



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0026220
(43) 공개일자 2022년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 27/20 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0106984

(22) 출원일자 2020년08월25일

심사청구일자 2020년08월25일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김한성

서울특별시 마포구 백범로 205, 104동 507호 (신공덕동, 펜트하우스)

이호진

광주광역시 광산구 첨단중앙로181번길 6, 103동 505호 (월계동, 월계동 모아아파트)

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

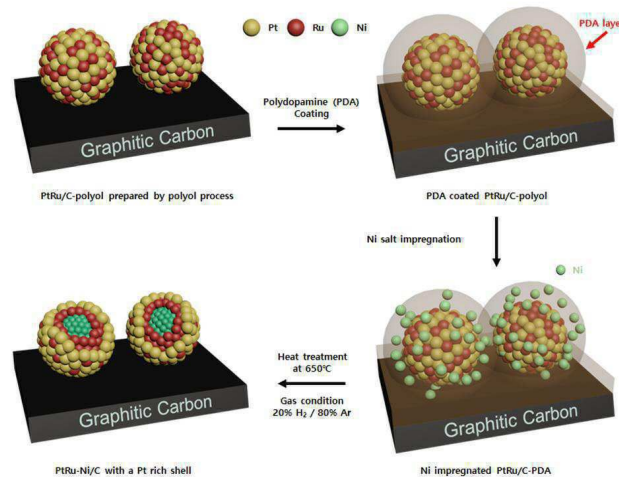
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 삼중 합금촉매

(57) 요약

본 발명은 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 삼중 합금촉매에 관한 것으로, 본 발명에 따른 삼중 합금촉매의 제조방법은 백금을 포함하는 코어-셸 구조의 삼중 합금촉매에 폴리도파민을 보호코팅 물질로 활용하여 이후 고온의 열처리 동안 입자의 성장이 억제되고, 전이 금속인 니켈(Ni)은 내부로 확산되어 코어를 형성함으로써, 산성 조건에서 니켈의 용출을 효과적으로 방지할 수 있는 일산화탄소(CO) 피독 저항성이 증대된 삼중 합금촉매를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 27/20 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 8/1018 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315582
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원사업
연구과제명	나노과학기술연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

결정성 탄소(C)에 PtRu 촉매를 담지하는 단계;

담지된 PtRu 촉매 표면을 폴리도파민(Polydopamine; PDA)으로 코팅하는 단계;

상기 코팅된 탄소 담지 PtRu 촉매에 Ni을 담지하여 탄소 담지PtRu-Ni 촉매를 제조하는 단계; 및

상기 PtRu-Ni 촉매를 수소 및 비활성 기체의 혼합 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 결정성 탄소는 카본블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버, 탄소나노코일 및 탄소나노케이지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소는 1-PCA(Pyrene Carboxylic Acid)가 도핑된 탄소인 것을 특징으로하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 PtRu 촉매는 Pt : Ru의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1 인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 PtRu-Ni 촉매는 Pt : Ru : Ni의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1 : 0.5 내지 1인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 600 내지 700℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수소 및 비활성 기체의 혼합 분위기는 수소 : 비활성 기체가 10 : 30 내지 50의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 비활성 기체는 아르곤(Ar)인 것을 특징으로 하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 따라 제조되는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매.

청구항 10

제 9 항에 따른 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매를 포함하는, 연료전지용 음극활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 삼중 합금촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질 연료전지는 높은 전력 밀도, 높은 에너지 전환 효율과 이산화탄소를 방출하지 않는 특징 때문에 지속가능한 미래 청정 에너지 장치로 주목 받고 있다. 하지만, 고분자 전해질 연료전지의 느린 반응 속도를 극복하기 위해 촉매로 사용되는 귀금속인 백금(Pt)은 고분자 전해질 연료전지 시스템의 가격을 높이는 가장 큰 원인이라 할 수 있다. 따라서, 촉매 활성을 극대화시키고 백금의 사용량을 절감하기 위한 많은 연구가 수행 되고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 음극에서 수소 산화 반응과 양극에서 산소 환원 반응을 하며 일반적으로 수소 산화 반응이 산소 환원 반응에 비해 매우 빠르기 때문에 반응 속도를 증가시키기 위한 연구는 양극에서 주로 이뤄지고 있다. 반면, 음극에서는 개질된 수소 가스에 포함된 소량의 일산화탄소(CO)가 백금 촉매에 강하게 흡착되어 피독을 일으킴으로써, 수소 산화 반응 성능을 저하시킨다. 이를 해결하기 위해 피독 저항성을 가진 음극 촉매 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중 백금 사용량을 줄이면서 촉매의 피독을 완화시키기 위해서 PtM/C (M=Ru, Fe, Mo, W)와 같은 백금 합금 촉매를 제조하고 이를 카본에 담지 하는 방식이 연구되고 있다.

[0003] 한편, 단일 Pt 대비 높은 CO 피독 저항성을 높이고 Pt의 사용량을 줄일 수 있는 기술과 관련하여 PtRuNi 삼중합금 촉매를 제조하기 위한 여러 방법들이 연구되고 있으나, PtRuNi 삼중합금의 표면의 Ni 종은 고분자 전해질 연료전지의 산성분위기로 인하여 쉽게 용출되며 이로 인해 CO 피독 저항성은 감소하게 된다는 문제가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0004] (비특허문헌 0001) International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 1935-1943

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에, 본 발명은 고온의 열처리 과정에서 입자 크기의 성장을 억제하고 합금도를 높여 연료전지의 음극 촉매로 사용시 산성 분위기에서도 니켈(Ni)이 용출되지 않도록 하는 삼중 합금촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 일산화탄소(CO) 피독 저항성 및 촉매적 특성이 우수한 삼중 합금촉매를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0007] 본 발명은 결정성 탄소(C)에 PtRu 촉매를 담지하는 단계; 담지된 PtRu 촉매 표면을 폴리도파민(Polydopamine; PDA)으로 코팅하는 단계; 상기 코팅된 PtRu 촉매에 Ni을 담지하여 PtRu-Ni 촉매를 제조하는 단계; 및 상기 PtRu-Ni 촉매를 수소 및 비활성 기체의 혼합 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 폴리도파민 보호코팅을

이용한 삼중 합금촉매의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매를 포함하는, 연료전지용 음극활물질을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 삼중 합금촉매의 제조방법은 백금을 포함하는 코어-셸 구조의 삼중 합금촉매에 폴리도파민을 보호코팅 물질로 활용하여 이후 고온의 열처리 동안 입자의 성장이 억제되고, 전이 금속인 니켈(Ni)은 내부로 확산되어 코어를 형성함으로써, 산성 조건에서 니켈의 용출을 효과적으로 방지할 수 있는 일산화탄소(CO) 피독 저항성이 증대된 삼중 합금촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법을 모식도로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 삼중 합금촉매의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 PDA 코팅 후, 열처리 전과 후의 삼중 합금촉매의 활성 표면적을 순환 전압전류법(Cyclic voltammograms) 분석을 통해 비교한 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 환형 고각도 암시야(High Angle Annular Dark Field; HAADF) 이미지 및 이미지 상의 절단선(노란색 점선)에서의 백금(Pt), 루테튬(Ru) 및 니켈(Ni)의 농도 분포를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매와 PDA 보호코팅 없이 동일한 방식으로 제조한 삼중 합금촉매의 X-선 회절분석(X-ray diffraction; XRD) 패턴 이미지이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매와 PDA 보호코팅 없이 동일한 방식으로 제조한 삼중 합금촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

도 7은 열처리 온도를 600, 650, 700 및 800℃로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 패턴 이미지이다.

도 8은 열처리 온도를 600, 650, 700 및 800℃로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

도 9는 Ni 함량을 0.5, 0.75 및 1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하고 650℃로 열처리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 패턴 이미지이다.

도 10은 Ni 함량을 0.5, 0.75, 0.1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

도 11은 상용 TKK Pt/C, 열처리를 하지 않고 폴리올법으로 제조한 촉매(Pt_1Ru_1 -polyol), 본 발명에 따라 PDA를 캐핑 물질로 사용한 후 전구체 침착법 적용하고 650℃ 열처리하여 제조한 삼중 합금(Pt_1Ru_1 -Ni0.75/C-PDA-650) 촉매의 촉매 성능을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

도 12는 상용 Pt/C 촉매와 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 CO 피독 저항성을 전압에 따른 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 100시간 동안의 CO 피독 저항성을 0.5V 정전압(constant voltage)에서 시간에 따라 전류밀도 변화를 통하여 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하 설명하는 기술은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하

는 것으로 이해되어야 한다.

- [0014] 본 발명은 하나의 양태로, 결정성 탄소(C)에 PtRu 촉매를 담지하는 단계; 담지된 PtRu 촉매 표면을 폴리도파민(Polydopamine; PDA)으로 코팅하는 단계; 상기 코팅된 PtRu 촉매에 Ni을 담지하여 PtRu-Ni 촉매를 제조하는 단계; 및 상기 PtRu-Ni 촉매를 수소 및 비활성 기체의 혼합 분위기에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 결정성 탄소는 카본블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버, 탄소나노코일 및 탄소나노케이지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0016] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 탄소는 1-PCA(Pyrene Carboxylic Acid)가 도핑된 탄소인 것일 수 있다.
- [0017] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 PtRu 촉매는 Pt : Ru의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1일 수 있으며, 바람직하게는 1 : 0.95 내지 1.05일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1 : 1일 수 있다.
- [0018] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 PtRu-Ni 촉매는 Pt : Ru : Ni의 몰비가 1 : 0.9 내지 1.1 : 0.5 내지 0.9일 수 있으며, 바람직하게는 1 : 0.95 내지 1.05 : 0.7 내지 0.8일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1 : 1 : 0.75일 수 있다.
- [0019] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 열처리는 600 내지 700℃에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 620 내지 680℃, 가장 바람직하게는 650℃에서 수행할 수 있다.
- [0020] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 수소 및 비활성 기체의 혼합 분위기는 수소 : 비활성 기체가 10 : 30 내지 50의 부피비로 혼합된 것일 수 있으며, 바람직하게는 10 : 35 내지 45, 가장 바람직하게는 10 : 40의 부피비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0021] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar)일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 제조방법에 제조되는, 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매를 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매를 포함하는, 연료 전지용 음극활물질을 제공한다.
- [0025] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0027] **실시예 1 : 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매 제조**

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 제조방법을 모식도로 나타낸 것이다.
- [0029] 결정성 탄소(C)에 폴리올을 사용하여 백금루테늄(PtRu 촉매(Pt₁Ru₁-polyol)를 담지한 다음, 폴리도파민(Polydopamine, PDA)을 캡핑 물질(capping agent)로 사용하여 코팅 후, 니켈(Ni)을 담지하고 전구체 침착법을 적용한다. 그 이후 고온 열처리를 진행하여 합금을 진행시킨다.
- [0030] 구체적으로, 1-파이렌 카복실릭 엑시드(1-Pyrene Carboxylic acid; 1-PCA) 50 mg을 20 mL의 에탄올에 넣고 30분간 교반한다. 30분 뒤 결정성 탄소 100 mg을 1-PCA 용액에 넣고 2시간 동안 교반한다. 교반이 끝난 샘플은 감압 여과 장치를 사용하여 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소를 회수한다. 이 단계는 1-PCA와 결정성 탄소 사이에 π - π 상호작용을 형성시키고 결과적으로 결정성 탄소의 표면을 친수성으로 바꾸어 백금 담지를 용이하게 하기 위함이다. 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 25 mL에 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소 110 mg 넣고 30여분간 초음파 분산 처리한다. 교반이 끝난 용액에 PtCl₄와 RuCl₃를 넣고 30분 간 교반한다. 교반이 끝난 뒤 NaOH를 85mg 넣고 30분 간 교반하여 pH가 6~7이 되도록 조정한다. 이 때, NaOH는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)의 pH를 조절하여 백금의 입자 크기를 낮추는데 기여한다. NaOH가 다 용해되고 난 뒤 이를 마이크로 웨이브(Microwave)를 이용하여 170℃에서 10분간 환류시킨다. 이 때 백금(Pt) 및 루테늄(Ru) 이온들이 환원되어 결정성 탄소 표면에 흡착

하게 된다. 이 후 0.1M H₂SO₄를 사용하여 pH를 낮추어 pH가 2~3이 되도록 조정하고, 조정이 끝나면 24시간 동안 추가로 교반한다. 교반이 끝난 뒤 위 용액을 감압 여과 장치를 사용하여 필터링 해준다. 그 뒤에 탈이온수(Deionized water)를 통해 3회 씻어주고 80℃에서 3시간 건조시켜 불순물을 제거해 주고 탄소 담지 PtRu을 얻는다.

[0031] 도파민 합성을 위해서 pH 8.5 트리스-완충(Tris-buffer) 용액을 제조한다. 이 때 도파민의 균일한 합성을 위해서는 pH를 정확히 맞춰야 한다. 탈이온수 100 mL에 트리스 아미노메테인(Tris aminomethane) 121 mg을 넣고 1시간 동안 교반한다. 교반이 끝난 뒤 마이크로 피펫을 이용하여 0.5 M HCl을 0.2 mL씩 첨가한다. 위의 과정에서 0.5 M HCl을 0.2 mL씩 넣을 때마다 pH를 측정한다. pH가 8.5에 도달하면 HCl을 첨가하는 것을 멈춘 후, 2시간 동안 교반한다. 앞에서 제조한 트리스-완충 용액 38 mL를 25℃로 맞추어 준 뒤, 상기 제조된 탄소 담지 PtRu 촉매 175 mg을 넣어준다. 이 용액을 30분간 교반한 뒤 120mg의 도파민 하이드로클로라이드(Dopamine hydrochloride)를 트리스-완충 용액 2 mL에 녹인 용액을 넣어주고 24시간 동안 교반한다. 이 단계에서 도파민이 탄소 담지 PtRu 촉매에 코팅된다. 코팅이 끝난 샘플은 감압 여과장치를 이용하여 회수하고 탈이온수를 통해 2회 씻어준다. 그리고 80℃ 오븐에서 30분 간 건조시킨후, 폴리도파민이 코팅된 결정성 탄소에 담지된 PtRu 촉매를 회수한다.

[0032] 20 mL 탈이온수에 니켈 나이트레이트(Nickel nitrate, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)와 에틸렌디아민을 넣어 충분히 교반한 뒤 상기 제조된 폴리도파민 코팅된 결정성 탄소 담지 PtRu 촉매를 넣고 80℃ 조건에서 3시간 환류시킨다. 환류가 끝난 뒤 이베퍼레이터를 이용해서 탈이온수를 증발시키고 샘플을 회수한다. 상기 제조된 촉매를 퍼니스에 넣고 650℃, 아르곤 80%, 수소 20% 분위기에서 1시간 동안 열처리한다. 열처리가 끝난 샘플을 회수한 뒤 이를 0.5M H₂SO₄에서 80℃, 3시간 환류시킨다. 2회 세척하고 결정성 카본 담지 PtRu-Ni 삼중 합금촉매를 회수한다.

[0033] 고온 열처리를 진행할 때에 PDA는 열에 의하여 분해가 진행되지만 그 동안 PDA에 의하여 코팅된 백금 입자의 성장은 억제된다. 또한 열처리를 진행되면서 함침된 이중의 금속염들이 PDA가 분해되는 되는 과정 중에 백금내부로 확산되어 최종적으로 표면의 백금 농도가 높은 일종의 코어-셸(core-shell) 형태의 백금 기반의 PtRu-Ni 삼중 합금촉매를 얻을 수 있다.

[0035] 비교예 1

[0036] 폴리올 환원법 공정으로 결정성 탄소 담지 PtRu 합금 촉매 (Pt₁Ru₁/C-polyol) 촉매를 제조하였다.

[0038] 비교예 2

[0039] 상기 실시예 1에서 열처리 과정을 수행하지 않고 촉매를 제조하였다.

[0041] 비교예 3

[0042] 상기 실시예 1에서 폴리도파민(PDA)코팅 공정을 수행하지 않고, 결정성 탄소에 담지 된 PtRu 촉매에 Ni을 담지한 후에 상기 실시예 1과 동일하게 650℃, 수소 20%, 아르곤 80% 조건에서 1시간 열처리하여 결정성 카본 담지 PtRu-Ni 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-650)를 제조하였다.

[0044] 시험예 1

[0045] 본 시험예 1에서는 삼중 합금촉매 제조시 폴리도파민(PDA) 보호코팅의 유무에 따른 영향을 알아보기 위한 시험을 진행하였다.

[0046] 도 2 는 본 발명에 따라 제조된 삼중 합금촉매의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다. 도 2 (a)는 폴리도파민(PDA)을 캐핑 물질로 사용하여 코팅한 PtRu 촉매(Pt₁Ru₁-polyol)에 Ni을 담지한 삼중 합금촉매(Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650)를 열처리하기 전에 촬영한 이미지이다. 도 2 (b) 및 (c)는 상기 삼중 합금촉매를 650℃에서 열처리한 후에 고배율 및 저배율로 각각 촬영한 이미지이다. 도 2 (d)는 폴리도파민(PDA) 코팅없이 Ni을 담지하

고 이를 650℃로 열처리 한 삼중 합금촉매를 촬영한 이미지이다.

[0047] 먼저, 도 2 (a)에서는 PDA 코팅이 고르게 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 2 (b)에서는 열처리를 통하여 촉매를 고르게 감싸고 있던 PDA 코팅 층이 탄화된 것을 확인할 수 있다. 도 2 (c)는 도 2 (b)샘플의 저배율 이미지로 보호코팅 효과로 인해 고온 열처리(650℃)를 하였음에도 불구하고 5nm 이하의 작은 합금 입자가 높은 분산도를 유지하며 고르게 형성된 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 PDA 코팅을 하지 않은 도 2 (d)에서는 합금 입자가 열처리 후 뭉침 현상을 보이며, 입자 크기가 도 2 (C)의 삼중 합금촉매 샘플과 대비하여 커짐을 알 수 있다. 상기 결과로부터, 작고 고른 합금 촉매를 제조하기 위해서는 폴리도파민(PDA) 코팅이 필요함을 확인할 수 있다.

[0048] 도 3은 PDA 코팅 후, 열처리 전과 후의 삼중 합금촉매의 활성 표면적을 순환 전압전류법(Cyclic voltammograms) 분석을 통해 비교한 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

[0049] 도 3에 나타난 바와 같이, 열처리 후의 PDA가 코팅된 PtRu-Ni/C 삼중 합금촉매의 전기화학적 활성 표면적은 $41.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 로 열처리 전의 삼중 합금촉매의 활성 표면적인 $27.8\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 과 대비하여 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 수소 및 비활성 기체의 혼합분위기에서 열처리를 통해 촉매 표면을 막고 있던 PDA 코팅층이 제거됨으로써, 촉매의 활성 표면적이 삼중 합금촉매의 표면으로 드러나 전기화학적 활성 표면적이 증가하였음을 의미한다.

[0051] 시험예 2

[0052] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 환형 고각도 암시야(High Angle Annular Dark Field; HAADF) 이미지 및 이미지 상의 절단선(노란색 점선)에서의 백금(Pt), 루테튬(Ru) 및 니켈(Ni)의 농도 분포를 나타낸 그래프이다.

[0053] 도 4에 나타난 바와 같이, 삼중 합금촉매 입자의 표면에는 Ni이 거의 존재 하지않으며 Pt와 Ru만 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통하여 열처리에 의하여 발생하는 표면 분리(surface segregation)로 인하여 Ni이 삼중 합금촉매의 핵(core)으로 농축되는 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0055] 시험예 3

[0056] 본 시험예 3에서는 삼중 합금촉매 제조시 폴리도파민(PDA) 보호코팅의 유무에 따른 니켈(Ni)의 침출 여부를 알아보기 위한 시험을 진행하였다.

[0057] 본 발명에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매($40\text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-}650^\circ\text{C}$)와 PDA 보호코팅 없이 동일한 방식으로 제조한 삼중 합금촉매($40\text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-}650^\circ\text{C}$)에 대하여 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma; ICP) 분석 및 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다. ICP를 통하여 벌크(bulk) 물질의 전체 성분비를 측정할 수 있고, XPS를 통하여 표면의 성분비를 알 수 있다.

표 1

Catalyst	Pt : Ru: Ni Ratio			
	Bulk ratio by ICP-AES	surface ratio by XPS	Bulk ratio by ICP-AES	surface ratio by XPS
	before leaching	before leaching	after leaching	after leaching
$40\text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-}650^\circ\text{C}$	1 : 0.97 : 0.734	1: 0.67: 0.7	1: 0.882: 0.28	1: 0.595: 0.196
$40\text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-}650^\circ\text{C}$	1 : 0.976 : 0.722	1 : 0.656 : 0.438	1: 0.891 : 0.372	1: 0.562 : 0.11

[0059] 시험 시, 완전히 합금이 되지 않은 Ni을 제거하기 위해 산처리를 통한 리칭(leaching)을 수행하였으며, 리칭 전 후에 대해서 각각 측정을 진행하였다. 리칭 전의 ICP 결과를 보면, 두 촉매 모두 타겟에 맞는 조성비를 보여주고 있다. 하지만 XPS 결과에서는 본 발명에 따라 제조된 PDA 보호코팅을 적용한 삼중 합금촉매에서 Ni의 함량이 더 적은 것으로 나타났다. 이는 XPS는 삼중 합금촉매의 표면에서의 성분비를 나타내는 것으로, Ni이 삼중 합금

촉매의 핵(core)에 더 많이 존재하는 경우 표면에서의 Ni 함량이 낮게 측정되기 때문이다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 PDA 보호코팅을 적용한 삼중 합금촉매의 XPS 결과에서는 Ru의 함량도 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 열처리 과정에서 Ru 또한 삼중 합금촉매의 핵(core)로 이동하기 때문이다. 리칭 후의 ICP 결과를 보면, 모든 삼중 합금촉매에서 Ni의 함량이 낮아지는 것으로 나타났다. 하지만 본 발명에 따라 제조된 PDA 보호코팅을 적용한 삼중 합금촉매의 경우 상대적으로 더 높은 Ni이 검출되었다. 이는 PDA 보호코팅으로 인하여 코어-셸(core-shell) 구조가 형성되어 Ni이 핵에서 보호를 받음으로 인하여 리칭과정에서 Ni의 용출이 줄어들었기 때문이다. XPS 결과를 보면 PDA 보호코팅 후 열처리한 삼중 합금촉매에서 Ni 함량이 상대적으로 더 낮게 측정됨을 알 수 있다. 이로써 본 발명에 따른 삼중 합금촉매의 제조방법에 의하여 Ni이 합금촉매의 내부로 농축되는 코어-셸 구조가 형성되고 이로 인하여 Ni의 리칭이 억제된다는 것을 알 수 있다.

[0061] 시험예 4

[0062] 본 시험예 4에서는 삼중 합금촉매 제조시 폴리도파민(PDA) 보호코팅의 유무에 따른 루테튬(Ru)의 표면 분리(surface segregation) 여부를 알아보기 위한 시험을 진행하였다.

[0063] 도 5는 본 발명에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매와 PDA 보호코팅 없이 동일한 방식으로 제조한 삼중 합금촉매의 X-선 회절분석(X-ray diffraction; XRD) 패턴 이미지이다. 도 5에 나타난 바와 같이, PDA 보호코팅을 한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃)는 Ru 피크(peak)가 나타나지 않는 반면 PDA 보호코팅을 하지 않은 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-650℃)는 Ru 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 PDA 보호코팅을 하지 않은 삼중 합금촉매는 고온 열처리 중 표면에 Ru이 잔존함을 의미한다.

[0065] 시험예 5

[0066] 본 시험예 5에서는 삼중 합금촉매 제조시 폴리도파민(PDA) 보호코팅의 유무에 따른 일산화탄소(CO) 피독 저항성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0067] 도 6은 본 발명에 따라 제조되는 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매와 PDA 보호코팅 없이 동일한 방식으로 제조한 삼중 합금촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

[0068] 단위 전지 성능을 평가하기 위해 양극으로는 상용 Pt/C 촉매(백금 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였으며, 음극으로는 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃)(메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)와 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-650℃)(메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 음극에 수소 150 ccm, 양극에 산소 150 ccm을 공급하였으며, 단위 전지 운전 온도는 80℃에서 진행하여 초기 성능을 평가하였다. 이 후 10ppm의 CO가 포함된 수소를 음극에 흘려주어 CO 저항성 평가를 진행하였다.

[0069] 도 6에 나타난 바와 같이, CO 피독 저항성 측정 결과, 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃)가 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃) 대비 높은 CO 피독 저항성을 나타내었다. 이는 PDA 보호코팅이 열처리 동안 소결(sintering)을 억제하여 작은 사이즈 삼중 합금촉매가 만들어졌으며, Ni이 삼중 합금촉매의 핵(core)으로 응집되어, 연료전지의 산성 구동 조건에서 Ni의 용출을 방지함으로써 우수한 CO 피독 저항성을 보임을 확인하였다.

[0071] 시험예 6

[0072] 본 시험예 6에서는 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매 제조시 열처리 온도에 따른 삼중 합금촉매의 특성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0073] 도 7은 열처리 온도를 600, 650, 700 및 800℃로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 패턴 이미지이다. 전구체 침착법에서 열처리 온도는 합금 촉매의 합금도와 입자 크기를 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 일반적으로 열처리 온도를 높일수록 표면 백금 농도와 합금도가 높아지면서 촉매의 내구

성 및 활성이 향상된다. 하지만 열처리 온도의 증가는 촉매의 입자 크기 증가 및 입자들의 뭉침 현상으로 인하여 촉매 활성면적이 감소하게 된다.

[0074] 도 7에 나타난 바와 같이, XRD 패턴 이미지를 살펴보면 열처리 온도가 700℃ 이상인 경우 Ru 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 700℃ 이상의 고온에서는 PDA 보호코팅을 하였음에도 불구하고 루테튬이 따로 분리 (segregation)됨을 의미한다.

[0075] 열처리 온도를 600, 650, 700 및 800℃로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 입자크기와 합금도를 하기 [표 2]에 나타내었다. 합금도는 Pt (111) 피크의 이동 정도를 통해 판단하였다.

표 2

[0076]

Catalyst	XRD analysis	
	(111) Peak position (°)	Particle size (nm)
40 Pt ₁ Ru ₁ /C-polyol	39.82	2.1
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.75} /C-PDA-600° C	40.76	3.7
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.75} /C-PDA -650° C	40.84	3.7
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.75} /C-PDA -700° C	40.9	4.0
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.75} /C-PDA 800° C	41.16	4.3

[0077] 일반 탄소에 담지된 백금 촉매의 XRD 피크와 비교하여 피크가 오른쪽(수치가 증가)으로 많이 이동할수록 합금도가 높다고 할 수 있다. 합금도는 열처리 온도인 600, 650, 700 및 800℃에 대해 각각 40.76, 40.84, 40.9 및 41.16° 으로 열처리 온도가 높아질수록 합금도는 증가함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 높아질수록 Ni 원자가 PtRu 합금의 배열(arrangement)에 영향을 미쳐 격자(lattice) 간격이 줄어들었음을 의미한다. 평균 입자크기는 열처리 온도인 600, 650, 700, 800℃에 대해 각 3.7, 3.7, 4.0 및 4.3nm인 것으로 계산되었다. 이 값은 고온 열처리 동안 PDA 코팅층이 입자의 소결(sintering)을 완전히 억제하지 못하기 때문에 온도가 높아질수록 입자의 크기가 약간씩 증가함을 의미한다.

[0079] 시험예 7

[0080] 본 시험예 7에서는 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매 제조시 열처리 온도에 따른 일산화탄소(CO) 피독 저항성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0081] 도 8은 열처리 온도를 600, 650, 700 및 800℃로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다. 단위 전지 성능을 평가하기 위해 양극으로는 상용 Pt/C 촉매(백금 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였으며, 음극으로는 열처리를 달리하여 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃)(메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)와 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-650℃)(메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 음극에 수소 150 ccm, 양극에 산소 150 ccm을 공급하였으며, 단위 전지 운전 온도는 80℃에서 진행하여 초기 성능을 평가하였다. 이 후 10ppm의 CO가 포함된 수소를 음극에 흘려주어 CO 피독 저항성 평가를 진행하였다.

[0082] 도 8에 나타난 바와 같이, CO 피독 저항성 측정 결과 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃)가 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-650℃) 대비 높은 CO 피독 저항성을 나타내었으며 열처리 온도가 650℃일 때 가장 우수한 CO 피독 저항성을 나타냈다. 이는 도 7의 XRD 패턴 이미지와 비교 하여 보았을 때, 열처리 온도 650℃에서 Ru의 분리 피크(segregation peak) 없이 Ru이 Pt, Ni과 완벽하게 합금을 이루었기 때문인 것으로 보이며, 열처리 온도가 700℃ 이상인 경우의 Ru의 분리 피크가 나타나는 삼중 합금촉매와 대비하여 우수한 PtRu-Ni/C 대비 우수한 CO 피독 저항성을 나타낸다. 이는 Ru이 완벽하게 합금을 이루지 못하고 Ru 끼리 응집(agglomeration)되어 이중 기능(Bifunctional)과 리간드(ligand)로 작용하는 Ru의 표면적이 줄어들어 CO 피독 저항성이 떨어지기 때문이다.

[0084] **시험예 8**

[0085] 본 시험예 8에서는 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매 제조시 Ni 함량에 따른 특성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0086] 도 9는 Ni 함량을 0.5, 0.75 및 1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하고 650℃로 열처리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 패턴 이미지이다.

[0087] 도 9에 나타난 바와 같이, XRD pattern 이미지를 살펴보면 Ni 함량이 1일 때 Ru 피크가 나타났다. 이를 통해 일정 비율 이상의 Ni 함량은 Pt, Ru, Ni이 완벽한 합금을 이루지 못하고 Ru이 따로 분리(segregation)됨을 알 수 있다. Ni 함량을 0.5, 0.75 및 1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하고 650℃로 열처리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 XRD 입자크기와 합금도를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0088]

Catalyst	XRD analysis	
	(111) Peak position (°)	Particle size (nm)
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.5} /C-PDA-650° C	40.8	3.7
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni _{0.75} /C-PDA-650° C	40.84	3.7
40 Pt ₁ Ru ₁ -Ni ₁ /C-PDA-650° C	41.1	3.9

[0089] XRD 결과, 삼중 합금촉매의 합금도는 Ni 함량이 증가할수록 증가하였으며, 평균 입자 크기는 Ni 함량을 0.5, 0.75, 0.1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하여 제조한 삼중 합금촉매에 대해 각각 3.7, 3.7 및 3.9nm로 계산되었다. 이는 Ni의 함량이 증가할수록 합금도는 증가하나 Ni의 함량은 입자크기에는 영향을 미치지 않음을 의미한다.

[0091] **시험예 9**

[0092] 본 시험예 9에서는 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매 제조시 Ni 함량에 따른 일산화탄소(CO) 피독 저항성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0093] 도 10은 Ni 함량을 0.5, 0.75, 0.1(Pt 및 Ru에 대한 몰비)로 달리하여 제조한 폴리도파민 보호코팅을 이용한 삼중 합금 촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다. 단위 전지 성능을 평가하기 위해 양극으로는 상용 Pt/C 촉매(백금 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였으며, 음극으로는 Ni 함량을 달리하여 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃) (메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)와 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매(40 Pt₁Ru₁-Ni_{0.75}/C-PDA-650℃) (메탈기준 0.4 mg · cm⁻² 포함)를 사용한 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 음극에 수소 150 ccm, 양극에 산소 150 ccm을 공급하였으며, 단위 전지 운전 온도는 80℃에서 진행하여 초기 성능을 평가하였다. 이 후 10ppm의 CO가 포함된 수소를 음극에 흘려주어 CO 피독 저항성 평가를 진행하였다.

[0094] 도 10에 나타난 바와 같이, CO 피독 저항성 측정 결과 Ni 함량이 0.75인 경우 가장 우수한 CO 피독 저항성을 나타내었다. 본 시험예 9의 결과와 상기 시험예 5 및 7의 결과로부터 열처리 온도 650℃와 Pt : Ru : Ni = 1 : 1 : 0.75 몰비에서 삼중 합금촉매(PtRu-Ni/C)가 완벽하게 합금을 이루며 최적의 이중 기능(Bifunctional)과 리간드 메커니즘의 시너지 효과로 인하여 가장 우수한 CO 피독 저항성을 나타냄을 알 수 있다.

[0096] **시험예 10**

[0097] 본 시험예 10에서는 상용 Pt/C 촉매와 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 촉매 성능을 비교하였다.

[0098] 도 11은 상용 TKK Pt/C, 열처리를 하지 않고 폴리올법으로 제조한 촉매($\text{Pt}_1\text{Ru}_1\text{-polyol}$), 본 발명에 따라 PDA를 캐핑 물질로 사용한 후 전구체 침착법 적용하고 650℃ 열처리 하여 제조한 삼중 합금($\text{Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-650}$) 촉매의 촉매 성능을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다.

[0099] 단위 전지 성능을 평가하기 위해 양극으로는 상용 Pt/C 촉매(백금 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)를 사용한 전극을 제조하였으며, 음극으로는 Ni 함량을 달리하여 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매($40 \text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-650}^\circ\text{C}$)(메탈기준 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)와 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매($40 \text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-650}^\circ\text{C}$)(메탈기준 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)를 사용한 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 음극에 수소 150 ccm, 양극에 산소 150 ccm을 공급하였으며, 단위 전지 운전 온도는 80℃에서 진행하여 초기 성능을 평가하였다. 이 후 10ppm의 CO가 포함된 수소를 음극에 흘려주어 CO 피독 저항성 평가를 진행하였다. 도 11에 나타난 바와 같이, 순수 수소를 음극(anode)에 흘려 주었을 경우 모든 막전극집합체(membrane electrode assembly; MEA)에서 동일한 성능을 얻을 수 있었다.

[0101] 시험예 11

[0102] 본 시험예 11에서는 상용 Pt/C 촉매와 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 일산화탄소(CO) 피독 저항성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0103] 도 12는 상용 Pt/C 촉매와 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다. 순수 수소로 초기 MEA 성능을 측정 후 10ppm CO가 포함된 수소 가스를 흘려 주었다. Pt/C 촉매는 CO가 백금에 강력하게 흡착하여 피독 현상을 발생시킴으로 인해 가장 큰 성능 감소를 나타내었다. 폴리올법으로 제조한 PtRu 촉매는 Ru의 영향으로 인해 Pt/C 대비 높은 CO 피독 저항성을 나타냈다. 본 발명에 따라 제조된 삼중 합금촉매($\text{Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-650}$)의 경우 단일 Pt/C와 폴리올법으로 제조한 PtRu 촉매($\text{Pt}_1\text{Ru}_1\text{-polyol}$) 대비 매우 우수한 CO 피독 저항성을 보였다.

[0105] 시험예 12

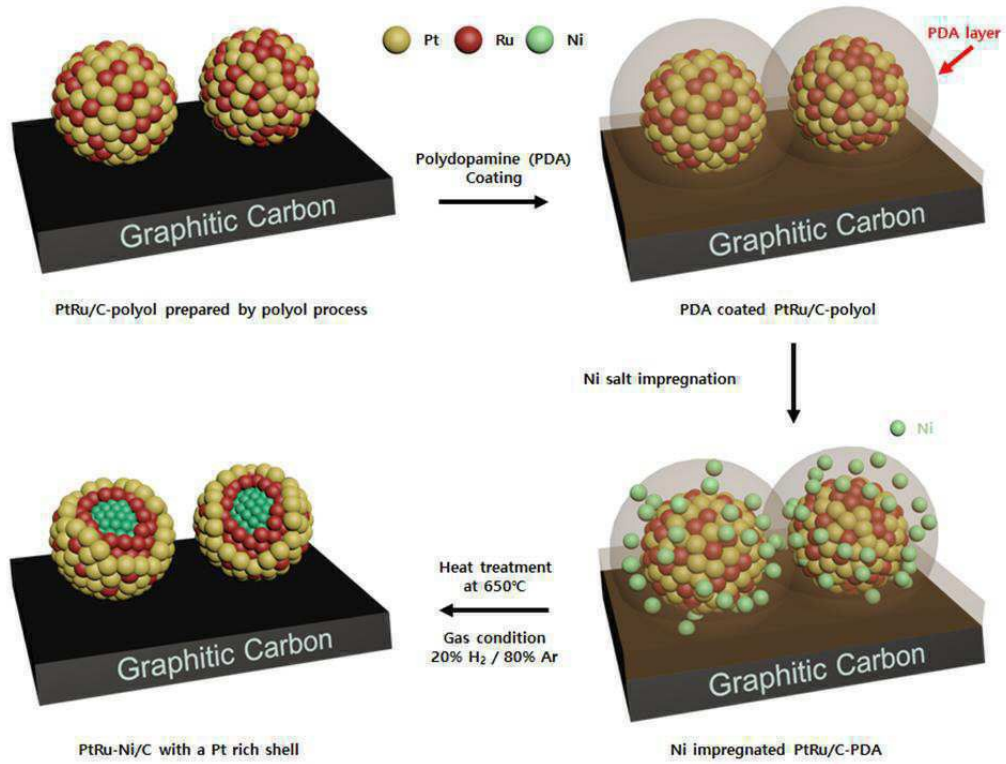
[0106] 본 시험예 12에서는 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 장시간 일산화탄소(CO) 피독 저항성을 평가하는 시험을 진행하였다.

[0107] 도 13은 본 발명에 따라 제조된 폴리도파민(PDA) 보호코팅을 이용한 삼중 합금촉매의 100시간 동안의 CO 피독 저항성을 전압과 전류밀도 변화를 통하여 평가한 비교 그래프이다. 단위 전지 성능을 평가하기 위해 양극으로는 상용 Pt/C 촉매(백금 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)를 사용한 전극을 제조하였으며, 음극으로는 Ni 함량을 달리하여 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매($40 \text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-650}^\circ\text{C}$)(메탈기준 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)와 PDA 보호코팅을 하지않고 제조한 삼중 합금촉매($40 \text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-650}^\circ\text{C}$)(메탈기준 0.4 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 포함)를 사용한 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 음극에 수소 150 ccm, 양극에 산소 150 ccm을 공급하였으며, 단위 전지 운전 온도는 80℃에서 진행하여 초기 성능을 평가하였다. 이 후 10ppm CO가 포함 된 수소를 음극에 흘려주어 100 시간 동안 0.5V 정전압(constant voltage)에서 안정성 평가를 진행하였다. 그 결과, 도 13에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 PDA 보호코팅을 하여 제조한 삼중 합금촉매($40 \text{ Pt}_1\text{Ru}_1\text{-Ni}_{0.75}/\text{C-PDA-650}^\circ\text{C}$)는 100시간 동안 안정적으로 일정한 전류 밀도를 나타내었다.

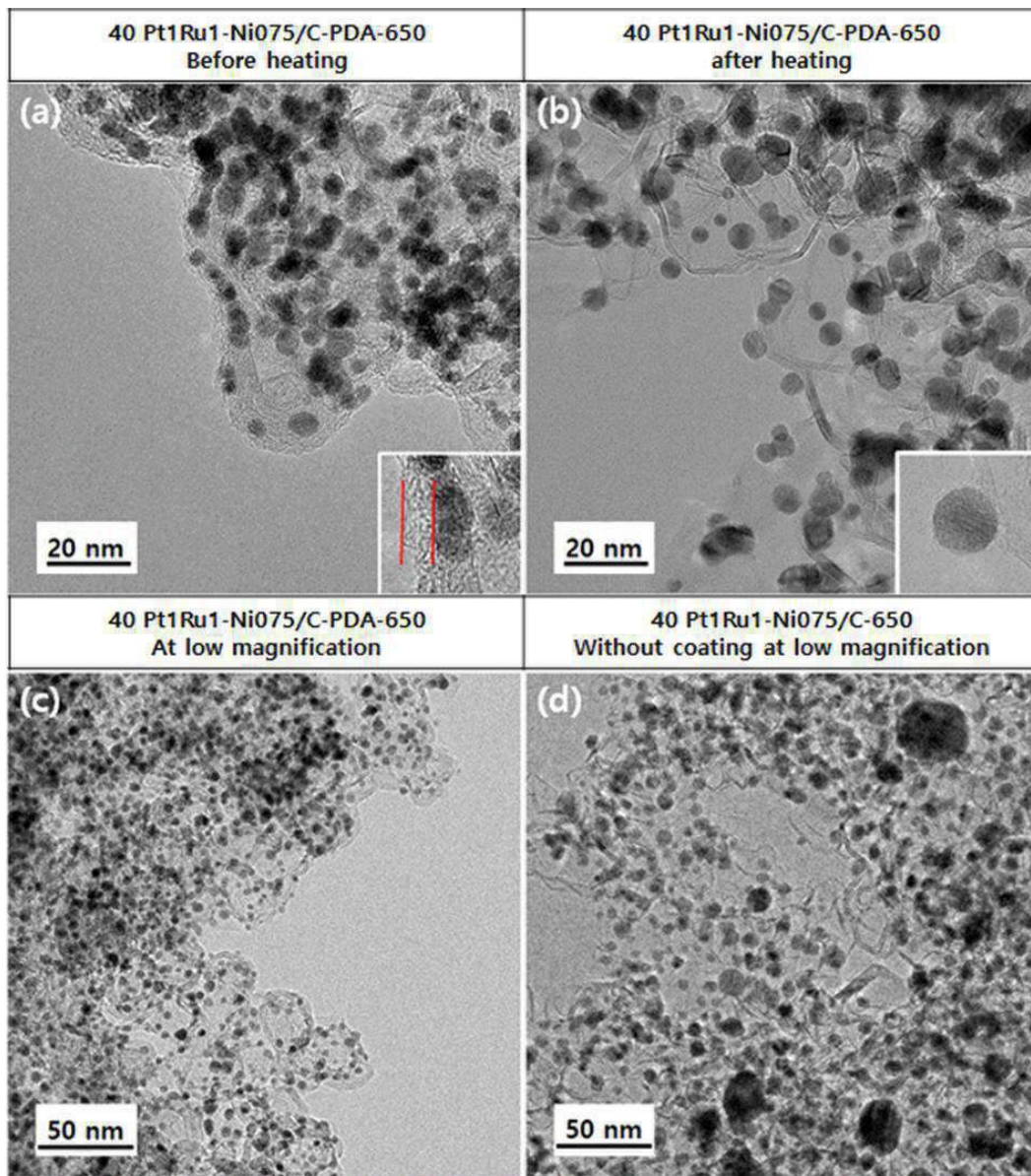
[0109] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

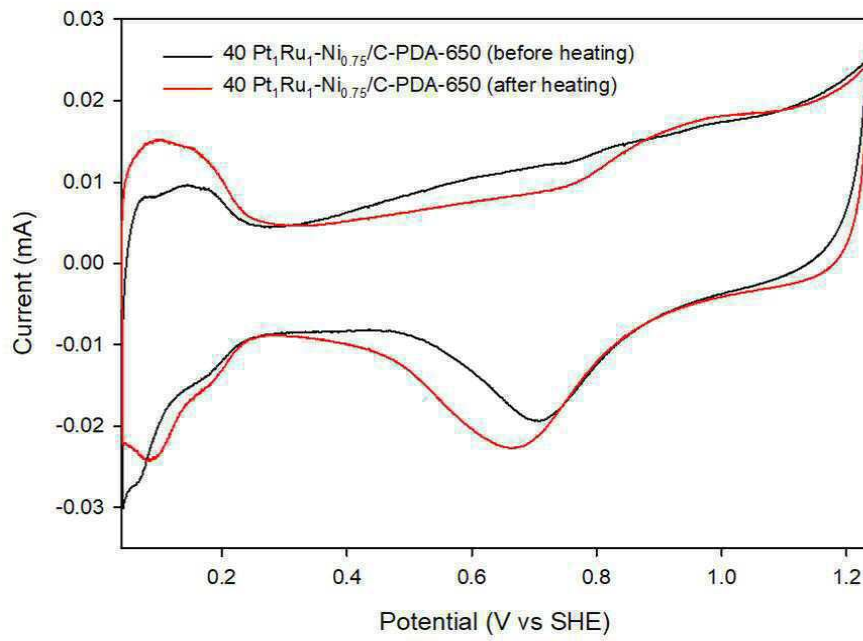
도면1



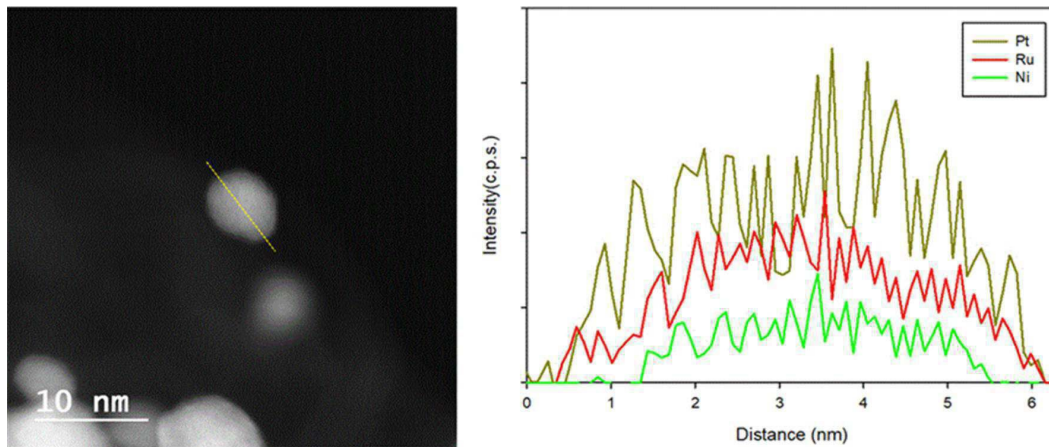
도면2



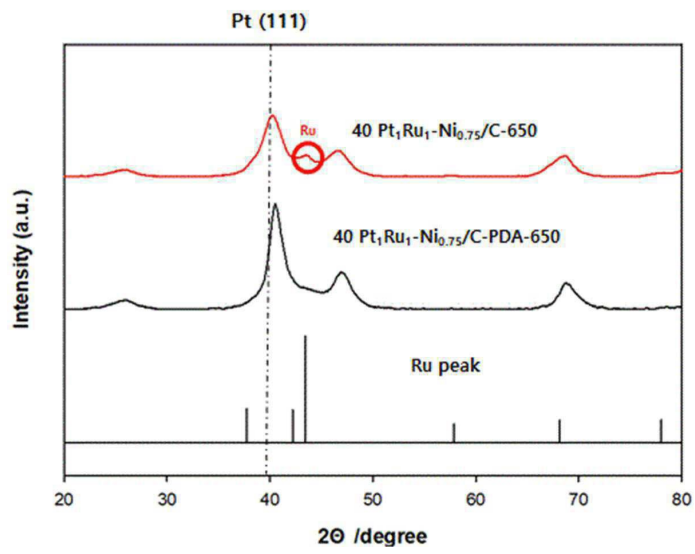
도면3



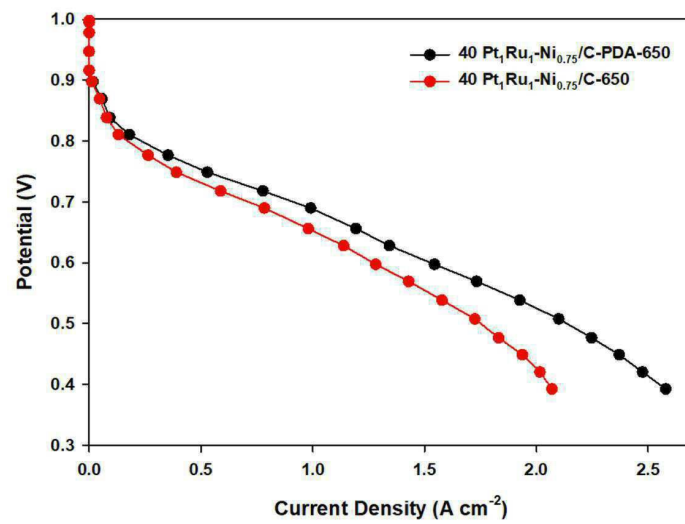
도면4



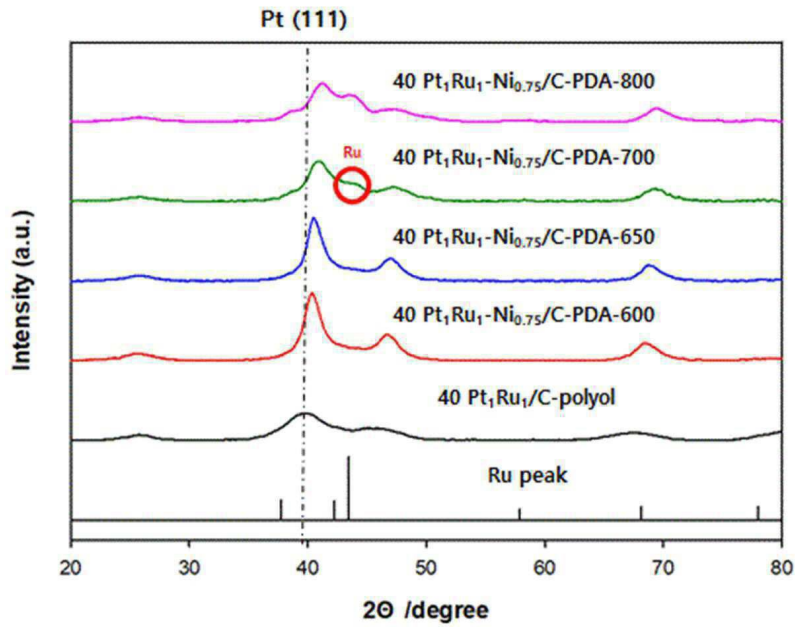
도면5



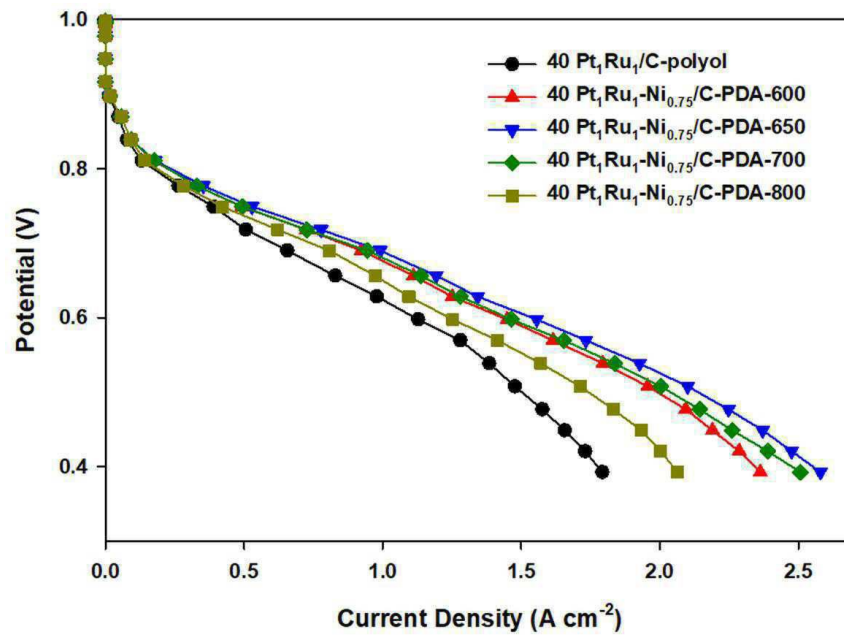
도면6



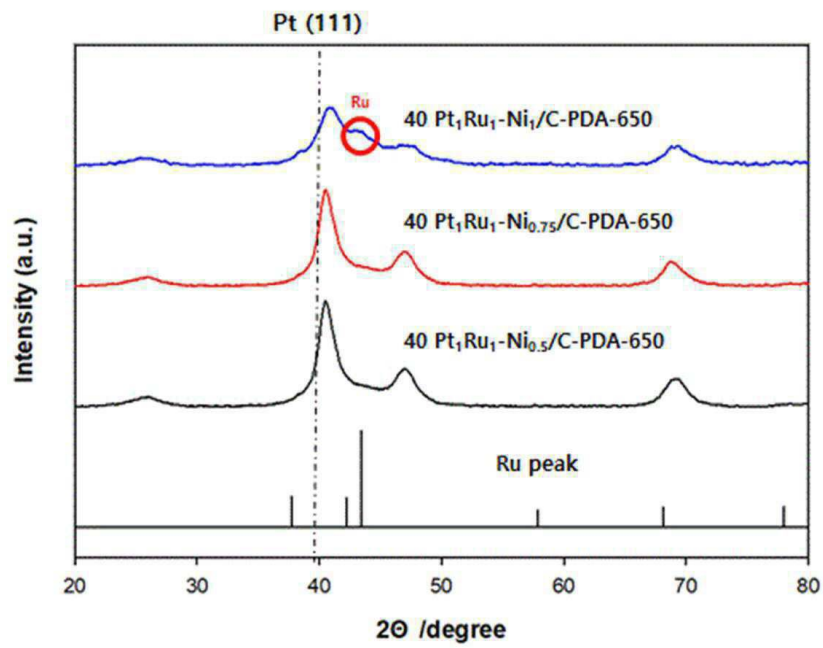
도면7



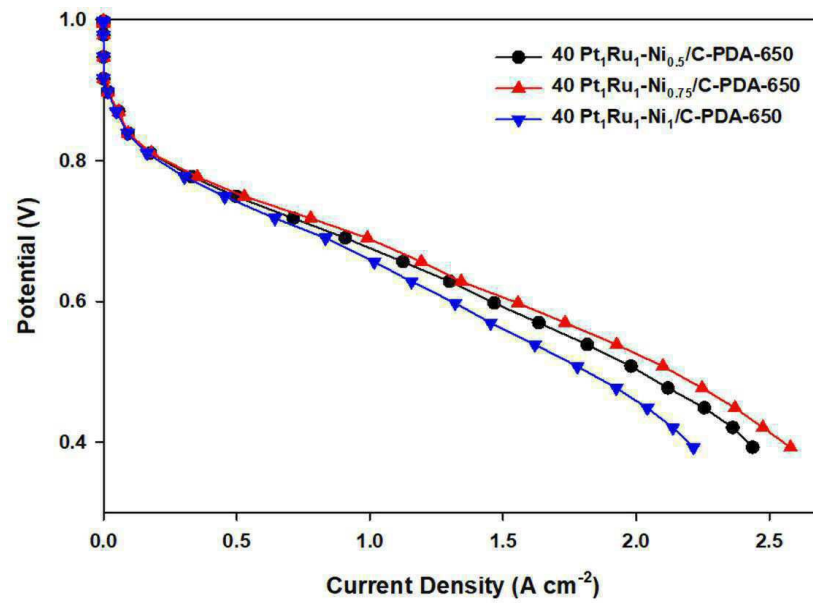
도면8



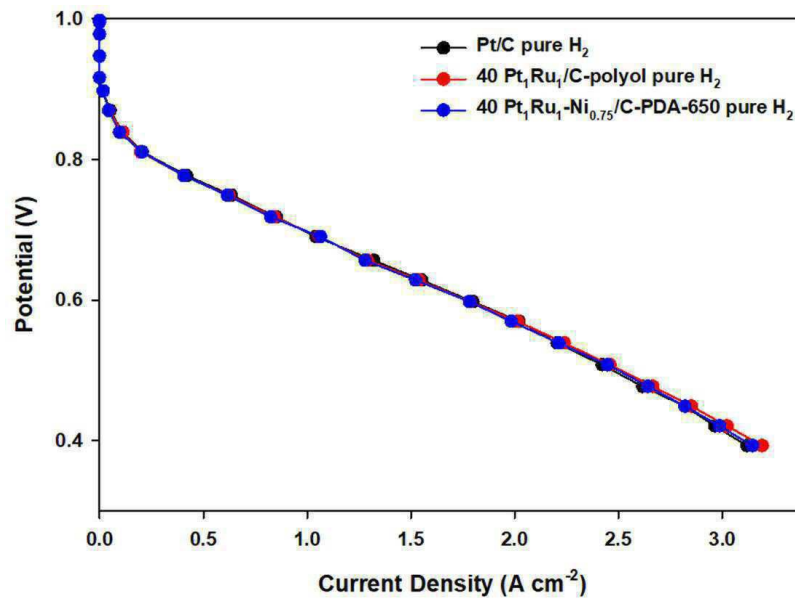
도면9



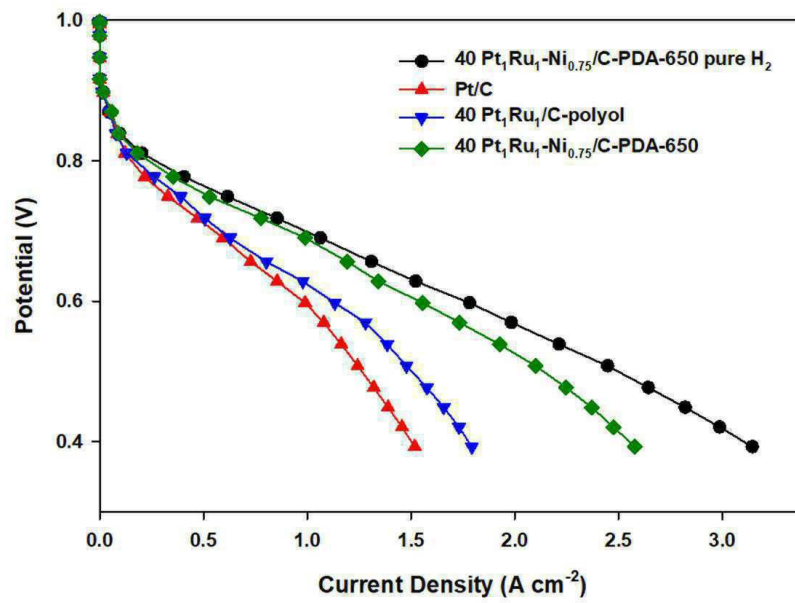
도면10



도면11



도면12



도면13

