(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014855
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) *C01G 55/00* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/043 (2013.01)
C01G 55/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0108824
(22) 출원일자 2015년07월31일
심사청구일자 2015년07월31일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박성진
서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호
최광록
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 10(송도동,송도풍림아이원6단지아파트)602동 501호
(74) 대리인
이원희

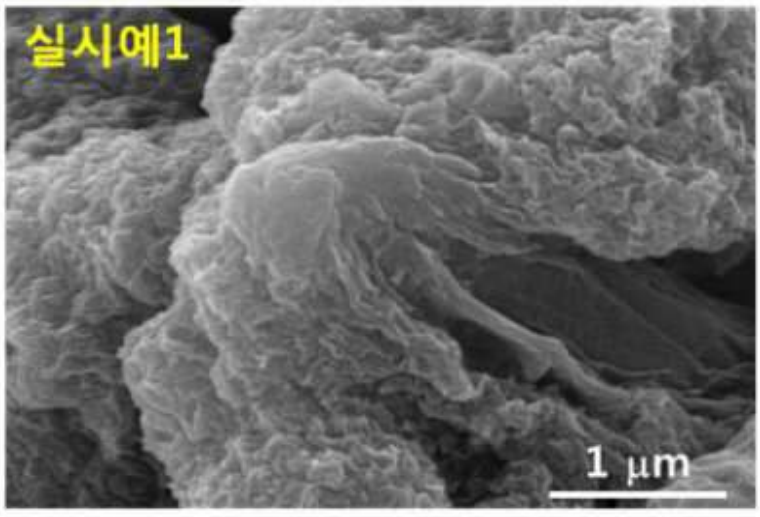
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 그래핀 복합소재**

(57) 요 약

본 발명은 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 합성 및 ORR 촉매응용에 관한 것으로, 상세하게는 그래핀 옥사이드 분산 용액을 준비하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 준비된 분산 용액에 환원제를 첨가하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하는 단계(단계2); 및 상기 단계 2에서 제조된 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하고, 150 내지 200 ℃의 온도로 수열반응을 수행하는 단계(단계3);를 포함하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법은 150 내지 200 ℃의 저온에서 수열반응을 통해 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제조할 수 있으며, 특히 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 대량으로 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 그래핀 복합소재는 연료전지용 산소환원반응의 촉매로 응용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/9075 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 51141-1
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 고성능, 고밀도 리튬이온 2차전지의 3차원 나노구조 소재개발(3차년도)
기 여 율 1/1
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

그래핀 옥사이드 분산 용액을 준비하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 준비된 분산 용액에 환원제를 첨가하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하는 단계(단계2); 및

상기 단계 2에서 제조된 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하고, 150 내지 200 ℃의 온도로 수열반응을 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 2의 환원제는 암모늄 하이드로옥사이드(NH_4OH), 하이드라진 용액 및 헥사메틸렌테트라아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 전구체는 이리듐 클로라이드(Ⅲ) 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O$), 이리듐 클로라이드(Ⅲ)($IrCl_3$), 이리듐 클로라이드(Ⅳ) 하이드레이트($IrCl_4 \cdot H_2O$), 이리듐 클로라이드(Ⅳ)($IrCl_4$) 및 이리듐 클로라이드(Ⅲ) 하이드로클로라이드 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O \cdot$ HCl)를 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 이리듐 클로라이드 화합물인 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 전구체는 A-RGO 100 중량부에 대하여 100 내지 2000 중량부의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 수열반응은 12 내지 48 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 3을 수행하고 난 후, 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 회수하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 회수는 냉각, 여과, 세척 및 건조단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로

라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 세척은 다이메틸포름아마이드(DMF)을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 건조는 공기 중 예비건조 후, 진공조건에서 최종 건조시키는 것을 특징으로 하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법.

청구항 10

제1항의 제조방법으로 제조되는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재.

청구항 11

제10항의 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 그래핀 복합소재에 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 백금을 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 있었다.

[0005] 이에, 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. 이에, 최근에는 탄소물질과의 복합체, 특히 그래핀과의 복합체를 형성시키는 방법들이 연구되고 있는 실정이다.

[0007] 상기와 같이 비백금 산소환원반응의 촉매로 사용될 수 있는 탄소물질 중 그래핀은 sp^2 탄소 원자들이 6각형의 벌집(honeycomb) 격자를 이룬 형태의 2차원 나노 시트(2D nanosheet) 단일층의 탄소 구조체를 의미하며, 2004년에 영국 Geim 연구진의 기계적 박리법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀에 관한 보고들이 지속되고 있다. 그래핀은 체적 대비 매우 큰 비표면적(이론치 2600 m^2/g)과 우수한 전자 전도 특성(양자역학적 관점에서의 전형치 8×10^5 S/cm) 및 물리적, 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0009] 특히, 그래핀은 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 가능성을 가지고 있다.

[0011] 이와 같이, 금속과 그래핀을 나노 복합화시킨, 특히 금속 산화물/그래핀 복합체에 관한 선행기술로는 전이금속 산화물 코팅을 위해 이온성 계면활성제를 사용하여 표면에서 자가 조립을 통해 복합체를 제조하는 기술(ACS NANO, 4, 1587, 2010)이 개시된 바 있으나, 이온성 계면활성제를 사용하고 있어 이를 제거하는 처리공정이 필요한 단점이 있다. 또한, 그라파이트 옥사이드로 분산 용액을 만들어 금속 산화물/그래핀 나노복합체를 제조하는 기술(Nano Lett., 9, 72, 2009)이 있으나, 상기 기술은 금속산화물 나노입자를 별도로 첨가시키므로, 환원제를 함께 사용해야 되는 문제가 있다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 금속물질 중, 금속과 그래핀의 복합체를 저온에서 제조하는 방법을 연구하던 중, 질소가 도핑된 그래핀에 이리듐 및 클로이드를 결합시킬 수 있는 용액상 제조공정을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 공개특허공보 10-2015-0020156

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0019] 그래핀 옥사이드 분산 용액을 준비하는 단계(단계 1);

[0020] 상기 단계 1에서 준비된 분산 용액에 환원제를 첨가하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하는 단계(단계2); 및

[0021] 상기 단계 2에서 제조된 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하고, 150 내지 200 ℃의 온도로 수열반응을 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은

[0024] 상기 제조방법으로 제조되는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제공한다.

[0026] 나아가, 본 발명은

[0027] 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 제조방법은 150 내지 200 ℃의 저온에서 수열반응을 통해 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제조할 수 있으며, 특히 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 대량으로 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조되는 그래핀 복합소재는 연료전지용 산소환원반응의 촉매로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 2는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 투과전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드를 X-선 회절분석기를 통해 분석한 그래프이고;

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드를 X-선 광전자 분광기를 통해 분석한 그래프이고;

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드의 순환 전류밀도-전압곡선을 나타낸 그래프이고;

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드의 선형주사전위곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은,

[0033] 그래핀 옥사이드 분산 용액을 준비하는 단계(단계 1);

[0034] 상기 단계 1에서 준비된 분산 용액에 환원제를 첨가하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하는 단계(단계2); 및

[0035] 상기 단계 2에서 제조된 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하고, 150 내지 200 ℃의 온도로 수열반응을 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법을 제공한다.

[0037] 이하, 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법에 있어서, 단계 1은 그래핀 옥사이드 분산 용액을 준비하는 단계이다.

[0040] 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드 분산 용액은 그라파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 제조할 수 있다. 또한, 그라파이트 옥사이드는 흑연을 강산 또는 산화제를 이용하여 산화시켜 제조할 수 있다. 상기 그라파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하면 그라파이트 옥사이드를 구성하는 면과 면 사이에 용매가 삽입되면서 각각의 면

을 용이하게 박리시킬 수 있다. 이때, 상기 그라파이트 옥사이드로부터 박리된 각각의 면을 그래핀 옥사이드로 정의한다.

[0042] 이때, 상기 그라파이트 옥사이드를 박리시키기 위한 용매로는 물, 에탄올, 아세톤 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매는 산소를 포함하는 작용기를 포함하는 물질들로, 상기 물질들이 그라파이트 옥사이드를 구성하는 면과 결합하여 상기 박리를 용이하게 수행할 수 있다. 다만, 상기 용매가 이에 한정되는 것은 아니며, 언급한 용매 이외에도 그라파이트 옥사이드의 각각의 면을 용이하게 박리시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0044] 나아가, 상기 그라파이트 옥사이드의 각각의 면을 박리시키는 방법으로는 그라파이트 옥사이드가 포함된 용매에 초음파를 조사하거나, 교반시키는 방법을 사용할 수 있다. 특히, 용매에 첨가된 그라파이트 옥사이드 입자가 보이지 않을 때까지 초음파를 조사하거나 교반시켜 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 것이 바람직하며, 용액의 분산 정도는 그라파이트 옥사이드의 박리정도를 예측할 수 있는 기준이 될 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 분산 용액에 환원제를 첨가하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하는 단계이다.

[0047] 상기 단계 2의 환원제는 질소를 포함하는 환원제, 예를 들어 암모늄 하이드로옥사이드(NH_4OH), 하이드라진 용액, 헥사메틸렌테트라아민 등이 있으며 이를 통해 화학적 환원과 동시에 그래핀 옥사이드를 질소로 도핑시킬 수 있다.

[0049] 질소에는 최외각 전자가 5개이며, 이 중 3개는 결합에 참여하지만, 2개는 결합에 참여하지 않는 고립전자쌍으로 존재한다. 또한, 그라파이트 옥사이드를 박리시켜 제조된 그래핀 옥사이드는 밑면(basal plane) 상에 상당히 많은 결함들이 존재한다. 이때 결함으로 존재하는 곳에 질소가 도핑되어 들어가면, 최외각 전자가 4개이고 고립전자쌍이 존재하지 않는 탄소가 있을 때보다, 질소에 존재하는 고립전자쌍이 전자의 흐름을 좋게 만들어 전기 전도도가 향상될 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하고, 150 내지 200 ℃의 온도로 수열반응을 수행하는 단계이다.

[0052] 본 발명은 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제조함으로써, 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)에 이리듐과 클로라이드를 효과적으로 도입시킬 수 있으며, 이에 따라 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 대량으로 수득할 수 있다. 이는 종래의 백금 기반 촉매의 한정된 수득량과 비교하였을때 산업적으로 우수한 생산성을 가진다고 할 수 있다. 또한, 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)에 이리듐과 클로라이드를 결합시킴으로써 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)의 응집, 뭉침 현상을 완화시킬 수 있다.

[0054] 구체적으로, 상기 단계 3에서 이리듐, 클로라이드 전구체는 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)와 150 내지 200 ℃의 온도에서 수열반응을 수행할 수 있다. 이리듐, 클로라이드 전구체는 이리듐 클로라이드(Ⅲ) 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O$), 이리듐 클로라이드(Ⅲ)($IrCl_3$), 이리듐 클로라이드(Ⅳ) 하이드레이트($IrCl_4 \cdot H_2O$), 이리듐 클로라이드(Ⅳ)($IrCl_4$) 및 이리듐 클로라이드(Ⅲ) 하이드로클로라이드 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O \cdot HCl$) 등의 이리듐 클로라이드 화합물을 사용할 수 있으며, 특히 170 ℃의 온도에서 이리듐, 클로라이드 전구체와 A-RGO의 지속적인 반응이 가능할 수 있다. 만약, 상기 단계 3의 반응이 150 ℃ 미만온도에서 수행되는 경우 이리듐과 클로라이드가 A-RGO에 충분히 결합하지 못하는 문제가 있을 수 있고, 200 ℃를 초과하는 경우에는 증기가 과도하게 생성되어 안정성 문제가 발생할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 단계 3의 수열 반응이 수행되는 분산 용액은 다이메틸포름아마이드(DMF)일 수 있으나, 상기 용액에 제한되는 것은 아니다. 또한, 단계 3의 수열 반응은 충분한 시간 동안 수행하여 이리듐 및 클로라이드를 A-RGO 위에 분산시키는 것이 바람직하며, 이는 12 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

[0058] 나아가, 상기 단계 3의 이리듐, 클로라이드 전구체는 그라파이트 옥사이드 중량에 대하여 1 배 내지 20 배의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 이리듐, 클로라이드 전구체가 그라파이트 옥사이드 중량에 대하여 1 배 미만으로 첨가되는 경우에는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 수득률이 낮은 문제가 있을 수 있으며, 20 배를 초과하여 첨가되는 경우에는 이리듐 클로라이드 하이드레이트 입자가 A-RGO에 결합하기 어려울 수 있고, 이리듐 클로라이드($IrCl_3$)가 독립적으로 석출되는 문제가 발생할 수 있다.

[0060] 이와 같이, 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합체는 비표면적이 넓고, 산 환경에서의 낮은 부식성 및 높은 안정성을 가진 이리듐 및 클로라이드와 결합함으로써 촉매로 사용시 우수한 촉매활성 효과를 가져올 수 있다.

[0062] 한편, 본 발명의 제조방법은 그래핀 복합소재를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 수열 반응에서 제조되는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재는 용액 내에서 침전되어 생성된다. 이와 같이 침전되어 생성되는 그래핀 복합소재를 회수하기 위하여 본 발명의 제조방법은 상기 단계 3를 수행하고 난 후, 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0064] 이때, 상기 회수는 상기 단계 3의 용액을 상온으로 서서히 냉각한 후, 상기 단계 3에서 형성된 생성물을 여과하고 세척하며, 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 여과는 당업계에서 사용되는 통상의 여과방법을 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 여과된 생성물은 본 발명의 제조 공정 중에 사용되는 용매, 미반응 이리듐 클로라이드 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O$) 등과 같은 불순물을 포함할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 세척은 다이메틸포름아마이드(DMF)을 사용하여 수행하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일례로써, 상기 건조를 수행하기 전에 다이메틸포름아마이드(DMF)으로 세척을 수행한 후, 물과 같은 용매로 세척하여 생성물에 포함된 불순물들을 제거할 수 있다. 이에 따라 제조되는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 순도를 높일 수 있다.

[0068] 나아가, 상기 건조는 공기 중 예비건조 후, 진공조건에서 최종 건조시키는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 생성물을 진공조건에서 건조시키게 되면, 생성물 내에 포함된 수분의 수증기압이 낮아지므로 대기 중에서 건조시키는 방법보다 상대적으로 낮은 온도에서 건조시킬 수 있어, 생성물인 그래핀 복합소재의 변성 및 산화를 최소화할 수 있는 장점이 있다.

[0070] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제공한다.

[0071] 본 발명에 따른 그래핀 복합소재의 제조방법으로 제조되는, 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재는 질소가 도핑된 그래핀 옥사이드(A-RGO)에 이리듐 및 클로라이드를 포함하는 전구체를 첨가하여 150 내지 200 ℃의 온도에서 수열반응시켜 제조되는 그래핀 복합소재이다. 상기 그래핀 복합소재는 다이메틸포름아마이드(DMF)의 용매 존재하에서 수열반응으로 제조되기 때문에 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 대량으로 수득할 수 있는 장점이 있다. 또한, A-RGO에 결합된 탄소, 산소, 질소를 포함하는 작용기가 존재하기 때문에 이리듐 및 클로라이드 입자들의 뭉침 현상을 완화시켜 보다 넓은 표면적을 갖는 구조를 형성할 수 있다.

[0073] 더 나아가, 본 발명은 상기의 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매를 제공한다.

[0075] 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 포함하는 연료전지용 산소환원반응 촉매는 산소의 환원반응 속도를 향상시킬 수 있다. 상기 복합소재에 포함된 이리듐은 산 환경에서의 낮은 부식성과 높은 안정성을 가짐으로써 상기 복합소재가 산소환원반응 촉매로 이용됨에 있어 좋은 구성요소가 될 수 있다. 이에 따라, 종래 연료전지용 산소환원반응 촉매로 사용되던 백금과 같은 값비싼 금속을 대신하여 연료전지용 산소환원반응 촉매로서 사용될 수 있다.

[0077] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0079] <실시예 1> 그래핀 복합소재의 제조

[0080] 단계 1: 250 ㎖ 둥근 플라스크에 그라파이트 옥사이드 500 ㎎, 증류수 167 ㎖ 및 교반용 막대자석(stirring bar)를 넣은 후, 초음파 세정기(Branson Ultrasonics Cooperation, ultrasonic cleaner)를 이용하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하였다.

[0082] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 그래핀 옥사이드 분산용액에 암모늄 하이드로옥사이드(NH_4OH) 10 ml를 넣고 12시간 동안 수열 반응시킨 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하였다.

[0084] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO) 30 ㎎에 이리듐 클로라이드 하이드레이트($IrCl_3 \cdot H_2O$) 30 ㎎과 용매 다이메틸포름아마이드(DMF) 30ml를 넣고, 170 ℃로 예열된 오일조에 넣고 12시간 동안 수열 반응시켜 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재를 제조하였다.

[0086] <비교예 1>

[0087] 상기 실시예 1의 단계 2까지만 수행하여 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)를 제조하였다.

[0089] <실험예 1> 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 분석

[0090] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 모폴로지를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 그래핀 복합소재 및 A-RGO를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰하였으며, 그 결과는 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0092] 도 1 내지 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 상기 실시예 1의 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재는 A-RGO에 입자형태로 붙어 있는 것이 아닌, 결합되어 있는 형태인 것을 알 수 있다.

[0094] <실험예 2> X-선 회절(XRD) 분석

[0095] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재에서 이리듐의 결정성 여부를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 및 비교예 1에서 제조된 A-RGO를 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과는

도 4에 나타내었다.

[0097] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1과 비교예 1을 비교한 결과 큰 차이가 없었으며 이는 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재에 결정성이 없는 것을 알 수 있다.

[0099] <실험예 3> X-선 광전자 분광기 분석

[0100] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재에서 그래핀 옥사이드의 환원정도 및 상기 그래핀 복합소재를 구성하는 성분들의 비율을 알아보기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재와 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드을 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 5 및 표 1에 나타내었다.

표 1

[0102]

	C (At. %)	O (At. %)	N (At. %)	Ir (At. %)	Cl (At. %)
실시예 1	81.04	9.68	5.35	0.48	1.47
비교예 1	80.77	13.34	5.43	-	-

[0104] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1의 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재는 비교예 1의 A-RGO에는 관찰되지 않은 60-66 eV 사이에서 이리듐에 대한 peak과 195-205 eV 사이에서 클로라이드에 대한 peak이 관찰되었다.

[0106] 또한, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 질소가 도핑된 환원된 그래핀 옥사이드(A-RGO)의 산소 함량이 13.34 %인 것을 알 수 있으며, 실시예 1의 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재의 경우에는 9.68 %인 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 복합소재에는 이리듐과 클로라이드의 함량이 각각 0.48 및 1.47 %로 나타남을 알 수 있다.

[0107] 이로부터, 본 발명에 따른 이리듐 및 클로라이드가 결합된 그래핀 복합소재 제조방법은 A-RGO에 이리듐 및 클로라이드를 결합시킬 수 있고, 동시에 A-RGO를 환원시킴을 알 수 있다.

[0109] <실험예 4> 전기화학적 특성

[0110] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 1의 그래핀 복합소재 및 비교예 1의 그래핀 옥사이드(A-RGO)의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 3전극 시스템에서 0.1M 수산화칼륨(KOH) 용액을 전해질로 사용하여 순환 전류밀도-전압곡선 및 선형주사전위곡선을 측정하였으며, 그 결과는 도 6, 도 7 및 하기 표 2에 나타내었다. 이때 상대전극은 백금 와이어, 기준전극은 Ag/AgCl, 작동전극은 GCE(GLASS carbon Electrode)를 사용하였다.

표 2

[0112]

	전류밀도 (1600 rpm)
실시예 1	-4.26
비교예 1	-1.54
Pt/C	-5.24

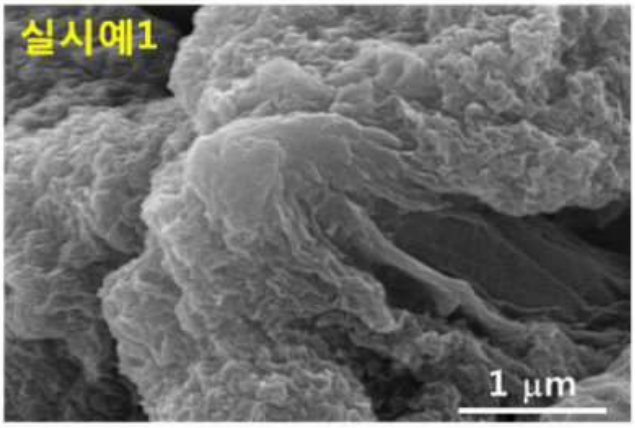
[0114] 도 6에 나타난 바와 같이, 0.1M 수산화칼륨 용액 상에서 순환 전류밀도-전압곡선을 측정했을 때, 실시예 1의 그래핀 복합소재가 비교예 1의 A-RGO보다 더 좋은 전류밀도를 보임을 알 수 있다.

[0115] 또한, 도 7에 나타난 바와 같이, 1600rpm에서 선형주사전위곡선을 측정했을 때 실시예 1의 그래핀 복합소재가 비교예 1의 A-RGO보다 positive한 onset potential을 가졌으며 더 높은 전류밀도 값을 보임을 알 수 있다. 실시예 1의 그래핀 복합소재의 경우 rpm을 올리면서 선형주사전위를 측정하였을 때, rpm이 높을수록 더 높은 전류밀도 값을 보임을 알 수 있다. 예를 들어 1600rpm에서 전류밀도는 -4.26 mA/cm^2 의 값을 보였고, 2500rpm에서 전류밀도는 -5 mA/cm^2 의 값을 보임을 알 수 있다.

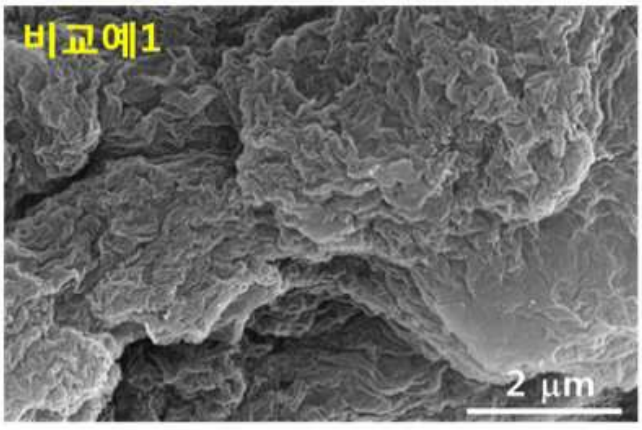
[0117] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 전류밀도는 현재 연료전지분야에서 사용하고 있는 Pt/C 촉매의 81.3%의 전류밀도 값을 가짐을 확인할 수 있는바, 고가의 Pt가 사용되지 않더라도, 종래의 Pt/C 촉매와 비교적 대등한 수준까지 전기적 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

도면

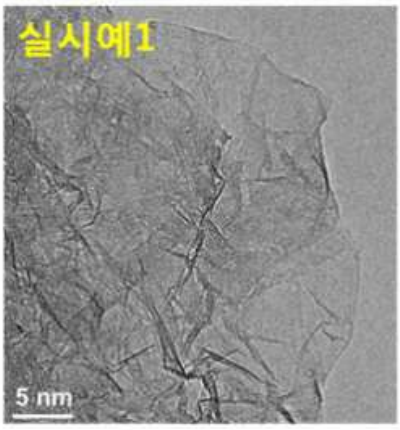
도면1



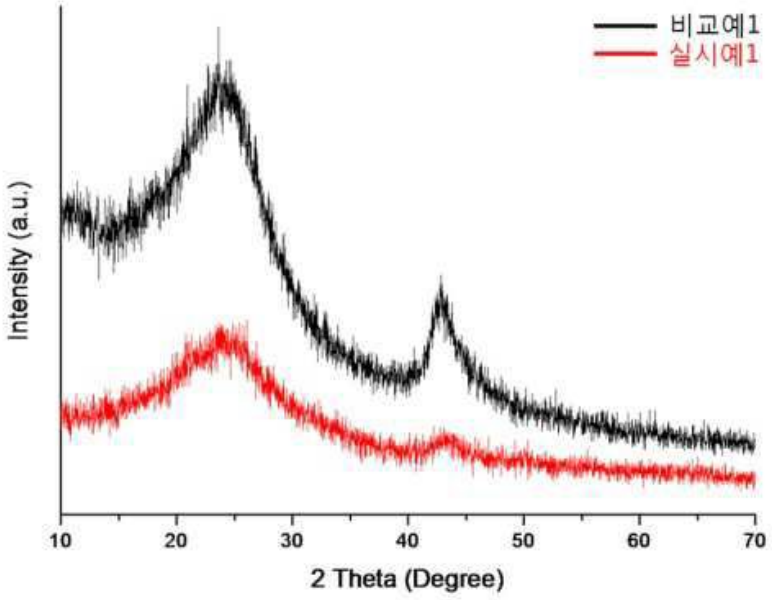
도면2



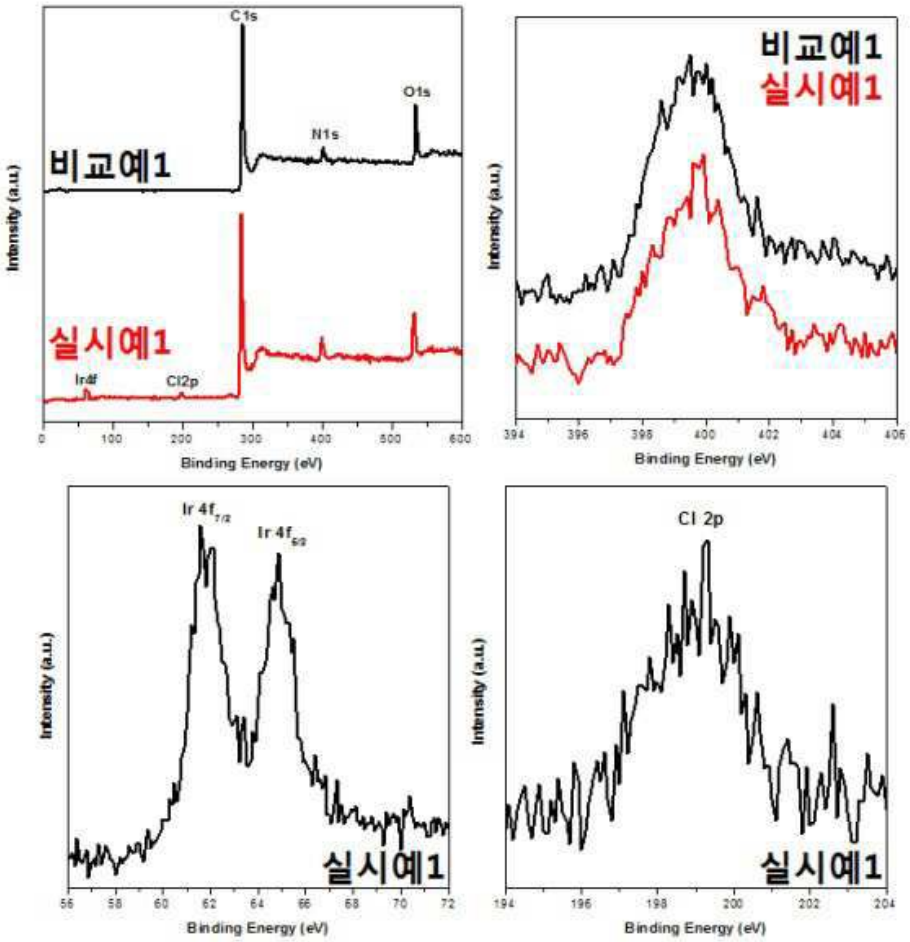
도면3


실시예1
5 nm

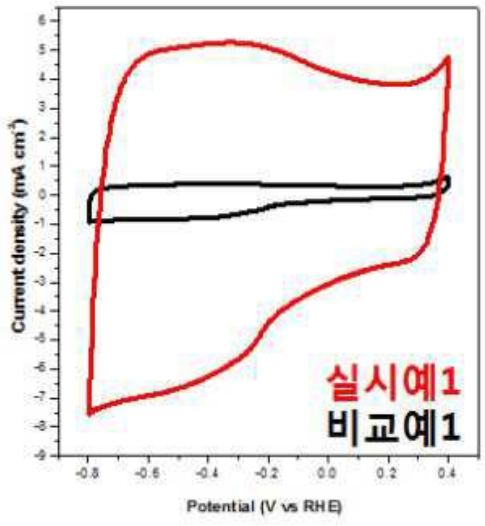
도면4


비교예1
실시예1
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2 Theta (Degree)

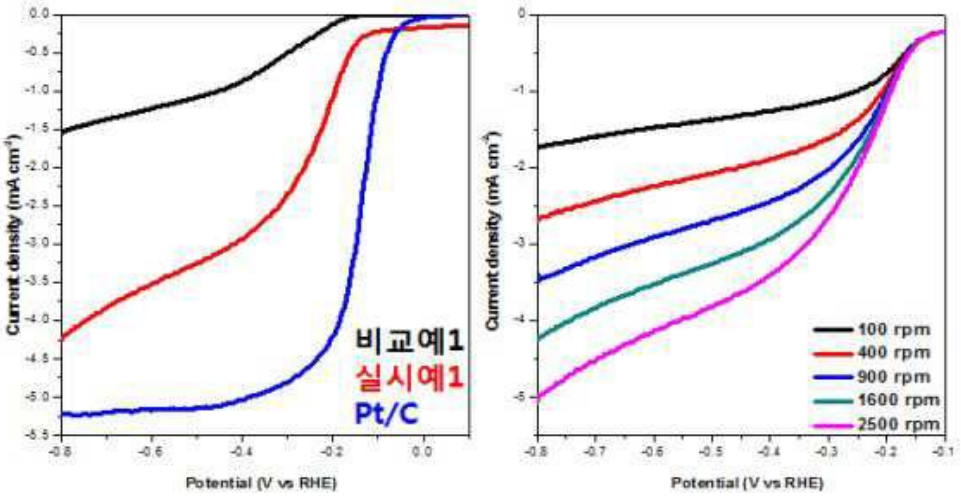
도면5


C1s
O1s
N1s
비교예1
실시예1
Ir4f
Cl2p
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
비교예1
실시예1
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
Ir 4f7/2
Ir 4f5/2
실시예1
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
Cl 2p
실시예1
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

도면6


Current density (mA cm-2)
실시예1
비교예1
Potential (V vs RHE)

도면7


Current density (mA cm-2)
Potential (V vs RHE)
비교예1
실시예1
Pt/C
100 rpm
400 rpm
900 rpm
1600 rpm
2500 rpm