(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0069300
(43) 공개일자 2021년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/16* (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 21/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0158941
(22) 출원일자 2019년12월03일
심사청구일자 2019년12월03일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이민형
경기도 화성시 동탄청계로 303-33 1103동 201호(청계동, 모아미래도아파트)
정재렬
경기도 수원시 영통구 반달로 56, 301호 (영통동, 윤타운)
(74) 대리인
특허법인도담

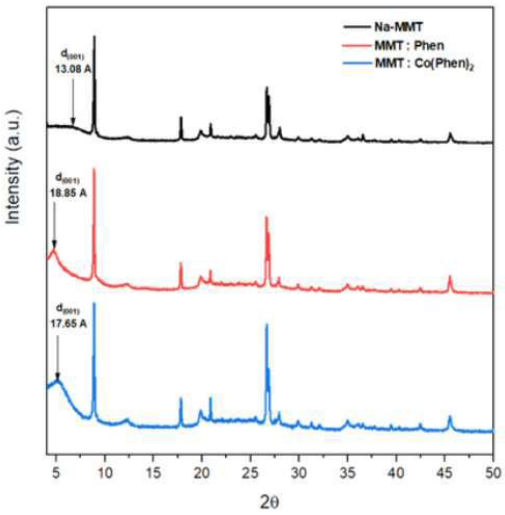
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **전이금속 유기 착화합물이 삽입된 층상 점토광물 기반의 전기화학 촉매 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 개시 내용에서는 호스트-게스트(host-guest) 반응을 통하여 전이금속 유기 착체가 천연의 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입된 전기화학 촉매, 그리고 이를 이용하여 물로부터 수소 및 산소를 효과적으로 생성시킬 수 있는 수분해 반응 시스템이 기재된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 31/1616 (2013.01)
B01J 31/1805 (2013.01)
C25B 1/04 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017M3D1A1039379
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 층상 점토광물에 알칼리 금속 이온을 삽입하는 단계;

b) 상기 삽입된 층상 점토광물 내 알칼리 금속 이온과 유기 리간드 간의 이온 교환을 수행하여 유기 리간드를 상기 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입하는 단계; 및

c) 상기 유기 리간드가 삽입된 층상 점토광물을 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 전이금속의 전구체와 반응시켜 유기금속 착체가 삽입된 층상 점토광물의 복합체를 형성하는 단계;

를 포함하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 b)에서 유기 리간드의 삽입에 의하여 층상 점토광물은 증가된 기저 간격을 나타내는 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트(smectite) 그룹인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 층상 점토광물은 몬모릴로나이트(montmorillonite), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 헥토라이트(hectorite) 및 사포나이트(saponite)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 층상 점토광물은 12 내지 13 Å 범위의 기저 간격(basal $d_{(001)}$ spacing)을 갖는 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌디아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 이온은 나트륨 이온인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 a)는 알칼리 금속 염 수용액으로 층상 점토광물을 처리하는 방식으로 수행되며,

상기 알칼리 금속 염 수용액은 농도는 0.5 내지 2 M 범위이고, 그리고

상기 알칼리 금속 염 수용액에 의한 처리 온도는 25 내지 75 ℃ 범위인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 a) 중 알칼리 금속 염의 삽입량은 층상 점토광물의 질량을 기준으로, 0.1 내지 1.2 mequiv./g 범위인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 b)는 알칼리 금속-삽입 층상 점토광물 : 유기 리간드 화합물의 비(중량 기준)가 1 : 1 내지 5의 범위로 60 내지 90℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단계 c)는 유기 리간드가 삽입된 층상 점토광물 : 전이금속 전구체의 비(중량 기준)는 1 : 1 내지 5의 범위로 60 내지 90℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 전이금속 전구체가 니켈 전구체인 경우, 황산니켈, 인산니켈, 할로겐화니켈, 카르복시화니켈, 수산화니켈, 탄산니켈 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고,

상기 전이금속 전구체가 코발트 전구체인 경우, 황산코발트, 아세트산코발트, 탄산코발트, 코발트 알콕사이드, 할로겐화 코발트 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고,

상기 전이금속 전구체가 철 전구체인 경우, 질산철, 염화철, 황산제이철암모늄, 인산철, 불화철, 브롬화철 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 그리고

상기 전이금속 전구체가 망간 전구체인 경우, 황산망간, 질산망간, 아세트산망간, 인산망간, 염화망간 및 이의 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수분해용 촉매의 제조방법.

청구항 13

층상 점토광물; 및

상기 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입된, 전이금속 및 유기 리간드의 배위결합에 의하여 형성된 유기금속 착체;

를 포함하는 수분해용 복합체 촉매로서,

여기서, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트 그룹이고,

상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되며,

상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; Bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌디아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 유기금속 착체의 삽입에 의하여 삽입 전 층상 점토광물에 비하여 증가된 기저 간격을 갖는 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 유기금속 착체가 삽입된 층상 점토광물의 기저 간격은 삽입 전에 비하여 1 내지 62 Å 더 증가된 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 층상 점토광물에 삽입된 유기금속 착체의 량은 층상 점토광물의 중량을 기준으로, 0.1 내지 1.2 mequiv./g 범위인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 16

외부 전원과 전기적으로 연결된 전기화학적 전극으로서 애노드 및 캐소드; 및

전해질을 함유하는 수계 매질;

을 포함하는 수분해 시스템으로서,

상기 외부 전원으로부터 전압이 인가됨에 따라 상기 애노드 측으로부터 산소가 발생하는 한편, 상기 캐소드 측으로부터 수소가 발생하며,

또한, 상기 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 복합체 촉매를 포함하며,

상기 복합체 촉매는,

층상 점토광물; 및

상기 층상 점토광물의 층간 공간에 전이금속 및 유기 리간드의 배위결합에 의하여 형성된 유기금속 착체;

를 포함하며,

여기서, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트 그룹이고,

상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이며,

상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; Bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 유기금속 착체의 삽입에 의하여 삽입 전 층상 점토광물에 비하여 증가된 기저 간격을 갖는 수분해 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 수계 매질이 알칼리성 매질인 경우, 상기 알칼리성 매질 내 전해질의 농도는 0.1 내지 3 M의 범위이고, 그리고

상기 수계 매질이 산성 매질인 경우, 상기 산성 매질 내 전해질의 농도는 0.1 내지 3 M의 범위인 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 수분해 반응은 15 내지 40℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 수분해 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시 내용은 수분해(water splitting) 반응용 전기화학 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 호스트-게스트(host-guest) 반응을 통하여 전이금속 유기 착체가 천연의 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입된 전기화학 촉매, 그리고 이를 이용하여 물로부터 수소 및 산소를 효과적으로 생성시킬 수 있는 수분해 반응 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수분해(수전해 또는 물의 전기분해), 즉 물을 산소 가스 및 수소 가스로 분리(splitting) 또는 해리(dissociation)하는 것은 산소 가스 및/또는 수소 가스의 생성뿐만 아니라, 에너지 저장에 있어서도 중요한 반응이다. 특히, 최근에는 환경오염 문제 및 화석연료 고갈로 인하여 대체에너지에 대한 관심이 높아지면서, 원료가 풍부하고 환경오염에 대한 문제점이 없으며, 효율적인 대체 에너지로서 수분해를 통한 수소 에너지가 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 수분해 반응은 수용액 상태에서 자연적으로는 음이온 및 양이온으로 분리되지 않는 화합물을 전류의 인가 하에서 음이온 및 양이온으로 분리하는 과정을 의미한다. 이러한 수분해 반응에 사용되는 전해 디바이스는 기본적으로 외부 전원, 애노드(양극) 및 캐소드(음극)를 포함한다. 이때, 외부 전원은 전해 대상물을 음이온 및 양이온으로 분리시키는데 필요한 전기력을 제공하는 한편, 캐소드 및 애노드는 각각 전기분해 대상물에 전기력을 전달하는 역할, 그리고 음이온 또는 양이온의 부착 지점(사이트)을 제공할 수 있다.

[0004] 물을 수소 가스 및 산소 가스로 분리하는 반응에서는 에너지가 소모되는 한편, 수소 가스 및 산소 가스가 재결

합되어 물 분자를 형성할 때 에너지가 방출되는데, 물 분해 프로세스의 전체적인 반응 메커니즘은 하기의 반응식 1로 표시될 수 있다.

[0005] [반응식 1]

[0006] 애노드(산화 반응): $H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + 1/2O_2$

[0007] 캐소드(환원 반응): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

[0008] 전체 반응: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$

[0009] 전술한 수분해 반응을 통하여, 산소 및 수소가 1 : 2의 몰 비로 가스가 생성되며, 이러한 생성 가스는 무공해 에너지원 또는 연료로 사용할 수 있다. 특히, 기존에 수소 생산 공정의 경우는 과도한 에너지가 요구되고, 부산물로서 이산화탄소가 필연적으로 발생하는 만큼, 향후 에너지 고갈 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 방안으로 물로부터 촉매를 이용하여 수소를 생산하는 수분해 기술이 필요하다.

[0010] 그러나, 수분해 기술이 상업적 경쟁력을 확보하기 위하여는, 촉매가 수소 또는 산소로의 전환 효율이 높고, 내구성이 우수하며, 낮은 전압에서 작동하고, 그리고 가격 경쟁력이 있어야 한다.

[0011] 특히, 전기화학적으로 구동되는 수분해 촉매는 pH에 영향받지 않고 낮은 전압에서 수소 또는 산소를 발생시키는 것이 바람직하다. 산소생성반응(OER)의 경우, 수소생성반응(HER)과 대비하면, 높은 과전압이 요구되므로 이러한 반응 시스템을 구현하는 것은 기술적으로 곤란하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 OER에서 과전압을 저감하기 위한 연구가 수행되었다. 일 예로서, RuO_2 촉매는 산성 및 염기성 전해질 내에서 높은 효율을 갖고 있으며, 다만 전압이 증가함에 따라 RuO_2이 RuO_4로 산화되어 전해질에 용해되는 경향을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 다른 촉매로서, IrO_2 역시 IrO_3으로 산화되어 전해질에 용해되기는 하나, RuO_2에 비하여 높은 전압을 유지할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 이러한 귀금속계 촉매믐 고가이므로 비용 면에서는 효율적이라 할 수 없다.

[0012] 이에 대하여, 귀금속이 아닌 전이 금속(예를 들면, 니켈(J Electrochem Soc, 2012, 159, H932-H944; Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 587, 172-181, Electrochem Commun, 2013, 32, 39-42), 코발트(J Am Chem Soc, 2013, 135, 11580-11586), 철(Cement and Concrete Composites, 2002, 24, 7-15), 망간(J Electrochem Soc, 2014, 161, F694-F697) 등)을 이용한 수분해용 전기화학 촉매를 사용하는 방안이 연구되고 있다. 그러나, 귀금속계 촉매 대신에 저렴한 비귀금속계 촉매를 사용한다 해도, 전해액에 의하여 부식되거나 높은 전압에서 작동해야 하는 등, 귀금속계 촉매 성분에 비하여 성능 면에서는 개선 필요성이 있다. 예를 들면, 코발트계 촉매는 한정된 활성점으로 인하여 수소생성반응 성능이 낮은 점이 지적된 바 있다. 이처럼, 귀금속계 촉매를 대체하기 위하여 다양한 전기화학 촉매에 대한 연구가 진행되고 있으며, 전기화학 촉매의 과전압의 감소를 위하여 이종금속의 도핑, 다른 소재와의 접합 등을 통하여 촉매 효율을 개선하는 시도가 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 개시 내용의 일 구체예에서는 귀금속계 촉매 대신에 비귀금속(base metal)계 전이금속 활성 성분을 사용하되, 수분해 반응 시 요구되는 과전압을 효과적으로 감소시킬 수 있는 등, 전체 에너지 변환 효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 보다 간편하면서도 저비용으로 제조 가능한 소재를 이용하여 친환경적인 촉매를 제공하고자 한다.

[0014] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 상기 촉매를 이용하여 효과적으로 수소 및 산소를 동시 생산할 수 있고, 복잡한 공정이나 고가의 설비를 요구하지 않으면서 경제성을 제고할 수 있는 수분해 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

[0016] a) 층상 점토광물에 알칼리 금속 이온을 삽입하는 단계;

[0017] b) 상기 삽입된 층상 점토광물 내 알칼리 금속 이온과 유기 리간드 간의 이온 교환을 수행하여 유기 리간드를 상기 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입하는 단계; 및

[0018] c) 상기 유기 리간드가 삽입된 층상 점토광물을 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 전이금속의 전구체와 반응시켜 유기금속 착체가 삽입된 층상 점토광물의 복합체를 형성하는 단계;

[0019] 를 포함하는 수분해용 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0020] 예시적 구체예에 따르면, 상기 층상 점토광물은 12 내지 13 Å 범위의 기저 간격(basal $d_{(001)}$ spacing)을 갖는 것일 수 있다.

[0021] 예시적 구체예에 따르면, 단계 b)에서 유기 리간드의 삽입에 의하여 층상 점토광물은 증가된 기저 간격을 나타낼 수 있다.

[0022] 예시적 구체예에 따르면, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트(smectite) 그룹일 수 있다.

[0023] 예시적 구체예에 따르면, 상기 층상 점토광물은 몬모릴로나이트(montmorillonite), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 헥토라이트(hectorite) 및 사포나이트(saponite)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0024] 예시적 구체예에 따르면, 상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌디아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0025]

[0026] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,

[0027] 층상 점토광물; 및

[0028] 상기 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입된, 전이금속 및 유기 리간드의 배위결합에 의하여 형성된 유기금속 착체;

[0029] 를 포함하는 수분해용 복합체 촉매로서,

[0030] 여기서, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트 그룹이고,

[0031] 상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되며,

[0032] 상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; Bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌디아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

[0033] 상기 유기금속 착체의 삽입에 의하여 삽입 전 층상 점토광물에 비하여 증가된 기저 간격을 갖는 촉매가 제공된다.

[0034] 예시적 구체예에 따르면, 유기금속 착체가 삽입된 층상 점토광물의 기저 간격은 삽입 전에 비하여 삽입되는 분자의 크기에 따라 1 내지 62 Å 더 증가된 것일 수 있다.

[0035] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면,

[0036] 외부 전원과 전기적으로 연결된 전기화학적 전극으로서 애노드 및 캐소드; 및

[0037] 전해질을 함유하는 수계 매질;

[0038] 을 포함하는 수분해 시스템으로서,

[0039] 상기 외부 전원으로부터 전압이 인가됨에 따라 상기 애노드 측으로부터 산소가 발생하는 한편, 상기 캐소드 측

으로부터 수소가 발생하며,

[0040] 또한, 상기 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 복합체 촉매를 포함하며,

[0041] 상기 복합체 촉매는,

[0042] 층상 점토광물; 및

[0043] 상기 층상 점토광물의 층간 공간에 전이금속 및 유기 리간드의 배위결합에 의하여 형성된 유기금속 착체;

[0044] 를 포함하며,

[0045] 여기서, 상기 층상 점토광물은 스멕타이트 그룹이고,

[0046] 상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이며,

[0047] 상기 유기 리간드는 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; Bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

[0048] 상기 유기금속 착체의 삽입에 의하여 삽입 전 층상 점토광물에 비하여 증가된 기저 간격을 갖는 수분해 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0049] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, 호스트-게스트 반응을 통하여, 자연계에서 저렴한 비용으로 용이하게 입수 가능한 층상 천연점토의 층간 공간에 전이금속(구체적으로, 비귀금속계 전이금속)의 유기착체를 삽입(intercalation)한 복합체를 이용하여 양호한 수분해 반응 활성을 제공하는 전기화학 촉매로 적용할 수 있다. 특히, 기존에 널리 사용되고 있는 고가의 귀금속계 촉매에 상응하는 수분해 활성을 달성할 수 있는 등, 경제성 면에서도 우수한 장점을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 Na-MMT, MMT : Phen, 및 MMT : $Co(Phen)_2$의 기저 간격(d-spacing)을 나타내는 그래프이고;

도 2는 Na-MMT 및 MMT-에탄올의 XRD 스펙트럼이고;

도 3은 Na-MMT, MMT-EtOH, MMT : Phen 및 MMT : $Co(Phen)_2$의 SEM 사진이고;

도 4는 Na-MMT, MMT-EtOH, MMT : Phen 및 MMT : $Co(Phen)_2$의 FT-IR 스펙트럼이고;

도 5는 MMT : $Co(Phen)_2$의 XPS 분석 결과를 나타내는 그래프이고;

도 6은 Na-MMT, MMT-Phe, 및 MMT : $M(Phen)_2$ (M = Ni, Co, Fe)의 J-V 곡선이고;

도 7은 Na-MMT, MMT-Phe, 및 MMT : $M(Phen)_2$ (M = Ni, Co, Fe)의 Tafel 기울기이고;

도 8은 Na-MMT, MMT-Phe, 및 MMT : $M(Phen)_2$ (M = Ni, Co, Fe)의 EIS 스펙트럼이고; 그리고

도 9는 MMT : $M(Phen)_2$ (M = Ni, Co, Fe)의 안정성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 명세서에서, "촉매"는 전기화학적 분해 반응의 속도를 증가시키며, 그 자체가 전기분해 반응에 참여하기는 하나, 반응 자체에 의하여 소모되지 않으면서 전기화학적 반응에 참여할 수 있는 성분을 의미할 수 있다. 협의로는 수분해(또는 수전해)에 의한 수소 발생 반응 및/또는 산소 발생 반응에 있어서 전자를 제공하거나 전자를 수용하는 반응 메커니즘을 촉진하는 성분일 수 있다.

[0053] "수분해(water splitting)"는 외부로부터 공급된 전기 에너지를 이용하여 물을 산소 가스 및 수소 가스로 분리하는 반응을 의미할 수 있다.

[0054] "전극"은 본 명세서에서는 수분해 시스템 중 외부 전원과 전기적으로 연결되어 있으며, 전형적으로는 외부 전원과는 외관 상 분리된 도전성 구조물로서, 외부 전원으로부터 전압의 인가 시 환원 반응이 일어나는 캐소드, 그리고 산화 반응이 일어나는 애노드를 각각 의미할 수 있다.

[0055] "전기화학적 전극"은 전극(캐소드 및/또는 애노드)의 기재에 수분해 반응을 촉진하는 촉매 성분이 혼입되거나, 또는 부착된 전극 구조물을 의미할 수 있다.

[0056] "알칼리성 매질"은 pH가 7을 초과하는, 구체적으로 10을 초과하는 매질을 의미할 수 있다

[0057] "과전압(overpotential)"은 원하는 촉매 활성을 얻는데 요구되는 열역학적 환원 또는 산화 전압 이외의 전압을 의미할 수 있다. 본 명세서에서는 수분해 반응을 일어나도록 하기 위하여 전극에 인가되어야 하는 전압에서 해당 반응에 요구되는 열역학적 전압을 차감한 것을 의미할 수 있다.

[0058] "삽입(intercalation)"은 층상 구조를 갖는 물질의 층간 공간에 분자, 원자 및/또는 이온이 삽입되는 현상을 의미할 수 있으며. 이때 층상 구조의 모결정을 호스트, 층간 공간에 삽입된 화학종을 게스트로 지칭할 수 있다.

[0059] "기저 간격"은 일반적으로 층상 점토광물(예를 들면, 스멕타이트계 점토광물)의 층상 구조 내 인접한 층들의 유사한 면 사이의 거리를 의미할 수 있는 바, 기저 $d_{(001)}$ 간격으로 표현할 수도 있다. 예를 들면, 몬모릴로나이트와 같은 2:1 계열의 스멕타이트 점토에 있어서 기저 간격은 사면체 시트의 상부로부터 인접하는 사면체 시트의 상부까지의 거리를 의미할 수 있으며, $d_{(001)}$ 평면의 X-선 회절(XRD) 분석을 이용하여 측정 가능하다.

[0060] "착체(complex)"는 중심 원자 또는 이온, 그리고 이와 배위 결합되면서 둘러싸는 분자 또는 음이온(구체적으로 리간드)으로 이루어지는 구조를 의미할 수 있다. 리간드는 NH_3, F^-, Cl^-, CO, CN^- 또는 H_2O와 같은 한자리 리간드(monodentate ligand) 또는 복수자리 리간드(polydentate ligand)일 수 있으며, 복수자리 리간드의 착체는 킬레이트로 불린다.

[0061] "상에" 또는 "상측에" 및 "하측에" 또는 "아래에"와 같은 용어는 구성 요소 또는 부재 간의 상대적인 위치 관계를 기술하는 것으로 이해될 수 있으며, "상측에 위치한다" 또는 "하측에 위치한다"는 용어는 특정 대상과 접촉된 상태뿐만 아니라 접촉되지 않은 상태에서 상대적인 위치 관계를 표현하는 것으로 이해될 수 있다.

[0062] 본 명세서에서 임의의 구성 요소 또는 부재가 다른 구성 요소 또는 부재와 "연결된다"고 기재되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 상기 다른 구성 요소 또는 부재와 직접 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 연결되어 있는 경우도 포함되는 것으로 이해될 수 있다.

[0063] 이와 유사하게, "접촉한다"는 용어 역시 반드시 직접적으로 접촉하는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 접촉하는 경우도 포함될 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

[0064] 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0065] 복합체 촉매

[0066] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 층간 공간을 갖는 층상 점토광물 및 층상 점토광물의 층간 공간에 전이금속 및 유기 리간드의 배위결합에 의하여 형성된 유기금속 착체가 삽입되어 있는 복합체가 제공된다. 상기 복합체는 전기화학 촉매, 구체적으로 수분해 촉매로 유용한 특성을 갖는다.

[0067] 일반적으로, 층상 점토광물은 층상 규소계(siliceous) 물질로 지칭되기도 하며, 광범위하게는 천연 또는 합성 점토물질을 포함하는 개념일 수 있으나, 자연계에서 용이하게 입수 가능한 천연 점토물질이 유리할 수 있다. 이와 관련하여, 층상 점토광물은 스멕타이트(smectite) 그룹에 속하는 종류일 수 있다.

[0068] 예시적 구체예에 따르면, 호스트(host) 물질로 사용 가능한 층상 점토광물의 기저 간격(basal $d_{(001)}$ spacing)은, 예를 들면 약 10 내지 19 Å, 구체적으로 약 11 내지 15 Å, 보다 구체적으로 약 12 내지 13 Å 범위일 수 있다. 다만, 이러한 기저 간격 범위는 예시적인 것으로 이해될 수 있는 바, 수분에 의한 팽윤 또는 수화 정도에 따라 동일한 층상 점토광물인 경우에도 기저 간격은 변화될 수 있다.

[0069] 예시적 구체예에 따르면, 팽윤성 점토인 스멕타이트의 단위 층은 2개의 실리카 사면체 시트 및 하나의 중앙 알루미나 팔면체 시트로 구성되는 바, 격자 치환을 고려하지 않는 경우에는 화학식 $Si_8Al_4O_{20}(OH)\cdot 4nH_2O$로 표시될 수 있다. 그러나, 격자 내에서 동형 치환(isomorphous), 구체적으로 사면체 사이트 내 약간의 Si^{4+} 또는 팔면체 사이트 내 Al^{3+}가 보다 작은 원자가를 갖는 다른 양이온에 의하여 치환되어 있다. 예를 들면, 알루미늄은 2가 금속 양이온(구체적으로 마그네슘 또는 철)으로 치환되어 있거나, 실리콘은 3가 금속 양이온으로 치환됨으로써 스멕타이트 층 상에 전하 부족(charge deficit)으로 인한 순 음전하를 유도하는데, 단위 층 사이에 위치하는 교환가능한 양이온(수화된 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온)에 의하여 보상되어 있다. 이처럼, 스멕타이트 그룹의 점토광물은 층간 공간 내로 도입된 양이온이 다른 이온, 특히 유기 양이온과 같은 표면 활성화 분자와 교환 가능하다.

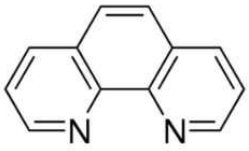
[0070] 예시적 구체예에 따르면, 이러한 층상 점토광물, 구체적으로 스멕타이트 그룹의 점토광물의 예는 몬모릴로나이트(montmorillonite; MMT), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 헤톡라이트(hectorite) 및 사포나이트(saponite)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, 층상 점토광물은 몬모릴로나이트(2 : 1 스멕타이트 점토광물 패밀리에 속함)일 수 있는 바, 1개의 팔면체 알루미나 시트가 2개의 팔면체 실리카 층 사이에 샌드위치되어 있는 알루미노실리케이트 층으로 이루어질 수 있고, 층간 양이온이 높은 이온 교환성을 갖고 있어 층간 공간에 다양한 게스트 물질을 수용할 수 있다.

[0071] 한편, 일 구체예에 따르면, 전이금속의 유기착체 내 리간드는 양을 전하를 띄는 다양한 유기 리간드일 수 있다.

[0072] 예시적 구체예에 따르면, 유기 리간드로서 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline; Phen), 2,2'-바이피리딘(2,2'-Bipyridine; bpy), 에틸렌디아민(ethylenediamine; en), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine; dien), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetraamine; trien), 아미노산(amino acid) 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 이와 관련하여, 1,10-페난트롤린 및 2,2'-바이피리딘의 배위수는 2이고, 디에틸렌트리아민 및 트리에틸렌테트라아민 각각의 배위수는 3 및 4이다.

[0073] 특정 구체예에 있어서, 유기 리간드는 1,10-페난트롤린 및/또는 2,2'-바이피리딘일 수 있다. 특히, 1,10-페난트롤린은 하기 화학식 1로 표시되며, 다양한 금속과 결합하여 양의 전하를 띄는 착체를 형성할 수 있기 때문에 유리할 수 있다.

[0074] [화학식1]

[0075] 

[0076] 예시적 구체예에 따르면, 층상 점토광물의 층간에 삽입되는 유기금속 착체 내 전이금속은, 전형적으로 비귀금속 원소로서, 보다 전형적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 전이금속으로 니켈(Ni) 및/또는 코발트(Co)를 사용할 수 있는 바, 물 분자 및 산소 분자와의 적절한 결합 강도를 보유하고 있는 점에서 유리할 수 있다.

[0077] 층상 점토광물인 호스트 매트릭스에 삽입되는 유기금속 착체의 량은, 층상 점토광물의 중량을 기준으로, 예를 들면 약 0.1 내지 1.2 mequiv./g, 구체적으로 약 0.3 내지 1 mequiv./g, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 0.8 mequiv./g 범위일 수 있다. 다만, 유기금속 착체의 삽입량이 일정 수준을 초과하는 경우에는 오히려 층상 점토광물 표면에 유기분자가 도핑되어 전해질이 오염될 수 있는 현상이 유발되는 만큼, 전술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 유리할 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0078] 본 구체예에 있어서, 삽입(intercalation) 과정을 통하여 호스트 매트릭스인 층상 점토광물 내에 게스트(guest) 물질이 포획된 복합체를 형성할 수 있다. 이때, 호스트 매트릭스의 층 두께는 전형적으로 옹스트롱(Å) 단위일 수 있는데, 게스트 물질의 사이즈에 비례하여 박리되고 팽윤될 수 있다. 층간 공간에 삽입된 게스트 물질의 수는 이의 사이즈, 게스트와 호스트의 전하 등에 의하여 정하여질 수 있고, 이러한 프로세스는 가역적일 수 있다.

[0079] 따라서, 한편, 유기금속 착체의 삽입된 후에는 층상 점토광물 내 기저 간격은 삽입 전에 비하여 증가하는 바,

예를 들면 약 1 내지 62 Å(구체적으로 약 1 내지 5 Å, 보다 구체적으로 약 3 내지 4 Å) 더 증가된 값을 나타낼 수 있다.

[0080] 복합체 촉매의 제조방법

[0081] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 유기금속 착체가 삽입된 층상 점토광물의 복합체를 제조하기 위한 방법이 제공되는 바, 이의 예시적인 태양은 하기에서 상세히 기재된다.

[0082] - 층상 점토광물의 전처리(선택적)

[0083] 먼저, 전술한 바와 같이 층상 점토광물이 제공된다. 통상적으로 입수 가능한 층상 점토광물은 탄산염과 같은 각종 미네랄 성분, 유기물 등을 함유하고 있어, 이온 교환 반응에 적합한 성상을 갖도록 정제하는 것이 바람직할 수 있다. 이를 위하여, 예시적 구체예에 따르면, pH가 약 2 내지 6(구체적으로 약 3 내지 5) 범위인 완충 용액(구체적으로 아세트산 나트륨/아세트산 완충 용액), 및/또는 과산화수소 수용액을 이용하여 층상 점토광물을 세척할 수 있다. 예시적으로, 완충 용액에 의하여는 미네랄 성분을 제거할 수 있고, 과산화수소를 이용하여 유기물을 제거할 수 있다.

[0084] - 알칼리 금속 이온의 삽입

[0085] 일 구체예에 따르면, 층상 점토광물의 층간 공간에 알칼리 금속 이온, 구체적으로 나트륨 이온을 삽입하기 위하여, 수계 매질에 알칼리 금속 염을 용해시키고, 알칼리 금속 염의 수용액으로 층상 점토광물을 처리(접촉)하는 단계를 수행할 수 있다. 이와 같이 알칼리 금속 이온을 층간 공간에 삽입하는 이유는 후속 단계에서 유기 리간드와의 이온 교환을 효과적으로 수행할 수 있기 때문이다. 특정 구체예에 있어서, 알칼리 금속의 염으로서 나트륨 염을 사용할 수 있는 바, 예를 들면 염화나트륨, 아세트산나트륨, 구연산나트륨 등으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있으며, 그 결과 나트륨(Na) 형의 층상 점토광물이 얻어진다. 예시적 구체예에 따르면, 알칼리 금속 염 수용액의 농도는, 가급적 점토광물 내 층간 공간 전부를 알칼리 금속 염으로 삽입시키는데 적합한 수준이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 약 0.5 내지 2 M, 구체적으로 약 0.8 내지 1.5 M 범위 내에서 조절 가능하다. 또한, 알칼리 금속 염에 의한 처리 과정은, 예를 들면 약 25 내지 75 ℃, 구체적으로 약 50 내지 70 ℃의 온도 조건 하에서 수행 가능하다.

[0086] 예시적 구체예에 있어서, 알칼리 금속 염의 삽입량은, 층상 점토광물의 질량을 기준으로, 약 0.1 내지 1.2 mequiv./g, 구체적으로 약 0.3 내지 1 mequiv./g, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 0.8 mequiv./g일 수 있으나, 이는 후속 유기 리간드의 량을 고려하여 전술한 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0087] - 유기 리간드의 삽입(이온 교환)

[0088] 일 구체예에 따르면, 알칼리 금속 이온이 삽입된 층상 점토광물은 이온 교환에 의하여 유기 리간드를 층간 공간 내에 도입하는 단계가 수행될 수 있다. 이때, 유기 리간드는 양이온 치환 방식으로 도입될 수 있는 바, 층간 공간에 존재하는 알칼리 금속 이온이 유기 리간드의 양이온과 교환됨으로써 유기 리간드가 층간 공간으로 삽입될 수 있다.

[0089] 예시적으로, 유기 리간드를 함유하는 용액을 제조한다. 이때, 이온교환 반응의 매질로서 알코올, 물 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 용매를 사용할 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 반응 매질로서 무수알코올을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 무수 에탄올을 사용할 수 있다. 이때, 용액 내 유기 리간드 화합물의 농도는, 예를 들면 약 5 내지 30 M, 구체적으로 약 10 내지 25 M, 보다 구체적으로 약 20 내지 23 M의 범위일 수 있으나, 이는 예시적으로 이해될 수 있다. 그 다음, 앞서 제조된 알칼리 금속-삽입 층상 점토광물을 유기 리간드 화합물을 함유하는 용액과 접촉시켜 교환 반응을 수행할 수 있다.

[0090] 예시적 구체예에 따르면, 알칼리 금속 이온-삽입 층상 점토광물에 이온 교환되는 유기 리간드의 량은, 최종 촉매 내 유기금속 착체의 삽입량을 고려하여 정하여질 수 있으며, 이온 교환 반응 시 알칼리 금속-삽입 층상 점토광물 : 유기 리간드 화합물의 비(중량 기준)는, 예를 들면 1 : 약 1 내지 5, 구체적으로 1 : 약 1.5 내지 3 보다 구체적으로 1 : 약 2 내지 2.5의 범위 내에서 조절될 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0091] 예시적 구체예에 있어서, 이온 교환 반응은 교반 및/또는 초음파 처리 조건 하에서 수행 가능한 바, 이온 교환 반응 온도는, 예를 들면 약 60 내지 90℃, 구체적으로 약 65 내지 85℃, 보다 구체적으로 약 70 내지 80℃일 수 있고, 또한 이온 교환반응 시간은, 예를 들면 약 1 내지 20 일, 구체적으로 약 7 내지 14 일의 범위일 수 있다. 이후, 여과, 세척, 및/또는 건조와 같은 통상의 후속 정제 공정을 수행할 수 있다.

[0092] 상술한 바와 같이, 점토광물의 층간 공간에 유기 리간드가 삽입됨에 따라 층상 점토광물 내 기저 간격은 삽입 전에 비하여 증가하게 되는 바, 특히 유기 리간드의 종류에 따라 약 4 내지 5 Å 정도 더 증가할 수도 있고, 경우에 따라서는 약 62 Å 더 증가할 수도 있다.

[0093] - 전이금속의 도입

[0094] 일 구체예에 따르면, 유기 리간드가 삽입된 층상 점토광물을 전이금속 전구체와 반응시켜 삽입된 유기 리간드와 전이금속 간의 배위결합을 통하여 유기금속 착체를 형성하는 단계가 수행될 수 있다. 본 구체예에서와 같이, 먼저 점토광물에 유기 리간드를 삽입한 후에 전이금속과 반응시켜 궁극적으로 점토광물의 층간 공간에 유기금속 착체를 삽입시키는 이유는 유기금속 착체를 합성한 후에 층간 공간으로 삽입할 경우에는 상당한 량의 전이금속이 손실될 수 있는 만큼. 1차적으로 유기 리간드를 삽입한 다음, 상대적으로 적은 량의 전이금속을 투입하여 반응시킴으로써 경제성을 제고할 수 있기 때문이다. 특히, 페난트롤린과 같은 유기 리간드를 층상 점토광물의 층간 공간에 삽입하기 위하여는 고농도의 용액(예를 들면, 약 20 내지 25 M, 구체적으로 약 22 M)을 사용하는 바, 만약 유기금속 착체 형성 후 삽입할 경우에는 사용된 페난트롤린의 절반 이상의 전이금속 무기염이 필요하기 때문에 다량의 시약을 사용할 필요가 있다. 따라서, 본 구체예에서와 같이 유기 리간드 삽입 후 전이금속과의 배위결합 반응을 수행할 경우에는 이러한 비효율성을 완화시킬 수 있는 것이다.

[0095] 이와 관련하여, 전이금속의 전구체는 전이금속 염 및/또는 착체일 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 니켈 전구체는 2가의 Ni 이온(Ni^{2+})을 함유하는 화합물일 수 있는 바, 예를 들면 질산니켈, 황산니켈, 인산니켈, 할로겐화니켈, 카르복시화니켈, 수산화니켈, 탄산니켈 등과 같이 용매에 용해되어 금속 양이온을 형성할 수 있는 다양한 무기 염, 이의 수화물 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 질산니켈 및/또는 이의 수화물(예를 들면, $Ni(NO_3)_2 \circ 6H_2O$)을 사용할 수 있다. 또한, 코발트 전구체 역시 2가의 코발트 이온(Co^{2+})을 함유하는 화합물일 수 있다. 이러한 코발트 전구체는, 예를 들면 질산코발트, 황산코발트, 아세트산코발트, 탄산코발트, 코발트 알콕사이드, 할로겐화 코발트(예를 들면, 염화코발트 및/또는 브롬화코발트) 등과 같이 용매에 용해되어 금속 양이온을 형성할 수 있는 다양한 무기 염, 이의 수화물 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 질산코발트 및/또는 이의 수화물(예를 들면, $Co(NO_3)_2 \circ 6H_2O$)을 사용할 수 있다. 철 전구체의 경우, 철 이온을 함유하는 화합물일 수 있는 바, 예를 들면 질산철, 염화철, 황산제이철암모늄, 인산철, 불화철, 브롬화철 등과 같이 용매에 용해되어 금속 양이온을 형성할 수 있는 다양한 무기 염, 이의 수화물 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, $Fe(NO_3)_2$ 및/또는 이의 수화물일 수 있다. 한편, 망간 전구체는 황산망간, 질산망간, 아세트산망간, 인산망간, 염화망간 등과 같이 용매에 용해되어 금속 양이온을 형성할 수 있는 다양한 무기 염, 이의 수화물 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, $Mn(NO_3)_2$ 및/또는 이의 수화물일 수 있다.

[0096] 배위 결합 형성을 위한 반응 매질로서, 알코올, 물 등으로부터 선택되는 적어도 하나의 용매를 사용할 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 반응 매질로서 무수알코올을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 무수 에탄올을 사용할 수 있다. 이때, 용액 내 전이금속 전구체의 농도는, 예를 들면 약 1 내지 10 M, 구체적으로 약 2 내지 8 M, 보다 구체적으로 약 5 내지 7 M의 범위일 수 있으나, 이는 예시적으로 이해될 수 있다.

[0097] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 배위결합 반응 시 유기 리간드가 삽입된 층상 점토광물 : 전이금속 전구체의 비(중량 기준)는, 예를 들면 1 : 약 1 내지 5, 구체적으로 1 : 약 1.5 내지 3, 보다 구체적으로 1 : 약 2 내지 2.5의 범위 내에서 조절될 수 있다.

[0098] 이와 관련하여, 예시적인 반응 조건으로서, 반응 온도는, 예를 들면 약 60 내지 90℃, 구체적으로 약 65 내지 85℃, 보다 구체적으로 약 70 내지 80℃일 수 있고, 또한 반응 시간은, 예를 들면 약 1 내지 20 일, 구체적으로 약 7 내지 14 일의 범위일 수 있다. 이외에도, 반응은 교반 및/또는 초음파 처리 조건 하에서 수행될 수 있다. 반응 후에는 여과, 세척, 및/또는 건조와 같은 통상의 후속 정제 공정을 수행할 수 있다.

[0099] 복합체 촉매의 용도

[0100] 일 구체예에 따르면, 전술한 복합체 촉매는 캐소드 및/또는 애노드에 형성되거나 담지(로딩)되는 촉매 층으로서 전해질-함유 수계 매질 내에서 물을 수소 가스 및 산소 가스로 분리하는 수분해 반응에 적용될 수 있다. 이때, HER에서는 캐소드로 사용되는 한편, OER에서는 애노드로 사용될 수 있다.

[0101] 예시적 구체예에 따르면, 수분해 반응 시 알칼리성 매질 내 전해질은 KOH, $KHCO_3$. NaOH, LiOH 등으로부터 적어

도 하나가 선택될 수 있다. 예시적으로, 알칼리성 매질 내 전해질의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 3 M, 구체적으로 약 0.5 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 0.8 내지 1.2 M 범위일 수 있다. 또한, 알칼리성 매질(구체적으로, 전해질-함유 수용액)의 pH는 염기성 영역에서 조절될 수 있는 바, 예를 들면 약 7 내지 14, 구체적으로 약 8 내지 13, 보다 구체적으로 약 9 내지 12의 범위일 수 있다.

[0102] 한편, 예시적 구체예에 따르면, 산성 매질(또는 전해질)은 황산, 인산, 과염소산 등으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있다. 예시적으로, 산성 매질의 농도는, 예를 들면 약 0.1 내지 3 M, 구체적으로 약 0.2 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 1 M 범위일 수 있다. 또한, 산성 매질의 pH는, 예를 들면 약 6 이하, 구체적으로 약 0.1 내지 4, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 2의 범위일 수 있다.

[0103] 예시적 구체예에 따르면, 알칼리성 또는 산성 전해질-함유 수용액 기반의 수전해조를 이용하여 수소 및/또는 산소 생성 반응을 수행할 수 있다. 택일적으로, 고분자 전해질 멤브레인 또는 고체산화물을 기반으로 하는 수분해 시스템을 이용할 수도 있다.

[0104] 수분해 시스템은 기본적으로 한 쌍의 상반된 전극(즉, 애노드 및 캐소드)을 포함하며, 한 쌍의 전극 각각은 외부 전원과 전기적으로 연결되어 있다. 이외에도, 3전극 시스템의 경우에는 기준 전극을 더 포함할 수도 있다. 이러한 기준 전극은 Ag/AgCl, SCE(saturated calomel electrode), Hg/HgO 및 Hg/Hg_2SO_4로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 구체적으로 Ag/AgCl(3M NaCl)가 사용될 수 있다.

[0105] 물로부터 수소 및/또는 산소를 생성하는 수전해 반응이 일어나기 위하여는 전기화학 디바이스가 작동하는데 요구되는 최소한의 전기 전도성을 갖는 수용액, 즉 전해질-함유 수용액, 보다 구체적으로 알칼리성 또는 산성 전해질-함유 수용액일 수 있다.

[0106] 예시적 구체예에 따르면, 수분해 시스템은 한 쌍의 전극(적어도 하나가 전술한 복합체 촉매가 함유되거나 부착된 전기화학적 전극임)이 전해질-함유 수용액 내에 침지된 상태에서 작동할 수 있다. 예시적으로, 이러한 한 쌍의 전극의 적어도 약 20%, 구체적으로 적어도 약 50%, 보다 구체적으로 적어도 80%, 특히 실질적으로 전극의 전 표면을 전해질-함유 수용액 내에 침지시킨 상태에서 작동시킬 수 있다.

[0107] 일반적으로, 수분해 반응을 위한 열역학적 분해 전압은 25℃, 대기압에서 1.23 V이나, 실제 수분해 시스템에서는 다양한 저항 요인이 존재하여 반응 속도가 감소하기 때문에 수전해가 거의 일어나지 않는다. 따라서, 전형적으로는 과전압을 인가해야 비로소 수분해 반응이 일어나게 된다. 즉, 애노드에서 발생하는 산화 전류와 캐소드의 환원 전류의 절대값이 동일하게 되는 경우, 즉 애노드 및 캐소드에서 흐르는 전자의 량이 동일해야 회로를 형성할 수 있어 수분해 반응이 일어날 수 있다. 이러한 상반된 한 쌍의 전극에서 동일한 세기의 전류가 흐르기 위한 전위는 각각의 전극에서 상이한 값을 갖게 되고, 이때의 전압이 각각의 전극에서의 과전압에 상당한다.

[0108] 본 구체예에 따른 복합체 촉매를 이용한 전기화학 전극을 포함하는 수분해 시스템의 경우, 낮은 과전압에서 수분해 반응을 수행할 수 있다. 예를 들면, 수분해 반응에 의하여 물로부터 산소 가스를 생성하는 경우, 낮은 과전압에서 작동 가능하다. 또한, 수분해 반응은, 예를 들면 약 15 내지 40℃, 구체적으로 약 20 내지 30℃, 보다 구체적으로 상온에서 수행될 수 있다.

[0109] 또한, 본 구체예에 따라 복합체 촉매를 기반으로 하는 전기화학적 전극을 애노드로 사용할 경우, OER 성능(@ 10 $mA\ cm^{-2}$)은, 예를 들면 약 1.58 mV 이하, 구체적으로 약 1.537 mV 이하, 보다 구체적으로 1.532 mV 이하일 수 있다. 또한, Tafel 기울기는, 예를 들면 약 97.7 $mV\ dec^{-1}$ 이하, 구체적으로 약 77.3 $mV\ dec^{-1}$ 이하, 보다 구체적으로 약 63.1 $mV\ dec^{-1}$ 이하일 수 있다.

[0110] 한편, 본 구체예에 따른 복합체 촉매가 적용된 전기화학적 전극을 수분해 반응에 적용할 경우, 애노드 및 캐소드 각각으로부터 고순도의 산소 및 수소를 회수할 수 있다. 예시적으로, 애노드로부터 발생하는 산소의 순도는 적어도 약 99%(구체적으로 약 99.5%, 보다 구체적으로 약 99.7%)이고, 또한 캐소드로부터 발생하는 수소의 순도는 적어도 약 99.9%(구체적으로 적어도 약 99.95%, 보다 구체적으로 적어도 약 99.99%)일 수 있다.

[0111] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0112] **실시예**

[0113] - 몬모릴로나이트의 정제

[0114] 몬모릴로나이트 K10 (MMT)은 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. MMT 내 탄산염을 제거하기 위하여, pH 5의 아세트산나트륨/아세트산 완충 용액과 함께 끓는 물에서 중탕한 후, 과산화수소 수용액을 사용하여 유기물을 제거하였다. 이후, MMT를 1M NaCl 용액으로 처리하여 MMT의 층 간에 나트륨 이온을 삽입하였고(Na-MMT), 과량의 나트륨 이온이 완전히 제거될 때까지 증류수를 이용하여 세척하였다. 그 다음, 70 ℃로 유지되는 오븐에서 건조하였다.

[0115] - 전이금속 착체가 삽입된 몬모릴로나이트(MMT)의 합성

[0116] 앞서 정제한 Na-MMT를 무수 에탄올과 1,10-phenanthroline (phen)을 이용하여 양이온 교환 반응을 수행하였다. 50 mL 에탄올에 Na-MMT 0.5 g 및 phen 1.5 g을 분산시킨 후, 1 시간 동안 초음파 처리하였고, 그 다음 70 ℃의 오븐에서 7일 동안 반응을 진행하였다. 반응을 진행하는 동안 매일 1시간씩 초음파를 이용하여 Na-MMT를 분산시켰다. 반응이 종료된 후 상층 액을 제거한 후 무수 에탄올을 이용하여 과량으로 첨가한 phen이 제거될 때까지 수회 세척하였다. 이후, 샘플은 70 ℃에서 진공 건조하여 보관하였다.

[0117] MMT : $M(phen)_2$(M=Ni, Co, Fe, 또는 Mn)을 합성하기 위하여, 합성된 MMT : phen 및 금속 질산화물($M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)을 1:2 비율로 칭량하여 무수 에탄올 50mL에 분산시켰다. 분산액을 1 시간 동안 초음파 처리한 후, 70 ℃의 오븐에서 일주일 동안 반응시켰고, 반응 과정에서 매일 1 시간 동안 초음파를 이용하여 분산시켰다. 반응이 종료된 후, 과량의 M^{2+} 및 NO_3^{2-}을 제거하기 위하여 무수 에탄올을 이용하여 세척하였고, 여분의 금속 이온 및 질산 이온을 제거하였다. 그 다음, 70 ℃의 오븐에서 건조시켰다.

[0118] - 촉매 전극 제작

[0119] 상기 합성된 촉매 3 mg과 카본블랙 1 mg을 Nafion 용액 80 μL 및 이소프로판올 1 mL에 초음파를 이용하여 30분 동안 분산시켰다. 분산된 촉매 용액 중 20 μL을 직경 3 mm의 유리질 탄소(glassy carbon) 전극에 도포한 후, 상온에서 건조하여 전극을 제작하였다.

[0120] - 특성화

[0121] 물질 분석은 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; LEO SUPRA 55)을 이용하여 합성된 물질의 표면구조를 확인하였다. X-선 분말 회절 패턴(X-ray powder diffraction, XRD; D8 Advance model, Bruker)을 통하여 phen의 삽입에 의한 d-spacing을 확인하였고, 모든 XRD 분석은 Cu Kα 선을 이용하여 40 kV 및 40 mA에서 측정하였는 바, 0.02° 의 간격으로 분당 6° 의 스캔 속도로 4 내지 50° 범위만큼 측정하였다.

[0122] X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Thermo Electron K-Alpha)로 전이금속의 산화수 변화를 분석하였다. XPS의 모든 결과는 탄소의 1s 결합에너지인 284.6 eV를 기준으로 보정하였다. IR 분석은 다양한 화학결합의 진동에너지와 일치하는 파장에서 빛을 흡수해 쌍극자 모멘트가 변화하는 분자 골격의 진동, 회전에 대응하는 에너지의 흡수를 확인할 수 있다. 본 실험에서는 층간 삽입된 phen의 존재 여부는 KBr 매질을 이용한 FT-IR spectrometer (Bruker, vertex 70)를 사용하여 측정하였는 바(KBr 200 mg + MMT sample 1 mg), 400 내지 4000 cm^{-1} KBr을 백그라운드로 하였다.

[0123] - 전기화학분석 및 측정

[0124] 제조된 Na-MMT, MMT : phen, 및 MMT : $M(phen)_2$는 모두 Potentiostat (IviumStat, Ivium technologies)으로 측정하였다.

[0125] 백금 메쉬를 상대 전극, Hg/HgO 전극을 기준 전극으로, 그리고 촉매를 함유하는 유리질 탄소 전극을 작동 전극으로 하는 3 전극 시스템을 이용하여 10 mV/s의 주사 속도로 측정하였다. 0.1 M 수산화칼륨 수용액(전해질) 내에서 모든 샘플에 대하여 측정하였고, 전해질 내에서 측정된 전위는 하기 수학식 1에 의하여 Hg/HgO로부터 가역적 수소 전극(RHE)으로 변환하였다.

[0126] [수학식 1]

[0127] $E(RHE) = E(Hg/HgO) + 0.8676$

[0128] 모든 전기화학적 데이터는 전위 vs. RHE로 표시하였다.

[0129] 수분해 효율을 측정하기 위하여 LSV (Linear Sweep Voltammetry), 전하 전달에 관한 저항을 확인하기 위하여

EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정하였으며, 측정된 데이터를 기초로 하여 Tafel 기울기를 산출하였다.

[0130] 결과 및 토의

[0131] - MMT 층 내부로의 Phen 삽입

[0132] 층상 구조를 가지는 MMT의 층 내부에 Phen을 삽입하였을 때 d-spacing을 XRD를 통하여 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 상기 도면에서는 $M(Phen)_2$의 삽입 전후에 있어서 MMT의 형태학적 특징을 보여준다. 이러한 변화가 용액에 의한 팽윤에 의한 것이 아님을 뒷받침하기 위하여 무수 에탄올만을 사용하되, MMT : Phen 및 MMT : $M(Phen)_2$에서와 동일한 실험 과정을 수행하였다. MMT-EtOH의 XRD 측정 결과 Na-MMT 및 MMT-EtOH 샘플은 완전히 동일한 결과를 나타내었다(도 2 참조). 따라서, 실험에 사용된 무수 에탄올로 인한 팽윤이 아님을 확인하였다(즉, 용매로 인하여 MMT의 층간 공간이 팽윤되지 않았음).

[0133] 반면, Phen 및 $Co(Phen)_2$가 삽입된 MMT의 XRD 패턴에서는 $d_{(001)}$ 피크에서 큰 차이가 나타났다. Na-MMT의 경우, 기저 $d_{(001)}$ 간격은 약 13 Å이었고, 후속적으로 Phen이 삽입된 후(MMT : Phen)의 기저 $d_{(001)}$ 간격은 약 18 Å이었는 바, 5 Å 정도 증가한 값을 나타내었다. MMT의 층간 공간에 $Co(Phen)_2$이 삽입된 후에는 기저 $d_{(001)}$ 간격이 약 17 Å으로서 약 4 Å 정도 증가하였다.

[0134] 이러한 점으로부터, Phen 분자가 고정된 치수를 갖고 있기 때문에 70℃의 낮은 온도에서도 증가된 기저 $d_{(001)}$ 간격(약 18 Å)을 갖는 층간 공간 내로 전이금속이 용이하게 도입될 수 있는 것으로 판단된다.

[0135] 도 3은 Na-MMT, MMT-EtOH, MMT : Phen, 그리고 MMT : $Co(Phen)_2$의 SEM 이미지이다. Na-MMT 및 MMT-EtOH는 유사한 형태의 입자 모양 및 크기를 나타내었으며, Phen 및 $Co(Phen)_2$가 삽입됨에 따라 작은 플레이크 형태로 분리되는 것을 확인할 수 있다.

[0136] $Co(Phen)_2$가 삽입된 것을 추가적으로 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼으로부터 1,10-phenanthroline에 대한 피크를 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0137] 상기 도면을 참조하면, 1,10-phenanthroline 분자는 1500 내지 1700 cm^{-1}에서 C=C 이중결합을 이루는 방향족 골격의 진동에 관한 피크를 나타내며, 1419.6 cm^{-1}의 날카로운 피크는 C=N 이중결합의 스트레칭 진동에 관한 피크를 나타낸다. 또한, 방향족 고리에서 C-H 결합의 구부림 운동에 관한 피크를 837 cm^{-1} 및 729 cm^{-1}에서 확인할 수 있다. Na-MMT에서 1049.3 cm^{-1} 및 466.7 cm^{-1} 부근에 위치한 피크는 Si-O의 결합에 관한 피크이며, 일반적으로 914.2 cm^{-1} 및 528.5 cm^{-1}에서의 피크는 MMT 내부 팔면체 (Oh) 층에서 Al-Al-OH 와 Al-O-Si 굽힘 진동에 관한 IR 모드를 의미한다. 3637.7 cm^{-1}에서 나타나는 완만한 피크는 알루미늄 이온과 결합된 수산화 이온(-OH)의 스트레칭 진동에 관한 피크이다.

[0138] Na-MMT와 MMT : Phen 및 MMT : $Co(Phen)_2$ 샘플의 FT-IR 스펙트럼을 비교했을 때, 각각의 샘플에서 MMT 및 1,10-phenanthroline 분자의 특징을 나타내는 피크가 함께 나타나기 때문에 1,10-phenanthroline 분자가 MMT 층 내부에 잘 삽입된 것을 확인할 수 있다.

[0139] 그 다음, $Co(Phen)_2$ 금속 착체에서 금속 이온의 산화수를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0140] 상기 도면으로부터, 코발트의 XPS 스펙트럼을 디콘볼루션(deconvolution)하여 전형적인 Co^{2+}의 피크 형태를 확인하였다.

[0141] - 전기화학 분석 결과

[0142] 0.1 M 수산화칼륨 수용액에서 측정하였을 때, Na-MMT의 경우에는 10 mA/㎠에서 전위가 1.77 V vs. RHE이며, MMT : Phen 샘플은 같은 전류밀도를 나타낼 때 1.8 V vs. RHE 이상으로 오히려 과전압이 높아진 것을 확인할 수 있다. $Co(Phen)_2$ 샘플은 1.537 V vs. RHE로 과전압이 상당히 작아진 것을 확인할 수 있다. Ni 및 Fe 또한 각

각 1.532, 1.58 V vs. RHE로 낮아진 과전압을 나타내었다. 또한, 10 mA/㎠ 이하의 전위에서는 $Ni(Phen)_2$ 샘플이 더 높은 전류밀도를 나타내었으며(도 6 참조). 이러한 결과는 금속과 수산화기(-OH) 간의 결합 강도를 이용하여 설명할 수 있는 바, OER 메커니즘에서는 촉매 활성 부위에 수산화기가 부착된 후 산화 과정을 거쳐 산소 분자가 생성된다. 이때, 니켈에 비하여 코발트의 결합 강도가 더 강하기 때문에 높은 전위에서는 전류 밀도가 역전되는 것으로 판단된다.

[0143] 도 7에 나타낸 바와 같이, LSV 곡선을 이용하여 Tafel 기울기를 산출하였다. 상기 도면에 따르면, Fe(97.7 mV/dec), Ni(77.3 mV/dec) 및 Co(63.1 mV/dec) 순으로 Tafel 기울기가 감소하였다. 반면, Na-MMT 및 MMT :Phen 각각의 Tafel 기울기는 각각 443.5 mV/dec 및 399.77 mV/dec로서 현저히 높은 수준이었다.

[0144] 한편, 임피던스 측정 결과를 도 8에 나타내었는 바, Ni, Co 및 Fe 순서로 전하 전달 저항(R_{ct}) 값이 327.39 Ω, 454.74 Ω, 및 630.37 Ω이었는 바, 이는 J-V 곡선과 유사한 경향성을 나타내었다.

[0145] 또한, 반응 도중 전극이 전해질에 침식되거나 산화되어 비활성화되는지 여부를 확인하기 위하여 10 mA/㎠ 전류밀도에서 10시간 동안 전극 활성이 유지되는지 확인하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

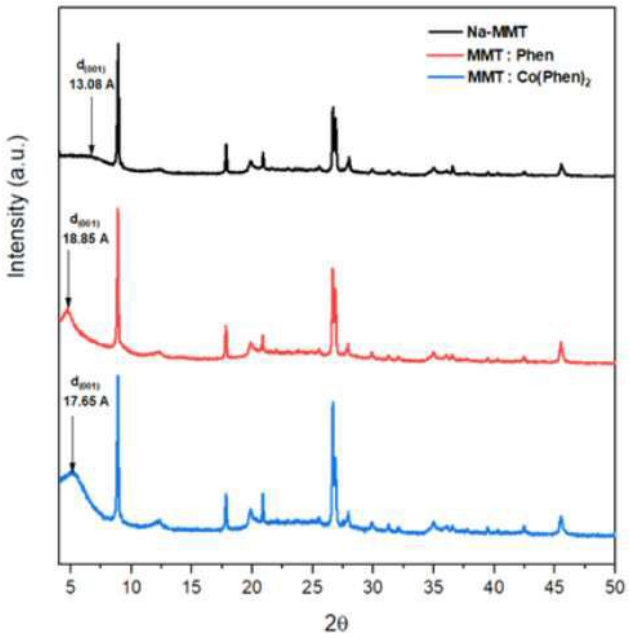
[0146] 상기 도면에 따르면, Na-MMT에 비하여 모든 샘플이 현저히 향상된 안정성을 나타내었다. 특히, Ni ≥ Fe > Co 순서로 안정성을 나타냄을 확인하였다.

[0147] 상술한 점을 고려하면, 자연계에서 널리 존재하는 층상 점토광물의 구조적, 화학적 특성을 이용하여 높은 표면적을 갖는 점토광물의 층 사이에 전이금속 착체를 삽입하여 수분해에 효과적인 촉매 활성을 나타내었으며, 기존의 금속산화물 기반의 촉매와 비슷하거나 더 높은 촉매 활성을 달성할 수 있다. 특히, 천연 점토광물과 같은 저가의 재료를 활용할 수 있는 만큼, 상용화에 적합한 효과를 제공할 수 있다.

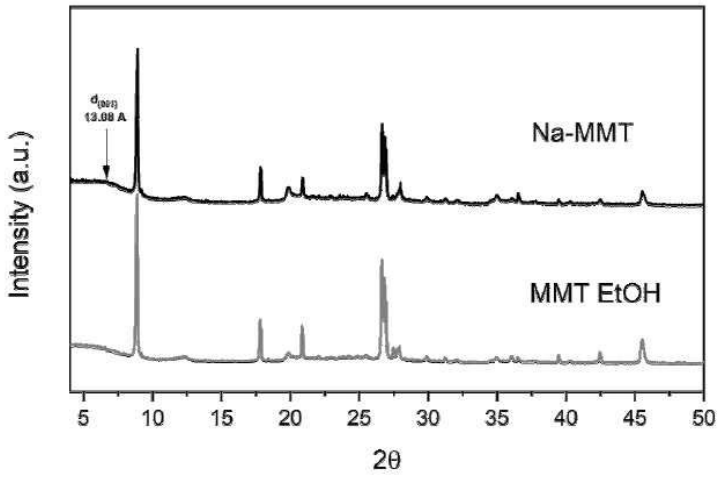
[0148] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

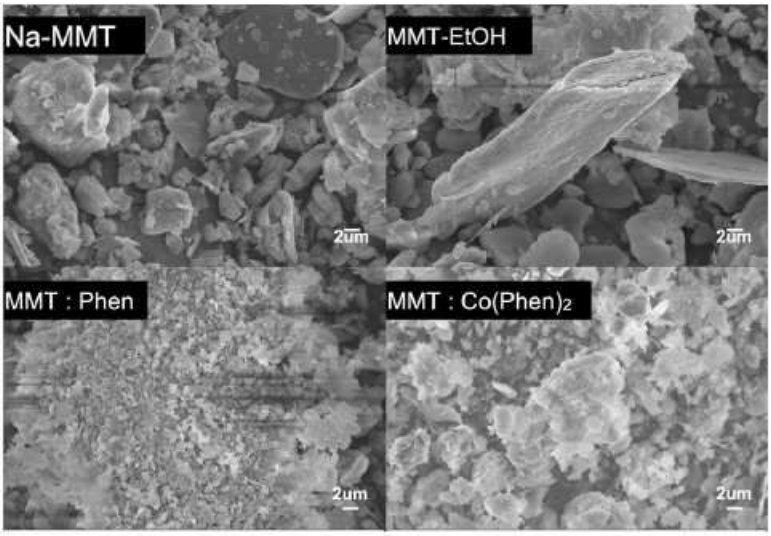
도면1



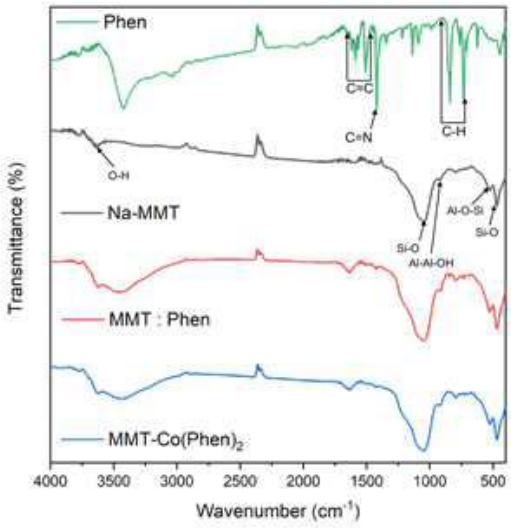
도면2


d(001)
13.08 Å
Na-MMT
MMT EtOH
Intensity (a.u.)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ

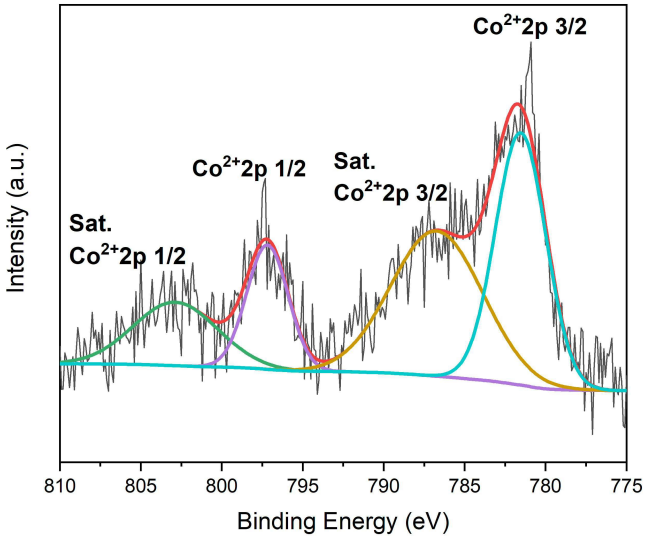
도면3


Na-MMT
MMT-EtOH
MMT : Phen
MMT : Co(Phen)2
2um
2um
2um
2um

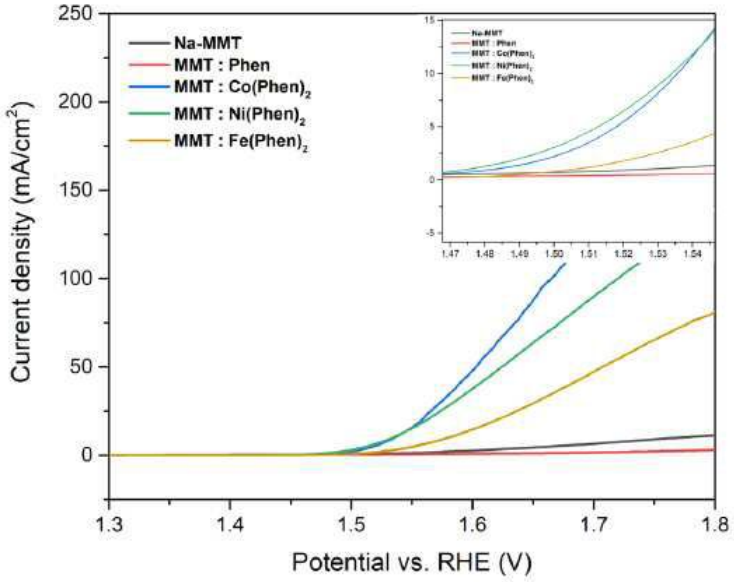
도면4


Phen
C=C
C=N
C-H
O-H
Na-MMT
Al-O-Si
Si-O
Si-O
Al-Al-OH
MMT : Phen
MMT-Co(Phen)2
Transmittance (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

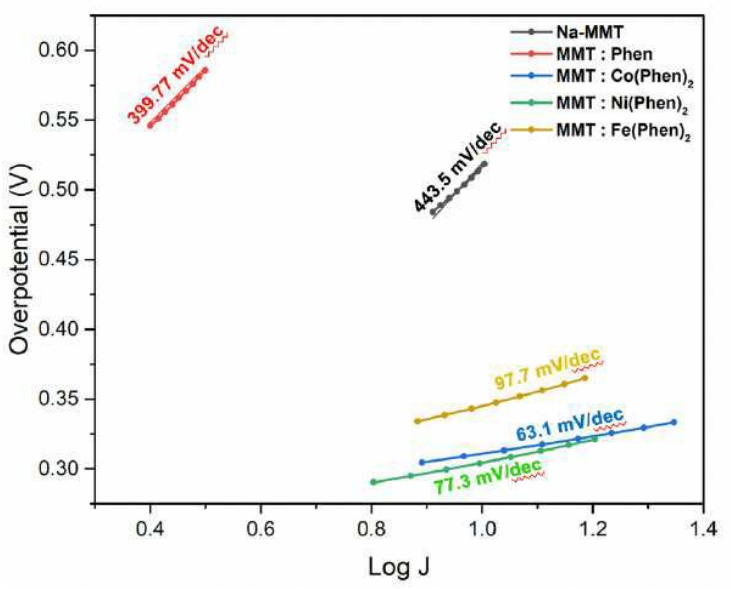
도면5


Co2+2p 3/2
Co2+2p 1/2
Sat.
Co2+2p 3/2
Sat.
Co2+2p 1/2
Intensity (a.u.)
810
805
800
795
790
785
780
775
Binding Energy (eV)

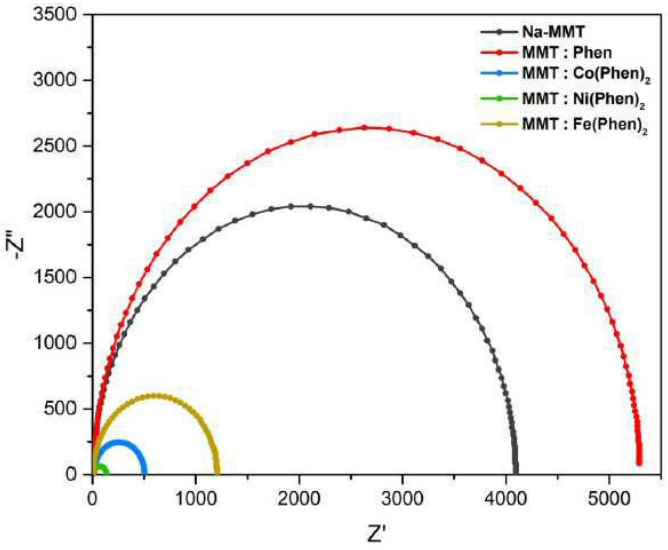
도면6


Na-MMT
MMT : Phen
MMT : Co(Phen)2
MMT : Ni(Phen)2
MMT : Fe(Phen)2
Current density (mA/cm2)
Potential vs. RHE (V)

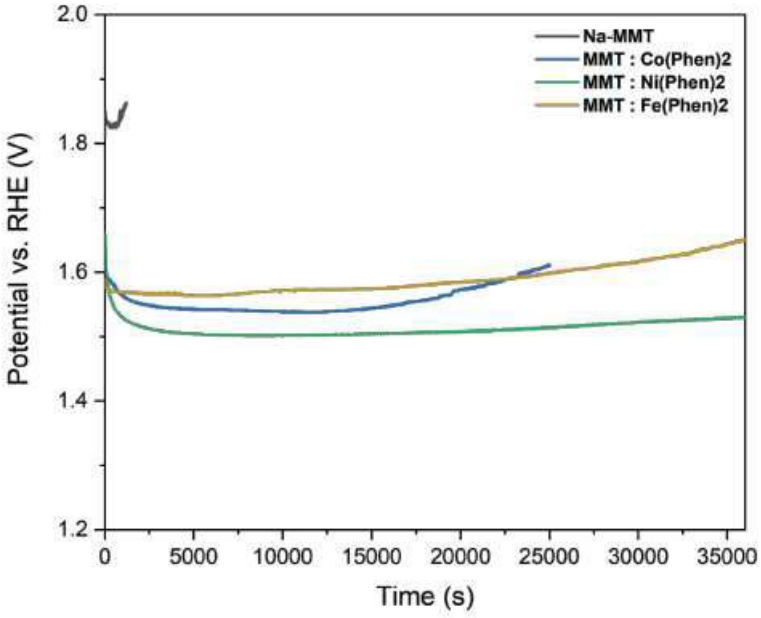
도면7


Na-MMT
MMT : Phen
MMT : Co(Phen)2
MMT : Ni(Phen)2
MMT : Fe(Phen)2
399.77 mV/dec
443.5 mV/dec
97.7 mV/dec
63.1 mV/dec
77.3 mV/dec
Overpotential (V)
Log J

도면8


Na-MMT
MMT : Phen
MMT : Co(Phen)2
MMT : Ni(Phen)2
MMT : Fe(Phen)2
-Z''
Z'
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
0
1000
2000
3000
4000
5000

도면9


Na-MMT
MMT : Co(Phen)2
MMT : Ni(Phen)2
MMT : Fe(Phen)2
Potential vs. RHE (V)
Time (s)
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000