(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0049699
(43) 공개일자 2021년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 28/00 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 28/00 (2013.01)
C22C 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0138591
(22) 출원일자 2020년10월23일
심사청구일자 2020년10월23일
(30) 우선권주장
1020190134109 2019년10월25일 대한민국(KR)

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

전체 청구항 수 : 총 20 항

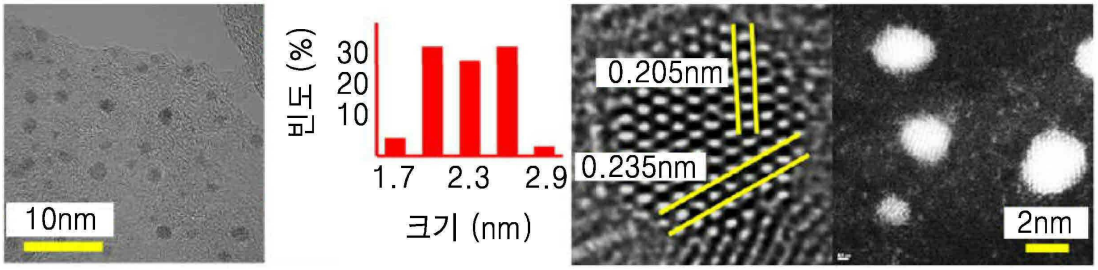
(54) 발명의 명칭 **수소 발생을 위한 다중 복합 화합물, 이를 포함한 수소 발생 장치 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 하나 이상의 Ru 단일 입자, 하나 이상의 Cu 단일 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic matrix); 및

적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함하는, 다중 복합 화합물, 이를 포함한 수소 발생 장치 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

명창우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김동연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

아흐메드 모센 하잔디

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

샤드만 사하르

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085726
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	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 Ru 단일 입자, 하나 이상의 Cu 단일 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic matrix); 및

적어도 하나의 $Cu-N_3-Ru$ 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ru 나노 입자는 복수의 Ru 단일 입자가 금속-금속 결합에 의하여 형성된 Ru 나노입자인, 다중 복합 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ru 나노 입자는 표면에 N 원자를 통해 연결된 Cu 단일 입자를 포함하는, 다중 복합 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 $Cu-N_3$는 정사면체 결정 구조를 갖는, 다중 복합 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Ru 나노 입자는 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스 상에 위치하는, 다중 복합 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 멜라민(melamine)-유래 N-도핑된 흑연 매트릭스인, 다중 복합 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 피리디닉 N(pyridinic N)을 포함하고,

상기 하나 이상의 Ru 단일 입자 및/또는 상기 하나 이상의 Cu 단일입자는 상기 피리디닉 N과 배위 결합한, 다중 복합 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 N-도핑된 흑연 매트릭스에 포함된 Ru 단일 입자 중 적어도 하나는 2개의 N 원자와 배위 결합 및 2개의 C 원자와 공유 결합에 의하여 연결된, 다중 복합 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 N-도핑된 흑연 매트릭스에 포함된 Cu 단일 입자 중 적어도 하나는 4개의 N 원자와 배위 결합에 의하여 연결된, 다중 복합 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 화합물에 포함된 Ru 원자 및 Cu 원자의 중량비는 1:10 내지 10:1인, 다중 복합 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 Ru 나노 입자는 1.5 내지 3.0 nm의 입경을 가지는, 다중 복합 화합물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 다중 복합 화합물을 포함한 캐소드를 포함한, 수소 발생 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 수소 발생 장치는 pH 1 내지 14의 수용액을 전해질로 포함하는, 수소 발생 장치.

청구항 14

멜라민, 글루코오즈(glucose), Ru 전구체 및 Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 Ru 전구체는 금속 Ru의 할로겐화물, 황산화물, 질산화물, 탄산화물, 수산화물, 인산화물, 또는 셀렌화물을 포함하고,

상기 Cu 전구체는 금속 Cu의 할로겐화물, 황산화물, 질산화물, 탄산화물, 수산화물, 인산화물, 또는 셀렌화물을 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 열처리는 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계를 포함하고;

상기 제1 열처리 단계의 열처리 온도는 상기 제2 열처리 단계의 열처리 온도보다 낮은, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1 열처리 단계는 150 내지 200℃에서 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 제2 열처리 단계는 700 내지 900℃에서 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 제1 열처리 단계는 18 내지 36시간 동안 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 제2 열처리 단계는 3 내지 5시간 동안 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 수소 발생을 위한 다중 복합 화합물, 이를 포함한 수소 발생 장치 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지난 수십 년 동안 재생 가능한 청정 연료에 대한 수요가 빠르게 증가했으며 앞으로도 훨씬 더 많이 성장할 것으로 예상된다. 수소(H_2)는 화석 연료의 유망한 화학 에너지 운반체 대안으로서, 풍부하고 재생 가능한 청정 연료로 간주된다. 전기 촉매 물 분리는 산업 수준의 효율적인 H_2 생성을 위해 저렴하고 깨끗하며 소음이 없는 기술 중 하나이다. 산 및 알칼리 용매에서 Pt 기반의 촉매는 수소 발생 반응(HER) ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$)에서 물 전기 분해에 가장 효과적이다. 그러나 Pt의 높은 가격과 이를 충족할 수 없는 효율을 고려하면, Pt를 대체하는 저비용, 고효율 및 안정한 HER 전기 촉매가 요구된다. 최근에는 비귀금속(Non-noble metal-based electrocatalysts) 기반 촉매가 합리적인 HER 활성을 보였으나, 산 안정성이 충분하지 않아 실질적인 적용이 여전히 제한적이다. 또한, 몇몇의 Pt 및 Ru 기반의 촉매가 유망한 HER 특성을 보였으나, 아직도 Ru 기반의 촉매는 Pt 촉매와 경쟁하기 위하여 많은 양의 Ru를 필요로 한다.

[0003] 이에, 상업용 20 중량% Pt/C 또는 현재의 Ru 기반 촉매보다 우수한 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 높은 질량 활성 및 내구성을 갖는 촉매에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 과제는 수소 발생 장치에 사용되는 촉매로, 우수한 질량 활성 및 높은 안정성을 갖는 다중 복합 화합물, 이를 포함한 수소 발생 장치 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 하나 이상의 Ru 단일 입자, 하나 이상의 Cu 단일 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic matrix); 및

[0006] 적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함하는, 다중 복합 화합물이 제공된다.

[0007] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 화합물을 포함한 캐소드를 포함한, 수소 발생 장치가 제공된다.

[0008] 또 다른 측면에 따르면, 멜라민, 글루코오즈(glucose), Ru 전구체 및 Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

[0009] 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 일 측면에 따른 다중 복합 화합물은 산성 및 염기성 전해질 모두에서 뛰어난 촉매 성능과 안정성 및 우수한 질량 활성을 갖는다. 또한, Cu 원자는 Ru 나노 입자의 존재에 의하여 흑연 매트릭스의 전기 전도성이 향상시키고, Cu-Ru의 비혼합성(immisicibility)에 의하여 Ru 나노 입자의 표면에 연결된 Cu 입자의 배위는 새로운 활성 위치(active site)를 도입하고, Ru 나노 입자의 응집을 방지하여 높은 내구성을 가져, 상기 다중 복합 화합물을 포

함한 수소 발생 장치는 장수명 특성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 화합물 1의 TEM 이미지이다.

도 2a 및 도 2b는 각각 화합물 1의 HAADF-STEM 이미지 및 이에 대한 EELS 스펙트럼이다. 도 2c는 화합물 1 (빨간색) 및 Cu-포일 (파란색)에 대한 Ru K-edge EXAFS 스펙트럼과 그 피팅 결과이다. 도 2d는 화합물 1 및 화합물 5의 Cu 2p L_3 및 L_2 표준화된 강도에 대한 소프트 XAS 스펙트럼이다. 도 2f 내지 2h는 각각 (f) $Cu-N_3$-Ru(0001), (g) $Ru-N_2C_2-G_N$ 및 (h) $Cu-N_4-G_N$의 DFT 결과에 따라 계산된 구조이다.

도 3은 화합물 1 및 화합물 2에 대한 HRTEM 이미지이다.

도 4a는 실시예 1-1 및 비교예 1-1 내지 1-3의 수소 발생 반응(HER)의 분극 곡선이다. 도 4b는 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3의 수소 발생 반응(HER)의 분극 곡선이다. 도 4c는 도 4a 및 도 4b의 타펠(Tafel) 기울기이다. 도 4d는 실시예 1-1, 비교예 1-1 내지 비교예 1-3, 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3의 질량 활성(mass activity)이다. 도 4e 및 도 4f는 고정된 캐소드 전류 10 $mA*cm^{-2}$ 에서 실시예 1-1 및 2-1에서의 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)로 측정한 수소 생성량 및 이를 바탕으로 계산된 패러데이 효율이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 실시예 1-1 및 실시예 2-1에서 시간 대 전류 밀도(chronoamperometry)를 도시한 것이고, 도 5c 및 도 5d는 각각 비교예 1-1 및 2-1에 대한 시간 대 전류 밀도를 도시한 것이다.

도 6a는 실시예 1-1 및 2-1의 나이퀴스트 선도이고, 도 6b는 비교예 1-1 및 2-1의 나이퀴스트 선도이고, 도 6c는 비교예 1-3 및 비교예 2-3의 나이퀴스트 선도이고, 도 6d는 비교예 1-4 및 비교예 2-4의 나이퀴스트 선도로서, 10mHz ~ 100KHz의 주파수 범위에서 10mV의 진폭을 갖는 과전위 각각 -10 및 -5 mV (RHE 대비)의 0.5M H_2SO_4 및 1M KOH 용액에서 측정된 것이다.

도 7a 내지 7c는 각각 Boltzmann 수송 이론에 따른 $Cu(SA)/Ru(NP)-G_N$에서의 $RuC_2N_2-G_N$, $RuC_2N_2(CuN_4)_2-G_N$ 및 $(CuN_3)_2Ru_{49}/RuC_2N_2(CuN_4)_2-G_N$의 기하학적 구조 및 전자 구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(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 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0013] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 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.

[0014] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.

[0015] 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.

[0016] 현재까지 수소 발생 반응(hydrogen-evolution-reaction, HER)에 가장 효율적인 전기 촉매는 Pt 기반 촉매이지만 비용이 높고, 불충분한 HER 효율을 가져 광범위한 산업/ 기술 분야에의 적용이 제한되어 왔다. 본 발명자는, 하나 이상의 Ru 단일 입자, 하나 이상의 Cu 단일 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic

matrix); 및 적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함하는, 다중 복합 화합물이 산성 및 염기성 용매 모두에서 우수한 HER 활성 및 현저히 향상된 내구성(강산성 용액에서 600시간 이상 유지) 및 높은 질량 활성을 나타내는 것을 발견하였고, 이러한 견지에서 연구를 통해 본 발명을 완성하였다. 본 발명이 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 0.5M-H_2SO_4/1M-KOH 용액에서, 낮은 "음성 과전위"(10 mA*cm^{-2}에서 $-\eta = |\eta| =$ 12.5/10 mV) 및 장기간의 작동 내구성(산성 용액에서 600시간 이상 일정 전류 밀도 유지)을 보이고, 산성 및 염기성 용액 모두에서 Pt/C 촉매 및 다른 Ru 촉매들에 비하여 매우 높은 질량 활성(산성 및 염기성 용액에 대하여 N_2-/H_2-포화 환경에서 3.02/4.17 및 2.2/3.0 A*mg_{Ru}^{-1})을 보였다. 이는 HER 촉매로서의 적용 가능성을 시사한다.

[0017] 이하에서는 본 발명의 일 측면에 따른 다중 복합 화합물을 상세히 설명한다.

[0018] 상기 다중 복합 화합물은, 하나 이상의 Ru 단일 입자, 하나 이상의 Cu 단일 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic matrix); 및 적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함할 수 있다.

[0019] 예를 들어, 하나 이상의 Cu 단일 입자 및 하나 이상의 Ru 나노 입자를 포함하는 N-도핑된 흑연 매트릭스(N-doped graphitic matrix)에 대한 Ru K-edge EXAFS 스펙트럼에서 2.69Å에서 2차 피크가 발생하는데, 이는 DFT 계산에 따른 $CuN_3Ru(0001)$에서 Cu···Ru 거리에 해당하는 2.44Å에 대응되므로, Ru 나노 입자는 적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함함을 알 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 Ru 나노 입자와 함께 Cu 단일 입자를 포함함으로서, 흑연 매트릭스의 전기 전도 또는 전하 전송 속도를 향상시킨다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 적어도 하나의 Cu-N_3-Ru 결합을 포함하는 Ru 나노 입자를 포함함으로서, Ru 나노 입자의 표면에 N 연결된 Cu 단일 입자의 배위는 새로운 활성 부위를 도입하고, Ru 나노 입자의 응집을 방지하여 장기적인 안정성(산성 배지에서 600시간 이상)을 가진다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 나노 입자는 복수의 Ru 단일 입자가 금속-금속 결합에 의하여 형성된 Ru 나노입자일 수 있다.

[0022] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 나노 입자는 표면에 N 원자를 통해 연결된 Cu 단일 입자를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 Ru와 Cu 간의 비 혼합성(immiscibility)로 인하여, Ru 나노 입자의 표면에 Cu 단일 입자가 N 원자를 통하여 연결되며, Cu 원자는 나노 입자가 아닌 단일 입자의 형태로 존재할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 Ru와 Cu 간의 비혼합성은 UPBE0-D3/def2-TZVP 이론에 의하여 계산된 Ru와 Cu 간의 총 결합 수가 0인 점을 통하여 확인할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 Ru 나노 입자의 표면에 N 연결된 Cu 단일 입자로 인하여 Ru 나노 입자에 새로운 활성 부위가 도입될 수 있다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 Cu-N_3는 정사면체 결정 구조를 갖을 수 있다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 나노 입자는 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스 상에 위치할 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 Ru 나노 입자는 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스에 직접 접촉하여(directly contact) 배치될 수 있다.

[0029] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 멜라민(melamine)-유래 N-도핑된 흑연 매트릭스일 수 있다.

[0030] 예를 들어, N-도핑된 흑연 매트릭스의 N 원자는 멜라민으로부터 유래된 것일 수 있다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 글루코오스(glucose)-유래 N-도핑된 흑연 매트릭스일 수 있다.

[0032] 예를 들어, N-도핑된 흑연 매트릭스의 C 원자의 일부 혹은 전부는 글루코오스로부터 유래된 것일 수 있다.

[0033] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 피리디닉 N(pyridinic N), 피롤릭 N(pyrrolic N), 쿼터너리 N(quaternary N) 및 피리딘-산화된 N(pyridine-oxidized N) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스는 피리디닉 N(pyridinic N)을 포함할 수 있다.

[0035] 일 구현예에 따르면, 상기 하나 이상의 Ru 단일 입자 및/또는 상기 하나 이상의 Cu 단일입자는 상기 피리디닉 N과 배위 결합할 수 있다.

[0036] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스에 포함된 Ru 단일 입자 중 적어도 하나는 2개의 N 원자와 배위 결합 및 2개의 C 원자와 공유 결합에 의하여 연결될 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 Ru 단일 입자는 RuSA($-C_2N_2-G_N$)의 형태로 나타낼 수 있다.

[0038] 일 구현예에 따르면, 상기 N-도핑된 흑연 매트릭스에 포함된 Cu 단일 입자 중 적어도 하나는 4개의 N 원자와 배위 결합에 의하여 연결될 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 Cu 단일 입자는 $CuSA-N_4-G_N$ 의 형태로 나타낼 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물은 Cu 단일 입자가 평면형 CuN_4로 존재하여 흑연 매트릭스의 돌출을 억제하여 시스템의 전도도가 증가될 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물에 포함된 Ru 원자 및 Cu 원자의 중량비는 1:10 내지 10:1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 나노 입자는 1.5 내지 3.0 ㎚의 입경을 가질 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 Ru 나노 입자는 평균 2.3㎚의 직경을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 나노 입자의 크기는 균일할 수 있다.

[0045] 다른 측면에 따르면, 전술한 다중 복합 화합물을 포함하는 수소 발생 장치가 제공된다. 상기 다중 복합 화합물은 산성 및 염기성 용매에서 모두 수소 발생 촉매로서 기능할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 수소 발생 장치는 pH 1 내지 14의 수용액을 전해질로 포함할 수 있다.

[0047] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 화합물의 제조방법으로서, 멜라민, 글루코오즈(glucose), Ru 전구체 및 Cu 전구체를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0048] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물의 제조방법은 열처리 단계 후에 상기 혼합물을 비활성기체(inert gas) 분위기 하에서 하소(calcined)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 상기 하소 단계의 비활성기체(inert gas)는 질소, 아르곤, 헬륨 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0050] 일 구현예에 따르면, 상기 Ru 전구체는 금속 Ru의 할로겐화물, 황산화물, 질산화물, 탄산화물, 수산화물, 인산화물, 셀렌화물, 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0051] 일 구현예에 따르면, 상기 Cu 전구체는 금속 Cu의 할로겐화물, 황산화물, 질산화물, 탄산화물, 수산화물, 인산화물, 셀렌화물, 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0052] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물을 얻는 단계는 용액 공정에서 수행할 수 있다.

[0053] 일 구현예에 따르면, 상기 용액 공정은 용매(예를 들어, 탈이온수)에서 상기 멜라민, 글루코오즈 및 Ru 전구체 등을 교반하는 단계를 포함할 수 있다.

[0054] 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계를 포함하고;

[0055] 상기 제1 열처리 단계의 열처리 온도는 상기 제2 열처리 단계의 열처리 온도보다 낮을 수 있다.

[0056] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 열처리 단계는 수열반응(hydrothermal)일 수 있고, 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0057] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 열처리 단계는 150 내지 200℃에서 수행될 수 있다.

[0058] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 열처리 단계는 700 내지 900℃에서 수행될 수 있다.

[0059] 예를 들어, 상기 제2 열처리 단계는 750 내지 850 ℃에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 상기 범위에 속하는 경우, 글루코오스 및 멜라민이 N-도핑 흑연 매트릭스가 형성되며, Ru 나노 입자의 표면에 Cu 단일 입자가 N원자로 결합되어 도입됨으로써 HER 활성도 및 안정성이 향상될 수 있다.

[0060] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 열처리 단계는 18 내지 36시간 동안 수행될 수 있다.

[0061] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 열처리 단계는 3 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0062] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 열처리 단계는 제 1 열처리 단계의 결과물을 퍼니스 튜브에서 어닐링(annealing)하는 단계, 황산 용액에서 침출(discharged)하는 단계 및 이를 여과하고, 세척하는 단계를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 단계를 포함함으로서, 남은 반응물 및 불순물을 제거할 수 있다.

[0064] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 다중 복합 화합물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0065] **원료**

[0066] Ruthenium (III) chloride hydrate, 99.999% Copper (II) sulfate pentahydrate, D-(+) 글루코오즈, 99% 멜라민, 95% sulfuric acid 및 90% potassium hydroxide을 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 20% Pt on Vulcan XC-72 및 20% Ir on Vulcan XC-72를 Permetek Co.로부터 구입하였다.

[0067] **[합성예]**

[0068] **합성예 1**

[0069] 멜라민(4 g), 글루코오즈(2 g) 및 Ru 전구체(Ruthenium (III) chloride hydrate, 400 mg, 1.93 mmol)을 Cu 전구체(Copper (II) sulfate pentahydrate, 100 mg, 0.4 mmol)을 포함한 탈이온수(15 mL)에 넣고, 상기 혼합물을 테플론 라인드 스테인리스 스틸 오토클레이브(50 mL)에 넣어 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반 후, 상기 혼합물을 밀봉하여 180℃에서 24시간 동안 인큐베이팅한 후, 80℃에서 건조시켰다. 생성물을 활성화 시키기 위해, 퍼니스 튜브에서, 3℃min^{-1} 승온 속도로, 800℃까지 승온시킨 후, 4시간 동안 두었다. 상기 생성물을 Ar 가스 하에서 상온으로 식힌 후, 불순물을 제거하기 위해 80℃, 9M H_2SO_4(15 mL)에서 12시간 동안 두었다. 그 후, 에탄올과 뜨거운 탈이온수(80℃)에서 여과 및 세척하고, 상기 분말을 진공에서 밤새 건조 시켰다. 상기 활성화된 생성물은 Ar 가스 하, 800℃에서 4시간 동안 하소(calcined)하여, 화합물 1(Cu/Ru@G_N)을 얻었다.

[0070] **합성예 2**

[0071] 상기 Cu 전구체를 포함하지 않은 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 화합물 2(Ru@G_N)을 얻었다.

[0072] **합성예 3**

[0073] 상기 Cu 전구체를 포함하지 않고, 상기 Ru 전구체를 0.8 g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 화합물 3(Ru^*@G_N)을 얻었다.

[0074] **합성예 4**

[0075] 상기 Cu 전구체를 300mg 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 화합물 4(Cu^*/Ru@G_N)을 얻었다.

[0076] **합성예 5**

[0077] 상기 Ru 전구체를 포함하지 않은 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 수행하여, 화합물 5(Cu@G_N)을 얻었다.

[0078] **[평가예 1: 다중 복합 화합물의 물리/화학적 특성]**

[0079] **(평가 방법)**

[0080] HRTEM, STEM 및 EELS를 수행하기 위해, 80kV의 전압에서 단속기(monochromator)와 함께 투과 전자 현미경(TEM, FEI Titan3 G2 60-300)을 사용하였다.

[0081] EXAFS 분석은 포항 가속기 연구소(PAL)의 이온화 검출기(Oxford)로 수행하였다.

[0082] Ru K-edge에 대한 X-선 흡수 스펙트럼(XAS)은 PAL의 빔라인 6D를 사용하여 실온에서 획득하였다.

[0083] 배경 제거(background subtraction), 정규화 및 Fourier-transform는 ATHENA 프로그램의 표준 절차에 의해 수행하였다.

[0084] 추출된 EXAFS 신호($\chi(r)$ 및 $k^3\chi(k)$)는 모든 화합물에 대해 분석하였고, EXAFS 피팅은 Artemis 프로그램을 이용하였다.

[0085] **(평가 결과)**

[0086] 도 1은 화합물 1의 TEM 이미지로서 Ru 나노 입자가 흑연 매트릭스 내에 평균 직경 2.3nm로 균일하게 분포되어 있음을 보여준다.

[0087] 도 2a 및 도 2b는 각각 화합물 1의 HAADF-STEM 이미지 및 이에 대한 EELS 스펙트럼이다. 도 2a 중 파란색 "+"로 표시된 부분은 화합물 1 중 Ru 나노 입자가 존재하는 영역이고, 초록색 박스로 표시된 부분은 화합물 1 중 Ru 나노 입자가 존재하지 않는 영역을 의미한다. 도 2b는 각각 파란색 "+"로 표시된 부분 에 대한 EELS 스펙트럼(파란색 스펙트럼) 및 초록색 박스로 표시된 부분에 대한 EELS 스펙트럼(녹색 스펙트럼)을 나타낸다. 상기 파란색 스펙트럼은 강한 Ru 피크, 약한 Cu 피크 및 분설되지 않은 N-π^* 및 N-σ^* 피크가 나타나고, 이는 Ru 나노 입자, Cu 단일 입자 및 비 평면 N 원자가 금속 결합에 관여하고 있음을 보여준다. 또한, Ru 나노 입자가 없는 녹색 상자 영역에 대한 스펙트럼은 약한 Ru 피크, 약한 Cu 피크 및 적당히 분설된 N-π^* 및 N-σ^* 피크가 나타나며, 이는 표시하며, 이는 Ru 및 Cu 단일 입자가 거의 평면형의 N 원자와 연결되어 있는 것을 보여준다.

[0088] 도 2c는 화합물 1 (빨간색) 및 Cu-포일 (파란색)에 대한 Ru K-edge EXAFS 스펙트럼과 그 피팅 결과이다. 화합물 1은 1.7Å에서 두드러진 피크가 나타나고, 상기 피크는 3 내지 4의 높은 배위수(CN)를 갖는 1st-쉘 Cu-N 결합에서 비롯된 것으로, d(Cu-N)= 2.0Å에 대응된다. Cu-포일은 2.24Å에서 두드러진 피크가 나타나며, 이는 Cu-Cu 결합에서 비롯된 것으로, d(Cu-Cu)= 2.56Å에 대응된다. 화합물 1에서는 상기 Cu-포일의 두드러진 피크가 나타난 2.24Å 부근에서 피크가 관찰되지 않는데, 이는 화합물 1 내에 Cu 나노 입자가 존재하지 않으며, Cu 원자가 Cu 단일 입자의 형태로만 존재하는 것을 나타낸다. 또한, 화합물 1은 2.69Å에서 2차 피크가 나타나는데, 이는 $CuN_3Ru(0001)$에서 Cu$^{...}$Ru 거리(Cu-Ru 결합 아님)에 해당하는 2.44Å에 대응된다. 따라서, 화합물 1 내에 Cu-N_3-Ru 결합이 존재함을 확인할 수 있다.

[0089] 도 2d는 화합물 1 및 화합물 5의 Cu 2p L_3 및 L_2 표준화된 강도에 대한 소프트 XAS 스펙트럼이고, 도 2e는 흑연 매트릭스(G_N)에서의 CuN_4 및 Ru(0001) 슬래브 시스템에서의 CuN_3에 대한 PBE0/ROCIS에 따라 계산된 XAS 스펙트럼이다. 상기 도 2d에서 화합물 1 및 4 모두에서 흑연 매트릭스(G_N) 상의 Cu 단일 입자는 대략 4개의 N 원자에 의해 배위되어 평면 CuN_4를 형성하고 있음을 보여준다. 단, 화합물 1의 Cu 단일 입자는 Ru 나노 입자 및 G_N 모두에 존재하고 있어 G_N의 Cu 단일 입자만이 존재하는 화합물 4와 비교하여 약 0.3eV만큼 적색 편이된 Cu L_3 및 L_2 강도 피크를 나타낸다. 상기 값은 도 2e의 PBE044의 기반으로 예측된 적색 편이와 일치한다.

[0090] 도 2f 내지 2h는 각각 (f) Cu-N_3-Ru(0001), (g) Ru-N_2C_2-G_N 및 (h) Cu-N_4-G_N의 DFT 결과에 따라 계산된 구조이다.

[0091] 도 3은 화합물 1 및 화합물 2에 대한 HRTEM 이미지로서, (a) 및 (b)는 화합물 1의 HRTEM 이미지이고, (c) 및 (d)는 화합물 2의 HRTEM 이미지이고, (a) 및 (b)에서 화합물 1의 Ru 나노 입자는 빨간색 원으로 표시되고, (c) 및 (d)에서 화합물 2의 Ru 나노 입자는 파란색 원으로 표시되고, 검은색 점 원은 파란색 원의 추척을 돕는 가이드 라인이다. (a), (c)는 전자 빔을 조명하기 전의 HRTEM 이미지이고, (b)와 (d)는 전자 빔을 조명한 후의 HERTEM 이미지인데, 상기 이미지를 통하여, 두 화합물 모두 나노 입자들이 1분 이내에 가까워졌으나, 화합물 1은 전자 빔을 5분 이상 장시간 조사해도 Cu 단일 입자의 존재로 인하여 Ru 나노 입자가 합쳐지지 않으나, 화합

물 2의 경우, 1분 이내에 빠르게 병합되는 것을 확인했다. 이는 화합물 1의 Cu 단일입자들이 N_3Ru(NP)에 자리 잡은 이상, 상기 Cu 단일 입자가 Ru와 Cu 원자 간의 비혼합성에 의하여 Cu-N_3Ru(NP)의 응집을 방해하는 것을 보여준다.

[0092] 표 1은 화합물 1 내지 5의 Ru 원자 및 Cu 원자의 중량%를 나타낸 것으로, 유도 결합형 플라스마 발광 분광 분석(inductively-coupled-plasma atomic-emission-spectroscopy, ICP-AES)으로 계산된 값을 나타낸다.

표 1

[0093]

	Ru(중량%)	Cu(중량%)
화합물 1	2.9	1.48
화합물 2	7.8	-
화합물 3	15.7	-
화합물 4	2.0	2.08
화합물 5	-	2.16

[0094] **[실시예]**

[0095] **실시예 1-1: 산성 용액에서의 3전극 시스템 준비**

[0096] 화합물 1을 로딩한 작업 전극으로서 직경 3 mm의 유리질 탄소 전극(GCE)을 사용하였고, 기준 및 상대 전극으로서 포화 칼로멜 전극 및 흑연 막대를 사용하였고, 산성 용매(0.5M H_2SO_4)를 사용한 3전극 시스템을 제조하였다.

[0097] **비교예 1-1 내지 1-4**

[0098] 상기 실시예 1-1 중 화합물 1 대신 하기 표 2에 기재된 화합물 2 내지 4 및 상업용 20중량% Pt/C를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로, 3전극 시스템을 제조하였다.

표 2

[0099]

	작업 전극에 로딩된 화합물
실시예 1-1	1
비교예 1-1	2
비교예 1-2	3
비교예 1-3	4
비교예 1-4	상업용 20중량% Pt/C

[0100] **실시예 2-1 : 염기성 용액에서의 3전극 시스템 준비**

[0101] 화합물 1을 로딩한 작업 전극으로서 직경 3 mm의 유리질 탄소 전극(GCE)을 사용하였고, 기준 및 상대 전극으로서 포화 칼로멜 전극 및 흑연 막대를 사용하였고, 염기성 용매(1M KOH)를 사용한 3전극 시스템을 제조하였다.

[0102] **비교예 2-1 내지 2-4**

[0103] 상기 실시예 2-1 중 화합물 1 대신 하기 표 3에 나타낸 화합물 2 내지 4 및 상업용 20중량% Pt/C를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로, 3전극 시스템을 제조하였다.

표 3

[0104]

	작업 전극에 로딩된 화합물
실시예 2-1	1
비교예 2-1	2
비교예 2-2	3
비교예 2-3	4
비교예 2-4	상업용 20중량% Pt/C

[0105] **[평가예 2: 전기화학적 성능 평가]**

[0106] **(평가 방법)**

[0107] 선형주사전위법(linear scan voltammogram, LSV)

[0108] HER 활성도를 측정하기 위해, 실시예 1-1, 비교예 1-1 내지 비교예 1-3, 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3을 사용하여 VSP-Modular 2 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS(Bio-Logic Science Instruments)에서 수행하였다.

[0109] 수집된 모든 데이터는 별도의 언급이 없는 한 85% iR 보상을 하였고, 8.4 및 10Ω의 용액 저항을 갖는 H_2 포화 0.5M H_2SO_4 및 1M KOH에 대해 j = 10mAcm^{-2}에서 85 % iR 보상 전위는 5 및 6mV로 계산되었고, 전류 밀도는 RDE(0.07065 cm^2)의 단면으로 정규화하였다.

[0110] LSV는 -0.4 내지 0.1 V (RHE 대비) 및 2 mV/s의 스캔 속도로 H_2 포화 0.5M H_2SO_4 및 H_2 포화 1M KOH 용매에서 수행하였다.

[0111] 또한, 실시예 1-1, 비교예 1-1 내지 1-4, 실시예 2-1 및 비교예 2-2 내지 2-4에 대한 타펠(Tafel) 기울기 값은 iR 보상 후 정상 상태 전위 데이터를 사용하여 계산하였다.

[0112] 시간대 전류법(chronoamperometry)

[0113] 내구성 시험을 위해, 실온에서 실시예 1-1 및 2-1를 사용하여 VSP-Modular 2 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS(Bio-Logic Science Instruments)에서 수행하였다.

[0114] H_2 포화 0.5M H_2SO_4 및 H_2 포화 1M KOH 용매에서 iR 보정없이 각각 H_2 포화 0.5M H_2SO_4에서 -20 및 -35 mV의 일정한 과전위로 12 일 동안, H_2 포화 1M KOH에서 -15 mV의 일정한 과전위로 60 시간 동안 수행되었다.

[0115] 비교예 1-1 및 1-2에 대하여도 과전위가 산성에서 -60 mV 및 염기성 용액에서 -35 mV로 24시간 동안 진행된 것을 제외하고 동일하게 진행되었다.

[0116] 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS)

[0117] 실시예 1-1 및 2-1 및 비교예 1-1, 1-2, 1-4, 2-1, 2-2 및 2-4을 사용하여, EIS 스펙트럼을 측정하였다. EIS는 10mHz ~ 100KHz의 주파수 범위에서 10mV의 진폭을 갖는 과전위 각각 -10 및 -5 mV (RHE 대비)의 0.5M H_2SO_4 및 1M KOH 용액에서 측정되었다.

[0118] **(평가결과)**

[0119] 선형주사전위법(linear sweep voltammogram, LSV)

[0120] 상기 실시예 1-1, 비교예 1-1 내지 비교예 1-3, 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3에서 제작된 3전극 시스템의 HER 활성도를 평가하기 위하여, LSV를 수행하였다.

[0121] 도 4a는 실시예 1-1 및 비교예 1-1 내지 1-3의 수소 발생 반응(HER)의 분극 곡선(산성 용매)이고, 도 4b는 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3의 수소 발생 반응(HER)의 분극 곡선(염기성 용매)이고, 도 4c는 도 4a 및 도 4b의 타펠(Tafel) 기울기이다. 실시예 1-1의 과전위(-η)는 12.5ㅁ1 mV로 비교예 1-4의 18 mV보다 낮으며, 실시예 2-1의 과전위(-η)는 10ㅁ1 mV로 비교예 2-4의 43 mV와 비교하여 낮으므로, 이는 산성 및 염기성 용액 모두에서 화합물 1이 Pt/C 촉매보다 HER 활성도가 향상되었음을 알 수 있다.

표 4

[0122]

	화합물	화합물 loading (mg/cm^2)	과전위(-η) (mV) (at 10 mA/cm^2)	0.5 H_2SO_4/1M KOH, 주사 속도, 가스
실시예 1-1	1	0.283	12.5ㅁ1	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2
비교예 1-2	3	0.283	16.5	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2

비교예 1-4	상업용 20 중량% Pt/C	0.283	18	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2
실시예 2-1	1	0.283	10ㅁ1	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2
비교예 2-2	3	0.283	14	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2
비교예 2-4	상업용 20 중량% Pt/C	0.283	43 mV	2 mV/s, H_2 (1600rpm); 0.07065 cm^2

[0123] 도 4d는 실시예 1-1, 비교예 1-1 내지 비교예 1-3, 실시예 2-1 및 비교예 2-1 내지 2-3의 질량 활성(mass activity)을 나타내는 것으로, 상기 질량 활성은 하기 식에 의하여 계산되었다.

$$\text{질량 활성}\left(\frac{A}{mg_{Ru}}\right) = \frac{\text{전류밀도}\left(\frac{mA}{cm^2}\right)}{\text{전극 표면에 로딩한 샘플}\left(\frac{mg}{cm^2}\right) * ICP-AES\text{에 의해 측정한 } Ru(\text{혹은 } Pt)\text{촉매 양}(\%) * 1000}$$

[0124]

[0125] 실시예 1-1 및 2-1의 우수한 성능은 상업용 20 중량% Pt/C 채용한 비교예 1-4 및 2-4의 질량 활성 (1.05 / 0.08 $A*mg_{Pt}^{-1}$) 및 다른 Ru 기반 촉매를 채용한 비교예 1-1 내지 1-3 및 2-1 내지 2-5과 비교하여, 각각 2.2 / 3.0 $A*mg_{Ru}^{-1}$의 큰 질량 활성을 가짐을 확인함으로서 알 수 있다.

[0126] 도 4e 및 도 4f는 고정된 캐소드 전류 10 $mA*cm^{-2}$ 에서 실시예 1-1 및 2-1에서의 수소 생성량 및 패러데이 효율을 보여준다. 상기 패러데이 효율은 생성된 수소의 부피를 10 $mA*cm^{-2}$의 고정 전류에서의 계산된 이론 전하 값으로 나눠서 계산하였으며, 이는 발생한 수소의 순도를 나타내는 척도로서, 0.5M H_2SO_4 및 1M KOH 용액에서 화합물 1의 평균 효율은 95±1 %로 HER 공정에 적용된 전류가 거의 완전히 활용된 것을 보여준다.

[0127] 시간대전류법(chronoamperometry)

[0128] 상기 실시예 1-1 및 2-1에서 제작된 3전극 시스템의 안정성을 평가하기 위하여, chronoamperometric (i-t) 응답을 수행하였다.

[0129] 도 5a는 실시예 1-1에서 총 12일 동안 전류 밀도를 측정한 결과, 600시간 동안 일정한 전류 밀도로 유지함을 나타낸다. 즉, 실시예 1-2가 산성 용매에서 우수한 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0130] 도 5b는 실시예 2-1에서 총 60시간 동안 전류 밀도를 측정한 결과, 48시간이 넘도록 일정한 전류 밀도로 유지함을 나타낸다. 즉, 실시예 2-1가 염기성 용매에서도 우수한 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0131] 도 5c 및 도 5d는 각각 비교예 1-1 및 2-1에 대한 시간대 전류 밀도를 측정한 것으로, 24 시간이 지난 후, 각각 35% 및 48%의 감소된 전류 밀도가 측정되었다.

[0132] 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS)

[0133] 상기 실시예 1-1 및 2-1 및 비교예 1-1, 1-3, 1-4, 2-1, 2-3 및 2-4에서 제작된 3전극 시스템의 전하 이동 저항(R_{ct})을 평가하기 위하여, EIS를 수행하였다.

[0134] 도 6a는 실시예 1-1 및 2-1의 나이퀴스트 선도이고, 도 6b는 비교예 1-1 및 2-1의 나이퀴스트 선도이고, 도 6c는 비교예 1-3 및 비교예 2-3의 나이퀴스트 선도이고, 도 6d는 비교예 1-4 및 비교예 2-4의 나이퀴스트 선도이다. 상기 도 6a 내지 6d를 통하여, R_{CT}를 계산하면, 하기 표 5와 같다.

표 5

[0135]

	전하 이동 저항(R_{CT})
실시예 1-1	4.3
비교예 1-1	79.3
비교예 1-3	74.6
비교예 1-4	12.4
실시예 2-1	4.9
비교예 2-1	52.3
비교예 2-3	29.3
비교예 2-4	41.6

[0136] 상기 표 5를 통하여, 실시예 1-1 및 2-1의 전하 이동 저항(R_{ct})이 다른 비교예들에 비하여 현저히 작음을 확인할 수 있고, 따라서 HER 반응 시, 산 및 염기성 용액 모두에서 빠른 전하 이동이 일어남을 알 수 있다. 즉, 이는 Cu 단일 원자가 존재함으로서 나타난 화합물 1의 높은 전도도가 HER에 대한 빠른 촉매 역학을 제공함을 보여준다.

[0137] **[평가예 3: 원자론적 평가]**

[0138] 본 발명의 일 구현예에 따른 다중 복합 화합물이 Cu 단일 원자 존재에 의하여 갖는 우수한 전자 수송 능력을 설명하기 위하여, Boltzmann 수송 이론에 따른 전기 전도도(σ)에 대한 전자 구조 계산을 수행하였고, 그 계산에 따른 H-흡착 Cu 단일 입자/ Ru 나노 입자-흑연 매트릭스 시스템(Cu(SA)/Ru(NP)-G_N)의 기하학적 구조 및 전자 구조는 도 7a 내지 7c에 나타냈다. 즉, 도 7a 내지 7c는 각각 Boltzmann 수송 이론에 따른 Cu(SA)/Ru(NP)-G_N에서의 RuC_2N_2-G_N, $RuC_2N_2(CuN_4)_2$-G_N 및 $(CuN_3)_2Ru_{49}/RuC_2N_2(CuN_4)_2$-$G_N$의 기하학적 구조 및 전자 구조이다.

[0139] 도 7a 내지 7c 중 입체 구조와 관련하여 Ru는 회색, Cu는 주황색, N은 파란색, C은 갈색, H는 청록색으로 나타냈고, 전자 구조와 관련하여, Ru는 빨간 점 커브로 나타내고, Cu는 파란 점 커브로 나타내고, 페르미 레벨 E_F는 0eV에 해당한다.

[0140] 도 7a는 RuN_2C_2의 돌출로 인하여, 흑연 매트릭스의 확장된 π 궤도면이 중단되는 것을 확인할 수 있으나, 도 7b 및 7c에서는 Cu 단일 입자가 평면형 CuN_4로 존재하여 E_F 주변에 중단 없이 팽팽한 밴드가 형성됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 7a의 RuC_2N_2-G_N의 전기 전도도, 도 7b의 $RuC_2N_2(CuN_4)_2$-G_N의 전기 전도도 및 도 7c의 $(CuN_3)_2Ru_{49}/RuC_2N_2(CuN_4)_2$-$G_N$의 전기 전도도를 비교하면 1 : 5.22 : 6.13의 비율로 나타난다. 즉, 상기 결과들을 통하여 평면 CuN_4가 흑연 매트릭스의 돌출을 억제하여 시스템의 전도도가 증가됨을 알 수 있다.

[0141] 또한, Cu-s 궤도는 페르미 에너지 (E_F) 주변의 국부적인 Ru-d 궤도에 대해 더 많은 분산 밴드를 보여주며, 이는 흑연 매트릭스에서 전자 수송을 향상시키는 Cu 단일 입자의 역할을 명시적으로 보여준다. 따라서, Cu 단일 입자에 의하여 Ru 단일 입자는 매우 향상된 전자 전달/ 전도성을 가져 ΔG_H가 거의 0에 가까운 자리가 될 뿐만 아니라, Cu 단일 입자는 Ru 나노 입자 상의 새로운 fcc-활성 자리(ΔG_H가 거의 0에 가까운)의 발생을 도움으로써, Ru 나노 입자 존재 하에 비혼합성의 Cu 및 Ru 단일 입자가 존재하는 다중 복합 화합물은 고성능의 전기 촉매로서 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0142] 결론적으로, 전술한 실시예 및 비교예에 따르면, 상기 다중 복합 화합물은 수소 생산에 우수한 전기 촉매이다. 상기 다중 복합 화합물은 산성 및 염기성 용액 모두에서 우수한 HER 활성도 및 장기간의 작동 내구성을 나타낸다. 산성 용액(0.5M H_2SO_4)에서, 상기 다중 복합 화합물은 낮은 과전위(-η, 12.5 mV) 및 장기간의 작동 내구성(600시간 이상 일정 전류밀도 유지)을 보이고, 염기성 용액(1M KOH)에서, 상기 다중 복합 화합물은 낮은 과전위(-η, 10 mV)를 나타낸다. 또한, 상기 다중 복합 화합물은 산성 및 염기성 용액 모두에서 Pt/C 촉매 및 다른 Ru 촉매들에 비하여 매우 높은 질량 활성(N_2-/H_2- 포화 환경에서 3.02/4.17 및 2.2/3.0 $A*mg_{Ru}^{-1}$)을 나타낸다.

[0143] 즉, 상기 다중 복합 화합물은 Cu-N_3-Ru(NPs) 결합에 의하여 Cu 단일 입자(Cu SAs)에 가까운 Ru 나노 입자 표면

의 fcc-활성 자리의 ΔG_H가 거의 0에 가까우며(H-흡수/ 탈착을 용이하게 함), 매트릭스 위의 Cu 단일 입자의 존재로 인하여 Ru($-N_2C_2-G_N$) 단일 입자 사이트에서의 전도도가 증가하고(빠른 H^+ 감소를 위한 더 빠른 전하/전자 전달 촉진함), 특히, Cu 단일 입자가 금속의 산화 및 응집을 방지하여 장기적인 작동 내구성이 향상된다. *

[0144] 그러므로, 상기 다중 복합 화합물은 안정성과 촉매 활성이 개선된 전기 촉매로서, 산업 응용 분야에 즉시 사용 가능한 고효율 에너지 장치에 사용될 수 있음을 보여준다.

[0145] 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.

[0146] <참고자료>

[0147] [1] Q. Lu, A.-L. Wang, Y. Gong, W. Hao, H. Cheng, J. Chen, B. Li, N. Yang, W. Niu, J. Wang, Y. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Z. Fan, X.-J. Wu, J. Chen, J. Luo, S. Li, L. Gu, H. Zhang, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 456-461.

[0148] [2] C.-H. Chen, D. Wu, Z. Li, R. Zhang, C.-G. Kuai, X.-R. Zhao, C.-K. Dong, S.-Z. Qiao, H. Liu and X.-W. Du, *Adv. Energy Mater*, 2019, **9**, 1803913.

[0149] [3] B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4643-4646.

[0150] [4] J. Deng, H. Li, J. Xiao, Y. Tu, D. Deng, H. Yang, H. Tian, J. Li, P. Ren and X. Bao, *Energ. Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1594-1601.

[0151] [5] Y. Pan, S. Liu, K. Sun, X. Chen, B. Wang, K. Wu, X. Cao, W.-C. Cheong, R. Shen, A. Han, Z. Chen, L. Zheng, J. Luo, Y. Lin, Y. Liu, D. Wang, Q. Peng, Q. Zhang, C. Chen, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8614

[0152] [6] S. Sultan, J. N. Tiwari, J.-H. Jang, A. M. Harzandi, F. Salehnia, S. J. Yoo and K. S. Kim, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1801002.

[0153] [7] J. N. Tiwari, W. G. Lee, S. Sultan, M. Yousuf, A. M. Harzandi, V. Vij and K. S. Kim, *ACS Nano*, 2017, **11**, 7729-7735.

[0154] [8] J. A. Turner, *Science*, 2004, **305**, 972.

[0155] [9] D. Voiry, H. S. Shin, K. P. Loh and M. Chhowalla, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 0105.

[0156] [10] J. N. Tiwari, S. Sultan, C. W. Myung, T. Yoon, N. Li, M. Ha, A. M. Harzandi, H. J. Park, D. Y. Kim, S. S. Chandrasekaran, W. G. Lee, V. Vij, H. Kang, T. J. Shin, H. S. Shin, G. Lee, Z. Lee and K. S. Kim, *Nat. Energy*, 2018, **3**, 773-782.

[0157] [11] D. Liu, X. Li, S. Chen, H. Yan, C. Wang, C. Wu, Y. A. Haleem, S. Duan, J. Lu, B. Ge, P. M. Ajayan, Y. Luo, J. Jiang and L. Song, *Nat. Energy*, 2019, **4**, 512-518.

[0158] [12] H. Yin, S. Zhao, K. Zhao, A. Muqsit, H. Tang, L. Chang, H. Zhao, Y. Gao and Z. Tang, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6430.

[0159] [13] X. Cheng, Y. Li, L. Zheng, Y. Yan, Y. Zhang, G. Chen, S. Sun and J. Zhang, *Energ. Environ. Sci.*, 2017, **10**, 2450-2458.

[0160] [14] N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M. N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T.-K. Sham, L.-M. Liu, G. A. Botton and X. Sun, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13638.

[0161] [15] M. Li, K. Duanmu, C. Wan, T. Cheng, L. Zhang, S. Dai, W. Chen, Z. Zhao, P. Li, H. Fei, Y. Zhu, R. Yu, J. Luo, K. Zang, Z. Lin, M. Ding, J. Huang, H. Sun, J. Guo, X. Pan, W. A. Goddard, P. Sautet, Y. Huang and X. Duan, *Nat. Catal.*, 2019, **2**, 495-503.

[0162] [16] V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon and K. S. Kim, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7196-7225.

[0163] [17] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* 2014, **5**, 3783.

[0164] [18] J. Mahmood, F. Li, S.-M. Jung, M. S. Okyay, I. Ahmad, S.-J. Kim, N. Park, H. Y. Jeong and J.-B. Baek, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 441-446.

[0165] [19] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, M. Jaroniec and S.-Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16174-16181.

[0166] [20] J. Xu, T. Liu, J. Li, B. Li, Y. Liu, B. Zhang, D. Xiong, I. Amorim, W. Li and L. Liu, *Energ. Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1819-1827.

[0167] [21] J. Su, Y. Yang, G. Xia, J. Chen, P. Jiang and Q. Chen, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14969.

[0168] [22] T. Liu, B. Feng, X. Wu, Y. Niu, W. Hu and C. M. Li, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 3143-3150.

[0169] [23] R. Ye, Y. Liu, Z. Peng, T. Wang, A. S. Jalilov, B. I. Yakobson, S.-H. Wei and J. M. Tour, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2017, **9**, 3785-3791.

[0170] [24] K. Li, Y. Li, Y. Wang, J. Ge, C. Liu and W. Xing, *Energ. Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1232-1239.

[0171] [25] B. Lu, L. Guo, F. Wu, Y. Peng, J. E. Lu, T. J. Smart, N. Wang, Y. Z. Finfrock, D. Morris, P. Zhang, N. Li, P. Gao, Y. Ping and S. Chen, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 631.

[0172] [26] J. N. Tiwari, A. M. Harzandi, M. Ha, S. Sultan, C. W. Myung, H. J. Park, D. Y. Kim, P. Thangavel, A. N. Singh, P. Sharma, S. S. Chandrasekaran, F. Salehnia, J.-W. Jang, H. S. Shin, Z. Lee and K. S. Kim, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1900931.

[0173] [27] J. Mao, C.-T. He, J. Pei, W. Chen, D. He, Y. He, Z. Zhuang, C. Chen, Q. Peng, D. Wang and Y. Li, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 4958.

[0174] [28] C.-T. Dinh, A. Jain, F. P. G. de Arquer, P. De Luna, J. Li, N. Wang, X. Zheng, J. Cai, B. Z. Gregory, O. Voznyy, B. Zhang, M. Liu, D. Sinton, E. J. Crumlin and E. H. Sargent, *Nat. Energy*, 2019, **4**, 107-114.

[0175] [29] C. Zhang, J. Sha, H. Fei, M. Liu, S. Yazdi, J. Zhang, Q. Zhong, X. Zou, N. Zhao, H. Yu, Z. Jiang, E. Ringe, B. I. Yakobson, J. Dong, D. Chen and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2017, **11**, 6930-6941.

[0176] [30] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge and M. Beller, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 385-397.

[0177] [31] J. Zhang, Y. Zhao, X. Guo, C. Chen, C.-L. Dong, R.-S. Liu, C.-P. Han, Y. Li, Y. Gogotsi and G. Wang, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 985-992.

[0178] [32] L. Cao, Q. Luo, W. Liu, Y. Lin, X. Liu, Y. Cao, W. Zhang, Y. Wu, J. Yang, T. Yao and S. Wei, *Nat. Catal.*, 2018, **2**, 134-141.

[0179] [33] N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi and M. Inaba, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, F737-F747.

[0180] [34] J. Hu, L. Wu, K. A. Kuttiyiel, K. R. Goodman, C. Zhang, Y. Zhu, M. B. Vukmirovic, M. G. White, K. Sasaki and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9294-9300.

[0181] [35] Y.-T. Kim, P. P. Lopes, S.-A. Park, A. Y. Lee, J. Lim, H. Lee, S. Back, Y. Jung, N. Danilovic, V. Stamenkovic, J. Erlebacher, J. Snyder and N. M. Markovic, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1449.

[0182] [36] X. Yang, J.-K. Sun, M. Kitta, H. Pang and Q. Xu, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 214-220.

[0183] [37] W. Liu, E. Hu, H. Jiang, Y. Xiang, Z. Weng, M. Li, Q. Fan, X. Yu, E. I. Altman and H. Wang, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10771.

[0184] [38] J. N. Tiwari, Y.-K. Seo, T. Yoon, W. G. Lee, W. J. Cho, M. Yousuf, A. M. Harzandi, D.-S. Kang, K.-Y. Kim, P.-G. Suh and K. S. Kim, *ACS Nano*, 2017, **11**, 742-751.

[0185] [39] Y. Lin, X. Pan, W. Qi, B. Zhang and D. S. Su, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12475-12483.

[0186] [40] K. Suenaga, E. Sandr뱅, C. Colliex, C. J. Pickard, H. Kataura and S. Iijima, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 165408.

[0187] [41] B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. N패rskov, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 7413-7421.

[0188] [42] A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 073005.

[0189] [43] H. Shi, K. Jacobi and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 9248-9254.

[0190] [44] J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982-9985.

[0191] [45] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.

[0192] [46] F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73-78.

[0193] [47] J. R. Lombardi and B. Davis, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2431-2460.

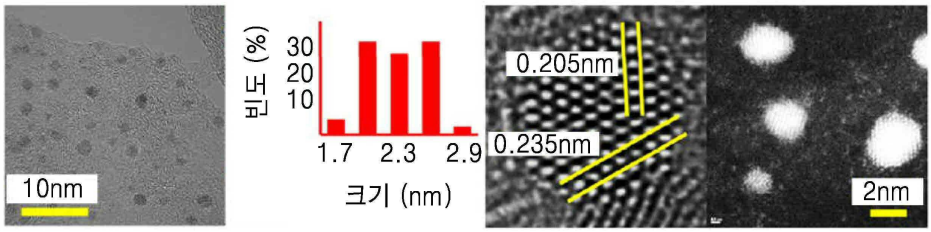
[0194] [48] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle and R. B. Greegor, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 5527-5537.

[0195] [49] J. Zheng, Y. Yan and B. Xu, *J. Electrochem. Soc.* 2015, **162**, 14, F1470-F1481

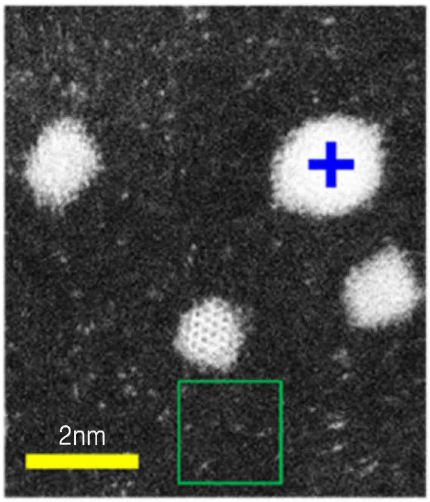
[0196] [50] S. Sultan, J. N. Tiwari, A. N. Singh, S. Zhumagali, M. Ha, C. W. Myung, P. Thangavel and K. S. Kim, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1900624.

도면

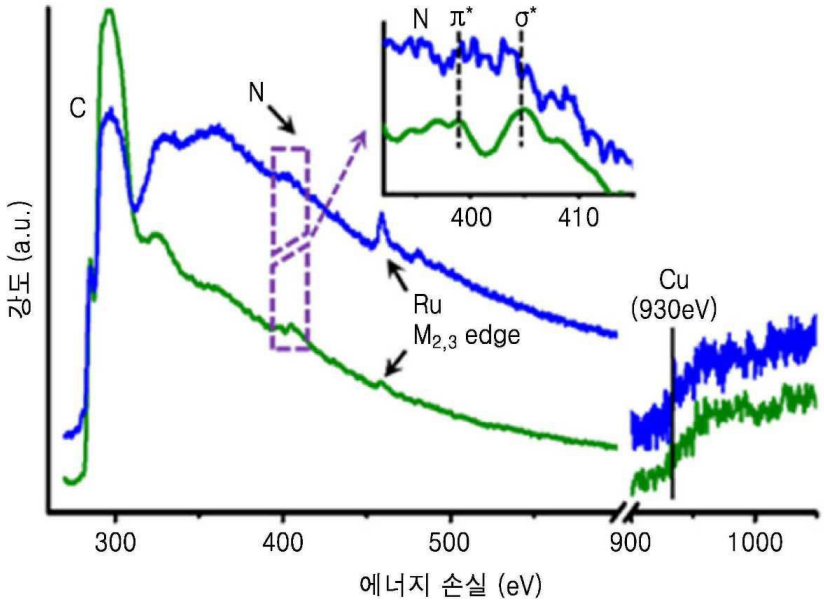
도면1



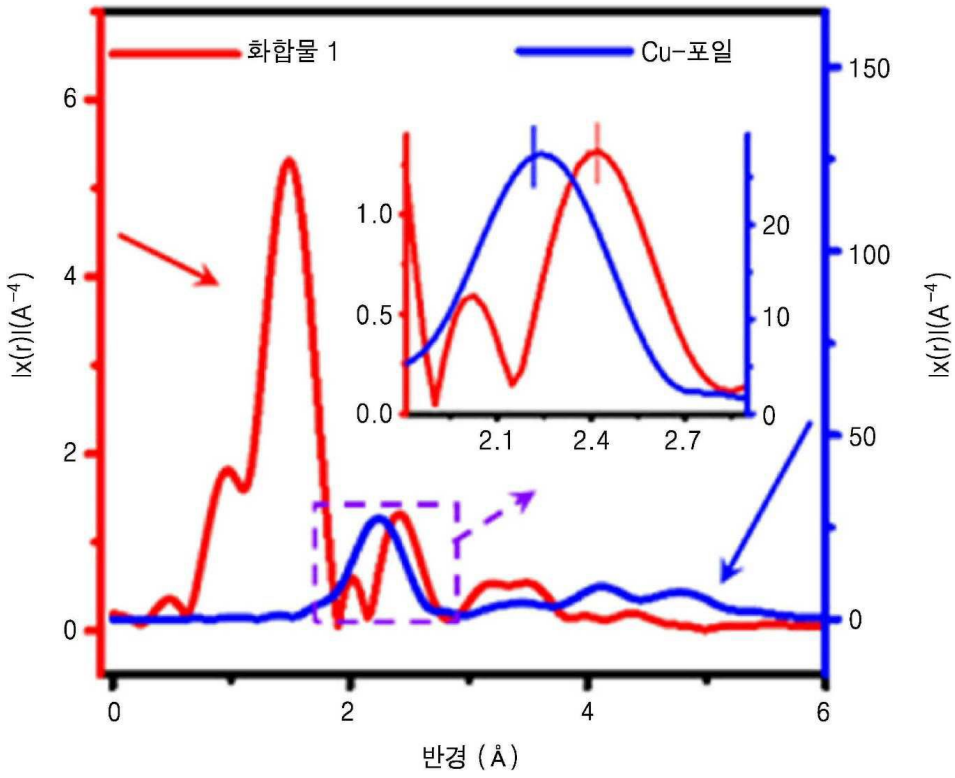
도면2a



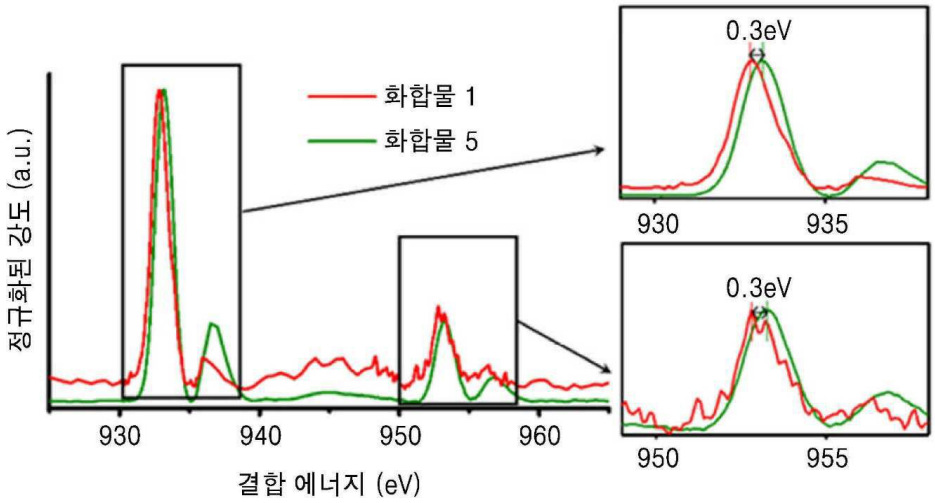
도면2b


C
N
N π* σ*
400
410
Ru
M2,3 edge
Cu
(930eV)
강도 (a.u.)
300
400
500
900
1000
에너지 손실 (eV)

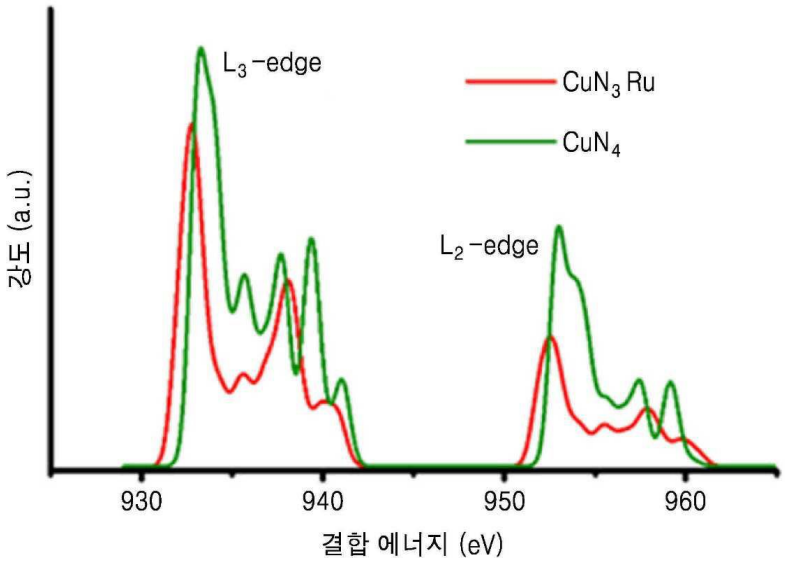
도면2c


화합물 1
Cu-포일
|x(r)|(A⁻⁴)
|x(r)|(A⁻⁴)
1.0
0.5
0.0
20
10
0
2.1
2.4
2.7
6
4
2
0
150
100
50
0
0
2
4
6
반경 (Å)

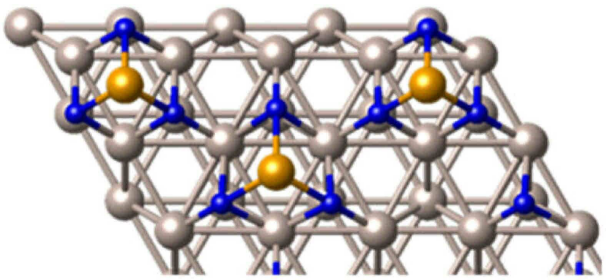
도면2d



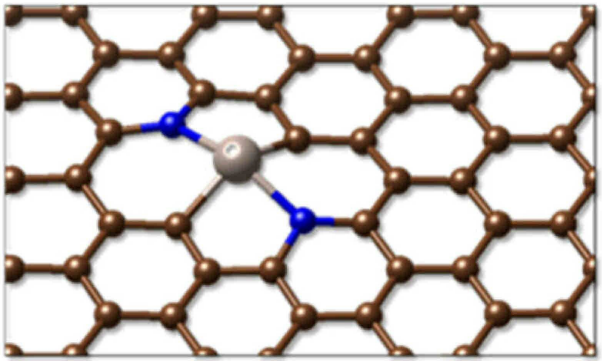
도면2e



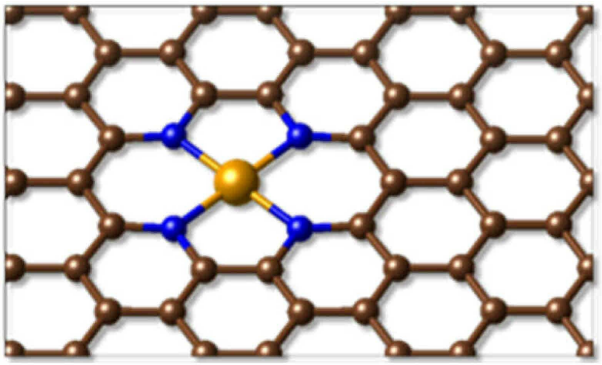
도면2f



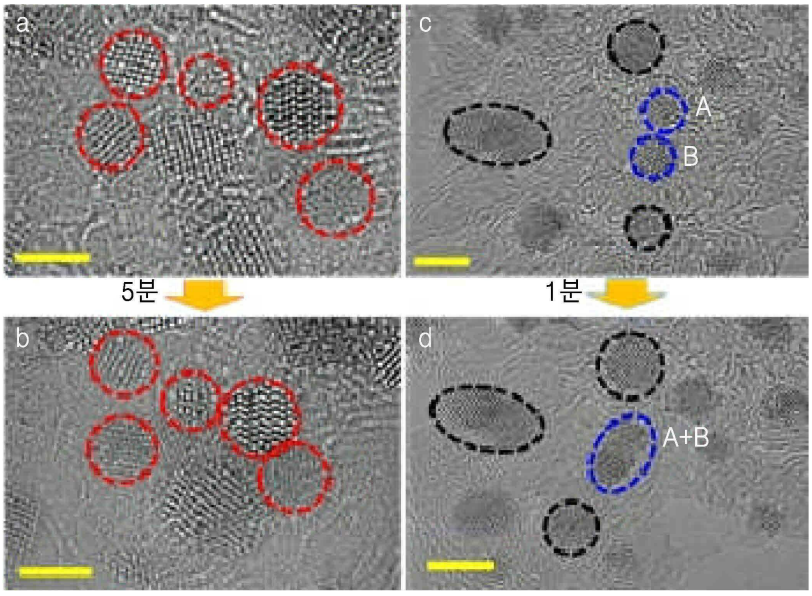
도면2g



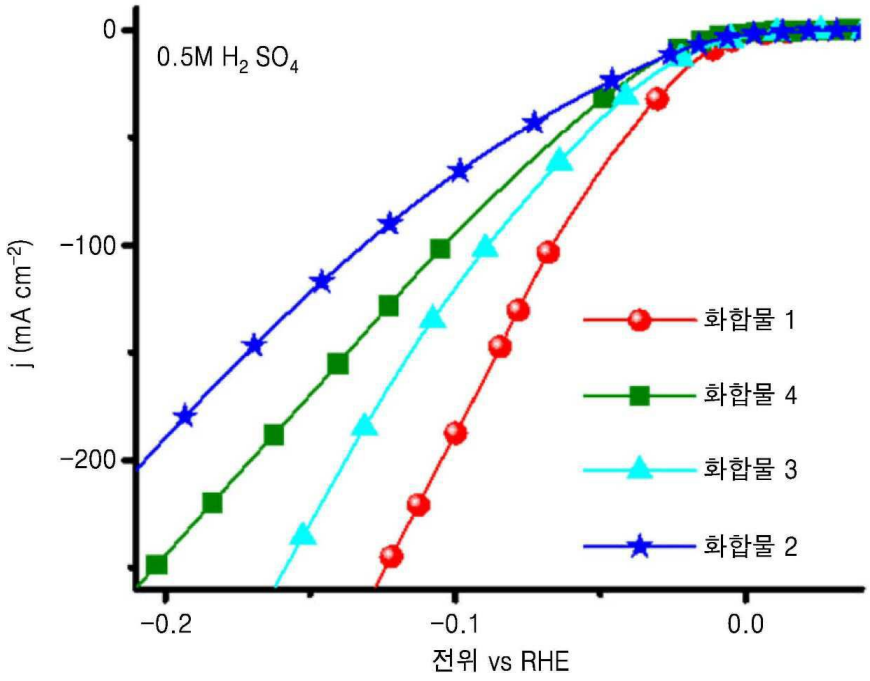
도면2h



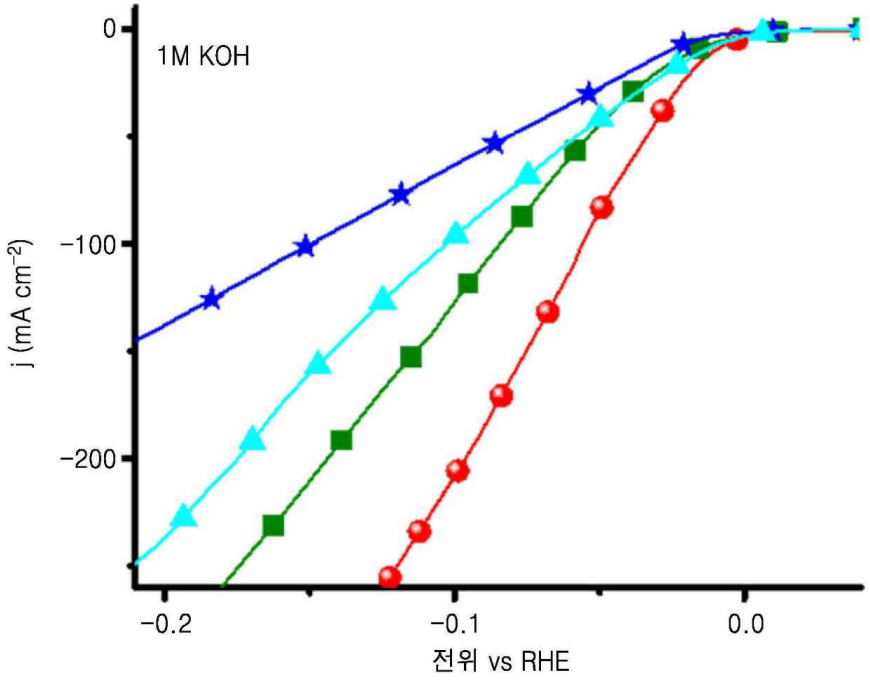
도면3



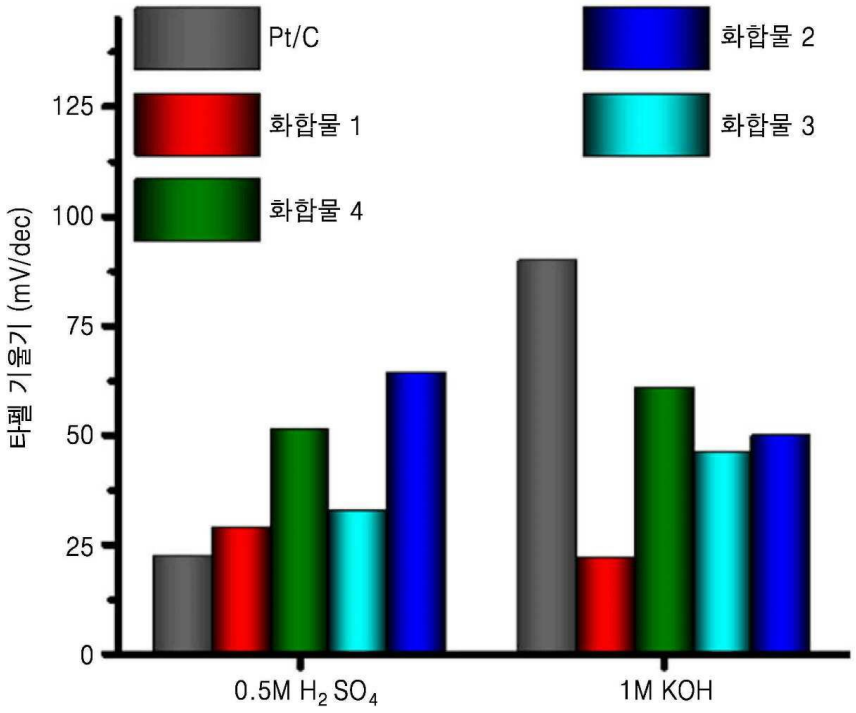
도면4a


0.5M H_2SO_4
0
-100
-200
j (mA cm^{-2})
-0.2
-0.1
0.0
전위 vs RHE
화합물 1
화합물 4
화합물 3
화합물 2

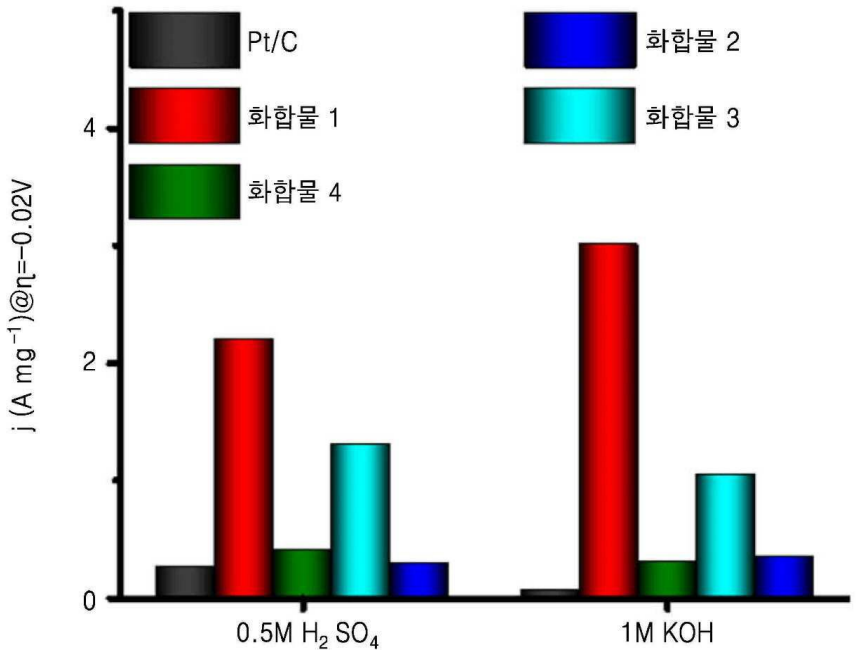
도면4b


1M KOH
0
-100
-200
j (mA cm^{-2})
-0.2
-0.1
0.0
전위 vs RHE

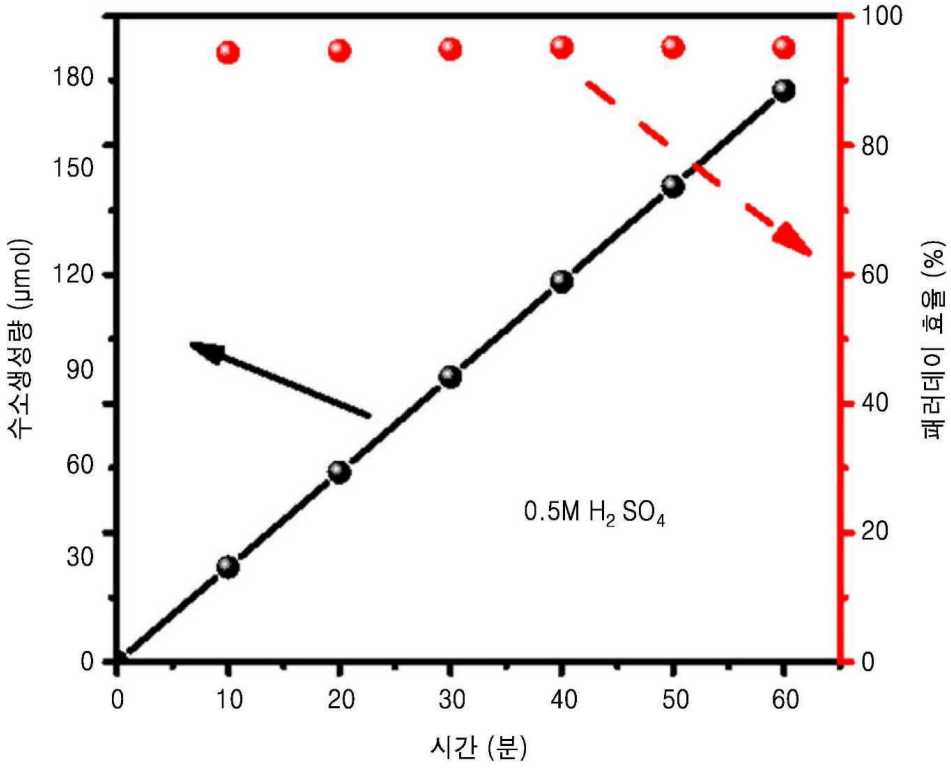
도면4c


Pt/C
화합물 1
화합물 4
화합물 2
화합물 3
타펠 기울기 (mV/dec)
125
100
75
50
25
0
0.5M H_2SO_4
1M KOH

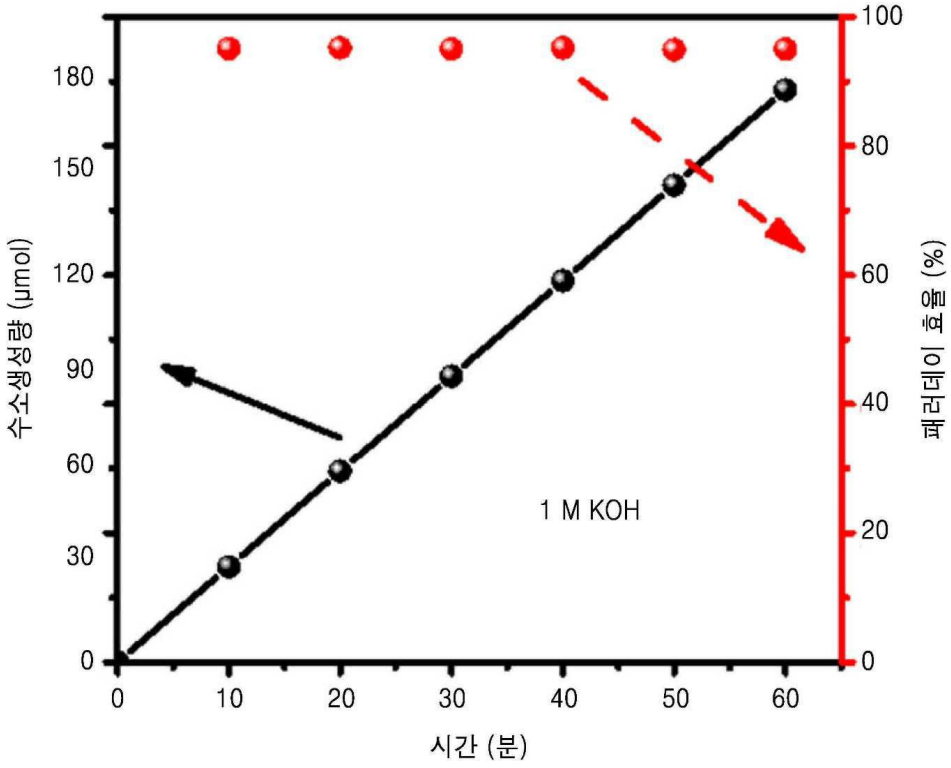
도면4d


Pt/C
화합물 1
화합물 4
화합물 2
화합물 3
j (A mg^{-1})@η=−0.02V
4
2
0
0.5M H_2SO_4
1M KOH

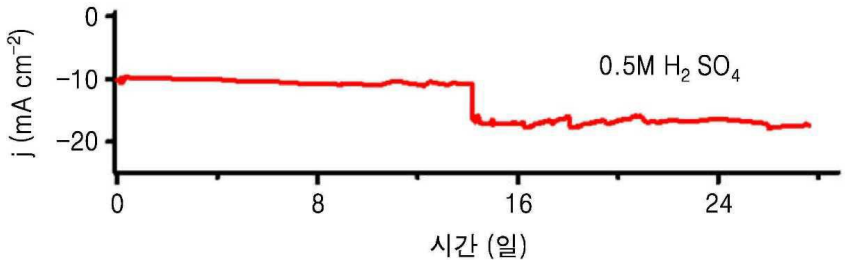
도면4e


수소생성량 (μmol)
패러데이 효율 (%)
시간 (분)
0.5M H_2SO_4
0
30
60
90
120
150
180
0
20
40
60
80
100
0
10
20
30
40
50
60

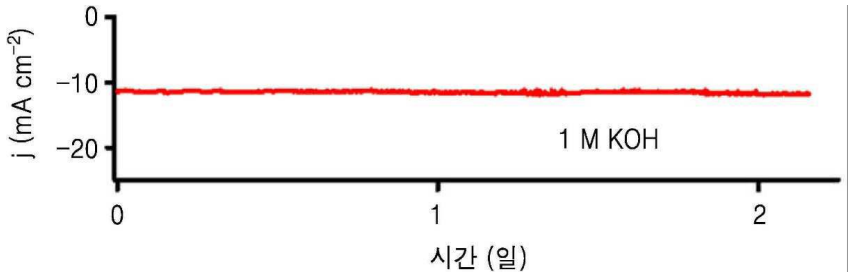
도면4f


수소생성량 (μmol)
패러데이 효율 (%)
시간 (분)
1 M KOH
0
30
60
90
120
150
180
0
20
40
60
80
100
0
10
20
30
40
50
60

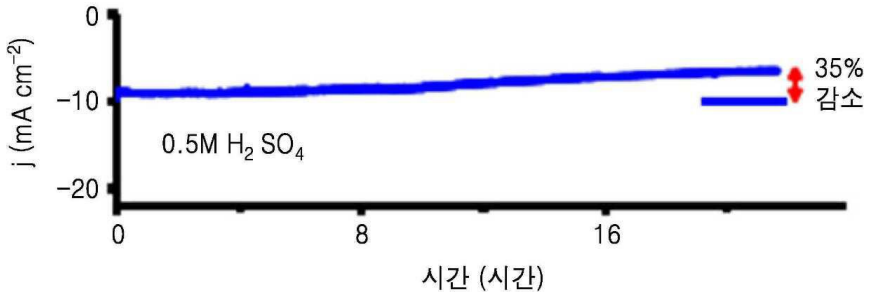
도면5a



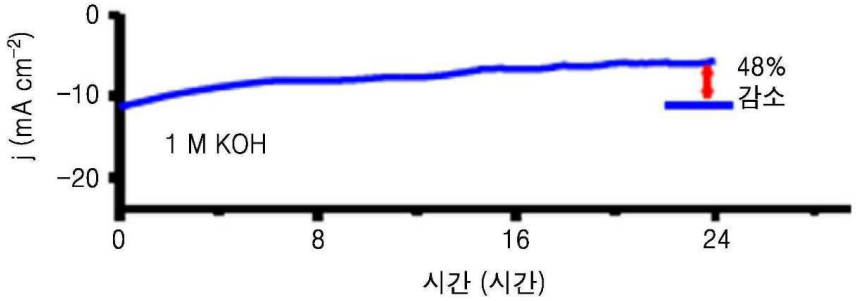
도면5b



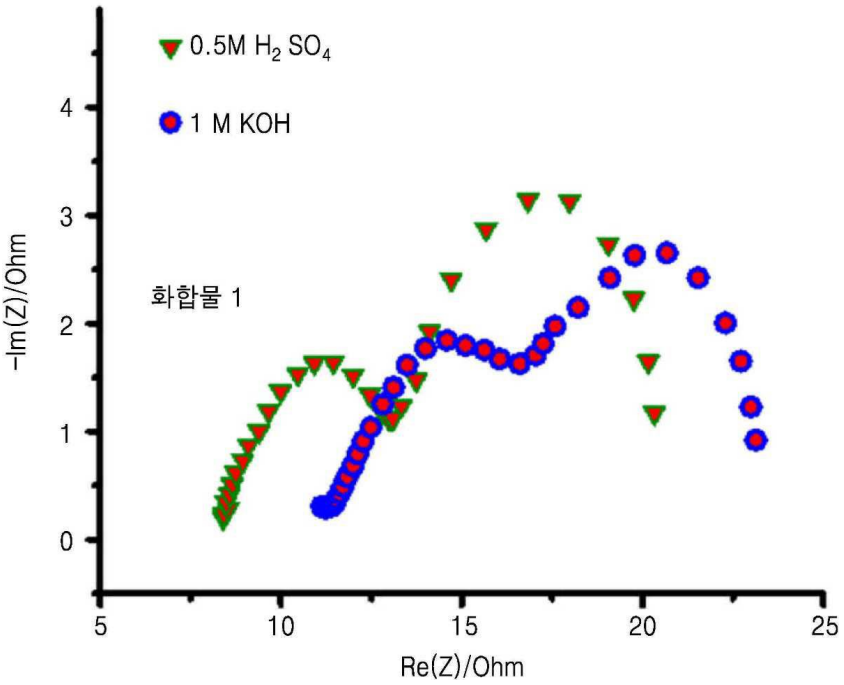
도면5c



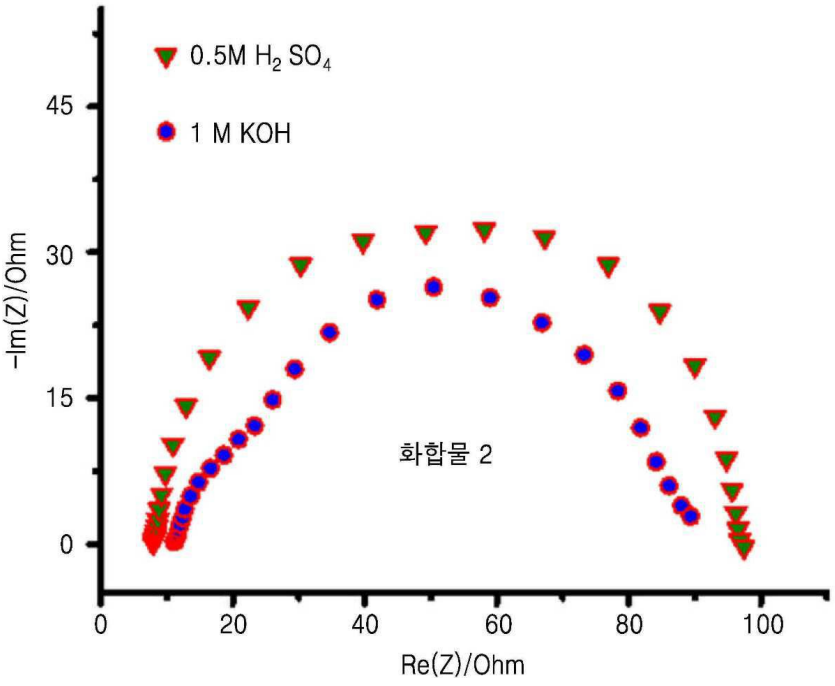
도면5d



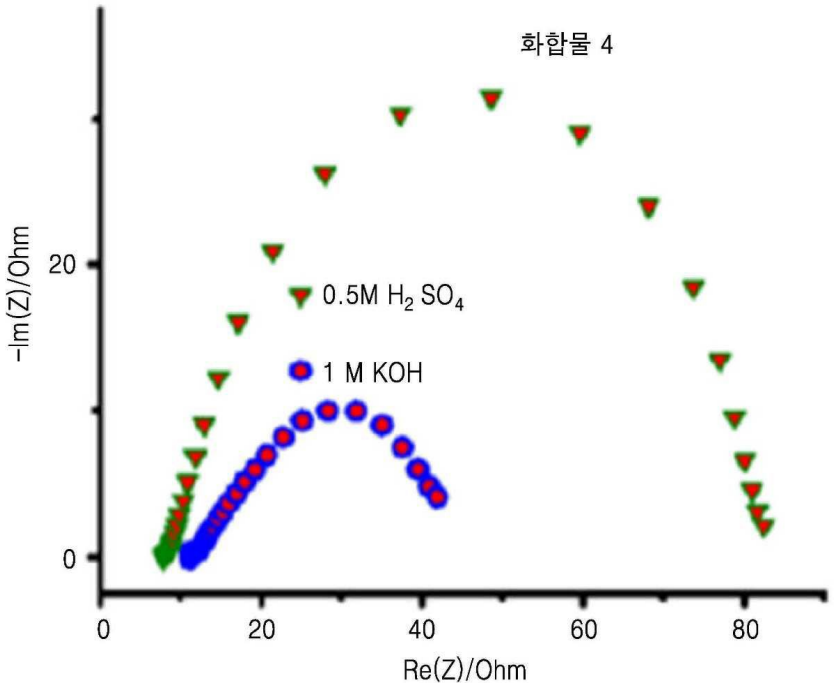
도면6a


0.5M H_2SO_4
1 M KOH
화합물 1
-Im(Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
0
1
2
3
4
5
10
15
20
25

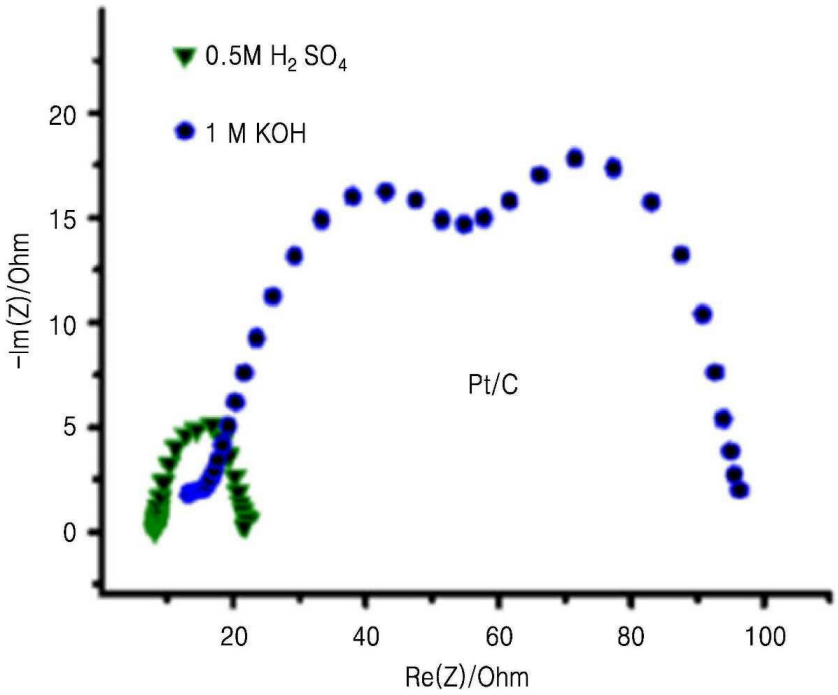
도면6b


0.5M H_2SO_4
1 M KOH
화합물 2
-Im(Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
0
15
30
45
0
20
40
60
80
100

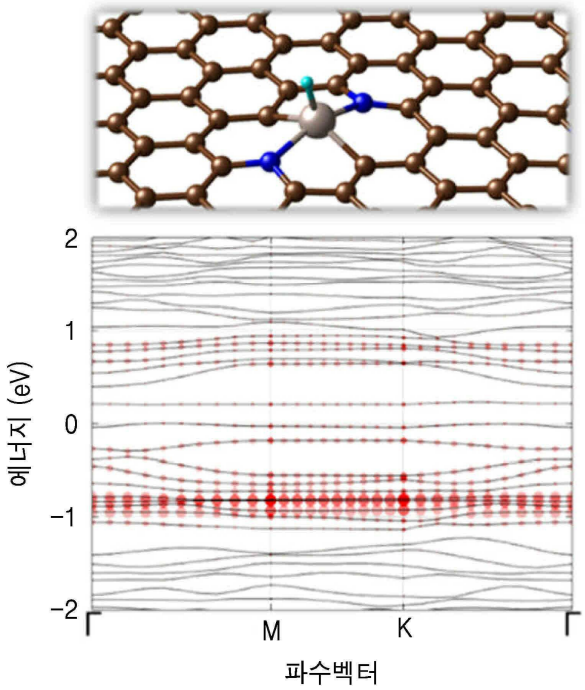
도면6c


화합물 4
0.5M H_2SO_4
1 M KOH
-Im(Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
0
20
40
60
80

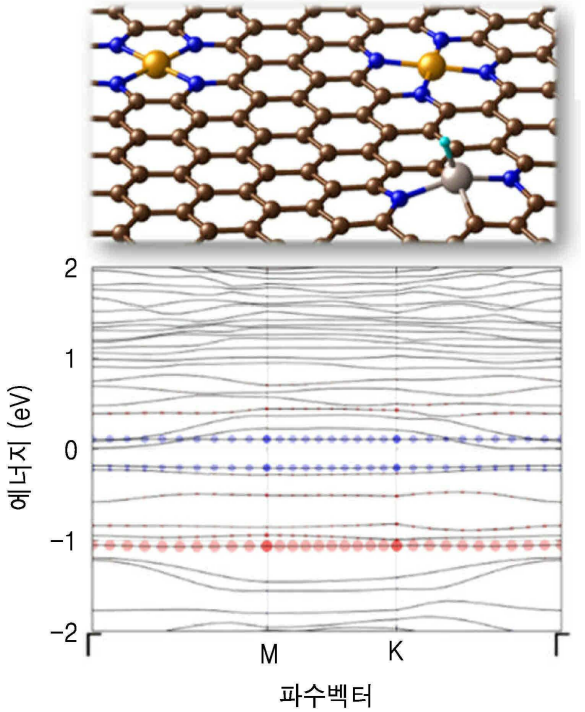
도면6d


0.5M H_2SO_4
1 M KOH
Pt/C
-Im(Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
0
5
10
15
20
40
60
80
100

도면7a



도면7b



도면7c

