(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160440
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0209 (2013.01)
B01J 21/18 (2024.01)
(21) 출원번호 10-2023-0057255
(22) 출원일자 2023년05월02일
심사청구일자 2023년05월02일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 2104동 2301호
송지혁
전라남도 보성군 복내면 송재로 2265
김영광
인천광역시 계양구 주부토로363번길 28, 201동 410호
(74) 대리인
차준용

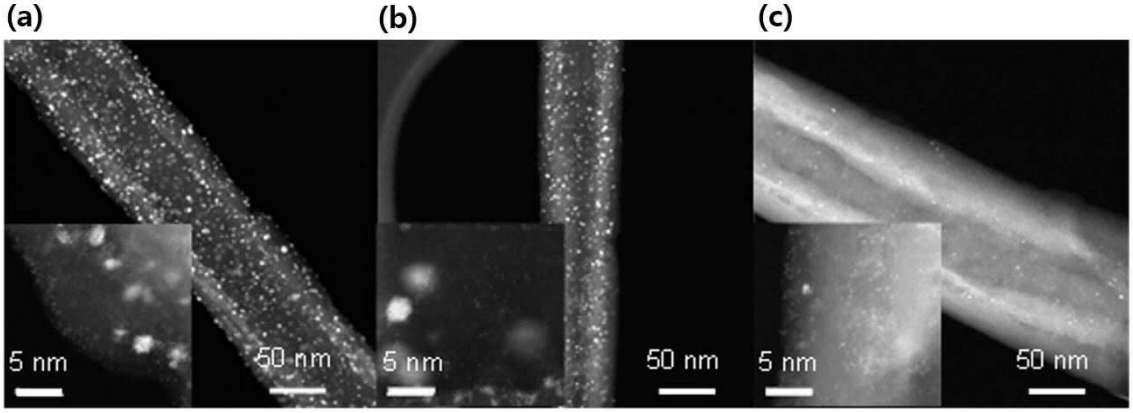
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **수소발생반응용 촉매 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 담지체 상의 금속-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시킨 수소발생반응용 촉매 합성에 관한 것으로, 구체적으로 백금 전구체 및 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)를 혼합하여 백금-아닐린 복합체를 형성하는 단계; 상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계 및 백금-아닐린 복합체가 함침된 담지체를 열처리하는 단계를 포함하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법으로 제조된 수전해 수소발생반응 촉매는 질소의 부가적인 작용 덕분에 수소발생반응 이후에도 입자가 뭉치거나 용출되지 않는 내구성의 향상을 기대할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 31/0244 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/091 (2021.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185129
과제번호 20019032
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발사업
연구과제명 이차전지 스크랩 블랙파우더로부터 친환경 신공법을 활용한 순도 99% 이상 리튬계 양극재 원료 2kg batch급 제조기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 주식회사 연화신소재
연구기간 2022.04.01 ~ 2026.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

백금 전구체 및 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)를 혼합하여 백금-아닐린 복합체를 형성하는 단계;

상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계;및

백금-아닐린 복합체가 함침된 담지체를 열처리하는 단계를 포함하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 담지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 금속 폼 (metal foam), 금속 나노 입자, 나노선(nanofiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 백금 전구체는 육염화백금산(chloroplatinic acid hexahydrate, $H_2PtCl_66H_2O$)인 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계는 백금-아닐린 복합체 및 담지체를 1:1 내지 1:100의 무게비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 백금-아닐린 복합체 대비 담지체의 양이 증가할수록, 촉매상에서 백금 나노입자, 백금 나노 클러스터 및 백금 단일원자 순서로 분포도가 증가하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 300℃ 내지 1100℃ 인 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계에서 기체 분위기는 질소(N_2), 아르곤(Ar), 헬륨(He), 제논(Xe), 크립톤(Kr) 및 네온(Ne) 중에서 선택된 1종 이상의 비활성 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계에서 열처리 시간은 10분 내지 10시간인 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 수소발생반응용 촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매는 백금-아닐린 복합체 및 담지체를 1:1 내지 1:100의 무게비로 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 촉매는 백금 나노입자, 백금 나노클러스터 또는 백금 단일원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소발생반응용 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 담지체 상의 금속-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시킨 수소발생반응용 촉매 합성에 관한 것으로, 구체적으로 백금 전구체 및 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)를 혼합하여 백금-아닐린 복합체를 형성하는 단계; 상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계 및 백금-아닐린 복합체가 함침된 담지체를 열처리하는 단계를 포함하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소는 생산 방식에 따라 크게 5가지로 분류된다. 먼저 석탄에서 추출한 브라운수소(Brown Hydrogen)와 천연가스에서 추출한 그레이수소(Gray Hydrogen)가 있는데, 이 두 가지 수소는 현재 경제성이 가장 높지만 생산과정에서 이산화탄소가 가장 많이 발생한다. 다음으로 블루수소(Blue Hydrogen)는 그레이 수소와 마찬가지로 천연가스에서 수소를 얻지만 발생한 이산화탄소를 포집 및 저장하고 다른 물질로 변환하는 CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) 기술을 통해 결과적으로 탄소 배출을 줄인 수소이다. 청록수소(Turquoise Hydrogen)는 천연가스를 수소와 고체탄소로 열분해한 수소이며 이 과정에서 부산물로 나온 고체탄소를 오히려 타이어나 기계용 고무부품 등의 소재로 활용할 수 있다. 이 두 가지 수소는 상대적으로 친환경적이면서도 경제성 또한 어느 정도 담보된다. 마지막으로 그린수소(Green Hydrogen)는 태양광이나 풍력 등 재생에너지를 통해 친환경적으로 생산한 전기를 이용해 물을 전기분해해서 생산한 수소이다. 이 수전해 반응에서는 수소와 산소만 발생하기 때문에 오염물질 발생이 전혀 없으며 불규칙적으로 생산되는 에너지를 수소로 변환해서 저장할 수 있어, 재생에너지의 불안정한 에너지 생산성 문제 또한 해결할 수 있다. 다만 생산 비용이 매우 높고 전력 소비량이 크다는 단점이 있다.

[0003] 수전해 반응은 외부에서 물에 전압을 가하여 수소와 산소로 분해하는 반응이다. 수전해 셀에 전압을 가하면 anode(양극)에서는 물이 분해되며 산소가 발생되는 산소발생반응이 일어난다. 양극에서 산소발생반응으로 생성된 수소 이온은 분리막을 통해 cathode(음극)으로 이동하고 수소로 환원되는 수소발생반응이 발생하며, 결과적으로 친환경적인 수소 및 산소를 생산할 수 있다.

[0004] 보통 수전해의 산소발생반응에는 이리듐과 루테늄, 수소발생반응에는 백금과 같은 고가의 귀금속들이 사용되기 때문에 이러한 귀금속 양을 줄여 높은 비용 문제를 해결하는 것이 중요한 문제 중 하나이다. 수전해 전체 시스템에서의 속도 결정 단계 (Rate Determined Step)인 산소발생반응과 다르게 수소발생반응은 반응성이 훨씬 높아 다양한 구조의 촉매를 적용해 볼 수 있다. 이에 따라 단일 원자 촉매가 요즘 들어 새롭게 제안되고 있다. 촉매를 단일 원자로 합성할 경우 극단적으로 높아진 표면적 덕분에 동일 질량 대비 높은 활성을 얻을 수 있으나 입자 뭉침으로 인해 대량으로 합성하기 쉽지 않고 합성이 가능하다 해도 ALD(Atomic layer deposition) 같은 높은 기술력이 필요하며, 원자 상태로 존재함으로 인한 높은 표면 에너지와 낮은 안정성으로 인해 장기 구동 시 입자가 쉽게 뭉쳐 성능이 저하된다는 단점이 있다. 차선책으로, 단일 원자는 아니면서도 통상 입자라 불리는 정도의 크기보다는 작은 나노 클러스터 사이즈 정도로 합성하는 방법도 제시됐지만 여전히 작은 크기로 인해 안정성이 낮아 두 촉매 모두 실제로 단위전지 구동에 적용한 사례는 적을 수밖에 없었다.

[0005] 본 특허에서는 금속-아닐린 복합체를 사용함으로써, 고온에서 탄화시켜도 아닐린 및 아닐린에 있는 질소로 인하여 지지체와의 결합력이 높아 입자가 뭉치지 않아 간단하게 합성되면서도 전기화학 반응 중에도 담지체에 질소를 매개체로 고정되어 높은 안정성을 유지하는 수소발생반응용 촉매 합성방법을 소개하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1828175호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-2021-0012676호

(특허문헌 0003) (비특허문헌 0001) Mohanraju Karuppannan, Youngkwang Kim, Sujin Gok, Eunjik Lee, Jee Youn Hwang, Ji-Hoon Jang, Yong-Hun Cho, Taeho Lim, Yung-Eun Sung and Oh Joong Kwon, Energy Environ. Sci., 2019,12, 2820-2829

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 금속-아닐린 복합체를 고온에서 열처리하여 합성한 금속 단일 원자 및 나노 클러스터를 수전해 전지의 수소발생반응용 촉매로 적용하여 귀금속 사용량을 대폭 줄이는 것이다. 금속-아닐린 복합체를 탄소 담지체에 담지하고 열처리로 금속 단일원자 및 나노 클러스터 촉매를 합성하여, 기존에 고온 열처리법으로 금속 단일원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 시 문제가 되었던 고온에서의 입자 뭉침과 내구성 문제를 개선하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 담지체 상의 백금-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시켜 합성한 수소발생반응용 촉매에 대한 활성 및 내구성에 향상에 관한 것으로, 백금 전구체 및 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)를 혼합하여 백금-아닐린 복합체를 형성하는 단계; 상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계 및 백금-아닐린 복합체가 함침된 담지체를 열처리하는 단계를 포함하는 수소발생반응용 촉매 제조 방법을 제공한다.

[0009] 상기 백금-아닐린 복합체와 다른 전이금속을 함께 사용하여 이중 단일 원자 촉매 또는 합금 나노 클러스터 촉매를 합성해 수전해 성능 및 내구성을 향상시킬 수도 있다.

[0010] 상기 담지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 금속 폼 (metal foam), 금속 나노 입자, 나노선(nanofiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0011] 상기 백금 전구체는 육염화백금산(chloroplatinic acid hexahydrate, $H_2PtCl_66H_2O$)이다.

[0012] 상기 백금-아닐린 복합체를 담지체에 함침하는 단계는 백금-아닐린 복합체 및 담지체를 1:1 내지 1:100의 무게비로 혼합할 수 있다.

[0013] 담지할 백금의 양을 조절하기 위한 백금-아닐린 복합체와 담지체의 무게 비율은 1:1 내지 1:100 이상일 수 있으며 백금의 담지량이 늘어날수록(담지체의 상대적인 양이 줄어들수록) 백금 나노 입자의 비율이 증가하고, 백금의 담지량이 줄어들수록(담지체의 상대적인 양이늘어날수록) 백금 단일 원자의 비율이 증가한다.

[0014] 즉 상기 백금-아닐린 복합체 대비 담지체의 양이 증가할수록, 촉매상에서 백금 나노입자, 백금 나노 클러스터 및 백금 단일원자 순서로 분포도가 증가한다.

[0015] 그러나 비율이 1:100 이하면 담지되는 금속의 양이 적어 전기화학반응에 대한 활성이 현저하게 떨어지며, 1:1 이상이면 단일원자나 나노 클러스터를 얻을 수 없다.

[0016] 백금-아닐린 복합체의 담지체 함침 이후 10 ℃ 내지 100 ℃에서 대기 또는 진공 조건에서 건조시키며 바람직하게는 80 ℃에서 진공 건조시킨다.

[0017] 상기 담지체에 함침된 백금-아닐린 복합체의 열처리 온도는 300℃ 내지 1100℃일 수 있으며, 바람직하게는 600 ℃ 이다.

[0018] 상기 열처리 단계에서 기체 분위기는 질소(N_2), 아르곤(Ar), 헬륨(He), 제논(Xe), 크립톤(Kr) 및 네온(Ne) 중에서 선택된 1종 이상의 비활성 기체를 사용할 수 있다.

[0019] 상기 담지체에 함침된 백금-아닐린 복합체의 열처리 시간은 10분 내지 10시간 이상일 수 있으며 바람직하게는 1시간이다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 수소 발행 반응용 촉매를 제공한다.

[0021] 상기 촉매는 백금-아닐린 복합체 및 담지체를 1:1 내지 1:100의 무게비로 혼합하여 제조된 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 1:1 내지 1:80의 무게비로 혼합될 수 있다

[0022] 상기 촉매는 백금 나노입자, 백금 나노클러스터 또는 백금 단일 원자를 포함할 수 있다.

[0023] 바람직하게 상기 촉매는 백금 나노클러스터 또는 백금 단일 원자를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 담지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 금속 폼 (metal foam), 금속 나노 입자, 나노선(nanofiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 본 발명에서 사용하는 수소발생반응전극에 사용하고자 연구되는 백금 단일 원자 또는 백금 나노 클러스터 촉매 합성법은, 기존 합성법 대비 상대적으로 간단하면서도 고온이라는 조건에 의하여 입자의 뭉침을 피하기 힘든 열처리 합성법으로도 쉽게 합성할 수 있다.

[0026] 이를 수전해 수소발생반응 촉매로 사용할 경우, 질소의 부가적인 작용 덕분에 수소발생반응 이후에도 입자가 뭉치거나 용출되지 않는 내구성의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 백금 단일원자와 나노 클러스터가 균일하게 분포되어 전기화학적 표면적이 나노 입자보다 훨씬 증대되며 질소와의 상호작용이 전기전도성 향상에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체 상에 담지된 백금-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시켜 합성한 수소발생반응용 촉매로, 백금-아닐린 복합체와 담지체의 무게비가 (a) 1:10, (b) 1:50, (c) 1:100 인 샘플의 TEM(Transmission Electron Microscope) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체 상에 담지된 백금-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시켜 합성한 수소발생반응용 촉매의 Pt 4f에 대한 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체 상에 담지된 백금-아닐린 복합체를 고온에서 탄화시켜 합성한 수소발생반응용 촉매의 수소발생반응에 대한 반쪽전지 실험으로 진행한 선형주사전압전류측정법 (LSV; linear sweep voltammetry) 결과 ((a) 나노 입자 (1:10), (b) 나도 클러스터 (1:50), (c) 단일 원자 (1:100)) 및 -0.15V -

0.4V를 순환전류전압측정법 (Cyclic voltammetry)으로 3000 사이클 인가한 후 측정된 선형주사전압전류 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0030] **실험예**

[0031] **1. 실험 방법**

[0032] 1) Pt-aniline 복합체 합성

[0033] H_2PtCl_6 0.24g 과 아닐린(Aniline) 70ml를 5시간 동안 교반한다. 이후 해당 용액을 10000 RPM으로 30분 동안 원심분리하고 0.2M HCl로 washing 한 후 여과(filtration)시킨다.

[0035] 2) Pt-aniline 복합체 담지 및 열처리

[0036] 합성된 Pt-aniline 복합체와 CNF의 무게 비율을 먼저 1:10, 1:50 및 1:100으로 정량한 후, CNF를 에탄올에 넣고 30분 이상 sonication 한다. 이후 Pt-aniline 복합체를 넣고 10분간 sonication 시키고 evaporator를 이용하여 에탄올만 증발시킨다. 해당 파우더를 80℃에서 건조시키고, 질소 분위기에서 600℃로 1시간 동안 열처리한다.

[0038] 3) 반쪽 전지 실험

[0039] 상기 과정을 통해 합성한 촉매를 잉크 형태로 만들어 피펫팅하여 준비된 glassy carbon electrode(0.196 cm^2)를 rotating disk electrode에 연결하여 작동 전극으로 사용하였고 graphite bar를 상대전극, Ag/AgCl (3.5M KCl)를 기준전극으로 사용하였으며, 전해질은 0.5M H_2SO_4 용액을 사용하여 3 전극 시스템을 구성하였다.

[0040] 모든 실험 전, 불활성 기체를 용액에 불어넣어 전해질의 산소를 제거하였고 rotating speed는 2500 RPM으로 고정하였다. 수소발생반응의 성능을 분석하고자, 선형주사전압전류측정법을 이용해 주사속도 5 $mV \cdot s^{-1}$ 로 전압을 0.1V - -0.4V (vs.RHE)로 가하여 분극 곡선을 얻었다. 마지막으로, 전압 범위 -0.15V - 0.4V (vs.RHE)에서 3000 사이클 인가한 후의 성능을 측정하여 초기 값과 비교해 촉매의 내구성을 평가하였다.

[0042] **2. 실험 결과**

[0043] 1) 탄소 담지체에 담지된 수소발생반응용 촉매 합성

[0044] 도 1 TEM 이미지에서 볼 수 있는 것과 같이, 백금이 1 nm 이하의 작은 크기로 잘 분산되었음을 알 수 있다. 백금의 양을 줄일수록 백금 나노입자, 백금 나노 클러스터 및 백금 단일원자의 밀도가 달라져 1:50일 때는 백금 나노 클러스터가 우세하지만 1:100일 때는 백금 단일원자가 우세한 것을 알 수 있다.

[0045] 도 2 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Pt4f spectra에서 볼 수 있는 것과 같이 백금양이 작을 경우는 단일 원자나 나노 클러스터에 해당하는 high binding energy를 가지고 있다가 백금의 양이 증가할수록 $Pt4f_{5/2}$, $Pt4f_{7/2}$ 피크가 점점 나노입자인 상용 Pt/C의 피크와 가까워지는 것을 확인하였다. 이를 통해 합성에 사용되는 백금-아닐린 복합체/담지체의 비율이 작아짐에 따라 단일원자의 비율 또는 나노 클러스터의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0047] 2) 반쪽전지 성능

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 백금 나노입자 (1:10), 백금 나노 클러스터 (1:50) 및 백금 단일 원자 (1:100) 촉매를 잉크 형태로 만들어 피펫팅 한 glassy carbon electrode(0.196 cm^2)를 rotating disk electrode에 연결하여 작동전극으로 사용하였고, graphite bar를 상대전극, Ag/AgCl (3.5M KCl)을 기준전극으로 사용하고 0.5M H_2SO_4 전해질에서 반쪽전지 실험을 진행하였다.

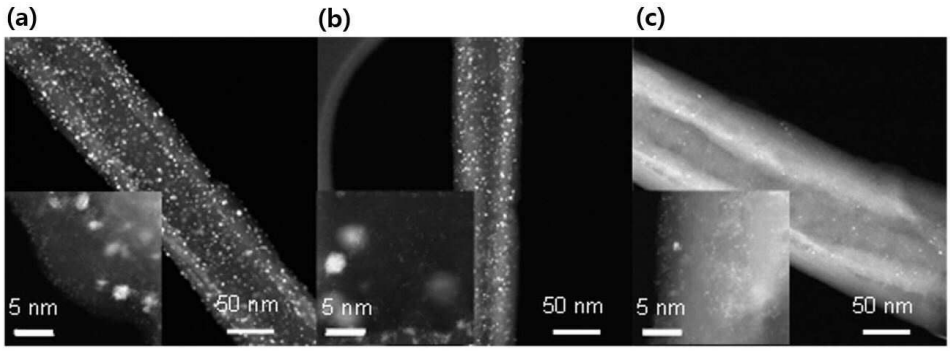
[0049] 선형주사전압전류측정법으로 전압을 0.1 V ~ -0.4 V 로 가한 결과, 도 3 (a-c)에서 볼 수 있는 것과 같이 전류밀도 -10 mA · cm^{-2} 에서의 과전압이 각각 21 mV, 13 mV, 24 mV 로, 백금-아닐린 복합체를 이용하여 합성한 단일원자 (1:100), 나노 클러스터 (1:50) 촉매가 나노 입자와 더불어(1:10) 수소발생반응에 좋은 활성을 보여주는 것을 확인하였다.

[0050] 또한, 순환전류전압측정법으로 -0.15V - 0.4V (vs.RHE)에서 3000 사이클을 가하여 내구성을 평가한 결과, 백금 나노입자 (1:10), 백금 나노클러스터 (1:50) 샘플은 과전압이 4.5 mV, 2.7 mV 정도만 증가하며 좋은 내구성을 보여주었다. 다만 백금 단일 원자 (1:100)의 경우 과전압의 19.8 mV 증가하였다.

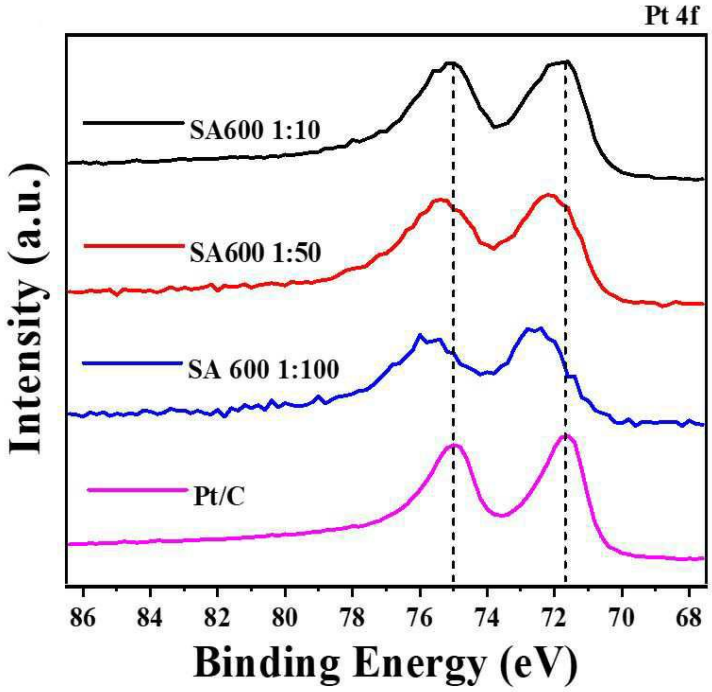
[0052] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

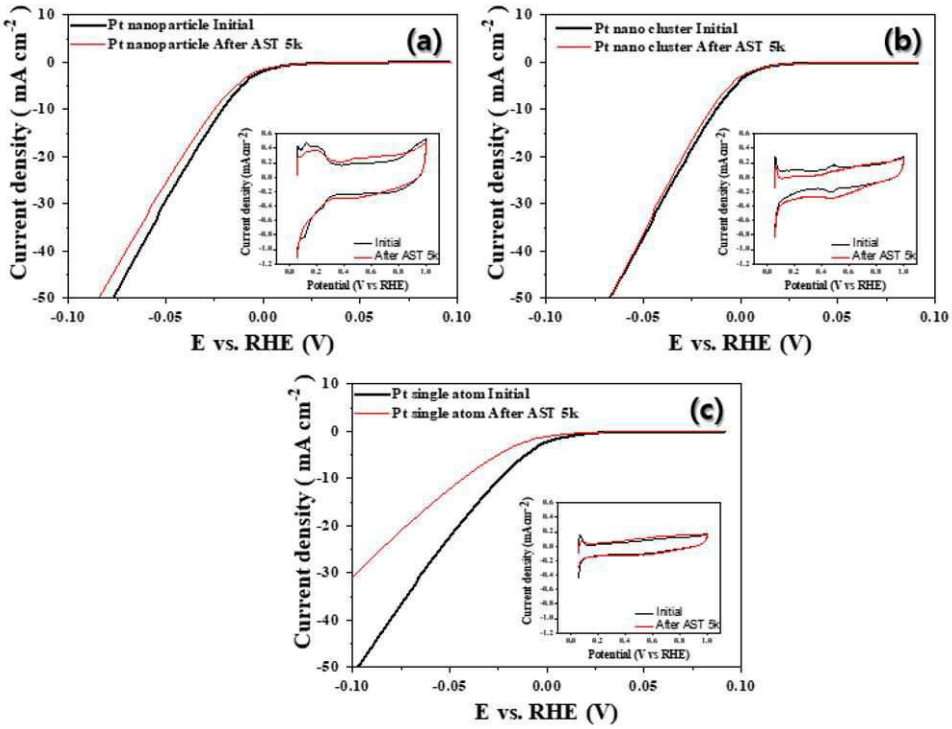
도면1



도면2


Pt 4f
SA600 1:10
SA600 1:50
SA 600 1:100
Pt/C
Intensity (a.u.)
86 84 82 80 78 76 74 72 70 68
Binding Energy (eV)

도면3


Pt nanoparticle Initial
Pt nanoparticle After AST 5k
(a)
Pt nano cluster Initial
Pt nano cluster After AST 5k
(b)
Pt single atom Initial
Pt single atom After AST 5k
(c)
Current density (mA cm-2)
E vs. RHE (V)
Initial
After AST 5k
Potential (V vs RHE)