

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0018871
(43) 공개일자 2020년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/46 (2006.01) B01J 31/06 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/468 (2013.01)

B01J 31/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0094226

(22) 출원일자 2018년08월13일

심사청구일자 2018년08월13일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

백종범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김석진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

마흐무드 자비드

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 14 항

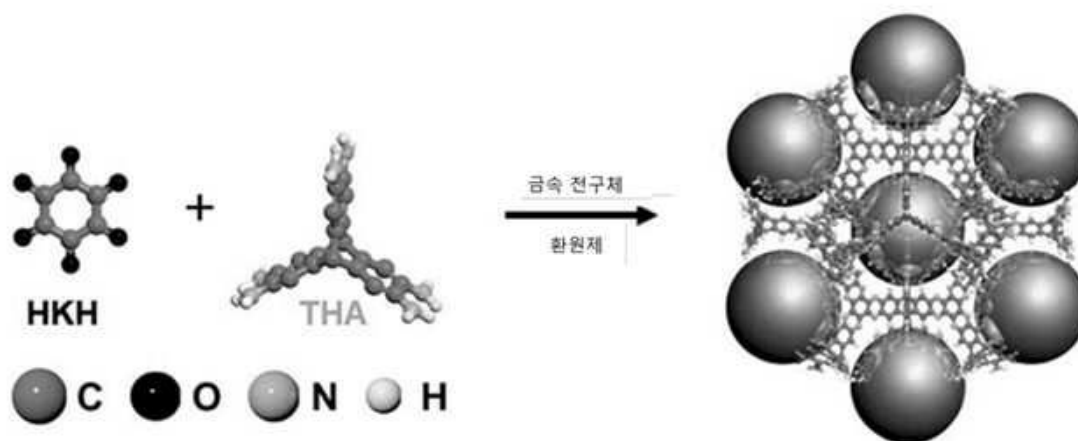
(54) 발명의 명칭 3차원 고분자를 활용한 수소생성용 촉매 복합체 및 그 제조방법

(57) 요약

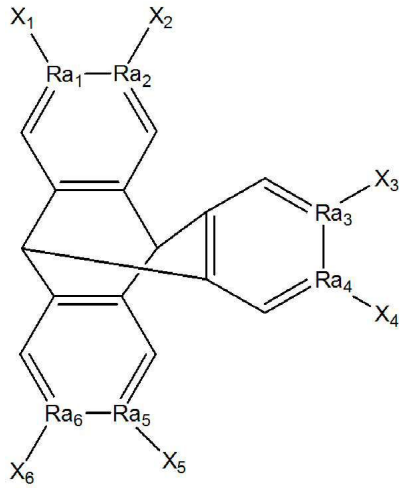
본 명세서에서는 하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 b를 포함하는 담지체; 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체에 대하여 개시한다.

(뒷면에 계속)

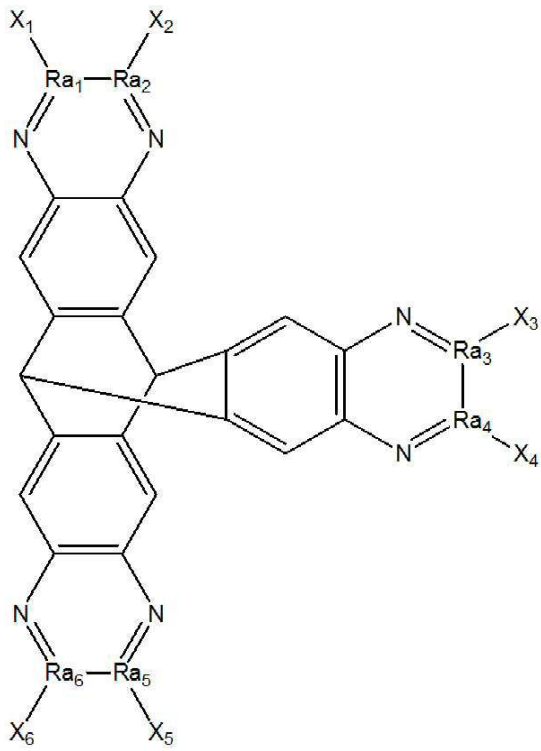
대표도 - 도1



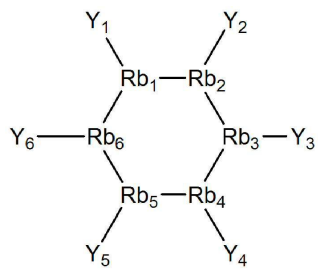
[일반식 (1)]



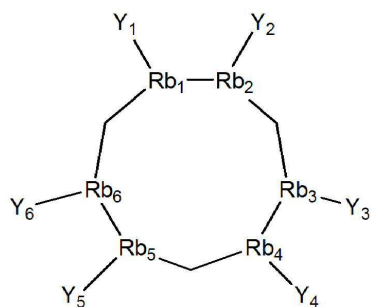
[일반식 (2)]



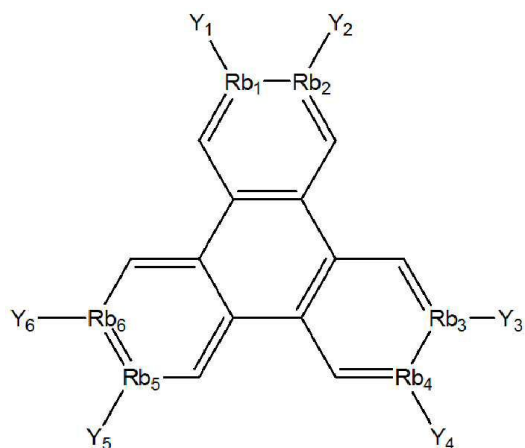
[일반식 (3)]



[일반식 (4)]



[일반식 (5)]



상기 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택되고,

상기 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A , Y_A 가 산소일 때, $R_{aA}-X_A$, $R_{bA}-Y_A$ 는 카르보닐기이고, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)

B01J 35/10 (2013.01)

B01J 37/031 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 2203/1064 (2013.01)

C01B 2203/1082 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711061110

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.09.30

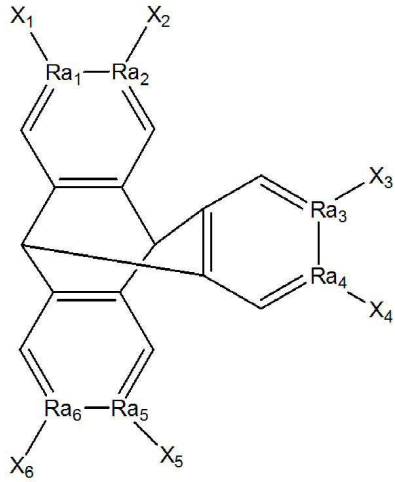
명세서

청구범위

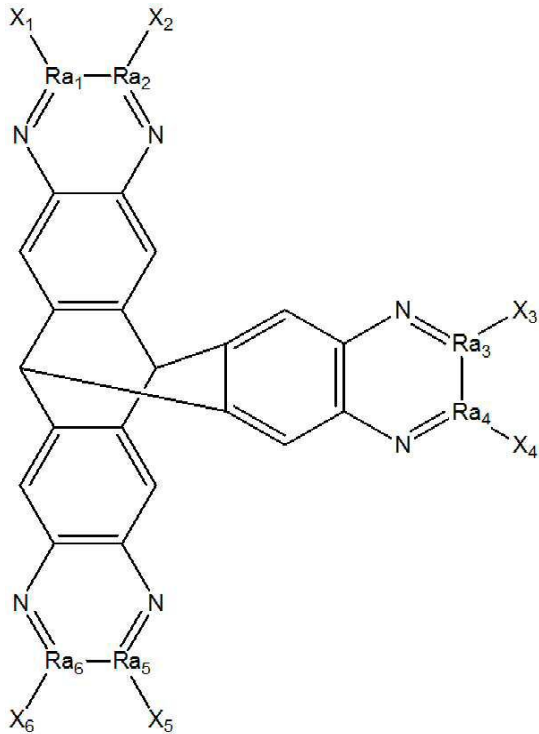
청구항 1

하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 b를 포함하는 담지체; 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체:

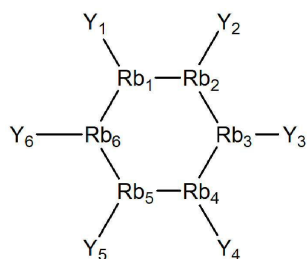
[일반식 (1)]



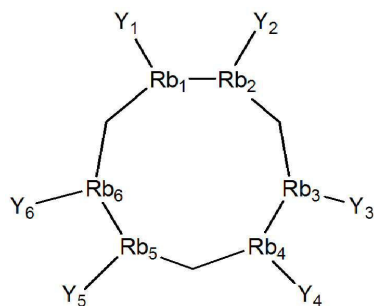
[일반식 (2)]



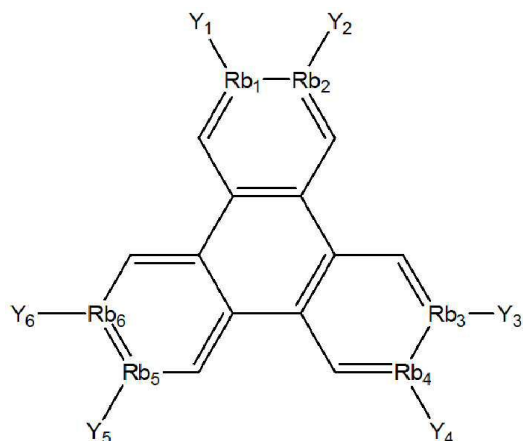
[일반식 (3)]



[일반식 (4)]



[일반식 (5)]



상기 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택되고,

상기 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A , Y_A 가 산소일 때, $R_{aA}-X_A$, $R_{bA}-Y_A$ 는 카르보닐기이고, A 는 1 내지 6 이하의 자연수).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 모두 산소 또는 아민기로 선택되고,

상기 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 상기 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 모두 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 담지체는 상기 단량체 a 및 상기 단량체 b가 반복 반응하여 형성된 케이지형 공극을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 원자는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 촉매 복합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항에 있어서,

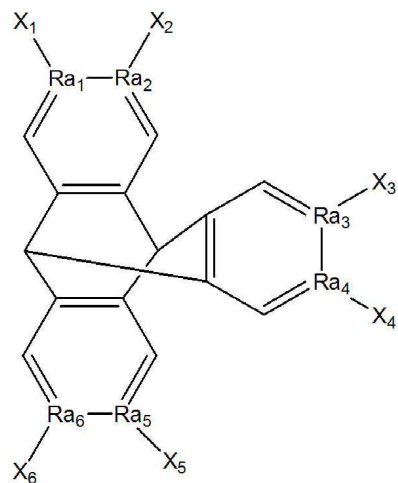
pH 농도 0이상 14이하에서, 촉매 활성이 유지되는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체.

청구항 6

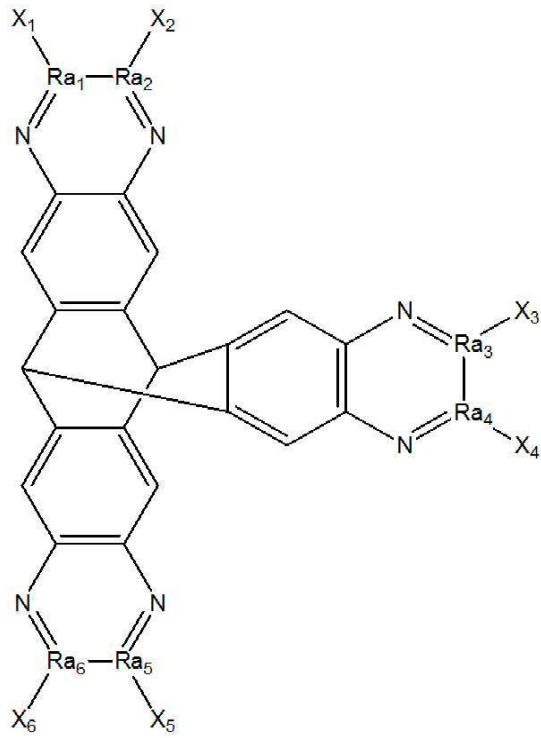
a) 금속 전구체, 하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 b를 유기 용매에 용해시키는 단계;

b) 상기 a)단계 용액에 환원제를 첨가하여 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 촉매 복합체의 제조방법:

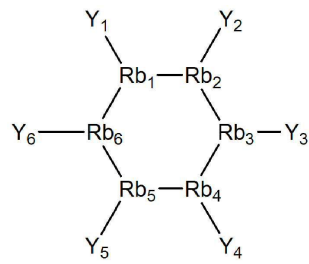
[일반식 (1)]



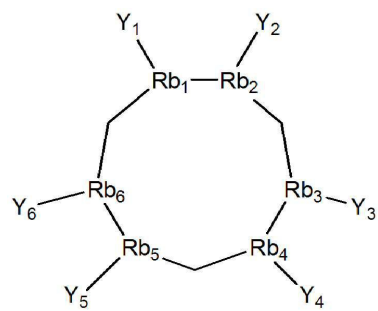
[일반식 (2)]



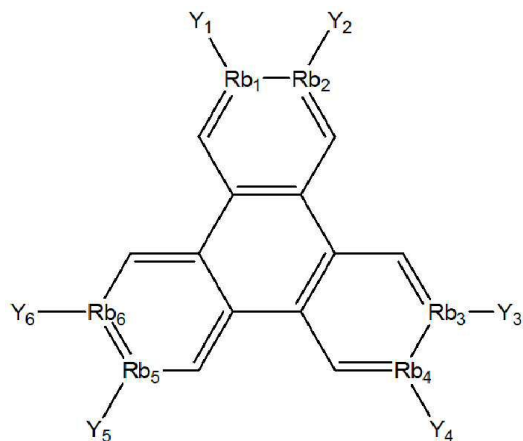
[일반식 (3)]



[일반식 (4)]



[일반식 (5)]



상기 일반식 (1)~(2)에서, X₁ 내지 X₆은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택되고,

상기 일반식 (3)~(5)에서, Y₁ 내지 Y₆은 X₁ 내지 X₆와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A, Y_A가 산소일 때, R_{aA}-X_A, R_{bA}-Y_A는 카르보닐기이고, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 a)단계의 상기 금속 전구체는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 a)단계의 상기 단량체 a 및 상기 단량체 b는 1:2~2:1의 몰비로 용해되는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 a)단계의 유기 용매는 N,N-다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DEF), N,N-다이메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAC), 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 헥사메틸포스포르아마이드(hexamethylphosphoramide, HMPA), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군에서 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 b)단계의 환원제는 수소화붕소리튬(LiBH₄), 수소화알루미늄리튬(LiAlH₄), 수소화붕소나트륨(NaBH₄) 또는 하이드라진(hydrazine)으로 이루어진 군에서 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 b)단계에서 상기 침전물은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인을 이용하여 여과함으로써 수득되는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 b)단계에서 환류가 이루어지는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 13

제6항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 a)단계와 b)단계 사이에 150~200℃에서 환류가 이루어지는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 b)단계 이후 비활성기체 분위기 하에서 700~900℃에서 1~3시간 동안 열처리하는 단계;를 더 포함하는 촉매 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질소가 함유된 3차원 고분자 구조체와 금속을 이용한 촉매의 제조 및 이를 이용한 수소생성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수소는 청정에너지 자원으로 평가받으며, 대체 에너지로써 수소연료전지차, 연료전지, 등 많은 에너지 변환 및 저장 장치 분야에서 필요로 하는 기체이다. 물의 전기분해를 이용한 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)은 깨끗하게 수소 기체를 얻을 수 있는 방법이지만 제조비용측면에서 화석연료 개질을 통해 얻는 것 보다 비싸기 때문에 상용화에 어려움이 있다. 실제 산업 분야에 적용하기 위해선 우수한 내구성, 고효율, 가격경쟁력이 요구되며 촉매는 반드시 최소한의 과전압과 빠른 반응으로 진행되는 것이 필수 조건이다. 그러나 현재 수소발생반응에 이용되는 촉매는 안정성이 낮아 반응 후 촉매 소실과 전극을 자주 교체해야 하는 한계를 가지고 있다.

[0004] 산성 환경에서 가장 효율적인 촉매로는 백금 기반 촉매가 알려져 있으며, 양성자와의 강한 결합으로 빠른 반응 속도를 보여주고 있다. 하지만 백금과 같은 귀금속은 비산성 환경에서 안정성이 낮아 백금수요가 많은 산업에서는 부담이 커질 수밖에 없다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위해 비금속 기반 촉매가 연구되고 있으나, 산성 환경에 부식의 문제를 가지고 있고, 백금에 비해 높은 과전압으로 낮은 성능과, 비용 및 생산성 측면에서 문제점이 있다(Nat. Commun., 2014, 5, 3783, Nat. Mater., 2012, 11, 802-807). 귀금속 기반 촉매 중에서는 루테튬, 이리듐을 기반으로 한 촉매들이 백금과 버금가는 성능을 보여주고 있으나 여전히 안정성에 관한 문제는 해결되지 않고 있다.

[0005] 안정성을 개선하기 위해 최근 2차원 고분자 구조체에 나노 사이즈의 금속 입자들을 담지 시키는 연구들이 활발

히 일어나고 있다(Nat. Nanotech., 2017, 12, 441-447, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 1737-1742). 그러나 2차원 구조체는 안정성을 제공하지만 동시에 촉매 활성 공간 일부를 상쇄시키는 단점을 가지고 있다. 안정성을 개선함과 동시에 촉매 활성 공간 또한 유지한다면 소량으로도 오랫동안 사용할 수 있는 장점을 가지게 되므로 이러한 기술 해결이 필요한 시점이다.

[0006] 따라서, 현재에는 촉매 활성 공간을 확보하면서도, 촉매 활성 안정성이 우수한 수소생산촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0007] 또한, 실제 산업분야에서 응용하기 위하여, 광범위한 pH 범위에서 우수한 촉매 활성 및 안정성을 가지는 수소생산촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1803738호

발명의 내용

해결하려는 과제

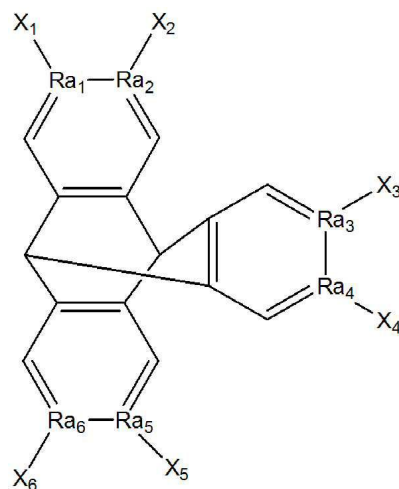
[0010] 본 발명의 목적은 촉매 활성 공간을 확보하면서도, 촉매 활성 안정성이 우수한 수소생산촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 실제 산업분야에서 응용하기 위하여, 광범위한 pH 범위에서 우수한 촉매 활성 및 안정성을 가지는 수소생산촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

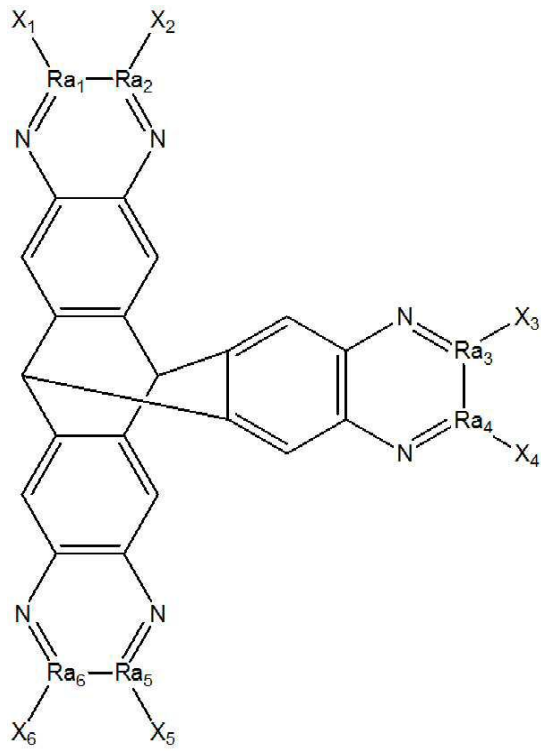
[0013] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 b를 포함하는 담지체; 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체에 대하여 개시한다.

[0016] [일반식 (1)]



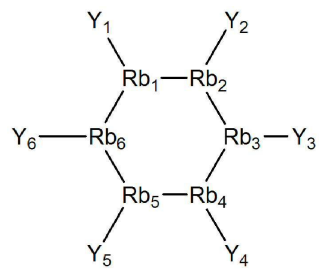
[0017]

[0019] [일반식 (2)]



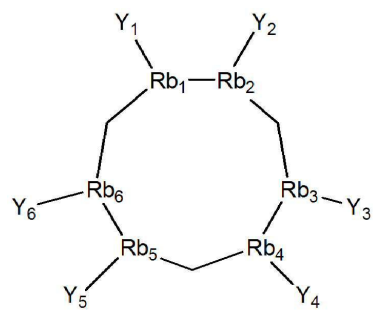
[0020]

[0022] [일반식 (3)]



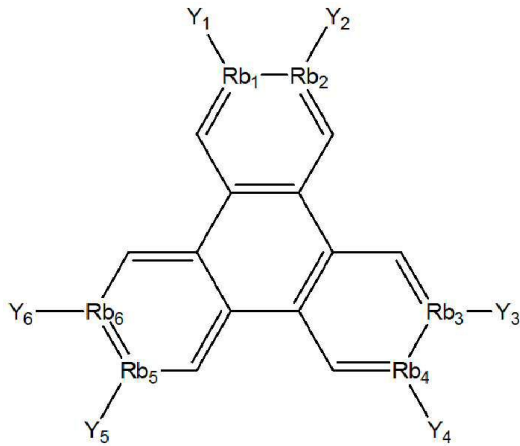
[0023]

[0025] [일반식 (4)]



[0026]

[0028] [일반식 (5)]



[0029]

[0031] 상기 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택되고,

[0032] 상기 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A , Y_A 가 산소일 때, $R_{aA}-X_A$, $R_{bA}-Y_A$ 는 카르보닐기이고, A 는 1 내지 6 이하의 자연수).

[0033] 본 발명의 각 촉매 복합체에 있어서, 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 모두 산소 또는 아민기로 선택되고, 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 모두 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택되는 것이 바람직하다.

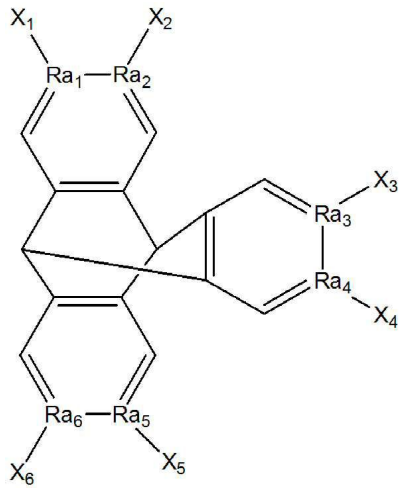
[0034] 본 발명의 각 촉매 복합체에 있어서, 담지체는 단량체 a 및 단량체 b가 반복 반응하여 형성된 케이지형 공극을 포함하는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 각 촉매 복합체에 있어서, 금속 원자는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명의 각 촉매 복합체에 있어서, pH 농도 0이상 14이하에서, 촉매 활성이 유지되는 것이 바람직하다.

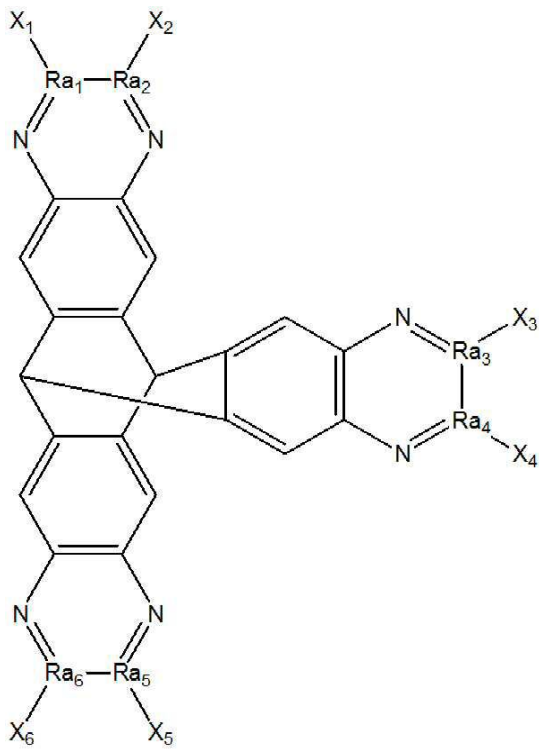
[0037] 또한, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 a) 금속 전구체, 하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 1 내지 99몰%의 단량체 b를 유기 용매에 용해시키는 단계; b) 상기 a)단계 용액에 환원제를 첨가하여 침전물을 수득하는 단계;를 포함하는 촉매 복합체의 제조방법에 대하여 개시한다.

[0039] [일반식 (1)]



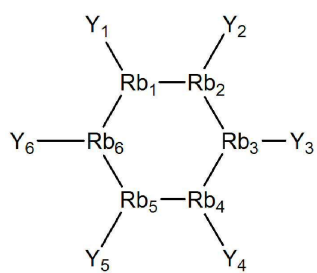
[0040]

[0042] [일반식 (2)]



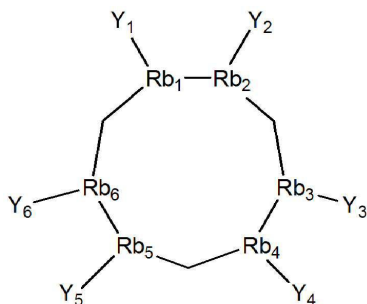
[0043]

[0045] [일반식 (3)]



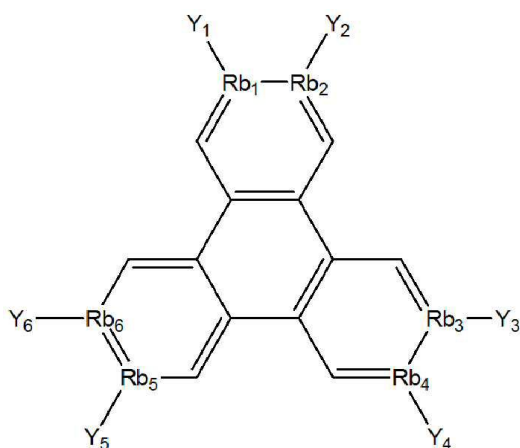
[0046]

[0048] [일반식 (4)]



[0049]

[0051] [일반식 (5)]



[0052]

[0054] 상기 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택되고,

[0055] 상기 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A , Y_A 가 산소일 때, $R_{aA}-X_A$, $R_{bA}-Y_A$ 는 카르보닐기이고, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

[0056] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, a)단계의 금속 전구체는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, a)단계의 단량체 a 및 단량체 b는 1:2~2:1의 몰비로 용해되는 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, a)단계의 유기 용매는 N,N-다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DEF), N,N-다이메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAC), 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 헥사메틸포스포르아마이드(hexamethylphosphoramide, HMPA), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)으로 이루어진 군에서 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, b)단계의 환원제는 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 수소화알루미늄리튬($LiAlH_4$), 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 또는 하이드라진(hydrazine)으로 이루어진 군에서 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, b)단계에서 침전물은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인을 이용하여 여과함으로써 수득되는 것이 바람직하다.

[0061] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, b)단계에서 환류가 이루어지는 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, a)단계와 b)단계 사이에 150~200℃에서 환류가 이루어지는 단

계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0063] 본 발명의 각 촉매 복합체의 제조방법에 있어서, b)단계 이후 비활성기체 분위기 하에서 700~900℃에서 1~3시간 동안 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0065] 본 발명은 3차원 고분자 담지체의 케이지형 공극이 금속 원자가 균일한 분포로 담지체에 담지되도록 함으로써, 촉매 활성 및 안정성이 우수한 촉매 복합체를 제공한다.

[0066] 또한, 본 발명은 광범위한 pH 범위에서 우수한 촉매 활성 및 안정성을 가지는 촉매 복합체를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0068] 도 1은 본 발명 촉매 복합체의 제조과정 간략도이다.

도 2a는 본 발명 담지체의 양의 x,y,z축에서 바라본 평면도이다.

도 2b는 본 발명 담지체의 x-y 평면도이다.

도 2c는 본 발명 담지체의 y-z 평면도이다.

도 3a는 본 발명 촉매 복합체의 양의 x,y,z축에서 바라본 평면도이다.

도 3b는 본 발명 촉매 복합체의 x-y 평면도이다.

도 3c는 본 발명 촉매 복합체의 y-z 평면도이다.

도 4a는 실시예 1의 SEM 이미지이다. (스케일바 : 2 μ m)

도 4b는 실시예 1의 SEM 이미지이다. (스케일바 : 0.5 μ m)

도 5는 실시예 1의 X선 회절 패턴이다.

도 6는 실시예 1의 질소-흡착-탈착 등온선이다.

도 7은 실시예 1의 기공크기분포 그래프이다.

도 8은 실시예 1의 AR-TEM 이미지이다. (스케일바 : 4nm)

도 9은 왼쪽부터 차례대로 각각 실시예 1의 HAADF이미지와 EDX이미지(C,Ir,N)이다.

도 10a는 산성환경(pH 0~0.3)에서의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선(polarization curve) 그래프이다.

도 10b는 도 10a의 확대 그래프이다.

도 10c는 도 10a의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 타펠 기울기(Tafel slope) 그래프(Tafel plot)를 나타낸 것이다.

도 10d는 도 10a의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 과전압과 교환 전류 밀도를 비교한 그래프이다.

도 10e는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 10,000번의 수소발생 테스트 이후의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다.

도 10f는 도 10e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF이미지와 EDX이미지(C,Ir,N)이다.

도 10g는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 실시예 1과 비교예 1,2 및 공지된 촉매들의 과전압을 비교하기 위한 표이다 (황산 수용액 0.5M).

도 10h는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 실시예 1과 각 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들의 과전압 및 TOF

를 비교하기 위한 표이다 (황산 수용액 0.5M).

도 11a는 염기성환경(pH 14)에서의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선(polarization curve) 그래프이다.

도 11b는 도 11a의 확대 그래프이다.

도 11c는 도 11a의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 타펠 기울기(Tafel slope) 그래프(Tafel plot)를 나타낸 것이다.

도 11d는 도 11a의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 과전압과 교환 전류 밀도를 비교한 그래프이다.

도 11e는 염기성환경(pH 14)에서, 10,000번의 수소발생 테스트 이후의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다.

도 11f는 도 11e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF이미지와 EDX이미지(C, Ir, N)이다.

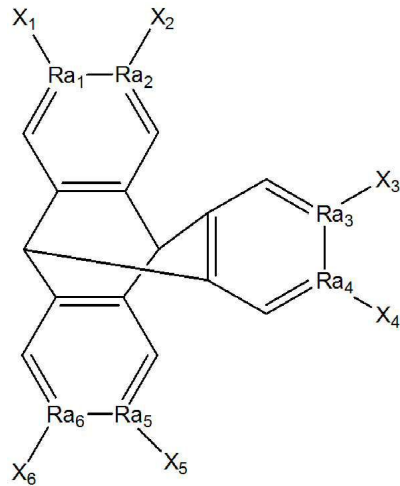
도 11g는 염기성환경(pH 14)에서, 실시예 1과 비교예 1,2 및 공지된 촉매들의 과전압을 비교하기 위한 표이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M).

도 11h는 염기성환경(pH 14)에서, 실시예 1과 각 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들의 과전압 및 TOF를 비교하기 위한 표이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

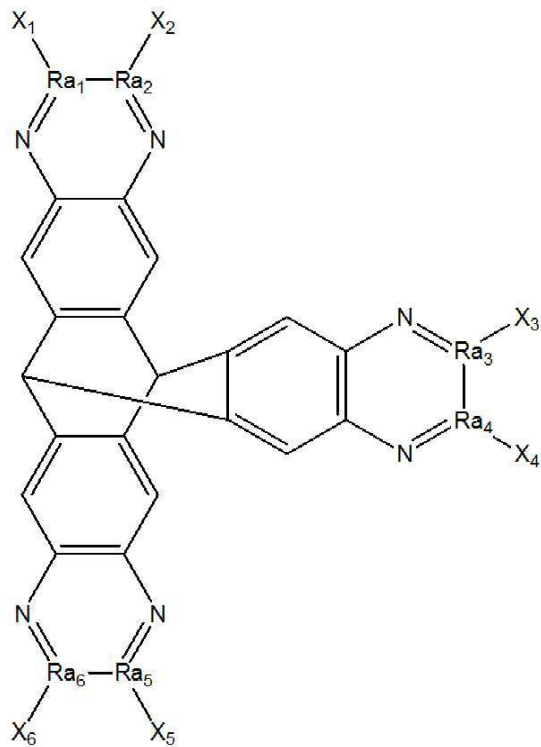
- [0069] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.
- [0070] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.
- [0071] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0072] 또한, 본 명세서의 "CON"은 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 3차원 고분자 담지체로서, 실시예에 기재된 제조방법에 따라 제조되는 고분자 담지체를 포함하여 명세서 내용 전체 맥락으로부터 통상의 기술자가 이해할 수 있는 범위 내에서 금속원자를 담지할 수 있는 3차원 고분자 담지체로 확대 해석될 수도 있다.
- [0073] 또한, 본 명세서에서 "단량체 a"는 담지체(CON)의 단량체로서, 이하의 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표현될 수 있다.

[0074] [일반식 (1)]



[0075]

[0077] [일반식 (2)]

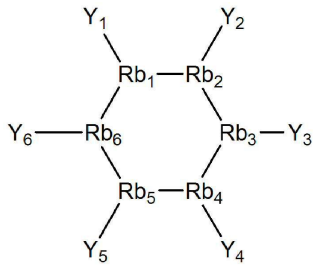


[0078]

[0080] 일반식 (1)~(2)에서, X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(X_A 가 산소일 때, $R_{aA}-X_A$ 는 카르보닐기이고, A 는 1 내지 6 이하의 자연수).

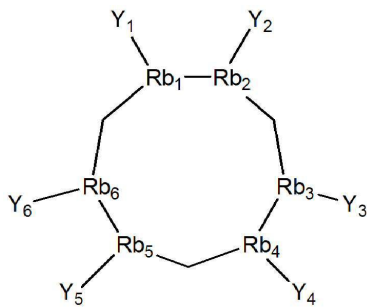
[0081] 또한, 본 명세서에서 "단량체 b"는 담지체(CON)의 단량체로서, 이하의 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표현될 수 있다.

[0083] [일반식 (3)]



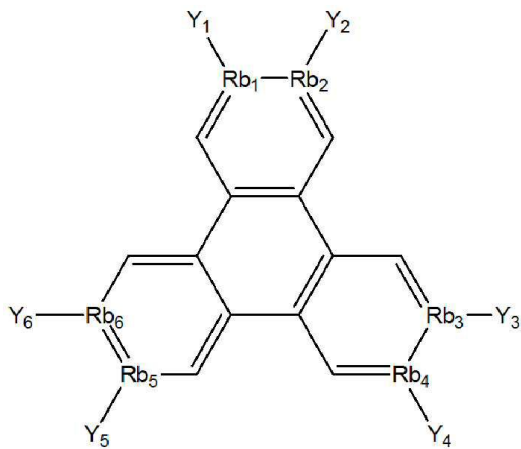
[0084]

[0086] [일반식 (4)]



[0087]

[0089] [일반식 (5)]



[0090]

[0091] 일반식 (3)~(5)에서, Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택된다(Y_A 가 산소일 때, Rb_A-Y_A 는 카르보닐기이고, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

[0092] 또한, 본 명세서에서 "케이지형 공극"은 단량체 a의 가장자리에 단량체 b가 달라붙으면서 세 방향으로 대칭성을 가지며 성장한 결과, 형성되는 담지체(CON) 내에 형성되는 공극으로서, 금속 원자를 사방에서 둘러싸서 단단하게 고정시킬 수 있는 공극이다.

[0093] 이하 본 발명의 과제해결수단에 대해 구체적으로 상술한다.

[0095] <본 발명의 촉매 복합체>

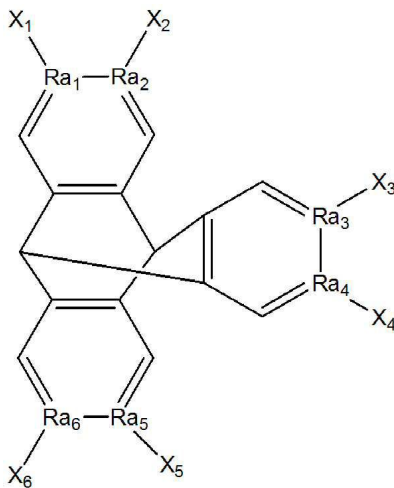
[0096] 본 발명의 촉매 복합체는 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 1 내지 99몰%의 단량체 b를 포함하는 담지체 및 금속 원자를 포함할 수 있다. 이하에서는 본 발명 촉매 복합체의 각 구성에 대하여 상세히 서술한다.

[0098] 담지체(CON)

[0099] 본 발명에 있어서, 담지체(CON)은 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 단량체 a 및 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시되는 단량체 b의 반응물일 수 있다.

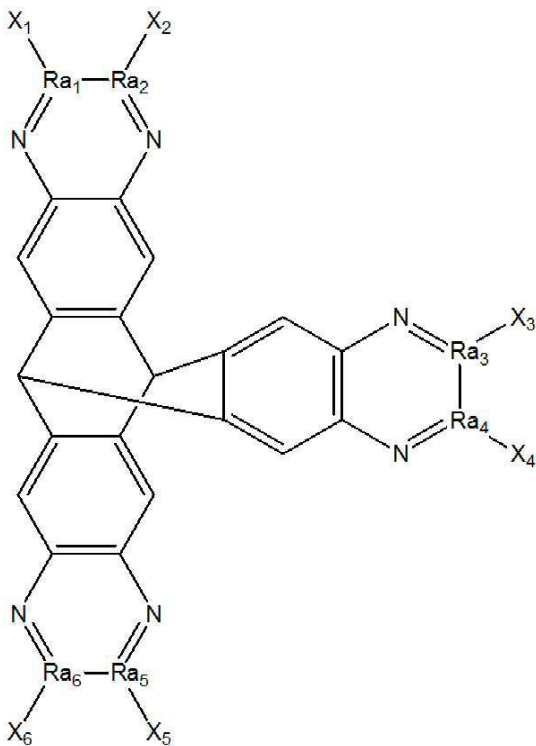
[0100] 본 발명에 있어서, 하기 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표시되는 단량체 a는 비시클로(bicyclo)단위를 포함할 수 있다. 단량체 a의 X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 산소 또는 아민기로 선택될 수 있으나, 바람직하게는 단량체 a의 X_1 내지 X_6 은 모두 산소 또는 아민기로 선택되어 단량체 a가 C_{3v} 의 대칭성을 가질 수 있다 (X_A 가 산소일 때 $R_{aA}-X_A$ 는 카르보닐기이며, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

[0102] [일반식 (1)]



[0103]

[0105] [일반식 (2)]



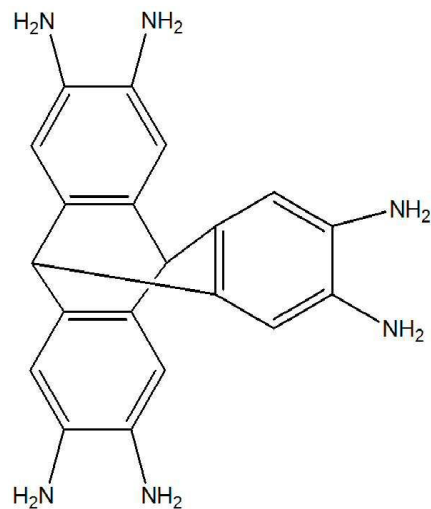
[0106]

[0107] 그러나, 단량체 a는 이상과 같은 단량체 a의 일반식 (1)~(2) 중 하나로 표현되는 화합물에 제한되어 해석되지 않고, 단량체 a는 단량체 b의 작용기와 시프 염기(Schiff base) 반응을 통하여 이민결합으로 고리화되는 것을

전제로, 비시클로(bicyclo) 단위를 포함하면서, 대칭성을 가진 다양한 고리구조의 화합물로 표현될 수 있다.

[0108] 본 발명 단량체 a의 일 예로서, 단량체 a는 이하의 화학식 (1)로 표현될 수 있다 (트립티센 헥사아민 (tritycene hexamine, THA), 분자량 344.42g/mole).

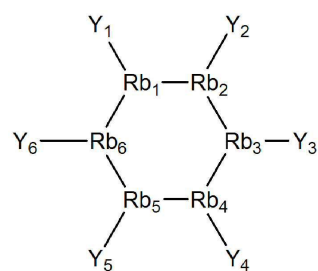
[0110] [화학식 (1)]



[0111]

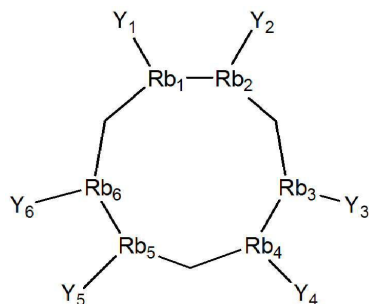
[0113] 본 발명에 있어서, 단량체 b는 하기 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표시될 수 있다. 단량체 b의 Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 각각 종속적으로 산소 또는 아민기로 선택될 수 있다. 단량체 b는 바람직하게는, 상기 단량체 a의 X_1 내지 X_6 이 모두 산소 또는 아민기로 선택되는 경우에, 단량체 b의 Y_1 내지 Y_6 은 X_1 내지 X_6 와 이민결합을 형성하는 것을 전제로 모두 산소 또는 아민기로 선택될 수 있다(Y_A 가 산소일 때, $R_{bA}-Y_A$ 는 카르보닐기이고, A는 1 내지 6 이하의 자연수).

[0115] [일반식 (3)]



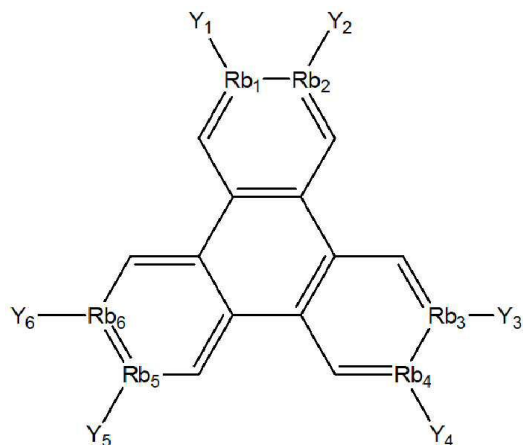
[0116]

[0118] [일반식 (4)]



[0119]

[0121] [일반식 (5)]

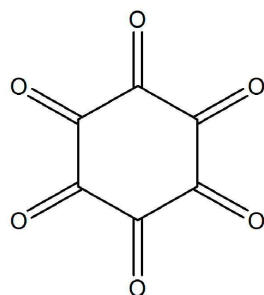


[0122]

[0124] 그러나, 단량체 b는 이상과 같은 단량체 b의 일반식 (3)~(5) 중 하나로 표현되는 화합물에 제한되어 해석되지 않고, 단량체 a의 작용기와 시프 염기(Schiff base) 반응을 통하여 이민결합으로 고리화되는 것을 전제로, C₆, C₉, C₁₂의 고리화합물 또는 헥세인(hexane) 단위를 포함하면서, 대칭성을 가진 다양한 고리구조의 화합물로 표현될 수 있다.

[0125] 본 발명 단량체 b의 일 예로서, 단량체 b는 이하의 화학식 (2)로 표현될 수 있다 (헥사케토사이클로헥세인(hexaketocyclohexane, HKH), 분자량 168.06g/mole).

[0127] [화학식 (2)]



[0128]

[0130] 본 발명의 담지체(CON)는 단량체 a와 단량체 b를 반복하여 반응시킨 유기 구조체일 수 있다. 단량체 a 및 단량체 b는 비가역 반응을 통해 담지체(CON)을 형성할 수 있으며, 두 분자가 반응을 시작하면, 단량체 a의 가장자리에 단량체 b가 달라붙으면서 세 방향으로 대칭성을 가지며 성장한다. 반응이 이루어지는 단량체 a 및 단량체 b

의 카르보닐기, 아민기는 시프 염기(Schiff base) 반응을 통하여 이민결합으로 고리화될 수 있다.

- [0131] 본 명세서의 도 2a 내지 2c는 각각 본 발명 담지체(CON)의 양의 x,y,z축에서 바라본 평면도, x-y 평면도, y-z 평면도이다. 도 2a 내지 도 2c를 참조하면, 본 발명의 담지체(CON)는 모든 결합이 육각형 고리 모양으로 구성되어 구조적으로 안정하다. 또한, 본 발명의 담지체(CON)는 유기 구조체로서, 안정성 측면에서 공지된 다른 담지체에 비하여 우수할 수 있다. 본 발명의 담지체(CON)은 수소발생반응 촉매의 담지체로서 물에 반응하지 않고 높은 내열성을 갖는다.
- [0132] 본 발명의 담지체(CON)는 다공성의 유기 구조체로서 수소 기체의 흡착이 안정적으로 이루어져 기체 흡착 능력이 우수하다. 또한, 담지체(CON)에 포함되어 있는 규칙적으로 배열된 질소 원자로 인해, 수소 기체의 흡착, 탈착이 효율적으로 이루어질 수 있다.
- [0133] 본 발명의 담지체(CON)는 케이지형 공극을 포함할 수 있고, 담지체(CON)의 케이지형 공극에는 금속 원자가 담지되어 촉매 복합체를 형성할 수 있다.
- [0134] 본 발명의 케이지형 공극은 단량체 a의 가장자리에 단량체 b가 달라붙으면서 세 방향으로 대칭성을 가지며 성장한 결과, 형성되는 담지체(CON) 내에 형성되는 공극으로서, 금속 원자를 사방에서 둘러싸서 단단하게 고정시킬 수 있는 공극이다.
- [0135] 본 발명의 케이지형 공극은 금속 전구체의 환류 과정에서 금속 원자의 핵을 형성하여, 금속 원자가 균일하게 분포로 담지체(CON)에 담지시키기 위한 앵커링 자리(anchoring site)를 제공할 수 있다.
- [0136] 또한, 본 발명의 케이지형 공극은 질소를 포함하고 있어 금속 원자를 더욱 단단하게 고정할 수 있다. 바람직하게는, 금속 원자를 담지체의 케이지형 공극에 더더욱 단단하게 고정하기 위하여, 케이지형 공극은 질소를 더 많이 포함할 수 있다. 케이지형 공극에 질소를 더 많이 포함하기 위하여, 담지체(CON)의 단량체인 단량체 a 및 단량체 b는 고리의 탄소가 한 개 또는 그 이상이 질소로 치환될 수 있다.
- [0138] 금속 원자
- [0139] 본 발명의 금속 원자는 본 발명의 담지체(CON)에 담지되어, 금속 원자가 담지체(CON)에 담지된 촉매 복합체를 형성할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 금속 원자는 그 구성에 있어서 일반적으로 수소발생반응 촉매에 이용되는 금속을 포함할 수 있다. 이하에서는 본 발명의 금속 원자의 예시를 열거하나 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 금속 원자는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 포함할 수 있다.
- [0141] 본 발명의 금속 원자는 금속 전구체가 환류되어 형성될 수 있다. 금속 전구체는 담지체(CON)의 케이지형 공극에서 환류되면서 금속 원자의 핵을 형성하고, 그 결과 금속 원자는 균일한 분포로 담지체의 케이지형 공극에 담지될 수 있다.
- [0143] 촉매 복합체
- [0144] 본 발명의 촉매 복합체는 금속 원자가 담지체(CON)에 담지된 촉매 복합체일 수 있다. 도 3a 내지 도 3c는 본 발명 촉매 복합체를 다양한 각도에서 바라본 평면도이다. 도 3a는 본 발명 촉매 복합체의 양의 x,y,z축에서 바라본 평면도이다. 도 3b는 본 발명 촉매 복합체의 x-y 평면도이다. 도 3c는 본 발명 촉매 복합체의 y-z 평면도이다.
- [0145] 도 3a 내지 도 3c를 참조하면, 본 발명의 담지체(CON)의 케이지형 공극에 금속 원자가 담지된 형태를 알 수 있다. 본 발명 촉매 복합체는 담지체(CON)의 케이지형 공극에 금속 원자를 담지한다. 담지체(CON)는 금속 원자의 외면을 감싸는 케이지형 공극을 제공한다. 케이지형 공극은 금속 전구체의 환류 과정에서 금속 원자의 핵을 형성하여, 금속 원자를 담지체에 균일한 분포로 담지시킬 수 있다. 금속 원자가 담지체(CON)에 균일하게 분포되어 담지되며, 케이지형 공극은 질소를 함유하여 금속 원자를 강하게 고정할 수 있으므로, 본 발명의 촉매 복합체는 촉매 활성 및 안정성이 우수하다.
- [0146] 또한, 본 발명의 촉매 복합체는 다공성의 담지체(CON)에 금속 원자를 담지하여 수소 기체의 흡착, 탈착이 유리

하므로, 수소발생반응 촉매로서의 성능이 우수하다. 이하에서는 본 발명의 촉매 복합체의 제조방법에 대하여 서술한다.

[0148] <본 발명의 촉매 복합체의 제조방법>

[0149] 본 발명의 촉매 복합체의 제조방법은 a) 금속 전구체, 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 1 내지 99몰%의 단량체 b를 유기 용매에 용해시키는 단계; 및 b) 상기 a)단계 용액에 환원제를 첨가하여 침전물을 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0150] 이하에서는 본 발명 촉매 복합체의 제조방법의 각 단계에 대하여 상세히 서술한다.

[0151] a)단계 : 금속 전구체, 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 1 내지 99몰%의 단량체 b를 유기 용매에 용해시키는 단계;

[0152] 본 발명의 금속 전구체는 그 구성에 있어서 일반적으로 수소발생반응 촉매에 이용되는 금속을 포함할 수 있다. 이하에서는 본 발명의 금속 전구체에 포함될 수 있는 금속을 열거하나 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 금속 전구체는 이리듐(Ir), 세륨(Ce), 철(Fe), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0153] 본 발명의 금속 전구체는 상술한 금속의 염으로서 유기 용매에 용해될 수 있으면 되고, 구성에 있어서 제한되지 않는다. 이하에서는 본 발명의 금속 전구체에 포함될 수 있는 금속의 염을 열거하나 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 금속 전구체는 상술한 금속의 불화염, 염화염, 질산염, 황산염, 암모늄염, 아세트산염 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0154] 본 발명의 a)단계에서, 1 내지 99몰%의 단량체 a 및 1 내지 99몰%의 단량체 b를 유기 용매에 용해시킬 수 있으나, 바람직하게는 단량체 a 및 단량체 b는 1:2~2:1의 몰비로 용해될 수 있다.

[0155] 본 발명의 a)단계에서, 금속 전구체, 단량체 a 및 단량체 b가 용매에 용해될 수 있으면 되고, 용매의 구성에 대해서는 제한되지 않는다. 본 발명 용매의 예로서, N,N-다이메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DEF), N,N-다이메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAC), 다이메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 헥사메틸포스포르아마이드(hexamethylphosphoramide, HMPA), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 등을 들 수 있다.

[0156] 본 발명의 a)단계와 b)단계 사이에 150~200℃에서 환류가 이루어질 수 있다. 환류는 2~5시간 동안 이루어질 수 있다. 환류 후 70~90℃로 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0157] 본 발명의 a)단계에서, 단량체 a 및 단량체 b는 비가역 반응을 통해 담지체(CON)을 형성할 수 있으며, 반응이 이루어지는 단량체 a 및 단량체 b의 카르보닐기 또는 아민기는 시프 염기(Schiff base) 반응을 통하여 이민결합으로 고리화될 수 있다.

[0159] b)단계 : a)단계 용액에 환원제를 첨가하여 침전물을 수득하는 단계

[0160] 본 발명에 있어서, b)단계는 a)단계 용액에 환원제를 첨가하여 침전물을 수득하는 단계일 수 있다. b)단계에서 금속 원자가 담지체(CON)에 담지된, 촉매 복합체인 침전물을 수득할 수 있다. 이하에서는 b)단계의 각 구성에 대하여 서술한다.

[0161] 본 발명의 b)단계에 있어서, 환원제는 금속 전구체를 환류시켜 금속 나노 입자를 형성할 수 있는 것을 전제로 그 구성은 제한되지 않는다. 환원제의 예로서, 수소화붕소리튬(LiBH₄), 수소화알루미늄리튬(LiAlH₄), 수소화붕소나트륨(NaBH₄) 또는 하이드라진(hydrazine) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 수소화붕소나트륨(NaBH₄)을 들 수 있다.

[0162] 본 발명 b)단계의 환류는 150~200℃에서 2~4시간 동안 이루어질 수 있다. 환류 후 20~30℃로 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0163] 본 발명 b)단계의 침전물인 촉매 복합체는 열처리 전에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 멤브레인을 이용하여 여과함으로써 수득할 수 있다. 상기 여과하는 과정 후에 본 발명의 일 예로서 아세톤과 메탄올 용매로 각각 2~4

일 동안 속슬렛 추출하여 불순물 및 저분자 물질을 제거하는 과정을 더 포함할 수 있다. 수득된 최종산물들은 동결건조법을 이용하여 용매를 제거할 수 있다.

[0164] 본 발명의 b)단계 이후에, 비활성기체 분위기 하에서 700~900℃에서 1~3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0165] 본 발명의 b)단계에 있어서, 금속 전구체는 환류되어 금속 원자로서 담지체(CON)에 담지된다. 담지체(CON)의 케이지형 공극은 앵커링 자리(anchoring site)를 제공하여, 금속 전구체의 환류 과정에서 금속 원자의 핵을 형성하여, 금속 원자가 균일한 분포로 담지체(CON)에 담지될 수 있게 한다.

[0166] 도 1은 본 발명 촉매 복합체의 제조과정을 요약한 간략도이다. 도 1을 참조하면, 단량체 a의 일 예인 트립티센 헥사아민(triptycene hexamine, THA) 및 단량체 b의 일 예인 헥사케토사이클로헥세인(hexaketocyclohexane, HKH)으로 본 발명의 3차원 고분자 구조체인 담지체(CON)를 합성한다. 금속 전구체는 환원제로 금속 원자로 환류될 수 있다. 본 발명 담지체(CON)의 케이지형 공극은 금속 전구체의 환류 과정에서 금속 원자의 핵을 형성하여, 금속 원자가 균일한 분포로 담지체(CON)에 담지될 수 있도록 한다. 본 발명의 일 예로서 최종산물은 도 1의 화살표 우측에 있는 담지체(CON)에 금속 원자가 담지된 촉매 복합체일 수 있다.

[0168] {실시예}

[0169] 이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 이는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 제공되는 것으로서, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 발명의 사상이 반드시 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0171] 실시예 1 : 촉매 복합체(Ir@CON)의 제조

[0172] 질소 분위기 하에서 염화이리듐(IrCl₃, 1.5g)을 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 70 ml를 얼음통 안에 설치된 플라스크에 섞어준다. 교반된 용액에 트립티센 헥사아민 헥사하이드로클로라이드(triptycene hexamine hexahydrochloride, THA, 2 g)와 헥사케토사이클로헥세인 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane octahydrate, HKH, 1.108 g)을 첨가한다. 상온으로 온도를 올려주고, 2시간 동안 계속해서 교반시킨 뒤 온도를 올리기 위해 오일통으로 교체해준다. 천천히 175℃까지 온도를 올린 후, 3시간 동안 교반시킨다. 고분자 반응이 끝나면 80℃로 식히고, 수소화붕소나트륨 용액(NaBH₄, 60 ml, 10 wt% in NMP)을 천천히 떨어뜨려준다. 혼합물은 다시 175℃로 올려준 뒤 3시간 동안 교반하고, 실온으로 식힌 후 아세톤(acetone)에 부어 침전시킨다. 검은색 침전물들은 적절한 필터지에 여과하여 아세톤과 메탄올(methanol) 용매로 각각 3일씩 속슬렛 추출기(S Soxhlet extractor)에 불순물 및 저분자 물질 제거과정을 시행한다. 수거된 최종산물들은 동결건조법을 이용하여 용매를 제거하고 700~900℃ 범위 내에서 2시간 동안 비활성기체 분위기 하에서 열처리를 진행한다.

[0174] 비교예 1 : 그래핀/이리듐 촉매(Ir/C)의 제조

[0175] 카본 블랙에 이리듐(Ir)을 담지시킨 그래핀/이리듐(Ir) 촉매이다. 이리듐은 그래핀/이리듐(Ir) 촉매 총 중량을 기준으로 20 중량% 담지되었다.

[0177] 비교예 2 : 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 제조

[0178] 카본 블랙에 백금(Pt)을 담지시킨 그래핀/백금(Pt) 촉매이다. 백금은 그래핀/백금(Pt) 촉매 총 중량을 기준으로 20 중량% 담지되었다.

[0180] <물리적 특성 분석>

[0181] 도 4a 및 4b는 각각 스케일바가 2 μ m, 0.5 μ m인 실시예 1의 SEM(Scanning electron microscopy) 이미지이다. 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 촉매 복합체는 구형의 형태로 대략적으로 약 0.8 내지 2 μ m의 직경을 가진다.

- [0182] 도 5는 실시예 1의 X선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD)이다. PDF #06-0598(이리듐(Ir) JCPDS Card No.06-0598)의 피크와 실시예 1의 X선 회절 패턴을 비교함으로써 실시예 1 촉매 복합체에 이리듐(Ir)이 담지되어 있음을 알 수 있다. 또한, 셰러 방정식(Scherrer equation)을 이용하면, 담지된 이리듐(Ir)의 평균 입경이 약 2.0nm이다.
- [0183] 도 6은 실시예 1의 질소-흡착-탈착 등온선이다. 도 6을 참조하면, 실시예 1의 브루나우어-에메트-텔러(BET) 표면은 약 $193.4\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 약 $110\text{cm}^3/\text{g}$ 의 총 기공 부피를 가지며, 평균 직경 약 2.29nm의 기공을 포함한다.
- [0184] 도 7은 실시예 1의 기공크기분포 그래프이다. 도 7을 참조하면, 실시예 1의 기공크기분포는 약 0.82nm를 중심으로 하나의 주요 피크를 가짐을 알 수 있다.
- [0185] 도 8은 실시예 1의 AR-TEM(Atomic-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다 (스케일바 : 4nm). 도 8을 참조하면, 이리듐(Ir)의 평균 입경은 약 1.3 내지 2.3nm이고, 실시예 1의 비표면적 값은 약 $193.36\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0186] 도 9는 주사 투과 전자 현미경 이미지(Scanning transmission electron microscopy)에서, 왼쪽부터 차례대로 각각 실시예 1의 HAADF(high-angle annular dark field)이미지와 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)이미지(C(탄소), Ir(이리듐), N(질소))이다 (스케일바 : 10nm). 도 9를 참조하면, 이리듐(Ir)이 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있음을 알 수 있다.
- [0188] 실시예 1의 구조적 특성 확인 - 측정 결과의 분석
- [0189] 도 4a, 도 4b, 도 5, 도 8을 참조하면, 본 발명 실시예 1(Ir@CON)은 구형의 형태로 대략적으로 약 0.8 내지 $2\mu\text{m}$ 의 직경을 가진다. 실시예 1은 이리듐(Ir)을 담지하고 있으며, 담지된 이리듐(Ir)의 평균 입경은 약 1.3 내지 2.3nm이다.
- [0190] 도 6, 도 7, 도 8을 참조하면, 본 발명 실시예 1(Ir@CON)의 비표면적값은 약 $193.4\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 또한, 총 기공 부피는 약 $110\text{cm}^3/\text{g}$, 기공의 평균 직경은 약 2.29nm, 기공크기분포의 주요 피크의 중심은 약 0.82nm이다.
- [0191] 도 9를 참조하면, 본 발명 실시예 1에 담지되는 이리듐(Ir)은 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있음을 알 수 있고, 이로 인해 실시예 1은 우수한 촉매 활성 및 안정성을 가진다.
- [0193] <전기화학적 특성 분석 - 수소발생능 분석>
- [0194] 포텐셜스텝(Potentiostat)이 장착 된 회전 디스크 전극(RDE)을 사용하여 전극 셀에서 전기 화학적 활성 및 안정성을 측정 하였다. Ag/AgCl(3.0M aq. NaCl)전극과 흑연 막대를 각각 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였고, 각각의 촉매 물질을 올린 회전 디스크 전극을 작용 전극으로 사용하였다. 전기화학적 테스트를 위해 5mg 촉매와 10 μL 나피온(Nafion) 용액을 1 mL 물 및 분석 등급의 에탄올(v/v, 1/1) 용액에 균질 한 잉크를 형성하기 위한 초음파 처리를 하였다. 만들어진 전극 촉매 현탁액(10 μL)을 면적 0.196 cm^2 (로딩량 $\sim 0.50\text{ mg}/\text{cm}^2$)의 회전 디스크 전극 (RDE)에 올린 후, 전기화학적 테스트 전에 실온에서 건조시켰다.
- [0196] 분극 곡선(Polarization curve)
- [0197] 도 10a는 산성환경(pH 0~0.3)에서의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선(polarization curve) 그래프이다 (황산 수용액 0.5M, 스캔 속도 5mV/s). 도 10a에서는 실시예 1 및 각 비교예들의 분극 곡선이 가역 수소 전극 (RHE, reversible hydrogen potential) 대비 도시된다. 도 10a의 그래프에서 가로축은 전위 (V (vs RHE))이며, 세로축은 전류 밀도(mA/cm^2)가 된다. 도 10b는 도 10a의 확대 그래프이다.
- [0198] 실시예 1 및 각 비교예의 촉매 활성은 도 10a 및 도 10b에서 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위(V (vs RHE))의 값으로부터 비교할 수 있다. 도 10a 및 도 10b를 참조하여 촉매 활성이 우수한 순대로 정렬하면 실시예 1, 비교예 2, 비교예 1 순으로 정렬할 수 있다.

- [0200] 도 11a는 염기성환경(pH 14)에서의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선(polarization curve) 그래프이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M, 스캔 속도 5mV/s). 도 11a에서는 실시예 1 및 각 비교예들의 분극 곡선이 가역 수소 전극 (RHE, reversible hydrogen potential) 대비 도시된다. 도 11a의 그래프에서 가로축은 전위(V (vs RHE))이며, 세로축은 전류 밀도(mA/cm^2)가 된다. 도 11b는 도 11a의 확대 그래프이다.
- [0201] 실시예 1 및 각 비교예의 촉매 활성은 도 11a 및 도 11b에서 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위(V (vs RHE))의 값으로부터 비교할 수 있다. 도 11a 및 도 11b를 참조하여 촉매 활성이 우수한 순대로 정렬하면 실시예 1, 비교예 2, 비교예 1 순으로 정렬할 수 있다.
- [0203] 타펠 기울기(Tafel slope)
- [0204] 도 10c는 도 10a(산성환경, pH 0~0.3)의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 타펠 기울기(Tafel slope) 그래프(Tafel plot)를 나타낸 것이다. 타펠 기울기는 전극 활성도의 기준이 되며, 전류가 10배 증가하기 위한 필요한 전압을 나타낸다. 도 10c의 그래프에서 가로축은 전류 밀도(mA/cm^2)의 로그(log) 스케일이며, 세로축은 전위(V(vs RHE))가 된다.
- [0205] 도 10c를 참조하면, 실시예 1의 타펠 기울기는 약 27mV/decade로 측정되었다. 비교예 1 및 비교예 2의 타펠 기울기는 약 30mV/decade, 29mV/decade로 각각 측정되었다.
- [0206] 실시예 1의 타펠 기울기값은 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 낮은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 촉매 활성이 우수함을 알 수 있다.
- [0208] 도 11c는 도 11a(염기성환경, pH 14)의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 타펠 기울기(Tafel slope) 그래프(Tafel plot)를 나타낸 것이다. 타펠 기울기는 전극 활성도의 기준이 되며, 전류가 10배 증가하기 위한 필요한 전압을 나타낸다. 도 11c의 그래프에서 가로축은 전류 밀도(mA/cm^2)의 로그(log) 스케일이며, 세로축은 전위(V(vs RHE))가 된다.
- [0209] 도 11c를 참조하면, 실시예 1의 타펠 기울기는 약 29mV/decade로 측정되었다. 비교예 1 및 비교예 2의 타펠 기울기는 약 32mV/decade, 37mV/decade로 각각 측정되었다.
- [0210] 실시예 1의 타펠 기울기값은 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 낮은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 촉매 활성이 우수함을 알 수 있다.
- [0212] 과전압과 교환 전류 밀도
- [0213] 도 10d는 도 10a(산성환경, pH 0~0.3)의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 과전압(mV)과 교환 전류 밀도(mA/cm^2)를 비교한 그래프이다. 도 10d의 그래프에서 가로축은 실시예 1 및 각 비교예이며, 왼쪽의 세로축은 과전압(mV, 계산 지점 : $10\text{mA}/\text{cm}^2$)이고, 오른쪽의 세로축은 교환 전류 밀도(mA/cm^2)이다.
- [0214] 도 10d의 왼쪽 세로축을 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 과전압은 각각 약 13.4 mV(vs RHE), 20.2 mV(vs RHE), 17.8 mV(vs RHE)이다. 상기 결과로부터 실시예 1의 과전압은 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 낮은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 수소발생반응시에 전력손실이 적음을 알 수 있다.
- [0215] 또한, 도 10d의 오른쪽 세로축을 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 교환 전류 밀도(mA/cm^2)는 각각 약 $1.15\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.76\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.51\text{mA}/\text{cm}^2$ 이다. 상기 결과로부터 실시예 1의 교환 전류 밀도는 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 높은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 전자 교환이 많아 수소발생반응이 잘 일어남을 알 수 있다.

- [0216] 도 10d로부터 실시예 1의 촉매 활성이 비교예 1 및 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0218] 도 11d는 도 11a(염기성환경, pH 14)의 결과로부터 실시예 1 및 각 비교예들의 과전압(mV)과 교환 전류 밀도(mA/cm^2)를 비교한 그래프이다. 도 11d의 그래프에서 가로축은 실시예 1 및 각 비교예이며, 왼쪽의 세로축은 과전압(mV, 계산 지점 : $10\text{mA}/\text{cm}^2$)이고, 오른쪽의 세로축은 교환 전류 밀도(mA/cm^2)이다.
- [0219] 도 11d의 왼쪽 세로축을 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 과전압은 각각 약 12.9 mV(vs RHE), 28.3 mV(vs RHE), 22.5 mV(vs RHE)이다. 상기 결과로부터 실시예 1의 과전압은 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 낮은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 수소발생반응시에 전력손실이 적음을 알 수 있다.
- [0220] 또한, 도 11d의 오른쪽 세로축을 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 교환 전류 밀도(mA/cm^2)는 각각 약 $1.40\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.66\text{mA}/\text{cm}^2$, $1.29\text{mA}/\text{cm}^2$ 이다. 상기 결과로부터 실시예 1의 교환 전류 밀도는 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 높은 값으로, 실시예 1은 각 비교예에 비하여 전자 교환이 많아 수소발생반응이 잘 일어남을 알 수 있다.
- [0221] 도 11d로부터 실시예 1의 촉매 활성이 비교예 1 및 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0223] 10,000번의 수소발생 테스트
- [0224] 도 10e는 산성환경(pH 0~0.3)에서의 10,000번의 수소발생 테스트 후, 실시예 1 및 각 비교예의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다. (황산 수용액 0.5M, 스캔 속도 : 5mV/s) 도 10e에서 initial 곡선은 수소발생 테스트를 거치지 않은 촉매의 분극 곡선이며, 10,000 cycles 곡선은 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 촉매의 분극 곡선이다. 도 10e에서 가로축은 전위(V (vs RHE))이며, 세로축은 전류 밀도(mA/cm^2)가 된다.
- [0225] 실시예 1 및 각 비교예의 촉매 활성은 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위(V(vs RHE))의 값으로부터 비교할 수 있다. 즉, 그래프 상에서 수소발생 테스트 이후에 분극 곡선이 좌측으로 이동하여, 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위 (V(vs RHE))의 값이 커질수록, 촉매 활성이 더 떨어졌다고 볼 수 있다. 촉매 활성이 떨어지는 정도가 클수록 촉매 활성 안정성이 떨어진다고 해석할 수 있다.
- [0226] 도 10e에서 실시예 1의 initial 분극 곡선은 비교예 1 및 비교예 2의 initial 분극 곡선보다 우측에 위치하여, 산성환경에서 실시예 1이 각 비교예보다 촉매 활성이 우수함을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 10,000 cycles 분극 곡선은 수소발생 테스트를 거쳤음에도 비교예 1 및 비교예 2의 initial 분극 곡선과 거의 일치하여, 산성환경에서 실시예 1의 촉매 활성이 비교예 1 및 비교예 2보다 월등히 우수함을 알 수 있다. 도 10e로부터 실시예 1은 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 산성환경에서의 촉매 활성이 비교예 1 및 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0227] 또한, 도 10e에서 실시예 1의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선간의 간극이 비교예 2의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선간의 간극보다 훨씬 작으므로, 산성환경에서 실시예 1의 촉매 활성 안정성이 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0228] 도 10f는 도 10e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 도 10f는 주사 투과 전자 현미경 이미지(Scanning transmission electron microscopy)에서의, 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF(high-angle annular dark field)이미지와 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)이미지(C(탄소), Ir(이리듐), N(질소))이다 (스케일바 : 200nm).
- [0229] 도 10f를 참조하면, 산성환경에서 10,000번의 수소발생 테스트 이후에도 이리듐(Ir)이 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있음을 확인할 수 있어, 실시예 1의 촉매 복합체가 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 촉매 활성이 안정적으로 유지됨을 알 수 있다.
- [0231] 도 11e는 염기성환경(pH 14)에서의 10,000번의 수소발생 테스트 후, 실시예 1 및 각 비교예의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다. (수산화칼륨 수용액 1.0M, 스캔 속도 : 5mV/s) 도 11e에서 initial 곡선은 수소발

생 테스트를 거치지 않은 촉매의 분극 곡선이며, 10,000 cycles 곡선은 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 촉매의 분극 곡선이다. 도 11e에서 가로축은 전위(V (vs RHE))이며, 세로축은 전류 밀도(mA/cm^2)가 된다.

- [0232] 실시예 1 및 각 비교예의 촉매 활성화는 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위(V(vs RHE))의 값으로부터 비교할 수 있다. 즉, 그래프 상에서 수소발생 테스트 이후에 분극 곡선이 좌측으로 이동하여, 동일한 크기의 전류 밀도(mA/cm^2)를 생산하기 위한 전위 (V(vs RHE))의 값이 커질수록, 촉매 활성화가 더 떨어졌다고 볼 수 있다. 촉매 활성화가 떨어지는 정도가 클수록 촉매 활성화 안정성이 떨어진다고 해석할 수 있다.
- [0233] 도 11e에서 실시예 1의 initial 분극 곡선은 비교예 1 및 비교예 2의 initial 분극 곡선보다 우측에 위치하여, 염기성환경에서 실시예 1이 각 비교예보다 촉매 활성화가 우수함을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 10,000 cycles 분극 곡선은 수소발생 테스트를 거쳤음에도 비교예 1 및 비교예 2의 initial 분극 곡선보다 우측에 위치하여, 염기성환경에서 실시예 1의 촉매 활성화가 비교예 1 및 비교예 2보다 월등히 우수함을 알 수 있다. 도 11e로부터 실시예 1은 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 염기성환경에서의 촉매 활성화가 비교예 1 및 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0234] 또한, 도 11e에서 실시예 1의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선간의 간극이 비교예 1 및 비교예 2의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선간의 간극보다 훨씬 작으므로, 염기성환경에서 실시예 1의 촉매 활성화 안정성이 비교예 1 및 비교예 2보다 우수함을 알 수 있다.
- [0235] 도 11f는 도 11e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 도 11f는 주사 투과 전자 현미경 이미지(Scanning transmission electron microscopy)에서의, 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF(high-angle annular dark field)이미지와 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)이미지(C(탄소), Ir(이리듐), N(질소))이다 (스케일바 : 200nm).
- [0236] 도 11f를 참조하면, 염기성환경에서 10,000번의 수소발생 테스트 이후에도 이리듐(Ir)이 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있음을 확인할 수 있어, 실시예 1의 촉매 복합체가 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 안정적으로 유지됨을 알 수 있다.
- [0238] 공지된 촉매들과의 촉매 성능 비교
- [0239] 도 10g는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 실시예 1과 비교예 1,2 및 공지된 촉매들의 과전압을 비교하기 위한 표이다 (황산 수용액 0.5M).
- [0240] 도 10g를 참조하면, 실시예 1이 표에 기재된 촉매들 중 가장 낮은 과전압을 가져, 수소발생반응시에 전력손실이 가장 적음을 알 수 있다.
- [0241] 도 10h는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 실시예 1과 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들의 과전압 및 TOF(Turnover Frequency)를 비교하기 위한 표이다 (황산 수용액 0.5M). 도 10h의 세로축은 초당 활성 사이트에서의 수소분자 생산량인 TOF (H_2/s)를 나타내고, 가로축은 과전압(V)을 나타낸다. 과전압(V)이 낮을수록 수소발생반응에 대한 소비전력이 적음을 의미하고, TOF 값이 클수록 수소발생반응에 대한 촉매 활성화가 우수한 것을 의미한다.
- [0242] 과전압이 25mV에서, 실시예 1과 비교예 1,2의 TOF의 값은 각각 약 $0.66\text{H}_2/\text{s}$, $0.91\text{H}_2/\text{s}$, $0.67\text{H}_2/\text{s}$ 로서 크게 차이가 나지 않아, 실시예 1의 촉매 활성화가 비교예 1 및 비교예 2와 비슷함을 알 수 있다. 또한, 도 10h 상에서 실시예 1은 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 우측에 위치하여, 과전압이 작으므로 소비전력이 적음을 알 수 있다.
- [0243] 이상의 도 10g 및 도 10h로부터, 실시예 1은 과전압이 작으면서도, TOF 값이 크므로 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 촉매 성능이 우수함을 알 수 있다.
- [0245] 도 11g는 염기성환경(pH 14)에서, 실시예 1과 비교예 1,2 및 공지된 촉매들의 과전압을 비교하기 위한 표이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M).
- [0246] 도 11g를 참조하면, 실시예 1이 표에 기재된 촉매들 중 가장 낮은 과전압을 가져, 수소발생반응시에 전력손실이

가장 적음을 알 수 있다.

- [0247] 도 11h는 염기성환경(pH 14)에서, 실시예 1과 각 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들의 과전압 및 TOF(Turnover Frequency)를 비교하기 위한 표이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M). 도 11h의 세로축은 초당 활성 사이트에서의 수소분자 생산량인 TOF (H_2/s)를 나타내고, 가로축은 과전압(V)을 나타낸다. 과전압(V)이 낮을수록 수소발생반응에 대한 소비전력이 적음을 의미하고, TOF 값이 클수록 수소발생반응에 대한 촉매 활성이 우수한 것을 의미한다.
- [0248] 과전압이 25mV에서, 실시예 1과 비교예 1,2의 TOF의 값은 각각 약 $0.20\text{H}_2/\text{s}$, $0.24\text{H}_2/\text{s}$, $0.25\text{H}_2/\text{s}$ 로서 크게 차이가 나지 않아, 실시예 1의 촉매 활성이 비교예 1 및 비교예 2와 비슷함을 알 수 있다. 또한, 도 11h 상에서 실시예 1은 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 과전압이 작고, TOF값이 크므로, 실시예 1의 촉매 활성이 우수함을 알 수 있다.
- [0249] 이상의 도 11g 및 도 11h로부터, 실시예 1은 과전압이 작으면서도, TOF 값이 크므로 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 촉매 성능이 우수함을 알 수 있다.
- [0251] <실시예 1 및 각 비교예의 평가>
- [0252] 촉매 활성
- [0253] 도 9를 참조하면, 본 발명 실시예 1에 담지되는 이리듐(Ir)은 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있음을 알 수 있고, 이로 인해 본 발명의 촉매 복합체는 우수한 촉매 활성을 가진다.
- [0254] 도 10a 내지 도 10d를 참조하면, 산성환경(pH 0~0.3)에서의 실시예 1의 촉매 활성이 각 비교예보다 우수하다 (황산 수용액 0.5M). 이로부터 본 발명의 촉매 복합체는 산성환경에서 우수한 촉매 활성을 가짐을 알 수 있다.
- [0255] 도 11a 내지 도 11d를 참조하면, 염기성환경(pH 14)에서의 실시예 1의 촉매 활성이 비교예보다 우수하다 (수산화칼륨 수용액 1.0M). 이로부터 본 발명의 촉매 복합체는 염기성환경에서 우수한 촉매 활성을 가짐을 알 수 있다.
- [0256] 산성환경인 도 10a 내지 도 10d와 염기성환경인 도 11a 내지 도 11d의 결과를 비교하면, 실시예 1의 촉매 활성이 산성환경, 염기성환경 모두에서 비교예 1,2보다 우수하다. 이로부터 본 발명의 촉매 복합체의 촉매 활성은 광범위한 pH범위에서 우수함을 알 수 있다.
- [0257] 또한, 도 10g를 참조하면, 산성환경(pH 0~0.3)에서의 실시예 1의 과전압이 낮으면서도 TOF값은 크므로 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 촉매 성능이 우수함을 알 수 있다 (황산 수용액 0.5M).
- [0258] 도 11g를 참조하면, 염기성환경(pH 14)에서의 실시예 1의 과전압이 낮으면서도 TOF값은 크므로 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 촉매 성능이 우수함을 알 수 있다 (수산화칼륨 수용액 1.0M).
- [0259] 도 10g 및 도 11g를 참조하면, 산성환경, 염기성환경 모두에서 실시예 1은 과전압이 낮으면서도 TOF값은 크므로 비교예 1,2 및 공지된 수소발생반응 촉매들에 비하여 촉매 성능이 광범위한 pH범위에서 우수함을 알 수 있다.
- [0261] 촉매 활성 안정성
- [0262] 도 10e는 산성환경(pH 0~0.3)에서, 10,000번의 수소발생 테스트 이후의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다 (황산 수용액 0.5M). 도 10f는 도 10e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF이미지와 EDX이미지(C, Ir, N)이다.
- [0263] 도 10e를 참조하면, 실시예 1의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선 간의 간극이 각 비교예보다 작으므로, 촉매 활성 안정성이 우수함을 알 수 있다.
- [0264] 도 10f를 참조하면, 10,000번의 수소발생 테스트 이후에도 이리듐(Ir)이 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0265] 도 10e 및 도 10f를 참조하면, 실시예 1은 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 촉매 활성이 안정

적으로 잘 유지된다. 이로부터 본 발명의 촉매 복합체는 촉매 활성 안정성이 우수함을 알 수 있다.

[0266] 도 11e는 염기성환경(pH 14)에서, 10,000번의 수소발생 테스트 이후의 실시예 1 및 각 비교예들의 수소환원반응에 대한 분극 곡선 그래프이다 (수산화칼륨 수용액 1.0M). 도 11f는 도 11e의 수소발생 테스트 이후에 실시예 1의 구조가 안정하게 유지되어 있음을 확인하기 위한 이미지이다. 왼쪽부터 차례대로 각각 10,000번의 수소발생 테스트를 거친 실시예 1의 HAADF이미지와 EDX이미지(C,Ir,N)이다.

[0267] 도 11e를 참조하면, 실시예 1의 initial 분극 곡선과 10,000 cycles 분극 곡선 간의 간극이 각 비교예보다 작으므로, 촉매 활성 안정성이 우수함을 알 수 있다.

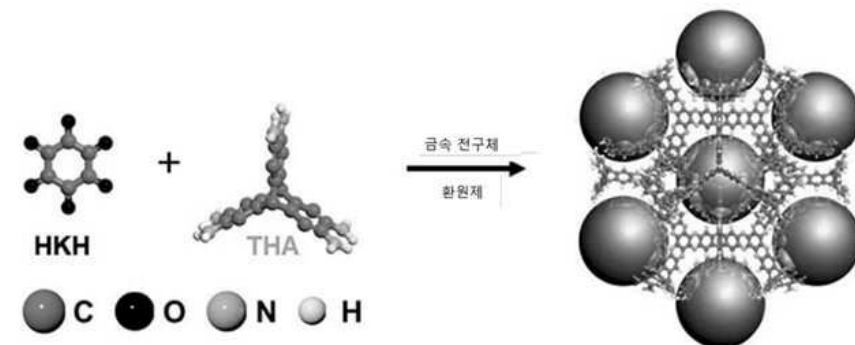
[0268] 도 11f를 참조하면, 10,000번의 수소발생 테스트 이후에도 이리듐(Ir)이 담지체(CON)에 균일하게 담지되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0269] 도 11e 및 도 11f를 참조하면, 실시예 1은 수소발생반응이 거듭 반복해서 일어나는 경우에도 촉매 활성이 안정적으로 잘 유지된다. 이로부터 본 발명의 촉매 복합체는 촉매 활성 안정성이 우수함을 알 수 있다.

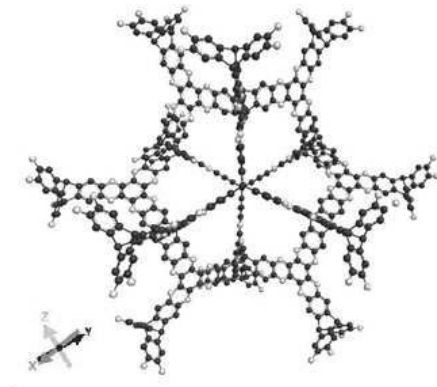
[0270] 또한, 수소발생촉매는 광범위한 pH범위에서도 촉매 활성을 유지하는 것이 중요하다. 산성환경인 도 10a 내지 도 10f와 염기성환경인 도 11a 내지 도 11f의 결과를 비교하면, 실시예 1의 촉매 활성 및 촉매 활성 안정성이 산성환경, 염기성환경 모두에서 비교예 1,2보다 우수하다. 이로부터 본 발명의 촉매 복합체의 촉매 활성 안정성은 광범위한 pH범위에서 우수함을 알 수 있다.

도면

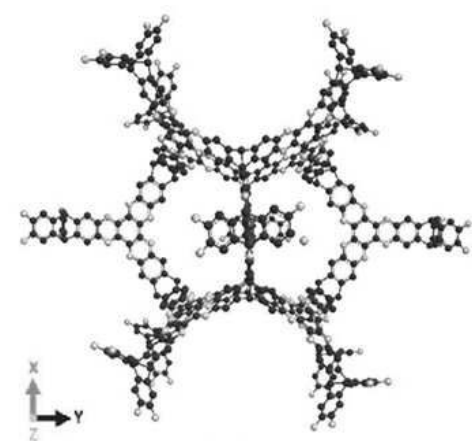
도면1



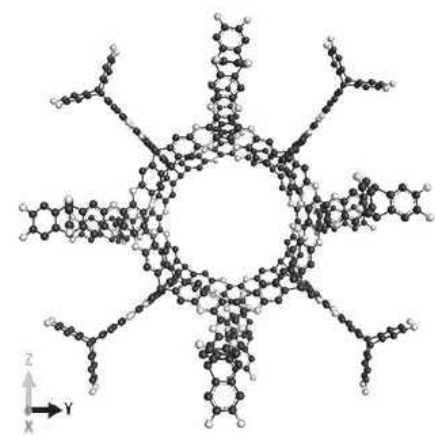
도면2a



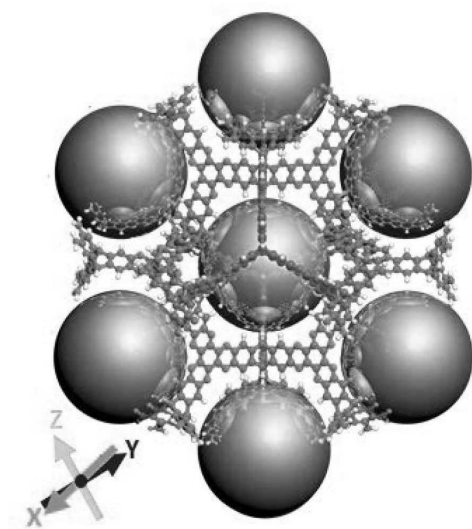
도면2b



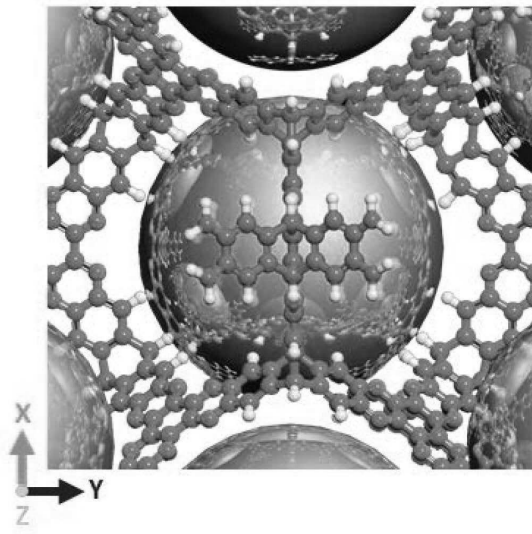
도면2c



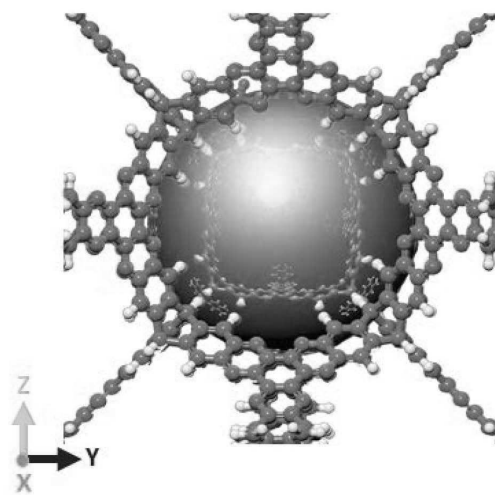
도면3a



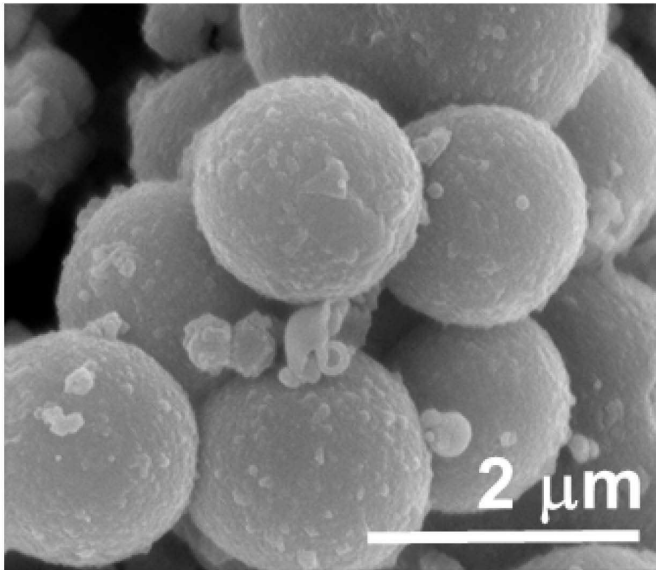
도면3b



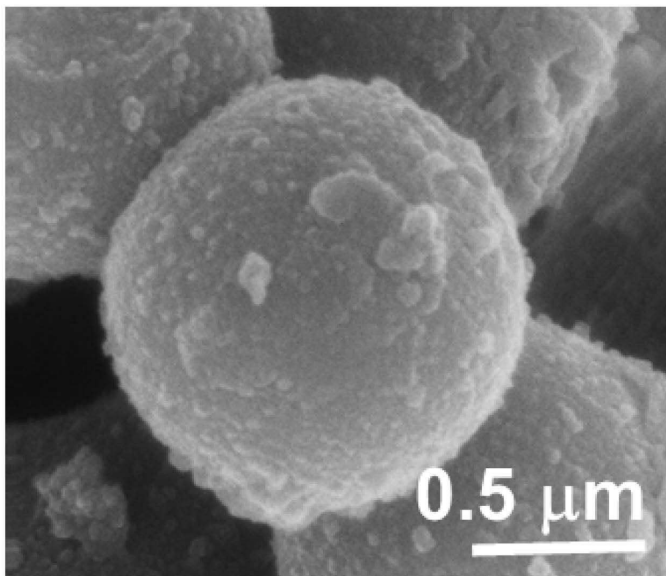
도면3c



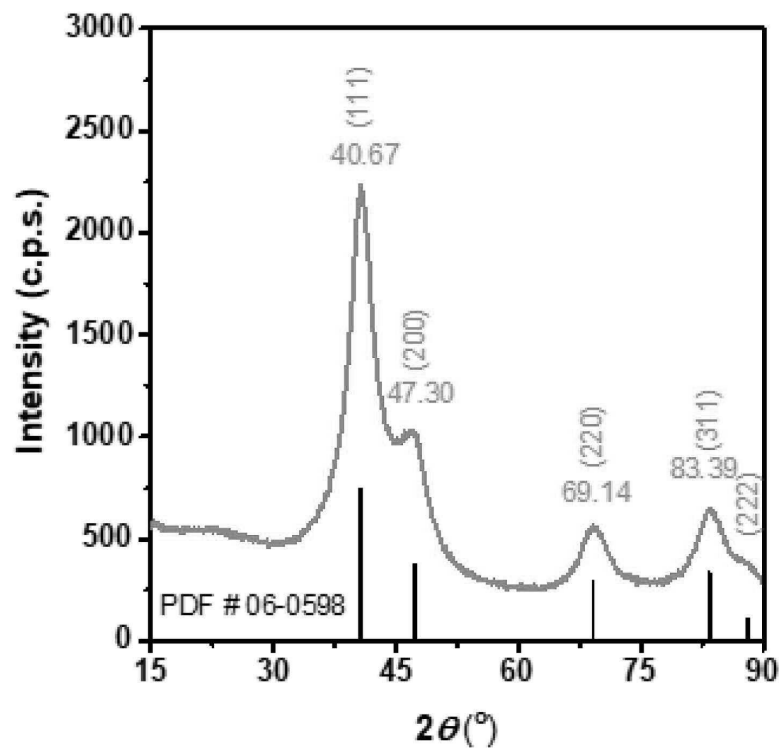
도면4a



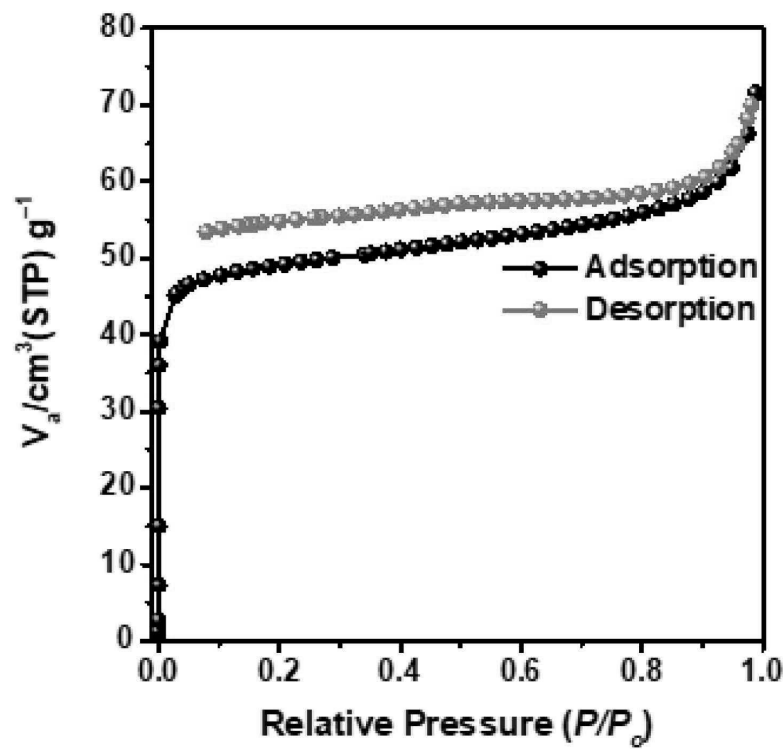
도면4b



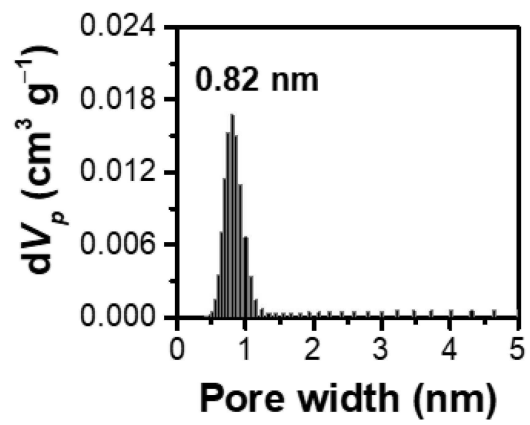
도면5



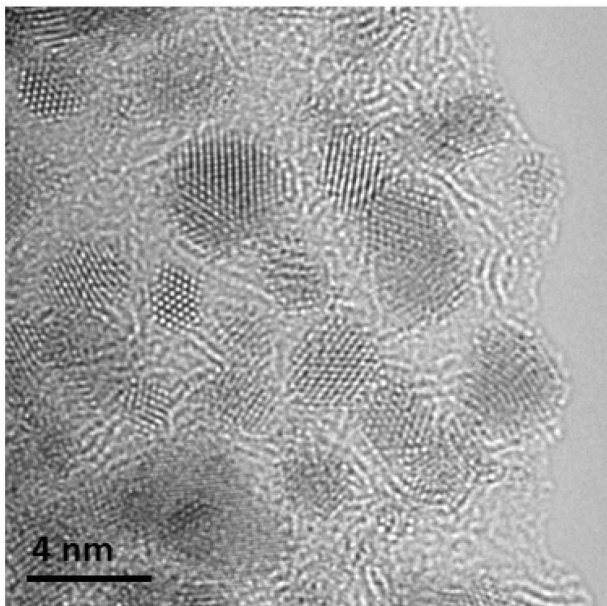
도면6



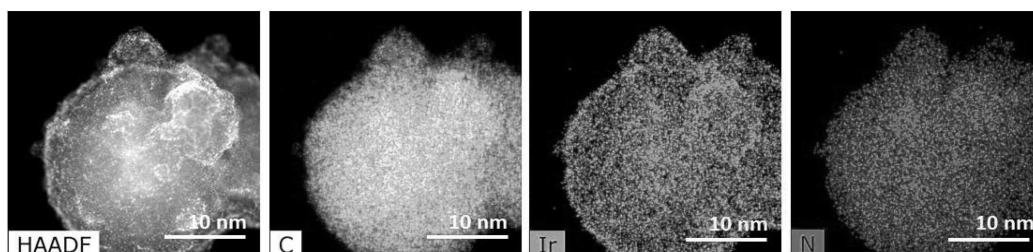
도면7



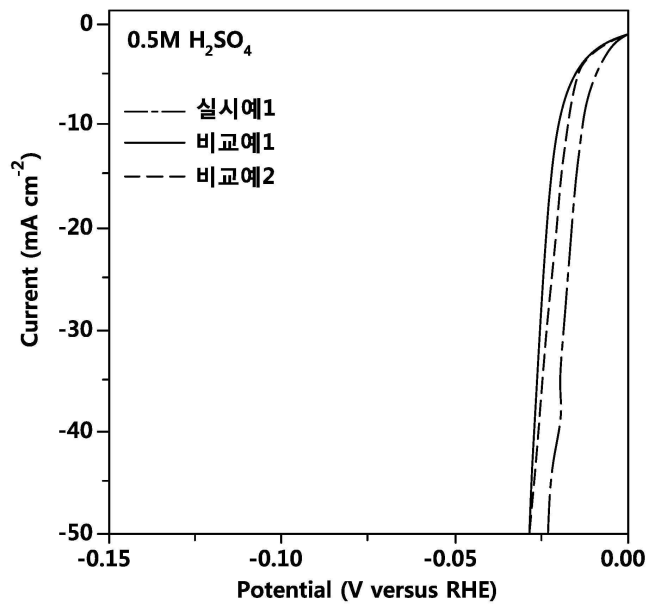
도면8



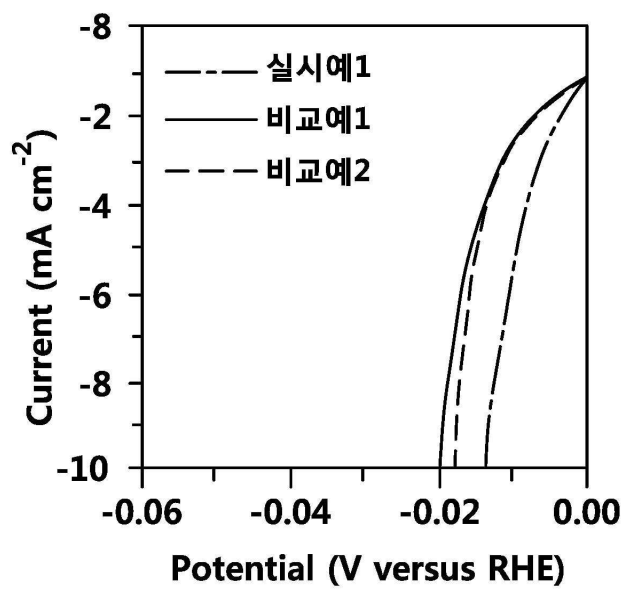
도면9



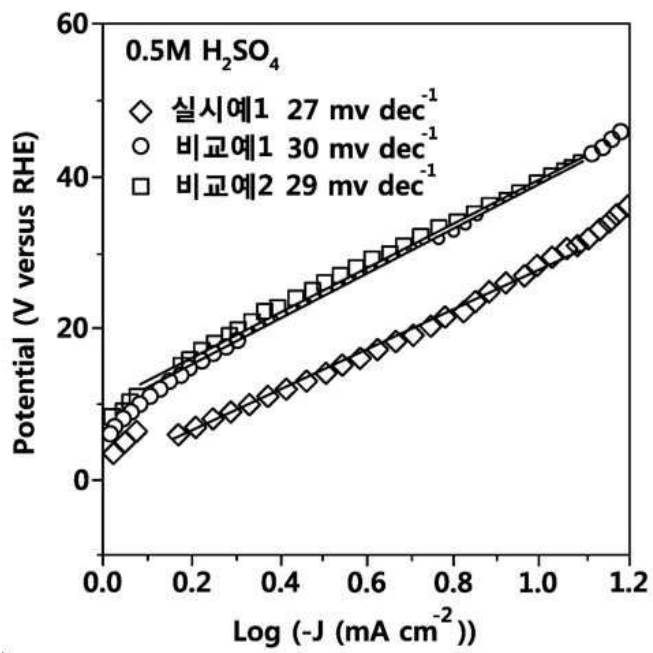
도면10a



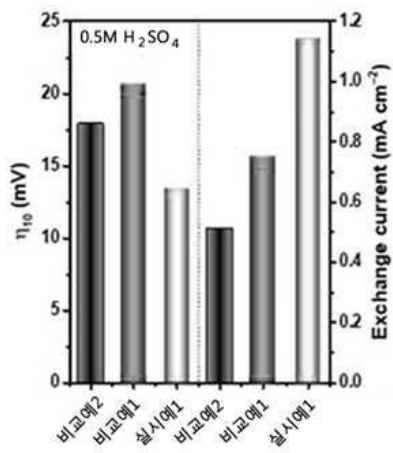
도면10b



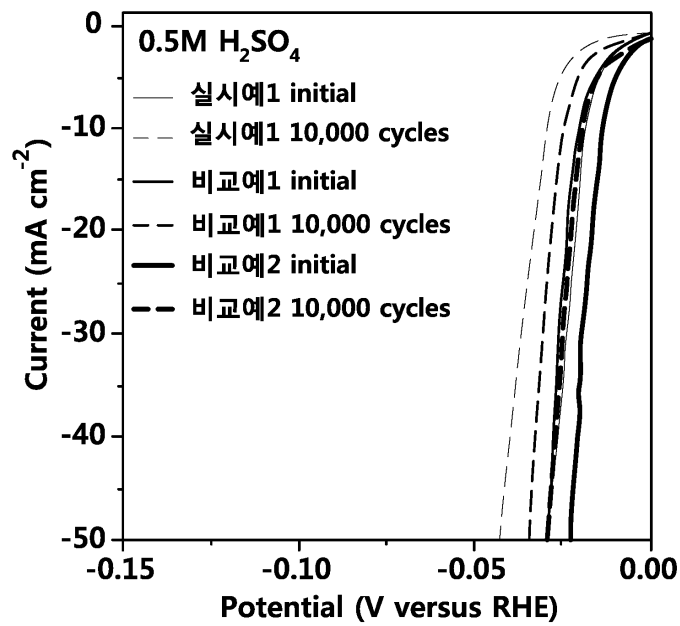
도면10c



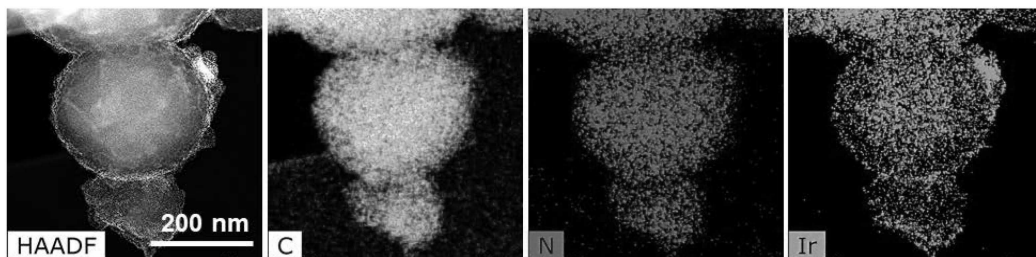
도면10d



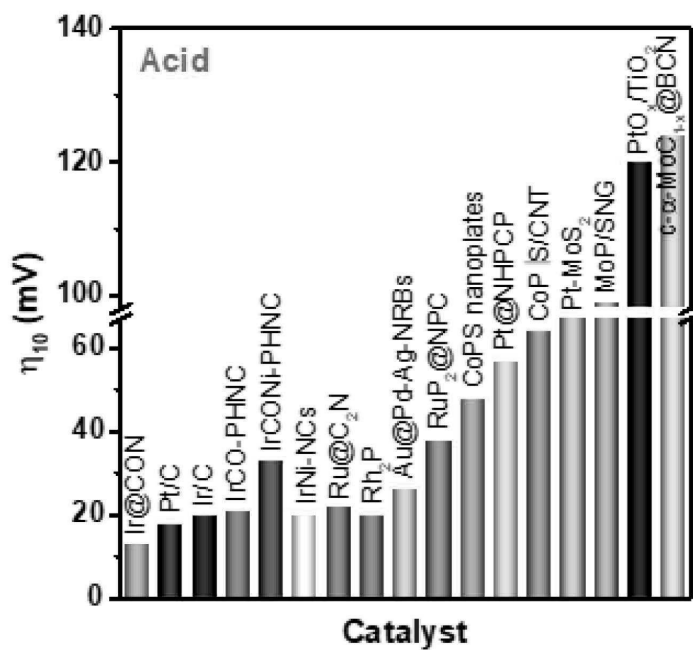
도면10e



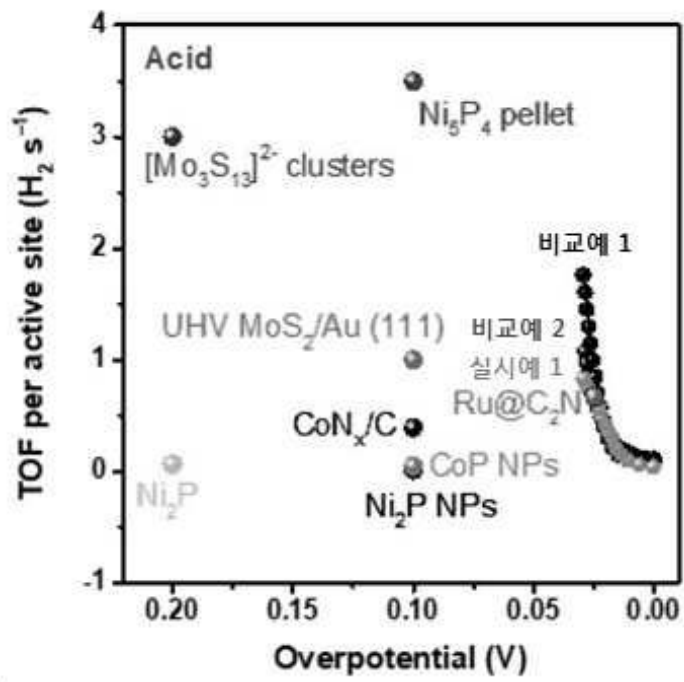
도면10f



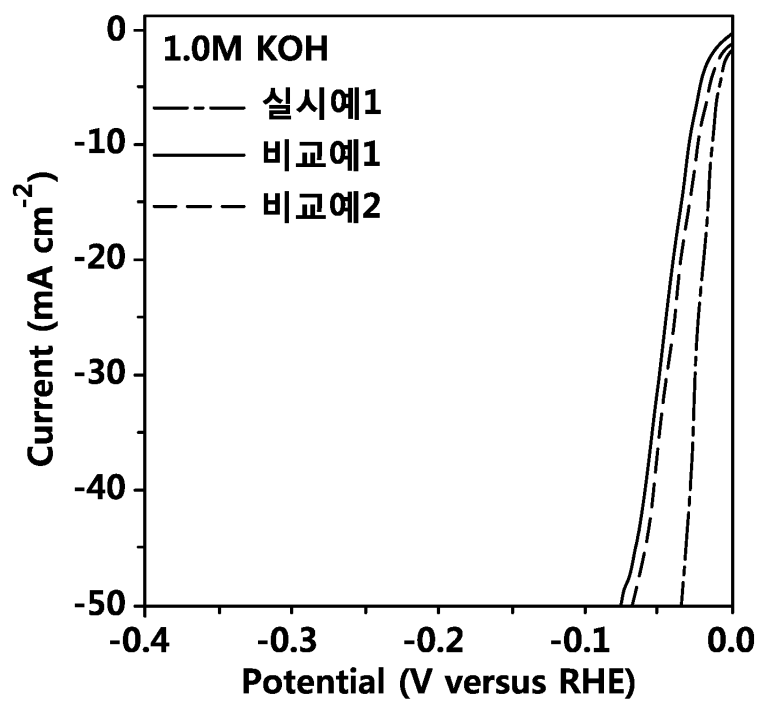
도면10g



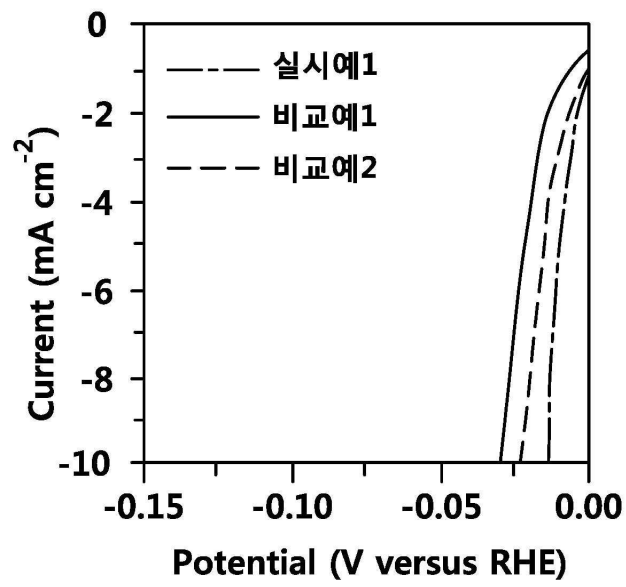
도면10h



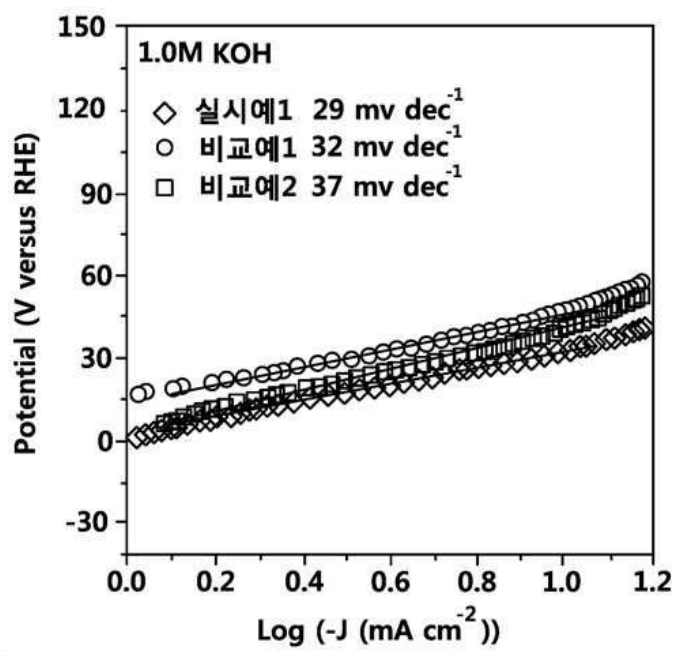
도면11a



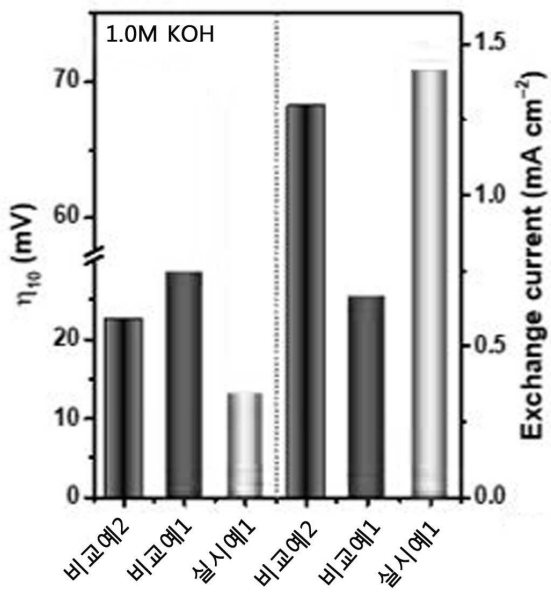
도면11b



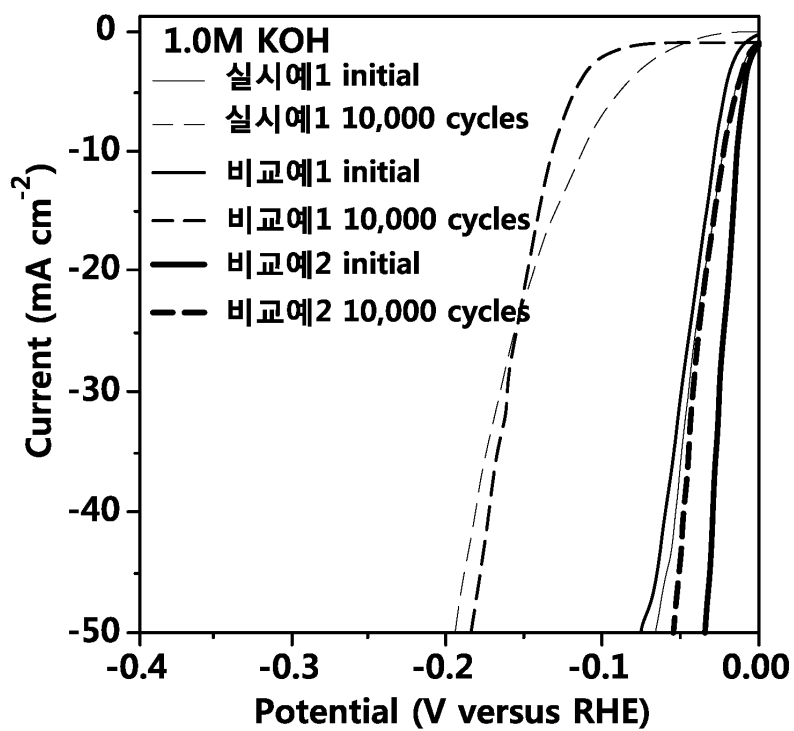
도면11c



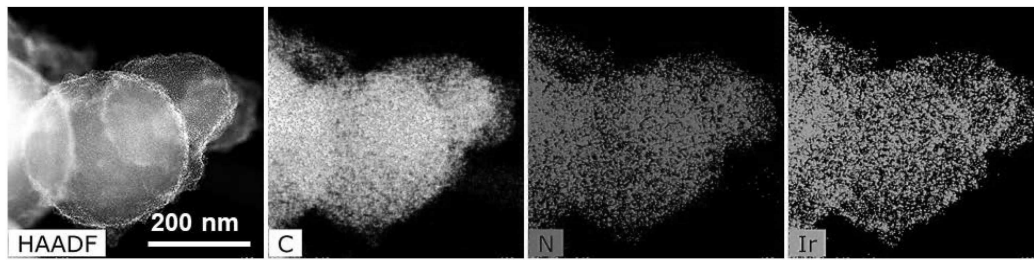
도면11d



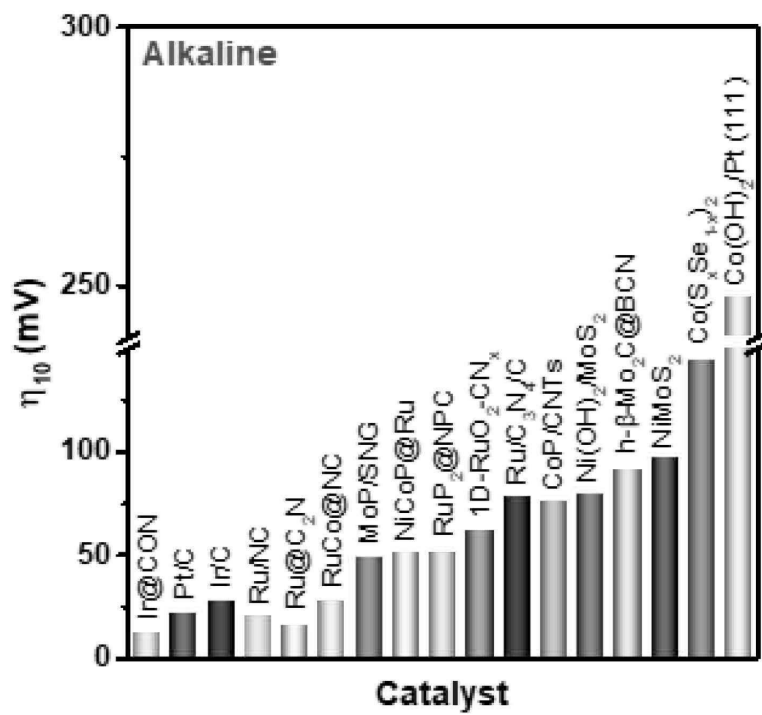
도면11e



도면11f



도면11g



도면11h

