



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0101001
(43) 공개일자 2020년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/96 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/96 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2019-0019083
(22) 출원일자 2019년02월19일
심사청구일자 2019년02월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박성진
서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 카본 블랙을 이용한 산소환원반응용 전기화학 촉매 및 이의 제조방법

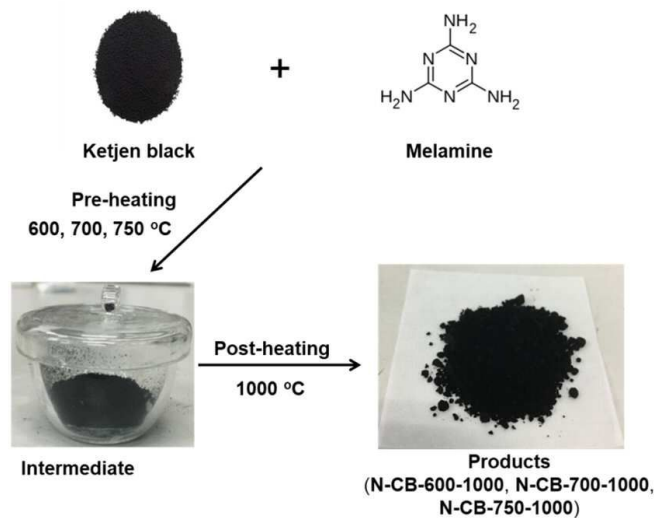
(57) 요약

카본 블랙을 이용한 금속을 함유하지 않는 산소환원반응용 전기화학 촉매 및 이의 제조 방법과 상기 촉매를 포함하는 연료전지 및 금속-공기 전지에 관한 것으로서,

저렴한 탄소 기반 소재인 카본 블랙에 질소를 함유하는 유기물인 멜라민을 혼합하여 질소를 도핑하고, 두 단계의 열처리를 통해 뛰어난 활성, 높은 전류 밀도, 높은 안정성을 가지는 촉매를 제공할 수 있고,

이러한 촉매를 간단하면서도, 비용절감적인 방법에 의해 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065807

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구

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

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

카본 블랙 및 카본 블랙에 질소를 도핑하기 위한 첨가제를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물을 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리하는 단계; 및

상기 전처리된 혼합물을 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전처리는 공기 중에서 1시간 내지 3시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전처리는 550 °C 내지 800 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 후처리는 질소 기체 하에서 1시간 내지 3시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 후처리는 950 °C 내지 1100 °C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법.

청구항 6

질소가 도핑된 카본 블랙을 포함하는 산소환원반응용 촉매로,

상기 질소가 도핑된 카본 블랙은 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리되고, 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리된 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매.

청구항 7

제6항의 산소환원반응용 촉매를 포함하는 연료전지 또는 금속공기전지의 음극용 재료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카본 블랙을 이용한 산소환원반응용 전기화학 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)은 연료 전지나 금속-공기 배터리 등의 전기화학적 에너지 전환 시스템의 환원전극에서 일어나는 전기화학 반응이다. 활성화에너지가 높은 산소환원반응에서 높은 효율을 달성하기 위해서는 전기화학촉매가 반드시 필요하므로, 활성 전기촉매의 연구는 높은 에너지 전환 효율을 달성하기 위해 중요하다.

[0005] 기존 촉매로 Pt/C가 상업적으로 사용되고 있지만, Pt가 가격이 비싸고 내구성이 낮으며, 화학적 독성이 있는 물질이 존재할 때 안정성이 낮아진다는 단점이 있다. 따라서 Pt의 사용을 줄이고, 값싼 금속/탄소나 금속을 함유하지 않는 탄소 기반 소재가 Pt/C 촉매를 대체할 소재로 제안되고 있다. 금속이 없는 소재의 사용은 가격을 줄이는데 있어서 특히 전망이 좋다.

[0006] 현재 화학적으로 변형된 그래핀(chemically modified graphene, CMG), 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 그리고 탄소질화물(carbon nitrides, C_3N_4)과 같은 다양한 탄소 기반 나노소재들이 또한 연구되고 있다.(특허문헌 1, 한국등록특허 제10-1703-5160000) 비록 이들의 높은 표면적과 우수한 전기전도도는 이점이 되지만, 산소환원반응 촉매의 활성은 이들 금속-포함 촉매보다는 훨씬 낮다. 게다가, 탄소기반 나노소재의 대량 생산은 여전히 고비용의 여러 단계 과정을 필요로 한다. 결론적으로, 값싸고 효과적인 탄소기반 소재의 산소환원반응용 전기화학촉매의 개발이 필요하다.

[0008] 일반적으로 사용되는 값싼 소재인 카본블랙(carbon black, CB)은 다양한 분야에서 첨가제나 서포트로 사용되고 있다. 산소환원반응의 전기화학촉매 시스템에서, 몇 연구는 카본 블랙이 금속(Pt, Fe, Co)-활성종이나 첨가제를 포함하는 복합소재의 서포트에서 좋은 성능을 보여준다는 것을 확인하였다. 예를 들어, 질소가 도핑된 카본 블랙의 표면에서 카본 블랙, 멜라민, $FeCl_3$ 을 포함하는 혼합물의 열분해를 통해 Fe-N-C 종이 발생되었고, 산소환원반응의 촉매반응에서 높은 성능을 보였다. CMGs와 카본 블랙의 합성물에 서포트된 Pt 나노입자는 산소환원반응의 촉매에서 좋은 활성을 보였고, 판매되는 Pt/C 촉매에 비해 우수한 내구성을 보였다. 질소가 도핑된 CMGs와 질소가 도핑된 CNTs로 구성된 혼합물에 카본 블랙을 첨가하면, 전기화학적 산소환원반응에서 내구성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 금속이 없는 카본 블랙 단독의 전기화학촉매의 특성은 이러한 금속을 포함하는 촉매에 비하면 열등함을 보인다.

[0010] 질소가 도핑된 탄소기반 네트워크는 대개 탄소기반 소재의 전기화학촉매의 성능을 향상시키기 위해 사용한다. 최근 이론학적, 실험적 연구를 통해 피리딘 질소(pyridinic N)와 그래피틱 질소(graphitic N) 옆의 탄소는 산소환원반응에서 활성 자리 역할을 한다는 것을 확인하였다. 또한, 피롤릭 질소(pyrrolic N)와 그래피틱 질소(graphitic N)종은 산소환원반응의 전기화학촉매의 성능을 향상시킬 수 있을 것이라고 제안되어 왔다.

[0012] 이에, 본 발명자는 두 단계의 열처리 과정을 거치는 금속이 없는 소재의 생산 방법을 개발하였고, 질소가 도핑된 카본 블랙(N-CBs)의 산소환원반응 전기화학촉매의 성능 향상을 확인하고 본 발명을 완성하였다. 또한, 두 단계 열처리 과정의 효과, 온도 변화에 따른 구조, 생성물질의 촉매 특성에 대해 연구하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 일 측면에서의 목적은, 촉매 성능이 우수한 질소가 도핑된 카본블랙을 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 두 단계의 서로 다른 온도에서의 열처리 과정을 포함하는 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은, 상기 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 통해 제조된 촉매 성능이 우수한 산소환원반응용 촉매를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은, 상기 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 통해 제조된 성능이 우수한 산소환원반응용 촉매를 포함하는 연료전지 또는 금속공기전지의 음극용 재료 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0021] 본 발명의 일 측면은 카본 블랙 및 카본 블랙에 질소를 도핑하기 위한 첨가제를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계;
- [0022] 상기 혼합물을 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리하는 단계; 및
- [0023] 상기 전처리된 혼합물을 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 측면은 질소가 도핑된 카본 블랙을 포함하는 산소환원반응용 촉매로,
- [0026] 상기 질소가 도핑된 카본 블랙은 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리되고, 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매를 제공한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일 측면은 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리되고, 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리되는 것을 특징으로 하는 질소가 도핑된 카본 블랙인 산소환원반응용 촉매를 포함하는 연료전지 또는 금속공기전지의 음극용 재료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매는 우수한 활성을 나타내는 효과가 있다. 기존의 귀금속 기반의 촉매나 금속이 없는 형태로 그래핀이나 탄소 나노튜브에 비해 매우 저렴할 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 촉매의 제조 과정을 통해 두 단계의 다른 온도에서의 열처리 과정을 포함하여, 뛰어난 활성, 높은 전류 밀도, 높은 안정성을 가지는 촉매를 합성할 수 있기 때문에 저가의 전기화학 촉매로서 상업적 가치가 뛰어난 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 산소환원반응용 촉매 제조를 도식으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 (a) 카본 블랙 (Ketjen black) 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 (b) N-CB-600-1000, (c) N-CB-700-1000, (d) N-CB-750-1000을 주사전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 실시예 1 및 2에서 제조된 (a) N-CB-600-1000 및 (b) N-CB-700-1000을 투과 전자 현미경 (TEM)으로 관찰한 사진을 나타내는 도면이다.

도 4는 (a) 카본 블랙 (Ketjen black) 및 실시예 3에서 제조된 (b) N-CB-750-1000을 투과 전자 현미경 (TEM)으로 관찰한 사진을 나타내는 도면이다.

도 5는 카본 블랙 (Ketjen black) 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 N-CB-600-1000, N-CB-700-1000, N-CB-750-1000의 X선 회절 분석 (XRD) 패턴을 나타내는 도면이다.

도 6(a)는 카본 블랙 (Ketjen black), 비교예 4의 Pt/C 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 N-CB-600-1000, N-CB-700-1000, N-CB-750-1000의 선형 이동 전압곡선 (LSV)을 나타내는 도면이고, 도 6(b)는 실시예 3에서 제조된 N-CB-750-1000의 처음과 5000번째 사이클의 선형 이동 전압곡선 (LSV)을 나타내는 도면이고, 도 6(c)는 산소환원반응동안 실시예 3에서 제조된 N-CB-750-1000과 비교예 4의 Pt/C에 각각 3 mL의 메탄올을 첨가하였을 때의 전류변화를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

전술한 바와 같이, 연료전지, 리튬 공기 전지 등의 환원전극에서 일어나는 반응인 산소환원반응은 높은 활성화 에너지 때문에 높은 효율을 달성하기 위해서는 전기화학촉매가 반드시 필요하다. 기존 촉매로 Pt/C가 상업적으로 사용되고 있지만, Pt의 높은 가격과 낮은 산화 안정성 때문에 이를 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 최근 비귀금속 기반의 Co, Fe 형태의 촉매나 금속이 없는 형태로 그래핀, 탄소 나노튜브 등의 탄소 기반 소재들이 연구되고 있다. 하지만 이런 소재들 역시 가격이나 촉매 활성 등의 문제점이 있기 때문에 매우 저렴한 소재만을 사용하여 고성능의 촉매를 개발하는 것이 중요하다.

본 발명의 일 측면은 상기 산소환원반응용 전기화학 촉매의 낮은 활성과 높은 가격 문제를 해결하기 위하여, 일반적으로 사용되는 매우 저렴한 가격의 카본 블랙 (Ketjen black)을 사용하여 고성능 산소환원반응용 촉매를 합성하는 방법을 개발하였다. 질소를 함유하고 있는 유기물과 카본 블랙을 섞은 후 이를 고온에서 열처리하여 질소를 도핑시켰다. 이때 열처리를 두 개의 다른 온도에서 전처리, 후처리 하였을 때 물질의 촉매 성능이 확연하게 달라지며 특정 온도에서 매우 높은 전기화학 촉매 성능을 보이는 것을 확인하였다. 결론적으로 본 발명은 질소가 도핑된 저가의 탄소 소재의 산소환원반응용 전기화학 촉매를 제조할 수 있는 방안을 마련하여 주며, 향후 상용화에 크게 기여할 수 있다.

본 발명의 일 측면은 카본 블랙 및 카본 블랙에 질소를 도핑하기 위한 첨가제를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물을 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리하는 단계; 및

상기 전처리된 혼합물을 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리하는 단계;를 포함하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명의 일 측면에서 제공하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

본 발명의 일 측면에서 제공하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 1 단계는 카본 블랙 및 카본 블랙

에 질소를 도핑하기 위한 첨가제를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계이다.

- [0048] 상기 질소를 도핑하기 위한 첨가제는 카본 블랙에 질소를 잘 도핑할 수 있는 화합물이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 몇 가지 구체예를 들면 질소를 포함하는 암모니아, 피리딘, 나이트릴계열의 물질, 아민계열물질, 피롤, 펠라민 등을 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 2 단계는 상기 혼합물을 특정 온도 범위에서 열처리하는 전처리 단계이다.
- [0051] 상기 전처리는 공기 중에서 일정 시간 동안 수행할 수 있는데, 상기 시간은 몇 가지 측면에서, 1시간 내지 3시간일 수 있고, 1시간 15분 내지 2시간 45분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간 30분일 수 있고, 1시간 45분 내지 2시간 15분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간일 수 있고, 2시간일 수 있다.
- [0053] 상기 전처리는 특정 온도 범위에서 수행할 수 있는데, 상기 온도 범위는 몇 가지 측면에서, 500 °C 내지 850 °C 온도 범위일 수 있고, 520 °C 내지 830 °C 온도 범위일 수 있고, 540 °C 내지 810 °C 온도 범위일 수 있고, 560 °C 내지 790 °C 온도 범위일 수 있고, 580 °C 내지 770 °C 온도 범위일 수 있고, 600 °C 온도일 수 있고, 600 °C 내지 750 °C 온도 범위일 수 있고, 620 °C 내지 730 °C 온도 범위일 수 있고, 640 °C 내지 710 °C 온도 범위일 수 있고, 650 °C 온도일 수 있고, 660 °C 내지 680 °C 온도 범위일 수 있고, 700 °C 온도일 수 있고, 730 °C 온도일 수 있고, 750 °C 온도일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 산소환원반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 3 단계는 상기 전처리된 혼합물을 특정 온도 범위에서 열처리하는 후처리 단계이다.
- [0056] 상기 후처리는 질소 기체 하(150 sccm)에서 일정 시간 동안 수행할 수 있는데, 상기 시간은 몇 가지 측면에서, 1시간 내지 3시간일 수 있고, 1시간 15분 내지 2시간 45분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간 30분일 수 있고, 1시간 45분 내지 2시간 15분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간일 수 있고, 2시간일 수 있다.
- [0058] 상기 후처리는 특정 온도 범위에서 수행할 수 있는데, 상기 온도 범위는 몇 가지 측면에서, 950 °C 내지 1100 °C 온도 범위일 수 있고, 970 °C 내지 1080 °C 온도 범위일 수 있고, 990 °C 내지 1060 °C 온도 범위일 수 있고, 1010 °C 내지 1040 °C 온도 범위일 수 있고, 1000 °C 온도일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 다른 일 측면은, 질소가 도핑된 카본 블랙을 포함하는 산소환원반응용 촉매로, 상기 질소가 도핑된 카본 블랙은 500 °C 내지 850 °C의 온도에서 전처리되고, 900 °C 내지 1200 °C의 온도에서 후처리되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 촉매를 제공한다.
- [0061] 상기 전처리는 공기 중에서 일정 시간 동안 수행할 수 있는데, 상기 시간은 몇 가지 측면에서, 1시간 내지 3시간일 수 있고, 1시간 15분 내지 2시간 45분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간 30분일 수 있고, 1시간 45분 내지 2시간 15분일 수 있고, 1시간 30분 내지 2시간일 수 있고, 2시간일 수 있다.
- [0062] 상기 전처리는 특정 온도 범위에서 수행할 수 있는데, 상기 온도 범위는 몇 가지 측면에서, 500 °C 내지 850 °C 온도 범위일 수 있고, 520 °C 내지 830 °C 온도 범위일 수 있고, 540 °C 내지 810 °C 온도 범위일 수 있고, 560 °C 내지 790 °C 온도 범위일 수 있고, 580 °C 내지 770 °C 온도 범위일 수 있고, 600 °C 온도일 수 있고, 600 °C 내지 750 °C 온도 범위일 수 있고, 620 °C 내지 730 °C 온도 범위일 수 있고, 640 °C 내지 710 °C 온도 범위일 수 있고, 650 °C 온도일 수 있고, 660 °C 내지 680 °C 온도 범위일 수 있고, 700 °C 온도일 수 있고, 730 °C 온도일 수 있고, 750 °C 온도일 수 있다.
- [0063] 상기 후처리는 특정 온도 범위에서 수행할 수 있는데, 상기 온도 범위는 몇 가지 측면에서, 950 °C 내지 1100 °C 온도 범위일 수 있고, 970 °C 내지 1080 °C 온도 범위일 수 있고, 990 °C 내지 1060 °C 온도 범위일 수 있고, 1010 °C 내지 1040 °C 온도 범위일 수 있고, 1000 °C 온도일 수 있다.
- [0064] 상기 후처리는 특정 온도 범위에서 수행할 수 있는데, 상기 온도 범위는 몇 가지 측면에서, 950 °C 내지 1100

℃ 온도 범위일 수 있고, 970 ℃ 내지 1080 ℃ 온도 범위일 수 있고, 990 ℃ 내지 1060 ℃ 온도 범위일 수 있고, 1010 ℃ 내지 1040 ℃ 온도 범위일 수 있고, 1000 ℃ 온도일 수 있다.

[0066] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기의 500 ℃ 내지 850 ℃의 온도에서 전처리되고, 900 ℃ 내지 1200 ℃의 온도에서 후처리된 것을 특징으로 하는 질소가 도핑된 카본 블랙을 포함하는 산소환원반응용 촉매를 포함하는 연료 전지 또는 금속공기전지의 음극용 재료 조성물을 제공한다.

[0068] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 산소환원반응용 촉매는 제조과정에서 두 단계의 서로 다른 온도에서의 열처리를 포함함으로써, 뛰어난 촉매 성능, 높은 전류 밀도, 높은 안정성을 보이고, 가격 경쟁력도 우수하므로, 산소환원반응용 촉매의 상업적 가치가 뛰어나 연료전지, 금속공기 배터리 등의 상용화에 큰 기여를 할 수 있으며, 이는 후술하는 실시예, 실험예에 의해 직접적으로 뒷받침될 수 있다.

[0070] 이하, 본 발명을 후술하는 실시예와 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0071] 단, 후술하는 실시예와 실험예는 본 발명을 일부 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] <실시예 1> 산소환원반응용 촉매의 제조-1

[0074] 단계 1: 멜라민 파우더 (5 g, 99%, Sigma-Aldrich)와 카본 블랙 (200 mg, EC-600JD, Ketjen Black)을 용매를 넣지 않은 분말 상으로 흔들면서 섞은 혼합물을 석영도가니 (quartz crucible) 안에 첨가하였고, 석영 관 (quartz tube)의 중앙에 오도록 하였다.

[0075] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 혼합물을 공기 중에서 600 ℃의 온도로 2 시간 동안 전처리를 수행하였다.

[0076] 단계 3: 상기 단계 2의 전처리 후 25 ℃의 온도까지 식힌 다음, 전처리된 혼합물을 질소 기체 하 (150 sccm)에서 1000 ℃의 온도로 2시간 동안 후처리를 수행하였다.

[0077] 단계 4: 상기 단계 3에서 후처리된 물질을 상온까지 식혀서 생성물질로 검은색 파우더의 산소환원반응용 촉매로 N-CB-600-1000을 제조하였다.

[0079] <실시예 2> 산소환원반응용 촉매의 제조-2

[0080] 상기 실시예 1의 단계 2에서 혼합물을 공기 중에서 700 ℃의 온도로 전처리를 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 산소환원반응용 촉매로 N-CB-700-1000을 제조하였다.

[0082] <실시예 3> 산소환원반응용 촉매의 제조-3

[0083] 상기 실시예 1의 단계 2에서 혼합물을 공기 중에서 750 ℃의 온도로 전처리를 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 산소환원반응용 촉매로 N-CB-750-1000을 제조하였다.

[0085] <비교예 1>

[0086] 단계 1: 멜라민 파우더 (5 g, 99%, Sigma-Aldrich)와 카본 블랙 (200 mg, EC-600JD, Ketjen Black)을 용매를 넣지 않은 분말 상으로 흔들면서 섞은 혼합물을 석영도가니 (quartz crucible) 안에 첨가하였고, 석영 관 (quartz tube)의 중앙에 오도록 하였다.

[0087] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 혼합물을 질소 기체 하 (150 sccm)에서 1000 ℃의 온도로 2시간 동안 열처리를 수행하였다.

[0088] 단계 3: 상기 단계 2의 열처리된 물질을 상온까지 식혀서 생성물질로 검은색 파우더의 산소환원반응용 촉매로

N-CB-1000을 제조하였다.

<비교예 2>

단계 1: 카본 블랙 (200 mg, EC-600JD, Ketjen Black)을 석영도가니 (quartz crucible) 안에 첨가하였고, 석영관 (quartz tube)의 중앙에 오도록 하였다.

단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 혼합물을 질소 기체 하 (150 sccm)에서 1000 °C의 온도로 2시간 동안 열처리를 수행하였다.

단계 3: 상기 단계 2의 열처리된 물질을 상온까지 식혀서 생성물질로 검은색 파우더의 산소환원반응용 촉매로 CB-1000을 제조하였다.

<비교예 3>

단계 1: 카본 블랙 (200 mg, EC-600JD, Ketjen Black)을 석영도가니 (quartz crucible) 안에 첨가하였고, 석영관 (quartz tube)의 중앙에 오도록 하였다.

단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 혼합물을 공기 중에서 750 °C의 온도로 2 시간 동안 전처리를 수행하였다.

단계 3: 상기 단계 2의 전처리 후 25 °C의 온도까지 식힌 다음, 전처리된 혼합물을 질소 기체 하 (150 sccm)에서 1000 °C의 온도로 2시간 동안 후처리를 수행하였다.

단계 4: 상기 단계 3에서 후처리된 물질을 상온까지 식혀서 생성물질로 검은색 파우더의 산소환원반응용 촉매로 CB-750-1000을 제조하였다.

<비교예 4>

상용화 되어 있는 산소환원반응용 촉매인 Pt/C를 준비하였다.

<실험예 1> 주사 전자 현미경 (SEM) 및 투과 전자 현미경 (TEM) 분석

본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 형태를 확인하기 위하여, 카본 블랙 (Ketjen Black) 및 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매를 주사 전자 현미경 (SEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에서 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매는 작은 구로 이루어진 다공성 구조를 보였는데, 카본 블랙과 비슷한 모양을 관측할 수 있었다.

상세한 형태는 더 높은 배율에서 투과 전자 현미경 (TEM)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

도 3 및 도 4에서 나타낸 바와 같이, 직경이 수십 나노미터인 구 모양의 입자를 확인할 수 있었다. 카본 블랙과 질소-카본 블랙 샘플의 형태는 비슷한 것을 확인 할 수 있는데, 이를 통해 열처리를 통해 카본 블랙 기반의 형태가 거의 변하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

<실험예 2> X선 회절 분석 (XRD)

본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 형태를 확인하기 위하여, 카본 블랙 (Ketjen Black)과 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매를 X선 회절 분석법 (XRD)으로 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

다.

[0116] XRD 분석은 전통적으로 고유의 금속 입자의 구조를 규명하는 분석법이며, 소량의 균일한 나노 입자가 있을 경우라도 매우 뾰족한 피크가 관찰된다.

[0117] 도 5에 나타난 바와 같이, 샘플들의 XRD 패턴들은 대략 23° 에서 넓은 피크를 보였는데, 이는 탄소 기반 층 사이의 중간층의 거리에 상응하는 결과이다. 멜라민에 열처리를 하면 C_3N_4 가 다중축합 (polycondensation)에 의해 생성된다는 것이 잘 알려져 있는데, C_3N_4 는 산소환원반응에서 촉매 활성을 보이기 때문에 C_3N_4 형성 여부를 주의 깊게 관찰하였지만, C_3N_4 에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 이 결과를 통해 금속을 함유하지 않는 카본 블랙 구조가 넓은 범위에서 유지되고 있고, 질소 성분이 열처리 후 카본 블랙에 포함된다는 것을 확인할 수 있었다.

[0119] <실험예 3> 선형 이동 전압곡선 (LSV)

[0120] 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매의 성능을 확인하기 위하여, 카본 블랙 (Ketjen black)과 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매를 사용하여 선형 이동 전압 곡선 분석 (LSV) 및 안정성 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0122] 도 6(a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 산소환원반응 촉매의 성능이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히, 상기 실시예 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매 (N-CB-750-1000)가 개시 전위 (onset potential) 0.97 V, 반파 전위 (half-wave potential) 0.82 V에서 가장 좋은 전기화학적 촉매의 성능을 보였다. 이는 상용화 되어 있는 촉매인 비교예 4의 Pt/C 촉매(개시 전위 0.95 V, 반파 전위 0.86 V)와 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 도 6(b)에 나타난 바와 같이 상기 실시예 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매 (N-CB-750-1000)의 5000번째 사이클이 초기의 곡선과 거의 동일하다는 것을 확인할 수 있었고, 따라서 상기 실시예 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매의 장시간 내구성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0124] 또한, 판매되고 있는 비교예 4의 Pt/C 촉매는 메탄올과 같은 화학적 독성이 있는 용매 하에서 매우 낮은 안정성을 보이는데, 상기 실시예 3에서 제조된 산소환원반응용 촉매 (N-CB-750-1000)는 메탄올의 첨가 후에도 높은 안정성과 전류가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과를 도 6(c)에 나타내었다.

[0126] 상기와 같이 카본 블랙, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 샘플들의 전기화학적 촉매의 활성을 전처리 온도를 다양하게 하여 실험하였다.

[0127] 그 결과 카본 블랙 (Ketjen black)과 비교했을 때 상기 실시예 1 내지 3의 세 개의 샘플들이 더 높은 개시 전위와 반파 전위가 관찰되었다. 이는 두 단계의 열처리가 전기화학적 촉매의 활성을 강화한다는 것을 의미한다. 전처리 온도가 높아질수록 개시전위와 반파전위가 점차적으로 증가하는 것을 확인하였다. 상기 실시예 1 내지 3의 세 개의 샘플들은 0.2 V에서 모두 비슷한 열역학적 전류 밀도를 보였지만, 0.7 V에서 속도론적 전류밀도는 큰 차이를 보였다. 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0129]

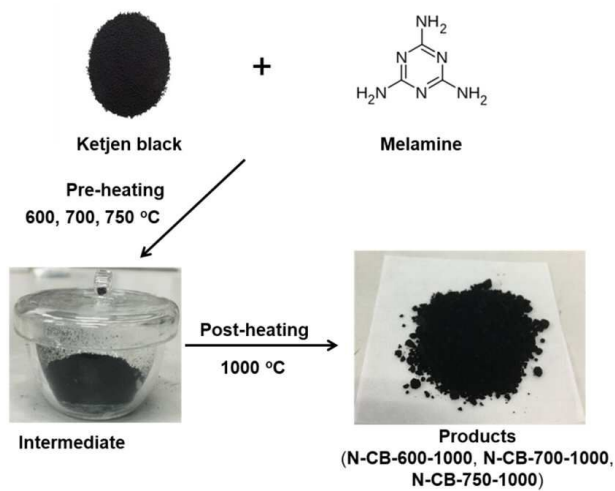
샘플이름	개시 전위 (V)	반파 전위 (V)	전류 밀도 (mA/cm^2)	
			0.2 V	0.7 V
카본 블랙 (Ketjen black)	0.81	0.62	3.00	0.62
실시예 1 (N-CB-600-1000)	0.93	0.74	6.65	4.42
실시예 2 (N-CB-700-1000)	0.96	0.80	6.38	5.96

실시예 3 (N-CB-750-1000)	0.97	0.82	6.09	6.13
비교예 1 (N-CB-1000)	0.84	0.64	1.59	0.49
비교예 2 (CB-1000)	0.86	0.71	3.50	1.97
비교예 3 (CB-750-1000)	0.83	0.63	3.42	0.93
비교예 4 (Pt/C)	0.95	0.86	5.09	4.88

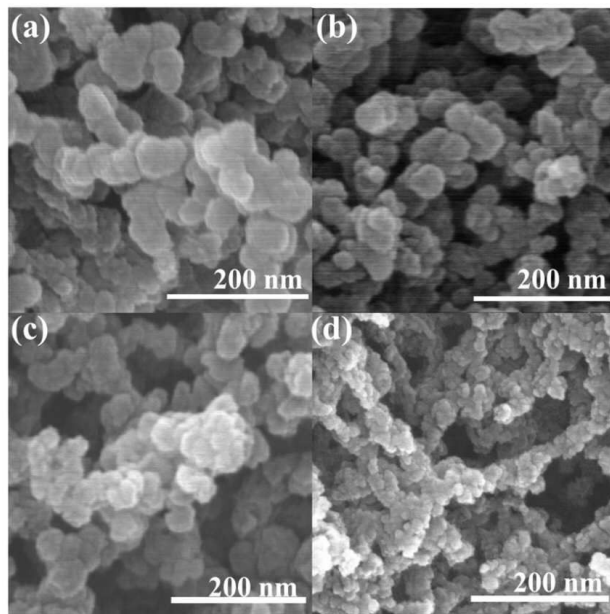
[0131] 이와 같이, 본 발명에 따른 산소환원반응용 촉매는 우수한 산소환원반응 활성을 나타내는 효과가 있다. 특히 기존의 비귀금속 기반의 촉매나 금속이 없는 형태의 그래핀, 탄소 나노튜브 등의 탄소기반 소재들에 비해 매우 저렴할 뿐만 아니라, 두 단계의 열처리 방법을 통해 촉매의 성능을 변화시켜 매우 높은 활성, 높은 전류 밀도, 높은 안정성을 보이므로, 더욱 낮은 가격으로 우수한 촉매 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면

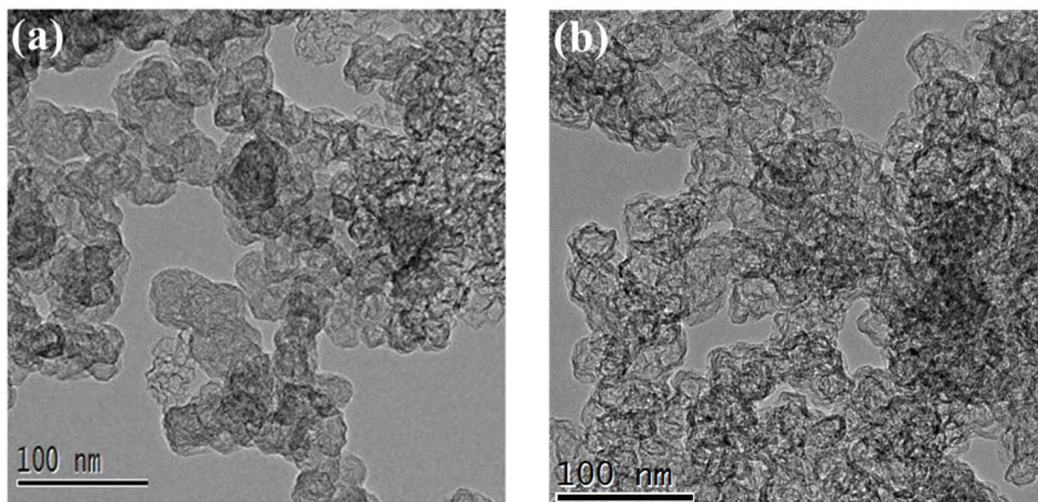
도면1



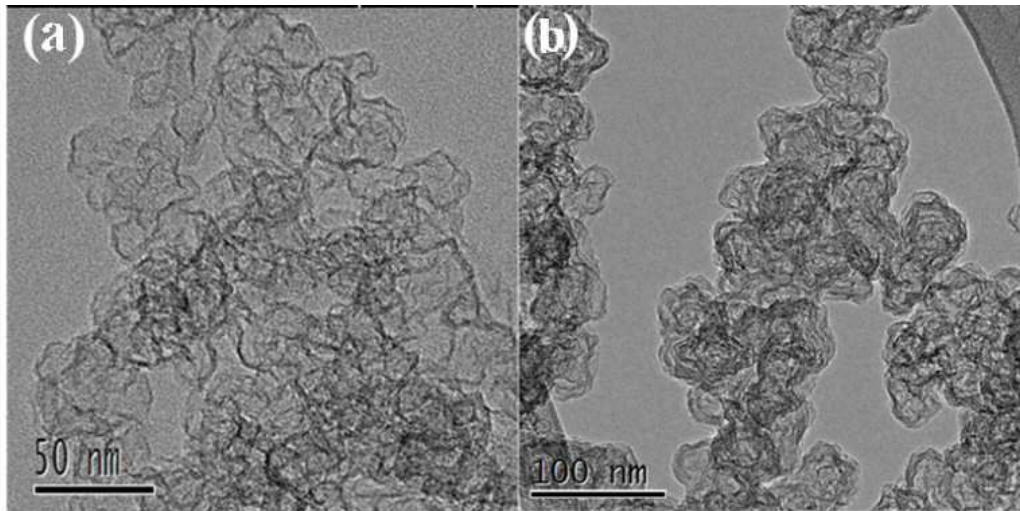
도면2



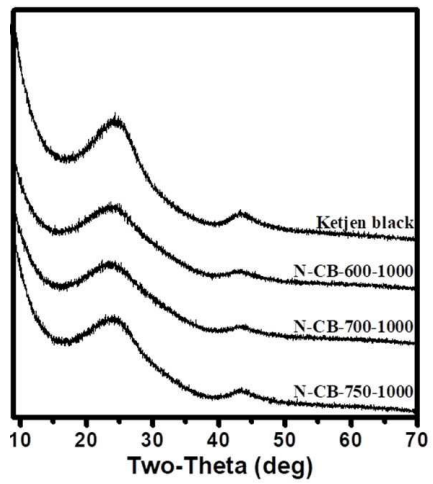
도면3



도면4



도면5



도면6

