(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0054727
(43) 공개일자 2015년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/14 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *B01J 27/02* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 27/14 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0055936(분할)
(22) 출원일자 2015년04월21일
심사청구일자 2015년04월21일
(62) 원출원 특허 10-2013-0044203
원출원일자 2013년04월22일
심사청구일자 2013년04월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
유종성
서울특별시 관악구 난곡로 30, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아1단지아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

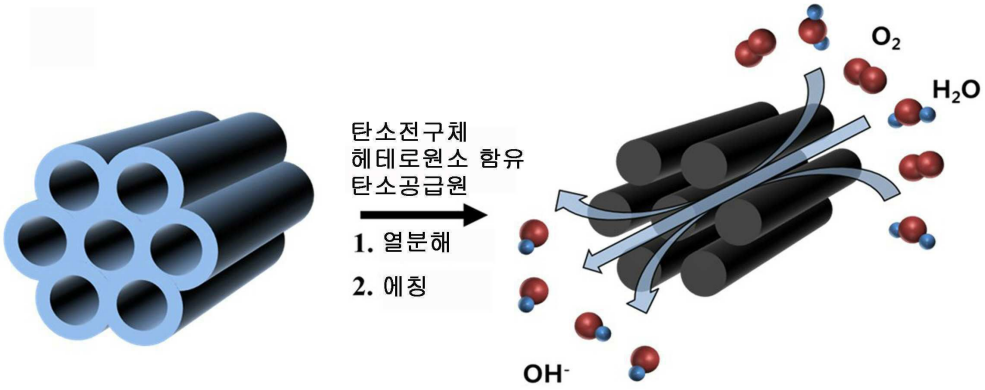
(54) 발명의 명칭 **산소 환원 반응용 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산소 환원 반응용 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 메조다공성 탄소구조체; 및 상기 탄소구조체에 도핑된 헤테로 원소를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내며, 고가의 Pt 등 귀금속이나 다른 금속을 전혀 포함하지 않는 비금속 환원촉매를 제공할 수 있고, 이러한 촉매를 간단하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한 방법에 의해서 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01J 21/18 (2013.01)
B01J 27/02 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
H01M 8/02 (2013.01)

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 0.6/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF 2011-0031571
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어
연구과제명 멀티스케일 에너지시스템 연구
기 여 율 0.4/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2011.09.29 ~ 2020.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

메조세공의 길이가 20 nm 내지 2.3 ㎛인 원통형 또는 판상형의 메조다공성 탄소구조체; 및

상기 탄소구조체에 도핑된 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 3개 이상의 원소를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매의 BET 표면적은 600 m^2/g 내지 3000 m^2/g이고, 기공 부피는 0.8 cm^3/g 내지 3.0 cm^3/g인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매 중 상기 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 3개 이상의 원소의 도핑량 총합은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지.

청구항 5

탄소 전구체, 및 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 3개 이상의 헤테로 원소를 함유하는 탄소 공급원의 혼합물을, 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들로서, 상기 주형 튜브의 길이는 25 nm 내지 3.0 ㎛이고, 수직단면의 직경은 20 nm 내지 3.5 ㎛인, 메조다공성 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계;

상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및

상기 메조다공성 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 멜라민, CH_2=CRR' (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 3개 이상의 헤테로 원소를 함유하는 탄소 공급원의 혼합물은 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 인산, 9b-포스파페날렌 (9b-phosphaphenalene), 포스포린, 헥사메틸렌테트라포스핀 및

그 유도체; 우레아, 에틸렌디아민, 시안아미드, 멜라민, 디시안디아미드, 트리시아노멜라미네이트 염, 멜렘(melem), 피리딘, 피롤, 아닐린, 디시안디아미드, 프탈로시아닌, M-프탈로시아닌 (M = Fe, Co, Mg 또는 Mo), 아세토니트릴, 암모니아, 헥사메틸렌테트라아민, 벤질아민, 피라진, 이미다졸, 이미다졸리딘, 테트라졸, 퀴놀린, 글루코사민, 글루타민, 아스파라진 및 그 유도체; 티오펜, 벤질 다이설파이드, s-(2-티에닐)-L-시스테인, L-시스테인, 티오우레아 및 그 유도체; 및 보라벤젠 (borabezene), 보롤 (borole), 보론 옥사이드, 보론산 및 그 유도체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 메조다공성 실리카 주형은 매크로 세공벽, 메조 세공벽 및 마이크로 세공벽으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 탄소화는 불활성 기체 분위기 하, 500 ℃ 내지 2500 ℃의 열분해에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산소 환원 반응 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 21세기에 있어, 에너지 문제는 가장 큰 관심사로 떠오르는 분야이며, 친환경적이면서도 높은 전력을 갖는 에너지원에 대한 요구가 날로 증대되는 실정이다. 연료전지 (Fuel cells, FCs)는 높은 에너지 밀도, 높은 효율성 및 미량의 유해가스 배출 등으로 인하여 이러한 친환경 에너지 요구에 대한 최선의 해결책으로 고려되고 있다. 저온 연료전지에 있어서 가장 큰 제한사항은 캐소드에서의 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR)이 역학적으로 부진하다는 점이며, 이는 과량의 촉매를 사용하여야 하는 필요성을 야기한다.

[0003] 현재 ORR 촉매로서 최선의 물질은 백금 및 그 합금으로 알려져 있다 ((a) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. *Appl Catal B-Environ.* **2005**, 56, 9. (b) Fang, B.; Kim, J. H.; Kim, M.-S.; Yu, J.-S. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 789. (c) Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M. -S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15330). 그러나, 이러한 백금계 연료전지에 대한 상당량의 연구가 수행되었음에도 불구하고, 대량 상업화는 매우 제한적인데, 이는 주로 캐소드에서의 느린 전자-전달 역학, 그리고 백금계 귀금속의 고비용, 낮은 내구성 및 부존량 부족 문제 등 때문이다. 따라서, 세계적 연구의 추세는 다양한 비귀금속류 ((a) Kongkanand, A.; Kuwabata, S.; Girishkumar, G.; Kamat, P. *Langmuir* **2006**, 22, 2392. (b) Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adzic, R. R. *Science* **2007**, 315, 220. (c) Lim, B.; Jiang, M. J.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X. M.; Zhu, Y.M.; Xia, Y. N. *Science* **2009**, 324, 1302. (d) Beard, B. C.; P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 1839. (e) Tamizhmani, G.; Capuano, G. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 968. (f) Yang, H.; Vogel, W.; Lamy, C.; Alonso-Vante, N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11024. (g) Colmati, F.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R. *J. Power Sources* **2006**, 157, 98. (h) Zhang, J.; Yang, H. Z.; Fang, S. J. Y.; Zou, H. *Nano Lett.* **2010**, 10, 638), 그 합금 또는 그 산화물 (Chen, W.; Kim, J. M.; Sun, S. H.; Chen, S. W. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 3891), 질소 배위결합된 금속 ((a) Yu, X.; Ye, S. *J. Power Source* **2007**,172, 145. (b) Shao, Y. Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 46.), 무금속 도핑된 카본 ((a) Gong, K. P.; Du, F.; Xia, Z. H.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, 323, 760. (b) Tang, Y.; Allen, B. L.; Kauffman, D. R.; Star, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13200. (c) Niwa, H.; Horiba, K.; Harada, Y.; Oshima, M.; Ikeda, T.; Terakura, K.; Ozaki, J.; Miyata, S. *J. Power Sources* **2009**, 187, 93)에 기반한 다양한 대안적 촉매를 개발하는데 집중되어 있다. 한편, 금속 또는 금속 산화물 촉매들은 종종 연료전지 작동 중에 분해, 소결 및 응집과 같은 문제점들을 일으키는데, 이러한 현상들은 연료전지의 활성 및 내구성을 악화시킨다 ((a) Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565. (b) Wang, Y. J.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7625. (c) Wu, Z. S.; Yang, S.; Yi Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X.; Mullen, K.

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 9082).

[0004] 이러한 문제점들은 무금속 도핑된 카본 물질들 (metal-free doped carbon materials)을 사용함으로써 해결될 수 있는데, 도핑된 카본 물질들 중에서도, N-도핑이 현재까지 가장 보편적인 방법이다. N-도핑된 카본 나노튜브 (Xuan, X.; Lijun, Y.; Shujuan, J.; Zheng, H.; Songqin, L.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7137), 구조규칙성 메조다공성 그래파이트 (Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565), 나노-껍질 카본 ((a) Ozaki, J.; Tanifuji, S.; Furuichi, A.; Yabutsuka, K. *Electrochem. Acta* **2010**, 55, 1864) 및 그래핀층 ((a) Lee, K.R.; Lee, K.U.; Lee, J.W.; Ahn, B.T.; Woo, S.I. *Electrochem Commun.* **2010**, 12, 1052. (b) Qu, L.T.; Liu, Y.; Baek, J.B.; Dai, L.M. *ACS Nano* **2010**, 4, 1321)이 ORR에 대해서 높은 전기촉매적 활성을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 이종 원자가 탄소 골격에 결합되는 경우, 이종 원자는 결합 길이의 차이 때문에 근처 사이트에 결함을 도입하며, 따라서 고르지 않은 전하 분포를 야기한다 ((a) Gong, K. P.; Du, F.; Xia, Z. H.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, 323, 760. (b) Tang, Y.; Allen, B. L.; Kauffman, D. R.; Star, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13200. (c) Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksayc, I. A.; Lin, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7491). 더욱이, 이종 원자는 일반적으로 탄소 골격에 공유결합하기 때문에, 그 효과는 장시간 가동 후에도 약화되지 않으며 안정성이 우수하다. 실제로, N-도핑된 탄소 재료들은 통상적인 Pt/VC 촉매에 비해서 보다 우수한 내구성을 나타낸다. 이러한 특성들은 연구자들로 하여금 B (붕소) (Yang, L.; Jiang, S.; Zhao, Y.; Zhu, L.; Chen, S.; Wang, X.; Wu, Q.; Ma, J.; Ma, Y.; Hu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7132), P (인) ((a) Liu, Z.W.; Peng. F.; Wang, H.J.; Yu, H.; Zheng, W.X.; Yang, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3257. (b) Liu, Z.W.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Tan, J.; Zhu, L. *Catal. Comm.* **2011** ,16, 35), 및 I (요오드) (Yao, Z.; Nie, H.; Yang, Z.; Zhou, X.; Liu, Z.; Huang, S. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 1027)와 같은 다른 이종 원자들로 탄소 재료들을 도핑하는 계기를 제공하였다. 특히, 최초로 P-도핑된 그래파이트층 및 다중벽 탄소나노튜브는 높은 전기적촉매 성능을 갖는 것으로 Peng 등에 의해서 처음 보고된 바 있다. 또한, 최근에는 인-질소 이중 도핑된 탄소에 있어서 인의 효과에 대한 보고도 있었다 (Deak, D. V.; Biddinger, E. J.; Luthman, K. A.; Ozkan, U. S. *Carbon* **2010**, 48, 3635. (b) Cruz-Silva, E.; Cullen, D. A.; Gu. L.; Romo-Herrera. J. M.; Munoz-Sandoval, E.; Lopez-Urias, F.; Sumpter, B. G.; Meunier, V.; Charlier, J. C.; Smith, D. J.; Terrones, H.; Terrones, M. *ACS Nano* **2008**, 2, 441).

[0005] 한편, 구조규칙성 메조다공성 탄소구조체 (ordered mesoporous carbons, OMCs)는 연료전지에 대한 전기적 촉매 지지체로서 큰 각광을 받고 있는데, 이는 이러한 물질이 높은 표면적, 조절 가능한 기공크기 및 기공 크기 분포도가 좁으면서도 큰 기공 부피를 가지며, 따라서 이러한 구조적 특성을 통해 반응물과 생성물 분자의 물질전달을 용이하게 하기 때문이다 ((a)Yoon, S.; Chai, G.; Kang, S.; Yu, J.-S.; Gierszal, K.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4188. (b) Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Kooli, F.; Lee, C. W.; Yu J.-S. *Chem. Commu.* **2003**, 14, 1740. (c) Kim, T-W.; Kim, H-D.; Jeong, K-E.; Chae, H-J.; Jeong, S-Y.; Lee, C-H.; Kim, C-U. *Green Chem.* **2011**, 13, 1718). 따라서, 이러한 메조다공성 탄소구조체를 사용하여 더욱 우수한 특성을 갖는 산소 환원 반응용 촉매를 제조하고자 하는 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 고가의 Pt 등의 귀금속이나 기타 금속을 전혀 사용하지 않고, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내는 산소 환원 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 기술적 과제는, 상기 산소 환원 반응용 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 기술적 과제는, 간단하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한, 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,

[0010] 메조다공성 탄소구조체; 및

[0011] 상기 탄소구조체에 도핑된 헤테로 원소를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로 원소는 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 메조다공성 탄소구조체는 메조세공의 길이가 20 nm 내지 2.3 ㎛인 탄소구조체일 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 메조다공성 탄소구조체는 원통형 또는 판상형일 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 촉매의 BET 표면적은 600 m^2/g 내지 3000 m^2/g이고, 기공 부피는 0.8 cm^3/g 내지 3.0 cm^3/g일 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 촉매 중 헤테로 원소의 도핑량은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %일 수 있다.

[0017] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,

[0018] 상기 본 발명에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0019] 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,

[0020] 탄소 전구체 및 헤테로 원소 함유 탄소 공급원의 혼합물을 메조다공성 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계;

[0021] 상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및

[0022] 상기 메조다공성 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 헤테로 원소는 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 메조다공성 실리카 주형은 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들일 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 주형 튜브의 길이는 25 nm 내지 3.0 ㎛이고, 수직단면의 직경은 20 nm 내지 3.5 ㎛일 수 있다.

[0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0027] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 멜라민, CH_2=CRR' (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 헤테로 원소 함유 탄소 공급원은 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 인산, 9b-포스파페날렌 (9b-phosphaphenalene), 포스포린, 헥사메틸렌테트라포스핀 및 그 유도체; 우레아, 에틸렌디아민, 시안아미드, 멜라민, 디시안디아미드, 트리시아노멜라미네이트 염, 멜렘 (melem), 피리딘, 피롤, 아닐린, 디시안디아미드, 프탈로시아닌, M-프탈로시아닌 (M = Fe, Co, Mg 또는 Mo), 아세토니트릴, 암모니아, 헥사메틸렌테트라아민, 벤질아민, 피라진, 이미다졸, 이미다졸리딘, 테트라졸, 퀴놀린, 글루코사민, 글루타민, 아스파라진 및 그 유도체; 티오펜, 벤질 다이설파이드, s-(2-티에닐)-L-시스테인, L-시스테인, 티오우레아 및 그 유도체; 및 보라벤젠 (borabezene), 보롤 (borole), 보론 옥사이드, 보론산 및 그 유도체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 메조다공성 실리카 주형은 매크로 세공벽, 메조 세공벽 및 마이크로 세공벽으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소화는 불활성 기체 분위기 하, 500 ℃ 내지 2500 ℃의 열분해에 의해서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내며, 고가의 Pt 등 귀금속이나 다른 금속을 전혀 포함하지 않는 비금속 환원 촉매를 제공할 수 있고, 이러한 촉매를 간단하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한 방법에 의해서 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1a는 본 발명에 따른 산소 환원 반응용 촉매 중 원통형 메조다공성 탄소구조체의 제조방법에 대한 개략적인 반응도이다.

도 1b는 본 발명에 따른 촉매 중, 원통형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 FE-SEM 영상 사진이며, 삽입 도면은 그 확대 영상이다.

도 1c는 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 TEM 영상 사진이다.

도 1d는 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 N_2 흡착 등온선 그래프이며, 삽입 도면은 기공 크기 분포도이다.

도 1e는 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 XPS 결과 스캔 및 P 2p 스펙트럼이다.

도 2a는 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매의 ORR 반응에 대한 100 mVs^{-1}에서의 CV이다.

도 2b는 인이 도핑되지 않은 메조세공 탄소구조체의 ORR 반응에 대한 100 mVs^{-1}에서의 CV이다.

도 2c는 상용 Pt (20 중량%)/VC 촉매에 대한 100 mVs^{-1}에서의 CV이다.

도 2d는 1600 rpm에서 다른 크기의 메조세공 탄소구조체를 토대로, 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매 및 Pt/VC 촉매에 대한 LSV 곡선을 도시한 그래프이다.

도 2e는 다른 회전 속도에서, 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 LSV 곡선이다.

도 2f는 다른 전극 포텐셜에서 RDE 데이터로부터 유도된 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매의 K-L 플롯을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 촉매 중, 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매와 상용 20 중량% Pt/VC 촉매 (vulcan carbon XC-72)에 대한, 반복 포텐셜 사이클링 동안의, ORR 포워드 피크 최대 전류값을 도시한 그래프이다.

도 4a 및 4b는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 SEM 현미경 사진으로서 각각 균일한 육각 판상형을 갖는 촉매의 평면도 및 측면도를 도시한 것이다.

도 4c는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 TEM 영상이다.

도 4d는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 소각 X-선 회절 그래프 (small-angle X-ray diffraction)이다.

도 4e는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 N_2 흡착 등온 분

석 (N_2 sorption isotherm analysis) 그래프이다.

도 4f는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매에 대한 XPS 분석 스펙트럼 및 고해상도 P2p XPS (삽입도면)이다.

도 5a는 1600 rpm에서, 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 인 (P)이 도핑된 촉매 및 20 중량% Pt/C 촉매에 대한 LSV 곡선을 도시한 그래프이다.

도 5b는 본 발명에 따른 촉매 중, 800℃에서 합성된 인 (P)이 도핑된 판상형 메조세공 탄소구조체 (P-pOMC-800)의, 각기 다른 회전 속도에서의 LSV 곡선을 도시한 그래프이다 (O_2가 존재하지 않는 LSV를 흑색선으로 비교 도시).

도 5c는 P-pOMC-800 및 상용 Pt/C에 대해서 -0.3V에서 산소가 포화된 0.1M KOH 용액에 3.0M의 메탄올을 부가하기 전과 후의 크로노암페로메트리 (chronoamperometry) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 5d는 본 발명에 따른 촉매와 20 중량% Pt/C 촉매의 ORR에 대한 내구성을 테스트한 결과를 도시한 그래프이다.

도 6a 및 6b는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 질소 (N)가 도핑된 촉매에 대한 SEM 영상 관찰 사진들이다.

도 7은 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 질소 (N)가 도핑된 촉매에 대한 SAXRD 그래프이다.

도 8a는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 질소 (N)가 도핑된 촉매에 대한 XPS 분석 스펙트럼이고, 도 8b는 C1s 스펙트럼, 도 8c는 N1s 스펙트럼, 도 8d는 탄소 골격 중 N종들의 위치 및 배열을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 9a는 본 발명에 따른 촉매 중, 판상형 메조세공 탄소구조체에 질소 (N)가 도핑된 촉매에 대한 LSV 곡선들이고, 도 9b는 본 발명에 따른 촉매와 종래 통상적인 상용 Pt/VC 촉매의 산소 환원에 대한 비교 LSV 곡선들을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명에서는, 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR)에 대한 매우 효과적인 전기적 촉매로서 헤테로 원소가 도핑된 구조규칙성 메조다공성 탄소구조체 (ordered mesoporous carbon, OMC)를 제공한다. 본 발명에 따른 OMC는 어떠한 금속 성분들을 사용함이 없이, 구조규칙성 메조다공성 실리카를 주형으로 하여 헤테로 원소 공급원 및 탄소 공급원을 함께 열분해 (co-pyrolyzing)시킴으로써 제조되기 때문에, 전기 촉매적 활성 발현에 있어서 어떠한 금속 성분도 개입되지 않고, 탄소 골격 내에서 오직 헤테로 원소의 효과만 발현된다. 하기 실시예로부터도 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 OMC는 알카리 매질 중에서 ORR에 대한 탁월한 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 종래 통상적인 Pt/C 촉매에 비해서, 메탄올 산화에 대해서 더욱 우수한 내성 및 더욱 우수한 안정성을 나타낸다.

[0035] 본 발명에서 OMC에 도입가능한 헤테로 원소로는, 인 (P), 질소 (N), 붕소 (B) 및 황 (S)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 상기 열거한 원소들은 산소 환원 반응에 대한 활성이 매우 큰 원소들로서, 이러한 원소들 중 어느 하나가 단독으로 도핑될 수도 있으나, 둘 이상의 원소들이 함께 도핑되는 것도 가능하다.

[0036] 상기 메조다공성 탄소구조체는 원통형 또는 판상형의 형태를 지닐 수 있는데, 더욱 바람직하게는 판상형의 형태를 가질 수 있다. 특히, 원통형 탄소구조체를 사용하는 경우, 그 메조세공의 길이가 수 마이크로미터에 달하게 되면 물질이 원통 내부로 확산하여 산소 환원 반응을 일으키게 되는 바, 저항값이 커져서 반응이 느려지게 되는 단점이 발생할 수도 있다. 따라서, 메조세공의 길이가 짧은 판상형 메조다공성 탄소 구조체를 사용하게 되면, 넓은 표면적 및 큰 세공 부피를 확보할 수 있고, 메조세공이 면에 수직으로 발달되어 메조세공의 길이가 짧기 때문에 물질 확산에 따른 저항값을 낮출 수 있으므로 산소 환원 반응에 매우 유리하다는 장점이 있다.

[0037] 상기 메조다공성 탄소구조체의 메조세공의 길이는 20 nm 내지 2.3 ㎛인 것이 바람직한데, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소구조체의 길이는 본 발명에 따른 촉매의 전기 저항값에 영향을 미치며, 길이가

감소할수록 저항값이 낮아지고, 길이가 증가할수록 저항값이 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서, 상기 탄소 구조체의 길이는 2.3 ㎛ 이하인 것이 저항값 감소 측면에서 바람직하지만, 길이가 20 ㎚ 미만인 경우에는 구조가 안정하지 않아서 활성이 떨어지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0038] 본 발명에 따른 촉매의 BET 표면적은 600 m^2/g 내지 3000 m^2/g이고, 기공 부피는 0.8 cm^3/g 내지 3.0 cm^3/g로서, 그 표면에 균일한 메조기공 크기를 가지며, 높은 표면 메조구조 특성을 나타낸다.

[0039] 한편, 본 발명에 따른 촉매 중 탄소 구조체에 도핑되는 헤테로 원소의 도핑량은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %인데, 헤테로 원소의 도핑량이 0.2 원자 % 미만인 경우에는 헤테로 원소의 양이 너무 소량이라 본 발명에서 달성하고자 하는 특유의 효과가 미미해지는 문제점이 있고, 20 원자 %를 초과하는 경우에는 구조 불안정 및 전도도가 감소하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0040] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매는 우수한 전기촉매적 활성, 장시간 동안의 안정성, 및 ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 종래기술에 따른 연료전지용 캐소드 촉매의 문제점을 상당 부분 해결할 수 있으므로, 본 발명은 또한 전술한 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0041] 특히, 본 발명에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 사용할 경우, 금속 또는 금속산화물 촉매에서 관찰되는 연료전지 작동 중의 분해, 소결 및 응집과 같은 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 백금계열 촉매의 문제점인 고비용, 낮은 내구성 및 귀금속 부족 문제 등을 해결할 수 있게 된다.

[0042] 한편, 본 발명은 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은, 탄소 전구체 및 헤테로 원소 함유 탄소 공급원의 혼합물을 메조다공성 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계; 상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및 상기 메조다공성 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함한다.

[0043] 도 1a에는 본 발명에 따른 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법에 대한 개략적인 반응도를 도시하였다. 도 1a를 참조하면, 도 1a 오른쪽에 도시된 산소 환원 반응용 촉매를 제조하기 위해서, 먼저 도 1a 왼쪽에 도시된 메조다공성 실리카 주형을 준비한다. 이러한 메조다공성 실리카 주형은 종래문헌에 서술된 방법 (Kang, S.; Chae, Y. B.; Yu, J. -S. *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9, 527)에 따라서 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들로 제작될 수 있으며, 이때 사용되는 주형 튜브의 길이 및 수직단면의 직경을 조절함으로써 최종 생성되는 촉매의 형태, 길이 및 수직단면의 직경을 조절할 수 있다. 예를 들어, 메조다공성 탄소구조체의 길이를 20 ㎚ 내지 2.3 ㎛로 유지하기 위해서, 주형 튜브의 길이는 25 ㎚ 내지 3.5 ㎛ 및 수직단면의 직경 20 ㎚ 내지 3.5 ㎛ 정도로 제작할 수 있다.

[0044] 또한, 메조다공성 탄소구조체를 판상형으로 제작하고자 하는 경우, 먼저 상기 과정과 유사한 조건에서 메조다공성 실리카 주형을 제조하되, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$를 추가하여 판상 구조의 메조세공 실리카 주형을 얻고, 이를 주형으로 이용해서 판상형 메조세공 탄소구조체를 합성한다. 이 경우, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$의 농도 및 합성 조건에 따라 메조세공의 길이를 조절할 수 있다.

[0045] 특히, 본 발명에 따른 방법은 이러한 실리카 주형 내부 공간, 즉 복수 개 주형 튜브의 내부 공간에 헤테로 원소 공급원 및 탄소 공급원을 채워 넣고 함께 열분해 (co-pyrolyzing)시킴으로써 제조하게 되므로, 상기 실리카 주형에 탄소 공급원으로서의 탄소 전구체 및 헤테로 원소 공급원으로서의 헤테로 원소 함유 탄소 공급원을 함침시키게 된다.

[0046] 상기 탄소 전구체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다.

[0047] 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 산촉매 (예를 들어, 황산, 염산 등)를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스 또는 자일로오스 등의 단량체를 들 수 있으며, 상기 개시제 (예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼아세테이트, 벤조일퍼옥시드, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드 등)를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트,

우레아, 멜라민, CH_2=CRR' (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 등의 단량체를 들 수 있다.

[0048] 한편, 상기 헤테로 원소 함유 탄소 공급원으로는 도입하고자 하는 헤테로 원소, 산소 및 탄수화물로 구성된 시약 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니지만, 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 인산, 9b-포스파페날렌 (9b-phosphaphenalene), 포스포린, 헥사메틸렌테트라포스핀 및 그 유도체와 기타 인 (P)을 포함하는 다른 전구체; 우레아, 에틸렌디아민, 시안아미드, 멜라민, 디시안디아미드, 트리시아노멜라미네이트 염, 멜렘 (melem), 피리딘, 피롤, 아닐린, 디시안디아미드, 프탈로시아닌, M-프탈로시아닌 (M = Fe, Co, Mg 또는 Mo), 아세토니트릴, 암모니아, 헥사메틸렌테트라아민, 벤질아민, 피라진, 이미다졸, 이미다졸리딘, 테트라졸, 퀴놀린, 글루코사민, 글루타민, 아스파라진 및 그 유도체와 기타 질소 (N)를 포함하는 다른 전구체; 티오펜, 벤질 다이설파이드, s-(2-티에닐)-L-시스테인, L-시스테인, 티오우레아 및 그 유도체와 기타 황 (S)을 포함하는 다른 전구체; 및 보라벤젠 (borabezene), 보롤 (borole), 보론 옥사이드, 보론산 및 그 유도체와 기타 보론 (B)을 포함하는 다른 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 메조다공성 실리카 주형으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 매크로 세공벽, 메조 세공벽 또는 마이크로 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형을 사용할 수 있으며, 또한 이러한 다양한 크기의 세공벽을 함께 갖는 계층형 다공성 실리카 주형을 사용할 수도 있다.

[0050] 상기 실리카 주형에 탄소 공급원 및 헤테로 원소 공급원을 함께 함침시키거나, 경우에 따라서는 헤테로원소 공급원만을 함침시키고, 이를 건조한 다음에는 건조 결과물을 탄소화시키게 된다. 탄소화 단계에 의해서 헤테로 원소 및 탄소가 함께 열분해되어 탄소-헤테로 원소 복합체를 형성하게 되며, 이러한 탄소화 과정은 불활성 기체 분위기 하, 500 ℃ 내지 2500 ℃의 열분해에 의해서 수행될 수 있다. 열분해 온도가 500℃ 미만인 경우에는 탄소화가 충분하지 않아서 전도도가 낮아지는 문제점이 있고, 2500℃를 초과하는 경우에는 헤테로 원소가 구조물에서 탈락되는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0051] 상기 열분해가 완료되면, 실리카 주형 내부에 본 발명에 따른 촉매가 채워진 형태의 결과물을 얻게 되며, 따라서 외부의 실리카 주형을 에칭 작업에 의해서 제거하게 되면 내부에 채워진 본 발명에 따른 촉매만을 최종 결과물로서 얻을 수 있게 된다.

[0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0053] 실시예 1. P-도핑된 원통형 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0054] 본 발명에 따른 P-도핑 원통형 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다.

[0055] 종래 통상적인 구조규칙성 메조다공성 실리카로서 막대형의 SBA-15를 주형으로서 사용하였으며, 상기 주형은 종래문헌에 서술된 방법 (Kang, S.; Chae, Y. B.; Yu, J. -S. *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9, 527)에 따라서 수열 조건 하에서 제조하였다. 먼저, 실온에서, 500 mg SBA-15의 메조포어 (mesopore)에, 10ml 페놀 용액에 녹인 50 mg 트리페닐포스핀 (TPP) (또는, 3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 인산, 헥사메틸렌테트라포스핀 또는 기타 P를 포함하는 전구체를 사용할 수 있으며, P를 포함하는 액체 전구체인 경우에는 용매 없이 전구체만을 사용할 수도 있다)을 스며들게 함으로써 카본 레플리카 (replica)를 제조하였다. 얻어진 TPP-페놀/SBA-15 복합체를 80℃ 오븐에서 밤새도록 건조하고, 이어서 아르곤 흐름속도 80 mL min^{-1}로, 5시간 동안 700-1100℃에서 탄소화시켰다. 이러한 탄소화 이후에, 실리카 주형을 HF 용액 (25 wt. %) 또는 3.0 M NaOH 용액 중에서 에칭시켜 제거함으로써 실리카가 제거된 P-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 (silica-free P-doped ordered mesoporous carbon, P-OMC)을 제조하였다. 여러 다른 길이를 갖는 P-도핑된 OMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 페러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였으며, 각각을 길이가 감소하는 순으로, P-OMC-1, P-OMC-2 및 P-OMC-3으로 명명하였다.

[0056] 실시예 2. P-도핑된 판상형 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0057] 본 발명에 따른 P-도핑된 판상형 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다. 종래 통상적인 메조다공성 실리카로서 판상형의 SBA-15를 주형으로서 사용하였으며, 상기 주형은 종래문헌에 서술된 방법 (Chen, S.-Y.; Tang, C.-Y.; Chuang, W.-T.; Lee, J.-J.; Tsai, Y.-L.; Chan, J. C. C.; Lin, C.-Y.; Liu, Y.-C.; Cheng, S. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3906)에 따라, 원통형 메조세공 실리카 합성 조건과 유사한 조건에서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$를 추가하여, 수열 조건 하에서 제조하였다. 이후 P 도핑된 판상형 메조다공성 탄소구조체 (P-doped platelet

OMC) (P-pOMC) 합성은 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 합성하였다.

[0058] 실시예 3. N-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0059] 본 발명에 따른 N-도핑된 메조다공성 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다. 종래 통상적인 구조규칙성 메조다공성 실리카로서 막대형 또는 판산형 SBA-15를 주형으로서 사용하여, N이 포함된 전구체를 실리카 주형 메조세공에 도입하고, 질소나 아르곤 흐름 조건에서 고온에서 가열하여 N-도핑된 메조다공성 카본 촉매를 합성하였다. 먼저, 실온에서, 페놀 또는 다른 용액에 녹인 우레아, 에틸렌디아민, 시안아미드, 디시안디아미드, 멜라민, 멜라민유도체, 트리시아노멜라미네이트 염, 멜렘 (melem), 피리딘, 피롤, 아닐린, 프탈로시아닌, M-프탈로시아닌 (M = Fe, Co, Mg 또는 Mo), 아세토니트릴, 암모니아, 헥사메틸렌테트라아민, 벤질아민, 피라진, 피라진 유도체, 이미다졸 및 그 유도체, 이미다졸리딘, 테트라졸, 퀴놀린, 글루코사민, 글루타민, 아스파라진과 기타 다른 N을 포함하는 전구체 (또는, N을 포함하는 액체 전구체인 경우엔 N 전구체 자체만을) SBA-15의 메조포어 (mesopore)에 스며들게 함으로써 카본 레플리카 (replica)를 제조하였다. 얻어진 N-전구체/SBA-15 복합체를 80℃ 오븐에서 밤새도록 건조하고, 이어서 아르곤 흐름속도 80 mL min^{-1}로, 5시간 동안 700-1100℃ 사이에서 탄소화시켰다. 이러한 탄소화 이후에, 실리카 주형을 HF 용액 (25 wt. %) 또는 3.0 M NaOH 용액 중에서 에칭시켜 제거함으로써 실리카가 제거된 N-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 (silica-free N-doped ordered mesoporous carbon, N-OMC)을 제조하였다. 여러 다른 길이를 갖는 막대형 및 판상형 N-도핑된 OMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 패러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였다.

[0060] 실시예 4. 황(S)-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0061] 본 발명에 따른 S-도핑된 메조다공성 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다. 종래 통상적인 구조규칙성 메조다공성 실리카로서 막대형 또는 판상형 SBA-15를 주형으로서 사용하여, S가 포함된 전구체를 실리카 주형 메조세공에 도입하고, 질소나 아르곤 흐름 조건에서 고온에서 가열하여 S-도핑된 메조다공성 카본 촉매를 합성하였다. 먼저, 실온에서, 페놀 또는 다른 용액에 녹인 티오펜, 벤질 다이설파이드, s-(2-티에닐)-L-시스테인, L-시스테인, 티오우레아과 기타 다른 S을 포함하는 전구체 (또는, S를 포함하는 액체 전구체인 경우엔 S 전구체 자체만을) SBA-15의 메조포어 (mesopore)에 스며들게 함으로써 카본 레플리카 (replica)를 제조하였다. 얻어진 S-전구체/SBA-15 복합체를 80℃ 오븐에서 밤새도록 건조하고, 이어서 아르곤 흐름속도 80 mL min^{-1}로, 5시간 동안 700-1100℃ 사이에서 탄소화시켰다. 이러한 탄소화 이후에, 실리카 주형을 HF 용액 (25 wt. %) 또는 3.0 M NaOH 용액 중에서 에칭시켜 제거함으로써 실리카가 제거된 S-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 (silica-free S-doped ordered mesoporous carbon, S-OMC)을 제조하였다. 여러 다른 길이를 갖는 막대형 및 판상형 S-도핑된 OMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 패러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였다.

[0062] 실시예 5. 보론(B)-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0063] 본 발명에 따른 B-도핑된 메조다공성 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다. 종래 통상적인 구조규칙성 메조다공성 실리카로서 막대형 또는 판상형 SBA-15를 주형으로서 사용하여, B가 포함된 전구체를 실리카 주형 메조세공에 도입하고, 질소나 아르곤 흐름 조건에서 고온에서 가열하여 B-도핑된 메조다공성 카본 촉매를 합성하였다. 먼저, 실온에서, 페놀 또는 다른 용액에 녹인 보라벤젠 (borabezene), 보롤 (borole), 보론옥사이드, 보론산과 기타 다른 B을 포함하는 전구체 (또는, B를 포함하는 액체 전구체인 경우엔 B 전구체 자체만을) SBA-15의 메조포어 (mesopore)에 스며들게 함으로써 카본 레플리카 (replica)를 제조하였다. 얻어진 B-전구체/SBA-15 복합체를 80℃ 오븐에서 밤새도록 건조하고, 이어서 아르곤 흐름속도 80 mL min^{-1}로, 5시간 동안 700-1100℃ 사이에서 탄소화시켰다. 이러한 탄소화 이후에, 실리카 주형을 HF 용액 (25 wt. %) 또는 3.0 M NaOH 용액 중에서 에칭시켜 제거함으로써 실리카가 제거된 S-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 (silica-free B-doped ordered mesoporous carbon, B-OMC)을 제조하였다. 여러 다른 길이를 갖는 막대형 및 판상형 B-도핑된 OMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 패러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였다.

[0064] 실시예 6. N, P, S 또는 B 중 1가지 이상 헤테로원소가-도핑된 구조규칙성 메조다공성 카본 촉매의 제조

[0065] 본 발명에 따른 N, P, S 또는 B 중 1가지 이상 헤테로원소가-도핑된 메조다공성 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다. 종래 통상적인 구조규칙성 메조다공성 실리카로서 막대형 또는 판상형 SBA-15를 주형으로서 사용하여, N, P, S 또는 B가 포함된 전구체를 하나 이상 균일하게 잘 혼합하거나, 티오우레아, 시스테인

(cysteine) 및 그 유도체와 같이 한 전구체에 2개 이상의 헤테로 원소를 함유하는 전구체 및 또 다른 전구체들과의 혼합물을 실리카 주형 메조세공에 도입하고, 위에서 언급한 방법과 유사한 방법을 사용하여 질소나 아르곤 흐름 조건에서 고온에서 가열하여 N, P, S 또는 B 중 1가지 이상의 헤테로원소-도핑된 메조다공성 카본 촉매를 합성하였다. 여러 다른 길이를 갖는 막대형 및 판상형의, N, P, S 또는 B 중 1가지 이상의 헤테로원소-도핑된 OMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 패러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였다.

[0066] 특성화 (구조 및 표면특성 분석)

[0067] 질소 흡착-탈착 등온선을 KICTSPA-3000S 시스템을 사용하여 -196℃에서 측정하였다. 시료들의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식을 사용하여 0.05 ~ 0.2의 상대압력 범위에서 질소 흡착 데이터를 사용하여 계산하였다. 총 기공 부피는 상대압력 0.99에서 흡착된 기체량으로부터 계산하였다. 기공 크기 분포 (pore size distribution, PSD)는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법에 의해서 흡착 브랜치 (adsorption branch)로부터 계산하였다. 메조다공성 구조체들의 표면 형태는 가속 전압 20kV에서 작동되는 주사 전자 현미경에 의해서 검사하였다 (SEM, LEO 1455VP, Hitachi S-4700). 시료들의 현미경 영상들은 120 kV에서 작동되는 투과 전자 현미경 (TEM, EM 912 Omega)으로 관찰하였다. X-선 광전자 현미경 (XPS) 분석은, 기저 압력 2.6×10^{-9} Torr 하에서, 모노크롬화 Al KR 소스를 사용하는 AXIS-NOVA (Kratos) X-선 광전자 현미경을 사용하여 수행하였다.

[0068] 전기화학적 성능 측정

[0069] 전기화학적 실험들은 전기화학 분석기 (Eco Chemie B. V. Autolab PGSTAT30)에 연결된 삼전극 셀 내, 실온에서 수행하였다. 작업전극은 글래시 카본 전극 상에 미도핑된 OMC, 헤테로원소-도핑된 OMC 또는 시판 중인 Pt-VC를 드랍-캐스팅시킴으로써 제조하였다. KCl로 포화된 Ag/AgCl, 및 백금 와이어를 각각 기준전극 및 상대전극으로 사용하였다. 사이클릭 볼타모그램 (cyclic voltammogram) 실험들은 ORR을 위해서, O_2-포화 0.1 M KOH 용액 중에서, 실온, -1.2 내지 +0.3 V 포텐셜 범위 내에서, 50 mV/s의 스캔 속도로 수행하였다. RDE 측정은 O_2-포화 0.1 M KOH 용액 중에서, 500 내지 3500 rpm의 회전 속도 및 0.3 내지 -1.2V에서 10 mV/s의 스캔 속도로 수행하였다.

[0070] 회전-디스크 볼타메트리 (Rotating-disk voltammetry) 측정

[0071] 헤테로원소-도핑된 OMC들의 ORR 전기화학적 과정을 더욱 분석하기 위해서, 회전-디스크 볼타메트리 전극 측정을 수행하였다. 제한된 확산 전류는 회전 속도에 의존하였다. ORR에 연관된 전자들의 개수는 Koutecky-Levich (K-L) 방정식으로부터 계산하였다:

[0072] (1) $J^{-1}=J_L^{-1}+J_k^{-1}=(B_\omega^{1/2})^{-1}+J_k^{-1}$

[0073] (2) $B=0.62nFC_0(D_0)^{2/3}\nu^{-1/6}$

[0074] (3) $J_K = nFkC_0$

[0075] 상기 식에서, J는 측정된 전류밀도, J_K 및 J_L은 역학- 및 확산-제한 전류밀도, ω는 디스크의 각속도 ($\omega = 2\pi N$, N은 선 회전 속도), n은 산소 환원에서 전달된 전자들의 전체 개수, F는 페러데이 상수 (F = 96485 C·mol^{-1}), C_0는 O_2의 벌크 농도, ($C_0 = 1.2\times10^{-6}$ mol·cm^{-1}), ν는 전해질의 동적 점도 ($\nu = 0.1$ cm^2·s^{-1}), D_0는 0.1 M KOH 중에서 O_2의 확산계수이다 (1.9×10^{-5} cm^2·s^{-1}). 상기 식 (1) 및 (2)에 따르면, 전달된 전자의 개수 (n) 및 J_K는 각각 Koutecky-Levich 플롯의 기울기 및 절편으로부터 구할 수 있다.

[0076] 결과

[0077] 실시예 1에 따른 메조다공성 카본 촉매

[0078] 본 발명에 따른 P-도핑된 OMC의 구조 및 형태는 FE-SEM 및 TEM 측정에 의해서 분석하였다. 원통형 중 짧은 메조세공 길이를 갖는 P-OMC-3의 FE-SEM 영상으로부터, 구형에 가까운 탄소 구조체 내부에 미세 메조세공이 균일하게 분포되어 형성되었음을 알 수 있으며, 도 1b를 참조하면, 원통형 메조다공성 카본 촉매의 경우, 메조세공 구조체의 평균 길이 및 수직단면 직경은 약 0.7 ㎛ 및 0.6 ㎛임을 알 수 있다. 또한, 도 1c를 참조하면, P-

OMC-3의 TEM 영상으로부터 매우 규칙적이면서도 균일한 기공 분포가 형성되었다는 것을 알 수 있다. 합성된 P-도핑된 OMC의 표면적 및 기공 크기는 N_2 흡착-탈착 등온선으로부터 측정하였다. 도 1d에는 P-OMC-3의 등온선 및 기공 크기 분포 (PSD)를 도시하였다. PSD는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 사용하여 흡착 브랜치를 분석함으로써 약 3.4 nm로 측정되었다. 모든 시료들에 대해서 채널형 기공들을 갖는 메조다공성 물질들에 특징적인, H1형 히스테리시스 루프 (H1 type hysteresis loop)를 갖는 IV형 등온선이 관찰되었다.

[0079] 한편, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석으로부터, 본 발명에 따른 P-도핑된 OMC 물질들이 균일한 메조기공 크기를 가지면서 높은 표면 메조구조를 갖는다는 사실을 알 수 있었다. BET 표면적은 P-OMC-1, P-OMC-2 및 P-OMC-3 각각에 대해서 814로부터, 930으로, 최종적으로는 1182 $m^2 g^{-1}$까지 점차 증가하는 반면에, 총 기공 부피도 1.40, 1.66 및 1.87 $cm^3 g^{-1}$로 증가하는 경향을 보였다.

[0080] 도핑된 인의 함량 및 카본 골격과의 결합 특성은 X-선 광전자 스펙트로스코피 (XPS) 측정에 의해서 분석하였다. 도 1e에는 P-OMC-3의 XPS 스펙트럼을 도시하였으며, 이를 참조하면 C에 해당되는 284.6 eV에서 주된 피크가 관찰되었고, O에 해당되는 532 eV 및 P 2p에 해당되는 133.3 eV에서 피크가 관찰되었다. 도 1e의 삽입 도면 중에 도시된 고해상도 P 2p XPS 스펙트럼으로부터, 본 발명에 따른 P-OMC-3 중에 P-O 결합 (133.8 eV) 및 P-C 결합 (132.7 eV)이 모두 존재한다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 사실들은 P-도핑된 OMC의 탄소 골격 중에 인 원자들이 통합되었다는 것을 의미한다. XPS 분석은 골격 중 인 (약 1.36 원자 %)의 존재를 명확히 나타내준다.

[0081] ORR에 대한 P-도핑된 OMC의 전기촉매적 활성을 조사하기 위해서, 100 mVs^{-1}의 스캔 속도로, 0.1M KOH의 O_2 무존재 및 O_2 포화 용액 중에서 삼전극 순환 볼타메트리 실험을 수행하였다. 실험 결과를 미도핑된 OMC 및 상용 Pt/VC 촉매 (E-TEK 사, Vulcan XC72R carbon (VC)에 담지된 20 중량% Pt)의 결과들과 비교하였다. 도 2a 내지 2c에는 그 결과를 도시하였으며, 도 2a를 참조하면, O_2 무존재 용액 중에서 P-OMC-3에 대한 ORR 포텐셜 범위 내에서 특성없는 CV가 관찰된다는 사실을 알 수 있다 (흑색선). 이와는 대조적으로, 전해질 용액이 O_2로 포화된 경우에는, -0.19 V에서 독특한 ORR 피크가 관찰되었으며, 이로부터 산소 환원에 대한 P-OMC-3의 전기촉매적 활성을 확인할 수 있다.

[0082] P-OMC-3 (도 2a)의 CV를 미도핑된 OMC와 비교하여, 인 도핑에 의해서 ORR 전류가 현저하게 향상되었다는 사실을 알 수 있다. 이는 아마도, P 도핑으로 발생된 결함-유도된 활성 사이트 (defect-induced active sites)가 O2 흡착에 반응하기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 사이트들은 C-P 결합의 결합 길이 및 결합각 변화에 의해서 발생한다. 이에 더하여, 인에 존재하는 가용 전자쌍은 인접 탄소 원자들 내에서 비대칭 스핀 밀도를 증가시키고, ORR 활성을 증가시킬 수 있게 된다. 메탄올은 수소이온 교환막을 통과할 수 있고, 캐소드 Pt 촉매를 열화시킬 수 있는 것으로 잘 알려져 있는데, 이는 직접 메탄올 연료전지의 주된 문제점이다. N-도핑된 탄소 물질들은 메탄올이 존재하는 경우라도 ORR에 대해서 매우 선택적인 것으로 알려져 있다 (Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565). P-도핑된 OMC에 대한 이러한 능력을 확인해 보기 위해서, 본 발명에서는 1.0 M 메탄올 존재 하의 O_2-포화된 0.1 M KOH 중에서 또한 CV를 측정하여 보았으며, P-도핑된 OMC, 미도핑된 OMC 및 Pt/VC의 전기촉매적 선택성을 측정하였다. Pt/VC 촉매에 대해서는, CV 곡선에서 메탄올 산화에 대한 매우 강한 한 쌍의 피크들이 -0.18 및 -0.21 V에서 관찰된 반면에, 캐소드 ORR 피크는 소멸되었다 (도 2c 참조). 이와는 대조적으로, 동일한 조건 하에서, P-OMC-3 및 미도핑된 OMC에 대해서는 산화-환원 전류에 아무런 주목할 만한 변화가 관찰되지 않았다 (도 2a 및 2b 참조). 이러한 모든 결과들은 P-도핑된 OMC가 ORR에 대해서 매우 높은 촉매 활성과 산소환원 선택성을 나타내며, 알코올의 크로스오버 (crossover) 효과를 회피할 수 있는 뛰어난 능력을 보유하고, 따라서 심지어 상용 Pt/VC 전극을 뛰어넘는 성능을 보여준다는 것을 의미한다. 그러므로, 본 발명에 따른 P-도핑된 OMC 물질은 직접 메탄올 및 알카리 연료전지에 사용되기에 매우 유망한 캐소드 물질임을 알 수 있다.

[0083] ORR 과정 도중의 P-도핑된 OMC 촉매의 전기촉매적 성능을 더욱 잘 이해하기 위해서, 회전 디스크 전극 (rotating disc electrode, RDE)을 사용하는 선형 스윕 볼타메트리 (linear sweep voltammetry, LSV)에 의해서, 그 전기촉매적 성능을 미도핑된 OMC 및 상용 Pt/VC의 성능과 비교하였다. RDE 볼타메트리 측정을 위해서는, 동일한 양의 각 촉매 (0.79 mg/cm^2)를 글래시 카본 RDE 상에 담지시키고, O_2-포화 0.1 M KOH 용액, O_2 흐름 속도 20 $mL \cdot min^{-1}$, 1600 rpm 회전속도, 및 10 $mV\ s^{-1}$의 스캔 속도 조건 하에서, LSV를 수행하였다. 도 2d에 도시된 바와 같이, 미도핑된 OMC (흑색선)는 각각 온셋 포텐셜 -0.19 V 및 -0.62 V의 비효율적인 2단계 ORR 과

정을 나타내었는 바, 이는 O^{2}가 HO^{2-}로, 또한 HO^{2-}가 OH^{-}로 2단계로 환원됨에 기인하는 것이다. 미도핑된 OMC와는 달리, 본 발명에 따른 P-도핑된 OMC들은 낮은 온셋 포텐셜 -0.11 V 정도의 1 단계 ORR 및 더 높은 전류 밀도를 나타내었다. 또한, 결과들은 전기촉매적 성능에 대한 P-도핑된 OMC의 메조세공 채널 길이 효과를 나타내는데, 길이가 짧은 메조세공을 가진 P-도핑된 OMC가 길이가 긴 P-도핑된 OMC에 비해서 활성이 우수함을 알 수 있다. 이러한 전기촉매적 성능에 대한 P-도핑된 OMC의 채널 길이 효과를 이해하기 위해서, 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)를 수행하였다. 얻어진 니퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 다른 채널 길이를 갖는 P-도핑된 OMC들과 비교하였다. 다른 채널 길이들을 갖는 P-도핑된 OMC들에 대한 전하 전달 저항값 (charge transfer resistances, R_{ct})은 각각 P-OMC-1, P-OMC-2 및 P-OMC-3에 대해서 29.7, 24.1 및 10.5 오옴이었다. 따라서, 채널 길이의 감소는 P-도핑된 OMC의 저항값을 낮추며, 이는 궁극적으로 전기촉매적 활성 증가로 이어진다는 사실을 알 수 있다. 비록 0.34 nm의 동적 반경을 갖는 산소 분자들이 아무런 기하학적 방해 없이 P-도핑된 OMC의 메조포어 채널 (직경: ~ 3.2 nm)을 통과할 수 있지만, 산소 분자들은 채널 길이가 짧을수록 더 작은 저항값을 갖는 것으로 판단된다.

[0084] P-OMC-3 촉매에 있어서 전자 전달 패러미터를 더욱 조사하기 위해서, 다양한 회전 속도에서 RDE 측정을 수행하였으며, 그 결과를 도 2e에 도시하였다. 상용 Pt/VC 촉매와 유사하게, P-도핑된 OMC들에 대해서 관측된 극성화 곡선 (polarization curves)으로부터, O_2로부터 OH^{-}로 환원됨에 있어서, HO_2^{-}가 거의 생성되는 4 전자 경로에 따라 반응이 진행된다는 사실을 알 수 있다. 제한 확산 전류밀도 (limited diffusion current densities, J_L)가 RDE의 회전 속도 (ω)DP 의존하며, 따라서 이러한 관계에 대해서 Koutecky-Levich 방정식을 사용함으로써, ORR에 관여하는 전자 수송 회수 (n)를 계산할 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 도 2f에 도시된 바와 같이, P-OMC-3의 n 수치는 -0.25 V에서 3.7-3.9이며, 이는 다른 여타 전극 포텐셜에서 ORR에 대한 온셋 포텐셜에 근접한 값이며, 이로부터 4-전자 전달 반응이 일어남을 알 수 있다. 이에 반해서, 미도핑된 OMC는 약 2의 n 수치 (2 전자 전달 경로임을 반증)를 나타내었다.

[0085] 연료전지에 있어서 또 다른 주된 과제는 전극에서 전기촉매들의 내구성을 확보하는 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 P-OMC-3에 대해서, 4000 사이클 동안 CV를 가동함으로써 내구성 테스트를 수행하였고, 그 결과, 본 발명에 따른 P-도핑된 OMC들이 4000 사이클에 걸쳐서 거의 일정한 활성을 유지한 반면에, 상용 Pt/VC 촉매는 거의 90%의 활성 감소를 나타내었다 (도 3 참조).

[0086] 상기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 신규의 P-도핑된 OMC 캐소드는 간단하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산할 수 있는 무금속 나노캐스팅 방법에 의해서 제조될 수 있었다. 제조된 P-도핑된 OMC는 소량의 P 도핑량 (1.5 원자 % 미만)을 나타내는 무금속 촉매였으며, 우수한 전기촉매적 활성, 장시간의 안정성, 및 ORR 알코올 크로스오버 효과에 대한 탁월한 내성을 나타내었다.

[0087] 본 발명에 있어서, P-도핑은 탄소 골격에 결함을 도입하며, P의 우수한 전자 공여 특성으로 인해서 전자 비편재화 (electron delocalization)를 증가시키고, 결과적으로 ORR에 대한 활성 사이트들을 야기하였다. 촉매적 ORR 성능에 대한 제조된 P-도핑된 OMC들의 메조세공 채널 길이의 효과를 또한 조사해본 결과, P-도핑된 OMC의 채널 길이가 감소할수록 활성이 증가하였는 바, 이는 채널이 짧을수록 표면적이 증가하고 저항이 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, P-담지량의 최적화를 통해서 고가의 Pt/VC 촉매를 대체할 수 있는, 안정적이고, 효과적이면서도, 저렴한 연료전지용 P-도핑 카본을 제공할 수 있게 된다.

[0088] 실시예 2에 따른 메조다공성 카본 촉매

[0089] P-도핑된 판상형의 메조세공 탄소 구조체 (P-doped platelet OMC: P-pOMC) 는 원통형의 메조세공 탄소 구조체가 더욱 응축되어 메조세공의 길이가 축소되고, 반면 수직단면은 더욱 넓어진 구조로 원통형 메조탄소의 구조와 연관지어 설명할 수 있다. 즉, 원통형 P-도핑된 메조세공 (P-OMC)의 경우에서처럼 P-도핑된 OMC가 그 채널 길이가 감소할수록 표면적이 증가하고, 메조세공 내에서 산소 및 전하의 전달 저항이 감소하여 활성이 증가하는 것과 마찬가지로, 메조세공 길이가 더욱 짧아진 P-pOMC의 경우는 원통형의 P-OMC의 경우보다 표면적이 크고 또한 채널 길이가 감소하여 저항이 더 감소하기 때문에 활성이 더 증가하게 된다. 따라서, 더 바람직한 구조는 원통형 보다는 판상형 구조체라 할 수 있다.

[0090] 도 4a 및 4b는 SEM 현미경 사진으로서 각각 균일한 육각 판상형을 갖는 실시예 2에 따른 촉매 (P-pOMC-800로 명명)의 평면도 및 측면도를 도시한 것이다. 판상형 촉매의 평균 너비 및 두께 (채널 길이)는 각각 1300-1400 nm 및 150-200 nm였다. 도 4c의 P-pOMC-800에 대한 TEM 영상은 판의 두께 방향과 평행하게 성장하고, 육각형으로

잘 발달되어 배열된 탄소 섬유들을 보여준다. 특히, 이러한 촉매들에서 세공의 채널 길이가 종래 통상적인 메조다공성 탄소구조체 (수 마이크로미터)에 비해서 훨씬 더 짧다는 점은 주목할 만하다. P-pOMC-800에 대한 소각 X-선 회절 그래프 (small-angle X-ray diffraction)가 도 4d에 도시되어 있으며, 이를 참조하면 2Θ= 0.95, 1.65 및 1.92° 에서 3개의 뚜렷한 회절 피크들이 나타나고, 이를 각각 2D 육각형 P6mmsymmetry의 (100),(110) 및 (200) 평면들에 대해서 인덱싱하였다. 이러한 결과 역시 TEM 분석으로부터 관찰된 균일한 메조다공성 구조를 뒷받침하는 것이다.

[0091] N_2 흡착 등온 분석 (N_2 sorption isotherm analysis) 결과, 모든 P-pOMC들이 비슷한 N_2 등온선으로 높은 표면적을 갖는 메조구조임을 알 수 있었고 (도 4e 참조), 이는 균일한 메조세공 크기와 함께 H2-타입 히스테리시스 루프를 갖는 IV형에 가까운 것이었다. BET 면적 및 총 세공 부피는 각각 1729.5 $m^2 g^{-1}$ 및 3.2 $cm^3 g^{-1}$이었다. 더불어, 메조다공성 P-pOMC-800은 좁은 세공 크기 분포 (중앙: 3.5 nm)를 갖는 것으로 나타났다 (도 4e의 삽입 도면). 비록 합성된 P-pOMC들의 BET 표면적이 열분해 온도가 증가함에 다라서 증가하는 경향을 나타내었지만, P-pOMC-1000의 경우는 낮은 비표면적을 갖는 바, 이는 일부 탄소 골격이 고온에서의 열분해로 인해서 붕괴되는 것에 기인한 것으로 보인다.

[0092] X-선 광전 스펙트로스코피 (XPS) 특성화를 수행함으로써, 도핑된 P의 함량 및 탄소 골격구조와의 결합 특성을 분석하였다. P-pOMC의 XPS 분석 스펙트럼 중, 133 eV, 284.8 eV 및 532 eV에서의 피크들을 디콘볼루션하였으며 (deconvoluted), 그 결과 2개의 피크들로 구성되는 것으로 확인되었다: 제1 피크는 130.6 eV에서 관찰된 바, 이는 P-C 결합의 존재에 의한 것이며, 제2 피크는 132.3 eV에서 관찰된 바, 이는 P-O 결합의 존재에 의한 것이다. 이러한 결과는 P 원자들이 공유결합에 의해서 탄소 골격 내에 도입된 것임을 강하게 암시하는 것이다. 부가하여, P-도핑 수준은 열분해 온도가 700℃에서 1000℃로 증가함에 따라서 1.41, 0.89, 0.75 및 0.23 원자%로 감소하였다.

[0093] pOMC에 있어서 P-도핑에 의해서 유도된 결함의 밀도는 라만 스펙트로스코피에 의해서 확인하였다. 탄소 물질들은 통상적으로 2개의 라만 시그널, 즉 G 및 D를 나타내는데, 이는 각각 그래파이트층 및 결함 있는 그래파이트층에 특징적인 시그널들이다. P 도핑이 증가함에 따라서, G-밴드 위치는 도핑되지 않은 pOMC에 대한 G-밴드 (1595 cm^{-1})에 비해서 감소하는데, 이는 C-P 결합이 형성됨에 따라서 전체적인 결합 길이가 변화하고 격자 결함이 증가하는데 기인한 것일 수 있다.

[0094] 도 5a는 P-pOMCs 및 도핑되지 않은 pOMCs 전극들에 대해서 회전 디스크 전극 (rotating disk electrode, RDE)을 사용하여 기록한 선형 스윕 볼타모그램 (LSVs)을 도시한 것이다 (O_2 포화된 0.1M KOH 전해질, 10 mV s^{-1} 스캔 속도, 1600 rpm 회전 속도). 도핑되지 않은 pOMC에 비해서 모든 P-도핑된 촉매들에 대해서 현저한 O_2 환원 전류가 관찰되었으며, 이는 P가 ORR에 대해서 효과적임을 반증한다. 그들 중에서도, 800℃ 및 900℃에서 제조된 P-도핑된 촉매들이 우수한 ORR 활성을 나타내었으며, 특히 P-pOMC-800이 가장 우수한 활성을 나타내었다. P-pOMC-800 촉매의 ORR 개시 전위는 -0.04V로 측정되었으며, -0.5V에서 (확산 제어 영역에 해당) 전류밀도는 -4.41mA cm^{-2}로서, 두 가지 수치 모두는 상용 Pt/VC (20 wt%) 촉매의 수치들 (-0.03V and -4.96 mA cm^{-2})에 버금가는 것이었다. 또한, P-pOMC-800은, P 도핑량이 더 낮음에도 불구하고 실시예 1에 따른 막대형 P-도핑된 OMC 촉매들의 성능보다 우수하였는데, 이는 표면적이 더욱 높고, 메조세공 채널의 길이가 더욱 짧아서 대량 전달에 방해를 받지 않기 때문인 것으로 판단된다.

[0095] ORR 과정에서 O_2 분자 당 전달된 전자들의 개수는 금속이 없는 촉매의 활성을 확인하는데 중요한 사항으로서, 이는 다른 회전 속도들에서 기록된 LSV 데이터에서 Koutecky-Levich (K-L) 방정식을 적용함으로써 측정되었다. K-L 플롯은 P-pOMC-800에 대해서 전자 전달 개수가 3.8임을 보여주었는데, 이는 O_2를 OH^-로 환원시킴에 있어서 거의 4-전자 경로로서, HO_2^-가 거의 생성되지 않거나 무시할 만한 수준으로 생성됨을 의미한다. 모든 P-pOMC들 중에서 P-pOMC-800의 활성이 월등한 것은 P 함량 및 표면적이 조합된 효과와 관련이 있다. 비록 P-pOMC-700의 P 함량이 P-pOMC-800의 P 함량보다 높지만, P-pOMC-700은 낮은 표면적을 갖고, 이는 낮은 활성 부위 및 낮은 활성으로 이어진다. 유사하게, P-pOMC-1000은 P 함량 및 표면적이 가장 낮기 때문에 가장 낮은 ORR 활성을 나타내었다.

[0096] ORR에 대한 선택성 및 내구성을 비교해보기 위해서, P-pOMC-800 및 상용 Pt/C에 대해서 크로노암페로메트리

(chronoamperometry) 분석을 수행하였다. 메탄올 크로스오버 효과는, 3.0 M의 메탄올을, O_2 존재 하에서 -0.3V의 일정 전위에서 0.1M KOH 전해질 내로 도입함으로써 확인하였다. O_2 존재 하에서 강하고 안정적인 ORR 암페로메트리 반응이 관찰되었으며, P-pOMC-800의 경우 (도 5c 참조)에는 메탄올을 첨가한 이후에도 반응의 변화가 관찰되지 않았으나, 상용 Pt/C의 경우에는 메탄올의 첨가에 의해서 강한 메탄올산화 전류가 즉시 관찰되었다. 이러한 결과는 ORR에 대한 P-pOMC의 높은 선택성을 확인해주는 것으로서, 이를 직접 메탄올 및 알카라인 연료전지에 사용하는 것에 대한 높은 가능성을 열어주는 것이다. 또한, O_2 포화 0.1 M KOH 용액 중에서 전위를 -0.30V로 120,000s 동안 유지함으로써 ORR의 내구성을 테스트하였다. 도 5d를 참조하면, P-pOMC-800이 120,000s 이후에도 초기 전류밀도의 82.1%를 유지하면서 탁월한 내구성을 보임을 알 수 있다. 반면에, Pt/C 전극은 점진적인 전류밀도의 감소현상을 나타내었으며, 120,000s 이후에는 단지 51%의 전류밀도만이 유지되었다.

[0097] 실시예 3에 따른 메조다공성 카본 촉매

[0098] 도 6a 및 6b에 도시된 바와 같이, 제조된 N-pOMC에 대한 SEM 영상을 관찰한 결과, 균일한 육각형 프리즘 형태의 판상형 OMC가 제조되었다. 또한, 도 7의 XRD 데이터 분석으로부터, 결과물인 N-pOMC가 3개의 뚜렷한 회절 피크들을 나타냄을 알 수 있고, 이들 각각은 2D 육각형 P6mm 대칭의 (100), (110), 및 (200) 평면들에 대응된다.

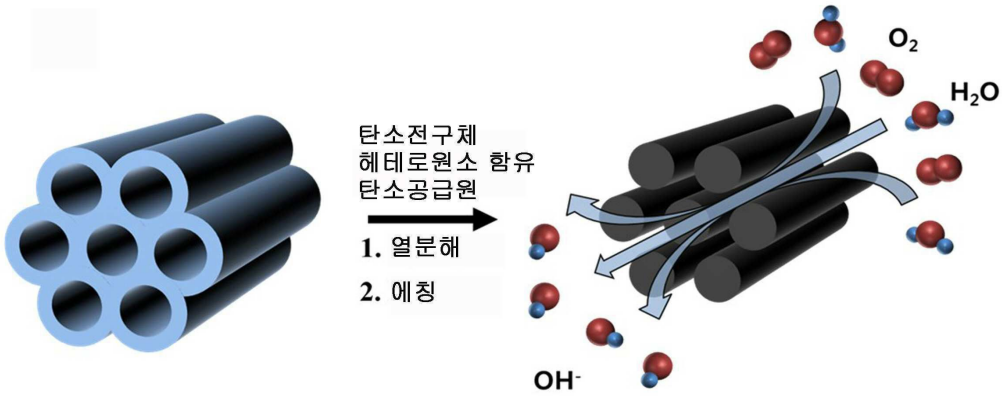
[0099] 도핑된 N의 함량 및 그들의 탄소 골격에 대한 결합 특성을 분석하기 위해서 X-선 광전자 현미경 (XPS) 분석을 수행하였다. 도 8a에 도시된 바와 같이, N-pOMC에 대한 XPS 분석 스펙트럼 중의 133 eV, 401.2eV 및 532 eV에서의 피크들은 각각 C1s, N1s 및 O1s 에너지 수준들에 대응하였다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, N-pOMC는 뚜렷한 N1s 신호를 나타내었으며, N의 함량은 3.95 원자%였다. 또한, N-pOMC의 고해상도 N1s 피크들을 분석하였다. 도 8c에 도시된 바와 같이, 고해상도 N1s 스캔은 적어도 3가지 다른 형태들의 질소 존재를 나타내었는데, 즉 그래파이트 N (401.0), 피리딘 N (398.1) 및 산소-함유 N (402.1 eV)이 각각 그것들이다. 그들 중에서도, 처음 두 가지는 산소 환원에 대해서 촉매적으로 활성인 부위로 기능하는 것으로 알려져 있다. 또한, 도 8d에는 탄소 골격 중 N종들의 위치 및 배열이 개략적으로 도시되어 있다. 더 나아가, C1s 스펙트럼을 284.5, 285.6, 286.6, 및 288.4 eV에서의 4개 피크들로 분해하였으며, 이들은 각각 도 8b에 도시된 바와 같이 C-C, C-N, C-O 및 C=N/C=O에 대응된다.

[0100] 산소 환원 활성

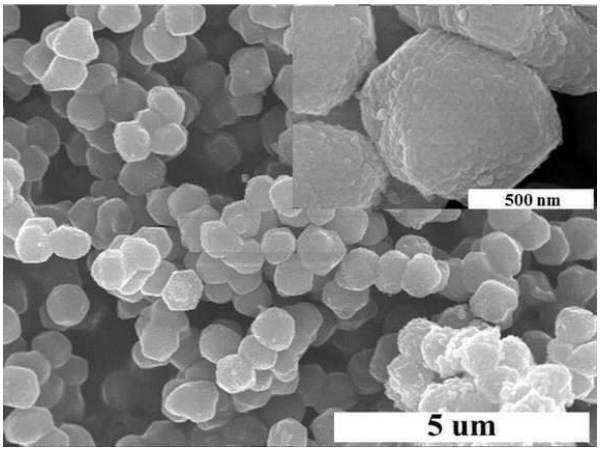
[0101] 도 9a에는 알카리 매질 중 다른 회전 속도 (스캔 속도: 10 mV s^{-1})에서 N-pOMC-800에 대한 선형 스윕 볼타모그램 (linear sweep voltammogramm, LSV) 곡선들을 도시한 것이다. 도 9b는 1600 rpm에서 N-pOMC-800 및 20 중량% Pt/C (E-TEK) 촉매의 산소 환원에 대한 비교 LSV 곡선들을 도시한 것이다. N-pOMC-800 촉매의 ORR 개시 전위 (onset potential) 및 -0.5V에서의 전류밀도는 매우 높았으며, 20 중량% Pt/C (E-TEK) 촉매와 비교하여도 거의 동일함을 알 수 있다.

도면

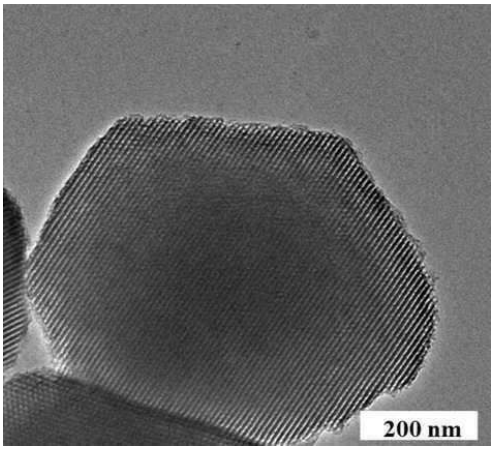
도면1a



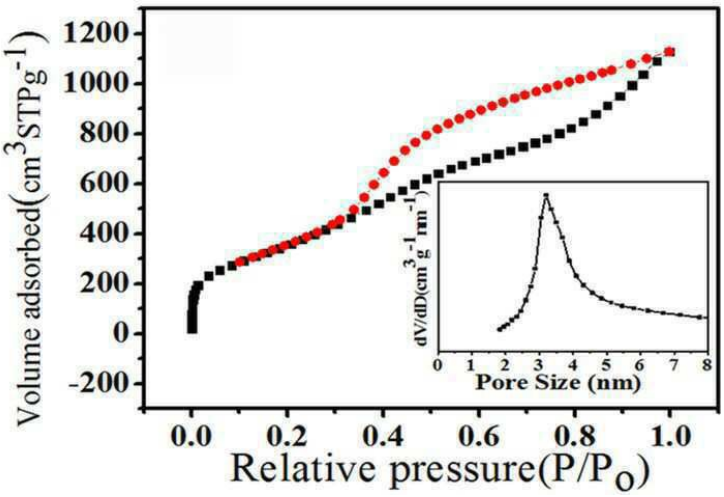
도면1b



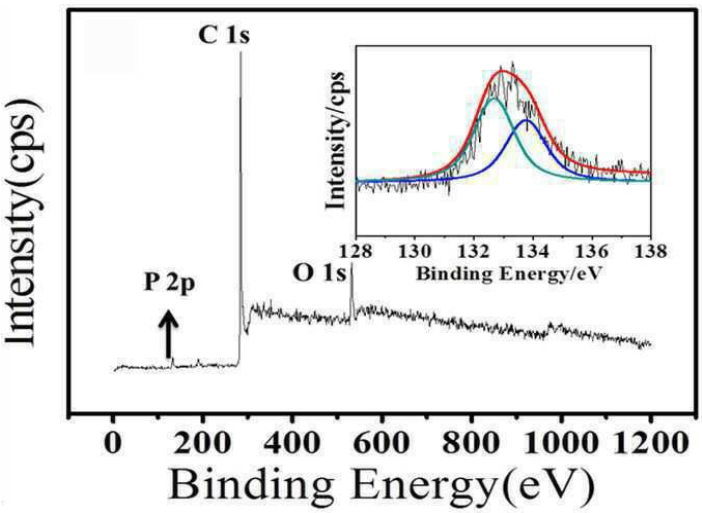
도면1c



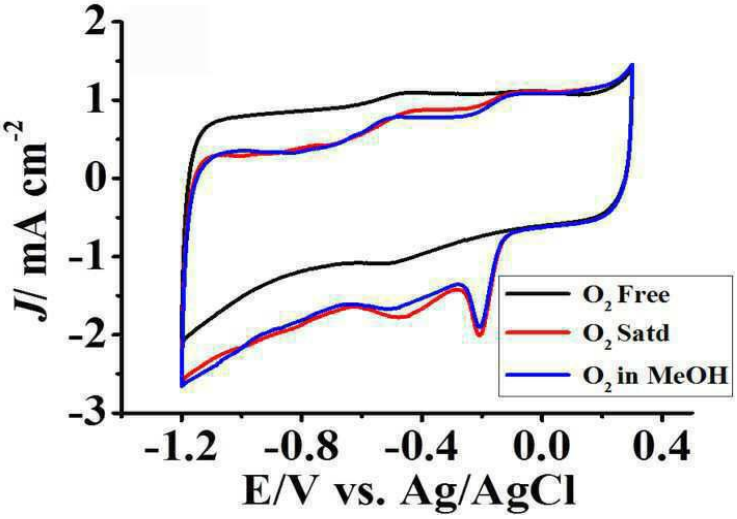
도면1d



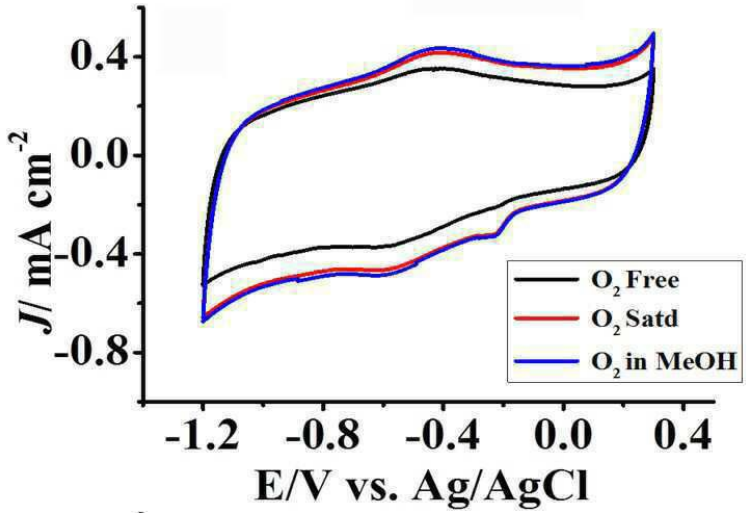
도면1e


C 1s
P 2p
O 1s
Intensity(cps)
Binding Energy(eV)
0
200
400
600
800
1000
1200
Intensity/cps
128
130
132
134
136
138
Binding Energy/eV

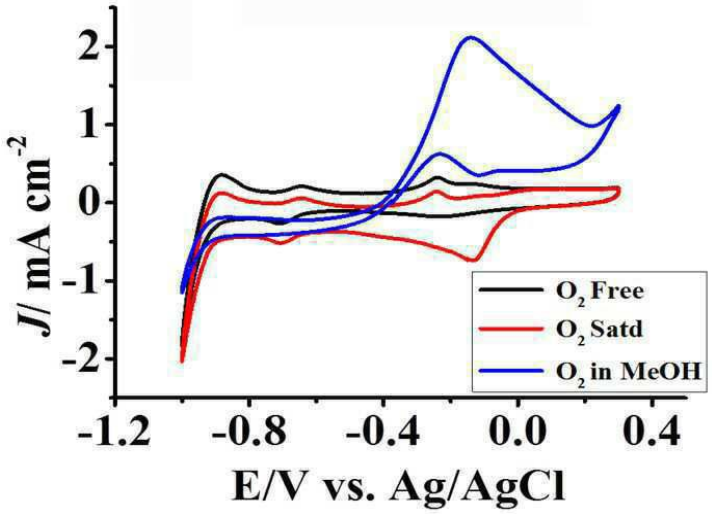
도면2a


J/ mA cm-2
E/V vs. Ag/AgCl
O2 Free
O2 Satd
O2 in MeOH

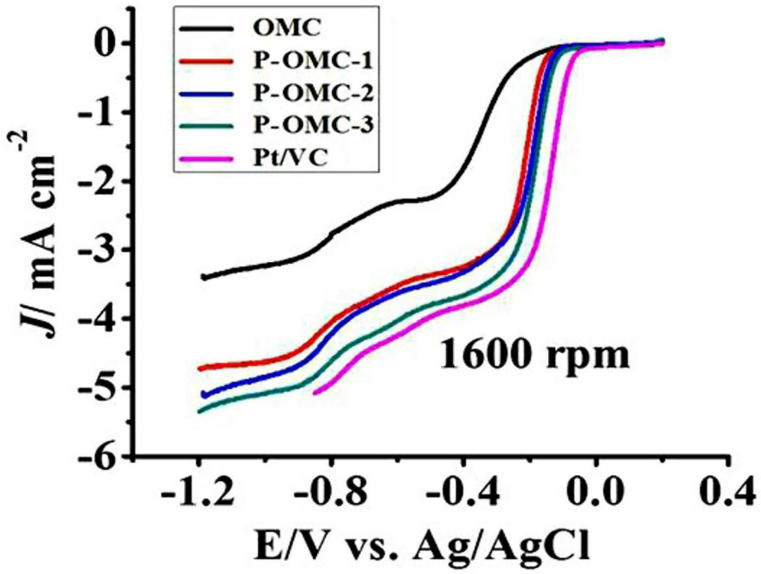
도면2b


0.4
0.0
-0.4
-0.8
J/ mA cm-2
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4
E/V vs. Ag/AgCl
O2 Free
O2 Satd
O2 in MeOH

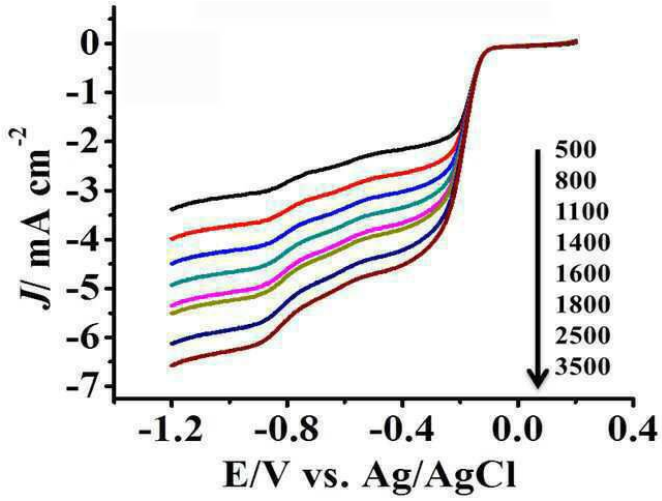
도면2c


2
1
0
-1
-2
J/ mA cm-2
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4
E/V vs. Ag/AgCl
O2 Free
O2 Satd
O2 in MeOH

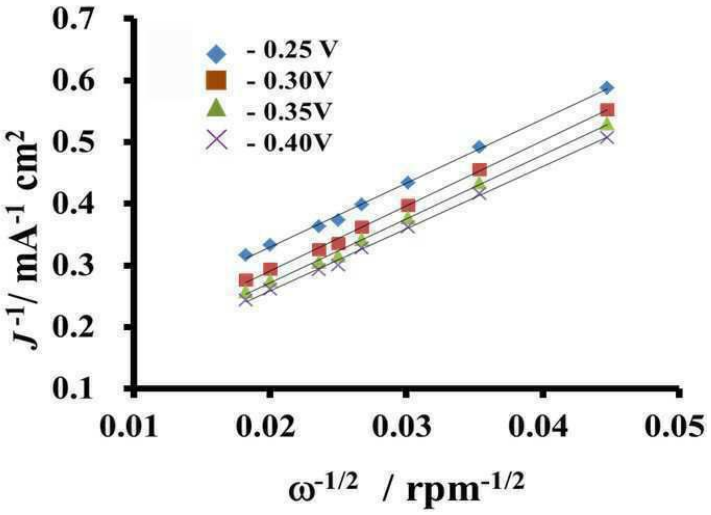
도면2d


OMC
P-OMC-1
P-OMC-2
P-OMC-3
Pt/VC
1600 rpm
J/ mA cm-2
E/V vs. Ag/AgCl
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4

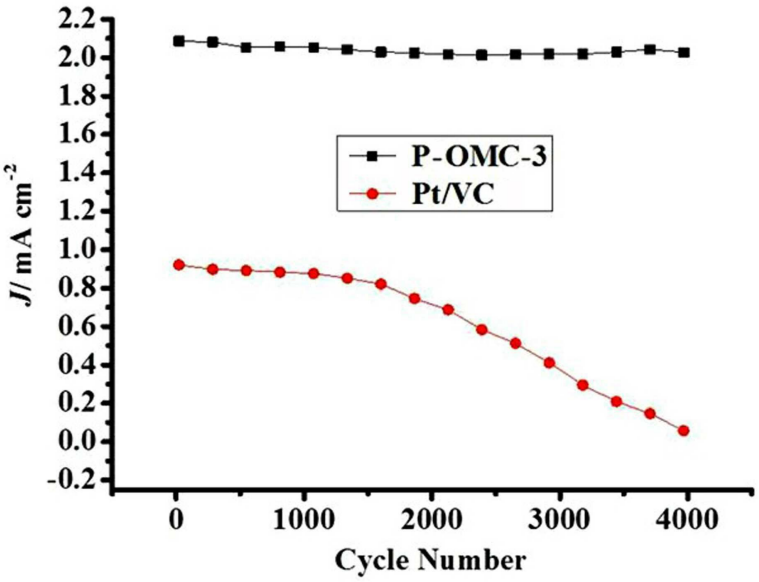
도면2e


500
800
1100
1400
1600
1800
2500
3500
J/ mA cm-2
E/V vs. Ag/AgCl
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-1.2
-0.8
-0.4
0.0
0.4

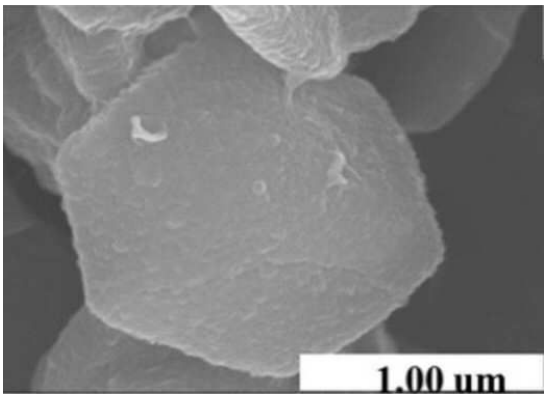
도면2f



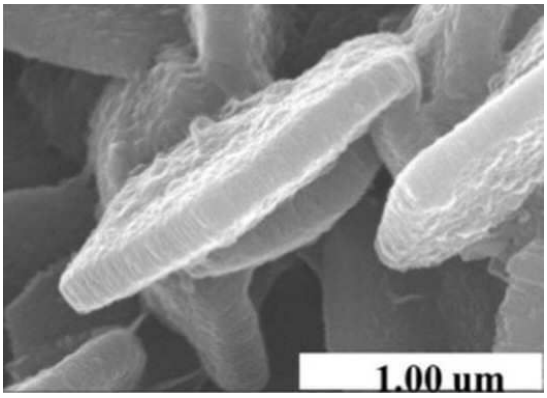
도면3



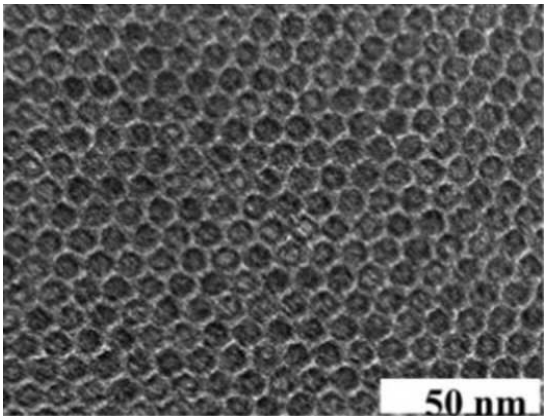
도면4a



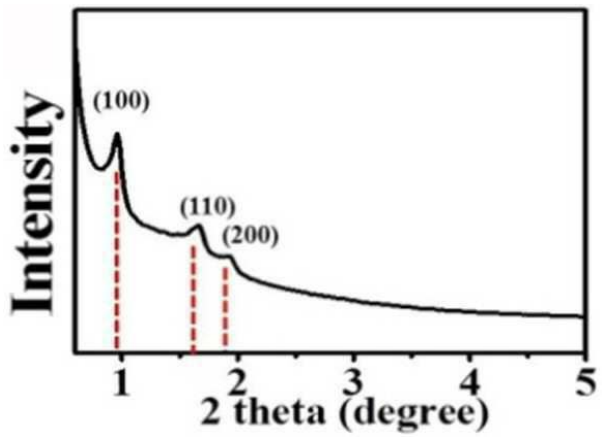
도면4b



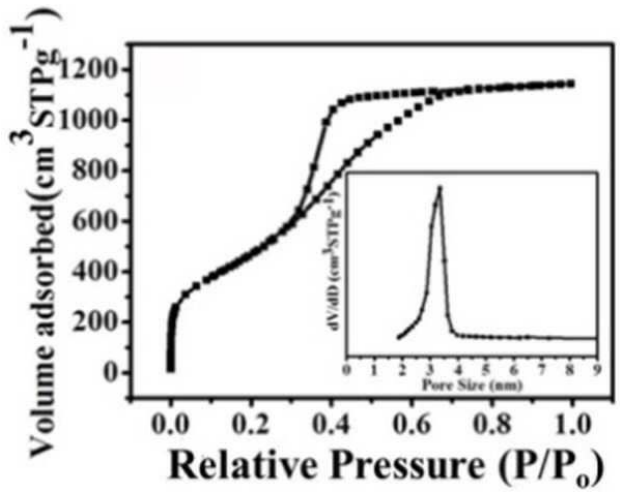
도면4c



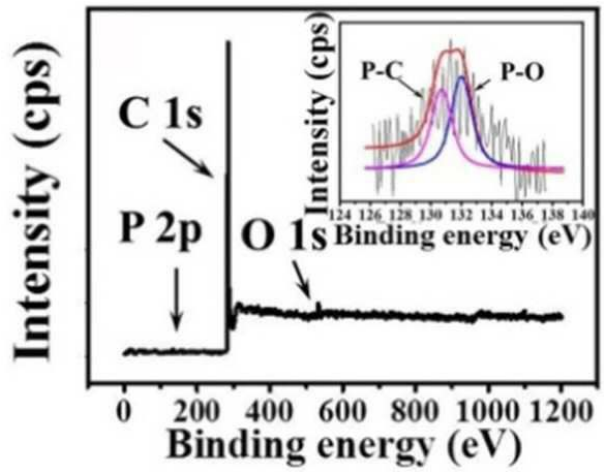
도면4d



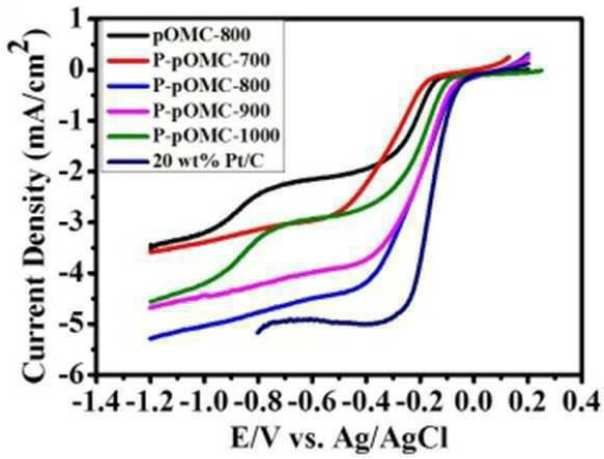
도면4e



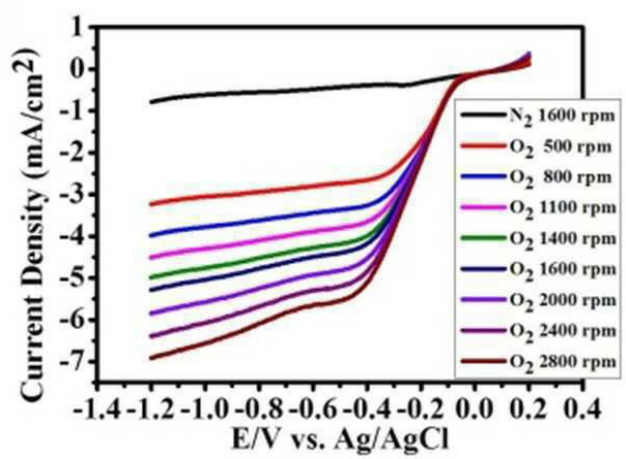
도면4f



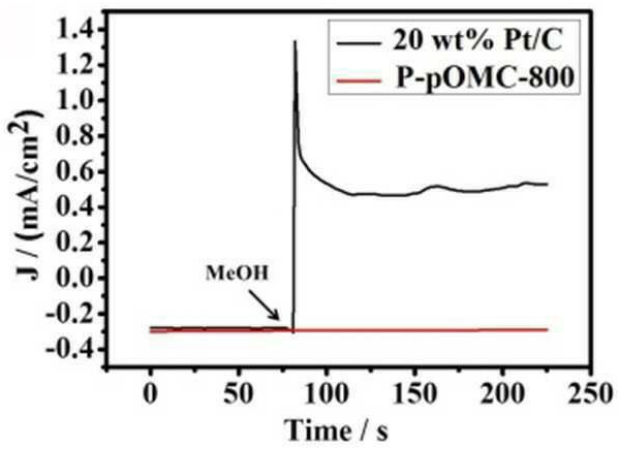
도면5a



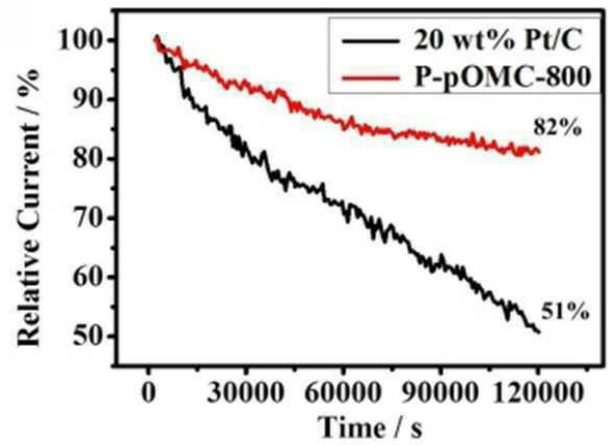
도면5b



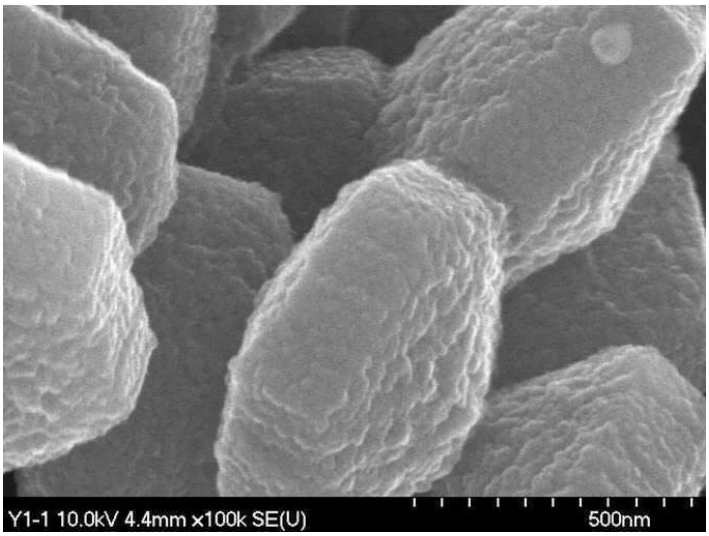
도면5c



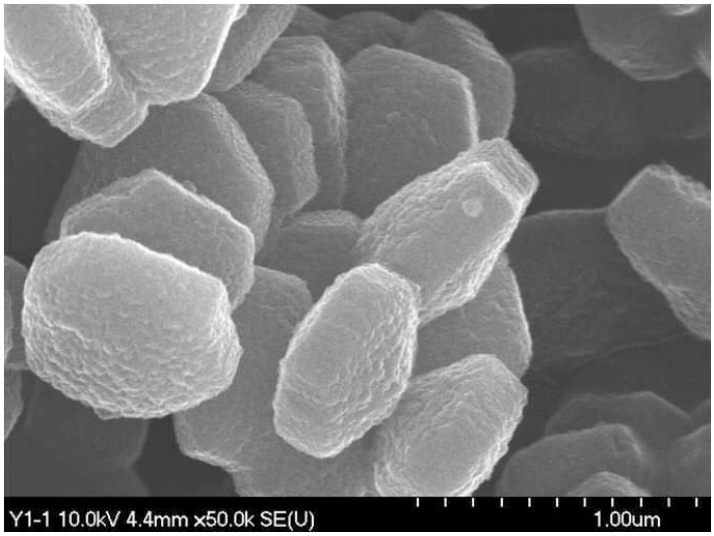
도면5d



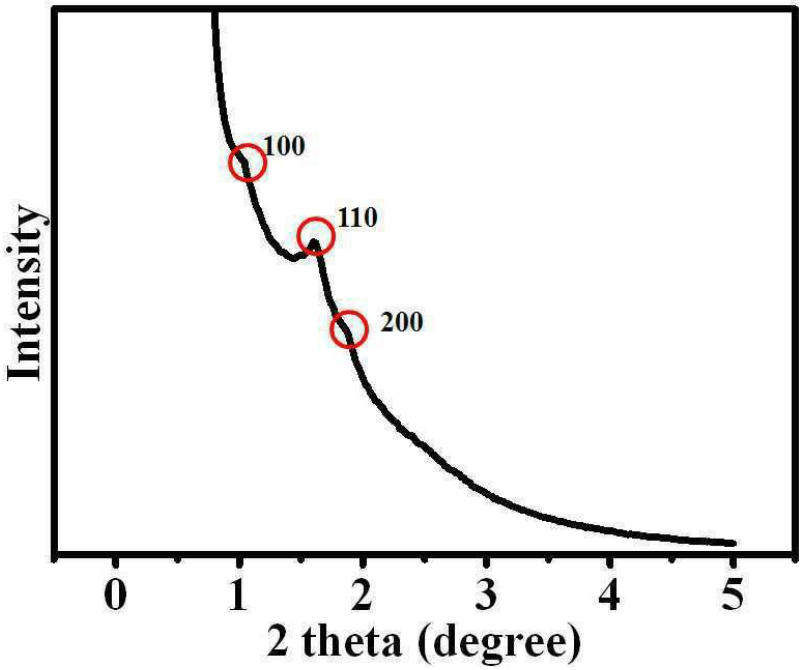
도면6a


Y1-1 10.0kV 4.4mm x100k SE(U)
500nm

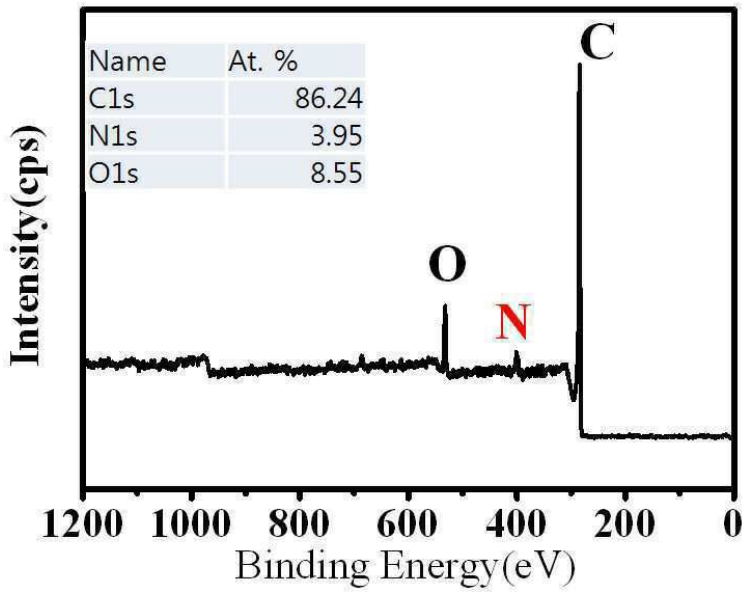
도면6b


Y1-1 10.0kV 4.4mm x50.0k SE(U)
1.00um

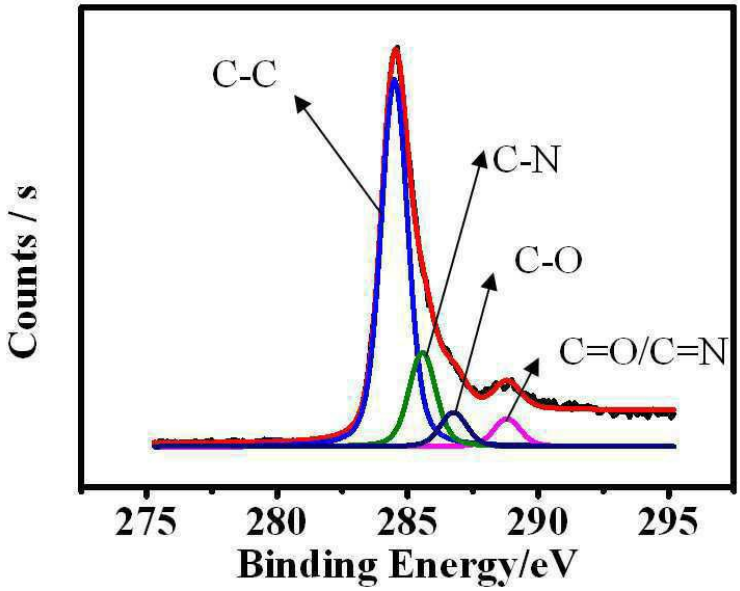
도면7


100
110
200
Intensity
0
1
2
3
4
5
2 theta (degree)

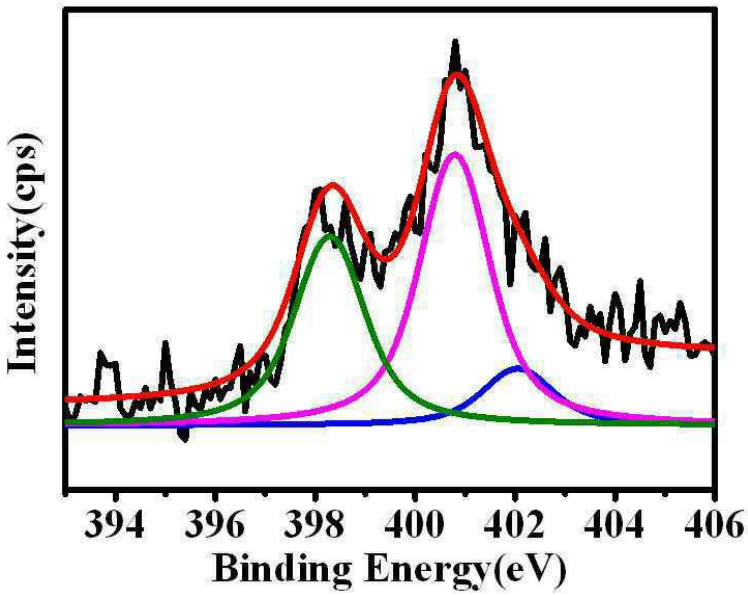
도면8a


Name
At. %
C1s
86.24
N1s
3.95
O1s
8.55
C
O
N
Intensity(cps)
1200
1000
800
600
400
200
0
Binding Energy(eV)

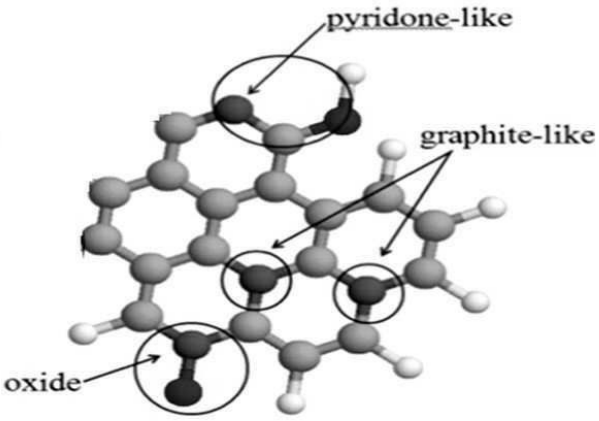
도면8b


C-C
C-N
C-O
C=O/C=N
Counts / s
275
280
285
290
295
Binding Energy/eV

도면8c

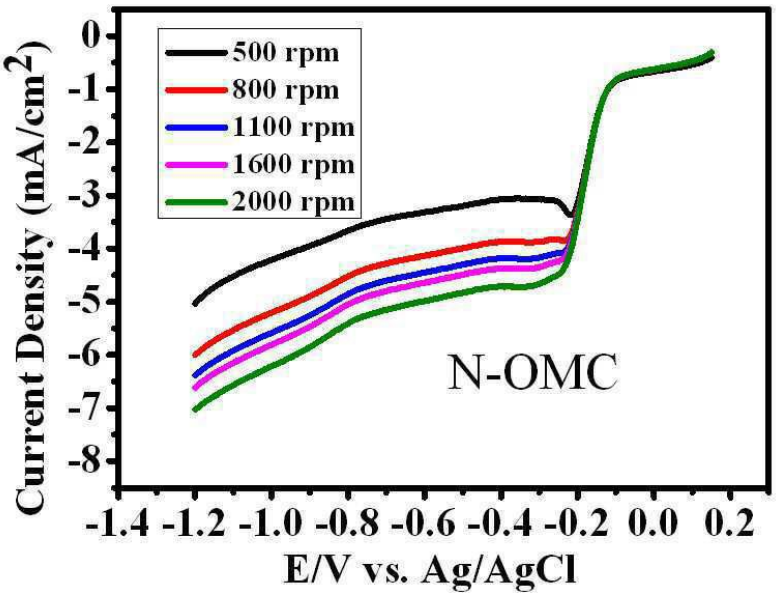

Intensity(cps)
394
396
398
400
402
404
406
Binding Energy(eV)

도면8d

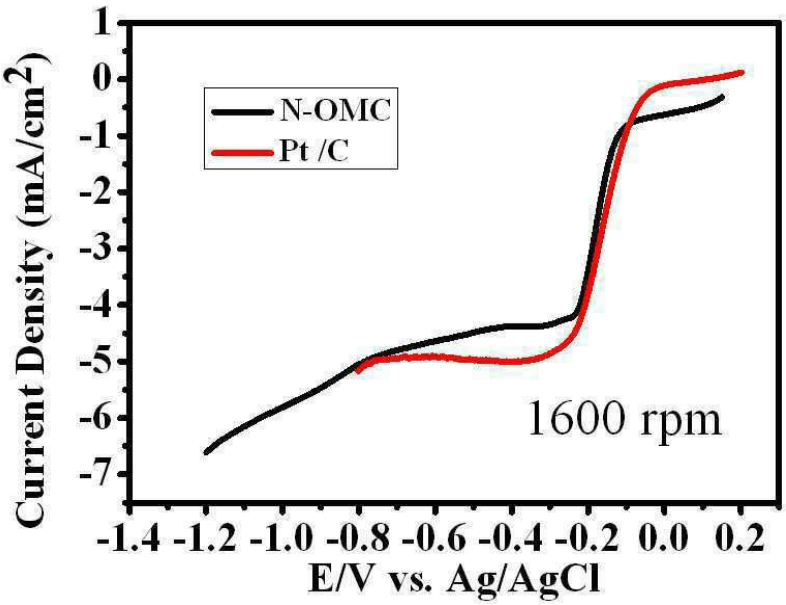


Pyridinic :32.97%---398 (eV)
Graphite : 55.44%---401 (eV)
Oxide :11.60%---402 (eV)

도면9a



도면9b


Current Density (mA/cm2)
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
N-OMC
Pt /C
1600 rpm
-1.4 -1.2 -1.0 -0.8 -0.6 -0.4 -0.2 0.0 0.2
E/V vs. Ag/AgCl