

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0046143
(43) 공개일자 2023년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/16 (2006.01) B01J 27/22 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/065 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/16 (2013.01)
B01J 27/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0129260

(22) 출원일자 2021년09월29일

심사청구일자 2021년09월29일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

육용식

서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 104동 702호 (안암동1가, 래미안 안암)

신한성

서울특별시 동대문구 약령사로 5-8 (제기동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 10 항

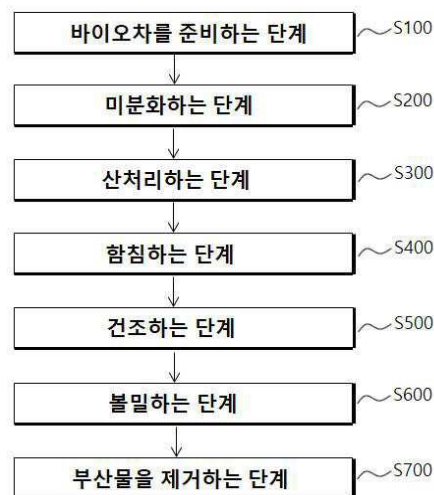
(54) 발명의 명칭 폴리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법 및 이로부터 제조된 폴리브덴 카바이드계 촉매

(57) 요약

본 발명의 폴리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법은 바이오차를 준비하는 단계; 상기 바이오차를 미분화하는 단계; 상기 바이오차를 산처리하는 단계; 상기 산처리하는 단계를 통해 산처리된 바이오차를 폴리브덴 전구체에 함침하는 단계; 상기 함침하는 단계를 통해 함침된 바이오차를 건조하는 단계; 상기 건조하는 단계를 통해 건조된 바이오차를 마그네슘 파우더(Mg powder)와 볼밀하는 단계; 및 마그네슘 부산물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명의 폴리브덴 카바이드계 촉매는 탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 바이오차를 기반으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0027 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/065 (2022.01)

(72) 발명자

김창희

대전광역시 서구 문예로 174

조현석

세종특별자치시 남세종로 469

조원철

대전광역시 유성구 가정로 152

이창수

대전광역시 유성구 가정로 152

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1914583

과제번호 Q1914583

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 녹색생산기술연구소

연구사업명 원천연구개발사업

연구과제명 pH변화에 고내구성을 갖는 다성분계 수전해용 전극 설계 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2019.06.20 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이오차를 준비하는 단계;
 상기 바이오차를 미분화하는 단계;
 상기 바이오차를 산처리하는 단계;
 상기 산처리하는 단계를 통해 산처리된 바이오차를 몰리브덴 전구체에 함침하는 단계;
 상기 함침하는 단계를 통해 함침된 바이오차를 건조하는 단계;
 상기 건조하는 단계를 통해 건조된 바이오차를 마그네슘 파우더(Mg powder)와 볼밀하는 단계; 및
 마그네슘 부산물을 제거하는 단계를 포함하는, 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 바이오차는, 탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 산처리하는 단계는, HNO_3 를 이용하여 상기 바이오차를 친수처리하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 몰리브덴 전구체는 헵타몰리브덴산 암모늄 (Ammonium heptamolybdate, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)인 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 마그네슘 부산물을 제거하는 단계는, HCl 용액을 이용하여 MgO를 제거하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 함침하는 단계에서는, 우레아(Urea)를 추가적으로 이용하여 함침하여 질소(N)를 도핑하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 우레아는 상기 바이오차의 질량을 기준으로 25 % 내지 50 % 포함되는 것을 특징으로 하는 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법.

청구항 8

탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 바이오차 기반의 몰리브덴 카바이드계 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 몰리브덴 카바이드계 촉매는, 질소(N)가 도핑된 것을 특징으로 하는 바이오차 기반의 몰리브덴 카바이드계 촉매.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 몰리브덴 카바이드계 촉매는, Mo_xC (여기서 x 는 1.2 내지 2) 대비 탄소(C) 함량이 60 at% 내지 70 at%의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 이오차 기반의 몰리브덴 카바이드계 촉매.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법 및 이로부터 제조된 몰리브덴 카바이드계 촉매에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 수전해의 수소발생촉매로써, 바이오차를 기반으로 한 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법 및 이로부터 제조된 몰리브덴 카바이드계 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 물에 전기를 가해 수소를 생산하는 수전해 기술은 100년이 넘는 오랜 전통을 갖고 있어 기술적 성숙도와 안정성이 높고 경제적이다. 화학반응이 직접적으로 발생하는 전극에서 화학 반응 효율을 높이기 위해 촉매의 사용은 필수적이다. 그러나, 수전해 기술에서는 비싼 귀금속 촉매가 상용화의 걸림돌이다. 또한 촉매 활성종의 지지체로 흔히 쓰이는 탄소나노구조체 역시 화석연료에 기반하여 합성된다는 한계점이 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0003] 본 발명의 목적은 저렴하고 친환경적 소재인 바이오차를 이용해 수전해의 수소발생촉매를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법은 바이오차를 준비하는 단계; 상기 바이오차를 미분화하는 단계; 상기 바이오차를 산처리하는 단계; 상기 산처리하는 단계를 통해 산처리된 바이오차를 몰리브덴 전구체에 함침하는 단계; 상기 함침하는 단계를 통해 함침된 바이오차를 건조하는 단계; 상기 건조하는 단계를 통해 건조된 바이오차를 마그네슘 파우더(Mg powder)와 불밀하는 단계; 및 마그네슘 부산물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0005] 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는 탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 바이오차를 기반으로 한다.

발명의 효과

[0006] 본 발명은 화석 연료 기반의 탄소원을 쓰지 않고 친환경적이고 저렴한 바이오차를 촉매화할 수 있다. 즉, 바이오차 기반의 촉매를 합성하므로, 다양한 농업폐기물을 활용할 수 있어 친환경적이며 비용에 있어서도 효율적이다.

[0007] 본 발명은 세밀한 화학적 조절이 어려운 바이오차를 이용하여 기계화학적 마그네슘 환원이라는 새로운 방식으로 몰리브덴 카바이드계 촉매를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 일반적으로 쓰이는 고온의 열처리 방법이 아닌 불밀을 이용한 마그네슘 환원법으로 촉매를 합성함으로써 단시간에 반응을 유도하고 높은 합성 수율을 기대할

수 있다.

[0008] 본 발명의 방법을 통해 제조된 물리브덴 카바이드계 촉매는 수전해 촉매에 적용될 수 있다. 또는, 수전해 분야를 벗어나 카바이드 계열 촉매가 사용되는 다른 분야의 촉매에도 다양하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 물리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법의 공정 흐름도이다.

도 2의 (a)는 WSP 0N의 SEM 이미지이고, (b)는 WSP 0.25N의 SEM 이미지이고, (c)는 WSP 0.5N의 SEM 이미지이고, (d)는 WSP 0N의 TEM 이미지이고, (e)는 WSP 0.25N의 TEM 이미지이고, (f)는 WSP 0.5N의 TEM 이미지이다.

도 3의 (a)는 WSP 0N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (b)는 WSP 0.25N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (c)는 WSP 0.35N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (d)는 WSP 0.5N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이다.

도 4의 (a)는 WSP 0N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (b)는 WSP 0.25N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (c)는 WSP 0.35N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (d)는 WSP 0.5N의 XPS C 1s fitting 결과이다.

도 5의 (a)는 WSP 0N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (b)는 WSP 0.25N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (c)는 WSP 0.35N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (d)는 WSP 0.5N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (e)는 WSP 0N의 XPS N 1s fitting 결과이고, (f)는 WSP 0.25N의 XPS N 1s fitting 결과이고, (g)는 WSP 0.35N의 XPS N 1s fitting 결과이고, (h)는 WSP 0.5N의 XPS N 1s fitting 결과이다.

도 6은 WSP 0N, 0.25N, 0.35N, 0.5N의 BET 분석 결과이다.

도 7의 (a)는 LSV 측정 결과이고, (b)는 Tafel 기울기이고, (c)는 overpotential @10 mA/cm² 과 Tafel 기울기를 비교한 결과이고, (d)는 CP 결과이다.

도 8의 (a) 내지 (d)는 50, 100, 150, 200, 250 mV/s 주사속도로 측정한 OCV 구간의 CV이고, (e)는 촉매별 ECSA이고, (f)는 RF로 표준화된 LSV 곡선이다.

도 9는 1.1 V_{RHE}에서의 임피던스를 2TP모델을 이용해 fitting 후 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0011] 이하에서 본 발명을 첨부 도면을 참고하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 물리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법은 세밀한 화학적 조절이 어려운 바이오차를 이용하여 기계화학적 마그네슘 환원이라는 새로운 방식으로 물리브덴 카바이드계 촉매를 제조할 수 있다. 본 발명의 방법을 통해 제조된 물리브덴 카바이드계 촉매는 수전해 촉매에 적용될 수 있다. 또는, 수전해 분야를 벗어나 카바이드 계열 촉매가 사용되는 다른 분야의 촉매에도 다양하게 적용될 수 있다.

[0014] 도 1을 참고하면, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 물리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법은 바이오차를 준비하는 단계(S100), 미분화하는 단계(S200), 산처리하는 단계(S300), 함침하는 단계(S400), 건조하는 단계(S500), 불밀하는 단계(S600) 및 부산물을 제거하는 단계(S700)를 포함할 수 있다.

[0015] 먼저, 바이오차를 준비하는 단계(S100)에서는, 원소분석에 따른 탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 바이오차를 준비할 수 있다. 예를 들면, 바이오차는 SWP(Soft Wood), Peanut AC(Peanut), WSP(Wheat Straw) 및 Sawdust AC(Sawdust)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0016] 다음으로, 미분화하는 단계(S200)에서는, 바이오차를 막자사발로 곱게 갈아 미분화할 수 있다.

[0017] 다음으로, 산처리하는 단계(S300)에서는, 미분화된 바이오차를 산처리하여 표면을 친수처리할 수 있다. 구체적

으로, 미분화된 바이오차를 HNO_3 를 이용하여 표면 친수처리할 수 있고, 이를 통해 바이오차 표면에 OH^- 가 부착될 수 있다.

[0018] 함침하는 단계(S400)에서는, 산처리된 바이오차를 증류수에 분산 시킨 후 몰리브덴 전구체에 함침할 수 있다. 몰리브덴 전구체는 예를 들면, 헵타몰리브덴산 암모늄 (Ammonium heptamolybdate, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.

[0019] 함침하는 단계(S400)에서는, 우레아(Urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)를 추가적으로 이용하여 함침함으로써 질소(N)가 도핑된 촉매를 제조할 수 있다. 이 때 추가되는 우레아의 양은 투입된 바이오차의 질량을 기준으로 25 % 내지 50 % 포함될 수 있다.

[0020] 건조하는 단계(S500)에서는 함침용액을 80 °C 내지 120 °C의 온도에서 10 시간 내지 14 시간 동안 건조할 수 있다.

[0021] 다음으로, 불밀하는 단계(S600)에서는 건조하는 단계(S500)를 통해 건조된 바이오차 파우더를 갈아 마그네슘 파우더(Mg powder)와 불밀할 수 있다. 이때, 건조된 바이오차 파우더를 텅스텐카바이드 재질의 볼과 함께 밀링 용기에 넣은 후 Ar 글러브 박스 내에 밀폐하여 용기 내부가 Ar로 포화되도록 할 수 있다. 밀링과 냉각을 반복하다 임계점을 넘어 급격한 압력 변화가 감지될 경우, 마이크로 밀링기로 옮겨 다시 밀링 및 냉각을 반복하여 입자 크기를 줄일 수 있다. 본 발명에서는 이러한 기계화학적 마그네슘 환원을 통해, 축적된 에너지가 임계점에 도달할 때 연쇄적인 폭발반응인 MSR(Mechanically induced Self-sustaining Reaction)이 발생하고 빠른 반응을 유도할 수 있다. 또한, 본 발명의 기계화학적 마그네슘 환원을 통해 촉매를 높은 수율로 수득할 수 있어 대량 생산에 용이할 수 있다.

[0022] 부산물을 제거하는 단계(S700)에서는, HCl 용액을 이용하여 MgO 를 제거할 수 있다. 구체적으로, MgO 가 포함된 촉매 시료를 회수하여 HCl 용액과 교반하여 원심분리하고 상등액을 분리하여 산 용액을 제거할 수 있다. 이를 통해 몰리브덴 카바이드계(MoxC) 촉매를 수득할 수 있다. 구체적으로, 수득된 몰리브덴 카바이드계 촉매는 비결정질 탄소 위에 MoxC 가 균일하게 분포된 형태로 여기서 x는 1.2 내지 2일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 몰리브덴 카바이드계 촉매의 제조 방법은, 바이오차의 탄소 함량 및 질소 도핑량을 조절하여 특성이 우수한 촉매를 제조할 수 있다. 특히, 일반적으로 사용되는 고온의 열처리 방법이 아닌 불밀을 이용한 마그네슘 환원법으로 촉매를 합성함으로써, 단시간에 반응을 유도하고 높은 합성 수율로 제조할 수 있다. 또한, 바이오차 기반의 촉매를 합성하므로, 다양한 농업폐기물을 활용할 수 있어 친환경적이며 비용에 있어서도 효율적이다.

[0025] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 몰리브덴 카바이드계 촉매는 상술한 제조 방법으로 제조된 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 몰리브덴 카바이드계 촉매는 원소분석에 따른 탄소(C) 함량이 60 wt% 내지 90 wt%로 포함되는 바이오차를 기반으로 한다. 예를 들면, 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는, SWP(Soft Wood), Peanut AC(Peanut), WSP(Wheat Straw) 및 Sawdust AC(Sawdust)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 바이오차를 기반으로 한 촉매일 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는, 질소(N)가 도핑된 것을 특징으로 한다. 이때, 질소가 도핑된 몰리브덴 카바이드계 촉매는 활성종인 Mo^{2+} , Mo^{3+} 가 비활성종인 Mo^{4+} , Mo^{6+} 보다 높은 비율로 포함될 수 있고, 촉매의 표면에 활성종이 더 많이 노출될 수 있다. 이를 통해 성능이 개선될 수 있다.

[0028] 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는, 비결정질 탄소 위에 MoxC 가 균일하게 분포된 형태일 수 있다. 여기서 x는 1.2 내지 2일 수 있다. 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는, Mo_xC 대비 탄소(C) 함량이 60 at% 내지 70 at%의 비율로 포함될 수 있다.

[0029] 본 발명의 몰리브덴 카바이드계 촉매는 수전해의 수소발생촉매로 이용될 수 있어 기존의 귀금속 촉매에 비해 비용이 저렴하다. 또한, 수전해 촉매뿐만 아니라 카바이드 계열 촉매가 사용되는 다른 분야에도 적용할 수 있다.

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0033] **실시예 1: 불밀을 이용한 몰리브덴 카바이드계 촉매(Mo_xC)의 합성**

[0034] 바이오차를 비롯한 탄소원을 막자사발로 곱게 갈아 준비하였다. 농축된 HNO₃ 용액 20mL에 탄소원 적당량(0.5 g ~ 0.85 g)을 1시간 동안 교반하여 표면 친수처리를 진행하였다. 음압여과로 파우더를 걸러낸 후 250 mL 이상의 증류수로 세척했다. 리트머스 종이로 여과액의 pH가 7 이상 올라간 것이 확인되면 산처리 된 바이오차를 20 mL 증류수에 분산시켰다. 해당 용액에 AHM(ammonium heptamolybdate; (NH₄)₂Mo₇O₂₄ · 4H₂O) 2.94 g 를 첨가하여 3시간 교반시킨 후 합침용액은 100 °C 오븐에 12시간 이상 건조시켰다.

[0035] 초기에는 Mo:C의 원자 비율을 1:3으로 설정하여 초기 합성실험을 진행하였다. 이 때 여러 종류의 바이오차의 화학량을 정확히 알 수 없기 때문에 바이오차 전체를 탄소로 가정하여 Mo 14 mmol 기준 C 42 mmol, 즉 0.504 g 으로 통일하였다. 실험 결과에 따라 탄소원의 질량을 조절하며 이후 실험을 진행하였다.

[0036] 또한 N 도핑을 위해 AHM을 첨가할 때 적당량의 Urea(CH₄N₂O; 0 g ~ 0.25 g)를 추가적으로 용해시켜 함께 합침시켰다. 이 때 추가되는 urea의 양은 투입된 바이오차의 질량을 기준으로 25%, 35%, 50% 더 추가되었다.

[0037] 건조 후 뭉친 파우더를 갈아 불밀 용기에 Mg powder 2 g과 함께 넣었다. 불밀 용기에는 텅스텐카바이드 재질의 직경 2 cm, 1 cm 볼이 각각 10개 씩 섞여 있다. 시료를 넣은 후 Ar 글러브 박스 내에서 밀폐하여 용기 내부가 Ar로 포화되도록 하였다. 불밀에 연결된 튜브를 잠가 밀폐 조건에서 300 rpm로 밀링을 진행하였다. 10분의 밀링 시간과 1분의 냉각 시간을 반복하였으며, 임계점을 넘어서 급격한 압력 변화가 감지되면 시료를 꺼내어 직경 0.5 mm의 텅스텐카바이드 볼 50 g 과 함께 마이크로 밀링기에 넣어 7분 간 600 rpm에서 밀링 후 5분 냉각 시간을 갖는 사이클을 7회 반복하였다. 이를 통해 합성된 촉매의 입자 크기를 줄일 수 있었다.

[0038] MgO와 혼합된 상태의 시료는 회수하여 20 wt% HCl 용액 40 mL에 60 °C에서 2시간 교반시켰다. 부산물이 염산에 녹아있는 용액을 8000 rpm에서 2분 동안 원심분리하여 상등액을 따라내고, 다시 증류수로 파우더 분산시키기를 수 차례 반복하여 산 용액을 제거했다. 상등액의 pH가 7에 도달하면 파우더를 건조시켜 촉매를 완성했다.

[0039] 이때, 바이오차로써 WSP(원료: Wheat Straw)를 이용하고 질소 도핑이 0N, 0.25N, 0.35N 및 0.5N인 촉매 샘플을 각각 WSP 0N, WSP 0.25N, WSP 0.35N 및 WSP 0.5N으로 명명하였다.

[0041] **실험예 1 : 촉매의 표면 이미지 분석**

[0042] 합성된 촉매의 입자를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다. 도 2의 (a)는 WSP 0N의 SEM 이미지이고, (b)는 WSP 0.25N의 SEM 이미지이고, (c)는 WSP 0.5N의 SEM 이미지이고, (d)는 WSP 0N의 TEM 이미지이고, (e)는 WSP 0.25N의 TEM 이미지이고, (f)는 WSP 0.5N의 TEM 이미지이다. 도 2를 참고하면, 수십 nm에서 수백 nm에 이르는 입자가 불규칙한 모양으로 분포하는 모습을 확인할 수 있었다.

[0043] 한편, 합성된 촉매의 정성적인 원소 조성을 확인하기 위해, EDS-맵핑 이미지를 확인하였다. 도 3의 (a)는 WSP 0N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (b)는 WSP 0.25N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (c)는 WSP 0.35N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이고, (d)는 WSP 0.5N의 SEM-EDS 맵핑 이미지이다. 도 3을 참고하면, SEM-EDS 맵핑을 통해 Mo, C, N이 원소마다 균일하게 분포되어있는 것을 확인하였다.

[0045] **실험예 2 : 촉매의 화학적 표면 분석과 BET 분석**

[0046] XPS 분석을 통해 세 시료에 대한 C, Mo, N 각각의 표면 결합을 확인하였다. 도 4의 (a)는 WSP 0N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (b)는 WSP 0.25N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (c)는 WSP 0.35N의 XPS C 1s fitting 결과이고, (d)는 WSP 0.5N의 XPS C 1s fitting 결과이다. 한편, 하기 표 1은 C 1s의 면적비이다.

표 1

Area(%)	WSP 0N	WSP 0.25N	WSP 0.35N	WSP 0.5N
C-Mo	2.7	6.7	5.6	6.2

C-C	72.5	63.1	62.6	55.9
C-N	14.4	17.8	19.2	28.4
C=O	10.5	12.4	12.5	9.5
계	100.0	100.0	100.0	100.0

[0049] 도 4와 상기 표 1에서 네가지 샘플 모두 C-Mo 결합에 해당하는 283.3 eV, C-C 결합에 해당하는 284.8 eV, C-N 결합의 286.0 eV, C=O 결합의 288.9 eV 피크가 공통적으로 발견되었다. 이 때 도핑하지 않은 ON의 시료는 C-Mo와 C-N의 면적비가 가장 작다. 또한 첨가한 urea의 양에 비례하여 C-C의 결합이 감소하고 C-N의 면적비가 증가했다. 이는 도핑에 따라 C-C의 결합이 C-Mo, C-N의 결합으로 대체된다는 것을 의미한다. 첨가된 N이 주변의 잔여 C와 반응하여 기존 결합을 끊어내고 C-N 결합을 형성, 성공적으로 N 도핑이 되었음을 의미한다.

[0050] 도 5의 (a)는 WSP ON의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (b)는 WSP 0.25N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (c)는 WSP 0.35N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (d)는 WSP 0.5N의 XPS Mo 3d fitting 결과이고, (e)는 WSP ON의 XPS N 1s fitting 결과이고, (f)는 WSP 0.25N의 XPS N 1s fitting 결과이고, (g)는 WSP 0.35N의 XPS N 1s fitting 결과이고, (h)는 WSP 0.5N의 XPS N 1s fitting 결과이다.

[0051] 도 5의 (a) 내지 (d)를 참고하면, WSP ON, 0.25N, 0.35N, 0.5N 각각의 시료에서 Mo^{2+} 결합에 해당하는 228.2/231.3 eV, 228.4/231.3 eV, 228.3/231.3 eV, 228.3/231.3 eV 피크와 Mo^{3+} 결합에 해당하는 228.8/231.9 eV 피크도 동일한 위치에서 검출되었다. Mo^{2+} 와 Mo^{3+} 는 모두 MoxC 로부터 비롯된 산화수로, 산화된 형태인 Mo_2O_7 로부터는 더 높은 산화수인 Mo^{4+} 가, Mo_3O_{10} 로부터는 Mo^{6+} 가 나온다. 역시 네 샘플 모두 230.0/233.3 eV에 해당하는 Mo^{4+} 피크와, 232.5/235.5 eV에 해당하는 Mo^{6+} 피크가 동일하게 나타났다.

[0052] 도 5의 (e) 내지 (g)를 참고하면, 해당 범위에 Mo 3p 피크가 포함되어 함께 검출되었다(394.8 eV, 395.0 eV, 294.9 eV, 394.9 eV). 그리고 반응하지 않고 남아있는 C와 결합했을 것으로 추정되는 N은 pyrrolic 또는 pyridinic N의 형태로 각각의 피크가 확인되었다.

[0053] 네가지 샘플에서 결합의 종류는 모두 동일하게 나타났지만 피크의 면적 별 정량 분석을 진행했을 때에는 조성 에 차이가 나타났다. Mo에 해당하는 피크의 면적을 전체 비율을 기준으로 환산하였다. 그리고 활성종 MoxC 에 해당하는 Mo^{2+} , Mo^{3+} 와 비활성종 MoxO 에 해당하는 Mo^{4+} , Mo^{6+} 를 따로 합산하여 하기 표 2와 같이 나타내었다. 이를 통해 urea가 첨가된 양이 35 wt.% 달할 때까지 활성종의 비율이 높아지다가 50 wt.%에서 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 합성에 투입된 Urea의 양이 늘어나더라도 실제로 도핑되는 양에는 일정한 한계치가 있음을 시사한다.

표 2

[0055]

Area(%)		ON		0.25N		0.35N		0.5N	
Mo^{2+}	활성종	29.2	47.5	21.4	56.0	25.1	58.8	21.8	51.4
Mo^{3+}		18.3		34.6		33.8		29.6	
Mo^{4+}	비활성종	19.8	52.5	15.0	44.0	13.6	41.2	12.6	48.6
Mo^{6+}		32.7		29.1		27.5		35.9	

[0056] 도 6은 WSP ON, 0.25N, 0.35N, 0.5N의 BET 분석 결과이다. 도 6을 참고하면, urea 첨가량이 0.35N 일 때, 표면적이 최대치를 보이고 다시 0.5N에서 감소하는 동일한 경향성을 보였다. N 첨가량이 늘어나면서 오히려 촉매의 기공을 막아 도핑에 적정량이 존재한다는 사실을 알 수 있다.

[0058] **실험예 3 : N 도핑 MoxC의 전기화학적 특성 평가**

[0059] 합성된 MoxC의 전기화학적 특성 평가는 삼전극 셀로 측정하였다. 삼전극 셀이란 산화극이나 환원극 한 쪽의 반쪽 반응만을 보기 위해 고안된 전기화학 셀의 일종으로, 전극의 촉매 성능을 시험하기 위해 목표 반쪽 반응이 발생하는 작업전극(WE; working electrode), 반대 반쪽 반응이 일어나는 상대전극(CE; counter electrode), 전위 차이의 기준이 되는 기준전극(RE; reference electrode)으로 구성 되어있다. 전압을 공급해주는 potentiostat에 연결할 때 작업전극에 전압을 인가하고 작업전극과 상대전극 사이에 흐르는 전류의 크기를 측정한다. 이 때 전위 차를 감지하는 센서는 작업전극과 기준전극에 연결되어, 결과적으로 측정되는 전위는 주변 반응에 영향을 받지 않고 일정하게 유지되는 기준전극을 기준으로 맞춰진다. 따라서 작업전극과 기준전극 사이의 전위 차는 전극반응에 의해 흐르는 전류와 관계 없이 정확하게 측정할 수 있다. 즉 화학 반응은 작업전극-상대전극 간에 일어나지만 작업 전극에 걸리는 전압은 작업전극-기준전극의 전위 차로 기록된다.

[0060] 본 실험예에서 사용된 삼전극 셀은 RDE(Rotating Disk Electrode; 회전원반전극)로, 기재 없이 순수한 파우더 촉매의 성능을 테스트할 때 흔히 쓰인다. 촉매를 용매에 섞어 잉크를 만든 후 drop casting 기법을 통해 직경 5mm, 면적 0.196 cm^2 의 Glassy Carbon(GC) 전극에 고정시킨 후 성능을 평가한다. 기본적인 삼전극 시스템에서 파우더가 올라간 작업전극이 빠르게 회전하는 것이 전기화학적 계면의 확산이중층을 감소시키며, 반응 결과로 기체가 발생할 경우 기포를 제거하는 기능을 한다.

[0061] 파우더 타입의 촉매는 잉크의 형태로 바꾸어 작업전극에 loading하였다. 본 실험예에서는 촉매 5.4 mg 당 잉크 1600 μL 기준 8 μL 의 Nafion 용액, 나머지는 물:IPA(iso-propanol) = 1:1의 비율로 제조하였다. 잉크를 초음파로 20분 이상 분산시켜 GC에 23 μL 를 4회에 나누어 올리고, 중간 중간 IR램프 아래에서 건조시켰다. 이렇게 loading 한 잉크는 0.4 mg/cm^2 의 loading 밀도로 완성하였다.

[0062] 전해질로는 1M KOH를, 상대전극으로는 Pt 코일, 기준전극으로는 Hg/HgO이 사용되었다. 촉매의 과전압 및 Tafel 기울기를 확인하기 위해 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry; LSV)을 이용해 5 mV/s의 주사속도로 약 0.1 V ~ -0.3 V(vs. Reversible Hydrogen Electrode) 범위에서 전압을 인가하며 전류를 측정하였다. 이 때 kinetic 반응이 일어나는 -0.176 V(vs. RHE)에서 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)를 측정하여 전해질 저항을 알 수 있었다.

[0063] 또한 전기화학적활성면적(electrochemically active surface area; ECSA)를 측정하기 위해 어떠한 화학반응도 발생하지 않는 Open Circuit Voltage구간인 -0.35 V ~ -0.45V vs. RHE에서 50, 100, 150, 200, 250 mV/s와 같이 주사속도를 달리하면서 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry; CV)으로 6회 반복 측정했다. 측정 결과로부터 산화전위와 환원전위 값의 차이가 전기이중층 커패시턴스(double-layer capacitance; Cdl)로, 시료 중 한 개의 값을 1로써 나타내고 나머지 커패시턴스를 비율에 맞게 환산하여 각 촉매의 Roughness Factor를 구하였다. LSV 측정 결과에 RF를 곱해 ECSA가 반영되지 않은 순수한 촉매 성능을 확인하였다.

[0064] 마지막으로 대시간전위변화측정법 (Chronopotentiometry; CP)을 통해 10 mA/cm^2 의 정전류가 흐르도록 하는 전압을 3시간 동안 측정하였다. 등을 이용해 촉매의 전기화학적 특성을 확인하였다. 모든 전압은 손실된 저항값을 보정하였으며, Nernst 방정식 (하기 식 1)을 통해 가역 수소 환원전위(Reversible Hydrogen Electrode; RHE) 값으로 변환하여 표시하였다.

[0066]
$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \cdot \text{pH} + 0.098 \text{ V} \quad (\text{식 1})$$

[0068] 도 7의 (a)는 LSV 측정 결과이고, (b)는 Tafel 기울기이고, (C)는 overpotential @ 10 mA/cm^2 과 Tafel 기울기를 비교한 결과이고, (d)는 CP 결과이다.

[0069] 도 7의 (a)를 참고하면, LSV 측정 결과 과전압이 가장 낮은 촉매는 WSP 0.35N로 나타났다. 도 7의 (a) 및 (b)를 참고하면 네가지 샘플 촉매 모두 과전압의 범위가 Pt/C보다 약 0.2 V 정도 뒤쳐졌으며 Ni 보다는 0.1 V 우수했다. 또한 공통적으로 상용 Mo₂C 파우더보다 우수한 성능을 보였다. Tafel 기울기는 WSP 0N, 0.25N, 0.35N, 0.5N 순서대로 각각 100.4 mV/dec, 91.6 mV/dec, 88.7 mV/dec, 106.1 mV/dec로, Volmer-Heyrovsky 경로가 MoxC 촉매의 HER의 주된 반응속도 결정단계임을 알 수 있다.

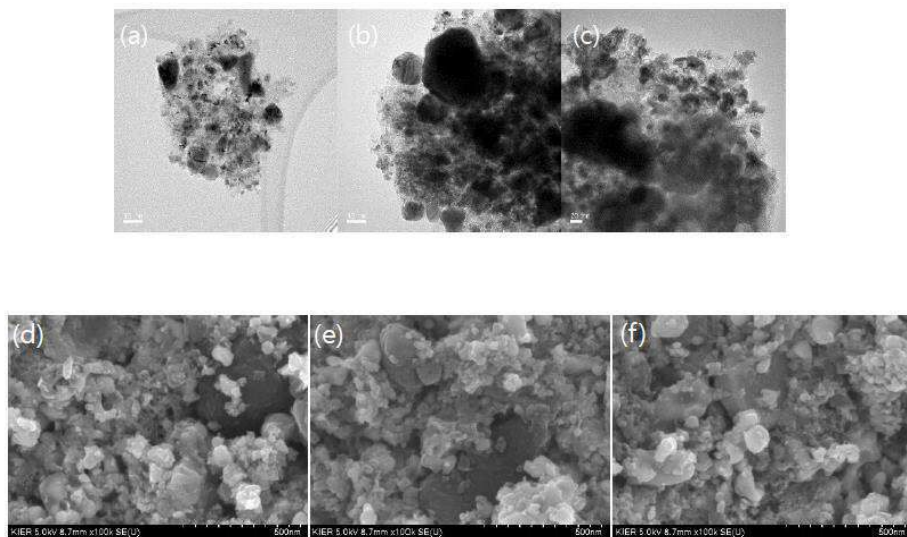
- [0070] 도 7의 (C)를 참고하면, LSV를 5회 이상 반복 측정하여 평균값과 표준편차를 표시함으로써 결과값 간 차이가 유의함을 나타내었다. 또한 수전해 반응이 발생하기 시작해 10 mA/cm^2 를 도달했을 때의 과전압값과, Tafel 기울기를 비교하였다. 그 결과 두 값 모두 가장 낮은 WSP 0.35N이 가장 우수한 성능을 보인다는 것을 알 수 있었다. WSP 0.5N은 N이 도핑되었음에도 불구하고 과량의 MoxO 때문에 도핑하지 않은 WSP 0N 촉매에 비해 성능이 개선되지 않은 것으로 추정된다.
- [0071] 도 7의 (d)는 약 3시간 동안 10 mA/cm^2 의 전류밀도가 유지되는 전압을 측정한 결과이다. 네가지 샘플 촉매 모두 60 ~ 70 mV의 전극 열화가 나타났다.
- [0072] CV 측정을 통해 전기화학적 활성면적(ECSA)을 계산하였다. 도 8의 (a) 내지 (d)는 50, 100, 150, 200, 250 mV/s 주사속도로 측정한 OCV 구간의 CV이고, (e)는 촉매별 ECSA이고, (f)는 RF로 표준화된 LSV 곡선이다. 도 8의 (a) 내지 (d)를 참고하면, 주사속도를 50, 100, 150, 200, 250 mV/s로 늘려가며 측정했을 때 곡선의 폭이 점점 넓어지는 정도에 차이가 있었다. 그 추세선의 기울기값인 전기이중층 커패시턴스(Cd)와 Cs 값을 이용해 구한 ECSA 계산값을 도 8의 (e)와 같이 나타내었을 때, 역시 WSP 0.35N의 ECSA가 가장 넓음을 알 수 있다. 이 값을 바탕으로 기존 LSV 성능에서 활성면적 인자가 제외된 Roughness Factor normalized current density를 나타내었다. 도 8의 (f)를 참고하면, WSP 0.35N의 성능이 여전히 우수함을 알 수 있었다. 한편, 앞선 도 7의 (a)에서 WSP 0N과 0.5N의 기존 LSV 곡선에서는 과전압 특성이 거의 유사한 것에 비해 도 8의 (e)를 참고하면 WSP 0.5N의 성능이 오히려 떨어진 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 과량의 urea 투입은 오히려 촉매 성능 자체에는 악영향을 미치지만 ECSA는 일정 부분 증가시켜 최종적인 성능이 유사하게 나타난 것을 알 수 있었다.
- [0073] 도 9는 1.1 V_{RHE} 에서의 임피던스를 2TP모델을 이용해 fitting 후 분석한 결과이다. 2TP모델은 표면이 다공성인 계면일 때 적용 가능하며 R_1 은 HER 반응의 전자 전달과 관련된 저항, R_2 는 수소 흡착과 관련된 2개의 시간 상수(time constant)가 있는 모델을 이용했다. R_1 , R_2 모두 urea 증가에 따라 값이 작아지다가 0.5N에서 다시 증가하는 경향을 보였다. 따라서 N 도핑 시에는 탄소원과의 최적 질량비를 고려해야함을 알 수 있다.
- [0075] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

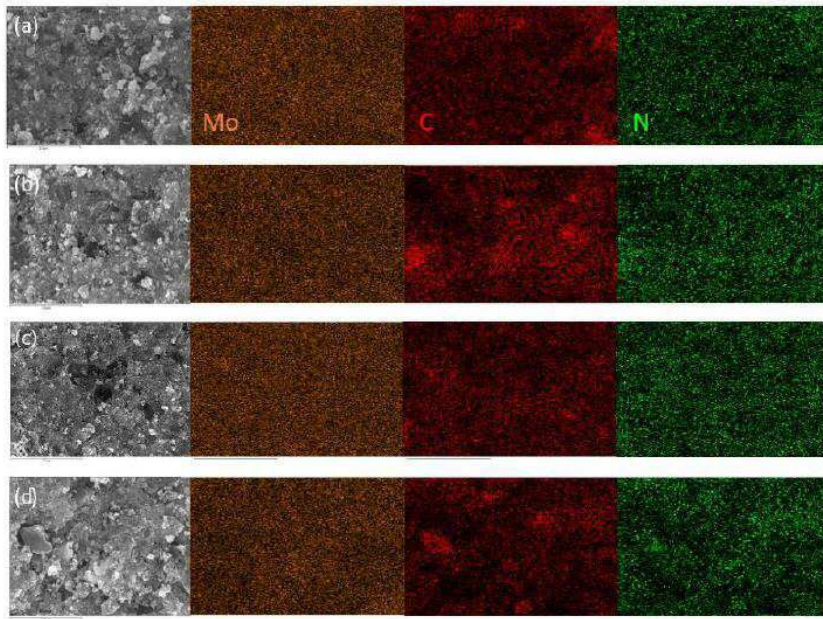
도면1



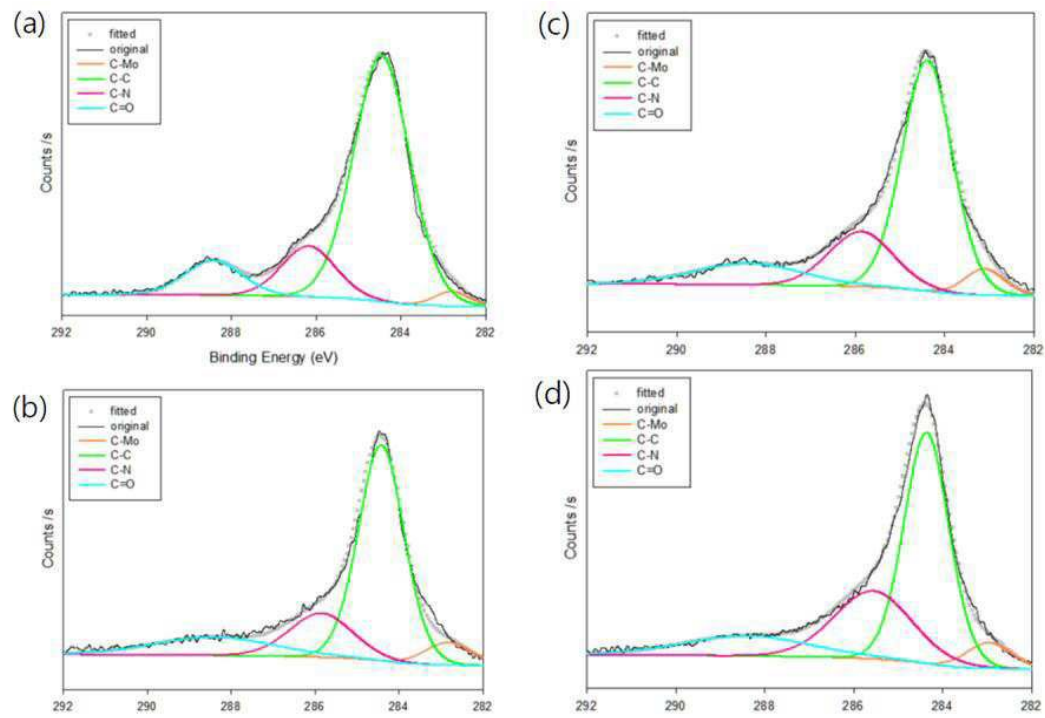
도면2



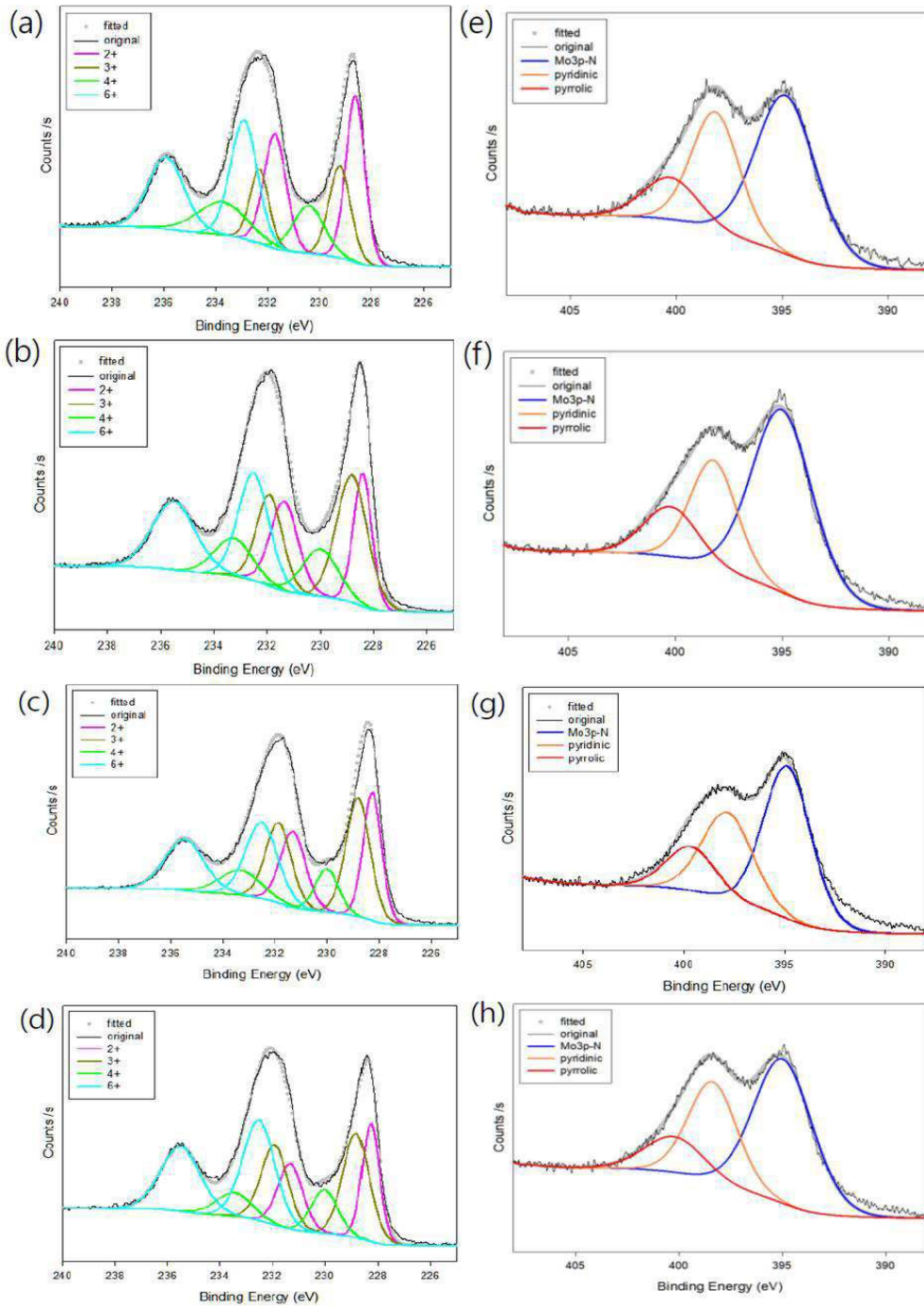
도면3



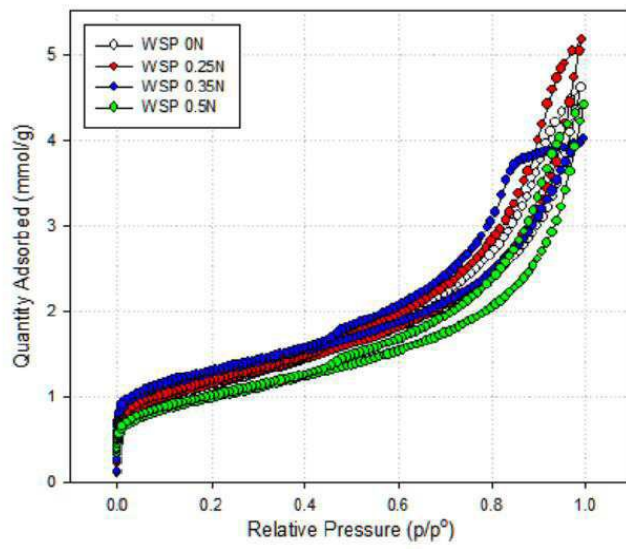
도면4



도면5

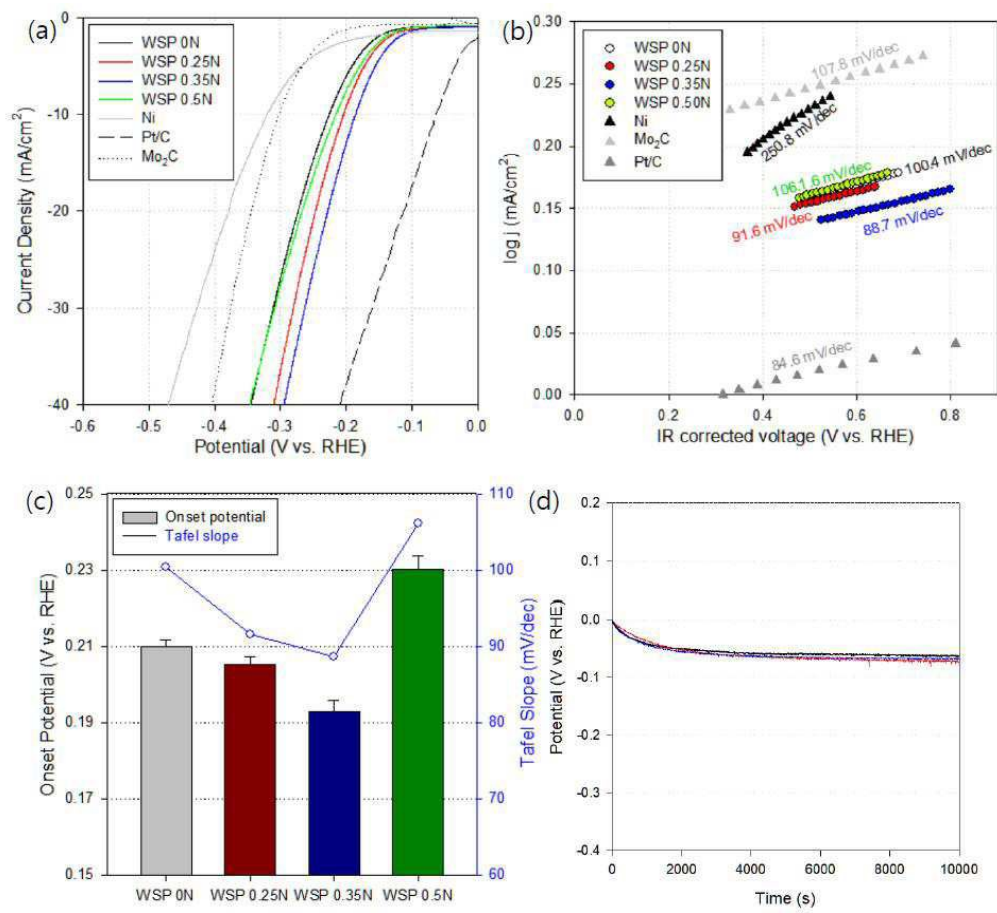


도면6

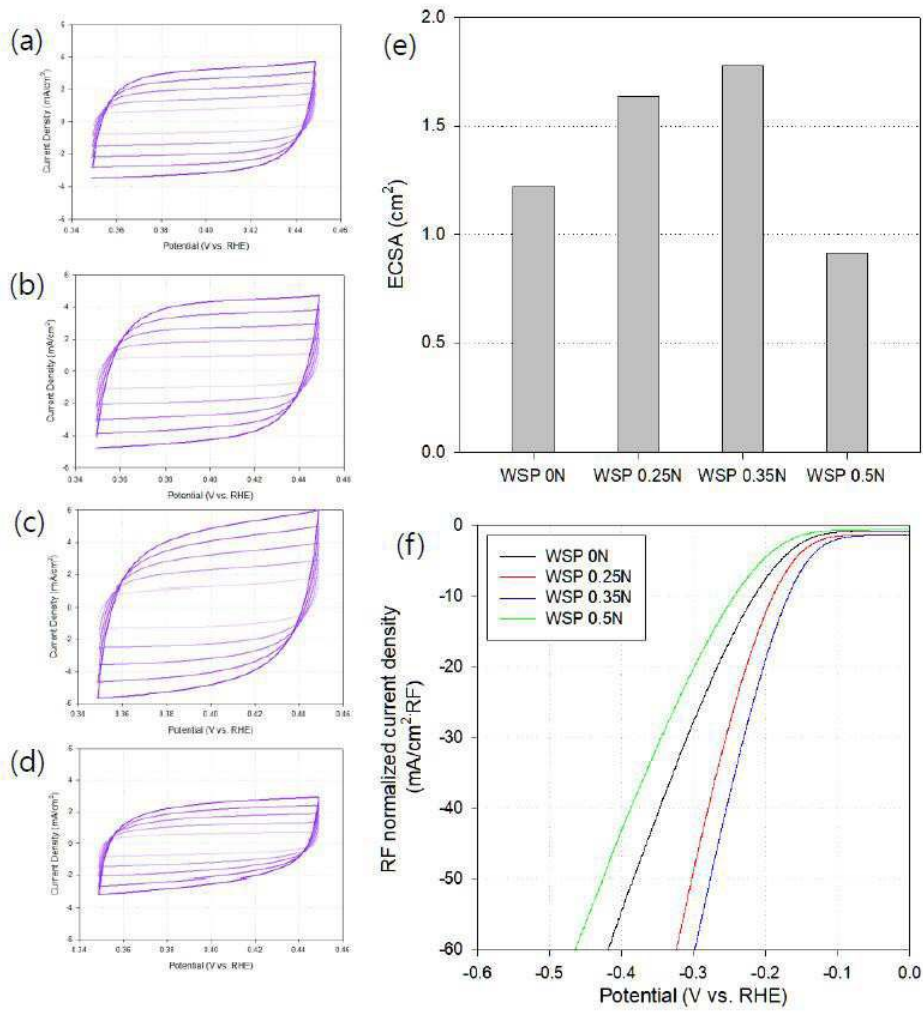


m ² /g	0N	0.25N	0.35N	0.5N
BET 표면적	90.52	92.47	102.22	78.68

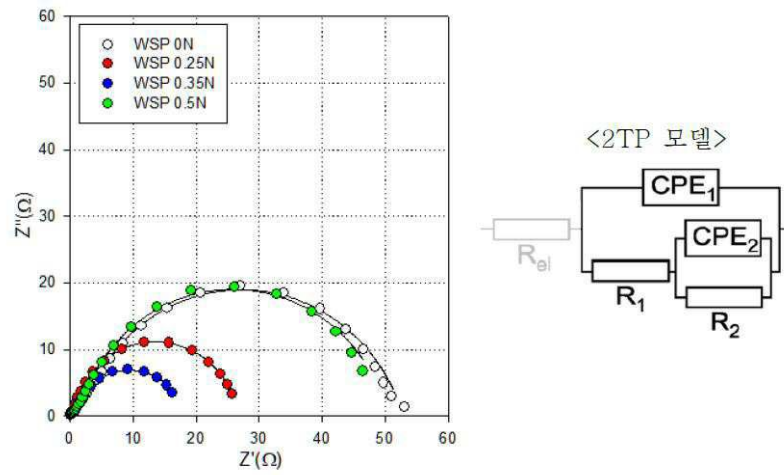
도면7



도면8



도면9



	0N	0.25N	0.35N	0.5N
$R_1(\text{Ohm})$	5.334	2.2	1.127	2.485
$R_2(\text{Ohm})$	47.64	24.71	17.51	48.2
$C_1(\text{mF})$	0.09	0.524	0.026	0.09
$C_2(\text{mF})$	0.354	0.558	1.01	0.643