(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035704
(43) 공개일자 2020년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/90* (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/9041* (2013.01)
*H01M 4/8663* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0115151
(22) 출원일자 2018년09월27일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**광주과학기술원**
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)
(72) 발명자
**최창혁**
광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원 신소재공학부
**전가전**
광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원 신소재공학부
**정민욱**
광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원 신소재공학부
(74) 대리인
**특허법인(유한) 대아**

전체 청구항 수 : 총 7 항

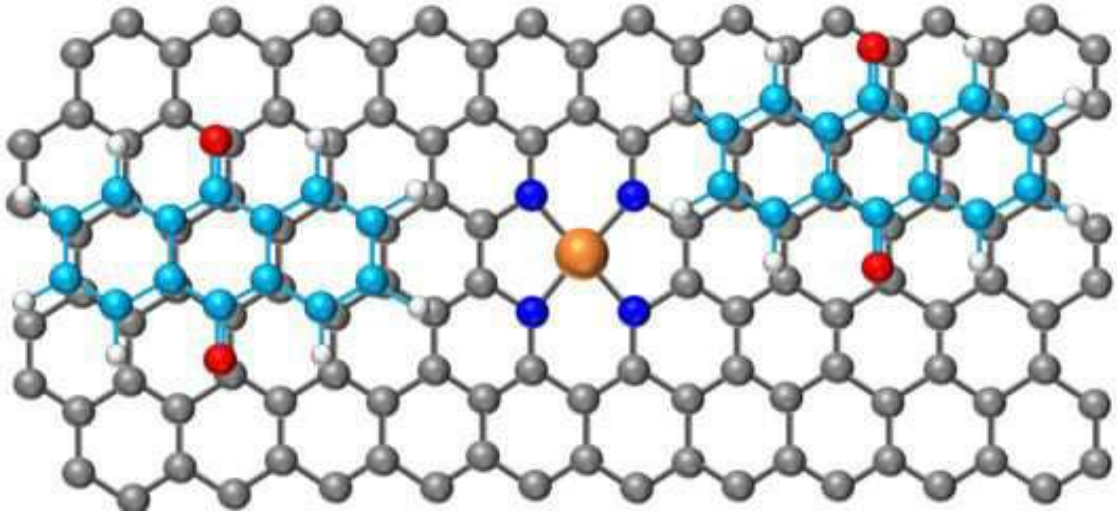
(54) 발명의 명칭 **라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 산소 환원 반응(ORR) 시, 부산물로 생성되는 라디칼 형태의 활성산소 종을 제거하여, 촉매의 성능 저하를 완화시킬 수 있는 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매는 탄소 기반의 촉매 구조체; 및 상기 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 결합되어 있는 라디칼 스캐빈저(radical scavenger);를 포함하고, 상기 탄소 기반의 촉매 구조체는 탄소 지지체층; 상기 탄소 지지체층 상에 분산되어 있는 Fe-$N_x$ 활성 사이트;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H01M 4/9083* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017R1C1B2002918(NN20380)
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구
연구과제명 고 성능/안정성의 비귀금속계 촉매 디자인 및 연료전지의 구동
기 여 율 1/1
주관기관 광주과학기술원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

탄소 기반의 촉매 구조체; 및

상기 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 결합되어 있는 라디칼 스캐빈저(radical scavenger);를 포함하고,

상기 탄소 기반의 촉매 구조체는

탄소 지지체층;

상기 탄소 지지체층 상에 분산되어 있는 $Fe-N_x$ 활성 사이트;를 포함하는

Fe-N-C계 전극촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 라디칼 스캐빈저는 축합고리를 포함하는 방향족 화합물이며,

상기 축합고리는 케톤기 및 히드록시기 중 1종 이상의 작용기로 치환된

Fe-N-C계 전극촉매.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체층은 카본블랙, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO(reduced graphene oxide), 및 금속-유기 골격체(Metal Organic Framework, MOF) 중 1종 이상을 포함하는

Fe-N-C계 전극촉매.

### 청구항 4

(a) 탄소 지지체층 상에 있는 $Fe-N_x$ 활성 사이트가 분산되도록, 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계;

(b) 상기 탄소 기반의 촉매 구조체를 유기용매에 분산시킨 제1용액과, 라디칼 스캐빈저가 유기용매에 용해된 제2용액을 혼합하여 초음파 처리하는 단계;

(c) 초음파 처리된 용액을 필터링한 후 세척하는 단계; 및

(d) 상기 세척된 결과물을 건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 (b) 단계에서, 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 라디칼 스캐빈저가 결합되는,

Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (a) 탄소 지지체층 상에 있는 Fe-$N_x$ 활성 사이트가 분산되도록, 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계는,

(a1) 탄소(C) 전구체, 철(Fe) 전구체, 질소(N) 전구체를 혼합하는 단계; 및

(a2) 혼합된 결과물을 800~1100℃에서 열처리하는 단계;를 포함하는,

Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 탄소(C) 전구체는 카본블랙, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO, 및 금속-유기 골격체(MOF) 중 1종 이상을 포함하는,

Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법.

**청구항 7**

제4항에 있어서,

상기 라디칼 스캐빈저는 축합고리를 포함하는 방향족 화합물이며,

상기 축합고리는 케톤기 및 히드록시기 중 1종 이상의 작용기로 치환된,

Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

### *배 경 기 술*

[0003] 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)는 차세대 고효율 에너지 변환장치이다. 상기 고분자 전해질형 연료전지는 애노드 전극에서는 연료 및 수소의 산화 작용, 캐소드 전극에서는 산소의 환원 반응이 일어나 두 전극 간의 전압차가 생기면서 전기가 생산된다. 이러한 연료전지 기술의 중심에는 산소 환원 반응(ORR)의 높은 활성화 장벽(activation barrier)을 극복할 수 있는 촉매의 개발이 주요한 과제로 남아있다. 고분자 전해질형 연료전지는 통상적으로 캐소드 전극에 백금(Pt)을 사용하고 있다. 그러나, 백금은 매장량이 적고 고가이기 때문에, 연료전지의 보급화에 큰 장애물로 작용한다.

[0004] 백금을 대체하기 위한 차세대 촉매로 대두되고 있는 Me(Fe, Co)-N-C 촉매는 연료전지에서의 산소 환원 반응에 있어서 비교적 좋은 성능을 가진다고 보고되고 있다.

[0005] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0013499호(2018.02.07. 공개)에는 탄소 지지체, 및 포르피린-카본층을 포함하는 Fe-N-C계 전극촉매가 개시되어 있다.

[0006] 최근, 이러한 비귀금속계 촉매의 시장진출 및 보급화에 앞서, 촉매의 성능뿐 아니라 안정성도 매우 중요한 부분을 차지한다. 일반적인 고분자 전해질형 연료전지의 산 전해질 조건에서, Fe-N-C 촉매의 안정성은 염기 전해질 조건에서보다 떨어진다. 산 전해질 조건에서, 비귀금속계 촉매의 열화의 원인으로는 현재까지 철의 용해, 탄소층의 산화 등이 제기되었다. 이 밖에도, 산소 환원 반응 (ORR) 중 발생하는 부산물인 과산화수소가 Fe-N-C 촉매의 철($Fe^{2+}$)과 반응했을 때 생성되는 히드록실 라디칼도 열화의 원인으로 작용할 수 있다. 히드록실 라디칼은 촉

매 표면과 매우 근접한 거리에서 생성된다. 이에 따라, 상기 히드록실 라디칼은 촉매의 탄소층을 바로 공격하여, 탄소층을 산화시키는 결과를 초래한다.

[0007] 이처럼, 히드록실 라디칼은 치명적인 촉매열화의 원인으로 작용한다. 따라서, 히드록실 라디칼은 Fe-N-C 촉매의 안정성 개선에 있어서 극복해야 할 요소이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 촉매 안정성을 확보하기 위해, Fe-N-C계 촉매 구조체에 라디칼 스캐빈저를 결합한 Fe-N-C계 전극촉매를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 목적은 산소 환원 반응(ORR)에서 발생하는 활성산소 종을 제거하는 Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에서는 탄소 기반의 촉매 구조체를 포함하는 Fe-N-C계 전극촉매가 제공된다. 이를 위해, 상기 탄소 기반의 촉매 구조체는 탄소 지지체층, 및 상기 탄소 지지체층 상에 분산되어 있는 $Fe-N_x$ 활성 사이트를 포함한다.

[0011] 또한, 본 발명에서는 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 결합되어 있는 라디칼 스캐빈저를 포함하는 Fe-N-C계 전극촉매가 제공된다. 이를 위해, 라디칼 스캐빈저는 축합고리를 포함하는 방향족 화합물이다. 그리고, 상기 축합고리는 케톤기 및 히드록시기 중 1종 이상의 작용기로 치환된다.

[0012] 또한, 본 발명에서는 (a) 탄소 지지체층 상에 있는 $Fe-N_x$ 활성 사이트가 분산되도록, 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 탄소 기반의 촉매 구조체를 유기용매에 분산시킨 제1용액과, 라디칼 스캐빈저가 유기용매에 용해된 제2용액을 혼합하여 초음파 처리하는 단계; (c) 초음파 처리된 용액을 필터링한 후 세척하는 단계; 및 (d) 상기 세척된 결과물을 건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 (b) 단계에서, 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 라디칼 스캐빈저가 결합되는 Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법이 제공된다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 Fe-N-C계 전극촉매는 탄소 기반의 촉매 구조체에 항산화 물질인 라디칼 스캐빈저가 π-π결합으로 결합된 탠덤촉매이다.

[0014] 상기 라디칼 스캐빈저를 통해, 상기 Fe-N-C계 전극촉매는 산소 환원 반응(ORR) 시, 부산물로 생성되는 라디칼 형태의 활성산소 종을 제거할 수 있다.

[0015] 따라서, Fe-N-C계 전극촉매는 촉매성능 저하를 최소화하여 촉매 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, Fe-N-C계 전극촉매는 연료전지에 적용 시, 우수한 내구성을 나타낼 수 있다. 아울러, Fe-N-C계 전극촉매는 백금 촉매를 대체할 수 있는 고성능의 비귀금속계 촉매로 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 Fe-N-C 촉매 구조체에 안트라퀴논이 π-π 결합방식으로 결합된 Fe-N-C계 전극촉매의 2차원적 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명에서 라디칼 스캐빈저를 적용한 Fe-N-C 전극촉매 (해당 방향족 화합물의 중량부 : Fe-N-C 전극촉매의 중량부 = 3 : 100)와, 라디칼 스캐빈저를 결합하지 않은 본래의 Fe-N-C 촉매의 과수처리 전/후의 활성감소량을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에서 라디칼 스캐빈저를 적용한 Fe-N-C 전극촉매 (해당 방향족 화합물의 중량부 : Fe-N-C촉매의 중량부 = 10 : 100)와, 라디칼 스캐빈저를 결합하지 않은 본래의 Fe-N-C 촉매의 과수처리 전/후의 활성감소량을 나타낸 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0018] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0019] 본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매는 Fe-N-C계 촉매 구조체에 유기물 라디칼 스캐빈저가 결합된 탠덤(tandem)촉매이다. 여기서, 탠덤촉매는 둘 이상의 서로 다른 촉매가 원-팟(one-pot) 반응으로 결합된 촉매이다. 상기 탠덤촉매는 단일 분자에서 여러 종류의 촉매를 사용할 수 있는 특징이 있다.

[0020] 상기 Fe-N-C계 전극촉매는 라디칼 스캐빈저를 통해, 산소 환원 반응 시, 부산물로 생성되는 라디칼 형태의 활성산소 종을 제거할 수 있다. 따라서, Fe-N-C계 전극촉매의 성능 저하를 완화시키고, 전극촉매의 안정성을 확보할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매는 탄소 기반의 촉매 구조체 및 라디칼 스캐빈저를 포함한다.

[0022] 상기 탄소 기반의 촉매 구조체는 탄소 지지체층을 포함한다. 상기 탄소 지지체층은 카본블랙, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO(reduced graphene oxide), 및 금속-유기 골격체(Metal Organic Framework, MOF) 중 1종 이상을 포함한다. 여기서, 금속-유기 골격체는 금속이 유기 리간드를 통해 다리 연결되며, 결정성이 높은 다공성 네트워크를 형성한다. 또한, 금속-유기 골격체는 나노 크기의 세공 구조를 가지기 때문에 넓은 표면적을 가진다.

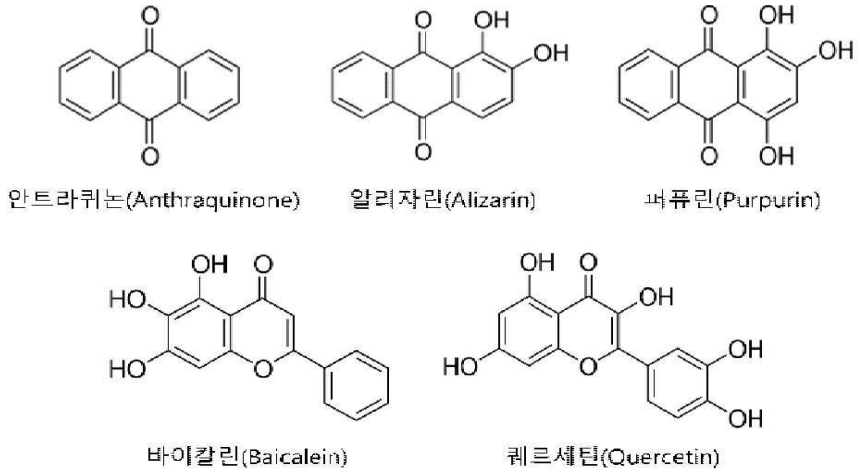
[0023] 상기 탄소 기반의 촉매 구조체는 상기 탄소 지지체층 상에 분산되어 있는 Fe-$N_x$ 활성 사이트를 포함한다. 전이금속(M)-$N_x$ 배위로 형성되는 활성 사이트는 촉매의 안정성을 부여하고, 촉매의 활성도를 높이는 역할을 한다. 여기서, x는 배위수로서, 금속 양이온과 리간드가 이루는 배위 결합의 수를 의미한다. 상기 리간드는 중심 금속 이온에 전자쌍을 제공하여 배위 결합을 형성하는 물질이다.

[0024] 상기 라디칼 스캐빈저는 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 결합되어 있다. 상기 라디칼 스캐빈저는 산소 환원 반응 중 철과 과산화수소의 반응으로부터 발생하는 활성산소 종을 제거하여, 촉매를 안정화시키는 역할을 한다.

[0025] 상기 라디칼 스캐빈저는 축합고리를 포함하는 방향족 화합물이다. 상기 축합고리는 두 개 또는 그 이상의 고리가, 두 개 또는 그 이상의 원자를 공유한 형태의 고리 모양 구조를 가진다. 이러한 구조를 갖는 라디칼 스캐빈저는 촉매 구조체와 π-π결합이 가능하다. π-π결합의 강도는 상대적으로 약하지만, 충분한 양의 π-π결합을 형성함으로써, 상당한 강도를 만들어낼 수 있다. π-π결합은 평면 모양의 방향족 그룹이 평평하게 쌓여서, 서로 마주보는 형태의 구조를 이룬다. 상기 라디칼 스캐빈저는 라디칼과 반응하여, 상기 라디칼을 제거함과 동시에 라디칼을 안정화시킨다. 이를 위해, 상기 축합고리는 케톤기 및 히드록시기 중 1종 이상의 작용기로 치환된 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 축합고리는 C9 또는/및 C10 위치에 케톤기를 가진다. 그리고, 페닐기에 라디칼과 반응시킬 수 있는 추가적인 작용기가 치환된다. 상기 히드록시기는 라디칼과 반응하여, 전자 및 $H^+$ 이동(electron transfer-proton transfer), 또는 히드록시기로부터 라디칼로의 수소 원자 제공(donation of hydrogen atom) 등을 통해 라디칼을 안정화시킬 수 있다. 이는 히드록시기의 위치와 작용기 개수에 따라 라디칼 스캐빈저의 활성도가 달라질 수 있음을 의미한다.

[0026] 상기 축합고리를 포함하는 방향족 화합물은 예를 들어, 알리자린(Alizarin), 푸르푸린(Purpurin), 퀴날리자린(Quinalizarin), 안트라플라빅산(anthraflavic acid), 안트라퀴논(anthraquinone), (+)-카테킨((+)-catechin), 1,8-디히드록시안트라퀴논(1,8-dihydroxyanthraquinone), 1-히드록시안트라-9,10-퀴논(1-hydroxyanthra-9,10-quinone), 히드로퀴논(hydroquinone), 피로카테콜(pyrocatechol) 등을 포함하는 안트라퀴논 유도체일 수 있다. 또한, 상기 축합고리를 포함하는 방향족 화합물은 예를 들어, 바이칼린(baicalein), 퀘르세틴(quercetin) 등을 포함하는 플라보노이드계 물질일 수 있다. 상기 축합고리를 포함하는 방향족 화합물 중 일부를 [화합물]에 도시하였다.

[0027] [화합물]




[0028]

[0029] 상기 활성산소 종은 히드록실 라디칼, 슈퍼옥사이드 라디칼, 하이드로페록실 라디칼 등을 포함한다.

[0030] 본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저의 함량은 촉매 구조체 100중량부에 대하여, 1~10중량부인 것이 바람직하다. 함량이 1중량부 미만인 경우, 전극촉매의 안정성을 확보하기 어려울 수 있다. 반대로, 함량이 10중량부를 초과하는 경우, 안정성 향상의 추가적인 효과가 보이지 않을 수 있고, 오히려, 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다.

[0031] 이처럼, 라디칼 스캐빈저는 1~10중량부의 함량 범위에서, 촉매 구조체의 표면에 결합되어 활성산소 종의 제거 효과를 나타낼 수 있다.

[0032] 도 1에 도시한 바와 같이, 안트라퀴논과 같은 유기물 라디칼 스캐빈저는 π-π 결합방식으로 촉매 구조체의 표면 일부에 결합될 수 있다.

[0033] 도 2는 Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

[0034] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매의 제조 방법은 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계(S110), 상기 탄소 기반의 촉매 구조체가 분산된 제1용액과 라디칼 스캐빈저가 분산된 제2용액을 혼합하여 초음파 처리하는 단계(S120), 필터링한 후 세척하는 단계(S130), 및 건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조하는 단계(S140)를 포함한다.

[0035] 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계(S110)

[0036] 먼저, 탄소 지지체층 상에 있는 $Fe-N_x$ 활성 사이트가 분산되도록, 탄소 기반의 촉매 구조체를 제조한다.

[0037] 탄소(C) 전구체, 철(Fe) 전구체, 질소(N) 전구체를 혼합한다.

[0038] 상기 탄소 전구체는 카본블랙, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, rGO(reduced graphene oxide), 및 금속-유기 골격체(Metal Organic Framework, MOF) 중 1종 이상을 포함한다. 상기 철 전구체는 Iron(II) acetate, Iron(II) chloride, Iron(II) sulfate 등과 같은 철 염을 포함할 수 있다. 상기 질소 전구체는 철-질소 리간드를 형성할 수 있도록, 질소를 포함하는 단량체, 및 질소를 포함하는 고분자 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 전구체는 1, 10-페난쓰롤린(1,10-phenanthroline), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 멜라민(melamine) 등을 포함할 수 있다.

[0039] 이어서, 상기 혼합된 결과물을 800~1100℃에서 열처리한다. 상기 혼합된 결과물은 열처리를 거쳐 촉매 구조체로 형성된다. 열처리의 온도가 800℃_미만이거나, 1100℃를 초과하는 경우, $Fe-N_x$ 활성 사이트의 형성이 원활하게 일어나지 않을 수 있다.

[0040] 상기 탄소 기반의 촉매 구조체가 분산된 제1용액과 라디칼 스캐빈저가 분산된 제2용액을 혼합하여 초음파 처리하는 단계(S120)

[0041] 이어서, 상기 탄소 기반의 촉매 구조체를 유기용매에 분산시킨 제1용액을 마련한다. 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올 등과 같이, 촉매 구조체에 대하여 분산성을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 유기용

매는 촉매 구조체에 대하여 용해도가 낮은 용매를 사용한다.

[0042] 그리고, 라디칼 스캐빈저가 유기용매에 용해된 제2용액을 마련한다. 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올 등과 같이 라디칼 스캐빈저에 대하여 용해도와 분산성을 갖는 용매일 수 있다.

[0043] 상기 제1용액과 상기 제2용액을 혼합하여 초음파 처리한다. 초음파 처리는 양호한 분산 효과를 발휘하기 위해 수행된다. 초음파 처리 과정에서 제1용액과 제2용액은 충분히 교반된다. 이 과정에서 촉매 구조체의 표면에 라디칼 스캐빈저가 π-π 결합 방식으로 결합된다.

[0044] 초음파 처리는 주파수가 1kHz 이상일 수 있다. 초음파 용량은 100W 이상일 수 있다. 상기 제1용액과 제2용액의 혼합 과정에서, 촉매 구조체 100중량부에 대하여, 라디칼 스캐빈저 1~10중량부가 혼합되는 것이 바람직하다. 라디칼 스캐빈저의 함량이 1중량부 미만인 경우, 전극촉매의 안정성을 확보하기 어려울 수 있다. 반대로, 함량이 10중량부를 초과하는 경우, 안정성 향상의 추가적인 효과가 보이지 않을 수 있고, 오히려, 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다.

[0045] 필터링한 후 세척하는 단계(S130)

[0046] 이어서, 초음파 처리된 용액을 필터링한 후 세척한다. 상기 필터링은 진공펌프를 이용하여 수행될 수 있다. 필터링 후 남겨진 결과물은 라디칼 스캐빈저가 결합된 촉매 구조체이며, 분말 형태로 남아있게 된다.

[0047] 상기 분말 형태의 결과물을 에탄올, 메탄올, 증류수와 같은 세척수로 1~3회 세척한다.

[0048] 건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조하는 단계(S140)

[0049] 이어서, 상기 세척된 결과물을 건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조한다.

[0050] 이처럼, 본 발명에 따른 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매는 탄소 기반의 촉매 구조체의 표면에 라디칼 스캐빈저가 π-π 결합 방식으로 결합된 구조를 가진다. 상기 라디칼 스캐빈저를 이용함으로써, 전극촉매의 성능을 저해하는 라디칼 형태의 활성산소 종을 제거할 수 있다. 또한, 상기 라디칼 스캐빈저를 이용함으로써, 전극촉매를 안정화시키는 효과가 있다. 아울러, Fe-N-C계 전극촉매는 장기간 연료전지에 적용했을 때, 우수한 내구성을 확보할 수 있다. 이에 따라, 고가의 백금촉매를 Fe-N-C계 전극촉매로 대체할 수 있다.

[0051] 이와 같이 라디칼 스캐빈저를 이용한 Fe-N-C계 전극촉매에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0052] **1. Fe-N-C계 전극촉매의 제조**

[0053] 실시예

[0054] MOF 기반의 Fe-N-C 촉매 구조체 샘플을 제조하였다. Iron(Ⅱ) acetate(0.5wt%), 1,10-phenanthroline(19.9wt%), zeolitic imidazolate framework(Basolite Z1200-ZIF8로 명시)(79.6wt%) 전구체를 $ZrO_2$ 도가니에 담고, 5mm 직경의 zirconium oxide 볼 100개를 추가한다. 해당 용기를 실링하여, 볼 밀러에서 400rpm으로 30분씩 총 4 싸이클 반복하여 분쇄한다. 분쇄 후, 해당 전구체 혼합물을 퍼니스(furnace)에서 질소 분위기 존재 하에서 1050℃로 1시간 동안 열처리한다. 해당 촉매 전구체는 0.5wt%의 철을 포함하며 phenanthroline : ZIF-8의 비율은 2 : 8 이다. 그 후, 합성된 Fe-N-C 촉매 구조체(FeNC-dry-0.5로 표기)는 메탄올에 분산시킨다.

[0055] Fe-N-C 촉매 구조체에 적용하고자 하는 라디칼 스캐빈저를 π-π 결합방식으로 결합시키는 방법은 다음과 같다.

[0056] 라디칼 스캐빈저로 작용하는 해당 방향족 화합물을 메탄올에 용해시킨다. 앞서 Fe-N-C 촉매 구조체를 분산시킨 용액에 라디칼 스캐빈저를 녹인 메탄올을 혼합한다. 라디칼 스캐빈저 함유량(3중량부, 10중량부)에 따라, 각각에 대해 해당 방향족 화합물의 중량부 : Fe-N-C촉매의 중량부가 3 : 100 또는 10 : 100 이 되도록 한다. 혼합 용액을 충분히 교반시킨 후, 약 30분 동안 주파수 40 kHz, 초음파 용량 300W의 조건에서 초음파 처리한다.

[0057] 그 후, 진공펌프를 이용하여 결과물을 필터링하고, 메탄올로 2회 세척하였다. 최종 세척 1회는 DI water로 진행하였다. 그 결과 얻어진 촉매 파우더를 70℃ 오븐에서 6시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조된 결과물을 진공오븐으로 옮겨 70℃ 온도 조건에서 24시간 동안 보관하였다.

[0058] 이와 동일한 방식으로, 라디칼 스캐빈저를 종류별로 진행하였다.

[0059] **2. 물성 평가 방법 및 그 결과**

[0060] 상기 촉매의 산소 환원 반응에 대한 활성은 다음과 같은 조건에서 측정하였다. 0.1M $HClO_4$ 조건에서 RDE(Rotating Disk Electrode)에 촉매를 800㎍gcm$^{-2}$ 로딩하여 900rpm, 10mV/s로 조절한 후, LSV(Linear Sweep Voltammetry) 그래프를 얻어 촉매의 활성 감소량(활성 변화량)을 측정하였다.

[0061] 상기 촉매의 항산화 효과(라디칼 스캐빈저 포함)를 측정하기 위한 목적으로, 라디칼의 공급원인 과산화수소를 0.1M $HClO_4$ 전해질의 1wt%가 되도록 주입하였다. 이때, 온도는 50℃로 유지하였다. 해당 과산화수소 처리는 2시간 동안 진행하였다. 도 3 및 도 4는 과산화수소 처리 전/후의 산소 환원 반응에 대한 LSV 그래프를 모두 나타낸 결과이다. 항산화 효과에 대한 비교는, 라디칼 스캐빈저를 결합하지 않은 본래의 Fe-N-C 촉매(FeNC-dry-0.5)의 과수처리 전/후의 LSV 그래프를 얻어 촉매의 활성 감소량을 비교하였다. 활성 감소량(활성 변화량)은 촉매의 과수처리 전/후에 대한 특정 포텐셜(0.8$V_{RHE}$)에서의 전류밀도의 비(백분율,%)로 나타내었다.

[0062] 도 3은 본 발명에서 라디칼 스캐빈저를 적용한 Fe-N-C 전극촉매 (해당 방향족 화합물의 중량부 : Fe-N-C 전극촉매의 중량부 = 3 : 100)와, 라디칼 스캐빈저를 결합하지 않은 본래의 Fe-N-C 촉매(FeNC-dry-0.5)의 과수처리 전/후의 활성 감소량을 나타낸 그래프이다.

[0063] 라디칼 스캐빈저는 안트라퀴논, 알리자린, 퍼퓨린, 바이칼린, 퀘르세틴과 같이 총 5가지를 적용하였다. 3중량부의 라디칼 스캐빈저를 적용한 전극촉매와 기존의 FeNC-dry-0.5 촉매를 비교했을 때, 라디칼 스캐빈저를 적용한 전극촉매는 활성 감소량이 월등히 작은 것으로 나타났다. 이는 라디칼 스캐빈저가 촉매 표면에서 생성된 라디칼을 제거하고, 라디칼을 안정화시켰기 때문에, 촉매의 성능 저하를 완화한 것으로 보인다.

[0064] 도 4는 본 발명에서 라디칼 스캐빈저를 적용한 Fe-N-C 전극촉매 (해당 방향족 화합물의 중량부 : Fe-N-C촉매의 중량부 = 10 : 100)와, 라디칼 스캐빈저를 결합하지 않은 본래의 Fe-N-C 촉매(FeNC-dry-0.5)의 과수처리 전/후의 활성감소량을 나타낸 그래프이다.

[0065] 라디칼 스캐빈저는 안트라퀴논, 알리자린과 같이 총 2가지를 적용하였다. 10중량부의 라디칼 스캐빈저를 적용한 전극촉매와 기존의 FeNC-dry-0.5 촉매를 비교했을 때, 라디칼 스캐빈저를 적용한 전극촉매는 활성 감소량이 월등히 작은 것으로 나타났다. 이는 라디칼 스캐빈저가 촉매 표면에서 생성된 라디칼을 제거하고, 라디칼을 안정화시켰기 때문에, 촉매의 성능 저하를 완화한 것으로 보인다.

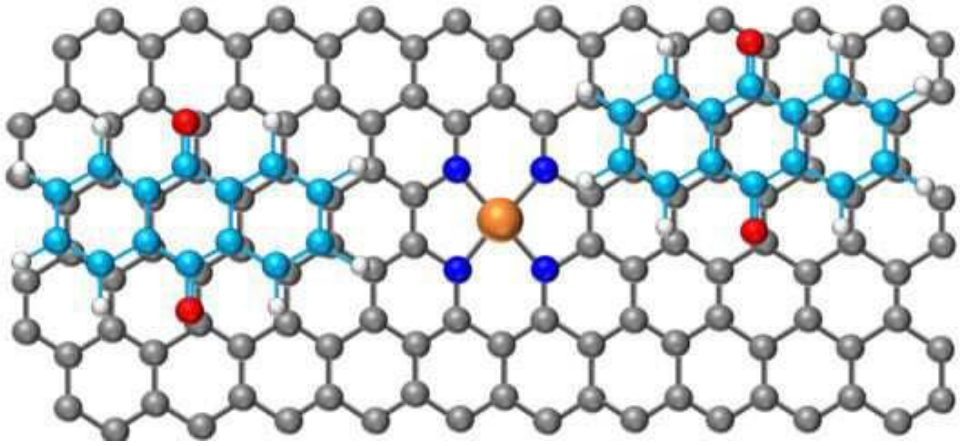
[0066] 도 3 및 도 4의 결과는 생체분야에서 라디칼 스캐빈저로 알려진 방향족 화합물이, 중성 pH가 아닌 산성 전해질 환경에서, 단위물질이 아닌 Fe-N-C 촉매 표면에 결합했을 때에도, 스캐빈저 역할을 수행하는 것을 의미한다.

[0067] 따라서, 본 발명의 라디칼 스캐빈저를 적용한 Fe-N-C계 전극촉매를 통해, 산소 환원 반응 중 부산물로 발생하는 과수와, 촉매 구조체의 철($Fe^{2+}$)이 반응하여 생성되는 히드록실 라디칼과, 그 외 추가적으로 유도될 수 있는 활성산소 종을 제거하고, 전극촉매를 안정화할 수 있다. 이에 따라, 전극촉매의 성능 저하를 극복할 수 있다. 연료전지에 상기 전극촉매를 장기적으로 적용한 경우, 내구성을 확보할 수 있는 것으로 보인다.

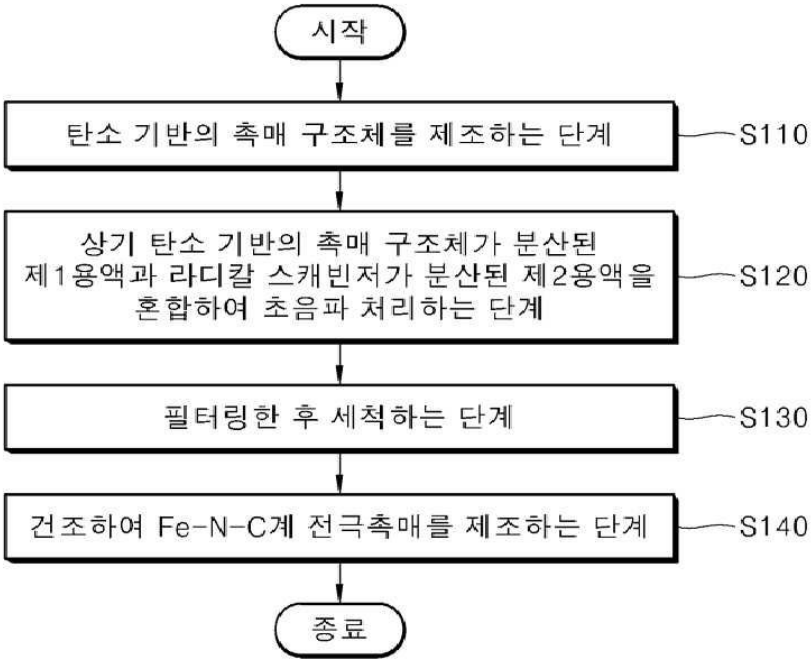
[0068] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 도면

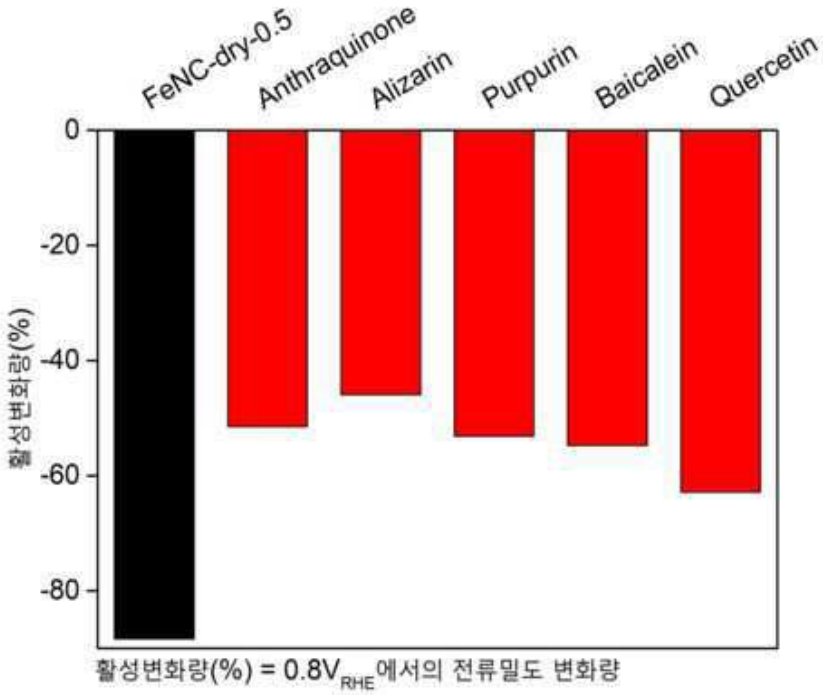
### 도면1



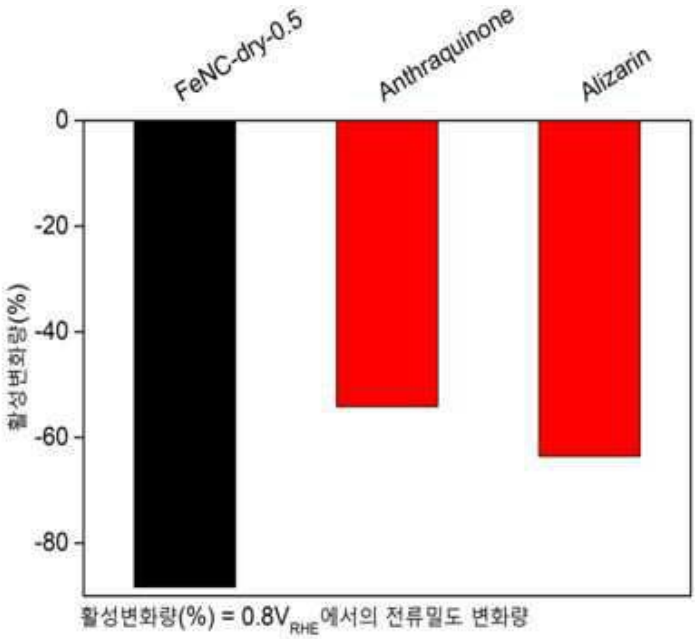
### 도면2


시작
탄소 기반의 촉매 구조체를 제조하는 단계
S110
상기 탄소 기반의 촉매 구조체가 분산된 제1용액과 라디칼 스캐빈저가 분산된 제2용액을 혼합하여 초음파 처리하는 단계
S120
필터링한 후 세척하는 단계
S130
건조하여 Fe-N-C계 전극촉매를 제조하는 단계
S140
종료

도면3


FeNC-dry-0.5
Anthraquinone
Alizarin
Purpurin
Baicalein
Quercetin
0
-20
-40
-60
-80
활성변화량(%)
활성변화량(%) = 0.8V$_{RHE}$에서의 전류밀도 변화량

도면4


FeNC-dry-0.5
Anthraquinone
Alizarin
0
-20
-40
-60
-80
활성변화량(%)
활성변화량(%) = 0.8V$_{RHE}$에서의 전류밀도 변화량