



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016569
(43) 공개일자 2025년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/46 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) B01J 35/00 (2024.01)
B01J 35/00 (2024.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) C25B 11/091 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)
B01J 21/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0094044

(22) 출원일자 2023년07월19일

심사청구일자 2023년07월19일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

류정기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서동화

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

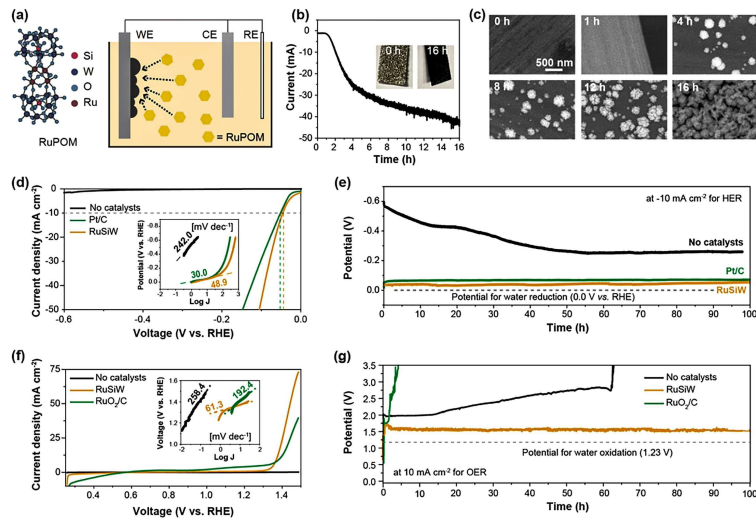
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 삼원계 금속 기반 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 시스템

(57) 요약

삼원계 금속 기반 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 시스템을 개시한다. 상기 삼원계 루테튬 촉매는 루테튬 산화물 코어; 및 실리콘(Si), 텅스텐(W) 및 루테튬 산화물을 포함하는 셸;을 포함할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 23/6527 (2013.01)
B01J 35/19 (2024.01)
B01J 35/30 (2024.01)
B01J 35/40 (2024.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/0236 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)

김현구

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김동연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

전다습

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186425
과제번호	2021R1A2C2013684
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	전극의 기체 젖음성 제어를 통한 효율적 다상 전기화학반응구현
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

루테튬 산화물 코어; 및
실리콘 (Si), 텅스텐 (W) 및 루테튬 산화물을 포함하는 셸;
을 포함하는,
삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 코어는 RuO_2 인 결정질 루테튬 산화물을 포함하고,
상기 셸은 실리콘 및 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x 는 0 초과인 유리수)인 루테튬 산화물을 포함하는
것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 셸은 상기 루테튬 산화물 상에 실리콘 및 텅스텐 코팅층을 포함하는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 셸은 비정질 루테튬 산화물 또는 비정질 실리콘 및 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x 는 0 초과인 유리수) 루테튬 산화물을 포함하는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 각각 상기 촉매 중 2 몰% 내지 20 몰%인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리콘 대 상기 텅스텐의 몰비는 1 : 8 내지 1 : 10인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 셀은 규소 텅스텐산 (silicotungstate)을 포함하는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매의 크기는 2 nm 내지 100 nm인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 셀의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 촉매는 광화학적 활성, 전기화학적 활성 또는 이들 모두를 갖는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매는 산성 전해질 조건에서 물 분해 활성을 갖는 것인,

상기 촉매는 이작용성(bifunctional) 촉매로서, HER (Hydrogen Evolution Reaction) 촉매 및 OER (Oxygen Evolution Reaction) 촉매로 활용되는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 촉매를 포함하는 전극; 및

상대전극;

을 포함하는,

수전해 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 시스템은 산성 환경에서 광화학적 촉매 반응, 전기화학적 촉매 반응 또는 이들 모두를 이용하여 물 분해하는 것인, 수전해 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 산성 환경은 pH 7 이하의 산성 전해질을 포함하는 것인, 수전해 시스템.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 촉매는 HER (Hydrogen Evolution Reaction) 촉매 및 OER (Oxygen Evolution Reaction) 촉매로 활용되고, 상기 상대 전극은 상기 촉매를 더 포함하는 것인, 수전해 시스템.

청구항 16

기재 상에 RuPOM (Polyoxometalate)을 전기화학적으로 증착하는 단계;

을 포함하고,

상기 RuPOM (Polyoxometalate)은 루테튬, 실리콘 및 텅스텐 원소를 포함하는 분자인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 RuPOM은 $[Ru_4(\mu-O)_4(\mu-OH)_2(\mu_2-O)_4(\mu_3-SiW_{10}O_{36})_2]$ 인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 기재는 금속 산화물, 금속, 합금 및 탄소계 물질 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 조합을 포함하는, 전극 또는 전극 기판인 것인, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 pH 4 이하의 산성 용매 환경 및 음극 전위 하에서 전기화학적으로 증착하는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 제조방법은, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 촉매를 제조하는 것인, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시의 실시 예들은, 삼원계 금속 기반 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 수전해 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수전해 기술은 친환경적 에너지를 통해 생성된 전기에너지를 고에너지 밀도를 지닌 수소 또는 탄소화합물 가

스 등으로 전환하는 기술이다. 즉, 수전해 기술은 물을 전기 화학적인 수전해 반응에 의해 전기분해하여 수소를 생산하는 기술이다. 수전해 반응에서 수소 발생 반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 및 산소 발생 반응 (Oxygen Evolution Reaction, OER)을 위해서는 이와 관련된 활성화 에너지를 극복하기 위한 효율적인 전극 촉매가 필요하다. 수전해 반응에 의한 수소 생산의 핵심은 물을 전기분해하여 수소와 산소를 생성하는 기술에 해당되지만, 수전해 반응에 의한 수소 생산에서 고가의 귀금속 기반 촉매가 필요하기 때문에 상용화에 어려움이 있다.

[0003] 수전해 반응에 의한 물 분해에서 전기 촉매 (Electrocatalyst)는 백금(Pt) 및 이리듐 (Ir)과 같은 백금족 금속 (Platinum group metals, PGM)이 주로 활용되고 있으나, 이러한 물질들은 희소한 특성을 가지며, 산성 조건에서 낮은 안정성으로 인하여 활용하기에는 경제적 측면에서 지속 가능성이 낮다. 따라서, 경제성 및 생산 효율을 향상시키기 위한 새로운 물 분해 반응 촉매의 개발이 필요하다.

[0004] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 상기 언급된 문제점을 해결하기 위해서, 새로운 구조의 신규한 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매를 제공할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 안정성 및 물 분해 효율을 향상시킬 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 산성 환경에서 우수한 촉매 활성 및 안정성을 제공할 수 있다.

[0006] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 RuPOM (Polyoxometalate)를 전극 또는 전극용 기재 상에 증착하여 새로운 구조의 신규한 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0007] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 실시 예들에 따른 신규한 삼원계 금속 기반 촉매를 포함하는 촉매전극을 제공할 수 있다.

[0008] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 본 개시의 실시 예들에 따른 신규한 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매를 이용한 광전기화학 촉매 활성을 이용하는 수전해 시스템을 제공할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 수전해 시스템은 광화학 촉매 활성 또는 전기화학 촉매 활성을 이용하는 물 분해 및 수소 생산을 위한 시스템일 수 있다.

[0009] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 본 개시의 실시 예들에 따른 신규한 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매를 이용한 물 분해 방법을 제공할 수 있다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 개시의 실시 예들에 따른, 삼원계 금속 기반 촉매는 루테튬 산화물 코어; 및 실리콘 (Si), 텅스텐 (W) 및 루테튬 산화물을 포함하는 셸;을 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시 예에 따라, 상기 코어는 RuO₂인 결정질 루테튬 산화물을 포함하고, 상기 셸은 실리콘 및 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x는 0 초과와 유리수)인 루테튬 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시 예에 따라, 상기 셸은 상기 루테튬 산화물 상에 실리콘 및 텅스텐 코팅층을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 따라, 상기 셸은 비정질 루테튬 산화물 또는 비정질 실리콘 및 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x는 0 초과와 유리수) 루테튬 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 각각 상기 촉매 중 2 몰% 내지 20 몰%인 것일 수 있다.

[0016] 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 대 상기 텅스텐의 몰비는 1 : 8 내지 1 : 10인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시 예에 따라, 상기 셸은 규소 텅스텐산 (Silicotungstate)을 포함하는 것일 수 있다.

- [0018] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매의 크기는 2 nm 내지 100 nm인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시 예에 따라, 상기 셀의 크기는 상기 셀의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 광화학적 활성, 전기화학적 활성 또는 이들 모두를 갖는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 산성 전해질 조건에서 물 분해 활성을 갖는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 이작용성(bifunctional) 촉매로서, HER (Hydrogen Evolution Reaction) 촉매 및 OER (Oxygen Evolution Reaction) 촉매로 활용되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 개시의 실시 예들에 따른 수전해 시스템은 본 개시의 실시 예들에 따른 촉매를 포함하는 촉매 전극; 및 상대 전극;을 포함할 수 있다.
- [0024] 일 실시 예에 따라, 상기 시스템은 산성 환경에서 광화학적 촉매 반응, 전기화학적 촉매 반응 또는 이들 모두를 이용하여 물 분해하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시 예에 따라, 상기 산성 환경은 pH 7 이하의 산성 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매는 이작용성(bifunctional) 촉매로서, HER 촉매 및 OER 촉매로 활용되고, 상기 상대 전극은 상기 촉매를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 본 개시의 실시 예들에 따른 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법은 기재 상에 RuPOM (Polyoxometalate)을 전기화학적으로 증착하는 단계;을 포함하고, 상기 RuPOM (Polyoxometalate)은 루테튬, 실리콘 및 텅스텐 원소를 포함하는 분자인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시 예에 따라, 상기 RuPOM은 $[Ru_4(\mu-O)_4(OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]$ 인 것일 수 있다.
- [0029] 일 실시 예에 따라, 상기 기재는 금속 산화물, 금속, 합금 및 탄소계 물질 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 조합을 포함하는, 전극 또는 전극 기판인 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시 예에 따라, 상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 음극 전위 하에서 전기화학적으로 증착하고, 상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 pH 4 이하의 산성 용매 환경 및 음극 전위 하에서 전기화학적으로 증착하는 것일 수 있다.
- [0031] 일 실시 예에 따라, 상기 제조방법은 본 개시의 실시 예들에 따른 삼원계 금속 기반 촉매를 제조하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 개시의 실시 예들에 따른 물 분해 방법은 본 개시의 실시 예들에 따른 시스템에서 광화학적 촉매 반응, 전기화학적 촉매 반응 또는 이들 모두를 이용하여 물 분해하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0033] 일 실시 예에 따라, 상기 물 분해 방법은 산성 환경에서 물 분해하여 수소를 생산하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 새로운 구조의 신규한 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매를 제공할 수 있다.
- [0035] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 삼원계 금속 (예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매를 이용하여 산성 조건에서 촉매 활성 (예: 물 분해 효율) 및 안정성이 향상된 수전해 시스템을 제공할 수 있다.
- [0036] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 안정성 및 물 분해 효율을 향상시킬 수 있는 촉매를 제공하고, 이는 수전해 시스템의 경제성 및 상용화 가능성을 높일 수 있다.
- [0037] 일 실시 예에 따라, 본 개시는 RuPOM (Polyoxometalate) 분자를 이용한 삼원계 금속(예: RuSiW) 기반 루테튬 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 일 실시 예에 따라, RuSiW의 증착 및 촉매 특성을 나타낸 것으로, (a) RuPOM의 분자 구조와 RuPOM을 전구체로 사용한 RuSiW의 증착에 대한 개략도, (b) 크로노암페로그램(Chronoamperogram), (c) 다양한 반응 시간 동안 RuSiW로 코팅된 전극의 SEM 이미지, (d) HER에 대한 RuSiW 및 상업용 Pt/C의 분극화 곡선(Polarization

curves), (f) OER에 대한 RuSiW 및 상업용 RuO₂의 분극 곡선 및 (g) 10 mA cm⁻²에서 OER에 해당하는 촉매의 장기 안정성의 평가이다.

도 2는 일 실시 예에 따라, 실시예에서 제조된 RuSiW의 특성을 나타낸 것으로, (a) XRD, (b) RuSiW의 라만 분광 분석, (c) RuSiW의 고해상도 명시야 TEM 이미지, (d) 암시야 STEM 및 (e) RuSiW의 EDX 원소 매핑 이미지(여기서, 주황색 사각형은 EDX 매핑 분석의 위치를 나타낸다) 및 (f) RuSiW의 ToF-SIMS 원소 깊이 프로파일이다.

도 3은 일 실시 예에 따라, 이작용성(bifunctional) HER 및 OER 촉매로서 RuSiW를 사용한 전체 물 분해 성능을 평가한 것으로, (a) 물 분해 시스템 및 작동 과정의 개략도, (b) 전체 전지(full cell)의 분극 곡선(Polarization curves): 애노드(anode) 및 (c) 100 mA cm⁻²에서 상응하는 전체 전지의 크로노볼타모그램(Chronovoltammogram)이다.

도 4는, 일 실시 예에 따라, (a) 단일 중 도핑(single-species (X_n-Ru*; X = Si or W and n = 1-6) doped) RuO₂의 개략도, (b-c) 단일 중 도핑 RuO에서 Ru*의 활성 중심에 대한 HER 및 Hirshfeld charge의 DFT(density functional theory) 계산된 반응 자유 에너지 다이어그램, 및 (c) 추세선에 따른 활성 중심(Ru*)의 전하와 수소 흡착 에너지의 상관 관계도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0040] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0041] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", "A 또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C", "A, B 및 C 중 적어도 하나", 및 "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 같은 문구들 각각은 그 문구들 중 해당하는 문구에 함께 나열된 항목들 중 어느 하나, 또는 그들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제1", "제2", 또는 "첫째" 또는 "둘째"와 같은 용어들은 단순히 해당 구성요소를 다른 해당 구성요소와 구분하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 구성요소들을 다른 측면(예: 중요성 또는 순서)에서 한정하지 않는다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.
- [0043] 이하, 본 개시의 삼원계 금속 기반 촉매, 이의 제조방법 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 일 실시 예들에 따른, 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 실리콘(Si), 텅스텐(W) 및 루테튬(Ru)의 삼원계 금속을 포함할 수 있다. 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 광화학적 촉매 활성, 전기화학적 촉매 활성 또는 이들 모두를 갖는 것으로, 이러한 촉매 활성화에 의해 재료(예: 물, 바이오 매스 등)를 분해 또는 개질시켜 수소, 분해 생성물, 플라스틱 등을 생산하는 반응 공정에 이용될 수 있다. 바람직하게는 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 수전해 반응에 이용되고 물 분해를 위한 광촉매 또는 전기 촉매로 활용될 수 있다. 더 바람직하게는 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 전기 화학적 물 분해 반응에 이용될 수 있다.
- [0045] 일 실시 예에 따라, 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 루테튬 산화물 코어; 및 실리콘(Si), 텅스텐(W) 및 루테튬 산화물을 포함하는 셸을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 촉매적으로 비활성 원소로 알려진 실리콘(Si) 및 텅스텐(W)이 구성된 새로운 구조의 촉매이며, 이러한 촉매 구조에 의해 수전해 공정(예: 산성 전해질을 적용한 물 분해 공정)에서 촉매 안정성 및 물 분해 반응 효율을 향상시킬 수 있다.

일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 (Si) 및 텅스텐 (W)은 산성 전해질 조건에서 수전해 반응에 의한 물 분해 활성 및 안정성을 향상시킬 수 있는 코어/셸 구조를 형성할 수 있다.

[0046] 일 실시 예에 따라, 상기 루테튬 산화물 코어는 결정질, 비결정질 또는 이들 모두를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 결정질 루테튬 산화물을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 루테튬 산화물 코어는 RuO_2 로 표시되는 결정질 루테튬 산화물을 포함할 수 있다.

[0047] 일 실시 예에 따라, 상기 셸에서 상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 입자 (예: 실리콘 입자, 텅스텐 입자), 금속간 화합물, 합금, 도핑 (예: 코도핑), 산 (acid) (예: 염), 및 산화물 중 적어도 하나 이상의 형태 또는 둘 이상 형태의 임의의 조합으로 촉매에 포함될 수 있다. 바람직하게는 입자 (예: 실리콘 입자, 텅스텐 입자), 도핑 (예: 코도핑), 산 (acid) (예: 염), 및 산화물 중 적어도 하나 이상의 형태 또는 둘 이상 형태의 임의의 조합으로 촉매에 포함될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 셸에서 상기 실리콘 (Si) 및 상기 텅스텐 (W)은 산성 pH에서 안정한 셸 구조를 형성할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 셸에서 상기 실리콘 (Si) 및 상기 텅스텐 (W)은 루테튬 (예: 루테튬 산화물)의 높은 촉매 활성 (예: 수소 발생 반응 (HER; hydrogen evolution reaction) 활성)을 위한 구조를 형성할 수 있다.

[0048] 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 각각 상기 촉매 중 2 몰% 내지 20 몰%; 3 몰% 내지 20 몰%; 5 몰% 내지 20 몰%; 8 몰% 내지 20 몰%; 10 몰% 내지 20 몰%; 12 몰% 내지 20 몰%; 15 몰% 내지 20 몰%; 16 몰% 내지 20 몰%; 18 몰% 내지 20 몰%; 2 몰% 내지 18 몰%; 2 몰% 내지 16 몰%; 2 몰% 내지 14 몰%; 또는 2 몰% 내지 10 몰%일 수 있다. 어떤 예에서 상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 각각 상기 촉매 중 2 몰% 내지 8 몰%일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 대 상기 텅스텐의 몰비는 1 : 8 내지 1 : 10; 1 : 8.2 내지 1 : 9.5; 1 : 8.5 내지 1 : 9.5; 또는 1 : 8.5 내지 1 : 9.0인 것일 수 있다. 언급된 몰 % 또는 몰비의 범위 내에 포함될 경우에 촉매의 촉매 활성(예: 산성 조건의 수전해 공정) 및 안정성이 향상된 촉매를 제공할 수 있다.

[0049] 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 및 상기 텅스텐은 루테튬 (Ru) (예: 루테튬 산화물)에 코도핑된 (co-doped) 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 셸에서 루테튬 (Ru) (예: 루테튬 산화물)은 촉매 활성 사이트일 수 있고, 실리콘 및 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x 는 0 초과와 유리수; 예: 0 초과 내지 5 이하)인 루테튬 산화물을 포함할 수 있다. 이러한 실리콘 및 텅스텐의 코도핑에 의해서 루테튬 (예: RuO_x)의 수전해 반응 (예: 산성 조건) (예: 물 분해 반응)에서 높은 HER 활성을 나타낼 수 있다. 일 실시예에 따라, 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 이작용성(bifunctional) 촉매로서, HER 촉매 및 OER 촉매로 활용될 수 있다.

[0050] 일 실시 예에 따라, 상기 셸은 상기 루테튬 산화물 상에 코팅된 실리콘 및 상기 텅스텐의 코팅층을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 셸에서 상기 루테튬 산화물은 루테튬 (예: 루테튬 산화물)(예: nanocrystalline RuO)에 상기 실리콘 및 상기 텅스텐이 코도핑된 (co-doped) RuO_x (Si, W-codoped RuO_x) (x 는 0 초과와 유리수)을 포함하고, 상기 RuO_x 상에 실리콘 및 텅스텐 코팅층을 더 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 코팅층은 산성 환경에서 촉매의 안정성 및 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 일 실시 예에 따라, 상기 실리콘 및 텅스텐 코팅층의 두께는 1 nm 내지 10 nm; 2 nm 내지 10 nm; 5 nm 내지 10 nm; 2 nm 내지 8 nm; 또는 3 nm 내지 6 nm일 수 있다. 상기 두께 범위 내에 포함되면 성능 저하되는 것을 방지하고, 물 분해 반응 활성을 향상시킬 수 있다.

[0052] 일 실시 예에 따라, 상기 셸은 상기 실리콘 및 상기 텅스텐에 의한 규소 텅스텐산 (silicotungstate)을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 규소 텅스텐산 (silicotungstate)은 상기 셸의 코도핑된 (co-doped) RuO_x (x 는 0 초과와 유리수)인 루테튬 산화물, 실리콘 및 텅스텐 코팅층 또는 이들 모두의 내부, 표면 또는 이들 모두에 분포할 수 있다. 어떤 예에서 상기 규소 텅스텐산 (silicotungstate)은 상기 코팅층 내, 표면 또는 이 둘에 분포할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 규소 텅스텐산 (silicotungstate)은 산성 환경에서 매우 안정한 물질에 해당되며, 상기 촉매의 산성 환경에서 성능 및 구조적 안정성을 제공하고, 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[0053] 일 실시 예에 따라, 상기 촉매의 크기(또는, 직경)는 2 nm 내지 100 nm; 5 nm 내지 100 nm; 15 nm 내지 100 nm; 20 nm 내지 100 nm; 40 nm 내지 100 nm; 또는 50 nm 내지 90 nm인 것일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 코어의 크기는 2 내지 100 nm; 10 내지 100 nm; 30 내지 100 nm; 50 내지 100 nm 또는 90 내지 100 nm 이고, 상기 셸의 크기(또는, 두께)는 1 nm 내지 10 nm; 2 nm 내지 10 nm; 5 nm 내지 10 nm; 2 nm 내지 8 nm; 또는 3 nm 내지 6 nm인 것일 수 있다. 상기 크기 범위 내에 포함되면 성능 저하되는 것을 방지하고, 물 분해 반응 활성을 향상시킬 수 있다.

- [0054] 본 개시의 실시 예들에 따른, 수전해 시스템은 본 개시의 실시 예들에 따른 삼원계 금속 기반 촉매를 적어도 하나 이상을 포함하는 전극; 및 상대 전극을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 수전해 시스템은 상기 삼원계 금속 기반 촉매를 포함하는 작업 전극 (working electrode; WE), 카운트 전극 (counter electrode; CE) 및 참조 전극 (reference electrode; RE)을 포함할 수 있다.
- [0055] 일 실시 예에 따라 상기 삼원계 금속 기반 촉매를 적어도 하나 이상을 포함하는 전극은 광전극 또는 촉매 전극일 수 있다. 바람직하게는 전기화학적 활성을 제공하는 촉매 전극일 수 있다.
- [0056] 일 실시 예에 따라, 상기 삼원계 금속 기반 촉매는 이작용성(bifunctional) 촉매로서, HER 촉매 및 OER 촉매로 활용되고, 상기 삼원계 금속 기반 촉매를 적어도 하나 이상을 포함하는 전극 및 상기 상대 전극은 각각 상기 삼원계 금속 기반 촉매를 포함할 수 있다.
- [0057] 일 실시 예에 따라, 삼원계 금속 기반 촉매를 적어도 하나 이상을 포함하는 전극은 전극 또는 전극 기재 상에 삼원계 금속 기반 촉매층을 포함할 수 있다. 상기 전극 및 상기 전극 기제는 하기의 제조방법에서 기재된 내용을 참조할 수 있다.
- [0058] 일 실시 예에 따라, 상기 수전해 시스템은 광화학적 촉매 반응, 전기화학적 촉매 반응 또는 이 둘 모두를 이용하여 물 분해할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 수전해 시스템은 전해질 환경에서 물 분해 반응을 진행하고, 상기 전해질 환경은 산성 전해질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질 환경은 산성 전해질을 포함하고, 상기 전해질 환경은 pH 7 이하; pH 7 미만; pH 6 이하; pH 5 이하; pH 4 이하; pH 3 이하; 또는 pH 2 이하일 수 있다. 어떤 예에서 상기 언급된 pH는 수전해 반응을 위한 pH 공정 조건에 해당될 수 있다.
- [0059] 일 실시 예에 따라, 상기 전해질은 0.1 M 이상, 0.5 M 이상; 1 M 이상; 3 M 이상; 0.1 M 내지 5 M; 0.1 M 내지 2 M; 또는 0.1 M 내지 1 M의 산 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 산 성분은 HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃, 및 Na₂SO₄ 및 H₂SO₄ 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0060] 일 실시 예에 따라, 상기 수전해 시스템은 물 외에 바이오 매스 등의 본 개시의 촉매 활성을 이용하여 수소 생산 반응이 진행될 수 있는 물질을 포함하거나 물과 혼합되어 포함될 수 있다. 즉, 상기 수전해 시스템은 광전기화학 촉매 활성으로 수소 생산이 가능한 물질을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 상기 수전해 시스템은 수소 생산뿐만 아니라 개질 반응에 의한 생성물을 획득할 수 있다.
- [0061] 본 개시의 실시 예들에 따른, 삼원계 금속 기반 촉매의 제조방법은 기재 상에 RuPOM (Polyoxometalate)을 전기화학적으로 증착하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0062] 일 실시 예에 따라, RuPOM (Polyoxometalate)은 루테튬, 실리콘 및 텅스텐 원소를 포함하는 분자 형태의 물 산화 촉매일 수 있다. 이러한 전기화학적 증착 공정에 의해서 루테튬, 실리콘 및 텅스텐의 삼원계 금속 기반의 새로운 구조의 촉매를 합성할 수 있다. 예를 들어, 상기 RuPOM은 $[Ru_4(\mu-O)_4(OH)_2(H_2O)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_2]$ 인 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시 예에 따라, 상기 기제는 금속 산화물, 금속, 합금 및 탄소계 물질 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 상기 기제는 광전기화학적 반응에 이용되는 전극 또는 전극용 기판일 수 있다. 어떤 예에서 상기 기제는 다공성 또는 메쉬 기재일 수 있다. 상기 기제는, Ti, Sn, Zn, Mn, Mg, Ni, W, Co, Fe, Ba, In, Zr, Cu, Al, Bi, Pb, Ag, Cd, Y, Mo, Rh, Pd, Sb, Cs, La, V, Si, Al 및 Sr 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 상기 기제는 언급된 원소에서 선택된 금속, 비금속, 산화물, 합금 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, Si, Fe₂O₃, Fe₃O₄, BiVO₄, Bi₂WO₄, TiO₂, SrTiO₃, ZnO, CuO, Cu₂O, NiO, SnO₂, CoO, In₂O₃, WO₃, MgO, CaO, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, PbO, ZrO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐징크옥사이드(IZO), 인듐징크 틴옥사이드 (IZTO), 알루미늄징크옥사이드 (AZO), 갈륨징크옥사이드 (GZO), 플로린틴 옥사이드(FTO), 인듐틴옥사이드-은-인듐틴옥사이드 (ITO-Ag-ITO) 또는 인듐징크옥사이드-은-인듐징크옥사이드 (IZO-Ag-IZO) 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 물질은, 카본 분말, 카본 페이퍼 (carbon paper), 카본 섬유 (carbon fiber), 카본 천(carbon cloth), 카본 펠트 (carbon felt), 글래스 카본 (glassy carbon), CNT(carbon nanotube), CNT 페이퍼 및 그래핀 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 일 실시 예에 따라, 상기 기제는 투명 기재; 및 상기 투명 기재 상에 금속 산화물, 금속, 합금 및 탄소계 물질 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 기제는 광촉매 또는 전기 촉매 활성에 이용되는 촉매 전극 또는 광전극에 적용 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다.

예를 들어, 상기 투명 기재는 유리, 사파이어 또는 투명 폴리머기판일 수 있다.

[0065] 일 실시 예에 따라, 상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 RuPOM (Polyoxometalate)을 상기 기재 상에 음극 전위 하에서 전기화학적으로 증착하고 상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 상온(rt) 내지 100 °C 온도 및 1 시간 이상; 바람직하게는 2 시간 이상; 또는 3 시간 내지 50 시간 동안 증착할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 전기화학적으로 증착하는 단계는 산성 용액 내에 분자 촉매 (RuPOM)을 투입하고 분산시키고 음극 포텐셜을 가하여 전기 증착할 수 있다. 예를 들어, 0.1 mM 내지 20 mM; 0.5 mM 내지 15 mM; 0.5 mM 내지 10 mM; 0.5 mM 내지 8 mM; 0.5 mM 내지 5 mM; 또는 0.5 mM 내지 2 mM (분산 용액 50 mL 기준)의 분자 촉매 (RuPOM) 농도 및 0.1 M 내지 1 M의 산 성분 및 pH 4 이하; pH 3 이하 또는 pH 1 이하의 산성 조건에서 -0.3 V 내지 -1 V (vs. RHE)의 전압을 가하여 증착할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 분자 촉매 (RuPOM)는 50 mL 기준 1 mM RuPOM의 농도로 황산 전해질에 투입되고, 황산 전해질 조건 (예: 0.5 M H₂SO₄; pH ~ 0.3)에서 16시간 동안 전기화학적 음극 증착 (electrochemically cathodic electrodeposition) 환경인 -0.3 V vs. RHE에서 진행될 수 있다.

[0066] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0067] 실시예

[0068] (1) [Ru₄(μ-O)₄(OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂](RUROM)의 제조방법

[0069] β₂-Undecatungstosilicate의 합성

[0070] 규산나트륨 (Sodium metasilic; 5 mmol)을 10 mL의 탈이온화 (DI) 물 (용액 A)에 용해시키고, 텅스텐산 나트륨 2 수화물 (sodium tungstate dihydrate; 55 mmol)을 30 mL의 탈이온수 (용액 B)에 용해시켰다. 이어서, 16.5 mL의 4 M HCl을 격렬한 교반 하에 용액 B에 10분에 걸쳐 0.1 mL 분량으로 첨가하였다. 그 후, 용액 A를 용액 B에 붓고, 혼합물의 pH를 100분 동안 소량의 4 M HCl을 첨가하여 5 내지 6 사이로 조정하였다. 다음으로, KCl 9g을 교반하면서 용액에 첨가하고, 침전물을 여과하여 수집하였다. 모든 침전물을 DI 물 85 mL에 재용해시킨 후 불용성 물질을 신속히 제거하였다. 8g의 KCl을 여과된 용액에 첨가하고 5mL의 2M KCl 용액으로 2회 세척하였다. 다음으로 침전물을 공기 중에서 건조시켰다.

[0071] γ-Decatungstosilicate의 합성

[0072] β₂-Undecatungstosilicate(0.5mmol)를 25 °C에서 DI water 15mL에 용해하고 불용성 불순물을 여과하여 신속하게 제거하였다. 2M의 K₂CO₃용액을 첨가하여 용액의 pH를 9.1로 빠르게 조정하였다. 용액의 pH를 지속적으로 모니터링하고 정확히 16분 동안 2M의 K₂CO₃ 용액을 첨가하여 유지하였다. 이어서 KCl 4g을 첨가하여 γ-decatungstosilicate의 칼륨염을 침전시켰다. 용액의 pH는 소량의 2 M K₂CO₃ 용액을 첨가하여 침전 동안 신속하게 9.1로 유지하였다. 다음으로, 침전물을 여과하여 수집하고, 1M의 KCl 용액으로 세척한 후 공기 중에서 건조하였다.

[0073] Rb₈K₂[Ru₄(μ-O)₄(OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂] 25H₂O (RuPOM)의 합성

[0074] RuCl₃(19.8 mmol)을 15mL의 탈이온수(용액 A)에 RuCl₃·H₂O(2.66mmol)를 15mL의 탈이온수(용액 B)에 용해하였다. 또한, 1.35mmol의 γ-decatungstosilicate를 50mL의 따뜻한(~40 °C) 탈이온수(용액 C)에 용해시키고 실온으로 냉각하였다. 용액 B를 신속하게 용액 C에 부은 다음 혼합물의 pH를 6M HCl 3-40 방울을 첨가하여 조절하였다. 5 ml 동안 추가로 교반한 후, 용액 A를 상기 혼합물에 소량씩 천천히 첨가하였다. 임의의 불용성 불순물을 여과에 의해 제거하고 결정화를 위해 실온에 두었다. 1-3일 후, 침전물을 여과하여 수집하고 공기 중에서 건조시켰다. 합성된 RuPOM의 입자 크기는 약 1 nm 내지 2 nm이다.

[0075] RuSiW의 전기 증착(Electrodeposition)

[0076] 도 1에 나타난 바와 같이, 전기 증착 장치 내에 원하는 전극을 배치하고, RuSiW 전기 증착하였다.

[0077] RuSiW는 1 h, 4 h, 8 h, 12 h, 16 h 및 20 h 동안 -0.3 V_{RHE}의 constant potential에서 0.5 M H₂SO₄ (pH ~1) 내의 1 mM RuPOM을 사용하여 원하는 전극 상에 전기 증착된다. 상기 전극은 다양한 다공성 전극 (CFP(carbon

fiber paper), NF (nickel foam) 및 Ti mesh) 및 산화물 전극 (FTO 전극)일 수 있다.

특성 분석

(1) RuSiW의 입자 크기

RuPOM의 전착 시간에 따른 RuSiW 입자크기의 변화는 표 1에 나타내었다.

[표 1]

증착 시간(h)	입자 크기(nm)
4	39
8	61
12	72
16	83
20	107

*-0.3 V_{RHE}의 음극 전위(cathodic potential) 조건

도 1은 RuSiW의 증착 및 촉매 특성을 나타낸 것이다. (a) RuPOM의 분자 구조와 RuPOM을 전구체로 사용한 RuSiW의 증착에 대한 개략도, (b) 다음 조건 하에서 RuSiW의 증착 동안 측정된 크로노암페로그램(Chronoamperogram): 작업 전극(WE)으로서의 CFP, 전구체 용액으로서 0.5M H₂SO₄ 중의 1 mM RuPOM 용액, 및 -0.3 V_{RHE}의 인가된 바이어스. 삽입도는 RuSiW 증착 전후의 전극 사진을 보여준다. (c) 다양한 반응 시간 동안 RuSiW로 코팅된 전극의 SEM 이미지이다. (d) HER에 대한 RuSiW 및 상업용 Pt/C의 분극화 곡선(Polarization curves). 삽입도는 해당 타펠 플롯(Tafel plot)을 나타낸다. (e) 10 mA cm⁻²에서 HER(hydrogen evolution reactions) 동안 해당 촉매의 장기 안정성이다. (f) OER(oxygen evolution reactions)에 대한 RuSiW 및 상업용 RuO₂의 분극 곡선. 삽입도는 해당 타펠 플롯을 나타낸다. (g) 10 mA cm⁻²에서 OER에 해당하는 촉매의 장기 안정성이다. RuSiW는 HER의 경우 상업용 Pt/C 및 OER의 경우 RuO₂/C보다 성능이 우수했으며 적어도 100 시간 동안 산성 물 분해 동안 안정적으로 유지된다.

RuSiW의 XRD, 라만 분광법, HR-TEM 및 ToF-SIMS를 분석하였다. 그 결과는 도 2에 나타내었다.

도 2의 (a)는 FTO 전극에 전기 증착된 RuSiW의 XRD 패턴이고, (b)는 라만 분광법을 활용한 RuPOM에서의 RuSiW 전환을 확인할 수 있으며, 샘플은 불소가 도핑된 주석 산화물 전극(FTO)은 XRD 분석을 위한 기관 및 CFP는 라만 분석을 위한 기관으로 활용되었다. 도 1의 (c)는 HR-TEM 분석에서 비정질 Si, W dominant shell 두께를 확인할 수 있다. 도 1의 (d) 내지 (e)는 Dark-field STEM 분석 (도 1의 (d))을 활용한 나노입자의 크기 및 EDS 매핑 (도 1의 (e))활용하여 Si, W shell과 Ru core dominant 상을 확인할 수 있다. 도 1의 (f)는 ToF-SIMS 분석법을 활용한 Ru core/W;Si shell dominance 확인할 수 있다.

도 1 및 도 2를 살펴보면, 실시예는 Ru 기반 폴리옥소메탈레이트 (Polyoxometalate, POM)의 전기화학적 증착을 통해 산성 조건 (예: 산성 전해질)에서 물 분해 반응을 수행할 수 있는 새로운 형태의 삼원계 금속 기반 촉매 (예: RuSiW)를 합성하였다. 분자 형태의 물 산화 촉매 [Ru₄(μ-O)₄(OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂] (RuPOM)를 음극 전위 하에서 다양한 전극의 표면에 전기화학적으로 증착을 시도하였다. 최종적으로 Si 및 W로 코도핑(codoped)된 루테튬 나노입자 (RuSiW)를 전극 표면에 형성하였다.

즉, 전자 현미경 및 분광분석을 통해, 합성된 RuSiW 촉매가 나노결정질 RuO₂ 코어와 Si 및 W가 코팅된 RuOx 셸로 구성되어 있음을 확인하였다. 또한 기존 연구들에 주로 사용되던 Pt/C 및 RuO₂/C 와 비교하여 보다 높은 안정성 및 우수한 HER/OER 활성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도 3은 이작용성(bifunctional) HER 및 OER 촉매로서 RuSiW를 사용한 전체 물 분해 성능을 평가하였다. (a) 물 분해 시스템 및 작동 과정의 개략도, (b) 전체 전지(full cell)의 분극 곡선(Polarization curves): 애노드(anode)로서 CFP 상의 RuSiW, 캐소드(cathode)로서 Ti 메쉬 상의 RuSiW 및 전해질로서 0.5M H₂SO₄. (c) 100 mA cm⁻²에서 상응하는 전체 전지의 크로노볼타모그램(Chronovoltammogram)이다.

도 3을 살펴보면, 삼원계 금속 기반 촉매 (RuSiW)는 산성 조건 (0.5 M H₂SO₄)에서 최소 100 시간 이상 성능 저

하 없이 물 분해반응 활성을 유지하였고, 10 mA cm^{-2} 에서 HER 및 OER에 대한 매우 낮은 과전위 (각각 30 mV 및 170 mV)를 나타낸 것을 확인하였다.

[0091] 도 4는, (a) 단일 종 도핑(single-species (X_n -Ru*; $X = \text{Si or W}$ and $n = 1-6$) doped) RuO_2 의 개략도이고, (b-c) 단일 종 도핑 RuO_2 에서 Ru*의 활성 중심에 대한 HER 및 Hirshfeld charge의 DFT (density functional theory) 계산된 반응 자유 에너지 다이어그램이다. 즉, (b) HER의 반응 자유 에너지 다이어그램 (Reaction free energy diagram) 및 (c) 추세선에 따른 활성 중심 (Ru*)의 전하와 수소 흡착 에너지의 상관 관계이다. Ru, W 및 Si의 전기 음성도(electronegativity)는 도면 내에 표시하였다.

[0092] 도 4를 살펴보면, 합성된 코어/셸 구조의 삼원계 금속 기반 촉매 (RuSiW)는 셸 구조가 산성 pH 에서 매우 안정한 규소 텅스텐산 (silicotungstate)으로 구성되어 있기 때문에 기존 촉매와 차별되는 높은 안정성을 나타낼 수 있다. 이는 밀도범함수이론 (Density Functional Theory, DFT) 분석을 통해 삼원계 금속 기반 촉매 (RuSiW)의 높은 HER 활성이 W 및 Si의 코도핑에 의한 RuO_x 의 d-밴드 중심의 재구성 때문임을 확인하였다. W 및 Si로 RuO_x 를 코도핑 할 경우 RuO_x 의 낮은 수소 흡착 강도를 증가시키고, HER에 적합한 원자 구성을 채움으로써 HER을 용이하게 할 수 있다. 체계적인 전산 분석은 Si 및 W의 코도핑이 d-밴드 중심의 이동 및 원자 구성의 최적화를 통해 수소 흡착 강도를 조절함으로써 RuO_2 또는 RuO_x 의 HER 활성을 상승적으로 개선할 수 있음을 시사한다.

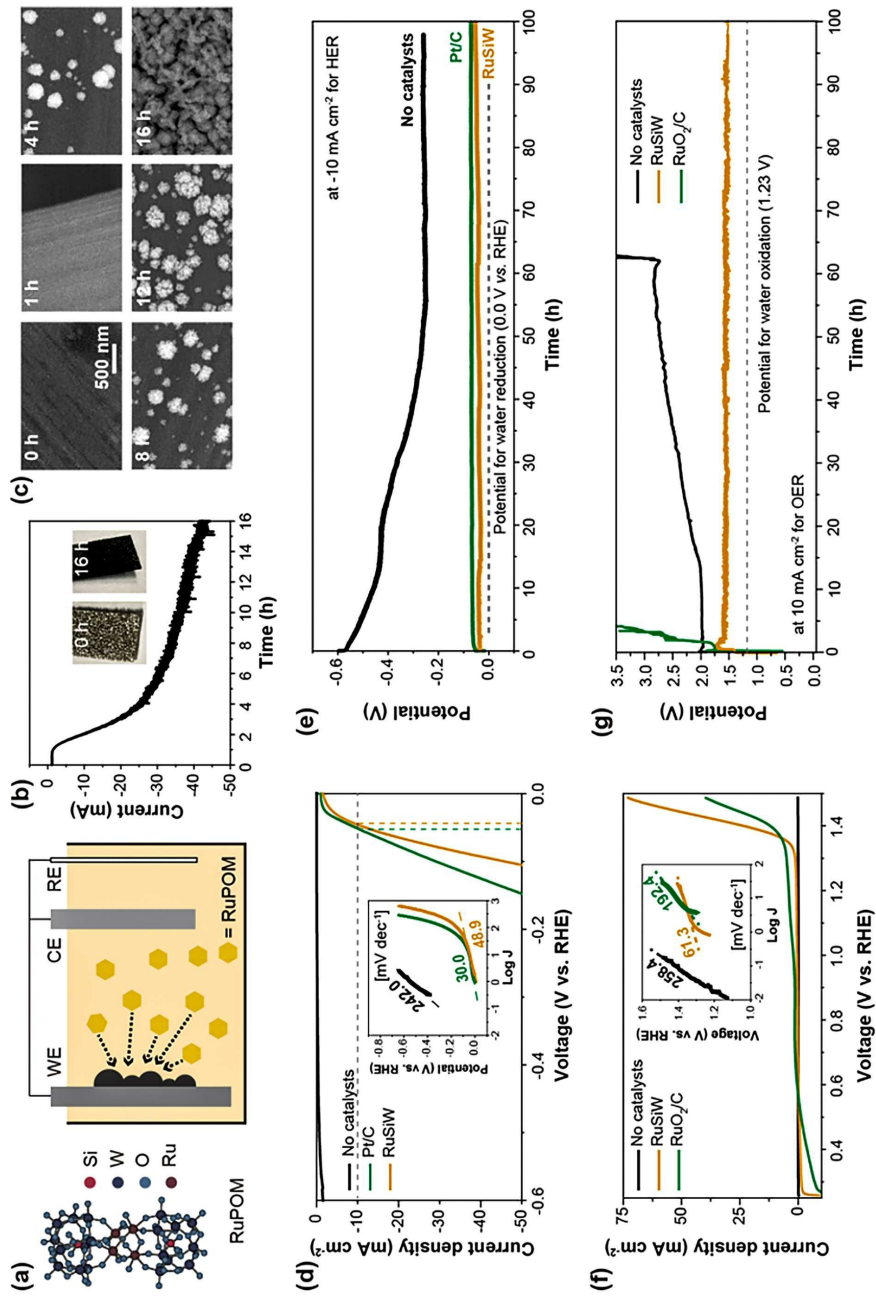
[0093] 본 개시는 RuPOM 의 전기화학적 반응 (electrochemical evolution) 통해 산성 물 분해를 위한 효율적이고 안정적인 이중 기능 HER/OER 촉매로서 RuSiW 를 합성하였고, XRD, 라만 분광법, TEM 및 ToF-SIMS 분석은 RuSiW 가 rutile RuO_2 의 나노결정 코어와 Si, W-codoped RuO_x 의 비정질 셸로 구성되어 있음을 보여준다.

[0094] 본 개시는 RuPOM 의 전기화학적 증착 방법을 통하여 Si 및 W와 같이 촉매적으로 비활성이며 덜 탐색된 원소가 활용된 전례 없는 전기화학적 물 분해 반응을 위한 루테튬 (Ru) 기반 촉매 (예: 삼원계 금속 기반 촉매 (RuSiW))를 제공할 수 있다. 상기 촉매는 산성 조건에서 매우 좋은 안정성 및 물 분해 반응 효율을 나타낼 수 있다. 즉, 상기 촉매는 삼원계 금속에 의한 새로운 구조를 갖는 루테튬 (Ru) 기반 촉매를 제공할 수 있고, 이는 기존의 루타일 (Rutile) RuO_2 와 같은 루테튬계 (Ru) 물 분해반응 촉매에 비하여 산성 조건에서 고안정성 및 고효율을 나타낼 수 있다.

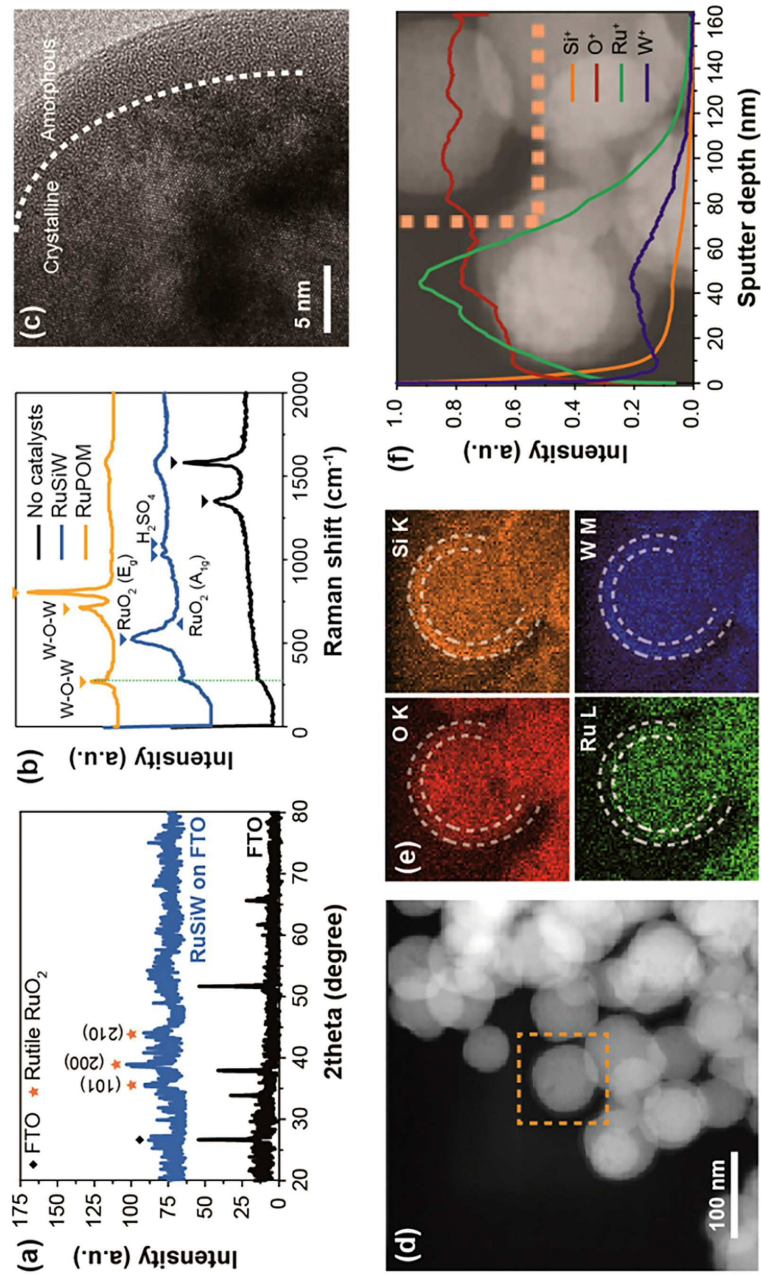
[0095] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

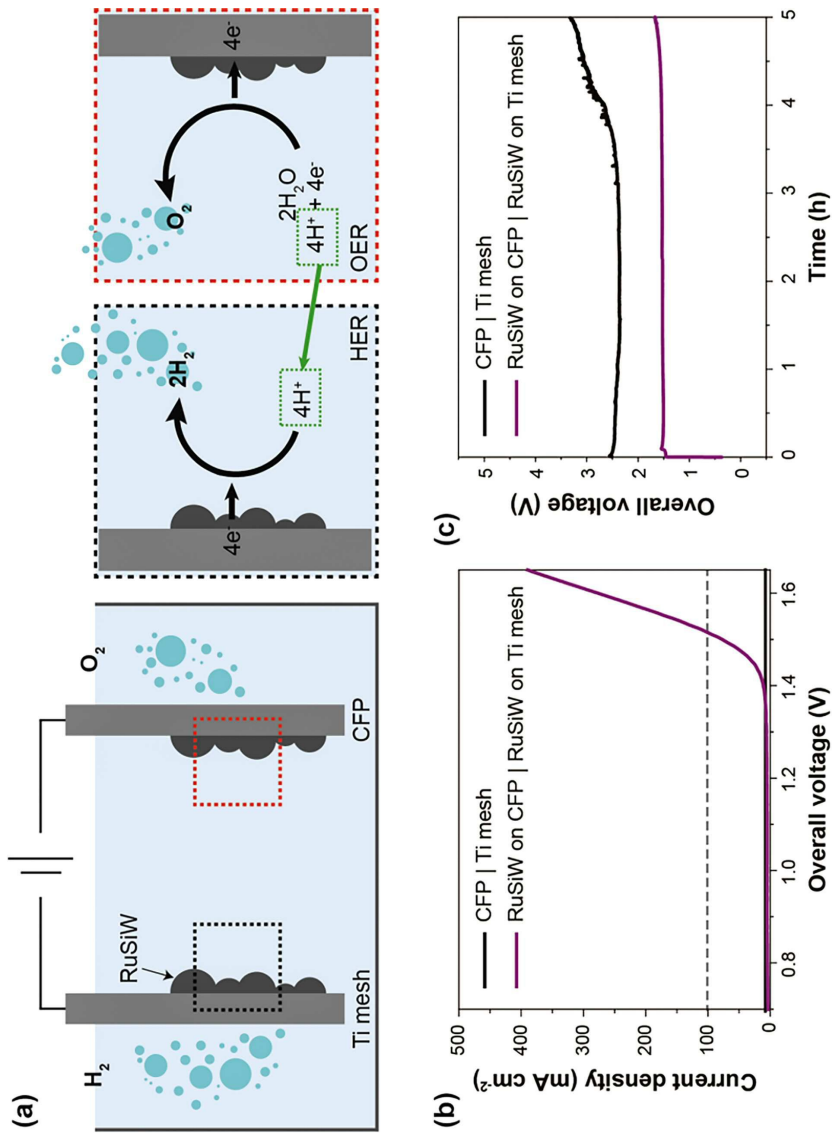
도면1



도면2



도면3



도면4

