(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0052957
(43) 공개일자 2021년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 4/8652 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0138635
(22) 출원일자 2019년11월01일
심사청구일자 2019년11월01일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유성종
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호 (수내동, 푸른마을 아파트)
이정희
경기도 남양주시 덕송3로 30, 1203동 609호(별내동, 별가람마을1-2단지)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **금속-질소-탄소 복합체 및 탄소나노튜브를 포함하는 산소환원반응 촉매 및 이의 제조방법**

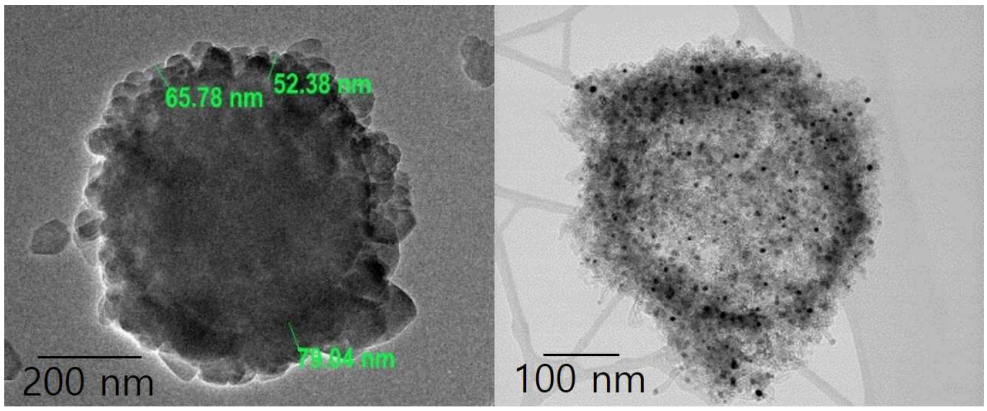
(57) 요 약

본 발명은 금속-질소-탄소 복합체 및 탄소나노튜브를 포함하는 산소환원반응 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 포함한 전극을 구비한 연료전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 산소환원반응 촉매는 산소환원 활성을 나타내는 금속, 질소 및 탄소를 포함하는 조성적인 측면에서의 특징과, 중공 구조를 가지고 있고, 상기 촉매의 표면에 탄소나노튜브가 성장한 형태적인 측면에서의 특징으로 인하여, 우수한 반파전위(half-wave potentials)를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 산소환원반응 촉매는 연료전지의 산소환원전극의 촉매로 적용시 연료전지의 내구성을 현저히 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 산소환원반응 촉매는 생산 단가가 저렴하고 대량으로 수득할 수 있는 장점으로 인하여, 종래 연료전지의 전극 촉매로 사용되던 고가의 백금 촉매를 대체할 수 있어, 가격 경쟁력 측면에서 매우 유리하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/90 (2013.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415164061
과제번호 20163010032040
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명 인산형 연료전지용 대형 분리판 국산화 기술 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 (주)제이앤엘테크
연구기간 2019.06.01 ~ 2019.09.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711111734
과제번호 2019R1A2B5B03004854
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 물리적 증착 방법을 이용한 단일원자 전기화학 촉매 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711093590
과제번호 2018M1A2A2061975
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발사업
연구과제명 고체알칼리막 연료전지용 고출력 고내구성 MEA 및 저가형 비귀금속계 촉매 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2019.04.27 ~ 2020.02.26
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711091142
과제번호 2014R1A5A1009799
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

중공 코어; 산소환원 활성을 나타내는 금속(M), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 복합체로 이루어진 외각 쉘; 및 상기 외각 쉘의 표면으로부터 수직 성장한 복수의 탄소나노튜브;를 포함하는, 산소환원반응 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산소환원 활성을 나타내는 금속이,

코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중공 코어는 평균 직경이 100 내지 400 nm이고, 상기 외각 쉘은 평균 두께가 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 복합체가,

산소환원 활성을 나타내는 금속(M)-질소 함유 유기물을 포함하는 다공성 물질의 탄화 생성물인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 질소 함유 유기물이,

피롤리딘(Pyrrolidine), 피롤린(Pyrroline), 피롤(Pyrrole), 2H-피롤(2H-Pyrrole), 3H-피롤(3H-Pyrrole), 피라졸리딘(Pyrazolidine), 이미다졸리딘(Imidazolidine), 2-피라졸린(2-Pyrazoline), 2-이미다졸린(2-Imidazoline), 1H-이미다졸(1H-Imidazole), 알킬이미다졸(Alkylimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 트리아졸(Triazole), 이소옥사졸(Isoxazole), 옥사졸(Oxazole), 티아졸(Thiazole), 이소티아졸(Isothiazole), 옥사디아졸(Oxadiazole), 옥사트리아졸(Oxatriazole), 디옥사졸(Dioxazole), 옥사졸론(Oxazolone), 옥사티아졸(Oxathiazole), 이미다졸린-2-티온(Imidazoline-2-thione), 티아디아졸(Thiadiazole), 트리아졸(Triazole), 피페리딘(Piperidine), 피리딘(Pyridine), 피리다진(Pyridazine), 피리미딘(Pyrimidine), 피라진(Pyrazine), 피페라진(Piperazine), 트리아진(Triazine), 모르폴린(Morpholine), 티오모르폴린(Thiomorpholine), 인돌(Indole), 이소인돌(Isoindole), 인다졸(Indazole), 벤즈이소옥사졸(Benzisoxazole), 벤조옥사졸(Benzoxazole), 벤즈티아졸(Benzothiazole), 퀴놀린(Quinoline), 이소퀴놀린(Isoquinoline), 신놀린(Cinnoline), 퀴나졸린(Quinazoline), 퀴녹살린(Quinoxaline), 나프티리딘(Naphthyridine), 프탈아진(Phthalazine), 벤조옥사진(Benzoxazine), 벤조아디아진(Benzoadiazine), 프테리딘(Pterdine), 페나진(Phenazine), 페노티아진(Phenothiazine), 페녹사진(Phenoxazine), 및 아크리딘(Acridine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 평균 길이가 10 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 알칼리 조건에서 0.8 내지 0.95 V의 반파전위(half-wave poteintial)을 갖는 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매.

청구항 8

(1) 산소환원 활성을 나타내는 금속염 용액에 열분해성 고분자 용액을 첨가한 후 초음파 처리하여 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액을 제조하는 단계;

(2) 상기 혼합 용액 및 질소 함유 유기물 용액을 반응시켜 코어쉘 구조의 복합체를 얻는 단계; 및

(3) 상기 코어쉘 구조의 복합체를 열처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 (1) 단계에서의 금속염은

상기 산소환원 활성을 나타내는 금속의 염화물, 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 아세트산염 및 포름산염 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 (1) 단계에서의 열분해성 고분자는

폴리비닐아세테이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스타이렌 및 폴리비닐알콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 (2) 단계에서의 질소 함유 유기물은

이미다졸계 화합물인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 (2) 단계에서의 반응은

60 내지 80 ℃의 온도 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 (2) 단계에서의 복합체는

코어가 상기 열분해성 고분자이고, 외각 쉘이 금속-유기 구조체(MOF; metal organic framework)인 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 (3) 단계에서의 열처리는

아르곤, 질소, 암모니아, 수소 및 헬륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 가스 분위기 또는 진공 분위기에서 1 내지 10 ℃/min의 속도로 승온하여, 600 내지 1000 ℃에서 0.5 내지 4 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 (3) 단계 이후에

(4) 상기 열처리된 복합체를 산처리하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응 촉매의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 산소환원반응 촉매를 포함하는 전극; 및 전해질막을 포함하는

연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-질소-탄소 복합체 및 탄소나노튜브를 포함하는 산소환원반응 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 포함한 전극을 구비한 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지는 사용되는 전해질 및 사용되는 연료의 종류에 따라 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 직접 메탄올 연료공급방식(Direct Methanol Fuel Cell:DMFC), 인산 방식(PAFC), 용융탄산염 방식(MCFC), 고체 산화물 방식(SOFC) 등으로 구분 가능하다.

[0003] 고분자 전해질형 연료전지 및 직접메탄올 연료전지는 통상적으로 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)로 구성된다. 연료전지의 애노드에는 연료의 산화를 촉진시키기 위한 촉매층이 구비되어 있으며, 캐소드에는 산화제의 환원을 촉진시키기 위한 촉매층이 구비되어 있다.

[0004] 통상 애노드 및 캐소드의 구성 요소로서 백금(Pt)을 활성 성분으로 하는 촉매가 주로 이용되고 있으나 백금계 촉매는 고가의 귀금속으로 실제 상업적으로 실행 가능한 연료전지의 대량생산을 위해서는 전극 촉매에 사용되는 백금의 요구량은 여전히 많아 시스템의 비용절감이 필요하게 되고 있다. 따라서 백금을 대체하기 위한 비백금계 전극촉매 개발 및 이를 적용하여 높은 전지성능을 나타내는 연료전지를 개발하려는 연구가 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2018-0083848 A

(특허문헌 0002) KR 10-2014-0027106 A

(특허문헌 0003) KR 10-2014985 B

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Hollow ZIF-8 nanoparticles improve the permeability of mixed matrix membranes for CO2/CH4 gas separation, J. Membr. Sci. 2015, 480, 11.

(비특허문헌 0002) Bimetallic Zeolitic Imidazolite Framework Derived Carbon Nanotubes Embedded with Co Nanoparticles for Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst, Advanced Energy Materials 8,9, 2018, 1702048.

(비특허문헌 0003) A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst, Nature Energy 1, 1, 2016, 15006.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 비백금계 촉매이면서 우수한 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR) 활성 및 내구성을 나타내는 연료전지용 산소환원반응 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 중공 코어; 산소환원 활성을 나타내는 금속(M), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 복합체로 이루어진 외각 쉘; 및 상기 외각 쉘의 표면으로부터 수직 성장한 복수의 탄소나노튜브;를 포함하는, 산소환원반응 촉매를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (1) 산소환원 활성을 나타내는 금속염 용액에 열분해성 고분자 용액을 첨가한 후 초음파 처리하여 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 혼합 용액 및 질소 함유 유기물 용액을 반응시켜 코어쉘 구조의 복합체를 얻는 단계; 및 (3) 상기 코어쉘 구조의 복합체를 열처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응 촉매의 제조방법제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 산소환원반응 촉매를 포함하는 전극; 및 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매는 산소환원 활성을 나타내는 금속, 질소 및 탄소를 포함하는 조성적인 측면에서의 특징과, 중공 구조를 가지고 있고, 상기 촉매의 표면에 탄소나노튜브가 성장한 형태적인 측면에서의 특징으로 인하여, 우수한 반파전위(half-wave potentials), 즉 산소환원반응 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 산소환원반응 촉매는 연료전지의 산소환원전극의 촉매로 적용시 연료전지의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0012] 또한, 상기 산소환원반응 촉매는 생산 단가가 저렴하고 대량으로 수득할 수 있는 장점으로 인하여, 종래 연료전지의 전극 촉매로 사용되던 고가의 백금 촉매를 대체할 수 있으며, 가격 경쟁력 측면에서 유리한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 산소환원반응 촉매를 제조하는 과정에서 열처리 전 및 후의 촉매를 비교하여 나타내는 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 산소환원반응 촉매 표면으로부터 성장한 탄소나노튜브를 관찰하기 위한 고배율 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 산소환원반응 촉매 및 상업용 백금 촉매(Pt/C 촉매)의 산소환원반응에 대한 성능을 비교하기 위한 분극곡선 그래프이다.

도 4a는 본 발명의 실시예에서 제조된 산소환원반응 촉매에 대해, 염기성 전해질 용액에서의 반전지 활성과 내구성을 평가한 분극곡선 그래프이다.

도 4b는 상업용 백금 촉매(Pt/C 촉매)에 대해, 염기성 전해질 용액에서의 반전지 활성과 내구성을 평가한 분극곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명의 일 측면은 중공 코어; 산소환원 활성을 나타내는 금속(M), 질소(N) 및 탄소(C)를 포함하는 복합체로 이루어진 외각 쉘; 및 상기 외각 쉘의 표면으로부터 수직 성장한 복수의 탄소나노튜브;를 포함하는, 산소환원반응 촉매에 관한 것이다.

[0016] 상기 산소환원반응 촉매의 평균 입경은 150 내지 650 nm, 바람직하게는 200 내지 600 nm, 더욱 바람직하게는 250 내지 550 nm, 가장 바람직하게는 300 내지 500 nm일 수 있다.

[0017] 상기 평균 입경이 상기 하한치 미만이면 촉매의 안정성이 문제가 생길 수 있고, 상기 상한치를 초과하는 경우 상기 촉매의 비표면적이 감소하여 촉매 반응의 활성이 낮아지는 문제가 생길 수 있다.

[0018] 상기 중공 코어는 평균 직경이 100 내지 400 nm, 바람직하게는 150 내지 350 nm, 더욱 바람직하게는 200 내지 300 nm이고, 상기 외각 쉘은 평균 두께가 20 내지 100 nm, 바람직하게는 40 내지 80 nm, 더욱 바람직하게는 50 내지 70 nm일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 외각 쉘을 이루는 복합체는 산소환원 활성을 나타내는 금속(M)-질소 함유 유기물을 포함하는 다공성 물질을 열처리하여 얻은 탄화 생성물로서, 금속-유기 구조체(MOF; metal organic framework)일 수 있다.

[0020] 상기 산소환원 활성을 나타내는 금속은 코발트(Co), 아연(Zn), 철(Fe), 카드뮴(Cd), 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 구

리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 코발트 및/또는 아연인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 질소 함유 유기물은 질소 함유 고리 화합물로서, 구체적인 예로는 피롤리딘(Pyrrolidine), 피롤린(Pyrroline), 피롤(Pyrrole), 2H-피롤(2H-Pyrrole), 3H-피롤(3H-Pyrrole), 피라졸리딘(Pyrazolidine), 이미다졸리딘(Imidazolidine), 2-피라졸린(2-Pyrazoline), 2-이미다졸린(2-Imidazoline), 1H-이미다졸(1H-Imidazole), 알킬이미다졸(Alkylimidazole), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 트리아졸(Triazole), 이소옥사졸(Isoxazole), 옥사졸(Oxazole), 티아졸(Thiazole), 이소티아졸(Isothiazole), 옥사디아졸(Oxadiazole), 옥사트리아졸(Oxatriazole), 디옥사졸(Dioxazole), 옥사졸론(Oxazolone), 옥사티아졸(Oxathiazole), 이미다졸린-2-티온(Imidazoline-2-thione), 티아디아졸(Thiadiazole), 트리아졸(Triazole), 피페리딘(Piperidine), 피리딘(Pyridine), 피리다진(Pyridazine), 피리미딘(Pyrimidine), 피라진(Pyrazine), 피페라진(Piperazine), 트리아진(Triazine), 모르폴린(Morpholine), 티오모르폴린(Thiomorpholine), 인돌(Indole), 이소인돌(Isoindole), 인다졸(Indazole), 벤즈이소옥사졸(Benzisoxazole), 벤조옥사졸(Benzoxazole), 벤즈티아졸(Benzothiazole), 퀴놀린(Quinoline), 이소퀴놀린(Isoquinoline), 신놀린(Cinnoline), 퀴나졸린(Quinazoline), 퀴녹살린(Quinoxaline), 나프티리딘(Naphthyridine), 프탈아진(Phthalazine), 벤조옥사진(Benzoxazine), 벤조아디아진(Benzoadiazine), 프테리딘(Pterdine), 페나진(Phenazine), 페노티아진(Phenothiazine), 페녹사진(Phenoxazine), 및 아크리딘(Acridine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0022] 상기 질소 함유 유기물은 예를 들어 이미다졸계 화합물일 수 있다.

[0023] 상기 금속(M)-질소 함유 유기물을 포함하는 다공성 물질은 산소 환원 활성 금속(M)-이미다졸레이트계 다공성 물질일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 외각 쉘의 표면으로부터 수직 성장한 복수의 탄소나노튜브는 평균 길이가 10 내지 50 nm일 수 있다.

[0025] 한편, 본 발명의 산소환원반응 촉매는 상기 산소환원 활성을 나타내는 금속 5-10 중량%; 질소 5-10 중량%; 및 탄소 80-90 중량%;를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 산소환원 활성을 나타내는 금속의 함량이 상기 하한치 미만이면 산소환원반응(이하, 'ORR'이라고 기재함)이 가능한 충분한 수의 ORR 활성점을 형성시키는 데에 문제가 있고, 상기 상한치를 초과하면 ORR 반응이 진행되는 동안 상기 금속이 용해되어 촉매의 내구성에 문제가 생길 수 있다.

[0027] 또한, 상기 질소의 함량이 상기 하한치 미만이면 ORR 활성점이 충분하지 못한 문제가 있고, 상기 상한치를 초과하면 ORR 활성에 부정적인 영향을 미치는 N-site를 형성하는 문제가 있을 수 있다.

[0028] 또한, 상기 탄소의 함량이 상기 하한치 미만이면 낮은 전기전도도를 나타내는 문제가 있고, 상기 상한치를 초과하면 적절한 ORR 촉매 활성점을 형성시키는 데에 문제가 있을 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매는 중공 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라, 상기 촉매의 표면에 탄소나노튜브가 성장한 형태적인 측면에서의 특징으로 인하여, 우수한 반파전위(half-wave potentials), 즉 산소환원반응 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 산소환원반응 촉매는 연료전지의 산소환원전극의 촉매로 적용시 연료전지의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매는, 중공 구조를 가짐에 따라 반응물과 생성물인 산소/수소 및 물의 물질전달과 키네틱이 강화될 수 있다. 또한 상기 촉매의 표면에 성장한 탄소나노튜브의 존재는 촉매의 안정성을 더욱 강화할 수 있다.

[0032] 본 발명의 산소환원반응 촉매는 알칼리 조건에서 반파전위(half-wave poteintial)가 0.8 내지 0.95 V, 바람직하게는 0.85 내지 0.9 V인데, 이는 상업용 백금 촉매에 비하여 ORR 활성이 증대된 것임을 구체적인 실험을 통해 확인하였다.

[0034] 또한, 본 발명은 (1) 산소환원 활성을 나타내는 금속염 용액에 열분해성 고분자 용액을 첨가한 후 초음파 처리하여 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액을 제조하는 단계; (2) 상기 혼합 용액 및 질소 함유 유기물 용액을 반응시켜 코어쉘 구조의 복합체를 얻는 단계; 및 (3) 상기 코어쉘 구조의 복합체를 열처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0035] 상기 (1) 단계에서의 금속염 용액 및 (2) 단계에서의 질소 함유 유기물 용액의 용매는 각각 산소환원 활성을 나타내는 금속염과 질소 함유 유기물을 용해하는 것이라면 모두 가능하며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 아세톤, 물, 디에틸포름아미드, 디부틸포름아미드 등일 수 있다.

[0036] 상기 (1) 단계에서의 금속염은 유기 용매에 잘 녹을 수 있는 상기 산소환원 활성을 나타내는 금속의 염화물, 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 아세트산염 및 포름산염 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 (1) 단계에서의 열분해성 고분자는 폴리비닐아세테이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리스타이렌 및 폴리비닐알콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리스타이렌일 수 있다.

[0038] 상기 (2) 단계에서의 질소 함유 유기물은 이미다졸계 화합물일 수 있다.

[0039] 상기 (2) 단계에서의 반응은 60 내지 80 ℃의 온도 범위에서 이루어질 수 있다.

[0040] 상기 (2) 단계에서의 복합체는 코어가 상기 열분해성 고분자이고, 외각 쉘이 금속-유기 구조체(MOF; metal organic framework)일 수 있다.

[0041] 상기 (3) 단계에서의 열처리는 아르곤, 질소, 암모니아, 수소 및 헬륨으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 가스 분위기 또는 진공 분위기에서 1 내지 10 ℃/min, 바람직하게는 1 내지 5 ℃/min, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 ℃/min의 속도로 승온하여, 600 내지 1000 ℃, 바람직하게는 600 내지 800 ℃에서 0.5 내지 4 시간, 바람직하게는 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0042] 상기 가스 분위기는 5 내지 20%, 바람직하게는 5 내지 15%의 수소가 포함된 아르곤 분위기인 것이 바람직하다.

[0043] 상기 열처리 온도가 상기 하한치 미만이면 상기 구조체가 완전히 탄화되지 않는 문제가 있고, 상기 상한치를 초과하면 ORR 활성에 영향을 미치는 적합한 N-moiety를 형성시키는 데에 문제가 생길 수 있다.

[0044] 상기 열처리 시간이 상기 하한치 미만이면 촉매 활성점이 충분히 형성되지 못하는 문제가 있고, 상기 상한치를 초과하면 상기 구조체의 형태가 변형되는 문제가 발생할 수 있다.

[0045] 상기 조건의 열처리로 인해, 상기 금속-유기 구조체가 탄화됨과 동시에 상기 구조체의 코어를 형성하고 있는 열분해성 고분자가 열분해되어 중공 코어를 형성하게 된다. 또한, 상기 조건의 열처리로 인해 상기 금속-유기 구조체의 표면으로부터 복수의 탄소나노튜브가 성장하게 된다. 구체적으로는, 5 내지 20% 수소가 포함된 아르곤 분위기 하에서 상기 조건의 열처리를 하면 아르곤 분위기 하에서 열처리하는 경우에 비해 나노 사이즈의 코발트 금속이 빠르게 형성되며, 이렇게 형성된 코발트 금속은 촉매적 반응으로 탄소나노튜브를 성장시키게 된다.

[0047] 본 발명의 산소환원반응 촉매의 제조방법은 상기 (3) 단계 이후에 (4) 상기 열처리된 복합체를 산처리하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0048] 상기 산처리로 인해, 안정하지 않고 비활성인 여분의 금속 성분을 제거할 수 있게 된다. 여분의 금속 성분은 연료전지 운전 중 녹아나와 연료전지 성능을 감소시키기 때문에 이를 산으로 녹여내는 과정이 필요하다. 상기 산처리 과정은 0.3 내지 0.8 M의 염산, 질산 또는 황산 수용액을 이용하여 75 내지 90 ℃에서 수행하는 것이 바람직한데, 수용액의 농도가 너무 묽거나 처리온도가 너무 낮으면 여분의 금속 성분을 제거하지 못해 연료전지 운전중 성능이 감소하는 문제가 있을 수 있으며, 반대로 농도가 너무 진하거나 처리온도가 너무 높으면 산소환원반응 촉매의 성능이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

[0049] 상술한 산소환원반응 촉매의 제조방법은 제조공정이 간단하고 용이하며 경제성이 높은 방법이다.

[0050] 한편, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 제조방법에 있어서, 산소환원 활성을 나타내는 금속염의 종류, 열분해성 고분자의 종류, 질소 함유 유기물의 종류, 열처리 조건 등을 변화시켜 제조한 각각의 산소환원반응 촉매의 표면을 고배율 TEM을 이용하여 10,000 사이클 진행 전후로 관찰하였다.

[0051] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때에는 촉매 내에 산소환원 활성을 나타내는 금속 입자가 뭉침없이 고르게 담지되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 촉매 표면의 기공수가 더욱 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 촉매를 도포한 전극을 하기 실험예(내구성 평가 실험)와 같은 방법으로 10,000 사이클을 진행한 후에도 균일하고 안정적인 전극 표면 상태를 나타냄을 확인하였다. 즉, 아래 조

건을 모두 만족하는 경우에는 전해액과 상기 촉매를 도포한 전극간의 계면 저항이 감소하여 덴드라이트의 형성이 억제되고, 형성된 소량의 덴드라이트 역시 성장한 수지상이 서로 얽혀있거나 연결되지 않은 구조를 보임을 확인하였다. 이에 따라, 전지의 내구성이 더욱 향상됨을 하기의 실시예를 통해 구체적으로 확인하였다.

[0052] 다만, 아래 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 촉매 내에 산소환원 활성을 나타내는 금속 입자가 일부 뭉쳐져서 담지되는 것을 확인할 수 있었고, 촉매 표면의 기공수는 감소하였다.

[0053] 또한, 지속적인 충방전으로 인해 전극 표면에 덴드라이트가 증가하고, 형성된 덴드라이트도 성장한 수지상이 서로 얽혀있거나 연결된 구조를 가짐으로써 저항 증가가 큰 것을 확인하였다.

[0054] 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 제조방법에 있어서, ① 산소환원 활성을 나타내는 금속염은 코발트염 및 아연염의 혼합물이고, ② 열분해성 고분자는 폴리스타이렌이며, ③ 질소 함유 유기물은 알킬이미다졸이고, ④ 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액을 60 내지 80 ℃에서 5 내지 15분 동안 반응시키는 공정; ⑤ 5 내지 15%의 수소가 포함된 아르곤 분위기하에서 1 내지 5 ℃/min의 속도로 승온하여, 600 내지 800 ℃에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하는 공정; ⑥ 0.3 내지 0.8 M의 염산, 질산 또는 황산 수용액을 이용하여 75 내지 90 ℃에서 산처리하는 공정;을 순차적으로 거치는 것인 산소환원반응 촉매의 제조방법.

[0055] 또한, 본 발명은 상기 산소환원반응 촉매를 포함하는 전극; 및 전해질막을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0056] 상기 연료전지는 본 발명의 산소환원반응 촉매를 채용하여 장기 운전 또는 고온 작동을 하더라도 전극 촉매의 활성이 양호하게 유지된다.

[0057] 상기 연료전지는 노트북, 휴대용 전자기기, 자동차, 버스 등을 포함하는 이동용 및 가정용 연료전지일 수 있다.

[0059] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허 청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0060] **<실시예>**

[0061] **실시예. 산소환원반응 촉매(h_CoNC/CNT)의 제조**

[0062] (1) ① 0.134g의 $Zn(NO_3)_2 \circ 6H_2O$와 0.044g의 $Co(NO_3)_2 \circ 6H_2O$을 12 mL의 메탄올에 용해시켜 금속염 용액을 제조하였다. ② 그리고, 상기 금속염 용액에 10 wt%의 폴리스타이렌 용액(용매; Deionized water) 0.75 mL를 첨가한 후 초음파 처리하여 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액을 제조하였다.

[0063] (2) ① 0.497g의 2-methylimidazole을 12 mL의 메탄올에 용해시켜 질소 함유 유기물 용액을 제조하였다. ② 그리고, 상기 (1)에서 제조한 금속염 및 열분해성 고분자의 혼합 용액에 상기 질소 함유 유기물 용액을 첨가한 후 1분 동안 교반하였다. 이후, 교반한 혼합 용액을 70 ℃에서 10분 동안 반응시킨 후 원심분리하여 보라색의 침전물을 수득하였다. ③ 상기 수득한 침전물을 메탄올로 세척한 후 60 ℃의 진공오븐에서 건조하여 코어쉘 구조의 복합체(이종금속 MOF)를 얻었다(도 1a 참조).

[0064] (3) 상기 코어쉘 구조의 복합체(이종금속 MOF) 0.2 g을 10%의 수소가 포함된 아르곤 분위기하에서 2 ℃/min의 속도로 승온하여, 700 ℃에서 2 시간 동안 열처리함으로써 탄화와 함께 상기 복합체(이종금속 MOF)의 코어를 형성하고 있는 열분해성 고분자(폴리스타이렌)가 열분해되도록 하였다. 또한, 이 과정에서 상기 복합체의 표면으로부터 복수의 탄소나노튜브가 성장하였다.

[0065] (4) ① 상기 열처리에 의해 얻은 생성물을 0.5 M의 황산 용액에 넣어 12 시간 동안 교반하여 산처리함으로써, 안정하지 않고 비활성인 여분의 코발트 및 아연을 상기 생성물로부터 제거하였다. ② 이후, 상기 산처리한 생성물을 에탄올로 세척한 후 60 ℃의 진공오븐에서 12 시간 동안 건조하여, 탄소나노튜브가 성장한 중공 구조의 코발트-질소-탄소 촉매(h_CoNC/CNT)를 얻었다(도 1b 및 도 2 참조).

[0066] **비교예. 상업용 백금 촉매의 준비**

[0067] 상업용 탄소-담지 백금 촉매(Pt/C)(Johnson Matthey Co, HISPEC 3000)를 준비하였다.

[0068] **실험예 1. 촉매의 구조 및 형상 분석**

[0069] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 산소환원반응 촉매를 제조하는 과정에서 열처리 전 및 후의 촉매를 비교하여 나타내는 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

[0070] 도 1b를 참조하면, 실시예의 촉매는 코어쉘 형태로서 100 내지 600 nm 크기의 중공 코어, 및 두께가 20 내지 100 nm인 외각 쉘을 가진 것을 확인할 수 있다. 도 1b에서, 코발트는 짙은 음영으로 표시되어 있고, 크기는 약 5 내지 10 nm이다.

[0071] 도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 산소환원반응 촉매 표면으로부터 성장한 탄소나노튜브를 관찰하기 위한 고배율 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

[0072] 도 2를 참조하면, 실시예의 촉매는 상기 촉매의 외각 쉘의 표면으로부터 수직 방향으로 성장한, 길이가 10 내지 50 nm인 복수의 탄소나노튜브가 존재함을 확인할 수 있다. 도 2에서, 탄소나노튜브는 빨간색, 코발트는 노란색으로 표시하였으며, 이 탄소나노튜브는 코발트로부터 성장한 것으로 보인다.

[0073] **실험예 2. 전기화학적 활성(산소환원반응, ORR) 평가**

[0074] 촉매의 전기화학적 활성 평가는 회전 원판 전극(RDE; Rotating disk electrode) 3 전극 셀에서 수행하였다.

[0075] 실시예에서 제조된 10 mg 산소환원반응 촉매를 800 ㎕의 IPA 용액 및 60 ㎕의 나피온 용액(5 중량% 용액)에서 초음파를 이용하여 분산하여 촉매 잉크를 제조하였다. 제조된 촉매 잉크 20 ㎕를 마이크로피펫을 이용하여 유리카본 회전 디스크 전극(RDE, 0.196 ㎠) 상에 옮겨놓고, 건조시켜 알코올을 증발시켰다. 비교예의 촉매의 잉크 제조 또한 동일한 방법에 따라 제조하였고, 다만 잉크 5 ㎕를 사용하였다.

[0076] 기준 전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 상대 전극으로는 백금선을 사용하였다.

[0077] 전해질은 0.1 M KOH 용액을 사용하였고, 이 전해질 용액에 산소를 지속적으로 공급해주어 산소를 포화시킨 후에 상온에서 산소환원반응(ORR) 성능을 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 상기 산소환원반응 성능은 회전원판 전극 방법에 따라 평가하였다. 산소환원반응은 0.05-1.05 V(vs. RHE)의 측정범위에서 스캔(스캔속도: 5 mV/sec)하여 실시하였고, 1600 rpm으로 전극을 회전시키며 분극곡선을 얻었다(도 3).

[0078] 도 3을 살펴보면, 실시예의 촉매는 비교예의 촉매에 비해 반파전위(half-wave potentials)가 더욱 높은 것으로 나타나, 산소환원반응 활성이 매우 우수한 촉매임을 구체적으로 확인하였다.

[0079] 이러한 결과는 실시예에 따른 촉매가 저가의 연료전지용 산소환원반응 촉매의 소재로서 적용 가능함을 보여준다.

[0080] **실험예 3. 내구성 평가**

[0081] 실시예 및 비교예의 촉매에 대해 열화가속실험을 통해 전기화학적 활성을 평가하였다. 구체적으로는, 실험예 및 비교예의 촉매를 이용하여 제조된 연료전지의 5000 사이클 전후의 산소환원반응 성능의 변화, 즉 반파전위의 변화를 측정하여 내구성을 평가하였다.

[0082] 상기 산소환원반응 성능은 실험예 2와 동일한 방법으로 평가하되, 회전원판전극을 회전하지 않고, 산소환원반응은 0.6 V-1.0 V(vs. RHE)의 측정범위에서 스캔(스캔속도: 0.1 mV/sec)하여 실시하여 분극곡선을 얻었다.

[0083] 도 4a는 본 발명의 실시예에서 제조된 산소환원반응 촉매에 대해, 반전지 활성과 염기성 전해질 용액에서의 내구성을 평가하기 위한 분극곡선 그래프이다.

[0084] 도 4b는 상업용 백금 촉매(Pt/C 촉매)에 대해, 반전지 활성과 염기성 전해질 용액에서의 내구성을 평가하기 위한 분극곡선 그래프이다.

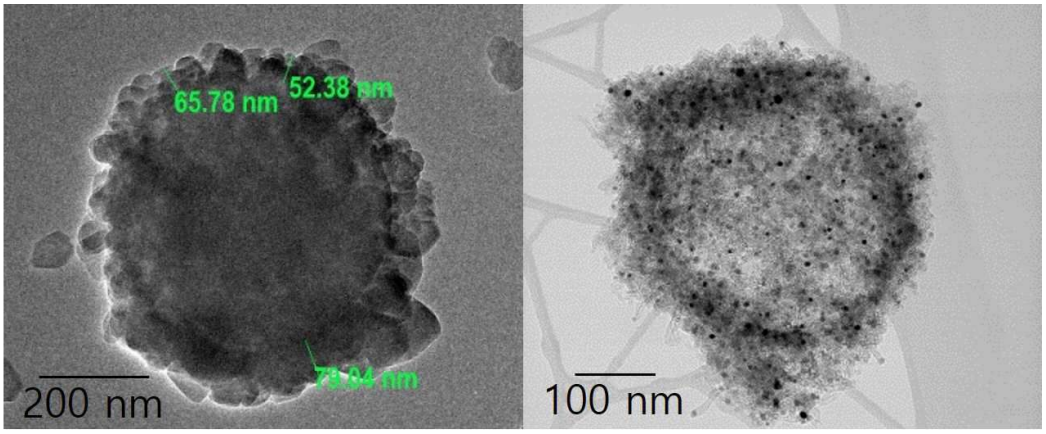
[0085] 상기 도 4에서 볼 수 있듯이, 0.6 V-1.0 V 범위에서 5,000 사이클 후, 회전 원판 전극에 도포된 촉매의 내구성을 시험한 결과, 비교예의 백금 촉매에서는 반파전위의 변화가 25 mV인 것으로 나타난 반면, 본 발명의 실시예에서 제조된 촉매에서는 2.5 mV에 불과하였다.

[0086] 이러한 결과는 실시예에 따른 촉매의 비교예의 촉매에 비해 현저히 우수한 내구성을 가지는 것을 의미한다.

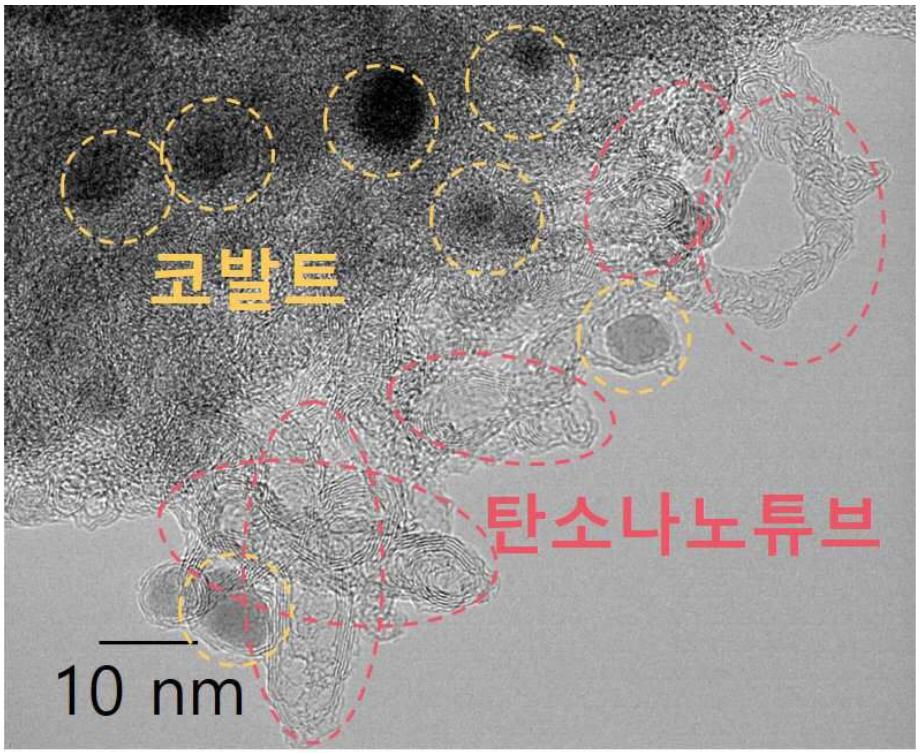
[0087] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한, 첨부된 청구범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

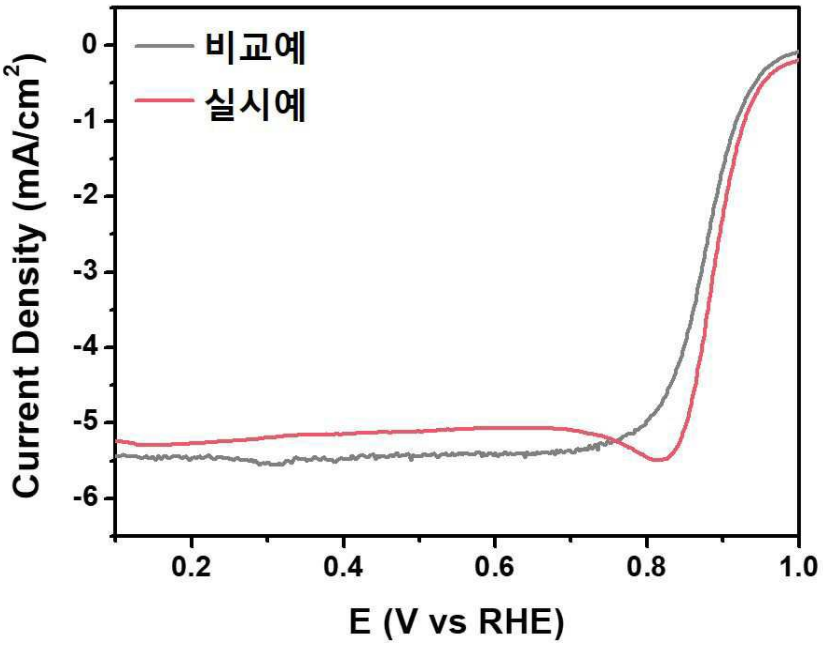
도면1



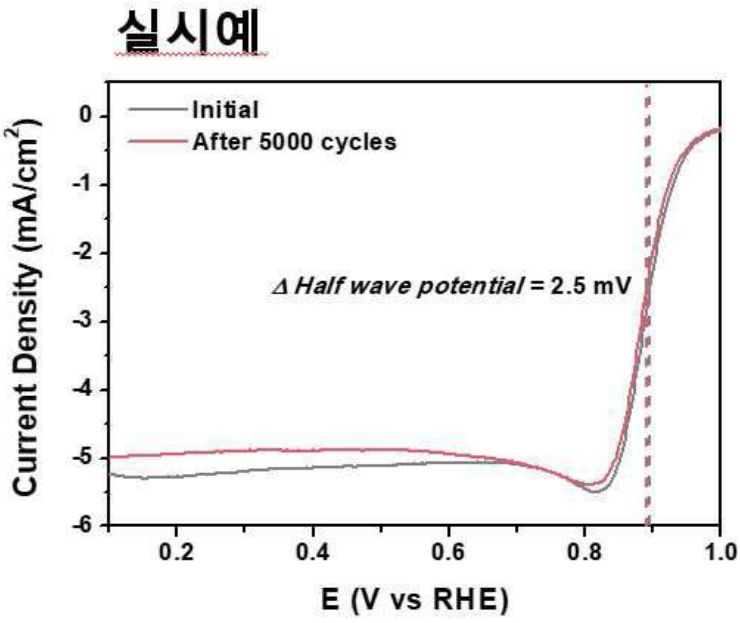
도면2



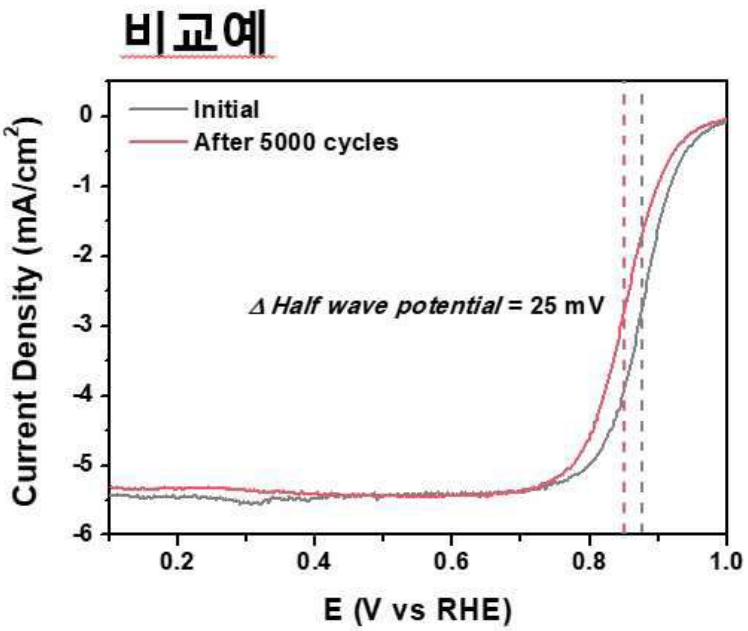
도면3


비교예
실시예
Current Density (mA/cm^2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
E (V vs RHE)

도면4a


실시예
Initial
After 5000 cycles
Δ Half wave potential = 2.5 mV
Current Density (mA/cm^2)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
E (V vs RHE)

도면4b


비교예
Initial
After 5000 cycles
Δ Half wave potential = 25 mV
Current Density (mA/cm^2)
E (V vs RHE)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0