(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0012795
(43) 공개일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 21/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0091158
(22) 출원일자 2019년07월26일
심사청구일자 2019년07월26일
(30) 우선권주장
1020180088157 2018년07월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김광수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
나트 지텐드라 티와리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

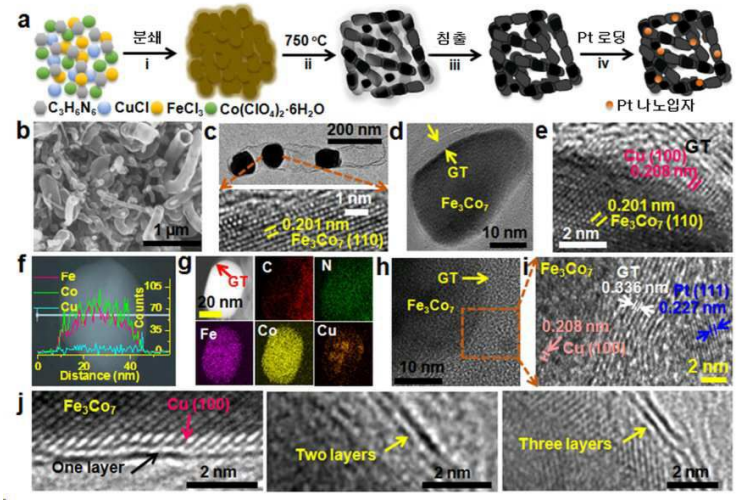
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **극소량의 백금이 로딩된, 고 수소 발생 활성을 갖는 다중 복합 전기 화학 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 튜브를 포함하는 다중 복합 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
(72) 발명자
윤태승
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
하미란
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065862
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 혁신적 나노소재 및 나노소자
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

술탄 시라지
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 튜브를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 벤젠 고리 및 피리딘 고리를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 멜라민-유래 복합 탄소 튜브인, 다중 복합 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 원자 결함 사이트를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 밤부-형상을 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 하나 이상의 복합 탄소 시트층을 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 복수의 복합 탄소 시트층을 포함하고,

상기 복수의 복합 탄소 시트층 중 하나는 Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 시트층이고, 나머지 복합 탄소 시트층은 벤젠 고리 및 피리딘 고리를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 Pt-N_2C_2로 표시되는 평면 사각형 결함 사이트를 포함하는 복합 탄소 시트층을 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Pt-N_2C_2에서, 2개의 질소 원자는 Pt에 대하여 트랜스 위치로 결합된, 다중 복합 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 Pt 클러스터는 Pt(111) 결정학적 배향(crystallographic orientation)을 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 Pt 클러스터는 Pt-N_3, Pt-N_2C_1, Pt-N_1C_2, 및 Pt-C_3 중 하나 이상의 비평면 삼각형(triangular) 결함 사이트에 담지된 Pt 원자로부터 성장된, 다중 복합 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브에 캡슐화된 하나 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 나노입자를 더 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전이금속 나노입자는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 이들의 합금 중에서 선택되는, 다중 복합 화합물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브의 내면의 일부에 배치된 전도성 코팅층을 더 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전도성 코팅층은 구리를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브에 캡슐화된 하나 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 나노입자를 포함하고,

상기 복합 탄소 튜브와 전이금속 나노입자 사이에 배치된 전도성 코팅층을 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 5 내지 200 ㎚의 직경을 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 복합 탄소 튜브는 $1cm^2$의 단위 면적당 1.4 ± 0.07 ㎍의 Pt 로딩량을 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 다중 복합 화합물을 포함한, 수소 발생 장치.

청구항 20

멜라민, Fe 전구체, Co 전구체, Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계;

상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하여 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻는 단계; 및

상기 복합 탄소 튜브에 Pt이온 함유 전해액을 이용한 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry)에 의하여 Pt 원자를 담지하는 단계;

를 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 극소량의 백금이 로딩된, 고 수소 발생 활성을 갖는 다중 복합 전기 화학 촉매에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2018년7월27일에 출원한 한국 특허 출원 제2018-0088157호에 대한 우선권 주장을 수반하며, 그 내용은 본원에 참조로서 모두 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 수소는 석탄, 석유 및 천연 가스의 연소로부터 발생되는 오염물질 없는 청정한 재생 에너지로서 주목된다. 특히, 산성 수 전해를 통한 수소 생성은 알칼리 수 전해를 이용하는 경우에 비해 더 높은 수소 순도(H_2>99.995%), 더 빠른 동역학 및 높은 에너지 효율을 보여준다.

[0004] 현재에 이르기까지, Pt는 산성 조건에서 훨씬 낮은 과전위 및 더 높은 전류 밀도를 보이기 때문에, 수소 발생 반응(HER) ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$)을 위한 가장 효과적인 물질로 알려져 있다.

[0005] 한편, Pt의 높은 비용으로 인하여, Pt 함량을 낮추는 연구 및 비귀금속 재료 기반의 수소 발생 반응용 촉매에 관한 연구 등의 시도가 있어왔으나, 산성 조건에서 Pt에 버금가는 수소 발생 반응 촉매 활성을 보이는 촉매의 개발은 여전히 어려운 실정이다. 특히, Pt의 로딩량을 약 1 μg 수준으로 낮추는 것은 수소 발생 반응 활성의 관점에서 쉽지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 과제는 Pt의 로딩량을 약 1 μg 수준으로 낮추고, 이와 동시에 높은 수소 발생 반응 촉매 활성을 갖는 다중 복합 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면, Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 튜브를 포함하는 다중 복합 화합물이 제공된다.

[0008] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 화합물을 포함한 수소 발생 장치가 제공된다.

[0009] 또 다른 측면에 따르면, 멜라민, Fe 전구체, Co 전구체, Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하여 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻는 단계; 및 상기 복합 탄소 튜브에 Pt이온 함유 전해액을 이용한 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry)에 의하여 Pt 원자를 담지하는 단계;를 포함하는 다중 복합 화합물의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 일 측면에 따른 다중 복합 화합물은 Pt 원자 및 Pt 클러스터가 반응 사이트를 증가시키는 시너지 효과를 나타내는 것에 의하여 수소 발생 반응 촉매 활성이 향상된다. 구체적으로, Pt 클러스터의 표면에 H^+가 결합하여 H로 환원하고, 전해액 중에 존재하는 H^+ 이온은 Pt 원자로부터 전자를 받아 H로 환원되고, 이후에 Pt 클러스터 표면에 결합된 H와 결합하여 H_2를 형성함으로써, Pt 원자만 지지된 촉매에 비하여 수소 발생 반응 촉매 활성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 얻은 다중 복합 화합물의 제조방법을 나타내는 흐름도이고; 도 1b 내지 도 1j는 실시예 1에서 얻은 다중 복합 화합물의 SEM 이미지, TEM 이미지, HRTEM 이미지, HAADF-STEM 이미지, EDX 원소 매핑결과를 보여주는 도면이다.

도 2a는 실시예 1에서 제조한 다중 복합 화합물, 백금 호일, Pt/C 상업용 촉매의 XANES 구조 분석 결과이고, 도 2b는 실시예 1에 따라 제조된 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt-C, 및 Pt-N에 대하여 FT-EXAFS 분석 결과이고, 도 2c는 실시예 1에 따라 제조된 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt/C에서 백금 입자의 k-공간에서의 진동 위상 $\chi(k)$ 신호를 보여주는 그래프이고, 도 2d 내지 도 2f는 실시예 1의 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt/C에 대한 r-공간에서의 FT-EXAFS 스펙트럼 및 1번째 쉘에 대한 대응 최소 제곱법 그래프를 보여준다.

도 3a는 합성예 1 내지 5 에서 얻은 복합 탄소 튜브에 대한 분극화 곡선을 보여주고, 도 3b는 실시예 1 내지 3의 다중 복합 화합물 및 상업용 H-Pt/C에 대한 분극화 곡선을 보여주고, 도 3c는 도 3b에서 측정한 값들로부터 타펠(tafel) 기울기를 구하기 위한 그래프이고, 도 3d는 실시예 1의 다중 복합 화합물의 1회 CV 사이클 및 10000회 CV 사이클에서의 분극화 곡선이고, 도 3e는 실시예 1의 다중 복합 화합물의 0회 CV 사이클 및 10000회 CV 사이클에서의 ICP-원자 방출 스펙트럼 분석 그래프이고, 도 3f 내지 3h는 실시예 1의 다중 복합 화합물을 포함하는 수 분해장치 및 수소 발생 반응을 보여주는 사진이다.

도 4a 내지 4e는 복합 탄소 튜브 표면 상에서 단일 Pt 원자 및 Pt 클러스터의 촉매적 프리에너지와 함께 결함 형성 프리에너지 및 2^{nd} Pt 결합 에너지를 보여준다.

도 5a 내지 5c는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물에 대한 HAADF-STEM 이미지 및 단일 Pt 원자를 포함하는 영역에 대한 EELS 스펙트럼을 보여준다.

도 6은 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에서 제조한 다중 복합 화합물, Pt/C, 및 합성예 1에서 얻은 복합 탄소 튜브에 대한 전기 화학 임피던스 분광 사진이다.

도 7a 내지 7d은 실시예 1 및 비교예 3에서 제작된 다중 복합 화합물의 기하학적 구조와 밴드 구조를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0013] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0015] 일 측면에 따른 다중 복합 화합물은 Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 튜브를 포함한다.

[0016] Pt는 산성 조건에서 우수한 수소 발생 반응을 일으키는 촉매로서 알려져 있으나, 고비용으로 인해 Pt와 다른 물질을 혼합한 수소 발생 반응용 촉매에 관한 연구가 이루어졌고, 보편적으로 알려진 수소 발생 반응용 촉매로는 Pt/C 복합 촉매가 존재한다.

[0017] Pt/C 촉매는 Pt 원자가 탄소계 재료에 담지된 구조를 갖는 것으로서, 수소 발생 반응용 촉매로 널리 사용되는

것이나, 여전히 동력학적 측면에서 불충분한 실정이다.

[0018] 본 발명의 발명자는 복합 탄소 튜브에 Pt 원자가 담지될 뿐만 아니라, Pt 클러스터가 지지됨으로써 기존의 Pt/C 촉매에 비해 약 96배 높은 수소 발생 반응 활성을 보인다는 점을 발견하였고, 이는 Pt(111) 표면과 양립 가능하거나 더 좋은 활성 사이트의 존재를 암시하는 것이다. 이에, 본 출원인은 복합 탄소 튜브 표면에 다수의 결함 사이트가 존재함을 확인하고, 이들 중 N_nC_{4-n} ($0 \leq n \leq 4$)결함사이트에 Pt 단원자가 결합되어 평면 사각형 결정 구조를 형성함을 확인하였고, 이러한 평면 사각형 결정 구조의 중심에 위치한 Pt 원자는 2^{nd} Pt 원자의 결합 에너지가 작아서 추가의 Pt가 결합되기 어렵고, 반면에 N_nC_{3-n} ($0 \leq n \leq 3$) 결함사이트에 결합된 Pt 원자는 비평면 삼각형 결정 구조를 형성하고, 2^{nd} Pt 원자의 결합 에너지가 충분히 커서 추가의 Pt 원자가 결합되어 Pt(111) 면을 갖는 Pt 클러스터를 형성함을 확인하였다. 이러한 견지에서 Pt 원자가 담지되고 및 Pt 클러스터가 지지되는 복합 탄소 튜브를 포함하는 다중 복합 화합물을 완성하였다. 이러한 다중 복합 화합물은 Pt/C에 비해 약 96배 높은 활성을 가졌다.

[0019] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 벤젠 고리 및 피리딘 고리를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 탄소 튜브는 벤젠 고리 및 피리딘 고리가 탄소 원자를 서로 공유하여 연결되어, 네트워크 구조를 가질 수 있다.

[0020] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 멜라민-유래 복합 탄소 튜브일 수 있다. 상기 복합 탄소 튜브는 질소 원자를 포함하고, 상기 질소 원자는 멜라민으로부터 유래된 것이다. 상기 복합 탄소 튜브는 멜라민을 고온, 예를 들어 700℃ 이상의 온도에서 가열하는 경우 멜라민을 구성하는 C, N, H 원자들이 재배열되어 C, N 원자를 포함하는 네트워크 구조의 튜브 구조를 형성할 수 있다. 이때, 어느 한 위치에서 핵이 형성되고, 이를 중심으로 C 원자 및/또는 N 원자로 구성된 결정 구조가 성장하면서 복합 탄소 튜브가 얻어진다. 핵을 중심으로 성장한 결정립과 다른 핵을 중심으로 성장한 결정립이 만나게 되면서 결정립계(grain boundary)가 형성될 수 있다. 이때, 각각의 결정립은 배열이 일치하지 않을 수 있다. 그 결과, 상기 복합 탄소 튜브는 원자 결함 사이트를 포함할 수 있다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 밤부-형상을 포함할 수 있다.

[0022] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 하나 이상의 복합 탄소 시트층을 포함할 수 있다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 복수의 복합 탄소 시트층을 포함하고, 상기 복수의 복합 탄소 시트층 중 하나는 Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지하는 복합 탄소 시트층이고, 나머지 복합 탄소 시트층은 벤젠 고리 및 피리딘 고리를 포함할 수 있다.

[0024] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 5 내지 200 ㎚의 직경을 가질 수 있다.

[0025] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 1 내지 4층의 복합 탄소 시트층을 포함할 수 있다. 상기 복합 탄소 시트층은 5 내지 40 ㎚의 두께를 가질 수 있다. 상기 복합 탄소 시트층이 2개 이상 존재하는 경우, 최외곽에 존재하는 복합 탄소 시트층은 Pt 원자가 담지되고, Pt 클러스터를 지지할 수 있다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 Pt 원자가 담지된 적어도 하나의 복합 탄소 시트층을 포함할 수 있다. 복합 탄소 튜브는 원자 결함 사이트를 포함할 수 있고, 상기 원자 결함 사이트 내에 Pt 원자가 선택적으로 삽입되어 인접한 N 원자 및/또는 C 원자와 결합을 형성할 수 있다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 하나 이상의 평면 사각형 결함 사이트 및 하나 이상의 비평면 삼각형 결함 사이트를 포함할 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 평면 사각형 결함 사이트는 N_4, N_3C_1, N_2C_2, N_1C_3 및 C_4중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 비평면 삼각형 결함 사이트는 N_3, N_2C_1, N_1C_2 및 C_3 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0030] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 Pt-N_2C_2로 표시되는 평면 사각형 결정 구조를 포함하는 복합 탄소 시트층을 포함할 수 있다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 Pt-N_2C_2에서, 2개의 질소 원자는 Pt 원자에 대하여 트랜스 위치로 결합될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 상기 Pt-N_2C_2에서, 2개의 질소 원자는 Pt 원자에 대하여 시스 위치로 결합될 수 있다.

[0032] 후술하겠지만, 질소 원자가 트랜스 위치로 존재하는 평면 사각형 결함 사이트의 깁스 프리에너지의 값은 거의 0에 가까워서(ΔG_{H*} = 0.04 eV) Pt 원자의 결합이 매우 용이하기 때문에 우선적으로 결합을 형성할 수 있다. 하지만, 추가의 Pt 원자가 트랜스 Pt-N_2C_2에 다가오는 경우, 낮은 Pt-Pt 원자 결합 에너지(ΔE_{2Pt} < 2 eV)로 인해 평면 사각형 결정 구조의 중심 사이트에 담지된 Pt 원자에 결합되기 어렵다. 그 결과, Pt-N_2C_2에 존재하는 Pt 원자는 단원자로 존재할 수 있다.

[0033] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 Pt-N_3 및/또는 Pt-N_2C_1로 표시되는 비평면 삼각형 결정 구조를 포함하는 복합 탄소 시트층을 포함할 수 있다.

[0034] 후술하겠지만, N_3 및 N_2C_1을 갖는 결함 사이트는 깁스 프리에너지가 각각 -0.95 eV 및 -0.82 eV로서, Pt의 결합이 극히 용이함을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 추가 Pt 원자와의 결합 에너지도 4 eV를 초과하여 Pt-Pt 결합이 형성되어 Pt 클러스터를 형성할 수 있다. 그 결과, Pt-N_3 및 Pt-N_2C_1 중 하나 이상의 비평면 삼각형 결함 사이트에 포함된 Pt 원자에 추가의 Pt가 결합되어 Pt 클러스터를 형성할 수 있다.

[0035] Pt 클러스터는 Pt(111) 결정학적 배향(crystallographic orientation)을 포함할 수 있다. Pt 클러스터는 이러한 결정학적 배향을 가짐으로써, 복합 탄소 튜브에 단일 Pt 원자만 존재하는 경우에 비해 더 많은 전도성 채널을 제공하여, 전도도를 비약적으로 향상시킬 수 있다.

[0036] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브는 $1cm^2$의 단위 면적당 1.4 ± 0.07 ㎍의 Pt 로딩량을 가질 수 있다.

[0037] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은 상기 복합 탄소 튜브에 캡슐화된 하나 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 나노입자를 더 포함할 수 있다.

[0038] 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속 나노입자는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 이들의 합금 중에서 선택될 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 전이금속 나노입자는 2종 이상의 전이금속의 합금을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 나노입자는 Fe 및 Co의 합금을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 전이금속 나노입자는 상기 다중 복합 화합물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부 또는 0.5 내지 30 중량부일 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브의 내면의 일부에 배치된 전도성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브의 내면과 전도성 코팅층은 직접 접촉하도록 구성될 수 있다. 이러한 구조에 의하여 신속한 전자 전달이 가능케되어 다중 복합 화합물의 전도도가 향상되고, 그 결과 전자의 촉매 동력학이 향상될 수 있다.

[0043] 상기 전도성 코팅층은 전자 전도도가 높은 금속 또는 전이금속 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 코팅층은 구리(Cu)를 포함할 수 있다. 구리는 상기 복합 탄소 튜브와 거의 상호작용을 하지 않아, 분극 현상이 거의 발생하지 않게 되어 저항의 상승을 억제하는 효과도 갖는다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 복합 탄소 튜브에 캡슐화된 하나 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 나노입자를 포함하고, 상기 복합 탄소 튜브와 전이금속 나노입자 사이에 배치된 전도성 코팅층을 포함할 수 있다.

[0045] 이러한 구조에 의하여, 복합 탄소 튜브에 포함된 질소 원자 및 탄소 원자와 전이금속 나노입자의 상호작용에 기인한 분극화에 의한 저항의 상승을 막을 수 있다.

[0046] 일 측면에 따르면, 전술한 다중 복합 화합물을 포함하는 수소 발생 장치가 제공된다. 상기 다중 복합 화합물은 산성 전해액에서 수소 발생 촉매로서 기능할 수 있다.

[0047] 일 측면에 따르면, 멜라민, Fe 전구체, Co 전구체, Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계;

[0048] 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하여 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻는 단계; 및

[0049] 상기 복합 탄소 튜브에 Pt이온 함유 전해액을 이용한 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry, 이하, 'CV'라고도 칭함)에 의하여 Pt 원자를 담지하는 단계;

[0050] 를 포함하는 다중 복합 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0051] 일 구현예에 따르면, Fe 전구체는 Fe의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 할로겐화물, 착화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, Fe 전구체는 $FeCl_3$를 포함할 수 있다.

[0052] 일 구현예에 따르면, Co 전구체는 Co의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 할로겐화물, 착화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, Co 전구체는 $Co(ClO_4)_26H_2O$를 포함할 수 있다.

[0053] 일 구현예에 따르면, Cu 전구체는 Cu의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 할로겐화물, 착화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, Cu 전구체는 CuCl을 포함할 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물을 얻는 단계는 탈이온수 중에서 전구체와 멜라민을 투입한 후, 초음파 처리하고, 건조한 후, 분쇄하는 단계를 포함한다.

[0055] 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 약 600℃ 내지 약 900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도 범위에서 멜라민의 구성 원자들의 재배열이 가능하고, 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻을 수 있다.

[0056] 일 구현예에 따르면, 상기 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 산성 용액, 알코올 및 탈이온수로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0057] 상기 세척하는 단계를 통해서 복합 탄소 튜브 외면에 존재하는 불순물이 제거되어, 결함 사이트에 의한 Pt 원자의 포획이 더욱 용이해진다.

[0058] 일 구현예에 따르면, 상기 Pt 원자를 담지하는 단계에서 Pt 이온 함유 전해액은 산성일 수 있다. 예를 들어, 상기 Pt 이온 함유 전해액은 $H_2PtCl \cdot 6H_2O \cdot HClO_4$일 수 있다.

[0059] 일 구현예에 따르면, 상기 순환 전압 전류법은 10 사이클 내지 20 사이클, 13 사이클 내지 18 사이클, 또는 15 사이클 수행될 수 있다. 10 사이클 이하로 수행되는 경우 Pt 클러스터가 충분히 형성되지 못하여 Pt 단일 원자와 Pt 클러스터 사이에 충분한 시너지 효과가 발생하지 않으며, 20 사이클을 초과하는 경우 Pt 단일 원자가 Pt 클러스터로 성장하여, 타펠(Tafel) 기울기 증가하고, 그 결과 촉매 활성이 현저히 감소한다(즉, TOF 값이 현저히 감소함). 하기 표 1은 전이금속 나노입자를 캡슐화한 복합 탄소 튜브에 Pt 원자를 수차례 CV 증착한 뒤 Pt의 함량, 전류 밀도 및 TOF를 측정하여 기록하였다.

표 1

[0060]

CV 사이클 수	Pt 함량(wt%)	66mV에서의 전류 밀도(mA/cm^2)	TOF(s^{-1})
10	약 0.28	6.73	8.7
15	약 0.5	10	7.22
20	약 2.2	10.95	1.78
25	약 3.6	12.35	1.24

[0061] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 다중 복합 화합물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0062] **원료**

[0063] 멜라민(99%), $Fe(III)Cl_3$(시약급, 97%), $Co(II)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Cu(I)Cl(시약급, 97%), 나피온(5 중량%) 및 과염소산을 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 벤치마크 20 중량% Pt/C 촉매 및 20 중량% Ir/C를 Johnson Matthey and Premetek Co로부터 구입하였다. 모든 화학물질은 분석용 품위이고, 별도의 설명이 없는 한 추가 정제함 없이 구입한 그대로 사용하였다.

[0064] **(복합 탄소 튜브의 제조)**

[0065] **합성예 1**

[0066] 전구체 ($Co(II)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$:$Fe(III)Cl_3$:Cu(I)Cl)를 0.3:0.1:0.1의 중량비로 1.0g의 멜라민과 함께 40 ml의 탈이온수 (DI 물)에 부어 넣고 12 시간 동안 초음파 처리하여 균질한 혼합물을 수득 한 다음, 70℃에서 건조시키고 완전히 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 N_2 대기의 존재 하에서 5℃/분의 온도 상승 속도로 3 시간 동안 750℃에서 가열 하였다. 마지막으로, 얻어진 생성물을 0.1M $HClO_4$에서 12 시간 동안 침지시키고 여과하고 에탄올로 세

척 한 후 70℃에서 건조하여, 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻었다.

[0067] **합성예 2 내지 5**

[0068] 상기 전구체의 중량비를 각각 0.1:0.2:0.1, 0.1:0.1:0.2, 0.3:0.1:0 및 0.1:0.2:0로 한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 얻었다.

[0069] **(다중 복합 화합물의 제조)**

[0070] **실시예 1**

[0071] 합성예 1에서 얻은 복합 탄소 튜브 10 mg 및 5wt % 나피온 용액 80 μL를 물/에탄올 (1:3 v/v) 혼합 용매 1120 μL에 분산시키고 30 분간 초음파 처리한 후, 6.6 μL의 균일한 잉크를 유리 탄소 전극(GCE 0.196 cm^2의 기하 면적) 상에 적가(0.28 mg/cm^2)하고 GCE를 건조함으로써, 얻어진 복합 탄소 튜브가 부착된 GCE 전극을 얻었다. 이러한 GCE 전극을 작업전극으로, Pt 와이어를 상대전극으로, 그리고 포화된 칼로멜 전극(SCE)을 기준전극으로 이용하는 3전극 시스템의 VSP 장치(BioLogic Science instruments, Inc.)를 준비하였다. 백금 원으로는, 염화백금산 수용액 (1 mg/mL) 10 mL를 0.1 M $HClO_4$ 전해액 60 mL에 부었다. 증착 공정은 100 mV/s의 스캔 속도에서 +0.3에서 -0.3 V까지의 전압 범위 (vs RHE, 가역 수소 전극)를 갖는 15 CV 사이클을 수행하여 다중 복합 화합물을 얻었다.

[0072] CV 사이클에 의한 Pt 증착 동안, Pt 및 수소가 먼저 캐소드에 부착 된 다음, 소수의 Pt 원자가 애노드적으로 (anodically) 용해되어 Pt 크기 제어가 가능해졌다.

[0073] **실시예 2 및 3**

[0074] 합성예 2 및 3에서 얻은 복합 탄소 튜브를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다중 복합 화합물을 얻었다.

[0075] **비교예 1 및 2**

[0076] 합성예 4 및 5에서 얻은 복합 탄소 튜브를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 다중 복합 화합물을 얻었다.

[0077] **비교예 3**

[0078] CV 증착을 10회 수행하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 Pt 단일 원자만을 포함하는 다중 복합 화합물을 얻었다.

[0079] **평가예 1: 다중 복합 화합물의 관찰**

[0080] 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물을 주사 전자 현미경 및 투과 전자 현미경을 이용하여 사진을 촬영하였고, 도 1b 내지 도 1j에서 확인이 가능하다.

[0081] 도 1b는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 SEM 이미지로서 다중 복합 화합물이 나노입자 형상을 가짐을 보여준다. 도 1c 상단 사진은 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 TEM 이미지로서 전이금속 나노입자가 복합 탄소 튜브 내에 캡슐화된 밤부형 구조를 나타내고, 도 1c 하단 사진은 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 HRTEM 이미지로서, 캡슐화된 전이금속 나노 입자의 면의 격자 간격이 0.201 nm인 것으로 확인되며, 이는 Fe_3Co_7 합금의 (110) 면의 간격과 잘 부합하는 것이다. 도 1d는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 단면의 TEM 이미지로서, 복합 탄소 튜브의 외층의 두께가 약 5~10 nm인 것을 보여주는 사진이다. 도 1e은 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 HRTEM 이미지로서, 캡슐화된 전이금속 나노입자의 면의 격자 간격이 0.201 nm이고, 복합 탄소 튜브와 전이금속 나노입자 사이에 면의 격자 간격이 0.208nm인 영역을 보여주고, 이는 Cu의 (100) 면의 간격과 대응된다. 도 1f는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물에 대한 위치의 변화에 따른 Co/Fe/Cu의 분포를 보여주는 HAADF-STEM 사진에서의 라인 프로파일이다. 이에 따르면, 복합 탄소 튜브의 내벽 상에서 Cu에 대한 피크 신호는 Cu가 복합 탄소 튜브의 내벽의 일부분에 분포되어 있는 것을 지시한다. 도 1g는 실시예 1에서 제조한 다중 복합 화합물의 단면을 보여주는 HAADF 이미지 및 개별 원소에 대한 EDX 원소 매핑 결과를 보여주며, C, N, Fe, Co, Cu 원소들이 분포되어 있으며, C 및 N으로 구성된 밤부-노드-형상 구조가 멜라민으로부터 유래된 것임을 확인할 수 있다. 도 1h 및 1i는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물의 복합 탄소 튜브 표면 상의 Pt 입자의 TEM 이미지 및 확대한 HRTEM 이미지로서, 복합 탄소 튜브 외부의 Pt 나노입자 및 복합 탄

소 튜브 내부에 Cu 층 하부의 Fe_3Co_7 나노입자가 확인되고, 면의 격자 간격 0.227, 0.208 및 0.336 nm은 각각 Pt(111), Cu(100) 및 GT에 각각 대응된다. 도 1j는 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물 중에 복합 탄소 튜브에 존재하는 1~3개의 탄소 시트층의 HRTEM 사진이다.

[0082] **평가예 2: Pt L_3 엣지에서의 X-레이 흡수 스펙트럼**

[0083] 실시예 1에서 제조한 다중 복합 화합물, 백금 호일, Pt/C 상업용 촉매의 XANES 구조 분석을 진행하였고, 그 결과는 도 2a에 나타내었다. 실시예 1의 다중 복합 화합물의 백선 강도는 백금 호일의 강도 그래프와 거의 일치하는데, 이는 실시예 1의 다중 복합 화합물 내의 Pt 종의 금속 상태가 백금 호일의 금속 상태에 대응된다는 것을 의미한다. Pt/C는 상대적으로 강한 백선 강도를 보였는데, 이는 상당한 Pt 산화 정도를 보여주는 것이다.

[0084] 도 2b는 실시예 1에 따라 제조된 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt-C, 및 Pt-N에 대하여 FT-EXAFS 분석을 진행하였고, 실시예 1의 다중 복합 화합물의 Pt-Pt가 2.77Å의 거리를 보이고 벌크 Pt(12.0)보다 낮은 배위수(10.5)는 작은 크기의 Pt 나노 입자 초박층을 의미한다. 또한, Pt 호일의 경우 메인 Pt-Pt 피크가 2.6Å에서 보여지는데, 이러한 피크가 실시예 1의 다중 복합 화합물에서는 2.3 및 2.9Å로 분리되고, 약 1.5Å에서의 피크는 Pt-N/C 결합 길이를 반영하는 것으로 생각된다.

[0085] 도 2c는 실시예 1에 따라 제조된 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt/C에서 백금 입자의 k-공간에서의 진동 위상 $\chi(k)$ 신호를 보여주는 그래프이다. 도 2c에 따르면, 실시예 1에 따라 제조된 다중 복합 화합물의 백금 나노 입자는 k-공간에서의 진동 위상이 백금 호일과 Pt/C의 결과와 다르다.

[0086] 도 2d 내지 2f는 실시예 1의 다중 복합 화합물, Pt 호일, Pt/C에 대한 r-공간에서의 FT-EXAFS 스펙트럼 및 1번째 쉘에 대한 대응 최소 제곱법 그래프를 보여준다. 도 2d 내지 2f에 따르면, Pt/C에서 약 1.58Å 피크는 Pt-C/O에 결합된 Pt를 의미하며, 모든 그래프에서 2Å 및 3Å 사이의 이중 피크는 배위권에서의 Pt-Pt 산란을 의미한다. FT-EXAFS 신호로부터, 실시예 1의 다중 복합 화합물에 대한 Pt-Pt 결합 길이가 Pt 호일의 Pt-Pt 결합 길이와 거의 일치하지만, 실시예 1의 다중 복합 화합물의 Pt 강도가 Pt 호일의 강도보다 낮음을 알 수 있는데, 이는 금속성 Pt 속성은 유지하되 Pt-Pt 결합 길이의 무질서도가 증가함을 의미한다.

[0087]

[0088] **평가예 3: 전기화학적 성능 평가 및 수분해 장치의 시연**

[0089] 합성예 1 내지 5에서 얻은 전이금속이 캡슐화된 복합 탄소 튜브를 0.1M $HClO_4$ 중에서 2mV/s의 스캔 속도로 전위에 대한 전류 밀도를 측정하여 분극화 곡선을 얻었고, 이를 도 3a에 나타내었다. 또한, 실시예 1 내지 3의 다중 복합 화합물 및 상업용 H-Pt/C을 동일한 방법으로 분극화 곡선을 얻었고, 이를 도 3b에 나타내었다. 도 3c는 도 3b에서 측정한 값들로부터 타펠(Tafel) 기울기를 계산하여 나타낸 그래프이다. 도 3d는 실시예 1의 다중 복합 화합물의 1회 CV 사이클 및 10000회 CV 사이클에서의 분극화 곡선에 관한 것이다. 도 3e는 실시예 1의 다중 복합 화합물의 0회 CV 사이클 및 10000회 CV 사이클에서의 ICP-원자 방출 스펙트럼 분석 그래프이다. 도 3f는 실시예 1의 다중 복합 화합물을 포함하는 수 분해장치의 사진이다. 도 3g는 -0.402V의 인가 전위에서 실시예 1의 다중 복합 화합물을 포함하는 수 분해장치의 대시간 전류 반응(Chronoamperometric response) 그래프에 관한 것이다. 도 3h는 전류 밀도의 변동에 기인하는 촉매 표면에서 연속적인 수소 방울의 성장 및 방출을 보여주는 그림이다.

[0090] 도 3a 및 3b에 따르면, 실시예 1에서 얻은 복합 탄소 튜브 및 다중 복합 화합물은 전체 전위 영역에서 가장 낮은 과전압 및 최대 전류 밀도를 보였다. 도 3c에 따르면 실시예 1의 다중 복합 화합물은 24 mV/dec의 타펠 기울기를 보이고, Pt/C는 30.4 mV/dec의 타펠 기울기를 보이므로, 실시예 1의 다중 복합 화합물이 상업용 Pt/C에 비해 동일 조건하에서 더 높은 수소 발생 반응 활성을 보이는 것을 알 수 있다. 도 3d에 따르면, 10000번의 사이클링 테스트 후 최소 음의 시프트(0.028V)를 보이므로 장기간의 내구성을 보이는 것을 알 수 있다. 도 3e에 따르면, Pt, Fe, Co 및 Cu의 양의 실질적인 변화가 없으므로, Fe-Co/Cu 성분이 잘 보전됨을 시사한다. 도 3f 내지 h에 따르면, 실시예 1의 다중 복합 화합물을 포함하는 전극에서 H_2 기체가 발생되는 것을 사진으로 확인할 수 있고, 전극 표면에서 수소의 발생에 따른 전류 밀도의 변동을 대시간 전류 반응 그래프로부터 확인할 수 있다. 또한, -0.402V vs 포화 칼로멜 전극(SCE)에서 6시간 동안 매우 느린 감쇄를 나타내어 산성 매질에서 우수한 안정성을 보임을 확인할 수 있다.

[0091] **평가예 4: 원자론적 평가**

[0092] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물의 구조를 예측하기 위하여, 복합 탄소 튜브 표면에 존재하는 결함 사이트에 관한 H 흡착/탈착에 대한 깁스 프리 에너지(ΔG_{H*})에 대하여 이론적으로 계산하였다. 또한, 수소 발생 반응 활성은 표준 접근법에 근거하여 밀도 함수 이론(DFT)를 이용하여 평가하였다. 또한, 복합 탄소 튜브에서 결함 사이트의 형성 및 상기 결함 사이트에 담지된 단일 Pt 원자, 및 이들의 군집화는 그들의 형성 에너지 및 Pt 클러스터링 에너지에 기초하여 규명하였다. 계산 결과, 가장 효과적인 수소 발생 반응은 N_2C_2 결함 사이트에 단일 Pt 원자가 담지된 경우로 예측되었다.

[0093] 도 4a는 거의-0의 프리에너지를 갖는 키 사이트를 포함하여 복합 탄소 튜브 표면 상에 선택된 대표 활성 사이트의 ΔG_{H*}를 보여준다(도 4b-e). 이러한 사이트는 Co-Fe 합금 및 Cu를 함유하는 복합 탄소 튜브 상에 Pt 입자((111) 표면, 작은 클러스터)의 활성 사이트(도 4b, 4c) 및 Fe-Co 합금을 함유하는 복합 탄소 튜브 상에 활성 N 사이트(도 4d), 및 다중 복합 화합물의 결함 사이트를 함유하는 Pt 단일 원자를 포함한다(도 4e). 도 4e는 복합 탄소 튜브 표면 상에서 활성 사이트의 구조 및 ΔG_{H*} 뿐만 아니라 산성 매질 중에 적정 수의 H원자를 갖는 복합 탄소 튜브 표면 상에서 피리딘 결함 사이트의 형성 에너지(ΔE_d) 및 복합 탄소 튜브의 단일 Pt-함유 결함 사이트의 2nd Pt 결합 에너지(ΔE_{2Pt})를 보여준다. 다중 복합 화합물의 합성 과정에서, N_4, N_3C_1 및 N_2C_2를 갖는 (Pt가 없는) 결함 사이트 뿐만 아니라 N_3 및 N_2C_1는 낮은 형성 에너지(ΔE_d <2 eV)로 인해 격렬한 조건하에서 산성 매질 중에 쉽게 형성되지만, N_1C_3, C_4, N_1C_2, 및 C_3는 높은 형성 에너지 때문에 형성되기 어렵다. 일단 Pt 이온이 첨가되면, 이러한 결함 사이트는 단일 Pt 원자를 손쉽게 포획할 수 있다. 2nd Pt 원자는 높은 2nd Pt 결합 에너지 ΔE_{2Pt} (~4 eV)로 인해 비평면 삼각형 (N_3, N_2C_1, …) 결합 사이트에 매립된 Pt* 원자에 손쉽게 결합되어(도 4e), Pt 클러스터 (및 최종적으로 Pt가 충분히 제공되는 경우 Pt(111) 표면을 갖는 벌크 Pt)를 형성한다. 이와 대조적으로, 2nd Pt 원자는 낮은 ΔE_{2Pt} (< 2 eV)로 인해 [전형적인 Pt-Pt 결합 에너지(3.7 eV) 또는 결정에서 Pt의 결합 에너지(6.0 eV)보다 낮음] 평면 사각형 (N_4, N_2C_2) 사이트(다량의 Pt가 제공되지 않는 한)에 매립된 Pt* 사이트에 결합되기 어렵다.

[0094] 오직 단일 Pt 원자를 갖는 경향의 평면 사각형 N_4, N_3C_1, 및 N_2C_2 사이트 중, 오직 N_2C_2 사이트가 거의 0의 ΔG_{H*} (0.04 eV)을 보이며(도 4e), 이는 Pt(111) 표면의 ΔG_{H*} (-0.20 eV)에 비해 10배 보다 더 작은 값이다 (도 4b). 이러한 에너지 차이는 만일 활성 사이트의 수가 비슷하다면, Pt-N_2C_2 사이트의 수소 발생 반응 활성이 Pt(111) 표면에 비해 1000배 이상 더 좋을 수 있다는 것을 시사하는 것이다. 따라서, Pt(111)의 활성 사이트에 비해 적게 군집됨에도 불구하고, 유의하게 군집된 Pt-N_2C_2/GT 사이트는 수소 발행 반응 활성을 향상시키기 위한 중요한 역할을 담당할 것으로 예상된다. 이와 대조적으로, 두꺼운 복합 탄소 튜브 상의 매우 작은 Pt_{10} 클러스터는 ΔG_{H*}= -0.40 eV (도 4c)를 보이고, 이는 수소 발생 반응에서 유의한 역할을 담당할 수 없을 것으로 보인다. 단일층 복합 탄소 튜브 바로 밑에 Fe-Co 합금을 함유하는 단일층 복합 탄소 튜브 상의 N 사이트는 높은 활성 (ΔG_{H*}= 0.02eV) (도 4d)인 사이트를 제공하지만; 이러한 군집은 극도로 제한되고, 수소 발생 반응에서 유의한 역할을 담당하기 어려울 것으로 예상된다. 전술한 다양한 활성 사이트에 대한 ΔG_{H*} 에너지 프로파일은 도 4a에서 도시된다.

[0095] **평가예 5: HAADF-STEM 이미지 분석**

[0096] 실시예 1에서 제조된 다중 복합 화합물에 대하여 초미세 프로브가 장착된 AC-TEM을 이용하여 복합 탄소 튜브 내에 담지된 Pt 원자 및 표면 상에 지지된 Pt 클러스터의 HAADF-STEM 이미지를 얻었고, 이를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.

[0097] 도 5a 및 5b를 참고하면, Pt 원자가 군집된 흰색 영역으로 보여지는 약 2nm 크기의 Pt 클러스터 및 흰색 점으로 분산되어 표시된 Pt 단일 원자를 확인할 수 있다.

[0098] 도 5c는 여러 단일 Pt 원자를 포함하는 영역에 대한 EELS 스펙트럼으로, 도 5c를 참고하면, 복합 탄소 튜브 중 N-엣지가 발생하고 분할 π*-σ* N-엣지가 복합 탄소 튜브 표면상의 평면 Pt-N-C 결합을 반영하는 것이다. 복합 탄소 튜브 표면의 Co/Fe/Cu 입자는 EELS에서 볼 수 없으며, EXAFS에서도 입증된 것처럼 가능한 Pt-3d 스킨 합금 효과에 대한 FeCo/Cu의 갈바닉 변위(galvanic displacements)를 배제합니다.

[0099] **평가예 6: 전기 화학 임피던스 측정**

[0100] 실시예 1, 실시예 2, 및 비교예 1에서 제조한 다중 복합 화합물, Pt/C, 및 합성예 1에서 얻은 복합 탄소 튜브에 대하여 전기 화학 임피던스 측정 장치(EIS)를 이용하여 전자 전도도를 측정하였고, 그 결과는 도 6b에 나타내었고, 도 6a는 사각형으로 표시한 부분의 그래프를 확대하여 나타낸 것이다.

[0101] 도 6a 및 6b를 참고하면, 합성예 1에서 얻은 복합 탄소 튜브, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 다중 복합 화합물, Pt/C는 각각 4.0, 1.8, 2.1, 16 및 4.4 Ω의 전하-전달 저항을 갖는 것으로 확인되었다. 실시예 1의 다중 복합 화합물은 Pt/C보다 전도성이 더 높고, 신속한 전자-전달 속도를 가져서 수소 발생 반응에 있어서 신속한 촉매 동력학을 가진다. 비교예 1의 다중 복합 화합물에서 보는 바와 같이 Cu의 부재에서 저항이 높다는 사실은 복합 탄소 튜브 및 Fe-Co 합금 사이의 Cu 층이 전자 전도도를 향상시키는 역할을 담당한다는 것을 지시한다. Co가 Fe에 비해 더 높은 전자 전도도를 보이기 때문에, 실시예 1의 다중 복합 화합물은 실시예 2의 다중 복합 화합물에 비해 더 높은 전자 전도도를 보인다. 비교예 1의 다중 복합 화합물의 케이스와 같이, 복합 탄소 튜브가 Cu층 없이 Fe-Co에 직접 접촉한다면, 복합 탄소 튜브 중에 N 및/또는 C 원자는 Fe-Co의 Fe 또는 Co 원자와 강력하게 상호작용 하고, 그 결과 Fe-Co로부터 복합 탄소 튜브로의 현저한 전하 이동이 야기되고(그래서 복합 탄소 튜브 및 Fe-Co는 각각 음 및 양으로 하전됨), 그 결과 전하 분리에 의한 현저한 저항 상승이 야기된다. 다른 한편으로는, 복합 탄소 튜브는 Cu 층과 매우 약하게 상호작용하여, 유의하지 않은 저항을 제공한다. 전술한 논의는 각각의 재료 성분의 전자 전도도(S/m)로부터 입증되었다: σ(N-도핑 그래핀)= 약1 << σ(Pt)=0.94x10^7≒σ(Fe)=1.0x10^7 < σ(Co)=1.7x10^7 < σ(Cu)=6.0x10^7. 따라서, 전술한 바를 고려하면, Cu가 전도도를 향상시키는 데에 중요한 역할을 한다고 생각한다. Pt(111) 표면 및/또는 합성예 1의 복합 탄소 튜브의 표면 상에 Pt 원자의 존재는 전도도를 약간 향상시키고, 그 결과 합성예 1의 복합 탄소 튜브에 비해 실시예 1의 다중 복합 화합물의 전도도가 향상된다. 합성예 1의 복합 탄소 튜브 내부에 큰-크기의 Co-Fe 입자의 큰 단면도 전도도를 향상시키는 데에 도움을 준다. Fe_3Co_7의 전도도가 Fe_7Co_3의 전도도보다 약간 높기 때문에, 실시예 1의 다중 복합 화합물은 본원에서 연구된 샘플들 중 가장 높은 전도도를 보인다.

[0102] 더 나아가, Pt(111) 표면에 대한 일함수는 5.9 eV이고, 피리딘 N-도핑 그래핀, 그래핀, Cu, Co, 및 Fe에 대한 일함수는 4.5~5.0 eV로서 Pt(실험 일함수 값으로 우리의 DFT 값과 매우 근접함)의 일함수보다 작다. 따라서, Pt(111) 표면은 음으로 하전되는 경향이 있어서, H^+ 양이온이 Pt 캐소드 상에 흡착되어 H를 형성할 수 있도록 허용한다. 또한, 실시예 1의 다중 복합 화합물의 복합 탄소 튜브 내부의 고전도성 Fe-Co/Cu 성분은 전해질 중에 H^+ 이온이 촉매 표면 상의 전자와 재결합(H^++ e => H*)하기 위한 전하 전달 과정을 촉진하기 위한 중요한 역할을 담당할 수 있다.

[0103] **평가예 7: Pt 원자 및 Pt 클러스터의 시너지 효과**

[0104] 실시예 1 및 비교예 3에서 제작된 다중 복합 화합물의 기하학적 구조와 밴드 구조를 확인하여, 도 7a 내지 7d에 보여주었다.

[0105] 도 7a 및 7c는 비교예 3 및 실시예 1에서 제작된 다중 복합 화합물의 기하학적 구조를 간략하게 나타낸 것이다. 비교예 3의 다중 복합 화합물(도 7a)은 복합 탄소 튜브 상에 Pt 원자만이 확인되고, 실시예 1의 다중 복합 화합물(도 7c)은 복합 탄소 튜브 Pt 원자와 Pt 클러스터가 동시에 확인된다.

[0106] 도 7b 및 7d는 각각 비교예 3 및 실시예 1에서 제작된 다중 복합 화합물의 밴드 구조를 나타낸 것이고, Pt 원자만을 포함하는 경우(비교예 3) 페르미 에너지 0 근방에서 단 하나의 전도성 채널만이 확인되고, Pt 원자와 Pt 클러스터를 동시에 포함하는 경우(실시예 1) 페르미 에너지 0 근방에서 4개의 전도성 채널이 확인되었다. 더 많은 전도성 채널은 더 많은 양의 전자가 단시간에 통과할 수 있게 되므로 수소 발생 반응 활성이 향상시킨다.

[0107] Pt 원자만을 포함하는 경우, Pt 원자가 H+에 전자를 제공하여 Pt-H 결합을 형성하는데, 인접한 위치에 H원자를 발견할 수 있는 확률이 낮으므로, 수소 발생 반응 활성이 낮다. 이와 대조적으로, Pt 원자와 Pt 클러스터를 동시에 포함하는 경우, Pt 원자와 Pt 클러스터의 Pt 원자간의 간격이 Pt 원자만 있는 경우의 Pt-Pt 간격보다 줄어들게 되므로, Pt 원자가 보유한 H가 인접한 위치에 벌키한 Pt 클러스터가 보유한 H와 신속하게 결합하여 H_2를 발생시킬 수 있다.

[0108] 결론적으로, 전술한 실시예 및 비교예에 따르면, 복합 탄소 튜브의 내벽에 Cu 층이 증착되고 합금 (Fe_3Co_7)을 캡슐화하고 그 외면에 Pt가 극소량 로딩된 멜라민 유래 복합 탄소 튜브를 포함하는, 원자 규모로 설계된 전극 촉

매가 큰 교환 전류 밀도를 갖고, 높은 수소 발생 반응 활성 및 낮은 과전위를 가져서, 높은 전환 빈도(TOF)를 보인다는 것을 알 수 있다. 이러한 눈에 띄는 활성은 수소/양성자 흡착을 촉진하고 최소한의 Pt를 포함하고, 운동 에너지 장벽을 낮추기 위해 ΔG_H^*가 거의 0에 가까운 ΔG_H^* 값과 신속한 전하 이동 과정을 가져 오는 촉매의 흥미로운 기하학적/전자 구조에 기인한다. 이것은 Fe-Co/Cu를 캡슐화하는 N-도핑 복합 탄소 튜브의 높은 전도성 뿐만 아니라 복합 탄소 튜브의 피리딘 N_2C_2 결함 사이트에 담지된 단일 Pt 나노원자 및 Pt 클러스터 사이의 시너지 전도도-증강 효과에 기인하는 것이다. 산성 매질에서의 본 발명의 실시예에 따른 다중 복합 화합물의 장기 내구성 (10,000 CV 사이클 이상 안정)은 Fe-Co/Cu를 캡슐화하는 복합 탄소 튜브의 높은 안정성과 16-전자 규칙에 기반한 복합 탄소 튜브의 평면 사각형 결함 사이트에 담지된 단일 Pt 원자의 높은 안정성에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0109] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[0110] <참고자료>

[0111] 1. Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energ. Combust.* **36**, 307-326 (2010).

[0112] 2. Caban-Acevedo, M., Stone, M. L., Schmidt, J. R., Thomas, J. G., Ding, Q., Chang, H., Tsai, M. L., He, J. H. & Jin, S. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide. *Nat. Mater.* **14**, 1245-1251 (2015).

[0113] 3. Esposito, D. V., Levin, I., Moffat, T. P. & Talin, A. A. H_2 evolution at Si-based metal-insulator-semiconductor photoelectrodes enhanced by inversion channel charge collection and H spillover. *Nat. Mater.* **12**, 562-568 (2013).

[0114] 4. Vesborg, P. C. K., Seger, B. & Chorkendorff, I. Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 951-957 (2015).

[0115] 5. Wang, H. *et al.* Bifunctional non-noble metal oxide NP electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting. *Nat. Commun.* **6**, 7261 (2015).

[0116] 6. Gong, M. *et al.* Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nat. Commun.* **5**, 4695 (2014).

[0117] 7. Yin, H. *et al.* Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity. *Nat. Commun.* **6**, 6430 (2015).

[0118] 8. Durst, J. *et al.* New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energ. Environ. Sci.* **7**, 2255-2260 (2014).

[0119] 9. Lv, H. *et al.* A new core/shell NiAu/Au NP catalyst with Pt-like activity for hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5859-5862 (2015).

[0120] 10. Georgakilas, V., Perman, J.A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chem. Rev.* **115**, 4744-4822 (2015).

[0121] 11. Geng, X., Sun, W., Wu, W., Chen, B., Al-Hilo, A., Benamara, M., Zhu, H., Watanabe, F., Cui, J. & Chen, T. Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.* **7**, 10672 (2016).

[0122] 12. Zhou, H., Yu, F., Liu, Y., Sun, J., Zhu, Z., He, R., Bao, J., Goddard, W. A., Chen, S. & Ren, Z. Outstanding hydrogen evolution reaction catalyzed by porous nickel diselenide electrocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1487-1492 (2017).

[0123] 13. Wang, D. Y., Gong, M., Chou, H. L., Pan, C. J., Chen, H. A., Wu, Y., Lin, M. C., Guan, M., Yang, J., Chen, C. W., Wang, Y. L., Hwang, B. J., Chen, C. C. & Dai, H. J. Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS_2 nanosheets-carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1587-1592 (2015).

[0124] 14. Liu, W., Hu, E., Jiang, H., Xiang, Y., Weng, Z., Li, M., Fan, Q., Yu, X., Altman, E. I. & Wang, H. A highly active and stable hydrogen evolution catalyst based on pyrite-structured cobalt phosphosulfide. *Nat. Commun.***7**,10771 (2016).

[0125] 15. Li, Y. H., Liu, P. F., Pan, L. F., Wang, H. F., Yang, Z. Z., Zheng, L. R., Hu, P., Zhao, H. J., Gu, L. & Yang, H. G. Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalysts for hydrogen evolution in acidic water. *Nat. Commun.* **6**, (2015).

[0126] 16. Dendooven, J., Ramachandran, R. K., Solano, E., Kurttepeli, M., Geerts, L., Heremans, G., Ronge, J., Minjauw, M. M., Dobbelaere, T., Devloo-Casier, K., Martens, J. A., Vantomme, A., Bals, S., Portale, G., Coati, A. & Detavernier, C. Independent tuning of size and coverage of supported Pt nanoparticles using atomic layer deposition. *Nat. Commun.* **8**, 1074 (2017).

[0127] 17. Stephens, I. E. L. & Chorkendorff, I. Minimizing the use of platinum in hydrogen-evolving electrodes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1476-1477(2011).

[0128] 18. Subbaraman, R. *et al*. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li^+-Ni$(OH)_2$-Pt interfaces. *Science* **334**, 1256-1260 (2011).

[0129] 19. Tiwari, J. N. *et al.* Interconnected Pt-nanodendrite/DNA/reduced-graphene-oxide hybrid showing remarkable oxygen reduction activity and stability. *ACS Nano* **7**, 9223-9231 (2013).

[0130] 20. Tiwari, *et al.* Stable platinum nanoclusters on genomic DNA-graphene oxide with a high oxygen reduction reaction activity *Nat. Commun.* **4**, 2221 (2013).

[0131] 21. Sun, S. *et al.* Single atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer depositon. *Sci. Rep.* **3**, 1775 (2013).

[0132] 22. M. P. Pujado, *Carbon Nanotubes as Platforms for Biosensors with Electrochemical and Electronic Transduction.* Springer Theses; Springer Berlin Heidelberg **2012**, pp 123-130.

[0133] 23. Morales-Guio, C. G., Stern, L. A. & Hu, X. L. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6555- 6569 (2014).

[0134] 24. Bockris, J. O'M. & Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, Vol. 2 (1970).

[0135] 25. Vetter, K. J. *Electrochemical Kinetics*; Academic Press: London, U.K., (1967).

[0136] 26. Voiry, D. *et al.* Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS_2 nanosheets for hydrogen evolution. *Nat. Mater.* **12**, 850-855 (2013).

[0137] 27. Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A. M., Meena, A., Tiwari, J. N., Lee, W. G., Yoon, T., Kim, K. S. Nickel-based electrocatalysts for energy related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *ACS Catal.* **7**, 7196-7225 (2017).

[0138] 28. Norskov, J. K. *et al*. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J. Electrochem. Soc.* **152**, J23-J26 (2005).

[0139] 29. Liu, Y. *et al.* Coupling Mo_2C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites. *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 10752-10757 (2015).

[0140] 30. Tolman, C. A. The 16- and 18-electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1**, 337-353 (1972).

[0141] 31. https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical resistivity and conductivity (Dec. 2017).

[0142] 32. https://en.wikipedia.org/wiki/Workfunction (Dec. 2017).

[0143] 33. Madsen, G. K.H. & Singh D. J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comp. Phys. Commun.* **175**, 67-71 (2006).

[0144] 34. Tan, Y.-W. *et al.* Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803 (2007).

[0145] 35. Kibsgaard, J., Jaramillo, T. F. & Besenbacher, F. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo3S13]2-clusters. *Nat. Chem.* **6**, 248-253 (2014).

[0146] 36. Chen, Z. *et al.* Core-shell MoO_3-MoS_2 Nanowires for hydrogen evolution: A functional design for electrocatalytic materials. *Nano Lett.***11**, 4168-4175 (2011).

[0147] 37. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537-541 (2005).

[0148] 38. Kresse, G. & Furthmueller, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169-11186 (1996).

[0149] 39. Bloechl P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).

[0150] 40. Kresse G. & Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

[0151] 41. Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).

[0152] 42. Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state `electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).

[0153] 43. Hass P., Tran F., Blaha P., and Schwarz K. Construction of an optimal GGA functional for molecules and solids. *Phys. Rev. B* **83**, 205117 (2011).

[0154] 44. Hammer B., Hansen L. B., and Nørskov J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B* **59**, 7413 (1999).

[0155] 45. Wellendorff J. & Thomas B. On the importance of Gradient-Corrected Correlation for van der Waals Density Functionals. *Top. Catal.* 54, 1143-1150 (2011).

[0156] 46. Baumer, M. & Freund, H. J Metal deposits on well-ordered oxide films. *Prog. Surf. Sci.* **61**, 127-198 (1999).

[0157] 47. Koningsberger, D. C. & Prints, R. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (Wiley, New York, NY, USA, 1988).

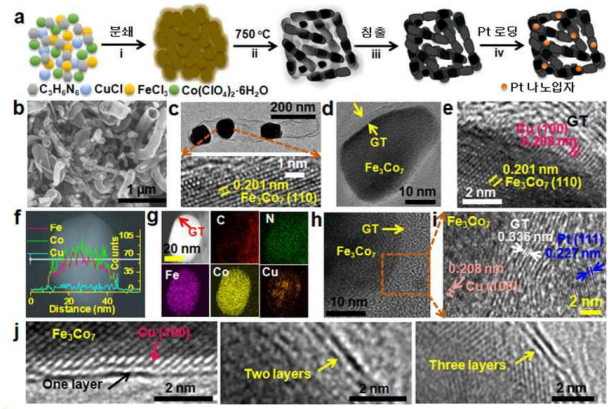
[0158] 48. Stoehr, J NEXAFS Spectroscopy, (Springer, Berlin, Germany, 1992).

[0159] 49. Duchesne, P. N., Chen, G., Zheng, N. & Zhang, P. Local structure, electronic behavior, and electrocatalytic reactivity of CO-reduced platinum-iron oxide NPs. *J. Phys. Chem. C* **117**, 26324-26333 (2013).

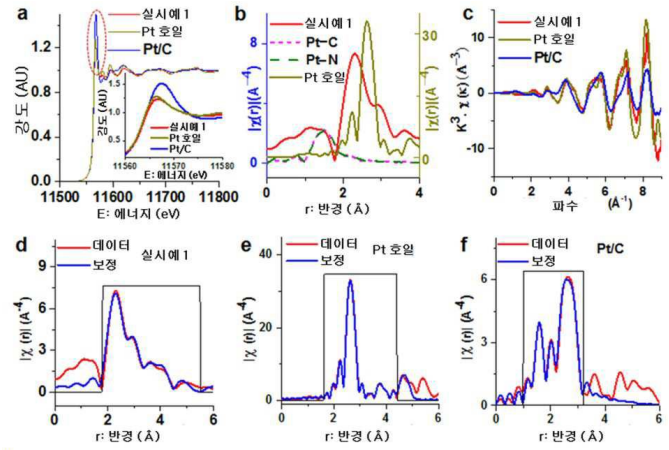
[0160] 50. Boita, J. *et al.* Reversible sulfidation of $Pt_{0.3}Pd_{0.7}$ NPs investigated by in situ time-resolved XAS. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5538-5544 (2014).

도면

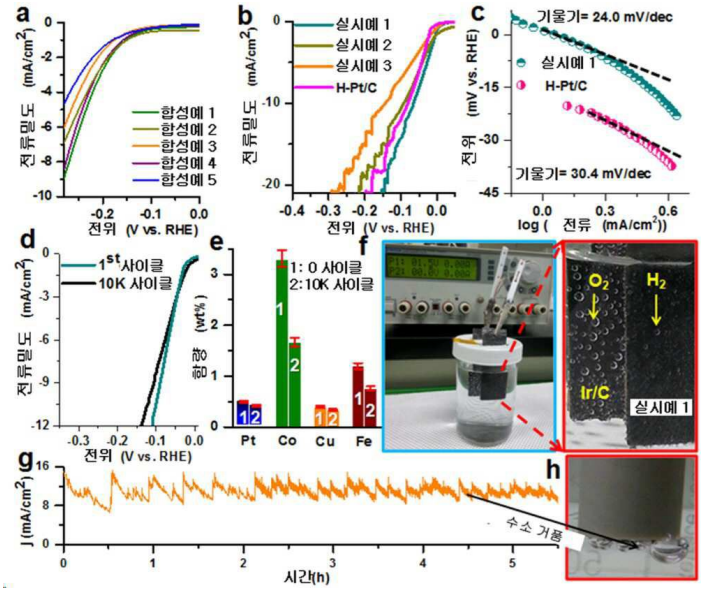
도면1



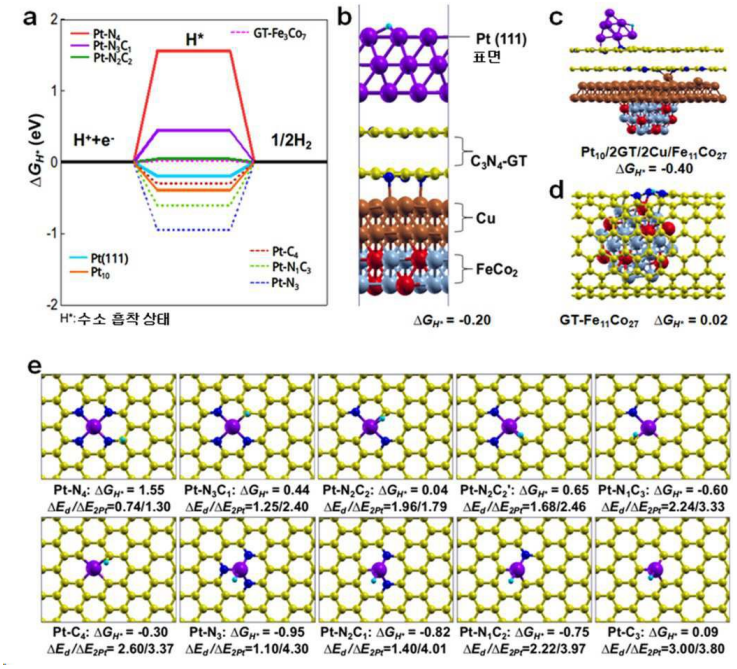
도면2



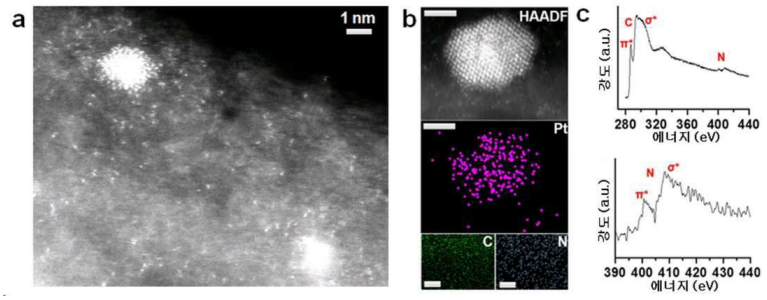
도면3



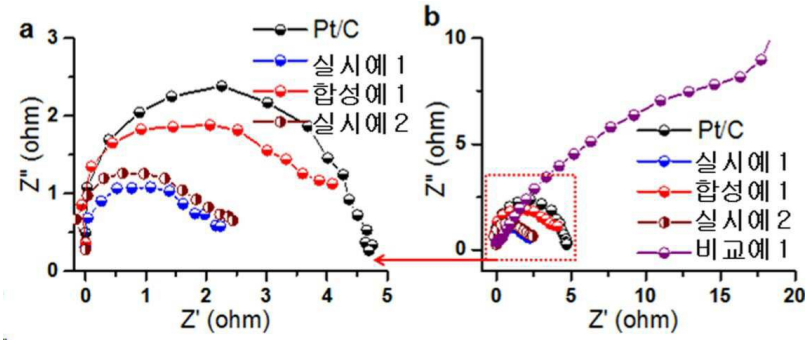
도면4


a
Pt-N4
Pt-N3C1
Pt-N2C2
H*
GT-Fe3Co7
H++e-
1/2H2
ΔGH* (eV)
Pt(111)
Pt10
Pt-C4
Pt-N1C3
Pt-N3
H*:수소 흡착 상태
b
Pt (111)
표면
C3N4-GT
Cu
FeCo2
ΔGH* = -0.20
c
Pt10/2GT/2Cu/Fe11Co27
ΔGH* = -0.40
d
GT-Fe11Co27 ΔGH* = 0.02
e
Pt-N4: ΔGH* = 1.55
ΔEd/ΔE2Pt=0.74/1.30
Pt-N3C1: ΔGH* = 0.44
ΔEd/ΔE2Pt=1.25/2.40
Pt-N2C2: ΔGH* = 0.04
ΔEd/ΔE2Pt=1.96/1.79
Pt-N2C2': ΔGH* = 0.65
ΔEd/ΔE2Pt=1.68/2.46
Pt-N1C3: ΔGH* = -0.60
ΔEd/ΔE2Pt=2.24/3.33
Pt-C4: ΔGH* = -0.30
ΔEd/ΔE2Pt= 2.60/3.37
Pt-N3: ΔGH* = -0.95
ΔEd/ΔE2Pt=1.10/4.30
Pt-N2C1: ΔGH* = -0.82
ΔEd/ΔE2Pt=1.40/4.01
Pt-N1C2: ΔGH* = -0.75
ΔEd/ΔE2Pt=2.22/3.97
Pt-C3: ΔGH* = 0.09
ΔEd/ΔE2Pt=3.00/3.80

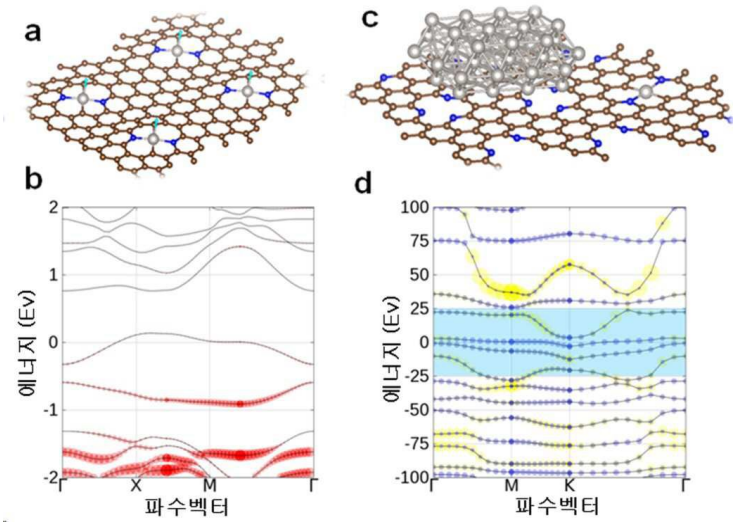
도면5


a
1 nm
b
HAADF
Pt
C
N
c
C
σ*
π*
N
강도 (a.u.)
280 320 360 400 440
에너지 (eV)
N
σ*
π*
390 400 410 420 430 440
에너지 (eV)

도면6


a
Pt/C
실시예 1
합성예 1
실시예 2
Z'' (ohm)
Z' (ohm)
b
Pt/C
실시예 1
합성예 1
실시예 2
비교예 1
Z'' (ohm)
Z' (ohm)

도면7


a
c
b
d
에너지 (Ev)
2
1
0
-1
-2
Γ
X
M
Γ
파수벡터
에너지 (Ev)
100
75
50
25
0
-25
-50
-75
-100
Γ
M
K
Γ
파수벡터