

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0040673
(43) 공개일자 2021년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0228 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0123235

(22) 출원일자 2019년10월04일
심사청구일자 2019년10월04일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

주상훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김재형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

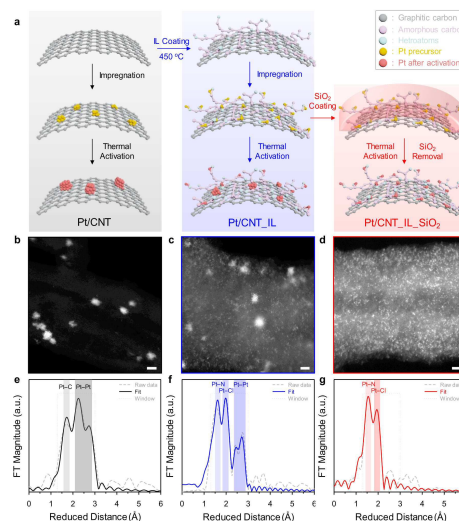
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 원자 분산 촉매의 제조방법, 그에 의해 제조된 원자 분산 촉매 및 원자 분산 촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매

(57) 요약

본 발명은, 원자 분산 촉매의 제조방법, 그에 의해 제조된 원자 분산 촉매 및 원자 분산 촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법은, 탄소 지지체 상에 이온성 액체 코팅층을 형성하는 단계; 상기 이온성 액체 코팅층 상에 금속 전구체를 합성하는 단계; 상기 이온성 액체 코팅층 상에 보호 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/0278 (2013.01)

B01J 35/006 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

H01M 4/8817 (2013.01)

H01M 4/925 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019M3D1A1079306
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	중간체의 흡착세기를 독립적으로 제어할 수 있는 단일금속원자 기반의 촉매소재 합
성 및 평가	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2019.07.15 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085399
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	해양생태계 보호를 위한 전기촉매 기초연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 지지체 상에 이온성 액체 코팅층을 형성하는 단계;
 상기 이온성 액체 코팅층 상에 금속 전구체를 합성하는 단계;
 상기 이온성 액체 코팅층 상에 보호 코팅층을 형성하는 단계; 및
 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계;
 를 포함하는,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 탄소 지지체는,
 탄소 나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소 나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소 나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소 나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소 나노입자 및 탄소 나노레틀(carbon nanorattles)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 이온성 액체는, 헤테로 원자를 포함하는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 이온성 액체에 의해 상기 헤테로 원자를 다수 함유하는 탄소 지지체 층을 형성하고, 상기 금속 전구체를 트랩핑(trapping) 하기 위한 앵커링 사이트(anchoring site)로서 작용하는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는,

암모늄, 이미다졸륨, 피라지늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄 및 피롤리디늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는,

1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸테트라부틸암모늄), 1-부틸-1-메틸피페리디늄, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-4-메틸피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 3-메틸-1-프로필피리디늄 설포닐)이미드, 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨, 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸륨, 1,3-디에톡시이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 및 1-헨틸-3-메틸이미다졸륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는,

백금(Pt), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는,

$H_2OsCl_6xH_2O$, $RuCl_3xH_2O$, $RhCl_3xH_2O$, $H_2IrCl_6xH_2O$ 및 $H_2PtCl_6xH_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는, 상기 원자 분산 촉매 중 1 중량% 내지 15 중량%인 것인,

원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층은,
 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 오산화인(P_2O_5)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층은,
 상기 금속 전구체의 유동성을 최소화 시켜 상기 탄소 지지체 상에 상기 금속 전구체의 분자를 고정화(immobilising)시키는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층은,
 상기 열처리 단계 동안 분리된 금속 사이트(isolated metal sites)의 응집을 완화시켜 원자 분산 사이트의 밀도를 최대화하는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계는,
 100 °C 내지 800 °C의 온도 범위에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,
 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계 이후에,
 상기 보호 코팅층을 제거하는 단계;
 를 더 포함하는,
 원자 분산 촉매의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법에 의해 제조된 원자 분산 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 원자 분산 촉매 중 금속 입자의 크기는 0.01 nm 내지 1 nm 인 것인,

원자 분산 촉매.

청구항 17

제15항의 원자 분산 촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 산소환원반응 촉매는 상기 산소환원반응에서 H_2O_2 를 생성물로 하는 2전자($2e^-$) 산소환원반응이 일어나는 것인,

산소환원반응 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 원자 분산 촉매의 제조방법, 그에 의해 제조된 원자 분산 촉매 및 원자 분산 촉매를 포함하는 산소 환원반응 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 귀금속-기반 불균일 촉매(heterogeneous catalysts)는 에너지 전환, 정밀 화학 생산 및 자동차 배기 가스 저감을 포함하여 현대 화학 산업의 주류였다. 그러나, Pt, Ir 및 Rh와 같은 귀금속은 매우 비싸고 부족하다. 또한, 널리 사용되는 나노입자(nanoparticle; NP)-기반 불균일 촉매는 소량의 총 금속 원자만을 이용할 수 있다. NP-기반 촉매의 내재된 한계는 원자 분산 촉매 (또는 단일 원자 촉매)에 대한 최근의 추진을 촉발시켰으며, 이는 최대 원자 효율을 제공하고, 비정상적인 촉매 활성화 및 다양한 열-촉매 및 전기-촉매 반응 세트를 위한 선택성을 일으킬 수 있다. 우수한 촉매 특성으로 인해, 원자 분산 촉매는 최근 촉매 분야의 연구 개척자로서 급격한 관심을 받고 있다.

[0003] 원자 분산 금속 촉매를 합성하기 위해 가장 간단하고 널리 사용되는 방법은 함침-열 활성화 방법(impregnation-thermal activation method)이다: 높은 금속 로딩(loading)은 종종 원자 분산 사이트의 높은 표면 에너지 때문에 나노입자로 응집되는 원인이 된다. 따라서, 금속 전구체의 나노 기공 갇힘(nanopore confinement), 광화학적 환원, 원자층 증착, 갈바닉 대체 및 나노입자의 고온 재분산을 포함하는 원자 분산 금속 촉매에 대한 새로운 합성 전략을 개발하기 위해 상당한 노력을 기울였다.

[0004] 그러나, 원자 분산 금속 촉매의 형성을 기본으로 하는 메커니즘은 대부분 찾기 힘들다. 더 중요한 것은, 광범위한 조성을 커버하는 원자 분산 금속 촉매를 제공할 수 있는 일반적인 강력한 제조 방법이 제한되어 있으며, 이러한 종류의 촉매를 넘어 촉매적 경향에 대한 체계적인 조사를 방해한다. 일반적인 방법의 부재는 원자 분산 금속 촉매로부터 나타나는 촉매 특성에 대한 논쟁을 불러 일으킬 수 있다. 연료전지 기술의 핵심 반응인 산소 환원 반응(ORR), 즉, 성능-제한(performance-limiting)의 경우, 원자 분산 Pt 촉매에 대한 ORR이 2-전자 ($2e^-$) 경로를 통해 주로 H_2O_2 를 생성하지만, 단일 사이트 Pt 촉매에 대해 $4e^-$ 경로 산소 환원이 선호된다고 보고되었

다.

[0005] 따라서, 탄소 지지된 원자 분산 촉매 합성 시 나노입자로된 촉매가 탄소 담체 표면에 담지 과정에서의 뭉침을 억제할 수 있고, 일반화된 제조 방법의 연구 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 탄소 지지된 원자 분산 촉매 합성 시 금속 촉매가 탄소 담체 표면에 담지 과정에서의 뭉침을 억제할 수 있고, 단원자 수준의 원자 분산 금속 촉매를 제공할 수 있는 일반적인 원자 분산 촉매의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법은, 탄소 지지체 상에 이온성 액체 코팅층을 형성하는 단계; 상기 이온성 액체 코팅층 상에 금속 전구체를 합성하는 단계; 상기 이온성 액체 코팅층 상에 보호 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0009] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 지지체는, 탄소 나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소 나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소 나노입자(hollow carbon nanoparticles), 마이크로다공성 탄소 나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소 나노입자 및 탄소 나노래틀(carbon nanorattles)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 헤테로 원자를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체에 의해 상기 헤테로 원자를 다수 함유하는 탄소 지지체 층을 형성하고, 상기 금속 전구체를 트래핑(trapping) 하기 위한 앵커링 사이트(anchoring site)로서 작용하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 암모늄, 이미다졸륨, 피라지늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄 및 피롤리디늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸테트라부틸암모늄), 1-부틸-1-메틸피페리디늄, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-4-메틸피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 3-메틸-1-프로필피리디늄 설포닐)이미드, 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨, 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸륨, 1,3-디에톡시이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 및 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, 백금(Pt), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, $H_2OsCl_6 \cdot xH_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $RhCl_3 \cdot xH_2O$, $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ 및 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, 상기 원자 분산 촉매 중 1 중량% 내지 15 중량%인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 오산화인(P_2O_5)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는

것일 수 있다.

- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층은, 상기 금속 전구체의 유동성을 최소화 시켜 상기 탄소 지지체 상에 상기 금속 전구체의 분자를 고정화(immobilising)시키는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층은, 상기 열처리 단계 동안 분리된 금속 사이트(isolated metal sites)의 응집을 완하시켜 원자 분산 사이트의 밀도를 최대화하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 800 °C 의 온도 범위에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계 이후에, 상기 보호 코팅층을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자 분산 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법에 의해 제조된다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 원자 분산 촉매 중 금속 입자의 크기는 0.01 nm 내지 1 nm 인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 산소환원반응 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매를 포함한다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소환원반응 촉매는 상기 산소환원반응에서 H_2O_2 를 생성물로 하는 2전자($2e^-$) 산소 환원반응이 일어나는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법은, 이온성 액체의 도입으로 인하여 금속 전구체의 환원 속도를 느리게 만들어 원자 분산 촉매가 지지체에 안정하게 자리할 수 있도록 유도하고, 보호 코팅층의 도입으로 인하여 담지된 금속 전구체의 유동성을 억제하여 금속 원자 간 충돌을 억제하여 뭉침 현상을 제어할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매는, 1 nm 미만의 단원자 수준으로 합성하기 때문에 촉매 활용율을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 귀금속 촉매 및 그 구조적 특성에 대한 “트랩핑 및 고정화” 전략을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 Pt 로딩의 촉매로 개발된 합성 전략의 입증을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 Pt 로딩을 갖는 촉매의 Pt 입자 크기 분포 히스토그램이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 IL 및 SiO_2 코팅 단계를 통한 촉매의 XRD 패턴의 발전(Evolution)을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 지지체 재료의 모폴로지 관찰을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 CNT 상의 IL 코팅 후 비정질 탄소 코팅 층의 형성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 CNT 및 CNT_IL 내에서 탄소의 결합 상태의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 Pt 전구체 및 함침된 샘플에 대한 XANES 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 Pt 전구체 및 함침된 샘플에 대한 EXAFS 스펙트럼이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 열 활성화 동안 방출된 가스 제품에 대한 MS 분석 이미지이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 SiO_2 보호층 에칭 전 3Pt/CNT_IL_ SiO_2 의 모폴로지 및 조성 분석을 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 Pt와 SiO₂ 보호층 사이의 화학적 상호작용을 면밀히 살피기 위해 합성 동안 중간 샘플의 XANES 및 XPS 분석이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 합성 전략을 다른 귀금속에 일반적으로 적용성을 나타낸 도면이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 M/CNT_IL-SiO₂ 촉매의 모폴로지를 나타낸 도면이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 금속을 가진 촉매의 금속 입자 크기 분포 히스토그램이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 금속 종을 가진 촉매에 대한 EXAFS 스펙트럼이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 금속 촉매와 그 나노입자 대응물의 ORR 활성 및 선택성의 비교를 나타낸 도면이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 ORR 내구성을 나타낸 도면이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 O₂ TPD 프로파일 및 이들 촉매의 O₂ TPD 피크 온도 및 H₂O₂ 수율 사이의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] 이하, 본 발명의 원자 분산 촉매의 제조방법, 그에 의해 제조된 원자 분산 촉매 및 원자 분산 촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법은, 탄소 지지체 상에 이온성 액체 코팅층을 형성하는 단계; 상기 이온성 액체(Ionic liquid) 코팅층 상에 금속 전구체를 합성하는 단계; 상기 이온성 액체 코팅층 상에 보호 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0034] 본 발명의 일 측면에 따른 원자 분산 촉매는, 함침-활성화 방법(impregnation-activation method)에 의해 제조되는 것일 수 있다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 귀금속 촉매 및 그 구조적 특성에 대한 "트랩핑(trapping) 및 고정화(immobilizing)" 전략을 나타낸 도면이다. 본 발명의 원자 분산 촉매의 제조방법은, 함침 동안 헤테로 원자-풍부 층을 갖는 금속 전구체를 "트랩핑"하고 열 활성화 동안 보호 코팅층으로 이들을 "고정화" 함으로써, 원자 분산 사이트(atomically dispersed site)를 우선적으로 생성한다.
- [0036] 일 실시형태에 있어서, 탄소 지지체 상에 이온성 액체 코팅층을 형성하는 단계는 탄소 지지체 상에 이온성 액체를 코팅하여 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0037] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 지지체는, 탄소 나노튜브(carbon nanotubes; CNTs), 작용화된 CNTs, 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxides), 그래파이트(graphites), 풀러렌(fullerenes), 벅키튜브(buckytubes), 다이아몬드, 무정형 탄소(amorphous carbons), 기상-성장된 탄소 나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers), 슈퍼 P 탄소(Super P carbon), 켄젠 블랙 카본(Ketjen Black carbon), 탄소 섬유(carbon fibers), 하드 카본(hard carbons), 중공 탄소 나노입자(hollow carbon

nanoparticles), 마이크로다공성 탄소 나노입자, 메소다공성(mesoporous) 탄소 나노입자 및 탄소 나노레틀(carbon nanorattles)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0038] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소 지지체는, 열 어닐링 및 산 처리에 의해 정제하여 금속성 불순물을 제거 하는 것일 수 있다.
- [0039] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 헥테로 원자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체에 의해 상기 헥테로 원자를 다수 함유하는 탄소 지지체 층을 형성하고, 상기 금속 전구체를 트래핑(trapping) 하기 위한 앵커링 사이트(anchoring site)로서 작용하는 것일 수 있다.
- [0041] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 암모늄, 이미다졸륨, 피라지늄, 피페리디늄, 피리디늄, 피리미디늄 및 피롤리디늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체는, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸테트라부틸암모늄), 1-부틸-1-메틸피페리디늄, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-4-메틸피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 3-메틸-1-프로필피리디늄 설포닐)이미드, 1-(3-시아노프로필)-3-메틸이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨, 1,3-비스(3-시아노프로필)이미다졸륨, 1,3-디에톡시이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 및 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 일 실시형태에 있어서, 이온성 액체 코팅층의 형성은 마노 유발(agate mortar)에서 5 분 내지 30 분 동안 이온성 액체와 혼합하는 것일 수 있다.
- [0044] 본 발명에서는 탄소 지지체로의 담지 과정에서의 금속 촉매 입자의 뭉침을 억제하고자 탄소 지지체 표면에 이온성 액체층을 코팅을 하여 헥테로 원자를 다수 함유하는 탄소층을 생성하는 것이고, 이는 금속 전구체의 “앵커링 사이트(anchoring site)” 가 된다.
- [0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체 코팅층 상에 금속 전구체를 합성하는 단계는, 상기 탄소 지지체 상에 형성된 이온성 액체 상에, 금속 전구체 및 아세톤, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 유기 용매를 혼합하여 실온에서 교반하면서 합성하는 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, 백금(Pt), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, $H_2OsCl_6 \cdot xH_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $RhCl_3 \cdot xH_2O$, $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ 및 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 전구체는, 상기 원자 분산 촉매 중 1 중량% 내지 15 중량%인 것일 수 있다. 상기 금속 전구체가 상기 원자 분산 촉매 중 1 중량% 미만인 경우 합성이 어렵고, 15 중량%를 초과하면 원자 분산 촉매 형태가 아닌 나노 입자 촉매 형태로 합성되기 때문에 상기 범위로 포함되는 것일 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 이온성 액체 코팅층 상에 보호 코팅층을 형성하는 단계는, 금속 전구체가 함침된 이온성 액체가 코팅된 탄소지지체를 1 분 내지 10 분 동안 마노 유발 상에서 보호 코팅층 재료와 혼합하고 실온에서 밤새 건조시키는 것일 수 있다.
- [0050] 일 실시형태에 있어서, 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO) 및 오산화인(P_2O_5)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 실리카를 보호 코팅층으로서 합성하는 경우, 예를 들어, 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)를 사용하는 것일 수 있다.
- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층은, 상기 금속 전구체의 유동성을 최소화 시켜 상기 탄소 지지체 상에 상기 금속 전구체의 분자를 고정화(immobilising)시키는 것일 수 있다. 실리카 보호층 도입 후, 촉매 표면에 무정형의 실리카 보호층이 추가적으로 발생한 것으로 전자현미경 사진과 원소 매핑 분석을 통해 확인할 수 있다. 이는, 촉매 활성화 과정 시, 촉매의 뭉침을 억제하는 것일 수 있다.

- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층은, 상기 열처리 단계 동안 분리된 금속 사이트(isolated metal sites)의 응집을 완화시켜 원자 분산 사이트의 밀도를 최대화하는 것일 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계는, 100 °C 내지 800 °C 의 온도 범위에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 및 시간 내에 포함되면, 금속 전구체의 환원이 충분이 이루어지고, 금속간 상 등이 잘 형성되거나 또는 적절한 비율로 형성되어 촉매 성능과 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 보호 코팅층이 형성된 상기 탄소 지지체를 열처리하는 단계 이후에, 상기 보호 코팅층을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법은, 이온성 액체의 도입으로 인하여 금속 전구체의 환원 속도를 느리게 만들어 원자 분산 촉매가 지지체에 안정하게 자리할 수 있도록 유도하고, 보호 코팅층의 도입으로 인하여 담지된 금속 전구체의 유동성을 억제하여 금속 원자 간 충돌을 억제하여 뭉침 현상을 제어할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자 분산 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 제조방법에 의해 제조된다.
- [0057] 일 실시형태에 있어서, 상기 원자 분산 촉매 중 금속 입자의 크기는 0.01 nm 내지 1 nm 인 것일 수 있다. 촉매는 대부분 나노입자로 이루어져 있는데 표면의 존재하는 20 % 내지 30 %의 원자만 실제 촉매 반응에 사용된다. 따라서, 촉매 입자를 최대한 작게 합성하여, 바람직하게는 단원자 수준으로 합성할 경우, 촉매 활용율을 극대화할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매는 1 nm 미만의 단원자 수준으로 합성하기 때문에 촉매 활용율을 극대화할 수 있다.
- [0058] 상기 원자 분산 촉매 중 금속 입자의 크기는, 이온성 액체를 코팅하지 않은 촉매 및 보호 코팅층을 코팅하지 않은 촉매와 비교하여, 이온성 액체를 코팅할수록, 보호 코팅층을 코팅할수록 촉매의 크기가 작아지는 경향이 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 산소환원반응 촉매는, 본 발명의 일 실시예에 따른 원자 분산 촉매를 포함한다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 원자 분산 촉매는 산소환원반응에 활성을 갖는 촉매에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 연료전지용 산화환원반응 촉매이다. 예를 들어, 연료전지의 캐소드 전극일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 산소환원반응 촉매는 상기 산소환원반응에서 H_2O_2 를 생성물로 하는 2전자($2e^-$) 산소 환원반응이 일어나는 것일 수 있다.
- [0062] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0063] **[실시예]**
- [0064] 본 발명에서는 탄소 지지된 원자 분산 귀금속 촉매의 일반화된 제조 방법을 제안한다. 합성 전략은 탄소 지지체 상에 코팅된 헤테로원자-도핑된 탄소질 층 상에 귀금속 전구체 분자를 "트랩핑(trapping)"하고 SiO_2 보호층을 커버함으로써 열 활성화 동안 이들을 "고정화(immobilising)"하는 것으로 구성된다. 질량 분석법(mass spectrometry; MS)과 X-선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy; XAS) 분석을 결합하여 금속 전구체와 지지체 사이의 강한 상호 작용이 함침 단계 동안 전구체 분해를 지연시켜 전구체의 분리된 단일 원자로의 전환을 돕는다는 것을 발견했다. SiO_2 보호층은 열 활성화 단계 동안 분리된 금속 사이트(isolated metal sites)의 응집을 완화시켜 원자 분산 사이트의 밀도를 최대화 할 수 있다.
- [0065] "트랩핑 및 고정화" 전략을 통해, 원자 분산 귀금속 (Os, Ru, Rh, Ir, Pt) 시리즈를 준비할 수 있다. ORR 촉매 반응성 경향을 조사하기 위한 모델 촉매로서 제조된 원자 분산 귀금속 촉매 및 이들의 나노입자 대응관계(counterparts)를 이용하였다. 원자 분산 촉매는 일반적으로 활성 사이트의 분리된 기하 구조로 인해 2 개의 e^- 환원을 통해 H_2O_2 생산에 대한 경향이 있는 반면, 나노입자 촉매는 $4e^-$ 환원을 선호한다는 것이 밝혀졌다. 촉매의 산소 흡착세기가 H_2O_2 생성에 대한 선택성 경향을 결정하기 위한 주요 파라미터로 확인되었고, 원자 분산

된 Rh는 가장 높은 개시 포텐셜(on-set potential)을 나타냈다.

[0066]

결과

[0067]

원자 분산 귀금속 촉매를 향한 "포착 및 고정화" 전략의 개발.

[0068]

함침-활성화 방법(impregnation-activation method)에 의해 지지된 금속 촉매를 제조하는 동안, 금속 종은 함침 또는 열 활성화 단계 동안 또는 두 단계 모두에서 응집될 수 있다.

[0069]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 귀금속 촉매 및 그 구조적 특성에 대한 “트랩핑 및 고정화” 전략을 나타낸 도면이다. a, 세 가지 유형의 촉매-Pt/CNT, Pt/CNT_IL 및 Pt/CNT_IL-SiO₂. b-d, 3Pt/CNT b, 3Pt/CNT_IL c, 및 3Pt/CNT_IL-SiO₂, d의 HAADF-STEM 이미지 (스케일 바: 2nm). e-g, Pt L₃-에지 k³-가중된 EXAFS 스펙트럼과 3Pt/CNT, e, 3Pt/CNT_IL, f, 및 3Pt/CNT_IL-SiO₂, g에 대한 베스트 핏(best fits)을 나타낸 도면이다.

[0070]

각 단계에서 나노입자로의 응집을 완화하기 위해, 도 1의 a에 도시된 바와 같이 원자 분산 금속 촉매에 대한 합성 접근법을 설계했다. 먼저, 다양한 헤테로 원자를 포함하는 이온성 액체(ionic liquid; IL)를 탄소 나노튜브(carbon nanotube; CNT) 지지체 상에 코팅하고 450 °C에서 어닐링 하였다. 생성된 헤테로원자-도핑된 탄소질 층에서 N 및 O와 같은 헤테로 원자는 금속 전구체 분자를 "트랩핑(trapping)"하기 위한 유리한 앵커링 사이트(anchoring site)로서 작용하여, 흡착된 전구체의 분리된 구조를 유도할 수 있다. 다음으로, 열 활성화 단계 동안 분리된 금속 전구체를 "고정화"시키기 위해 열 활성화 단계 전에 SiO₂ 보호층을 코팅하였다.

[0071]

전략의 효과는 3 가지 상이한 프로토콜 (도 1의 b 내지 d)에 의해 준비된 Pt 촉매 (3 wt% Pt 로딩, 3Pt로 표시) 시리즈의 높은-각 환상 암시야 주사 투과 전자 현미경(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy; HAADF-STEM) 이미지로 시각화할 수 있다. Pt 전구체 (H₂PtCl₆·6H₂O)가 이온성 액체(IL) 및 실리카 코팅 단계 (3Pt/CNT) 없이 CNT 상에 함침되고 활성화 될 때, Pt NP는 ca. 1 nm가 생성되었다 (도 1의 b). H₂PtCl₆·6H₂O (3Pt/CNT_IL)의 함침 이전에 이온성 액체(IL) 코팅 단계를 추가하면 원자 분산 Pt 사이트와 Pt 나노입자가 생성될 수 있다 (도 1의 c).

[0072]

이온성 액체 및 SiO₂ 코팅 단계가 모두 이용될 때 (3Pt/CNT_IL-SiO₂), 원자 분산 Pt 사이트가 독점적으로 생성되었다 (도 1의 d). 3 개의 촉매 (도 1의 e 내지 g 및 표 1)의 Pt L₃-에지 k³-가중 확장 X-선 흡수 미세 구조(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS) 분석은 Pt 크기의 이러한 경향을 입증했다.

[0073]

하기 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 3Pt/CNT, 3Pt/CNT_IL 및 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 Pt L₃-에지 k³-가중 EXAFS 스펙트럼에 대한 피팅 파라미터를 나타낸다.

표 1

[0074]

Sample	Shell	CN	<i>R</i> (Å)	σ^2 (10 ³ Å ²)	ΔE_0 (eV)	<i>R</i> factor (%)
3Pt/CNT	Pt-C	1.95 ± 0.35	2.06 ± 0.02	10.0*	2.9 ± 1.9	0.7
	Pt-Pt	6.38 ± 1.40	2.69 ± 0.01	11.7 ± 1.7		
3Pt/CNT _IL	Pt-N	2.86 ± 0.84	2.03 ± 0.02	8.5 ± 3.1	5.6 ± 1.7	2.3
	Pt-Cl	0.67 ± 0.14	2.30 ± 0.02	5.0*		
	Pt-Pt	1.40 ± 0.59	2.74 ± 0.01	7.8 ± 1.6		
3Pt/CNT _IL-SiO ₂	Pt-N	3.03 ± 0.95	2.01 ± 0.02	5.8 ± 2.8	3.4 ± 1.9	2.7
	Pt-Cl	1.03 ± 0.18	2.28 ± 0.02	5.0*		

[0075]

CN, Coordination number; *R*, bond distance; σ^2 , Debye-Waller factor; ΔE_0 , Energy shift; *R* factor was obtained from best fit of respective catalysts; * denotes fixed values.

- [0076] 촉매의 EXAFS 스펙트럼에서, 3Pt/CNT는 지지된 Pt 나노입자의 형성을 나타내는 Pt-Pt 및 Pt-C 산란에 대한 피크를 나타 냈고 (도 1의 e), 반면에 3Pt/CNT_IL_SiO₂는 원자 분산 Pt를 안정화시킬 수 있는 가벼운 원소 (Pt-N 및 Pt-Cl)에 의한 산란에 대해서만 피크를 나타냈다 (도 1의 g). 3Pt/CNT_IL은 NP 및 원자 분산 사이트 둘 다에 대한 EXAFS 피크를 보여 주었다 (도 1의 f). HAADF-STEM 및 EXAFS 분석은 원자 분산 금속 촉매 제조에 대한 이론적 근거를 분명히 보여준다.
- [0077] 본 발명에서 광범위한 Pt 로딩 (1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 및 10 wt%)을 갖는 Pt 촉매 제조에 대한 접근 방식을 확장했다.
- [0078] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 Pt 로딩의 촉매로 개발된 합성 전략의 입증을 나타낸 도면이다. a-d, 1 wt% (a), 3 wt% (b), 5 wt% (c) 및 10 wt% (d) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT 촉매의 HAADF-STEM 이미지이고, e-h, 1 wt% (e), 3 wt% (f), 5 wt% (g) 및 10 wt% (h) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT_IL 촉매의 HAADF-STEM 이미지이고, i-l, 1 wt% (i), 3 wt% (j), 5 wt% (k) 및 10 wt% (l) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT_IL_SiO₂ 촉매의 HAADF-STEM 이미지이다 (스케일 바: 5 nm).
- [0079] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 Pt 로딩을 갖는 촉매의 Pt 입자 크기 분포 히스토그램이다. a-d, 1 wt% (a), 3 wt% (b), 5 wt% (c) 및 10 wt% (d) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT 촉매의 크기 분포 히스토그램. e-h, 1 wt% (e), 3 wt% (f), 5 wt% (g) 및 10 wt% (h) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT_IL 촉매의 크기 분포 히스토그램. i-l, 1 wt% (i), 3 wt% (j), 5 wt% (k) 및 10 wt% (l) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT_IL_SiO₂ 촉매의 크기 분포 히스토그램이다. 히스토그램은 촉매의 HAADF-STEM 이미지에서 적어도 150 개 이상의 사이트를 계수함으로써 얻어졌다. 히스토그램의 오른쪽 상단에 표시되는 숫자는 Pt의 평균 크기와 표준 편차를 나타낸다.
- [0080] Pt/CNT의 HAADF-STEM 이미지 및 크기 분포 히스토그램 (도 2의 a 내지 d 및 도 3의 a 내지 d)은 Pt 로딩에 관계없이 bare CNT 상에 Pt NP의 형성을 명확하게 보여준다. Pt/CNT_IL 촉매의 경우, 원자 분산 Pt 사이트가 1 중량% 로딩에서 생성되었다 (도 2의 e 및 도 3의 e). 그러나, Pt 로딩이 증가함에 따라, 원자 분산 Pt 사이트의 희생시키면서 Pt NP의 밀도가 점진적으로 증가하는 것이 관찰되었다 (도 2의 f 내지 h 및 도 3의 f 내지 h). Pt/CNT_IL_SiO₂ 촉매 시리즈에 대해, Pt 나노입자의 밀도에서 형성이 더욱 저해되었다. 원자 분산 Pt 사이트는 1 wt% 및 3 wt% 촉매에 대해 독점적으로 형성되었다 (도 2의 i, j 및 도 3의 i, j). 5 wt%부터, Pt 나노입자가 진화하기 시작하였고, 나노입자의 일부는 10 wt% 촉매에서 증가되었다 (도 2의 k, l 및 도 3의 k, l).
- [0081] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 IL 및 SiO₂ 코팅 단계를 통한 촉매의 XRD 패턴의 발전(Evolution)을 나타낸다. a-d, 1 wt% (a), 3 wt% (b), 5 wt% (c) 및 10 wt% (d) Pt 로딩을 갖는 Pt/CNT, Pt/CNT_IL 및 Pt/CNT_IL_SiO₂ 촉매 시리즈의 XRD 패턴이다.
- [0082] 촉매의 시리즈의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴 (도 4)은 HAADF-STEM의 결과를 확인했다. 3 wt%, 5 wt% 및 10 wt% Pt 촉매의 세트 (도 4의 b 내지 d)의 경우, XRD는 면-중심-입방체(face-centred-cubic; fcc) Pt의 (111)면에 대응하여 약 40 ° 부근에서 Pt/CNT_IL_SiO₂, Pt/CNT_IL, 및 Pt/CNT Pt 순서로 점진적으로 강화된다.
- [0083] 하기 표 2는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 Pt 로딩을 갖는 촉매의 ICP-OES 결과를 나타낸다.

표 2

[0084]

Sample	Loading (wt%)
1Pt/CNT	0.9
1Pt/CNT_IL	0.9
1Pt/CNT_IL_SiO ₂	0.9
3Pt/CNT	2.7
3Pt/CNT_IL	2.6
3Pt/CNT_IL_SiO ₂	2.7
5Pt/CNT	4.8
5Pt/CNT_IL	4.8
5Pt/CNT_IL_SiO ₂	4.7

10Pt/CNT	9.8
10Pt/CNT_IL	9.6
10Pt/CNT_IL_SiO ₂	9.5

[0085] 이는 HAADF-STEM 결과와 일치한다. 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry; ICP-OES) 분석 (표 2)은 Pt의 실제 로딩이 모든 촉매의 시리즈에 대한 공칭 로딩(nominal loadings)과 유사하다는 것을 나타냈다. HAADF-STEM, XRD 및 ICP-OES 결과는 "포착 및 고정화" 전략이 일반적으로 단일 원자까지 매우 작은 NP를 생성하는 데 효과적이라는 것을 보여주었다.

[0086] 원자 분산 촉매를 생성하기 위한 이온성 액체(IL) 및 SiO₂ 코팅의 역할

[0087] 원자 분산 금속 촉매를 생성하기 위한 IL 및 SiO₂ 코팅의 역할을 명확하게 하기 위해, 각각의 합성 단계를 추적하였다.

[0088] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 지지체 재료의 모폴로지 관찰을 나타낸 도면이다. a, b, CNT (a) 및 CNT_IL (b)의 HRTEM 이미지이다.

[0089] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 CNT 상의 IL 코팅 후 비정질 탄소 코팅 층의 형성을 나타낸 그래프이다. CNT 및 CNT_IL의 XRD 패턴이다.

[0090] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 CNT 및 CNT_IL 내에서 탄소의 결합 상태의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다. a, b, CNT (a) 및 CNT_IL (b)의 탄소 1s XPS 스펙트럼.

[0091] 450 °C에서 이온성 액체(IL) 흡착 및 저온 어닐링 후, CNT 및 CNT_IL의 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HRTEM) 이미지에 의해 밝혀진 바와 같이, CNT 상에 비정질 탄소 층이 균일하게 생성되었다 (도 5의 a, b). 이들의 XRD 패턴 (도 6) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼 (도 7)은 비정질 층 (보충 노트 1)의 형성을 추가로 확인 하였다.

[0092] [보충 노트 1]

[0093] CNT상에 이온성 액체(IL) 코팅 후 비정질 탄소층의 생성

[0094] CNT_IL (도 5의 a 및 b)의 HRTEM 이미지는 IL 코팅 후 비정질 탄소 층의 형성을 나타낸다. 이들의 XRD 패턴 (도 6) 및 탄소 1s XPS 스펙트럼 (도 7)은 HRTEM 결과를 확증했다. CNT는 약 25 °의 그라파이트 (002)에 상응하는 샤프한 XRD 피크를 보여 주었고, 반면에 CNT_IL은 비정질 탄소의 형성을 암시하는 넓은 슬더 피크와 함께 더 낮은 크기의 그라파이트 (002) 피크를 나타내었다. 마찬가지로, 2 개의 지지체의 XPS 스펙트럼은 CNT가 대부분 sp² C = C 결합으로 이루어졌으며, CNT_IL은, HRTEM 이미지에 따라 sp² C = C 결합과 함께 상당한 양의 sp³ C-C 결합 및 C-O(N) 결합을 포함함을 나타냈다.

[0095] 하기 표 3은 본 발명의 실시예에 따른 CNT 및 CNT_IL의 원소 분석 결과를 나타낸다.

표 3

[0096]

Sample	Contents (wt%)				
	C	H	N	O	S
CNT	94.8	0.1	0	2.5	0
CNT_IL	72.6	1.6	13.6	10.8	0

[0097] CNT 및 CNT_IL의 원소 분석 결과 (표 3)는 CNT_IL (13.6 wt% 질소 및 10.8 wt% 산소) 내에서 헤테로원자 함량이 CNT 내 (0 wt% 질소 및 2.5 wt% 산소)에서 보다 크게 증가함을 나타냈다.

[0098] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 Pt 전구체 및 합침된 샘플에 대한 XANES 스펙트럼을 나타낸다. a-c, H₂PtCl₆, 3Pt/CNT_Imp, 및 3Pt/CNT_IL_Imp (a)의 L₃-에지 XANES 스펙트럼과 11,560 eV와 11,580eV (b) 및 11,580 eV와 11,700 eV (c) 사이의 확대 그래프이다.

[0099] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 Pt 전구체 및 함침된 샘플에 대한 EXAFS 스펙트럼이다. a-c, Pt L_{3-} 에지 k^3 -가중 EXAFS 스펙트럼 및 H_2PtCl_6 (a), 3Pt/CNT_Imp (b) 및 3Pt/CNT_IL_Imp (c)의 베스트 핏을 나타낸다.

[0100] XAS 분석 (도 8 및 도 9)은 헤테로원자-풍부한 탄소층을 형성한 후 Pt 전구체와 지지체 사이의 향상된 상호 작용에 대한 중요한 증거를 제공했다. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 및 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 의 함침된 CNT (3Pt/CNT_Imp) 및 CNT_IL (3Pt/CNT_IL_Imp)의 Pt L_{3-} 에지 X-선 흡수 근방 구조(X-ray absorption near edge structure; XANES) 스펙트럼은 에지 내와 후면-에지 영역(post-edge regions) 전구체 상태 및 함침된 상태의 뚜렷한 차이를 나타낸다 (도 8의 a 및 보충 노트 2). 3Pt/CNT_Imp 및 3Pt/CNT_IL_Imp는 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 의 것으로부터 그들의 XANES 스펙트럼에서 유사한 변화를 보인 반면, 두 샘플은 피크 B의 강도에서 명백한 차이를 보였으며, 이는 Pt 5d 및 Cl 3d 상태의 혼성화에 기인한다.

[0101] [보충 노트 2]

[0102] Pt와 IL 코팅된 CNT 간의 화학적 상호 작용에 대한 조사

[0103] $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 및 그 함침된 샘플 (도 8의 a 및 b)에 대한 XANES 스펙트럼의 비교는 에지 (피크 A)가 더 낮은 에너지로 이동하고 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 함침한 후 백색 라인 강도가 감소함을 나타낸다. 이는 Cl 리간드의 부분 분해와 함께 Pt 전구체의 Pt^{4+} 에서 Pt^{2+} 로의 환원을 나타낸다. 함침 후 전구체 분해는 또한 H_2PtCl_6 의 팔면체 구성을 나타내는 피크 C, D 및 E에 대한 감소된 강도 (도 8의 c)에 의해 식별될 수 있다. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 는 CNT와 CNT_IL 모두에서 유사하게 감소되었지만, Pt 5d와 Cl 3d 상태의 혼성화에서 발생하는 피크 B와 명확한 차이가 발견되었다. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 와 비교하여 3Pt/CNT_Imp에서 피크 B의 작은 감소가 관찰되었지만, 3Pt/CNT_IL_Imp (도 8의 c)에서 현저한 감소가 나타났으며, 이는 Pt/CNT_IL_Imp와의 Pt-Cl 결합의 추가적인 절단(breaking)을 나타낸다.

[0104] 하기 표 4는 본 발명의 실시예에 따른 H_2PtCl_6 , 3Pt/CNT_Imp 및 3Pt/CNT_IL_Imp의 Pt L_{3-} 에지 k^3 -가중 EXAFS 스펙트럼에 대한 피팅 파라미터를 나타낸다.

표 4

Sample	Shell	CN	R (Å)	σ^2 (10^3 Å^2)	ΔE_0 (eV)	R factor (%)
H_2PtCl_6	Pt-Cl	6.05 ± 0.48	2.32 ± 0.00	2.3 ± 0.6	11.5 ± 0.9	0.6
3Pt/CNT_Imp	Pt-Cl	4.09 ± 0.37	2.31 ± 0.01	4.0 ± 0.6	12.0 ± 1.2	1.2
3Pt/CNT_IL_Imp	Pt-N	1.33 ± 0.44	2.04 ± 0.03	1.0*	11.0 ± 1.2	0.7
	Pt-Cl	4.49 ± 0.52	2.31 ± 0.00	2.7 ± 0.7		

[0106] 피크 B의 강도는 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 의 강도에서 3Pt/CNT_Imp에 대해 약간만 감소했으며, 3Pt/CNT_IL_Imp에서 현저한 감소가 관찰되었으며, 이는 Pt/CNT_IL_Imp에서 추가적인 Pt-Cl 결합 파괴가 발생할 수 있음을 나타낸다. 이 샘플 시리즈에 대한 EXAFS 분석 (도 9 및 표 4)은 Pt-N 결합이 Pt-Cl 결합과 함께 3Pt/CNT_IL_Imp에 대해 새롭게 진화한 반면, 3Pt/CNT_Imp는 Pt-Cl 결합만을 가짐을 보여 주었다. 이들 결과로부터, 함침 공정 동안 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 가 CNT_IL 내에서 Cl에서 N으로의 리간드 교환에 의해 추가로 안정화되어 Pt 전구체의 강한 흡수를 제공할 수 있다고 가정한다. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 와 3Pt/CNT_IL_Imp 사이의 강한 상호 작용은 함침된 Pt 전구체의 활성화 과정에 영향을 미쳐서 최종 Pt 전구체의 분산 상태에 영향을 줄 수 있다.

[0107] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 열 활성화 동안 방출된 가스 제품에 대한 MS 분석 이미지이다. a-c, 2 % H_2/Ar 조건에서 열 활성화 동안 함침된 3Pt/CNT, 3Pt/CNT_IL 및 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 MS 스펙트럼이다: (a) H_2 , (b) HCl 및 (c, d) Cl₂.

- [0108] 2 % H₂/Ar 가스 흐름에서 실온(RT)에서 500 °C로 온도를 올리면서 질량 분석기와 결합된 석영 흐름 반응기에서 소비 및 탈착된 가스를 모니터링하여 함침된 촉매의 열 활성화 과정을 분석했다 (도 10). 3Pt/CNT_Imp를 활성화 할 때, H₂ 소비에 대한 급격한 피크가 약 150 °C에서 관찰되었으며 (도 10의 a), HCl 생성에 대한 피크 (도 10의 b)와 함께 H₂PtCl₆ · 6H₂O가 HCl로 분해됨을 암시한다.
- [0109] Cl₂ 로의 추가 분해는 H₂ 소비없이 약 200 °C (도 10의 c)에서 관찰될 수 있다. 이러한 MS 결과로부터, H₂에 의해 분해된 H₂PtCl₆ · 6H₂O 분자가 Cl₂ 가스를 생성하는 반응 $\text{Pt-Cl} + \text{Cl-Pt} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Pt-Pt}$ 를 통해 Pt NPs로 응집될 만큼 충분히 이동되었다고 가정한다. 3Pt/CNT_Imp에서의 빠른 활성화와는 달리, H₂ 소비 (도 10의 a) 및 HCl 생성 (도 10의 b)의 넓은 피크에 의해 밝혀진 바와 같이, 활성화는 3Pt/CNT_IL_Imp에 대해 느려졌다. 또한, 3Pt/CNT_IL_Imp에서, Cl₂는 또한 더 높은 온도에서 진화하였고, Cl₂의 피크 면적은 3Pt/CNT_Imp의 것에 비해 크게 감소 하였다 (도 10의 c). 3Pt/CNT_IL_Imp에 대한 H₂PtCl₆ · 6H₂O의 강한 앵커링은 분해를 지연시켜 생성된 원자 분산 사이트가 나노입자로의 응집을 억제하면서 안정적으로 분리될 수 있는 것으로 보인다.
- [0110] 다음으로, SiO₂ 코팅의 역할을 조사 하였고, 이는 H₂PtCl₆ · 6H₂O 함침된 분말을 테트라에틸 오르소실리케이트 (tetraethyl orthosilicate; TEOS)와 혼합함으로써 수행하였다.
- [0111] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 SiO₂ 보호층 에칭 전 3Pt/CNT_IL_SiO₂의 모폴로지 및 조성 분석을 나타낸 도면이다. a-d, SiO₂ 에칭 전의 3Pt/CNT_IL_SiO₂의 HAADF-STEM 이미지. e-i, 탄소 (e), 질소 (f), 산소 (g), 실리콘 (h) 및 백금 (i)에 대한 SiO₂ 에칭 전 3Pt/CNT_IL_SiO₂의 EDS 매핑 이미지이다.
- [0112] TEOS는 산 또는 염기 촉매를 사용하지 않고 임베드된 H₂PtCl₆ · 6H₂O에 의해 인시추(in situ) 중합되어 Pt/CNT_IL 표면 상에 SiO₂ 층의 형성을 유도하였다. HF 에칭 전의 3Pt/CNT_IL_SiO₂의 HAADF-STEM 이미지는 SiO₂ 보호층이 CNT_IL 상에 지지된 원자 분산 Pt를 코팅함을 보여 주었다 (도 11의 a 내지 c). 3Pt/CNT_IL_SiO₂의 HAADF-STEM 및 에너지-분산 X-선 분광법(X-ray spectroscopy; EDS) 매핑 이미지는 Pt, C 및 N과 함께 Si 및 O의 존재를 나타냈다 (도 11의 d 내지 i).
- [0113] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 Pt와 SiO₂ 보호층 사이의 화학적 상호작용을 면밀히 살피기 위해 합성 동안 중간 샘플의 XANES 및 XPS 분석이다. a, Pt L₃-에지 XANES 및 b, 3Pt/CNT_IL_Imp, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act 및 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act_HF의 Pt 4f XPS 스펙트럼. c, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂ 및 CNT_IL_SiO₂의 Si 2p XPS 스펙트럼 (자세한 내용은 보충 노트 3 참조).
- [0114] **[보충 노트 3]**
- [0115] 본 발명의 실시예에 따른 **Pt와 SiO₂ 코팅층 사이의 화학적 상호 작용에 대한 조사**
- [0116] Pt와 SiO₂ 층 사이의 화학적 상호작용은 각 준비 단계에 대한 XANES 및 XPS 분석에 의해 조사되었다 (도 12). CNT_IL 지지체가 (i) Pt 전구체로 함침되고, (ii) SiO₂ 층으로 코팅되고, (iii) H₂로 활성화되고, (iv) HF에 의해 에칭된 후, XANES 스펙트럼을 획득하였다. 샘플들은 순서대로 3Pt/CNT_IL_Imp, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act, 및 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act_HF로 표시되었다. Pt L₃-에지 XANES (도 12의 a)와 Pt 4f XPS (도 12의 b) 스펙트럼을 비교하면, 에지 또는 피크 위치에 큰 변화가 발견되지 않았으며, 이는 실리카 층의 추가를 나타내는 Pt의 전자 구조에서 최소한의 변화를 발휘했음을 나타낸다.
- [0117] 마찬가지로, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act 및 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act_HF는 이들 사이에 에지 또는 피크 시프트가 없는 유사한 XANES 및 XPS 스펙트럼을 나타내었고, 이는 실리카 층의 제거가 Pt의 전자 구조를 변경하지 않음을 의미한다. XANES 및 XPS 스펙트럼의 현저한 변화는 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂ 및 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂Act 샘플 사이에서만 관찰되었으며, 활성화 공정 만이 Pt의 전자 구조에 영향을 미쳤다는 것을 시사한다. 또한, 3Pt/CNT_IL_Imp_SiO₂의 Si 2p XPS 스펙트럼을 실리카-층-코팅된 CNT_IL (CNT_IL_SiO₂)과 비교 하였다. 도 12의 c는 Pt의 존재가 Si의 화학적 상태에 큰 영향을 미치지 않음을 보여 주었다. XANES 및 XPS 결과로부터, Pt와

Si 사이의 중요한 분자 내 상호 작용은 발견되지 않았다.

[0118] Pt 및 SiO₂ 층 사이의 중요한 화학적 상호 작용은 XANES와 XPS 분석 (도 12 및 보충 노트 3)에 의해 확인되지 않았지만, SiO₂ 층은 함침된 H₂PtCl₆ · 6H₂O의 열 활성화 거동에 영향을 줄 수 있다. H₂/Ar 가스 흐름 하에서 취해진 3Pt/CNT_IL_SiO₂_Imp의 MS 스펙트럼은 3Pt/CNT_IL_Imp와 유사한 H₂의 동시 소비(concomitant consumption)를 가지는 HCl에 대해 광범위한 피크를 나타냈다 (도 10의 a 및 b). 3Pt/CNT_IL_SiO₂_Imp는 Cl₂ 진화 피크를 나타냈으며, 이는 3Pt/CNT_IL_Imp (도 10의 c 및 d)의 것과 비교하여 더 높은 온도로 시프트되었으며, SiO₂ 코팅이 Pt 종의 응집을 추가로 완화할 수 있음을 시사한다.

[0119] 다른 귀금속에 대한 전략의 일반적인 적용 가능성

[0120] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 합성 전략을 다른 귀금속에 일반적으로 적용성을 나타낸 도면이다. a-h, 30s/CNT (a), 30s/CNT_IL_SiO₂ (b), 1.5Ru/CNT (c), 1.5Ru/CNT_IL_SiO₂ (d), 1.5Rh/CNT (e), 1.5Rh/CNT_IL_SiO₂ (f), 3Ir/CNT (g) 및 3Ir/CNT_IL_SiO₂(h)의 HAADF-STEM 이미지이다 (스케일 바: 2 nm).

[0121] 도 14은 본 발명의 실시예에 따른 M/CNT_IL_SiO₂ 촉매의 모폴로지를 나타낸 도면이다. a-d, 30s/CNT_IL_SiO₂ (a), 1.5Ru/CNT_IL_SiO₂ (b), 1.5Rh/CNT_IL_SiO₂ (c), and 3Ir/CNT_IL_SiO₂ (d)의 저배율 HAADF-STEM 이미지이다.

[0122] 도 15은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 금속을 가진 촉매의 금속 입자 크기 분포 히스토그램이다. a-h, 30s/CNT (a), 30s/CNT_IL_SiO₂ (b), 1.5Ru/CNT (c), 1.5Ru/CNT_IL_SiO₂ (d), 1.5Rh/CNT (e), 1.5Rh/CNT_IL_SiO₂ (f), 3Ir/CNT (g), 및 3Ir/CNT_IL_SiO₂ (h)의 크기 분포 히스토그램이다. 히스토그램은 촉매의 HAADF-STEM 이미지에서 150 개 이상의 계수함으로써 획득되었다. 히스토그램의 오른쪽 상단에 표시되는 숫자는 Pt의 평균 크기와 표준 편차를 나타낸다.

[0123] 다음으로 “포착 및 고정화” 전략을 다른 귀금속 (Os, Ru, Rh 및 Ir)에 적용했다. Pt 촉매 시리즈와 일치하게, HAADF-STEM 이미지 (도 13 및 도 14)와 그 크기 분포 히스토그램 (도 15)은 IL 및 SiO₂ 코팅 단계가 원자 분산 귀금속 종을 발생 시킨다는 것을 분명히 보여주었다 (M/CNT_IL_SiO₂; M = Os, Ru, Rh 및 Ir). 반면, 금속 NPs는 bare CNT (M/CNT)에서 생성되었다.

[0124] 도 16는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 금속 종을 가진 촉매에 대한 EXAFS 스펙트럼이다. a-h, 30s/CNT (a), 30s/CNT_IL_SiO₂ (b), 1.5Ru/CNT (c), 1.5Ru/CNT_IL_SiO₂ (d), 1.5Rh/CNT (e), 1.5Rh/CNT_IL_SiO₂ (f), 3Ir/CNT (g), and 3Ir/CNT_IL_SiO₂ (h)의 EXAFS 스펙트럼 및 베스트 핏을 나타낸다.

[0125] 하기 표 5는 본 발명의 실시예에 따른 M/CNT 및 M/CNT_IL_SiO₂ 촉매의 k³-가중 EXAFS 스펙트럼에 대한 피팅 파라미터를 나타낸다 (Os: Os L₃-에지, Ru: Ru K-에지, Rh: Rh K- 에지, Ir : Ir L₃-에지).

표 5

Sample	Shell	CN	R (Å)	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)	$\ddot{A}E_0$ (eV)	R factor (%)
30s/CNT	Os-C	2.67 ± 0.58	2.05 ± 0.02	5.0*	-0.2 ± 3.5	2.8
	Os-Os	4.65 ± 1.46	2.65 ± 0.02	8.1 ± 2.0		
30s/CNT _IL_SiO ₂	Os-N	2.67 ± 0.28	2.14 ± 0.02	5.0*	15 ± 2.6	2.2
	Os-(N)-C	3.04 ± 0.97	2.88 ± 0.04	10.0*		
1.5Ru/CNT	Ru-C	6.60 ± 0.71	2.07 ± 0.01	10.0*	-2.2 ± 2.4	3.2
	Ru-Ru	5.00 ± 1.06	2.72 ± 0.02	20.0*		

1.5Ru/CNT_IL-SiO ₂	Ru-N	2.80 ± 0.35	2.09 ± 0.01	5.0*	2.6 ± 3.5	0.8
	Ru-Cl	1.07 ± 0.60	2.35 ± 0.08	20.0*		
	Ru-Ru	3.66 ± 1.79	2.73 ± 0.04	24.8 ± 0.6		
1.5Rh/CNT	Rh-C	4.21 ± 0.57	2.09 ± 0.01	5.0*	-4.0 ± 2.2	2.4
	Rh-Rh	4.03 ± 0.41	2.69 ± 0.01	10.0*		
1.5Rh/CNT_IL-SiO ₂	Rh-N	2.73 ± 0.81	2.05 ± 0.01	2.8 ± 1.8	-1.3 ± 2.5	3.2
	Rh-Cl	0.90 ± 0.19	2.30 ± 0.08	3.0*		
3Ir/CNT	Ir-C	4.12 ± 0.54	2.05 ± 0.01	7.8 ± 1.2	4.3 ± 0.8	0.3
	Ir-Ir	6.18 ± 0.42	2.67 ± 0.00	7.6 ± 0.3		
3Ir/CNT_IL-SiO ₂	Ir-N	3.20 ± 0.28	2.04 ± 0.01	5.0*	9.5 ± 0.0	2.8
	Ir-Cl	1.39 ± 0.15	2.34 ± 0.01	5.0*		

[0127] HAADF-STEM 결과는 Os L₃, Ru K, Rh K 및 Ir L₃-에지 EXAFS 분석에 의해 추가로 확증되었다 (도 16 및 표 5). M/CNT_IL-SiO₂ 샘플의 EXAFS 스펙트럼은 Ru/CNT_IL-SiO₂를 제외하고는 경질 원소 (M-N 및 M-Cl)와의 결합에 대한 피크만을 나타냈으며, M/CNTs의 스펙트럼은 M-C 산란과 함께 M-M에 대한 피크를 나타냈다. Ru/CNT_IL-SiO₂에서, 작은 클러스터는 부분적으로 생성되었지만 대부분은 원자 분산 사이트였다 (도 15의 d).

[0128] 원자 분산 촉매 및 그 기원의 ORR 활성 및 선택성.

[0129] 광범위한 조성을 커버하는 원자 분산 귀금속 촉매는 촉매 경향을 조사하기 위한 플랫폼으로서 역할을 할 수 있다. 원자적으로 분산되고 나노입자 촉매 각각에 대한 모델 시스템으로서 5 세트의 M/CNT_IL-SiO₂ 및 M/CNT 촉매를 이용함으로써, ORR에 대한 촉매 활성 및 선택성 경향을 조사 하였다. 촉매의 전기 촉매 특성은 산성 전해질 (0.1 M HClO₄) 내에서 회전 링 디스크 전극(rotating ring-disk electrode; RRDE) 기술을 사용하여 평가되었다.

[0130] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 금속 촉매와 그 나노입자 대응물의 ORR 활성 및 선택성의 비교를 나타낸 도면이다. a-e, CNT 및 CNT_IL-SiO₂ 상에 지지된 30s (a), 1.5Ru (b), 1.5Rh (c), 3Ir (d) 및 3Pt (e)의 ORR 분극 곡선 및 H₂O₂ 수율이고, f, -0.5 mA cm⁻²에서 10 개의 촉매의 H₂O₂ 수율이다 (M/CNT 및 M/CNT_IL-SiO₂는 각각 MNP 및 M₁로 표시됨).

[0131] 촉매의 ORR 분극 곡선 및 H₂O₂ 수율 (도 17의 a 내지 e)은 M/CNT 촉매와 비교하여 M/CNT_IL-SiO₂ 촉매에서 촉매 활성 및 선택성이 크게 변경된 것을 명확하게 나타내었다.

[0132] Pt/CNT_IL-SiO₂ (0.44 V)의 ORR (-0.1 mA cm⁻²에서 포텐셜로 정의)에 대한 개시 전위는 Pt/CNT (0.97 V)의 것에 비해 530 mV 감소 하였다. 마찬가지로, 원자 분산 Os, Ru, Rh 및 Ir 촉매는 NP 대응물에 비해 각각 375 mV, 345 mV, 195 mV 및 335 mV만큼 오버포텐셜의 음의 시프트를 나타냈다. 선택성 측면에서, 5 개의 M/CNT 촉매는 모두 거의 0 %의 H₂O₂ 수율을 나타냈지만, M/CNT_IL-SiO₂ 촉매는 -0.5mA cm⁻²에서 18.8 % (Os/CNT_IL-SiO₂)에서 63.7 % (Pt/CNT_IL-SiO₂)의 금속 유형에 따라 다양한 H₂O₂ 수율을 나타냈다 (도 17의 f).

[0133] 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 ORR 내구성을 나타낸 도면이다. a, ADT 전 및 후에 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 H₂O₂ 수율 및 ORR 분극 곡선 및 b, ADT 후 3Pt/CNT_IL-SiO₂의 HAADF-STEM 이미지이다.

[0134] Pt/CNT_IL-SiO₂의 활성 및 선택성은 가속열화시험(Accelerated Degradation Test; ADT) 후에 안정적으로 보존되었으며, 이는 5,000 사이클에 대한 50 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 N₂-포화된 조건에서 0.6 V에서 1.0 V 사이의 포텐셜을 사이클링함으로써 수행되었다 (도 18의 a). ADT 후의 HAADF-STEM 이미지 (도 18의 b)는 원자 분산 Pt 사이트가 응집없이 잘 보존되었음을 보여 주었다.

[0135] 원자 분산 M/CNT_IL-SiO₂ 촉매로부터 나타나는 촉매 특성의 기원을 밝히기 위해, 이들 촉매에서 관찰된 선택성 경향에 중점을 두었다. 연관 메커니즘을 고려하면, O₂는 *OOH의 형태로 표면 상에 흡착되고 H₂O를 생성하는 O-O

결합 절단(bond cleavage)에 의해 순차적으로 환원된다 (반응식 1 내지 반응식 3).

[0136] $*O_2 + (H^+ + e) \rightarrow *OOH$ (반응식 1)

[0137] $*OOH + (H^+ + e) \rightarrow *O + H_2O$ (반응식 2)

[0138] $*O + (2H^+ + 2e) \rightarrow H_2O$ (반응식 3)

[0139] 이 메커니즘에서, *OOH에서 O-O 결합의 절단이 환원 동안 선호되지 않으면, H₂O₂가 생성된다 (반응식 1 및 반응식 4).

[0140] $*O_2 + (H^+ + e) \rightarrow *OOH$ (반응식 1)

[0141] $*OOH + (H^+ + e) \rightarrow H_2O_2$ (반응식 4)

[0142] 이러한 기계적인 고려 사항은 ORR의 선택성이 O-O 결합 절단의 경향에 의해 결정됨을 시사한다. 따라서, M/CNT보다 M/CNT_IL_SiO₂의 더 높은 H₂O₂ 선택성은 앙상블(ensemble) 또는 중공 사이트의 부재로 인해 O₂의 해리 흡착이 일어날 수 없는 기하학적 효과에 의해 주로 설명될 수 있다. 그러나, 5 개의 M/CNT_IL_SiO₂ 촉매들 중에서 H₂O₂ 수율의 변화는 기하학적 효과에 의해서만 완전히 설명될 수는 없다. 원자 분산 촉매의 선택성 변화 경향을 명확히 하기 위해, ORR의 연관 메커니즘에서 선택성에 대한 결정 인자를 추가로 조사 하였다.

[0143] 관련 메커니즘에서, O-O 결합 절단의 경향은 2 개의 경쟁 반응 (반응식 2 및 반응식 4)에 의해 결정된다. 이론 계산을 통해 보고된 논문에 따르면, O-O 결합 보존의 열역학적 성향은 촉매의 산소흡착세기가 결정한다. 따라서 이를 시증하기 위하여 각각의 원자 분산 촉매에 대한 화학 흡착된 O₂의 결합 세기를 구하였다.

[0144] 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 원자 분산 촉매의 O₂ TPD 프로파일 및 이들 촉매의 O₂ TPD 피크 온도 및 H₂O₂ 수율 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. a-c, 원자 분산 촉매의 O₂ TPD 스펙트럼 (a) 및 40 °C와 40 °C (b) 및 30 °C와 170 °C (c) 사이의 확대 그래프이다. d, 원자 분산 촉매의 제 1 O₂ 탈착 피크 온도와 H₂O₂ 수율 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. e, 제 2 O₂ 탈착 피크 온도 및 원자 분산 촉매의 H₂O₂ 수율 사이의 관계를 나타낸 그래프이다. 제1 비대칭 O₂ 탈착 피크는 해리 흡착 없이 O₂ 분자의 탈착에서 비롯된다. 제 2 대칭 O₂ 탈착 피크는 해리 흡착으로 O₂ 분자의 탈착에 의해 발생한다.

[0145] O₂ 온도 프로그램된 탈착(temperature programmed desorption; TPD) 분석을 수행하여 원자 분산 촉매에 대한 화학 흡착된 O₂의 결합 강도를 얻었다 (도 19의 a 내지 c). 흥미롭게도, 산소의 결합 강도를 나타내는 촉매의 O₂ 탈착에 대한 피크 온도는 H₂O₂ 수율 (도 19의 d 및 e)과 반대 선형 관계(inverse linear relation)를 가지고 있는 것을 확인하였다.

[0146] 결론

[0147] 요약하면, 원자 분산 귀금속 촉매의 일반화된 제조 방법에 대한 새로운 접근법을 제안했다. 본 발명의 방법은 함침 동안 헤테로 원자-풍부 층을 갖는 금속 전구체를 "트랩핑(trapping)"하고 열 활성화 동안 SiO₂ 층으로 이들을 "고정화(immobilizing)"함으로써, 원자 분산 사이트를 우선적으로 생성한다. 이 방법은 다양한 원자 분산 귀금속 촉매 (Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt)의 제조를 가능하게 하였으며, 이는 ORR에 대한 활성 및 선택성 경향을 조사하기 위한 모델 촉매로서 작용 하였다.

[0148] 원자 분산 촉매는 NP 대응물에 비해 더 높은 H₂O₂ 선택성 및 지연 ORR 활성을 나타내었으며, 이는 독특한 기하학적 배열과 결합하여 약한 산소 결합 에너지에 기인한다. 원자 분산 촉매 중에서, 촉매의 산소결합세기는 H₂O₂ 생성에 대한 선택성을 결정하는 주요 파라미터로서 확인되었으며, 원자 분산 Rh는 가장 높은 개시 포텐셜을 나타냈다. 본 발명은 원자 분산 촉매의 제조 화학에 대한 통찰력을 제공하고 촉매 특성에 대한 더 나은 이해를 제공하여 원자 분산 촉매의 합리적인 설계에 새로운 장을 마련할 수 있다.

[0149] 실험방법

[0150] CNT 상에 이온성 액체(IL) 코팅

[0151] 사용 전에, CNT (MR 99, Carbon Nano-material Technology Co.)를 열 어닐링 및 산 처리에 의해 정제하여 이전에 보고된 절차에 따라 금속성 불순물을 제거 하였다. 산-처리 된 CNT 0.1 g을 마노 유발(agate mortar)에서 15 분 동안 1.44 g의 IL (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), Aldrich, 98 %)과 혼합하였다. 점착성 혼합물을 도가니로 옮기고 $5.3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 램핑 속도에서 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, N_2 조건 하에서 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 유지시켰다. 열처리된 분말을 유발로 분쇄하고 충분한 양의 아세톤 (Samchun chemicals, 99.5 %)으로 진공 여과에 의해 세척하여 CNT 상에서 물리 흡착된 IL을 제거하고, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 건조시켰다.

[0152] 촉매의 준비

[0153] 습식 함침(wet impregnation) 및 열 환원법에 의해 촉매의 시리즈를 제조 하였다. M/CNT 및 M/CNT_IL 촉매를 제조하기 위해, 원하는 양의 지지체 (CNT 또는 CNT_IL) 및 금속 전구체를 아세톤 내에서 혼합하고, 실온에서 교반하면서 건조시켰다. Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt의 경우, $\text{H}_2\text{OsCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa aesar), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa aesar), $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa aesar), 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Umicore) 금속 전구체로서 각각 사용되었다. Pt 촉매의 경우, 금속 로딩량은 1 중량% 내지 10 중량%로 다양 하였다. $0.58\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 램핑 속도로 실온에서 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 H_2 흐름에서 2 시간 동안 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지함으로써 금속 전구체-함침된 지지체를 활성화시켰다. 금속 상에 흡착된 수소는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 (램핑 속도: $2.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 동안 N_2 흐름에서 유지함으로써 제거되었다. M/CNT_IL- SiO_2 촉매의 제조를 위해, 0.1 g의 금속 전구체 함침된 CNT_IL을 5 분 동안 마노 유발상에서 2.5 ml의 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate) (Acros organics, 98 %)와 혼합하고 실온에서 밤새 건조시켰다. 활성화 후, 복합체를 10 wt% HF (J.T. Baker)에 용해시키고, 다량의 에탄올 (Samchun chemicals, 94.5 %)로 세정하여 실리카 층을 에칭 하였다.

[0154] 물리화학적 특성

[0155] HRTEM 및 HAADF-STEM 이미지는 200 kV의 가속 전압에서 작동하는 JEM-2100F 전자 현미경(JEOL) 및 XXX V 가속을 작동하는 양면 구면 수차(double-sided spherical aberration) (Cs) 보정기가 장착된 FEI Titan3 G2 60-300 현미경으로 촬영했다. 촉매의 XRD 패턴은 40 kV 및 200 mA에서 작동하는 Cu K α 방사선이 장착된 고훈력 X-선 회절 계 (Rigaku, D/MAX2500V/PC)에 의해 취득되었다. 촉매 중 Pt 함량은 ICP-OES 분석기 (Varian, 700-ES)에 의해 측정되었다. C, H, N, O 및 S에 대한 원소 분석은 원소 분석기 (Thermo, Flash 2000)에 의해 수행되었다. XPS 결과는 단색 Al K α 조사기구(monochromatic Al K α irradiated instrument) (ThermoFisher Scientific, ESCALAB 250XI)에 의해 취득되었다. XPS 스펙트럼은 Shirley-type 백그라운드 보정 후에 혼합된 (Gaussian 70, Lorentzian 30)-기능이 있는 XPSpeak41 소프트웨어를 사용하여 여러 피크로 분리하였다.

[0156] X-선 흡수 분광 분석

[0157] XAS는 Pohang Accelerator Laboratory의 Beamline 6D 및 10C에서 측정되었다. 저장 링은 3 GeV의 에너지 및 400 mA의 빔 전류에서 작동되었다. Si (111) 이중 결정 모노 크로메이터(monochromator)를 사용하여 입사 광자 에너지를 여과하고, 고차 고조파(high-order harmonics)를 제거하기 위해 Os L $_3$, Ir L $_3$, 및 Pt L $_3$ 에지에 대해 30 % 감소시켰다. Ru K 및 Rh K 에지의 경우, 높은 에너지 영역으로 인해 디튜닝(detuning)이 수행되지 않았다. XAS 측정을 위해, 샘플 분말을 자가-지지된 형태(self-supported form)로 펠렛화 하였다. 흡수 계수의 백그라운드 제거와 정규화 및 푸리에 변환된 k^3 -가중 EXAFS 스펙트럼에 대한 피팅(fitting)은 Athena 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. Pt의 진폭 감소 계수 (S_0^2)는 0.85로 고정되었고, 이는 Pt 포일의 EXAFS 스펙트럼의 피팅에 의해 얻어졌다. Os, Ru, Rh 및 Ir의 S_0^2 값은 각각 0.83, 0.94, 0.90 및 0.76으로 고정되었다.

[0158] 질량분석법 분석

[0159] 금속 전구체-함침된 샘플의 활성화 공정을 질량 분석기 (Pfeiffer vacuum GSD320)와 결합된 석영 유동 반응기에 서 분석 하였다. 샘플 30 mg을 실온에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 이후, 샘플을 He (50 ml min^{-1})로 30

분 동안 퍼지하고 2 % H₂/Ar (50 ml min⁻¹) 하에서 1 시간 동안 안정화시켰다. 마지막으로, 샘플을 2 % H₂/Ar 흐름 (50 ml min⁻¹) 하에서 10 ° C min⁻¹의 램핑 속도로 실온에서 500 °C로 가열하였다.

[0160] **전기 화학적 특성**

[0161] 전기 화학적 특성은 회전링-디스크 전극 (rotating ring-disk electrode; RRDE, Pine Research Instrumentation, AFE7R9GCPT)을 갖는 3 전극 전기 화학 전지(three-electrode electrochemical cell)에서 전기 화학적 분석기(electrochemical analyser, CH Instruments, CHI760E)에 의해 수행되었다. 상대 전극 및 기준 전극으로서 각각 그래파이트 로드 및 Ag/AgCl 전극(ALS)을 사용하였다. 전해질로서 0.1 M HClO₄ (GFS Chemicals, 70 %, Veritas 이중 증류)를 사용하였다. 측정 전에, RRDE를 1.0 μm 알루미늄 현탁액 및 0.3 μm 현탁액으로 순차적으로 연마하여 경면 가공(mirror finish)을 제공 하였다. 촉매 잉크는 촉매 5.8 mg, 탈이온수 100 μl, 나피온 (D521, DuPont) 50 μl 및 에탄올 (Samchun chemicals, 99.9 %) 1050 μl를 혼합하여 제조하고, 30 분 동안 초음파 처리 하였다. 제조된 잉크 48 μl를 RRDE의 유리질 탄소 디스크 (0.247 cm²) 상에 드롭-캐스팅 하였다. 촉매-코팅된 RRDE를 작업 전극으로 사용하였다.

[0162] 촉매의 ORR 활성 및 선택도는 O₂-포화된 전해질 내에서 5 mV s⁻¹의 스캔 속도 및 1,600 rpm의 전극 회전 속도에 서 선형 스위프 볼타메트리(linear sweep voltammetry; LSV)에 의해 측정되었다. 전상 전류(Capacitive currents)는 O₂-포화된 상태에서 측정된 것으로부터 N₂-포화된 전해질에서 얻은 LSV 데이터를 빼서 보정했다. *i*R-보상을 위한 용액 저항을 얻기 위해, 1,600 rpm 전극 회전 속도에서 100,000 Hz 내지 1 Hz에서 0.01 V의 AC 포텐셜 진폭으로, M/CNT의 경우 0.68 V 및 M/CNT_IL-SiO₂의 경우 0.4 V에서 각각 전기 화학적 임피던스 분광법을 수행 하였다. 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)으로부터의 고주파 영역에서 X-축의 절편을 용액 저항으로 측정하였다. 모든 전류가 *i*R-보상 후 수집되었다. H₂O₂ 수율은 다음 방정식에 의해 계산되었다: H₂O₂ 수율 (%) = 200/(1 + (N × *i*_d) / *i*_r), 여기서 N, *i*_d, 및 *i*_r은 수집 효율 (제조업체에서 제공한 0.37), 디스크 전류 및 링 전류로 표시한다. ADT는 5,000 사이클 동안 50 mV s⁻¹의 스캔 속도로 N₂-포화된 전해질 내에서 0.6 V 내지 1.0 V의 포텐셜 범위에서 순환 전압 전류법으로 수행되었다. 측정은 3 회 반복하고 평균 데이터를 나타내었다.

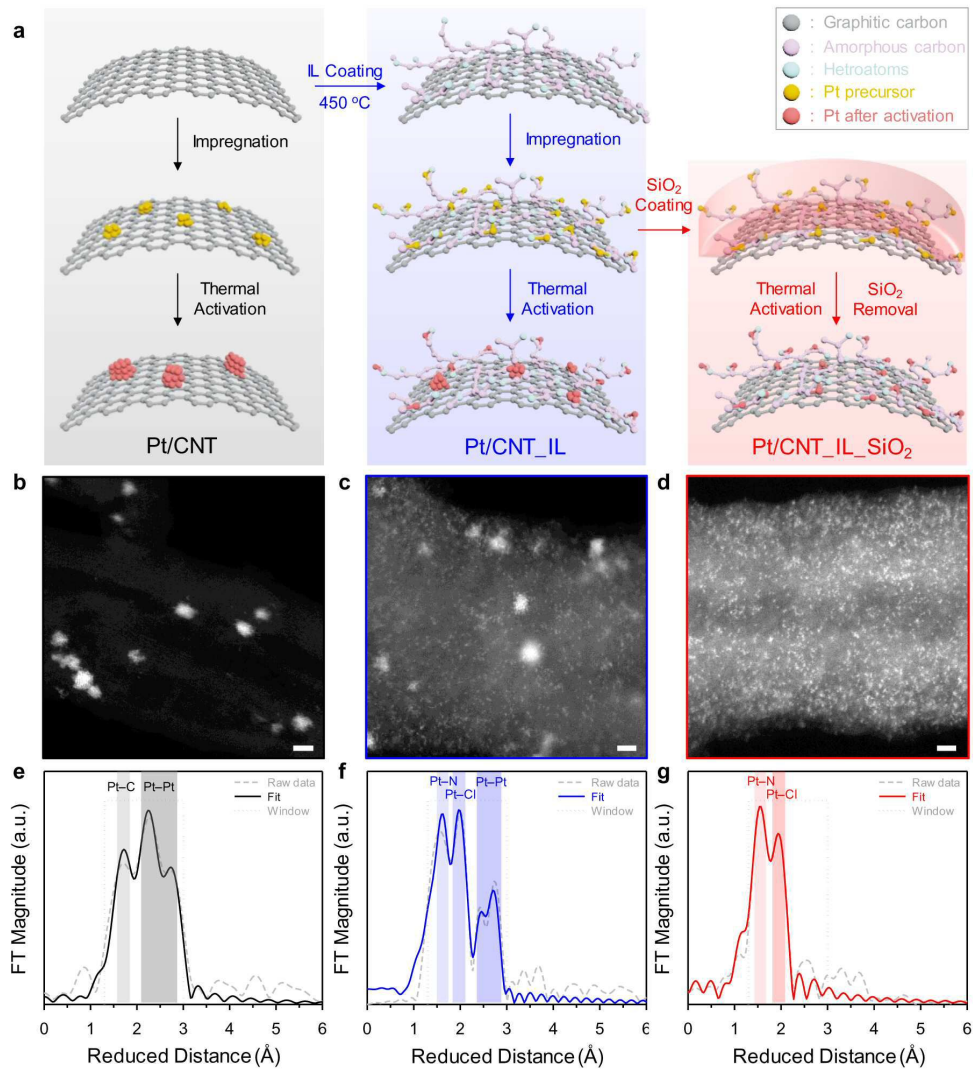
[0163] **O₂ TPD**

[0164] TPD 프로파일은 열전도도 검출기가 장착된 BELCAT II 기기 (Microtracbel)를 사용하여 수집되었다. 각각의 O₂ TPD 실험 전에, 0.05 g의 샘플을 He 흐름 하에 350 °C에서 1 시간 (가스 제거율: 10 °C min⁻¹) 동안 탈기시켜 사전-흡착된 O₂ 또는 H₂O 분자를 제거 하였다. 탈기 후, 샘플을 -50 °C로 냉각시키고, O₂ 흡착을 10 % O₂/He 가스 조건 하에서 1 시간 동안 수행한 다음, -50 °C에서 2 시간 동안 He 퍼지하여 약하게 흡착된 O₂를 제거 하였다. TPD 실험은 He 흐름 하에서 500 °C까지의 온도 (램핑 속도 : 10 °C min⁻¹)로 가열함으로써 수행되었다.

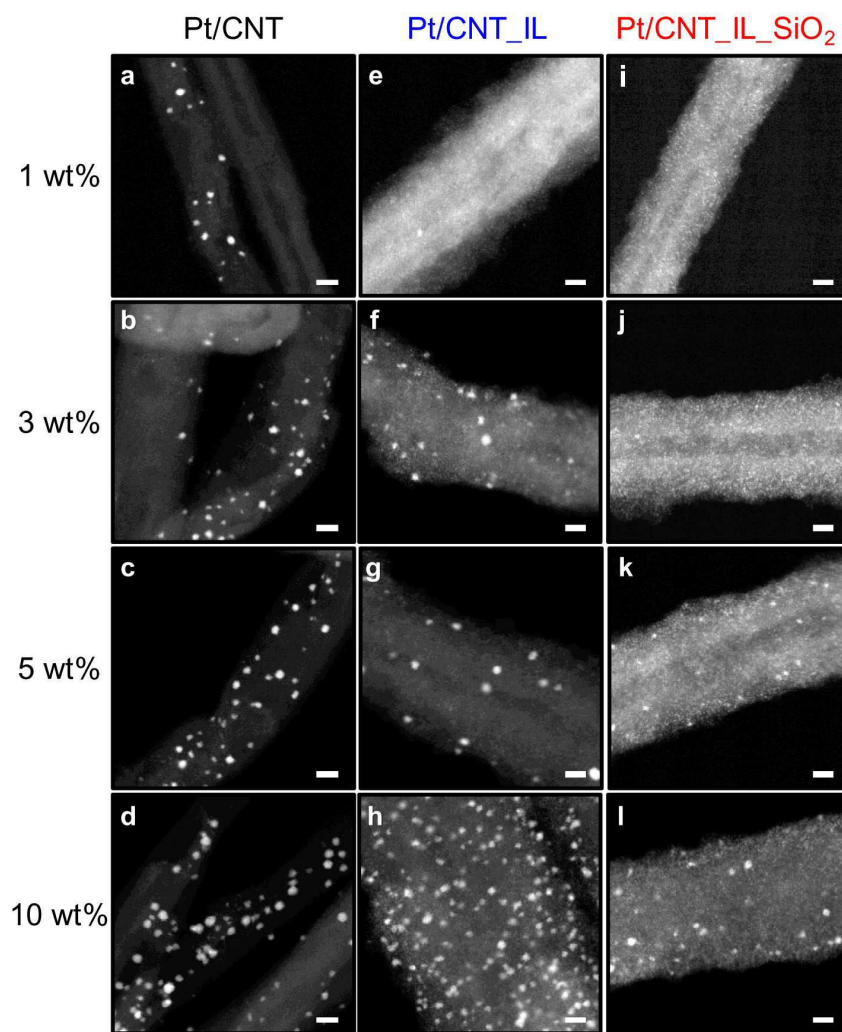
[0165] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

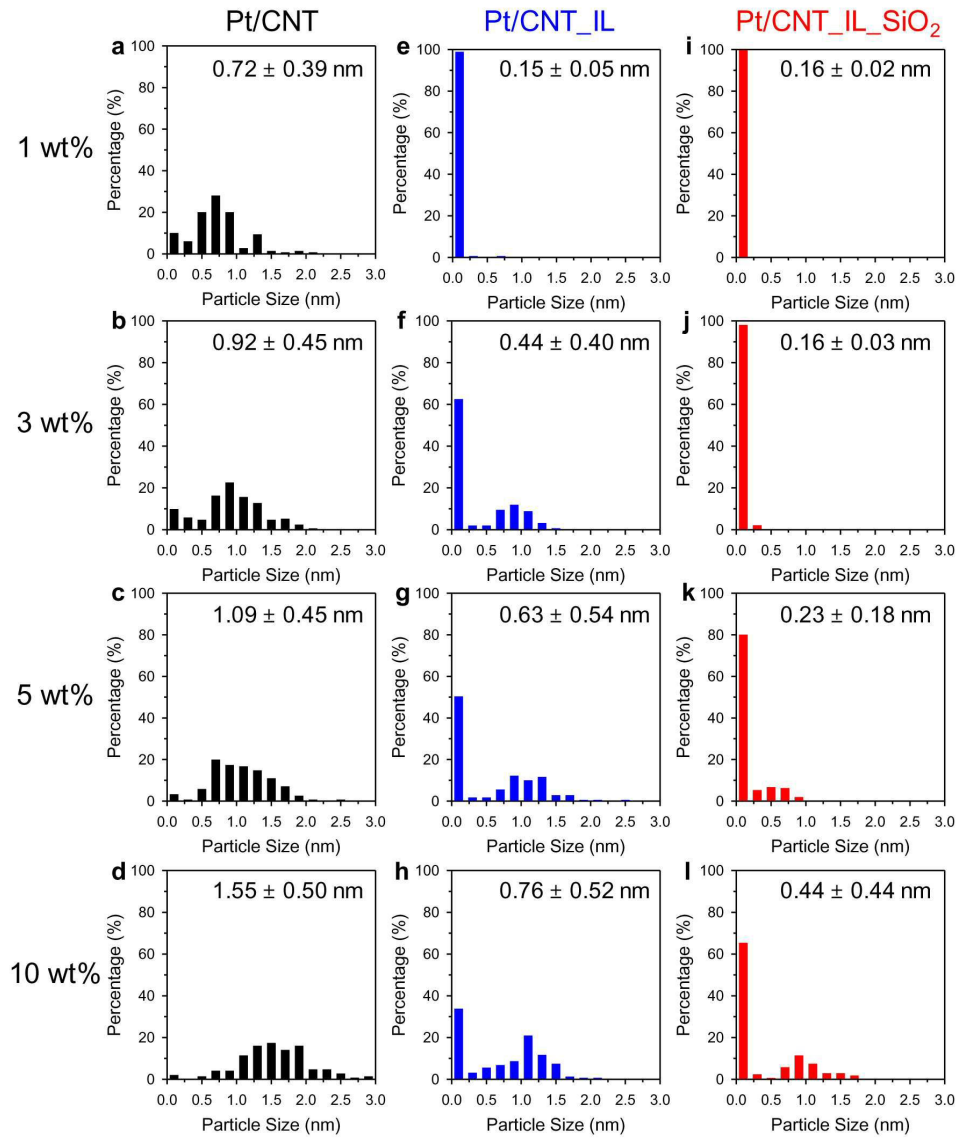
도면1



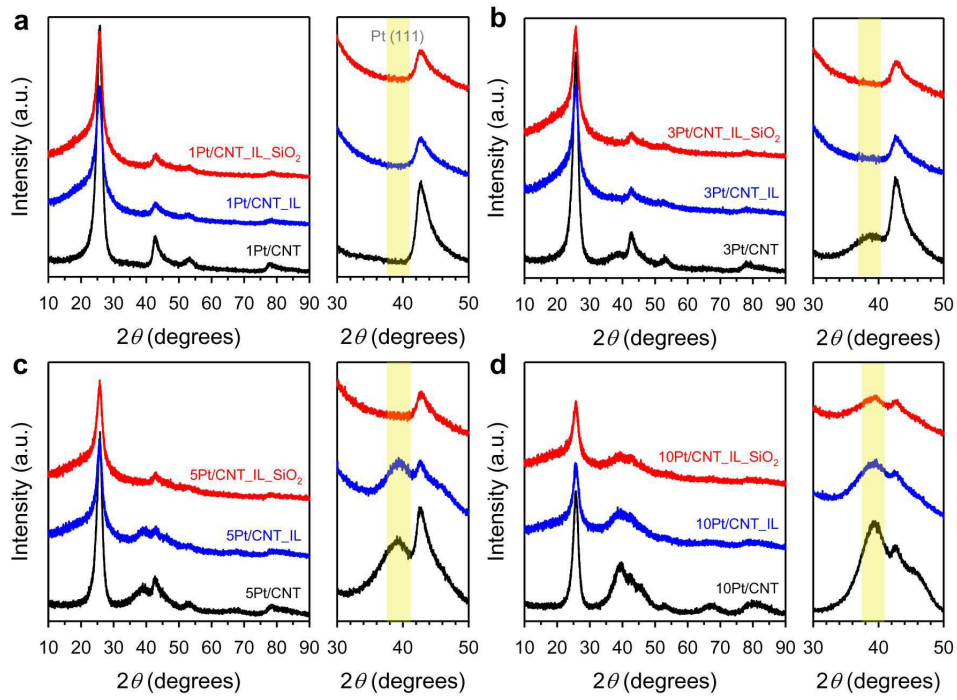
도면2



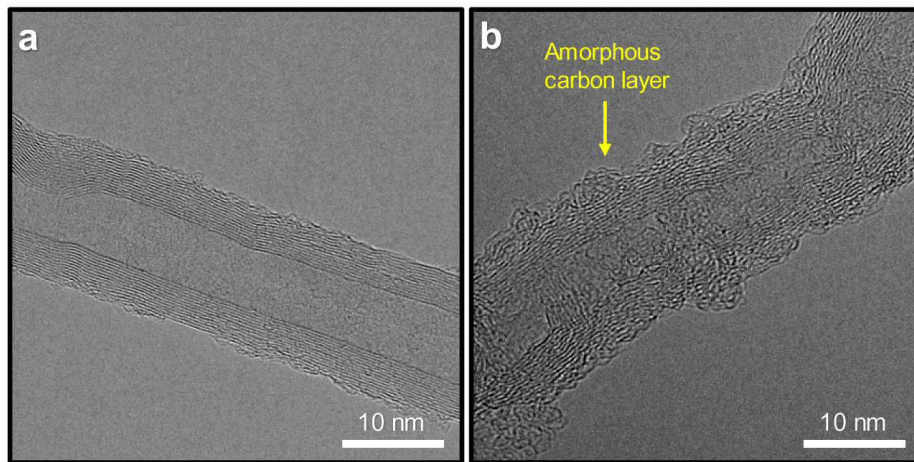
도면3



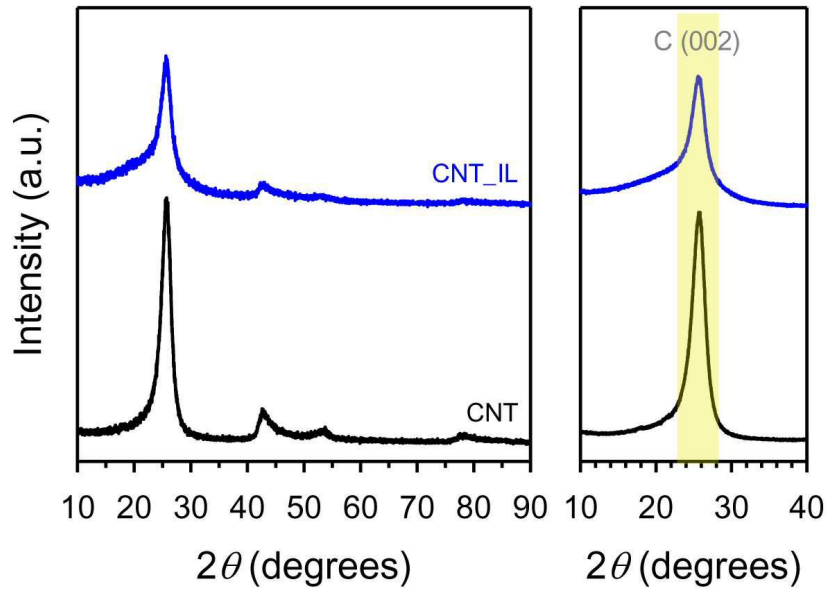
도면4



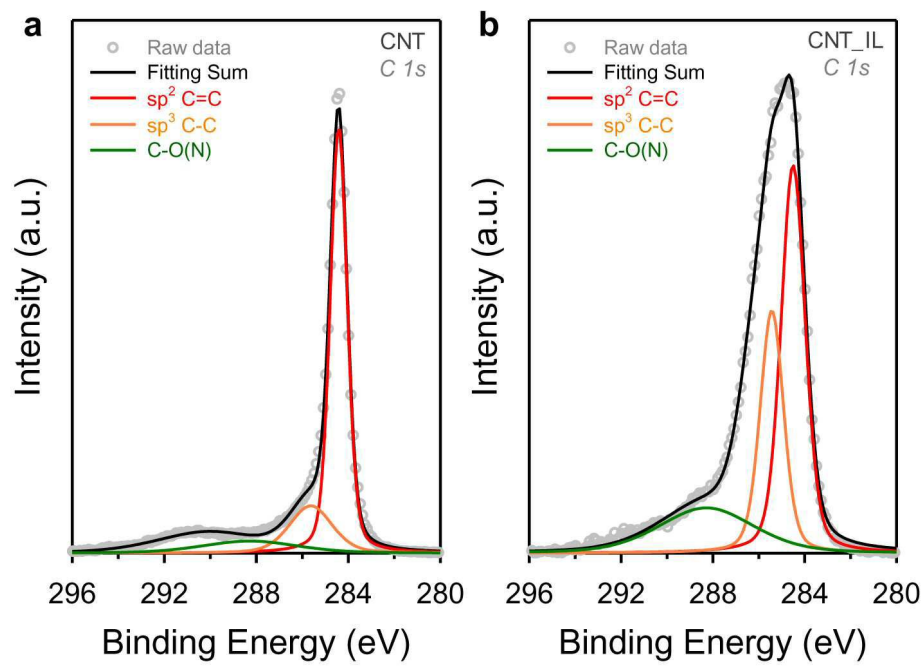
도면5



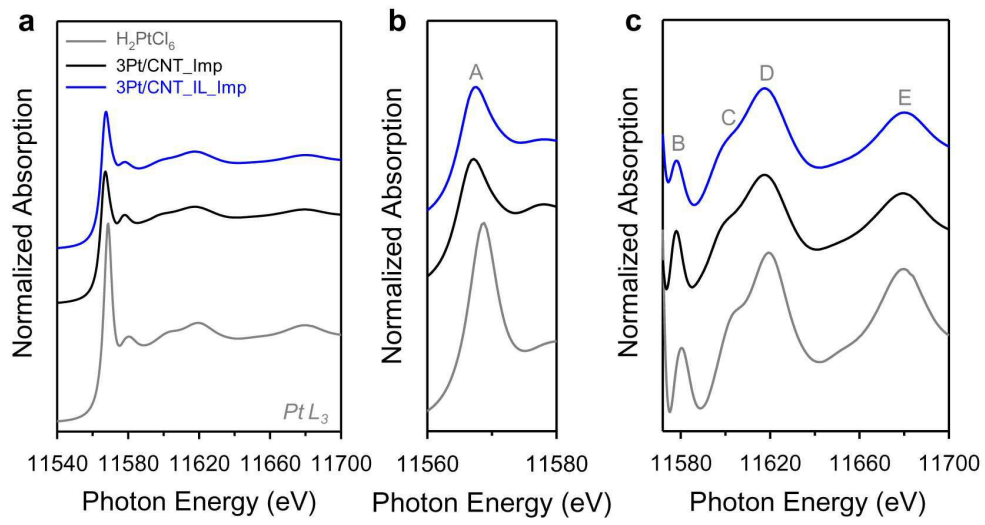
도면6



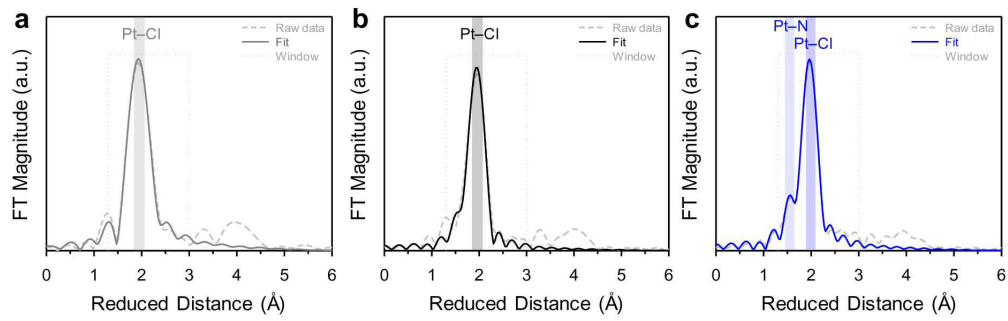
도면7



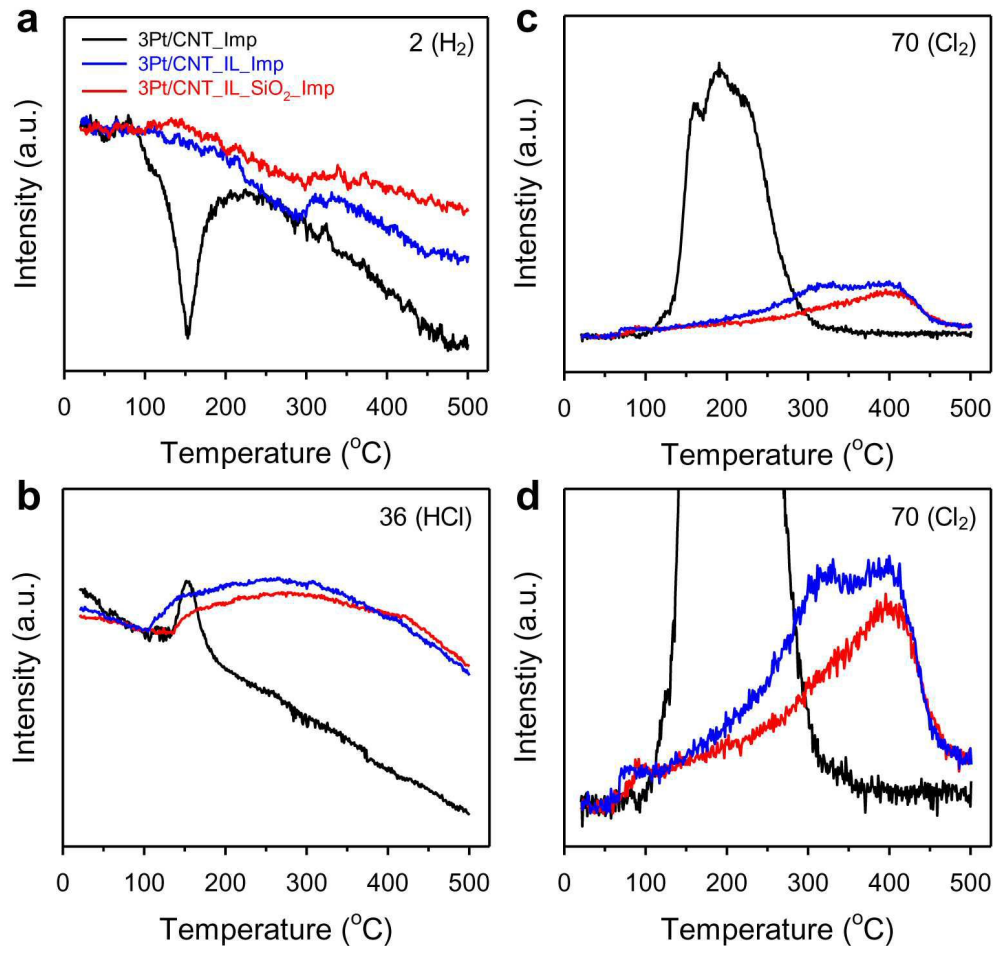
도면8



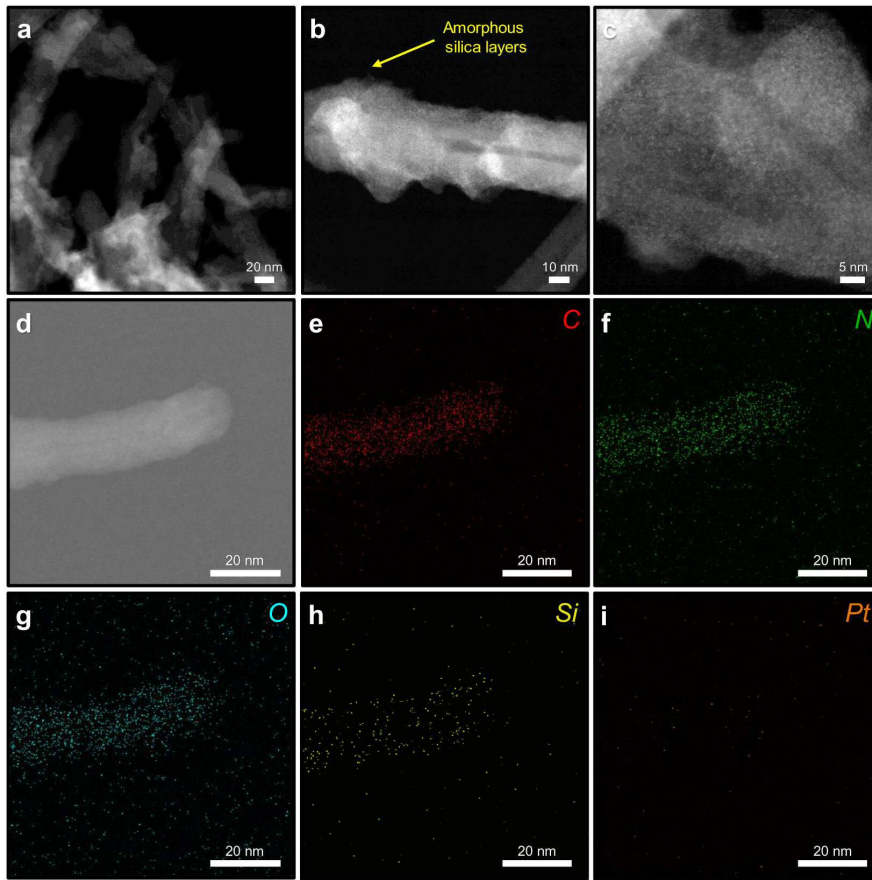
도면9



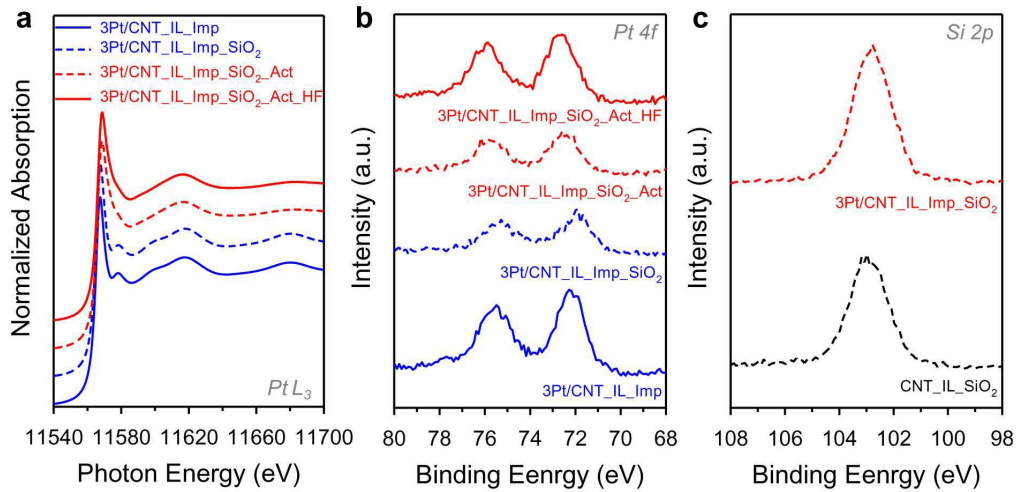
도면10



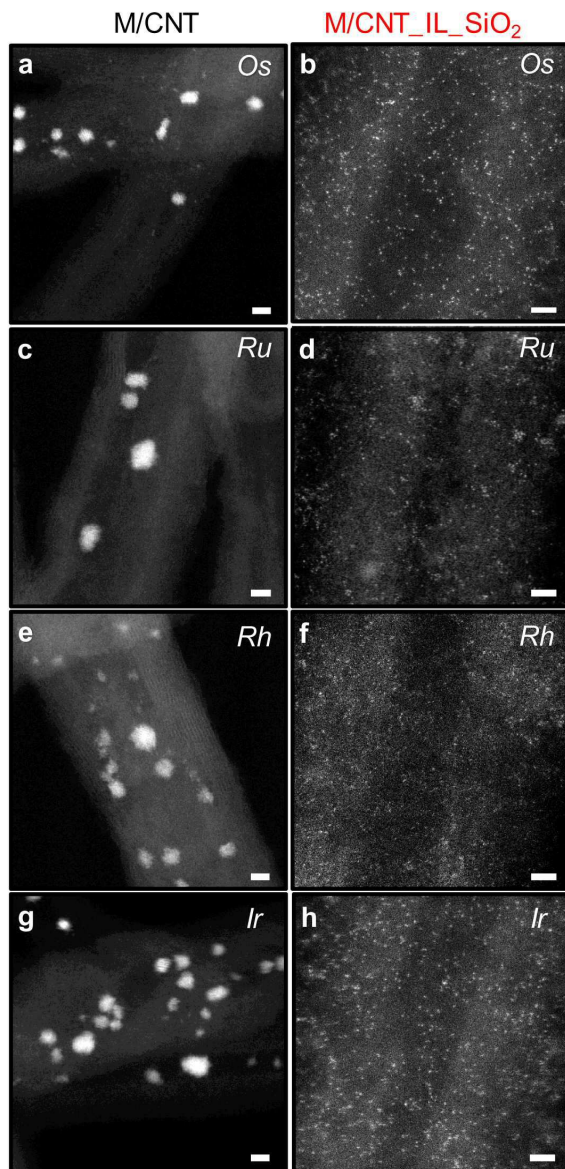
도면11



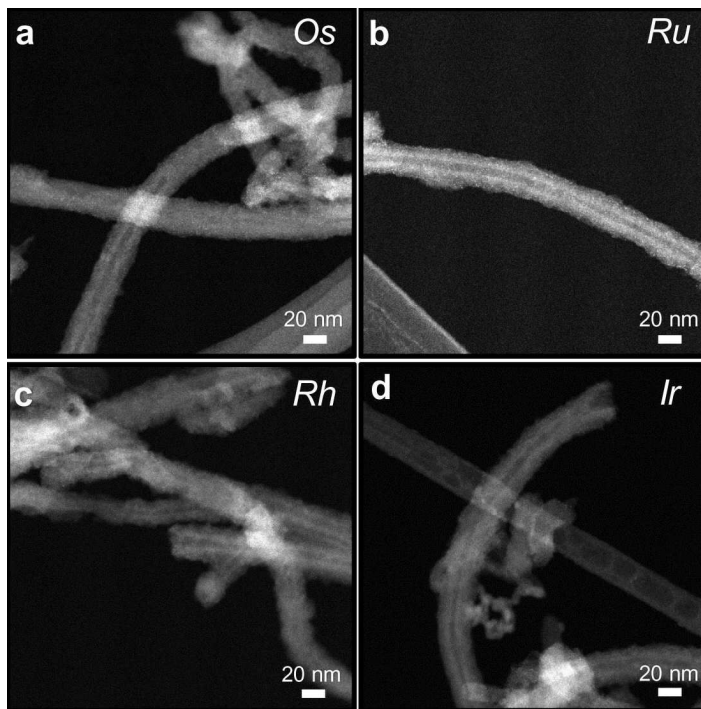
도면12



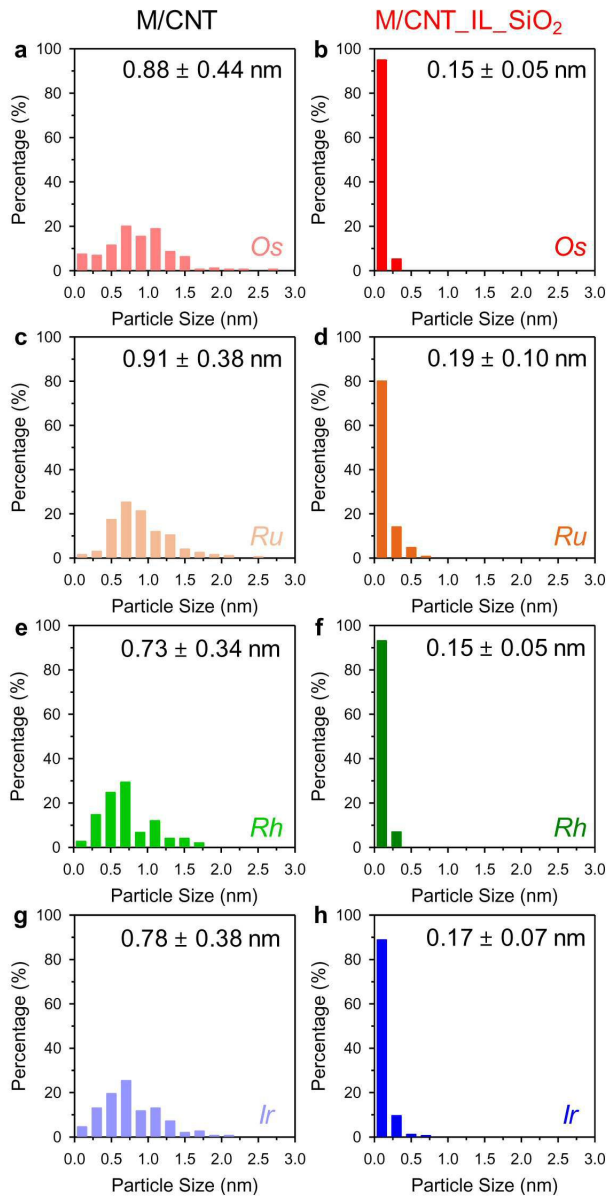
도면13



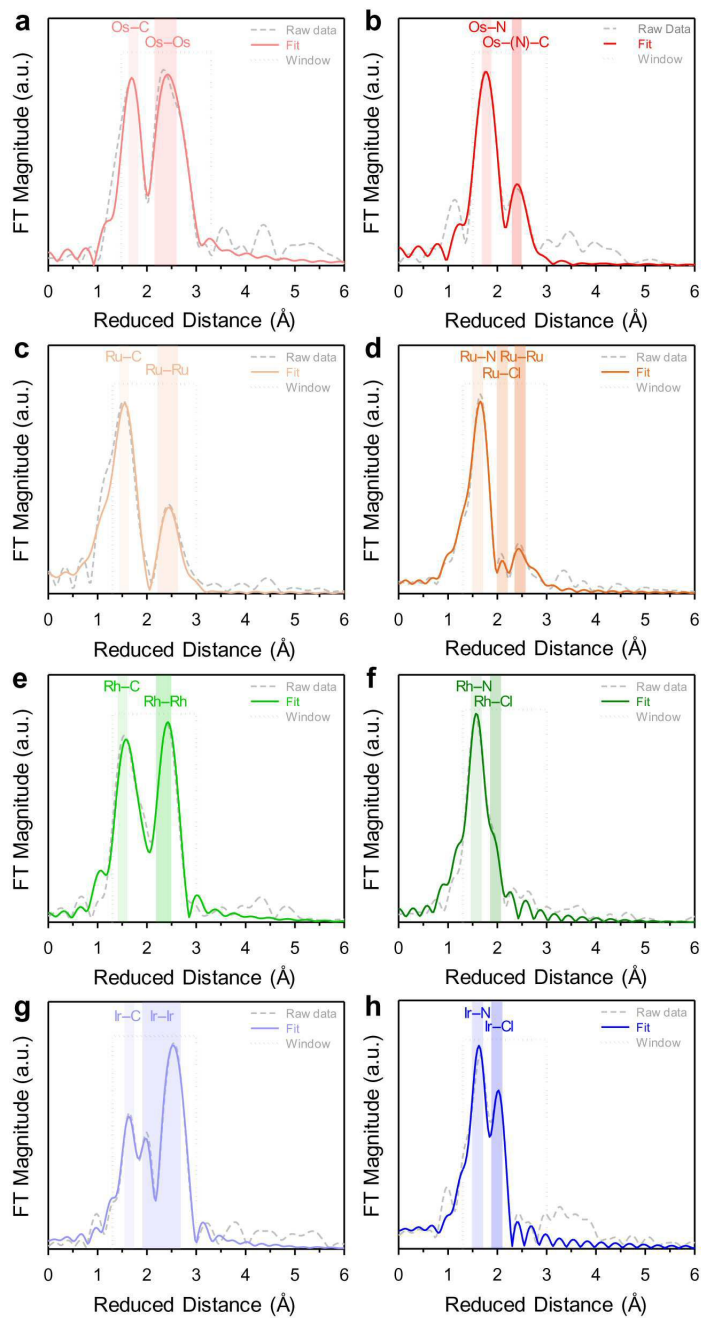
도면14



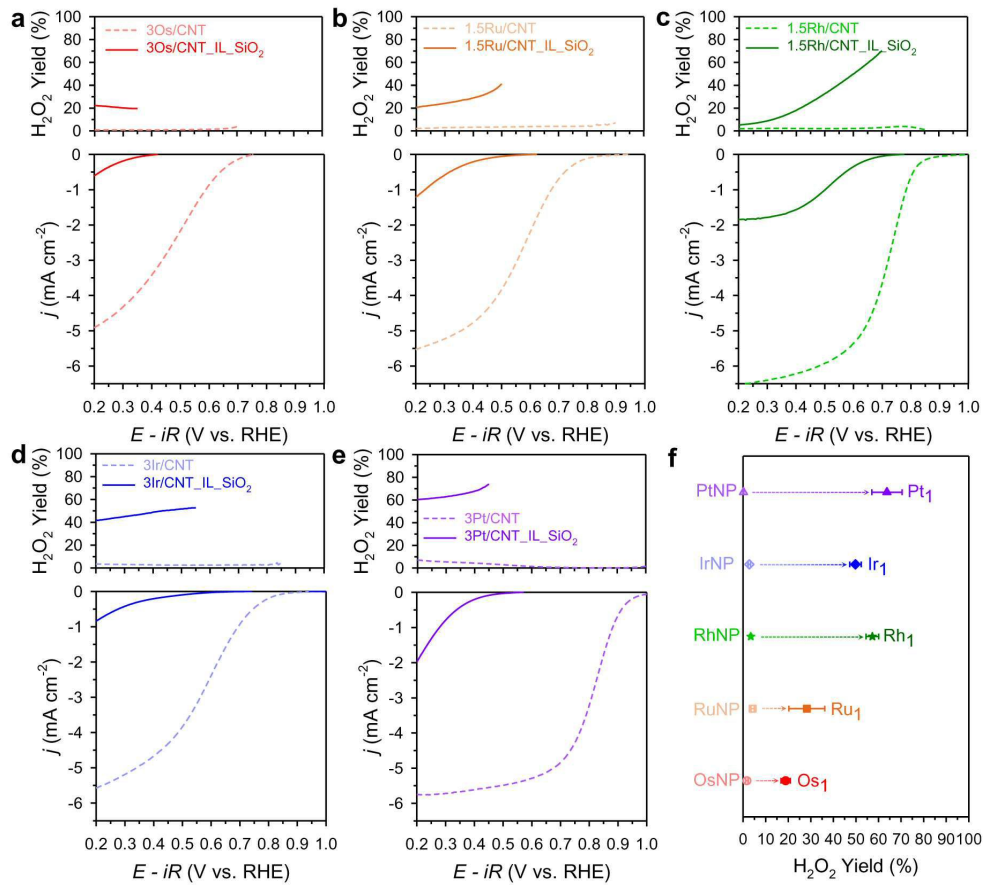
도면15



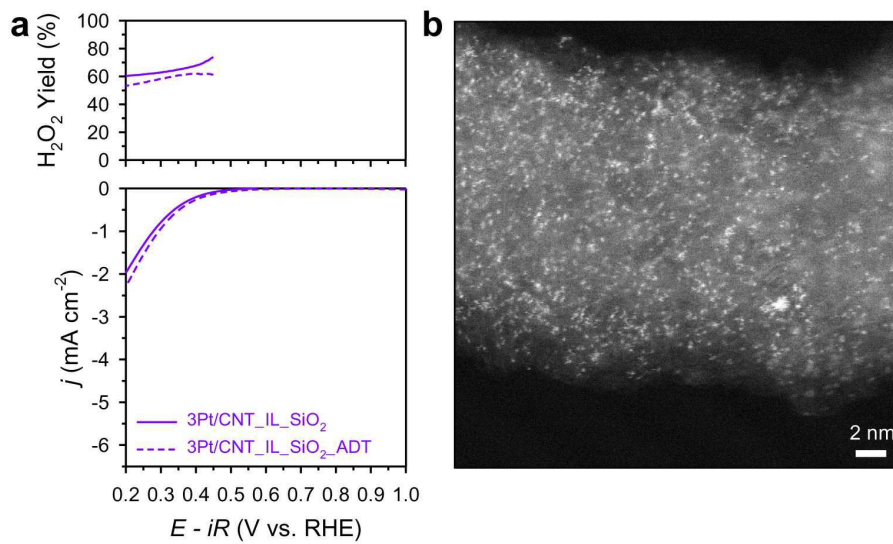
도면16



도면17



도면18



도면19

