



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0060266
(43) 공개일자 2022년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/04 (2006.01) C01B 32/194 (2017.01)
C07F 15/02 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/04 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C07F 15/04 (2013.01)
C01B 32/194 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2020-0146073
(22) 출원일자 2020년11월04일
심사청구일자 2020년11월04일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김광수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
판디아라잔 탄가벨
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
하미란
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 물 분해를 위한 다중 복합 화합물, 이를 포함한 전극 및 산소 발생 장치

(57) 요약

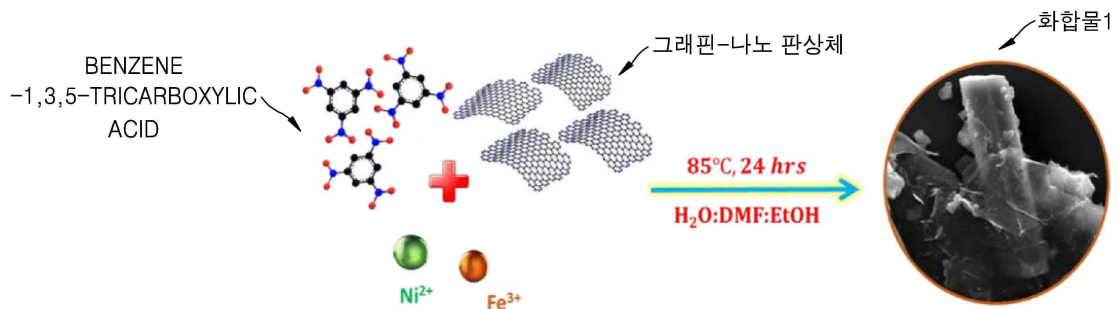
본 발명은 금속-유기 골격체(metal-organic framework); 및 제1 그래핀-나노 판상체(grapheme-nanoplatelets);를 포함하고

상기 금속-유기 골격체는 제1금속 원자; 제2금속 원자; 및 유기 연결기(organic linker);를 포함하고

상기 제1금속 원자(M₁) 및 제2금속 원자(M₂)는 서로 상이하고,

상기 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid)으로부터 유래된, 다중 복합 화합물, 이를 포함한 전극 및 산소 발생 장치에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07F 15/02 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/091 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711112943
과제번호	2010-0020414
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	혁신적 나노소재 및 나노소자
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속-유기 골격체(metal-organic framework); 및 제1 그래핀-나노 판상체(graphene-nanoplatelets);를 포함하고

상기 금속-유기 골격체는 제1금속 원자; 제2금속 원자; 및 유기 연결기(organic linker);를 포함하고

상기 제1금속 원자(M_1) 및 제2금속 원자(M_2)는 서로 상이하고,

상기 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid)으로부터 유래된, 다중 복합 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1금속 원자 및 제2금속 원자는 서로 독립적으로, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 또는 금(Au)인, 다중 복합 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1금속 원자의 산화수(oxidation number)는 +2이고, 제2금속 원자의 산화수는 +3인, 다중 복합 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1금속 원자는 Ni이고, 제2금속 원자는 Fe인, 다중 복합 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1금속 원자의 중량 대 제2금속 원자의 중량의 비(M_1/M_2)는 7 내지 11인, 다중 복합 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1금속 원자 및 제2금속 원자는 상기 유기 연결기와 공유 결합, 이온 결합 또는 배위 결합 중 적어도 하나로 결합되어 있는, 다중 복합 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물은 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared, FTIR) 스펙트럼 중 540cm^{-1} 및 1643cm^{-1} 에서 피크를 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물은 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼 중 $531 \pm 0.5\text{eV}$ 의 결합에너지에서 피크를 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체 상에 위치하는, 다중 복합 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물은, X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 스펙트럼 중 회절각(2θ)이 $26^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체는 막대 모양의 형상(rod-shaped morphology)인, 다중 복합 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체의 격자 줄무늬 간격(lattice fringe spacing)은 (111) 면에서 0.208nm 및 (200) 면에서 0.188nm 인, 다중 복합 화합물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물은, 제2 그래핀-나노 판상체를 더 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 금속-유기 금속체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체 및 제2 그래핀-나노 판상체 상에 각각 위치하는, 다중 복합 화합물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물은, 타펠 기울기(Tafel slope) 값이 60 mV/dec 이하인, 다중 복합 화합물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물의 전하 이동 저항(R_{ct})은 1.5 V 의 과전위에서 $1.0\ \Omega$ 내지 $5.0\ \Omega$ 인, 다중 복합 화합물.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물의 전환 빈도(turn-over frequency)는 0.3 V 의 과전위에서 0.2 내지 1.6 s^{-1} 인, 다중 복합 화합물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 다중 복합 화합물을 포함한, 전극.

청구항 19

캐소드는 수소 발생 반응 전극;이고
 애노드는 제18항에 따른 전극;이고
 전해질은 물;을 포함한, 산소 발생 장치.

청구항 20

제19항에 있어서,
 상기 전해질은 수산화칼륨 수용액을 더 포함한, 산소 발생 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 물 분해를 위한 금속-유기 골격체 및 그래핀-나노 판상체를 포함하는 촉매, 이를 포함한 전극 및 산소 발생 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업 혁명 이후, 지구 온난화를 야기시키는 주요한 온실 가스인 이산화탄소(CO_2)가 방출되고 있다. 이산화탄소의 방출을 방지하고 친환경적인 환경을 만들기 위해 다양한 전략이 있다. 특히, 물 분해로 생산된 수소는 환경 친화적인 특성 상 연료로서 각광받고 있다. 그러나 애노드의 산소 발생 반응 중 $4e^-$ 전환의 속도가 느려 물 분해 효율이 낮아 이에 대한 개선이 필요하다.

[0003] 결정성 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 높은 비표면적을 갖고, 기공/채널 구조의 조절이 가능하며, 금속 단일 원자의 활성화 자리가 풍부하여, 전기 분해의 유망한 후보로 연구되고 있다. 특히 금속 이온/클러스터의 활성화 자리가 풍부하면서도 기공 구조의 조절이 가능하므로, 전형적인 불균일 촉매(heterogeneous catalysts)에 비해 이용 가능한 활성화 자리가 더 많다. 그러나 MOFs는 전기 전도도가 낮고 전기화학 조건에서 안정성이 낮아, 전기 분해 촉매로 곧바로 사용하기 어렵다. MOF의 전기 전도도를 증가시키기 위해, 하소(calcinations)을 할 수 있으나, 이는 금속 본연의 활성 센터를 파괴한다. 벌크 MOFs를 2D 나노 시트로 전환하는 경우, 촉매 활성을 향상시킬 수 있고 MOFs 내 격자 변형(lattice strain)은 전기화학에서 질량 활성(mass activity)을 향상시킨다. 그러므로, MOF 구조의 고유한 특징을 고효율의 전기촉매로 사용하기 위해서 효율적인 전략이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 과제는 물 분해 알칼리 음이온 교환막으로 사용되는 촉매로, 고효율 및 높은 안정성을 갖는 다중 복합 화합물, 이를 포함한 전극 및 산소 발생 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 금속-유기 골격체(metal-organic framework); 및 제1 그래핀-나노 판상체(graphene-nanoplatelets);를 포함하고

[0006] 상기 금속-유기 골격체는 제1금속 원자; 제2금속 원자; 및 유기 연결기(organic linker);를 포함하고

[0007] 상기 제1금속 원자(M_1) 및 제2금속 원자(M_2)는 서로 상이하고,

[0008] 상기 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid)으로부터 유래된, 다중 복합 화합물이 제공된다.

[0009] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 화합물을 포함한 전극이 제공된다.

- [0010] 또 다른 측면에 따르면, 캐소드는 수소 발생 반응 전극;이고,
- [0011] 애노드는 상기 다중 복합 화합물을 포함한 전극;이고
- [0012] 전해질은 물;을 포함한, 산소 발생 장치가 제공된다.

발명의 효과

- [0013] 일 측면에 따른 다중 복합 화합물은 금속 원자는 NiFe이고, 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid, BTC) 으로부터 유래된 MOFs가 그래핀-나노판상체(graphene-nanoplatelets, GNPs)에 지지되어(supported)있다. 상기 다중 복합 화합물은 낮은 과전압에서 높은 산소 발생 반응(OER) 활성도($\eta = 220\text{mV}$, $j = 10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)를 가지며, 전환 빈도(turn-over frequency)는 1M의 KOH 수용액에서 1.22s^{-1} 를 갖는다. 일 전한 과전위($\eta = 1.55\text{V}$)에서 상기 OER 활성도(j)는 288시간 동안 안정적으로 높게 유지되며, 패러데이 효율은 99.1%이다. 물 분해 알칼리 음이온 교환 막(alkaline anion exchange membrane water electrolysis, AAEMWE)의 OER을 위한 비-백금 그룹 금속(non-platinum group metal, non-PGM) 애노드로서, 상기 다중 복합 화합물은 탈 이온수(DI water)를 전해질로서 사용하여 높은 활성도($j = 540\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 1.85V , 70°C)를 가진다. 이는 상기 다중 복합 화합물이 태양광에서 우수한 태양에너지변환(solar-to-hydrogen, STH) 효율을 가짐을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 일 실시예에 따른 다중 복합 화합물의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2a 내지 2f는 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물의 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM) 및 고해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 결과이다.
- 도 3a 내지 3d는 화합물 A(Ni-BTC MOF), B(NiFe-BTC MOF) 및 1(NiFe-BTC-GNPs MOF)의 구조 및 XRD, IR 및 Raman 스펙트럼이다.
- 도 4a 내지 4d는 화합물 A(Ni-BTC MOF) 및 화합물 1(NiFe-BTC-GNPs MOF) 원소 분석(Elemental analysis) 결과이다
- 도 5a 내지 5e는 내구성 테스트를 위해, 연속적인 전기 분해 전/ 후의 화합물 1의 원소 및 결정 상 분석 결과이다.
- 도 6a 내지 6f는 1M KOH 용액에서 실시예 1의 OER 성능을 나타낸다.
- 도 7a 내지 7d는 실시예 1 및 2 및 비교예 1-1 및 1-2의 전기화학적 및 물리적 특성을 나타낸다.
- 도 8a 내지 8c는 ORR-OER 방법을 통해 측정된 패러데이 효율을 계산한 값이다.
- 도 9a 내지 9e는 1M KOH 용액에서 실시예 1의 OER 성능을 나타낸다.
- 도 10a 내지 10e는 실시예 3 및 4 및 비교예 3-2의 단일 셀 성능 값을 나타낸다.
- 도 11a 내지 11c는 비교예 3-1 및 4 전기 화학적 분석 결과이다.
- 도 12a 내지 12c는 실시예 3 내지 5의 전기 화학적 특성을 분석한 값이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에서 설명되는 본 창의적 개념(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 개념을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 개념의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0016] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 개념을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자,

단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0017] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.
- [0018] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0019] 일 측면에 따른 다중 복합 화합물은, 금속-유기 골격체(metal-organic framework); 및 제1 그래핀-나노 판상체(graphene-nanoplatelets);를 포함하고
- [0020] 상기 금속-유기 골격체는 제1금속 원자; 제2금속 원자; 및 유기 연결기(organic linker);를 포함하고
- [0021] 상기 제1금속 원자(M_1) 및 제2금속 원자(M_2)는 서로 상이하고,
- [0022] 상기 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid)으로부터 유래될 수 있다.
- [0023] 상기 유기 연결기가 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산(1,3,5-benzene tricarboxylic acid)으로부터 유래되었다는 것은, 다중 복합 화합물의 합성 과정 중 상기 제1금속 원자 또는 제2금속 원자의 연결기로 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산이 사용되었음을 뜻한다. 예를 들면, 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산 중 적어도 하나의 COOH가 COO-가 되어 제1금속 원자 또는 제2금속 원자와 결합될 수 있다.
- [0024] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 화합물을 포함한, 전극이 제공될 수 있다.
- [0025] 또 다른 측면에 따르면, 상기 캐소드는 수소 발생 반응 전극;이고
- [0026] 애노드는 상기 다중 복합 화합물을 포함한 전극;이고
- [0027] 전해질은 물;을 포함한, 산소 발생 장치가 제공될 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 산소 발생 장치의 전해질은 수산화칼륨 수용액을 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 금속-유기 골격체 중 제1금속 원자 및 제2금속 원자는 서로 상이하므로, 전기적 상호 작용이 변화하여 OER 활성도가 증가할 수 있다. 상기 유기 연결기는 1,3,5-벤젠 트리카르복실릭산이므로, 금속-유기 골격체의 안정성이 향상되어, 다중 복합 화합물의 내구성도 향상될 수 있다. 다중 복합 화합물이 제1 그래핀-나노 판상체를 포함(예를 들어, 상기 금속-유기 골격체가 제1 그래핀-나노 판상체 상에 위치)하므로, OER 반응 동안 전극과 전해질 표면 간의 전하 수송이 증가하여 전기 전도성이 향상될 수 있다. 즉, GNP의 넓은 비표면적으로 촉매 활성화 자리에 OH-의 노출이 증가하고 GNP의 우수한 전기 전도성이 OER동안 전극 및 전해질 표면 간 전자 이동을 촉진시키고, 다중 복합 화합물을 포함한 전극은 전극과 전해질 표면 간 접촉성이 우수하여, 높은 전류 밀도에서 전극 표면으로부터 기체 거품을 빠르게 소멸시키므로, 상기 다중 복합 화합물은 내구성이 향상될 수 있다.
- [0030] 또한 상기 다중 복합 화합물을 포함한 전극을 포함한 산소 분해 장치는 수산화칼륨 수용액을 더 포함하여, 상기 산소 분해 장치는 전기 접점이 증가하고 OH-의 이동 통로를 추가적으로 발생시키므로, 고유의 전기 전도성 및 pH를 유지시킬 수 있어 산소 분해 장치의 OER 성능 및 내구성이 향상될 수 있다.
- [0031] 이하, 상기 다중 복합 화합물에 대해 상세히 설명한다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 원자 및 제2금속 원자는 서로 독립적으로, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 또는 금(Au)일 수 있다.
- [0033] 다른 구현예에 따르면, 상기 제1금속 원자의 산화수(oxidation number)는 +2이고, 제2금속 원자의 산화수는 +3일 수 있다.
- [0034] 예를 들면, 상기 제1금속 원자는 Mn, Re, Os, Ni, Pt, 또는 Cu 일 수 있다.

- [0035] 예를 들면, 상기 제2금속 원자는 Cr, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, 또는 Au일 수 있다.
- [0036] 예를 들면, 상기 제1금속 원자는 Ni이고, 제2금속 원자는 Fe일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 원자의 중량 대 제2금속 원자의 중량 비(M_1/M_2)는 7 내지 11일 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 중량비(M_1/M_2)는 7 내지 10일 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 중량비(M_1/M_2)는 7 내지 9일 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 중량비(M_1/M_2)는 7 내지 8일 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 중량비(M_1/M_2)는 8 내지 10일 수 있다.
- [0042] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 원자 및 제2금속 원자는 상기 유기 연결기와 공유 결합, 이온 결합 또는 배위 결합 중 적어도 하나로 결합되어 있을 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared, FTIR) 스펙트럼 중 540cm^{-1} 및 1643cm^{-1} 에서 피크를 가질 수 있다.
- [0044] 일 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체 상에 위치할 수 있다.
- [0045] 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체는 제 1 그래핀-나노 판상체에 담지되어 있거나, 직접 결합되어 있을 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은, X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 스펙트럼 중 회절각(2θ)이 $26^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다.
- [0047] 일 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 막대 모양의 형상(rod-shaped morphology)일 수 있다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 골격체의 격자 줄무늬 간격(lattice fringe spacing)은 (111) 면에서 0.208 nm 및 (200) 면에서 0.188 nm 일 수 있다. 상기 격자 줄무늬 간격은 서로 상이한 제1금속 원자 및 제2금속 원자(예를 들면, 제1금속 원자는 Ni이고, 제2금속 원자는 Fe임)를 도입함에 따른 구조적 특징으로 볼 수 있다.
- [0049] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은, 제2 그래핀-나노 판상체를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 일 구현예에 따르면, 상기 금속-유기 금속체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체 및 제2 그래핀-나노 판상체 상에 각각 위치할 수 있다.
- [0051] 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 그래핀-나노 판상체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체와 적층 구조를 이루거나, 달리 배치될 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 상기 제2 그래핀-나노 판상체는 상기 제1 그래핀-나노 판상체와 이격되어 배치될 수 있다. 이에 의하여, 상기 다중 복합 화합물은 상기 제2 그래핀-나노 판상체와 상기 제1 그래핀-나노 판상체 사이에 상기 금속-유기 금속체가 제공된 구조를 가질 수 있다.
- [0053] 일 구현 예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은, 타펠 기울기(Tafel slope) 값은 60 mV/dec 이하일 수 있다.
- [0054] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물의 전하 이동 저항(R_{ct}) 값은 1.5 V 의 과전위에서 $1.0\ \Omega$ 내지 $5.0\ \Omega$ 일 수 있다.
- [0055] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물의 전환 빈도(turn-over frequency) 값은 0.3 V 의 과전위에서 0.2 내지 1.6 s^{-1} 일 수 있다.
- [0056] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 1(NiFe-BTC-GNPs MOF)의 제조 방법의 흐름도로, 화합물 1은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, GNP 및 트리메스 산(trimesic acid)을 1:1:1 비율의 H_2O :DMF:EtOH 용액에 혼합하여 합성하였다.
- [0057] 이하에서, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 다중 복합 화합물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0058] **[실시예-다중 복합 화합물의 합성]**

[0059] **원료**

[0060] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), 트리메스 산(trimesic acid, 95% Sigma Aldrich), 그래핀-나노 판상체 (99.5%, Sigma Aldrich), N,N-dimethylformamide ($\geq 99.8\%$, Alfa Aesar), 에탄올 (99.9%), 디클로로메탄 (Alfa Aesar) 및 Millipore water로 금속-유기 골격체를 합성하였다. 상기 화학 물질은 별도의 정화 없이 실험실 수준으로 사용되었다. Toray Carbon Paper, TGP-H-60을 Alfa Aesar에서 구입하였다. 니켈 폼 (99.99%)은 MTI Corporation에서 구입하였다. concentrator triple junction solar cell (GaInP/GaAs/Ge, 효율: 40%)는 Shanghai Fullsuns Energy Tech.에서 구입하였다.

[0061] **합성예 1: 화합물 1(NiFe-BTC-GNPs)의 합성**

[0062] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.33g, 8.01mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.3g, 0.74mmol), 및 트리메스 산 (1g, 4.75mmol)을 1:1:1 비율의 H_2O :DMF:EtOH 혼합물 (200mL)에 용해하여, 전구체 용액을 제조하였다. 그래핀 (0.37g, 10wt%) 파우더를 상기 혼합물 (250mL)에 1시간 동안 초음파처리 하여 그래핀 현탁액(suspension)을 제조하였다. 상기 전구체 용액 및 그래핀 현탁액을 oil bath에 혼합하였다. 상기 혼합물을 24시간 동안 85°C에서 연속적으로 교반(stirring)하여 반응물을 제조하였다. 상기 반응물을 상온으로 식인 후, 여과시키고, DMF로 씻고, 디클로로메탄 (200ml)에 밤새 담가, 침전물을 제조하였다. 상기 침전물을 여과하고, 18시간 동안 65°C에서 진공 건조하여, 건조물을 제조하였다. 상기 건조물을 갈아서(grinded) 유리 바이알에 보관하였다.

[0063] **비교 합성예 1: 화합물 A(Ni-BTC MOF)의 합성**

[0064] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.3g, 0.74mmol) 및 그래핀 (0.37g, 10wt%) 파우더를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하였다.

[0065] **비교 합성예 2: 화합물 B(NiFe-BTC MOF)의 합성**

[0066] 그래핀 (0.37g, 10wt%) 파우더를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하였다.

[0067] **비교 합성예 3: 화합물 C(NiFe-LDH MOF)의 합성**

[0068] 논문(Z.Li, M.Shao, H.An, Z.Wang, S.Xu, M.Wei, D.G.Evans and X.Duan, Chem. Sci., 2015, 6, 6624-6631)에 개시된 방법으로 니켈폼에 NiFe-LDH(NiFe-containing layered double hydroxide)를 합성하였다.

[0069] **[평가예 1: 다중 복합 화합물의 물리/화학적 특성]**

[0070] **(평가 방법)**

[0071] PXRD는 D8-Advance (Bruker) diffractometer (Cu K α 방사선, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$)로 측정하였다.

[0072] IR은 Bruker-Tensor 27 분광광도계(spectrophotometer)로 측정하였다.

[0073] 라만은 Senterra Raman Scope 시스템 (532nm, 20mW)으로 측정하였다.

[0074] 화학적 특성을 조사하기 위해, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 K-알파 분광계 (Thermosphere)에서 측정하였다.

[0075] 표면 형태를 측정하기 위해, HRTEM(JEM-2100F, JEOL) 및 FESEM을 측정하였다. HRTEM은 200kV의 가속 전압에서 수행하였고, STEM-EDS 이미지도 상기 가속 전압에서 측정하였다.

[0076] 원소 분석은 Elementar vario EL III에서 수행하였다.

[0077] 금속-유기 골격체 중 금속의 양을 측정하기 위해, ED-XRF(energy dispersive x-ray fluorescence microscope)은 HORIBA XGT-5200에서 수행되었다.

[0078] 각 원소별 중량비를 측정하기 위해, ICP-MS(Perkin Elmer, ELAN DRC-II) 및 EA(Flash 2000, Thermo Fisher)를 사용하였다.

[0079] 전기 전도도를 측정하기 위해, CMT2000N four-point probing system을 사용하였다.

[0080] **(평가 결과)**

- [0081] 도 2a 내지 2f는 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물의 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM) 및 고해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 결과이다.
- [0082] 도 2a는 화합물 B(NiFe-BTC)의 SEM 이미지이다. 도 2b 및 2c는 화합물 1(NiFe-BTC-GNPs)의 SEM 이미지이다. 도 2d는 화합물 1의 HRTEM 이미지이다. 도 2e 및 2f는 화합물 1의 HRTEM-EDS 맵핑 결과이다.
- [0083] 도 2b 내지 2d는 본 발명의 화합물이 막대 모양의 형상(rod-shaped morphology)임을 알 수 있다. 도 2a 내지 2c는 화합물 B(NiFe-BTC)의 막대 모양의 형상에 GNP를 첨가하여도 구조 또는 형상의 변화가 없음을 나타낸다. 도 2d는 화합물 1의 격자 줄무늬 간격(lattice fringe spacing)은 0.208 및 0.188nm이고, 상기 격자 줄무늬 간격은 화합물 1의 (111) 및 (200) 면과 일치함을 나타낸다. 도 2e 및 2f는 화합물 1은 C, O, Fe 및 Ni가 균일하게 분포함을 나타낸다.
- [0084] 도 3a 내지 3d는 화합물 A(Ni-BTC MOF), B(NiFe-BTC MOF) 및 1(NiFe-BTC-GNPs MOF)의 구조 및 XRD, IR 및 Raman 스펙트럼이다. 도 3a는 화합물 A의 단위 격자 구조이고, 도 3b는 화합물 1 및 B의 XRD 패턴이고, 도 3c는 IR 스펙트럼이고, 도 3d는 Raman 스펙트럼이다. 상기 스펙트럼 중 *는 그래핀-나노 판상체(GNPs)의 피크이고, #은 벤젠 트리카복실릭산(BTC)의 피크이다.
- [0085] 도 3b는, 화합물 B 및 화합물 1의 XRD 스펙트럼의 패턴이 유사함을 나타낸다. 이는, GNP를 더 첨가하여도, 결정 구조에 큰 영향이 없음을 나타낸다. 화합물 1의 XRD 스펙트럼에 GNP(002) 상의 특성 피크인 26.4° 가 있는 것으로 보아, NiFe-BTC와 GNP의 복합체가 형성되었음을 알 수 있다. 도 3c는 540 및 1643cm^{-1} 에 피크를 가진다. 상기 피크는 화합물 1의 합성 과정 중 금속 이온과 BTC의 COO^- 그룹의 결합에 의한 것으로, Ni 또는 Fe와 BTC간 결합이 형성되었음을 알 수 있다. 도 3d는 480 , 565 및 719cm^{-1} 에 피크를 가진다. 상기 피크는 금속-유기 골격체의 금속-O-금속 및 금속-O (금속= Ni^{2+} 또는 Fe^{3+})의 특성 밴드이다. COOH 피크($1760\text{--}1690\text{cm}^{-1}$)가 없으므로, BTC와 금속이 결합함을 알 수 있다. 저-강도 그래핀 D 밴드(1350cm^{-1}), G 밴드(1582cm^{-1})에 비해 급격하고 좁은 2D 밴드(2708cm^{-1})이 있으므로, 화합물 1에 여러 층의 그래핀이 있음을 알 수 있다($I_{2D}/I_G=5.0$).
- [0086] 도 4a 내지 4d는 화합물 A(Ni-BTC MOF) 및 화합물 1(NiFe-BTC-GNPs MOF) 원소 분석(Elemental analysis) 결과이다. 도 4a는 화합물 A(Ni-BTC MOF) 및 1(NiFe-BTC-GNPs MOF) 중 Ni^{2+} 의 HR-XPS 스펙트럼이다. 도 4b 내지 4d는 화합물 1 중 Ni 2p, Fe 2p 및 C1s 각각의 HR-XPS 스펙트럼이다.
- [0087] 도 4a로 화합물 1의 Ni^{2+} 결합 에너지가 855.7 eV 임을 알 수 있다. 이는 화합물 A의 Ni^{2+} 결합 에너지 보다 0.8eV 큰 값으로, Fe^{3+} 가 Ni 이온의 국소 전기 구조에 영향을 주기 때문이다. 도 4b는 Ni-2p가 855.7 eV (Ni-2p₃), 873.5 eV (Ni-2p_{1/2})에서 결합 에너지 피크 및 두 개의 shakeup satellite을 가지므로, 화합물 1 중 Ni의 산화수가 2임을 알 수 있다. 도 4c는 Fe-2p가 710.5 eV (Fe-2p_{3/2}), 723.0 eV (Fe-2p_{1/2})에서 결합 에너지 피크를 가지므로, 화합물 1 중 Fe^{3+} 의 특성을 알 수 있다. 도 4d는 284.8 , 286.2 , 288.7 및 292.1 eV 에서 피크를 가지고, 이는 화합물 1 중 GNP의 도입으로 C=C, C-O, COO^- , C(O)-O 결합이 있음을 알 수 있다.
- [0088] 도 5a 내지 5e는 내구성 테스트를 위해, 연속적인 전기 분해 전/후의 화합물 1의 원소 및 결정 상 분석 결과이다. 도 5a는 연속적인 전기 분해 이후 화합물 1의 HRTEM 이미지이다. 도 5b는 연속적인 전기 분해 전/후의 화합물 1의 ICP-MS 분석 결과이다. 도 5c는 연속적인 전기 분해 전/후의 화합물 1의 XRD 스펙트럼이다. 도 5d 및 5e는 연속적인 전기 분해 전(도 5e)/후(도 5d)의 화합물 1의 O1S 스펙트럼이다.
- [0089] 도 5a 내지 도 5e는 연속적인 전기 분해 전후에 화합물의 화학적 구성에 변화가 거의 없으므로, 화합물 1은 OER 동안 화학적 및 구조적으로 안정함을 알 수 있다. 도 5a는 연속적인 전기 분해 이후에도 화합물 1의 막대 모양의 형상이 유지됨을 알 수 있다. 도 5d는 529 , 531.3 및 532.8 eV 에서 피크를 갖는다. 상기 피크는 각각 COO^- , Ni/Fe-O 및 C-O의 결합 에너지를 나타낸다. 도 5b는 화합물 1의 금속(Fe, Ni) 중 Fe의 양은 10wt%임을 나타내고, 이는 합성에서 사용된 상기 금속의 전구체의 비율과 동일하다.
- [0090] [실시예-다중 복합 화합물을 포함한 작업 전극의 제조]
- [0091] 실시예 1: 작업 전극의 제조 - CFP

- [0092] 화합물 1의 파우더(5mg)를 알칼리 음이온 교환 막(AAEM) 용액(60 μL), 2-프로판올(700 μL) 및 탈이온수(240 μL) 혼합물에 분산시키고, 120분 동안 초음파 처리 하였다. 상기 용액은 균일한(homogeneous) 촉매 잉크이다. 상기 촉매 잉크(25 μL)를 carbon fiber paper(CFP)에 drop-casting하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조하였다. 일반적으로 촉매의 로딩량은 $0.5\text{mg} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이다.
- [0093] **실시예 2: 작업 전극의 제조 - NF**
- [0094] CFP 대신 니켈폼(NF)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 이 경우, 촉매의 로딩량은 $2.5\text{mg} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이다.
- [0095] **비교예 1-1 내지 1-3: 작업 전극의 제조- CFP**
- [0096] 화합물 1 대신 화합물 A(Ni-BTC MOF), B(NiFe-BTC MOF) 및 C(NiFe-LDH MOF)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0097] **[평가예 2: 전기화학적 성능 평가]**
- [0098] **(평가 방법)**
- [0099] 상온에서 1M KOH를 전해질로 하여, VMP3 다채널 포텐시오스탯(multi-channel potentiostat, Bio-Logic Science)가 연결된 표준 3전극 시스템에서 전기화학적 성능을 평가하였다. CFP, NF 및 유리질 탄소 전극(GCE)가 작업 전극으로 사용되었다. Pt-foil(2cmX2cm) 및 수은/산화 수은(Hg/HgO, 1M NaOH)가 각각 상대 및 기준 전극으로 사용하였다.
- [0100] 전위는 상기 수은/산화 수은을 기준 전극으로 측정하였고, 이를 하기 네른스트 식(Nernst equation, (1))을 이용하여, 가역 수소 전극(RHE) scale로 변환하였다:
- [0101]
$$(1) E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + E^{\circ}_{\text{Hg/HgO}} + (0.059 \times \text{pH})$$
- [0102] 전기화학적 성능 평가는 O_2 포화 조건($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 평형인 조건, 1.23V vs.RHE)에서 수행되었다. 상기 평가 전에, 작업 전극은 50mV의 주사 속도로 cyclic voltammetry(CV)를 수행하였다.
- [0103] 선형주사전위법(LSV)는 주사 속도 1 및 5 mV s^{-1} 로 측정하였다.
- [0104] 순환 안정성은 1.1 내지 1.6V(vs. RHE), 주사 속도 100mV s^{-1} 에서 측정하였다.
- [0105] 내구성 측정을 위해 CP(chronopotentiometry) 분석($j=10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)을 수행하였다. 나이퀴스트 선도는 상이한 전위에서, 10 kHz 내지 10 mHz의 주파수 범위 및 10mV의 AC 전압 진폭에서 측정하였다.
- [0106] EIS 스펙트럼은 z-fit(EC-LAB) 소프트웨어를 사용하여 분석 및 피팅하였다.
- [0107] 전해질의 pH 분석을 위해, Thermo scientific pH meter(ORION STAR A211)을 사용하였다.
- [0108] 전극의 표면 습윤성을 측정하기 위해, Phonix 300 system으로 접촉각을 측정하였다.
- [0109] **(평가 결과)**
- [0110] **반전지에서 화합물의 OER 활성도**
- [0111] 도 6a 내지 6f는 1M KOH 용액에서 실시예 1의 OER 성능을 나타낸다. 도 6a는 실시예 1 및 비교예 1-1 내지 1-3, IrO_2 및 bare CFP의 일정 상태 분극화 곡선(steady state polarization curves)이다. 도 6b는 도 6a에 상응되는 타펠 기울기 값이다. 도 6c는 RC 순환 모델로 피팅된, 과전위 270mV에서 실시예 1, 비교예 1-1 및 1-2, 및 bare CFP의 나이퀴스트 선도이다. 도 6d에서 실시예 1, 비교예 1-1 및 1-2, 및 bare CFP의 이중층 충전전류(double layer charging current) 대 주사 속도 그래프이다. 직선으로 된 기울기가 이중층 전기 용량(double layer capacitance, C_{dl})이다. 도 6e는 실시예 1 및 비교예 1-1 및 1-2의 과전위 300mV에서 질량 활성(mass activity)이다. 도 6f는 실시예 1 및 비교예 1-1 및 1-2의 전기화학적 표면적(ECSA)으로 표준화된 전류 밀도 및 TOF이다.
- [0112] 도 6a는 표준 3전극 시스템(주사 속도 1mV s^{-1})을 이용하여 산소 포화된 1M KOH 수용액에서 실시예 1의 LSV를

측정한 결과이다. Ni를 함유한 MOF는 알칼리 용액에서 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 산화되므로, 1.35V(vs. RHE)에서 전형적인 산화 피크를 갖는다. 비교예 1-2(NiFe-BTC MOF) 및 실시예 1(NiFe-BTC-GNPs MOF)은 Fe가 존재하여 상기 산화 피크가 양의 값으로 이동하게 되고, 산화 환원에 영향을 미친다. 동일한 전류 밀도($j=10\text{mA cm}^{-2}$)에서 비교예 1-1(Ni-BTC MOF)은 높은 과전위($\eta=317\text{ mV}$)를 갖지만, 비교예 1-2(NiFe-BTC MOF)는 낮은 과전위($\eta=317\text{ mV}$)를 갖는다. 실시예 1의 $j=10\text{mA cm}^{-2}$ 에서 과전위($\eta=220\text{ mV}$)는 IrO_2 ($\eta=280\text{ mV}$) 및 비교예 1-3($\eta=250\text{ mV}$) 보다 낮아, 실시예 1의 OER 활성도가 우수함을 알 수 있다. 즉, 실시예 1의 OER 활성도는 Ni 및 Fe 금속 간 전기적 상호작용의 변화 때문임을 알 수 있다. 화합물 1은 NiFe-BTC MOF에 GNPs를 더 포함한 것으로, GNPs는 비표면적이 높아, 많은 양의 OH^- 가 촉매 활성 자리에 올 수 있다. 이에 의해, OER 반응 동안 전극과 전해질 표면 간의 전자 수송이 증가하여, 전기 전도성이 향상된다.

[0113] 도 6b로 실시예 1의 타펠 기울기 값(51 mV dec^{-1})은 IrO_2 의 타펠 기울기 값(63 mV dec^{-1}) 및 비교예 1-3(NiFe-LDH MOF)의 타펠 기울기 값(73 mV dec^{-1}) 보다 낮음을 알 수 있다. 이로써 실시예 1은 전하 이동 (charge transfer kinetics) 및 OH^- 의 흡수가 IrO_2 및 비교예 1-3에 비해 빠르며, OH^- 의 전기 화학 이탈 (electrochemical desorption)이 율속 단계(rate determining step, RDS)임을 알 수 있다.

[0114] 도 6c는 실시예 1, 비교예 1-1 및 1-2 및 bare CFP의 그래프 모두 비-이상적인 반원을 나타내며, 이는 OER 동안 전하-이동 과정(Faradaic process)의 특징이다. 또한 전하 이동 전하(R_{ct})의 시작점이 0이 아니므로, 직렬 저항 (series resistance, R_s)이 있음을 알 수 있다. 1.5V에서 화합물 1의 R_{ct} (3.6 Ω)는 비교예 1의 R_{ct} (21.7 Ω) 및 비교예 2의 R_{ct} (11.6 Ω) 보다 낮은데, 이는 OER동안 화합물 1의 고유한 전하-이동 능력이 우수함을 나타낸다. 즉, GNP와 NiFe-BTC MOF 간의 상호 작용이 우수하여, 전극으로부터의 전하 이동이 촉진되고, OER 활성도가 향상됨을 알 수 있다. OER 속도가 빨라지면, 전극 표면에서 산소 발생이 촉진되어, 층과 층 사이의 마이크로 범위의 표면 거칠기 및 불균질성이 증가한다. 실시예 1의 CPE-n 값(0.78)은 비교예 1-1(0.88) 및 비교예 1-2(0.86) 보다 낮으므로, 층과 층 사이의 비균질성 및 표면 거칠기가 증가하였음을 알 수 있다.

[0115] 도 6d를 통해, 실시예 1의 C_{dl} (1.0mF)이 비교예 1-1의 C_{dl} (0.41 mF) 및 비교예 1-2의 C_{dl} (0.60 mF)보다 2.4 또는 1.7배 더 높음을 알 수 있다. 전기화학적 표면적(electrochemical-surface-area, ECSA)은 CV(cyclic voltammetry scans)을 통해 측정된 C_{dl} (non-faradaic 영역, 전위 범위 1.05-1.15 V vs. RHE)에 의해 추정된다. 즉, 실시예 1의 ECSA가 비교예 1-1 및 비교예 1-2 보다 넓음을 알 수 있는데, 이는 전하 이동 속도를 빠르게 하고, OER 동안 전극과 전해질 간 상호 작용을 최적화할 수 있는 활성화 자리가 증가하였음을 알 수 있다.

[0116] 도 6e는 전류 밀도가 ECSA에 의해 정규화되면, 실시예 1은 $j=10\text{mA cm}^{-2}$ 에서 과전위($\eta=280\text{ mV}$)을 가지며, 이는 비교예 1-1(450mV) 및 비교예 1-2(320mV)보다 낮다.

[0117] 도 6f는 1M KOH 수용액 및 과전위(300mV)에서 계산된 TOF 및 specific mass activity를 플롯하였다. 실시예 1의 TOF(1.22 s^{-1})은 비교예 1-1 및 비교예 1-2 보다 81 및 4.2배 더 높다. 또한 상용화된 IrO_2 (유리질 탄소 전극) 보다 약 130배 더 높다. 이는 화합물 1의 OER 활성도가 뛰어남을 보여준다. 질량 활성 값은 각각 화합물 1(905 A g^{-1}), 화합물 A(17.6 A g^{-1}) 및 화합물 B(128 A g^{-1})이다. 이로써 화합물 1이 알칼리 물 분해에 있어, 기존의 금속 산화물을 대체할 수 있을 정도로, 경제적이며 효율적인 OER 촉매임을 알 수 있다.

[0118] 도 7a 내지 7d는 실시예 1 및 2 및 비교예 1-1 및 1-2의 전기화학적 및 물리적 특성을 나타낸다. 도 7a는 실시예 2를 사용하여 측정(전해질은 1M KOH 수용액)한 분극 곡선이다. 도 7b는 실시예 1의 전극을 1M KOH 수용액에서 인가 전위(applied potential)에 대한 함수로 측정한 나이퀴스트 선도이다. 도 7c는 실시예 1 및 비교예 1-1 및 1-2의 Four Point Probe 분석 결과이다. 도 7d는 접촉각을 측정한 것으로, 아래에서부터 비교예 1-1, 비교예 1-2 및 실시예 1이다.

[0119] 도 7a는 3D 니켈 폼을 전극의 지지체로 사용하였을 때, 실시예 2가 $j=20\text{mA cm}^{-2}$ 에서 과전위($\eta=180\text{ mV}$)을 가짐을 나타낸다.

[0120] 도 7c는 각 물질들의 고유한 전기 저항률을 측정한 것으로, 실시예 1이 비교예 1-1 및 1-2에 비해 높은 전기 전

도성을 가짐을 알 수 있다.

[0121] 도 7d는 CFP에 코팅된 실시예 1 및 비교예 1-1 및 1-2의 접촉각을 측정한 것으로, 각 전극의 표면 습윤성을 나타낸다. 실시예 1의 접촉각($\theta=78^\circ$)은 비교예 1-1($\theta=109^\circ$) 및 비교예 1-2($\theta=94^\circ$)보다 낮다. 이는 BTC 리간드 및 그래핀 표면에 존재하는 -OH 그룹 때문으로, 도 3c의 FTIR 결과(ν_{OH} at $3,500\text{cm}^{-1}$) 및 도 3d의 XPS 결과(C1s 스펙트럼)를 뒷받침한다. 접촉각의 감소는 물을 쉽게 흡수할 수 있어, 전극과 전해질간 표면의 접촉을 증가시키고, 전극 표면에서 기체 거품의 소멸을 촉진시킨다.

[0122] OER 활성도

[0123] 도 8a 내지 8c는 ORR-OER 방법을 통해 측정된 패러데이 효율을 계산한 값이다. 도 8a는 회전 링 디스크 전극(rotating ring disk electrode, RRDE) set-up이다. 도 8b는 화합물 1의 RRDE 볼타모그램이다. 도 8c는 전자 이동 수(n)를 도 8b로 계산된 applied potential에 따른 함수로 나타낸 그래프이다.

[0124] 도 8c를 통해, 화합물 1의 전자 이동 수(N)은 4임을 알 수 있다. OER 반응은 산소 분자 생성 시 4전자 통로를 따를 것이다.

[0125] 도 9a 내지 9e는 1M KOH 용액에서 실시예 1의 OER 성능을 나타낸다. 도 9a는 실시예 1의 RRDE의 볼타모그램(voltammogram)이다. 도 9b는 실시예 1의 가스 크로마토 그래피(GC)로 측정한 산소 발생량이다. 도 9c는 실시예 1의 초기 및 50,000 사이클 이후의 OER 성능 값이다. 도 9d는 실시예 1의 정전류 밀도(10 mA cm^{-2})에서 CP(chronopotentiometry) 분석법으로 측정한 OER 성능 값이다. 도 9e는 실시예 1 전극의 초기 및 연속적인 전기 분해 이후의 EIS 스펙트럼이다.

[0126] 도 9a는 패러데이 효율을 측정한 것이다. 디스크에서 산소 발생량을 측정하기 위해, 디스크 전류(I_d)를 $200\text{ }\mu\text{A}$ 로 유지하여 연속적으로 산소를 발생시키고, 링 전위를 0.4 V(vs. RHE) 로 설정하였다. 실시예 1의 링 전류는 $36.7\text{ }\mu\text{A}$ 으로, 패러데이 효율이 99.1%이고 주요 생성물이 산소임을 알 수 있다. 이는 도 9b의 GC 결과를 통해서도 알 수 있다.

[0127] 도 9c에서 실시예 1의 사이클 전/후의 LSV 커브 변화가 없으므로, 화합물 1의 내구성은 우수하다.

[0128] 도 9d에서 실시예 1은 1M KOH 용액($j=10\text{ mA cm}^{-2}$)에서 96시간 동안 전압이 일정한 반면, IrO_2 및 비교예 1-3은 24시간 이후 전압이 급격하게 감소하므로, 화합물 1의 안정성이 우수함을 알 수 있다. 화합물 1의 안정성 및 내구성이 우수한 이유는, i) GNP의 넓은 비표면적으로 촉매 활성화 자리에 OH-의 노출이 증가한 점 ii) GNP의 우수한 전기 전도성이 OER동안 전극 및 전해질 표면 간 전자 이동을 촉진시킨 점 iii) 화합물 1의 전극은 전극과 전해질 표면 간 접촉성이 우수하여, 높은 전류 밀도에서 전극 표면으로부터 기체 거품을 빠르게 소멸시킨 점을 들 수 있다.

[0129] 도 9e는 연속적인 전기 분해 이후의 EIS 스펙트럼으로 R_{ct} 값(2.7Ω)이 초기에 비해 감소했으므로, 효율적인 전기 분해에 의해 표면 거칠기가 증가한 것임을 나타낸다.

[0130] [실시예-AAEMWE의 제조]

[0131] 실시예 3: 단일 셀 제조 - 물 분해 알칼리 음이온 교환막 전기 분해 장치(AAEMWE)의 제조

[0132] (1) FAA-3-PK-130 막의 전처리

[0133] 브롬화 형태(form)의 알칼리 음이온 교환 막(FAA-3-PK-130, Fumatech)을 fuel cell store(USA)에서 구매하였다. 상기 막을 24시간 동안 0.5M KOH에서 $20\text{--}30^\circ\text{C}$ 로 가열 후, 1시간 동안 탈이온수에 담겼다.

[0134] (2) 막전극접합체(MEA)의 제조(catalysts coated on the Membrane method, CCM)

[0135] 상기 전처리된 FAA-3-PK-130 막을 애노드와 캐소드 전극 사이에 배치시켰다. 애노드로 및 캐소드 제작을 위해, 화합물 1(애노드) 및 $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_3$ (캐소드)를 2-3분 동안 고온 압축(40°C , 5MPa)하였다.

[0136] (3) AAEMWE의 제조

[0137] 상기 MEA를 $\text{Ti (2cm}^2\text{)}$ -water flow field를 포함하는 전기 분해 장치에 고정(mount)시켰다. 상기 전기 분해 장치는 애노드 및 캐소드의 기체 확산 층으로서 각각 Pt 코팅된 티타늄 mesh를 사용한다. 이 후 스테인리스-스틸 경

판 및 실리콘 가스켓을 기계적인 지지체로 사용하였다. 상기 단일 셀의 활성 면적은 2cmX2cm이다. 전해질로 탈이온수를 사용하였다. 추가적인 OH⁻ 이동 통로를 위해, 전해질 첨가제로 0.1M KOH 수용액(5-8ml)을 사용하였다. 위와 같은 set-up을 CO₂ 오염을 방지하기 위해 파라핀으로 밀봉하였다. 예를 들어, 실제 산업적 사용을 위해서는 단일 셀의 활성 면적을 증가시키고 이들 셀들을 적층시킬 수 있다.

[0138] 실시예 4: 단일 셀 제조 - 물 분해 알칼리 음이온 교환막 전기 분해 장치(AAEMWE)의 제조

[0139] 전해질로 1M KOH 수용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0140] 실시예 5: 단일 셀 제조 - 물 분해 알칼리 음이온 교환막 전기 분해 장치(AAEMWE)의 제조

[0141] 전해질로 고체 고분자(trimethylamine을 포함하는 퓨마텍 (Fumatech)의 fumasep)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0142] 비교예 3-1: AAEMWE의 제조

[0143] MEA 제조 시 화합물 1 대신 IrO₂를 애노드로 사용하고, MoNi₄/MoO₂ 대신 20% Pt/C를 캐소드로 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0144] 비교예 3-2: AAEMWE의 제조

[0145] 추가적인 OH⁻ 이동 통로를 생성하지 않기 위해, 전해질 첨가제로 0.1M KOH 수용액(5-8ml)을 사용한 단계를 생략한 후, 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0146] 비교예 4: 단일 셀 제조- 양성자 교환막(PEM) 전기 분해 장치의 제조

[0147] (1) 나피온(117) 막의 전처리

[0148] 나피온 막을 1시간 동안 3% 과산화수소에서 80℃로 가열시키고, 2시간 동안 탈이온수에서 80℃로 가열시켰다. 상기 가열된 막을 0.5M 황산에서 80℃로 가열시키고, 탈이온수(DI water)로 행군 후(rinsed) 탈이온수에 보관하였다.

[0149] (2) 막전극접합체(MEA)의 제조(catalysts coated on the Membrane method, CCM)

[0150] 상기 전처리된 나피온 막을 애노드와 캐소드 전극 사이에 배치시켰다. 애노드로 및 캐소드 제작을 위해, 상용화된 IrO₂(2.5 mg cm⁻²) 및 Pt 촉매를 1-2분 동안 고온 압축(120℃, 5MPa)하였다.

[0151] (3) 양성자 교환막(PEM) 전기 분해 장치의 제조

[0152] 상기 MEA를 Ti (2cm²)-water flow field를 포함하는 전기 분해 장치에 고정(mount)시켰다. 상기 전기 분해 장치는 애노드 및 캐소드의 기체 확산 층으로서 각각 Pt 코팅된 티타늄 mesh를 사용한다. 이 후 스테인리스-스틸 경판 및 실리콘 가스켓을 기계적인 지지체로 사용하였다. 상기 단일 셀의 활성 면적은 2cmX2cm이다.

[0153] [평가예 3: 전기화학적 성능 평가]

[0154] (평가 방법)

[0155] 대기압 및 25-70±1℃에서 측정되었다. 전해질은 캐소드 쪽에서 물 순환 펌프에 의해 순환되었다.

[0156] 내구성 테스트는 각각 다른 온도(25, 50, 70℃)에서 수행되었으며, 주기적으로 EIS 측정을 하였다.

[0157] (평가 결과)

[0158] 도 10a 내지 10e는 실시예 3 및 4 및 비교예 3-2의 단일 셀 성능 값을 나타낸다. 도 10a는 물 분해 알칼리 음이온 교환 막의 개략도이다. 도 10b는 AAEMWE의 MEA를 비교하기 위한 것으로, 상단은 비교예 3-2의 MEA이고 하단은 실시예 3의 MEA이다. 도 10c는 각 전류 밀도에서 30분 동안 전기 분해한 이후, 전류에 대한 함수로 나타낸 셀 전압 그래프이다. 도 10d는 연속적인 전기분해 하에서 셀 저항(resistance)을 측정된 값이다. 도 10e는 일정한 전위 1.85 V에서 측정된 실시예 3의 장기적인 내구성을 나타낸다.

[0159] 산업적으로 H₂를 생산하기 위해 탈이온수를 사용한 고비용 양성자 막(proton exchange membrane, PEM)을 대체하려면, 귀금속이 아닌 금속 산화물을 사용하는 것이 필요하다. 수산화물 대신 탈이온수를 사용하면, 침식 위험이 없는 등 장점이 있으나, 캐소드 및 애노드 간 pH 구배에 의해 연속적인 작업 동안 질량 손실이 큰 단점이 있다.

또한 전체 시스템의 전기적 저항을 증가시키고 MEA의 급격한 성능 저하를 초래한다. 전기 접점이 확장된 MEA는 OH⁻의 이동 통로를 추가적으로 발생시키므로, 고유의 전기 전도성 및 pH 구배를 재생시킬 수 있다. 전기분해장치가 작동하는 동안 측정된 전기화학적 임피던스의 값이 이를 뒷받침한다. 또한, 일정 시간 간격 동안 탈이온수 전기 분해 장치의 pH 분석 값도 크게 변동되지 않는다.

[0160] 도 10c는 실시예 3의 전기 분해 장치가 높은 전류 밀도(540mA cm^{-2} at applied cell 전압 1.85V, 70℃)를 가짐을 보여준다. 또한 실시예 3의 전기 분해 장치는 50℃에서 전류 밀도(460mA cm^{-2} at applied cell 전압 1.85V, 50℃)를 가진다. 또한, 1.85V에서 실시예 3의 전류 밀도(540mA cm^{-2})는 실시예 4의 전류 밀도(1150mA cm^{-2}) 보다 낮다. 이는 전해질의 pH는 전해질 첨가제에 의한 추가적인 OH⁻의 이동 통로에 영향이 없음을 나타낸다.

[0161] 도 10d는 AEM의 평면 전기 전도성(추가적인 OH 통로에 따른 총 저항)을 측정하여, OH 통로에 따른 ohmic loss가 MEA에서의 평면 저항 값을 지배하지 않는 것을 입증하기 위한 값이다. 즉, 실시예 3은 비교예 3-2 보다 저항 값이 낮으므로, 추가적인 OH⁻가 공급되더라도 MEA의 저항에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 또한, 비교예 3-2는 연속적인 작동에 의해 성능이 감소되나 실시예 3은 연속적인 전기 분해에도 전기 전도성이 유지되어 안정성이 있음을 확인할 수 있었다.

[0162] 도 10e는 정전류식 모드(galvanostatic mode)에서 일정한 전압(1.85V)을 가해 실시예 3의 장기적 안정성을 측정 한 결과이다. 상기 실시예 3은 72시간 동안 일정한 전류 밀도(460mA cm^{-2})를 가졌다. 연속적인 작동 동안, MEA의 전기 전도성이 감소하여, 전위가 약간 감소했지만, 전체적으로 MEA의 성능 저하 속도는 0.27mAh^{-1} 이고, 안정성은 95.8%를 유지하였다. 즉, 본 발명의 화합물 1을 포함하는 애노드는 연속적인 전기 분해를 1000h 이상 진행하여도 반전지 및 단일 셀 모두에서 뛰어난 안정성을 나타낸다.

[0163] 도 11a 내지 11c는 비교예 3-1 및 4 전기 화학적 분석 결과이다. 도 11a는 탈이온수를 전해질로 한 비교예 3-1의 AAEMWE 및 비교예 4의 PEM 전기 분해 장치의 LSV 커브이다. 도 11b는 비교예 3-1의 MEA의 안정성 테스트 결과이다. 도 11c는 1M KOH 용액에서 상용화된 Pt/C를 로딩한 CFP의 분극 곡선이다.

[0164] 도 11a는 비교예 3-1(2.09V)은 실시예 3(1.85V)보다 동일한 전류 밀도(540mA cm^{-2} , 70℃)에서 더 높은 셀 전압(0.24V)을 가짐을 나타낸다.

[0165] 도 12a 내지 12c는 실시예 3 내지 5의 전기 화학적 특성을 분석한 값이다. 도 12a는 탈이온수에서 인가 전위의 함수로 측정 한 AEM 물 분해 장치의 나이퀴스트 선도이다. 도 12c는 습기 제거 방법을 통해 측정된 패러데이 효율 값이다.

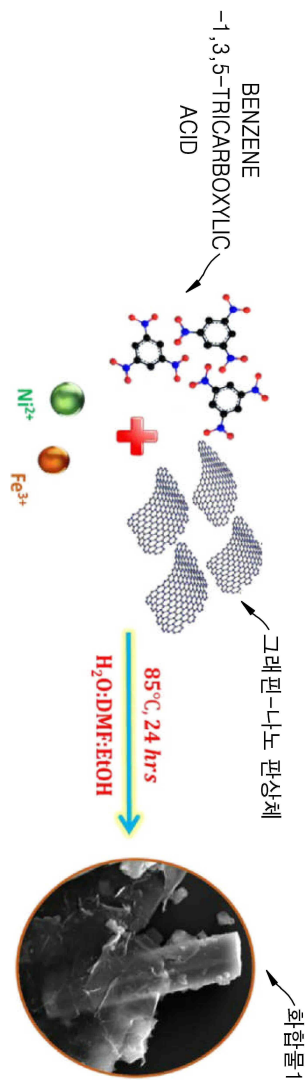
[0166] 도 12a는 고체 고분자를 전해질로 사용한 실시예 5를 인가 셀 전압에 대한 함수로 EIS 측정을 진행한 결과이다. 고체 고분자를 전해질로 사용한 실시예 5는 1M KOH 용액을 전해질로 사용한 실시예 4 보다 R_{CT} 및 ohmic R_s 값이 작았다. 또한, 셀 전압이 증가될수록 R_{CT} 값은 감소되므로, 촉매와 전해질 간 전하 이동이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 전극 제조 시 AAEMWE 바인더를 사용하여, 전극 전체에서 3개 상의 표면 간 전하 이동이 증가하였고, 연속적인 작동 동안 MEA의 전기 전도성이 유지될 수 있었기 때문이다.

[0167] 도 12c는 OER 반응을 통해 물 분해 과정에서 전류가 발생함을 확인하기 위해, 실시예 3에서 연속적인 물 전기 분해를 고정 전위(1.7V)에서 30분 동안 측정한 결과이다. 물 전기 분해 동안 생성된 산소 기체는 물-기체 제거 방법을 통해 측정하고, 패러데이 효율 계산을 통한 이론적인 산소 발생량과 비교하였다. 물 전기 분해 동안 생성된 산소 기체량은 이론적인 산소 발생량과 일치하므로, OER 반응 동안 모든 전하가 최대로 이용되었고, 패러데이 효율은 98.6%임을 알 수 있었다.

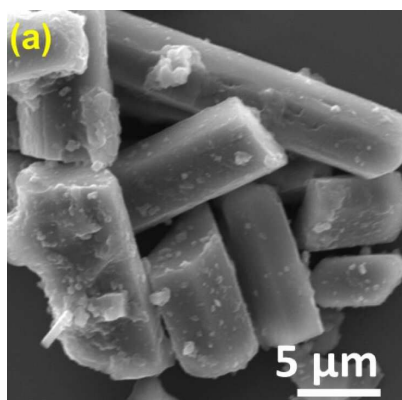
[0168] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

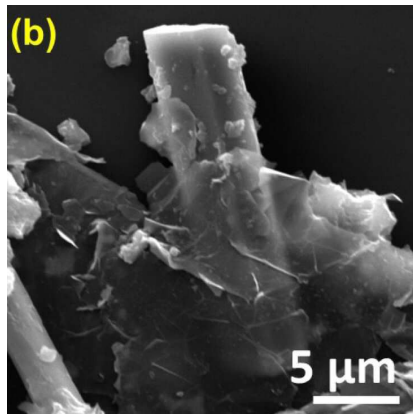
도면1



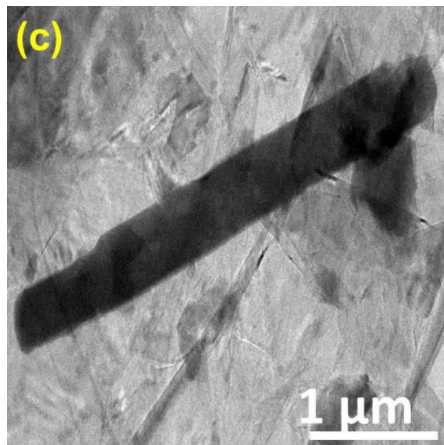
도면2a



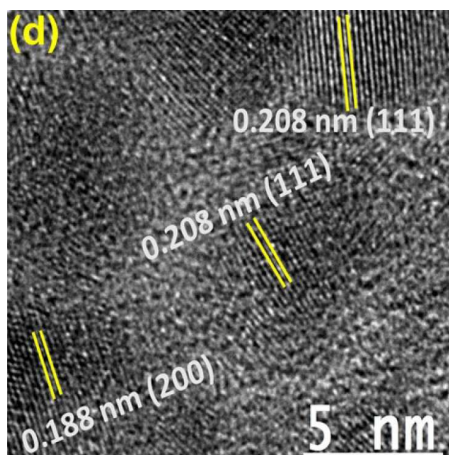
도면2b



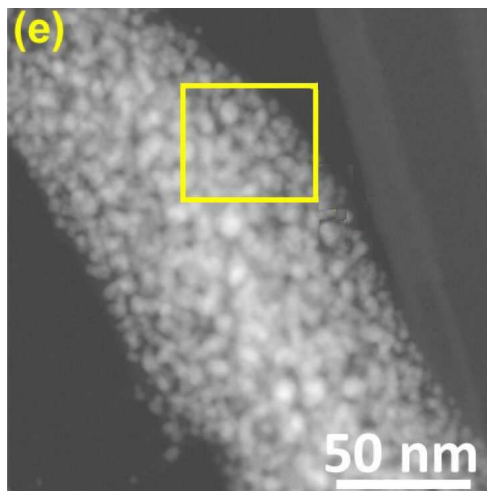
도면2c



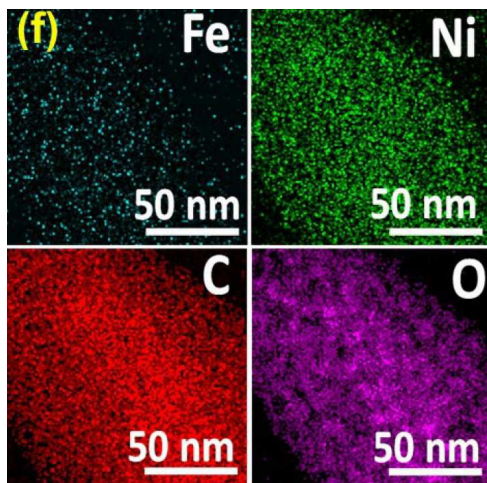
도면2d



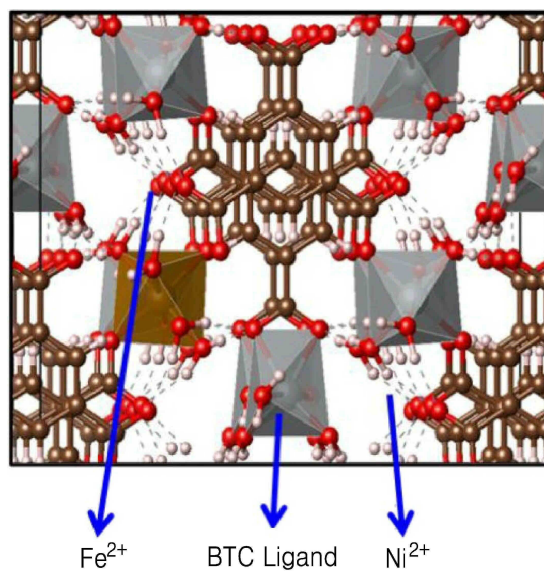
도면2e



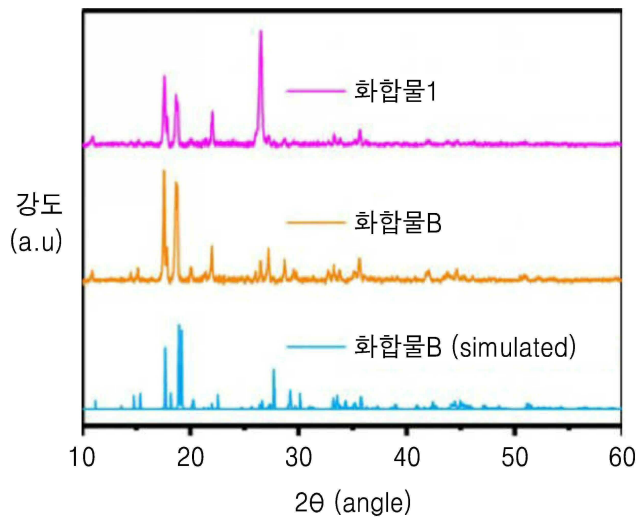
도면2f



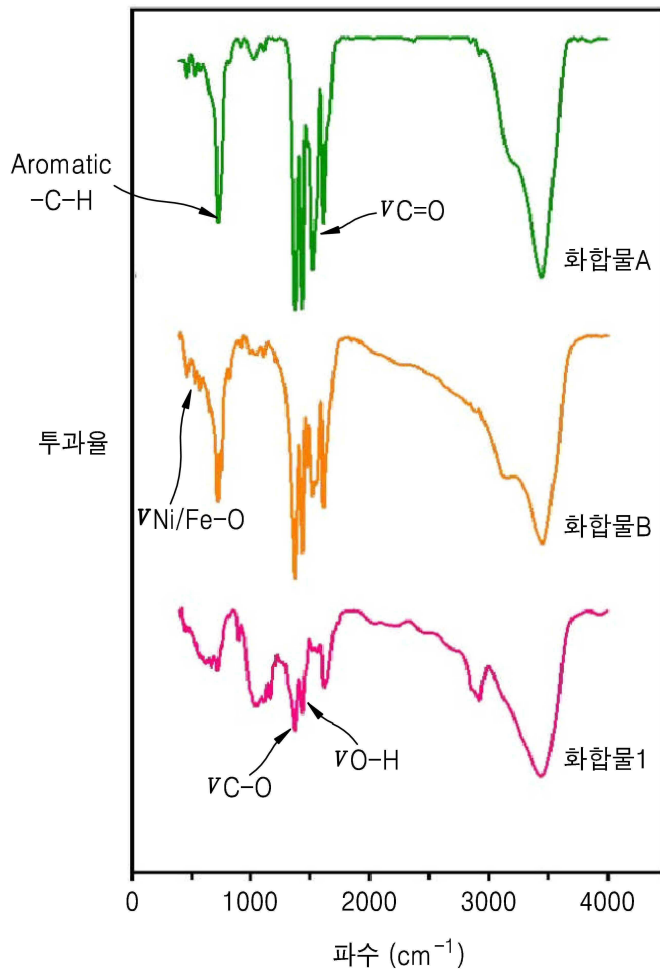
도면3a



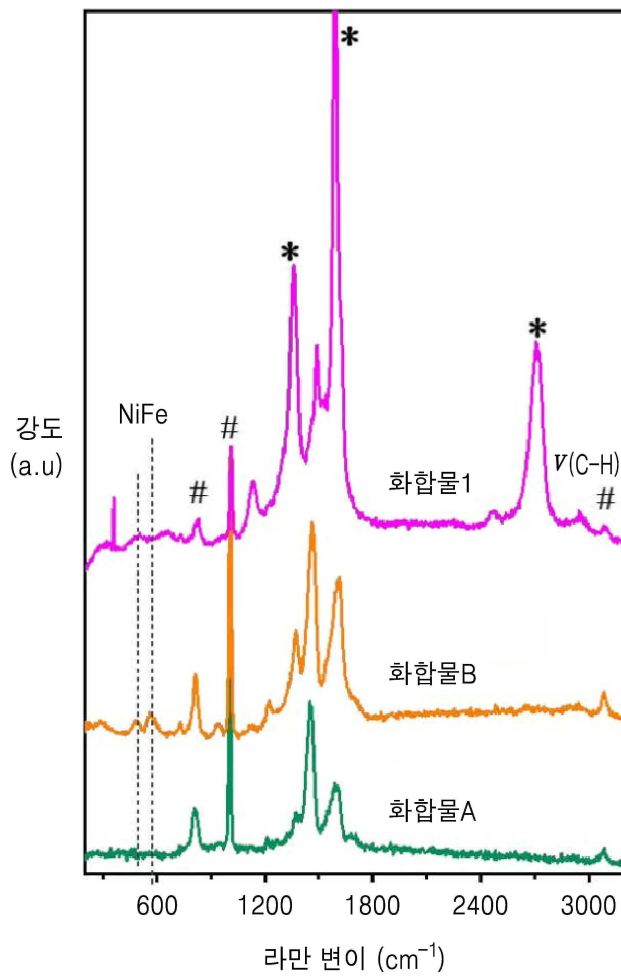
도면3b



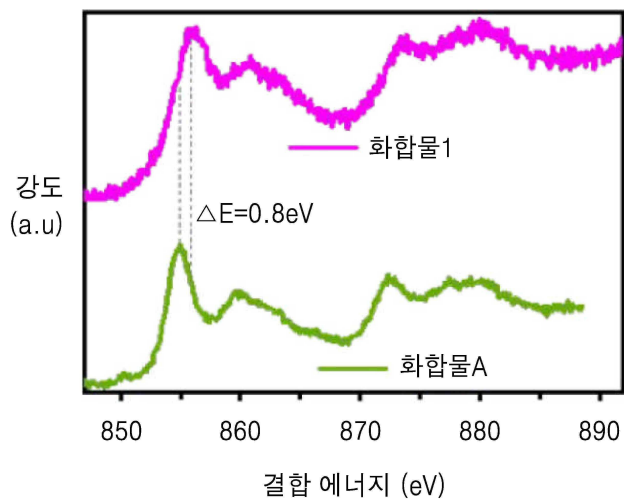
도면3c



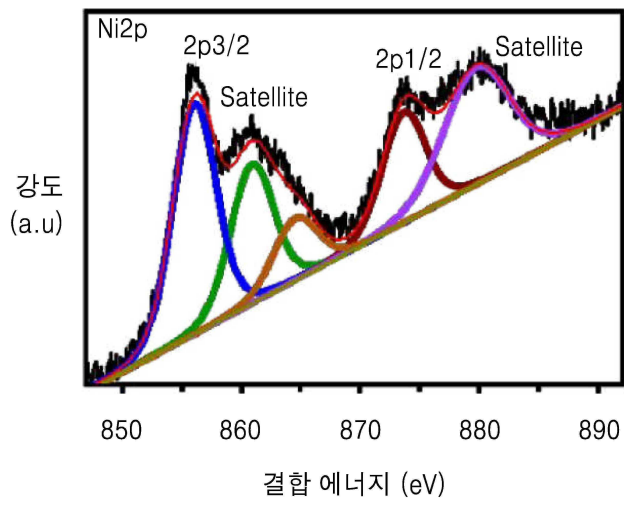
도면3d



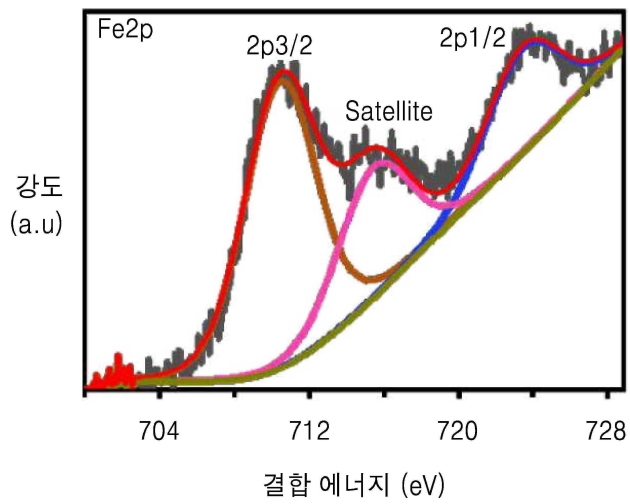
도면4a



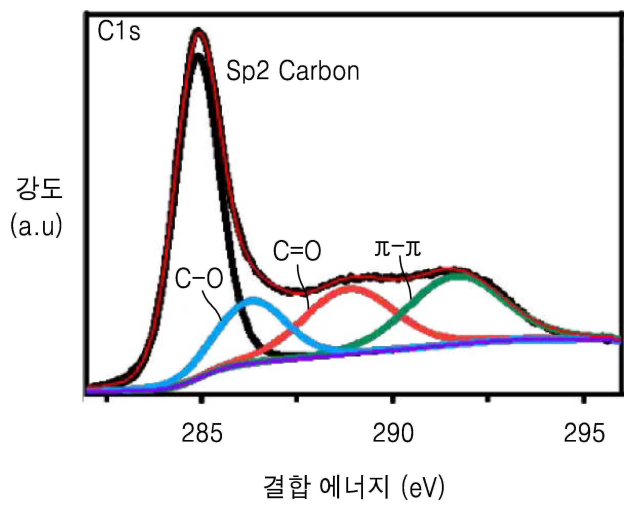
도면4b



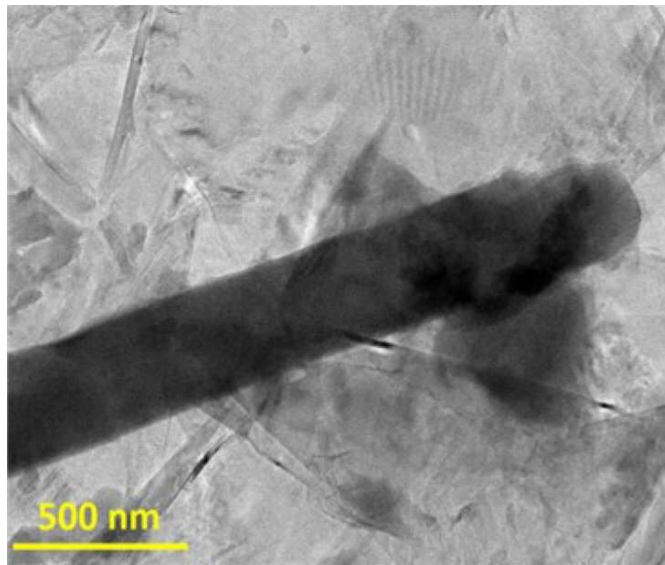
도면4c



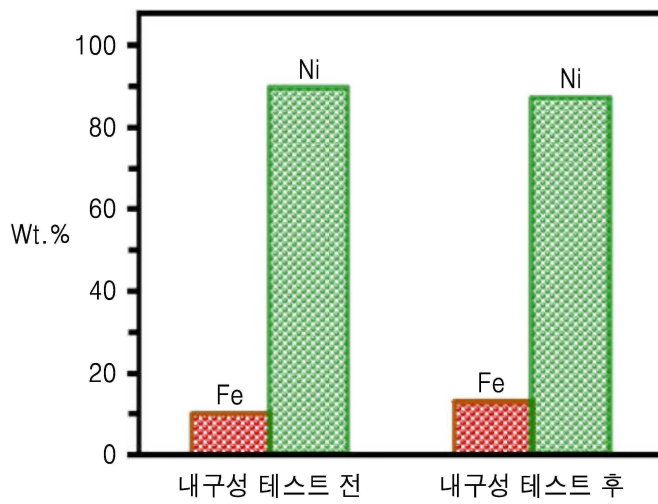
도면4d



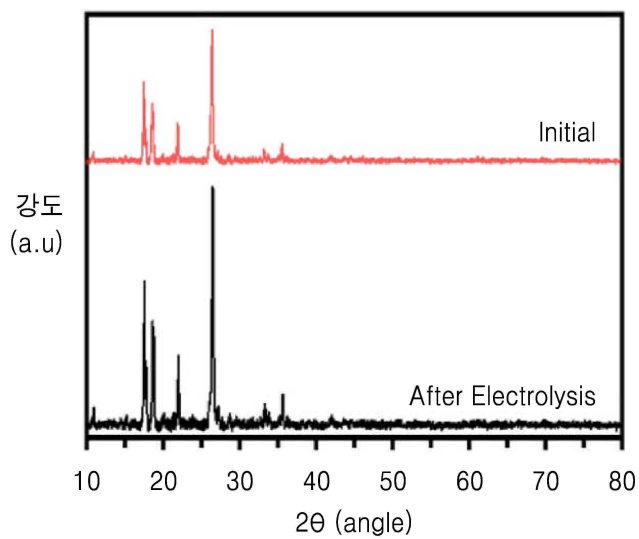
도면5a



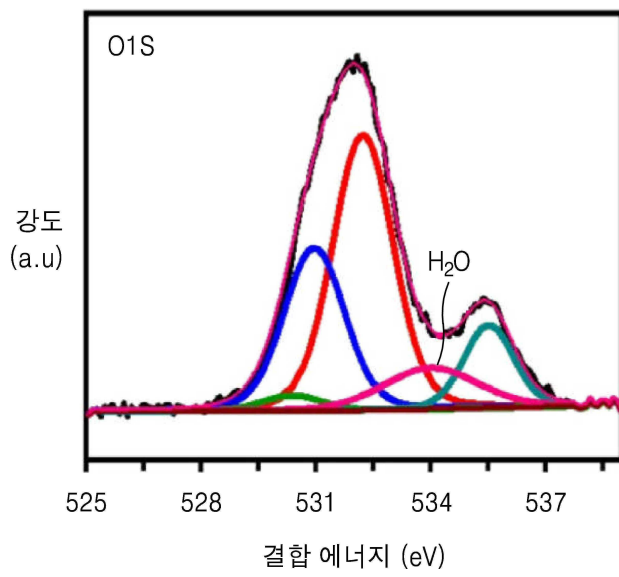
도면5b



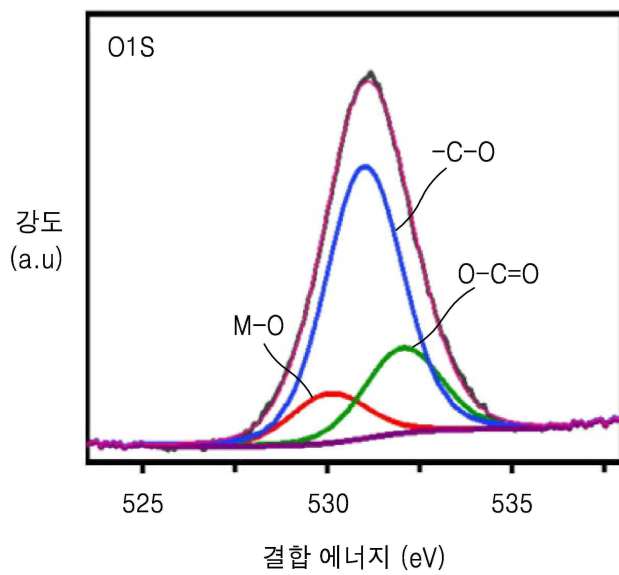
도면5c



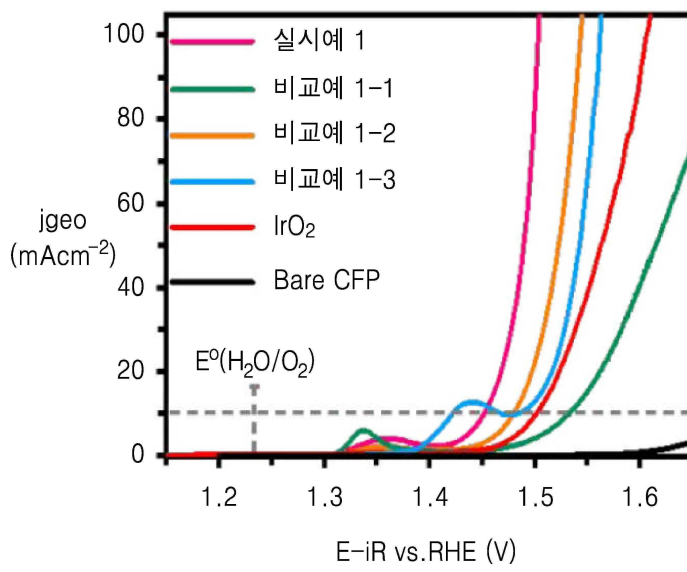
도면5d



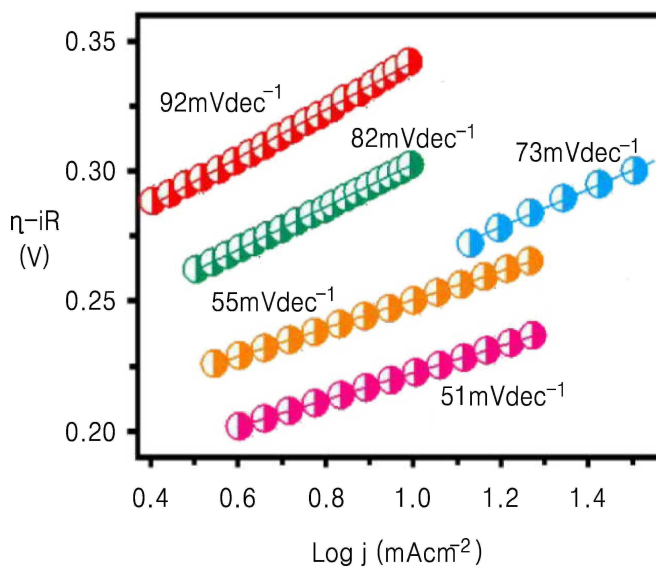
도면5e



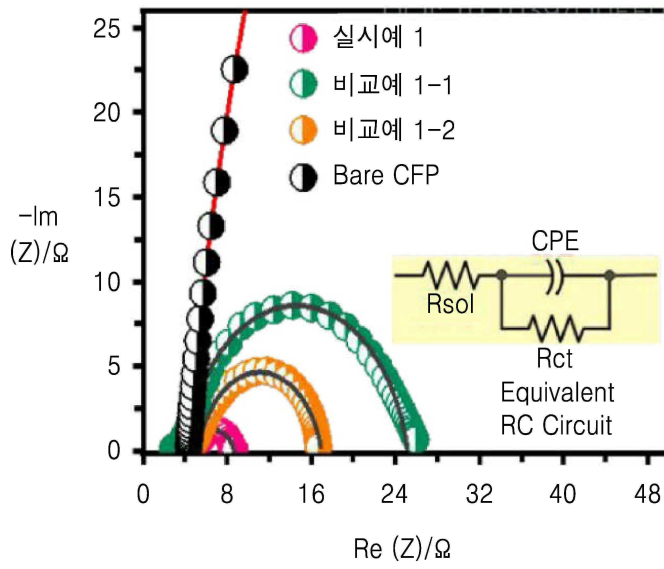
도면6a



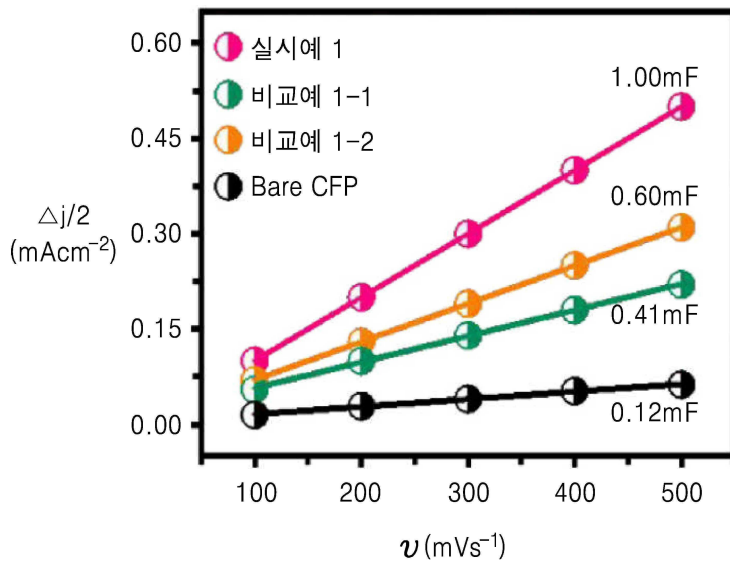
도면6b



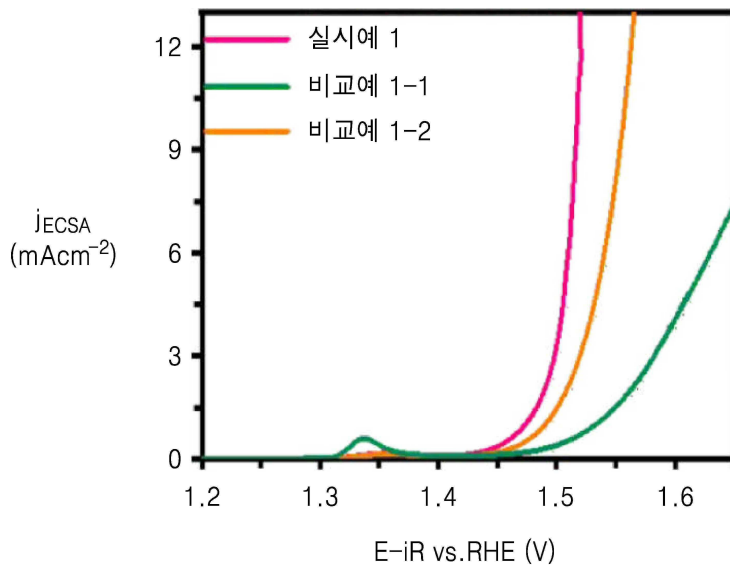
도면6c



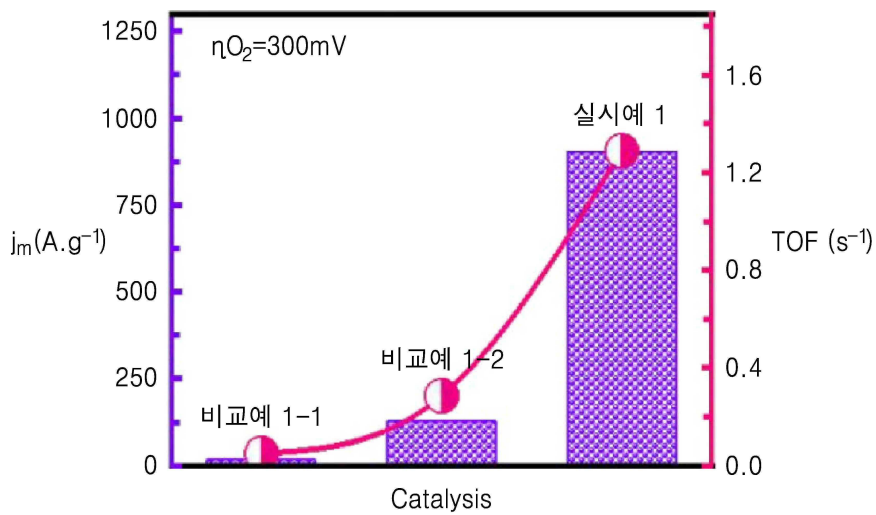
도면6d



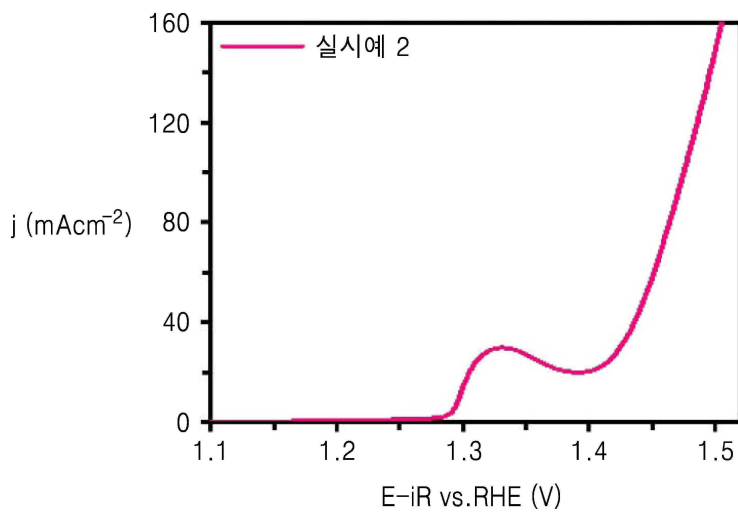
도면6e



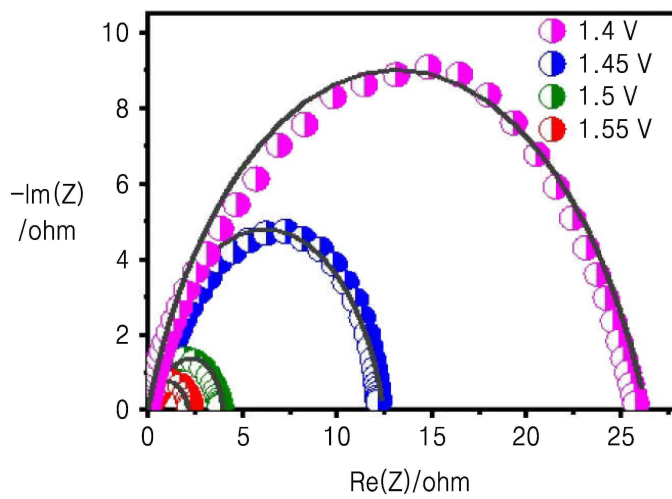
도면6f



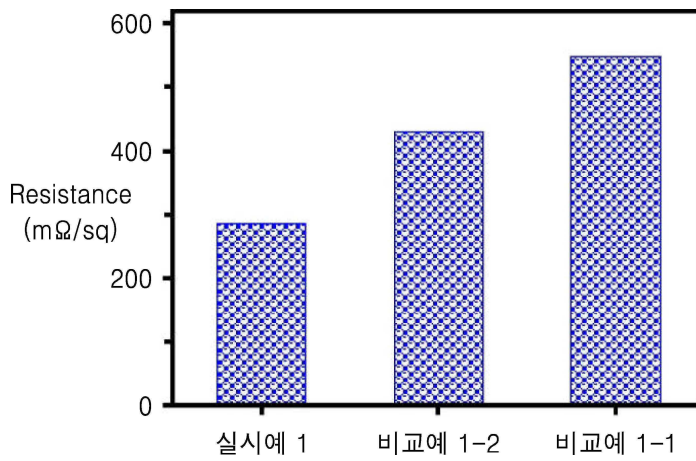
도면7a



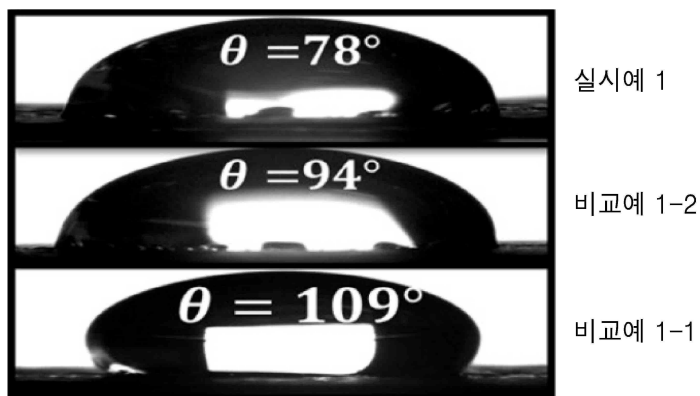
도면7b



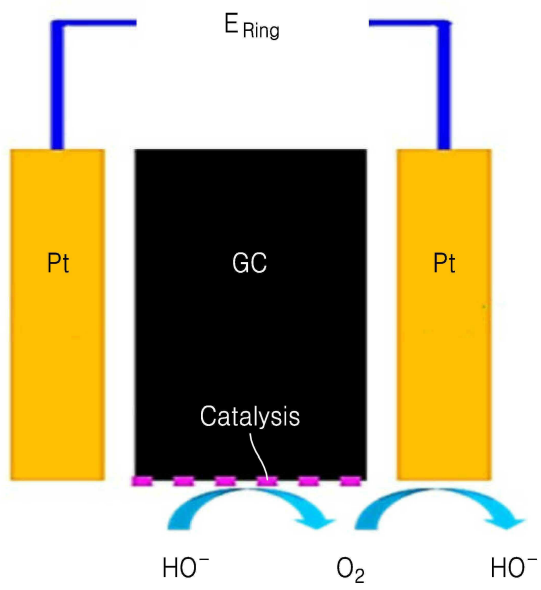
도면7c



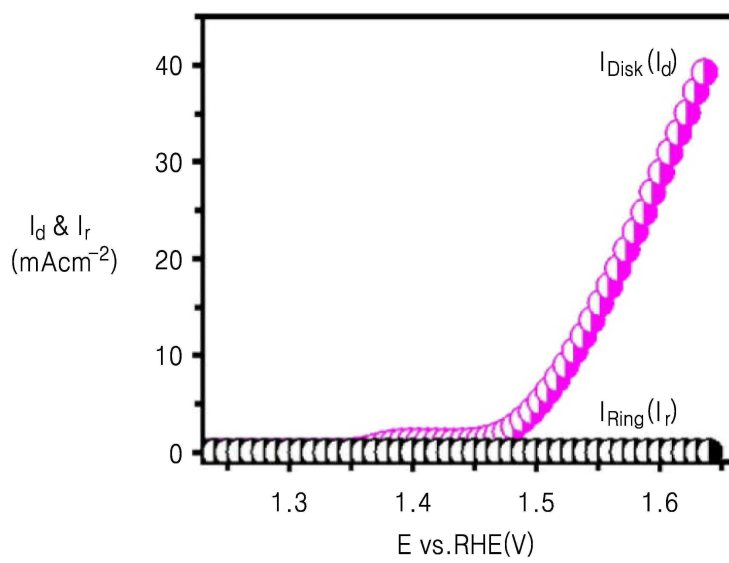
도면7d



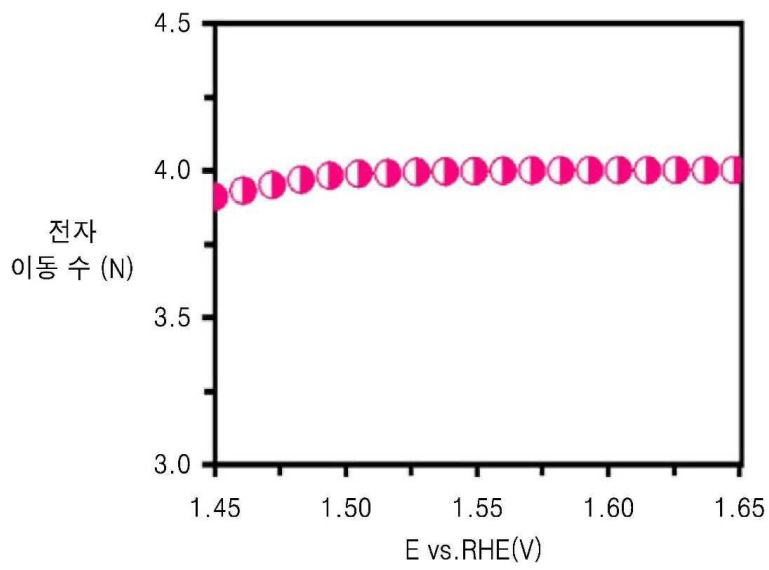
도면8a



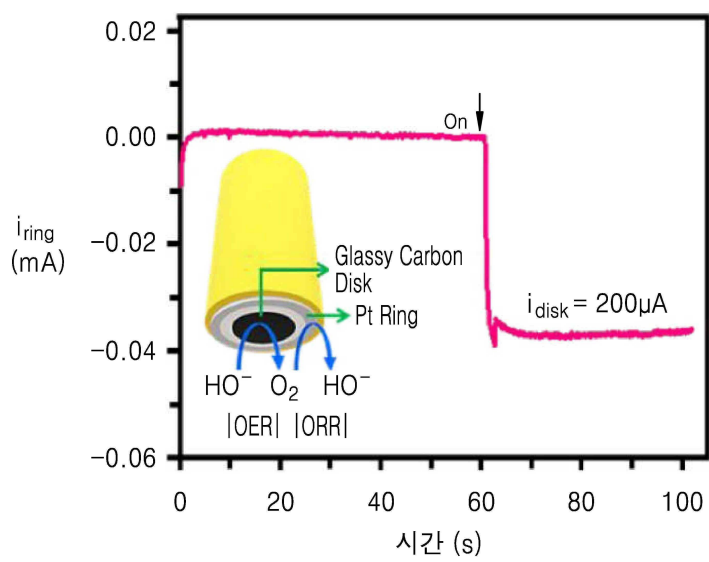
도면8b



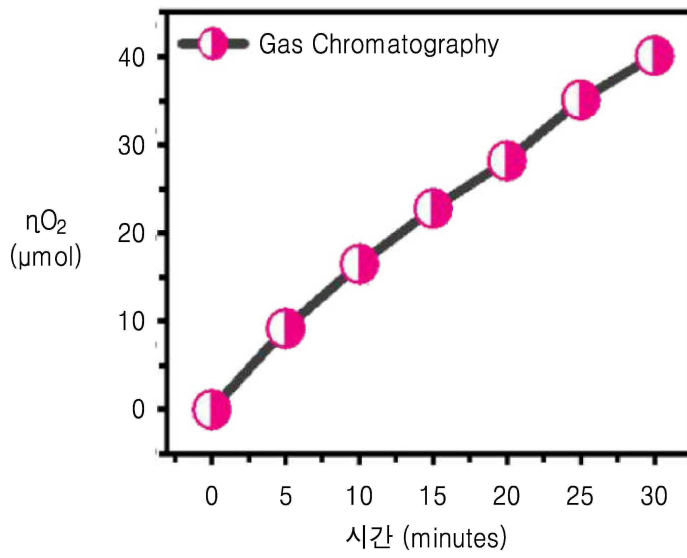
도면8c



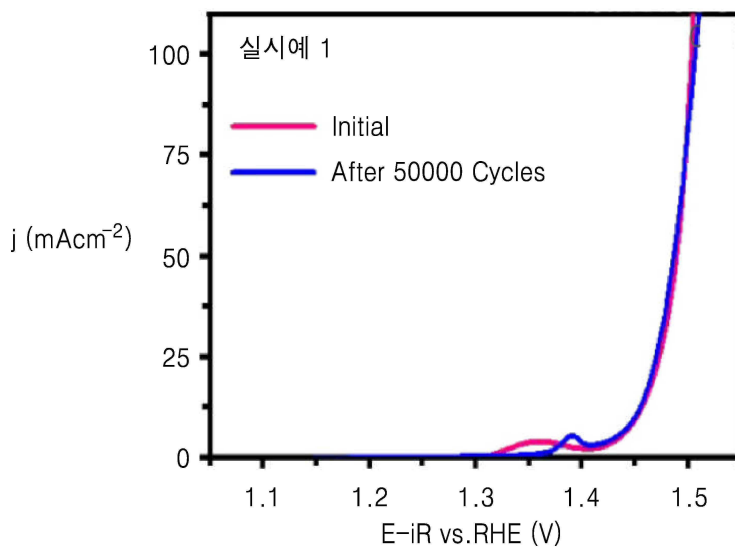
도면9a



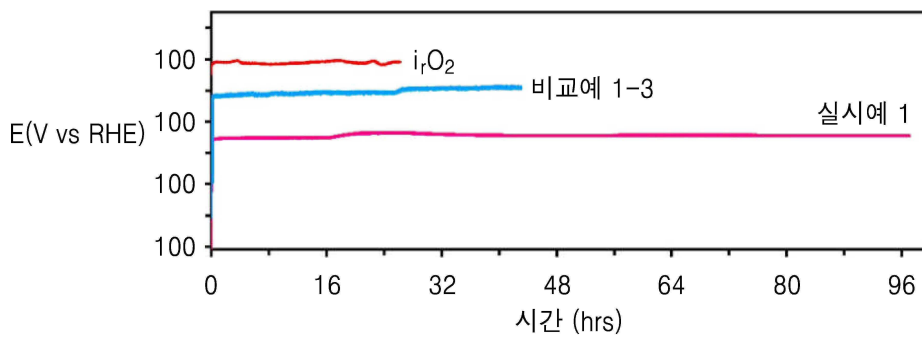
도면9b



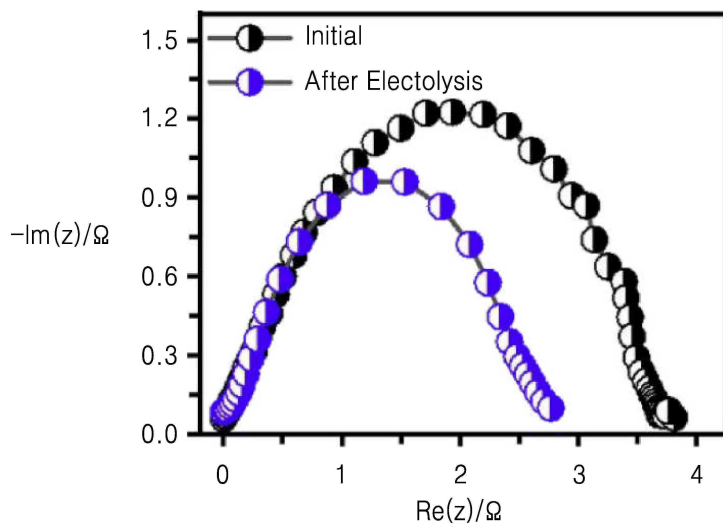
도면9c



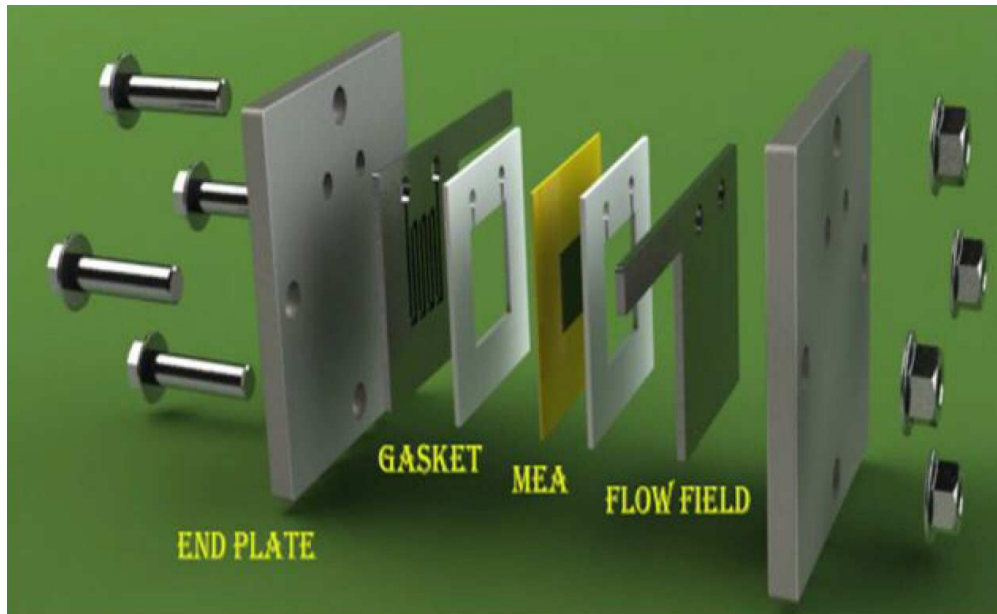
도면9d



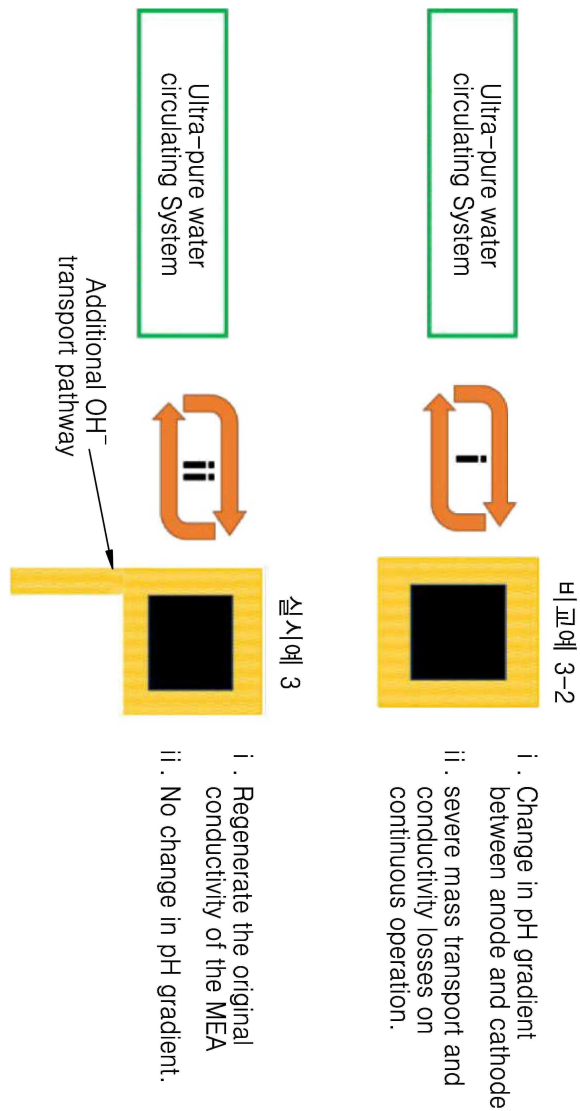
도면9e



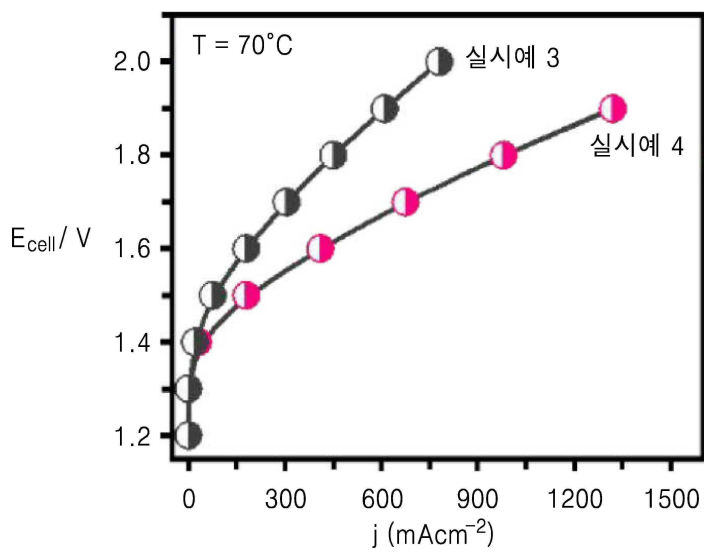
도면10a



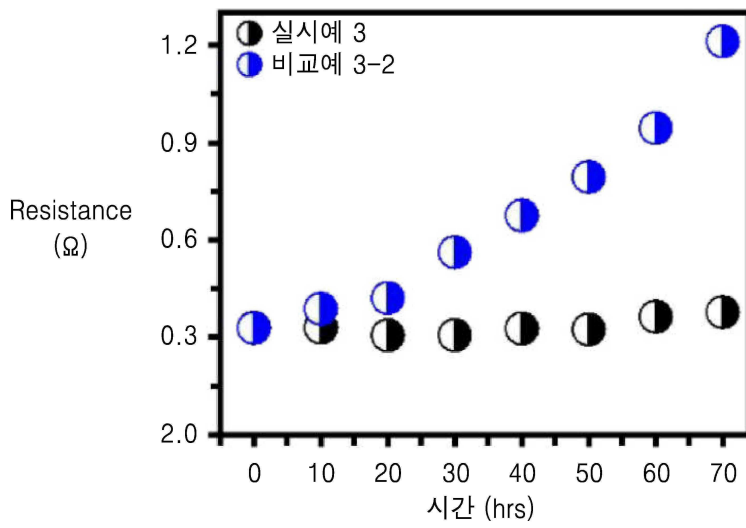
도면10b



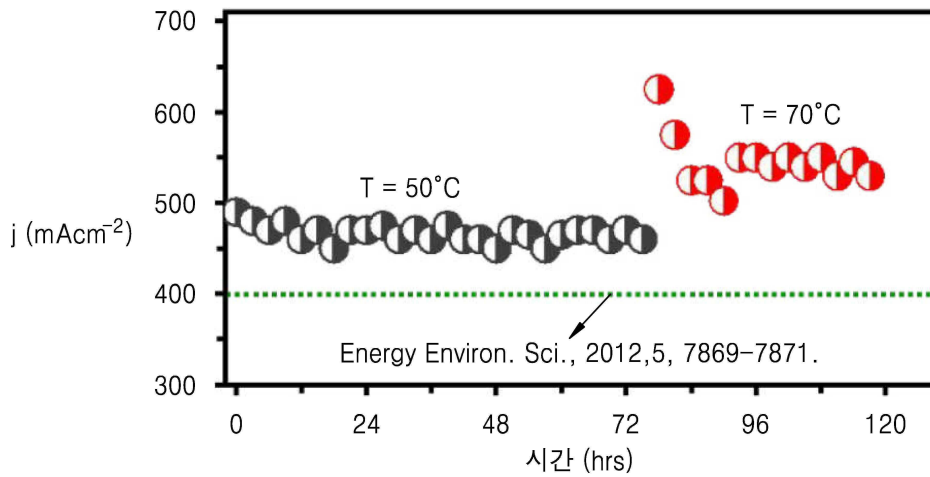
도면10c



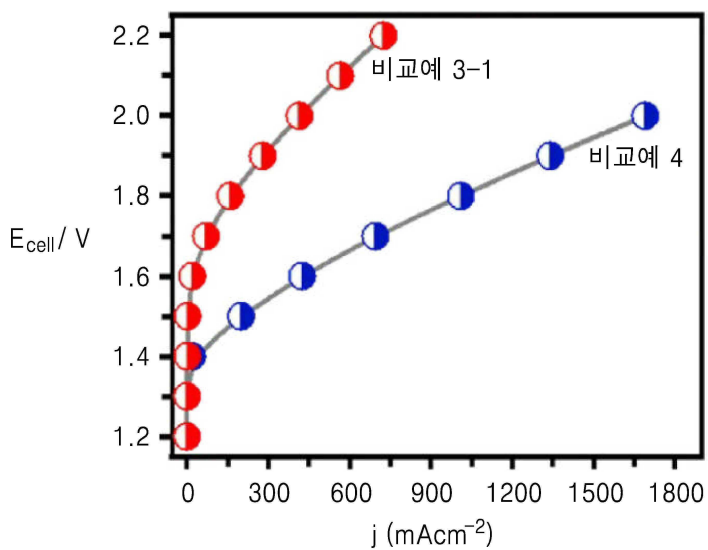
도면10d



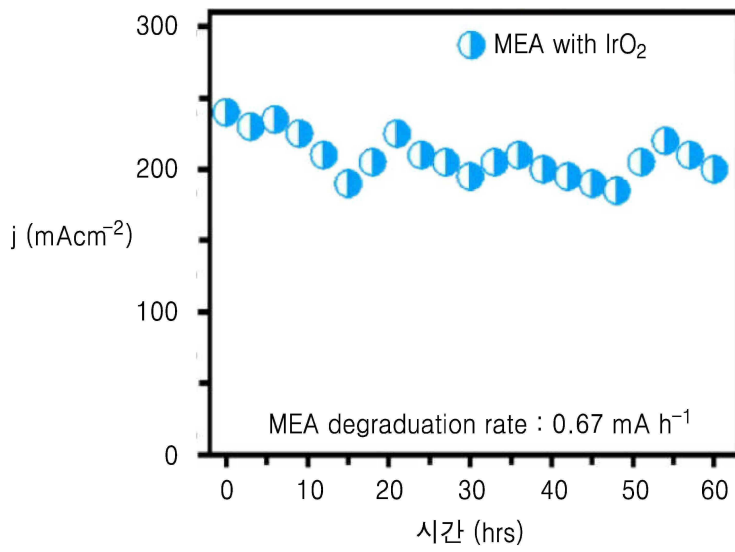
도면10e



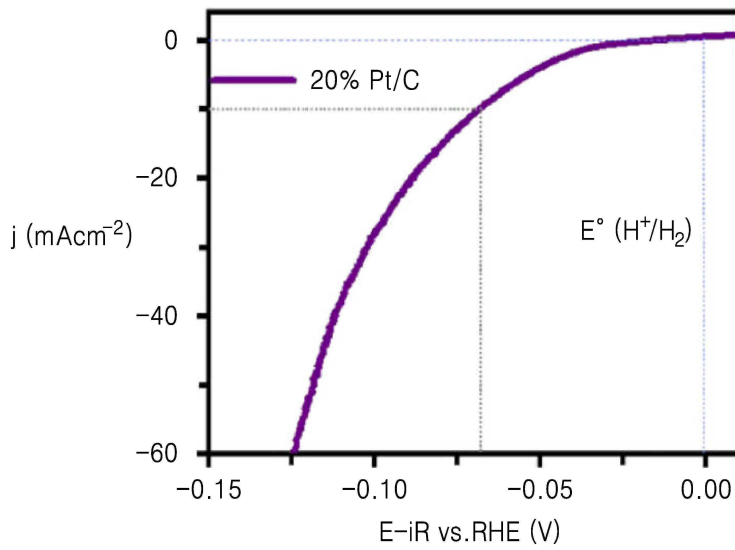
도면11a



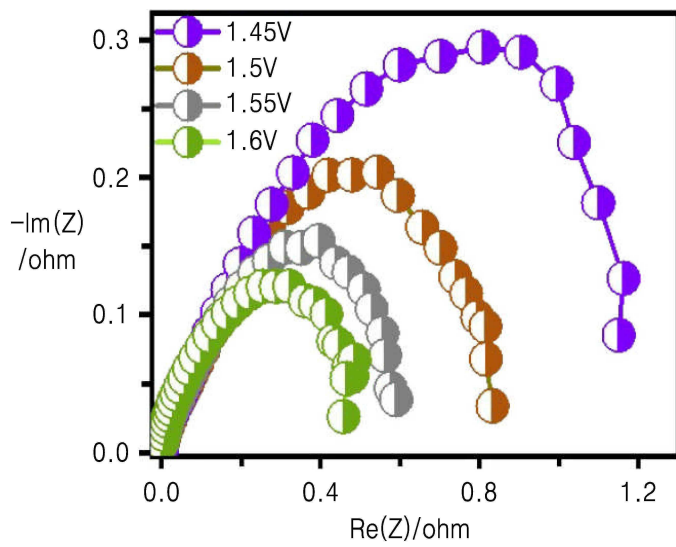
도면11b



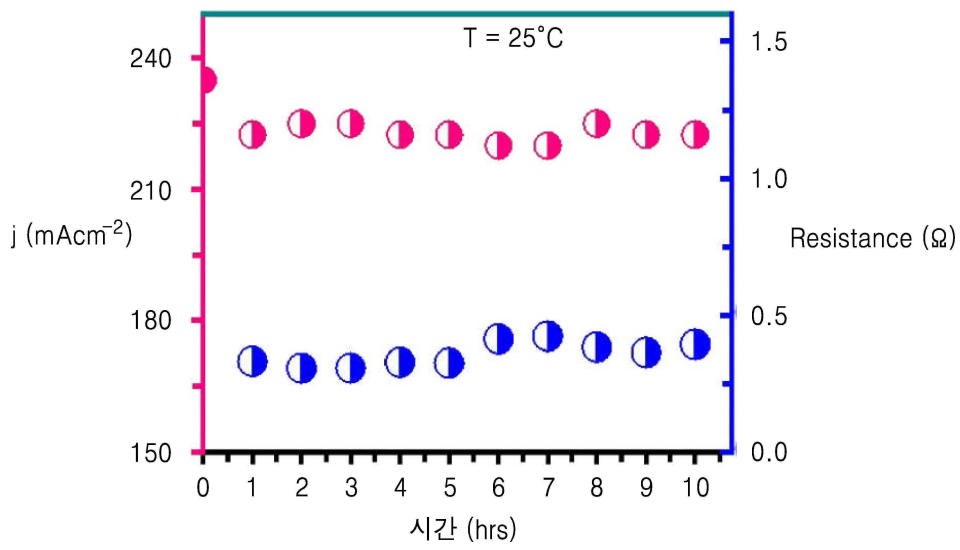
도면11c



도면12a



도면12b



도면12c

