



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0097115
(43) 공개일자 2018년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/46 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0104733

(22) 출원일자 2017년08월18일

심사청구일자 2017년08월18일

(30) 우선권주장

1020170023472 2017년02월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

백종범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김석진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

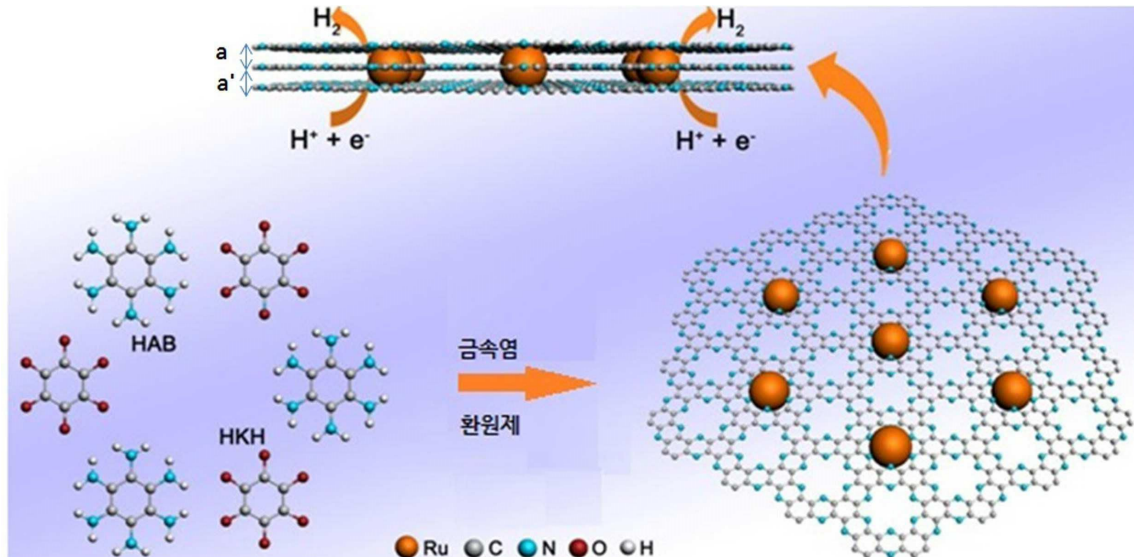
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 촉매 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 금속; 및 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체; 를 포함하는, 촉매 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체와 저가 금속을 이용하여 pH 산 농도에 의존하지 않는, 고효율의 촉매 복합체를 제공할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 31/0235 (2013.01)
B01J 35/1066 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)

(72) 발명자

마흐무드 자비드

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

리펑

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711044803
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	개인연구지원
연구과제명	차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2016.12.01 ~ 2017.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속; 및 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체;

를 포함하는,

촉매 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체는, 아민계 화합물; 및 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나; 의 고리화 반응으로 생성된 2차원 다공성 유기물, 2차원 다공성 탄소질화물 또는 이 둘인 것인, 촉매 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 아민계 화합물은, 헥사아미노벤젠 (Hexaaminobenzene), 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드 (Hexaaminobenzene (HAB) trihydrochloride), 트리페닐렌 헥사아민 트리팁센 헥사아민 (Triphenylene hexamine Triptycene hexamine), 테트라아미노벤젠 (Tetraaminobenzene), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine), m-페닐렌디아민 (m-phenylenediamine), 방향족 디아민 (Aromatic diamine), 멜라민 (Melamine), 아다만탄 테트라아민 (Adamantanetetraamine), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 피리딘테트라아민 (Pyridinetetraamine), 1,3,5-트리스(4-아미노페닐)벤젠 (1,3,5-tri(4-aminophenyl)benzene), [1,1'-비페닐]-3,3',4,4'-테트라아민 ([1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraamine), 나프탈렌-테트라아민 (Naphthalene-tetraamine), 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-oxydianiline), 4,4'-티오디아닐린 (4,4'-thiodianiline), 4,4'-티오비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-thiobis(benzene-1,2-diamine)), 4,4'-옥시비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-oxybis(benzene-1,2-diamine)), 피렌디아민 (Pyrenediamine), 피렌테트라아민 (Pyrenetetraamine), 및 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라아닐린 (4,4',4'',4'''-methanetetrayltetraaniline)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 촉매 복합체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 케톤계 화합물은, 헥사케토사이클로헥산(Hexaketocyclohexane), 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 (Hexaketocyclohexane (HKH) octa hydrate), 테트라케톤 (Tetraketone) 및 퍼릴렌테트라케톤 (Pyrenetetraaketone) 중 적어도 하나 이상이고,

상기 알데히드계 화합물은, 벤젠디알데히드 (Benzenedialdehyde) 및 벤젠트리알데히드 (Benzenetrialddehyde) 중 적어도 하나 이상이며,

상기 카르복실산계 화합물은, 벤젠디카르복실산 (Benzenedicarboxylic acid), 벤젠트리카르복실산 (Benzenetricarboxylic acid), 벤젠테트라카르복실산 (Benzenetetracarboxylic acid), 벤젠헥사카르복실산 (Benzenehexacarboxylic acid), 피로멜리트산 무수물 (Pyromellitic dianhydride), 멜리트산 무수물 (Mellitic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 무수물 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 퍼릴렌테트라카르복실산 무수물 (Perylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복

실산 무수물 (Naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 퍼릴렌테트라카르복실산 (Perylenetetracarboxylic acid) 및 나프탈렌테트라카르복실산 (Naphthalenetetracarboxylic acid) 중 적어도 하나 이상인 것인, 촉매 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은, 100 nm 이하의 입경을 갖는 금속 입자를 포함하는 것인, 촉매 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속은, 루테튬 (Ru), 세륨 (Ce), 철 (Fe), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 금 (Au), 은 (Ag), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 구리 (Cu) 및 몰리브덴 (Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 촉매 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속은, 루테튬 (Ru), 및 세륨 (Ce), 철 (Fe), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 금 (Au), 은 (Ag), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 구리 (Cu) 및 몰리브덴 (Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 루테튬 대 다른 금속의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5(몰비)인 것인, 촉매 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매 복합체는, 수소발생반응 촉매인 것인, 촉매 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매 복합체는, pH 1 내지 14 영역에서 수소발생반응에 대한 촉매활성을 갖는 것인, 촉매 복합체.

청구항 10

용매 내에서 다공성 2차원 고분자의 전구체 및 금속 전구체를 혼합하여 반응 혼합물을 수득하는 단계;

상기 반응 혼합물을 1차 환류하는 단계; 및

환원제를 첨가한 이후 2차 환류하는 단계;

를 포함하는,

촉매 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 2차원 고분자의 전구체는, 아민계 화합물; 및 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;인 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 아민계 화합물; 대 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 혼합비는, 1:0.5 내지 3 (몰비)인 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 금속 전구체는, 금속의 할로젠염, 인산염, 질산염, 황산염, 암모늄염, 아세트산염 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 다공성 2차원 고분자의 전구체 대 금속 전구체의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5(몰비)인 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 환원제는, NaBH_4 , NaAlH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), KBH_4 및 LiBH_4 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 2차 환류하는 단계 이후에 수득한 생성물을 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 비활성 가스 분위기 및 400 °C 이상의 온도에서 열처리하는 것인, 촉매 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 촉매 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학적 촉매는 연료 전지 및 금속-공기 전지(Metal-air cell)와 같은 순수하고 지속가능한 에너지 기술을 위하여 필수적이다(Wen Z et al., advanced Materials 24, 2014, 1399-1404; Zhang et al., Carbon 42, 2004, 30973102).

[0003] 백금(Pt)-기반의 물질은 연료전지에서 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction; ORR)에서 가장 효율적인 촉매로 오래도록 간주되어 왔다(Steele et al., Nature 414, 2001, 345-352; Lim B et al., Science 324, 2009, 1302-1305). 연료 교차(Fuel crossover)에 대한 민감성 및 일산화탄소 독성으로 인하여 보존성에 한계가 있고 매우 가격이 높아서 대규모의 공기-흡입 전극(Air-breathing electrode)에서의 상업화에 제한이 있다(Gong et al., Science 323, 2009, 760-764).

[0004] 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)은, 전기화학적 물 분해 반응에서 가장 중요한 과정이며, 전기화학적 촉매가 적용된다. 실제 응용 분야로 성공하기 위해선 우수한 내구성, 고효율 그리고 가격경쟁력이 요구되고, 효과적인 수소발생반응을 위해선 촉매는 반드시 양성자 환원을 최소한의 과전압과 빠른 반응으로 진행하는 것이 필수 조건이지만, 수소발생반응에 이용되는 촉매는 고가의 귀금속이고, 비산성 환경에서 안정성이 낮으며, 수소 대량 생산이 어렵다.

[0005] 예를 들어, 산성 환경에서 가장 효율적인 촉매로는 백금 기반 촉매가 있으며, 강한 Pt-H 결합으로 가장 빠른 반응 속도를 보여주고 있으나, 백금과 같은 귀금속은 고가인 단점과 비산성 환경에서 안정성이 낮다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위해 비금속 기반 촉매가 연구되고 있으나, 산성 환경에 부식의 문제를 가지고 있고, 백금에 비해 높은 과전압으로 낮은 성능과, 비용 및 생산성 측면에서 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 우수한 촉매 활성을 가지면서, pH 안정성이 우수하고, 고효율 및 내구성이 우수한 촉매 복합체를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 촉매 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 하나의 양상은, 금속; 및 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체;를 포함하는, 촉매 복합체에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체는, 아민계 화합물; 및 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 고리화 반응으로 생성된 2차원 다공성 유기물, 2차원 다공성 탄소질화물 또는 이 둘일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민계 화합물은, 헥사아미노벤젠 (Hexaaminobenzene), 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(Hexaaminobenzene (HAB) trihydrochloride), 트리페닐렌 헥사아민 트리팁센 헥사아민 (Triphenylene hexaamine Triptycene hexamine), 테트라아미노벤젠 (Tetraaminobenzene), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine), m-페닐렌디아민 (m-phenylenediamine), 방향족 디아민 (Aromatic diamine), 멜라민 (Melamine), 아다만탄 테트라아민 (Adamantanetetraamine), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 피리딘테트라아민 (Pyridinetetraamine), 1,3,5-트리스(4-아미노페닐)벤젠 (1,3,5-tri(4-aminophenyl)benzene), [1,1'-비페닐]-3,3',4,4'-테트라아민 ([1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraamine), 나프탈렌-테트라아민 (Naphthalene-tetraamine), 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-oxydianiline), 4,4'-티오디아닐린 (4,4'-thiodianiline), 4,4'-티오비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-thiobis(benzene-1,2-diamine)), 4,4'-옥시비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-oxybis(benzene-1,2-diamine)), 피렌디아민 (Pyrenediamine), 피렌테트라아민

(Pyrenetetramine), 및 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라아닐린 (4,4',4'',4'''-methanetetrayltetraaniline)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 케톤계 화합물은, 헥사케토사이클로헥산 (Hexaketocyclohexane), 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(Hexaketocyclohexane (HKH) octa hydrate), 테트라케톤 (Tetraketone) 및 퍼틸렌테트라케톤 (Pyrenetetraketone) 중 적어도 하나 이상이고, 상기 알데히드계 화합물은, 벤젠디알데히드 (Benzenedialdehyde) 및 벤젠트리알데히드 (Benzenetrialddehyde) 중 적어도 하나 이상이며, 상기 카르복실산계 화합물은, 벤젠디카르복실산 (Benzenedicarboxylic acid), 벤젠트리카르복실산 (Benzenetricarboxylic acid), 벤젠테트라카르복실산 (Benzenetetracarboxylic acid), 벤젠헥사카르복실산 (Benzenehexacarboxylic acid), 피로멜리탄 무수물 (Pyromellitic dianhydride), 멜리탄 무수물 (Mellitic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 무수물 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 퍼틸렌테트라카르복실산 무수물 (Perylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산 무수물 (Naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 퍼틸렌테트라카르복실산 (Perylenetetracarboxylic acid), 및 나프탈렌테트라카르복실산 (Naphthalenetetracarboxylic acid) 중 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, 100 nm 이하의 입경을 갖는 금속 입자를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, 루테튬 (Ru), 세륨 (Ce), 철 (Fe), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 금 (Au), 은 (Ag), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 구리 (Cu) 및 몰리브덴 (Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, 루테튬 (Ru), 및 세륨 (Ce), 철 (Fe), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 금 (Au), 은 (Ag), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 구리 (Cu) 및 몰리브덴 (Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 루테튬 대 다른 금속의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5(몰비)일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매 복합체는, 수소발생반응 촉매일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매 복합체는, pH 1 내지 14 영역에서 수소발생반응에 대한 촉매활성을 갖는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 양상은, 용매 내에서 다공성 2차원 고분자의 전구체 및 금속 전구체를 혼합하여 반응 혼합물을 획득하는 단계; 상기 반응 혼합물을 1차 환류하는 단계; 및 환원제를 첨가한 이후 2차 환류하는 단계;를 포함하는, 촉매 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체는, 아민계 화합물; 및 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 아민계 화합물; 대 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 혼합비는, 1:0.5 내지 3 (몰비)일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 전구체는, 금속의 할로젠염, 인산염, 질산염, 황산염, 암모늄염, 아세트산염 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체 대 금속 전구체의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5(몰비)일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원제는, NaBH_4 , NaAlH_4 , LiBH_4 , LiAlH_4 , 히드라진(hydrazine), KBH_4 및 LiBH_4 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2차 환류하는 단계 이후에 획득한 생성물을 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열처리하는 단계는, 비활성 가스 분위기 및 400 °C 이상의 온도에서 열처리할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 1차 환류하는 단계는, 100 °C 내지 200 °C의 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 환류할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2차 환류하는 단계는, 100 °C 내지 200 °C의 온도에서 1 시간 내지 5 시간

동안 환류할 수 있다

[0028] 본 발명의 또 다른 양상은, 본 발명에 의한 촉매 복합체를 포함하는 수소발생반응 촉매를 이용한 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)으로 수소 이온을 생성하는 단계;를 포함하는, 수소발생방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은, 기존의 귀금속 촉매보다 성능이 우수하고, 내구성이 뛰어나 산업적 가치를 갖는 촉매 복합체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 촉매 복합체는, pH 산 농도에 의존하지 않아, 다양한 pH 범위 내에서 우수한 촉매 활성을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명은, 수소발생반응에 적용 시 수소생산의 경제성을 향상시키고, 대량생산 가능성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 촉매 복합체의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 촉매 복합체의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 촉매 복합체의 (a) X-ray 회절 패턴, (b) TEM 이미지, (c, d) 원자-분해(Atomic-resolution)-TEM 이미지의 FFT 패턴, (e) XPS 그래프 및 (f) STEM 이미지/STEM-EDS 원소 맵핑 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 촉매 복합체의 BET 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예 1, 비교예 2 내지 5 및 Pt/C 촉매의 0.5 M aq. H₂SO₄ 환경에서 (a) 분극 커브(Polarization curves), (b) (a)의 분극 커브에 대한 타펠 분석(Tafel plot), (c) 과전압(Overpotentials)@10 mA cm⁻²(왼쪽) 및 교환전류밀도(오른쪽) 및 (d) 10,000 포텐셜 사이클 전 및 후의 전류를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예 1, 비교예 2 내지 5 및 Pt/C 촉매의 1.0 M KOH 환경에서 (a) 분극 커브(Polarization curves), (b) (a)의 분극 커브에 대한 타펠 분석(Tafel plot)을 나타낸 것이다.

도 7는, 본 발명의 실시예 1 및 다른 금속 촉매의 (a) 산 용액에서 턴오버 주파수(Turnover frequency, TOF, s⁻¹) 값을 나타내고, (b) 본 발명의 실시예 1 및 다른 금속 촉매의 염기성 용액에서 턴오버 주파수(Turnover frequency, TOF, s⁻¹) 값을 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 실시예 1 및 다른 금속 촉매의 (a) 산 용액에서 10,000 CV 사이클 이후에 10 mA cm⁻²에서 과전압 값을 나타내고, (b) 본 발명의 실시예 1 및 다른 금속 촉매의 염기성 용액에서 10,000 CV 사이클 이후에 10 mA cm⁻²에서 과전압 값을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 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 용어(terminology)들은 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.본 발명은, 촉매 복합체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 촉매 복합체는, 금속; 및 2차원 다공성 고분자 담지체의 복합체로 구성되며, 우수한 내구성 및 촉매 성능을 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 촉매 복합체는, 금속; 및 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체;를 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 예로, 상기 금속은, 상기 2차원 다공성 고분자 담지체에 담지된 것으로, 저가 금속을 포함할 수

있다. 예를 들어, 상기 금속은, 루테튬 (Ru), 세륨 (Ce), 철 (Fe), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 금 (Au), 은 (Ag), 망간 (Mn), 아연 (Zn), 구리 (Cu) 및 몰리브덴 (Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 금속은, 2차원 다공성 고분자 담지체와 복합체의 형성 시, 기존의 귀금속에 비하여 pH에 의존하지 않고 다양한 pH 범위 내에서 안정적인 촉매활성을 제공하고, 낮은 과전압과 우수한 촉매 활성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 염기성 및 산성 환경에서 성능의 저하 없이 안정적으로 작동하고, 귀금속에 비하여 향상된 수소생성반응 활성(HER activity)을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속은, 원소, 이온, 및/또는 입자 형태로 촉매 복합체에 포함될 수 있으며, 예를 들어, 상기 금속은, 100 nm 이하; 0.1 nm 내지 100 nm; 1 nm 내지 50 nm; 1 nm 내지 10 nm; 2 nm 내지 5 nm의 입경을 갖는 금속 입자를 포함할 수 있다. 상기 입경 범위 내에 포함되면, 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체와 안정적인 복합체의 형성이 가능하고, 적절한 촉매 활성 영역을 제공할 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 금속은, 니들, 구형, 와이어, 판상형 등의 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0036] 예를 들어, 상기 금속은, 2종 이상의 금속 혼합물로 적용될 수 있으며, 상기 금속 혼합물에서 제1 금속 대 제2 금속(제1 금속을 제외한 나머지 금속들)의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5; 또는 1:0.01 내지 0.1(몰비)일 수 있다. 예를 들어, 제1 금속은 루테튬(Ru)이며, 제2 금속은 루테튬(Ru)을 제외한 금속일 수 있다. 상기 혼합비의 범위 내에 포함되면, pH 산 농도에 의존하지 않고, 높은 효율과 내구성을 갖는 촉매 특성을 제공할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예로, 상기 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체는, 아민계 화합물;과 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 고리화 반응으로 생성된 2차원 다공성 유기물, 2차원 다공성 탄소질화물 또는 이 둘을 포함하고, 상기 고리화 반응으로 형성된 반복단위가 규칙적 또는 랜덤하게 중합되어 배열될 수 있다.

[0038] 예를 들어, 상기 고리화 반응은, 아민 화합물;과 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 [2+2], [2+3] 또는 [3+3] 반응일 수 있다. 예를 들어, 2차원 다공성 탄소질화물은, 상기 2차원 다공성 유기물을 열처리하여 생성될 수 있다.

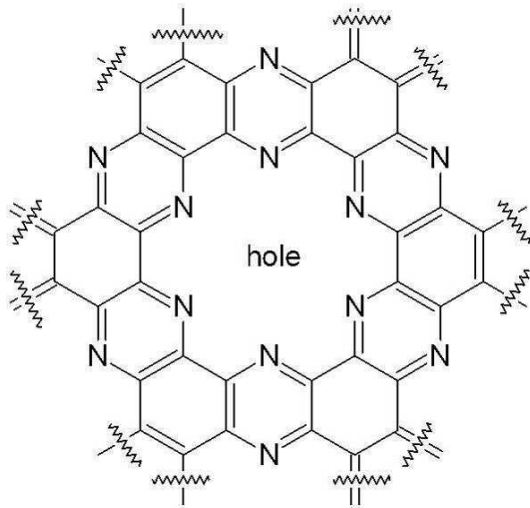
[0039] 예를 들어, 상기 아민계 화합물은, 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나와 고리화 반응이 가능한 화합물이라면 제한없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 헥사아미노벤젠 (Hexaaminobenzene), 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(Hexaaminobenzene (HAB) trihydrochloride), 트리페닐렌 헥사아민 트리팁센 헥사아민 (Triphenylene hexamine Triptycene hexamine), 테트라아미노벤젠 (Tetraaminobenzene), p-페닐렌디아민 (p-phenylenediamine), m-페닐렌디아민 (m-phenylenediamine), 방향족 디아민 (Aromatic diamine), 멜라민 (Melamine), 아다만탄 테트라아민 (Adamantanetetraamine), 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 피리딘테트라아민 (Pyridinetetramine), 1,3,5-트리스(4-아미노페닐)벤젠 (1,3,5-tri(4-aminophenyl)benzene), [1,1'-비페닐]-3,3',4,4'-테트라아민 ([1,1'-biphenyl]-3,3',4,4'-tetraamine), 나프탈렌-테트라아민 (Naphthalene-tetraamine), 4,4'-옥시디아닐린 (4,4'-oxydianiline), 4,4'-티오디아닐린 (4,4'-thiodianiline), 4,4'-티오비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-thiobis(benzene-1,2-diamine)), 4,4'-옥시비스(벤젠-1,2-디아민) (4,4'-oxybis(benzene-1,2-diamine)), 피렌디아민 (Pyrenediamine), 피렌테트라아민 (Pyrenetetramine), 및 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라아닐린 (4,4',4'',4'''-methanetetrayltetraaniline)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0040] 예를 들어, 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물은, 상기 아민계 화합물의 아민 작용기와 반응할 수 있는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 케톤계 화합물은, 헥사케토사이클로헥산 (Hexaketocyclohexane), 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(Hexaketocyclohexane (HKH) octa hydrate), 테트라케톤 (Tetraketone) 및 피릴렌테트라케톤 (Pyrenetetraaketone) 중 적어도 하나 이상을 포함하고, 상기 알데히드계 화합물은, 벤젠디알데히드 (Benzenedialdehyde) 및 벤젠트리알데히드 (Benzenetrialddehyde) 중 적어도 하나 이상을 포함하며, 상기 카르복실산계 화합물은, 벤젠디카르복실산 (Benzenedicarboxylic acid), 벤젠트리카르복실산 (Benzenetricarboxylic acid), 벤젠테트라카르복실산 (Benzenetetracarboxylic acid), 벤젠헥사카르복실산 (Benzenhexacarboxylic acid), 피로멜리트산 무수물 (Pyromellitic dianhydride), 멜리트산 무수물 (Mellitic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 무수물 (Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 퍼릴렌테트라카르복실산 무수물 (Perylenetetracarboxylic dianhydride), 나프탈렌테트라카르복실산 무수물 (Naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 퍼릴렌테트라카르복실산 (Perylenetetracarboxylic acid), 및 나프탈렌테트라카르복실산

(Naphthalenetetracarboxylic acid) 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0041] 예를 들어, 도 1을 참조하여 설명하며, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명의 촉매 복합체의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1에서 상기 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체는, 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(Hexaketocyclohexane (HKH) octa hydrate) 단량체와 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(Hexaaminobenzene (HAB) trihydrochloride) 단량체의 고리화 반응에 의해 형성된 것으로, 하기의 화학식 1에서 표시된 바와 같이, 상기 C_2N 육각고리 6개가 결정 내 홀(hole)을 형성하도록 배열된 반복단위를 포함하고, 이러한 반복단위는 규칙적으로 배열되어 다공성 C_2N -h2D(holey 2D) 결정을 형성할 수 있다.

[0042] [화학식 1]

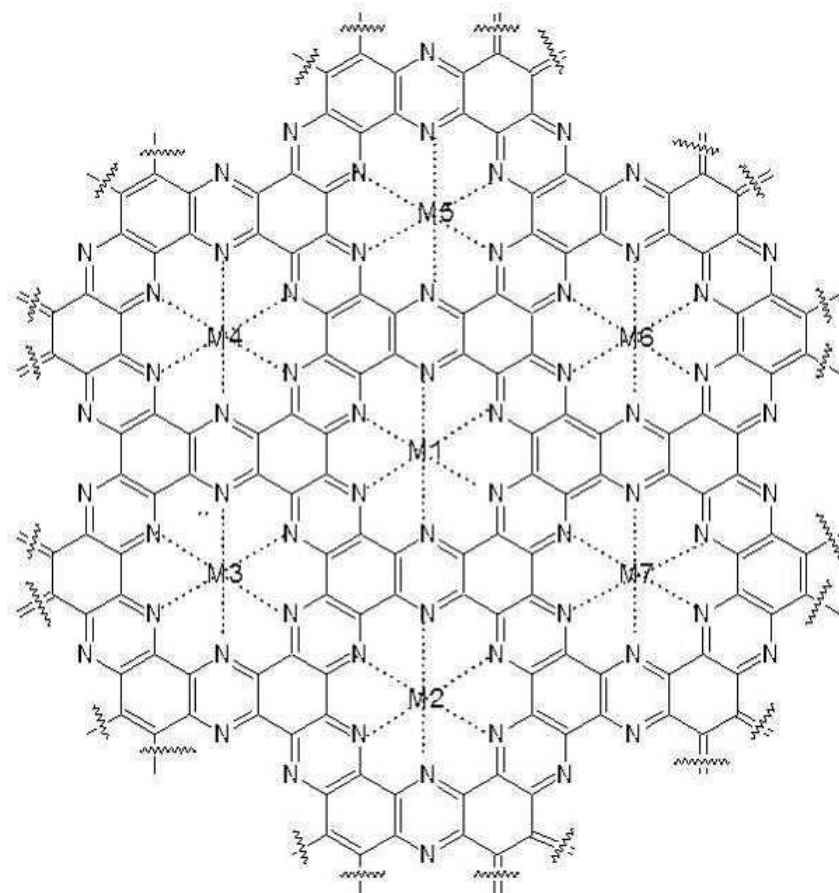


[0043]

[0044] 예를 들어, 상기 홀(hole)은, 일정한 형태 및/또는 크기의 기공을 제공하고 금속을 캡슐화하기 위한 6개의 질소 원자를 포함할 수 있다. 상기 홀의 직경은, 0.1 nm 이상; 0.1 nm 내지 100 nm; 0.1 nm 내지 10 nm; 0.8 nm 내지 1.5 nm; 0.8 nm 내지 0.1 nm; 또는 0.8 nm 내지 0.9 nm일 수 있다. 상기 홀은, 촉매 복합체의 큰 표면적과 금속의 안정적인 결합 영역을 제공할 뿐만 아니라, 전도성 플랫폼(conductive platform)을 제공할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 구조의 반복단위가 반복적으로 배열되고, 상기 구조의 적어도 일부분, 예를 들어, 상기 홀(hole) 영역에 단일 또는 복수개의 금속이 배열된 화학식 2로 표시되는 C_2N -h2D(holey 2D) 결정을 형성할 수 있다. 상기 화학식 2에서 M1 내지 M6은 동일하거나 또는 상이한 금속일 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 예를 들어, 상기 도 1 및 상기 화학식 1 및 화학식 2는, 단지 예시적으로 나타낸 것이며, 상기 도 1 및 화학식 1 및 화학식 2에서 반복단위의 형태, 홀의 크기, 반복단위의 수 등은 반응에 참여하는 아민계 화합물, 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물의 종류, 함량, 구성비율, 반응 조건(고리화 반응 조건 및 중합 조건 등) 등에 따라 다양하게 조절될 수 있다.

[0049]

예를 들어, 상기 촉매 복합체에서 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체는, 도 1에서 제시한 바와 같이, 0.3 nm 내지 0.4 nm; 또는 0.32 nm 내지 0.36 nm의 간격(a, a')으로 복수개의 C₂N-h2D(이하, C₂N층) 결정 층이 쌓여진 층상 구조를 형성할 수 있다. 상기 간격 a 및 a'는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 상기 금속은, 각 C₂N층의 적어도 일부분, 예를 들어, 홀 영역의 질소 원자에 의해 결합된 상태로 복수개의 C₂N층 사이에 삽입되고 캡슐화될 수 있다.

[0050]

예를 들어, 상기 촉매 복합체에서 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체의 형태는, 다양하게 변형될 수 있으며, 예를 들어, 판상형, 단일벽 또는 다중벽 나노튜브, 니들 등의 형태일 수 있다.

[0051]

본 발명의 일 예로, 상기 촉매 복합체는, pH 산 농도에 의존하지 않고, 안정적인 촉매 활성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 복합체는, pH 1 내지 14 영역; pH 2 내지 12 영역; 또는 pH 3 내지 10 영역에서 우수한 촉매활성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 복합체는, 수소발생반응 촉매에 적용 시, pH 1 내지 14 영역에서 낮은 과전압과 높은 효율로 수소발생반응에 대한 활성 저하 없이 우수한 촉매성능을 제공할 수 있다.

[0052]

본 발명의 일 예로, 상기 촉매 복합체는, 산성, 염기성 영역 또는 이 둘의 영역에서 220 mV 이하; 150 mV 이하; 50 mV 이하; 20 mV 이하; 18 mV 이하; 15 mV 이하; 13 mV; 이하 또는 10 mV 이하의 과전압을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 산성 영역에서 과전압은, 15 mV 내지 13 mV일 수 있고, 염기성 영역에서 과전압은, 19 mV 내지 16 mV일 수 있다. 예를 들어, 상기 과전압은, 특정 전류 밀도, 예를 들어, 10 mA cm⁻² 전류 밀도에 관련된 것일 수 있다.

[0053]

본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매 복합체는, 전기화학적 촉매이며, 다양한 분야에 적용될 수 있다. 예를

들어, 연료전지의 전극 재료, 수소발생반응 촉매 등에 적용될 수 있다.

- [0054] 예를 들어, 상기 수소발생반응 촉매는, 본 발명에 의한 촉매 복합체를 포함하므로, 다양한 pH 범위 내에서 작동이 가능하고, 수소 생산 시 과전압에 따른 촉매 효율 등의 감소를 해결하여 높은 내구성 및 고효율을 제공할 뿐만 아니라, 수소생산의 경제성을 향상시킬 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 상기 수소발생반응 촉매는, 상기 촉매 복합체를 단독으로 포함하거나 또는 상기 촉매 복합체와 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 수소발생반응 촉매의 혼합물일 수 있다.
- [0056] 본 발명은, 본 발명에 의한 촉매 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매 복합체의 제조방법은, pH 산 농도에 의존하지 않고 안정적인 촉매 활성을 제공할 수 있으며, 특히 수소 환원 반응에 높은 효율을 갖는 촉매 복합체를 제공할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 2를 참조하여 설명하여, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 촉매 복합체의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다. 상기 도 2에서 상기 촉매 복합체의 제조방법은, 반응 혼합물을 수득하는 단계(S110); 1차 환류하는 단계(S120); 2차 환류하는 단계(S130); 및 열처리하는 단계(S140); 를 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 예로, 도 2에서 반응 혼합물을 수득하는 단계(S110)는, 용매 내에서 다공성 2차원 고분자의 전구체 및 금속 전구체를 혼합하여 반응 혼합물을 수득하는 단계이다.
- [0059] 예를 들어, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체는, 상기 아민계 화합물; 대 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나; 를 포함하고, 상기 아민계 화합물; 대 케톤계 화합물, 알데히드계 화합물 및 카르복실산계 화합물 중 적어도 하나;의 혼합비는, 1:0.5 내지 3 (몰비)일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 금속과 안정적인 복합체가 형성될 수 있고 우수한 촉매 활성을 제공할 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 상기 금속 전구체는, 금속의 유기염 또는 무기염이며, 예를 들어, 금속의 불화염, 염화염 등의 할로겐염, 질산염, 황산염, 암모늄염, 아세트산염, 인산염 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0061] 예를 들어, RuCl_3 , 트리스(비피리딘)루테늄(II)클로라이드 (Tris(bipyridine)ruthenium(II)chloride), 루테노센 (Ruthenocene), 루테늄(III) 아세틸아세토네이트 (Ruthenium(III)acetylacetonate), 비스(사이클로펜타디에닐)루테늄(II) (Bis(cyclopentadienyl)ruthenium(II)), 비스(에테닐사이클로펜타디에닐)루테늄(II) (Bis(ethenylcyclopentadienyl)ruthenium(II)), 사이클로펜타디에닐비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) (Chlorocyclopentadienylbis(triphenylphosphine)ruthenium(II)), 루테늄(III) 니트로실 나이트레이트 용액 (Ruthenium(III) nitrosyl nitrate solution), 디클로로(1,5-상이클로옥타디엔)루테늄(II) (Dichloro(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(II)), 트리스(배소페난트로린디설포네이트)루테늄(II) (Tris(bathophenanthrolinedisulfonate)ruthenium(II)), 트리스(2,2'-비피리딘)루테늄(II)헥사플루오로포스페이트 (Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate), 에틸렌디아민테트라아세트산 루테늄(III) 클로라이드 (Ethylenediaminetetraacetic acid ruthenium(III) chloride), 디히드ريد테트라키스(트리페닐포스핀) 루테늄(III) (Dihydridotetrakis(triphenylphosphine)ruthenium(II)), 클로로(인덴일)비스(트리페닐포스핀)루테늄(II) (Chloro(indenyl)bis(triphenylphosphine)ruthenium(II)), 비스(2,2'-비피리딘)-(5-이소티오시아나토-페난트롤린) 루테늄 (Bis(2,2'-bipyridine)-(5-isothiocyanatophenanthroline)ruthenium), 비스(헥사플루오로포스페이트) (bis(hexafluorophosphate)), 트리스(2,2'-피리딘-d8)루테늄(II) 헥사플루오로포스페이트 (Tris(2,2'-bipyridyl-d8)ruthenium(II) hexafluorophosphate), 디클로로[(2,6,10-도데카트리엔)-1,12-디일]루테늄(IV) (Dichloro[(2,6,10-dodecatriene)-1,12-diyl]ruthenium(IV)), 디클로로비스(2-(다이소프로필포스피노)-에틸아민)루테늄 (II) (diisopropylphosphino)-ethylamine)ruthenium(II)), 디클로로비스(2-(다이소프로필포스피노)-에틸아민)루테늄(II) (Dichlorobis(2-(diisopropylphosphino)-ethylamine)ruthenium(II)), cis-디클로로비스(2,2'-비피리딘)루테늄 (II) (cis-Dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)), 디클로로(사이클로옥타-1,5-디엔)루테늄(ii) (dichloro(cycloocta-1,5-diene)ruthenium(ii)), 루테늄 아이오딘 (Ruthenium iodide), 루테늄(III)브로마이드 (Ruthenium(III) bromide), 트리루테늄 도데카카르보닐 (Triruthenium dodecacarbonyl), 헥사아민루테늄(II) 클로라이드(Hexaammineruthenium(II) chloride), 암모늄 헥사클로로루테늄(IV) (Ammonium hexachlororuthenate(IV)), 트리스(2,2'-비스피라진)루테늄 비스(헥사플루오로포스페이트) (Tris(2,2'-bipyrazine)ruthenium bis(hexafluorophosphate)), 트리스(1,10-페난트롤린-5,6-디온)루테늄(II)비스(헥사플루

오로포스페이트), (Tris(1,10-phenanthroline-5,6-dione)ruthenium(II) bis(hexafluorophosphate)) 및 루테늄 디설파이드(Ruthenium disulphide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0062] 예를 들어, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체 대 상기 금속 전구체의 혼합비는, 1:0.01 내지 0.5(몰비); 또는 1:0.01 내지 0.1(몰비)일 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면, 다공성 2차원 고분자의 결정 내에 금속이 안정적으로 배위되고, 금속 간의 응집 등에 따른 촉매 활성 저하를 방지할 수 있다.
- [0063] 예를 들어, 상기 용매는, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체 및 상기 금속 전구체의 용해 및 분산이 가능한 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 디클로로메탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 아세톤, 에테르, 엔-메틸-2-피롤리돈(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸폼아미드(Dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트마이드(DMAc, dimethylacetamide) 등의 유기 용매; 및 물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 다공성 2차원 고분자의 전구체 및 상기 금속 전구체는, 각각 상기 용매 내에서 슬러리 또는 용해되어 적용될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따라, 1차 환류하는 단계(S120)는, 상기 반응 혼합물을 1차 환류하여 금속 전구체의 존재 하에서 고분자 전구체의 고리화 반응 및 중축합 반응(Polycondensation) 등을 유도하는 단계이다.
- [0065] 예를 들어, 1차 환류하는 단계(S120)는, 100 °C 내지 200 °C; 또는 150 °C 내지 180 °C 온도에서 1 시간 내지 4 시간 동안 환류할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 예로, 2차 환류하는 단계(S130)는, 1차 환류하는 단계(S120) 이후에 환원제를 첨가한 이후 2차 환류하여 다공성 2차원 고분자 매트릭스 내에 분산된 금속전구체를 환원시키는 단계이다.
- [0067] 예를 들어, 2차 환류하는 단계(S130)는, 1차 환류하는 단계(S120) 이후에 반응 혼합물을 90 °C 이하; -4 °C 내지 80 °C; 또는 0 °C 내지 70 °C; 10 °C 내지 50 °C로 냉각한 이후에, 환원제를 적하하여 혼합할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 2차 환류하는 단계(S130)는, 100 °C 내지 200 °C 온도 및 1 시간 내지 4 시간 동안 환류할 수 있다. 예를 들어, 2차 환류하는 단계(S130)는, 1차 환류하는 단계(S120)와 동일한 온도에서 환류할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 2차 환류하는 단계(S130) 이후에 침전물을 수득하는 단계; 를 더 포함할 수 있다. 2차 환류하는 단계(S130)는, 2차 환류 이후에 침전물을 여과할 수 있으며, 예를 들어, 미세 다공성 멤베레인(microporous membrane), 예를 들어, PTFE 멤베레인으로 여과하여 수득할 수 있다. 또한, 상기 수득한 침전물은 60 °C 내지 150 °C 온도; 70 °C 내지 80 °C 온도에서 1 시간 내지 30 시간; 또는 1 시간 내지 12 시간 동안 건조될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 예로, 2차 환류하는 단계(S130) 이후에 열처리하는 단계(S140)를 더 포함할 수 있다. 열처리하는 단계(S140)는, 2차 환류하는 단계(S130) 이후에 수득된 침전물을 열처리하여 금속의 담지의 강화 및 안정화시키거나 또는 탄화하여 탄화질화물을 형성할 수 있다.
- [0071] 2차 환류하는 단계(S130) 이후에 침전물을 열처리하는 단계이다. 예를 들어, 열처리하는 단계(S140)는, 300 °C 이상; 400 °C 이상; 500 °C 이상; 550 °C 내지 1000 °C; 600 °C 내지 950 °C; 또는 800 °C 내지 900 °C 온도에서 열처리할 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 열처리할 경우에, pH에 의존하지 않고, 다양한 pH 영역에서 안정적이고 우수한 촉매 활성을 갖는 촉매 복합체를 제공할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 예로, 본 발명의 제조방법의 단계 중 적어도 하나 이상은 비활성 기체 분위기에서 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 1차 환류단계(S120); 2차 환류 단계(S130); 및/또는 열처리하는 단계(S140)일 수 있다. 예를 들어, 상기 비활성 기체는, 수소, 아르곤 등일 수 있다.
- [0073] 본 발명은, 본 발명에 의한 촉매 복합체를 이용하는 수소발생방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 수소발생방법은, 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)으로 수소 이온을 생성하는 단계(210); 를 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 예로, 수소 이온을 생성하는 단계(210)는, 산 수용액, 알칼리 수용액; 또는 이 둘과 본 발명에 의한 수소발생반응 촉매를 접촉시키고, 이들의 접촉으로 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)을 일으켜 수소 이온을 생성하는 단계이다.
- [0075] 예를 들어, 하기의 반응식(1) 내지 (3)에 나타난 바와 같이, 산성 용액 및 알칼리 용액 내에 전기화학적 수소 흡착 반응(식 1 및 식 2) 및 Tafel 반응에 따른 화학적 탈착 반응((chemical desorption, 식 3)에 의해 수소를 생성할 수 있다.

- [0076] (식 1) $H^+ + M + e^- \leftrightarrow M-H^*$ (산 용액)
- [0077] (식 2) $H_2O + M + e^- \leftrightarrow M-H^* + OH^-$ (알칼리 용액)
- [0078] (식 3) $2M-H^* \leftrightarrow 2M + H_2$ (산 용액 및 알칼리 용액에 해당)
- [0079] 예를 들어, 상기 산 수용액은, 황산, 질산, 인산, 염산, 헤테로폴리산, 아세트산, 포름산, 말릭산, 시트르산, 타르타르산, 아스코브산, 락트산, 옥살산, 숙신산, 타우린산, 주석산, 푸말산 및 만데릭산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 상기 알칼리 수용액은, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화 칼슘, 수산화마그네슘 및 암모니아수로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0081] 예를 들어, 상기 산 수용액 및 상기 알칼리 수용액은, 0.01 내지 4 N; 또는 0.5 내지 3 N의 농도일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 예로, 상기 수소발생방법은, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 공정을 더 포함할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0083] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0084] 실시예 1
- [0085] 촉매 복합체($Ru@C_2N$)의 제조
- [0086] 아이스 베스에 놓인 삼구 플라스크에 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 넣은 후 1.168g의 $RuCl_3$ 무수화물을 용해시켰다. 질소 분위기(일반적인 유기물 합성 환경)에서 1.126g(3.603mmol)의 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane(HKH) octahydrate; $C_6H_{16}O_{14}$, 물질량 277.5825) 및 1g (3.603mmol)의 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(Hexaaminobenzene(HAB) trihydrochloride; $C_6H_{15}Cl_3N_6$, 물질량 312.18284)를 넣은 후 2시간 동안 반응시켰다. 다음으로, 아이스 베스를 오일베스로 교체한 후, 175 °C에서 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 80 °C까지 식힌 후, 5g의 $NaBH_4$ 를 넣고, 175 °C에서 3시간 동안 환류시켰다. 상온까지 식힌 후 물을 가하여, 그 결과 침전된 검은색 고체 생성물은 모아서 PTFE 멤브레인(0.5 μ m)을 이용하여 진공으로 걸러주었다. 잔여 물질을 물과 메탄올을 이용하여 속슬렛 추출한 후 75 °C의 진공에서 건조하였다. 건조된 생성물은 아르곤 분위기, 900 °C에 2시간 동안 열처리하여 $Ru@C_2N$ 을 제조하였다. 제조된 $Ru@C_2N$ 은 검정색 고체의 분말이며, X-ray 회절 패턴, HR-TEM (High-resolution transmission electron microscopy)측정 및 XPS 스펙트럼을 측정하여 도 3의 (a) 내지 (e)에 나타내었다.
- [0087] 도 3의 (a)의 X-ray 회절 그래프에서 헥사고날 Ru (PCPDF No. 89-4903)에 대응되는 Ru 입자의 피크를 확인하였고, 25.09°의 넓은 피크는 C_2N 에 해당된다. 도 3b의 TEM 이미지, 도 3의 (c) 및 도 3의 (d)의 원자-분해 (Atomic-resolution)-TEM 이미지의 FFT 패턴 및 도 3의 (f)의 STEM 이미지/STEM-EDS 원소 맵핑 이미지에서 C, N, 및 Ru 원소의 분포를 확인하였고, 2차원 고분자 C_2N 프레임워크 내에 Ru 나노 입자들이 균일하게 분포되고, 2.4 nm 이하의 Ru 나노입자가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 3의 (e)의 XPS 스펙트럼에서 C 1s, Ru 3d, N 1s, O 1s 및 Ru 3p 스펙트럼이 확인되었으며, 이는 C_2N 2차원 매트릭스 내에 Ru이 결합된 것을 의미한다.
- [0088] 실시예 2 내지 5
- [0089] 600 °C, 700 °C, 800 °C 및 1000 °C에서 각각 열처리한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 $Ru@C_2N$ 촉매 복합체를 제조하였다.
- [0090] 비교예 1
- [0091] 금속염 및 환원제를 적용하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 C_2N 매트릭스의 2차원 고분자를 제조하였다.

[0092] 비교예 2 내지 5

[0093] 표 1에 제시한 바와 같은 금속염을 각각 적용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 복합체를 제조하였다.

표 1

[0094]

	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
금속염	NiCl ₂	CoCl ₂	PbCl ₂	PtCl ₂
촉매 복합체	Ni@C ₂ N	Co@C ₂ N	Pd@C ₂ N	Pt@C ₂ N

[0096] 실험예 1

[0097] BET 그래프 측정

[0098] 실시예 1 및 비교예 1의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 이용하여 N₂ 흡착 및 탈착 등온선(Adsorption/desorption isotherms)을 측정하여 도 4의 (a) 및 도 4의 (b)에 나타내었다. 도 4의 (a) 및 도 4의 (b)를 살펴보면, 실시예 1의 Ru@C₂N는, 비표면적 400.1 m² g⁻¹ 및 기공 부피 0.338 cm³ g⁻¹인 평균 기공 직경은 3.37 nm인 것을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 1의 C₂N 매트릭스는 비표면적 280.5 m² g⁻¹ 및 0.83 nm의 평균 기공 직경을 나타내므로, 실시예 1의 Ru@C₂N은, 비교예 1의 C₂N 매트릭스에 비하여 비표면적 및 기공이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는, C₂N 프레임워크 내에서 Ru 나노입자의 성장 및 핵생성으로 인하여, C₂N층 사이에 Ru의 균일한 분포를 위한 충분한 배위 영역(Abundant coordination sites)이 제공되었기 때문이다.

[0099] 실험예 2

[0100] HER(Hydrogen evolution reaction)의 성능 측정

[0101] 실시예 1(Ru@C₂N), 비교예 2 내지 5(Co@C₂N, Ni@C₂N, Pd@C₂N, Pt@C₂N) 및 Pt/C(Aldrich Chemical Inc., 738549)에 대한 전기화학적 촉매의 HER의 활성 및 안정성에 대해서 측정하였다.

[0102] (1) 0.5 M H₂SO₄ 수용액 내에 HER 성능 측정

[0103] 0.5 M H₂SO₄ 수용액 내에서 0.2에서 -0.1 V (vs RHE)까지 10,000 포텐셜 사이클 전 및 후에 분극 커브(Polarization curves)를 측정하였다. 전극 회전 속도는 1600 r.p.m.; 스캔속도는 5 mV s⁻¹이다. 그 결과 도 5a 내지 도 5d에 나타내었다.

[0104] 도 5의 (a)의 분극 커브, 도 5의 (b)의 도 5의 (a)의 분극 커브에 대한 타펠 분석(Tafel plot), 도 5의 (c)의 과전압(Overpotentials)@10 mA cm⁻²(왼쪽) 및 교환전류밀도(오른쪽) 및 도 5의 (d)의 내구성을 나타내었다. 도 5의 (a) 내지 도 5의 (d)를 살펴보면, 실시예 1의 Ru@C₂N는, Co@C₂N, Ni@C₂N, Pd@C₂N 및 Pt@C₂N 보다 월등하게 낮은, 9.5 mV(vs. RHE) 과전압과 우수한 전기 촉매 활성을 나타내고 있다. 더욱이, 실시예 1의 Ru@C₂N는, 10 mA cm⁻² (22 mV)의 전류 밀도에서도 매우 낮은 과전압을 나타내고 있다. 또한, 실시예 1의 Ru@C₂N의 타펠 경사도는, 30 mV decade⁻¹이며 Pt/C (27 mV decade⁻¹)에 비하여 약간 높다.

[0105] 또한, 타펠 분석의 결과로, 실시예 1의 Ru@C₂N의 교환 전류 밀도는 1.9 mA cm⁻²로 측정되었으며, 이는 Co@C₂N, Ni@C₂N, Pd@C₂N, Pt@C₂N 및 Pt/C (1.5 mA cm⁻²) 보다 월등하게 높은 수치이며, 이는 전류밀도가 클수록 적은 양으로도 큰 효율을 제공하는 것이므로, 실시예 1의 Ru@C₂N는, 매우 우수한 전기촉매 활성(electrocatalytic activity)을 갖는 것을 의미한다.

[0106] 더욱이, Ru@C₂N 및 Pt/C의 0.5 M aq. H₂SO₄ 용액 내에서 장기간의 사이클 시험에 따른 전기 화학적 안정성에 관

런해서, 10,000 CV 사이클 이후에, Pt/C의 분극 커브는, 47 mV 이상(10 mA cm^{-2} 의 전류 밀도)의 네거티브로 이동되었고, 이는 전기촉매 활성화도(electrocatalytic activity)의 급격한 감소를 의미한다. 반면에, 실시예 1의 Ru@C₂N의 분극 커브는 네거티브 이동이 없이 포지티브 이동 10 mV(10 mA cm^{-2} 전류밀도)를 보여주며, 이는, 실시예 1의 Ru@C₂N이 장기간의 전기화학적 공정에서 전기화학적 안정성이 우수하여, 촉매 활성 및 효율이 높은 것을 의미한다.

[0107] (2) 1.0 M KOH 수용액 내에 HER 성능 측정

[0108] 1.0 M KOH 수용액 내에서 0.2에서 -0.1 V (vs RHE)까지 10,000 포텐셜 사이클 전 및 후에 분극 커브(Polarization curves)를 측정하였다. 전극 회전 속도는 1600 r.p.m.; 스캔속도는 5 mV s^{-1} 이다. 그 결과는 도 6의 (a) 및 도 6의 (b)에 나타내었다.

[0109] 도 6의 (a)의 분극 커브 및 도 6의 (b)의 도 6의 (a)의 분극 커브에 대한 타펠 분석(Tafel plot)을 나타내었다. 도 6의 (a) 및 도 6의 (b)를 살펴보면, 실시예 1의 Ru@C₂N는, Co@C₂N, Ni@C₂N, Pd@C₂N 및 Pt@C₂N 보다 월등하게 낮은 $17.0 \text{ mV} (10 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도)의 과전압을 나타내고 있다. 또한, Ru@C₂N의 타펠 경사도(Tafel slope)는, $38 \text{ mV decade}^{-1}$ 이고, 이는 Co@C₂N, Ni@C₂N, Pd@C₂N 및 Pt@C₂N 보다 낮은 수치이며, 실시예 1의 과전압 및 타펠 경사도에서 Pt/C 보다 낮은 값을 나타내고 있다. 즉, 알칼리 환경에서 더 작은 과전압으로, 다른 금속의 촉매 및 Pt/C 보다 Ru@C₂N의 전기 촉매 활성이 매우 우수하다는 것을 의미한다.

[0110] 실험예 3

[0111] 턴오버 주파수(단위 시간당 반응하는 분자 수, Turnover frequency, TOF, s^{-1})

[0112] TOF (s^{-1})는 하기의 식 1로 계산하였다.

[0113] (식 1)

[0114] $\text{TOF} = I / (2Fn)$

[0115] 식 1에서 I는 전형 스위프 측정(Linear sweep measurement)에서 전류(A)이고, F는 패러데이상수(Faraday constant, C mol^{-1}), n은 활성 부위 수(Number of active sites, mol))이다. 인수 $1/2$ 는 하나의 수소분자를 형성하는데 요구되는 두 개의 전자를 고려한 것이다.

[0116] 실시예 1의 Ru@C₂N 및 Pt/C의 0.5 M H₂SO₄ 및 1.0 M KOH 용액에서 각각 TOF 및 과전압과 HER 전기화학적 촉매의 TOF를 비교하여 도 7의 (a) 및 도 7의 (b)에 나타내었다.

[0117] 도 7의 (a) 및 도 7의 (b)는, Ru@C₂N 및 Pt/C의 0.5 M H₂SO₄ 및 1.0 M KOH 용액에서 TOF 값을 나타내었고, 도 7의 (c) 및 도 7의 (d)는 0.5 M H₂SO₄ 및 1.0 M KOH 용액에서 과전압(10 mA cm^{-2})을 나타내었다. Ru@C₂N 및 Pt/C 외의 촉매의 TOF 및 과전압은 기준에 보고된 값이다.

[0118] 도 7의 (a) 및 도 7의 (b)를 살펴보면, 0.5 M aq. H₂SO₄ 용액 내에서 Ru@C₂N의 TOF 값은, 25 및 50 mV (vs. HRE)에서 각각 $0.67 \text{ 및 } 1.95 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$ 이며, 이는 다른 보고된 전기화학적 촉매에 비하여 월등하게 큰 수치이다. Ru@C₂N의 TOF 값은, Pt/C 값에 비하여 약간 작지만, 이는 Ru의 위 아래로 C₂N층의 코팅에 기인한 것으로 예상된다.

[0119] 1.0 M aq. KOH 용액 내에서 Ru@C₂N의 TOF 값은, $0.76 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}@25 \text{ mV}$ 및 $1.66 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}@50 \text{ mV}$ 이며, 이는 Pt/C ($0.47 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}@25 \text{ mV}$, $0.95 \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}@50 \text{ mV}$) 및 다른 촉매에 비하여 월등하게 증가된 수치이다. 따라서, 실시예 1의 Ru@C₂N는 낮은 과전압으로 높은 수치의 TOF를 제공한다.

[0120] 도 8의 (a) 및 도 8의 (b)를 살펴보면, 0.5 M aq. H₂SO₄ 및 1.0 M aq. KOH 내에서 10,000 CV 사이클 이후에 10

mA cm^{-2} 에서 실시예 1의 $\text{Ru@C}_2\text{N}$ 의 과전압은, 13.5 mV(0.5 M aq. H_2SO_4 용액) 및 17.0 mV(1.0 M aq. KOH 용액)이며, 이는 다른 보고된 촉매에 비하여 월등하게 낮은 수치이며, Pt/C (16.0 mV in 0.5 M aq. H_2SO_4 용액; 20.7 mV in 1.0 M aq. KOH 용액)에 비하여 약간 낮은 수치이다. 따라서, 실시예 1의 $\text{Ru@C}_2\text{N}$ 는, 산 및 염기성 환경에서 일정 전류밀도에 대한 낮은 과전압을 나타내고, 백금 촉매에 견줄수 있는 우수한 성능을 제공할 수 있다.

[0121] 결론적으로, 실시예 1의 $\text{Ru@C}_2\text{N}$ 은, 25 mV, 0.5 M 황산 수용액에서 높은 턴오버 주파수(turnover frequencies) 및 13.5 mV, 0.5 M 황산, 1.0 M KOH 수용액에서 낮은 과전압 및 우수한 안정성을 보여주므로, 실시예 1의 $\text{Ru@C}_2\text{N}$ 은, pH에 상관없이 우수한 성능을 가진 저가 금속 촉매로서 HER 성능을 제공할 수 있다.

[0122] 실험예 4

[0123] 비교예 6 및 7의 $\text{Ru@C}_2\text{N}$ 의 0.5 M H_2SO_4 수용액 내에서 0.2에서 -0.1 V (vs RHE)까지 10,000 포텐셜 사이클 전 및 후에 분극 커브(Polarization curves)를 측정한 이후 과전압 및 TOF 값을 하기의 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
열처리 온도(℃)	900 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃	1000 ℃
과전압(@ 10 mA cm^{-2})	13.5 mV	210 mV	107 mV	51 mV	51 mV
TOF @ 50 mV (vs. HRE)	1.95 $\text{H}_2 \text{ s}^{-1}$	0.056 $\text{H}_2 \text{ s}^{-1}$	0.18 $\text{H}_2 \text{ s}^{-1}$	0.54 $\text{H}_2 \text{ s}^{-1}$	0.55 $\text{H}_2 \text{ s}^{-1}$

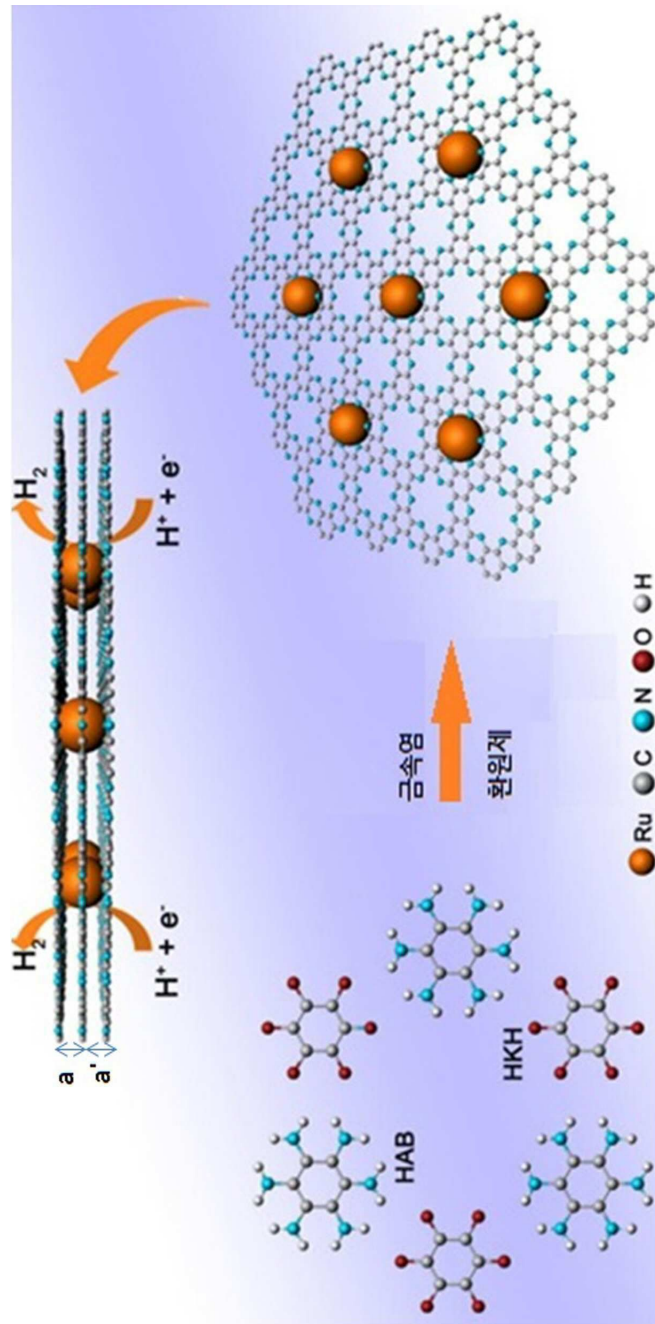
[0125] 표 2를 살펴보면, 열처리 온도가 증가할수록 과전압이 낮아지고, 높은 TOF 값을 나타내므로, 열처리 온도가 높을수록 촉매의 성능이 증가되는 것을 확인할 수 있다.

[0126] 본 발명은, pH에 의존하지 않고, 산 및 염기성 환경에서 동시에 우수한 HER에 대한 촉매 활성을 제공하고, 성능 저하 없이 우수한 내구성을 갖는 촉매 복합체를 제공할 수 있다. 특히 본 발명은, 수소발생반응에 적용 시 기존의 촉매 및 귀금속 촉매에 비하여 낮은 과전압을 나타내고, 고효율로 수소생성반응을 진행할 수 있다.

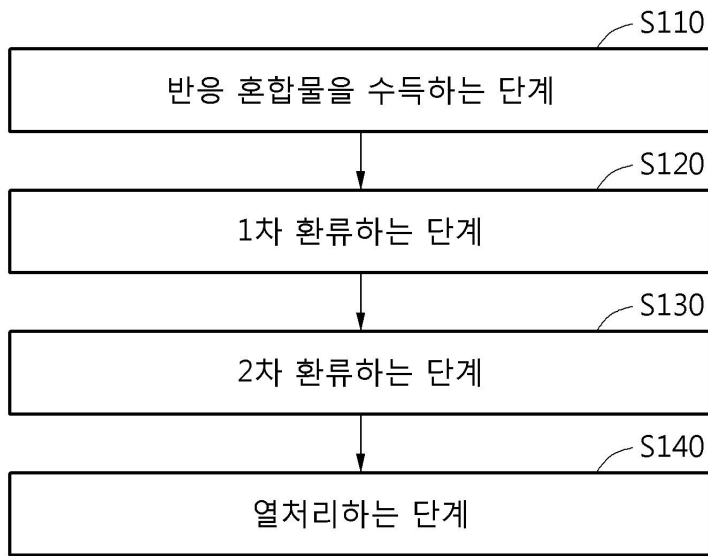
[0127] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

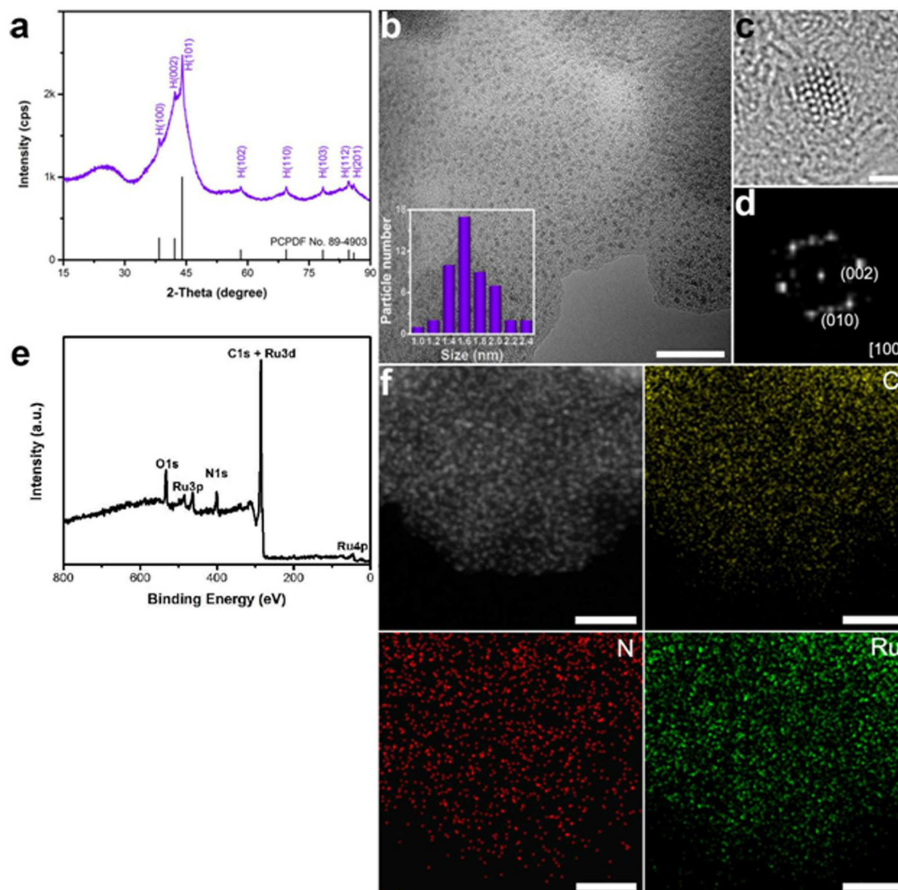
도면1



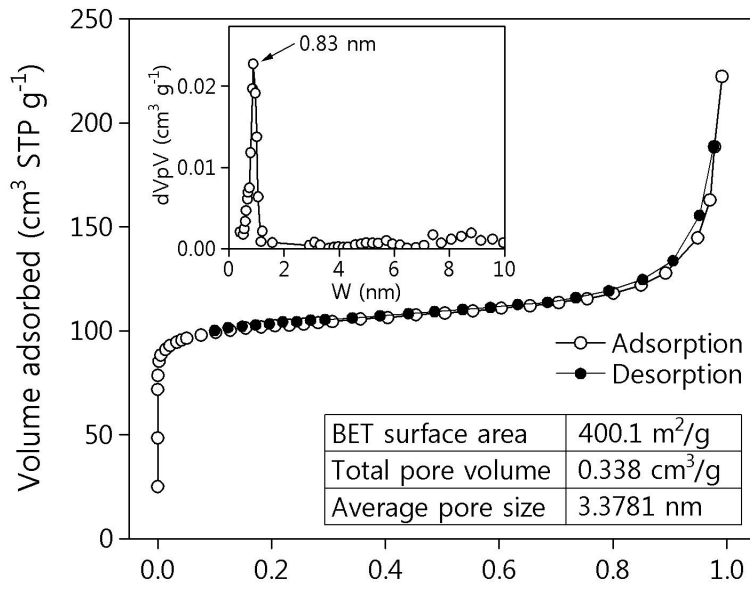
도면2



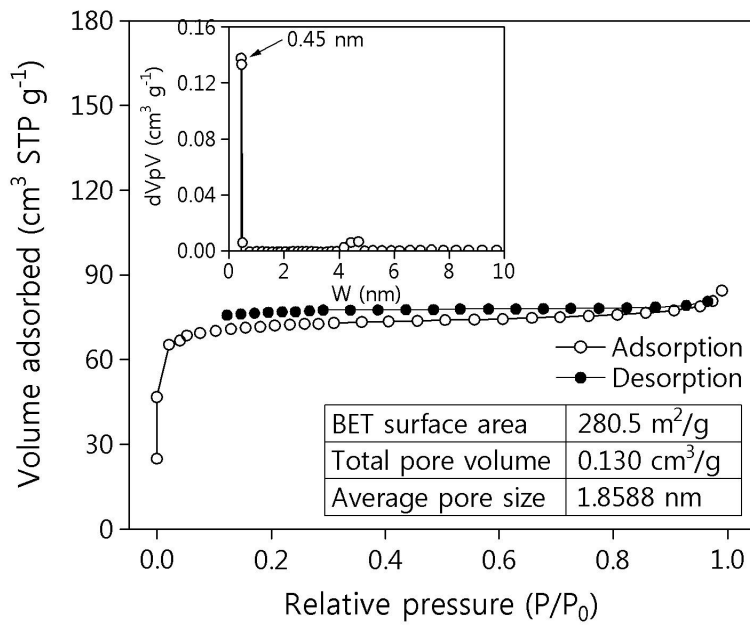
도면3



도면4

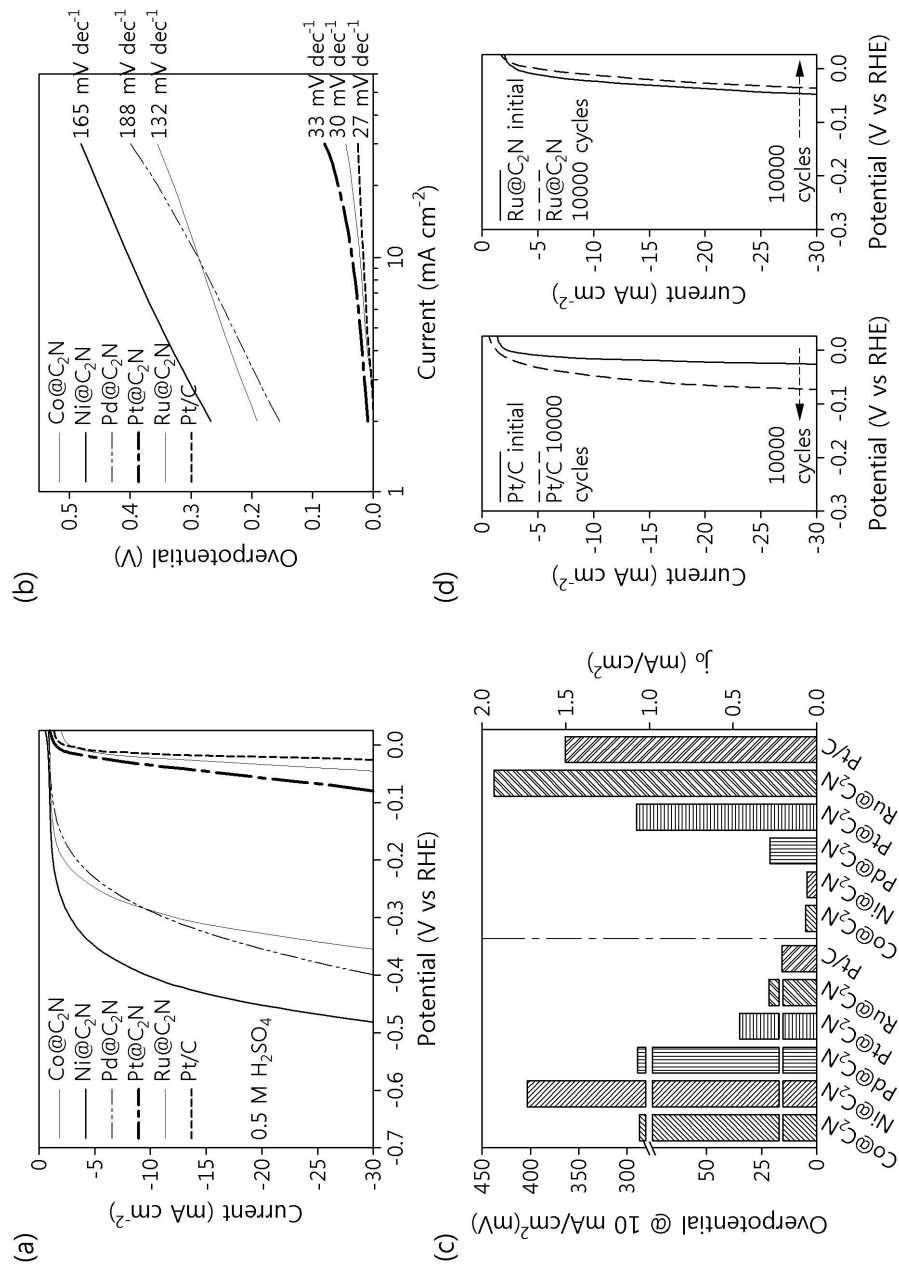


(a)

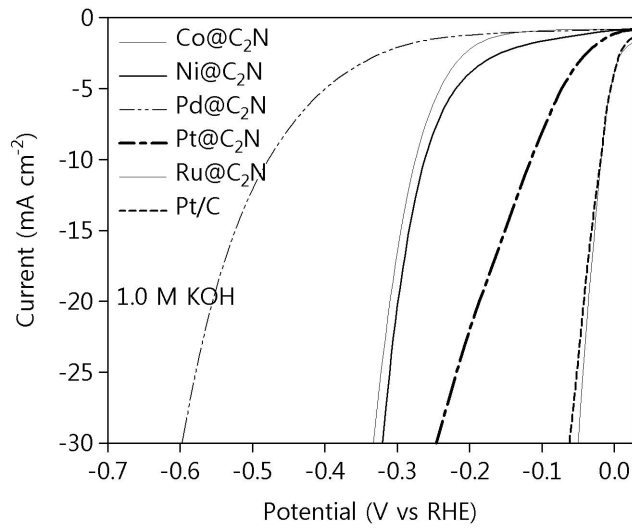


(b)

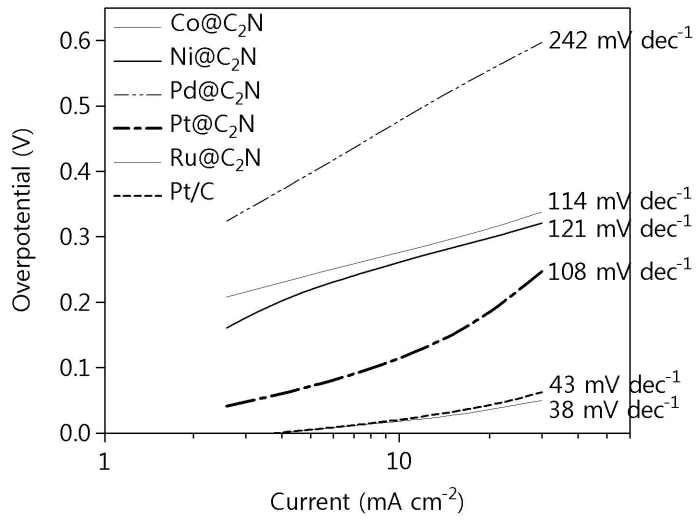
도면5



도면6

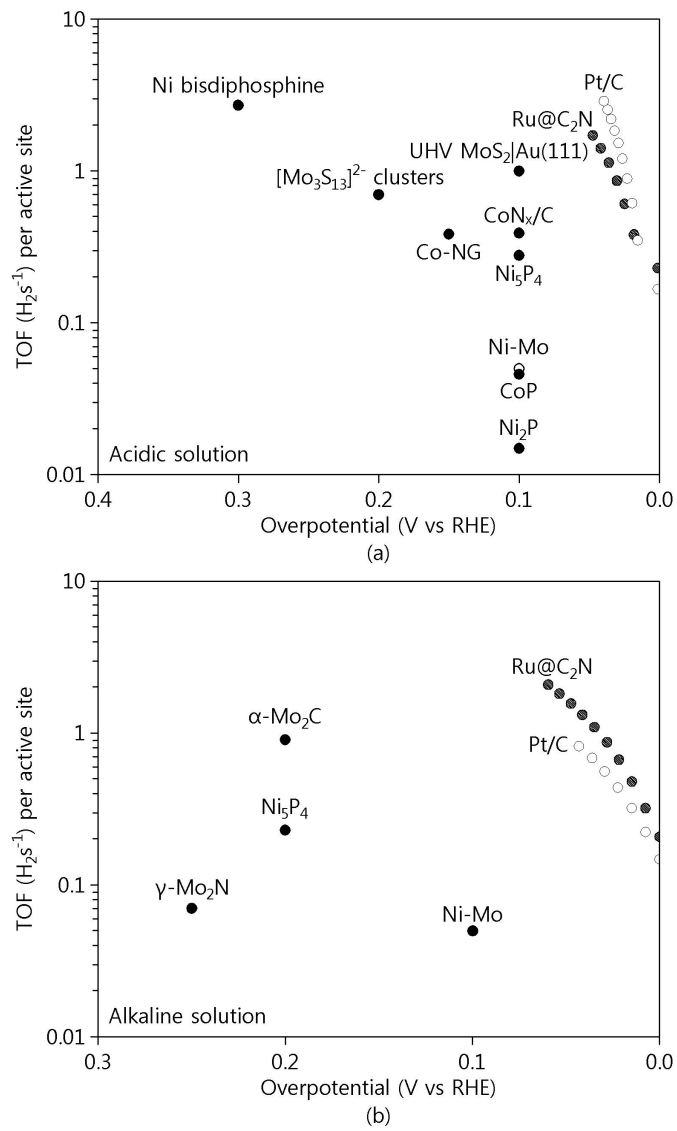


(a)

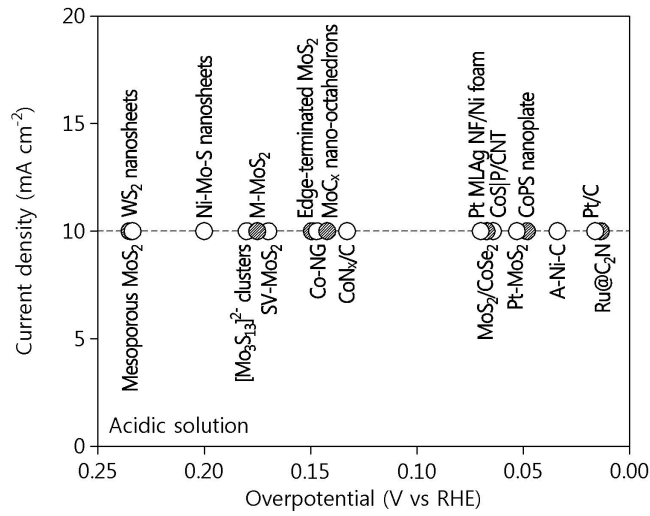


(b)

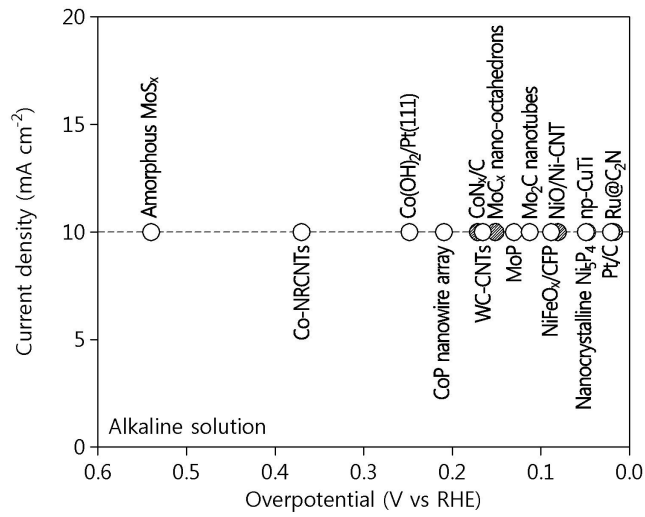
도면7



도면8



(a)



(b)