



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0042878
(43) 공개일자 2025년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/16 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) *C25B 11/073* (2021.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)
B01J 21/18 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2023-0125419

(22) 출원일자 2023년09월20일

심사청구일자 2023년09월20일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

허승현

울산광역시 중구 학성로 1, 101동 1294호 (우정동, 마제스타워 울산)

정진석

울산광역시 남구 대학로 164, 103동 1202호 (무거동, 웰즈타워)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

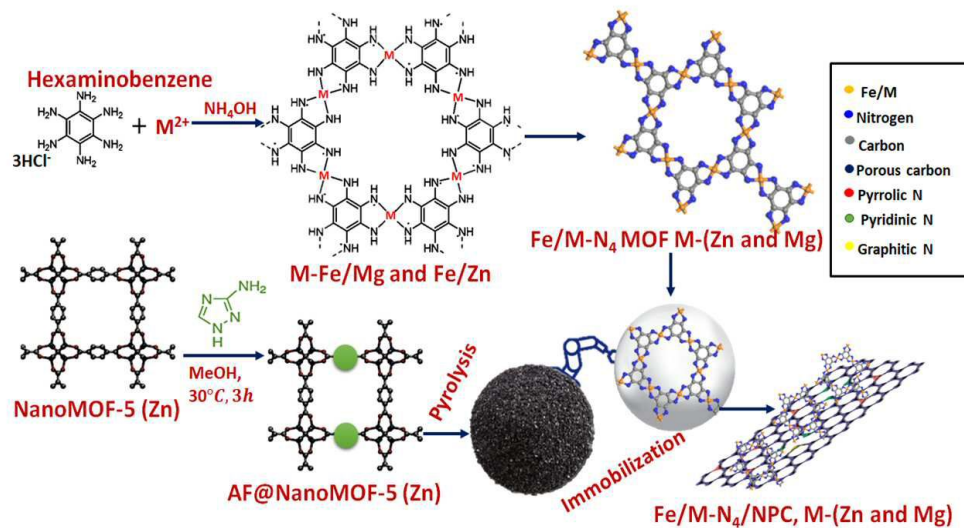
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 전도성 금속-유기 골격체 기반 전극 촉매, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 연료전지 및 수전해용 장치

(57) 요약

본 발명은 전도성 금속-유기 골격체 기반 전극 촉매, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 연료전지 및 수전해용 장치에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 수소생성반응(HER) 및 산소환원반응(ORR)의 이중 기능성을 가진 전도성 금속-유기 골격체 기반 촉매를 제공하며, 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체와 Fe/M(Mg 및 Zn)-N₄ 결합이 활성점으로 작용해 높은 전도도를 가지며 구조적 안정성이 개선되었다. 또한, 알칼리성 매질에서 우수한 활성, 내구성 및 메탄올 내성을 가지고 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/0244 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/343 (2013.01)
C25B 11/073 (2021.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
B01J 2531/22 (2013.01)
B01J 2531/26 (2013.01)
B01J 2531/842 (2013.01)

(72) 발명자

강성구

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 88, 109동 2301호 (울산 문수산 더샵)

최원목

울산광역시 남구 대공원로 207, 101동 403호 (신정동, 대공원 월드메르디앙)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711198674
과제번호	RS202300217778
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	친환경 수소산업 전주기 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2023.07.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341781
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(기술개발 지정2) 온사이트 수소 생산 촉매기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.11.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

물의 전기분해 반응을 촉진하는 전극 촉매에 있어서,

탄소 지지체; 및

상기 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체(Metal-organic framework, MOF) 화합물;을 포함하는, 전극 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은, 금속 이온 또는 클러스터; 및 상기 금속 이온 또는 클러스터와 d- π 결합을 형성하는 유기 리간드를 포함하는, 전극촉매

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속은 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn) 중의 하나인 제1 금속 및 철(Fe)을 포함하는, 전극 촉매.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 유기 리간드는 상기 금속 이온 또는 클러스터와 상기 d- π 결합을 형성하는 아민기(-NH-)를 포함하는, 전극 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 이온 또는 클러스터는 상기 아민기(-NH-) 4개와 결합하는, 전극 촉매.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 유기 리간드는 헥사아미노벤젠(hexaminobenzene, HAB) 및 헥사아미노트리페닐렌(hexaaminotriphenylene, HITP)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 전극 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는 질소(N)가 도핑된 다공성 탄소 구조체인 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소 지지체에 도핑된 질소(N)는 피리딘릭(pyridinic) 질소(N) 및 그래파이틱(graphitic) 질소(N)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은, 상기 탄소 지지체 표면에 결합된 2차원 나노시트 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은 상기 철과 상기 제1 금속을 1:0.8 내지 1:1.2 원자비율로 포함하는, 전극 촉매.

청구항 11

전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계;

탄소지지체를 형성하는 단계; 및

상기 금속-유기 골격체를 상기 탄소 지지체 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는, 촉매 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계;는,

철(Fe) 전구체 화합물, 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn) 중의 하나인 제1 금속 전구체 화합물을 제1 용매에 용해하여 제1 혼합용액을 형성하는 제1 단계;

상기 제1 혼합용액에 제1 유기 리간드를 첨가하여 제2 혼합용액을 형성하는 제2 단계; 및

상기 제2 혼합용액을 가열하는 용매열합성방법을 통해 상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 제3 단계;를 포함하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 철(Fe) 전구체 화합물 및 상기 제1 금속 전구체 화합물 각각은 아세트산염, 염화염, 질산염 및 금속 황산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 전극 촉매 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 제2 단계에서 상기 제1 유기 리간드를 첨가 한 후, 60 내지 90 °C에서 1 내지 3시간 동안 제1 열처리하여 상기 제2 혼합 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 상기 제2 혼합 용액을 80 내지 120 °C에서, 5 내지 9 시간 동안 제2 열처리하여 상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 탄소지지체를 형성하는 단계;는

제2 금속 전구체 화합물과 제2 유기 리간드를 제2 용매에 혼합한 후 반응시켜 제1 금속-유기 골격체를 합성하는 제4 단계;

상기 제1 금속-유기 골격체 및 아민기 함유 제3 유기 리간드를 제3 용매에 분산시킨 후 리간드 치환을 유도하여 상기 제2 금속의 이온 또는 클러스터; 및 이에 배위 결합하는 상기 제3 유기 리간드를 포함하는 제2 금속-유기

골격체를 형성하는 제5 단계; 및

상기 제2 금속-유기 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 탄소지지체를 형성하는 제6 단계;를 포함하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제2 금속-유기 골격체에 대한 탄화는 700 내지 1100 °C에서 2 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 전도성 금속-유기 골격체를 상기 탄소 지지체 표면에 결합시키는 단계;는

상기 탄소 지지체 및 상기 제1 전도성 금속-유기 골격체를 제4 용매에 분산시켜 제3 혼합용액을 형성하는 단계; 및

상기 제3 혼합용액을 초음파 처리하는 단계;를 포함하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제4 용매는 아세토나이트릴(acetonitrile) 및 에탄올을 9 내지 5 : 1 비율로 혼합한 것을 특징으로 하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 초음파 처리를 4 내지 8시간 처리하는 것을 특징으로 하는, 전극 촉매 제조방법.

청구항 21

전해질;

상기 전해질을 사이에 두고 서로 이격된 제1 및 제2 전극을 포함하고,

상기 제1 및 제2 전극 중 하나 이상은 제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항에 따른 전극 촉매를 포함하는, 연료전지.

청구항 22

전해질;

상기 전해질을 사이에 두고 서로 이격된 제1 및 제2 전극을 포함하고, 상기 제1 및 제2 전극 중 하나 이상은 제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항에 따른 전극 촉매를 포함하는, 수전해용 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 생성 반응(HER) 및 산소 환원 반응(ORR)을 촉진할 수 있는 전도성 금속-유기 골격체 화합물(Metal-organic framework, MOF)을 포함하는 전극 촉매, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 수전해용 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 수요 증가와 환경 위기를 해결할 수 있는 방법으로 수전해 기술과 연료 전지를 통한 친환경 재생 에너지에 많은 이목이 집중되고 있다. 수전해 기술은 수소 에너지의 효율적인 생산, 운송 및 저장이 가능한 유망한 기

술 중 하나로 부상하고 있다. 수전해 공정은 수소생성반응(HER)과 산소생성반응(OER)으로 구성이 되어있다, 그러나 실제 적용에서는 수소생성반응 및 산소생성반응의 반응속도가 느려 장치 효율이 떨어지는 문제점이 있다. 백금(Pt)과 같은 귀금속을 활용하면 높은 활성화 효율을 얻을 수 있지만, 고비용과 매장량의 한계로 인해 산업 구조 요건을 충족하기 어렵다. 따라서 백금(Pt)만큼의 우수한 성능을 보유하면서 저렴한 촉매가 필요한 실정이다.

[0003] 반면에, 연료전지는 전기화학적 반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 기술로 에너지 변환 효율이 가장 높은 기술이다. 연료전지는 산소환원반응(ORR)을 하는 음극과 수소산화반응(HRR)하는 양극으로 구성된다. 산소환원반응의 속도가 매우 느려 백금과 같은 백금과 같은 귀금속이 아닌 경우에는 활발한 활성을 도출하기 어렵다.

[0004] 고효율 수소생성반응 및 산소환원반응을 위해선 효율적인 촉매를 탐색하는 것이 중요하다. 금속-유기 골격체(MOF)는 금속 이온 또는 클러스터와 유기 리간드의 배위결합에 의해 형성된다. 금속-유기 골격체는 비편재화 된 전자를 유도하여 우수한 전자적 특성을 촉진한다. 우수한 전기적 특성으로 인해 전기 관련 장치에 활용하기 이상적이다. 또한, 금속-유기 골격체의 다공성 구조는 금속 이온 및 클러스터와 유기 리간드 결합을 통해 전하 수송 경로를 생성하는데 용이해서 높은 촉매 활성을 제공하는데 유리하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1772590호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체(Metal-organic framework, MOF) 화합물을 포함하는 전극 촉매를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 전극 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전극 촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전극 촉매를 포함하는 수전해용 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체(Metal-organic framework, MOF) 화합물을 포함하는 전극 촉매를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계; 탄소지지체를 형성하는 단계; 및 상기 금속-유기 골격체를 상기 탄소 지지체 표면에 결합시키는 단계;를 포함하는 전극 촉매 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 전해질, 상기 전해질을 사이에 두고 서로 이격된 제1 및 제2 전극을 포함하고, 상기 제1 및 제2 전극 중 하나 이상은 전극 촉매를 포함하는 연료전지 및 수전해용 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 수소생성반응(HER) 및 산소환원반응(ORR)의 이중 기능성을 가진 전도성 금속-유기 골격체 기반 촉매를 제공하며, 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체와 Fe/M(Mg 및 Zn)-N₄ 결합이 활성점으로 작용해 높은 전도도를 가지며 구조적 안정성을 개선시킬 수 있다. 또한, 알칼리성 매질에서 우수한 활성, 내구성 및 메탄올 내성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 전극 촉매의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

- 도 2는 본 발명에 따른 실시예의 X선 회절 분석(XRD) 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 라만분광법(raman spectroscopy) 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광분석(XPS) 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광분석 고분해능 C 1s 스펙트럼 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예의 수소생성반응(HER) 성능 평가 결과이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예의 HER 장기 안정성 평가 결과이다.
- 도 8은 HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 HER 메커니즘을 설명하기 위한 그림이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예의 산소환원반응(ORR) 성능 평가 결과이다.
- 도 11은 HAB-3@NPC의 ORR 안정성 평가 결과이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 실시예의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 그래프이다.
- 도 13은 HAB-3@NPC의 ORR 메커니즘을 설명하기 위한 그림이다.
- 도 14는 HAB-3@NPC의 물분해 전지(OWS) 및 막전극메모브레인(MEA) 성능 평가 결과이다.
- 도 15는 본 발명에 따른 실시예의 부분 상태 밀도(PDOS) 결과 그래프이다.
- 도 16은 본 발명에 따른 실시예의 전극 촉매의 형성 에너지를 비교한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0016] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0017] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0018] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 실시예에 따른 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체 화합물이 포함된 전극 촉매의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- [0020] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체 화합물이 포함된 전극 촉매의 제조방법은, 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계; 탄소지지체를 형성하는 단계; 및 상기 금속-유기 골격체를 상기 탄소 지지체 표면에 결합시키는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0021] 상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 단계는, 철(Fe) 전구체 화합물, 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn) 중의 하나인 제1 금속 전구체 화합물을 제1 용매에 용해하여 제1 혼합용액을 형성하는 제1 단계; 상기 제1 혼합용액에 제1 유기 리간드를 첨가하여 제2 혼합용액을 형성하는 제2 단계; 및 상기 제2 혼합용액을 가열하는 용매열합성방법을 통해 상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성하는 제3 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 제2 단계에서, 상기 철(Fe) 전구체 화합물 및 상기 제1 금속 전구체 화합물 각각은 아세트산염, 염화염, 질산염 및 금속 황산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 철(Fe) 전구체 화합물 및 상기 제1 금속 전구체 화합물은 질산염이 사용될 수 있다.
- [0023] 상기 제2 단계에서, 상기 제1 유기 리간드를 첨가 한 후, 약 60 내지 90 °C에서 1 내지 3시간 동안 제1 열처리하여 상기 제2 혼합 용액을 형성할 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 열처리는 약 70 °C에서 2 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 제1 열처리 온도가 90 °C를 초과하면 상기 혼합 용액에서 인화성 가스가 생성될 수 있다.
- [0024] 상기 제3 단계에서, 상기 제2 혼합 용액을 약 80 내지 120 °C에서, 5 내지 9 시간동안 제2 열처리하여 상기 전도성 금속-유기 골격체를 형성할 수 있다. 일 실시예로, 상기 제2 열처리는 약 100 °C에서 7 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 제2 열처리 온도가 80 °C 미만이면 상기 전도성 금속-유기 골격체가 형성되지 않을 수 있다. 상기 제2 열처리 온도가 120 °C를 초과하면 상기 전도성 금속-유기 골격체 구조가 불안정해 질 수 있다.
- [0025] 상기 탄소지지체를 형성하는 단계는, 제2 금속 전구체 화합물과 제2 유기 리간드를 제2 용매에 혼합한 후 반응시켜 제1 금속-유기 골격체를 합성하는 제4 단계; 상기 제1 금속-유기 골격체 및 아민기가 함유된 제3 유기 리간드를 제3 용매에 분산시킨 후 리간드 치환을 유도하여 상기 제2 금속의 이온 또는 클러스터 및 이에 배위 결합하는 상기 제3 유기 리간드를 포함하는 제2 금속-유기 골격체를 형성하는 제5 단계; 및 상기 제2 금속-유기 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 탄소 지지체를 형성하는 제6 단계;를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 제2 금속-유기 골격체에 대한 탄화는 약 700 내지 1100 °C에서 2 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 탄화는 약 950 °C에서 4시간 동안 수행할 수 있다. 상기 탄화 온도가 700 °C 미만이면 낮은 온도로 인해 탄화가 제대로 진행이 되지 않을 수 있다. 상기 탄화 온도가 1100 °C 초과하면 구조가 변형될 수 있고, 탄화가 불완전하게 진행될 수 있다.
- [0027] 상기 전도성 금속-유기 골격체를 상기 탄소 지지체 표면에 결합시키는 단계는, 상기 탄소 지지체 및 상기 제1 전도성 금속-유기 골격체를 제4 용매에 분산시켜 제3 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 제3 혼합용액을 초음파 처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 제4 용매는 아세토나이트릴(acetonitrile) 및 에탄올을 9 내지 5 : 1 비율로 혼합할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 아세토나이트릴 및 에탄올은 9 : 1 비율로 혼합할 수 있다.
- [0029] 상기 초음파 처리를 4 내지 8시간 동안 처리할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 초음파 처리를 약 6 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따른 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체 화합물 전극 촉매는, 앞에서 설명된 방법으로 제조될 수 있고, 탄소 지지체; 및 상기 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체(Metal-organic framework, MOF) 화합물;을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은, 상기 탄소 지지체 표면에 결합된 2차원 나노시트 구조를 가질 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은, 금속 이온 또는 클러스터; 및 상기 금속 이온 또는 클러스터와 d- π 결합을 형성하는 유기 리간드를 포함할 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 금속은 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn) 중의 하나인 제1 금속 및 철(Fe)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속-유기 골격체 화합물은 상기 철과 상기 제1 금속을 1:0.8 내지 1:1.2 원자비율로 포함할 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 리간드는 상기 금속 이온 또는 클러스터와 상기 d- π 결합을 형성하는 아민기(-NH-)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 이온 또는 클러스터는 상기 아민기(-NH-) 4개와 결합할 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 리간드는 헥사아미노벤젠(hexaminobenzene, HAB) 및 헥사아미노트리페닐렌(hexaaminotriphenylene, HITP)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 예를 들면 상기 유기 리간드는 헥사아미노벤젠을 사용할 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 지지체는 질소(N)가 도핑된 다공성 탄소 구조체 일 수 있다. 예를 들어, 상기

탄소 지지체에 도핑된 질소(N)는 피리딘릭(pyridinic) 질소(N) 및 그래파이틱(graphitic) 질소(N)를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 탄소 지지체 표면에 결합된 전도성 금속-유기 골격체 화합물 전극 촉매는 연료전지 또는 수전해 장치의 전극 소재로 적용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 실시예에 따른 연료전지 또는 수전해용 장치는, 전해질; 상기 전해질을 사이에 두고 서로 이격된 제1 및 제2 전극을 포함하고, 상기 제1 및 제2 전극 중 하나 이상은 상기 전극 촉매를 포함할 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 및 제2 전극 중 하나가 상기 전극 촉매를 포함할 수도 있고, 모두가 전극 촉매를 포함할 수도 있다.

[0037] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0038] <실시예 1> 전도성 금속-유기 골격체 제조(Zn)

[0039] 전도성 금속-유기 골격체는 금속 전구체와 유기 리간드를 혼합한 뒤, 용매열합성으로 제조하였다.

[0040] 질산제이철 9수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 대정화금) 및 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 대정화금)을 각각 30 mg을 10 mL의 폴리비닐피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone, PVP, Sigma-Aldrich)이 함유된 증류수에 첨가하여 약 10분간 교반하여 제1 혼합용액을 제조하였다. 상기 제1 혼합용액에 적당량의 암모니아수 및 1-메틸 2-피롤리논(1-methyl 2-pyrrolidinone, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, Sigma-Aldrich)에 첨가된 1,2,3,4,5,6-벤젠헥사아민(1,2,3,4,5,6-benzenhexamine, HAB, Toronto research chemicals)을 상기 제1 혼합용액에 첨가하고 70 °C에서 2 시간 동안 열처리를 진행하여 제2 혼합용액을 제조하였다. 상기 제2 혼합용액을 100 °C에서 7 시간 동안 용매열합성을 수행하였다. 상기 용매열합성을 통해 발생한 침전물을 증류수에 세척한 뒤, 진공 분위기에서 70 °C에서 12 시간 동안 건조하여 전도성 금속-유기골격체(이하 'HAB-2')를 수득하였다.

[0041] <실시예 2> 전도성 금속-유기 골격체(Mg)

[0042] 상기 실시예 1에서 질산아연 6수화물 대신에 아세트산 마그네슘 4수화물($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 금속-유기 골격체(이하 'HAB-3')를 제조하였다.

[0043] <비교예 1> 전도성 금속-유기 골격체

[0044] 상기 실시예 1에서 질산아연 6수화물을 첨가하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전도성 금속-유기 골격체를 제조(이하 'HAB-1')하였다.

[0045] <실시예 3> 탄소 지지체 제조

[0046] 탄소 지지체는 아연과 리간드가 배위결합 하여 아연 기반인 제1 금속-유기 골격체를 형성하고, 리간드를 치환하여 아민기가 결합된 제2 금속-유기 골격체를 형성한 뒤, 상기 제2 금속-유기 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 탄소 지지체를 제조하였다.

[0047] 4.0 mmol의 질산아연 6수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 대정화금) 및 2.0 mmol의 1,4-벤젠디카르복실산(1,4-benzenedicarboxylic acid, 1,4H₂BDC, Sigma-Aldrich) 및 29 mL의 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF, Sigma-Aldrich)를 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 30분 동안 교반하여 반응용액을 제조하였다. 상기 반응용액에 2.2 mL의 트리에틸아민(Triethylamine, TEA) 및 11.0 mL의 DMF를 첨가하여 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물에 1.5 mmol의 과산화수소를 첨가한 뒤, DMF와 클로로포름(chloroform)으로 세척하였다. 상기 세척된 침전물을 클로로포름에 24시간 담가둔 뒤, 진공 분위기에서 99 °C, 12 시간 동안 건조시켜 제1 금속-유기 골격체를 수득하였다.

[0048] 0.4 g의 상기 제1 금속-유기 골격체를 200 mL의 메탄올에 분산시키고, 1.1 g의 아트라진(atz)를 첨가하였다. 상기 용액을 50 °C에서 24시간 동안 열처리를 진행하였다. 반응물을 메탄올로 세척하고 진공 분위기에서 70 °C에서 3일간 건조시켜 제2 금속-유기 골격체를 수득하였다.

[0049] 1.6 g의 상기 제2 금속-유기 골격체를 1 °C/분의 승온 속도로, 아르곤 분위기에서 950 °C, 4시간 동안 탄화시켜 질소(N)가 도핑된 탄소 지지체(이하 'NPC')를 제조하였다.

[0050] <실시예 4> 탄소 지지체 및 전도성 금속-유기 골격체 결합

- [0051] 아세토니트릴(acetonitrile) 및 에탄올을 9:1로 혼합한 유기 용매에 상기 탄소 지지체를 분산시켰다. HAB-2를 첨가하여 6 시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 에탄올로 세척 후 동결건조를 진행하여 탄소 지지체 표면에 전도성 금속-유기 골격체가 결합된 전극 촉매를 제조(이하 'HAB-2@NPC')하였다.
- [0052] <실시예 5> 탄소 지지체 및 전도성 금속-유기 골격체 결합
- [0053] 상기 실시예 4에서 HAB-2 대신에 HAB-3을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 탄소 지지체 표면에 전도성 금속-유기 골격체가 결합된 전극 촉매를 제조(이하 'HAB-3@NPC')하였다.
- [0054] <비교예 2> 탄소 지지체 및 전도성 금속-유기 골격체 결합
- [0055] 상기 실시예 4에서 HAB-2 대신에 HAB-1을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 탄소 지지체 표면에 전도성 금속-유기 골격체가 결합된 전극 촉매를 제조(이하 'HAB-1@NPC')하였다.
- [0056] <실시예 6> HAB-3@NPC 전극 촉매를 사용한 물분해 전지(OWS) 제작
- [0057] 물분해 전지(Overall water-splitting cell, OWS)는 Pt/C를 수소발생극으로, HAB-3@NPC 전극 촉매를 산소발생극으로 사용하여 각각 니켈 폼(Sigma-Aldrich, 3 cm*3cm, 1.6mm 두께)에 코팅한 후, 1M KOH를 전해액으로 사용하여 제작하였다.
- [0058] <실시예 7> HAB-3@NPC 전극 촉매를 사용한 막전극어셈블리(MEA) 제작
- [0059] HAB-3@NPC 전극 촉매와 이오노머(ionomer) 용액(5 wt% Nafion™ perfluorinated resin solution, Sigma-Aldrich)을 중량비 3.5:1 비율로 이소프로필알콜/초순수가 9:1로 혼합된 용매에 넣은 후 초음파로 2시간 처리하여 촉매 잉크를 제조하였다. 제조된 촉매 잉크를 3 mg/cm² 로딩 질량으로 음극에 도포하고, 20 wt% Pt/C(Johnson Matthey) 촉매 잉크를 0.8 mg/cm² 로딩 질량으로 양극에 도포하였다. 제작된 음이온교환막을 60 °C의 3M KOH에 24 시간 동안 담근 후 0.1 MPa의 압력 하에서 두 장의 가스 확산 탄소층 종이 사이에 놓아 막전극어셈블리(MEA) 전극을 형성하였다. 연료전지 테스트는 제작된 MEA를 이용하여 각각 80 °C에서 수소 및 산소 가스를 이용하여 수행되었다.
- [0060] <실험예 1> 구조 분석
- [0061] 도 2는 본 발명에 따른 실시예의 X선 회절 분석(XRD) 그래프이다. 도 2(a)는 HAB-1, HAB-2 및 HAB-3의 XRD 회절 패턴 그래프이다. HAB-1의 회절 패턴은 층상 구조를 가진 육방정계(hexagonal) 2차원 구조와 일치하였다. HAB-1은 2θ가 7.89 내지 30.8에서 뚜렷한 회절 피크(peak)를 가지며, 상기 피크는 Fe₃(HAB)₂의 P6/mmm 스페이스 그룹(space group)을 가진 육방정계의 (100), (200) 및 (001)면에 해당되었다. 2 θ가 7.89 내지 15.9 일 때의 회절 피크는 (100) 및 (200) 격자 면에 대한 것이며, 이는 장범위(long-range)에서 규칙적인 배열을 가지는 것을 의미한다. 2θ가 24.8 일 때의 피크는 상기 육방정계의 (001) 면으로, Fe₃(HAB)₂의 적층 구조를 나타낸다. HAB-2 및 HAB-3의 회절 패턴은 HAB-1의 회절 패턴과 거의 일치하는 것을 통해 HAB-2 및 HAB-3의 아연 및 마그네슘은 Fe₃(HAB)₂ 결정 구조에 영향을 끼치지 못하는 것을 확인하였다. HAB-2 및 HAB-3의 회절 패턴은 HAB-1의 회절 패턴의 피크 위치와 강도는 작은 차이점이 있고, 철(Fe)의 일부를 아연(Zn) 및 마그네슘(Mg)으로 동형치환되었기 때문이다.
- [0062] 도 2(b)는 NPC, HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 XRD 회절 패턴 그래프이다. NPC의 회절 패턴 중 2θ가 25.7 및 42.92 일 때의 피크는 각각 흑연 탄소의 (002) 및 (100)면을 나타낸다. HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 24.03에서 관찰된 넓은 피크는 (002) 면에 해당하며, 비정질 특성을 가지고 있음을 나타낸다. HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 회절 패턴에서는 HAB-1, HAB-2 및 HAB-3의 회절 피크가 관찰되지 않았고, 전도성 금속-유기 골격체가 탄소 지지체와 결합이 잘 되었음을 의미한다.
- [0063] 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 라만(Raman) 스펙트럼이다. 탄소 기반 촉매의 결정성은 라만 스펙트럼의 G 피크 강도인 I_G와 D 피크의 강도인 I_D를 통한, I_D/I_G의 값으로 판단한다. 1331.49 cm⁻¹는 D 피크로, 탄소의 구조적 결함을 나타내고, 1591.68 cm⁻¹는 G 피크로 탄소에 흑연 결정성을 나타낸다. HAB-1@NPC, HAB-2@NPC, HAB-3@NPC 및 NPC의 I_D/I_G의 값은 각각 1.037, 1.005, 0.98, 1.078로 HAB-3@NPC가 HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 NPC보다 낮았다. 흑연 결정성을 많이 가질수록 HER와 ORR의 성능을 향상시키기 유리하다.

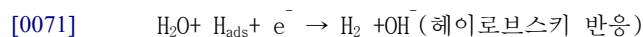
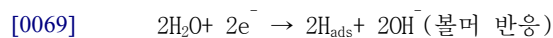
[0064] 도 4는 HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 X선 광전자 분광분석(XPS) 분석 그래프이다. XPS 분석을 통해 철(Fe), 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 질소(N) 및 탄소(C)의 존재를 확인하였다. 도 4(a) 및 (c)에서는 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC의 Fe^{2+} , Fe^{3+} 의 피크가 관찰되었고, 도 4(b)에서는 HAB-2@NPC의 Zn 2p 피크, 도 4(d)에서는 Mg^{2+} 피크가 관찰되었다. 도 4(e)에서는 HAB-3의 N 1s 스펙트럼으로 각각의 398.60 eV, 400.49 eV, 399.66 eV, 401.58 eV, 및 404.04 eV 피크는 피리딘릭(pyridinic) N, 피롤릭(pyrrolic) N, 메탈릭(metallic) N, 그래파이틱(graphitic) N 및 산화된(oxidized) N으로 4개의 결합 에너지(binding energy)를 확인하였다. 피롤릭 N 및 피리딘릭 N은 주요 활성점으로 인접한 두 개의 탄소와 결합하여 Fe, Mg 및 Zn 금속 노드의 고정 부위 역할을 한다. 그리고 탄소 육각형 고리에서 C 원자를 치환한 그래파이틱 N은 활성점 역할을 할 수 있다.

[0065] 도 5에서는 HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 탄소의 결합 정도를 분석하기 위해 XPS로 고분해능 조건에서 C 1s 스펙트럼을 분석하였다. HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 XPS C 스펙트럼은 도 5(a), (b) 및 (c)에서 확인하였다. 2차원 기반 탄소 물질은 C-C(sp_2)/C-C(sp_3) 비율로 결합 정도를 파악할 수 있다. 계산된 C-C(sp_2)/C-C(sp_3) 비율은 도 5(d)에 도시하였다. HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 C-C(sp_2)/C-C(sp_3) 비율은 각각 2.2, 2.17 및 1.24로 결합의 정도가 낮을수록 높은 활성성을 가지며 이는 라만 분석의 결과와 일치하였다. 탄소의 결합은 반응물 흡착을 촉진하고, 촉매 표면과 중간체 사이의 전자 이동을 촉진하여 HER 및 OER 반응을 가속할 수 있다.

[0066] <실험예 2> 수소생성반응(HER) 성능 평가

[0067] 도 6은 본 발명에 따른 실시예의 HER 성능 평가 결과로 1.0M KOH에서 3 전극 프로브(probe)를 통해 평가하였다. 도 6(a)는 본 발명의 실시예의 선형주사전위법(LSV) 분극 곡선으로, 모든 분극 곡선은 5 mV/s의 스캔 속도로 기록하였다. HAB-3@NPC-3는 HAB-1, HAB-2, HAB-3, HAB-1@NPC 및 HAB-2@NPC과 비교했을 때 우수한 활성 특성을 보였다. 도 6(b)에서는 본 발명에 따른 실시예의 과전압 및 타펠 기울기를 도시하였다. 도 6(b)를 통해 HER 촉매 활성은 HAB-1, HAB-2, HAB-3, HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC 순으로 가장 특성이 우수하였다. HAB-1, HAB-2 HAB-3, HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 과전압(η_{10})은 각각 316 mV, 264 mV, 189 mV, 93 mV, 64 mV, 21 mV로 감소하였다. 이러한 결과는 최근에 보고된 HER 촉매와 비교하여 우수한 성능을 가졌고, 그 결과는 표 1에서 확인하였다. HAB-3@NPC는 (34.2 mV/dec)의 작은 타펠 기울기를 가졌고, 이는 HAB-2@NPC(47.9 mV/dec), HAB-1@NPC(68.2 mV/dec), HAB-3(74.2 mV/dec), HAB-2(98.7 mV/dec) 및 HAB-1(165.2 mV/dec) 보다 훨씬 적은 수치로 알칼리 조건에서 상대적으로 높은 HER 활성성을 보인다는 것을 확인하였다. 식 1은 HER 과정의 세 가지 주요 반응식에 따라 타펠(Tafel), 볼머(Volmer), 헤이로브스키(Heyrovsky) 단계로 설명한 것이다. 볼머 단계에서는 물 해리 과정, 즉 H_2O 분자의 전자 결합을 시작하여 전극 표면에서 흡착 수소(H_{ads})를 생성한다. 헤이로프스키 단계는 흡착 수소가 물 분자와 결합하고, 타펠 단계는 흡착 수소가 전극 표면에서 재결합하여 H_2 분자를 생성하는 것이다.

[0068] [식 1]



[0072] 속도 결정(rate determining)에 따르면, 120, 40 및 30 mV/dec의 타펠 기울기는 각각 볼머, 헤이로프스키 및 타펠 단계로 추정된다. 뛰어난 알칼리성 HER 전기 촉매 성능을 보이기 위해서는 H_2O 가 흡수된 수산화이온(OH^-)과 수소(H)로 해리되는 것을 촉진하는 동시에 중간 흡착 수소(H_{ads})에 대한 적당한 흡착/탈착 능력이 필요하다. HAB-1은 흡수된 두 흡착 수소(H_{ads})가 결합하여 기체 H_2 를 형성하는 볼머 반응을 하였다. 이 단계는 속도 결정 단계로, HAB-1가 물 분자 H_2O 를 흡착 수소로 분리할 수 있음을 확인하였다. 반면에, 철(Fe)과 핵사아미노벤젠에 결합된 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn) 금속 이온은 수소 탈착을 유도하여 HER의 볼머 및 헤이로브스키 단계의 반응을 보였다. 질소가 도핑된 다공성 탄소 지지체와 결합한 Fe/Mg-N₄는 두 개의 수소(H) 원자를 수용하고 H_2 재결합(볼머 및 타펠 반응)을 보일 수 있다. HAB-3@NPC는 H_2O 의 흡착/탈착과 수소(H)의 재결합 사이에서 균형을 이룰

수 있어 HER 과전압을 감소시킬 수 있다. 또한, 교환 전류 밀도는 타펠 기울기를 통해 계산하였고, HAB-3@NPC(9.8 mA/cm²)는 HAB-1(1.22 mA/cm²), HAB-2(2.51 mA/cm²), HAB-3(3.44 mA/cm²), HAB-1@NPC(6.99 mA/cm²) 및 HAB-2@NPC(8.62 mA/cm²)보다 높은 전류 밀도를 가졌다.

표 1

	과전압(mV)	타펠기울기 (mV/dec)	전해질
Fe(OH) _x @Cu-MOF	112	76	1.0 M KOH
CoBDC@MXene	29	46	1.0 M KOH
2DCo-BDC/MoS ₂	248	86	1.0 M KOH
Ni-MOF@Pt	102	88	1.0 M KOH
NiRu _{0.13} -BDC	34	32	1.0 M KOH
D-Ni-MOF	101	50.9	1.0 M KOH
Fe??Co??Ni MOF	116	56	1.0 M KOH
Mn _{0.52} Fe _{0.71} Ni-MOF-74	99	103.8	1.0 M KOH
NiFe-MOF	134	??	0.1 M KOH
Ni embedded CoNiMo-O	34	58	1.0 M KOH
Pt embedded MIL-100(Fe)	29	37.8	1.0 M KOH
HAB-3@NPC	21	34	1.0 M KOH

도 6(c)는 0.5 ~ 0.75 V의 비패러데이 영역에서 순환전류법(CV)을 20 내지 100 Vm/s의 스캔 속도(scan rate)별로 측정하고, 전기화학적 활성 표면적(ESCA)에 비례하는 이중층 커패시터(C_{dl})를 추정하였다. 본 발명의 실시예에 따른 C_{dl} 값은 각각 HAB-3@NPC(23.7 mFcm⁻²), HAB-2@ NPC(14.08 mFcm⁻²), HAB-1@NPC(13.47 mFcm⁻²), HAB-3(6.7 mFcm⁻²), HAB-2(5.8 mFcm⁻²) 및 HAB-1(3.4 mFcm⁻²)으로 확인하였다. ESCA는 하기 식 2에 따라 계산하였다.

[식 2]

$$ECSA (m^2 g^{-1}) = \frac{C_{dl}}{C_{GDE} \times L_{catalyst}}$$

C_{GDE}는 이중층 커패시터(C_{dl})를 의미하고, L_{catalyst}는 촉매의 로딩(loading) 양인 약 2 mg이다.

HAB-3@NPC의 ECSA(592.5 cm²)는 HAB-1의 ECSA(85 cm²)의 7배보다 높으며, 이는 HAB-3@NPC에 더 많은 활성점이 있음을 의미한다.

도 6(d)에서는 전극과 계면 전하 전달 과정의 시너지 특성을 조사하기 위해 나이퀴스트 선도(Nyquist plots)와 데이터 측정에 사용된 등가회로를 표시하였다. 상기 등가회로는 정위상 소자(CPE), 이중층 저항(R₁), 용액 저항(R_s), 전하 전달 저항(R_{ct})으로 구성되었다. HAB-3@NPC(17.97 Ω)의 나이퀴스트 선도는 HAB-2@NPC(27.94 Ω), HAB-1@NPC(62.32 Ω), HAB-3(68.39 Ω), HAB-2(72.95 Ω), HAB-1(119.62 Ω)보다 전하 전달 저항(R_{ct})이 매우 낮아 빠른 전자 전달과 전기 촉매의 고유 동역학 활성이 향상되었다.

도 6(e)는 본 발명에 따른 실시예의 전환 빈도(TOF)를 계산한 결과이다. HAB-3@NPC의 TOF 값은 과전위 20 mV에서 2.19초⁻¹로 관찰되었으며, 이는 HAB-2@NPC(1.49초⁻¹), HAB-1@NPC(1.23초⁻¹), HAB-3(0.80초⁻¹), HAB-2(0.65초⁻¹), HAB-1(0.21초⁻¹)의 TOF 값에 비해 더 높았다. 이를 통해, HAB-3@NPC는 Fe/Mg-N₄와 N-C 사이에 활성 계면이 존재함을 확인하였다. 질량 활성은 20 mV에서 과전압으로부터 추정하였다. HAB-1, HAB-2 HAB-3, HAB-1@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 질량 활성은 각각 19.9 Ag⁻¹, 22.4 Ag⁻¹, 26.5 Ag⁻¹, 43.1 Ag⁻¹, 48.5 Ag⁻¹ 및 66.6 Ag⁻¹로, HAB-3@NPC 전극이 가장 빠른 HER 변환 효율성을 나타내었다.

전기 촉매의 장기적인 안정성은 실제 적용을 위한 또 다른 중요한 요소이다. 따라서 HAB-3@NPC와 Pt/C에 대한 안정성 테스트를 수행하였다. 도 7(a)은 50 시간 동안 20 mA/cm²의 전류 밀도에서 HAB-3@NPC 및 Pt/C의 시간대전

류법(CA)를 분석하였다. 도 7(b)에서는, CA 평가 후, HAB-3@NPC의 표면 화학 성분을 XPS로 분석하였다. HAB-3@NPC는 알칼리성 조건에서 잘 보존되었다. 도 11(c)에서, 안정성 테스트 후 HAB-3@NPC의 Mg 2p XPS 스펙트럼은 이전의 특징을 유지하여 HAB-3@NPC 촉매가 우수한 HER 촉매 소재임을 확인하였다.

[0082] <실험예 3> HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 HER 메커니즘

[0083] HAB-2@NPC와 HAB-3@NPC의 활성 차이에 대해 더 깊이 이해하기 위해 DFT(Density Functional Theory)를 계산하였다. HAB-3@NPC의 Fe/Mg 금속 부위는 4개의 질소와 6개의 탄소가 결합되어 탄소 매트릭스(matrix)에 고정되었다. 마찬가지로, HAB-2@NPC의 Fe/Zn 금속은 각각 4개의 질소와 6개의 탄소와 결합되었다. Fe-N₄ 결합에서 철(Fe) 이외에 다른 금속 원자를 결합하면 촉매의 전자적 특성을 변화시켜 고유 활성을 증가시킬 수 있다. 상기와 다른 금속 원자는 마그네슘(Mg) 및 아연(Zn)으로, 원자의 s 및 d 오비탈이 Fe-N₄과 결합되고 N-C 구조에 고정되어 우수한 HER 성능을 나타내었다. HAB-3@NPC의 개시 전위(onset potential)는 0.01 V이고, HAB-2@NPC는 0.034 V로 측정되었다. d-밴드(band) 이론에 따르면, d-밴드 중심이 페르미 레벨(Fermi level)로 상향 이동하면 흡수물과 촉매 간의 결합이 더 강해지는 반면, 페르미 레벨에서 d-밴드 중심이 하향 이동하면 반응물의 결합 강도가 감소한다. 페르미 준위에 가까운 상태 밀도(DOS)는 전하 캐리어의 농도 및 전기 전도도가 더 높기 때문이다. 예를 들어 Fe/Zn-N-C의 Zn 부위는 페르미 준위($E_{\text{Fermi}} = 0 \text{ eV}$)에 가까우며, 이는 d 밴드 중심이 Fe-HAB보다 아래 쪽으로 이동하여 Fe/Zn-N-C가 흡수된 수소(H) 및 생성된 H₂ 기체와 약한 결합을 한다. 페르미 준위에 가까운 DOS 상태는 Fe-N₄/C의 전도도를 향상시킨다. 유사하게, Fe/M-N₄/C 복합체의 Mg 부위는 d 밴드 중심의 전하가 아래쪽으로 이동하여 중간체의 흡착과 HAB-3@NPC의 고유한 HER 활성을 향상시킬 수 있다. 또한, Fe-N₄/C에 작은 원자 반경의 Mg가 존재함으로써 더 강한 전기음성도를 제공하여 흡수된 수소(H)가 Fe/Zn-N₄/C보다 더 많은 H₂를 생성하는 것으로 DFT 계산을 통해 확인하였다. 따라서 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC는 이상적인 전기 촉매로 간주할 수 있다. HAB-3@NPC의 HER 반응은 경우 타펠 메커니즘을, HAB-3의 경우 헤이르보스키 반응을 따르며, 반응 메커니즘은 도 8에 설명하였다.

[0084] 도 9(a) 및 (b)에서는 HER의 반응 메커니즘과 속도 결정 단계를 추가로 확인하기 위해 서로 다른 인가 전위(0.023 ~ 0.63V)에서 HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC에 대해 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였다. 도 6(d)에서 HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 나이퀴스트 선도에서 전하 수송 저항(R_{ct} , 촉매 표면 및 전극 표면의 계면 저항), 계면 저항(R_{int} , 표면 촉매와 전해질 사이의 계면) 및 음극 전달 계수를 추론할 수 있으며, 음극 전달 계수는 표 2에 나타내었다.

[0085] 임피던스 방법에서 얻은 HAB-3@NPC의 타펠 기울기를 통해 타펠 단계가 HER에 관여한다는 것을 확인하였다. 또한, 얻어진 타펠 기울기 값 2는 흡수된 H와 HAB-3@NPC의 활성 부위 사이의 결합이 더 강하다는 것 나타낸다. 이 값은 타펠 기울기 및 EIS 분석과 잘 일치하였다. 따라서, $1/R_{\text{ct}}$ 대 과전위 값은 HAB-3@NPC가 더 높은 전도도를 가지며 이는, HER 단계에서 빠른 이온/전자 수송으로 이어진다.

표 2

[0086]

	음극 전달 계수
HAB-1@NPC	6.02
HAB-2@NPC	12.4
HAB-3@NPC	15.14
HAB-3	3.4
HAB-2	2.9
HAB-1	1.38

[0087] <실험예 4> 산소환원반응(ORR) 성능 평가

[0088] 도 10은 본 발명의 실시예의 산소환원반응(ORR) 성능 평가 결과로, ORR 촉매 활성은 상온에서 0.1 M KOH 전해질에서 3전극 프로브(probe) 주조 회전 디스크 전극(RDE)/회전 링 디스크 전극(RRDE) 장치에서 확인하였다. 도 10(a)는 순환 전압 전류(CV) 곡선, 도 10(b)는 선형주사전위법(LSV) 곡선으로 ORR의 촉매 성능을 확인하였다. ORR에 적용되는 전위 범위는 1.2 ~ 0.3V vs RHE이고, 스캔 속도는 5 mV/s이었다. 그림 10(a)에 표시된 바와 같이 HAB-3@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3의 CV 곡선은 N₂ 및 O₂ 포화 알칼리성 전해질에서 시험하였다. HAB-3, HAB-

3@NPC 및 HAB-2@NPC는 O₂ 포화 전해질에서 감소 피크를 나타내어 ORR 공정에 효과적임을 확인하였다. HAB-3@NPC는 0.90V로 HAB-2@NPC보다 ORR 촉매로서 높은 가능성을 확인하였다. HAB-3@NPC의 우수한 ORR 활성은 금속성 거동, HAB의 질소(N) 다환 방향족 사슬(polycyclic aromatic chain) 및 피리딘릭/그래파이틱 질소(N)가 도핑된 다공성 탄소(C)가 산소(O)에 전자를 제공하여 O-O 결합을 약화시켜 ORR의 활성화 에너지를 낮췄기 때문이다. 반파 전위(E_{1/2})를 평가하기 위해 1600 rpm에서 선형주사전위법(LSV) 곡선을 통해 전기 촉매의 ORR 성능을 조사하였고, 도 10(c)에 반파 전위 및 확산 제한 전류 밀도(J_L)를 도시하였다. HAB-3@NPC의 반파 전위, 개시 전위 및 확산 제한 전류 밀도는 각각 0.92V, 1.02V 및 12.25 mA/cm²이었다. HAB-3@NPC의 이러한 성능은 표 3에 요약된 상업용 Pt/C 및 가장 최근에 보고된 금속-유기 골격체 기반 전기 촉매와 비교하여 우수하였다. HAB-3, HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC에 대해 200 내지 2400rpm의 다양한 속도에서 RDE 테스트를 수행한 결과는 도 10(d) 내지 (f)에 나타내었다. ORR 결과 중에서, HAB-3@NPC와 HAB-2@NPC가 다른 촉매에 비해 가장 우수한 촉매 성능을 보였다. HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC는 하기와 같은 이유로 ORR 활성이 향상되었기 때문이다.

(1) 이중금속 Fe/M (Mg 및 Zn) 시스템은 산소 종에 대한 흡착력이 강하여 O₂ 환원 반응이 향상되었다.

(2) 질소(N)가 도핑된 탄소는 산소 흡착을 촉진하는 전자 흡수 능력을 향상시켰다.

(3) 조정 가능한 다공성 구조와 표면적은 금속-유기 골격체의 장기적인 안정성이 향상되었다.

또한 ORR 동역학 및 촉매 메커니즘을 확인하기 위해 HAB-2@NPC 및 HAB-3@NPC의 타펠 기울기를 도 10(g)에 도시하였다. 타펠 기울기는 i_k값 대 전위로부터 얻었고, Koutecky-Levich 방정식은 하기 식 3과 같다.

[식 3]

$$\frac{1}{i_k} = \frac{i_{DL}i_D}{i_{DL} - i_D}$$

i_k 및 i_{DL}은 운동 전류 밀도 및 제한 전류 밀도를 의미한다. HAB-3@NPC와 HAB-2@NPC는 HAB-3(107 mV/dec)와 HAB-2(117 mV/dec)에 비해 타펠 기울기가 63 mV/dec와 74 mV/dec로 더 작았다. 이는 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC가 HAB-3와 HAB-2보다 빠른 ORR 반응을 보인다는 것을 나타낸다. 타펠 기울기는 촉매 메커니즘을 이해하는 필요하며, 초기 전자 수송 단계가 ORR 과정 중 속도 제한 단계임을 나타낸다. HAB-3@NPC는 낮은 반파 전위(half wave potential)와 타펠 기울기가 상용 Pt/C 촉매보다 우수한 알칼리성 매질에서 가장 우수한 ORR 성능을 보였으며, 이는 모든 금속-유기 골격체 기반 촉매 중 최고 수준이었다. 또한 교환 전류 밀도(I_{ec})는 촉매 효율을 추정하는데 중요한 요소이며, 이는 선형 타펠 기울기의 절편으로부터 얻을 수 있다. HAB-3@NPC는 HAB-2@NPC(7.62 mA/cm²), HAB-3(5.32 mA/cm²), HAB-2(4.69 mA/cm²)보다 8.3 mA/cm² 더 높은 I_{ec}를 나타내었다.

표 3

	개시 전위(V)	타펠기울기 (mV/dec)	전해질
PCN-226	0.83	58.9	0.1 M KOH
MCCF/NiMn-MOFs	0.73	86	0.1 M KOH
PcCu??O ₈ ??Co/CNT	0.83	61	0.1 M KOH
Pt/C	0.85	68	0.1 M KOH
1@ZIF-8	0.79	53	0.1 M KOH
NiFe-MOF	0.83	70	0.1 M KOH
Fe ₃ O ₄ /Fe??N??C-CNT	0.88	69.6	0.1 M KOH
NP-Co _{SA} NC	0.86	62.4	0.1 M KOH
Fe-NC	0.96	60	0.1 M KOH
CoO@ZIF-67	0.91	84.4	0.1 M KOH
HAB-3@NPC	1.04	63	0.1 M KOH

도 10(h)에서는, HAB-3@NPC 및 기타 구성 요소에 대한 ORR 공정의 동역학 반응을 이해하기 위해 1600 내지 2400rpm의 다양한 속도에서 RDE 테스트를 수행하였다. HAB-3@NPC의 Koutecky-Levich(K-L) 플롯(plot)은 0.4 내지 0.8 V의 다양한 전위에서 LSV 곡선에서 생성되었고, 일차 동역학에 따라 우수한 선형성과 거의 변하지 않는

기울기를 보였다. K-L 플롯의 기울기를 보면 HAB-3@NPC의 전자 전달량(n)은 4.4, HAB-2@NPC는 4.13, HAB-3은 3.88, HAB-2는 3.53으로 4전자 반응 경로의 이론적 값에 근접한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 도 10(i)에 표시된 회전 링 디스크 전극(RRDE) 실험을 통해 추가로 확인하였다. 0.2 내지 0.90 V 범위에서 HAB-3@NPC, HAB-2@NPC 및 HAB-3의 과산화수소(H₂O₂) 수율은 각각 평균 전자 전달 수 3.99, 3.62 및 3.3에 해당하는 4.5%, 15.4% 및 40%로 측정되어 효율적인 4전자 ORR 경로와 과산화수소(H₂O₂)가 아닌 산소(O₂)가 물(H₂O)로 전환되는 것을 확인하였다.

[0098] 도 11에서는 HAB-3@NPC의 ORR 안정성을 평가하였다. 도 11(a)는 HAB-3@NPC 및 HAB-3의 ORR 안정성은 시간대전류법(CA)로 확인하였다. HAB-3@NPC는 80시간 동안 작동한 후에도 전류 밀도가 10 mA/cm²에서 안정적으로 유지되었다. 이러한 이유는 알칼리성 조건에서 HAB-3@NPC가 구조적 안정성을 유지했기 때문이다. 도 11(b)에서 0.90 V의 일정한 전위에서 산소 포화 0.1M KOH 용액에서 HAB-3@NPC와 Pt/C 전기 촉매의 메탄올 내성 시험을 분석하였다. 전해질에 3M(0.5 mL)의 메탄올을 주입한 후 HAB-3@NPC의 음극 전류는 Pt/C 촉매에 비해 약간의 변화만 보여 메탄올에 대한 내성이 눈에 띄게 우수함을 확인하였다.

[0099] <실험예 5> HAB-3@NPC의 산소환원반응(ORR) 메커니즘

[0100] 알칼리 전해질에서 산소환원반응은 결합 메커니즘(associative mechanism) 및 해리 메커니즘(dissociative mechanism)이 있다. 결합 메커니즘은 OOH 형성을 통해 일어나고, 해리 메커니즘에서는 OH가 형성된다. 메커니즘을 살펴봄으로써 어느 단계가 속도 결정 단계(rate determining step, RDS)인 지 알 수 있다.

[0101] 도 12 (a) 및 (b)에서는 HAB-3@NPC와 HAB-2@NPC의 ORR 속도 결정 단계(RDS)와 반응 메커니즘을 파악하기 위해 다양한 인가 전위에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였다. HAB-3@NPC 전극 촉매 성능을 이해하기 위해 타펠 기울기와 전달 계수를 확인하였다. 음극 전하 이동은 하기 식 4를 통해 계산하였다.

[0102] [식 4]

$$\alpha_c = n_r + n_q \beta_c$$

[0103]

[0104] n_r은 속도 결정 단계 전달된 전자 수를 나타내고, n_q는 속도 결정 단계에 관여하는 전자 수, β_c는 대칭 계수(0.5)이다. n_q의 값은 0 또는 1이며, ORR에서 화학적 또는 전기화학적 단계가 속도 결정 단계가 되는 것이다. 음극 전하 이동값을 기준으로, 속도 결정 단계가 공정에 관여하지 않는 경우 전체 반응의 타펠 기울기는 60 mV/dec, 단일 전자가 이동하는 경우 타펠 기울기는 120 mV/dec가 된다.

[0105] HAB-3@NPC 전극 촉매는 결합 메커니즘을 따르고 있으며, OOH 결합이 강하게 일어난다. 타펠 기울기 값 63 mV/dec와 74 mV/dec는 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC 전극 표면의 ORR에서 연관 반응 메커니즘을 보여주며, 여기서 속도 결정 단계는 O-O 결합 분리 단계이다. 타펠 기울기 값에 기반한 HAB-3@NPC와 HAB-2@NPC의 α_c 값은 0.93과 0.90으로, 중간체의 흡착에 대한 전하 전달 능력이 향상되었다. α_c 값은 EIS 결과(도 12(a) 및 (b))와 거의 유사하여 ORR 반응 메커니즘을 확인할 수 있다. 또한 타펠 기울기 및 EIS 분석을 기반으로 계산된 α_c 값은 활성화 에너지를 감소시킴으로써 ORR의 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC 전극 표면에서 반응을 진행할 수 있는 최대 인가 에너지(과전압)에 대한 정보를 알 수 있다. 이론적 타펠 기울기는 2.303RT/(n+0.5) F와 같으며 일반적인 전기 촉매에서 수집됩니다. RDS가 ORR에서 초기 전자 전달(α_c=0.5)에 관여할 때, 예외적인 타펠 기울기는 119.1 mV/dec이다. 따라서 모든 촉매는 동일한 RDS를 가지며 전기 화학적 임피던스 분광법으로도 확인하였다.

[0106] 계산된 O₂ 분자당 전자 전달 수(0.4 ~ 0.9 V에서 n= 3.9 및 3.6)는 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC의 ORR이 O₂ 분자와 4전자 경로를 포함하였다(도 10(i)). 분자 O₂는 먼저 HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC 촉매 표면에 흡수된 다음 확산된 O₂ 분자가 두 개의 결합으로 이중 부위와 상호 작용하여 가교 모델을 형성하여 안정적인 O-O 결합을 약화시켰다. 두 번째 단계에서는 하나의 전자가 O₂로 이동하여 OOH를 형성하고, EIS 및 타펠 기울기 분석에 기반한 α_c 값으로 표시된 바와 같이 4개의 전자 ORR을 겪도록 OOH의 해리를 촉진하여 Fe/M(Mg 및 Zn)-O_{blads} 및 C-N-O_{ads}를 형성한다. 그 후, 두 번째 전자가 C-N-O_{ads}로 이동한 후 전자 이동이 일어나고 중간 OOH의 수소화가 일어나 H₂O 분자가 형성된다.

[0107] HAB-3@NPC 및 HAB-2@NPC 전극 촉매 표면에서 제안된 ORR 메커니즘은 도 13에 설명하였다. HAB-3@NPC 및 HAB-

2@NPC 전극 촉매 모두 효율적인 연료전지 적용을 위해 4전자 경로를 따르기 때문에 O_2 흡수를 개선하고, OOH에 대한 흡수 에너지가 더 약하다는 것을 확인하였다. 따라서 이중금속 Fe/Zn와 Fe/Mg 조합은 ORR 성능에 중요한 역할을 하며, 질소(N)가 도핑된 다공성 탄소는 ORR 촉매 활성화에 유리하다.

[0108] <실험예 6> 물분해 전지(OWS) 및 막전극맴브레인(MEA) 성능 평가

[0109] HAB-3@NPC의 HER/ORR 전극 촉매 성능을 바탕으로 실시예 6 내지 7에 따라 전체 물분해 전지(OWS)와 막 전극 어셈블리(MEA)를 구성하였다. OWS 전지의 경우 Pt/C || HAB-3@NPC 및 Pt/C || HAB-3@NPC를 사용하여 제작하였다.

[0110] 도 14(a)에서는 Pt/C || HAB-3@NPC 전극이 가장 우수한 촉매 성능을 나타내었다. 20 mA/cm²의 전류 밀도를 얻기 위해서는 1.412 V의 셀(cell) 전압이 필요했는데, 이는 Pt/C || HAB-3@NPC(1.679V)보다 훨씬 낮은 전압이었다. 또한, 1.0 bar의 압력을 갖는 H₂-O₂ 시스템(도 14(b))에서 HAB-3@NPC 전기 촉매는 0.861 W /cm²의 최대 전력 밀도(P_{max})를 나타내었다. HAB-3@NPC 전극 촉매는 다른 금속-유기 골격체 기반 촉매보다 MEA/OWS에서 더 높은 활성을 나타내었고, HAB-3@NPC가 산업 응용 분야에서 활용할 수 있음을 의미한다.

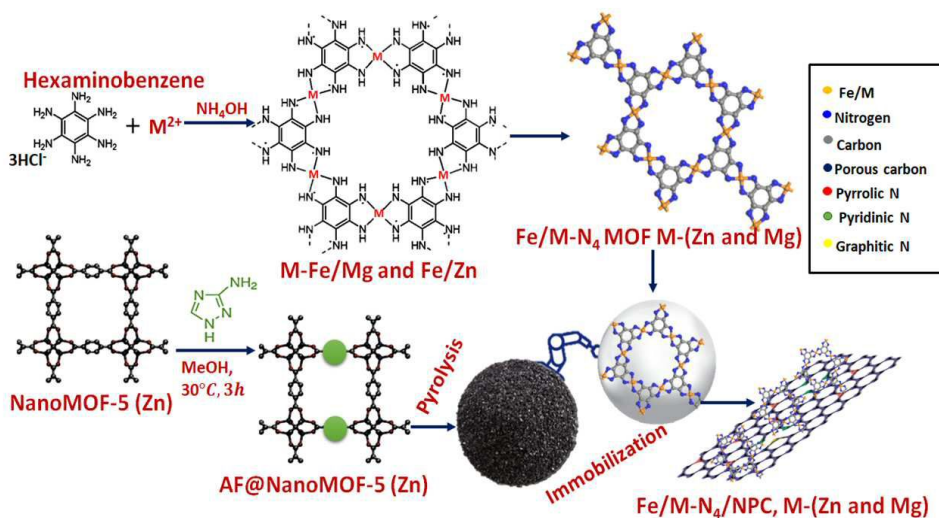
[0111] 도 15에서는 본 발명에 따른 실시예의 부분 상태 밀도(PDOS)를 계산하였다. 도 15(a)의 HAB-3 PDOS 그래프를 살펴보면, -15 eV 주변에서 오비탈(orbital)이 관찰되지 않았으며, 오비탈 간의 간격이 컸다. 도 15(b)는, HAB-3@NPC의 PDOS 그래프에서는, NPC를 도입한 후에는 -15 eV 부근의 갭이 탄소의 오비탈에 의해 채워져, 활성 궤도의 기여도가 크게 증가하였다.

[0112] 도 16에서 화학적 안정성을 평가하기 위해 본 발명에 따른 실시예의 전극 촉매의 형성 에너지를 비교하였다. HAB-3@NPC(-803.259 eV)의 형성 에너지가 HAB-2@NPC(-796.255 eV)보다 더 음의 값을 보여, HAB-2@NPC보다 HAB-3@NPC가 더 안정적인 구조임을 확인하였다. NPC가 없는 HAB-3 및 HAB-2에서도 동일한 경향을 확인하였다. 또한, 형성 에너지의 값은 HAB에 NPC를 추가하면 순수한 HAB 샘플보다 더 많은 음의 형성 에너지로 인해 더 안정적인 구조가 생성되었다. 이러한 결과는 다른 실시예에 비해 HAB-3@NPC가 높은 성능을 갖는 것을 설명하는 실험 결과와 일치하였다.

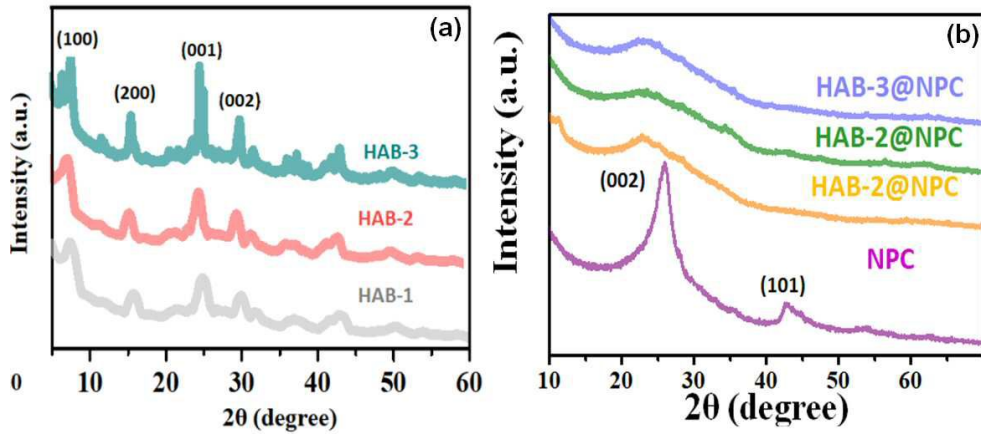
[0113] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

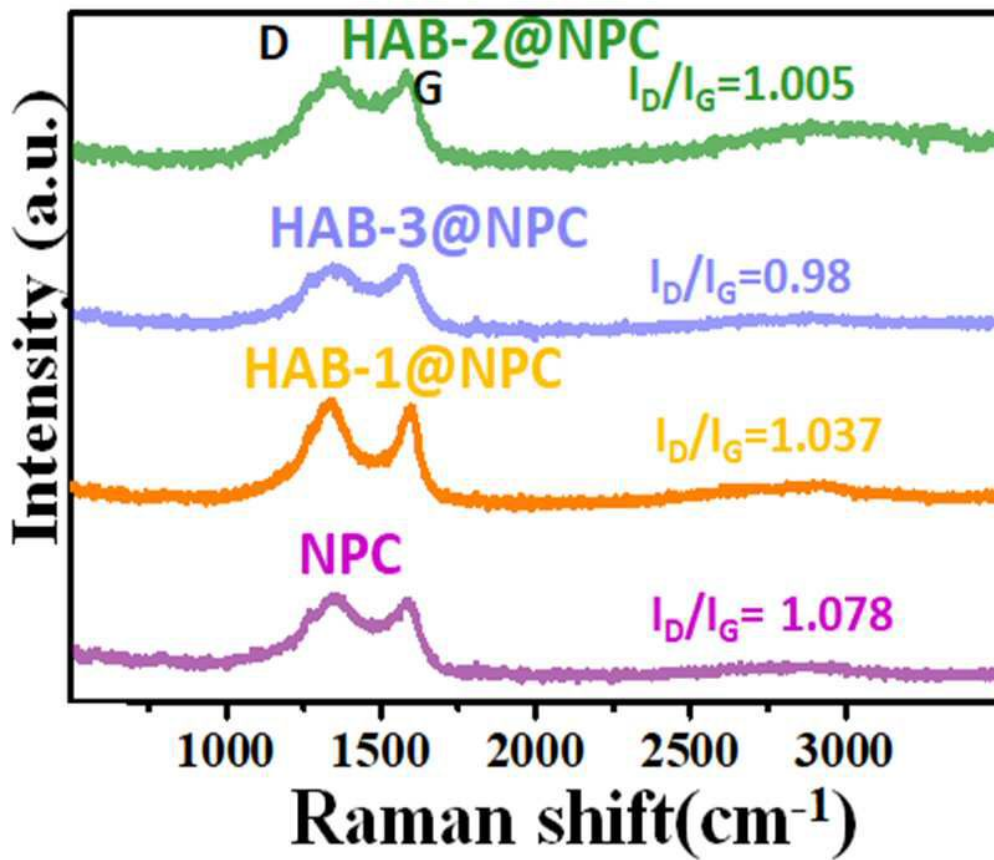
도면1



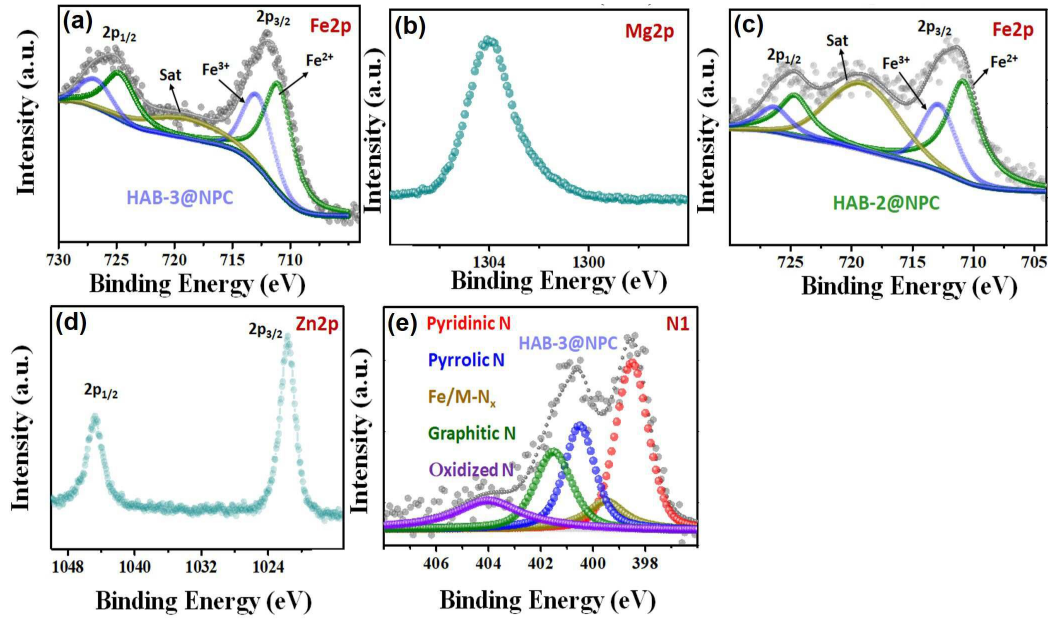
도면2



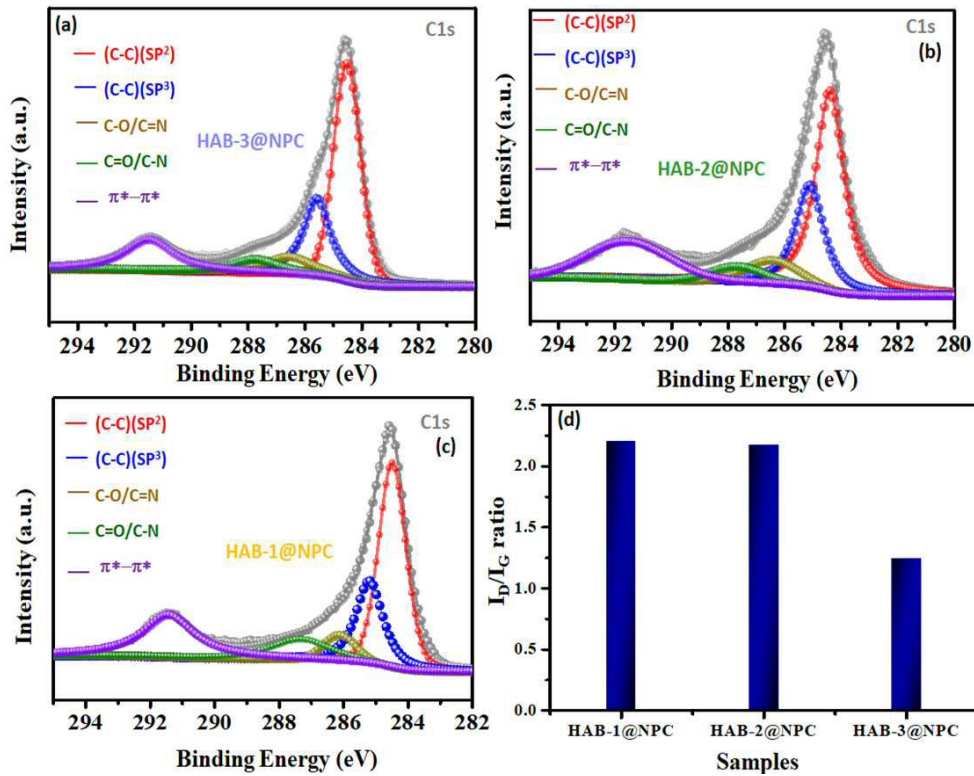
도면3



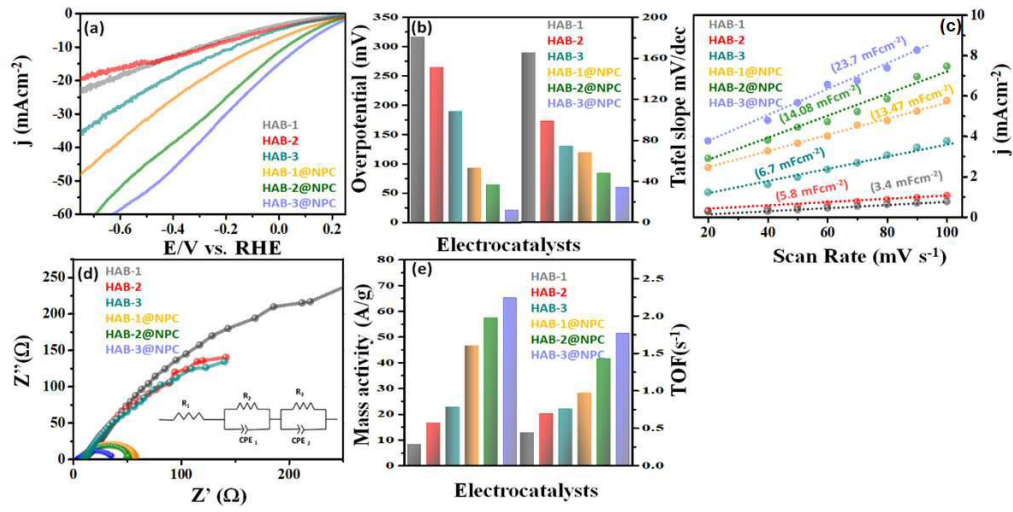
도면4



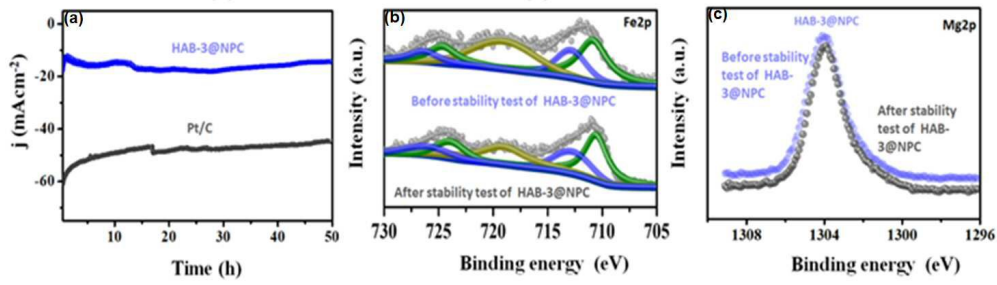
도면5



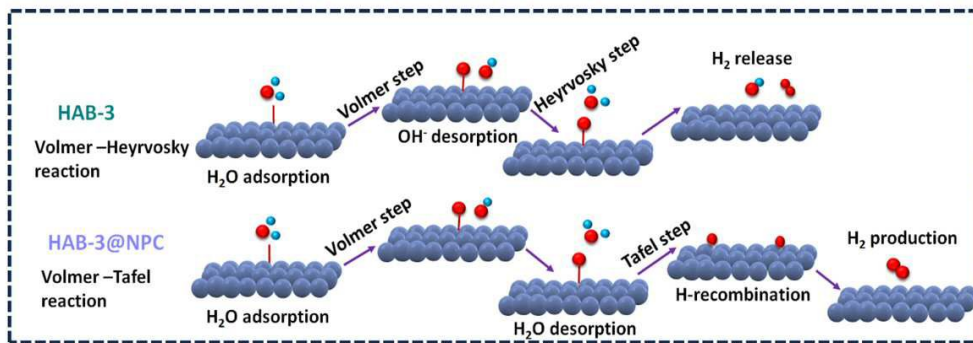
도면6



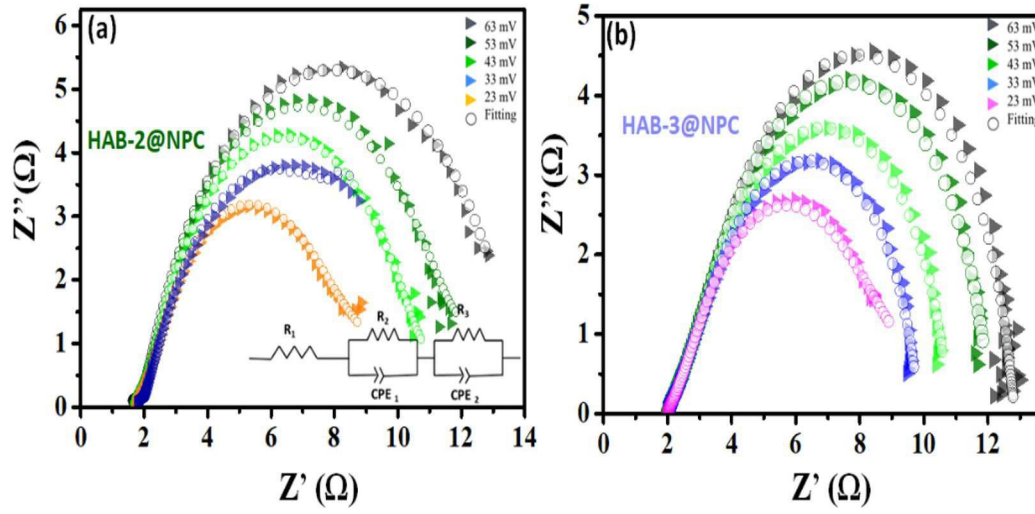
도면7



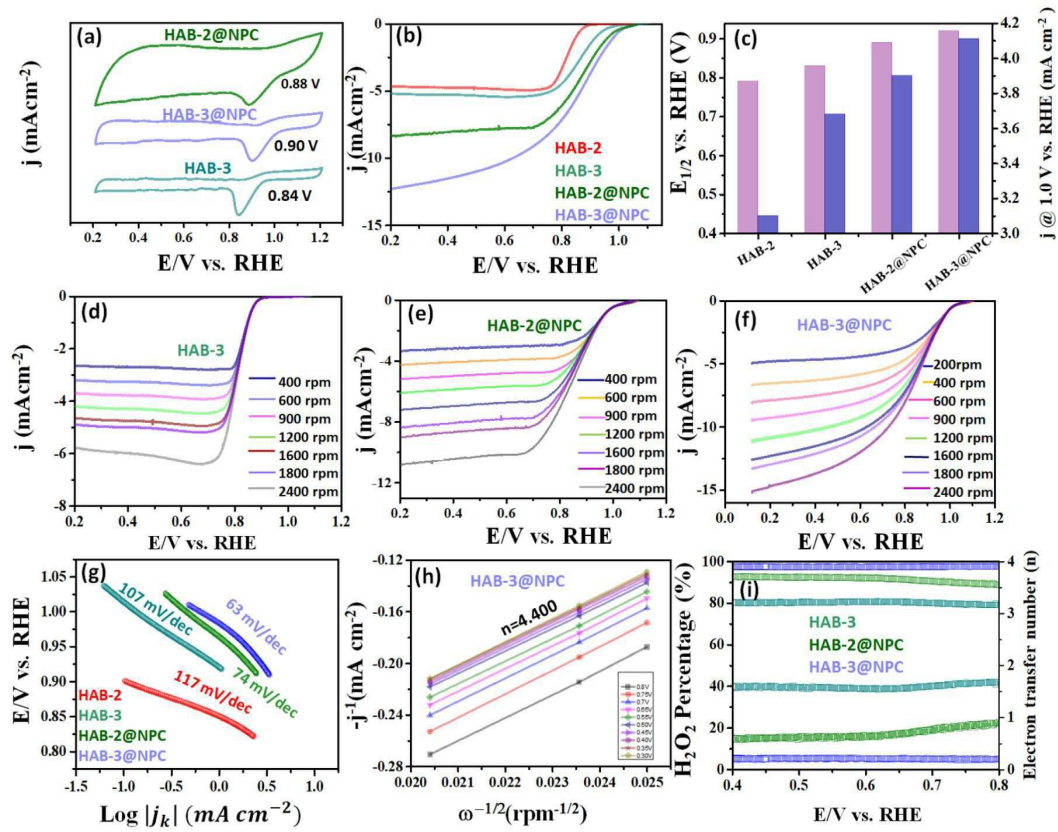
도면8



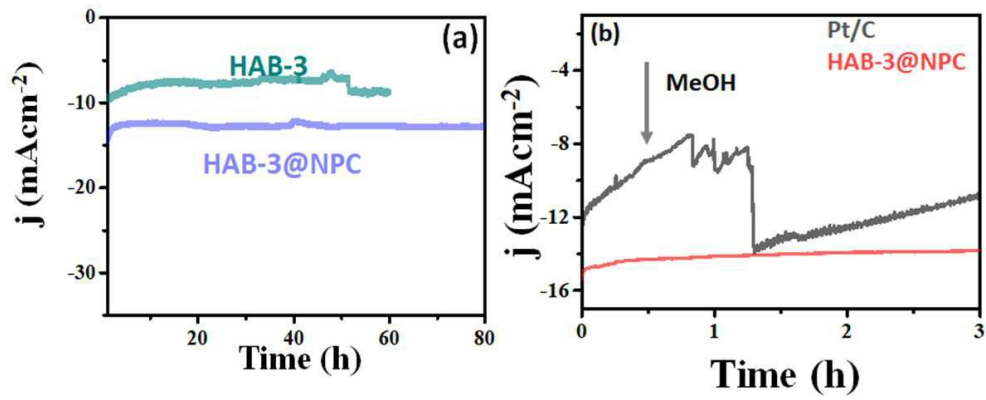
도면9



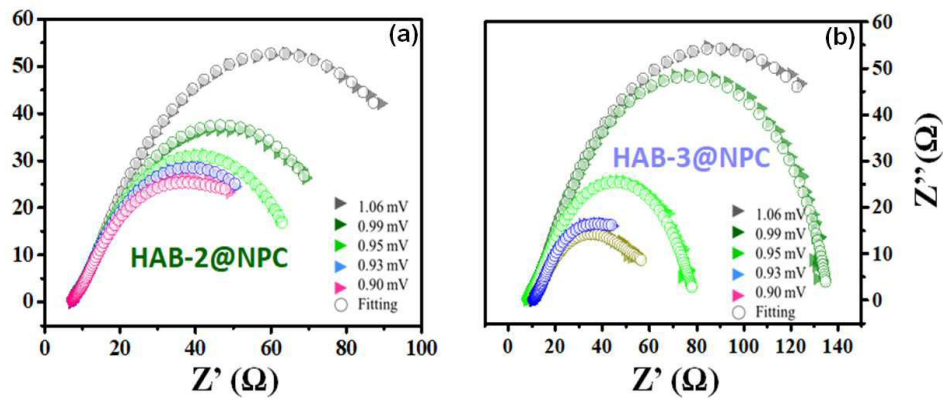
도면10



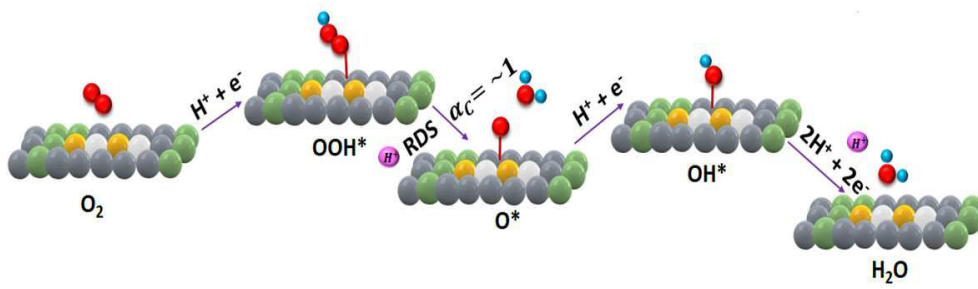
도면11



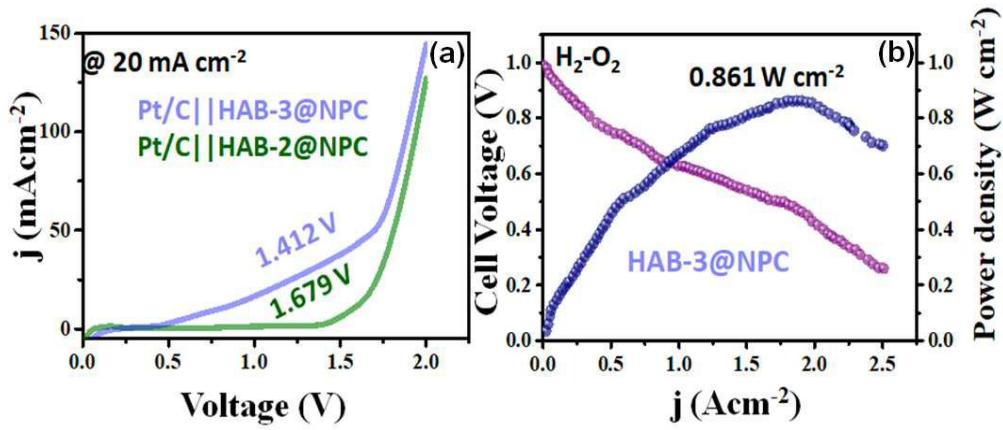
도면12



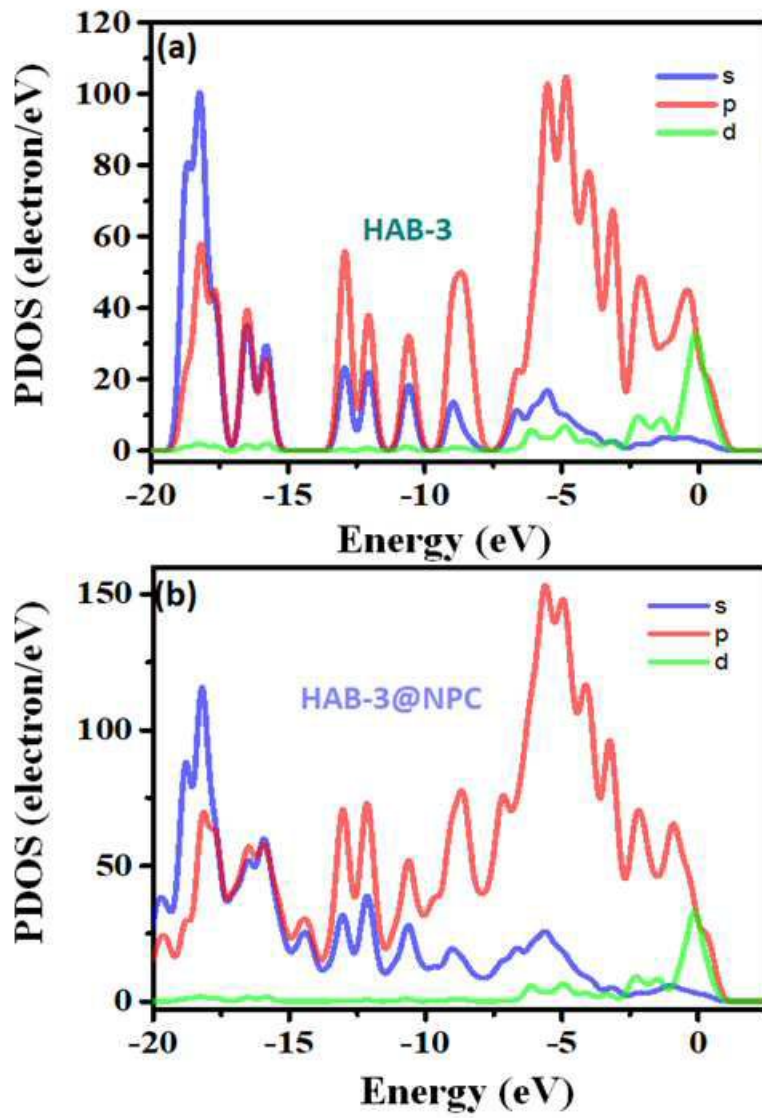
도면13



도면14



도면15



도면16

