



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월07일  
 (11) 등록번호 10-1427343  
 (24) 등록일자 2014년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 37/06 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)  
 B01J 21/18 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0088869  
 (22) 출원일자 2012년08월14일  
 심사청구일자 2012년08월14일

(65) 공개번호 10-2014-0022596  
 (43) 공개일자 2014년02월25일

(56) 선행기술조사문헌  
 US20040072061 A1  
 Angew. Chem. 2011, 123, 7270.  
 J. Mater. Chem. 2012, 22, 12107. (2012. 4. 2)\*  
 한국태양에너지학회, 춘계학술대회 논문집 (2012. 03. 29.)\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자  
 우성일  
 대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원생명화학공학과 3107호  
 최창혁  
 대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)  
 박성현  
 대전 유성구 대학로 291, 생명화학공학과 (구성동, 한국과학기술원)

(74) 대리인  
 황이남

전체 청구항 수 : 총 9 항

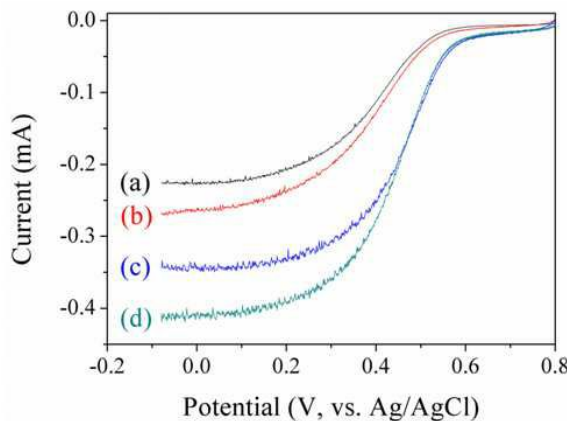
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 질소(N) 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 첨가하고 열처리하여 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 탄소 촉매의 제조방법 및 동 방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

질소 이외에 붕소(B) 및 인(P)을 추가로 첨가하고 열처리하여 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산성 조건에서 산소 환원 반응성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 탄소 촉매의 제조방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서,

질소 1몰(mol)에 대하여 붕소(B) 0.01~2몰(mol) 및 인(P) 0.01~2몰(mol)을 동시에 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

붕소(B)는 붕산(boric acid), 트리페닐보레인(triphenylborane,  $B(C_6H_5)_3$ ), 산화붕소(boron oxide), 붕소(boron) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

인(P)은 인산(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ), 트리페닐포스파인(triphenylphosphine,  $P(C_6H_5)_3$ ), 산화인(phosphorus oxide), 인(phosphorous) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

열처리는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 제논(Xe), 질소( $N_2$ ) 중에서 선택된 어느 하나의 기체 하에서 800~1000℃의 온도에서 1~5시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성 증가는 탄소 촉매의 과산화수소 생성이 억제되는 특성, 탄소 촉매의 전기전도도를 증가시켜 주는 특성, 탄소 촉매에 산소 흡착이 용이하게 할 수 있는 전자의 비편재화(delocalization) 특성, 탄소 촉매의 에지 사이트(edge site)가 증가되는 특성 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 9**

청구항 제1항, 제4항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조한 질소 이외에 붕소(B) 및 인(P)이 추가로 도핑된 탄소 촉매.

**청구항 10**

청구항 제1항, 제4항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법에 의해 제조한 질소 이외에 붕소(B) 및 인

(P)이 추가로 도핑된 탄소 촉매를 연료 전지용 양극 촉매로 사용하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

연료 전지는 직접 알코올 연료전지 또는 고분자 전해질 막 연료전지인 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 질소(N) 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 첨가하고 열처리하여 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 탄소 촉매의 제조방법 및 동 방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 연료전지용 양극 촉매로서 백금 촉매가 널리 사용되고 있으며, 백금 촉매에 대한 대체 촉매에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 상기의 연료전지용 양극 촉매로서 백금 촉매를 대체하기 위한 촉매의 하나로써 질소가 도핑된 탄소 촉매가 있다.

[0004] 질소가 도핑된 탄소 촉매는 직접 알코올 연료전지 또는 고분자 전해질 막 연료전지의 산성 분위기 하에서 좋은 성능을 나타내고 있다. 그러나, 상용으로 사용되는 백금 촉매에 비하여 현저히 낮은 성능을 보이기 때문에 상용화를 위해서는 성능 개선이 시급한 실정이다.

[0005] 질소가 도핑된 탄소 촉매의 성능을 증가시키기 위하여 다양한 기술들이 연구되고 있는데, 이러한 연구의 일환으로 합성된 질소가 도핑된 탄소를 두 번 이상 열처리 하는 방법, 질소가 도핑된 탄소 촉매 제조시 실리콘 산화물 등의 지지체를 사용하는 방법, 탄소의 기공에 기공 충전제를 사용하는 방법들이 알려져 있다. 그러나 이러한 방법들은 비싼 화학적 물질과 복잡한 합성단계를 필요로 하기 때문에 질소가 도핑된 탄소 촉매의 대량생산을 위해서는 반드시 극복해야 할 과제 이다.

[0006] 이에 본 발명의 발명자는 질소가 도핑된 탄소 촉매에 대한 산소 환원 반응성을 증가시켜 직접 알코올 연료전지 또는 고분자 전해질 막 연료전지에서 양극 촉매로 사용하기 위해 연구하던 중 질소가 도핑된 탄소 촉매 제조시 질소 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 도핑시 질소가 도핑된 탄소에 물리적, 화학적 특성을 변화시킴으로써 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성이 향상됨을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

[0007] 즉, 본 발명은 질소(N) 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 첨가하고 열처리하여 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성을 증가시킬 수 있는 탄소 촉매의 제조방법 및 동 방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 제공하고자 한다.

[0008] 또한 본 발명에 의해 제조한 산소 환원 반응성이 향상된 탄소 촉매를 연료전지의 양극 촉매, 바람직하게는 직접 알코올 연료전지 또는 고분자 전해질 막 연료전지에서의 양극 촉매로의 용도로 사용하는 방법을 제공하고자 한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명의 목적은 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성

이 증가된 탄소 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기에서 언급한 방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 질소(N) 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 첨가하고 열처리하는 단계에 의해 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성을 증가시킬 수 있는 탄소 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0012] 본 발명은 상기에서 언급한 방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 의해 산소 환원 반응성이 우수한 탄소 촉매를 제조할 수 있으며, 이를 종래 연료 전지의 양극 촉매로 사용하는 백금 촉매를 대체할 수 있어 백금의 비싼 가격으로 인하여 상용화의 문제를 가지고 있는 연료 전지 시장에 값싸고 우수한 성능의 양극 촉매를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC, [b]), 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC, [c]), 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPNDC, [d]), 비교예에서 제조한 기존의 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC, [a])들에 대한 산소 환원 반응성 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC, [b]), 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC, [c]), 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPNDC, [d]), 비교예에서 제조한 기존의 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC, [a])들의 산소 환원 반응 중 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 생성율을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPNDC)와 상용 백금(Pt) 촉매(Pt/C)의 장시간 성능 평가 결과[도 3 (a)], 가속 성능 저하 실험 이후 산소 환원 반응성 결과[도 3 (b)]를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC, [2]), 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC, [3]), 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPNDC, [4]), 비교예에서 제조한 기존의 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC, [1])의 XRD 결과를 나타낸 것[도 4 (a)]이고, Raman 결과를 나타낸 것[도 4 (b)]이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC, [2]), 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC, [3]), 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPNDC, [4]), 비교예에서 제조한 기존의 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC, [1])의 XPS-C1s 결과[도 5 (a)], (b)TEM 결과를 나타낸 것[도 5 (b)]이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법을 나타낸다.

[0016] 본 발명은 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법을 나타낸다.

[0017] 본 발명은 질소 이외에 붕소(B) 및 인(P) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 추가로 첨가하고 열처리하여 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성을 증가시킬 수 있는 탄소 촉매의 제조방법을 나타낸다.

[0018] 상기에서 질소 1몰(mol)에 대하여 붕소(B) 0.01~2 몰(mol)을 첨가할 수 있다.

- [0019] 상기에서 질소 1몰(mol)에 대하여 인(P) 0.01~2 몰(mol)을 첨가할 수 있다.
- [0020] 상기에서 질소 1몰(mol)에 대하여 붕소(B) 0.01~2 몰(mol) 및 인(P) 0.01~2 몰(mol)을 동시에 첨가할 수 있다.
- [0021] 상기에서 붕소(B)는 붕산(boric acid), 트리페닐보레인(triphenylborane,  $B(C_6H_5)_3$ ), 산화붕소(boron oxide), 붕소(boron) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0022] 상기에서 인(P)은 인산(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ), 트리페닐포스파인(triphenylphosphine,  $P(C_6H_5)_3$ ), 산화인(phosphorus oxide), 인(phosphorous) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0023] 상기에서 열처리하는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 제논(Xe), 질소( $N_2$ ) 중에서 선택된 어느 하나의 기체 하에서 800~1000℃의 온도에서 1~5시간 동안 실시할 수 있다.
- [0024] 상기에서 열처리하는 아르곤(Ar) 하에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 실시할 수 있다.
- [0025] 상기에서 질소가 도핑된 탄소 촉매의 산소 환원 반응성 증가는 탄소 촉매의 과산화수소 생성이 억제되는 특성, 탄소 촉매의 전기전도도를 증가시켜 주는 특성, 탄소 촉매에 산소 흡착이 용이하게 할 수 있는 전자의 비편재화(delocalization) 특성, 탄소 촉매의 에지 사이트(edge site)가 증가되는 특성 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0026] 상기에서 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조시 질소원과 탄소원은 질소와 탄소를 동시에 함유하는 성분을 사용할 수 있으며, 이러한 질소와 탄소를 동시에 함유하는 성분의 일례로서 다이시안다이아미드(dicyandiamide, DCDA), 테트라졸(tetrazole), 아미노테트라졸(aminotetrazole), 메틸아민(methylamine), 구아니딘(guanidine), 메틸히드라진(methyl hydrazine), 아세토니트릴(acetonitrile), 트리아졸(triazole), 디메틸아민(dimethylamine), 에틸아민(ethylamine), 디메틸히드라진(dimethyl hydrazine), 에틸렌디아민(ethylene diamine), 트리아진(triazine), 아크릴로나이트릴(acrylonitrile), 피라졸(pyrazole), 멜라민(melamine), 피롤(pyrrole), 피리딘(pyridine) 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0027] 상기에서 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조시 질소원과 탄소원은 질소와 탄소를 동시에 함유하는 성분을 사용할 수 있으며, 이러한 질소와 탄소를 동시에 함유하는 성분의 일례로서 다이시안다이아미드(dicyandiamide, DCDA)를 사용할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법의 일례로서, 질소 이외에 붕소(B)가 도핑된 탄소 촉매는 다이시안다이아미드(dicyandiamide, DCDA), 코발트 클로라이드(cobalt chloride), 아이언 클로라이드(iron chloride), 붕소(B)를 극성 유기용매에 혼합하여 혼합액을 얻는 단계; 상기의 혼합액에서 용매를 제거하여 다이시안다이아미드(DCDA), 코발트 클로라이드, 아이언 클로라이드 및 붕소가 혼합된 혼합물을 얻는 단계; 상기의 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다.
- [0029] 상기 혼합액은 DCDA 1mol에 대하여 아이언 클로라이드( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )  $4.23 \times 10^{-3} \sim 1.26mol$ , 코발트 클로라이드( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )  $3.54 \times 10^{-3} \sim 1.06mol$ , 붕산(boric acid), 트리페닐보레인(triphenylborane,  $B(C_6H_5)_3$ ), 산화붕소(boron oxide), 붕소(boron) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 붕소(B)  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5mol$ , 극성 유기 용매 10~500밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 얻을 수 있다.
- [0030] 상기 혼합액은 DCDA  $5.95 \times 10^{-2}mol$ 에 대하여 아이언 클로라이드( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )  $3.77 \times 10^{-3}mol$ , 코발트 클로라이드( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )  $9.46 \times 10^{-3}mol$ , 붕산(boric acid), 트리페닐보레인(triphenylborane,  $B(C_6H_5)_3$ ), 산화붕소(boron oxide), 붕소(boron) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 붕소(B)  $4.04 \times 10^{-3}mol$ 을 극성 유기 용매 100밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 얻을 수 있다.
- [0031] 상기의 극성 유기용매는 증류수(distilled water, 蒸溜水), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol) 중에서 선택된

어느 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 증류수를 사용할 수 있다.

- [0032] 상기에서 혼합물은 혼합액의 극성 유기용매를 제거하여 얻을 수 있으며, 일례로 극성 유기용매를 증류수로 사용하는 경우 80~95℃, 300~400mbar에서, 바람직하게는 80℃, 300mbar에서 증류수를 증발시켜 혼합액으로부터 혼합물을 얻을 수 있다.
- [0033] 상기에서 열처리하는 극성 유기용매를 제거한 혼합물을 석영보트로 옮긴 후 비활성기체 분위기에서 800~1000℃의 온도에서 1~5시간 동안, 바람직하게는 아르곤(Ar) 분위기에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 실시할 수 있다.
- [0034] 추가적으로 상기의 열처리 이후 왕수(aqua regia, 王水)를 이용하여 탄소 촉매 표면의 금속물질들을 제거하는 후처리 공정을 실시할 수 있다.
- [0035] 한편, 질소 이외에 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 제조는 DCDA 1mol에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  $4.23 \times 10^{-3} \sim 1.26\text{mol}$ , 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $3.54 \times 10^{-3} \sim 1.06\text{mol}$ , 붕소(B)  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5\text{mol}$ , 극성 유기 용매 10~500밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻을 때에 붕소(B) 대신 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 트리페닐포스파인(triphenylphosphine,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 산화인(phosphorus oxide), 인(phosphorous) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 인(P)  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5\text{mol}$ , 바람직하게는  $2.55 \times 10^{-3}\text{mol}$ 을 사용하는 것을 제외하고는 상기에서 언급한 질소 이외에 붕소(B)가 도핑된 탄소 촉매의 제조방법과 동일한 방법을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0036] 또한 질소 이외에 붕소(B) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 제조는 DCDA 1mol에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  $4.23 \times 10^{-3} \sim 1.26\text{mol}$ , 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $3.54 \times 10^{-3} \sim 1.06\text{mol}$ , 붕소(B)  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5\text{mol}$ , 극성 유기 용매 10~500밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻을 때에 붕소(B) 이외에 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 트리페닐포스파인(triphenylphosphine,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 산화인(phosphorus oxide), 인(phosphorous) 중에서 선택된 어느 하나 이상의 인(P)  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.5\text{mol}$ , 바람직하게는  $2.55 \times 10^{-3}\text{mol}$ 을 추가하여 사용하는 것을 제외하고는 상기에서 언급한 질소 이외에 붕소(B) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 제조방법과 동일한 방법을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 대해 다양한 조건으로 실시한바, 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 상기에서 언급한 조건에 의해 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명은 상기에서 언급한 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 포함한다.
- [0039] 본 발명은 상기에서 언급한 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 용도를 포함한다.
- [0040] 본 발명은 본 발명은 상기에서 언급한 질소 이외에 붕소, 인 중에서 선택된 어느 하나 이상의 추가적 도핑에 의해 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매의 제조방법에 의해 제조하여 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 연료 전지용 양극 촉매의 용도로 사용하는 방법을 포함한다.
- [0041] 상기에서 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 연료 전지용 양극 촉매로 사용시 상기의 연료 전지는 직접 알코올 연료전지일 수 있다.

- [0042] 상기에서 산소 환원 반응성이 증가된 탄소 촉매를 연료 전지용 양극 촉매로 사용시 상기의 연료 전지는 고분자 전해질 막 연료전지일 수 있다.
- [0043] 상기의 직접 알코올을 연료전지는 알코올이 메탄올(methanol) 또는 에탄올(ethanol)인 직접 알코올 연료전지를 나타낸다.
- [0044] 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 시험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0045] <실시예 1> 질소(N) 및 붕소(B)가 도핑된 탄소 촉매의 제조
- [0046] 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA)  $5.95 \times 10^{-2}$  mol에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  $3.77 \times 10^{-3}$  mol, 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $9.46 \times 10^{-3}$  mol, 붕산(boric acid)  $4.04 \times 10^{-3}$  mol을 증류수 100밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻었다.
- [0047] 상기의 혼합액을 80℃, 300mbar에서 증류수를 증발시켜 혼합액으로부터 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA), 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 및 붕산(boric acid)이 혼합된 혼합물을 얻었다.
- [0048] 상기의 혼합물을 석영보트로 옮긴 후 아르곤(Ar) 분위기에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 열처리 하였다.
- [0049] 열처리 후 왕수를 이용하여 탄소 촉매 표면의 미반응 금속물질들을 제거함으로써 질소(N) 및 붕소(B)가 도핑된 탄소 촉매(B,N-doped carbon, BNDC)를 제조하였다.
- [0050] <실시예 2> 질소(N) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 제조
- [0051] 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA)  $5.95 \times 10^{-2}$  mol에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  $3.77 \times 10^{-3}$  mol, 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $9.46 \times 10^{-3}$  mol, 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $2.55 \times 10^{-3}$  mol을 증류수 100밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻었다.
- [0052] 상기의 혼합액을 80℃, 300mbar에서 증류수를 증발시켜 혼합액으로부터 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA), 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 및 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )이 혼합된 혼합물을 얻었다.
- [0053] 상기의 혼합물을 석영보트로 옮긴 후 아르곤(Ar) 분위기에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 열처리 하였다.
- [0054] 열처리 후 왕수를 이용하여 탄소 촉매 표면의 미반응 금속물질들을 제거함으로써 질소(N) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매(P,N-doped carbon, PNDC)를 제조하였다.
- [0055] <실시예 3> 질소(N)와 붕소(B) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 제조
- [0056] 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA)  $5.95 \times 10^{-2}$  mol에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )  $3.77 \times 10^{-3}$  mol, 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $9.46 \times 10^{-3}$  mol, 붕산(boric acid)  $4.04 \times 10^{-3}$  mol, 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $2.55 \times 10^{-3}$  mol을 증류수 100밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻었다.
- [0057] 상기의 혼합액을 80℃, 300mbar에서 증류수를 증발시켜 혼합액으로부터 다이시아나디아미드(dicyandiamide, DCDA), 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 붕산(boric acid) 및 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )이 혼합된 혼합물을 얻었다.

- [0058] 상기의 혼합물을 석영보트로 옮긴 후 아르곤(Ar) 분위기에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 열처리 하였다.
- [0059] 열처리 후 왕수를 이용하여 탄소 촉매 표면의 미반응 금속물질들을 제거함으로써 질소(N), 붕소(B) 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매(B,P,N-doped carbon, BPND)를 제조하였다.
- [0060] <비교예> 질소(N)가 도핑된 탄소 촉매의 제조
- [0061] 다이시안다이아미드(dicyandiamide, DCDA) 5g에 대하여 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.75g, 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 2.25g을 증류수 100밀리리터(ml)에 혼합하고 용해시켜 혼합액을 얻었다.
- [0062] 상기의 혼합액을 80℃, 300mbar에서 증류수를 증발시켜 혼합액으로부터 다이시안다이아미드(dicyandiamide, DCDA), 아이언 클로라이드( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 코발트 클로라이드( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )가 혼합된 혼합물을 얻었다.
- [0063] 상기의 혼합물을 석영보트로 옮긴 후 아르곤(Ar) 분위기에서 900℃의 온도에서 3시간 동안 열처리 하였다.
- [0064] 열처리 후 왕수를 이용하여 탄소 촉매 표면의 미반응 금속물질들을 제거함으로써 질소(N)가 도핑된 탄소 촉매(N-doped carbon, NDC)를 제조하였다.
- [0065] <시험예 1> 합성된 탄소의 산소환원 반응성 평가
- [0066] 산소환원 반응성은 Pt-wire counter 전극과 Ag/AgCl 기준전극, 그리고 촉매의 working 전극으로 구성된 three-electrode cell에서 실험하였다.
- [0067] 촉매의 working 전극은 10mg의 촉매를 1ml의 잉크 용액에 섞은 뒤, 5 $\mu\text{l}$ 의 잉크용액을 회전 디스크 전극위에 올려 준비 하였다.
- [0068] 산소환원 반응 실험은 산소가 포화된 1M의  $\text{HClO}_4$  전해질에서 실험 하였다. 산소 반응 중 과산화수소의 생성량은 1V (vs. Ag/AgCl)의 전압이 적용된 회전 링 디스크 전극을 통하여 얻어졌다.
- [0069] 도 1은 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 탄소 촉매, 비교예에서 제조한 탄소 촉매의 산소 환원 반응성 결과를 보여준다. 도 1에서 보여 주듯이, 비교예에서 제조한 기존의 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC)에 비하여 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC), 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC), 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)는 산소 환원 반응성이 증가된 활성을 보여준다. 각각의 탄소 촉매의 산소 환원 반응성에 대한 활성은 BPND > PNDC > BNDC > NDC의 경향을 나타 내었다.
- [0070] 도 2는 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 탄소 촉매, 비교예에서 제조한 탄소 촉매에 대한 과산화수소 생성물을 보여준다. 연료전지의 경우, 생성된 과산화수소는 전해질 막의 빠른 분해를 일으키므로 적은 양의 과산화수소가 발생하는 것이 요구 된다. 도 2에서 실시예 1에서 제조한 질소 및 붕소가 도핑된 탄소 촉매(BNDC)의 경우 질소가 도핑된 탄소 촉매(NDC)에 비하여 높은 과산화수소의 생성량을 나타내나, 실시예 2에서 제조한 질소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(PNDC) 및 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)의 경우 감소된 과산화수소 생성량을 보여준다. 따라서 질소가 도핑된 탄소 촉매의 경우 질소 이외에 인(P)이 추가적인 도핑된 탄소 촉매의 경우 질소가 도핑된 탄소 촉매에 비해 과산화 수소 생성을 억제하는 것을 알 수 있었다.
- [0071] <시험예 2> BPND 촉매의 안정성 평가 결과
- [0072] 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)의 안정성은 장시간 작동 실험 및 가속 성능 저하 실험을 통하여 측정하였다.
- [0073] 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)의 장시간 작동 실험은 0.38V(vs. Ag/AgCl)의 전압에서 10시간 동안 진행하였으며, 가속 성능 저하 실험은 0.9V에서 1.3V(vs. Ag/AgCl)의 200cycles의 cyclic voltammetry 이후, 산소 환원 반응성 결과를 비교하여 평가 하였다.
- [0074] 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)의 장시간 작동 실험 및 가속 성능 저하 실험



에 대하여 대조군으로써 종래 상용 백금(Pt) 촉매를 사용하였다.

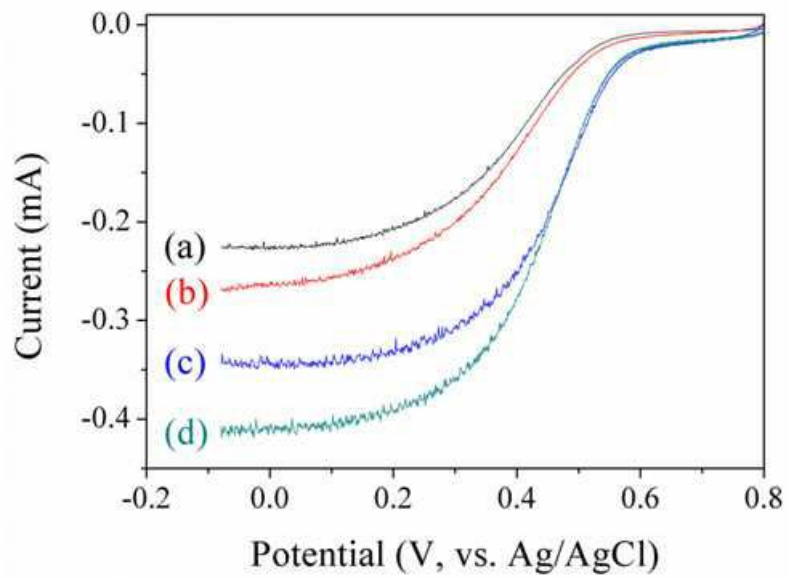
- [0075] 도 3은 각각의 실험을 통한 촉매의 안정성 결과를 보여준다. 장시간 작동 실험결과[도 3 (a)] 10시간 이후 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)는 초기 성능에 비하여 23.3% 성능의 감소를 나타내었으나, 반면 상용 백금(Pt) 촉매의 경우 46.1%의 성능 감소를 나타내었다.
- [0076] 한편, 가속 성능 저하 실험[도 3 (b)]에서도 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)는 실험 전후 약 0.059V의 half-wave potential 감소를 나타낸 반면, 상용 백금(Pt) 촉매의 경우 약 0.136V의 감소를 보여 주었다.
- [0077] 상기 장시간 작동 실험 및 가속 성능 저하 실험에 의해 본 발명의 실시예 3에서 제조한 질소, 붕소 및 인이 도핑된 탄소 촉매(BPND)는 상용 백금(Pt) 촉매에 비해 높은 성능 안정성이 있음을 알 수 있었다.
- [0078] <시험예 3> 합성된 촉매의 물리적 특성 평가
- [0079] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 탄소 촉매와 비교예에서 제조한 탄소 촉매에 대하여 각각 XRD 분석 및 Raman 분석을 실시하고 이의 결과를 도 4에 나타내었으며, 또한 XPS-C1s 및 TEM을 측정하고 이의 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0080] 도 4는 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 탄소 촉매와 비교예에서 제조한 탄소 촉매의 XRD 분석 결과[도 4 (a)] 및 Raman 분석 결과[도 4 (b)]이다.
- [0081] 도 4를 보면 XRD 결과를 통하여 B-doping의 graphite peak가 더 강하게 나타남을 보여준다. 또한 Raman 분석 결과에서도 D-band와 G-band의 비율(ID/IG)이 B-doping에 의하여 증가함을 보여준다. 이것은 B-doping에 의하여 탄소의 graphitic structure가 강화됨을 보여준다. 이것은 탄소에 defect site에 의한 전기전도도가 증가되어 산소 환원 반응성을 증가시킬 수 있음을 의미한다.
- [0082] 도 5는 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 탄소 촉매와 비교예에서 제조한 탄소 촉매의 XPS-C1s 결과[도 5 (a)] 및 TEM 결과[도 5 (b)]이다.
- [0083] 도 5를 보면 XPS에서, 실시예 2에서 제조한 질소 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매에서 C-C boning의 결합 에너지가 up-shift됨을 보여준다. 이것은 P-doping에 의하여 전하의 비편재화(delocalization)가 강화됨을 나타낸다. 또한 TEM 사진에서 P-doping이후 많은 에지 사이트(edge site)가 생성됨을 보여준다. 즉, 실시예 2에서 제조한 질소 및 인(P)이 도핑된 탄소 촉매의 경우 비교예에서 제조한 질소가 도핑된 탄소 촉매에 비해 질소가 도핑된 탄소에 산소가 흡착을 용이하게 할 수 있는 전자의 비편재화(delocalization) 및 morphology적 개질을 통하여 성능을 증가시킬 수 있다.
- [0084] 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예 및 시험예를 참조하여 설명하였지만 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 통상의 기술자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

**산업상 이용가능성**

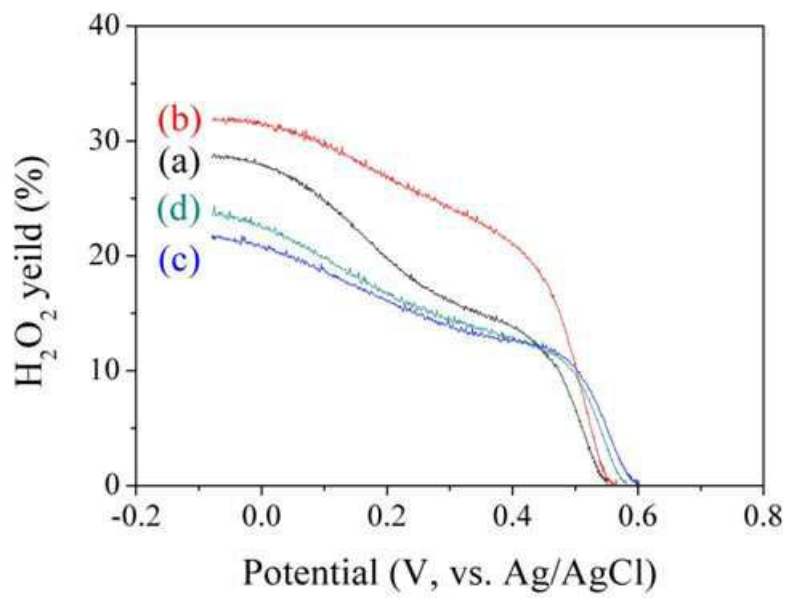
- [0085] 본 발명에 의해 산소 환원 반응성이 우수한 탄소 촉매를 제조할 수 있으며, 이를 종래 연료 전지의 양극 촉매로 사용하는 백금 촉매를 대체할 수 있어 백금의 비싼 가격으로 인하여 상용화의 문제를 가지고 있는 연료 전지 시장에 값싸고 우수한 성능의 양극 촉매를 제공할 수 있어 연료 전지 관련 산업 발전에 기여할 수 있어 산업상 이용가능성이 있다.

도면

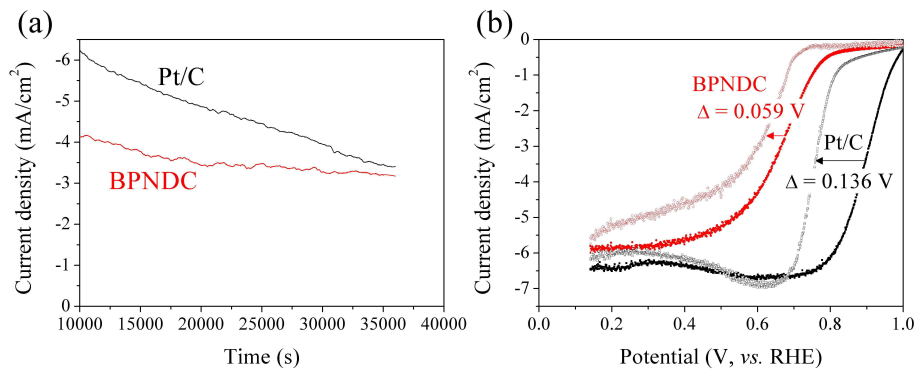
도면1



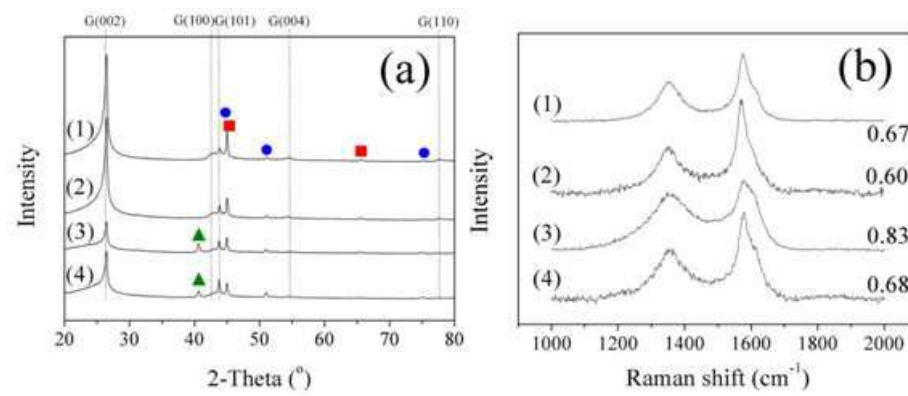
도면2



도면3



도면4



도면5

