

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0015914 (43) 공개일자 2014년02월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 35/10 (2006.01) B01J 27/14 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0082180 (22) 출원일자 2012년07월27일 심사청구일자 2012년07월27일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 유종성 서울 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아아파트) (74) 대리인 특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 13 항

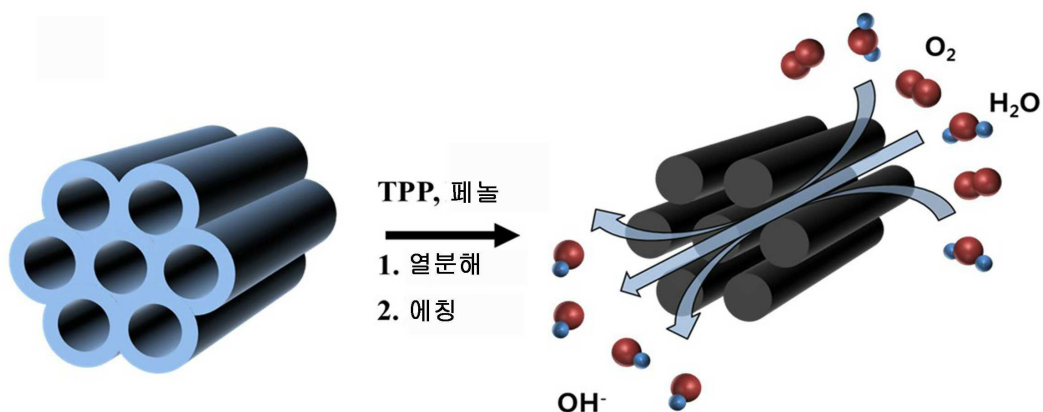
(54) 발명의 명칭 산소 환원 반응용 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산소 환원 반응 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 구조규칙성 메조포러스 탄소구조체; 및 상기 탄소구조체에 도핑된 인 (P) 원자를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내며, 더 나아가, 고가의 Pt 등 귀금속이나 다른 금속을 전혀 포함하지 않는 비금속 환원촉매를 제공할 수 있으며, 이러한 촉매를 단순하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한 방법에 의해서 제공할 수 있다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KRF 2010-0029245
부처명	교육과학기술부
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
연구사업명	글러벌후런티어
연구과제명	멀티스케일 에너지시스템 연구
기 여 율	1/2
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2020.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

구조규칙성 메조포러스 탄소구조체; 및

상기 탄소구조체에 도핑된 인 (P) 원자를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조포러스 탄소구조체는 길이 20 nm 내지 2.3 μm 및 반경 15 nm 내지 2.3 μm 의 원통형 탄소구조체인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매의 BET 표면적은 600 m^2/g 내지 2500 m^2/g 이고, 기공 부피는 0.8 cm^3/g 내지 3.0 cm^3/g 인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 중 인 원자의 도핑량은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지.

청구항 6

탄소 전구체 및 인 함유 탄소 공급원의 혼합물을 메조포러스 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계;

상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및

상기 메조포러스 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 메조포러스 실리카 주형은 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 주형 튜브의 길이는 25 nm 내지 2.5 μm 이고, 반경은 20 nm 내지 2.5 μm 인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 탄소 전구체는 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 멜라민, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하

는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 인 함유 탄소 공급원은 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 메조포러스 실리카 주형은 매크로 세공벽, 메조 세공벽 및 마이크로 세공벽으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 탄소화는 불활성 기체 분위기 하, 500 °C 내지 2500 °C의 열분해에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산소 환원 반응 촉매, 이를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기에 있어, 에너지 문제는 가장 큰 관심사로 떠오르는 분야이며, 친환경적이면서도 높은 전력을 갖는 에너지원에 대해서는 날이 갈수록 그 요구가 증대되는 실정이다. 연료전지 (Fuel cells, FCs)는 높은 에너지 밀도, 높은 효율성 및 미량의 유해가스 배출 등으로 인하여 이러한 요구에 대한 최선의 해결책으로 고려되고 있다. 저온 연료전지에 있어서 가장 큰 제한사항은 캐소드에서의 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR)이 역학적으로 부진하다는 점이며, 이는 과량의 촉매를 사용하여야 하는 필요성을 야기한다.

[0003] 현재 ORR 촉매로서 최선의 물질은 백금 및 그 합금으로 알려져 있다 ((a) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. *Appl Catal B-Environ.* **2005**, 56, 9. (b) Fang, B.; Kim, J. H.; Kim, M.-S.; Yu, J.-S. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 789. (c) Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M. -S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15330). 그러나, 이러한 백금계 연료전지에 대한 상당량의 연구가 수행되었음에도 불구하고, 대량 상업화는 매우 제한적인데, 이는 주로 캐소드에서의 느린 전자-전달 역학, 고비용, 낮은 내구성 및 귀금속 부족 문제 등 때문이다. 따라서, 세계적 연구의 추세는 다양한 비귀금속류 ((a) Kongkanand, A.; Kuwabata, S.; Girishkumar, G.; Kamat, P. *Langmuir* **2006**, 22, 2392. (b) Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adzic, R. R. *Science* **2007**, 315, 220. (c) Lim, B.; Jiang, M. J.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X. M.; Zhu, Y.M.; Xia, Y. N. *Science* **2009**, 324, 1302. (d) Beard, B. C.; P. N. Ross, J. *Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 1839. (e) Tamizhmani, G.; Capuano, G. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 968. (f) Yang, H.; Vogel, W.; Lamy, C.; Alonso-Vante, N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11024. (g) Colmati, F.; Antolini, E.; Gonzalez, E. R. *J. Power Sources* **2006**, 157, 98. (h) Zhang, J.; Yang, H. Z.; Fang, S. J. Y.; Zou, H. *Nano Lett.* **2010**, 10, 638), 그 합금 또는 그 산화물 (Chen, W.; Kim, J. M.; Sun, S. H.; Chen, S. W. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 3891), 질소 배위결합된 금속 ((a) Yu, X.; Ye, S. *J. Power Source* **2007**, 172, 145. (b) Shao, Y. Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Lin, Y. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 46.), 무금속 도핑된 탄소 ((a) Gong, K. P.; Du, F.; Xia, Z. H.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, 323, 760. (b) Tang, Y.; Allen, B. L.; Kauffman, D. R.; Star, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13200. (c) Niwa, H.; Horiba, K.; Harada, Y.; Oshima, M.; Ikeda, T.; Terakura, K.; Ozaki, J.; Miyata, S. *J. Power Sources* **2009**, 187, 93)에 기반한 다양한 대안적 촉매를 개발하는데 집중되어 있다. 금속 또는 금속 산화물 촉매들은 종종 연료전지 작동 중에 분해, 소결 및 응집과 같은 문제점들을 일으키는데, 이러한 현상들은 연료전지의 활성 및 내구성을 악화시킨다 ((a) Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565. (b) Wang, Y. J.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7625. (c) Wu, Z. S.; Yang, S.; Yi Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9082).

[0004] 이러한 문제점들은 무금속 도핑된 카본 물질들 (metal free doped carbon materials)을 사용함으로써 해결될 수 있는데, 도핑된 카본 물질들 중에서도, N-도핑이 현재까지 가장 보편적인 방법이다. N-도핑된 카본 나노튜브 (Xuan, X.; Lijun, Y.; Shujuan, J.; Zheng, H.; Songqin, L.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7137), 구조규칙성 메조포러스 그래파이트 (Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565), 나노-겹질 카본 (Ozaki, J.; Tanifuji, S.; Furuichi, A.; Yabutsuka, K. *Electrochem. Acta* **2010**, 55, 1864) 및 그래핀층 ((a) Lee, K.R.; Lee, K.U.; Lee, J.W.; Ahn, B.T.; Woo, S.I. *Electrochem Commun.* **2010**, 12, 1052. (b) Qu, L.T.; Liu, Y.; Baek, J.B.; Dai, L.M. *ACS Nano* **2010**, 4, 1321)이 ORR에 대해서 높은 전기촉매적 활성을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 이중 원자가 탄소 골격에 결합되는 경우, 이중 원자는 결합 길이 때문에 근처 사이트에 결합을 도입하며, 따라서 고르지 않은 전하 분포를 야기한다 ((a) Gong, K. P.; Du, F.; Xia, Z. H.; Durstock, M.; Dai, L. M. *Science* **2009**, 323, 760. (b) Tang, Y.; Allen, B. L.; Kauffman, D. R.; Star, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13200. (c) Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7491). 더욱이, 이중 원자는 일반적으로 탄소 골격에 공유결합하기 때문에, 그 효과는 장시간 가동 후에도 약화되지 않는다. 실제로, N-도핑된 탄소 재료들은 통상적인 Pt/VC 촉매에 비해서 보다 우수한 내구성을 나타낸다. 이러한 특성들은 연구자들로 하여금 B (Yang, L.; Jiang, S.; Zhao, Y.; Zhu, L.; Chen, S.; Wang, X.; Wu, Q.; Ma, J.; Ma, Y.; Hu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7132), P ((a) Liu, Z.W.; Peng, F.; Wang, H.J.; Yu, H.; Zheng, W.X.; Yang, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3257. (b) Liu, Z.W.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Tan, J.; Zhu, L. *Catal. Comm.* **2011**, 16, 35), 및 I (Yao, Z.; Nie, H.; Yang, Z.; Zhou, X.; Liu, Z.; Huang, S. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 1027)와 같은 다른 이중 원자들로 탄소 재료들을 도핑하는 계기를 제공하였다. 특히, 최초로 P-도핑된 그래파이트층 및 다중벽 탄소나노튜브는 높은 전기적촉매 성능을 갖는 것으로 Peng 등에 의해서 보고된 바 있다. 또한, 최근에는 인-질소 이중 도핑된 탄소에 있어서 인의 효과에 대한 보고도 있었다 (Deak, D. V.; Biddinger, E. J.; Luthman, K. A.; Ozkan, U. S. *Carbon* **2010**, 48, 3635. (b) Cruz-Silva, E.; Cullen, D. A.; Gu, L.; Romo-Herrera, J. M.; Munoz-Sandoval, E.; Lopez-Urias, F.; Sumpter, B. G.; Meunier, V.; Charlier, J. C.; Smith, D. J.; Terrones, H.; Terrones, M. *ACS Nano* **2008**, 2, 441).

[0005] 인 (P)은 질소와 동일한 개수의 원자가 전자를 가지며, 종종 유사한 화학적 특성들을 나타내지만, 더 큰 원자 반경 및 더 높은 전자 공여능을 가지며, 탄소 재료들에 대한 도펀트로서 훌륭한 후보 물질이 되고, 따라서 촉매적 활성 역시 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 인의 잠재적인 장점들 및 높은 전기활성 표면적을 갖는 물질에 대한 필요성에도 불구하고, 인과 큰 표면적을 보유한 탄소 물질과의 혼합을 통하여 촉매 활성 및 내구성을 향상시키기 위한 연구가 보고된 바는 없다. 구조규칙성 메조포러스 탄소구조체 (Ordered mesoporous carbons, OMCs)는 연료전지에 대한 전기적 촉매 지지체로서 큰 각광을 받고 있는데, 이는 이러한 물질이 높은 표면적, 조절 가능한 기공크기 및 기공 크기 분포도가 좁으면서도 큰 기공 부피를 가지며, 따라서 반응물과 생성물 분자의 물질전달을 용이하게 하기 때문이다 ((a)Yoon, S.; Chai, G.; Kang, S.; Yu, J.-S.; Gierszal, K.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4188. (b) Yoon, S. B.; Kim, J. Y.; Kooli, F.; Lee, C. W.; Yu J.-S. *Chem. Commu.* **2003**, 14, 1740. (c) Kim, T-W.; Kim, H-D.; Jeong, K-E.; Chae, H-J.; Jeong, S-Y.; Lee, C-H.; Kim, C-U. *Green Chem.* **2011**, 13, 1718). 따라서, 인 헤테로원자에 의한 OMC의 도핑에 의해서 정전기적 활성을 큰 폭으로 향상시키기에 매우 효과적인 탁월한 전기적 촉매를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 고가의 Pt 등의 귀금속이나 기타 금속을 전혀 사용하지 않고, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내는 산소 환원 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 기술적 과제는, 상기 산소 환원 반응용 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 기술적 과제는, 단순하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한, 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,
- [0010] 구조규칙성 메조포러스 탄소구조체; 및
- [0011] 상기 탄소구조체에 도핑된 인 (P) 원자를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메조포러스 탄소구조체는 길이 20 nm 내지 2.3 μm 및 반경 15 nm 내지 2.3 μm 의 원통형 탄소구조체일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 촉매의 BET 표면적은 600 m^2/g 내지 2500 m^2/g 이고, 기공 부피는 0.8 cm^3/g 내지 3.0 cm^3/g 일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 촉매 중 인 원자의 도핑량은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,
- [0016] 상기 본 발명에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [0017] 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위해서,
- [0018] 탄소 전구체 및 인 함유 탄소 공급원의 혼합물을 메조포러스 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계;
- [0019] 상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및
- [0020] 상기 메조포러스 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함하는 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 메조포러스 실리카 주형은 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 주형 튜브의 길이는 25 nm 내지 2.5 μm 이고, 반경은 20 nm 내지 2.5 μm 일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이스 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소 전구체는 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스, 자일로오스, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐 아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 멜라민, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 인 함유 탄소 공급원은 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 메조포러스 실리카 주형은 매크로 세공벽, 메조 세공벽 및 마이크로 세공벽으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 탄소화는 불활성 기체 분위기 하, 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 2500 $^{\circ}\text{C}$ 의 열분해에 의해서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면, 우수한 전기촉매적 활성을 지니면서도, 장시간 동안 안정성을 유지하고, ORR 알코올 크로스 오버에 대해서 탁월한 내성을 나타내며, 고가의 Pt 등 귀금속이나 다른 금속을 전혀 포함하지 않는 비금속 환원 촉매를 제공할 수 있고, 이러한 촉매를 단순하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산이 가능한 방법에 의

해서 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1a는 본 발명에 따른 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법에 대한 개략적인 반응도이다.

도 1b는 본 발명에 따른 촉매에 대한 FE-SEM 영상 사진이며, 삽입 도면은 그 확대 영상이다.

도 1c는 본 발명에 따른 촉매에 대한 TEM 영상 사진이다.

도 1d는 본 발명에 따른 촉매에 대한 N_2 흡착 등온선 그래프이며, 삽입 도면은 기공 크기 분포도이다.

도 1e는 본 발명에 따른 촉매에 대한 XPS 결과 스캔 및 P 2p 스펙트럼이다.

도 2a는 본 발명에 따른 촉매의 ORR 반응에 대한 100 mVs^{-1} 에서의 CV이다.

도 2b는 미도핑된 OMC의 ORR 반응에 대한 100 mVs^{-1} 에서의 CV이다.

도 2c는 상용 Pt (20 중량%)/VC 촉매에 대한 100 mVs^{-1} 에서의 CV이다.

도 2d는 1600 rpm에서 다른 크기의 OMC를 토대로, 본 발명에 따른 촉매 및 Pt/VC 촉매에 대한 LSV 곡선을 도시한 그래프이다.

도 2e는 다른 회전 속도에서, 본 발명에 따른 촉매에 대한 LSV 곡선이다.

도 2f는 다른 전극 포텐셜에서 RDE 데이터로부터 유도된 본 발명에 따른 촉매의 K-L 플롯을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 촉매와 상용 20 중량% Pt/VC 촉매에 대한, 반복 포텐셜 사이클링 동안의, ORR 포워드 피크 최대 전류값을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하, 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0031]

본 발명에서는, 산소 환원 반응 (oxygen reduction reaction, ORR)에 대한 매우 효과적인 전기적 촉매로서 인 (P)이 도핑된 구조규칙성 메조포러스 탄소구조체 (phosphorus-doped ordered mesoporous carbon, POMC)를 제공한다. 본 발명에 따른 POMC는 어떠한 금속 성분들을 사용함이 없이, 구조규칙성 메조포러스 실리카를 주형으로 하여 인 공급원 및 탄소 공급원을 함께 열분해 (co-pyrolyzing)시킴으로써 제조되기 때문에, 전기 촉매적 활성 발현에 있어서 어떠한 금속 성분도 개입되지 않고, 탄소 골격 내에서 오직 P의 효과만 발현된다. 하기 실시예로부터도 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 POMC는 알칼리 매질 중에서 ORR에 대한 탁월한 촉매 활성을 나타낼 뿐만 아니라, 종래 통상적인 Pt/C 촉매에 비해서, 메탄올 산화에 대해서 더욱 우수한 내성 및 더욱 우수한 안정성을 나타낸다.

[0032]

상기 메조포러스 탄소구조체는 길이 20 nm 내지 $2.3 \mu\text{m}$ 및 반경 15 nm 내지 $2.3 \mu\text{m}$ 의 원통형 탄소구조체일 수 있다.

[0033]

하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 탄소구조체의 길이는 본 발명에 따른 촉매의 전기 저항값에 영향을 미치며, 길이가 감소할수록 저항값이 낮아지고, 길이가 증가할수록 저항값이 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서, 본 발명에 있어서 상기 탄소구조체의 길이는 $2.3 \mu\text{m}$ 이하인 것이 저항값 감소 측면에서 바람직하지만, 길이가 20 nm 미만인 경우에는 구조가 안정하지 않아서 활성이 떨어지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 반경 역시 15 nm 미만인 경우에는 구조가 안정하지 않아서 활성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0034]

본 발명에 따른 촉매의 BET 표면적은 BET 표면적은 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피는 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 로서, 그 표면에 균일한 메조기공 크기를 가지며, 높은 표면 메조구조 특성을 나타낸다.

[0035]

한편, 본 발명에 따른 촉매 중 탄소 구조체에 도핑되는 인 원자의 도핑량은 0.2 원자 % 내지 20 원자 %인데, 인 원자의 도핑량이 0.2 원자 % 미만인 경우에는 P의 양이 너무 소량이라 본 발명에서 달성하고자 하는 특유의 효과가 미미해지는 문제점이 있고, 20 원자 %를 초과하는 경우에는 구조 불안정 및 전도도가 감소하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

- [0036] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매는 우수한 전기촉매적 활성, 장시간 동안의 안정성, 및 ORR 알코올 크로스오버에 대해서 탁월한 내성을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 종래기술에 따른 연료전지용 캐소드 촉매의 문제점을 상당 부분 해결할 수 있으므로, 본 발명은 또한 전술한 촉매를 캐소드 촉매로서 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [0037] 특히, 본 발명에 따른 촉매를 캐소드 촉매로서 사용할 경우, 금속 또는 금속산화물 촉매에서 관찰되는 연료전지 작동 중의 분해, 소결 및 응집과 같은 문제점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 백금계열 촉매의 문제점인 고비용, 낮은 내구성 및 귀금속 부족 문제 등을 해결할 수 있게 된다.
- [0038] 한편, 본 발명은 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은, 탄소 전구체 및 인 함유 탄소 공급원의 혼합물을 메조포러스 실리카 주형에 함침시키고, 건조시키는 단계; 상기 건조 결과물을 탄소화시키는 단계; 및 상기 메조포러스 실리카 주형을 에칭에 의해서 제거하는 단계를 포함한다.
- [0039] 도 1a에는 본 발명에 따른 산소 환원 반응용 촉매의 제조방법에 대한 개략적인 반응도를 도시하였다. 도 1a를 참조하면, 도 1a 오른쪽에 도시된 산소 환원 반응용 촉매를 제조하기 위해서, 먼저 도 1a 왼쪽에 도시된 메조포러스 실리카 주형을 준비한다. 이러한 메조포러스 실리카 주형은 종래문헌에 서술된 방법 (Kang, S.; Chae, Y. B.; Yu, J. -S. *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9, 527)에 따라서 복수 개의 다공성 주형 튜브를 포함하는 번들로 제작될 수 있으며, 이때 사용되는 주형 튜브의 길이 및 반경을 조절함으로써 최종 생성되는 촉매의 길이 및 반경을 조절할 수 있다. 따라서, 전술한 바와 같이, 촉매의 길이 및 반경을 각각 길이 20 nm 내지 2.3 μm 및 반경 15 nm 내지 2.3 μm 로 유지하기 위해서, 주형 튜브의 길이는 25 nm 내지 2.5 μm 및 반경 20 nm 내지 2.5 μm 정도로 제작할 수 있다.
- [0040] 특히, 본 발명에 따른 방법은 이러한 실리카 주형 내부 공간, 즉 복수 개 주형 튜브의 내부 공간에 인 공급원 및 탄소 공급원을 함께 열분해 (co-pyrolyzing)시킴으로써 제조하게 되므로, 상기 실리카 주형에 탄소 공급원으로서의 탄소 전구체 및 인 공급원으로서의 인 함유 탄소 공급원을 함침시키게 된다.
- [0041] 상기 탄소 전구체로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 산촉매를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 개시제를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체, 메조페이즈 피치계 탄소 전구체, 탄소화 반응에 의해서 흑연성 탄소 (graphitic carbon)를 형성하는 탄소 전구체 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다.
- [0042] 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 산촉매 (예를 들어, 황산, 염산 등)를 사용하여 축합중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 페놀, 페놀-포름알데히드, 푸르푸릴 알코올, 레조르시놀-포름알데히드, 알데히드, 수크로스, 글루코오스 또는 자일로오스 등의 단량체를 들 수 있으며, 상기 개시제 (예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼아세테이트, 벤조일퍼옥시드, 아세틸퍼옥시드, 라우릴퍼옥시드 등)를 사용하여 부가중합반응에 의해서 제조되는 고분자의 전구체에 대한 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 비닐아세테이트, 스티렌, 메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 우레아, 펄라민, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ (여기에서, R 및 R'은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다) 등의 단량체를 들 수 있다.
- [0043] 한편, 상기 인 함유 탄소 공급원으로는 인, 산소 및 탄수화물로 구성된 시약 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니지만, 트리페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질이 사용될 수 있다. 또한, 상기 메조포러스 실리카 주형으로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 매크로 세공벽, 메조 세공벽 또는 마이크로 세공벽을 갖는 다공성 실리카 주형을 사용할 수 있으며, 또한 이러한 다양한 크기의 세공벽을 함께 갖는 다공성 실리카 주형을 사용할 수도 있다.
- [0044] 상기 실리카 주형에 탄소 공급원 및 인 공급원을 함께 함침시키고, 이를 건조한 다음에는 건조 결과물을 탄소화시키게 된다. 탄소화 단계에 의해서 인 및 탄소가 함께 열분해되어 탄소-인 복합체를 형성하게 되며, 이러한 탄소화 과정은 불활성 기체 분위기 하, 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 2500 $^{\circ}\text{C}$ 의 열분해에 의해서 수행될 수 있다. 열분해 온도가 500 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우에는 탄소화가 충분하지 않아서 전도도가 낮아지는 문제점이 있고, 2500 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 경우에는 인이 구조물에서 탈락되는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.
- [0045] 상기 열분해가 완료되면, 다공성 주형 튜브 번들 형태의 실리카 주형 내부에 본 발명에 따른 촉매가 채워진 형태의 결과물을 얻게 되며, 따라서 외부의 실리카 주형을 에칭 작업에 의해서 제거하게 되면 내부에 채워진 본 발명에 따른 촉매만을 최종 결과물로서 얻을 수 있게 된다.
- [0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한

것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0047] P-도핑된 구조규칙성 메조포러스 카본 촉매의 제조

[0048] 본 발명에 따른 카본 촉매는 하기 방법에 따라서 제조하였다.

[0049] 종래 통상적인 구조규칙성 메조포러스 실리카로서 막대형의 SBA-15를 주형으로서 사용하였으며, 상기 주형은 종래 문헌에 서술된 방법 (Kang, S.; Chae, Y. B.; Yu, J. -S. *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9, 527)에 따라서 열수 조건 하에서 제조하였다. 10 ml 페놀 중, 실온에서, 500 mg SBA-15의 메조포어 (mesopore)를 50 mg 트리페닐포스핀 (TPP)으로 스며들게 함으로써 카본 레플리카 (replica)를 제조하였다. 얻어진 TPP-페놀/SBA-15 복합체를 80℃ 오븐에서 밤새도록 건조하고, 이어서 아르곤 흐름속도 80 mL min⁻¹로, 5시간 동안 900℃에서 탄소화시켰다. 이러한 탄소화 이후에, 실리카 주형을 HF 용액 (25 wt. %) 중에서 에칭시켜 제거함으로써 무실리카 P-도핑된 구조규칙성 메조포러스 카본 (silica-free N-doped ordered mesoporous carbon, POMC)을 제조하였다. 여러 다른 길이를 갖는 POMC들을, 단순히 SBA-15 주형의 크기를 변화시키되, 다른 패러미터들은 모두 그대로 유지함으로써 제조하였으며, 각각을 길이가 감소하는 순으로, POMC-1, POMC-2 및 POMC-3으로 명명하였다.

[0050] 특성화

[0051] 질소 흡착-탈착 등온선을 KICTSPA-3000S 시스템을 사용하여 -196℃에서 측정하였다. 시료들의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식을 사용하여 0.05 ~ 0.2의 상대압력 범위에서 질소 흡착 데이터를 사용하여 계산하였다. 총 기공 부피는 상대압력 0.99에서 흡착된 기체량으로부터 계산하였다. 기공 크기 분포 (pore size distribution, PSD)는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법에 의해서 흡착 브랜치 (adsorption branch)로부터 계산하였다. POMC들의 표면 형태는 가속 전압 20kV에서 작동되는 주사 전자 현미경에 의해서 검사하였다 (SEM, LEO 1455VP, Hitachi S-4700). 시료들의 현미경 영상들은 120 kV에서 작동되는 투과 전자 현미경 (TEM, EM 912 Omega)으로 관찰하였다. X-선 광전자 현미경 (XPS) 분석은, 기저 압력 2.6×10^{-9} Torr 하에서, 모노크롬화 Al KR 소스를 사용하는 AXIS-NOVA (Kratos) X-선 광전자 현미경을 사용하여 수행하였다.

[0052] 전기화학적 성능 측정

[0053] 전기화학적 실험들은 전기화학 분석기 (Eco Chemie B. V. Autolab PGSTAT30)에 연결된 삼전극 셀 내, 실온에서 수행하였다. 작업전극은 글래시 카본 전극 상에 미도핑된 OMC, POMC 또는 시판 중인 Pt-VC를 드랍-캐스팅시킴으로써 제조하였다. KCl로 포화된 Ag/AgCl, 및 백금 와이어를 각각 기준전극 및 상대전극으로 사용하였다. 사이클릭 볼타모그램 (cyclic voltammogram) 실험들은 O₂-포화 0.1 M KOH 용액 중에서, ORR에 대해서, 실온, -1.2 내지 +0.3 V 포텐셜 범위 내에서, 50 mV/s의 스캔 속도로 수행하였다. RDE 측정은 O₂-포화 0.1 M KOH 용액 중에서, 500 내지 3500 rpm의 회전 속도 및 0.3 내지 -1.2V에서 10 mV/s의 스캔 속도로 수행하였다.

[0054] 회전-디스크 볼타메트리 (Rotating-disk voltammetry) 측정

[0055] POMC들의 ORR 전기화학적 과정을 더욱 분석하기 위해서, 회전-디스크 볼타메트리 전극 측정을 수행하였다. 제한된 확산 전류는 회전 속도에 의존하였다. ORR에 연관된 전자들의 개수는 Koutecky-Levich (K-L) 방정식으로부터 계산하였다:

[0056] (1)
$$J^{-1} = J_L^{-1} + J_k^{-1} = (B\omega^{1/2})^{-1} + J_k^{-1}$$

[0057] (2)
$$B = 0.62nF C_0 (D_0)^{2/3} \nu^{-1/6}$$

[0058] (3)
$$J_k = nFkC_0$$

[0059] 상기 식에서, J 는 측정된 전류밀도, J_k 및 J_L 은 역학- 및 확산-제한 전류밀도, ω 는 디스크의 각속도 ($\omega = 2\pi N$, N 은 선 회전 속도), n 은 산소 환원에서 전달된 전자들의 전체 개수, F 는 패러데이 상수 ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_0 는 O₂의 벌크 농도, ($C_0 = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), ν 는 전해질의 동적 점도 ($\nu = 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 는 0.1 M KOH 중에서 O₂의 확산계수이다 ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 상기 식 (1) 및 (2)에 따르면, 전달된 전자의 개수 (n) 및 J_k 는 각각 Koutecky-Levich 플롯의 기울기 및 절편으로부터 구할 수 있다.

[0060] 결과

[0061] 본 발명에 따른 POMC의 구조 및 형태는 FE-SEM 및 TEM 측정에 의해서 분석하였다. POMC-3의 FE-SEM 영상으로부터, 구형에 가까운 탄소 미세구조체가 균일하게 분포되어 형성되었음을 알 수 있으며, 도 1b를 참조하면, 미세 구조체의 평균 길이 및 두께는 약 0.7 μm 및 0.6 μm 임을 알 수 있다. 또한, 도 1c를 참조하면, POMC-3의 TEM 영상으로부터 매우 규칙적이면서도 균일한 기공 분포가 형성되었다는 것을 알 수 있다. 합성된 POMC의 표면적 및 기공 크기는 N_2 흡착-탈착 등온선으로부터 측정하였다. 도 1d에는 POMC-3의 등온선 및 기공 크기 분포 (PSD)를 도시하였다. PSC는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 사용하여 흡착 브랜치를 분석함으로써 약 3.4 nm로 측정되었다. 모든 시료들에 대해서 채널형 기공들을 갖는 메조포러스 물질들에 특징적인, H1형 히스테리시스 루프 (H1 type hysteresis loop)를 갖는 IV형 등온선이 관찰되었다.

[0062] 한편, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석으로부터, 본 발명에 따른 POMC 물질들이 균일한 메조기공 크기를 가지면서 높은 표면 메조구조를 갖는다는 사실을 알 수 있었다. BET 표면적은 POMC-1, POMC-2 및 POMC-3 각각에 대해서 814로부터, 930으로, 최종적으로는 1182 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 까지 점차 증가하는 반면에, 총 기공 부피는 1.40, 1.66 및 1.87 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 였다.

[0063] 도핑된 인의 함량 및 카본 골격과의 결합 특성은 X-선 광전자 스펙트로스코피 (XPS) 측정에 의해서 분석하였다. 도 1e에는 POMC-3의 XPS 스펙트럼을 도시하였으며, 이를 참조하면 C에 해당되는 284.6 eV에서 주된 피크가 관찰되었고, O에 해당되는 532 eV 및 P 2p에 해당되는 133.3 eV에서 피크가 관찰되었다. 도 1e의 삽입 도면 중에 도시된 고해상도 P 2p XPS 스펙트럼으로부터, 본 발명에 따른 POMC-3 중에 P-O 결합 (133.8 eV) 및 P-C 결합 (132.7 eV)이 모두 존재한다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 사실들은 POMC의 탄소 골격 중에 인 원자들이 통합되었다는 것을 의미한다. XPS 분석은 골격 중 인 (약 1.36 원자 %)의 존재를 명확히 나타내준다.

[0064] ORR에 대한 P-도핑된 OMC의 전기촉매적 활성을 조사하기 위해서, 100 mVs^{-1} 의 스캔 속도로, 0.1M KOH의 O_2 무존재 및 O_2 포화 용액 중에서 삼전극 순환 볼타메트리 실험을 수행하였다. 실험 결과를 미도핑된 OMC 및 상용 Pt/VC 촉매 (E-TEK 사, Vulcan XC72R carbon (VC)에 담지된 20 중량% Pt)의 결과들과 비교하였다. 도 2a 내지 2c에는 그 결과를 도시하였으며, 도 2a를 참조하면, O_2 무존재 용액 중에서 POMC-3에 대한 ORR 포텐셜 범위 내에서 특성없는 CV가 관찰된다는 사실을 알 수 있다 (흑색선). 이와는 대조적으로, 전해질 용액이 O_2 로 포화된 경우에는, -0.19 V에서 독특한 ORR 피크가 관찰되었으며, 이로부터 산소 환원에 대한 POMC-3의 전기촉매적 활성을 확인할 수 있다.

[0065] POMC-3 (도 2a)의 CV를 미도핑된 OMC의 그것과 비교해 보면, OMC에 대한 인 도핑에 의해서 ORR 전류가 현저하게 향상되었다는 사실을 알 수 있다. 이는 아마도, O_2 흡착에 대한 결합-유도된 활성 사이트 (defect-induced active sites)의 존재 때문인 것으로 판단되며, 이러한 사이트들은 C-P 결합의 결합 길이 및 결합각 변화에 의해서 생성된다. 이에 더하여, 인에 존재하는 가용 전자쌍은 인접 탄소 원자들 내에서 비대칭 스핀 밀도를 증가시키고, ORR 활성을 증가시킬 수 있게 된다. 메탄올은 수소이온 교환막을 통과할 수 있고, 캐소드 Pt 촉매를 열화시킬 수 있는 것으로 잘 알려져 있는데, 이는 직접 메탄올 연료전지의 주된 문제점이다. N-도핑된 탄소 물질들은 메탄올이 존재하는 경우라도 ORR에 대해서 매우 선택적인 것으로 알려져 있다 (Liu, R.L.; Wu, D.Q.; Feng, X.L.; Mullen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2565). POMC에 대한 이러한 능력을 확인해 보기 위해서, 본 발명에서는 1.0 M 메탄올 존재 하의 O_2 -포화된 0.1 M KOH 중에서 또한 CV를 측정하여 보았으며, POMC, 미도핑된 OMC 및 Pt/VC의 전기촉매적 선택성을 측정하였다. Pt/VC 촉매에 대해서는, CV 곡선에서 메탄올 산화에 대한 매우 강한 한 쌍의 피크들이 -0.18 및 -0.21 V에서 관찰된 반면에, 캐소드 ORR 피크는 소멸되었다 (도 2c 참조). 이와는 대조적으로, 동일한 조건 하에서, POMC-3 및 미도핑된 OMC에 대해서는 산화-환원 전류에 아무런 주목할 만한 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 모든 결과들은 POMC가 ORR에 대해서 매우 높은 촉매 활성을 나타내며, 알코올의 크로스오버 (crossover) 효과를 회피할 수 있는 뛰어난 능력을 보유하고, 따라서 심지어 상용 Pt/VC 전극을 뛰어넘는 성능을 보여준다는 것을 의미한다. 그러므로, 본 발명에 따른 POMC 물질은 직접 메탄올 및 알칼리 연료전지에 사용되기에 매우 유망한 캐소드 물질임을 알 수 있다.

[0066] ORR 과정 도중의 POMC 촉매의 전기촉매적 성능을 더욱 잘 이해하기 위해서, 회전 디스크 전극 (rotating disc electrode, RDE)을 사용하는 선형 스위프 볼타메트리 (linear sweep voltammetry, LSV)에 의해서, 그 전기촉매적 성능을 미도핑된 OMC 및 상용 Pt/VC의 성능과 비교하였다. RDE 볼타메트리 측정을 위해서는, 동일한 양의 각

촉매 (0.79 mg/cm^2)를 글래스 카본 RDE 상에 담지시키고, O_2 -포화 0.1 M KOH 용액, O_2 흐름 속도 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 1600 rpm 회전속도, 및 10 mV s^{-1} 의 스캔 속도 조건 하에서, LSV를 수행하였다. 도 2d에 도시된 바와 같이, 미도핑된 OMC (흑색선)는 각각 온셋 포텐셜 -0.19 V 및 -0.62 V 의 비효율적인 2단계 ORR 과정을 나타내었는 바, 이는 O_2 가 HO^{2-} 로, 또한 HO^{2-} 가 OH^- 로 환원됨에 기인하는 것이다. 미도핑된 OMC와는 달리, 본 발명에 따른 POMC들은 낮은 온셋 포텐셜 -0.11 V 정도의 1 단계 ORR 및 더 높은 전류 밀도를 나타내었다. 또한 전기촉매적 성능에 대한 POMC의 채널 길이 효과를 나타내는데, 길이가 짧은 메조세공을 가진 POMC가 길이가 긴 POMC에 비해서 활성이 우수함을 알 수 있다. 이러한 전기촉매적 성능에 대한 POMC의 채널 길이 효과를 이해하기 위해서, 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)를 수행하였다. 얻어진 니퀴스트 플롯 (Nyquist plot)을 다른 채널 길이를 갖는 POMC들과 비교하였다. 다른 채널 길이들을 갖는 POMC들에 대한 전하 수송 저항값 (charge transfer resistances, R_{ct})은 각각 POMC-1, POMC-2 및 POMC-3에 대해서 29.7, 24.1 및 $10.5 \text{ } \Omega$ 였다. 따라서, 채널 길이의 감소는 POMC의 저항값을 낮추며, 이는 궁극적으로 전기촉매적 활성 증가로 이어진다는 사실을 알 수 있다. 비록 0.34 nm 의 동적 반경을 갖는 산소 분자들이 아무런 기하학적 방해 없이 POMC의 메조포어 채널 (직경: $\sim 3.2 \text{ nm}$)을 통과할 수 있지만, 산소 분자들은 채널 길이가 짧을수록 더 작은 저항값을 갖는 것으로 판단된다.

[0067] POMC-3 촉매에 있어서 전자 수송 패러미터를 더욱 조사하기 위해서, 다양한 회전 속도에서 RDE 측정을 수행하였으며, 그 결과를 도 2e에 도시하였다. 상용 Pt/VC 촉매와 유사하게, POMC들에 대해서 관측된 극성화 곡선 (polarization curves)으로부터, O_2 로부터 OH^- 로 환원됨에 있어서, HO_2^- 가 거의 생성되지 않으면서 4가지의 전자 경로가 존재한다는 사실을 알 수 있다. 제한 확산 전류밀도 (limited diffusion current densities, J_L)가 RDE의 회전 속도 (ω)DP 의존하며, 따라서 이러한 관계에 대해서 Koutecky-Levich 방정식을 사용함으로써, ORR에 관여하는 전자 수송 회수 (n)를 계산할 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 도 2f에 도시된 바와 같이, POMC-3의 n 수치는 -0.25 V 에서 3.91이며, 이는 다른 여타 전극 포텐셜에서 뿐만 아니라, ORR에 대한 온셋 포텐셜에도 근접한 값이며, 이로부터 4-전자-수송 반응이 일어남을 알 수 있다. 이에 반해서, 미도핑된 OMC는 약 2의 n 수치 (2 전자 수송 경로임을 반증)를 나타내었다.

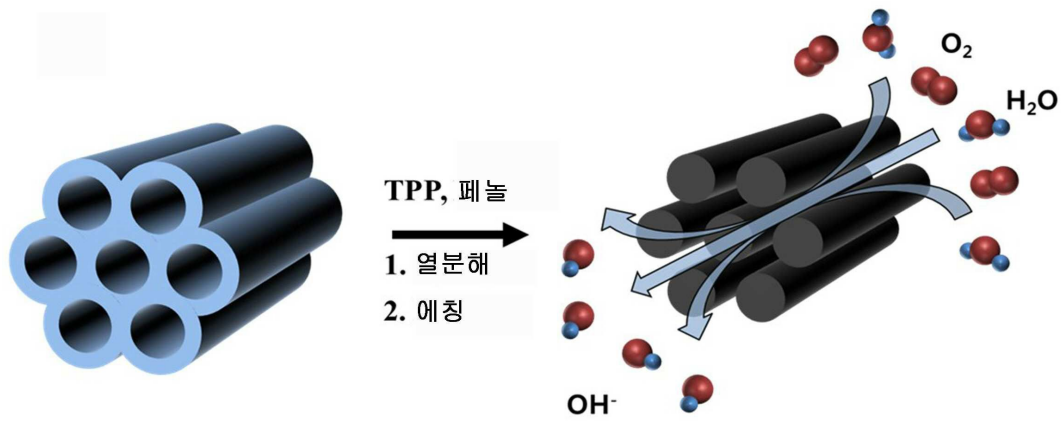
[0068] 연료전지에 있어서 또 다른 주된 과제는 전극에서 전기촉매들의 내구성을 확보하는 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 POMC-3에 대해서, 4000 사이클 동안 CV를 가동함으로써 내구성 테스트를 수행하였고, 그 결과, 본 발명에 따른 POMC들이 4000 사이클에 걸쳐서 거의 일정한 활성을 유지한 반면에, 상용 Pt/VC 촉매는 거의 90%의 활성 감소를 나타내었다 (도 3 참조).

[0069] 상기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 신규의 P-도핑된 OMC 캐소드는 단순하면서도, 비용절감적이고, 용이하게 반복생산할 수 있는 무금속 나노캐스팅 방법에 의해서 제조될 수 있었다. 제조된 POMC는 소량의 P 도핑량 ($1.5 \text{ 원자 } \% \text{ 미만}$)을 나타내는 무금속 촉매였으며, 우수한 전기촉매적 활성, 장시간의 안정성, 및 ORR 알코올 크로스오버 효과에 대한 탁월한 내성을 나타내었다.

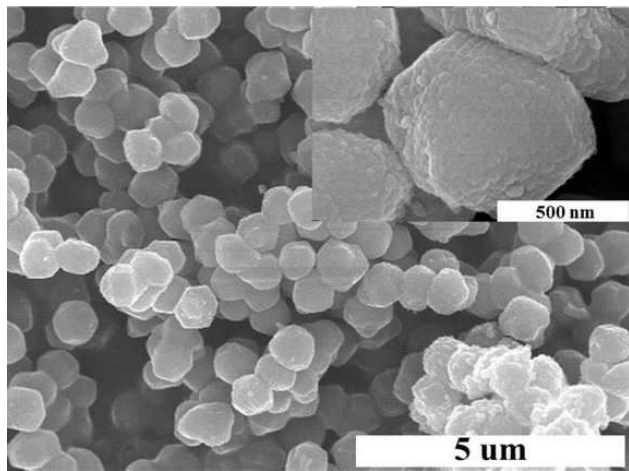
[0070] 본 발명에 있어서, P-도핑은 탄소 골격에 결합을 도입하며, P의 우수한 전자 공여 특성으로 인해서 전자 비편재화 (electron delocalization)를 증가시키고, 결과적으로 ORR에 대한 활성 사이트들을 야기하였다. 촉매적 ORR 성능에 대한 제조된 POMC들의 채널 길이의 효과를 또한 조사해본 결과, POMC의 채널 길이가 감소할수록 활성이 증가하였는 바, 이는 채널이 짧을수록 표면적이 증가하고 저항이 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, P-담지량의 최적화를 통해서 고가의 Pt/VC 촉매를 대체할 수 있는, 안정적이고, 효과적이면서도, 저렴한 연료전지용 P-도핑 카본을 제공할 수 있게 된다.

도면

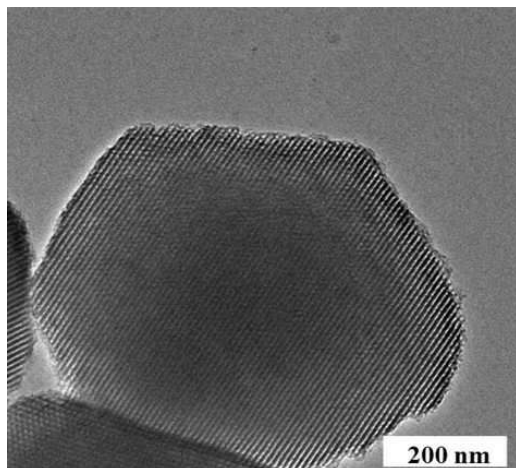
도면1a



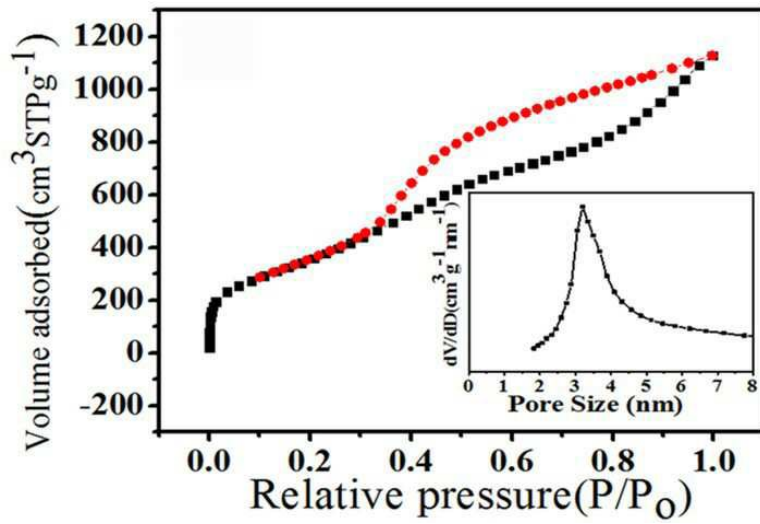
도면1b



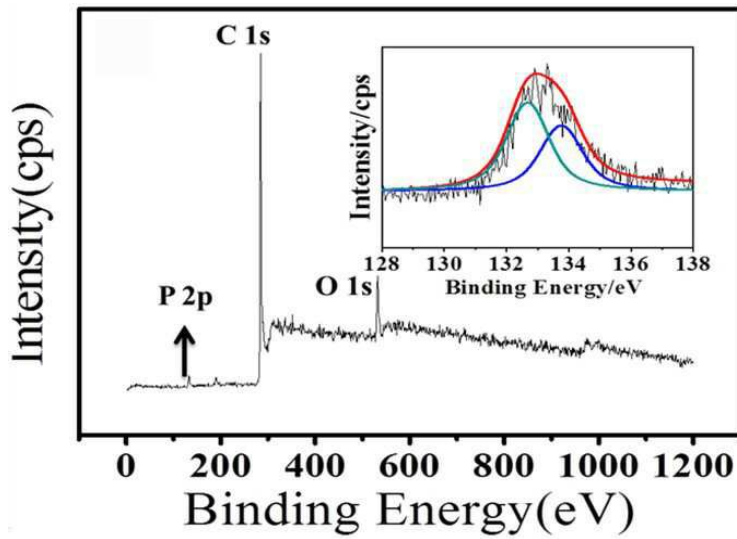
도면1c



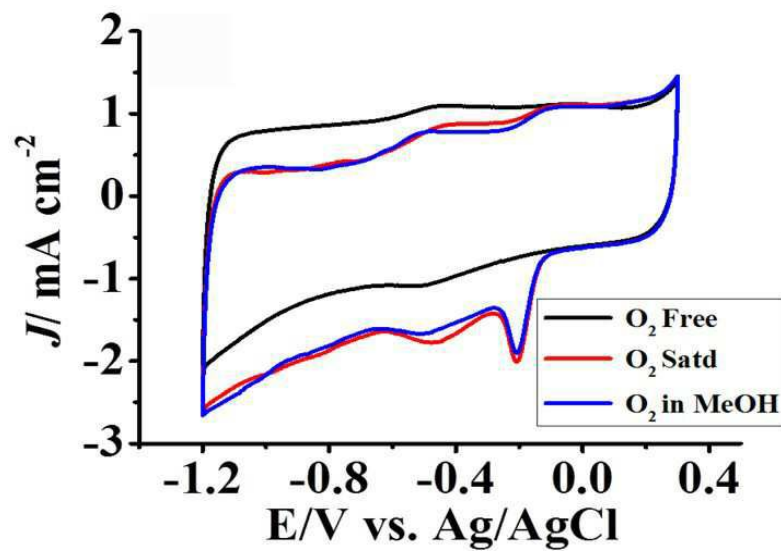
도면1d



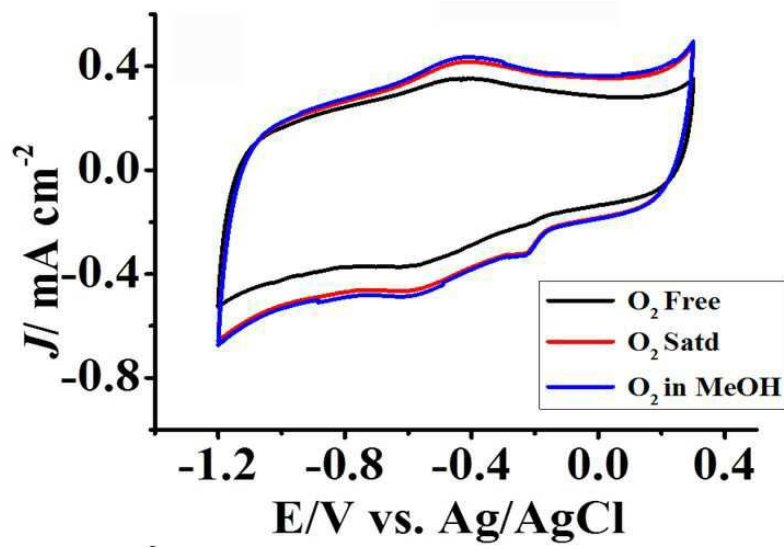
도면1e



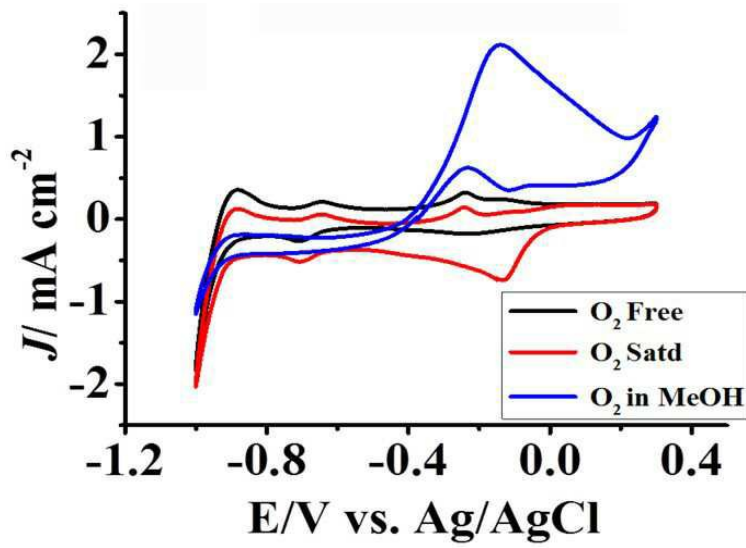
도면2a



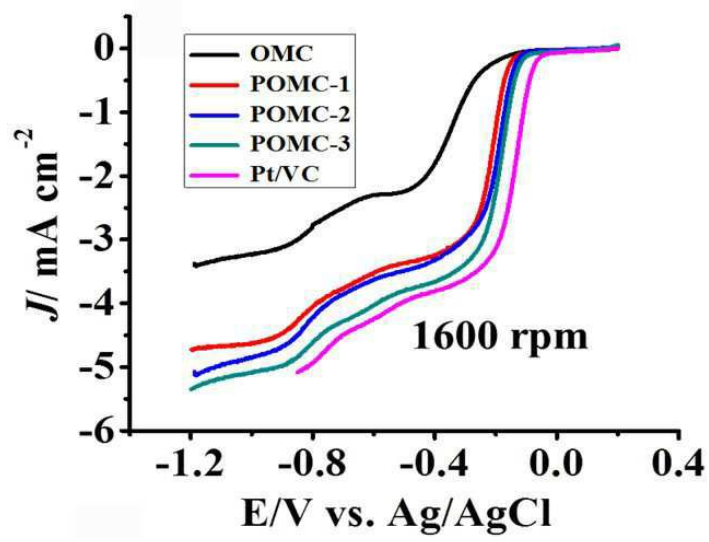
도면2b



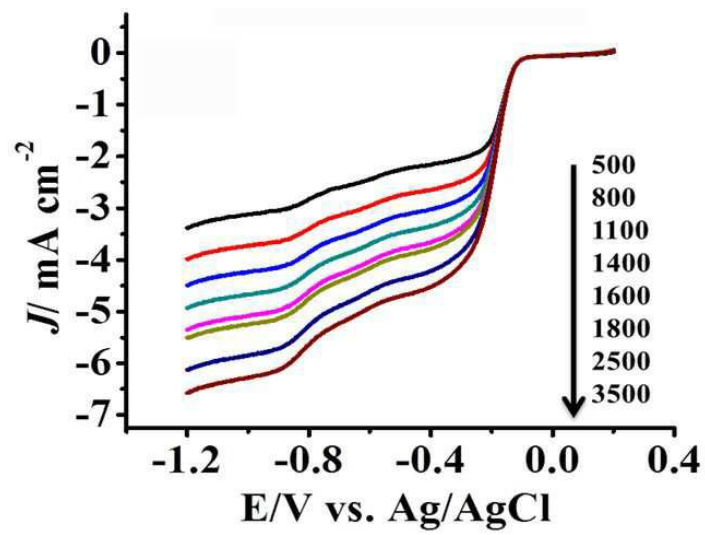
도면2c



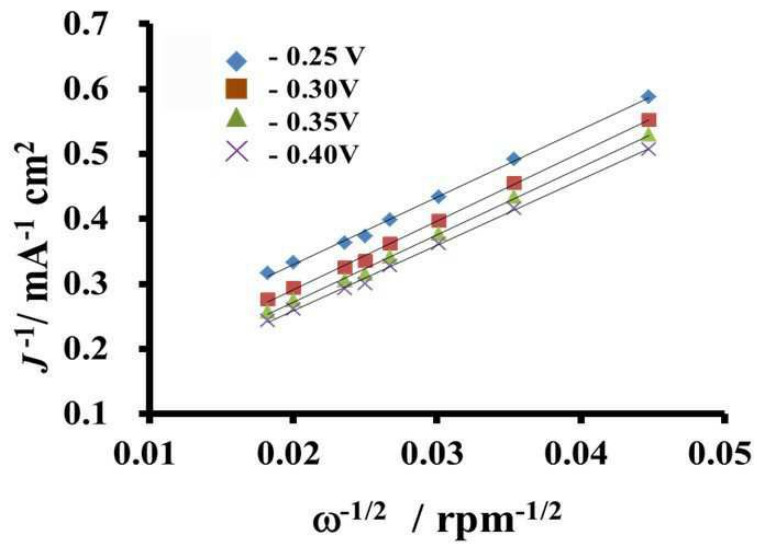
도면2d



도면2e



도면2f



도면3

