(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0145826
(43) 공개일자 2024년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 49/00 (2006.01) *B01J 23/881* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *B01J 35/60* (2024.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C25B 11/065* (2021.01)
C25B 11/077 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C01G 49/009 (2013.01)
B01J 23/881 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0040815
(22) 출원일자 2023년03월28일
심사청구일자 2023년03월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이재범
경기도 화성시 동탄순환대로21길 54, 1331동 204호(청계동, 동탄역 센트럴 푸르지오)
(74) 대리인
특허법인오암

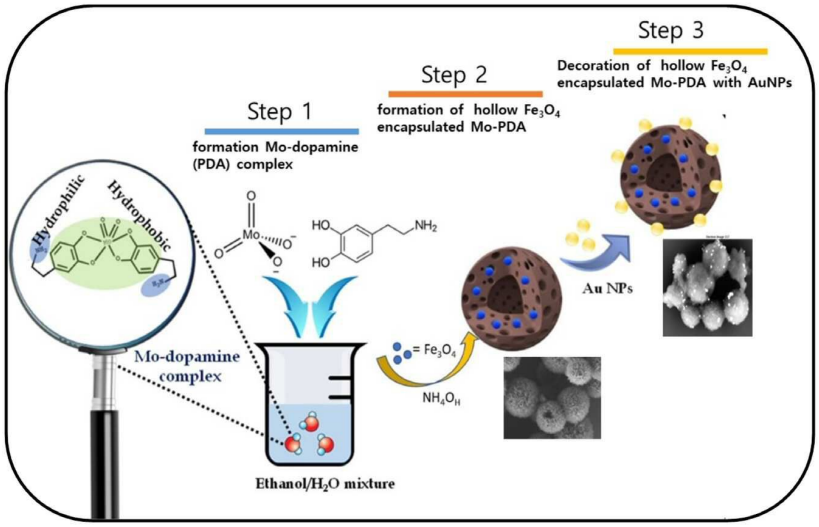
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **중공코어 및 계층적 다공성 구조의 쉘층을 가지는 금속산화물/탄소 나노복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 몰리브덴과 폴리도파민을 속이 빈 나노구를 형성하도록 응집시키면서 Fe_3O_4 나노입자를 첨가하여 Fe_3O_4로 캡슐화된 속이 빈 Mo-PDA 나노복합체를 생성하고, 그 표면에 금 나노입자를 결합시킨 후 열처리하여 카르비딕 헤테로 구조의 몰리브덴-탄소 나노복합체를 제조하였다. 이러한 계층적 다공성 구조는 빠른 물질 수송을 가속화할 수 있고, 산성 전해질에서 상당히 낮은 과전위가 안정적으로 나타남으로써, 매우 효율적이고 저렴한 수전해용 전극 촉매로 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/397 (2024.01)
B01J 35/60 (2024.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 11/065 (2022.01)
C25B 11/077 (2021.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186005
과제번호	2019R1A2C2007825
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	카이랄성 안정제에 따른 나노구조체의 카이랄성 변동 연구 및 물리/진단센서 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속산화물과 탄소 소재를 포함하는 쉘층(shell-layer)과 내부에 빈 공간인 중공 코어(hollow-core)를 갖는 금속산화물/탄소 나노복합체로서,

상기 쉘층에는 철 산화물이 캡슐화되어 포함되고,

상기 쉘층 표면에는 금 나노입자가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 쉘층은 계층적 다공성 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 금속한화물/탄소 나노복합체

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속산화물은 몰리브덴 산화물인 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 몰리브덴 산화물의 몰리브덴 산화수는 +2, +4 및 +6를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 소재는 sp2 혼성 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 철 산화물의 철 산화수는 +2가인 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 직경은 400nm 내지 600nm인 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노복합체의 비표면적은 210m^2/g 내지 300m^2/g인 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 금속산화물/탄소 나노복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 수전해용 전극 촉매

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전극 촉매는 10mA/cm^2 의 전류밀도에서의 수소발생반응 과전위가 50 mV 내지 150 mV인 것을 특징으로 하는 수전해용 전극 촉매

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전극 촉매의 Tafel 기울기가 55 mV/dec이하인 것을 특징으로 하는 수전해용 전극 촉매

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 전극 촉매의 전하 전달 저항이 200Ω 이하인 것을 특징으로 하는 수전해용 전극 촉매

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 전극 촉매는 전기화학 활성면적이 0.2 ㎡/g 이상인 것을 특징으로 하는 수전해용 전극 촉매.

청구항 14

금속산화물과 도파민 나노복합체를 제조하는 제1단계;

상기 금속산화물과 도파민 나노복합체에 철 산화물을 캡슐화하는 제2단계;

상기 나노복합체에 금 나노입자를 결합하는 제3단계;

열처리하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1단계의 금속산화물과 도파민은 1 : 1 내지 1 : 1.5의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 제1단계의 금속산화물은 몰리브덴 산화물인 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 제2단계의 철 산화물은 상기 나노복합체 100 중량부 대비 0.1 내지 0.3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 제3단계의 금 나노입자는 나노복합체 100 중량부 대비 10 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 제4단계의 열처리는 400 ~ 600 ℃에서 처리하는 것을 특징으로 하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방

법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매로 사용될 수 있는, 속이 전부 또는 일부 비어있고(중공 코어), 계층적 다공성 구조의 쉘층을 가지는 금속산화물/탄소 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 환경오염 문제로 인해 수소와 연료 전지는 핵심 에너지 솔루션 중 하나로 간주되고 있다. 현재 수소는 대부분 천연가스에서 메탄 개질을 통해 생산되는데, 환경배출량을 줄이기 위해서는 재생 에너지원을 통해 투입전력을 확보할 수 있는 수전해를 통한 수소발전이 중요한 대안이다.

[0003] 수전해는 환원전극에서의 수소 발생 반응과 산화전극에서의 산소 발생 반응, 두 가지의 전기화학적인 반응으로 이루어져 있다. 그 중, 수소 발생 반응 촉매의 활성은 수소 흡착 에너지의 영향을 받는데, 다양한 금속 촉매 중에서 백금은 최적의 수소 흡착 에너지로 인해 가장 높은 활성을 가진다. 그러나 희소성과 높은 비용 때문에 널리 대중화되지 못하고 있다.

[0004] 촉매 효율을 높이고 비용을 절감하기 위해서는 귀금속이 없거나 비귀금속 성분이 지배적인 대체 재료가 전제 조건이다. 더하여, 촉매 성능을 조절하기 위해 도핑, 상 변형, 나노 카본의 혼입 및 고분자 재료와 같은 다양한 합성 전략이 연구되어왔다. 전기 촉매를 이용한 수소 발생 반응은 산성 전해질에서 더 효율적인데, 전이금속 합금과 산화물은 산성 전해질에서 안정성이 낮고, 대체 물질로서 산성 전해질에서 안정하다고 입증된 금속 황화물, 질화물, 붕화물, 및 인화물은 촉매 기능이 귀금속 촉매에 비해 좋지 않다. 다만, 이러한 물질들은 다공성 탄소 재료를 지지체로 이용하면 전기 촉매 활성을 크게 향상될 수 있다. 따라서 최근에는 나노튜브, 중공 미세구, 삼중 껍질 중공구에 몰리브덴을 결합한 몰리브덴 기반 나노복합체에서 전기 촉매 성능이 개선된 것이 보고되고 있다. 그러나 이러한 물질의 촉매 성능은 여전히 기대 이하이므로 향상된 성능을 가진 새로운 촉매가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제2353223호

(특허문헌 0002) 중국 등록특허 제113512738호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 촉매로 사용될 수 있고 표면적을 증가시켜 성능이 향상된, 속이 전부 또는 일부 비어있고(중공 코어), 계층적 다공성 구조의 쉘층을 가지는 금속산화물/탄소 나노복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 나노복합체는 금속산화물과 탄소 소재를 포함하는 쉘층(shell-layer); 그리고 상기 쉘층의 내부에 빈 공간인 중공 코어(hollow-core);를 포함한다.

[0008] 상기 나노복합체의 쉘층은 계층적 다공성 구조를 가지며, 내부에는 철 산화물이 캡슐화되어 포함되고, 외부 표면에는 금 나노입자가 결합되어 있다.

[0009] 상기 금속산화물은 몰리브덴 산화물일 수 있고, 몰리브덴 산화수는 +2, +4 및 +6를 포함한다.

[0010] 상기 탄소 소재는 sp2 혼성 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 철 산화물의 철 산화수는 +2가이다.

[0012] 상기 나노복합체의 직경은 400nm 내지 600nm인 것일 수 있다.

[0013] 상기 나노복합체의 비표면적은 210m^2/g 내지 300m^2/g인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 금속산화물/탄소 나노복합체를 포함하는 수전해용 전극 촉매에 관한 것이다.

[0015] 상기 수전해용 촉매는 10mA/cm^2 의 전류밀도에서의 수소발생반응 과전위가 50 mV 내지 150 mV인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 수전해용 촉매의 Tafel 기울기는 55 mV/dec이하일 수 있다.

[0017] 상기 수전해용 촉매의 전하 전달 저항은 200Ω 이하일 수 있다.

[0018] 상기 금속산화물/탄소 나노복합체를 포함하는 수전해용 촉매는 전기화학 활성면적이 0.2 m^2/g 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 나노복합체의 제조방법은 금속산화물과 도파민 나노복합체를 제조하는 제1단계, 상기 금속산화물과 도파민 나노복합체에 철 산화물을 캡슐화하는 제2단계, 상기 나노복합체에 금 나노입자를 결합하는 제3단계, 이후 열처리하는 제4단계를 포함한다.

[0020] 상기 금속산화물과 도파민은 1 : 1 내지 1 : 1.5의 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 금속산화물은 몰리브덴 산화물이다.

[0022] 상기 철 산화물은 상기 나노복합체 100 중량부 대비 0.1 내지 0.3 중량부를 포함한다.

[0023] 상기 금 나노입자는 나노복합체 100 중량부 대비 10 내지 30 중량부를 포함한다.

[0024] 상기 열처리는 400 내지 600 ℃에서 처리한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 금속산화물/탄소 나노복합체는 속이 빈 구조로 빠른 물질 수송을 가속화할 수 있고, 구형 내부 표면에 특정 물질을 접합시켜 다양한 효과를 유도할 수 있어 수소 발생 반응의 전기 촉매 활성과 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도1은 몰리브덴 기반 나노 복합체에 대한 합성 단계를 개략적으로 나타낸 그림이다.

도2는 Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도3은 Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과이다.

도4는 N_2 흡착 등온선을 사용하여 Mo-C와 MoFe-C의 비표면적을 추론한 결과이다.

도5는 MoFe-C 및 MoFe-C@Au에 대하여 에너지 분산 X-선 분광학(EDS) 분석을 진행한 원소 매핑 결과이다.

도6은 MoFe-C@Au를 고분해능 투과현미경(HRTEM)으로 관찰한 결과이다.

도7은 MoO_2(110), Fe_3O_4(311), Au(111)의 평면 이미지를 고속 푸리에 변환(FFT)했을 때 주파수 신호를 나타낸 결과이다.

도8은 MoO_2(110), Fe_3O_4(311), Au(111) 평면 이미지를 푸리에 변환한 후 다시 역변환(IFFT)한 이미지를 나타낸 결과이다.

도9는 MoO_2(110), Fe_3O_4(311), Au(111) 평면의 고속 푸리에 역변환(IFFT) 스펙트럼을 나타낸 결과이다.

도10은 어닐링 후 준비된 시료의 XRD 패턴이다. 수직선은 (녹색) Mo_2C(ICDD 00-032-671), (적색) 마그네타이트 Fe_3O_4(ICDD 19-629) 및 (검은색) 육각형 Au(ICDD 36-1451)의 표준 피크를 나타낸다.

도11은 Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au를 라만분광기를 이용하여 측정한 결과이다.

도12는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 전기 촉매의 화학 조성과 원소 전자 상태를 조사한 결과이다.

도13은 0.5 M H_2SO_4 용액에서 Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au의 전기화학적 성능을 확인한 결과이다. (a)는 분극 곡선, (b)는 해당 분극 곡선에 대한 Tafel plot, (c)는 EIS 곡선, (d)는 제조된 전기 촉매들의 시간에 따른 안정성 곡선. (e)는 스캔 속도의 함수로 표시된 MoFe-C@Au의 측정된 용량 전류 (f) 수소 발생 반응 동안 수소이온 흡착에 대하여 계산된 깁스 자유 에너지 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 도면을 참고하여 금속산화물/탄소 나노복합체 및 그 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0029] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0031] 본 발명의 예시적인 구현예에서는, 상기 나노복합체의 제조방법으로, 속이 빈 구형의 몰리브덴-폴리도파민 나노복합체를 제조하는 제1단계, 제1단계의 복합체에 산화철 나노입자를 첨가하여 계층적 산화철로 캡슐화된 나노복합체를 제조하는 제2단계, 제2단계의 복합체 표면에 금 나노입자를 결합시키는 제3단계, 제3단계의 복합체를 열처리하여 몰리브덴-탄소 나노복합체를 완성하는 제4단계를 포함하는 금속산화물/탄소 나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0032] 먼저 속이 빈 구형의 몰리브덴-폴리도파민 나노복합체를 제조하는 단계를 진행한다(도1 Step1). 탈이온수 총 중량 100을 기준으로 도파민 염산염 0.4 내지 0.5 중량부, 몰리브덴산 암모늄 테트라하이드레이트 0.3 내지 0.4 중량부를 투입하여 용해시키면 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 음이온과 도파민이 물에서 킬레이트화 되어 몰리브덴-폴리도파민(Mo-PDA) 복합체를 형성한다. 여기에 무수 에탄올을 200 내지 220 중량부 첨가하여 교반하면, 에탄올에서 Mo-PDA 복합체의 낮은 용해도로 인해 물과 에탄올 사이 계면이 형성된다. 에탄올을 향하는 Mo-PDA의 소수성 그룹과 물을 향한 친수성 그룹의 상응하는 배향으로 인해 계면에서 Mo-PDA의 응집을 유도하여 고유한 속이 빈 나노구가 형성되는 것이다.

[0033] 그다음, 산화철로 내부를 캡슐화시키는 단계를 도입한다(도1 Step2). 제1단계에서 제조된 나노구에 수산화암모늄 0.5 내지 0.6 중량부를 첨가하여 2시간 동안 중합 반응을 진행 시킨 뒤 나노복합체 100 중량부 대비 Fe_3O_4 나노입자 0.1 내지 0.3 중량부를 적하하여 2시간 동안 캡슐화시킨다. Fe_3O_4 나노입자의 농도가 0.1 중량부 미만이면 나노구를 완전히 캡슐화하지 못하고, 0.3 중량부를 초과하면 과잉 침전물이 나노구 표면에 쌓이게 된다.

[0034] 다음으로, 표면에 금 나노입자를 결합하는 단계를 진행한다(도1 Step3). 나노복합체 100 중량비 대비 10 내지 30 중량부의 금 나노입자를 적하하여 3시간 동안 교반한 후 원심분리하여 침전물을 회수한다. 금 나노입자가 10 중량부 미만이면 촉매 기능 향상이 미비하고, 30 중량부를 초과하면 백금을 대체하는 촉매로서의 비용 이익이 감소한다.

[0035] 마지막으로 탈이온수로 세척하여 얻어진 분말을 60℃에서 5시간 이상 건조하고, 500℃ 아르곤 가스 하에서 2시간 동안 어닐링하여 MoFe-C@Au를 얻는다.

[0037] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0039] **실시예 및 비교예**

[0040] **(비교예) MoO_2-C의 합성**

[0041] 도파민 염산염(dopamine hydrochloride) 0.3g과 몰리브덴산 암모늄 테트라하이드레이트(Ammonium molybdate tetrahydrate) 0.25g을 탈이온수 70mL에 녹이고 상온에서 30분간 교반한 후 무수 에탄올 150mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분간 더 교반하고, 0.4 mL의 수산화암모늄을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 2시간 동안 두었다가 5분 동안 5,000rpm으로 원심분리하여 생성물을 회수하였다. 탈이온수로 3회 세척 후 얻어진 분말을 60℃에서 6시간 동안 건조하였다. 분말 샘플은 아르곤 가스 하에서 500℃에서 2시간 동안 어닐링하였다.

[0043] **(실시예1) Fe_3O_4로 캡슐화 된 MoO_2-C(MoFe-C) 나노구 합성**

[0044] 도파민 염산염 0.3g과 몰리브덴산 암모늄 테트라하이드레이트 0.25g을 탈이온수 70mL에 녹이고 실온에서 30분간 교반한 후 무수 에탄올 150mL를 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분간 더 교반하고, 0.4 mL의 수산화암모늄을 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 반응 혼합물에 2mg/ml의 Fe_3O_4 나노입자 0.5ml를 천천히 적하하여 2시간 방치하였다. 그런 다음 5분 동안 5000rpm으로 원심분리하여 생성물을 회수하였다. 탈이온수로 3회 세척 후 얻어진 분말 생성물을 60℃ 오븐에서 6시간 건조한 후, 500℃에서 2시간 동안 아르곤 가스 하에서 어닐링하였다.

[0046] **(실시예2) 3D Hierarchical MoFe-C@Au 합성**

[0047] 산화철로 캡슐화 된 MoO_2-PDA 나노구 5mg을 20mL의 탈이온수에 녹인 후 상온에서 30분간 교반하였다. 2mg/ml의 Au 나노입자 0.5ml를 용액에 천천히 적하하고 3시간 동안 교반하였다. 원심분리하여 생성물을 모은 후 탈이온수로 여러 번 세척하였다. 탈이온수로 3회 세척한 후 얻어진 분말 생성물을 60℃ 오븐에서 6시간 건조한 후, 500℃에서 2시간 동안 아르곤 가스 하에서 어닐링하였다.

[0049] **(실험예1) 합성된 촉매 물질의 외형 특성분석**

[0050] 합성된 샘플(Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au)에 대하여 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 입자 구조를 촬영하였다.

[0051] 도2의 SEM 이미지는 뚜렷한 계층 구조를 보여주며, MoFe-C의 평균 직경 크기는 430nm로 Mo-C의 평균 크기인 380nm보다 크다는 것이 확인되었다. 투입한 Fe_3O_4가 2mg/ml에서는 Mo-C와 비교하여 MoFe-C의 형태에 유의미한 변화가 보이지 않았으나, Fe_3O_4의 농도를 각각 4mg/ml, 6mg/ml로 증가시키면 Fe_3O_4가 기공 내부에 완전히 둘러싸이지 않고 과잉 침전물이 표면 흡착을 통해 중공 구체의 외부에 부착하는 것을 확인하였다, 따라서 적하하는 Fe_3O_4의 농도는 1mg/ml 내지 3mg/ml이 바람직하다.

[0052] Au 나노입자는 도2의 SEM 이미지와 도3의 TEM 이미지에서 보는 바와 같이 입자 표면에서 발견할 수 있으며, 이는 Au 나노입자가 성공적으로 결합하였음을 나타낸다.

[0053] 도4는 N_2 흡착 등온선을 사용하여 Mo-C와 MoFe-C의 비표면적을 추론한 결과를 나타낸 것으로, Mo-C는 200.92 m^2/g, MoFe-C는 217.30 m^2/g로 증가하였으며, 이로써 Fe_3O_4가 계층 구조뿐만 아니라 표면적을 증가시켜 수소 발생 반응(HER)의 촉매로서 유리하다는 것을 알 수 있었다.

[0055] **(실험예2) 합성된 촉매 물질의 구조적 특성분석**

[0056] 에너지 분산형 X선 분석(EDX)과 결합된 SEM 이미지는 Zeiss Sigma 500 시스템(Oxford Instrument)을 사용하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer-570 분광 광도계를 사용하여 획득하였다. 도5에 나타난 바와 같이,

MoFe-C에서의 C, O, Mo, N, Fe 및 MoFe-C@Au에서 C, Mo, N, Au를 매핑하였을 때 모두 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0057] 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 분석은 20kV에서 작동하는 미국 FEI G2 Tecnai를 사용하였으며, 그 결과를 도6에 나타내었다. 나노구조에서는 사소한 구조적 불일치 및 변형으로 물질의 특성이 크게 변경될 수 있으므로, 나노 촉매 입자에서 결정 구조 및 원자들의 원자 간격은 수소 연료 전지의 촉매 작용에 큰 영향을 미친다. 도6의 MoFe-C@Au의 이미지에서 확인되는 0.36nm, 0.25nm, 0.23nm의 격자 줄무늬는 각각 MoO_2, Fe_3O_4, Au의 (110), (311) 및 (111) 평면에 정확하게 할당되었음을 확인하였다.

[0058] 나노 복합체의 고속 푸리에 변환(FFT) 및 역 푸리에 변환(IFFT)은 평면 간 거리를 추가로 연구하기 위해 GATAN 디지털 마이크로그래프 소프트웨어를 사용하여 진행하였다. HRTEM 이미지의 선택 영역에서 얻은 FFT 패턴을 통하여 MoO_2, Fe_3O_4 및 Au의 (110), (311) 및 (111) 결정면을 추가로 확인하였고 이를 도7에 나타내었다. 역 푸리에 변환을 통해 0.361nm, 0.252nm 및 0.230nm 간격의 격자 줄무늬(도8)를 얻었고, 해당 줄무늬의 주파수 스펙트럼(도9)은 MoO_2, Fe_3O_4 및 Au의 평면 간 거리와 일치함을 확인하였다.

[0059] 합성된 샘플(Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au) 입자의 분말 XRD 패턴은 Cu Kα 방사선을 갖는 Bruker D8 Advance 회절계를 사용하여 획득하였고 그 결과를 도10에 나타내었다. Mo-C 단독은 MoO_2의 단사정계 상으로 볼 수 있다. Fe_3O_4를 혼입하여 MoFe-C를 형성한 후에는 피크 이동이 관찰되지 않았으며, 이는 Fe가 Mo-C의 결정 구조에 혼입되지 않고 기공 내부를 감싸고 있음을 의미한다. Fe_3O_4의 특징적인 회절 피크는 Fe_3O_4의 작은 크기로 인해 MoFe-C에서 강하게 나타나지 않지만, 약 32.5° 의 작고 넓은 피크는 Fe_3O_4의 (220) 평면에 해당함을 확인하였다. 또한, Au 나노입자를 결합한 후 관찰된 39.05° , 44.5° 및 64.81° 의 강한 피크는 면심 입방형 금속 Au의 (111), (200) 및 (220) 결정학적 평면과 매우 일치하였다.

[0060] Mo-C, MoFe-C, MoFe-C@Au를 라만 분광법으로 분석하여 도11에 나타내었다. 라만 스펙트럼은 1350.5와 1590.3 cm^{-1} 사이의 탄소의 특징적인 D 및 G 밴드를 나타낸다. Mo-C, MoFe-C, MoFe-C@Au의 경우 D 밴드와 G 밴드(ID/IG) 간의 강도비는 각각 0.80, 0.87, 0.89로 확인되었으며, 이는 재료들이 순서대로 sp2 결합된 흑연 도메인을 가지고 있음을 보여준다.

[0062] **(실험예3) 합성된 촉매 물질의 물리적 특성분석**

[0063] X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 도12와 같이 헤테로 구조의 화학 조성과 표면 전자 상태를 조사하였다. XPS는 Al Kα=1486.6eV의 excitation source를 가진 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X-ray 광전자 분광기를 사용하여 측정하였다. 결합 에너지는 탄소의 1s 오비탈 라인을 284.80eV로 참조하여 수정하였다.

[0064] 도12의 (a)에서 Mo-C 단독 XPS 조사 스펙트럼은 결합 에너지 233.2(Mo 3d), 284.5(C 1s), 402(N 1s), 416(Mo 3p) 및 530 eV(O 1s)에서 뚜렷한 피크를 나타내었다. 결합 에너지 84.3 eV(Au 4f)와 710 eV(Fe 2p)에서의 추가 피크는 Au 나노입자와 Fe_3O_4가 결합한 것이다.

[0065] 도12의 (b)에서 몰리브덴의 3d 오비탈에 대하여, 측정 장비의 영향을 모두 제거한 XPS 스펙트럼을 살펴보면, 카바이드 상에 해당하는 Mo^{2+}, Mo^{4+}, Mo^{6+}에 할당될 수 있는 결합 에너지 229.0, 232.5, 236.1 eV에 피크가 위치한 것이 관찰된다.

[0066] 도12의 (c)에서 MoFe-C@Au의 질소의 1s 오비탈에 대하여, 측정 장비의 영향을 모두 제거한 XPS 스펙트럼을 살펴보면, 폴리도파민 코어 구조에 존재하는 피리니딕-N(397.3eV) 또는 피롤릭-N(401.2eV)에 할당될 수 있는 다양한 질소 환경에 의해 나타나는 것임을 알 수 있다. 398.2eV의 결합 에너지에 위치한 피크는 Au-N에 해당한다.

[0067] 도 12의 (d)에서 금의 4f 오비탈에 대하여, 측정 장비의 영향을 모두 제거한 피크를 살펴보면, 상단 곡선의 순수한 금 나노입자들(Au $4f_{7/2}$ 82.8 및 Au $4f_{5/2}$ 86.6 eV)과 달리, 하단 곡선의 MoFe-C@Au의 금 나노입자들은 결합 에너지가 증가하였음(Au $4f_{7/2}$ 84.2 및 Au $4f_{5/2}$ 88.3 eV)을 알 수 있다. 여기서 1.4 eV의 양의 이동은 전자가 Au 나노입자에서 MoFe-C로 이동하였다는 것을 보여준다.

[0069] **(실험예4) 합성된 촉매 물질의 전기화학적 특성분석**

[0070] **(1) 분극시험**

[0071] 전기화학적 분석을 위해 각 촉매 5mg을 5mL vial에 탈이온수 625μL 및 나프론 125μL와 혼합한 다음 60분간 초음파 처리하였다. 그 후, 이미 연마된 직경 3mm의 유리질 탄소 전극에 현탁액 3μL를 적하하고, 50℃ 오븐에서 2시간 이상 건조하였다. 질량 부하는 약 0.215 mg/cm^2로 확인되었다.

[0072] 전기화학적 특성분석은 CH Instruments 전기화학 분석기(CHI660E)를 사용하여 0.5M H_2SO_4에서 수행하였다. 기준전극으로는 포화 KCl(3M)의 Ag/AgCl을 사용하였으며, 상대전극으로는 탄소막대를 사용하였다. 전형적인 전기화학적 특성분석은 주사율이 50mV/s인 0.2 ~ -0.6 V Ag/AgCl의 선형 스위프 전압측정법을 사용하여 수행하였다. 측정된 인가 전위 대 Ag/AgCl은 Nernst 방정식을 사용하여 RHE로 변환되었다.

[0073] $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^{0}_{Ag/AgCl} + 0.059\ pH$

[0074] 여기서 $E^{0}_{Ag/AgCl}$은 25℃에서 Ag/AgCl(0.197V)의 표준 전극전위이고 전해질의 pH는 0이다.

[0075] 도13에서 (a)는 0.5 M 황산 전해질에서의 분극 곡선을 나타낸 것이다. MoFe-C@Au는 10mA/cm^2의 전류밀도에 도달하기 위해 100mV의 과전위(λ)가 필요한데, 이는 MoFe-C(253mV) 및 Mo-C(386mV)에 비해 명백히 낮아 우수한 수소 발생 반응(HER) 활성을 가짐을 말해준다. 순수한 유리질 탄소 전극(GCE)은 수소 발생 반응(HER) 실험 중 과전압에서 10mA/cm^2에 도달할 수 없는 매우 낮은 전류밀도를 보여 수소 발생 반응(HER)에 대한 촉매 활성이 좋지 않은 것으로 잘 알려져 있다.

[0076] 도13의 (b) Tafel 기울기는 수소 발생 반응(HER) 전기 촉매의 본질적인 성능을 보여주며, 여기서 Tafel 기울기가 작을수록 과전압이 증가함에 따라 수소 발생 반응(HER) 속도가 빨라진다는 것을 나타낸다. 해당 Tafel 기울기는 편광 곡선의 선형 부분을 Tafel 방정식에 대입하여 구하였고, 수식은 아래와 같다.

[0077] [식 1]

[0078] $n = b*\log|j| + a$

[0079] 여기서 j는 전류 밀도, b는 Tafel 기울기, α는 전달 계수이다. Pt-C, MoFe-C@Au, MoFe-C, Mo-C에 대해 각각 38.6, 50.1, 62.3, 72.6 mV/dec의 Tafel 기울기를 얻었으며, 따라서 기울기가 가장 작은 MoFe-C@Au에서 수소 발생 반응(HER) 활성이 우수함을 확인하였다.

[0081] **(2) 배터리 성능 확인**

[0082] 촉매에 의한 배터리 성능 변화는 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 사용하여 측정하였고, 이를 도13의 (c)에서 나이키스트 플롯(Nyquist plot)으로 나타내었다. 전하 전달 저항(R_{CT}, Charge Transfer Resistance)을 살펴보면, Mo-C의 532.8Ω에서 MoFe-C의 337.4Ω으로 현저하게 감소하였고, 이는 Fe_3O_4 나노입자를 혼합함으로 인해 활성 부위가 증가하고 반응 속도가 빨라졌음을 보여준다. MoFe-C@Au는 166.6Ω의 가장 낮은 전하 전달 저항(R_{CT})을 보였으며, 이로써 수소 발생 반응(HER) 속도 증가에 상당히 기여할 수 있음을 확인하였다.

[0084] **(3) 과전압에서의 안정성 확인**

[0085] Mo-C와 MoFe-C@Au의 안정성을 확인하기 위하여, -540mV대 가역 수소 전극(RHE) 과전압에서 55시간 동안 장기 내구성 테스트를 수행하였다. 도13의 (d)에서 Mo-C는 6시간 이내에 -20.3 mA/cm^2의 매우 적은 전류 감소를 보이고 55시간 후에 -1.1 mA/cm^2에서 안정화되는 반면, MoFe-C@Au 촉매는 이 전위에서 약 2-3배 더 높은 전류 밀도(-25.2 ~ -7mA/cm^2)를 보여준다. 전류 밀도는 55시간 후 약간의 저하만 나타났는데, 이는 전해질 내 H+의 소모에 기인한다고 볼 수 있다.

[0087] **(4) 이중층 전기 용량 측정**

[0088] 전기화학적 활성 표면적(ECSA)과 직접적인 상관관계가 있는 전기화학적 이중층 정전용량(C_{dl}, Double-layer Capacitance)은 순환 전압전류법에 대한 스캔 속도 의존성으로부터 이중층 충전과 관련된 비 패러데이 용량성 전류를 측정하여 분석하였다. 도13의 (e)는 스캔 속도에 대한 용량성 전류를 나타낸 그래프이며, 양극 및 음극 전류의 평균 기울기가 C_{dl}과 동일한 직선을 구성한다. Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au에 대해 측정된 C_{dl} 값은 각각 0.0076, 0.016, 0.855 mF로 나타났다. ECSA는 이중층 정전용량을 비정전용량으로 나눔으로써 계산되었다. $1cm^2$의 평평한 표면적의 특정 정전용량이 일반적으로 $16mF/cm^2$의 평균값을 갖는다고 가정했을 때, Mo-C, MoFe-C 및 MoFe-C@Au에 해당하는 ECSA는 각각 0.0024 m^2/g, 0.005 m^2/g, 0.26 m^2/g 였다. 이를 고려하면, ECSA 0.2 m^2/g 이상에서 전기화학적 특성이 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다. 이렇게 얻어진 값은 물질의 전도도가 MoFe-C@Au > MoFe-C > Mo-C 순서임을 나타내며, 이는 수소 발생 반응(HER) 성능과도 상당히 일치한다. 따라서 이 결과는 MoFe-C@Au의 더 큰 표면적 때문에 전해질이 전극 물질 내부로 침투할 수 있고, 반응을 증가시킬 수 있음을 보여준다.

[0090] **(5) 수소이온 흡착에 대한 깁스 자유 에너지 계산**

[0091] 전기 촉매에 흡착된 수소원자(H*)를 $1/2H_2$(ΔGH^*)로 변환하기 위한 거의 0에 가까운 자유 에너지를 나타내는 것이 고활성 수소 발생 반응(HER) 전기 촉매의 전제 조건임을 고려하여, 준비된 물질들에 대한 일련의 DFT 계산을 수행하였다. 수소 발생 반응(HER) 동안 다양한 물질에 대해 얻은 ΔGH^* 값은 도 13의 (f)와 같다.

[0092] Mo-C의 ΔGH^* 값은 약 -0.72 eV로 일반적으로 알려진 이 물질의 값과 유사하다. 이는 물질과 수소 원자가 강하게 상호작용하고 있음을 의미하고, 물질의 촉매 부위에서 수소의 탈착이 어려워 촉매 성능이 좋지 않다.

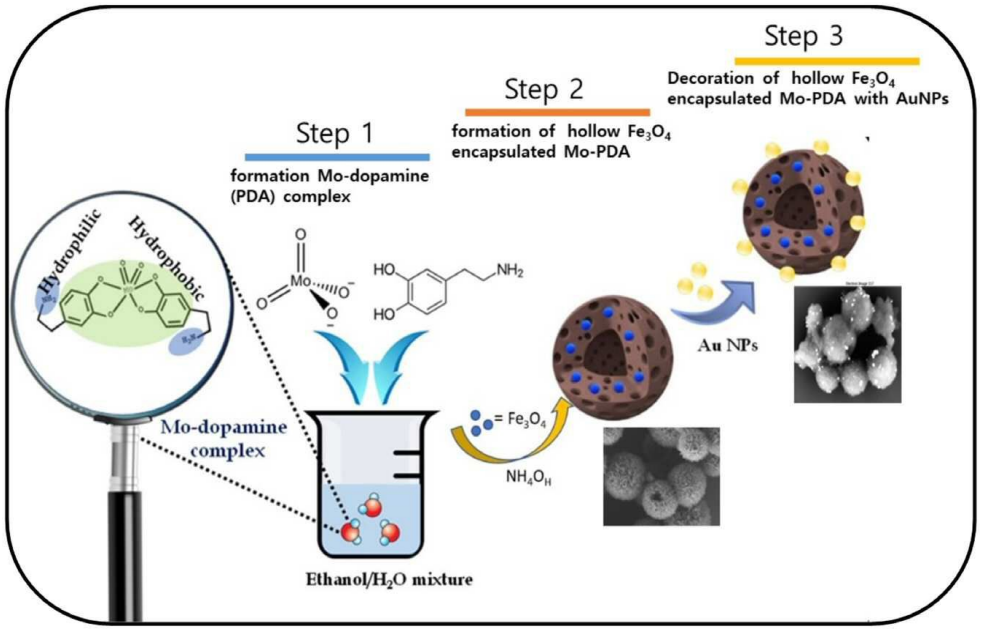
[0093] 반면, MoFe-C 및 MoFe-C@Au는 각각 -0.39 및 -0.20 eV로 0에 더 가까운 ΔGH^* 값을 나타냈고, 이는 수소 발생 반응(HER) 중 H 중간체에 대한 흡착 및 탈착 과정뿐만 아니라 양성자/전자 이동 및 수소 방출 과정에도 유리한 것으로 나타났다.

[0094] Mo-C에 비해 MoFe-C의 ΔGH^* 값이 낮다는 것은 N-도핑된 β-Mo2C 탄소 물질에서 관찰된 바와 같이 물질의 나노기공에 있는 산화철 도펀트가 전기 촉매에 시너지 효과를 제공할 수 있음을 시사한다.

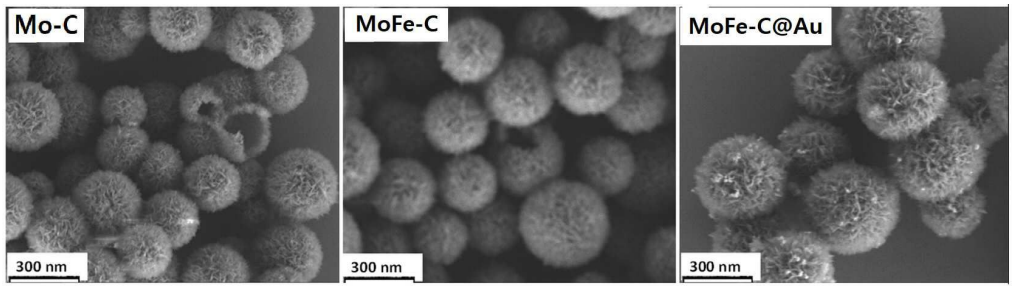
[0095] MoFe-C@Au의 더 높은 촉매 활성은 금속 Au에 의한 전도도를 향상시키는 능력에 기인할 수 있으며, 그 결과 고밀도의 활성 사이트가 발생하고, 결과적으로 수소 발생 반응(HER)에 대한 낮은 과전위에서 전류 밀도가 증가하기 때문일 수 있다.

도면

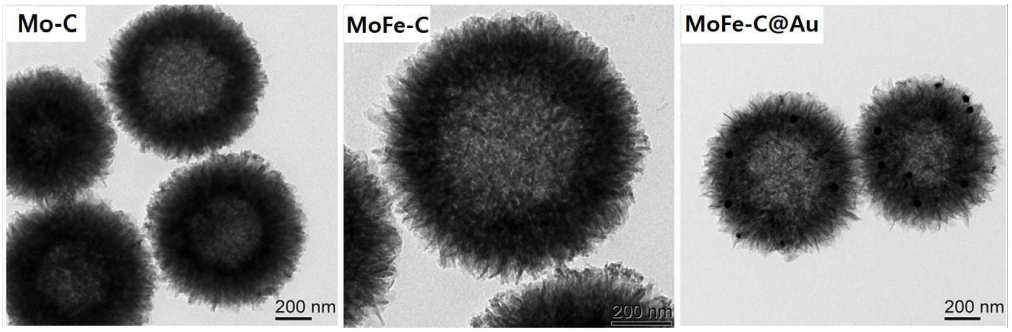
도면1



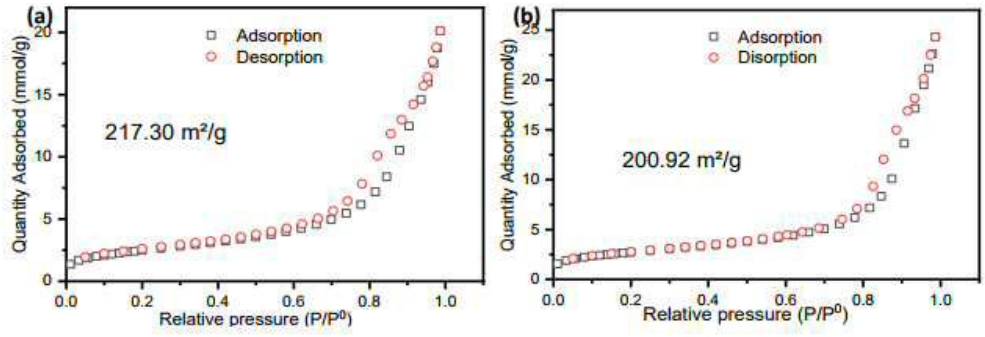
도면2



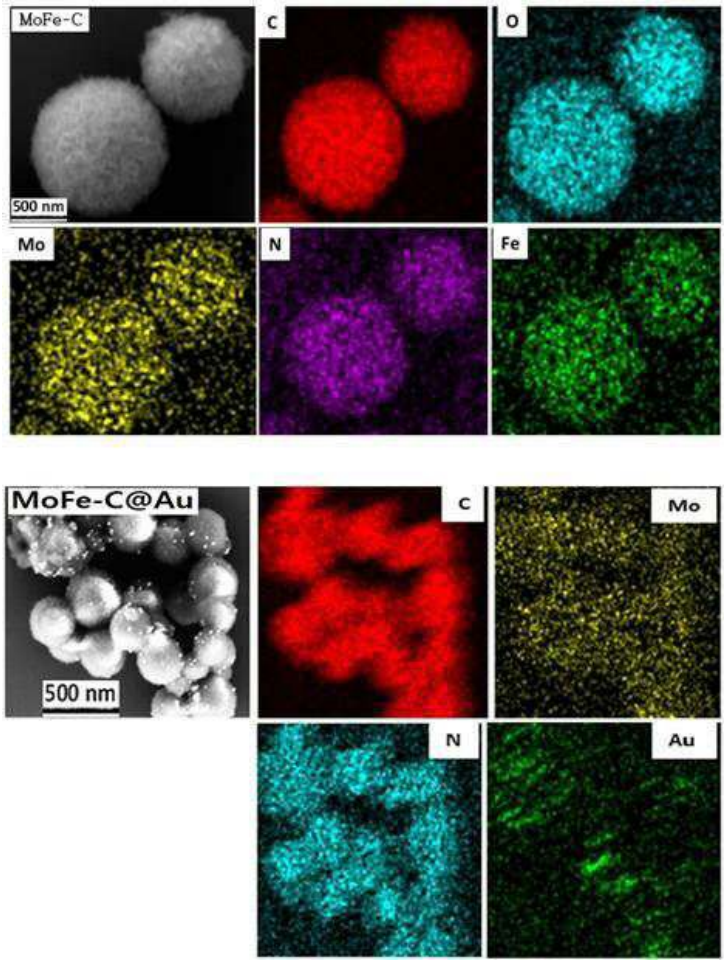
도면3



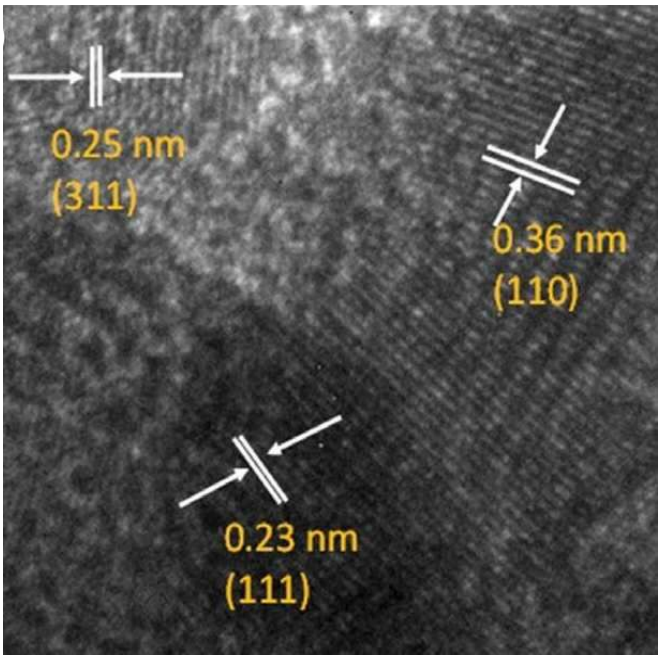
도면4


(a)
Adsorption
Desorption
217.30 m²/g
Quantity Adsorbed (mmol/g)
Relative pressure (P/P⁰)
(b)
Adsorption
Disorption
200.92 m²/g
Quantity Adsorbed (mmol/g)
Relative pressure (P/P⁰)

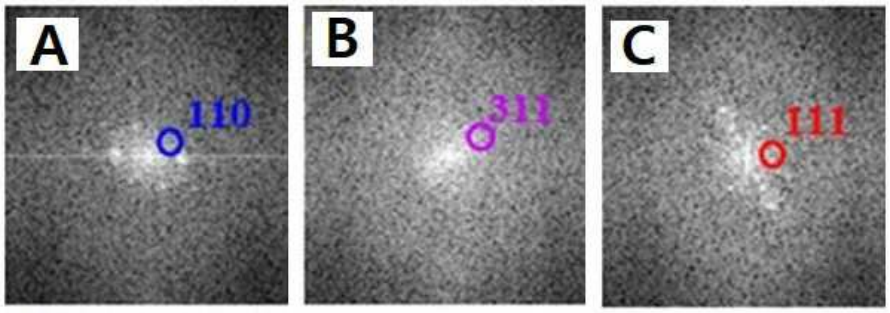
도면5


MoFe-C
C
O
500 nm
Mo
N
Fe
MoFe-C@Au
C
Mo
500 nm
N
Au

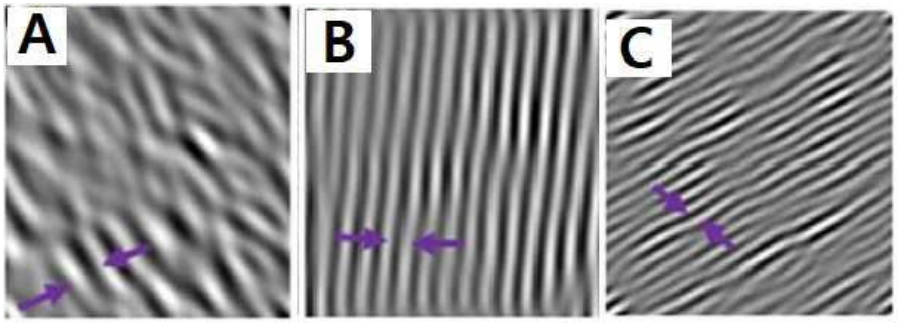
도면6



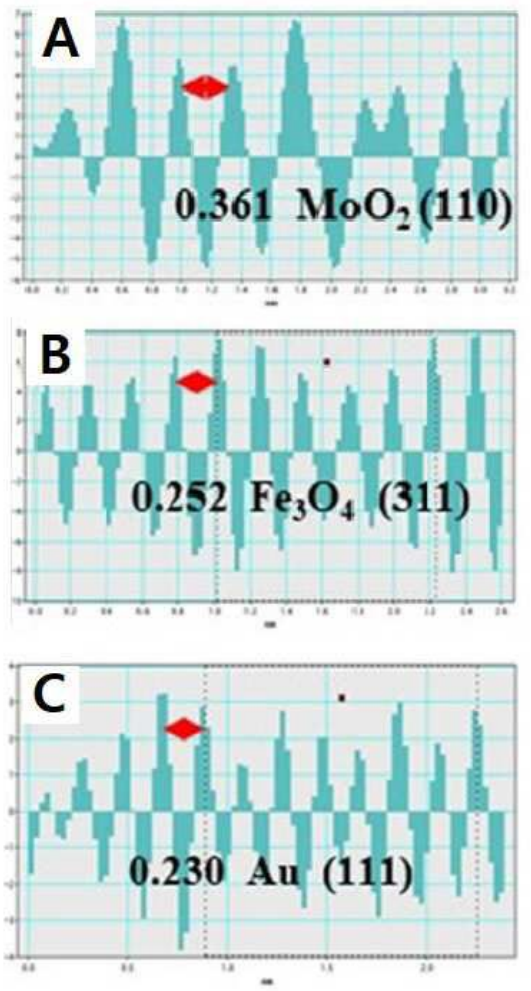
도면7



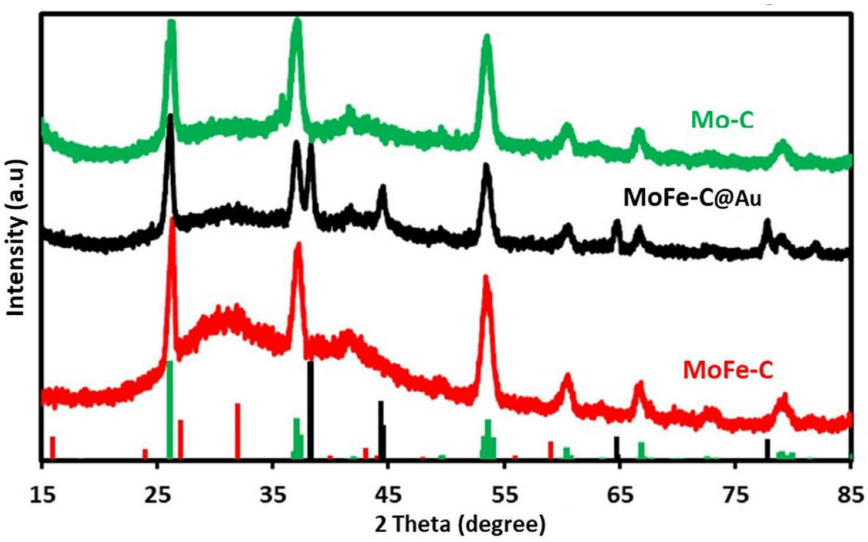
도면8



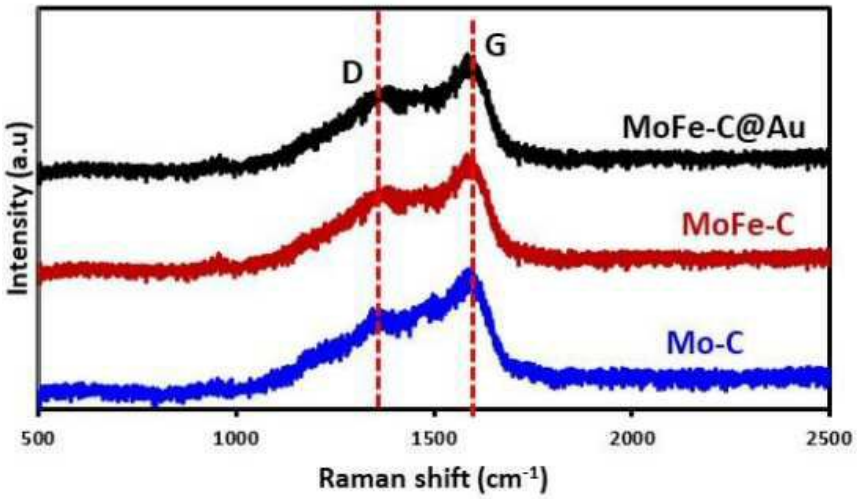
도면9


A
0.361 MoO_2 (110)
B
0.252 Fe_3O_4 (311)
C
0.230 Au (111)

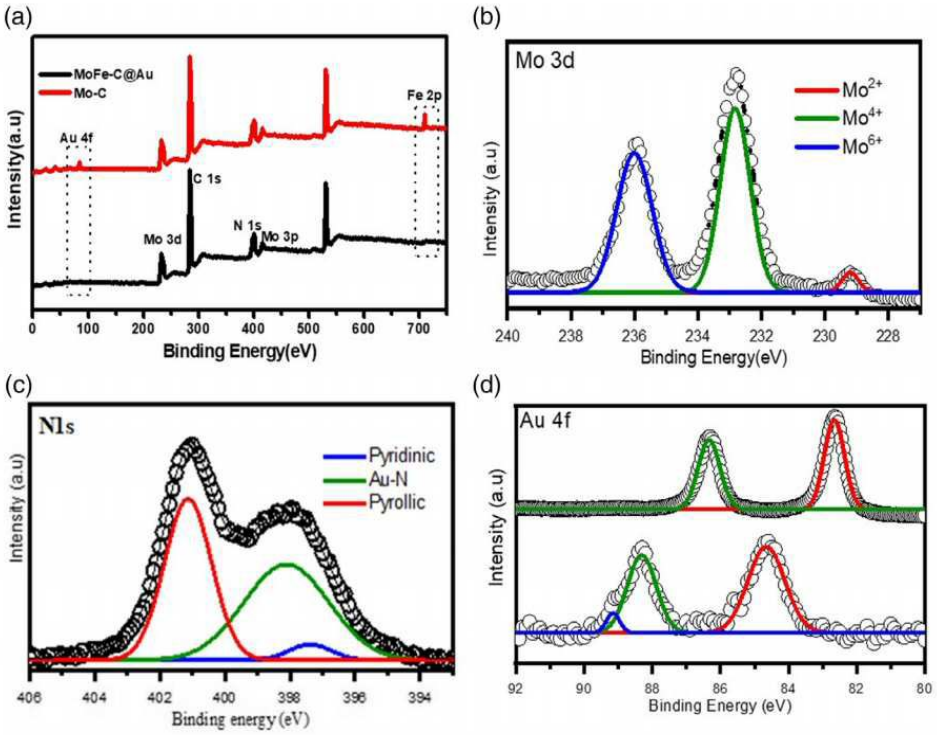
도면10


Mo-C
MoFe-C@Au
MoFe-C
Intensity (a.u)
15
25
35
45
55
65
75
85
2 Theta (degree)

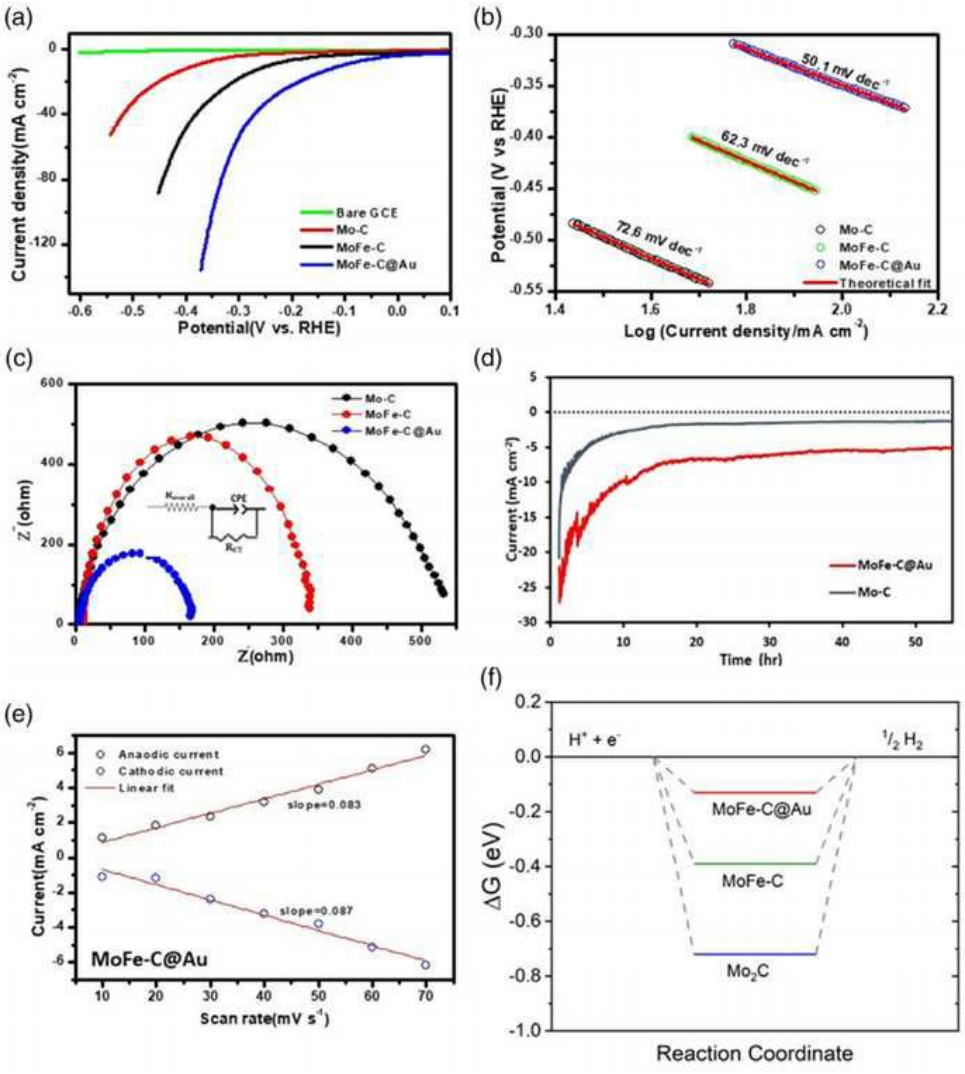
도면11


D
G
MoFe-C@Au
MoFe-C
Mo-C
Intensity (a.u)
500
1000
1500
2000
2500
Raman shift (cm-1)

도면12


(a)
MoFe-C@Au
Mo-C
Au 4f
C 1s
Mo 3d
N 1s
Mo 3p
Fe 2p
Intensity(a.u)
Binding Energy(eV)
(b)
Mo 3d
Mo2+
Mo4+
Mo6+
Intensity (a.u)
Binding Energy(eV)
(c)
N1s
Pyridinic
Au-N
Pyrollic
Intensity (a.u)
Binding energy (eV)
(d)
Au 4f
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)

도면13


(a)
Current density(mA cm-2)
Potential(V vs. RHE)
Bare GCE
Mo-C
MoFe-C
MoFe-C@Au
(b)
Potential (V vs RHE)
Log (Current density/mA cm-2)
50.1 mV dec-1
62.3 mV dec-1
72.6 mV dec-1
Mo-C
MoFe-C
MoFe-C@Au
Theoretical fit
(c)
Z'(ohm)
Z(ohm)
Mo-C
MoFe-C
MoFe-C@Au
CPE
RCT
(d)
Current (mA cm-2)
Time (hr)
MoFe-C@Au
Mo-C
(e)
Current(mA cm-2)
Scan rate(mV s-1)
Anaodic current
Cathodic current
Linear fit
slope=0.083
slope=0.087
MoFe-C@Au
(f)
ΔG (eV)
H+ + e-
1/2 H2
MoFe-C@Au
MoFe-C
Mo2C
Reaction Coordinate