

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0044982 (43) 공개일자 2016년04월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 23/42</i> (2006.01) <i>B01J 21/18</i> (2006.01) <i>B01J 32/00</i> (2006.01) <i>B01J 35/02</i> (2006.01) <i>B01J 37/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0140178 (22) 출원일자 2014년10월16일 심사청구일자 2014년10월16일	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (72) 발명자 백종범 울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9 307동 1603호(구영우미린1차아파트) 전인엽 울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51 103동 706호(반천현대아파트) (74) 대리인 특허법인충현

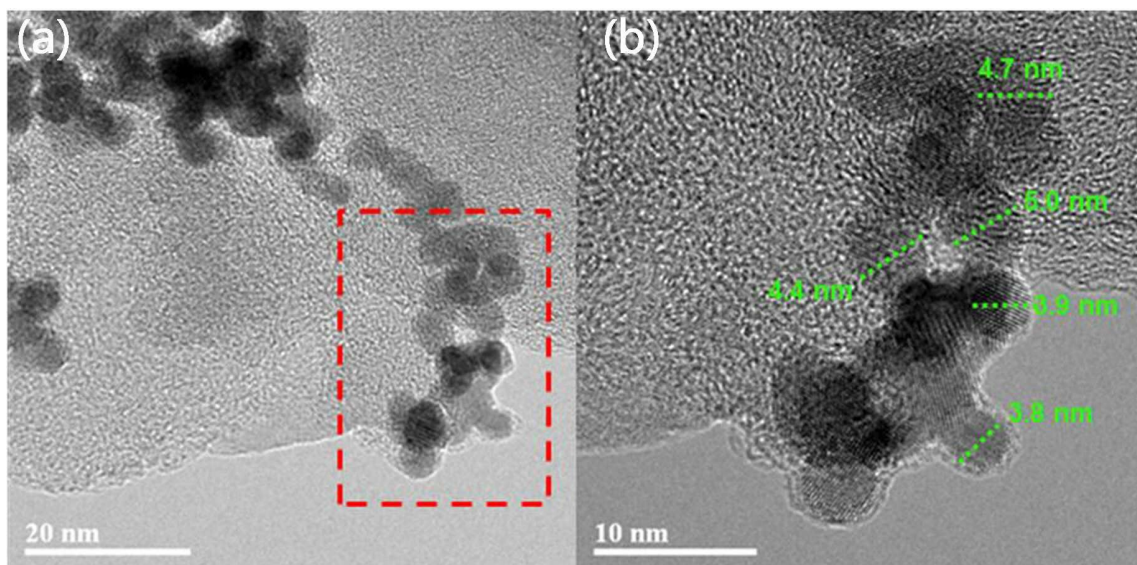
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 그래핀/백금 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서 질소 또는 트리아진으로 가장자리가 기능화된 그래핀을 기계 화학적 방법 및 화학반응을 통해 제조한 후, 백금 나노입자를 담지하는 것을 특징으로 하며, 그래핀의 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화되고, 이의 표면에 백금 나노입자를 담지함으로써, 백금 나노입자와 그래핀 간의 강한 결합이 형성되어 촉매활성 및 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 상기 그래핀/백금 촉매를 간단하고, 효율적으로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A2A2A01045911

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심개인연구

연구과제명 결정성 이차원 구조의 하이퍼브랜치드 고분자를 이용한 대면적의 결정성탄소박막 제조

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀 담지체; 및 백금 나노입자를 포함하고,
상기 백금 나노입자는 그래핀 담지체의 가장자리에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 가장자리가 기능화된 그래핀/백금 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 질소기 또는 트리아진기가 결합된 것으로서, 상기 질소기 또는 트리아진기는 가장자리가 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 기능화된 그래핀/백금 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 그래핀/백금 촉매는 상기 그래핀 담지체 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자가 0.1 내지 60 중량% 담지된 것을 특징으로 하는 가장자리가 기능화된 그래핀/백금 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 그래핀/백금 촉매는 사이클 횟수가 5,000~15,000 번일 때 촉매 활성 안정성이 87~100%로 유지되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 기능화된 그래핀/백금 촉매.

청구항 5

I) 질소 가스 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계; 및
II) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 I) 단계에서 그래핀을 분쇄하는 공정은 질소 가스를 제외한 외부 분위기 물질들의 유입이 차단된 밀폐용기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 질소 가스의 압력 조건은 1~20 bar인 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,
상기 I) 단계 이후에 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 산처리한 후, 동결건조하는 단계;를 더 포함하는

것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 9

I) 외부 분위기 물질 존재 하에서 그래파이트를 불밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;

II) 상기 가장자리가 기능화된 그래핀을 고분자 인산 매질 내에서 질소함유 화합물과 반응시켜 상기 그래핀의 가장자리를 질소로 기능화하는 단계; 및

III) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 외부 분위기 물질은 공기, 메탄, 에탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 이산화질소, 암모니아, 플루린, 클로린, 불화수소, 브로민화수소, 염화수소, 시안화수소, 황화수소, 아이오딘화수소, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 황산, 질산, 아세트산, 노르말헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 벤젠, 아세톤, N-메틸 피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 에틸 아세테이트, 메틸에틸키톤, 자일렌, 다이크로로벤젠, 트리클로로벤젠, 다이클로로메탄, 클로로폼, 사염화 탄소, 브롬, 트리브로모 보론, 아이오딘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 황산나트륨, 질산나트륨, 염화나트륨, 염화암모늄, 삼산화보론, 보론산, 아미노벤조익산, 클로로 벤조익산, 브로모 벤조익산, 티올 벤조익산, 말레익산 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 하고,

상기 가장자리가 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 기능기가 결합된 것으로서, 상기 기능기는 아렌기, 테르-부틸기, 사이클로헥실기, 하이드록실기, 락톤기, 락탐기, 에스터기, 아민기, 아마이드기, 이민기, 아미노기, 이미드기, 아지드기, 시안산기, 나트릴기, 나이트록시기, 니트로기, 니트로소기, 피리딘기, 포스핀기, 인산기, 포스포닉산기, 술폰기, 술폰산기, 설폭사이드기, 싸이올기, 설파이드기, 카보닐기, 알데히드기, 카르복실기, 카복실산염기, 카복실산 에스터기, 할로포르밀기, 에테르기, 에스터기, 페록시기, 하이드로페록시기, 아실 할라이드기, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 아이오딘기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 질소함유 화합물은 적어도 하나 이상의 아미노기를 가지는, 탄소 원자 1개 내지 13개를 가지는 알칸, 탄소 원자 2개 내지 13개를 가지는 알켄, 탄소 원자 2개 내지 13개를 가지는 알킨, 탄소 원자 3개 내지 13개를 가지는 사이클로알칸, 탄소 원자 7개 내지 19개를 가지는 아렌(arene) 또는 탄소 원자 7개 내지 19개를 가지는 아릴알칸이고, 상기 알칸, 알켄, 알킨, 사이클로알칸, 아렌, 또는 아릴알칸은 치환되지 않거나, 할로, 니트로, 아미노, 시아노, 메틸토, 히드록시, 탄소수가 1개 내지 4개인 알킬, 탄소수가 1개 내지 4개인 알콕시, 포르밀, 탄소수가 1개 내지 4개인 알킬카르보닐, 페닐, 벤조일, 페녹시 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 치환기로 치환된 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 외부 분위기 물질이 액체 또는 고체이면, 상기 그래파이트와 외부 분위기 물질의 혼합 중량비는 1 : 10-30인 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 II) 단계에서 가장자리가 기능화된 그래핀과 질소함유 화합물의 혼합 중량비는 1 : 0.5-5인 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 III) 단계 이후에 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매를 500~900 °C에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 15

I) 카르복실기 함유 물질 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 그래파이트가 박리되어, 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;

II) 상기 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 할로젠화시켜 할로겐기를 도입하는 단계;

III) 상기 가장자리가 할로겐기로 기능화된 그래핀을 암모니아가스와 반응시켜 상기 할로겐기를 아마이드기로 치환하는 단계;

IV) 상기 가장자리가 아마이드기로 기능화된 그래핀을 오산화인과 혼합, 열처리하여 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계; 및

V) 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 카르복실기 함유 물질은 드라이아이스 또는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 할로젠화는 SOCl_2 , Br_2 , Cl_2 , I_2 , N-클로로숙신이미드 및 N-브로모숙신이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것을 특징으로 하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 II), III) 내지 V) 단계는 20~100°C에서 10~120 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 VI) 단계에서 열처리 온도는 400~600 °C인 것을 특징으로 하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가장자리가 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 가장자리가 기능화된 그래핀을 담지체로 하는 그래핀/백금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 종래 백금 나노입자를 이용한 촉매들은 연료 전지의 가장 효율적인 촉매로 여겨지고 있지만, 가격이 고가인 점, CO 피독에 의한 성능 저하로 인해 매우 낮은 안정성을 가진다는 점 및 양이 제한되어 있다는 단점이 있다.
- [0003] 백금 촉매를 대체할 수 있는 고성능 촉매에 관한 연구는 지금까지 10 년 이상 수행되고 있지만, 전기화학분야에서 현재까지 개발된 다양한 촉매들은 초반에 분산도가 높다가 시간이 지남에 따라 스스로 응집되어 표면적이 작아지게 되어 촉매의 활성이 현저히 저하되는 근본적인 문제가 존재하기 때문에, 실용화하기에는 아직까지도 어려운 상황이다.
- [0004] 따라서, 상기 문제를 해결하고, 백금 촉매를 효율적으로 사용하기 위해서는 상기 백금 촉매의 활성면적을 증가시키고, 응집현상을 저해하는데 초점을 맞추는 것이 중요하다. 이를 위해, 상기 백금 촉매의 크기를 조절하거나, 합금 및 여러 구조의 담지체를 사용하여 반응성을 향상시킨 다양한 연구들이 진행되고 있는데, 일 예로 탄소 입자, 탄소 나노튜브 및 다공성 탄소입자와 같은 다양한 구조의 입자들을 담지체로 한 백금 촉매가 공지되어 있다. 이러한 백금 촉매는 종래 백금 촉매에 비해 백금함량을 100 배 이상 줄일 수 있었으나, 산업화하기에는 촉매 활성이 부족하다는 문제점이 있었다.
- [0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 카본 블랙으로 대표되는 다공성 탄소계 지지체에 나노입자 형태의 활성 금속이 담지된 촉매가 개발되었는데, 이는 작동환경에서 이산화탄소로 산화되어 비표면적이 감소되고, 전극에 사용되는 촉매량을 증가시켜야 할 경우에는 촉매층의 두께가 과도하게 두꺼워져 저항이 증가되며, 담지된 촉매의 활성 및 안정성이 저하되는 문제점이 여전히 존재했다.
- [0006] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 상기 탄소나노튜브 또는 그래핀의 구조를 개선하여, 촉매의 수명 및 성능은 향상되었으나, 제조방법이 대부분 CVD 공법으로 이루어져 실제로 산업 현장에 응용하는데 많은 어려움이 따랐다.
- [0007] 한편, CVD 공법을 이용하지 않고, 산화제와 열박리를 통해 산소를 포함하는 관능기로 관능화된 그래핀 시트에 금속 촉매를 담지하여 제조한 그래핀/금속 촉매가 공지되어 있으나(특허문헌 1.), 이러한 산화제 및 열처리 등을 통해 얻어진 그래핀은 뭉침 현상이 심해서 안정성 및 전기화학적 활성이 낮고, 담지되는 백금량이 40~60 중량% 이상으로 촉매의 활용성이 낮다는 문제점이 있었다.
- [0008] 이에, 비탄소계, 즉 무기재료를 이용하여 담체를 개발하려는 연구가 다양한 측면에서 이루어지고 있으나, 촉매의 활성이 카본 블랙에 비해 현저히 낮다는 문제가 존재한다. 따라서, 스스로 응집되는 현상을 저해하면서 포함되는 백금 함량을 낮출 수 있도록 상기 촉매의 구조를 개선하여 촉매의 전체적인 가격을 하락시킴과 동시에 전기적 활성 및 안정성도 우수한 촉매의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 등록특허 제10-1362349호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 백금 나노입자와 그래핀의 응집현상을 억제하면서 촉매활성 및 촉매안정성이 향상된 그래핀/백금 촉매를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 다른 목적은 상기 그래핀/백금 촉매를 대량 생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기 목적을 이루기 위하여, 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀 담지체; 및 백금 나노입자를 포함하고, 상기 백금 나노입자는 그래핀 담지체의 가장자리에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 그래핀/백금 촉매를 제공한다.
- [0013] 상기 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 질소기 또는 트리아진기가 결

합된 것으로서, 상기 질소기 또는 트리아진기는 가장자리가 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함되는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 상기 그래핀/백금 촉매는 상기 그래핀 담지체 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자가 0.1 내지 60 중량% 담지된 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 그래핀/백금 촉매는 사이클 횟수가 5,000~15,000 번일 때 촉매 활성 안정성이 87~100%로 유지되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여,
- [0017] I) 질소 가스 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계; 및
- [0018] II) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 그래핀/백금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 I) 단계에서 그래핀을 분쇄하는 공정은 질소 가스를 제외한 외부 분위기 물질들의 유입이 차단된 밀폐용기에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 질소 가스의 압력 조건은 1~20 bar인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 I) 단계 이후에 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 산처리한 후, 동결건조하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 다른 목적을 이루기 위하여,
- [0023] I) 외부 분위기 물질 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;
- [0024] II) 상기 가장자리가 기능화된 그래핀을 고분자 인산 매질 내에서 질소함유 화합물과 반응시켜 상기 그래핀의 가장자리를 질소로 기능화하는 단계; 및
- [0025] III) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 외부 분위기 물질은 공기, 메탄, 에탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 이산화질소, 암모니아, 플루린, 클로린, 불화수소, 브로민화수소, 염화수소, 시안화수소, 황화수소, 아이오딘화수소, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 황산, 질산, 아세트산, 노르말렉산, 사이클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 벤젠, 아세톤, N-메틸 피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 에틸 아세테이트, 메틸에틸키톤, 자일렌, 다이크로로벤젠, 트리클로로벤젠, 다이클로로메탄, 클로로폼, 사염화 탄소, 브롬, 트리브로모 보론, 아이오딘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 황산나트륨, 질산나트륨, 염화나트륨, 염화암모늄, 삼산화보론, 보론산, 아미노벤조익산, 클로로 벤조익산, 브로모 벤조익산, 티올 벤조익산, 말레익산 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 가장자리가 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 기능기가 결합된 것으로서, 상기 기능기는 아렌기, 테르-부틸기, 사이클로헥실기, 하이드록실기, 락톤기, 락탐기, 에스터기, 아민기, 아마이드기, 이민기, 아미노기, 이미드기, 아지드기, 시안산기, 나트릴기, 나이트록시기, 니트로기, 니트로소기, 피리딘기, 포스핀기, 인산기, 포스포닉산기, 술폰기, 술폰산기, 설폭사이드기, 싸이올기, 설파이드기, 카보닐기, 알데히드기, 카르복실기, 카복실산염기, 카복실산 에스터기, 할로포르밀기, 에테르기, 에스터기, 페록시기, 하이드로페록시기, 아실 할라이드기, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 아이오드기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 질소함유 화합물은 적어도 하나 이상의 아미노기를 가지는, 탄소 원자 1개 내지 13개를 가지는 알칸, 탄소 원자 2개 내지 13개를 가지는 알켄, 탄소 원자 2개 내지 13개를 가지는 알킨, 탄소 원자 3개 내지 13개를 가지는 사이클로알칸, 탄소 원자 7개 내지 19개를 가지는 아렌(arene) 또는 탄소 원자 7개 내지 19개를 가지는 아릴알칸이고, 상기 알칸, 알켄, 알킨, 사이클로알칸, 아렌, 또는 아릴알칸은 치환되지 않거나, 할로, 니트로, 아미노, 시아노, 말캅토, 히드록시, 탄소수가 1개 내지 4개인 알킬, 탄소수가 1개 내지 4개인 알콕시, 포르밀, 탄소

수가 1개 내지 4개인 알킬카르보닐, 페닐, 벤조일, 페녹시 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 치환기로 치환된 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 특징으로 한다.

- [0029] 상기 외부 분위기 물질이 액체 또는 고체이면, 상기 그래파이트와 외부 분위기 물질의 혼합 중량비는 1 : 10-30인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 III) 단계에서 가장자리가 기능화된 그래핀과 질소함유 화합물의 혼합 중량비는 1 : 0.5-5인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 IV) 단계 이후에 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매를 500-900 °C에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한, 본 발명은 상기 또 다른 목적을 이루기 위하여,
- [0033] I) 카르복실기 함유 물질 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 그래파이트가 박리되어, 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계;
- [0034] II) 상기 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 할로젠화시켜 할로젠기를 도입하는 단계;
- [0035] III) 상기 가장자리가 할로젠기로 기능화된 그래핀을 암모니아가스와 반응시켜 상기 할로젠기를 아마이드기로 치환하는 단계;
- [0036] IV) 상기 가장자리가 아마이드기로 기능화된 그래핀을 오산화인과 혼합, 열처리하여 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계; 및
- [0037] V) 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 상기 카르복실기 함유 물질은 드라이아이스 또는 이산화탄소인 것을 특징으로 한다.
- [0039] 상기 할로젠화는 SOCl_2 , Br_2 , Cl_2 , I_2 , N-클로로숙신이미드 및 N-브로모숙신이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것을 특징으로 한다.
- [0040] 상기 II), III) 및 V) 단계는 20-100 °C에서 10~120 분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 IV) 단계에서 열처리 온도는 400~600 °C인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명은 그래핀의 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화되고, 상기 그래핀의 가장자리에 백금 나노입자가 담지된 그래핀/백금 촉매로서, 백금 나노입자 또는 그래핀의 반복 작동에 의해서 응집되는 현상을 방지할 수 있고, 값비싼 백금 나노입자의 담지량을 낮출 수 있을뿐더러, 촉매 활성 및 안정성도 우수하다.
- [0043] 또한, 본 발명의 제조방법은 공정이 단순하고, 제어가 용이하므로 대량생산에 용이하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP)의 TGA 그래프이다.
- 도 2는 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500, Pt/NG_700, Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG)의 TGA 그래프이다.
- 도 3은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP)의 TGA 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 TEM 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이다.
- 도 6은 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500, Pt/NG_700, Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이다.

프이다.

도 7은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이다.

도 8은 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500, Pt/NG_700, Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0046] 본 발명의 일 측면은 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀 담지체; 및 백금 나노입자를 포함하고, 상기 백금 나노입자는 그래핀 담지체의 가장자리에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 그래핀/백금 촉매에 관한 것이다.
- [0047] 상기 백금 나노입자는 상기 그래핀 담지체의 가장자리에 위치한 질소 또는 트리아진과 결합되어 그래핀 상에 담지되고, 도 4에서와 같이, 기존에 보고된 다른 촉매와는 달리 상기 그래핀의 가장자리에만 백금 나노입자가 선택적으로 담지되어 그래핀/백금 촉매를 형성한다. 이러한, 그래핀/백금 촉매의 구조로 인해, 종래 질소 도핑된 그래핀을 담지체로 사용한 촉매보다 백금 나노입자 담지량이 낮음에도 불구하고 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 촉매활성 또한 우수하다.
- [0048] 상기 가장자리가 질소 또는 트리아진으로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 질소기 또는 트리아진기가 결합된 것으로서, 상기 질소기 또는 트리아진기는 가장자리가 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함될 수 있다.
- [0049] 상기 그래핀/백금 촉매는 상기 그래핀 담지체 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자가 0.1 내지 60 중량% 담지될 수 있는데, 보다 바람직하게는 1 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0050] 상기 그래핀/백금 촉매는 사이클 횟수가 10,000 번 이상일 때, 바람직하게는 5,000 내지 15,000 번일 때 촉매 활성 안정성이 87~100%로 유지되며, 이는 종래 촉매인 비교예에 비해 현저히 우수한 안정성이다.
- [0051] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계들을 포함하는 그래핀/백금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [0052] I) 질소 가스 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계, 및
- [0053] II) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계.
- [0054] 상기 그래핀을 분쇄하는 단계는 질소를 제외한 외부 분위기 물질들이 제거된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다. 그래파이트는 분쇄되면서 그 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 상기 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하거나, 주위에 존재하는 상기 고체, 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하게 된다. 이에 본 발명은 그래파이트가 분쇄되는 동안 질소 가스를 공급하여 질소 분위기를 조성함으로써 질소기로 가장자리가 기능화될 수 있도록 한다.
- [0055] 외부 분위기가 완전히 제거되지 않거나, 차단되지 않으면 그래파이트의 분쇄 과정에서 생성된 가장자리 부분의 탄소의 전하나 라디칼이 외부 분위기와 먼저 반응하게 되므로, 질소 가스를 공급하더라도 질소기로 가장자리가 기능화될 수 없다. 또한, 질소 가스는 주로 불활성 분위기를 조성하기 위해 투입되던 가스로 반응성이 낮기 때

문에 불활성 기체와도 혼합되어 사용될 수 없다.

- [0056] 또한, 상기 질소 가스의 압력 조건이 1~30 bar인 상태에서 수행되는 것이 바람직하며, 1~20 bar인 상태에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 즉, 상기 분쇄 공정을 통하여 분쇄되면서 그 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 질소와 반응하여 가장자리가 질소기로 기능화된 그래핀이 된다.
- [0058] 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 질소기가 결합된 것으로서, 상기 질소기는 가장자리가 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 포함된다.
- [0059] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계에서 사용가능한 용기는 금속 재료의 용기이면 이에 제한되지 않으나, 분쇄하는 동안 용기 내벽의 금속 물질이 최종 생성물에 불순물로 포함될 수 있기 때문에 이를 제거하기 위한 산 처리 공정이 요구된다.
- [0060] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계는 100 내지 10,000 rpm의 속도로 1 내지 100 시간 동안 이루어지며, 바람직하게는 100 내지 2,000 rpm의 속도로 24 내지 72 시간동안 이루어진다. 상기 분쇄 조건이 100 rpm, 20 시간 미만이면 상기 그래파이트가 그래핀으로 충분히 분쇄되지 못하거나, 그래핀의 가장자리가 질소기로 충분히 기능화되지 못한다. 또한, 10000 rpm, 100 시간을 초과하게 되면 그래핀에 결함이 발생하여 전기화학적 성질이 저하된다. 따라서, 상기 범위 내에서 원하는 그래핀의 크기에 따라 분쇄조건을 적절히 조절하는 것이 바람직하다.
- [0061] 이후, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 남아있는 불순물을 제거하기 위해 산처리 하는데, 상기 산은 pH가 3 이하인 산이면 이에 제한되지 않으나, 보다 바람직하게는 염산, 황산, 질산, 탄산, 인산, 아세트산, 과염소산일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 염산, 황산, 질산이다.
- [0062] 상기 산은 0.1 M 내지 5 M의 약산의 몰비 범위 내에서 사용되는 것이 가장 바람직한데, 0.1 M 미만이면 불순물이 충분히 제거되지 않고, 5 M을 초과하게 되면 그래핀 구조를 손상시킨다.
- [0063] 다음, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 산처리한 후, 용매를 제거하기 위하여, 건조단계를 포함할 수 있는데, 이때 동결건조하는 것이 가장 바람직하다. 일례로, 상기 동결건조는 상기 그래핀을 액체 질소로 처리하여 동결시킨 후, 상기 동결된 그래핀을 동결건조기에서 건조시켜 수행할 수 있다. 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀의 제조 후, 열건조 등의 일반적인 건조 방법을 사용할 경우, 분쇄를 통해 박리된 그래핀이 다시 응집되어 그래파이트로 돌아가는 경우가 발생하게 된다. 따라서, 분쇄한 후, 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 동결건조함으로써, 응집현상을 억제하면서 손상없이 효율적으로 건조시킬 수 있다.
- [0064] 최종적으로, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지한다. 이때, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 초음파를 사용하여 물에 잘 분산한 다음, 제조된 백금 나노입자를 첨가하여 1~20 시간 동안 교반하여 제조한다.
- [0065] 상기 백금 나노입자는 백금 전구체가 용해된 수용액에 환원제를 첨가하여 백금 전구체를 환원하는 과정을 통해 제조된다. 상기 백금 전구체는 백금염인 것이 바람직하고, 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0066] 또한, 상기 백금 나노입자의 입자크기는 3~5 nm인 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 제조방법으로 제조된 가장자리가 질소기로 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자가 0.1 내지 60 중량% 담지된 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0068] 상기 백금 나노입자가 소량 담지되더라도 촉매활성이 종래 산화제를 이용해 제조된 산소를 포함하는 관능기가 부착된 그래핀/백금 촉매 또는 질소 도핑된 그래핀을 담지체로 하는 촉매보다 현저히 우수하다.
- [0069] 또한, 백금 나노입자 및 그래핀의 응집현상을 제어함으로써, 촉매 안정성이 우수하다. 촉매를 담지한 후에 열처리 공정이 요구되지 않으며, 열처리 하는 경우, 오히려 전기적활성이 저하된다.
- [0070] 본 발명의 다른 측면은 하기 단계들을 포함하는 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [0071] I) 외부 분위기 물질 존재 하에서 그래파이트를 볼밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 가장자리가 기능화

된 그래핀을 제조하는 단계,

- [0072] II) 상기 가장자리가 기능화된 그래핀을 고분자 인산 매질 내에서 질소함유 화합물과 반응시켜 상기 그래핀의 가장자리를 질소로 기능화하는 단계, 및
- [0073] III) 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계.
- [0074] 우선, 그래파이트를 그래핀 시트로 박리함과 동시에 그래핀의 가장자리를 기능기로 기능화하기 위하여, 외부 분위기 물질들이 존재하는 상태에서 상기 그래파이트를 분쇄한다.
- [0075] 이는 상기 그래파이트 분쇄과정에서 그래파이트의 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 고체, 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하게 되므로 그래파이트가 분쇄되는 동안에는 유입되는 외부 분위기 물질의 반응성을 고려하여 진공 또는 불활성 분위기를 유지함으로써 원하는 기능기로 그래핀의 가장자리가 기능화될 수 있도록 한다.
- [0076] 상기 그래파이트가 분쇄되는 동안 주입되는 외부 분위기 물질들 외에 물질들의 반입을 차단하는 것이 바람직한데, 이는 그래파이트의 분쇄 과정에서 생성된 가장자리 부분의 탄소의 전하나 라디칼이 외부로부터 유입된 목적하지 않은 물질과 반응하여 원하지 않는 기능기로 기능화될 수 있기 때문이다.
- [0077] 상기 외부 분위기 물질은 공기, 메탄, 에탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 이산화질소, 암모니아, 플루린, 클로린, 불화수소, 브로민화수소, 염화수소, 시안화수소, 황화수소, 아이오딘화수소, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, 황산, 질산, 아세트산, 노르말핵산, 사이클로핵산, 헵탄, 톨루엔, 벤젠, 아세톤, N-메틸 피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 에틸 아세테이트, 메틸에틸케톤, 자일렌, 다이크로로벤젠, 트리클로로벤젠, 다이클로로메탄, 클로로폼, 사염화 탄소, 브롬, 트리브로모 보론, 아이오딘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수소화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 황산나트륨, 질산나트륨, 염화나트륨, 염화암모늄, 삼산화보론, 보론산, 아미노벤조익산, 클로로 벤조익산, 브로모 벤조익산, 티올 벤조익산, 말레익산 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 가장자리가 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 기능기가 결합된 것으로서, 상기 기능기는 아렌기, 테르-부틸기, 사이클로헥실기, 하이드록실기, 락톤기, 락탐기, 에스터기, 아민기, 아마이드기, 이민기, 아미노기, 이미드기, 아지드기, 시안산기, 나트릴기, 나이트록시기, 니트로기, 니트로소기, 피리딘기, 포스핀기, 인산기, 포스포닉산기, 술폰기, 술폰산기, 설폭사이드기, 싸이올기, 설파이드기, 카보닐기, 알데히드기, 카복실기, 카복실산염기, 카복실산 에스터기, 할로포르밀기, 에테르기, 에스터기, 페록시기, 하이드로페록시기, 아실 할라이드기, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 아이오르기 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계는 100~10,000 rpm의 속도로 1~100 시간 동안 이루어지며, 바람직하게는 100 rpm 내지 2,000 rpm의 속도로 12 시간~72 시간동안 이루어진다. 상기 분쇄 조건이 100 rpm, 12 시간 미만이면 상기 그래파이트가 그래핀으로 충분히 분쇄되지 못하거나, 그래핀의 가장자리가 질소기로 충분히 기능화되지 못한다. 또한, 10000 rpm, 100 시간을 초과하게 되면 그래핀에 결함이 발생하여 전기화학적 성질이 저하된다. 따라서, 상기 범위 내에서 원하는 그래핀의 크기에 따라 분쇄조건을 적절히 조절하는 것이 바람직하다.
- [0080] 또한, 상기 외부 분위기 물질이 액체 또는 고체이면, 상기 그래파이트와 외부 분위기 물질의 혼합 중량비는 1 : 10~30인 것이 바람직한데, 상기 중량비 미만이거나 초과하게 되면 상기 그래핀의 가장자리가 기능기로 충분히 기능화되지 않거나, 기능화되더라도 가장자리가 기능화된 그래핀의 수율이 상당히 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계에서 사용가능한 용기는 금속 재질의 용기이면 이에 제한되지 않으나, 분쇄하는 동안 용기 내벽의 금속 물질이 최종 생성물에 불순물로 포함될 수 있기 때문에 이를 제거하기 위한 산처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0082] 이후, 상기 가장자리가 기능화된 그래핀에 남아있는 불순물을 제거하기 위해 산처리 단계를 더 포함할 수 있는데, 상기 산은 pH가 3 이하인 산이면 이에 제한되지 않으나, 보다 바람직하게는 염산, 황산, 질산, 탄산, 인산, 아세트산, 과염소산일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 염산, 황산, 질산이다.
- [0083] 다음, 상기 산처리된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조단계를 더 포함할 수 있는데, 이때, 바람직하게는 동결건조를 사용할 수 있다. 일례로, 상기 동결건조는 상기 그래핀을 액체

질소로 처리하여 동결시킨 후, 상기 동결된 그래핀을 동결건조기에서 건조시켜 수행할 수 있다. 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀의 제조 후, 열건조 등의 일반적인 건조 방법을 사용할 경우, 분쇄를 통해 박리된 그래핀이 다시 응집되어 그래파이트로 돌아가는 경우가 발생하게 된다. 따라서, 분쇄한 후, 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 동결건조함으로써, 응집현상을 억제하면서 손상없이 효율적으로 건조시킬 수 있다.

- [0084] 이후, 상기 가장자리가 기능화된 그래핀을 고분자 인산 매질 내에서 질소함유 화합물과 반응시켜 상기 그래핀의 가장자리를 질소로 기능화한다. 이때, 상기 가장자리가 기능화된 그래핀과 질소함유 화합물의 혼합 중량비는 1: 0.5~5인 것이 바람직한데, 상기 중량비 미만이면, 그래핀에 도핑된 질소가 충분한 성능을 발휘할 수가 없게 되고, 너무 많으면 그래핀의 우수한 특성(전기전도도, 등)이 약화되어 오히려 성능 저하가 발생한다.
- [0085] 상기 질소함유 화합물은 적어도 하나 이상의 아미노기를 가지는, 탄소 원자 1 개 내지 13 개를 가지는 알칸, 탄소 원자 2 개 내지 13 개를 가지는 알켄, 탄소 원자 2 개 내지 13 개를 가지는 알킨, 탄소 원자 3 개 내지 13 개를 가지는 사이클로알칸, 탄소 원자 7개 내지 19 개를 가지는 아렌(arene) 또는 탄소 원자 7 개 내지 19 개를 가지는 아릴알칸이고, 상기 알칸, 알켄, 알킨, 사이클로알칸, 아렌, 또는 아릴알칸은 치환되지 않거나, 할로, 니트로, 아미노, 시아노, 메틸도, 히드록시, 탄소수가 1 개 내지 4 개인 알킬, 탄소수가 1 개 내지 4 개인 알콕시, 포르밀, 탄소수가 1 개 내지 4 개인 알킬카르보닐, 페닐, 벤조일, 페녹시 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 치환기로 치환된 것으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다.
- [0086] 상기 제조방법으로 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 질소기가 결합된 것으로, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 질소기가 0.1 내지 50 중량% 포함된다.
- [0087] 최종적으로, 상기 동결건조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지한다. 이때, 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 초음파를 사용하여 물에 잘 분산한 다음, 제조된 백금 나노입자를 첨가하여 1~20 시간 동안 교반하여 제조한다.
- [0088] 상기 백금 나노입자는 백금 전구체가 용해된 수용액에 환원제를 첨가하여 백금 전구체를 환원하는 과정을 통해 제조된다. 상기 백금 전구체는 백금염인 것이 바람직하고, 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0089] 또한, 상기 백금 나노입자의 입자크기는 3~5 nm인 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 상기 III) 단계 이후에 상기 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매를 500~900 °C에서 열처리할 수 있는데, 상기 열처리 온도가 500 °C 미만이면 그래핀의 가장자리에 붙어 있는 기능기가 충분히 질소가 도핑된 구조로 바뀌지 못하게 되어 그래핀 성능 발휘가 충분하지 못하게 되고, 900 °C를 초과하게 되면 상기 그래핀에 열적 손상을 줄 수 있어 촉매 활성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0091] 상기 제조방법으로 제조된 가장자리가 질소기로 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자가 0.1 내지 60 중량% 담지된 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0092] 본 발명의 또 다른 측면은 하기 단계들을 포함하는 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0093] I) 카르복실기 함유 물질 존재 하에서 그래파이트를 불밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 그래파이트가 박리되어, 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계,
- [0094] II) 상기 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 할로젠화시켜 할로젠기를 도입하는 단계,
- [0095] III) 상기 가장자리가 할로젠기로 기능화된 그래핀을 암모니아가스와 반응시켜 상기 할로젠기를 아마이드기로 치환하는 단계, 및
- [0096] IV) 상기 가장자리가 아마이드기로 기능화된 그래핀을 오산화인과 혼합, 열처리하여 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀을 제조하는 단계, 및
- [0097] V) 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지하는 단계.
- [0098] 우선, 그래파이트를 그래핀 시트로 박리함과 동시에 그래핀의 가장자리를 카르복실기로 기능화하기 위하여, 카르복실기 함유 물질 존재 하에서 그래파이트를 불밀링으로 분쇄하고, 상기 분쇄에 의하여 그래파이트가 박리되

어, 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조한다.

- [0099] 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계는 외부와 차단된 상태에서 수행되는 것이 바람직하다. 그래파이트는 상술한 바와 같이, 분쇄되면서 그 가장자리 부분의 탄소가 전하를 띠거나 라디칼의 형태로 되고, 이것들이 주위에 존재하는 고체, 액체 또는 기체 성상의 화합물과 반응하게 되므로, 그래파이트가 분쇄되는 동안 주입되는 카르복실기 함유 물질 외에 외부 분위기의 물질들의 반응을 차단하는 것이 바람직하다.
- [0100] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계는 100~10,000 rpm의 속도로 1~100 시간 동안 이루어지며, 바람직하게는 100~2,000 rpm의 속도로 12~72 시간동안 이루어진다. 상기 분쇄 조건이 100 rpm, 12 시간 미만이면 상기 그래파이트가 그래핀으로 충분히 분쇄되지 못하거나, 그래핀의 가장자리가 질소기로 충분히 기능화되지 못한다. 또한, 10000 rpm, 100 시간을 초과하게 되면 그래핀에 결함이 발생하여 전기화학적 성질이 저하된다. 따라서, 상기 범위 내에서 원하는 그래핀의 크기에 따라 분쇄조건을 적절히 조절하는 것이 바람직하다.
- [0101] 또한, 상기 그래파이트를 분쇄하는 단계에서 사용가능한 용기는 금속 재질의 용기이면 이에 제한되지 않으나, 분쇄하는 동안 용기 내벽의 금속 물질이 최종 생성물에 불순물로 포함될 수 있기 때문에 이를 제거하기 위한 산처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 이후, 상기 가장자리가 기능화된 그래핀에 남아있는 불순물을 제거하기 위해 산처리 단계를 더 포함할 수 있는데, 상기 산은 pH가 3 이하인 산이면 이에 제한되지 않으나, 보다 바람직하게는 염산, 황산, 질산, 탄산, 인산, 아세트산, 과염소산일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 염산, 황산, 질산이다.
- [0103] 다음, 상기 산처리된 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀으로부터 용매를 제거하기 위하여 건조단계를 더 포함할 수 있는데, 보다 바람직하게는 동결건조할 수 있다. 일례로, 상기 동결건조는 상기 그래핀을 액체 질소로 처리하여 동결시킨 후, 상기 동결된 그래핀을 동결건조기에서 건조시켜 수행할 수 있다. 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀의 제조 후, 열 건조 등의 일반적인 건조 방법을 사용할 경우, 분쇄를 통해 박리된 그래핀이 다시 응집되어 그래파이트로 돌아가는 경우가 발생하게 된다. 따라서, 분쇄한 후, 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 동결건조함으로써, 응집현상을 억제하면서 손상없이 효율적으로 건조시킬 수 있다.
- [0104] 다음, 상기 동결건조된 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 할로젠화시켜 할로젠기를 도입하는데, 상기 할로젠화는 SOCl_2 , Br_2 , Cl_2 , I_2 , N-클로로숙신이미드 및 N-브로모숙신이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 것을 사용한다.
- [0105] 상기 가장자리가 할로젠기로 기능화된 그래핀을 암모니아가스와 반응시켜 상기 할로젠기를 아마이드기로 치환한다.
- [0106] 상기 II), III) 및 V) 단계는 20~100 °C에서 10~120 분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0107] 상기 가장자리가 아마이드기로 기능화된 그래핀을 오산화인과 혼합, 열처리하여 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀을 제조한다. 이때, 열처리 온도는 400~600 °C에서 수행되는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나게 되면 그래핀의 가장자리가 트리아진으로 충분히 기능화되지 못하거나, 그래핀의 구조가 손상되는 문제가 발생한다.
- [0108] 상기 제조방법으로 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 트리아진기가 결합된 것으로, 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 트리아진기가 0.01 내지 50 중량% 포함된다.
- [0109] 최종적으로, 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀에 백금 나노입자를 담지한다. 이때, 상기 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀에 초음파를 사용하여 물에 잘 분산한 다음, 제조된 백금 나노입자를 첨가하여 1~20 시간 동안 교반하여 제조한다.
- [0110] 상기 백금 나노입자는 백금 전구체가 용해된 수용액에 환원제를 첨가하여 백금 전구체를 환원하는 과정을 통해 제조된다.
- [0111] 또한, 상기 백금 나노입자의 입자크기는 3~5 nm인 것이 바람직하다.
- [0112] 상기 방법으로 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀은 백금 나노입자가 소량 담지되어도 촉매 활성 및 안정성이 현저히 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0113] 상기 제조방법으로 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀의 총 중량을 기준으로 상기 백금 나노입자

가 0.1 내지 60 중량% 담지된 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 한다.

[0114] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0115] **실시예 1**

[0116] 그래파이트 5 g과 금속볼을 분쇄용기에 넣고, 공기를 제거한 후 질소를 10 bar까지 넣어준다. 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄한다. 생성물에 포함된 금속은 1 M의 염산으로 제거하고 동결건조하여 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 얻는다. 백금 전구체 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 물에 분산시킨 후 $NaBH_4$ 로 환원시켜 백금 나노입자 용액을 얻는다. 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀에 초음파를 사용해서 물에 잘 분산시킨 후 미리 만들어진 백금 나노 입자 용액을 첨가하고 약 12 시간동안 섞어준다. 생성물을 필터하여 얻은 후 건조하여 그래핀/백금 촉매를 얻는다.

[0117] **실시예 2**

[0118] 흑연 5 g을 드라이아이스 100 g과 함께 금속 분쇄용기에 넣는다. 분쇄용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄한다. 생성물에 포함된 금속은 1 M의 염산으로 제거하고 동결건조하여 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조한다. 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀 2 g과 테트라아민벤젠 2 g을 고분자 인산 매질에서 반응해서 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀을 얻는다. 이렇게 제조된 그래핀에 상기 실시예 1에 기재된 방법으로 제조된 백금 나노입자를 담지시켜 그래핀/백금 촉매 전구체를 얻는다. 이를 다시 500, 700, 900 °C 질소 분위기에서 열처리하여 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매를 얻는다.

[0119] **실시예 3**

[0120] 흑연 5 g을 드라이아이스 100 g과 함께 금속 분쇄용기에 넣는다. 분쇄용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄한다. 생성물에 포함된 금속은 1 M의 염산으로 제거하고 동결건조하여 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 제조한다. 상기 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래핀을 $SOCl_2$ 와 반응해서 카르복실기를 클로로카보닐기로 치환한 후 다시 암모니아가스와 반응해서 최종적으로 아마이드기로 치환한다. 가장자리가 아마이드기로 기능화된 그래핀과 오산화인을 유리앰플에 넣고 공기를 제거한 후 500 °C에서 열처리해서 최종적으로 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀을 제조한다. 이렇게 제조된 그래핀에 실시예 1에 기재된 방법으로 제조된 백금 나노입자를 담지시켜 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매를 얻는다.

[0121] **비교예 1**

[0122] 그래파이트 5 g과 금속볼을 분쇄용기에 넣고, 공기를 제거한 후, 질소와 공기 혼합가스(또는 아르곤 가스)를 5 bar의 압력으로 주입하고 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄가 모두 끝난 후, 분쇄물에 1 M의 염산으로 처리하여 분쇄물 중에 포함된 금속을 제거하였다. 그런 후에 동결건조하여 그래핀을 얻었다. 이렇게 제조된 그래핀에 실시예 1에 기재된 방법으로 제조된 백금 나노입자를 담지시켜 그래핀/백금 촉매를 얻는다.

[0123] **비교예 2**

[0124] 폴리인산 (115% H_3PO_4 basis)과, 오산화인(P_2O_5)을 각각 20 g 및 5 g 포함하는 반응매질 25 g에 흑연 0.5 g과 4-아미노벤조산 0.5 g을 넣고 건조 질소 퍼지 (dry nitrogen purge) 하에서 130 °C에서 72 시간 동안 교반시켜 흑

연과 4-아미노벤조산을 반응시켰다. 반응 초기에는 검은 색의 혼합물이었던 것이 점차 색이 더 밝아지고 점성을 갖게 되며, 반응 종결 단계에서는 혼합물의 색이 그을린듯한 갈색(tanned brown)으로 변화하였다. 반응이 종결된 후에 생성물을 속슬렛을 이용하여 물에서 3일, 메탄올에서 3일 동안 처리하여, 고분자 인산, 오산화인 및 미반응 4-아미노벤조산 등의 미 반응물을 제거하였다. 그런 후에, 감압하에 동결 건조시켜 그을린듯한 갈색의 분말 0.74 g(79 % 수득)을 얻었다. 상기 과정에서 얻은 유기물이 그래프팅된 그래핀(EFG)을 전기로를 이용하여 질소 분위기 하에서 900 ℃로 2 시간 동안 열처리하여 질소가 도핑된 그래핀(N-graphene)을 얻었다. 이렇게 제조된 그래핀에 실시예 1에 기재된 방법으로 제조된 백금 나노입자를 담지시켜 질소가 도핑된 그래핀/백금 촉매를 얻는다.

비교예 3

그래파이트(99 %, 100 mesh) 5 g을 드라이 아이스 100 g과 함께 금속 분쇄 용기에 넣었다. 상기 금속 분쇄 용기 내 공기를 진공 펌프를 사용하여 제거하고, 약 500 rpm에서 48 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄가 모두 끝난 후 분쇄물에 1 M의 염산으로 처리하여 분쇄물 중에 포함된 금속을 제거하였다. 그런 후에 동결 건조하여 가장자리가 카르복실기로 기능화된 그래파이트를 얻었다. 얻어진 그래파이트는 원소분석을 통하여 기능기를 확인하였다.

상기 실시예 1에서 제조된 그래핀과 비교예 1에서 제조된 그래핀의 원소 성분 분석 결과를 비교하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

시료	탄소(C)	산소(O)	수소(H)	질소(N)
실시예 1	51.9	14.45	0.94	13.6
비교예 1	60.0	14.3	0.85	7.1

표 1에 나타난 바와 같이, 질소와 공기의 혼합가스가 공급된 경우인 비교예 1에 비해 질소만을 공급한 경우인 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 그래핀이 더 많은 질소기를 함유하고 있음이 확인되었다.

도 1은 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP)의 TGA 그래프이고, 도 2는 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500, Pt/NG_700, Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG)의 TGA 그래프이며, 도 3은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP)의 TGA 그래프이다.

도 1 내지 도 3을 참조하면 본 발명의 실시예 1, 2 및 3의 그래핀/백금 촉매에 포함된 백금 나노입자의 함량이 각각 8.0 중량%, 20 중량%, 7.5 중량%라는 것을 확인하였다.

도 4는 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매의 TEM 이미지로, 이를 참조하면 그래핀의 표면에 담지된 백금 나노입자의 크기가 3.8 내지 5.0 nm라는 것을 알 수 있다.

도 5는 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이고, 도 6은 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500, Pt/NG_700, Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이며, 도 7은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 순환전류전압 그래프이다.

도 6 내지 도 7을 참조하면 각 실시예 1, 2 및 3의 그래핀/백금 촉매가 백금 나노입자 또는 기능화된 그래핀 단독으로 사용한 것보다 산소 환원 활성이 더욱 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 도 8은 실시예 1로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NGnP)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 9는 실시예 2로부터 제조된 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/NG_500,Pt/NG_700,Pt/NG_900)와 가장자리가 질소로 기능화된 그래핀(NG) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이며, 도 10은 실시예 3으로부터 제조된 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀/백금 촉매(Pt/TfGnP)와 가장자리가 트리아진으로 기능화된 그래핀(TfGnP) 및 기능화 되지 않은 그래핀/백금 촉매(Pt/C)의 안정성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0136] 상기 도 8 내지 도 10을 참조하면, 본 발명의 각 실시예 1, 2 및 3의 그래핀/백금 촉매는 사이클 횟수가 증가하여도 전기화학적 안정성(capacity retention)이 99~87% 이상으로 유지되나, 백금 나노입자 또는 기능화된 그래핀을 단독으로 사용할 경우 80% 이하, 최대 55% 이하로 안정성이 하락한다는 것을 확인할 수 있다.

[0137] 표 2는 비교예 1 내지 비교예 3으로부터 제조된 그래핀/백금 촉매의 안정성과 실시예 1 내지 실시예 3으로부터 제조된 그래핀/백금 촉매의 안정성(capacity retention(%))을 비교하기 위해 나타낸 표이다.

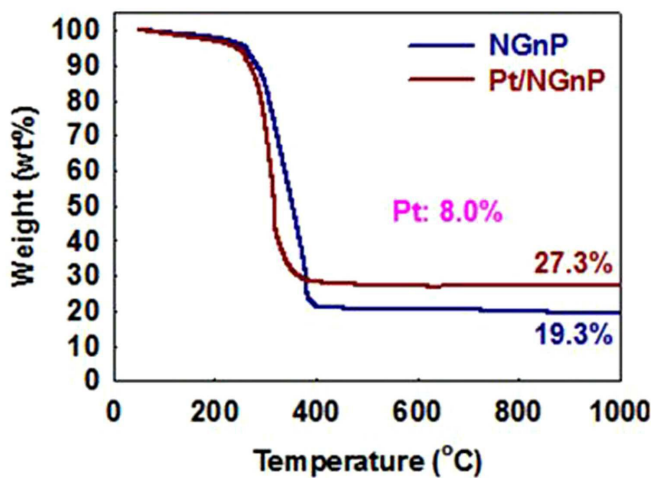
표 2

사이클	10	1,000	2,000	6,000	15,000
비교예 1	100 %	92.4 %	85.8 %	79.9 %	75.2 %
비교예 2	100 %	95.2 %	91.4%	85.7 %	82.1 %
비교예 3	100 %	92.8 %	85.6 %	83.6 %	81.7 %
실시예 1	100 %	96 %	98 %	90 %	87.6 %
실시예 2	100 %	99 %	98 %	97.5 %	97 %
실시예 3	100 %	98 %	98 %	97.7 %	97.2 %

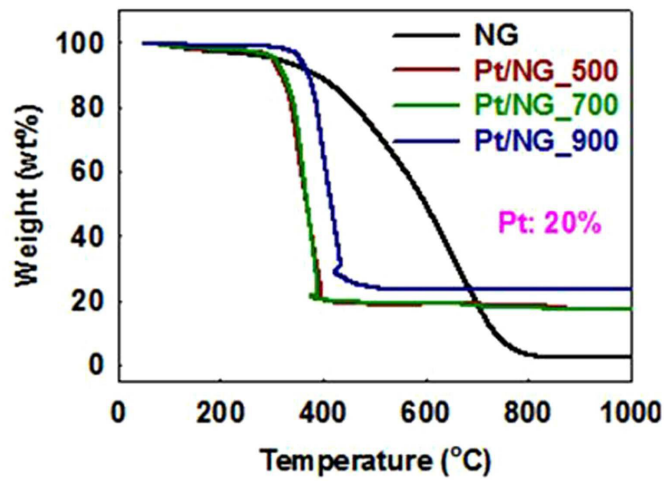
[0139] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 1, 2 및 3의 그래핀/백금 촉매는 사이클 횟수가 증가함에 따라 전기화학적 안정성(capacity retention)이 82~75% 이하로 안정성이 감소한다는 것을 확인하였다. 이는 상기 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 그래핀/백금 촉매에 비해 현저히 낮은 수치이다.

도면

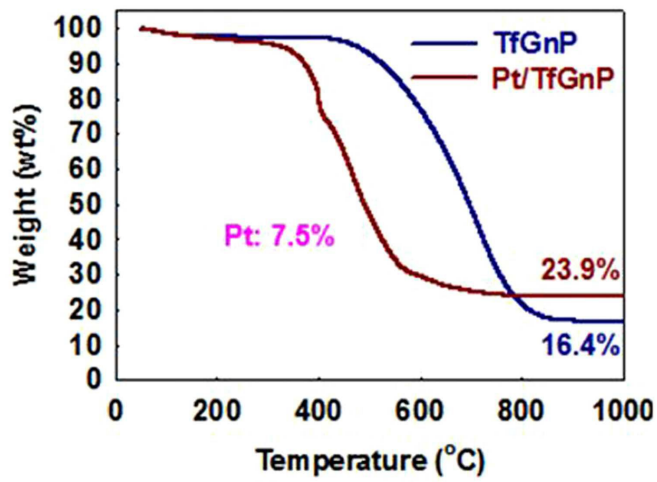
도면1



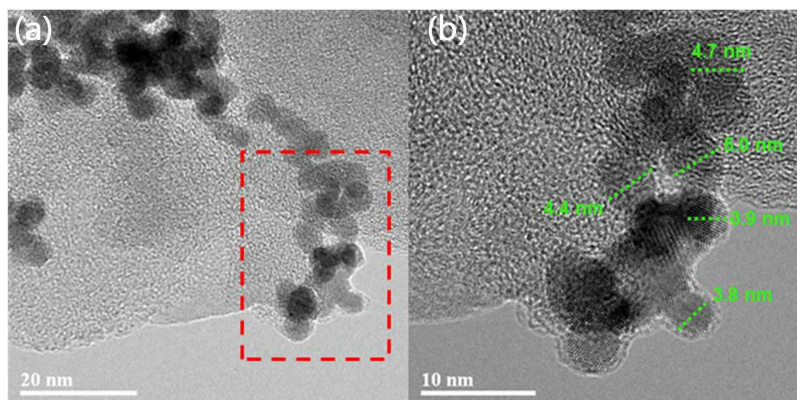
도면2



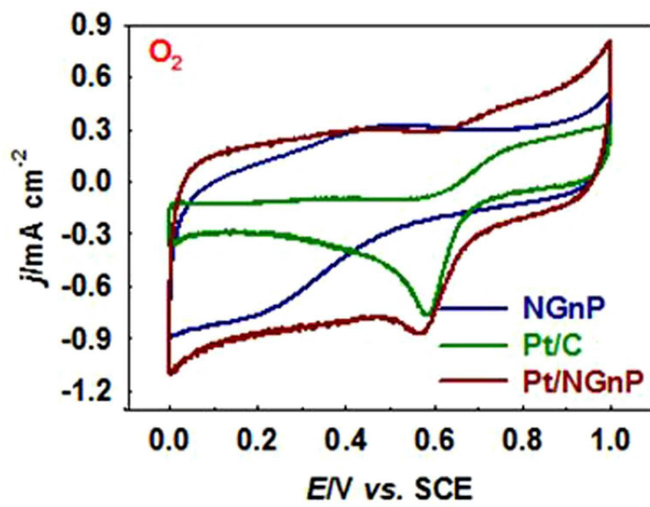
도면3



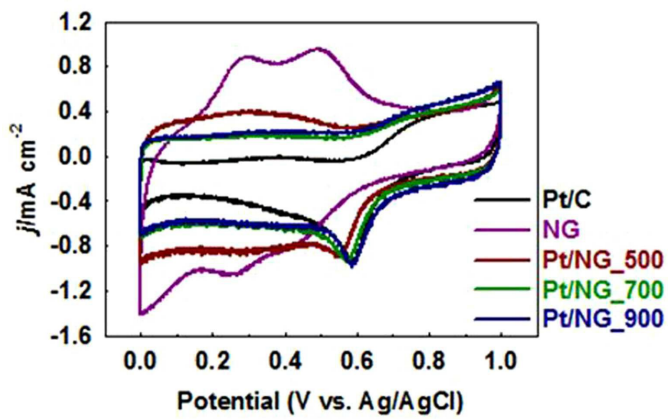
도면4



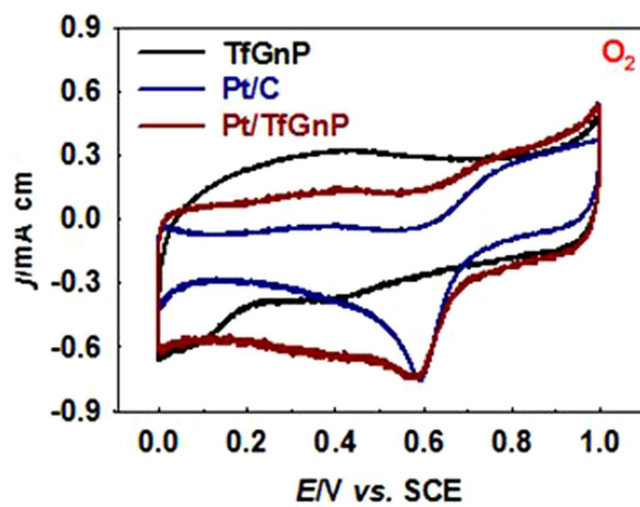
도면5



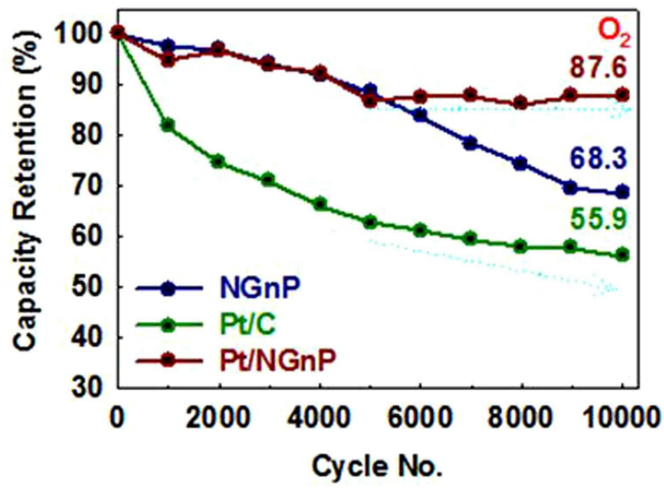
도면6



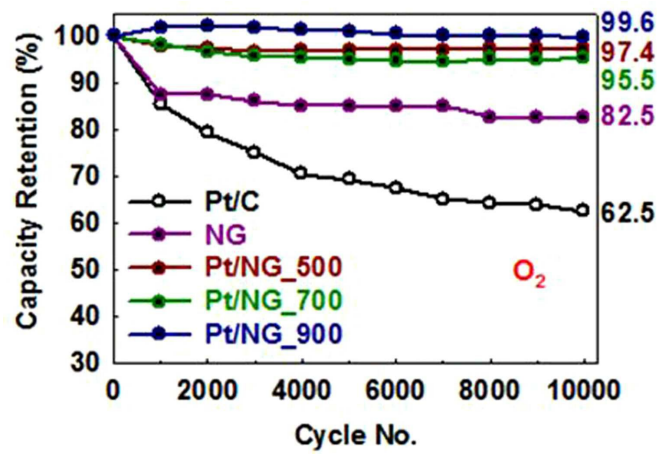
도면7



도면8



도면9



도면10

