(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월04일
(11) 등록번호 10-1753662
(24) 등록일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/12 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 31/40 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/12 (2013.01)
B01J 31/0235 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0060099
(22) 출원일자 2016년05월17일
심사청구일자 2016년05월17일
(56) 선행기술조사문헌
Jingqi Tian 외 4, Ultrathin Graphite C3N4 Nanosheets/Graphene Composites: Organic Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction, ChemSusChem, Vol.7, pp.2125~2130 (2014.08.)
Lingling Bi 외 5, Metal Ni-loaded g-C3N4 for enhanced photocatalytic H2 evolution activity: the change in surface band bending, Phys.Chem.Che,.Phys., Vol.17, pp.29899~29905 (2015)

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박성진
서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호
온새롬
서울특별시 강서구 양천로6길 28 (방화동, 방화12단지아파트) 1203동 706호
(74) 대리인
이원희

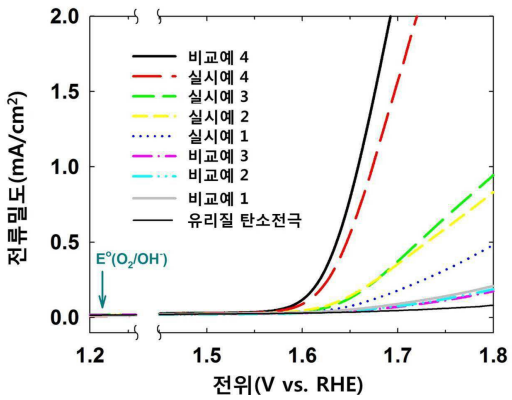
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 **니켈이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 니켈 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하되, 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
B01J 31/403 (2013.01)
B01J 35/04 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
H01M 4/86 (2013.01)
H01M 4/9016 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711029304
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어사업
연구과제명 탄소 기반 2D 및 차원 융합 하이브리드 소재 개발 및 분석
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈 전구체가 질화탄소(C_3N_4) 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되어 제조되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매는 층상구조 및 다공성을 갖는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매는 층상구조를 갖는 니켈이 도핑된 그래피틱 질화탄소($Ni-g-C_3N_4$)인 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매.

청구항 4

니켈 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하되,

상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 단계 1의 니켈 전구체는 니켈 클로라이드(II) 하이드레이트($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 화합물을 포함하는 할로겐화 니켈 화합물인 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 단계 1의 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아눌(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-striazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide,DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 에탄올, 아세톤 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 단계 2의 가열은 500 내지 600 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극.

청구항 10

제1항의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 지구 온난화에 대처하고 화석연료의 사용을 대체해 지속 가능한 친환경 에너지원을 개발하기 위해 연료전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 종래 연료전지분야에서 산소환원반응을 촉진시키기 위하여 백금(Pt)을 기반으로 하는 촉매들이 사용되었다. 그러나 상기 백금은 매장량에 한계가 있을 뿐만 아니라 값이 매우 비싸고 연료전지에 사용시, 시간이 지나면 불순물에 의해 활성이 저하되는 단점으로 인해 산소환원반응에 대한 촉매로써 상용화시키는 데 어려움이 있다.

[0005] 따라서, 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여, 산소환원반응의 촉매로 전극에 사용되는 백금 사용량을 줄이거나 백금을 사용하지 않는 비백금 산소환원반응의 촉매에 대한 연구가 수행되고 있다. 그 중 백금을 전혀 사용하지 않는 산소환원반응의 촉매로는 흑연과 같은 탄소물질 등에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0007] 예를 들면, 산소환원반응의 촉매로서 질소를 대량으로 도핑시킨 탄소물질로는 질소가 도핑된 탄소나노튜브와 질소가 도핑된 다공성 흑연이 연구되고 있다. 상기 물질들은 전기화학적 촉매로서 우수한 성능을 나타내며, 내구성이 우수하고, 환경친화적일 뿐 아니라 백금을 기반으로 한 산소환원반응의 촉매보다 값이 매우 저렴하다는 장점이 있다.

[0008]

[0009] 한편, 연료전지의 촉매로서 사용될 수 있는 질소를 포함하는 탄소물질로서, 질화탄소(Carbon Nitride, C_3N_4)에 대한 관심이 증폭되고 있다. 상기 질화탄소(C_3N_4)는 탄소와 질소가 교대로 배열되면서 육각형 고리가 2차원으로 펼쳐진 구조를 갖는 물질로서, 이론상 다이아몬드보다 더 큰 강도를 가지는 소재로 알려져 있으며, 다이아몬드를 대체할 물질로서 많은 연구자로부터 연구되어 왔다. 이 과정에서 질소를 많이 함유한 유기 화합물이 좋은 산화력과 더불어 높은 열적 안정성 등의 특성을 나타내는 것이 발견되어, 최근에는 질화탄소(C_3N_4)가 내마모성이 요구되는 각종 부품류뿐만 아니라 전자방출재료, 변환 밴드갭 반도체재료 등 그 응용범위가 매우 다양할 수 있음이 보고되고 있고 연료전지의 촉매용으로도 검토되고 있다.

[0011] 이와 관련된 종래의 기술로, 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호에서는 질화탄소($g-C_3N_4$)의 제조방법을 기재

하고 있으며, 상세하게는 10^{-1} 내지 10^{-9} ㎜Hg 압력하에서 최대 850 ℃, 상온간의 온도구배 하에서 비금속성 로 다나이드를 열분해하여 탄소와 질소의 몰비가 3:4인 흑연계 질화탄소($g-C_3N_4$)를 제조하는 방법이 개시하고 있다. 그러나 상기 방법은 거의 진공상태에 가까운 환경에서 수행되어야 하며, 촉매 활성이 나타나지만 효율이 낮다는 문제점이 있다.

[0013] 이에, 최근에는 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4)와의 복합체를 형성시키는 방법들이 연구되고 있는 실정이다. 그 중 그래피틱 질화탄소(graphitic Carbon Nitride, $g-C_3N_4$)는 sp2 C-N 결합이 층층이 쌓인 구조로 매우 안정한 삼차원 구조를 하고 있다. 이러한 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)는 낮은 밴드갭 (2.7eV) 과 높은 열적 안정성(약 600 ℃) 및 촉매활성을 가져 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0015] 특히, 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)는 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 금속 산화물이 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며, 금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬 이온 2차 전지, 수소저장 연료전지, 슈퍼커패시터), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성이 있다. 이에 따라 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)를 제조하기 위한 연구 및 촉매활성 효율을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0017] 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 공개특허 제10-2013-0134797호에서는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법 및 이에 의해 제조되는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체를 기재하고 있으며, 상세하게는 그라파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 ℃에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법을 기재하고 있다.

[0018] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2012-0028457호에서는 질화탄소(C_3N_4)와 전도성 탄소 지지체를 포함하는 고분자 전해질 연료전지용 캐소드 촉매 제조방법, 고분자 연료전지용 촉매, 고분자 연료전지용 전극 및 고분자 연료전지를 기재하고 있으며, 상세하게는 표면에 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)를 분산시켜 형성한 전도성 탄소 지지체로 이루어진 촉매의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 촉매를 기재하고 있다.

[0019] 하지만, 상기 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)가 종래의 질화탄소($g-C_3N_4$)보다 높은 촉매 효율을 나타내지만 그 정도가 작아, 백금을 대체하고 상용화하기 위해서는 보다 높은 촉매 효율이 필요한 실정이다.

[0021] 한편, 연료전지의 통상의 운전영역에서, 연료전지의 촉매는 용해-재증착에 의한 오스왈트 라이페닝(Ostwald-ripening)과 입자이동(migration)으로 인하여 촉매 유효표면적이 감소하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 내구성 향상연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 해결방법의 하나가 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 활성 물질의 적용이다. 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이며, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 촉매 부식을 방지할 수 있다.

[0022] 종래의 산소발생반응(OER) 활성 물질은 Ru, RuO_2 및 IrO_2 등이 있으며, 그 중 가장 널리 알려진 산소발생반응(OER) 물질인 루테늄(Ru)은 연료전지 조건인 산성 분위기에 취약함으로 용출되는 현상을 나타내고 또한, 고가라는 문제점이 있다.

[0024] 따라서, 본 발명자들은 저가로 제조될 수 있으면서 촉매효율이 향상된 산소발생반응(OER) 활성촉매로서 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0026] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0134797호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2012-0028457호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027] 본 발명의 목적은 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0029] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0030] 니켈 전구체가 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되어 제조되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제공한다.

[0032] 또한, 본 발명은

[0033] 니켈 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0034] 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하되,

[0035] 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0037] 나아가 본 발명은

[0038] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극을 제공한다.

[0040] 더 나아가 본 발명은

[0041] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 종래의 산소발생반응 촉매보다 저가이면서 효율이 현저히 향상된 산소발생반응 촉매로, 연료전지용 전극 및 연료전지에 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0044] 또한, 상기 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법은 빠르고 간단한 방법으로 효율이 현저히 향상된 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)의 형상을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)의 형상을 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이고,

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 질화탄소(Ni-C_3N_4)에 대해 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 상 분석을 수행한 결과 그래프이고,

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)에 대해 FT-IR 분석기를 이용하여 상 분석을 수행한 결과 그래프이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)에 대해 열중량 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA)을 수행한 결과 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)의 산소발생반응(OER) 활성을 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 본 발명은

[0048] 니켈 전구체가 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되어 제조되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제공한다.

[0050] 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매로서, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 촉매 부식을 방지할 수 있다.

[0051] 종래의 산소발생반응(OER) 활성 물질은 Ru, RuO_2 및 IrO_2 등이 있으나, 상기 물질이 고가라 제조 단가가 높은 문제점이 있다. 그 중 가장 널리 알려진 산소발생반응(OER) 물질인 루테늄(Ru)은 고가이면서 또한, 연료전지 조건인 산성 분위기에 취약하여 용출되는 현상을 나타나는 문제점이 있다.

[0052] 반면, 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 저가로 제조될 수 있으며 산소발생반응에 활성이 우수한 장점이 있다.

[0054] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)는 니켈 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 함께 가열하는 방법을 통해 제조될 수 있다. 즉, 질화탄소(C_3N_4)에는 상당히 많은 질소 원자가 존재하는데, 상기 질소에는 최외각 전자가 5개이며, 이중 3개는 결합에 참여하지만, 2개는 결합에 참여하지 않는 고립 전자쌍으로 존재하게 되어 니켈 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 함께 가열했을 때 질소의 고립전자쌍이 니켈원소와 결합해 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)가 형성될 수 있다.

[0056] 상기 니켈 전구체는 니켈 클로라이드(II) 하이드레이트($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 화합물을 포함하는 할로겐화 니켈 화합물이 사용되는 것이 바람직하며, 상기 질화탄소(Cl_3N_4) 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아눌(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-striazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide,DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 바람직하다.

[0058] 이때, 상기 니켈 전구체는 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 0.05 내지 0.2 질량%로 함유되는 것이 바람직하다.

[0059] 이는 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 촉매활성을 높이기 위한 것으로, 만약 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 질량% 미만 함유될 경우, 산소발생반응 촉매작용이 미비하여 산소발생반응이 일어나지 않는 문제점이 발생될 수 있고, 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 20 질량%를 초과하여 함유될 경우, 산소발생반응 촉매의 활성이 20 질량%를 함유하는 경우와 비슷한 반면, 제조과정에서 상기 니켈 전구체들의 응집 및 산화가 일어나 촉매에 사용되지 않는 함량이 증가하는 문제점이 있다. 즉, 투입량 대비 촉매로 사용되는 양이 줄어, 경제적으로 효율성이 저하되는 문제점이 있다.

[0061] 본 발명의 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 저가로 제조될 수 있어, 종래의 Ru, RuO_2 및 IrO_2 등의 값비싼 촉매물질을 대신하여 연료전지용 산소발생반응 촉매로 사용될 수 있는 장점이 있다.

[0063] 또한, 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 다공성 및 층상구조를 가지며, 종

래의 그래피틱 질화탄소(g-C_3N_4)보다 낮은 과전압을 가짐으로써 산소발생반응 촉매로서 더욱 향상된 촉매 활성을 나타내어, 상기 산소발생반응 촉매를 연료전지에 사용시, 안정성 및 성능이 우수한 연료전지를 저가로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0065] 또한, 본 발명은

[0066] 니켈 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0067] 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하되,

[0068] 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0070] 이하, 본 발명에 따른 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0072] 본 발명에 따른 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법에 있어, 단계 1은 니켈 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계이다.

[0074] 상기 단계 1은 상기 니켈 전구체, 질화탄소(C_3N_4) 전구체 및 용매를 충분히 혼합한 후 용매를 기화시킴으로써 상기 니켈 전구체 및 질화탄소 전구체 물질이 혼합된 혼합분말을 제조하기 위한 것이다.

[0076] 이때, 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 내지 20 질량%로 함유되는 것이 바람직하다.

[0077] 이는 상기 제조방법으로 제조되는 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 촉매활성을 높이기 위한 것으로, 만약 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 5 질량% 미만 함유될 경우, 산소발생반응 촉매작용이 미비하여 산소발생반응이 일어나지 않는 문제점이 발생될 수 있고, 상기 니켈 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 20 질량%를 초과하여 함유될 경우, 산소발생반응 촉매의 활성이 20 질량%를 함유하는 경우와 비슷한 반면, 제조과정에서 상기 니켈 전구체들의 응집 및 산화가 일어나 촉매에 사용되지 않는 함량이 증가하는 문제점이 있다. 즉, 투입량 대비 촉매로 사용되는 양이 줄어, 경제적으로 효율성이 저하되는 문제점이 있다.

[0079] 이때, 상기 니켈 전구체는 니켈 클로라이드(II) 하이드레이트($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 화합물을 포함하는 할로겐화 니켈 화합물이 사용되는 것이 바람직하며, 상기 질화탄소(C_3N_4) 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아눌(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-striazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide,DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 바람직하다.

[0081] 또한, 상기 용매는 에탄올, 아세톤 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 바람직하나 이에 제한된 것은 아니며, 니켈 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 용해할 수 있고 100℃ 이하의 비교적 저온에서 용매를 건조제거할 수 있는 물질이면 어느 것이나 사용될 수 있다.

[0083] 상기 용매의 기화는 60 내지 150 ℃의 온도로 가열하는 방법을 통해 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 상기 니켈 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체가 산화되지 않으면서 상기 용매가 적절한 속도로 기화될 수 있는 적절한 다른 방법이 사용될 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법에 있어, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계이다.

[0087] 상기 단계 2는 상기 혼합분말의 축합반응에 의해 니켈이 도핑된 질화탄소(Ni-C_3N_4)분말을 형성하기 위한 것이다.

[0088] 이를 위해, 상기 단계 2의 가열은 500 내지 600 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 가열이 500 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우, 질화탄소의 기본 단위인 멜렘(melem)이 형성되는 과정이 보여질 뿐 단계적 축합반응에 의한 고도로 규칙 배열된 구조를 가지며 질소가 풍부한 질화탄소가 제조되지 않는 문제점이 발생될 수 있고, 600 ℃를 초과하는 온도에서 수행될 경우, 상기 질화탄소의 구조가 붕괴되어 질소의 비율이 현저하게 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0090] 한편, 상기 단계 2의 가열은 질소 분위기에서 수행하는 것이 바람직하며, 이는 예를 들어, 열처리 장비인 튜브 퍼니스(tube furnace)에 혼합분말을 넣고, 질소가 흐르도록 한 후 가열하는 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0092] 상기 가열을 통해, 질소의 고립전자쌍이 니켈원소와 결합해 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)가 형성된다. 즉, 질화탄소(C_3N_4)에는 상당히 많은 질소 원자가 존재하는데, 상기 질소에는 최외각 전자가 5개이며, 이중 3개는 결합에 참여하지만, 2개는 결합에 참여하지 않는 고립 전자쌍으로 존재하게 되어 니켈 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 함께 가열했을 때 질소의 고립전자쌍이 니켈원소와 결합해 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)가 형성된다.

[0094] 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법은 상기 단계 2 이후 상기 단계 2에서 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 회수하는 단계가 더 포함될 수 있다.

[0096] 상기 단계 2 이후 형성된 생성물에는 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매 이외의 불순물로서 반응하지 않은 전구체 및 용매가 포함될 수 있으며, 상기 생성물로부터 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매만을 회수하기 위한 것이다.

[0098] 이때, 상기 회수는 상기 단계 2의 생성물을 상온으로 서서히 냉각한 후, 여과, 세척 및 건조하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0099] 예를 들어 상기 회수는 상기 생성물을 당 업계에서 사용되는 통상의 여과방법으로 여과한 후 에탄올(Ethanol)을 사용하여 세척하고 공기 중 예비건조한 후 진공 조건에서 최종 건조시키는 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0100] 하지만, 상기 회수방법이 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 변성 및 산화되지 않으면서 다른 불순물로부터 분리할 수 있는 다른 적절한 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0102] 나아가, 본 발명은

[0103] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극을 제공한다.

[0105] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극은 산소발생반응 활성이 우수한 촉매를 포함함으로써, 연료전지용 전극의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0107] 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이며, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 산화환원반응 촉매의 부식을 방지할 수 있어, 촉매 성능이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[0108] 즉, 종래의 연료전지의 산화환원반응 촉매는 용해-재증착에 의한 오스왈트 라이페닝(Ostwald-ripening)과 입자 이동(migration)으로 인하여 촉매 유효표면적이 감소하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 문제점이 발생하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 내구성 향상연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 해결방법의 하나가 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 활성 물질의 적용이며, 이를 통해, 연료전지의 산화환원반응 촉매의 성능 저하 문제를 방지하여 연료전지의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0110] 또한, 종래의 Ru, RuO_2 및 IrO_2을 산소발생반응 촉매로 포함하는 연료 전지용 전극보다 저가로 제조될 수 있는 장점이 있다.

[0112] 더 나아가, 본 발명은

[0113] 상기 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0115] 상기 연료전지는 산소발생반응 활성이 우수한 촉매를 포함함으로써, 내구성이 더욱 향상된 연료전지이다.

[0116] 또한, 종래의 Ru, RuO_2 및 IrO_2을 산소발생반응 촉매로 포함하는 연료전지보다 저가로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0118] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0119] 단, 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0121] <실시예 1>

[0122] 다음과 같은 단계를 통해 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0123] 단계 1: $NiCl_2$ 50 mg, 멜라민 1 g 및 에탄올 10 ml를 80 ℃의 온도에서 혼합한 후 에탄올이 기화시켜 멜라민 대비 $NiCl_2$가 5 % 함유된 혼합분말을 제조하였다.

[0124] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합분말을 퍼니스(furnace)에 넣고 520 ℃ 온도에서 약 4시간 동안 가열하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 가열은 10 ℃/min 속도 및 질소 분위기에서 수행하였다.

[0126] <실시예 2>

[0127] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 70 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 7 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0129] <실시예 3>

[0130] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 100 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 10 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0132] <실시예 4>

[0133] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 200 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 20 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0135] <비교예 1>

[0136] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1에서 $NiCl_2$을 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0138] <비교예 2>

[0139] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 10 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 1 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0141] <비교예 3>

[0142] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 30 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 3 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0144] <비교예 4>

[0145] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 $NiCl_2$ 함량을 300 mg으로 달리하여 멜라민 대비 $NiCl_2$가 30 % 함유된 혼합분말을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하였다.

[0146]

[0147] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM) 분석

[0148] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 형상을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0150] 실시예 1 및 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0152] 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매 모두 층상구조 즉, 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$) 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0154] 이를 통해, 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$) 구조로 인해 낮은 밴드갭, 높은 열적 안정성 및 촉매활성을 가질 것으로 예상해 볼 수 있다.

[0156] <실험예 2> 투과전자현미경(TEM) 분석

[0157] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 형상을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0158] 실시예 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0160] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 다공성(porous) 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

[0161] 이를 통해, 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 다공성(porous) 구조로 인해 촉매 활성이 우수할 것으로 예상해 볼 수 있다.

[0163] <실험예 3> X-선 광전자 분광기(XPS) 분석

[0164] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 구성성분들의 비율을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0165] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 질화탄소(C_3N_4)를 포함하는 산소발생반응 촉매에 대하여 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 성분 분석을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0167]

	C (원자%)	N (원자%)	O (원자%)	Ni (원자%)	Cl (원자%)	C/N (원자%)	C/O (원자%)
비교예1	49.40	45.99	4.61	0	0	1.07	10.71
비교예2	47.71	43.22	7.27	0.15	0	1.10	6.56
비교예3	48.66	47.42	3.72	0.21	0	1.03	13.08
실시예1	45.18	49.4	4.4	0.52	0	0.91	10.27
실시예2	47.15	46.56	4.44	1.85	0	1.10	10.62
실시예3	43.10	48.88	4.69	2.30	0	0.88	9.19
실시예4	45.56	46.18	3.25	2.36	0	0.99	14.02
비교예4	48.14	43.43	2.93	2.74	0	1.11	13.08

[0169] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 경우, 제조시 사용되는 $NiCl_2$의 함량이 증가할수록 질화탄소($Ni-C_3N_4$)에 도핑되는 니켈의 함량이 점차 증가한 것을 알 수 있다.

[0170] 이를 통해, 본 발명의 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 제조 시 사용되는 니켈 전구체의 함량에 의해 질화탄소($Ni-C_3N_4$)에 도핑되는 니켈의 함량이 조절되는 것을 알 수 있다.

[0172] <실험예 4> X-선 회절분석기(XRD) 상 분석

[0173] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매와 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$)의 상을 비교하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0174] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 질화탄소(C_3N_4)에 대하여, X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD)를 이용하여 상 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0176] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3, 비교예 2 및 비교예 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)는 비교예 1의 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$)와 동일한 상을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 질화탄소(C_3N_4)에 니켈(Ni)이 포함됨으로 인한 상 변화는 없는 것을 알 수 있으며, 이를 통해, 상기 니켈(Ni)이 질화탄소(C_3N_4)에 도핑되어 있는 것으로 볼 수 있다.

[0178] <실험예 5> FT-IR 상 분석

[0179] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매와 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$)의 상을 비교하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0180] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 의해 제조된 질화탄소(C_3N_4)에 대하여, FT-IR 분석기를 이용하여 상 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0182] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3, 비교예 2 및 비교예 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)는 비교예 1의 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$)와 동일한 상을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 질소(C_3N_4)에 니켈(Ni)이 포함됨으로 인한 상 변화는 없는 것을 알 수 있으며, 이를 통해, 실험예 4에서의 결과와 같이 상기 니켈(Ni)이 질화탄소(C_3N_4)에 도핑되어 있는 것으로 볼 수 있다.

[0184] <실험예 6> 열중량(TGA) 분석

[0185] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 열안정성을 확인하기 위해 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0187] 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)에 대하여, 열중량 분석(Thermogravimetry Analysis, TGA) 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0189] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$) 모두 550 ℃ 이하에서 질량변화가 없으며, 550 ℃ 내지 700 ℃ 사이에서 질량이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 제조방법으로 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매는 열 안정성이 우수할 것으로 예상해 볼 수 있다.

[0191] <실험예 7> 산소발생반응(OER) 촉매 활성 분석

[0192] 본 발명에 따라 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 활성을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0194] **촉매전극 제조**

[0195] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 의해 제조된 질화탄소($g-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매 각각을 00.99 ml의 에탄올, 0.99 ml의 물, 20 μL의 나피온을 포함한 용매에 약 2 mg씩 넣어 충분히 분산시켜 촉매 용

액을 제조하였다.

[0196] 상기 촉매용액을 작업전극에 5 μL씩 2번 로딩하여 79.58 μg/cm^2 만큼 올려 건조시켜 각각에 대한 촉매전극을 형성하였다. 상기 작업전극은 3 mm의 유리질 탄소(glassy carbon)의 회전 전극(rotation disk electode, RDE 전극)을 사용하였다.

[0198] **산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 활성 평가**

[0199] 상기 촉매전극, 황산수은전극(mercury surface electrode, MSE)의 기준 전극 및 백금선(Pt wire)의 상대 전극과 함께 1 몰의 수산화칼륨(KOH) 전해액에 담근 후 전극의 회전속도를 1600 rpm로 고정한 후 1.2 V 에서 1.8 V까지 5m V/s의 속도로 스캔하여 전류-전위값을 측정하여 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다. 이때, 도 7의 그래프에서의 개시 전위(on set potential) 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[0200] 산소발생반응 촉매의 활성은 개시 전위(on set potential)이 작을수록, 전류밀도가 클수록 효율이 좋다고 볼 수 있다.

표 2

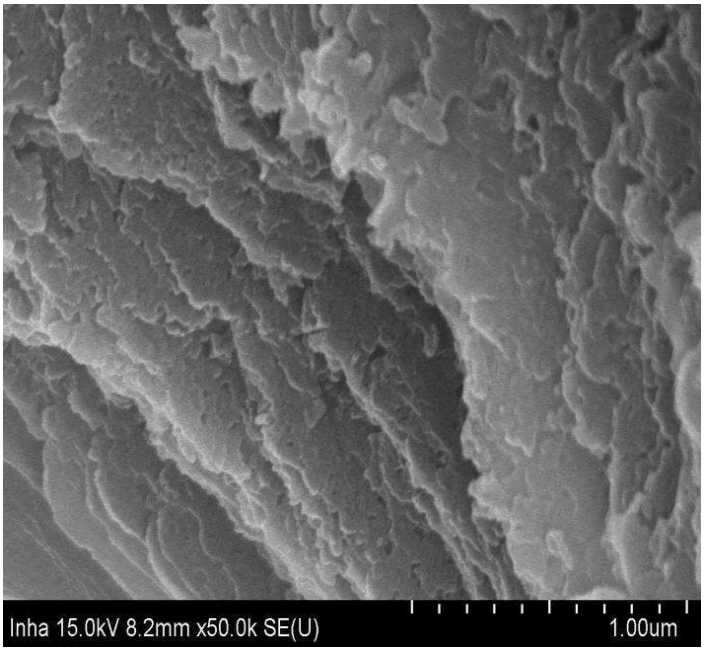
[0201]

	개시전위값(onset potential)(V vs. RHE)
비교예1(g-C3N4)	1.68
비교예2($NiCl_2$-10 ml)	1.68
비교예3($NiCl_2$-30 ml)	1.65
실시예1($NiCl_2$-50 ml)	1.61
실시예2($NiCl_2$-70 ml)	1.60
실시예3($NiCl_2$-100 ml)	1.58
실시예4($NiCl_2$-200 ml)	1.54
비교예4($NiCl_2$-300 ml)	1.54

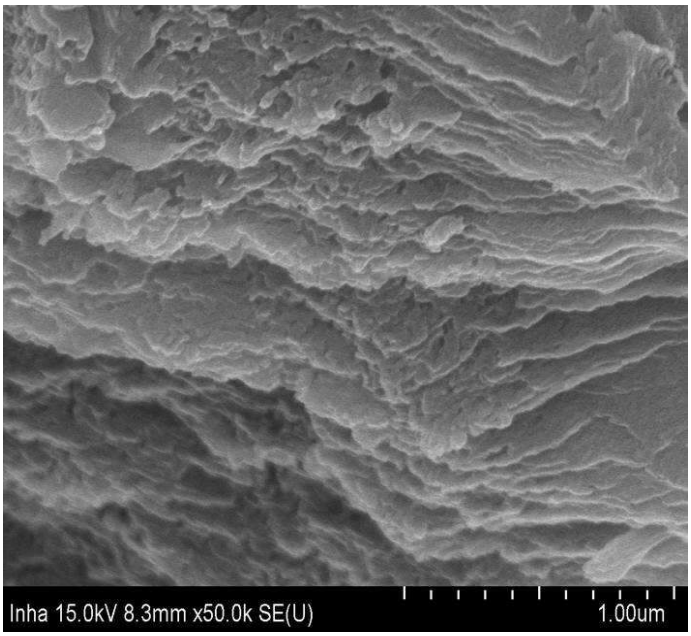
[0202] 상기 표 2 및 도 7에 나타난 바와 같이, 니켈의 도핑 함량이 많은 질화탄소($Ni-C_3N_4$)를 포함하는 산소발생반응 촉매일수록, 개시 전위(on set potential)값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, 도 8의 타펠 기울기(tafel slope)에서 나타난 바와 같이, 실시예 3 및 4에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)의 경우, 각각 88 mV/dec 및 60 mV/dec로 비교예 1에 의해 제조된 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)보다 낮은 파텔 기울기(tafel slope)를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이를 통해, 실시예 3 및 4에 의해 제조된 니켈이 도핑된 질화탄소($Ni-C_3N_4$)의 경우가 보다 높은 촉매 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도면

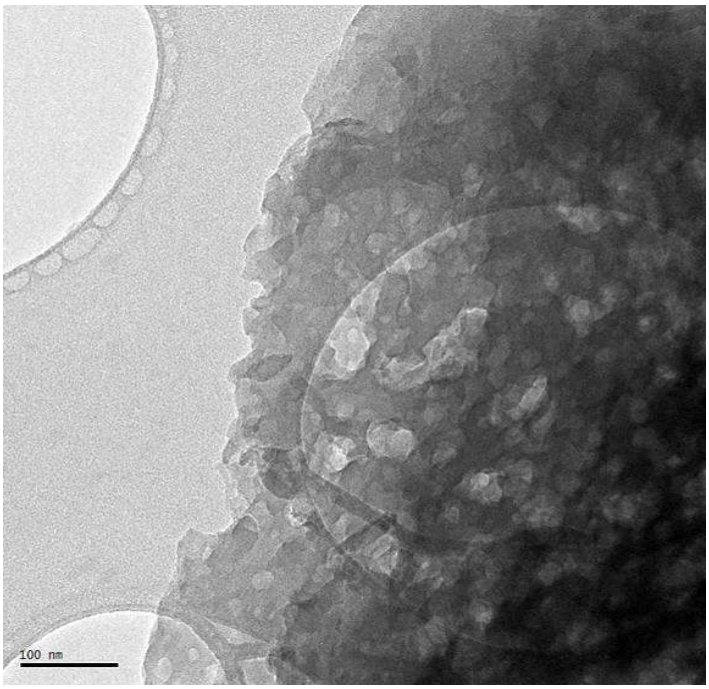
도면1


Inha 15.0kV 8.2mm x50.0k SE(U)
1.00um

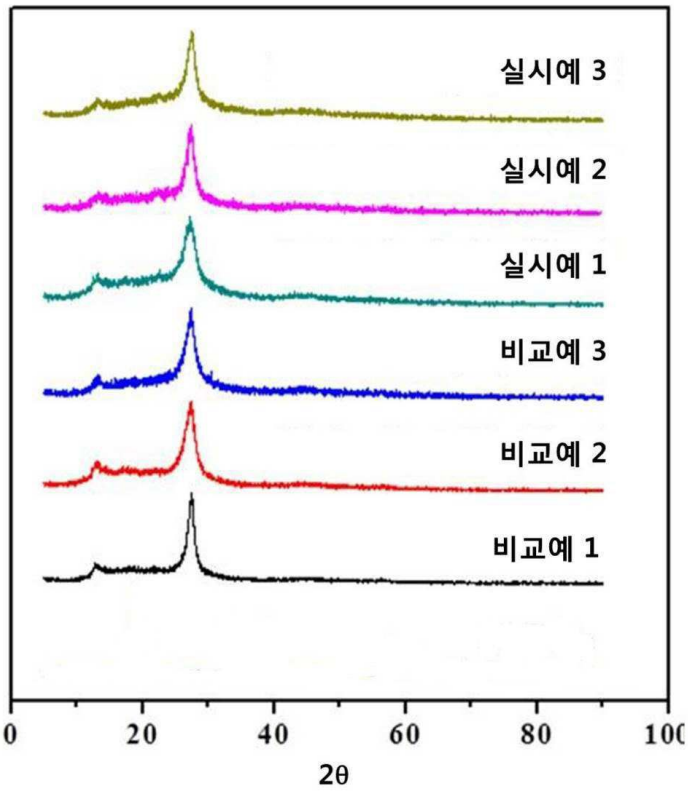
도면2


Inha 15.0kV 8.3mm x50.0k SE(U)
1.00um

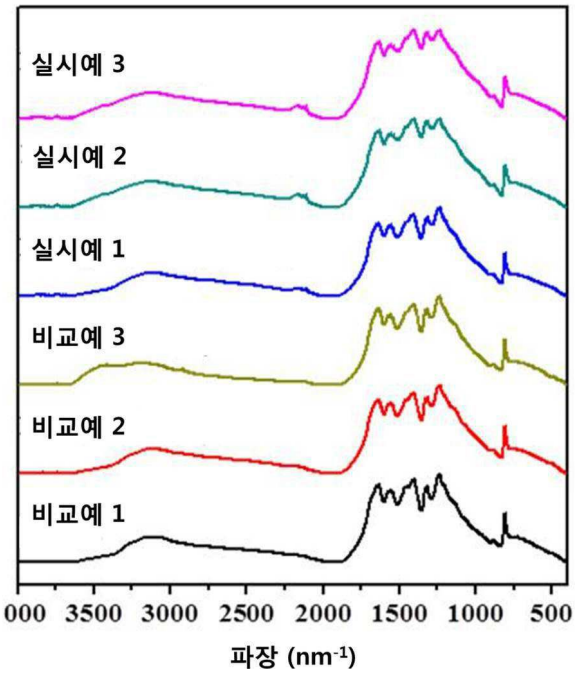
도면3



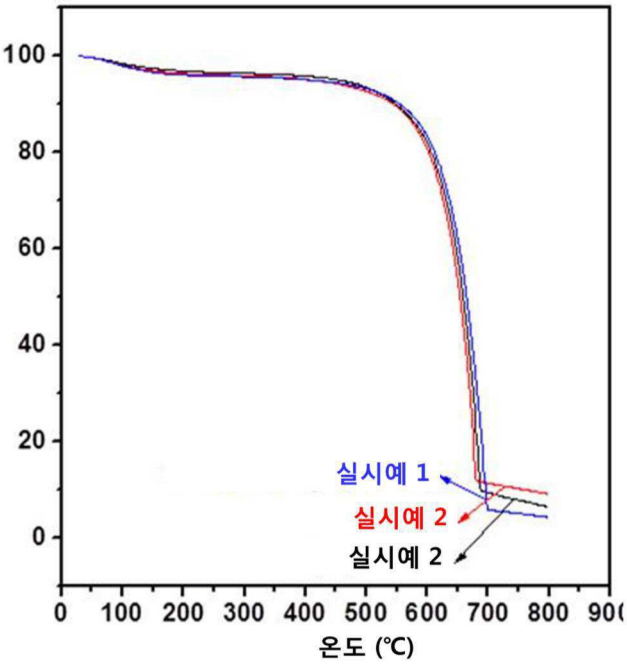
도면4



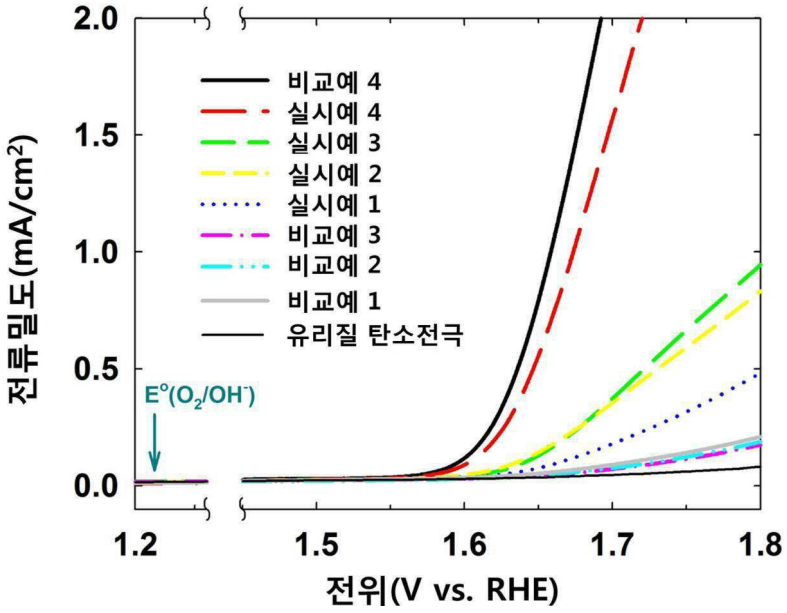
도면5


실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 3
비교예 2
비교예 1
000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
파장 (nm-1)

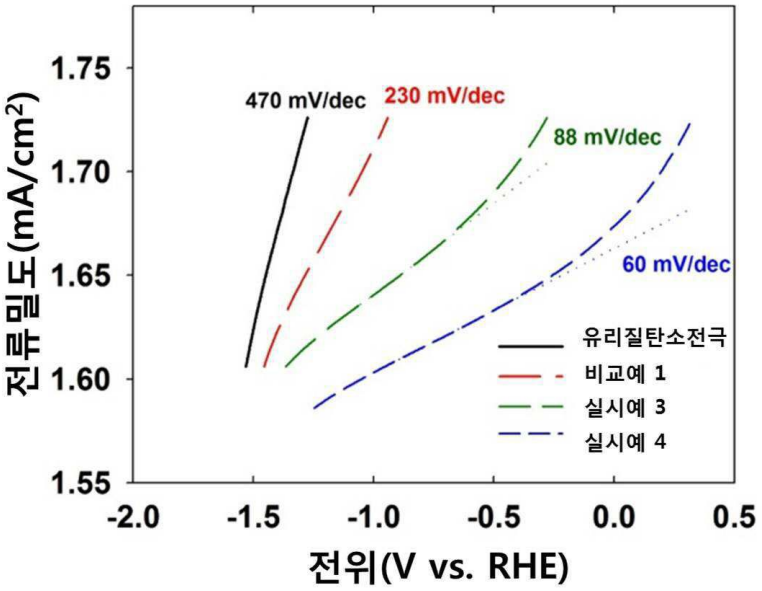
도면6


100
80
60
40
20
0
실시예 1
실시예 2
실시예 2
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
온도 (℃)

도면7


2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
1.2
1.5
1.6
1.7
1.8
전류밀도(mA/cm²)
전위(V vs. RHE)
비교예 4
실시예 4
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 3
비교예 2
비교예 1
유리질 탄소전극
E°(O2/OH-)

도면8


1.75
1.70
1.65
1.60
1.55
-2.0
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
전류밀도(mA/cm²)
전위(V vs. RHE)
470 mV/dec
230 mV/dec
88 mV/dec
60 mV/dec
유리질탄소전극
비교예 1
실시예 3
실시예 4