



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월21일
(11) 등록번호 10-2280191
(24) 등록일자 2021년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 23/835 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/8906 (2013.01)
B01J 23/835 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0117565

(22) 출원일자 2019년09월24일

심사청구일자 2019년09월24일

(65) 공개번호 10-2021-0035583

(43) 공개일자 2021년04월01일

(56) 선행기술조사문헌

Tae-Youl Yang et al., J.Mater.Chem.A, 2, 2297(2013.11.25.)*

KR1020140135306 A*

Tae-Youl Yang et al., Phys.Chem. Chem. Phys., 15, 2117(2012.12.05.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

주영창

서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호

주원효

서울특별시 관악구 신림로7나길 12, 301호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 11 항

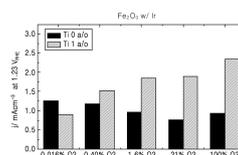
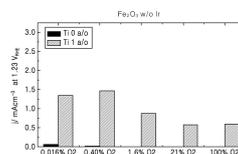
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 관점에 따르면, 본 발명의 일 관점에 따르면, Fe₂O₃ 나노로드 담체 내 금속입자를 포함하는 촉매의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조방법은, 제 1 금속이 도너(donor)로서 도핑된 Fe₂O₃ 전구체 나노로드를 준비하는 단계; 산소 분위기에서 열처리하여 Fe₂O₃ 나노로드로 천이시키는 단계; 상기 Fe₂O₃ 나노로드를 제 2 금속 전구체 용액에 침지시키는 단계; 및 상기 침지가 완료된 Fe₂O₃ 나노로드를 수소 분위기에서 열처리하여 상기 Fe₂O₃ 나노로드 상에 촉매의 활성영역에 해당되는 제 2 금속 입자를 형성하는 단계;를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/0236 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093162
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

+4 이상의 산화수를 가지는 제 1 금속이 도너(donor)로서 도핑된 Fe_2O_3 전구체 나노로드를 준비하는 단계;
 상기 Fe_2O_3 전구체 나노로드를 산소 분위기에서 열처리하여 Fe_2O_3 나노로드로 천이시키는 단계;
 상기 Fe_2O_3 나노로드를 제 2 금속 전구체 용액에 침지시키는 단계; 및
 상기 침지가 완료된 Fe_2O_3 나노로드를 수소 분위기에서 열처리하여 상기 Fe_2O_3 나노로드 상에 촉매의 활성영역에 해당되는 제 2 금속 입자를 형성하는 단계;를 포함하되,
 상기 제2 금속 입자는
 촉매 금속 입자로 마련되어, 상기 Fe_2O_3 나노로드 내부에 형성된 Fe 자리 공공에 포획됨으로써 상기 Fe_2O_3 나노로드 내에 분포하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe_2O_3 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 산소 분위기는 가열로 내 전체 가스 중 산소 비율이 부피비로 21% 이상 100% 이하인,
 금속 입자를 포함하는 Fe_2O_3 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 산소 분위기는 산소로 이루어진 가스의 압력이 1atm보다 더 큰 가압 분위기인,
 금속 입자를 포함하는 Fe_2O_3 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 나노로드는 Fe 전구체 및 제 1 금속 전구체를 포함하는 혼합용액을 이용한 수열합성법 제조한 것인,
 금속 입자를 포함하는 Fe_2O_3 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 3 항에 있어서,
 상기 제 1 금속은 Ti 및 Sn 중 어느 하나 이상을 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe_2O_3 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 금속 입자는 백금족을 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 제 2 금속 입자는,
 단원자 금속 혹은 복수의 단원자 금속이 응집된 클러스터를 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체의 제조방법.

청구항 9

기관;
 상기 기관의 적어도 일면 상에 성장된 Fe₂O₃ 나노로드로 이루어진 담체 및
 상기 Fe₂O₃ 나노로드 내에 분포하며, 촉매 활성 영역인 제 2 금속 입자;를 포함하며,
 상기 Fe₂O₃ 나노로드는 +4 이상의 산화수를 가지는 제 1 금속이 도핑된 것이고,
 상기 제2 금속 입자는
 촉매 금속 입자로 마련되어 물 분해 반응에 대해 촉매활성을 가지되, 상기 Fe₂O₃ 나노로드 내부에 형성된 Fe 자리 공공에 포획됨으로써 상기 Fe₂O₃ 나노로드 내에 분포하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
 상기 제 1 금속은 Ti 및 Sn 중 어느 하나 이상을 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
 상기 제 2 금속 입자는 백금족을 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
 상기 제 2 금속 입자는,
 단원자 금속 혹은 복수의 단원자 금속이 응집된 클러스터를 포함하는,
 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Fe_2O_3 (Hematite, 헤마타이트) 나노로드 구조의 담체와 상기 담체 내에 분산 분포된 촉매 금속을 포함하는 촉매 구조에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 상기 Fe_2O_3 담체의 결함 농도를 제어하여 상기 담체 내 촉매 금속의 밀도를 증가시켜 촉매 특성을 향상시키는 기술에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 석탄, 석유, 천연 가스 등의 화석 연료의 고갈 및 이와 같은 화석 연료에 의한 환경 오염, 지구 온난화 등의 문제로 인하여 화석 연료를 대체할 청정 에너지원의 개발이 요구되고 있다. 화석 연료의 대체 에너지에 대한 요구가 증가되면서 고효율, 저비용 및 친환경적인 대체 에너지 전환 및 저장 시스템에 대한 연구가 활발하다. 특히, 물의 산소 및 수소로의 전환은 핵심적인 에너지 전환 기술에 해당되며, 풍부한 수자원으로부터 수소를 함유한 고청정 에너지를 대량으로 직접적 얻을 수 있다는 기대 때문에 가장 주목받고 있는 기술 중 하나이다. 실제로, 전기화학적 물의 분해는 지속 가능한 고순도 수소의 공급이라는 점에서 매우 경제적이며 친환경적인 방법이다. 따라서, 지속적으로 효과적인 전기화학반응을 위한 촉매 재료의 개발이 요구된다.

[0003] 물의 전기분해 공정에서는 산소 발생 단계의 반응 속도가 느려 전체 반응의 병목 단계로 알려져 있다. 따라서 이러한 산소 발생 단계의 반응 속도를 향상시키기 위한 고효율의 촉매 개발이 최근 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 이러한 촉매는 담체 및 담체 내에 분산 분포되는 촉매 금속으로 구성될 수 있다. 담체 내에 분포하는 촉매 구조에 있어서는 활성영역에 해당되는 상기 촉매 금속의 밀도(담체 부피당 촉매금속의 개수)가 증가할수록 촉매 특성이 우수하게 된다. 상기 촉매 금속은 상기 담체 내부에 형성된 공공(vacancy)와 같은 결함과 결합되어 상기 결합에 포획(anchoring)될 수 있다. 따라서 촉매 금속의 밀도를 증가시키기 위해서는 담체 내 공공의 농도를 증가시킬 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 담체 및 담체에 분포하는 촉매 금속을 포함하는 촉매에 있어서, 상기 담체 내 결함을 제어하여 촉매 금속의 분포를 증가시켜 상기 촉매의 특성을 향상시키는 방법의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, Fe_2O_3 나노로드 담체 내 금속입자를 포함하는 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조방법은, 제 1 금속이 도너(donor)로서 도핑된 Fe_2O_3 전구체 나노로드를 준비하는 단계; 산소 분위기에서 열처리하여 Fe_2O_3 나노로드로 천이시키는 단계; 상기 Fe_2O_3 나노로드를 제 2 금속 전구체 용액에 침지시키는 단계; 및 상기 침지가 완료된 Fe_2O_3 나노로드를 수소 분위기에서 열처리하여 상기 Fe_2O_3 나노로드 상에 촉매의 활성영역에 해당되는 제 2 금속 입자를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 산소 분위기는 가열로 내 전체 가스 중 산소 비율이 부피비로 21% 이상 100% 이하일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 산소 분위기는 산소로 이루어진 가스의 압력이 1atm보다 더 큰 가압 분위기일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, Fe_2O_3 전구체 나노로드는 Fe 전구체 및 제 1 금속 전구체를 포함하는 혼합용액을 이용한 수열합성법으로 제조할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 금속은 +4 이상의 산화수를 가지는 금속일 수 있으며, 예를 들어 Ti 및 Sn 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 2 금속 입자는 백금족을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 단원자 금속 혹은 복수의 단원자 금속이 응집된 클러스터를 포함할 수 있다.

- [0014] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 금속 입자를 포함하는 Fe₂O₃ 촉매 구조체가 제공된다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Fe₂O₃ 촉매 구조체는, 기관; 상기 기관의 적어도 일면 상에 성장된 Fe₂O₃ 나노로드를 이루어진 담체 및 상기 Fe₂O₃ 나노로드 내에 분포하며, 촉매 활성 영역인 제 2 금속 입자;를 포함하며, 상기 Fe₂O₃ 나노로드는 +4 이상의 산화수를 가지는 제 1 금속이 도핑된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 1 금속은 Ti 및 Sn 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 2 금속 입자는 백금족을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 2 금속 입자는, 단원자 금속 혹은 복수의 단원자 금속이 응집된 클러스터를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 도너가 도핑된 Fe₂O₃ 전구체를 Fe₂O₃로 천이시키는 열처리를 산소 분위기에서 수행하여 담체를 제조함으로써 내부에 촉매 금속이 포획될 수 있는 공공의 농도를 증가시킬 수 있으며, 이렇게 담체 내부의 공공의 농도를 증가시킨 후 촉매 금속 입자를 형성함에 따라 담체 내 촉매 금속의 밀도를 증가시킬 수 있다. 이러한 촉매는 물의 전기분해 뿐만 아니라 전기화학적 CO₂ 환원 반응 등 산소 발생 단계를 포함하는 공정에서 산소 발생용 촉매로서의 적용이 가능하다. 그러나 이러한 효과는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 특정 기관 상에 성장된 Fe₂O₃ 나노로드 내에 Ir 입자가 형성된 촉매를 개념적으로 나타낸 것이다.
- 도 2 내지 도 4는 Fe₂O₃에 도핑되는 물질 및 산소 분압에 따른 Fe₂O₃ 내 결함의 거동을 열역학적으로 계산한 결과가 이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예를 따르는 시편의 열처리 후 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다..
- 도 6은 본 발명의 실시예를 따르는 시편의 H₂IrCl₆ 용액 침지 및 수소 분위기에서의 환원 처리 후 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- 도 7은 제조된 시편들의 물 분해 촉매 특성으로서, RHE(reversible hydrogen electrode) 대비 1.23V 전압 인가 시의 전류밀도를 측정한 결과이다.
- 도 8은 상술한 실험결과를 Ti 도핑 및 산소 활성도(activity)에 따른 전류밀도를 등고선맵으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예들은 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0022] 본 발명은 Fe₂O₃ 나노로드를 담체로하고, 상기 담체에 금속 입자를 활성영역으로 형성하는 촉매에 대한 것이다. 이때 상기 금속 입자는 Ir, Pt 와 같은 백금족 원소를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 금속 입자는 금속의 단원자 혹은 금속원자가 수개 내지 수십개 모여 형성한 클러스터(cluster)를 모두 의미할 수 있다.
- [0023] 도 1은 특정 기관(10) 상에 성장된 Fe₂O₃ 나노로드(20) 내에 Ir 입자(30)가 형성된 촉매를 개념적으로 나타낸 것

이다.

[0024] 나노로드 구조(20)는 전자의 전달을 용이하게 하는 구조이며, 나노로드 내, 특히 표면에 분포하는 Ir 입자(30)는 촉매 활성 영역으로서 촉매의 표면 반응을 활성화시킬 수 있다.

[0025] 이와 같이 금속입자가 나노로드 형태의 담체 내에 분포하는 촉매 구조에 있어서는 활성영역에 해당되는 상기 금속 입자의 밀도(담체 부피당 금속원자의 개수)가 증가할수록 촉매 특성이 우수하게 된다. 상기 금속입자는 상기 담체 내부에 형성된 공공(vacancy)와 같은 결함과 결합되어 상기 결함에 포획(anchoring)될 수 있다. 따라서 금속입자의 밀도를 증가시키기 위해서는 담체 내 공공의 농도를 증가시킬 필요가 있다.

[0026] 본 발명자들은 Fe₂O₃ 나노로드 담체를 제조함에 있어서, +4 이상의 산화수를 가지는 금속이 도너(donor)로서 도핑된 Fe₂O₃ 나노로드 전구체를 산소 분위기에서 열처리하여 Fe₂O₃ 나노로드를 제조하는 경우, 상기 제조된 Fe₂O₃ 나노로드 내 Fe 자리 공공의 농도가 증가됨을 발견하였다. 따라서 이렇게 제조된 Fe₂O₃ 나노로드 담체 상에 촉매 금속 입자를 형성 시킬 경우, 보다 높은 밀도의 촉매 금속 입자를 상기 Fe₂O₃ 나노로드 담체 내에 분포시킬 수 있다.

[0027] 도 2 내지 도 4에는 Fe₂O₃에 도핑되는 물질 및 산소 분압에 따른 Fe₂O₃ 내 결함의 거동을 열역학적으로 계산한 결과가 나타나 있다.

[0028] 도 2는 도핑이 없는 경우의 계산 결과이며, 도 3은 산화수가 Fe³⁺에 비해 낮은 어셉터(acceptor), 예를 들어 2가인 Ca²⁺, Mg²⁺ 등이 도핑된 경우의 계산 결과이며, 도 4는 산화수가 Fe³⁺에 비해 높은 도너(donor), 예를 들어 4가인 Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ 등이 도핑된 경우의 계산 결과이다.

[0029] 도 2를 참조하여, 도핑이 없는 경우, Fe₂O₃의 산소분압에 따른 결함 농도의 변화에 대해서 설명한다. 결함 농도를 계산하기 위해서는 식 1으로 표현된 내부 평형 반응(internal equilibrium reaction)과, 식 2로 표현된 외부 평형 반응(external equilibrium reaction) 및 식 3으로 표현된 전하량 중성 조건(charge neutrality condition)을 고려하여야 한다.

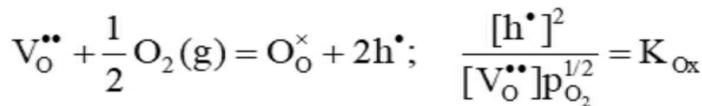
[0030] [식 1]

$$\text{null} = V_{\text{Fe}}''' + V_{\text{O}}''; [V_{\text{Fe}}''']^3 [V_{\text{O}}'']^2 = K_s$$

$$\text{null} = e' + h^*; [e'][h^*] = K_i$$

[0031]

[0032] [식 2]



[0033]

[0034] [식 3]

$$3[V_{\text{Fe}}'''] + [e'] = 2[V_{\text{O}}''] + [h^*]$$

[0035]

V_{Fe}''' : Fe 자리 공공 V_{O}'' : 산소 자리 공공

K_s : 평형상수, K_{ox} : 평형상수

e' : 전자, h^* : 홀

[0036]

[0037] 도 2에는 상기 [식 1] 내지 [식 3]를 바탕으로 도출된 산소 분압(P_{O_2})에 따른 결함들의 농도 변화가 나타나 있다. 여기서 산소 분압(P_{O_2})은 열처리가 수행되는 가열로 내부의 전체 가스에서 산소가 차지하는 부피비를 의미한다.

[0038] 도 2를 참조하면, 산소 분압에 따라 존재하는 결함의 종류가 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, 낮은 산소 분압 하에서는 결함이 주로 양의 전하를 가지는 산소 자리 공공이며, 상대 전하인 전자의 농도(n)와 전하량 중성 조건을 만족하는 농도로 존재하게 된다. 산소 분압이 증가할수록 Fe 자리 공공의 농도는 증가하나 산소 자리 공공의 농도는 감소하며, 전자와 홀에 의한 전하량 중성 조건이 만족된다. 산소 분압이 계속 증가할 경우, Fe 자리 공공의 농도가 더욱 증가하여 결함이 주로 음의 전하를 가지는 Fe 자리 공공이며, 상대 전하인 홀의 농도(h)와 전하량 중성 조건을 만족하는 농도로 존재하게 된다.

[0039] Fe_2O_3 에 어셉터인 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등이 도핑된 경우, 상기 [식 3]은 하기 [식 4]로 변경된다.

[0040] [식 4]

$$3[V_{Fe}'''] + [e'] + [A'_{Fe}] = 2[V_O^{**}] + [h^*]$$

A'_{Fe} : 어셉터

[0041]

[0042] 도 3에는 상기 [식 1], [식 2] 및 [식 4]를 바탕으로 도출된 산소 분압(P_{O_2})에 따른 결함들의 농도 변화가 나타나 있다.

[0043] 도 3를 참조하면, 산소 자리 공공과 도핑된 어셉터의 전하량 중성 조건이 만족되는 구간이 추가되는 것을 제외하고 산소 분압이 증가할수록 Fe 자리 공공의 농도는 증가하나 산소 자리 공공의 농도는 감소하는 경향은 도 2와 유사하다. 다만, 어셉터가 도핑됨에 따라 도 2와 비교할 때, 도핑된 어셉터의 농도가 홀의 농도(p)와 전하량 중성 조건을 만족하는 범위에서 Fe 자리 공공 농도가 상대적으로 더 감소된 값을 보이고 있음을 할 수 있다.

[0044] Fe_2O_3 에 도너인 Ti^{4+} , Sn^{4+} 등이 도핑된 경우에는 상기 [식 3]은 하기 [식 5]로 변경된다.

[0045] [식 5]

$$3[V_{Fe}'''] + [e'] = 2[V_O^{**}] + [h^*] + [D'_{Fe}]$$

D'_{Fe} : 도너

[0046]

[0047] 도 4에는 상기 [식 1], [식 2] 및 [식 5]를 바탕으로 도출된 산소 분압(P_{O_2})에 따른 결함들의 농도 변화가 나타나 있다.

[0048] 도 4를 참조하면, Fe 자리 공공과 도핑된 도너의 전하량 중성 조건이 만족되는 구간이 추가되는 것을 제외하고 산소 분압이 증가할수록 Fe 자리 공공의 농도는 증가하나 산소 자리 공공의 농도는 감소하는 경향은 도 2와 유사하다. 다만, 도너가 도핑됨에 따라 도 2와 비교할 때, 도핑된 도너의 농도가 전자의 농도(n)와 전하량 중성 조건을 만족하는 범위에서 Fe 자리 공공 농도가 상대적으로 더 증가된 값을 보이고 있음을 할 수 있다.

[0049] 이러한 열역학적 계산에 의하면, Fe_2O_3 의 경우, 산소의 분압이 높을수록 Fe 자리 공공의 농도가 증가하며, 이러한 효과는 Fe_2O_3 에 도너가 도핑될 경우에 더욱 증가된다는 것을 알 수 있다. 즉, 이는 Fe_2O_3 나노로드를 열처리함에 있어서, 가열로 내 전체 가스 중 산소의 부피비를 크게 함으로써 Fe 자리 공공의 농도를 증가시킬 수 있다는 것을 의미하며, 따라서 대기압 하에서는 가열로 내 가스를 전부 산소로만 채우는 경우에 가장 높은 Fe 자리 공공 농도값을 가지게 된다.

[0050] 더 나아가 산소만으로 채워진 가열로 내에서 가열로 내 압력은 대기압(1atm) 보다 더 높은 압력으로 가압하는 경우에는 Fe 자리 공공 농도값을 더 높일 수 있다는 것을 의미한다. 이를 위해서는 진공상태가 가능하도록 밀폐된 가열로 내부를 진공상태로 만든 후 상기 가열로로 가스 라인을 통해 산소를 투입하여 상기 가열로 내부의 압력을 대기압(즉 1atm)보다 크게 함으로써 구현할 수 있다.

[0051] 상기 Fe 자리 공공은 촉매 금속 입자가 포획(anchor)될 수 있는 결함이므로, 이러한 Fe_2O_3 를 담체로 사용할 경우 상기 담체 내에 포획되는 촉매 금속 입자의 양이 증가되게 된다. 이는 촉매 특성의 향상을 의미한다.

[0052] 나노로드는 다양한 방법으로 제조가 가능하며 예를 들어 수열합성법, 졸겔법, 증착법, 전기화학적 방법 등 다양

한 방법으로 제조가 가능하다. 본 발명자들은 예시적으로 도너를 도핑하여 수열합성한 Fe₂O₃의 전구체(FeOOH)를 산소 분위기에서 열처리하여 Fe₂O₃로 천이시킨 후 이를 이용하여 촉매 금속 입자를 형성한 경우에 우수한 촉매 특성이 나타남을 확인하였다.

[0053] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예를 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 기술 사상이 하기의 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

[0054] 제 1 그룹의 제조

[0055] 탈이온수 20mL에 염화철 수화물(FeCl₃·6H₂O)과 질산나트륨(NaNO₃)을 각각 0.15M과 1M 농도로 용해한 후, titanium(iv) butoxide(Ti(OBu)₄) 10uL를 첨가하여 수열합성을 위한 혼합용액을 제조하였다. 이때 Ti 비율은 1 at% (atomic %)가 되도록 조절된 상태이다. 상기 혼합용액을 내면이 테플론으로 구성된 오토클레이브에 투입하고, FTO(fluorine doped tin oxide)가 코팅된 유리 기판을 용액에 잠기도록 투입하여 95℃에서 12시간 동안 가열하여 FTO 코팅층 표면에 Fe₂O₃ 나노로드의 전구체인 FeOOH 나노막대를 수열합성하였다. 상기 유리기판 상에 FeOOH 나노막대가 형성된 시편을 가열로 내에서 가스 분위기를 조절하며 열처리를 수행하였다. 대기압 하의 가열로 내부로의 산소의 투입량을 조절하여 가열로 내 전체 가스 분위기 내의 산소의 부피비도 2 내지 4에 표시된 범위(부피비도 0.01% 내지 100%) 내에서 조절하였다. 구체적으로 가열로 내부의 산소 비율을 부피비로 0.016%, 0.40%, 1.6%, 21%, 100%로 변화시키면서 550℃, 3시간 동안 열처리하였다. 본 열처리 단계에서 FeOOH 나노로드는 Fe₂O₃ 나노로드로 천이하였다. 열처리가 완료된 시편은 탈이온수에 H₂IrCl₆을 용해한 0.1mM 용액에 1시간 침지하였다. 침지가 완료된 시편은 탈이온수로 여러 회 세척 및 건조 후, 가열로에 투입하고 200℃로 10분 동안 수소 분위기에서 환원처리하였다.

[0056] 제 2 그룹의 제조

[0057] 제 2 그룹의 시편들은 상기 혼합용액에 titanium(iv) butoxide 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는 제 1 그룹의 시편들과 동일한 조건으로 제조하였다.

[0058] 제 3 그룹의 제조

[0059] 제 3 그룹의 시편들은 상기 열처리가 완료된 시편을 H₂IrCl₆을 용해한 용액에 침지하지 처리를 하지 않은 것을 제외하고는, 제 1 그룹의 시편과 동일한 조건으로 제조하였다 .

[0060] 제 4 그룹의 제조

[0061] 제 4 그룹이 시편들은 상기 혼합용액에 titanium(iv) butoxide를 첨가하지 않은 점과 상기 열처리가 완료된 시편을 침지처리를 하지 않은 것을 제외하고는, 제 1 그룹의 시편과 동일한 조건으로 제조하였다.

[0062] 표 1에는 각 그룹별 실험조건을 요약하여 정리한 것이 나타나 있다.

표 1

[0063]

시편 그룹	시편번호	Ti 도핑	산소함량(%)	Ir 입자 형성
제 1 그룹	시편 1	0	0.016	0
제 1 그룹	시편 2	0	0.4	0
제 1 그룹	시편 3	0	1.6	0
제 1 그룹	시편 4	0	21	0
제 1 그룹	시편 5	0	100	0
제 2 그룹	시편 6	X	0.016	0
제 2 그룹	시편 7	X	0.4	0
제 2 그룹	시편 8	X	1.6	0
제 2 그룹	시편 9	X	21	0
제 2 그룹	시편 10	X	100	0
제 3 그룹	시편 11	0	0.016	X
제 3 그룹	시편 12	0	0.4	X
제 3 그룹	시편 13	0	1.6	X
제 3 그룹	시편 14	0	21	X
제 3 그룹	시편 15	0	100	X
제 4 그룹	시편 16	X	0.016	X

제 4 그룹	시편 17	X	0.4	X
제 4 그룹	시편 18	X	1.6	X
제 4 그룹	시편 19	X	21	X
제 4 그룹	시편 20	X	100	X

- [0064] 도 5는 제 1 그룹에 포함된 시편 4의 열처리 후 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 도 4를 참조하면, FTO 코팅층 상에 Fe₂O₃ 나노로드 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0065] 도 6은 상기 시편 4의 H₂IrCl₆ 용액 침지 및 수소 분위기에서의 환원 처리 후 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [0066] 도 6을 참조하면, 약 1nm 수준의 Ir 입자가 Fe₂O₃ 나노로드 상에 형성되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 H₂IrCl₆ 용액 침지 및 수소 분위기에서의 열처리 과정 중에 원자 클러스터 형태의 Ir 입자가 Fe₂O₃ 나노로드 상에 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 7은 시편 1 내지 시편 20의 물 분해 촉매 특성으로서, 1.23V 전압 인가시의 전류밀도를 측정된 결과이다. 도 7의 (a)는 제 3 그룹 및 제 4 그룹의 결과를 나타낸 것이며, 도 7의 (b)는 제 1 그룹 및 제 2 그룹이 결과를 나타낸 것이다.
- [0068] 도 7의 (a)을 참조하면, Ti가 도핑되지 않고 Ir 입자도 형성되지 않은 제 4 그룹의 경우에는 모든 시편에서 거의 산소 발생에 따른 전류가 측정되지 않았다. 이에 비해 Ti가 도핑된 제 3 그룹의 경우에는 약 0.5mA/cm² 이상의 전류밀도를 나타내었다. 제 3 그룹의 경우, 가열로 내 산소의 함량이 0.4%인 시편 12에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 산소의 함량이 그 이상으로 증가하는 경우에는 전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 도 4에서 확인할 수 있듯이, 전자 농도의 경우 도너가 도핑될수록 높아지며 산소분압이 커질수록 감소하는 경향을 보이기 때문이다. 그러므로 시편의 전기전도도 측면에서는 도너가 도핑된 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 우수하며, 낮은 산소 분압에서 열처리한 경우가 높은 산소 분압에서 열처리한 경우에 비해 우수하다
- [0069] 도 7의 (b)를 참조하면, Ir 입자가 형성된 제 1 그룹 및 제 2 그룹에서 모두 0.5mA/cm² 이상의 전류밀도를 나타내었다. 특히 Ti가 도핑된 제 1 그룹은 가열로 내 산소 비율이 증가할수록 전류밀도가 증가하여 산소 비율이 0.4% 이상인 경우에는 전류밀도가 제 2 그룹 보다 더 높은 값을 나타내었다. 특히 산소 비율이 1.6% 및 21%일 경우에는 전류 밀도가 1.5 mA/cm³을 넘어 제 3 그룹의 최대값(시편 12) 보다 우수한 값을 나타내었다. 가장 우수한 전류밀도는 가열로 내부를 모두 산소로 채운 100% 조건이었다. 이로부터 가열로 내 분위기 가스 중 산소 비율이 높을수록 더 우수한 값이 나타남을 알 수 있으며, 바람직하게는 부피비가 1.6% 내지 100%, 더 바람직하게는 21% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 실질적으로 산소가 주된 가스인 80% 내지 100% 범위에서 열처리할 수 있다.
- [0070] 이러한 거동이 나타나는 원인은, Ir 입자를 형성시킬 때 Fe 자리 공공이 Ir을 포획(anchoring)하는 역할을 하므로 표면에 Fe 자리 공공이 많을수록 촉매성능에 유리하게 작용하는데, 도 4에서 확인할 수 있듯이 Fe 자리 공공의 농도는 도너가 도핑될수록, 산소분압이 증가할수록 높아지기 때문이다. 이러한 Fe 자리 공공의 Ir 포획 효과가 전자 농도 증가에 의한 전기전도도 향상 효과에 비해 촉매성능에 큰 영향을 미치지 때문에 Ir 침지 여부에 따라 산소분압이 촉매 성능에 미치는 영향이 서로 반대 경향으로 나타나는 것으로 판단된다.
- [0071] 도 8은 상술한 실험결과를 Ti 도핑 및 산소 활성화(activity)에 따른 전류밀도를 등고선맵으로 나타낸 것이다. 산소 활성화도는 가열로 내부의 가스 내 산소 분압에 비례하게 된다. 도 8의 (a)는 Ir 입자를 포함하지 않은 제 3 그룹 및 제 4 그룹의 결과이고, 도 8의 (b)는 Ir 입자를 포함하는 제 1 그룹 및 제 2 그룹의 결과이다.
- [0072] 도 8의 (a)를 참조하면, Ir 입자가 포함되지 않는 경우 전류밀도는 Ti 도핑 농도가 증가되거나 산소 활성화도가 감소함에 따라 증가하게 된다. 이는 Ir 입자가 포함되지 않는 경우에는 Fe₂O₃ 나노로드의 전기전도도에 의해 촉매 특성이 결정됨을 의미한다. 즉, Ti 도핑 농도가 증가하거나 산소 활성화도(즉, 가열로 내 산소 비율)이 감소할수록 Fe₂O₃ 나노로드의 전기전도도가 증가하게 되며, 촉매 반응도 더 활발하게 된다.
- [0073] 반면 도 8의 (b)를 참조하면, Ir 입자가 포함된 경우 전류밀도는 Ti 도핑 농도가 증가되거나 산소 활성화도가 증가함에 따라 증가하게 된다. 도 3을 참조하면, Ti 도핑 농도가 증가되거나 산소 활성화도가 증가되는 경우에는

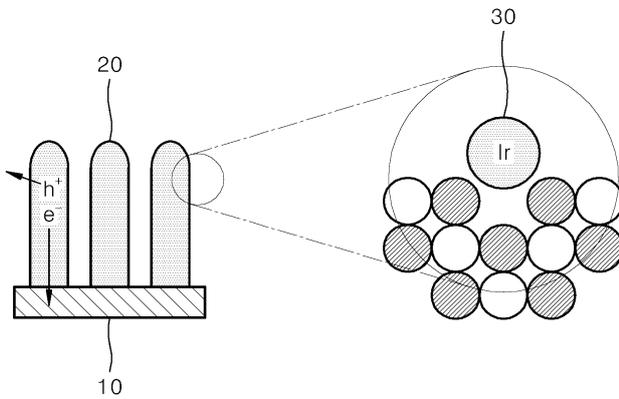
Fe₂O₃ 나노로드 내 공공의 농도가 증가하게 된다. 이렇게 공공의 농도가 증가된다는 것은 Fe₂O₃ 나노로드 내에 높은 활성을 가지는 촉매 물질인 Ir 입자가 포획될 수 자리(site)가 증가된다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 조건에서는 Fe₂O₃ 나노로드 내 Ir 입자의 농도가 증가하게 되며, 촉매 특성도 더욱 향상되게 된다 .

[0074] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

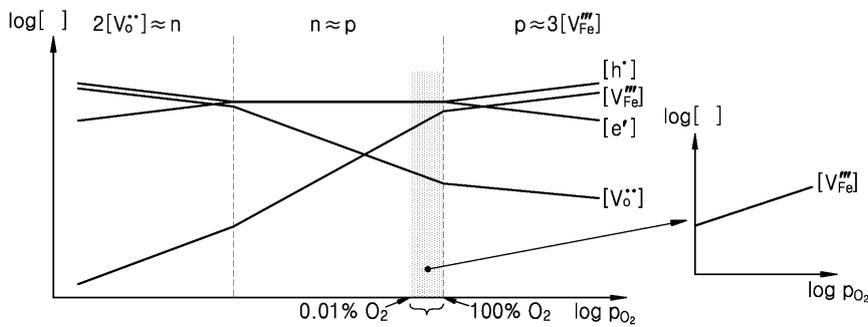
[0075] r

도면

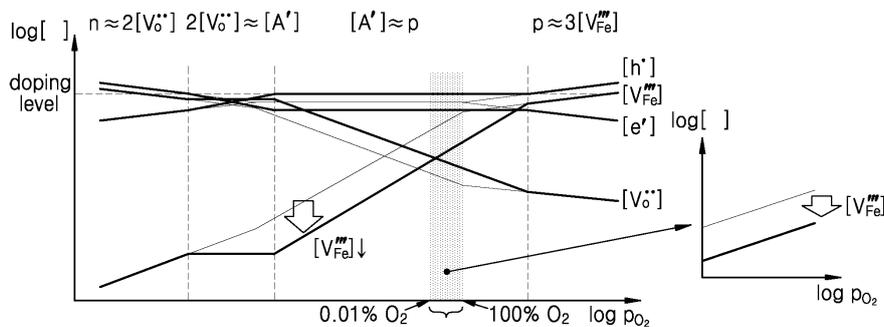
도면1



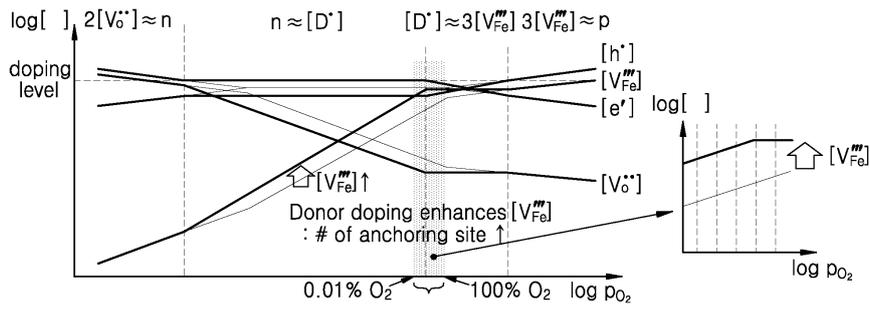
도면2



도면3

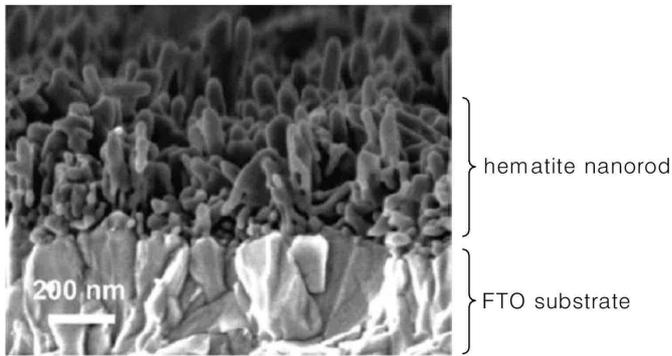


도면4



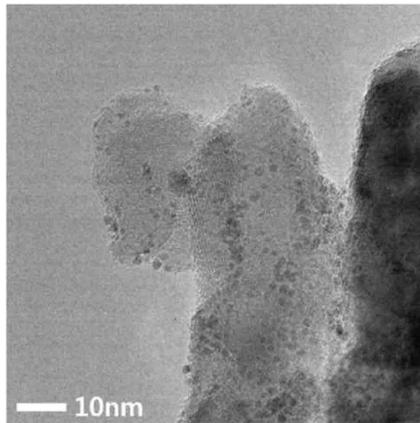
도면5

SEM image

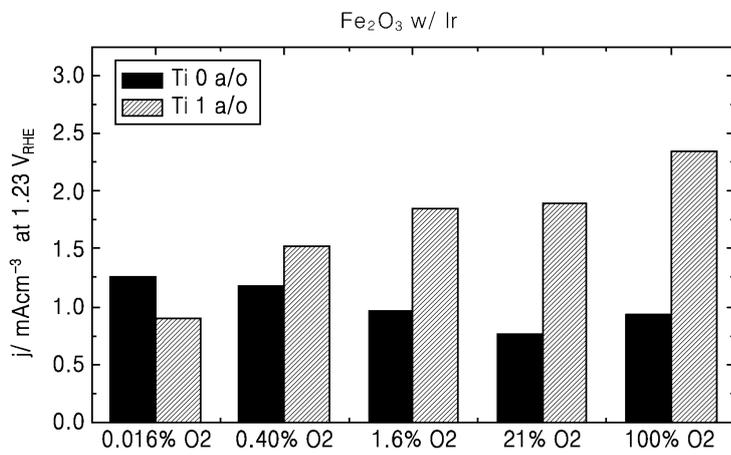
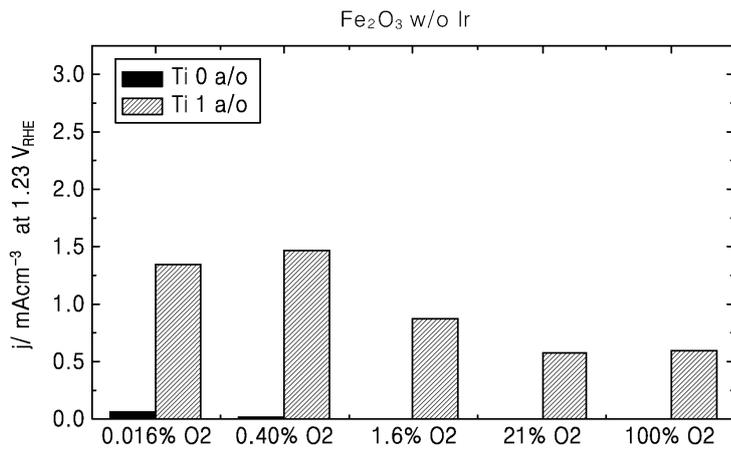


도면6

TEM image



도면7



도면8

