



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0138332
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/20 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 9/2031 (2013.01)
C01G 23/047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0031904
(22) 출원일자 2023년03월10일
심사청구일자 2023년03월10일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
이기영
인천광역시 남동구 아암대로1503번길 98, 604동 1802호 (논현동, 에코메트로 6블록 한화 꿈에그린 아파트)
김태완
경상남도 진주시 하대로 142, 103동 506호 (하대동, 현대아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

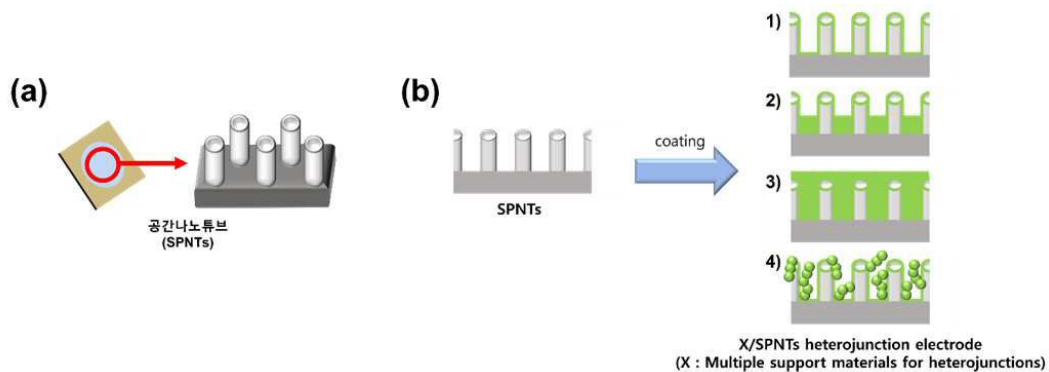
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 전극은 이산화티타늄 나노튜브 사이의 공간에 전이후금속 산화물이 이중접합됨으로써 광전기 화학적 수소 생산 효율을 향상시키고, 이중접합 형성 시 넓은 면적의 이중접합을 포함하여 높은 효율을 가진 전극으로 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 9/0029 (2013.01)

Y02E 10/542 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345348446
과제번호	2019R1I1A3A01041454
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	광전기 화학 반응을 통한 액상 수소 운반체 합성 및 탈수소화 반응 시스템 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180426
과제번호	20213030040590
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	순수 기반 차세대 고성능 고내구성 AEM 수전해 핵심 기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	전남대학교 산학협력단
연구기간	2022.05.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 복수개의 이산화티타늄 나노튜브; 및

상기 이산화티타늄 나노튜브 사이에 형성된 금속 산화물;을 포함하고,

상기 이산화티타늄 나노튜브는 평균 50 내지 150 nm의 간격으로 배열된 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 비스무스 바나데이트, 텅스텐 삼산화물 (WO_3), 헤마타이트 ($\alpha-Fe_2O_3$)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 나노튜브의 평균 직경은 50 내지 150 nm인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은 이산화티타늄 나노튜브의 사이에 증착되어 이산화티타늄 나노튜브와 금속 산화물 간의 경계선이 없는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기관은 티타늄 포일(foil), 티타늄 마그네슘 합금(TiMg), 티타늄 알루미늄 합금(TiAl), 티타늄 니오븀 합금(TiNb) 또는 티타늄 탄탈럼 합금(TiTa)으로 이루어진 티타늄을 기반으로 한 기관; 인듐주석산화물(ITO) 기관 또는 불소 도핑된 주석산화물(FTO) 기관으로 이루어진 전도성 유리기관; 및 폴리아세틸렌, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리싸이오펜(polythiophene), poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) 또는 폴리아닐린(polyaniline)으로 이루어진 전도성 고분자 기관;으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

티타늄을 포함하는 기관을 전해질에 담근 후 전압을 인가하여 양극산화시켜 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계; 및

상기 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 기관을 금속 산화물 전구체를 용매에 혼합한 용액에 담근 후 반응시켜 이산화티타늄 공간나노튜브 사이에 금속 산화물을 이중접합시키는 단계를 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전해질은 플루오린화 암모늄, 불산 및 증류수로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상을 용매에 용해시킨 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계는 20 내지 90V의 전압을 10분 내지 180분 동안 인가하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 나노튜브를 형성하는 단계는 20 내지 40V의 전압을 10분 내지 30분 동안 인가하는 제1 양극산화 단계; 및 60 내지 90V의 전압을 60분 내지 150분 동안 인가하는 제2 양극산화 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 금속 산화물을 이중접합시키는 단계에서 용매는 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 질산 비스무트, 암모늄 메타바나데이트, 텅스텐 나트륨 2수화물, 티타늄 부톡시드 및 염화 제이철 6수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

상기 금속 산화물을 이중접합시키는 단계는 100 내지 200℃에서 30 내지 80 bar의 압력을 30분 내지 150분 동안 가하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 사용은 온실가스 배출, 산성비 등 환경오염을 초래하여 환경 친화적인 에너지 생산에 대한 연구수요가 증가하고 있다. 친환경에너지로는 태양열, 지열, 풍력, 조력 등 자연에서 얻을 수 있는 무공해 에너지를 말하는데 그 중 수소는 환경오염을 유발하지 않으며 반응 후 생성물이 순수한 물로서 친환경 에너지원료로서 각광받고 있다. 수소를 생산하기 위한 여러 방법 중 현재 사용되는 방법은 메탄을 고온 고압에서 스팀으로 분해하는 방법인데, 이 때 이산화탄소 또한 동시에 생성되기 때문에 수소만을 선택적으로 생산할 수 있는 공정개발이 요구되었다. 전기분해방법을 통한 물 분해는 수소와 산소를 선택적으로 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 에너지를 가해 물을 분해하여 수소와 산소로 나누게 되는데, 이론적으로는 다른 부가생성물질이 없어 청정에너지 방법으로 인식되고 있으나, 전기적 분해에 사용되는 에너지가 높기 때문에 효율적인 전극개발이 요구된다. 초기 물 전기분해 연구에서는 금속자체를 전극으로 사용하였으나 비용 및 내구성 문제가 제기되어 금속 산화물 기반 전극재가 두각을 나타냈다.

[0003] 티타늄은 지구에서 네 번째로 풍부한 금속이며 가볍고 단단하다. 티타늄은 그 자체의 물성 때문에 광촉매, 태양 전지, 이차전지, 바이오, 염료, 수처리 등 많은 분야에 응용되고 있다. TiO_2 는 강도는 낮으나 내식성이 높아 강 산, 강염기 등의 극한 조건에서 우수한 내식성을 보인다. 물을 전기분해할 때 산성 혹은 염기성 조건에서 전기를 인가하여 물을 분해하게 되는데 이 때 조건이 강산성, 강염기 조건이기 때문에 전극의 내식성이 아주 중요한 요건이다. 티타늄을 전기적으로 양극산화하여 TiO_2 튜브형태로 제조를 하면 일반 금속 산화막과 비교하였을 때 반응면적이 높아 우수한 전기화학 전극재료로 사용가능 할 것을 기대된다. 그러나 TiO_2 의 절연성질 때문에 튜브 자체로는 물 분해 성능이 충분하지 않아 촉매를 티타늄 나노튜브 전극 내부로 도핑하여 성능의 제고가 요구된다.

[0004] 이때, 기존에 사용되고 있는 이산화티타늄 나노튜브를 이종접합하여 광전기화학적 수전해 전극 등의 반도체로 사용함에 있어서 입자가 큰 이종접합 물질이 나노튜브 내부로 들어가지 않고 상부에만 증착된다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2172627호(2020.06.22. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 광전기화학적 수소 생산 효율을 향상시키는 이산화티타늄 공간나노튜브 사이에 전이후금속 산화물을 이종접합시킨 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기관; 상기 기관 상에 형성된 복수개의 이산화티타늄 나노튜브; 및 상기 이산화티타늄 나노튜브 사이에 형성된 금속 산화물;을 포함하고, 상기 이산화티타늄 나노튜브는 평균 50 내지 150 nm의 간격으로 배열된 것을 특징으로 하는 전극을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 티타늄을 포함하는 기관을 전해질에 담근 후 전압을 인가하여 양극산화시켜 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계; 및 상기 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 기관을 금속 산화물 전구체를 용매에 혼합한 용액에 담근 후 반응시켜 이산화티타늄 공간나노튜브 사이에 금속 산화물을 이종접합시키는 단계를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 전극은 이산화티타늄 공간나노튜브 사이의 공간에 금속 산화물이 이종접합됨으로써 광전기화학적 수소 생산 효율을 향상시키고, 이종접합 형성 시 넓은 면적의 이종접합을 포함하여 높은 효율을 가진 전극으로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명에 따른 이산화티타늄이 형성된 전극의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 실시예 2에서 제조된 양극산화된 이산화티타늄 공간나노튜브(SPNTs)를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 실시예 3에서 제조된 일반적인 나노튜브(NTs)를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 (a) SPNTs 전극, (b) SPNTs를 이용하여 BVO와 이종접합된 1 h BVO/SPNTs 전극, (c) 2 h BVO/SPNTs 전극, (d) 비교를 위해 내경과 길이가 비슷한 일반적인 나노튜브 전극 및 (e) 일반적인 나노튜브를 이용하여 BVO와 이종접합된 1 h BVO/NTs 전극, (f) 2 h BVO/NTs 전극의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이

미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 이산화티타늄 공간나노튜브(SPNTs) 및 BVO와 이종접합된 이산화티타늄 나노튜브(BVO/SPNTs) 전극의 X선 회절(XRD) 패턴 결과이다.

도 6은 본 발명의 이산화티타늄 공간나노튜브(SPNTs)와 다양한 이종접합 전극(a) 및 일반적인 나노튜브와 다양한 이종접합 전극(b)의 광전기화학적 효율 비교를 위한 선형주위주사법(LSV) 결과이다.

도 7은 본 발명에 따른 이산화티타늄 공간나노튜브(SPNTs) 및 BVO와 이종접합된 이산화티타늄 나노튜브(BVO/SPNTs) 전극의 수소 발생효율 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0013] 본 발명자들은 기존에 사용된 양극산화로 제조한 TiO_2 나노튜브(NTs)를 이종접합하여 광전기화학적 수전해 전극 등의 반도체로 사용함에 있어 입자가 큰 이종접합 물질이 튜브 내부로 들어가지 않고 상부에만 증착된다는 문제점을 해결하고자 2단계 양극산화를 통해 나노튜브의 구조를 개질하여 TiO_2 공간나노튜브(SPNTs) 기반 이종접합 전극을 제조하였다. 본 발명의 TiO_2 공간나노튜브 기반 이종접합 전극은 티타늄 금속 표면에 전기화학적으로 양극산화되어 정렬된 각 튜브 사이의 공간을 이용하여, 공간 사이에 필요한 물질을 증착시켜 광 전기화학적 수전해 수소생산을 포함한 여러가지 어플리케이션 형성이 가능하다. 일반적인 TiO_2 나노튜브와 달리 SPNTs 기반 전극은 튜브 사이에 공간이 존재하여 성능향상을 위한 보조물질을 수월히 수용할 수 있으며 이종접합 형성 시 넓은 이종접합 면적으로 인해 높은 효율을 가진 전극으로 활용할 수 있다.

[0015] 본 발명은 기관; 상기 기관 상에 형성된 복수개의 이산화티타늄 나노튜브; 및 상기 이산화티타늄 나노튜브 사이에 형성된 금속 산화물;을 포함하고, 상기 이산화티타늄 나노튜브는 평균 50 내지 150 nm의 간격으로 배열된 것을 특징으로 하는 전극을 제공한다.

[0016] 상기 기관은 티타늄 포일(foil), 티타늄 마그네슘 합금(TiMg), 티타늄 알루미늄 합금(TiAl), 티타늄 니오븀 합금(TiNb) 또는 티타늄 탄탈럼 합금(TiTa)으로 이루어진 티타늄을 기반으로 한 기관; 인듐주석산화물(ITO) 기관 또는 불소 도핑된 주석산화물(FTO) 기관으로 이루어진 전도성 유리기관; 및 폴리아세틸렌, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리싸이오펜(polythiophene), poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) 또는 폴리아닐린(polyaniline)으로 이루어진 전도성 고분자 기관;으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0017] 상기 이산화티타늄 나노튜브의 평균 직경은 50 내지 150 nm, 70 내지 130 nm 또는 80 내지 120 nm일 수 있다.

[0018] 상기 이산화티타늄 나노튜브의 평균 길이는 500 내지 2000 nm, 600 내지 1500 nm 또는 800 내지 1000 nm일 수 있다.

[0019] 구체적으로, 상기 이산화티타늄 나노튜브는 평균 70 내지 120 nm, 80 내지 100 nm 또는 90 내지 100 nm의 간격으로 배열된 것일 수 있다. 상기와 같이 일정한 간격으로 배열되어 이산화티타늄 나노튜브 사이에 금속 산화물이 채워져 광전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

[0020] 상기 금속 산화물은 비스무스 바나데이트, 텅스텐 삼산화물(WO_3) 및 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 상기 금속 산화물은 이산화티타늄 나노튜브의 사이에 증착되어 이산화티타늄 나노튜브와 금속 산화물 간의 경계선이 없이 형성될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 티타늄을 포함하는 기관을 전해질에 담근 후 전압을 인가하여 양극산화시켜 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계; 및 상기 이산화티타늄 공간나노튜브가 형성된 기관을 금속 산화물 전구체를 용매에 혼합한 용액에 담근 후 반응시켜 이산화티타늄 공간나노튜브 사이에 금속 산화물을 이종접합시키는 단계를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

- [0024] 본 발명의 전극의 제조방법은 도 1에 나타난 바와 같이, 기판 상에 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성한 후 상기 이산화티타늄 공간나노튜브의 나노튜브 사이에 금속 산화물을 이중접합시켜 제조할 수 있다.
- [0025] 본 발명에서 ‘이산화티타늄 공간나노튜브’는 복수개의 이산화티타늄 나노튜브가 일정한 간격(space)을 두고 정렬된 것을 의미한다.
- [0026] 상기 티타늄을 포함하는 기판은 티타늄 포일(foil), 티타늄을 기반으로 한 금속 기판, 인듐주석산화물(ITO) 기판, 불소 도핑된 주석산화물(FTO) 기판 또는 전도성 고분자 기판일 수 있다.
- [0027] 상기 전해질은 플루오린화 암모늄, 불산 및 증류수로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상을 용매에 용해시킨 것일 수 있다.
- [0028] 상기 용매는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 또는 디메틸 설펝사이드일 수 있다.
- [0029] 상기 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계는 20 내지 90V, 20 내지 40V 또는 60 내지 90V의 전압을 10분 내지 180분, 10분 내지 30분 또는 60분 내지 150분 동안 인가하여 수행할 수 있다.
- [0030] 상기 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계는 20 내지 40V의 전압을 10분 내지 30분 동안 인가하는 제1 양극산화 단계; 및 60 내지 90V의 전압을 60분 내지 150분 또는 60분 내지 120분 동안 인가하는 제2 양극산화 단계로 이루어질 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 제1 양극산화 단계는 에틸렌 글리콜 용매를 사용하고, 상기 제2 양극산화 단계는 디에틸렌 글리콜 용매를 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계는 상기와 같은 양극산화 과정을 통해 기판 상에 일정한 간격으로 이산화티타늄 나노튜브가 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 이산화티타늄 공간나노튜브를 형성하는 단계 이전에, 티타늄을 포함하는 기판을 아세톤, 에탄올 및 증류수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 이용하여 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 추가적으로, 세척된 티타늄을 포함하는 기판을 고순도의 질소가스로 건조할 수 있다.
- [0034] 상기 금속 산화물을 이중접합시키는 단계에서 용매는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 또는 디메틸 설펝사이드일 수 있다. 상기와 같은 용매를 사용함으로써 허용되는 인가전압의 한계점 상승(브레이크 다운) 및 형태학적으로 곧은 형태의 나노튜브를 얻을 수 있는 효과 또는 이점이 있다.
- [0035] 상기 금속 산화물 전구체는 질산 비스무트, 암모늄 메타바나데이트, 텅스텐 나트륨 2수화물, 티타늄 부톡시드 및 염화 제이철 6수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 산화물 전구체는 질산 비스무트 및 암모늄 메타바나데이트를 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 전구체에 질산 용액을 더 첨가할 수 있다.
- [0036] 상기 금속 산화물을 이중접합시키는 단계는 100 내지 200℃ 또는 100 내지 150℃에서 30 내지 80 bar 또는 40 내지 70 bar의 압력을 30분 내지 150분 또는 30분 내지 120분 동안 가하여 수행할 수 있다. 상기와 같은 조건에서 열과 압력을 가하는 경우 균일하고 신속한 반응을 일으켜 이산화티타늄 나노튜브 사이에 금속 산화물이 경계선 없이 채워져 이중접합될 수 있다.
- [0037] 상기 금속 산화물 이중접합시키는 단계 이후에, 이중접합된 전극을 세척 및 건조하고, 400 내지 600℃ 또는 450 내지 550℃의 온도에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 세척은 아세톤, 에탄올 및 증류수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 이용하고, 건조는 고순도의 질소가스를 이용할 수 있다.
- [0040] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0042] <실시예 1> 양극산화 1단계

[0043] 일반적인 순수 티타늄(Ti), 또는 불순물의 농도가 매우 낮은 티타늄(Ti)의 합금 등의 포일(foil) (순도 99 % 이

상)을 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서로 각 10분 내지 15분 동안 초음파 세척하여 표면의 유기물과 같은 불순물을 탈지시켰다. 이후 고순도의 질소가스(순도 95 % 이상)를 이용하여 건조를 진행하였다.

[0044] 상기 작업이 완료된 티타늄 포일을 작업전극으로 하고 백금을 상대전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하였다. 양극산화를 위한 전해질은 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 등의 유기 극성용매를 사용하며 0.3 내지 0.5 wt%의 플루오린화 암모늄 (NH_4F)과 3 내지 4 wt%의 증류수를 혼합하여 사용하였다.

[0045] 상기 준비 완료된 전해질에 2전극 시스템을 담근 후 전압을 인가하여 양극산화를 시행한다. 전압은 전해질의 구성에 따라 다르게 인가한다. 에틸렌 글리콜과 같은 유기 극성용매를 사용할 시 30 V 이상의 전압을 인가해야 하며 1단계 양극산화의 경우 15분 이내의 짧은 반응시간을 거치기 때문에 70 내지 90 V의 강한 전압을 인가하여 수행하였다. 이후 상기 양극산화를 완료한 티타늄 샘플은 증류수로 10분 내지 15분 동안 초음파 세척하여 산화막을 제거한 후 고순도의 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0046] <실시예 2> 양극산화 2단계 - SPNTs 형성

[0047] 상기 실시예 1을 수행하여 얻은 티타늄 기판을 작업전극으로 하고 백금을 상대전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하고 30℃로 물순환장치의 온도를 설정하였다. 물순환 장치의 온도는 높이지 않도록 하였다. 양극산화를 위한 전해질은 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol) 등의 유기 극성용매를 사용하며 0.3 내지 0.5 wt%의 플루오린화 암모늄 (NH_4F)과 3 내지 5 wt%의 불산(HF), 그리고 5 내지 10 wt% 증류수를 혼합하여 사용하였다.

[0048] 상기 준비 완료된 전해질에 2전극 시스템을 담근 후 전압을 인가하여 양극산화를 시행하였다. 전압은 전해질의 구성에 따라 다르게 인가하였다. 디에틸렌 글리콜 같은 유기 극성용매를 사용할 시 30 V 이상의 전압을 인가하였다. 이 때, 전류밀도는 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로 유지하며, 오차범위는 $\pm 0.001\text{ A}/\text{cm}^2$ 로 하였다.

[0049] 상기 양극산화를 완료한 티타늄 샘플은 즉시 에탄올로 표면을 씻어낸 후 고순도의 질소가스로 건조시킨 뒤 450 내지 500℃의 전기로에서 열처리하였다. 승온속도는 분당 5 내지 10℃로 지정하였다. 열처리 지속시간은 1시간 반 내지 2시간 내로 진행하여 SPNTs가 형성된 전극을 제조하였다.

[0050] <실시예 3> 나노튜브(NTs) 형성

[0051] 일반적인 순수 티타늄, 또는 불순물의 농도가 매우 낮은 티타늄의 합금 등의 포일 (순도 99 % 이상)을 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서로 각 10분 내지 15분 동안 초음파 세척하여 표면의 유기물과 같은 불순물을 탈지시켰다. 이후 고순도의 질소가스 (순도 95 % 이상)를 이용하여 건조를 진행하였다.

[0052] 상기 작업이 완료된 티타늄 포일을 작업전극으로 하고 백금을 상대전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하였다. 양극산화를 위한 전해질은 에틸렌 글리콜 등의 유기 극성용매를 사용하며 0.1 내지 0.15 M의 플루오린화 암모늄 (NH_4F)과 10 내지 15 vol%의 증류수를 혼합하여 사용하였다.

[0053] 상기 준비 완료된 전해질에 2전극 시스템을 담근 후 전압을 인가하여 양극산화를 시행하였다. 전압은 전해질의 구성에 따라 다르게 인가하였다. 에틸렌 글리콜과 같은 유기 극성용매를 사용할 시 30 V 이상의 전압을 인가해야 하며 15분 이내의 짧은 반응시간을 거치기 때문에 80 내지 90 V의 강한 전압을 인가하여 수행하였다. 이후 상기 양극산화를 완료한 티타늄 샘플은 증류수로 10분 내지 15분 동안 초음파 세척하여 산화막을 제거한 후 고순도의 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0054] 상기 양극산화를 완료한 티타늄 샘플은 즉시 에탄올로 표면을 씻어낸 후 고순도의 질소가스로 건조시킨 뒤 450 내지 500℃의 전기로에서 열처리하였다. 승온속도는 분당 5 내지 10℃로 지정하였다. 열처리 지속시간은 1시간 반 내지 2시간 내로 진행하여 NTs가 형성된 전극을 제조하였다.

[0055] <실시예 4>

[0056] 상기 실시예 2 및 실시예 3에서 양극산화된 SPNTs 및 NTs를 이종접합 시키기 위해 상업적 마이크로파 합성 장비를 사용하였다. BiVO_4 (BVO)와의 이종접합을 위한 전구체는 에틸렌 글리콜 등의 극성유기 용매를 사용하여 0.1 내지 0.4 mmol의 질산 비스무트 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)와 동일한 양의 암모늄 메타바나데이트 (NH_4VO_3) 그리고 1 내지 3 mL의 질산용액 (2 M)을 혼합하여 사용하였다.

[0057] 상기 준비 완료된 전구체에 온도, 압력을 인가하여 이종접합을 시행하였다. 단결정상의 BVO를 얻기 위해 100 내지 150℃의 온도와 40 내지 70 bar의 압력을 인가하였다. 마이크로파 보조 방법은 일반적인 열수합성법과 달리

용매분자와 직접 상호작용하여 균일하고 신속한 가열 및 반응을 일으키므로 과도한 반응을 일으키지 않도록 30 분 내지 120분의 반응시간을 권장하였다.

[0058] 상기 마이크로파 보조 방법을 완료한 이중접합 샘플은 즉시 에탄올 및 증류수로 표면을 씻어낸 후 고순도의 질소가스로 건조시킨 뒤 450 내지 550℃의 전기로에서 열처리하였다. 승온속도는 분당 5 내지 10℃로 지정하였다. 열처리 지속시간은 1시간 반 내지 2시간 내로 진행하여, 각각 BV0/SPNTs 및 BV0/NTs 이중접합 샘플을 제조하였다.

[0060] <실험예 1>

[0061] 상기 실시예 1 및 실시예 2를 거쳐 제조된 양극산화된 티타늄 기관의 형태를 확인하기 위해 실시예 2에서 제조된 티타늄 기관을 대상으로 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscopy)으로 촬영하였고, 그 결과는 도 2에 나타났다.

[0062] 실시예 1의 양극산화 1단계에서는 에틸렌 글리콜을 용매로 한 0.5 wt%의 NH_4F 와 3.6 wt%의 증류수를 포함하는 전해질을 사용하여 80 V로 10분간 양극산화 하였고, 실시예 2의 양극산화 2단계에서는 디에틸렌 글리콜을 용매로 한 0.3 wt%의 NH_4F , 4 wt%의 HF 및 7 wt%의 증류수를 포함하는 전해질을 사용하여 30 V로 양극산화하였다. 양극산화 시간은 2시간으로 하여 나노튜브가 1 μm 까지 형성하였다.

[0063] 도 2를 살펴보면, 실시예 2에서 제조한 양극산화된 티타늄 기관은 이산화티타늄 나노튜브 사이에 공간이 있는 형태로 이산화티타늄 공간 나노튜브(SPNTs)가 형성된 것을 확인하였고, 이산화티타늄 공간 나노튜브가 약 1 μm 까지 성장한 것을 확인하였다. 또한, 본 발명의 이산화티타늄 나노튜브는 기관 상에 일정한 간격을 두고 균일하게 형성된 것을 확인하였다.

[0065] <실험예 2>

[0066] 실시예 2에서 제조된 이산화티타늄 공간 나노튜브(SPNTs) 기관과 비교하기 위해 상기 실시예 3에서 제조된 양극산화된 일반적인 나노튜브(NTs)의 형태를 확인하기 위해, 실시예 3에서 제조된 티타늄 기관을 대상으로 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscopy)으로 촬영하였고, 그 결과는 도 3에 나타났다.

[0067] 실시예 3의 경우 실시예 2의 SPNTs와 비슷한 내경 및 길이를 갖도록 하기 위해 에틸렌 글리콜을 용매로 한 0.15 M의 NH_4F 와 12 vol%의 증류수를 포함하는 전해질을 사용하여 80 V의 전압으로 5분간 양극산화한 것이다.

[0068] 도 3을 살펴보면, 실시예 3의 티타늄 기관에 형성된 이산화티타늄 나노튜브는 나노튜브 간의 공간이 없이 뺄곡하게 형성된 것을 확인하였다.

[0070] <실험예 3>

[0071] 상기 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 SPNTs와 NTs를 이용하여 실시예 4를 수행하였으며, 본 실험에서는 에틸렌 글리콜을 용매로 한 0.2 mmol의 질산 비스무트 및 암모늄 메타바나테이트와 1 mL의 질산용액을 포함하는 전구체를 이용하여 100℃의 온도와 50 bar의 압력을 인가하여 BV0를 제조하였으며, 이를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하였으며, 그 결과는 도 4에 나타났다.

[0072] 도 4를 살펴보면, 이를 통해 제조된 BV0와의 이중접합 광양극은 반응 시간이 증가할수록 BV0 물질의 양이 증가함을 확인하였고, NTs와의 이중접합의 경우 BV0 입자가 나노튜브의 상단에만 대부분 증착되는 반면, SPNTs의 경우에는 나노튜브 사이사이 비스무스 바나테이트 입자가 증착되기 시작하여 2시간 동안 반응한 경우 나노튜브와 BV0의 경계선을 알 수 없을 정도로 증착이 이루어짐을 확인하였다.

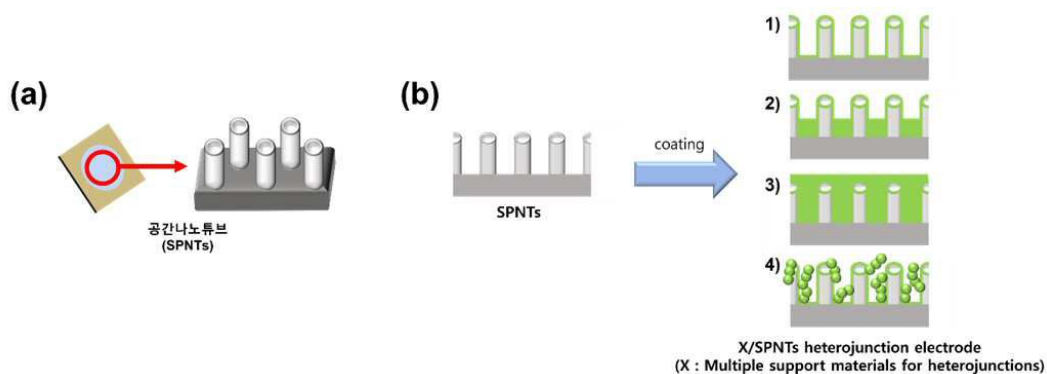
[0073] 실험예 3에서는 반응시간을 줄이기 위해서 고압 마이크로파 합성방법을 사용한 것으로, 열수합성법보다 합성반응 시간을 현저히 줄일 수 있기 때문에 유용한 방법인 것을 알 수 있다.

[0075] <실험예 4>

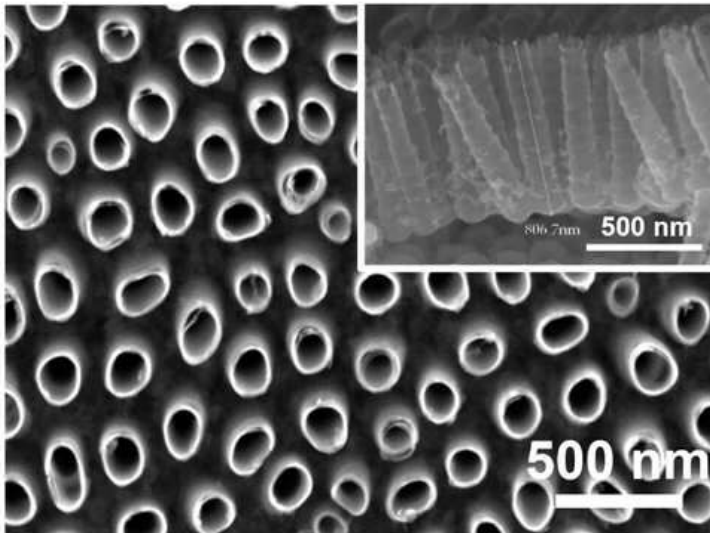
- [0076] 상기 실험예 3에서 제조된 BVO/SPNTs 및 BVO/NTs의 이중접합을 확인하기 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 수행하였고, 광전기화학적 효율을 검사하기 위해 전기화학적 선형주위주사법(LSV) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 5 및 도 6에 나타났다.
- [0077] 도 5를 살펴보면, 마이크로파 보조방법을 이용하여 합성된 이중접합 전극이 아나타제 및 단사정계 BiVO₄의 특정 브래그 회절을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0078] 도 6을 살펴보면, 실시예 4에서 얻은 이중접합 샘플을 광촉매로 사용하였을 때 광전류가 극대화되는 효과를 확인하였다. 0.5 M Na₂SO₄ 전해질 내에서 이중접합된 샘플에 빛을 조사하면, NT 및 SPNTs 기반 전극 모두 반응시간에 따라 증착되는 BVO 입자가 많아져 성능이 향상됨을 확인하였다. 그러나 일반적인 NTs를 사용했을 때보다 SPNTs를 이용하여 이중접합을 수행할 시 더욱 향상된 광전기화학적 효율을 확인하였다. 이는 BVO 입자들이 나노튜브 상단뿐만 아닌 사이사이에 결합됨으로써 매우 활발한 촉매 반응이 일어날 수 있기 때문이다. SPNTs를 이용한 이중접합 샘플의 광전기화학적 효율 향상은 순수한(pure) SPNTs보다 약 14배 이상 높은 효율을 제공하였으며, 같은 시간동안 반응했을 시에도 NTs를 이용한 이중접합 샘플보다 약 2배 이상 높은 효율을 제공하였다.
- [0080] <실험예 5>
- [0081] 상기 실시예 2의 SPNTs 전극 및 실시예 4의 BVO/SPNTs 전극의 수소 발생 효율을 확인하기 위해, 상기 실시예 2 및 실시예 4의 전극을 대상으로 수소 발생 효율을 측정하였고, 그 결과는 도 7에 나타났다.
- [0082] 상기 수소 발생 효율은 1Sun (100mW/cm²) 및 1.21 V vs. RHE 의 조건에서 측정하였다.
- [0083] 도 7을 살펴보면, 3시간 동안 수소생산을 관찰했을 때 순수한 공간 나노튜브를 이용한 수소생산은 4 μL/cm²인 반면 이중접합 후 수소생산량은 1시간 및 2시간 이중접합 전극에서 각각 46.2 및 190 μL/cm²으로 현저히 향상됨을 확인하였다.
- [0085] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0086] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

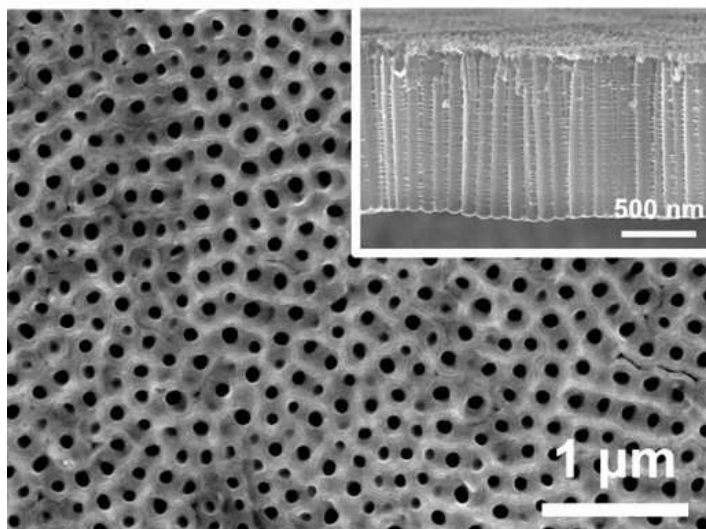
도면1



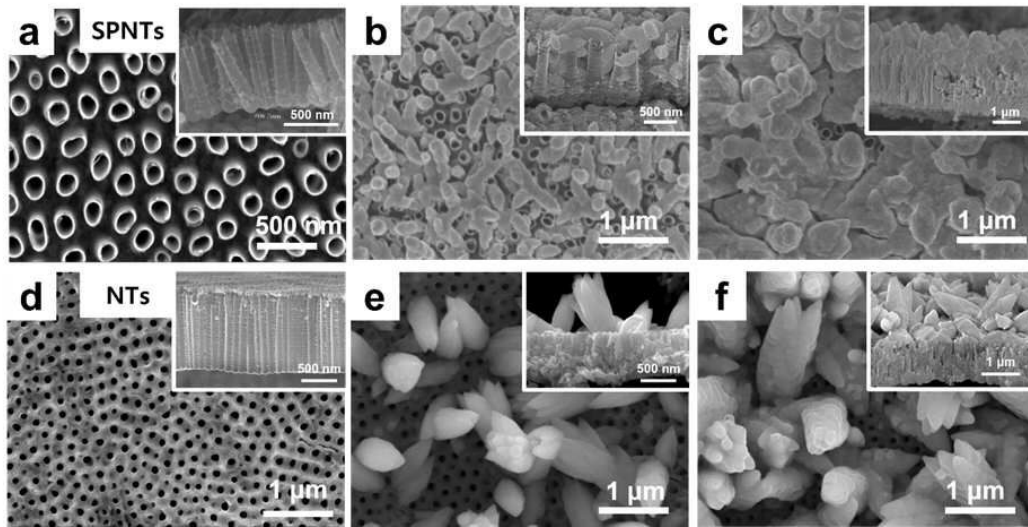
도면2



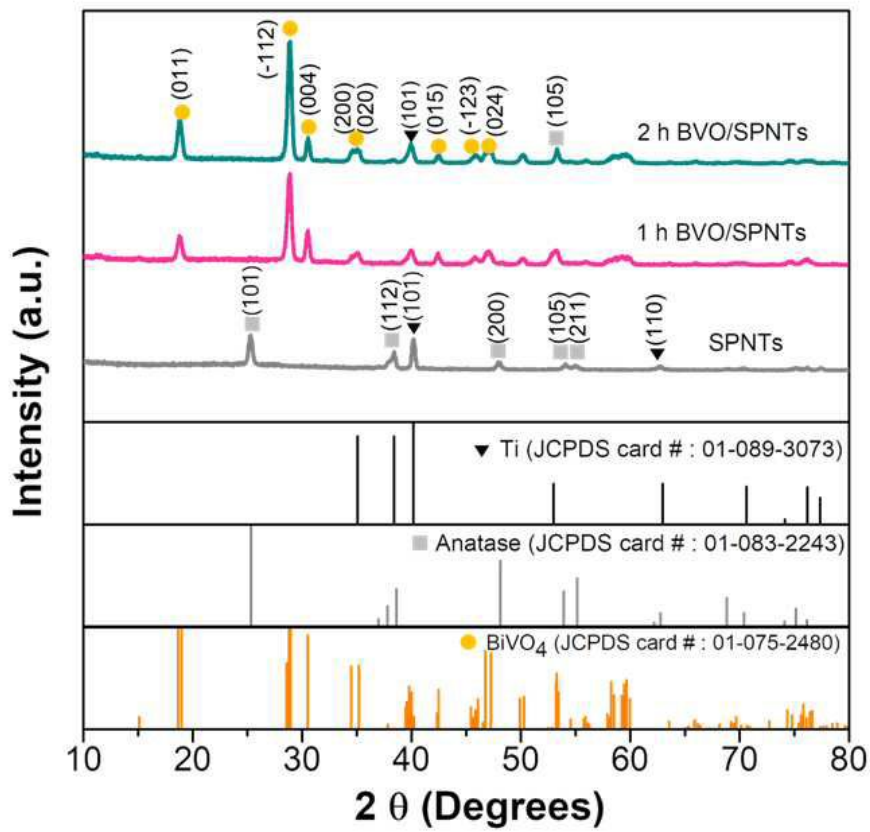
도면3



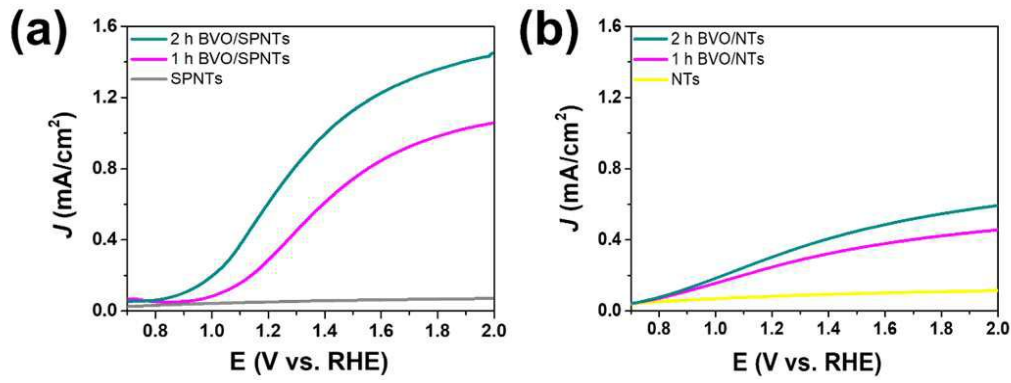
도면4



도면5



도면6



도면7

