



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0062221
(43) 공개일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/06 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 23/70* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/06 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0167755

(22) 출원일자 2015년11월27일

심사청구일자 2015년11월27일

기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

백종범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

최현정

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

자비드 마흐무드

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

(74) 대리인

특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 14 항

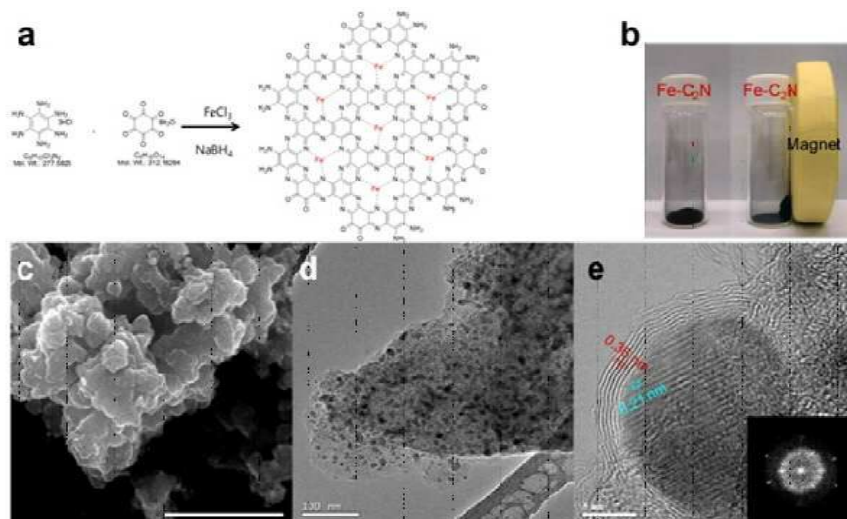
(54) 발명의 명칭 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 이용한 금속 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane (HKH) octahydrate) 단량체 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(hexaaminobenzene(HAB) trihydrochloride) 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조된 물질, 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 저가 금속을 사용하였음에도 불구하고 기존의 백금촉매를 대체할 수 있을 정도로 촉매 효율 및 촉매 안정성이 우수함이 확인되었다. 뿐만 아니라 용액 공정을 통하여 제조됨으로써 대량생산이 가능하고, 다양한 종류의 금속을 활용함으로써 다양한 용도로 응용이 가능하며 제조 비용이 저렴하여 상업화 가능성이 높음이 확인되었다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/46 (2013.01)

B01J 23/70 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A3A2069102

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 미래창조과학부

연구사업명 창의연구지원사업

연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2014.12.01 ~ 2023.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane(HKH) octahydrate) 단량체 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(hexaaminobenzene(HAB) trihydrochloride) 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조된 물질, 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 촉매 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 원자는 백금이 아닌 촉매 복합체.

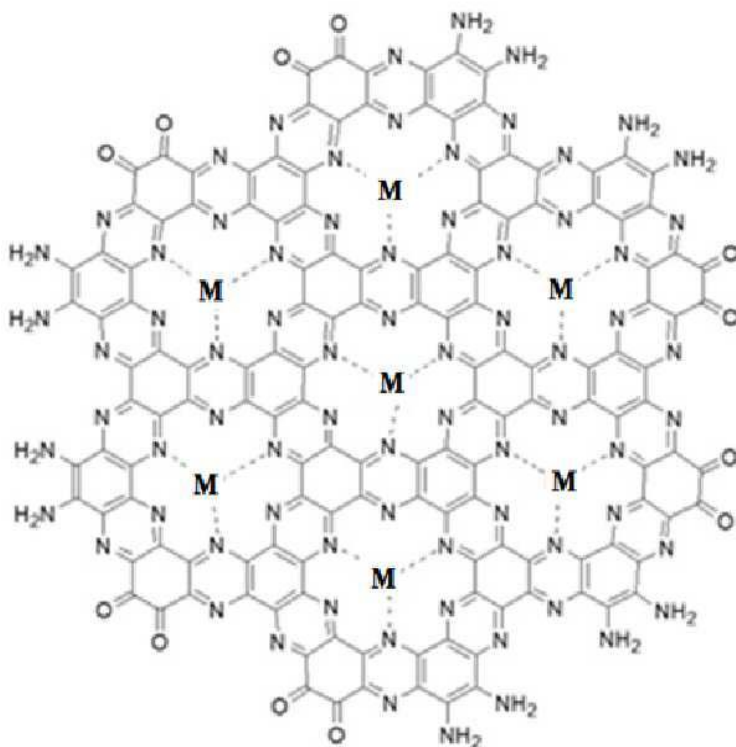
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드는 1:2-2:1의 몰비로 포함되는 촉매 복합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 복합체는 아래 화학식 3으로 표시되는 촉매 복합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서 M은 금속 원자를 나타낸다.)

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 복합체는 하기 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 촉매 복합체:

- a) NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 금속전구체를 용해시키는 단계;
- b) 상기 a)단계의 용액에 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드를 첨가하는 단계;
- c) 상기 b) 단계의 용액에 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 첨가하여 침전물을 수득하는 단계; 및
- d) 상기 c) 단계의 침전물을 열처리하여 촉매 복합체를 수득하는 단계.

청구항 7

하기 단계를 포함하는 촉매 복합체의 제조방법:

- a) NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 금속전구체를 용해시키는 단계;
- b) 상기 a)단계의 용액에 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드를 첨가하는 단계;
- c) 상기 b) 단계의 용액에 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 첨가하여 침전물을 수득하는 단계; 및
- d) 상기 c) 단계의 침전물을 열처리하여 촉매 복합체를 수득하는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 a) 단계의 금속 전구체는 염화 철(FeCl_3), 염화 코발트(CoCl_2), 염화 망간(MnCl_2), 염화 금(AuCl_3), 염화 은(AgCl), 염화 팔라듐(PdCl_2), 염화 니켈(NiCl_2), 염화 아연(ZnCl_2), 염화 루테튬(RuCl_3), 염화 구리(CuCl), 염화 몰리브덴(MoCl_3), 염화 로듐(RhCl_3) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 b) 단계의 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트, 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드 및 상기 a) 단계의 금속전구체는 1:1:2의 몰비로 첨가하는 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 b) 단계와 c) 단계 사이에 150-200℃에서 1차 환류가 이루어지는 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 1차 환류 후 70-90℃로 냉각시키는 단계를 더 포함하는 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 c) 단계에서 수소화붕소나트륨을 첨가하고 150-200℃에서 2-4시간 동안 2차 환류를 시킨 후 상온으로 냉각하여 침전물을 수득하는 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 c) 단계에서 침전물은 열처리 전에 PTFE 멤브레인을 이용하여 여과함으로써 수득되는 제조방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 d) 단계의 열처리는 450-550℃에서 1-3시간 동안 이루어지는 제조방법.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 이용한 금속 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 신규한 2차원 고분자 담지체 내에 금속 원자를 포함시킴으로써 기존에 널리 사용되는 백금 촉매보다 성능이 우수하고 제조비용이 저렴하여 산업적으로 가치가 있는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 전기화학적 촉매는 연료 전지 및 금속-공기 전지(metal-air cell)와 같은 순수하고 지속가능한 에너지 기술을 위하여 필수적이다(Wen Z *et al.*, *advanced materials* **24**, 2014, 1399-1404; Zhang *et al.*, *Carbon* **42**, 2004, 3097-3102). 백금(Pt)-기반의 물질은 연료전지에서 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction; ORR)에서 가장 효율적인 촉매로 오래도록 간주되어 왔다(Steele *et al.*, *Nature* **414**, 2001, 345-352; Lim B *et al.*, *Science* **324**, 2009, 1302-1305). 그러나, 연료 교차(fuel crossover)에 대한 민감성 및 일산화탄소 독성으로 인하여 보존성에 한계가 있고 매우 가격이 높아서 대규모의 공기-흡입 전극(air-breathing electrode)에서의 상업화에 제한이 있다(Gong *et al.*, *Science* **323**, 2009, 760-764). 이에 연료 전지에서 귀금속 백금-기반의 촉매를 대체하기 위하여 귀금속이 아닌 금속 촉매에 대하여 포괄적인 노력이 시도되어왔다(Jaouen *et al.*, *Energy & Environmental Science* **4**, 2011, 114-130; Bezerra *et al.*, *Electrochimica Acta* **53**, 2008, 4937-4951). 이러한 이유로, 헤테로원자-도핑된 탄소-기반의 물질과 배위결합된 귀금속이 아닌 금속 촉매는 ORR을 위하여 큰 흥미를 유발하고 있다(Liang *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 2012, 3517-3523; Jahan *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 2012, 3707-3713; Liang *et al.*, *Nat Mater* **10**, 2011, 780-786; Zhang *et al.*, *Nanoscale* **4**, 2012, 7326-7329). 예를 들어, 코발트 프탈로시아닌(cobalt phthalocyanine)은 ORR에 대하여 상당한 촉매 활성을 나타내는 것으로 우선적으로 보고되었고, 이러한 개시적인 발견은 전이금속, 유기금속 복합체, 칼코겐이원화합물(chalcogenides) 및 바이오-유래 화합물을 포함하는 다양한 귀금속이 아닌 촉매-기반의 물질의 백금-기반의 물질을 대체하기 위한 연구에 큰 영감을 주었다(Jasinski *et al.*, *Nature* **201**, 1964, 1212-1213; Cheng F *et al.*, *Chemistry of Materials* **22**, 2009, 898-905; Thorum *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 2009, 165-167; Nekooi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 2010, 6392-6398; Cracknell *et al.*, *Chemical Reviews* **108**, 2008, 2439-2461). 그러나, 이러한 물질은 지나치게 고가이고 및/또는 연료 전지 시스템에서 불안정하였다. 더 중요하게, 이들의 ORR에 대한 촉매활성이 백금-기반의 촉매보다 떨어졌다. ORR에 대한 최근 연구에 의하면 질소-도핑된 탄소 나노구조체가 알칼리 연료 전지에서의 ORR을 위하여 효과적인 촉매로 작용할 수 있음이 제시되었다(Yang W *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2010, 206-209; Liu R *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 2010, 2565-2569). 그러나, 이러한 헤테로원자-도핑된 탄소-기반의 물질은 오로지 알칼리의 미디엄에서만 백금-기반의 촉매와 견줄만한 활성을 나타내어, 산성의 메디아에서 작동되는 양성자 교환막 연료 전지(proton exchange membrane fuel cells; PEMFC)로 및 중성의 용액에서 작동되는 미생물 연료 전지(microbial fuel cells; MFC)로의 적용에 제한되었다.
- [0003] 대안적인 경로는 귀금속이 아닌 철(Fe)-기반의 촉매를 탄소 나노구조체에 포함시키는 것이다. 그러한 하이브리드 물질은 백금-기반의 촉매에 가까운 촉매활성을 나타낸다(Wen Z *et al.*, *Advanced Materials*, **24**, 2012, 1399-1404; Zhang C *et al.*, *Nanoscale* **4**, 2012, 7326-7329; Zhao Y *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 2012, 19528-19531). 최근의 연구에서는 ORR 촉매를 위한 이중금속(bimetallic) 시스템을 백금-기반의 촉매의 대체(replacement)로 생산하기 위하여 시도되고 있다(Wu G *et al.*, *Science* **332**, 2011, 443-447). 이는 일반적으로 질소-도핑된 촉매 나노구조체 및 전이금속 사이의 상호작용이 ORR을 위한 유용한 활성 부위를 생성하는데 중심이 되는 역할을 하는 것으로 인지되고 있다. 그럼에도 불구하고, 철-기반의 촉매는 항상 불안정성으로부터 자유롭지 못하였다. 그러므로, 가장 중요한 시도는 백금-기반의 촉매의 가능성 있는 대체제로써 전기화학적 안정성을 향상시키는 것이다.
- [0004] 이에 본 발명자들은 제어가 용이한 2차원 고분자 담지체 및 백금이 아닌, 귀금속이 아닌 금속을 사용함으로써 안정적이고 촉매 활성이 우수한 촉매를 개발하고자 실험을 거듭한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR 10-2014-0042128 A

(특허문헌 0002) 한국공개특허 KR 10-2013-0139577 A

발명의 내용

해결하려는 과제

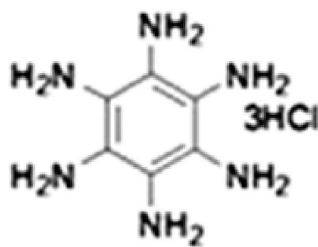
[0006] 따라서 본 발명은 백금을 포함하지 않으면서 우수한 촉매활성을 갖는 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 이용한 금속 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 또 다른 목적을 상기 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 이용한 금속 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane(HKH) octahydrate) 단량체 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(hexaaminobenzene(HAB) trihydrochloride) 단량체를 포함하는 혼합물로부터 제조된 물질, 및 금속 원자를 포함하는 촉매 복합체를 제공한다.

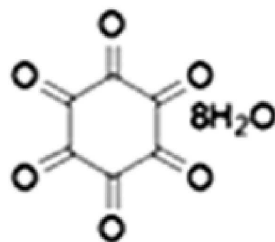
[0008] 본 발명에 있어서, 상기 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트($C_6H_{15}Cl_3N_6$)는 아래 화학식 1로 표시되는 것일 수 있으며(몰질량 277.5825), 상기 헥사아미노벤젠 트리하이드로 클로라이드($C_6H_{16}O_{14}$)는 아래 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다(몰질량 312.18284).

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 고분자 화합물 또는 화합체를 구성하는 단위가 되는 분자량이 작은 물질을 의미하는 것으로 단위체 또는 모노머(monomer)라고도 한다. 중합반응을 통하여 중합체를 합성할 때의 출발물질을 나타낸다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 혼합물은 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 단량체 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드 단량체를 사용하여 제조될 수 있는 것으로, 질소 및 세공이 규칙적으로 분포되어 있는 것을 특징으로 한다. 질소 함유 다공성 구조를 나타내며, 층상 구조의 규칙적으로 배열되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 촉매 복합체는 금속원자를 에워싼(cocooned) 질소 함유 다공성 2차원 결정으로 구성된 ($Fe@C_2N-h2D$) 형태로, 금속원자(M)을 포함하는 $M@C_2N-h2D$ 는 금속 원자 전구체의 존재하에 헥사케토사이클로헥산(hexaketocyclohexane; HKH) 및 헥사아미노벤젠(hexaaminobenzene; HAB) 트리클로라이드사이의 중축합(polycondensation)으로 합성될 수 있다. 이때 HKH 및 HAB는 C_2N-h2D 구조의 형성을 위하여 사용될 수 있다. C_2N 은 실험식을 나타내고, $h2D$ 는 다공성 2차원구조를 나타낸다. C_2N-h2D 구조는 일정한 기공을 가지고 있으며,

각각의 기공에는 철의 캡슐화(encapsulation)을 위한 여섯 개의 질소 원자를 포함하고 있다(실시예 1 참조).

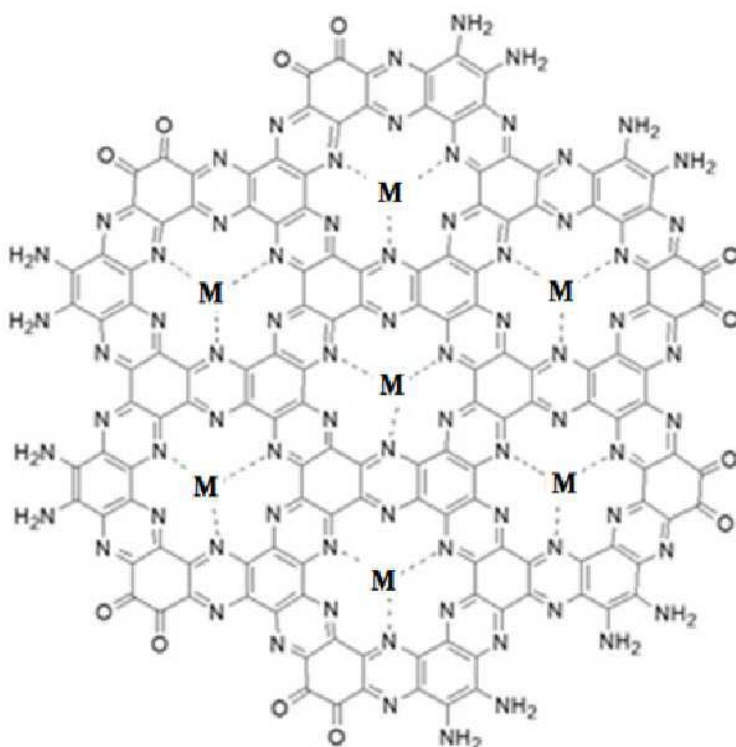
[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속 원자는 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu) 및 몰리브덴(Mo)으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속 원자는 백금이 아닌 금속일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드는 1:2-2:1의 몰비로 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매 복합체는 아래 화학식 3으로 표시될 수 있다. 하기 화학식 3에서 M은 금속 원자를 나타낸다.

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매 복합체는 a) NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 금속전구체를 용해시키는 단계; b) 상기 a) 단계의 용액에 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드를 첨가하는 단계; c) 상기 b) 단계의 용액에 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 첨가하여 침전물을 수득하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 침전물을 열처리하여 촉매 복합체를 수득하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 촉매 복합체일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 a) NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 금속전구체를 용해시키는 단계; b) 상기 a) 단계의 용액에 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트 및 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드를 첨가하는 단계; c) 상기 b) 단계의 용액에 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 첨가하여 침전물을 수득하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 침전물을 열처리하여 촉매 복합체를 수득하는 단계를 포함하는 촉매 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 금속 전구체는 염화 철(FeCl_3), 염화 코발트(CoCl_2), 염화 망간(MnCl_2), 염화 금(AuCl_3), 염화 은(AgCl), 염화 팔라듐(PdCl_2), 염화 니켈(NiCl_2), 염화 아연(ZnCl_2), 염화 루테튬(RuCl_3), 염화 구리(CuCl), 염화 몰리브덴(MoCl_3), 염화 로듐(RhCl_3) 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 백금을 포함하지 않는 전구체라면 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계의 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트와 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드, 및 상기 a) 단계의 금속 전구체는 1:1:2의 몰비로 첨가할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계와 c) 단계 사이에 150-200℃에서 1차 환류가 이루어질 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 1차 환류는 5-10시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 1차 환류 후 70-90℃로 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계에서 수소화붕소나트륨을 첨가하고 150-200℃에서 2-4시간 동안 2차 환류를 시킨 후 상온으로 냉각하여 침전물을 수득할 수 있다. 상기 수소화붕소나트륨은 금속 클로라이드를 환원시켜 금속 나노 입자를 형성시킬 수 있으며, 상기 수소화붕소나트륨을 대신하여 수소화붕소리튬(LiBH₄), 수소화알루미늄리튬(LiAlH₄) 또는 하이드라진(hydrazine)을 첨가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 1차 환류 후 70-90℃로 냉각시킨 후 수소화붕소나트륨을 첨가하고 2차 환류를 실시하여 침전물을 수득할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 2차 환류는 2-4시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계에서 침전물은 열처리 전에 PTFE 멤브레인을 이용하여 여과함으로써 수득할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 c) 단계에서 침전물을 PTFE 멤브레인을 이용하여 여과한 후, 여과된 검정색 고체는 나아가 물 및 메탄올로 속슬렛 추출될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 열처리는 450-550℃에서 1-3시간 동안 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면 저가 금속을 사용하였음에도 불구하고 기존의 백금촉매를 대체할 수 있을 정도로 촉매 효율 및 촉매 안정성이 우수함이 확인되었다. 뿐만 아니라 용액 공정을 통하여 제조됨으로써 대량생산이 가능하고, 다양한 종류의 금속을 활용함으로써 다양한 용도로 응용이 가능하며 제조 비용이 저렴하여 상업화 가능성이 높음이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1a는 Fe@C₂N-h2D 합성을 도식화한 것이다.
- 도 1b는 자기장에서 Fe@C₂N-h2D의 성향을 나타내는 것이다. 왼쪽은 바이알 내부에서 자기장이 없을 때 Fe@C₂N-h2D를 나타내고; 오른쪽은 자기장이 있을 때 Fe@C₂N-h2D를 나타내는데, 검정색 Fe@C₂N-h2D입자는 자기장에 대하여 인력을 나타내어 유리벽의 측면에 축적되었다.
- 도 1c는 Fe@C₂N-h2D의 SEM 이미지이다.
- 도 1d는 저배율 HR-TEM 이미지이고, 도 1e는 고배율 HR-TEM 이미지이며, 캡슐화된 철 나노입자를 나타낸다. 삽도는 제한시야 전자회절 패턴(selected-area electron diffraction; SAED)이다.
- 도 2는 Fe@C₂N-h2D의 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 스펙트럼 및 SEM 이미지를 나타낸다. EDC 스펙트럼으로부터 성분 맵핑을 확인할 수 있고, SEM 이미지로부터 구성성분(C, N, O 및 Fe)을 확인할 수 있다.
- 도 3a는 Fe@C₂N-h2D의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 도 3a의 XPS 스펙트럼은 C1s, Fe 2P, N1s 및 O1s를 나타내고, 도 3b 내지 도 3d는 각각 Fe@C₂N-h2D의 C1s(b), N1s(c), Fe 2p(d)의 디컨볼루션된 XPC 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 NMP에 분산된 후 탄소 그리드에 올려진 Fe@C₂N-h2D의 HR-TEM 이미지이다.
- 도 5a 및 도 5c는 제조된 Fe@C₂N-h2D의 HR-TEM 이미지이고, 도 5b는 붉은색 표시된 선으로부터의 내부 막 거리를 나타내며, 도 5d는 표시된 거리로부터 Fe 나노입자까지의 입자 거리를 나타낸다.

도 6은 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 샘플의 XPS 및 XRD이다. 도 6a는 XPS 스펙트럼을 나타내며, 삽도는 Fe-디컨볼루션된(Fe-deconvoluted) 스펙트럼이다. 도 6b는 가상된 Fe_3C XRD와 비교한 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 로부터의 분말 XRD이다.

도 7은 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다. BET 특이 표면은 분명히 낮은 약 $84.02\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이다. 질소 흡착-탈착 등온선은 층과 층 사이에 슬릿 유사 구멍의 존재를 나타내는 H4 타입의 히스테리시스 루프(hysteresis loop)를 나타낸다.

도 8은 Pt/C 및 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 1M aq. KOH 용액에서 사이클릭 볼타모그램을 나타낸다. 도 8a는 산소-포화된 및 도 8b는 질소-포화된 조건에서의 결과를 나타낸다.

도 8c 및 도 8d는 산소-포화된 0.1M aq KOH 용액에서 0.01Vs^{-1} 스캔속도, 600, 900, 1200, 1600, 2000 및 2500rpm의 다른 회전 속도에서 확인한 Pt/C(c) 및 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ (d)의 유리상 탄소 RDE 볼타모그램 위에서의 편광 곡선이다.

도 8c의 삽화는 $\text{Fe@C}_2\text{N}$ 전극의, 도 8d의 삽화는 Pt/C 전극의 0.6V에서 Koutecky-Levich 플롯이다.

도 9는 1M aq. KOH 용액에서 200 사이클 반복 전후 샘플의 순환안정성을 나타낸다. 도 9a는 질소 조건에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 를, 도 9b는 질소 포화 대기에서 Pt/C를, 도 9c는 산소 포화 조건에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 를, 도 9d는 산소 포화 환경에서 Pt/C를 나타낸다.

도 10은 1M aq. H_2SO_4 용액에서 200 사이클 반복 전후 샘플의 순환안정성을 나타낸다. 도 10a는 질소 조건에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 를, 도 10 b는 질소 포화 대기에서 Pt/C를, 도 10c 산소 포화 조건에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 를, 도 10d는 산소 포화 환경에서 Pt/C를 나타낸다.

도 11은 H_2SO_4 및 KOH에서, 산소 및 질소를 모두 포함하는 대기에서 10,000 사이클 반복 후 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 안정성 시험 결과를 나타낸다.

도 12는 10,000 사이클 반복 후 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 물질의 정전성 용량 (capacitance) 유지 안정성을 나타낸다.

도 13은 산소 포화된 0.1M aq. KOH 용액에서 Pt/C 및 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 안정성 및 메탄올 교차 효과를 나타낸다. 도 13a는 10,000 사이클의 사이클 횟수에 따른 용량 유지력을 나타내고, 도 13b는 메탄올 저장력을 나타낸다.

도 14는 공기 및 질소 조건에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 로부터의 TGA 측정 결과를 나타낸다.

도 15a는 샘플의 5K 및 300K에서 측정된 히스테리시스 루프를 나타낸다. 도 15b는 $H=1000$, $0\sim 370\text{K}$ 에서 측정된 방해온도(blocking temperature; T_b)를 나타낸다.

도 16은 $\text{Ni@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 17은 $\text{Ni@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 18은 $\text{Ni@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 XRD 측정 결과를 나타낸다.

도 19는 $\text{Co@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 합성과정을 개략적으로 나타내는 그림이다.

도 20은 $\text{Co@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 XPS 결과(도 20 좌) 및 XRD 결과(도 20 우)를 나타낸다.

도 21은 $\text{Co@C}_2\text{N-}h_2\text{D}$ 의 TEM 맵핑 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039]

[0041] <실험예> 2차원 고분자 담지체 촉매의 제조

[0042] 1. 실험 재료

[0043] 모든 용액, 화합물 및 시약은 다른 언급이 없는 한 알드리치사(Aldrich Chemical Ins.,)로부터 구입하였다. 용액은 질소로 탈가스(degassed)되었고, 사용되기 전에 공기배기(purging)되었다. 모든 반응은 질소 대기 분위기에서 건조된 유리 기구를 사용하여 수행되었다. 1,2,3,4,5,6-헥사아미노벤젠은 문헌에 개시된 방법대로 합성되었다(Mahmood *et al.*, *Synlett* **24**, 246-248).

[0045] 2. 2차원 고분자 담지체 촉매($\text{Fe@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$)의 제조

[0046] 아이스 배스에 놓인 삼구 플라스크에 NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)를 넣은 후 1.168g의 FeCl_3 무수화물을 용해시켰다. 질소 분위기에서 1.126g(3.603mmol)의 헥사케토사이클로헥산 옥타하이드레이트(hexaketocyclohexane(HKH) octahydrate; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{14}$, 물질량 277.5825) 및 1g(3.603mmol)의 헥사아미노벤젠 트리하이드로클로라이드(Hexaaminobenzene(HAB) trihydrochloride; $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_6$, 물질량 312.18284)를 넣은 후 2시간 동안 반응시켰다. 이후 아이스 배스를 오일배스로 교체한 후, 175°C에서 8시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 80°C까지 식힌 후, 5g의 NaBH_4 를 넣고 3시간 동안 환류시켰다. 상온까지 식힌 후 물을 부었다. 그 결과 침전된 검은색 고체 생성물은 모아서 PTFE 멤브레인(0.5 μm)을 이용하여 진공으로 걸러주었다. 잔여 물질을 물과 메탄올을 이용하여 속슬렛 추출한 후 75°C의 진공에서 건조하였다. 건조된 생성물은 아르곤 분위기, 500°C에서 2시간 동안 열처리하여 $\text{Fe@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$ 를 제조하였다(도 1a 참조). 제조된 $\text{Fe@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$ 는 검정색이고 강한 자기 반응을 보였는데, 이는 철 나노입자의 존재를 나타낸다(도 1b 참조).

[0048] 3. 2차원 고분자 담지체 촉매($\text{M@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$)의 제조

[0049] 상기 2와 동일한 방법으로 $\text{Ni@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$ 및 $\text{Co@C}_2\text{N-h}_2\text{D}$ 를 합성하였고, TEM, SEM 이미지 측정 및 XPS, XRD 분석을 실시하였다(도 16 내지 도 21 참조).

[0051] 4. 특성화 방법

[0052] 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA)은 공기 및 질소 대기 분위기에서 10°C/분의 가열 속도로 열중량 분석기(Q200 Ta Instrument, USA)를 사용하여 수행되었다(도 14 참조). 표면은 마이크로메리틱 ASAP 2504N에서 브루нау어-에메트-텔러식(Brunauer-Emmett-Teller; BET)을 사용하여 질소 흡착-탈착 등온선(nitrogen adsorption-desorption isotherms)으로 계산되었다. 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지는 필드 방사 주사 전자 현미경(Nanonova 230 FEI, USA)를 사용하여 측정되었다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)은 X-선 광전자 분광기(Thermo Fisher K-alpha, UK)를 사용하여 수행되었다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 연구는 고 전력 X-선 회절기(High power X-Ray Diffractometer D/MAZ 2500V/PC, Cu-K α 방사, 35kV, 20mA, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Rigaku, Japan)를 사용하여 수행되었다. 고 해상도 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)은 JEM-2100F(JEOL, 일본)을 사용하여 200 KeV의 전압 운전 하에서 수행되었다. TEM을 위한 샘플은 정량화 된 다공성 탄소 TEM 그리드에 NMP 분산액을 드랍 캐스팅 하고 80°C의 오븐에서 건조함으로써 준비되었다. XPS는 썬바이 K-알파 분광계(Thermo fisher K-alpha spectrometer)에 기록되었다. 성분분석은 Thermo scientific Flash 2000으로 수행되었다.

[0054] 5. 사이클릭 볼타모그램(Cyclic voltammogram)

[0055] 사이클릭 볼타모그램(CV) 측정은 퍼텐시오스타트(potentiostat, CHI 760C, CH Instrument) 조절된 컴퓨터를 사용하여 표준 삼-전극 셀에서 수행되었다. 샘플/유리상 탄소(samples/glassy carbon; GC) 전극은 작업 전극(working electrode)으로 사용되었고, 백금 와이어는 상대 전극(counter electrode)로 사용되었으며, Ag/AgCl(2M KCl 채워짐) 전극은 조합 전극(reference electrode)로 사용되었다. 회전 원반 전극(Rotating disk electrode; RDE) 실험은 MSRX 전극 로테이터(Pine Instrument) 및 CHI 70C 퍼텐시오스타트에서 수행되었다. 총

CV 측정을 위하여, KOH (1.0M) 수용성 용액이 전해액으로 사용되었다. N₂ 또는 O₂는 산소-없는(oxygen-free) 또는 산소-포화된 전해질 용액을 얻도록 용액을 정화하기(purge) 위하여 사용되었다. 전처리를 위한 전구체 및 유리상 탄소 전극의 수정은 다음의 과정을 따른다: 작업 전극은 거울 같은 표면을 얻기 위하여 알루미늄 슬러리로 닦여진 후 탈이온수(DI water)로 세척되었으며 공기중에서 건조되었다. 샘플(1mg)은 1mL의 NMP 혼합 용액에 약간의 초음파 처리(sonication)로 용해되었다. 샘플 서스펜션(5 μ L)은 유리상 탄소 전극 위에 피펫으로 옮겨졌고 상온, 진공 조건에서 건조되었다.

[0057] <실시예 1> 2차원 고분자 담지체 촉매의 구조적 특성 확인

[0058] 상기 실험예에 따라 제조된 2차원 고분자 담지체 촉매(Fe@C₂N-h2D)의 형태적 특성 측정을 다음과 같이 실시하였다.

[0059] 1.1 Fe@C₂N-h2D의 성분 특성 확인

[0060] 필드-방사 주사 전자 현미경(FE-SEM)은 Fe@C₂N-h2D의 형태적 조사를 위하여 사용되었는데, 이를 통하여 독특한 알갱이 형태를 나타내었음을 확인하였다(도 1c 및 도 2a 참조). 에너지-분산 분광기(EDS)는 SEM(SEM-EDS)에 결합되어 Fe@C₂N-h2D의 원소 구성을 확인하기 위하여 사용되었다(도 2c 내지 도 2f 참조). Fe@C₂N-h2D골격에서 철 나노입자의 일정한 분포가 SEM-EDS 분석에서 원소 맵핑으로 확인되었다.

[0061] Fe@C₂N-h2D의 EDS(도 2b) 및 XPS(도 3) 조사 스펙트럼은 C, N, O 및 Fe의 존재를 나타내었고 자세한 데이터는 아래 표 1에 요약되어 있다. XPS 조사 스펙트럼에서 구분되는 중요한 피크는 각각 탄소, 질소, 산소 및 철 원자의 다른 화학적 상태에 대응된다. C1s, N1s, O1s 및 Fe의 고 해상도 XPS 스펙트럼 상기 그림에 나타나있다. C1s는 헤테로원자에 결합된 탄소에 따라 284.4eV(C-C sp²), 285.4 eV(C-N sp²) 및 288.09eV 세 개의 메이저 피크로 분해될 수 있다. 상기 그림에서 N1s에 대하여는 두 개의 피크를 확인할 수 있다. 398.2 eV에서의 피크는 Fe₃-N 결합의 결합에너지에 대응되고, 399.6 eV에서의 피크는 C₂N 골격에서 피라진 유사(pyrazine like) 질소에 대응된다. O1s는 각각 가장자리에서 물리적으로 흡수된 산소 및 C=O 결합에 따라 530.05 eV, 531.4eV 및 532.7 eV으로 분해될 수 있다.

표 1

Technique	C%	Fe%	N%	O%	Total
XPS at. %	66.25	2.93	13.35	17.47	100
EDS (SEM) wt. %	52.31	20.4	14.15	13.14	100
EDS (SEM) at. %	66.47	5.58	15.42	12.53	100

[0063] 상기 표 1에서 각각 다른 기술로부터 얻은 성분 분포를 나타낸다.

[0065] 1.2 Fe@C₂N-h2D의 구조적 특성 확인

- [0066] $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 구조에 대해 더 나아가, 고-해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM)이 수행되었다. 도 1d와 같이, HR-TEM 샘플은 약 10-30nm 평균지름의 Fe 나노입자로 구성되어 있다. 고 배율에서, 철 나노입자는 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 골격과 눈에 띄게 캡슐화되어 있었다. 코팅된 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 층의 수는 2에서 6으로 다양하였다(도 1d 및 도 4 참조).
- [0067] $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 제한시야 전자회절(SAED) 패턴은 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 층으로 코팅된 나노입자의 결정구조의 회절 평면으로 할당될 수 있다. 철 나노입자의 자세한 구조적 정보가 더 확인되었는데, 이는 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 층이 0.35nm의 층간 공간을 갖는 철 나노입자의 외부 표면을 따라 쉽게 분리될 수 있음을 나타내는데(도 5b 참조), 이는 XRD 결과와 일치한다(도 6 참조). 윤곽이 명확한(well-defined) 0.21 nm의 결정 격자간 거리를 갖는 나노입자는 중심부에서 관찰될 수 있는데, 이는 Fe_3C 의 피크 회절과 관련이 있다(도 5d 참조). 이러한 결과는 금속의 철 나노입자의 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 층 내에 완벽한 캡슐화를 확인시켰고, 이는 철 나노입자를 공기에 오래 노출된 이후에도 산화로부터 보호할 것으로 기대된다.
- [0068] 도 7은 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 질소-흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 브루나우어-에메트-텔러(BET) 특이적인 표면은 약 $84.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다. 질소 흡착-탈착 등온선은 H4 타입의 히스테리시스 루프(IUPAC)를 나타내고, 이는 층 사이에 구멍과 유사한 슬릿의 존재를 나타낸다(도 7 참조). 측매는 약 $0.1554 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 총 기공 부피를 나타내고 평균 7.39nm의 기공 지름의 메소기공(mesopores)을 포함한다.
- [0069] 도 6은 제조된 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다. 25.5° (2θ)에서의 회절 피크는 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 구조의 (002)면과 관련이 있는 반면, 43.7° 및 15.01° 에서의 피크는 Fe-질화물의 특징이다(Kim S *et al.*, *Catal Lett* **142**, 2012, 1244-1250). 44.7° 및 65.9° 에서 나타나는 피크는 Fe-탄화물 결합 형성과 관련이 있다(Wu A *et al.*, *Cryst Eng Comm* **13**, 2011, 876-882). 나머지 피크는 Fe 탄화물 및 Fe_3N 종의 결정평면 특징이다(JCPDS, No. 87-0722, 89-2867, 86-0232, 73-2102). 그러므로, 결정형 XRD 결과는 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 구조로 구성된 하이브리드 물질은 Fe-탄화물 및 Fe-질화물 종을 형성한다는 것을 입증하였다. 결과는 TEM 분석에서 나타난 바와 같이 철과 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 사이에 강한 상호작용을 명백하게 나타내었다(도 1d 및 도 1e 참조).
- [0071] <실시예 2> 2차원 고분자 담지체 측매의 측매특성 측정
- [0072] 상기 실험예에 따라 제조된 2차원 고분자 담지체 측매($\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$)의 측매 특성 측정을 다음과 같이 실시하였다.
- [0073] 2.1 사이클릭 볼타모그램 측정
- [0074] ORR 활성은 1M aq. KOH 및 1M aq. H_2SO_4 용액에서 사이클릭 볼타모그램(CV)을 사용하여 평가되었다. 상업적인 20 wt% Pt/C(Vulcan XC-72R, E-TEK)의 ORR 유효성은 비교를 위하여 같은 환경에서 수행되었다. 각각 물질의 동일한 질량이 유리 전극에 로딩되었다($20 \mu\text{g cm}^{-2}$). 도 8a 및 도 8b는 N_2 및 O_2 포화된 1M aq. KOH 용액에서 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 전극의 CV를 나타낸다. $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 전극은 O_2 -포화된 1M aq. KOH 용액에서 윤곽이 명확한 환원 피크를 나타내었는데, 이는 전극에서 산소의 전기촉매적 환원에 따른 결과일 수 있다. 전기촉매적 활성은 볼타모그램(voltammogram)으로부터의 정전용량(capacitance)으로 도시화될 수 있다. 놀랍게도, $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 정전용량은 산성의 및 염기성의 조건에서 모두 상업적인 Pt/C 측매보다 2배 이상이었다(도 9 및 도 10 참조).
- [0075] $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 내에서 특이한 ORR 성향을 위한 원칙 성분(principle element)을 이해하기 위하여, 일련의 비교의 CV 실험이 수행되었다. 샘플의 CV는 유리상 탄소 전극 위에서 100 mVs^{-1} 의 스캔 속도로, N_2 및 O_2 포화된 1M aq. KOH 용액에서, $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 및 Pt/C의 정전용량은 각각 200 및 85 F g^{-1} 인 조건에서 수행되었다. 질소-포화된 1M aq. KOH 용액에서, $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 정전용량(220 F/g)은 Pt/C(93 F/g)보다 훨씬 높았다. 산소-포화된 1M aq. H_2SO_4 용액에서, $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 정전용량은 198 F/g 이었고 Pt/C는 80 F/g 이다. 질소-포화된 1M H_2SO_4 용액에서, 220 F/g

및 Pt/C의 정전용량은 각각 165 및 77 F/g였다(도 9 및 도 10 참조).

[0077] 2.2 회전 원반 전극 볼타모그램 측정

[0078] Fe@C₂N-h2D 및 Pt/C 전극에서 전기화학적 촉매작용에 의한 ORR의 동역학(kinetics)을 실험하기 위하여, 회전 원반 전극(rotating disk electrode; RDE) 볼타모그램이 추가적으로 수행되었다. 편광곡선(polarization curves)은 10mVs⁻¹의 스캔 속도에서 0.0부터 1.0V의 전위를 다른 로테이션 빈도(rotation frequency)와 함께 스캐닝 함으로써 기록되었다(도 8c 및 도 8 d 참조). 전류는 확산층(diffusion layer)의 짧아짐으로 인하여 로테이션 속도에 비례하여 전형적인 증가를 나타낸다(Yang W *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2010, 206-209). Koutechy-Levich 플롯(K-L plot)을 통한 정상상태(steady-state) 확산 전류의 분석은 Pt/C 촉매의 경우, 물이 중요 생성물임과 함께 Fe@C₂N-h2D에서 ORR의 4 전자 프로세스를 나타낸다. K-L 곡선(도 8c 및 도 8d 삽화 참조)은 역전류 밀도(j^{-1})가 다른 전위 플롯에서 로테이션 스피드($\omega^{-1/2}$)의 제곱근 역수의 함수임을 입증한다. 개시전위(onset potential)는 Fe@C₂N-h2D전극에서 약 0.14V에 위치되고, Pt/C 전극에서는 이보다 약간 높게 위치한다(-0.05V). 이러한 K-L 곡선은 평형의 우수한 선형성을 나타내는데, 이는 전극에서 산소 환원 동역학의 일차 의존성(first order dependence)을 나타낸다. K-L 방정식으로부터, Fe@C₂N-h2D 및 Pt/C 전극에서 ORR을 위해 전자 전환된 수는 각각 약 4.00 및 3.99인 것으로 결정되었고, Fe@C₂N-h2D 및 Pt/C 전극에서 ORR은 대부분 이상적인 4 전자 경로로 진행된다는 것을 입증하였다(도 8c 및 도 8d 삽화 참조). 게다가, Fe@C₂N-h2D의 반응전류는 1600rpm, -0.6 V에서 0.43mA으로, 이는 Pt/C 촉매(-0.38mA)보다 높았다. 이러한 Fe@C₂N-h2D에서 활동 전류의 향상은 Pt/C 촉매와 비교하여 향상된 역학관계를 나타내었다.

[0080] 2.3 순환 안정성 측정

[0081] 1M aq. KOH 및 1M aq. H₂SO₄ 용액에서 10,000 사이클 전후 샘플의 순환 안정성 또한 수행되었다(도 9 및 도 10 참조). 질소 포화된 1M aq. KOH 용액에서, Fe@C₂N-h2D의 정전용량 유지력은 거의 100%인 반면, Pt/C는 10,000 사이클 반복 후 60%로 감소하였다. 산소 포화된 대기에서, Fe@C₂N-h2D 및 Pt/C의 정전용량 유지력은 각각 98% 및 66%였다(도 11 참조). 10,000 사이클 반복 후 질소 및 산소 포화된 조건에서 1M aq. H₂SO₄에서 Fe@C₂N-h2D의 정전용량 유지력은 각각 103% 및 105%인 반면, Pt/C의 유지력은 질소 포화된 조건에서 50%이었고, 산소 포화된 조건에서는 62%를 나타냈다(도 11 참조). 뿐만 아니라 10,000 사이클 후, Pt/C 촉매에서 Pt의 악화가 발생하였다(도 12 참조). 활성 저하의 이유는 연속적인 전위 사이클링(potential cycling)으로 유발되는 백금 나노입자의 이주/집합과 관련이 있을 수 있고, 이는 특별한 촉매 활성의 유실로 이어진다(Gong K *et al.*, *Science* **323**, 2009, 760-764).

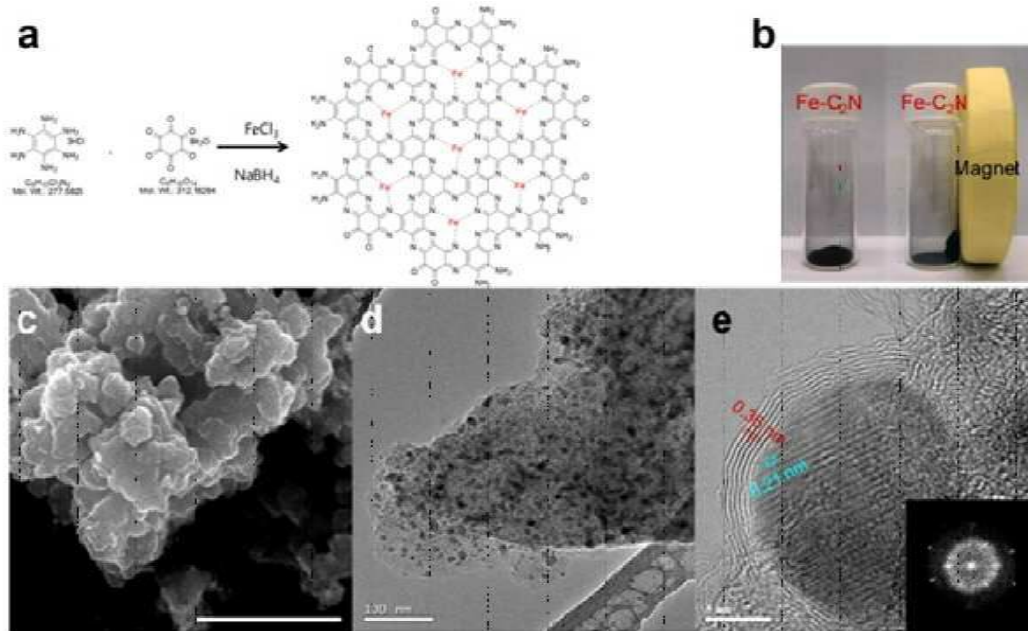
[0083] 상기 실시예 2.1 및 2.2의 결과에 기초하면, 연료 전지에서 ORR을 위한 음극 촉매로서 Fe@C₂N-h2D는 Pt/C를 능가한다. 촉매적 성질의 높은 수치는 일정하게 분포된 질소 입자 및 기공을 포함하고 이들 사이에 좋은 상호작용을 일으키는 C₂N-h2D로 캡슐화된 중심 Fe 나노입자로부터 시너지 효과와 관련이 있을 수 있다. 우수한 ORR 활성 및 Pt/C 보다 강화된 Fe@C₂N-h2D의 동역학에 더하여 합성 프로토콜이 간단하고, 대량생산이 용이하다. 나아가, 장기간 동안의 안정성은 실질적인 적용에 있어 중요하다. 이러한 이유로, Fe@C₂N-h2D촉매의 내구성은 0 및 1V 사이에서 100mVs⁻¹의 스캔속도, 산성의 및 알칼리성 메디아에서 10,000회 반복 사이클로 확인되었다(도 10 내지 12 및 도 13a 참조). 전류밀도 및/또는 실험 중 확인된 ORR전위 변화에 있어 명확한 변화가 없는데, 이는 산성 및 알칼리성 메디아에서 모두 Fe@C₂N-h2D의 높은 안정성을 증명한다.

[0085] 2.3 연료 교차 효과 측정

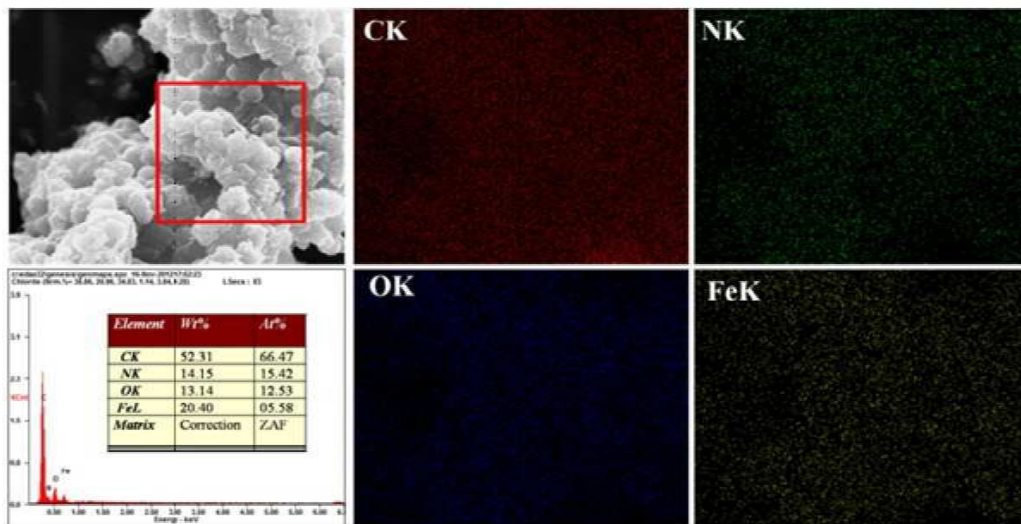
- [0086] $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 의 ORR 활성에 대한 연료 교차 효과는 메탄올이 존재하거나 존재하지 않은 상태에서 평가되었다. Pt/C 의 ORR활성에 대하여 중요한 영향을 미치는 반면, $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 에 대하여는 거의 영향을 미치지 않았다(도 13 b 참조). 이러한 결과는 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 가 DMFC에서 안정적인 ORR 촉매로 신뢰할만한 활성을 나타낸다는 것을 시사한다.
- [0088] 2.4 자성 측정
- [0089] Fe-캡슐화 된 나노입자의 자성은 초전도 양자 간섭 소자-진동 시료 자화율 측정기(Superconducting Quantum Interference Device-Vibrating Sample Magnetometer; SQUID-VSM)을 사용하여 측정하였다. Fe-캡슐화된 샘플은 5K 및 300K에서 히스테리시스 루프를 나타낸다(도 14a 참조). 샘플의 보자력(coercivity) 및 잔류자기(remanence)는 300K에서도 사라지지 않았는데, 이는 강자성의 기저상태(ferromagnetic ground state)임을 나타낸다. 방해온도(T_b)는 $H=1000$ Oe는 370K에서 측정되었는데, 이는 일반적인 자성의 나노입자보다 상당히 높은 수준이다(도 14 b 참조). 더 높은 T_b 는 내장된 환경(embedded environment)으로 인하여 샘플의 활발한 결정성 및/또는 강화된 표면 이방성(anisotropy)과 관련이 있을 수 있다. 초상자성(superparamagnetism)으로의 전이가 가장 없는-냉각된(zero field-cooled; ZFC) 대 냉각된 필드자화(field-cooled; FC)에서 관찰될 수 있다.
- [0091] 즉, 본 발명에서는 처음으로 Fe-포함된 $\text{C}_2\text{N-h2D}(\text{Fe@C}_2\text{N-h2D})$ 구조체를 간단하지만 효과적인 합성 프로토콜을 통하여 합성하였다(실험예 참조). Fe 나노입자의 구조는 중심에 $\text{C}_2\text{N-h2D}$ 에 의하여 캡슐화되어 있음이 HR-TEM을 통하여 확인되었다(실시예 1.1 참조). Pt/C 와 비교하여 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 는 비용을 상당히 절약할 수 있는 반면 산성의 및 알칼리성의 미디어 모두에서 향상된 안정성과 함께 현저하게 향상된 촉매활성을 얻을 수 있다. 따라서 $\text{Fe@C}_2\text{N-h2D}$ 는 연료 전지에서 Pt 기반의 음극 물질의 대체물로의 가능성을 제공할 수 있다.
- [0093] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

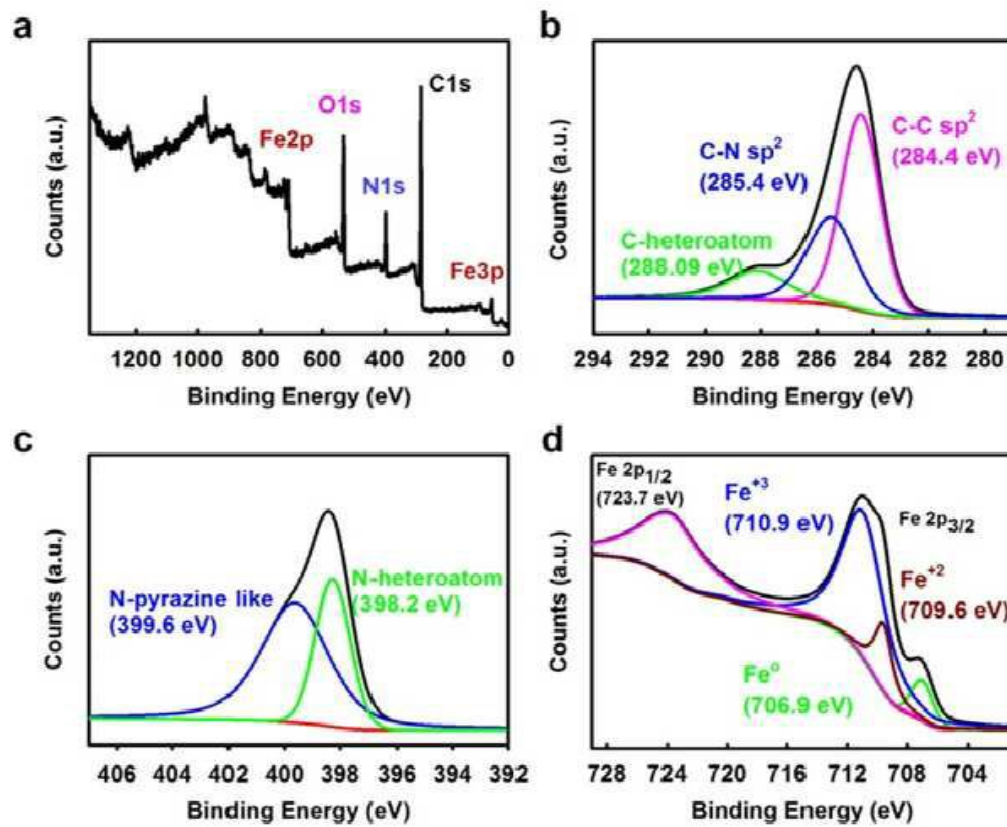
도면1



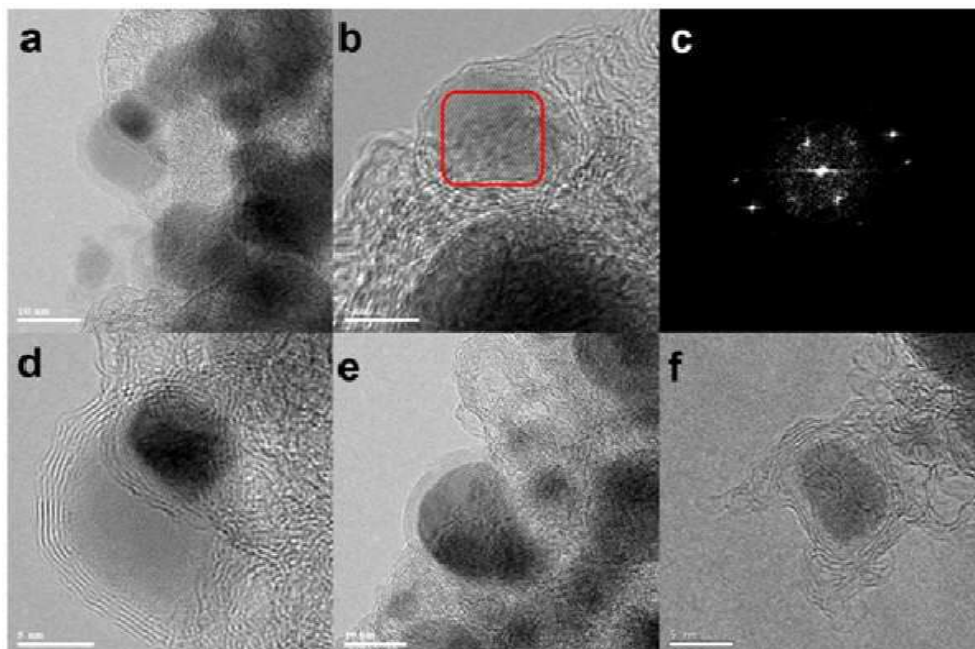
도면2



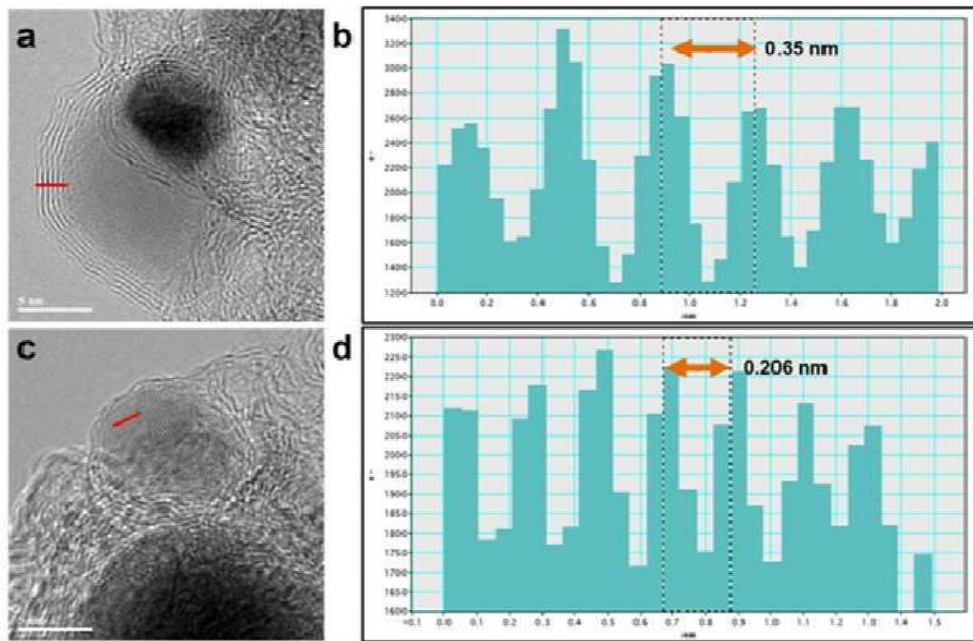
도면3



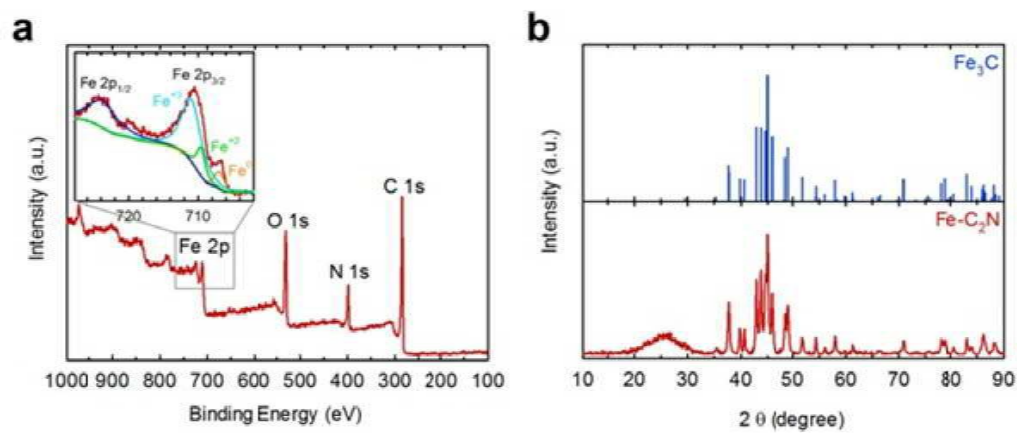
도면4



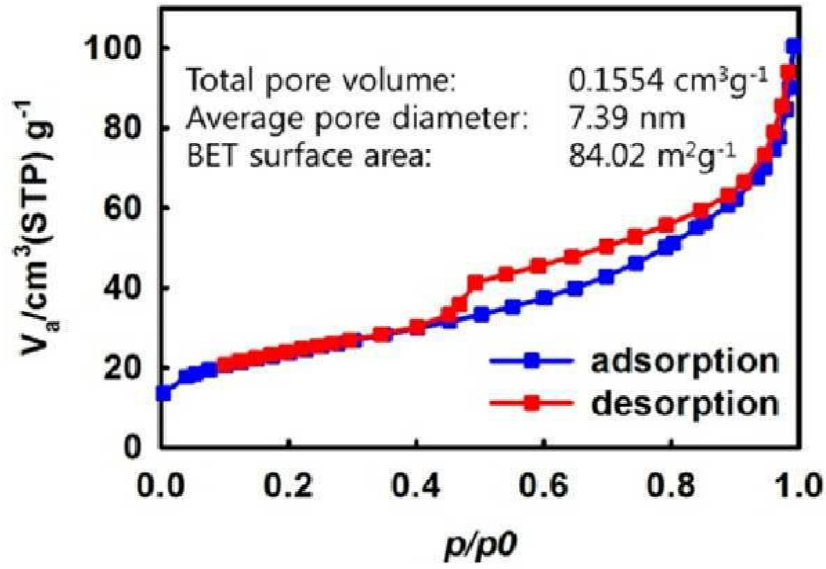
도면5



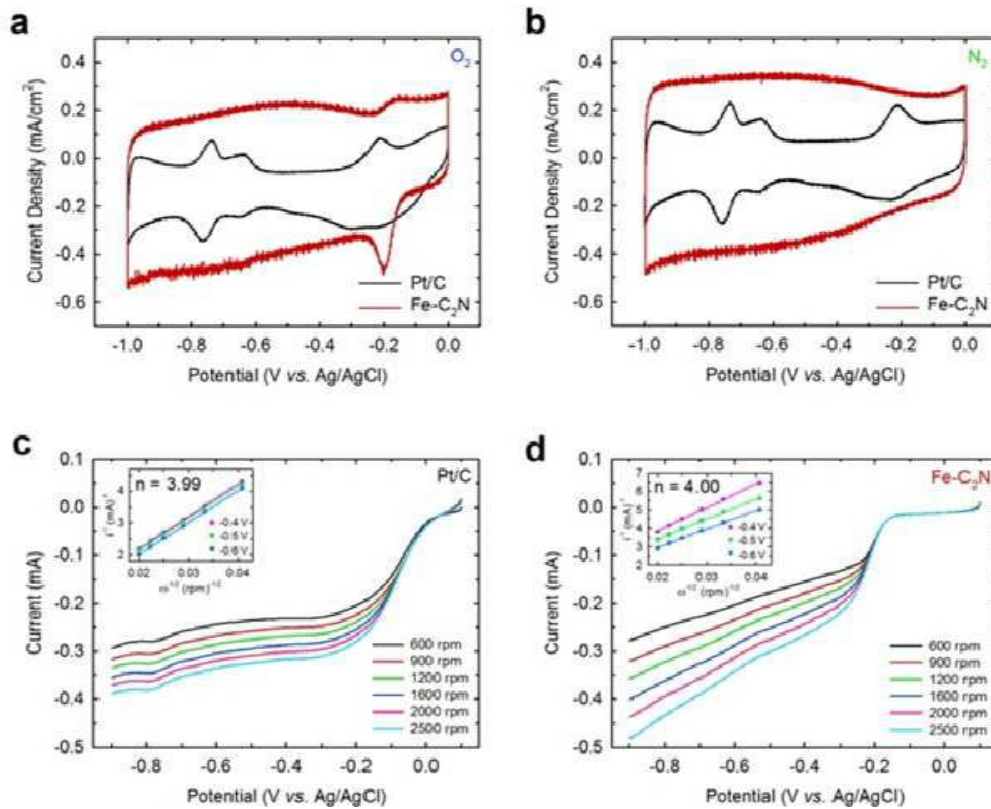
도면6



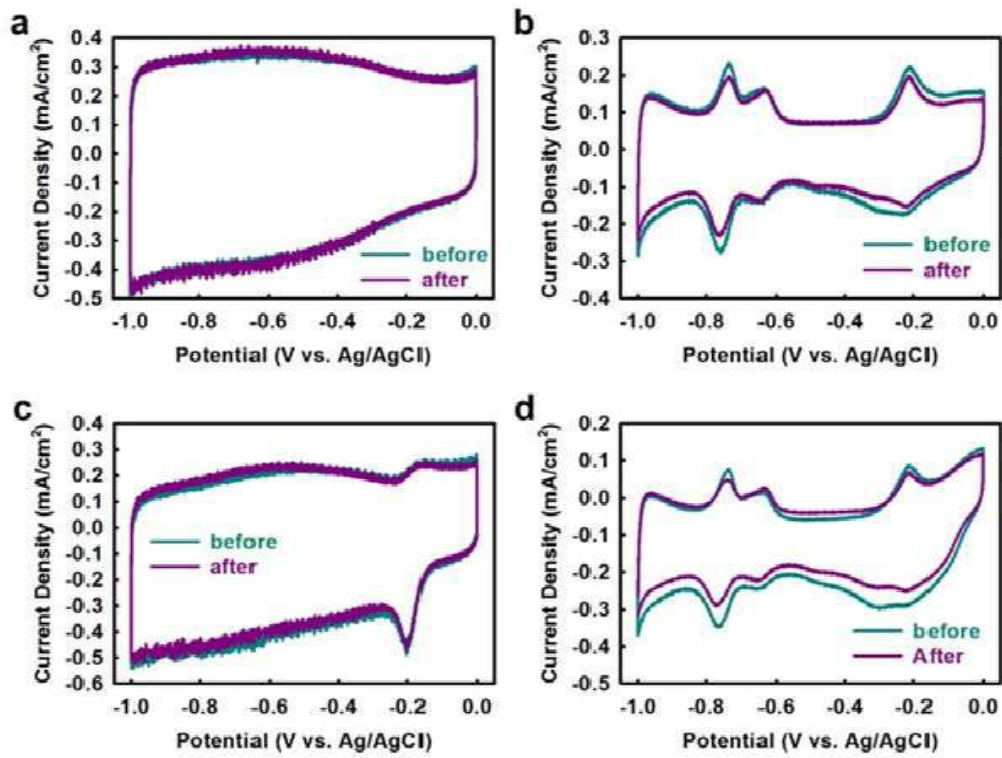
도면7



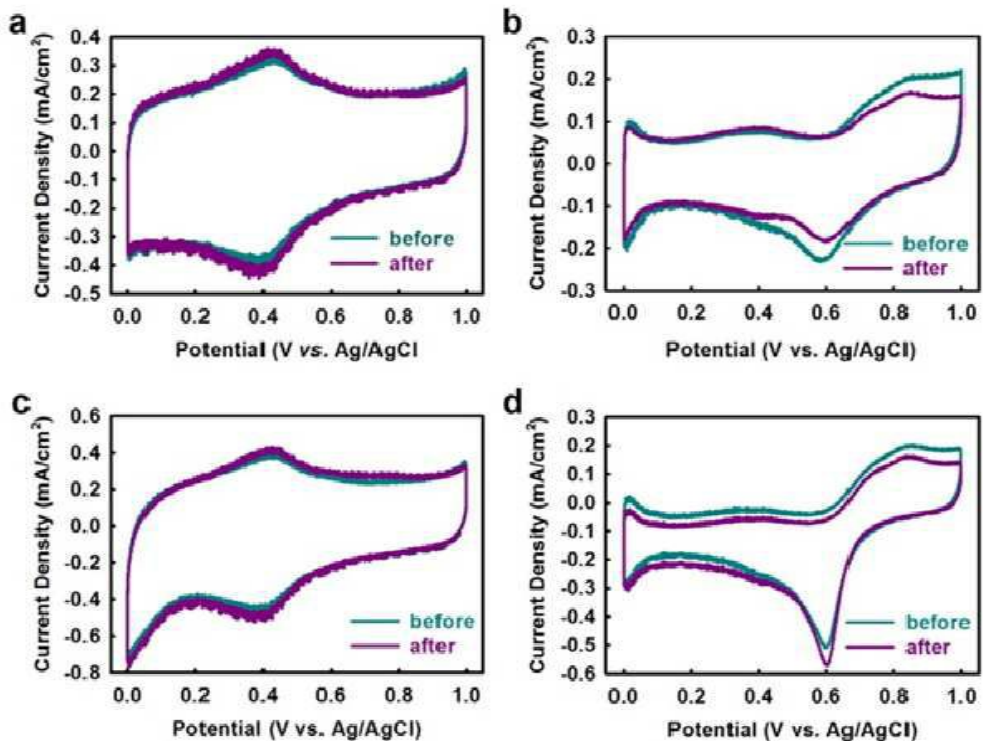
도면8



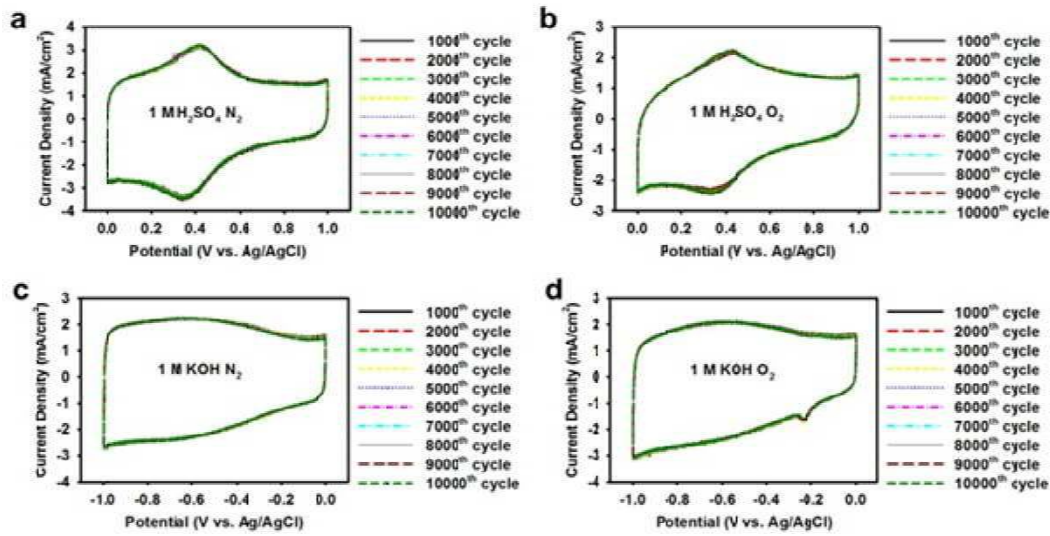
도면9



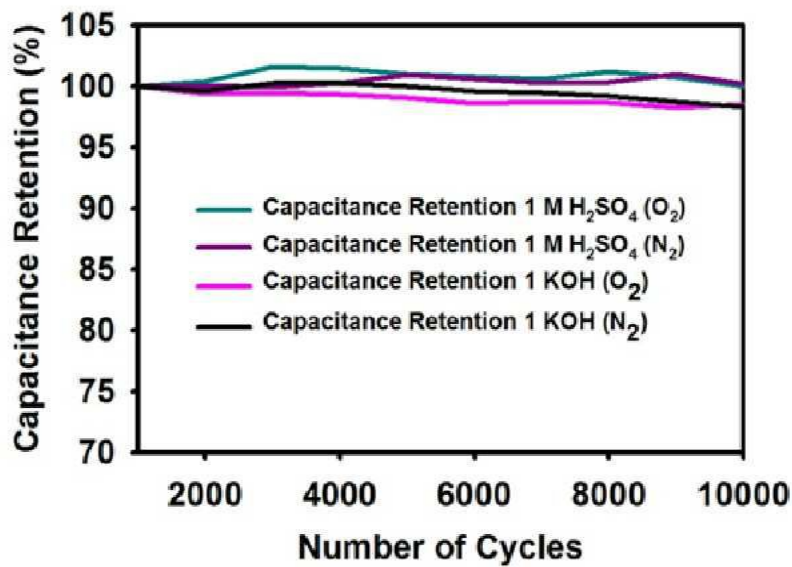
도면10



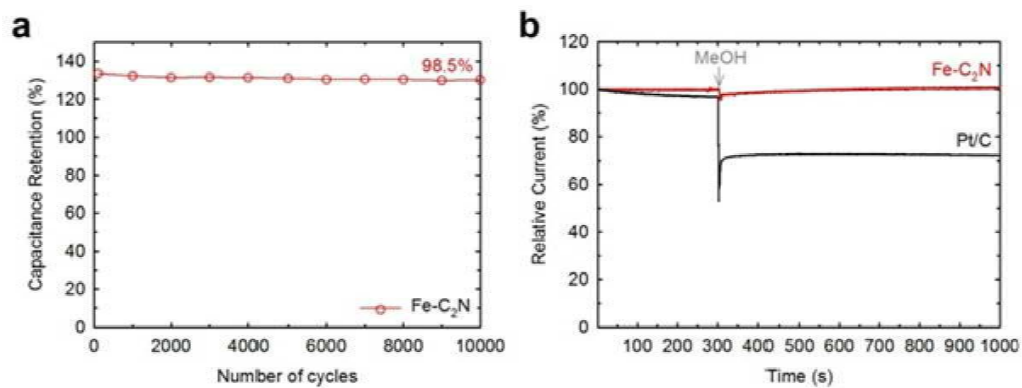
도면11



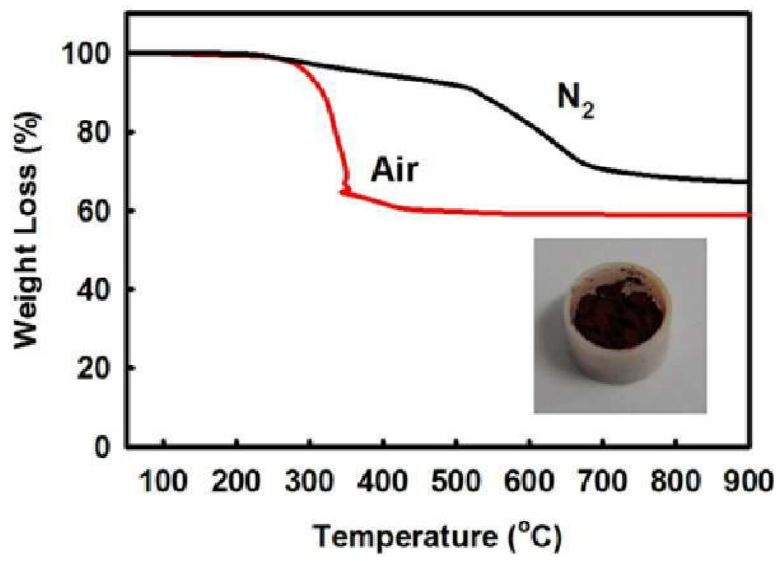
도면12



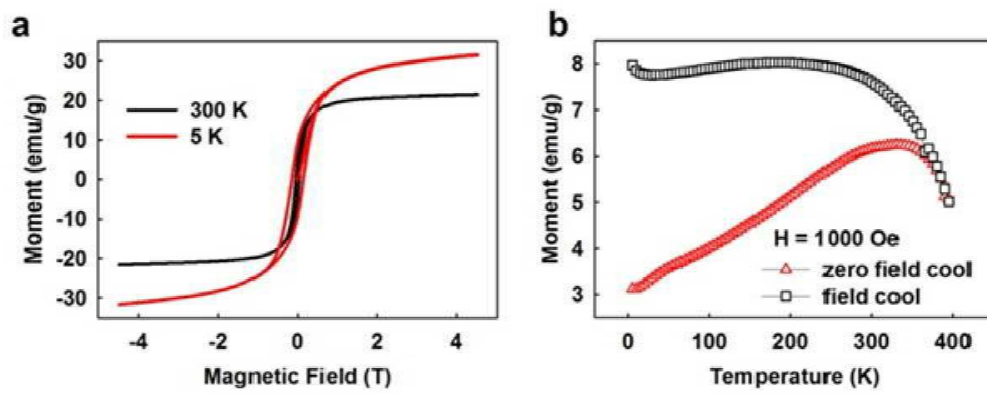
도면13



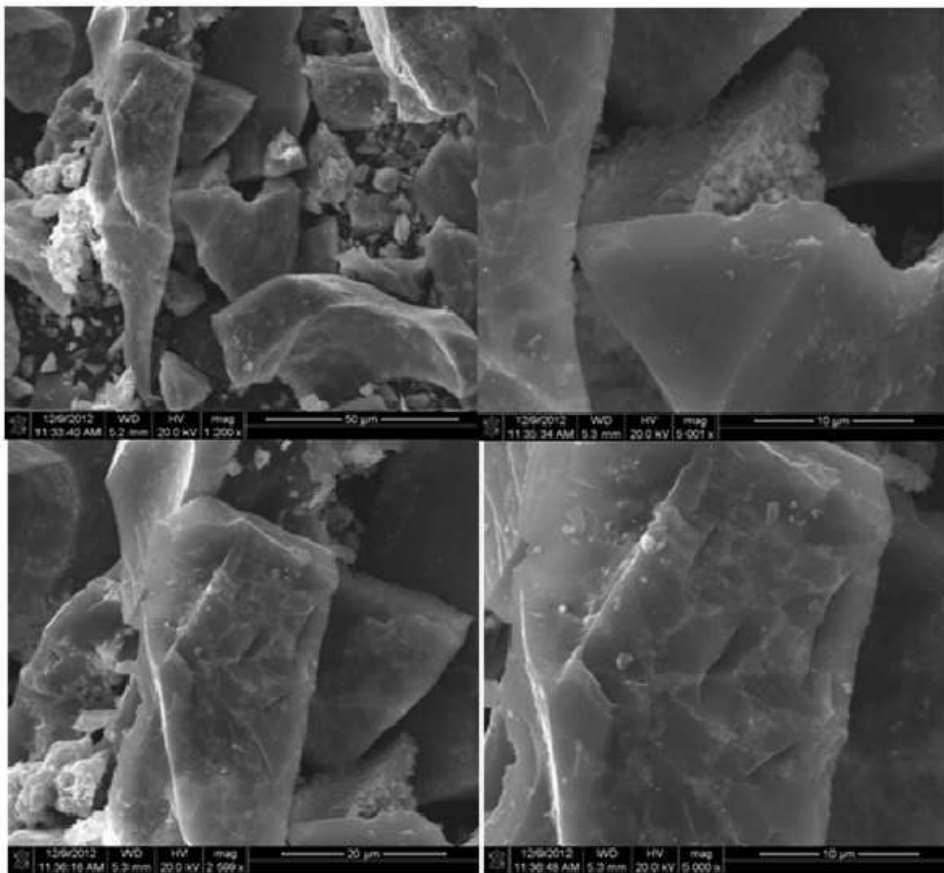
도면14



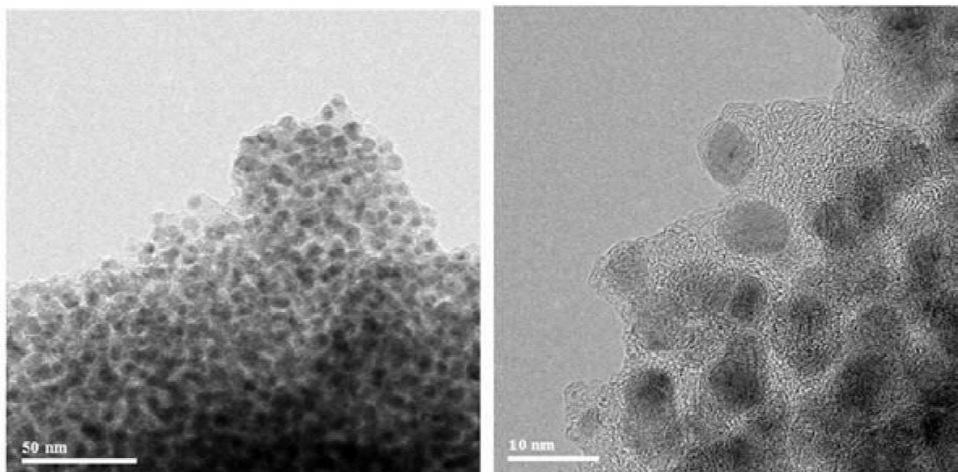
도면15



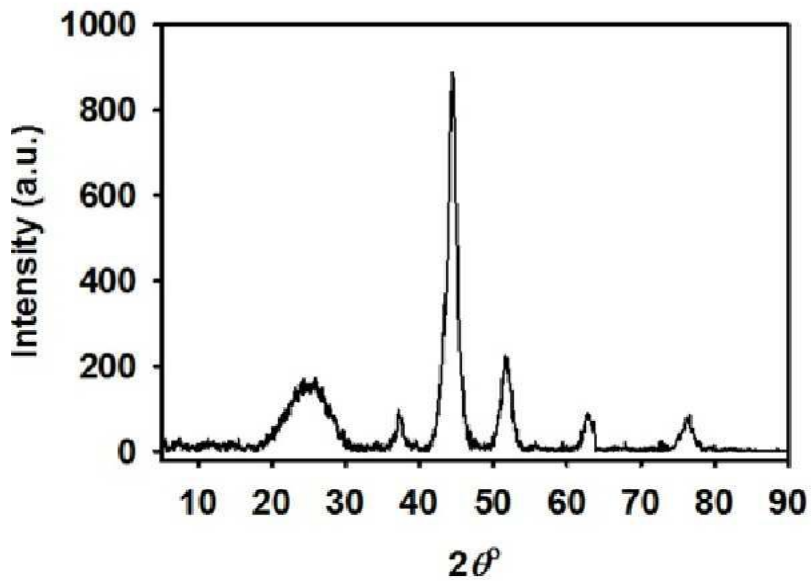
도면16



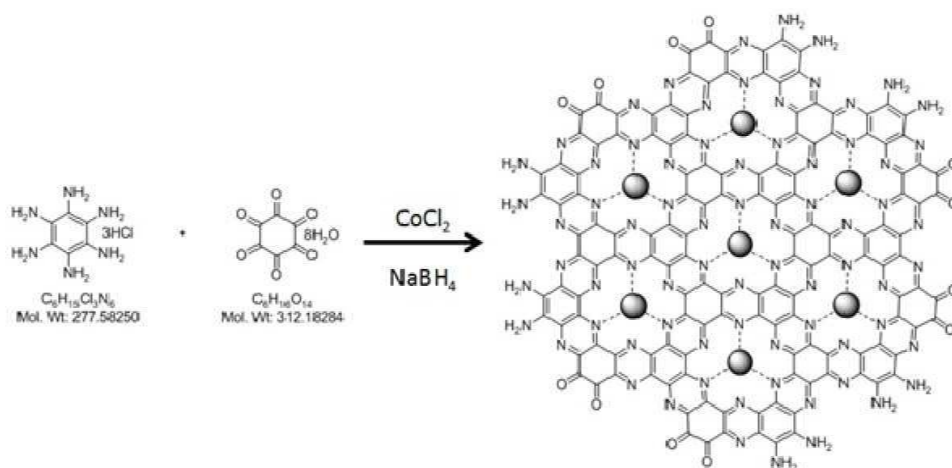
도면17



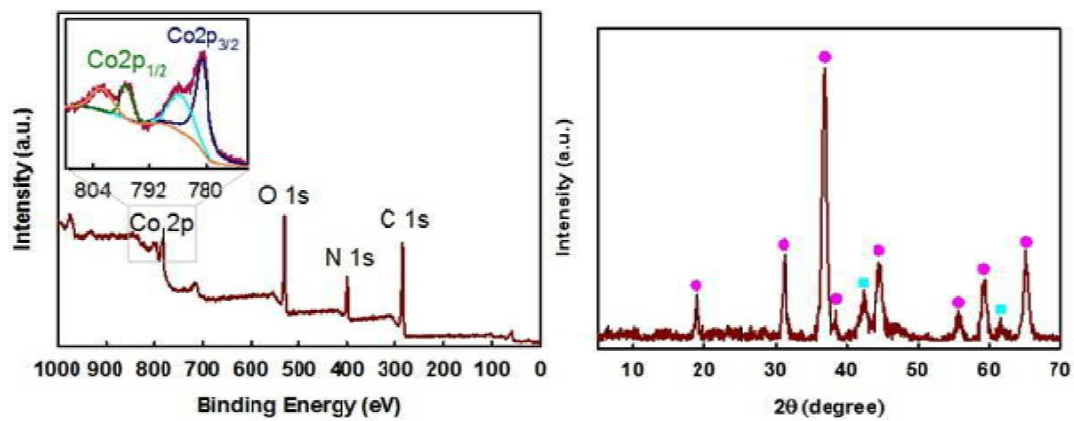
도면18



도면19



도면20



도면21

