(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029720
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9083 (2013.01)
B01J 31/122 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0036481
(22) 출원일자 2024년03월15일
심사청구일자 2024년03월15일
(30) 우선권주장
1020230110865 2023년08월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 2104동 2301호
최영은
인천광역시 미추홀구 매소홀로438번길 8, 2동 301호
배효은
경기도 김포시 풍무로 36, 108동 1401호
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 14 항

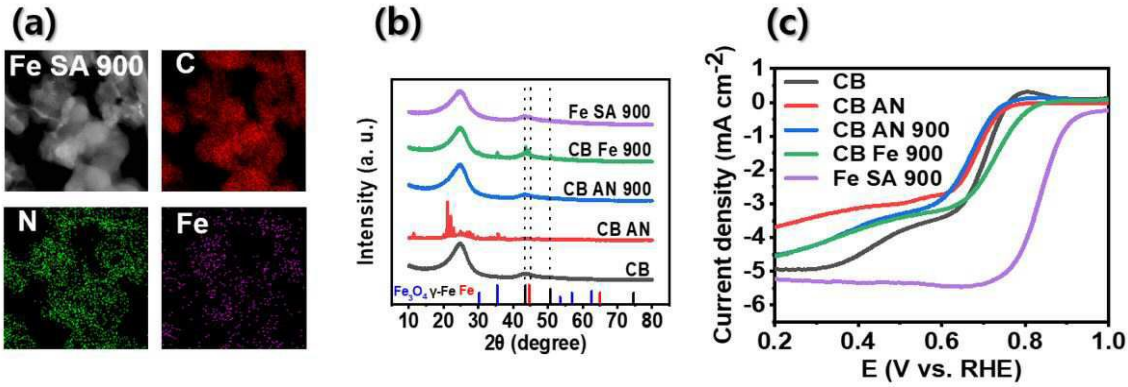
(54) 발명의 명칭 **금속 단일 원자와 나노 클러스터를 포함하는 촉매 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄소 지지체에 흡착된 아닐린과 금속 사이의 산화-환원반응으로 형성된 복합체를 고온에서 열분해하여 합성한 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매의 합성에 관한 것으로, 탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계; 금속 전구체를 혼합하여 상기 아닐린 단량체와 금속의 산화-환원 반응을 유도하여 아닐린-금속 복합체

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



를 제조하는 단계 및 상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계를 포함하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 기존의 산소환원반응 전극에 사용되는 비귀금속 촉매를 고온 열분해 조건에도 입자의 뭉침이 없이 효과적으로 합성할 수 있다. 철 단일 원자와 나노 클러스터가 균일하게 분포되어 전기화학적 표면적이 극대화되어 촉매의 전기화학적 활성을 높이며, 탄소 지지체에 아닐린의 흡착하는 과정을 통해 기존 산화-환원제를 이용해 합성하는 방법 대비 균일하고 단순한 공정으로 효율성을 높일 수 있다.

(52) CPC특허분류
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/082 (2013.01)
H01M 4/8882 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)
Y02E 60/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185441
과제번호	20010488
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	UHD 디스플레이용 16um 피치급 양면 COF 핵심소재 및 제조기술 개발
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.04.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계;

금속 전구체를 혼합하여 상기 아닐린 단량체와 금속의 산화-환원 반응을 유도하여 아닐린-금속 복합체를 제조하는 단계 및

상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계를 포함하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 전기 전도성 탄소 지지체인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 불칸, 카본블랙, 그래파이트카본, 그래핀, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 탄소나노로드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

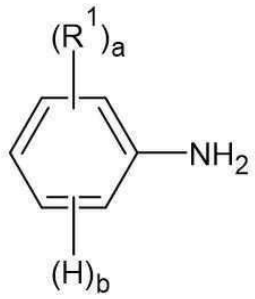
상기 탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계는 탄소 지지체 용액 및 아닐린 단량체 용액을 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아닐린 단량체는 하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법;

[화학식 1]



여기서, a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고,

b는 1 내지 5의 정수이되, 단 a + b = 5이고,

R^1은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트, 에스테르 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택될 수 있다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속은 아닐린 단량체와 산화-환원 반응이 유도되는 철(Fe), 세륨(Ce), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 은(Ag) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

탄소 지지체에 아닐린을 흡착시키는 단계에서 탄소지지체 및 아닐린은 몰수비가 1:0.65 내지 1:20으로 혼합되는 것을 특징으로 하고,

아닐린-금속 복합체를 제조하는 단계에서 아닐린 및 금속 전구체는 몰수비가 1:0.06 내지 1:10으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 아닐린과 금속이 산화-환원 반응하는 온도는 3℃ 내지 100℃ 인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 산화-환원 반응 단계에서 반응 시간은 20분 내지 7일인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 열분해 온도는 300℃ 내지 1000℃인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열분해 단계에서 기체 분위기는 비활성 가스 분위기 또는 비활성 가스의 혼합 가스로 진행하는 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 열분해 단계에서 열분해 시간은 10분 내지 10시간인 것을 특징으로 하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 금속 단일원자 및 나노 클러스터 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 촉매는 연료전지용 촉매인 금속 단일원자 및 나노 클러스터 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 지지체에 흡착된 아닐린과 금속 사이의 산화-환원반응으로 형성된 복합체를 고온에서 열분해하여 합성한 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매의 합성에 관한 것으로, 탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계; 금속 전구체를 혼합하여 상기 아닐린 단량체와 금속의 산화-환원 반응을 유도하여 아닐린-금속 복합체를 제조하는 단계 및 상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계를 포함하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재의 환경 문제와 에너지 위기를 해결하기 위한 대안으로 연료전지가 주목받고 있다. 연료전지 중 양이온 교환 막 연료 전지(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 높은 에너지 밀도, 저온 구동의 장점을 가져 상용화가 진행 중이다. 하지만 연료전지의 음극에서 발생하는 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR)의 느린 반응 속도와 과전압, 부식성 구동 환경으로 인해 백금 및 백금 기반 촉매의 사용이 불가피하다. 백금 및 백금 기반의 촉매의 경우 뛰어난 활성으로 널리 사용되지만 한정된 자원량, 비싼 가격으로 연료전지의 상용화를 제한하게 된다.

[0003] PEMFC의 대안으로 제시된 음이온 교환 막 연료 전지(Anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)는 수산기 전도성 멤브레인을 사용해 백금 대신 철, 코발트, 니켈과 같은 풍부한 전이금속을 촉매로 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 이에 따라 AEMFC의 상용화를 위해 보다 효율적이고 내구성 있는 촉매들이 많이 개발되고 있다. 특히

전이금속과 질소가 함께 도핑된(doping) 탄소(M-N-C, M=Fe, Co, Ni) 물질들이 촉매로 많이 제안되고 있다. 철과 질소가 도핑된 탄소(Fe-N-C) 물질 촉매의 경우 ORR에 높은 활성을 갖는 전기화학 촉매로 여겨지지만, Fe-N-C는 활성 부위를 노출하고 철 원자를 탄소에 최적으로 분산시키는 것이 어렵다. 활성 부위 노출 및 철 원자의 최적 분포를 위해 촉매를 단일 원자로 합성하는 방법이 제안되었다. 촉매가 단일 원자로 존재할 경우 높은 표면적으로 인해 높은 활성을 얻을 수 있다. 그러나 고온 열분해하는 합성 과정을 도입할 경우 합성 과정에서 입자의 뭉침이 쉽게 일어나 합성이 어렵다. 그리고 촉매의 활성 부위가 원자 상태로 존재함으로 인해 낮은 안정성으로 장기 구동 시 입자의 뭉침으로 인해 내구성이 떨어진다는 단점이 존재한다.

[0004] 본 특허에서는 탄소 지지체에 흡착된 아닐린과 금속 원자의 산화-환원반응을 통해, 고온 열분해에도 금속 입자가 뭉치지 않으며, 간단한 합성 방법으로 진행되는 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성방법을 소개하고자 한다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Hyunjoon Lee, Min jeong Kim, Taeho Lim, Yung-Eun Sung, Hyun-Jong Kim, Ho-Nyun Lee, Oh Joong Kwon* and Yong-Hun Cho*, "A facile synthetic strategy for iron, aniline based non-precious metal catalyst of polymer electrolyte membrane fuel cell", Sci. Rep., 7, 5396-5403 (2017)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 탄소 지지체에 흡착된 아닐린과 금속의 산화-환원반응으로 형성된 복합체를 고온에서 열분해하여 합성한 금속 단일 원자 및 나노 클러스터를 음이온 교환 막 연료전지의 산소환원반응용 촉매로 적용하는 것이다. 아닐린 단량체를 탄소 지지체에 흡착, 아닐린과 철의 산화-환원반응, 고온 열분해로 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매를 합성하여, 기존의 고온 열분해법으로 합성 시 나타나는 고온에서의 금속 입자 뭉침 문제를 개선하였고, 해당 촉매의 음이온 교환 막 연료전지에 적용 가능성을 제시하였다.

과제의 해결 수단

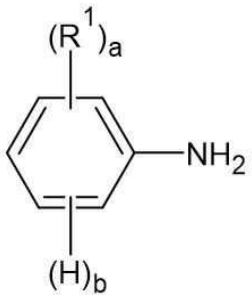
[0007] 본 발명은 탄소 지지체에 흡착된 아닐린과 금속 사이의 산화-환원반응으로 형성된 복합체를 고온에서 열분해하여 합성한 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매의 합성에 관한 것으로, 탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계; 금속 전구체를 혼합하여 상기 아닐린 단량체와 금속의 산화-환원 반응을 유도하여 아닐린-금속 복합체를 제조하는 단계 및 상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계를 포함하는 금속 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성 방법을 제공한다.

[0008] 상기 탄소 지지체는 전기 전도성 탄소 지지체인 것을 특징으로 하며, 구체적으로, 상기 탄소 지지체는 불칸, 카본블랙, 그래파이트카본, 그래핀, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 탄소나노로드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0009] 상기 탄소 지지체에 아닐린 단량체를 흡착시키는 단계는 탄소 지지체 용액 및 아닐린 단량체 용액을 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 아닐린 단량체는 하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다;

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 여기서, a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고,

[0014] b는 1 내지 5의 정수이되, 단 a + b = 5이고,

[0015] R^1은 각 경우에 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되며, 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬술피닐, 알콕시알킬, 알킬술포닐, 아릴티오, 아릴술피닐, 알콕시카르보닐, 아릴술포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도술포네이트, 에테르 술포네이트, 에스테르 술포네이트 및 우레탄으로부터 선택될 수 있다.

[0016] 상기 금속은 아닐린 단량체와 산화-환원 반응이 유도되는 철(Fe), 세륨(Ce), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 은(Ag) 중 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 상기 금속이 철(Fe)인 경우, 상기 금속 전구체는 테트라클로로페라이트($FeCl_4$), 염화제2철($FeCl_3$), 구연산 제2철($FeC_6H_5O_7$), 구연산 제2철 수화물($FeC_6H_5O_7.nH_2O$), 황산 제1철 7수화물($FeSO_4.H_2O$), 옥살산 철 2수화물($FeC_2O_4.H_2O$), 철 아세틸아세토네이트($Fe(C_5H_7O_2)_3$), 인산 제2철 2수화물($FePO_4.H_2O$), 수산화 제2철(FeO(OH)), 질산제2철, 철 페난트롤린(Phenanthroline) 및 아세트산철로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0018] 상기 금속이 세륨(Ce)인 경우, 세륨 전구체는 $Ce(NO_3)_3$(cerium(III) nitrate anhydrous), $Ce(NO_3)_3.xH_2O$(cerium (III) nitrate hydrate), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$(Ammonium cerium(IV) nitrate anhydrous), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6.xH_2O$ (Ammonium cerium(IV) nitrate hydrate), $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4$(ammonium cerium(IV) sulfate anhydrous), $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4.xH_2O$ (ammonium cerium(IV) sulfate hydrate), $Ce_2(CO_3)_3$,(cerium (III) carbonate anhydrous), $Ce(OH)_4$ (cerium hydroxide), CeC_2 (cerium carbide), $Ce(O_2C_2H_3)_3xH_2O$, (cerium(III) acetate hydrate), $CeBr_3$ (cerium(III) bromide anhydrous), $Ce_2(CO_3)_3xH_2O$ (cerium(III) carbonate, hydrate), $CeCl_3xH_2O$ (cerium(III) chloride hydrate), $CeCl_3$ (cerium(III) chloride anhydrous), CeF_3 (cerium(III), fluoride), CeF_4 (ceric fluoride), $Ce_2(C_2O_4)_3$ (cerium(III) oxalate), $Ce(SO_4)_2$ (ceric sulfate), $Ce(SO_4)_2.xH_2O$ (cerium sulfate hydrate) 및 $Ce_2(SO_4)_3$ (cerium(IV) sulfate anhydrous), $Ce_2(SO_4)_3.xH_2O$ (cerium(IV) sulfate hydrate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0019] 상기 금속이 구리(Cu)인 경우, 구리 전구체는 질산구리3수화물($Cu(NO_3)_2.3H_2O$), 이염화구리4수화물($CuCl_2.4H_2O$), 아세틸아세트산 구리, 황산구리, 염화구리, 탄산구리, 브롬화구리 및 불화구리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0020] 상기 금속이 금(Au)인 경우, 금 전구체는 $HAuCl_4$, 트리페닐포스핀금(Ⅰ)클로라이드($AuPPh_3Cl$), $AuCl_3$, $KAuCl_4$ 및 $Au(OH)_3$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0021] 상기 금속이 백금(Au)인 경우, 백금 전구체는 플레티늄 아세틸아세토네이트, 플래티넘 클로라이드, 염화 백금 및 클로로플래티닉 에시드 핵사하이드레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 상기 금속이 팔라듐(Pd)인 경우, 팔라듐 전구체는 팔라듐 질산염 수화물($Pd(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), 수산화팔라듐

$(Pd(OH)_2)$ 및 염화팔라듐($PdCl_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 상기 금속이 은(Ag)인 경우, 은 전구체는 질산은($AgNO_3$), 테트라플루오르붕산염 은($AgBF_4$), 트리플루오르메탄술폰산염 은($AgCF_3SO_3$), 과염소산은($AgClO_4$), 아세트산은($Ag(CH_3COO)$), 헥사플루오르인산염 은($AgPF_6$) 및 $Ag(CF_3COO)$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0024] 상기 금속은 철(Fe)인 것이 바람직하고, 상기 금속이 철(Fe)인 경우, 탄소 지지체 상에 질소와 철이 균일하게 분포하고, 상기 철은 FeNx의 형태로 존재할 수 있다.

[0025] 상기 탄소 지지체에 아닐린을 흡착시키는 단계에서 탄소지지체 및 아닐린은 몰수비가 1:0.65 내지 1:20으로 혼합될 수 있다.

[0026] 상기 아닐린-금속 복합체를 제조하는 단계에서 아닐린 및 금속 전구체는 몰수비가 1:0.06 내지 1:10으로 혼합될 수 있다.

[0027] 상기 아닐린과 금속이 산화-환원 반응하는 온도는 3℃ 내지 100℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 상기 산화-환원 반응 단계에서 반응 시간은 20분 내지 7일일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계에서 상기 열분해 온도는 300℃ 내지 1000℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 상기 열분해 단계에서 기체 분위기는 비활성 가스 분위기 또는 비활성 가스의 혼합 가스로 진행하는 것을 특징으로 하며, 상기 비활성 가스는 질소, 아르곤, 헬륨, 크립톤, 네온 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 열분해 단계에서 열분해 시간은 10분 내지 10시간일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 아닐린-금속 복합체가 흡착된 탄소 지지체를 열분해하는 단계 이후에 산처리를 통하여 금숙 부산물을 제거하는 단계가 수행될 수 있으며, 열분해를 통하여 얻은 시료를 과염소산에 침치하는 것으로 수행될 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의하여 제조된 금속 단일원자 및 나노 클러스터 촉매를 제공한다.

[0034] 상기 촉매는 연료전지용 촉매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 상기 연료전지는 음이온 교환막 연료전지일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 기존의 산소환원반응 전극에 사용되는 비귀금속 촉매를 고온 열분해 조건에도 입자의 뭉침이 없이 효과적으로 합성할 수 있다. 철 단일 원자와 나노 클러스터가 균일하게 분포되어 전기화학적 표면적이 극대화되어 촉매의 전기화학적 활성을 높이며, 탄소 지지체에 아닐린의 흡착하는 과정을 통해 기존 산화-환원제를 이용해 합성하는 방법 대비 균일하고 단순한 공정으로 효율성을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1 (a)는 탄소 지지체와 본 발명의 실시예에 따른 아닐린 흡착, 철의 환원 및 열처리를 통하여 합성된 촉매의 high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope(HAADF-STEM) 이미지와 elemental mapping analyses 결과를 (b)와 (c)는 본 발명의 실시예에 따라 합성된 촉매 및 그 비교군들의 X-ray diffraction(XRD) 결과 및 산소 환원 반응에 대한 linear sweep voltammetry(LSV) 결과이다.

도 2 (a)는 철 단일 원자 촉매를 확인하기 위한 high-resolution HAADF-STEM 결과, (b) ~ (d)는 철 단일 원자 촉매를 확인하기 위한 scanning tunneling microscopy (STM) 결과, (e)는 철 단일 원자의 chemical state를 확인하기 위한 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 및 (f) NaSCN poisoning test를 통한 철 단일 원자 촉매 확인을 위한 LSV 데이터이다.

도 3 은 (a) 반쪽 전지에서 진행한 철 단일 원자 촉매의 내구성 측정 결과와 (b) 철 단일 원자 촉매를 단위 전지의 cathode 촉매로 적용하여 측정한 단위 전지 성능 (I/V curve) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이상의 본 발명은 이하의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명된다. 그러나 본 발명은 실시예에 한정되지 않고 어떠한 형태로든 구체화될 수 있다. 소개된 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시되는 것이다.

[0040] **<실시예>**

[0041] **1. 실험 방법**

[0042] (1) 아닐린(Aniline) 흡착

[0043] 카본 블랙(Carbon black) 0.1 g을 1M HCl 20ml에 분산시킨 용액과 아닐린 (Aniline) 2 ml를 1M HCl 20 ml에 녹인 용액을 혼합해 20분 동안 교반한다.

[0045] (2) 철 전구체와 아닐린의 산화환원반응

[0046] 상기 아닐린이 흡착된 카본 블랙 혼합액과, 1M HCl 35 ml에 Fe Acetylacetonate 1 g을 녹인 용액을 혼합해 교반 및 초음파 분산 진행한다. 이 후 3℃에서 24시간 동안 300 rpm으로 교반 진행한다.

[0048] (3) 아닐린-철 복합체 여과 및 건조

[0049] 아닐린-철 복합체 여과 진행 후, 오븐에서 80℃ 진공 건조해 수분 제거 및 파우더화 한다.

[0051] (4) 아닐린-철 복합체 열분해

[0052] 상기 복합체를 900℃, 질소 조건에서 2시간 동안 열분해 진행한다.

[0054] (5) 산처리를 통해 금속 부산물 제거

[0055] 상기 과정을 통해 얻은 시료를 80℃ 0.1 M 과염소산 75 ml에서 24시간 동안 침지한다. 이 후 증류수로 세척 및 80℃ 진공 건조한다.

[0057] (6) 반쪽전지 실험

[0058] 상기 과정을 통해 합성된 촉매의 반쪽전지에 의한 전기화학적 성능 평가는 삼전극 시스템으로 진행된다. 반쪽전지 실험은 Glassy carbon(0.196 cm^2)에 잉크 형태로 준비된 촉매를 코팅한 후 rotator에 연결해 작동 전극으로 사용하고, graphite bar를 상대전극, Hg/HgO (1 M KOH)를 기준전극으로 사용해 1 M KOH 전해질에서 측정한다. 모든 실험 전 비활성 기체를 이용해 전해질의 산소를 제거하고 rotating speed는 1600 RPM으로 고정한다. 산소환원반응의 성능을 분석하고자 0.05-1.2 V versus RHE 전압 범위와 0.1 V/s 주사 속도에서의 순환전압전류법(CV)과 0.05-1.0 V versus RHE 전압 범위와 0.02 V/s 주사 속도에서의 선형주사전위법(LSV)을 이용했다.

[0060] (7) 단위전지 실험

[0061] 상기 과정을 통해 합성된 촉매의 단위전지 실험을 위한 membrane electrode assembly (MEA)는 catalyst coated membrane (CCM) 방법으로 준비되었다. Membrane으로는 Piperlon을 사용하였으며 60 wt% PtRu/C를 anode 촉매로 적용하고 상용 60 wt% Pt/C 촉매와 상기 과정을 통해 합성된 촉매를 cathode 촉매로 적용하였다. 각 촉매의 loading양은 PtRu/C 0.4 mg_{PtRu}/cm^2, Pt/C 0.2 mg_{Pt}/cm^2, 그리고 상기 과정으로 합성된 촉매를 2 mg_{cat}/cm^2 loading 하였다. 단위전지의 I/V curve는 70 ^{o}C, 800 ccm H_2와 1000 ccm O_2 조건에서 측정되었다.

[0063] **2. 실험결과**

[0064] (1) 철 단일 원자 및 나노 클러스터 촉매 합성

[0065] 도 1 (a)는 본 실시예에 따라 합성된 촉매(Fe SA 900)의 HAADF-STEM 이미지와 elemental mapping 이미지를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 탄소, 질소, 철의 위치가 겹치며, 카본블랙 위에 질소와 철이 균일하게 분포해 있는 것을 알 수 있다. 도 1 (a)에서 철의 분포가 확인됨에도 불구하고 도 2 (b)의 XRD 결과의 Fe SA 900에서 볼 수 있는 것과 같이 철의 peak가 확인되지 않는 것에서 철이 단일 원자로 존재할 확률이 있음을 알 수 있다.

[0066] 도 2 (b) XRD 결과에서 CB는 카본 블랙, CB AN은 카본 블랙에 아닐린을 흡착한 것, CB AN 900은 카본 블랙에 아닐린을 흡착하고 900°C에서 열처리 한 것, CB Fe 900은 카본 블랙에 철 전구체만 흡착하고 900°C에서 열처리 한 것을 의미한다. 철 전구체만 흡착한 CB Fe 900의 경우 철 peak를 명확하게 보여주며 아닐린 흡착 후 철 환원을 통하여 합성한 Fe SA 900과 명확한 차이를 보여주고 있다.

[0067] 도 1 (c)는 Fe SA 900의 산소 환원 반응에 대한 활성을 확인하기 위하여 진행한 산소 환원 반응에 대한 선형주사전위법 측정 결과이다. 철의 경우 단일 원자인 FeN_x가 active site로 알려져 있다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 Fe SA 900만 산소 환원 반응에 대한 활성을 보여주며, Fe SA 900에 형성된 촉매가 철 단일 원자(FeN_x) 촉매임을 제시하고 있다.

[0068] 도 2 는 Fe SA 900의 철이 철 단일 원자(FeN_x) 촉매임을 확인하기 위하여 진행된 분석 결과들을 보여주고 있다. 도 2 (a)의 high-resolution HAADF-STEM에서 철 원자들일 단일 원자로 존재함을 하얀 점들로부터 확인 할 수 있다. 도 2 (b) ~ (d) 는 STM 결과를 보여주고 있다. (b)의 2D 이미지에서 1 nm 이하의 밝은 영역을 보여주고 있으며, (c)의 라인 스캔 결과에서 이 부분이 1 nm 이하의 입자임을 알 수 있다. (d)의 3D 이미지에서 입자의 형태는 좀 더 명확하게 표시되고 있다.

[0069] 본 실시예를 통하여 합성된 FeN_x 형태의 철 단일 원자 촉매임은 도 2 (e)의 EXAFS 결과에서 알 수 있다. EXAFS 결과에서 철 나노 입자일 수 있는 Fe-Fe 결합 보다 질소와의 결합인 Fe-N 결합이 명확하게 나타나며 철 단일 원자가 FeN_x 임을 증명하고 있다.

[0070] 본 실시예에서 개발된 촉매가 철 단일 원자 촉매임은 도 2 (f)의 전기화학 분석 결과에서도 확인 할 수 있다. 철 단일 원자 촉매를 피독시키는 것으로 알려진 NaSCN을 추가 후 산소 환원 반응에 대한 선형주사전위법을 진행한 결과 산소 환원 반응에 대한 반파 전위 (half wave potential)가 마이너스 전위로 움직이는 것에서 촉매의 활성이 떨어지는 것을 알 수 있고, 이 결과로부터 본 발명에 의해 합성된 촉매가 철 단일 원자 촉매임을 알 수 있다.

[0071] 본 실시예를 통해 합성된 촉매의 상기(도 1 (c)와 도 2 (f)) 전기화학 성능 평가 결과는 삼전극 시스템으로 진행되었다. 반쪽전지 성능 평가를 위한 삼전극 시스템은 Glass carbon (0.196 cm^2)에 잉크 형태로 준비된 촉매를 코팅한 후 rotator에 연결한 작동 전극, graphite bar 상대전극과 Hg/HgO (1M KOH) 기준 전극으로 구성되며, 반쪽전지 성능 평가는 1M KOH 전해질에서 측정했다.

[0072] 도 3 (a)는 삼전극 시스템에서 실시예를 통해 합성된 촉매의 내구성 측정 결과를 보여주고 있다. 내구성 테스트는 산소 조건하에서 0.6 V와 1.0 V (vs. RHE)사이에서 50 mV/s로 10,000 cycle 진행되었다.

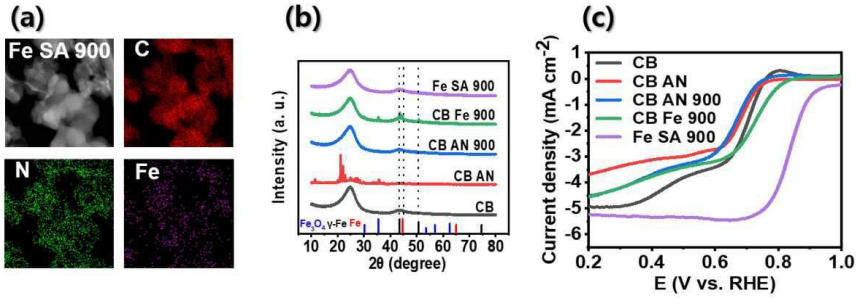
[0073] 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 내구성 테스트 후에 반파 전위에 변화가 없는 것에서 본 실시예에서 합성된 철 단일 원자 촉매가 매우 높은 내구성을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0074] 본 실시예에서 합성된 철 단일 원자 촉매가 실제적으로 적용이 가능한지 확인하기 위하여 단위 전지의 cathode로 촉매로 적용하여 성능을 측정하였고 도 3 (b)에서 볼 수 있는 것과 같이 Pt/C와 비슷한 성능을 가지는 것을 알 수 있다. Pt/C 60wt%의 로딩양이 0.2 mgPt/cm^2이고, Fe SA 900의 로딩양은 2 mg/cm^2 이지만 촉매 중 철의 wt%가 1 wt% 임을 고려하면 실제 철의 로딩양은 0.02 mg/cm^2로 Pt의 1/10임에도 불구하고 Pt/C와 비슷한 성능을 보이고 있다. 이 결과로부터 본 실시예로 합성된 철 단일 원자 촉매의 우수성을 알 수 있다.

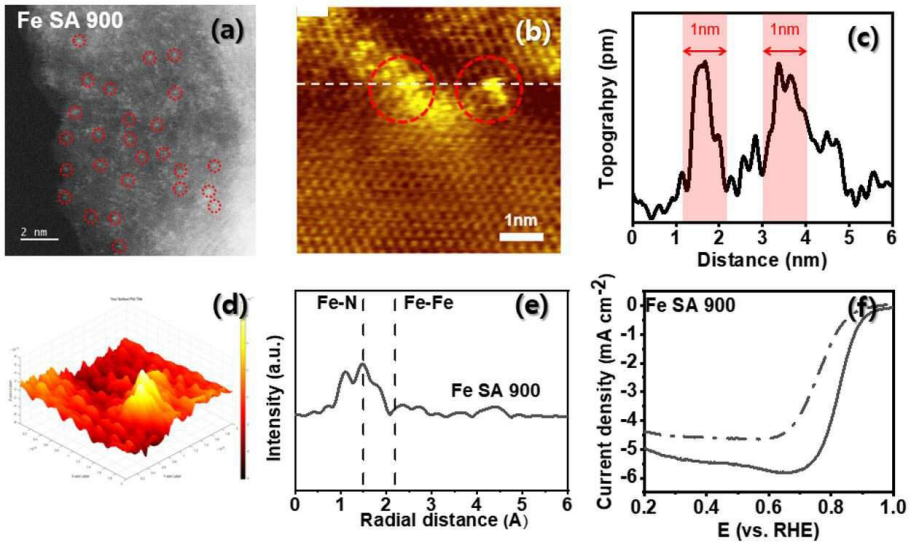
[0076] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

