



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0034897
(43) 공개일자 2019년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/083 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9041 (2013.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0123479
(22) 출원일자 2017년09월25일
심사청구일자 2017년09월25일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
우진우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
사영진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

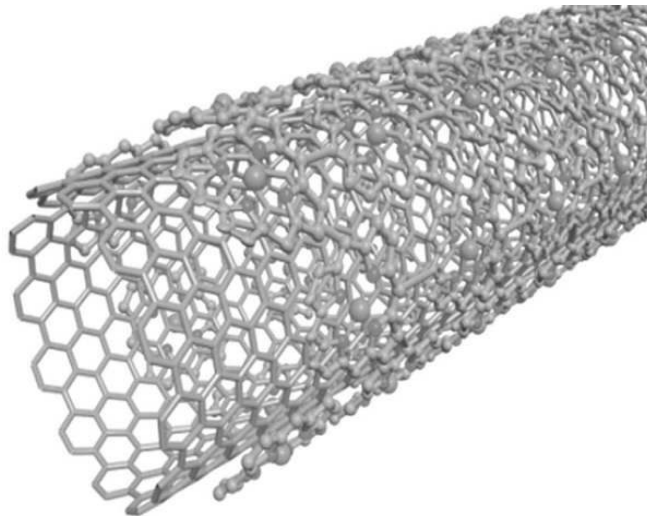
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 M-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법과 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조방법과 그 전극촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄소 지지체 및; 상기 탄소 지지체 상에 형성된, Fe 및 N을 포함하는 유기화합물-카본층을 포함하는 Fe-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법과 그 전극촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 8/083 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050509

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발사업

연구과제명 청정 수소 생산 및 활용을 위한 고효율 저가 촉매 및 시스템

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2014.10.01 ~ 2019.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 지지체 및;

상기 탄소 지지체 상에 형성된, Fe 및 N을 포함하는 유기화합물-카본층을 포함하는,

Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기화합물-카본층은,

거대고리화합물-카본층을 포함하고,

상기 거대고리화합물-카본층은, 포르피린-카본층, 프탈로시아닌-카본층, 코롤-카본층, 싸이클람-카본층 및 테트라아자아놀렌-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기화합물-카본층은,

페난쓰롤린-카본층, 시안아마이드-카본층, 에틸렌디아민-카본층, 피리딘-카본층, 피롤-카본층, 아닐린-카본층, 피라진-카본층, 퓨린-카본층, 이미다졸-카본층, 트리아진-카본층, 아미노산-카본층, 뉴클레오베이스-카본층 및 폴리아닐린-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기화합물-카본층은, 두께가 균질한 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 유기화합물-카본층은, Fe-N_x 사이트를 포함하고,
상기 유기화합물-카본층 내의 상기 Fe 입자의 수 대비 상기 Fe-N_x사이트의 수 비율은, 1.5 배 이상인 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 Fe는, 입자 직경이 10 nm 이하인 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량은 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 Fe-N-C 계 전극촉매는,
산소 환원 전위 값이 0.90 V 내지 1.05 V인 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 Fe-N-C 계 전극촉매는,
HO₂⁻ 산출량이 1 % 내지 10 % 인 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 유기화합물-카본층은,
황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 포함하는 것인,
Fe-N-C 계 전극촉매.

청구항 12

애노드 전극부;

캐소드 전극부; 및

고분자 전해질 막;을 포함하고,

상기 애노드 전극부 및 상기 캐소드 전극부 중 적어도 어느 하나의 전극부는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는,

Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지.

청구항 13

탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계;

상기 Fe-N 전구체가 혼합된 탄소지지체를 열처리하는 단계;

상기 열처리된 탄소지지체에 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;

상기 코팅층을 포함하는 탄소지지체를 열분해하는 단계; 및

상기 열분해된 탄소지지체의 코팅층으로부터 상기 실리카를 제거하는 단계;를 포함하는,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물(macrocyclic compound)을 포함하고,

상기 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물(macrocyclic compound)은, 철 포르피린(iron porphyrin)과 그 유도체(derivatives), 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine)과 그 유도체, 철 코롤(iron corrole)과 그 유도체, 철 싸이클람(iron cyclam)과 그 유도체 및 철 테트라아자아놀렌(iron tetraazaannulene)과 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 철-유기화합물을 포함하고,

상기 철-유기화합물은 철-페난트롤린(iron-phenanthroline) 복합체와 그 유도체, 철-시아나마이드(iron-

cyanamide) 복합체와 그 유도체, 철-에틸렌디아민(iron-ethlenediamine) 복합체와 그 유도체, 철- 피리딘(iron-pyridine) 복합체와 그 유도체, 철-피롤(iron-pyrrole) 복합체와 그 유도체, 철-아닐린(iron-aniline) 복합체와 그 유도체, 철-피라진(iron-pyrazine) 복합체와 그 유도체, 철-퓨린(iron-purine) 복합체와 그 유도체, 철-이미다졸(iron-imidazole) 복합체와 그 유도체, 철-트리아진(iron-triazine) 복합체와 그 유도체, 철-아미노산(iron-amino acid) 복합체와 그 유도체, 철-뉴클레오베이스(iron-nucleobase) 복합체와 그 유도체 및 철-폴리아닐린(iron-polyaniline) 복합체와 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 탄소지지체 대비 상기 Fe-N 전구체 혼합 비율은,

질량비가 1 : 0.1 내지 1 : 5.0 인 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계; 에서,

황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 혼합하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계;는, SiO₂ 코팅층을 형성하는 것이고,

TEOS(tetraethyly orthosilicate), 소듐 실리케이트(sodium silicate) 및 무정형 실리카(amorphous silica)를 액상 증착법에 의해 코팅층을 형성하는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 열분해하는 단계;는, 500 °C 내지 1200 °C 온도에서 수행되는 것인,

Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조방법과 그 전극촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 백금 촉매를 대체할 수 있는 고효율의 비 백금 금속 촉매 물질로서, 산소 환원 반응에서 우수한 성능을 보

[0001]

이는 Fe-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법과 그를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 연료전지는 친환경적이고 높은 효율을 가지는 에너지 변환 장치로서 향후 저탄소 기반 산업을 주도할 기술로 주목을 받고 있으며, 특히 휴대용 전자기기, 가정용 및 운송용 에너지 변환장치로서의 응용성이 크게 기대되고 있다.
- [0004] 연료전지는 사용되는 전해질 및 사용되는 연료의 종류에 따라 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC), 인산 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC) 등으로 분류될 수 있다.
- [0005] 고분자 전해질형 연료전지 및 직접 메탄올 연료전지는 통상적으로 애노드 전극, 캐소드 전극 및 애노드와 캐소드 전극 사이에 배치된 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 집합체(membrane-electrode assembly, MEA)로 구성된다. 수소 또는 연료가 공급되는 애노드 전극에서 연료의 산화 반응이 일어나고, 애노드 전극에서 생성된 수소 이온이 전해질막을 통하여 캐소드 전극으로 전도되며, 산소가 공급되는 캐소드 전극에서 산소의 환원 반응이 일어남으로써 두 전극 간의 전압차가 발생되어 전기가 생성된다.
- [0006] 연료전지의 애노드 전극은 연료를 산화시켜 수소 이온을 생성하는 반응을 촉진시키기 위한 촉매를 포함하며, 캐소드 전극은 산소의 환원을 촉진시키기 위한 촉매를 포함한다.
- [0007] 연료전지 촉매는 주로 촉매 금속 입자와 이를 균일하게 분산하기 위한 전기전도성이 높은 담체로 이루어져 있다.
- [0008] 일반적으로 백금(Pt)을 활성 성분으로 하는 촉매가 애노드 및 캐소드 전극의 구성 요소로서 이용되고 있다. 그러나 백금계 촉매는 매장량이 적고 가격이 고가이므로 전체 연료전지 생산 비용 중에서 많은 부분을 차지하게 되어 연료전지의 대량생산 및 상업화를 제한하는 걸림돌이 되고 있다. 특히 백금 기반 촉매의 PEMFC는 주로 양극과 음극 모두에 Pt를 사용하는데, 이 촉매들은 PEMFC 스택 총 비용 중의 40-50%의 비용에 해당할 정도를 차지하였다.
- [0009] 따라서 백금을 대체할 수 있는 비백금계 촉매 개발 및 이를 적용하여 높은 전지 성능을 나타내는 연료전지를 개발하려는 연구가 계속되고 있다.
- [0010] 한편, 비백금계 촉매의 개발과 관련하여, Fe-N-C 계 전극촉매 연구가 수행되어 왔다. Fe-N-C 계 전극촉매는 가장 전도유망한 활성도를 보여주는 것으로서, 최근의 연구에서 중점적으로 연구되는 것은, Fe-N_x 배위를 포함하는 활성 사이트의 구조를 많이 형성하는 방법에 대한 것이었다. 그러나, Fe-N_x 배위를 포함하는 활성 사이트를 형성하기 위한 과정에서 고온의 열분해 과정이 필수적으로 포함되는데, 이때 촉매적으로 활성도를 저감시키는 커다란 Fe 입자들이 같이 생성되는 문제가 있었다.
- [0011] 도 1은, 종래 Fe-N-C 계 전극촉매를 제조하기 위한 고온 열분해 단계에서, CNT 탄소지지체 상에 Fe를 포함하는 유기화합물-카본층 및 커다란 Fe 입자들이 생성된 구조를 도시하고 있는 개략도이다. 이러한 커다란 Fe 입자들은 전극촉매의 활성도를 저감시키는 주된 요인이 되어, Fe-N-C 계 전극촉매의 상용화 과정에서 기술적 장벽이 되고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 목적은, 산소 환원 반응에서 촉매적으로 활성도를 높이는 Fe-N_x 사이트를 다수 포함하면서 실리카 보호층의 도움을 받아 커다란 Fe 입자의 생성이 억제된, Fe-N-C 계 전극촉매를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.
- 과제의 해결 수단**
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매는, 탄소 지지체 및; 상기 탄소 지지체 상에 형성된, Fe 및 N을 포함하는 유기화합물-카본층을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 거대고리화합물-카본층을 포함하고, 상기 거대고리화합물-카본층은, 포르피린-카본층, 프탈로시아닌-카본층, 코풀-카본층, 싸이클람-카본층 및 테트라아자아놀렌-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 페난쓰롤린-카본층, 시안아마이드-카본층, 에틸렌디아민-카본층, 피리딘-카본층, 피롤-카본층, 아닐린-카본층, 피라진-카본층, 퓨린-카본층, 이미다졸-카본층, 트리아진-카본층, 아미노산-카본층, 뉴클레오베이스-카본층 및 폴리아닐린-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 두께가 균질한 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, Fe-N_x 사이트를 포함하고, 상기 유기화합물-카본층 내의 상기 Fe 입자의 수 대비 상기 Fe-N_x사이트의 수 비율은, 1.5 배 이상인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe는, 입자 직경이 10 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량은 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 0.90 V 내지 1.05 V인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, HO₂⁻ 산출량이 1 % 내지 10 % 인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지는, 애노드 전극부; 캐소드 전극부; 및 고분자 전해질 막;을 포함하고, 상기 애노드 전극부 및 상기 캐소드 전극부 중 적어도 어느 하나의 전극부는, 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법은, 탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계; 상기 Fe-N 전구체가 혼합된 탄소지지체를 열처리하는 단계; 상기 열처리된 탄소지지체에 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;상기 코팅층을 포함하는 탄소지지체를 열분해하는 단계; 및 상기 열분해된 탄소지지체의 코팅층으로부터 상기 실리카를 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물

(macrocyclic compound)을 포함하고, 상기 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물(macrocyclic compound)은, 철 포르피린(iron porphyrin)과 그 유도체(derivatives), 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine)과 그 유도체, 철 코롤(iron corrole)과 그 유도체, 철 싸이클람(iron cyclam)과 그 유도체 및 철 테트라아자아눌렌(iron tetraazaannulene)과 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 철-유기화합물을 포함하고, 상기 철-유기화합물은 철-페난트롤린(iron-phenanthroline) 복합체와 그 유도체, 철-시아나마이드(iron-cyanamide) 복합체와 그 유도체, 철-에틸렌디아민(iron-ethlenediamine) 복합체와 그 유도체, 철-피리딘(iron-pyridine) 복합체와 그 유도체, 철-피롤(iron-pyrrole) 복합체와 그 유도체, 철-아닐린(iron-aniline) 복합체와 그 유도체, 철-피라진(iron-pyrazine) 복합체와 그 유도체, 철-퓨린(iron-purine) 복합체와 그 유도체, 철-이미다졸(iron-imidazole) 복합체와 그 유도체, 철-트리아진(iron-triazine) 복합체와 그 유도체, 철-아미노산(iron-amino acid) 복합체와 그 유도체, 철-뉴클레오베이스(iron-nucleobase) 복합체와 그 유도체 및 철-폴리아닐린(iron-polyaniline) 복합체와 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체 대비 상기 Fe-N 전구체 혼합 비율은, 질량비가 1 : 0.1 내지 1 : 5.0 인 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계;에서, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 혼합하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 코팅층을 형성하는 단계;는, SiO₂ 코팅층을 형성하는 것이고, TEOS(tetraethyly orthosilicate), 소듐 실리케이트(sodium silicate) 및 무정형 실리카(amorphous silica)를 액상 증착법에 의해 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열분해하는 단계;는, 500 °C 내지 1200 °C 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법과 Fe-N-C계 전극촉매를 포함하는 연료전지는, 산소 환원 반응에서 촉매적으로 효율을 향상시키는(활성인) Fe-N_x 사이트의 발생을 촉진하고, 촉매적으로 효율을 저하시키는(비활성인) 커다란 Fe 입자의 형성을 억제하여 높은 활성을 갖는 고성능의 비백금계 전극촉매를 제공할 수 있다.

[0042] 또한, 이러한 전극촉매를 이용한 연료전지는 높은 전류 및 전압 밀도를 구현할 수 있어, 효과적으로 백금 성분을 대체하여 저비용으로 생산이 가능한 고효율 연료전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은, 종래 Fe-N-C 계 전극촉매를 제조하기 위한 고온 열분해 단계에서, CNT 탄소지지체 상에 Fe를 포함하는 유기화합물-카본층 및 커다란 Fe 입자들이 생성된 구조를 도시하고 있는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 탄소 지지체의 하나로서, 탄소나노튜브(CNT)가 도시되어 있다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계 후에 탄소 나노튜브 상에 유기화합물-카본층 및 실리카를 포함하는 코팅층이 형성된 구조가 도시되어 있다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, 실리카를 포함하는 코팅층을 제거하는 단계 후에 탄소 나노튜브 상에 미세한 크기의 Fe 입자를 포함하는 유기화합물-카본층 및 유기화합물-카본층이 형성된 구조가 도시되어 있다.

도 5(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 BF-TEM 분석 사진이고,

도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 AR-TEM 분석 사진이다.

도 6(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 열처리 단계 및 열분해 단계의 온도변화에 따른 Fe의 K-edge XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼 그래프이고,

도 6(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이고,

도 6(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 그것의 선형 조합 피팅을 한 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT, Fe-PANI/CNT 및 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이다.

도 8(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 열처리 단계 및 열분해 단계의 온도변화에 따른 Fe의 K-edge EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 스펙트럼 그래프이고,

도 8(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge EXAFS 스펙트럼 그래프이고,

도 8(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들의 Fe 원자 수 대비 Fe-Fe 배위수 (Coordination Number)를 나타내는 그래프이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT, Fe-PANI/CNT 및 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge EXAFS 스펙트럼 그래프이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 HAADF-STEM 분석 사진이다.

11은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-N-C 계 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선 (Polarization Curve) 그래프로서,

도 11(a)는 산성 및 알칼리 조건의 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고,

도 11(b)는, 10,000 사이클을 수행한 후의 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고,

도 11(c)는, 0.1M KOH 알칼리 조건에서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고,

도 11(d)는, 0.1M HClO4 조건에서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-N-C 계 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선 (Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프로서,

도 12(a)및 도 12(b)는 Fe-Por/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이고,

도 12(c)및 도 12(d)는 Fe-Phen/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이고,

도 12(e)및 도 12(f)는 Fe-PANI/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매를 포함하여 단일 셀을 형성하였을 때 그 성능에 대한 그래프로서,

도 13(a)는, 캐소드 전극 촉매로서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매를 사용하여 막 전극 집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 구성하였을 때 각각의 알칼리 음이온 교환막 연료전지(Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC) 성능 그래프이고,

도 13(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 AEMFC 및 종래 보고되었던 비귀금속 촉매 기반의 MEA를 포함하는 AEMFC 간의 0.6 V 에서의 전류 밀도 및 피크(peak) 전력 밀도 그래프이고,

도 13(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 MEA를 구성하였을 때 산성 양성자

교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 전류 밀도 대비 셀 전위 그래프이고,

도 13(d)는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 MEA를 구성하였을 때 PEMFC의 체적 전류 밀도 그래프이다.

도 14는, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT 및 Fe-PANI/CNT의 XRD 패턴 그래프로서,

도 14(a)는, Fe-Por/CNT의 XRD 패턴 그래프이고,

도 14(b)는, Fe-Phen/CNT의 XRD 패턴 그래프이고,

도 14(c)는 Fe-PANI/CNT의 XRD 패턴 그래프이다.

도 15는, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, 탄소나노튜브가 아닌 다른 탄소지지체를 사용하였을 때의 성능 분석 그래프로서,

도 15(a)는, Fe-Phen/CNT의 XRD 패턴 그래프이고,

도 15(b)는, Fe-PANI/KB의 XRD 패턴 그래프이고, 도 15(c)는 Fe-Phen/Vulcan의 XRD 패턴 그래프이다.

도 16은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, 탄소나노튜브가 아닌 다른 탄소지지체를 사용하였을 때의 성능 분석 그래프로서,

도 16(a) 및 도 16(b)는, Fe-Phen/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 포텐셜과 키네틱 전류 밀도 그래프를 나타낸 그래프이고,

도 16(c) 및 도 16(d)는, Fe-Phen/KB 및 Fe-Phen/Vulcan의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 포텐셜과 키네틱 전류 밀도 그래프를 나타낸 그래프이다.

도 17은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매의 Fe 함량에 따른 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프로서,

도 17 (a)는 1 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 17 (b)는 3 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 17 (c)는 5 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 17 (d)는 6 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이다.

도 18은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매의 열분해 온도에 따른 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프로서,

도 18 (a)는 600 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 18 (b)는 700 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 18 (c)는 800 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 18 (d)는 900 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 18 (e)는 1000 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 18 (f)는 열분해 온도에 따른 전극촉매의 성능을 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매를 제조할 때 이종원소를 더 포함시켜

제조한 Fe-이종원소-Phen/CNT 전극촉매의 성능을 나타내는 그래프로서,

도 19 (a)는 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매의 XRD 패턴 그래프이고,

도 19 (b)는 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 19 (c)는 Fe-Phen/CNT 전극촉매와 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매를 비교한 그래프이고,

도 19 (d)는 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매의 XRD 패턴 그래프이고,

도 19 (e)는 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고,

도 19 (f)는 Fe-Phen/CNT 전극촉매와 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0046] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0047] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0048] 이하, 본 발명의 M-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법과 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 연료전지 분야의 연구에 있어서, 비백금계 Fe-N-C 계 촉매는 그것의 높은 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)에서의 활성도 때문에, 특별히 전도 유망한 ORR 촉매로서 등장하였다. Fe-N-C 계 전극촉매에 대한 최근의 연구에서는, 산소 환원 반응 활성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로, 활성 사이트의 구조를 해독하기 위한 중요한 시도가 이루어졌다. 특히, M(전이금속)-N_x 배위로 구성되는 활성 사이트의 존재는, 높은 활성도를 갖는 고성능 Fe-N-C촉매를 설계하는 기준을 제공하였다.
- [0051] 한편, 산소 환원 반응에서 높은 활성을 갖는 Fe-N-C 계 전극촉매를 제조하기 위하여, 촉매에 안정성을 부여하고 활성도를 높이는 Fe-N_x 사이트를 형성하기 위한 고온에서의 열분해는 필수적인 과정이다. 하지만, 그러한 열분해 단계는 상당한 비율로 촉매를 비활성화시키는 커다란 Fe 입자를 발생시킨다.
- [0052] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 제조방법에 따르면, Fe-N-C 계 전극촉매의 제조 과정에서 "실리카 보호층"에 의한 도움 전략을 포함하며, 이러한 전략은 Fe-N-C 계 전극촉매의 고온 열처리 과정에서, 우선적으로 촉매적으로 활성도를 높이는 Fe-N_x 사이트의 형성을 돕게 된다. 즉, 본 발명의 일 측면에서 주목하는 것은, 고온의 열분해 반응을 포함하는 전극 촉매 입자의 제조과정에서 "실리카 보호층"을 이용하는 것이다. 본 발명의 다른 일 측면에서는, 이러한 "실리카 보호층" 형성 전략을 분자 수준에서 촉매적인 활성 사이트의 형성을 촉진하기 위해 이용할 수 있다.
- [0053] 발명의 일 측면에서 제공하는 것은, "실리카 보호층"을 통해, 커다란 Fe 입자의 형성을 억제하고, 평면 Fe-N₄ 구조로부터 높은 산소 환원 반응의 활성도를 갖는 변형된(distorted) Fe-N_x 구조로의 변형이다. 즉, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매 및 그 제조방법은, 산소 환원 반응의 활성도를 높이는 여러 개의 Fe-N_x 사이트를 제공할 수 있을 뿐 아니라, 활성도를 저하시키는 커다란 Fe 입자의 형성을 억제할 수 있다. 이러한

Fe-N-C 계 전극촉매는 여러 가지 형태의 연료전지에 적용되어, 다양한 실시예를 통해, 현저한 안정성 및 높은 성능을 보임이 입증되었다.

- [0054] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는, 이러한 "실리카 보호층"을 이용하는 합성 전략을 탄소나노튜브 외의 다른 여러 가지의 기공을 갖는 탄소 소재에 적용할 수도 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매는, 탄소 지지체 및; 상기 탄소 지지체 상에 형성된, Fe 및 N을 포함하는 유기화합물-카본층을 포함한다.
- [0056] 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는 연료전지에서 전극부를 형성하게 되는 구성으로서, 탄소 성분을 포함하는 지지체 및 유기화합물-카본층을 포함할 수 있다. 이 때, 유기화합물, 카본층은, Fe 원자를 중심에 두고 N 원자가 4 각으로 배치되는 구조를 형성할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 탄소나노튜브를 사용하여 Fe-N-C 계 전극촉매를 제공할 수 있지만, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면 기공이 있는 다른 탄소 소재를 활용하는 Fe-N-C계 전극촉매를 제공할 수도 있다. 본 발명에서는 기공이 있는 다른 탄소 소재로서, 연료 전지의 전극 촉매의 지지체로 활용할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 아니하나, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카본블랙(carbon black)은, KB(ketjen black), 볼칸(Vulcan), AB(acetylene black), 프린텍스(printex) 및 블랙 펄(black pearl)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 거대고리화합물-카본층을 포함하고, 상기 거대고리화합물-카본층은, 포르피린-카본층, 프탈로시아닌-카본층, 코풀-카본층, 싸이클람-카본층 및 테트라아자아놀렌-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 페난쓰롤린-카본층, 시안아마이드-카본층, 에틸렌디아민-카본층, 피리딘-카본층, 피롤-카본층, 아닐린-카본층, 피라진-카본층, 퓨린-카본층, 이미다졸-카본층, 트리아진-카본층, 아미도산-카본층, 뉴클레오베이스-카본층 및 폴리아닐린-카본층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0061] 상기 유기화합물-카본층은, Fe 및 N 성분을 포함하는 것이라면 특별히 한정하지 아니하나, 상술한 유기화합물-카본층 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 이는 Fe-N-C 계 전극촉매의 높은 활성을 구현하는 중요한 구성이 될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 두께가 균질한 것일 수 있다. 본 발명에서 제공하는 상기 유기화합물-카본층은, 후술할 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법의 각 단계에 의해, 두께가 균질하도록 형성될 수 있다. 이로서, 백금 성분의 포함 없이도 높은 성능의 비백금계 전극촉매의 구성이 가능해 질 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, Fe-N_x 사이트를 포함하고, 상기 유기화합물-카본층 내의 상기 Fe 입자의 수 대비 상기 Fe-N_x사이트의 수 비율은, 1.5 배 이상인 것일 수 있다.
- [0064] 후술할 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체에는 평면 Fe-N₄ 격자 구조가 포함될 수 있다. 이러한 평면 Fe-N₄ 격자 구조는 후술할 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법의 각 단계에 의해 변형(distorted)되어 전극촉매의 활성도를 높이는 Fe-N_x 사이트를 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 유기화합물-카본층 내에, Fe 성분은 커다란 입자의 형성 없이 매우 적은양이 나노사이즈로 유기화합물-카본층에 분산되어 있을 수 있다. 이 때, 상기 유기화합물-카본층 내의 Fe-N_x 사이트는, 산소 환원 반응의 활성도를 높이는 역할을 수행한다. 이 때, 상기 유기화합물-카본층 내의 Fe-N_x 사이트의 개수 비율은 분산된 Fe 입자 대비 1.5 배 이상일 수 있다. 이 때, 상기 비율이 1.5 배 미만일 경우, 충분한 Fe-N_x 사이트가 Fe-N-C 계 전극촉매 내에 형성되지 않아, 백금을 포함하는 전극촉매에 비등할 정도의 성능이 구현되지 않을 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe는, 입자 직경이 10 nm 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 고온 열

분해 과정에서 Fe가 뭉쳐서 유기화합물-카본층 상에서 10 nm 이상으로 커다랗게 입자를 형성하게 되면, 이는 산소 환원 과정에서 활성도를 저하시키는 주된 원인이 될 수 있다. 따라서 본 발명의 일 측면에 따르면, 커다란 Fe 금속 입자의 생성을 억제함으로써 산소 환원 과정에서의 활성도 저하 현상이 방지되어 전극촉매의 우수한 성능을 구현하는 효과가 있다. 상기 Fe는 입자 직경이 0.01 nm 이상 10 nm 이하인 것일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량은 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것일 수 있다. Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 촉매 활성점의 수가 적어서 산소 환원 반응 활성이 너무 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 5 중량%를 초과할 경우, 활성이 낮은 Fe 기반 거대 입자가 다수 형성되어 활성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 0.90 V 내지 1.05 V 인 것일 수 있다. 이론적인 산소 환원 전위 값인 1.23V에 가까울수록 우수한 촉매라고 할 수 있고, 본 발명에서 제공하는 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, 후술할 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법의 각 단계에 의해, 0.90 V 내지 1.05 V 의 산소 환원 전위 값을 가질 수 있다. 이로서, 백금 성분의 포함 없이도 높은 성능의 비백금계 전극촉매의 구성이 가능하다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, HO_2^- 산출량이 1 % 내지 10 % 인 것일 수 있다. HO_2^- 산출량이 적을수록 반응 선택도가 우수한 촉매라고 할 수 있고, 본 발명에서 제공하는 상기 Fe-N-C 계 전극촉매는, 후술할 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법의 각 단계에 의해, 1 % 내지 10 % 의 HO_2^- 산출량을 가질 수 있다. 이로서, 백금 성분의 포함 없이도 높은 성능의 비백금계 전극촉매의 구성이 가능하다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기화합물-카본층은, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 포함하는 것일 수 있다. 유기화합물-카본층이 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 포함함으로써, 본 발명에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 1.23 V에 더욱 더 근접하게 된다. 이러한 결과는, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소가 상기 유기화합물-카본층의 전자구조에 긍정적인 영향을 주기 때문인 것으로 보인다.

[0072] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함하는 연료전지는, 애노드 전극부; 캐소드 전극부; 및 고분자 전해질 막;을 포함하고, 상기 애노드 전극부 및 상기 캐소드 전극부 중 적어도 어느 하나의 전극부는, 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매를 포함한다. 본 발명의 일 측면에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매는, 애노드 전극 및 캐소드 전극 중 적어도 어느 하나에 포함됨으로써 백금의 사용을 줄이면서도 고성능을 발휘하는 연료전지를 구현할 수 있다. 이 때, 본 발명에서 상기 연료전지는 애노드 전극 또는 캐소드 전극을 포함하는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 상기 연료전지는 AEMFC 또는 PEMFC 일수도 있다.

[0074] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 Fe-N-C 계 전극촉매의 제조방법은, 탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계; 상기 Fe-N 전구체가 혼합된 탄소지지체를 열처리하는 단계; 상기 열처리된 탄소지지체에 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;상기 코팅층을 포함하는 탄소지지체를 열분해하는 단계; 및 상기 열분해된 탄소지지체의 코팅층으로부터 상기 실리카를 제거하는 단계;를 포함한다.

[0076] 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 탄소 지지체의 하나로서, 탄소나노튜브(CNT)가 도시되어 있다. 도 2의 탄소나노튜브는 상기 혼합하는 단계에서, Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체와 물리적으로 혼합될 수 있다.

[0077] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계 후에 탄소 나노튜브 상에 유기화합물-카본층 및 실리카를 포함하는 코팅층이 형성된 구조가 도시되어 있다.

[0078] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, 실리카를 포함하는 코팅층을 제거하는 단계 후에 탄소 나노튜브 상에 미세한 크기의 Fe 입자를 포함하는 유기화합물-카본층 및 유기화합물-카본층이 형성된 구조가 도시되어 있다.

[0079] 본 발명의 상기 혼합하는 단계에서는, 탄소 지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체의 물리적인 혼합을 가능

하게 하는 기기 또는 용구를 사용하는 것이라면, 특별히 한정하지 아니한다.

[0080] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체는, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 탄소나노튜브를 사용하여 Fe-N-C 계 전극촉매를 제공할 수 있지만, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면 기공이 있는 다른 탄소 소재를 활용하는 Fe-N-C계 전극촉매를 제공할 수도 있다. 본 발명에서는 기공이 있는 다른 탄소 소재로서, 연료 전지의 전극 촉매의 지지체로 활용할 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 아니하나, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙(carbon black)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0081] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 카본블랙(carbon <0061> black)은, KB(ketjen black), 볼칸(Vulcan), AB(acetylene black), 프린텍스(printex) 및 블랙 펄(black pearl)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수도 있다.

[0082] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물(macrocyclic compound)을 포함하고, 상기 철-질소 배위를 포함하는 거대고리화합물(macrocyclic compound)은, 철 포르피린(iron porphyrin)과 그 유도체(derivatives), 철 프탈로시아닌(iron phthalocyanine)과 그 유도체, 철 코롤(iron corrole)과 그 유도체, 철 싸이클람(iron cyclam)과 그 유도체 및 철 테트라아자아놀렌(iron tetraazaannulene)과 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 이는 제조과정에서 왜곡된 Fe-N_x 사이트를 형성하게 되고, 이는 본 발명에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매의 높은 활성을 구현하는 중요한 구성이 될 수 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 Fe-N 전구체는, 철-질소 배위를 포함하는 철-유기화합물을 포함하고, 상기 철-유기화합물은 철-페난트롤린(iron-phenanthroline) 복합체와 그 유도체, 철-시아나마이드(iron-cyanamide) 복합체와 그 유도체, 철-에틸렌디아민(iron-ethylenediamine) 복합체와 그 유도체, 철-피리딘(iron-pyridine) 복합체와 그 유도체, 철-피롤(iron-pyrrole) 복합체와 그 유도체, 철-아닐린(iron-aniline) 복합체와 그 유도체, 철-피라진(iron-pyrazine) 복합체와 그 유도체, 철-퓨린(iron-purine) 복합체와 그 유도체, 철-이미다졸(iron-imidazole) 복합체와 그 유도체, 철-트리아진(iron-triazine) 복합체와 그 유도체, 철-아미노산(iron-amino acid) 복합체와 그 유도체, 철-뉴클레오베이스(iron-nucleobase) 복합체와 그 유도체 및 철-폴리아닐린(iron-polyaniline) 복합체와 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 이는 제조과정에서 왜곡된 Fe-N_x 사이트를 형성하게 되고, 이는 본 발명에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매의 높은 활성을 구현하는 중요한 구성이 될 수 있다.

[0084] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체 대비 상기 Fe-N 전구체 혼합 비율은, 질량비가 1 : 0.1 내지 1 : 5.0 인 것일 수 있다. 이는 다양한 혼합 비율에 따른 실험으로서 확인된 결과로서, 상기의 혼합 비율의 범위를 벗어날 경우 본 발명에서 목적하는 수준의 전극촉매의 성능을 구현하기 어려운 문제가 있다. 상기 혼합하는 단계에서, 상기 탄소지지체 대비 상기 Fe-N 전구체 혼합 비율은 질량비가 1 : 1.8 내지 1 : 2.2 인 것이 바람직하다. 상기 혼합하는 단계에서, 상기 탄소지지체 대비 상기 Fe-N 전구체의 혼합 비율은 질량비가 1 : 2.0 인 것이 보다 바람직하다.

[0085] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 탄소지지체와 Fe 및 N을 포함하는 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계:에서, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 혼합하는 것일 수 있다. 상기 Fe-N 전구체에 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 혼합시킴으로써, 본 발명에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 1.23 V에 더욱 더 근접하게 된다. 이는 상기 Fe-N 전구체가 유기화합물-카본층 구조가 될 때, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소가 전자구조에 긍정적인 영향을 주기 때문인 것으로 보인다.

[0086] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열처리하는 단계:는 300 °C 내지 500 °C 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 350 °C 내지 450 °C 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 열처리하는 단계는 380 °C 내지 420 °C 온도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다. 이는 다양한 온도에 따른 실험으로서 확인된 결과로서, 상기의 온도범위를 벗어날 경우 본 발명에서 목적하는 수준의 전극촉매의 성능을 구현하기 어려운 문제가 있다.

[0087] 이 때, 상기 열처리하는 단계에서는 Fe-N 전구체가 상호작용을 형성하면서 탄소지지체 상에 흡착되어, 유기화합물-카본층을 형성하게 될 수 있다. 이 때 형성된 유기화합물-카본층은 Fe 및 N 성분을 포함하며, Fe-N_x 사이트

를 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명에서는 상기 코팅층을 형성하는 단계;는 SiO₂ 코팅층을 균일하게 형성할 수 있는 방법을 사용하는 것이라 면 특별히 한정하지 않는다. 다만, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 코팅층을 형성하는 단계;는, SiO₂ 코팅층을 형성하는 것이고, TEOS(tetraethyly orthosilicate), 소듐 실리케이트(sodium silicate) 및 무 정형 실리카(amorphous silica)를 액상 증착법에 의해 코팅층을 형성하는 것일 수 있다. 액상 증착법은 액체 상 태의 화합물을 대상물과 물리적으로 혼합하여 상호작용하게 하여 대상물 표면에 얇은 코팅막을 형성할 수 있는 방법이다. TEOS, 소듐 실리케이트 및 무정형 실리카 물질은 이 공정에 적합한 특성을 가지고 있어, 본 발명의 일 측면에서 SiO₂ 코팅층 형성을 위해 사용할 수 있다.

[0089] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 열분해하는 단계;는, 500 °C 내지 1200 °C 온도에서 수행되는 것 일 수 있다. 이 때 상기 열분해하는 단계는, 열처리하는 단계에 비해 상대적으로 고온에서 형성될 수 있다. 상 기 열분해하는 단계는 500 °C 내지 1200 °C 온도에서 수행될 수 있으며, 600°C 내지 1100 °C 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열분해하는 단계는 780°C 내지 820 °C 온도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다. 이는 다양한 온도에 따른 실험으로서 확인된 결과로서, 상기의 온도범위를 벗어날 경우 본 발명에서 목적하는 수준의 전극촉매의 성능을 구현하기 어려운 문제가 있다. 상기 열분해하는 단계에서, 전극 촉매의 활성화도에 기여하는 변형된 Fe-N_x 사이트가 생성될 수 있으며, 이미 형성되어 있던 SiO₂ 코팅층에 의해 이 단계에서 커다란 Fe 입자 가 형성되는 것을 억제할 수 있는 것이다.

[0091] 실시예

[0092] ① 본 발명의 실시예에서는 탄소 지지체 및; 상기 탄소 지지체 상에 형성된, Fe 및 N을 포함하는 유기화합물-카 본층을 포함하는, Fe-N-C 계 전극촉매를 제조하였다. 더욱 자세하게, 탄소 지지체로서 CNT, KB(ketjen black) 또는 볼칸(Vulcan) 을 사용하였고, 유기화합물-카본층의 Fe-N 전구체로서 Fe(III)TMPPCl(5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine iron(III) chloride), Fe acetate/ phenanthroline 또는 FeCl₃ /polyaniline을 사용하였다.

[0093] ② 상기 탄소 지지체를 Fe-N 전구체와 5분간 agate mortar에서 혼합하여 혼합물을 형성하였다.

[0094] ③ 상기 혼합물은 상온에서 400 °C 에 이르기까지 석영-튜브 노를 사용하여 가열하였다. 이 때, 램핑 속도는 2 °C/min으로 하였고, 3시간을 1 L/min 유속의 N₂ 가스(99.999%) 환경에서 유지하였다.

[0095] ④ 열처리된 상기 탄소 지지체 / Fe-N 전구체 복합체는 0.5 mL 의 TEOS 및 0.5 mL 의 포름산과 mortar에서 혼합 되었다.

[0096] ⑤ 상기 탄소 지지체 - Fe-N 전구체 - Silica 복합체를 알루미늄 도가니에 넣어 60 °C 의 오븐에서 3시간동안 건조하였다.

[0097] ⑥ 그 후, 상기 복합체를 800 °C까지 가열하였다. 이 때, 램핑 속도는 2 °C/min으로 하였고, 그 온도에서 3시간 을 1 L/min 유속의 N₂ 가스(99.999%) 환경에서 유지하였다.

[0098] ⑦ 이후, 그 결과물로 형성된 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 / 실리카 복합체를, 에탄올 : HF 수용액 (10 % 농 도) = 2 : 1 부피비로 혼합한 혼합 용매에 녹이고, 30분 동안 실리카를 에칭하여 제거하기 위해 교반하였다.

[0099] ⑧ 이후, 필터링하고 에탄올로 수 회 세척하였다. 상기, HF 에칭, 필터링 및 세척 과정을 동일한 방법으로 반복 하였고, 그 결과 생성된 샘플을 60 °C에서 건조하여 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 샘플을 확보하였다.

[0100] 이하에서는 상술한 방법으로 제조된 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 샘플을 사용된 탄소 지지체 종류와 Fe-N 전 구체 종류에 따라 Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT, Fe-PANI/CNT(Fe-Polyaniline/CNT), Fe-Por/KB, Fe-Phen/KB, Fe-PANI/KB(Fe-Polyaniline/KB), Fe-Por/Vulcan, Fe-Phen/Vulcan 및 Fe-PANI/Vulcan(Fe-Polyaniline/Vulcan) 으 로 표기한다.

[0102] 비교예

- [0103] 한편, 실리카를 포함하는 코팅층이 없이 제조한 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 및 저온 (400 ℃) 열처리 단계가 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 샘플을 비교예로서 제조하였다. 이 때, 실리카를 포함하는 코팅층이 없이 제조한 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 샘플은, TEOS / 포름산을 사용하는 단계만을 제외하고 상술한 것과 동일한 방법으로 샘플을 제조하였다. 저온 (400 ℃) 열처리 단계가 없는 탄소 지지체 / 유기화합물-카본 샘플은, 400 ℃ 에서 열처리하는 단계만을 제외하고 상술한 것과 동일한 방법으로 샘플을 제조하였다.
- [0105] 도 5(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 BF-TEM 분석 사진이고, 도 5(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 AR-TEM 분석 사진이다. 도 5(a) 및 (b)에서는, Fe(III)TMPPCl의 열분해에 의해 생성된 균일한 카본 층이 각각의 탄소나노튜브 상에 수 나노미터 두께로 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 촉매적으로 활성인 Fe를 포함하는 종들의 지역적이고 전자적인 구조에 있어서, Fe-N-C 전극촉매의 구조-활성도 간의 관계를 알아보기 위해, 온도를 변화시키면서 열적으로 유도된 Fe 사이트 주변의 구조변화를 관찰하였다. 이러한 과정을 Fe-N 전구체를 혼합하는 단계부터 유기화합물-카본층을 포함하는 탄소 지지체를 최종적으로 수득할 때까지 수행하였다.
- [0107] 도 6(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 열처리 단계 및 열분해 단계의 온도변화에 따른 Fe의 K-edge XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼 그래프이고, 도 6(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이고, 도 6(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 그것의 선형 조합 피팅을 한 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이다.
- [0108] 도 7은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT, Fe-PANI/CNT 및 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge XANES 스펙트럼 그래프이다.
- [0109] 도 8(a)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 열처리 단계 및 열분해 단계의 온도변화에 따른 Fe의 K-edge EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 스펙트럼 그래프이고, 도 8(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge EXAFS 스펙트럼 그래프이고, 도 8(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT와 다른 샘플들의 Fe 원자 수 대비 Fe-Fe 배위수(Coordination Number)를 나타내는 그래프이다.
- [0110] 도 9는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT, Fe-PANI/CNT 및 다른 샘플들과의 Fe의 K-edge EXAFS 스펙트럼 그래프이다.
- [0111] 이와 같은, 온도에 의존하는 Fe를 포함하는 구조 변화 및 Fe-N-C 전극촉매의 구조-활성도 분석을 통해, 저온 (400) 열처리단계 및 고온(800) 열분해단계에 따른 전극촉매의 변화를 확인할 수 있었다. 또한, 실리카 코팅 시 비활성 층은 억제되고 활성점이 주로 형성됨을 알 수 있다.
- [0112] 한편, 실리카를 포함하는 코팅층을 형성하지 않았을 경우이나 저온 열처리과정을 포함시키지 않았을 경우에는 본 발명에서 의도하는 전극촉매의 효과가 구현되지 않을 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0113] 도 10은, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT의 HAADF-STEM 분석 사진이다.
- [0114] 이와 같은 다양한 분석 사진 및 그래프들은, 상기 실시예에서 상술한 방법으로 제조한 Fe-Por/CNT는 본 발명의 일 측면에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매의 특성을 모두 만족하고 있다는 점을 입증하는 결과이다.
- [0115] 도 11은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-N-C 계 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선 (Polarization Curve) 그래프로써, 도 11(a)는 산성 및 알칼리 조건의 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고, 도 11(b)는, 10,000 사이클을 수행한 후의 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고, 도 11(c)는, 0.1M KOH 알칼리 조건에서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이고, 도 11(d)는, 0.1M HClO4 조건에서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매에 대한 그래프이다.
- [0116] 이러한 실험 결과들은 모두 산성 및 염기성 조건에서 백금 전극촉매를 사용한 경우와 대등한 수준의 전극촉매의 성능을 구현할 수 있음을 입증하며, 10,000 사이클을 수행한 후의 결과를 통해 그 내구성 또한 백금 전극촉매를 사용한 경우 이상임을 입증하는 것이다.
- [0117] 도 12는 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-N-C 계 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선

(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프로서, 도 12(a) 및 도 12(b)는 Fe-Por/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이고, 도 12(c) 및 도 12(d)는 Fe-Phen/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이고, 도 12(e) 및 도 12(f)는 Fe-PANI/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 H_2O^- 산출량을 나타내는 그래프이다.

[0118] 이러한 실험 결과들을 통해 실리카 코팅 시 촉매의 성능이 증가되는 것을 알 수 있다. 이론적인 산소 환원 전위 값인 1.23V에 가까울수록 우수한 촉매라고 할 수 있고, 도 12(a), 도 12(c) 및 도 12(e)를 참조하면, 실리카를 코팅한 실선 그래프가 실리카 코팅을 하지 않은 점선에 비해 1.23V에 더 가까운 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에서 제공되는 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 0.90 V 내지 1.05 V이다.

[0119] 또한, H_2O^- 산출량이 적을수록 반응 선택도가 우수한 촉매이고, 실리카 코팅 촉매의 경우 상대적으로 적은 H_2O^- 산출량을 보인다. 도 12(b), 도 12(d) 및 도 12(f)를 참조하면, 본 발명에서 제공되는 Fe-N-C 계 전극촉매는, H_2O^- 산출량이 1 % 내지 10 % 이다.

[0120] 도 13은 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매를 포함하여 단일 셀을 형성하였을 때 그 성능에 대한 그래프로서, 도 13(a)는, 캐소드 전극 촉매로서 Fe-Por/CNT 전극촉매 및 Pt/C 전극촉매를 사용하여 막 전극 집합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 구성하였을 때 각각의 알칼리 음이온 교환막 연료전지(Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC) 성능 그래프이고, 도 13(b)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 AEMFC 및 종래 보고되었던 비귀금속 촉매 기반의 MEA를 포함하는 AEMFC 간의 0.6 V에서의 전류 밀도 및 피크(peak) 전력 밀도 그래프이고, 도 13(c)는, 본 발명의 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 MEA를 구성하였을 때 산성 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 전류 밀도 대비 셀 전위 그래프이고, 도 13(d)는, Fe-Por/CNT 전극촉매 기반의 MEA를 구성하였을 때 PEMFC의 체적 전류 밀도 그래프이다.

[0121] 이를 통해, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매를 이용한 MEA 및 다양한 연료전지를 구성하였을 때, 그 성능이 백금 촉매를 사용한 경우 또는 기존의 다른 전극을 사용해서 보고된 경우에 비해 대등하거나 그 이상의 성능을 발휘할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0122] 도 14는, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Por/CNT, Fe-Phen/CNT 및 Fe-PANI/CNT의 XRD 패턴 그래프로서, 도 14(a)는, Fe-Por/CNT의 XRD 패턴 그래프이고, 도 14(b)는, Fe-Phen/CNT의 XRD 패턴 그래프이고, 도 14(c)는 Fe-PANI/CNT의 XRD 패턴 그래프이다.

[0123] 이를 통해, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 효과는, 포피린 전구체 외의 다른 저가의 전구체를 사용하였을 때 도 우수하게 구현될 수 있다는 것을 알 수 있으며, 실리카 코팅이 전구체 종류에 관계없이 결정형 철 생성을 억제함을 알 수 있다.

[0124] 도 15는, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, 탄소나노튜브가 아닌 다른 탄소지지체를 사용하였을 때의 성능 분석 그래프로서, 도 15(a)는, Fe-Phen/CNT의 XRD 패턴 그래프이고, 도 15(b)는, Fe-PANI/KB의 XRD 패턴 그래프이고, 도 15(c)는 Fe-Phen/Vulcan의 XRD 패턴 그래프이다.

[0125] 이를 통해, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 효과는, 탄소나노튜브 외의 다른 탄소 지지체를 사용하였을 때 도 우수하게 구현될 수 있고, rGO, KB를 포함하는 다양한 기공을 포함하는 탄소 지지체에 적용할 수 있으며, 이 때에도 실리카를 포함하는 코팅층이 필수적으로 수반되어야 의도하는 성능이 발현될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0126] 도 16은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, 탄소나노튜브가 아닌 다른 탄소지지체를 사용하였을 때의 성능 분석 그래프로서, 도 16(a) 및 도 16(b)는, Fe-Phen/CNT의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 포텐셜과 키네틱 전류 밀도 그래프를 나타낸 그래프이고, 도 16(c) 및 도 16(d)는, Fe-Phen/KB 및 Fe-Phen/Vulcan의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프 및 포텐셜과 키네틱 전류 밀도 그래프를 나타낸 그래프이다.

[0127] 도 16(b) 및 도 16(d)를 참조하면, 포텐셜과 키네틱 전류 밀도 그래프에서 실리카 코팅 촉매의 그래프 기울기가 실리카 코팅을 하지 않은 촉매의 그래프 기울기에 비해 작게 관찰된다. 이는 실리카 코팅 촉매의 kinetics가 코

팅을 하지 않은 촉매에 비해 빠름을 의미한다. 또한, 탄소 지지체의 종류와 상관 없이 실리카 코팅 시 명확히 성능이 증가한다는 것을 알 수 있다.

[0128] 도 17은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매의 Fe 함량에 따른 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프로서, 도 17 (a)는 1 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 17 (b)는 3 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 17 (c)는 5 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 17 (d)는 6 중량%의 Fe를 포함하는 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이다.

[0129] 도 17 (a) 내지 도 17 (d) 를 참조하면, 금속의 함량과 관계없이 실리카 코팅을 통해 Fe-N-C 계 전극촉매의 성능이 증가함을 알 수 있다. 특히, 금속함량의 최적점은 5 중량%이다. 위에서 언급한 바와 같이 Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량은 0.1 중량% 내지 5 중량% 인 것일 수 있다. Fe-N-C 계 전극촉매 중, Fe 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 촉매 활성점의 수가 적어서 산소 환원 반응 활성이 너무 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 5 중량%를 초과할 경우, 활성이 낮은 Fe 기반 거대 입자가 다수 형성되어 활성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0130] 도 18은, 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매의 열분해 온도에 따른 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프로서, 도 18 (a)는 600 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 18 (b)는 700 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 18 (c)는 800 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 18 (d)는 900 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 18 (e)는 1000 °C의 온도로 열분해한 Fe-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 18 (f)는 열분해 온도에 따른 전극촉매의 성능을 나타낸 그래프이다.

[0131] 도 18 (a) 및 도 18 (f)를 참조하면, 600 °C 내지 1000 °C의 온도로 열분해를 실시한 Fe-N-C 계 전극촉매에서, 실리카 코팅 시 명확하게 성능이 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, 열분해 온도의 최적점은 800 °C이다. 위에서 언급한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 열분해하는 단계는 500 °C 내지 1200 °C 온도에서 수행될 수 있으며, 600°C 내지 1100 °C 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열분해하는 단계는 780°C 내지 820 °C 온도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다. 이는 다양한 온도에 따른 실험으로서 확인된 결과로서, 상기의 온도 범위를 벗어날 경우 본 발명에서 목적하는 수준의 전극촉매의 성능을 구현하기 어려운 문제가 있다. 상기 열분해하는 단계에서, 전극 촉매의 활성도에 기여하는 변형된 Fe-N_x 사이트가 생성될 수 있으며, 이미 형성되어 있던 SiO₂ 코팅층에 의해 이 단계에서 커다란 Fe 입자가 형성되는 것을 억제할 수 있는 것이다.

[0132] 도 19는 본 발명의 다른 일 실시예에서 제공하는, Fe-Phen/CNT 전극촉매를 제조할 때 이종원소를 더 포함시켜 제조한 Fe-이종원소-Phen/CNT 전극촉매의 성능을 나타내는 그래프로서, 도 19 (a)는 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매의 XRD 패턴 그래프이고, 도 19 (b)는 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 19 (c)는 Fe-Phen/CNT 전극촉매와 Fe-S-Phen/CNT 전극촉매를 비교한 그래프이고, 도 19 (d)는 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매의 XRD 패턴 그래프이고, 도 19 (e)는 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매의 산소 환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선(Polarization Curve) 그래프이고, 도 19 (f)는 Fe-Phen/CNT 전극촉매와 Fe-P-Phen/CNT 전극촉매를 비교한 그래프이다.

[0133] 일 예로, 황 이종원소로서 벤조티아디아졸(Benzothiadiazole)을 첨가하였고, 인 이종원소로서 트리페닐포스핀(Triphenylphosphine)을 첨가하였다.

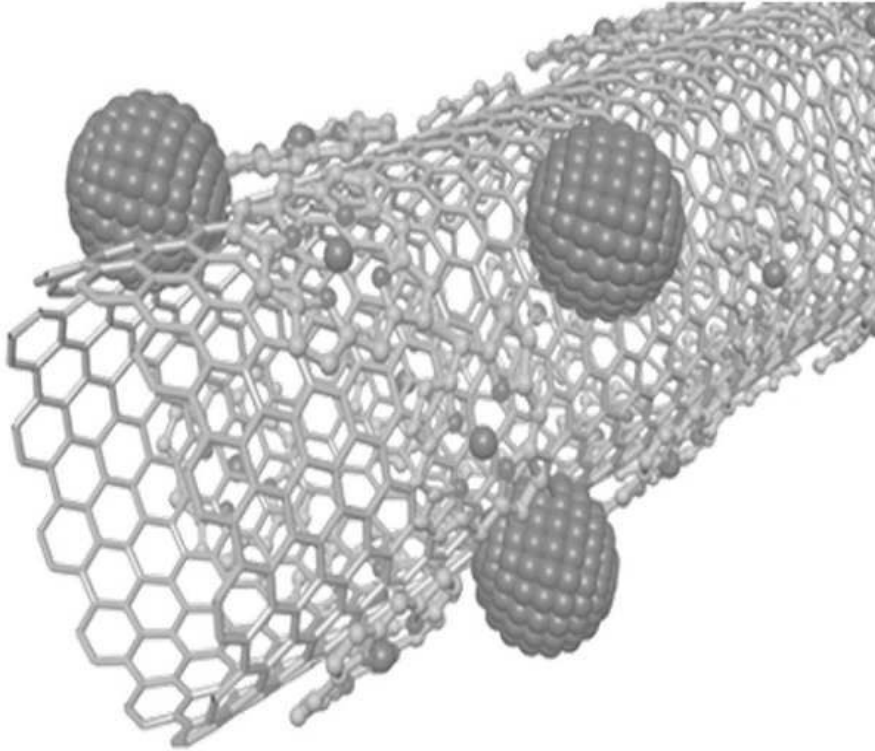
[0134] 도 19 (a) 내지 (f)를 참조하면, 기존의 Fe-N/C 전극촉매에서 들어가는 전구체 이외에 다른 이종 원소가 들어갔을 때도 실리카 코팅 효과가 명확하다는 것을 알 수 있으며, 전극촉매 제조과정에서 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소를 더 포함함으로써, 본 발명에서 제공하는 Fe-N-C 계 전극촉매는, 산소 환원 전위 값이 1.23 V에 더욱 더 근접하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는, 황(sulfur), 인(phosphorus) 또는 이 둘을 포함하는 이종원소가 상기 유기화합물-카본층의 전자구조에 긍정적인 영향을 주기 때문인 것으로 보인다.

[0135] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가

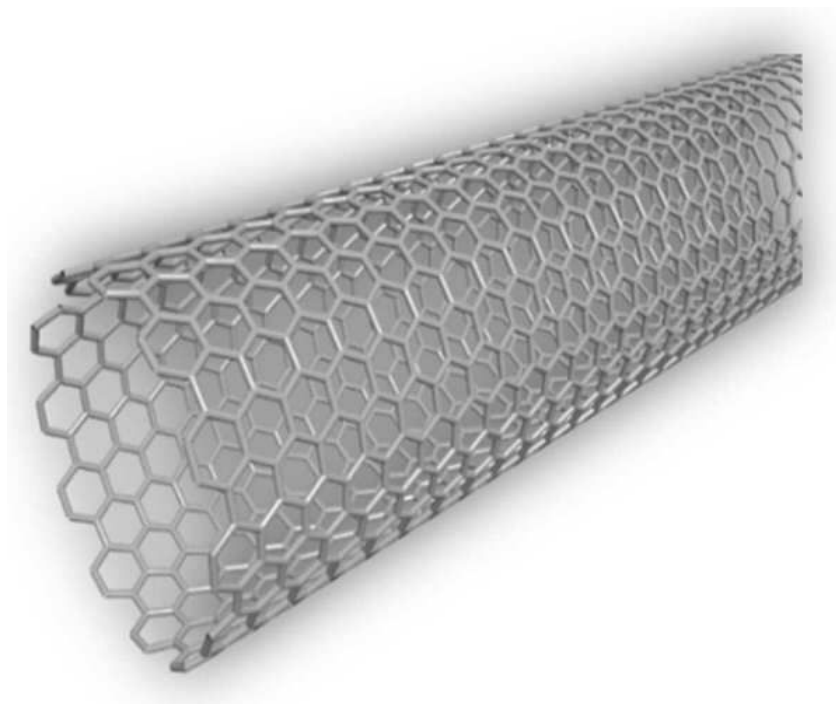
진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



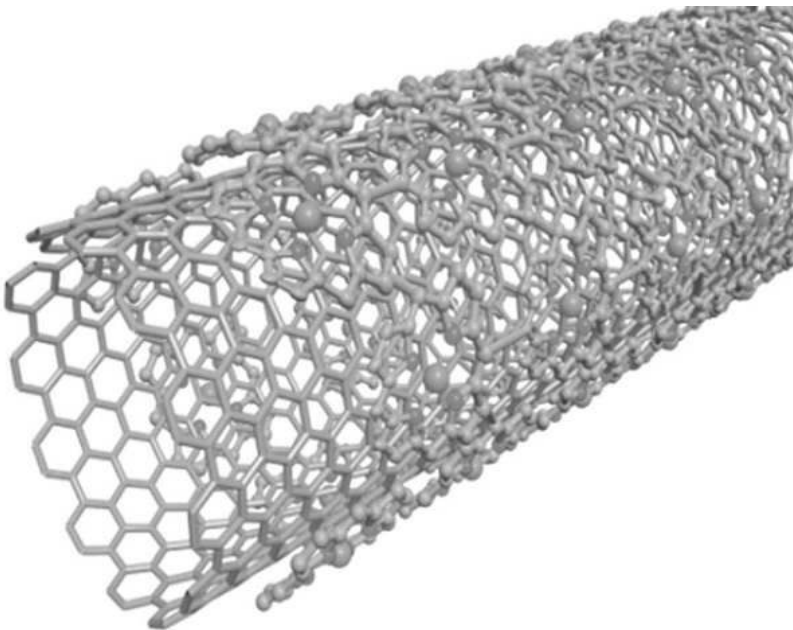
도면2



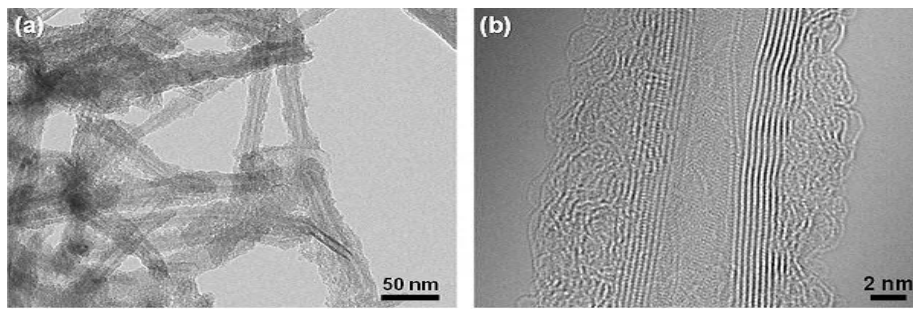
도면3



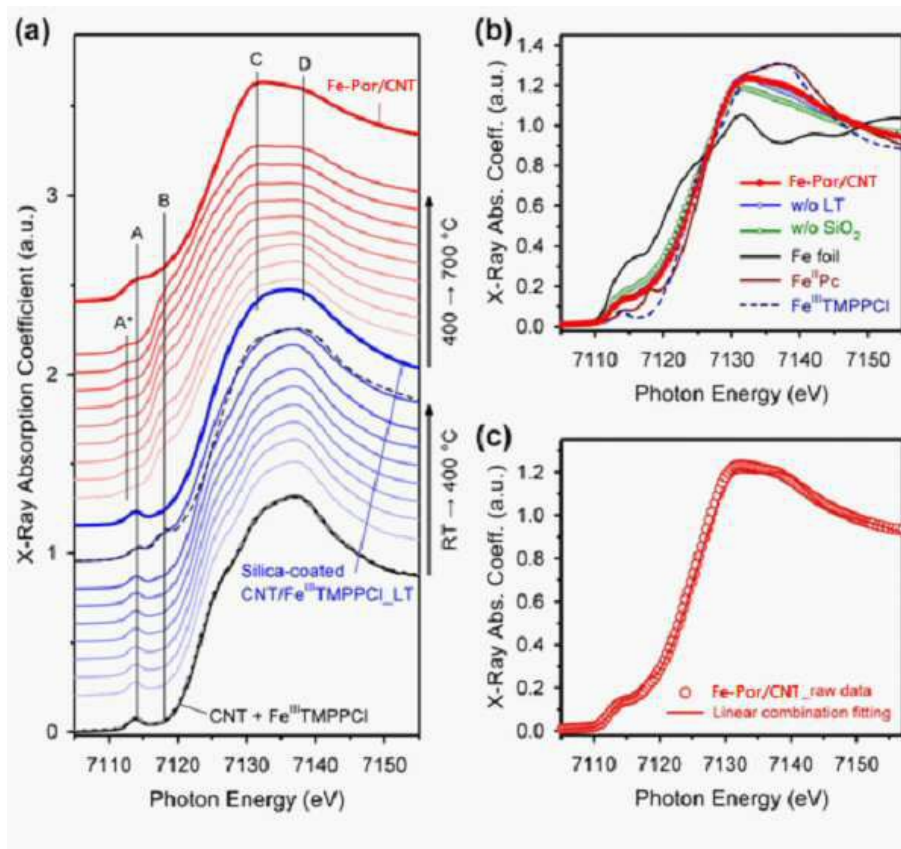
도면4



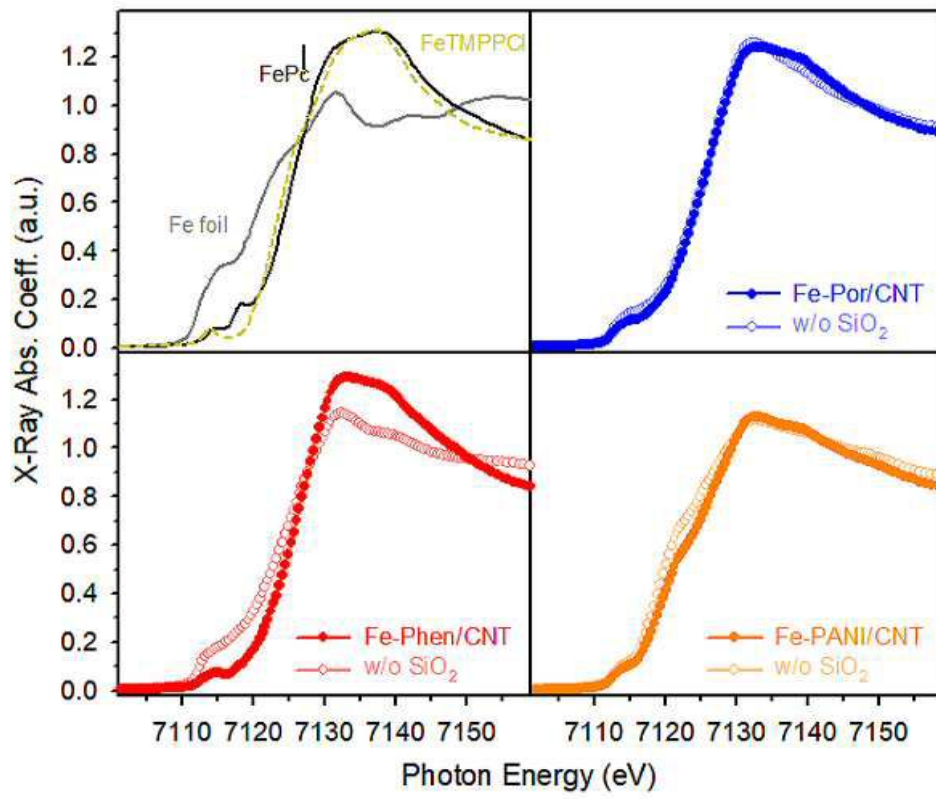
도면5



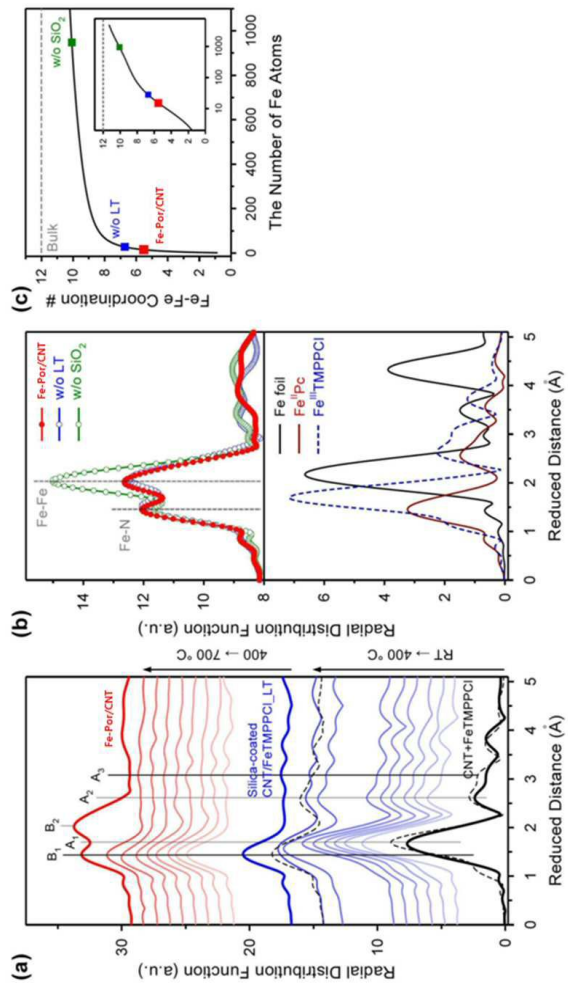
도면6



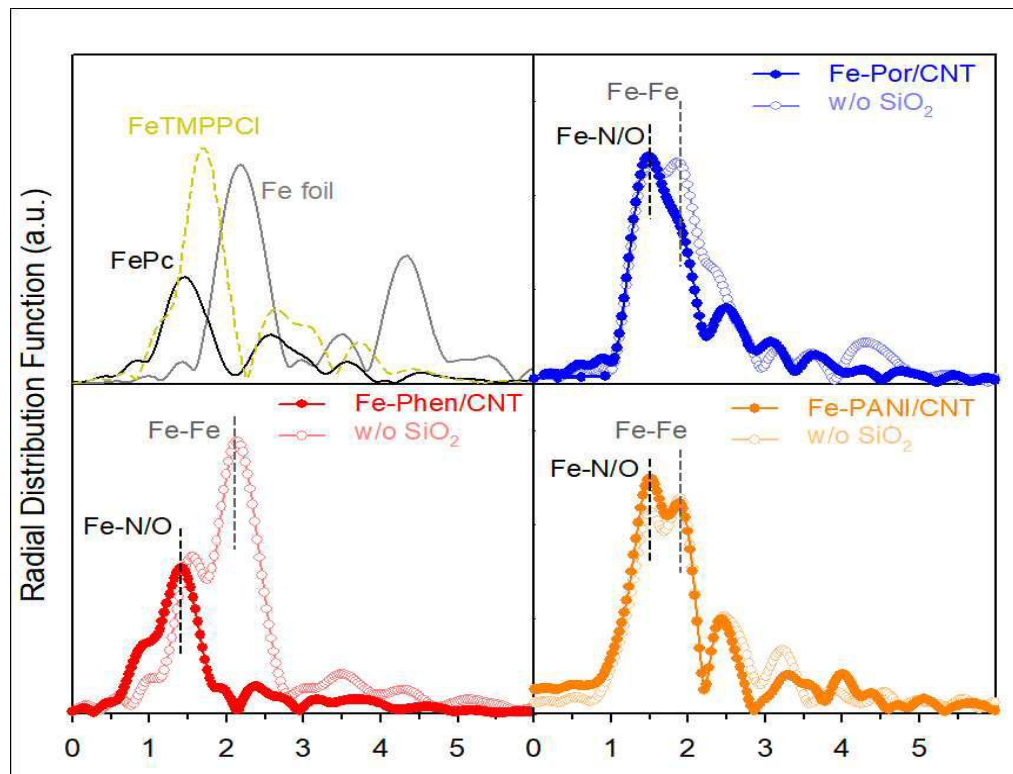
도면7



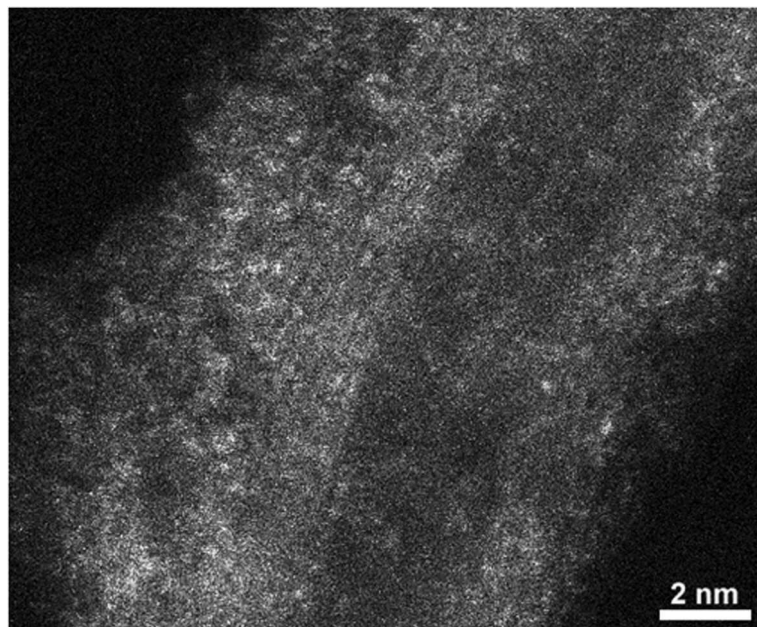
도면8



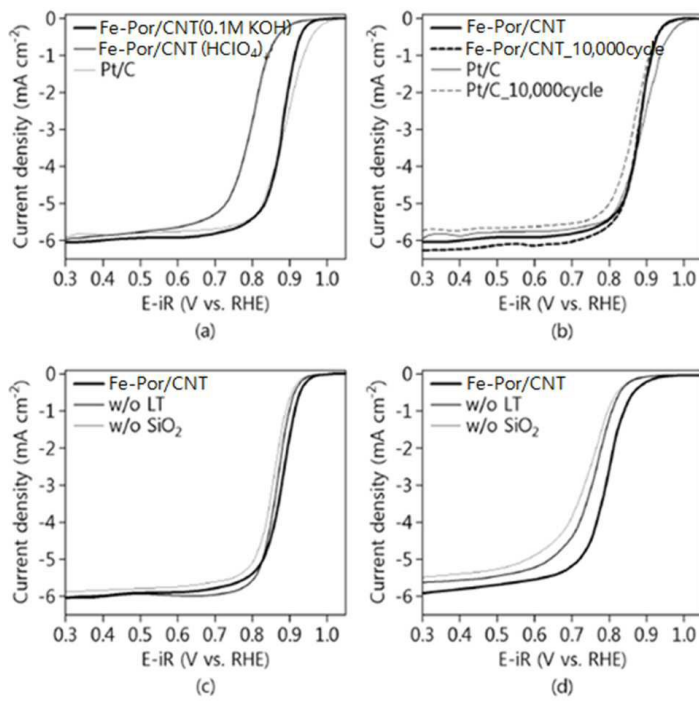
도면9



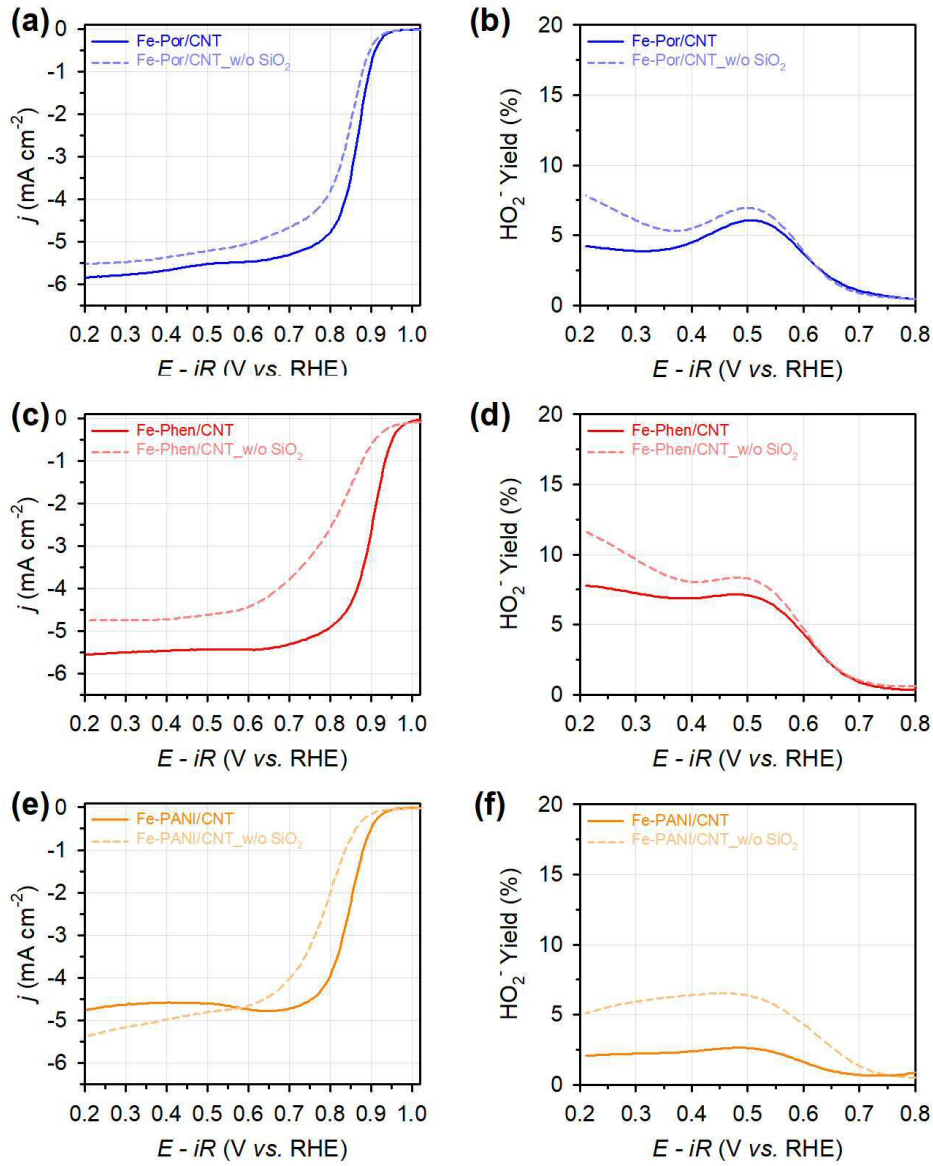
도면10



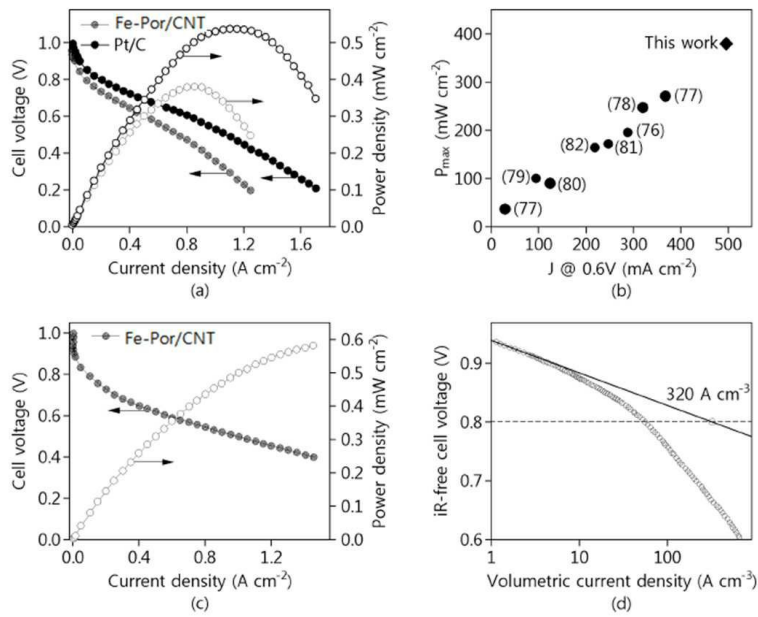
도면11



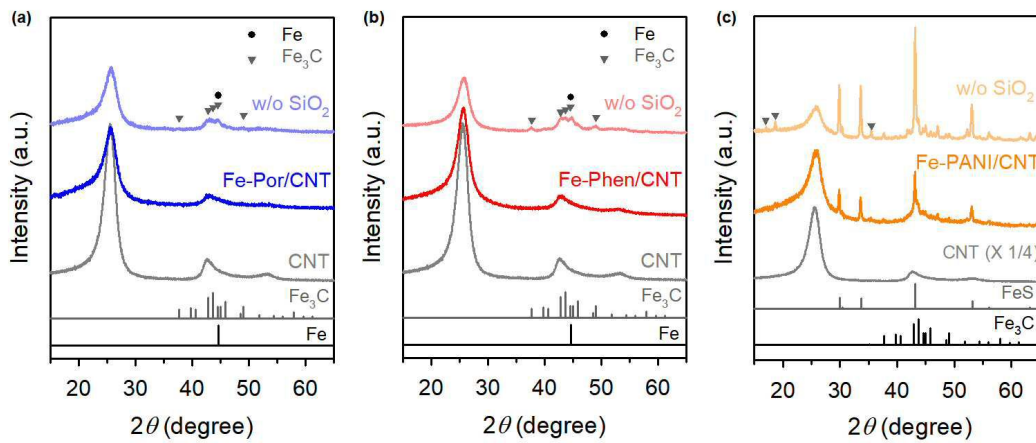
도면12



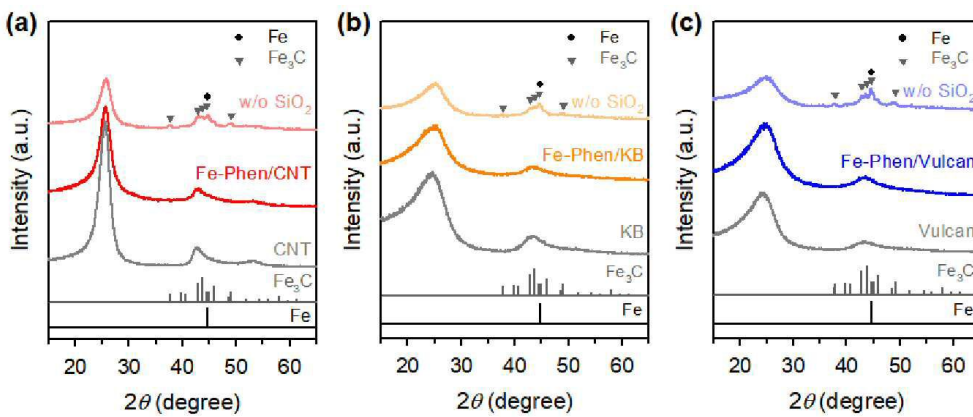
도면13



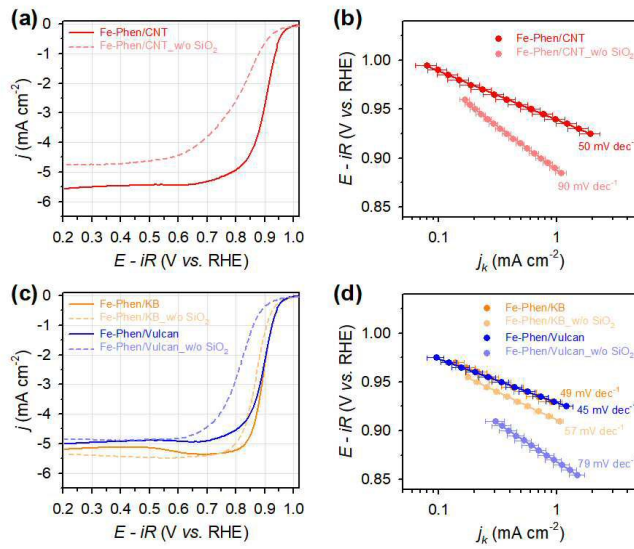
도면14



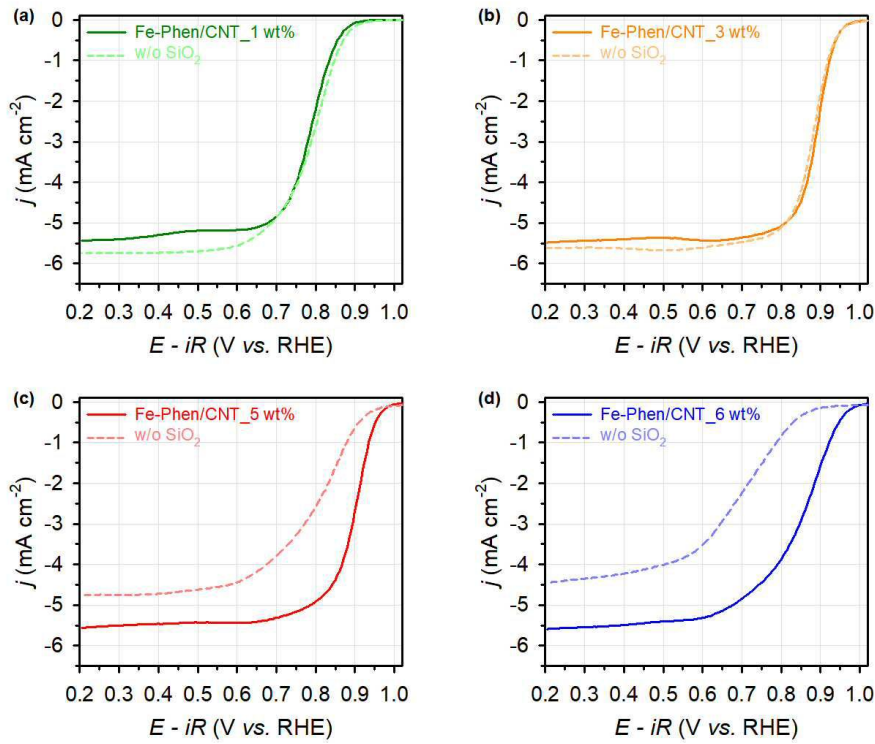
도면15



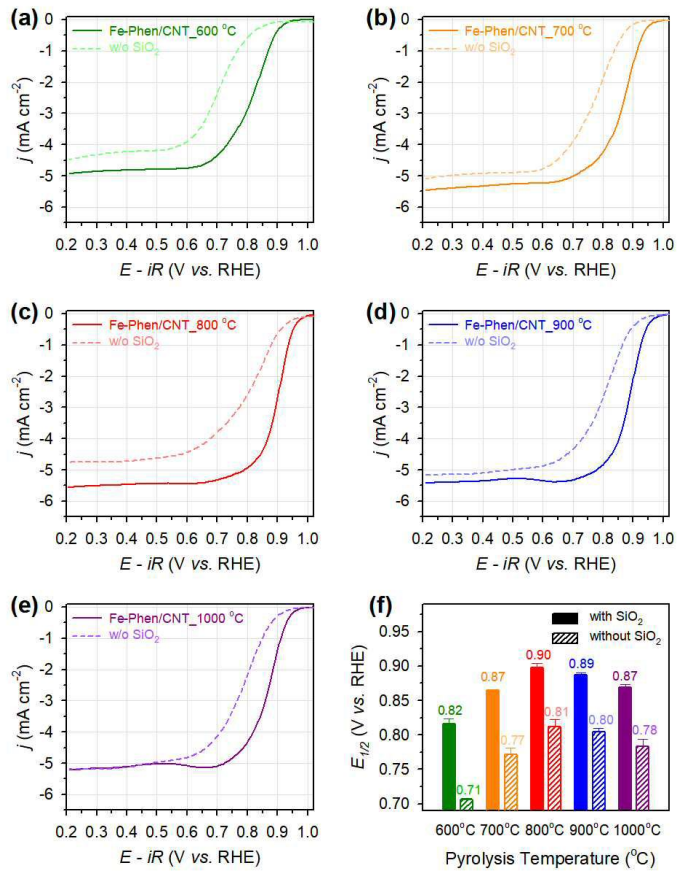
도면16



도면17



도면18



도면19

