	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0135423 (43) 공개일자 2010년12월27일
(51) Int. Cl. H01M 4/92 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0053773 (22) 출원일자 2009년06월17일 심사청구일자 2009년06월17일	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교 (72) 발명자 이현주 서울특별시 마포구 공덕 2차 삼성 래미안 아파트 104동 203호 김청희 서울특별시 구로구 오류1동 13-121 (74) 대리인 특허법인충현	

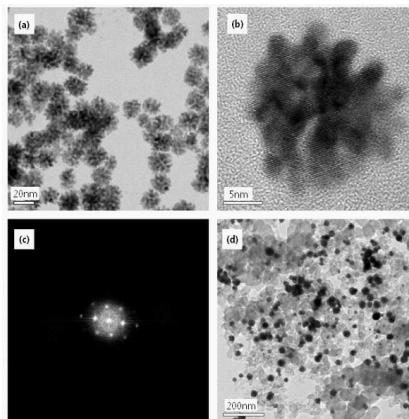
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 연료전지용 수지상 백금나노입자 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 백금 촉매를 텐드리틱 형상으로 제어하여 보다 넓은 표면적을 지닌 효과를 갖는 동시에 내구성이 향상된 연료전지용 수지상 백금나노입자 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

백금 나노입자들로 이루어진 수지상 백금 촉매로서, 형상 제어된 것을 특징으로 하는 연료전지용 수지상 백금 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수지상 백금 촉매의 형상은 덴드리틱(dendritic) 형상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 수지상 백금 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수지상 백금 촉매가 탄소 담지체 중에 분산된 것을 특징으로 하는 연료전지용 수지상 백금 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지상 백금 촉매를 구성하는 각 백금 나노입자의 크기는 10 ~ 20 nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 수지상 백금 촉매.

청구항 5

백금 금속염과 계면활성제를 혼합하여 50 내지 80 °C로 가열하는 단계와;

상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 환원제를 첨가하는 단계 이후에 탄소담지체에 수지상 백금 촉매를 분산시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 분산단계는 초음파처리를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 백금 금속염은 백금칼륨(K_2PtCl_4) 또는 염화백금산(H_2PtCl_6)인 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 계면활성제는 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTAB), 폴리 비닐피로리돈(PVP)으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 백금금속염과 계면활성제의 혼합 비율은 몰비로 1:10 ~ 1: 25인 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 환원제는 아스코르브산, 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 수소(H_2)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 따른 수지상 백금 촉매를 채용하여 제조된 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 촉매를 이용한 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 백금 촉매의 형상이 제어되어 보다 넓은 표면적을 지닌 효과를 갖는 동시에 내구성이 향상된 연료전지용 수지상 백금나노입자 촉매 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 바꾸는 기술로써 친환경적이며 높은 효율을 나타낼 수 있어 대체 에너지로써 각광받고 있는 기술이다. 그러나 실직적인 상용화는 아직 이루어지지 못한 상황이며, 이에 가장 큰 원인으로는 연료전지의 제작비용이 너무 높기 때문이다. 이 중에서 특히 연료전지의 비용을 높이는 가장 주요한 원인은 촉매로서 사용되는 백금이라 할 수 있다.

[0003] 현재 고분자 연료전지의 촉매는 백금을 주로 사용하고 있다. 고가인 백금을 보다 효율적으로 사용하기 위해, 백금을 나노 크기의 작은 입자로 제조하고 이를 넓은 표면적을 가지는 탄소 담체 위에 분산시키는 방법이 일반적으로 연구되고 있다. 현재 2-3nm 정도의 크기를 갖는 나노입자를 탄소담체에 분산시켜 50 μm 의 얇은 촉매 층을 형성시켜 스택에 이용하는 기술이 개발 중이다. 그러나 이 때 백금 일부가 고분자전해질 속 또는 탄소담체에 갇혀 스며들어 반응에 기여하지 않거나(clogging) 나노입자가 시간이 지나면서 응집하여 입자크기가 커지는(sintering) 단점이 여전히 존재한다.

[0004] 따라서 보다 작은 크기의 백금 입자를 보다 넓은 표면적을 갖는 탄소 담체에 담지시킴으로써 분산성을 향상시키고 이를 통해 촉매 특성을 증진코자 하는 연구는 상기 문제점을 해결하기 위한 방향으로 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 형상이 제어된 수지상의 백금 촉매를 제조하여 표면적을 넓히고, 클로깅(clogging) 현상 및 신터링(sintering) 현상을 최소화한 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 형상 제어된 수지상 백금 촉매를 채용하여 제조된 연료전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 백금 나노입자들로 이루어진 수지상 백금 촉매로서, 형상 제어된 것을 특징으로 하는 연료전지용 수지상 백금 촉매를 제공한다.

- [0009] 본 발명의 일실시예에 따르면, 제1항에 있어서, 상기 수지상 백금 촉매의 형상은 덴드리틱(dendritic) 형상인 것이 바람직하고, 상기 수지상 백금 촉매를 구성하는 각 백금 나노입자의 크기는 10 ~ 20 nm인 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 수지상 백금 촉매는 탄소 담지제 중에 분산된 것일 수 있다.
- [0011] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 백금 금속염과 계면활성제를 혼합하여 50 내지 80 °C로 가열하는 단계와;
- [0012] 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 환원제를 첨가하는 단계 이후에 탄소담지체에 수지상 백금 촉매를 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 분산단계는 초음파처리를 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 상기 백금 금속염은 백금칼륨(K₂PtCl₄) 또는 염화백금산 (H₂PtCl₆) 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 상기 계면활성제는 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTAB), 폴리비닐피롤리돈(PVP)으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있고, 상기 백금금속염과 계면활성제의 혼합 비율은 몰비로 1:10 ~ 1: 25인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 상기 환원제는 아스코르브산, 수소화붕소나트륨 (NaBH₄), 수소(H₂)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.
- [0016] 상기 세번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 형상 제어된 것을 특징으로 하는 수지상 백금 촉매를 채용하여 제조된 연료전지를 제공한다.

효 과

- [0017] 본 발명에서 제조된 수지상 백금 나노 입자의 경우 크기가 10~20nm로서 2-3 nm 크기의 백금 나노입자들이 막이나 탄소 담지체에 깊숙이 스며드는 문제를 방지할 수 있으며, 작은 입자들끼리 뭉치는 현상을 감소시켜 내구성을 향상시키는 동시에, 백금 나노입자들을 덴드리틱 형상으로 분산시켜 실질적으로는 2-3nm 크기의 입자들로 이루어진 촉매와 유사한 표면적을 증대 효과를 나타낼 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 주요내용은 내구성을 향상시키면서 좋은 성능을 지니는 고분자 전해질 연료전지용 촉매를 제조하는 것이다. 기존의 작은 크기의 백금 입자는 반응이 오랜 시간 지속 되면 작은 입자들끼리 뭉치는 현상이 발생하여 넓은 표면적을 가지는 장점을 잃어버리게 되어 성능이 저하되며 너무 작은 나머지 고분자 막이나 카본 깊숙이 스며들어 사용한 백금 양에 비해 효율이 저하되는 문제가 있었다. 본 발명에서 제조된 수지상 백금 나노 입자는 상용 촉매와 비교 하여 기존 문제점을 최소화하는 촉매임을 실시예를 들어 상세하게 설명한다.
- [0019] 먼저 본 발명에 따른 연료전지용 백금 촉매는 백금 나노입자들로 이루어진 수지상 백금 촉매로서, 형상 제어된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 수지상 백금 촉매의 형상은 덴드리틱(dendritic) 형상인 것이 바람직하고, 상기 수지상 백금 촉매를 구성하는 각 백금 나노입자의 크기는 10 ~ 20 nm인 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 상기 수지상 백금 촉매는 탄소 담지제 중에 분산된 것일 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명에 따른 연료전지용 형상 제어된 수지상 백금 촉매를 제조하는 방법은 백금 금속염과 계면활성제를 혼합하여 50 내지 80 °C로 가열하는 단계와;
- [0023] 상기 혼합물에 환원제를 첨가하는 단계;를 포함하는 것이 특징이다.
- [0024] 상기 환원제를 첨가하는 단계 이후에 탄소담지체에 수지상 백금 촉매를 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있고, 이때 상기 분산단계는 초음파처리를 통해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 백금 금속염은 백금칼륨(K₂PtCl₄), 또는 염화백금산 (H₂PtCl₆) 중에서 선택되는 것이 바람직하며, 상기 계면활성제는 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(TTAB), 세틸트리메틸암모늄 브

로마이드 (CTAB), 폴리비닐피리돈(PVP)으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있고, 상기 백금금속염과 계면활성제의 혼합 비율은 물비로 1:10 ~ 1: 25인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명의 다른 일구현예에 따르면, 상기 환원제는 아스코르브산, 수소화붕소나트륨 (NaBH_4), 수소(H_2)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[0027] 또한 본 발명은 형상 제어된 것을 특징으로 하는 수지상 백금 촉매를 채용하여 제조된 연료전지를 제공한다.

[0028] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0029] 실시예 1 : 수지상 백금 나노입자의 제조

[0030] 산소 환원 반응에 대한 좋은 성능 및 내구성을 지니는 촉매 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 시안화 백금 칼륨(Potassium tetrachloroplatinate, K_2PtCl_4)과 계면활성제(Tetradecyltrimethylammonium bromide, TTAB)를 1:25로 혼합한 후 70°C에서 아스코르브산을 3의 비율로 첨가하여 6시간 동안 반응시켜 수지상 백금 나노 입자를 제조하였다. 그 후 탄소 담지체를 에틸렌글리콜 중에 초음파 처리를 통하여 분산시킨 후 상기 제조된 수지상 백금 나노입자를 원심분리를 통하여 세척한 후 분산 된 탄소 담지체에 초음파처리하면서 넣어주었다. 그 후 여과 과정을 거친 후 진공오븐에서 건조해주고 ICP분석기기를 통하여 몇 퍼센트의 백금이 담지 되었는지 확인하였다.

[0031] 본 발명에서 제조한 수지상 백금 나노 촉매는 도 1의 TEM 이미지로 확인하였다. (a)는 저배율에서의 이미지이며 (b)는 단일입자를 고배율에서 찍은 이미지이다. (c)는 단일입자에 대해 푸리에 변환(fourier transform)을 통하여 얻은 이미지이며 이를 통해 본 발명에서 제조된 수지상 형태의 입자가 단결정임을 확인할 수 있다. (d)는 카본 담지체에 본 발명에서 제조된 입자를 담지한 이미지 이다.

[0032] 시험예 1: 성능 평가

[0033] 산소 환원 반응을 통하여 성능을 평가하기 전 상용촉매(E-TEK)와 본 발명에서 제조한 촉매의 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 실시하여 백금 촉매의 반응표면적을 계산하였다. 순환전압전류법은 다음과 같이 실시하였다. 글래스카본 전극(glassy carbon electrode)에 같은 질량($3\mu\text{g}$)의 백금을 담지 한 후 0.5M 황산용액 내에서 0V에서 1.2V까지 50mV/s의 속도로 50번 돌려주었다. 그 다음 산소 기체를 넣어주며 반응기 내를 산소상태로 유지시켜 주었다. 회전 속도는 1200rpm으로 스캔 속도는 5mV/s로 산소 환원반응을 실시하였다.

[0034] 성능 평가 전 순환전압전류법을 통하여 반응 표면적을 계산 한 그래프와 표를 도 2에 나타내었다. 같은 양의 백금을 담지한 후 계산된 반응표면적을 보면 상용촉매가 45.1m²/g이며 본 발명에서 제조된 촉매는 32.9m²/g이다. 계산된 면적은 상용촉매가 좋다고 할 수 있지만 백금 촉매의 크기를 감안 한다면 (상용 백금 촉매 2~3nm, 제조된 백금 촉매 10~20nm) 본 발명에 따라 제조된 백금 촉매의 표면적이 비교적 넓은 편이라 할 수 있다. 이것은 도 1의 (b)에서 보다시피 백금의 나노 입자의 형상과 관련이 있다.

[0035] 상기 실시예에서 제조된 촉매의 경우 크기가 10~20nm인 단결정이지만, 2~3nm 정도의 미세 입자들이 모여 있는 것과 같은 덴드리틱 형상을 갖기 때문에 실질적으로는 표면적을 넓히는 효과를 얻을 수 있다. 따라서 산소 환원 반응의 결과를 보면 본 발명에 따라 제조된 백금 나노 입자가 상용촉매에 비해 낮은 과전압에서 반응이 시작되는 것을 알 수 있다. 전기 화학 반응이 일어날 때에는 세 가지의 과전압이 나타나게 되는데 그 중 촉매와 관련이 있는 과전압은 활성화 과전압(activation overpotential)이다. 활성화 과전압은 화학 반응의 활성화 에너지와 같은 개념으로 이해될 수 있는데 활성화 과전압이 작다는 것은 적은 전압을 가해도 반응이 시작되는 것이며 이것은 촉매의 성능에 따라 다르게 나타난다. 이에 대한 결과는 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

[0036]

catalyst	Catalyst loading (μg)	Catalyst loading density ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	S_{Pt} (m^2/g)
Pt dendrites/C	3	18.5	32.9
20% Pt/C (E-TEK)	3	18.5	45.1

[0037]

시험예 2: 내구성 평가

[0038]

위의 산소 환원 반응의 성능 평가 전 순환전압전류법을 동일하게 실행한 후에 반응기 내를 산소상태로 유지시켜 준 다음 가혹 조건 0.6V에서 1.1V까지 속도 100mV/s로 1000번 돌려주었다. 그 후 질소기체로 반응기 내에 산소를 제거 하고 순환전압전류법을 실시하여 가혹 조건 전 후의 반응표면적을 계산하여 본 발명에서 제조한 수지상 백금 촉매와 상용촉매를 비교하였다.

[0039]

표 2 및 도 4에는 가혹 조건 전 후의 순환전압전류법의 그래프와 반응 표면적을 계산하여 나타내었다. 결과에 따르면 본 발명에서 제조된 수지상 백금 나노촉매의 경우 반응 전 후의 표면적 감소율은 21.3%이며 상용촉매의 경우 38.4%로 나타났다. 위와 같은 결과로 볼 때 상용촉매보다 본 발명에 따라 제조된 백금 나노 촉매가 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 또한 기존의 작은 크기의 백금 입자는 반응이 오랜 시간 지속 되면 작은 입자들끼리 뭉치는 현상이 발생하여 넓은 표면적을 가지는 장점을 잃어버리게 되어 성능이 저하되지만, 본 발명에서 제조된 수지상 백금 나노 입자들은 입자들끼리 뭉치는 현상이 최소화되어 내구성이 우수하다.

표 2

[0040]

Catalyst	S_{Pt} (m^2/g)	
	Initial	After 1000 cycles
Pt dendrites/C	32.9	25.9
20% Pt/C (E-TEK)	45.1	27.8

도면의 간단한 설명

[0041]

도 1은 본 발명에 따라 제조된 수지상 백금 나노 촉매의 TEM 이미지이다. (a)는 저배율에서의 이미지이며, (b)는 단일입자를 고배율에서 찍은 이미지이고, (c)는 단일입자에 대해 푸리에 변환(fourier transform)을 통하여 얻은 이미지이며, 이를 통해 본 발명에서 제조된 수지상 형태의 입자가 단결정임을 확인할 수 있었다. (d)는 카본 담지체에 본 발명에서 제조된 입자를 담지한 이미지이다.

[0042]

도 2는 성능 평가 전 순환전압전류법을 통하여 반응 표면적을 계산한 그래프이다.

[0043]

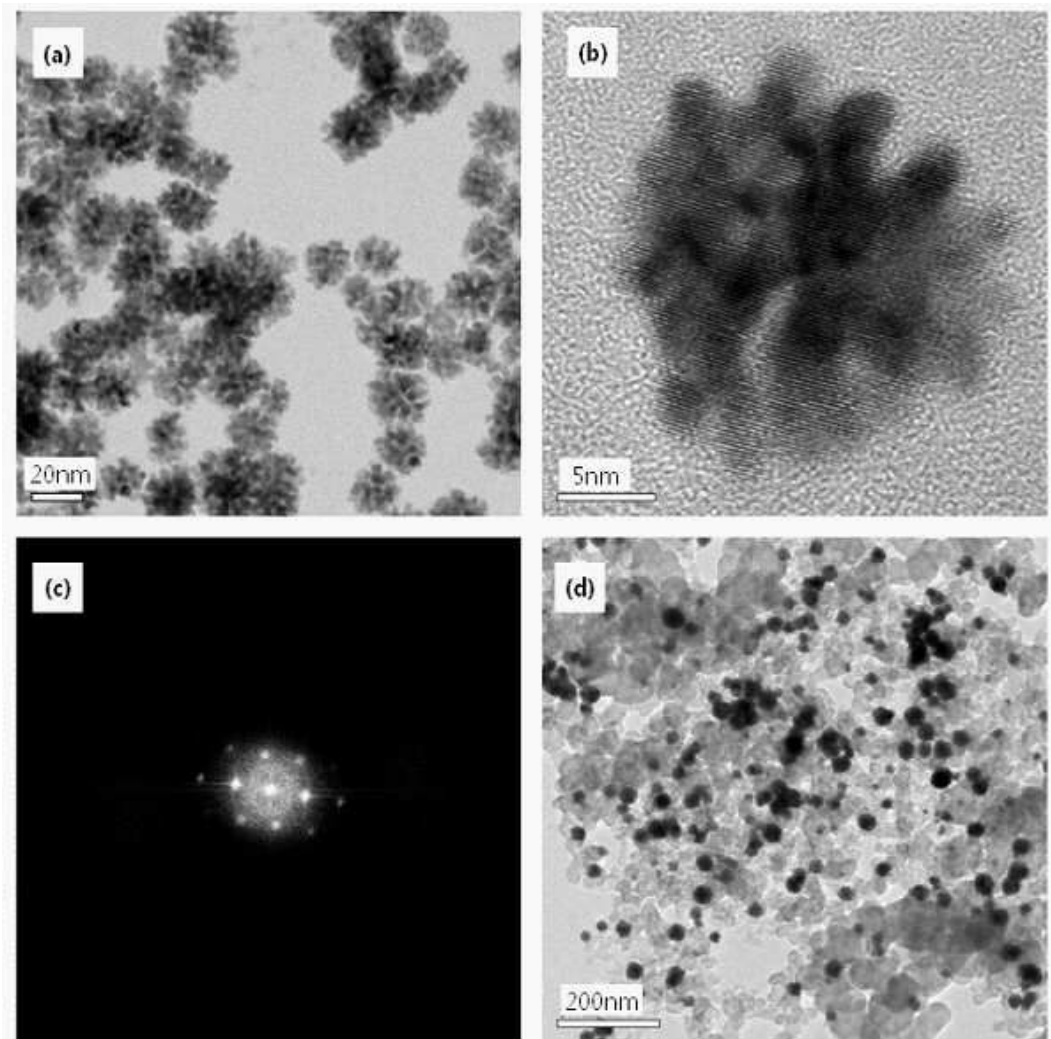
도 3은 전기 화학 반응이 일어날 때 발생하는 활성화 과전압(activation overpotential) 결과를 나타낸 그래프이다.

[0044]

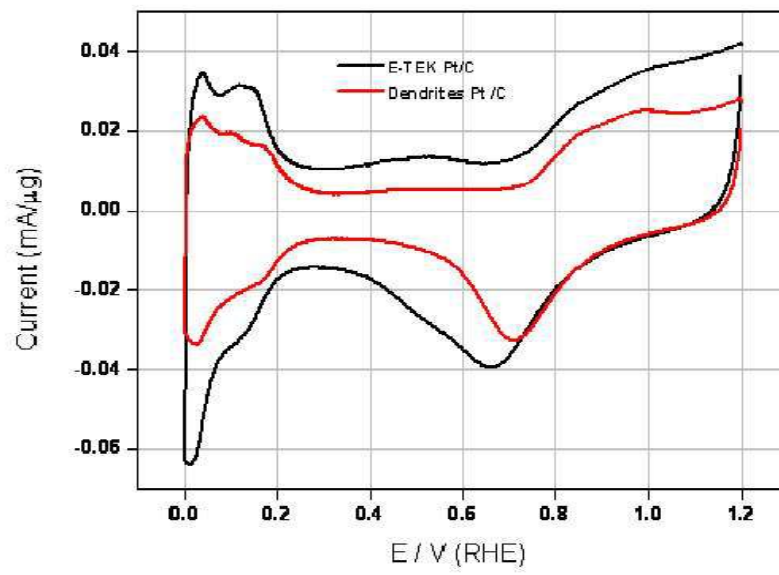
도 4는 가혹조건 전 후의 순환전압전류법의 그래프와 반응 표면적을 계산한 결과를 나타내었다.

도면

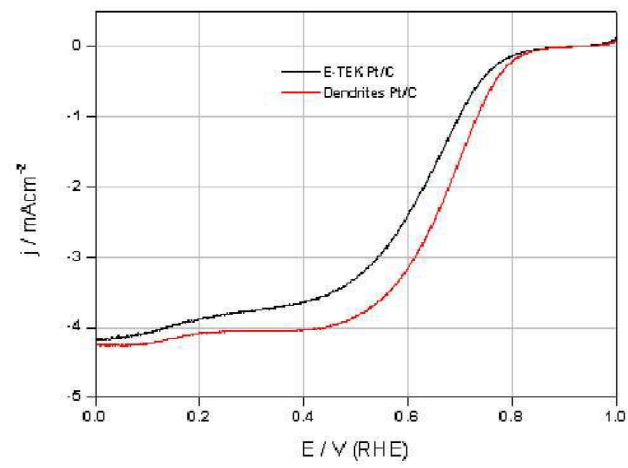
도면1



도면2



도면3



도면4

