



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0016990
(43) 공개일자 2016년02월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/74 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 23/74 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0008355 (분할)
(22) 출원일자 2016년01월22일
심사청구일자 2016년02월02일
- (62) 원출원 특허 10-2013-0104118
원출원일자 2013년08월30일
심사청구일자 2013년08월30일
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
천재영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 셀프 담지 촉매의 제조방법

(57) 요약

전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 셀프 담지 촉매의 제조방법이 개시된다. 본 발명에 의한 셀프 담지 촉매의 제조방법은, 전이금속을 포함하는 포피린과 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 탄화시켜 구조규칙성 중형 다공성 실리카-탄소 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 복합체로부터 중형 다공성 실리카를 제거하여, 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소는, 비표면적이 $930 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 $1.02 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인 셀프 담지 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



구조규칙성 중형
다공성 실리카

구조규칙성 중형
다공성 실리카-
탄소 복합체

전이 금속이 함유된
구조규칙성 중형
다공성 탄소

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/1023 (2013.01)
B01J 35/1028 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
H01M 4/9041 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013R1A1A2012960
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	나노다공성 탄소 기반 비백금계 연료전지 촉매 개발
기 여 율	1/1
주관기관	국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2013.06.01 ~ 2014.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

전이금속을 포함하는 포피린과 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 탄화시켜 구조규칙성 중형 다공성 실리카-탄소 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 복합체로부터 중형 다공성 실리카를 제거하여, 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소는, 비표면적이 $930 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 $1.02 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것인 셀프 담지 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속을 포함하는 탄소 전구체와 혼합되는 상기 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 함량은 상기 전이금속을 포함하는 탄소 전구체 100 중량부에 대하여 50~200 중량부인 것을 특징으로 하는 것인 셀프 담지 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물을 탄화시키는 온도는 $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 셀프 담지 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전이금속은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 셀프 담지 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소 내 전이금속의 함량은 1~10 중량%인 것을 특징으로 하는, 셀프 담지 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매를 포함하는 연료전지용 전극.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 전극은 캐소드인 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매를 포함하는 전극을 구비하는 연료전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전이금속 기반의 구조 규칙성 중형 다공성 촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 연료전지는 높은 에너지 변환 효율 및 환경 오염원을 배출하지 않는 친환경적인 특성 때문에 휴대용 기기, 소형 발전 및 운송 수단에 대한 적용에 대해 가장 유망한 기술로서 기대를 받아 왔다.
- [0004] 이러한 연료전지 구동에 있어서 핵심적인 반응을 촉진하는 촉매로서, 백금 나노 입자가 탄소 담체에 분산된 촉매가 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나 장기간 사용시 이러한 나노 입자가 서로 뭉쳐 성능이 저하되는 문제 및 매장량의 제한 등, 백금기반 촉매가 가지는 각종 문제들이 연료전지의 보급화에 장애물로 작용하고 있다.
- [0005] 따라서, 이러한 백금 촉매의 단점을 극복하기 위한 저가의 고성능 비백금계 촉매의 개발에 대한 관심이 증가하고 있다.
- [0006] 약 50년 전에 코발트-질소 배위구조를 가지는 분자가 연료전지 촉매반응에 대한 활성이 있다는 것이 처음 보고된 이후로 비백금계 촉매에 대한 연구는 끊임없이 진행되어 왔다. 이러한 비백금계 연료전지 촉매는 매장량이 풍부한 전이금속 (주로 철 또는 코발트), 질소 및 탄소가 주성분으로서 이러한 성분이 포함된 전구체들을 혼합한 후 고온의 열처리를 통해 합성된다.
- [0007] 상기와 같은 합성방법의 최적화를 통해서 지난 몇 년간 비백금계 촉매의 성능 향상이 이루어졌지만, 여전히 백금계 촉매에 비해 낮은 수준에 머물고 있다.
- [0008] 이러한 전이금속 기반 촉매의 준비과정에서 낮은 표면적을 극복하기 위해 카본 블랙 등의 담체를 이용하는 방법이 널리 이용되어 왔다.
- [0009] 그러나 카본 블랙과 같은 담체를 사용하는 것은 활성 표면적을 넓히는 효과는 있지만 그 자체로는 활성이 없는 카본 블랙이 대다수의 질량을 차지하기 때문에 물질 성능(mass activity)은 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 게다가, 카본 블랙에 존재하는 미세기공(micropore)은 반응물과 생성물의 물질전달에 불리함을 안고 있다.
- [0010] 뿐만 아니라, 아르곤질소 등의 비활성 기체조건에 비해서 암모니아와 같은 반응성 기체조건에서 열처리 할 경우 성능이 더욱 향상 된다고 알려져 있어, 합성조건이 다소 혹독하다고 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 전이금속이 구조 규칙성 중형 다공성 탄소내에 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 위 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 의한 촉매는 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄

소로 이루어진다.

- [0015] 상기 촉매는 중형 기공의 평균 직경이 2~30nm 일 수 있다.
- [0016] 상기 촉매의 비표면적은 $200 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 기공 부피는 $1.0 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0017] 상기 촉매의 X-선 회절분석시, Cu-K 알파(α) 특성 X-선 파장 $1.541 \text{ \AA}$ 에 대한 브래그 각(2θ)의 주 피크가 $0.5 \sim 1.5$ 에서 나타날 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에 의한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매의 제조방법은 탄소 전구체와 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 혼합물을 형성하는 단계, 상기 혼합물을 탄화시켜 탄화물을 형성하는 단계, 및 상기 탄화물로부터 중형 다공성 실리카를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 탄소 전구체와 혼합되는 상기 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 함량은 상기 탄소 전구체 100 중량부에 대하여 50~200 중량부일 수 있다.
- [0020] 상기 혼합물을 탄화시키는 온도는 $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 일 수 있다.
- [0021] 상기 전이금속은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0022] 상기 전이금속이 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 총중량 100중량부를 기준으로 1~10 중량부일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시예에 의한 연료전지용 전극은 상기 촉매를 포함한다.
- [0024] 상기 연료전지용 전극은 캐소드일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 실시예에 의한 연료전지는 상기 촉매를 포함한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따라 제조된 전이금속 기반 구조 규칙성 중형 다공성 탄소 촉매는 별도의 카본 담체없이 넓은 표면적을 형성 할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따라 제조된 상기 전이금속 기반 구조 규칙성 중형 다공성 탄소 촉매를 이용하면 고가의 백금계 촉매를 사용하지 않고도 성능과 안정성이 향상된 연료전지를 제조 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 형성과정을 개념적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 의한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조과정의 공정도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1~3에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 저각 X선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1~3에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 고각 X선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 X선 원소 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 전자 에너지 손실 분석(Electron energy loss spectroscopy, EELS) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 전이금속이 함유된 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 전이금속이 함유된 중형 다공성 탄소의 고각 X선 회절 분석결과를 나

타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 저각 X선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 고각 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13 및 도 14는 본 발명의 실시예 1, 실시예 4, 및 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 질소 흡착 등온선과 기공크기 분포도를 나타낸 그래프이다.

도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예 1-3 및 비교예 1-4에 따라 준비된 촉매의 ORR 하프 셀 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 1-3 및 비교예 1, 2에 따라 준비된 촉매의 전자 전도 수(Electron transfer number)를 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 메탄올 존재하에서 ORR 활성을 테스트한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 비교예 3에 따라 준비된 상용 백금 촉매의 메탄올 존재하에서 ORR 활성을 테스트한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프 셀 사이클링 테스트 전 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프 셀 사이클링 테스트 후 결과를 나타낸 그래프이다.

도 22는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프셀 사이클링 테스트 전 후 결과를 비교해서 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매에 대하여 설명하기로 한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 전이 금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매의 형성과정을 개념적으로 도시한 도면이다.
- [0034] 본 발명에 의한 촉매는 구조 규칙성 중형 다공성 탄소내에 전이 금속이 함유되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 의한 나노 복합체는 미세기공(micropore)만을 갖고 있는 종래의 비정형질 미세 다공성 탄소 분말과는 달리 미세기공뿐만 아니라 중간 세공(mesopore)를 적정 비율로 보유한다.
- [0036] 여기에서 IUPAC의 정의에 의하면, 미세기공은 일반적으로 약 2nm이하의 직경을 갖는 세공을 의미하고, 중간 세공이라 함은 2 내지 50 nm의 직경을 갖는 세공을 의미한다.
- [0037] 상기 중형 기공의 평균 직경은 2~30 nm 인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 상기 나노 복합체의 비표면적은 $200 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0039] 본 발명의 구조 규칙성 중형 다공성 탄소-탄소 나노튜브 나노 복합체는 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 세공들

이 규칙적으로 배열된 구조를 가지므로 X-선 회절 분석에서 Cu-K알파(α) 특성 X-선 파장 1.541Å에 대한 브래그 각(2θ)의 주 피크가 적어도 0.5도에서 1.5도에서 나타난다.

[0040] 도 2는 본 발명에 따른 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매의 제조과정의 공정도이다.

[0041] 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매의 제조방법은 탄소 전구체와 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 혼합물을 형성하는 단계(S10), 상기 혼합물을 탄화시켜 탄화물을 형성하는 단계(S20), 및 상기 탄화물로부터 중형 다공성 실리카를 제거하는 단계(S30)를 포함한다.

[0042] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소로 이루어진 촉매에 대하여 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0044] <실시예 1: 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소>

[0045] 철 포피린 0.5 g 및 코발트 포피린 0.5 g과 구조 규칙성 중형 다공성 실리카의 일종인 SBA-15 1g을 상온에서 물리적으로 혼합하였다. 상기와 같이 혼합한 철 포피린 및 코발트 포피린과 SBA-15의 혼합물을 튜브형 전기로에 넣고 이를 질소 분위기 하에서 가열하여 800 °C에서 탄화처리를 실시하였다.

[0046] 상기와 같이 탄화 처리된 결과물(탄화물)을 HF, 물 및 에탄올의 혼합 용액에 넣고 교반하는 과정을 반복하여 SBA-15를 제거하여 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.

[0048] <실시예 2: 철이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조>

[0049] 탄소 전구체로서 철 포피린 1.0 g만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 철이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.

[0051] <실시예 3 : 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조>

[0052] 탄소 전구체로서 코발트 포피린 1.0g만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.

[0054] <실시예 4: 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조>

[0055] 구조 규칙성 중형 다공성 실리카로서 MSU-F를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.

[0057] <실시예 5: 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조>

[0058] 구조 규칙성 중형 다공성 실리카로서 KIT-6를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 철 및 코발트가 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.

[0060] <비교예 1 : 철 및 코발트가 함유된 탄소 분말>

[0061] 철 포피린 0.2 g 및 코발트 포피린 0.2 g과 미세 다공성 탄소 블랙의 일종인 Ketjen Black 0.6g 을 아세톤 30mL에 혼합하여 상온에서 2시간 동안 교반하였다.

[0062] 상기 혼합물을 60 °C에서 12시간 동안 건조한 후 튜브 전기로에 넣고 이를 질소 분위기 하에서 가열하여 800 °C에서 탄화처리를 실시하였다.

[0063] 상기와 같이 탄화 처리된 결과물(탄화물)을 80 °C에서 0.5 M 황산과 혼합하여 8시간 동안 교반하여 철 및 코발

트가 함유된 탄소 분말을 제조하였다.

- [0065] <비교예 2: 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 제조>
- [0066] 탄소 전구체로서 포피린 1.0 g만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 구조 규칙성 중형 다공성 탄소를 제조하였다.
- [0068] <비교예 3: Pt/C 촉매>
- [0069] Etek사에서 시판되는 상용 Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0071] <비교예 4: 철 및 코발트가 함유된 비결정질 탄소 촉매의 제조>
- [0072] 중형 다공성 실리카 대신에 비 결정질 구형 실리카 1.0 g만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 탄화처리를 실시하여 철 및 코발트가 함유된 비결정질 탄소 촉매를 제조하였다.
- [0074] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진으로, 중형 기공이 규칙적으로 배열되어 있음을 보여주고 있다.
- [0075] 도 4는 실시예 1~3에 의해 합성한 물질의 저각 X-선 회절형태를 도시한 것으로, 실시예 1~3에 의해 합성한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 주 피크들이 모두 0.9도에서 나타남을 알 수 있다.
- [0076] 도 5는 실시예 1~3에 의해 합성한 물질의 고각 X-선 회절형태를 도시한 것으로, 실시예 1~3에 의해 합성한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 고각 X-선 회절 형태를 도시한 것으로 실시예 1~3에 의해 합성한 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소는 22~26도 부근에서 선폭이 넓은 피크를 보인다.
- [0077] 이는 비 결정질의 탄소에 의해 나오는 피크로서 그외의 다른 결정질 물질이 존재 하지 않음을 알 수 있다.
- [0078] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 X선 원소 분석 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 결과를 나타낸 그래프이다. 전이 금속인 철과 코발트가 구조 규칙성 중형 다공성 탄소 전반에 원자 수준으로 존재함을 알 수 있다.
- [0079] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이 금속이 함유된 중형 다공성 탄소의 전자 에너지 손실 분석 (Electron energy loss spectroscopy, EELS) 결과를 나타낸 그래프이다. 전이 금속 및 질소 원자가 원자 수준으로 분포 되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0080] 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 전이금속이 함유된 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진이다. 구형 타입의 중형 기공이 발달되어 있음을 알 수 있다.
- [0081] 도 9은 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 전이금속이 함유된 중형 다공성 탄소의 고각 X선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다. 22~26도 부근에서 비 결정질 탄소에 의해 나타나는 선폭이 넓은 피크를 통해 다른 결정질 물질이 존재하지 않음을 알 수 있다.
- [0082] 도 10는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 주사전자현미경 사진이다.
- [0083] 도 11은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 저각 X선 회절 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [0084] 도 12은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 고각 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0085] 도 13 및 도 14은 각각 질소 흡착 등온선과 이로부터 기공크기 분포도를 도시한 것으로, 본 발명의 실시예 1, 실시예 4, 및 실시예 5에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소가 중형 다공성 물질의 특징을 나타내는 흡착 등온선과 그에 해당하는 기공 크기 분포를 보임을 알 수 있다.

[0086] 상기 실시예 1, 실시예 4, 및 실시예 5에 있어서 물질의 표면적, 기공부피, 기공 직경 값을 하기 표1에 나타내었다.

표 1

	BET 표면적 (m^2/g)	기공부피 (cm^3/g)	기공 직경 (nm)
실시예1	1189	1.40	4.3
실시예4	930	1.65	4.9, 18.5
실시예5	1182	1.02	3.3

[0090] 도 15 및 도 16는 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1~4에 따라 준비된 촉매의 ORR 하프 셀 테스트 결과를 도시한 것으로, 해당하는 단위 면적당 전류 밀도값을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	비교예 3
mA/cm^2	1.80	1.00

[0094] 도 17은 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1, 3에 따라 준비된 촉매의 전자 전도 수(Electron transfer number)를 도시한 것으로, 본 발명의 실시예 1~3에 의해 준비된 비백금계 촉매가 상용 백금 촉매와 유사한 ORR 선택도를 가짐을 알 수 있다.

[0095] 도 18는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형 다공성 탄소의 메탄올 존재하에서 ORR 활성을 테스트한 결과를 나타낸 도시한 것으로, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 촉매가 메탄올 존재하에서도 높은 ORR 활성을 유지함을 알 수 있다.

[0096] 도 19는 본 발명의 비교예 3에 따라 준비된 상용 백금 촉매의 메탄올 존재하에서 ORR 활성을 테스트한 결과를 도시한 것으로, 백금 촉매가 메탄올 존재하에서 ORR 활성이 현저히 낮아짐을 알 수 있다.

[0097] 도 20는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프 셀 사이클링 테스트 전 결과를 도시한 것이고, 도 21은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프 셀 사이클링 테스트 후 결과를 나타낸 도시한 것으로, 본 발명의 실시예 1에 의해 준비된 전이금속이 함유된 구조 규칙성 중형다공성 탄소 촉매가 사이클링 테스트 후에 상용 백금 촉매보다 더 높은 성능을 보임을 알 수 있다.

[0098] 도 22는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 3에 따라 준비된 촉매의 하프셀 사이클링 테스트 전후 결과를 비교해서 도시한 것으로, 그에 따른 단위 면적당 전류 밀도값을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	실시예 1		비교예 3	
	전	후	전	후
mA/cm^2	2.42	1.31	1.76	0.23

[0102] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을

가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0103]

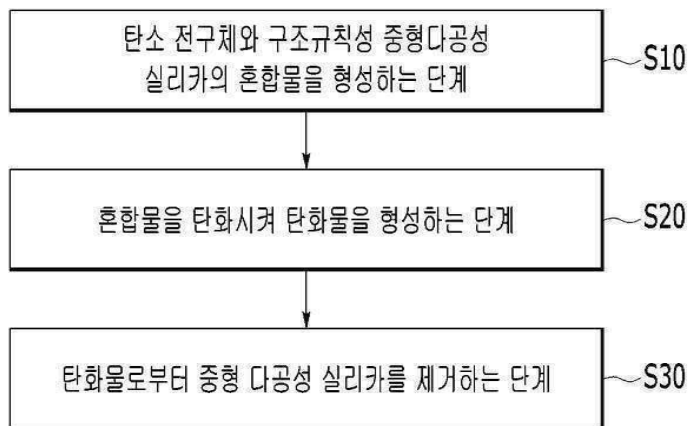
그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

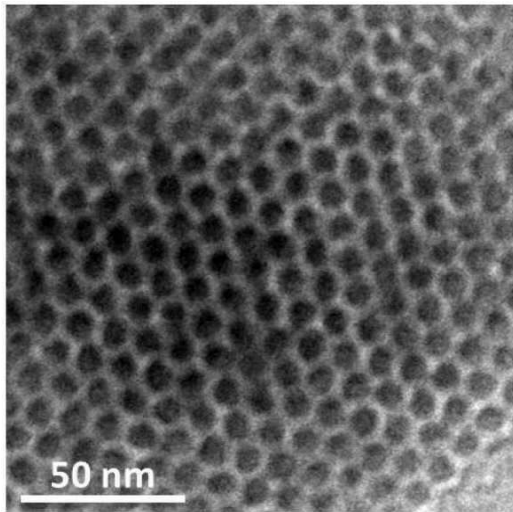
도면1



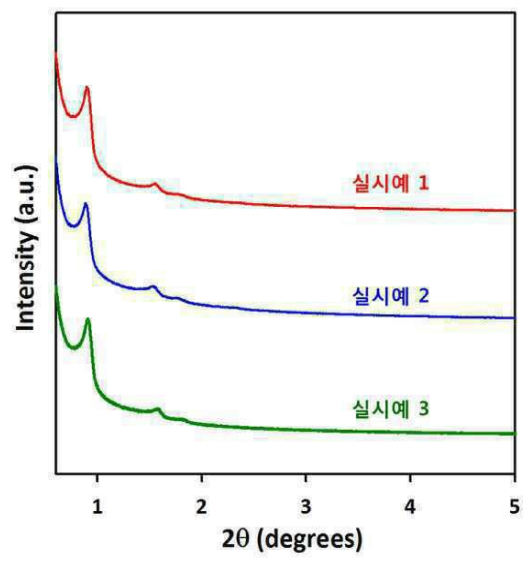
도면2



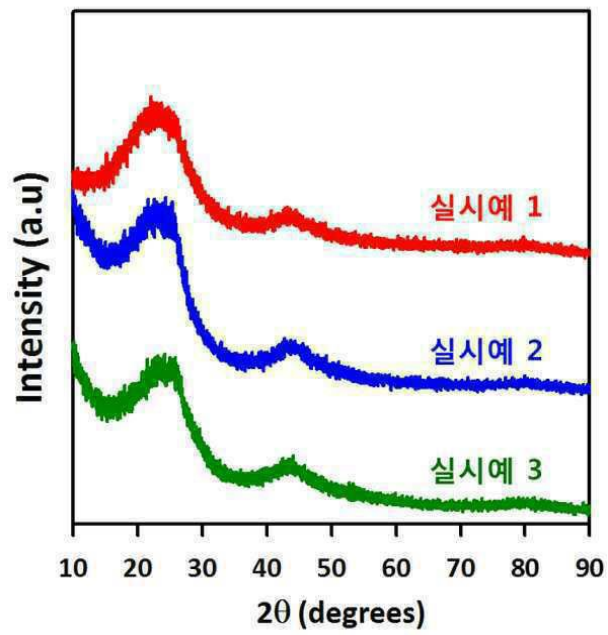
도면3



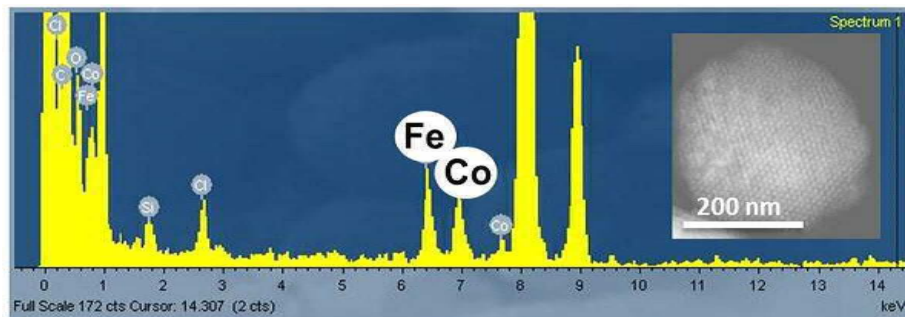
도면4



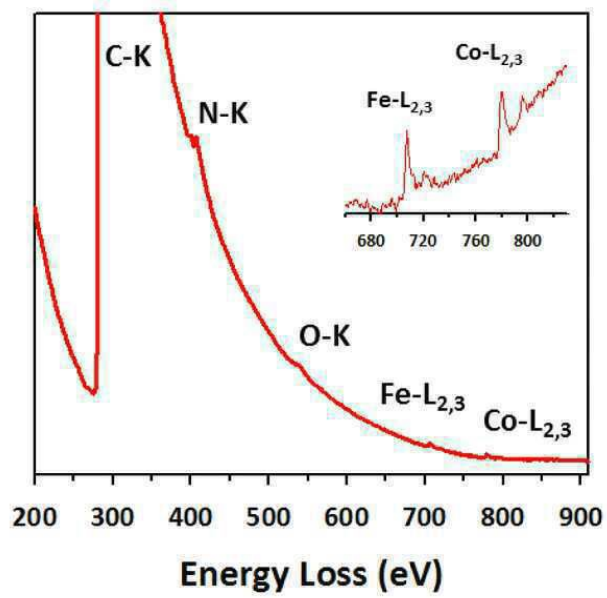
도면5



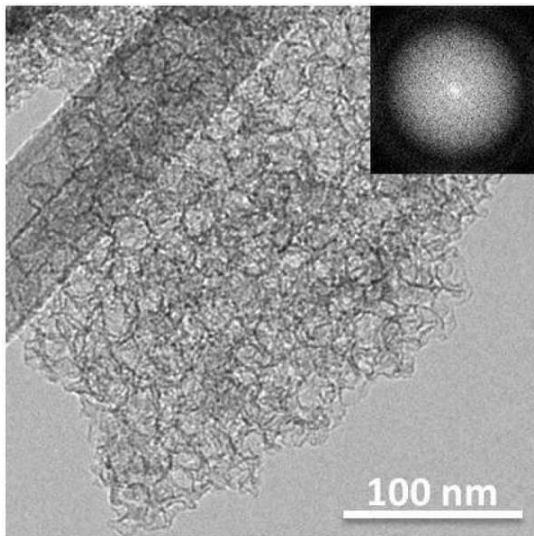
도면6



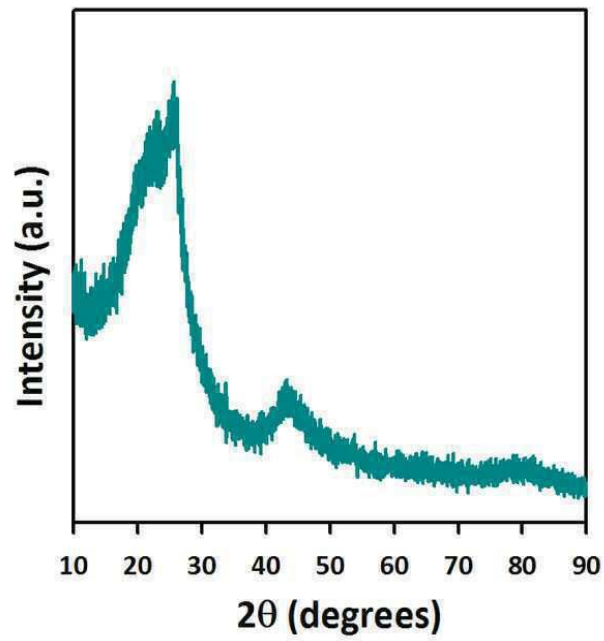
도면7



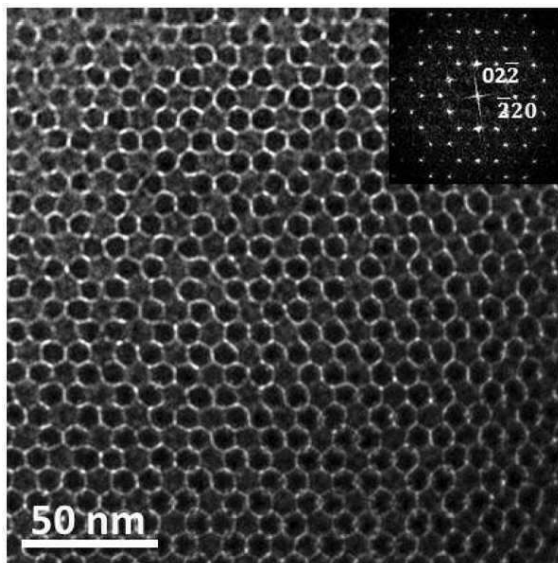
도면8



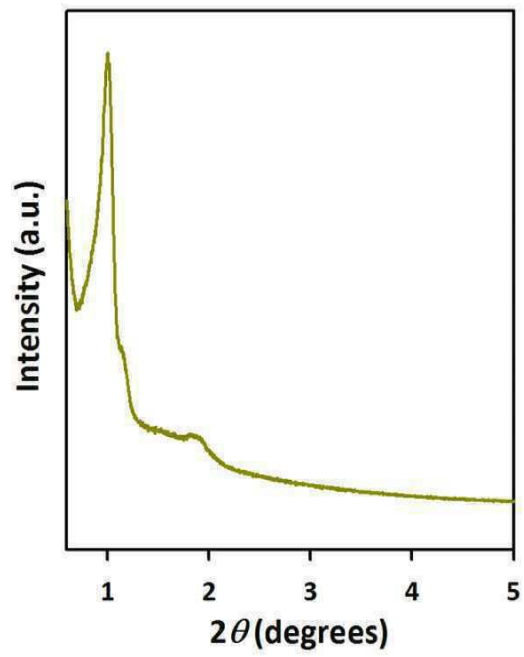
도면9



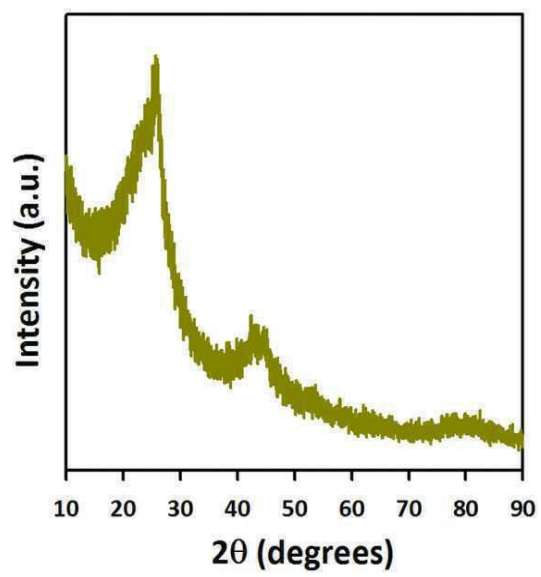
도면10



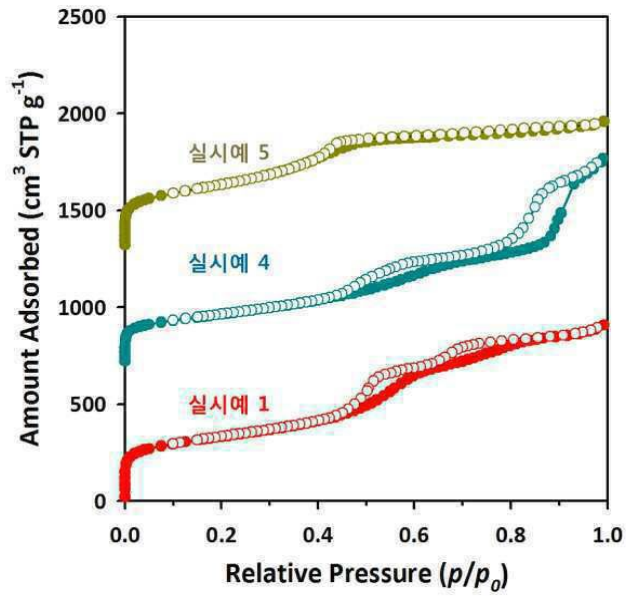
도면11



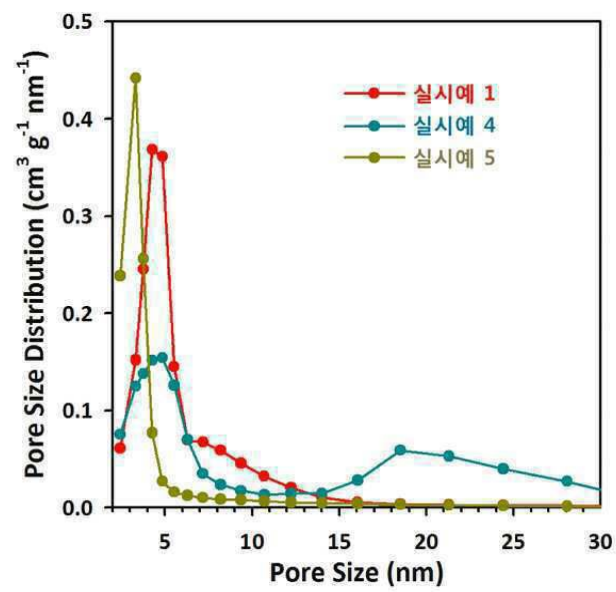
도면12



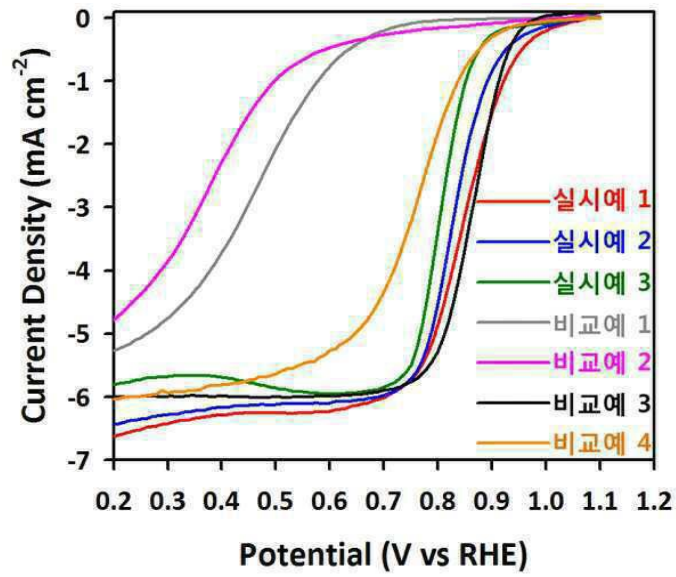
도면13



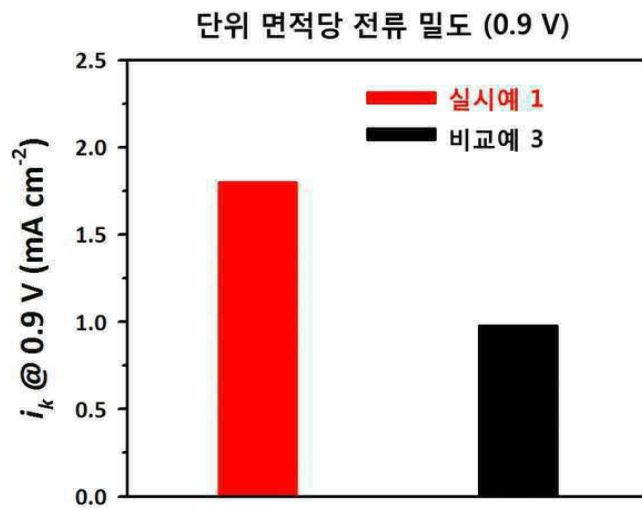
도면14



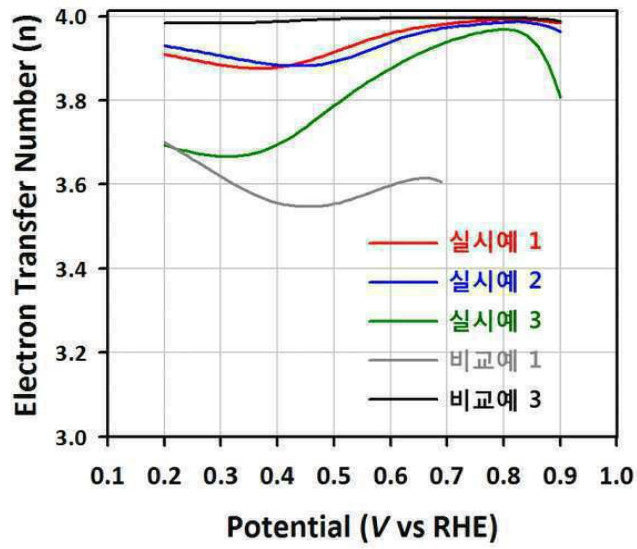
도면15



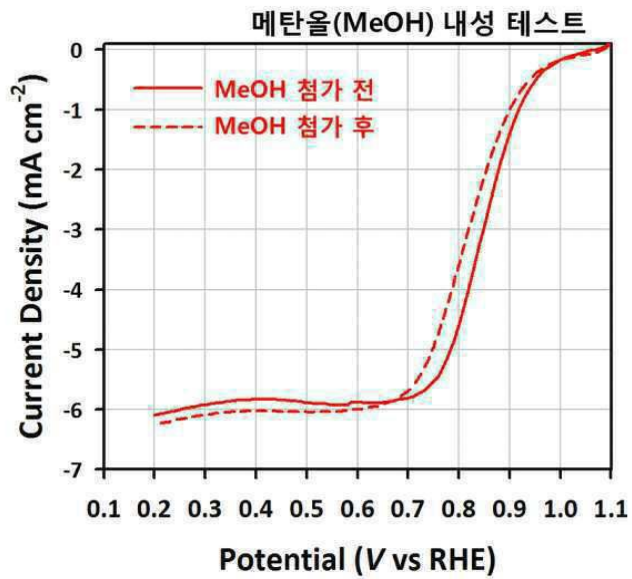
도면16



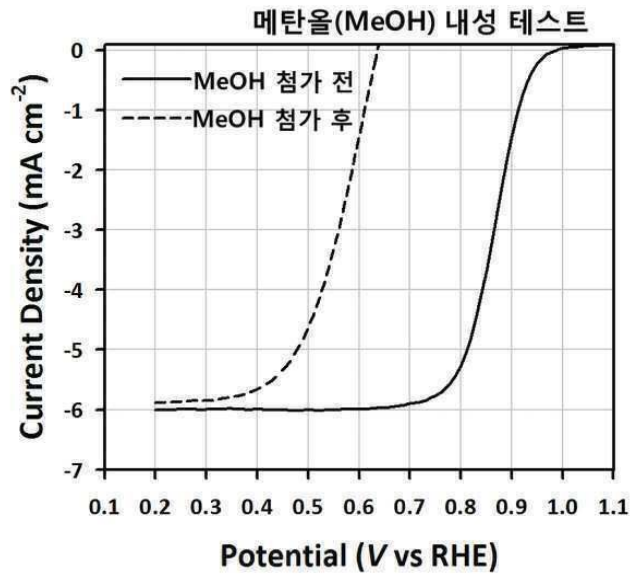
도면17



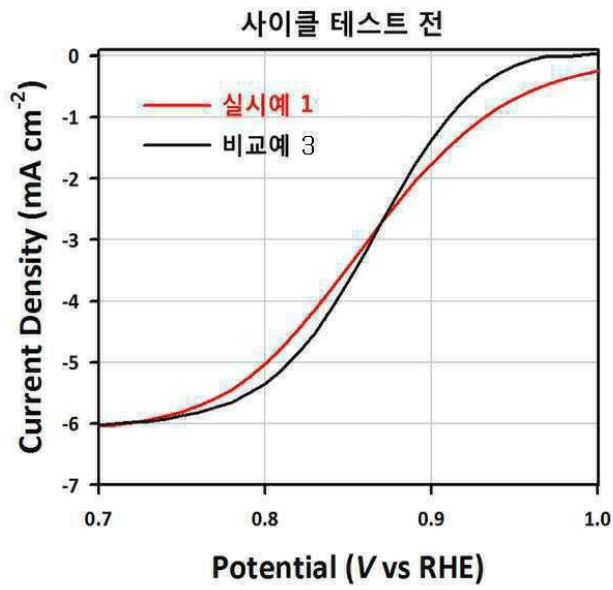
도면18



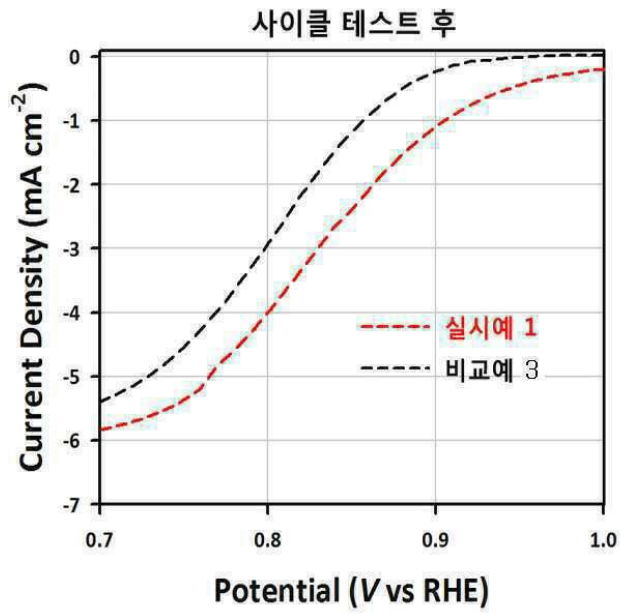
도면19



도면20



도면21



도면22

