



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월09일

(11) 등록번호 10-2225354

(24) 등록일자 2021년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/1018 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/926 (2013.01)
H01M 4/9083 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0083178

(22) 출원일자 2019년07월10일

심사청구일자 2019년07월10일

(65) 공개번호 10-2021-0007192

(43) 공개일자 2021년01월20일

(56) 선행기술조사문헌

Materials Letters137(2014) pp.335~338
(2014.09.16.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

설용건

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

지윤성

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 9 항

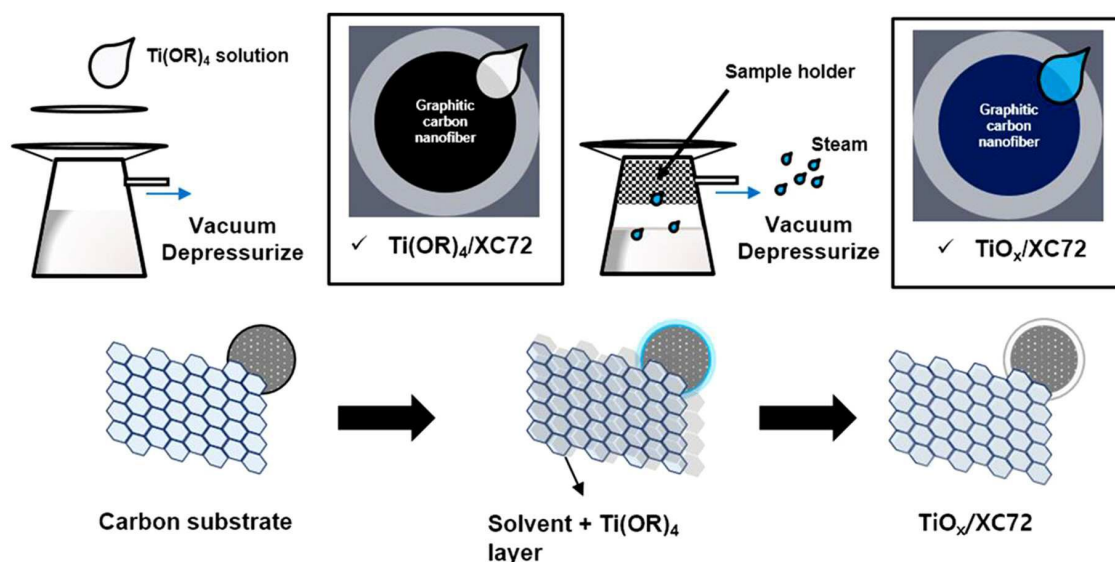
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 용매의 젖음성을 이용한 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 용매의 젖음성을 이용하여 전기화학 소자용 촉매 지지체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매의 젖음성을 이용하여 탄소계 담체 표면에 균일하고 일정한 금속산화물 층을 쉽고 경제적으로 친환경적으로 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

권오찬

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

전옥성

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018081203

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro](3세부)섬유상 구조의 촉매 지지체를 적용한 전극 구조 제어 및 이를 통한
고출력 고분자 연료 전지용 촉매층 개발 (2단계)(2/4)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.08.19 ~ 2019.06.18

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 나노 단위의 메쉬구조를 갖는 멤브레인 필터가 구비된 반응용기를 준비하는 단계;
- 2) 상기 멤브레인 필터 상에 탄소계 담체가 분산된 용액을 공급하는 단계;
- 3) 상기 멤브레인 필터 상에 남아있는 탄소계 담체에 금속산화물 전구체 용액을 공급하여, 상기 탄소 표면을 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅하는 단계; 및
- 4) 상기 멤브레인 필터 상에 고온의 수증기를 처리하여 졸-겔 가수분해 반응을 통해 탄소-담지 금속산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 3) 단계와 4) 단계 사이에 상기 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅된 탄소계 담체를 감압여과하여 금속산화물 전구체 용액층 두께를 조절하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소계 담체는 카본 블랙, 케첸 블랙, 그래파이트 카본, 카본 나노튜브 및 카본 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al 및 Sn로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속산화물 전구체 용액은 용매 1 부피부를 기준으로 상기 금속산화물 전구체가 0.01 내지 0.5 부피비 포함되는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 따른 제조방법으로 제조되고,

탄소계 담체; 및 상기 담체 전체 표면에 금속산화물 층;이 형성되는 전기화학 소자용 촉매 지지체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속산화물 층의 평균 두께는 1 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매 지지체.

청구항 8

제6항의 전기화학 소자용 촉매 지지체의 금속산화물층 표면에 금속이 담지된 것을 특징으로 하는 전기화학 소자

용 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속은 니켈, 코발트, 백금, 금, 은, 이리듐, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용매의 젖음성을 이용하여 전기화학 소자용 촉매 지지체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전도성을 갖는 탄소계 담체의 전도성을 잃지 않으면서 백금과 탄소계 담체의 접촉을 분리되어 성능의 향상 뿐만 아니라 내구성까지 증진된 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 1인당 에너지 소비량의 지속적인 증대와 IoT를 포함한 다양한 사회적 인프라의 보급 확대에 의해 전기 에너지 사용량이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 종래의 에너지원은 이산화탄소를 포함한 온실가스를 비롯하여 각종 산화물을 공기 중으로 배출하거나, 원료와 폐기물로부터 2차적인 오염문제를 일으키므로, 에너지원들 중에서 환경오염이 없는 신재생 에너지에 대한 관심이 급증하고 있다.

[0003] 연료전지는 수소와 공기 중의 산소를 사용하여 에너지를 발생시키는 실용적이고 친환경적인 기술이다. 높은 에너지 전환 효율과 에너지 밀도 덕분에 국내의 현대자동차나 일본의 TOYOTA를 필두로 수송용 전원으로서 입지를 넓히고 있지만, 전극을 제조할 때 사용되는 백금의 가격이 매우 고가이기 때문에 상용화에 큰 어려움을 겪고 있다.

[0004] 백금은 고유의 높은 내구성과 압도적인 산소 환원 활성을 가지고 있어, 다른 재료로 대체하기가 어렵기 때문에, 연료전지의 성능을 높이기 위해 연료전지의 산소극에 사용되는 백금 촉매의 활성 증대와 내구성 확보에 초점을 맞춰 대부분의 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 연료전지의 성능 저하는 연료전지 구동에 따른 백금의 용출 및 재증착 과정을 통한 촉매의 활성 면적 손실 및 시동/정지 중에 발생할 수 있는 과전압으로 인한 탄소 부식인 것으로 알려져 있다. 특히 1.4 V 이상의 높은 과전압이 발생하는 시동/정지조건에서 물과 백금은 탄소 표면의 부식을 가속시키게 된다.

[0006] 상기 문제점을 해결하기 위하여 촉매 지지체가 물과 척력을 가지도록 소수성 지지체를 사용하는 방법이 개발되었다. 그러나 이 역시 근본적인 문제를 해결하기에는 역부족이었다.

[0007] 따라서 전기화학 소자용 촉매 지지체를 탄소의 부식을 저감하여 성능의 개선을 도모함과 동시에 보다 낮은 비용으로 쉽고 효율적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 전기화학 소자용 촉매 지지체를 제조할 수 있는 새로운 방법을 발굴하고자 예의 노력을 하였다. 그 결과, 용매 젖음성을 이용한 전략을 고안하였고, 이를 이용하여 전기화학 소자용 촉매 지지체를 빠르고, 효율적으로 제조할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 용매 젖음성을 이용해 빠르고, 효율적으로 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법을

제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상술한 제조방법으로 제조된 전기화학 소자용 촉매 지지체 및 전기화학 소자용 촉매를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 다음 단계들을 포함하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

[0013] 1) 나노 단위의 메쉬구조를 갖는 멤브레인 필터가 구비된 반응용기를 준비하는 단계;

[0014] 2) 상기 멤브레인 필터 상에 탄소계 담체가 분산된 용액을 공급하는 단계;

[0015] 3) 상기 멤브레인 필터 상에 남아있는 탄소계 담체에 금속산화물 전구체 용액을 공급하여, 상기 탄소 표면을 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅하는 단계; 및

[0016] 4) 상기 멤브레인 필터 상에 고온의 수증기를 처리하여 졸-겔 가수분해 반응을 통해 탄소-담지 금속산화물을 제조하는 단계.

[0017] 상기 3) 단계와 4) 단계 사이에 상기 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅된 탄소를 감압여과하여 금속산화물 전구체 용액층 두께를 조절하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 탄소계 담체는 카본 블랙, 케첸 블랙, 그래파이트 카본, 카본 나노튜브 및 카본 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0019] 상기 금속산화물 전구체는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al 및 Sn로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0020] 상기 금속산화물 전구체 용액은 용매 1 부피부를 기준으로 상기 금속산화물 전구체가 0.01 내지 0.5 부피비 포함되는 것일 수 있다.

[0021] 상기 4) 단계에서 수증기의 온도는 70 내지 100 °C이고, 5 내지 20분동안 수행될 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소계 담체 표면에 금속산화물 층을 갖는 전기화학 소자용 촉매 지지체에 관한 것이다.

[0023] 상기 금속산화물 층의 평균 두께는 1 내지 5 nm인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면 상기 전기화학 소자용 촉매 지지체에 금속이 담지된 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 촉매에 관한 것이다.

[0025] 상기 금속은 니켈, 코발트 등의 전이금속; 및 백금, 금, 은, 이리듐, 팔라듐 및 로듐 등의 귀금속;으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 용매의 젖음성을 이용하여 탄소계 담체 표면에 균일하고 일정한 금속산화물 층을 쉽고 경제적이며 친환경적으로 제조할 수 있다.

[0027] 또한, 상기 제조방법을 통해 제조된 전기화학 소자용 촉매 지지체는 다양한 운전 조건에서 우수한 내구성과 촉매 성능을 보이며, 그 내구성을 장기간 유지할 수 있는 효과를 갖는다. 또한 단위전지 적용 시 거의 열화되지 않는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 용매 젖음성을 이용한 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조과정을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전, 후를 SEM으로 촬영한 사진으로, 도 2(a), (c)는 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전이고, 도 2(b), (d)는 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하고 난 후의 모습이다.

도 2(e), (f)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후의 표면을 EDS 맵핑으로 분석한 결과이다.

도 3은 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후를 XPS로 분석한 그래프로, 도 3(a), (b)는 XPS의 survey peaks와 구성성분 정보를 나타낸 것이고, 도 3(c)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 Ti 2p에 대한 피크이며, 도 3(d)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후의 표면 산소 종의 분포를 측정한 그래프이다.

도 4는 실시예 2, 3으로부터 제조된 촉매 지지체의 형성 전(before), 후(After)를 SEM으로 촬영한 사진으로, 도 4(a)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성하기 전이고, 도 4(b)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성하고 난 후이며, 도 4(c)는 실시예 3의 촉매 지지체를 형성하기 전이며, 도 4(d)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성한 후의 모습이다.

도 5는 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체의 TEM(a, b), SEM과 EDS 맵핑(c) 결과를 도시한 것이다.

도 6은 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 500 °C로 열처리한 후, SEM로 촬영한 것이다.

도 7은 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine를 촬영한 것이다.

도 8은 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine의 SEM 사진이다. 도 8(a)는 pristine이고, 도 8(b)는 시료 1, 도 8(c)는 시료 2, 도 8(d)는 시료 3, 도 8(e)는 시료 4이다.

도 9는 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine의 금속산화물 층 Ti 원소 함유량(중량%)과 두께를 측정한 결과 그래프이다.

도 10은 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 비교예 1-1의 Pt/XC72의 XRD로 측정한 결과 그래프이다.

도 11은 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 비교예 1-1의 Pt/XC72의 XPS로 측정한 결과 그래프이다.

도 12는 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 iV와 0.6 V에서의 임피던스 저항을 분석하여 나타낸 그래프로, 도 12(a)는 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 성능을 평가한 것이고, 도 12(b)는 0.6 V에서 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 임피던스 저항을 평가한 것이다.

도 13은 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 start up/shut down 조건에 노출되어 있는 상황을 모사하여 평가를 실시한 결과이다. 도 13(a), (b)는 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지를 사용하여 내구성을 평가한 것이고, 도 13(c), (d)는 실시예 1로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매를 사용하여 내구성을 평가한 것이다.

도 14(a)는 실시예 7로부터 제조된 단위전지의 CV 그래프이고, 도 14(b)는 실시예 7로부터 제조된 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 사이클별 ECSA를 수치화하여 나타낸 그래프이다. 이때 회색은 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지이고, 청색은 실시예 7로부터 제조된 단위전지이다.

도 15는 비교예 1-3으로부터 제조된 Pt/CNF2500 전기화학 소자용 촉매를 사용해 제조된 반쪽 전지의 내구성 평가 결과로, 도 15(a)는 CV 그래프이고, 도 15(b)는 LSV 그래프이다.

도 16은 실시예 5로부터 제조된 Pt/CNF2500-TiO₂ 전기화학 소자용 촉매를 사용해 제조된 반쪽 전지의 내구성 평가 결과로, 도 16(a)는 CV 그래프이고, 도 16(b)는 LSV 그래프이다.

도 17은 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지, 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 내구성을 분석하여 도시한 결과 그래프로, start up/shut down 조건에 노출되어 있는 상황을 모사하여 평가를 실시하였다. 도 17(a)는 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지의 내구성을 평가한 것이고, 도 17(b)는 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 내구성을 평가한 것이며, 도 17(c)는 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 CV 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0029]

- [0030] 본 발명의 일 측면에 따르면, 다음 단계들을 포함하는 전기화학 소자용 촉매 지지체의 제조방법이 개시된다.
- [0031] 1) 나노 단위의 메쉬구조를 갖는 멤브레인 필터가 구비된 반응용기를 준비하는 단계;
- [0032] 2) 상기 멤브레인 필터 상에 탄소계 담체가 분산된 용액을 공급하는 단계;
- [0033] 3) 상기 멤브레인 필터 상에 남아있는 탄소계 담체에 금속산화물 전구체 용액을 공급하여, 상기 탄소 표면을 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅하는 단계; 및
- [0034] 4) 상기 멤브레인 필터 상에 고온의 수증기를 처리하여 졸-겔 가수분해 반응을 통해 탄소-담지 금속산화물을 제조하는 단계.
- [0035] 표면 산처리, 반응, 열처리와 같은 다수의 공정을 거쳐 전기화학 소자용 촉매 지지체가 제조되던 종래방식의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 전구체 용액으로 탄소 표면을 적신 후(wetting), 필터링-수증기 가수분해법을 이용하여 연속공정이 가능한 단순한 방법의 코팅 방법을 개발하고자 하였다. 그 결과 용매 젖음성을 활용하여 성공적으로 전기화학 소자용 촉매 지지체를 제조하였으며, 이를 통해 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 그렇지 않은 Pt/XC72 촉매를 연료전지의 산소극으로 적용하였을 때, 코팅을 진행한 촉매가 OCV부터 0.6 V까지 범위에서 더 높은 성능을 나타냈으며, DOE의 시동정지 프로토콜에 있어서 약 4배의 life time을 가지고 있음을 확인하였다. 따라서 본 발명에 따른 전기화학 소자용 촉매 지지체는 추후 담지되는 백금 촉매와 강하게 상호작용하여, 촉매 활성에 있어 현저한 상승효과를 일으키고, 탄소계 담체의 직접적인 부식을 효과적으로 방지함으로써, 내구성과 촉매 성능을 현저히 증대시켰다.
- [0036] 구체적으로 1) 나노 단위의 메쉬구조를 갖는 멤브레인 필터가 구비된 반응용기를 준비한다. 상기 반응용기는 도 1에 도시한 바와 같이, 감압여과가 가능한 반응용기로, 반응용기 상단에는 멤브레인 필터가 구비되어 있고, 측면에는 외부와 연결된 관이 있다. 상기 관은 펌프와 연결하여 반응용기 내부 압력을 제어함으로써, 반응용기 상단에 잔류하는 용액을 멤브레인 필터를 통해 내부로 이동하도록 할 수 있다. 이를 통해 멤브레인 필터에 잔존하는 용액의 양을 제어할 수 있다.
- [0037] 상기 멤브레인 필터의 기공크기는 상기 탄소계 담체 크기를 통과시키지 않는 크기라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 약 30 nm 이상, 보다 바람직하게는 100 nm 이상, 가장 바람직하게는 100 내지 1000 nm인 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 탄소계 담체는 카본 블랙, 케첸 블랙, 그래파이트 카본, 카본 나노튜브 및 카본 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0039] 이후 2) 상기 멤브레인 필터 상에 탄소계 담체가 분산된 용액을 공급한다. 탄소계 담체는 용매에 분산시켜 용액 상태로 제조하는데, 이때 용매는 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올 및 부탄올로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0040] 상기 탄소계 담체를 상기 멤브레인 필터 상에 공급하면, 탄소계 담체를 제외한 용매는 멤브레인 필터를 통과하여 반응용기 내로 제거되게 되고, 멤브레인 필터 상에 남아있는 탄소계 담체는 용매에 침지되지 않고, 단지 용매에 의해 젖은 상태를 유지하게 된다.
- [0041] 다음 3) 상기 멤브레인 필터 상에 남아있는 탄소계 담체에 금속산화물 전구체 용액을 공급하여, 상기 탄소 표면을 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅한다.
- [0042] 상기 금속산화물 전구체는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al 및 Sn로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있는데, 가장 바람직하게는 Ti일 수 있다.
- [0043] 상기 금속산화물 전구체 용액은 금속산화물 전구체를 용매에 혼합하여 제조된 것으로, 이때 용매는 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올 및 부탄올로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0044] 상기 금속산화물 전구체 용액의 농도를 조절하여 최종 생성되는 촉매 지지체의 두께를 제어할 수 있으므로, 사용 목적에 따라 적절히 선택할 수 있고, 바람직하게는 상기 금속산화물 전구체 용액은 용매 1 부피부를 기준으로 상기 금속산화물 전구체가 0.01 내지 0.5 부피비 포함될 수 있다.
- [0045] 상기 3) 단계와 4) 단계 사이에 상기 금속산화물 전구체 용액층으로 코팅된 탄소계 담체를 감압여과하여 금속산화물 전구체 용액층 두께를 조절할 수 있다. 상기 감압을 과하게 진행할 경우 표면에 남아있는 용액층이 빠르게 증발하여 필터를 지나가므로, 표면에 금속산화물 전구체 용액이 잔류하지 못하게 되는 문제가 발생할 수 있다.

- [0046] 4) 상기 멤브레인 필터 상에 고온의 수증기를 처리하여 졸-겔 가수분해 반응을 통해 탄소-담지 금속산화물을 제조한다. 상기 고온의 수증기와 상기 금속산화물 전구체 용액층이 만나 가수분해 반응을 일으키며 졸-겔 반응을 통해 탄소계 담체 표면에 원소가 고정된다.
- [0047] 졸-겔의 알콕사이드는 기본적으로 탄소계 담체 표면 상에 존재하는 O, OH기와 반응하여 $C(O)O-Ti(OR)_3$ 또는 $R(OH)$ 를 생성하며, 생성된 $C(O)O-Ti(OR)_3$ 과 $Ti(OR)_4$ 혹은 H_2O 에 의해 가수분해가 일어나 체인이 길어지는 반응을 거쳐 서로 네트워크를 형성하여 탄소계 담체 표면에 금속산화물 층을 형성하게 된다. 이때 진공공정을 수행하여 고온의 물로부터 수증기를 공급할 수 있고, 반응에서 생성된 ROH를 제거하여 반응을 촉진하거나 완결시킬 수 있다(상기 식에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다).
- [0048] 용매를 적시는 본 발명의 제조방법은, 탄소계 담체 표면의 작용기에서 시작되는 반응을 거치지 않고, 탄소계 담체 표면에 존재하는 용매의 특성과 용매/전구체의 비율에 따라 코팅층의 두께를 용이하게 조절하며 합성을 진행할 수 있다는 장점이 있다.
- [0049] 상기 4) 단계에서 상기 수증기의 온도는 특별히 제한되지 않으나, 70 내지 100 °C인 것이 바람직하고, 5 내지 20 분 동안 수행될 수 있다. 상기 단계의 온도 조건에서 용매는 제거되면서 수증기는 발생하도록 하기 위한 것으로, 70 °C 미만일 경우 에탄올이 제거되지 않아 반응이 촉진되지 않는 문제가 발생하고, 100 °C를 초과하면 용매가 일시에 증발하여 금속산화물 층이 손상되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 제조방법을 통해 제조된 탄소계 담체 표면에 금속산화물 층을 갖는 전기화학 소자용 촉매 지지체를 개시한다. 상술한 제조방법에 따라 제조된 탄소계 담체 표면에 금속산화물 층을 갖는 전기화학 소자용 촉매 지지체를 SEM으로 분석한 결과, 특별히 크기에 제한이 있는 것인 아니나, 평균 직경이 10 내지 50 nm의 구형이거나 80 내지 200 nm인 탄소섬유일 수 있다.
- [0051] 상기 금속산화물 층은 금속산화물 전구체층이 고온의 수증기에 의해 금속산화물로 전환되어 형성된 것일 수 있고, 바람직하게 TiO_2 일 수 있다.
- [0052] 상기 금속산화물 층은 탄소계 담체를 완전히 둘러싸도록 형성된 것으로, 바람직하게는 탄소계 담체 표면 80 내지 99%에 형성된 것일 수 있다.
- [0053] 상기 금속산화물 층의 평균 두께는 1 내지 5 nm일 수 있다.
- [0054] 또한, 금속산화물 층이 형성되고 난 후와 형성되기 전, 크기 또는 형태에 변화가 거의 나타나지 않음을 확인하였다. 본 발명에 따른 전기화학 소자용 촉매 지지체를 EDS 맵핑으로 조사한 결과 탄소계 담체 표면 80 내지 99%에 걸쳐 Ti와 O가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. Ti와 O의 양론비는 약 2 이상으로 확인되었고, 바람직하게 2 내지 4로 확인되었다.
- [0055] 또한 본 발명에 따른 전기화학 소자용 촉매 지지체를 XPS로 측정된 결과, 탄소 77.7 at%, 산소 17.1 at%, 티타늄 5.2 at%로 구성되어 있었고, Ti 2p에 대한 피크를 살펴보면 anatase TiO_2 임을 의미하는 Ti 2p_{3/2}와 2p_{1/2}스펙트럼 각각 459.68 eV, 465.32 eV가 관찰되었다.
- [0056] 또한 본 발명에 따른 전기화학 소자용 촉매 지지체의 산소 종의 분포를 확인한 결과, 530.5 eV인 Ti-O 피크가 관찰되었으며, 이를 통해 COOH 결합, OH 결합뿐만 아니라 24% Ti-O 결합이 확인되었다.
- [0057] 즉 본 발명에 따른 상기 탄소계 담체 표면에 금속산화물 층을 갖는 전기화학 소자용 촉매 지지체는 백금 촉매와 탄소계 담체와의 직접적인 접촉을 효과적으로 방해하여 탄소계 촉매의 부식을 방지하고, 촉매 활성을 현저히 상승시킬 수 있으므로 다양한 범위에 활용이 가능하며, 특히 연료전지 촉매로 사용되어 내구성과 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 전기화학 소자용 촉매 지지체는 전기화학 소자용 촉매로 사용될 수 있다. 상기 전기화학 소자용 촉매는 상기 전기화학 소자용 촉매 지지체에 금속이 퇴적된 것일 수 있고, 상기 금속은 전기화학 소자에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 니켈, 코발트 등의 전이금속; 및 백금, 금, 은, 이리듐, 팔라듐 및 로듐 등의 귀금속;으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 백금, 금, 은, 이리듐, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따라 제조된 전기화학 소자용 촉매 지지체는 금속산화물 층이 고르고 균일하게 코팅되어 있으므로, 백금과 강한 상호작용을 할 수 있어서 백금이 잘 분산되어 담지된 전기화학 소자용 촉매를 제조할 수 있다.

- [0060] 특히 상기 전기화학 소자용 촉매는 촉매 내구성이 우수하며, 산소환원반응에 대한 활성이 높으므로, 고분자 전해질 연료전지 등에 유용하게 적용할 수 있다.
- [0061] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0062] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0063] **실시예**
- [0064] <실시예 1. XC72-TiO₂ 촉매 지지체>
- [0065] 우선, 200 nm의 메쉬구조를 갖는 멤브레인 필터(pore size, 200 nm, Cellulose acetate)가 구비된 밀폐형 반응용기를 준비하였다. 이후 C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium isopropoxide, Sigma Aldrich) 2 mL를 에탄올(Ethanol) 40 mL에 첨가한 후, 초음파(Sonication)로 균일하게 혼합하여 전구체 용액(Ti(OC₃H₇)₄)을 제조하였다. 이때, 상기 멤브레인 필터는 용매에 녹지 않는 것이라면 사용이 가능하고, 바람직하게 Cellulose acetate, PTFE 재질인 것일 수 있다.
- [0066] 코팅 공정을 진행하기 위해, 탄소계 담체로 30 nm 평균 직경을 갖는 카본 블랙(Vulcan, XC72)을 준비하였다. 이는 Fuel cell store로부터 구입한 Vulcan XC72 carbon black(XC72)을 사용하였다. 구입한 카본 블랙은 분말 상태이다. 상기 카본 블랙 0.1 g을 에탄올 용매에 10 mL에 분산시킨 후 멤브레인 필터 상에 부으면, 젖은 상태의 카본 블랙은 필터 상에 남고, 에탄올 용매는 제거된다. 상기 필터 상에 다시 전구체 용액을 부어, 카본 블랙 입자 표면을 전구체 용액으로 충분히 적시고, 나머지 전구체 용액은 필터를 통과해 제거되도록 하였다. 이후 감압 여과를 통해 카본 블랙 입자 표면에 남아있는 전구체 용액의 두께를 최소화시켰다. 상기 과정을 통해 카본 블랙 입자는 표면이 전구체가 함유된 얇은 용액층으로 둘러싸이게 되었다. 각 단계가 끝날때마다 진공을 걸어, 불순물(ROH)를 제거함으로써 반응을 촉진하거나 종료시킬 수 있다. 상기 용매에 분산되는 카본 블랙의 양은 용매에 충분히 분산되는 양이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0067] 다음으로 고온(80 ℃)의 증기를 15 분동안 흘려주면, 카본 블랙 입자 표면에 존재하는 Ti(OiPr)₄/EtOH 용액과 고온의 증기가 만나 졸-겔(sol-gel) 가수분해 반응을 일으키게 되어, 카본 블랙 입자 표면에 금속 산화물층이 형성 및 결정화함으로써 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 생산하였다. 이후 105 ℃의 오븐에서 8시간 건조시켜 최종 제조하였으며, 구체적인 공정은 도 1에 나타내었다. 여기서, Ti(OiPr)는 titanium isopropoxide를 의미한다.
- [0068] <실시예 2. CNF1000-TiO₂ 촉매 지지체>
- [0069] 탄소계 담체로 카본 블랙(Vulcan, XC72) 대신에 CNF1000를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 모두 동일하게 하여 CNF1000-TiO₂ 촉매 지지체를 제조하였다.
- [0070] 상기 CNF1000은 PAN(polyacrylonitrile)을 DMF(dimethyl formamide)에 소량씩 첨가하여 용해시켜 만든 10 중량 % 고분자 용액(방사용액)을 제조한 후, 이를 전기방사하고 안정화한 후, 탄화하여 탄소나노섬유 방사층을 제조한 것을 사용하였다. 이때, 전기방사 조건은 Voltage 1 kV/cm, Flow rate 0.6 mL/h, Needle diameter 0.2 mm, 온도 20 ℃, 습도 20 RH%, Collect volume 5 mL로 하였다. 안정화하는 단계는 산소(O₂) 존재 하에서 250 ℃까지 1 ℃/min으로 승온시킨 후, 1 시간동안 수행하였고, 이후 비활성 분위기(N₂)에서 100 mL/min 공급하면서 1000 ℃까지 10 ℃/min 승온시킨 후 3 시간 유지하여 탄소화하여 평판형의 탄소나노섬유 방사층을 얻었다.
- [0071] <실시예 3. CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체>
- [0072] 탄소계 담체로 카본 블랙(Vulcan, XC72) 대신에 CNF2500를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 모두 동일하게 하여 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 제조하였다.
- [0073] 상기 CNF2500은 PAN(polyacrylonitrile)을 DMF(dimethyl formamide)에 소량씩 첨가하여 용해시켜 만든 10 중량 % 고분자 용액(방사용액)을 제조한 후, 이를 전기방사하고 안정화한 후, 탄화하여 탄소나노섬유 방사층을 제조한 것을 사용하였다. 이때, 전기방사 조건은 Voltage 1 kV/cm, Flow rate 0.6 mL/h, Needle diameter 0.2 mm,

온도 20 ℃, 습도 20 RH%, Collect volume 5 ml로 하였다. 안정화하는 단계는 산소(O₂) 존재 하에서 250 ℃까지 1 ℃/min으로 승온시킨 후, 1 시간동안 수행하였고, 이후 비활성 분위기(N₂)에서 100 ml/min 공급하면서 2500 ℃까지 10 ℃/min 승온시킨 후 3 시간 유지하여 탄소화하여 평판형의 탄소나노섬유 방사층을 얻었다.

[0074] <실시예 4. Pt/XC72-TiO₂ 전기화학 소자용 촉매 제조>

[0075] 우선, 실시예 1로부터 제조된 촉매 지지체 0.1g을 기준으로 에틸렌글리콜 용액 25 ml를 혼합하여 지지체 용액을 제조하였다. 이후 백금의 양이 질량 비율로 40%가 되도록 백금 전구체를 에틸렌글리콜 용액 25 ml에 녹여 백금 전구체 용액을 제조하였다. 지지체 용액과 백금 전구체 용액을 혼합하고, 용액이 완전히 섞일 때까지 교반하였다. 이를 pH가 11 이상이 되도록 1 M NaOH 용액으로 조절하고, 160 ℃에서 약 3분간 반응시킨 후, 반응액의 온도가 상온으로 낮아지면, HCl을 이용하여 pH를 2 정도까지 낮추고 하루동안 교반하여, XC72-TiO₂ 지지체 표면에 백금을 환원시켜 촉매를 제조하였다. 이때 환원된 백금의 양이 전체 촉매의 40 중량%가 되는 것이 바람직하므로, 백금 전구체 용액과 지지체 용액 비율을 적절히 조절하는 것이 좋다. 담지된 백금의 평균 직경은 약 2.1 nm였다.

[0076] 상기 과정을 통해 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매는 여과 후, 80 ℃ 오븐, 진공 조건에서 8 시간동안 완전히 건조하였다. 이후 X-ray diffraction(XRD)를 측정하여 원소들의 존재 유무와 백금의 (111) 결정면의 피크로부터 백금의 크기를 확인하였다. 또한, 이에 대한 상호 검증과 원소들의 결합 상태 정보를 얻기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 측정하였으며, 이에 대한 결과는 하기 실험예에서 보다 구체적으로 설명하였다.

[0077] <실시예 5. Pt/CNF1000-TiO₂ 촉매 제조>

[0078] 촉매 지지체로 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 대신에 실시예 2로부터 제조된 CNF1000-TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 모두 동일하게 하여 Pt/CNF1000-TiO₂ 촉매 지지체를 제조하였다.

[0079] <실시예 6. Pt/CNF2500-TiO₂ 촉매 제조>

[0080] 촉매 지지체로 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 대신에 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 모두 동일하게 하여 Pt/CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 제조하였다.

[0081] <실시예 7. 단위전지 제조>

[0082] 85% 이소프로필알콜(isopropylalcohol, IPA)/물에 5 중량% Nafion을 첨가한 후 교반하여 5 중량% nafion 용액을 제조하였다. 여기에 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매를 분산시킨 후, 스프레이 코팅 방법을 이용하여 약 20 μm 두께를 갖는 균일한 막(Nafion HP membrane)을 제조하였다. 수소극은 JM HISPEC 4000(40wt.% Pt/C)를 사용하여 0.05 mgPt cm⁻²가 되도록 조절하였고, 공기극에서는 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매를 이용하여 0.2 mgPt cm⁻²의 백금이 도포되도록 하여 단위전지를 제조하였다.

[0083] 단위전지(Single cell)의 성능평가는 H₂/Air, 80 ℃, RH 80% 조건에서 0.5V로 약 20시간 활성화를 진행하였고, 가습 조건과 압력 조건을 80℃, RH50%, 1.8 atm로 변경한 후 전압을 변화시키며 성능을 측정하였다.

[0084] 본 발명을 통해 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매의 내구성 특성을 파악하기 위해서 DOE protocol을 사용하였다. 특히, 본 발명에 따라 제조된 전기화학 소자용 촉매 지지체(XC72-TiO₂)의 부식에 대한 내구성을 확인하기 위하여 수소극과 연료극의 공급 기체는 각각 H₂/N₂를 사용하고, 80 ℃, RH 100%, 1.0 atm 조건에서 0.5 V s⁻¹의 속도로 1.0 - 1.5 V 전위 사이를 반복하여 변화시키며 1000, 2000, 5000, 10000 사이클에 해당하는 지점에서 촉매의 활성면적과 단위전지 성능평가를 확인하였다.

[0085] <실시예 8. 단위전지 제조>

[0086] 촉매로 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 대신에 실시예 5로부터 제조된 Pt/CNF1000-TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 모두 동일하게 하여 단위전지를 제조하였다.

- [0087] <실시예 9. 단위전지 제조>
- [0088] 촉매로 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 대신에 실시예 6으로부터 제조된 Pt/CNF2500-TiO₂를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 모두 동일하게 하여 단위전지를 제조하였다.
- [0089] <비교예 1-1. Pt/XC72 전기화학 소자용 촉매 제조>
- [0090] 우선, 카본 블랙(XC72), 에틸렌글리콜 용액 25 ml를 혼합하여 지지체 용액을 제조하였다. 이후 백금 전구체를 에틸렌글리콜 용액 25 ml를 혼합하여 백금 전구체 용액을 제조하였다. 지지체 용액과 백금 전구체 용액을 혼합하고, 용액이 완전히 섞일때까지 교반하였다. 이를 pH가 11 이상이 되도록 1 M NaOH 용액으로 조절하고, 160 °C에서 약 3분간 반응시킨 후, 반응액의 온도가 상온으로 낮아지면, HCl을 이용하여 pH를 2 정도까지 낮추고 하루 동안 교반하여, XC72 지지체 표면에 백금을 환원시켜 Pt/XC72 촉매를 제조하였다. 이때 환원된 백금의 양이 전체 촉매의 40 중량%가 되는 것이 바람직하므로, 백금 전구체 용액과 지지체 용액 비를 적절히 조절하는 것이 좋다.
- [0091] 상기 과정을 통해 제조된 Pt/XC72 촉매는 여과 후, 80 °C 오븐, 진공 조건에서 8 시간동안 완전히 건조하였다.
- [0092] <비교예 1-2. Pt/CNF1000 전기화학 소자용 촉매 제조>
- [0093] 카본 블랙(XC72) 대신에 CNF1000(탄소 나노 섬유)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 모두 동일하게 하여 Pt/CNF1000 촉매를 제조하였다. 담지된 백금의 평균 직경은 약 2.1 nm였다.
- [0094] <비교예 1-3. Pt/CNF2500 전기화학 소자용 촉매 제조>
- [0095] 카본 블랙(XC72) 대신에 CNF2500(탄소 나노 섬유)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 모두 동일하게 하여 Pt/CNF2500 촉매를 제조하였다. 담지된 백금의 평균 직경은 약 2.1 nm였다.
- [0096] <비교예 2-1. 단위전지 제조>
- [0097] 85% 이소프로필알콜(isopropylalcohol, IPA)/물에 5 중량% Nafion을 첨가한 후 교반하여 5 중량% nafion 용액을 제조하였다. 여기에 비교예 1-1로부터 제조된 Pt/XC72 촉매를 분산시킨 후, 스프레이 코팅 방법을 이용하여 약 20 μm 두께를 갖는 균일한 막(Nafion HP membrane)을 제조하였다. 수소극은 JM HISPEC 4000(40wt.% Pt/C)를 사용하여 0.05 mgPt cm⁻²가 되도록 조절하였고, 공기극에서는 비교예 1-1로부터 제조된 Pt/XC72 촉매를 이용하여 0.2 mgPt cm⁻²의 백금이 도포되도록 하여 단위전지를 제조하였다.
- [0098] <비교예 2-2. 단위전지 제조>
- [0099] 카본 블랙(XC72) 대신에 CNF2500(탄소 나노 섬유)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 모두 동일하게 하여 Pt/CNF2500 촉매를 제조하였다.
- [0100] <비교예 2-3. 단위전지 제조>
- [0101] 카본 블랙(XC72) 대신에 CNF2500(탄소 나노 섬유)를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 모두 동일하게 하여 Pt/CNF2500 촉매를 제조하였다.
- [0102] <비교예 3. 단위전지 제조>
- [0103] 85% 이소프로필알콜(isopropylalcohol, IPA)/물에 5 중량% Nafion을 첨가한 후 교반하여 5 중량% nafion 용액을 제조하였다. 여기에 종래 Pt/C 촉매(JM HISPEC 4000)를 분산시킨 후, 스프레이 코팅 방법을 이용하여 약 20 μm 두께를 갖는 균일한 막(Nafion HP membrane)을 제조하였다. 수소극은 JM HISPEC 4000(40wt.% Pt/C)를 사용하여 0.05 mgPt cm⁻²가 되도록 조절하였고, 공기극에서는 종래 Pt/C 촉매를 이용하여 0.2 mgPt cm⁻²의 백금이 도포되도록 하여 단위전지를 제조하였다.
- [0104] <실험예 1. XC72-TiO₂ 촉매 지지체 표면 변화 분석>
- [0105] 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전, 후를 SEM으로 촬영하여 금속산화물 층으로 인한 표면 변화를 관찰하고자 하였다.
- [0106] 실험에 사용된 탄소계 담체는 XC72로, 평균 30 nm 직경을 갖는 구형의 입자이나, 평소에는 입자들이 응집하여

큰 덩어리 형태로 존재한다.

[0107] 도 2는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전, 후를 SEM으로 촬영한 사진으로, 도 2(a), (c)는 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전이고, 도 2(b), (d)는 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하고 난 후의 모습이다. 이에 따르면 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전이나 후의 1차적인 형태에서는 큰 차이점이 관찰되지 않았다.

[0108] 특히, XC72-TiO₂ 촉매 지지체 상에서 금속산화물 층이 불균일하게 형성되거나 별도의 입자를 형성하지 않음을 확인할 수 있었고, 입자의 두께 또는 크기에도 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

[0109] 도 2(e), (f)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후의 표면을 EDS 맵핑으로 분석한 결과로, 하기 표 1에 구체적으로 정리하였다.

표 1

원소	XC72-TiO ₂ 촉매 지지체의 형성 전(XC72)	실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO ₂ 촉매 지지체
C	90.67	82.98
O	9.06	11.05
Ti	0	5.7
총	100	100

[0111] 이에 따르면 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하고 난 후(실시예 1)에는 Ti와 O가 표면 상에 균일하게 존재함을 확인할 수 있다. 특히 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전에는 아무것도 확인되지 않았으나, 실시예 1의 XC72-TiO₂ 촉매 지지체 표면에서는 Ti와 O의 양론비가 약 2 이상인 것으로 확인되었다.

[0112] 도 3은 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후를 XPS로 분석한 그래프로, 도 3(a), (b)는 XPS의 survey peaks와 구성성분 정보를 나타낸 것이고, 도 3(c)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 Ti 2p에 대한 피크이며, 도 3(d)는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후의 표면 산소 종의 분포를 측정한 그래프이다(하기 표 2 참조).

표 2

Species	Binding energy / eV	XC72-TiO ₂ 촉매 지지체의 형성 전(XC72) / %	실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO ₂ 촉매 지지체 / %
Ti-O	530.50	-	23.86
C=O	531.20	15.28	35.88
Hydroxyls or ethers	532.25	33.09	17.60
Esters and anhydrides	533.30	24.48	10.29
Carboxyl groups	534.20	27.15	12.37

[0114] 먼저, XPS의 survey peaks와 구성성분 정보를 살펴보면 XC72-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전 카본 블랙(XC72)은 탄소(98.1 at.%)와 산소(1.9 at.%)로 구성되어 있음을 확인하였다. 이에 반해 실시예 1의 XC72-TiO₂ 촉매 지지체 표면은 탄소(77.7 at.%), 산소(17.1 at.%), 티타늄(5.2 at.%) 원소로 구성되어 있었다.

[0115] 도 3(c)를 살펴보면 Ti 2p_{3/2}와 2p_{1/2}는 각각 459.68 and 465.32 eV 로 나타났고, 이는 anatase TiO₂의 형태를 의미한다. 따라서 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체는 표면에 금속산화물 층(TiO₂)이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0116] 도 3(d) 및 표 2는 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후에서 표면 산소 종의 분포를 측정한 것이다. 확실한 비교를 위해, 두 피크의 높이를 표준화하여 나타내었다. 그 결과 실시예 1로부터 제조된

XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성 전과 후에 표면 산소 종의 분포가 달라졌음을 확인할 수 있었다.

[0117] 탄소 표면에 존재할 수 있는 작용기들은 약 530.5 eV에서 Ti-O, 531.2 eV에서 carbonyl oxygen of esters, anhydrides, 532.25 eV에서 hydroxyls or ethers, 533.3 eV에서 ether oxygen atoms in esters and anhydrides, 534.2 eV에서 the oxygen atoms in carboxyl groups가 확인 가능한 것으로 알려져 있다.

[0118] 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체의 형성하기 전(XC72)의 표면에서는 주로 COOH 작용기가 존재하는 것으로 확인되었다. 그러나 실시예 1로부터 제조된 XC72-TiO₂ 촉매 지지체로 형성되고 난 후에는 530.5 eV에서 Ti-O의 피크가 존재하게 된다. 약 24%의 Ti-O 결합이 직접적으로 생성되었고, 표면의 COOH로부터 생성된 결합, TiO₂ layer에 포함되어 있는 OH등의 피크들도 관찰되었다.

[0119] <실험예 2. 탄소섬유를 이용한 촉매 지지체 표면 변화 분석>

[0120] 실시예 2로부터 제조된 CNF1000-TiO₂ 촉매 지지체와 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 형성하기 전(CNF1000, CNF2500)과 후의 표면 변화를 분석하고자 하였다.

[0121] 도 4는 실시예 2, 3으로부터 제조된 촉매 지지체의 형성 전(before), 후(After)를 SEM으로 촬영한 사진으로, 도 4(a)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성하기 전이고, 도 4(b)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성하고 난 후이며, 도 4(c)는 실시예 3의 촉매 지지체를 형성하기 전이며, 도 4(d)는 실시예 2의 촉매 지지체를 형성한 후의 모습이다. 이에 따르면 실시예 2 및 3의 촉매 지지체를 형성하기 전이나 후의 1차적인 형태에서는 큰 차이점이 관찰되지 않았다.

[0122] 특히, 실시예 2 및 3의 촉매 지지체 상에서 금속산화물 층이 불균일하게 형성되거나 별도의 입자를 형성하지 않음을 확인할 수 있었고, 입자의 두께 또는 크기에도 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

[0123] 도 4의 우측에 도시된 표는 실시예 2, 3으로부터 제조된 촉매 지지체의 형성 전(before), 후(After)의 표면을 EDS 맵핑으로 분석한 결과로, 이에 따르면 1차적인 형상과 달리 표면의 원소 성분은 전혀 상이함을 알 수 있다. 실시예 2, 3으로부터 제조된 촉매 지지체는 본 발명의 제조방법을 통해 균일한 금속산화물 층이 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0124] 도 5는 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂촉매 지지체의 TEM(a, b), SEM과 EDS 맵핑(c) 결과를 도시한 것으로, CNF2500(탄소 나노 섬유) 표면에 금속산화물 층(TiO₂)이 나노섬유를 따라 균일하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이때 금속산화물 층의 두께는 탄소 나노 섬유의 최외각으로부터 TEM holder에 사용된 비정질 탄소 사이의 층으로 계산하여 확인한 결과 평균 2 nm이었다.

[0125] <실험예 3. 열처리에 따른 표면 변화>

[0126] 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 500 °C로 열처리한 후, SEM로 촬영하여 도 6에 나타내었다.

[0127] 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 공기 조건에서 500 °C 열처리를 진행한 결과, CNF2500(탄소 섬유) 표면의 거칠기가 크게 달라지는 것을 확인하였다. 이를 통해 열처리 공정을 통해 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체의 표면 거칠기와 미세 기공을 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0128] 또한, 이의 표면 친수성/소수성 변화를 관찰하였고, 그 결과 CNF2500를 500~2500 °C에서 열처리한 결과 표면 작용기의 부재로 인해 상한 소수성을 띄고 있음(contact angle 113 °)을 확인하였다. 이에 반해 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체는 금속산화물 층을 구성하는 TiO₂가 친수성을 띄기 때문에 contact angle 59 °임을 확인하였다. 또한 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 500 °C에서 열처리한 경우에는 contact angle 0 °로 완전한 젖음(complete wetting) 현상을 나타내었다. 이를 통해 열처리 공정으로 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체의 친수성/소수성과 같은 표면 특성 제어가 가능함을 알 수 있다.

[0129] <실험예 4. 탄소계 담체와 전구체 용액의 농도에 따른 두께 변화>

[0130] 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 제조함에 있어서, 전구체 용액의 농도를 조절하여 금속산화물 층의 두께를 조절할 수 있는지 확인하고자 하였다.

[0131] 실시예 3으로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체는 C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium isopropoxide, Sigma Aldrich) 2 ml를 에탄올(Ethanol) 40 ml에 첨가한 것으로, 시료 3으로 사용하였다.

[0132] 시료 1은 C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium isopropoxide, Sigma Aldrich) 0.5 ml를 에탄올(Ethanol) 40 ml에 첨가한 것이고, 시료 2는 C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium isopropoxide, Sigma Aldrich) 1 ml를 에탄올(Ethanol) 40 ml에 첨가한 것이며, 시료 4는 C₁₂H₂₈O₄Ti(Titanium isopropoxide, Sigma Aldrich) 10 ml를 에탄올(Ethanol) 40 ml에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 모두 동일하게 촉매 지지체를 제조하였다.

[0133] 이에, 본 실험예에서는 전구체 용액의 농도를 하기 표 3과 같이 제조한 후, 이를 사용하여 실시예 3과 동일하게 하여 시료별 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체를 제조하였다.

표 3

구분	대조군 (Pristine)	시료 1	시료 2	시료 3	시료 4
금속산화물 전구체 와 용매의 부피비	0	0.0125 : 1	0.025 : 1	0.05 : 1	0.25 : 1
금속산화물 층의 Ti 원소 함량 및 중량 분석 결과					
At%	0	0.13	0.33	0.38	1.78
Wt%	0	0.52	1.28	1.5	6.56

[0135] 도 7은 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine를 촬영한 것이고, 도 8은 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine의 SEM 사진이다. 도 8(a)는 pristine이고, 도 8(b)는 시료 1, 도 8(c)는 시료 2, 도 8(d)는 시료 3, 도 8(e)는 시료 4이다.

[0136] 도 8에 나타난 바와 같이, 전구체 용액의 농도를 높일수록 시료 1~4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체의 금속산화물 층 두께가 증가하고, 금속산화물 층에 존재하는 Ti 원소의 함량비만 높아질 뿐, 불균일한 층이 형성되거나 응집된 입자가 형성되는 등의 문제점은 발견되지 않았다.

[0137] 도 9는 시료 1, 2, 3, 4로부터 제조된 CNF2500-TiO₂ 촉매 지지체와 Pristine의 금속산화물 층 Ti 원소 함유량(중량%)과 두께를 측정된 결과 그래프로, 이에 따르면 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 금속산화물 층의 두께도 1 nm에서 11 nm까지 증가하는 것을 확인하였다.

[0138] <실험예 5. 촉매 특성 분석>

[0139] 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 비교예 1-1의 Pt/XC72의 백금 담지 여부를 확인하기 위하여, XRD를 통해 분석하였다.

[0140] 도 10은 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 비교예 1-1의 Pt/XC72의 XRD로 측정된 결과 그래프이다. 이에 따르면 실시예 4 및 비교예 1-1의 촉매 모두에서 약 25° 부근의 약한 탄소계 담체 피크와 39° 근방의 백금 메인 피크를 확인할 수 있었다.

[0141] 일반적으로 백금(Pt)의 메인 피크인 (111) 피크는 39.8°에서 확인되는데, 비교예 1-1로부터 제조된 Pt/XC72 촉매는 39.79°, 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매는 39.6°에서 메인 피크를 나타내었다.

[0142] 비교예 1-1로부터 제조된 Pt/XC72 촉매와 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매는 담지된 백금의 크기가 Scherrer 식을 통해 계산한 결과, 각각 3 nm, 2.7 nm인 것으로 확인되었다.

[0143] 비교예 1-1로부터 제조된 Pt/XC72 촉매와 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매에 담지된 백금의 d-spacing 변화는 Bragg 법칙에 따라 계산하였고, 그 결과 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매에서 백금과 탄소계 담체가 더 강한 상호작용을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0144] 도 11은 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매와 비교예 1-1의 Pt/XC72의 XPS로 측정된 결과 그래프이다. 이에 따르면 Pt 4f7/2 주요 피크들이 실시예 4로부터 제조된 Pt/XC72-TiO₂ 촉매에서는 71.68 eV, 비교예 1-1로

부터 제조된 Pt/XC72 촉매에서 72 eV의 값이 관찰되었다. Pt 금속의 경우 Pt 4f7/2 바인딩 에너지는 약 71.0 eV 이고 PtO의 경우 약 72.4 eV에서 그 값을 나타내는데, 실시예 4의 Pt/XC72-TiO₂ 촉매가 더 금속에 가까운 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 실시예 4와 비교예 1-1의 촉매는 담지되는 백금의 화학적인 상태가 상이함을 알 수 있다.

[0145] <실험예 6. 단위전지 성능 및 내구성 평가(Single cell test)>

[0146] 실시예 7로부터 제조된 단위전지의 성능 및 내구성을 평가하고자, 막 전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0147] 단위전지(Single cell)의 성능평가는 H₂/Air, 80 °C, RH 80% 조건에서 0.5V로 약 20시간 활성화를 진행하였고, 가습 조건과 압력 조건을 80°C, RH50%, 1.8 atm로 변경한 후 전압을 변화시키며 성능을 측정하였다.

[0148] 도 12는 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 iV와 0.6 V에서의 임피던스 저항을 분석하여 나타낸 그래프로, 도 12(a)는 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 성능을 평가한 것이고, 도 12(b)는 0.6 V에서 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 임피던스 저항을 평가한 것이다.

[0149] 도 12에 나타난 바와 같이 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 OCV는 각각 0.901 V와 0.93 V으로 확인되었고, 0.6 V에서는 약 1.2 A cm⁻², 1.4 A cm⁻²의 성능을 나타내는 것으로 확인되었다. 즉 실시예 7로부터 제조된 단위전지가 더 높은 촉매 활성을 갖는 것을 알 수 있다. 이후 iV 그래프를 살펴본 결과, 전 영역에서 HFR의 경우 대체적으로 비슷하게 나타났지만, 비교적 높은 촉매의 성능에도 불구하고 0.6V 이후의 성능곡선의 변화 양상은 크게 달라짐을 확인하였다. 이는 0.6 V 지점의 임피던스에서 보인 촉매 지지체의 저항 차이에서 기인한 것이다.

[0150] 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지는 점차 높은 전류밀도를 지니는 지점으로 향할수록 그 차이가 도드라지는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 7로부터 제조된 단위전지에서 탄소계 담체와 그 표면에 형성된 금속산화물 층(TiO₂) 및 상기 금속산화물 층 상에 담지된 백금 촉매의 상호결합관계를 통해 얻어지는 효과로, 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지보다 그 성능이 현저히 우수함을 나타내는 것이다.

[0151] 도 13은 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 start up/shut down 조건에 노출되어 있는 상황을 묘사하여 평가를 실시한 결과이다. 도 13(a), (b)는 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지를 사용하여 내구성을 평가한 것이고, 도 13(c), (d)는 실시예 7로부터 제조된 단위전지를 사용하여 내구성을 평가한 것이다. 도 14(a)는 실시예 7로부터 제조된 단위전지의 CV 그래프이고, 도 14(b)는 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 사이클별 ECSA%를 수치화하여 나타낸 그래프이다. 구체적으로 1.0 - 1.5 V의 전위 범위에서 500 mV s⁻¹의 속도로 전위를 훑으며 실시예 7로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72-TiO₂ 촉매) 또는 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72 촉매)의 부식 반응을 촉진시킨 후, 매 1천 사이클마다 촉매의 활성 면적 변화, 1.5 A cm⁻²에서의 전압 변화를 측정하였다. 이를 기준으로 각 촉매의 내구성을 평가하였다.

[0152] 상기 그래프에서 ECSA%는 반응에 참가하는 촉매의 면적을 나타내는 것으로, 많이 남아 있을수록 전기화학반응에 참가하는 촉매의 양이 많음을 의미한다(Electrochemical surface area). 본 실험에서 촉매의 활성 면적 변화(ECSA%)는 해당 사이클에서 측정된 촉매 면적을 초기에 측정된 촉매 면적으로 나누어 초기 대비 잔량을 표시하였다.

[0153] 도 13 및 도 14에 나타난 바와 같이, 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72 촉매)은 2천 사이클을 진행하였을 때 저항이 크게 증가하였고, 초기 성능의 대부분을 잃어버리고 0.6 V에서 120 mA · cm⁻²의 성능을 나타냈다. 이에 반해 실시예 7로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72-TiO₂ 촉매)는 2천 사이클을 진행하였을 때, 630 mA · cm⁻²를 나타내었다. 비교예 2-1와 실시예 7로부터 제조된 단위전지는 각각 처음 1.5 A · cm⁻²에서 0.57, 0.58V를 나타냈지만, 2천 사이클 이후에는 1.5 A의 성능을 내지 못하였고, 실시예 7로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72-TiO₂ 촉매)의 경우에는 2천 사이클 이후 0.39 V, 5천 사이클 이후 0.18 V로 약 0.2 V씩 감소하였으며, 일만 사이클 이후에서야 1.5A의 성능을 내지 못하는 것을 확인하였다.

[0154] 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지의 부식 반응을 가속화한 상태에서 매 1천 사이클마다 촉매의 활성면적 변화를 관찰한 결과, 실시예 7로부터 제조된 단위전지(Pt/XC72-TiO₂ 촉매)의 경우 56.78 m² · g⁻¹의 초기

촉매 활성 면적을 갖고 약 10,000 사이클 진행 시약 50 %의 활성 면적의 변화를 보였다. 그러나 비교예 2-1의 단위전지는 약 2천 사이클시, ECSA값이 해당 촉매의 초기 활성의 절반에 해당하는 수치였고, 2천회 이후에는 1.5 A의 성능을 내지 못하여, 내구성에 큰 차이가 있음을 확인하였다.

[0155] 즉, 실시예 7 및 비교예 2-1로부터 제조된 단위전지에 비해 탄소의 부식, 백금 입자의 탈거 및 성장을 억제하는데 현저히 우수한 효과를 나타냄을 알 수 있다.

[0156] <실험예 7. 탄소섬유기반의 촉매를 사용한 내구성 평가>

[0157] 비교예 1-3으로부터 제조된 Pt/CNF2500 전기화학 소자용 촉매와 실시예 5의 Pt/CNF2500-TiO₂ 전기화학 소자용 촉매를 사용해 반쪽 전지(half-cell)을 제조하고, 이의 내구성을 평가하였다. 상기 반쪽 전지는 백금 상대전극, SCE 기준전극, 0.5M H₂SO₄ 용액을 사용하여 3전극 시스템을 구성하였다.

[0158] 도 15는 비교예 1-3으로부터 제조된 Pt/CNF2500 전기화학 소자용 촉매를 사용해 제조된 반쪽 전지의 내구성 평가 결과로, 도 15(a)는 CV 그래프이고, 도 15(b)는 LSV 그래프이다.

[0159] 비교예 1-3과 실시예 5로부터 제조된 전기화학 소자용 촉매는 정확한 비교를 위해 동일한 백금 양을 담지하였다. 담지된 백금의 양은 촉매 전체 중량 대비 10 중량%이었으며, 이는 {백금 질량/(백금 질량+(금속산화물 층+탄소계 담체 질량))}*100 %으로 나타낼 수 있다.

[0160] 또한, 그래프 상에서 'Before/after'는 기동 정지(1.0 - 1.6 V, 100 mV/s, 6,000 cycles) 평가 전/후의 결과를 나타낸 것이다.

[0161] 도 15에 나타난 바와 같이, 비교예 1-3으로부터 제조된 Pt/CNF2500 전기화학 소자용 촉매는 기동 정지(1.0 - 1.6 V, 100 mV/s, 6,000 cycles) 평가를 통하여 ECSA 감소율 약 8%, E_{1/2} 5.5 mV 감소 결과를 나타냈으며, 0.9 V에서의 전류밀도는 1.22 mA/cm²에서 0.96 mA/cm²로 감소하였다.

[0162] 도 16은 실시예 5로부터 제조된 Pt/CNF2500-TiO₂ 전기화학 소자용 촉매를 사용해 제조된 반쪽 전지의 내구성 평가 결과로, 도 16(a)는 CV 그래프이고, 도 16(b)는 LSV 그래프로, 이에 따르면 실시예 5로부터 제조된 Pt/CNF2500-TiO₂ 전기화학 소자용 촉매는 백금의 초기 활성 면적이 5% 상승하였음을 알 수 있다. ORR 활성의 경우는 변함이 없었다. 또한, ECSA 감소율은 약 5%, E_{1/2} 4 mV 감소, 0.9 V 전류밀도 1.19 mA/cm²에서 1.04 mA/cm²로 감소하였다.

[0163] <실험예 8. 탄소섬유기반 촉매를 사용한 단위전지의 내구성 평가>

[0164] 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지, 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 내구성을 평가하고자 하였다.

[0165] 도 17은 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지, 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 내구성을 분석하여 도시한 결과 그래프로, start up/shut down 조건에 노출되어 있는 상황을 모사하여 평가를 실시하였다. 도 17(a)는 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지의 내구성을 평가한 것이고, 도 17(b)는 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 내구성을 평가한 것이며, 도 17(c)는 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 CV 그래프이다.

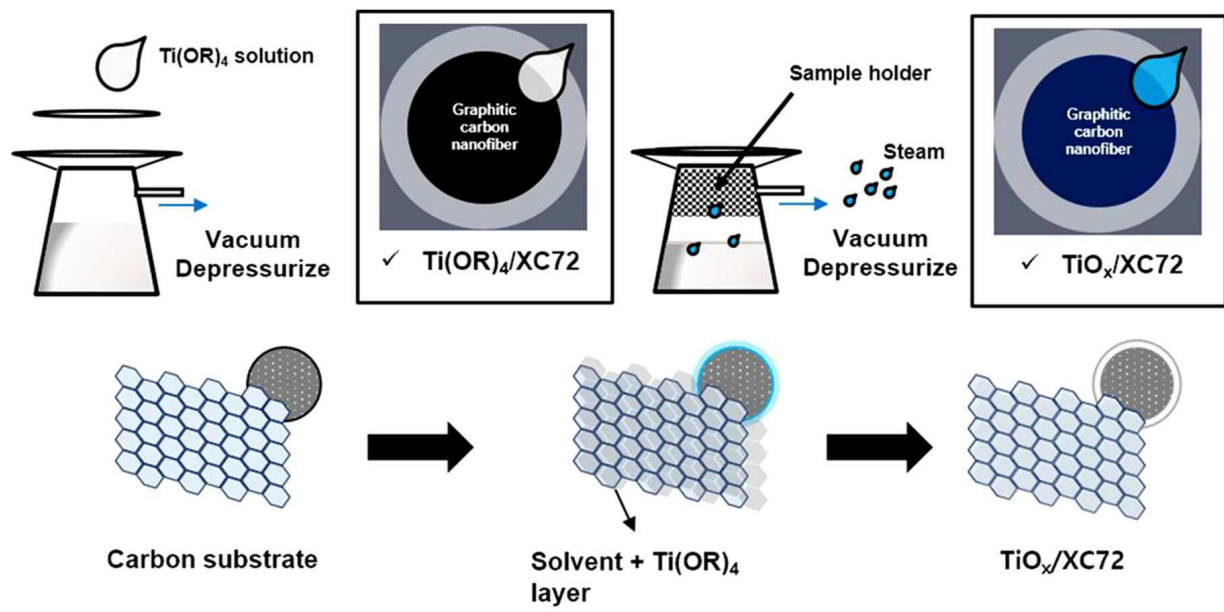
[0166] 구체적으로 1.0 - 1.5 V의 전위 범위에서 500 mV s⁻¹의 속도로 전위를 훑으며 비교예 2-3 또는 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 부식 반응을 촉진시킨 후, 매 1천 사이클마다 촉매의 활성 면적 변화, 1.5 A cm⁻²에서의 전압 변화 및 0.8 A cm⁻²에서의 촉매 활성 변화를 측정하였다. 이를 기준으로 각 촉매의 내구성을 평가하였다.

[0167] 도 17에 나타난 바와 같이, 실시예 9로부터 제조된 단위전지의 초기 성능은 0.8 A 정도로 나타났으며, 내구성 변화 거동이 우수했던 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지의 iV 곡선 변화보다 더 완만한 변화를 나타냈다.

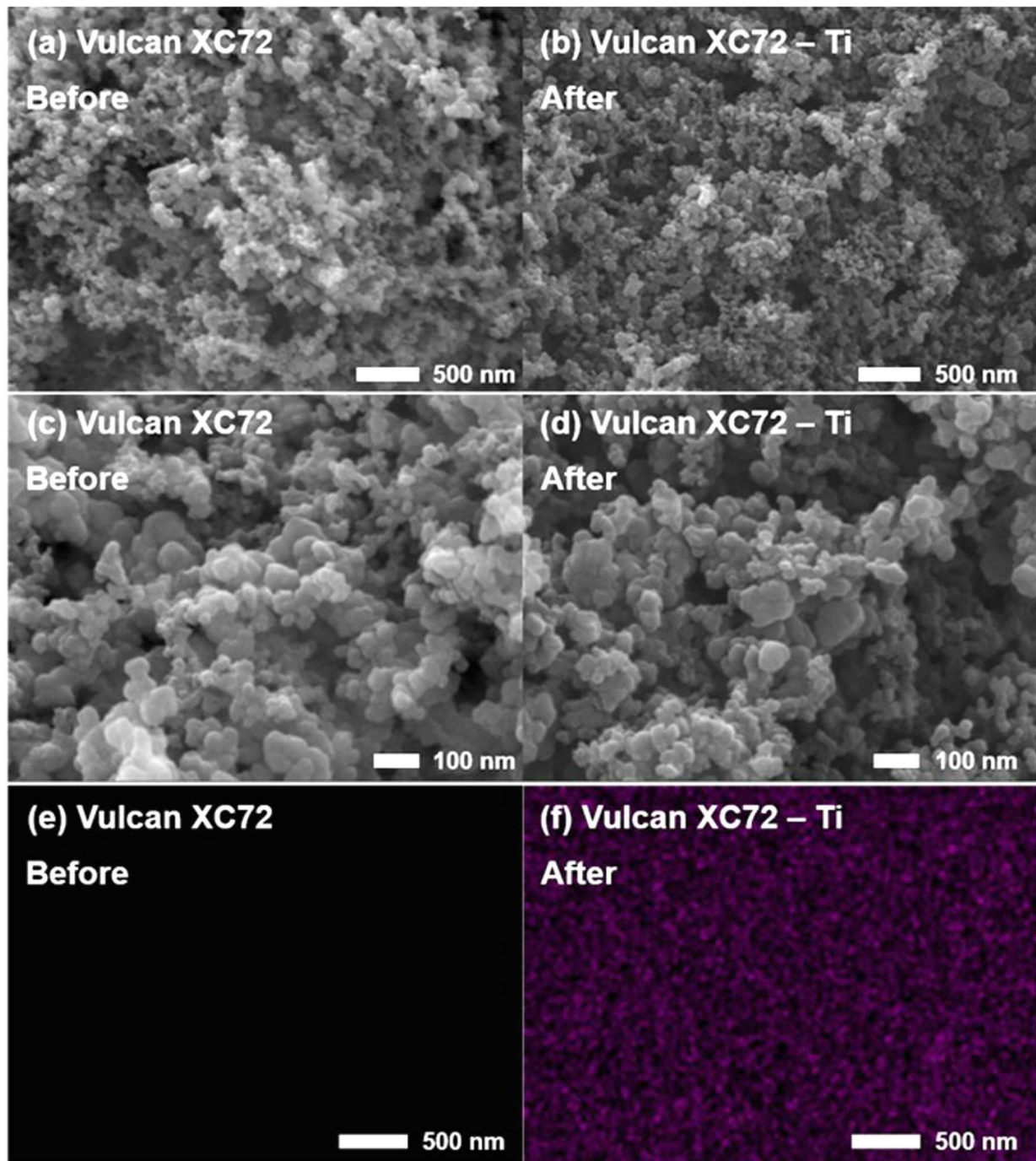
[0168] 비교예 2-3으로부터 제조된 단위전지는 initial, 1k, 5k의 경우에 0.48 V, 0.42 V, 0.37 V로 구간별로 약 50 mV 정도의 차이를 보였으나, 실시예 9로부터 제조된 단위전지는 5천회 시동/정지를 반복 노출 시킨 경우에 전압의 변화가 0임을 확인하였다.

도면

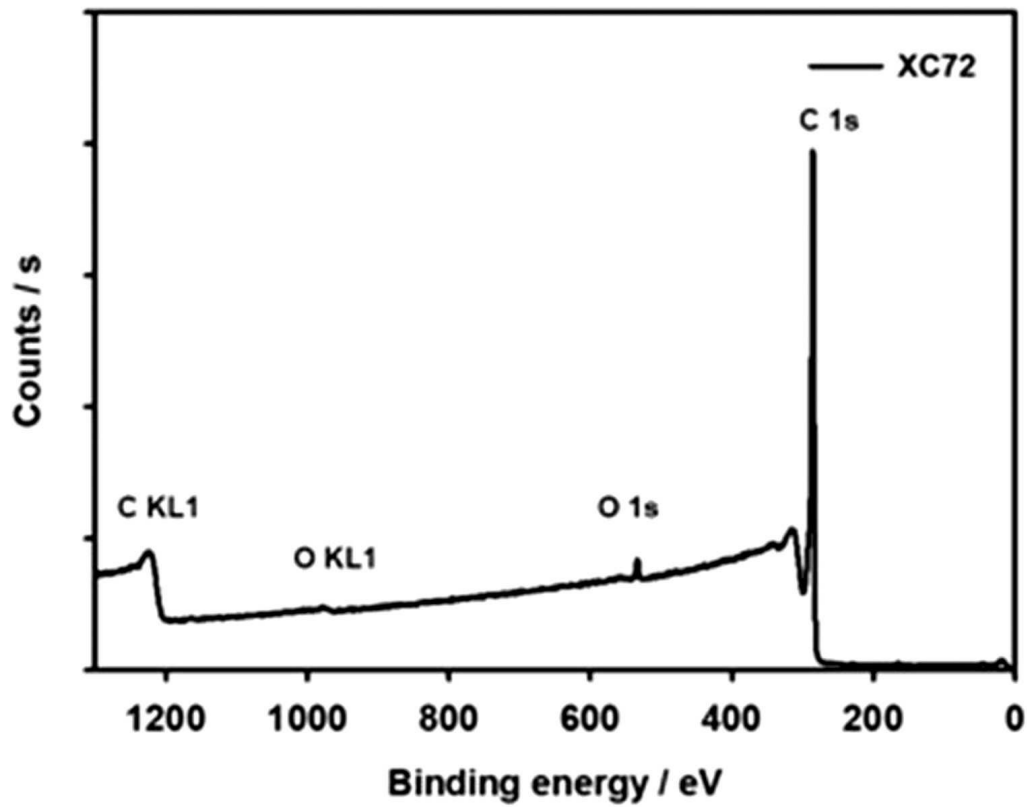
도면1



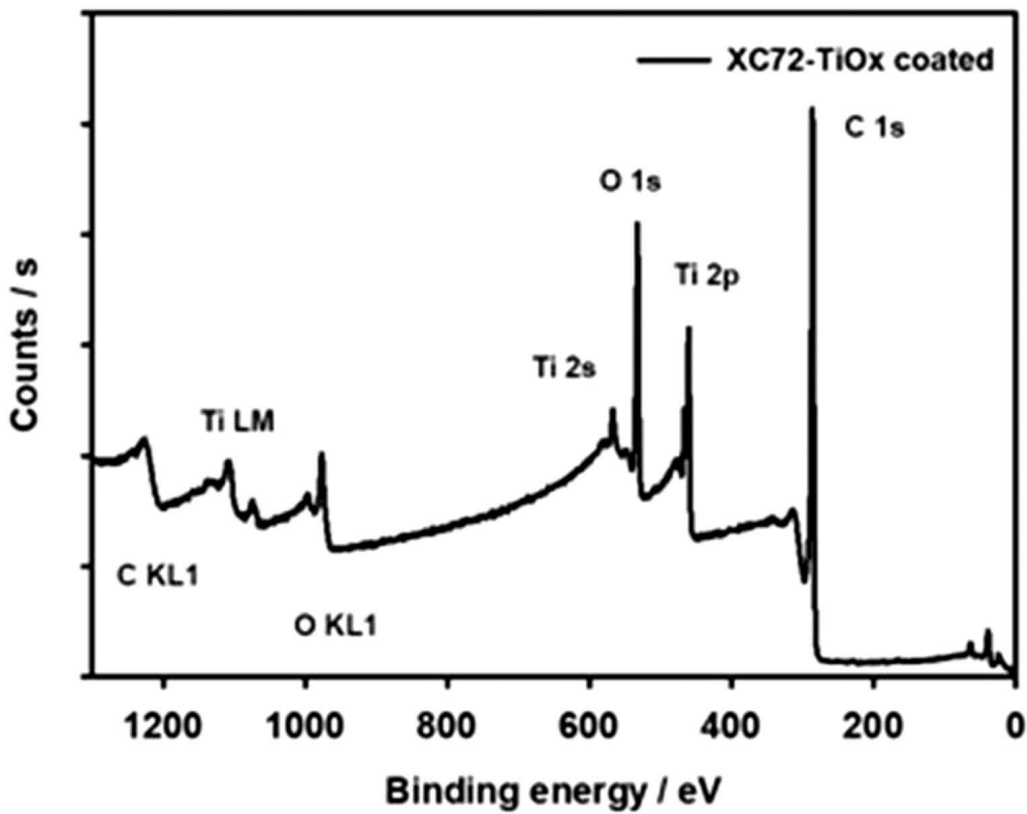
도면2



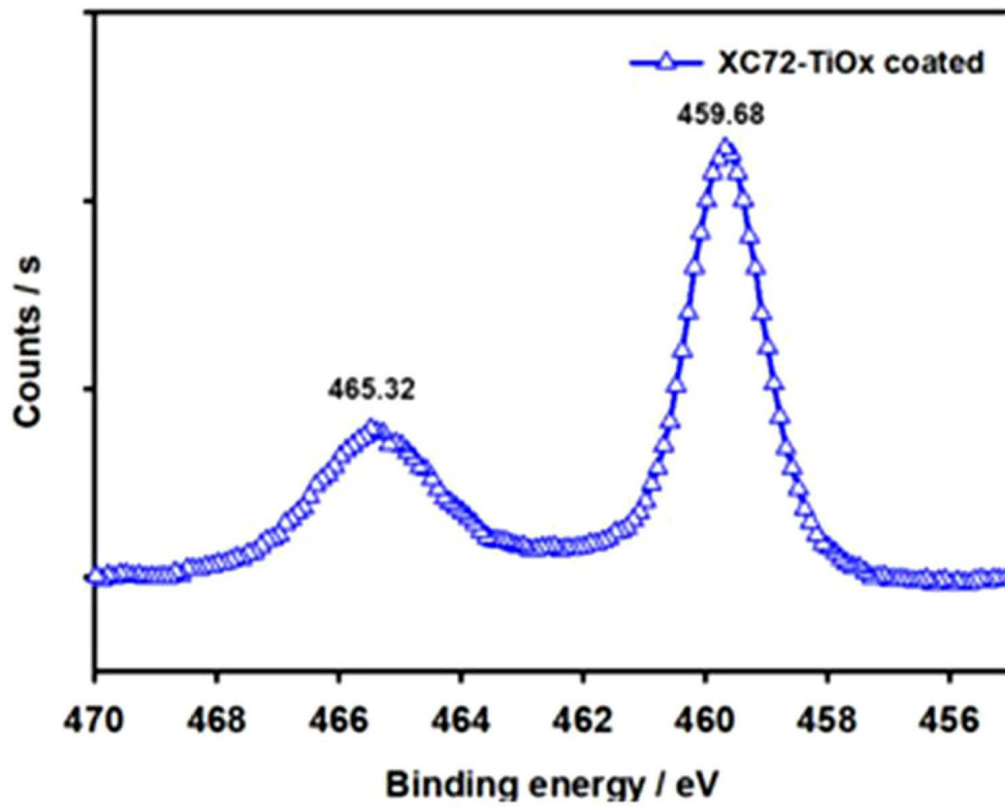
도면3a



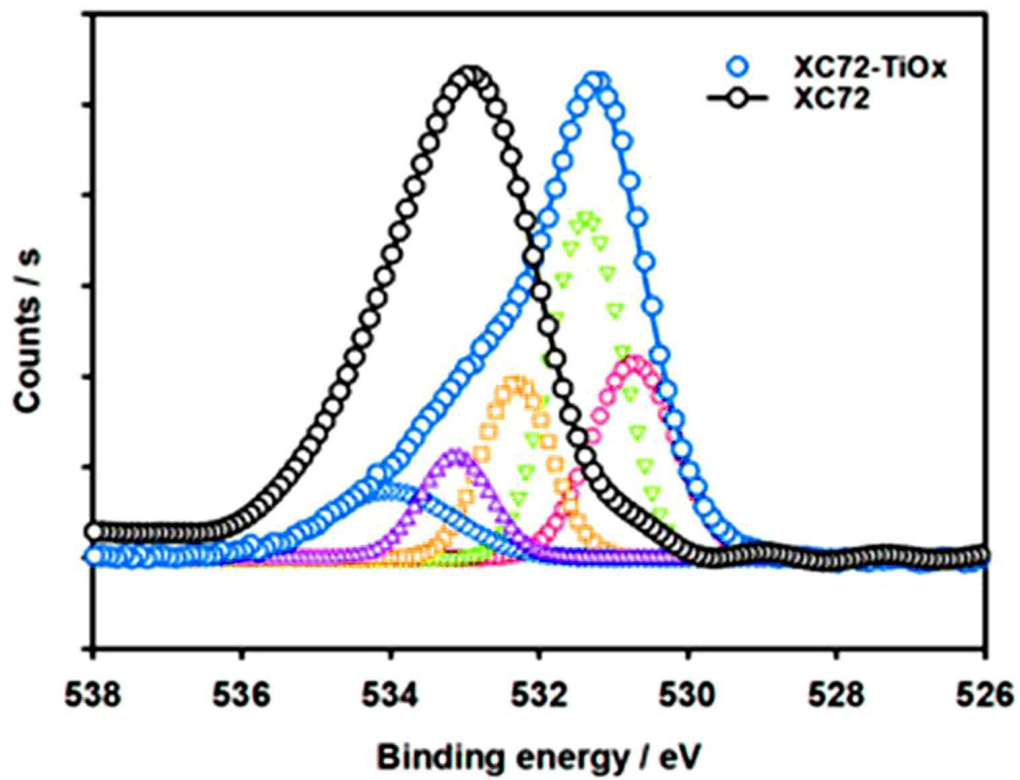
도면3b



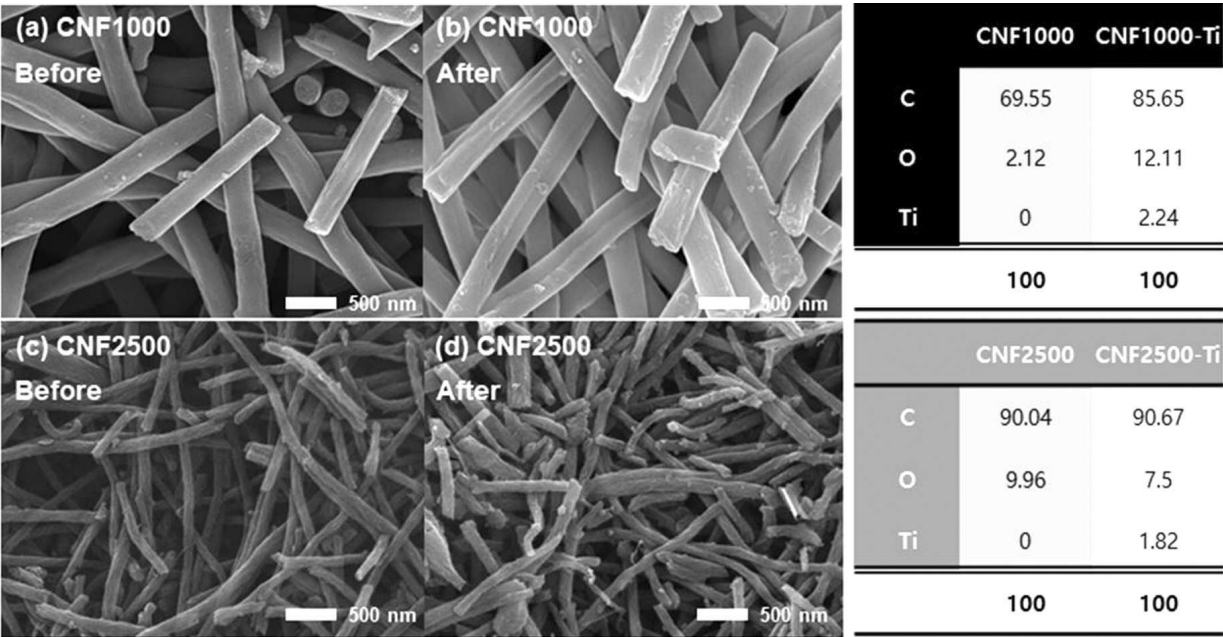
도면3c



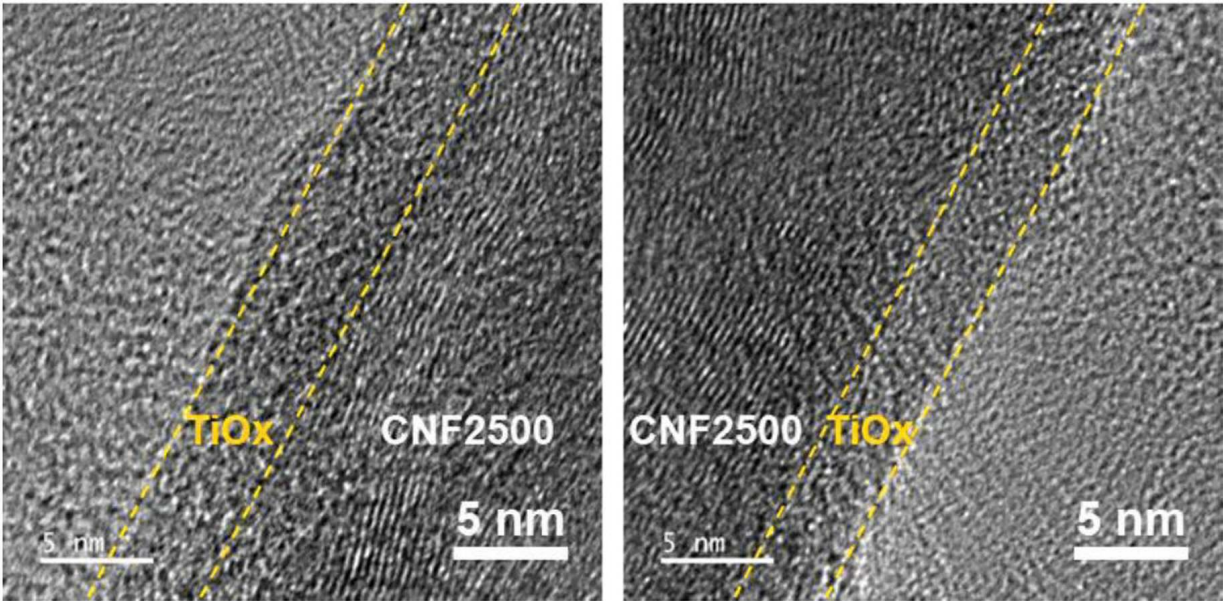
도면3d



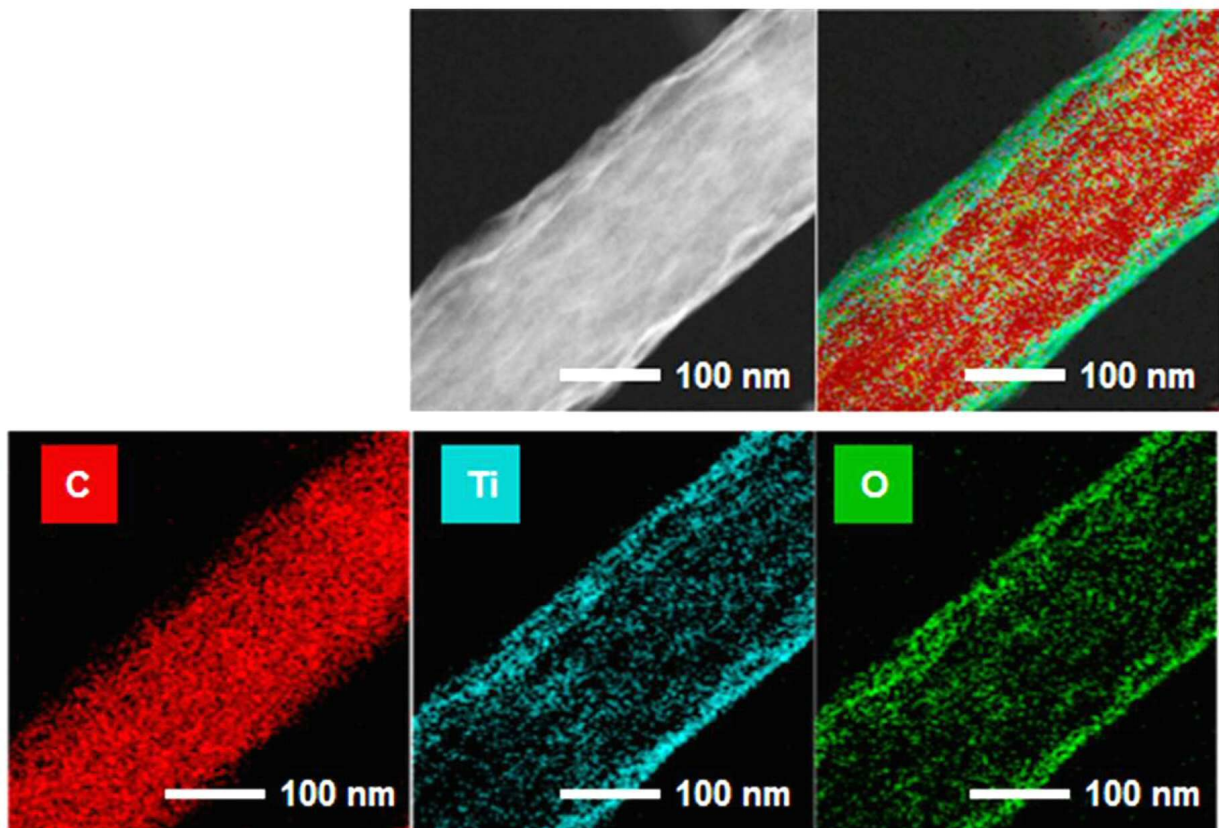
도면4



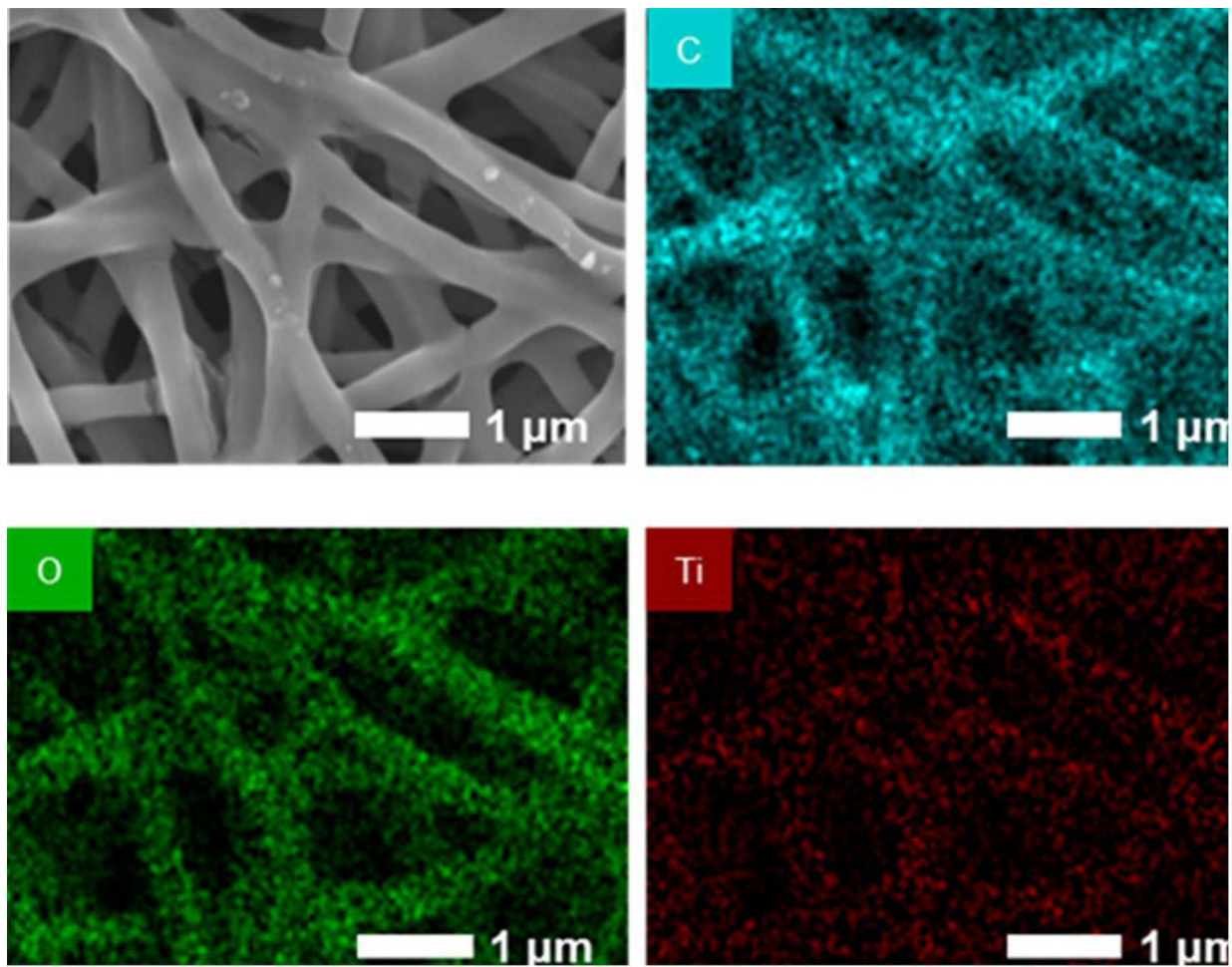
도면5a



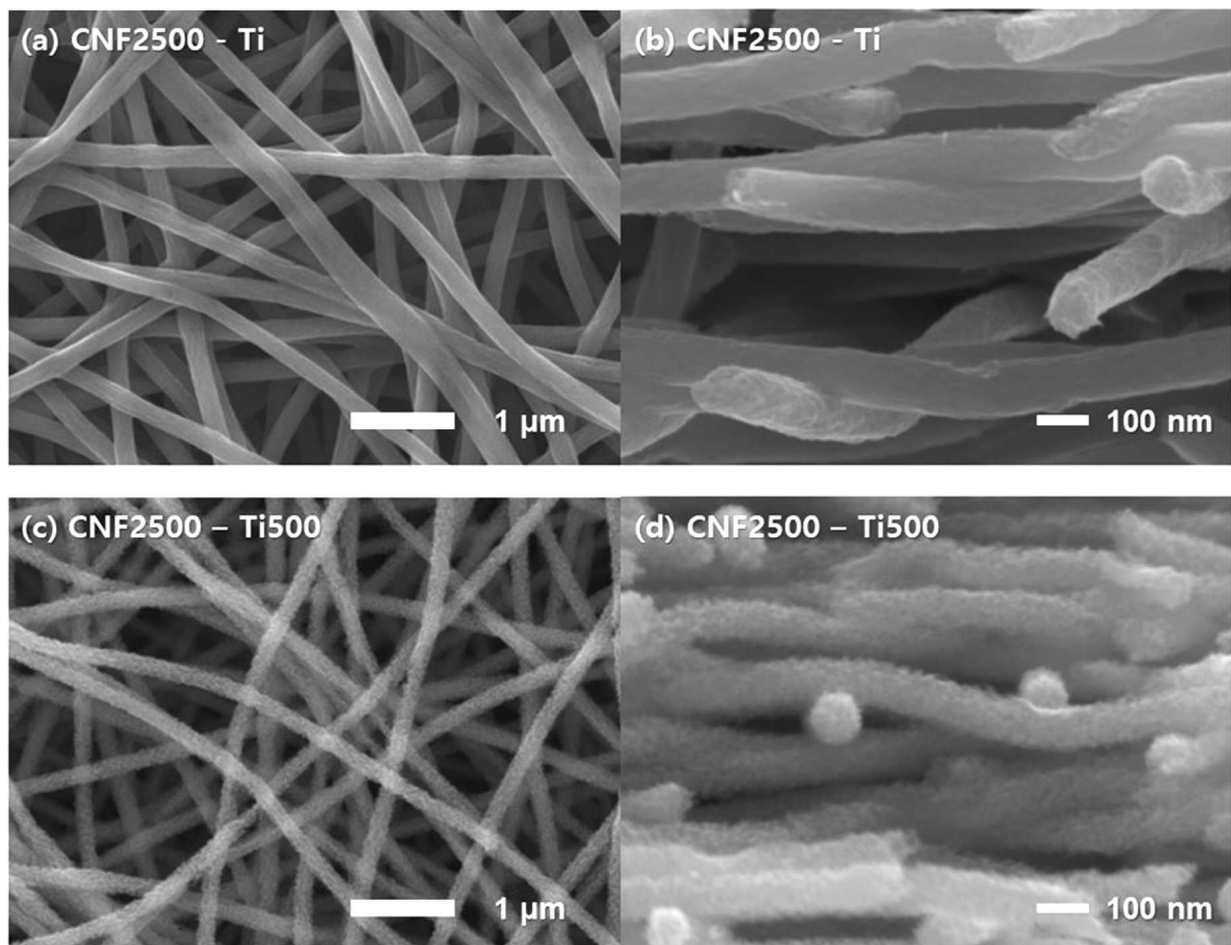
도면5b



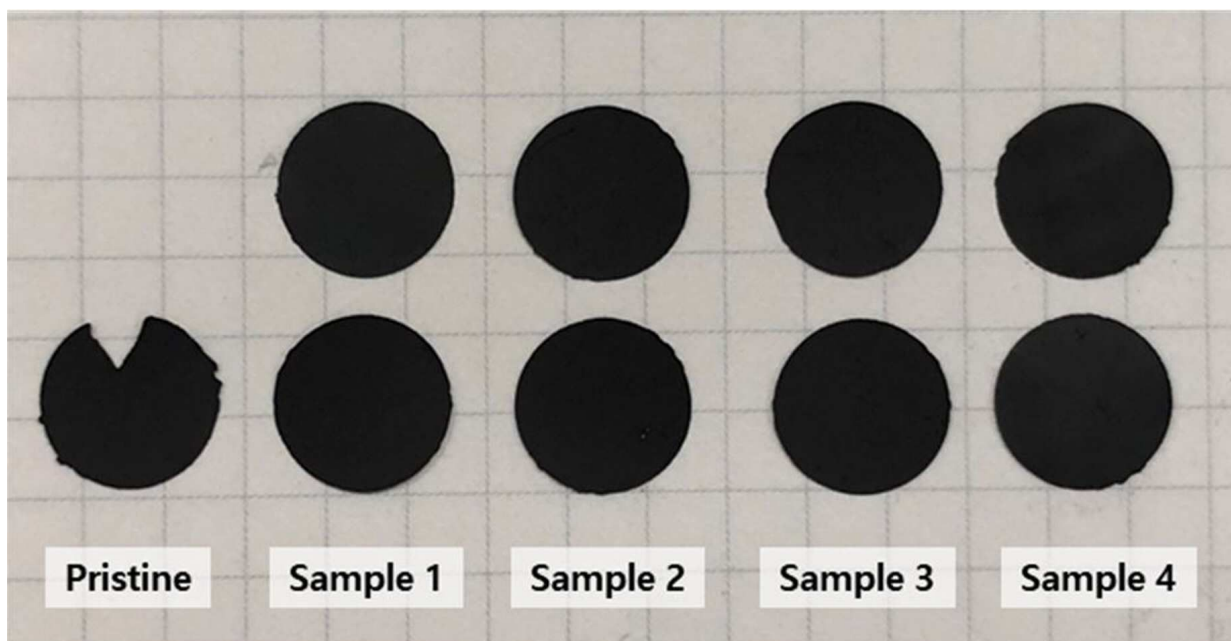
도면5c



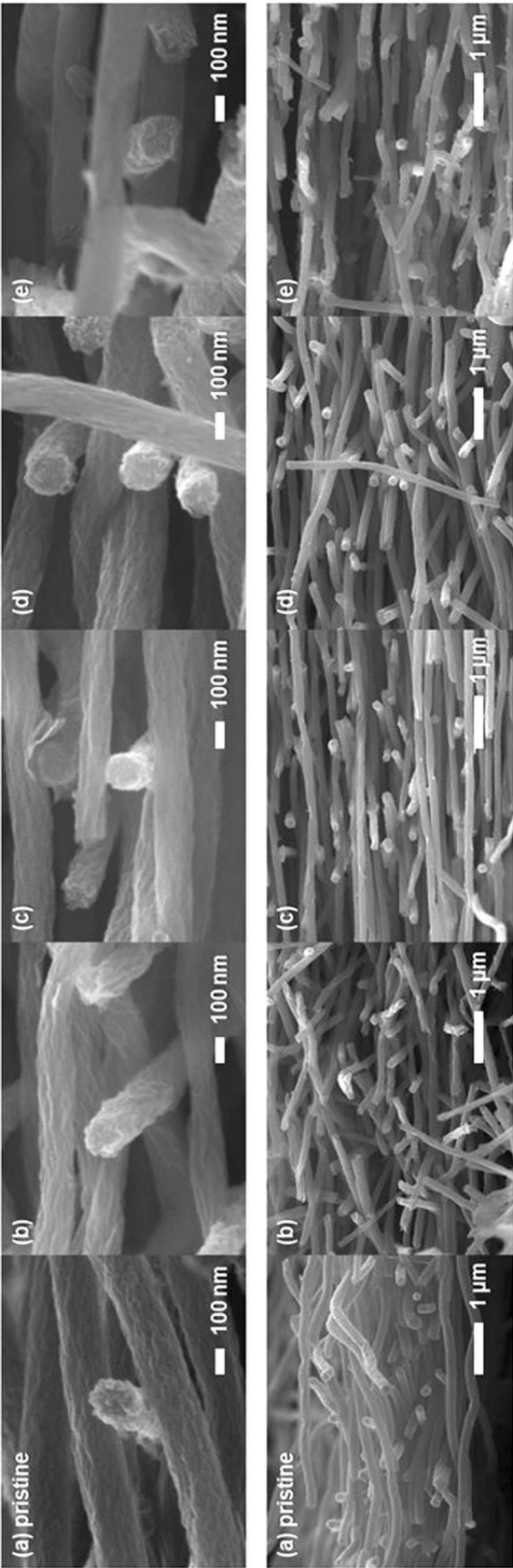
도면6



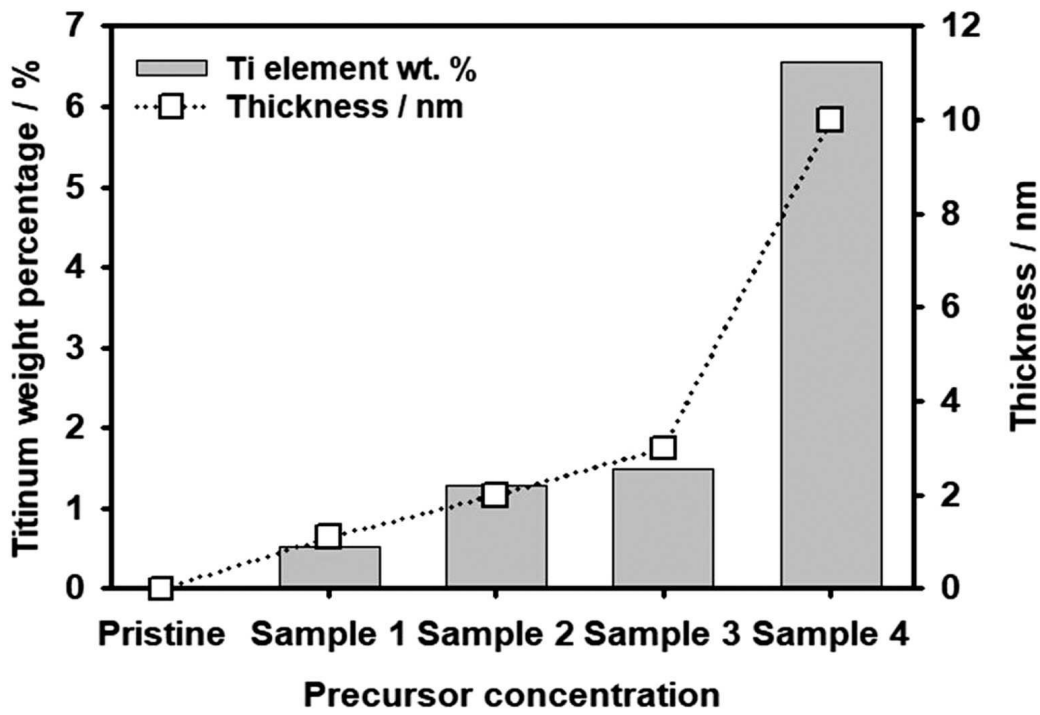
도면7



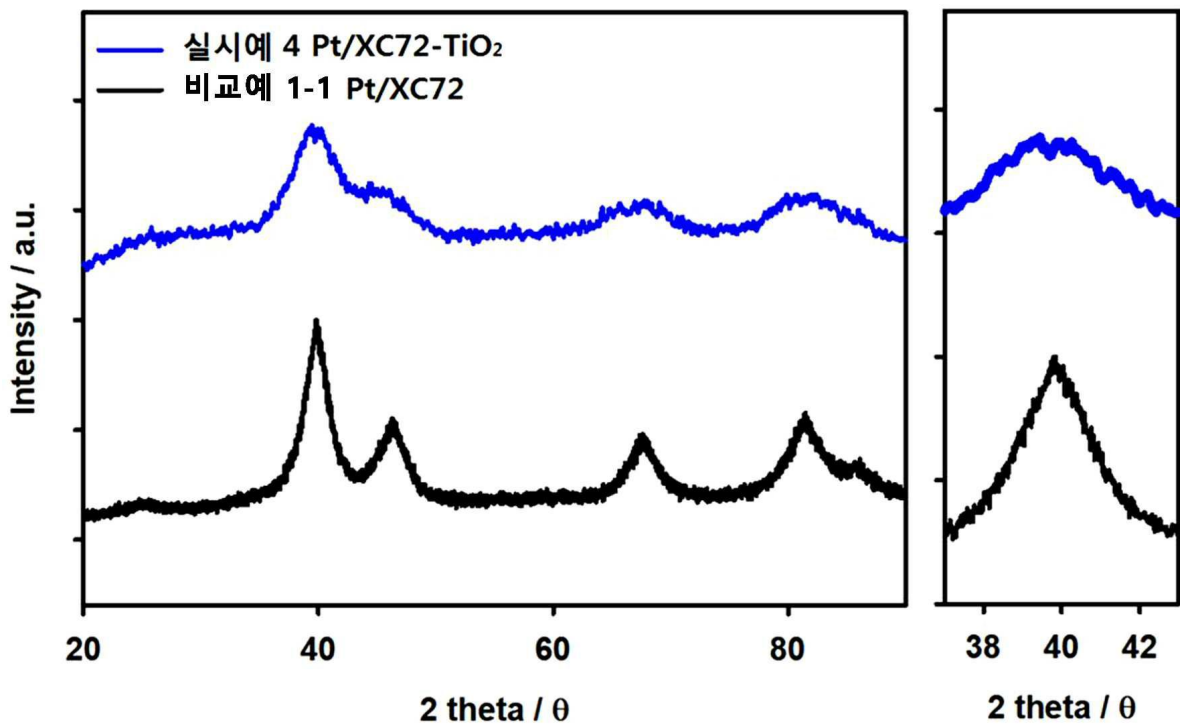
도면8



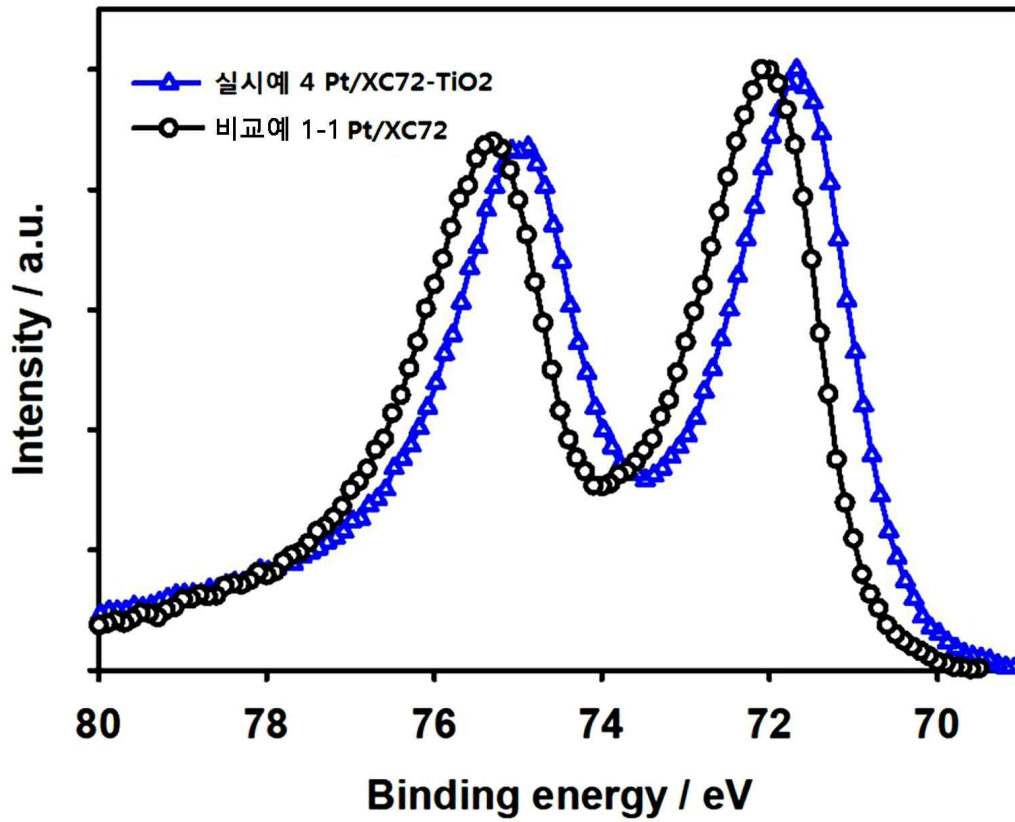
도면9



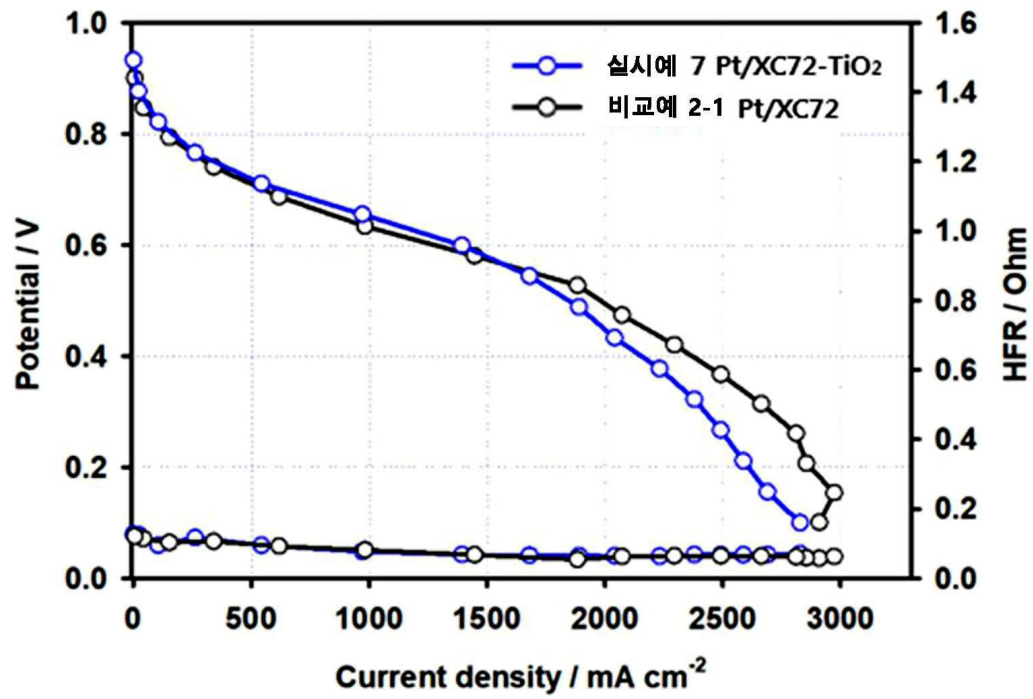
도면10



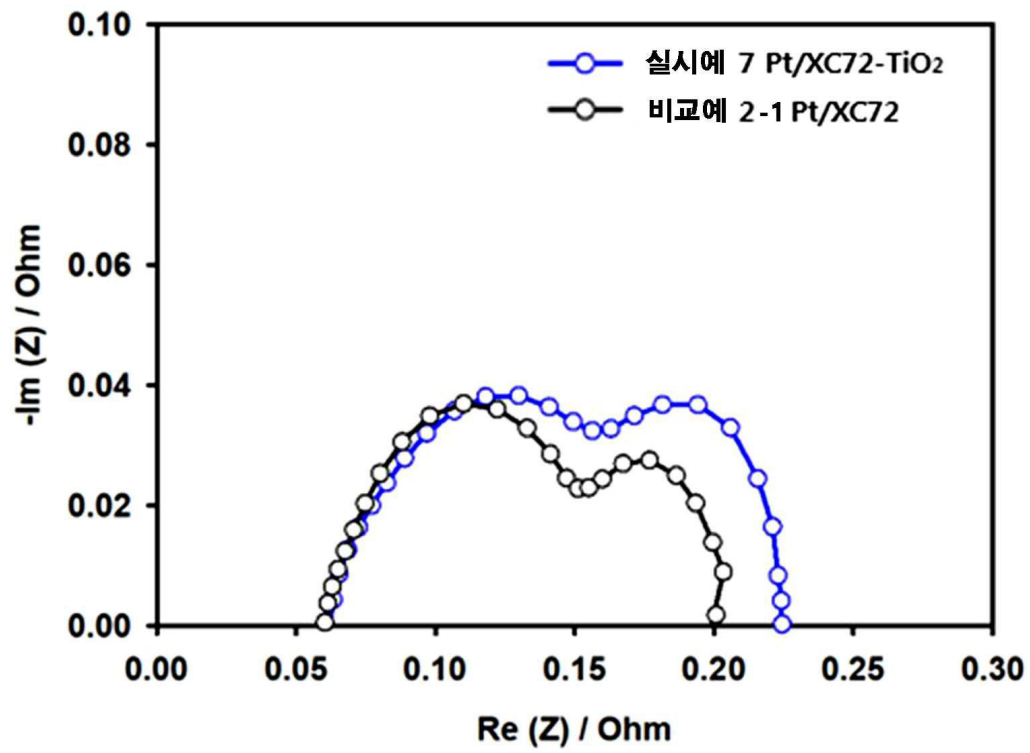
도면11



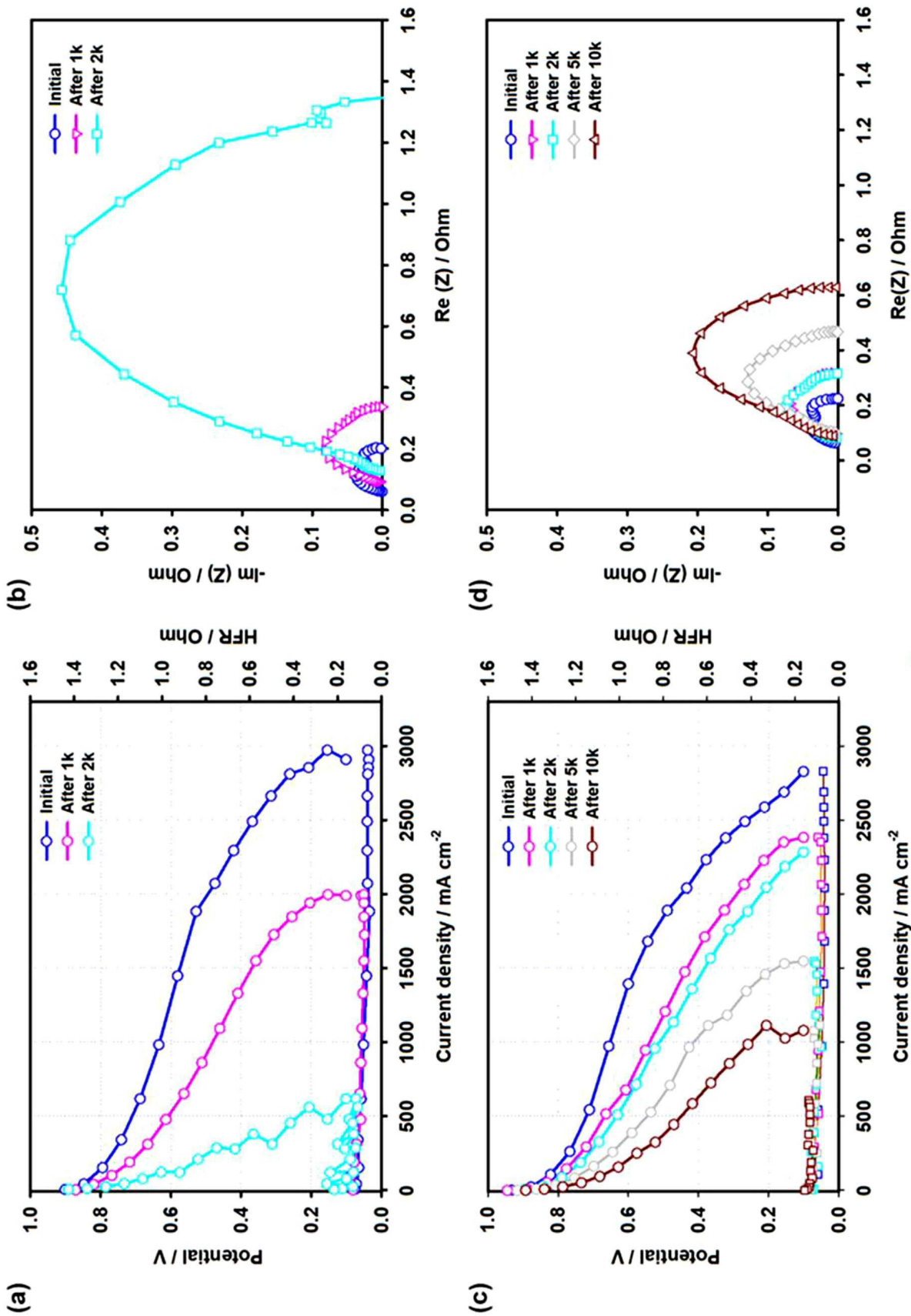
도면12a



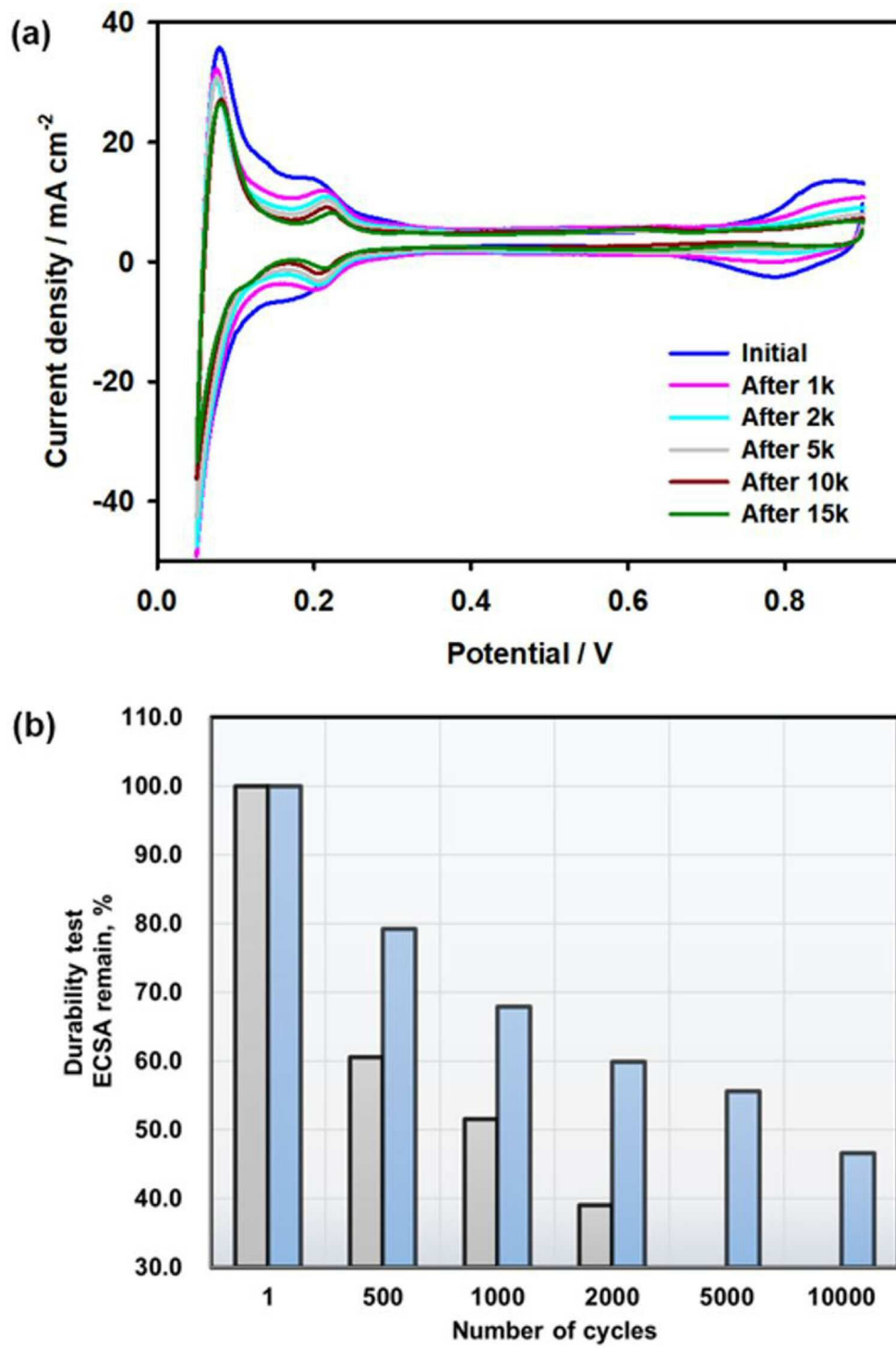
도면12b



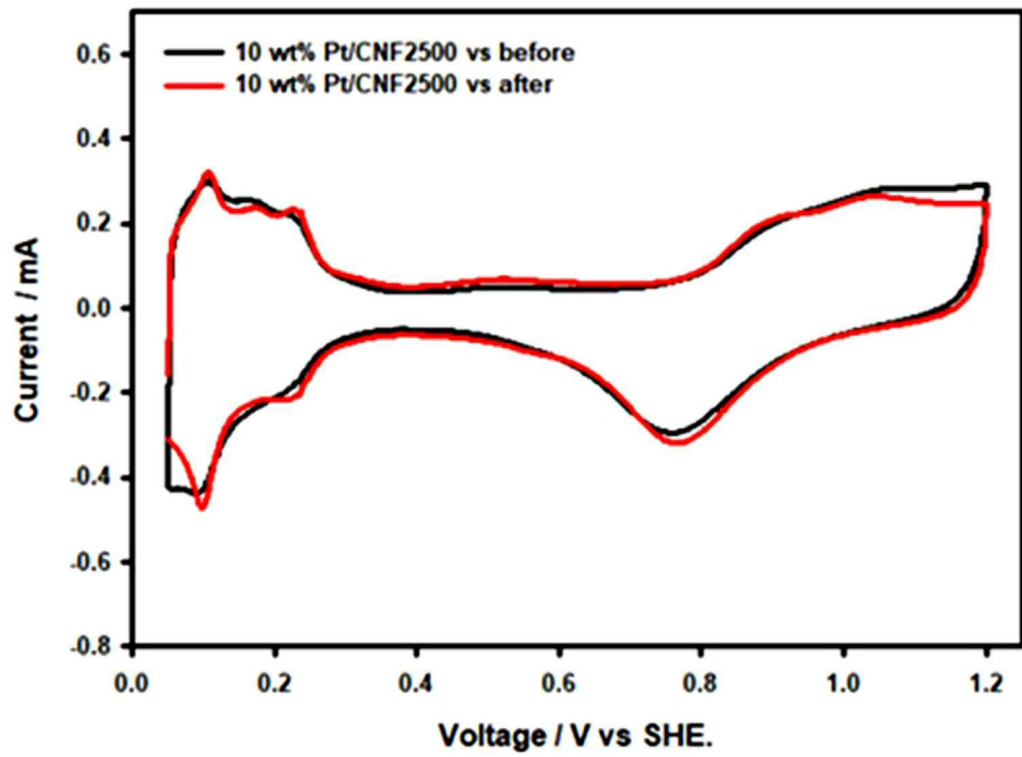
도면13



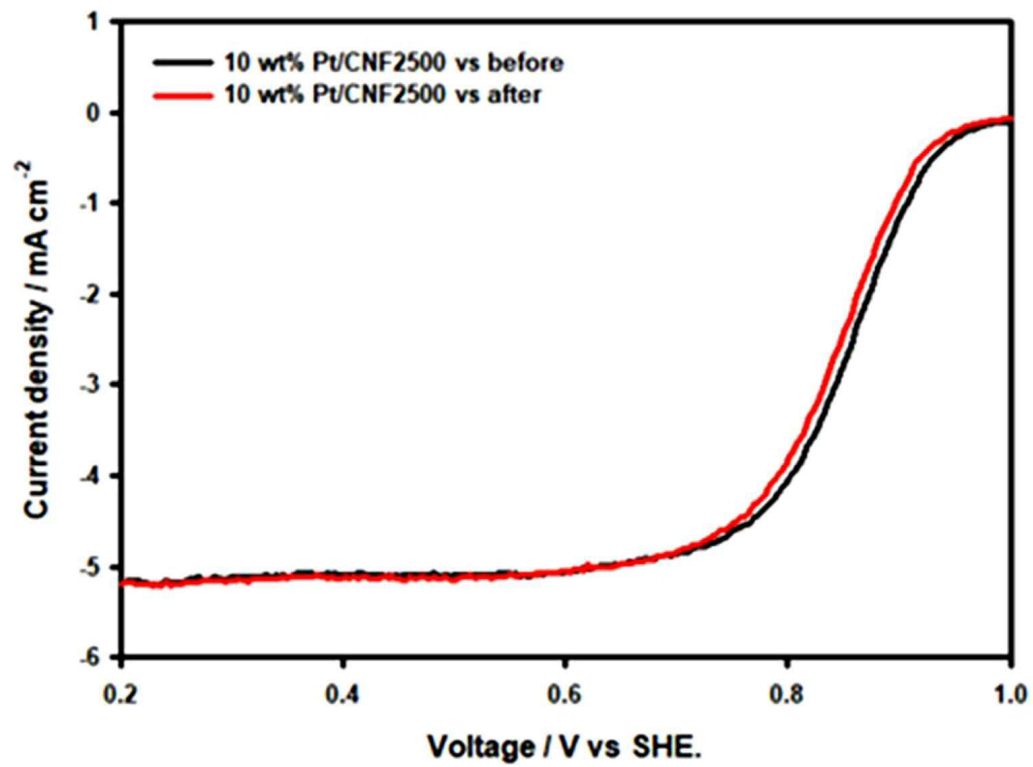
도면14



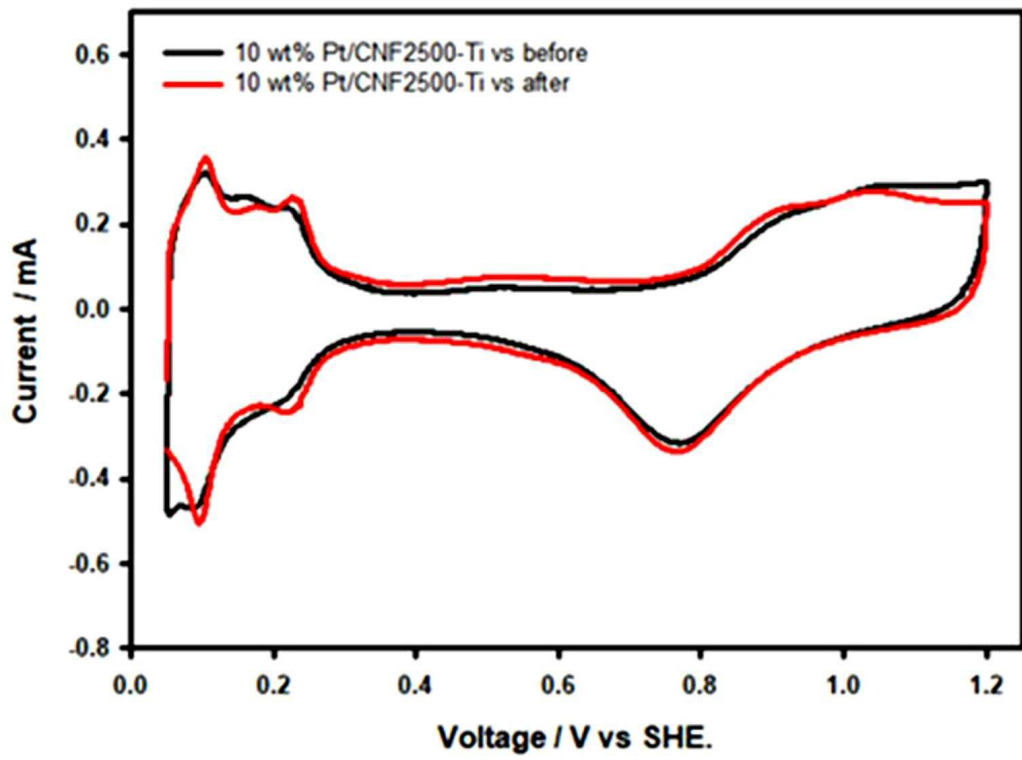
도면15a



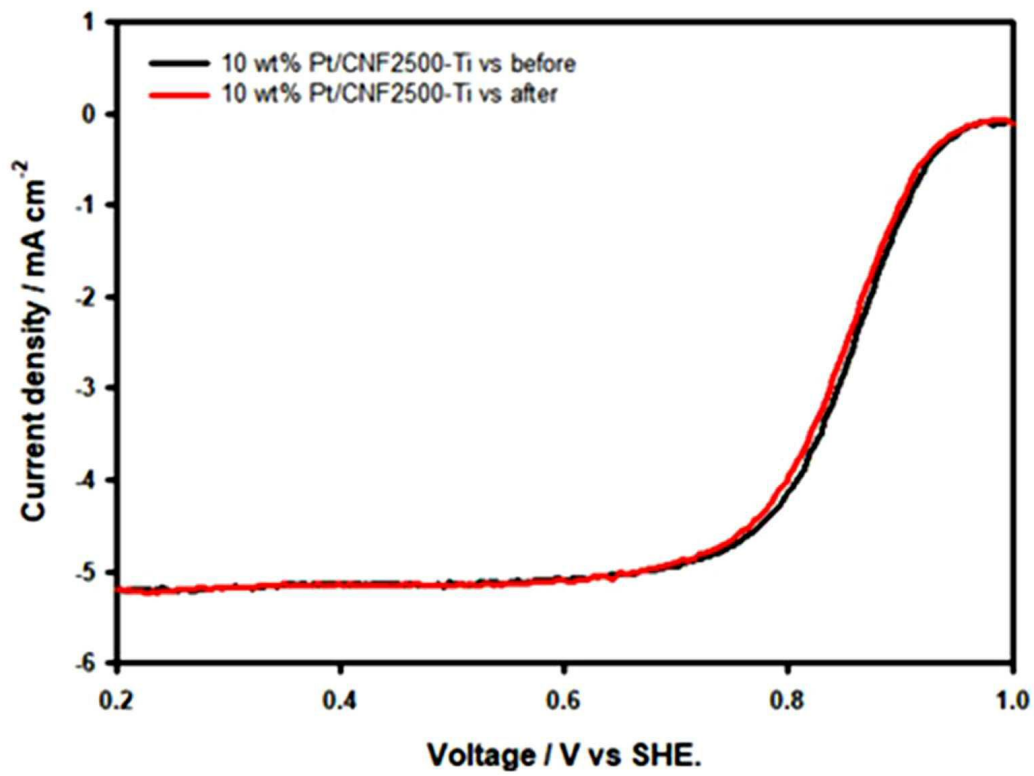
도면15b



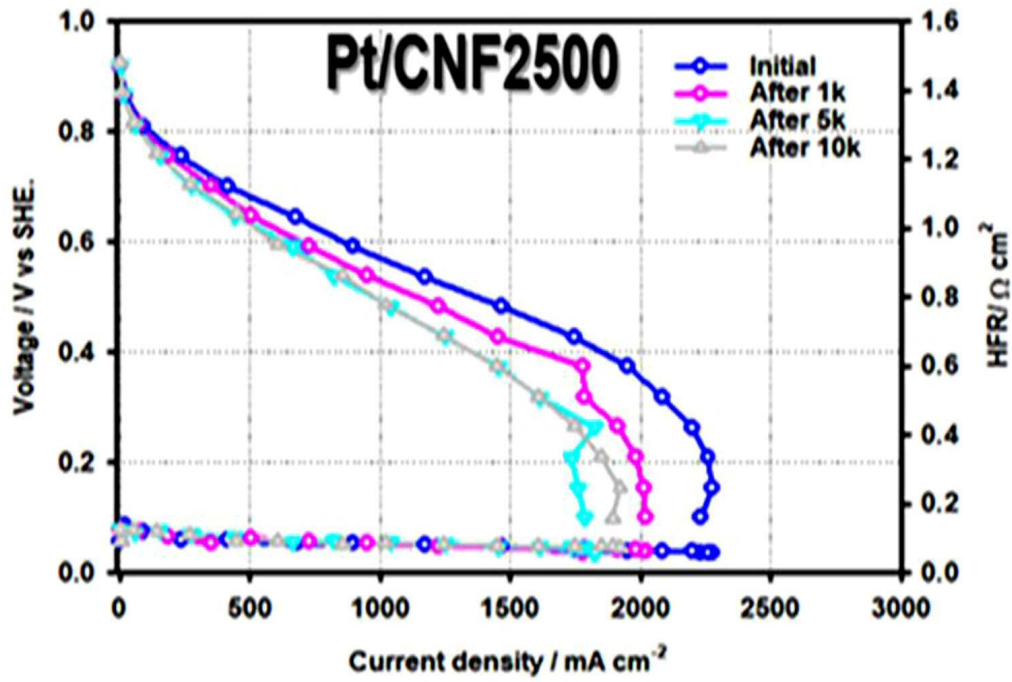
도면16a



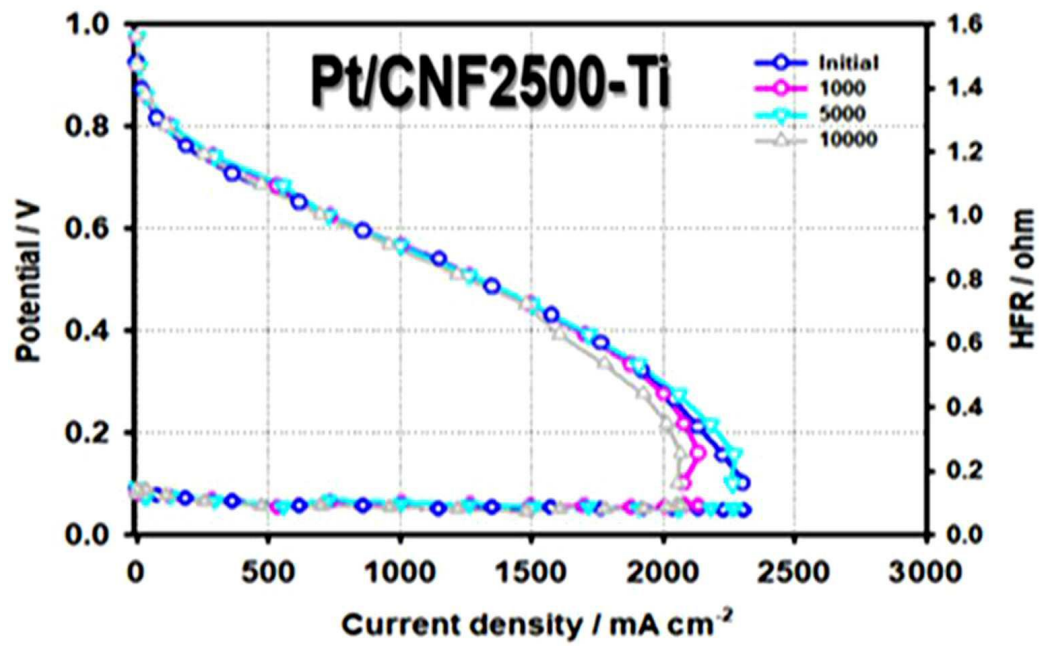
도면16b



도면17a



도면17b



도면17c

