(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0037971
(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C25B 11/073 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0207 (2013.01)
B01J 21/185 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0120462
(22) 출원일자 2023년09월11일
심사청구일자 2023년09월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김광수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
신현석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인더웨이브

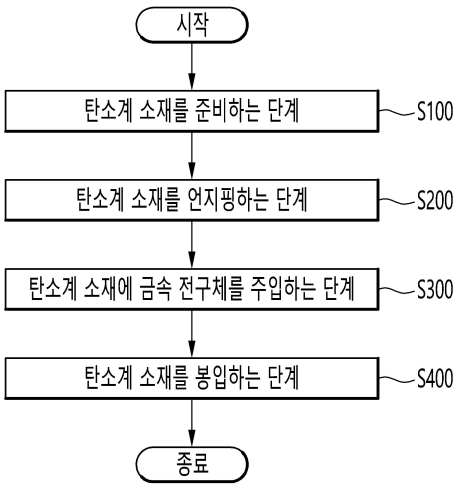
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **촉매의 제조 방법 및 이를 포함하는 막전극접합체**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 탄소계 소재를 준비하는 단계, 상기 탄소계 소재를 언지핑(unzipping)하는 단계, 상기 언지핑된 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계, 및 상기 금속 전구체가 주입된 탄소계 소재를 봉입하는 단계를 포함하는 촉매의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/396 (2024.01)
B01J 37/0205 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C25B 11/073 (2021.01)
(72) 발명자
김동연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
정다솔
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
하미란
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345348098
과제번호	2021R1I1A1A01048578
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	초고효율의 질소 환원 전극 소재 개발을 위한 지식과 데이터의 융합연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소계 소재를 준비하는 단계;

상기 탄소계 소재를 언지핑(unzipping)하는 단계;

상기 언지핑된 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계; 및

상기 금속 전구체가 주입된 탄소계 소재를 봉입하는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 탄소계 소재는 sp2 혼성 결합을 가지는, 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 탄소계 소재는 그래핀, 그래파이트, 나노튜브, 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브 및 나노 리본 중에서 선택되는 하나 이상인, 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 언지핑하는 단계는 상기 탄소계 소재를 산화시키는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 언지핑하는 단계는 과망간산 칼륨($KMnO_4$)를 이용하여 상기 탄소계 소재를 산화시키는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 언지핑하는 단계에서 산소 기능화기가 도입되며,

상기 산소 기능화기는 알데하이드기, 케톤기, 하이드록실기, 카르복실기, 에폭사이드기, 및 퓨란기 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 금속 전구체를 주입하는 단계에서 상기 금속 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 구리(Cu), 크로뮴(Cr), 티타늄(Ti), 스칸듐(Sc), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란타늄(La), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 수은(Hg), 알루미늄(Al), 규소(Si), 저마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(TI), 납(Pb), 및 비스무트(Bi) 중에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계는 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계에서 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), $Zn(BH_4)_2$, $NaBH_4.CeCl_3$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, Red-Al [$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$], NaH, CaH_2, N_2H_4, 또는 HCOOH를 이용하여 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제1 항 내지 제9 항 중 어느 한 항의 제조 방법으로 제조되는 촉매.

청구항 11

제10 항의 촉매를 포함하는, 막전극접합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매의 제조 방법 및 이를 포함하는 막전극접합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 지속가능한 발전을 위해 통상의 화석 연료를 대체하는 대체 에너지 기술이 등장하였다. 그 중 물 분해 및 연료전지 기술은 반응 시 부산물로 물과 수소 산소 등을 생성하는 기술로, 미래 에너지 기술로서 주목받고 있다. 다만 반응을 위한 통상의 촉매는 값비싼 귀금속을 주로 활용해 경제적인 측면의 어려움이 있다.

[0004] 단원자 촉매(single atom catalyst)는 백금족 금속의 적재량을 최소화하거나, 비귀금속 계통의 반응성을 증가시켜 에너지 소재의 큰 주목을 받고 있다. 하지만, 이러한 단원자 촉매는 주로 질소 도핑된 탄소 소재의 우수한 전기전도성 및 강력한 금속-질소 결합력을 기반으로 활용되어 왔다.

[0005] 한편, 산소는 그래핀 등의 산소 소재의 흔한 기능화기(functional group)로 활용되고 있지만, 산소 리간드 기반의 단원자 촉매는 개발되지 않았다. 이는 다양한 산소 기능화기에서 원하는 리간드를 조절하는 기술이 존재하지

않으며, 기존의 촉매 합성의 주된 방식인 열분해 조건에서 산소가 환원되기 때문이다.

[0006] 이에, 산소 기능화기에서 단원자 촉매 형성의 적절한 리간드를 안정적으로 조절할 수 있는 기술이 필요한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 금속 전구체가 주입된 탄소계 소재를 포함하는 단원자 촉매의 제조 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예는 탄소계 소재를 준비하는 단계, 상기 탄소계 소재를 언지핑(unzipping)하는 단계, 상기 언지핑된 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계, 및 상기 금속 전구체가 주입된 탄소계 소재를 봉입하는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예는, 상기 탄소계 소재는 sp2 혼성 결합을 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예는, 상기 탄소계 소재는 그래핀, 그래파이트, 나노튜브, 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브 및 나노 리본 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예는, 상기 언지핑하는 단계는 상기 탄소계 소재를 산화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예는, 상기 언지핑하는 단계는 과망간산 칼륨($KMnO_4$)를 이용하여 상기 탄소계 소재를 산화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예는, 상기 언지핑하는 단계에서 산소 기능화기가 도입되며, 상기 산소 기능화기는 알데하이드기, 케톤기, 하이드록실기, 카르복실기, 에폭사이드기, 및 퓨란기 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예는, 상기 금속 전구체를 주입하는 단계에서 상기 금속 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 구리(Cu), 크로뮴(Cr), 티타늄(Ti), 스칸듐(Sc), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란타늄(La), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 수은(Hg), 알루미늄(Al), 규소(Si), 저마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(TI), 납(Pb), 및 비스무트(Bi) 중에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예는, 상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계는 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예는, 상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계에서 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), $Zn(BH_4)_2$, $NaBH_4$. $CeCl_3$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, Red-Al [$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$], NaH, CaH_2, N_2H_4, 또는 HCOOH를 이용하여 금속 전구체를 환원시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 제조 방법으로 제조되는 촉매를 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 일 실시예는, 상기 촉매를 포함하는 막전극접합체를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 단원자 촉매는 다양한 금속 전구체를 활용할 수 있으며, 특히 산소 발생 반응에서 우수한 성능을 보였다. 또한, 150시간 동안 구동이 가능하여 우수한 내구성을 보였다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법을 순차적으로 도시한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 산소 리간드와 금속 원자 간의 결합력을 컴퓨터 모델링으로 평가한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 구조적 특성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 대하여 X선 광전자 분광법을 수행한 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 전기화학적 특성을 평가한 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 이론화학적으로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 일 실시예가 첨부 도면에 도시되었다. 그러나 본 창의적 사상은 많은 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 명세서에 설명된 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시가 철저하고 완전하게 이루어질 수 있도록 제공되며, 기술분야에서 통상의 지식을 가진 이들에게 본 창의적 사상의 범위를 충분히 전달할 것이다. 동일한 도면 부호는 동일한 구성 요소를 지칭한다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정한 실시예만을 설명하기 위한 것이며 본 창의적 사상을 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 단수 형태는 내용이 명확하게 달리 지시하지 않는 한 "적어도 하나"를 포함하는 복수 형태를 포함하고자 한다. "적어도 하나"는 단수로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "및/또는"의 용어는 목록 항목 중 하나 이상의 임의의 모든 조합을 포함한다. 상세한 설명에서 사용된 "포함한다" 및/또는 "포함하는"의 용어는 명시된 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소 및/또는 성분의 존재를 특정하며, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소, 성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0027] 본 명세서에서 다른 물건의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 물건의 바로 위뿐 아니라 중간에 물건을 개재한 경우를 모두 포함한다.

[0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0029] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학 용어 포함)는 본 개시가 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 이에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 바와 같은 용어는 관련 기술 및 본 개시 내용의 문맥 내의 그 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 이상화되거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 함이 또한 이해될 것이다.

[0030] 특정한 실시예가 기술되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상할 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서 출원되고 수정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 모든 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.

[0031] 이하의 실시예에서, 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용되었다.

[0032] 이하의 실시예에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0033] 도면에서는 설명의 편의를 위하여 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 예컨대, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0034] 이하의 실시예에서, x축, y축 및 z축은 직교 좌표계 상의 세 축으로 한정되지 않고, 이를 포함하는 넓은 의미로 해석될 수 있다. 예를 들어, x축, y축 및 z축은 서로 직교할 수도 있지만, 서로 직교하지 않는 서로 다른 방향을 지칭할 수도 있다.

[0035] 어떤 실시예가 달리 구현 가능한 경우에 특정한 공정 순서는 설명되는 순서와 다르게 수행될 수도 있다. 예를 들어, 연속하여 설명되는 두 공정이 실질적으로 동시에 수행될 수도 있고, 설명되는 순서와 반대의 순서로 진행될 수 있다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조 방법을 순차적으로 도시한 순서도이고, 도 2의 (a) 내지 (c)는 도 1의 촉매의 제조 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0038] 도 1, 도 2의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 본 발명은 탄소계 소재를 준비하는 단계(S100), 탄소계 소재를 언지핑하는 단계(S200), 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계(S300), 및 탄소계 소재를 봉입하는 단계(S400)를 포함하는 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에서 탄소계 소재를 준비하는 단계(S100)에서 탄소계 소재는 도 2의 (a)에 나타내었다.

[0040] 상기 탄소계 소재는 sp2 혼성 결합을 가질 수 있으며, 그래핀, 그래파이트, 나노튜브, 단일벽 나노튜브, 다중벽 나노튜브 및 나노 리본 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0041] 탄소계 소재를 언지핑하는 단계(S200)는 상기 탄소계 소재의 일부를 산화시켜 언지핑하는 단계이다. 도 2의 (b)에 언지핑된 탄소계 소재를 나타내었다.

[0042] 상기 언지핑하는 단계는 산과 과망간산 칼륨($KMnO_4$)를 이용하여 상기 탄소계 소재를 산화시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않으며 산화시킬 수 있는 방법이라면 어느 것이든 사용될 수 있다.

[0043] 상기 언지핑하는 단계에서 상기 탄소계 소재를 산화시켜 산소 기능화기가 도입될 수 있다.

[0044] 상기 산소 기능화기는 알데하이드기, 케톤기, 하이드록실기, 카르복실기, 에폭사이드기, 및 퓨란기 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0045] 상기 언지핑하는 단계에서 탄소계 소재의 언지핑되는 부위는 적절한 화학적 처리를 통해 조절될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서는 산과 과망간산 칼륨의 상호작용으로, 상기 탄소계 소재의 sp2결합이 알데하이드기나 케톤기와 같은 카르보닐기 산소 기능화기를 가지도록 언지핑될 수 있다.

[0047] 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계(S300)는 상기 언지핑된 탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계이다.

[0048] 상기 금속 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 구리(Cu), 크로뮴(Cr), 티타늄(Ti), 스칸듐(Sc), 망간(Mn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란타늄(La), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 수은(Hg), 알루미늄(Al), 규소(Si), 저마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(TI), 납(Pb), 및 비스무트(Bi) 중에서 선택되는 하나 이상의 금속의 전구체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0049] 상기 금속 전구체의 종류에 따라 상기 산소 기능화기를 조절하여, 금속과 산소 기능화기의 결합력을 조절할 수 있다.

[0050] 탄소계 소재를 봉입하는 단계(S400)는 상기 금속 전구체가 주입된 탄소계 소재를 봉입하는 단계이다. 도 2의 (c)에 봉입된 탄소계 소재를 나타내었다.

[0051] 상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계는 상기 금속 전구체를 환원시키는 방법을 포함할 수 있다.

[0052] 상기 탄소계 소재를 봉입하는 단계에서 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), $Zn(BH_4)_2$, $NaBH_4.CeCl_3$, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, Red-Al [$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$], NaH, CaH_2, N_2H_4, 또는 HCOOH를 이용하여 금속 전구체를 환원시킬 수 있으나, 금속 전구체를 환원시킬 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0054] 본 발명의 다른 실시예는 상기 제조 방법으로 제조되는 촉매, 및 이를 포함하는 막전극접합체를 제공한다.

[0055] 상기 촉매는 연료전지용 촉매일 수 있다. 연료전지의 막전극접합체는 애노드, 캐소드, 및 이들 사이의 전해질막

을 포함하되, 상기 애노드와 캐소드 중 적어도 하나는 본 발명의 촉매를 포함할 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0058] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] **<실시예> 촉매의 제조**

[0061] 탄소 나노튜브(CNT; Carbon Nanotube) 10mg을 1M HNO_3에서 30분 동안 초음파로 세척하고, 증류수로 세척한 뒤 60℃에서 건조했다. 세척된 탄소 나노튜브는 농축된 H_2SO_4 30 ml에 분산시켰다. 그런 다음, 3 mg의 $KMnO_4$를 용액에 넣고 2시간 동안 계속 교반하였다. 교반 후, 용액을 얼음물(물 75 ml 및 얼음 125 ml)에 옮기고 H_2O_2 2 ml를 교반하면서 용액에 적가하였다. 혼합물을 폴리테트라플루오로에틸렌 멤브레인으로 여과하였다. 케톤기가 도입된 탄소 나노튜브(O-CNT)를 1M HCl 용액에서 30분 동안 교반하고, 에탄올 및 에테르로 세척하였다. 그런 다음 O-CNT를 60℃에서 밤새 건조했다.

[0062] O-CNT가 잉크 페이스트로 잘 뿌려질 때까지 3시간 동안 격렬하게 교반하면서, 3 mg의 O-CNT를 3 ml의 탈이온수에 분산시켰다. 1mM의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 금속 전구체로서 탈이온수에 용해시켰다. 교반하면서 O-CNT 용액에 금속 전구체를 적가한 다음, 금속 환원제로 $NaBH_4$(0.4M) 80 μl를 혼합물에 첨가하였다. 12시간 후 생성된 혼합물을 여과하고, 탈이온수 및 에탄올로 세척한 후 수집하였다. 마지막으로 샘플을 60℃에서 밤새 건조했다.

[0063] 금속 전구체를 변경하여 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1 mM과 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1mM를 각각 사용한 촉매를 추가 제조하였다.

[0065] **<실험예 1> 산소 리간드-금속 원자 결합력 평가**

[0066] 컴퓨터 모델링을 활용하여 금속 양이온과 결합력이 강한 산소 기능화기를 평가하였다. 실험 결과는 도 3에 나타내었다.

[0067] 도 3을 보면, 케톤기와 카르복실기와 같은 카르보닐기의 경우 극성 결합으로 인해 금속 양이온과 강하게 결합하였다. 이를 통해 단원자 촉매 제조 시, 탄소계 소재를 언지핑한 후 카르보닐기를 도입하면 금속 전구체와 강하게 결합할 것을 예상할 수 있다.

[0069] **<실험예 2> 촉매의 구조적 특성 평가**

[0070] 고각 환형 암시야 스캐닝 투과 전자 현미경(HAADF-STEM; High Angle Annual Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) 등을 이용하여 본 발명의 실시예에 따라 제조된 촉매의 구조적 특성을 평가하였다. 실험 결과는 도 4에 나타내었다.

[0071] 도 4의 (a)는 니켈 원자를 포함하는 촉매(Ni-O-C)에 대하여 HAADF-STEM으로 구조를 확인한 것이다. 도 4의 (a)에서 원으로 표시한 부분이 니켈 원자이다.

[0072] 도 4의 (b)는 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; High Resolution Transmission Electron Microscopy)로 Ni-O-C 촉매를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[0073] 도 4의 (c) 내지 (e)는 에너지 분산 분광법(EDS; Energy-Dispersive-Spectroscopy) 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 이는 부분적으로 언지핑된 탄소 나노튜브에서 산소와 니켈이 오버랩된 것을 보여준다.

[0074] 도 4의 (f) 내지 (h)는 X-선 흡수분광법(XAS; X-ray adsorption spectroscopy) 스펙트럼 이미지를 나타낸 것이다. 이는 일 실시예에 따른 촉매(Ni-O-C)에 니켈 단원자와 금속 나노입자가 존재함을 보여준다.

[0076] **<실험예 3> X선 광전자 분광법(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석**

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매(Ni-O-C), 산소가 도입된 탄소 나노튜브(O-CNT), 탄소 나노튜브(CNT)에 대하여 X선 광전자 분광법을 수행하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다. 도 5의 (a)는 XPS 결과를 나타낸 것이고, 도 5의 (b) 내지 (e)는 XPS 피크를 디컨볼루션(deconvolution)한 결과를 나타낸 것이다.

[0078] 도 5의 (a)를 보면, Ni-O-C와 O-CNT와 같이 산소가 도입된 경우 산소 함량이 증가한 것을 알 수 있다. 도 5의 (c) 내지 (e)는 각각 CNT, O-CNT, Ni-O-C에 대한 C 1S XPS 결과이다. 도 5의 (c) 내지 (e)를 보면, 탄소와 산소 사이의 특정한 화학 결합을 확인할 수 있다. 이때 C-O-C 피크는 286 eV이며, C=O 피크는 287 eV이다.

[0079] 도 5의 (b)는 Ni-O-C에 대한 Ni 2p XPS 결과이다. 금속 Ni가 결합된 탄소 재료에서 Ni금속의 산화 상태를 확인할 수 있다.

[0081] **<실험예 4> 촉매의 전기화학적 특성 평가**

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 대하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0083] 도 6의 (a)는 산소 발생 반응(OER; Oxygen Evolution Reaction) 성능을 평가하기 위해 선형주사전위법(LSV; Linear Sweep Voltammetry)를 수행한 결과이다. 1 mV s^{-1}의 1M KOH 수용액 하에서 진행되었다. 도 6의 (a)를 보면, 상업용 촉매(IrO_2)와 비교하여 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매들의 성능이 뛰어난 것을 알 수 있다. 특히 Ni이 도입된 촉매의 경우 성능이 현저히 향상되었다.

[0084] 도 6의 (b)는 산소 발생 반응에 대한 선형 스윕 전압 전류 곡선과 일치하는 타펠 기울기(Tafel slope)를 나타낸 것이다. 도 6의 (b)를 보면, 특히 일 실시예에 따라 Ni이 도입된 촉매의 경우 타펠 기울기 값이 낮아 상업용 촉매와 비교하여 상대적으로 높은 활성을 나타냈다.

[0086] **<실험예 5> 촉매의 이론화학적 분석**

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 대하여 이론화학적 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다. 도7의 G_{OOH*}와 G_{OH*}는 산소발생반응에서 관찰되는 반응중간체의 자유에너지를 의미한다.

[0088] 도 7의 Ideal Scaling($G_{OOH*} = G_{OH*} + 2.46$)이라 함은 이상적인 G_{OOH*}와 G_{OH*}의 스케일링 관계를 나타내며, Universal Scaling (($G_{OOH*} = G_{OH*} + 3.20$)이라 함은 실험적으로 관찰되는 통상적인 스케일링 관계를 나타낸다. 이상적인 스케일링 관계의 경우 더 좋은 촉매 성능을 대변한다.

[0089] 도 7의 M-O-C에 대한 Scaling(($G_{OOH*} = G_{OH*} + 2.96$)은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매들의 스케일링 관계를 보여준다. 본 스케일링 관계는 통상적인 스케일링 관계에서 벗어나 이상적인 스케일링 관계에 가까움을 보여준다.

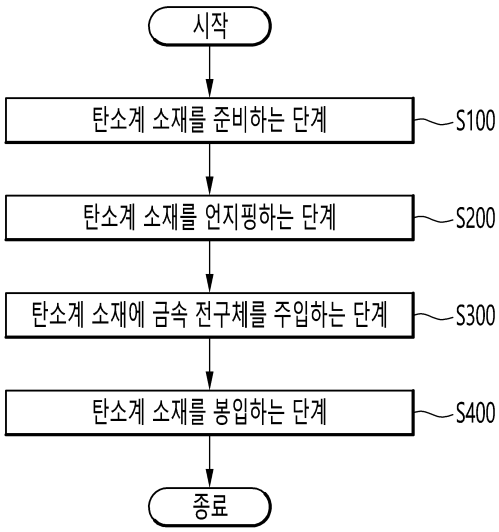
[0090] 따라서 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매들은 일반적인 촉매보다 상대적으로 우수한 촉매가 제조될 것임을 이론화학적 분석을 통해 추가적으로 확인할 수 있다.

[0092] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

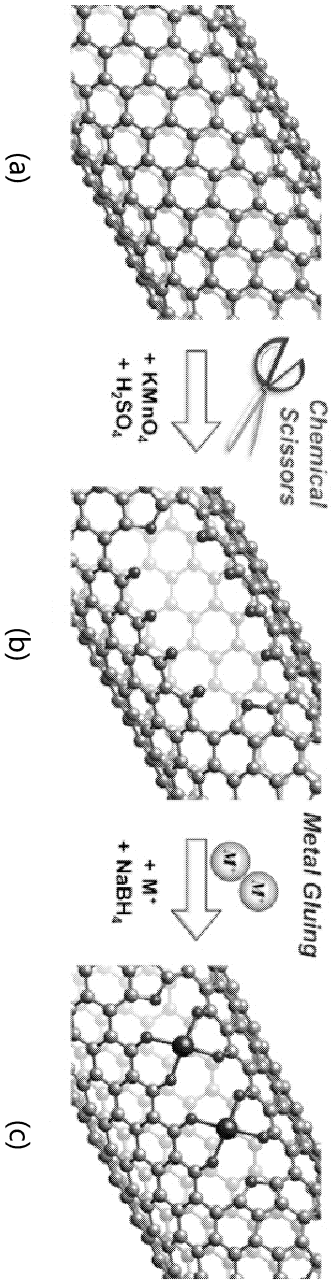
[0093] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

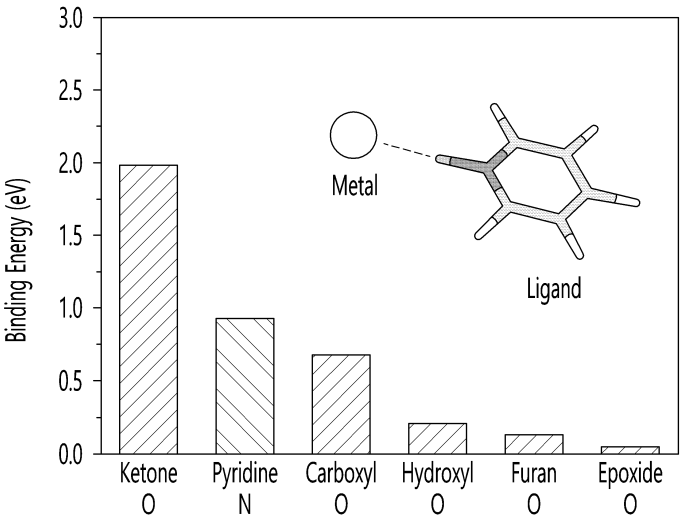
도면1


시작
탄소계 소재를 준비하는 단계
S100
탄소계 소재를 언지핑하는 단계
S200
탄소계 소재에 금속 전구체를 주입하는 단계
S300
탄소계 소재를 봉입하는 단계
S400
종료

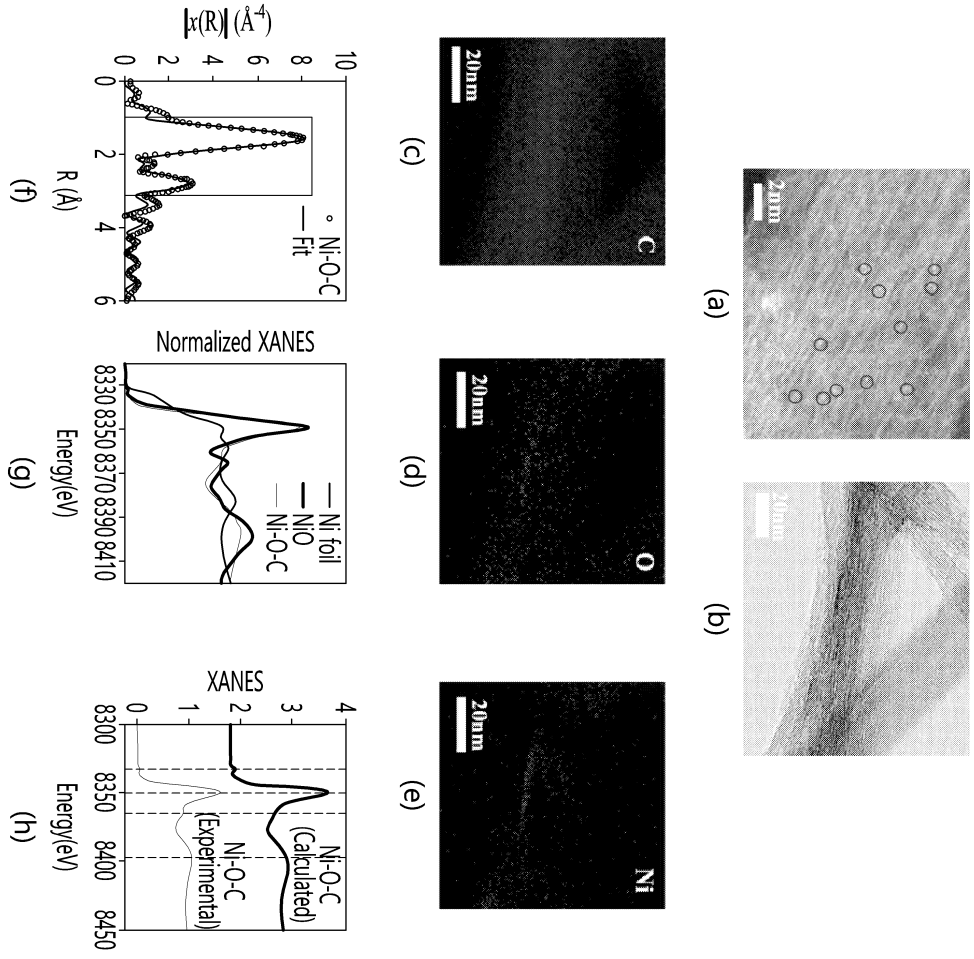
도면2



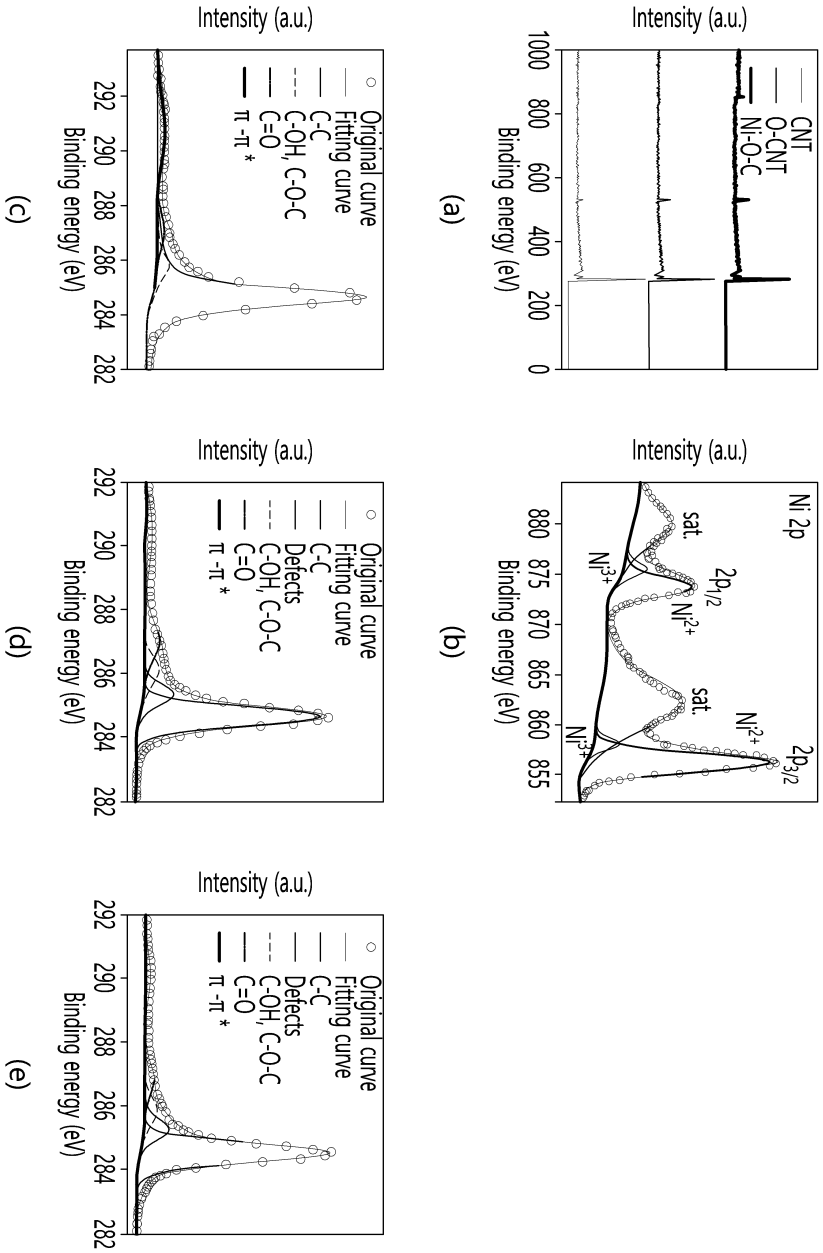
도면3


Binding Energy (eV)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Metal
Ligand
Ketone O
Pyridine N
Carboxyl O
Hydroxyl O
Furan O
Epoxide O

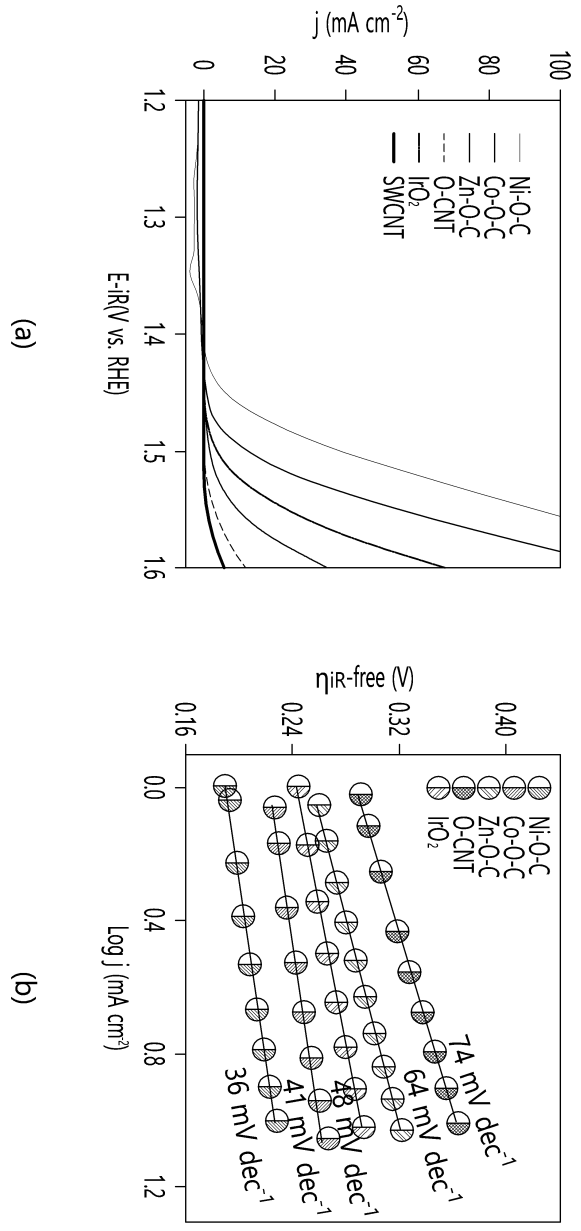
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
20nm
C
O
Ni
|χ(R)| (Å⁻⁴)
R (Å)
Ni-O-C
Fit
Normalized XANES
Energy(eV)
Ni foil
NiO
Ni-O-C
XANES
Ni-O-C (Calculated)
Ni-O-C (Experimental)

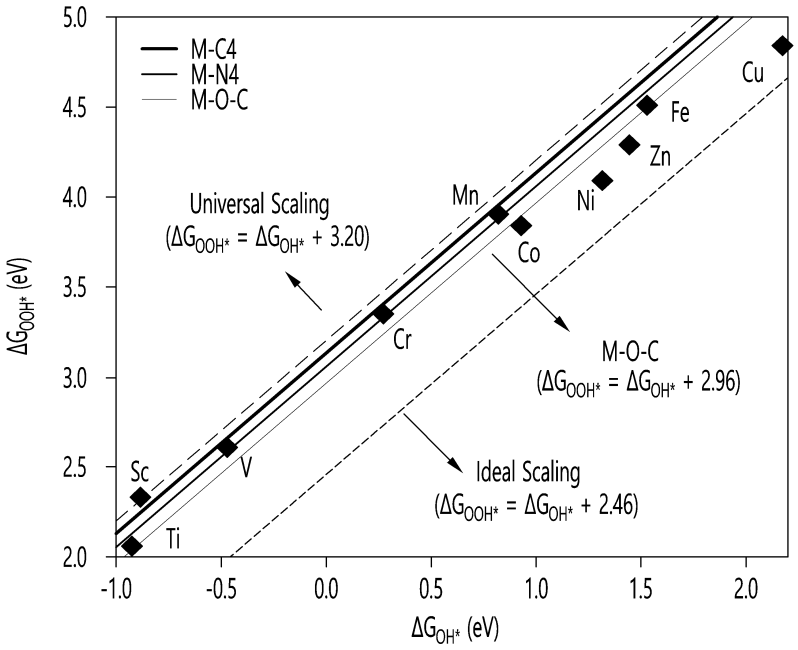
도면5


(a)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
1000
800
600
400
200
0
CNT
O-CNT
Ni-O-C
(b)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
880
875
870
865
860
855
Ni 2p
sat.
2p1/2
Ni3+
Ni2+
sat.
Ni3+
Ni2+
2p3/2
(c)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
292
290
288
286
284
282
Original curve
Fitting curve
C-C
C-OH, C-O-C
C=O
π -π *
(d)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
292
290
288
286
284
282
Original curve
Fitting curve
C-C
Defects
C-OH, C-O-C
C=O
π -π *
(e)
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
292
290
288
286
284
282
Original curve
Fitting curve
C-C
Defects
C-OH, C-O-C
C=O
π -π *

도면6


(a)
j (mA cm-2)
0
20
40
60
80
100
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
E-iR(V vs. RHE)
Ni-O-C
Co-O-C
Zn-O-C
O-CNT
IrO2
SWCNT
(b)
ηiR-free (V)
0.16
0.24
0.32
0.40
0.0
0.4
0.8
1.2
Log j (mA cm-2)
Ni-O-C
Co-O-C
Zn-O-C
O-CNT
IrO2
74 mV dec-1
64 mV dec-1
48 mV dec-1
41 mV dec-1
36 mV dec-1

도면7


M-C4
M-N4
M-O-C
Universal Scaling
(ΔG_OOH* = ΔG_OH* + 3.20)
M-O-C
(ΔG_OOH* = ΔG_OH* + 2.96)
Ideal Scaling
(ΔG_OOH* = ΔG_OH* + 2.46)
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Co
Ni
Fe
Zn
Cu
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
ΔG_OOH* (eV)
ΔG_OH* (eV)