(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0022197
(43) 공개일자 2024년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/091 (2021.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/091 (2021.01)
B01J 37/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0100571
(22) 출원일자 2022년08월11일
심사청구일자 2022년08월11일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 2104동 2301호
김영광
인천광역시 계양구 주부토로363번길 28, 201동 410호
후인 티 빅 느옥
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 생활원
(74) 대리인
차준용

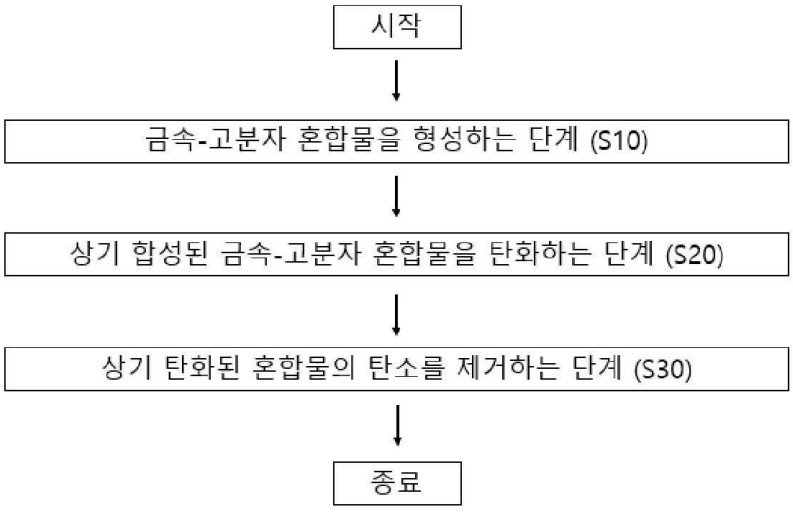
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일실시예는 고분자 중합반응 중 금속 전구체를 추가하고 탄화 단계 및 표면 탄소 제거 단계를 거쳐 탄소 골격 망 위의 금속 촉매층의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 금속-고분자 혼합물 형성을 통해 금속 전구체가 균일하게 고분자에 포함되도록 하고 열처리를 통해 금속의 환원과 고분자의 탄화를 유도한 후 산소분위기에서의 열처리를 통해 표면 탄소를 제거하여 탄소 골격 망 위 금속 촉매층을 형성하게 할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따른 금속 촉매층은 고분자의 특성과 열처리 조건에 따라 공극을 조절하여 촉매층의 원활한 물질전달을 확보할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711167195
과제번호 2021R1A2C2003397
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 전기화학 반응을 위한 금속 나노 입자의 탄소 캡슐화
기 여 율 1/1
과제수행기관명 인천대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2025.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 전구체 및 고분자를 혼합하여 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계;

상기 금속고분자 혼합물을 비활성 기체 분위기로 탄화시키는 단계; 및

상기 탄화된 금속고분자 혼합물의 표면에 있는 탄소를 제거하는 단계;

를 포함하는 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 백금, 은, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 구리, 니켈, 철, 코발트, 금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 염인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자는 단량체의 중합반응을 통해 형성된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 단량체는 아닐린, 2-플루오로아닐린, 도파민, 피롤, 싸이오펜, 글루코스, 아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계는 산화제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산화제는 과황산암모늄인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비활성 기체는 산소를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄화시키는 단계는,

열처리 온도를 상승시키는 단계; 및

열처리 온도를 유지시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 열처리 온도를 상승시키는 단계는 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 탄소를 제거하는 단계는 산소를 포함하는 기체 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 탄소를 제거하는 단계는,

열처리 온도를 상승시키는 단계; 및

열처리 온도를 유지시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 열처리 온도를 상승시키는 단계는 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18

제1항에 따른 방법으로 제조된 금속 촉매층을 포함하는 물 전기분해용 전극.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전극은 산소발생 전극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 20

제1항에 따른 방법으로 제조된 금속 촉매층을 포함하는 물 전기분해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소 골격망에 형성된 금속 촉매층 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 금속 나노입자는 다양한 전기화학 에너지 저장 및 생산기술에 사용될 수 있으며 연료전지, 수전해, 배터리, 태양전지, 이산화탄소 환원 등 여러 분야에서 적용되고 있다. 금속 나노입자의 대표적인 적용 분야인 물 전기분해는 전기를 이용하여 수소발생반응과 산소발생반응을 유도하여 수소와 산소를 생산하는 기술로 연료전지와 함께 대표적인 친환경에너지 기술 중 하나로 대두되고 있다. 연료전지로 인해 수소의 사용처가 늘어나고 수소경제가 전세계적으로 중요한 관심사가 되면서 물 전기분해 기술 연구가 더욱 활발히 이뤄지고 있다. 여기에, 금속의 나노입자화는 같은 질량의 금속을 넓은 표면적을 가진 나노입자로 만들어 금속의 표면특성을 변화시켜서 일반적인

금속 상태와 다른 촉매활성을 이끌어낸다. 따라서, 물 전기분해에 투입되는 에너지를 줄이기 위해 촉매의 활성을 증가시키기 위한 연구가 이뤄지고 있으며 표면적을 극대화한 다양한 나노입자가 사용되고 있다.

[0004] 물 전기분해 촉매를 위한 금속 나노입자에 관한 연구는 활발히 진행되어 효과를 보여주고 있으나 대부분은 반쪽전지에서의 실현에 그치고 있다. 개발된 물 전기분해 촉매가 단위전지에 적용했을 때 반쪽전지에서 보여준 잠재력을 다 보여주지 못하고 있는데, 이는 막전극접합체의 다른 소재들인 고분자 전해질막, 물질전달층, 유로판 등이 복합적으로 영향을 주고 있기 때문이다. 대표적인 이유 중 한가지는 부족한 물질전달에 관한 것으로 이는 반응물과 생성물의 출입 문제와 물 관리의 영향으로 인해 고전류 영역에서의 과전압을 높인다. 일반적인 촉매층은 담지체에 지지된 금속 나노입자를 촉매로 사용하여 형성된다. 가스를 반응물로 사용하는 연료전지와 달리 물을 반응물로 사용하는 물 전기분해는 반응물과 촉매층과의 접촉의 어려움이 있고 이를 해결하기 위해서 다공성 촉매층이나 친수성이 높은 촉매층을 설계하는 연구가 진행되고 있다. 하지만 촉매층의 다공성화나 촉매층의 친수성화는 일반적으로 복잡한 공정을 포함하고 있으며, 다공성 촉매층의 경우, 공극의 크기 조절, 프레임의 두께 조절 등이 어렵다. 성능저하의 다른 원인으로는 부족한 전기전도도에 의해 발생한다. 산소발생반응을 위한 나노입자로는 대표적으로 산화 이리듐이나 산화 루테늄이 사용되고 있다. 기존의 나노입자는 전기전도도가 높은 탄소 담지체에 고정되어 있었지만 산소발생반응 영역에서는 탄소의 부식반응으로 인해 안정성이 떨어져 탄소 담지체를 사용하지 못하고 있다. 단위전지에서 나노입자를 이용한 물 전기분해의 또 다른 문제점은 나노입자의 낮은 안정성에 있다. 물질의 표면에너지는 표면적이 증가할수록 증가하는데 높은 표면에너지를 줄이기 위해 표면적을 줄이는 방향으로 나노입자의 변화가 유도된다. 3 나노미터 가량의 나노입자는 높은 산화전압 영역에서 용해되고 뭉치게 되고 이는 기존의 높은 표면적이 손실되어 성능 저하를 일으킨다. 대안으로 2D 구조 촉매나 다공성 나노구조 촉매층이 연구되고 있다. 탄소의 2D 구조인 그래핀을 닮은 메탈린 (Metallene) 구조는 여러 금속을 이용하여 합성되었고 산소발생반응 촉매로서 적용되었다. 다공성 나노구조 촉매층은 고분자 구를 형판으로 하여 인버스 오팔 구조로 형성되거나 수소를 형판으로 이용한 구리층 형성 등 다양한 방식으로 연구되었다. 나노입자가 아닌 구조는 다양한 용도에 맞춰 적절한 방식으로 적용될 수 있지만 일반적으로 방법이 까다롭고 변수제어가 어렵다는 단점이 크다.

[0005] 결과적으로, 종래의 나노입자가 가진 단점들을 극복하여 보다 효율적인 물 전기분해를 수행하기 위한 금속 촉매에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 종래 기술보다 물질 전달 및 전기전도도가 뛰어난 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는

[0011] 금속 전구체 및 고분자를 혼합하여 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계;

[0012] 상기 금속고분자 혼합물을 비활성 기체 분위기로 탄화시키는 단계; 및

[0013] 상기 탄화된 금속고분자 혼합물의 표면에 있는 탄소를 제거하는 단계;를 포함하는 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속 전구체는 백금, 은, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 구리, 니켈, 철, 코발트, 금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 염일 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 고분자는 단량체의 중합반응을 통해 형성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 단량체는 아닐린, 2-플루오로아닐린, 도파민, 피롤, 싸이오펜, 글루코스, 아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계는 산화제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 산화제는 과황산암모늄일 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 기체는 산소를 포함하지 않을 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0021] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 탄화시키는 단계는, 열처리 온도를 상승시키는 단계; 및 열처리 온도를 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 상승시키는 단계는 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min일 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃일 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하일 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 탄소를 제거하는 단계는 산소를 포함하는 기체 분위기에서 이루어질 수 있다.

[0026] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 탄소를 제거하는 단계는, 열처리 온도를 상승시키는 단계; 및 열처리 온도를 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 상승시키는 단계는 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min일 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃일 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하일 수 있다.

[0030] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속 촉매층을 포함하는 물 전기분해용 전극을 제공한다.

[0031] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 전극은 산소발생 전극일 수 있다.

[0032] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 실시예는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 금속 촉매층을 포함하는 물 전기분해 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 실시예에 따르면, 물 전기분해용 금속 촉매층을 제조할 때, 탄소, 무기물, 고분자나 금속과 같은 형판 합성과 형판 위 금속층 형성, 형판 제거 과정으로 이루어져 있는 기존 방법과 달리, 본 발명은 다공성 금속-고분자 혼합물을 형성하고 탄화 과정 및 금속 표면 위 탄소층을 제거하여 금속층 안에 존재하는 탄소 골격 망만 남겨, 탄소 골격망 위 다양한 금속 촉매층을 단순한 공정으로 형성할 수 있다. 또한 본 발명의 실시예에 따른 제조방법에서 환원제, 계면활성제 등과 같이 형판제거를 위한 식각제 같은 불필요한 화학물질 투입 과정이 생략될 수 있다. 또한 금속과 고분자의 비율조절과 열처리 온도 및 승온속도 조절 등으로 쉽게 공극 및 탄소 프레임 크기를 조절할 수 있으며 고분자의 종류에 따라 질소, 플루오린, 황 등을 추가로 도핑할 수 있다. 공극 및 프레임 크기에 따라 반응물에 따른 물질전달을 변화시킬 수 있으며, 도핑물질에 따라 금속의 전자상태를 변화시켜 촉매 활성에 변화를 줄 수 있다.

[0035] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 다양한 금속-고분자 혼합물의 탄화 및 금속 표면 위 탄소 제거 과정을 통하여 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 이리듐-폴리아닐린 혼합물의 SEM image를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 탄소 제거 과정을 통해 형성된 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 SEM image를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 TEM image와 line scan 그래프를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 표면 탄소 제거 후 제작된 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 산소발생반응을 보기 위한 선형 훑음 전압 전류법 결과와 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 내구성 사이클에 따른 선형 훑음 전화 전류법 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0039] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0040] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명은 금속 전구체 및 고분자를 혼합하여 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계; 상기 금속고분자 혼합물을 비활성 기체 분위기로 탄화시키는 단계; 및 상기 탄화된 금속고분자 혼합물의 표면에 있는 탄소를 제거하는 단계를 포함하는 물 전기분해용 금속 촉매층 제조방법을 제공한다.

[0043] 상기 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계는 금속 전구체와 고분자를 혼합하는 단계로서, 본 발명의 일실시예에 따르면, 금속 전구체와 고분자 단량체를 혼합하고, 금속이 전구체 상태인 가운데 단량체의 고분자 중합반응을 수행하여 금속고분자 혼합물을 형성할 수 있는 단계이다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 고분자는 골격 망을 형성하기 위한 형판으로 기능할 수 있고, 이종원소 도핑의 소스로서 기능할 수도 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자는 탄소로 이루어질 수 있다. 따라서, 탄소로 이루어진 고분자는 섬유 형태로 형판이 없어도 공극을 형성하기 때문에, 기존과 같은 형판 형성과 제거 과정 및 화학물질이 필요가 없어서 탄소 골격 망 위의 금속 촉매층 형성에 적용할 수 있다. 또한 금속 촉매층이 탄소 골격 망 위에 형성되기 때문에 탄소를 통한 전기전도도 향상에 기여할 수 있다.

[0045] 본 발명에서 상기 고분자 단량체는 고분자 중합을 위한 단량체이면 제한 없이 사용될 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 단량체는 아닐린, 2-플루오로아닐린, 도파민, 글루코스, 아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 바람직하게는 아닐린 및 2-플루오로아닐린으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0046] 상기 아닐린 단량체는 아미노기(amine group)를 가지는 벤젠 고리(benzene ring)를 가진 물질을 의미하며, 경우에 따라 아닐린에 벤젠 고리 또는 알킬 사슬(alkyl chain)이 추가된 물질을 사용할 수도 있다.

[0047] 상기 금속 전구체는 금속 이온이 열환원되어 촉매로 활용할 수 있는 금속으로서 임의의 금속 전구체를 단독으로 또는 2종 이상의 서로 다른 금속 전구체를 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 금속 전구체는 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 금(Au) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 염일 수 있다. 바람직하게는 이리듐 또는 루테늄을 포함하는 금속, 즉, 염화 이리듐, 염화 루테늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 더 바람직하게는 이리듐을 포함하는 금속, 예를 들어, 염화 이리듐일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 백금의 염은 육염화백금산(Ⅳ), 염화백금칼륨(Ⅱ), 이염화백금(Ⅱ), 사염화백금(Ⅳ), 백금(Ⅱ) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 상기 팔라듐의 염은 사염화팔라듐산 칼륨, 초산팔라듐(Ⅱ팔라듐(Ⅱ아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 상기 루테늄의 염은 삼염화루테늄(Ⅲ루테늄 삼질산염(Ⅲ및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 상기 이리듐의 염은 염화이리듐(Ⅰ이염화이리듐(Ⅱ삼염화이리듐(Ⅲ및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 상기 구리의 염은 황산구리, 아세트산구리(Ⅰ구리(Ⅱ아세틸아세토네이트, 이염화구리(Ⅱ및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 상기 니켈의 염은 니켈 질산염(Ⅱ이염화니켈(Ⅱ황산니켈(Ⅱ및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 상기 철의 염은 철(Ⅱ아세테이트(Iron(Ⅱacetate), 철(Ⅲ아세테이트(Iron(Ⅲacetate), 철(Ⅱ아세틸아세테이트(Iron(Ⅱacetylacetate), 철(Ⅲ아세틸아세테이트(Iron(Ⅲacetylacetate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 상기 코발트의 염은 코발트(Ⅱ아세테이트(cobalt(Ⅱacetate), 코발트(Ⅱ아세틸아세테이트(cobalt(Ⅱacetylacetate), 코발트(Ⅲ아세틸아세테이트(cobalt(Ⅲacetylacetate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 상기 은의 염은 은(Ⅰ질산염, 은(Ⅰ아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 상기 금의 염은 삼염화금(Ⅲ사염화금수소산, 금(Ⅲ질산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 금속고분자 혼합물을 형성하는 단계는 산화제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있고, 구체적으로 상기 산화제는 과황산암모늄(ammonium persulfate)일 수 있다. 즉, 상기 금속고분자 혼합물은 금속 전구체와 함께 고분자 단량체 및 산화제인 과황산암모늄의 혼합을 통해 형성할 수 있다. 고분자 단량체가 희석된 염산용액에 금속 전구체를 함께 넣고 분산시킨 후 산화제를 넣어 중합시킬 수 있다.

[0050] 상기 금속고분자 혼합물을 비활성 기체 분위기로 탄화시키는 단계는 상기 금속고분자 혼합물을 탄화시키는 단계로서, 비활성기체 분위기로 열처리를 포함할 수 있다

[0051] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 금속고분자 혼합물을 탄화시키는 단계는 열처리 온도를 상승시키는 단계; 및 열처리 온도를 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 열처리 온도를 상승시키는 단계에서 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min일 수 있다. 온도상승 속도가 0.1℃미만이면 공정 시간이 너무 길어지는 단점이 있고, 100℃를 초과하면 금속 전구체의 환원이 불균형해질 수 있다는 단점이 있다. 구체적으로, 상기 온도상승 속도는 1 내지 80℃/min, 2 내지 60℃/min, 3 내지 40℃/min, 5 내지 20℃/min, 7내지 15℃/min 또는 8 내지 12℃/min일 수 있다.

[0053] 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃일 수 있다. 구체적으로, 유지 온도가 200 내지 1400℃, 300 내지 1300℃, 400 내지 1200℃, 500 내지 1100℃, 600 내지 1000℃, 700 내지 1000℃ 또는 800 내지 950℃일 수 있다.

[0054] 또한, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하일 수 있다. 즉, 온도를 상승시켜서 일정 온도에 이르면 최대 72시간동안 일정 온도로 유지시킬 수 있고, 온도를 상승시켜서 일정 온도에 이르자마자 열처리 온도를 유지시키는 단계를 종료할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 비활성 기체는 산소를 포함하지 않을 수 있다. 상기 금속고분자 혼합물을 탄화시키는 단계에서, 열처리 중 기체 분위기에서 산소를 포함하지 않아야 탄소가 산화되어 이산화탄소로 날라가는 현상이 일어나지 않을 수 있다. 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar), 질소(N_2) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0056] 상기 탄화된 금속고분자 혼합물의 표면에 있는 탄소를 제거하는 단계는 상기 금속고분자 혼합물의 표면 탄소를 제거하여 골격 망 위 금속 촉매층만 남겨 금속 촉매층을 형성하는 단계이다.

[0057] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 탄화된 금속고분자 혼합물의 표면에 있는 탄소를 제거하는 단계는 열처리 온도를 상승시키는 단계; 및 열처리 온도를 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 열처리 온도를 상승시키는 단계에서 온도상승 속도가 0.1 내지 100℃/min일 수 있다. 구체적으로, 상기 온도상승 속도는 1 내지 80℃/min, 2 내지 60℃/min, 3 내지 40℃/min, 5 내지 20℃/min, 7내지 15℃/min 또는 8 내지 12℃/min일 수 있다.

[0059] 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 온도가 180 내지 1500℃일 수 있다. 구체적으로, 유지 온도가 200 내지 1400℃, 300 내지 1300℃, 400 내지 1200℃, 500 내지 1100℃, 600 내지 1000℃, 700 내지 1000℃ 또는 800 내지 950℃일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 열처리 온도를 유지시키는 단계는 유지 시간이 72시간이하일 수 있다. 즉, 온도를 상승시켜서 일정 온도에 이르면 최대 72시간동안 일정 온도로 유지시킬 수 있고, 온도를 상승시켜서 일정 온도에 이르자마자 열처리 온도를 유지시키는 단계를 종료할 수 있다.

[0061] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 탄소를 제거하는 단계는 산소를 포함하는 기체 분위기에서 이루어질 수 있다. 상기 탄소를 제거하는 단계에서, 열처리 중 기체 분위기에서 산소를 포함해야 표면 탄소층이 제거되어 금속이 표면에 노출될 수 있다. 또한, 상기 탄소를 제거하는 단계는 산소 분위기 열처리 공정 조건을 통해 금속을 덮고 있는 탄소층을 제거할 수 있으며 고분자 단량체, 산화제 및 금속 전구체의 조성 조건에 따라 공극을 조절할 수 있다.

[0063] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0065] **실시예1. 이리듐-폴리아닐린 혼합물 제조**

[0066] 본 발명의 일실시예에 따른 이리듐-폴리아닐린 혼합물을 형성하기 위해서 1 M HCl 30 mL에 아닐린 단량체 78 μL, 2-플루오로아닐린 164 μL를 넣은 후, 30.6 mg $IrCl_3 \cdot xH_2O$를 넣고 5분간 초음파를 조사했다. 그 후, 과황산암모늄 0.8g을 넣고 24시간 동안 교반했다. 그 다음 원심분리기를 이용하여 증류수로 2회 세척한 후 건조하였다. 이로써, 상기 이리듐-폴린아닐린 혼합물을 제조했다.

[0067] 상기 준비된 이리듐-폴리아닐린 혼합물을 N_2 분위기에서 3℃로 900℃까지 승온시킨 다음, 900℃에서 1시간 동안 열처리하여 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물을 수득했다.

[0068] 상기 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물을 기체 (21% O_2 + 79% N_2) 분위기에서 10℃로 900℃까지 승온시킨 다음, 900℃에서 1시간 동안 열처리하여 탄소 골격 망 위 금속 촉매층을 수득했다.

[0070] **시험예1. 이리듐-폴리아닐린 합성물 확인**

[0071] 도 2에 나타난 바와 같이, SEM 이미지 관찰 결과, 혼합물이 긴 막대가 얽혀있는 형태로 준비된 것을 확인할 수 있었다. 섬유 조직 형태의 혼합물은 서로 얽히면서 섬유형태의 각 혼합물 사이에 공극을 형성하였다.

[0073] **시험예2. 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 탄소가 제거된 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층 확인**

[0074] 도 3에 나타난 바와 같이, SEM 이미지 관찰 결과, 이리듐-폴리아닐린 혼합물이 존재했던 모양대로 탄화되어 긴 섬유가 얽힌 형태의 구조가 형성되었다. 표면 탄소가 제거되어 형성된 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층은 폴리아닐린으로부터 형성된 탄소가 산화되어 제거되고 남아있는 이리듐이 표면에 노출되었다.

[0075] 도 4에 나타난 바와 같이, TEM 이미지 관찰 결과, 탄소가 제거되어 형성된 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층은 각 금속이 연결되면서도 공극을 형성한 구조를 유지했다. 이리듐 촉매층의 원소 구성을 알기 위해 line scan을 진행하였다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 표면 탄소는 제거되었지만 이리듐 내부에 탄소가 뼈대를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이리듐 내부의 탄소 뼈대는 산화과정 중 산소에 노출되지 않아 산화되지 않고 남아있는 것이다. 탄소 뼈대는 골격망을 형성하고 전기전도도 향상을 돕는다.

[0077] **시험예3. 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 산소발생반응 활성 분석**

[0078] (1) 전극 형성

[0079] 전기화학 특성 분석은 삼전극 시스템으로 진행하였다. 구체적으로, 작업전극으로 Glassy Carbon Electrode(GCE; 0.196 cm^2), 상대전극으로 Pt coil, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 이리듐 촉매(탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물, 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층), 내피온(Nafion), 에탄올(EtOH)를 섞고 30분간 초음파를 조사하여, 촉매 잉크 슬러리(ink slurry)를 준비하였다. 작업전극(GCE) 위에 만들어진 촉매 잉크 슬러리(ink slurry)를 올린 후 건조하였다.

[0080] (2) 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 산소환원반응 확인

[0081] 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS) 결과는 0.1M $HClO_4$ 지지전해질 용액 내에서 1.2 V → 1.8 V (vs. RHE) 로 5 mV/s의 주사속도로 측정하였다.

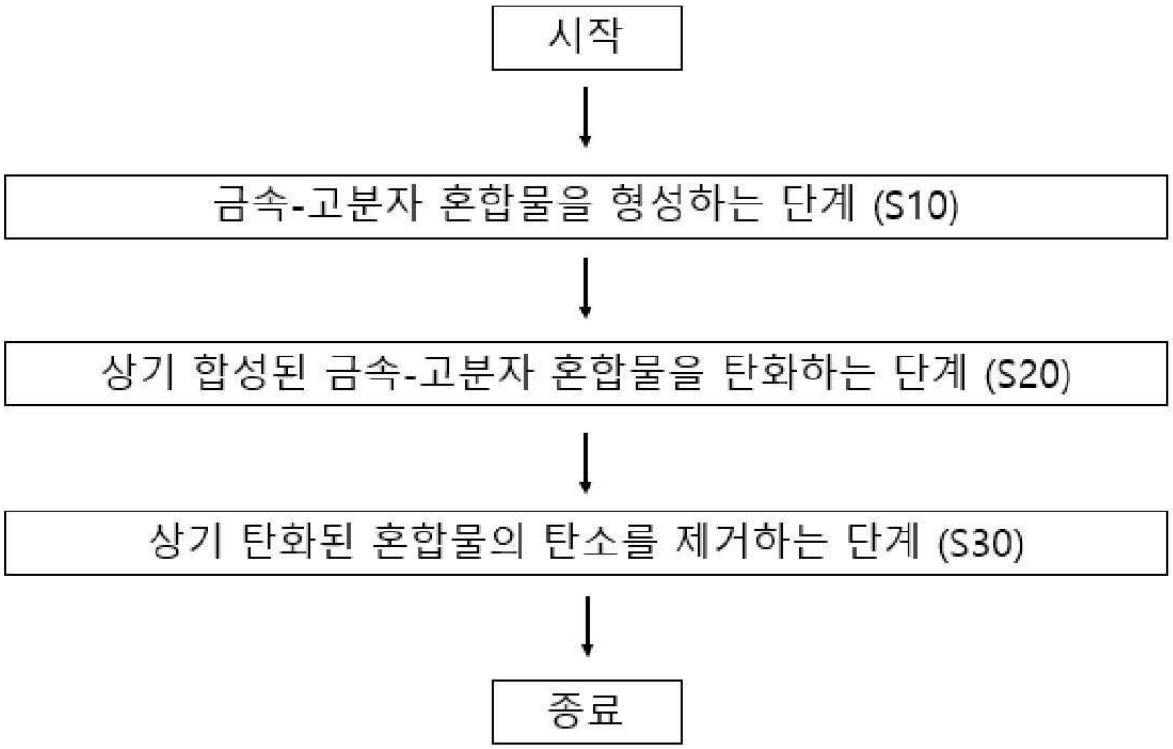
[0082] 도 5에 나타난 바와 같이, 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS)을 분석한 결과, 탄화된 이리듐-폴리아닐린 혼합물과 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 산소산화전류가 확인됐고 10 mA/cm^2에서의 과전압이 각각 395와 373 mV인 것을 확인했다. 이는 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층이 산소발생반응에서 더 낮은 과전압을 보여주어 반응에 더 유리한 활성을 갖는 것을 보여준다. 탄소 골격 망 위 이리듐 촉매층의 안정성을 확인하기 위해서 1000 사이클까지 산소발생반응을 확인한 결과 거의 변하지 않는 결과를 보여주었으며 이는 안정성 측면에서 우수하다는 것을 의미한다.

[0084] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

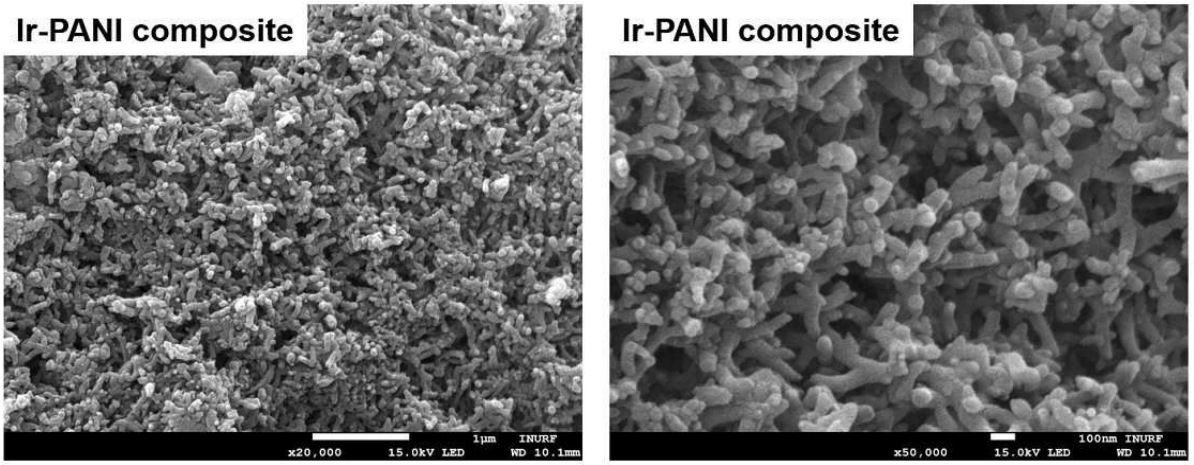
[0085] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

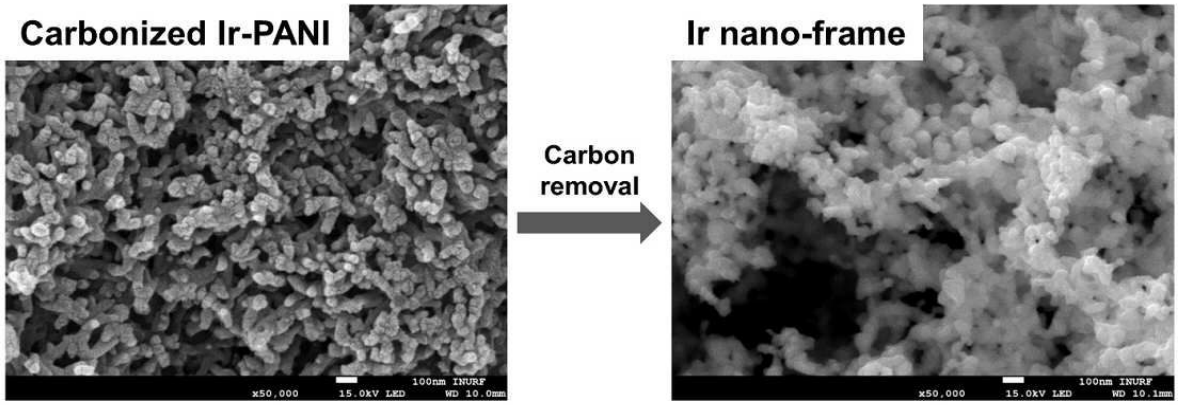
도면1


시작
금속-고분자 혼합물을 형성하는 단계 (S10)
상기 합성된 금속-고분자 혼합물을 탄화하는 단계 (S20)
상기 탄화된 혼합물의 탄소를 제거하는 단계 (S30)
종료

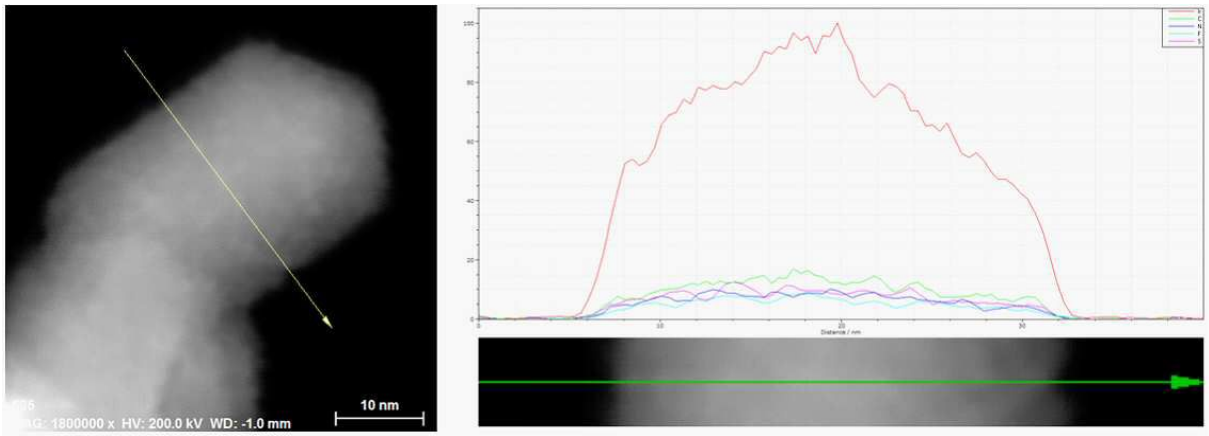
도면2


Ir-PANI composite
1μm INURF
x20,000 15.0kV LED WD 10.1mm
Ir-PANI composite
100nm INURF
x50,000 15.0kV LED WD 10.1mm

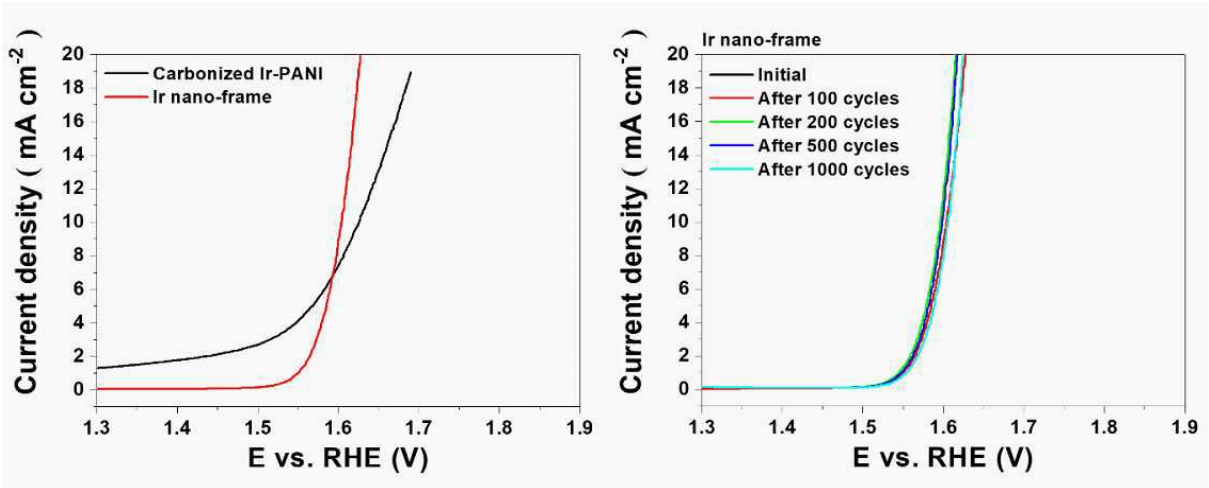
도면3


Carbonized Ir-PANI
Carbon removal
Ir nano-frame

도면4


10 nm

도면5


Carbonized Ir-PANI
Ir nano-frame
Current density (mA cm-2)
E vs. RHE (V)
Ir nano-frame
Initial
After 100 cycles
After 200 cycles
After 500 cycles
After 1000 cycles
Current density (mA cm-2)
E vs. RHE (V)