



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0129940
(43) 공개일자 2024년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/34 (2006.01) B01J 21/02 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/34 (2013.01)

B01J 21/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0023176

(22) 출원일자 2023년02월21일

심사청구일자 2023년02월21일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권영국

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

임한권

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

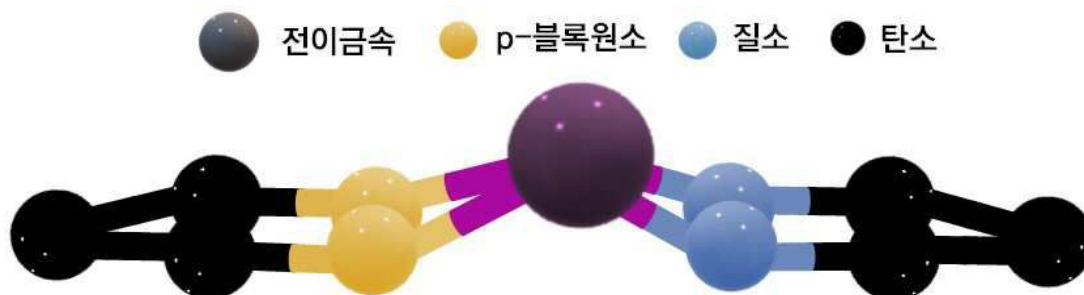
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 이중 활성점을 가진 단위자 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단위자 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이중 활성점을 가진 단위자 촉매로서, 이의 고분산, 고담지 합성 기술 개발을 통한 전기화학반응의 성능 향상에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01J 21/185 (2013.01)

B01J 37/0207 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/12 (2013.01)

(72) 발명자

최한샘

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

신석민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

명세서

청구범위

청구항 1

질소(N)가 도핑된 탄소 지지체;

상기 탄소 지지체 상에 도핑되는 p-블록(p-block) 원소;

상기 질소(N)와 상기 p-블록 원소 사이에 배위 결합을 형성하는 전이금속을 포함하는,
단원자 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단원자 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 결합구조를 갖는 것인,

단원자 촉매.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 전이금속이며, X는 p-블록원소이며, n은 1 내지 3의 정수.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노레틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴로 나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소인 것인,
단원자 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐 (Pd), 루테튬 (Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전이금속은 망간(Mn)인 것인,

단원자 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전이금속의 함량은 0.5 내지 15 wt%인 것인,

단원자 촉매.

청구항 9

질소(N)가 도핑된 탄소 지지체 수용액에 전이금속 전구체 수용액을 일정하게 투입하는 단계;

상기 탄소 지지체 수용액에 p-블록 원소 전구체와 금속염을 투입하여 열처리 전구체를 제조하는 단계;

상기 열처리 전구체를 열처리 하여 중간체를 제조하는 단계; 및

상기 중간체를 산 처리(acid washing)하는 단계를 포함하는,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노래틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 p-블록 원소 전구체는 p-블록 원소를 포함하는 산성(acid) 물질인 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 산성 물질은 아세트산(Acetic Acid), 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 과염소산($HClO_4$), 인산(H_3PO_4) 또는 질산(HNO_3)인 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 산성(acid) 물질의 농도는 1 mM 내지 1 M인 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 금속염은 금속 클로라이드, 금속 카보네이트 또는 금속 나이트레이트인 것인,

단원자 촉매의 합성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단원자 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이중 활성점을 가진 단원자 촉매로서, 이의 고분산, 고담지 합성 기술 개발을 통한 전기화학반응의 활성도를 향상시킴과 동시에 부반응인 수소 발생 반응을 억제하고, 질소 분자를 쉽게 깰 수 있는 이중 활성점을 가진 단원자 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수계(aqueous)에서 진행되는 전기화학 환원반응은 대부분 수소 발생 반응(HER)이 동반된다. 온실 가스 감축 및 수소 경제를 뒷받침할 그린 암모니아 관련 시장을 선점하기 위해서는 타겟 생성물(암모니아, 요소(urea), 에틸렌 등)의 높은 반응 선택도가 요구된다. 이를 해결하기 위해 수소 발생 반응을 억제하기 위한 촉매 디자인 기술이 필요하다.

[0003] 전기화학적 환원 반응 중 HER과의 경쟁 반응이 가장 치열한 질소 전환 암모니아 합성의 경우, 질소의 극도로 낮은 용해도와 삼중결합의 불활성(inert) 성질로 인해 대부분의 활성점을 양성자(H^+)에 빼앗겨 HER이 우세한 반응을 보인다. 따라서, 질소 전환 암모니아 합성 전기촉매 설계시 고려되어야 할 사항으로 HER 반응을 억제하고 질소 분자(N_2)의 활성화에 특화된 촉매 활성점(active site)을 제공하는 것이 중요하다.

[0004] 기존의 전기화학적 질소 전환 암모니아 합성 벌크(bulk) 촉매에서는 각 금속 원자마다 양성자(proton)를 흡착시키고 있고, 이의 앙상블 효과(ensemble effect)로 인해 HER이 잘 일어나는 환경이 조성되었다. 반면에, 단원자 촉매 구조(single atom catalyst)에서는 금속 원자 1개가 독립적으로 고립되어 있는 상태로 앙상블 효과는 줄이고, 단원자로 인한 물질 고유의 특성을 극대화할 수 있는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 금속 원자가 뭉치는 현상(agglomeration)을 줄여 고내구성의 성능을 발휘하여 촉매 열화를 방지할 수 있다.

[0005] 대부분의 기존 단원자 촉매 구조는 보통 그래핀 구조의 탄소(carbon)에 금속 원자가 치환되거나 질소(nitrogen)가 도핑된 그래핀 구조의 N edge site에 금속 원자를 단단히 고정시켜 단원자 촉매를 구조를 완성시킨다. 이때, 금속이 배위(coordination)를 이루는 원자는 전기음성도 큰 질소와 탄소이고, 전자밀도가 극도로 낮은 환경이 조성된다. 그로 인해, 비공유 전자쌍을 제공하는 분자(CO_2 , N_2 등)들이 단원자 금속 활성점에 더 잘 붙는 경향이 있다. 이러한 단원자 촉매는 앙상블 효과를 줄여 HER을 억제할 수 있으나, 산화수 변화에 따른 산화/환원력을 가지고 있는 금속이므로 반응물이 풍부하고 키네틱(kinetic)이 빠른 HER을 억제하기는 쉽지 않다.

[0006] 이때 단원자 촉매의 전자 밀도 환경을 조절하기 위하여 N edge site를 p block element로 부분적으로 치환한 촉매 구조를 도입할 수 있으며, 이러한 이중 활성점(double active site)을 도입할 경우 금속 단원자의 HER 활성점을 주변 p block 원자에게 전이시킬 수 있는 환경을 조성할 수 있다. 대표적으로, 붕소(Boron, B)가 도핑된 그래핀의 붕소는 탄소와 결합구조를 갖는다. 두 원소 사이의 전기음성도(electronegativity) 차이로 인해 붕소가 상대적으로 전자 밀도가 낮은 양전하를 띠는 활성점이 된다. 그로 인해, 양전하를 띠는 양성자(H^+)가 쉽게 붕소 활성점에 결합될 수 없어 HER을 억제할 수 있고, 질소의 비공유전자쌍은 양전하를 띠는 붕소 활성점에 더 잘 결합하게 된다. 또한, 붕소는 독특한 전자 구조를 가지고 있어, sp^3 혼성화 오비탈(sp^3 hybridized orbital)을 형성하여, sp^3 오비탈이 질소의 비공유 전자쌍과 시그마 결합(sigma bond)을 이루고, 전자가 채워진 sp^3 오비탈에서 파이 역결합(pi backdonation)을 통해 질소의 anti-bonding 영역에 전자 밀도를 높인다. 이는 3d 오비탈로 가용전자가 풍부한 기본적인 전이금속의 반응물 환원 메커니즘과 동일하나 Boron은 sp^3 오비탈 내에 3개의 전자를 가지고 있어 산화수 변화가 적어 가용할 수 있는 전자 밀도가 한정적이므로 촉매 성능에 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0058260호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 실시예는 탄소나 질소가 배워진 구조로 금속의 전기화학적 촉매 성능을 극대화하며 이는 부반응으로 여겨지는 수소 발생 반응(HER)을 억제하는 단원자 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체; 상기 탄소 지지체 상에 도핑되는 p-블록(p-block) 원소; 상기 질소(N)와 상기 p-블록 원소 사이에 배워 결합을 형성하는 전이금속을 포함한다.
- [0011] 상기 단원자 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 결합구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $M-X_nN_{4-n}$
- [0014] 상기 화학식 1에서 M은 전이금속이며, X는 p-블록원소이며, n은 1 내지 3의 정수일 수 있다.
- [0015] 상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켓젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노레틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴로나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소일 수 있다.
- [0017] 상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 상기 전이금속은 망간(Mn)일 수 있다.
- [0018] 상기 전이금속의 함량은 0.5 내지 15 wt%일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 합성방법은 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체 수용액에 전이금속 전구체 수용액을 일정하게 투입하는 단계; 상기 탄소 지지체 수용액에 p-블록 원소 전구체와 금속염을 투입하여 열처리 전구체를 제조하는 단계; 상기 열처리 전구체를 열처리하여 중간체를 제조하는 단계; 및 상기 중간체를 산 처리(acid washing)하는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켓젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노레틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴로나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것

일 수 있다.

[0024] 상기 p-블록 원소 전구체는 p-블록 원소를 포함하는 산성(acid) 물질인 것일 수 있다.

[0025] 상기 산성 물질은 아세트산(Acetic Acid), 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 과염소산($HClO_4$), 인산(H_3PO_4) 또는 질산(HNO_3)일 수 있으며, 상기 산성(acid) 물질의 농도는 1 mM 내지 1 M일 수 있다.

[0026] 상기 금속염은 금속 클로라이드, 금속 카보네이트 또는 금속 나이트레이트일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면 탄소나 질소가 배워된 구조로 금속의 전기화학적 촉매 성능을 극대화하며 이는 부반응으로 여겨지는 수소 발생 반응(HER)을 억제하는 단원자 촉매를 제공하는 효과가 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 질소 전환 암모니아 합성 반응에서, 높은 수율의 암모니아를 합성할 수 있는 효과가 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 이산화탄소 전환 반응에서 일산화탄소(CO)의 높은 선택도를 갖는 효과가 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 이산화탄소와 질소의 동시 전환 반응에서 요소(urea)에 대하여 높은 선택도를 갖는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 모식도를 도시한 것이다.

도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 합성 반응 단계를 도시한 것이다.

도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 구조분석 결과를 도시한 것이다.

도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 7a 및 도 7b는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 8a 내지 도 8d는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 수계 반응에서의 암모니아 전환 반응 성능 평가 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 단원자 촉매의 반응에 따른 밀도범함수이론(Density Functional Theory, DFT) 계산을 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 기상계 반응에서의 암모니아 전환 반응 성능 평가 결과를 도시한 것이다.

도 12a는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 이산화탄소 환원 반응의 평가 결과를 도시한 것이다.

도 12b는 본 발명의 비교예에 따른 단원자 촉매의 이산화탄소 환원 반응의 평가 결과를 도시한 것이다.

도 13a는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응의 평가 결과를 도시한 것이다.

도 13b는 본 발명의 비교예에 따른 단원자 촉매의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응의 평가 결과를 도시한 것이다.

도 13c는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 질소만 존재 시의 암모니아 전환 반응의 평가 결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예, 비교예 및 대조군에 따른 단원자 촉매의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응의 평가 비교 결과를 도시한 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 요소 합성에서 시간 변화에 따른 평균 전압 분석 결과를 도시한 것이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 요소 합성에서 C-N 커플링 메커니즘을 도시한 것이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 이중활성점 형성을 설명하기 위한 모식도를 도시한 것이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매에 대하여 C-N 커플링 활성화도 측정 결과를 도시한 것이다.

도 19a 내지 도 19c는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0033] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체; 상기 탄소 지지체 상에 도핑되는 p-블록(p-block) 원소; 상기 질소(N)와 상기 p-블록 원소 사이에 배위 결합을 형성하는 전이금속을 포함한다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 결합구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] [화학식 1]
- [0036] $M-X_nN_{4-n}$
- [0037] 상기 화학식 1에서 M은 전이금속이며, X는 p-블록원소이며, n은 1 내지 3의 정수일 수 있다.
- [0038] 상기 탄소 지지체는 p-블록 원소가 도핑 가능한 것으로, 2차원 구조를 가지는 것일 수 있다. 일례로서, 상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노라틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴로나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 화학식 1로 표시되는 결합구조는 도 1a에 도시된 모식도와 같은 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 탄소 지지체는 질소 원자(N) 배위는 질소의 높은 전기음성도를 이용하여, 금속 원자(양이온)가 안정하게 N site에 고정되어, 촉매가 단원자로서 존재할 수 있도록 하는 것이며, 이를 위하여 N(질소)이 포함된 환원제 촉매의 합성 과정에 포함시키거나, N(질소)을 포함하고 있는 자연유래 물질을 이용하는 것일 수 있다.
- [0041] 상기 탄소 지지체는 키토산일 수 있으며, 보다 상세하게는 상기 탄소 지지체는 키토산(chitosan)으로부터 제공되는 것일 수 있으며, 상기 탄소 지지체는 키토산으로부터 유도되는 카본층으로서 키토산의 탄화(carbonization) 과정에서 제공되는 카본층일 수 있다. 키토산은 질소 원자(N)를 포함하고 있는 자연유래 물질로서, 질소 원자(N)를 제공함으로써 금속 원자의 상태를 전자 결핍 구조로 만들어 반응물의 비공유 전자쌍을 잘 받을 수 있도록 도와주는 역할을 하며, 보다 구체적으로, 키토산의 아민기(-NH₂)가 N edge site로서 금속 양이온이 쉽게 붙을 수 있게 도와준다.
- [0042] 상기 p-블록 원소는 상기 탄소 지지체 상에 도핑되어 고정되는 것으로, 최외각 전자의 구조가 반응대상물과 비슷한 준위의 p-오비탈(p-orbital) 사이의 오비탈을 공유하여 반응물의 anti-bonding 영역(π^* orbital)의 에너지 준위를 낮추고 전자의 이동을 활발하게 하는 것일 수 있으며, 상기 반응물은 N₂, O₂ 또는 CO₂일 수 있다. 또한, 상기 p-블록 원소는 전기음성도가 낮고 촉매 활성을 보이는 것으로 상기 탄소 지지체 상에 도핑됨으로써, 전이금속이 갖는 수소발생반응(HER)의 활성점을 p-블록 원소로 전이시켜, 전이금속의 수소발생반응을 억제할 수

있는 것일 수 있다.

- [0043] 일례로서, 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 바람직하게 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소일 수 있다.
- [0044] 상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐 (Pd), 루테튬 (Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 전이금속은 망간(Mn)일 수 있다.
- [0045] 상기 전이금속은 상기 질소(N)와 상기 p-블록 원소 사이에 배위 결합하는 것으로, 상기 전이금속은 4개의 원자와 배위결합 하는 것일 수 있으며, 상기 전이금속은 1 내지 3개의 상기 p-블록 원소와 1 내지 3개의 질소(N)와 배위 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 전이금속의 함량은 0.5 내지 15 wt%일 수 있다.
- [0048] 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 합성방법의 순서도를 도시한 것이다.
- [0049] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 합성방법은 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체 수용액에 전이금속 전구체 수용액을 일정하게 투입하는 단계(S100); 상기 탄소 지지체 수용액에 p-블록 원소 전구체와 금속염을 투입하여 열처리 전구체를 제조하는 단계(S200); 상기 열처리 전구체를 열처리 하여 중간체를 제조하는 단계(S300); 및 상기 중간체를 산 처리(acid washing)하는 단계(S400)를 포함한다.
- [0050] S100에서, 상기 탄소 지지체는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소나노입자, 탄소나노레틀(carbon nanorattles), 글루코오스, 폴리아크릴로나이트릴 및 키토산으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0051] 이때, 상기 키토산은 금속 양이온을 고정시킬 수 있는 N edge site를 가지고 있는 탄소 지지체(carbon matrix)이다.
- [0052] S100에서, 탄소 지지체로서 키토산을 이용하는 경우, 키토산 수용액(탄소 지지체 수용액)의 용매로서 산성용매를 이용하는 것일 수 있으며, 상기 산성용매는 염산(HCl)일 수 있으며, 키토산은 Oxo-bridge 구조(Glycosidic bond)를 통한 긴 체인의 분자 구조로 얽혀있다. 이의 해중합(depolymerization)을 통해 N edge site를 더 많이 노출시킬 필요가 있으므로, 키토산은 염산 아래에서 해중합할 수 있는 것으로서, 상기 p-블록 원소를 포함하는 산성물질을 이용함으로써 키토산의 oxo-bridge를 이루는 glycosidic bond를 양성자 부가(protonation) 시키면서 탈수화 반응을 일으킬 수 있다. 또한, 키토산은 N-Acetylglucosamine(아세틸 기[-CH₃CO]가 아민 기[-NH₂]를 가지고 있는 키틴(chitin) 구조)과 Glucosamine 구조가 랜덤하게 oxo-bridge 구조로 연결되어 있는데, N-Acetylglucosamine에서는 아세틸 기가 금속 양이온 결합 사이트인 아민 기를 가지고 있어 단원자 촉매에 악영향을 주는 바, 이는 염산의 강산 분위기에서 탈아세틸(deacetylation) 반응이 일어나 아민기(-NH₂)를 노출시킬 수 있다. 그 결과, 키토산 고분자가 얽혀있던 사슬이 풀어지면서 얽아진 matrix를 통해 탄화(carbonization) 과정에서 아주 얇은 카본층이 형성되는 것으로 판단되며, 따라서, 산성에서 합성하는 방식은 얇고 넓게 단원자 촉매를 형성시킬 수 있고, 단원자 촉매 활성점을 더 노출시킬 수 있는 합성 방식이다.
- [0053] S100에서, 상기 전이금속은 망간(Mn), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 팔라듐 (Pd), 루테튬 (Ru), 인듐(In), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 로듐(Rh), 오스뮴(Os) 및 탄탈럼(Ta)으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0054] S100에서, 상기 전이금속 전구체 수용액의 용매로서 산성용매를 이용하는 것일 수 있으며, 상기 산성용매는 염산(HCl)일 수 있다.
- [0055] S100에서, 상기 전이금속 전구체 수용액은 상기 키토산 수용액에 일정한 속도로 투입하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 전이금속 전구체 수용액은 상기 키토산 수용액에 1 mL/min의 속도로 투입하는 것일 수 있다. 이

는 전이금속 전구체 수용액 상에 녹아있는 전이금속 양이온이 키토산 중심부를 향해 젖어 들어가며 확산(diffusion)되는 방식으로 결합되는 것으로 일괄적으로 전이금속 전구체 수용액을 한번에 키토산 수용액에 투입하였을 때의 확산보다, 일정한 속도로 투입하였을 때 적은 양을 천천히 일정하게 퍼지게하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 해중합 과정에서 키토산은 강산(strong acid) 조건에서 겔(gel) 형태로 변하게 되는데, 겔(gel)화 되면 점도(viscosity)가 높아져 분산이 잘 안되는 결과를 초래하므로, 갑자기 pH를 낮추지 않고 천천히 첨가하면서 금속 양이온이 충분히 확산되도록 하기 위해 전이금속 전구체 수용액을 1 mL/min의 아주 느린 속도로 키토산 수용액에 첨가하여야 한다.

[0057] S200에서, 상기 p-블록 원소는 붕소(B) 원소, 인(P) 원소, 셀레늄(Se) 원소 및 황(S) 원소로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 p-블록 원소 전구체는 상기 p-블록 원소를 포함하는 산성(acid) 물질일 수 있다. 상기 산성 물질은 아세트산(Acetic Acid), 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 과염소산($HClO_4$), 인산(H_3PO_4) 또는 질산(HNO_3)일 수 있다. 상기 산성 물질의 농도는 1 mM 내지 1 M일 수 있다.

[0059] S200에서, 상기 금속염은 금속 용융염일 수 있으며, 상기 금속염은 금속 클라이드, 금속 카보네이트 또는 금속 나이트레이트일 수 있다. 상기 금속 클로라이드는 포타슘 클로라이드(KCl), 소듐 클로라이드(NaCl) 또는 리튬 클로라이드(LiCl)일 수 있다. 특히, 포타슘 클로라이드(KCl)은 용융점이 770℃로 고온에서 반응시키는 단원자 촉매 합성법에서 용융에 의한 높은 이온 전도성 및 Cl^- 에 의한 금속열환원 효과를 기대할 수 있으며, 그로 인해, 금속 양이온이 N edge site에 쉽게 도달하여 단원자 촉매 활성점을 증가시킬 수 있다. 상기 금속 카보네이트는 포타슘 카보네이트(K_2CO_3), 칼슘 카보네이트($CaCO_3$), 소듐 카보네이트(Na_2CO_3) 또는 리튬 카보네이트(Li_2CO_3)일 수 있다. 상기 금속 나이트레이트는 소듐 나이트레이트($NaNO_3$), 포타슘 나이트레이트(KNO_3) 또는 리튬 나이트레이트($LiNO_3$)일 수 있다.

[0061] S300에서, 상기 열처리 전구체를 비활성 기체 분위기 하에서 수행하는 것일 수 있으며, 상기 비활성 기체는 Ar 또는 N_2 일 수 있으며, S300는 승온속도 3 내지 30 °C/min로 하여 500 내지 1,000 °C에서 1 내지 6 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.

[0063] S400에서, 상기 산 처리(acid washing)는 황산(H_2SO_4) 또는 염산(HCl)을 이용하여 수행하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 초음파 처리와 동시에 수행하는 것일 수 있다.

[0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 이해를 위한 하나의 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0067] 실시예 1. 단원자 촉매의 합성

[0068] 키토산(chitosan), 망간 클로라이드($MnCl_2$), 붕산(boric acid) 및 포타슘 클로라이드(KCl)를 4 : 1 : 0.5 : 4의 무게비(w:w)를 가지도록 하기 표 1의 중량으로 준비한 후, 키토산을 탈이온수(DI water) 30 mL에 용해시켜 키토산 수용액을 제조하고, 망간 클로라이드를 50 mM의 HCl 20 mL에 용해시켜 망간 클로라이드 수용액을 제조한다. 이후, 제조된 키토산 수용액에 망간 클로라이드 수용액을 1 mL/min의 속도로 첨가하며, 망간 클로라이드 수용액의 첨가시 키토산 수용액은 80 °C, 500 rpm으로 계속 교반(stirring)시킨다. 이후, 키토산 수용액에 붕산 및 포타슘 클로라이드를 추가하여 1 시간 동안 교반(80 °C, 500 rpm) 이후, 중탕하여 건조함으로써, 파우더(powder) 형태의 고체 혼합물을 제조한다. 고체 혼합물을 관로(Tube Furnace)에서 Ar 분위기하 승온속도 3 °C/min로 하여 1,000 °C 도달 이후 4 시간(hr) 동안 열처리하여 고체 중간체를 제조하였다. 고체 중간체를 막자 사발을 이용하여 분말의 형태로 다시 제조한 후, 1 M H_2SO_4 로 초음파 세척 및 분산 후 원심분리기를 이용하여 3차 증류수와 에탄올 무수물로 각각 3회씩 세척하여 최종 생성물을 수득한 후, 진공 오븐을 이용하여 건조하여 Mn-N/B-C 단원자

촉매를 합성하였다.

[0070] 실시예 2. 단원자 촉매의 합성

[0071] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 키토산(chitosan), 망간 클로라이드($MnCl_2$), 붕산(boric acid) 및 포타슘 클로라이드(KCl)를 1 : 1 : 0.5 : 4의 무게비(w:w)로 준비한다.

[0073] 실시예 3. 단원자 촉매의 합성

[0074] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 키토산(chitosan), 망간 클로라이드($MnCl_2$), 붕산(boric acid) 및 포타슘 클로라이드(KCl)를 2 : 1 : 0.5 : 4의 무게비(w:w)로 준비한다.

[0076] 실시예 4. 단원자 촉매의 합성

[0077] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 키토산(chitosan), 망간 클로라이드($MnCl_2$), 붕산(boric acid) 및 포타슘 클로라이드(KCl)를 10 : 1 : 0.5 : 4의 무게비(w:w)로 준비한다.

표 1

구분	키토산	$MnCl_2$	붕산	KCl
실시예 1	1.5 g	0.375 g	0.1875 g	1.5 g
실시예 2	0.375 g	0.375 g	0.1875 g	0.375 g
실시예 3	0.75 g	0.375 g	0.1875 g	0.75 g
실시예 4	3.75 g	0.375 g	0.1875 g	3.75 g

[0081] 대조군. MnB 촉매의 합성

[0082] MgB와 $MnCl_2$ 를 1:1(w:w)로 혼합한 후, 관로에서 승온속도 5 $^{\circ}C/min$, Ar 분위기 650 $^{\circ}C$ 에서 2시간 열처리 후, 1 M H_2SO_4 로 초음파 세척 및 분산 후 원심분리기를 이용하여 3차 증류수와 에탄올 무수물로 각각 3회씩 세척하여 최종 생성물을 수득한 후, 진공 오븐을 이용하여 건조하여 MnB 촉매를 합성하였다.

[0084] 실험예 1. 구조분석

[0085] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 XPS 분석을 수행하여, 도 2a에 도시하였으며, NEXAFS 분석 결과를 도 2b에 도시하였다. 도 2b에서는 대조군으로 MnB 촉매의 NEXAFS 분석 결과를 함께 도시하였다.

[0086] 도 2a를 참조하면, 붕소(Boron)와 질소(Nitrogen)의 비율이 약 1:1 비율을 이루며, 도 2b를 참조하면 안정한 구조를 DFT 계산을 통해 나타내는 structural relaxation의 결과, 붕소(Boron)가 존재할 때, B_2N_2 구조가 가장 안정적인 것으로 확인할 수 있다.

[0087] 또한, 도 2c를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 Manganese Boride(Mn-B)에 강하게 나타나는 피크(peak)를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0088] 따라서, 도 2a 내지 도 2c를 종합하여 볼 때, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 Mn- B_2N_2 -C의 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

- [0090] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지를 도 2d에 도시하였으며, 도 2d를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 다공성 구조로 표면적이 넓게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0092] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매에 대한 EDS Mapping 이미지를 도 2e에 도시하였으며, 도 2e를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 탄소 원자(C), 붕소 원자(B), 질소 원자(N) 및 망간 원자(Mn)가 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 2d에서의 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 중 EELS spectrum을 도 2f에 도시하였으며, 도 2f를 참조하면, 동일한 위치(site)에 탄소 원자(C), 붕소 원자(B), 질소 원자(N)가 공존하고 있으며, 모두 $\pi^*-\sigma^*$ signal이 공존하고 있으며, 이는 동일한 평면상에 2차원(2D) 구조로 배치되어 있는 것임을 확인할 수 있다.
- [0096] **실험예 2. 키토산 및 $MnCl_2$ 비율에 따른 분석**
- [0097] 상기 실시예 1 내지 4에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 분석을 수행하였으며, 분석된 TEM 이미지는 도 3a 내지 도 3d에 도시하였다.
- [0098] 도 3a를 참조하면, 실시예 1에 합성된 단원자 촉매는 일부 Mn 클러스터가 존재하나, 산처리에 따라 MnO_x 는 사라지며, Mn 단원자가 공존하는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] 한편, 도 3b를 참조하면, 실시예 2에서 합성된 단원자 촉매는 실시예 1에 비하여 상대적으로 Mn 금속염($MnCl_2$)를 과량 포함하고 있으므로 MnO_x 나 Mn 클러스터(cluster)가 다수 존재하는 것을 확인할 수 있다. 도 3c를 참조하면, 실시예 3에서 합성된 단원자 촉매 또한 실시예 1에 비하여 상대적으로 Mn 금속염($MnCl_2$)를 과량 포함하고 있으므로 Mn 클러스터(cluster)가 다수 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0101] 한편, 도 3d를 참조하면, 실시예 4에서 합성된 단원자 촉매는 실시예 1에 비하여 상대적으로 Mn 금속염($MnCl_2$)을 적게 포함하고 있으므로 단원자 촉매가 적으며 BN 결합층이 다수 생성되었음을 확인할 수 있다.
- [0103] **실험예 3. 산처리 여부에 따른 분석**
- [0104] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매와 상기 실시예 1에서의 "고체 중간체"에 대한 TEM 이미지 분석을 수행하였으며, 분석된 TEM 이미지는 도 4a 및 도 4b에 도시하였다.
- [0105] 도 4a를 참조하면, 상기 실시예 1에서의 고체 중간체는 1 M H_2SO_4 로 처리하지 않은 것으로 MnO_x , Mn 클러스터, Mn 단원자가 공존하는 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 반면에, 도 4b를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 1 M H_2SO_4 의 강산을 처리함에 따라 일부 Mn 클러스터가 존재하나, MnO_x 는 사라지며, Mn 단원자가 공존하는 것을 확인할 수 있다.
- [0108] **비교예 1.**
- [0109] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 키토산과 망간 클로라이드 각각을 3차 증류수(DI water)에 용해시켜 키토산 수용액과 망간 클로라이드 수용액을 각각 제조하였다.
- [0111] **실험예 4.**
- [0112] 상기 비교예 1에서 합성된 단원자 촉매와 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 분석을 수행하였

으며, 분석된 TEM 이미지를 도 5a 및 도 5b에 도시하였다.

[0113] 도 5a를 참조하면, 상기 비교예 1에서 합성된 단원자 촉매는 3차 증류수에 각각 키토산과 망간 클로라이드를 용해시켜 키토산 수용액과 망간 클로라이드 수용액을 제조함에 따라, 최종 합성된 단원자 촉매의 경우 기질(Matrix)가 두꺼워 일부 단원자 촉매가 가려지는 것을 확인할 수 있다.

[0114] 반면, 도 5b를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 키토산 수용액과 50 mM의 HCl을 이용하여 망간 클로라이드 수용액을 이용하여 제조함에 따라, 최종 합성된 단원자 촉매의 기질(Matrix)가 얇아 격자 구조가 뚜렷함을 확인할 수 있다. 이는 키토산 고분자가 강산 분위기 하에서 얽혀있던 사슬이 풀어지면서 얇아진 기질(matrix)을 통해 탄화(carbonization) 과정에서 아주 얇은 카본층이 형성되는 것으로 판단된다. 따라서, 강산의 조건에서 합성하는 방식은 얇고 넓게 단원자 촉매를 형성시킬 수 있으며, 단원자 촉매 활성점을 더 노출시킬 수 있는 합성방식이다.

[0116] **비교예 2.**

[0117] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 키토산 수용액에 망간 클로라이드 수용액을 일괄적으로 혼합하였다.

[0119] **실험예 5.**

[0120] 상기 비교예 2에서 합성된 단원자 촉매와 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 분석을 수행하였으며, 분석된 TEM 이미지를 도 6a 및 도 6b에 도시하였다.

[0121] 도 6a를 참조하면, 상기 비교예 2에서 합성된 단원자 촉매는 합성과정에서 키토산 수용액과 망간 클로라이드 수용액을 일괄적으로 혼합함에 따라, Mn 클러스터가 공존하는 것을 확인할 수 있다.

[0122] 반면, 도 6b를 참조하면, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 합성과정에서 키토산 수용액에 망간 클로라이드 수용액을 일정한 속도로 첨가함에 따라, Mn 클러스터가 극히 일부 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0123] 이는 키토산을 통해 단원자 촉매를 합성하는 방식은 수용액 상에 용해되어 있는 금속(Mn) 양이온이 키토산 중심부를 향해 젖어들어가며 확산(diffusion)되는 방식으로 결합되는 것으로, 금속염(MnCl₂)을 1 mL/min의 아주 느린 속도로 첨가해야 하며, 이에 따라 일괄적으로 혼합하였을 때의 확산보다 적은 양을 천천히 골고루 퍼지게 하는 효과를 기대할 수 있다.

[0124] 또한, 해중합(depolymerization) 과정에서 키토산은 강산 조건에서 겔(gel) 형태로 변화하게 되며, 겔화 시 점도(viscosity)가 높아져 분산이 잘 되지 않는 결과를 초래한다. 따라서, 갑자기 pH를 낮추지 않고 천천히 첨가하면서 금속(Mn) 양이온이 충분히 확산되도록 하기 위해 1 mL/min의 아주 느린 속도로 첨가하여야 한다.

[0126] **비교예 3.**

[0127] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 포타슘 클로라이드(KCl)를 키토산 수용액에 추가하지 않았다.

[0129] **실험예 6.**

[0130] 상기 비교예 3에서 합성된 단원자 촉매와 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 분석을 수행하였으며, 분석된 TEM 이미지를 도 7a 및 도 7b에 도시하였다.

[0131] 도 7a를 참조하면, 비교예 3에서 합성된 단원자 촉매는 산성 조건에서 합성으로 인해 탄소 구조가 얇아졌으나 일부 클러스터가 존재하며, 또한, Mn의 wt%는 1.09 wt%이며, 위치의 우연에 의한 결합으로 상대적으로 낮은 Mn 함유량을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 도 7b를 참조하면, 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매는 산성 조건에서 합성으로 인해 탄소 구조가 얇아졌으며, Mn 클러스터가 없이 깔끔한 단원자 촉매로 구성되어 있으며, 또한, Mn의 wt%는 1.656 wt%로 포타슘 클로라이드를 첨가하지 않은 도 6a보다 Mn 함유량이 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 포타슘 클로라이드의 용융으로 인한 이온 전도도의 증가로 Mn과 N, B와 잘 결합할 수 있다.

[0134] 실시예 5. 단원자 촉매의 합성

[0135] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 고체 혼합물을 관로(Tube Furnace)에서 400 °C에서 열처리하여 고체 중간체를 제조하였다.

[0137] 실시예 6. 단원자 촉매의 합성

[0138] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 고체 혼합물을 관로(Tube Furnace)에서 600 °C에서 열처리하여 고체 중간체를 제조하였다.

[0140] 실시예 7. 단원자 촉매의 합성

[0141] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 고체 혼합물을 관로(Tube Furnace)에서 800 °C에서 열처리하여 고체 중간체를 제조하였다.

[0143] 실험예 6. ICP-OES 분석

[0144] 상기 실시예 1, 실시예 5 내지 7에서 합성된 단원자 촉매에 대하여, 유도결합플라즈마 분광분석법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)을 수행하였으며, 분석결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0145]

구분	Mn	B
실시예 1	1.656 wt%	6.23 wt%
실시예 5	12.3 wt%	0 wt%
실시예 6	6.7 wt%	5.1 wt%
실시예 7	0.076 wt%	3.3 wt%

[0146] 상기 실시예 1, 실시예 5 내지 7에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지 분석을 수행하였으며, 분석된 TEM 이미지를 도 8a 및 도 8d에 도시하였다.

[0147] 도 8a를 참조하면, 상기 실시예 1에서 고체 혼합물을 온도 1000 °C에서 열처리한 것으로, 높은 온도에서 금속(Mn) 양이온의 분산이 더 잘되는 것을 확인할 수 있다.

[0148] 키토산은 180 °C에서 탄화(carbonization)되기 시작하여 N doped graphene 형태로 변화하였다가 금속(Mn) 양이온이 N edge site에 고정되고 붕소(boron)가 함입(incorporation)된다.

[0149] 도 8b를 참조하면, 상기 실시예 5에서 고체 혼합물을 온도 400 °C에서 열처리한 것으로, 400 °C에서는 붕소(boron)가 검출되지 않으며, Mn은 일부 MnO_x 형태로 존재한다.

[0150] 도 8c를 참조하면, 상기 실시예 6에서 고체 혼합물을 온도 600 °C에서 열처리한 것으로, 붕소(boron)가 600 °C에서부터 배위(coordination)되기 시작하며, Mn은 나노클러스터 형태로 존재하게 된다.

[0151] 도 8d를 참조하면, 상기 실시예 7에서 고체 혼합물을 온도 800 °C에서 열처리한 것으로, 단원자 촉매로서 800 °C에서부터 형성되며, 그 이상의 온도에서는 일부 Metal-N 배위(coordination)가 깨져 단원자 상의 촉매 사이트를 잃어버릴 수도 있다.

[0153] 비교예 4. 단원자 촉매

[0154] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 붕산(boric acid)을 제외하여, Mn이 오직 N과 배위(coordination)을 이루

는 Mn-N₄-C 구조(Mn-N-C)의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0156] 실험예 7. 암모니아 전환성능 평가

[0157] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N₂ to NH₃)을 수행하였다.

[0158] 질소의 암모니아 전환은 수계와 기상계에서 각각 반응을 진행하였다.

[0160] 수계 반응에서의 전극의 구성

[0161] 수계 반응에서의 질소의 암모니아 전환 반응은 전극 H-type cell을 활용하였으며, 산성, 중성 및 염기성 조건에서의 각각의 기준 전극, 상대 전극, 작업 전극 및 전해질을 하기 표 3과 같다. 촉매(실시예 1의 단원자 촉매 또는 비교예 4의 단원자 촉매)는 로딩(loading) 양이 0.5 mg/cm²가 되도록 촉매잉크(ink)의 형태로 작업 전극상에 드롭 캐스팅(drop-casting)하였으며, 촉매잉크는 촉매 분말(실시예 1의 단원자 촉매 또는 비교예 4의 단원자 촉매) 10 mg, 에탄올(ethanol) 1 mL, 탈이온수(D.I. water) 0.9 mL 및 Nafion 117 함유 용액 0.1 mL를 혼합하여 제조하였으며, 촉매잉크 100 µL씩 작업 전극 상에 로딩하였다. 이온 교환막으로는 Sustainion® X37-50를 사용하였다.

표 3

구분	기준 전극	상대 전극	작업 전극	전해질
산성 조건	Ag/AgCl	Pt foil	Glassy carbon electrode	0.05 M H ₂ SO ₄
중성 조건	Ag/AgCl	Pt foil	Glassy carbon electrode	0.1 M PBS
염기성 조건	Hg/HgO	Pt foil	Glassy carbon electrode	0.1 M KOH

[0164] 기상계 반응에서의 전극의 구성

[0165] 상기 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일한 전극 구성을 갖는 것이며, 질소(N₂) 가스 공급 챔버가 별도로 추가되었다.

[0167] 수계 반응에서의 암모니아 전환 반응 성능 평가

[0168] 수계 반응에서의 암모니아 전환 성능은 중성 조건(0.1 M PBS)에서 평가하였다. 평가 결과를 도 9에 도시하였으며, 표 4에 정리하였다.

표 4

암모니아 합성(수계)		실시예 1 ("Mn-B/N-C")	비교예 4 ("Mn-N-C")
-0.05 V vs. RHE	FE(%)	41.23	8.7
	Yield(µg · mg _{cat.} ⁻¹ · h ⁻¹)	11.01	9.016
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	37.15	9.2
	Yield(µg · mg _{cat.} ⁻¹ · h ⁻¹)	21.31	14.34
-0.15 V vs. RHE	FE(%)	34.15	11
	Yield(µg · mg _{cat.} ⁻¹ · h ⁻¹)	18.02	13.91

-0.2 V vs. RHE	FE(%)	33.18	12.1
	Yield($\mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	16.89	11.26
-0.25 V vs. RHE	FE(%)	26.89	15.1
	Yield($\mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	15.31	11.22
-0.3 V vs. RHE	FE(%)	13.13	17.5
	Yield($\mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	13.53	11.19
-0.35 V vs. RHE	FE(%)	9.12	18.3
	Yield($\mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	12.51	9.624

[0171] 상기 실시예 1에 따른 단원자 촉매("Mn-B/N-C")의 경우, -0.1 V vs. RHE에서 가장 높은 성능(전류 효율 37.15 % & 생산 속도 $21.31 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)을 보이는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 붕소(Boron)가 존재하지 않는 상기 비교예 4에 따른 촉매("Mn-N-C")인 Mn-N₄-C의 경우, -0.1 V vs. RHE에서 전류 효율(FE) 17.5 % 및 생산 속도 (Yield) $14.33 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 붕소(Boron)가 배위(coordination)되었을 때, 전류 효율은 2배 이상 증가시킬 수 있으며, 동시에 생산 속도 또한 증가시킬 수 있는 것임을 확인할 수 있다.

[0172] 도 10을 참조하면, 이러한 현상에 대한 DFT 결과로서 N₂ 전환 암모니아 합성 반응 경로 중 N₂^{*}[N₂ 흡착 상태]에서 첫번째로 양성자화(protonation) 되는 단계 [N₂^{*} → N₂H^{*}]에서의 에너지 배리어가 붕소(Boron)가 도핑됨에 따라 낮아진다. 또한, Mn-N₄ 배위(coordination) 상태에서의 Mn 단원자 활성점은 수소발생반응(HER)에 높은 활성을 보이는데 반해, Mn-B 배위(coordination) 상태에서는 Mn 단원자 활성점에서의 HER 활성이 붕소(Boron) 활성점으로 전이됨을 전자밀도 차이 및 깁스 자유 에너지 계산을 통해 밝혀낼 수 있다. 보다 구체적으로, 도 10의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 단원자 촉매("Mn-B/N-C")(도 10의 "Mn-B₂N₂")의 구조에서 PDS(Potential Determining Step)의 에너지 배리어가 상기 비교예 4에 따른 촉매("Mn-N-C")(도 9의 "Mn-N₄") 구조보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 도 10의 (b)를 참조하면, 양성자(proton) 공급을 위한 물해리(water dissociation) 에너지 차이를 나타내며, 상기 비교예 4에 따른 촉매("Mn-N-C")(도 10의 "Mn-N₄")가 H₂O 흡착에 높은 에너지 배리어를 보이며 최종적으로 Mn site에서 H^{*}와 OH^{*} 둘다 공존하게 되는 반면, 상기 실시예 1에 따른 단원자 촉매("Mn-B/N-C")(도 10의 "Mn-B₂N₂")의 구조는 H₂O 흡착에 낮은 에너지 배리어 및 Boron site에 H^{*} 흡착이 우세한 깁스 자유에너지를 보인다. 도 10의 (c)를 참조하면, 도 10의 (b)와 유사한 환경에서 H^{*}가 N₂ 흡착에 대한 에너지 배리어는 상기 실시예 1에 따른 단원자 촉매("Mn-B/N-C")(도 10의 "Mn-B₂N₂")에서 다운힐이며, H^{*}가 boron site에 있기 때문에 Mn는 질소환원반응(NRR)에만 집중할 수 있다.

[0174] 기상계 반응에서의 암모니아 전환 반응 성능 평가

[0175] 기상계 반응에서의 암모니아 전환 성능은 산성(0.05 M H₂SO₄) 조건, 중성(0.1 M PBS) 조건, 염기성(0.1 M KOH) 조건에서 모두 평가하였다. 평가 결과를 도 11에 도시하였으며, 표 5(산성(Acid) 조건, 중성(Neutral) 조건, 염기성(Basic) 조건)에 정리하였다.

표 5

암모니아 합성(기상계)		실시예 1 ("Mn-B/N-C")		
		Acid	Neutral	Basic
-0.05 V vs. RHE	FE(%)	5.12	45.12	33.18
	Yield($\mu\text{gm}_{\text{cat.}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	15.13	31.13	30.07

-0.1 V vs. RHE	FE(%)	8.18	43.98	45.12
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	21.12	78.12	72.95
-0.15 V vs. RHE	FE(%)	13.48	43.13	49.1
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	39.11	82.31	97.24
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	18.13	41.25	44.85
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	48.15	83.18	95.19
-0.25 V vs. RHE	FE(%)	22.78	34.75	37.14
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	60.49	81.48	88.14
-0.3 V vs. RHE	FE(%)	12.78	26.13	30.76
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	23.22	80.71	76.17
-0.4 V vs. RHE	FE(%)	9.11	18.12	22.12
	Yield($\mu\text{g mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	10.12	78.18	68.47

도 11 및 표 5를 참조하면, 염기성(0.1 M KOH)에서 가장 높은 성능을 보였으며, -0.15 V vs. RHE에서 전류 효율(FE) 49.1 %와 생산 속도(Yield) $97.24 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 를 나타낸다. 그 외 산성(0.05 M H₂SO₄), 중성(0.1 M PBS)에서는 각각 $60.18 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (22.76 %) @ -0.25 V vs. RHE, $82.31 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (43.13 %) @ -0.15 V vs. RHE의 성능을 보였다.

또한, 염기성 조건에서의 실시예 1(Mn-B/N-C)과 비교예 4(Mn-N₄-C)에 다른 단위자 촉매를 비교해보았으며, 결과는 비교예 4(Mn-N₄-C)에 따른 단위자 촉매에서 -0.15 V vs. RHE에서 전류 효율(FE) 25.75 %와 생산 속도(Yield) $76.85 \mu\text{g} \cdot \text{mg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 를 나타낸다.

실험예 8. 이산화탄소 환원 반응

상기 실시예 1에서 합성된 단위자 촉매와, 상기 비교예 4에서 합성된 단위자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소 환원 반응을 수행하였으며, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다.

기상계 반응에서의 이산화탄소 환원 반응을 수행하기 위하여, 3 전극 flow type cell을 활용하였고, Hg/HgO를 기준 전극으로, Ni-Fe-Mo 합금을 상대전극으로 사용하였다. 작업 전극으로는 기체확산전극(gas diffusion electrode; GDE)을 사용하였으며, 촉매 로딩(loading) 양이 0.5 mg/cm^2 이 되도록 촉매잉크(ink)를 작업 전극 위에 드롭 캐스팅(drop-cast) 하였으며, 촉매잉크는 촉매 분말(실시예 1의 단위자 촉매 또는 비교예 4의 단위자 촉매) 10 mg, 에탄올(ethanol) 1 mL, 탈이온수(D.I. water) 0.9 mL 및 Nafion 117 함유 용액 0.1 mL를 혼합하여 제조하였으며, 촉매잉크 100 μL 씩 작업 전극 상에 로딩하였다. 전해질로는 1 M KOH를 사용하였으며, 이온교환막으로는 Sustainion® X37-50을 사용하였다.

평가 결과를 도 12a(실시예 1에서 합성된 단위자 촉매)에 도시하였으며, 도 12b(비교예 4에서 합성된 단위자 촉매)에 도시하였으며, 표 6에 정리하였다.

표 6

이산화탄소 전환 반응(기상계)		실시예 1 ("Mn-B/N-C")	비교예 4 ("Mn-N-C")
- 5 mA $\cdot \text{cm}^{-2}$	FE CO(%)	80.56	-
	FE H ₂ (%)	18.94	-
- 10 mA $\cdot \text{cm}^{-2}$	FE CO(%)	83.7	55.3
	FE H ₂ (%)	15.21	41.3
- 25 mA $\cdot \text{cm}^{-2}$	FE CO(%)	83.5	-
	FE H ₂ (%)	16.38	-

- 50 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	81.8	50.2
	FE H ₂ (%)	17	42
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	86.7	43.52
	FE H ₂ (%)	13	49.51
- 200 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	89.1	43.33
	FE H ₂ (%)	10.57	53.02
- 300 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	55.3	42.82
	FE H ₂ (%)	42.5	50.59
- 400 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	50.09	39.82
	FE H ₂ (%)	44	55.3
- 500 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	52	-
	FE H ₂ (%)	42	-

[0185] 도 12a, 도 12b 및 표 6을 참조하면, 이산화탄소 전환 반응에서 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매(Mn-B/N-C)는 -200 mA · cm⁻² 전류밀도 기준, 89.1 %의 CO 생산 전류 효율(Fe CO)을 보였으며, 10.57 %의 수소 발생 반응(HER)의 전류 효율(Fe H₂)을 보이고 있다. 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매(Mn-N-C)의 경우, 같은 -200 mA 전류에서 43.33 %의 전류 효율(Fe CO)을 보이는 바, 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매(Mn-B/N-C)가 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매(Mn-N-C)에 비하여 약 2배 이상 CO에 대한 선택도(5배 이상 HER 억제)를 보였다. 이를 통해, 붕소(Boron)가 Mn 단원자 활성점에 배위(coordination)됨으로써 수계 반응에서 어떤 반응물이든 HER을 억제할 수 있다는 것을 볼 수 있다.

[0187] 실험예 9. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0188] 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다.

[0189] 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하기 위하여, 3 전극 flow type cell을 활용하였고, Hg/HgO를 기준 전극으로, Ni-Fe-Mo 합금을 상대전극으로 사용하였다. 작업 전극으로는 기체확산전극(gas diffusion electrode; GDE)을 사용하였으며, 촉매 로딩(loading) 양이 0.5 mg/cm²이 되도록 촉매잉크(ink)를 작업 전극 위에 드롭 캐스팅(drop-cast) 하였으며, 촉매잉크는 촉매 분말(실시예 1의 단원자 촉매 또는 비교예 4의 단원자 촉매) 10 mg, 에탄올(ethanol) 1 mL, 탈이온수(D.I. water) 0.9 mL 및 Nafion 117 함유 용액 0.1 mL를 혼합하여 제조하였으며, 촉매잉크 100 μL씩 작업 전극 상에 로딩하였다. 전해질로는 1 M KOH를 사용하였으며, 이온교환막으로는 Sustainion® X37-50을 사용하였다.

[0190] 평가 결과를 도 13a(실시예 1에서 합성된 단원자 촉매)에 도시하였으며, 도 13b(비교예 4에서 합성된 단원자 촉매)에 도시하였으며, 표 7에 정리하였다.

표 7

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 1 ("Mn-B/N-C")	비교예 4 ("Mn-N-C")
- 5 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	59.63	-
	FE UREA(%)	20.26	-
- 10 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	60.2	43.2
	FE UREA(%)	24.28	13.2
- 25 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	9.01	-
	FE UREA(%)	62.86	-
- 50 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	7.47	42.5
	FE UREA(%)	72.11	9.66
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	2.41	39.75
	FE UREA(%)	88.67	7.52

- 150 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	0.0	-
	FE UREA(%)	91.05	-
- 200 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	7.9	41.2
	FE UREA(%)	80.29	11.89
- 300 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	7	27.3
	FE UREA(%)	70.42	28.17
- 400 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	8.68	19.2
	FE UREA(%)	50.51	23.64

[0192] 도 13a, 도 13b 및 표 7을 참조하면, 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매(Mn-B/N-C)는 -100 mA · cm⁻² 전류밀도에서 88.7 %의 전류효율(FE UREA)을 보였으며, 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매(Mn-N-C)의 경우 같은 -100 mA · cm⁻² 전류밀도에서 7.52 %의 전류효율(FE UREA)을 보이고 있는 바, 이를 고려할 때, 이중 활성점을 가진 Mn-B 배위(coordination)가 C-N 커플링을 활발하게 하는 역할을 수행할 수 있는 것임을 확인할 수 있다. 특히, 표 7의 -150 mA · cm⁻² 전류밀도에서 0.0 FE CO(%)을 보이고 있는 바, 이는 부반응 생성물인 CO(일산화탄소)의 생성이 완전히 억제되는 것임을 확인할 수 있다.

[0194] 상기 표 7에서의 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 요소 합성 전류효율(FE UREA)을 표 8에 정리하였다. 표 8에서 "mmol/mg_{cat.} h"는 촉매 사용량 대비 생성된 요소(Urea)의 몰수이며, "mg/mg_{cat.} h"는 촉매 사용량 대비 생성된 요소(Urea)의 질량이다.

표 8

mA/cm ²	Potential (V vs. RHE)	F.E. (%)	mmol/mg _{cat.} h	mg/mg _{cat.} h
-5	-0.39	20.26	0.005	0.31
-10	-0.5	24.28	0.013	0.78
-25	-0.67	62.86	0.089	5.37
-50	-0.84	72.11	0.203	12.24
-100	-1.1	88.67	0.55	33.16
-150	-1.3	91.05	0.82	49.11
-200	-1.6	80.29	0.99	59.69
-300	-2.05	70.42	1.35	81.18
-400	-2.13	50.51	1.29	77.57
-500	-2.24	49.16	1.57	94.41

[0197] 한편, 비교예로서, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 질소(N₂)만 존재하였을 경우의 암모니아(NH₃) 전환 결과를 도 13c에 도시하였다. 도 13c를 참조하면, 질소만 존재하는 경우에는 암모니아 활성도가 요소(Urea)에 비하여 현저히 낮은 것임을 확인할 수 있다.

[0199] 추가적으로, 상기 대조군에서 합성된 MnB 촉매에 대하여 상기 실시예 1 및 상기 비교예 4와 동일한 조건하에서의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였고, 비교결과를 도 14에 도시하였다. 도 14에서 "Mn BNC"는 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매, "Mn N4"는 비교예 4에서 합성된 촉매, "MnB"는 대조군으로서 MnB 촉매를 나타낸다.

[0201] 상기 표 7에서의 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 요소 합성에서, -300 mA · cm⁻² 조건에서 시간 변화에 따른

평균 전압을 분석하여 도 15에 도시하였다. 도 15를 참조하면, $-300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 100시간 정도 요소(Urea)를 안정적으로 합성할 수 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 촉매의 장시간 안정성 및 구동 가능성을 확인할 수 있다.

[0203] 상기 표 7에서의 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매의 요소 합성에서, 강한 삼중결합을 가진 N_2 가스를 활성화시키는 C-N 커플링 메커니즘을 도 16에 도시하였다. RRDE(Rotating Ring-Disk Electrode) 실험으로 빨간색 그래프는 Pt로 이루어진 ring이 Urea를 산화시키는 산화 피크를 나타내는 것이며, 도 16의 (a)는 CO를 먼저 촉매에 흡착시킨 후 N_2 를 투입하였을 때, 요소(Urea) 산화 피크(Peak)가 발생했으나, 도 16의 (b)는 N_2 를 먼저 촉매에 흡착시킨 후 CO를 투입하였 때, 요소(Urea) 산화 피크가 나타나지 않다. 이는 요소(Urea)가 생성되려면, CO 흡착종이 촉매에 먼저 형성이 되어야 함을 의미하며, 실제 전기화학적 요소(Urea) 합성 과정에서 C-N 커플링 메커니즘은 Mn에 CO_2 가 먼저 흡착되어 CO 흡착종이 생기면, CO 흡착종이 삼중결합의 N_2 를 분리 활성화시킬 수 있음을 증명한 것이다.

[0204] 도 16에 따른 해석을 추가 설명하고자, 도 17을 참조하면, 도 17의 (a)에서, 상기 실시예 1에서 합성된 단원자 촉매(도 17의 (a)에서 " $\text{Mn-B}_2\text{N}_2$ ")는 N_2 가 Boron에 결합되며, Boron(*N_2)과 Mn 단원자(*CO)를 이루는 이중 활성점을 형성하는 것이며, 이에 비하여, 도 17의 (b)에서 상기 비교예 4에서 합성된 촉매(도 17의 (b)에서 " Mn-N_4 ")의 경우 N_2 는 물리적 흡착에만 의존하여 반응을 진행한다.

[0206] **실시예 8.**

[0207] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 망간 클로라이드(MnCl_2)가 아닌 몰리브덴산나트륨(NaMoO_4)를 사용하여 몰리브덴산나트륨 수용액을 제조하여, Mo-B/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0209] **실시예 9.**

[0210] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 망간 클로라이드(MnCl_2)가 아닌 크롬 질산염(CrNO_3)를 사용하여 크롬산질산염 수용액을 제조하여, Cr-B/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0212] **실시예 10.**

[0213] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 망간 클로라이드(MnCl_2)가 아닌 텅스텐산나트륨(NaWO_4)를 사용하여 텅스텐산나트륨 수용액을 제조하여, W-B/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0215] **비교예 5.**

[0216] 상기 실시예 8과 동일하게 수행하되, 붕산(boric acid)을 제외하여, Mo이 오직 N과 배위(coordination)을 이루는 $\text{Mo-N}_4\text{-C}$ 구조(Mo-N-C)의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0218] **비교예 6.**

[0219] 상기 실시예 9와 동일하게 수행하되, 붕산(boric acid)을 제외하여, Cr이 오직 N과 배위(coordination)을 이루는 $\text{Cr-N}_4\text{-C}$ 구조(Cr-N-C)의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0221] **비교예 7.**

[0222] 상기 실시예 10과 동일하게 수행하되, 붕산(boric acid)을 제외하여, W이 오직 N과 배위(coordination)을 이루

는 W-N₄-C 구조(W-N-C)의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0224] 비교예 8.

[0225] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 망간클로라이드(MnCl₂)를 제외하여, 망간(Mn)을 포함하지 않는 B/N-C 구조의 탄소 기반 촉매를 준비하였다.

[0227] 실험예 10. 구조분석

[0228] 상기 실시예 8 내지 10, 상기 비교예 4 내지 8에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 XPS 분석을 수행하여, 유도결합플라즈마 분광분석법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)을 수행하여, 각 단원자 촉매에 대한 원자분석 결과 및 ICP-OES 분석 결과를 표 9에 정리하였다. 표 9에 붕소(B) 원소와 질소(N) 원소 비율에 따른 화학식을 정리하였다.

표 9

구분	원자량 분석		ICP-OES 분석	화학식
	B	N	Metal	
실시예 8	3.04 at%	8.55 at%	2.4 wt%	Mo-B/N ₃ -C
실시예 9	5.1 at%	8.18 at%	8.1 wt%	Cr-B/N-C
실시예 10	5.64 at%	4.27 at%	5.5 wt%	W-B ₂ /N ₂ -C
비교예 4	-	8.18 at%	0.98 wt%	Mn-N-C
비교예 5	-	9.35 at%	1.95 wt%	Mo-N-C
비교예 6	-	7.52 at%	7.2 wt%	Cr-N-C
비교예 7	-	8.01 at%	4.8 wt%	W-N-C
비교예 8	5.72 at%	7.99 at%	-	B/N-C

[0231] 실험예 11. C-N 커플링 활성화도 평가

[0232] 상기 실시예 1, 실시예 8 내지 10에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 C-N 커플링 활성화도를 측정하여 도 18에 도시하였다.

[0233] 도 18을 참조하면, 실시예 1(Mn BNC), 실시예 8(Mo BNC), 실시예 9(Cr BNC), 실시예 10(W BNC)의 순서로 C-N 커플링 활성화도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0234] 도 18의 (a)는 같은 전압 대비 전류값을 비교한 값으로 이산화탄소와 질소를 피드했을 때, 반응물이 활성화되는 정도의 차이를 나타낸 것이며, 또한, 촉매의 전기전도성을 나타내는 것이며, Mn와 Mo 촉매가 비슷한 전류 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0235] 한편, 도 18의 (b)에서 요소(Urea) 합성 평가 면에서는 Mn가 월등한 요소 선택성을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 같은 전류가 흘러도 그 중 요소(Urea) 합성에 쓰이는 전류가 Mn 촉매에서 더 많다는 것을 확인할 수 있다.

[0237] 실험예 12. TEM 이미지 분석

[0238] 상기 실시예 8 내지 10에서 합성된 단원자 촉매의 TEM 이미지를 촬영하여, 도 19a 내지 도 19c에 도시하였다. 도 19a는 실시예 8(Mo BNC)의 TEM 이미지, 도 19b는 실시예 9(Cr BNC)의 TEM 이미지, 도 19c는 실시예 10(W BNC)의 TEM 이미지이다.

[0240] 실험예 13-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0241] 상기 실시예 8에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 5에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N_2 to NH_3)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 10에 정리하였다.

표 10

암모니아 합성(수계)		실시예 8 ("Mo-B/N-C")	비교예 5 ("Mo-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	17.09	20.17
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	16.87	15.12
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	15.15	12.1
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	18.1	11.26

[0243] 표 10을 참조하면, Mo와 B가 배위를 이루는 구조에서 암모니아 합성에 대한 생산속도가 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0245] 실험예 13-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0246] 상기 실시예 8에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 5에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 11에 정리하였다.

표 11

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 8 ("Mo-B/N-C")	비교예 5 ("Mo-N-C")
- 100 mA $\cdot$ cm ⁻²	FE CO(%)	0	11.27
	FE UREA(%)	41.22	20.75
- 200 mA $\cdot$ cm ⁻²	FE CO(%)	5.44	17.89
	FE UREA(%)	35.12	15.55

[0248] 표 11을 참조하면, Mo와 B가 배위를 이루는 구조에서 부반응인 일산화탄소(CO)의 생성을 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0250] 실험예 14-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0251] 상기 실시예 9에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 6에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N_2 to NH_3)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 12에 정리하였다.

표 12

암모니아 합성(수계)		실시예 9 ("Cr-B/N-C")	비교예 6 ("Cr-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	24.17	8.4
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	13.75	8.42
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	21.37	7.0
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	14.33	9.72

[0253] 표 12를 참조하면, Cr과 B가 배위를 이루는 구조에서 암모니아 합성에 대한 전류 효율 및 생산 속도를 대폭 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0255] 실험예 14-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0256] 상기 실시예 9에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 13에 정리하였다.

표 13

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 9 ("Cr-B/N-C")
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	17.35
	FE UREA(%)	25.36
- 200 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	5.93
	FE UREA(%)	31.74

[0258] 표 13을 참조하면, Cr과 B가 배위를 이루는 구조에서 요소(urea)의 합성이 가능함을 확인할 수 있다.

[0260] 실험예 15-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0261] 상기 실시예 10에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 7에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N₂ to NH₃)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 14에 정리하였다.

표 14

암모니아 합성(수계)		실시예 10 ("W-B/N-C")	비교예 7 ("W-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	50.12	31.75
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	22.42	18.1
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	44.18	27.42
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	19.47	17.62

[0263] 표 14를 참조하면, W과 B가 배위를 이루는 구조에서 암모니아 합성에 대한 높은 전류 효율을 보이며, 생산속도가 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0265] 실험예 15-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0266] 상기 실시예 10에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 15에 정리하였다.

표 15

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 10 ("W-B/N-C")
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	14.5
	FE UREA(%)	10.45

[0268] 표 15를 참조하면, W과 B가 배위를 이루는 구조에서 암모니아 합성 성능에 비하여 요소 합성(urea) 성능이 저조함을 확인할 수 있다.

[0270] 실험예 16-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0271] 상기 비교예 8에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N_2 to NH_3)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 16에 정리하였다.

표 16

암모니아 합성(수계)		비교예 8 ("B/N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	15.14
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	8.15
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	12.4
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	5.43

[0273] 표 16을 참조하면, 금속(Mn)이 없음에도 암모니아 합성 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0275] 실험예 16-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0276] 상기 비교예 8에서 합성된 촉매에 대하여 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 17에 정리하였다.

표 17

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		비교예 8 ("B/N-C")
- 100 mA $\cdot$ cm ⁻²	FE CO(%)	57.28
	FE UREA(%)	0

[0278] 표 17을 참조하면, 금속(Mn)이 없음에 따라 요소(urea)가 합성되지 않으며, 이는 즉, C-N 커플링을 형성할 수 없음을 확인할 수 있다.

[0280] 실시예 11.

[0281] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 붕산(Boric acid)이 아닌 티오아세트아미드(Thioacetamide)를 사용하여, Mn-S/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0283] 실시예 12.

[0284] 상기 실시예 11과 동일하게 수행하되, 망간 클로라이드($MnCl_2$)가 아닌 폴리브덴산나트륨($NaMoO_4$)을 사용하여 폴리브덴산나트륨 수용액을 제조하여, Mo-S/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

[0286] 실시예 13.

[0287] 상기 실시예 11과 동일하게 수행하되, 망간 클로라이드($MnCl_2$)가 아닌 바나듐 클로라이드(VCl_3)를 사용하여 바나

뮨 클로라이드 수용액을 제조하여, V-S/N-C의 단원자 촉매를 합성하였다.

비교예 9.

상기 실시예 13과 동일하게 수행하되, 티오아세트아미드(Thioacetamide)을 제외하여, V이 오직 N과 배위(coordination)을 이루는 V-N₄-C 구조(V-N-C)의 단원자 촉매를 합성하였다.

실험예 17. 구조분석

상기 실시예 11 내지 13, 비교예 9에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 XPS 분석을 수행하여, 유도결합플라즈마 분광분석법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)을 수행하여, 각 단원자 촉매에 대한 원자분석 결과 및 ICP-OES 분석 결과를 표 18에 정리하였다. 표 18에 붕소(B) 원소와 질소(N) 원소 비율에 따른 화학식을 정리하였다.

표 18

구분	원자량 분석		ICP-OES 분석	화학식
	S	N	Metal	
실시예 11	1.61 at%	2.43 at%	1.6 wt%	Mn-S ₂ /N ₂ -C
실시예 12	9.18 at%	8.42 at%	1.77 wt%	Mo-S ₂ /N ₂ -C
실시예 13	7.77 at%	6.79 at%	1.23 wt%	V-S ₂ /N ₂ -C
비교예 9	-	8.29 at%	1.12 wt%	V-N-C

실험예 18-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

상기 실시예 11에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N₂ to NH₃)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 19에 정리하였다.

표 19

암모니아 합성(수계)		실시예 11 ("Mn-S/N-C")	비교예 4 ("Mn-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	17.09	9.2
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	16.87	14.34
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	15.15	12.1
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	18.1	11.26

표 19를 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 붕소(B)와 같이 망간(Mn)과 배위를 이룰 때, 수소 발생 억제가 가능하며, 암모니아 합성 성능 또한 증가함을 확인할 수 있다.

실험예 18-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

상기 실시예 11에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 4에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 20에 정리하였다.

표 20

[0303]

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 11 ("Mn-S/N-C")	비교예 4 ("Mn-N-C")
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	20.14	39.75
	FE UREA(%)	36.82	7.52
- 200 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	12.9	41.2
	FE UREA(%)	30.29	11.89

[0304]

표 20을 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 붕소(B)와 같이 망간(Mn)과 배위를 이룰 때, 부반응(CO 합성)을 억제할 수 있으며, 요소(urea) 합성 성능은 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0306]

실험예 19-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0307]

상기 실시예 12에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 5에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N₂ to NH₃)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 21에 정리하였다.

표 21

[0308]

암모니아 합성(수계)		실시예 12 ("Mo-S/N-C")	비교예 5 ("Mo-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	30.19	20.17
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	20.73	15.12
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	24.52	12.1
	Yield(μg · mg _{cat.} ⁻¹ h ⁻¹)	22.04	11.26

[0309]

표 21을 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 붕소(B)와 같이 몰리브덴(Mo)과 배위를 이룰 때, 수소 발생 억제가 가능하며, 암모니아 합성 성능 또한 증가함을 확인할 수 있다.

[0311]

실험예 19-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0312]

상기 실시예 12에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 5에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 22에 정리하였다.

표 22

[0313]

이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 12 ("Mo-S/N-C")	비교예 5 ("Mo-N-C")
- 100 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	8.12	11.27
	FE UREA(%)	29.15	20.75
- 200 mA · cm ⁻²	FE CO(%)	14.75	17.89
	FE UREA(%)	21.42	15.55

[0314]

표 22를 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 붕소(B)와 같이 몰리브덴(Mo)과 배위를 이룰 때, 부반응(CO 합성)을 억제할 수 있으며, 요소(urea) 합성 성능은 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0316]

실험예 20-1. 수계 반응에서의 암모니아 전환성능 평가

[0317] 상기 실시예 13에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 9에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 질소의 암모니아 전환(합성)(N_2 to NH_3)을 수행하였으며, 상기 실험예 7에서의 "수계 반응에서의 전극의 구성"과 동일하게 구성하였으며 수행한 결과를 하기 표 23에 정리하였다.

표 23

암모니아 합성(수계)		실시예 13 ("V-S/N-C")	비교예 9 ("V-N-C")
-0.1 V vs. RHE	FE(%)	31.15	14.14
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	17.12	11.75
-0.2 V vs. RHE	FE(%)	27.69	12.1
	Yield($\mu g \cdot mg_{cat.}^{-1} h^{-1}$)	19.1	12.66

[0319] 표 23을 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 바나듐(V)과 배위를 이룰 때, 수소 발생 억제가 가능하며, 암모니아 합성 성능 또한 증가함을 확인할 수 있다.

[0321] 실험예 20-2. 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응

[0322] 상기 실시예 13에서 합성된 단원자 촉매와, 상기 비교예 9에서 합성된 단원자 촉매에 대하여 각각의 이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응을 수행하였으며, 상기 실험예 9에서와 동일하게, 기상계 반응에서만 전해 시스템을 구성하여 시간대전위차법(Chronopotentiometry)으로 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 24에 정리하였다.

표 24

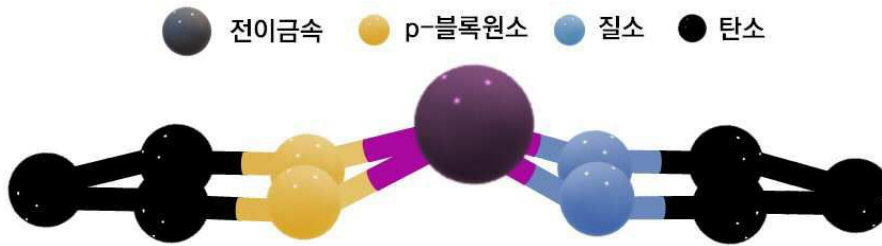
이산화탄소와 질소 동시 환원 요소(urea) 합성 반응		실시예 13 ("V-S/N-C")	비교예 9 ("V-N-C")
- 100 mA $\cdot$ cm ⁻²	FE CO(%)	11.18	13.15
	FE UREA(%)	30.11	24.12
- 200 mA $\cdot$ cm ⁻²	FE CO(%)	9.75	10.12
	FE UREA(%)	25.75	15.72

[0324] 표 24를 참조하면, P block 원소로서 황(S)은 바나듐(V)과 배위를 이룰 때, 부반응(CO 합성)을 억제에는 큰 영향이 없으나, 요소(urea) 합성 성능은 증가하는 것을 확인할 수 있다.

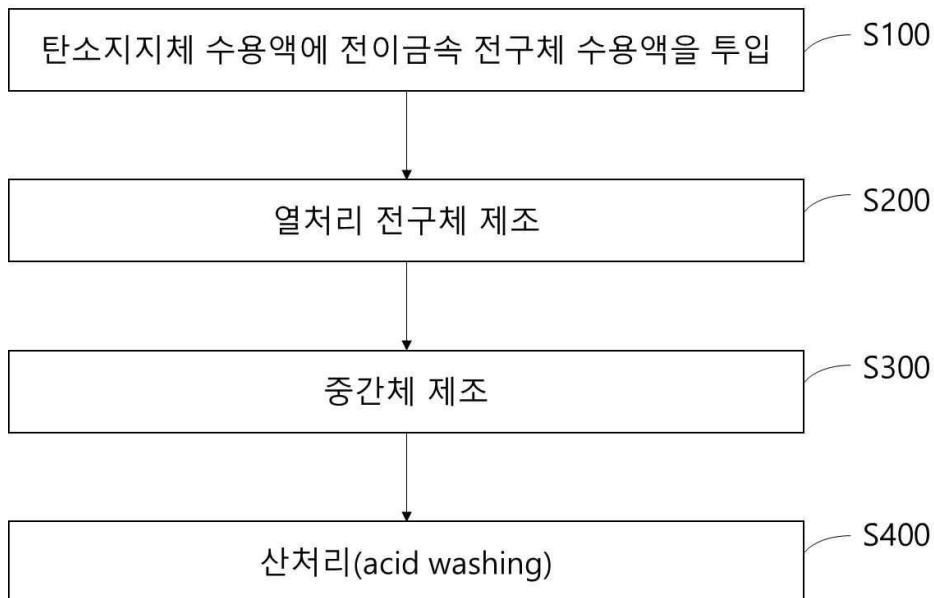
[0326] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

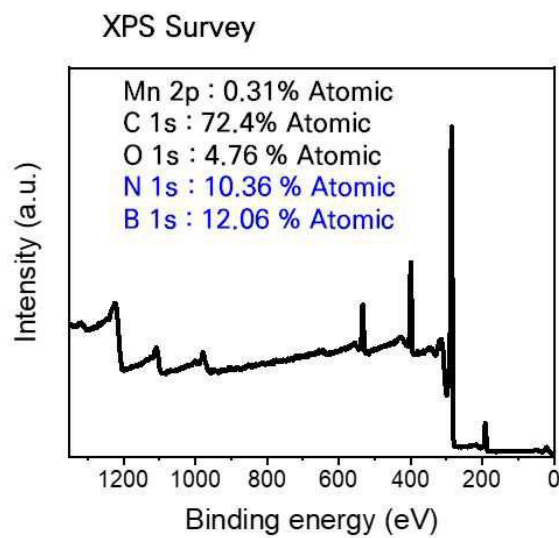
도면1a



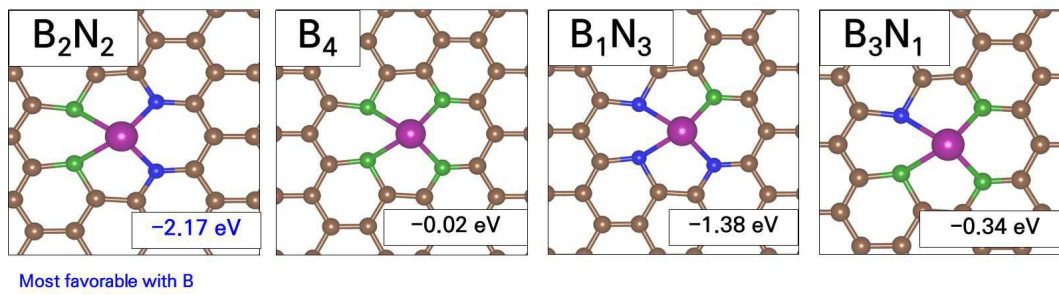
도면1b



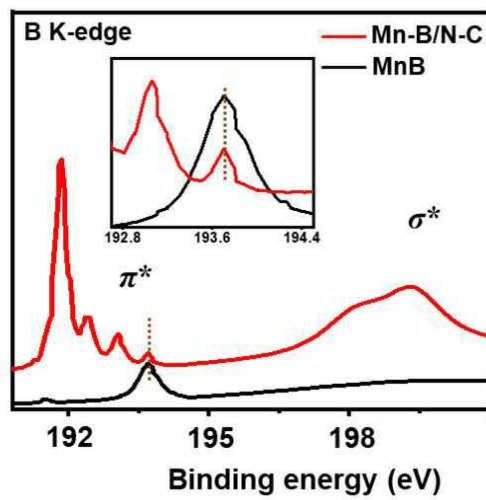
도면2a



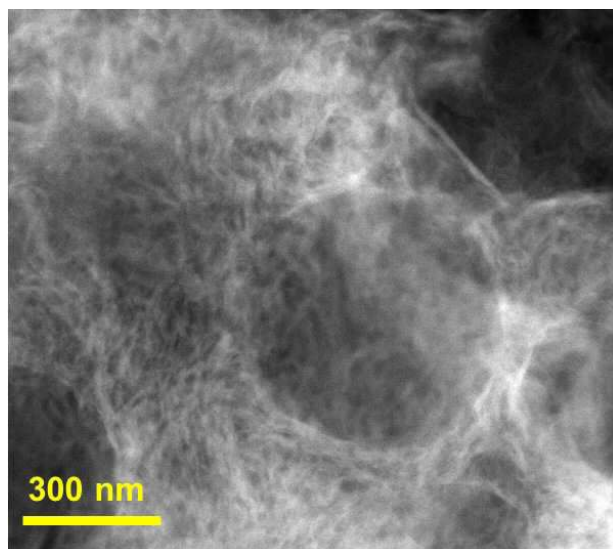
도면2b



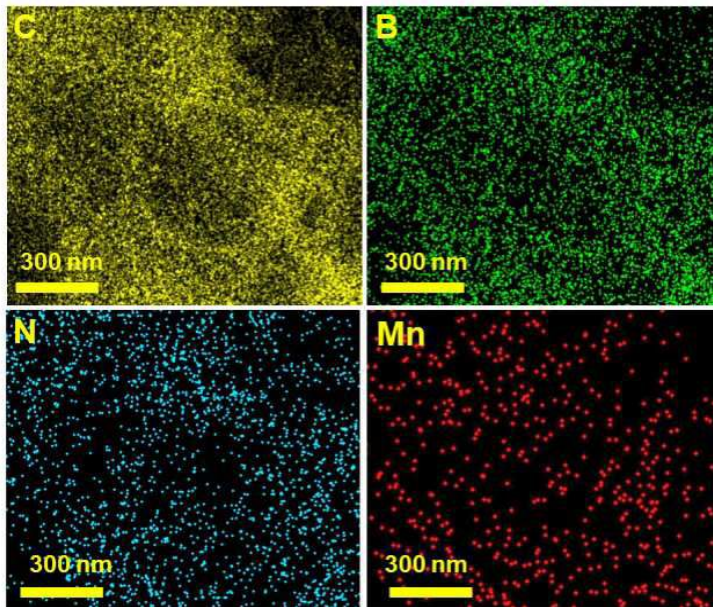
도면2c



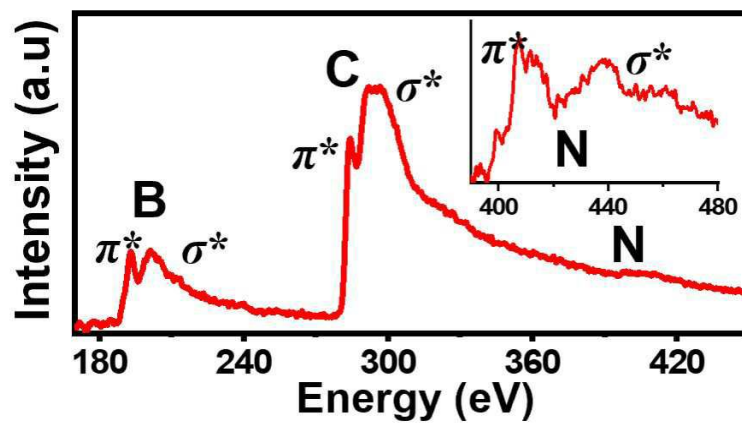
도면2d



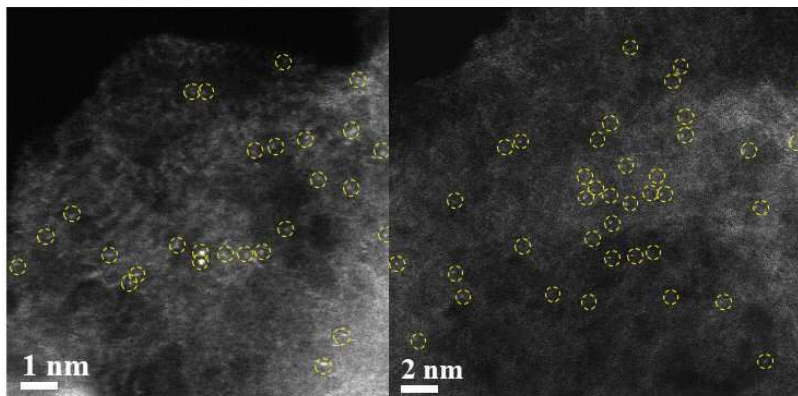
도면2e



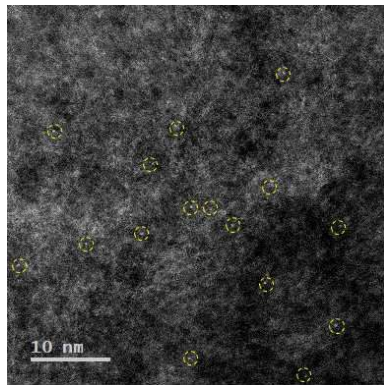
도면2f



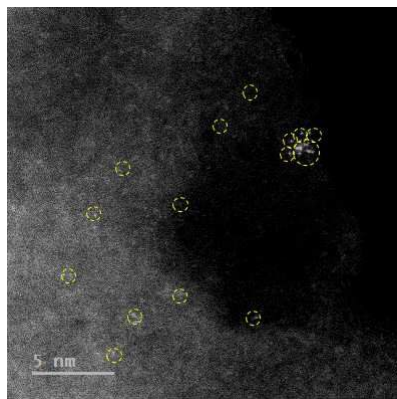
도면3a



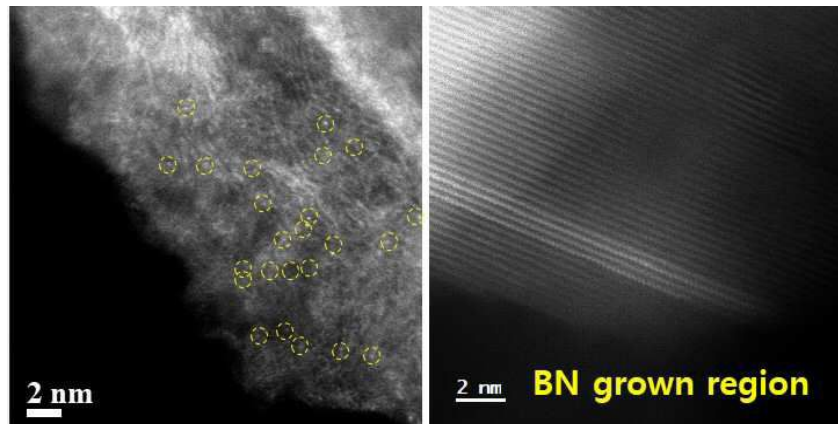
도면3b



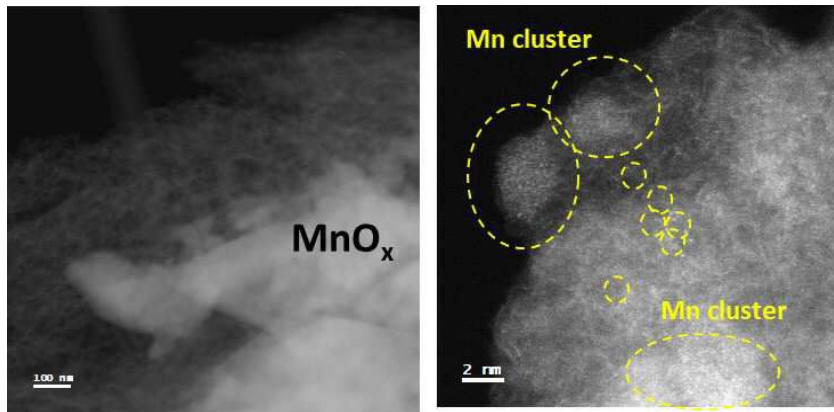
도면3c



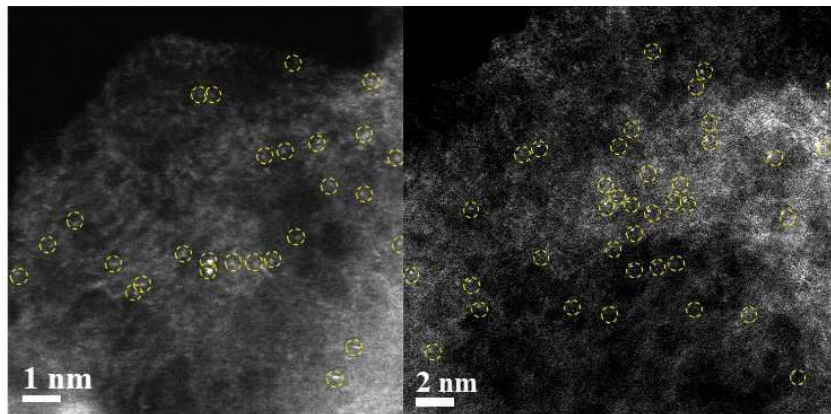
도면3d



도면4a

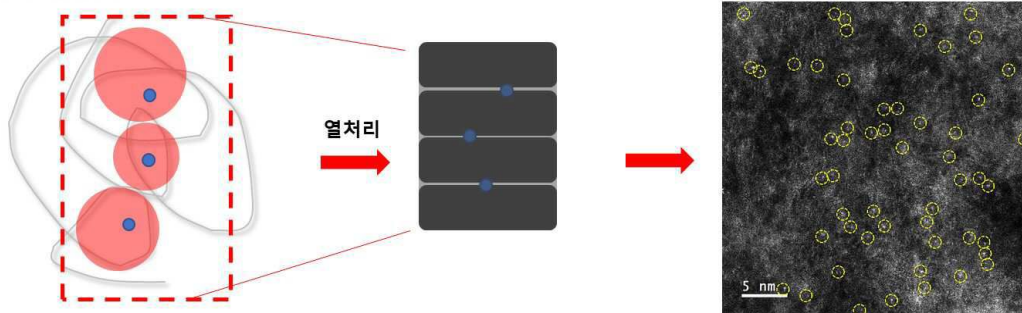


도면4b



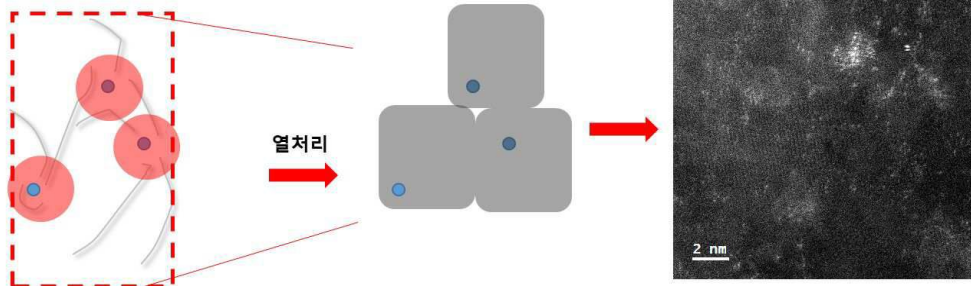
도면5a

3차 증류수

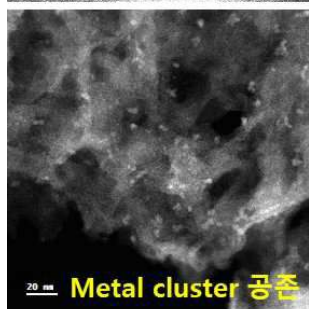
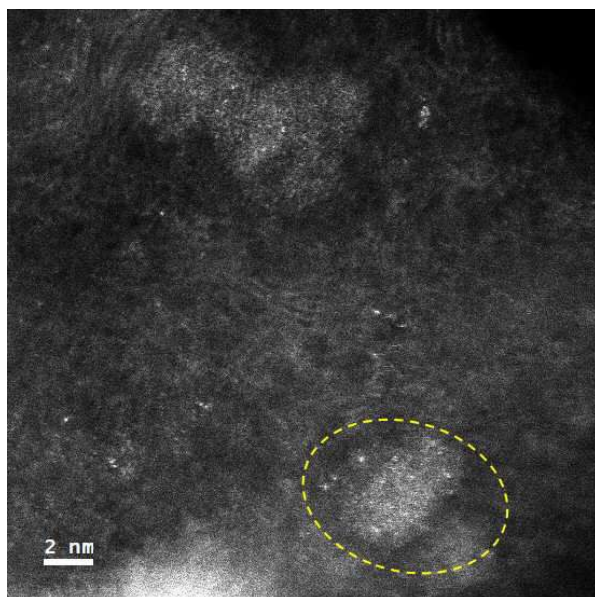


도면5b

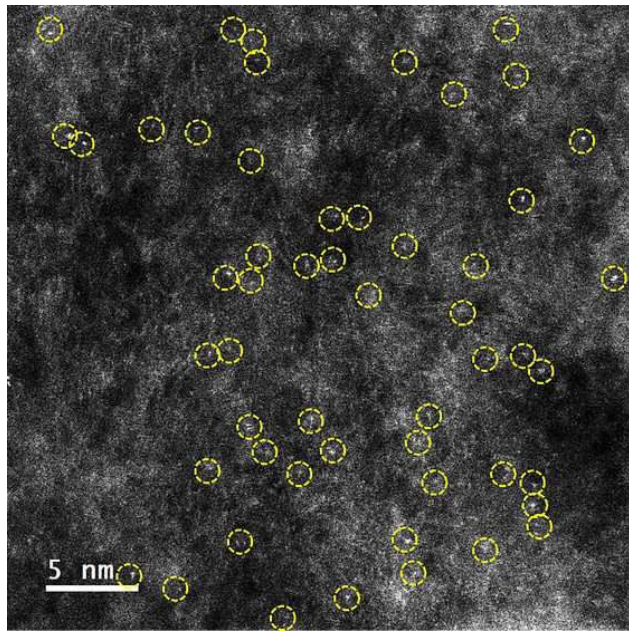
50mM HCl



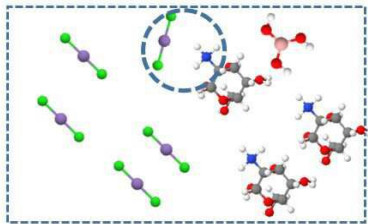
도면6a



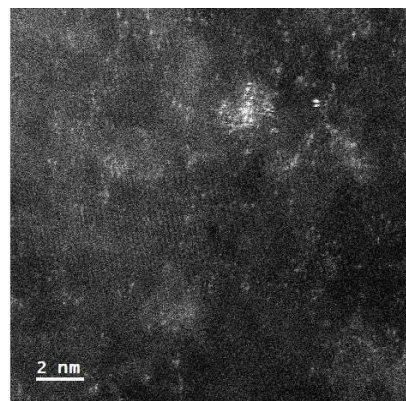
도면6b



도면7a

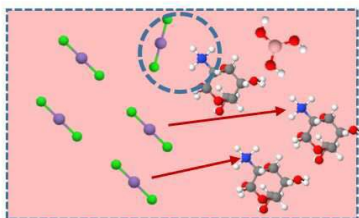


키토산-금속염-붕소산 내 위치에 의존

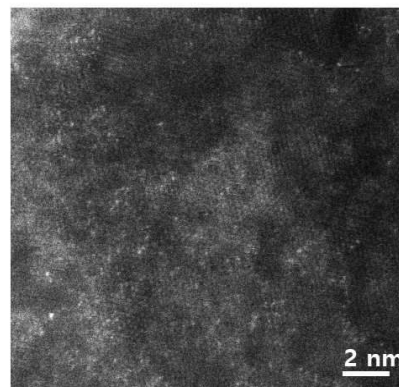


도면7b

50mM HCl + KCl

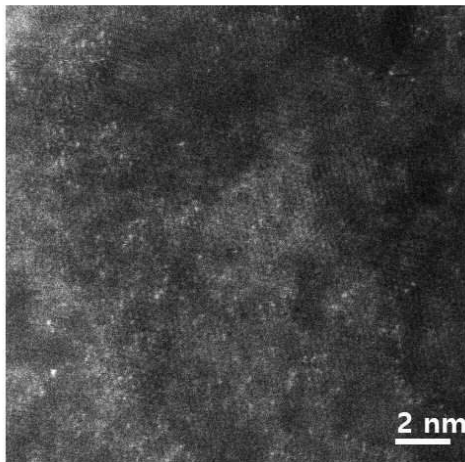


키토산-금속염-붕소산 내 위치 및
높은 이온 전도에 의한 diffusion



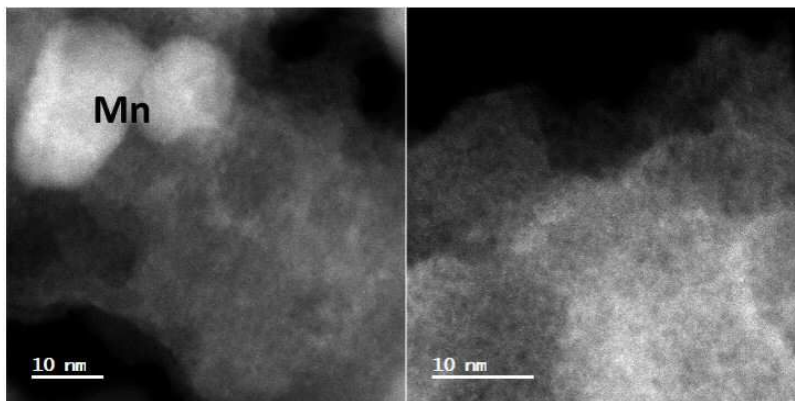
도면8a

1,000°C ICP-OES : 1.656 wt% Mn / 6.23 wt% B



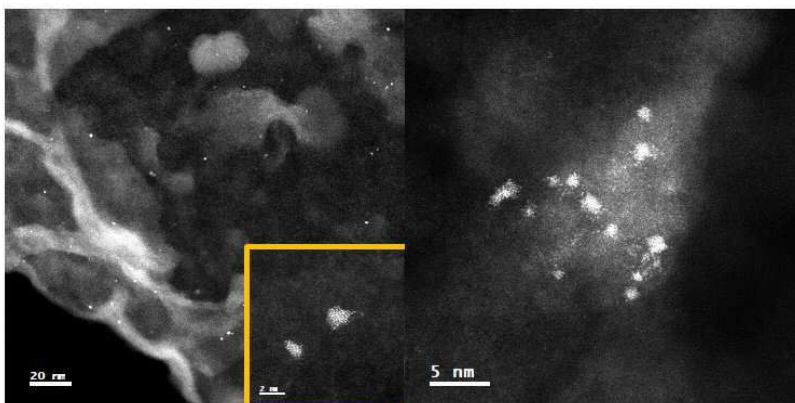
도면8b

400°C ICP-OES : 12.3wt% Mn / 0.0 wt% B



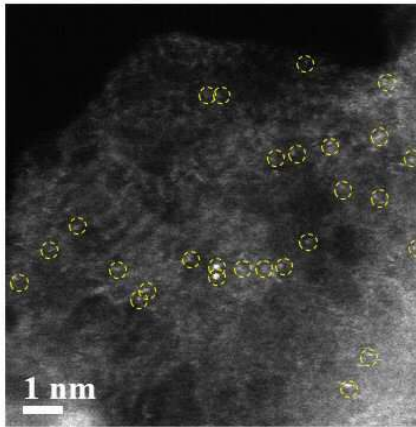
도면8c

600°C ICP-OES : 6.7wt% Mn / 5.1 wt% B

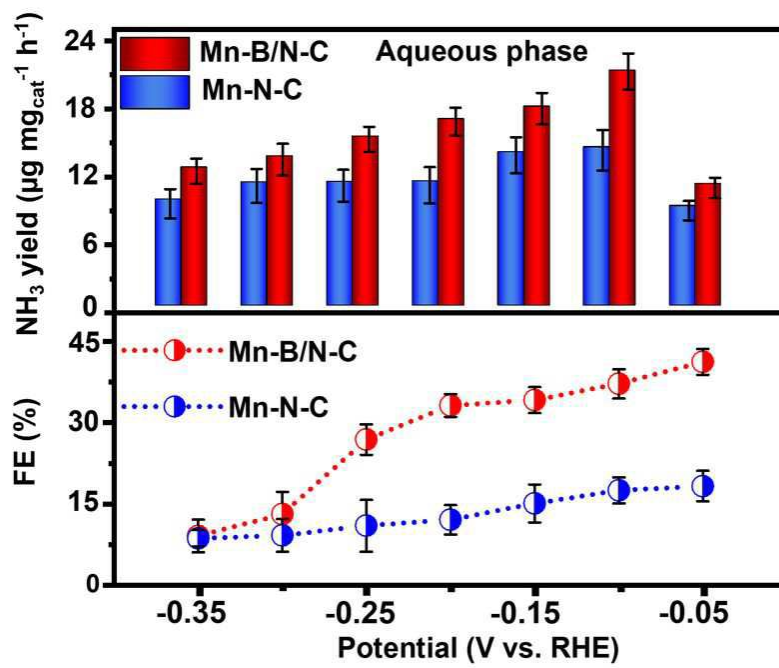


도면8d

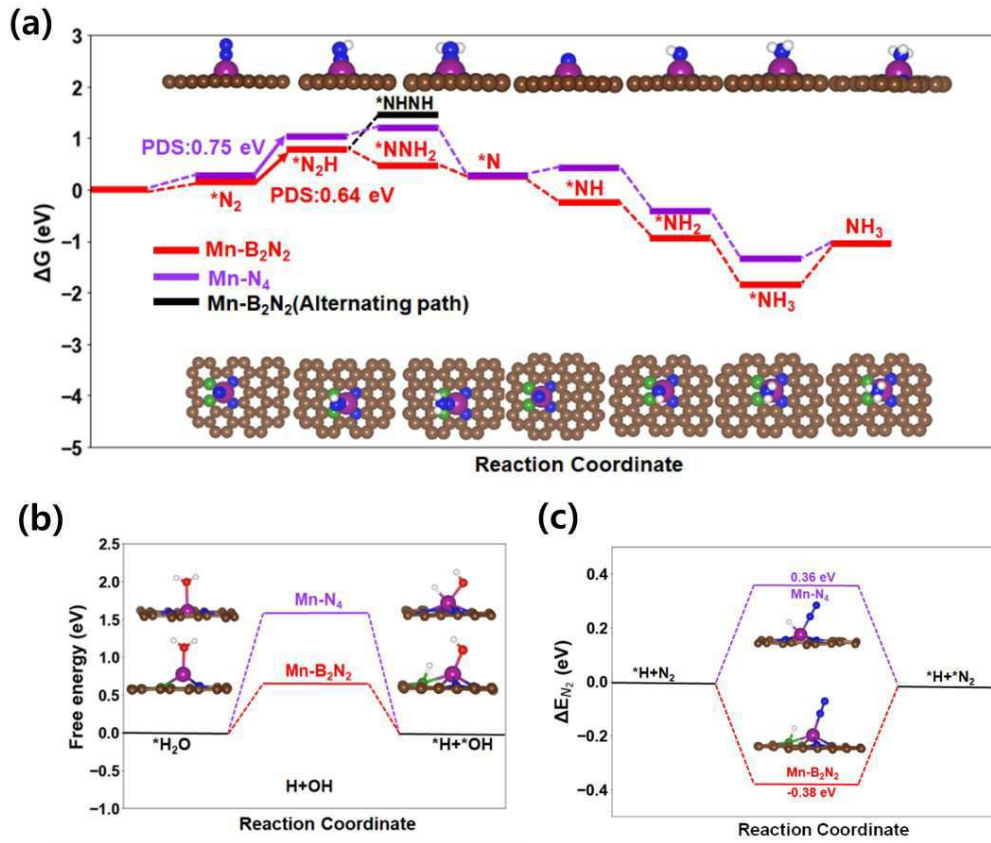
800°C ICP-OES : 0.076 wt% Mn / 3.3 wt% B



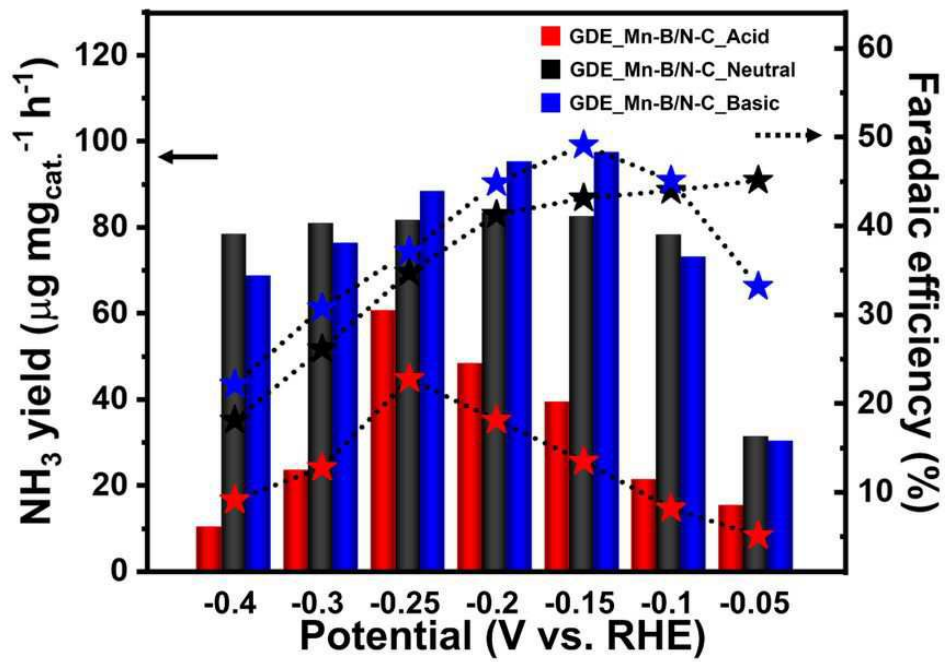
도면9



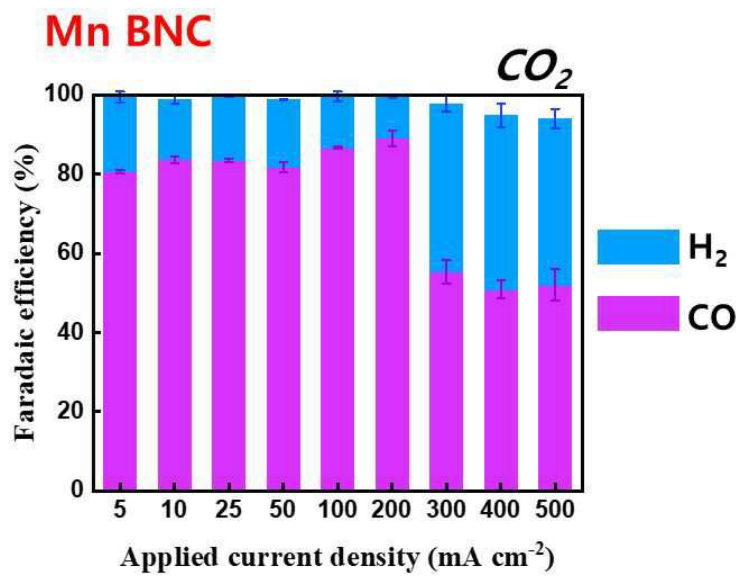
도면10



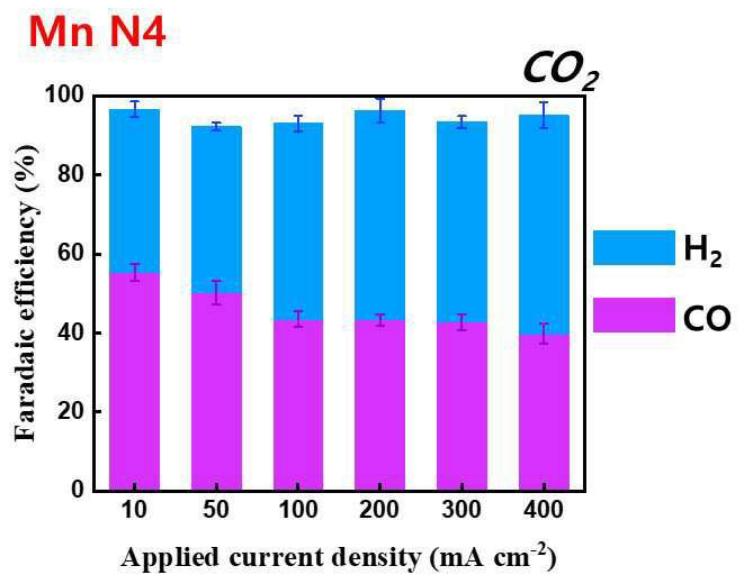
도면11



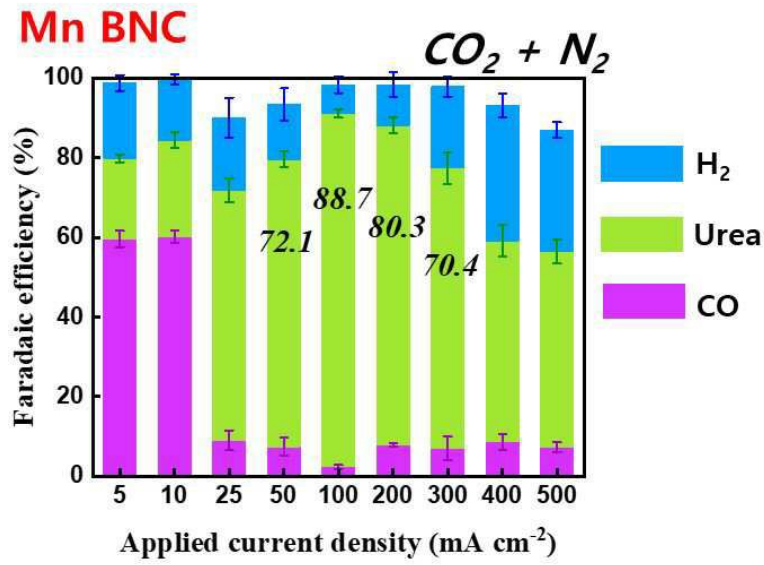
도면12a



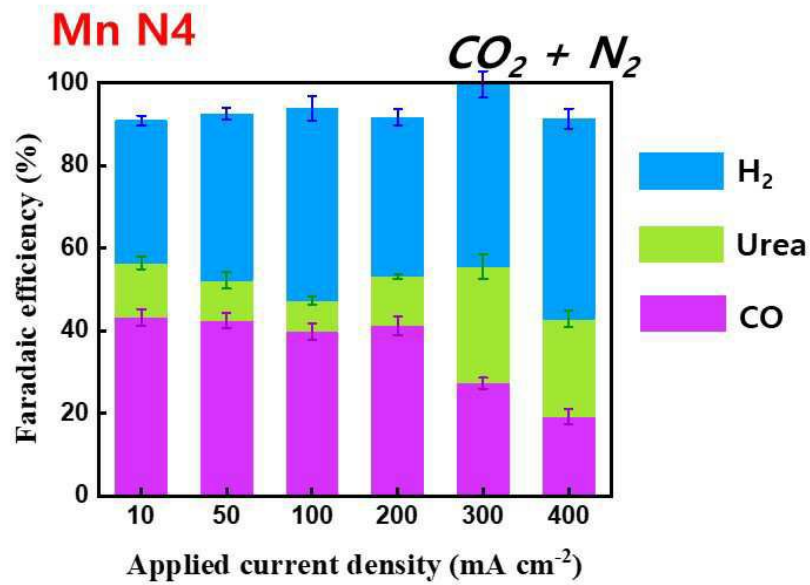
도면12b



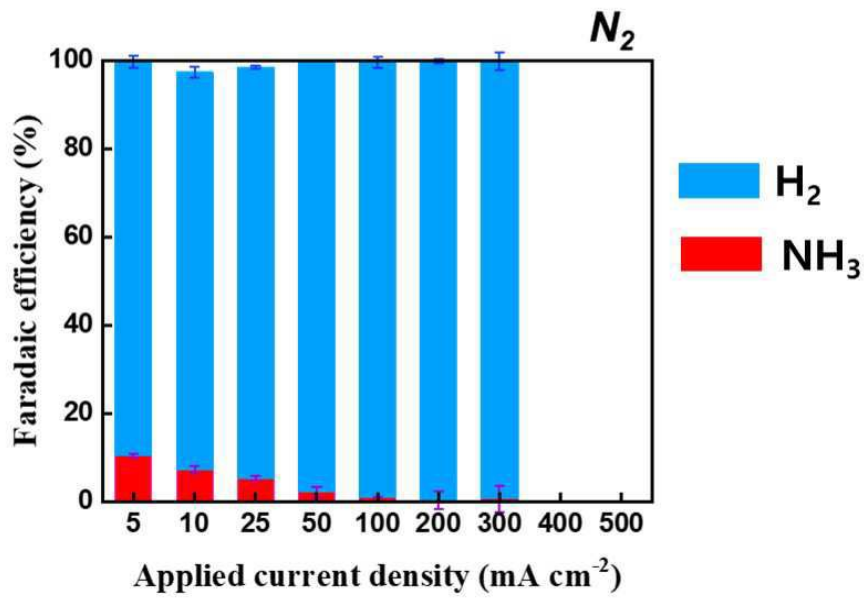
도면13a



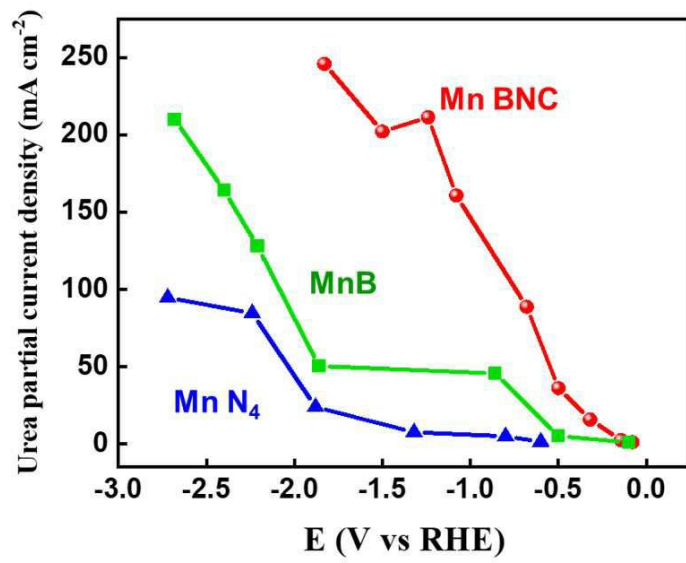
도면13b



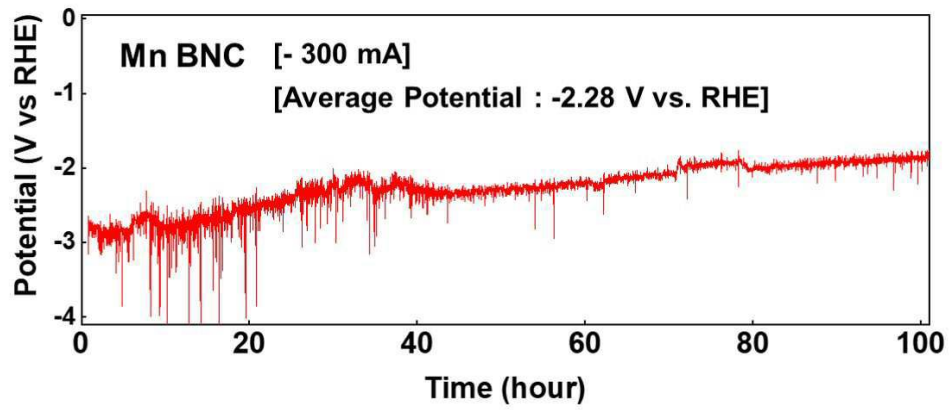
도면13c



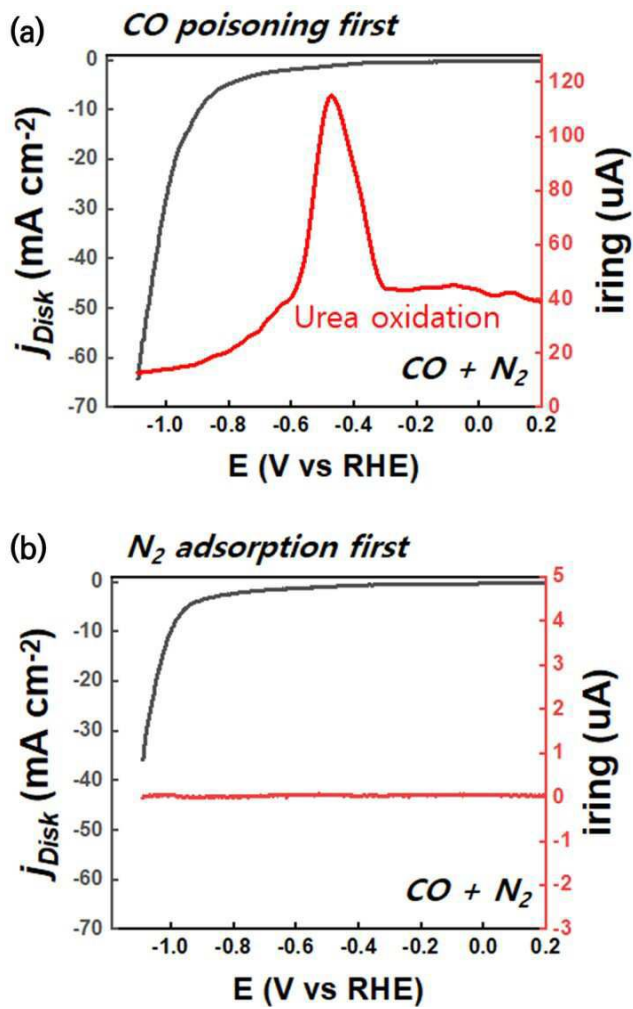
도면14



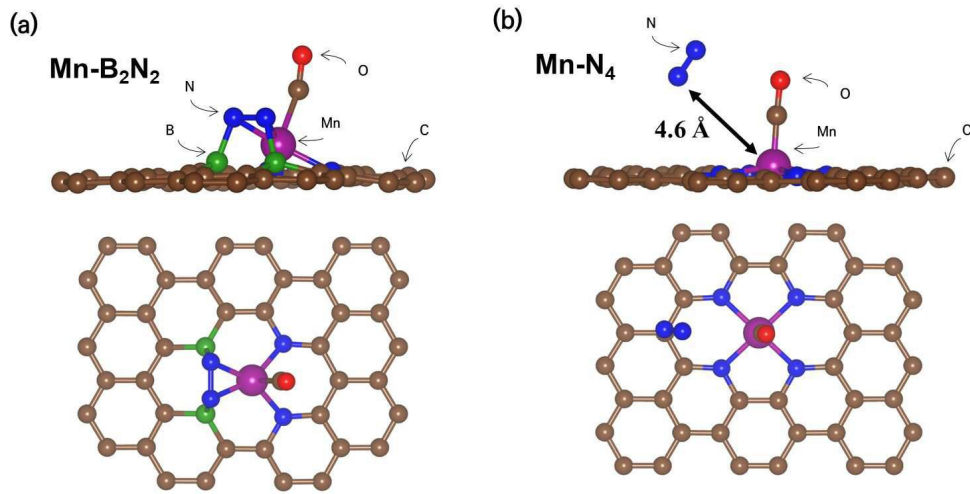
도면15



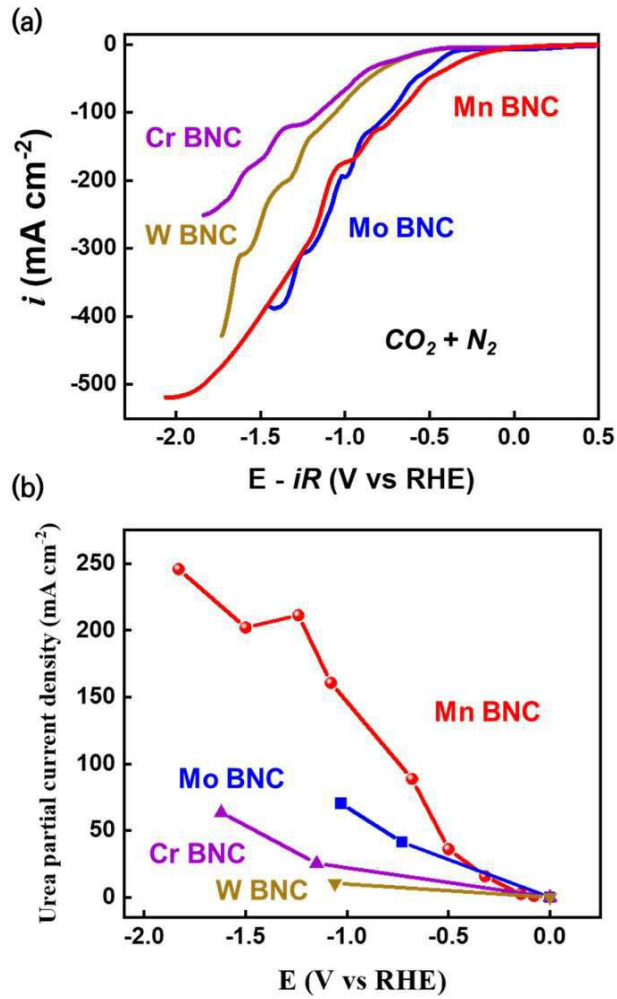
도면16



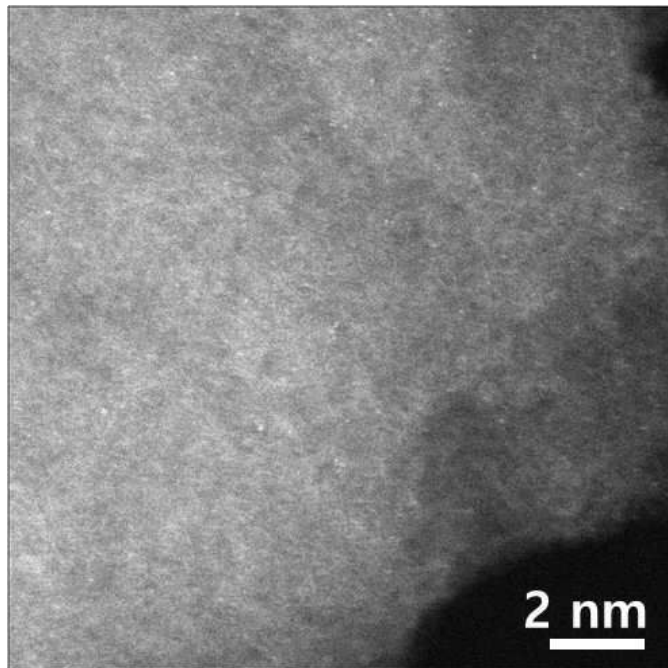
도면17



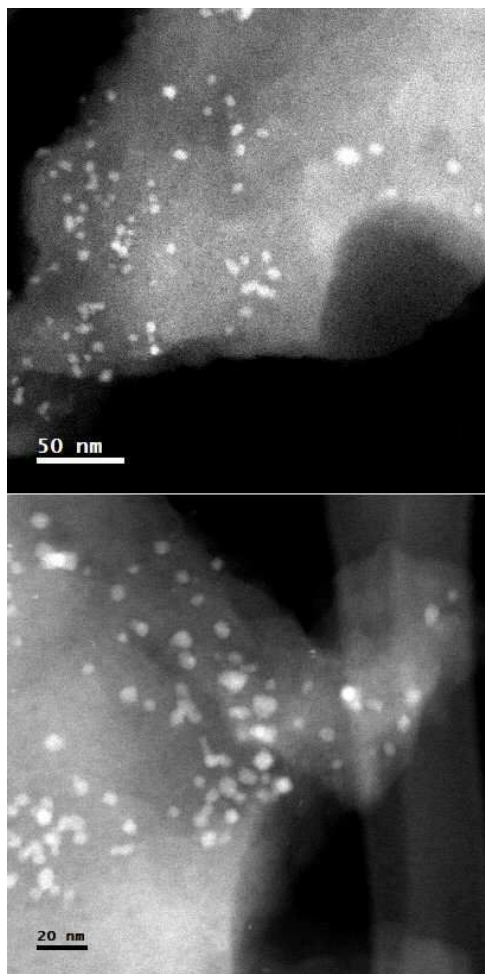
도면18



도면19a



도면19b



도면19c

