



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0148941
(43) 공개일자 2023년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/16 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/16 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0047943

(22) 출원일자 2022년04월19일

심사청구일자 2022년04월19일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

백성현

서울특별시 양천구 목동서로 38 목동1단지아파트 107-306

고요한

경기도 시흥시 신천로44번길 17, 102동 110호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

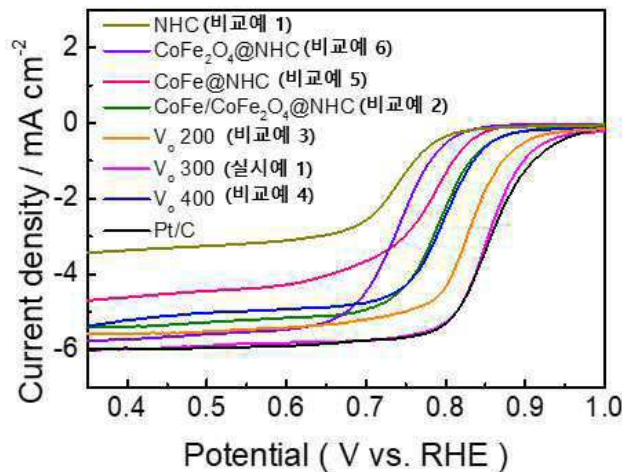
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 산소 환원 및 발생 반응에 향상된 활성을 갖는 산소 결합이 유도된 코발트 철 합금 및 코발트 철 산화물 복합체 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 촉매

(57) 요약

본 발명은 산소 발생 및 환원 반응용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체 멜라민-폼알데하이드(Melamine-Formaldehyde resin, MF) 수지, 도파민, 코발트 전구체 및 철 전구체를 열처리 및 환원처리하는 공정을 통하여, 코발트철합금 및 코발트철 산화물을 포함하되, 상기 코발트철 산화물의 산소결핍을 유도하여 높은 산소 발생 및 환원 반응에 대한 활성을 갖도록 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 31/28 (2013.01)
B01J 35/02 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
H01M 4/9008 (2013.01)

(72) 발명자

민정석

인천광역시 계양구 효서로303번길 20, 2동 1004호

김규태

서울특별시 영등포구 도영로 2-5, 102-103

이예은

서울특별시 종로구 종로35가길 13, 3층

안혜린

인천광역시 미추홀구 소성로 16, 1019호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345346415
과제번호	2021R1A6C101A404
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177485
과제번호	P0017363
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명	기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국석유화학협회
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 구체 멜라민-폼알데하이드(MF), 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 염기성 용액에 용해시켜 구체 멜라민-폼알데하이드의 표면에 폴리도파민(PDA), 코발트 및 철이 코팅된 CoFe/PDA@MF 을 제조하는 단계;
- (b) 상기 CoFe/PDA@MF 를 열처리하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물을 포함한 $\text{CoFe/CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$ 을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 $\text{CoFe/CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$ 를 환원처리 하여 산소 결핍이 유도된 $\text{V}_0\text{-CoFe/CoFe}_2\text{O}_{4-x}\text{@NHC}$ 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 염기성 용액은 pH가 7.5 내지 9.5 인 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 코발트 전구체는 $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 및 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상이고,

상기 철 전구체는 FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 및 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 코발트 전구체와 철 전구체의 총 양은 0.15 내지 0.45 mmol인 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (b)단계의 열처리는 700 내지 850 °C 온도 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계는 $\text{CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NHC}$ 을 200 °C 이상 400 °C 이하의 온도 범위에서 열처리하여 산소 결핍이 유도된 $\text{V}_0\text{-CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_{4-x}@\text{NHC}$ 촉매를 제조하는 것을 특징으로 하는, 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 선택되는 어느 한 항의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 구체 멜라민-폼알데하이드(Melamine-Formaldehyde resin, MF) 수지, 도파민, 코발트 전구체 및 철 전구체를 열처리 및 환원처리하는 공정을 통하여, 코발트철합금 및 코발트철 산화물을 포함하되, 상기 코발트철 산화물의 산소결핍을 유도하여 높은 산소 발생 및 환원 반응에 대한 활성을 갖도록 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료에 대한 높은 의존도로 인해 환경오염이 심각해짐에 따라 지속 가능하고 친환경적인 에너지 전환 및 저장에 대한 기술 개발이 매우 중요해지고 있다. 특히 연료전지, 금속공기전지 등 친환경적이면서 높은 에너지 밀도를 갖는 산소 발생 및 환원 반응을 기반으로 한 에너지 변환 및 저장장치에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 산소 발생 및 환원 반응은 다수의 전자 전달이 수반되는 느린 반응이기 때문에 이를 극복하기 위한 촉매 개발이 필수적이다.

[0003] 현재까지 사용되고 있는 대표적인 촉매는 백금, 루테튬을 기반으로 한 귀금속 촉매를 사용했으나 가격이 매우 비싸고 안정성이 낮다는 한계를 가지고 있다. 따라서 귀금속 기반 촉매를 대체하기 위해 매장량이 풍부하고 저렴한 전이금속 기반의 산소 발생 및 환원 반응용 촉매 개발이 시급하다.

[0004] 다양한 전이금속 중 코발트, 철을 기반으로 한 산화물은 높은 안정성과 다양한 산화가를 갖기 때문에 산소 발생 및 환원 반응용 촉매로 많은 연구가 진행 중이다. 하지만 코발트, 철 기반 산화물의 낮은 전기 전도성은 전기화학 촉매로 사용하기 위해 보완이 필요하다.

[0005] 이를 위하여, 코발트, 철 기반 산화물에 이중원자가 도핑된 탄소지지체를 도입하거나 코발트, 철 기반 산화물에 산소 결핍을 유도하여 개선할 수 있다. 이중원자가 도핑된 탄소 지지체를 통해 코발트, 철 산화물의 낮은 전기 전도성을 보완해 줄 수 있고, 코발트, 철 기반 산화물에 산소 결핍을 유도함으로써 전자의 균형을 무너뜨려 반응물의 흡착 조건을 최적화하고 산소 발생 및 환원 반응성을 증대시켜 전기화학적 활성을 향상할 수 있다. 따라서 이러한 후처리를 통해 전이금속 기반 산화물의 산소 발생 및 환원 반응에 대한 활성 및 안정성을 확보하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 일 예로, One-Pot Synthesis of $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles Supported on NDoped(ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 3, 3556-3564)에서는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)에 대한 촉매로서, $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{N-Graphene}$ 촉매를 개시하고 있다. 상기 촉매는 그래핀 옥사이드, 도파민, Co^{2+} 및 Fe^{3+} 로부터 $\text{Fe}/\text{Co-PDA-GO}$ 전구체를 제조한 후 이를 열처리함으로써, 질소가 도핑된 그래핀과 $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 가 결합된 $\text{Co}/\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{N-Graphene}$ 촉매를 제조한 것으로서, 종래 CoFe_2O_4 의 낮은 전기 전도성을 N가 도핑된 그래핀 및 Co가 보완하여 ORR 및 OER의 촉매 활성을 향상시키고 있다.

[0007] 그러나 상기 선행문헌을 포함해 현재까지 전이금속산화물의 전기 전도성을 높이기 위한 다양한 연구가 진행 중이지만 더욱 개선된 산소 발생/환원 반응용 촉매에 대한 새로운 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) One-Pot Synthesis of Co/CoFe₂O₄ Nanoparticles Supported on NDoped(ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 3, 3556-3564)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 창작된 것으로서, 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지, 도파민, 코발트 전구체 및 철 전구체로부터 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트 철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트 철 산화물 촉매(V_0 -CoFe/CoFe₂O_{4-x}@NHC)를 제조하여 산소 발생 및 환원 반응 활성을 향상시키는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [0010] 또한 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 산소 발생 및 환원 반응용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 구체 멜라민-폼알데하이드(MF), 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 염기성 용액에 용해시켜 구체 멜라민-폼알데하이드의 표면에 폴리도파민(PDA), 코발트 및 철이 코팅된 CoFe/PDA@MF을 제조하는 단계; (b) 상기 CoFe/PDA@MF을 열처리하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물을 포함한 CoFe/CoFe₂O₄@NHC을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 CoFe/CoFe₂O₄@NHC를 환원처리 하여 산소 결핍이 유도된 V_0 -CoFe/CoFe₂O_{4-x}@NHC 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0012] 일 실시예로, 상기 (a) 단계의 염기성 용액은 pH가 7.5 내지 9.5 일 수 있고, 상기 코발트 전구체는 $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 및 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 상기 철 전구체는 FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 및 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 코발트 전구체와 철 전구체의 총 양은 0.15 내지 0.45 mmol일 수 있다.

- [0013] 일 실시예로, 상기 (b)단계의 열처리는 700 내지 850 °C 온도 범위에서 수행할 수 있다.

- [0014] 일 실시예로, 상기 (c) 단계는 CoFe/CoFe₂O₄@NHC을 200 °C 이상 400 °C 미만의 온도 범위에서 열처리하여 산소 결핍이 유도된 V_0 -CoFe/CoFe₂O_{4-x}@NHC 촉매를 제조할 수 있다.

- [0015] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 방법에 따르면, 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물 촉매를 수소/아르곤 기체 분위기에서 환원반응을 수행함으로써, 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트철 산화물 촉매를 제조할 수 있다.

- [0017] 또한, 상기 제조된 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트 철 산화물 촉매는 기존의 코발트, 철 산화물에 비해 전도성이 향상되고 표면적이 우수해 산소 발생 및 환원 반응에 대한 전기화학적 활성이 증가한다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지에 대한 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 1에 따라 제조된 CoFe/PDA@MF을 주사전자현미경(SEM)로 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명의 비교예 2의 촉매(CoFe/CoFe₂O₄@NHC)를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 4는 본 발명의 비교예 2의 CoFe/CoFe₂O₄@NHC 촉매의 원소분포를 분석한 사진이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2, 비교예 5 및 비교예 6의 X-선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다.

도 6는 본 발명의 실시예 1, 비교예 2 내지 4의 X-선 회절패턴(XRD)을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 촉매의 산소 환원 반응에 대한 전기화학적 활성을 회전원판전극(RDE)으로 측정한 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 촉매의 산소 발생 반응에 대한 전기화학적 활성을 회전원판전극(RDE)을 이용하여 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0020] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 발명에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명에 따른 산소 발생 및 환원 반응용 촉매 및 그 제조방법을 상세히 설명하도록 한다.
- [0023] 본 발명은 일 측면으로, (a) 구체 멜라민-폼알데하이드, 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 염기성 용액에 용해시켜 구체 멜라민-폼알데하이드(MF)의 표면에 폴리도파민(PDA), 코발트 및 철이 코팅된 CoFe/PDA@MF을 제조하는 단계; (b) 상기 CoFe/PDA@MF를 열처리하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트 철 합금/코발트 철 산화물을 포함한 CoFe/CoFe₂O₄@NHC를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 CoFe/CoFe₂O₄@NHC를 환원 처리 하여 산소 결핍이 유도된 V_o-CoFe/CoFe₂O_{4-x}@NHC 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 본 발명에 따른 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트 철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트 철 산화물의 산소 발생 및 환원 반응용 촉매의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계는 구체 멜라민-폼알데하이드, 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 염기성 용액에 용해시켜 구체 멜라민-폼알데하이드(MF)의 표면에 폴리도파민(PDA) 및 CoFe가 코팅된 CoFe/PDA@MF을 제조하는 단계이다.
- [0026] 구체적으로는 구체 MF 수지, 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 염기성 용액에 용해시켜 구체 MF 수지 위에 코발트, 철을 코팅함과 함께 도파민을 중합하여 폴리도파민(PDA)을 형성함으로써, CoFe/PDA@MF를 제조하는 단계로, 상기 코발트 및 철은 이온형태로 존재한다.
- [0027] 상기 구체 멜라민-폼알데하이드(MF)는 일반적으로 시판되는 MF 또는 제조하여 사용할 수 있고, 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 일 예로서 멜라민, 폼알데하이드, 계면활성제 및 산 촉매제를 증류수에 용해시켜 구체 멜라민-폼알데하이드 수지를 제조할 수 있다.
- [0028] 구체적으로 증류수 100 mL에 멜라민 1.2 내지 2 g, 폼알데하이드 4.5 mL, 산 촉매제인 Formic acid 120 내지 150 μ m 및 계면활성제를 용해시킨 후, 50 °C 내지 80 °C에서 가열한 후 상온에서 냉각하고 세척 및 건조하여 구체 멜라민-폼알데하이드 수지를 제조할 수 있다.
- [0029] 이때, 상기 계면활성제 역할은 L-lysine, Sodium dodecyl sulfate(SDS), Polyvinylpyrrolodone(PVP), 및 Polyvinyl alcohol(PVA)중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 L-lysine을 사용한다.
- [0030] 상기 (a)단계에 있어서 상기 염기성 용액의 pH는 7.5 내지 9.5로, pH가 7.5 미만인 경우 도파민 코팅 반응이 일어나지 않을 수 있고, 9.5를 초과하는 경우 도파민이 과하게 코팅되어 활성에 부정적인 영향을 미치는 문제가 있을 수 있기 때문에, 바람직하게는 pH 8.5 일 수 있다. 상기 염기성 용액은 pH 7.5 내지 9.5를 만족하며, 구체 멜라민-폼알데하이드, 도파민 전구체, 코발트 전구체 및 철 전구체를 용해할 수 있는 용액의 경우 제한없이 사용될 수 있고, 일 예로, Tris HCl일 수 있다.

- [0031] 상기 코발트 전구체는 $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 및 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 상기 철 전구체는 FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 및 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 코발트 전구체는 $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 이고, 철 전구체는 $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 이다.
- [0032] 상기 (a)단계는 상온에서 이루어질 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일 실시예로서, 상기 (a) 단계에서, 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지 0.1 내지 0.5 g에 대해, 도파민은 0.3 내지 0.7 g, 그리고 코발트 전구체와 철 전구체의 총 양은 0.15 내지 0.45 mmol를 사용할 수 있으나, 가장 바람직하게는 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지는 0.1 내지 0.3 g, 도파민의 양은 0.3 내지 0.5 g, 그리고 금속 전구체의 총 양은 0.15 내지 0.35 mmol을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 코발트 전구체는 철 전구체의 몰 함량에 대해 약 0.05 내지 0.1의 mmol 함량으로 포함된다.
- [0034] 또한, 상기 (a) 단계에서 얻어진 CoFe/PDA@MF 는 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있고, 불순물 제거는 통상적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 CoFe/PDA@MF 를 열처리하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물을 포함한 $\text{CoFe/CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$ 를 제조하는 단계이다.
- [0036] 구체적으로, 상기 (b)단계는 상기 (a)단계에서 제조된 CoFe/PDA@MF 를 비활성 가스 분위기 하에 열처리 하되, 먼저 비활성 가스를 흘려주어 다른 반응이 일어나지 않는 상태로 만들어 준 다음 700 ~ 850 °C에서 열처리를 수행할 수 있으며, 상기 비활성 가스는 아르곤, 질소 등으로 특정 물질로 제한되지 않으나 아르곤 기체일 수 있다.
- [0037] 상기 열처리 온도가 700 °C미만인 경우 금속산화물 형성이 안되는 문제가 있을 수 있고, 850 °C를 초과할 경우 탄소격자가 파괴되어 활성에 부정적인 영향을 미치는 문제를 유발할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, (c) 단계는 상기 $\text{CoFe/CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$ 를 환원처리 하여 산소 결핍이 유도된 $\text{V}_o\text{-CoFe/CoFe}_2\text{O}_{4-x}\text{@NHC}$ 촉매를 제조하는 단계이다.
- [0039] 구체적으로, 상기 (c) 단계는 $\text{CoFe/CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$ 에 비활성 가스를 흘려주어 다른 반응이 일어나지 않는 상태로 만들어 준 다음 아르곤 기체 분위기 하에서 200 °C 이상 400 °C 미만으로 승온하여 상기 승온된 온도에서 수소/비활성 기체 분위기로 열처리에 의한 환원처리 하여 CoFe_2O_4 의 산소 결핍이 유도된 $\text{V}_o\text{-CoFe/CoFe}_2\text{O}_{4-x}\text{@NHC}$ 촉매를 제조한다.
- [0040] 상기 열처리 온도가 200 °C미만인 경우, CoFe_2O_4 의 산소 결핍을 충분히 유도할 수 없고, 400 °C를 초과할 경우, CoFe_2O_4 의 구조가 무너져 산소 환원 및 발생에 대한 촉매활성을 나타낼 수 없다. 바람직하게는 열처리 온도는 250 ~ 350 °C이다.
- [0041] 상기 열처리에 의한 환원처리 시간은 환원이 충분히 이루어질 수 있도록 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로 1 내지 3 시간동안 진행될 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 (c)단계의 비활성 가스는 아르곤, 질소 등으로 특정 물질로 제한되지 않으나 아르곤 기체일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 높은 산소 발생 및 환원 반응에 대한 활성을 갖는 촉매를 제공할 수 있다.
- [0044] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] **실시예 1**
- [0046] 단계 (a): 100 mL 증류수에 멜라민 1.6 g 과 폼알데하이드 4.5 mL, L-lysine 0.5 g 및 Formic acid 135 μL 를 넣고 500 rpm으로 2 시간 동안 60 °C로 중합반응을 시켜 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지를 제조한다.
- [0047] 상기 제조된 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지를 상온에서 냉각시킨 후 증류수와 에탄올을 1:1로 섞은 용액을 이용하여 8000 rpm으로 5회 원심분리기로 분리시켜준 뒤, 50 °C에서 12 시간 건조시킨다. 이 후 상기 구체 멜라

민-폼알데하이드(MF) 수지 0.2 g, 도파민(DA) 0.4 g, $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 0.0198 g 및 $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 0.045 g을 pH 8.5 Tris-HCl buffer solution 40 mL에서 550 rpm으로 24 시간동안 중합 반응을 시켜 CoFe/PDA@MF를 얻는다.

[0048] 단계 (b): 상기 얻은 CoFe/PDA@MF를 증류수를 이용하여 8000 rpm으로 3회 원심분리기로 분리시켜준 뒤, 50 °C에서 12 시간 건조시킨다. 이어서, 튜브퍼니스에 아르곤기체로 1시간 흘려준 뒤 승온속도 3 °C/min으로 800 °C에서 3 시간동안 열처리해준다. 이를 통해 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물 촉매($\text{CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$)를 얻는다.

[0049] 단계 (c): 상기 제조된 CoFe/CoFe₂O₄@NHC를 튜브퍼니스에서 아르곤 기체를 1시간동안 흘려준 후 승온속도는 10 °C/min으로 300 °C까지 승온시켜준 후 수소/아르곤 기체를 2 시간 동안 흘려주어 환원시켜 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트철 산화물 촉매($\text{V}_0\text{-CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_{4-x}\text{@NHC}$)를 얻는다.

[0050] 비교예 1

[0051] 상기 단계 (a)에서 $\text{CoCl}_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 과 $\text{FeCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$ 를 넣지 않고 단계 (c)를 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여, 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소(NHC) 촉매를 제조하였다.

[0052] 비교예 2

[0053] 상기 단계 (c)를 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/코발트철 산화물 촉매($\text{CoFe}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$)를 수득하였다.

[0054] 비교예 3

[0055] 상기 단계 (c)에서 열처리를 200 °C에서 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트철 산화물 촉매를 수득하였으며, V₀ 200로 표시하였다.

[0056] 비교예 4

[0057] 상기 단계 (c)에서 열처리를 400 °C에서 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금/산소 결핍이 유도된 코발트철 산화물 촉매를 수득하였으며, V₀ 400로 표시하였다.

[0058] 비교예 5

[0059] 상기 실시예 1의 단계 (c)에서 열처리를 500 °C에서 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여 속이 빈 구체 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 합금을 포함한 촉매(CoFe@NHC)를 수득하였다.

[0060] 비교예 6

[0061] 상기 단계 (b)에서 열처리를 공기 분위기에서 실시한 것과 단계 (c)를 수행하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여 속이 빈 구형 구조를 갖는 질소가 도핑된 탄소 및 코발트철 산화물 촉매($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@NHC}$)를 수득하였다.

[0062] 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지의 SEM 관찰

[0063] 상기 실시예 1 촉매 제조에 있어서, (a) 단계에서 제조된 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지의 구조와 크기를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 도 1에 나타내었다.

[0064] 도 1에 의하면 MF 구체의 지름은 약 1.25 μm 정도이고 균일하게 합성되었다는 것을 알 수 있다.

[0065] 구체 멜라민-폼알데하이드(MF) 수지의 SEM 관찰

[0066] 상기 실시예 1 촉매 제조에 있어서, (a) 단계에서 MF 구체에 코발트 이온, 철 이온이 코팅됨과 동시에 도파민이 중합 반응된 CoFe/PDA@MF를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하여 도 2에 나타내었다.

[0067] 상기 도 1과 비교하였을 때, 지름은 약 1.65 μm로 0.4 μm정도 증가하였고 표면 또한 바뀌었다. 이를 통해 도파

민, 코발트, 그리고 철이 코팅되었음을 알 수 있다.

[0068] **CoFe/CoFe₂O₄@NHC의 구조 및 원소분포 분석**

[0069] 상기 제조된 CoFe/CoFe₂O₄@NHC(비교예 2)의 구조와 원소 분포를 투과 전자 현미경(JEOL, JEM2100F)으로 관찰하고 이를 도 3에 나타내었다.

[0070] 또한, 상기 CoFe/CoFe₂O₄@NHC(비교예 2)의 원소분포를 주사 전자 현미경-X선 분광 분석(SEM-EDS)으로 분석하여 도 4에 나타내었다.

[0071] 도 3에 의해 CoFe/CoFe₂O₄@NHC가 속이 빈 구체 구조라는 것을 알 수 있고, 도 4를 통해 CoFe/CoFe₂O₄@NHC는 코발트, 철, 질소, 산소, 탄소가 균일하게 분포되어 있고, 코발트 : 철의 atomic %은 약 1 : 2의 비율을 가짐을 알 수 있다.

[0072] **XRD 분석**

[0073] 비교예 2, 5 및 6의 XRD 분석

[0074] 상기 제조된 비교예 2(CoFe/CoFe₂O₄@NHC), 비교예 5(CoFe@NHC) 및 비교예 6(CoFe₂O₄@NHC) 촉매를 X선 회절분석기(RIGAKU, D/MAX 2200V/PC)로 분석하여 도 5에 나타내었다.

[0075] 도 5에 의하면 비교예 2(CoFe/CoFe₂O₄@NHC)는 코발트철 합금과 코발트철 산화물의 결정 구조를 갖는 합금과 산화물의 복합체이고, 비교예 5(CoFe@NHC)는 코발트철의 합금이며, 비교예 6(CoFe₂O₄@NHC)은 코발트철의 산화물이 형성되었음을 알 수 있다.

[0076] **실시예 1과 비교예 2 내지 4의 XRD 분석**

[0077] 도 6은 실시예 1과 비교예 2 내지 4에 대한 X-선 회절패턴(XRD)으로, CoFe/CoFe₂O₄@NHC를 환원하는 온도에 따른 산소결핍 유도 정도를 나타낸다.

[0078] 도 6(a)를 통해, CoFe/CoFe₂O₄@NHC에 대한 환원처리 온도가 증가함에 따라 CoFe₂O₄(약 36°)의 피크가 왼쪽으로 이동했음을 알 수 있고, 도 6(b)의 상기 XRD에 대한 패턴 확대분을 비교했을 때, CoFe₂O₄의 피크가 온도가 증가함에 따라 왼쪽으로 이동한 것은 산소 결핍이 유도되면서 코발트와 철이 환원되고, 이에 전자밀도가 높아져 반발력으로 인해 격자 간격이 증가했음을 의미한다.

[0079] 반면, 도 6의 비교예 4(V_o 400)의 경우, CoFe₂O₄의 피크가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 400 °C의 높은 온도로 인해 CoFe₂O₄의 구조가 무너지고 있기 때문이다.

[0080] **SEM-EDS 및 ICP-MS 분석**

[0081] 상기 제조된 실시예 1 및 비교예 2 내지 4 촉매의 환원 온도에 따른 산소결핍 유도 정도를 알아보기 위하여, 주사 전자 현미경-X선 분광 분석(SEM-EDS) 및 유도 결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 통해 원소 비율을 분석하여 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1

[0082]

Samples	환원온도 (°C)	Atomic %				
		Co	Fe	C	N	O
비교예 2 (CoFe/CoFe ₂ O ₄ @NHC)	-	0.32	0.60	91.72	1.81	5.54
비교예 3(V _o 200)	200	0.51	0.98	91.32	2.18	5.01
실시예 1(V _o 300)	300	0.68	1.31	91.83	2.75	3.43
비교예 4(V _o 400)	400	1.26	2.02	92.39	3.28	1.05

표 2

Samples	환원온도 (℃)	weight %
		0
비교예 2(CoFe/CoFe ₂ O ₄ @NHC)	-	7.17
비교예 3(V ₀ 200)	200	6.31
실시예 1(V ₀ 300)	300	4.20
비교예 4(V ₀ 400)	400	1.34

상기 표 1의 SEM-EDS 및 표 2의 ICP-MS를 통해 환원 처리 온도가 증가함에 따라 산소의 비율이 감소하고 있음을 알 수 있다.

RDE를 통한 산소 환원/발생 반응의 전기 화학적 활성 분석

상기 제조된 실시예 1 및 비교예 1 내지 6 촉매의 산소환원반응 및 산소발생반응의 전기화학적 활성을 분석하기 위하여 하기 방법에 따라 RDE를 이용하여 전기화학적 활성을 측정하여 도 7 및 도 8에 나타내었다.

<RDE를 이용한 전기화학적 활성 측정방법>

바인더와 용매에 비율에 따라 전극의 활성이 달라질 수 있기 때문에 본 발명에서는 바인더로 Nafion을 사용했으며 Glass Carbon 전극 팁 위에 촉매 2 mg, 바인더 16 μ L, 이소프로필 알코올 100 μ L, 물 384 μ L로 일정하게 섞은 뒤 5 μ L만큼 올려 준 뒤 RDE를 이용하여 전기화학적 활성을 측정하였다.

이때 사용되는 작동 전극으로는 상기 촉매를 이용해 만든 전극 팁을 사용하며 상대전극으로는 백금, 기준 전극으로는 은-염화은을 사용한다. 활성을 확인하기 위한 측정에서 RDE의 회전 속도는 1600 rpm으로 정하여 측정한다.

구체적으로 포텐스스테이트(Potentiostat, Princeton Applied Research, VSP)를 이용하여 0.1 M의 수산화 칼륨 전해액에서 5 mV/s의 주사 속도로 RDE를 이용하여 산소 환원 반응을 분석하였다.

또한, 1.0 M의 수산화 칼륨 전해액에서 5 mV/s의 주사 속도로 RDE를 이용하여 산소 발생 반응을 분석하였다.

상기 방법에 따라 각각의 촉매(실시예 1 및 비교예 1 내지 6)에 대해 RDE로 측정한 산소환원반응 및 산소발생반응 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

도 7 및 도 8을 참조하면, 비교예 2(CoFe/CoFe₂O₄@NHC)의 개시 전위와 전류 한계 밀도가 금속 전구체를 코팅하지 않은 비교예 1에 비하여 높은 활성을 가지는 것으로 나타나는데, 이는 금속 전구체를 함께 넣어서 합성시킬 경우, 우수한 redox property를 갖는 추가적인 활성점이 제공되기 때문이다.

또한 실시예 1, 비교예 2 내지 3를 비교해 보면 환원 처리 온도가 증가함에 따라 산소 결핍량이 증가하고 이에 따라 활성이 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 산소 결핍이 전자의 불균형을 유도하고 반응물의 흡착 조건을 최적화하여 산소 환원 반응을 촉진시키기 때문이다. 또한, 산소 결핍으로 인해 코발트 철 산화물의 원자가띠와 전도 띠의 띠 간격이 감소하여 우수한 전기전도성을 가진다.

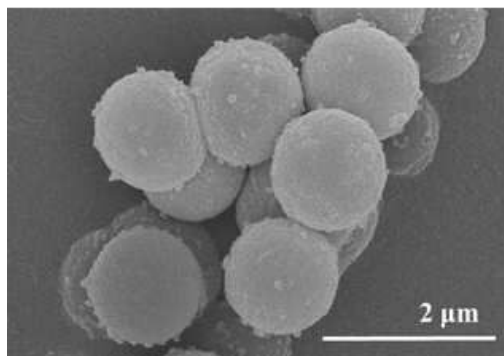
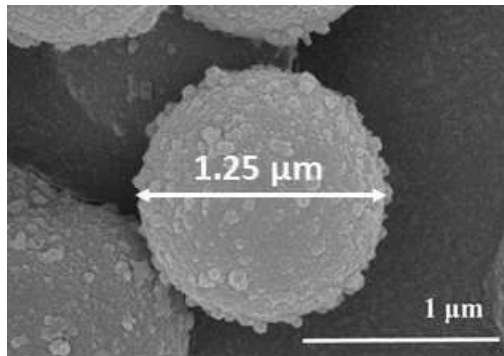
한편, 비교예 4의 경우, 높은 환원처리 온도에 의해 CoFe₂O₄의 구조가 무너짐에 따라 활성에 부정적인 영향을 미친다.

또한, 실시예 1, 비교예 2 내지 3 및 비교예 5 내지 6을 통해, CoFe₂O₄ 혹은 CoFe 합금이 각각 단일로 존재할 때 보다 복합체로 존재하였을 때 더욱 좋은 활성을 가짐을 알 수 있다.

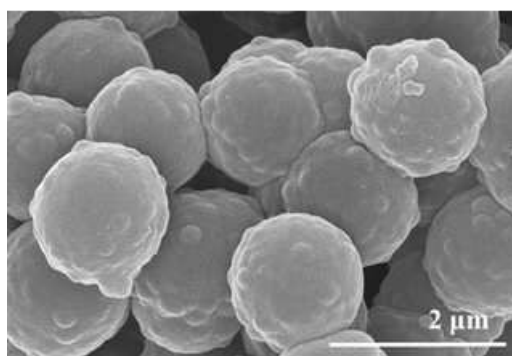
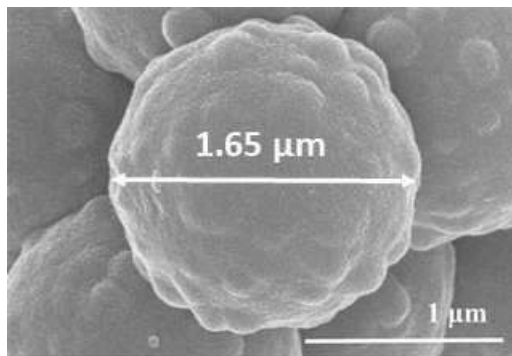
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

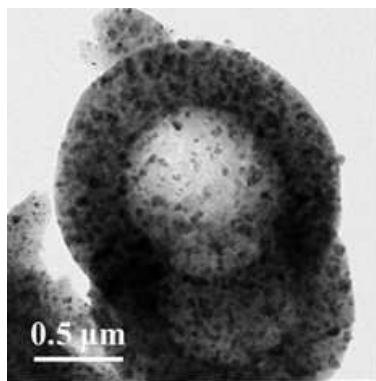
도면1



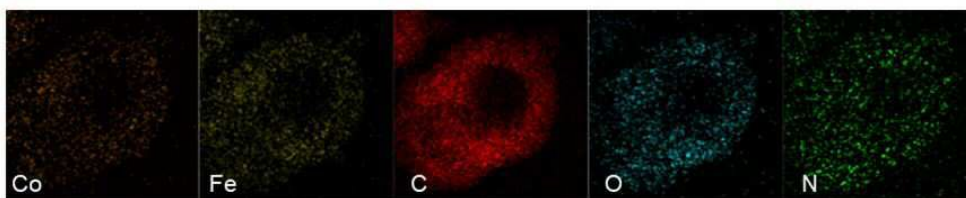
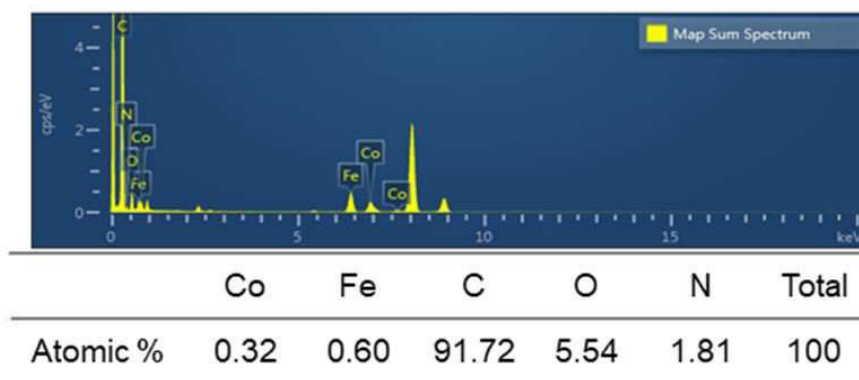
도면2



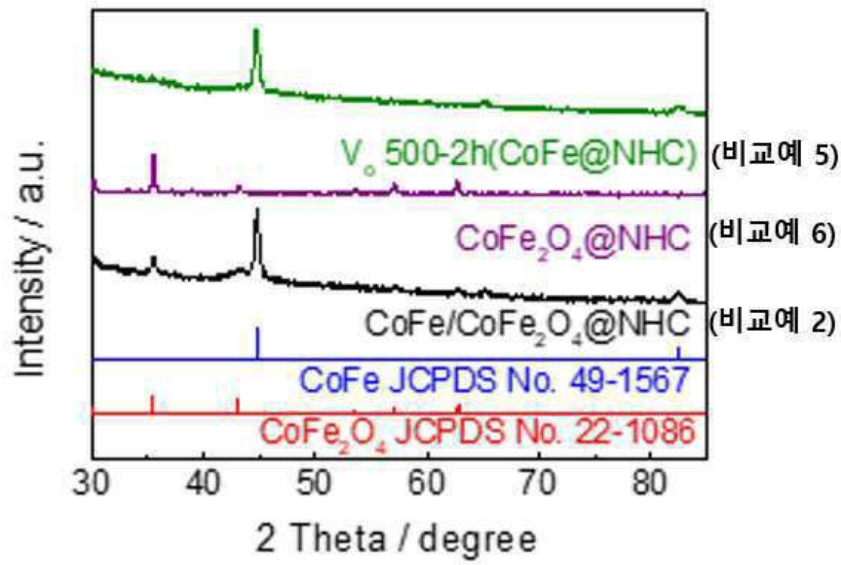
도면3



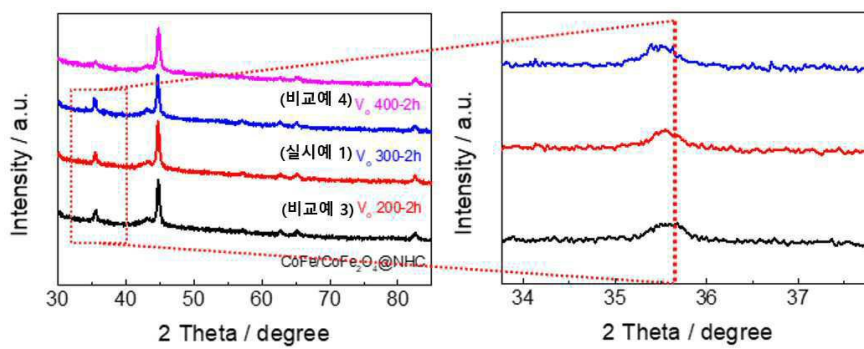
도면4



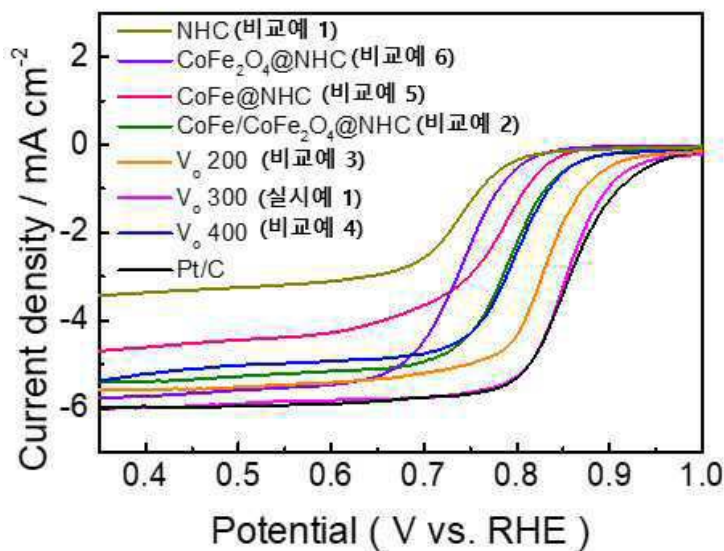
도면5



도면6



도면7



도면8

