



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0014758
(43) 공개일자 2019년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 31/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0098630
(22) 출원일자 2017년08월03일
심사청구일자 2017년08월03일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
이창연
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55,
2102-1704 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰 21BL)
박정원
경기도 부천시 부광로36번길 37, 101동 302호(괴안동, 트윈파크아파트)
(74) 대리인
박상열, 최내윤

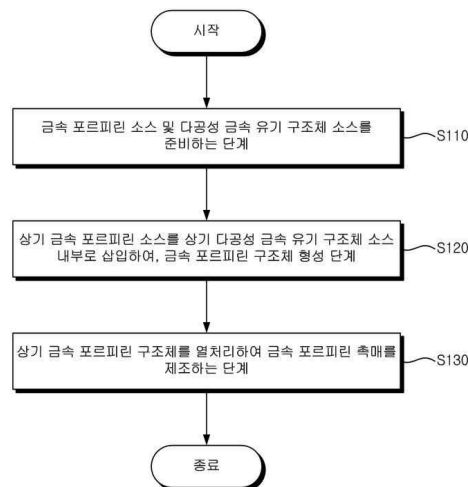
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전기화학 촉매 및 그 제조 방법

(57) 요약

전기화학 촉매 및 그 제조 방법이 제공된다. 전기화학 촉매의 제조 방법은 금속 포르피린 및 다공성 금속 골격 구조체를 준비하는 단계, 상기 금속 포르피린을 상기 다공성 금속 골격 구조체 내부로 삽입하여, 금속 포르피린 구조체 형성 단계 및 상기 금속 포르피린 구조체를 열처리하여 금속 포르피린 촉매를 제조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A1058839

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

연구과제명 유-무기혼성 다공성물질을 이용한 새로운 전기화학촉매 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교 산학협력단

연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 포르피린 소스 및 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계;

상기 금속 포르피린 소스를 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스 내부로 삽입하여, 금속 포르피린 구조체를 형성하는 단계; 및

상기 금속 포르피린 구조체를 열처리하여 금속 포르피린 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 포르피린 소스를 준비하는 단계는,

상기 금속 포르피린 소스를 용매에 용해시켜 금속 포르피린 소스 용액을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 금속 포르피린 소스 용액에 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스가 첨가되어, 상기 금속 포르피린 구조체가 형성되는 것을 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계는,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계를 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계는,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계 전에,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스 내부의 합성 용매를 상기 합성 용매보다 끓는점이 낮은 대체 용매로 치환하는 단계를 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계에서, 상기 대체 용매는 열처리되어 제거되는 것을 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스의 기공 크기는 상기 금속 포르피린 소스보다 큰 것을 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 금속 골격 구조체 소스는 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나를 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 포르피린 소스의 금속은 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나인 것을 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 포르피린 촉매는 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스와 실질적으로 동일한 구조를 갖는 것을 포함하는 전기화학 촉매의 제조 방법.

청구항 10

다공성 금속 골격 구조체 내부에 금속 포르피린이 담지된 금속 포르피린 촉매를 포함하는 전기화학 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 포르피린 촉매는 FeN_4 , CoN_4 또는 CuN_4 중 어느 하나를 포함하는 전기화학 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속 포르피린 촉매는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)을 매개하는 것을 포함하는 전기화학 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 다공성 금속 골격 구조체 내부 기공에 금속 포르피린이 제공된 전기화학 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업 전반에 걸쳐 대중적으로 사용되고 있는 촉매는 백금, 팔라듐, 동, 은, 바륨, 니켈 등과 같은 귀금속계 촉

매로, 귀금속의 특성상 내부식성과 산화-환원 효율이 높은 것이 장점이다. 그러나 이와 같은 귀금속계 촉매는 원재료의 단가가 높아, 제품의 가격을 상승시키고, 보급을 어렵게 하는 부정적인 요인으로 작용한다.

[0003] 따라서, 최근에는 귀금속의 함량을 대폭 저감하거나, 귀금속을 다른 물질로 대체한 촉매들이 개발되고 있다. 그러나 귀금속의 함량을 감소시킨 귀금속계 촉매의 경우, 제조 비용이 일부 감소되나, 종래 귀금속계 촉매의 장점인 내부식성과 산화-환원 효율을 유지하기 어렵다는 단점이 있다. 또한, 귀금속을 다른 일반 금속으로 대체한 촉매, 예를 들어, 탄소 촉매의 경우 제조 비용이 감소된다는 장점이 있는 반면, 제조 공정이 복잡하고, 불순물의 제거가 어려워 제조 효율이 떨어지고, 귀금속계 촉매와 같은 산화-환원 효율을 제공하지 못한다는 단점이 있다.

[0004] 따라서, 제조 비용이 감소되고, 제조 공정이 간소화되며, 산화-환원 효율이 높은 촉매에 대한 기술들이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 수소 발생 반응에서 촉매 활성도가 향상된 전기화학 촉매를 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 산소 환원 반응에서 촉매 활성도가 향상된 전기화학 촉매를 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 비용이 감소된 전기화학 촉매를 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 제조 공정이 간소화된 전기화학 촉매의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 전기화학 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 일 실시 예에 따르면, 전기화학 촉매의 제조 방법은 금속 포르피린 소스 및 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계, 상기 금속 포르피린 소스를 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스 내부로 삽입하여, 금속 포르피린 구조체를 형성하는 단계 및 상기 금속 포르피린 구조체를 열처리하여 금속 포르피린 촉매를 제조하는 단계를 포함한다.

[0012] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스를 준비하는 단계는, 상기 금속 포르피린 소스를 용매에 용해시켜 금속 포르피린 소스 용액을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 금속 포르피린 소스 용액에 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스가 첨가되어, 상기 금속 포르피린 구조체가 형성되는 것을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계는, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하는 단계는, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계 전에, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스 내부의 합성 용매를 상기 합성 용매보다 끓는점이 낮은 대체 용매로 치환하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스를 활성화시키는 단계에서, 상기 대체 용매는 열처리되어 제거되는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스의 기공 크기는 상기 금속 포르피린 소스보다 큰 것을 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스는 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스의 금속은 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나인 것을 포함할 수 있다.

- [0019] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매는 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스와 실질적으로 동일한 구조를 갖는 것을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 전기화학 촉매를 제공한다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 다공성 금속 골격 구조체 내부에 금속 포르피린이 담지된 금속 포르피린 촉매를 포함하되, 상기 금속 포르피린 촉매는 상기 다공성 금속 골격 구조체 및 상기 금속 포르피린이 탄화된 것을 포함한다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매는 FeN_4 , CoN_4 또는 CuN_4 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)을 매개하는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 촉매의 제조 방법에 따르면, 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부 기공에 금속 포르피린 소스를 삽입하고 열처리 하여, 다공성 금속 골격 구조체 내부에 금속 포르피린이 삽입된 전기화학 촉매가 제조될 수 있다. 상기 전기화학 촉매는 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스와 상기 금속 포르피린 소스가 탄화되어 형성된 금속탄화물의 상기 다공성 금속 골격 구조체 및 금속질화물의 상기 금속 포르피린을 포함할 수 있다. 이에 따라, 수소 발생 반응, 산소 환원 반응의 촉매 활성도가 향상되고, 제조 공정이 간소하고 제조 비용이 절감된 전기화학 촉매가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD 측정 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD 측정 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 기공 크기 측정 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 질소 흡착 및 탈착 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 측정 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 실험 예 4에 따른 금속 포르피린 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 PXRD 측정 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 SEM 이미지이다.
- 도 10은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 TEM 이미지이다.
- 도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HAADF-STEM 및 elemental mapping 이미지이다.
- 도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 기공 크기 측정 결과이다.
- 도 13은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 질소 흡착 및 탈착 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 라만 분광기 측정 결과이다.
- 도 15는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 XPS 측정 결과이다.
- 도 16은 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 XPS 측정 결과이다.

도 17은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매 및, 실험 예 4에 따른 금속 포르피린, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이다.

도 18은 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 측정 결과이다.

도 19는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Koutecky-Levich 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Koutecky-Levich 그래프이다.

도 21는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이다.

도 22는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

도 23은 본 발명의 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 CV 측정 결과이다.

도 24는 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

도 25는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 분극 곡선이다.

도 26은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 곡선이다.

도 27은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Nyquist 곡선이다.

도 28은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 염기성 전해질 조건에서의 분극 곡선 및 Tafel 곡선이다.

도 29는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 산성 전해질 조건에서의 분극 곡선 및 Tafel 곡선이다.

도 30은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 ADTs 수행 결과를 설명하기 위한 그래프이다.

도 31은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0027] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[0028] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[0029] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0030] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0032] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 전기화학 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2는 본 발명의

실시 예에 따른 전기화학 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

- [0033] 도 1 및 도 2를 참조하면, 금속 포르피린 소스(110) 및 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)가 준비된다(S110).
- [0034] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스(110)의 금속은 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 포르피린 소스(110)는 Fe-TCPP일 수 있다.
- [0035] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스(110)는 용매에 용해된 금속 포르피린 용액 상태로 준비될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 용매는 DMF(Dimethylformamide)일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 포르피린 용액은 25.0mg(0.0248mmol)의 상기 금속 포르피린 소스(110)이 10mL의 DMF에 용해된 것일 수 있다.
- [0036] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는 Fe, Co, 또는 Cu 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 다공성 금속 골격 구조체는 금속 유기 구조체(MOF, metal organic framework)일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는 PCN-333(Fe)일 수 있다.
- [0037] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는 내부의 합성 용매가 상기 합성 용매보다 끓는 점이 낮은 대체 용매로 치환된 후, 열처리되어 활성화된 상태일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 합성 과정에서 이용된 합성 용매가, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120) 내부의 기공에 채워진 상태로 제조될 수 있다. 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120) 내부의 상기 합성 용매는 상기 대체 용매로 치환된 뒤, 활성화를 위한 열처리 공정에서 제거되고, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는 내부의 기공이 채워지지 않은 상태로 준비될 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는, 85℃에서 30분 동안 건조된 뒤, 150℃에서 5시간 동안 열처리되어 활성화될 수 있다.
- [0038] 이와 같이, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공이 비워진 상태로 준비되는 경우, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공으로 상기 금속 포르피린 소스(110)가 삽입되는 것이 용이할 수 있다.
- [0039] 일 실시 예에 따르면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 기공 크기는 상기 금속 포르피린 소스(110)의 크기보다 클 수 있다.
- [0040] 상기 금속 포르피린 소스(110)가 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120) 내부로 삽입되어, 금속 포르피린 구조체(130)가 형성된다(S120).
- [0041] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스(110)의 분자는 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 기공보다 작은 크기를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 포르피린 소스(110)가 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공으로 삽입되는 것이 용이할 수 있다.
- [0042] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 용액에 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)가 첨가되어, 상기 금속 포르피린 소스(110)가 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120) 내부로 삽입된, 상기 금속 포르피린 구조체(130)가 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 포르피린 소스(110) 25.0mg이 DMF 10mL에 용해된 상기 금속 포르피린 용액에, 상기 다공성 금속 골격 구조체(130) 160mg이 첨가되고, 상온에서 5시간 동안 교반되어 형성될 수 있다. 형성된 상기 다공성 금속 골격 구조체(130)는 원심 분리한 뒤, DMF로 세 번 세척하고, 100℃에서 12시간 동안 건조하여 수득할 수 있다. 이와 같이, 상기 금속 포르피린 소스(110)가 용매에 먼저 용해된, 상기 금속 포르피린 용액에 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)가 첨가되는 경우, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공으로 상기 금속 포르피린 소스(110)가 삽입되는 것이 용이할 수 있다.
- [0043] 상술된 바와 달리, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)가 용매에 먼저 용해된, 다공성 금속 골격 구조체 용액에 상기 금속 포르피린 소스(110)가 첨가되는 경우, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공으로 용매가 먼저 침투할 수 있다. 따라서, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공에 상기 금속 포르피린 소스(110)가 삽입되는 것이 용이하지 않을 수 있다.
- [0044] 하지만, 상술된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 소스(110)가 용매에 먼저 용해된, 상기 금속 포르피린 용액에 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)가 첨가된다. 이에 따라, 상기 금속 포르피린 소스(110)가 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공에 삽입되는 것이 용이할 수 있다.
- [0045] 상기 금속 포르피린 구조체(130)가 열처리되어 금속 포르피린 촉매(140)가 제조된다(S130). 상기 금속 포르피린 구조체(130)가 열처리되어, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120) 및 상기 금속 포르피린 소스(110)가 탄화되어, 다공성 금속 골격 구조체 내에 금속 포르피린이 삽입된 상기 금속 포르피린 촉매(140)가 제조될 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 구조체(130)는 석영 튜브로(quartz tube furnace)에서 열처리될 수

있다. 구체적으로, 상기 금속 포르피린 구조체(130)는, 700℃에서 4시간 동안 승온 속도 3℃/min으로 아르곤 분위기 하에서 열 분해되어, 상기 금속 포르피린 촉매(140)가 제조될 수 있다.

[0047] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매(140)는 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)와 실질적으로 동일한 구조를 가질 수 있다. 다시 말하면, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 내부 기공으로 상기 금속 포르피린 소스(110)가 삽입되는 경우에도, 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)의 구조가 변경되거나 붕괴되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 포르피린 촉매(140) 및 상기 다공성 금속 골격 구조체 소스(120)는 팔면체 구조를 가질 수 있다.

[0048] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매(140)는 FeN_4 , CoN_4 또는 CuN_4 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매(140)는 FeN_4 , CoN_4 또는 CuN_4 중 어느 하나를 포함하고, Fe_3C , Co_3C 또는 Cu_3C 중 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시 예에 따르면, 상기 금속 포르피린 촉매(140)는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 또는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)을 매개할 수 있다.

[0051] 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 제조.

[0052] 금속 포르피린 소스로 Fe-TCP를 준비하고, 용매로 DMF를 준비하여, 용매 10mL에 금속 포르피린 소스 25.0mg(0.0248mmol)이 용해된 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액을 제조하였다.

[0054] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 준비.

[0055] PCN-333(Fe)을 85에서 30분 동안 건조한 뒤, 150에서 5시간 동안 열처리하여 활성화된 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스를 준비하였다.

[0057] 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 제조.

[0058] 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액에, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 160mg을 첨가하고, 상온에서 5시간 동안 교반하고 원심 분리하여, DMF로 세 번 세척하고, 100에서 12시간 동안 건조하여 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체를 제조하였다.

[0060] 실험 예 4에 따른 금속 포르피린의 제조.

[0061] 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액을 700에서 4시간 동안 승온 속도 3/min으로 아르곤 분위기 하에서 열 분해하여 실험 예 4에 따른 금속 포르피린을 제조하였다.

[0063] 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 제조.

[0064] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스를 700에서 4시간 동안 승온 속도 3/min으로 아르곤 분위기 하에서 열 분해하여 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체를 제조하였다.

[0066] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 제조.

[0067] 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체를 700에서 4시간 동안 승온 속도 3/min으로 아르곤 분위기 하에서 열 분해하여 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매를 제조하였다.

[0069] 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 제조.

[0070] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매를 0.1M 황산에 첨가하여 85℃에서 8시간동안 반응시켜 실험 예 6에 따른 전기

화학 촉매를 제조하였다.

[0072] 상술된 실험 예 1 내지 6 및 실시 예 1의 제조 및 준비 방법을 간략하게 정리하여 아래 <표 1>에 나타내었다.

표 1

	전구체	생성물	열 분해	산 처리
실험 예 1	Fe-TCPP	Fe-TCPP 용액	x	x
실험 예 2	PCN-333(Fe)	PCN-333(Fe) 소스	x	x
실험 예 3	Fe-TCPP 용액, PCN-333(Fe) 소스	Fe-TCPP 구조체	x	x
실험 예 4	Fe-TCPP 용액	열 분해된 Fe-TCPP	o	x
실험 예 5	PCN-333(Fe) 소스	열 분해된 PCN-333(Fe)	o	x
실시 예 1	Fe-TCPP 구조체	Fe-TCPP 촉매	o	x
실험 예 6	Fe-TCPP 촉매	열 분해된 Fe-TCPP 촉매	x	o

[0075] 도 3은 본 발명의 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD 측정 결과이고, 도 4는 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD 측정 결과이다.

[0076] 도 3을 참조하면, 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 FT-IR 측정 결과를 확인할 수 있다.

[0077] 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 스펙트럼에서 확인되는 밴드와, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 스펙트럼에서 확인되는 밴드를 합하면 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 스펙트럼과 실질적으로 일치하였다. 구체적으로, 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 스펙트럼은 999cm^{-1} 에서 Fe-N의 vibration band를 갖고, 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 스펙트럼도 999cm^{-1} 에서 Fe-N의 vibration band를 갖는 것을 알 수 있다.

[0078] 이에 따라, 금속 포르피린 소스가 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부로 삽입되어, 금속 포르피린 구조체가 형성되는 경우에도, 금속 포르피린 소스의 구조가 유지되는 것을 알 수 있다.

[0079] 도 4를 참조하면, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD(Powder X-ray diffraction) 측정 결과와 reference로써 PCN-333(Fe)의 PXRD 패턴을 확인할 수 있다.

[0080] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 PXRD 패턴과, 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 PXRD 패턴과, reference의 PXRD 패턴이 실질적으로 일치하였다.

[0081] 이에 따라, 금속 포르피린 소스가 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부로 삽입되어, 금속 포르피린 구조체가 형성되는 경우에도, 다공성 금속 골격 구조체 소스의 구조가 유지되는 것을 알 수 있다.

[0082] 이와 같이, 도 3 및 도 4를 참조하면, 금속 포르피린 소스가 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부로 삽입되어, 금속 포르피린 구조체가 형성되는 경우에도, 금속 포르피린 소스와 다공성 금속 골격 구조체 소스의 구조는 변형되지 않고 유지되는 것을 알 수 있다.

[0084] 도 5는 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 기공 크기 측정 결과이고, 도 6은 본 발명의 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 질소 흡착 및 탈착 그래프이다.

[0085] 도 5를 참조하면, 표준 상태에서 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스와 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 내부 기공의 크기를 확인할 수 있다.

[0086] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스는 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체보다 내부 기공의 면

적($dV(r)$)이 크고, 기공의 크기(width) 또한 큰 것을 알 수 있다.

- [0087] 도 6을 참조하면, 표준 상태에서 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스와 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체의 질소 흡착 및 탈착 부피를 확인할 수 있다.
- [0088] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스는 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체보다 2배 이상 많은 질소를 흡착 및 탈착하였다.
- [0089] 이와 같이, 도 5 및 도 6을 참조하면, 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액에 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스를 첨가하여, 실험 예 3에 따른 금속 포르피린 구조체를 형성하는 경우, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 기공 면적 및 크기가 감소하며, 질소 흡착 및 탈착 능력이 감소하였다.
- [0090] 따라서, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부 기공이 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 금속 포르피린 소스로 채워져 기공의 면적 및 크기가 감소하는 것으로 판단될 수 있다. 이에 따라, 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 금속 포르피린 소스가 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부로 적절히 삽입된 것을 알 수 있다.
- [0092] 도 7은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 측정 결과이고, 도 8은 본 발명의 실험 예 4에 따른 금속 포르피린 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 PXRD 측정 결과이다.
- [0093] 도 7 및 도 8을 참조하면, 도 7은 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 측정 결과이고, 도 8의 (A)는 실험 예 4에 따른 금속 포르피린의 PXRD 측정 결과이고, 도 8의 (B)는 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 PXRD 측정 결과이다.
- [0094] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 26° 및 44.6° 에서, 각각, 흑연질 탄소(graphitic carbon)의 (002) plane 및 (101) plane에 대한 넓은(broad) 피크를 갖고, 44.6° 및 65.0° 에서, 각각, α -Fe의 (110) plane 및 (200) plane에 대한 회절(diffraction) 피크를 갖고, PXRD 측정 범위 전반에서 Fe_3C 의 회절 피크를 갖는다.
- [0095] 실험 예 4에 따른 금속 포르피린의 PXRD 패턴과 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 PXRD 패턴을 중첩하면 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 패턴과 실질적으로 동일한 패턴을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0096] 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는, 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 및 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 구조를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0098] 도 9는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 SEM 이미지이고, 도 10은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 TEM 이미지이고, 도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HAADF-STEM 및 elemental mapping 이미지이다.
- [0099] 도 9를 참조하면, 도 9의 (A)는 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 SEM 이미지이고, 도 9의 (B)는 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 SEM 이미지이고, 도 9의 (C)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 SEM 이미지이다.
- [0100] 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스와 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 팔면체(octahedral) 구조를 갖는다. 다시 말하면, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부 기공에 실험 예 1에 따른 금속 포르피린 용액의 금속 포르피린 소스가 삽입되어 열 분해(pyrolysis)되는 경우, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 구조가 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0101] 반면, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스가 열 분해되어 형성된 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체는 팔면체 구조를 갖지 않는다. 다시 말하면, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 내부 기공이 비워진 채 열 분해되는 경우, 실험 예 2에 따른 다공성 금속 골격 구조체 소스의 구조가 붕괴되는 것을 알 수 있다.
- [0102] 도 10을 참조하면, 도 10의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 TEM 이미지이고, 흑연질 탄소 매트릭스 상에 Fe와 Fe_3C 나노 결정들이 다양한 크기로 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 도 10의 (B)는 도 10의 (A)에서 나노 결정의 일부 영역을 확대한 이미지이고, 나노 결정의 코어는 $0.24nm$ 간격의 격자 줄무늬(lattice fringes)를

갖는 Fe_3C 의 (210) plane에 해당되며, 나노 결정의 바깥 층(outer layer)는 0.34nm 간격의 (002) 격자 줄무늬를 갖는 graphite에 해당된다.

- [0103] 도 11을 참조하면, 도 11의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HAADF(High-angle annular dark-field)-STEM 이미지이고, 도 11의 (B)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 C(carbon)에 대한 elemental mapping 이미지이고, 도 11의 (C)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 N(nitrogen)에 대한 elemental mapping 이미지이고, 도 11의 (D)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Fe(iron)에 대한 elemental mapping 이미지이며, 도 11의 (A) 내지 (D)는 동일한 위치에서 측정되었다.
- [0104] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 전체 영역에 걸쳐 C, N 및 Fe가 고르게 분포되어 있다. 이에 따라, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는, Fe-N-C 촉매 활성 부위를 갖는다는 것이 입증되었다.
- [0106] 도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 기공 크기 측정 결과이고, 도 13은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 질소 흡착 및 탈착 그래프이다.
- [0107] 도 12를 참조하면, 표준 상태에서 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 내부 기공 크기를 확인할 수 있다.
- [0108] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 1.9nm 내외, 3.9nm 내외의 기공 크기를 갖는 것으로 측정되었다.
- [0109] 도 13을 참조하면, 표준 상태에서 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 질소 흡착 및 탈착 부피를 확인할 수 있다.
- [0110] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 흡착 및 탈착 이력 현상(hysteresis)이 큰 유형 IV 등온선(isotherm)을 가지며, 표면적이 $105\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 이에 따라, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 다공성 구조를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0112] 도 14는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 라만 분광기 측정 결과이고, 도 15는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매 및 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 XPS 측정 결과이다.
- [0113] 도 14를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 라만(Raman) 스펙트럼을 확인할 수 있다.
- [0114] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 1344cm^{-1} 에서 D 밴드를 갖고, 1587cm^{-1} 에서 G 밴드를 갖고, 2686cm^{-1} 에서 2D 밴드를 갖고, 2930cm^{-1} 에서 D+D' 밴드를 가지며, G 밴드와 D 밴드의 intensity 비율(I_G/I_D)은 1.157로 측정되었다.
- [0115] D 밴드와 G 밴드는 불규칙한 탄소 구조에서 기인한 것으로, 단일 그래핀 시트에서 서로 상반된 방향으로 운동(motion)하는 두 개의 탄소 원자가 갖는 vibration 모드를 의미하고, 2D 밴드와 D+D' 밴드는 graphite에서 측정된다.
- [0116] 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 불규칙한 탄소 구조를 갖는 그래핀 시트의 형상으로 제조되었으며, 도 10의 (B)를 참조하여 설명된 것과 같이, graphite 층을 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0117] 이와 같이, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매가 graphite 층을 포함함으로 인해 전기 전도도가 향상될 수 있다.
- [0118] 도 15를 참조하면, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체와 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 XPS 스펙트럼을 확인할 수 있다.
- [0119] 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체는 398.5eV에서 pyridinic-N의 피크를 갖고, 400.4eV에서 pyrrolic-N의 피크를 갖고, 401.3eV에서 graphitic-N의 피크를 갖는다.
- [0120] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 398.5eV에서 pyridinic-N의 피크를 갖고, 399.6eV에서 metal-coordinated N의 피크를 갖고, 400.4eV에서 pyrrolic-N의 피크를 갖고, 401.3eV에서 graphitic-N의 피크를 갖는다.
- [0121] 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체에서는 측정되지 않으나, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매에서는 측정되는 metal-coordinated N 피크는 Fe-N_x 에서 측정되는 피크로, 금속 포르피린에 의해 형성된다는 것을 알 수 있다.

- [0122] 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 Fe-N_x , 구체적으로, FeN_4 작용기를 포함하고, Fe-N_x 작용기를 포함함에 따라, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 촉매 활성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0124] 도 16은 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 XPS 측정 결과이다.
- [0125] 도 16을 참조하면, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 XPS 스펙트럼을 확인할 수 있다.
- [0126] 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매는, 도 15를 참조하여 설명된 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 비교하여, metal-coordinated N의 피크가 감소한 것으로 측정된다.
- [0127] 따라서, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매는 산 처리(acid leaching)에 의해 Fe-N_x , 즉, FeN_4 작용기가 일부 제거된 것을 알 수 있다.
- [0129] 도 17은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매, 실험 예 4에 따른 금속 포르피린, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이고, 도 18은 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 PXRD 측정 결과이다.
- [0130] 도 17을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매, 실험 예 4에 따른 금속 포르피린, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 LSV(linear sweep voltammetry) 스캔을 통해 ORR(oxygen reduction reaction) 활성을 확인하였다.
- [0131] LSV 곡선은 산소 포화(O_2 -saturated) 조건에서 0.1M KOH 전해질 용액을 이용하여 5 mV/s로 스캔하였고, reference로써 20wt% 농도의 Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0132] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 ORR 활성이 가장 큰 것으로 측정되었다. 다음으로, 산 처리(acid leaching)된 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 ORR 활성이 큰 것으로 측정되었고, 그 다음으로, 금속 포르피린을 포함하지 않는 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 ORR 활성이 세 번째로 큰 것으로 측정되었고, 마지막으로, 다공성 금속 골격 구조체를 포함하지 않는 실험 예 4에 따른 금속 포르피린의 ORR 활성이 가장 낮은 것으로 측정되었다.
- [0133] 도 18을 참조하면, 도 7을 참조하여 설명된 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 비교하여, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매는 산 처리에 의해 Fe_3C 활성 부위가 제거된 것을 알 수 있다.
- [0134] 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 같이, 금속 포르피린이 다공성 금속 골격 구조체의 내부 기공에 삽입되어, Fe-N_x 활성 부위와 Fe_3C 활성 부위를 포함하는 경우, 전기화학 촉매의 ORR 활성이 향상된다는 것을 알 수 있다.
- [0135] 또한, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 개시 전위(onset potential)는 0.916V로 측정되었고, 반파 전위(half-wave potential)는 0.843V로 측정되었으며, Pt/C 촉매의 반파 전위는 0.810V로 측정되었다. 따라서, 염기성 전해질 조건인 경우, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 Pt/C 촉매보다 더 우수한 ORR 활성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0137] 도 19는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이고, 도 20은 본 발명의 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이다.
- [0138] 도 19를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정을 통한 Koutecky-Levich 그래프를 확인할 수 있다. Koutecky-Levich 그래프를 통해 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 반응 경로를 알 수 있다.
- [0139] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정은 400~2500rpm 범위에서 수행하였다. Koutecky-Levich 그래프는 물질 전달 한계 전위 영역(mass transfer limit potential region)에서 실질적으로 직선으로 나타났으며, 전자 전달 수(electron transfer number)는 하기 수학적 식 1로 정의되는 Koutecky-Levich 방정식의 기울기(B)로부터 연산하였다.

수학식 1

$$B=0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6}$$

[0140]

[0141]

(F는 패러데이 상수(96,485C/mol), C_0 는 산소의 농도(1.2×10^{-3} mol/L), D_0 는 0.1M KOH 조건에서 산소의 확산 계수(1.9×10^{-5} cm/s), v 는 전해질의 동점도(kinetic viscosity))

[0142]

도 20을 참조하면, 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정을 통한 Koutecky-Levich 그래프를 확인할 수 있다. Koutecky-Levich 그래프를 통해 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 반응 경로를 알 수 있다.

[0143]

실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정은 400~2500rpm 범위에서 수행하였다. Koutecky-Levich 그래프는 물질 전달 한계 전위 영역에서 실질적으로 직선으로 나타났으며, 전자 전달 수는 상기 수학식 1로 정의되는 Koutecky-Levich 방정식의 기울기(B)로부터 연산하였다.

[0144]

도 20에 삽입된 삽도(inset)를 참조하면, 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매의 평균 n 값은 3.6으로, ORR이 four-electron pathway를 따른다고 가정할 때 연산되는 이론 값보다 작다.

[0145]

따라서, 실험 예 1에 따른 전기화학 촉매는, Fe_3C 나노 결정에서 발생하는 ORR의 일부는 바람직하지 않은 two-electron pathway가 차지한다고 설명될 수 있다.

[0147]

도 21는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 측정 결과이다.

[0148]

도 21을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와, ADTs(accelerated durability tests)를 10,000cycle 수행한 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 LSV 스캔을 통해 ORR 활성을 확인하였다.

[0149]

LSV 곡선은 산소 포화(O_2 -saturated) 조건에서 0.1M KOH 전해질 용액을 이용하여 5 mV/s로 스캔하였고, reference로써, 20wt% 농도의 Pt/C 촉매와, ADTs를 10,000cycle 수행한 20wt% 농도의 Pt/C 촉매를 사용하였다.

[0150]

실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 ADTs의 수행 후에 반파 전위가 19mV 감소한 반면, Pt/C 촉매는 ADTs 수행 후에 반파 전위가 42mV 감소하였다. 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 Pt/C 촉매와 비교하여, 촉매 활성의 지속력(durability)이 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0152]

도 22는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이고, 도 23은 본 발명의 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 CV 측정 결과이고, 도 24는 본 발명의 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

[0153]

도 22를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정을 통해 ORR 활성을 확인하였고, 도 23을 참조하면, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 CV 측정을 통해 ORR 활성을 확인하였다.

[0154]

도 22의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV(cyclic voltammetry) 스캔 결과이고, 도 22의 (B)는 ADTs를 10,000cycle 수행한 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 스캔 결과이고, 도 23은 실험 예 5에 따른 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 CV 스캔 결과이고, 도 24는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매가 산 처리되어 형성된, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

[0155]

CV 곡선은, 질소 포화(N_2 -saturated) 조건 또는 산소 포화(O_2 -saturated) 조건에서 0.1M KOH 전해질 용액을 이용하여 20 mV/s로 스캔하였다.

[0156]

도 22의 (A), (B) 및 도 23을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체는 질소 포화 조건에서 환원 (cathodic) 피크가 측정되지 않는 반면, 산소 포화 조건에서는 환원 전류가 측정되었다. 구체적으로, 산소 포화 조건에서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체보다 명확한 환원 피크가 측정되었다.

- [0157] 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 ADTs 10,000cycle 후에도, 촉매 활성의 지속력(durability)이 저하되지 않으며, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체는 염기성 전해질 조건에서 ORR 활성, 즉 산소 환원 반응을 매개한다는 것을 알 수 있다.
- [0158] 도 24를 참조하면, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매는 질소 포화 조건에서 환원 피크가 측정되지 않는 반면, 산소 포화 조건에서는 환원 전류가 측정되었다.
- [0160] 도 25는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 분극 곡선이다.
- [0161] 도 25를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 분극 곡선을 통해 HER(hydrogen evolution reaction) 활성을 확인하였다.
- [0162] 분극 곡선은 pH0.1의 0.5M 황산 전해질 용액에서 측정하였고, reference로써 20wt% 농도의 Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0163] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 가장 큰 것으로 측정되었다. 다음으로, 금속 포르피린을 포함하지 않는 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 HER 활성이 세 번째로 큰 것으로 측정되었고, 마지막으로, 산 처리된 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 가장 작은 것으로 측정되었다.
- [0164] 따라서, 산성 전해질 조건에서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 같이, 금속 포르피린이 다공성 금속 골격 구조체의 내부 기공으로 삽입되고, Fe-N_x 활성 부위와 Fe₃C 활성 부위를 포함하는 경우, 전기화학 촉매의 HER 활성이 향상된다는 것을 알 수 있다.
- [0166] 도 26은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 곡선이고, 도 27은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Nyquist 곡선이다.
- [0167] 도 26을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 곡선을 확인할 수 있다.
- [0168] Tafel 곡선은, 도 25를 참조하여 설명된, 분극 곡선에서 추출하였으며, Tafel 곡선의 선형 부분(도 26에 도시된 부분)을 하기 수학식 2로 정의되는 Tafel 방정식에 적용하여, Tafel 기울기를 도출하였다.

수학식 2

$$\eta = b \log j + a$$

- [0169]
- [0170] (j 는 전류 밀도, b 는 tafel 기울기)
- [0171] Pt/C 촉매가 reference로 사용되었으며, Pt/C 촉매의 Tafel 기울기는 20mV/dec.로 측정되었으며 이는 이미 알려진 이론 값과 일치하였다. 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 기울기는 37mV/dec.로 가장 낮게 측정되었으며, 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체의 Tafel 기울기는 67mV/dec.로 측정되었고, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 기울기는 132mV/dec.로 가장 높게 측정되었다.
- [0172] 따라서, 염기성 전해질 조건에서, Fe₃C 활성 부위가 HER 촉매 활성에 대한 과전압을 감소시키는 데 중요한 역할을 한다고 설명될 수 있다.
- [0173] 도 27을 참조하면, 도 24의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 Nyquist 곡선이고, 도 24의 (B)는 도 24의 (A)의 0~50Ω 범위를 확대한 것이다.
- [0174] 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학

촉매의 직렬 저항(series resistance, R_s)은 모두 약 10Ω 으로 측정되었다. 그러나 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매의 전하 이동 저항(charge transfer resistance, R_{CT})은 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 비교하여 약 두 배 큰 것으로 측정되었다. 따라서, 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 비교하여, 시료에서 전해질의 전하 이동이 더 용이하게 붕괴된다는 것을 알 수 있다.

- [0175] 도 26 및 도 27을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 실험 예 5에 따른 다공성 금속 골격 구조체 및 실험 예 6에 따른 전기화학 촉매에 대하여, 전하 이동 저항 값은 Tafel 기울기와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0177] 도 28은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 염기성 전해질 조건에서의 분극 곡선 및 Tafel 곡선이다.
- [0178] 도 28을 참조하면, 도 28의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 분극 곡선이고, 도 28의 (B)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 곡선으로, 도 28의 (A)에서 추출하였다.
- [0179] 분극 곡선과 pH14의 1M KOH 전해질 용액에서 측정하였고, reference로써 20wt% 농도의 Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0180] 도 28의 (A)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 Pt/C 촉매의 HER 활성과 근소한 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 염기성 전해질 조건에서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 같이, 금속 포르피린이 다공성 금속 골격 구조체의 내부 기공으로 삽입되고, $Fe-N_x$ 활성 부위와 Fe_3C 활성 부위를 포함하는 경우, 전기화학 촉매의 HER 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0181] 도 28의 (B)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 기울기는 $46mV/dec.$ 로 측정되었으며, Pt/C 촉매의 Tafel 기울기는 $28mV/dec.$ 로 측정되어, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 Pt/C 촉매의 HER 활성과 근소한 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 염기성 전해질 조건에서, Fe_3C 활성 부위가 HER 촉매 활성에 대한 과전압을 감소 시키는데 중요한 역할을 한다고 설명될 수 있다.
- [0182] 도 29는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 산성 전해질 조건에서의 분극 곡선 및 Tafel 곡선이다.
- [0183] 도 29를 참조하면, 도 29의 (A)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 분극 곡선이고, 도 29의(B)는 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 곡선으로, 도 29의 (A)에서 추출하였다.
- [0184] 분극 곡선과 pH7의 1M PBS 전해질 용액에서 측정하였고, reference로써 20wt% 농도의 Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0185] 도 29의 (A)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 Pt/C 촉매의 HER 활성과 근소한 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 중성 전해질 조건에서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매와 같이, 금속 포르피린이 다공성 금속 골격 구조체의 내부 기공으로 삽입되고, $Fe-N_x$ 활성 부위와 Fe_3C 활성 부위를 포함하는 경우, 전기화학 촉매의 HER 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0186] 도 29의 (B)를 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 Tafel 기울기는 $402mV/dec.$ 로 측정되었으며, Pt/C 촉매의 Tafel 기울기는 $127mV/dec.$ 로 측정되어, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 HER 활성이 Pt/C 촉매의 HER 활성과 근소한 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 중성 전해질 조건에서, Fe_3C 활성 부위가 HER 촉매 활성에 대한 과전압을 감소 시키는데 중요한 역할을 한다고 설명될 수 있다.
- [0188] 도 30은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 ADTs 수행 결과를 설명하기 위한 그래프이다.
- [0189] 도 30을 참조하면, 도 30의 (A)는 산성 전해질 용액에서의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 ADTs 수행 전, 후의 분극 곡선이고, 도 30의 (B)는 염기성 전해질 용액에서의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 ADTs 수행 전, 후의 분극 곡선이다.
- [0190] 산성 전해질 용액은 pH0.1의 0.5M 황산 용액을 이용하였고, 염기성 전해질 용액은 pH14의 1M KOH 용액을 이용하였고, ADTs는 $-0.2\sim-1.0V$ 범위의 전위 주사(potential sweep)를 갖는 조건에서 10,000cycle 수행하였다.
- [0191] 산성 전해질 조건에서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매에 ADTs의 수행한 후에도, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 환원 전류(cathodic current)는 감소되지 않았다. 따라서, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 산성 전해질 조건에서 안정성이 높은 것으로 이해될 수 있다. 또한, 염기성 전해질 조건에서는, 실시 예 1에 따른 전기화

학 촉매에 ADTs를 1000cycle 수행한 후에, HER 촉매 활성이 다소 감소된 것으로 측정되었으나, 감소 폭이 크지 않은 것으로 보아, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매는 염기성 전해질 조건에서도 안정성이 높은 것으로 이해될 수 있다.

[0193] 도 31은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과이다.

[0194] 도 31을 참조하면, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 CV 측정 결과를 확인할 수 있다.

[0195] CV 측정은 pH0.1의 0.5M 황산 전해질 용액에서 -0.2~-1.0V 범위로 수행되었고, 1,000cycle이 지난 후에도, 실시 예 1에 따른 전기화학 촉매의 환원 전위는 저하되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0197] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

부호의 설명

[0199] 110: 금속 포르피린 소스

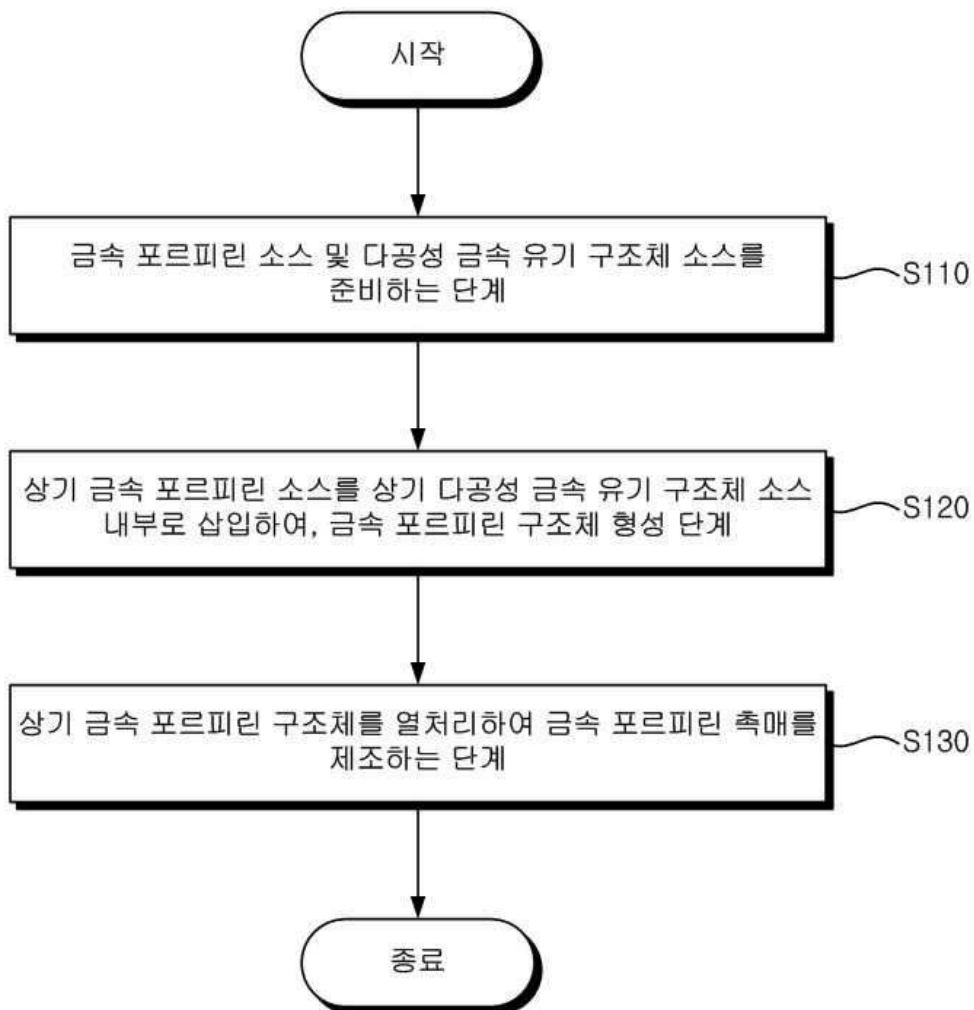
120: 다공성 금속 골격 구조체 소스

130: 금속 포르피린 구조체

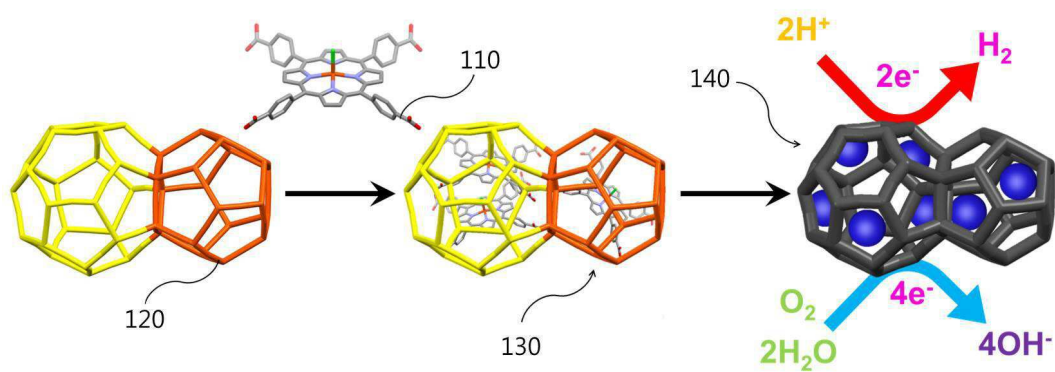
140: 금속 포르피린 촉매

도면

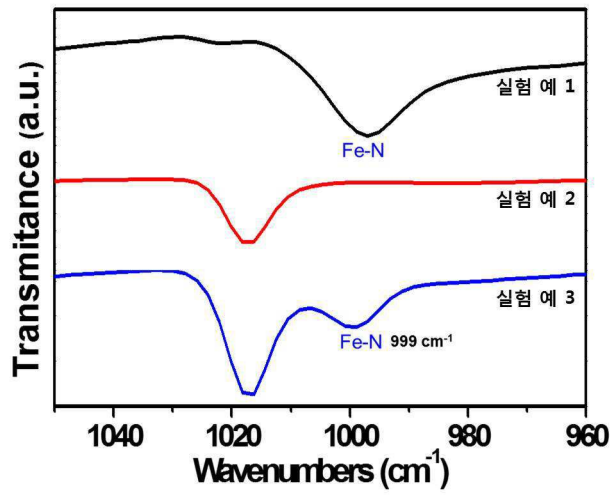
도면1



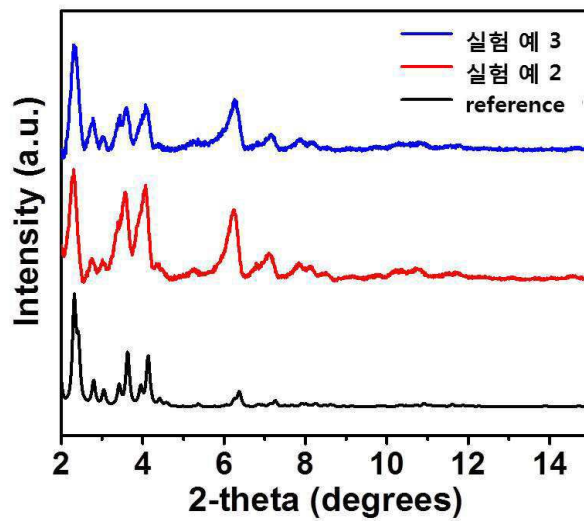
도면2



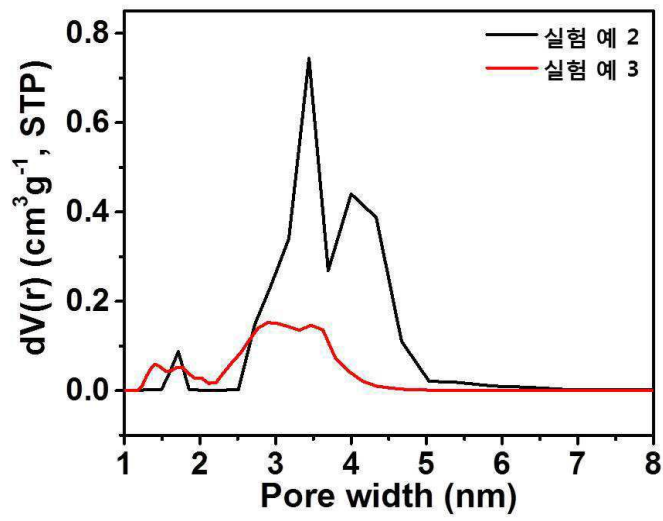
도면3



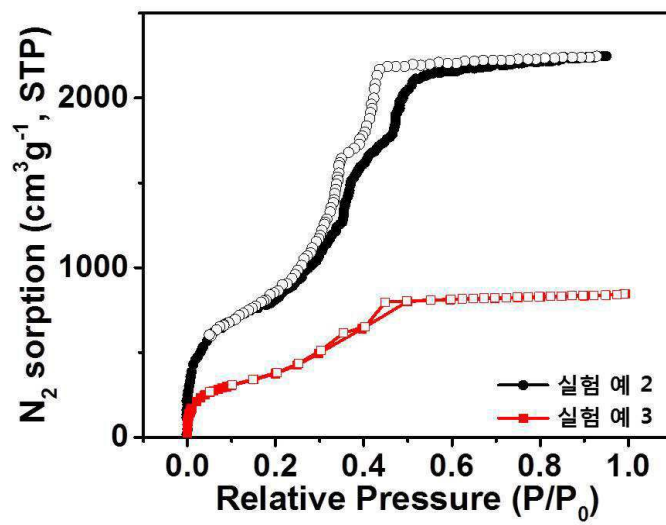
도면4



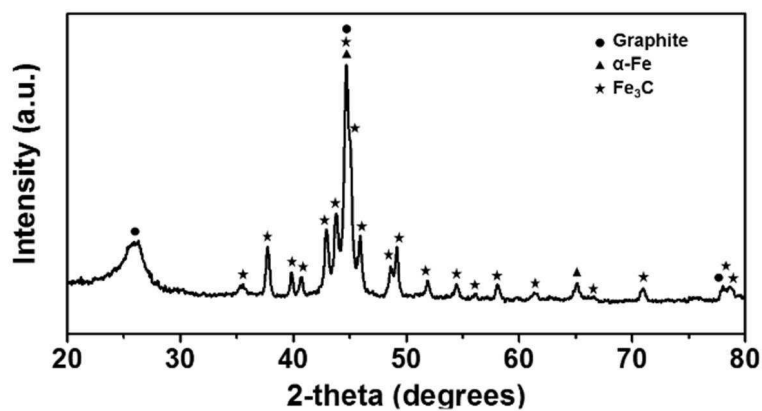
도면5



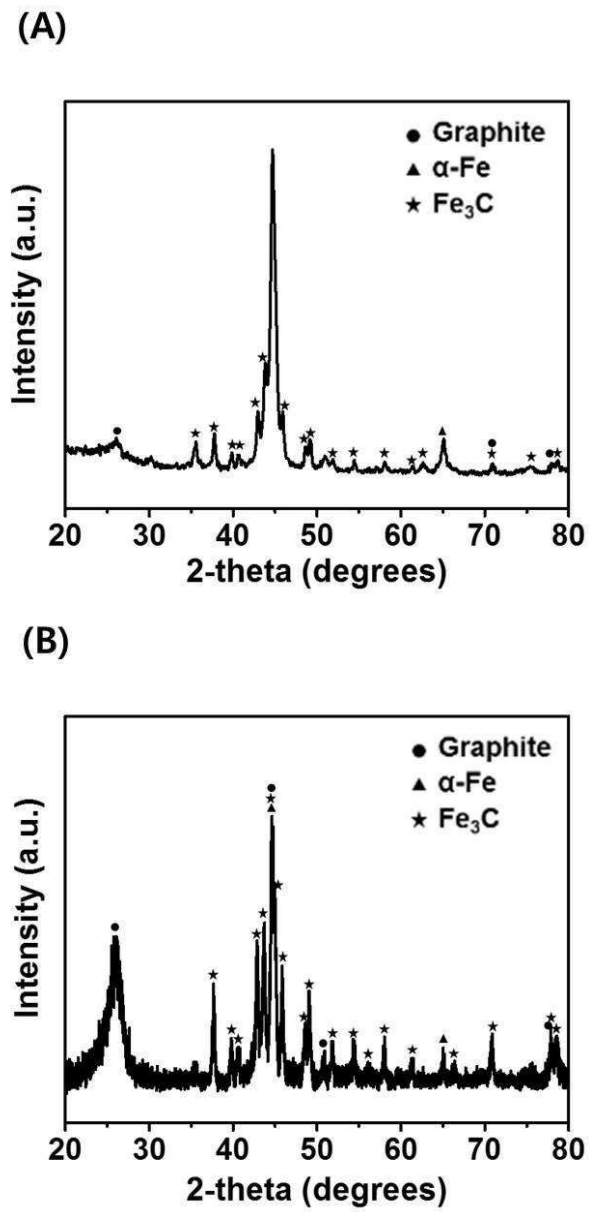
도면6



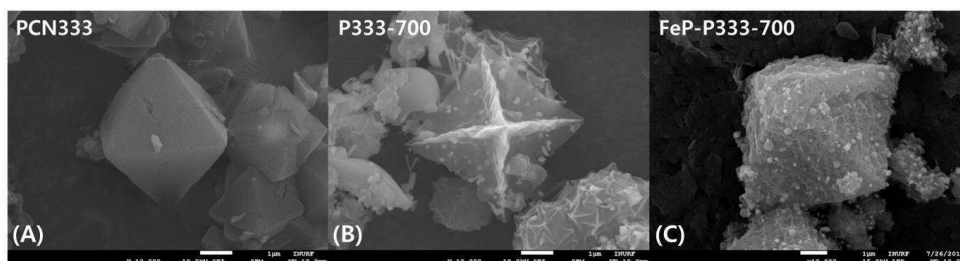
도면7



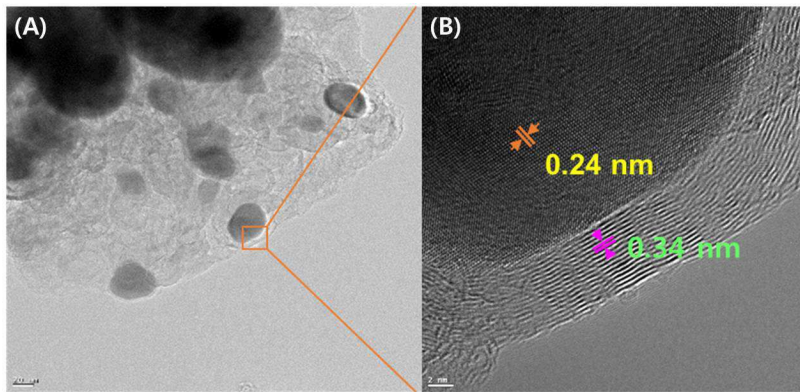
도면8



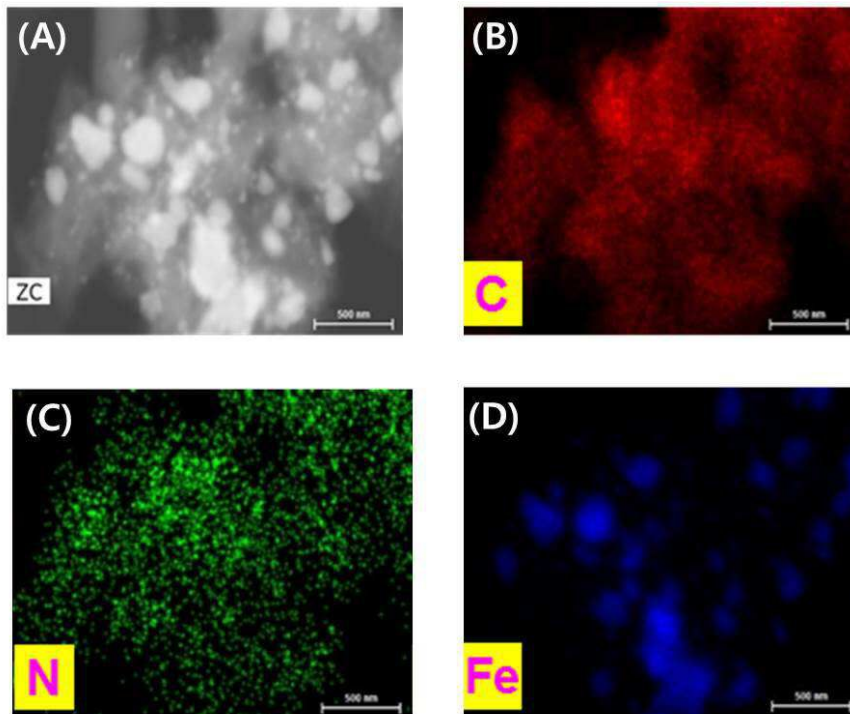
도면9



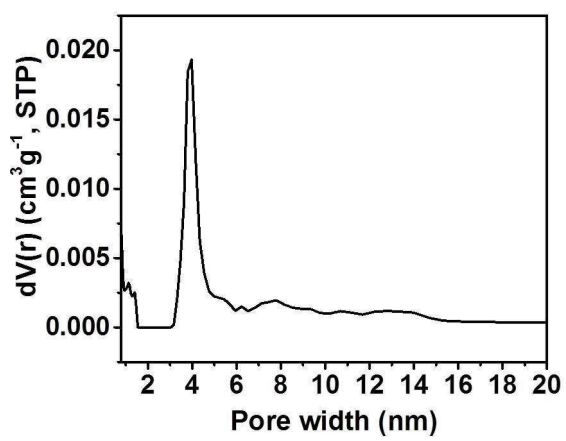
도면10



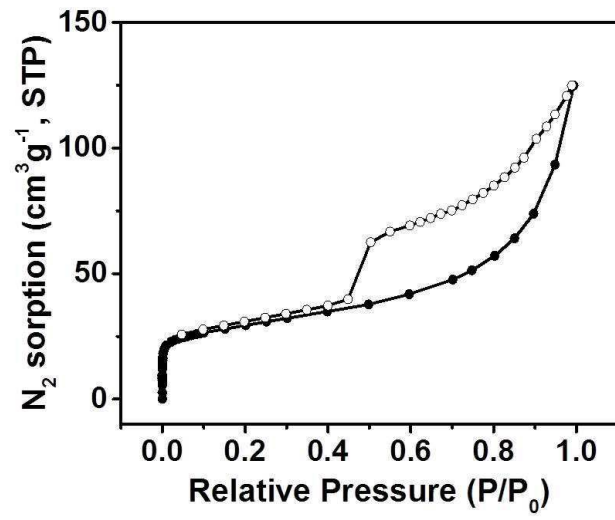
도면11



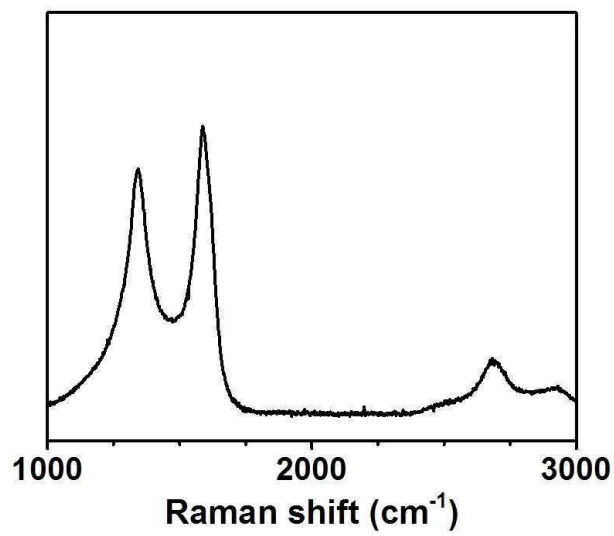
도면12



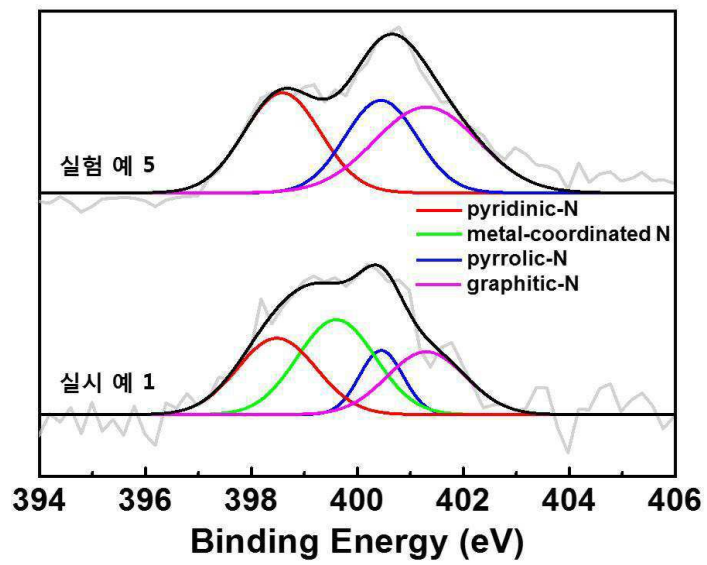
도면13



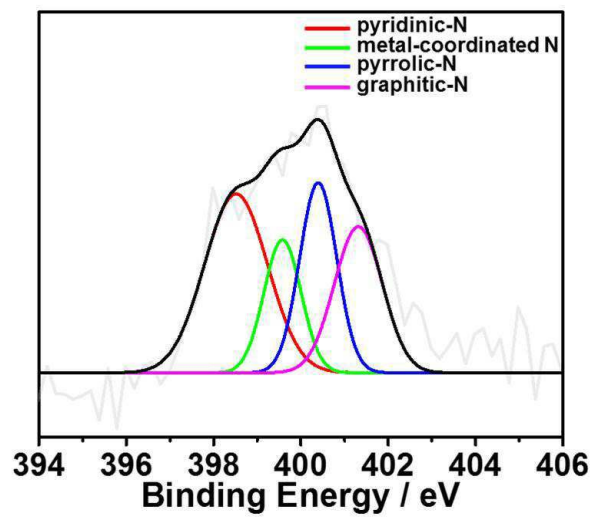
도면14



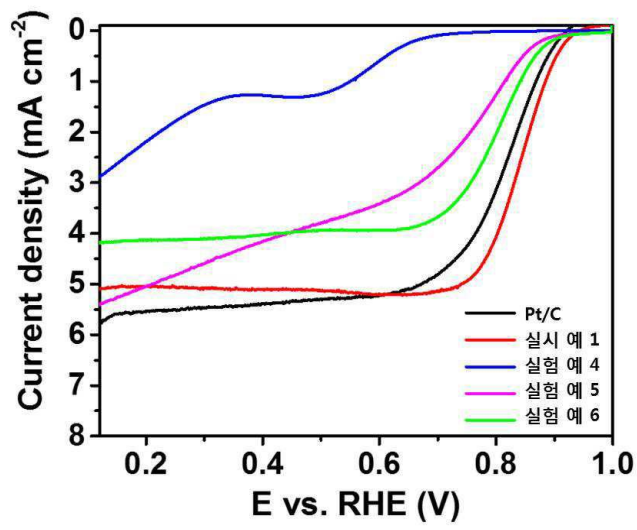
도면15



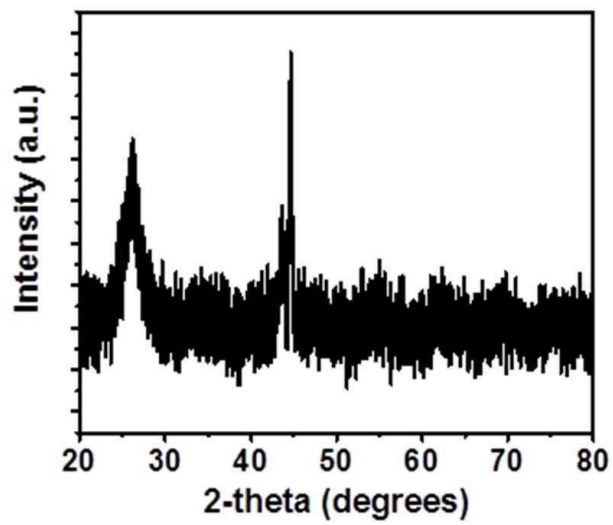
도면16



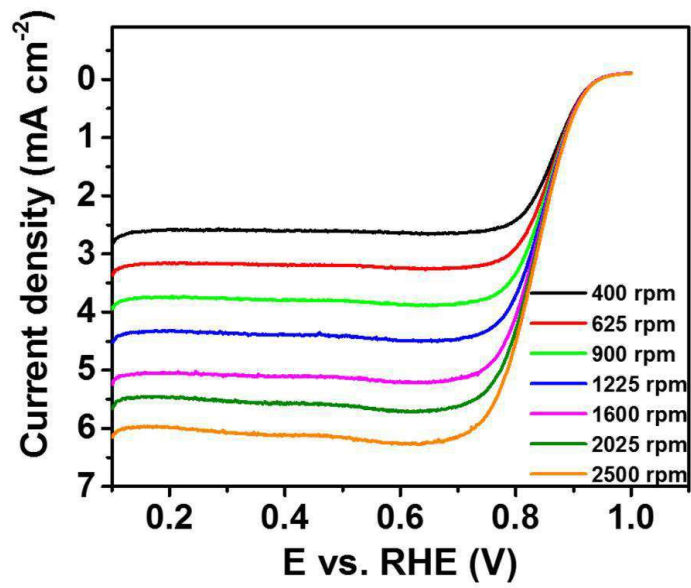
도면17



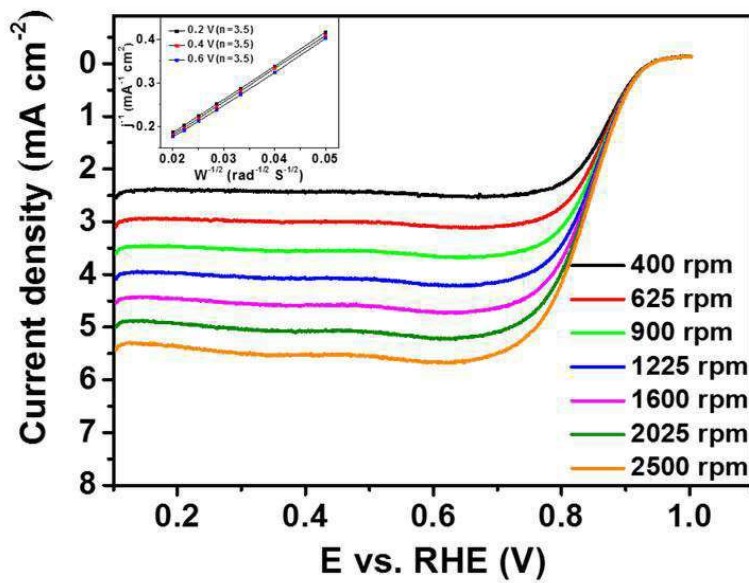
도면18



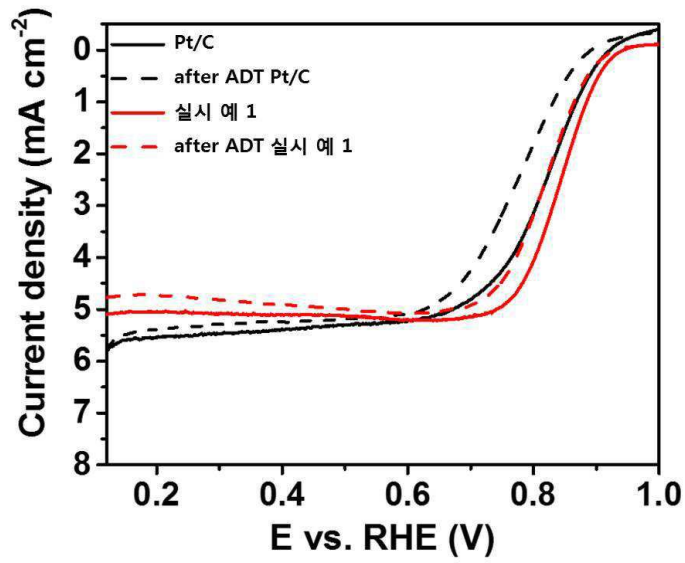
도면19



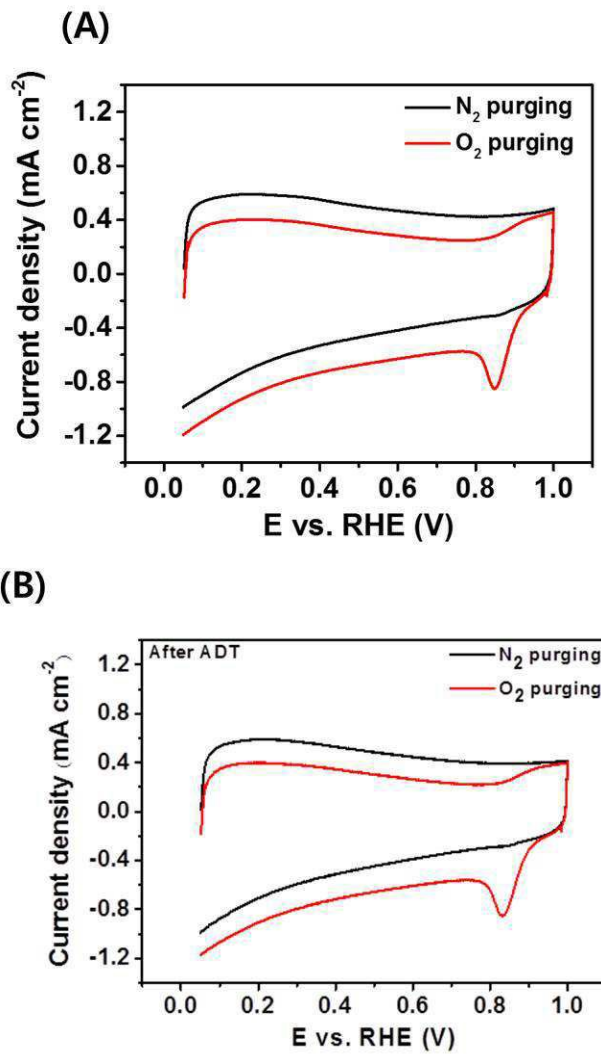
도면20



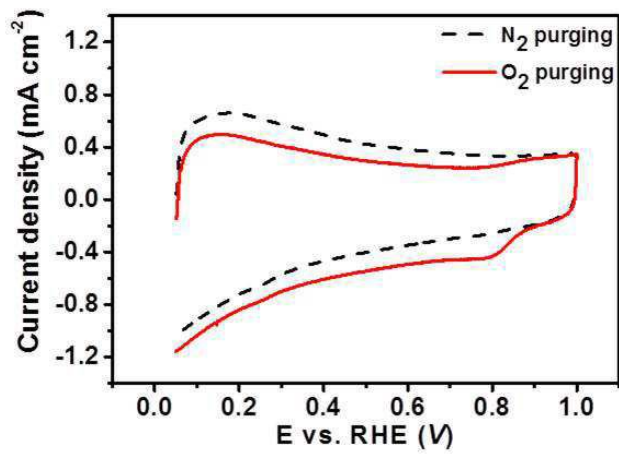
도면21



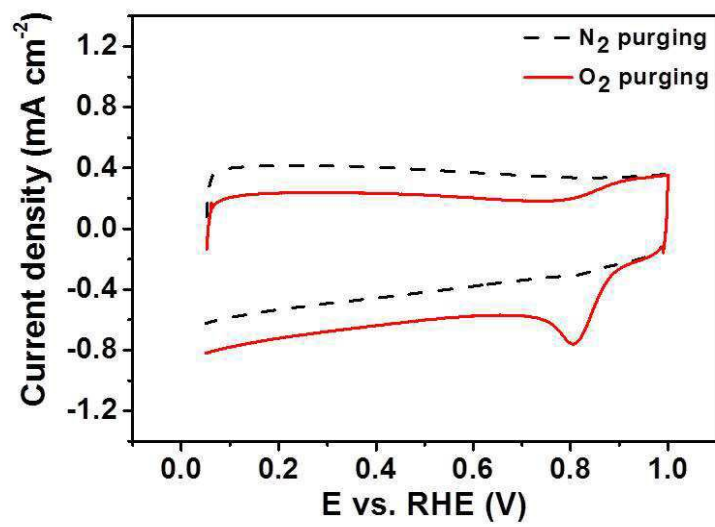
도면22



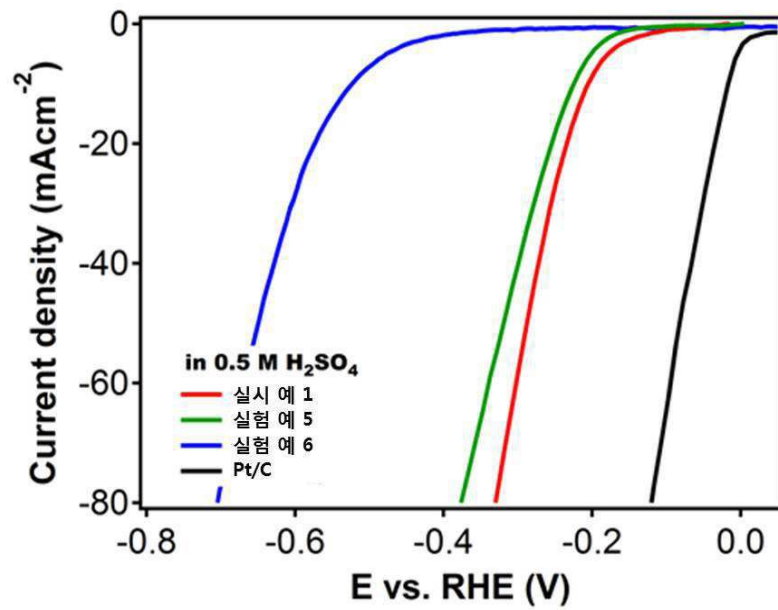
도면23



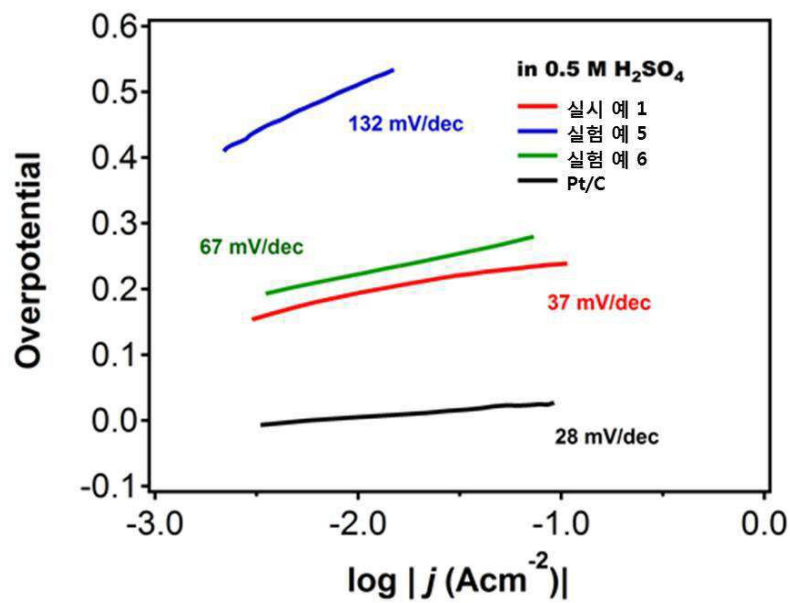
도면24



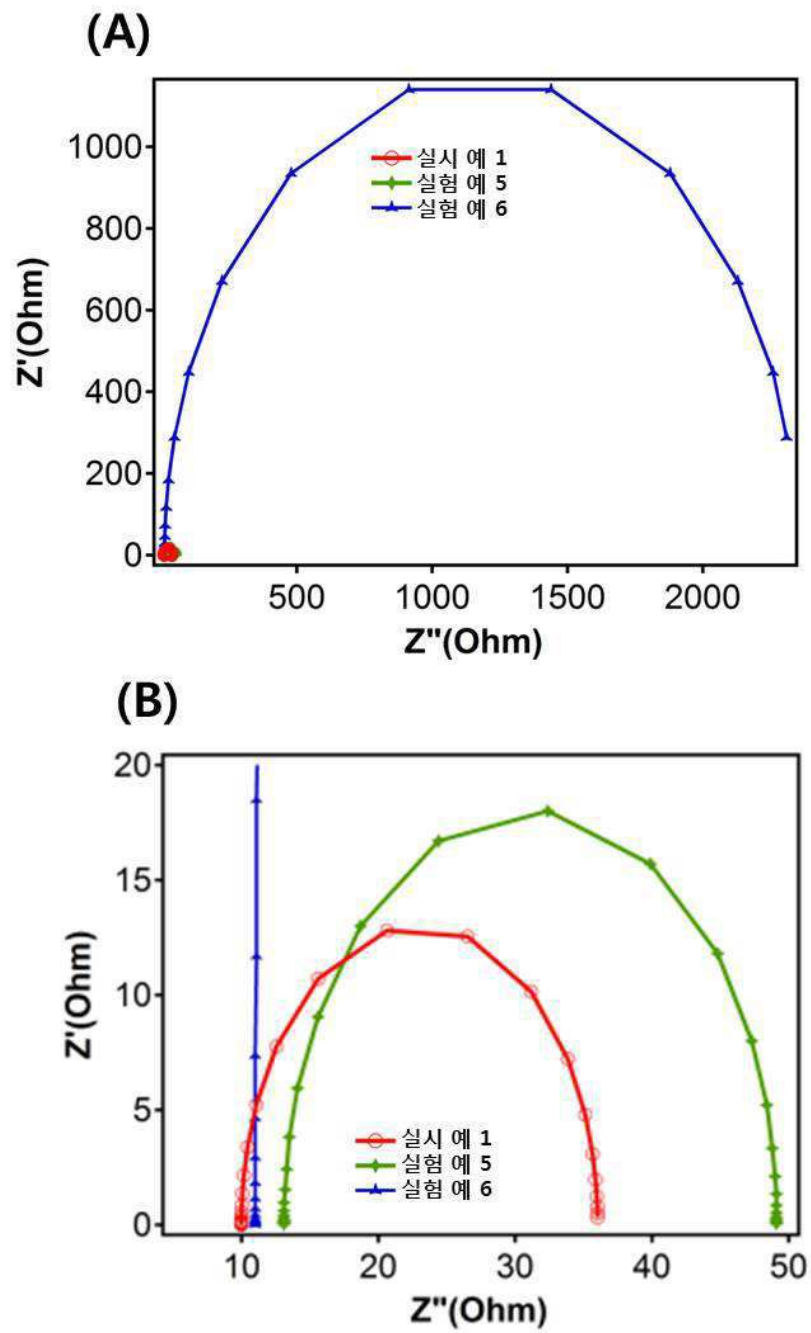
도면25



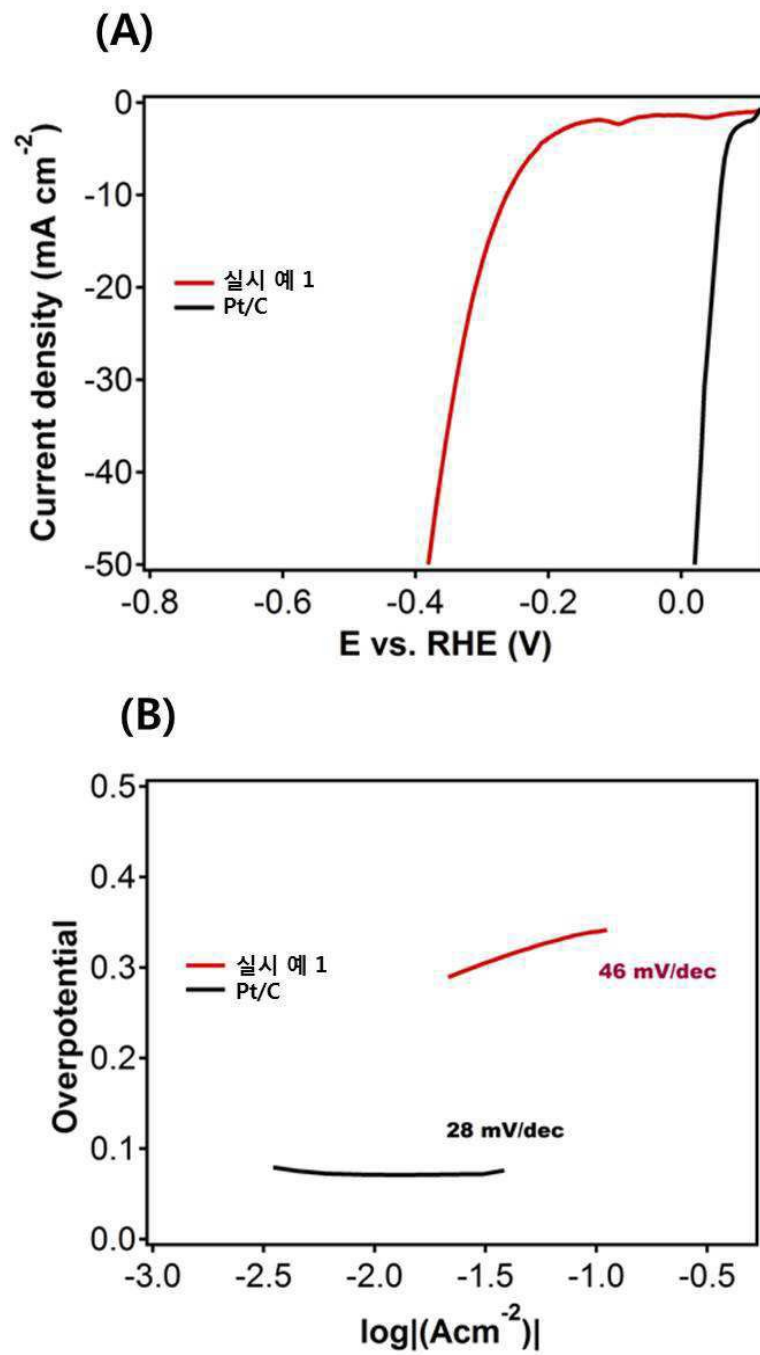
도면26



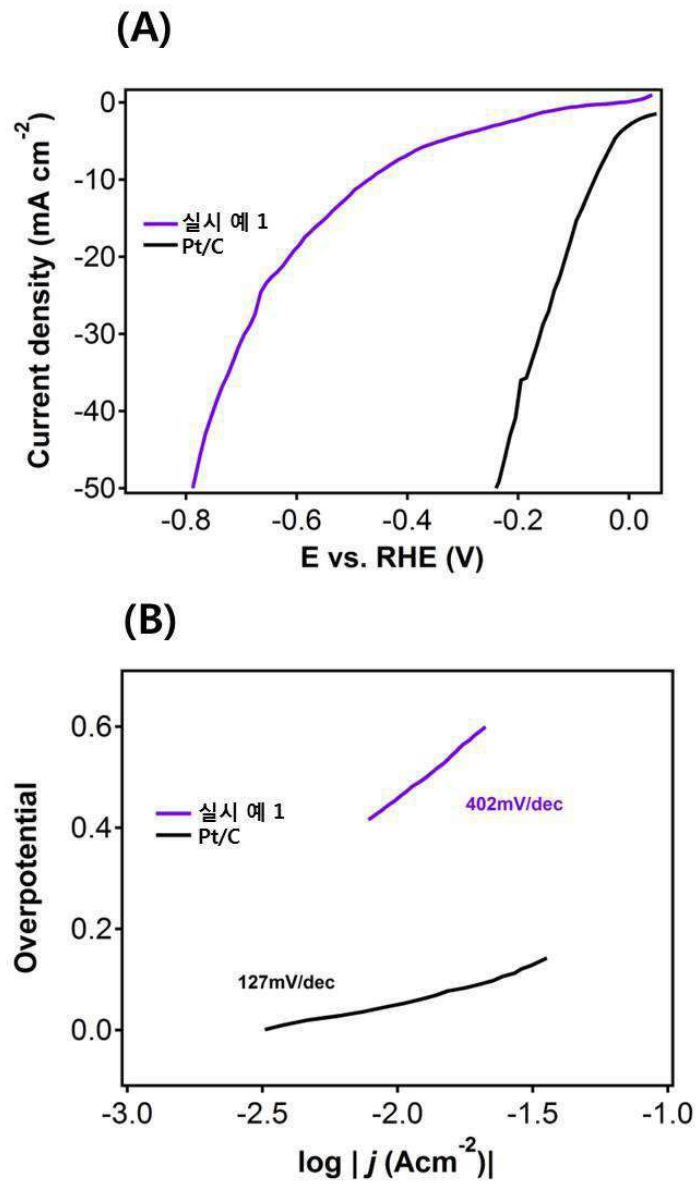
도면27



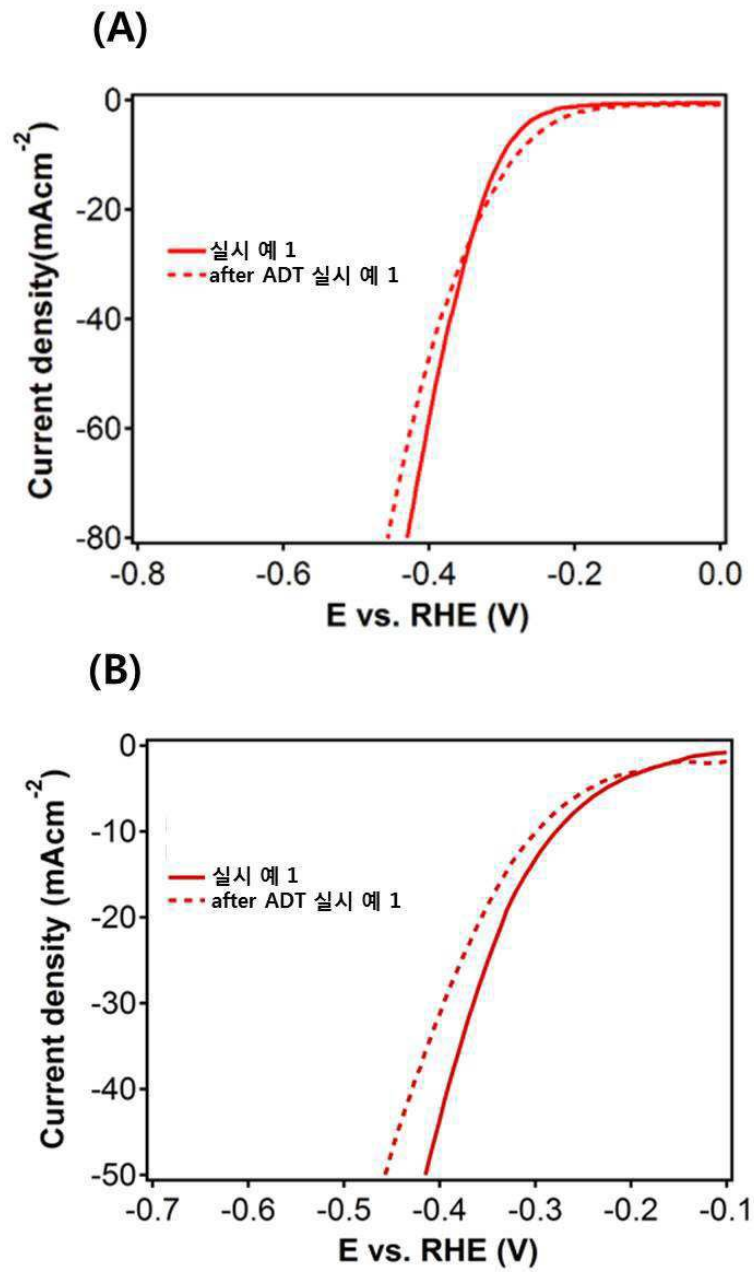
도면28



도면29



도면30



도면31

