(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0057653
(43) 공개일자 2021년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *C25B 1/04* (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/18 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0104182
(22) 출원일자 2020년08월19일
심사청구일자 2020년08월19일
(30) 우선권주장
1020190144536 2019년11월12일 대한민국(KR)

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

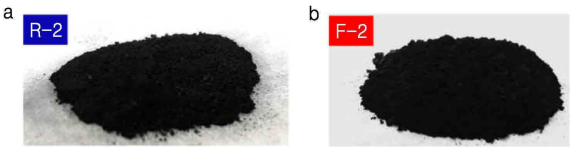
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **지속적인 물 분해를 위해 폐 효모를 이용한 다중 헤테로원자로 도핑된 탄소 촉매, 이를 포함한 물 분해 장치 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐 바이오매스로부터 유래된, 하나 이상의 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체; 및 상기 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체 상에 담지된 금속 함유 물질을 포함하는, 하이브리드 촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 물 분해 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 23/745 (2013.01)
C25B 1/04 (2021.01)
(72) 발명자
술탄 시라지
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711085726
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 혁신적 나노소재 및 나노소자
기 여 율 1/1
과제수행기관명
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

당 응옥 띠 낌
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐 바이오매스로부터 유래된, 하나 이상의 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체; 및

상기 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체 상에 담지된 금속 함유 물질을 포함하는, 하이브리드 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폐 바이오매스는 폐 효모 세포인, 하이브리드 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 헤테로 원자는 질소(N), 황(S), 인(P), 산소(O) 또는 이들의 임의의 조합인, 하이브리드 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 2 이상의 헤테로 원자로 도핑된 다중 헤테로원자 도핑 탄소(multi-heteroatom-doped carbon) 지지체인, 하이브리드 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 물질은 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 단일 원자(single atom);

루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 나노 입자(nano particles);

루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 산화물; 또는

이들의 임의의 조합을 포함한, 하이브리드 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 물질은 Ru 단일 원자, Ru 나노 입자, Fe_3O_4 또는 이들의 임의의 조합을 포함한, 하이브리드 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

수소 발생 반응 촉매 활성을 갖는, 하이브리드 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 인(P)-탄소(C) 결합, C-황(S)-C 결합, C-SO_2-C 결합, 루테늄(Ru)-질소(N) 결합, C-N 결

합, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는, 하이브리드 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 3차원 구조를 갖는, 하이브리드 촉매.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 타펠 경사(Tafel slope)가 30 mV/dec 이하인, 하이브리드 촉매.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 CV(cyclic voltammetry) 방법에 의해 평가된 전기 화학적 표면적(ECSA) 값이 220 cm^2 이상인, 하이브리드 촉매.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매의 전하 이동 저항(R_{ct})은 -0.40 mV의 과전위에서 7.0Ω 이하인, 하이브리드 촉매.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 루테늄(Ru)을 상기 하이브리드 촉매의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상의 함량으로 포함하는, 하이브리드 촉매.

청구항 14

제1항에 있어서,

산소 발생 반응 촉매 활성을 갖는, 하이브리드 촉매.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 3차원 금속 폼(foam)을 더 포함하는, 하이브리드 촉매.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 타펠 경사(Tafel slope)가 65 mV/dec 이하인, 하이브리드 촉매.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 하이브리드 촉매는 CV(cyclic voltammetry) 방법에 의해 평가된 전기 화학적 표면적(ECSA) 값이 120 cm^2 이상인, 하이브리드 촉매.

청구항 18

수소 발생 반응(HER) 전극 및 산소 발생 반응(OER) 전극을 포함하고,

상기 HER 전극 및 OER 전극 중 적어도 하나는, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 하이브리드 촉매를 포

함한, 물 분해 장치.

청구항 19

폐 바이오매스를 용매에 용해시켜 제1 용액을 제조하는 단계(A);

상기 제1 용액에 금속 전구체를 첨가하여, 제2 용액을 제조하는 단계(B); 및

상기 제2 용액을 질소 분위기 하에서 열처리하는 단계(C)를 포함하는, 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 단계(B)에서, 상기 제2 용액은 글루타르알데히드를 더 포함하는, 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 단계(C)에서, 열처리 온도는 900 내지 1000 ℃인, 하이브리드 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 지속적인 물 분해를 위해 폐 효모를 이용한 다중 헤테로원자로 도핑된 탄소 촉매, 이를 포함한 물 분해 장치 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2019년11월12일에 출원한 한국 특허 출원 제2019-0144536호에 대한 우선권 주장을 수반하며, 그 내용은 본원에 참조로서 모두 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 지속 가능한 에너지 변환 및 저장 기술을 개발하는 것은 지구 오염의 위협을 완화하고 화석 연료 고갈을 극복하는 데 중요하다. 국제 에너지기구(International Energy Agency)에 따르면, 2040 년에는 전 세계 에너지 수요가 약 30 % 증가하고 CO_2 배출량이 연간 35.7 Gt까지 증가할 것이다. 따라서 깨끗하고 안전하며 지속 가능한 에너지원을 이용하는 것이 가장 시급하고, 21 세기의 중대한 사회적 도전이라 할 수 있다.

[0004] 고중량 에너지 밀도를 갖고, 유해가스 방출이 없는 수소(H_2)는 화석 연료를 줄이고, 환경 불안을 완화시키는 궁극적인 깨끗하고 안전한 에너지 운반체 중 하나로 간주된다. 이와 관련하여, H_2 및 O_2 가스를 형성하기 위한 태양 전지판 또는 전기 화학적 물 분해 ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$)는 화석 연료에 의존하지 않고, 이산화탄소 배출이 없는 재생 가능 에너지 생산의 잠재적 수단으로서 상당한 관심을 끌고 있다. 전기 촉매는 순수한 H_2 및 O_2의 발생을 위한 수소 및 산소 발생 반응 (HER/OER)의 핵심이다. 따라서, 알칼리성 전해질에서 향상된 촉매 활성 및 장기 안정성을 갖는 저렴한 전기 촉매의 녹색 합성 및 개발은 과제로 남아있다.

[0005] 바이오매스의 탄화는 폐기물 처리 기술이다. 또한, 저렴한 활성탄은 그래핀 유사 탄소의 합성에 적합한 전구체이며, 고가의 탄소 전구체(예를 들어, 풀러렌 및 탄소 나노 튜브 등)를 대체할 가능성이 있다. 다양한 생물 재생 자원 중에서 *Saccharomyces cerevisiae*의 폐 효모 세포는 그들의 독특한 구조(도 1), 구성(단백질, DNA, 지질, 키틴 및 탄수화물 등), 친환경 화학과 일치하는 무공해/비독성/쉬운 분해, 저비용 및 쉬운 가용성 등으로 인해, 독특하고 매력적인 바이오매스이다. 상기 효모 세포의 추가 장점인 금속 이온과 효모 세포의 아미드/카복실레이트기 사이의 강한 상호 작용은, 효모 세포 표면에 금속 이온을 쉽게 부착하고, 단일 원자(SA) 또는 나노 입자(NP)를 코팅할 수 있게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 과제는 우수한 수소 발생 반응/산소 발생 반응 촉매 활성을 갖는 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는

것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면, 폐 바이오매스로부터 유래된, 하나 이상의 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체; 및

[0008] 상기 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체 상에 담지된 금속 함유 물질을 포함하는, 하이브리드 촉매가 제공된다.

[0009] 다른 측면에 따르면, 수소 발생 반응(HER) 전극 및 산소 발생 반응(OER) 전극을 포함하고,

[0010] 상기 HER 전극 및 OER 전극 중 적어도 하나는, 상술한 하이브리드 촉매를 포함한, 물 분해 장치가 제공된다.

[0011] 또 다른 측면에 따르면, 폐 바이오매스를 용매에 용해시켜 제1 용액을 제조하는 단계(A);

[0012] 상기 제1 용액에 금속 전구체를 첨가하여, 제2 용액을 제조하는 단계(B); 및

[0013] 상기 제2 용액을 질소 분위기 하에서 열처리하는 단계(C)를 포함하는, 하이브리드 촉매의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 촉매는 태양 전지판의 존재 및 부재 하에서 HER/OER에 대한 우수한 활성 및 내구성을 나타낸다.

[0015] 또한, 본 발명의 촉매의 제조방법은 신규한 효모 바이오매스 유래 HER/OER 촉매의 합성 방법으로, 효모 세포의 활용 가능성을 넓힐 수 있다.

[0016] 본 발명의 촉매는 효모 바이오매스 유래 물질로서, 보다 효율적인 전기 촉매로 작용할 수 있다.

[0017] 본 발명은 연료 전지, 배터리 및 태양 물 분해를 위한 바이오매스 구동 전기 촉매 개발에 대한 지침을 제공할 뿐만 아니라, 바이오매스의 사용을 구현하는 경제적이고 친환경적인 촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1a는 폐 효모 세포의 세포 구조를 나타낸 그림이고, 도 1b는 폐 효모 세포의 SEM 이미지이다.

도 2는 효모 바이오매스를 사용한 대규모의 촉매 합성 사진이다((a): R-2(RuSAs+RuNPs@MHC) 40mg, (b): F-2(Fe_3O_4@MHC)1.4g).

도 3a는 R-2의 SEM 이미지이고, 도 3b는 R-2의 TEM 이미지이고, 도 3c는 R-2의 HRTEM 이미지(나노 입자의 크기 분포와 Ru 나노 입자의 격자 간격)이고, 도 3d는 R-2의 AC-HAADF-STEM 이미지(1: 나노 입자, 2: 원자 사이트)이고, 도 3e 및 도 3f는 R-2의 EELS 스펙트럼(도 3e: Ru 나노 입자, 도 3f: Ru 단일 원자)이다.

도 4a는 R-0의 SEM 이미지이고, 도 4b는 R-4의 SEM 이미지이고, 도 4c는 R-5의 SEM 이미지이고, 도 4d는 R-2의 SEM 이미지이고, 각각 2 ㎛의 스케일 바이다.

도 5는 R-2의 HAADF 이미지 및 C, Ru, S, N, P를 함유함을 보여주는 대응되는 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 매핑 이미지이고, 각각 1 ㎛의 스케일 바이다.

도 6a 내지 도 6f는 R-2 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 6a)과 Ru 2p(도 6b), C 1s(도 6c), P 2p(도 6d), S 2p(도 6e) 및 N 1s(도 6f)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 7a는 R-1의 XRD 분석 결과이고, 도 7b는 R-2의 XRD 분석 결과이고, 도 7c는 R-3의 XRD 분석 결과이다.

도 8a 내지 도 8f는 R-1 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 8a)과 Ru 2p(도 8b), C 1s(도 8c), P 2p(도 8d), S 2p(도 8e) 및 N 1s(도 8f)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 9a 내지 도 9f는 R-3 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 9a)과 Ru 2p(도 9b), C 1s(도 9c), P 2p(도 9d), S 2p(도 9e) 및 N 1s(도 9f)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 10a는 R-1의 SEM 이미지이고, 도 10b는 R-1의 개별적인 탄화된 효모 세포의 TEM 이미지이고, 도 10c는 도 10b의 개별적인 탄화 세포의 상부 단면에서 촬영한 HRTEM 이미지이고, 도 10d는 R-1의 단일 원자 및 나노 입자의 존재를 보여주는 AC-HAADF-STEM 이미지이고, 도 10e는 R-1의 HAADF 이미지 및 C, Ru, N, P, S를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 1 ㎛의 스케일 바이다.

도 11a는 R-3의 SEM 이미지이고, 도 11b는 R-3의 개별적인 탄화된 효모 세포의 TEM 이미지이고, 도 11c는 도

11b의 개별적인 탄화 세포의 상부 단면에서 촬영한 HRTEM 이미지이고, 도 11d는 R-3의 단일 원자 및 나노 입자의 존재를 보여주는 AC-HAADF-STEM 이미지이고, 도 11e는 R-3의 HAADF 이미지 및 C, Ru, N, P, S를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 1 ㎛의 스케일 바이다.

도 12a는 Ru/GO의 TEM 이미지이고, 도 12b는 Ru/GO의 HRTEM 이미지이고, 도 12c는 Ru/GO의 HAADF 이미지 및 C, Ru를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 500 nm의 스케일 바이다.

도 13a는 Ru/C의 TEM 이미지이고, 도 13b는 Ru/C의 HRTEM 이미지이고, 도 13c는 Ru/C의 HAADF 이미지 및 C, O, Ru를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 100 nm의 스케일 바이다.

도 14a는 5 ℃/분의 승온 속도로 공기 분위기에서 R-5의 TGA를 측정한 그래프이고, 도 14b는 공기 분위기에서 TGA 처리 후의 R-5의 XRD 스펙트럼이다.

도 15a는 R-2의 Ru K-edge에 대한 확장 X-선 흡수 미세 구조 분광법의 푸리에 변환 그래프이고, 도 15b는 Ru K-edge의 X-선 흡수 근접 엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES)이다.

도 16a는 스캔 속도 2 mV/s에서 1M KOH 용액 중 다양한 촉매들의 선형 스위프 전압 측정(LSV) 곡선이고, 도 16b는 도 16a 중 HER 분극 곡선으로부터 유도된 타펠 플롯이고, 도 16c는 다양한 촉매들의 임피던스 스펙트럼(대응되는 등가 회로 도시됨)이고, 도 16d는 초기와 10,000 사이클 후의 R-2의 LSV 곡선이다.

도 17a는 RHE 대비 0.652V에서의 R-1, R-2, R-3, Ru/C, Pt/C의 전류 밀도의 스캔 속도 의존을 보여주는 그래프이고, 도 17b는 RHE 대비 0.931V에서의 F-1, F-2, F-3, IrO_2의 전류 밀도의 스캔 속도 의존을 보여주는 그래프이다.

도 18a는 1M KOH에서 10,000 사이클 후의 R-2의 HRTEM 이미지이고, 도 18b는 1M KOH에서 10,000 사이클 후의 R-2의 HAADF-STEM 이미지이고, 스케일 바는 1 ㎛이다.

도 19a는 F-2의 SEM 이미지이고, 도 19b는 F-2의 TEM 이미지이고, 도 19c는 탄화 효모 세포의 표면 상의 Fe_3O_4 나노 입자의 HRTEM 이미지이고, 도 19d는 F-2의 HAADF-STEM 이미지와 해당 원소 분석이다(500 nm의 스케일 바).

도 20a 내지 도 20g는 F-2 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 20a)과 Fe 2p(도 20b), C 1s(도 20c), P 2p(도 20d), S 2p(도 20e), N 1s(도 20f) 및 O 1s(도 20g)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 21a는 F-1의 XRD 분석 결과이고, 도 21b는 F-2의 XRD 분석 결과이고, 도 21c는 F-3의 XRD 분석 결과이다.

도 22a 내지 도 22g는 F-1 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 22a)과 Fe 2p(도 22b), C 1s(도 22c), P 2p(도 22d), S 2p(도 22e), N 1s(도 22f) 및 O 1s(도 22g)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 23a 내지 도 23g는 F-3 샘플의 XPS 전체 측량 스펙트럼(도 23a)과 Fe 2p(도 23b), C 1s(도 23c), P 2p(도 23d), S 2p(도 23e), N 1s(도 23f) 및 O 1s(도 23g)의 해당하는 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 24a 및 도 24b는 F-1의 TEM 이미지이고, 도 24c는 도 24b의 개별적인 탄화 세포의 상부 단면에서 촬영한 HRTEM 이미지이고, 도 24d는 F-1의 HAADF 이미지이고, 도 24e는 F-1의 C, Fe, O, N, P, S를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 1 ㎛의 스케일 바이다.

도 25a 및 도 25b는 F-3의 TEM 이미지이고, 도 25c는 도 25a의 개별적인 탄화 세포의 상부 단면에서 촬영한 HRTEM 이미지이고, 도 25d는 F-3의 HAADF 이미지이고, 도 25e는 F-3의 C, Fe, O, N, P, S를 함유함을 보여주는 해당 EDS 매핑 이미지고, 각각 1 ㎛의 스케일 바이다.

도 26a는 스캔 속도 2 mV/s에서 1M KOH 용액 중 F-1 내지 F-5/NF 및 IrO_2/NF의 선형 스위프 전압 측정(LSV) 곡선이고, 도 16b는 F-1 내지 F-5/NF 및 IrO_2/NF의 임피던스 스펙트럼(대응되는 등가 회로 도시됨)이고, 도 16c는 F-1 내지 F-3/NF 및 IrO_2/NF의 타펠 플롯이다.

도 27a는 상이한 스캔 속도로 비 패러데이(non-faradiac) 영역에서 기록된 F-1 전극의 사이클릭 볼타메트리이고, 도 27b는 RHE 대비 0.931V에서의 F-1의 전류 밀도의 스캔 속도 의존을 보여주는 그래프이다.

도 28은 전기 화학적 활성 표면적에 의해 정규화된 F-1/NF, F-2/NF, F-3/NF 및 IrO_2/NF 전극의 산소 발생 반응(OER) 분극 곡선이다.

도 29는 니켈 폼(NF)의 SEM 이미지이다.

도 30a는 5 mV/s의 스캔 속도에서 F-2/NF의 사이클릭 볼타메트리 그래프이고, 도 30b는 5 mV/s의 스캔 속도에서 NF의 사이클릭 볼타메트리 그래프이다.

도 31a는 지속형 태양 전지판 보조 물분해 장치의 사진이고, 도 31b 및 도 31c는 촉매의 태양 전지판 구동 활동 및 안정성을 나타낸 그래프이고, 도 31d는 상이한 과전위(태양 전지판의 부재)에서 합성된 촉매의 전체 물 안정성 테스트 결과이다.

도 32a는 합성예 1-1(950 ℃), 1-4(900 ℃), 1-5(1000 ℃)에서 제조된 R-2의 분극 곡선이고, 도 32b는 합성예 2-1(950 ℃), 2-4(900 ℃), 2-5(1000 ℃)에서 제조된 R-2의 분극 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0022] 일 측면에 따른 하이브리드 촉매는 폐 바이오매스로부터 유래된, 하나 이상의 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체; 및 상기 헤테로 원자로 도핑된 탄소 지지체 상에 담지된 금속 함유 물질을 포함한다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 폐 바이오매스는 폐 효모 세포일 수 있다. 예를 들어, 상기 폐 효모 세포는 *Saccharomyces cerevisiae*의 폐 효모 세포일 수 있다.

[0024] 일 구현예에 따르면, 상기 헤테로 원자는 질소(N), 황(S), 인(P), 산소(O) 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0025] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 지지체는 2 이상의 헤테로 원자로 도핑된 다중 헤테로원자 도핑 탄소(multi-heteroatom-doped carbon) 지지체일 수 있다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 함유 물질은 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 단일 원자(single atom);

[0027] 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 나노 입자(nano particles);

[0028] 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 산화물; 또는

[0029] 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0030] 예를 들어, 상기 금속 함유 물질은 Ru 단일 원자, Ru 나노 입자, Fe_3O_4 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0031] 일 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 촉매는 수소 발생 반응 촉매 활성을 가질 수 있다.

[0032] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 인(P)-탄소(C) 결합, C-황(S)-C 결합, C-SO_2-C 결합, 루테늄(Ru)-질소(N) 결합, C-N 결합, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 3차원 구조를 가질 수 있다.

[0034] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 타펠 경사(Tafel slope)가 30 mV/dec 이하일 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 CV(cyclic voltammetry) 방법에 의해 평가된 전기 화학적 표면적(ECSA) 값이 220 cm^2 이상일 수 있다.

[0036] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매의 전하 이동 저항(R_{ct})은 -0.40 mV의 과전위에서 7.0Ω 이하일 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 루테늄(Ru)을 상기 하이브리드 촉매의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상의 함량으로 포함할 수 있다.

[0038] 다른 구현예에 따르면, 상기 하이브리드 촉매는 산소 발생 반응 촉매 활성을 가질 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 3차원 금속 폼(foam)을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 금속 폼은 니켈 폼일 수 있다.

[0040] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 타펠 경사(Tafel slope)가 65 mV/dec 이하일 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 하이브리드 촉매는 CV(cyclic voltammetry) 방법에 의해 평가된 전기 화학적 표면적(ECSA) 값이 120 cm^2 이상일 수 있다.

[0042] 다른 측면에 따른, 물 분해 장치는 수소 발생 반응(HER) 전극 및 산소 발생 반응(OER) 전극을 포함하고, 상기 HER 전극 및 OER 전극 중 적어도 하나는, 상술한 하이브리드 촉매를 포함한다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 HER 전극은 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 임의의 조합의 단일 원자(single atom); 루테늄(Ru), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 임의의 조합의 나노 입자(nano particles); 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0044] 일 구현예에 따르면, 상기 OER 전극은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 또는 이들의 임의의 조합의 산화물을 포함할 수 있다.

[0045] 또 다른 측면에 따른 하이브리드 촉매의 제조방법은, 폐 바이오매스를 용매에 용해시켜 제1 용액을 제조하는 단계(A); 상기 제1 용액에 금속 전구체를 첨가하여, 제2 용액을 제조하는 단계(B); 및 상기 제2 용액을 질소 분위기 하에서 열처리하는 단계(C)를 포함한다.

[0046] 일 구현예에 따르면, 상기 용매는 탈 이온수(DI)일 수 있다.

[0047] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 전구체는 금속 할로겐화물, 금속 질화물 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0048] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(B)에서, 상기 제2 용액은 글루타르알데히드를 더 포함할 수 있다.

[0049] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(C)에서, 열처리 온도는 900 내지 1000 ℃일 수 있다.

[0050] 환경을 손상시키지 않고, 깨끗하고, 저렴하며 안전한 방식으로 수소를 발생시키는 것은 지구상에서 진정한 에너지 지속가능성을 달성할 수 있다. 폐-바이오매스의 다중 헤테로원자(N, S 및 P)로 도핑된 탄소(MHC) 촉매는 매우 친환경적이고 저렴한 접근법으로 강조된다.

[0051] 본 출원의 발명자들은 캐소드로 MHC에 담지된 Ru 나노입자(RuNPs) 및 Ru 단일원자(RuSAs) (RuSAs+RuNPs@MHC)를 이용하고, 애노드로 MHC에 담지된 Fe_3O_4(Fe_3O_4@MHC)를 이용하여 1M KOH에서 수소와 산소의 발생을 확인하였다.

[0052] 상기 RuSAs+RuNPs@MHC 촉매는 과전위, 교환 전류 밀도, 타펠 경사(Tafel-slope) 및 내구성 측면에서 종래의 수소-발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER)용 최첨단 상용 Pt/C 촉매를 능가한다.

[0053] 또한, 상기 Fe_3O_4@MHC 촉매는 산업적으로 채용된 촉매(즉, IrO_2)와 비교하여 뛰어난 산소-발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 활동을 나타낸다.

[0054] 전체 물 분해의 경우, 지속 가능한 에너지 개발을 향한 유망한 전략으로서, 실외 일광 노출(12시간)과 비노출(58시간)에서 현저한 장기 안정성으로, 약 30mA를 구동하려면 약 1.74V의 태양 전압이 필요하다.

[0055] 또한, 본 발명은, 폐 효모 바이오매스를 애노드 및 캐소드에 대한 촉매 지지체(support)로 사용하였다. 우수한 활성 및 긴 사이클 수명 (약 10,000 CV 사이클)을 발휘하도록, Ru 대 폐 효모 세포의 비를 최적화한 후 탄화 공

정을 수행하고, 이를 캐소드로 사용하였다. 캐소드와 유사하게 조절된 탄화된 폐 효모 세포에 함유된 Fe는, 애노드로서 좋은 활성을 나타내었다. 이를 통해, 본 출원은 전체 물 분해 장치를 만들었으며, 상용 촉매(즉, 20 wt % Pt/C 및 IrO_2)와 유사하게 태양 전지판의 존재 및 부재에서 높은 활성 및 장기 내구성을 포함하는 유망한 전기 화학적 특성을 발휘할 수 있다. 탄화된 효모 세포 표면에 도핑된 다중 헤테로 원자 (P, S 및 N) 및 나노 입자의 시너지 효과로, 우수한 전도도, 다수의 촉매 활성 부위 및 유리한 질량 및 전하 전달 효과와 함께, 높은 HER/OER 특성이 발휘될 수 있다. 또한 본 출원의 발명자들은, 산업 응용을 위해 그램 규모로 최적화된 촉매를 합성하였다(도 2).

[0056] 이하에서, 합성예 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 촉매, 촉매의 제조 방법 및 촉매를 포함하는 물 분해 장치에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0057] 화학 물질 및 재료

[0058] *Saccharomyces cerevisiae* Type II형 효모, Ru(III) 클로라이드 수화물($RuCl_3.xH_2O$), 철(III) 질산염 9수화물($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, 98%), 글루타르알데히드 용액 ($OHC(CH_2)_3CHO$, H_2O 중 50 wt%), 2차원(2D) 그래핀 옥사이드 나노시트 및 Nafion 퍼플루오르화 수지 용액 (5 wt%) 및 2-프로판올($(CH_3)_2CHOH$, 무수 99.5%)을 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다. 상업용 Ru/C (20 wt%)는 Premetek으로부터 구입하였다. 염화나트륨 (NaCl, 99.5 %)은 삼천화학(Samchun Chemicals)으로부터 구입하였다. 모든 반응에 탈 이온수(DI)를 사용하였다.

[0059] **(HER 촉매의 합성)**

[0060] **합성예 1-1**

[0061] 250 mg 효모 세포를 50 mL 아세톤으로 2회 세척한 다음, 30 mL 탈 이온수에 용해시키고, 2 시간 동안 초음파 처리하여 담황색 현탁액을 제조하였다. 다음으로, 5 mL의 염화나트륨 용액(100 mg/mL), 200 ㎕의 글루타르알데히드 용액 및 10 mL의 Ru(III) 클로라이드 수화물 용액(4 mg/mL)을 효모 세포 용액에 첨가하고(효모 세포 상/내에 생체 거대 고분자가 정전기 및 화학적 상호 작용을 통해 Ru^{3+}에 신속하게 결합함), 이어서 180 ℃에서 24 시간 동안 50 mL 테플론-밀봉 오토클레이브로 옮겼다. 실온으로 냉각한 후, 갈색 고체 생성물을 9000 rpm에서 5 분 동안 원심 분리하여 수집하고, 탈 이온수로 수회 세척하고, 오븐에서 80 ℃에서 12 시간 동안 유지하였다. 건조된 분말을 수집하고 N_2 기체의 존재 하에 950 ℃에서 5 시간 동안 소성한 후 실온으로 냉각하였다(수열 공정). 열분해 후, 생체 거대 분자는 탄소로 변하고, Ru 단일 원자는 Ru 나노 입자로 형성되었다. 생성된 샘플을 80 ℃에서 8 시간 동안 2M H_2SO_4 (100 mL)로 침출한 후, 탈 이온수로 세정하고 건조를 위해 오븐에 보관하였다. 불순물을 제거하기 위해, 최종 생성물(R-2)을 N_2 기체 흐름 하에서 5 ℃/분의 가열 속도로 800 ℃에서 1 시간 동안 관가마(tube furnace)에서 1 회 이상 가열하였다.

[0062] **합성예 1-2**

[0063] $RuCl_3.xH_2O$의 함량을 35 mg으로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-1 샘플을 합성하였다.

[0064] **합성예 1-3**

[0065] $RuCl_3.xH_2O$의 함량을 45 mg으로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-3 샘플을 합성하였다.

[0066] **합성예 1-4**

[0067] N_2 기체의 존재 하의 소성 온도를 950 ℃에서 900 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-2 샘플을 합성하였다(도 32a).

[0068] **합성예 1-5**

[0069] N_2 기체의 존재 하의 소성 온도를 950 ℃에서 1000 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-2 샘플을 합성하였다(도 32a).

[0070] **비교 합성예 1-1**

[0071] 글루타르알데히드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-4를 합성하였다.

[0072] **비교 합성예 1-2**

[0073] 수열 공정을 거치지 않은 것을 제외하고는, 합성예 1-1과 동일한 방법으로 R-5를 합성하였다.

[0074] **비교 합성예 1-3**

[0075] 200 mg 산화 그래핀(GO)을 30 분 동안 초음파 처리에 의해 100 mL 탈 이온수에 분산시켰다. 50 mg $RuCl_3.H_2O$를 10 mL 탈 이온수에 용해시키고 GO 용액에 부었다. 이어서, 5 mL의 $NaBH_4$ (1 mg/mL)를 생성된 용액에 첨가하고, 30 분 동안 초음파 처리하였다. 수득한 혼합물을 80 ℃에서 건조하고, N_2 기체 흐름 하에서 5 ℃/분의 승온 속도로 3 시간 동안 750 ℃에서 소성하였다. 최종 생성물은 Ru@GO로 표시하였다.

[0076] **(OER 촉매의 합성)**

[0077] **합성예 2-1**

[0078] 전구체를 변경한 것을 제외하고는 R-2와 동일한 방식으로 F-2 샘플을 제조 하였다. F-2 샘플을 수득하기 위해, 1.4 g의 $Fe(NO_3)_3.9H_2O$를 10 mL 탈 이온수에 용해시키고, 950 ℃에서 가열한 후(수열 공정) 최종 생성물을 수집하였다.

[0079] **합성예 2-2**

[0080] $Fe(NO_3)_3.9H_2O$의 함량을 1.2 g으로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-1 샘플을 합성하였다.

[0081] **합성예 2-3**

[0082] $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$의 함량을 1.6 g으로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-3 샘플을 합성하였다.

[0083] **합성예 2-4**

[0084] 가열 온도를 950 ℃에서 900 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-2 샘플을 합성하였다(도 32b).

[0085] **합성예 2-5**

[0086] 가열 온도를 950 ℃에서 1000 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-2 샘플을 합성하였다(도 32b).

[0087] **비교 합성예 2-1**

[0088] 글루타르알데히드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-4를 합성하였다.

[0089] **비교 합성예 2-2**

[0090] 수열 공정을 거치지 않은 것을 제외하고는, 합성예 2-1과 동일한 방법으로 F-5를 합성하였다.

[0091] **<평가 방법>**

[0092] 재료 특성 평가

[0093] 모든 합성된 물질을 마노 절구(agate mortar)에서 미세한 분말로 분쇄하였다.

[0094] 고출력 X-선 회절 분석기 D/MAX 2500V/PC (Cu Kα 방사선, 35 kV, 20 mA, λ = 1.5418 Å, 일본 리가쿠제)에서 분말 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다.

[0095] 전계 방출 주사 전자 현미경 (Nanonova 230, FEI, USA)으로 주사 전자 현미경 이미지를 촬영하였다.

[0096] 80 kV 및 200 kV의 가속 전압에서 작동하는 에너지 분산 분광계(EDS)가 장착된 Titan G2 Cube 60-300kV(FEI)에 의해 고해상도 투과 전자 현미경 및 고각 환형 암시야 주사 투과 전자 현미경(HAADF STEM) 분석을 수행하였다.

[0097] K-알파 분광계(thermos fisher, UK)에서 X-선 광전자 분광법(XPS) 측정을 수행하였다.

[0098] 열 중량 분석 장치 Q200(TA Instruments, USA)을 사용하여 5 ℃/분의 승온 속도로 공기 분위기에서 열 중량 분석을 수행하였다.

[0099] 각 촉매 중 원소의 중량%(wt%)는 원소 분석기(Truspec Micro, Leco) 및 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES-700-ES, Varian)으로부터 얻었다.

[0100] XANES 및 EXAFS 분석은 Pohang Accelerator Laboratory (PAL)의 이온화 검출기(Oxford)에서 수행하였다.

[0101] Ru K-edge에 대한 X-선 흡수 스펙트럼은 PAL의 빔라인 6D를 사용하여 실온에서 획득하였으며, 여기서 EXAFS 분석으로부터의 X-선 에너지는 Ru-호일로 보정하였다.

[0102] 배경 제거(background subtraction), 정규화 및 FT는 ATHENA 프로그램의 표준 절차에 의해 수행하였다.

[0103] 합성예 1-1에서 얻은 R-2 샘플에 대해 추출된 XANES 및 EXAFS 신호를 분석하였다.

[0104] HER의 전기 화학적 특성 평가

[0105] 사이클릭 볼타메트리(CV) 및 크로노암페로메트리(CA)는 실온에서 Bio-Logic Science Instruments 워크스테이션을 사용하여 표준 3 전극 셀에서 측정하였다. KOH에 의한 유리 침출의 영향을 피하기 위해, 모든 전기 화학적 활성 테스트를 폴리메틸펜텐 전지(염기성 용액에 대해 내성이 있음)에서 수행하였다. 작동 전극으로서 직경 5 mm의 유리질 탄소 전극(GCE)을 사용하였고, 기준 및 상대 전극으로서 포화 칼로멜 전극 및 흑연 막대를 사용하였다.

[0106] 합성예 1-1에서 제조된 분말 샘플 5 mg을 380 μL IPA, 600 μL H_2O 및 20 μL 나피온(Nafion) 용액(5 wt %)을 함유하는 1 mL 용액에 분산시킨 후 1 시간 동안 초음파 처리하여 R-2 현탁액을 형성하였다. 이어서, 10 μL의 R-2 현탁액을 작업 전극 표면에 로딩하고 진공 챔버에서 자연 건조하였다. 모든 촉매에 대한 GCE 상의 Ru 로딩(기하 면적 = 0.196 cm^2)은 약 100.0 μg/cm^2이었다. 1M KOH의 H_2 포화 용액을 채용하여 기준 전극을 보정하였고, Pt 와이어는 작업 및 상대 전극으로서 작용하였다.

[0107] 2 mV/s의 스캔 속도로 1 M KOH에서 선형 스위프 전압 전류법(LSV)을 기록하여 분극 곡선을 수득하였다. 내구성 테스트는 100 mV/s의 스캔 속도로 -0.03에서 -0.17(RHE 대비) 사이의 연속적인 순환 전압 전류 측정 스캔으로 수행하였다. 수집된 모든 데이터는 95% *iR* 보상 및 배경 보정에 대해 보정되었다.

[0108] 1 M KOH 전해질에서 모든 촉매의 전기 화학적 활성 표면적(ECSA)은 RHE 대비 0.152 내지 1.102 V의 전위창에서 다양한 스캔 속도(10 mV/s, 15 mV/s, 20 mV/s, 25 mV/s 및 30 mV/s)로 사이클릭 볼타모그램으로부터 계산하였다. 모든 샘플의 전하 이동 저항(R_{ct})을 측정하기 위해, 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS) 나이퀴스트(Nyquist) 그래프를 기록하여 전하 이동 운동을 연구하였다. 0.01 Hz ~ 100 kHz의 진동수 및 10 mV의 진폭을 갖는 과전위 -0.04 V(대 RHE)에서 EIS를 측정하였다. 해당 등가 회로를 가진 EIS 스펙트럼은 용액 저항 감산 후 플로팅하였다.

[0109] OER의 전기 화학적 특성 평가

[0110] 유사하게, 1 시간 동안 연속적으로 초음파 처리하여 균질한 잉크를 형성함으로써 5 mg 촉매를 1 mL 용액(360 μL IPA, 600 μL H_2O, 20 μL Nafion)에 분산시켰다. 이어서, 100 μL의 현탁액을 NF 상에 로딩(2 cm^2의 면적)하고, 진공 챔버에서 실온에서 건조하였다. 수은/수은 산화물(Hg/HgO)을 기준 전극으로 사용하였다. 1 M KOH의 H_2 포화 용액을 사용하여 Hg/HgO 전극을 보정하였고, Pt 와이어를 작업 및 상대 전극으로 작용하였다. 2mV/s의 스캔 속도로 1M KOH로 기록된 LSV에 의해 OER 활성을 평가하였다. 수집된 모든 데이터는 95% *iR* 보상으로 보정되었다.

[0111] 10mV의 진폭, 0.01Hz ~ 100kHz의 진동수, 0.303V 과전위에서 EIS를 연구하였다. 1M KOH 전해질에서 모든 촉매의 ECSA는 RHE 대비 0.84 내지 1.03V의 전위창에서 다양한 스캔 속도(30 mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s, 60 mV/s, 70 mV/s 및 80 mV/s)로 사이클릭 볼타모그램으로부터 계산하였다.

[0112] 태양 전지판의 존재 및 부재 하에 2 개의 전극 준비 및 측정

[0113] 2 개의 전극 셋업을 위해 500 μg의 R-2ㄴ, F-2, Pt/C 및 IrO_2 촉매를 NF 상에 로딩(전극 면적 : 2 cm^2)하였다. 태양 전지판의 최대 개방 회로 전압((크기 (H x W x D): 5.3" x 3.7" x 1.2" (135 x 95 x 30 mm))은 2 V이고, 단락 전류는 600 mA이었다. 1M KOH 용액에 태양광의 존재와 부재 하에서 수행하였다. 2 개의 전극을 태양 전지판(전위 인가용) 및 멀티미터(전압 및 전류 측정용)에 연결하였다.

[0114] **RuSAs+RuNPs@ MHC의 합성 및 물리 / 화학적 특성**

[0115] 다중 헤테로 원자로 도핑된 탄소 상에 주입된 Ru 나노입자 및 Ru 단일원자(RuSAs+RuNPs@MHC) 촉매의 합성 방법의 상세한 내용은 상술한 합성예를 참조한다.

[0116] Ru_x@MHC (0.25 그램 효모 세포에 혼합된 $RuCl_3.xH_2O$, x = 35, 40 및 45 mg)에서 HER 활성을 최적화하기 위해, 효모 세포에서 상이한 양의 $RuCl_3.xH_2O$를 갖는 촉매를 합성하였다(합성예 1-1 내지 1-3참조).

[0117] 각 샘플들을 R-0(글루타르알데히드(glutaraldehyde) 및 NaCl 없이, 40 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨), R-1(35 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨), R-2(40 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨), R-3(45 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨), R-4 (글루타르알데히드 없이, 40 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨) 및 R-5 (수열(hydrothermal) 공정 없이, 40 mg $RuCl_3.xH_2O$으로 합성됨)으로 표시하였다.

[0118] 글루타르알데히드, NaCl 및 수열 공정의 역할을 확인하기 위해, 3 개의 촉매 (R-0, R-4 및 R-5)를 합성하고, 주사 전자 현미경(SEM)으로 표면 모폴로지(morphology)를 확인하였다. R-0은 매끄러운 표면(다공성이 없음)을 나타내고(도 4a), R-4는 NaCl의 존재로 인해 부분적으로 침출된(leached) 표면을 나타낸다(도 4b). R-5는 R-0과 유사한 표면을 나타낸다(도 4c).

[0119] 반면에, R-2의 모폴리지를 확인하면, 글루타르알데히드 및 NaCl이 유기물을 제거하고 효모 세포 표면에 공극을 생성하는 에칭제 역할을 함을 알 수 있다(도 3a 및 도 4d). 결과적으로, R-2가 염기성 전해질에서 HER에 대한 최상의 촉매 활성을 가짐을 알 수 있다.

[0120] 또한, SEM 및 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 침출 및 가열 공정 후에도 R-2의 형태가 여전히 효모 세포와 같이 잘 유지되고, 입자 크기가 약 2㎛임을 나타낸다(도 1b, 도 3a, 도 3b). 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지(도 3c)는 Ru 나노 입자(RuNPs)가 좁은 크기 분포(2.5 ~ 4.5 nm)로 약 3 nm에서 잘 제어되고, MHC 표면에 고르게 분산되어 있음을 나타낸다(도 3c). Ru 나노 입자의 격자 간격은 0.205 nm이며, Ru 결정의 육각 밀집(hcp) 구조의 (101) 평면에 해당한다(도 3c 참조).

[0121] 또한, HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning TEM) 이미지(도 3d 내지 도 3f)를 참조하면, 녹색의 점선 사각형이 나노 입자(1)이고, 빨간색의 점선 사각형이 원자 사이트(2)인데, 이들의 EELS 스펙트럼은 MHC에서 Ru 나노 입자 및 Ru 단일 원자의 형성을 입증한다. 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 매핑(도 5)은 C, Ru, S, N 및 P의 균일한 공간 분포를 나타낸다.

[0122] X-선 광전자-분광법(XPS)에 의해 R-2의 조성 및 화학적 상태를 추가로 조사하였다. 조사된 XPS 스펙트럼 전체(도 5)는 원소 매핑 결과(도 6a)와 일치하는 Ru, C, P, S, O 및 N 원소의 존재를 나타낸다. Ru-3p 스펙트럼(도 6b)은 각각 Ru(0) (461.8, 484.0 eV) 및 Ru (III) (463.8, 486.0 eV)에 해당하는 (~461.8, 463.8 eV) 및 (484.0, 486.0eV)로 분리되며, N에 배위된 금속성 Ru 및 이온성 Ru의 존재를 나타낸다.

[0123] 280.2 및 284.6 eV에 위치한 피크는 각각 C-1s 및 Ru(0)에 해당한다(도 6c). P-2p 스펙트럼은 133.1 eV에 위치하고, 이는 P-C 결합에 기인할 수 있으며, P 원자가 탄소에 도핑되어 있음을 제시한다(도 6d). 고분해능 S-2p 스펙트럼은 도핑된 S 원자가 -C-S-C 결합 (163.4 eV) 및 C-(SO_2)-C- 결합 (167.8 eV)의 형태로 존재함을 나타낸다(도 6e).

[0124] N-1s의 고해상도 스펙트럼은 4 개의 피크로 분리된다(도 6f). 398.2eV에서의 피크는 피리딘 N에 해당되고, 399.2eV의 결합 에너지에서의 신호는 도핑된 N의 Ru 원자에 대한 앵커링 효과로 인한 Ru-N 결합($Fe-N_x/C$ 촉매에서 399.2eV에서의 Fe-N 결합과 유사함)을 나타낸다. 400.7 및 401.8 eV에서의 피크는 흑연질(graphitic) N 및 산화된(oxidized) N에 해당된다. 흑연질 N 종이 다수이고,이어서 피리딘 N, 산화된 N 및 Ru-N 순서로 존재함을 알 수 있다. 이 결과는 대부분의 N 원자가 그래핀 유사 N-도핑된 탄소의 기저 평면에서 C 원자와 결합을 형성함을 나타낸다.

[0125] R-2의 X-선 회절(XRD) 분석(도 7b)은 나노 입자의 주요한 상(phase)이 Ru 금속임을 추가로 설명한다. 나노 크기의 입자로 인해 몇 개의 평면이 넓은 피크로 병합되었다. Ru 나노 입자의 평균 결정 크기는 Debye-Sherrer 공식을 사용하여 측정 시, 약 3 nm이며, 이는 HRTEM 데이터와 일치하였다. 그러나, R-1 및 R-3의 평균 결정 크기는 각각 2.4 및 10.5 nm 인 것으로 확인되었는데(도 7a, 도 7c), 이는 Ru 전구체가 증가함에 따라 평균 결정 크기가 증가함을 의미한다. 0.34 nm의 층간 간격을 갖는 약 26.0° 에서의 넓은 회절 피크는 흑연 유사 구조의 탄소의 (002) 평면에 기인한다. 상기 특성들은 탄화된 효모 세포 미세구에 담지된 Ru 나노 입자 및 Ru 단일 원자가 수열 공정에 이은 어닐링 공정을 통해 성공적으로 합성됨을 나타낸다.

[0126] 모든 샘플의 모폴로지, 원소 조성 및 화학적 결합은 XRD, XPS, SEM, TEM, HRTEM, EDS, 원소 분석기, ICP-OES, TGA, X-선 흡수 근접 엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES) 및 확장 X-선 흡수 미세 구조 분광법 (EXAFS) 분석 등을 사용하여 분석하고, 모든 샘플들이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다(도 7 내지 도 15 및 표 1 내지 3).

표 1

[0127]

원소 촉매	C (wt%)	P (wt%)	S (wt%)	N (wt%)
R-1	53.10±0.09	0.014±0.015	0.40±0.20	0.92±0.09
R-2	54.20±0.31	0.02±0.002	2.00±0.23	0.93±0.06
R-3	50.72±0.29	0.003±0.015	2.32±0.16	0.96±0.31
F-1	30.69±0.72	0.21±0.01	1.11±0.06	0.65±0.01
F-2	41.80±0.24	0.98±0.08	0.51±0.03	1.12±0.03
F-3	19.87±0.80	0.96±0.01	1.18±0.23	0.3±0.04

[0128] 상기 표 1은 화학적 조성 분석의 결과로, CHNS(O) 분석기 및 촉매의 ICP-OES 분석으로부터 얻어졌다.

표 2

[0129]

원소 촉매	C (wt%)	P (wt%)	S (wt%)	N (wt%)
R-1	64.26	0.34	1.82	1.61
R-2	61.39	0.25	0.87	1.44
R-3	43.49	0.20	1.55	1.27
F-1	47.93	0.44	1.41	0.81
F-2	54.99	2.77	1.66	3.02
F-3	47.86	0.31	2.2	2.2

[0130] 상기 표 2는 표면 조성 분석의 결과로, 촉매의 XPS 분석으로부터 얻어졌다.

표 3

[0131]

촉매	Ru(wt%)
R-1(합성예 1-1)	29.92
R-2(합성예 1-2)	39.49
R-3(합성예 1-3)	41.77
R-4(비교 합성예 1-1)	15.34
R-5(비교 합성예 1-2)	30.60
Ru/GO(비교 합성예 1-3)	22.78

[0132] 상기 표 3은 원소 조성 분석으로, 촉매의 TGA 곡선 및 XRD 스펙트럼으로부터 계산된 결과이다.

[0133] 하프셀 HER 특성 평가

[0134] R-1 내지 R-5, Ru/GO, Ru/C 및 Pt/C 촉매의 HER에 대한 전기 촉매 특성을 분석하기 위해 1M KOH 용액에서 선형 스위프 전압 측정(LSV)을 실시하였다. 각 샘플들은 작업 전극으로서 유리질 탄소 전극(GCE) 상에 증착하였다. LSV-측정 전에 안정한 상태에 도달하기 위해 촉매를 전기 화학적으로 전처리(5 순환 전압 전류 스캔)하였다.

10mA cm^{-2}의 전류 밀도는 실제 장치에서 태양광의 수소 변환 효율의 10%에 해당하므로, 10mA cm^{-2}에서의 과전위(η_{10})의 변화는 분극 곡선에 따라 기록하였다. R-2의 과전위의 음의 값($-\eta_{10}$)은 7mV로 R-1(17mV), R-3(18mV), R-4(19mV), R-5(171mV), Ru/GO(75mV), Ru/C(20mV) 및 Pt/C(50mV)보다 훨씬 낮다(도 16a).

[0135] R-1과 같이 Ru 전구체가 소량인 경우, 활성 부위의 수가 적다. 반면, R-3과 같이, Ru 전구체가 지나치게 많을 경우, 나노 입자가 응집되어, HRTEM 이미지(도 10c, 도 11c)에 의해 직접 확인되는 바와 같이 촉매 반응의 활성 부위가 억제된다. 최적화된 조건에서, 나노, 입자는 탄화된 효모 세포의 표면에 균일하게 분포되며 (HRTEM 이미지로 확인됨; 도 3c), 이러한 분포는 활성 부위의 전체적인 노출을 용이하게 한다. 따라서, R-2는 염기성 전해질에서 R-1 및 R-3보다 높은 활성을 가짐을 알 수 있다.

[0136] 이러한 결과는 Ru 및 효모 모폴로지의 적절한 조성이 HER 활성을 크게 개선할 수 있음을 나타낸다. LSV 결과에서 HER 촉매 동역학에 대한 타펠 플롯을 도출하고, 이 플롯은 과전위와 전류 밀도 사이의 관계를 보여준다. 타펠 방정식 ($\eta = b\log(j) + a$; b는 타펠 경사임)은 타펠 플롯의 선형 영역에서 도출된다.

[0137] 일반적으로, HER은 Volmer 흡착 ($H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$, 120 mV/dec)과에 이은 전기 화학 탈착(Tafel 공정 : $2H^* \rightarrow H_2$, 30 mV/dec)을 갖는 이중 전자 공정이다. R-2의 타펠 경사는 Ru/C의 34 mV/dec에 비해 29 mV/dec로 낮다(도 16b). 이러한 낮은 타펠 경사는 R-2의 향상된 촉매 활성을 나타내며, HER 경로로서 Volmer-Tafel 메커니즘을 제안하고, Volmer 공정은 속도 결정 단계이다. R-2의 타펠 경사가 다른 고활성 HER 촉매보다 낮다는 것이 분명하다. 외삽법을 타펠 플롯에 적용하여 측정한 R-2의 교환 전류 밀도(j_0)는 5.84 mA/cm^2으로, 상용 Ru/C (2.71 mA/cm^2)보다 현저히 높고, 이는 우수한 본질적인 촉매 특성을 나타낸다.

[0138] 모든 촉매의 전기 화학적 표면적(ECSA) 및 조도(roughness) 계수 (RF)는 CV (cyclic voltammetry) 방법에 의해 평가하였다(도 17a, 도 27). R-2의 ECSA 값은 234cm^2로 R-1(107cm^2), R-3(104cm^2), 상업용 Ru/C(211cm^2) 및 Pt/C(209cm^2)보다 더 크고, 이는 독특한 3 차원(3D) 탄화 효모 세포 구조 및 최적화된 조성으로 인해 활성 부위가 많이 노출되었음을 나타낸다. RF는 ECSA와 작업 전극의 기하학적 표면적의 비율로 평가하였다. 계산된 R-2의 RF 값은 1193으로 R-1(545), R-3(530), 상업용 Ru/C(1076) 및 Pt/C(1066)보다 높다. 높은 RF 값은 큰 다공성 표면적에 기인하며, 이는 HER 활성의 개선에 크게 기여한다.

[0139] 샘플들을 포함하는 작업 전극의 계면 특성을 관찰하기 위해 전기 화학적 임피던스-분광 분석법(EIS)을 실시하였다(도 16c). R-2의 전하 이동 저항 (R_{ct}) 값은 5.6Ω로, -0.40mV의 과전위에서 상용 Ru/C (9.03Ω)의 R_{ct} 값보다 훨씬 낮으며, 이는 R-2와 전해질 사이의 빠른 전하 이동 역학을 나타낸다.

[0140] R-2의 장기 내구성을 평가하기 위해, 1M KOH에서 100mV/s의 스캔 속도로 10,000 사이클 동안 가속 CV 연구를 연속적으로 수행하였다. R-2는 1M KOH 전해질에서 우수한 내구성을 나타내고, 염기성 매질에서 10,000 회 사이클 후 과전위 (30 mA/cm^2에서 0.01 V)에서 음의 방향으로의 약간의 시프트를 나타낸다(도 16d). 과전위의 작은 변화는 GCE에서 분리된 소량의 샘플로 인한 것이다. 안정성 시험 후 촉매는 TEM/HRTEM/EDS 이미지로 특징화되고, 이는 구조 모폴로지(입자 직경 및 밀도) 및 조성 (도 18)에 명백한 변화가 없고, R-2는 탄소 지지체에 강하게 결합하여 매우 안정적임을 나타낸다.

[0141] 상술한 평가 내용들을 고려했을 때, R-2의 우수한 HER 활성은 하기 요인에 기인한 것으로 생각된다.

[0142] a. 모폴로지 효과

[0143] Ru/2D-그래핀 옥사이드 및 벌칸 XC72 (구형 탄소)와 비교하여, 3D 효모 세포 구조는 활성 부위의 더 많은 노출로 인해 높은 HER 전기 촉매 활성을 제공한다. 또한, 3D 구조는 더 많은 Ru 단일 원자 및 Ru 나노 입자를 수용하고, HER 중의 확산 장벽을 감소시켜서 더 높은 HER 활성을 야기한다.

[0144] b. 도핑 효과

[0145] N, P 및 S의 전하의 차이는 이웃하는 C 원자의 높은 활성화에 도움을 주어, HER 활성을 향상시킨다. C 원자의 페르미 레벨 근처의 d-밴드 중심 및 상태 밀도는 N, P 및 S 도핑에 의해 조절되고, 이에 따라 C 원자의 특정 부분은 흡수/탈착된 H/H_2에 대해 거의 0에 가까운 Gibbs 자유 에너지를 가지며, 높은 HER 활성을 위해 고도로 최적화된 상태에 있을 수 있다.

[0146] c. 타펠 메커니즘

[0147] 타펠 경사는 HER 반응의 동역학과 직접 관련이 있다. 타펠 경사가 낮으면(<30 mV/dec), 이 빠른 수소 발생은 전극 표면의 H_{ads}가 높음을 나타낸다. R-2는 29 mV/dec의 작은 Tafel 경사를 가지며, 다음 반응 과정에 의한 Volmer-Tafel 메커니즘을 의미한다.

[0148] $H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$ (Volmer 단계)

[0149] $2H^* \rightarrow H_2$ (Tafel 단계).

[0150] d. 높은 ECSA

[0151] ECSA는 활성 부위 수와 직접 관련되고, HER 특성과 밀접한 관련이 있다. 다른 촉매와 비교하여, R-2의 높은 ECSA 값은 R-2가 더 많은 전기 화학적 활성 부위를 가짐에 따라 우수한 HER 활성을 나타냄을 의미한다.

[0152] e. 작은 전하 이동 저항

[0153] EIS 측정은 전해질과 활성 촉매 표면 사이의 효율적인 전하 이동을 나타낸다. EIS 그래프는 R-2가 다른 촉매보다 훨씬 낮은 전하 이동 저항(R_{ct})을 가지고 있다는 사실을 보여주며, 이는 수소 발생 공정 동안 우수한 계면 전자 및 물질 이동 속도를 나타낸다.

[0154] **Fe_3O_4@MHC의 합성 및 물리 / 화학적 특성**

[0155] $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 이용하여 Fe_3O_4@MHC 촉매를 제조하는 데, 전술한 R-2의 합성 방법이 채용된다(자세한 내용은 방법 참조). 생성된 생성물은 여기서 F-1 (1.2g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 사용), F-2(1.4g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 사용) 및 F-3 (1.6g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 사용), F-4 (글루타르알데히드 없이, 1.4g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 사용) 및 F-5 (수열 처리 없이, 1.4g의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 사용). F-2는 염기성 전해질에서 OER에 대해 우수한 촉매 활성을 갖는 바, 이하에서 F-2에 대해 더 상세히 설명된다.

[0156] F-2의 SEM 이미지(도 19a)는 효모 세포가 세포 표면에서 자철석(magnetite) 나노 입자의 응집으로 인해 탄화 후에는 형태를 잃는다는 것을 나타낸다. 합성된 탄화 세포의 크기는 약 2 ㎛이었다(도 19a, 도 19b).

[0157] HRTEM 분석은 합성된 나노 입자가 단결정임을 입증했다. 두 개의 인접한 평면 사이의 격자 간격은 0.25 nm(도 19c)이며, 스피넬 구조의 Fe_3O_4의 (311) 평면에 해당한다. 또한, 탄화 세포의 HAADF-STEM 분석 결과(도 19d), 이미지에서 밝은 반점이 나타나며, 이는 나노 입자의 존재를 나타낸다. 특히, O의 분포는 Fe의 분포와 완벽하게 일치하여(도 19d), 금속성 Fe_3O_4 나노 입자의 형성을 시사한다. C, Fe, O, N, S 및 P 원소는 탄화 세포에 균일하게 분포되어 있다(도 19d).

[0158] 전체 XPS 스펙트럼은 합성된 F-2가 Fe, C, P, S, N 및 O를 포함한다는 것을 보여주며, P, S 및 N 원자가 탄소에 도핑됨을 시사한다(도 20).

[0159] XRD 분석은 나노 입자가 고 결정질 자철석 입자임을 입증한다(도 21b). 가능한 불순물의 회절 피크가 관찰되지 않아, 생성물의 높은 상 순도를 나타낸다.

[0160] XRD, XPS, TEM, HRTEM, EDS, 원소 분석기 및 ICP-OES를 사용하여 F-1 및 F-3의 구조, 원소 조성 및 화학적 결합을 분석하여, 모든 샘플이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다(도 21-도 25 및 보충 표 1-2).

[0161] 하프셀 OER 특성 평가

[0162] F-1 내지 F-5/NF (NF : 니켈 폼)과 대조군 촉매로서 상업용 IrO_2/NF의 전기 촉매 OER 특성을 1M KOH 전해질에서 추가로 조사하였다.

[0163] F-2/NF는 50mA/cm^2 (η_{50})에서 293mV의 최저 과전위를 나타낸다(도 26a). 이는 F-1/NF(324mV), F-3/NF(310mV) 및 상용 IrO_2/NF 촉매(343mV)보다 훨씬 낮으므로 F-2/NF의 우수한 OER 활성을 나타낸다(도 26a).

[0164] Fe 전구체가 소량인 경우, 활성 부위의 수가 적다. 대조적으로, Fe 전구체가 대량인 경우, HAADF 이미지 분석에 의해 직접 확인된 바와 같이 나노 입자가 응집되어 활성 부위의 수가 감소한다(도 24d, 도 25d). 최적화된

조건에서, 나노 입자는 탄화 효모 세포 표면에 잘 형성되어 있으며(HAADF 이미지로 확인됨; 도 19d), 활성 부위가 최대한 노출된다. 따라서, F-2는 염기성 용액에서 F-1 및 F-3보다 높은 활성을 나타낸다.

[0165] 다양한 촉매의 고유 (전자) 전기 촉매 활성을 추가로 확인하기 위해, 이중층 용량 (C_{dl})을 측정하여 ECSA를 평가하였다(도 17b, 도 27b). F-1/NF, F-2/NF, F-3/NF 및 상업용 IrO_2/NF의 ECSA는 각각 123 cm^2, 126 cm^2, 103 cm^2 및 113 cm^2이었다.

[0166] 상기에서 보는 바와 같이, F-2/NF의 ECSA는 활성 표면적이 더 커서 향상된 OER의 전류 밀도를 가졌다. 고유 촉매 활성을 강조하기 위해 ECSA-정규화된 LSV 그래프를 사용하였다. F-2/NF의 ECSA 정규화된 전류 밀도는 RHE 대비 1.53V에서 F-1/NF, F-3/NF 및 상업용 IrO_2/NF의 값보다 높다(도 28). 이는 F-2/NF의 높은 OER 활성이 ECSA의 증가뿐만 아니라 Fe@C/Ni 계면에 의해 유도된 향상된 고유 촉매 활성의 결과로부터 인한 것임을 의미한다.

[0167] 또한, 최적화된 촉매(F-2/NF)의 높은 OER 활성은 낮은 전하 이동 저항에 기인한다고 보여진다. F-2/NF의 전하 이동 저항은 약 1Ω이고, IrO_2/NF(약 3Ω)보다 현저히 낮은데, 이는 전자 수송에 유리하고 과전위를 감소시키는 MHC의 높은 전도성(도 26b)으로 인한 것이다. F-2/NF는 64 mV/dec로 낮은 타펠 경사를 갖고, 이는 다른 촉매(66 내지 119 mV/dec)보다 훨씬 작고, 상용 IrO_2/NF (98 mV/dec)보다도 훨씬 작다(도 26c). 타펠 경사는 OER 동역학을 반영하기 때문에 타펠 경사가 낮은 F-2/NF 촉매는 동역학이 개선되어 OER 공정이 가속화됨을 의미한다.

[0168] F-2의 향상된 OER 촉매 활성은 하기 요인에 기인한다.

[0169] a. 3D Ni 폼

[0170] NF에 증착된 F-2는 표면적 증가에 기여하여(도 29), 전기 촉매와 용액 사이의 반응 영역 증가를 야기한다. 개방도가 높은 NF 구조는 보다 우수한 물질 수송, 빠른 이온 투과 및 용이한 가스 방출을 가능하게 한다. NF 표면은 높은 전기 전도성을 제공하며, 이는 OER 공정 동안 전하 이동에 유리하다.

[0171] b. 다중 원자 도핑 효과

[0172] 다른 전기 음성 원자(예를 들어, N : 3.04, P : 2.19, S : 2.58의 전기 음성도)의 도핑은 전하 이동을 촉진하고, 더욱 접근하기 쉬운 촉매 표면을 부여할 수 있도록, 불활성 sp^2 탄소의 전기영동성을 파괴하여, 인접한 탄소 원자 상에 높은 양전하 밀도를 생성하는데, 이에 따라 높은 OER 활성이 나타난다.

[0173] 또한, F-2에서 이들 헤테로 원자는 전자 구조 및 인접한 탄소 원자의 스핀 밀도를 변화시킴으로써 OER 활성에 상승적인 촉매 효과를 발휘할 수 있다. 원래 산소보다 높은 분극성과 전기 음성도를 갖는 N 및 P의 도핑은 금속 d-전자의 비편 재화를 통한 전하 이동을 개선시킨다. 또한, 피리딘 N은 인접한 탄소 원자로부터 전자를 받아(p-타입 도핑), 염기성 환경에서 OER의 속도 결정 단계인 수산화 중간체 (OH^-, OOH^-)의 흡착을 돕는다.

[0174] c. 산화 환원 활성

[0175] F-2/NF의 개선된 OER 특성은 2 쌍의 산화 환원 피크의 존재에서 비롯된다(도 30). 전반 하프 사이클에서, 약 1.34 V 및 1.4 V에 위치한 이들 2 개의 산화 피크는 각각 Fe^{2+}에서 Fe^{3+}로 산화한 뒤, Fe^{4+}로 산화한 것에 대응한다. 후반 하프 사이클에서, 1.13 V 및 1.33 V에 위치한 환원 피크는 Fe^{4+}가 Fe^{3+}로 환원한 다음 Fe^{2+}로 환원한 것에 대응한된다. 상기 F-2/NF에 의해 촉매화된 OER 반응은 하기 반응 메커니즘을 따른다 :

[0176] $A + OH^- \leftrightarrow AOH + e^-$ (1)

[0177] $AOH + OH^- \leftrightarrow AO + H_2O + e^-$ (2)

[0178] $AO + OH^- \leftrightarrow AOOH + e^-$ (3)

[0179] $AOOH + OH^- \leftrightarrow A + O_2 + H_2O + e^-$ (4)

[0180] 여기서 A는 촉매 표면의 활성 부위를 나타낸다.

[0181] d. 큰 ECSA

[0182] F-2/NF의 ECSA는 평가예에서 평가된 촉매들 중에서 가장 크며, 이러한 높은 ECSA는 많은 활성 부위를 노출시켜 빠른 산소 발생을 촉진하여, F-2/NF의 높은 전기 촉매 성능에 기여한다.

[0183] e. 전기 화학 반응 속도론

[0184] 촉매의 전기 화학적 반응 역학은 EIS 및 타펠 경사에 의해 평가된다. F-2/NF는 낮은 진동수에서 반원이 크게 감소하는데, 이는 촉매/전해질 계면에서 전하 이동 저항 (R_{ct})이 낮고 전자 이동 속도가 더 높다는 것을 나타낸다. F-2/NF의 더 작은 타펠 경사는 OER이 더 빠른 반응 속도를 나타냄을 의미한다. 높은 전하 이동 및 작은 타펠 경사는 과전위가 증가함에 따라 전류 밀도가 더 빠르게 향상됨을 나타낸다. Fe_3O_4와 Ni/NiO_2(OER 반응 동안 NF의 표면에 형성됨)의 조합 효과는 OER 과전위의 추가 감소를 야기한다.

[0185] **태양 전지판의 존재 및 부재 하의 전체 물 분해 테스트**

[0186] HER에 대한 바이오매스 구동 R-2 촉매와 OER에 대한 바이오매스 구동 F-2 촉매의 탁월한 촉매 성능을 기반으로, 전해질로 1M KOH를 사용하여 2 전극 구성으로 전체 물 분해 테스트를 진행하고, 태양 전지판의 존재(도 31a) 및 부재 (도 31d) 하에서 안정성을 테스트하였다. R-2는 HER 전극으로 작용하고, F-2는 OER 전극으로 작용하였다. R-2/NF//F-2/NF에 대한 정전류 및 전압은 12 시간 후에도 뚜렷한 비활성화없이 잘 유지되었고(도 31b), 값 비싼 최신의 당업 기술 촉매(Pt-C/NF//IrO_2/NF)의 경우와도 유사하다(도 31c). 또한, 이러한 전기 촉매는 태양 전지판이 없을 때(1M KOH에서 약 58h), 높은 과전위에서도 매우 안정적이며(도 31d), R-2/NF//F-2/NF의 현저한 안정성을 입증한다.

[0187] 염기성 전해질에서 HER 목적으로 R-2 및 OER 목적으로 F-2/NF 촉매를 합성하기 위해 제어된 열분해 방법을 실시하였다. 효모 세포 중 Ru를 최적화함으로써, 본 발명자들은 긴 사이클 수명을 갖는 모폴로지 및 Ru 조성의 분석에 의해 캐소드로서 고성능 HER 촉매를 수득하였다. 또한, Fe_3O_4가 최적의 비율로 사용될 때, 높은 OER 활성 촉매가 애노드로서 구현된다. 하이브리드 촉매는 효모 세포의 독특한 구성을 이용하고, 금속/금속-산화물 입자와 효모 세포 사이의 상호 작용은 수열 공정으로부터 발생한다. 이는 태양 전지판의 존재 및 부재 하에서 HER/OER에 대한 우수한 활성 및 내구성을 나타낸다. 제어된 열분해 전략은 효모 바이오매스 유래 HER/OER 촉매의 합성에 대한 새로운 관점을 제공할 수 있으며, 이는 효모 세포의 연구 범위를 풍부하게 할 것이다. 효모 바이오매스 유래 물질은 보다 효율적인 전기 촉매를 연구하는 데 도움이 된다. 본 발명은 연료 전지, 배터리 및 태양 물 분해를 위한 바이오매스 구동 전기 촉매 개발에 대한 지침을 제공할 뿐만 아니라, 바이오매스의 사용을 구현하는 경제적이고 친환경적인 촉매 제조의 새로운 가능성을 강력하게 보여준다. 또한, 본 발명은 가까운 미래에 물 전기 분해가 지속 가능한 수소 발생의 열쇠라는 것을 보여준다.

[0188] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

[0189] <참고자료>

[0190] 1. Blakemore J.D., Crabtree R.H. & Brudvig G.W. Molecular catalysts for water oxidation. *Chem. Rev.* **115**, 12974-13005 (2015).

[0191] 2. Peng, W., Wagner, F., Ramana, M. V., Zhai, H., Small, M. J., Dalin, C., Zhang, X. & Mauzerall, D. L. Managing China's coal power plants to address multiple environmental objectives. *Nat. Sustain.* **1**, 693-701 (2018).

[0192] 3. Seh Z.W., Kibsgaard J., Dickens C.F., Chorkendorff I., Nørskov J.K. & Jaramillo T.F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science* **355**, eaad4998 (2017).

[0193] 4. World Energy Outlook 2015" (International Energy Agency, 2015).

[0194] 5. Song F, *et al.* Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in

alkaline solutions: An application-inspired renaissance. *J. Am. Chem. Soc* **140**, 7748-7759 (2018).

[0195] 6. Tiwari JN, *et al.* Multicomponent electrocatalyst with ultralow Pt loading and high hydrogen evolution activity. *Nat. Energy* **3**, 773-782 (2018).

[0196] 7. Nørskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J. & Christensen C.H. Towards the computational design of solid catalysts. *Nat. Chem.* **1**, 37 (2009).

[0197] 8. Hunter B.M., Gray H.B. & MÜller A.M. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. *Chem. Rev.* **116**, 14120-14136 (2016).

[0198] 9. Vij V, *et al.* Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *ACS Catal.* **7**, 7196-7225 (2017).

[0199] 10. Georgakilas, V., Perman, J.A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon Dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chem. Rev.* **115**, 4744-4822 (2015).

[0200] 11. Goldfarb J.L., Dou G., Salari M. & Grinstaff M.W. Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 3046-3054 (2017).

[0201] 12. Wu, X.-L. *et al.* Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors. *ACS nano* **7**, 3589-3597 (2013).

[0202] 13. Schneegurt MA, *et al.* Biomass byproducts for the remediation of wastewaters contaminated with toxic metals. *Environmental Sci.& Tech.* **35**, 3786-3791 (2001).

[0203] 14. Aguilar-Uscanga B. & Franηois J.M. A study of the yeast cell wall composition and structure in response to growth conditions and mode of cultivation. *Letters in Applied Microbiology* **37**, 268-274 (2003).

[0204] 15. Morgan D. J. Resolving Ru: XPS studies of common Ru materials. *Surface and Interface Analysis* **47**, 1072-1079 (2015).

[0205] 16. Li, R., Wei, Z. & Gou, X. Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene/carbon nanosheets as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *ACS Catal.* **5**, 4133-4142 (2015).

[0206] 17. Qie, L., Chen, W., Xiong, X., Hu, C., Zou, F., Hu, P. & Huang, Y. Sulfur-doped carbon with enlarged interlayer distance as a high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Science* **2** 1500195 (2015).

[0207] 18. Peng, H. *et al.* High performance Fe- and N- doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction. *Sci. Rep.* **3**, 1765 (2013).

[0208] 19. Song, P., Zhang, Y., Pan, J., Zhuang, L. & Xu, W. Cheap carbon black-based high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* **51**, 1972-1975 (2015).

[0209] 20. Yang, F., Chi, C., Wang, C. X., Wang, Y. & Li, Y. F. High graphite N content in nitrogen-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for reduction of nitroarenes in water. *Green Chem.* **18**, 4254-4262 (2016).

[0210] 21. Sultan S, *et al.* Highly efficient oxygen reduction reaction activity of graphitic tube encapsulating nitrided CoxFey alloy. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801002 (2018).

[0211] 22. McCrory C.C.L., Jung S., Ferrer I.M., Chatman S.M., Peters J.C. & Jaramillo TF. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4347-4357 (2015).

[0212] 23. Voiry D., *et al.* The role of electronic coupling between substrate and 2D MoS_2 nanosheets in

electrocatalytic production of hydrogen. *Nat. Mater.* **15**, 1003 (2016).

[0213] 24. Zheng, Y. et al. Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano* **8**, 5290-5296 (2014).

[0214] 25. Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M. & Qiao, S. Heteroatom-doped graphene-based materials for energy-relevant electrocatalytic processes. *ACS Catal.* **5**, 5207-5234 (2015).

[0215] 26. Jiao, Y., Zeng, Y., Davey, K. & Qiao, S.-Z. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. *Nat. Energy* **1**, 16130 (2016).

[0216] 27. Qu K., Zheng Y., Zhang X., Davey K., Dai S. & Qiao S.Z. Promotion of electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nitrogen-doped carbon nanosheets with secondary heteroatoms. *ACS Nano* **11**, 7293-7300 (2017).

[0217] 28. Sultan, S., Tiwari, J. N., Singh, A. N., Zhumagali, S., Ha, M., Myung, C. W., Thangavel, P. & Kim, K. S. Single atoms and clusters based nanomaterials for hydrogen evolution, oxygen evolution reactions, and full water splitting. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1900624-1900671 (2019).

[0218] 29. Wu, R., Wan, X., Deng, J., Huang, X., Chen, S., Ding, W., Li , L., Liao, Q. & Wei, Z. NaCl protected synthesis of 3D hierarchical metal-free porous nitrogen-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction in acidic electrolyte. *Chem. Commun.* 55, 9023-9026 (2019).

[0219] 30. Zhang, J., Wang, J., Wu, Z., Wang, S., Wu, Y. & Liu, X. Heteroatom (Nitrogen/Sulfur)-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Catalysts 8*, 475-484 (2018).

[0220] 31. Chai G.-L., Qiu K., Qiao M., Titirici M.-M., Shang C. & Guo Z. Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P, N Co-doped graphene frameworks. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1186-1195 (2017).

[0221] 32. Cao, J. M., Feng, Y. Q., Liu, B. Y. & Li, H. G. Carbon skeleton doped with Co, N, S and P as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Sci. China Mater.* 61, 686-696 (2018).

[0222] 33. Davodi, F., Tavakkoli, M., Lahtinen, J. & Kallio, T. Straightforward synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as highly active bifunctional electrocatalysts for full water splitting. *J. Catal.* 353, 19-27 (2017).

[0223] 34. Yang, H. B. *et al.* Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. *Sci. Adv.* 2, e1501122 (2016).

[0224] 35. Kang, Z., Guo, H., Wu, J., Sun, X., Zhang, Z., Liao, Q., Zhang, S., Si, H., Wu, P., Wang, L. & Zhang, Y. Engineering an earth-abundant element-based bifunctional electrocatalyst for highly efficient and durable overall water splitting. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1807031 (2019).

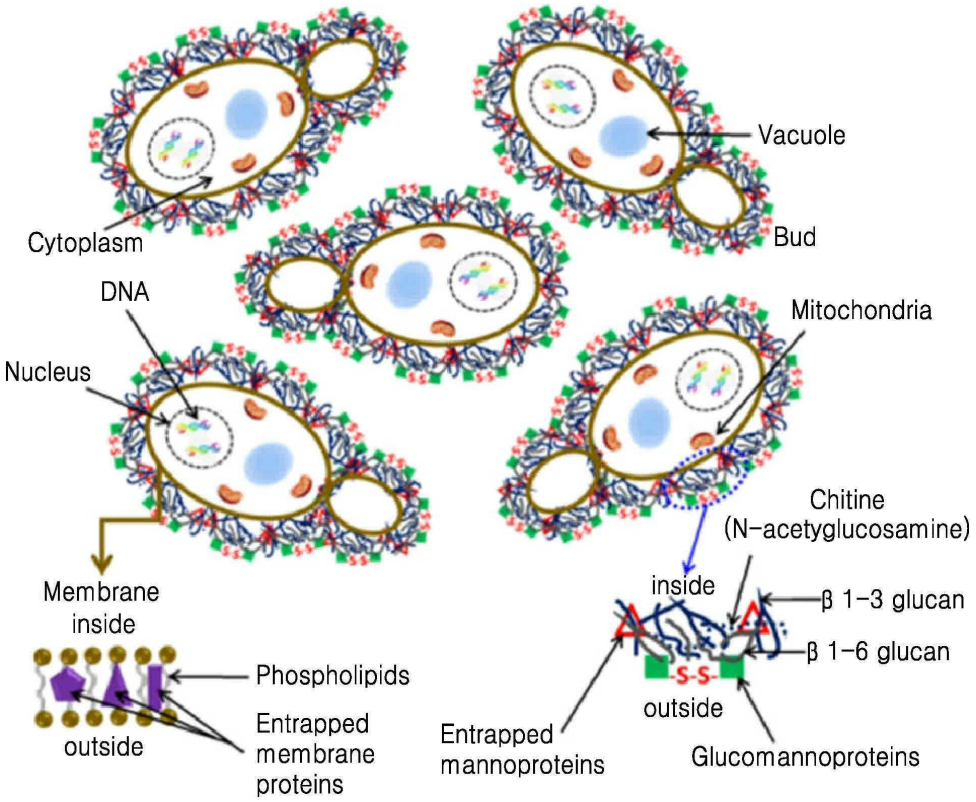
[0225] 36. Zhang, X., Li, X., Li, R., Lu, Y., Song, S. & Wang, Y. Highly active core-shell carbon/NiCo2O4 double microtubes for efficient oxygen evolution reaction: Ultralow overpotential and superior cycling stability. *Small* 1903297 (2019).

[0226] 37. Zhang W., Wu Y., Qi J., Chen M. & Cao R. A thin NiFe hydroxide film formed by stepwise electrodeposition strategy with significantly improved catalytic water oxidation efficiency. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602547 (2017).

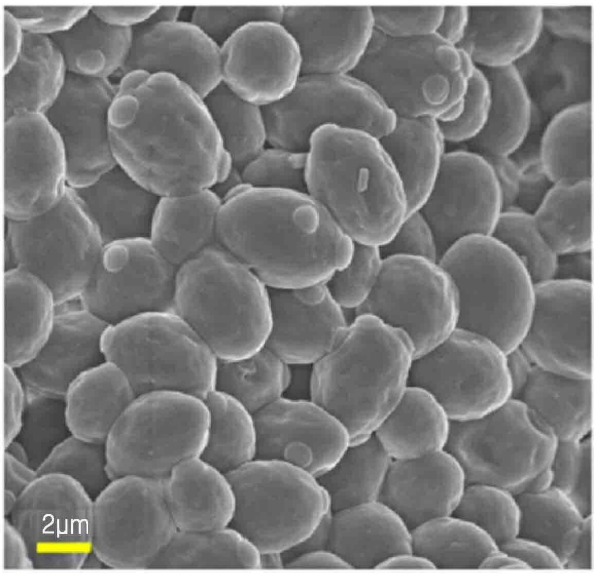
[0227] 38. Campos-Rold'an, C. A., Gonz'alez-Huerta, R. G. & Alonso-Vante, N. Experimental protocol for HOR and ORR in alkaline electrochemical measurements. *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3001-J3007 (2018).

도면

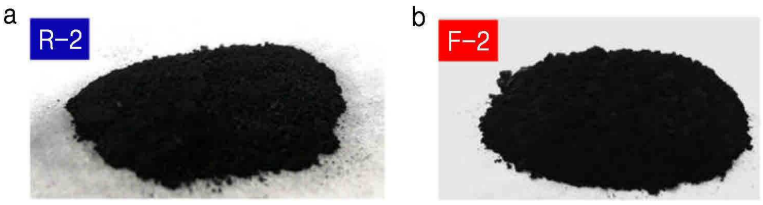
도면1a


Vacuole
Bud
Cytoplasm
DNA
Nucleus
Mitochondria
Chitine
(N-acetyglucosamine)
Membrane
inside
inside
β 1-3 glucan
β 1-6 glucan
S-S
Phospholipids
Entrapped
membrane
proteins
outside
outside
Entrapped
mannoproteins
Glucomannoproteins

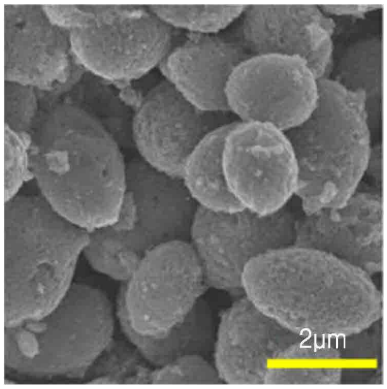
도면1b


2μm

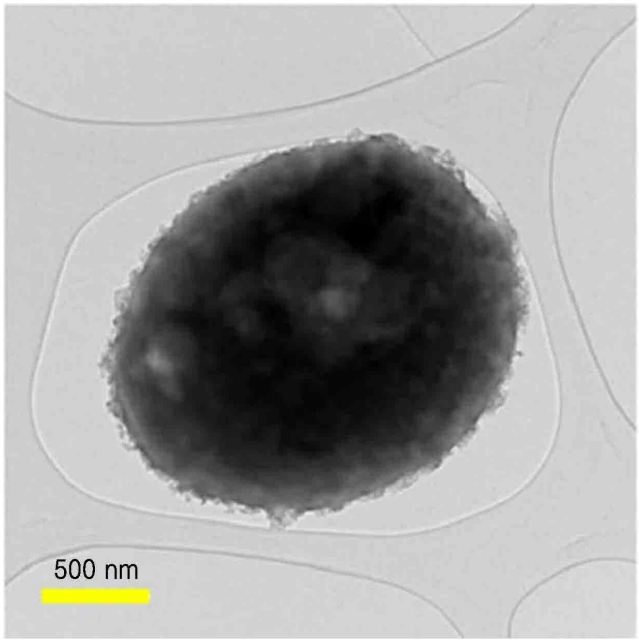
도면2



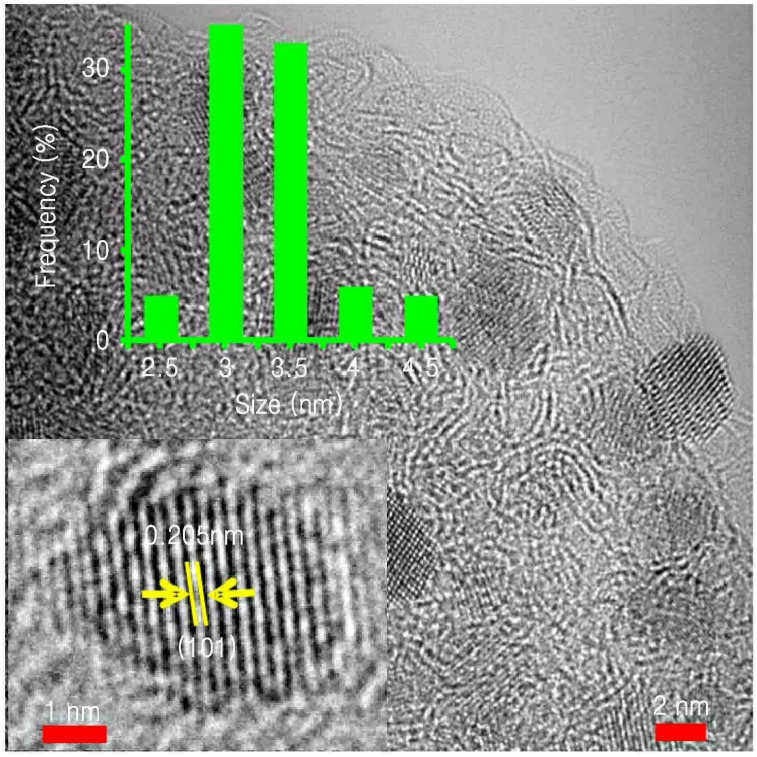
도면3a



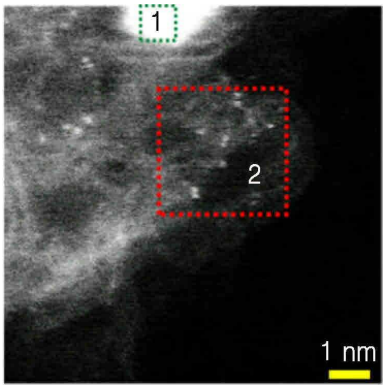
도면3b



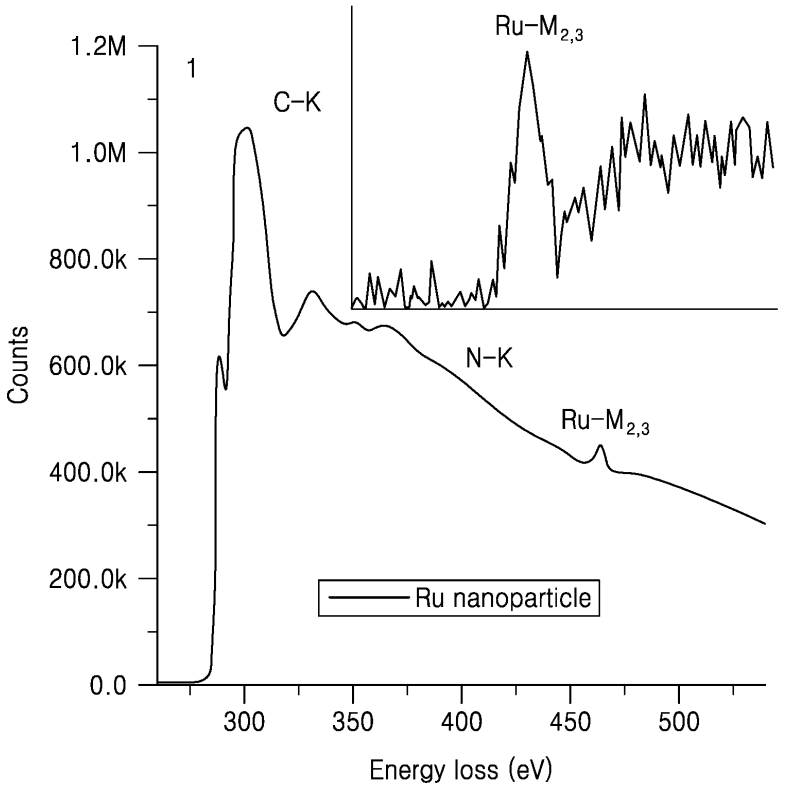
도면3c


30
20
10
0
Frequency (%)
2.5
3
3.5
4
4.5
Size (nm)
0.205nm
(101)
1 nm
2 nm

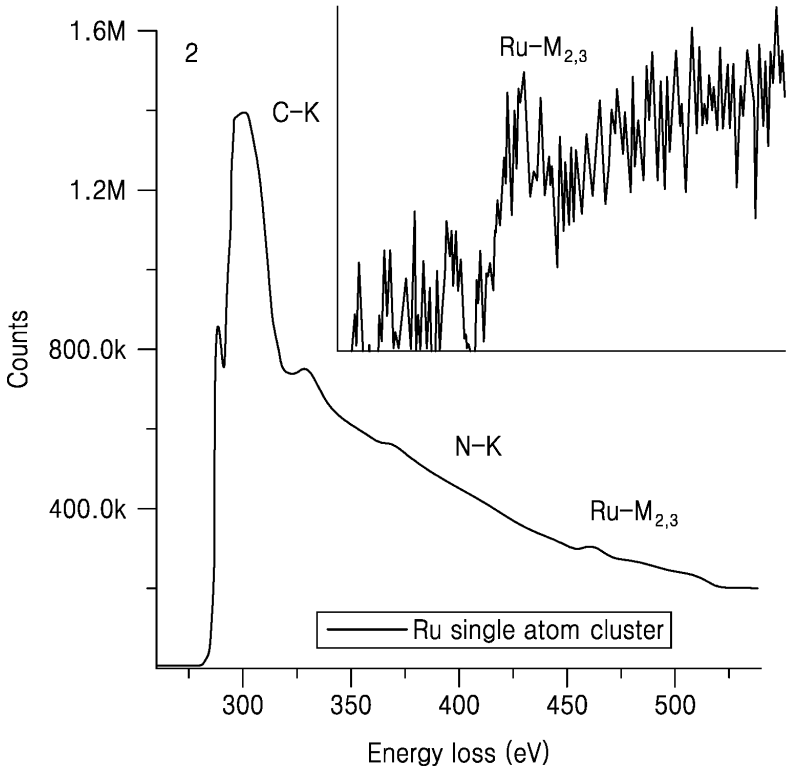
도면3d


1
2
1 nm

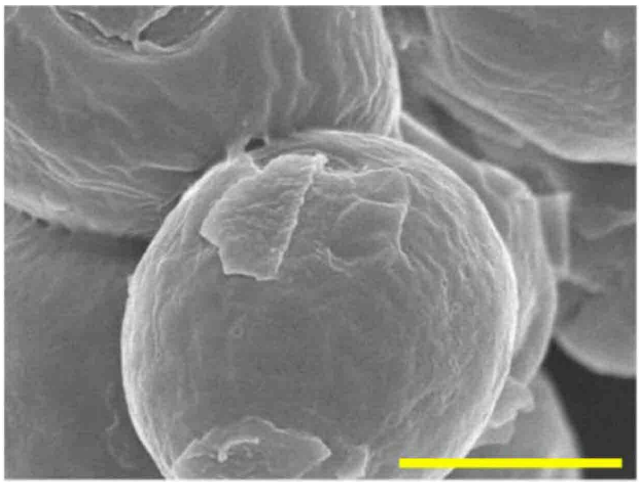
도면3e


1.2M
1.0M
800.0k
600.0k
400.0k
200.0k
0.0
Counts
1
C-K
Ru-M2,3
N-K
Ru-M2,3
Ru nanoparticle
300
350
400
450
500
Energy loss (eV)

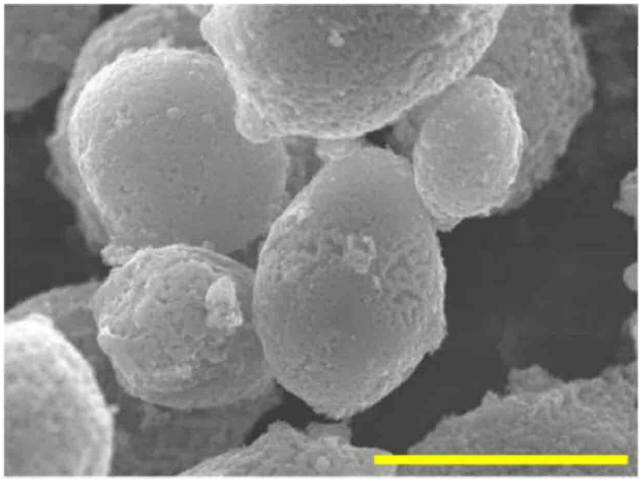
도면3f


1.6M
1.2M
800.0k
400.0k
Counts
2
C-K
Ru-M2,3
N-K
Ru-M2,3
Ru single atom cluster
300
350
400
450
500
Energy loss (eV)

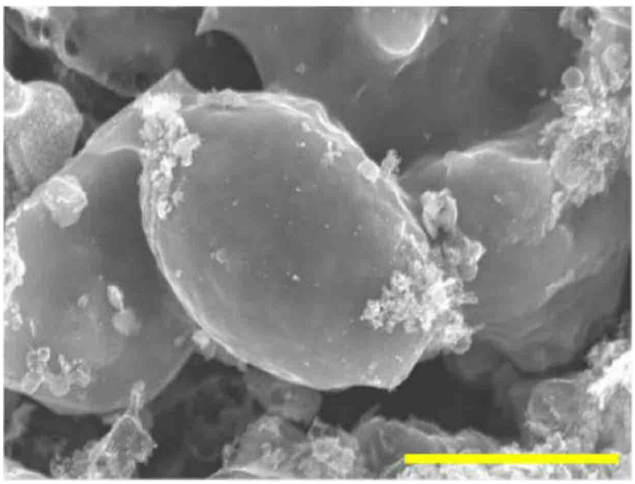
도면4a



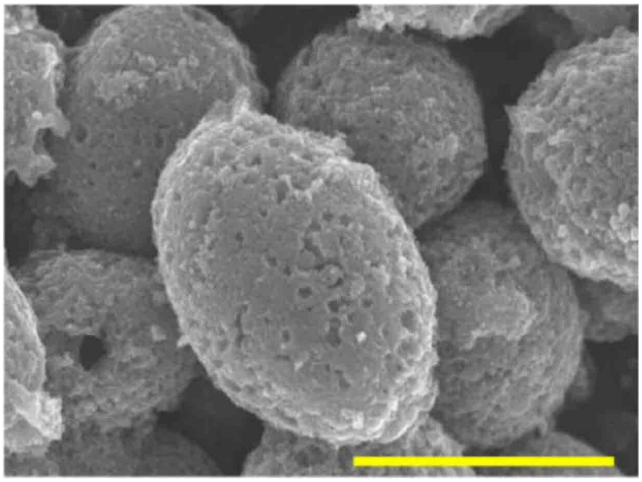
도면4b



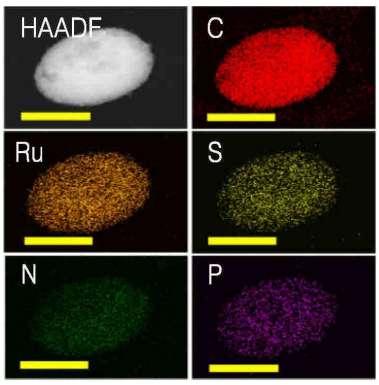
도면4c



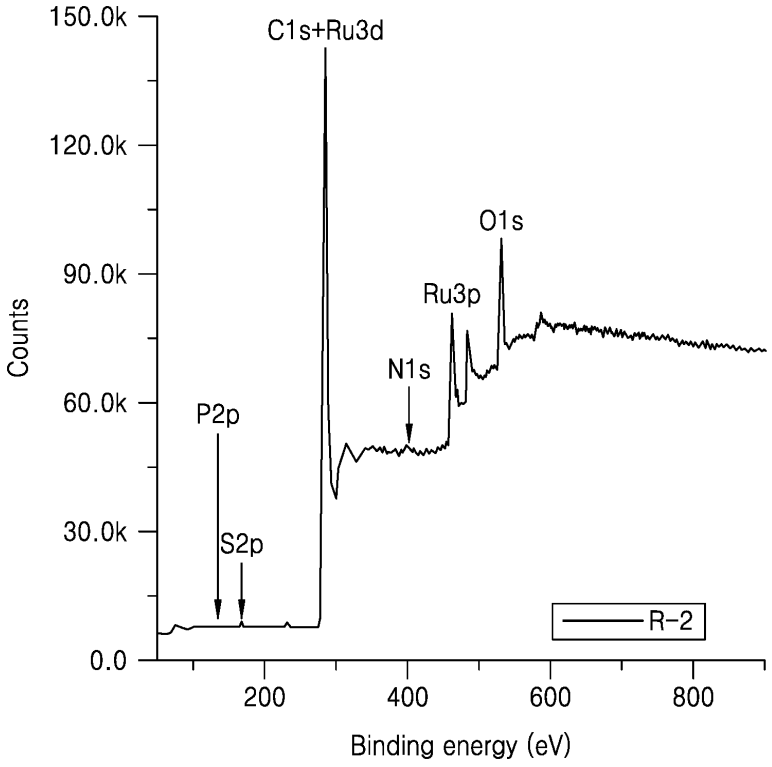
도면4d



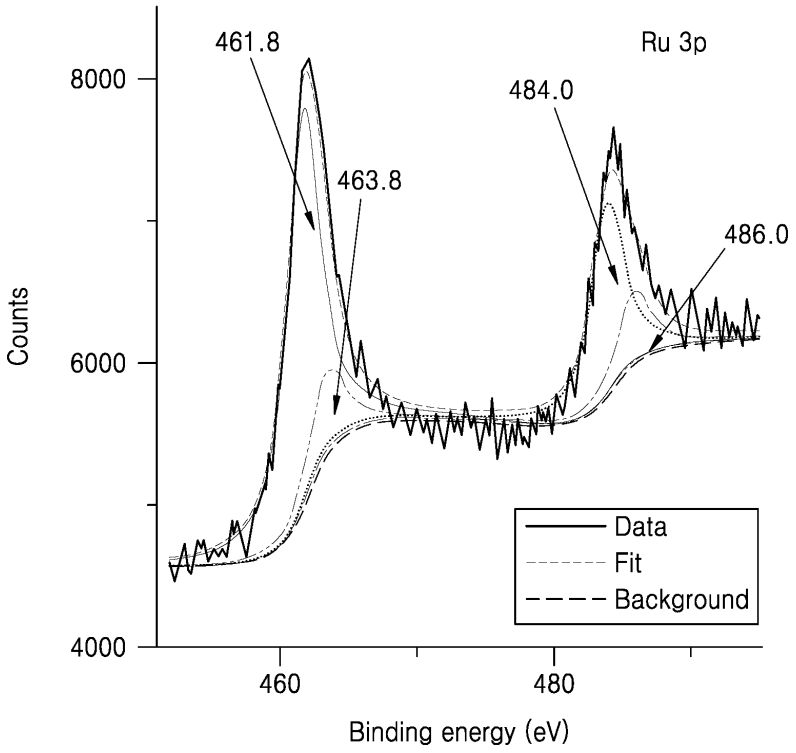
도면5



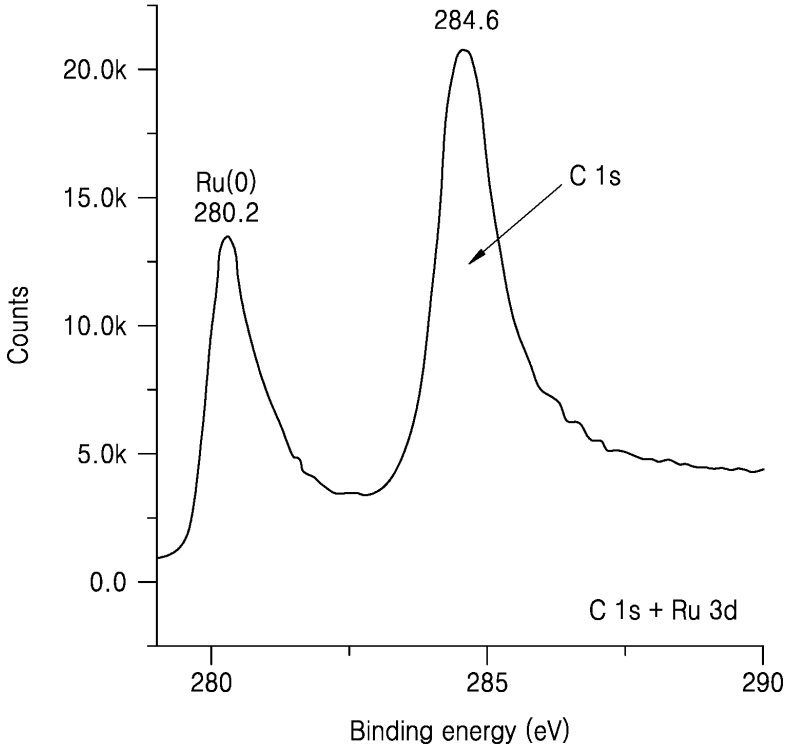
도면6a



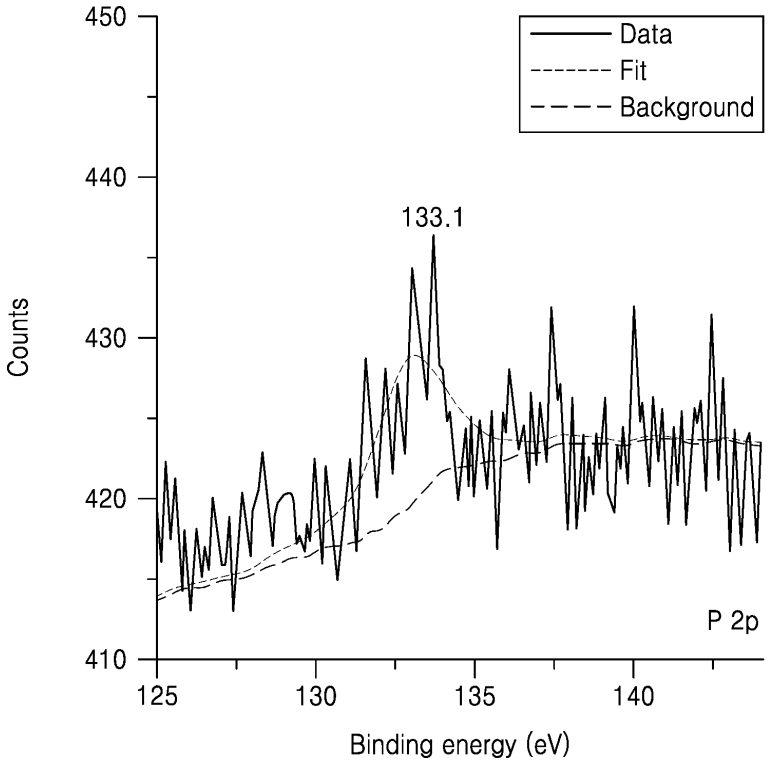
도면6b


461.8
Ru 3p
484.0
463.8
486.0
8000
6000
4000
Counts
460
480
Binding energy (eV)
Data
Fit
Background

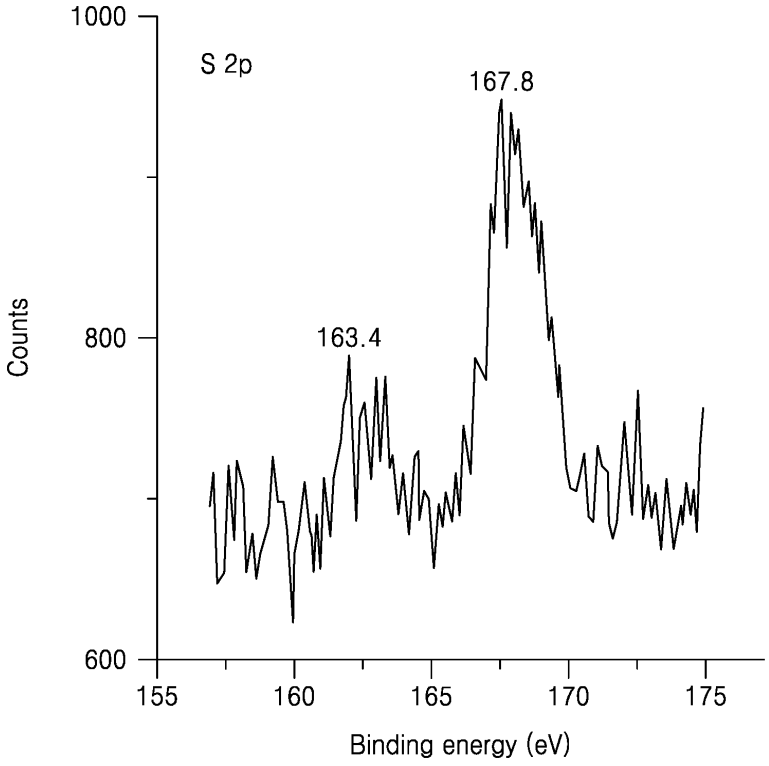
도면6c


284.6
20.0k
15.0k
10.0k
5.0k
0.0
Ru(0)
280.2
C 1s
Counts
C 1s + Ru 3d
280
285
290
Binding energy (eV)

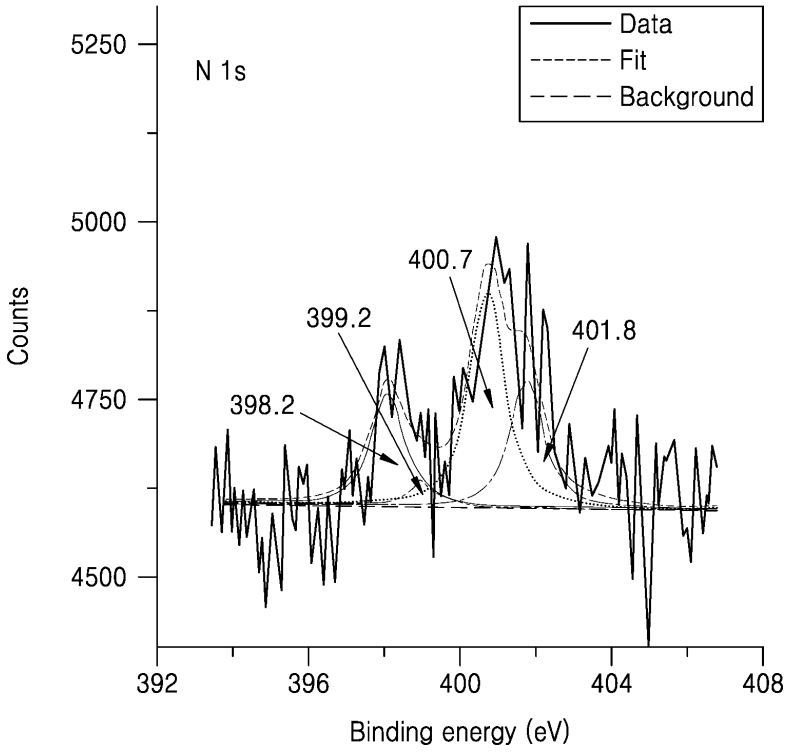
도면6d


Data
Fit
Background
133.1
P 2p
Counts
Binding energy (eV)
450
440
430
420
410
125
130
135
140

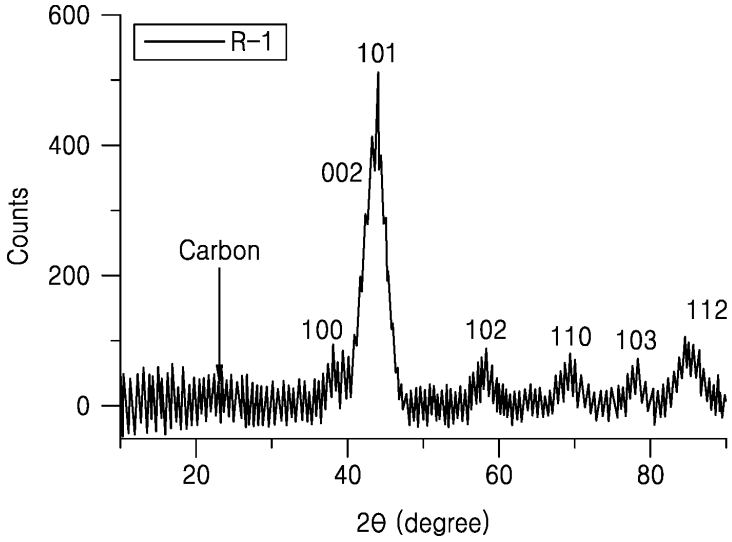
도면6e


S 2p
167.8
163.4
Counts
Binding energy (eV)
1000
800
600
155
160
165
170
175

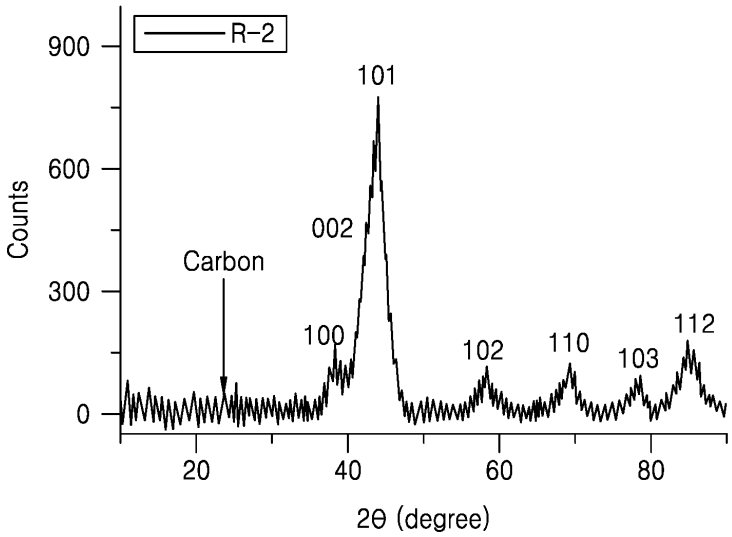
도면6f


Data
Fit
Background
N 1s
5250
5000
4750
4500
Counts
400.7
399.2
401.8
398.2
392
396
400
404
408
Binding energy (eV)

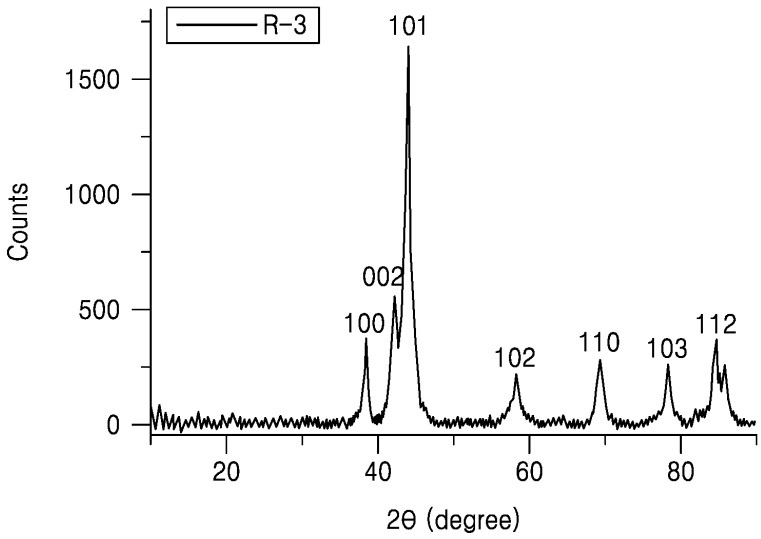
도면7a


R-1
600
400
200
0
Counts
101
002
Carbon
100
102
110
103
112
20
40
60
80
2θ (degree)

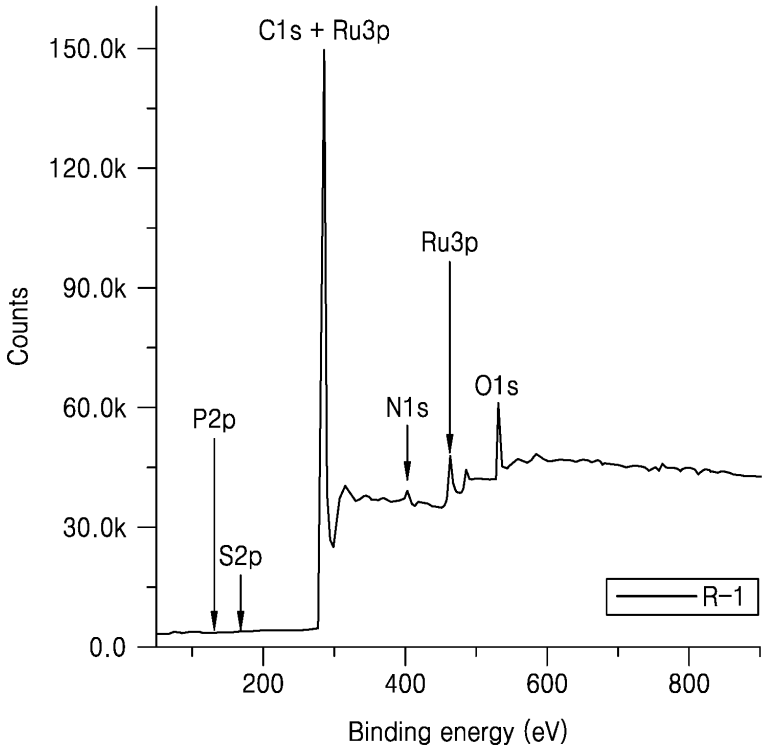
도면7b


R-2
900
600
300
0
Counts
101
002
Carbon
100
102
110
103
112
20
40
60
80
2θ (degree)

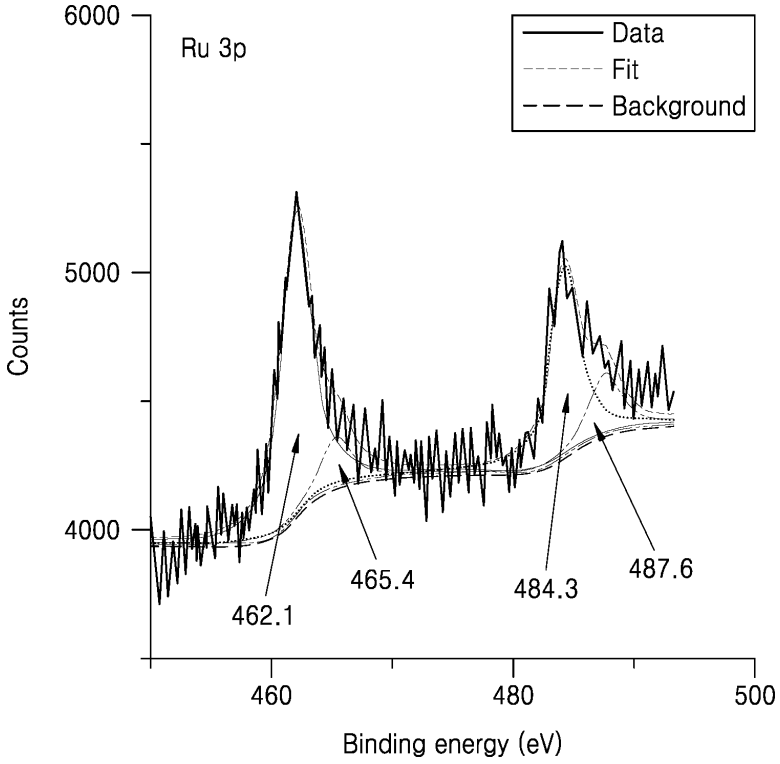
도면7c


R-3
1500
1000
500
0
Counts
101
002
100
102
110
103
112
20
40
60
80
2θ (degree)

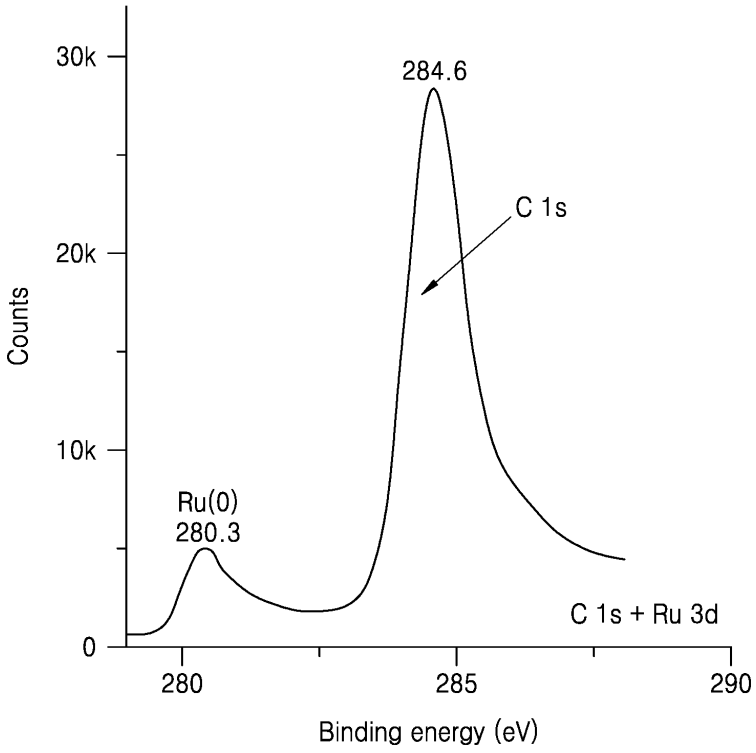
도면8a


C1s + Ru3p
Ru3p
O1s
N1s
P2p
S2p
R-1
Counts
150.0k
120.0k
90.0k
60.0k
30.0k
0.0
200
400
600
800
Binding energy (eV)

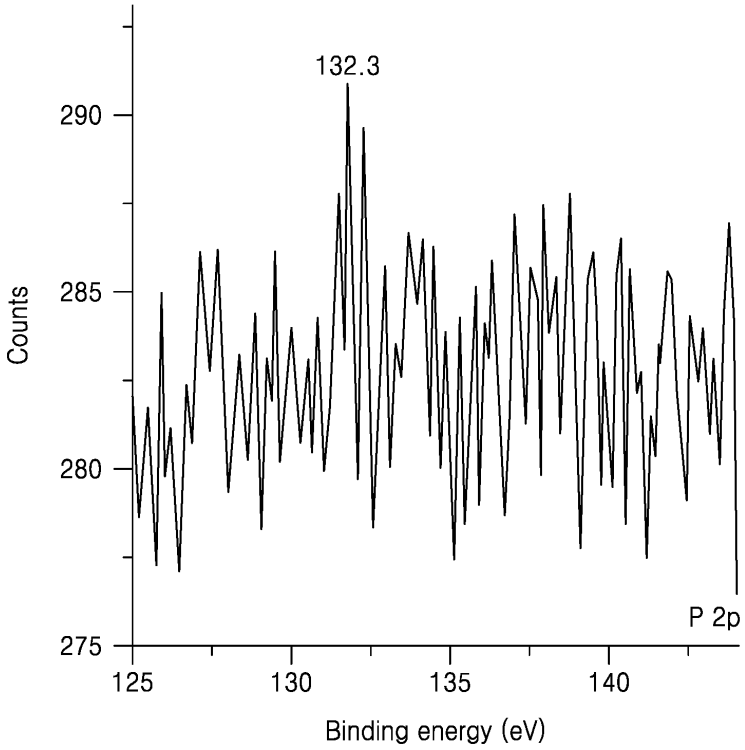
도면8b


Ru 3p
Data
Fit
Background
462.1
465.4
484.3
487.6
Counts
6000
5000
4000
460
480
500
Binding energy (eV)

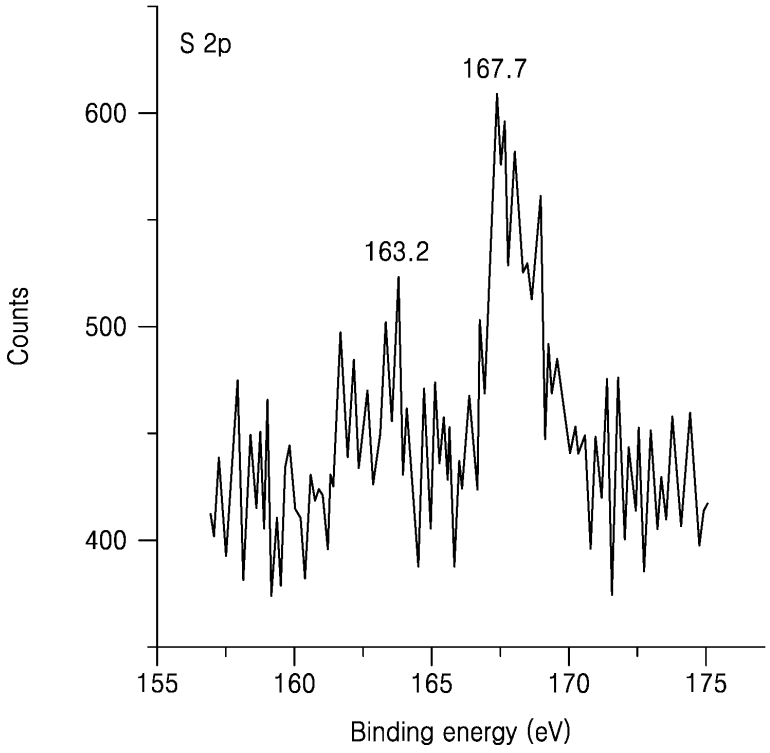
도면8c


30k
20k
10k
0
Counts
284.6
C 1s
Ru(0)
280.3
C 1s + Ru 3d
280
285
290
Binding energy (eV)

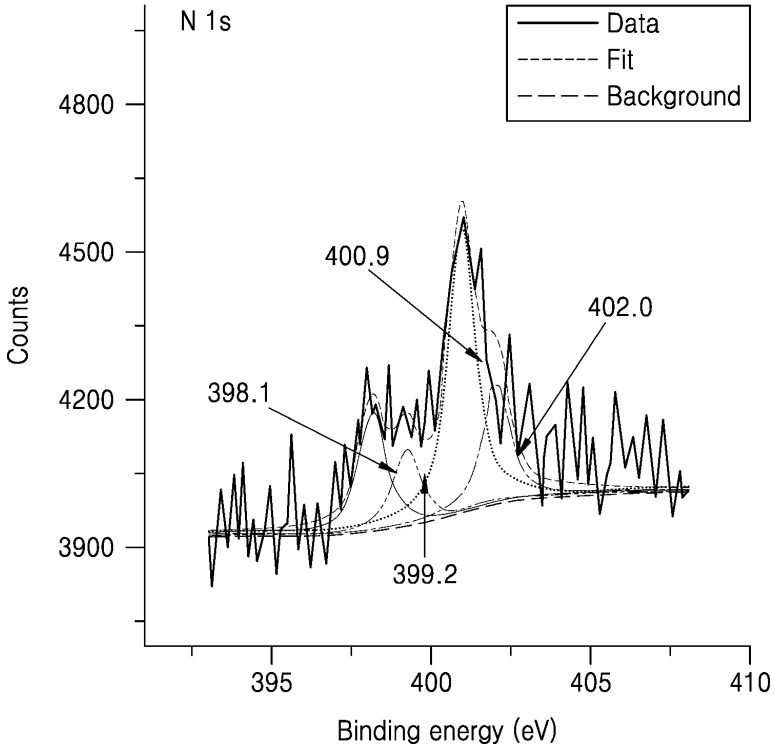
도면8d


290
285
280
275
Counts
132.3
P 2p
125
130
135
140
Binding energy (eV)

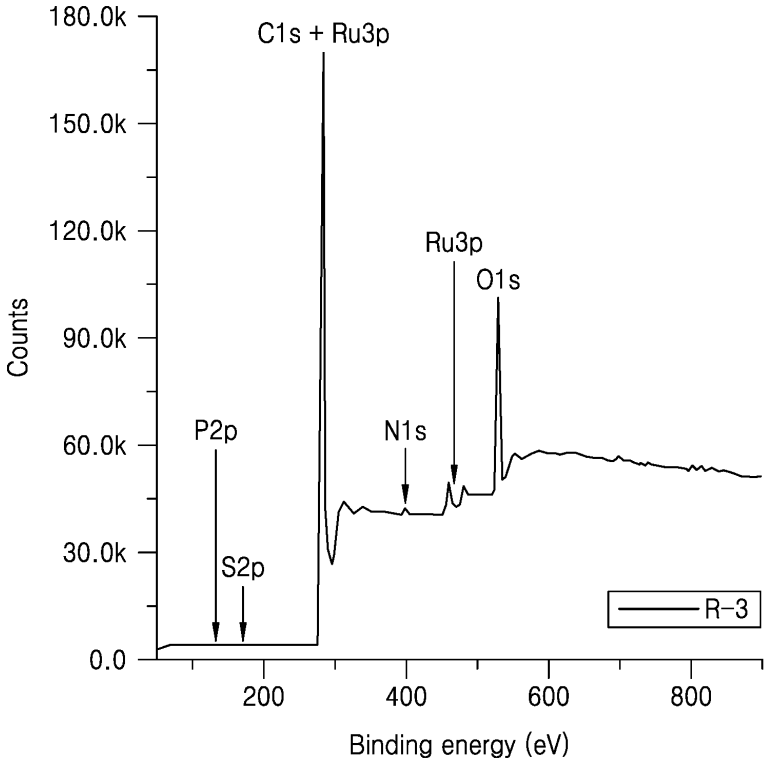
도면8e


S 2p
167.7
163.2
600
500
400
Counts
155
160
165
170
175
Binding energy (eV)

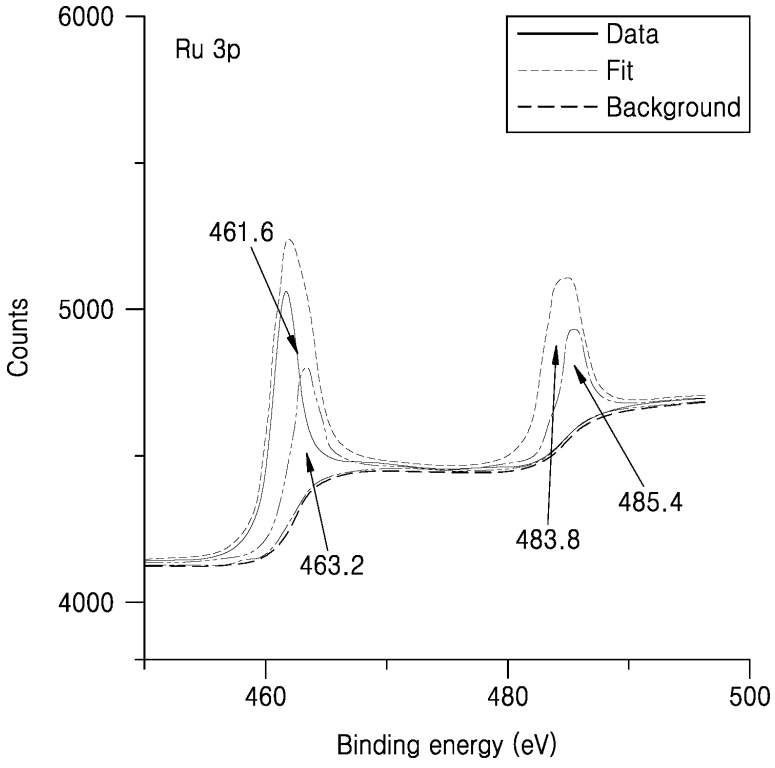
도면8f


N 1s
Data
Fit
Background
4800
4500
4200
3900
Counts
400.9
402.0
398.1
399.2
395
400
405
410
Binding energy (eV)

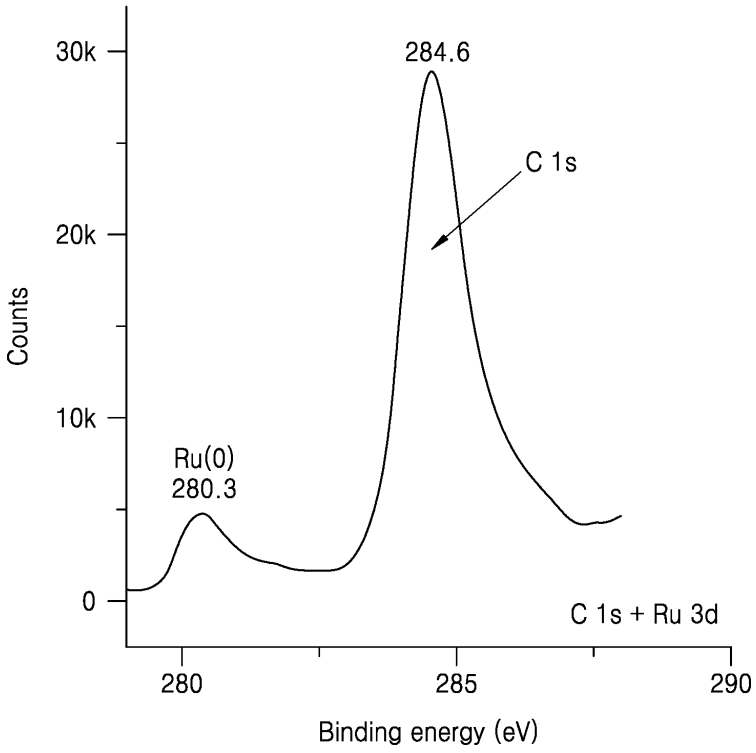
도면9a


180.0k
150.0k
120.0k
90.0k
60.0k
30.0k
0.0
Counts
C1s + Ru3p
Ru3p
O1s
P2p
S2p
N1s
R-3
200
400
600
800
Binding energy (eV)

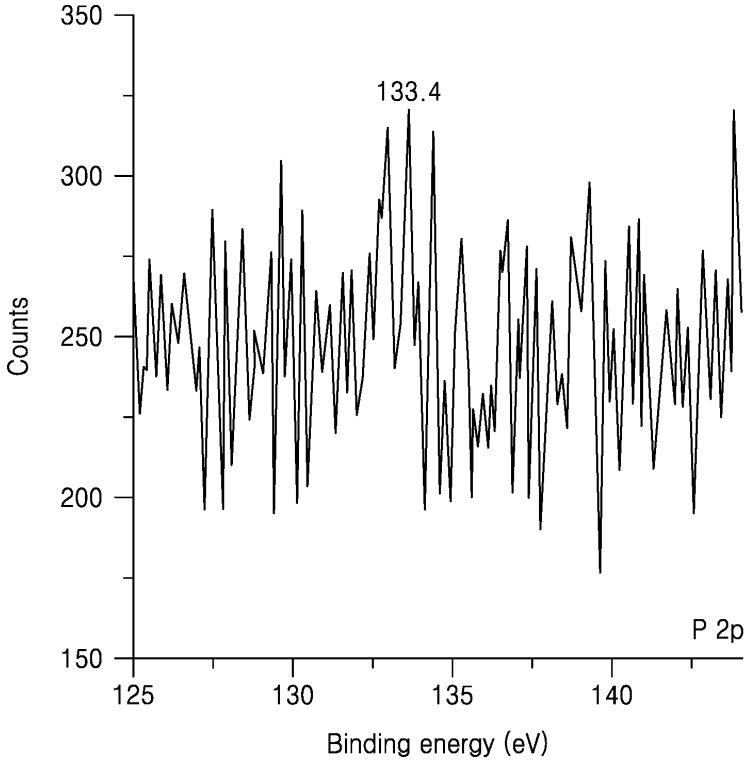
도면9b


6000
5000
4000
Counts
Ru 3p
Data
Fit
Background
461.6
463.2
483.8
485.4
460
480
500
Binding energy (eV)

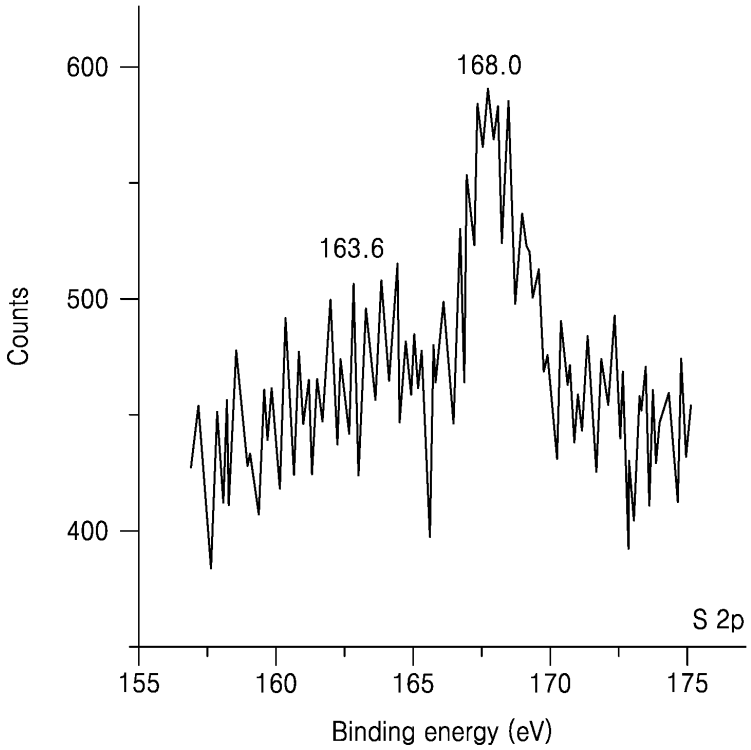
도면9c


30k
20k
10k
0
Counts
284.6
C 1s
Ru(0)
280.3
C 1s + Ru 3d
280
285
290
Binding energy (eV)

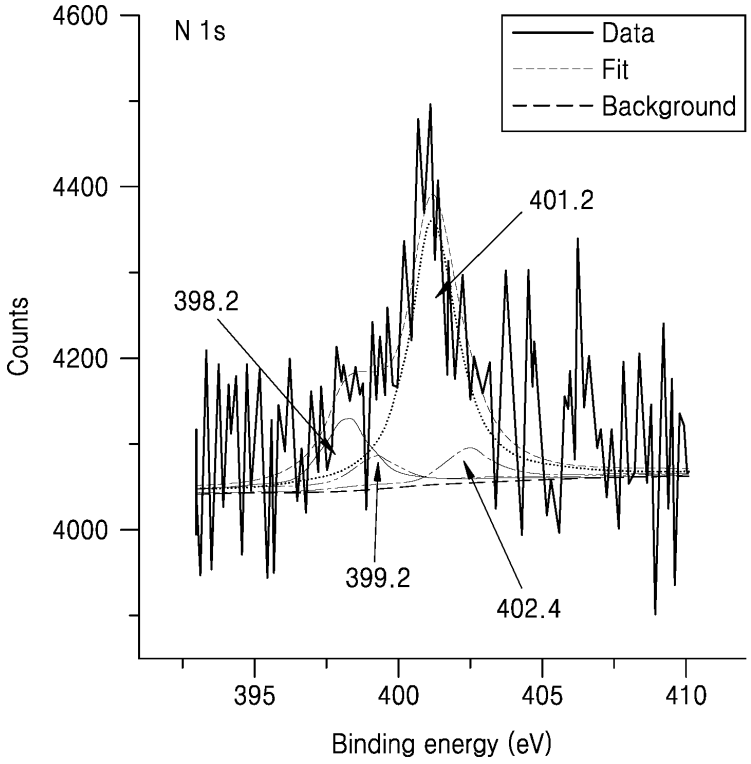
도면9d


350
300
250
200
150
Counts
133.4
P 2p
125
130
135
140
Binding energy (eV)

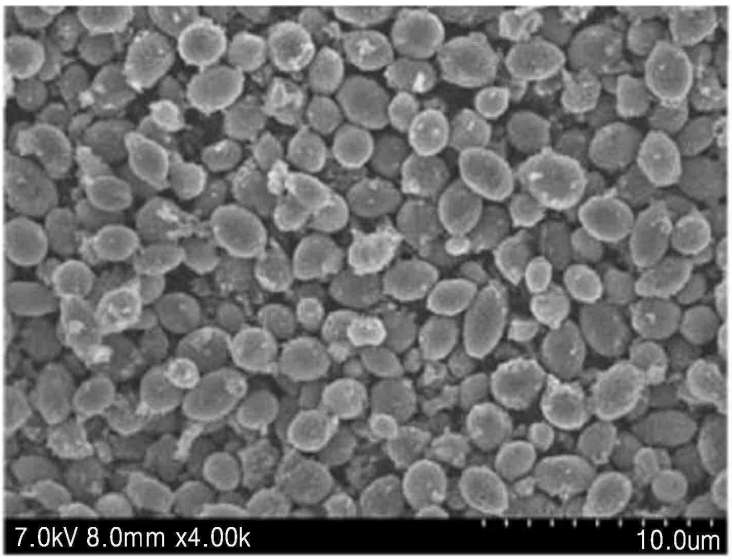
도면9e


600
500
400
Counts
168.0
163.6
S 2p
155
160
165
170
175
Binding energy (eV)

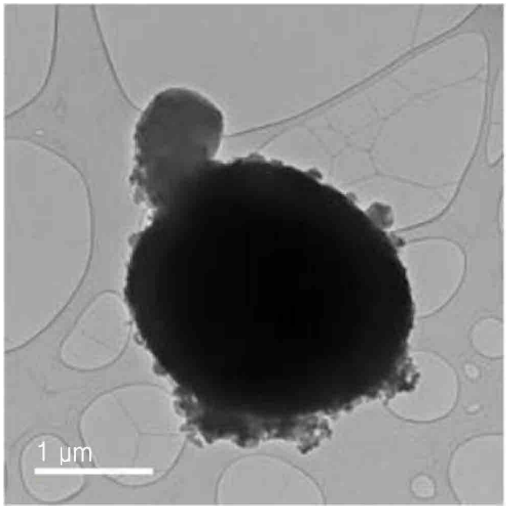
도면9f


4600
4400
4200
4000
Counts
N 1s
Data
Fit
Background
401.2
398.2
399.2
402.4
395
400
405
410
Binding energy (eV)

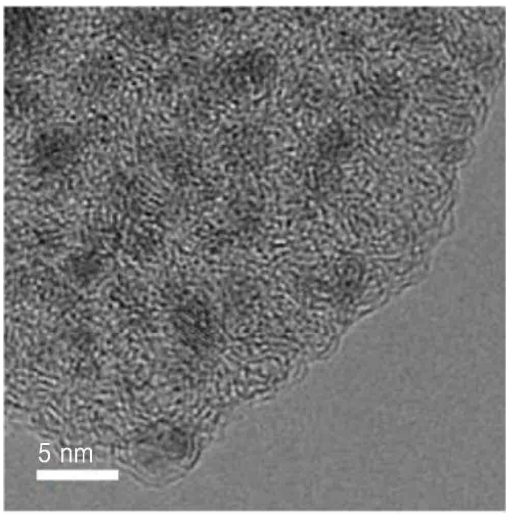
도면10a



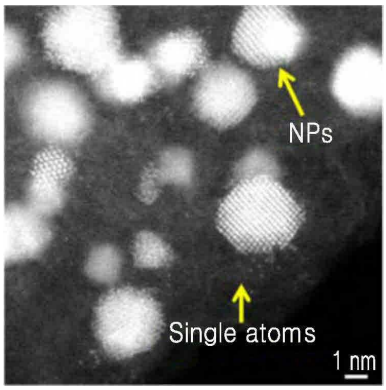
도면10b



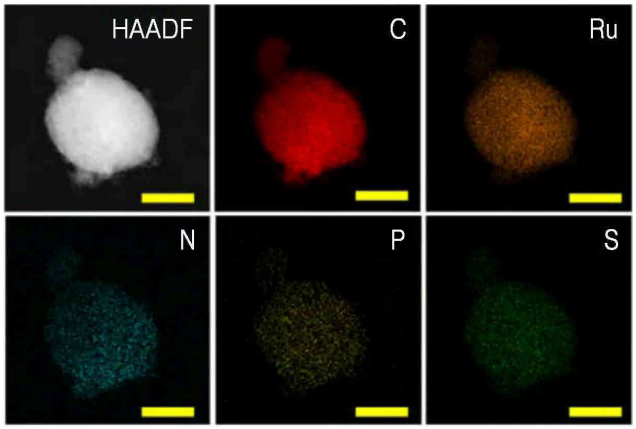
도면10c



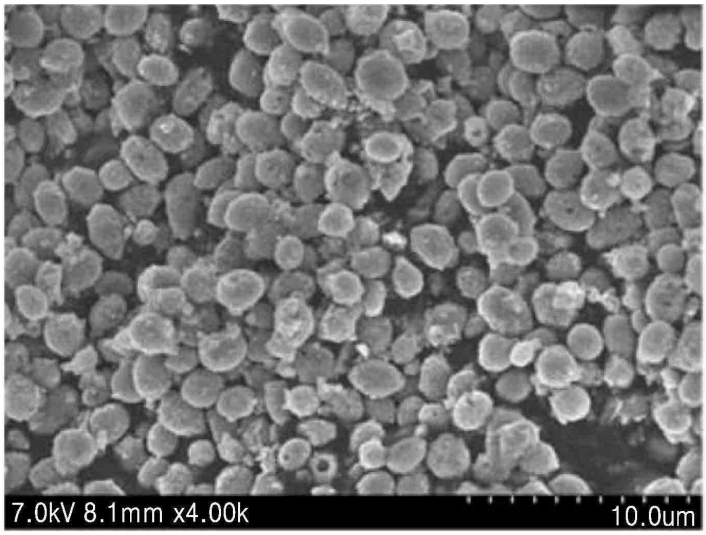
도면10d



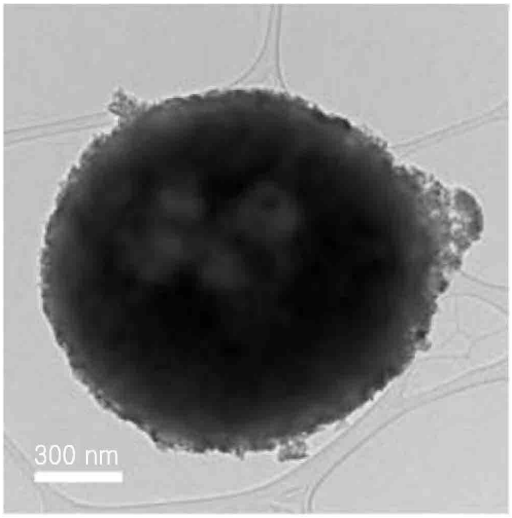
도면10e



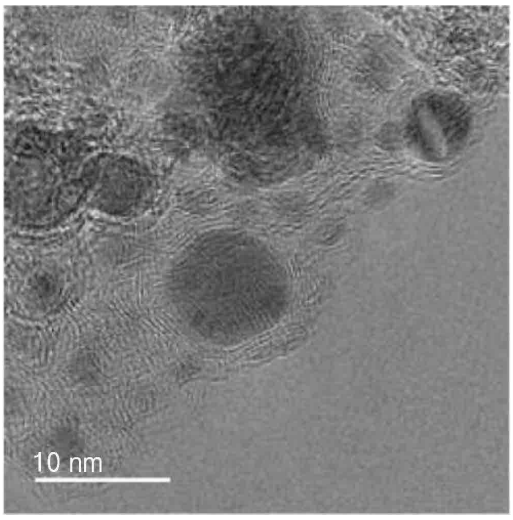
도면11a



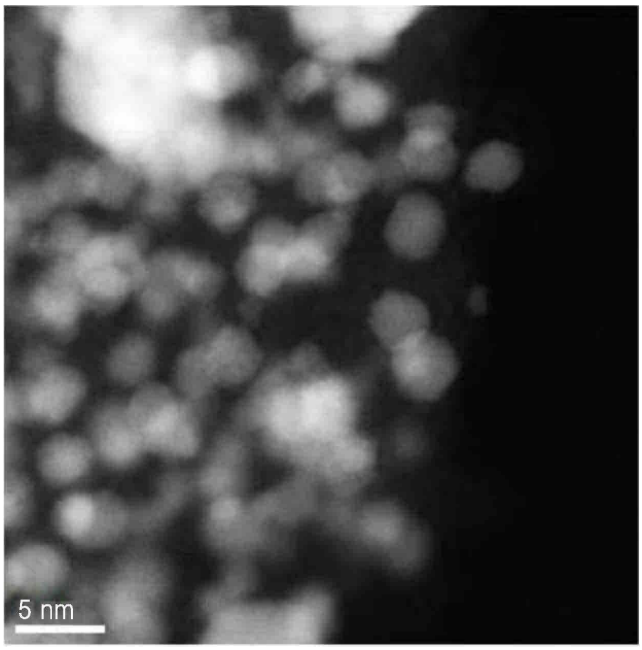
도면11b



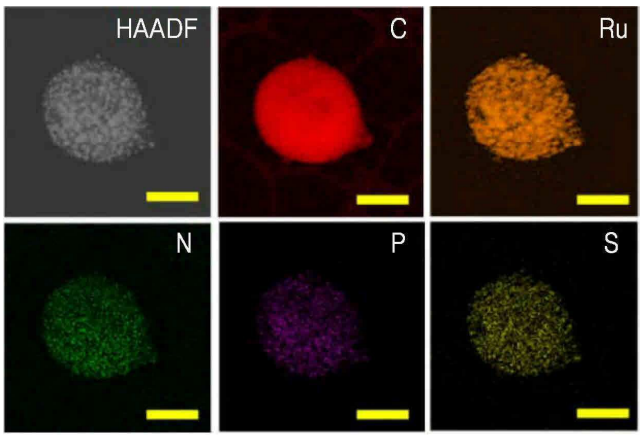
도면11c



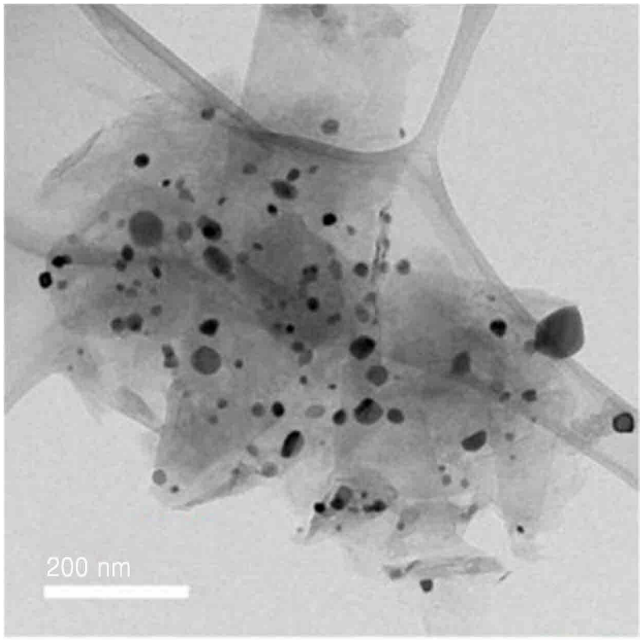
도면11d



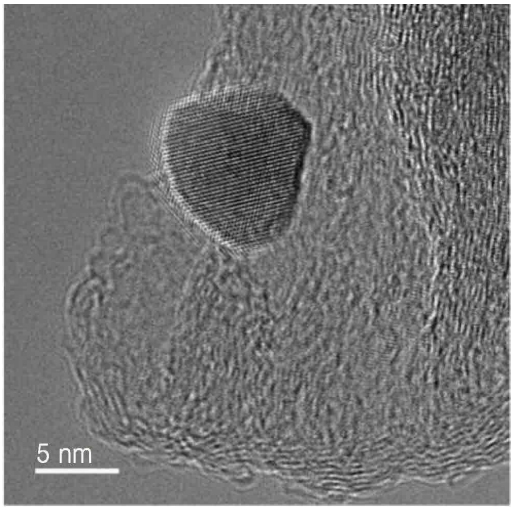
도면11e



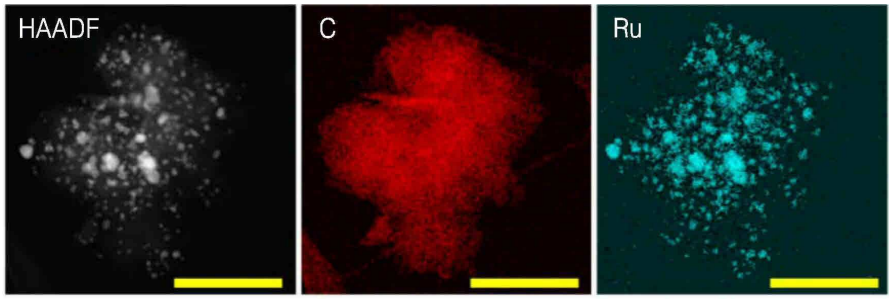
도면12a



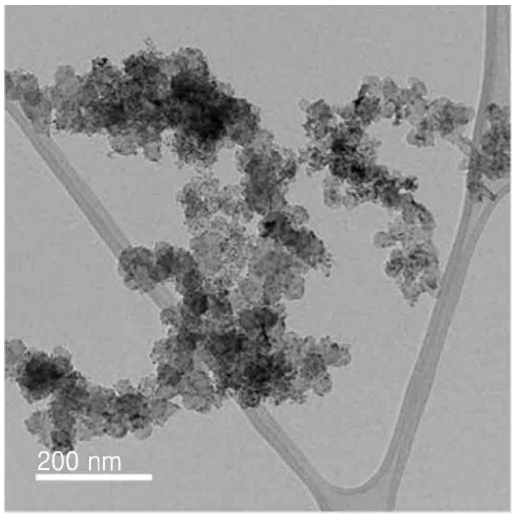
도면12b



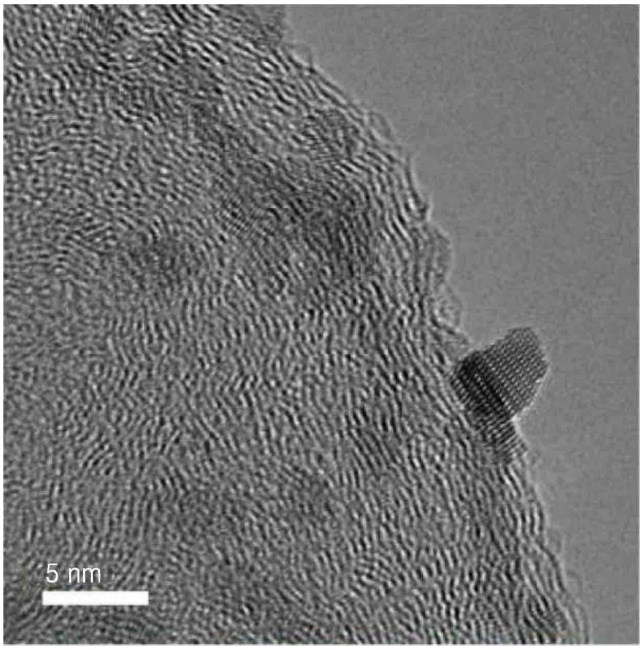
도면12c



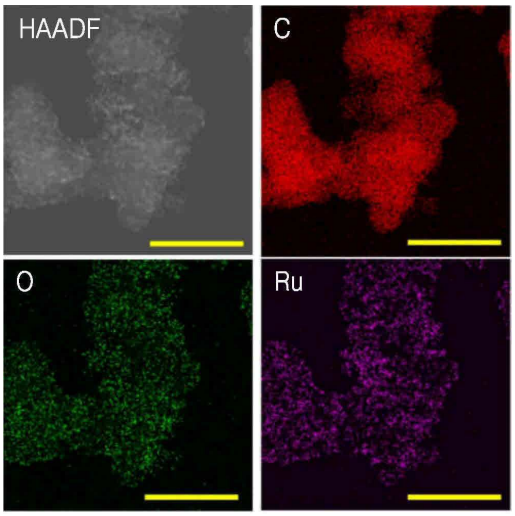
도면13a



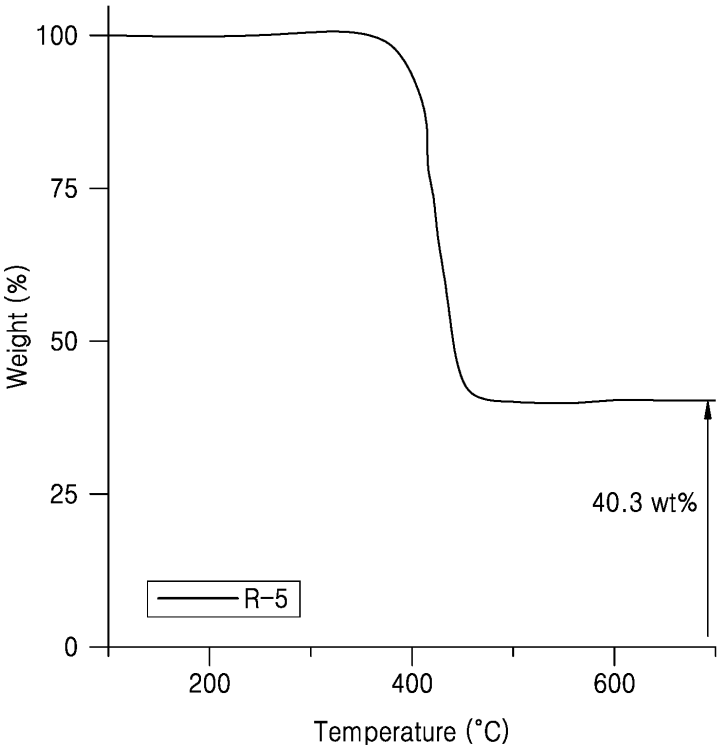
도면13b



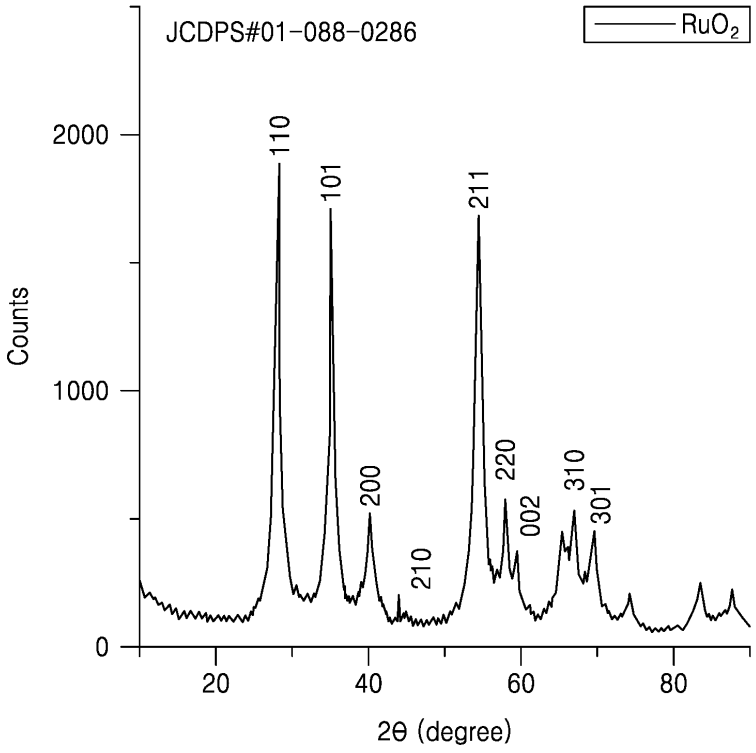
도면13c


HAADF
C
O
Ru

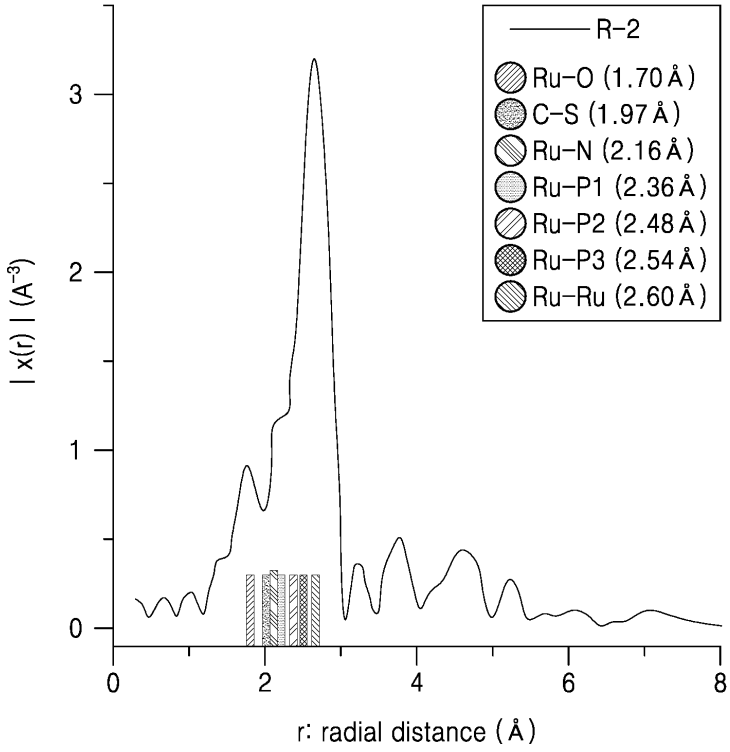
도면14a


100
75
50
25
0
Weight (%)
200
400
600
Temperature (°C)
40.3 wt%
R-5

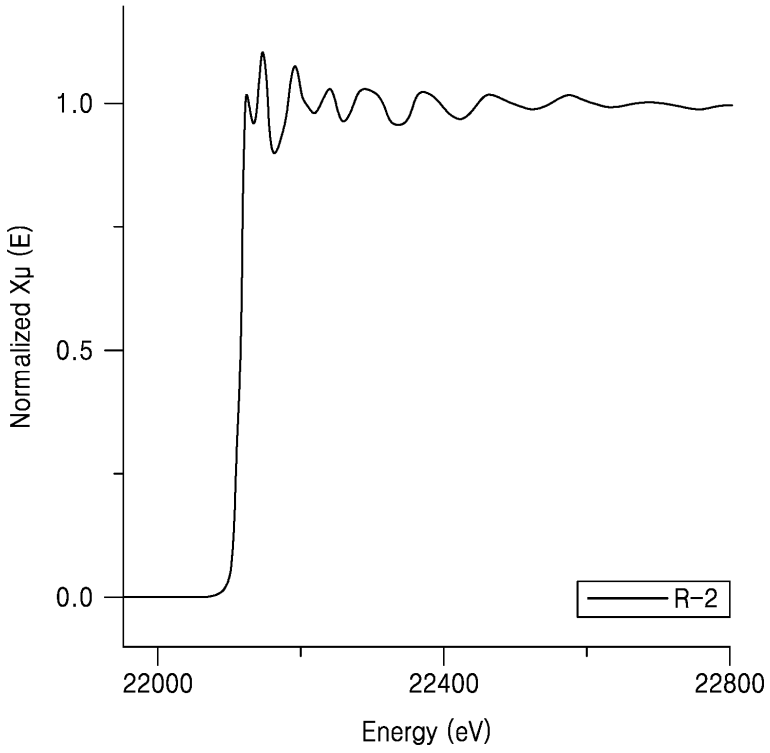
도면14b


JCDPS#01-088-0286
RuO2
Counts
2θ (degree)
110
101
200
210
211
220
002
310
301
0
1000
2000
20
40
60
80

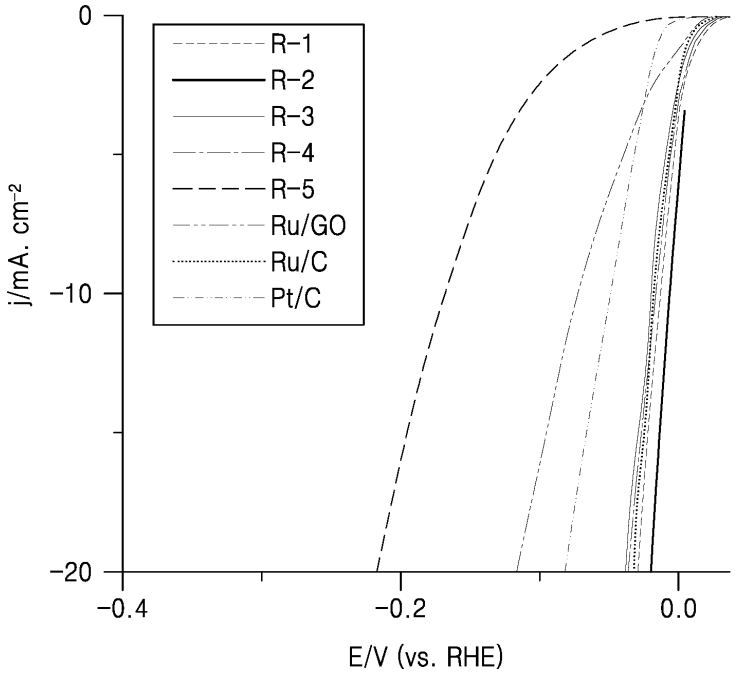
도면15a


R-2
Ru-O (1.70 Å)
C-S (1.97 Å)
Ru-N (2.16 Å)
Ru-P1 (2.36 Å)
Ru-P2 (2.48 Å)
Ru-P3 (2.54 Å)
Ru-Ru (2.60 Å)
| x(r) | (A-3)
r: radial distance (Å)
0
1
2
3
0
2
4
6
8

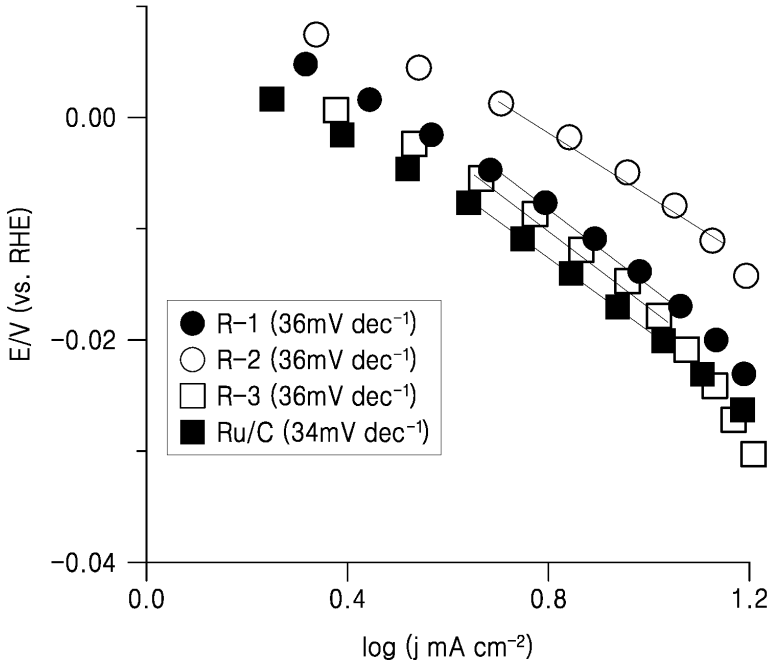
도면15b


1.0
0.5
0.0
Normalized Xμ (E)
R-2
22000
22400
22800
Energy (eV)

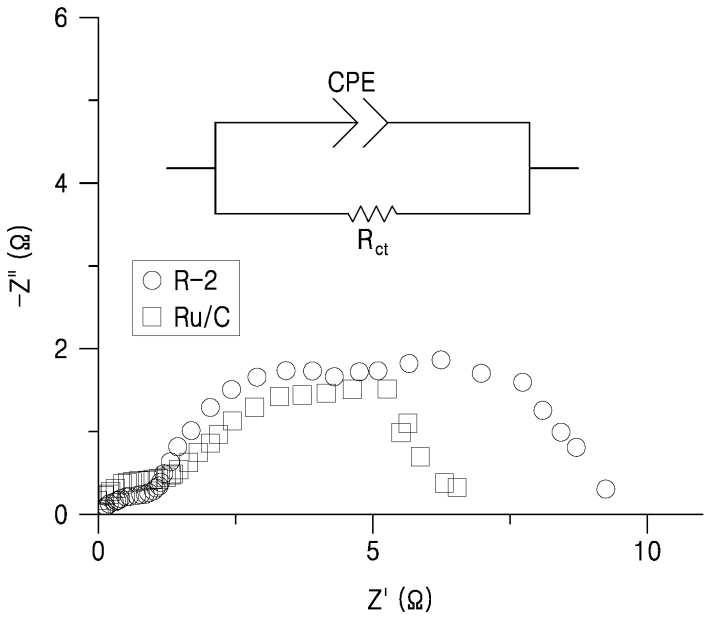
도면16a


0
−10
−20
j/mA. cm⁻²
R-1
R-2
R-3
R-4
R-5
Ru/GO
Ru/C
Pt/C
−0.4
−0.2
0.0
E/V (vs. RHE)

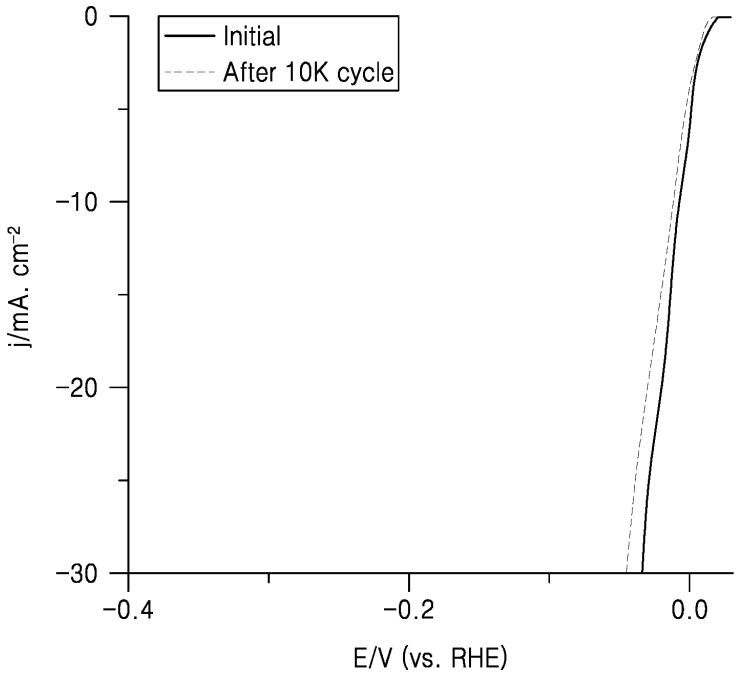
도면16b


0.00
-0.02
-0.04
E/V (vs. RHE)
0.0
0.4
0.8
1.2
log (j mA cm-2)
R-1 (36mV dec-1)
R-2 (36mV dec-1)
R-3 (36mV dec-1)
Ru/C (34mV dec-1)

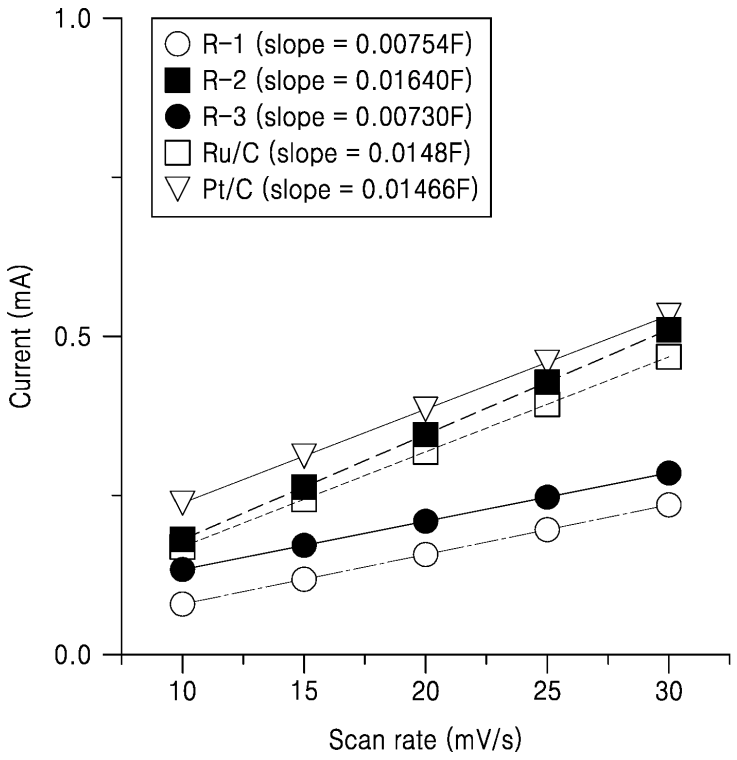
도면16c


6
4
2
0
-Z'' (Ω)
0
5
10
Z' (Ω)
CPE
Rct
R-2
Ru/C

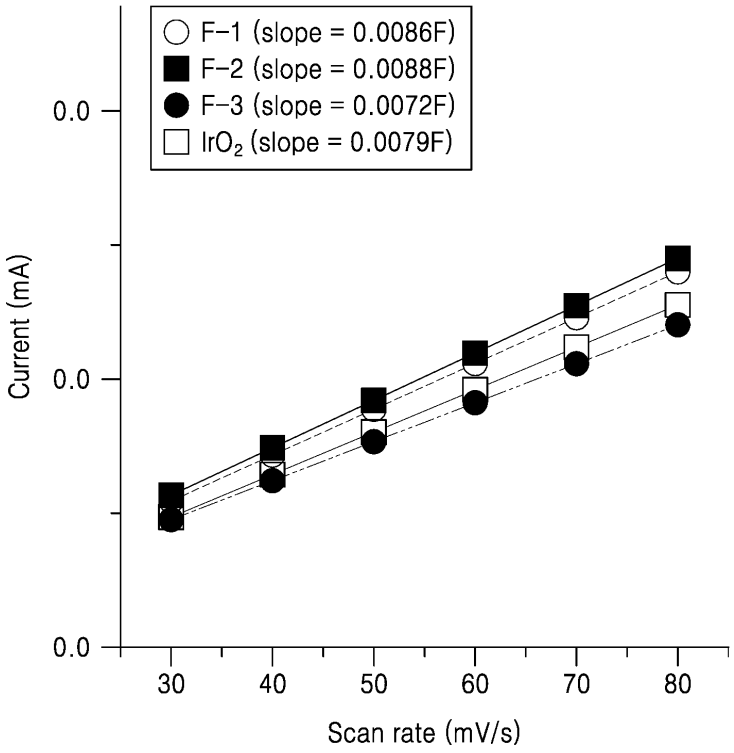
도면16d


Initial
After 10K cycle
0
-10
-20
-30
j/mA. cm⁻²
-0.4
-0.2
0.0
E/V (vs. RHE)

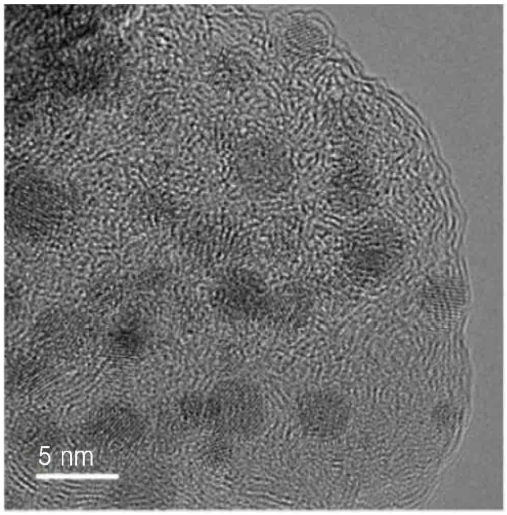
도면17a


R-1 (slope = 0.00754F)
R-2 (slope = 0.01640F)
R-3 (slope = 0.00730F)
Ru/C (slope = 0.0148F)
Pt/C (slope = 0.01466F)
1.0
0.5
0.0
Current (mA)
10
15
20
25
30
Scan rate (mV/s)

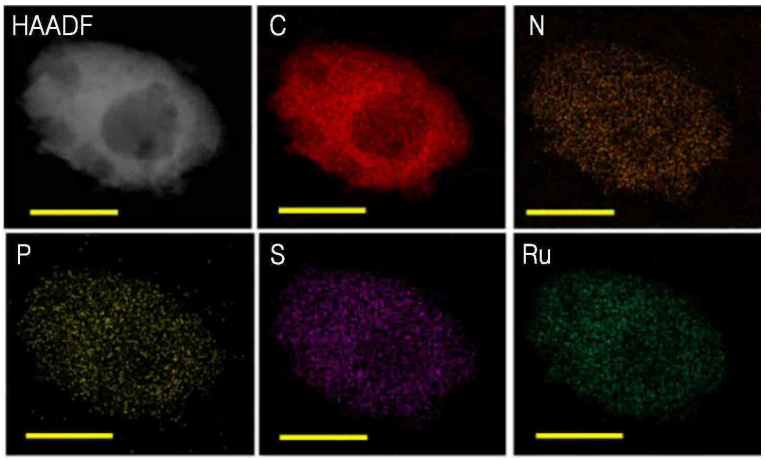
도면17b


F-1 (slope = 0.0086F)
F-2 (slope = 0.0088F)
F-3 (slope = 0.0072F)
IrO2 (slope = 0.0079F)
0.0
0.0
0.0
Current (mA)
30
40
50
60
70
80
Scan rate (mV/s)

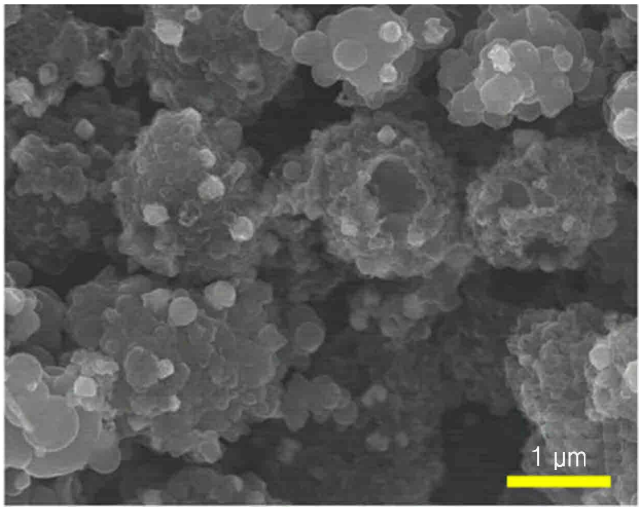
도면18a


5 nm

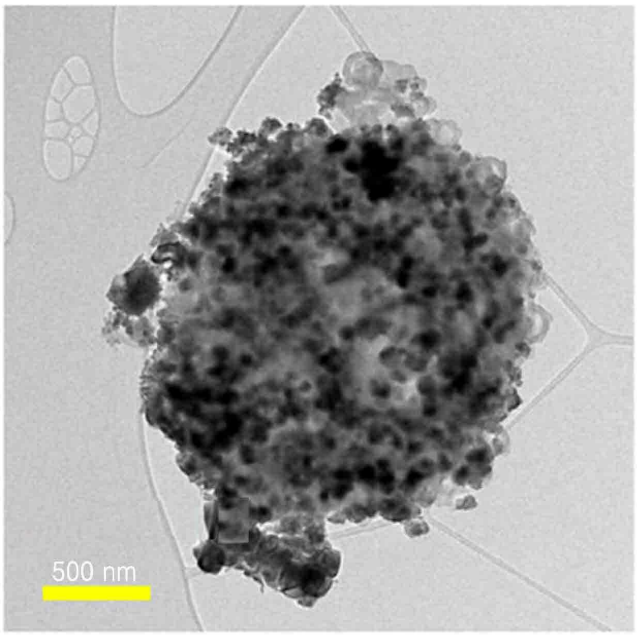
도면18b



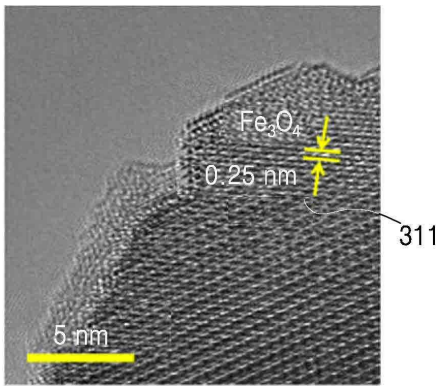
도면19a



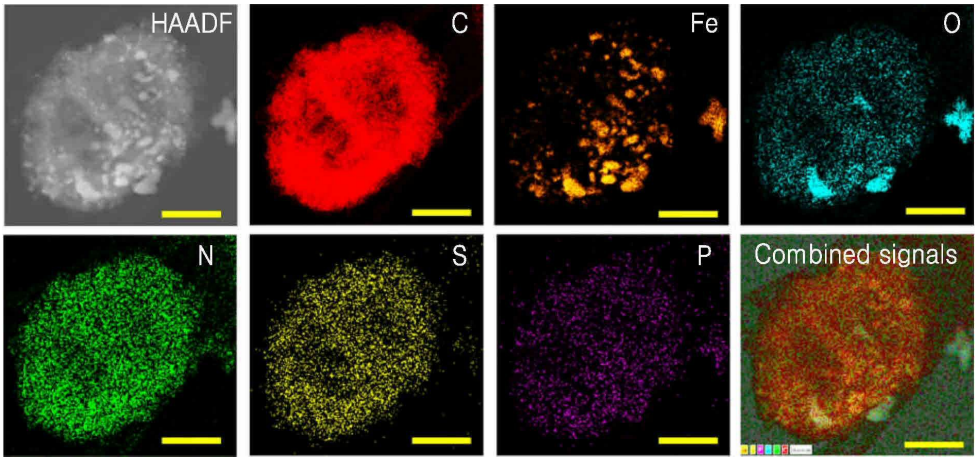
도면19b



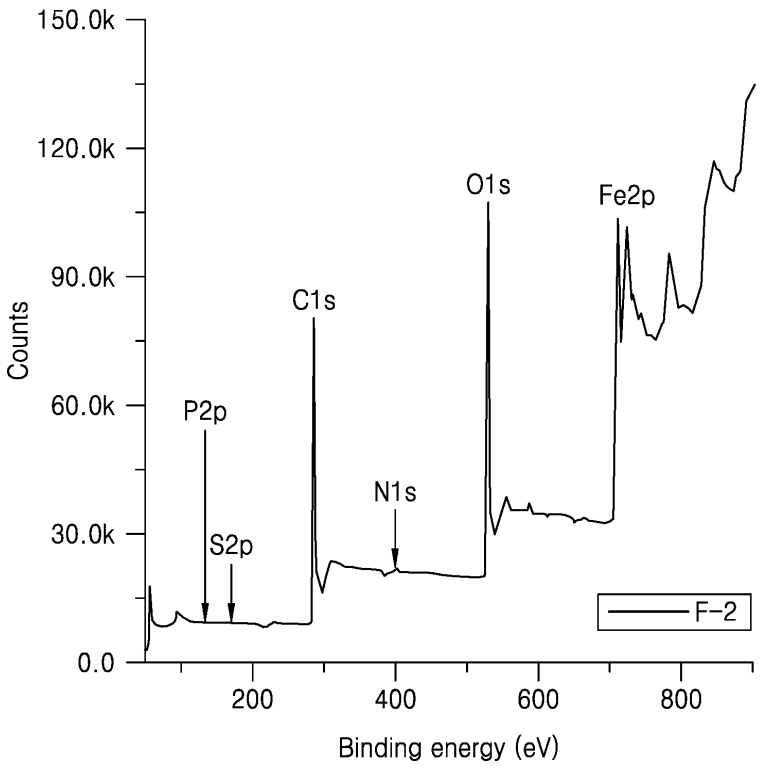
도면19c



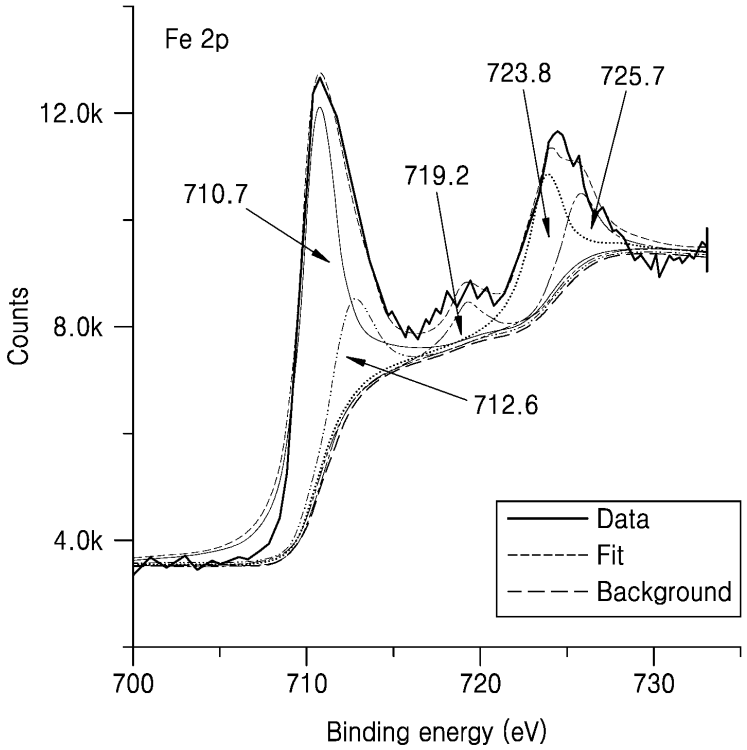
도면19d



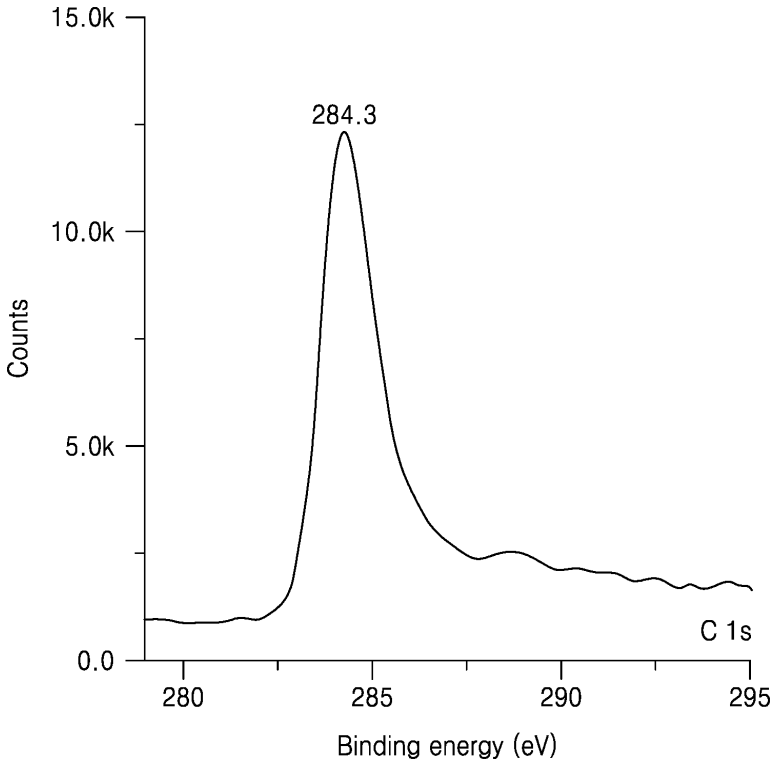
도면20a



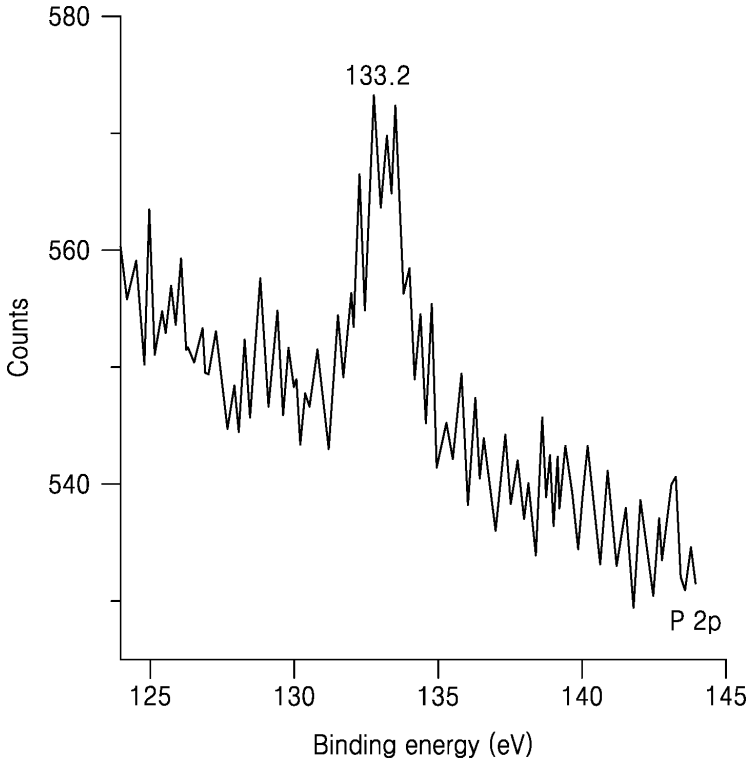
도면20b


Fe 2p
723.8
725.7
719.2
710.7
712.6
12.0k
8.0k
4.0k
Counts
Data
Fit
Background
700
710
720
730
Binding energy (eV)

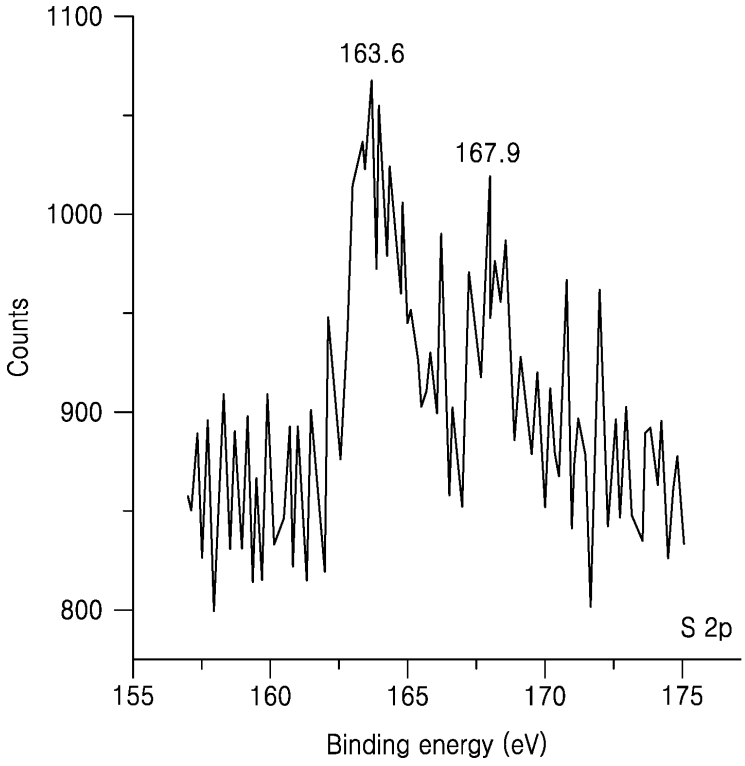
도면20c


15.0k
284.3
10.0k
5.0k
0.0
Counts
C 1s
280
285
290
295
Binding energy (eV)

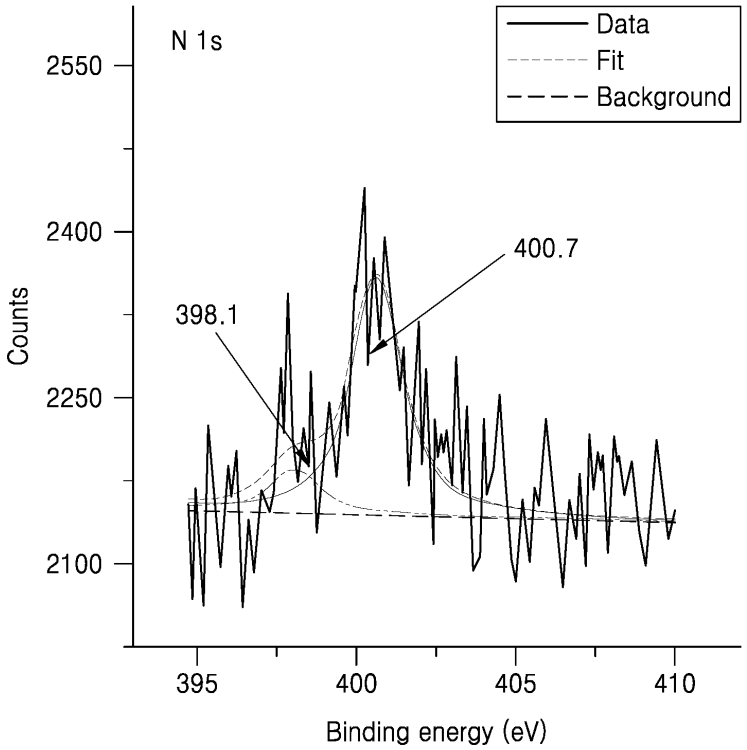
도면20d


580
560
540
Counts
133.2
P 2p
125
130
135
140
145
Binding energy (eV)

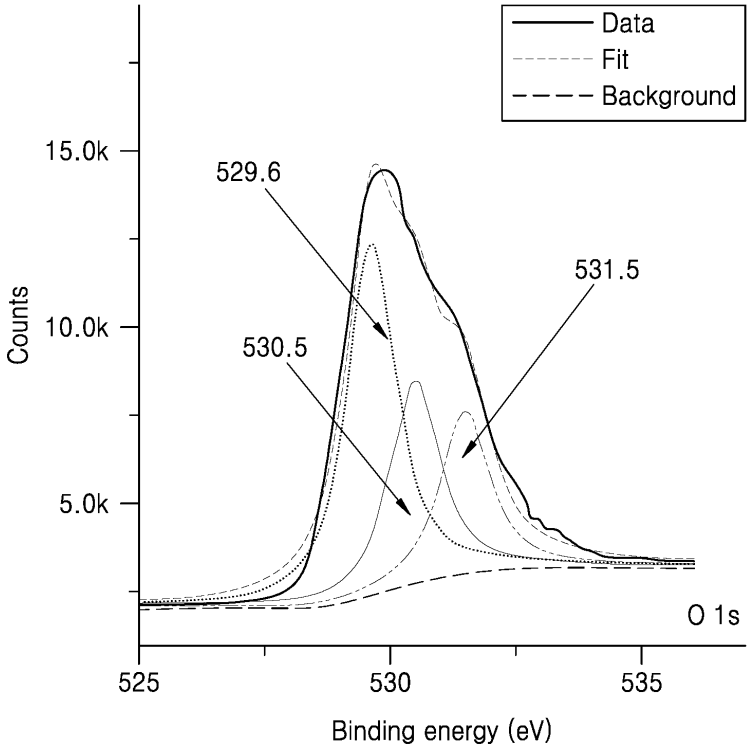
도면20e


1100
1000
900
800
Counts
163.6
167.9
S 2p
155
160
165
170
175
Binding energy (eV)

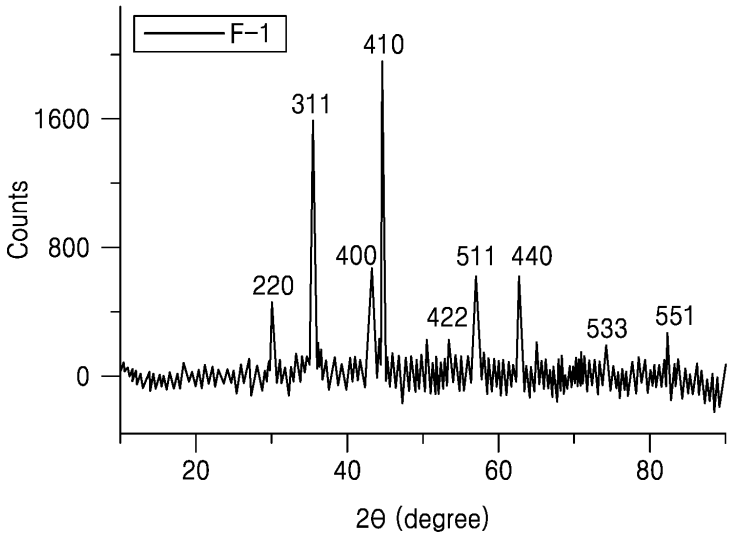
도면20f


N 1s
Data
Fit
Background
2550
2400
2250
2100
Counts
398.1
400.7
395
400
405
410
Binding energy (eV)

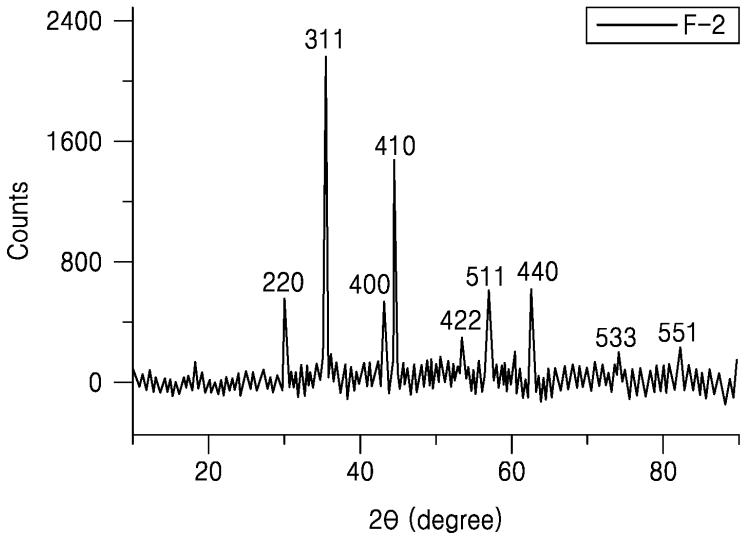
도면20g


Data
Fit
Background
15.0k
10.0k
5.0k
Counts
529.6
530.5
531.5
O 1s
525
530
535
Binding energy (eV)

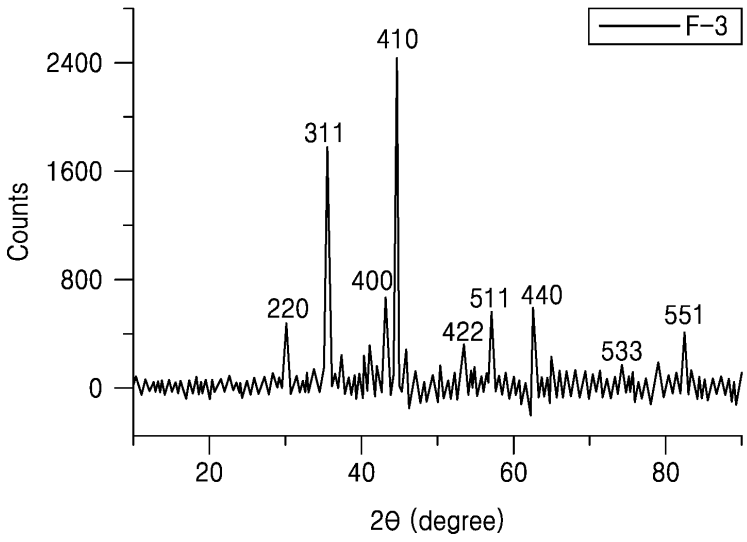
도면21a



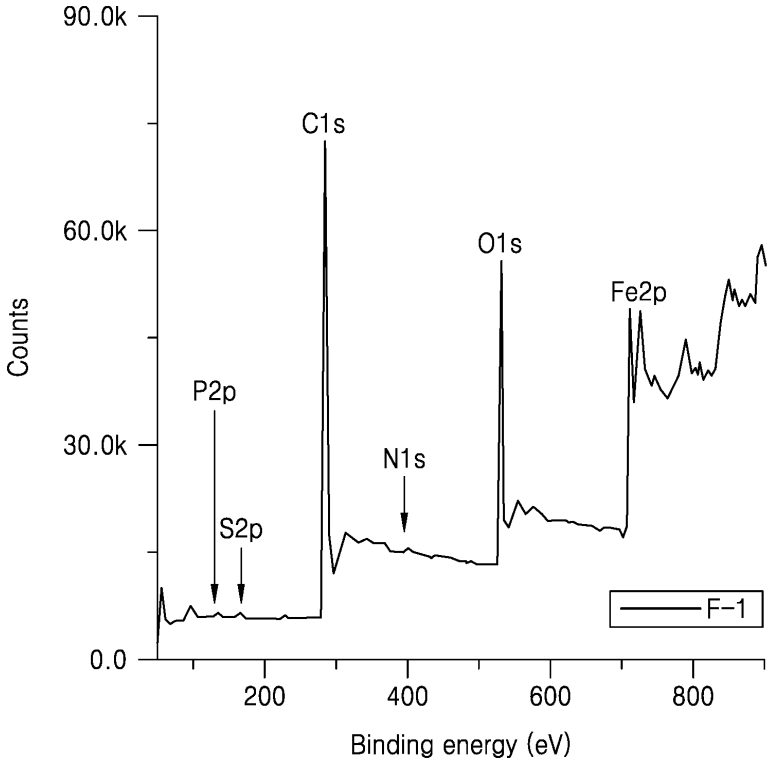
도면21b



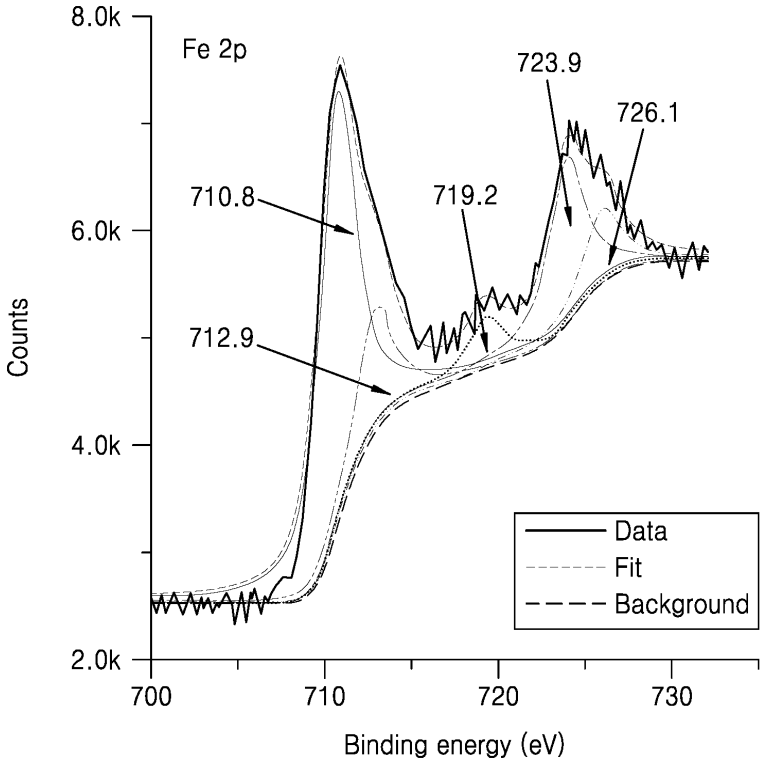
도면21c



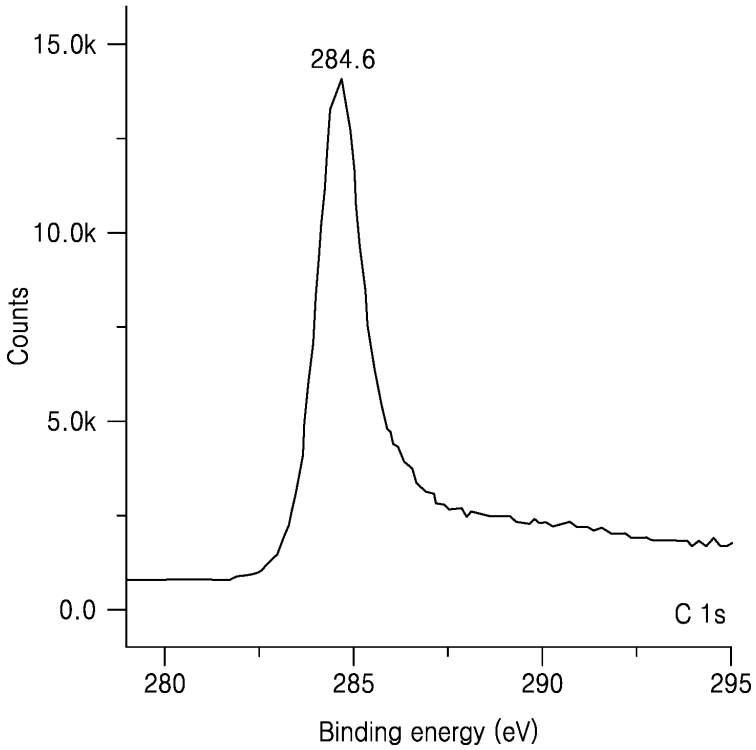
도면22a


90.0k
60.0k
30.0k
0.0
Counts
C1s
O1s
Fe2p
P2p
S2p
N1s
F-1
200
400
600
800
Binding energy (eV)

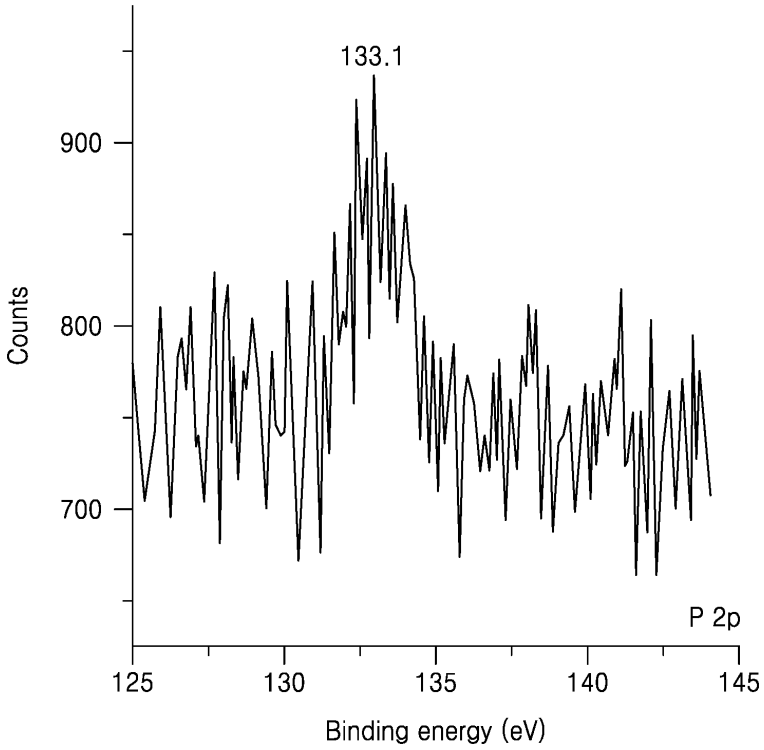
도면22b


8.0k
6.0k
4.0k
2.0k
Counts
Fe 2p
723.9
726.1
710.8
719.2
712.9
Data
Fit
Background
700
710
720
730
Binding energy (eV)

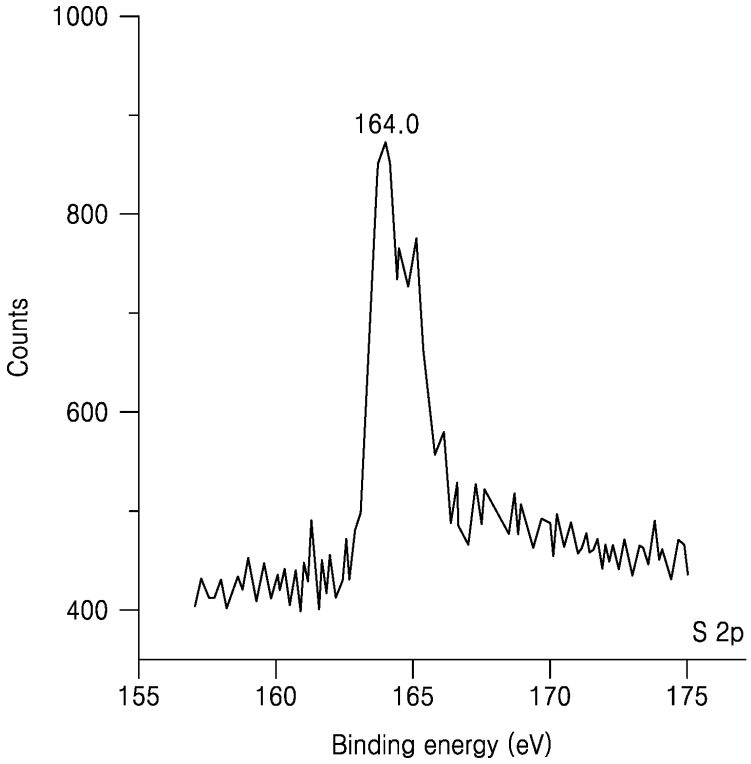
도면22c


15.0k
10.0k
5.0k
0.0
Counts
284.6
C 1s
280
285
290
295
Binding energy (eV)

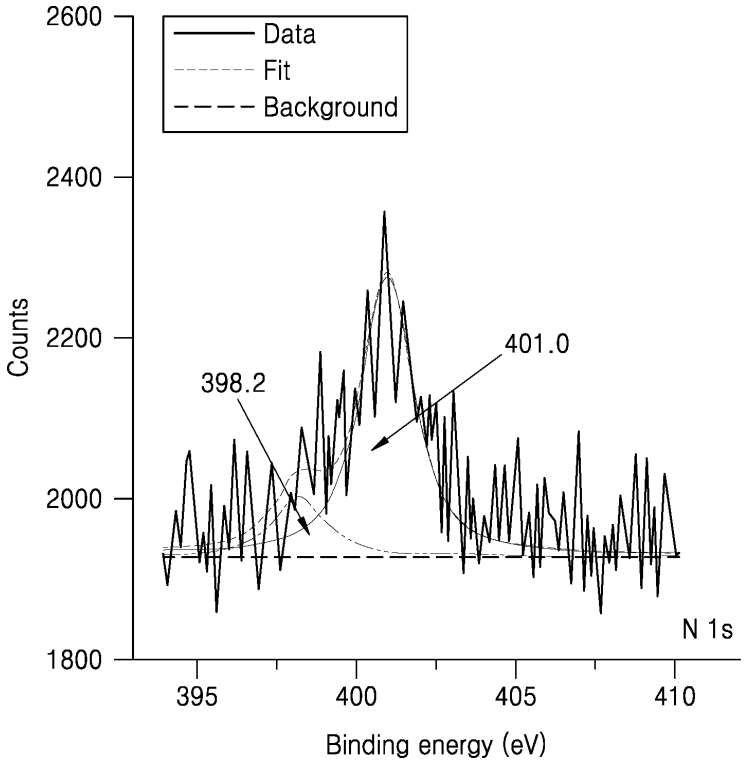
도면22d


900
800
700
Counts
133.1
P 2p
125
130
135
140
145
Binding energy (eV)

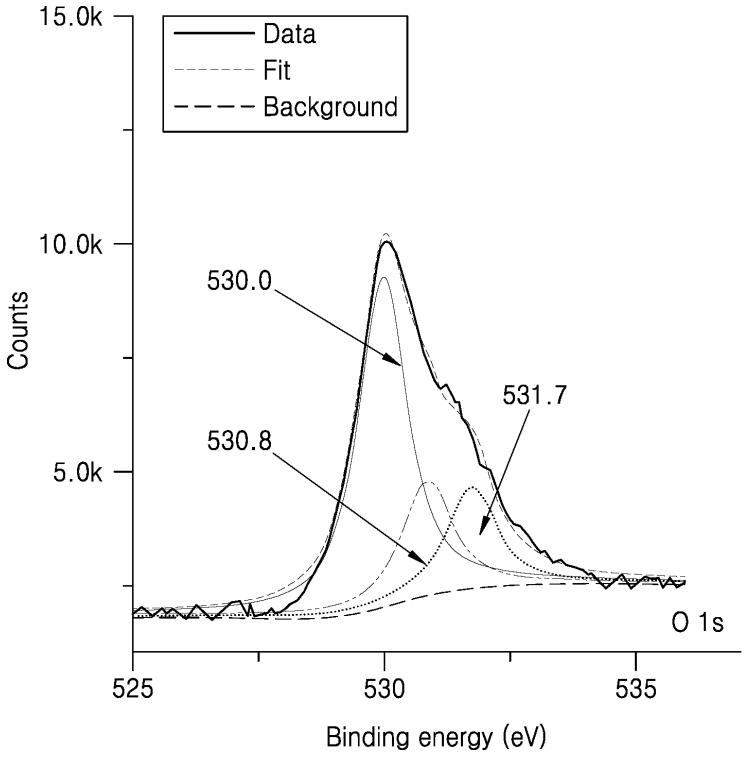
도면22e


1000
800
600
400
Counts
164.0
S 2p
155
160
165
170
175
Binding energy (eV)

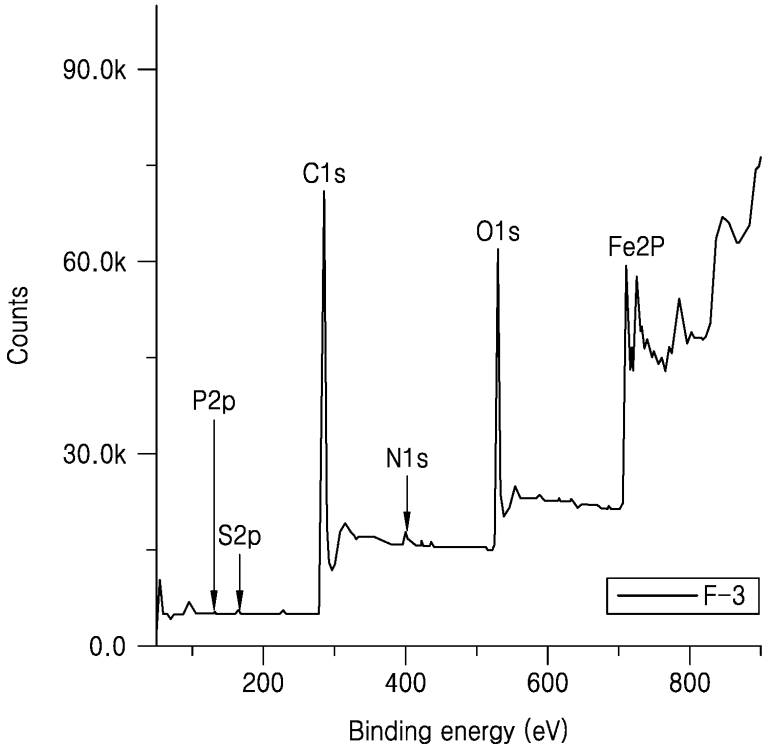
도면22f


2600
2400
2200
2000
1800
Counts
Data
Fit
Background
401.0
398.2
N 1s
395
400
405
410
Binding energy (eV)

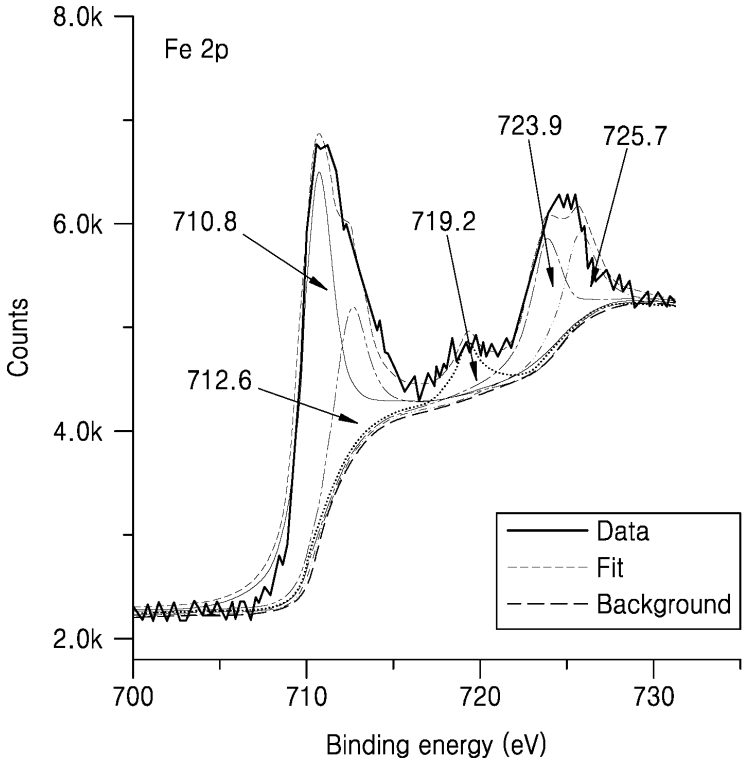
도면22g


15.0k
10.0k
5.0k
Counts
Data
Fit
Background
530.0
530.8
531.7
O 1s
525
530
535
Binding energy (eV)

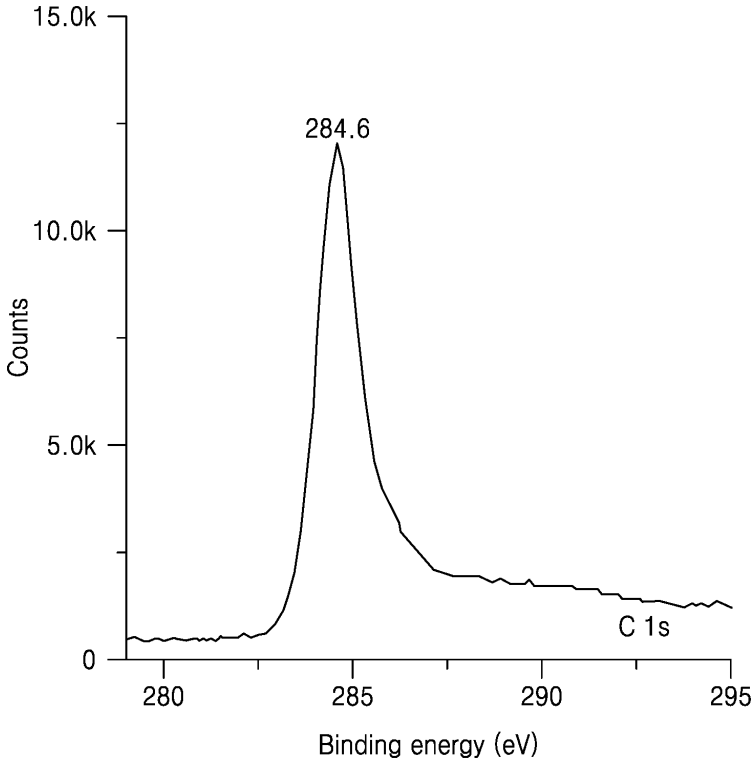
도면23a


90.0k
60.0k
30.0k
0.0
Counts
C1s
O1s
Fe2P
P2p
S2p
N1s
F-3
200
400
600
800
Binding energy (eV)

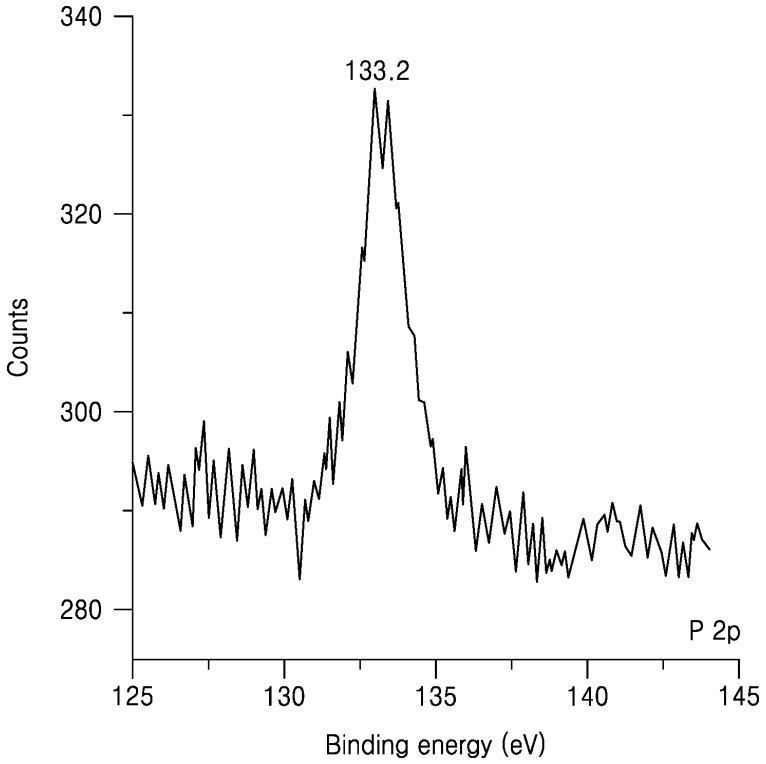
도면23b


Fe 2p
8.0k
6.0k
4.0k
2.0k
Counts
710.8
712.6
719.2
723.9
725.7
Data
Fit
Background
700
710
720
730
Binding energy (eV)

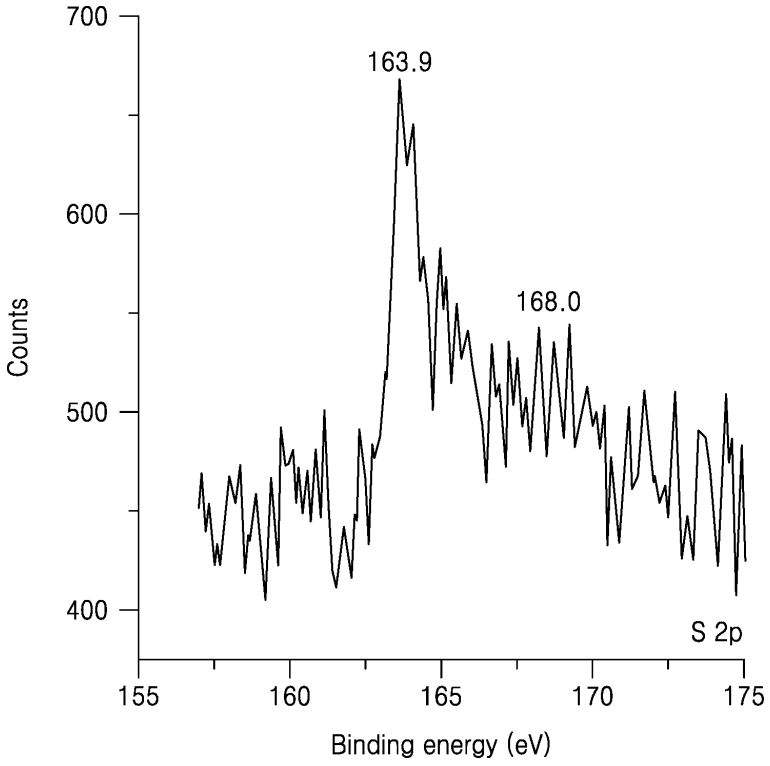
도면23c


15.0k
10.0k
5.0k
0
Counts
284.6
C 1s
280
285
290
295
Binding energy (eV)

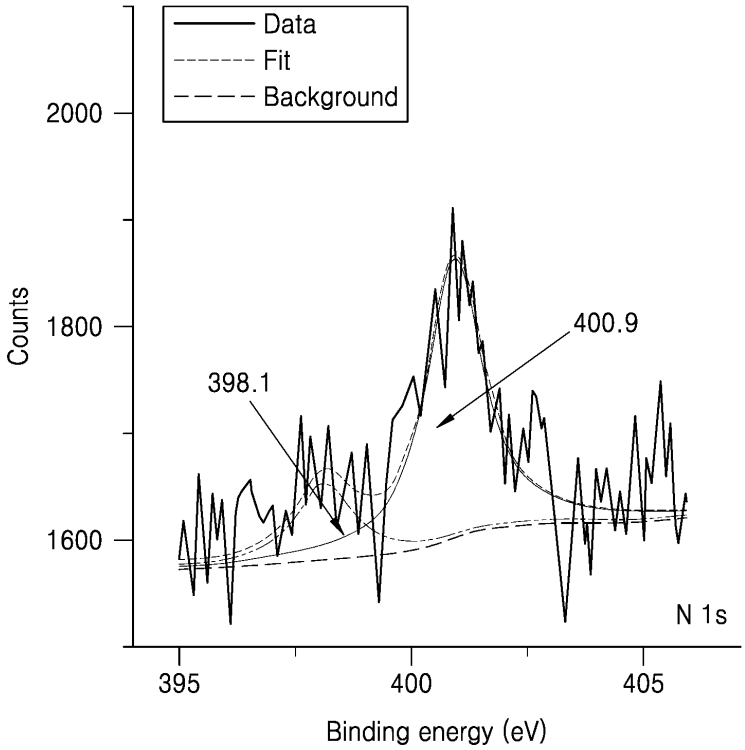
도면23d


340
320
300
280
Counts
133.2
P 2p
125
130
135
140
145
Binding energy (eV)

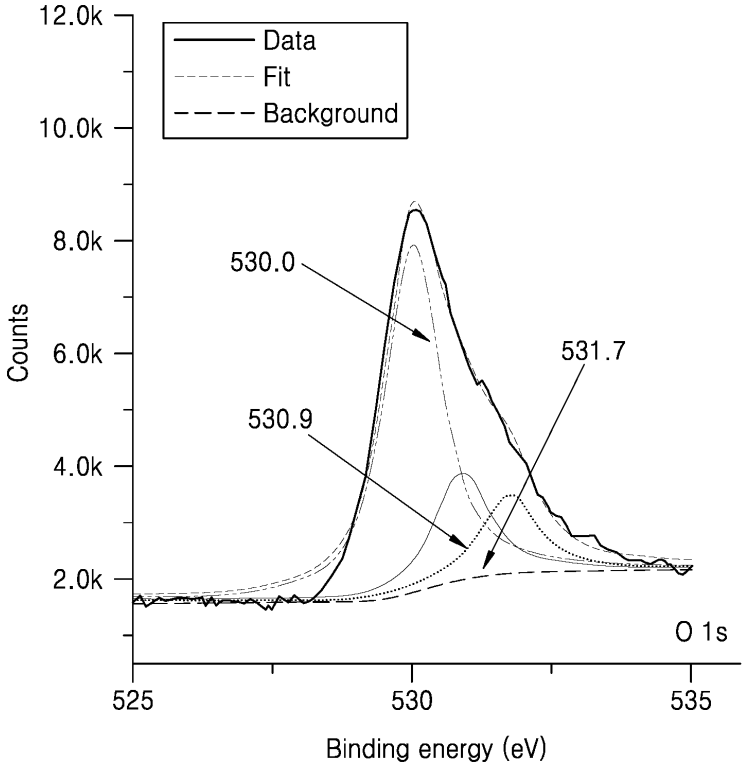
도면23e


700
600
500
400
Counts
163.9
168.0
S 2p
155
160
165
170
175
Binding energy (eV)

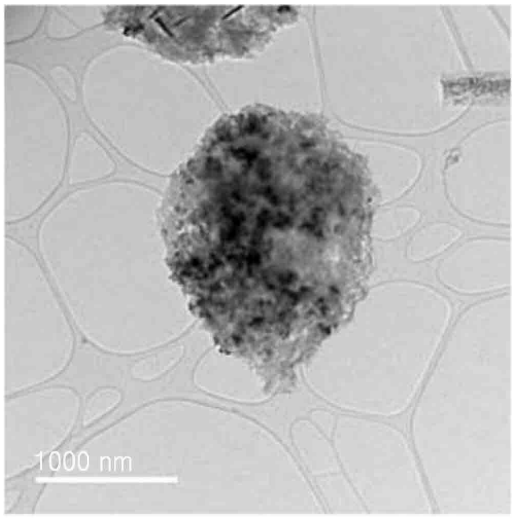
도면23f


Data
Fit
Background
2000
1800
1600
Counts
398.1
400.9
N 1s
395
400
405
Binding energy (eV)

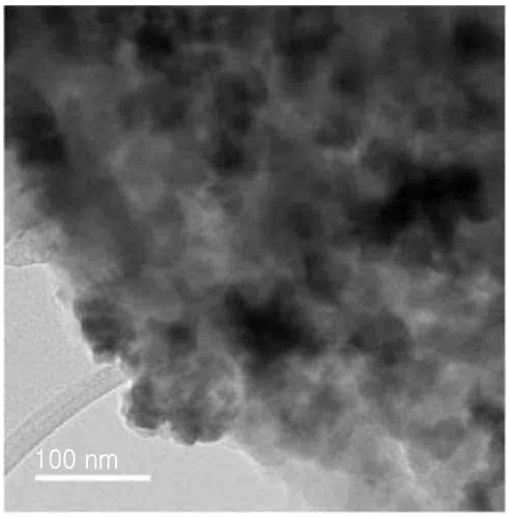
도면23g


Data
Fit
Background
12.0k
10.0k
8.0k
6.0k
4.0k
2.0k
Counts
530.0
530.9
531.7
O 1s
525
530
535
Binding energy (eV)

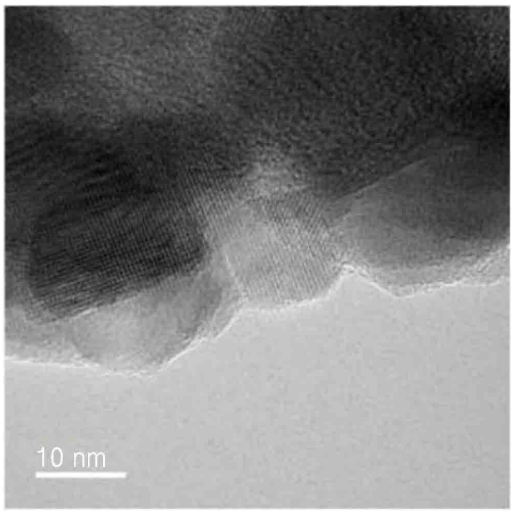
도면24a



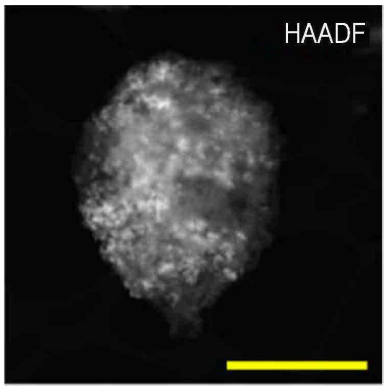
도면24b



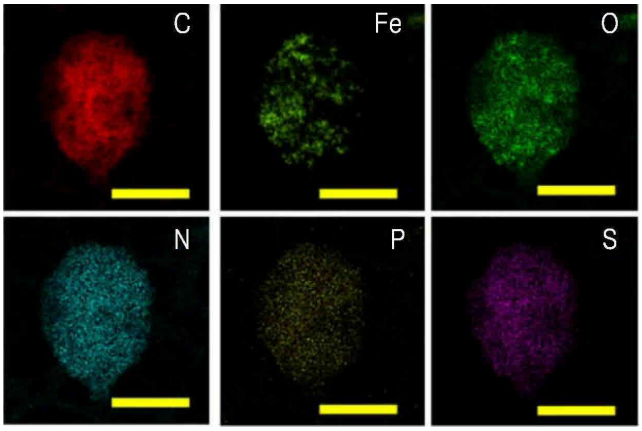
도면24c



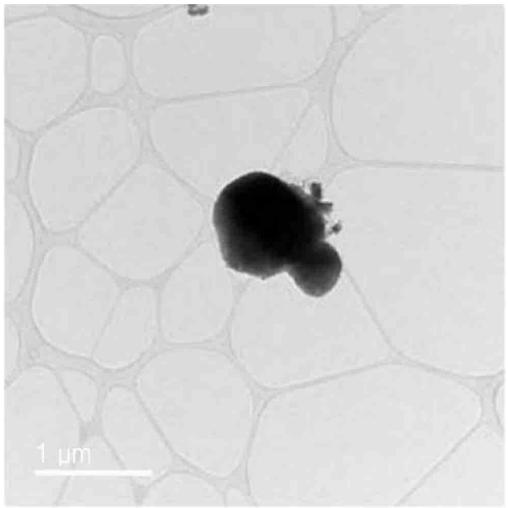
도면24d



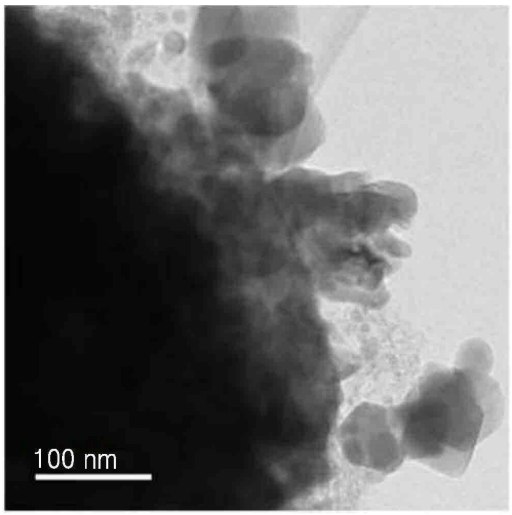
도면24e



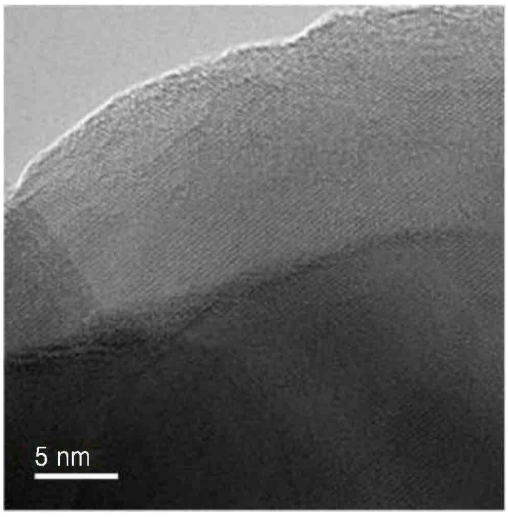
도면25a



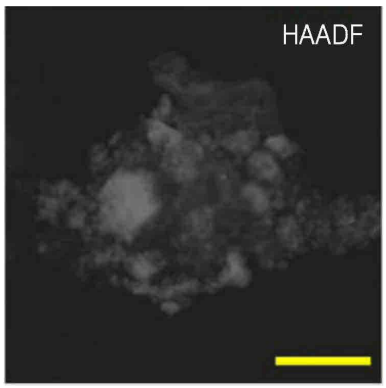
도면25b



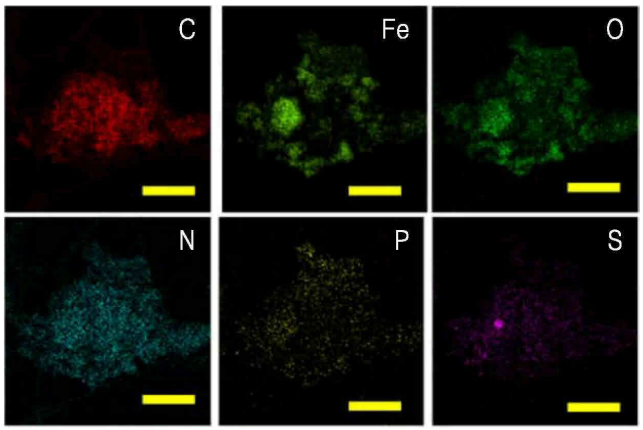
도면25c



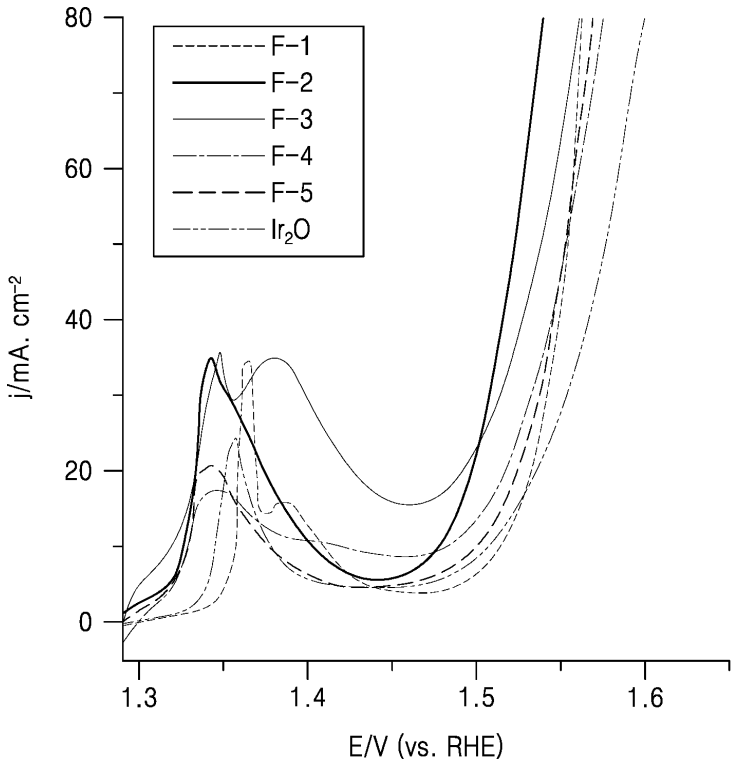
도면25d



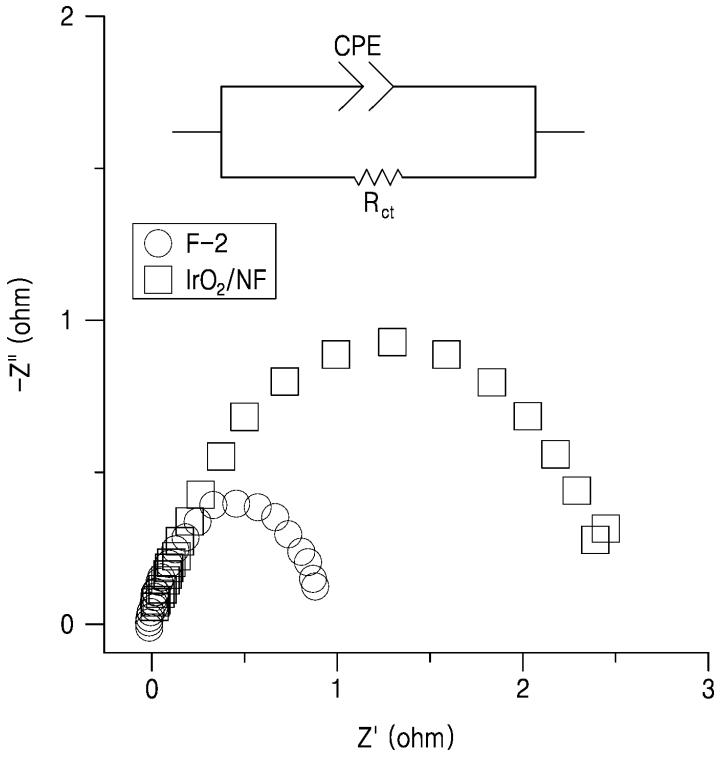
도면25e


C
Fe
O
N
P
S

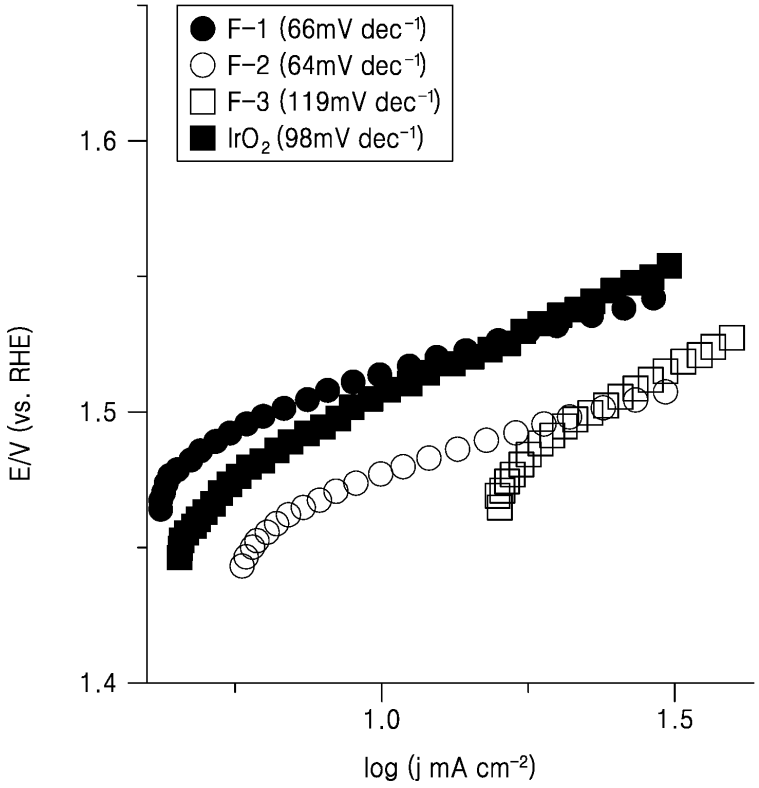
도면26a


F-1
F-2
F-3
F-4
F-5
Ir2O
j/mA. cm-2
E/V (vs. RHE)
80
60
40
20
0
1.3
1.4
1.5
1.6

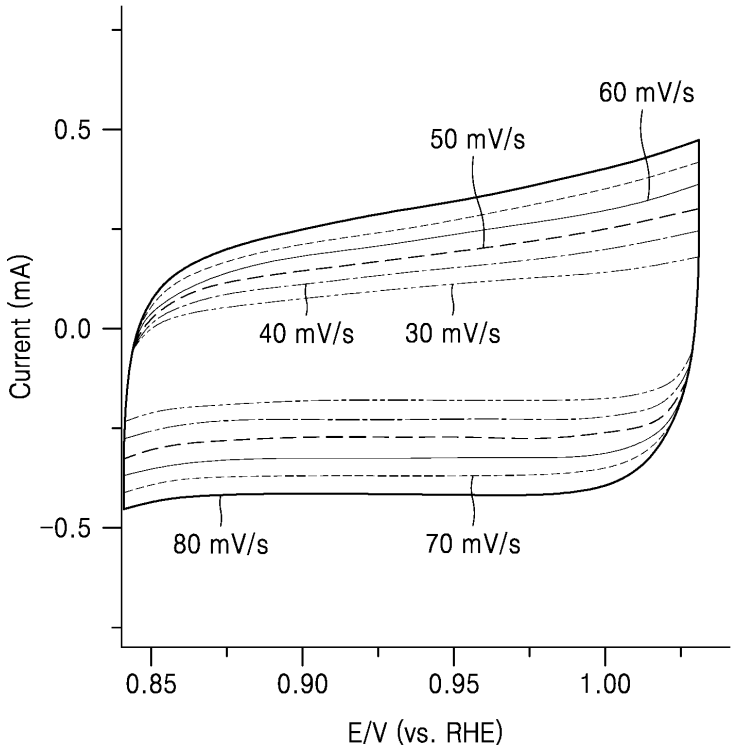
도면26b


CPE
R_{ct}
F-2
IrO_2/NF
-Z'' (ohm)
Z' (ohm)
0
1
2
3

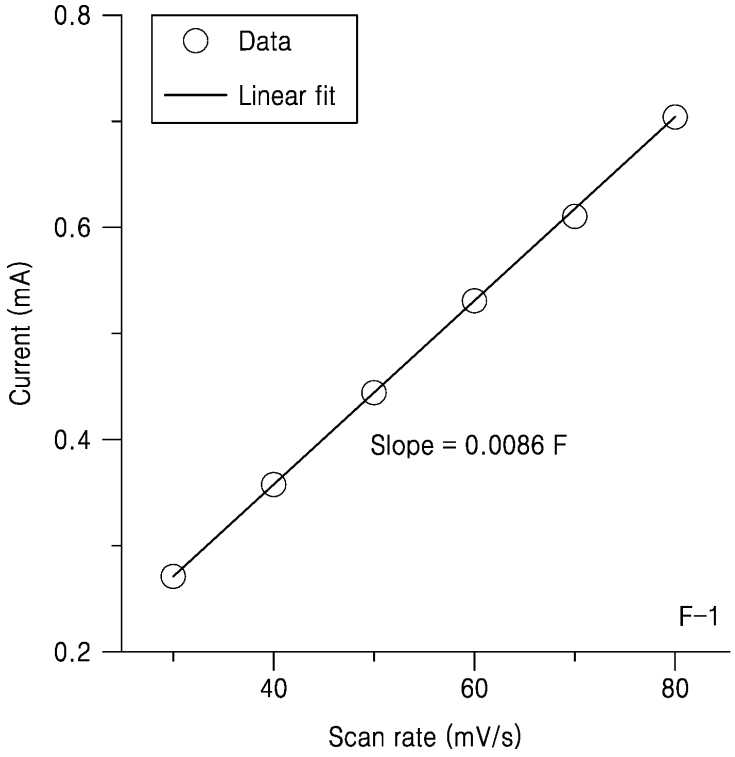
도면26c


F-1 (66mV dec^{-1})
F-2 (64mV dec^{-1})
F-3 (119mV dec^{-1})
IrO_2 (98mV dec^{-1})
E/V (vs. RHE)
log (j mA cm^{-2})
1.4
1.5
1.6
1.0
1.5

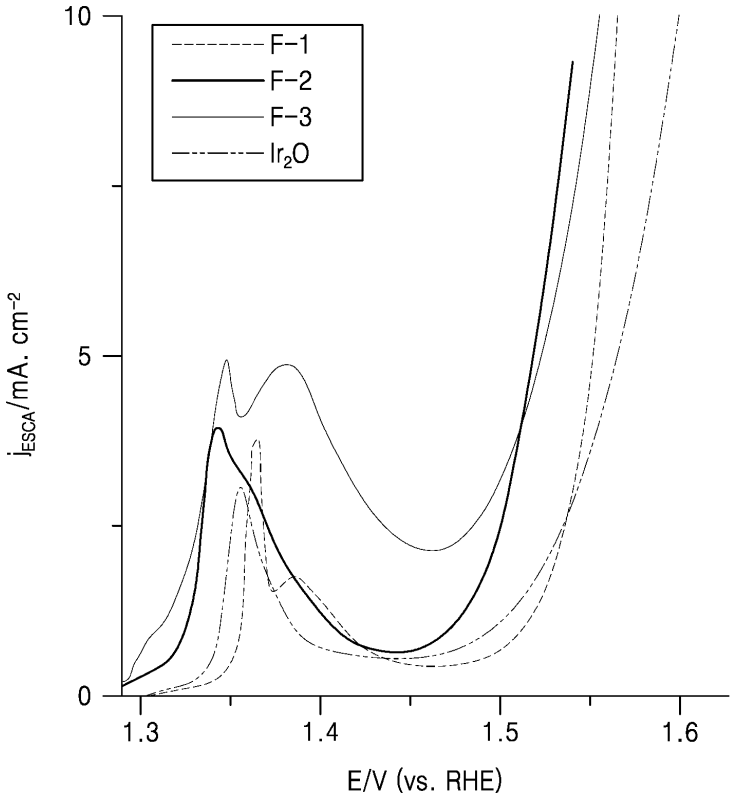
도면27a


60 mV/s
50 mV/s
40 mV/s
30 mV/s
80 mV/s
70 mV/s
0.5
0.0
-0.5
Current (mA)
0.85
0.90
0.95
1.00
E/V (vs. RHE)

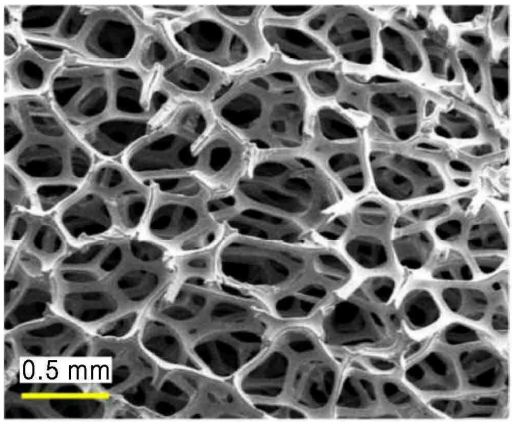
도면27b


Data
Linear fit
Slope = 0.0086 F
F-1
0.8
0.6
0.4
0.2
Current (mA)
40
60
80
Scan rate (mV/s)

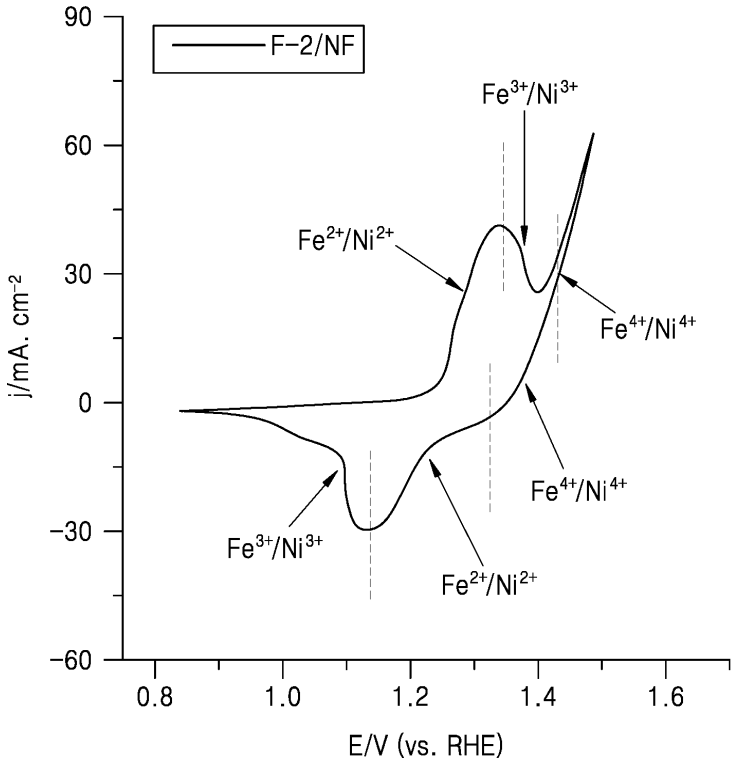
도면28



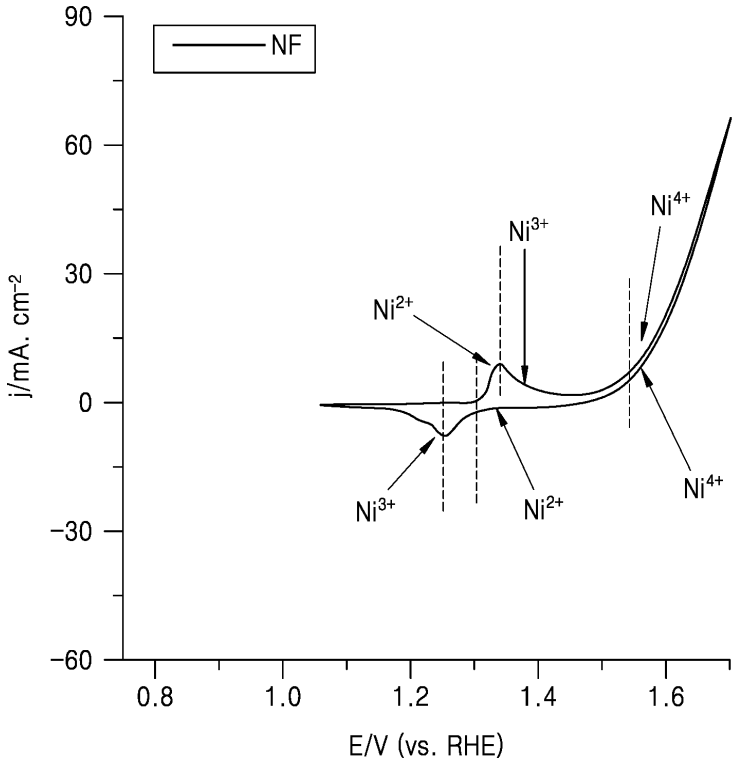
도면29



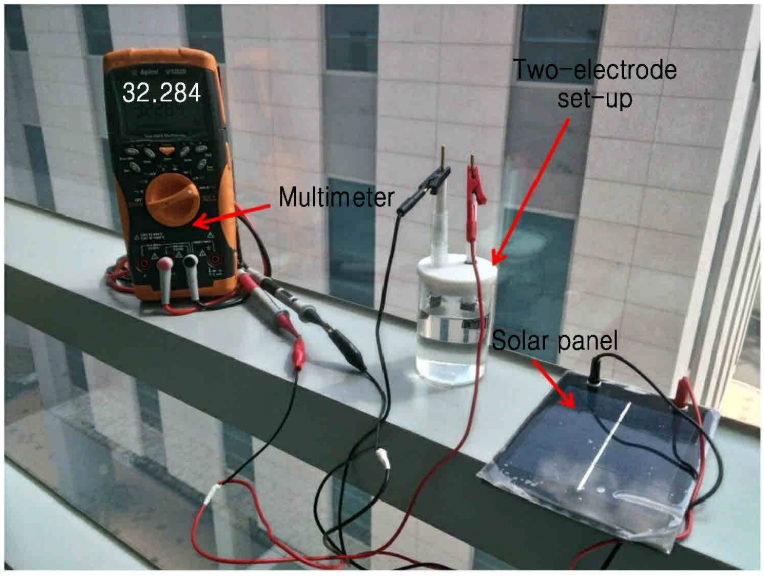
도면30a


F-2/NF
Fe3+/Ni3+
Fe2+/Ni2+
Fe4+/Ni4+
Fe4+/Ni4+
Fe3+/Ni3+
Fe2+/Ni2+
j/mA. cm-2
E/V (vs. RHE)
90
60
30
0
-30
-60
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6

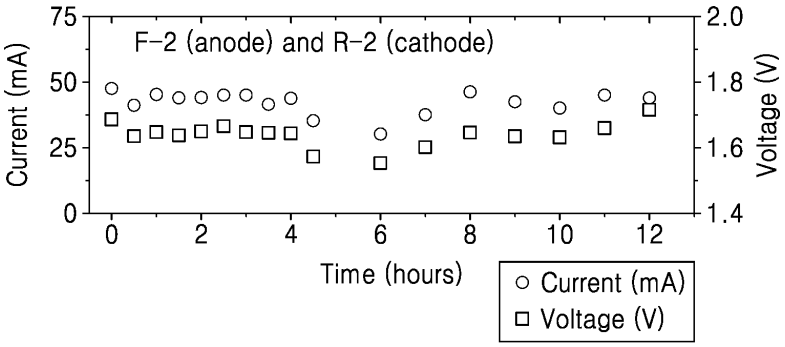
도면30b


NF
Ni4+
Ni3+
Ni2+
Ni3+
Ni2+
Ni4+
j/mA. cm-2
E/V (vs. RHE)
90
60
30
0
-30
-60
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6

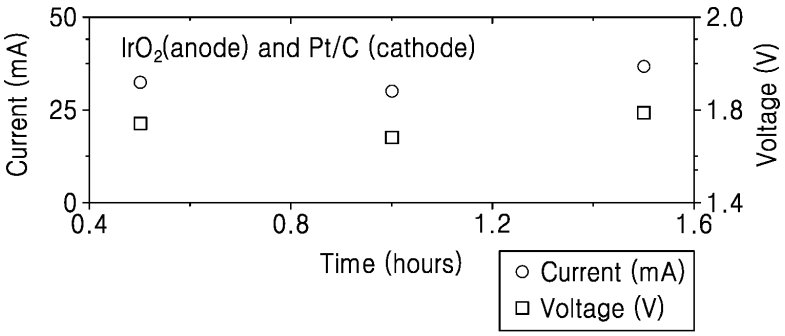
도면31a



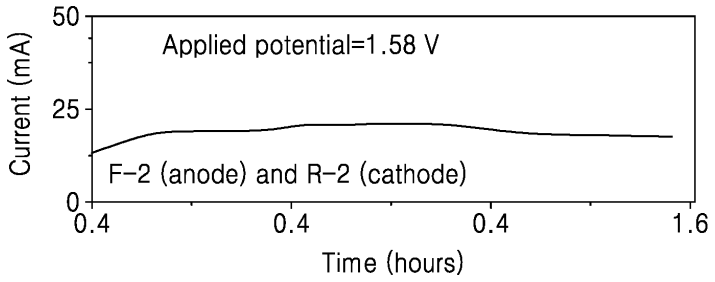
도면31b



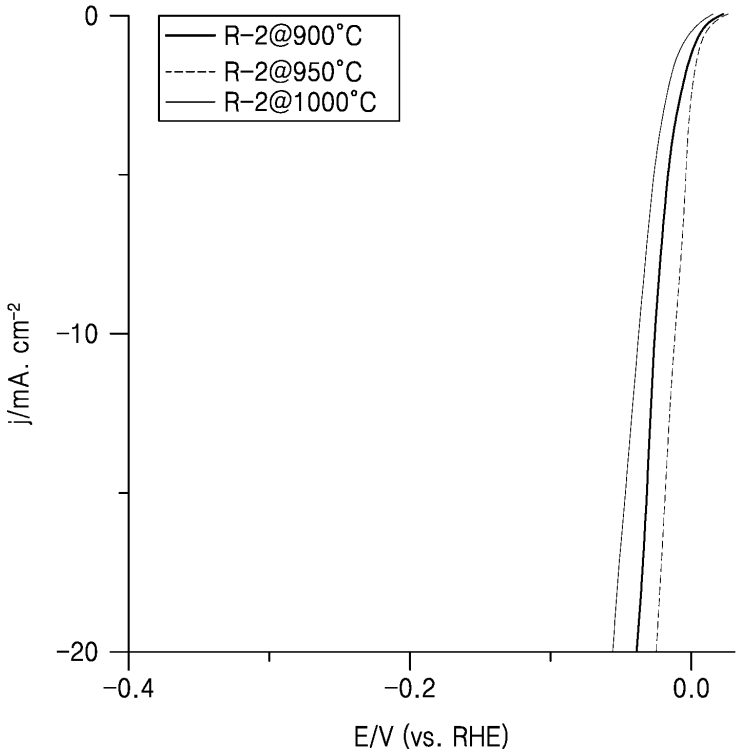
도면31c



도면31d


Applied potential=1.58 V
F-2 (anode) and R-2 (cathode)
Current (mA)
50
25
0
0.4
0.4
0.4
1.6
Time (hours)

도면32a


R-2@900°C
R-2@950°C
R-2@1000°C
0
-10
-20
j/mA. cm-2
-0.4
-0.2
0.0
E/V (vs. RHE)

도면32b

