



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월20일
(11) 등록번호 10-1793453
(24) 등록일자 2017년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/14 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/14 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0052200
(22) 출원일자 2016년04월28일
심사청구일자 2016년04월28일
(56) 선행기술조사문헌
D. G. Velázquez et al., Research, 2015. 07.*
A. Lopez-Arencibia et al., Antimicrobial
Agents and Chemotherapy, 2015, 59, 2867.
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
백중범
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김석진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
장한특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

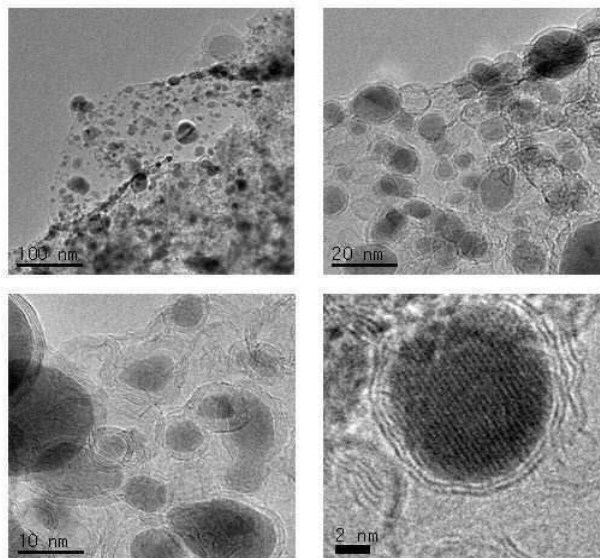
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 Diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체 및 이를 이용한 촉매 복합체

(57) 요약

본 발명은 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체와 상기 단량체와 hexaketocyclohexane octahydrate를 반응시켜 제조되는 촉매 복합체를 제공하여 촉매 활성이 좋고, 안정성이 우수하면서도 대량생산이 가능한 촉매 복합체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 32/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A3A2069102

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 울산과학기술원

연구사업명 개인연구지원

연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2014.12.01 ~ 2017.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

산소환원용 촉매를 제조하는데 사용되는 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH) 단량체 제조방법에 있어서,

1,2-diaminobenzene을 피리딘 용액 70ml에 녹여 용액을 만들고, 상기 용액에 benzenesulfonyl chloride를 첨가하고 90℃ ~ 110℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 유지한 뒤, 실온으로 냉각 후 물에 붓고 수거하여 에탄올에 재결정하여 N,N'-(1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계;

상기 N,N'-(1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 아세트산에 녹여 용액을 만들고, 질산을 상기 용액에 첨가한 뒤, 실온으로 냉각 후 물에 붓고 수거한 뒤, 아세트산에 재결정하여 N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계;

상기 N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 에틸아세테이트와 Pd/C(Palladium on carbon) 촉매를 넣어 섞은 뒤, 용매를 증발시키고 진공 오븐에서 건조시켜 N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계;

상기 N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide와 hexaketo cyclohexane을 산소를 제거한 아세트산과 섞고 환류시켜 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide(DPHS)를 수득하는 단계; 및

상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide(DPHS)를 황산에 넣고 실온에서 교반 후, 탄산칼륨 용액에 중화시킨 뒤, 중화된 생성물을 건조시켜 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH)를 수득하는 단계를 포함하는 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계에서 질산을 첨가하기 전에 상기 용액을 60℃로 승온하는 것인 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계에서, 상기 용매를 증발시키고 진공 오븐에서 건조 시키기 전에 24시간 동안 수소 5 bar 상태에서 환원반응을 더 진행시키는 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide(DPHS)를 수득하는 단계에서, 상기 hexaketocyclohexane을 산소를 제거한 아세트산과 섞고 환류시키는 단계 후에 차가운 물에 부어 침전을 잡고 수거하고, 수거한 용액을 HCl 용액에서 다시 침전을 잡고 재수거하여 불순물을 제거하는 단계를 더 포함하는 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)를 수득하는 단계에서, 상기 실온에서 교반하는 시간은 24시간 동안 진행되는 것인 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 7

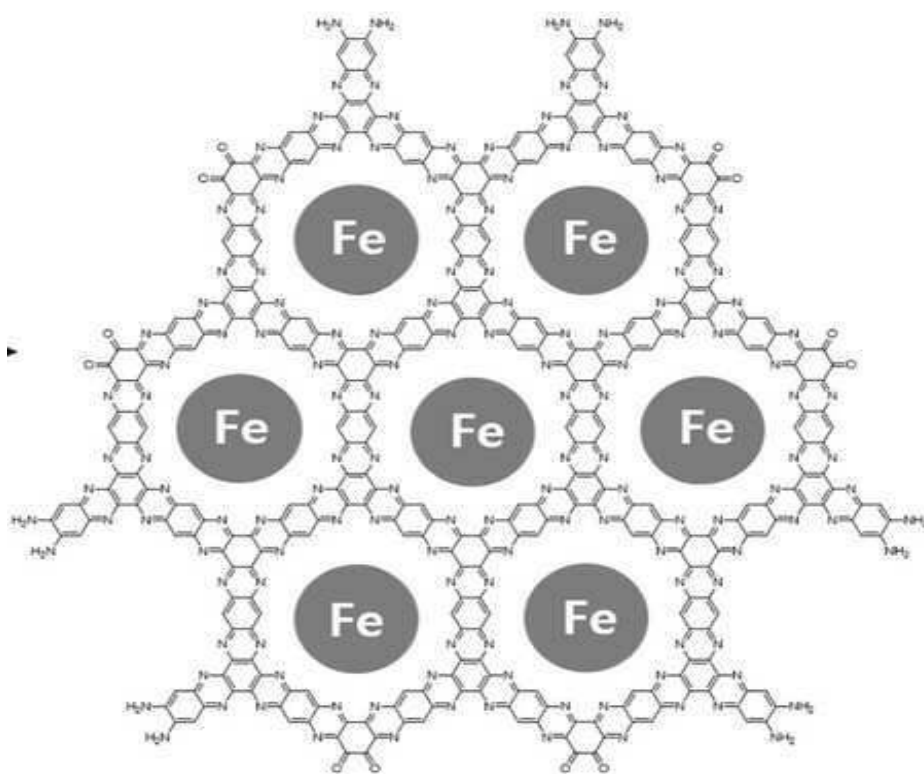
제 2항에 있어서,

상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)를 수득하는 단계에서, 상기 탄산칼륨 용액의 농도는 10wt%인 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체 제조방법.

청구항 8

하기 화학식 3으로 표시되는 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 산소환원용 촉매 복합체,

(화학식 3)



(상기 화학식 3에서 Fe는 철 원자를 나타낸다).

청구항 9

diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH), FeCl_3 과 hexaketocyclohexane octahydrate(HKH $\cdot$ $8\text{H}_2\text{O}$)를 NMP에 녹인 후 분산시키는 단계;

상기 분산액을 1차 환류시키는 단계;

상기 1차 환류시킨 분산액을 증류수에 부어주는 단계;

상기 증류수에 부어준 분산액에 NaBH_4 를 첨가하고 2차 환류시키는 단계;

상기 2차 환류시킨 분산액을 상온으로 냉각 후 증류수에 부어 고체 생성물을 침전시키는 단계;

상기 침전된 고체 생성물을 PTFE 멤브레인을 통하여 진공으로 걸러주는 단계;

상기 걸러진 고체 생성물을 물과 메탄올을 이용하여 Soxhlet 추출 후 동결 건조하는 단계;

상기 동결 건조된 고체 생성물을 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 고체 생성물을 HCl 수용액에서 산화철을 녹인 후 건조하는 단계를 포함하는 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)와 hexaketocyclohexane octahydrate(HKH · 8H₂O)의 몰비는 1:1인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 분산시키는 단계는 아이스 베스에 놓인 삼구 플라스크를 이용하는 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 1차 환류는 175℃에서 8시간 동안 진행하는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 NaBH_4 는 10wt%를 사용하는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 2차 환류는 5시간 동안 진행하는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 15

제 9항에 있어서,

상기 PTFE 멤브레인은 0.45 μm 크기인 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 16

제 9항에 있어서,

상기 분산시키는 단계는 질소 분위기에서 진행하는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 17

제 9항에 있어서,

상기 열처리하는 아르곤 분위기에서 진행되는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

청구항 18

제 9항에 있어서,

상기 열처리시 온도 650°C에서 2시간동안 진행되는 것인 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체 및 이를 이용한 촉매 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 백금 기반 촉매는 연료전지 등 방대한 분야에서 사용되고 있다.
- [0004] 그러나 백금 기반 촉매는 연료 교차(fuel crossover)에 대한 민감성 및 일산화탄소 독성으로 인하여 보존성에 한계가 있을 수 있고, 매우 높은 가격으로 인하여 상기 백금 기반 촉매를 대체할 수 있는 여러가지 연구가 진행되어 왔다.
- [0005] 하지만, 백금 기반 촉매에 관한 현재까지 이루어진 연구들은 모두 현재 상업화에 가장 가까운 백금 촉매를 대체하기 위한 촉매의 제조에 초점이 맞춰져 있었고, 아직까지 백금 촉매가 가지는 다수의 단점을 모두 보완하면서도 높은 촉매 활성을 나타내는 촉매의 개발을 위해서는 더 많은 연구가 필요한 실정이다.
- [0006] 지금까지 개발된 촉매 중 높은 활성을 나타내는 금속 합금 촉매나 다양한 담지체를 포함한 백금 촉매는 백금의 양을 줄였다는 데 의의를 가지고 여전히 백금으로 인해 높은 활성을 보이거나 내구성 및 안정성 문제에서 자유롭지 못하며 상업화를 위해서는 백금의 양을 지금보다 훨씬 적은 양으로 줄여야 한다는 과제를 안고 있다.
- [0007] 하지만, 백금의 양이 줄면 줄수록 그 활성이 급격히 감소하여 이를 해결하기에는 많은 연구가 필요하다.
- [0008] 금속을 기반으로 하는 촉매를 대체할 수 있을 것으로 전망되는 탄소 기반 무금속 촉매는 금속을 완전히 배제함으로써 가격에 대한 경쟁력을 갖추고 내구성과 안정성을 가져 상업화가 되었을 때 수명이 길어 수요가 높을 것으로 예상되나, 백금 촉매에 견줄만한 활성을 나타내기 어렵고 탄소 소재의 특성상 염기 전해질 내에서만 높은 특성을 보이고 실제 상업화 과정에서 필요한 산 전해질 내에서는 그 특성이 좋지 않아 활성을 높이는 연구가 시급하다.
- [0009] 또한, 저가금속을 기반으로 하는 촉매는 백금에 견줄만한 촉매 활성을 보이고 있지만, 여전히 안정성이 좋지 않은 한계를 지니고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0026648호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 종래의 촉매에서 제기되는 상기 제반 단점을 해결하기 위하여 창안된 것으로서, 백금 촉매를 대체할 수 있는 우수한 촉매 활성, 안정성을 지님과 동시에 가격 경쟁력을 갖춘 저가금속 (전이금속 및 준금속) 촉매

제조를 목적으로 한다. 특히, 단단한 다공성 구조를 가질 뿐만 아니라, 열적 안정성 및 전도성이 우수한 다공성 고분자를 담지체로 이용하여 촉매 활성과 내구성의 증대를 해결할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 상기 목적은 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체가 제공됨으로써 달성된다.
- [0015] 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체의 제조방법은 1,2-diaminobenzene을 피리딘 용액 70ml에 녹여 용액을 만들고, 상기 용액에 benzenesulfonyl chloride을 첨가하고 승온한 뒤, 실온으로 냉각 후 물에 붓고 수거하여 에탄올에 재결정하여 N,N'-(1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계, 상기 N,N'-1,2-Bis-(phenylenesulfonamido)benzene을 아세트산에 녹여 용액을 만들고, 질산을 상기 용액에 첨가한 뒤, 실온으로 냉각 후 물에 붓고 수거한 뒤, 아세트산에 재결정하여 N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계, 상기 N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 에틸아세테이트와 Pd/C(Palladium on carbon) 촉매를 넣어 섞은 뒤, 용매를 증발시키고 진공 오븐에서 건조시켜 N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide를 수득하는 단계, 상기 4,5-diamino-1,2-phenylene-dibenzenesulfonamide와 hexaketocyclohexane을 산소를 제거한 아세트산과 섞고 환류시켜 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide(DPHS)를 수득하는 단계 및 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide(DPHS)를 황산에 넣고 실온에서 교반 후, 탄산칼륨 용액에 중화시킨 뒤, 중화된 생성물을 건조시켜 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 다른 목적은 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH), FeCl_3 과 hexaketocyclohexane octahydrate($\text{HKH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)를 NMP에 녹인 후 분산시키는 단계, 상기 분산액을 1차 환류시키는 단계, 상기 1차 환류시킨 분산액을 증류수에 부어주는 단계, 상기 증류수에 부어준 분산액에 NaBH_4 를 첨가하고 2차 환류시키는 단계, 상기 2차 환류시킨 분산액을 상온으로 냉각 후 증류수에 부어 고체 생성물을 침전시키는 단계, 상기 침전된 고체 생성물을 PTFE 멤브레인을 통하여 진공으로 걸러주는 단계, 상기 걸러진 고체 생성물을 물과 메탄올을 이용하여 Soxhlet 추출 후 동결 건조하는 단계, 상기 동결 건조된 고체 생성물을 열처리하는 단계 및 상기 열처리된 고체 생성물을 HCl 수용액에서 산화철을 녹인 후 건조하는 단계를 포함하는 질소 함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체 제조방법이 제공됨으로써 달성될 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 촉매 활성이 좋고, 안정성이 우수한 저가금속 촉매의 대량생산이 가능한 촉매 복합체를 개발할 수 있기 때문에 종래의 비싼 백금 촉매를 대체할 수 있으면서도 사이클 충방전 성능이 우수한 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 엑스레이 광전자 분광법(XPS)에 의한 분석 그래프.
 도 2는 도 1의 그래프의 700~730 eV 영역을 확대한 그래프.
 도 3은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 엑스레이 회절분석(XRD) 그래프.
 도 4는 본 발명에 따른 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 주사 터널링 현미경(TEM) 이미지.
 도 5는 본 발명에 따른 촉매 복합체의 0.1M KOH 수용액의 열처리 온도에 따른 산소환원반응 그래프.
 도 6은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 0.1M KOH 수용액의 열처리 온도에 따른 개시 전압(onset voltage)의 변화 그래프.
 도 7은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 Brunauer Emmett Teller(BET) 비표면적 그래프.
 도 8은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 열처리 전 열중량분석 그래프(공기 분위기).
 도 9는 본 발명에 따른 촉매 복합체의 열처리 전 열중량분석 그래프(질소 분위기).

도 10은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 열중량분석 그래프(공기 분위기).

도 11은 본 발명에 따른 촉매 복합체와 종래의 백금 촉매를 KOH 0.1M 환경에서 10,000회의 사이클 테스트 하여 비교한 그래프.

도 12는 본 발명에 따른 촉매 복합체와 종래의 백금 촉매를 H₂SO₄ 0.5M 환경에서 10,000회의 사이클 테스트 하여 비교한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 명세서에 사용된 용어는 특정 실시 예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0022] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시 예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서에서, 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.

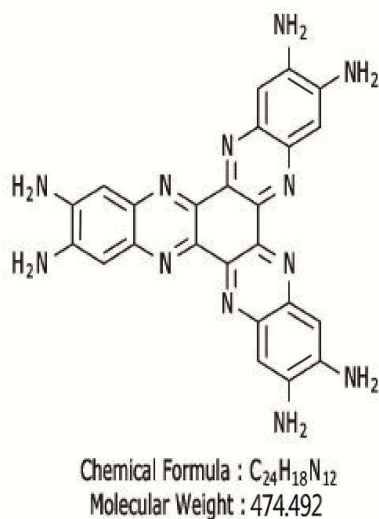
[0023] 이하, 실시 예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시 예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시하는 것은 아니며, 본 발명은 후술하는 특허 청구범위의 기술적 사상의 범위 내에서 정해될 것이다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] DPH(diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine)의 구조

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



[0028]

[0029] 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체는 1,2-diaminobenzene을

출발물질로 하여 N,N'-(1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide, N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide, N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide, diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide (DPHS)등의 중간체를 제조하는 단계를 거쳐 합성할 수 있다.

[0030] 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체는 본 발명의 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0031] 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체는 금속 이온과 잘 결합한다고 알려진 페나진(phenazine) 단위체와 유사한 구조를 포함하는데, 상기 구조에 포함된 질소(N)원자가 철(Fe) 또는 철 분말과의 결합에 도움을 줄 수 있다.

[0032] 또한, 3방향으로 대칭 구조를 갖기 때문에 후술할 hexaketocyclohexane과의 반응 시에 규칙적인 홀이 만들어져 고분자 골격 내에 철 또는 철 분말이 포함될 수 있는 구조를 만들 수 있다.

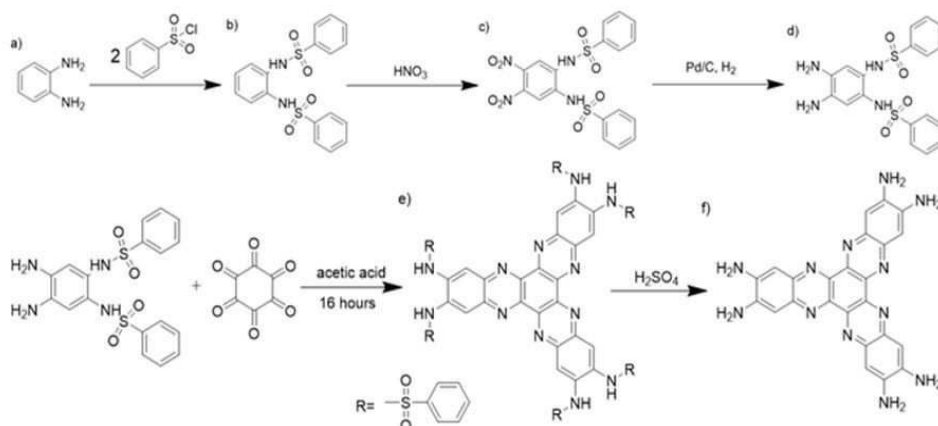
[0034] 이하, 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체의 제조 방법을 설명한다.

[0036] DPH(diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine) 제조방법

[0037] 상기 diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH) 단량체의 합성방법은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0038] 이하, 하기 화학식 2의 각 단계를 상세히 설명한다.

화학식 2



[0039]

[0040] N,N'-(1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide 중간체의 수득[a)→b) 단계]

[0041] 1,2-diaminobezene (20g, 185mmol)을 피리딘 용액 70ml에 녹여 용액을 만든다. benzenesulfonyl chloride (50ml, 400mmol)을 천천히 떨어뜨리며 90℃ ~ 110℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안, 좀 더 바람직하게는 100℃에서 5시간 동안 유지한다. 실온으로 식힌 후 물에 붓고 수거하여 에탄올에 재결정을 한다.

[0043] N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene) dibenzenesulfonamide 중간체의 수득[b)→c) 단계]

[0044] 1,2-Bis-(phenylenesulfonamido)benzene (20g, 51mmol)를 아세트산 160ml에 녹인다. 60℃로 온도를 높인 후 질산 7ml를 천천히 떨어뜨린다. 30분 뒤 실온으로 식힌 후 물에 붓고 수거한다. 수거된 물질은 아세트산에 재결정한다.

[0046] N,N'-(4,5-diamino-1,2-phenylene)dibenzenesulfonamide 중간체의 수득[c)→d) 단계]

[0047] N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenylene) dibenzenesulfonamide (7.2 g, 15mmol)를 에틸아세테이트 100ml 와 Pd/C(Palladium on carbon) 촉매 10mg을 넣어 섞는다. 24시간 동안 수소 5 bar 상태에서 환원반응을 진행시킨

다. 이후, 필터를 하고 용매를 증발시키고 진공 오븐에서 말린다.

[0049] diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide (DPHS) 중간체의 수득 [d)→e) 단계]

[0050] 4,5-diamino-1,2-phenylene-dibenzenesulfonamide (2.10 g, 5.0 mmol, ~3 eq.) 과 hexaketocyclehexane (0.50 g, 1.60mmol)를 산소를 제거한 아세트산 45ml와 섞고 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 차가운 물에 부어 침전을 잡고 수거한다. 작은 불순물을 제거하기 위해 에탄올에 넣어 차콜(charcoal) 처리를 한 뒤 37% HCl 용액으로 침전을 다시 잡아 준다.

[0051] 이때, 차콜(charcoal) 처리란 생성물의 순도를 높이기 위해 용액 내의 불순물을 제거하기 위한 과정으로, 생성물을 녹인 용액에 차콜(charcoal)을 넣고 일시적으로 끓여 불순물을 흡착시키고 셀라이트(celite) 필터에 통과시켜 차콜(charcoal)을 제거시키는 과정을 의미할 수 있다.

[0053] diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexamine (DPH) 의 수득[e)→f) 단계]

[0054] diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexayl-hexabenzenesulfonamide (1.0 g, 0.76mmol)을 95% 황산 22ml에 넣고 24시간 동안 실온에서 교반 시켜준다. 얼음에 부은 뒤 침전을 잡고 필터 한 뒤 다시 탄산칼륨 10% 용액에 중화시켜준다. 중화된 생성물은 산소가 제거된 물로 행귀 주고 수거한 뒤 건조 시켜준다.

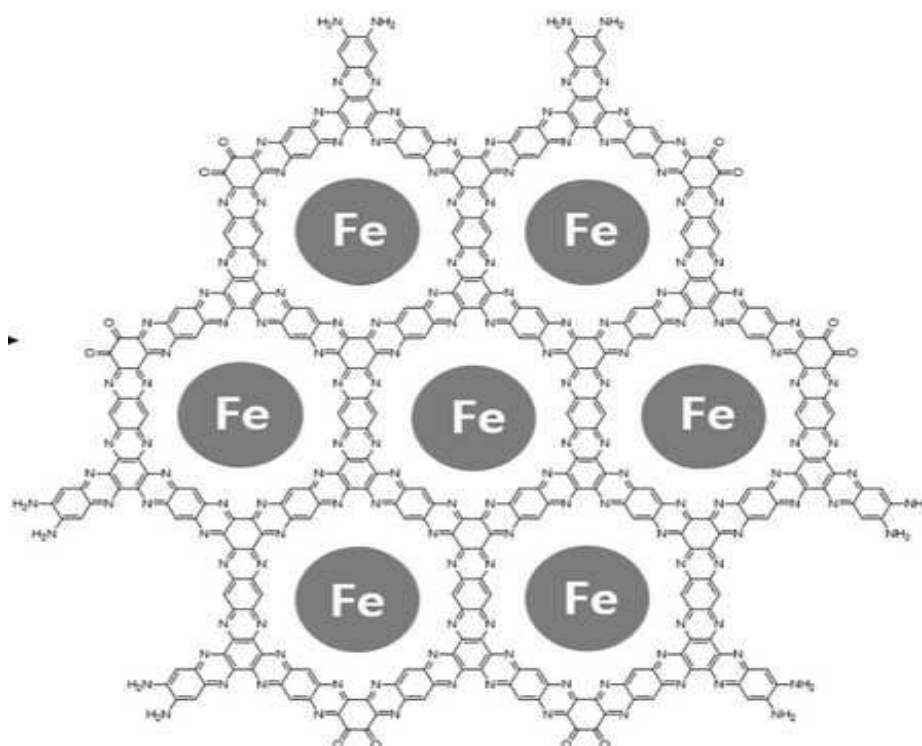
[0056] 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체의 구조

[0057] 본 발명에 따른 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체의 구조는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0058] 하기 화학식 3에서 Fe는 철 원자 또는 철 분말일 수 있으며, 상기 철 원자 또는 철 분말을 둘러싸고 있는 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체와 공유결합되어 있을 수 있다.

[0059] 본 명세서에서는 하기 화학식 3의 구조에서 철 원자 또는 철 분말을 제외한 고분자 부분을 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체로 표현한다.

화학식 3

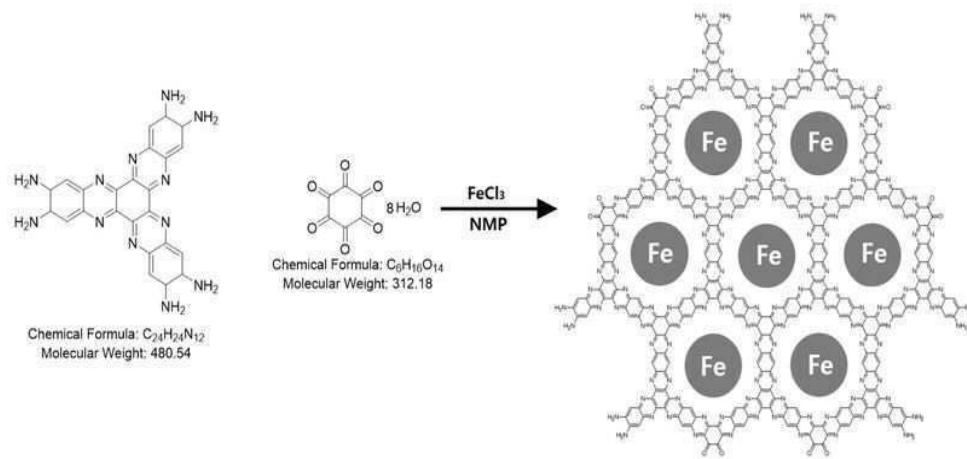


[0060]

[0062] 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하는 촉매 복합체의 제조

[0063] 본 발명에 따른 촉매 복합체의 제조방법은 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

화학식 4



[0065]

[0067] 본 발명에 따른 촉매 복합체를 제조하기 위해서는 우선 아이스 배스에 놓인 삼구 플라스크에 질소 분위기에서 FeCl_3 (1.0g), diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine-2,3,8,9,14,15-hexaamine (DPH, 1.34g, 2.53 mmol)과 hexaketocyclohexane octahydrate (0.79g, 2.53 mmol)을 NMP (80ml)에 녹인 후 분산시킨다. 아이스 배스를 오일배스로 바꾼 후, 175°C 에서 8시간 동안 환류 시킨다. 반응 종료 후 반응물을 실온까지 식힌 후, NaBH_4 (4g, 10wt%)을 넣고 5시간 다시 환류시킨다. 그 후 상온까지 식힌 다음 증류수에 부어 준다. 침전된 검은색 고체 생성물은 모아서 PTFE ($0.45 \mu\text{m}$) 멤브레인을 이용해 진공으로 걸러 준다. 이 물질을 물과 메탄올을 이용하여 속슬렛 추출(S Soxhlet extract) 하고, 동결 건조한다. 건조된 생성물은 아르곤 분위기, 650°C 에서 2시간 동안 열처리하고 3M HCl 수용액에서 산화철을 녹인 후, 다시 건조시켜 촉매 복합체를 제조한다.

[0068] 이때, 속슬렛 추출(S Soxhlet extract)이란 고분자 반응을 마친 후 남아있는 저분자 물질이나 불순물을 제거하기 위해 수행하는 것으로, 고분자 사슬 구조에 결합되지 않은 철 또는 철분말 및 반응시에 반응에 참여하지 못하고 남아있는 단분자 등을 제거할 수 있으며, 용매로는 물 또는 메탄올을 사용하여 끓는점의 차이를 이용하여 수행될 수 있다.

[0070] 촉매 복합체의 분석 방법

[0071] 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA)은 공기 및 질소 대기 분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 열중량 분석기(Q200 Ta Instrument, USA)를 사용하여 수행되었다(도 14 참조). 표면은 마이크로메리틱 ASAP 2504N에서 브루нау어-에메트-텔러식(Brunauer-emmett-Teller; BET)을 사용하여 질소 흡착-탈착 등온선(nitrogen adsorption-desorption isotherms)으로 계산되었다. 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지는 필드 방사 주사 전자 현미경(Nanonova 230 FEI, USA)를 사용하여 측정되었다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)은 X-선 광전자 분광기(Thermo Fisher K-alpha, UK)를 사용하여 수행되었다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 연구는 고 전력X-선 회절기(High power X-Ray Diffractometer D/MAZX 2500V/PC, Cu-K α 방사, 35kV, 20mA, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Rigaku, Japan)를 사용하여 수행되었다. 고 해상도 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)은 JEM-2100F(JEOL, 일본)을 사용하여 200 KeV의 전압 운전 하에서 수행되었다. TEM을 위한 샘플은 정량화 된 다공성 탄소 TEM 그리드에 NMP 분산액을 드랍 캐스팅 하고 80°C 의 오븐에서 건조함으로써 준비되었다. XPS는 씨모 피셔 K-알파 분광계(Thermo fisher K-alpha spectrometer)에 기록되었다. 성분분석은 Thermo scientific Flash 2000으로 수행되었다.

[0072] 사이클릭 볼타모그램(CV) 측정은 퍼텐시오스타트(potentiostat, CHI760C, CH Instrument) 조절된 컴퓨터를 사

용하여 표준 삼-전극 셀에서 수행되었다. 샘플/유리상 탄소(samples/glassy carbon; GC) 전극은 작업 전극(working electrode)으로 사용되었고, 백금 와이어는 상대 전극(counter electrode)로 사용되었으며, Ag/AgCl(2M KCl 채워짐) 전극은 조합 전극(reference electrode)로 사용되었다. 회전 원반 전극(Rotating disk electrode; RDE) 실험은 MSRX 전극 로테이터(Pine Instrument) 및 CHI 70C 퍼텐시오스타트에서 수행되었다. 총 CV 측정을 위하여, KOH (1.0M) 수용성 용액이 전해액으로 사용되었다. N₂ 또는 O₂는 산소-없는(oxygen-free) 또는 산소-포화된 전해질 용액을 얻도록 용액을 약 1시간 정도 기체 주입 과정을 시행하였다. 전처리를 위한 전구체 및 유리상 탄소 전극의 수정은 다음의 과정을 따른다: 작업 전극은 거울 같은 표면을 얻기 위하여 알루미늄 슬러리로 닦여진 후 탈이온수(DI water)로 세척되었으며 공기중에서 건조되었다. 샘플(1mg)은 1mL의 NMP 혼합 용액에 약간의 초음파 처리(sonication)로 용해되었다. 샘플 서스펜션(5 μ l)은 유리상 탄소 전극 위에 피펫으로 옮겨졌고 상온, 진공 조건에서 건조되었다.

[0074] **촉매 복합체의 성분 및 구조 특성 확인**

[0075] 도 1은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 엑스레이 광전자 분광법(XPS)에 의한 분석 그래프이고, 도 2는 도 1의 그래프의 700~730 eV 영역을 확대한 그래프이다.

[0076] 도 1과 도 2를 참조하면, Fe⁰의 peak로 보아 산화된 철이 없다는 것을 알 수 있으며, 파란색 선은 iron carbide의 오비탈 peak임을 알 수 있는데, 본 발명의 촉매 복합체에서는 산화철이 없고, 철과 카본층(고분자 담지체) 간에는 공유결합이 형성된 것을 알 수 있다.

[0078] 도 3은 본 발명에 의한 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 엑스레이 회절분석(XRD) 그래프이고, 도 4는 본 발명에 의한 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 주사 터널링 현미경(TEM) 이미지이다.

[0079] 도 3을 참조하면, 2 θ (degree) 20~30 사이의 peak를 통해 본 발명에 의한 촉매 복합체가 열처리 후 탄소층이 형성된 것을 알 수 있는데, 이는 합성된 2차원 고분자 간에 π - π 상호작용으로 인한 intensity를 의미하며, 도 3의 파란색 선을 통하여 탄화철(iron carbide)의 존재를, 빨간색 선을 통하여 순수한 철의 존재를 알 수 있다.

[0080] 또한, 2 θ (degree) 65 부근의 peak를 통해 순수한 철이 촉매 활성이 뛰어난 것을 알 수 있다. (도 3의 650℃ anneal은 650℃ 어닐(anneal) 진행 후를 의미함)

[0081] 도 4를 참조하면, 본 발명에 의한 촉매 복합체는 중심의 검은색으로 표현되는 철 분말을 탄소 고분자층이 겹겹이 싸고 있는 형상을 볼 수 있는데, 탄소 고분자층이 π - π 상호작용으로 인하여 여러 층으로 쌓여 있는 것으로 판단된다.

[0082] 따라서, 본 발명에 따른 촉매 복합체는 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체를 포함하고 있으며, 상기 질소함유 다공성 2차원 고분자 담지체에 철 원자 또는 철 분말이 공유결합된 형태로 구성될 수 있다.

[0084] **촉매 복합체의 전기화학적 특성 확인**

[0085] 도 5는 본 발명에 의한 촉매 복합체의 0.1M KOH 수용액의 열처리 온도에 따른 산소환원반응 그래프이고, 도 6은 본 발명에 의한 촉매 복합체의 0.1M KOH 수용액의 열처리 온도에 따른 onset 전압의 변화 그래프이다.

[0086] 도 5를 참조하면, 연료전지의 용량에 해당하는 폐곡선의 면적이 650℃에서 가장 큰 것을 알 수 있으며, 도 6을 참조하면 750℃에서 onset 전압이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

[0088] 도 7은 650℃ 열처리 후 Brunauer Emmett Teller(BET) 비표면적 그래프이다.

[0089] 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 촉매 복합체의 비표면적(BET)이 279.38m²/g 이고, 이를 바탕으로 계산하면 평균 기공 크기(지름)은 9.675nm인 것을 알 수 있다.

[0091] 도 8은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 열처리 전 열중량분석 그래프(공기 분위기)이고, 도 9는 본 발명에 따른 촉매 복합체의 열처리 전 열중량분석 그래프(질소 분위기)이며, 도 10은 본 발명에 따른 촉매 복합체의 650℃ 열처리 후 열중량분석 그래프(공기 분위기)이다.

[0092] 도 8 내지 도 10에서 빨간색 선은 질량(weight)을, 파란색 선은 열 흐름(heat flow)을 각각 나타낸다.

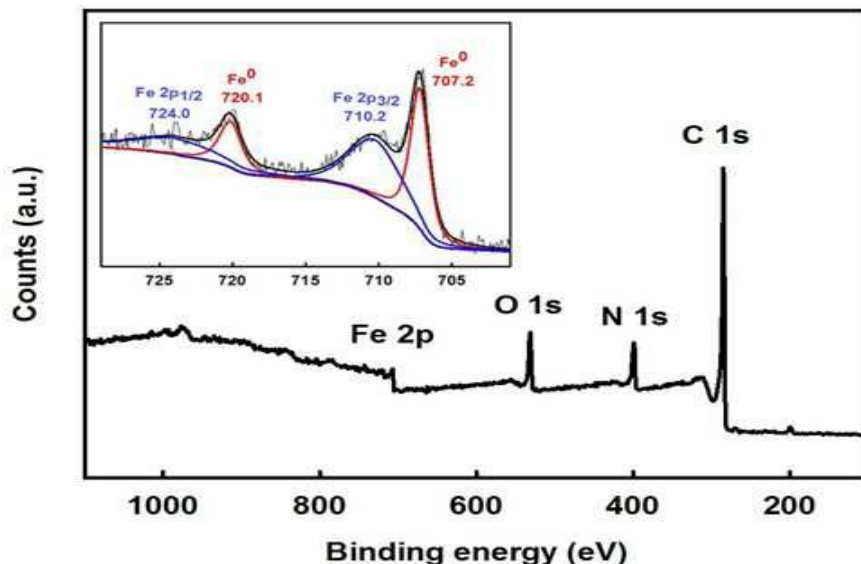
[0093] 도 8 내지 도 10을 참조하면, 도 8의 열처리 전의 철의 함유량은 21.8%로 도 10의 열처리 후의 27.7%에 비해서 낮은 것을 알 수 있는데, 이는 열처리 과정에서 고분자가 일부 소실되어 상대적으로 철의 비율이 높아지는 것을 의미한다.

- [0094] 도 9는 열처리 전 질소 분위기에서 측정한 것으로 공기(air) 상태와 달리 산소가 없기 때문에 물질의 열적 거동을 상세히 살펴볼 수 있으며, 450℃ ~ 650℃ 사이에서 질량의 변화가 관찰되어 상기 온도 대역에서 반응이 일어나는 것을 알 수 있어 열처리 온도의 범위를 설정할 수 있다.
- [0096] 도 11은 본 발명에 따른 촉매 복합체와 종래의 백금 촉매를 KOH 0.1M 환경에서 10,000회의 사이클 테스트 하여 비교한 그래프이고, 도 12는 본 발명에 따른 촉매 복합체와 종래의 백금 촉매를 H₂SO₄ 0.5M 환경에서 10,000회의 사이클 테스트 하여 비교한 그래프이다.
- [0097] 도 11 내지 도 12를 참조하면 본 발명에 따른 촉매 복합체(DPH-HKH-750℃)를 사용한 경우 10,000회의 사이클 테스트(충방전 테스트) 진행 시에도 백금(Pt/C) 촉매를 사용한 경우에 비하여 더 높은 용량을 보여주고 있으며, 특히 황산(H₂SO₄)으로 조성된 산 환경에서(도 12) 백금 촉매를 사용한 경우에 비하여 더욱 향상된 결과를 보여준다.
- [0098] 이는 황산(H₂SO₄)으로 조성된 산 환경에서 백금의 안정성이 낮은 것에 기인한 것으로 판단되며, 본 발명에 따른 촉매 복합체의 안정성이 우수함을 알 수 있다.
- [0100] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한, 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내고 설명하는 것에 불과하며, 본 발명은 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정 가능하다. 기술한 실시예는 본 발명을 실시함에 있어 최선의 상태를 설명하기 위한 것이며, 본 발명과 같은 다른 발명을 이용하는데 당 업계에 알려진 다른 상태로의 실시, 그리고 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서, 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한, 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

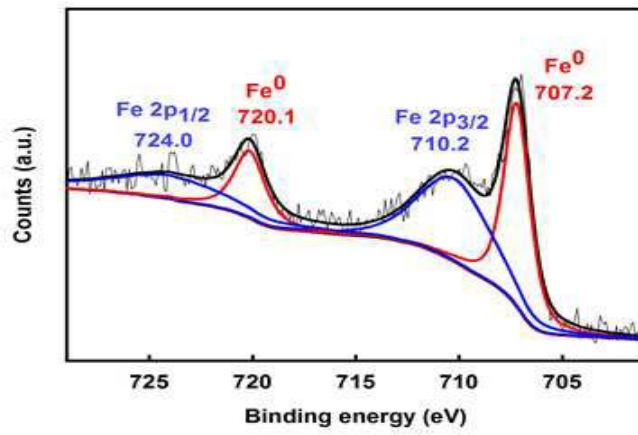
부호의 설명

도면

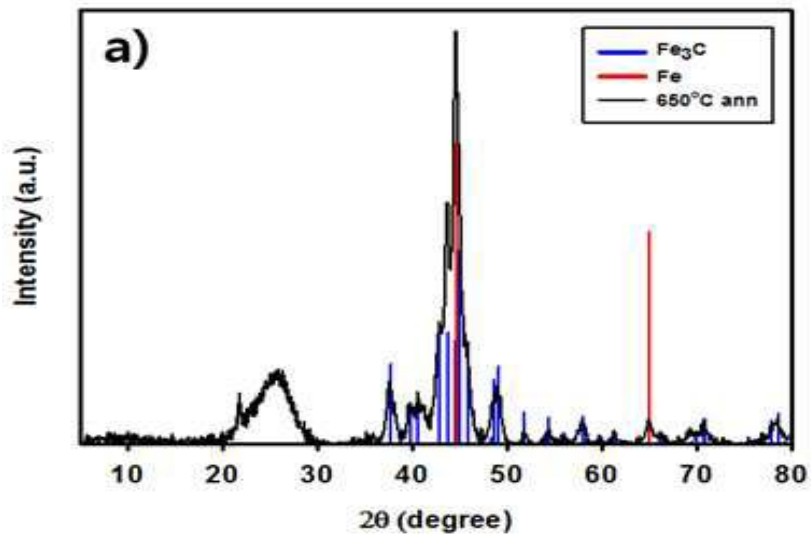
도면1



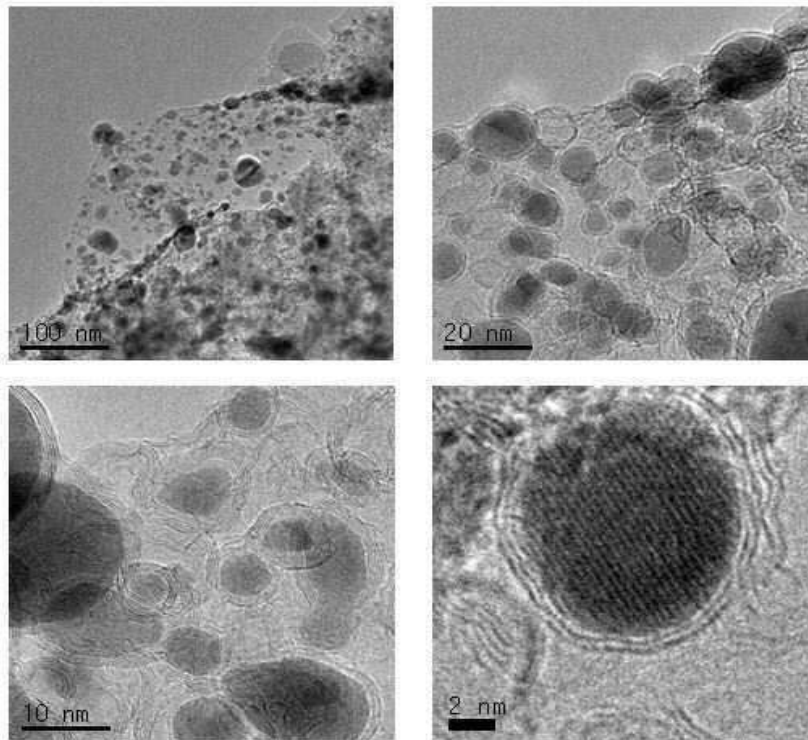
도면2



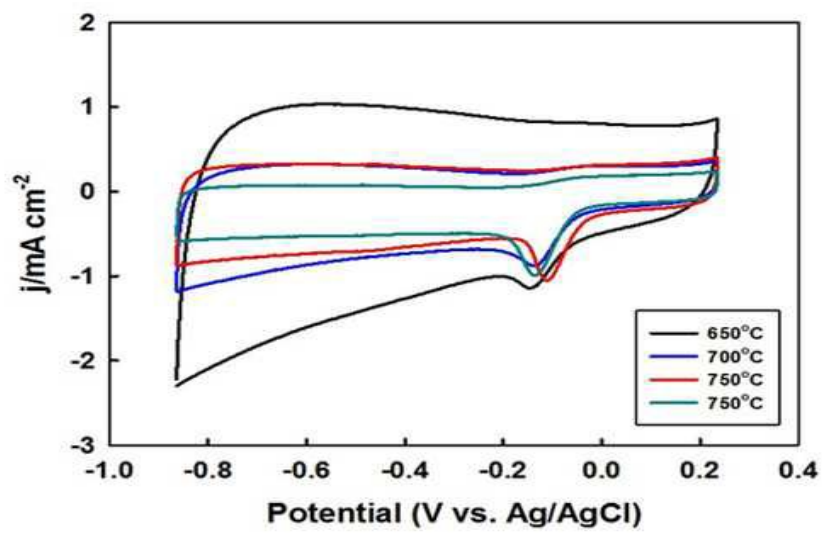
도면3



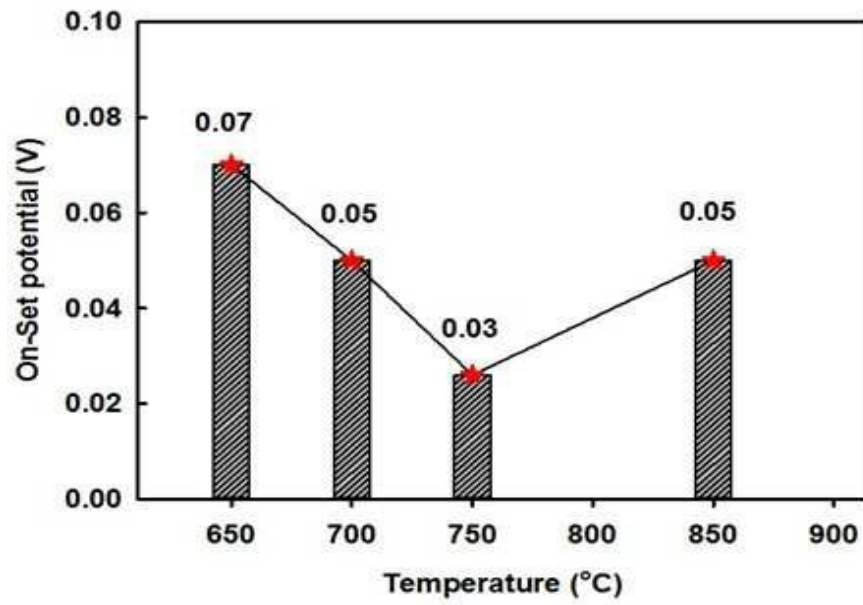
도면4



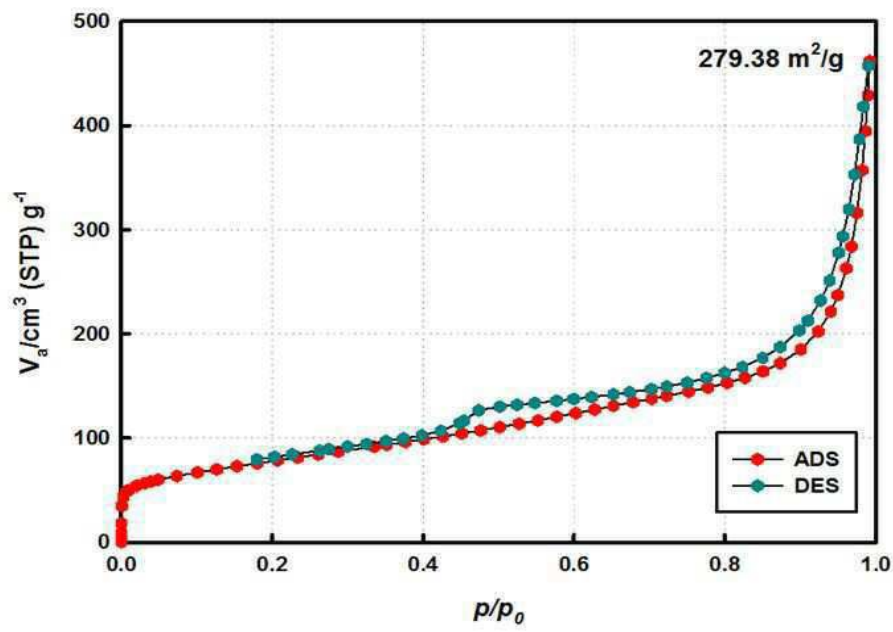
도면5



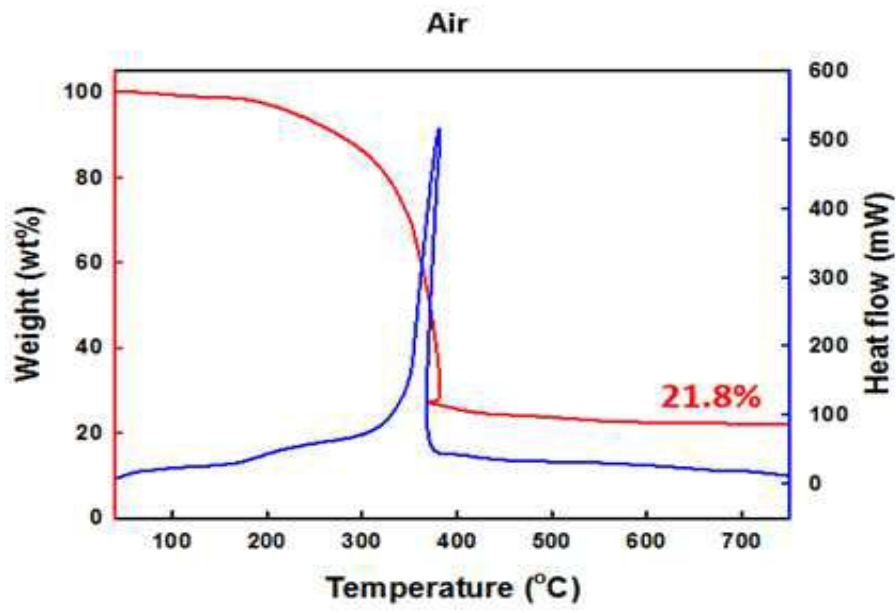
도면6



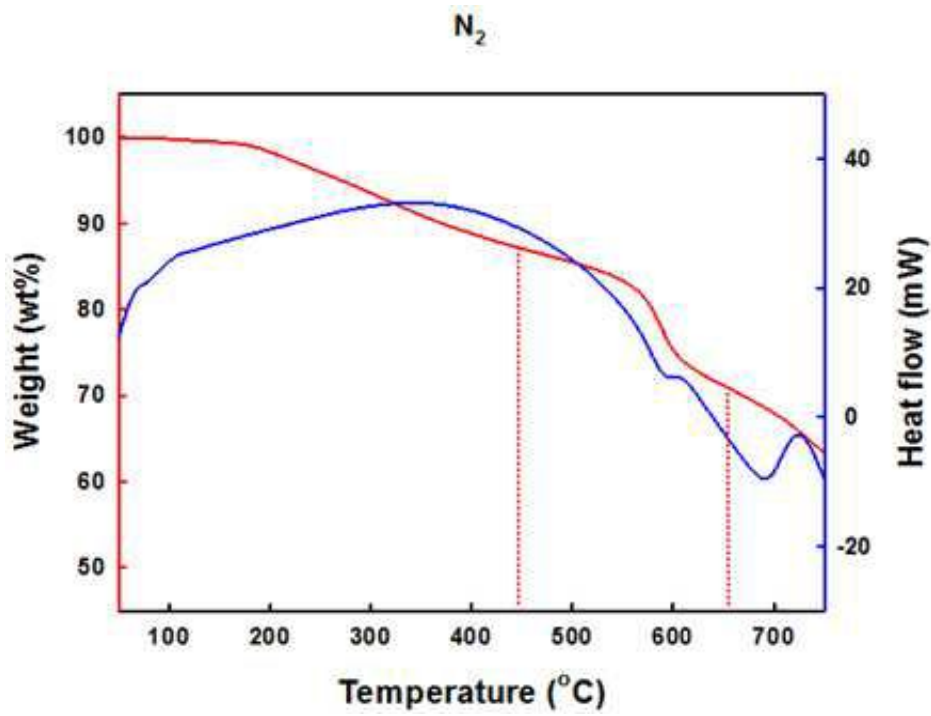
도면7



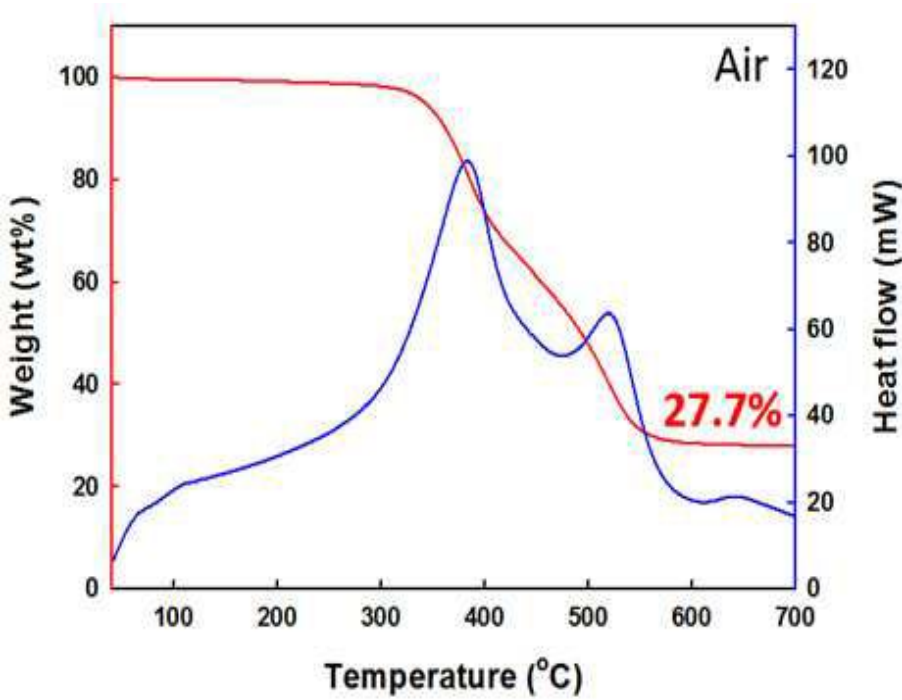
도면8



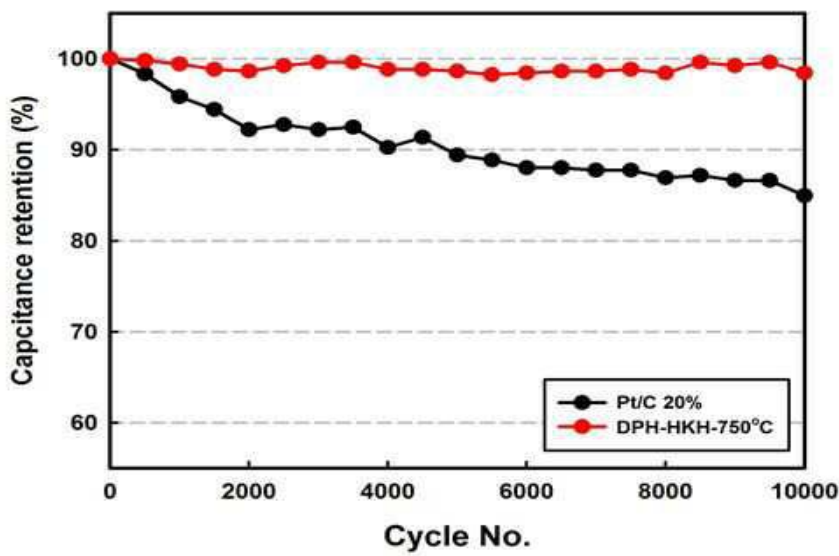
도면9



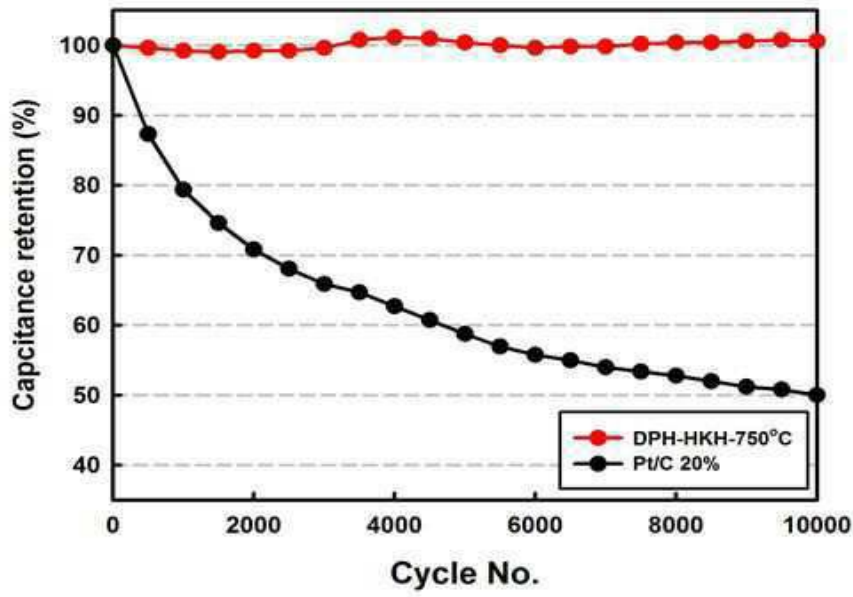
도면10



도면11



도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6, 7

【변경전】

diquinoxalsino[2,3-a:2',3'-c]phenazine- 2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)

【변경후】

diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazine- 2,3,8,9,14,15-hexaamine(DPH)