



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0092544

(43) 공개일자 2015년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0013035

(22) 출원일자 2014년02월05일

심사청구일자 2014년02월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

유종성

서울특별시 관악구 난곡로 30 102-1404(신림동, 관악산휴면시아1단지아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

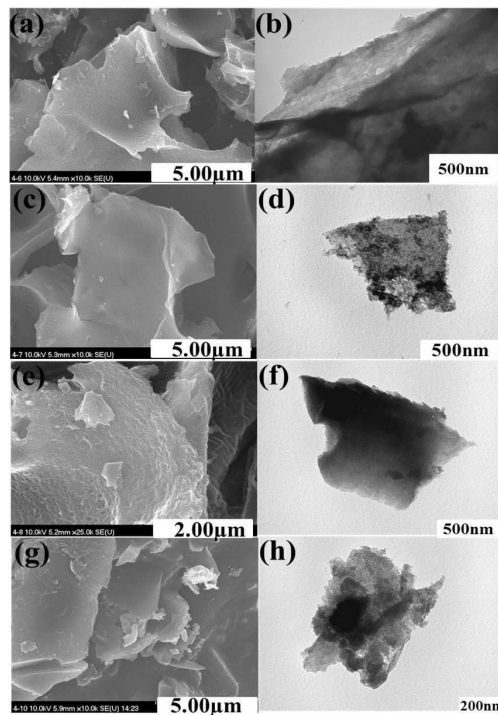
(54) 발명의 명칭 동물의 모발을 이용한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전극 소재

(57) 요약

본 발명은 인간의 모발을 이용한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전극 소재에 관한 것이다.

본 발명에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는 인간의 모발을 이용하여 형성되는 것으로서, 모발은 자연(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



상태에서 쉽게 얻을 수 있으며, 탄소는 물론 여러 헤테로원소들을 포함하는 단일 전구체로 사용되기 때문에, 유사한 합성을 위해 헤테로원소를 포함하는 외부 유기전구체를 비롯한 여러 유해한 시약의 사용을 피할수 있으며, 경제적인 방법으로 표면적이 크고, 전도도가 우수한 그리고 헤테로원소로 N과 S 가 도핑된 양질의 다공성 탄소를 얻을 수 있다. 따라서 모발을 이용한 상기 합성법은 매우 저렴하면서 간단하지만, 모발의 성분으로부터 자연스럽게 유용한 헤테로원소가 구조체에 도핑된 전도성이 우수한 다공성 탄소재료를 제공하며, 이 탄소재료들은 전극 소재나 전극 촉매로 활용할 수 있다. 특히 ORR의 전극 촉매로서 기존 Pt 계열의 금속을 대체하는 효과가 있다. 상기 Pt 계열의 금속은 고가이기 때문에 전극 촉매의 제조단가를 급격하게 상승시키는 문제점이 있었는데, 본 발명은 이러한 문제를 해결하면서도 전극 촉매로서 효율이 우수한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있고, 폐자원을 이용하기 때문에 환경적인 면에서도 환영받을 수 있는 소재이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF 2010-0029245

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 전략연구

연구과제명 차세대 연료전지용 M1M2M3M4 다원계 최적 복합 전극 소재 및 특성평가

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF 2011-0031571

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌후런티어

연구과제명 멀티스케일 에너지시스템 연구

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.29 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체에 있어서,

상기 탄소 구조체는 N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소를 포함하고,

상기 탄소 구조체는 동물의 모발을 탄화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 동물은 인간인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄소 구조체의 라만 분광분석 결과는 $1250\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 및 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 피크가 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 탄소 구조체의 총 BET 표면적은 $1,000 - 2,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 탄소 구조체는 N을 1.40-5.80 원자%로 포함하며, S를 0.60-3.20 원자%로 포함하고, O를 9.5 -25 원자 %로 포함하는 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 탄소 구조체의 XPS 분석 결과 N 1s는 $395.00\text{--}405.00\text{ eV}$ 에서 피크가 형성되며, S 2p는 $163.5\text{--}164.3\text{ eV}$ 및 $164.5\text{--}165.5\text{ eV}$ 에서 두 개의 피크가 형성되고, O 1s는 $528.5\text{--}536.5\text{ eV}$ 에서 피크가 형성되는 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 탄소 구조체는 하기 계산식 1에 의하여 압력 19.50 MPa에서 측정된 비저항값이 0.1-0.7 Ωcm인 것을 특징으로 하는 헤테로 함유 다공성 탄소 구조체.

[계산식 1]

$$\sigma = \frac{l}{RA}$$

청구항 8

제 1항에 있어서,

하기 계산식 2에 의하여 측정된 상기 탄소 구조체의 알칼리성 용액 중 생성된 % HO_2^- 는 -0.3~-0.8 V에서 0.1-20 %인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

[계산식 2]

$$\%HO_2^- = 200 \times \frac{\frac{I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

청구항 9

제 1항에 있어서,

하기 계산식 3과 회전 링 디스크 전극(RRDE)에 의해 측정된 상기 탄소 구조체의 전자 전달수(n)는 3.0-4.0 인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

[계산식 3]

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

청구항 10

제 1항에 있어서,

O_2 - 포화된 0.1 M KOH 용액 중에서 14 시간 동안 -0.3 V로 측정된 시간대비 전류의 변화를 보여주는 시간대전류 법은 14 시간 후의 상대전류가 80-90 %인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체.

청구항 11

- 1) 동물의 모발을 수집한 후 세척하여 건조하는 단계;
 - 2) 상기 건조된 모발을 불활성기체 분위기 하에서 200-300 °C의 온도로 90-150 분간 부분 탄화시켜 탄소 전구체를 수득하는 단계;
 - 3) 상기 수득한 탄소 전구체를 NaOH와 1:2.5-3.5(탄소 전구체:NaOH)의 중량비로 혼합한 후, 불활성 기체 분위기 하에서 500-700 °C로 30-90 분간 활성화시키는 단계; 및
 - 4) 상기 3)단계 이후 750-1,200 °C에서 120-240 분간 열처리하는 단계;
- 를 포함하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 동물은 인간인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 탄소 구조체는 N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소를 포함하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 2)단계에서 3)단계로의 승온 속도는 분당 7-15 °C인 것을 특징으로 하는 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체를 포함하는 전극 소재.

청구항 16

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체를 포함하는 전극 촉매.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 동물의 모발을 이용한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체, 이의 제조방법에 관한것으로, 다양한 전기화학반응의 전극 소재, 수처리 장치의 전극 소재 또는 흡착제로 활용 가능한, 헤테로원소 를 함유하고 높은 다공성을 갖는 헤테로원소 함유 다공성 탄소체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 탄소 구조체는 구조적 기능적 특성을 요하는 미래의 첨단 응용분야에 가장 유망한 후보 물질로 여겨지고 있다.
- [0003] 뛰어난 성질을 가지는 탄소 구조체를 간단하게 저비용으로 합성하는 방법의 개발은 현재 재료화학 분야에서 최 우선 과제로 꼽힌다. 그러나 산업적 규모로 확장 가능한 고다공성 탄소의 합성방법 개발은 여전히 쉽지 않은 과제이다. 희생 템플릿, 액소 템플릿 등의 여러 가지 방법이 개발되었으나, 이러한 방법들은 공정이 복잡하고 많은 시간과 비용을 요하며, 추가적인 물질을 투여해야만 탄소 구조체를 제조할 수 있는 문제점이 있다. 이렇게 추가적으로 투여되는 물질로는 탄소 전구체인 원료는 물론 합성시 또는 템플릿을 제거하기 위해 다량의 농축된 산 또는 염기 등 인체에 유해한 물질들을 포함한다. 이러한 경제적 및 환경적 측면에서의 단점이 산업적 규모의 탄소 구조체 개발에 있어 큰 장애가 되고 있다.
- [0004] 그러나, 상업적 용도에 맞도록 비교적 낮은 가격으로 충분한 양의 고다공성 탄소 구조체를 생산하기 위한 친환경적 방법에 대한 연구가 아직도 전세계적으로 미흡하여 많은 연구가 진행 중에 있다. 결국 뛰어난 구조적, 기능적 특성을 가지는 탄소 구조체의 제조를 위한 경제적이며 친환경적인 방법의 개발이 필요한 실정이다.
- [0005] 한편, 인간 모발의 단백질 망상 구조를 형성하는 α -케라틴은 헤테로원소와 탄소에 대한 전구체로서 작용한다. 이러한 α -케라틴 골격은 질소, 황, 산소, 인, 실리콘 같은 헤테로원소를 포함하며, 이러한 모발을 전구체로 사용할 경우 다른 추가 시약 없이 헤테로원소를 포함하는 탄소 구조체를 합성할 수 있다. 그렇지 않은 경우에는 이들 헤테로원소는 적당한 유기 전구체를 외부에서 추가해 이를 이용하는 에너지 집약적인 유해 화학반응을 통해 보충되어야 한다. 유기물이 풍부한 폐기물을 적절하게 변환하면 폐기 처리 문제를 해결할 뿐 아니라, 폐기물로부터 고가의 탄소재료 제조를 가능하게 할 수도 있음에도 이러한 부분에 대한 연구는 아직 실행되지 않고 있다.
- [0006] 또한 많은 연구자들은 연료전지와 같은 청정에너지 생성과 저장에 대한 지속 가능한 기술의 개발에 집중적으로 연구를 하고 있다. 하지만 연료전지의 캐소드에서 산화환원반응(ORR)의 반응속도가 실용화에 이를 만큼 충분히 빠르지 못하기 때문에, 연료전지와 금속-공기 배터리와 같은 에너지 전환 및 저장 장치용으로 더욱 효율적인 전극촉매가 크게 요청되어 왔다. 그리하여 현재까지는 Pt와 Pt계 전극 촉매가 최상의 ORR 전극 촉매로 사용되어 왔다. 하지만 이러한 Pt 금속은 고비용, 낮은 장기 안정성, 희귀성 등의 문제로 연료전지의 상업화에 걸림돌이 되고 있다. 그리하여 이러한 Pt 계열의 전극 촉매를 대체할 새로운 전극 촉매를 개발하여야 함에도 이러한 연구가 많이 부족한 문제점이 있다.
- [0007] 이를 위해, 대한민국 공개특허 10-2009-01010174호와 같이 고가의 백금을 합금화를 통해 촉매로 사용되는 백금의 양을 최소화 하기위한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 합금화를 통해 백금의 양을 줄이는 방향으로서는 비용절감에 한계가 있으며, 대체 촉매의 경우, 우수한 활성 및 장기 안정성을 가지면서도, 저가의 원료로 간단하고 친환경적인 방법으로 제조 가능한 물질의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 2009-01010174호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 제조방법은 통상 폐기되는 동물이나 인간의 모발을 이용한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 제공하고자 한다. 특히 연료전지 또는 리튬이차전지의 전극 소재로서 사용이 가능한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다. 특히 산소환원반응의 전극 촉매로서 우수한 효과를 가짐과 동시에 기존 연료전지 또는 리튬이차전지의 전극 소재에 비해 전기 화학적 특성이 우수하고, 가격이 저렴한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법 및 이를 이용한 전극 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 특징에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는
- [0011] 상기 탄소 구조체는 N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소를 포함하고,
- [0012] 상기 탄소 구조체는 동물의 모발을 탄화시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법은
- [0014] 1) 동물의 모발을 수집한 후 세척하여 건조하는 단계;
- [0015] 2) 상기 건조된 모발을 불활성기체 분위기 하에서 200-300 °C의 온도로 90-150 분간 부분 탄화시켜 탄소 전구체를 수득하는 단계;
- [0016] 3) 상기 수득한 탄소 전구체를 NaOH와 1:2.5-3.5(탄소 전구체:NaOH)의 중량비로 혼합한 후, 불활성 기체 분위기 하에서 500-700 °C로 30-90 분간 활성화시키는 단계; 및
- [0017] 4) 상기 3)단계 이후 750-1,200 °C에서 120-240 분간 열처리하는 단계;
- [0018] 를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 전극 소재는 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소 구조체를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 전극 촉매는 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소 구조체를 포함한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는 동물 또는 인간의 모발을 이용하여 형성되는 것으로서, 통상 폐기되는 동물 또는 인간의 모발을 이용하기 때문에 경제적으로 전극 소재나 전극 촉매로 활용할 수 있다. 특히 ORR의 전극 촉매로서 기존 Pt 계열의 금속을 대체하는 효과가 있다. 상기 Pt 계열의 금속은 고가이기 때문에 전극 촉매의 제조단가를 급격하게 상승시키는 문제점이 있었는데, 본 발명은 이러한 문제를 해결하면서도 전극 촉매로서 효율이 우수한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 탄소체는 높은 기공률 및 비표면적을 가지며, 우수한 전기전도도 및 활성이 우수한 난층 구조를 가짐에 따라, 이차전지, 슈퍼커패시터, 태양전지, 센서등 다양한 전기화학소자 또는 축전식 탈염장치(CDI)와 같은 수처리 장치의 전극 소재로 활용 가능하며, 흡착제로 활용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 고온 열처리한 실시예의 SEM과 TEM 사진이다.
- 도 2은 실시예에 따른 HC-900의 TEM 사진이다.
- 도 3는 실시예에 따른 시료의 광전자 스펙트럼 그래프이다.
- 도 4는 이황화결합을 보여주는 케라틴의 알파-나선구조(a)와 온도에 따라 서로 다른 4개의 N 화학종의 상대적 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5은 실시예에 따른 탄소 구조체의 XPS 조사 결과 등을 나타낸 그래프이다.
- 도 6는 실시예에 따른 모든 시료에서의 표면적과 N, S 헤테로원소 함량에 대한 열처리 온도 효과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 고온열처리한 실시예 탄소 구조체들의 XRD 패턴과 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 8은 하기 실험예에 따른 비저항을 측정하기 위해 사용한 4-탐침 장치의 구성을 나타낸 그림이다.

도 9는 실시예에 따른 탄소 구조체의 비저항 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 10은 O₂ 포화 0.1 M KOH 중 고온 열처리한 탄소 구조체의 전형적인 순환전압전류 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11는 실시예에 따른 탄소 구조체의 선형 스윙 전압전류 곡선(a) 및 전자 전달수와 과산화물(b) 등을 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예에 따른 시료들의 열처리 온도의 함수 관계를 나타낸 그래프이다.

도 13은 HC-900의 시간대별 전류밀도 및 상대전류를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이에 본 발명자들은 연료전지의 백금계 촉매를 대체할 수 있으며, 저 비용 및 간단한 공정으로 대량 생산 가능한 촉매 물질에 대한 연구를 심화한 결과, 폐기되는 동물 또는 인간의 모발 자체가 탄소원으로 사용될 수 있으며, 산소환원반응의 활성에 적합한 헤테로 원소들이 모발에 이미 함유되어 있는 점에 착안하여 연구 노력한 결과, 간단한 방법으로 제조 가능하면서도 극히 높은 비표면적을 가지며, 백금계 촉매에 상응하는 활성 및 안정성을 갖는 탄소체 및 이의 제조방법을 제공하기에 이르렀다.
- [0024] 구체적으로 본 발명에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는
- [0025] N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소를 포함하고,
- [0026] 상기 탄소 구조체는 동물의 모발을 탄화시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한 상기 동물의 모발은 양털, 돼지털 또는 닭의 깃털 등을 모두 포함하는 것으로서 특별한 제한이 있는 것은 아니며, 더욱 바람직하게는 인간인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 인간의 모발은 풍부하게 입수할 수 있으면서 헤테로원소-도핑된 탄소의 제조 가능성에 대해서는 현재 검토되지 않은 유기 폐기물 중의 하나이다. 인간의 모발은 황 함량이 높은 경질의 케라틴으로 구성되어 있고 강력한 이황화결합과 수소결합의 망상구조로 인해 분해되기 어렵다. 또한 인간의 모발은 주로 펩티드 망상 구조와 시스템인이 풍부한 아미노산으로부터 각각 비롯된 15-16 % 전후의 질소와 4.5-5.5 %의 황을 함유하고 있다. 이러한 인간의 모발로부터 제조된 N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소로 코팅된 탄소 구조체에 관하여는 어떠한 보고도 되어 있지 않다. 본 발명에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는 모발의 폐기 처리 문제를 해결하고 환경 개선에 기여할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 상기 탄소 구조체의 라만 분광분석 결과는 1,250-1,400 cm⁻¹ 및 1,500-1,600cm⁻¹에서 두 개의 피크가 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또한 상기 탄소 구조체의 총 BET 표면적은 1,000-2,000 m²g⁻¹인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한 상기 탄소 구조체는 N을 1.40-5.80 원자%로 포함하며, S를 0.60-3.20 원자%로 포함하고, O를 9.5 - 25 원자%로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한 상기 탄소 구조체의 XPS 분석 결과 N 1s는 395.00-405.00 eV에서 피크가 형성되며, S 2p는 163.5-164.3 eV 및 164.5-165.5 eV에서 두 개의 피크가 형성되고, O 1s는 528.5-536.5 eV에서 피크가 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한 상기 탄소 구조체는 하기 계산식 1에 의하여 압력 19.50 MPa에서 측정한 비저항값이 0.1-0.7 Ωcm인 것을 특징으로 한다.

[0034] [계산식 1]

$$\sigma = \frac{l}{RA}$$

[0035]

[0036] 또한 하기 계산식 2에 의하여 측정된 상기 탄소 구조체의 알칼리성 용액 중 생성된 % HO₂⁻는 -0.3~-0.8 V에서 0.1-20 %인 것을 특징으로 한다.

[0037] [계산식 2]

$$\%HO_2^- = 200 \times \frac{\frac{I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

[0038]

[0039] 또한 하기 계산식 3과 회전 링 디스크 전극(RRDE)에 의해 측정된 상기 탄소 구조체의 전자 전달수(n)는 3.0-4.0인 것을 특징으로 한다.

[0040] [계산식 3]

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

[0041]

[0042] 또한 O₂- 포화된 0.1 M KOH 용액 중에서 14 시간 동안 -0.3 V로 측정된 시간대비 전류의 변화를 보여주는 chronoamperometry (시간대전류법) 측정은 14시간 후의 상대전류가 80-90% 유지되는 우수한 특성을 보인다.

[0043] 그리하여 본 발명에 따른 상기 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는 넓은 비표면적과 활성 헤테로원소를 포함하고 있어서 우수한 품질을 가진 연료전지 또는 리튬이차전지의 전극 재료로 활용이 가능하며, 특히 산소환원반응(ORR)의 전극촉매로 적용이 가능하다.

[0044] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 제조방법은

[0045] 1) 동물의 모발을 수집한 후 세척하여 건조하는 단계;

[0046] 2) 상기 건조된 모발을 불활성기체 분위기 하에서 200-300 °C의 온도로 90-150 분간 부분 탄화시켜 탄소 전구체를 수득하는 단계;

[0047] 3) 상기 수득한 탄소 전구체를 NaOH와 1:2.5-3.5(탄소 전구체:NaOH)의 중량비로 혼합한 후, 불활성 기체 분위기 하에서 500-700 °C로 30-90 분간 활성화시키는 단계; 및

[0048] 4) 상기 3)단계 이후 750-1,200 °C에서 120-240 분간 열처리하는 단계;

[0049] 를 포함한다.

[0050] 또한 더욱 바람직하게는 상기 동물인 인간인 것을 특징으로 한다.

[0051] 본 발명에 따른 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 탄소 구조체는 N, S 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 헤테로원소를 포함하게 된다. 이때 인간의 모발에 염색 등이 가해져 불순물이 존재할 수 있으므로, 상기 1)단계와 같이 충분히 불순물을 제거하는 것이 바람직하다.

- [0052] 상기 3)단계에서의 온도는 500-700 ℃인 것이 바람직한데, 500 ℃ 미만인 경우에는 활성화에 필요한 온도를 충족시키지 못해 바람직하지 않으며, 700 ℃를 초과하는 경우에는 활성화에 필요한 온도에 도달하였음에도 온도를 더 높이는 것이 되어 비경제적이므로 바람직하지 않다. 또한 2)단계에서 3)단계로의 승온 속도는 분당 7-15 ℃인 것이 충분한 활성화를 달성할 수 있어 바람직하며, 상기 저온으로 승온 후 이를 30-90 분간 유지하는 것이 충분한 활성화를 달성할 수 있어 바람직하다. 또한 상기 저온으로 승온 후 이의 유지는 불활성기체 분위기하에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0053] 또한 상기 3)단계에서 탄소 전구체:NaOH는 1:2.5-3.5인 것이 활성화를 보다 촉진시킬 수 있어 바람직하다.
- [0054] 또한 상기 4)단계에서의 열처리 온도는 750-1,200 ℃인 것이 바람직한데, 상기 온도가 750 ℃ 미만인 경우에는 충분한 열처리의 효과를 달성할 수 없어 바람직하지 않으며, 상기 열처리의 온도가 1,200 ℃를 초과하는 경우에는 충분한 열처리의 효과를 달성하였음에도 필요 이상으로 온도를 높이는 것이 되어 비경제적이며, 또한 고온에서 탄소구조의 일부가 와해 되고, 헤테로원소들이 구조체에서 빠져나가 원하는 활성의 전극을 얻을 수 없어 바람직하지 않다. 이때 상기 고온에서의 열처리는 120-240 분간 유지하는 것이 충분한 열처리의 효과를 달성할 수 있어 바람직하다.
- [0055] 그리하여 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 상기 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체는 넓은 비표면적을 가져 우수한 품질을 가진 연료전지나 리튬이차전지의 전극 재료로 활용이 가능하다. 특히 ORR의 전극촉매로서 적용이 가능하다.
- [0056] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] **실시예**
- [0058] 지방의 한 미용실로부터 사람의 모발을 공급 받았다. 수산화나트륨, 염산, 에탄올과 아세톤은 대한민국의 삼진순약공업사로부터 구입하였고 이를 입수한 그대로 사용하였다. 또한 탈이온수는 Millipore-Q water system에 의해 준비하였다.
- [0059] 수집된 모발 시료들은 탈이온수로 철저히 세정한 후 밤새 아세톤-에탄올 혼합물(1:1)로 처리하여 미량의 모발 염색약이 있는 경우 이를 제거하고, 마지막으로 80 ℃의 오븐에서 건조하기 전에 에탄올로 세척하였다. 탄소재료 합성을 위해, 완전 건조시킨 모발 10 g을 N₂ 분위기하 250 ℃의 알루미늄 도가니에서 2 시간 동안 가열하여 부분 탄화된 재료를 만들었다. 얻어진 탄화물을 활성화하기 위해 막자사발에서 중량비 1:3(탄화물:NaOH)으로 물리적 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 알루미늄 도가니에서 관형로(OTF-1200X, MTI Corporations, USA.)로 옮기고 가열을 시작하기 전에 N₂를 1 시간 동안 흐르게 하여 불활성 분위기를 유지하였다.
- [0060] 분당 10 ℃의 승온 속도와 N₂가 일정하게 흐르는 상태에서 1 시간 동안 유지하면서 600 ℃에서 활성화하였다. 냉각 후, 얻어진 흑색 분말을 1.0 M HCl과 고온의 탈이온수로 처리하여 NaOH를 제거하고 100 ℃에서 밤새 건조하였다. 상기 언급한 바와 유사하게 부분 탄화와 활성화 과정을 실시하여 활성화된 모발 탄소재료의 모재를 만들고, 이를 HC-600이라 표시하였다. 모재 HC-600 시료를 전구체 재료로서 사용하고, 그 일부들을 800, 900, 1,000과 1,100 ℃에서 3 시간 동안 N₂가 일정하게 흐르는 상태에서 열처리하여 만들어진 탄소재료를 HC-X(이때 X는 열처리 온도를 나타냄)라고 표시하였다. 모발 평균 10 g에 대해 2.5 g 전후의 탄화물을 얻었고, 활성화 이후에는 0.8 내지 1.0 g의 활성화된 최종 헤테로 함유 다공성 탄소 구조체를 수득하였다.
- [0061] 한편 이하 실험은 아래의 방법을 통해 수행하였다.
- [0062] **<특성 분석>**
- [0063] 질소 흡착-탈착 등온곡선을 77 K에서 ASAP 2020-Physisorption Analyzer(Micromeritics, USA)로 분석하여 표면 특성을 얻었다. 비표면적과 공극 크기 분포는 각각 종래의 Brunauer-Emmett-Teller(BET)와 밀도함수이론(DFT)법을 이용하여 계산하였다. 측정 전에, 모든 시료로부터 압력이 5 μm Hg 미만이 될 때까지 진공하 200 ℃에서 12

시간 동안 가스를 제거하였다. ESCALAB 250 XPS 분광계(Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하여 X-선 광전자 분광(XPS) 분석을 실시하였다. 모든 시료에 대한 전기전도도는 자체 제작한 4-점 탐침 장치를 이용하여 인가전압을 변화시킴으로써 측정하였다. 하나는 기저부이고 다른 하나는 압력이 인가되는 뚜껑부인 2개의 금속 황동 피스톤에 의해 덮인 중공의 원통형으로 깎아 만든 비-전도성 테플론 블록으로 전지를 제작하였다. 미분말화 탄소 시료를 중공의 테플론 챔버에 채우고 2개의 황동 피스톤을 이용하여 밀봉하였으며, 인가 압력을 증가시켜 비저항을 측정하였다. 도 8에 나타난 바와 같이 금속 피스톤을 통해 시료에 전류를 인가하고 테플론 블록의 중간에 위치한 2개의 금속 탐침을 통해 전압을 측정하였다. Keithley model 6220과 model 2182 A를 각각 DC 전류원과 전압계로서 이용하였다. 전류를 0 내지 10 mA로 변화시키고 상응하는 전압을 측정하였다. 시료의 전기전도도는 다음 식을 이용하여 평가하였다:

[계산식 1]

$$\sigma = \frac{l}{RA}$$

상기 식에서 σ 는 전기전도도이고, R은 시료의 저항이며, A는 시료의 단면적(0.126 cm^2)이고 l은 전압 탐침 간 거리(0.2 cm)이다. 비저항을 측정하는 동안 중량을 알고 있는 강판을 이용하여 금속 피스톤에 압력을 인가하였다.

40 kV와 전류 30 mA에서 작동하는 X-선원과 함께 주사 속도는 분당 2° 에서 Ni β -필터를 이용하여 CuK α 을 방사하는 Rigaku Smartlab® 회절계를 이용하여 X-선 회절(XRD) 패턴을 얻었다. Nanofinder®30(Tokyo Instrument) 마이크로-라만 분광계를 이용하여 라만 스펙트럼을 기록하였다. 1.011 mW의 레이저 출력을 가진 다이오드-펌핑 고체상(DPSS) 레이저에 의해 488 nm의 라만 여기를 제공하였다. 형태학적 상세 정보는 주사전자현미경법(SEM)과 투과전자현미경법(TEM)을 이용하여 조사하였다. 가속 전압 10 kV에서 작동하는 Hitachi S-4700 현미경을 이용하여 SEM 사진을 얻었고, 120 kV에서 Leo EM 912 현미경에 의해 TEM 사진을 얻었다. 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 사진은 200 kV에서 작동하는 JEOL FE-2010 현미경으로 얻었다.

<전기화학적 특성 측정>

ORR 측정을 위해, 실험 측정 전에 30분 동안 순수 O_2 를 퍼징함으로써 전해질을 O_2 로 미리 포화시켰다. 회전 링 디스크 전극(RRDE) 선형 스위프 전압전류법을 회전 속도 1600 rpm으로 O_2 -포화 0.1 M KOH 용액 중 -1.2 V 내지 +0.3 V에서 주사 속도 50 mV/s로 수행하였다. O_2 -포화 0.1 M KOH 중 3.0 M 메탄올의 존재 및 부재 상태에서 메탄올 내성을 시험하였다. 전위를 -1.2 내지 +0.4 V에서 주사속도 50 mV/s로 상온에서 스캔하였다. HC-900과 Pt/C의 장기 안정성은 시간대전류법에 의해 평가하였다. 전류계의 I-t 응답을 기록하기 위해서 회전속도 1600 rpm으로 50,000 S 동안 O_2 -포화 0.1 M KOH 중 작동 전극에 -0.3 V의 전위를 인가하였다.

<회전 링 디스크 전압전류법 측정>

회전-링 디스크 전극을 이용하여 모든 모발 탄소재료의 ORR 전기화학적 연구를 수행하였다. 합성한 모든 탄소재료에 의한 산소 환원 거동을 분석하는 동안 알칼리성 용액 중 생성된 % HO_2^- 을 다음의 방정식에 의해 계산하였다.

[0072] [계산식 2]

$$\%HO_2^- = 200 \times \frac{\frac{I_R}{N}}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

[0073]

[0074] 전자전달수(n)는 다음의 방정식을 통해 디스크 전류(ID)와 링 전류(IR)를 이용한 회전 링 디스크 전극(RRDE) 측정으로부터 결정하였다.

[0075] [계산식 3]

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}}$$

[0076]

[0077] 실험예

[0078] <특성분석 1: 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체의 형태학적 분석>

[0079] 상기 실시예에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체를 제조한 직후의 형태학적 특성분석을 투과전자현미경법(TEM)과 고분해능 투과전자현미경법(HR-TEM) 뿐만 아니라 주사전자현미경법(SEM)에 의해 조사하였다. 도 1((a,b)HC-800, (c,d)HC-900, (e,f)HC-1,000, (g,h)HC-1,100)은 고온 열처리한 모든 시료의 SEM과 TEM 사진을 보여주고 있는데, 이를 통해 가장자리가 개방된 요철형, 불규칙형 또는 주름형 구조를 가진 형태학적으로 거의 유사한 모양을 확인할 수 있다. S의 크기는 N보다 크기 때문에 N과 S를 함께 도핑하면 ORR에 유리할 수 있는 개방된 가장자리 부위와 같은 훨씬 더 많은 변형과 더 높은 곡률을 야기할 수 있다고 예상할 수 있다. 전구체 HC-600 시료는 형태학적 모양 관점에서 예외는 아니었다. 활성화된 탄소재료는 보통 높은 수준의 무질서를 가진 무작위 적층된 흑연면으로 구성되어 높은 공극율과 표면적이 나타난다. 무질서 흑연층의 얇은 적층은 대개 도 2에 나타난 바와 같이 고온 열처리한 HC-900 시료에서 나타났다. 다른 열처리 HC 시료들의 경우에도 유사한 형태학적 특징이 관찰되었다.

[0080] <특성분석 2: X-선 광전자 분광계(XPS)에 의한 표면 도펀트의 분석>

[0081] 탄소의 표면특성을 분석하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS)을 실시하였다. 600 ℃에서 열처리한 시료(HC-600)와 추후 800 ℃ 내지 1,100 ℃에서 후속 열처리한 시료(HC-800, HC-900, HC-1,000과 HC-1,100)는 C 1s 피크와 함께, N 1s, S 2p, O 1s 피크를 나타내는데, 이는 얻어진 탄소재료 내 질소와 황이 성공적으로 도입되었음을 시사한다. 모든 모발 탄소재료에서 N, S 과 O함량 범위는 각각 4.82-1.41, 2.25-0.67, 그리고 9.5- 25 원자%이고 NaOH 활성화된 시료(HC-600)에서 최대 함량을 갖는다. 800 ℃와 900 ℃의 열처리 온도는 전체 N과 S 함량에 크게 영향을 미치지 않은 반면에, HC-1,000과 HC-1,100은 HC-600 시료의 본래의 N과 S 함량 중 약 2/3가 손실되었다(표 1 참조). 한편 O의 경우도 탄화 온도가 상승하며, 그 함량이 점진적으로 줄어든다. 고분해능 N 1s와 S 2p 피크를 분석하여 도핑된 탄소재료 내 N과 S의 화학적 상태를 추가 조사하였다. HC-800, HC-900, HC-1,000과 HC-1,100의 디콘볼루션(deconvoluted) N 1s와 S 2p 광전자 영역을 도 3에 나타내었다. 분해 N 1s 스펙트럼은 피리딘(pyridinic)의 N1(398.40±0.2), 피롤의 N2(399.9±0.2), quaternary 흑연성(graphitic)의 N3(401.2 eV ±0.2), 그리고 피리딘-N-옥사이드 N4(403.30±0.2)의 존재를 의미하는 4개의 서로 다른 피크를 보여주고 있다. 중요한 것은, 열처리 온도가 증가함에 따라 4개의 모든 피크의 상대적 세기가 변하는데, 이는 N 결합 배치의 온도 의존성이 상이함을 의미한다. HC-600 시료에서는 N2(피롤) 피크(도 4 참조)가 우세하다. 그러나 800 ℃에서 1,100 ℃로 열처리 온도가 증가함에 따라, 상기 N2 피크는 크게 감소하고 N3 흑연의 N이 우세하게 되는데, 이는 승온에 따라 더 많은 흑연의 N이 형성됨을 시사한다. HC-1,000과 HC-1,100에서 N1와 N2 함량은 크게 감소하였고

(도 4 참조), 주목할 만한 것으로 HC-1,100 시료에서는 N2가 완전히 손실되었는데, 이는 아마도 고온일수록 이들의 안정성이 더 낮아지기 때문일 것이다.

또한 모든 HC 시료들은 S 2p 신호를 나타내었고 주로 2개의 피크: 163.9 $\pm$ 0.2 eV의 세기가 높은 피크와 164.9 $\pm$ 0.2의 세기가 더 낮은 피크로 나누어질 수 있다. 상기 전자의 피크는 티오펜 또는 방향족 S의 보고된 S 2p_{3/2}와, 후자의 피크는 티오펜 또는 방향족 S의 S 2p_{1/2} 위치에 해당하며, 이는 이들의 스핀-궤도 결합 때문이다. 167.9-169.3 eV에서 나타나는 산화된 황(-C-SO_x-C-) 중은 HC-600 시료에서만 관찰되었다(도 5 참조). 284.5 $\pm$ 0.2 eV에서 나타나는 주요 C 1s 피크는 인접 탄소 또는 수소원자와 결합된 방향족 또는 Sp²(-C-C-) 혼성화 탄소 원자에 지정될 수 있다. 285.9 $\pm$ 0.2의 피크는 티올, 설포네이트, 아민 또는 알코올 형태의 N, S와 O에 결합된 탄소원자에 해당한다. 288.5 $\pm$ 0.2 전후의 작고 넓은 피크는 카르보닐 또는 아미드기에 해당한다. 전반적으로, XPS 분석은 기본 원소인 C, N과 S로 구성된 케라틴의 단백질 망상구조가 헤테로원소로 도핑된 탄소 골격으로 성공적으로 변환되었음을 시사해 주고 있다. 모든 모발 탄소재료에 대해 N, S와 C 각각의 피크 지정과 결합에너지를 보여주는 전체적인 개요를 표 형태로 표 2에 제공하였다.

표 1

헤테로 탄소 구조체	N(원자%)	S (원자%)
HC-600	4.82	2.25
HC-800	4.26	1.85
HC-900	3.8	1.73
HC-1000	1.77	0.90
HC-1100	1.41	0.67

표 2

피크	결합 에너지(eV)					지정
	HC-600	HC-800	HC-900	HC-1000	HC-1100	
N 1s	398.35	398.46	398.39	398.51	398.53	N1 피리딘
	400.08	399.75	399.99	399.7	---	N2 피콜
	401.10	400.95	401.19	401.3	401.28	N3 4급
	403.30	402.79	403.35	402.98	403.30	N4 피리딘-N-옥사이드
S 2p _{3/2}	163.9	163.88	163.91	163.9	163.90	S1 티오펜(방향족) -C-S-C-
	164.9	164.73	164.9	164.91	164.90	S2 티오펜(방향족) -C-S-C-
	167.9	-----	-----	-----	-----	-C-SO _x -C(x=2)
	169.3	-----	-----	-----	-----	-C-SO _x -C(x=3)
C 1s	284.55	284.6	284.57	284.64	284.62	C1, Sp ² (-C-C-)
	285.9	285.9	285.82	285.9	285.89	C2, Sp ³ C-N,C-S,C-O
	287.8	287.8	287.81	288.63	288.64	C3, C=O,C=N

<특성분석 3: 표면적 분석>

표면적은 전기화학 활성과 관련한 도핑된 탄소재료의 중요한 특징이다. 활성화제(NaOH)의 효능과 고온 열처리로 표면적을 증가시킬 수 있다. NaOH-활성화된 시료 HC-600은 1548.46 m²/g의 매우 높은 BET 표면적을 보였고 더 높은 온도에서 열처리한 시료에 대해 전구체로서 사용하였다. 모든 탄소재료는 전형적인 I-형 등온곡선을 나타내었는데, 이는 마이크로 다공성이 있음을 의미한다. DFT법에 의해 계산한 공극 크기 분포를 통해 크기가 0.5 내지 4.0 nm의 범위에 있는 마이크로 공극과 작은 메조공극이 대부분을 차지한다는 것을 알 수 있다. 열처리

후, HC-800, HC-900, HC-1,000과 HC-1,100은 각각 1698.70, 1813.95, 1761.48과 1540.17 m²/g의 표면적을 나타내었다. 표면적과 헤테로원소 함량에 대한 열처리 온도의 영향을 도 6c에 나타내었다(도 6에서 a는 77K에서 질소 흡착-탈착 등은 곡선, b는 고온 열처리한 모든 탄소 재료의 DET 공극 크기 분포, c는 모든 HC 시료에서 표면적과 N, S 헤테로원소 함량에 대한 열처리 온도 효과를 나타냄). 부분 탄화, 약한 활성화와 더 높은 온도에서의 후속 열처리를 포함하는 본 발명자들의 실험 과정은 전극촉매 활성을 위해 필수적인 고가의 헤테로원소 손실 없이 높은 표면적을 유지한다는 것을 유추할 수 있다.

[0087] <특성분석 4: XRD 패턴과 라만 스펙트럼 >

[0088] 온도에 따른 흑연상의 형성과 헤테로원소 도핑에 의해 도입된 무질서량을 XRD 패턴과 라만 스펙트럼을 조사하여 확인하였다. 도 7 a는 전형적인 난층구조 탄소의 (002)와 (100) 격자면에 해당하는 23.6° 와 43.8° 를 중심으로 하는 2개의 넓은 피크를 가진 고온 열처리한 탄소재료 모두의 광각 XRD 패턴을 보여주고 있다. 더 높은 무질서와 함께 난층 구조 탄소에서 탄소 시트의 적층체 사이의 층간 간격은 흑연에 비해 더 높다.

[0089] 흑연화한 탄소재료 모두의 라만 스펙트럼을 도 7 b에 나타내었다. 모든 탄소재료에서 D와 G 밴드는 1350과 1575 cm⁻¹ 전후에서 관찰되었다. 이들 피크는 통상 Sp³와 Sp² 결합에 기인하는 탄소의 다이아몬드와 흑연 형태와 관련하여 분석한다. 1575 cm⁻¹ 전후에서 일어나는 G-밴드는 흑연층의 특징이고 흑연의 라만 활성 E_{2g} 모드에 해당하는데, 1350 cm⁻¹의 D-밴드는 흑연 구조의 무질서에 의한 존-에지(zone-edge) A_{1g} 모드와 관련이 있다. D-밴드 대 G-밴드의 세기 비는 도입된 결합의 수에 의해 영향을 받을 것이다. 헤테로원소의 농도가 증가할수록, D-밴드는 세기가 커지고 넓어지게 된다. 이에 따라 ID/IG의 세기 비는 모발 탄소재료 내 결합 농도의 양을 평가하는데 있어 유용하다. ID/IG 비가 감소할수록 탄소재료는 더욱 정렬된 구조를 가질 것이다. 피크 세기로부터 계산된 ID/IG 값은 다음과 같다: HC-600(1.24), HC-800(1.22), HC-900(1.19), HC-1,000(1.04)와 HC-1,100(0.96). 열처리 온도 증가에 따라 ID/IG 세기 비는 감소하는데, 이는 결합이 감소하고 더욱 정렬된 구조가 형성됨을 시사한다. 이러한 ID/IG 비의 감소는 도 3의 XPS 데이터에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 온도 증가에 따라 감소하는 모발 탄소재료의 상대적 N과 S 함량과 상관관계가 있다(표 1 참조). 따라서 라만과 XRD 결과는 N과 S 헤테로원소의 높은 도핑 농도는 탄소 구조에서 많은 결합을 야기하여 D-밴드가 더 넓어진다는 결론을 뒷받침하고 있다.

[0090] <특성분석 5: 전도도 측정>

[0091] 모든 탄소재료의 전기전도도를 분말화한 시료의 전기전도도 측정용으로 선행 보고서에 기재되어 있는 기술 지식을 이용하여 자체 제작한 4-탐침 장치를 이용하여 조사하였다(도 8 참조). 전도도의 역수는 비저항이고 비저항이 낮다는 것은 전기전도도가 양호함을 의미한다. 따라서 활성화한 HC-600의 비저항 패턴과 후속 열처리한 HC 시료를 평가하고 도 9(a: 합성한 그대로의 HC-600과 고온 열처리한 탄소재료의 비저항 비교 패턴, b: 고온 열처리한 모든 탄소재료의 비저항 비교 패턴)에 나타내었다. 압력이 가해짐에 따라 비저항은 감소하고 온도에 따라 빠르게 감소하는데, 이는 모발 탄소재료에 대한 높은 열처리 온도의 영향을 반영하는 것이다. 압력 19.50 MPa에서 HC-600, HC-800, HC-900, HC-1000과 HC-1100의 비저항값은 각각 17.13, 0.62, 0.46, 0.29와 0.21 Ωcm이다. 이러한 점진적인 비저항값 감소는 라만 스펙트럼에서 증명된 바와 같이 온도에 따라 더 많은 흑연상이 형성되어 흑연 함량이 증가함을 의미한다. 비저항이 낮은 재료는 전도성이 커서 전기화학적 용도에 매우 바람직하다.

[0092] <헤테로원소가 도핑된 HC 시료의 전극촉매 특성>

[0093] 합성한 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체 그대로를 ORR용 전극촉매로서 적용하였다. 이들을 ORR 관련, 탄소 구조에 N과 S를 도핑하는 효과를 이해하기 위해 모델 재료로서 사용할 수 있다. 무금속 촉매로서 이들의 적합성을 확인하기 위해 산소 환원에 대한 전극촉매 성능을 순환전압전류법(CV)과 회전 링-디스크 전극(RRDE) 실험을 이용하여 분석하였다. N₂ 또는 O₂가 포화된 0.1 M KOH 용액에서 모든 HC 재료에 대해 50 mV/s의 주사 속도로 CV 실험을 수행하였다. 전해질을 N₂로 포화했을 때 명백한 산화환원 피크가 없는 준-장방형의 전압전류 곡선이 열처리한 모든 모발 탄소재료에서 관찰되었다. 이에 비해 전해질에 O₂ 도입시 명확하게 특정된 ORR 피크가 관찰되었

는데, 이는 도 10에 나타난 바와 같이 산소 환원에 대한 모발 탄소재료의 활성을 의미한다. 피크 전위 관점에서, HC-900은 좀 더 양의 방향으로 이동하였고(-0.147 V), 다음 HC-800(-0.17 V), HC-1000(-0.25 V), HC-1100(-0.28 V)의 순으로 양의 방향으로 이동하였는데, 이는 다른 고온 열처리한 시료들에 비해 HC-900에 의한 산소 환원반응 활성이 매우 확연함을 의미한다.

[0094]

모발 탄소재료에 대한 ORR의 반응속도를 더 이해하기 위해서 도 11 a에 나타난 바와 같이 회전 링 디스크 전극(RRDE)을 이용한 선형 스윕 전압전류법(LSV) 측정을 O₂-포화된 전해질 내 20 중량% Pt/C E-TEK 시판 촉매와 비교하여 실시하였다. 디스크와 링 전류를 1600 rpm에서 분석하고 디스크와 링의 기하학적 표면적에 의해 표준화하였다. 개시 전위(-0.016 V)에서 HC-900가 다른 HC 시료에 비해 양의 방향으로 크게 이동하였다는 것이 증명되었는데, 양의 방향으로 HC-900의 이동은 시판 Pt/C(-0.013 V)의 이동에 매우 근접해 있다. -0.6 V에서 HC-900의 ORR 반응 전류(-4.81 mA/cm²)는 Pt/C(-4.92 mA/cm²)의 ORR 반응 전류에 매우 근접하고 전체 전위 범위에 걸쳐 다른 모발 탄소재료의 ORR 반응 전류보다 높다.

[0095]

도 11 b에 나타난 바와 같이 ORR 과정 중에 형성된 과산화물종(HO₂⁻)도 RRDE 측정에 의해 관측하였는데, 이를 통해 고온 열처리 모발 탄소재료의 ORR 촉매 경로를 확인하였다. 측정된 HO₂⁻ 수율은 -0.3 V 내지 -0.8 V의 전위 범위에서 20 % 미만이다. HC-900 시료는 6 % 미만의 HO₂⁻ 수율 및 시판 Pt/C 촉매와 유사한 3.80 내지 3.90 범위의 전자 전달수(n)을 나타내었다. HC 시료에 의해 발생된 HO₂⁻ 수율은 HC-900 < HC-800, HC-1,000 < HC-1,100의 순으로 증가하고 전자 전달수(n)는 역순에 따르는데, 이는 HC-900이 더 좋은 전극촉매로서 가치가 있음을 의미한다. 이와 반대로, HC-1,100은 매우 낮은 전류밀도(-2.90 mA/cm²)와 함께 개시 전위(-0.25 V)가 좀 더 음의 방향으로 이동하였다. 이러한 HC-1,100의 거동은 전자 전달수(n)를 기초로 2 내지 4개의 전자 이동 과정 사이에 혼합이 있고 다량의 과산화물종이 생성되었음을 의미한다. HC-600 시료의 경우에도 유사한 정도의 좋지 않은 전기화학 성능이 관찰되었다(데이터는 나타나지 않음). 서로 다른 온도로 처리한 일련의 동일한 시료에서 이러한 대조적인 전기화학적 거동은 헤테로원소 도핑, 표면적, 그리고 전도도와 같은 이들 시료의 물성의 차이에서 발생한다. 즉 흑연화 온도를 상승하면 흑연화도가 증가하여 전도도가 상승하고, 이는 ORR 반응에 유리하지만, 동시에 활성 헤테로원소가 구조체에서 점점 빠져나가게 되어 ORR 반응에 역효과를 주기때문에 헤테로원소 도핑양과 전도도의 상호관계 속에서 ORR 활성이 차이를 보이게 된다.

[0096]

상기 XPS 분석으로부터 매우 명백한 것은 HC-900이 아마도 HC-1,100 시료의 농도보다 훨씬 높은 농도의 피리딘과 흑연성(graphitic)의 N을 갖는다. N의 강한 전자수용능력을 고려할 때 산소의 흡착과 후속의 환원에 유리할 수 있는 인접 탄소원자 상의 유효 양전하를 발생할 수 있어 ORR이 용이하게 되는데, 이는 N 함량이 높은 HC-900 시료에서 관찰되었다. 반면에 HC-1,100 시료에서는 활성이 실질적인 N의 손실로 인해 훨씬 작는데, 이는 효율적인 산소 환원을 용이하게 하는데 있어 이들 헤테로원소종들이 중요함을 의미한다. Wohlgemuth 등에 따르면, 질소가 산소 분자를 직접 또는 간접적으로 활성화하거나 인접 δ+ 탄소원자를 통해 활성화할 수 있는 반면에, 황은 높은 분극성으로 인해 산소 환원 중에 양성자 이동을 용이하게 하여 ORR 활성을 상승적으로 증진시킬 수 있다. 밀도함수이론(DFT)에 입각한 또 다른 견해가 시사하는 바에 따르면, N과 S 원자의 이중 도핑에 의해 스핀과 전하 밀도의 재분포가 일어나 많은 구조적인 무질서와 변형을 발생시켜 ORR을 위한 탄소원자 활성 부위를 생성함으로써 그 결과 성능이 상승적으로 증진될 수 있다. 헤테로원소 농도 관점에서 HC-800과 HC-900 사이에는 미소한 차이만 있을 뿐, HC-800은 더 낮은 전류밀도와 함께 개시 전위가 음의 방향으로 약간 이동한다. 이 거동은 HC-800의 상대적으로 높은 저항과 관련이 있는데(도 9 b 참조), 이는 흑연상이 충분하게 진행되지 않아 신속한 전자흐름을 방해할 수 있음을 의미한다. HC-1,000과 HC-1,100은 전도도가 높지만, 동시에 헤테로원소의 손실에 의해 ORR 활성이 저하된다. 본질적으로, 열처리 온도가 증가할수록 원활한 전자 흐름에 유익한 흑연 함량이 증가하는 것으로 나타나지만 동시에 N, S 그리고 O 함량이 감소하여 전극촉매 성능을 떨어뜨린다. 따라서 이러한 균형관계는 전류 시스템 내 가능한 최상의 성능을 위해 최적화되어야 하고 HC-900 시료는 이들 기준을 가장 잘 만족시키는데, 이는 도 12에 나타난 바와 같이 재료 특성과 활성의 비교 평가로부터 관찰할 수 있다.

[0097]

<메탄올 크로스오버 효과와 안정성>

[0098]

메탄올과 같은 연료 분자가 애노드로부터 캐소드로 막을 통과하고 촉매를 피독시킬 수 있기 때문에 실제 연료전지용으로 사용하기 위해서는 메탄올 크로스오버 효과에 무관한 촉매가 좋다. 따라서 HC-900과 시판 Pt/C에 대해 시간대전류법을 통해 메탄올 내성을 시험하였다. 3.0 M 메탄올을 O₂-포화된 0.1 M KOH 용액에 도입한 후 HC-900

의 전류 응답에 있어 현저한 변화는 없었는데, 이는 메탄올의 전극-산화에 맞서 산소환원 반응에 대한 높은 촉매 선택성을 입증하는 것이다. 한편, Pt/C는 시험 전지에 메탄올을 도입한 직후에 전위 범위에서 산소 환원보다는 메탄올 산화반응(MOR)이 개시되어 전류가 급상승하였는데, 이는 Pt/C가 연료 크로스오버에 취약함을 반영하는 것이다(도 13 a). 따라서 HC-900 탄소재료는 시판 Pt/C에 비해 메탄올 크로스오버에 대해 양호한 내성을 나타낸다.

[0099]

또한 HC-900과 Pt/C의 내구성과 안정성을 O₂-포화 0.1 M KOH 용액 중에서 14시간 동안 -0.3 V의 정전위로 시험하였다(도 13 b). 14시간 후에 HC-900은 Pt/C(55 %)보다 훨씬 높은 초기 전류 밀도의 86 %를 유지할 수 있었는데, 이는 알칼리성 조건에서 Pt/C에 비해 안정성이 양호함을 의미한다.

[0100]

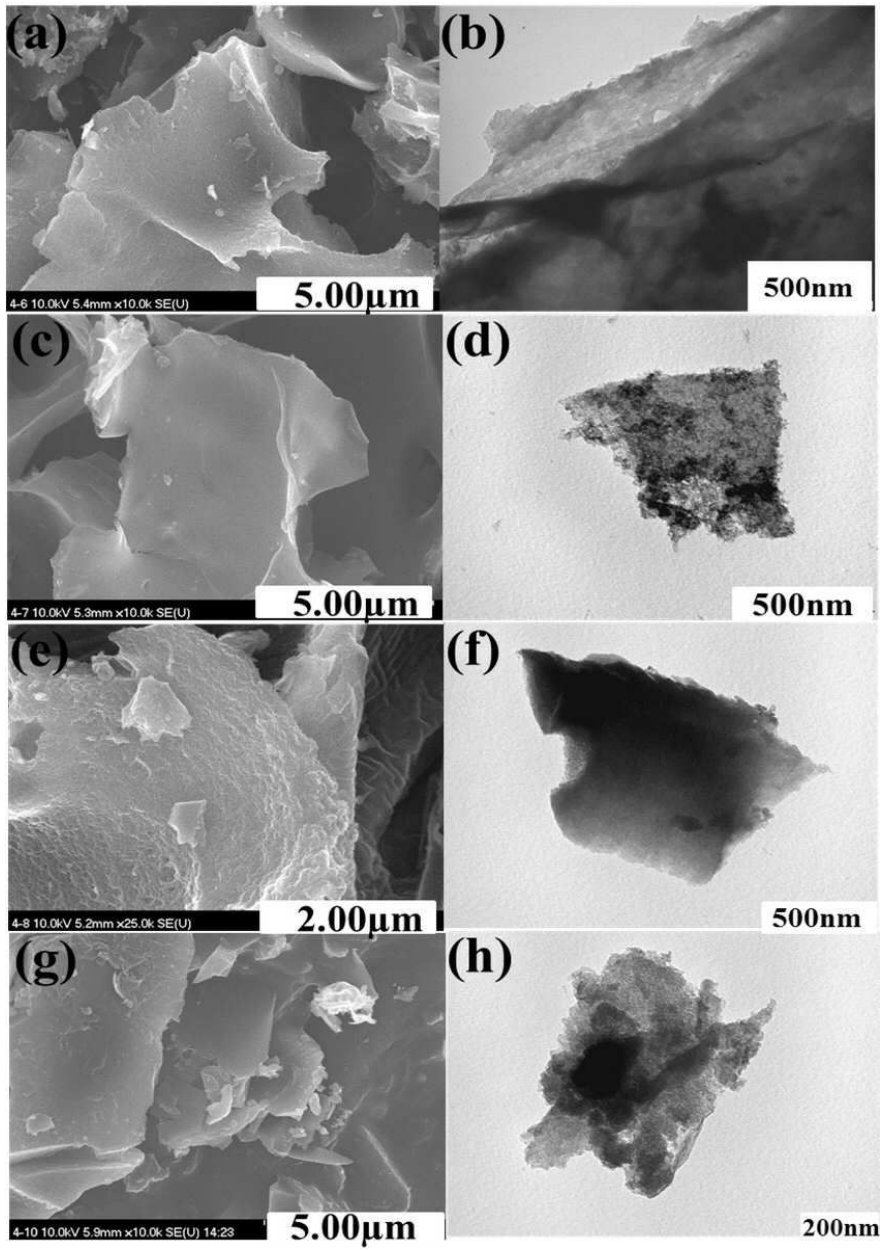
그러므로 상기 실험결과들을 종합적으로 살펴 보았을 때, 모발은 자연상태에서 쉽게 얻을 수 있으며, 탄소는 물론 여러 헤테로원소들을 포함하는 단일 전구제로 사용되기 때문에, 유사한 합성을 위해 헤테로원소를 포함하는 외부 유기전구체를 비롯한 여러 유해한 시약의 사용을 피할 수 있으며, 위에서 언급한 실험예에서 언급한 대로 간단한 합성과정을 통해 표면적이 크고, 전도도가 우수한 그리고 활성 헤테로원소로 N과 S 가 도핑된 양질의 다공성 탄소를 얻을 수 있다. 따라서 모발을 이용한 상기 합성법은 매우 간단하지만, 모발의 성분으로부터 자연스럽게 유용한 헤테로원소가 구조체에 도핑된 전도성이 우수한 다공성 탄소재료를 제공하는데 매우 성공적인 방법이 된다. 또한 본 발명에 따른 헤테로원소 함유 다공성 탄소 구조체인 상기 탄소재료는 연료전지 기술용으로 귀중한 재료라는 것이 증명되었다. 얻어진 탄소재료 중에서 HC-900은 뛰어난 메탄올 내성과 양호한 장기 안정성과 함께 시판 Pt/C에 비견할만한 최상의 ORR 성능을 보인다. N, S 및 O 도핑은 활성 관점에서 상승효과를 가질 수 있는데, 이는 큰 제한전류밀도를 보여주는 높은 반응속도와 HC-900 탄소재료의 양의 방향으로의 이동된 빠른 개시전위를 반영하는 것이다. 다른 탄소재료에 비해 HC-900의 뛰어난 전극촉매 성능은 헤테로원소 도핑, 표면적 그리고 전기전도성과 같은 특성 사이의 상호작용 관점에서 평가할 수 있다. 이러한 재료 특성의 융합은 효율적인 전기활성 재료를 설계하는데 필요한데, 이는 상기 모발 탄소재료가 ORR용 고가의 Pt계 촉매에 대한 유력한 대안임을 증명한다. 이러한 재료는 우수한 전극촉매특성으로 인해 우수한 차세대 연료전지용 촉매로서 작용할 수 있고 슈퍼커패시터, 정수, CO₂ 흡착과 수소 저장 분야에서 아직도 개척되지 않은 잠재력이 매우 높다. 본 발명자들은 본 발명자들이 직접 합성한 헤테로 함유 다공성 탄소 구조체가 현재의 연구동향을 확실하게 선도하고, 분해되는 데 수년이 걸릴 폐기물로부터 부가가치가 높은 재료를 창출함으로써 경제적인 영향이 클 것이라고 믿는다.

[0101]

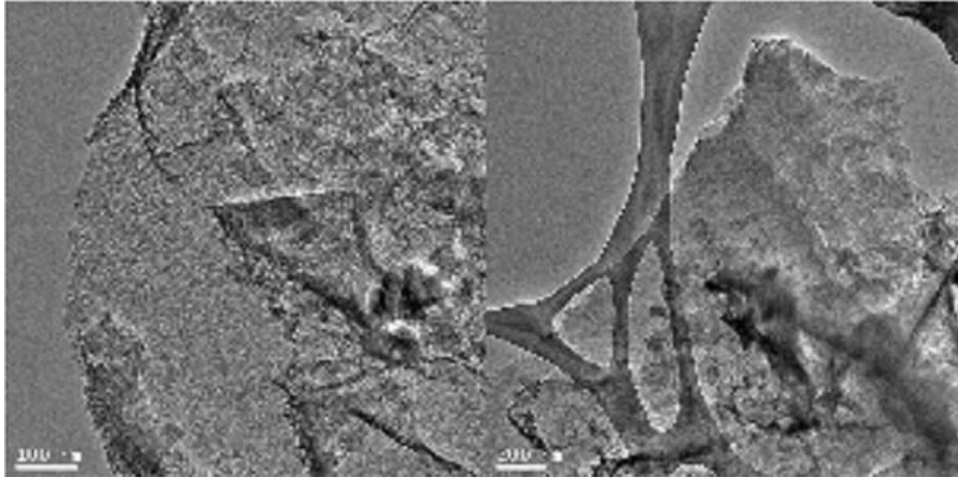
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

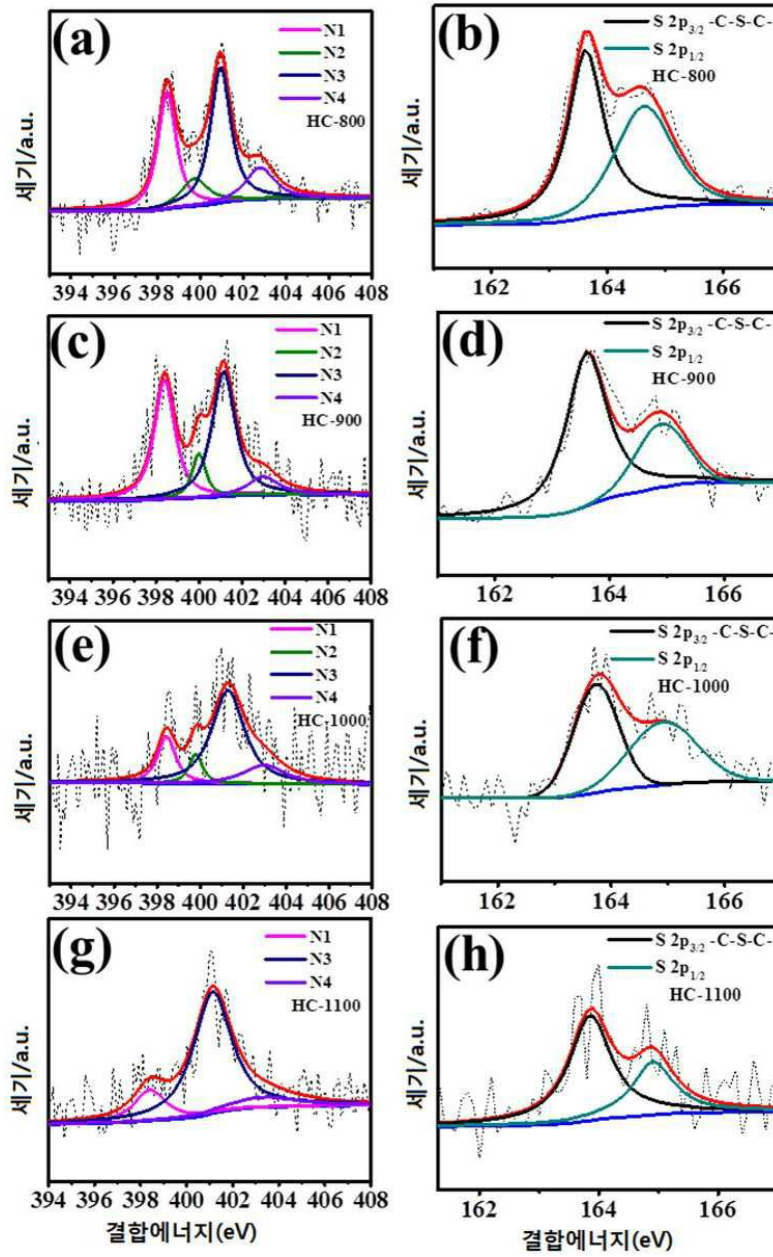
도면1



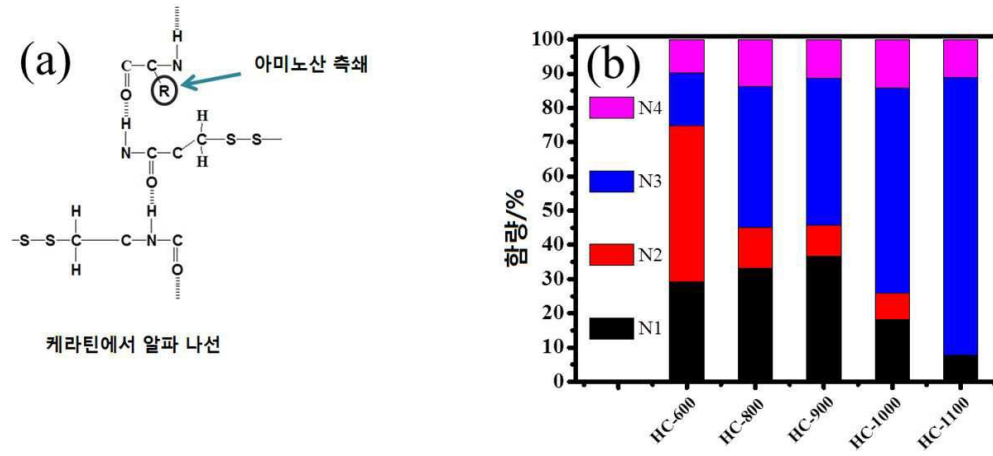
도면2



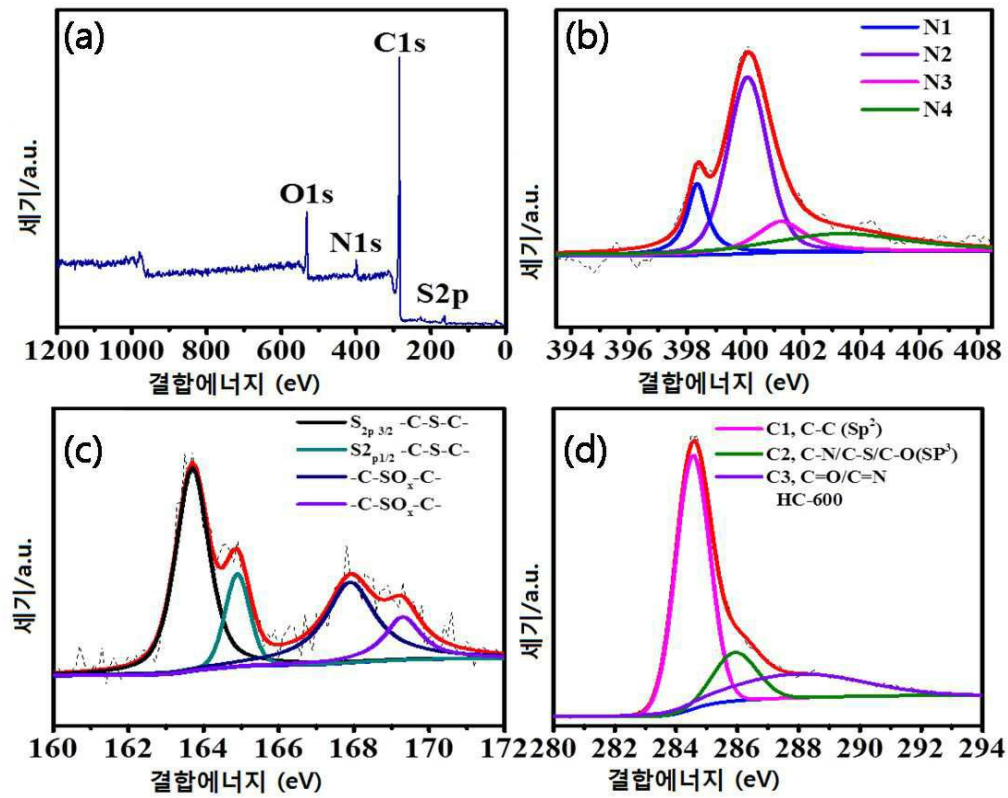
도면3



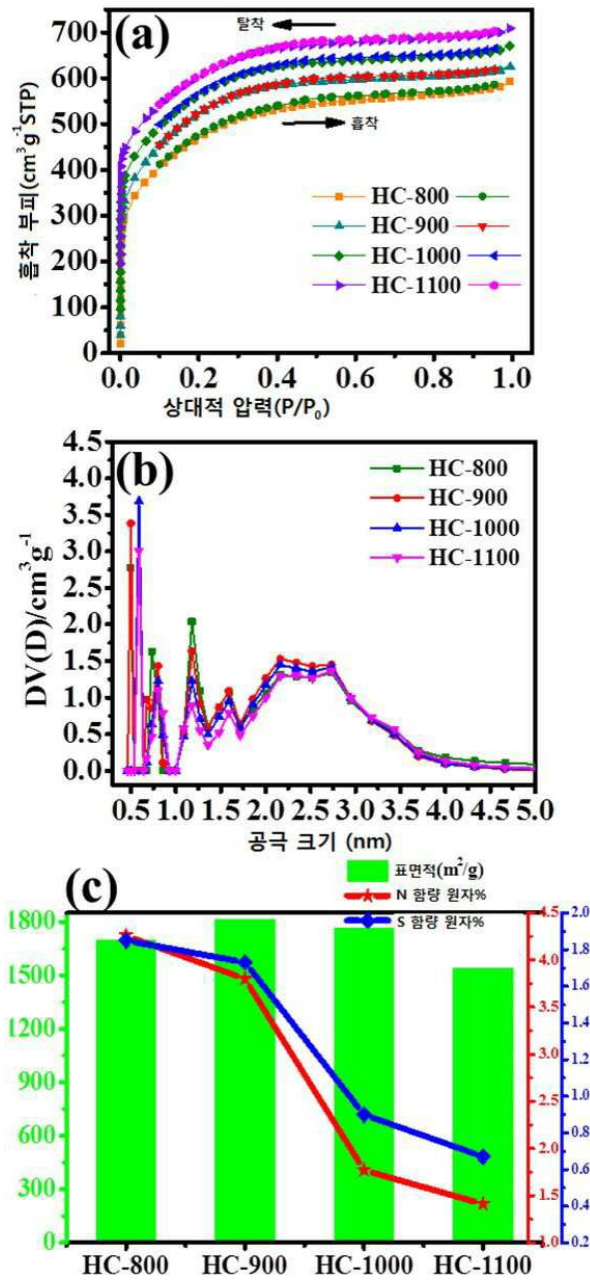
도면4



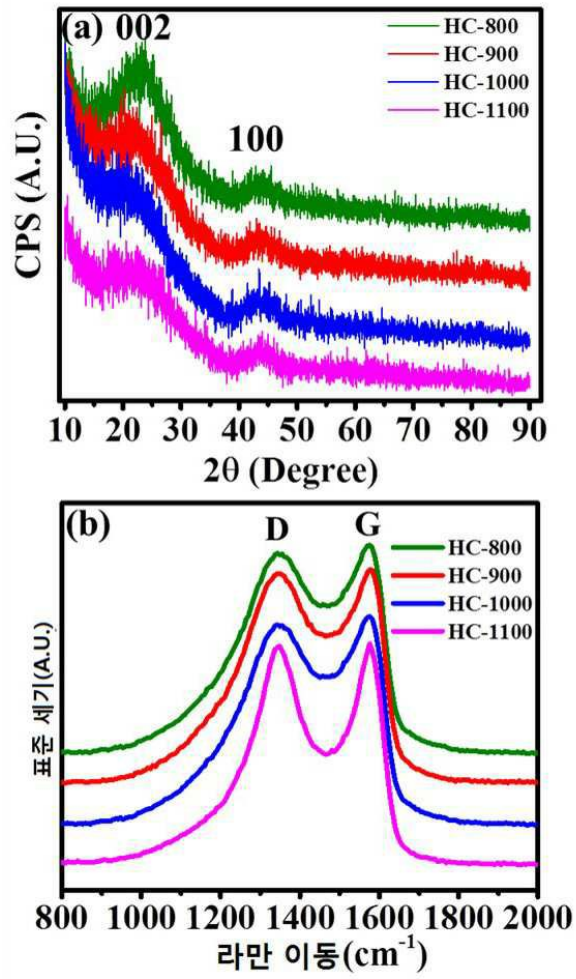
도면5



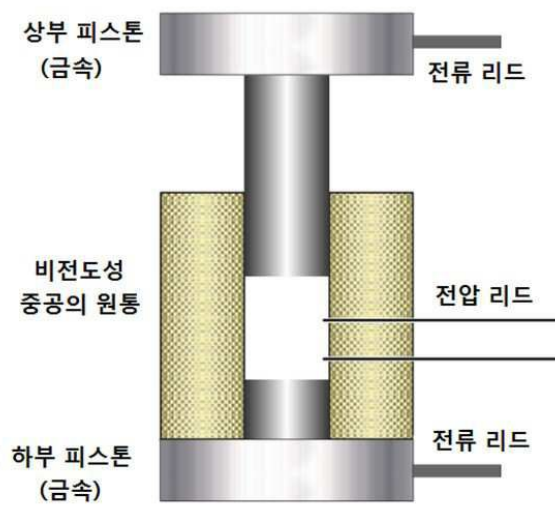
도면6



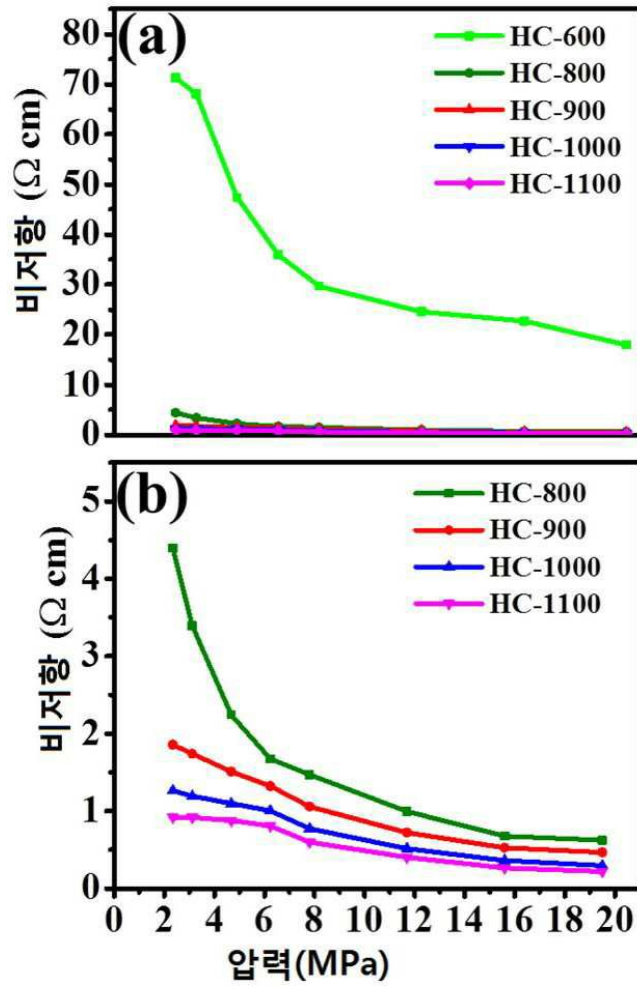
도면7



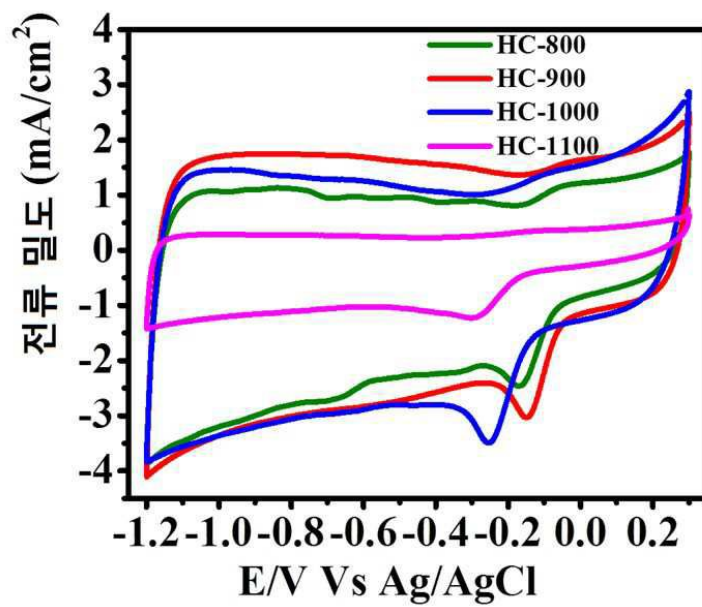
도면8



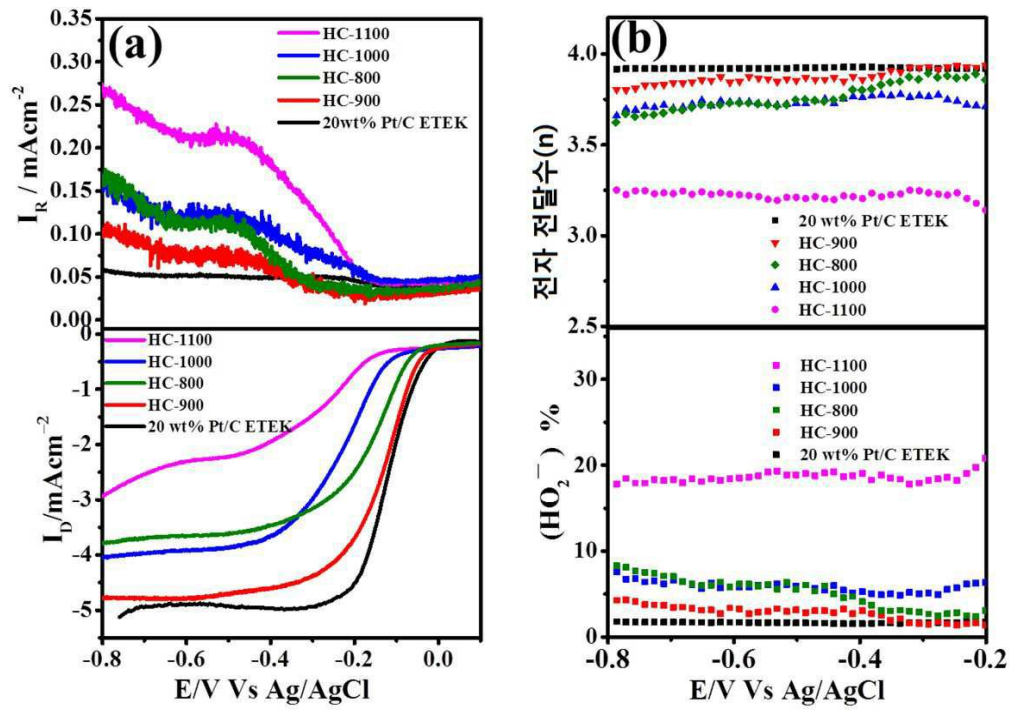
도면9



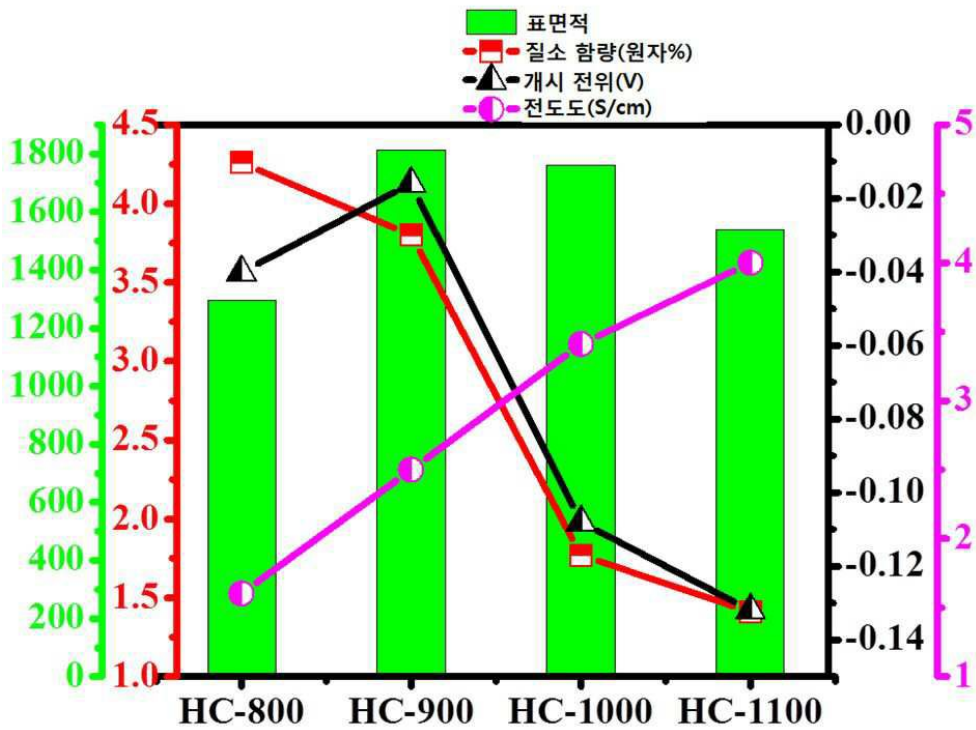
도면10



도면11



도면12



도면13

