(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 8 월 8 일 (08.08.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/162762 A1

(51) 국제특허분류:
C25B 11/055 (2021.01) *C25B 11/052* (2021.01)
C01B 33/158 (2006.01) *C25B 11/081* (2021.01)
C25B 11/031 (2021.01) *C25B 11/089* (2021.01)
C25B 11/056 (2021.01) *C25B 1/04* (2006.01)
C25B 11/065 (2021.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001470

(22) 국제출원일: 2024 년 1 월 31 일 (31.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0014341 2023 년 2 월 2 일 (02.02.2023) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: **조진한 (CHO, Jinhan)**; 06509 서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001호., Seoul (KR). **손유현 (SON, Youhyun)**; 02580 서울특별시 동대문구 왕산로3길 20, 701호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 파도특허법인 유한회사 (**PADO IP LAW PLLC**); 06194 서울특별시 강남구 테헤란로78길 16, 9층, Seoul (KR).

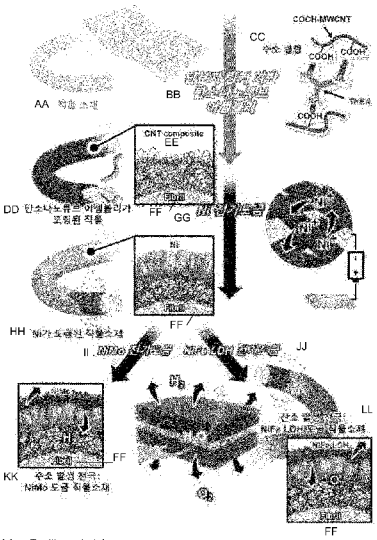
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

WO 2024/162762 A1

(54) **Title:** POROUS WATER-SPLITTING ELECTRODE BASED ON SUPPORT COATED WITH CARBON NANONUBE ASSEMBLY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND WATER ELECTROLYSIS DEVICE INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭:** 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체 기반 다공성 수분해 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치



AA ... Textile material
BB ... Carbon nanotube assembly based on single molecule linker
CC ... Hydrogen bond
DD ... Textile coated with carbon nanotube assembly
EE ... CNT composite
FF ... Fibril
GG ... Ni electroplating
HH ... Ni-plated textile material
II ... NiMo electroplating
JJ ... NiFe LDH electroplating
KK ... Hydrogen-generating electrode: NiMo-plated textile material
LL ... Oxygen-generating electrode: NiFe LDH-plated textile material

(57) **Abstract:** The present invention pertains to: a porous water-splitting electrode characterized by comprising a support coated with a carbon nanotube assembly, and a catalytically active layer formed on the coated support; a method for manufacturing the porous water-splitting electrode; and a water electrolysis device including the porous water-splitting electrode.

(57) **요약서:** 본 발명은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체; 및 상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극; 이의 제조방법; 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체 기반 다공성 수분해 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치

기술분야

[1] 본 발명은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체 기반 다공성 수분해 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 석유, 석탄 등 화석연료의 사용이 누적되면서 심각한 환경문제가 야기되었다. 이에 온실가스, 특히, 이산화탄소의 배출량을 절감하여 탄소중립을 달성하자는 움직임이 전 세계적으로 일어나고 있다. 화석연료를 대체하기 위해 다수의 신재생 에너지가 연구되었으나 가장 대표적인 에너지원인 풍력, 태양광 발전의 경우, 불균형한 계절별, 시간대별 발전량에 따라 '출력 제한'의 문제가 발생했다. 수소는 연료로 사용할 때 유독한 기체를 내보내지 않고, 중량 대비 높은 에너지를 낼 수 있어, 해당 잉여전력을 수소로 변환하여 저장하고자 하는, 에너지 저장체로서 수소에 대한 논의가 대두된다. 다양한 국가 및 기업체에서 국가 수소 전략, 수소 사업 추진 전략 등을 발표하는 등 수소 에너지, 수소 경제에 대한 관심이 급증하고 있다.

[3] 기존에 수소를 생산하는 방법으로 메탄가스 개질, 석탄 가스화 등이 있지만, 고온, 고압 조건이 요구되고 수소 생산 과정에서 이산화탄소를 배출한다는 단점을 가지고 있어 전기 분해를 이용한 친환경적인 수전해 방법에 주목하고 있다.

[4] 수분해 촉매는 같은 전해질 내에서 수소 발생 성능뿐 아니라 산소 발생 성능 역시 높아야 전체 높은 수전해 성능을 기대할 수 있다. 또한, 물이 분해되어 중간체들이 촉매 표면에 붙었다가 떨어짐을 반복하게 되며 이 과정이 촉매의 활성화 에너지를 결정하므로 효율적으로 수전해를 하기 위해서는 촉매 표면 상 활성 부위의 극대화와 전하의 빠른 이동이 가능해야 한다.

[5] 수전해를 통한 수소 생산을 상업화하기 위해서는 낮은 전압으로도 구동이 가능해야 하며 높은 전류 조건에서도 장시간 구동할 수 있는 안정성이 보장되어야 한다. 높은 전류에 따른 저항으로 온도가 상승하고 수소 및 산소 기체의 생산에 따른 기체 압력으로 전극 지지체와 촉매 층의 탈착 및 박리가 나타날 수 있다. 이러한 열화 현상으로 전극의 안정성이 저하되므로 높은 안정성을 가져 긴 시간 수전해 성능을 유지할 수 있는 전극 제조 방식에 대한 연구가 요구된다.

[6] 기존 수분해 촉매로 가장 많이 사용하는 금속은 캐소드(cathode)의 백금(platinum; Pt), 애노드(anode)의 이리듐(iridium; Ir)과 루테늄(Ruthenium; Ru)인데, 귀금속의 특성상 높은 가격 때문에, 제한된 양으로 넓은 표면적을 갖기 위해 나노입자나 파우더로 만들어 사용한다. 그러나, 이러한 형태는 단독으로 사용될 수 없으므로 카본 블랙과 나피온 폴리머 등을 블렌딩하여 지지체 상에 도입된다. 이

러한 귀금속은 가격이 매우 비싸고, 카본 블랙이 가지고 있는 낮은 흡습성에 의해 전해질과 촉매 활성 부위의 접촉 면적에 영향을 미치게 되며, 절연체 물질인 나피온에 의해 전하 이동이 감소하게 되어, 결국 촉매 성능이 떨어지게 된다.

[7] 수분해 촉매로써 니켈몰리브데늄(NiMo) 합금, 니켈철(NiFe) 합금은 각각 수소 및 산소 발생 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 비귀금속으로, NiMo 합금은 HO-H의 결합을 쪼갤 수 있으며, 분해된 중간체인 Had가 적당한 세기로 흡착되어 수소로 재결합하기 용이하다. NiFe 합금의 경우, 산소를 발생하는 핵심 물질인 니켈옥시수산화물(NiOOH)의 형성에 Fe가 기여한다고 알려져 있다. 이들은 비귀금속 합금으로 전도성이 우수하며 추가적인 바인더가 필요 없이 단독 촉매 전극으로 쓰일 수 있다는 장점을 지닌다.

[8] 금속 폼(Ni foam, Cu foam), 카본 페이퍼 및 티타늄 페이퍼 등 다양한 다공성 소재를 집전체로 이용해 촉매를 코팅하여 기체 확산 기능을 보유하는 수분해 전극을 개발하려는 연구가 이루어지고 있지만, 기존에 보고된 기술로는 표면적 및 촉매 물질 도입량 극대화 측면에서 한계가 존재한다. 이에 직물 소재를 지지체로 이용하여 표면적을 극대화시킨 수분해 전극의 개발에 대한 연구가 필요하다.

[9] 기존에 보고된 기술로는 직물 소재 기반 전극 제작에 적용하는 데 여러 한계가 있다. 따라서, 간단하고 빠르며 효율적으로 제조 및 제어를 할 수 있는 전극의 개발이 필요하며, 극대화된 표면적을 바탕으로 높은 전기적 특성 및 촉매 성능과 함께 우수한 안정성을 보이는 수분해 전극 및 제조 방법의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 높은 촉매 성능과 우수한 안정성을 가진 다공성 수분해 전극으로, 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체; 및 상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극 등을 제공하고자 한다.

[11] 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.

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체; 및 상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극을 제공한다.

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

[14] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기, 아민기 또는 싸이올기로 개질된 상태일 수 있다.

[15] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태로서, 상기 카르복실기 및 상기 제1 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다.

[16] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다.

[17] 상기 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 중량평균분자량은 50 g mol^{-1} 내지 500 g mol^{-1}일 수 있다.

[18] 상기 촉매 활성층은 촉매 금속층 및 상기 촉매 금속층 상에 형성된 합금층, 수산화물층, 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 포함할 수 있다.

[19] 상기 촉매 금속층은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 바나듐(V), 및 텅스텐(W)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[20] 상기 촉매 활성층이 합금층 또는 수산화물층을 포함하면 수소 발생 다공성 수분해 전극이고, 상기 촉매 활성층이 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 포함하면 산소 발생 다공성 수분해 전극일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 구현예로, (a) 지지체를 탄소나노튜브 어셈블리로 코팅시키는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 지지체 상에 촉매 활성층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극의 제조방법을 제공한다.

[22] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 다공성 수분해 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체를 기반으로 한 다공성 구조(특히, 직물 지지체 및 탄소나노튜브 어셈블리로 구성된 2중 다공성 구조)로 촉매 표면에서 생성된 수소 또는 산소가 빠져나오기 쉬우며, 전해질의 침투가 용이하여 뛰어난 전하 수송 능력을 갖추고 있으며, 높은 수분해 성능을 가지는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 탄소나노튜브 어셈블리 및 촉매 금속층 간의 높은 결합력을 바탕으로 높은 전류에서도 낮은 전압을 장시간 유지할 수 있는 높은 구동 안정성을 가지고 있으며, 크기나 모양 제약 없이 수분해 전극을 제조할 수 있으므로, 수전해 장치 등 제조에 유용하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 다공성 수분해 전극의 제조 과정을 나타낸 모식도이다.

[25] 도 2는 (a) 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 Si 웨이퍼 지지체에 있어서, 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 종류(TREN, PEI, NH_2-MWCNT)와 탄소나노튜브의 층수($n \leq 20$)에 따른 면 저항 그래프(예비)와 (b) 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체($(COOH\text{-}MWCNT/TREN)_n$-textile)에 있어서, 탄소나노튜브의 층수($n \leq 20$)에 따른 면 저항 그래프를 나타낸 것이다.

[26] 도 3은 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 다공성 수분해 전극(Ni-ED CTT)의 (a) 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 (b) Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적 분석 그래프를 나타낸 것이다.

[27] 도 4는 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 다공성 수분해 전극 상에 (a) NiMo 및 (b) NiFe 추가 전기도금 후, 주사전자현미경(SEM) 단면적(cross-sectional) 이미지 및 에너지 분산 X선 분광법(EDX) 원소 맵핑(elemental mapping) 이미지를 나타낸 것이다.

[28] 도 5은 1M KOH 전해질에서 (a) 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 수소 발생 다공성 수분해 전극(NiMo-ED CTT) 및 (b) 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 산소 발생 다공성 수분해 전극(NiFe-ED CTT)의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

[29] 도 6은 1M KOH 전해질에서 (a) 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 수소 발생 다공성 수분해 전극(NiMo-ED CTT) 및 (b) 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체 기반 산소 발생 다공성 수분해 전극(NiFe-ED CTT)의 안정성 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이에, 본 발명자들은 종래 수분해 촉매 및 전극의 문제점들을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 수소 결합을 기반으로 한 계면 설계를 통해, 지지체에 탄소나노튜브 어셈블리를 코팅한 다음, 촉매 활성층을 형성함으로써, 결과적으로 높은 촉매 성능과 우수한 안정성을 가진 다공성 수분해 전극을 제조하고, 본 발명을 완성하였다.

[31]

[32] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[33]

[34] 본 발명은 본 발명은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체; 및 상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극(일체형)을 제공한다.

[35]

[36] 먼저, 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 표면처리된 지지체(집전체)로서, 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체를 포함하며, 이는 전도성 및 친수성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[37] 상기 지지체(표면처리전 지지체)는 다공성 구조일 수 있고, 다수의 섬유가 서로 교차되어 짜인 절연성 직물 지지체일 수 있고, 섬유끼리 교차하면서 생긴 다수의 세공을 구비한다. 이러한 섬유는 길고 가늘며 연하게 굽힐 수 있는 선상 물체로서, 천연섬유, 및 합성섬유를 모두 포함할 수 있다. 따라서, 상기 직물 지지체는 천연섬유 또는 합성섬유 단독으로, 또는 이들 섬유를 혼방하여 방직함으로써, 유연성을 가진다. 구체적으로, 상기 직물 지지체는 면 섬유, 실크 섬유, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 섬유 및 폴리아크릴로나이트릴 섬유로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[38] 이와 같이 표면처리된 지지체는 수소 결합을 기반으로 한 계면 설계를 통해, 지지체에 탄소나노튜브 어셈블리를 코팅한 것이다. 상기 탄소나노튜브 어셈블리로 인해 추가적인 다공성 구조를 형성하여 표면적을 더욱 넓힐 수 있다.

[39] 특히, 상기 탄소나노튜브 어셈블리는 탄소나노튜브가 Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 다층으로 적층된 것일 수 있고, 이에 따라 표면적을 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 탄소나노튜브의 층수는 약 5층 내지 약 50층일 수 있고, 상기 탄소나노튜브의 층수가 증가함에 따라 면 저항이 감소하면서 전기 전도도는 증가하는 것을 특징으로 한다.

[40] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기(-COOH), 아민기($-NH_2$) 또는 싸이올기(-SH)로 개질된 상태일 수 있다. 이와 같이 다양한 작용기는 후술하는 촉매 금속층과의 화학적 결합을 통해 우수한 안정성을 가지는 수분해 촉매를 제작할 수 있다.

[41] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태로서, 상기 카르복실기 및 상기 제1 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다. 이때, 상기 제1 아민기는 상기 지지체에 도입된 것으로, 상기 지지체를 하이드록시기로 1차 개질한 다음, 폴리(에틸렌이민)(PEI) 용액 등에 침지시킴으로써, 상기 지지체를 제1 아민기로 최종 개질시킬 수 있다. 한편, 상기 카르복실기는 상기 제1 아민기와 수소 결합을 이루기 위해, 상기 지지체 및 상기 탄소나노튜브 어셈블리 계면에 존재할 수 있다.

[42] 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다. 한편, 상기 카르복실기는 상기 제2 아민기와 수소 결합을 이루기 위해, 마찬가지로 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 존재할 수 있다. 또한, 상기 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 중량평균분자량은 50 g mol^{-1} 내지 500 g mol^{-1}일 수 있고, 구체적으로, 소분자/단분자 링커로서 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN) 또는 디에틸렌트리아민(DETA)일 수 있고, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이로써, 인접한 카르복실기로 개질된 탄소나노튜브 사이의 접촉 저항을 크게 감소시키고 탄소나노튜브 어셈블리의 부피를 추가로 감소시킬 수 있다.

[43]

[44] 다음으로, 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 촉매층을 포함한다.

[45] 상기 촉매 활성층은 촉매 금속층 및 상기 촉매 금속층 상에 형성된 합금층, 수산화물층, 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 포함할 수 있다.

[46] 상기 촉매 금속층은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 바나듐(V), 및 텅스텐(W)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속(바람직하게, 둘 이상의 금속)을 포함할 수 있다. 상기 촉매 금속층은 니켈(Ni)을 포함할 수 있고, 여기에 성능을 향상시키기 위해, 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)을 추가로 포함하거나, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)로 구성된 군에서 선택된 두개 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다.

[47] 상기 촉매 활성층이 합금층 또는 수산화물층을 포함하면 수소 발생 다공성 수분해 전극일 수 있는데, 이때, 상기 촉매 금속층은 니켈(Ni)을 포함할 수 있고, 상기 니켈(Ni) 전기도금으로 인해 추가적인 다공성 구조를 형성하여 표면적을 더욱 넓힐 수 있다. 여기에 성능을 향상시키기 위해, 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 수분해 전극의 경우, 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)의 환원 전극으로 사용하기 위해, 니켈(Ni) 전기도금 후, 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo) 전기도금을 추가로 수행하였다. 이때, 생성된 NiMo 등 합금의 형태나 $Ni(OH)_2$ 등 수산화물의 형태(특히, NiMo 등 합금의 형태)는 수소 발생 성능을 향상시킬 수 있다.

[48] 한편, 상기 촉매 활성층이 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 포함하면 산소 발생 다공성 수분해 전극일 수 있는데, 이때, 상기 촉매 금속층은 니켈(Ni)을 포함할 수 있고, 상기 니켈(Ni) 전기도금으로 인해 추가적인 다공성 구조를 형성하여 표면적을 더욱 넓힐 수 있다. 여기에 성능을 향상시키기 위해, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)로 구성된 군에서 선택된 두개 이상의 금속을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 수분해 전극의 경우, 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER)의 산화 전극으로 사용하기 위해, 니켈(Ni) 전기도금 후, 니켈(Ni) 및 철(Fe) 전기도금을 추가로 수행하였다. 이때, NiOOH, FeOOH 등 옥시수산화물의 형태나 $Ni(OH)_2$ 및 NiOOH, FeOOH 등 수산화물 및 옥시수산화물 이중 형태는 산소 발생 성능을 향상시킬 수 있다.

[49]

[50] 또한, 본 발명은 (a) 지지체를 탄소나노튜브 어셈블리로 코팅시키는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 지지체 상에 촉매 활성층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극(일체형)의 제조방법을 제공한다.

[51] 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극의 제조방법에 있어서, "지지체", "탄소나노튜브 어셈블리" 및 "촉매 활성층"에 대해서는 전술한바 있으므로 중복설명을 생략하기로 한다.

[52] 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서 탄소나노튜브 어셈블리의 코팅은 탄소나노튜브 및/또는 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 다층으로 적층시킬 수 있고, 이에 따라 표면적을 향상시킬 수 있으며 반응물인 전해질 용액 및 생성물인 수소 및 산소 기체가 투과하는 경로를 제공할 수 있다.

[53] 상기 (b) 단계에서 촉매 활성층의 형성은 촉매금속의 전기도금, 특히, 니켈(Ni) 전기도금, 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo) 추가 전기도금 및/또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)로 구성된 군에서 선택된 두개 이상의 금속 추가 전기도금을 통해 수행될 수 있고, 이로써, 균일한 코팅이 가능하며, 이는 간단한 방식으로 단시간 내에 이루어지므로 다공성 수분해 전극의 제조에 소요되는 시간을 단축할 수 있으며, 제조비용을 낮출 수 있고, 효율적인 제어도 가능하다.

[54] 구체적으로, 상기 니켈(Ni) 전기도금, 상기 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo) 추가 전기도금 및/또는 상기 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)로 구성된 군에서 선택된 두개 이상의 금속 추가 전기도금은 해당 촉매금속 기반 산화물/수산화물을 사용하여 전기도금 용액을 이용하여 수행되는 것으로, 약 10 mA cm^{-2} 내지 약 500 mA cm^{-2}의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 60분 동안 수행될 수 있고, 보다 구체적으로, 상기 니켈(Ni) 전기도금은 약 300 mA cm^{-2} 내지 약 400 mA cm^{-2}의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 20분 동안 수행될 수 있고, 상기 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo) 추가 전기도금은 약 100 mA cm^{-2} 내지 약 200 mA cm^{-2}의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 20분 동안 수행될 수 있으며, 상기 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 철(Fe)로 구성된 군에서 선택된 두개 이상의 금속 추가 전기도금은 약 10 mA cm^{-2} 내지 약 100 mA cm^{-2}의 전류밀도 조건에서 약 10분 내지 약 30분 동안 수행될 수 있다. 이를 통해 상기 촉매 금속층 상에 합금층, 수산화물층, 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 형성함으로써 촉매 활성층을 제조할 수 있고, 이에 따라, 다공성 수분해 전극을 최종 제조할 수 있다.

[55]

[56] 또한, 본 발명은 상기 다공성 수분해 전극을 포함하는 수전해 장치를 제공한다.

[57] 본 발명에 따른 수전해 장치는 물의 산화 환원 반응 중에 발생하는 전자를 이용하여 수소와 산소를 생산하는 장치로서, 전해질 막을 중심으로 양쪽에 양극과 음극이 코팅되어 있는 구조를 이루는 막 전극 접합체(Membrane Electrode Assembly) 등일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 수전해 장치는 수전해 시스템으로 활용될 수 있다. 이때, "다공성 수분해 전극"에 대해서는 전술한 바 있으므로, 중복설명을 생략하기로 한다.

[58]

[59] 따라서, 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체를 기반으로 한 다공성 구조(특히, 직물 지지체 및 탄소나노튜브 어셈블리로 구성된 2중 다공성 구조)로 촉매 표면에서 생성된 수소 또는 산소가 빠져

나오기 쉬우며, 전해질의 침투가 용이하여 뛰어난 전하 수송 능력을 갖추고 있으며, 높은 수분해 성능을 가지는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극은 탄소나노튜브 어셈블리 및 촉매 금속층 간의 높은 결합력을 바탕으로 높은 전류에서도 낮은 전압을 장시간 유지할 수 있는 높은 구동 안정성을 가지고 있으며, 크기나 모양 제약 없이 수분해 전극을 제조할 수 있으므로, 수전해 장치 등 제조에 유용하게 활용할 수 있다.

[60]

[61] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되거나 제한되지 않고 당업자에 의해 변형되어 다양하게 실시될 수 있다.

[62]

[63] **실시예 1: 본 발명에 따른 수소/산소 발생 다공성 수분해 전극 제조(도 1)**

[64] 1-1: 직물 지지체 표면 개질

[65] 폭이 약 14.6 μm이고, 두께가 약 790 μm인 면직물을 코튼데이(한국)에서 구입하였다. 이때, 면직물은 하이드록시기(OH)로 개질된 셀룰로오스 피브릴로 구성된 것으로, 폴리(에틸렌이민)(PEI) 용액에 밤새 담가 아민기로 표면 개질된 면직물을 제조하였다.

[66] 1-2: 탄소나노튜브 표면 개질

[67] 프리스틴(pristine) 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs, 직경 7~9nm, 길이 10~50μm, 순도>80%, Nanosolution Co. Ltd.)를 80℃에서 2.5시간 동안 H_2SO_4/HNO_3의 강산성 혼합물로 처리하였다. 반응 후, 카르복실기로 표면 개질된 MWCNT(COOH-MWCNT)를 원심분리 및 진공여과를 통해 여러번 세척하여 부산물 및/또는 산성 잔류물을 제거하였다. 그다음, COOH-MWCNT를 에탄올에 재분산하였다.

[68] 1-3: 직물 지지체 상에 탄소나노튜브 어셈블리 코팅

[69] 표면 개질된 면직물 상에 탄소나노튜브의 LbL(layer-by-layer) 어셈블리 코팅을 위해, 먼저, 상기 실시예 1-2에서 제조한 COOH-MWCNT의 에탄올 분산액(2 mg mL^{-1}) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN, M_w ~ 146 g mol^{-1}) 에탄올 분산액(2 mg/mL^{-1}) 혼합액을 준비하였다. 그 다음, 상기 실시예 1-1에서 제조한 표면 개질된 면직물을 상기 혼합액에 10분 동안 침지시켰다. 이러한 절차를 반복하여 원하는 층수(n)를 갖는 $(MWCNT/TREN)_n$-코팅된 면직물을 생성하였다.

[70] 1-4: 다공성 수분해 전극 제조

[71] 상기 실시예 1-3에서 제조한 $(MWCNT)_n$-코팅된 면직물에 Ni 전기도금을 실시하여 다공성 수분해 전극을 제조하였다.

[72] 구체적으로, Ni 전기도금은 와트욕 조성의 니켈 도금 용액(240 g/L $NiSO_4$, 45 g/L $NiCl_2$, 30 g/L H_3BO_3)에서 5분 동안 360 mA/cm^2의 전류밀도로 진행하였으며, $(MWCNT)_n$-코팅된 면직물은 음극으로, 니켈판은 양극으로 사용하였다(Ni 로딩

량: 40.6 mg/cm^2). 다음으로, 도금된 전극을 탈이온수로 3회 세척하고 실온에서 건조시켜 Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물을 제조하였다.

[73] 1-5: 수소 발생 다공성 수분해 전극 제조

[74] 상기 실시예 1-4에서 제조한 Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물의 수소 발생 성능을 향상시키기 위해 Ni, Mo 전기도금을 추가로 실시하여 수소 발생 다공성 수분해 전극을 제조하였다.

[75] 구체적으로, NiMo 추가 전기도금은 80 g/L $NiSO_4$, 50 g/L Na_2MoO_4, 90 g/L $Na_3C_6H_5O_7$ 및 과량의 NH_4OH를 포함하는 수성 전해질 배스(aqueous electrolyte bath)에서 10분 동안 150 mA/cm^{2}의 전류밀도로 진행하였으며, Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물을 음극으로, 니켈판을 양극으로 사용하였다(NiMo 로딩량: 4.5 mg/cm^2). 전착(electrodeposition) 후, 코팅된 전극을 탈이온수로 3회 세척하고 실온에서 건조시켜 NiMo로 추가 전기도금된 NiMo-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물을 제조하였다.

[76] 1-6: 산소 발생 다공성 수분해 전극 제조

[77] 상기 실시예 1-4에서 제조한 Ni-ED(MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물의 산소 발생 성능을 향상시키기 위해 Ni, Fe 전기도금을 추가로 실시하여 산소 발생 다공성 수분해 전극을 제조하였다.

[78] 구체적으로, NiFe 추가 전기도금은 3mM $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 및 3mM $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$를 포함하는 수성 전해질 배스(aqueous electrolyte bath)에서 10분 동안 10 mA/cm^{2}의 전류밀도로 진행하였으며, Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물을 음극으로, 니켈판을 양극으로 사용하였다(NiFe 로딩량: 4.3 mg/cm^2). 전착(electrodeposition) 후, 코팅된 전극을 탈이온수로 3회 세척하고 실온에서 건조시켜 NiFe로 추가 전기도금된 NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물을 제조하였다. 이때, 후처리 과정 없이도, 수산화물인 $Ni(OH)_2$와 NiOOH, FeOOH 등 옥시수산화물을 포함하는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 형성하였다.

[79]

[80] **실시예 2: 본 발명에 따라 탄소나노튜브 어셈블리 코팅된 직물 지지체 면저항**

[81] 예비로, 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 Si 웨이퍼 지지체의 면 저항을 분석하였다(도 3(a)).

[82] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 Si 웨이퍼는 탄소나노튜브의 층수가 증가함에 따라 면 저항이 감소하면서 전기 전도도는 증가하는 것으로 확인된다. 특히, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체에 있어서, 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 종류가 분자량이 작은 소분자/단분자 링커(TREN)인 경우, PEI 또는 NH_2-MWCNT인 경우에 비해, 면 저항이 더욱 감소하는 것으로 확인된다.

[83] 이어서, 상기 실시예 1-3에서 제조한 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 직물 지지체((MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물 또는 (COOH-MWCNT/TREN)$_n$-textile)의 면 저항을 분석하였다(도 3(b)).

[84] 도 3(b)에 나타난 바와 같이, (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물도 마찬가지로 탄소나노튜브의 층수가 증가함에 따라 면 저항이 감소하면서 전기 전도도는 증가하는 것으로 확인된다.

[85]

[86] **실시예 3: 본 발명에 따른 다공성 수분해 전극 특성**

[87] 상기 실시예 1-4에서 제조한 다공성 수분해 전극(Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물 또는 Ni-ED CTT)를 주사전자현미경(SEM) 및 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적 분석하였다(도 3).

[88] 도 3에 나타난 바와 같이, Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 다공성 구조를 유지하여 넓은 표면적을 유지하는 것으로 확인되고, 이는 (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물이나 Bare Textile에 비해 향상된 것으로 확인된다. 이는 면직물의 다공성 구조 외에, 탄소나노튜브 어셈블리 및/또는 Ni 전기도금으로 인해 추가적인 다공성 구조를 형성하여 표면적을 더욱 넓힐 수 있었기 때문이다.

[89]

[90] **실시예 4: 본 발명에 따른 수소/산소 발생 다공성 수분해 전극 특성, 성능 및 안정성**

[91] 4-1: 수소/산소 발생 다공성 수분해 전극 특성

[92] 상기 실시예 1-5에서 제조한 수소 발생 다공성 수분해 전극(NiMo-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물)과 상기 실시예 1-6에서 제조한 산소 발생 반응 다공성 수분해 전극(NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물)을 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 X선 분광법(EDX)로 분석하였다(도 4).

[93] 도 4에 나타난 바와 같이, NiMo-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 다공성 구조를 유지하면서, Ni 및 Mo이 고르게 도금된 것으로 확인된다. 마찬가지로, NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물 역시 다공성 구조를 유지하면서, Ni 및 Fe이 고르게 도금된 것으로 확인된다.

[94] 4-2: 수소 발생 성능 및 안정성

[95] 상기 실시예 1-5에서 제조한 수소 발생 다공성 수분해 전극(NiMo-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물 또는 NiMo-ED CTT)의 수소 발생 성능 및 과전압(overpotential) 정도를 확인하기 위해 1M KOH 전해질에서 선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 이용하여 분석하였다(도 5(a) 및 도 6(a)). 보고된 모든 전류 밀도는 전극의 기하학적 표면적을 기반으로 한다.

[96] 도 5(a)에 나타난 바와 같이, NiMo-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 수소 발생 성능이 우수하며, 이는 Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물이나 Pt/C Ni foam에 비해 향상된 것으로 확인된다. 또한, 도 6(a)에 나타난 바와 같이, NiMo-

ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 다양한 전류 밀도(100 mA cm^{-2} 및 3,000 mA cm^{-2})에서 장시간 구동을 진행한 결과, 30시간 이상 일정한 전압값을 유지하며 안정성을 가지는 것으로 파악된다.

[97] 4-3: 산소 발생 성능 및 안정성

[98] 상기 실시예 1-6에서 제조한 산소 발생 반응 다공성 수분해 전극(NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물 또는 NiFe-ED CTT)의 산소 발생 성능 및 과전압(overpotential) 정도를 확인하기 위해 1M KOH 전해질에서 선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 이용하여 분석하였다(도 5(b) 및 도 6(b)). 보고된 모든 전류 밀도는 전극의 기하학적 표면적을 기반으로 한다.

[99] 도 5(b)에 나타난 바와 같이, NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 산소 발생 성능이 우수하며, 이는 Ni-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물이나 IrO_2 Ni foam에 비해 향상된 것으로 확인된다. 또한, 도 6(b)에 나타난 바와 같이, NiFe-ED (MWCNT/TREN)$_n$-코팅된 면직물은 다양한 전류 밀도(100 mA cm^{-2} 및 3,000 mA cm^{-2})에서 장시간 구동을 진행한 결과, 30시간 이상 일정한 전압값을 유지하며 안정성을 가지는 것으로 파악된다.

[100]

[101] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

[청구항 1] 탄소나노튜브 어셈블리가 코팅된 지지체; 및
상기 코팅된 지지체 상에 형성된 촉매 활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 지지체는 면 섬유, 실크 섬유, 셀룰로오스, 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 섬유 및 폴리아크릴로나이트릴 섬유로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 직물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기, 아민기 또는 싸이올기로 개질된 상태인 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태로서, 상기 카르복실기 및 상기 제1 아민기 간의 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브가 카르복실기로 개질된 상태인 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 제2 아민기를 포함하는 유기화합물의 중량평균분자량은 50 g mol^{-1} 내지 500 g mol^{-1}인 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 촉매 활성층은 촉매 금속층 및 상기 촉매 금속층 상에 형성된 합금층, 수산화물층, 옥시수산화물층 또는 수산화물 및 옥시수산화물 이중층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 촉매 금속층은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 바나듐(V), 및 텅스텐(W)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

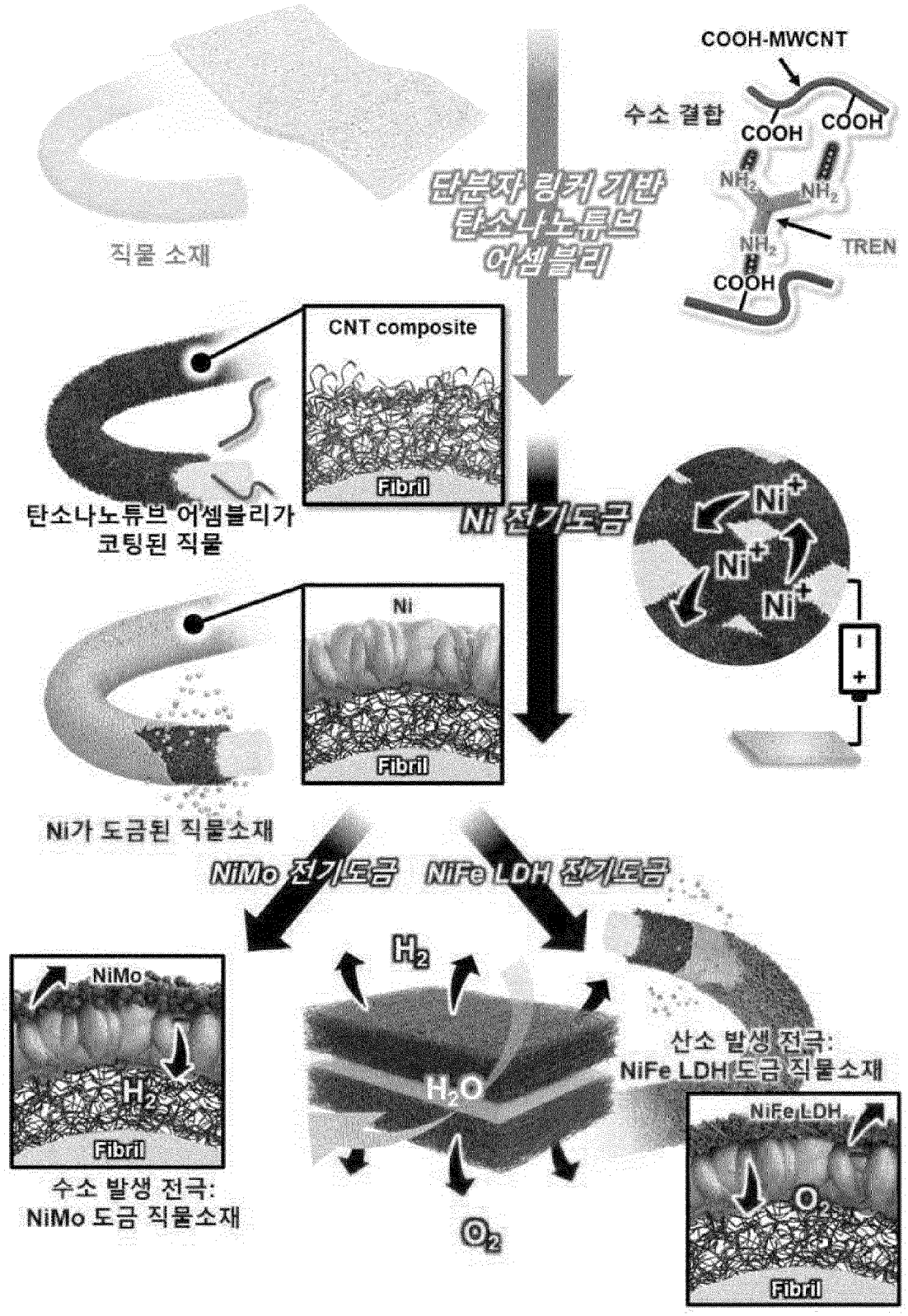
[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 촉매 활성층이 합금층 또는 수산화물층을 포함하면 수소 발생 다공성 수분해 전극이고, 상기 촉매 활성층이 옥시수산화물층 또는 수산화물

및 옥시수산화물 이중층을 포함하면 산소 발생 다공성 수분해 전극인 것을 특징으로 하는, 다공성 수분해 전극.

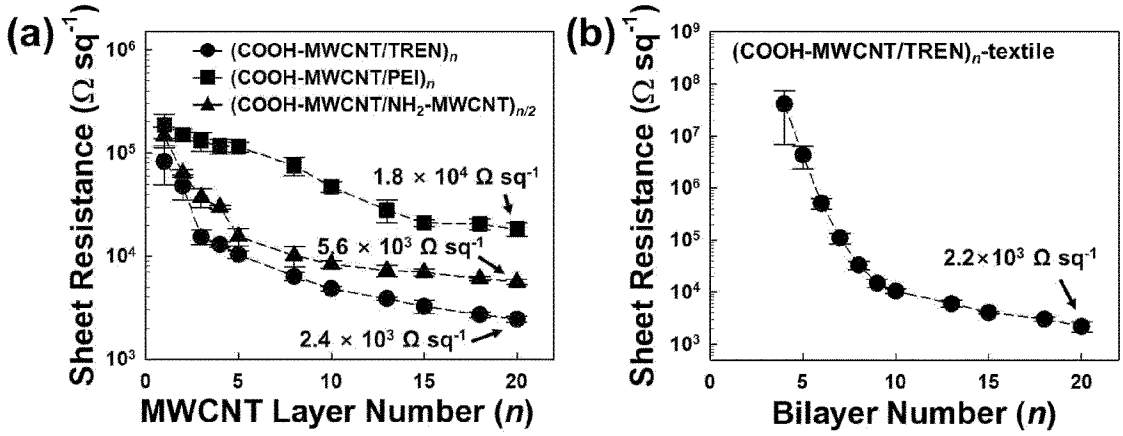
[청구항 10] (a) 지지체를 탄소나노튜브 어셈블리로 코팅시키는 단계; 및
(b) 상기 코팅된 지지체 상에 촉매 활성층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 수분해 전극의 제조방법.

[청구항 11] 제1항 내지 제9항 중 어느한 항에 따른 다공성 수분해 전극을 포함하는 수전해 장치.

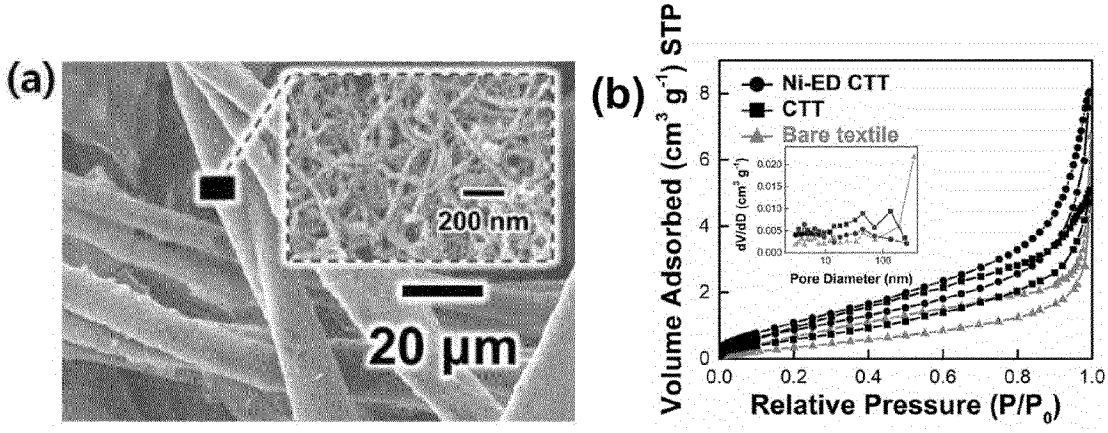
[도1]


COOH-MWCNT
수소 결합
COOH
COOH
NH2
NH2
NH2
TREN
COOH
직물 소재
단분자 링커 기반
탄소나노튜브
어셈블리
CNT composite
Fibril
탄소나노튜브 어셈블리가
코팅된 직물
Ni 전기도금
Ni+
Ni+
Ni+
Ni
Fibril
Ni가 도금된 직물소재
NiMo 전기도금
NiFe LDH 전기도금
H2
NiMo
H2
Fibril
수소 발생 전극:
NiMo 도금 직물소재
H2O
O2
산소 발생 전극:
NiFe LDH 도금 직물소재
NiFe LDH
O2
Fibril

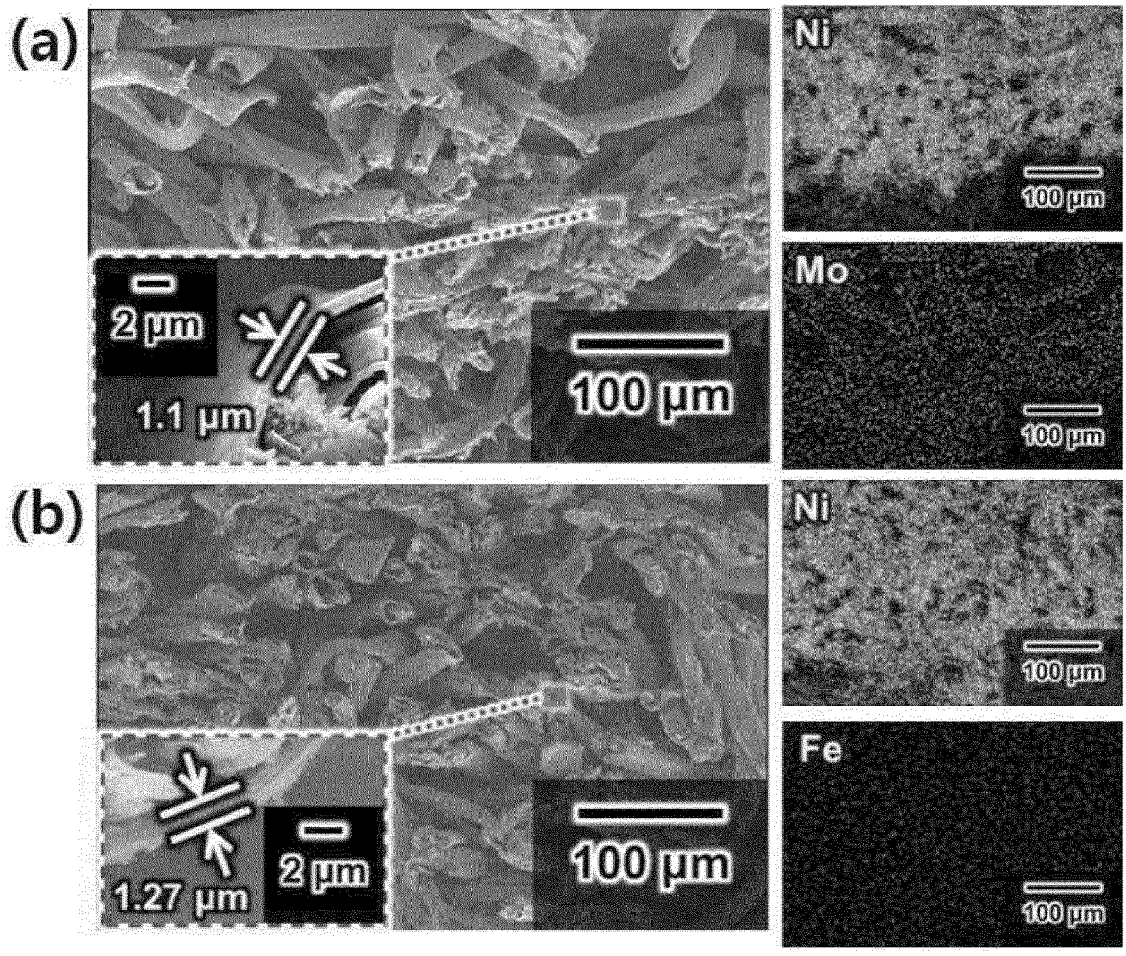
[도2]


(a)
Sheet Resistance (Ω sq-1)
(COOH-MWCNT/TREN)n
(COOH-MWCNT/PEI)n
(COOH-MWCNT/NH2-MWCNT)n/2
1.8 × 10⁴ Ω sq-1
5.6 × 10³ Ω sq-1
2.4 × 10³ Ω sq-1
MWCNT Layer Number (n)
(b)
Sheet Resistance (Ω sq-1)
(COOH-MWCNT/TREN)n-textile
2.2×10³ Ω sq-1
Bilayer Number (n)

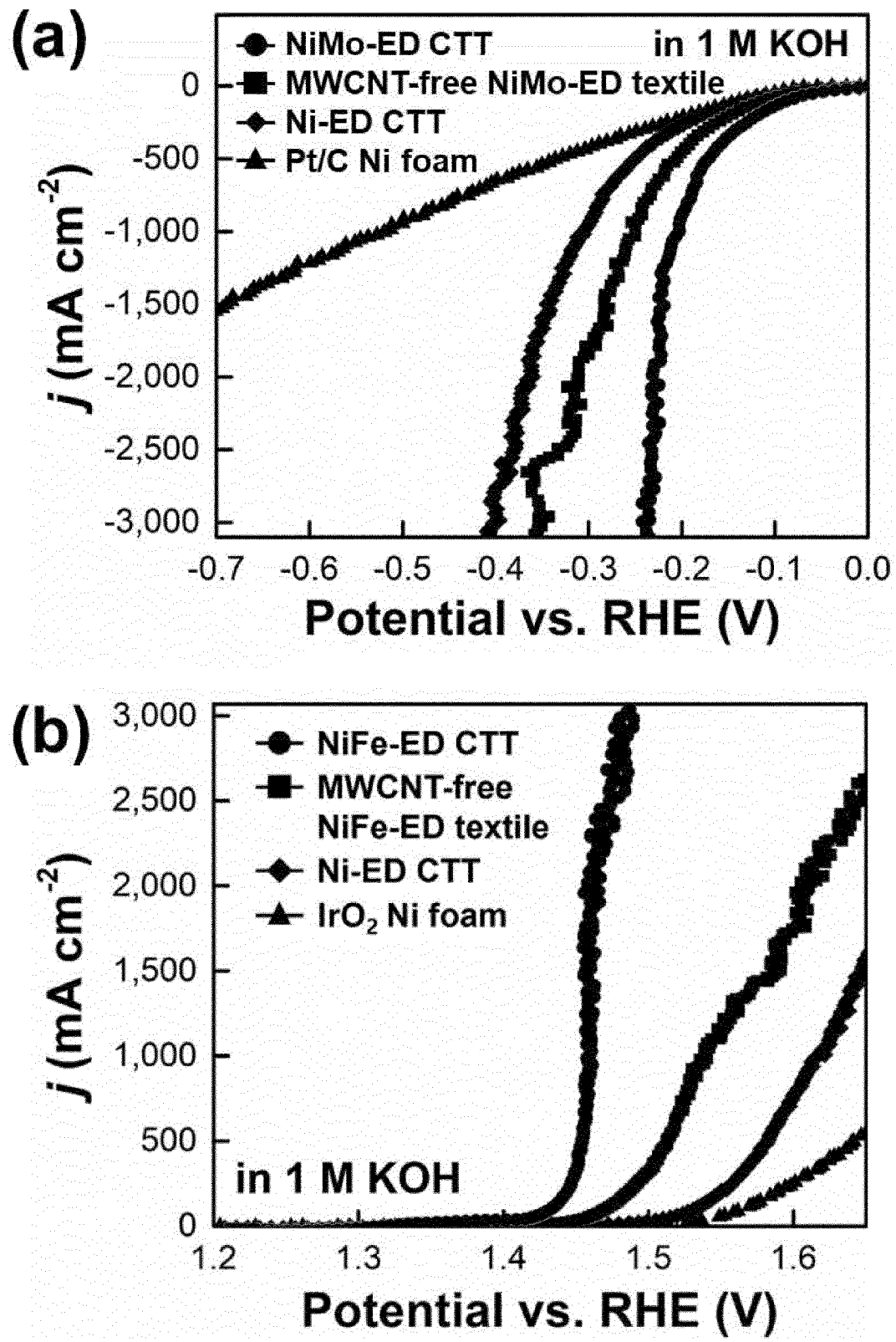
[도3]


(a)
200 nm
20 μm
(b)
Ni-ED CTT
CTT
Bare textile
dV/dD (cm3 g-1)
Pore Diameter (nm)
Volume Adsorbed (cm3 g-1) STP
Relative Pressure (P/P0)

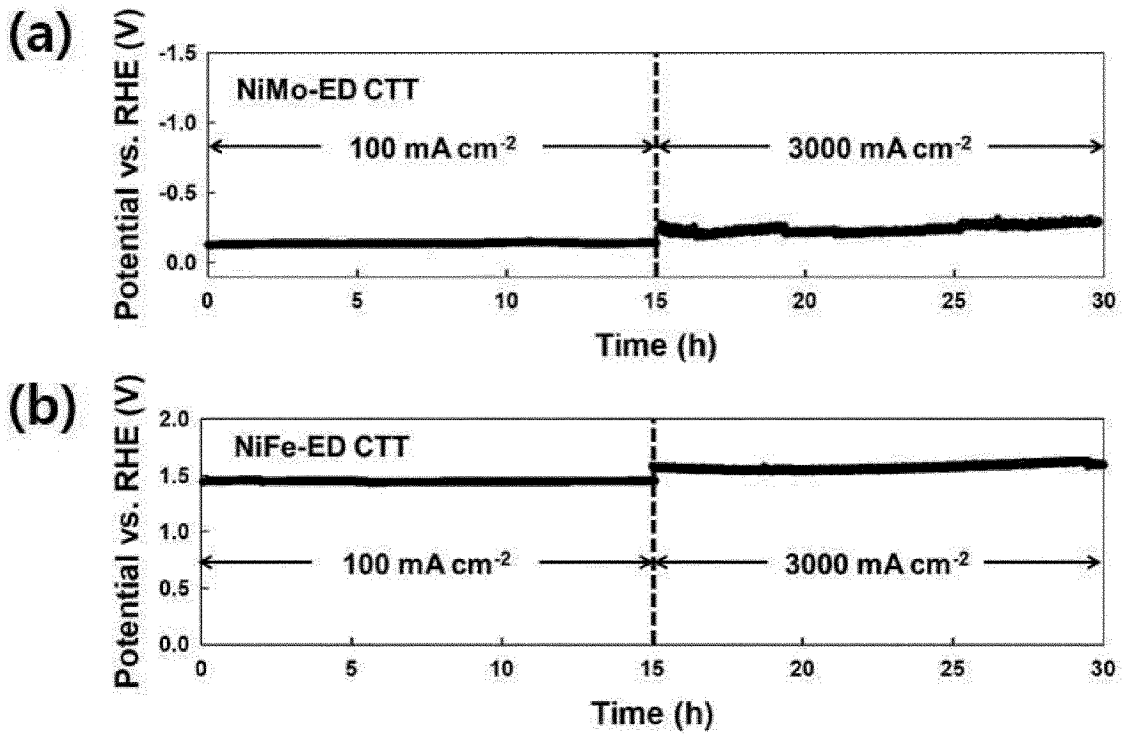
[도4]


(a)
2 μm
1.1 μm
100 μm
Ni
100 μm
Mo
100 μm
(b)
1.27 μm
2 μm
100 μm
Ni
100 μm
Fe
100 μm

[도5]


(a)
NiMo-ED CTT
MWCNT-free NiMo-ED textile
Ni-ED CTT
Pt/C Ni foam
in 1 M KOH
j (mA cm-2)
0
-500
-1,000
-1,500
-2,000
-2,500
-3,000
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Potential vs. RHE (V)
(b)
NiFe-ED CTT
MWCNT-free
NiFe-ED textile
Ni-ED CTT
IrO2 Ni foam
in 1 M KOH
j (mA cm-2)
3,000
2,500
2,000
1,500
1,000
500
0
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
Potential vs. RHE (V)

[도6]


(a)
Potential vs. RHE (V)
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
NiMo-ED CTT
100 mA cm-2
3000 mA cm-2
0
5
10
15
20
25
30
Time (h)
(b)
Potential vs. RHE (V)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
NiFe-ED CTT
100 mA cm-2
3000 mA cm-2
0
5
10
15
20
25
30
Time (h)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/001470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/055(2021.01)i; **C01B 33/158**(2006.01)i; **C25B 11/031**(2021.01)i; **C25B 11/056**(2021.01)i; **C25B 11/065**(2021.01)i; **C25B 11/052**(2021.01)i; **C25B 11/081**(2021.01)i; **C25B 11/089**(2021.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 11/055(2021.01); C25B 1/04(2006.01); H01B 3/38(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 다공성 수분해 전극(porous water electrolyze electrode), 지지체(substrate), 탄소나노튜브 어셈블리(carbon nanotube assembly), 촉매(catalyst)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	COZZARINI, L. et al. Metal decorated carbon nanotubes for electrocatalytic water splitting. International Journal of Hydrogen Energy. 2017, vol. 42, pp. 18763-18773. See pages 18764, and 18771-18772; and figure 1.	1-11
Y	ZHANG, M. et al. Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Carbon Nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O2 Reduction. Langmuir. 2004, vol. 20, pp. 8781-8785. See abstract; and page 8782.	1-11
Y	KR 10-2020-0126778 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 09 November 2020 (2020-11-09) See claims 1-2 and 10-11, and paragraph [0004].	2,7-9
Y	KR 10-2009-0063623 A (KOLON CORPORATION) 18 June 2009 (2009-06-18) See claim 1; and paragraph [0039].	3-6
A	KR 10-2022-0151047 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 14 November 2022 (2022-11-14) See entire document.	1-11

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May 2024	**31 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/001470

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WANG, S. et al. Metal–organic framework-induced construction of actiniae-like carbon nanotube assembly as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries. Nano Energy. 2017, vol. 39, pp. 626-638. See entire document.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/001470

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0126778 A	09 November 2020	CN 113874557 A	31 December 2021
		KR 10-2261106 B1	03 June 2021
		US 2022-0184592 A1	16 June 2022
		WO 2020-222435 A1	05 November 2020
KR 10-2009-0063623 A	18 June 2009	CN 101945820 A	12 January 2011
		CN 101945820 B	06 November 2013
		CN 103151098 A	12 June 2013
		CN 103151098 B	01 June 2016
		JP 2011-506671 A	03 March 2011
		JP 2013-243109 A	05 December 2013
		JP 5349492 B2	20 November 2013
		JP 5756450 B2	29 July 2015
		KR 10-1438225 B1	05 September 2014
		US 2010-0305298 A1	02 December 2010
		US 8288506 B2	16 October 2012
		WO 2009-078621 A2	25 June 2009
		WO 2009-078621 A3	01 October 2009
KR 10-2022-0151047 A	14 November 2022	KR 10-2554436 B1	13 July 2023

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/001470

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 11/055(2021.01)i; **C01B 33/158**(2006.01)i; **C25B 11/031**(2021.01)i; **C25B 11/056**(2021.01)i; **C25B 11/065**(2021.01)i; **C25B 11/052**(2021.01)i; **C25B 11/081**(2021.01)i; **C25B 11/089**(2021.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 11/055(2021.01); C25B 1/04(2006.01); H01B 3/38(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성 수분해 전극(porous water electrolyze electrode), 지지체(substrate), 탄소나노튜브 어셈블리(carbon nanotube assembly), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	COZZARINI, L. 등, "Metal decorated carbon nanotubes for electrocatalytic water splitting", International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42권, 페이지 18763-18773 페이지 18764, 18771-18772; 도면 1	1-11
Y	ZHANG, M. 등, "Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Carbon Nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O2 Reduction", Langmuir, 2004, 20권, 페이지 8781-8785 요약; 페이지 8782	1-11
Y	KR 10-2020-0126778 A (고려대학교 산학협력단) 2020.11.09 청구항 1-2, 10-11, 단락 [0004]	2,7-9
Y	KR 10-2009-0063623 A (주식회사 코오롱) 2009.06.18 청구항 1; 단락 [0039]	3-6
A	KR 10-2022-0151047 A (고려대학교 산학협력단) 2022.11.14 전체 문헌	1-11

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년05월29일(29.05.2024)	**2024년05월31일(31.05.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/001470

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WANG, S. 등, "Metal–organic framework-induced construction of actiniae-like carbon nanotube assembly as advanced multifunctional electrocatalysts for overall water splitting and Zn-air batteries", Nano Energy, 2017, 39권, 페이지 626-638 전체 문헌	1-11

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/001470

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0126778 A	2020/11/09	CN 113874557 A	2021/12/31
		KR 10-2261106 B1	2021/06/03
		US 2022-0184592 A1	2022/06/16
		WO 2020-222435 A1	2020/11/05
KR 10-2009-0063623 A	2009/06/18	CN 101945820 A	2011/01/12
		CN 101945820 B	2013/11/06
		CN 103151098 A	2013/06/12
		CN 103151098 B	2016/06/01
		JP 2011-506671 A	2011/03/03
		JP 2013-243109 A	2013/12/05
		JP 5349492 B2	2013/11/20
		JP 5756450 B2	2015/07/29
		KR 10-1438225 B1	2014/09/05
		US 2010-0305298 A1	2010/12/02
		US 8288506 B2	2012/10/16
		WO 2009-078621 A2	2009/06/25
		WO 2009-078621 A3	2009/10/01
KR 10-2022-0151047 A	2022/11/14	KR 10-2554436 B1	2023/07/13