

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0086080

(43) 공개일자 2020년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 27/24 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 27/24 (2013.01)

B01J 35/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0002254

(22) 출원일자 2019년01월08일

심사청구일자 2019년01월08일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박성진

서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호

박길수

경기도 고양시 일산동구 약산길 10-17 (중산동, 주산다세대) 102호

(74) 대리인

이원희

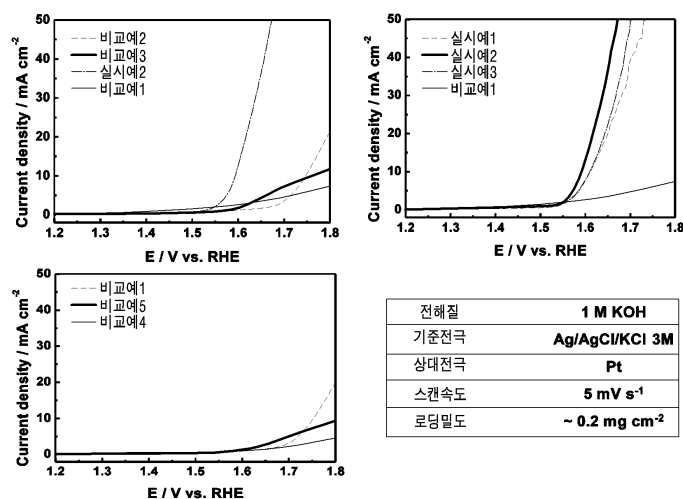
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매 및 이의 제조방법은 제공한다. 본 발명에 따르면, 본 발명의 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매는 종래의 산소발생반응 촉매보다 저가이면서 효율이 현저히 향상된 산소발생반응 촉매로, 연료전지용 전극 및 연료전지에 적용될 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법은 빠르고 간단한 방법으로 효율이 현저히 향상된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도4a



(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C25B 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065807

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 [Ezbaro] 가시광선 응답 광촉매 응용이 가능한 비금속계 다차원 탄소, 질소 교대배열 소재
개발 연구

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매는 니켈 전구체와 철 전구체가 질화탄소 전구체의 질량 대비 각각 철 전구체는 5 내지 20 질량%, 니켈 전구체는 5 내지 20 질량%로 함유되어 제조되는 것을 특징으로 하는 산소발생반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 질화탄소는 흑연계 질화탄소(graphitic carbon nitride, g-C₃N₄)인 것을 특징으로 하는 산소발생반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 층상구조 및 다공성을 갖는 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매.

청구항 5

니켈 전구체, 철 전구체, 질화탄소 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 니켈 전구체 및 철 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 각각 철 전구체는 5 내지 20 질량%, 니켈 전구체는 5 내지 20 질량%로 함유되는 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 니켈 전구체는 $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 철 전구체는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 질화탄소 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아놀(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-striazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide, DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 에탄올, 아세톤 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 이들의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 단계 2의 가열은 500 내지 600 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산소발생반응 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항의 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지구 온난화에 대처하고 화석연료의 사용을 대체해 지속 가능한 친환경 에너지를 개발하기 위해 연료전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 종래 연료전지분야에서 산소환원반응을 촉진시키기 위하여 백금(Pt)을 기반으로 하는 촉매들이 사용되었다. 그러나 상기 백금은 매장량에 한계가 있을 뿐만 아니라 값이 매우 비싸고 연료전지에 사용시, 시간이 지나면 불순물에 의해 활성이 저하되는 단점으로 인해 산소환원반응에 대한 촉매로써 상용화시키는 데 어려움이 있다.

[0005] 따라서, 상기와 같은 문제들을 해결하기 위하여, 산소환원반응의 촉매로 전극에 사용되는 백금 사용량을 줄이거나 백금을 사용하지 않는 비백금 산소환원반응의 촉매에 대한 연구가 수행되고 있다. 그 중 백금을 전혀 사용하지 않는 산소환원반응의 촉매로는 흑연과 같은 탄소물질 등에 대한 연구가 수행되고 있다.

[0007] 예를 들면, 산소환원반응의 촉매로서 질소를 대량으로 도핑시킨 탄소물질로는 질소가 도핑된 탄소나노튜브와 질소가 도핑된 다공성 흑연이 연구되고 있다. 상기 물질들은 전기화학적 촉매로서 우수한 성능을 나타내며, 내구성이 우수하고, 환경친화적일 뿐 아니라 백금을 기반으로 한 산소환원반응의 촉매보다 값이 매우 저렴하다는 장점이 있다.

[0008]

[0009] 한편, 연료전지의 촉매로서 사용될 수 있는 질소를 포함하는 탄소물질로서, 질화탄소(Carbon Nitride, C_3N_4)에

대한 관심이 증폭되고 있다. 상기 질화탄소(C_3N_4)는 탄소와 질소가 교대로 배열되면서 육각형 고리가 2차원으로 펼쳐진 구조를 갖는 물질로서, 이론상 다이아몬드보다 더 큰 강도를 가지는 소재로 알려져 있으며, 다이아몬드를 대체할 물질로서 많은 연구자로부터 연구되어 왔다. 이 과정에서 질소를 많이 함유한 유기 화합물이 좋은 산화력과 더불어 높은 열적 안정성 등의 특성을 나타내는 것이 발견되어, 최근에는 질화탄소(C_3N_4)가 내마모성이 요구되는 각종 부품류뿐만 아니라 전자방출재료, 변환 밴드갭 반도체재료 등 그 응용범위가 매우 다양할 수 있음이 보고되고 있고 연료전지의 촉매용으로도 검토되고 있다.

[0011] 이와 관련된 종래의 기술로, 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호에서는 질화탄소($g-C_3N_4$)의 제조방법을 기재하고 있으며, 상세하게는 10^{-1} 내지 10^{-9} mmHg 압력하에서 최대 850 °C, 상온간의 온도구배 하에서 비금속성 로다나이드를 열분해하여 탄소와 질소의 몰비가 3:4인 흑연계 질화탄소($g-C_3N_4$)를 제조하는 방법이 개시하고 있다. 그러나 상기 방법은 거의 진공상태에 가까운 환경에서 수행되어야 하며, 촉매 활성이 나타나지만 효율이 낮다는 문제점이 있다.

[0013] 이에, 최근에는 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4)와의 복합체를 형성시키는 방법들이 연구되고 있는 실정이다. 그중 그래피틱 질화탄소(graphitic Carbon Nitride, $g-C_3N_4$)는 sp^2 C-N 결합이 층층이 쌓인 구조로 매우 안정한 삼차원 구조를 하고 있다. 이러한 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)는 낮은 밴드갭 (2.7eV) 과 높은 열적 안정성(약 600 °C) 및 촉매활성을 가져 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0015] 특히, 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)는 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 나노 크기의 금속 산화물이 증착할 수 있는 효율적인 주형으로 작용할 수 있으며, 금속과의 나노 복합화 시 각종 장치의 에너지 저장 소재(리튬 이온 2차 전지, 수소저장 연료전지, 슈퍼커패시터), 가스 센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성이 있다. 이에 따라 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)를 제조하기 위한 연구 및 촉매활성 효율을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0017] 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 공개특허 제10-2013-0134797호에서는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법 및 이에 의해 제조되는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체를 기재하고 있으며, 상세하게는 그라파이트 옥사이드를 용매 하에서 박리하여 그래핀 옥사이드 분산용액을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 분산용액에 시안아마이드(cyanamide)를 첨가하여 100 ~ 150 °C에서 환류시키는 단계(단계 2)를 포함하는 질화탄소(C_3N_4)-그래핀 복합체 제조방법을 기재하고 있다.

[0019] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2012-0028457호에서는 질화탄소(C_3N_4)와 전도성 탄소 지지체를 포함하는 고분자 전해질 연료전지용 캐소드 촉매 제조방법, 고분자 연료전지용 촉매, 고분자 연료전지용 전극 및 고분자 연료전지를 기재하고 있으며, 상세하게는 표면에 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)를 분산시켜 형성한 전도성 탄소 지지체로 이루어진 촉매의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 촉매를 기재하고 있다.

[0021] 하지만, 상기 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$)가 종래의 질화탄소($g-C_3N_4$)보다 높은 촉매 효율을 나타내지만 그 정도가 작아, 백금을 대체하고 상용화하기 위해서는 보다 높은 촉매 효율이 필요한 실정이다.

[0023] 한편, 연료전지의 통상의 운전영역에서, 연료전지의 촉매는 용해-재증착에 의한 오스왈트 라이페닝(Ostwald-ripening)과 입자이동(migration)으로 인하여 촉매 유효표면적이 감소하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 문제

점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 내구성 향상연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 해결방법의 하나가 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 활성 물질의 적용이다. 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이며, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 촉매 부식을 방지할 수 있다.

[0025] 종래의 산소발생반응(OER) 활성 물질은 Ru, RuO₂ 및 IrO₂ 등이 있으며, 그 중 가장 널리 알려진 산소발생반응(OER) 물질인 루테튬(Ru)은 연료전지 조건인 산성 분위기에 취약함으로 용출되는 현상을 나타내고 또한, 고가라는 문제점이 있다.

[0027] 따라서, 본 발명자들은 저가로 제조될 수 있으면서 촉매효율이 향상된 산소발생반응(OER) 활성촉매로서 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소(Ni-C₃N₄)를 포함하는 산소발생반응용 촉매 및 이의 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0029] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제10-2009-7000330호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2013-0134797호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2012-0028457호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0030] 본 발명의 목적은 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0032] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0033] 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은

[0036] 니켈 전구체, 철 전구체, 질화탄소 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0038] 나아가 본 발명은

[0039] 상기의 산소발생반응 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극을 제공한다.

- [0041] 더 나아가 본 발명은
- [0042] 상기 연료 전지용 전극을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매는 종래의 산소발생반응용 촉매보다 저가이면서 효율이 현저히 향상된 산소발생반응용 촉매로, 연료전지용 전극 및 연료전지에 적용될 수 있는 장점이 있다.
- [0045] 또한, 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 제조방법은 빠르고 간단한 방법으로 효율이 현저히 향상된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매의 TEM 사진이고,
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 촉매의 성분맵핑 사진이고,
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매의 BET 데이터를 보여주는 그래프이고,
- 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매의 산소발생반응 효율을 보여주는 그래프이고,
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 촉매의 내구성을 보여주는 그래프이고, 및
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 촉매의 재현성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 본 발명의 명세서에서 '흑연계 질화탄소'와 '그래피틱 질화탄소'는 동일한 의미로 사용된다.
- [0050] 본 발명은
- [0051] 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제공한다.
- [0053] 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매로서, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 촉매 부식을 방지할 수 있다.
- [0054] 종래의 산소발생반응(OER) 활성 물질은 Ru, RuO₂ 및 IrO₂ 등이 있으나, 상기 물질이 고가라 제조 단가가 높은 문제점이 있다. 그 중 가장 널리 알려진 산소발생반응(OER) 물질인 루테튬(Ru)은 고가이면서 또한, 연료전지 조건인 산성 분위기에 취약하여 용출되는 현상을 나타나는 문제점이 있다.
- [0055] 반면, 본 발명의 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매는 저가로 제조될 수 있으며 산소발생반응에 활성이 우수한 장점이 있다.
- [0057] 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소는 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소 전구체를 함께 가열하는 방법을 통해 제조될 수 있다. 즉, 질화탄소(C₃N₄)에는 상당히 많은 질소 원자가 존재하는데, 상기 질소에는 최외각 전자가 5개이며, 이중 3개는 결합에 참여하지만, 2개는 결합에 참여하지 않는 고립 전자쌍으로 존재하게 되어 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소(C₃N₄) 전구체를 함께 가열했을 때 질소의 고립전자쌍이 니켈원소 및 철원소와 결합해 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소가 형성될 수 있다.

- [0059] 이때, 상기 촉매는 니켈 전구체와 철 전구체가 질화탄소 전구체의 질량 대비 각각 철 전구체는 5 내지 20 질량%, 니켈 전구체는 5 내지 20 질량%로 함유되어 제조되는 것이 바람직하다. 상기 비율이 하한 미만인 경우에는 니켈과 철의 도핑에 따른 효과가 미미한 문제점이 있고, 상기 비율이 상한을 초과하는 경우에는 촉매의 다공성 구조가 무너져 산소발생반응 촉매로서의 활성이 오히려 떨어지는 문제점이 있다.
- [0061] 상기 촉매에 포함되는 질화탄소는 흑연계 질화탄소일 수 있다. 흑연계 질화탄소는 매우 안정한 3차원 구조를 가지고, 낮은 밴드갭 (2.7eV) 과 높은 열적 안정성(약 600 ℃) 및 촉매활성을 갖는 장점이 있어, 산소발생반응 촉매 물질로 바람직하다.
- [0063] 상기 니켈 전구체는 $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하는 것이 에탄올과 같은 수용액에 잘 녹기때문에 바람직하고, 상기 철 전구체는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하는 것이 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 S의 원소가 남아있지만, Cl을 포함하고 있는 전구체는 C_3N_4 복합체를 만들 때 불순물이 없기때문에 바람직하며, 상기 질화탄소(C_3N_4) 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아놀(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-s-triazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide, DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 다른 전구체의 비해 수득률이 비교적 높기 때문에 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매는 저가로 제조될 수 있어, 종래의 Ru, RuO_2 및 IrO_2 등의 값비싼 촉매물질을 대신하여 연료전지용 산소발생반응 촉매로 사용될 수 있는 장점이 있다.
- [0067] 또한, 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매는 다공성 및 층상구조를 가지며, 종래의 그래피틱 질화탄소($\text{g-C}_3\text{N}_4$)보다 낮은 과전압을 가짐으로써 산소발생반응 촉매로서 더욱 향상된 촉매 활성을 나타내어, 상기 산소발생반응 촉매를 연료전지에 사용시, 안정성 및 성능이 우수한 연료전지를 저가로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0069] 또한, 본 발명은
- [0070] 니켈 전구체, 철 전구체, 질화탄소 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0071] 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매를 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0073] 이하, 본 발명에 따른 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0075] 본 발명에 따른 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응 촉매의 제조방법에 있어, 단계 1은 니켈 전구체, 철 전구체, 질화탄소(carbon nitride, C_3N_4) 전구체 및 용매를 혼합한 후 상기 용매를 기화시켜 혼합분말을 제조하는 단계이다.

- [0077] 상기 단계 1은 상기 니켈 전구체, 철 전구체, 질화탄소(C_3N_4) 전구체 및 용매를 충분히 혼합한 후 용매를 기화시킴으로써 상기 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소 전구체 물질이 혼합된 혼합분말을 제조하기 위한 것이다.
- [0079] 이때, 상기 니켈 전구체 및 철 전구체가 상기 질화탄소 전구체의 질량 대비 각각 철 전구체는 5 내지 20 질량%, 니켈 전구체는 5 내지 20 질량%로 함유되는 것이 바람직하다.
- [0080] 상기 비율이 하한 미만인 경우에는 니켈과 철의 도핑에 따른 효과가 미미한 문제점이 있고, 상기 비율이 상한을 초과하는 경우에는 촉매의 다공성 구조가 무너져 산소발생반응용 촉매로서의 활성이 오히려 떨어지는 문제점이 있다.
- [0082] 상기 니켈 전구체는 $Cl_2Ni \cdot 6H_2O$ 을 사용하는 것이 에탄올과 같은 수용액에 잘 녹기때문에 바람직하고, 상기 철 전구체는 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 을 사용하는 것이 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 경우 S의 원소가 남아있지만, Cl을 포함하고 있는 전구체는 C_3N_4 복합체를 만들 때 불순물이 없기때문에 바람직하며, 상기 질화탄소(C_3N_4) 전구체는 우레아, 멜라민(2-amino-4,6-dichlorotriazine), 염화시아놀(cyanuric chloride), 시안아미드화칼슘(calcium cyanamide), 나트륨아미드(sodium amide), 멜렘(2,5,8-triamino-tri-s-triazine), 시안아미드(cyanamide), 다이시안다이아마이드(dicyandiamide, DCDA) 및 이들의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 다른 전구체의 비해 수득률이 비교적 높기 때문에 바람직하다.
- [0084] 또한, 상기 용매는 에탄올, 아세톤 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용되는 것이 바람직하나 이에 제한된 것은 아니며, 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 용해할 수 있고 100℃ 이하의 비교적 저온에서 용매를 건조제거할 수 있는 물질이면 어느 것이나 사용될 수 있다.
- [0086] 상기 용매의 기화는 60 내지 150 ℃의 온도로 가열하는 방법을 통해 수행될 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 상기 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체가 산화되지 않으면서 상기 용매가 적절한 속도로 기화될 수 있는 적절한 다른 방법이 사용될 수 있다.
- [0088] 본 발명에 따른 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 제조방법에 있어, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합분말을 질소 분위기에서 가열하여 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하는 단계이다.
- [0090] 상기 단계 2는 상기 혼합분말의 축합반응에 의해 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소분말을 형성하기 위한 것이다.
- [0091] 이를 위해, 상기 단계 2의 가열은 500 내지 600 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약 상기 가열이 500 ℃ 미만의 온도에서 수행될 경우, 질화탄소의 기본 단위인 멜렘(melem)이 형성되는 과정이 보여질 뿐 단계적 축합반응에 의한 고도로 규칙 배열된 구조를 가지며 질소 및 철이 풍부한 질화탄소가 제조되지 않는 문제점이 발생될 수 있고, 600 ℃를 초과하는 온도에서 수행될 경우, 상기 질화탄소의 구조가 붕괴되어 질소 및 철의 비율이 현저하게 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0093] 한편, 상기 단계 2의 가열은 질소 분위기에서 수행하는 것이 바람직하며, 이는 예를 들어, 열처리 장비인 튜브 퍼니스(tube furnace)에 혼합분말을 넣고, 질소가 흐르도록 한 후 가열하는 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0095] 상기 가열을 통해, 질소의 고립전자쌍이 니켈원소 및 철원소와 결합해 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소가 형성된다. 즉, 질화탄소(C_3N_4)에는 상당히 많은 질소 원자가 존재하는데, 상기 질소에는 최외각 전자가 5개이며, 이중

3개는 결합에 참여하지만, 2개는 결합에 참여하지 않는 고립 전자쌍으로 존재하게 되어 니켈 전구체, 철 전구체 및 질화탄소(C_3N_4) 전구체를 함께 가열했을 때 질소의 고립전자쌍이 니켈원소 및 철원소와 결합해 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소가 형성된다.

- [0097] 본 발명의 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 제조방법은 상기 단계 2 이후 상기 단계 2에서 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 회수하는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0099] 상기 단계 2 이후 형성된 생성물에는 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 이외의 불순물로서 반응하지 않은 전구체 및 용매가 포함될 수 있으며, 상기 생성물로부터 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매만을 회수하기 위한 것이다.
- [0101] 이때, 상기 회수는 상기 단계 2의 생성물을 상온으로 서서히 냉각한 후, 여과, 세척 및 건조하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0102] 예를 들어 상기 회수는 상기 생성물을 당 업계에서 사용되는 통상의 여과방법으로 여과한 후 에탄올(Ethanol)을 사용하여 세척하고 공기 중 예비건조한 후 진공 조건에서 최종 건조시키는 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0103] 하지만, 상기 회수방법이 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 변성 및 산화되지 않으면서 다른 불순물로부터 분리할 수 있는 다른 적절한 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0105] 나아가, 본 발명은
- [0106] 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극을 제공한다.
- [0108] 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 포함하는 연료 전지용 전극은 산소발생반응 활성이 우수한 촉매를 포함함으로써, 연료전지용 전극의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0110] 산소발생반응(OER) 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이며, 연료전지 전극 내에 산소발생반응(OER) 촉매 존재 시, 연료전지의 시동 및 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 산화환원반응 촉매의 부식을 방지할 수 있어, 촉매 성능이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.
- [0111] 즉, 종래의 연료전지의 산화환원반응 촉매는 용해-재증착에 의한 오스왈트 라이페닝(Ostwald-ripening)과 입자 이동(migration)으로 인하여 촉매 유효표면적이 감소하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 문제점이 발생하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 내구성 향상 연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 해결방법의 하나가 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 활성 물질의 적용이며, 이를 통해, 연료전지의 산화환원반응 촉매의 성능 저하 문제를 방지하여 연료전지의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0113] 또한, 종래의 Ru, RuO_2 및 IrO_2 을 산소발생반응용 촉매로 포함하는 연료 전지용 전극보다 저가로 제조될 수 있는 장점이 있다.
- [0115] 더 나아가, 본 발명은
- [0116] 상기 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 포함하는 연료전지를 제공한다.

- [0118] 상기 연료전지는 산소발생반응 활성이 우수한 촉매를 포함함으로써, 내구성이 더욱 향상된 연료전지이다.
- [0119] 또한, 종래의 Ru, RuO₂ 및 IrO₂을 산소발생반응용 촉매로 포함하는 연료전지보다 저가로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0121] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0122] 단, 하기 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0124] <실시예 1>
- [0125] 니켈 및 철 전구체를 각각 50 mg 사용한 촉매의 제조
- [0126] 다음과 같은 단계를 통해 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소(Ni-C₃N₄)를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0127] 단계 1: Cl₂Ni 6H₂O 50 mg, FeCl₂ 4H₂O 50 mg, 멜라민 1 g 및 에탄올 10 ml를 80 °C의 온도에서 혼합한 후 에탄올이 기화시켜 멜라민 대비 Cl₂Ni 6H₂O 5 질량%, FeCl₂ 4H₂O 5 질량%가 함유된 혼합분말을 제조하였다.
- [0128] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합분말을 퍼니스(furnace)에 넣고 520 °C 온도에서 약 4시간 동안 가열하여 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소(Ni/Fe/CN)를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 가열은 10 °C/min 속도 및 질소 분위기에서 수행하였다.
- [0130] <실시예 2>
- [0131] 니켈 및 철 전구체를 각각 100 mg 사용한 촉매의 제조
- [0132] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 니켈 전구체 및 철 전구체를 각각 100 mg 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0134] <실시예 3>
- [0135] 니켈 및 철 전구체를 각각 200 mg 사용한 촉매의 제조
- [0136] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1의 니켈 전구체 및 철 전구체를 각각 200 mg 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0138] <비교예 1>
- [0139] 흑연계 질화탄소 촉매의 제조
- [0140] 상기 실시예 1에서 상기 단계 1에서 니켈 전구체 및 철 전구체를 포함하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 그래피틱(graphitic) 질화탄소(g-C₃N₄)를 포함하는 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0142] <비교예 2>
- [0143] 니켈 전구체 100 mg을 사용한 촉매의 제조
- [0144] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 철 전구체는 사용하지 않고, 니켈 전구체 100 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.

- [0146] <비교예 3>
- [0147] 철 전구체 100 mg을 사용한 촉매의 제조
- [0148] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 니켈 전구체는 사용하지 않고, 철 전구체 100 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0150] <비교예 4>
- [0151] 니켈 전구체 200 mg을 사용한 촉매의 제조
- [0152] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 철 전구체는 사용하지 않고, 니켈 전구체 200 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0154] <비교예 5>
- [0155] 철 전구체 200 mg을 사용한 촉매의 제조
- [0156] 상기 실시예 1의 상기 단계 1에서 니켈 전구체는 사용하지 않고, 철 전구체 200 mg을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산소발생반응용 촉매를 제조하였다.
- [0158] <실험예 1> 투과전자현미경(SEM) 분석
- [0159] 본 발명에 따라 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 형상을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.
- [0161] 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 및 비교예 1의 촉매를 투과전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0163] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 모두 층상구조 및 다공성, 즉, 그래피틱(graphitic) 질화탄소($g-C_3N_4$) 구조를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0165] 이를 통해, 본 발명의 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매는 그래피틱 질화탄소($g-C_3N_4$) 구조로 인해 낮은 밴드갭, 높은 열적 안정성 및 촉매활성을 가질 것으로 예상해 볼 수 있고, 또한 다공성(porous) 구조로 인해 촉매 활성이 우수할 것으로 예상해 볼 수 있다.
- [0167] <실험예 2> 성분 맵핑 분석
- [0168] 본 발명에 따라 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 구성성분들을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.
- [0170] 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 촉매에 대하여 TEM을 통한 Mapping의 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 실제로 제조된 촉매에 철과 니켈이 질화탄소와 함께 존재한다는 것을 확인할 수 있다.
- [0172] <실험예 3> XPS, BET 표면적 분석

[0173] 서로 다른 촉매의 구성원소와 표면적에 대하여 XPS와 BET를 이용한 실험을 수행하였고, 그 결과를 이하의 표 1에 나타내었다. 이때 사용한 장비는 angle-resolved XPS instrument (Theta Probe AR-XPS, Thermo Fisher Scientific, U.K.) equipped with an MXR1 Gun 400-mm 15 keV spectrometer이다.

[0174] [표 1]

XPS at %

At%	g-C ₃ N ₄	Ni/Fe/CN-50	Ni/Fe/CN-100	Ni/Fe/CN-200	Fe/CN-100	Ni/CN-100
C1s	49.44	41.67	42.92	43.57	41.72	45.83
N1s	48.44	48.44	44.04	41.17	44.31	47.87
O1s	1.74	7	8.9	10.89	11.53	3.59
Ni2p3		1.77	2.6	2.53	-	2.71
Fe2p3		1.12	1.54	1.85	2.43	-

BET surface area

	g-C ₃ N ₄	Fe/CN-100	Ni/CN-100	Ni/Fe/CN-50	Ni/Fe/CN-100	Ni/Fe/CN-200
Surface area (m ² /g)	11.4361	11.8397	13.6666	10.9979	25.3657	70.7618
Pore size (Å)	244.524	195.579	274.039	302.756	242.878	248.744

[0175]

[0176] 상기 표 1에 따르면, XPS를 통하여 기존의 질화탄소체에 금속의 양이 증가한 것으로 보여진다. 또한, 메탈전극체의 포함된 C1이 포함이 안되어있는 것을 알 수 있다. Ni/CN-100, Fe/CN-100, Ni/Fe/CN-50의 경우 표면적이 비슷하지만, 촉매의 활성이 우수한 것을 확인 할 수 있다. 또한 Ni/Fe/CN-50, Ni/Fe/CN-100, Ni/Fe/CN-200에서는 표면적이 증가하지만, 촉매의 활성은 Ni/Fe/CN-100에서 가장 좋은 것을 확인 할 수 있다. 따라서, 구조체가 유지되는 상태에서 표면적이 증가하면 촉매의 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0178] <실험예 4> BET 분석

[0179] 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매의 구조를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0181] 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 촉매에 대하여 표면적과 기공 크기를 확인하는 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 이때 표면적과 기공 크기는 Tristar ASAP 2020 (Micromeritics, USA) 장비를 이용한 BrunauereEmmetteTeller (BET) 분석을 통하여 확인하였고, N₂ 가스를 사용하여 분석이 수행되었다. 도 3에 따르면, 본 발명의 촉매는 메조포어(mesopore)의 구조를 갖고 있으며, 니켈과 철의 양이 일정 수준 높아짐에 따라 표면적인 증가하고, 해당 성분들의 함량이 모폴로지에 영향을 준다는 것을 알 수 있다, 다만, 니켈과 철의 함량이 지나치게 많아지는 경우 구조가 무너진다는 것을 확인할 수 있다.

[0183] <실험예 5> 산소발생반응(OER) 촉매 활성 분석

[0184] 본 발명에 따라 제조된 니켈 및 철이 도핑된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 활성을 확인하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0186] 촉매전극 제조

[0187] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에 의해 제조된 질화탄소를 포함하는 산소발생반응용 촉매 각각을 100 μ L의 아이소프로판올, 384 μ L의 물, 20 μ L의 나피온을 포함한 용매에 약 촉매 2mg씩 넣어 충분히 분산시켜 촉매 용액을 제조하였다.

[0188] 상기 촉매용액을 작업전극에 5 μ L씩 2번 로딩하여 79.58 μ g/cm² 만큼 올려 건조시켜 각각에 대한 촉매전극을 형성하였다. 상기 작업전극은 3 mm의 유리질 탄소(glassy carbon)의 회전 전극(rotation disk electrode, RDE 전극)을 사용하였다.

[0190] 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER) 활성 평가

[0191] 상기 촉매전극, Ag/AgCl/KCl 3M의 기준 전극 및 백금선(Pt wire)의 상대 전극과 함께 1 몰의 수산화칼륨(KOH) 전해액에 담근 후 전극의 회전속도를 1600 rpm로 고정된 후 1.2 V 에서 1.8 V까지 5m V/s의 속도로 스캔하여 전류-전위값을 측정하여 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. 이때, 도 4a 및 도 4b의 그래프에서의 개시 전위(on set potential) 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[0192] 산소발생반응용 촉매의 활성은 개시 전위(on set potential)이 작을수록, 전류밀도가 클수록 효율이 좋다고 볼 수 있다.

표 2

	개시전위값(onset potential)(V vs. RHE)
비교예 2	1.76
비교예 3	1.75
비교예 4	1.80
비교예 5	1.75
실시예 1	1.63
실시예 2	1.56
실시예 3	1.61

[0195] 상기 표 2 및 도 4a, 도 4b에 나타난 바와 같이, 니켈 및 철의 도핑 함량이 많은 질화탄소를 포함하는 산소발생 반응용 촉매일수록, 개시 전위(on set potential)값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, 도 4a, 도 4b의 타펠 기울기(tafel slope)에서 나타난 바와 같이, 반응속도를 알 수 있으며, 이를 통해, 낮은 값을 나타낼수록 반응이 빠르게 일어날 수 있음을 알 수 있다.

[0197] <실험예 6> 전극의 내구성 확인

[0198] 본 발명에 따른 촉매를 포함하는 전극의 내구성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0200] 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 촉매를 포함하는 전극을 상기 실험예 5와 같이 제조하고, 이에 대하여 초기 상태 및 1000 사이클 이후의 상태에 대하여 상기 실험예 5와 동일한 방법으로 산소발생반응 활성평가를 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 본 발명의 촉매를 포함하는 전극은 1000 사이클 이후에도 초기와 동일한 활성을 보이고 있어 내구성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

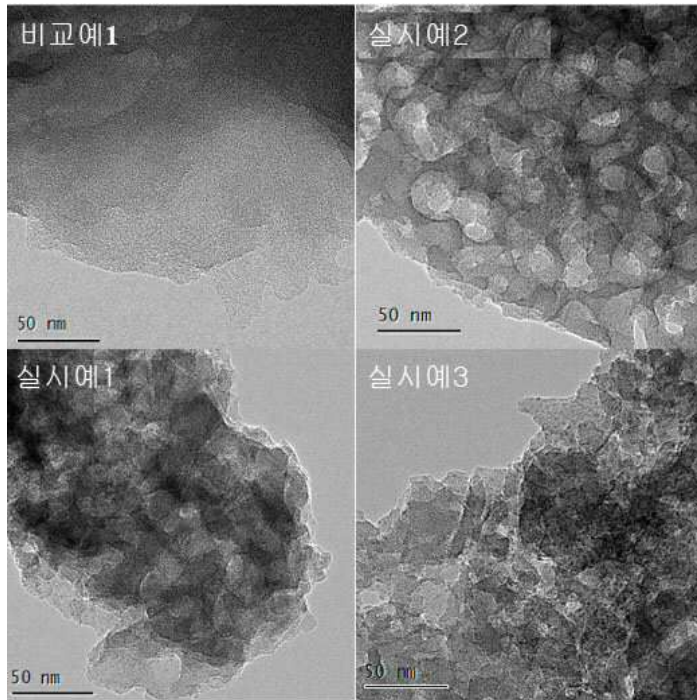
[0202] <실험예 7> 촉매의 재현성 확인

[0203] 본 발명에 따른 촉매의 재현성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

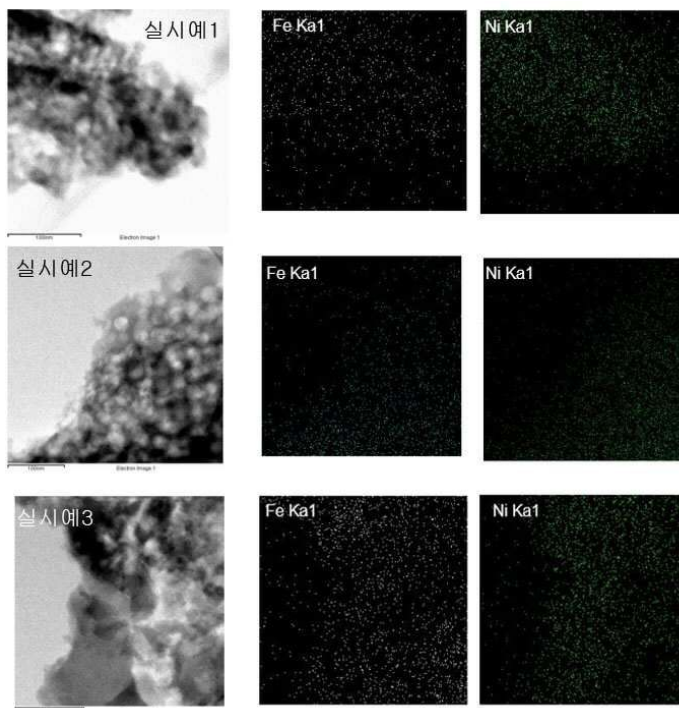
[0205] 본 발명의 실시예 2와 같은 방법으로 촉매를 3번 제조하고, 이를 이용하여 상기 실험예 5와 동일한 방법으로 각각 3개의 전극을 제조하였고, 이에 대하여 상기 실험예 5와 동일한 방법으로 산소발생반응 활성평가를 수행하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 따르면, 3개 전극들의 산소발생반응의 활성이 거의 유사하여, 본 발명의 촉매 및 이의 제조방법은 재현성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

도면

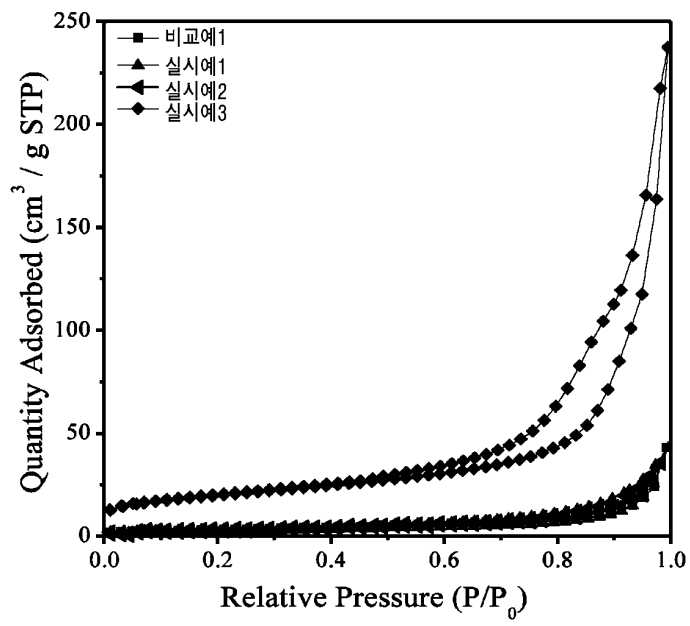
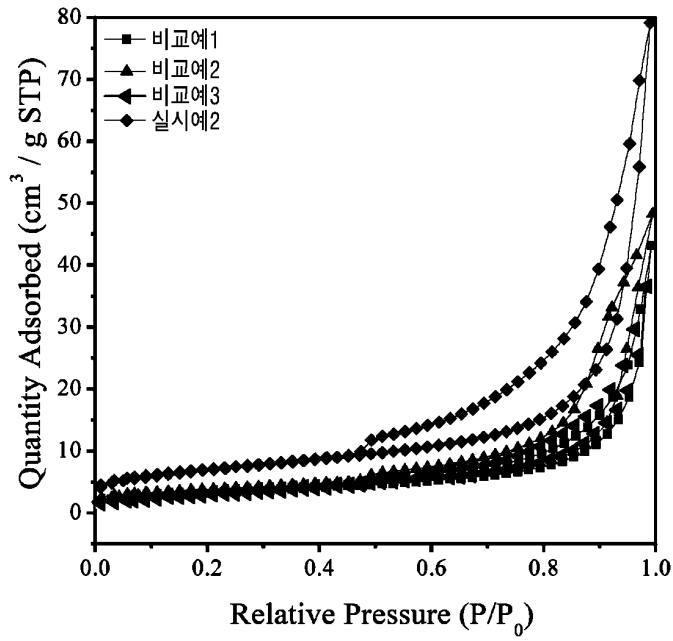
도면1



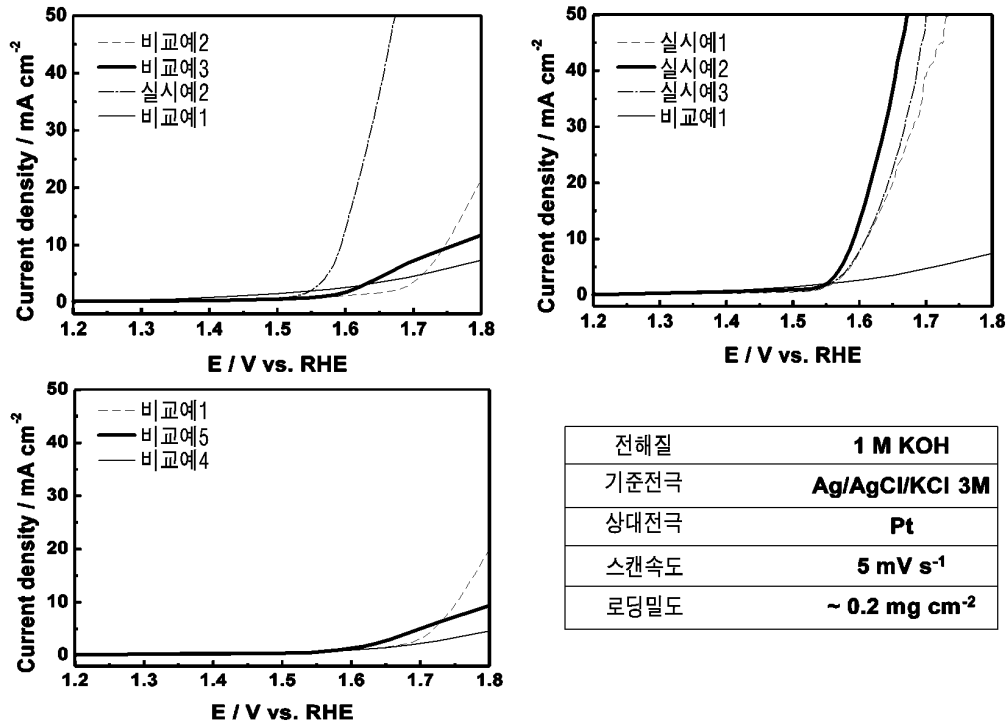
도면2



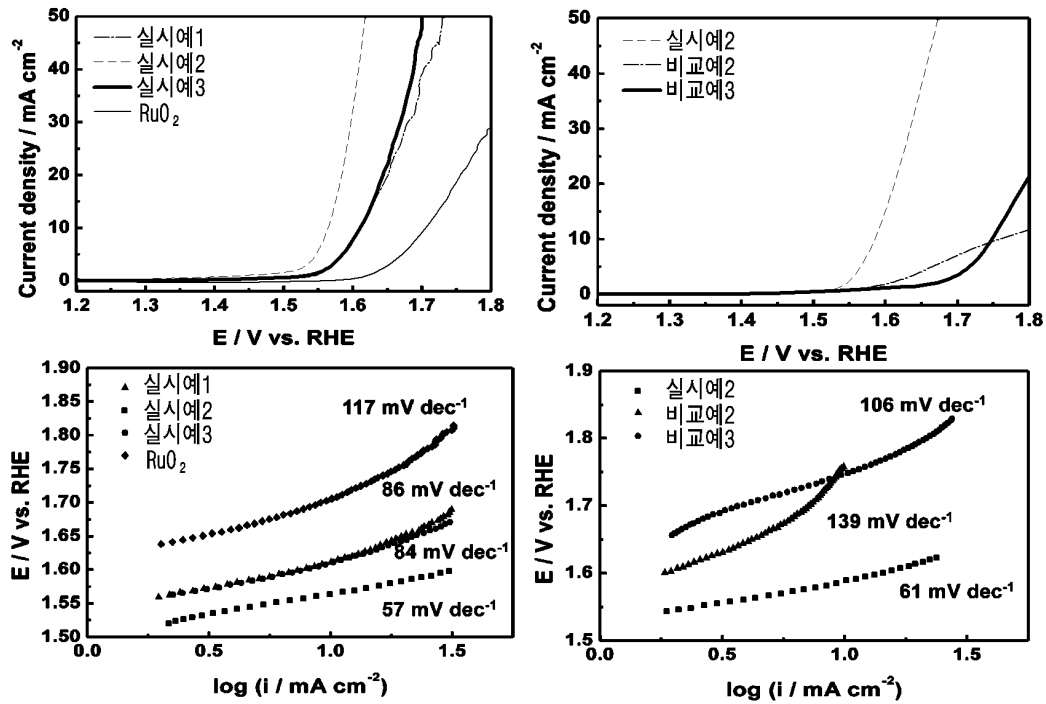
도면3



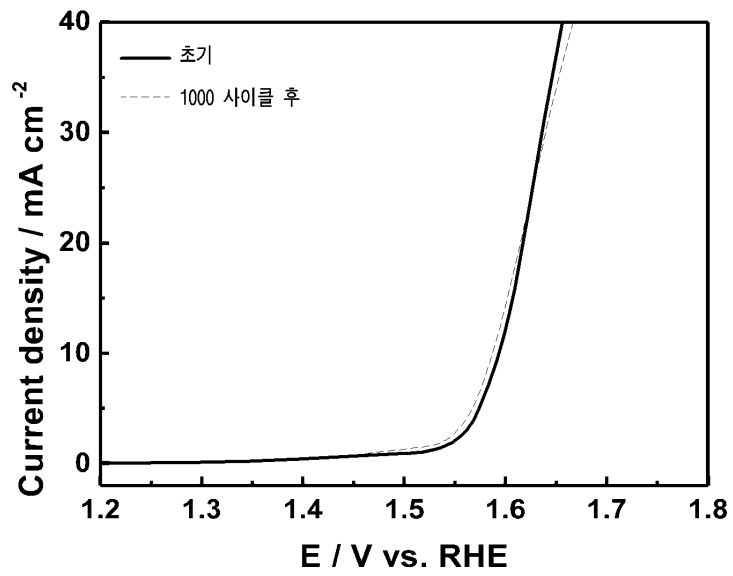
도면4a



도면4b



도면5



도면6

