

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0123520
(43) 공개일자 2019년11월01일(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/925 (2013.01)
H01M 4/9075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0047329
(22) 출원일자 2018년04월24일
심사청구일자 2018년04월24일(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
백두산
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
서보라
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

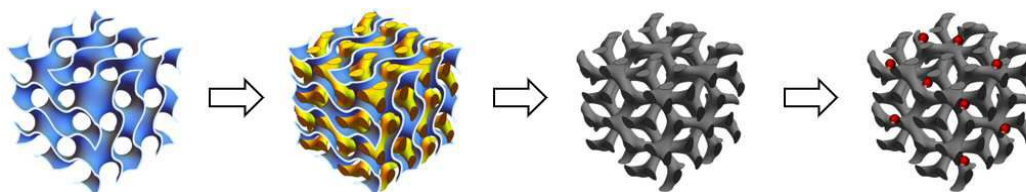
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **고활성 전극 촉매의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 고활성 전극 촉매**

(57) 요약

본 발명의 일 측면에 따르면 고활성 전극 촉매의 제조방법을 제공하며, 상기 고활성 전극 촉매의 제조방법은 다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계; 상기 주형 틀에 물리브데늄 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 물리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계; 상기 주형 틀을 제거하여 다공성 구조를 포함하는 물리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계; 및 상기 물리브데늄 카바이드 구조체의 다공성 구조에 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057435

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 해양생태계 보호를 위한 전기축매 기초연구실

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계;
상기 주형 틀에 몰리브데늄 전구체를 담지시키는 단계;
상기 주형 틀에 담지된 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계;
상기 주형 틀을 제거하여 다공성 구조를 포함하는 몰리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계; 및
상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 다공성 구조에 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계;를 포함하는,
고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 주형 틀은, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계는,
상기 주형 틀에 담지된 몰리브데늄 전구체에, 메탄, 에탄, 아세틸렌, 프로필렌, 부탄 및 일산화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 가스를 분사하여 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 것인,
고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 주형 틀의 기공의 평균 크기는, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 평균 크기보다 큰 것인,
고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 주형 틀의 기공의 크기는 1 nm 내지 100 nm인 것이고,
상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm 인 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고,

상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 폴리브데늄 카바이드의 다공성 구조에 전사되는 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계에서,

상기 폴리브데늄 카바이드에서 상기 금속 촉매 입자로 전자가 이동하는 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매 입자는, 백금, 금, 은, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계에서, 상기 주형 틀은 에칭법에 의하여 제거되는 것인,

고활성 전극 촉매의 제조방법.

청구항 12

다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체; 및
상기 폴리브데늄 카바이드 구조체에 담지된 금속 촉매 입자;를 포함하는,
고활성 전극 촉매.

청구항 13

제12항의 고활성 전극 촉매는,
제1항의 고활성 전극 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것인,
고활성 전극 촉매.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 폴리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고,
상기 폴리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm이고,
상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것인,
고활성 전극 촉매.

청구항 15

제12항에 있어서,
상기 폴리브데늄 카바이드 구조체 중,
 Mo^{6+} 의 비율이 Mo^{2+} 보다 높은 것인,
고활성 전극 촉매.

청구항 16

제12항에 있어서,
상기 금속 촉매 입자는 백금을 포함하고,
상기 백금은 $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$ 의 비율이 1보다 작은 것인,
고활성 전극 촉매.

청구항 17

제12항에 있어서,
상기 폴리브데늄 카바이드 구조체 100 중량부 기준, 상기 금속 촉매 입자는, 2 중량부 내지 50 중량부로 포함되

는 것인,
고활성 전극 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전해질의 수소 발생 반응 등에서 이용 가능한 고활성 전극 촉매의 제조방법 및 고활성 전극 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 연료 전지 등에서 이용되는 전극 촉매와 관련하여 활성을 높이기 위한 다양한 연구가 있다.
- [0004] 예를 들어 고분자전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)는, 자동차 제품에 적용하기 위해서 연료전지의 부품으로, 예를 들어, 캐소드 촉매 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.
- [0005] 산소환원반응을 촉진하는 촉매로는, 백금계 이중금속 또는 다중금속 촉매가 주로 이용되고 있다. 백금계 촉매는 서로 응집되거나 또는 일산화탄소의 피독 현상에 의해 촉매 효과가 떨어지므로, 고순도의 수소 또는 고밀도의 촉매가 요구되고, 그 결과 가격이 높은 문제점이 있다.
- [0006] 백금계 촉매는, 초기에는 단결정성 촉매로 연구되었고, 다음으로, 백금계 합금으로 격자압축 및 전자 구조를 고려해서 Pt₃Ni(111)이 제시되었으며, 이어서, 가장 활성적인 ORR 촉매로 알려진, 조성 및 형태가 조절된 백금계 합금 및 코어-셸 나노입자의 콜로이드 합성법이 제시되었다. 최근에는, 백금계 촉매의 가격을 낮추기 위해서 Pt-Pd alloy/C 등의 백금 기반 합금 및 나노와이어, 백금/그래핀 나노시트 등과 같은 카본 지지의 백금 촉매 등이 제시되고 있다.
- [0007] 그러나, 카본 지지의 백금 촉매는, 회전형 디스크 전극(RDE, rotating disk electrode)에서 우수한 ORR 활성도가 있음은 증명되었으나, 막전극어셈블리(MEA, membrane electrode assembly)에서 단일셀 테스트에서, 만족스러운 결과를 얻지 못했고, 사이클이 증가될 수록 내구성이 낮아지는 문제점이 있어 이를 극복하기 위한 연구들이 또 진행중에 있다.
- [0009] 상술한 전극 촉매들은 고분자 전해질 연료전지에 있어서의 전극 촉매의 개발 방향에 관한 것이지만, 다양한 전지 분야에 있어서 활성도를 높일 수 있으면서 손쉬운 방법으로 제조 가능한 전극 촉매에 대한 연구가 수행 중에 있다.
- [0010] 본 발명은 이러한 고활성 촉매 개발에 관한 시도들의 연장선상에서 도출된 것으로서, 간단하고 효과적인 방법으로 촉매를 제조하는 방법 및 그로부터 제조된 고활성 촉매를 제공하기 위한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은, 다공성 실리카 주형을 본으로 이용하여 그로부터 형성된 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체와 그에 담지된 금속 촉매 입자를 포함하는 고활성 전극 촉매의 제조방법과 그로부터 제조된 고활성 전극 촉매를 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 본 발명의 목적은, 다공성 구조의 구조 규칙성이 효과적으로 제어된 몰리브데늄 카바이드를 효과적으로 제조함으로써 높은 비표면적과 염기성 전해질 수소 발생 반응에서의 높은 활성도를 나타낼 수 있는 고활성 전극 촉매를 제조하는 방법과 그로부터 제조된 고활성 전극 촉매를 제공하기 위한 것이다.
- [0014] 본 발명의 목적은, 상용 촉매 대비 높은 질량 대비 활성도 값을 가지는 고활성 전극 촉매를 손쉬운 방법으로 제

공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 일 측면에 따르는 고풍성 전극 촉매의 제조방법은, 다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계; 상기 주형 틀에 몰리브데늄 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계; 상기 주형 틀을 제거하여 다공성 구조를 포함하는 몰리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계; 및 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 다공성 구조에 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계;를 포함한다.
- [0017] 상기 주형 틀은, 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계는, 상기 주형 틀에 담지된 몰리브데늄 전구체에, 메탄, 에탄, 아세틸렌, 프로필렌, 부탄 및 일산화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 가스를 분사하여 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 주형 틀의 기공의 평균 크기는, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 평균 크기보다 큰 것일 수 있다.
- [0020] 상기 주형 틀의 기공의 크기는 1 nm 내지 100 nm인 것이고, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm인 것일 수 있다.
- [0021] 상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고, 상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 몰리브데늄 카바이드의 다공성 구조에 전사되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것일 수 있다.
- [0024] 상기 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계에서, 상기 몰리브데늄 카바이드에서 상기 금속 촉매 입자로 전자가 이동하는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 금속 촉매 입자는, 백금, 금, 은, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계에서, 상기 주형 틀은 에칭법에 의하여 제거되는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 측에 따르는 고풍성 전극 촉매는, 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체; 및 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체에 담지된 금속 촉매 입자;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 고풍성 전극 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따르는 고풍성 전극 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0030] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm이고, 상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.
- [0031] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 중, Mo^{6+} 의 비율이 Mo^{2+} 보다 높은 것일 수 있다.
- [0032] 상기 금속 촉매 입자는 백금을 포함하고, 상기 백금은 $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$ 의 비율이 1보다 작은 것일 수 있다.
- [0033] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 100 중량부 기준, 상기 금속 촉매 입자는, 2 중량부 내지 50 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 다공성 구조의 구조 규칙성과 기공 크기, 기공 분포를 효과적으로 제어한 폴리브데늄 카바이드를 효과적으로 형성할 수 있고, 그에 금속 촉매 입자를 담지 함으로써 높은 비표면적과 염기성 전해질의 수소 발생 반응에서의 높은 활성도를 나타낼 수 있는 고효성 전극 촉매를 손쉬운 방법으로 구현할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따르면, 상용 촉매 대비 높은 질량 대비 활성도 값을 가지는 폴리브데늄 카바이드에 금속 촉매 입자가 담지된 고효성 전극 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 고효성 전극 촉매의 제조방법의 각 단계를 개략적인 그림으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 주형 틀을 본떠 형성된 다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체의 투과전자현미경 이미지이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 폴리브데늄 카바이드의 저각 X선 회절 분석 실험 그래프이다.
- 도 4(a)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 폴리브데늄 카바이드의 질소 흡탈착 등온선 비교 그래프이고, 도 4(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 폴리브데늄 카바이드의 기공 크기 분포도를 분석한 그래프이다.
- 도 5(a)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 금속 촉매 입자가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드의 투과전자현미경 이미지이고, 도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 금속 촉매 입자가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드의 고분해능 투과전자현미경 이미지이다.
- 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 폴리브데늄 카바이드(MMC)와 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 고각 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 폴리브데늄 카바이드(MMC)와 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 폴리브데늄 3d XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 백금 4f XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 고효성 전극 촉매와, 그 비교예로서 백금 금속 촉매 입자가 탄소 담체에 담지된 상용 촉매에 대하여 염기성 전해질 수소 발생 반응에 있어서의 활성도를 비교한 활성 실험 결과이다. 도 9(a)는, 분극 곡선 그래프이며, 도 9(b)는 과전압 그래프이고, 도 9(c)는 질량 대비 촉매의 활성도를 나타내는 그래프이고, 도 9(d)는 고유 활성도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.
- [0041] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적

인 의미로 해석되지 않는다.

- [0042] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0043] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 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.
- [0044] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.
- [0046] 본 발명의 일 측면은 고효율성 전극 촉매의 제조방법에 대한 것이고, 본 발명의 다른 일 측면은 고효율성 전극 촉매에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명의 일 측면에 따르는 고효율성 전극 촉매의 제조방법은, 다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계; 상기 주형 틀에 폴리브데늄 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 폴리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계; 상기 주형 틀을 제거하여 다공성 구조를 포함하는 폴리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계; 및 상기 폴리브데늄 카바이드 구조체의 다공성 구조에 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계;를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 일 측면에 따르면, 손쉬운 방법으로 다공성 구조의 기공 분포나 기공율이 제어된 다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체를 형성할 수 있고, 그에 금속 촉매 입자를 담지하여 고효율성의 전극 촉매를 형성할 수 있다.
- [0052] 아래에서는 도 1의 각 단계를 이용하여 본 발명의 고효율성 전극 촉매의 제조방법 각 단계를 상세히 설명한다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에서는 다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체를 형성하는 과정에서, 다공성 구조체인 주형 틀(도 1의 첫 번째 단계)을 이용한다. 이러한 구조 틀에 폴리브데늄 전구체를 담지하여 다공성 구조에 폴리브데늄 전구체를 채움으로써 다공성 주형 틀 - 폴리브데늄 전구체로 형성된 복합체 구조(도 1의 두 번째 단계)를 형성한다. 그 후 다공성 주형 틀 - 폴리브데늄 전구체의 폴리브데늄 전구체를 탄화시켜 다공성 주형 틀 - 폴리브데늄 카바이드 복합체를 형성한 후, 다공성 주형 틀을 제거하여 다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체를 형성하게 된다(도 1의 세 번째 단계). 마지막으로 다공성 주형 틀이 제거된 다공성 폴리브데늄 카바이드 구조체에 금속 촉매 입자를 담지하게 된다(도 1의 네 번째 단계).
- [0055] 상기 주형 틀은, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 예로서, 상기 주형 틀은 실리카를 포함하도록 형성되는 것일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 주형 틀의 소재는 폴리브데늄 전구체를 탄화하는 과정에서 그 구조가 무너지지 않아야 하며, 다공성 주형 틀 - 다공성 폴리브데늄 카바이드 복합체를 형성한 후 손쉽게 제거되는 소재인 것이 좋다.
- [0057] 일 예로서, 형성하고자 하는 폴리브데늄 카바이드 구조체의 기공 크기, 기공의 분포, 기공의 규칙성 등을 계산하여 상기 주형 틀을 사전에 디자인할 수 있다. 이를 통해 최종적으로 형성되는 고효율성 금속 촉매에 포함되는 폴리브데늄 카바이드 구조체의 기공 구조를 제어할 수 있게 된다. 즉, 상기 주형 틀과 그로부터 형성되는 폴리브데늄 카바이드는 서로 맞물리는 음각과 양각의 구조체와 같이, 주형 틀의 빈 공간에 폴리브데늄 카바이드가 형성되면서 그 구조가 서로 맞닿아 있는 주형 틀 - 폴리브데늄 카바이드 복합체를 형성하게 된다.
- [0059] 상기 폴리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계는, 상기 주형 틀에 담지된 폴리브데늄 전구체에, 메탄, 에탄, 아세틸렌, 프로필렌, 부탄 및 일산화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 가스를 분

사하여 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 것일 수 있다.

- [0060] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계는, 밀폐된 챔버 내에서 수행되는 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 단계는 스프레이 분사법에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0061] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 전구체를 탄화시키는 단계의 탄화수소 가스의 분사 유량은 10 sccm내지 500 sccm이고, 밀폐된 챔버 내부온도는 500 ° C 내지 1000 ° C인 것일 수 있다.
- [0063] 상기 주형 틀의 기공의 평균 크기는, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 평균 크기보다 큰 것일 수 있다.
- [0065] 상기 주형 틀의 기공의 크기는 1 nm 내지 100 nm 인 것이고, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm 인 것일 수 있다.
- [0066] 상기 주형 틀의 기공의 크기나 구조는 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기나 구조를 결정할 수 있다.
- [0067] 상기 몰리브데늄 카바이드의 기공 크기가 1 nm 미만일 경우, 최종적으로 형성된 고풍성 전극 촉매에 있어서 물질 전달이 저해 되는 문제가 생길 수 있고, 상기 30 nm 초과일 경우, 최종적으로 형성된 고풍성 전극 촉매에 있어서 금속 촉매의 분산도가 떨어지는 문제가 생길 수 있다.
- [0069] 일 예로서, 상기 주형 틀은 기공율이 50 % 미만인 것일 수 있고, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체는 기공율이 50 % 초과인 것일 수 있다.
- [0071] 상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것일 수 있다.
- [0072] 상기 금속 촉매 입자의 크기가 1 nm 미만의 경우에는 크기가 너무 작아 몰리브데늄 카바이드 내부로 효과적인 분산이 어려울 수 있고, 5 nm 초과인 경우에는 금속 촉매 입자의 전기화학적 활성 면적이 줄어드는 문제가 생길 수 있다.
- [0074] 상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고, 상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 몰리브데늄 카바이드의 다공성 구조에 전사되는 것일 수 있다.
- [0075] 이 때, 상기 전사는 상술한 것과 같이 두 구조체의 음각과 양각이 맞물리는 형태와 같이 그 구조적인 특징이 서로 전환되어 형성되는 것일 수 있다.
- [0077] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것일 수 있다.
- [0078] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것일 수 있다.
- [0080] 상기 금속 촉매 입자를 담지시키는 단계에서, 상기 몰리브데늄 카바이드에서 상기 금속 촉매 입자로 전자가 이동하는 것일 수 있다.
- [0081] 일 예에 따르면, 상기 금속 촉매 입자가 담지되면서, 상기 몰리브데늄 카바이드의 적어도 일부의 몰리브데늄은 전자를 잃고 산화수가 증가하게 될 수 있고, 상기 금속 촉매 입자의 적어도 일부의 금속은 전자를 얻어 산화수가 감소하게 될 수 있다.
- [0082] 상기 몰리브데늄은 Mo^{6+} 를 포함하는 것일 수 있다. 상기 금속 촉매 입자가 백금을 포함할 경우, 상기 백금은 Pt^{2+} 를 포함하는 것일 수 있다.

- [0084] 상기 금속 촉매 입자는, 백금, 금, 은, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐, 및 오스뮴으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 바람직한 금속 촉매 입자로서, 백금 입자를 이용할 수 있지만, 본 발명의 고활성 전극 촉매는 그 외의 금속 입자를 이용할 수도 있다.
- [0087] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체를 수득하는 단계에서, 상기 주형 틀은 에칭법에 의하여 제거되는 것일 수 있다.
- [0088] 상기 에칭법은, 물리적 에칭 방법을 이용하는 것일 수도 있고, 화학적 에칭 방법을 이용하는 것일 수도 있다. 일 예로서, 화학적 에칭 방법을 이용할 경우, 산 또는 염기를 이용할 수 있다.
- [0089] 보다 상세하게는 상기 에칭법은 10% 내지 50% 불산 용액 혹은 0.1 M 내지 5 M의 수산화나트륨 용액 분산 조건에서 상기 주형 틀 - 몰리브데늄 카바이드 복합체를 wet-etching법을 이용하여 몰리브데늄 카바이드 구조체 만을 수득하게 되는 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 산성 용액 조건 또는 염기성 용액 조건 하에서 선택적 실리카 에칭법을 이용하여 실리카 성분만을 제거하는 방법으로 몰리브데늄 카바이드 구조체만을 수득할 수 있다.
- [0090] 주형 틀을 에칭법에 의해 제거함으로써 몰리브데늄 카바이드 구조체의 손상 없이 효과적으로 주형 틀 만을 제거해낼 수 있다.
- [0091] 이 단계에서 적절하게 에칭법을 통해 주형 틀을 제거하기 위해서, 주형 틀의 소재는 몰리브데늄 카바이드보다 내화학적, 내마모성이 약한 소재로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0093] 본 발명의 다른 일 측면에서는 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체를 이용하여 형성된 고활성 전극 촉매를 제공한다.
- [0094] 본 발명의 다른 일 측에 따르는 고활성 전극 촉매는, 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체; 및 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체에 담지된 금속 촉매 입자;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0096] 상기 고활성 전극 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따르는 고활성 전극 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0098] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 기공의 크기는 1 nm 내지 30 nm 이고, 상기 금속 촉매 입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.
- [0099] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 경우, 내부 기공율이 낮아짐을 의미하는 것이고, 이는 결국 금속 촉매 입자가 담지될 공간과 면적이 줄어들게 되고, 촉매의 활성이 목표한 수준으로 구현되지 못하는 문제를 야기할 수 있다.
- [0100] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0102] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 중, Mo^{6+} 의 비율이 Mo^{2+} 보다 높은 것일 수 있다.
- [0103] 일 예로서, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 중 일부 몰리브데늄은 금속 촉매 입자가 담지되는 과정에서 전자를 얻게 될 수 있다. 이 때, 몰리브데늄의 Mo^{2+} 중 일부는 전자를 잃어 Mo^{6+} 로 산화수가 증가하게 될 수 있다.
- [0104] 일 예에 따르면, 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 내에서, 전자를 잃은 몰리브데늄의 양이 전자를 얻은 몰리브데늄의 양보다 많아지게 될 수 있다. 그 경우에 몰리브데늄 카바이드 구조체 내에서는 Mo^{6+} 의 비율이 Mo^{2+} 보다

높도록 형성될 수 있다.

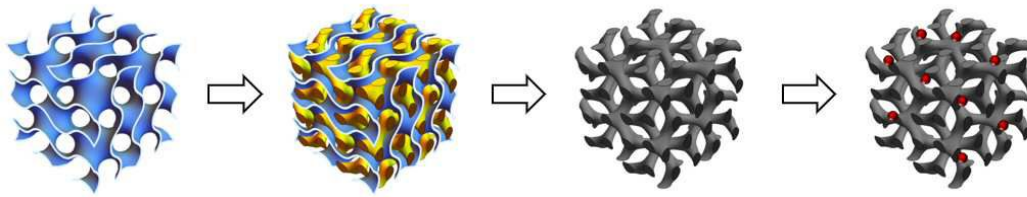
- [0106] 상기 금속 촉매 입자는 백금을 포함하고, 상기 백금은 Pt^{4+}/Pt^{2+} 의 비율이 1 보다 작은 것일 수 있다.
- [0107] 일 예로서, 상기 금속 촉매 입자는 금속 촉매 입자가 몰리브데늄 카바이드 구조체에 담지되는 과정에서 몰리브데늄 카바이드 구조체로부터 전자를 얻게 될 수 있다.
- [0108] 이 때, 일 예에 따르면, 상기 금속 촉매 입자가 백금을 포함할 경우, 전자를 얻은 백금의 양이 전자를 잃은 백금의 양보다 많아지게 될 수 있다. 그 경우에 상기 백금은 Pt^{4+}/Pt^{2+} 의 비율이 1 보다 작도록 형성될 수 있다.
- [0110] 이와 같이 몰리브데늄 및 금속 촉매 입자의 산화수 변화는 본 발명에 따르는 고효율 금속 촉매의 제조방법을 이용할 경우 형성되는 금속 촉매에서 나타나는 중요한 특징 중 하나이다.
- [0112] 상기 몰리브데늄 카바이드 구조체 100 중량부 기준, 상기 금속 촉매 입자는, 2 중량부 내지 50 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0113] 상기 금속 촉매 입자가 2 중량부 미만 포함될 경우, 금속 촉매 입자의 함량이 너무 낮아 몰리브데늄 카바이드 내부로 효과적인 분산이 어려울 수 있고, 50 중량부 초과 포함될 경우, 금속 촉매 입자의 함량이 너무 높아 금속 촉매가 서로 응집하는 문제가 생길 수 있다. 일 예로서, 상기 금속 촉매 입자는, 10 중량부 내지 40 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 다른 일 예로서, 상기 금속 촉매 입자는, 20 중량부 내지 30 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0115] **실시예**
- [0116] 본 발명의 실시예로서, 본 발명에서 제공하는 제조방법에 따라 고효율 전극 촉매를 제조하고 그 성능을 평가하였다.
- [0117] 구체적으로는, 실리카를 이용하여 다공성 실리카 주형 틀을 준비하였다. 그 다음, 핵산에 실리카 주형 틀을 침지시키고 몰리브데늄 전구체 수용액을 첨가한 후, 상온 후드 내에서 12시간 동안 교반하며 건조하여 실리카 주형 틀 - 몰리브데늄 복합체를 수득하였다.
- [0118] 그 다음으로 상기 복합체에 650 ° C 조건에서 200 sccm 유량으로 메탄/수소/알곤 혼합가스를 분사하여 실리카 주형 틀 - 몰리브데늄 카바이드 복합체를 형성하고, 10% 불산 수용액을 이용하여 에칭법에 의해 실리카 주형 틀을 제거하였다. 이를 통해 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체를 수득하고, 그 구조를 분석하였다.
- [0120] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 주형 틀을 본떠 형성된 다공성 몰리브데늄 카바이드 구조체의 투과전자현미경 이미지이다.
- [0121] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 몰리브데늄 카바이드의 저각 X선 회절 분석 실험 그래프이다.
- [0122] 도 2 및 도 3을 통해, 주형 틀에 형성된 다공성 구조의 규칙성이 몰리브데늄 카바이드로 전사되었음이 확인되었다.
- [0124] 도 4(a)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 몰리브데늄 카바이드의 질소 흡탈착 등온선 비교 그래프이고, 도 4(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 실리카 다공성 주형 틀과 다공성 몰리브데늄 카바이드의 기공 크기 분포도를 분석한 그래프이다.
- [0125] 기공 크기가 평균 7.2 nm 정도인 실리카 주형 틀로부터 형성된 몰리브데늄 카바이드 구조체의 평균 기공 크기는 4.8 nm 정도로 나타났으며, 몰리브데늄 카바이드 구조체의 비표면적은 $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 정도의 높은 수준으로 확인되었

다.

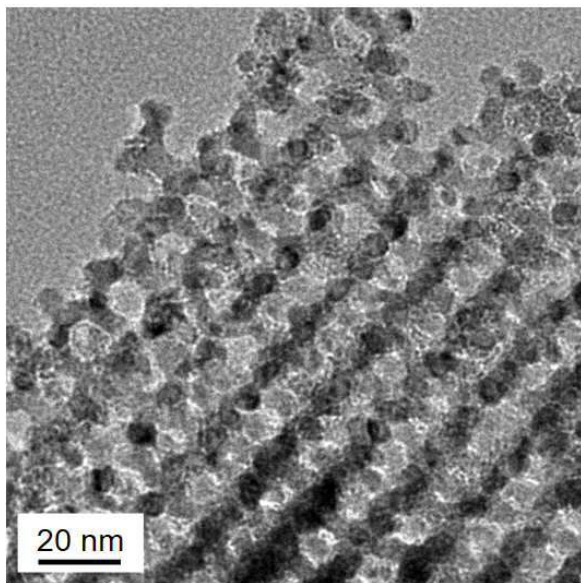
- [0127] 이 후, 상기 폴리브데늄 카바이드 구조체의 다공성 구조에 초기 습식 함침법을 이용하여 백금 촉매 입자를 담지시켰다.
- [0129] 도 5(a)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 금속 촉매 입자가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드의 투과전자현미경 이미지이고, 도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 금속 촉매 입자가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드의 고분해능 투과전자현미경 이미지이다.
- [0130] 담지된 백금 촉매 입자의 평균 사이즈는 2.5 nm 정도였다.
- [0132] 도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 폴리브데늄 카바이드(MMC)와 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 고각 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0133] 도 6을 통해 다공성 폴리브데늄 카바이드(α -MoC_{1-x})와 그에 담지된 백금 촉매의 존재를 확인할 수 있다.
- [0135] 그 후, 폴리브데늄 카바이드와 백금 촉매 간의 전자 이동을 XPS 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. 그 결과 폴리브데늄 카바이드의 폴리브데늄으로부터 백금 촉매로 전자가 이동했음을 확인할 수 있었다.
- [0136] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 다공성 폴리브데늄 카바이드(MMC)와 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 폴리브데늄 3d XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0137] 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 백금 4f XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0138] 도 7과 도 8을 통해 백금 촉매가 담지되는 과정에서 폴리브데늄의 산화수가 증가하고, 백금 촉매의 산화수가 감소하였음을 확인할 수 있다.
- [0140] 한편, 이를 통해 제조된 고효율 전극 촉매의 성능을 평가하기 위해, 폴리브데늄 카바이드 주형 틀 대신 동일한 구조의 탄소 담체를 이용한 것을 제외하면 동일한 조건으로 비교예를 제조하였다.
- [0141] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 백금 촉매가 담지된 다공성 폴리브데늄 카바이드(Pt/MMC)의 고효율 전극 촉매와, 그 비교예로서 제조된 백금 금속 촉매 입자가 탄소 담체에 담지된 촉매에 대하여 염기성 전해질 수소 발생 반응에 있어서의 활성도를 비교한 활성 실험 결과이다. 도 9(a)는, 분극 곡선 그래프이며, 도 9(b)는 과전압 그래프이고, 도 9(c)는 질량 대비 촉매의 활성도를 나타내는 그래프이고, 도 9(d)는 고유 활성도를 나타내는 그래프이다.
- [0142] 도 9(a) 내지 도 9(d)에 나타난 실험 결과를 통해, 본 발명의 실시예에 따르는 고효율 전극 촉매의 우수한 특성이 확인되었다.
- [0144] 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.
- [0145] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

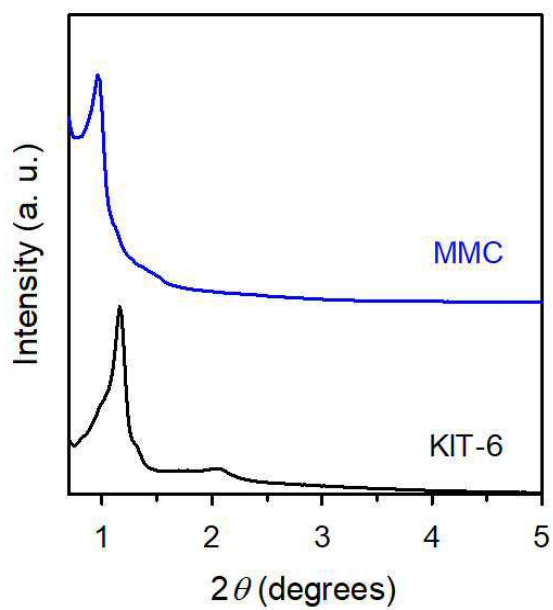
도면1



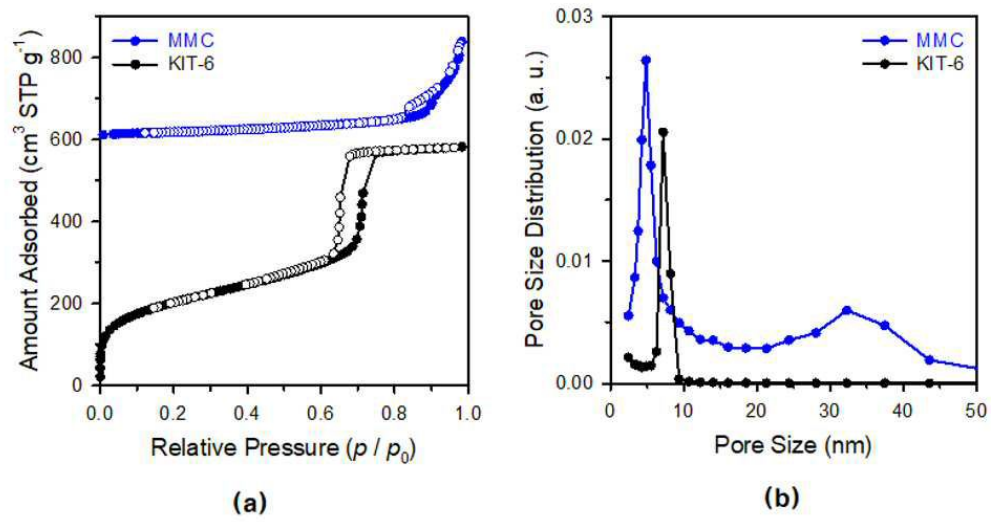
도면2



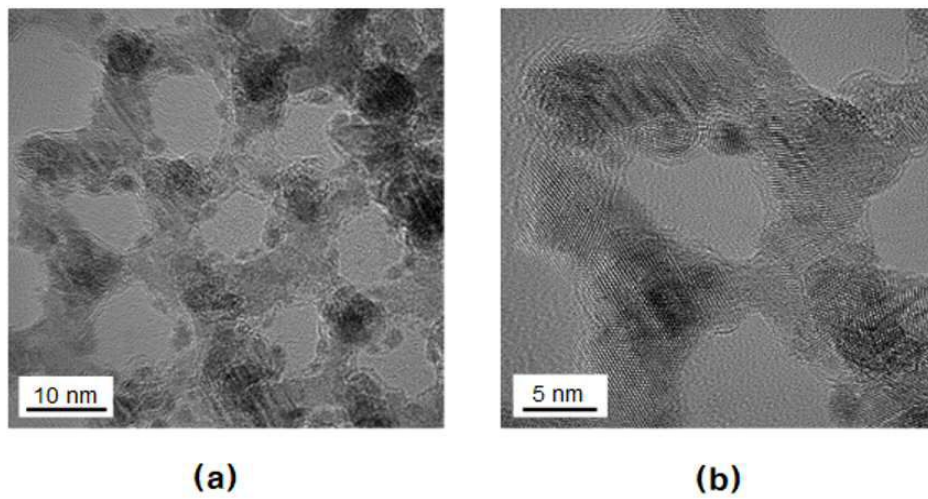
도면3



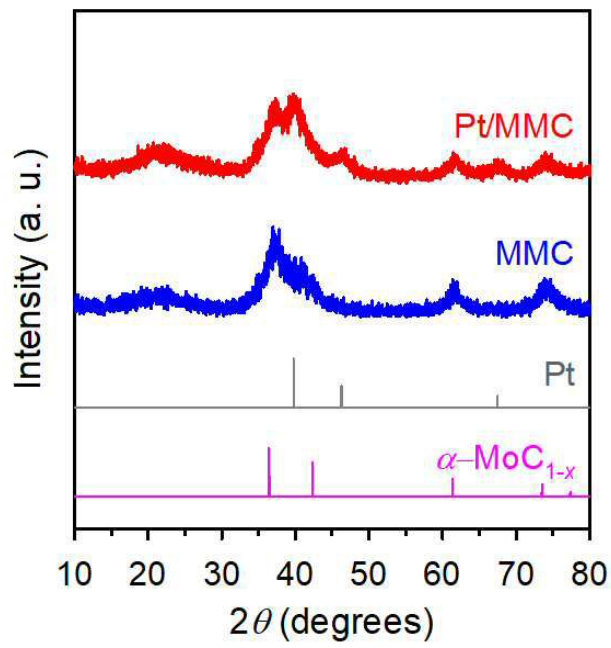
도면4



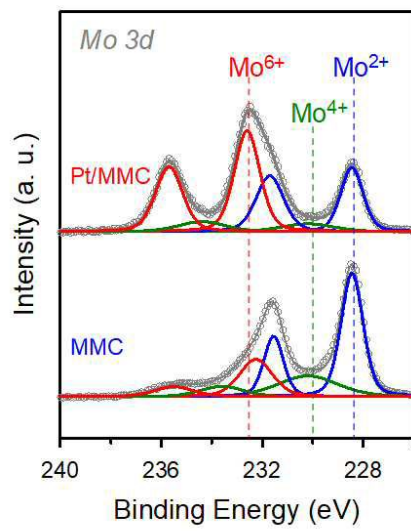
도면5



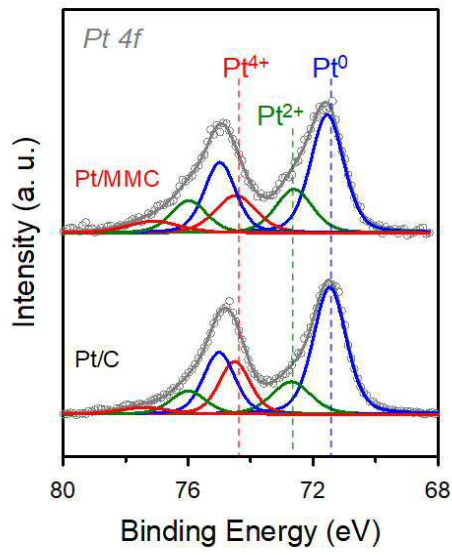
도면6



도면7



도면8



도면9

