(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월15일
(11) 등록번호 10-1785223
(24) 등록일자 2017년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/06 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 23/50* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
C08F 210/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/06 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0133792
(22) 출원일자 2016년10월14일
심사청구일자 2016년10월14일
(56) 선행기술조사문헌
Kie Yong Cho 외 6, Ionic block copolymer doped reduced graphene oxide supports with ultra-fine Pd nanoparticles: strategic realization of ultra-accelerated nanocatalysis, J. Mater. Chem. A, Vol.3,
Xiaoqing Huang 외 12, High-performance transition metal-doped Pt3Ni octahedra for oxygen reduction reaction, SCIENCE, Vol.348, pp.1230~1234(2015.06.12.)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤호규
서울특별시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 11동 205호
조계룡
서울특별시 성북구 화랑로 115-7, 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동건

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 서대종

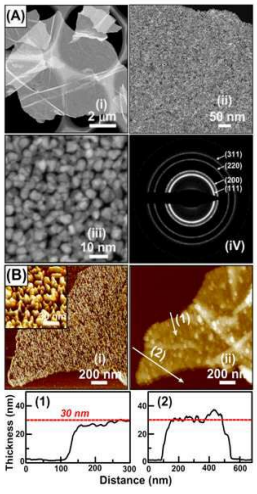
(54) 발명의 명칭 **다공성 금속 촉매 및 다공성 금속 촉매의 제조 방법**

(57) 요 약

그래핀 담지체는, 환원 그래핀 산화물층 및 상기 환원 그래핀 산화물층 표면에 코팅되고, 하기의 구조식 1로 표

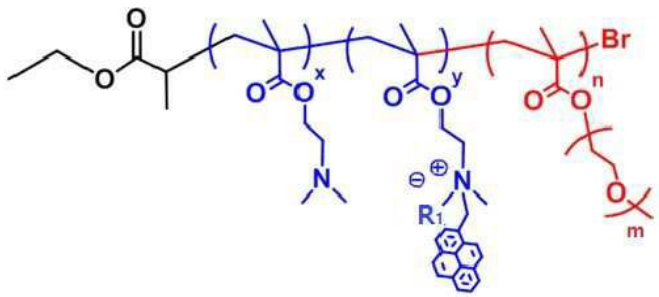
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



시되는 이온성 블록공중합체를 포함한다.

<구조식 1>



여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며, R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며, m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고, x 및 y 각각은 1이상의 정수이다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/40 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 23/50 (2013.01)
B01J 23/52 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 23/74 (2013.01)
B01J 37/0219 (2013.01)
C08F 210/10 (2013.01)

(72) 발명자
서흔영
서울특별시 강서구 화곡로63길 77, 녹십초훼미리타운 11동 402호

염용식
경기도 수원시 장안구 장안로18번길 29, 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 G01201506010215
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 바이오의료기기산업핵심기술개발사업
연구과제명 계면 초평활화를 위한 154 kV 초고압 전력케이블용 나노카본 기반 반도전 컴파운드 소재기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)경원소재
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

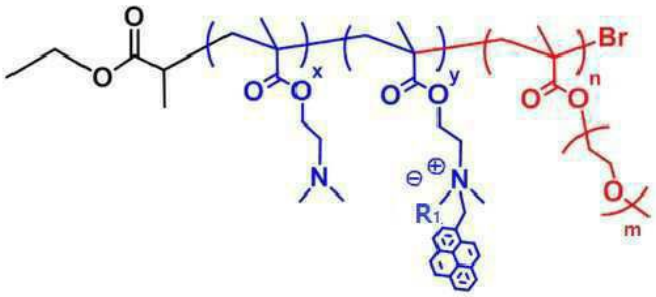
삭제

청구항 4

환원 그래핀 산화물층 및 상기 환원 그래핀 산화물층 표면에 코팅되고, 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체를 포함하는 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체; 및

상기 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체에 담지되고, 서로 연결된 전이 금속 나노 입자들 사이에 5 nm 이하의 평균 직경의 기공을 갖는 다공성 2차원 평면 구조 물을 포함하는 다공성 금속 촉매.

<구조식 1>



여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며,

m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고,

x 및 y 각각은 1이상의 정수임.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 전체 중량 대비 77.0 이상의 중량%를 갖는 것을 특징으로 다공성 금속 촉매.

청구항 7

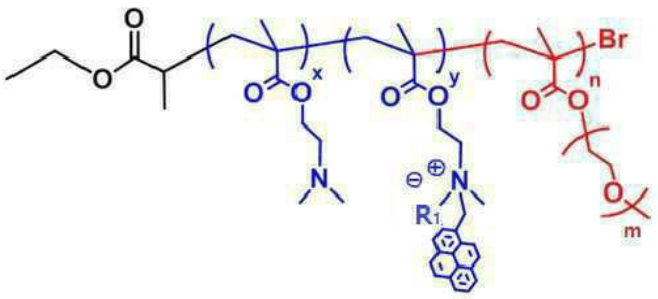
제5항에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 4.0 내지 6.0 nm 의 평균 직경을 갖는 것을 특징으로 다공성 금속 촉매.

청구항 8

환원 그래핀 산화물층 및 상기 환원 그래핀 산화물층 표면에 코팅되고, 하기의 구조식 2로 표시되는 이온성 블록공중합체를 포함하는 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체를 용매에 분산시켜 담지체 용액을 형성하는 단계; 및

상기 담지체 용액 내에, 구조 유도제 및 금속 나노 전구체 용액을 공급하여 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시켜, 서로 연결된 전이 금속 나노 입자들 사이에 5 nm 이하의 평균 직경의 기공을 갖는 다공성 2차원 평면 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 다공성 금속 촉매의 제조 방법.

<구조식2>



여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며,

m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고,

x 및 y 각각은 1이상의 정수임.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 구조 유도제는 벤조산(benzoic acid) 및 폴리비닐피로리딘(polyvinylpyrrolidine)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시키는 단계는 120 내지 150 °C의 온도에서 10분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 금속 나노 전구체에 포함된 금속 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 전구체는, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, Na_2PdCl_4 또는 H_2PtCl_6 를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 금속 촉매 및 다공성 금속 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 다공성 금속 촉매 및 상기 다공성 금속 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 나노입자들은 유용하게 많이 연구 및 적용되고 있다. 특히 금속나노 입자가 갖는 촉매 작용을 응용하는 기술에 대한 연구 개발이 세계적으로 진행되고 있다. 이러한 촉매작용은 기체상태의 반응물뿐만 아니라 액체상의 반응물에 있어서도 효과적인 촉매작용을 일으킨다.

[0003] 현재까지의 연구에서 보고된 바로는 금속 나노입자의 촉매작용에 있어서 가장 중요한 요소는 금속 나노입자의 크기이며, 또 다른 요소로는 금속 나노입자의 형태와 촉매입자의 표면, 즉 결정면 등이 있다. 이러한 금속나노입자는 주로 독립적으로 촉매반응에 이용되거나 기반물질인 담지체에 담지시켜 적용하게 된다.

[0004] 독립적인 금속 나노입자가 촉매반응에서 주로 고르게 분산된 상태로 적용될 수 있다. 하지만 분산 안정도가 떨어지고 반응 과정에서 서로 응집되는 현상이 발생하여 상기 촉매작용에 영향을 미치는 중요한 요소들이 악화되는 경향을 보인다.

[0005] 반면, 기반물질의 담지체에 금속 촉매를 담지시키는 경우, 기반물질 내부에 금속 나노 파티클들 간의 분산도가 높고 안정성 또한 높고 구조적으로 이차원 또는 삼차원 구조를 가짐으로써 반응물과의 상호작용을 높여 반응물의 금속촉매로의 확산 효과를 기대할 수 있으며, 기반물질은 주로 용매 내에서 이질적으로 존재하기 쉬워 손쉽게 재사용가능한 장점을 가지고 있다. 하지만, 지나치게 많은 양의 촉매를 사용하게 만드는 단점이 있다. 이때 기반물질로 주로 이용되는 물질로는 카본계열의 카본블랙, 카본나노튜브, 그래핀 등이 있고 산화금속과 세라믹계열이 사용될 수 있으며 파이버 형태의 기반물질 또한 적용되고 있다.

[0006] 다양한 기반물질 중에서 특히 카본계열의 기반물질은 상대적으로 높은 전기전도도를 가지고 금속 촉매의 분산도를 유지시켜주며 내구성이 높은 특성을 가진다. 특히 그래핀 계열의 카본 기반물질은 2차원 구조를 가지고 있어 상기의 카본계열의 기반물질 중에서 가장 효과적인 기반물질로 알려져 있다.

[0007] 기존에 상용 연료전지용 전극 촉매는 1-5 ㎚ 크기의 백금 나노 파티클과 카본블랙이 주로 사용되고 있으나 촉매의 활성, 내구성 및 가격 등에 있어서 문제가 되고 있다. 이를 해결하기 위하여, 2차원 필름 형태를 가지는 다공성 백금 연료전지용 전극촉매 개발을 통하여 이러한 문제를 해결하였다.

[0008] 하지만, 2차원 필름 형태를 가지는 다공성 백금 연료전지용 전극 촉매 또한, 상용화된 전극 촉매의 문제점인 촉매의 낮은 활성, 약한 내구성 및 두꺼운 두께와 같은 문제를 여전히 가지고 있다.

[0009] 특히, 카본 지지체에 금속 나노 파티클들을 담지하는 카본 지지체 촉매의 경우, 상기 지지체가 약 80 중량%를 가진다. 카본 지지체의 중량비가 높을 경우 비효과적인 금속촉매의 계면 접촉에 의한 전극촉매의 낮은 촉매활성 및 카본 침식에 의한 낮은 내구성을 단점으로 가지고 있다.

본원의 선행기술문헌으로 대한민국 특허등록번호 제10-1503941호 (2015년 3월 12일 등록)가 공개되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 목적은 개선된 촉매 활성 및 내구성을 확보할 수 있는 다공성 금속 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 삭제

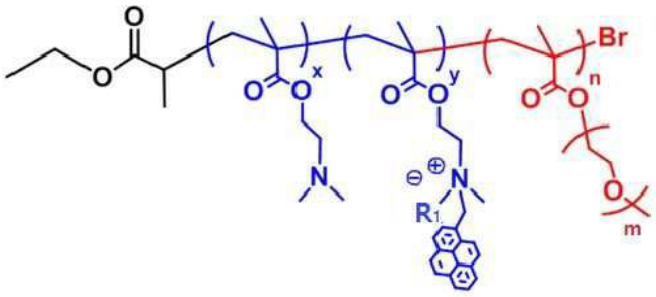
[0012] 삭제

[0013] 본 발명의 일 목적은 상기 다공성 금속 촉매를 용이하게 제조할 수 있는 다공성 금속 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 상기의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 담지체는, 환원 그래핀 산화물층 및 상기 환원 그래핀 산화물층 표면에 코팅되고, 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체를 포함한다.

[0015] <구조식 1>



[0016]

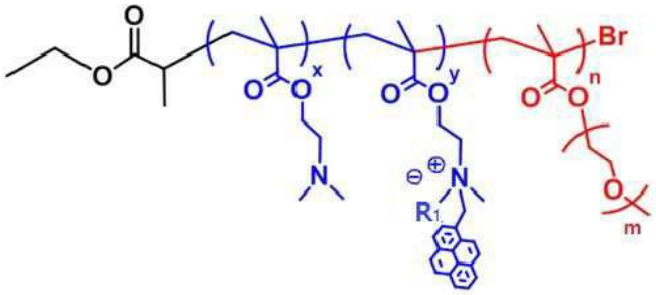
[0017] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0018] R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며, m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고, x 및 y 각각은 1이상의 정수이다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_1은 상기 환원 그래핀에 대하여 양이온-파이 결합 또는 파이-파이 결합과 같은 물리적 결합을 이룰 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 담지체의 합성 방법에 따르면, 환원 그래핀 산화물을 준비하고, 하기의 구조식 2로 표시되는 이온성 블록공중합체를 준비한다. 이후, 상기 환원 그래핀 산화물 및 이온성 블록공중합체를 용매에서 분산시켜, 상기 환원 그래핀 산화물로 이루어진 기재의 표면에, 이온성 블록공중합체를 코팅한다.

[0021] <구조식 2>



[0022]

[0023] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0024] R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며, m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고, x 및 y 각각은 1이상의 정수이다.

[0025] 본 발명은 상기의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속 촉매는 상기 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체에 담지된 금속 나노 입자들을 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 전체 중량 대비 77.0 이상의 중량%를 가질 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자들은 4.0 내지 6.0 nm 의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속 촉매의 제조 방법에 따르면, 상술한 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체를 용매에 분산시켜 담지체 용액을 형성한다. 이후, 상기 담지체 용액 내에, 구조 유도제 및 금속 나노 전구체 용액을 공급하여 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시킨다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 구조 유도제는 벤조산(benzoic acid) 및 폴리비닐피로리딘(polyvinylpyrrolidine)을 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시키는 공정은 120 내지 150 °C의 온도에서 10분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 전구체에 포함된 금속 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예항에 있어서, 상기 전구체는, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, Na_2PdCl_4 또는 H_2PtCl_6 를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 실시예들에 따르면, 다공성 전극촉매가 전이 금속의 나노 파티클 및 그래핀 담지체를 가지고 있으며 이때 그래핀 담지체가 20 중량% 이하의 중량비를 가지고 대부분이 전이 금속으로 이루어짐에 따라, 개선된 촉매 활성을 확보할 수 있다. 또한 서로 연결된 전이 금속의 나노 파티클들이 5 nm 이하의 평균 직경을 갖는 다공성 구조를 가지게 되며 이러한 특성은 반응 물질을 질량전달(mass-transfer)시켜 촉매 활성을 증대시킬 뿐만 아니라 3만 번의 반복 구동에도 불구하고 촉매의 구조 및 성능을 초기 대비 95%이상 유지하여 개선된 내구성을 확보할 수 있다.

[0035] 한편, 그래핀 담지체는 이온그룹을 가지는 블록공중합체에 해당하고 상기 다공성 금속 촉매를 제조할 때 구조 유도제를 추가함에 따라, 상기 다공성 금속 촉매가 2차원 필름 형태 및 다공성을 유지할 수 있을 뿐 아니라, 분자가의 전하 이동에 도움을 주고 금속 촉매를 그래핀 담지체에 고정시킴으로써 촉매특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 담지체에 담지된 다공성 백금 촉매에 대한 사진들 및 그래프들이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 백금 촉매를 이용한 전극에 대한 전류 밀도(j), 전기화학적 활성도(ECSA) 및 특정 활성도(SA)를 나타낸 그래프들이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 백금 촉매를 이용한 전극의 내구성을 알기 위한 전류밀도, 표준화된 전기화학적 활성도(normalized ECSA)에 대한 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0038] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0039] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

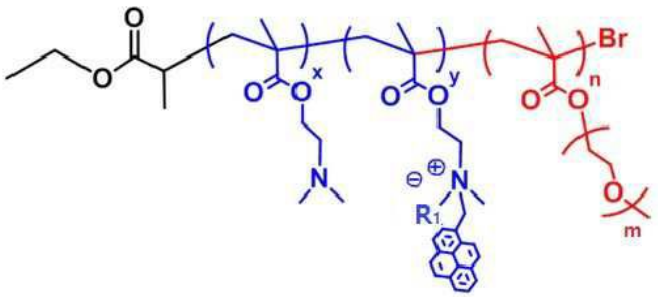
[0040] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0041] 그래핀 담지체

[0042] 본 발명의 실시예들에 따른 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체는 환원 그래핀 산화물층 및 상기 환원 그래

핀 산화물층 표면에 코팅되고, 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체를 포함한다.

[0043] <구조식 1>



[0044]

[0045] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0046] R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며, m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고, x 및 y 각각은 1이상의 정수이다.

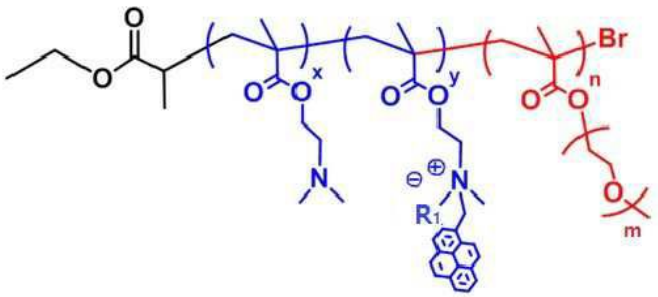
[0047] 이로써, 폴리에틸렌글리콜메틸메타아크릴레이트(PPEGMEA; 구조식 1의 붉은색 부분)가 금속 나노 파티클들을 유인할 수 있다. 이로써, 그래핀 담지체가 금속 나노 파티클을 담지하여 형성된 다공성 금속 촉매가 형성될 경우 상기 다공성 금속 촉매의 내구성이 향상될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_1은 상기 환원 그래핀에 대하여 양이온-파이 결합 또는 파이-파이 결합과 같은 물리적 결합을 이룰 수 있다. 이로써, 상기 이온성 블록공중합체 및 환원 그래핀 산화물층 사이의 계면에서, 상기 이온성 블록공중합체 및 환원 그래핀 산화물층에 견고하게 고정될 수 있다.

[0049] 그래핀 담지체의 형성 방법

[0050] 본 발명의 실시예들에 따른 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체의 형성 방법에 따르면, 환원 그래핀 산화물을 준비한다. 한편, 하기의 구조식 2로 표시되는 이온성 블록공중합체를 준비한다.

[0051] <구조식 2>



[0052]

[0053] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0054] R_1은 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며,

[0055] m은 10 내지 100 내의 수이며, n은 50 내지 500의 정수이고,

[0056] x 및 y 각각은 1이상의 정수이다.

[0057] 이후, 상기 환원 그래핀 산화물 및 이온성 블록공중합체를 용매에서 분산시켜, 상기 환원 그래핀 산화물로 이루어진 기재의 표면에, 이온성 블록공중합체를 코팅함으로써 담지용 그래핀 담지체를 합성한다.

[0058] 다공성 금속 촉매

[0059] 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 금속 촉매는, 상술한 그래핀 담지체 및 상기 그래핀 담지체에 담지된 금속 나노 입자들을 포함한다. 여기서, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo,

Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 금속 나노 입자는, 전체 금속 촉매 대비 77.0 이상의 중량%를 가질 수 있다. 상기 금속 나노 입자들의 중량비가 상대적으로 높음으로써, 상기 다공성 금속 촉매가 우수한 촉매 활성을 가질 수 있다. 또한, 상기 금속 나노 입자들이 상호 연결되며 5 nm 이하의 평균 직경을 갖는 다공성 구조를 가짐에 따라, 상기 다공성 금속 촉매가 증대된 활성 면적을 가져서 촉매 활성이 개선될 수 있다.

[0061] 다공성 금속 촉매의 제조 방법

[0062] 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 금속 촉매의 제조 방법에 있어서, 상술한 금속 나노 입자의 담지용 그래핀 담지체을 용매에 분산시켜 담지체 용액을 형성한다. 이후, 상기 담지체 용액 내에, 구조 유도제 및 금속 나노 전구체 용액을 공급하여 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시켜 다공성 금속 촉매를 형성한다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 구조 유도제는 벤조산(benzoic acid) 및 폴리비닐피로리딘(polyvinylpyrrolidine)을 포함할 수 있다. 상기 벤조산은 계면 링크제(interfacial linker)로서 기능한다. 즉, 상기 벤조산은 금속 나노 입자들을 상호 응집시켜, 상기 금속 나노 입자들이 응집된 응집물이 다양한 크기 분포를 가질 수 있다.

[0064] 한편, 상기 폴리비닐피로리딘은 구조 유도제로서, 상기 다공성 금속 촉매 내에 형성된 포어의 크기를 증대시킬 수 있다. 또한, 상기 폴리비닐피로리딘은 그래핀 담지체 상에 금속 나노 입자들이 조밀하게 부착되는 것을 억제한다. 나아가, 폴리비닐피로리딘은 금속 나노 입자들이 약 5 nm 의 평균 직격을 가질 수 있도록 한다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 담지체 용액, 구조 유도제 및 금속 전구체를 반응시키기 위하여, 상기 반응은 120 내지 150 °C의 온도에서 10분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0066] 또한, 상기 금속 나노 전구체에 포함된 금속 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 전구체는, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, Na_2PdCl_4 또는 H_2PtCl_6 를 포함할 수 있다.

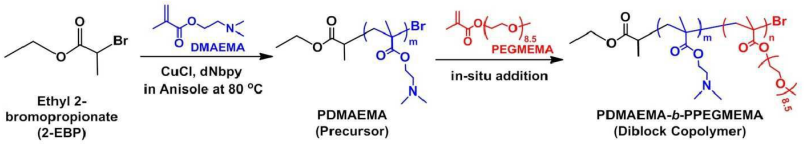
[0067] **합성예1. 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체의 합성**

[0068] a) 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트-b-폴리에틸렌글리콜메틸메타아크릴레이트(PDMAEMA-b-PPEGMEA) 블록공중합체의 합성:

[0069] 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PDMAEAM) 공중합체 합성을 위하여 50 mL 플라스크에 CuCl, (0.68 mmol, 62.1 mg), 엔아이솔 (8.3 mL), dNbpy (1.3 mmol,0.51 mg), 폴리메틸메타아크릴레이트 (0.5 mmol, 1 g), 그리고 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA) (15 mmol, 2.54 mL)를 Ar 가스를 흘려주면서 넣었다. 10분간 교반을 시킨 후 준비된 80 °C 오일 베스에 넣고 12 시간동안 반응을 보내고 난 후 ??78 °C로 온도를 떨어트려 반응을 멈추었다. 이로써, 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PDMAEAM)를 얻었다.

[0070] 이와 인시튜로, 폴리에틸렌글리콜메틸메타아크릴레이트를 첨가함으로써, 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트-b-폴리에틸렌글리콜메틸메타아크릴레이트(PDMAEMA-b-PPEGMEA) 블록공중합체를 얻었다.

[0071] <반응식 1>



[0072]

[0073] b) 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트-b-폴리에틸렌글리콜메틸메타아크릴레이트(PDMAEMA-b-PPEGMEA) 블록공중합체의 합성:

[0074] 피렌 기능기 도입은 아래의 반응식 2에 따라 진행하였다. 100 mL 플라스크에 PDMAEMA-b-PPEGMEA (0.5 g) 블록공중합체를를 넣고 DMF (9.6 mL)를 넣어서 30분동안 잘 녹인다. 1-(bromomethyl)pyrene (1-BMP, 0.16 g, 0.056

mM)를 넣고 70 °C 온도에서 24 시간동안 반응을 보냈다. DMF 용매를 제거 후 10 mL THF로 결과물을 녹인 후 200 mL의 핵산에 넣어서 침전물을 얻었다. 결과물은 상온에서 진공건조를 2일 동안 진행했다.

[0075] <반응식 2>



[0076]

[0077] **합성예2. 그래핀 담지체의 제조**

[0078] 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 그래핀 담지체는 아래와 같이 제조되었다.

[0079] 변형된 허머 방법(modified Hummer's method)에 따라 그래핀을 합성한 후, 상기 그래핀을 하드라진 모노하이드라이트(hydrazine monohydrate)와 약 80 °C의 온도에서 약 12시간동안 반응시켜 환원 그래핀 산화물을 얻었다. 상기 환원 그래핀 산화물은 NMP 용매에서 약 30 분동안 분산시켜 환원 그래핀 산화물 현탁액을 형성하였다. 이후, 상기 환원 그래핀 산화물 현탁액에 합성예1에서 합성한 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체를 추가하였다. 이후 초음파 공정을 통하여 이들을 약 20분간 분산시켰다. 이로써 이온성 블록공중합체가 환원 그래핀 산화물층 상에 코팅된 그래핀 담지체(ionic polymer coated graphene; IPG)가 형성되었다.

[0080] **실시예1 다공성 금속 촉매의 제조**

[0081] a) 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 그래핀 담지체 (0.4 mg, IPG)를 N,N-dimethylformamide(DMF, 13 mg) 용매 내에 초음파 분산시킨 후, 구조 유도제로서 벤조산(benzoic acit; BA, 10 mg) 및 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP, 85 mg)을 추가하였다. 이후, 상기 용액이 아이스 배쓰에 위치시키고 약 10분간 저은 후, 물에 분산되어있는 H_2PtCl_6 수용액(2 mL, 20 mM)을 용액에 첨가하고, 30분 동안 130 °C의 온도에서 반응을 수행하였다. 이후, 반응물이 포함된 용액을 아이스 배스 내에서 약 10분간 저어서, 반응 용액을 얻었다. 이후, 상기 반응 용액에 대하여, 정제, 침전, 여과 및 건조를 통하여 최종적으로 다공성 백금 촉매를 제조하였다.

[0082] **실시예1의 다공성 금속 촉매의 특성 평가**

[0083] 다공성 금속 촉매의 특성을 평가하기 위하여, 전기촉매 산소 환원 반응(electrocatalytic oxygen reduction reaction; ORR) 측정이 수행된다. 이때, 구동 전극으로 유리-카본 회전 디스크 전극(rotating disk electrode; RDE), 기준 전극으로 Ag/AgCl (3M KCl)전극 및 카운터 전극으로 백금 메쉬(1×1 cm^2)으로 구성된 삼전극 시스템을 이용한다. 촉매 용액은, 유리-탄소 전극 상에 캐스팅되어, 촉매 함량은, Pt/C(비교예1); ~13.9 μg/㎠, Pt/rGO (비교예2): ~6.7 μg/㎠, 및 MPt/IPG (실시예):~3.7 μg/㎠에 해당한다.

[0084] 다공성 금속 촉매들에 대하여 아래와 같은 특성들을 확인한다.

[0085] (1) 촉매의 전기화학적 활성도(electrochemical activity; ECSA)는 상온에서 0.1 M $HClO_4$ 용액에서 사이클 전압(CV), 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction; ORR) 편극화 곡선을 통하여 측정될 수 있다.

[0086] (2) K-L 방정식으로 측정된 운동 전류(i_K)를 이용하여 특정 활성도(specific activity; SA)를 측정한다.

[0087] (3) 질량 활성도(mass activity; MA)는 백금 질량으로부터 얻을 수 있다.

[0088] (4) 가속 내구성 테스트(accelarated durability test; ADT)는, 산소-포화 0.1 M $HClO_4$ 용액에서 0.6 및 1.1 V_{RHE} 조건에서 사이클 전압(CV) 및 산소 환원 반응 편극화(polarization) 곡선을 이용하여 수행될 수 있다.

[0089] (5) US DOE의 추천 내구성 테스트 프로트콜을 적용하여 장기간 내구성 테스트에 관한 측정값이 이용될 수 있다.

[0090] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 백금 촉매에 대한 사진들 및 그래프들이다.

[0091] 도 1을 참조하면, 고각도 각도 흑백 필드-스캐닝 투사 전자 현미경(high-angle angular dark field-scanning transmission electron microscopy; HAADF-STEM)을 통하여 다공성 백금 촉매(실시예)가 마이크로 스케일의 필름 형태를 가짐을 알 수 있다. 또한, 다공성 백금 필름 표면이 상호 연결되고, 컴팩트하고 균일한 크기의 백금 나노 입자들로 이루어짐을 알 수 있다. (도 1A 참조)

[0092] 한편, 원자력 현미경 사진을 통하여 다공성 백금 촉매의 표면 모폴러지 및 두께가 측정된다. 도 1B는 3차원 이미지(ii), 다공성 담지체의 높이 이미지(iii)를 나타낸다. 그래핀 담지체(IPG) 상에 상호 연결된 백금 나노 입자들에 의하여 다공성 백금 필름이 형성됨을 확인할 수 있다(도1B (i) 참조). 원자력 현미경 높이 이미지 상의 라인 스캐닝을 통하여, 다공성 백금 촉매가 약 30 nm 두께를 가짐을 알 수 있다. 또한, 다공성 백금 촉매의 두께는 에너지 필터링 투과전자현미경-전자 에너지 손실 현미경(EFTEM-EELS)을 기초로 무손실 및 무여과 이미지들 사이의 투과 전자의 차이를 이용하여 측정될 수 있다. 다공성 백금 촉매의 상대 두께는 14.3±0.2 nm 로서, 상호 연결된 백금 나노 입자들이 그래핀 담지체의 양 표면들 각각에 단일 박막 형태로 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0093] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 백금 촉매를 이용한 전극에 대한 전류 밀도(j), 전기화학적 활성도(ECSA) 및 특정 활성도(SA)를 나타낸 그래프들이다.

[0094] 도 2를 참조하면, 사이클 전압(CV)이 이용되어, 실시예1의 ECSA 값이 473.57 $m^2\ g_{pt}^{-1}$이며, 이는 Pt/C 촉매(비교예1)의 경우보다 약 6.5배, Pt/rGO (비교예2)의 경우 보다 3.5배 임을 알 수 있다. (도 2 (C) 참조).

[0095] 0.9 V_{RHE} 조건에서, 실시예1의 SA 값은 1.65 mA cm_{pt}^{-2} 이며, 반면에 Pt/C 촉매(비교예1)의 경우에는 0.23 mA cm_{pt}^{-2}, Pt/rGO (비교예2)의 경우에는 0.88 mA cm_{pt}^{-2} 이다(도 2 (D) 참조). 이는, 다공성 백금 입자들의 질량-전달 효과(mass-transport effect) 및 그래핀 담지체의 분자간 전하 이동 효과에 의한 것으로 다공성 구조 및 백금의 전자 밀도에서의 변화를 의미할 수 있다.(도 2 (D) 참조).

[0096] 다시 도 2를 참조하면, 0.9 V_{RHE} 조건에서, 실시예1의 MA 값은 1.0 mA μg_{pt}^{-1} 이며, 이는 Pt/C 촉매(비교예1)의 경우보다 약 13.0배, Pt/rGO (비교예2)의 경우 보다 5.0배 임을 알 수 있다. (도 2 (E) 참조). 이는, 2차원 평면 구조로부터 다공성 촉매들 사이의 유효계면 컨택으로 인하여 산소 환원 반응을 위한 촉매 로딩 질량(catalyst loading mass)을 감소시킬 수 있기 때문인 것으로 사료된다. (도 2 (E) 참조).

[0097] 또한, 상용화된 백금 촉매들과 비교할 경우, 실시예1의 다공성 백금 촉매가 상당히 우수한 질량 활성도를 가짐을 알 수 있다.(도 2 (F) 참조).

[0098] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 백금 촉매를 이용한 전극의 내구성을 알기 위한 전류밀도, 표준화된 전기화학적 활성도(normalized ECSA)에 대한 그래프들이다.

[0099] 도 3을 참조하면, 가속 내구성 테스트의 전후의 산소 환원 반응 편극화 곡선에서 반파장 포텐셜($E_{1/2}$)에서의 변화는 1 mV_{RHE} 이하(도 3 (C))이며, 이는 비교예1 (115 $mV_{RHE,}$ (도 3 (A)참조) 및 비교예2 (23 $mV_{RHE,}$ (도 3 (B) 참조)와 비교할 때 상당한 내구성을 갖는 다공성 금속 촉매가 형성됨을 알 수 있다.

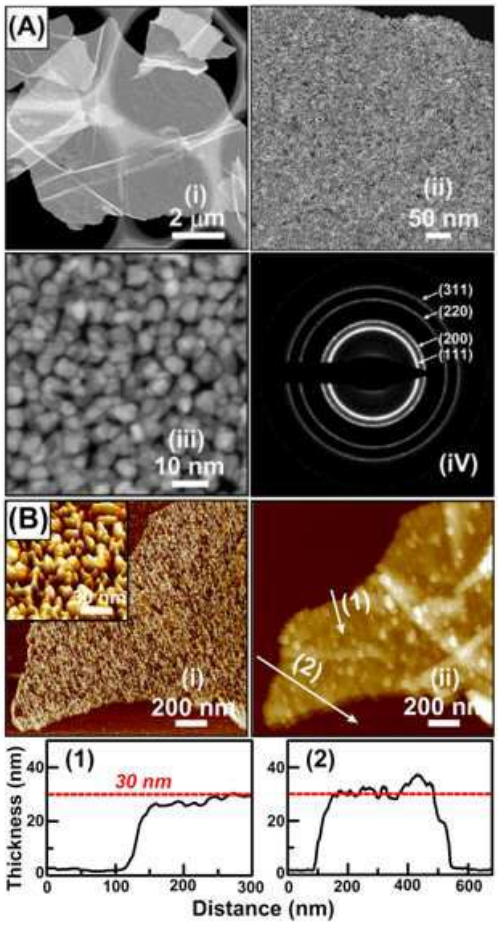
[0100] 한편, 삼만번(30 K) 사이클 후에도 실시예는 약 99.9% ESCA 유지율을 가진다. 이는, 만번(10 K) 사이클 후의 비교예1 및 비교예2보다 우수한 유지율에 해당한다. (도 3 (D) 참조)

[0101] 삼만번(30 K) 사이클 후 실시예는 초기 상태 대비하여 약 97.3% SA 유지도 및 약 94.7 % 질량 활성도를 가진다 (도 3 (E) 및 도 3 (F) 참조). 이는 사이클 후에도 실시예에 따른 다공성 백금 촉매의 모포로지가 우수하게 유지됨을 추측할 수 있다. 이 또한 도 4G의 사진을 통하여 확인할 수 있다.

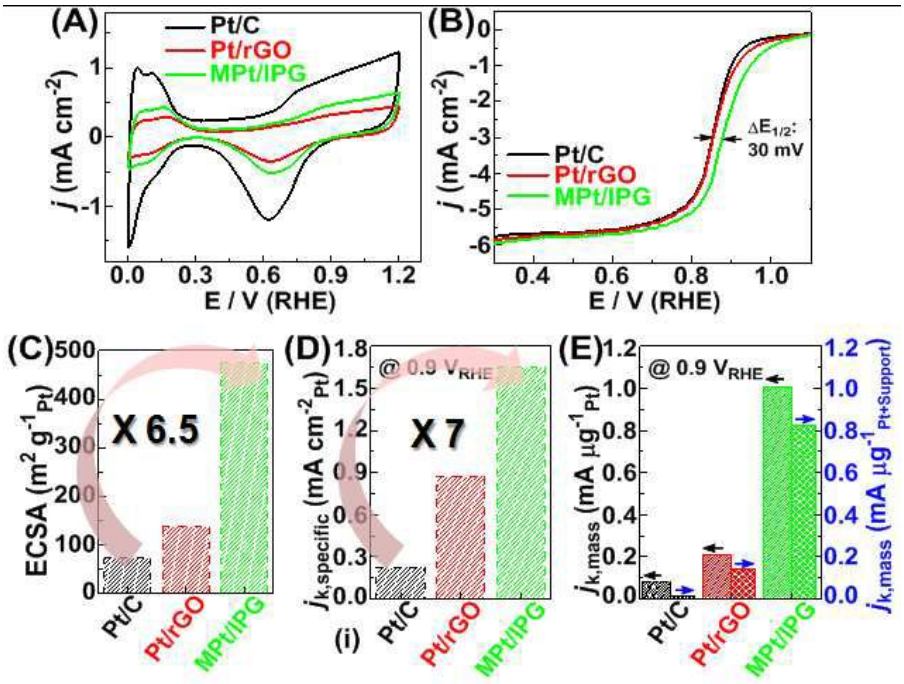
[0102] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

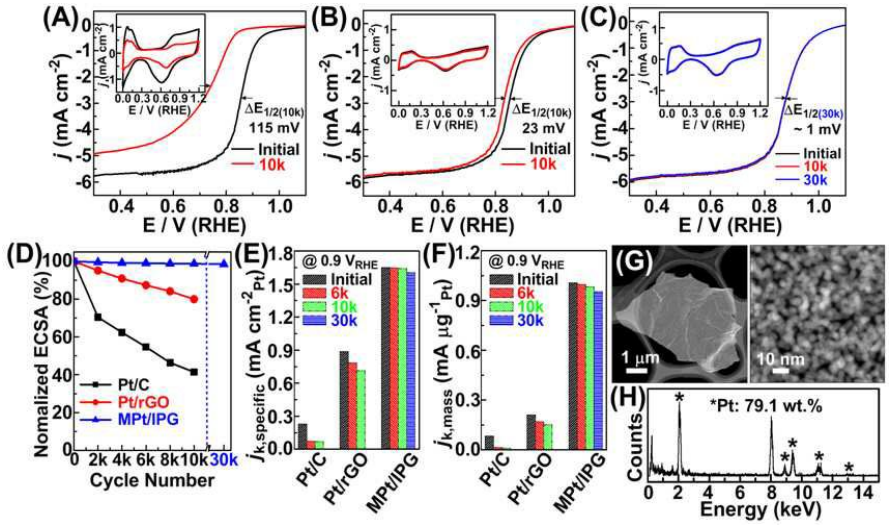
도면1


(A)
(i)
2 μm
(ii)
50 nm
(iii)
10 nm
(311)
(220)
(200)
(111)
(iV)
(B)
(i)
200 nm
(1)
(2)
(ii)
200 nm
(1)
30 nm
(2)
Thickness (nm)
Distance (nm)

도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

반응반응시켜

【변경후】

반응시켜