



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0005521
(43) 공개일자 2016년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 27/06 (2006.01) B01J 27/18 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0084541

(22) 출원일자 2014년07월07일

심사청구일자 2014년07월07일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

유종성

서울특별시 관악구 난곡로 30 관악산휴면시아1단지아파트 102-1404

(74) 대리인

특허법인 플러스

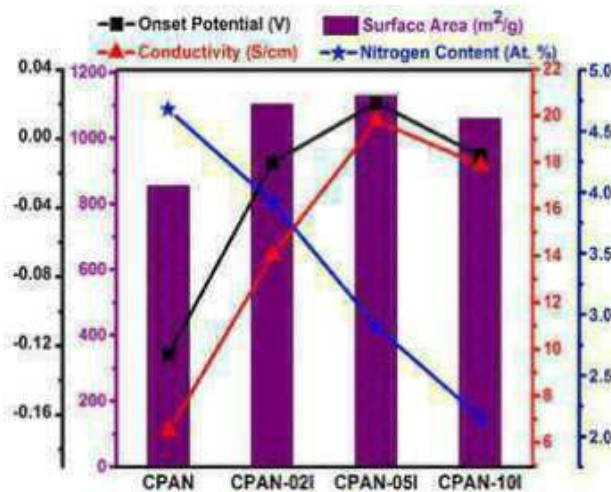
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 요오드 처리된 다공성 탄소제 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자, 상세하게는 전도성 고분자를 탄소 전구체로 요오드 처리와 함께 탄화과정을 거쳐 균일한 크기의 탄소 입자가 서로 상호 연결된 섬유 형상의 구조를 갖는 탄소 구조체를 합성하는 것으로, 기존의 탄소 구조체보다 현저하게 전도성이 향상되고, 주형틀을 이용하지 않으면서도 미세 세공의 발달로 표면적이 증가되는 장점이 있다.

대표도 - 도11



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KRF 2010-0029245

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 전략연구

연구과제명 차세대 연료전지용 M1M2M3M4 다원계 최적 복합 전극 소재 및 특성평가

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF 2011-0031571

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 클러벌후런티어

연구과제명 멀티스케일 에너지시스템 연구

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.29 ~ 2020.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

a) 헤테로 원자를 포함하는 단량체 및 산화제로부터 제1 열처리하여 헤테로 원자를 함유하는 탄소 전구체를 제조하는 단계; 및 b) 상기 탄소 전구체를 유기용매에 용해된 요오드와 혼합하고 건조한 후, 불활성 분위기에서 제2 열처리하는 단계; 를 포함하는 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체는 아닐린(Aniline), 티오펜, 피롤, 스티렌, 에틸렌디옥시티오펜, 아세틸렌, 페닐렌, 페닐비닐렌 카바졸일, 아크릴로나이트릴, 수크로오즈 (Sucrose), 휘휴릴알코올 (furfuryl alcohol), 다이버닐벤젠 (divinyl benzene) 또는 이들의 혼합물인 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유기용매는 (C1~C4)의 저급 알코올인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 산화제는 과황산암모늄(Ammonium peroxydisulfate), 염화철(III) chloride), 과산화수소(hydrogen peroxide), 과망간산칼륨(Potassium permanganate), 브롬산칼륨(Potassium bromate), 염소산칼륨(Potassium chlorate), 중크롬산칼륨(Potassium dichromate), 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite) 또는 이들의 혼합물인 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 N, O 및 S 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 탄소 전구체는 적어도 N 및 S를 포함하는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소체의 N은 1 내지 5 원소% 및 S는 0.3 내지 1.5 원소%인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 다공성 탄소체의 N은 10 내지 45 %의 피리딘-N (pyridinic-N), 10 내지 25 %의 피롤릭-N (pyrrolic-N), 30 내지 60 %의 쿼터너리-N (quaternary-N) 및 5 내지 20 %의 질소산화물(oxide of nitrogen) 결합 상태인 요

오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 다공성 탄소체의 S는 30 내지 50 %의 S1 (S P3/2), 30 내지 40 %의 S2 (S P1/2) 및 10 내지 30 %의 S3 (S0x) 결합 상태인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제1 열처리는 50 내지 300 °C에서 수행되는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 11

제 4항에 있어서,

상기 헥세로 원자를 포함하는 탄소 전구체 100 중량부에 대하여, 상기 산화제는 100 내지 400 중량부로 함유되는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 탄소 전구체 100 중량부에 대하여, 상기 요오드를 5 내지 25 중량부로 혼합하는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 제2 열처리는 800 내지 1100 °C에서 수행되는 것인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 다공성 탄소체는 BET 비표면적이 500 내지 1500 m^2/g 이며, 마이크로 기공률은 0.1 내지 0.8 cm^3/g , 및 전체 기공률은 0.3 내지 2.5 cm^3/g 인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소체는 연료전지용 촉매인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 다공성 탄소체는 BET 비표면적이 1000 내지 1500 m^2/g 인 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 따른 제조방법으로 제조된 다공성 탄소체를 연료전지용 촉매로 함유하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 요오드 처리된 다공성 탄소체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 산업발전 및 인구증가에 따라 전 세계적으로 에너지 수요가 급증하고 있는 추세이나, 주 에너지원인 석유/천연 가스등은 약 2020년을 기점으로 그 생산량이 점차 감소할 것으로 예측되고 있다. 이러한 화석연료의 고갈과 함께 환경을 오염시키지 않는 대체 청정 에너지원에 대한 연구 개발이 시급한 실정이다.
- [0003] 1997년 온실가스 감축을 위한 교토의정서가 채택되어 우리나라를 비롯한 119 개국이 비준하였고, 온실가스 배출량 감축의 의무화 및 온실가스 감축 의무 부담이 진행되고 있다.
- [0004] 태양열, 풍력, 수소에너지등의 다양한 천연 자원을 에너지원으로 사용하는 기술이 연구 개발되고 있으나, 직접 발전 방식으로 열역학적인 제한(Carnot 효율)을 받지 않으며 발전 효율이 높고 넓은 부하범위에서도 일정한 효율을 가지며, 독스(NOx)와 같은 대기오염 물질을 배출하지 않고 소음 및 진동이 극히 미미하며, 분산형 전력 생산이 가능하고, 발전 용량의 조절이 용이한 장점 등에 의해 연료전지 기술이 대체 청정 에너지로 각광받고 있다.
- [0005] 연료전지는 연료가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 연료극/전해질/공기극의 연료전지 기본 단위 셀을 직렬 및 병렬로 연결한 스택을 중심으로 연료전지 시스템이 구성되고 있으며, 통상적인 연료전지 시스템은 전기를 생산하는 스택, 스택에 연료 및 산소를 공급하는 연료처리장치, 스택에서 생산된 DC 전력을 AC 전력으로 전환하는 전환장치 및 열을 회수하는 열회수장치 등으로 구성된다.
- [0006] 연료전지는 알칼리형 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 직접메탄올 연료전지(DMFC)로 구분되는데, AFC, PEMFC 및 DMFC는 작동 온도가 다른 연료전지에 비해 매우 낮아 초기 시동성이 우수하고, 메탄올이나 수소를 연료로 사용함에 따라 청정 에너지원 측면에서 보다 바람직하다.
- [0007] 그러나, 이러한 장점들에도 불구하고, AFC, PEMFC 및 DMFC와 같은 저온형 연료전지는 촉매로서 백금을 사용함에 따라, 사용화를 위해서는 고가의 촉매에 의한 고비용 문제를 해결해야 한다.
- [0008] 이를 위해, 대한민국 등록특허 제1117066호 및 대한민국 공개특허 제10-2013-0067899호와 같이 다른 금속과의 합금화를 통해 촉매로 사용되는 백금의 양을 최소화하거나, 대한민국 공개특허 제2013-0068826호와 같이 백금 촉매를 대체할 수 있는 금속-유기 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0009] 그러나, 합금화를 통해 백금의 양을 줄이는 방향으로서는 비용절감에 한계가 있으며, 대체 촉매의 경우, 우수한 활성 및 장기 안정성을 가지면서도, 저가의 원료로 간단하고 친환경적인 방법으로 제조 가능한 물질의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.
- [0010] 이에 본 발명자들은 합성된 고분자로부터 기인된 헤테로 원자 N 및 S를 포함하는 탄소 전구체를 제조하고, 상기 탄소 전구체에 요오드 처리 후 탄화 단계를 거쳐 제조된 다공성 탄소체가 전기전도성이 우수하고, 우수한 내구성 및 메탄올 안정성을 가짐을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1117066호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0067899호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2013-0068826호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 백금에 상응하는 우수한 산소환원활성, 우수한 내구성 및 메탄올 안정성을 가져 연료전지의 백금 촉매를 대체 가능하고, 우수한 전기 전도도를 가져 이차전지, 슈퍼커패시터, 태양전지, 센서, 축전식 탈염장치

(CDI)등의 전극 소재나 흡착제로 사용 가능한 요오드 처리된 다공성 탄소체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 a) 헤테로 원자를 포함하는 단량체 및 산화제로부터 제1 열처리하여 헤테로 원자를 함유하는 탄소 전구체를 제조하는 단계; 및 b) 상기 제조된 탄소 전구체를 유기용매에 녹인 요오드와 혼합하고 건조한 후, 불활성 분위기에서 제2 열처리하는 단계;를 포함하는 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체는 아닐린(Aniline), 티오펜, 피롤, 스티렌, 에틸렌디옥시티오펜, 아세틸렌, 페닐렌, 페닐비닐렌, 카바졸일, 아크릴로나이트릴, 수크로오스 (Sucrose), 휘퓨릴알코올 (furfuryl alcohol), 다이비닐벤젠 (divinyl benzene) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 산화제는 과황산암모늄(Ammonium peroxydisulfate), 염화철(III) (Iron(III) chloride), 과산화수소(hydrogen peroxide), 과망간산칼륨(Potassium permanganate), 브롬산칼륨(Potassium bromate), 염소산칼륨(Potassium chlorate), 중크롬산칼륨(Potassium dichromate), 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 무기-탄소체는 N, O, 및 S 에서 선택되는 둘 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 무기-탄소체는 적어도 N 및 S를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체의 N은 1 내지 5 원소% 및 S는 0.3 내지 1.5 원소%일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체의 N은 10 내지 45 %의 피리딘릭-N (pyridinic-N), 10 내지 25 %의 피롤릭-N(pyrrolic-N), 30 내지 60 %의 쿼터너리-N(quaternary-N) 결합 상태 및 5 내지 20 %의 질소산화물 (oxide of nitrogen) 결합 상태일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체의 S는 30 내지 50 %의 S1(S P3/2) 결합상태, 30 내지 40 %의 S2(S P1/2) 결합상태 및 10 내지 30 %의 S3(SOx) 결합상태일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 제1 열처리는 50 내지 300 °C에서 수행될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체 100 중량부에 대하여, 상기 산화제는 100 내지 400 중량부로 함유될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 탄소 전구체 100 중량부에 대하여, 상기 요오드를 5 내지 25 중량부로 혼합될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 제2 열처리는 800 내지 1100 °C에서 수행될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체는 BET 비표면적이 500 내지 1500 m²/g 이며, 마이크로 기공률은 0.1 내지 0.8 cm³/g, 및 전체 기공률은 0.3 내지 2.5 cm³/g 일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체는 연료전지용 촉매로 사용될 수 있는 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 다공성 탄소체는 BET 비표면적이 1000 내지 1500 m²/g 일 수 있다.
- [0028] 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된 다공성 탄소체를 연료전지용 촉매로 함유하는 연료전지를 제공한다.
- ### 발명의 효과
- [0029] 본 발명에 따른 헤테로 원소를 함유하는 탄소 전구체는 비교적 저온에서 처리가 가능하여 고분자 내에 존재하는 헤테로 원자를 상당 부분 보존할 수 있으며, 이로부터 간단한 공정으로 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조가 가능하여 상업성이 높다.
- [0030] 또한 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체는 종래의 우수한 전도성을 가진 탄소체의 합성시에 발생되는, 고 에너지

지 및 높은 생산 비용을 크게 줄일 수 있으며, 높은 산소 환원 반응(ORR)과 반응 속도로 인한 Pt 촉매에 상응하는 산소환원반응 활성을 가지는 고품질의 촉매를 제조 할 수 있다는 장점을 가진다.

[0031]

이에, 본 발명에 따른 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체는 상용의 Pt 촉매에 상응하는 산소환원반응 활성 및 우수한 내구성을 가져, 이를 연료전지용 촉매로 함유한 고효율의 연료전지로의 활용이 가능하며, 이차전지, 슈퍼캐패시터, 태양전지, 센서등 다양한 전기화학소자 또는 축전식 탈염장치(CDI)와 같은 수처리 장치의 전극 소재로도 활용 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0032]

도 1은 실시예 1 내지 3 및 비교예 에서 실시된 다공성 탄소체의 주사전자현미경의 관찰 결과(a 내지 d)와 투과전자현미경의 관찰 결과(a' 내지 d'))를 도시한 도면이며,

도 2는 제1 열처리에 따라 제조된 탄소 전구체 (PAN) 및 상기 제1 열처리에 따라 제조된 탄소 전구체를 에탄올에 녹인 요오드와 잘 혼합하고 100 ℃에서 건조하여 얻은 탄소 전구체 (PAN-05I)의 탄화과정에 따른 열중량분석(TGA) 결과를 도시한 도면이며,

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체의 XRD 패턴(a)과 Raman 분석(b) 결과를 도시한 도면이며,

도 4는 (a)산소포화 전해질 및 질소포화 전해질에서의 실시예 2의 산소환원반응 (oxygen reduction reaction; ORR)의 순환 전압 전류(CV; cyclic voltammetry) 측정결과 및 (b) 실시예 와 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 제조된 촉매전극의 산소포화 전해질 조건에서의 ORR 전기화학적 특성을 순환 전압 전류 측정 결과를 도시한 다른 도면이며,

도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체와 기준 Pt/C를 이용하여 제조된 촉매전극의 (a) 선형 스캔 전압전류법(LSV; linear sweep voltammetry), (b) 산소환원반응(ORR; Oxygen Reduction Reaction)의 전자전달 수, (c) 링 전류(ring current) 및 (d) HO_2^- 생성물 측정 결과를 도시한 도면이며,

도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 제조된 촉매전극의 산소포화 전해질 조건에서 1600 rpm 회전 속도로 얻은 LSV (linear sweep voltammetry) 측정결과에 따라 도시된 Tapel plot 그림이며,

도 7은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체와 Pt/C를 이용하여 제조된 촉매전극의 전기화학적 특징 비교 분석결과로서, a) 반-파장 전위(half-wave potential) 및 온셋 전위(onset potential), b) 한계전류 밀도(limiting current density)의 측정 결과를 도시한 도면이며,

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예에 함유된 질소(N)의 결합 상태별 상대적 결합 상태 분율을 측정 도시한 도면이며,

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 압력에 따른 전도도 측정 결과를 도시한 도면과 전도성 고분자와 비전도성 고분자에 대한 요오드 처리에 따른 전도도의 변화를 도시한 도면이며,

도 10은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체에 대한 a) 질소의 흡착등온선(N_2 isotherm, Micromeritics ASAP 2020), 및 b) 기공 분포(pore size distribution)를 도시한 도면이며,

도 11는 요오드 처리 농도를 달리하여, 실시예1 내지 실시예3 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소체의 전기전도도, BET 비표면적, 헤테로 원자 중 질소의 함량 및 온셋 전위를 함께 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

이하 본 발명에 따른 요오드 처리된 다공성 탄소체 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0034]

본 발명자들은 연료전지의 백금계 촉매를 대체할 수 있으며, 저 비용 및 간단한 공정으로 대량 생산 가능한 촉매 물질에 대한 연구를 심화한 결과, 산소환원반응의 활성에 적합한 헤테로 원자를 포함하는 전도성 고분자로부터

터 제조된 탄소 전구체를 이용한 다공성 탄소체 및 이의 제조방법을 제공하기에 이르렀다.

[0035] 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소체는 극히 높은 비표면적을 가지며, 백금계 촉매에 상응하는 산소환원반응의 활성 및 백금계 촉매보다 우수한 안정성을 갖는 다.

[0036] 본 발명은 a) 헤테로 원자를 포함하는 단량체 및 산화제로부터 제1 열처리하여 헤테로 원자를 함유하는 탄소 전구체를 제조하는 단계; 및 b) 상기 제조된 탄소 전구체를 유기용매에 녹인 요오드와 잘 혼합하고 건조시킨 후, 불활성 분위기에서 제2 열처리하는 단계; 를 포함하는 요오드 처리된 다공성 탄소체의 제조방법을 제공한다.

[0037] 상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체는 아닐린(Aniline), 티오펜, 피롤, 스티렌, 에틸렌디옥시티오펜, 아세틸렌, 페닐렌, 페닐비닐렌, 카바졸일, 아크릴로나이트릴, 수크로오즈 (Sucrose), 휘퓨릴알코올 (furfuryl alcohol), 다ivinyl 벤젠 (divinyl benzene) 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 단량체는 N, O 및 S 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 헤테로 원자를 포함한다. 바람직하게는 N, O 및 S 를 함유할 수 있으며, 보다 바람직하게는 N 및 S 함유하는 단량체 일 수 있다. 상기 N, O 및 S 는 산소환원반응의 활성 원소로 알려져 있으며, 이중 O 도 산소환원활성에 일부기여 하나, 주로 N 및 S 가 산소환원반응에 더 큰 효과를 나타낸다.

[0038] 상기 탄소 전구체는 유기용매에 용해되어 요오드와 혼합될 수 있으며, 이때 사용되는 유기용매는 탄소 전구체를 용해할 수 있는 용매라면 한정되는 것은 아니나 (C1~C4)의 저급 알코올인 경우가 바람직하며, 높은 용해도의 측면에서 에탄올 일 수 있다.

[0039] 상기 산화제는 상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체의 중합을 개시하는 물질로 사용될 수 있는 산화제라면 한정되는 것은 아니나, 구체적인 예로는 과황산암모늄(Ammonium peroxydisulfate), 염화철(III) (Iron(III) chloride), 과산화수소(hydrogen peroxide), 과망간산칼륨(Potassium permanganate), 브롬산칼륨(Potassium bromate), 염소산칼륨(Potassium chlorate), 중크롬산칼륨(Potassium dichromate), 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite) 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0040] 상기 a) 단계는 헤테로 원자를 포함하는 단량체 및 산화제를 혼합하고 열수처리를 하여 중합 공정을 수행할 수 있다. 이때, 상기 헤테로 원자를 포함하는 단량체 100 중량부에 대하여, 상기 산화제는 100 내지 400 중량부로 함유되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 300 내지 370 중량부로 함유되는 것이 좋다. 상기 중합 공정으로 수득되는 고분자는 전도성 고분자인 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 따른 상기 전도성 고분자는 3.50 S/cm 이상의 전도도를 가질 수 있으며, 이의 구체적인 일례로는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리스티렌, 폴리 에틸렌디옥시티오펜, 폴리 아세틸렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐비닐렌, 폴리 카바졸, 또는 폴리아크릴로나이트릴 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 전도성 고분자는 N, O 및 S 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 헤테로 원자를 포함하는 둘 이상의 서로 다른 반복 단위를 포함한 공중합체, 이들의 유도체 또는 이들 중 둘 이상의 블렌드를 포함할 수 있다.

[0041] 상기 a) 단계에서 제조된 전도성 고분자 전구체의 제 1 열처리는 100 내지 300 °C 온도 조건에서 1 내지 10 시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 제1 열처리는 비교적 저온에서 처리가 가능하여 고분자 내에 존재하는 헤테로 원자를 상당 부분 보존할 수 있다. 또한 상기 제1 열처리하여 수득되는 탄소 전구체는 세척 단계를 추가로 더 수행할 수 있다.

[0042] 상기 b) 단계는 상기 회수한 탄소 전구체와 메탄올에 녹인 요오드를 잘 혼합하고 건조시킨 후, 불활성 분위기에서 제2 열처리하여 요오드 처리된 다공성 탄소체를 제조하는 것이다. 이때, 상기 탄소 전구체 100 중량부에 대하여, 상기 요오드를 5 내지 25 중량부로 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 최종적으로 생성되는 상기 다공성 탄소체에 도핑된 N, S 및 O 에서 선택되는 둘 이상의 헤테로 원자는 상기 제2 열처리 온도 및 요오드의 함량에 따라 적절하게 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 헤테로 원자 중 적어도 N 및 S를 포함하는 것이 우수한 전기전도도 및 높은 기공도를 가지기 위한 측면에서 좋다. 이때, 상기 헤테로 원자 중 N은 1 내지 5 원소% 및 S는 0.3 내지 1.5 원소%로 함유되는 것이 바람직하며, N은 2.15 내지 4.68 원소% 및 S는 0.73 내지 1.01 원소%로 함유되는 것이 산소환원반응 활성을 최적으로 나타낼 수 있어 보다 바람직하다.

[0043] 또한 본 발명에 따른 요오드 처리된 다공성 탄소체는 종래의 우수한 전도성을 가진 탄소체의 합성시에 요구되는, 고 에너지 및 높은 생산 비용을 크게 줄일 수 있다는 장점을 가지며, 전도성이 있는 탄소 전구체에 요오드를 처리함에 따라 생성된 다공성 탄소체가 높은 전도성을 가지게 되어, 높은 산소 환원 반응(ORR)과 반응

속도를 가질 수 있는 장점을 가진다.

[0044] 상기 다공성 탄소체는 제2 열처리를 통하여 제조될 수 있으며, 상기 제2 열처리는 800 내지 1100 °C 온도에서 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있다. 상기 제2 열처리 온도 범위는 다공성 탄소체의 기공구조가 붕괴되지 않으면서도 기공에 의한 비표면적을 향상시킬 수 있는 범위이다. 이때, 보다 향상된 비표면적과 우수한 전기전도도를 가질 수 있으며, 촉매능을 보다 향상시킬 수 있다. 상기의 온도 조건에서 제2 열처리를 진행할 경우, BET 비표면적이 500 내지 1500 m²/g 인 다공성 탄소체가 제조될 수 있으며, 바람직하게는 850 내지 1050 °C 온도 조건에서 제2 열처리가 진행됨으로써, BET 비표면적이 800 내지 1500 m²/g인 다공성 탄소체가 제조될 수 있다. 보다 바람직하게는 900 내지 1050 °C 온도 조건에서 제2 열처리가 진행됨으로써, BET 비표면적이 1000 내지 1500 m²/g인 다공성 탄소체가 제조될 수 있어 좋다.

[0045] 또한 상기 제2 열처리 온도는 상술한 비표면적과 헤테로 원자의 함량 뿐 아니라, 상기 헤테로 원자의 결합 상태에 따른 분율에도 현저한 영향을 미칠 수 있다. 상기 제2 열처리 온도는 800 내지 1100 °C의 범위에서 수행됨으로써, 다공성 탄소체에 함유된 N은 요오드의 함량에 따라, 10 내지 45 %의 피리딘릭-N(pyridinic-N), 10 내지 25 %의 피롤릭-N(pyrrolic-N), 30 내지 60 %의 쿼터너리-N(quaternary-N) 및 5 내지 20 %의 질소산화물(oxide of nitrogen) 결합 상태를 가질 수 있으며, 상기 다공성 탄소체에 함유된 S는 요오드의 함량에 따라, 30 내지 50 %의 S1(S P3/2) 결합 상태, 30 내지 40 %의 S2(S P1/2) 결합 상태 및 10 내지 30 %의 S3(SOx) 결합 상태를 가질 수 있다.

[0046] 상술한 비표면적과 헤테로 원자의 함량 및 헤테로 원자의 결합 상태를 제2 열처리 온도가 주요 조절 인자(factor)로 작용하여 영향을 주며, 적절한 헤테로 원자의 함량을 유지하면서, 다공성 탄소체의 기공구조가 붕괴되지 않으면서도 비표면적의 향상이 이루어지며, 산소환원반응의 촉매능을 향상시키는 결합상태로 헤테로 원자가 다공성 탄소체에 적절하게 함유될 수 있도록, 열분해 온도는 800 내지 1100 °C, 종계는 800 내지 1050 °C, 더욱 종계는 900 내지 1050 °C 로 조절될 수 있다. 즉, 적절한 헤테로 원자의 함량을 유지하고, 기공구조의 붕괴를 방지하며, 비표면적이 향상될 수 있도록 열처리 온도의 상한은 1050°C일 수 있고, 열분해 온도의 하한은 800°C일 수 있다.

[0047] 또한, 900 내지 1050°C로 열처리하여 다공성 탄소체를 제조하는 경우, 상용의 Pt/C 보다 우수한 메탄올 안정성을 가지며, 다공성 탄소체의 기공률, 기공 구조, 다공성 탄소체의 결정학적 구조, 다공성 탄소체에 함유되는 헤테로 원자의 함량 및 헤테로 원자의 결합 상태에 의해 상용의 Pt/C 촉매에 준하는 산소환원반응 촉매능을 가져 상용의 Pt/C 촉매를 대체할 수 있으며, 이와 같은 효과로 인해 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소체는 상용의 Pt/C 촉매에 상응하는 고품질의 연료전지용 촉매로 활용 가능하다.

[0048] 또한, IUPAC 정의에 따라 직경 2 nm보다 작은 기공을 마이크로 기공으로, 직경 2 nm에서 50 nm의 기공을 메소 기공으로, 50 nm이상의 기공을 매크로 기공으로 칭할 때, 본 발명에 따른 800 내지 1100 °C 온도 범위에서 제2 열처리를 진행할 경우, 마이크로 기공률(다공성 탄소체의 단위 질량당 마이크로 기공의 총 부피)은 0.1 내지 0.8 cm³/g, 전체 기공률은 0.3 내지 2.5 cm³/g, 및 표면적 500-1500 m²/g 인 다공성 탄소체가 제조될 수 있다.

[0049] 상기 제2 열처리는 불활성 기체 분위기에서 진행되는 것이 바람직하며, 상기 불활성 기체는 아르곤, 질소 및 헬륨에서 하나 이상 선택된 기체 분위기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기 다공성 탄소체는 a) 단계에서 제조된 상기 탄소 전구체에 의해 전도성을 가지며, 요오드 처리를 수행함으로써, 보다 우수한 전기전도성을 가질 수 있으며, 높은 화학적 및 열적 안정성을 가지질 수 있다. 또한 상용의 Pt/C 보다 우수한 메탄올 안정성을 가지며, 다공성 탄소체의 기공률, 기공 구조, 다공성 탄소체의 결정학적 구조, 다공성 탄소체에 함유되는 헤테로 원자의 함량 및 상기 헤테로 원자의 결합 상태에 의해, 산소환원반응 촉매능이 조절 될 수 있으며, 이는 상용의 Pt/C 촉매에 준하는 산소환원반응 촉매능으로 상용의 Pt/C 촉매의 대체할 수 있는 장점을 가진다.

[0051] 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체는 상기 탄소 전구체 100 중량부에 대하여, 우수한 전기전도도를 가지기 위한 측면에서, 상기 요오드를 5 내지 25 중량부로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따른 N, S 및 O 를 함유하는 상기 다공성 탄소체는 제2 열처리가 수행됨으로써, 1 내지 5 원소%(atomic %)의 N, 0.3 내지 1.5 원소%(atomic %)의 S, 3 내지 7 원소%(atomic %)의 O를 함유하는 다공성 탄소체가 제조 될 수 있으며, 바람직하게는 2.15 내지 4.68 원소%(atomic %)의 N 및 0.73 내지 1.01 원소%(atomic %)의 S가 함유된 것일 수 있다.

- [0053] 상술한 바와 같이, 상기 다공성 탄소체는 탄소체의 기공률, 기공 구조 및 헤테로 원자의 함량은 상기 제2 열처리 온도에 의해 적절하게 조절될 수 있으며, 우수한 전기전도도 및 산소환원반응 촉매능의 측면에서 구체적이며 비한정적인 일 예로, 800 내지 1100 °C 온도 범위에서 2 내지 10시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 상기 다공성 탄소체는 연료전지, 슈퍼캐패시터, 태양전지, 센서, 축전식 탈염장치(CDI)등의 전극 소재나 흡착제용으로 사용될 수 있다. 보다 상세하게, 다공성 탄소체는 연료전지의 음극 활물질, 슈퍼 캐패시터의 전극물질, 태양전지의 전극물질, CDI의 전극물질 또는 센서의 전극물질로 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 다공성 탄소체는 바람직하게 연료전지용 촉매로 사용될 수 있으며, 이의 구체적인 일 예로는 알칼리형 연료전지(AFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC) 또는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 촉매일 수 있으며, 보다 구체적으로 알칼리형 연료전지(AFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC) 또는 직접메탄올 연료전지(DMFC)용 환원전극 촉매일 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상술한 다공성 탄소체를 연료전지용 촉매로 포함하는 연료전지를 제공한다. 보다 상세하게, 상기 연료전지는 다공성 탄소체를 촉매로 포함하는 알칼리형 연료전지(AFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC) 또는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)일 수 있다.
- [0057] 이하 제시되는 도면 및 설명에서 'PAN'은 제1 열처리 후 및 제 2 열처리 전 탄소 전구체를 의미하며, 'CPAN'은 비교예에서 제조된 다공성 탄소체를 의미하며, 'CPAN02I', 'CPAN05I' 및 'CPAN10I'는 실시예1 내지 실시예3에서 제조된 요오드 처리된 다공성 탄소체를 의미한다. 또한 상기 헤테로 원자를 함유하는 “탄소 전구체”는 상기 헤테로 원자를 포함하는 “단량체”를 이용하여 제조된 고분자 물질을 의미한다.
- [0058] (실시예1)
- [0059] 수용액 50 ml에 아닐린(Aniline) 0.25 M 및 과황산 암모늄(ammonium peroxydisulfate, APS) 0.5 M을 혼합한 후에 초음파 처리(15 min, 40 khz frequency)를 하였다. 상기 혼합물을 6 시간 동안 190 °C에서 제1 열처리한 후, 물로 철저히 세척하여 건조하였다. 상기 건조 분말 0.4g 을 에탄올에 용해된 요오드 0.02 g 을 잘 혼합하고, 100 °C 에서 건조한 후, 이를 질소 분위기 하에서 3 시간 동안 900 °C에서 제2 열처리를 하여 요오드 처리된 다공성 탄소체를 제조하였으며, 제조된 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체에 대해서 하기와 같은 물성 평가 및 전기적 특성 평가를 하였다 (도1 내지 도11 및 표1 내지 표2 참조).
- [0060] (실시예2)
- [0061] 상기 요오드를 0.05 g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예1과 동일한 조건에서 요오드 처리된 다공성 탄소체를 제조하였으며, 제조된 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체에 대해서 하기와 같은 물성 평가 및 전기적 특성 평가를 하였다(도1 내지 도11 및 표1 내지 표2 참조).
- [0062] (실시예3)
- [0063] 상기 요오드를 0.1 g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예1과 동일한 조건에서 요오드 처리된 다공성 탄소체를 제조하였으며, 제조된 상기 요오드 처리된 다공성 탄소체에 대해서 하기와 같은 물성 평가 및 전기적 특성 평가를 하였다(도1 내지 도11 및 표1 내지 표2 참조).
- [0064] (비교예)
- [0065] 수용액 50 ml에 아닐린(Aniline) 0.25 M 및 과황산 암모늄(ammonium peroxydisulfate, APS) 0.5 M을 혼합한 후에 초음파 처리(15 min, 40 khz frequency)를 하였다. 상기 혼합물을 6 시간 동안 190 °C에서 제1 열처리하여, 탄소 전구체를 물로 철저히 세척하고 건조하여 제조하였다. 제조된 상기 탄소 전구체를 질소 분위기 하에서 3 시간동안 900 °C에서 제 2 열처리하여 다공성 탄소체를 제조하였으며, 제조된 상기 다공성 탄소체에 대해서 하

기와 같은 물성 평가 및 전기적 특성 평가를 하였다(도1 내지 도11 및 표1 내지 표2 참조).

[0066] 도 1은 실시예1 내지 실시예3 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소체 및 탄소 전구체의 형태를 주사전자현미경(a 내지 d) 및 투과전자현미경(a' 내지 d')을 이용하여 관찰한 결과를 도시한 것으로, 도 1(a)는 비교예, (b)는 실시예1, (c)는 실시예2 및 (d)는 실시예3의 주사전자현미경 사진이고, 도 1(a')는 비교예, (b')는 실시예1, (c')는 실시예2 및 (d')는 실시예3의 투과전자현미경 사진이다.

[0067] 도 2는 제1 열처리에 따라 제조된 탄소 전구체 (PAN) 및 상기 제1 열처리에 따라 제조된 탄소전구체를 에탄올에 용해된 요오드와 잘 혼합한 후, 100 ℃에서 건조한, 요오드와 혼합된 다공성 탄소 전구체 (PAN-05I)의 질소조건에서의 탄화과정에서의 열중량분석(TGA) 결과로, 본 발명에 따른 요오드가 처리된 다공성 탄소전구체 (PAN-05I)의 경우 탄화율이 900 ℃에서 약 38 %로, 요오드 처리하지 않은 PAN 탄소 전구체의 약 56 % 보다 낮아, 요오드 처리하면 PAN 탄소 전구체의 열 안정성이 다소 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 주로 요오드가 고온에서 동시에 탈착되기 때문이다.

[0068] 도3은 실시예1 내지 실시예3 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소체의 XRD 패턴(a) 및 라만 분석 결과(b)를 도시하였으며, 표1에는 상기 실시예1 내지 실시예3 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소체에 함유되어 있는 헥세로 원자의 함량을 도시하였다.

표 1

Sample Name	Atomic composition (%)			
	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p3/2
CPAN	87.88	6.43	4.68	1.01
CPAN-02I	90.25	5.10	3.92	0.73
CPAN-05I	93.42	2.89	2.90	0.79
CPAN-10I	91.93	5.07	2.15	0.85

[0069]

[0070] 도4는 실시예 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 제조된 촉매전극의 전기화학적 특성을 순환 전압 전류(CV; cyclic voltammetry) 측정 결과로써, 50mV/s의 스캔 속도로 측정된 결과이다. 도 4에서 'N₂-saturated'는 N₂-포화된 0.1M KOH 수용액을 이용한 결과를, 'O₂-saturated'는 O₂-포화된 0.1M KOH 수용액을 이용한 결과를 의미한다. 또한 'O₂-saturated in 3.0 M CH₃OH'는 3.0 M CH₃OH를 포함하는 O₂-포화된 0.1M KOH 수용액을 이용한 결과를 의미한다. 도 4(a)는 실시예2을 이용하여 제조된 촉매전극의 측정 결과이며, 도 4(b)는 실시예 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 제조된 촉매전극의 산소포화 전해질 조건에서의 ORR 전기화학적 특성을 순환 전압 전류 측정 결과를 도시한 것이다.

[0071] 도5는 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체와 기준 Pt/C를 이용하여 제조된 촉매전극의 산소환원반응(ORR; Oxygen Reduction Reaction) 전기화학적 특성을 (a) 선형 스캔 전압전류법(LSV; linear sweep voltammetry)을 통해 분석하였으며, 10mV/s의 스캔 속도 및 1600rpm 회전 속도로 측정된 결과이다. 또한 도5의 b)는 ORR의 전자전달 수, (c)는 링 전류(ring current)를, 도5의 (d) HO₂⁻ 생성률 측정 결과를 도시한 도면이다. 이는, Pt/C 촉매에 버금가는 뛰어난 산소환원반응 활성을 가짐을 알 수 있다. 이는 극히 우수한 비표면적 뿐만 아니라, 뛰어난 전자 전도도, 산소환원반응의 활성 장소(active site)를 제공하는 피리딘-N, 피롤릭-N, 쿼터너리-N 및 질소산화물(oxide of nitrogen) 결합 상태와 S1(S P3/2), S2(S P1/2) 및 S3(SOx)의 상대적 함량 조절에 의한 것으로 해석할 수 있다.

[0072] 도6은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체를 이용하여 제조된 촉매전극의 산소포화 전해질 조건에서 1600 rpm 회전 속도로 얻은 LSV(linear sweep voltammetry) 측정결과에 따라 도시된 Tapel plot 그림이며,

[0073] 도7은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체와 Pt/C를 이용하여 제조된 촉매전극의 ORR 전기화학적 특징 분석 결과로서, a) 반-파장 전위(half-wave potential) 및 온셋 전위(onset potential), b) 한계전류밀도(limiting current density)의 측정 결과를 도시하였다.

[0074] 상기 도7의 온셋 전위 및 한계전류밀도의 측정 결과를 확인한 결과, 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소체는 상업적으로 판매되는 Pt/C 촉매와 유사하여, 상용의 Pt/C 촉매를 대체 가능할 수 있다.

[0075] 도8은 실시예 1 내지 3 및 비교예에 함유된 질소(N)의 결합 상태별 상대적 결합 상태 분율을 나타낸 것이다.

[0076] 도9에서 알 수 있듯이, (a) 압력이 증가할수록, 전기전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 비록 그라파이트 보다는 낮은 전기전도도를 가지나, 요오드 처리를 하지 않은 다공성 탄소체에 비해 요오드 처리된 실시예 1 내지 3이 우수한 전기전도 특성을 가짐을 알 수 있다. (b)에서는 전도성 고분자인 PAN 탄소전구체로부터 합성된 탄소 말고도 전도성 고분자가 아닌 일반 탄소전구체 역시 요오드 처리 후에 전도도가 향상되는 것을 알 수 있다.

[0077] BET법을 이용하여 비표면적을 측정하였으며, 도10은 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 실시된 다공성 탄소체에 대한 a) 질소의 흡착등온선(N_2 isotherm, Micromeritics ASAP 2020)을 이용해 전체 기공률과 마이크로 기공률을 측정하여, 아래의 표 2에 정리 도시하였으며, 도10의 b)는 BJH법을 이용하여 계산된 기공 분포(pore size distribution)를 도시하였다.

[0078] 도11은 요오드 처리된 농도를 달리하여, 실시예1 내지 실시예3 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소체의 전기전도도, BET 비표면적, 헤테로 원자 중 질소의 함량 및 온셋 전위를 함께 도시한 도면이다.

표 2

Sample	Physical characteristics					
	BET total surface area (m^2/g)	Micropore surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Micropore volume (cm^3/g)	H-K pore size (nm)	Conductivity (S/cm) at 18 MPa
비교예	855	811	0.38	0.38	0.48	6.50
실시예1	1104	1058	0.48	0.42	0.50	14.05
실시예2	1130	1082	0.48	0.41	0.48	19.77
실시예3	1060	1011	0.40	0.38	0.49	17.87

[0079]

[0080] 표 2 및 도 11에서 알 수 있듯이, 요오드 처리된 농도에 따라 기공률이 증가하며, BET 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있으나, 실시예 3 (CPAN-10I)의 경우 요오드 양이 더 증가하면, 기공이 닫히면서 기공률 및 BET 비표면적이 감소하는 것을 알 수 있다.

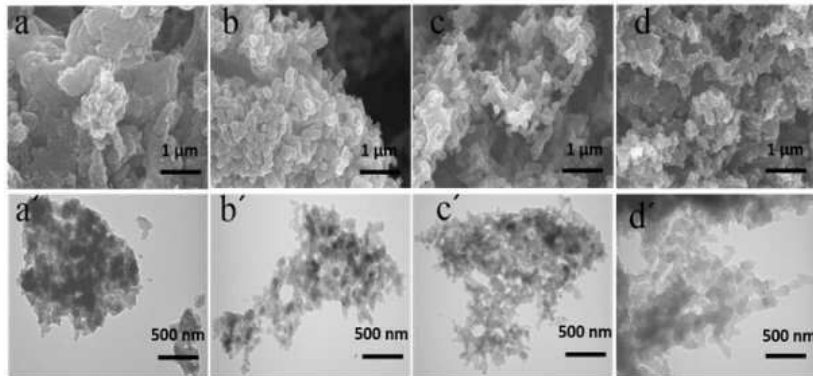
[0081] 또한 본 발명에 따른 상기 다공성 탄소체를 사용할 경우, 높은 BET 비표면적 및 기공률을 가지며, 특히 우수한 전기전도도를 가짐을 확인 할 수 있었다.

[0082] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

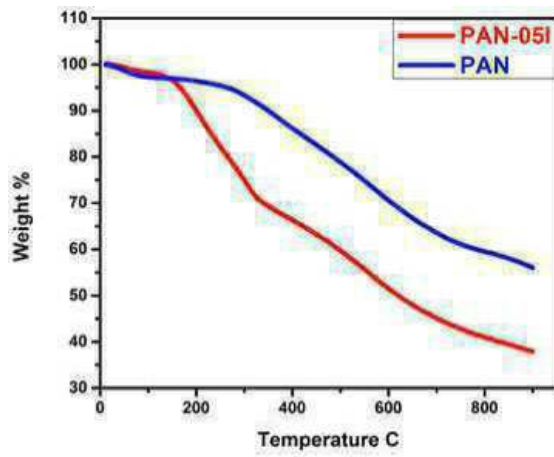
[0083] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

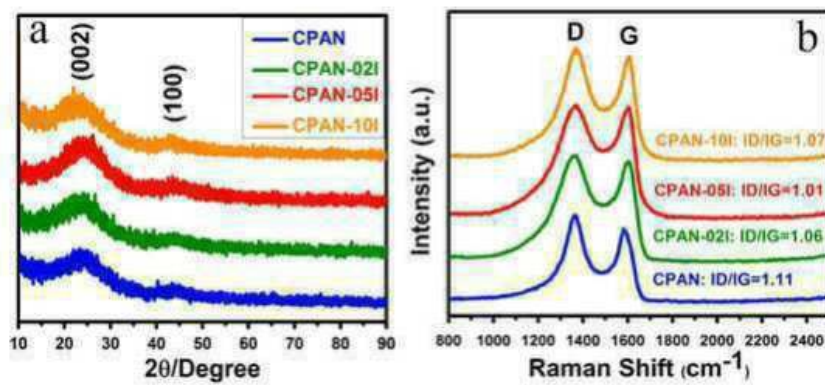
도면1



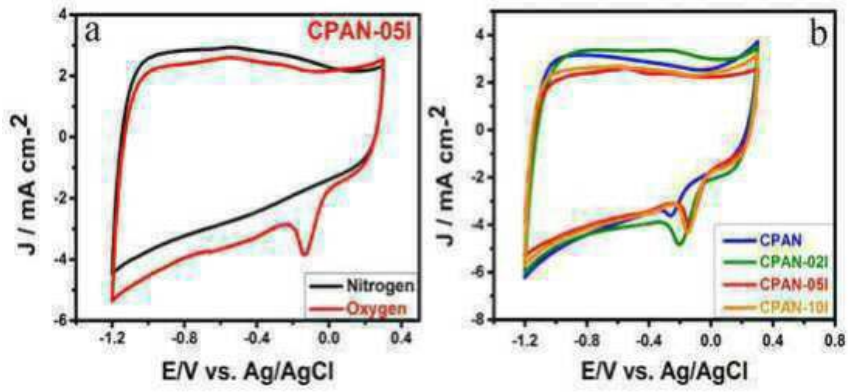
도면2



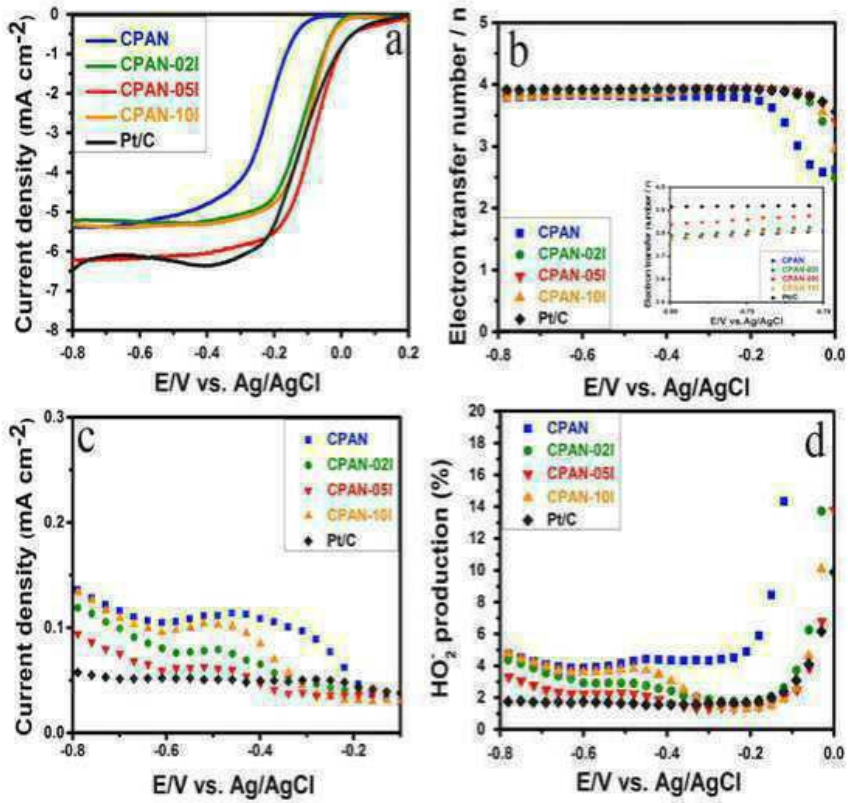
도면3



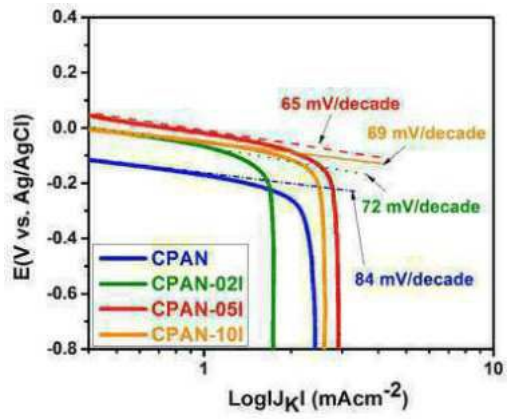
도면4



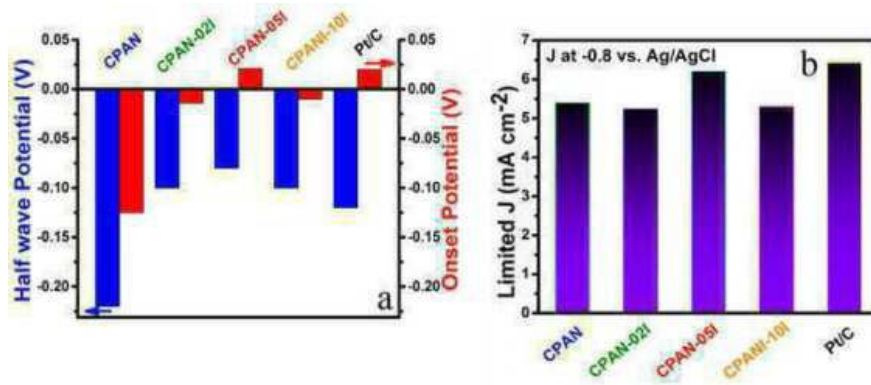
도면5



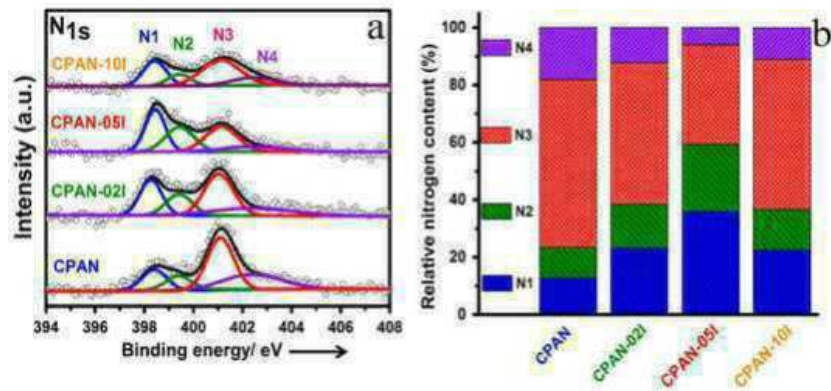
도면6



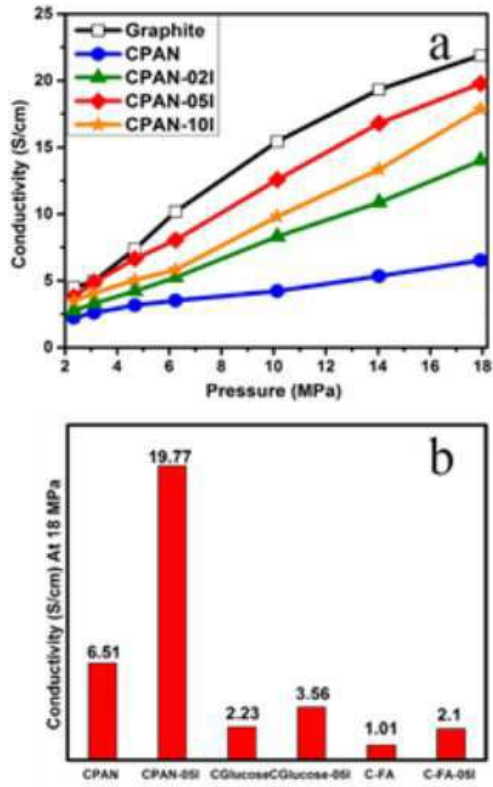
도면7



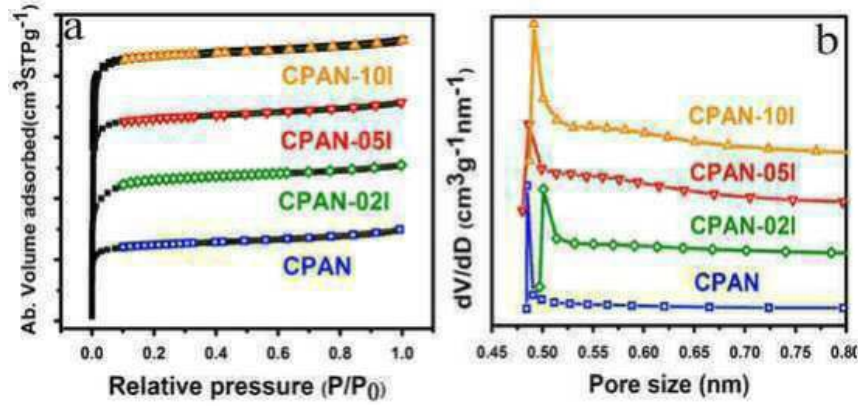
도면8



도면9



도면10



도면11

