



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월03일
(11) 등록번호 10-0866311
(24) 등록일자 2008년10월27일

(51) Int. Cl.

B01J 35/04 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)

C01B 31/00 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0036800

(22) 출원일자 2007년04월16일

심사청구일자 2007년04월16일

(56) 선행기술조사문헌

JP18124250 A*

KR1020050116171 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

유중성

서울특별시 관악구 신림동 1735 관악산휴먼시아
204-302

(74) 대리인

신영무

전체 청구항 수 : 총 5 항

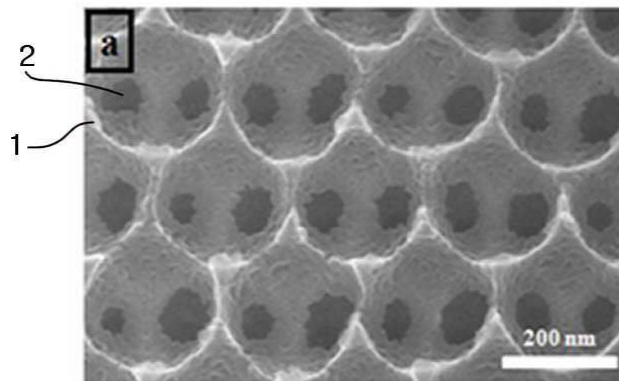
심사관 : 나영민

(54) 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 연료 전지용 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체는 매크로크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로크기 구형 포어는 메조크기의 연결포어로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 갖는다. 상기 탄소 질화물 구조체는 매크로크기의 구형 실리카가 적층된 실리카 콜로이달 주형을 준비하는 단계; 탄소 질화물용 분자 전구체를 콜로이달 실리카 주형에 주입시키는 단계; 혼합물을 탄화시키는 단계; 및 실리카 콜로이달 주형을 제거하는 단계를 포함하여 제조된다. 이와 같은 탄소 질화물 구조체는 연료 전지용 전극 촉매에 지지체로 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

매크로크기의 구형 실리카가 적층된 콜로이달 실리카 주형을 준비하는 단계;

상기 콜로이달 실리카 주형을 500 내지 700℃에서 1시간 내지 3시간 동안 가열하는 단계;

탄소 질화물용 분자 전구체를 콜로이달 실리카 주형에 주입시키는 단계;

분자 전구체 주입된 콜로이달 실리카 주형을 60 내지 80℃에서 1 내지 3시간 동안 안정화시키는 단계;

혼합물을 탄화시키는 단계; 및

실리카 콜로이달 주형을 제거하는 단계를 포함하는 C_3N_4 의 구조를 가지며, N/C 원자 비율이 1.34 내지 1.38인 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 실리카 콜로이달 주형은 100 내지 600nm의 매크로크기의 직경을 가진 구형 실리카를 침강법(sedimentation), 원심분리법(centrifugation), 여과법(filtration), 또는 압축법(pressing)을 사용하여 적층시켜 제조되는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 탄소 질화물용 분자 전구체로는 시안아미드($CN-NH_2$), 멜라민(2,4,6-트리아미노-s-트리아진), $C_3N_3(NH_2)$ 및 s-트리아진 고리 화합물($C_3N_3X_3$ ($X=Cl, F, OH, NHC1, N$ 또는 $NCNH$)), 에틸렌디아민($NH_2CH_2CH_2NH_2$) 또는 염화암모늄(NH_4Cl)-사염화탄소(CCl_4) 화합물, 헥사클로로벤젠(C_6Cl_6)-아지트화나트륨(NaN_3) 화합물, $C_3N_3Cl_3-NaN_3$ (또는 $NaNH_2$), 멜렘(Melem : 2,5,8-트리아미노-트리스-s-트리아진) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 탄소화는 불활성 가스 존재하 500 내지 600℃에서 3 내지 5시간 동안 수행되는 것인 질소 풍부한 나노다공성 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 실리카 주형은 에칭법 또는 소성법을 통해 제거되는 것인 질소 풍부한 나노다공성 탄소 질화물의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 연료 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 매크로크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 이들이 연결 포어에 의해 연결되어 삼차원적으로 상호 연결된 구조를 갖는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 연료 전지에 관한 것이다.
- <11> 고표면적 및 잘-발달된 완전히 상호 연결된 포어는 촉매 지지체에 필수적이다. 탄소 물질은 이들의 산성 및 염기성 매질 모두에서 이들의 높은 안정성, 우수한 전기적 전도성 및 높은 비표면적 때문에 촉매 지지체로서 주로 사용되고 있다.
- <12> 고표면적 카본 블랙, 일면 Vulcan XC-72는 지지된 촉매를 제조하는데 가장 광범위하게 사용되고 있다. 사실상, 시판되는 E-TEK 촉매는 Vulcan XC-72에 지지된 Pt-Ru 합금 촉매이다.
- <13> 최근 10년간, 여러 가지 다른 탄소 물질, 예를 들면, 탄소 나노튜브, 그래파이트성 탄소 나노파이버, 나노다공성 탄소 및 메조탄소 마이크로비드가 새로운 지지체로 보고되고 있다.
- <14> 새로운 구조의 탄소 지지체는 메조다공성 분자체 및 자가-조립된 콜로이달 실리카를 주형(template)으로 사용하여 합성하게 됨에 따라 현저한 진전이 있어 왔다.
- <15> 이러한 탄소 지지체를 제조하기 위한 탄소 전구체로써는 디비닐벤젠, 수크로스, 페놀성 수지, 펄프릴 알콜 및 폴리아크릴로니트릴이 일반적으로 사용되고 있지만, 비교적 낮은 온도 범위 700 내지 1000℃에서 열분해에 의해 얻어진 탄소는 그래파이트화가 미비하여 대부분 무정형이다.
- <16> 규칙적으로 배열된 다공성 그래파이트화 탄소에 대한 몇몇 기록이 있지만, 이것은 2000℃를 초과하는 고온에서 가열에 의해 일반적으로 합성될 수 있다.
- <17> 고도로 규칙 배열된 나노포어를 갖는 피치-계 그래파이트화된 탄소는 콜로이달 결정형 주형을 가지고 고도로 규칙 배열된 다공성 탄소를 먼저 제조하고, 이어서 주형 없는 다공성 탄소를 2500℃에서 가열하는 것으로 합성된다. 그래파이트화는 육각 방향족 고리에 형성된 sp^2 하이브리드 탄소의 비편재된 π -오비탈로 인해 전자 전도성을 증가시킨다.
- <18> 최근에는 향상된 경도, 내산화성 및 내화화성과 같은 새로운 특성의 기대에 기인하여 N, B 또는 Si와 같은 헤테로원자를 함유하는 탄소 물질에 대한 매우 큰 흥미가 있어왔다. 이들 중 가장 놀라운 물질은 탄소 질화물 상이다. 특히, 그래파이트성- C_3N_4 는 촉매 및 하드 코팅 분야에서 특별한 기대를 갖는 새로운 물질이다.
- <19> 최근, 멜라민(2,4,6-트리아미노-s-트리아진), $C_3N_3(NH_2)_3$ 및 기타 s-트리아진(시아누릭; $-C_3N_4$) 고리 화합물, 예

를 들면 $C_3N_3X_3$ ($X=Cl, F, OH, NHC1, N$ 또는 $NCNH$)은 C_3N_4 의 그래파이트성 형태의 합성을 위한 분자 전구체로서 사용되고 있다.

- <20> C_3N_4 구조식을 갖는 탄소 질화물 필름, 중공 탄소 질화물 구 및 탄소 질화물 나노튜브는 다양한 분자 전구체 및 합성 방법을 사용하여 성공적으로 합성되었다. 최근에, 헥사고날적으로 규칙 배열된 메조다공성 탄소 질화물은 Vinu 등의 논문[A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T.Nakanishi, S. Hishita and D. Golberg, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1648]에 의해 무기 주형을 사용하여 합성되는 것이 보고되었다. 그러나, Vinu의 방법으로 얻어지는 탄소 질화물은 대략 0.2의 N/C 원자 비율, 즉 상대적으로 매우 낮은 질소 함량을 갖고 있으며, 고도로 규칙 배열된 메조포어 배열에도 불구하고 그래파이트성이 매우 적은 것으로 밝혀졌다.
- <21> 지금까지, 질소 함량이 높은 균일한 포어 배열을 갖는 고도로 규칙 배열된 C_3N_4 나노구조의 합성을 주장하는 보고는 없었다. 높은 표면적 탄소 질화물에 대한 높은 흥미에도 불구하고, 고도로 규칙 배열된 나노다공성 구조를 갖는 질소 풍부한 탄소 질화물을 제조하는 것은 일반적으로 어렵다고 여겨져 왔다.
- <22> 이에 본 발명자들은 고도로 규칙 배열된 매크로포어를 갖고 있으면서, 동시에 질소 함량이 풍부한 그래파이트성 탄소 질화물을 제조하기 위한 방법을 연구하면서, 주형으로써 콜로이달 실리카를 사용하고, 시안아미드와 같은 분자 전구체를 사용하여 이를 축합하여 제조하는 경우, 고도로 규칙 배열된 포어 배열을 가지면서 동시에 질소가 풍부한 그래파이트성 탄소 질화물을 얻을 수 있고, 이것이 또한 연료 전지의 촉매 지지 물질로 사용될 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

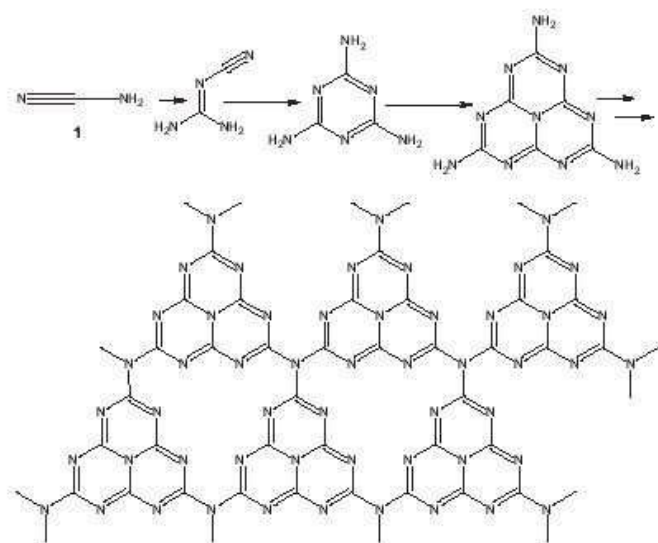
- <23> 따라서, 본 발명의 첫 번째 기술적 과제는 고도로 규칙 배열된 매크로포어를 가지면서, 동시에 질소 함량이 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체를 제공하는 것이다.
- <24> 또한, 본 발명의 두 번째 기술적 과제는 고도로 규칙 배열된 매크로포어를 가지면서, 동시에 질소 함량이 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <25> 또한, 본 발명의 세 번째 기술적 과제는 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체를 이용한 연료 전지용 촉매를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <26> 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 매크로크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로크기 구형 포어는 메조크기의 연결 포어로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 갖는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체를 제공한다.
- <27> 상기 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체의 매크로크기의 구형 포어는 사용되는 용도에 따라 그 크기가 결정될 수 있으며, 예를 들어 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체의 제조시 사용되는 콜로이달 실리카 주형의 실리카 구의 직경을 적절하게 선택하여 결정할 수 있다. 바람직하게는 매크로크기의 구형 포어는 40 내지 600nm의 직경을 가지며, 메조크기의 포어는 10 내지 100nm의 크기를 갖는 것이고, 보다 바람직하게는 매크로크기의 구형 포어가 200 내지 300nm의 직경을 가지며, 메조크기의 포어가 60 내지 80nm의 크기를 갖는 것이다.
- <28> 또한, 상기 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체는 C_3N_4 구조식을 가지면서, N/C 원자 비율이 1.34 내지 1.38인 것이 바람직하다.
- <29> 본 발명의 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은
- <30> a) 매크로크기의 구형 실리카가 적층된 실리카 콜로이달 주형을 준비하는 단계;
- <31> b) 탄소 질화물용 분자 전구체를 콜로이달 실리카 주형에 주입시키는 단계;
- <32> c) 분자 전구체 주입된 콜로이달 실리카 주형을 60 내지 80℃에서 1시간 내지 3시간 동안 안정화시키는 단계;
- <33> d) 혼합물을 탄소화시키는 단계; 및
- <34> e) 실리카 콜로이달 주형을 제거하는 단계를 포함하는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체의 제조방법을 제공한다.

- <35> 상기 본 발명에 따른 제조방법중 a) 단계에서, 상기 실리카 콜로이달 주형은 문헌[G.S. Chai, S.B. Yoon, J.S. Yu, J.H. Choi and Y.E. Sung, *J.Phys.Chem.* B, 2004, 108, 7074]에서 제시하는 방법에 따라 제조될 수 있으며, 예를 들면, 매크로크기의 직경을 가진 구형 실리카를 침강법(sedimentation), 원심분리법(centrifugation), 여과법(filtration), 또는 압축법(pressing)을 사용하여 정렬 및 적층시켜 제조되는 것이 바람직하다. 실리카 구의 크기에 따라서, 최종적으로 얻어지는 나노다공성 그래파이트 질화물 구조체의 매크로 포어의 크기가 작게 또는 크게 얻어질 수 있다.
- <36> 상기 본 발명에 따른 제조방법중 b) 단계에서는 a) 단계에서 형성된 상기 실리카 콜로이달 주형의 공극으로 탄소 질화물용 분자 전구체를 주입한다.
- <37> 상기 분자 전구체로는 시안아미드(CN-NH₂), 멜라민(2,4,6-트리아미노-s-트리아진), C₃N₃(NH₂) 및 s-트리아진 고리 화합물(C₃N₃X₃(X=Cl, F, OH, NHC1, N 또는 NCNH)), 에틸렌디아민(NH₂CH₂CH₂NH₂) 또는 염화암모늄(NH₄Cl)-사염화탄소(CCl₄) 화합물, 헥사클로로벤젠(C₆Cl₆)-아지트화나트륨(NaN₃) 화합물, C₃N₃Cl₃-NaN₃(또는 NaNH₂) 및 멜렘(Melem : 2,5,8-트리아미노-트리스-s-트리아진) 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 이들은 액체 형태로써 주입될 수 있다. 가장 바람직한 것은 비교적 저온에서 나노캐스팅을 수행할 수 있는 낮은 용융점(45℃)을 갖는 시안아미드이다.
- <38> 분자 전구체를 실리카 콜로이달 주형의 공극으로 주입시키는 방법은 이 분야에서 일반적으로 사용되는 여러 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 액체 상의 분자 전구체 용액중에 실리카 콜로이달 주형을 침지시켜 주형의 공극으로 분자 전구체 용액을 채우는 함침법 등이 이용될 수 있다.
- <39> 상기 본 발명에 따른 제조방법중 c) 단계는 분자 전구체가 주입된 실리카 콜로이달 주형을 안정화시키는 것이다. 상기 안정화는 60 내지 80℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 유지하는 것을 통해 수행될 수 있으며, 이런 충분한 안정화 단계를 거침에 따라서 최종 생성물에서 질소 함량을 풍부하게 할 수 있다.
- <40> 상기 본 발명에 따른 제조방법중 d) 단계는 분자 전구체가 주입된 실리카 콜로이달 주형을 탄화시키는 것이다. 고온 열처리를 통해 분자 전구체의 축합이 일어나며, 온도가 600℃를 초과하거나 불활성 기체를 사용하지 않을 경우에는 분자 전구체가 축합이 일어나지 않고 전부 화소되기 때문에 불활성 가스 존재하 500 내지 600℃에서 3 내지 5시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 여기서 불활성 가스로는 아르곤 또는 질소 가스가 사용될 수 있고, 승온 속도는 1℃/분 내지 10℃/분의 범위 내로 한다.
- <41> 상기 탄화반응을 통해, 분자 전구체의 반응/축합에 의해 복제가 일어나며 그래파이트성 탄소 질화물이 형성된다. 예를 들면, 시안아미드의 경우, 하기의 같은 반응식을 통해 C₃N₄ 네트워크 구조를 얻는다.

반응식 1



- <42>
- <43> 상기 반응을 통해 얻어진 C₃N₄ 네트워크 구조체는 바깥 쪽 미응축된 아민기(NH₂ 또는 =NH기)로 대부분 조밀하게

종결되기 때문에, 또한 질소 함량이 증가된다고 여겨진다.

- <44> 본 발명에 따른 제조방법중 실리카 주형의 제거단계(e)에서는 메조포어를 변형시키지 않으면서 구형의 실리카를 제거할 수 있는 방법을 이용한다. 이와 같은 방법으로 에칭법 또는 소성법이 있으며, 예를 들어, 에칭법은 수성 HF 또는 NaOH 용액으로 에칭한다.
- <45> 한편, 분자 전구체를 실리카 콜로이드 주형에 주입시키는 단계 이전에 포어 연결성을 제공하기 위해 실리카 콜로이드 주형을 500 내지 700℃에서 1시간 내지 3시간 동안 가열을 통해 약하게 소결시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <46> 결국, 상기와 같은 방법을 통해, 매크로크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로크기 구형 포어는 메조크기의 연결 포어로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 갖는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체가 얻어진다.
- <47> 본 발명에 따른 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체는 표면적이 크고 잘-발달된 3차원적으로 완전히 상호 연결된 포어를 가지고 있기 때문에, 연료전지의 촉매 지지체로서 적합하게 사용될 수 있다.
- <48> 또한, 본 발명의 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 매크로크기의 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로크기 구형 포어는 메조크기의 포어로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 갖는 질소 풍부한 나노다공성 그래파이트 탄소 질화물 구조체를 지지체로 포함하는 연료 전지용 전극 촉매를 제공한다.
- <49> 본 발명에 따른 연료 전지용 전극 촉매는 저온 연료전지, 구체적으로 직접 메탄올 연료전지(DMFC), 직접 에탄올 연료전지(DEFEC)와 같은 액상의 알코올을 직접 연료로 사용하는 연료 전지는 물론 고분자 전해질막 연료전지 또는 수소 연료 전지의 산화(연료극) 및 환원(공기극) 전극에도 응용될 수 있다.
- <50> 본 발명에 따른 연료 전지용 전극 촉매에 사용되는 활성 금속으로는 연료 전지의 연료의 산화반응에 활성을 가진 임의의 금속일 수 있으며, 예를 들면 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 코발트(Co) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상의 금속을 포함한다. 예를 들어, 백금(Pt)과 같은 단일성분계 또는 백금-루테튬(Pt-Ru) 합금과 같은 2성분계 등 공지의 촉매 금속은 물론, 3성분계, 예를 들어, Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-Co, Pt-Ru-Mo 합금, 4성분계, 예를 들어, Pt-Ru-Co-W 합금 또는 Pt-Ru-Mo-W 합금, 기타 다성분계 촉매 금속을 포함할 수 있다. 이들 금속들은 적게는 촉매 전체 중량의 10%에서, 많게는 90중량% 이상, 바람직하게는 20 내지 80중량%의 양으로 담지될 수 있다.
- <51> 이하, 본 발명은 실시예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다.
- <52> **실시예 1**
- <53> **나노다공성 그래파이트 탄소 질화물(C₃N₄) 구조체 제조**
- <54> 1L 둥근바닥 플라스크에 에탄올(absolute) 1000 ml, 28wt% 암모니아수 40 ml, 증류수 40 ml를 투입한 후 충분히 교반하여 균일하게 혼합한 다음, TEOS(테트라에틸오르소실리케이트) 60 ml를 넣고 용액 내의 실리온 알콕사이드 이온들이 충분히 가수 분해되어 균일한 크기로 성장할 수 있도록 약 6 내지 7시간 동안 교반시켰다.
- <55> 실리카 에탄올 현탁액을 약 3000rpm으로 20 내지 30분간 원심분리시켜 콜로이드 실리카에서 에탄올 용액을 제거한 후, 콜로이드 실리카를 증류수로 세척하고 원심분리하는 과정을 2 내지 3회 반복한 후 오븐에서 70 내지 80℃로 건조하여 평균 직경 250nm 정도의 구형 실리카를 얻었다.
- <56> 이어서 상기에서 얻은 구형 실리카 1 g을 침강법을 사용하여 잘 적층시켜 실리카 콜로이드 주형을 만들었다.
- <57> 건조된 실리카 콜로이드 주형을 포어 연결성을 제공하기 위하여 이들의 접촉점에서 600℃의 온도에서 2시간 동안 가열하는 것으로 약하게 소결시켰다.
- <58> 분자 전구체로써 시안아미드를 콜로이드 실리카 주형의 공극 내로 침투시키기 위해, 액체 시안아미드 0.74ml 중에 콜로이드 실리카 주형 0.8g을 진공하 70℃에서 투입하고, 상기 시안아미드 용액 중에 투입된 콜로이드 실리카 주형을 60분 동안 그 상태로 유지하였다. 이어서, 상기 실리카 주형을 공기중에서 건조시킨 후, 에탄올 용액으로 세척하여 과량의 시안아미드를 제거하였다. 이어서, 상기 실리카 주형을 아르곤 가스를 흐르게 하면서 분당 3℃의 가열 속도로 550℃에서 4시간 동안 탄화시켰다. 얻어진 복합체에서 실리카 주형을 제거시키기 위해 수성 HF에 침지시키고, 얻어진 잔사물을 여과하고 증류수로 여러 번 세척하고 70℃ 오븐에서 건조시켜 나노다공성 그래파이트 C₃N₄ 구조체 0.4g를 얻었다.

- <59> 상기 실시예 1에서 얻은 나노다공성 그래파이트 C_3N_4 구조체의 단면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 촬영하여 이를 도 1에 나타내었고, 또한 실시예 1에서 얻은 나노다공성 그래파이트 C_3N_4 구조체의 XRD 패턴을 분석하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- <60> 여기서, 주사 전자 현미경(SEM)은 10kV의 엑셀레이션 전압에서 작동하는 Hitachi S-4700을 사용하였고, X-레이 회절(XRD) 패턴은 40kV 및 20mA에서 4° /분의 스캔 속도에서 Cu K α 방사를 갖는 Rigaku diffractometer를 사용하여 분석하였다.
- <61> **비교예 1**
- <62> **규칙 배열된 매크로다공성 탄소(OMC) 구조체의 제조**
- <63> 상기 실시예 1과 동일하게 구형 실리카를 제조한 후, 직경이 약 250nm의 균일한 크기를 가진 구형 실리카 1 g을 침강법을 사용하여 잘 적층시켜 실리카 주형을 만든 후 디비닐벤젠(divinylbenzene) 단량체 4ml에 AIBN(개시제) 0.1845g의 비율로 혼합한 용액에 상기 주형을 침지하여 공극에 DVB 와 AIBN 을 주입한 후 약 70℃에서 12시간 동안 라디칼 중합시킨 후, 튜브 퍼니스(Tube furnace)에서 아르곤 가스를 흘려보내면서 약 1000℃에서 8시간 동안 탄소화 반응을 시킨 다음 불화수소 용액을 사용하여 실리카 주형을 제거함으로써 규칙 배열된 매크로다공성 탄소 구조체(OMC)를 합성하였다.
- <64> 상기 비교예 1에서 얻은 매크로다공성 탄소(OMC) 구조체의 XRD 패턴을 분석하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- <65> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체는 매크로크기의 구형 포어(1)가 규칙적으로 배열되고, 상기 매크로크기 구형포어는 메조크기의 포어(2)으로 3차원적으로 상호 연결된 형태를 가짐을 확인할 수 있다. 즉, 큰 원으로 나타난 매크로포어(1)에 양쪽의 검은색 점으로 나타난 것이 메조크기의 연결 포어(2)이다. 여기서, 매크로포어(1)은 대략 240nm의 직경을 갖고 있으며, 메조크기의 연결포어(2)는 약 60nm의 크기를 갖는다.
- <66> 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체는 (002)에서 강하고 날카로운 피크가 관찰되었으며, (100), (101) 및 (004)에서 약한 피크가 관찰되었다. 반면, 비교예 1에 따른 탄소 구조체는 (002), (100), (101) 및 (004)에서 유사한 패턴을 보여주고 있지만, (002) 피크의 강도에서 현저한 차이를 보여주었다. (002) 피크는 그래파이트화의 정도를 나타내는 척도이다. 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체가 보통의 폴리머계 탄소보다 더 많이 그라파이트화 되었다는 것을 보여준다.
- <67> C_3N_4 구조체의 (002) 피크는 그래파이트에 대한 0.335nm의 d-spacing과 일치하고 있으며, 0.328nm의 층간 d-spacing에 해당한다. 비교예 1의 OMC 구조체의 넓은 (002) 피크는 0.352nm의 d-spacing을 보여주고 있다.
- <68> **시험예 1**
- <69> **특성 평가**
- <70> 실시예 1에서 얻은 C_3N_4 구조체의 특성을 하기와 같은 방법을 이용하여 평가하였다.
- <71> · 서베이(Survey) 스캔 XPS 스펙트로스코피 : 여기원으로써 Al K α x-레이를 사용하고 ESCALAB 250 x-레이 포토일렉트론 스펙트로미터로 측정하여 그 결과를 도 3에 나타냄.
- <72> · 푸리에-트랜스폼 적외선(FT-IR) 스펙트로스코피 : Perkin-Elmer Fourier Transform infrared 스펙트로미터로 측정하여 그 결과를 도 4에 나타냄.
- <73> · 원소 분석 : EA 1110 원소 분석기를 사용하여 분석함.
- <74> · EDX 분석 : Energy Dispersive X-ray Spectrometer를 사용하여 분석함.
- <75> · 질소 흡착 및 탈착 등온선 : -196℃에서 가스 흡착 분석기 KICT-SPA 3000S를 사용하여 측정하여 그 결과를 도 5에 나타냄.
- <76> · 비표면적 : BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식을 사용하여 0.05 내지 0.15 범위의 상대 압력 범위에서 질소 흡착으로부터 결정함.
- <77> 서베이(Survey) 스캔 XPS 스펙트럼을 보여주는 도 3을 통해 실시예 1로부터 얻은 C_3N_4 구조체가 탄소, 질소 및 소량의 산소를 포함함을 확인할 수 있다. C1s 스펙트럼은 두 개의 피크로 탈회선(deconvoluted) 되었고, 주된

288.1eV에서의 피크는 sp^2 -결합된 탄소($C=N$)를 나타내고, 284.7eV에서 약한 피크는 문헌과 우수하게 일치하는 그래파이트성 탄소를 나타낸다. N1s 스펙트럼은 sp^2 혼성화된 질소의 두 가지 유형, N α (398.6 eV: 두 개의 이웃하는 원자에 결합) 및 N β (400.4eV : 세 개의 이웃하는 원자에 결합)를 나타낸다. N α 에 대응하는 피크 영역은 N β 에 대응하는 피크의 전체 영역의 약 3배이다.

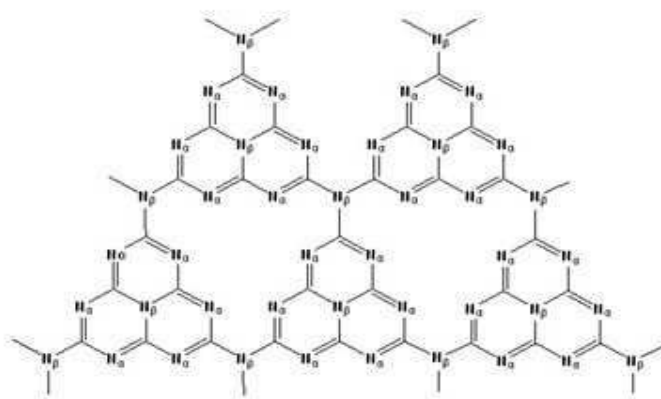
<78> 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체를 원소 분석 및 EDX 분석한 결과, 각각 1.38 및 1.35의 N/C 원자 비율을 보여주고 있다. 이를 통해 C_3N_4 에 대한 1.33의 이론값으로 기대될 수 있는 것보다 약간 더 높은 질소 함량을 갖는 것으로 확인되었다. 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체가 보다 높은 N 함량을 갖는 것은 얻어진 나노다공성 네트워크의 외부 표면 구조에서 질소 함량을 증가시키는 미응축된 아민기(NH_2 또는 $=NH$ 기)로 대부분 조밀하게 종결되기 때문인 것으로 여겨진다.

<79> FT-IR 스펙트럼을 보여주는 도 4를 통해서도 축합된 방향족 CN 헥테로사이클의 존재를 확인할 수 있다. 스펙트럼의 전체 특징은 기타 그래파이트성 C_3N_4 시스템의 그것과 유사하였다.

<80> 도 5의 질소 흡착 및 탈착 등온선은 H1 히스테리시스 루프를 갖는 타입-II를 보여주고 있으며, 이는 매크로다공성 물질에서의 흡착에 기인한다. 비교적 고압 범위에서 날카로운 모세관 응축은 프레임워크 중에 비교적 균일한 매크로포어의 존재를 보여주는 것이다. 마이크로포어 부피는 저압 범위에서 매우 적은 질소 흡착(uptake)에 따라 거의 관찰되지 않으며, 이는 그래파이트성 물질의 전형적 특징이다. 또한, 흡착된 질소기체 분자의 부피를 이용하여 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체의 비표면적 및 전체 포어 부피를 측정된 결과, 비표면적은 $108m^2/g$ 이 되고 전체 포어 부피는 $0.41cm^3/g$ 이 됨이 밝혀졌다. 이는 고도로 그래파이트된 매크로다공성 탄소의 비표면적 $115m^2/g$ 과 전체 포어 부피 $1.12cm^3/g$ 와 유사하였다.

<81> 상기 XPS, FT-IR 등의 결과로부터 본 발명에 따른 C_3N_4 구조체는 다음 화학식과 같은 삼각의 N원자에 의해 가교된 새로운 트리-s-트리아진 고리(C_6N_7)임을 확인할 수 있고, N α 는 s-트리아진 고리중 2개의 이웃하는 탄소원자에 연결된 N 원자를 나타내고, N β 는 3개의 이웃하는 원자에 3배 배위치를 만드는 트리고날 N 원자를 나타낸다. N σ /N β 의 원자비는 3이며, 이는 XPS 측정으로 확인된다.

화학식 1



<82>

<83> 실시예 2

<84> 나노다공성 C_3N_4 구조체 지지된 Pt-Ru 합금 촉매의 제조

<85> 실시예 1에서 얻은 나노다공성 C_3N_4 구조체 1.0g를 100mℓ HNO_3 (10% v/v) 용액에 첨가하였다. 현탁물을 48시간 동안 실온에서 교반하고, 이어서 활성화된 지지체를 얻기 위해 여과하였다.

<86> 지지된 $Pt_{50}-Ru_{50}$ 촉매는 촉매 전구체로써 클로로플라티닌산과 루테튬 클로라이드, 계면활성제로써 플루오닉 L64($EO_{13}PO_{30}EO_{13}$), 및 환원제로써 $NaBH_4$ 를 사용하여 계면활성제-안정화 방법에 의해 제조하였다.

- <87> 즉, 동물 $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0.58g을 탈이온수 100ml에 용해시키고, L64 6.7ml을 주변 온도에서 교반하면서 첨가하여 금속염 용액을 제조하였다.
- <88> 실시예 1에서 얻은 활성 탄소 질화물 0.388g을 탈이온수 200ml에 현탁시켜 균질한 용액을 교반에 의하여 얻었다.
- <89> 이어서, 이 용액 200ml을 금속염 용액 100ml과 혼합하였다. 혼합물을 NaOH를 적가하는 것으로 pH 8로 조정하였다. Pt-Ru/지지체 반응 혼합물에 NaBH_4 용액(이것은 탈이온수에 적절한 양의 NaBH_4 를 용해시키는 것에 의해 제조됨) 50ml를 빠르게 투입하여 Pt 및 Ru 이온의 완전한 환원을 위해 4시간 이상 충분히 교반하였다. Pt-Ru/지지체 촉매 슬러리를 반응용기의 바닥에 침강시켜 수집하였다. 촉매 슬러리를 이어서 여과하고, 과량의 에탄올-물(50:50 = v/v) 용액, 탈이온수로 철저히 세정하고, 70℃의 진공 오븐에서 건조하여 촉매 전체중량을 기준으로 60중량% 금속 로딩의 Pt₅₀-Ru₅₀ 촉매를 제조하였다.
- <90> 또한, 상기 촉매의 TEM 사진을 도 6에 나타내었다. 도 6에서 보여지는 바와 같이, Pt-Ru 합금 나노입자는 비록 금속 입자의 작은 응집이 시료 중에서 단발적으로 발견되고 있지만 C_3N_4 의 표면에 작은 구형의 균일한 크기로 균질하게 분산되고 있다. 상기 시료로부터 랜덤하게 선택된 영역에서 TEM 포토그래프로부터 직접적으로 측정된 입자 크기는 약 3.0nm의 크기 범위로 확인되었다. 이것은 Scherrer equation에 의한 Pt Fcc lattice의 (220) X-레이 회절 피크로부터 평균 입자 크기 분석을 통해 추가로 확인하였다.
- <91> 여기서, 상기 TEM은 200kV에서 EM 912 오메가로 촬영하고, 고해상 TEM 이미지는 200kV에서 작동하는 투과 전자 현미경(JEOL FE-2010)을 사용하였다.
- <92> **비교예 2**
- <93> 비교예 1에서 얻은 규칙 배열된 매크로다공성 탄소(OMC) 구조체 0.388g을 탄소 지지체로 사용하여 실시예 2에서와 동일한 방법을 반복하여 60% 금속 로딩의 Pt₅₀-Ru₅₀ 촉매를 제조하였다.
- <94> **비교예 3**
- <95> 시판되는 60% 금속 로딩의 E-TEK 촉매(제조사 : E-TEK)를 사용하였다.
- <96> **시험예 2**
- <97> 상기 실시예 2, 비교예 2 및 3의 전극 촉매의 전극 촉매 활성을 평가하기 위하여, 2cm² 단면 촉매 영역을 갖는 DMFC(직접 메탄올 연료 전지) 단위 전지를 사용하고, 포텐시오미터 워크 스테이션(WMPG-1000)을 사용하여 30℃ 및 60℃에서 활성을 측정하여 그 결과를 도 7 내지 도 9에 나타내었다.
- <98> 멤브레인 전극 어셈블리(MEA)는 산화전극(실시예 2, 비교예 2 또는 3) 및 환원전극(Johnson Matthey Pt Black(5.0mg/cm²)) 사이에 삽입된 예비처리된 Nafion-115(듀폰) 멤브레인을 핫-프레싱(200psi의 압력하 135℃에서 5분동안)하여 만들었고, 먼저 요구된 양의 지지된 촉매 잉크를 테플론화된 탄소 페이퍼(TGPH-090)상에 도포하고 70℃ 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다.
- <99> 촉매 잉크는 촉매 100mg과 5중량% Nafion 용액 0.763ml과 혼합하여 만들고, 사용전에 교반하였다. 산화 및 환원 전극은 탄소 페이퍼와 탄소-지지된 촉매 층으로 구성된다. 산화 및 환원 전극에서 촉매 로딩은 각각 3.0(Pt-Ru 금속만) 및 5.0 mg/cm²(Johnson Matthey로부터 비지지된 Pt 촉매층)이다. Nafion-115 멤브레인은 1시간 동안 3중량% H_2O_2 에서 우선 끓이고, 이어서 0.5M H_2SO_4 에서 1시간 동안 끓여서 예비 처리하였다. 단위전지 테스트 단위전지는 두 개의 강철 엔드 플레이트 및 산화전극에는 메탄올 통로를 허용하고 환원전극에는 산소 가스의 통로를 허용하는 립-채널 패턴을 갖는 두개의 그라파이트 플레이트로 구성된다. 2.0M 메탄올 용액을 Masterflex liquid micropump에 의한 1.5mL/분의 유속으로 산화전극에 공급되고, 반면 건조된 O_2 는 플로우미터를 통해 100cc/분의 속도로 환원전극에 공급된다. 또 다른 일련의 실험은 DMFC와 동일한 조건을 유지하면서 O_2 가스 공급 모드 대신 환원전극 측에 공기-호흡 모드로 수행하였다.
- <100> 도 7은 60중량% Pt-Ru/ C_3N_4 및 60중량% Pt-Ru/E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하고 O_2 -공급 환원전극을 사용하여 30℃ 및 60℃에서 결정된 DMFC의 극성 곡선이다. 400mV에서 측정된 전류 밀도는 Pt-Ru/ C_3N_4 및 Pt-Ru/E-TEK 촉매에 대해서 30℃에서 각각 130mA/cm² 및 55mA/cm²이며, 60℃에서 각각 330mA/cm² 및 140mA/cm²이며, 이는 Pt-

Ru/E-TEK와 비교하여 Pt-Ru/C₃N₄가 2배 이상 증가함을 보여주고 있다. 최대 동력 밀도는 Pt-Ru/C₃N₄ 및 Pt-Ru/E-TEK 촉매에 대해서 30℃에서 각각 77mW/cm² 및 42mW/cm²이며, 60℃에서 각각 180mW/cm² 및 103mW/cm²이며, 이는 Pt-Ru/C₃N₄ 촉매가 동일한 테스트 조건하에서 Pt-Ru/E-TEK 보다 약 73 내지 83% 우수한 성능을 보여주었다.

<101> 도 8은 60중량% Pt-Ru/C₃N₄ 및 60중량% Pt-Ru/E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하고 공기-호흡 모드 환원전극을 사용하여 30℃ 및 60℃에서 결정된 DMFC의 극성 곡선이다. 공기 호흡 모드에서, Pt-Ru/C₃N₄의 최대 동력 밀도는 30℃ 및 60℃ 모두에서 Pt-Ru/E-TEK의 최대 동력 밀도보다 2배 이상이었다.

<102> 도 9는 60중량% Pt-Ru/C₃N₄, 60중량% Pt-Ru/OMC 및 60중량% Pt-Ru/E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하고 O₂-공급 환원전극을 사용하여 60℃에서 결정된 DMFC의 극성 곡선이다. Pt-Ru/OMC의 최대 동력 밀도는 137mW/cm²이고, 이것은 Pt-Ru/C₃N₄과 Pt-Ru/E-TEK의 중간이다.

<103> 모든 보여지는 성능 데이터는 다수의 측정과 실험적 오차 내에서 재현성에 기초하였다. 특히, Pt-Ru/C₃N₄ 촉매는 단위전지에서 150시간 동안 안정하고 일정한 촉매적 활성을 유지하였다. 상업적 Pt-Ru/E-TEK에 대해서 관찰된 산화 활성에 기초하여, Pt-Ru/C₃N₄의 우수한 성능은 다공성 C₃N₄ 구조의 우수한 지지 효과 때문으로 판단된다. 이것은 DMFC에서 현저한 진전이고 그래파이트성 나노다공성 C₃N₄ 프레임워크의 독특한 구조적 특성과 관련될 수 있다. 이것은 3차원적으로 상호 연결된 잘-발달된 다공성에 일부 기인하다고 여겨지며, 이것은 촉매를 향하여 또는 촉매로부터 떨어져 나가는 연료 및 생성물의 용이한 확산을 위하여 활성 촉매 둘레에 형성된 연결된 매크로 및 메조세공으로 이루어진 오픈 하이웨이 네트워크를 제공하기 때문이다.

<104> 상기 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 얻은 전극 촉매에 사용된 각각의 지지체, C₃N₄, OMC, Vulcan XC-72 카본의 구조적 및 전도성 파라미터를 분석하여 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

샘플	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso/macro} (m ² /g)	V _{totoal} (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	σ (S/cm)
C ₃ N ₄	108	10	98	0.41	0.01	2.5
VC	230	90	140	0.31	0.06	1.1
OMC	605	410	195	0.80	0.17	1.2

<106> 상기 표 1에서, VC는 Vulcan XC-72 카본임. S_{BET} : BET 표면적, S_{micro} : 마이크로포어 면적, S_{meso/macro} : 메조 및 매크로포어 면적, V_{totoal} : 전체 포어부피, V_{micro} : 마이크로포어 부피, σ는 전기적 전도성.

<107> 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 순서화된 매크로다공성 C₃N₄가 유사한 순서화된 lattice 구조를 갖는 OMC 보다 낮은 표면적을 갖고 있지만, g-C₃N₄는 OMC와 비교하여 약 25 내지 35% 높은 촉매 활성을 보여준다. 이는 전자 공여체로써 알려진 질소 원자가 전기적 전도성을 증가시키거나 반도체 또는 산화물 세라믹에서 저항성을 감소시키기 때문인 것으로 여겨진다. 보다 높은 성능의 Pt-Ru/C₃N₄는 그래파이트성과 같은 C₃N₄ 네트워크 및 프레임워크 N 원자의 표면 특성에 기여될 수 있고, 이는 전도층을 통한 전자 이동을 촉진할 수 있기 때문이다.

발명의 효과

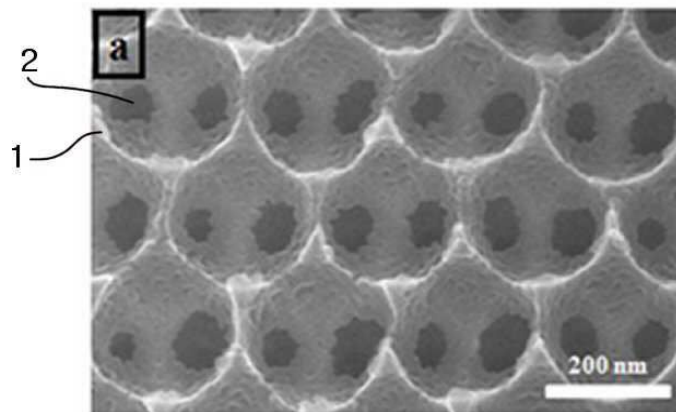
<108> 본 발명에 따른 질소 풍부한 나노다공성 탄소 질화물 구조체는 매크로크기 구형 포어가 규칙적으로 배열되고, 이들이 연결 포어에 의해 연결되어 3차원적으로 상호 연결되어 있는 구조로써, 이러한 구조적 특징과 함께, 질소 원자가 구조체에 포함되어 연료 전지의 전극 촉매에 대한 지지체로 사용됨에 따라 전극 촉매의 활성을 개선시킨다.

도면의 간단한 설명

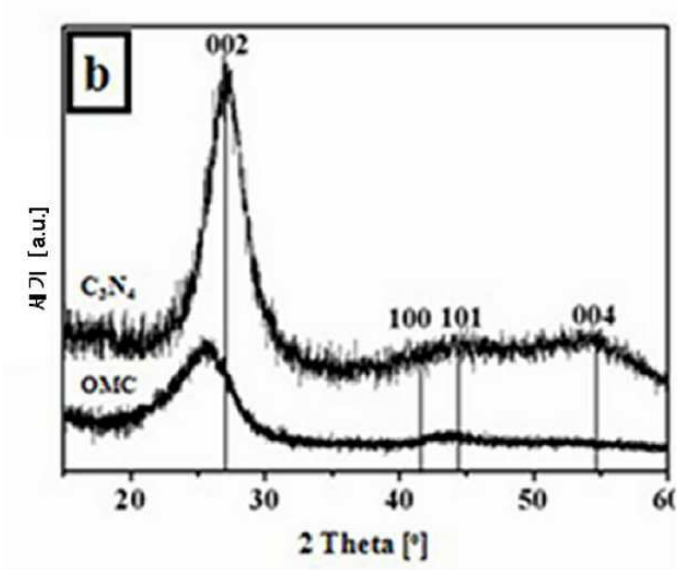
- <1> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 나노다공성 그래파이트 탄소질화물 구조체 단면의 SEM 사진이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 나노다공성 그래파이트 탄소질화물 구조체의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 나노다공성 그래파이트 탄소질화물 구조체의 XPS 스펙트럼이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 나노다공성 그래파이트 탄소질화물 구조체의 FT-IR 스펙트럼이다.
- <5> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 나노다공성 그래파이트 탄소질화물 구조체의 질소 흡착-탈착 등온선이다.
- <6> 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 Pt-Ru/C₃N₄ 촉매의 TEM 사진이다.
- <7> 도 7은 본 발명의 일실시예로부터 얻은 Pt-Ru/C₃N₄ 촉매와 시판되는 E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하고 O₂-공급 환원전극을 사용하여 직접 메탄올 연료 전지의 30℃ 및 60℃에서의 성능을 비교한 그래프이다.
- <8> 도 8은 본 발명의 일실시예로부터 얻은 Pt-Ru/C₃N₄ 촉매와 시판되는 E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하고 공기-호흡 모드 환원전극을 사용하여 직접 메탄올 연료 전지의 30℃ 및 60℃에서의 성능을 비교한 그래프이다.
- <9> 도 9는 본 발명의 일실시예로부터 얻은 Pt-Ru/C₃N₄ 촉매, 비교예로부터 얻은 Pt-Ru/OMC 촉매 및 E-TEK 촉매를 산화전극으로 사용하여 O₂-공급 환원전극을 사용하여 직접 메탄올 연료 전지의 60℃에서의 성능을 비교한 그래프이다.

도면

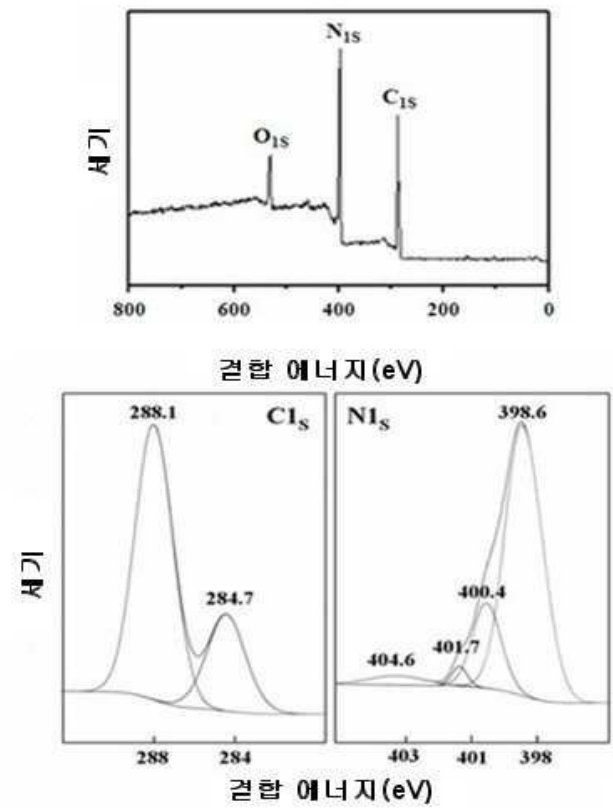
도면1



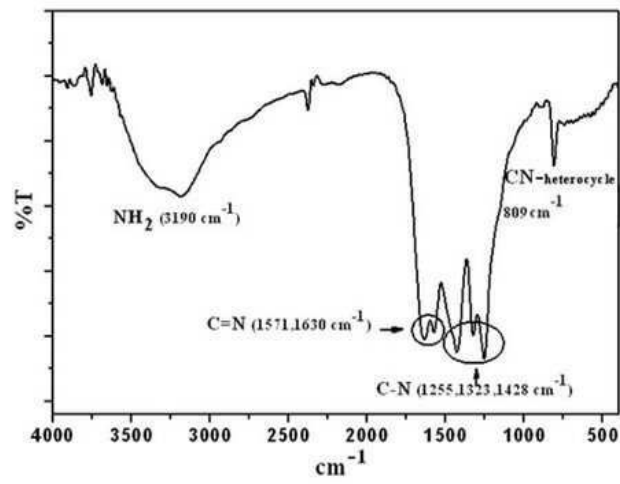
도면2



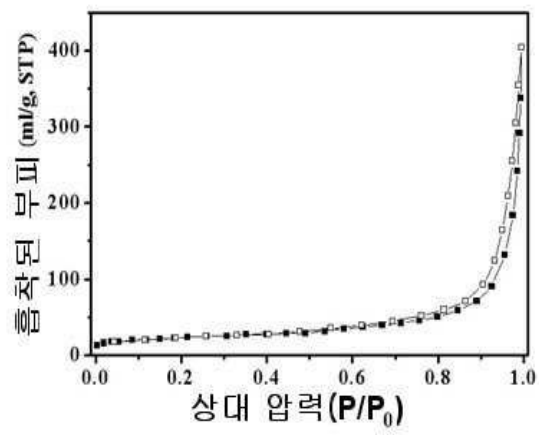
도면3



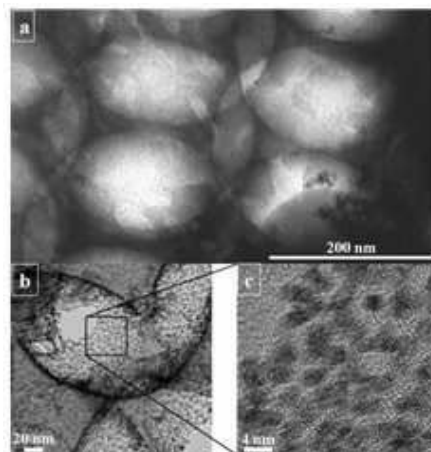
도면4



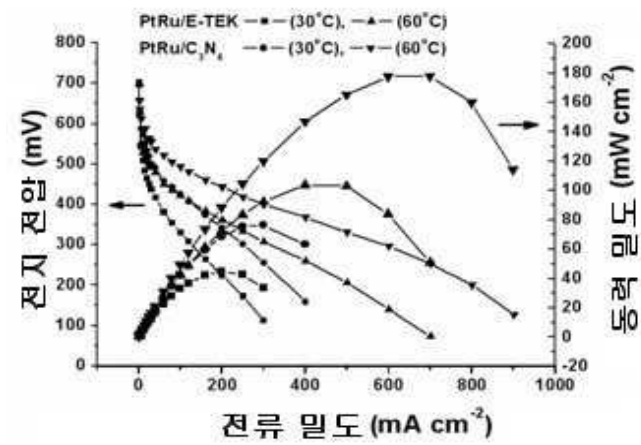
도면5



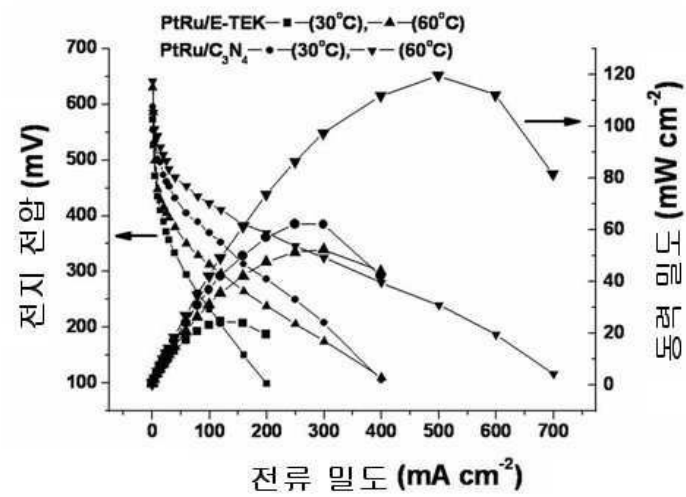
도면6



도면7



도면8



도면9

