



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월05일
(11) 등록번호 10-2119921
(24) 등록일자 2020년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/48 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0169530

(22) 출원일자 2016년12월13일

심사청구일자 2018년09월11일

(65) 공개번호 10-2018-0068007

(43) 공개일자 2018년06월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR101231006 B1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김원중

서울특별시 송파구 올림픽로 212, 갤러리아팰리스 C동 803호

이주희

서울특별시 도봉구 방학로 193, 신동아1단지아파트 10동 1106호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 20 항

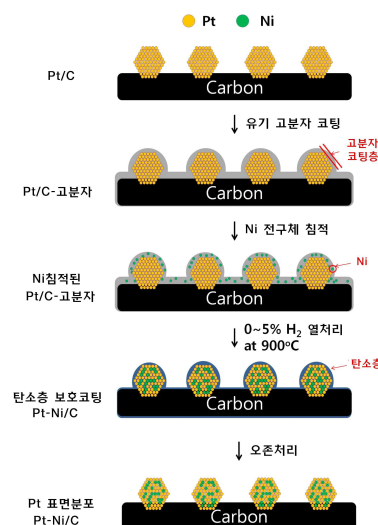
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 탄소층 보호 코팅과 오존을 이용한 백금 합금 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소에 담지된 백금-전이 금속 합금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소 담지 촉매에 탄소층(carbon layer)의 소재가 될 유기고분자를 코팅한 뒤 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 유기고분자를 탄소층으로 변환시켜 탄소층에 의해 열처리 과정에서 야기되는 촉매 입자의 크기 성장을 억제하도록 하였고, 동시에 백금과 함께 담지된 전이 금속이 백금입자 속으로 확산되어 촉매의 표면에 백금 스킨층이 형성된 코어-셸 구조의 촉매를 형성하도록 하였고, 그리고 열처리 후에는 탄소층을 오존 처리를 통해 제거하여 촉매 표면이 전기 화학적 반응을 할 수 있도록 하는 고효율 및 고내구성의 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법에 관한 것이다

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/185 (2013.01)
B01J 23/40 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/48 (2013.01)
B01J 23/70 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/008 (2013.01)
B01J 37/0219 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

(72) 발명자

김준태

경기도 용인시 수지구 성북2로 220, 힐스테이트 3
 차 303동 401호

송유정

경기도 수원시 장안구 덕영대로407번길 63-7, 벽사
 블루밍아파트 102동 1704호

박주안

광주광역시 북구 매곡로 37, 매곡동삼익아파트 10
 3동 1201호

김한성

서울특별시 강남구 도산대로89길 36, 상지리츠빌
 5차 A동 20호

이용희

서울특별시 강서구 우장산로 92, 우장산롯데아파트
 104동 806호

(56) 선행기술조사문헌

KR101597970 B1
 US20090246601 A1
 US20110244363 A1
 US20120135137 A1
 US20150255802 A1

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 담체에 백금(Pt)이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자 물질을 코팅하는 과정;

유기고분자 코팅된 Pt/C 촉매에 전이 금속(M) 전구체를 침착하고 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 제조하는 과정; 및

탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 오존(O₃) 처리하여 탄소층이 제거된 탄소 담지 백금 합금(Pt-M/C) 촉매를 제조하는 과정;

을 포함하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 니켈(Ni) 또는 팔라듐(Pd)인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기고분자는 폴리피롤(PPy), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리도파민(PDA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 담체는 카본블랙 및 결정성 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 결정성 탄소는 카본나노튜브(CNT), 카본나노화이버(CNF), 카본나노코일 및 카본나노케이지(CNC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 담체는 카본나노케이지(CNC) 또는 카본나노튜브(CNT)인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 열처리하는 불활성 기체 하에서 700 °C 내지 1200 °C에서 수행하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 불활성 기체는 수소 함량이 5 부피% 미만인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 불활성 기체는 아르곤인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 11

탄소 담체에 백금(Pt)과 전이 금속(M)이 담지된 Pt-M/C 촉매에 유기고분자 물질을 코팅하는 과정;

유기고분자 코팅된 Pt-M/C 촉매를 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 제조하는 과정; 및

탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 오존(O₃) 처리하여 탄소층이 제거된 탄소 담지 백금 합금(Pt-M/C) 촉매를 제조하는 과정;

을 포함하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 전이 금속(M)은 니켈(Ni) 또는 팔라듐(Pd)인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 유기고분자는 폴리피롤(PPy), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리도파민(PDA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 탄소 담체는 카본블랙 및 결정성 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 결정성 탄소는 카본나노튜브(CNT), 카본나노화이버(CNF), 카본나노코일 및 카본나노케이지(CNC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

상기 탄소 담체는 카본나노케이지(CNC) 또는 카본나노튜브(CNT)인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 열처리하는 불활성 기체 하에서 700 °C 내지 1200 °C에서 수행하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 불활성 기체는 수소 함량이 5 부피% 미만인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 불활성 기체는 아르곤인 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탄소에 담지된 백금-전이 금속 합금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소 담지 촉매에 탄소층(carbon layer)의 소재가 될 유기고분자를 코팅한 뒤 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 유기고분자를 탄소층으로 변환시켜 탄소층에 의해 열처리 과정에서 야기되는 촉매 입자의 크기 성장을 억제하도록 하였고, 동시에 백금과 함께 담지된 전이 금속이 백금입자 속으로 확산되어 촉매의 표면에 백금 스킨층이 형성된

[0001]

코어-셸 구조의 촉매를 형성하도록 하였고, 그리고 열처리 후에는 탄소층을 오존 처리를 통해 제거하여 촉매 표면이 전기화학적 반응을 할 수 있도록 하는 고활성 및 고내구성의 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003]

연료전지의 산소환원 반응용 촉매로 백금(Pt)계의 귀금속이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 백금계 촉매는 가격이 매우 높다는 이유로 연료전지의 상용화가 늦춰지고 있다. 이를 해결하기 위해 백금 합금 촉매 또는 비백금계 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다. 비백금계 촉매의 경우는 아직 활성이 낮아 실제 연료전지에 적용하는데 어려움이 있다. 이에 반해 백금 합금 촉매의 경우 백금 대신 다른 금속이 일정 비율 들어가기 때문에 백금 사용량을 줄여 경제적으로 유리할 뿐만 아니라 합금효과로 인해 촉매의 활성이 증가하는 장점이 있다.

[0004]

연료전지용 백금 합금 촉매로서는 백금(Pt)과 전이 금속(M= Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni)이 합금된 면심입방 구조의 Pt_3M 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 합금 촉매의 제조방법으로는 백금염과 전이 금속염을 동시에 환원시키는 공침법이 일반적이다. 상기 공침법에 의하면 환원전위의 차이로 인해 백금이 먼저 환원되고 전이 금속이 후에 환원되어 전이 금속이 합금표면에 많이 분포하게 된다. 이렇게 되면 연료전지의 산성분위기에서 전이 금속이 용출되어 나와 연료전지의 성능을 감소시키는 문제를 발생시킨다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 백금 스킨층을 가지는 코어-셸(core-shell) 구조의 백금 합금을 제조하려는 노력이 진행되었다. 일반적인 코어-셸(core-shell) 구조의 제조 방식은 700 ~ 1200 °C에서 고온 열처리를 통해 백금과 전이 금속의 고체확산 차이를 이용하는 것이다. 하지만 고온 열처리 과정에서 촉매입자의 뭉침 현상이 심화되어 입자가 성장하고 그로 인해 촉매의 유효표면적이 감소하여 전체 촉매활성이 감소하게 된다.

[0005]

이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 다양한 코어-셸 형태의 백금 합금 촉매를 제조하는 연구들이 진행되고 있다. Adzic 연구팀에서는 UPD(under potential deposition) 방법을 이용하여 코어-셸 구조의 백금 단층(monolayer) 합금 촉매를 제조하였다. Strasser 연구팀에서는 전기화학적 방법에 의한 탈성분 부식반응(dealloying)을 이용하여 표면의 전이 금속을 제거시킨 코어-셸 구조의 백금 합금 촉매를 제조하였다. Strasser 연구팀에서는 전이 금속 코어(core)를 제조한 뒤 백금 셸(shell)을 증착하는 방법으로 합금 촉매를 제조하였다. 이러한 방법들로 코어-셸 형태의 합금 촉매 제조가 가능하지만 모두 전기화학적 방식으로 각 입자의 전압을 조절해 줘야 하기 때문에 대량생산이 용이하지 않다.

[0006]

이러한 문제를 해결하기 위해 김한성 교수 연구진에서는 폴리피롤(PPy), 폴리도파민(PDA)을 캐핑 물질로 도입하여 고온 열처리 과정에서 백금 합금 촉매의 성장을 억제하는 기술을 개발하였다. [대한민국 등록특허 10-1231006호 및 10-1597970호]. 상기 특허에 개시된 기술에 의하면, 탄소담지 백금촉매에 고분자 보호코팅을 형성하고, 이 보호코팅에 전이 금속을 함침시킨 후 열처리를 진행하게 되면 고분자 보호코팅이 열분해가 진행되면서 고분자 보호코팅에 있던 전이 금속이 백금입자로 확산해 들어가 코어-셸 구조를 형성하게 된다. 이 과정에 있어 고분자 보호코팅은 백금입자의 뭉침 현상으로 인한 입자성장을 억제하는 역할을 하게 된다. 하지만 고온 열처리가 진행됨에 따라 고분자 보호코팅은 점점 제거되기 때문에 뭉침 현상 억제력이 낮아지게 되고, 입자성장이 충분히 억제되지 못한 경우 입자간의 크기가 불균형해지는 문제가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-1231006호 "전도성 고분자 보호코팅을 이용한 합금 촉매의 제조방법"

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 10-1597970호 "폴리도파민 보호 코팅을 이용한 합금촉매의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 합금촉매"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 연료전지용 백금 합금 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 구체적으로, 본 발명의 목적은 고온 열처리에 의해 분해되지 않는 탄소층(carbon layer)을 탄소 담지 촉매 표면에 보호 코팅하여 촉매 입자 크기의 성장을 효과적으로 억제함과 동시에 고온 열처리 중에 백금 입자가 촉매 표면에 고밀도로 분산된 백금 스킨층을 형성하여 촉매가 코어-셸 구조를 이루도록 하고, 그리고 촉매 입자 크기에 전혀 영향을 미치지 아니하는 오존 처리를 통해 보호 코팅된 상기 탄소층을 제거하는 일련의 백금 합금 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기한 과제 해결을 위하여, 본 발명은
- [0011] 탄소 담체에 백금(Pt)이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자 물질을 코팅하는 과정;
- [0012] 유기고분자 코팅된 Pt/C 촉매에 전이 금속(M) 전구체를 침착하고 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 제조하는 과정; 및
- [0013] 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 오존(O₃) 처리하여 탄소층이 제거된 탄소 담지 백금 합금(Pt-M/C) 촉매를 제조하는 과정;
- [0014] 을 포함하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은
- [0016] 탄소 담체에 백금(Pt)과 전이 금속(M)이 담지된 Pt-M/C 촉매에 유기고분자 물질을 코팅하는 과정;
- [0017] 유기고분자 코팅된 Pt-M/C 촉매를 수소 결핍된 분위기에서 열처리하여 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 제조하는 과정; 및
- [0018] 탄소층(carbon layer)으로 코팅된 Pt-M/C 촉매를 오존(O₃) 처리하여 탄소층이 제거된 탄소 담지 백금 합금(Pt-M/C) 촉매를 제조하는 과정;
- [0019] 을 포함하는 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의하면, 열처리 과정에서 촉매 표면에 코팅된 유기고분자가 탄화되어 탄소층(carbon layer)으로 변환되고, 상기 탄소층은 열처리 과정 중에 생성되는 입자의 크기 성장을 억제하여, 입자 크기가 작아지면서도 합금도가 높은 탄소 담지 백금 합금 촉매를 제조한다.
- [0021] 종래 방법에서도 유기고분자를 촉매 표면에 코팅하여 열처리 과정에서 생성된 입자 크기를 제어하는 것을 검토한 적은 있다. 하지만, 종래 방법에서는 수소 환원분위기하에서 고온 열처리를 실시하므로, 열처리 중에 유기고분자가 분해되어 제거되어 목적하는 입자 크기 성장을 충분히 억제하는 효과를 얻을 수 없었다. 그러나, 본 발명에서는 수소가 없거나 또는 수소 함량이 극히 제한된 불활성 기체 분위기에서 열처리를 실시하므로, 열처리 중에 유기고분자가 탄화되어 촉매 표면에 탄소층(carbon layer)을 형성하기 때문에 고온 열처리가 진행되는 구간 동안 입자 크기 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 본 발명의 열처리 과정 중에 형성된 탄소층은 900 ℃의 고온 열처리에서도 제거되지 않으므로, 종래의 폴리피롤(PPy)이나 폴리도파민(PDA)이 수소 분위기하에서의 열처리 중에 분해되는 것과는 분명하게 차이가 있다.
- [0022] 또한, 본 발명에 의하면 탄소 담체에 침착된 전이 금속은 열처리 중에 백금입자 속으로 확산되어 들어가고, 백금입자가 촉매의 겉 표면으로 노출되어 백금 합금 촉매의 표면에는 백금 입자가 고밀도로 분산된 백금 스킨층을 형성하게 된다.

- [0023] 일반적으로 연료전지는 산성 분위기에서 작동되기 때문에 합금 촉매 내의 전이 금속이 쉽게 용출되고, 용출된 전이 금속은 막으로 들어가 막저항을 증가시켜 연료전지의 성능 저하의 원인이 되고 있다. 그러나 본 발명의 백금 합금 촉매는 표면에 백금 스킨층이 형성되어 있으므로 전이 금속의 용출이 억제되어 연료전지의 성능 감소 문제를 해소하게 된다.
- [0024] 또한, 본 발명에 의하면 열처리 중에 형성된 탄소층(carbon layer)은 오존 처리를 통해 제거하는데, 상기 오존 처리는 촉매 입자 크기에 영향을 미치지 않으면서 백금 입자가 촉매 표면에 고밀도로 분산된 백금 스킨층을 형성하게 한다.
- [0025] 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조된 탄소 담지 백금 합금 촉매는 전기화학적 전압을 조절하는 과정을 포함하고 있지 않으며 각 개별 백금입자가 아닌 탄소담지백금을 단위로 코팅을 진행하여 열처리를 하기 때문에 대량생산에 용이한 방식이므로 연료전지용 전극 등으로 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 전구체 침착 후에 열처리 과정에서 형성된 탄소층(carbon layer)을 보호 코팅으로 사용하고, 이러한 탄소층을 오존으로 제거하여 탄소 담지 백금 합금 촉매를 제조하는 과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 폴리피롤(PPy) 고분자가 코팅된 탄소 담지 백금 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지한 후에 열처리 과정을 수행 시에, 아르곤 대비 수소 함량을 0, 5, 10, 20 부피%로 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다.
- 도 3은 폴리피롤(PPy) 고분자가 코팅된 탄소 담지 백금 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지한 후에 열처리 과정을 수행 시에, 아르곤 대비 수소 함량을 0, 5, 10, 20 부피%로 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 표면 상태를 확인하기 위한 TEM 이미지(x 5만)이다.
- 도 4는 폴리피롤(PPy) 고분자가 코팅된 탄소 담지 백금 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지한 후에 열처리 과정을 수행 시에, 아르곤 대비 수소 함량을 0, 5, 10, 20 부피%로 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 표면 상태를 확인하기 위한 TEM 이미지(x 40만)이다.
- 도 5는 폴리피롤(PPy) 고분자가 코팅된 탄소 담지 백금 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지한 후에 열처리 과정을 수행 시에, 아르곤 대비 수소 함량을 0, 5, 10, 20 부피%로 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 RRDE CV 그래프이다.
- 도 6은 폴리피롤(PPy) 고분자가 코팅된 탄소 담지 백금 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지한 후에 열처리 과정을 수행 시에, 아르곤 대비 수소 함량을 0, 5, 10, 20 부피%로 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 RRDE LSV 그래프이다.
- 도 7은 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 XRD 패턴이다.
- 도 8은 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 RRDE CV 그래프이다.
- 도 9는 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 RRDE LSV 그래프이다.
- 도 10은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴이다.
- 도 11은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 TEM 이미지이다.
- 도 12는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 산소 성능 평가 비교 그래프이다.
- 도 13은 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴 이미지이다.
- 도 14는 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매 HR-TEM 이미지(x 10만)이다.
- 도 15는 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 공기 성능 평가 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 탄소 담체에 백금과 전이 금속이 담지된 백금 합금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 제조방법은 도 1의 모식도에 나타난 바와 같이, 유기고분자가 코팅된 촉매를 수소 결핍된 분위기에서 열처리하는 과정을 수행하여 탄소층(carbon layer)으로 보호 코팅된 촉매를 제조하는 과정과, 상기 탄소층(carbon layer)을 오존 처리하여 제거하는 과정을 포함하고 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 탄소 담지 백금 합금 촉매의 제조방법은 크게 2가지로 나눌 수 있다.
- [0030] 첫 번째 방법은 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자를 코팅하고 전이 금속 전구체를 침착한 후에 열처리 및 오존 처리하는 방법이다. 두 번째 방법은 탄소 담체에 백금과 전이 금속(M)이 담지된 Pt-M/C 촉매에 유기고분자를 코팅하고 열처리 및 오존 처리하는 방법이다.
- [0031] 일반적으로 자주 사용하는 백금 합금 촉매의 제조방법 중 하나는 전구체 침착법이다. 전구체 침착법은 탄소 담체에 백금을 먼저 담지한 뒤 원하는 합금 원소의 전구체와 섞어 준 뒤 고온 열처리를 진행하여 합금 촉매를 제조하는 방법이다. 본 발명의 제조방법 역시 전구체 침착법에 의해 백금 합금 촉매를 제조하고 있다. 다만, 본 발명에서는 탄소 담체에 백금 또는 백금과 전이 금속이 담지된 촉매를 유기고분자로 코팅하고, 수소 결핍 불활성 기체 분위기에서 고온 열처리하여 유기고분자를 탄소층으로 전환하는 과정과, 상기 탄소층을 오존 처리에 의해 제거하는 과정을 포함하고 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 백금 합금 촉매 제조에 사용되는 전이 금속(M)은 주기율표 상의 전이 금속 원소이며, 구체적으로는 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 루테튬(Ru), 코발트(Co) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 포함될 수 있다. 상기 전이 금속(M)은 염(salts) 형태로 사용되는데, 상기 염은 질산염, 황산염, 아세트산염, 염화물 및 산화물 중에서 선택될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 백금 합금 촉매 제조에 사용되는 유기고분자는 탄소원자가 주성분으로 포함된 고분자로서, 불활성 기체 분위기에서 고온 열처리하였을 때 탄화될 수 있는 물질이라면 어느 것을 사용하여도 좋다. 상기 유기고분자는 구체적으로 폴리피롤(PPy), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리도파민(PDA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 포함될 수 있으며, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.
- [0034] 본 발명에 따른 백금 합금 촉매 제조에 사용되는 담체는 금속을 담지할 수 있는 지지체로 사용되는 통상의 탄소 담체이다. 상기 탄소 담체는 카본블랙 및 결정성 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 결정성 탄소는 구체적으로 카본나노튜브(CNT), 카본나노화이버(CNF), 카본나노코일 및 카본나노케이지(CNC)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명은 탄소 담체의 선택에 특별한 제한을 두지 않는다.
- [0035] 본 발명에서는 백금과 전이 금속이 담지된 Pt-M/C 촉매를 열처리하여, 백금 합금 촉매를 제조함과 동시에 유기고분자가 탄화되어 촉매 표면을 탄소층으로 코팅한다. 상기 열처리는 700 °C 내지 1200 °C에서 그리고 수소 결핍된 불활성 기체 하에서 수행한다. 종기로는 불활성 기체 분위기에서 수행하는 것이며, 불활성 기체 중에 포함될 수 있는 수소의 함량은 5 부피% 미만으로 제한한다. 수소의 함량이 풍부하게 되면 고온 열처리 과정 중에 유기고분자가 분해 제거되어, 촉매 표면에 목적하는 탄소층을 형성할 수 없기 때문이다. 따라서 열처리 과정에서 수소의 함량은 극히 제한하는 것이 좋다.
- [0036] 본 발명에서는 탄화층을 오존 처리를 통해 제거하여, 촉매 표면에 백금이 고밀도로 분산된 고효율 백금 합금 촉매를 제조한다. 상기 오존 처리는 촉매에 오존 가스(O₃)를 흘려주는 과정으로 이루어지며, 상기 오존 처리를 통해 결정화도가 낮은탄화된 탄소층(carbon layer)은 쉽게 제거된다. 하지만 결정성 카본으로 이루어진 카본 담체는 쉽게 제거되지 않는다.
- [0037] 본 발명에서는 오존 처리를 통해 탄소층이 제거된 백금 합금 촉매는 불순물을 제거하기 위해 산 용액을 사용하여 환류한다. 상기 산 용액은 1 ~ 10M 농도의 황산, 염산 등의 용액을 사용할 수 있다. 환류가 끝난 뒤 충분히 세척하고 건조시켜 목적하는 백금 합금 촉매를 회수한다.
- [0038] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예 및 실험예를 통해 보다 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] [실시예]

[0040] 실시예 1: 백금, 니켈 담지된 합금 촉매의 제조

[0041] 1-파이렌 카르복시산(Pyrene Carboxylic acid, 1-PCA) 50 mg와 탄소나노케이지(CNC) 100 mg을 20 mL의 에탄올에 분산시킨 뒤 2시간 동안 교반하였다. 교반 후에는 감압 여과 장치를 사용하여 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소를 회수하였다. 이 단계는 1-PCA와 결정성 탄소 사이에 $\pi-\pi$ 상호작용에 의해 결정성 탄소의 표면을 친수성으로 바꾸어 백금 담지가 용이하도록 하기 위한 것이다.

[0042] 에틸렌 글리콜 25 mL에 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소를 110 mg 넣고 10여 분간 교반하였다. 교반이 끝난 용액에 $PtCl_4$ 를 넣고 15분 간 교반하였다. 교반이 끝난 뒤 pH를 조절하여 백금 입자 크기를 낮추기 위해 수산화나트륨(NaOH)를 75 mg 넣고 15분 교반하였다. 수산화나트륨이 용해된 후에는 마이크로파(Microwave)를 이용하여 160 °C에서 10분간 환류시켰다. 이때 백금 이온들이 환원되어 결정성 탄소 표면에 흡착하게 된다. 백금 담지율을 높이기 위해 환류를 마친 후에는 상온에서 12시간 교반해 준 뒤 pH를 2까지 낮추고 다시 24시간 교반해주었다. 교반이 끝난 후에는 반응용액을 감압 여과 장치를 사용하여 필터링하여 고체를 회수하고, 초순수를 이용하여 3회 씻어주고 160 °C에서 건조시켜 불순물을 제거하여 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 얻었다.

[0043] 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 탄소층 코팅하기 위해 먼저 유기 고분자로 코팅하였으며, 상기 유기 고분자로는 폴리피롤을 사용하였다. 구체적으로 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매 175 mg을 에탄올 20 mL에 넣고 교반한 다음, 피롤(pyrrole) 모노머를 50 mg 넣고 4 °C 조건에서 1시간 교반하였다. 교반 후에는 산화제로 사용되는 과황산암모늄(Ammonium persulfate) 228 mg을 100 mL의 물에 녹여 수용액을 만들고, 과황산암모늄 수용액 6.5 mL를 반응기에 넣고 4 °C에서 12시간 교반하였다. 이 단계에서 피롤 모노머가 폴리피롤(PPy)로 중합된다. 중합이 끝난 후에는 감압 여과 장치로 고체를 회수하고 물과 에탄올을 사용하여 충분히 씻어 주었다. 그리고 고체를 40 °C 진공오븐에서 12시간 건조하였다. 이때 회수된 고체는 폴리피롤이 코팅된 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매이다.

[0044] 20 mL의 초순수에 질산니켈 육수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 64 mg과 에틸렌디아민 66.6 mg을 넣어 교반시킨 뒤, 상기에서 제조된 폴리피롤 코팅된 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 넣고 80 °C 조건에서 3시간 환류시켰다. 환류가 끝난 뒤 감압 증발기를 이용하여 초순수를 증발시켜 전이 금속이 담지된 폴리피롤 코팅 탄소 담지 백금(Pt-Ni/C) 촉매를 회수하였다.

[0045] 상기에서 제조된 전이 금속 담지된 폴리피롤 코팅 탄소 담지 백금(Pt-Ni/C) 촉매를 퍼니스(furnace)에 넣고 900 °C 및 아르곤 95 부피%, 수소 5 부피% 분위기에서 1시간 동안 열처리하였다. 이때에 수소량은 탄소층이 모두 제거되지 않는 범위에서 사용 가능하다. 열처리가 끝난 후에는, 오존 가스(O_3)를 25 °C에서 7분간 흘려주어 탄소층을 제거하였다. 이때에 오존 온도는 180 °C 이하의 범위에서 사용 가능하다. 오존 처리가 끝난 후에는 불순물을 제거하기 위해 0.5M 황산 80 °C 조건에서 3시간 동안 환류하였다. 환류가 끝난 뒤 충분히 세척하고 건조시켜 목적하는 백금 합금 촉매를 회수하였다.

[0046] 실시예 2: 백금, 니켈 담지된 합금 촉매의 제조

[0047] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 결정성 탄소로서 탄소나노케이지(CNC) 대신에 탄소나노튜브(CNT)를 담체로 이용하여 백금 합금 촉매를 제조하였다.

[0048] 비교예 1: 백금, 니켈 담지된 합금 촉매의 제조

[0049] 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 폴리피롤 고분자로 코팅하는 과정을 생략하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매에 전구체 침착법으로 니켈을 담지하고, 900 °C 및 수소 분위기(아르곤:수소= 80:20 부피비)에서 1시간 동안 열처리하였으며, 추가로 오존 처리를 실시하지 않고 백금 합금 촉매를 제조하였다. 즉, 실시예 1에서 폴리피롤의 코팅과정 및 오존 처리과정을 생략하고 백금 합금 촉매를 제조하였다. 탄화시킬 고분자코팅이 없기 때문에 수소함량을 올려서 열처리를 진행하였다.

- [0050] 비교예 2: 백금, 니켈 담지된 합금 촉매의 제조
- [0051] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 폴리피롤 고분자로 코팅한 후에 전구체 침착법으로 니켈을 담지하고, 900 °C 및 수소 분위기(아르곤:수소= 80:20 부피비)에서 1시간 동안 열처리하였으며, 추가로 오존 처리를 실시하지 않고 백금 합금 촉매를 제조하였다. 즉, 실시예 1에서 수소 함량이 증가된 조건에서 고온 열처리를 실시하여 탄소층이 형성되지 않게 하였으며, 열처리 후에는 탄소층 제거를 위한 오존처리과정을 생략하고 백금 합금 촉매를 제조하였다.
- [0052] [실험예]
- [0053] 실험예 1. 열처리 과정에서 수소 함량이 백금 입자 크기 및 합금도에 미치는 영향
- [0054] 도 2는 실시예 1에 따른 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매 제조과정 중 열처리 과정에서의 수소 함량을 달리하여 제조한 촉매의 X선 회절 분석한 결과이다.
- [0055] 유기고분자는 고온 열처리 과정에서 수소를 넣어주게 되면 탄화되지 않고 완전 분해되어 제거된다. 따라서 열처리 과정에서의 수소 함량을 증가시키면 고분자가 완전히 제거되므로, 고분자가 제거되지 않고 탄화되게 하기 위해서는 수소 함량을 제한되어야 한다. 본 발명에서는 열처리 과정에서의 수소 함량을 줄여 열처리 후에도 탄소층을 보호 코팅으로 남겨 입자 크기 성장을 억제하는 효과를 얻고자 하는 발명이다. 이에 열처리 과정에서의 수소 함량을 달리하여 제조된 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 XRD 분석을 통해 최적의 열처리 조건을 찾고자 하였다. XRD 상의 백금 피크를 쉐러 식(scherrer equation)에 대입하여 계산한 결과, 수소 함량이 0, 5, 10, 20 부피% 일 때의 백금 입자 크기는 3.7, 3.6, 3.7, 4.1 nm로 계산되었다. 즉, 수소 함량이 5 부피% 미만으로 낮을 때에 백금 입자 크기의 성장을 억제할 수 있으나, 수소 함량이 20 부피%일 때는 백금 입자 크기가 급격히 증가하였다. 합금도는 XRD 상의 백금 피크의 이동 정도를 통해 판단하였다. 수소 함량이 0, 5, 10, 20 부피% 일 때의 백금 피크 이동거리(peak shift)는 1.12, 1.04, 0.98, 1.02° 이었다. 상기한 XRD 분석에 의하면, 열처리 과정에서의 수소 함량은 입자 크기는 제어하지만 합금도에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.
- [0056] 도 3은 실시예 1에 따른 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매 제조과정 중 열처리 과정에서의 수소 함량을 달리하여 제조한 촉매의 TEM 이미지(x 5만배)이다.
- [0057] TEM 이미지를 보면 수소 함량이 (a)0 부피% 또는 (b)5 부피%일 때는 뭉친 합금 입자들이 전혀 없고 작고 고르게 촉매가 제조되었다. 반면에, 수소 함량이 (c)10 부피%일 때는 약간의 큰 입자들이 보이고, (d)20 부피%일 때는 크게 뭉친 입자들이 보이는 것을 확인할 수 있다. TEM 이미지에 의하면 열처리 중 수소 함량이 감소할수록 유기 고분자가 탄소층으로 바뀌는 양이 많아져 탄소층 두께가 두꺼워지고 이로 인해 열처리 과정에서의 입자 크기 성장을 효율적으로 억제할 수 있음을 알 수 있다.
- [0058] 도 4는 도 3의 TEM 이미지를 40만 배 확대한 사진이다.
- [0059] TEM 이미지를 보면 수소 함량이 (a)0 부피% 일 때에는 탄소층의 두께가 두꺼운 반면에, 수소 함량이 증가할수록 두께가 감소하여 (d)20 부피%일 때에는 탄소층이 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 열처리 과정에서의 수소 함량이 감소할수록 탄소층이 증가하고, 이러한 탄소층 존재로 인해 합금 입자 크기 성장이 억제됨을 알 수 있다.
- [0060] 실험예 2. 탄소층이 촉매 활성화에 미치는 영향
- [0061] 도 5는 실시예 1에 따른 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매 제조과정 중 열처리 과정에서의 수소 함량을 달리하여 제조한 촉매의 활성 면적을 측정하기 위한, 회전 원판-링 전극(RRDE, Rotating ring disk electrode) 순환 전압 전류(CV, cyclic voltammetry) 그래프이다.
- [0062] 순환 전압 전류(CV)는 촉매의 활성 면적을 측정하기 위해 많이 사용하며, 백금 피크의 크기는 촉매의 활성 면적과 비례한다. CV 그래프에 의하면 수소 함량이 0 부피% 일 때에는 백금 피크가 보이지 않았는데, 이는 탄소층이 두껍게 존재하여 백금과 용액의 접촉을 막아줌으로써 아무런 반응이 발생하지 않음을 의미한다. 이에 반하여, 수소 함량이 증가할수록 백금 피크가 보이면서 그 크기가 증가하였는데, 이는 열처리 과정에서 수소 함량이

증가할수록 유기고분자들이 탄소층으로 변하지 않고 제거됨으로써 백금 합금 촉매와 전해질용액의 접촉면적이 증가하여 촉매의 활성 면적이 증가하였음을 의미한다. 백금 피크의 크기를 통해 촉매의 활성 면적을 계산하였을 때, 수소 함량이 0, 5, 10, 20 부피%일 때의 촉매의 활성 면적은 0, 25.2, 33.1, 36.9 m²/g으로 증가하였다.

[0063] 도 6에는 실시예 1에 따른 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매 제조과정 중 열처리 과정에서의 수소 함량을 달리하여 제조한 고내구성 탄소 담지 백금 니켈 합금 촉매의 회전 원판-링 전극(RRDE, Rotating ring disk electrode) 선형 주사 전압-전류(LSV, linear sweep voltammetry) 그래프이다.

[0064] LSV 그래프에 의하면 열처리 시 수소 함량이 증가할수록 산소 환원반응(ORR, Oxygen Reduction Reaction) 활성이 증가됨을 나타낸다. 이는 도 5의 CV 그래프 경향과 일치한다. 즉, 열처리 시 수소 함량이 증가할수록 탄소층이 제거되어 촉매 활성 면적이 증가하고 이로 인해 촉매 성능이 증가하지만, 합금 입자들의 뭉침이 증가하는 단점이 있다. 따라서 탄소층의 도입으로 인해 입자 크기를 작게 제어할 수 있지만, 두꺼운 탄소층의 존재로 촉매 활성 면적이 감소될 수 있음을 알 수 있다.

[0065] 실험예 3. 오존 처리에 의한 촉매 활성에 미치는 영향

[0066] 도 7은 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 XRD 패턴 이미지이다.

[0067] 본 발명에서는 백금 합금 촉매 입자에 아무런 영향을 주지 않으면서 촉매에 코팅되어 있는 탄소층을 효율적으로 제거하기 위해서 오존을 사용한다. 오존(O₃)은 강한 산화성을 갖고 있으며, 낮은 결정성을 갖는 탄소를 제거하는데 효과적이다. 오존 처리를 진행함으로써 합금 입자의 물리적 변화가 있는지 확인하기 위해, 오존 처리 전 후에 XRD를 측정하였다. 백금 입자 크기는 XRD 상에서 2θ=39.8° 영역에서 관측되는 백금 피크를 셰러 식(scherrer equation)에 대입하여 계산하였다. 그리고, 합금도는 XRD 상에서 백금 피크의 2θ값의 이동 정도를 통해 판단하였다. XRD에 의하면, 오존 처리 전 후에 입자 크기와 합금도는 동일함을 알 수 있다. 즉, 오존 처리는 합금 입자의 물리적 성질에 아무런 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

[0068] 도 8은 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 RRDE CV 그래프이다.

[0069] 오존 처리 전에는 백금 합금 촉매에 탄소층이 코팅되어 있어 합금 촉매의 산소환원활성이 낮았지만, 오존 처리 후에는 촉매 활성 면적이 25.2에서 39.1 m²/g 으로 크게 증가하였다. 이는 오존 처리를 통해 백금 합금 촉매의 보호층으로 도입된 탄소층이 성공적으로 제거되었음을 나타낸다.

[0070] 도 9는 탄소층이 코팅된 고내구성 탄소 담지 백금 합금 촉매에 오존 처리를 진행하기 전과 후의 RRDE LSV 그래프이다.

[0071] RRDE LSV 비교는 탄소층 제거가 산소 환원 반응(ORR)활성에 미치는 영향을 확인하기 위한 것이다. 오존 처리 전에는 백금 합금 촉매를 탄소층이 뒤덮고 있어 합금 촉매의 ORR 활성이 낮았지만, 오존 처리 후에는 탄소층이 제거되어 합금 촉매의 ORR 활성이 크게 증가하였다. 따라서, 본 발명이 탄소층을 제거하기 위해 실행하는 오존 처리는 상온에서 진행되었기 때문에 고온처리에서 나타나는 입자성장 없이 효과적으로 탄소층을 제거할 수 있으며 그 결과 제조된 합금촉매는 높은 산소환원활성을 보임을 알 수 있다.

[0072] 실험예 4. 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 합금도 및 입자 크기 대비

[0073] 도 10은 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴을 비교한 이미지이다. 또한, 하기 표 1에는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴을 분석하여 입자 크기와 합금도를 대비하여 나타내었다.

표 1

촉 매	백금 입자크기와 이동거리		ICP	
	입자크기 (nm)	이동거리 ¹⁾ (°)	Pt (wt%)	Ni (wt%)

실시에 1	3.6	1.04	43.7	6.4
비교예 1	8.2	0.82	43.5	5.7
1) 이동거리: Pt/C 촉매 대비 XRD 상의 2θ 이동거리				

[0075]

[0076]

상기 비교예 1은 실시예 1에서 폴리피롤의 코팅과정과 오존 처리과정을 모두 생략하고 백금 합금 촉매를 제조한 예이다.

[0077]

본 발명이 제안한 바대로, 폴리피롤 고분자 코팅 및 오존 처리를 통한 탄소층 제거과정을 통해 제조된 실시예 1의 촉매는 백금 입자 크기가 3.6 nm인데 반하여, 고분자 코팅 및 탄소층 제거를 위한 오존 처리를 모두 생략하고 제조된 비교예 1의 촉매는 입자 크기가 8.2 nm로 2배 이상 크다는 것을 알 수 있다.

[0078]

합금도는 XRD 패턴에서의 백금 피크의 이동 정도로 판단하였는데, 실시예 1의 촉매는 이동거리가 1.04° 이었는데 반하여, 비교예 1의 촉매는 0.82° 이동하였다. 즉, 비교예 1의 촉매 대비하여 실시예 1의 촉매는 합금도가 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 탄소층 보호 코팅을 적용한 전구체 침착법은 촉매의 입자 크기를 감소시키면서 합금도를 높이기 때문에 연료전지 촉매의 제조방법으로 유리하다고 할 수 있다.

[0079]

실험예 5. 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 입자 크기 및 분산도 대비

[0080]

도 11은 (a)실시예 1과 (b)비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 TEM 이미지이다. 실시예 1 촉매(a)는 탄소층(carbon layer) 코팅을 적용함으로써, 4 nm 이하의 작고 고른 입자를 가지는 백금 합금 촉매가 제조됨을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 1 촉매(b)는 탄소층(carbon layer) 코팅이 적용되지 않아 입자 크기가 크게 증가하고 분산도가 좋지 않음을 확인할 수 있다. 상기한 TEM 이미지 분석에 의하면, 탄소층은 고온의 열처리에서 성공적으로 입자 크기 성장을 억제함을 알 수 있다. 이러한 TEM 이미지 분석은 XRD에서 계산한 입자 크기와 거의 일치하고 있다.

[0081]

실험예 6. 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 산소 성능 대비

[0082]

도 12는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 산소 성능을 평가하여 비교한 그래프이다. 산화 전극에는 상용 Pt/C 촉매를 백금 기준 0.2 mg cm⁻², 환원 전극에는 각 촉매의 메탈 기준 0.2 mg cm⁻²으로 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 산화 전극에 수소(H₂) 150 ccm, 환원 전극에 산소(O₂) 150 ccm을 공급하였다. 탄소층을 보호 코팅으로 사용한 실시예 1 촉매는 0.6 V에서 1.64 Acm⁻²의 성능을 나타내었고, 탄소층 보호 코팅 없이 제조된 비교예 1 촉매는 0.6 V에서 0.80 Acm⁻²의 성능을 보였다. 상기 결과는 입자 크기와 합금도의 경향과도 일치하고 있다. 따라서 탄소층을 보호 코팅으로 사용한 백금 합금 촉매가 고온의 열처리에서도 입자 크기를 작게 유지시켰고 합금도가 높았기 때문에 높은 촉매 활성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0083]

실험예 7. 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 촉매의 입자크기, 분산도 대비

[0084]

도 13은 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴 이미지이다. 상기 비교예 2는 대한민국 등록특허공보 10-1231006호에서 제안된 방법으로, 900 °C 및 수소 분위기(아르곤:수소=80:20 부피비)에서 열처리하게 되면 유기고분자가 모두 분해되어 탄소층(carbon layer)을 형성하지 못하기 때문에 입자 크기 성장을 열처리가 끝날 때까지 충분히 억제할 수 없다. 그러나, 본 발명에서는 900 °C 및 제한된 수소 함량의 아르곤 분위기(아르곤:수소= 95:5 부피비)에서 열처리하여 유기고분자가 모두 분해되지 않고 일부가 탄소층으로 전환되기 때문에, 열처리 과정 중에 생기는 입자의 크기 성장을 효율적으로 억제할 수 있다.

[0085]

또한, 하기 표 2에는 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 XRD 패턴을 분석하여 입자 크기와 합금도를 대비하여 나타내었다.

표 2

측 매	백금 입자크기와 이동거리		ICP	
	입자크기 (nm)	이동거리 ¹⁾ (°)	Pt (wt%)	Ni (wt%)
실시예 1	3.6	1.04	43.7	6.4
비교예 2	4.3	1.00	43.9	6.3

1) 이동거리: Pt/C 촉매 대비 XRD 상의 2θ 이동거리

[0087]

[0088]

상기 비교예 2는 실시예 1에서 수소 함량이 20 부피%인 아르곤 하에서 고온 열처리를 실시하였으며, 열처리 후에는 탄소층 제거를 위한 오존 처리과정을 생략하고 백금 합금 촉매를 제조한 예이다.

[0089]

상기 표 2에 의하면, 본 발명이 제안하는 방법으로 제조된 실시예 1의 촉매는 백금 입자 크기가 3.6 nm로서 입자 크기 제어가 효과적이었는데 반하여, 비교예 2의 촉매는 백금 합금 입자 크기가 4.2 nm로서 입자 크기가 크다는 것을 알 수 있다. 합금도의 경우 비교예 2의 촉매는 이동거리가 1.00° 이고, 실시예 1의 촉매는 이동거리가 1.04° 로서, 실시예 1의 촉매는 이동거리가 조금 더 증가하였다.

[0090]

도 14는 실시예 1(a)과 비교예 2(b)에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 TEM 이미지이다. 실시예 1 촉매(a)는 탄소층(carbon layer) 코팅을 적용함으로써, 4 nm 이하의 작고 고른 입자를 가지는 백금 합금 촉매가 제조됨을 확인할 수 있다. 반면에, 비교예 2 촉매(b)는 열처리 과정에서 유기고분자가 분해되어 제거되기 때문에 열처리 과정에서 생성된 입자의 크기 성장을 효과적으로 억제하지 못하여 큰 입자들이 발견되는 빈도가 높아졌다. 상기한 TEM 이미지 분석에 의하면, 탄소층은 고온의 열처리 내내 성공적으로 입자 크기 성장을 효과적으로 억제하여 입자응집현상이 일어나는 빈도를 억제함을 알 수 있다. 이러한 TEM 이미지 분석은 XRD 분석 결과와도 일치 일치하고 있다.

[0091]

실험예 8. 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 촉매의 공기 성능 대비

[0092]

도 15는 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 공기 성능을 평가하여 비교한 그래프이다. 산화 전극에는 상용 Pt/C 촉매를 백금 기준 0.2 mg cm⁻², 환원 전극에는 각 촉매의 메탈 기준 0.2 mg cm⁻²으로 전극을 제조하였다. 기체는 상압으로 산화 전극에 수소(H₂) 1.5 stoic, 환원 전극에 공기(air) 2 stoic을 공급하였다. 단위 전지 운전 온도는 65 °C에서 진행하였으며 1 Acm⁻² 에서 전압으로 성능을 평가하였다.

[0093]

탄소층을 보호 코팅으로 사용하고 오존 처리를 통해 제거한 실시예 1 촉매는 1 Acm⁻² 에서 0.44 V의 성능을 나타내었고, 폴리피롤의 보호 코팅을 수소 분위기에서 열처리하여 제거한 비교예 2 촉매는 1 Acm⁻² 에서 0.38 V의 성능을 보였다. 또한, 실시예 1 촉매는 최대 전력밀도(power density)가 0.44 Wcm⁻² 이었고, 비교예 2 촉매는 최대 전력밀도가 0.41 Wcm⁻² 이었다. 상기 결과는 입자 크기와 합금도의 경향과도 일치하고 있다. 실시예 1 촉매는 비교예 2 촉매에 대비하여 입자 크기가 작기 때문에 물질 전달 저항이 감소하게 되고 이로 인해서 고 전류밀도 영역에서의 연료전지 성능이 향상되게 된다.

[0094]

또한, 하기 표 3에는 실시예 1과 비교예 2에서 제조된 탄소 담지 백금 합금 (Pt-Ni/C) 촉매의 공기 성능 및 촉매 활성면적을 평가한 결과를 대비하여 나타내었다.

표 3

구 분	전압 (V, @ 1 Acm ⁻²)	최대 전류밀도 (W cm ⁻²)	활성 면적 (mg ⁻¹ , in CV)
실시예 1	0.41	0.44	28.1
비교예 2	0.34	0.41	25.6

[0095]

[0096]

[0097]

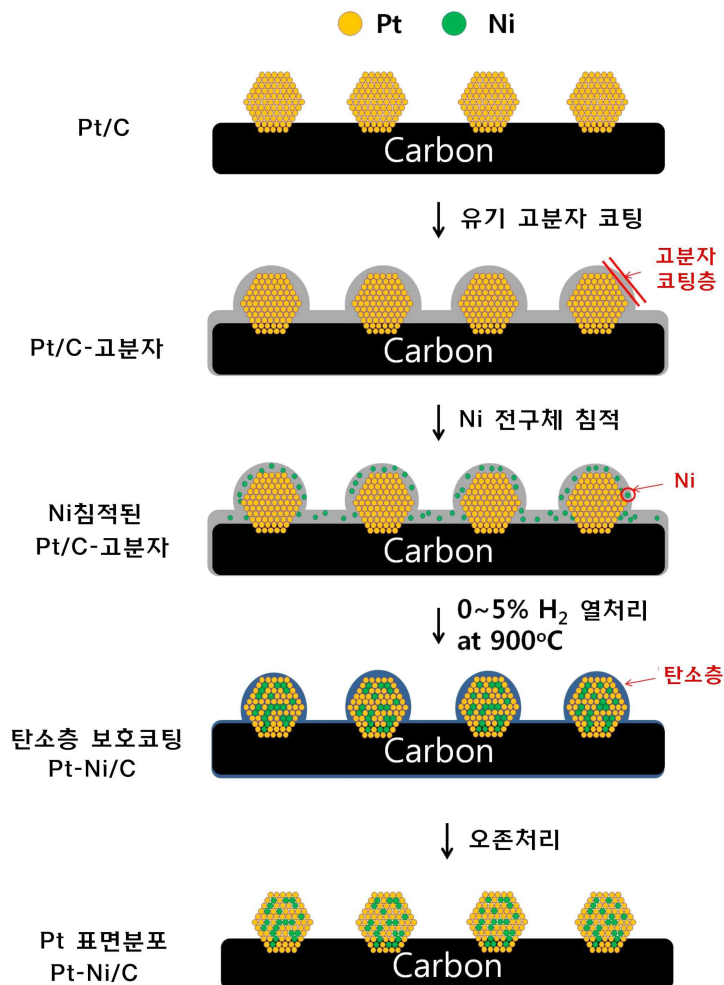
상기 표 3에 의하면, 실시예 1의 촉매는 비교예 2의 촉매 대비하여 입자 크기가 작기 때문에 공기(Air) 성능 뿐만 아니라 촉매 활성 면적도 더 넓었다. 이러한 결과는 탄소층(carbon layer) 코팅이 유기고분자 코팅에 비해 입자 크기 성장 억제 효과가 더 우수하고, 이로 인해서 더 높은 연료전지 성능을 보임을 의미한다.

[0098]

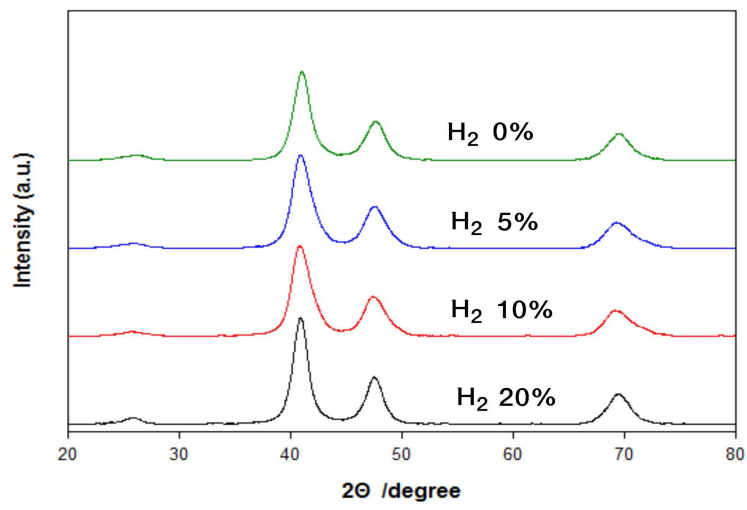
이상에서 설명한 실험예의 결과에 의하면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 백금 합금 촉매는 입자성장억제 따른 균일도가 증가하여 촉매의 분산도가 증가하였고 이로 인하여 연료전지 성능이 개선되었음을 알 수 있다.

도면

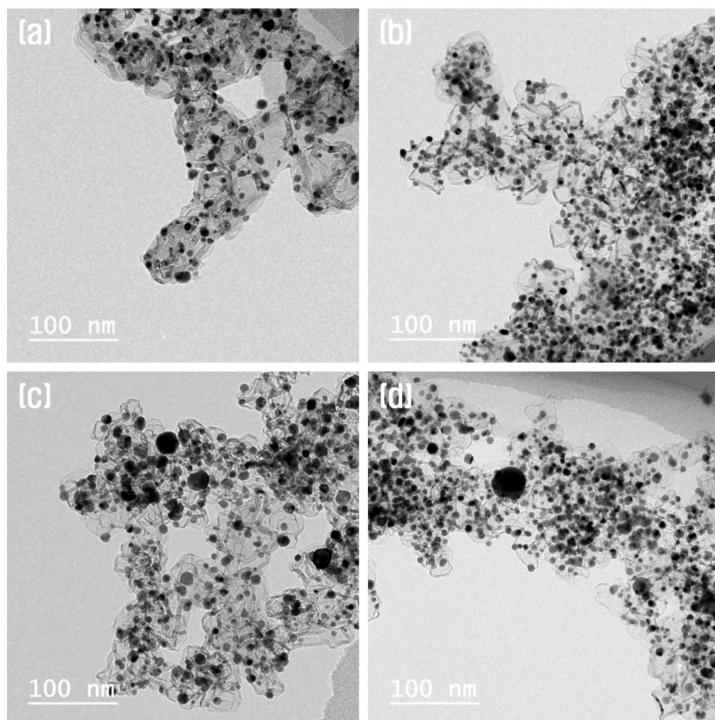
도면1



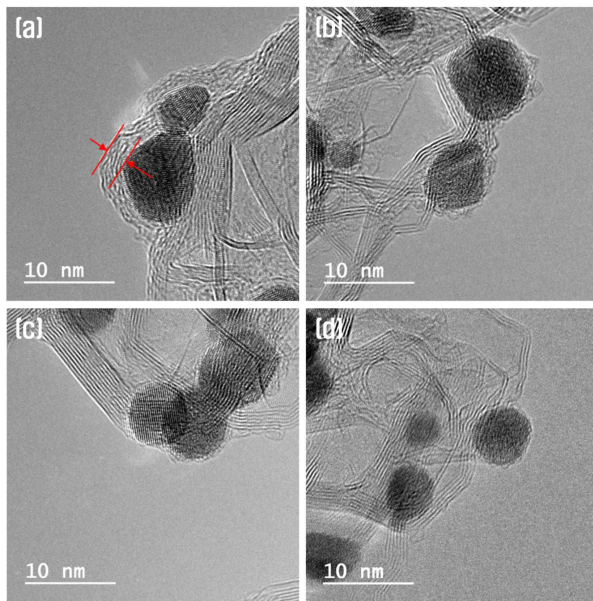
도면2



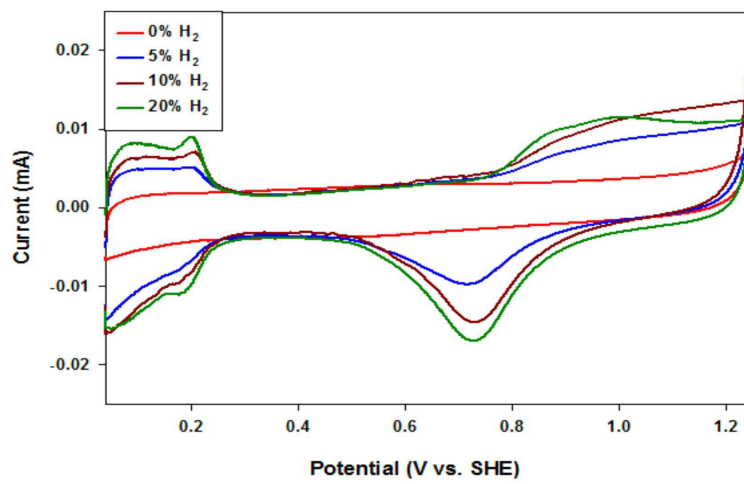
도면3



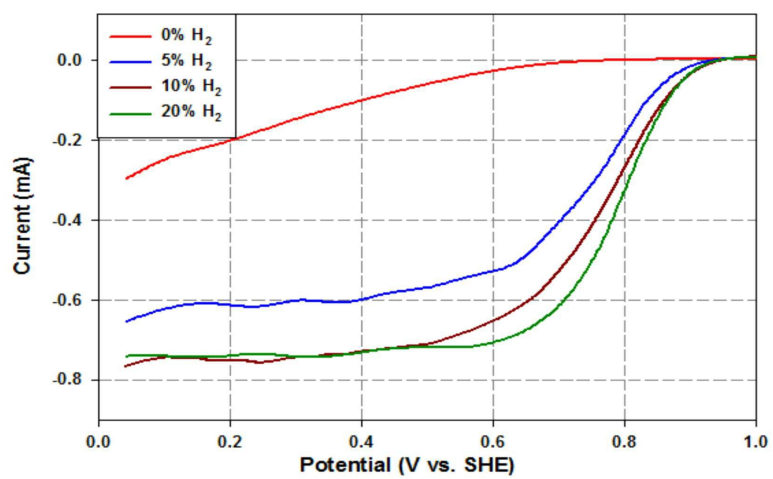
도면4



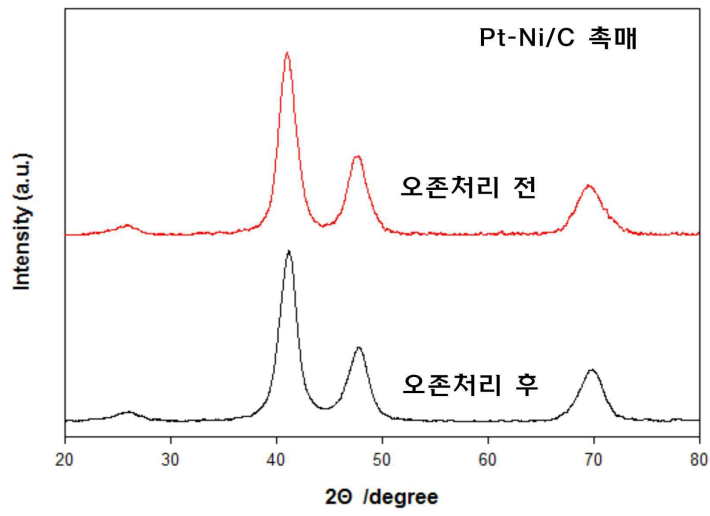
도면5



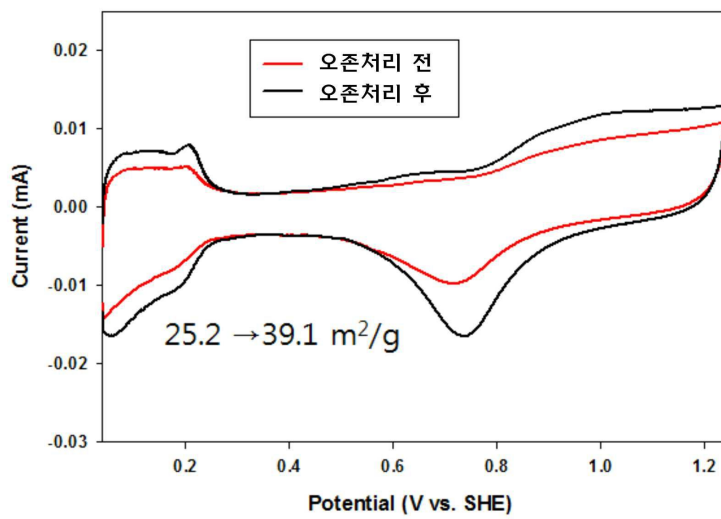
도면6



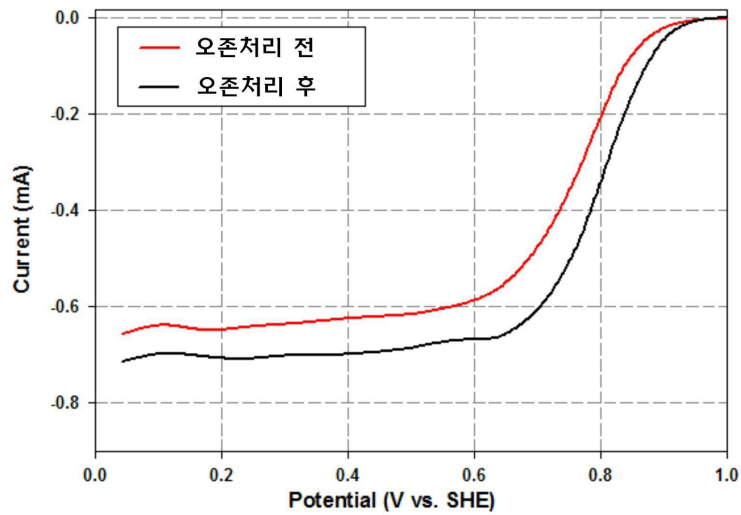
도면7



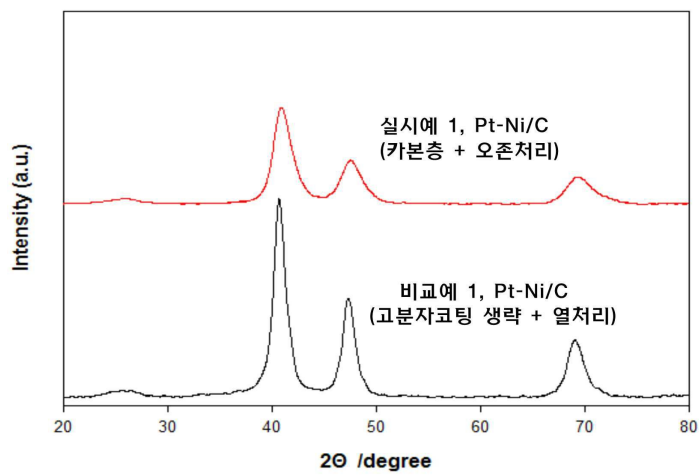
도면8



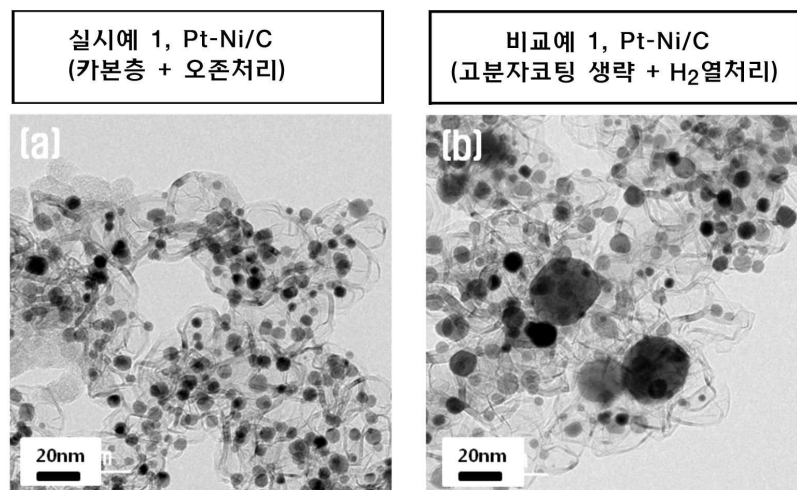
도면9



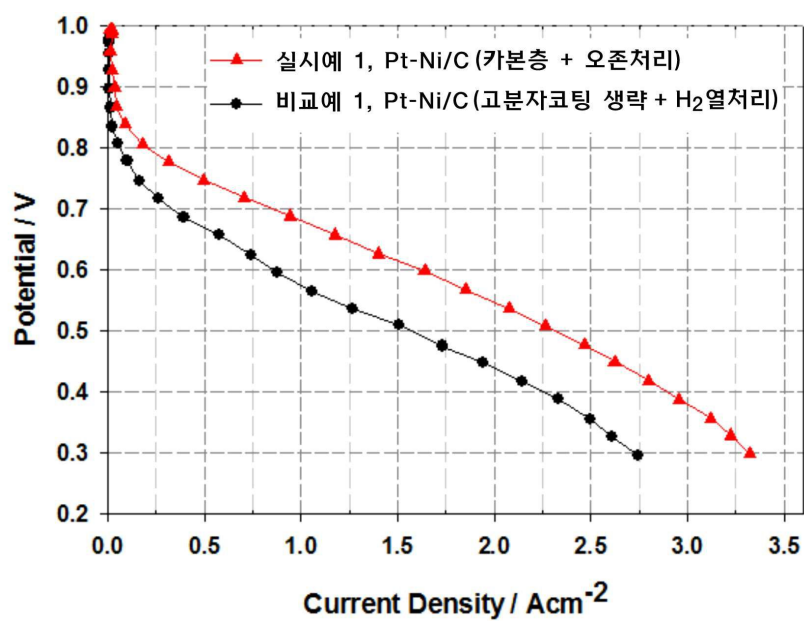
도면10



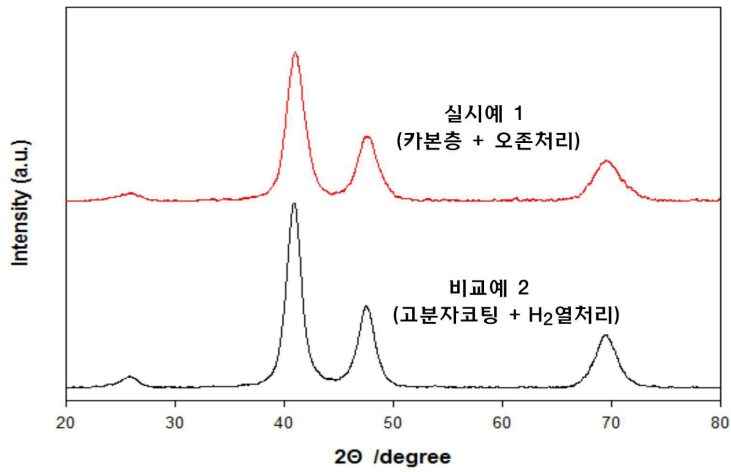
도면11



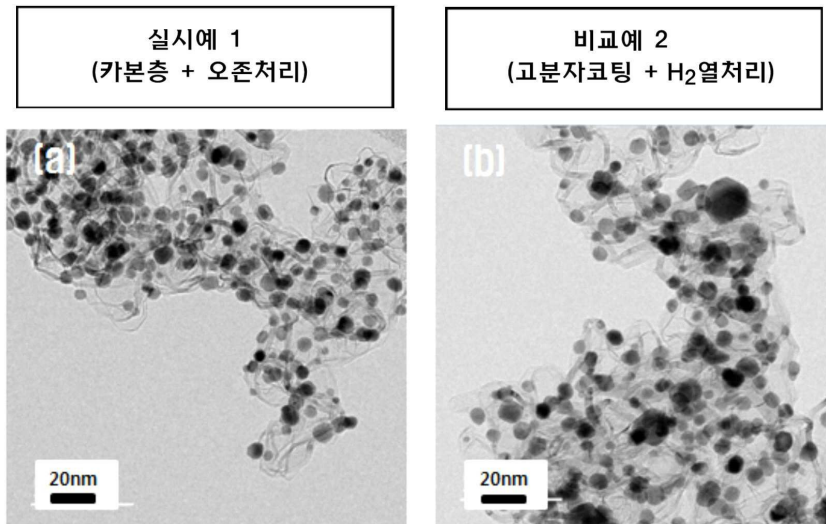
도면12



도면13



도면14



도면15

