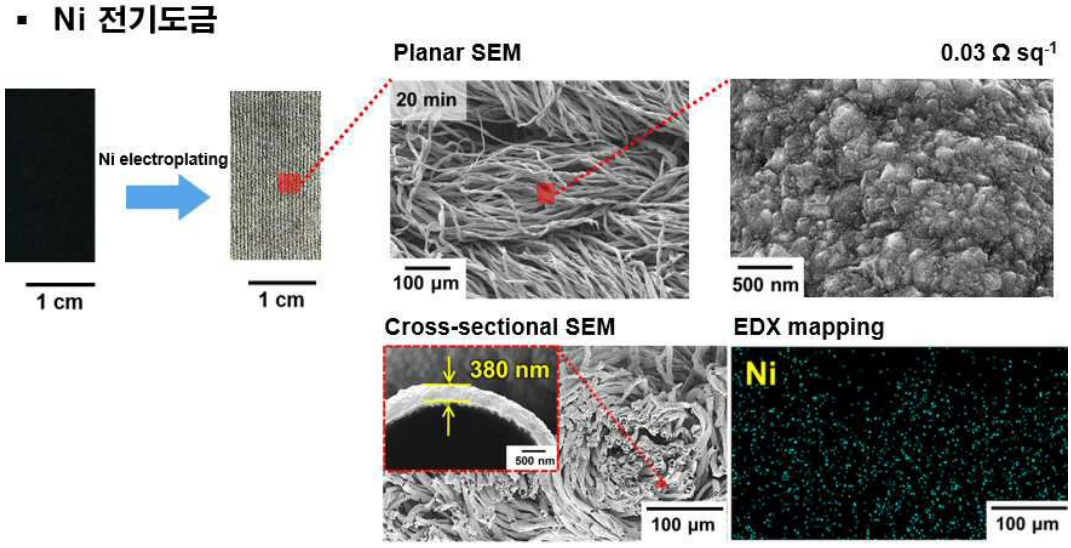
도면2


▪ 면 섬유
Planar
Cross-sectional
17 μm
100 μm
10 μm
▪ 탄화 섬유
Planar
Cross-sectional
11 μm
100 μm
10 μm
58 Ω sq-1
Carbonization
Area: 57%
Volume: 43%

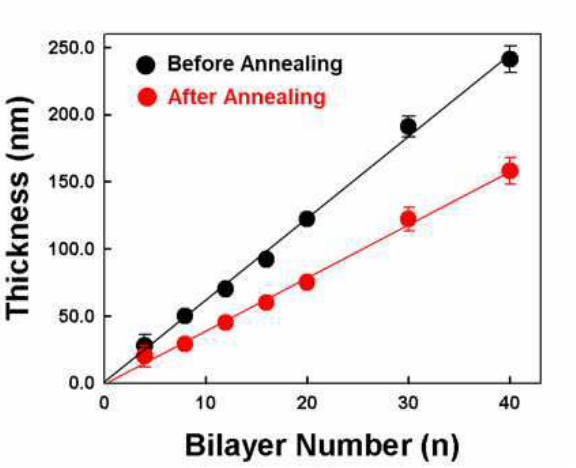
도면3

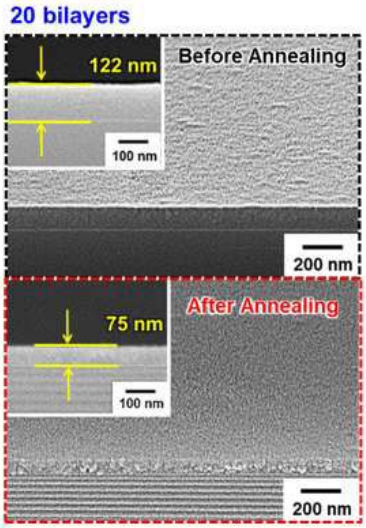

▪ Ni 전기도금
Sheet Resistance (Ω sq-1)
Electroplating
58 Ω sq-1
Carbonized textile
0.03 Ω sq-1
0.015 Ω sq-1
Plating Time (min)
Thickness (nm)
180 nm
500 nm
1.13 μm
380 nm
500 nm
Plating Time (min)

도면4


▪ Ni 전기도금
Ni electroplating
1 cm
1 cm
Planar SEM
20 min
100 μm
0.03 Ω sq-1
500 nm
Cross-sectional SEM
380 nm
500 nm
100 μm
EDX mapping
Ni
100 μm

도면5

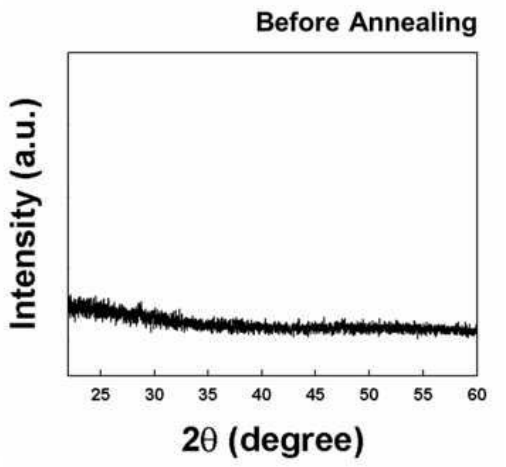


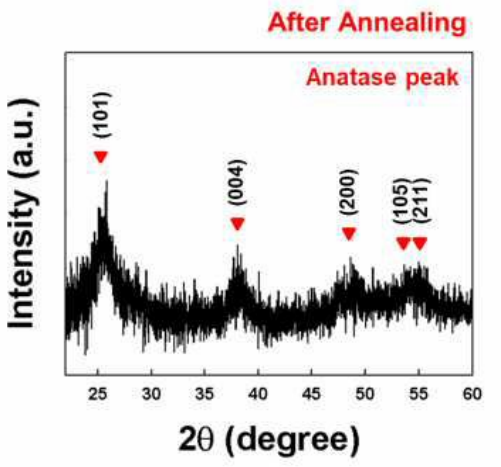


✓ Si wafer/(PEI/TALH)$_n$

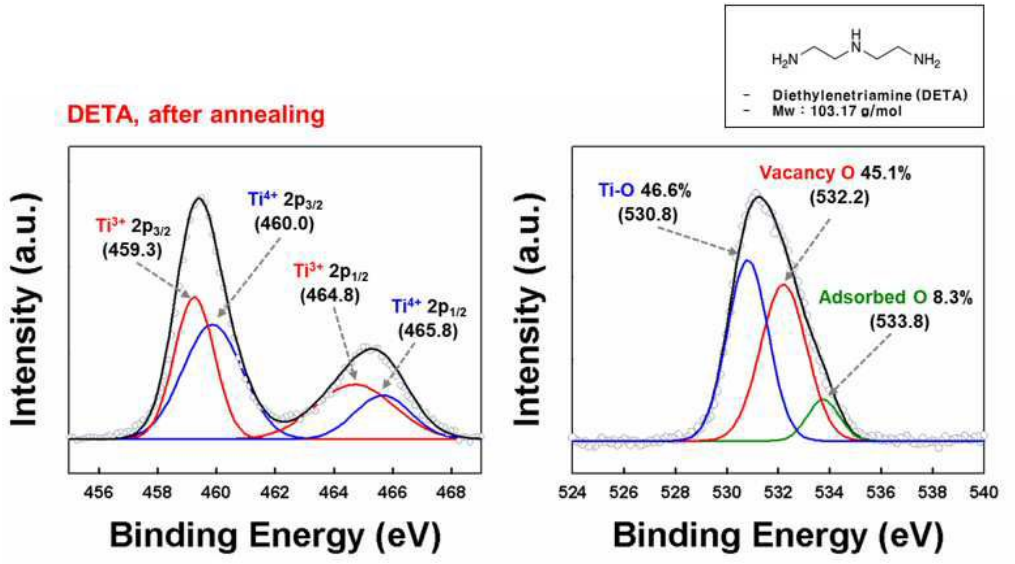
✓ Annealing: N_2 gas (2 h), O_2 gas (4 h) at 450 °C

도면6

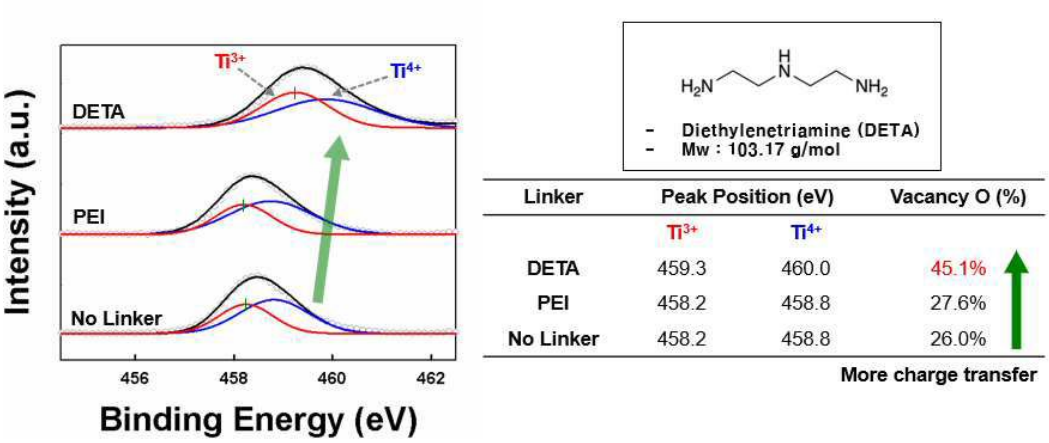




도면7



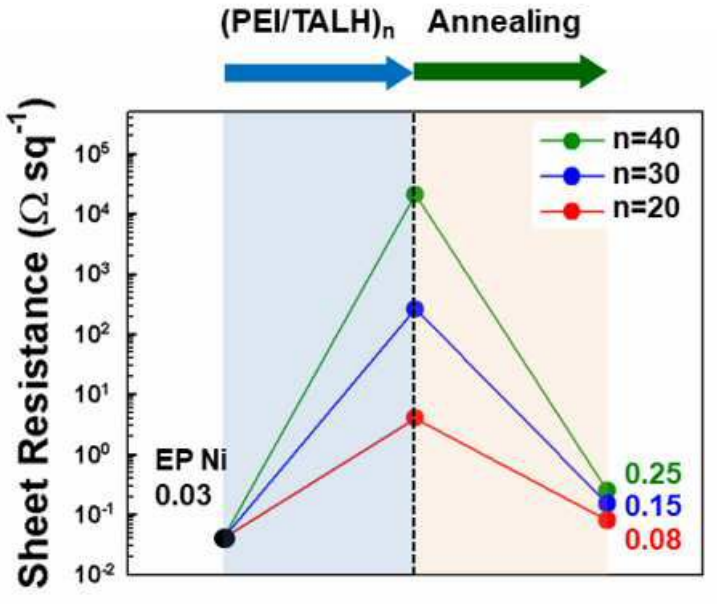
도면8



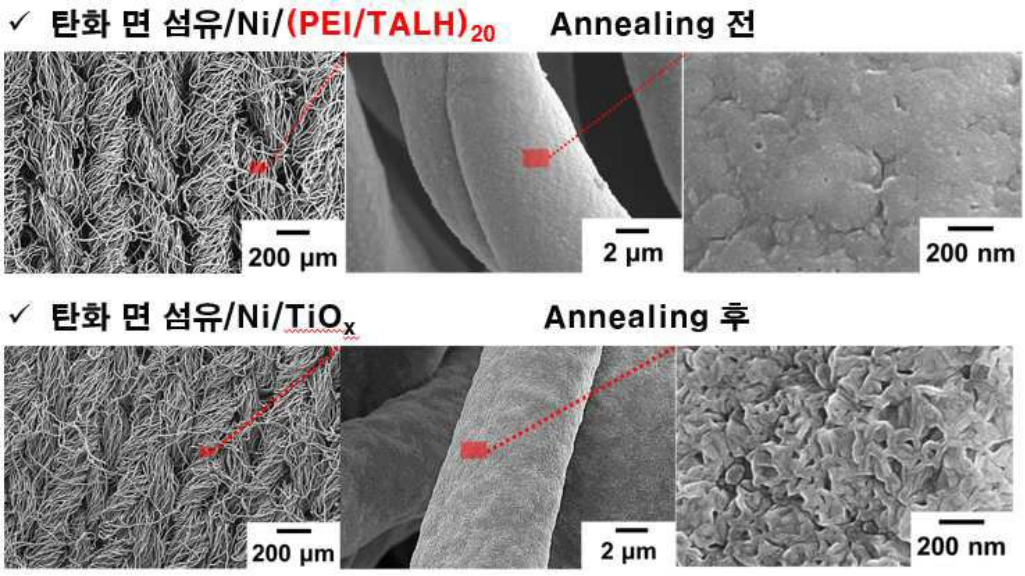
Linker	Peak Position (eV)		Vacancy O (%)
	Ti^{3+}	Ti^{4+}	
DETA	459.3	460.0	45.1%
PEI	458.2	458.8	27.6%
No Linker	458.2	458.8	26.0%

More charge transfer

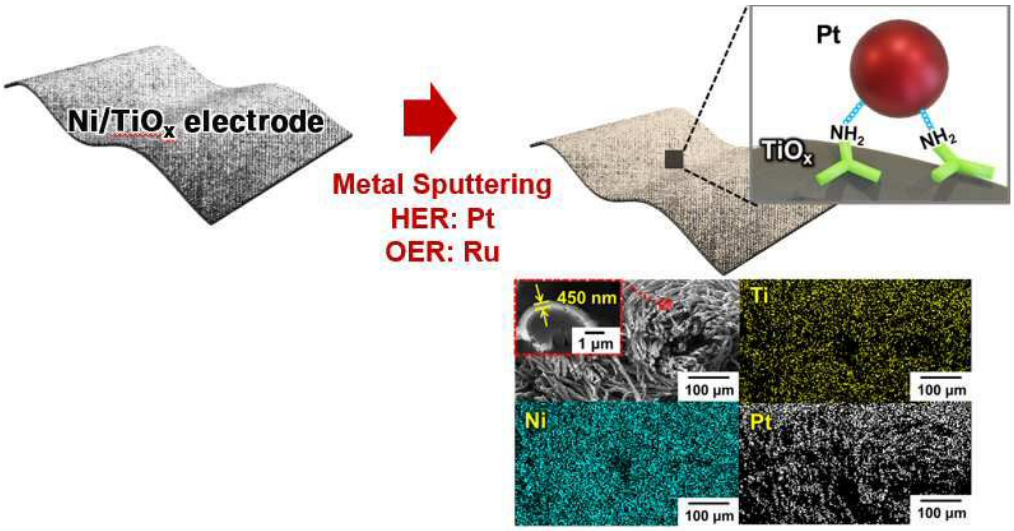
도면9


(PEI/TALH)n
Annealing
Sheet Resistance (Ω sq-1)
n=40
n=30
n=20
EP Ni
0.03
0.25
0.15
0.08

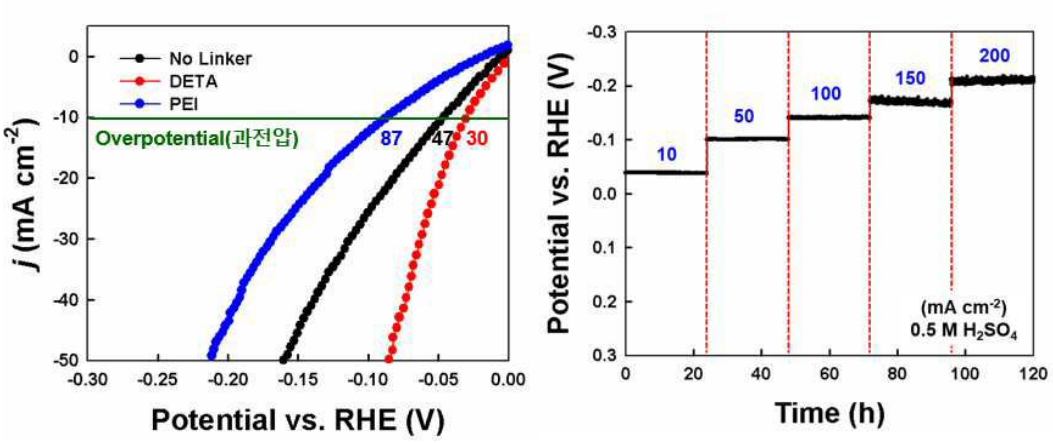
도면10


✓ 탄화 면 섬유/Ni/(PEI/TALH)20 Annealing 전
200 μm
2 μm
200 nm
✓ 탄화 면 섬유/Ni/TiOx
Annealing 후
200 μm
2 μm
200 nm

도면11

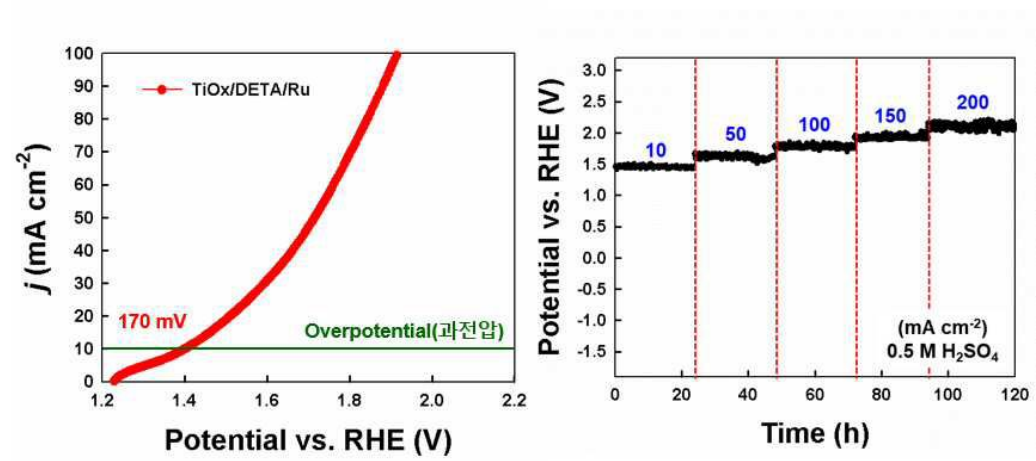


도면12

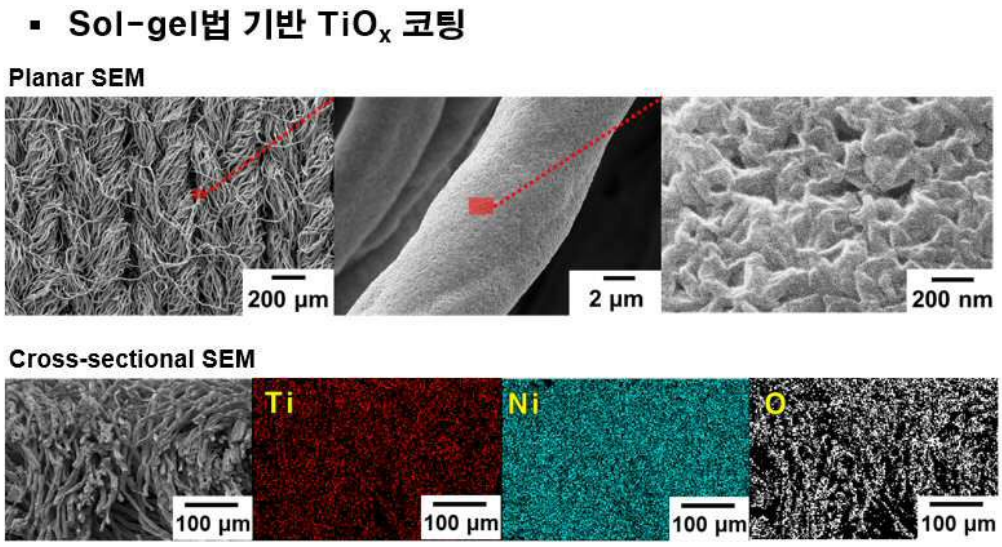


도면13

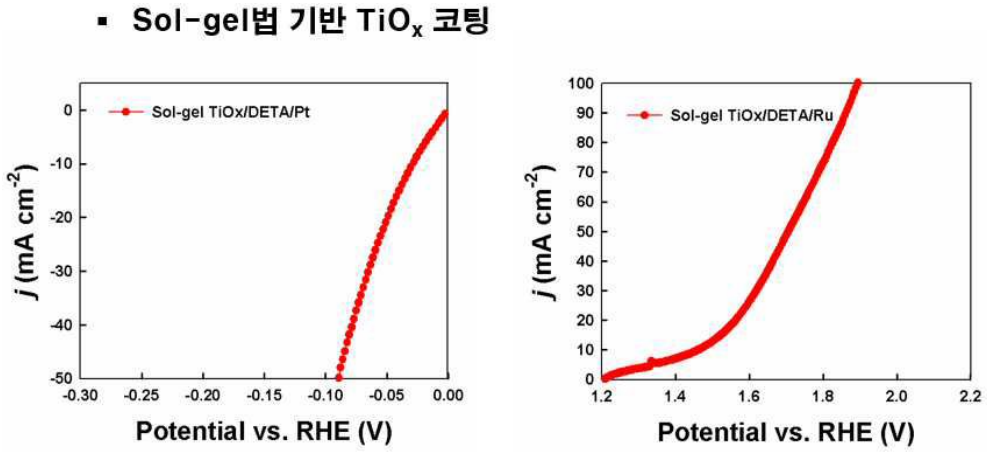
촉매 특성: 산소 발생 반응



도면14


▪ Sol-gel법 기반 TiO_x 코팅
Planar SEM
200 μm
2 μm
200 nm
Cross-sectional SEM
Ti
Ni
O
100 μm
100 μm
100 μm
100 μm

도면15


▪ Sol-gel법 기반 TiO_x 코팅
Sol-gel TiOx/DETA/Pt
j (mA cm-2)
Potential vs. RHE (V)
Sol-gel TiOx/DETA/Ru
j (mA cm-2)
Potential vs. RHE (V)