



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월08일
(11) 등록번호 10-2384500
(24) 등록일자 2022년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(52) CPC특허분류
B01J 37/0219 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)

(72) 발명자
김한성
서울특별시 마포구 백범로 205, 104-507
박선진
서울특별시 서대문구 경기대로3길 5, 402호

(21) 출원번호 10-2021-0156439
(22) 출원일자 2021년11월15일
심사청구일자 2021년11월15일

(74) 대리인
특허법인 플러스

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180068007 A*
KR1020190063292 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 11 항

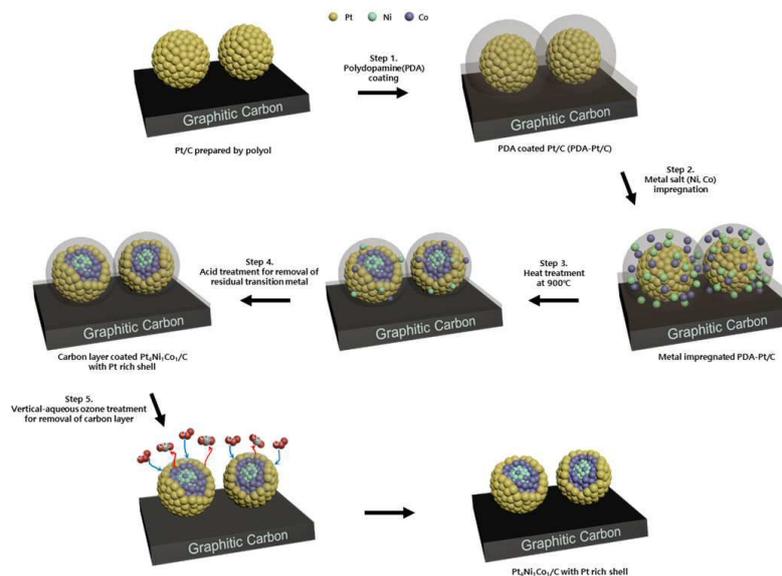
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 백금계 합금 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 백금계 합금 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 수중 오존처리하는 방법을 이용하여 대량생산이 가능하고 고효성 및 고내구성의 연료전지용 탄소 담지 백금계 합금 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 23/42* (2013.01)
- B01J 23/75* (2013.01)
- B01J 23/755* (2013.01)
- B01J 31/0235* (2013.01)
- B01J 35/008* (2013.01)
- B01J 37/08* (2013.01)
- B01J 37/12* (2013.01)
- H01M 4/926* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원사업
연구과제명	(통합Ezbaro) (후속)나노과학기술연구소(3/3,1단계)(2019.6.1~2025.2.28)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업
연구과제명	[RCMS]초임계 소재 산업기술거점센터(2/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자를 코팅하여 제1복합체를 제조하는 제1단계;
 상기 제1복합체 및 전이금속 전구체를 혼합하여 제2복합체를 제조하는 제2단계;
 상기 제2복합체를 환원 분위기 하에서 700 °C 내지 1200 °C에서 열처리하는 제3단계; 및
 상기 열처리된 제2복합체를 10 °C 내지 150 °C에서 수중 오존처리하는 제4단계;를 포함하는, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 제4단계는, 상기 열처리된 제2복합체를 산처리한 후에 수중 오존처리하는 단계인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 탄소 담체는, 결정성 탄소인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
 상기 유기고분자는, 합질소 유기고분자인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,
 상기 합질소 유기고분자는, 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리도파민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 전이금속 전구체는, 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 또는 2종 이상을 포함하는 것인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 전이금속 전구체는, 니켈(Ni) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 포함하는 것인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 오존처리하는, 수직형 유동층 반응기에 물 및 상기 열처리된 제2복합체를 투입한 후 오존가스를 공급하는 것인, 연료전지용 백금계 합금 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 7항 및 제 9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되고,

전이금속을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 위치하며 백금을 함유하는 셸을 포함하고,

합금 촉매 입자의 문침 현상이 억제된 코어-셸 형태를 가지고,

상기 셸은 코어 방향으로 갈수록 백금의 농도가 감소되는 농도 구배를 가지는, 연료전지용 백금계 합금 촉매.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 전이금속은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하는, 연료전지용 백금계 합금 촉매.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 10항 또는 제 12항에 따른 백금계 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금계 합금 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 수중 오존처리하는 방법을 이용하여 대량생산이 가능하고 고효율 및 고내구성의 연료전지용 탄소 담지 백금계 합금 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 친환경 에너지원으로 주목받는 연료전지에서 캐소드용 촉매로 백금이 쓰이는데, 성능은 뛰어나지만 가격이 비싸다. 전극 촉매 비용은 연료전지 시스템의 핵심인 스택(개별 연료전지를 직렬로 연결한 장치) 비용의 절반을 차지할 정도로 높아 상용화에 걸림돌이 되고 있다.

[0003] 이를 해결하기 위해 백금 합금 촉매 또는 비백금계 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다. 비백금계 촉매의 경우는 아직 활성이 낮아 실제 연료전지에 적용하는데 어려움이 있지만 백금 합금 촉매의 경우 백금 대신 다른 금속이 일정 비율 들어가기 때문에 백금 사용량을 줄여 경제적으로 유리할 뿐만 아니라 합금 효과로 인해 촉매의 활성이 증가하는 장점이 있다.

[0004] 연료전지용 백금 합금 촉매로서는 백금(Pt)과 전이 금속(Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni 등) 합금 연구가 활발히 진행되고 있다. 합금 촉매의 제조 방법으로는 백금 염과 전이 금속 염을 동시에 환원시키는 공침법이 일반적이다. 공침법에 의하면 환원 전위의 차이로 인해 백금이 먼저 환원되고 전이 금속이 나중에 환원되어 전이 금속이 합금 표면에 많이 분포하게 된다. 이렇게 되면 연료전지의 산성 분위기에서 전이 금속이 용출되어 연료전지의 성능이 감소하는 문제가 발생한다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해 산성 분위기에서 안정적인 백금 스킨층을 가지는 코어-셸(core-shell) 구조의 백금 합금을 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적인 코어-셸 구조의 제조 방식은 700 °C 내지 1200 °C에서 고온 열처리를 통해 백금과 전이 금속의 고체 확산 속도 차이를 이용하는 것이다. 하지만 고온 열처리 과정

에서 촉매 입자의 뭉침 현상이 심화되어 입자 크기가 성장함에 따라 촉매의 전기화학적 활성 면적이 감소하여 전체 촉매 활성이 감소하게 된다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 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 제조하였고, Strasser 연구팀에서는 전기화학적 방법에 의한 탈성분 부식 반응 (Dealloying)을 이용하여 표면의 전이 금속을 제거시킨 코어-셸 구조의 백금 합금 촉매를 제조하였다. 이러한 방법들로 코어-셸 형태의 합금 촉매 제조가 가능하지만 모두 전기화학적 방식으로 각 입자의 전압을 조절해 줘야 하기 때문에 대량 생산에 용이하지 않다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구진에서는 폴리피롤, 폴리도파민 등의 유기고분자 물질을 캐핑 물질 (Capping agent)로 도입하여 고온 열처리 과정에서 백금 합금 촉매의 성장을 억제하는 기술을 개발하였다. [대한민국 등록특허 10-1231006호 및 10-1597970호]. 상기 특허에 개시된 기술에 의하면, 탄소 담지 백금 촉매에 탄소층의 소재가 될 고분자 보호 코팅을 형성하고, 이 보호 코팅에 전이 금속을 함침한 후 열처리를 진행하게 되면 보호 코팅이 열분해되면서 보호 코팅에 있던 전이 금속이 백금 입자로 확산해 들어가 백금 스킨층을 갖는 코어-셸 구조를 형성하게 된다. 이 과정에 있어 보호 코팅은 백금 입자의 뭉침 현상으로 인한 입자 성장을 억제하는 역할을 하게 된다.

[0008] 하지만 고온 열처리가 진행됨에 따라 고분자 보호 코팅은 점점 제거되기 때문에 뭉침 현상 억제력이 낮아지게 되고, 입자 성장이 충분히 억제되지 못한 경우 입자 간의 크기가 불균형해지는 문제가 남아 있어, 본 연구진에서는 수소 결핍된 조건에서 열처리를 진행하여 열처리 후에도 탄소층이 얇게 남아 입자 성장을 충분히 억제하고, 남은 탄소층을 저온 조건에서 오존 처리를 통해 제거하는 기술을 개발하였다 [대한민국 등록특허 10-2119921호].

[0009] 그러나 상기 오존 처리 기술은 오존 처리 과정이 퍼니스가 감싸고 있는 석영관 내부의 한정된 크기의 알루미늄나 보트 위에 촉매 파우더를 펼쳐놓고 오존을 석영관 내부로 흘려주는 건식 방식으로 진행되어, 보트 위에 쌓인 촉매 파우더 상층은 오존과의 접촉이 용이한 반면, 하층은 오존과의 접촉이 불리하여, 오존 처리하는 파우더 용량이 많아질수록 탄소층 제거 효과가 떨어져 대량 생산에 적용하기에는 한계가 남아 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-1231006호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 10-1597970호
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 10-2119921호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 목적은 대량생산이 가능하고 고효성 및 고내구성인, 연료전지용 탄소 담지 백금계 합금 촉매의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 제조된 백금계 합금 촉매 및 상기 백금계 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 일 목적은 수직형 유동층 반응기(Fluidized bed)에서 수용액 상태로 오존 처리하는 단계를 포함함으로써 수직-수중 오존 처리법을 이용한 새로운 탄소 담지 백금계 합금 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 본 발명의 일 측면은,

[0015] 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자를 코팅하여 제1복합체를 제조하는 제1단계;

- [0016] 상기 제1복합체 및 전이금속 전구체를 혼합하여 제2복합체를 제조하는 제2단계;
- [0017] 상기 제2복합체를 열처리하는 제3단계; 및
- [0018] 상기 열처리된 제2복합체를 수중 오존처리하는 제4단계; 를 포함하는, 백금계 합금 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 측면에서, 상기 제4단계는, 상기 열처리된 제2복합체를 산처리한 후에 수중 오존처리하는 단계일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 측면에서, 상기 탄소 담체는, 결정성 탄소일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 측면에서, 상기 유기고분자는, 합질소 유기고분자일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 측면에서, 상기 합질소 유기고분자는, 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리도파민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 측면에서, 상기 전이금속 전구체는, 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 또는 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 측면에서, 상기 전이금속 전구체는, 니켈(Ni) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 측면에서, 상기 제3단계의 열처리는, 환원 분위기 하에서 700 °C 내지 1200 °C에서 수행하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 측면에서, 상기 제4단계의 오존처리는, 수직형 유동층 반응기에 물 및 상기 열처리된 제2복합체를 투입한 후 오존가스를 공급하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 측면은,
- [0029] 상술한 제조방법에 의하여 제조된 백금계 합금 촉매를 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 측면에서, 상기 백금계 합금 촉매는 전이금속을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 위치하며 백금을 함유하는 셸을 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 측면에서, 상기 전이금속은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 측면에서, 상기 셸은 코어 방향으로 갈수록 백금의 농도가 감소되는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 일 측면은,
- [0035] 상기 백금계 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법은 탄소 담지 백금 촉매에 탄소층의 소재가 될 유기고분자를 코팅하는 단계를 포함함으로써, 촉매의 뭉침 현상이 억제된 코어-셸 형태의 백금 합금 촉매를 제조할 수 있다.
- [0037] 특히 본 발명에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법은 수중 오존처리하는 단계를 포함함으로써, 상기 탄소층을 효율적으로 제거할 수 있어 대량생산에 유리한 방식이다.
- [0038] 또한 본 발명에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법은 수중 오존처리 단계 이전에 산처리하는 단계를 포함함으로써, 탄소층에 잔류하는 전이금속을 제거한 후에 오존처리를 할 수 있게 하여 상기 탄소층을 보다 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법은 이원계 합금 촉매, 좋게는 삼원계 합금 촉매를 형성함으로써, 백금의 사용량을 줄이면서도 고효성 및 고내구성의 백금 합금 촉매를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 실시예 1에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법을 모식적으로 나타내는 도면이다.

도 2는 도 1의 Step 5에서 수행한 수직-수중 오존처리법에 대한 상세 모식도, 수직-수중 오존처리 시 탄소층에서 발생하는 탄소 산화 반응의 반응식 및 그에 따른 탄소층 제거를 보여주는 모식도이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 촉매의 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 촉매의 고각 환형 암시야(High Angle Annular Dark Field, HAADF) 이미지(왼쪽 상단) 및 이미지 상의 흰색 실선에서 백금(Pt), 니켈(Ni), 및 코발트(Co)의 농도 분포를 나타낸 EDS(Energy dispersive spectroscopy) line scan 그래프이다.

도 5는 비교예 1 및 실시예 1에서 각각 제조한 촉매를 회전 디스크 전극(Rotating disk electrode, RDE)에 도포하여 측정된 순환전압전류(Cyclic voltammetry, CV) 그래프이다.

도 6은 비교예 1 및 실시예 1에서 각각 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 측정된 선형 주사 전압-전류(Linear sweep voltammetry, LSV) 그래프이다.

도 7은 비교예 2에서 실시예 1과의 차이점을 간단히 나타낸 모식도이다.

도 8은 비교예 2에서 오존 처리 시 온도를 25 °C, 50 °C, 100 °C 및 150 °C로 달리 진행하여 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 측정된 CV에서 전기화학적 활성 면적(Electrochemical surface area, ECSA)을 계산하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에서 비교예 2와의 차이점을 간단히 나타낸 모식도이다.

도 10은 실시예 1에서 오존 처리 시 온도를 25 °C, 50 °C, 100 °C 및 150 °C로 달리 진행하여 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 측정된 CV에서 ECSA를 계산하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 비교예 3에서 탄소층 제거를 위한 오존처리 시 사용되는 퍼니스 석영관 내의 열처리 보트에 대한 모식도이다.

도 12는 비교예 3에서 오존처리 시 1batch 당 용량을 35 mg, 175 mg, 그리고 500 mg으로 달리하여 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 막전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA)의 IV 분극 곡선(polarization curve)을 나타낸 그래프이다.

도 13는 실시예 1에서 오존처리 시 1batch 당 용량을 35 mg, 그리고 1000 mg으로 달리하여 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 14는 비교예 4 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 15는 비교예 5 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 무게 당 활성(Mass activity)을 나타낸 그래프이다.

도 16는 비교예 5 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하고, 비교예 5의 로딩량을 실시예 1 대비 2배로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명자들은 보다 더 활성이 높으면서 내구성 및 재현성이 높은 연료전지용 촉매를 위한 제조방법에 대한 연구를 거듭한 결과, 백금 입자의 뭉침 현상 등의 문제를 해결하기 위한 새로운 백금계 촉매의 제조 기술을 고안하였다.
- [0042] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0043] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0044] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분

“바로 위에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법은,
- [0047] 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매에 유기고분자를 코팅하여 제1복합체를 제조하는 제1단계;
- [0048] 상기 제1복합체 및 전이금속 전구체를 혼합하여 제2복합체를 제조하는 제2단계;
- [0049] 상기 제2복합체를 열처리하는 제3단계; 및
- [0050] 상기 열처리된 제2복합체를 수증 오존처리하는 제4단계;를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 제1단계는 유기고분자가 코팅된 Pt/C 촉매, 즉 제1복합체를 제조하는 단계로, 이때 상기 유기고분자는 합질소 유기고분자일 수 있으며, 구체적으로는 상기 합질소 유기고분자는 폴리피롤, 폴리아닐린 및 폴리도파민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 이때 상기 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매는 당업자가 통상의 기술상식에 의해 제조하거나, 또는 시중에 판매되는 것을 구매하여 이용하여도 제한이 없을 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매를 상기 유기고분자의 단량체를 포함하는 용액에 담지시켜 자가 고분자화를 통해 유기고분자가 코팅된 Pt/C 촉매, 즉 제1복합체를 제조할 수 있다. 이에 따라 후술되는 열처리 단계에서의 합금 촉매 입자의 뭉침 현상을 억제할 수 있으며, 효율적인 코어-셸 구조의 합금과정이 이루어질 수 있다.
- [0055] 상기 용액 100 중량부에 대하여, 상기 유기고분자의 단량체를 예를 들어 0.1 내지 1.5 중량부, 또는 0.5 내지 1.0 중량부, 일 예로 0.8 중량부를 포함할 수 있으며, 탄소 담체에 백금이 담지된 Pt/C 촉매 예를 들어 0.5 내지 2.0 중량부, 0.8 내지 1.5 중량부, 또는 1.0 내지 1.3 중량부, 일 예로 1.17 중량부를 포함할 수 있으나, 본 발명의 목적을 달성하는 한도 내에서 적절히 변경할 수 있음은 물론이다.
- [0056] 상기 용액은 완충용액일 수 있으며, 바람직하게는 pH 8 내지 10의 트리스 완충용액 (tris-buffer solution)일 수 있다. 상술한 유기고분자의 단량체의 효율적인 자가 고분자화 반응을 일으키기 위한 측면에서, pH 8 내지 9, 더 좋게는 pH 8.5의 트리스 완충용액을 사용할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 구현예에 따른 백금계 합금 촉매 제조에 사용되는 담체는 금속을 담지할 수 있는 지지체로 사용되는 통상의 탄소 담체일 수 있다. 상기 탄소 담체는 결정성 탄소일 수 있으며, 상기 결정성 탄소는 구체적으로 카본나노튜브(CNT), 카본나노하이브(CNF), 카본나노코일 및 카본나노케이지(CNC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 본 발명은 탄소 담체의 선택에 특별한 제한을 두지 않는다.
- [0058] 상기 제2단계는 상기 제1복합체에 전이금속 전구체를 도입하여 제2복합체를 제조하는 단계로, 상기 전이금속 전구체를 용매에 용해시켜 제조된 용액에 상기 제1복합체를 혼합할 수 있다. 이에 따라 상기 제1복합체의 유기고분자 코팅층은 스펀지와 같은 역할을 하여 상기 전이금속 전구체를 흡수시킬 수 있다. 이때 상기 제1복합체 100 중량부에 대하여, 상기 전이금속 전구체 예를 들어 10 내지 50 중량부, 구체적으로는 20 내지 40 중량부, 더욱 구체적으로는 20 내지 35 중량부를 포함할 수 있으나, 상술한 범위에 제한되지 않으며, 상기 전이금속 전구체의 함량은 사용되는 전구체의 수, 염의 종류, 합금의 조성 등을 고려하여 적절히 변경될 수 있다.
- [0059] 상기 용매는 증류수, 아세톤 (acetone), DMF(dimethylformamide), 옥탄올 (Octanol) 및 에톡시 에탄올(ethoxy ethanol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 전이금속 전구체는, 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 또는 2종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 금속을 함유하는 질산염, 황산염, 아세트산염, 염화물 및 산화물 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 금속의 질산염을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 전구체는 1종의 금속을 포함하는 전구체일 수 있으며, 바람직하게는 2종 이상의 금속을 포함하는 전구체일 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 전구체는, 니켈(Ni) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 포함할 수 있으며, 일 예로 니켈 나이트레이트 및 코발트 나이트레이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 제3단계는 상기 제2복합체를 열처리하는 단계로, 상기 열처리는 환원 분위기 하에서 700 °C 내지 1200 °C,

구체적으로는 750 °C 내지 1000 °C, 더욱 구체적으로는 850 °C 내지 950 °C에서 수행될 수 있다. 열처리하는 시간은 온도나 주위환경에 따라 적절히 변경될 수 있으며, 예를 들어 0.5시간 내지 4시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

- [0063] 상기 환원 분위기는 구체적으로 비활성 기체 및 수소 기체의 혼합 분위기일 수 있으며, 수소 기체 및 비활성 기체의 부피비는 1:7 내지 10일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리하는 이동식 튜브 퍼니스에서 수행될 수 있으나, 본 발명의 목적을 달성하는 한도 내에서 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상술한 조건에서 열처리함으로써, 제2복합체 내의 유기 고분자 코팅층은 탄소층으로 변환될 수 있고, 상기 탄소층은 열처리 과정에서 야기되는 촉매 입자의 크기 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 상술한 조건에서 열처리함으로써, 상기 제2단계에 의해 침착된 전이 금속이 입자 재배열을 통해 백금 입자 속으로 확산되면서 촉매의 표면에 백금 스킨층이 형성된 코어-셸 구조의 촉매가 형성될 수 있다.
- [0066] 상기 제4단계는 탄소층을 제거하기 위해 상기 열처리된 제2복합체를 수증 오존처리하는 단계로, 상기 오존처리하는 수직-수증 오존처리법이 적용된 것이며, 이는 구체적으로 수직형 유동층 반응기(Fluidized bed)에 물 및 상기 열처리된 제2복합체를 투입한 후 오존가스를 공급하여 수행될 수 있다.
- [0067] 이때, 오존처리 온도는 150 °C 이하의 범위로 설정할 수 있으며, 구체적으로 10 °C 내지 150 °C, 10 °C 내지 100 °C, 또는 20 °C 내지 50 °C일 수 있다. 또한, 오존처리 시간은 촉매의 양에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들어 10분 내지 10시간 또는 10분 내지 3시간일 수 있다.
- [0068] 기존의 오존처리 방식은 건식 방식으로, 구체적으로 퍼니스가 감싸고 있는 석영관 내부의 한정된 크기의 알루미늄 나 보트 위에 촉매 파우더를 펼쳐놓고 오존을 석영관 내부로 흘려주는 건식 방식으로 진행되었다. 이에 따라, 보트 위에 쌓인 촉매 파우더 상층은 오존과의 접촉이 용이한 반면, 하층은 오존과의 접촉이 불리하여, 오존 처리하는 파우더 용량이 많아질수록 탄소층 제거 효과가 떨어지는 단점이 있었다.
- [0069] 반면 본 발명의 일 구현예에 따른 오존처리 방식은 수직-수증 오존처리 방식으로서, 구체적으로 오존 처리시 수직형 유동층 반응기를 도입하여 반응기 속에 촉매와 물을 함께 넣고 아래에서 위 방향으로 오존 가스를 흘려주어 반응기 내부의 촉매 수용액이 오존 가스에 의해 상하로 섞이며 반응할 수 있다. 이에 따라, 오존 가스와 촉매의 접촉성이 높아져 촉매를 코팅하고 있는 탄소층 제거 효율이 좋아짐에 따라 대량 생산에 유리할 수 있다. 또한, 수증 오존처리를 함으로써, 오존가스에 의해 탄소가 산화되는 반응이 촉진되어 균일하고 빠르게 탄소층이 제거될 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 제4단계는 탄소층에 잔류하는 전이금속을 제거하기 위하여, 상기 열처리된 제2복합체를 산처리한 후에 수증 오존처리를 하는 단계일 수 있다. 즉, 열처리 후 산처리하는 단계가 더 포함될 수 있으며, 상기 산처리는 오존처리 과정에서 탄소층을 재형성시키는 촉매 역할을 하는 잔류 전이금속을 제거함으로써, 오존처리의 탄소층 제거 효율을 보다 더 향상시킬 수 있다.
- [0071] 상기 산처리는 산성용액을 이용하여 리칭하는 것일 수 있다. 예를 들어 0.1 M 내지 5 M, 또는 0.1 M 내지 3 M, 일 예로 0.5 M 농도의 산성용액을 사용하여 60 °C 내지 100 °C, 일 예로 80 °C에서 3시간 동안 수행할 수 있다. 이때 상기 산성용액은 무기산을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 황산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 본 발명의 일 구현예에 따른 백금계 합금 촉매는 상술한 제조방법에 의하여 제조될 수 있으며, 상기 백금계 합금 촉매는 전이금속을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 위치하며 백금을 함유하는 셸을 포함하는 코어-셸 복합체일 수 있다.
- [0074] 상기 백금계 합금 촉매는 탄소 담체에 담지된 촉매일 수 있으며, 상기 탄소 담체는 상술한 바를 적용할 수 있다.
- [0075] 상기 코어는 전이금속을 포함함으로써, 상기 셸에 함유되는 백금과의 합금화를 통해, 백금의 물리적 구조 및 전자 구조를 변형시켜 중간 반응 생성물의 활성화 에너지를 낮출 수 있다. 이에 따라 촉매의 활성 증가는 물론, 값비싼 백금의 사용량을 저감시키는 효과를 가진다.
- [0076] 상기 코어의 전이금속은 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 또는 2종 이

상일 수 있으며, 바람직하게 니켈 및 코발트를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상술한 효과를 효율적으로 구현하기 위한 측면에서, 상기 코어-셸 복합체 내 전이금속 및 백금의 몰비는 예를 들어 1: 1 내지 1: 4, 또는 1: 1 내지 1: 3, 일 예로 1: 2일 수 있다.

[0078] 상기 셸은 백금을 주성분으로 하며, 상기 셸은 코어 방향으로 갈수록 백금의 농도가 감소되는 농도 구배를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 전이금속의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지용 전극은 상기 백금계 합금 촉매를 포함할 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명의 제조예, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 또한, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 후술하는 제조예, 실시예 및 실험예에 관한 기재는 본 발명의 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] <제조예 1> 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매의 제조

[0084] 1-파이렌 카르복시산(Pyrene Carboxylic acid, 1-PCA) 50 mg와 결정성 탄소 100 mg을 20 ml의 에탄올에 분산시킨 뒤 2시간 동안 교반한다. 교반 후에는 감압 여과 장치를 사용하여 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소를 회수하였다. 이 단계는 1-PCA와 결정성 탄소 사이에 π-π 상호작용에 의해 결정성 탄소의 표면을 친수성으로 바꾸어 백금 담지가 용이하도록 하기 위한 것이다.

[0085] 에틸렌 글리콜 25 ml에 1-PCA가 도핑된 결정성 탄소를 110 mg 넣고 10여 분간 교반하였다. 교반이 끝난 용액에 PtCl₄를 160 mg 넣고 30분 간 교반하였다. 교반이 끝난 뒤 pH를 조절하여 백금 입자 크기를 낮추기 위해 수산화나트륨(NaOH)를 75 mg 넣고 30분 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 80 °C에서 3시간 건조시켜 불순물을 제거하여 48 wt%의 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매를 얻었다.

[0087] <실시예 1> 백금, 니켈, 코발트가 담지된 탄소 담지 삼원계 합금 촉매 Pt₁Ni₁Co₁/C 제조

[0088] 도 1은 실시예 1에 따른 백금계 합금 촉매의 제조방법을 모식적으로 나타내는 도면이다. 도 2는 도 1의 Step 5에서 수행한 수직-수중 오존처리법에 대한 상세 모식도, 수직-수중 오존처리 시 탄소층에서 발생하는 탄소 산화 반응의 반응식 및 그에 따른 탄소층 제거를 보여주는 모식도이다.

[0089] 도 1에서 볼 수 있듯이, 탄소 담지 백금 (Pt/C) 촉매에 폴리도파민 (Polydopamine, PDA)을 캐핑 물질 (Capping agent)로 사용하여 코팅 후(Step 1), 니켈(Ni)과 코발트(Co) 전구체를 침착하고(Step 2), 수소 분위기에서 고온 열처리를 진행하여 합금을 제조한다(Step 3). 열처리 종료 시 형성된 탄소층에 잔존하는 Ni, Co를 산처리를 통해 제거한다 (Step 4). 산처리 후, 수직형 유동층 반응기를 이용하여 촉매 수용액 상태에서 오존 처리를 진행하여 탄소층을 효과적으로 제거한다(Step 5). 이하, 각 단계의 구체적인 실험방법을 설명한다.

[0090] Step 1:

[0091] 탈이온수 100 ml에 트리스아미노메테인 121 mg을 넣고 1시간 동안 교반한 후, 마이크로 피펫을 이용하여 0.5 M HCl을 0.2 ml씩 첨가하여 pH를 8.5로 조절한 다음 2시간 동안 추가로 교반하여 pH 8.5 트리스-완충(Tris-buffer) 용액을 제조하였다.

[0092] 상기 pH 8.5의 트리스-완충 용액(25 °C) 25 ml에 상기 제조예 1에서 제조한 Pt/C 촉매 175 mg을 첨가하고 30분 동안 교반한 후, 트리스-완충 용액 15 ml에 120 mg의 도파민 하이드로클로라이드(Dopamine hydrochloride)를 녹인 용액을 상기 Pt/C 촉매가 첨가된 용액에 첨가하고 다시 24시간 동안 교반하였다. 이때, 사용한 Pt/C 촉매는 백금 담지량이 48 wt%인 촉매를 사용하였다.

[0093] 그 후, 감압 여과장치를 이용하여 생성물을 회수하고 탈이온수를 사용하여 2회 세척하였다. 이어서, 80 °C 오븐에서 30분 동안 건조시켜 제1복합체, 즉 폴리도파민(PDA)이 코팅된 Pt/C를 제조하였다.

[0094] Step 2:

[0095] 20 ml의 탈이온수에 31.1 mg의 니켈 나이트레이트(Nickel nitrate, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O), 31.2 mg의 코발트 나이트레이트(Cobalt nitrate, Co(NO₃)₂ · 6H₂O)와 64.4 mg의 에틸렌디아민(Ethylene diamine)을 넣어 충분히 교반한

뒤 상기 Step 1에서 제조된 제1복합체를 넣고 80 °C에서 3시간 동안 환류시켰다. 그 후, 이베퍼레이터 (Evaporator)를 이용해서 탈이온수를 증발시키고 제2복합체를 회수하였다.

[0096] Step 3:

상기 Step 2에서 제조된 제2복합체를 알루미늄 보트에 고르게 펼쳐 퍼니스로 둘러싸인 석영관에 넣고 900 °C, 아르곤 90 부피%, 수소 10 부피% 분위기에서 2시간 동안 열처리하였다. 열처리하는 2시간 동안에만 알루미늄 보트에 열처리 영향이 가게 하기 위하여, 퍼니스 본체가 타겟 온도인 900 °C에 도달하기 전까지 알루미늄 보트를 석영관을 따라 옆으로 밀어 두고, 퍼니스 본체가 타겟 온도에 도달하면 본체 중심이 알루미늄 보트 중심과 일치하도록 맞춰 열처리를 진행하였다. 2시간 열처리 후에는 다시 알루미늄 보트를 옆으로 밀어 둔 채로 식혔다. 이때 수소는 퍼니스 본체 중심과 알루미늄 보트 중심이 일치하는 2시간 동안에만 흘려주고, 나머지는 아르곤 100% 분위기를 유지하였다. 완전히 식은 후에 탄소층 보호 코팅이 형성된 Pt₄Ni₁Co₁/C를 회수하였다.

[0098] Step 4:

상기 Step 3에서 열처리된 제2복합체를 산처리하기 위하여 0.5 M H₂SO₄에서 80 °C, 3시간 동안 환류시킨다. 그 후, 감압 여과장치를 이용하여 생성물을 회수하고 탈이온수를 사용하여 2회 세척하였다. 이어서, 80 °C 오븐에서 30분 동안 건조시켜 잔류 전이 금속이 제거되고 탄소층 보호 코팅이 형성된 Pt₄Ni₁Co₁/C를 회수하였다.

[0100] Step 5:

상기 Step 4에서 제조된 Pt₄Ni₁Co₁/C를 도 2와 같은 수직형 유동층 반응기에 물 10 ml와 함께 넣어주었다. 상기 수직형 유동층 반응기를 30 °C로 설정된 물이 담긴 비커에 넣고 오존 가스를 30분 동안 흘려주었다. 이 때 오존 처리 시 물의 양과 처리 시간은 촉매의 양에 따라 달라지며, 오존 처리 온도는 150 °C 이하의 범위로 설정할 수 있다. 오존 처리 후 감압 여과 장치를 이용하여 생성물을 회수하고, 80 °C 오븐에서 30분 동안 건조시킨 후, Pt₄Ni₁Co₁/C를 회수하여 촉매를 제조하였다.

[0103] <비교예 1>

실시예 1에서 Step 5를 수행하지 않고 Step 4까지 수행하여 촉매를 제조하였다.

[0106] <비교예 2>

실시예 1에서 촉매 제조 순서를 Step 3, 5, 4 순으로 수행하여 촉매를 제조하였다.

[0109] <비교예 3>

실시예 1에서 탄소층 제거를 위한 오존처리 시 사용되는 수직형 유동층 반응기 대신 퍼니스 석영관 내의 열처리 보트를 이용하여 건식 환경에서 오존 처리를 진행하여 촉매를 제조하였다.

[0112] <비교예 4> 백금과 니켈이 담지된 탄소 담지 이원계 합금 촉매 Pt₂Ni₁/C

비교예 4는 선행특허(US10038200, KR10-2119921)의 실시예 1의 제조 방법으로 제조된 것으로, 상기 제조예 1에서 제조된 Pt/C 촉매에 PDA 코팅 후 Ni 전구체(64 mg의 니켈 나이트레이트(Nickel nitrate, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O))를 침착하여 아르곤 95 부피%, 수소 5 부피% 분위기에서 열처리하여 탄소층 보호 코팅이 형성된 Pt₂Ni₁/C 합금을 제조하였다. 열처리 후 퍼니스 석영관 내의 열처리 보트를 이용하여 건조한 환경에서 오존 처리를 진행해 탄소층 보호 코팅을 제거한 후 산처리하여 최종적으로 Pt₂Ni₁/C 촉매를 제조하였다.

[0115] <비교예 5>

비교예 5는 제조예 1에서 제조한 Pt/C 촉매를 사용하였다.

[0118] <실험예 1> 코어-셸 구조의 촉매 확인

실험예 1은 보호 코팅 열처리 효과로 형성된 작고 고른 입자와 백금 스킨층을 갖는 코어-셸 구조를 확인하기 위하여 실시예 1에서 제조한 촉매(Pt₄Ni₁Co₁/C)의 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM)과 EDS(Energy dispersive spectroscopy) line scan을 이용하여 분석하였다.

[0120] 도 3은 실시예 1에서 제조한 촉매의 TEM 사진을 나타낸 것으로, 보호 코팅 효과로 열처리 후에도 5 nm 내외의

입자가 고르게 분포된 것을 보여준다.

- [0121] 도 4는 실시예 1에서 제조한 촉매의 고각 환형 암시야(High Angle Annular Dark Field, HAADF) 이미지(왼쪽 상단) 및 이미지 상의 흰색 실선에서 백금(Pt), 니켈(Ni), 및 코발트(Co)의 농도 분포를 나타낸 EDS(Energy dispersive spectroscopy) line scan 그래프로, 열처리에 의한 표면 분리 현상으로 인해 니켈과 코발트가 중심으로 농축되어 코어를 형성하고 백금 스킨층을 갖는 촉매가 제조 되었음을 보여준다.
- [0123] <실험예 2> 수직-수중 오존 처리에 따른 탄소층 제거 효과 확인
- [0124] 실험예 2은 수직-수중 오존 처리의 효과를 확인하기 위하여 실시예 1에서 제조한 촉매(Pt₄Ni₁Co₁/C)와 비교예 1에서 제조한 촉매(실시예 1에서 Step 5를 수행하지 않고 제조한 촉매)를 회전 디스크 전극(Rotating disk electrode, RDE)에 도포하여 순환전압전류(Cyclic voltammetry, CV) 및 선형 주사 전압-전류(Linear sweep voltammetry, LSV)를 측정할 실험이다.
- [0125] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 질소 포화 조건에서 CV를 측정하여 비교한 그래프이다. CV는 촉매의 전기화학적 활성 면적(Electrochemical surface area, ECSA)을 측정하기 위해 사용되며, 백금-수소 흡/탈착 피크의 크기는 촉매의 ECSA와 비례한다. 오존 처리를 수행하지 않은 비교예 1의 경우 탄소층이 얇게 존재하여 백금 표면에서 수소 흡/탈착 피크가 작다. 반면, 오존 처리를 진행한 실시예 1의 경우 탄소층이 제거되어 백금 표면에서 수소 흡/탈착 피크가 크다.
- [0126] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 CV 측정 후 산소 포화 조건에서 2500 rpm 속도로 전극을 회전시켜 LSV를 측정하여 비교한 그래프이다. 산소 포화 조건에서 측정된 LSV는 산소 환원 반응(Oxygen reduction reaction, ORR)에 대한 활성을 측정하기 위해 사용하며, 산소가 환원되기 시작하는 온-셋 포텐셜(On-set potential)이 클수록, H₂O₂가 생성되는 2전자 반응이 적게 발생하여 한계 전류 밀도(Limiting current)가 클수록 ORR 활성이 크다. 오존 처리를 수행하지 않은 비교예 1의 경우 ORR 활성이 작은 반면, 오존 처리를 진행한 실시예 1의 경우 탄소층이 효과적으로 제거되어 ORR 활성이 크다.
- [0127] 특히, 도 2에 나타난 수직형 유동층 반응기를 도입하여 반응기 속에 촉매와 물을 함께 넣고 아래에서 위 방향으로 오존 가스를 흘려주어 반응기 내부 촉매 수용액이 오존 가스에 의해 상하로 섞이며 반응하게 된다. 이 때 도 2의 반응식에 의해 오존과 탄소가 반응하여 탄소층이 제거되는 메커니즘을 갖기 때문에 물이 존재할 경우 오존에 의해 탄소가 산화되는 반응이 촉진되어 균일하고 빠르게 탄소층이 제거될 수 있다.
- [0129] <실험예 3> 산처리 순서에 따른 오존 처리시 탄소층 제거 효과 확인
- [0130] 실험예 3은 비교예 2 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 CV를 측정하여 ECSA를 계산한 실험이다.
- [0131] 도 7은 비교예 2에 따라 열처리 후 바로 오존 처리를 진행하여 탄소층의 잔존 Ni, Co 금속의 촉매 효과로 인한 탄소층 성장에 대한 모식도를 나타낸 것이고, 도 8은 비교예 2에서 오존 처리시 온도를 25 °C, 50 °C, 100 °C, 그리고 150 °C로 달리하여 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 질소 포화 조건에서 측정된 CV에서 ECSA를 계산하여 비교한 그래프이다.
- [0132] 도 8에서는 오존 처리 시 25 °C 보다 온도가 증가하면 ECSA가 증가하지 않고 100 °C에서는 오히려 오존 처리 전보다 ECSA가 작아지는 경향을 보인다. 이는 탄소층의 잔존 Ni과 Co의 촉매 효과로 탄소층이 성장하도록 했기 때문이다.
- [0133] 도 9는 실시예 1에 따라 열처리 후 산처리를 진행하여 잔존 Ni과 Co 금속을 제거하고, 오존 처리를 진행하여 탄소층이 효과적으로 제거되는 모식도를 나타낸 것이고, 도 10은 실시예 1에서 오존 처리시 온도를 25 °C, 50 °C, 100 °C, 그리고 150 °C로 달리하여 제조한 촉매를 RDE에 도포하여 질소 포화 조건에서 측정된 CV에서 ECSA를 계산하여 비교한 그래프이다.
- [0134] 도 10에서는 탄소층의 잔존 Ni과 Co의 제거로, 오존 처리 온도가 증가하면 오존 처리 후 ECSA가 효과적으로 증가함을 보여준다.
- [0136] <실험예 4> 오존 처리 방법에 따른 스케일-업 (Scale-up) 시 재현성 차이 확인
- [0137] 실험예 4는 비교예 3 및 실시예 1에서 오존 처리 시 1batch 당 촉매의 양을 달리하여 제조된 촉매의 막전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA)의 IV 분극 곡선(polarization curve)을 분석한 실험이다.
- [0138] 도 11은 비교예 3에서 탄소층 제거를 위한 오존처리 시 사용되는 퍼니스 석영관 내의 열처리 보트에 대한 모식

도이다.

[0139] 도 12는 비교예 3에서 오존 처리시 1batch 당 촉매를 35 mg, 175 mg 및 500 mg으로 달리하여 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선이고, 도 13은 실시예 1에서 오존처리 시 1batch 당 용량을 35 mg 또는 1000 mg으로 달리하여 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선이다. 이에 따른 비교예 3 및 실시예 1의 MEA의 성능을 비교하여 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매	셀 전위(Cell Potential (V))	
	@ 0.6A/cm ²	@ 0.08A/cm ²
비교예 3 (35 mg/batch)	0.6822	0.8429
비교예 3 (175 mg/batch)	0.6173	0.8316
비교예 3 (500 mg/batch)	0.608	0.826
실시예 1 (35 mg/batch)	0.69	0.845
실시예 1 (1000 mg/batch)	0.6906	0.8451

[0142] 도 12 및 표 1에서 볼 수 있듯이, 비교예 3에서 제조한 촉매는 1batch 당 촉매 양이 증가함에 따라 성능이 감소한다. 비교예 3은 오존 처리 과정이 퍼니스 석영관 내부의 한정된 크기의 알루미늄 보트 위에 촉매 파우더를 펼쳐놓고 오존을 석영관 내부로 흘려주는 건식 방식으로 진행되어, 보트 위에 쌓인 촉매 파우더 상층은 오존과의 접촉이 용이한 반면, 하층은 오존과의 접촉이 불리하여, 오존 처리하는 파우더 용량이 많아질수록 탄소층 제거 효과가 떨어지는 단점이 있다.

[0143] 반면, 도 13 및 표 1에서 볼 수 있듯이, 실시예 1에서 제조한 촉매는 1batch 당 촉매 양이 1000 mg으로 증가해도 성능이 일정하다. 실시예 1은 오존 처리시 수직형 유동층 반응기를 도입하여 반응기 속에 촉매와 물을 함께 넣고 아래에서 위 방향으로 오존 가스를 흘려주어 반응기 내부 촉매 수용액이 오존 가스에 의해 상하로 섞이며 반응하게 된다. 이 과정에서 오존 가스와 촉매의 접촉성이 높아져 탄소층 제거 효율이 좋아짐에 따라 대량 생산에 유리하다. 또한, 물이 존재할 경우 오존에 의해 탄소가 산화되는 반응이 촉진되어 균일하고 빠르게 탄소층이 제거될 수 있다.

[0145] <실험예 5> 삼중 합금 효과와 제조 방법에 따른 성능 증가 확인

[0146] 실험예 5는 비교예 4 및 실시예 1에서 제조한 촉매의 막전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA)의 IV 분극 곡선(polarization curve)을 분석한 실험이다.

[0147] 도 14는 비교예 4에서 제조한 이원계 합금 촉매(Pt₂Ni₁/C)와 실시예 1에서 제조한 촉매(Pt₄Ni₁Co₁/C)를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선을 비교한 그래프이다. 이에 따른 비교예 4 및 실시예 1의 MEA의 성능과 산처리 후 합금 조성을 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)로 측정된 결과를 비교하여 표 2에 나타내었다.

표 2

촉매	ICP-AES로 측정된, 산처리 후 합금 조성	셀 전위(Cell Potential (V))	
		@ 0.6A/cm ²	@ 0.08A/cm ²
비교예 4	Pt ₂ Ni _{0.97}	0.648	0.828
실시예 1	Pt ₄ Ni _{0.84} Co _{0.82}	0.69	0.845

[0150] 도 14 및 표 2에서 볼 수 있듯이, 건식 환경에서 오존 처리를 수행하여 이중 합금 촉매를 제조한 비교예 4 대비 실시예 1이 수직형 유동층 반응기를 이용한 수직-수중 오존 처리 기술과 Pt, Ni, Co 삼중 합금 효과로 고전류 및 저전류 모두에서 더 높은 성능을 보여준다.

[0152] <실험예 6> Pt₄Ni₁Co₁/C 촉매의 백금 대비 무게 당 활성의 향상 확인

[0153] 실험예 6은 비교예 5 및 실시예 1에서 제조한 촉매의 막전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA)의 무

게 당 활성(Mass activity)과 IV 분극 곡선(polarization curve)을 분석한 실험이다.

[0154] 도 15는 비교예 5 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하여 제조한 MEA의 무게 당 활성(Mass activity)을 나타낸 그래프이고, 도 16은 비교예 5 및 실시예 1에서 제조한 촉매를 캐소드 면으로 하고, 비교예 5의 로딩량을 실시예 1 대비 2배로 하여 제조한 MEA의 IV 분극 곡선을 나타낸 그래프이다. 이에 따른 비교예 5 및 실시예 1의 MEA의 성능을 비교하여 표 3에 나타내었다.

표 3

[0156]

촉매	Mass Activity (A/ mg _{Pt})	셀 전위(Cell Potential (V))	
	@ 0.9V	@ 0.6 A/cm ²	@ 0.08 A/cm ²
비교예 5	0.2206	0.685	0.8344
실시예 1	0.53784	0.69	0.845

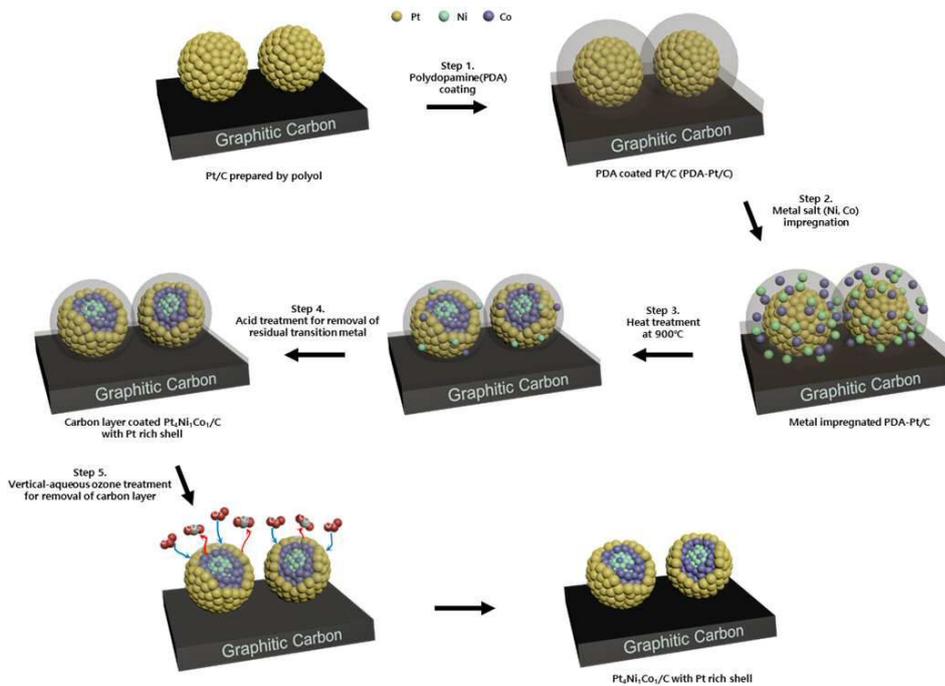
[0157] 도 15 및 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1에서 제조한 촉매(Pt₄Ni₁Co₁/C)는 수직형 유동층 반응기를 이용한 수직-수중 오존 처리 기술과 Pt, Ni, Co 삼중 합금 효과로 비교예 5의 촉매(Pt/C)를 사용한 경우 대비 약 2.5배의 무게 당 활성(Mass activity) 향상을 보여준다.

[0158] 도 16 및 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 1에서 제조한 촉매 대비 비교예 5의 MEA 로딩량을 2배로 했음에도 불구하고 저전류에서는 실시예 1에서의 성능이 더 높고, 고전류에서도 대등한 성능을 보인다.

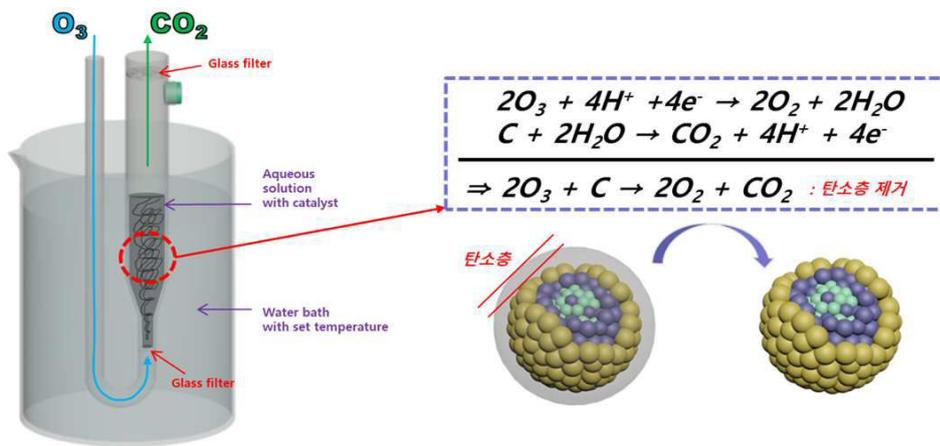
[0159] 상기 실험예들을 통하여 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 제조된 촉매는 산처리 단계를 오존 처리 이전에 수행하고 수직-수중 오존 처리법을 수행하여 제조됨으로써 보다 더 효과적으로 탄소층이 제거 가능할 뿐만 아니라 대량생산에 용이한 연료전지용 고효성 및 고내구성의 장점을 가진다.

도면

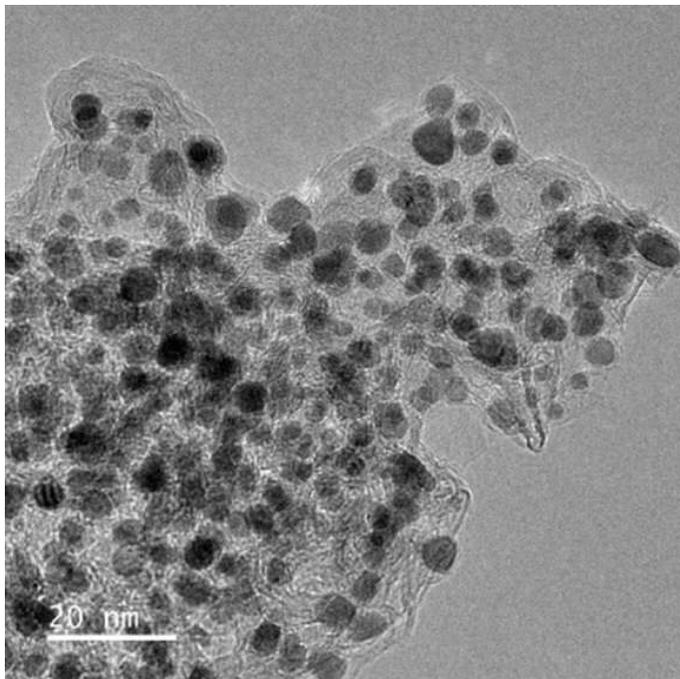
도면1



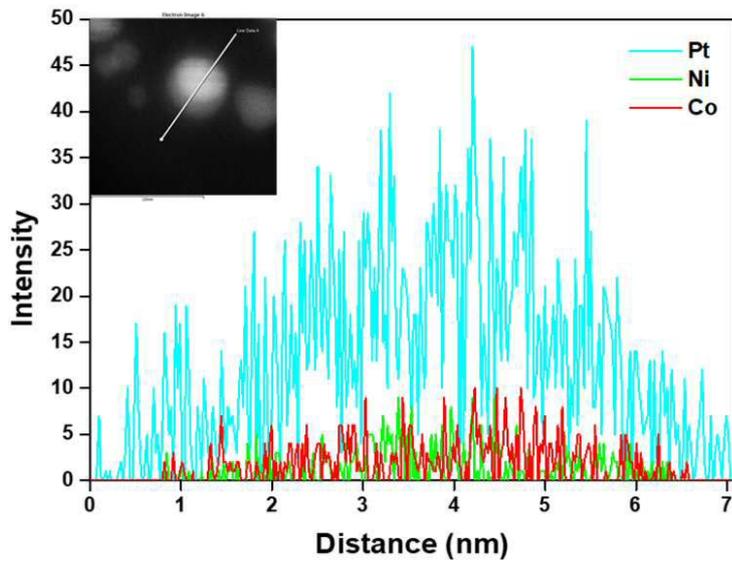
도면2



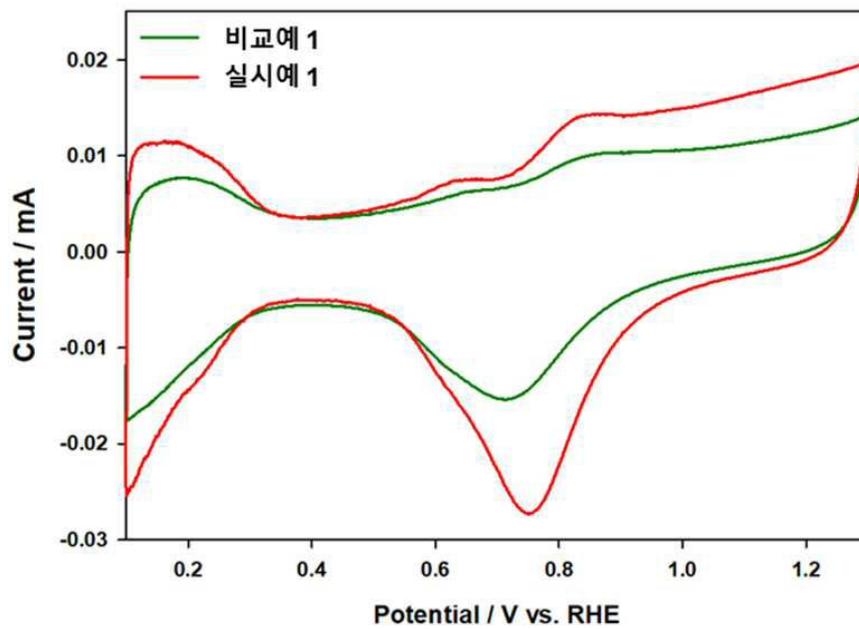
도면3



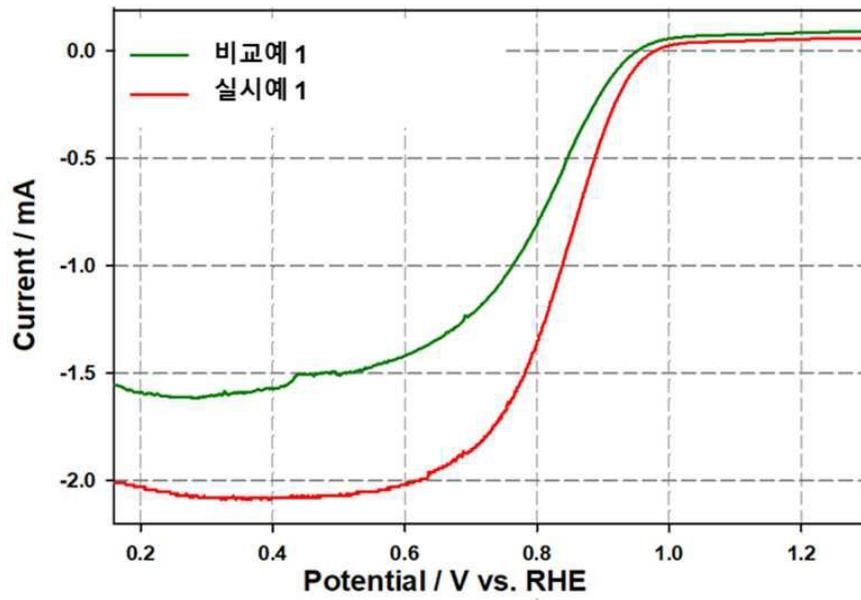
도면4



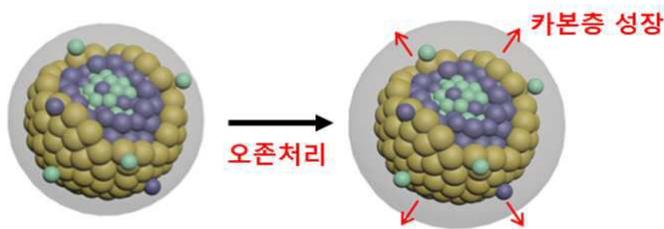
도면5



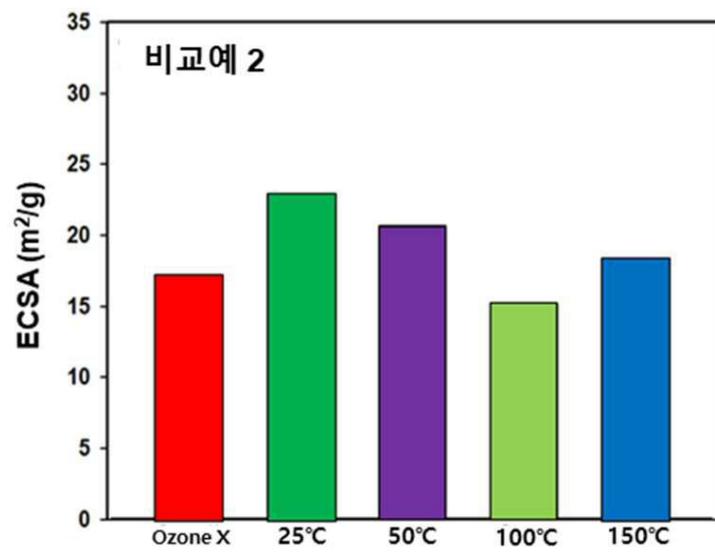
도면6



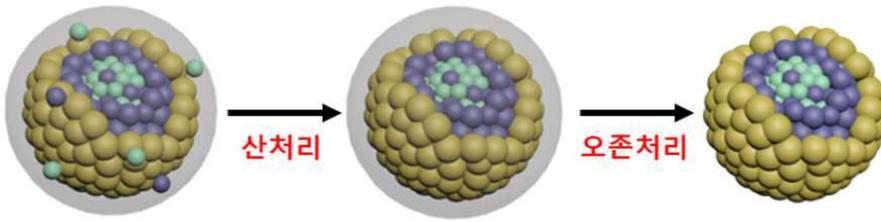
도면7



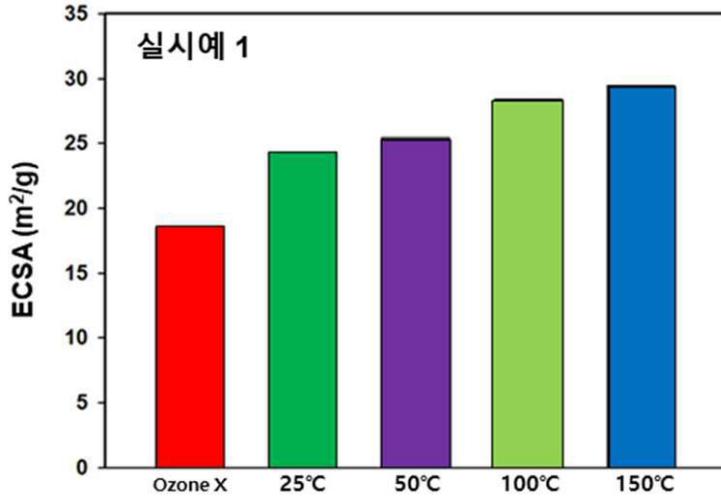
도면8



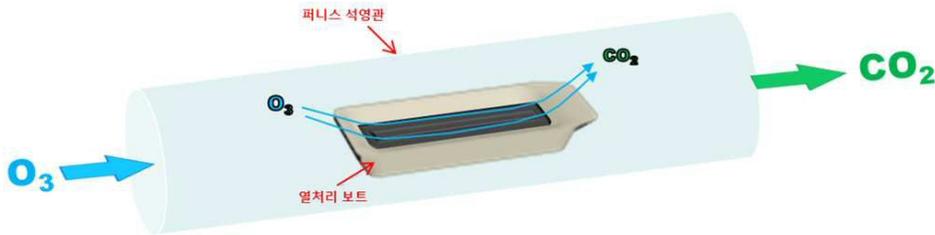
도면9



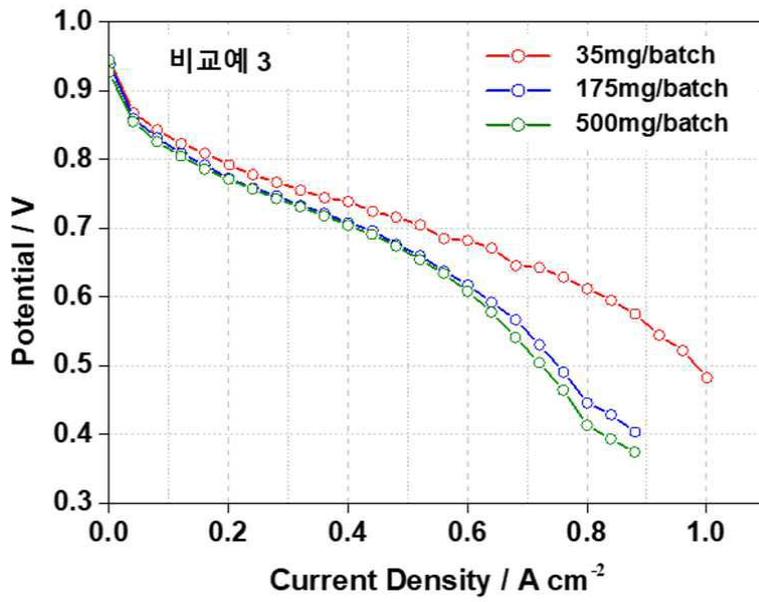
도면10



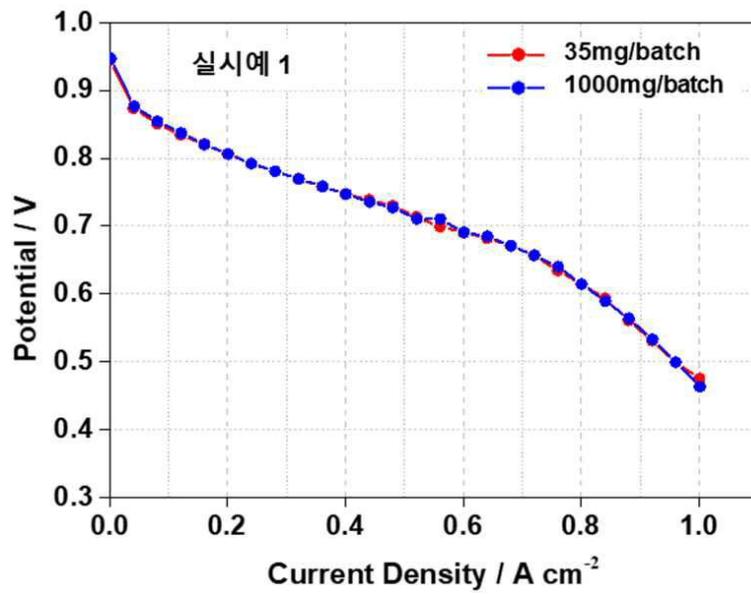
도면11



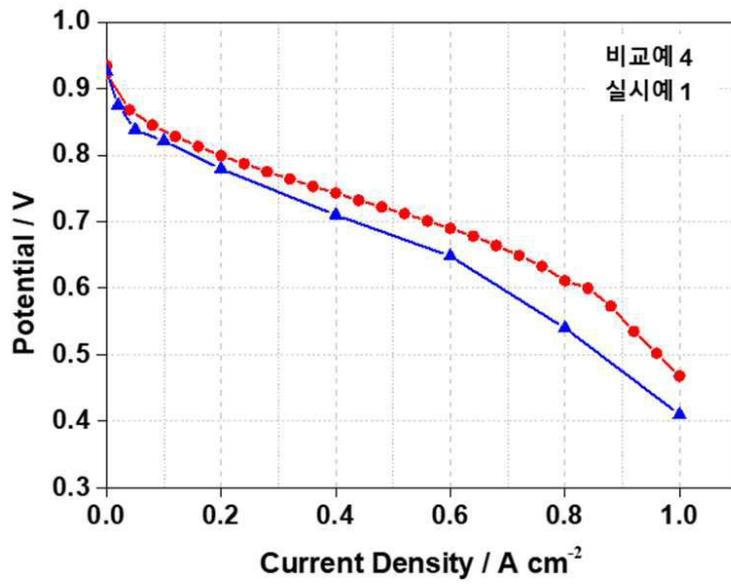
도면12



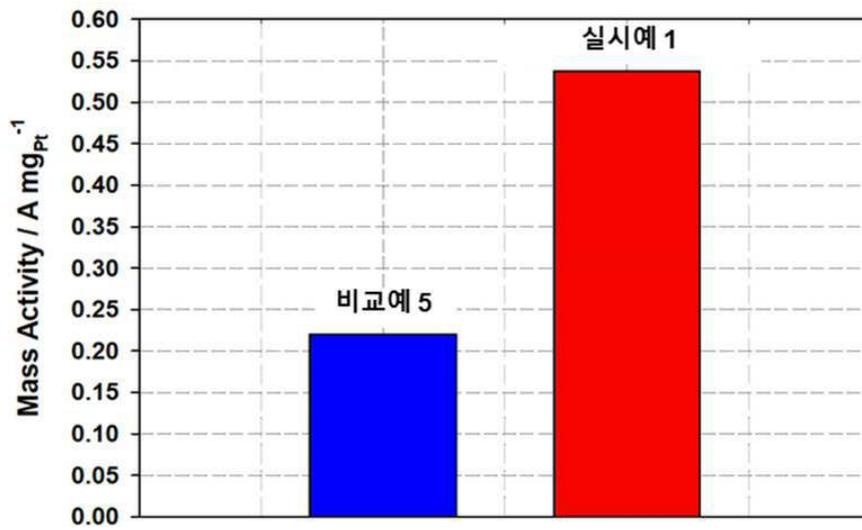
도면13



도면14



도면15



도면16

