



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0088998
(43) 공개일자 2021년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9008 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2020-0002166
(22) 출원일자 2020년01월07일
심사청구일자 2020년01월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
박성진
서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호
장다운
인천광역시 미추홀구 소성로 16 (용현동) 인하 아리스타 오피스텔 811호
(74) 대리인
이원희

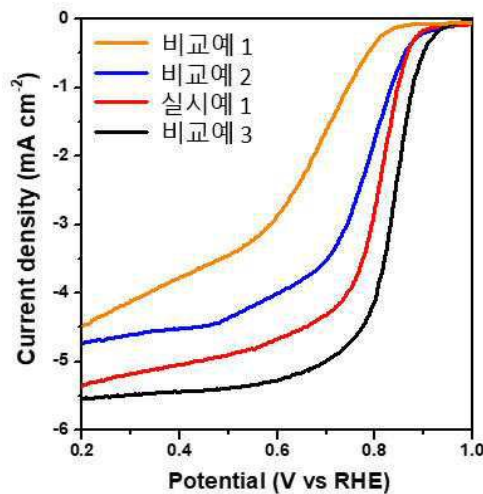
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 산소환원반응용 그래핀 기반 코발트 유기 금속 화합물 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산소환원반응용 그래핀 기반 코발트 유기 금속 화합물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 촉매는 우수한 산소환원반응 활성, 내구성, 안정성을 갖고, 기존의 백금 등 귀금속 촉매에 비하여 저렴할 뿐만 아니라, 기존의 철, 코발트 계열의 촉매계들이 높은 온도의 열처리 과정을 거치는데 반해 본 발명의 촉매는 상온에서 용액 공정을 통해 합성이 가능하기 때문에, 제조방법이 용이하고 비용이 낮다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/8652 (2013.01)

H01M 4/9083 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711083997

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 [Ezbaro] 가시광선 응답 광촉매 응용이 가능한 비금속계 다차원 탄소, 질소 교대배

열 소재 개발 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

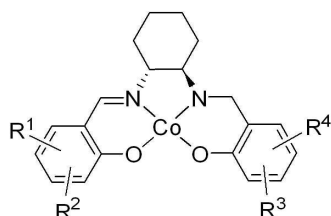
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배워된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 산소환원반응용 촉매:

[화학식 1]



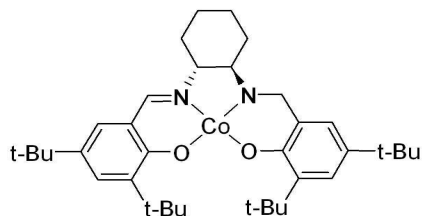
상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁₋₆ 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트 착화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매:

[화학식 2]



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산소환원반응 촉매는 코발트 입자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

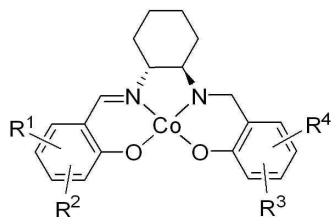
상기 그래핀은 10℃ 내지 35℃의 온도에서 제조되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매.

청구항 5

질소가 도핑된 그래핀을 준비하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀 및 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물을 혼합하는 단계(단계 2);를 포함하는 제1항에 따른 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-6} 알킬이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 착화물은 질소가 도핑된 그래핀 30 mg에 대하여 0.01 mmol 내지 10 mmol 혼합되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 혼합은 10℃ 내지 35℃의 온도에서 3시간 내지 48시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 8

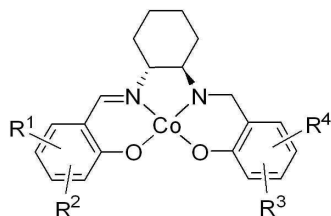
제5항에 있어서,

상기 단계 2의 혼합은 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디에틸에테르(diethylether), 메탄올(methanol) 및 에탄올(ethanol)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 유기용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배워된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 연료전지 또는 리튬 공기 전지의 음극용 재료 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-6} 알킬이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소환원반응용 그래핀 기반 코발트 유기 금속 화합물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료전지 및 리튬 공기 전지는 수소를 연료로 산소를 산화제로 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 발생시키는 친환경적인 에너지 변환기술 장치인데, 이를 구동할 때에 음극에서 발생하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)은 촉매가 필요하다. 이러한 촉매는 주로 백금(Pt) 촉매가 사용되어 왔으나 수분이나 메탄올 등에 대한 안정성에 문제가 있고, 산소환원반응은 반응속도가 양극에 비해 상대적으로 매우 느리기 때문에 더 많은 양의 백금 촉매가 필요하여 제조비용이 높은 문제가 있다(한국 등록특허 제10-1692852호).

[0004] 백금은 훌륭한 촉매 활성을 보여주지만, 귀금속이기 때문에 매우 비싸고, 내구성이 낮으며, 매장량이 한정되어 있기 때문에 백금 촉매를 대체하기 위하여 고활성, 저가격, 높은 안정성을 갖는 산소환원반응촉매에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 그 예로는 적은 양의 백금을 사용하는 합금계(Pt-less alloy), 백금이 아닌 다른 귀금속계, 금속을 포함하지 않는 나노 탄소계, 비귀금속(철, 코발트 등)의 금속 및 나노 탄소로 구성된 촉매계(M-N-C)가 있다. 하지만 소량이라도 백금을 사용하는 합금이나 백금 외에 다른 귀금속을 이용하는 촉매계들은 여전히 촉매의 가격이 높다는 단점이 있으며 금속이 없는 나노 탄소계는 가격은 저렴하지만 촉매의 활성이 낮다는 문제점이 있다.

[0005] 반면, 전이금속인 코발트(Co), 철(Fe) 또는 니켈(Ni)과 질소를 화학적 도핑 시킨 sp^2 구조를 갖는 탄소재료들(그래핀, 탄소나노튜브)이 배위결합된 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 화합물들은, 탄소 원자에 도핑된 질소원자가 전이금속원자의 d-전자밀도를 증가시켜 귀금속과 유사한 전자구조를 가질 수 있고, 비용도 저렴하고, 내구성이 뛰어나며, 우수한 산소환원반응촉매 활성을 나타낼 수 있으므로, 실제 산업체에서 응용할 수 있는 가능성이 매우 높다.

[0006] 다만 기존에 보고된 바로는, 상기와 같은 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매계의 합성방법에는, 대부분 700℃ 이상의 고온 열처리 과정이 필수적이므로 생산단가가 높은 문제점이 있다. 또한, 이러한 열처리 과정에서 금속 원자끼리 서로 뭉치게 되면 크기가 큰 나노 입자들이 다수 형성되기 때문에, 촉매무게당 산소환원반응촉매 활성이 낮아지게 되며, 산소환원반응 활성점을 예측하기가 어려우므로 실제적인 촉매 응용에 문제가 있다.

[0007] 한편, 그래핀은 탄소 원자 하나의 두께를 가지고 있고 이차원의 판상 구조 형태를 가지고 있다. 또한 sp^2 탄소 구조로 이루어져 있어서 전기적, 열적, 기계적 특성이 매우 뛰어나며 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 트랜지스터, 투명전극, 에너지 저장 물질(연료전지 촉매, 초고용량 캐퍼시터, 이차전지, 수소저장 물질 등), 센서, 고분자 복합체 등 다양한 분야에서 가능성을 인정받고 있다. 이러한 그래핀의 물리적 특성을 조절하는 방법 중 하나로 화학적인 도핑(doping) 방법이 있다. 예를 들어 탄소보다 전자가 하나 더 많은 질소를 화학적으로 그래핀의 구조 안에 도입하게 되면 자유전자가 더 많아져서 전체적으로 전자 구조를 변화시킬 수 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 상기 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매계 합성방법의 문제점을 해결하기 위해 비귀금속인 코발트를 사용한 산소환원반응촉매에 대하여 연구하던 중, 상온에서의 용액 공정을 통해 코발트 유기금속분자가 배워진 질소가 도핑된 그래핀(M-N-C)을 포함하는 산소환원반응촉매를 제조할 수 있고, 상기 촉매가 내구성이 뛰어나고 산소환원반응촉매 활성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

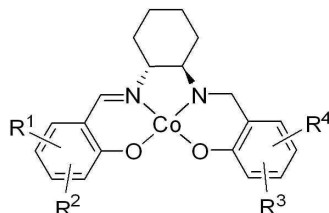
[0010] 본 발명의 목적은 우수한 산소환원반응 활성, 내구성, 안정성을 갖는 산소환원반응용 촉매를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위해,
- [0015] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배워된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 산소 환원반응 촉매를 제공한다:

[0016] [화학식 1]



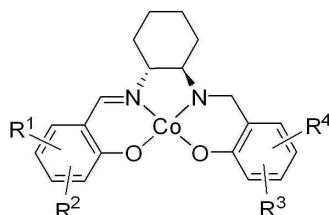
[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-6} 알킬이다.

[0020] 본 발명의 다른 측면은 질소가 도핑된 그래핀을 준비하는 단계(단계 1); 및

[0021] 상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀 및 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물을 혼합하는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 촉매의 제조방법을 제공한다:

[0022] [화학식 1]

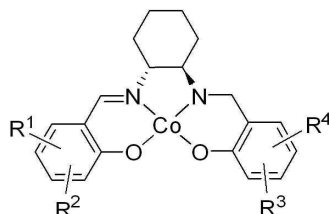


[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-6} 알킬이다.

[0026] 본 발명의 다른 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배워된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 연료전지 또는 리튬 공기 전지의 음극용 재료 조성물을 제공한다:

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-6} 알킬이다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 산소환원반응 촉매는 우수한 산소환원반응 활성, 내구성, 안정성을 갖고, 기존의 백금 등 귀금속 촉매에 비하여 저렴할 뿐만 아니라, 기존의 철, 코발트 계열의 촉매계들이 높은 온도의 열처리 과정을 거치는데

반해 본 발명의 촉매는 상온에서 용액 공정을 통해 합성이 가능하기 때문에, 제조방법이 용이하고 비용이 낮다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 2a는 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 2b는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매를 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 2c는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응층 촉매를 elemental mapping하기 위해 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 사진이다.

도 2d는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 탄소(C)에 대한 elemental mapping을 수행한 사진이다.

도 2e는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 질소(N)에 대한 elemental mapping을 수행한 사진이다.

도 2f는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 코발트(Co)에 대한 elemental mapping을 수행한 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 X-선 회절 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매에 대해 산소환원반응 활성을 측정하기 위해, 선형 이동 전압곡선(LSV) 분석을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매에 대해 내구성 시험을 위하여, 선형 이동 전압곡선(LSV) 분석을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

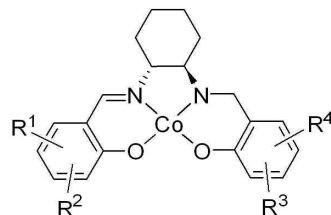
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

연료전지 및 리튬 공기 전지를 구동할 때 음극에서 발생하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)은 촉매가 필요한데, 상기 촉매는 종래 백금 등의 귀금속 촉매계가 주를 이루었으나, 이는 가격이 매우 높은 단점을 가지고 있다. 이에, 가격이 싼 철(Fe) 또는 코발트(Co) 등의 금속과 나노 탄소를 이용하는 촉매계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 대부분의 제조 공정이 700℃ 이상의 열처리 과정이 필요하여 생산 단가를 높이는 문제가 있다. 또한, 철 또는 코발트 등의 금속을 700℃ 이상에서 열처리 제조하게 되면 금속 입자들끼리 서로 뭉쳐서 큰 금속 또는 금속 산화물들이 생겨 촉매성능이 저하되므로 기존 백금 촉매에 비해 성능이 부족한 문제가 있다.

본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배워된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 산소 환원반응용 촉매를 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁₋₆ 알킬이다.

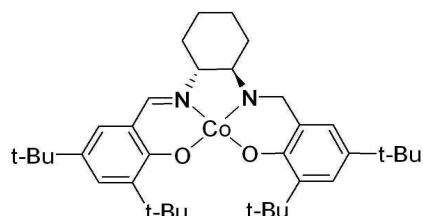
[0043] 상기 산소환원반응용 촉매는 질소가 도핑된 그래핀에 코발트의 착화물이 배워진 것을 특징으로 한다.

[0044] 상기 산소환원반응용 촉매는 코발트 입자를 포함하지 않을 수 있다. 금속 입자 또는 나노 입자가 그래핀 위에 흡착하게 되었을 때는, 균일한 분산의 조절이 매우 중요하고, 또한 제조시 나노 입자의 구조 및 조성 조절이 매우 힘들다는 단점이 있다. 반면, 본 발명의 촉매는 상온에서 용액상 반응을 사용하여 유기 금속 분자의 구조를 깨지 않고 질소가 도핑된 그래핀과의 결합을 통해 복합 소재를 제조하였기 때문에 촉매 작용을 하는 활성점을 예측 및 제어하기에 매우 용이하다. 또한, 분자 수준에서 결합을 하기 때문에 분산도 또한 나노 입자의 불균일성에 비해서 매우 우수하고, 촉매무게당 산소환원반응 활성이 낮아지지 않으며, 산소환원반응 활성점을 예측할 수 있다.

[0046] 상기 산소환원반응용 촉매는 10℃ 내지 35℃, 15℃ 내지 30℃ 또는 20℃ 내지 28℃의 온도에서 제조될 수 있다. 이렇게 상온에서의 용액상 공정을 통해 제조가 가능하기 때문에, 기존의 전이금속 및 나노 탄소를 포함하는 촉매들을 제조할 때 사용하는 고온 공정에 비하여 경제적으로 우수한 장점이 있다. 그리고 코발트 착화물이 유기 금속 분자의 구조를 유지하기 때문에 촉매 활성종의 예측 및 조절이 용이하다.

[0048] 상기 코발트 착화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0049] [화학식 2]

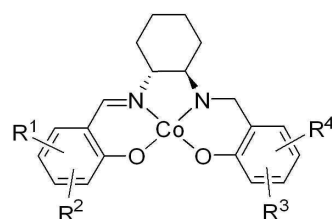


[0050]

[0052] 본 발명의 다른 측면은 질소가 도핑된 그래핀을 준비하는 단계(단계 1); 및

[0053] 상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀 및 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물을 혼합하는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 촉매의 제조방법을 제공한다:

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁₋₆ 알킬이다.

[0058] 이하, 상기 촉매의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0060] 먼저, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 질소가 도핑된 그래핀을 준비하는 단계이다.

[0061] 그래핀은 탄소 원자 하나의 두께를 가지고 있고 이차원의 판상 구조 형태를 가지고 있다. 또한 sp² 탄소 구조로 이루어져 있어서 전기적, 열적, 기계적 특성이 매우 뛰어나며 넓은 표면적을 가지고 있기 때문에 트랜지스터, 투명전극, 에너지 저장 물질 (연료전지 촉매, 초고용량 캐퍼시터, 이차전지, 수소저장 물질 등), 센서, 고분자 복합체 등 다양한 분야에서 가능성을 인정받고 있다.

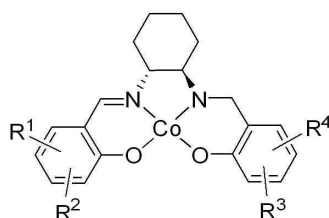
- [0062] 이러한 그래핀의 물리적 특성을 조절하는 방법 중 하나로 화학적인 도핑(doping) 방법이 있다. 예를 들어 탄소보다 전자가 하나 더 많은 질소를 화학적으로 그래핀의 구조 안에 도입하게 되면 자유전자가 더 많아져서 전체적으로 전자 구조를 변화시킬 수 있다.
- [0064] 그래핀을 제조하는 방법의 대표적인 일례로, 화학적 박리법이 있으며, 상기 화학적 박리법은 대량 생산이 용이하고, 흑연을 시작 물질로 사용하기 때문에 단가가 저렴할 뿐만 아니라, 액상에서 균일한 콜로이드 형태로 얻을 수 있기 때문에 다양한 형태로 적용이 가능하다. 또한, 다양한 화학적 변형을 통해서 목적에 맞게 원하는 특성들을 도입할 수 있다. 이에, 상기 단계 1은 화학적 박리법을 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 단계 1의 질소가 도핑된 그래핀의 준비는, 구체적인 일례로써
- [0067] 그라파이트 옥사이드(graphite oxide), 증류수 및 암모니아수(ammonium hydroxide)를 혼합하는 단계(단계 a); 및
- [0068] 상기 단계 a의 혼합물을 환류(reflux)시키는 단계(단계 b);를 포함하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0070] 먼저, 상기 단계 a는 그라파이트 옥사이드, 증류수 및 암모니아수(ammonium hydroxide)를 혼합하는 단계이다.
- [0072] 구체적으로, 상기 단계 a에서 그라파이트 옥사이드 및 증류수는 미리 혼합되고 분산시켜 분산 용액으로 준비되는 것이 바람직하다.
- [0073] 이때, 상기 그라파이트 옥사이드는 증류수 1 mL에 대하여 0.1 mg 내지 10 mg 혼합되는 것이 바람직하며, 1 mg 내지 5 mg 혼합되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0074] 또한, 상기 분산 용액에 암모니아수를 첨가하되, 첨가되는 암모니아수의 함량은 그라파이트 옥사이드 10 mg에 대하여 100 μ L 내지 10 mL 첨가되는 것이 바람직하고, 500 μ L 내지 3 mL 첨가되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] 만약, 상기 단계 a에서 혼합되는 그라파이트 옥사이드, 증류수 및 암모니아수의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우 그래핀 옥사이드의 균일한 분산이 어려우며, 그래핀 옥사이드의 환원 및 질소 도핑이 이루어지지 않는 문제가 있다.
- [0077] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a의 혼합물을 환류(reflux)시키는 단계이다.
- [0079] 구체적으로, 상기 단계 b의 환류는 100℃ 내지 150℃의 온도에서 4시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.
- [0081] 상기과 같은 암모니아수를 포함하는 그래핀 옥사이드 분산 용액의 환류를 통해 질소를 도핑하는 공정은 질소가 도핑된 그래핀을 대량 생산하기에 용이하다.
- [0083] 다음으로, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀과 상기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물을 혼합하는 단계이다.
- [0084] 구체적으로, 상기 단계 2의 혼합은 10℃ 내지 35℃, 15℃ 내지 30℃ 또는 20℃ 내지 28℃의 온도에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 상온에서의 용액상 공정을 통해 제조가 가능하기 때문에 기존의 전이 금속 및 나노 탄소를 포함하는 촉매들을 제조할 때 사용하는 고온 공정에 비하여 경제적으로 우수한 장점이 있다. 또한, 코발트의 착화물이 유기금속 분자의 구조가 유지되기 때문에 촉매 활성종의 예측 및 조절이 용이하다. 또한, 상기 단계 2의 혼합은 3시간 내지 48시간 또는 6시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 또한, 상기 단계 2의 혼합은 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 아세톤(acetone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디에틸에테르(diethylether), 메탄올(methanol) 및 에탄올(ethanol)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 유기용매를 사용하여 수행될 수 있다.

[0088] 나아가, 상기 단계 2의 착화물은 질소가 도핑된 그래핀 30 mg에 대하여 0.01 mmol 내지 10 mmol 혼합되는 것이 바람직하며, 0.05 mmol 내지 5 mmol 혼합되는 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 2의 착화물이 질소가 도핑된 그래핀 30 mg에 대하여 0.01 mmol 미만으로 혼합되는 경우 그래핀에 배위되는 코발트 유기금속 분자가 부족하여 촉매 성능이 저하되는 문제가 있으며, 10 mmol을 초과하여 혼합되는 경우에는 촉매 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0090] 본 발명의 다른 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배위된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 연료전지 또는 리튬 공기 전지의 음극용 재료 조성물을 제공한다:

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C₁₋₆ 알킬이다.

[0095] 연료전지 또는 리튬 공기 전지(lithium-air battery) 소자의 구동시 음극에서 산소를 환원시키는 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 대한 촉매가 필요하다.

[0096] 그러나, 종래의 고성능 촉매들은 고가의 귀금속을 기반으로 하기 때문에 경제적이지 못하며, 수분이나 메탄올 등에 취약한 문제가 있다. 또한, 저가의 전이 금속 기반의 촉매는 높은 성능을 나타내기 어려우며, 높은 열처리 공정을 필요로 하기 때문에 경제적이지 못한 문제가 있다.

[0097] 그러나, 본 발명에서 제시하는 상기 화학식 1로 표시되는 코발트 착화물에 배위된 질소가 도핑된 그래핀을 포함하는 음극용 재료 조성물은 코발트 기반의 유기금속분자가 질소로 도핑된 그래핀 소재 위에 배위된 형태로 10℃ 내지 35℃, 15℃ 내지 30℃ 또는 20℃ 내지 28℃의 온도에서 제조될 수 있다. 상온에서의 용액상 공정을 통해 제조가 가능하기 때문에 기존의 전이금속 및 나노 탄소를 포함하는 촉매들을 제조할 때 사용하는 고온 공정에 비하여 경제적으로 우수한 장점이 있다. 또한, 코발트의 착화물이 유기금속 분자의 구조가 유지되기 때문에 촉매 활성종의 예측 및 조절이 용이하다. 뿐만 아니라, 높은 산소환원반응 활성을 나타내는 효과가 있다.

[0099] 이하, 본 발명을 실시예, 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0100] 단, 후술하는 실시예, 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] <실시예 1> 산소환원반응용 촉매의 제조 1

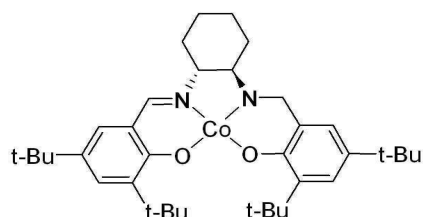
[0103] 단계 1 : 증류수(18.2 M) 1 mL당 그래파이트 옥사이드(graphite oxide) 3 mg 비율이 되도록 혼합하고 초음파 세정기로 200분 동안 분산시켰다. 분산된 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 서스펜션(suspension)에 암모니아수(ammonium hydroxide)를 그래파이트 옥사이드 10 mg당 암모니아수 1 mL 비율이 되도록 첨가하였고, 이를 12시간

동안 환류(reflux)를 수행하면서 교반하여 반응시켰다. 이후 글래스 필터(glass filter)를 사용하여 생성물을 여과하고, 증류수로 20회 세척(washing)하였다. 여과된 생성물은 상온에서 12시간 동안 진공(vacuum)에서 건조시켜, 질소가 도핑된 그래핀을 준비하였다.

[0105] **단계 2** : 상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀 30 mg당 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 6 mL 비율이 되도록 혼합하여 교반하였다. 상기 교반액과는 별도로, 하기 화학식 2로 표시되는 0.1 mmol의 코발트(II) 살렌 화합물(Cobalt(II) salen, Co(II)(salen)) 30 mg당 DMF 6 mL 비율이 되도록 혼합하여 교반하였다. 두 교반액을 별도로 초음파 세정기를 사용하여 200분 동안 분산시켰다.

[0106] 이후 두 분산액을 혼합하여 상온에서 12시간 동안 교반하였고, 막필터(membrane filter, 지름 : 47 mm, 공극 크기 : 0.2 μ m, Whatman사 제조)를 사용하여 생성물을 여과하였으며, DMF로 20회 세척(washing)하였다. 여과된 생성물을 상온에서 12시간 동안 진공(vacuum)에서 건조시켜 산소환원반응용 촉매를 제조하였다.

[0107] [화학식 2]



[0108]

[0110] **<비교예 1> 질소가 도핑된 그래핀의 제조**

[0111] 증류수(18.2 M) 1 mL당 그래파이트 옥사이드(graphite oxide) 3 mg 비율이 되도록 혼합하고 초음파 세정기로 200분 동안 분산시켰다. 분산된 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 서스펜션(suspension) 10 mg당 암모니아수(ammonium hydroxide) 1 mL 비율이 되도록 혼합하였고, 이를 12시간 동안 환류(reflux)를 수행하면서 교반하여 반응시켰다. 이후 글래스 필터(glass filter)를 사용하여 생성물을 여과하고, 증류수로 20회 세척(washing)하였다. 여과된 생성물은 상온에서 12시간 동안 진공(vacuum)에서 건조시켜, 질소가 도핑된 그래핀을 준비하였다.

[0113] **<비교예 2> 산소환원반응용 촉매의 제조 2**

[0114] **단계 1** : 그래파이트 옥사이드(graphite oxide)와 탈이온화 물(18.2 M)을 3 mg 대 1 mL 비율로 넣고 초음파 세정기로 200 분간 분산시켰다. 분산된 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 서스펜션(suspension)에 암모니아수(ammonium hydroxide)를 1 mL 대 10 μ L를 교반을 수행하며 첨가하였다.

[0115] 상기 혼합물을 130℃의 온도로 예열된 오일 베스(oil bath)에 넣고 12시간 동안 환류(reflux)를 수행하였다. 12시간이 지난 후 글래스 필터(glass filter)를 사용하여 생성물을 걸러내고 탈이온화 물로 10번 이상 세척(washing)하였다. 상기 생성물은 다시 12시간 동안 베큘 오븐(vacuum oven)에서 건조시켜 질소가 도핑된 그래핀을 준비하였다.

[0117] **단계 2** : 상기 단계 1에서 준비된 질소가 도핑된 그래핀과 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF)를 3 mg 대 1 mL 비율로 혼합하여 교반하였다.

[0118] 상기 질소가 도핑된 그래핀이 포함된 용액에 코발트(II) 아세틸아세토네이트(Cobalt(II) acetylacetonate, Co(II)(acac)₂)를 질소가 도핑된 그래핀 30 mg 당 1 mmol의 양으로 첨가하며 교반하였다.

[0119] 상기 혼합물을 상온에서 12시간 동안 교반하고, 12시간이 지난 후 글래스 필터(glass filter)를 사용하여 생성물을 걸러내고 DMF와 탈이온화 물로 각각 10번 이상 세척(washing)하였다. 상기 생성물을 다시 12시간 동안 베큘 오븐(vacuum oven)에서 건조시켜 산소환원반응용 촉매를 제조하였다.

[0121] <비교예 3> 산소환원반응용 백금촉매의 준비

[0122] 하기 실험예에서 산소환원반응 활성비교를 위하여, 시판되는 Pt/C 촉매를 준비하였는데, 구체적으로 Premetek사에서 제조한 20% Pt on Vulcan XC-72을 구매하여 하기 실험예에서 사용하였다.

[0124] <실험예 1> 주사 전자 현미경(Scanning Electrone Microscope, SEM) 분석

[0125] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 모폴로지(Morphology)를 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0127] 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀은 둘 다 주름진 그래핀 기반의 물질 형상이 관찰되었고, 금속 입자가 관찰되지 않았다(도 1 참조).

[0128] 상기 결과는 실시예 1 및 비교예 1 모두 코발트 금속이 나노 입자 형태가 아니라 분자 수준에서 그래핀과 배위되므로, 촉매무게당 산소환원반응 활성이 낮아지지 않고 산소환원반응 활성점을 예측할 수 있음을 나타내고, 이를 통해 본 발명의 산소환원반응 촉매는 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매에 속하면서 실제적인 촉매 응용이 가능함을 알 수 있다.

[0130] <실험예 2> 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 분석

[0131] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 모폴로지(Morphology)를 확인하기 위하여, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2a 내지 도 2f에 나타내었다.

[0133] 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 결과, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀은 둘 다 그래핀 시트가 구겨진 형상이 관찰되었고, 금속 입자가 관찰되지 않았다(도 2a 내지 도 2b 참조). 그리고 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매에 대해 elemental mapping을 수행한 결과, 그래핀 시트 위에 코발트가 균일하게 잘 분산된 이미지를 관찰되었다(도 2c 내지 도 2f 참조).

[0134] 상기 결과는 실시예 1 및 비교예 1 모두 코발트 금속이 나노 입자 형태가 아니라 분자 수준에서 그래핀과 배위되므로, 촉매무게당 산소환원반응 활성이 낮아지지 않고 산소환원반응 활성점을 예측할 수 있음을 나타내고, 이를 통해 본 발명의 산소환원반응 촉매는 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매에 속하면서 실제적인 촉매 응용이 가능함을 알 수 있다.

[0136] <실험예 3> X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석

[0137] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 모폴로지(Morphology)를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 상기 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀을 X-선 회절 분석법(XRD)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. X-선 회절 분석법은 결정성 물질, 특히 고유의 금속 입자의 구조를 분석하는 방법으로 잘 알려져 있으며, 소량의 균일한 나노 입자가 있을 경우라도 매우 뾰족한(sharp) 피크가 관찰된다.

[0139] X-선 회절 분석결과, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매 및 비교예 1에서 제조된 질소가 도핑된 그래핀은 둘 다 전체적으로 넓은 형태의 피크(paek)를 확인할 수 있었는데, 구체적으로 환원된 그래핀 옥사이드에 해당하는 전형적인 27° 및 44° 피크만 관찰되었으며, 코발트 금속 또는 금속 산화물에 해당하는 피크가 나타나지 않았다(도 3 참조).

[0140] 상기 결과는 실시예 1 및 비교예 1 모두 코발트 금속이 나노 입자 형태가 아니라 분자 수준에서 그래핀과 배위

되므로, 촉매무게당 산소환원반응 활성이 낮아지지 않고 산소환원반응 활성점을 예측할 수 있음을 나타내고, 이를 통해 본 발명의 산소환원반응 촉매는 전이금속-질소-탄소(M-N-C) 촉매에 속하면서 실제적인 촉매 응용이 가능함을 알 수 있다.

[0142] <실험예 4> 산소환원반응 활성 측정

[0143] 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매를 사용하여 선형 이동 전압곡선(LSV) 분석 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0145] 실험결과, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 산소환원반응 활성이 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 촉매보다 우수한 것으로 나타났다(도 4 참조). 비록 상용화되어 있는 촉매인 비교예 3의 Pt/C 촉매에 비해서는 산소환원반응 활성이 조금 떨어질 수는 있으나, 코발트 기반 촉매 시스템 중에서는 최고 수준임을 나타낸다.

[0146] 상기 결과는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매가 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 촉매보다, 산소환원반응 활성이 Pt/C 촉매에 가까울 정도로 우수한 것을 나타낸다. 또한, 기존의 백금 등의 귀금속 촉매에 비하여 저렴할 뿐만 아니라, 기존의 철, 코발트 계열의 촉매계들이 고온의 열처리 과정을 거치는데 반해, 실시예 1의 촉매는 상온에서 용액 공정을 통해 합성이 가능하여 제조방법이 용이하고 비용이 낮은 것을 나타낸다. 이를 통해 본 발명의 산소환원반응용 촉매는 연료전지 또는 리튬 공기 전지의 음극용 재료 조성물로 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0148] <실험예 5> 내구성 실험

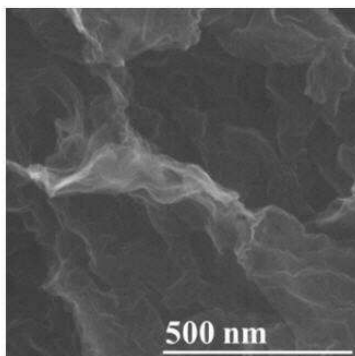
[0149] 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 내구성 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매를 10000회 CV(Cyclic Voltammetry) 사이클을 돌린 후에 선형 이동 전압곡선을 측정하였고, 이를 초기(initial) 전류의 선형 이동 전압곡선과 비교하였다.

[0151] 내구성 실험결과, 상기 촉매를 10000회 CV 사이클을 돌린 후의 선형 이동 전압곡선은 초기 전류와 비슷하게 나타났다(도 5 참조). 상기 결과는 실시예 1에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 내구성이 우수한 것을 나타내고, 산소환원반응촉매의 내구성은 실제적인 촉매 응용에 있어 중요한 요소이므로, 이를 통해 본 발명의 산소환원반응용 촉매는 연료전지 또는 리튬 공기 전지의 음극용 재료 조성물로 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다.

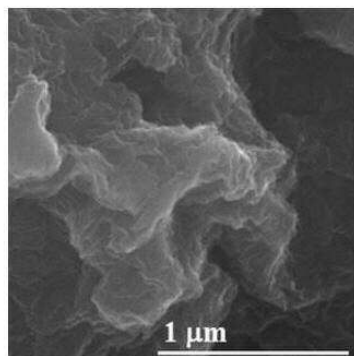
도면

도면1

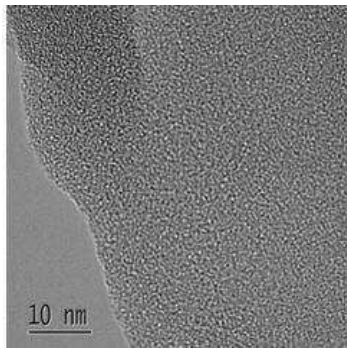
실시예 1



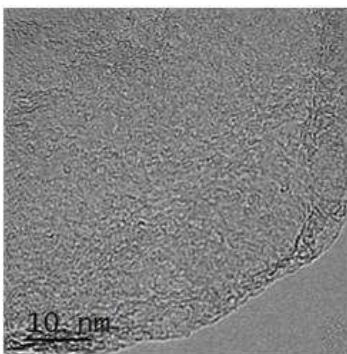
비교예 1



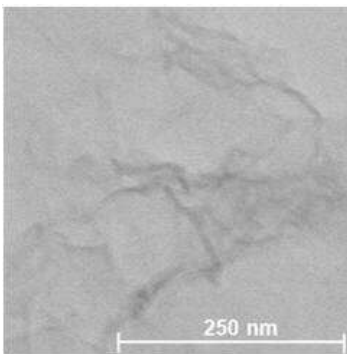
도면2a



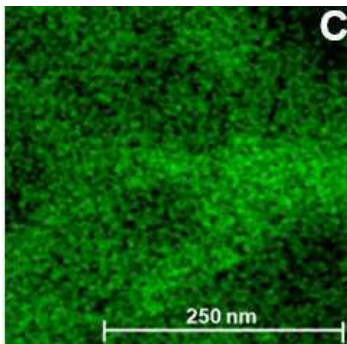
도면2b



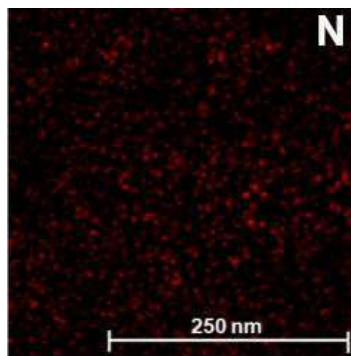
도면2c



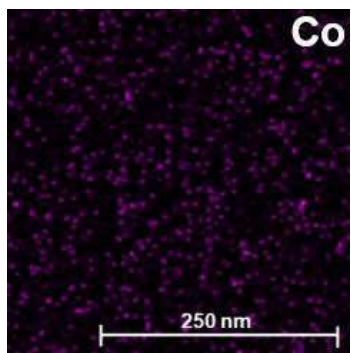
도면2d



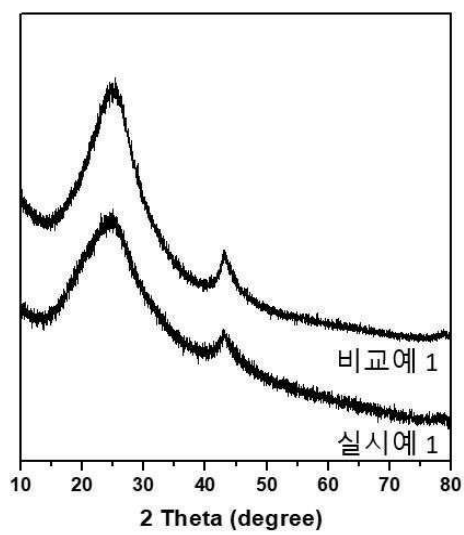
도면2e



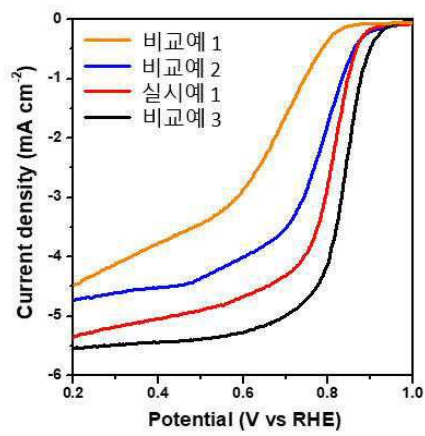
도면2f



도면3



도면4



도면5

