



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월25일

(11) 등록번호 10-1367602

(24) 등록일자 2014년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/745 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011106

(22) 출원일자(국제) 2011년11월01일

심사청구일자 2013년04월30일

(85) 번역문제출일자 2013년04월29일

(65) 공개번호 10-2013-0058078

(43) 공개일자 2013년06월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/075187

(87) 국제공개번호 WO 2012/063681

국제공개일자 2012년05월18일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-250270 2010년11월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2009291706 A

JP2010201416 A

JP2008282725 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤

일본 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 난교쵸 2쵸메 31반
11고 (우: 103-8650)

고쿠리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠

일본 3710044 군마켄 마에바시시 아라마끼마찌 4
조메 2반지

(72) 발명자

키시모토 타케아키

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3
닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤 내

미즈시리 마유미

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3
닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 아주양현

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 탄소 촉매 및 그 제조 방법, 그리고 이것을 이용한 전극 및 전지

(57) 요약

향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매 및 그 제조 방법, 그리고 해당 탄소 촉매를 이용하는 전극 및 전지를 제공한다. 상기 탄소 촉매는, 질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화함으로써 얻어지고, 상기 금속으로서 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함한다. 또한, 상기 탄소 촉매는, X선 회절법에 의해 결정되는 결정화도가 41.0% 이하이고, X선 광전자분광법에 의해 결정되는 질소 원자-대-탄소 원자비가 0.7 이상이며, 산소 환원 개시 전위가 0.774V(대 NHE) 이상이다.

대 표 도

탄소 촉매	금속의 비율(중량%)			금속의 합유량(중량%)			산소 환원 개시전위 (V 대 NHE)	전류밀도 (mA/cm ²)	결정화도 (%)	N/C비 (-)	
	Fe	Cu	다른 금속	합계	Fe	Cu	다른 금속				
Fe100/Cu0	100	0	0	5	5	0	0	0.755	-0.045	41.33	0.86
Fe75/Cu25	75	25	0	5	3.75	1.25	0	0.798	-0.144	40.82	1.50
Fe50/Cu50	50	50	0	5	2.5	2.5	0	0.821	-0.243	32.34	0.79
Fe35/Cu65	35	65	0	5	1.75	3.25	0	0.830	-0.355	24.06	1.49
Fe25/Cu75	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.819	-0.281	9.24	4.20
Fe15/Cu85	15	8	0	5	0.75	0.4	0	0.824	-0.390	6.49	3.44
Fe0/Cu100	0	100	0	5	0	5	0	0.630	-0.003	4.52	5.80
Fe25/Cu75(C900)	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.803	-0.146	17.98	2.51
Fe25/Cu75(C1000)	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.792	-0.097	18.53	2.51
Fe25/Cu75(10)	25	75	0	10	2.5	7.5	0	0.832	-0.293	8.49	5.24
Fe25/Cu75(15)	25	75	0	15	3.75	11.25	0	0.818	-0.246	8.76	4.35
Fe23/Cu69/Co8	23	69	8	5	1.15	3.45	0.4	0.789	-0.154	-	-
Fe75/Ni25	75	0	25	5	3.75	0	1.25	0.746	-0.032	-	-
Fe25/Ni75	25	0	75	5	1.25	0	3.75	0.717	-0.017	-	-
Fe0/Ni100	0	0	100	5	0	0	5	0.620	-0.001	-	-
Fe75/Mn25	75	0	25	5	3.75	0	1.25	0.712	-0.013	-	-
Fe25/Mn75	25	0	75	5	1.25	0	3.75	0.650	-0.004	-	-
Fe0/Mn100	0	0	100	5	0	0	5	0.713	-0.013	-	-

(72) 발명자

오자키 준이치

일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내

스도 유스케

일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내

칸나리 나오카즈

일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내

특허청구의 범위

청구항 1

질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화(carbonizing)함으로써 얻어지는 산소 환원용 탄소 촉매로서,

상기 금속으로서 철 또는 코발트와, 구리를 포함하되,

철의 함유량 또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%인 것인 산소 환원용 탄소 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄소 촉매는 상기 금속으로서 적어도 철 및 구리를 포함하는 것인 산소 환원용 탄소 촉매.

청구항 4

X선 회절법에 의해 결정되는 결정화도가 41.0% 이하이고, X선 광전자분광법에 의해 결정되는 질소 원자-대-탄소 원자비가 0.7 이상이며, 산소 환원 개시 전위가 0.774V(대 NHE) 이상인 것인 산소 환원용 탄소 촉매.

청구항 5

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 산소 환원용 탄소 촉매를 포함하는 전극.

청구항 6

제5항에 기재된 전극을 포함하는 전지.

청구항 7

탄소 촉매를 제조하는 방법으로서,

질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계를 포함하되,

상기 금속은 철 또는 코발트와, 구리를 포함하고,

상기 원료에 있어서의 철의 함유량 또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%인 것인, 탄소 촉매의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 금속은 적어도 철 및 구리를 포함하는 것인, 탄소 촉매의 제조 방법.

청구항 10

질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화함으로써 얻어지는 산소 환원용 탄소 촉매로서,

상기 탄소 촉매는, 상기 금속으로서 철 및 코발트와, 구리를 포함하되,

철의 함유량 및 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%인 것인 산소 환원용 탄소 촉매.

청구항 11

제10항에 기재된 산소 환원용 탄소 촉매를 포함하는 전극.

청구항 12

제11항에 기재된 전극을 포함하는 전지.

청구항 13

탄소 촉매를 제조하는 방법으로서,

질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계를 포함하되,

상기 금속은 철 및 코발트와, 구리를 포함하고,

상기 원료에 있어서의 철의 함유량 및 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%인 것인, 탄소 촉매의 제조 방법.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은, 탄소 촉매 및 그 제조 방법, 그리고 해당 탄소 촉매를 이용하는 전극 및 전지에 관한 것으로, 특히, 탄소 촉매의 촉매 활성의 향상에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

현재, 많은 화학반응이나 차세대전지에 있어서, 백금 촉매가 사용되고 있다. 그러나, 예를 들어, 백금의 한정된 매장량, 고분자 전해질형 연료 전지(polymer electrolyte fuel cell: PEFC)에 있어서 백금의 사용으로 인한 비용 증가, 공기 전지(air cell)에 있어서 백금의 사용으로 인한 비용의 증가뿐만 아니라, 백금에 의한 전해질 용액의 분해 등의 화학반응의 발생 등, 해결해야 할 문제가 많이 있다. 따라서, 백금을 사용하지 않는 대체 기술이 개발되고 있다.

[0003]

즉, 종래, 예를 들어, 특허문현 1에 있어서는, 산화루데늄, 산화티타늄, 산화바나듐, 산화망간, 산화코발트, 산화니켈 혹은 산화텅스텐 등의 금속 산화물, 또는 질화몰리브덴 등의 금속 질화물을 전극 촉매로서 이용한 연료 전지가 제안되어 있다.

[0004]

또, 특허문현 2에 있어서는, 난흑연화성 탄소를 생성하는 원료에, 철, 코발트, 니켈, 크롬 및 망간 중 적어도 1종을 함유하는 금속 화합물을 첨가하고; 이들 성분을 혼합하고 나서; 소성에 의한 탄소화 처리(carbonization treatment)를 행함으로써 얻어지며, 금속 입자의 주변에 어니언(onion) 형상으로 적층발달한 카본 나노-어니언(nano-onion) 구조를 지니는 연료 전지용 탄소 촉매가 제안되어 있다. 또, 특허문현 3에 있어서는, 특허문현 2에 개시된 바와 같은 나노 크기의 쉘(shell) 형상 구조를 지니고, 액상 도핑법 또는 기상 도핑법에 의해 질소가 도핑된 연료 전지용 탄소 촉매가 제안되어 있다.

선행기술문헌**특허문현**

[0005]

(특허문현 0001) JP 2005-63677 A

(특허문현 0002) JP 2003-249231 A

(특허문현 0003) JP 2007-207662 A

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0006] 그러나, 상기 특허문현 1에 제안되어 있는 금속 산화물 또는 금속 질화물을 이용한 전극 촉매는, 그 촉매 활성이 낮다고 하는 문제점이 있었다. 또, 상기 특허문현 2 및 특허문현 3에 제안되어 있는 탄소 촉매의 각각은, 비교적 높지만 충분하지 않은 촉매 활성을 지닌다. 또한, 종래의 탄소 촉매들에 있어서는, 그들의 높은 촉매 활성을 위해서 필요한 구조를 적절하게 제어하는 것이 곤란하였다.

[0007] 즉, 나노 크기의 웰 형상 구조를 지니는 탄소 촉매가 높은 촉매 활성을 나타내기 위해서는, 단지 해당 웰 형상 구조의 발달만으로는 충분하지 않은 것으로 생각된다. 예를 들어, 탄소 촉매에 있어서의 웰 형상 구조의 과도한 발달은, 도리어 그 촉매 활성(예를 들어, 산소 환원 촉매 활성)의 저하를 초래한다. 이 촉매 활성의 저하는, 예를 들어, 다음과 같은 것에 기인되는 것으로 여겨진다. 유기물과 금속을 포함하는 원료의 탄소화에 의한 탄소 촉매의 제조에 있어서, 비교적 저온에서 해당 원료 중에 금속 클러스터(cluster)가 형성되고, 해당 원료의 탄소화에 있어서 온도가 탄소화 온도에 도달할 때까지 해당 금속 클러스터가 응집된다. 그 결과, 탄소화에 의해 해당 응집된 금속 클러스터의 주변에 형성되는 웰 형상 구조가 과도하게 증가하여, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조의 표면 결함이 사라진다.

[0008] 한편, 탄소 촉매가 높은 촉매 활성을 나타내기 위해서는, 해당 탄소 촉매가 적절한 양의 질소 원자를 함유하는 것이 중요한 것으로 여겨진다. 이와 관련하여, 종래, 탄소 촉매의 원료 중의 금속으로서는, 웰 형상 구조의 발달에 적합한 코발트 또는 철이 바람직하게 사용되어 왔지만, 코발트 또는 철을 포함하는 웰 형상 구조의 발달은, 탄소 촉매로부터의 질소 원자의 이탈을 초래하고 있었다. 그러나, 종래, 탄소 촉매에 있어서, 웰 형상 구조의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량 간의 밸런스를 적절하게 제어하는 것은 곤란하였다.

[0009] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매 및 그의 제조 방법, 그리고 해당 탄소 촉매를 이용하는 전극 및 전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따르면, 질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화함으로써 얻어지는 탄소 촉매가 제공되며, 상기 촉매는 상기 금속으로서 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함한다. 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매가 제공된다.

[0011] 또, 상기 탄소 촉매에 있어서는, 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%일 수 있다. 또한, 상기 탄소 촉매는, 상기 금속으로서 적어도 철 및 구리를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따르면, X선 회절법(X-ray diffractometry)에 의해 결정되는 결정화도가 41.0% 이하이고, X선 광전자분광법(X-ray photoelectronic spectrometry)에 의해 결정되는 질소 원자-대-탄소 원자비가 0.7 이상이며, 산소 환원 개시 전위가 0.774V(대 NHE) 이상인 탄소 촉매가 제공된다. 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매가 제공된다.

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따르면, 전술한 어느 하나의 탄소 촉매를 포함하는 전극이 제공된다. 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매를 포함하는 전극이 제공된다.

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따르면, 전술한 전극을 포함하는 전지가 제공된다. 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매를 포함하는 전극을 포함하는 전지가 제공된다.

[0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 예시적인 실시형태에 따르면, 탄소 촉매를 제조하는 방법이 제공되며, 해당 방법은 질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계를 포함하되, 상기 금속은, 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함한다. 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0016] 또, 상기 탄소 촉매의 제조 방법에 있어서는, 상기 원료에 있어서의 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과, 구리의 함유량과의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율이 10 내지 95질량%일 수 있다. 또한, 상기 탄소 촉매의 제조 방법에 있어서는, 상기 금속은 적어도 철 및 구리를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매 및 그 제조 방법, 그리고 해당 탄소 촉매를 이용하는 전극 및 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예들에 있어서 얻어진 탄소 촉매의 제조 조건 및 특성의 예들을 나타낸 설명도;

도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예들에 있어서 얻어진 탄소 촉매의 제조 조건 및 특성의 다른 예들을 나타낸 설명도;

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예들에 있어서 금속으로서 철만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매의 투과형 전자현미경 사진의 예들을 나타낸 도면;

도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예들에 있어서 금속으로서 구리만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매의 투과형 전자현미경 사진의 예들을 나타낸 도면;

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예들에 있어서 금속으로서 철과 구리를 사용해서 얻어진 탄소 촉매의 투과형 전자현미경 사진의 예들을 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에, 본 발명의 일 실시형태에 대해서 설명한다. 단, 본 발명은 본 실시형태에 나타낸 예들로 한정되는 것은 아니다.

[0020] 위에서 언급된 바와 같이, 종래의 몇몇 탄소 촉매는, 비교적 높은 촉매 활성을 지니지만, 그 촉매 활성을 더욱 향상시키는 것은 용이하지 않았다. 특히, 촉매 활성에 기여하는 탄소 촉매 구조를 적절하게 제어하는 것은 곤란하였다.

[0021] 본 발명의 발명자들은, 이러한 과제를 해소하기 위하여, 예의 검토를 행한 결과, 철 및/또는 코발트와, 구리의 특정 조합을 채용함으로써, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조(예를 들어, 나노 크기의 웰 형상 구조)의 발달 정도와, 질소 원자를 함유량의 밸런스를 적절하게 제어하여, 탄소 촉매의 촉매 활성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 것을 독자적으로 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0022] 우선, 본 실시형태에 따른 탄소 촉매의 제조 방법(이하, "본 발명의 방법"이라 칭함)에 대해서 설명한다. 본 발명의 방법은, 질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계를 포함하는, 탄소 촉매를 제조하는 방법으로서, 해당 금속은 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함한다. 즉, 본 발명의 방법은, 탄소화될 원료를 조제하는 원료 조제 단계와, 해당 원료를 탄소화하는 탄소화 단계를 포함한다.

[0023] 원료 조제 단계에 있어서는, 질소 원자를 함유하는 유기물과, 철 및/또는 코발트와 구리를 포함하는 금속을 포함하는 원료를 조제한다. 질소 원자를 함유하는 유기물은, 해당 유기물이 탄소화되고 질소 원자를 함유하는 것 이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상의 유기물이 사용될 수 있다.

[0024] 즉, 예를 들어, 질소 원자를 함유하는 유기 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 질소 원자를 함유하는 유기 화합물은, 그 분자 내에 질소 원자를 함유하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 고분자량의 유기 화합물(예를 들어, 열변화성 수지나 열가소성 수지 등의 수지) 및 질소 원자를 함유하는 저분자량의 유기 화합물의 한쪽 또는 양쪽이 이용된다. 또한, 비이오매스(biomass)를 사용할 수도 있다.

[0025] 유기 화합물로서는, 예를 들어, 금속에 배위 가능한 리간드가 바람직하게 사용될 수 있다. 즉, 이 경우, 그 분자 내에 하나 또는 복수 종의 배위원자를 함유하는 유기 화합물이 사용된다. 보다 구체적으로, 예를 들어, 배위원자로서, 그 분자 내에 질소 원자, 인 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 유기 화합물이 사용될 수 있다. 또한, 예를 들어, 배위기로서, 그 분자 내에 아미노기, 포스피노기, 카복실기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 유기 화합물이 사용될 수 있다.

[0026] 또, 질소 원자를 함유하지 않는 유기 화합물과, 질소 원자를 함유하는 유기 화합물을 조합시켜서 사용할 수도 있다. 즉, 예를 들어, 질소 원자를 함유하지 않는 고분자량의 유기 화합물과, 질소 원자를 함유하는 금속 리간드가 사용될 수도 있다.

[0027] 예를 들어, 유기물은, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 탄소 촉매의 활성을 향상시키는 성분으로서, 봉소 원자,

인 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유할 수도 있다.

[0028] 유기물로서는, 예를 들어, 폐놀 수지, 폴리푸르푸릴알코올, 퓨란, 퓨란 수지, 폐놀 포름알데하이드 수지, 멜라민, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 칼레이트 수지, 폴리아마이드-이미드 수지, 피롤, 폴리피롤, 폴리비닐피롤, 3-메틸폴리피롤, 아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 다 중합체, 폴리염화비닐리텐, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 비닐피리딘, 폴리비닐피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 피란, 몰폴린, 이미다졸, 1-메틸 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 쿠녹살린, 아닐린, 폴리아닐린, 숙신산다이하이드라이드, 아디프산 다이하이드라이드, 폴리실폰, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐뷰티랄, 벤조이미다졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리락트산, 폴리에터, 폴리에터에터케톤, 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 리그닌, 키틴, 키토산, 피치, 갈탄, 실크, 올, 폴리아미노산, 핵산, DNA, RNA, 하이드라진, 하이드라자이드, 요소, 살렌, 폴리카바졸, 폴리비스말레이미드, 트라이아진, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 에스터, 폴리메타크릴산 에스터, 폴리메타크릴산, 폴리우레탄, 폴리아마이드아민 및 폴리카보다이이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0029] 금속으로서는, 적어도 철 및/또는 코발트와, 구리를 사용한다. 즉, 금속은, 적어도 철 및 구리를 포함해도 되거나, 적어도 코발트 및 구리를 포함해도 되거나, 적어도 철, 코발트 및 구리를 포함해도 된다. 특히, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조(예를 들어, 나노 크기의 쉘 형상 구조)의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량의 밸런스를 적절하게 제어할 수 있고, 탄소 촉매의 촉매 활성을 효과적으로 향상시킬 수 있다고 하는 점에서, 금속은 적어도 철 및 구리를 포함하는 것이 바람직하다. 단, 금속이 적어도 철 및 구리를 포함할 경우에는, 금속은 코발트를 더 포함해도 괴고, 한편 금속이 적어도 코발트 및 구리를 포함할 경우에는, 금속은 철을 더 포함해도 된다.

[0030] 금속은, 임의의 다른 금속을 더 포함해도 된다. 다른 금속은, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 탄소 촉매의 활성을 저해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상의 금속을 사용할 수 있다. 예를 들어, 다른 금속은, 주기율표의 3족 내지 16족에 속하는 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 즉, 주기율표의 3A족(3족) 원소, 4A족(4족) 원소, 5A족(5족) 원소, 6A족(6족) 원소, 7A족(7족) 원소, 8족(8족, 9족 및 10족) 원소, 1B족(11족) 원소, 2B족(12족) 원소, 3B족(13족) 원소, 4B족(14족) 원소, 5B족(15족) 원소 및 6B족(16족) 원소로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이 중, 전이 금속(주기율표의 3족 내지 12족)을 바람직하게 사용할 수 있고, 주기율표의 3족 내지 12족의 제4주기에 속하는 전이 금속을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.

[0031] 구체적으로, 다른 금속으로서는, 예를 들어, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 니켈(Ni), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 란타노이드(세륨(Ce) 등) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0032] 금속은, 해당 금속의 단체 또는 해당 금속의 화합물로서 사용될 수 있다. 금속 화합물로서는, 예를 들어, 금속염, 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 착체를 사용할 수 있다. 이 중, 금속염, 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 착체를 바람직하게 사용할 수 있다. 단, 유기 화합물로서 리간드를 사용할 경우에는, 원료 중에 금속 착체가 형성되는 것에 유의해야 한다.

[0033] 원료의 양에 대한 금속의 합계량은, 소망의 특성을 지니는 탄소 촉매가 얻어지는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 그 양은 0.1 내지 50질량%, 0.5 내지 25질량% 또는 1 내지 15질량%일 수 있다.

[0034] 금속의 합계량에 대한, 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계의 비율은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 그 비율은 60질량% 이상(즉, 60질량% 내지 100질량%), 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상이다.

[0035] 즉, 예를 들어, 금속으로서 적어도 철 및 구리를 사용할 경우, 금속의 합계량에 대한 철의 함유량과 구리의 함유량의 합계의 비율은, 60질량% 이상(즉, 60질량% 내지 100질량%), 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상이다.

[0036] 구리에 대한 철 및/또는 코발트의 비율은, 소망의 특성을 지니는 탄소 촉매가 얻어지는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율은 10 내지 95질량%일 수 있다.

[0037] 즉, 예를 들어, 금속이 적어도 철 및 구리를 포함할 경우에는, 철의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구

리의 함유량의 비율은 10 내지 95질량%일 수 있다. 이 경우, 철의 함유량의 비율은 5 내지 90질량%일 수 있다.

[0038] 또, 예를 들어, 금속이 적어도 코발트 및 구리를 포함할 경우에는, 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율은 10 내지 95질량%일 수 있다. 이 경우, 코발트의 함유량의 비율은 5 내지 90질량%일 수 있다.

[0039] 또한, 예를 들어, 금속이 적어도 철, 코발트 및 구리를 포함할 경우에는, 철의 함유량과 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율은 10 내지 95질량%일 수 있다. 이 경우, 철의 함유량과 코발트의 함유량과의 합계의 비율은 5 내지 90질량%일 수 있다.

[0040] 또, 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율은, 예를 들어, 10 내지 90질량%, 15 내지 90질량% 또는 20 내지 90질량%일 수 있다.

[0041] 원료는 다른 성분을 더 함유할 수 있다. 즉, 원료는, 예를 들어, 탄소 재료를 함유할 수 있다. 예를 들어, 탄소 재료로서는, 도전성 탄소 재료를 바람직하게 사용할 수 있다. 도전성 탄소 재료는, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 탄소 촉매에 도전성을 부여하거나 또는 해당 탄소 촉매의 도전성을 향상시키는 것이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상의 재료를 사용할 수 있다. 즉, 예를 들어, 도전성 탄소 재료로서는, 도전성을 지니고 그 자체에는 촉매 활성을 지니지 않는 탄소 재료를 사용할 수 있다.

[0042] 구체적으로, 예를 들어, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노혼(nanohorn), 카본 파이버, 카본 피브릴 및 흑연 분말로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0043] 원료 조제 단계에 있어서는, 질소 원자를 함유하는 유기물과, 철 및/또는 코발트와 구리를 포함하는 금속을 포함하는 원료를 혼합한다. 원료를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 막자사발이나 교반장치를 사용할 수 있다. 또, 유기물 및 금속을 분말 형태로 혼합하는 분말 혼합이나, 용매를 첨가한 후 혼합하는 용매 혼합 등과 같은 1종 이상의 혼합 방법을 사용할 수도 있다.

[0044] 후속의 탄소화 단계에 있어서는, 위에서 설명한 바와 같이 조제한 원료를 탄소화한다. 즉, 원료를 가열하고, 해당 원료를 탄소화하기에 적합한 소정 온도(탄소화 온도)에서 유지한다.

[0045] 탄소화 온도는, 원료가 탄소화되는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소화 온도는 300°C 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소화 온도는, 예를 들어, 300°C 이상 1500°C 이하, 바람직하게는 400°C 이상 1200°C 이하, 보다 바람직하게는 500°C 이상 1100°C 이하일 수 있다.

[0046] 원료를 탄소화 온도까지 가열할 때의 승온 속도는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소화 온도는 0.5°C/분 이상 300°C/분 이하일 수 있다. 원료를 탄소화 온도에서 유지하는 시간(탄소화 시간)은, 원료를 탄소화할 수 있는 시간이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 그 시간은 5분 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소화 시간은, 예를 들어, 5분 이상 240분 이하, 바람직하게는 20분 이상 180분 이하일 수 있다. 또한, 탄소화는, 질소 등의 불활성 가스 하(예를 들어, 불활성 가스의 유통 하)에서 행하는 것이 바람직하다.

[0047] 이와 같이 해서, 탄소화 단계에 있어서는, 원료의 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료가 얻어진다. 얻어진 탄소화 재료는 분쇄될 수 있다. 탄소화 재료를 분쇄하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 볼 밀(ball mill)이나 비즈 밀(bead mill) 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 분쇄된 탄소화 재료의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 150 μm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하일 수 있다. 본 발명의 방법에 있어서는, 이 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료가 추가의 처리 없이 탄소 촉매로서 얻어질 수 있다.

[0048] 또, 본 발명의 방법에 있어서는, 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료를 더욱 처리하여, 해당 처리된 탄소화 재료를 탄소 촉매로서 얻을 수 있다. 이 경우, 처리된 탄소화 재료를 분쇄함으로써 해당 분쇄된 생성물을 탄소 촉매로서 얻을 수 있다.

[0049] 즉, 본 발명의 방법에 있어서는, 예를 들어, 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시해도 된다. 금속 제거 처리는, 탄소화 재료 중의 금속을 제거하는 처리이다. 금속 제거 처리는, 탄소화 재료 중의 금속을 제거하거나, 또는 해당 금속의 양을 저감할 수 있는 처리이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 산에 의한 세정 처리나 전해 처리를 실시할 수 있다.

[0050] 산에 의한 세정 처리에 사용되는 산은, 금속 제거 처리의 효과가 얻어지는 것이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상을 사용할 수 있다. 즉, 예를 들어, 염산(예를 들어, 농염산), 질산(예를 들어, 농질산) 및 황산(예를 들어, 농황산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 2종 이상의 산을 사용할 경

우에는, 예를 들어, 농염산과 농질산을 소정의 체적비로 혼합함으로써 조제된 혼합산(예를 들어, 왕수)이나, 농질산과 농황산을 소정의 체적비로 혼합함으로써 조제된 혼합산을 사용할 수 있다. 산에 의한 세정 처리방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산을 함유하는 용액 중에 탄소화 재료를 침지해서 그 재료를 유지하는 방법을 사용할 수 있다.

[0051] 또, 본 발명의 방법에 있어서는, 예를 들어, 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시하고, 이어서 열처리를 실시할 수 있다. 즉, 이 경우, 우선, 탄소화 재료에 전술한 금속 제거 처리를 실시하고, 이어서, 해당 금속 제거 처리가 실시된 탄소화 재료에 열처리를 실시한다.

[0052] 열처리는, 탄소화 재료를 소정의 온도(열처리 온도)로 유지함으로써 수행된다. 열처리 온도는, 예를 들어, 300°C 이상 또는 400°C 이상일 수도 있다. 보다 구체적으로, 열처리 온도는, 예를 들어, 300°C 이상 1500°C 이하, 바람직하게는 400°C 이상 1400°C 이하, 보다 바람직하게는 500°C 이상 1300°C 이하일 수 있다.

[0053] 열처리 온도는 상기 탄소화 온도와 동일하거나 상이할 수 있다. 즉, 열처리 온도는 탄소화 온도보다 낮은 온도일 수 있다. 또한, 열처리 온도는 탄소화 온도보다 높은 온도라고 할 수도 있다.

[0054] 구체적으로, 예를 들어, 탄소화 온도가 500°C 이상 1100°C 이하인 경우에는, 열처리 온도는 400°C 이상 1000°C 이하이며, 또한 해당 탄소화 온도 이하일 수 있다.

[0055] 탄소화 재료를 열처리 온도까지 가열할 때의 승온 속도나, 탄소화 재료를 열처리 온도에서 유지하는 시간은, 상기 탄소화의 경우에서와 같을 수 있다. 열처리는, 질소 등의 불활성 가스 하(예를 들어, 불활성 가스의 유통하)에서 수행하는 것이 바람직하다. 금속 제거 처리 및 열처리는 2회 이상 반복될 수 있다.

[0056] 이러한 금속 제거 처리, 또는 금속 제거 처리와 열처리를 행할 경우, 촉매 활성이 보다 향상된 탄소 촉매가 생성된다. 즉, 이 경우, 예를 들어, 탄소화 재료로부터 금속 성분을 제거하고, 활성점을 노출시킴으로써, 탄소 촉매의 촉매 활성을 효과적으로 증대시킬 수 있다.

[0057] 또, 본 발명의 방법에 있어서는, 임의의 단계에서 탄소화 재료에 질소 원자 또는 봉소 원자를 도핑할 수 있다. 즉, 예를 들어, 탄소화 단계에 의해 얻어진 탄소화 재료, 금속 제거 처리 후의 탄소화 재료, 금속 제거 처리 및 열처리 후의 탄소화 재료의 하나 이상에 질소 원자 또는 봉소 원자를 도핑할 수 있다. 질소 원자 또는 봉소 원자를 도핑하는 방법으로서는, 예를 들어, 암목시화법(ammonoxidation method)이나 CVD법 등의 기상 도핑법, 액상 도핑법 또는 기상-액상 도핑법을 사용할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 암모니아, 멜라민, 아세토나이트릴 등의 질소원 또는 봉산, 수소화봉소나트륨 등의 봉소원을 탄소화 재료와 혼합하고, 얻어진 혼합물을 불활성 가스(질소, 아르곤, 헬륨 등)의 분위기 하에서 550°C 이상 1200°C 이하의 온도에서, 5분 이상 180분 이하의 시간동안 유지함으로써, 해당 탄소화 재료의 표면에 질소 원자를 도핑할 수 있다. 또한, 얻어진 탄소화 재료에, 이산화탄소 활성화, 인산 활성화, 알칼리 활성화, 수소 활성화, 암모니아 활성화, 산화질소(nitric oxide) 활성화, 또는 전해 활성화 등의 활성화 처리 및/또는 질산 산화, 혼합산 산화, 과산화수소 산화 등의 액상 산화를 실시할 수도 있다.

[0058] 다음에, 본 실시형태에 따른 탄소 촉매(이하, "본 발명의 촉매"라 칭함)에 대해서 설명한다. 본 발명의 촉매는, 전술한 본 발명의 방법에 의해 바람직하게 제조된다. 즉, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 질소 원자를 함유하는 유기물과 금속을 포함하는 원료를 탄소화함으로써 얻어지는 탄소 촉매로서, 해당 금속으로는 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함한다.

[0059] 또한, 본 발명의 촉매는, 금속으로서, 철 및/또는 코발트와, 구리를 포함하는 원료의 탄소화에 의해, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량의 밸런스가 적절하게 제어된 탄소 촉매이다.

[0060] 본 발명의 촉매는, 금속으로서, 적어도 철 및 구리, 적어도 코발트 및 구리, 적어도 철, 코발트 및 구리를 포함할 수 있다. 특히, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량의 밸런스가 적절하게 제어되어, 효과적으로 향상된 촉매 활성을 나타낼 수 있다고 하는 점에서, 본 발명의 촉매는, 금속으로서, 적어도 철 및 구리를 포함하는 것이 바람직하다.

[0061] 또, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 원료를 탄소화함으로써 얻어지는 탄소화 재료에 전술한 금속 제거 처리를 실시함으로써 얻어지는 탄소 촉매일 수도 있다. 또한, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 원료를 탄소화함으로써 얻어지는 탄소화 재료에 전술한 금속 제거 처리 및 열처리를 실시함으로써 얻어지는 탄소 촉매일 수도 있다.

[0062] 단, 본 발명의 촉매가 금속 제거 처리를 통해서 얻어질 경우, 본 발명의 촉매는, 실질적으로 금속을 함유하지 않을 수 있거나, 또는 잔존하는 철 및/또는 코발트와, 구리를 함유할 수도 있다. 즉, 본 발명의 촉매는, 그 원

료 중의 금속의 비율을 반영하는 비율로 철 및 코발트와 구리를 함유할 수도 있다. 단, 본 발명의 촉매에 잔존하는 금속은 원소분석 등에 의해 결정되는 것에 유의할 필요가 있다.

[0063] 구체적으로, 본 발명의 촉매 중의 금속(특히 전이 금속)의 합계량에 대한, 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량과의 합계의 비율은, 예를 들어, 60질량% 이상(즉, 60질량% 내지 100질량%), 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상일 수 있다.

[0064] 또, 본 발명의 촉매 중의 철의 함유량 및/또는 코발트의 함유량과 구리의 함유량의 합계에 대한 구리의 함유량의 비율은, 예를 들어, 10 내지 95질량%, 10 내지 90질량%, 15 내지 90질량% 또는 20 내지 90질량%일 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명의 촉매는, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량의 밸런스가 적절하게 제어된 구조를 지니고, 향상된 촉매 활성을 지니는 것을 특징으로 할 수도 있다.

[0066] 즉, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, X선 회절법에 의해 결정되는 결정화도가 41.0% 이하이고, X선 광전자분광법에 의해 결정되는 질소 원자-대-탄소 원자비(이하, "N/C 비"라 칭함)가 0.7 이상이며, 산소 환원 개시 전위가 0.774V(대 NHE) 이상인 탄소 촉매이다. 단, 이 경우도 또, 본 발명의 촉매는, 실질적으로 금속을 함유하지 않을 수 있거나, 또는 전술한 비율로 철 및/또는 코발트와, 구리를 함유할 수도 있다.

[0067] 결정화도는 탄소 구조의 발달 정도를 반영하고 있다. 즉, 탄소 촉매의 결정화도가 클수록, 해당 탄소 촉매에 있어서 웰 형상 구조 등의 탄소 구조가 더욱 발달하고 있다.

[0068] 결정화도는 X선 회절법에 의해 결정된다. 즉, X선 회절 패턴에 있어서는, 탄소 촉매가 웰 형상 구조 등의 발달한 탄소 구조(이하, 이것을 총칭해서 "웰 형상 구조"라 칭함)를 지닐 경우에는, 약 26°의 회절각(2θ)에서 탄소의 (002)면의 회절 피크가 나타난다. 이 피크에는, 웰 형상 구조의 (002)면에 유래하는 피크(이하, "웰 형상 구조 피크"라 칭함)와, 비정질 구조에 유래하는 피크(이하, "비정질 구조 피크"라 칭함)의 2종류의 혼합이다. 결정화도는, X선 회절 패턴에 있어서의, 웰 형상 구조의 피크 면적과 비정질 구조의 피크 면적의 합계에 대한 웰 형상 구조의 피크 면적의 비율(%)로서 결정된다.

[0069] 본 발명의 촉매는, 웰 형상 구조의 과도한 발달이 억제된 결과, 41.0% 이하의 결정화도를 지닌다. 이 결정화도는, 예를 들어, 5.0 내지 41.0%, 5.0 내지 35.0% 또는 5.0 내지 30.0%이다.

[0070] N/C 비는, X선 광전자분광법(XPS법)에 의해 결정된다. 즉, N/C 비는, 본 발명의 촉매에 대해서 XPS법에 의해 얻어진 스펙트럼에 의거해서 본 발명의 촉매의 표면에 있어서의 탄소 원자에 대한 질소 원자의 비(N/C)로서 결정된다.

[0071] 본 발명의 촉매는, 원료에 유래하는 질소 원자의 함유량이 적절하게 유지된 결과, 0.7 이상의 N/C 비를 지닌다. 이 N/C 비는, 예를 들어, 0.7 내지 10.0 또는 1.0 내지 10.0일 수 있다.

[0072] 또, 본 발명의 촉매는, 촉매 활성의 하나로서, 예를 들어, 산소 환원 활성을 지닌다. 또한, 본 발명의 촉매의 산소 환원 활성은, 산소 환원 개시 전위에 의거해서 평가할 수 있다. 예를 들어, 산소 환원 개시 전위는, 본 발명의 촉매를 도포한 작용 전극을 지니는 회전 링 디스크 전극장치를 이용해서 전위를 스위핑 및 인가함으로써 얻어진 전압과 전류밀도 간의 관계를 나타내는 데이터(산소 환원 볼타모그램(voltammogram))에 의거해서, $-10 \mu A/cm^2$ 의 환원 전류에서 측정된 전압(E_{O_2})으로서 결정된다.

[0073] 본 발명의 촉매는, 웰 형상 구조의 과도한 발달을 억제하고, 또한 질소 원자의 함유량을 적절하게 유지한 결과로서, 0.774V(대 NHE) 이상(보다 구체적으로는, 예를 들어, 0.774V(대 NHE) 이상, 1.2V(대 NHE) 이하)의 산소 환원 개시 전위를 나타낸다. 이 산소 환원 개시 전위는, 예를 들어, 0.780V(대 NHE) 이상, 0.785V(대 NHE) 이상, 0.790V(대 NHE) 이상, 0.795V(대 NHE) 이상, 0.800V(대 NHE) 이상 또는 0.810V(대 NHE) 이상일 수 있다.

[0074] 또, 본 발명의 촉매의 질소흡착 BET법에 의해 결정된 비표면적은, 예를 들어, $10m^2/g$ 이상, 바람직하게는 $100m^2/g$ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 촉매의 비표면적은, 예를 들어, $200m^2/g$ 이상 $3000m^2/g$ 이하, 바람직하게는 $300m^2/g$ 이상 $3000m^2/g$ 이하일 수 있다.

[0075] 본 발명의 촉매는, 전술한 바와 같이 우수한 활성을 지니는 탄소 촉매이므로, 고가의 백금 촉매에 대한 대체물로서 사용된다. 즉, 본 발명의 촉매는, 백금 촉매 등의 귀금속 촉매를 담지하는 일 없이, 그 자체에 높은 활성을 지니고, 게다가 저렴해서 실용성이 높은 탄소화 재료로 구성된다.

[0076] 따라서, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 합성 촉매, 환경 촉매, 전지용 전극 촉매, 연료 전지용 전극 촉매, 공기 전지용 전극 촉매, 과산화수소 분해 촉매로서 이용된다. 본 발명의 촉매에 따르면, 백금 촉매 등의 귀금속 촉

매를 사용하는 일 없이, 산소 환원 반응 등의 각종 화학 반응을 효과적으로 촉진시킨다.

[0077] 본 실시형태에 따른 전극(이하, "본 발명의 전극"이라 칭함)은, 본 발명의 촉매를 포함하는 전극이다. 즉, 본 발명의 전극은, 예를 들어, 본 발명의 촉매가 담지된 전극이다. 구체적으로, 본 발명의 전극은, 예를 들어, 소정의 전극 기재와, 해당 전극 기재에 담지된 본 발명의 촉매를 지니는 전극이다.

[0078] 본 발명의 전극은, 예를 들어, 연료 전지용 전극, 바람직하게는 고분자 전해질형 연료 전지(PEFC)용 전극일 수 있다. 또한, 본 발명의 전극은, 예를 들어, 공기 전지용 전극일 수 있다. 본 발명의 전극이 연료 전지용 전극 또는 공기 전지용 전극일 경우에는, 해당 본 발명의 전극은 바람직하게는 캐소드(cathode) 전극이다.

[0079] 즉, 전술한 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 연료 전지용 전극 촉매, 바람직하게는 PEFC용 전극 촉매일 수 있다. 또, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 공기 전지용 전극 촉매일 수도 있다. 또한, 본 발명의 촉매가 연료 전지용 전극 촉매 또는 공기 전지용 전극 촉매일 경우에는, 해당 본 발명의 촉매는 바람직하게는 캐소드 전극 촉매이다.

[0080] 본 실시형태에 따른 전지(이하, "본 발명의 전지"라 칭함)는, 본 발명의 전극을 구비한 전지이다. 즉, 본 발명의 전지는, 캐소드 전극 및 애노드(anode) 전극 중 한쪽 또는 양쪽으로서 본 발명의 전극을 구비한 전지이다.

[0081] 본 발명의 전지는, 예를 들어, 연료 전지, 바람직하게는 PEFC일 수 있다. 즉, 본 발명의 전지는, 예를 들어, 본 발명의 전극을 포함하는 막/전극 조립체를 구비한 PEFC일 수 있다. 또, 본 발명의 전지는, 예를 들어, 공기 전지일 수도 있다.

[0082] 즉, 본 발명의 전지는, 예를 들어, 캐소드 전극 및 애노드 전극 중 한쪽 또는 양쪽으로서 본 발명의 전극을 구비한 연료 전지 또는 공기 전지일 수 있다. 이 경우, 본 발명의 전지는, 적어도 캐소드 전극으로서 본 발명의 전극을 구비하는 것이 바람직하다.

[0083] 구체적으로, 본 발명의 전지는, 예를 들어, 고분자 전해질막과, 해당 고분자 전해질막의 한쪽 층 및 다른 쪽 층에 각각 형성된 캐소드 전극(정극, 공기 전극) 및 애노드 전극(부극, 연료 전극)이 일체화된 막/전극 조립체를 구비하고, 해당 캐소드 전극 및 애노드 전극 중 한쪽 또는 양쪽에 본 발명의 전극을 구비한 PEFC일 수 있다. 이 경우, 본 발명의 전지는, 적어도 캐소드 전극에 본 발명의 전극을 구비하는 것이 바람직하다.

[0084] 위에 언급된 바와 같이, 본 발명에 따르면, 향상된 촉매 활성을 지니는 탄소 촉매 및 그 제조 방법, 그리고 해당 탄소 촉매를 이용하는 전극 및 전지를 실현할 수 있다.

[0085] 즉, 전술한 바와 같이, 본 발명의 발명자들은, 셀 형상 구조를 효과적으로 발달시키는 철 및/또는 코발트와, 셀 형상 구조를 거의 발달시키지 않는 구리를 병용시킴으로써, 촉매 활성에 기여하는 탄소 구조의 발달 정도와, 질소 원자의 함유량의 밸런스를 적절하게 제어할 수 있어, 촉매 활성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 것을 찾아내었다.

[0086] 이러한 제어 및 그 제어의 결과로서 실현되는 높은 촉매 활성은, 예를 들어, 단지 철 및/또는 코발트의 사용량을 조절하는 것만으로, 질소 도핑 등에 의해 외적으로 질소 원자를 도입하는 것으로, 또는 구리를 단독으로 사용하는 것만으로는 달성될 수 없다.

[0087] 즉, 이러한 효과는, 철 및/또는 코발트와, 구리를 병용함으로써 특이적으로 얻어진다. 구리를, 철 및/또는 코발트와 병용할 경우, 예를 들어, 탄소 촉매가 적은 양의 셀 형상 구조를 지니거나 셀 형상 구조를 실질적으로 포함하지 않더라도, 높은 촉매 활성이 달성된다.

[0088] 이하, 본 실시형태에 따른 구체적인 실시예에 대해서 설명한다.

실시예

[0089] (탄소 촉매 Fe100/Cu0의 제조)

[0090] 우선, 탄소화될 원료를 조제하였다. 즉, 아세톤 800㎖에 페놀 수지(PSK-2320, 군에이화학공업(群榮化學工業) 주식회사 제품) 10g을 첨가하고, 이 혼합물을 초음파 세정기 내에서 10분간 초음파처리하여, 해당 페놀 수지를 아세톤에 용해시켰다.

[0091] 이어서, 얻어진 수지 용액에, 최종적으로 얻어지는 원료의 고형분 중에 있어서의 금속의 합계량의 비율이 5중량%로 되고, 또한 해당 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율이 100중량%로 되도록, 프탈로사이아닌철 5.09g을 첨가하였다. 그 후, 얻어진 혼합물을 30분간 초음파 처리하여, 수지 용액에 프탈로사이아닌철을

분산시켰다.

[0093] 또한, 얻어진 분산 용액의 유동성의 저하로 인해, 해당 분산 용액이 유성(oily) 혼합물로 될 때까지, 회전식 증발기에 의해 아세톤을 제거하였다. 그 후, 얻어진 조성물을 70°C에서 하룻밤, 감압 하에 건조시켰다. 이와 같이 해서 건조된 조성물을 탄소화의 원료로서 얻었다.

[0094] 다음에, 원료의 탄소화를 행하였다. 즉, 원료 1.0g을 적외선 이미지 로(image furnace) 내에서 질소분위기 하에서, 승온 속도 10°C/분에서 가열하였다. 그 후, 원료를 800°C에서 1시간 유지하여 탄소화를 행함으로써, 탄소화 재료를 얻었다.

[0095] 또한, 이 탄소화 재료를 분쇄하였다. 즉, 유성 볼 밀(P-7, 프리츠 재팬 주식회사(Fritsch Japan Co., Ltd.) 제품) 내에 직경이 10mm인 질화규소 볼을 세트하고, 해당 유성 볼 밀에 의해 탄소화 재료를 회전속도 750rpm으로 5분간 분쇄하는 처리를 18회 반복하였다. 그 후, 분쇄한 탄소화 재료를 106μm 매크로 체를 이용해서 체거를 하여, 해당 체를 통과한 탄소화 재료를, 분쇄된 미립자 형태의 탄소화 재료로서 얻었다.

[0096] 또, 이 탄소화 재료에, 산을 이용한 세정에 의한 금속 제거 처리를 실시하였다. 즉, 위에 기재된 바와 같이 해서 얻어진 탄소화 재료를 농염산 100ml 중에 첨가하고, 이 혼합물을 실온에서 교반기에 의해 2시간 교반하였다. 이어서, 탄소화 재료를 함유하는 용액을, 구멍 직경 0.1μm를 지니는 맴브레인 필터를 이용해서 흡인 여과하고, 그 여과액이 중성으로 될 때까지 잔사를 중류수로 세정하였다. 이 조작을 3회 반복하였다.

[0097] 그 후, 회수된 탄소화 재료를 80°C에서 하룻밤 감압 하에 건조시켰다. 이어서, 건조된 탄소화 재료를 막자사발을 이용해서 분쇄하였다. 이와 같이 해서 분쇄된 미립자 형태의 탄소화 재료를 탄소 촉매 Fe100/Cu0으로서 얻었다.

[0098] (탄소 촉매 Fe75/Cu25의 제조)

[0099] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 75중량% 및 구리의 함유량의 비율을 25중량%로 설정한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매를 제조하였다.

[0100] 즉, 아세톤에 폐놀 수지를 용해시켜 수지 용액을 조제하고, 해당 수지 용액에, 최종적으로 얻어질 원료의 고형 분 중에 있어서의 금속의 합계량이 5중량%로 되고, 또한 해당 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율이 75중량% 및 구리의 함유량의 비율이 25중량%로 되도록, 프탈로사이아닌철 3.82g 및 프탈로사이아닌구리 1.13g을 첨가하였다.

[0101] 그 후, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu의 경우와 마찬가지 방식으로 원료의 조제, 원료의 탄소화, 탄소화 재료의 분쇄 및 산세정에 의한 금속 제거 처리를 수행하였다. 이와 같이 해서 탄소 촉매 Fe75/Cu25를 얻었다.

[0102] (탄소 촉매 Fe50/Cu50의 제조)

[0103] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 50중량% 및 구리의 함유량의 비율을 50중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 2.54g 및 프탈로사이아닌구리 2.27g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe50/Cu50을 제조하였다.

[0104] (탄소 촉매 Fe35/Cu65의 제조)

[0105] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 35중량% 및 구리의 함유량의 비율을 65중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.78g 및 프탈로사이아닌구리 2.95g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe35/Cu65를 제조하였다.

[0106] (탄소 촉매 Fe25/Cu75의 제조)

[0107] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 25중량% 및 구리의 함유량의 비율을 75중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.27g 및 프탈로사이아닌구리 3.40g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75를 제조하였다.

[0108] (탄소 촉매 Fe15/Cu85의 제조)

[0109] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 15중량% 및 구리의 함유량의 비율을 85중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 0.76g 및 프탈로사이아닌구리 3.85g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe15/Cu85를 제조하였다.

- [0110] (탄소 촉매 Fe0/Cu100의 제조)
- [0111] 금속의 합계량에 대한 구리의 함유량의 비율을 100중량%로 설정한(프탈로사이아닌구리 4.53g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Cu100을 제조하였다.
- [0112] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)의 제조)
- [0113] 탄소화 온도를 900°C로 설정한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe25/Cu75의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)를 제조하였다.
- [0114] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(C1000)의 제조)
- [0115] 탄소화 온도를 1000°C로 설정한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe25/Cu75의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)를 제조하였다.
- [0116] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(10)의 제조)
- [0117] 금속의 합계량을 10중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 2.54g 및 프탈로사이아닌구리 6.80g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe25/Cu75의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(10)를 제조하였다.
- [0118] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)의 제조)
- [0119] 금속의 합계량을 15중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 3.82g 및 프탈로사이아닌구리 10.20g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe25/Cu75의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)를 제조하였다.
- [0120] (탄소 촉매 Fe23/Cu69/Co8의 제조)
- [0121] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 23.08중량%、구리의 함유량의 비율을 69.23중량% 및 코발트의 함유량의 비율을 7.69중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.17g, 프탈로사이아닌구리 3.14g 및 프탈로사이아닌 코발트 0.37g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe25/Cu75의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe23/Cu69/Co8을 제조하였다.
- [0122] (탄소 촉매 Fe75/Ni25의 제조)
- [0123] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 75중량% 및 니켈의 함유량의 비율을 25중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 3.82g 및 프탈로사이아닌니켈 1.21g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe75/Ni25를 제조하였다.
- [0124] (탄소 촉매 Fe25/Ni75의 제조)
- [0125] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 25중량% 및 니켈의 함유량의 비율을 75중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.27g 및 프탈로사이아닌니켈 3.65g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Ni75를 제조하였다.
- [0126] (탄소 촉매 Fe0/Ni100의 제조)
- [0127] 금속의 합계량에 대한 니켈의 함유량의 비율을 100중량%로 설정한(프탈로사이아닌니켈 4.87g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe0/Cu100의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Ni100을 제조하였다.
- [0128] (탄소 촉매 Fe75/Mn25의 제조)
- [0129] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 75중량% 및 망간의 함유량의 비율을 25중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 3.82g 및 프탈로사이아닌망간 1.29g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe75/Mn25를 제조하였다.
- [0130] (탄소 촉매 Fe25/Mn75의 제조)
- [0131] 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 25중량% 및 망간의 함유량의 비율을 75중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.27g 및 프탈로사이아닌망간 3.87g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe75/Cu25의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Mn75를 제조하였다.
- [0132] (탄소 촉매 Fe0/Mn100의 제조)
- [0133] 금속의 합계량에 대한 망간의 함유량의 비율을 100중량%로 설정한(프탈로사이아닌망간 5.16g을 사용한) 것 이외

에는, 상기 탄소 촉매 Fe0/Cu100의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Mn100을 제조하였다.

[0134] (탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 제조)

[0135] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0에 열처리를 시행하였다. 즉, 탄소 촉매 Fe100/Cu0을 적외선 이미지로 내에서, 질소분위기 하에, 승온 속도 50°C/분에서 가열하였다. 그 후, 탄소 촉매 Fe100/Cu0을 700°C에서 1시간 유지하여 열처리를 행하였다. 이와 같이 해서, 열처리된 탄소 촉매 Fe100/Cu0을 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)로서 얻었다.

[0136] (탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)의 제조)

[0137] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe75/Cu25에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)를 제조하였다.

[0138] (탄소 촉매 Fe50/Cu50(H)의 제조)

[0139] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe50/Cu50에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe50/Cu50(H)을 제조하였다.

[0140] (탄소 촉매 Fe35/Cu65(H)의 제조)

[0141] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe35/Cu65에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe35/Cu65(H)를 제조하였다.

[0142] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)의 제조)

[0143] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)를 제조하였다.

[0144] (탄소 촉매 Fe15/Cu85(H)의 제조)

[0145] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe15/Cu85에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe15/Cu85(H)를 제조하였다.

[0146] (탄소 촉매 Fe0/Cu100(H)의 제조)

[0147] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe0/Cu100에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Cu100(H)를 제조하였다.

[0148] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)(H)의 제조)

[0149] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C900)(H)를 제조하였다.

[0150] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(C1000)(H)의 제조)

[0151] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C1000)에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(C1000)(H)를 제조하였다.

[0152] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(10)(H)의 제조)

[0153] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(10)에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(10)(H)를 제조하였다.

[0154] (탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)(H)의 제조)

[0155] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)(H)를 제조하였다.

[0156] (탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)(H)의 제조)

[0157] 우선, 금속의 합계량을 1.25중량%로 설정하고 또한 해당 금속의 합계량에 대한 철의 함유량의 비율을 100중량%로 설정한(프탈로사이아닌철 1.27g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)을 제조하였다.

- [0158] 다음에, 이와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)(H)을 제조하였다.
- [0159] (탄소 촉매 Fe23/Cu69/Co8(H)의 제조)
- [0160] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe23/Cu69/Co8에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe23/Cu69/Co8(H)을 제조하였다.
- [0161] (탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(N)의 제조)
- [0162] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)에 질소를 도핑하였다. 즉, 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)을, 암모니아 가스와 공기의 혼합 가스(암모니아 가스:공기=7:3(체적비)) 중, 600°C에서 2시간 유지하여, 해당 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)에 질소 원자를 도핑하였다. 이와 같이 해서, 질소 도핑된 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)을, 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(N)로서 얻었다.
- [0163] (탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)(N)의 제조)
- [0164] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)에 질소를 도핑한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(N)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)(N)를 제조하였다.
- [0165] (탄소 촉매 Co100/Cu0(H)의 제조)
- [0166] 우선, 금속의 합계량에 대한 코발트의 함유량의 비율을 100중량%로 설정한(프탈로사이아닌 코발트 4.85g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Co100/Cu0을 제조하였다.
- [0167] 다음에, 이와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Co100/Cu0에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Co100/Cu0(H)을 제조하였다.
- [0168] (탄소 촉매 Co75/Cu25(H)의 제조)
- [0169] 금속의 합계량에 대한 코발트의 함유량의 비율을 75중량% 및 구리의 함유량의 비율을 25중량%로 설정한(프탈로 사이아닌 코발트 3.64g 및 프탈로사이아닌구리 1.13g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Co75/Cu25(H)를 제조하였다.
- [0170] (탄소 촉매 Co25/Cu75(H)의 제조)
- [0171] 금속의 합계량에 대한 코발트의 함유량의 비율을 25중량% 및 구리의 함유량의 비율을 75중량%로 설정한(프탈로 사이아닌 코발트 1.21g 및 프탈로사이아닌구리 3.40g을 사용한) 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Co25/Cu75(H)를 제조하였다.
- [0172] (탄소 촉매 Fe25/Ni75(H)의 제조)
- [0173] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Ni75에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Ni75(H)를 제조하였다.
- [0174] (탄소 촉매 Fe0/Ni100(H)의 제조)
- [0175] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe0/Ni100에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Ni100(H)을 제조하였다.
- [0176] (탄소 촉매 Fe25/Mn75(H)의 제조)
- [0177] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Mn75에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe25/Mn75(H)를 제조하였다.
- [0178] (탄소 촉매 Fe0/Mn100(H)의 제조)
- [0179] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매 Fe0/Mn100에 열처리를 실시한 것 이외에는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 경우와 마찬가지 방식으로 탄소 촉매 Fe0/Mn100(H)을 제조하였다.
- [0180] (투과형 전자현미경관찰)
- [0181] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 탄소 촉매를 투과형 현미경(TEM)에서 관찰하였다.

[0182] (결정화도의 평가)

[0183] 분말 형태의 탄소 촉매의 시료를, 유리 시료판의 오목부($2\text{cm} \times 2\text{cm} \times$ 두께 0.2mm)에 넣고서 슬라이드 글라스로 누르고, 해당 시료를 그 표면이 기준 수준에 대응하도록 상기 오목부에 균일하게 충전하였다. 이어서, 상기 오목부에 충전된 시료의 형태가 변형되지 않도록, 유리 시료판을 광각 X선 회전 시료대에 고정하였다.

[0184] 그 후, X선 회절 장치(Rigaku RINT2000/PC, 주식회사 리가쿠 제품)를 이용해서 X선 회절 측정(XRD)을 행하였다. X선 진관공에 인가된 전압 및 전류는, 각각 50kV 및 300mA 였다. 샘플링(sampling) 간격 0.1° , 주사 속도 $1^\circ/\text{분}$, 측정 각도범위(2Θ) 5 내지 90° 에서 측정을 행하였다. 입사 X선으로서는 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용하였다.

[0185] X선 회절 측정으로 얻어진 5° 내지 40° 의 회절 데이터에 대해서, 회절선 강도보정 및 백그라운드 보정을 수행하였다. 회절선 강도보정은, 탄소의 선흡수 계수(μ) 4.219 , 시료 두께(t) 0.2mm , 발산 슬릿 폭(β) $2/3^\circ$, 그리고 고니오메터 반경(R) 285mm 에서 수행하였다. 백그라운드 보정은 15° 부근 및 35° 부근을 기점으로 해서 스플라인 보간법에 의해 수행하였다.

[0186] 이 경우, 전술한 바와 같이, X선 회절 패턴에 있어서는, 탄소 촉매가 쉘 형상 구조를 지닐 경우에는, 회절각(2Θ) 26° 부근에서 탄소의 (002)면의 회절 피크가 나타난다. 이 피크는, 쉘 형상 구조의 (002)면에 유래하는 쉘 형상 구조 피크와, 비정질 구조에 유래하는 비정질 구조 피크의 2종류의 피크의 혼합이다.

[0187] 이어서, X선 회절 데이터의 피크 분리를 통해서, 26° 부근의 피크를 쉘 형상 구조 피크와 비정질 구조 피크로 분리하였다. 피크는, 겹친 피크를 가우스(Gaussian)형의 기본파형의 중첩에 의해 근사함으로써 분리하였다. 로렌츠(Lorenz) 편광인자 및 탄소 원자 산란 인자의 보정을 행한 회절 패턴에 대해서, 가우스 함수의 피크 강도, 피크 반값폭 및 피크 위치를 포함하는 파라미터로서 기능하는 각 성분에 의거해서 최적화함으로써, 적합화(fitting)를 수행하였다.

[0188] 그 후, 분리 전의 피크의 면적(즉, 쉘 형상 구조 피크의 면적과 비정질 구조 피크의 면적의 합계)에 대한 쉘 형상 구조 피크의 면적의 비율(%)을 산출하고, 해당 비율을, 쉘 형상 구조의 발달(결정화) 정도를 나타내는 지표인 결정화도로서 평가하였다. 결정화도는, 탄소 촉매가 보다 발달한 쉘 형상 구조를 지니는 분량만큼 커진다.

[0189] 단, 이 결정화도는, 일본국 공개 특허 제2007-207662호 공보에 개시된 바와 같은, 쉘 형상 구조의 탄소입자의 (002)면 반사에 대응하는 X선 회절 선도에 있어서의 첨예 성분 면적과 거의 평탄한 성분 면적의 합계에 대한 해당 첨예 성분면적의 비에 상당한다.

[0190] (N/C 비의 평가)

[0191] X선 광전자분광 장치(AXIS NOVA, KRATOS사 제품)를 이용한 XPS법에 의해 탄소 촉매의 표면 상의 탄소 원자 및 질소 원자의 코어 준위로부터의 광전자 스펙트럼을 측정하였다. X선원으로서는 $\text{AlK}\alpha$ 선(10mA , 15kV , 통과 에너지: 40eV)을 이용하였다.

[0192] 얻어진 스펙트럼은, C1s 스펙트럼의 피크 284.5eV 에 의거해서 결합 에너지에 대해서 보정을 행하였다. 각 스펙트럼의 피크 면적과 검출 감도계수로부터, 탄소 촉매의 표면 상의 질소 원자 및 탄소 원자의 원소 농도(%)를 구하였다. 그 후, 탄소 원자에 대한 질소 원자의 원자비를 "N/C 비"로서 평가하였다.

[0193] (산소 환원 촉매 활성의 평가)

[0194] 우선, 촉매 슬러리를 조제하였다. 즉, 분말 형태의 탄소 촉매를 5mg 청량하고, 이것에 $50\mu\ell$ 의 바인더 용액(나피온(상표등록), 듀퐁(Du Pont) 주식회사 제품), $150\mu\ell$ 의 물, $150\mu\ell$ 의 에탄올, 약수저(spatula) 2숟가락의 유리비즈(직경 1mm)(약 15개의 비즈)를 혼합하고 나서, 10분간 초음파처리함으로써, 촉매가 균일에 분산된 촉매 슬러리를 조제하였다.

[0195] 이어서, $4\mu\ell$ 의 촉매 슬러리를 피펫에 의해 흡인하고, 회전 링 디스크 전극장치(RRDE-1, SC-5, 유한회사 닛코계측(Nikko Keisoku) 제품)의 디스크 전극(직경 6mm) 상에 도포하고, 전조시킴으로써, 작용 전극을 제작하였다. 링 전극으로서는 백금 전극을 이용하였다. 상대 전극으로서 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을 이용하였다. 전해질 용액으로서는, 0.5M 황산 수용액에 산소를 상온에서 용해시킨 것을 이용하였다.

[0196] 그 후, 전기화학 분석기(CHI700D, 주식회사 ALS사 제품)를 이용해서 리니어 스위프 볼탐메트리(linear sweep voltammetry)를 수행하였다. 리니어 스위프 볼탐메트리에 있어서, 전위는, 은/염화은 전극을 이용해서 측정한 값을 표준 수소전극(NHE) 기준값으로 환산함으로써 산출하였다.

- [0197] 우선, 25°C에서 전해질 용액에 산소를 20분간 버블링시킴으로써 해당 전해질 용액을 산소로 포화시킨 후, 측정을 개시하였다. 이어서, 초기 전위를 600초 동안 유지한 후에, 전극을 회전속도 1500rpm에서 회전시켰다. 그 후, 25°C에서, 스위핑 속도 1mV/초에서 0.8V(대 Ag/AgCl)로부터 -0.2V(대 Ag/AgCl)까지 전위를 스위핑하고, 작용 전극을 통해 흐르는 전류값을 측정하였다. 즉, 표준 수소 전극(NHE) 기준값으로 환산하면, 1.0V(대 NHE)로부터 0V(대 NHE)까지 전위를 스위핑하였다.
- [0198] 측정한 전류를 전위의 함수로서 기록하였다. 그 후, 얻어진 분극 곡선으로부터, $-10 \mu A/cm^2$ 의 환원 전류가 흐른 전압을, 산소 환원 개시 전위(V 대 NHE)로서 기록하였다. 또한, 0.7V(대 NHE)의 전압을 인가했을 때의 전류밀도(mA/cm^2)도 기록하였다.
- [0199] 도 1 및 도 2는, 전술한 각 탄소 촉매의 제조 조건과 평가된 특성을 나타낸다. 즉, 도 1 및 도 2에는, 탄소 촉매의 종류("탄소 촉매"), 금속의 합계량에 대한 각 금속의 함유량의 비율(중량%)("금속의 비율(중량%)"란), 원료에 대한 각 금속의 함유량(중량%)("금속의 함유량(중량%)"란의 "Fe", "Co", "Cu" 및 "다른 금속"), 해당 원료에 대한 금속의 합계량(중량%)("금속의 함유량(중량%)"란의 "합계"), 산소 환원 개시 전위(V 대 NHE), 전류밀도(mA/cm^2), 결정화도(%) 및 N/C 비(-)를 나타낸다. 단, 도 1의 "결정화도(%)"란 및 "N/C 비(-)"란에 있어서의 기호 "-"는, 측정이 수행되지 않은 것을 나타낸다.
- [0200] 도 3 내지 도 5에는, 탄소 촉매의 탄소 구조를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 일례를 나타낸다. 즉, 도 3(A) 내지 도 3(D)에는 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(도 3(A) 내지 도 3(C): 40k, 도 3(D): 600k)의 투과형 전자현미경 사진을 각각 나타내고, 도 4(A) 내지 도 4(D)에는 탄소 촉매 Fe0/Cu100(H)(도 4(A) 내지 도 4(C): 40k, 도 4(D): 150k)의 투과형 전자현미경 사진을 각각 나타내며, 도 5(A) 내지 도 5(D)에는 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)(도 5(A) 내지 도 5(C): 40k, 도 5(D): 150k)의 투과형 전자현미경 사진을 각각 나타낸다.
- [0201] 본 실시예에 있어서의 철 및/또는 코발트와 구리의 조합(특히, 철과 구리의 조합)에 의해 얻어진 특유한 효과는, 도 1 내지 도 5(특히, 도 1 및 도 2)에 나타낸 결과로부터 이해될 것이지만, 그 대표적인 효과의 일부에 대해서, 이하에 설명한다.
- [0202] 도 3(A) 내지 도 3(D)에 나타낸 바와 같이, 금속으로서 철만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)의 탄소 구조에 있어서는, 발달한 웨일 형상 구조가 확인되었다. 도 2에 나타낸 높은 결정화도(44.08%)는 이러한 탄소 구조를 지지하는 것이었다. 한편, 촉매의 N/C 비는 비교적 작은 것(0.84)으로 확인되었다. 또, 촉매의 산소 환원 개시 전위는 비교적 커지만(0.764(V 대 NHE)), 충분하지 않은 것으로 확인되었다. 또한, 이 촉매는 전류밀도가 작은 것으로($-0.045mA/cm^2$) 확인되었다.
- [0203] 도 4(A) 내지 도 4(D)에 나타낸 바와 같이, 금속으로서 구리만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe0/Cu100(H)의 탄소 구조는, 웨일 형상 구조를 지니지 않은 것으로 확인되지 않았다. 도 2에 나타낸 결정화도(0.00%)는, 이러한 탄소 구조를 지지하는 것이었다. 한편, 이 촉매의 N/C 비는 현저하게 큰 것(4.90)으로 확인되었다. 그리고, 촉매의 산소 환원 개시 전위는 작았고(0.692(V 대 NHE)), 전류밀도도 작은($-0.003mA/cm^2$) 것으로 확인되었다.
- [0204] 한편, 도 5(A) 내지 도 5(D)에 나타낸 바와 같이, 금속으로서 철 및 구리를 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)의 탄소 구조에 있어서는, 상기 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)에 비해서 적은 비율로, 보다 작은 크기의 웨일 형상 구조가 형성되어 있었다. 도 2에 나타낸, 비교적 작은 결정화도(9.82%)는 이러한 탄소 구조를 지지하는 것이었다. 한편, 이 촉매의 N/C 비는 비교적 큰 것(4.16)으로 확인되었다. 또한, 이 촉매의 산소 환원 개시 전위는 현저하게 크고(0.834(V 대 NHE)), 전류밀도도 큰 것($-0.281mA/cm^2$)으로 확인되었다.
- [0205] 위에 언급된 바와 같이, 철 및 구리를 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)에 있어서는, 웨일 형상 구조의 과도한 발달이 억제되고, 또한 원료에 유래하는 질소 원자의 함유량이 효과적으로 유지되어, 큰 산소 환원 개시 전위 및 전류밀도가 달성되었다.
- [0206] 또, 이 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)에 있어서는, 웨일 형상 구조의 거대화가 억제되고, 탄소 구조의 표면 결함의 소실이 억제된 것도, 높은 산소 환원 촉매 활성에 기여한 것으로 생각되었다.
- [0207] 단, 이 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)에 있어서의 웨일 형상 구조의 발달의 억제, 질소 원자의 함유량의 유지 및 높은 산소 환원 촉매 활성은, 단지 철의 사용량이 저감된 것에 의한 효과가 아니고, 오로지 철에 부가해서 구리를 사용한 것에 의해 얻어진 특이적인 효과인 것에 유의해야 한다.
- [0208] 즉, 도 2에 나타낸 바와 같이, 철 및 구리를 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)와, 해당 탄소 촉매 Fe25/Cu75(H)와 동일량(1.25중량%)의 철만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)(H)를 비교하면, 후자

는, 전자에 비해서, 결정화도가 크고(36.84%), N/C 비는 작으며(1.24), 산소 환원 개시 전위는 작고(0.773(V 대 NHE)), 전류밀도도 작은 것(-0.097mA/cm²)을 나타낸다.

[0209] 또, 비교적 많은 양의 철을 사용했을 경우더라도, 구리의 사용량을 증가시킴으로써, 쉘 형상 구조의 발달은 억제되고, 질소 원자의 함유량은 유지되며, 산소 환원 촉매 활성은 향상되었다.

[0210] 즉, 도 2에 나타낸 바와 같이, 비교적 많은 양(3.75중량%)의 철과 소량의 구리(1.25중량%)를 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe75/Cu25(H)와, 동일량(3.75중량%)의 철과, 보다 많은 양의 구리(11.25중량%)를 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe25/Cu75(15)(H)를 비교하면, 후자는, 전자에 비해서, 결정화도의 저하, N/C 비의 증가 및 산소 환원 촉매 활성의 향상을 보인다.

[0211] 또, 철과 구리를 병용해서 얻어지는 높은 산소 환원 촉매 활성은, 단지 질소 원자를 외적으로 도입하는 것만으로는 달성되지 않았다. 즉, 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)에 질소 도핑 처리를 실시해서 질소 원자를 외적으로 도핑해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(N)은, 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)에 비해서, 그 N/C 비는 현저하게 증가했지만, 그 산소 환원 개시 전위의 증가는 그다지 크지 않은 것으로 확인되었다.

[0212] 한편, 철 및 구리를 사용해서 얻어지고 N/C 비가 탄소 촉매 Fe100/Cu0(H)(N)과 거의 같은 정도인 탄소 촉매(예를 들어, Fe35/Cu65(H), Fe25/Cu75(C900)(H), Fe25/Cu75(C1000)(H))는, 0.810V(대 NHE) 이상의 높은 산소 환원 개시 전위를 나타냈다.

[0213] 또, 철 및 구리에 부가해서 다른 금속을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe23/Cu63/Co8(H)에 있어서도, 철과 구리의 병용에 의해 얻어지는 효과가 얻어졌다.

[0214] 또한, 철을 사용하지 않을 경우더라도, 코발트와 구리를 병용해서 얻어진 탄소 촉매(Co75/Cu25, Co25/Cu75)에 있어서는, 코발트만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Co100/Cu0에 비해서, 결정화도의 저하, N/C 비의 증가, 및 산소 환원 개시 전위 및 전류밀도의 증가라고 하는 효과가 얻어지는 것으로 확인되었다. 그러나, 철과 구리의 병용에 의해 얻어지는 효과가, 코발트와 구리의 병용에 의해 얻어지는 효과에 비해서 상당히 높았다.

[0215] 또, 철과 구리의 병용에 의해 얻어지는 전술한 효과는, 다른 전이 금속을 이용해서는 얻어지지 않았으며, 구리에 특유한 것이었다. 즉, 도 2에 나타낸 바와 같이, 구리를 사용하지 않고, 철과 니켈을 병용해서, 또는 철과 망간을 병용해서 얻어진 탄소 촉매(Fe25/Ni75, Fe25/Mn)의 산소 환원 개시 전위는, 동일량의 철만을 사용해서 얻어진 탄소 촉매 Fe100/Cu0(1.25)에 비해서 저하된 것으로 확인되었다.

도면

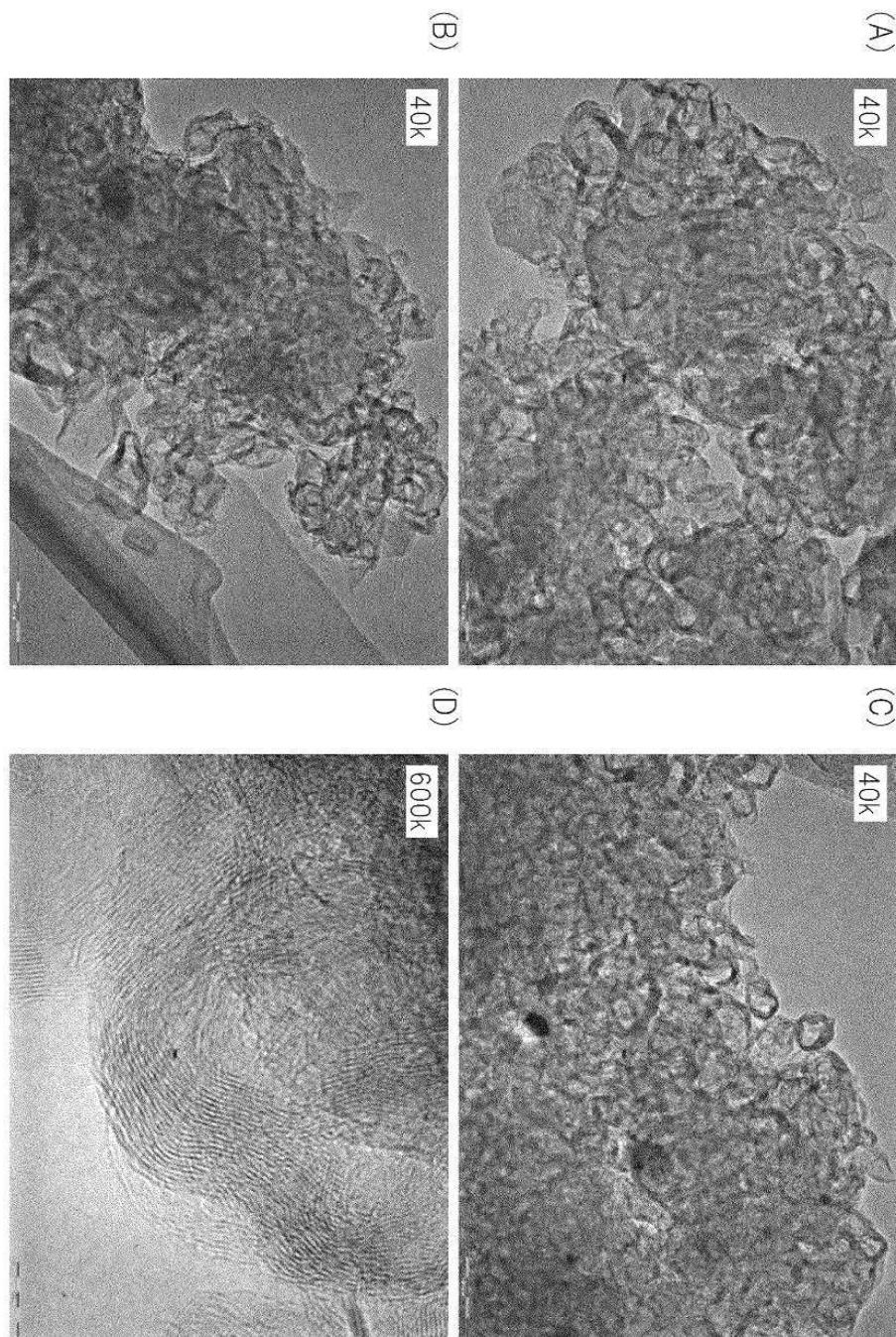
도면1

탄소 속성	금속의 비율(중량%)			금속의 혼유량(중량%)			산소 기지 전위 (V 대 NHE)	환원 전류밀도 (mA/cm ²)	결정화도 (%)	N/C比 (-)	
	Fe	Cu	다른 금속	합계	Fe	Cu					
Fe100/Cu0	100	0	0	5	5	0	0	0.755	-0.045	41.33	0.86
Fe75/Cu25	75	25	0	5	3.75	1.25	0	0.798	-0.144	40.82	1.50
Fe50/Cu50	50	50	0	5	2.5	2.5	0	0.821	-0.243	32.34	0.79
Fe35/Cu65	35	65	0	5	1.75	3.25	0	0.830	-0.355	24.06	1.49
Fe25/Cu75	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.819	-0.281	9.24	4.20
Fe15/Cu85	15	85	0	5	0.75	0.4	0	0.824	-0.390	6.49	3.44
Fe0/Cu100	0	100	0	5	0	5	0	0.630	-0.003	4.52	5.80
Fe25/Cu75(C900)	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.803	-0.146	17.98	2.51
Fe25/Cu75(C1000)	25	75	0	5	1.25	3.75	0	0.792	-0.097	18.53	2.51
Fe25/Cu75(10)	25	75	0	10	2.5	7.5	0	0.832	-0.293	8.49	5.24
Fe25/Cu75(15)	25	75	0	15	3.75	11.25	0	0.818	-0.246	8.76	4.35
Fe23/Cu69/Co8	23	69	8	5	1.15	3.45	0.4	0.789	-0.154	-	-
Fe75/Ni25	75	0	25	5	3.75	0	1.25	0.746	-0.032	-	-
Fe25/Ni75	25	0	75	5	1.25	0	3.75	0.717	-0.017	-	-
Fe0/Ni100	0	0	100	5	0	0	5	0.620	-0.001	-	-
Fe75/Mn25	75	0	25	5	3.75	0	1.25	0.712	-0.013	-	-
Fe25/Mn75	25	0	75	5	1.25	0	3.75	0.650	-0.004	-	-
Fe0/Mn100	0	0	100	5	0	0	5	0.713	-0.013	-	-

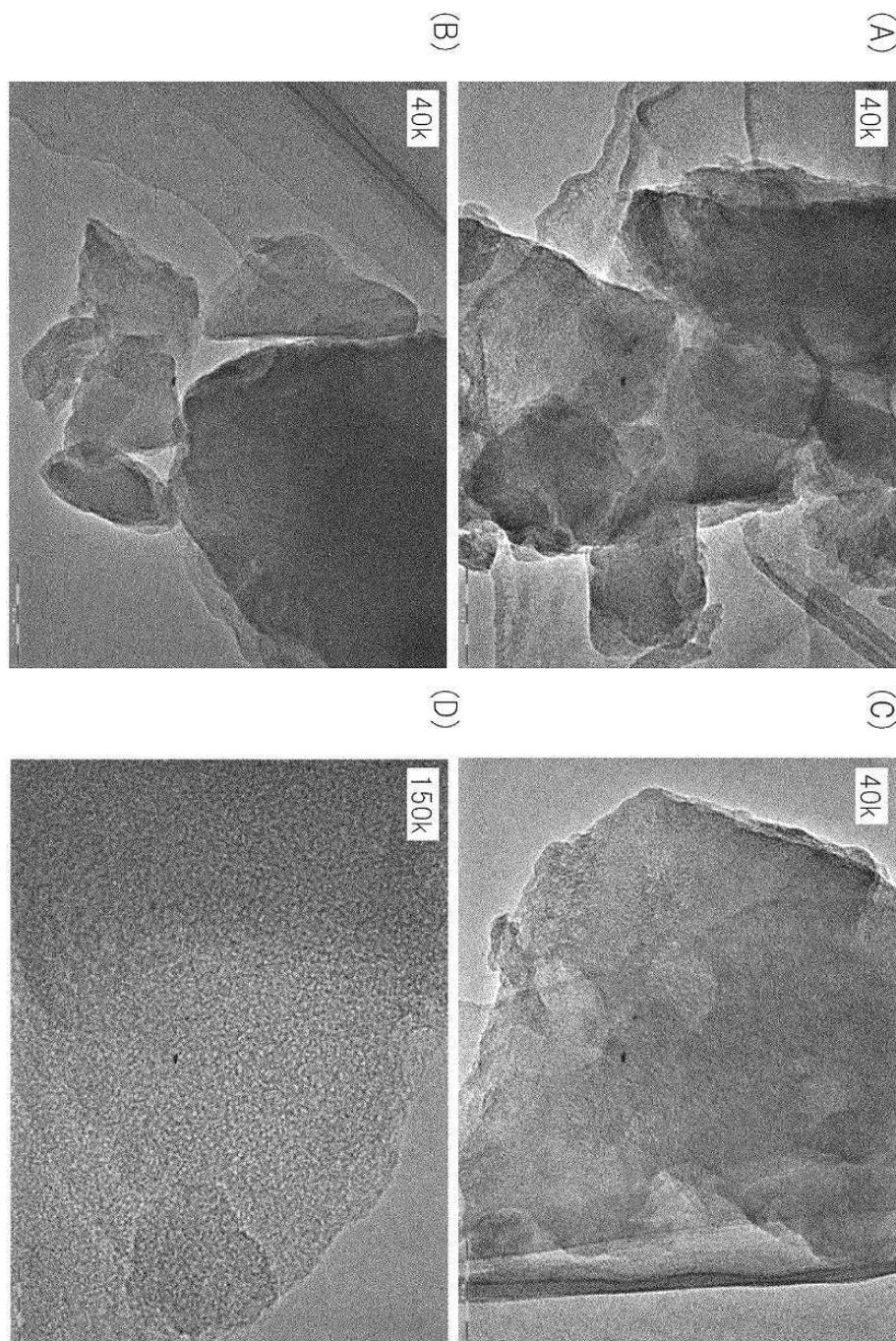
도면2

탄소 촉매	금속의 비율(중량%)				금속의 혼합비(중량%)				산소 환원 제거 전위 (V 대 NHE)	전류밀도 (mA/cm ²)	결정화도 (%)	N/C比 (-)	
	Fe	Co	Cu	다른 금속	합계	Fe	Co	Cu	다른 금속				
Fe100/Cu0(H)	100	0	0	0	5	0	0	0	0.764	-0.045	44.08	0.84	
Fe75/Cu25(H)	75	0	25	0	5	3.75	0	1.25	0	0.798	-0.144	33.44	1.72
Fe50/Cu50(H)	50	0	50	0	5	2.5	0	2.5	0	0.804	-0.243	34.26	1.30
Fe35/Cu65(H)	35	0	65	0	5	1.75	0	3.25	0	0.826	-0.355	25.06	2.43
Fe25/Cu75(H)	25	0	75	0	5	1.25	0	3.75	0	0.834	-0.281	9.82	4.16
Fe15/Cu85(H)	15	0	85	0	5	0.75	0	0.4	0	0.823	-0.390	5.05	4.85
Fe0/Cu100(H)	0	0	100	0	5	0	0	5	0	0.692	-0.003	0.00	4.90
Fe25/0.75(C900)(H)	25	0	75	0	5	1.25	0	3.75	0	0.812	-0.146	20.32	3.00
Fe25/0.75(C1000)(H)	25	0	75	0	5	1.25	0	3.75	0	0.810	-0.097	21.37	2.78
Fe25/Cu75(10)(H)	25	0	75	0	10	2.5	0	7.5	0	0.829	-0.293	9.08	6.34
Fe25/Cu75(15)(H)	25	0	75	0	15	3.75	0	1.25	0	0.821	-0.246	9.50	6.19
Fe100/Cu0(125)(H)	100	0	0	125	1.25	0	0	0	0.773	-0.097	36.84	1.24	
Fe23/Cu69/Co8(H)	23	0	69	8	5	1.15	0	3.45	0.4	0.808	-0.290	12.65	4.78
Fe100/Cu0(H)(N)	100	0	0	0	5	0	0	0	0	0.776	-0.093	46.17	2.74
Fe75/Cu25(H)(N)	75	0	25	0	5	3.75	0	1.25	0	0.801	-0.230	36.79	2.88
Co100/Cu0(H)	0	100	0	0	5	0	5	0	0	0.765	-0.089	19.01	4.55
Co75/Cu25(H)	0	75	25	0	5	0	3.75	1.25	0	0.774	-0.143	14.22	5.75
Co25/Cu75(H)	0	25	75	0	5	0	1.25	3.75	0	0.784	-0.203	18.87	5.87
Fe25/Ni75(H)	25	0	75	5	1.25	0	0	3.75	0.709	-0.013	25.91	2.03	
Fe0/Ni100(H)	0	0	0	100	5	0	0	5	0.679	-0.006	24.32	2.39	
Fe25/Mn75(H)	25	0	0	75	1.25	0	0	3.75	0.739	-0.032	38.40	0.92	
Fe0/Mn100(H)	0	0	0	100	5	0	0	5	0.715	-0.014	20.47	2.14	

도면3



도면4



도면5

