



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0043502
(43) 공개일자 2019년04월26일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
H01M 8/1011 (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/921 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0043756(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2019년04월15일
심사청구일자 2019년04월15일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2016-0123113
원출원일자 2016년09월26일
심사청구일자 2016년09월26일</p> | <p>(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
최호석
대전광역시 유성구 배울1로 147, 203동 403호 (용산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)</p> <p>나구연 반토안
대전광역시 유성구 대학로203번길 17, 302호 (어은동)</p> <p>(74) 대리인
김원준</p> |
|--|---|

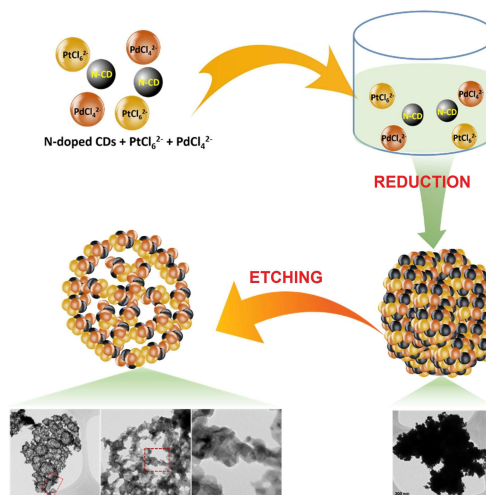
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 카본닷-백금-팔라듐 복합체, 이에 의한 카본닷-백금-팔라듐 촉매 및 이를 이용하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은 백금 촉매가 고르게 분산되어 있고, 표면적이 넓고, 안정하며, 촉매활성이 높은 백금계 나노복합체와 이에 의한 백금계 촉매 및 이를 이용하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Cdot/PtPd 복합체의 나노선이 네트워크를 이루어 형성된 다공성 나노구가 나노수지상으로 연결된 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체와 이에 의한 백금계 촉매 및 이를 이용하는 연료전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)

B01J 23/44 (2013.01)

H01M 8/1011 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

Y02P 70/56 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

Cdot/PtPd 복합체의 나노선이 네트워크를 이루어 형성된 다공성 나노구가 나노수지상으로 연결된 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Cdot은 질소가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 나노복합체는 표면의 백금 농도가 내부에 비해 높은 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 나노복합체 중 백금과 팔라듐의 원자비는 76:24~95:5인 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 나노복합체는,

(A) 카본닷(Cdot)과 백금 전구체 및 팔라듐 전구체가 혼합된 상태에서 백금 전구체 및 팔라듐 전구체를 환원하여 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체를 제조하는 단계: 및

(B) 상기 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체에서 팔라듐을 선택적으로 식각하여 다공성을 부여하는 단계:

를 포함하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항의 Cdot/PtPd 나노복합체를 포함하는 연료전지용 촉매.

청구항 7

제 6 항의 연료전지용 촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금 촉매가 고르게 분산되어 있고, 표면적이 넓고, 안정하며, 촉매활성이 높은 백금계 나노복합체와 이에 의한 백금계 촉매 및 이를 이용하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 연료의 화학에너지를 전기 화학적 반응에 의해 전기 및 열 에너지로 직접 변환시키는 장치로, 신규 에너지 요구에 대한 해결책으로 고려되고 있다. 연료전지 중에서도 직접 메탄올형 연료전지(DMFCs, direct methanol fuel cell)와 직접 포름산형 연료전지(DFAFCs, direct formic acid fuel cells)는 휴대형 전자기기와 무공해 자동차의 중요한 부품으로 많은 관심을 받고 있다. DMFC와 DFAFC의 가장 큰 장점은 고효율성, 고에너지 밀도, 낮은 작동온도, 낮은 독성과 탄화수소 연소 시 발생하는 부산물과 같은 공해물질의 발생이 없이 전력을 생산할 수 있다는 것을 들 수 있다. 그러나, 산화반응에 대한 활성이 낮고, 산화전극(Anode, 양극) 촉매인 백금계 촉매의 가격이 높다는 단점으로 인하여 더 많은 범위의 응용에 제한이 되고 있다.

[0003] 백금(Pt)계 촉매는 알칼리 전해질용액에서 메탄올 및 포름산의 산화에 대한 가장 유망한 촉매이다. 그러나 백금계 촉매는 표면에 흡착되는 CO 및/또는 반응 중간체에 의해 피독(poisoning)되기 쉽다. 그 결과, 백금계 촉매의 전자촉매 활성은 반응시간 경과에 따라 심지어는 수백 초 내에 빠르게 저하된다. 촉매의 내피독성을 증가시키고, 활성을 높여 전자촉매 성능을 향상시키며, 촉매 중 고가인 백금의 사용량을 줄이기 위하여, Pt-Ru, Pt-Pd, Pt-Co, Pt-Ti, Pt-V 및 Pt-Au와 같이 백금과 다른 금속과의 합금의 형태인 2원 촉매가 개발되고 있으며(한국 등록특허 10-1137066, 미국 등록특허 8603400), 이미 상용화 되어 있기도 하다. 또한 3원계, 4원계 촉매에 대한 연구도 진행되고 있다.

[0004] 일반적인 고체촉매에 비해 중공성(hollow) 백금계 나노입자는 표면적이 넓고 밀도가 낮으며 메탄올과 포름산의 산화에 대한 전자촉매 성능이 높다. 중공성 백금계 나노입자의 전자촉매 성능은 나노입자의 모양, 크기 및 조성을 조절하는 것에 의해 더욱 향상시킬 수 있다. 이를 위하여, 백금계 촉매로서 중공성 나노입자를 제조하는 많은 방법들이 제안되어 왔으며, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Pd와 같이 모양과 조성이 다른 다양한 백금 기반 중공성 나노입자들이 보고되었다. 그럼에도 불구하고 상기 중공성 나노촉매들은 합성 방법이 복잡하고, 구조가 치밀하며 표면이 매끄럽기 때문에 여전히 표면활성이 높지 못한 문제가 있다.

[0005] 한편, 백금계 촉매의 응집을 감소시키고, 전도도를 증가시켜 반응에 의해 발생하는 전류를 효율적으로 흐르게 하도록, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드의 환원물, 무정형 카본과 같은 카본 나노물질의 지지체에 백금계 촉매를 담지시킨 촉매들이 개발되어 왔다(한국 등록특허 10-0480969). 그러나 카본 지지체에 담지된 촉매는 연료전지의 작동 동안 카본 지지체로부터 촉매금속 나노입자들이 분리되며, 이는 촉매의 유효 표면적을 크게 감소시켜 연료전지 성능 저하의 주된 원인이 된다. 더 나아가, 카본 지지체들은 다른 물질들과 결합하는 성질이 있어, 작업 전극의 제조 시에 많은 나노결정들 사이에 끼어들기 때문에 유효 표면적이 크게 감소하는 결과를 낳는다. 이러한 카본 지지체 물질들의 단점을 극복하기 위해서 카본 나노물질의 새로운 형태로 카본닷(Cdot, carbon dot)이 개발되었다.

[0006] 카본닷은 독특한 성질을 가진 새로운 카본 소재로서 광전자, 에너지 저장 및 변환 장비, 태양전지, 바이오센서, 바이오테크에서 잠재적인 적용가능성이 인정되어 많은 관심을 받고 있다. 카본닷은 산소를 함유하는 준-구형(quasi-spherical shape)의 탄소질 나노입자로 그 크기는 10nm 이하이다. 카본닷은 표면에 산소를 포함하는 작용기를 다량으로 함유하고 있기 때문에 친수성이 높고, 전자 공여체 및 전자 수여체 모두로서 작용할 수 있다. 카본닷은 또한 아스코빅산과 같은 환원제와 결합하여 수용액에서 금속 나노입자를 안정시키는 구조체로 이용될 수 있다. 카본닷과 금속 나노입자의 융합은 새로운 혼성체(hybrid)에서 고유의 성질 변화를 야기하여, 촉매, 전기, 광학 성능의 향상을 가져올 수 있다. 카본닷은 생체적합성은 물론 높은 전기전도도 특성과, 매우 큰 표면적, 낮은 독성 및 화학적 안정성을 지니기 때문에, 연료전지 분야의 전극/전극 지지체로서 유망한 소재로 주목받고 있다. 그러나, 카본닷/금속 복합체에 대해서는 아직까지 극히 제한된 연구만이 행해졌으며, 보고된 카본닷/금속 복합체는 다공성 구조가 아니기 때문에 표면 활성 영역이 적고, 촉매 활성 역시 낮다(Guo 등, *ACS Catalysis* 2015, 5, 2903.).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 10-1137066

(특허문헌 0002) 미국 등록특허 8603400

(특허문헌 0003) 한국 등록특허 10-0480969

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Guo 등, ACS Catalysis 2015, 5, 2903.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 백금 촉매가 고르게 분산되어 있고, 표면적이 넓고, 안정하며, CO 등에 대한 내피독성과 촉매활성이 높은 백금계 나노복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 나노복합체를 포함하는 연료전지용 촉매 및 상기 촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 진술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 카본닷(Cdot)과 백금 전구체 및 팔라듐 전구체가 혼합된 상태에서 백금 전구체 및 팔라듐 전구체를 환원하여 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체를 제조하는 단계: 및 (B) 상기 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체에서 팔라듐을 선택적으로 식각하여 다공성을 부여하는 단계:를 포함하는 것을 특징으로 하는 백금, 팔라듐 및 Cdot의 나노복합체(이하, "Cdot/PtPd 나노복합체"라 한다)의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 도 1은 본 발명의 Cdot/PtPd 나노복합체의 제조방법에 대한 모식도이다. 도 1을 참조하여 본 발명의 Cdot/PtPd 나노복합체의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 Cdot/PtPd 나노복합체는 두 단계의 반응에 의해 제조된다.

[0014] (A) 치밀한 나노수지상 구(dense nanodendritic sphere)형 나노복합체의 제조

[0015] 첫 번째 단계는 카본닷(이하, "Cdot"이라 한다)과 백금 전구체 및 팔라듐 전구체가 혼합된 상태에서 백금 전구체 및 팔라듐 전구체를 환원하여 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체를 제조하는 단계이다.

[0016] 상기 Cdot은 백금 전구체와 팔라듐 전구체의 환원 시 성장핵으로 작용하여 나노수지상의 구를 형성하도록 한다. Cdot이 존재하지 않는 상태에서 백금 전구체와 팔라듐 전구체를 환원하는 경우에는 나노수지상의 구 대신 표면이 매끄러운 PtPd 합금이 응집되어 있는 입자가 형성되었으며, 평균 입경도 400~600nm로 Cdot이 존재하는 상태에서 제조된 입자보다 2~4배 정도 큰 입자가 형성되었다.

[0017] 상기 Cdot은 종래 기술에서 다양한 제조 방법들이 보고되었으며(Wang Y., Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. J. Mater. Chem. C., 2014; 2:6921; Qu S, Wang X, Lu Q, Liu X and Wang L. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. Angew Chem Int Ed 2012;51:12215), 본 발명은 Cdot 자체의 제조 방법에 관한 것이 아니므로 Cdot의 제조방법은 어느 방법을 사용하여도 무관하다. 또한 상기 Cdot에는 질소가 추가로 도핑되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 질소는 표면의 친수성을 증가시킬 뿐 아니라, 전자 공여체와 전자 수여체로서의 특성을 향상시키고 작용기 도입을 용이하게 하는 등 Cdot의 특성을 개선하는 효과가 있다. 이에 하기 실시예에서는 대표적인 예로서 질소가 도핑된 Cdot(이하, N-Cdot이라 함)에 대한 구체적인 결과를 기재하였으나, 실시예 1의 1단계에서 제조된 질소가 도핑되지 않은 Cdot을 사용하는 경우에도 N-Cdot과 마찬가지로 백금 전구체와 팔라듐 전구체의 환원 시 성장핵으로 작용하여 나노수지상의 구를 형성함을 확인할 수 있었다. N-Cdot의 제조방법 역시 종래기술에서 다양한 방법들이 알려져 있으므로(Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors, Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4, 1144-1173), 당업자라면 이를 이용하여 용이하게 제조할 수 있을 것이다.

[0018] N-Cdot을 사용하는 경우 질소의 도핑량은 탄소 대비 20 중량%이하인 것이 바람직하다. 질소의 도핑량이 너무

많은 경우 N-Cdot 형성이 어려울 뿐 아니라 백금 전구체와 팔라듐 전구체의 환원 시 성장핵으로의 효능이 저하되었다.

[0019] Cdot의 크기는 1~10nm인 것이 바람직하였는데, Cdot의 크기가 너무 큰 경우에는 나노수지상 구를 형성시키기가 어려운 문제가 있었다. N-Cdot의 크기가 너무 작은 경우에는 Cdot 합성에 어려움이 있었다.

[0020] 상기 백금 전구체는 백금 이온을 포함하는 것으로, 환원 반응에 의해 백금으로 환원될 수 있는 것이라면 어느 것이라도 사용 가능하다. 백금 전구체의 구체적인 예로서는 테트라클로로백금산 (H_2PtCl_4), 헥사클로로백금산 (H_2PtCl_6), 테트라클로로백금산 칼륨 (K_2PtCl_4), 헥사클로로백금산 칼륨 (K_2PtCl_6), 염화제일백금(PtCl_2), 사염화백금(PtCl_4) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 상기 팔라듐 전구체 역시 팔라듐 이온을 포함하는 것으로, 환원 반응에 의해 팔라듐으로 환원될 수 있는 것이라면 어느 것이라도 사용 가능하다. 팔라듐 전구체의 예로는, 테트로클로로팔라듐산나트륨(Na_2PdCl_4), 테트라클로로팔라듐산칼륨(K_2PdCl_4), 헥사클로로팔라듐산칼륨(K_2PdCl_6), 테트라클로로팔라듐산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$), 헥사클로로팔라듐산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$), 염화팔라듐(PdCl_2) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 역시 이에 한정되는 것은 아니다.

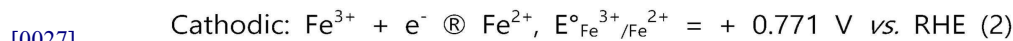
[0022] 상기 백금 전구체, 팔라듐 전구체 및 Cdot의 혼합물 중에는 백금 전구체, 팔라듐 전구체 및 Cdot의 중량을 100으로 하였을 때, 백금 전구체가 20~70 wt%, 팔라듐 전구체가 70~20 wt%, Cdot이 3~20 wt% 함유되어 있는 것이 바람직하였다. Cdot의 함량이 너무 적으면 성장핵으로 작용이 충분하지 않아 나노수지상 구를 형성하는 데 어려움이 있으며, Cdot이 너무 많은 경우에는 촉매활성이 저하된다. 백금 전구체의 비율이 너무 적거나 팔라듐 전구체의 비율이 너무 많으면 역시 촉매활성이 저하되며, 백금 전구체의 비율이 너무 높거나 팔라듐 전구체의 함량이 너무 적은 경우에는 촉매의 가격이 상승할 뿐 아니라 하기 단계에서 팔라듐을 선택적으로 식각한 경우에도 다공성이 제한되었다.

[0023] 상기 백금 전구체 및 팔라듐 전구체의 환원은 종래 백금/팔라듐 이원금속 합금의 제조 시 사용되는 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 즉, 단순 가열반응에 의하거나, 환원제를 추가로 투입하여 이루어질 수 있다. 환원제로서는 포름산, 아스코르브산, 시트릭 산, 올레일아민, 포름알데히드, 소듐보로하이드라이드, 2-메틸-2-피콜리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 가능하며, 이에 한정되지 않는다. 환원 반응 시의 온도는 20~180℃로 환원제의 사용 유무나, 사용하는 환원제의 종류에 따라 적절한 조건을 선택할 수 있다.

[0024] 제조된 Cdot/PtPd 나노복합체는 치밀한 나노수지상의 구 모양으로, 표면에 가지모양 및/또는 뾰족한 돌기가 형성되어 있었다.

[0025] (B) 다공성 부여단계

[0026] 두 번째 단계는 첫 번째 단계에서 생성된 치밀한 나노수지상 구형 Cdot/PtPd 나노복합체에서 팔라듐을 선택적으로 식각하여 다공성을 부여하는 단계이다. (A) 단계에서 제조된 Cdot/PtPd 나노복합체를 선택적 식각제로 처리하면 팔라듐이 탈합금 공정에 의해 선택적으로 식각되어 제거되고, 이어 화학전위차로 인한 갈바닉 교환 반응(galvanic replacement)이 일어난다. 하기 반응식은 환원제로 Fe^{3+} 를 사용한 경우의 탈합금 과정을 보여주는 반쪽 반응을 나타낸다.



[0028] 상기 선택적 식각제는 질산, FeNO_3 나 FeCl_3 와 같은 Fe(III) 의 염, H_2PtCl_6 또는 K_2PtCl_6 와 같은 Pt(IV) 염을 예로 들 수 있으며, 백금에 대해 팔라듐을 선택적으로 식각할 수 있는 것이라면 그 종류에 구애되지 않는다. 선택적 식각제에 의한 반응 시의 온도는 10~300℃로 사용되는 식각제의 종류와 농도, Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체 중 팔라듐의 함량에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들어, FeCl_3 용액을 선택적 식각제로 사용하는 경우에는 상온에서 5일이 경과하면 더 이상 나노복합체의 조성과 모폴로지에 변화가 없어 평형에 도달한 것을 확인할 수 있었다. FeCl_3 용액을 선택적 식각제로 사용하는 경우, 상기 과정은 10~50℃에서 0.3일~10일간 이루어

지는 것이 바람직하였다. 온도와 시간을 조절하는 것에 의해 나노복합체의 조성과 모폴로지를 조절하는 것이 가능하다. 또한 온도에 따라 평형에 도달하는 시간이 달라짐도 역시 당연하다.

[0029] 상기 선택적 식각의 결과, 식각 초기에는 치밀한 나노수지상 구의 표면에 공극이 형성되기 시작하며, 갈바닉 교환반응에 의해 식각 시간이 경과함에 따라 중공성 구조로 변환되며, 이어 나노네트워크 구조로 변화가 일어난다. 따라서 식각 시간을 조절하는 것에 의해 나노복합체의 조성과 모폴로지 조절이 가능하다. 치밀한 나노수지상 구형 Cdot/PtPd 나노복합체 내에 균일하게 분포되어 있는 Cdot은, 본 단계의 탈합금 과정에서 골격 구조로서 작용할 뿐 아니라, 백금과 팔라듐의 확산을 제한하여 확산 공정을 지연시키며, 식각체가 나노 구의 하부층으로 침투되는 것을 방지하여 결과적으로 중공성 구조 및/또는 나노네트워크 구조를 형성하는 데 중요한 역할을 담당한다.

[0030] 본 발명은 또한, 다공성 나노수지상의 구 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 Cdot/PtPd 나노복합체에 관한 것이다.

[0031] 본 발명의 다공성 나노수지상의 구 형상을 갖는 Cdot/PtPd 나노복합체에서 Cdot과 팔라듐은 나노복합체 전체에 고르게 분포하고 있는데 반하여, 백금은 내부에 비해 표면에 더 높은 농도로 존재한다. 따라서 촉매로 작용 시 더 많은 활성 사이트를 제공하는 것이 가능하다.

[0032] 상기 나노복합체 중 백금과 팔라듐의 원자비는 76:24~95:5이며, 초기 백금과 팔라듐의 조성 및 선택적 식각의 조건에 따라 조절이 가능하다. 선택적 식각과정에서 Cdot 역시 손실되는 것이 확인되었으며, PtPd : C의 비율은 40:60~99:1이었다. 초기 Cdot의 농도가 낮을수록, 식각이 진행될수록 Cdot의 함량은 감소하였다.

[0033] 상기 "다공성"이라 함은 표면에 다수의 공극이 포함되어 있거나, 공극이 포함된 중공형 구조이거나, 다공성이 극대화된 나노네트워크 구조일 수 있다. 이 중 나노네트워크 구조는 넓은 표면적을 나타내어 그 응용성이 넓으므로 가장 바람직하다.

[0034] 본 발명은 또한 상기 다공성 나노수지상의 구 형상을 갖는 N-Cdot/PtPd 나노복합체를 포함하는 연료전지용 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 연료전지용 촉매는 Pt/C나 PtPd/C는 물론 종래기술에 의한 다른 연료전지용 촉매에 비해서도 최대 전류 밀도가 높고, 내피독성 역시 우수하였다. 이러한 본 발명의 연료전지용 촉매의 성능 향상은 두 측면에서 설명될 수 있다. 먼저, 구조상의 특징으로 나노네트워크 구조의 구형 구조가 더 많은 활성 영역을 제공하기 때문에 전자촉매 활성이 높아진다. 둘째, PtPd 나노합금 구조가 N-Cdot에 의해 상호 연결되면서 결정입계에서 전자의 이동을 가속화하는 것에 의해 촉매 활성이 증가된다.

발명의 효과

[0035] 이상과 같이 본 발명의 다공성 나노수지상의 구 형상을 갖는 N-Cdot/PtPd 나노복합체는 내피독성이 우수하며, 다공성 구조로 인하여 표면적이 넓기 때문에 표면활성이 높고, 또한 나노복합체 내의 N-Cdot의 전기전도도로 인하여 전자의 이동을 가속화시키므로 높은 촉매활성을 갖는 연료전지용 촉매로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 Cdot/PtPd 나노복합체의 제조방법에 대한 모식도.

도 2는 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 SEM 및 TEM 이미지.

도 3은 치밀한 나노수지상 구형 나노복합체의 TEM, HR-TEM 및 EDX 원소 맵핑 이미지.

도 4는 비교예에 의한 PtPd 합금의 SEM 및 TEM 이미지.

도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체의 TEM, HR-TEM 및 EDX 원소 맵핑 이미지.

도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 XRD 회절 패턴을 보여주는 스펙트럼.

도 7은 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 XPS 스펙트럼.

도 8은 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 사이클릭 볼타모그램.

도 9는 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 메탄올 및 포름산 산화반응에 대한 사이클릭 볼타모그램과 산화 전류 밀도를 보여주는 그래프.

도 10은 비교예에 의한 PtPd/C와 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체의 메탄올 및 포름산 산

화반응에 대한 사이클릭 볼타모그램.

도 11은 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 메탄올 및 포름산 산화반응에 대한 선형 주사 볼타모그램.

도 12는 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 메탄올 및 포름산 산화반응에 대한 최대 전류 밀도와 시간과의 관계를 보여주는 그래프.

도 13은 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 안정성을 보여주는 사이클릭 볼타모그램.

도 14는 본 발명의 일실시예에 의한 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 메탄올 산화반응에 대한 안정성을 보여주는 사이클릭 볼타모그램.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0038] [실시예]

[0039] 실시예 1 : 카본닷-백금-팔라듐 복합체의 제조

[0040] 1) 1단계 : 카본닷의 제조

[0041] (1) 질소 도핑 카본닷의 제조

[0042] *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52, 7800에 기재된 방법에 따라 질소 도핑된 카본닷(N-Cdot)을 제조하였다. 간략하게는, 구연산(citric acid monohydrate) 4g과 글리신 1.24g을 10mL의 증류수에 용해시켰다. 용액을 70℃에서 12시간 처리하여 용매를 증발시키고, 남은 잔사를 오토클레이브에 넣고 4.3℃/분의 속도로 승온하여 200℃에서 3시간동안 수열반응하였다. 검은색 시럽 상태의 산물을 1.0M NaOH 용액을 사용하여 중화하고, 100mL 증류수로 희석하였다. 희석용액을 투석막(5kDa MWCO)을 통하여 이차 증류수에 대해 투석하였다. 투석액을 동결건조하여 노란색의 N-Cdot을 수득하였다.

[0043] 제조된 N-Cdot은 TEM으로 관측한 결과, 직경이 1.5~2.5nm인 구형이었다. HR-TEM 이미지에 의하면, 입자 전체에 그라파이트 {100}면이 약 0.21nm 간격으로 격자경계(lattice fringe)가 연속적으로 형성되어 있었다. N-Cdot 용액은 노란색을 나타냈으며, 365nm의 자외선 조사 시 약 500nm의 최대 발광파장을 나타내어 파란색으로 발광하였다. 제조된 N-Cdot의 XPS 스펙트럼 상에는 C 1s, N 1s, O 1s에 기인한 피크가 각각 286.44, 399.82 및 533.09eV에서 관측되었다. XPS 스펙트럼으로부터 계산한 C, N, O의 비율은 각각 84.35, 5.29 및 9.36 atom%였다. N-Cdot의 XRD 스펙트럼에서는 $2\theta=20^\circ$ 에 중심을 둔 브로드한 피크가 관측되었으며, 이는 그래핀 구조에 기인한다. FT-IR 스펙트럼 상에서는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$, amide의 바이브레이션에 해당하는 피크가 관측되어 Cdot에 질소가 성공적으로 도핑되었으며, 산소와 질소를 포함한 작용기가 다수 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0044] (2) 카본닷의 제조

[0045] *Carbon* 2016, 96, 139-144에 기재된 방법에 따라 마이크로 웨이브를 사용하여 카본닷(Cdot)을 제조하였다. 간략하게는, 10mL의 증류수에 구연산(덱산화학) 3g과 우레아(Shinyo Chemical) 3g을 넣고 격렬히 교반한 후 마이크로웨이브 오븐(700W)에서 4분간 처리하였다. 그 결과 얻어진 진한 갈색의 용액을 상온으로 냉각한 후 7000rpm에서 30분간 원심분리하여 검은색의 큰 응집체(aggregate)를 제거하였다. Cdot을 포함하는 상등액은 중탄산수로 중화하고 DI수로 수차례 세척하였다. 검은색의 Cdot을 수거한 후 진공 오븐에서 건조하였다.

[0046] 건조된 Cdot을 에탄올에 분산시켜 마이카 기판(mica substrate)에 떨어뜨려 시료를 제조한 후 MultiMod 8 (Bruker) 현미경을 사용하여 탭핑모드로 AFM 이미지를 얻었다. 관측 결과 제조된 Cdot은 평균 입경이 1.2nm이고, 가우시안 분포를 나타내는 구형임을 확인할 수 있었다(상세 데이터 미도시).

[0047] 2) 2단계 : N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체의 제조

- [0048] 50mL 바이알에 1)에서 제조한 2mg의 N-Cdot을 20ml 증류수에 분산시킨 용액과 헥사클로로백금산(H_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich) 20mg 및 테트라클로로팔라듐산칼륨(K_2PdCl_4 , Sigma-Aldrich) 20mg을 투여하였다. 반응 혼합물에 포름산(88% ACS reagent) 1.5mL를 가하고 바이알의 뚜껑을 덮은 후 5분간 초음파처리하였다. 균일하게 혼합된 용액을 오븐에 넣고 교반하지 않은 채 30℃에서 24시간 방치하였다. 이후, 검은색 침전을 7000rpm에서 원심 분리하여 수득하고 에탄올로 수회 세척한 후 70℃에서 24시간 건조하였다.
- [0049] 3) 3단계 : N-Cdot/PtPd 나노네트워크 구조의 구형 복합체의 제조
- [0050] FeCl_3 , 30mg, 진한 염산 0.18mL와 7mL 증류수를 20mL 바이알에 넣고 30분간 교반하였다. 혼합액에 2)에서 제조한 N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체 0.7mg을 넣고 상온에서 5일간 방치하였다. 5일 후 검은색 침전물을 7000rpm에서 원심분리하여 수거하고, 증류수로 세 번, 에탄올로 두 번 순차적으로 세척하였다. 이후 70℃ 진공 오븐에서 24시간 건조한 후 사용하였다.
- [0051] **비교예 : PtPd/C의 제조**
- [0052] N-Cdot을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1의 2단계와 동일한 방법에 의해 12시간동안 반응시켜 PtPd 나노합금을 제조하였다. 이후 제조된 PtPd 나노합금 5mg을 20mg의 supper P carbon black 과 혼합하고, PtPd/C로 명명하였다. 하기 실시예에서의 사용을 위하여 PtPd/C 6mg을 1ml의 물/IPA/Nafion ionomer(Iom Power, Liquion 1100) 79:6:20(v/v) 혼합용액에 분산하여 잉크를 제조하였다.
- [0053] **실시예 2 : N-Cdot/PtPd 복합체의 물리·화학적 특성 분석**
- [0054] 실시예 1에서 제조한 N-Cdot/PtPd 복합체의 모폴로지 특성은 필드방사 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6330F)과 300kV 가속 전압의 투과전자현미경(TEM, JEM-2010HR)으로 분석하였다. 도 2의 a)~d)는 상기 분석에 의한 SEM 이미지이며, e)~h)는 TEM 이미지로, N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체(a, e)의 식각 시간의 경과에 따라 1일(b, f), 3일(c, g) 및 5일(d, h) 얻어진 N-Cdot/PtPd의 모폴로지 특성을 보여준다. 도 2의 a)는 실시예 1의 2단계에서 제조된 N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체의 SEM 이미지로, 치밀한 나노구들이 목걸이처럼 연결되어 있음을 보여준다. 나노구의 크기는 178~195nm로 평균직경은 $186 \pm 0.5\text{nm}$ 였다. a)의 내부 이미지는 확대도로서 표면에 가지모양 및/또는 뾰족한 돌기가 형성되어 나노수지상 모폴로지를 갖는 것을 나타내었다. e)의 TEM 이미지 역시 치밀한 나노수지상 구를 포함하는 목걸이 모양의 나노구조를 보여주었다.
- [0055] 도 3은 N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체의 구조를 TEM(a), 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM, 300kV, JEM-2100F)(b), HAADF-STEM(c)으로 관측한 이미지와, EDX 원소 맵핑 이미지(e~g)를 도시한 것이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1의 2단계에서 제조된 N-Cdot/PtPd복합체는 표면이 거친 치밀한 나노구가 서로 연결되어 수지상 모폴로지를 나타낸다. 이때, 나노구 사이의 연결지점(junction)을 도 3의 a)에 빨간색 점선으로 도시하였다. 나노구에서의 격자간 간격은 0.237nm로, 이원 PtPd 합금의 {111}면에 해당하였다. EDX 원소 맵핑 이미지는 탄소와 팔라듐은 입자에 전체적으로 고르게 분산되어 있는 반면, 백금은 입자의 표면에 상대적으로 높은 농도로 존재함을 보여준다. Cdot/PtPd 나노합금 용합체의 조성을 inductively coupled plasma mass spectroscopy(ICP-MS, Chenhua Co., Shanghai, China)로 분석한 결과, 백금과 팔라듐의 원소비는 53:47로 나타나 2단계에서 제조된 N-Cdot/PtPd 복합체는 치밀한 나노수지상 구형의 N-Cdot/ $\text{Pt}_{53}\text{Pd}_{47}$ 임을 확인하였다.
- [0056] 도 4는 비교예에서 제조된 PtPd 합금의 SEM(a) 및 TEM(b) 이미지로, 나노수지상의 구조가 아닌 표면이 매끄러운 PtPd 나노입자들이 뭉쳐있는 형태를 보여주며, 평균 입경은 400~600nm였다. 이는 수지상 구의 형성에 N-Cdot이 중요한 역할을 하는 것을 시사한다. N-Cdot이 존재하는 경우 PtPd의 환원에는 24시간이 소요된 것에 반해, N-Cdot이 없는 경우 12시간만에 환원반응이 완료된 것을 고려한다면, N-Cdot이 결정핵으로 작용하고, N-Cdot의 표면에 존재하는 여러 작용기(예를 들면, -OH, C=O, C-N, C-O-C 등)가 Pt와 Pd의 환원 속도에 영향을 미쳐 나노수지상 구의 형태로 성장한 것으로 사료된다. 이는 도 2의 a)와 e)에서 서로 연결되어 있지 않고 분리된 PtPd 합금이 존재하지 않는다는 것도 이를 뒷받침한다.
- [0057] N-Cdot/PtPd 나노수지상 구형 복합체의 탈합금은 FeCl_3 용액에서 PtPd 합금을 침출(leaching)시키는 것에 의해 이루어진다. FeCl_3 용액의 처리시간이 길어짐에 따라 침출액은 밝은 노란색에서 점차 갈색으로 색이 진해졌으며, 침출액의 UV 스펙트럼에서는 Pd^{2+} 이온에 의한 300nm 부근의 흡광도가 점차 증가하였다. 이는 FeCl_3 용액의 처리에 따라 PtPd 합금에서 탈합금에 의해 팔라듐이 침출됨을 의미한다.

- [0058] 도 2의 식각 시간에 따른 N-Cdot/PtPd 복합체의 SEM/TEM 이미지에 의하면, 치밀한 나노수지상의 구 모양이었던 N-Cdot/PtPd 복합체는 식각 1일 후 나노수지상 구에 공극이 형성되는 것을 보여주었다(b, f). 나노수지상 구의 평균 직경은 식각 전과 동일한 $186 \pm 0.5 \text{ nm}$ 였다. ICP-MS 분석에 의하면 팔라듐과 백금의 비율은 $\text{Pt}_{53}\text{Pd}_{47}$ 에서 $\text{Pt}_{76}\text{Pd}_{24}$ 로 팔라듐의 비율이 감소하였다.
- [0059] 식각이 더욱 진행되어 식각 3일차가 되면, 나노수지상 구는 움푹 패이면서(노란색 화살표 표시) 중공이 형성되었으며(도 2의 c, g), 팔라듐과 백금의 비율도 $\text{Pt}_{81}\text{Pd}_{19}$ 로 변화하였다.
- [0060] 식각 5일차에는 팔라듐과 백금의 비율이 $\text{Pt}_{84}\text{Pd}_{16}$ 로 되었으며, 식각 시간이 더욱 경과한 7일 후에도 조성이 더욱 변화하지는 않아 침출반응이 종료되었음을 확인할 수 있었다. 도 2의 d와 h는 중공이 더욱 많아졌을 뿐 아니라 다공성 구조를 갖게 되었음을 보여준다.
- [0061] 도 5는 최종적으로 얻어진 N-Cdot/ $\text{Pt}_{84}\text{Pd}_{16}$ 나노복합체의 특성을 더욱 세부적으로 관측한 결과를 보여주는 이미지 및 그래프이다. 도 5의 TEM 이미지(a)와 HR-TEM 이미지(b, c)는 복합체 내에 다수의 나노선이 서로 서로 연결되어 네트워크 구조를 갖는 구를 형성하는 것을 보여준다. 격자간의 간격은 0.237 nm 와 0.195 nm 로 각각 PtPd 합금의 {111}과 {200}면에 해당한다. HAADF-STEM 이미지(d)에 해당하는 EDX 원소 맵핑(e~g)은 탄소와 팔라듐이 구 내에 고르게 분포되어 있으며, 백금은 구의 경계에 좀 더 집중되어 있음을 나타낸다. 도 5의 k는 (i)의 HAADF-STEM 이미지에서 화살표로 표시된 나노선의 직경에 따른 각 원소의 분포를 보여주는 그래프로, 역시 바깥 부분에서 백금의 비율이 안쪽에 비해 높아 표면에 백금이 풍부한 구조를 형성함을 알 수 있었다.
- [0062] 식각 시간이 N-Cdot/PtPd 나노 복합체의 구조에 미치는 영향을 추가적으로 XRD 패턴에 의해 분석하였다. XRD 패턴은 40 kV , 100 mA 의 Cu K α source radiation을 사용한 D2 PHASE SYSTEM(BRUKER)으로 얻었으며, 도 6은 그 결과 얻어진 XRD 스펙트럼을 보여준다. 도 6에서 24° 부근의 회절 피크는 N-Cdot의 {002} 탄소 격자를 나타낸다. 식각 전의 나노수지상 구 복합체에서(0 day) 약 40.25° , 46.8° , 68.2° , 및 81.7° 의 회절 피크는 면심 입방(fcc) 결정성 PtPd의 특징으로서, 각각 {111}, {200}, {220}과 {311} 결정면에 해당한다. 도 6의 오른쪽은 {111} 격자면의 회절 피크를 확대한 도면이다. 식각 시간이 경과함에 따라 해당 회절피크는 식각 전에 비하여 점차 왼쪽으로 이동하며, 이는 전술한 ICP 분석 결과에서와 마찬가지로 합금의 조성 중 백금의 함량이 증가하는 것을 시사한다.
- [0063] 추가로 식각 시간에 따른 표면의 원소 조성과 화학적 상태에 대한 정보를 얻기 위하여 여기를 위한 X-선원으로 Al K α X-ray radiation을 사용한 ESCALAB-MKII spectrometer(VG Co., United Kingdom)로 XPS 측정을 실시하였다. 도 7의 a)~c)는 각각 백금의 4f, 팔라듐의 3d 및 탄소의 1s 영역에 대한 XPS 스펙트럼이다. 촉매의 특정 원자의 상태를 규명하기 위하여, 백금의 4f와 팔라듐의 3d 피크를 두쌍의 더블렛으로 디컨벌류션하였다. 전자의 결합에너지와 각 산화 상태의 상대적인 양은 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

측매	Pt 4f _{7/2} BE (eV)		Pd 3d _{5/2} BE (eV)		Pt:Pd (XPS)	Pt:Pd (IPC)
	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pd ⁰	Pd ²⁺		
0 일	71.09	72.11	335.55	337.01	86 : 14	53 : 47
1 일	71.05	72.08	335.44	336.74	88 : 12	76 : 24
3 일	71.00	72.02	335.34	336.44	89 : 11	81 : 19
5 일	70.86	71.99	335.17	336.02	91 : 9	84 : 16

[0064]

- [0065] 백금 4f에 대한 도 7의 a)와 표 1에서 확인할 수 있듯이, 식각 전의 측매에서, 백금 금속의 4f_{7/2}와 4f_{5/2}에 해당하는 강한 피크가 71.09 eV 와 74.48 eV 에서, PtO 또는 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 의 Pt²⁺에 해당하는 약한 피크가 72.11 eV 와 76.48 eV 에서 관측되었다. 식각이 진행됨에 따라 백금 금속 4f_{7/2}의 결합 에너지는 식각 전에 비해 점차적으로 음의 방향으로 약하게 이동하여 백금의 전자구조가 팔라듐 원자에 의해 변형되었음을 시사하였다. 특히, 식각 5일차의 복합체에서 백금 금속 4f_{7/2}의 결합 에너지는 70.86 eV 로 가장 낮은 에너지로 이동되었는데, 이는 N-Cdot/ $\text{Pt}_{84}\text{Pd}_{16}$

복합체에서 PtPd 합금 표면 구조가 최적화되었기 때문으로 생각된다.

[0066] 도 7의 b)는 팔라듐 3d에 대한 것으로, 식각 전에는 Pd⁰의 3d_{5/2} and 3d_{3/2}에 기인한 피크가 335.55eV 및 340.8 eV에서, PdO의 Pt²⁺에 해당하는 337.01eV 및 343.3 eV에서 관측되었다. 백금에서와 마찬가지로, 팔라듐 금속 3d_{5/2}의 결합에너지는 식각 시간이 경과함에 따라 점차 음의 방향으로 이동하였으며, 이동 정도는 백금에 비해 현저하였다. XPS 스펙트럼으로부터 계산된 나노네트워크 구조의 구형 복합체(식각 5일 후) 표면의 Pt:Pd 원자 비는 91:9로 ICP에 의해 측정된 벌크 복합체의 84:16과는 차이를 보였다. 이러한 차이는 EDX 맵핑의 결과와 일치하며, 나노복합체의 표면에 백금이 다량 분포함을 의미한다.

[0067] 탄소의 1s에 대한 XPS 스펙트럼의 디컨벌류션을 보여주는 도 7의 c)에서 확인할 수 있듯이, 탄소의 1s의 피크는 각각 C-C(sp²), C-N, C-O 및 C=O 기에 해당하는 284.8eV, 285.9eV, 286.6eV 및 287.9eV에 해당하는 4개의 피크로 이루어져 있다. N-Cdot/PtPd 복합체에서는 N-Cdot의 XPS 스펙트럼에서와 비교하여(테이터 미도시) C-O와 C=O와 같은 탄소 산화물과 관련된 피크들이 크게 감소하여, N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 복합체의 제조 시 환원 과정에서 N-Cdot 역시 함께 어느 정도 환원이 이뤄졌음을 나타내었다.

[0068] 실시예 3 : N-Cdot/PtPd 복합체의 전기화학 유효 표면적(ECSA) 측정

[0069] 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)와 크로노암페로메트리(chronoampemetry)를 삼전극 전해전지를 사용하여 CHI 760D electrochemical workstation(CH instruments, Inc.)으로 측정하였다. 삼전극 전해전지로는 상대 전극으로 백금선을, 기준전극으로 Ag/AgCl(포화 NaCl)을 사용하였으며, 작업전극으로 실시예 1에서 제조한 N-Cdot/PtPd 나노복합체를 사용하였다. N-Cdot/PtPd 나노복합체의 표면은 전기화학적 측정 전에 Nafion(5 wt%) 용액으로 코팅하였다. 작업전극으로서 상품화된 Pt/C(c-Pt/C) 촉매를 이용한 전극은 다음의 공정에 의해 제조하였다: 유리상 탄소 전극(3mm 직경의 유리상 탄소 디스크가 테프론 실린더 내에 약 0.071 cm²의 면적으로 임베딩된 구조)을 회전시키면서 0.3μm와 0.05μm의 Al₂O₃로 순차적으로 연마하고, 이차 이온수로 3회 세척하였다. c-Pt/C 촉매(20% Pt on Vulcan XC-72, Alfa Aesar) 6mg을 1mL의 물/IPA/Nafion ionomer(79.6:20(v/v) 나노퓨어 물과 IPA 혼합물에 2 wt% Nafion ionomer 용액(Ion Power, Liquion 1100)을 혼합하여 제조) 용액에 분산하여 잉크를 제조하였다. 이어 유리상 탄소 전극의 표면에 3μl의 촉매를 고르게 도포하였다. PtPd/C 및 다양한 조성의 N-Cdot/PtPd 나노복합체 촉매 역시 동일한 방법에 의해 백금의 로딩량이 35μgcm⁻²가 되도록 제조하였다.

[0070] 도 8은 상기 결과를 도시한 그래프로, 도 8로부터 실시예의 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆, N-Cdot/Pt₈₁Pd₁₉, N-Cdot/Pt₇₆Pd₂₄, N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 및 비교예의 c-Pt/C의 ECSA(electrochemically active surface area)는 각각 89.92, 80.37, 76.31, 53.32 및 58.03 m²/g_{Pt}로 계산되었으며, N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆의 ECSA가 다른 촉매들에 비해 현저하게 높았다. 이는 나노네트워크 구조의 구형 복합체의 표면적이 넓고 전극 제조 공정에서 나노입자의 응집이 적음을 나타낸다. 도 8은 또한 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체가 전기화학적으로 더욱 민감함을 보여주어, N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체가 다른 것들에 비해 효과적으로 접근할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 특성은 전자촉매 반응에서 매우 중요하다.

[0071] 실시예 4 : N-Cdot/PtPd 복합체의 전자촉매 성능 평가

[0072] 1) 전자촉매 성능의 평가

[0073] 실시예 3에서 N-Cdot/PtPd 복합체의 전자촉매 성능이 우수할 것으로 기대됨에 따라, N-Cdot/PtPd 복합체의 전자촉매 성능을 평가하고, PtPd/C 및 c-Pt/C 전자촉매의 성능과 비교하였다.

[0074] 메탄올과 포름산 산화 반응에 대한 CV 커브는 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하여 -0.9V와 0.50V 사이에서 50mV/s의 스캔 속도로 측정하였다. 메탄올과 포름산 산화 반응에 대한 크로노암페로메트리 곡선은 -0.30과 0.20V에서 측정하였다. CV a 및 크로노암페로메트리 측정을 위하여, 메탄올 산화 반응에는 0.1 M KOH + 1.0 M CH₃OH 전해질 용액을, 포름산 산화 반응에는 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH 전해질 용액을 사용하였다. 측정 전에 각 전해질 용액은 고순도 질소가스로 최소한 30분간 퍼징하여 사용하였으며, 모든 측정은 상온에서 실시하였다. 도 9는 식각 시간에 따른 N-Cdot/PtPd 복합체와 c-Pt/C에 대한 CV 커브와 산화 전류 밀도를 보여주는 그래프이며, 도 10은 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체와 비교예에서 제조한 PtPd/C 전자촉매의 CV 커브를 비교하여 보여주는 그래프

이다. 또한 상기 방법에 의해 측정된 전자촉매 특성을 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

촉매	최대전류밀도 (mA/mg)		MOR 개시전위 (V vs. Ag/AgCl)	I _f /I _b for MOR
	MOR	FAOR		
c-Pt/C	751.32	806.02	-0.395	3.14
PtPd/C	707.01	725.64	-0.401	3.85
Dense N-Cdot/Pt ₅₇ Pd ₄₃	784.95	973.37	-0.476	4.62
Porous N-Cdot/Pt ₇₄ Pd ₂₆	849.25	1265.35	-0.476	5.31
Porous hollow N-Cdot/Pt ₈₁ Pd ₁₉	896.10	1564.52	-0.491	5.44
Nanonetwork N-Cdot/Pt ₈₄ Pd ₁₆	1024.96	1999.50	-0.533	6.84

[0075]

[0076]

도 9의 a), b)와 도 10의 a)는 메탄올 산화반응에 대한 결과를 도시한 것으로, 도 10의 a)는 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체의 최대 전류 밀도 784.95mA/mg_{Pt}가 비교예에서 제조한 PtPd/C의 707.01mA/mg_{Pt}보다 약 11% 높음을 나타낸다. 특히, 도 9의 a)와 b) 및 표 2에서 확인할 수 있듯이, N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체는 초기 MOR 성능이 c-Pt/C와 거의 유사함에도 불구하고 최대 전류밀도는 c-Pt/C보다 다소 높았다. 이는 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체 내의 N-Cdot의 역할로, N-Cdot이 단순히 전자 이동을 위한 나노크기 전자촉매의 표면적을 극대화시킬 뿐 아니라, 반응물로부터 전자촉매로의 물질 이동(mass transport) 또한 향상시키는 것으로 판단된다. 이에 더하여 나노네트워크 구조는 넓은 표면적과 함께 전자촉매의 다수의 활성 위치를 제공한다. 도 9의 a)와 b)는 또한 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노네트워크 구조의 구형 복합체의 최대 전류 밀도가 c-Pt/C나 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체에 비해 각각 1.36배 및 1.31배 높은 것을 보여준다. 또한 종래 보고된 graphene-vanadium carbonitride/Pt hybrid(J. *Nanoscale* 2015, 7, 1301), Pt/rGO-Co₃O₄(*RSC Advances* 2014, 4, 62793), dendritic PtPd nanogarland/rGO(J.-J. *Nanoscale* 2014, 6, 5708) 및 Pd/Pt core-shell nanoflowers/rGO(*Chemical Communications* 2015, 51, 10490) 등의 다른 전자촉매에 비해서도, N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 최대 전류 밀도가 현저히 높았다.

[0077]

도 11은 상기 MOR 전자촉매에 대한 LSV(Linear scan voltammogram)를 보여주는 그래프로, 각 촉매들의 최대 전류 밀도 뿐 아니라 개시전위 역시 상이함을 나타낸다. Ag/AgCl 기준전극에 대하여 c-Pt/C와 치밀한 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체는 개시전위가 각각 -395mV 및 -476mV인 것에 반해 나노네트워크 구조의 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 -533mV의 개시전위를 나타내어, N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체의 메탄올 전자 산화에 대한 활성도가 c-Pt/C나 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체에 비해 우수함을 보여주었다. 한편, 팔라듐의 양이 증가할수록 이원합금에서 백금의 양이 감소하기 때문에 전체 반응속도를 느리게 하므로 메탄올 탈수소화 반응이 억제되는 경향이 있다. 이는 도 11의 b)에서도 확인할 수 있었는데, N-Cdot/PtPd 나노복합체의 최대 전위는 PtPd 이원합금에서 팔라듐 함량이 감소함에 따라 점차 증가하였다. 이에 부응하여 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 최대 전류 밀도 역시 식각 시간이 증가하여 팔라듐 함량이 감소함에 따라 현격히 증가하였다.

[0078]

도 9의 c, d 및 도 10의 b는 포름산 전자 산화 반응에 대한 촉매의 성능을 보여주는 그래프이다. 도 9의 c 및 도 10의 b에 도시된 CV 커브는 3가지 경로(triple-pathway) 기작을 따르는 촉매의 CV 커브와 매우 유사하다. 가장 주된 피크(피크 III)는 Ag/AgCl 기준 전극에 대해 0.4~0.7V 범위에 있는 것으로 포메이트 음이온 경로에 의한 포름산 산화에 해당한다. 산화 반응은 수소를 제거하여 포메이트 이온을 형성하는 반응과 CO₂로의 후속 산화 반응을 포함한다. 양의 스캔 동안의 CV 커브는 약 0.40V 정도의 피크 I과 약 0.70V의 피크 II 두 개의 피크

로 나누어진다. 피크 I은 포름산으로부터 두 개의 수소원자가 제거되어 이산화탄소가 생성되는 직접 산화반응($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)에 해당하며, 피크 II는 포름산의 탈수소화에 의해 촉매독성을 갖는 중간체인 일산화탄소를 생성한 후, 추가적인 산화에 의해 이산화탄소가 생성되는 간접 산화반응($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)에 해당한다. 세 개의 피크 중에는 피크 III의 최대 전류 밀도가 다른 것에 비해 훨씬 크기 때문에 N-Cdot/PtPd 나노복합체에 의한 포름산의 산화반응은 포메이트 이온 경로를 통해 일어난다고 볼 수 있다. 도 10의 b는 역 스캔 동안 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체의 최대 전류 밀도가 PtPd/C 나노입자에 비해 34% 정도 높은 것을 보여준다. 이러한 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체의 역 전류 밀도는 N-Cdot/Pt₅₃Pd₄₇ 나노복합체에 비해 약 2.05배 높았으며, 이는 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체의 독특한 구조에 기인하는 것으로 사료된다. 메탄올의 산화 반응에서와 마찬가지로 포름산의 산화반응에 대해서도 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 식각 시간이 경과할수록 최대 전류 밀도는 증가하였으며, 최대 전위 역시 양의 방향으로 이동하였다.

[0079]

2) 지속성 평가

[0080]

백금 표면에 흡착된 탄소성 반응 중간체에 대한 촉매의 내피독성은 음극의 최대 전류 밀도에 대한 양극의 최대 전류 밀도의 비(I_f/I_b)로 나타내어진다. I_f/I_b 가 높을수록 촉매는 메탄올을 더욱 효과적으로 산화시키며 표면에 흡착된 종에 의한 피독성이 낮음을 의미한다. 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 I_f/I_b 가 6.84로 c-Pt/C나 PtPd/C에 비해 높을 뿐 아니라, 종래 보고된 다른 전자촉매에 비해서도 월등하였다.

[0081]

도 12의 a는 -0.3V(vs Ag/AgCl)의 고정 전위에서 측정된 메탄올 산화에 대한 최대 전류밀도와 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. c-Pt/C 촉매는 시간이 경과함에 따라 전류 밀도가 빠르게 감소하여 3000초 후에는 초기 전류 밀도의 30%로 감소하였다. 이에 반해 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 3000초 후에도 초기 전류 밀도의 72%가 잔류하였다. 메탄올 산화 반응 초기의 촉매의 빠른 전류 밀도의 감소는 CO_{ads} , COOH_{ads} 및 CHO_{ads} 와 같은 반응성 중간체의 생성에 의한 것으로 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 촉매 활성이 우수할 뿐 아니라 안정성 역시 높음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 도 8의 CV의 결과와 일치한다.

[0082]

이러한 전자촉매의 활성과 전극 물질의 안정성을 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH 용액을 사용하여 0.2V(vs Ag/AgCl)에서 크로노암페로메트리로 다시 한번 확인하였다. 도 12의 b는 그 결과를 보여주는 그래프로, 특히 50초 이전에 전류 밀도가 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전자촉매의 활성 영역에 CO와 같은 중간체가 축적되어 포름산이 추가로 산화되는 것을 저해하기 때문으로 해석된다. 이러한 전류 밀도의 감소는 모든 전자촉매에서 관측되지만, N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 모든 시간에서 다른 전자촉매들에 비해 높은 전류 밀도를 나타내었다.

[0083]

N-Cdot/PtPd 촉매의 안정성을 상온의 N₂-포화 0.1 M KOH 용액에서 50mV/s의 스캔 속도로 전위 사이클을 반복적으로 처리하는 것에 의해 다시 한번 확인하였다. 도 13은 a) c-Pt/C, b)~e)는 식각 시간에 따른 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 초기 및 30,000초 후에 대한 실험결과로 b)~e)의 식각 시간은 각각 b) 0일, c) 1일, d) 3일, e) 5일이다. 재활성화된 전자촉매의 분석에서 나노복합체는 30,000초 후 원래의 ECSA의 84%가 보존되어, 약 69%가 보존된 c-Pt/C에 비해 1.2배 정도 안정성이 높았다(표 3 참조).

표 3

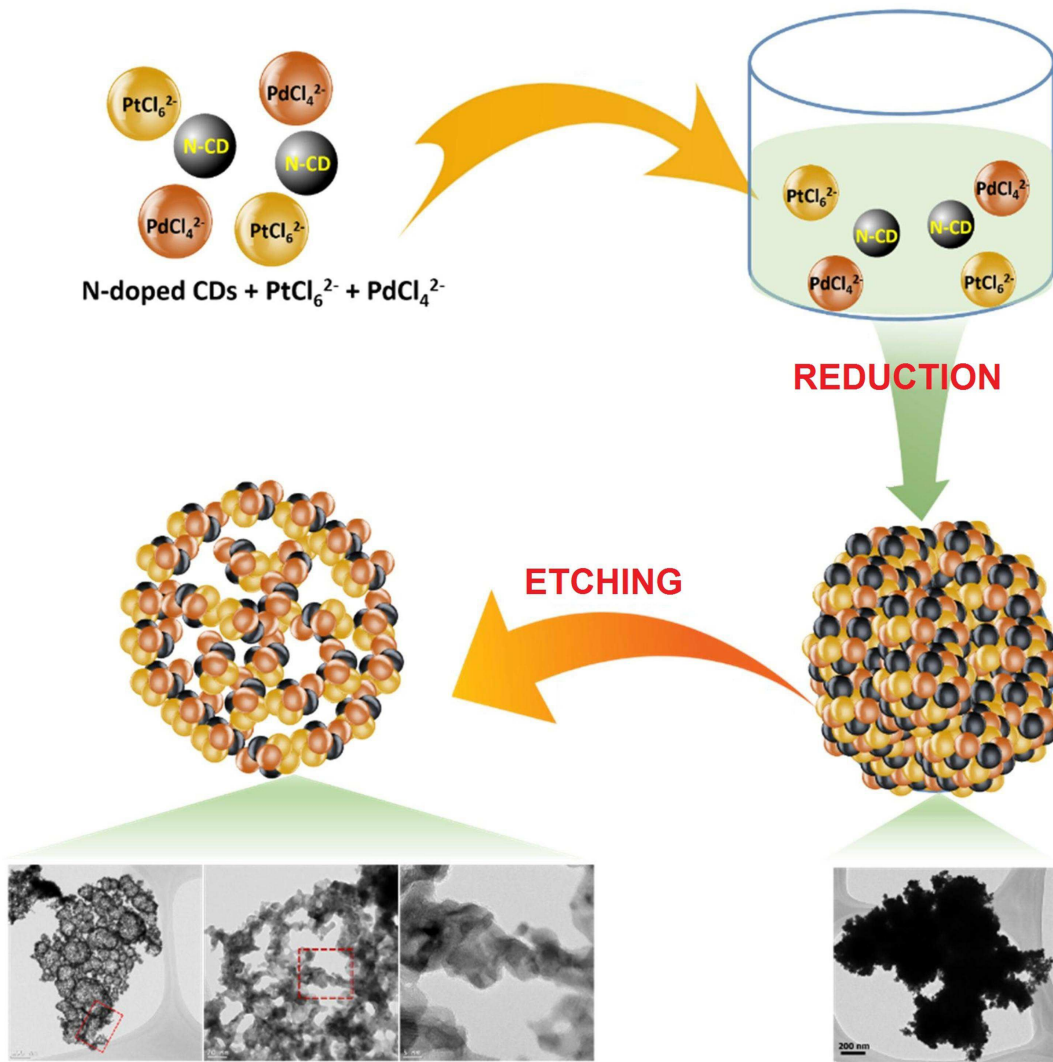
Samples	Pt (Wt%)	Pd (Wt%)	초기 ECSA (m ² /g)	30,000s 후의 ECSA (m ² /g)
c-Pt/C	20	0	58.03	40.25
N-Cdot/Pt ₅₃ Pd ₄₇	53	47	55.32	37.96
N-Cdot/Pt ₇₆ Pd ₂₄	76	24	76.31	56.01
N-Cdot/Pt ₈₁ Pd ₁₉	81	19	80.37	62.42
N-Cdot/Pt ₈₄ Pd ₁₆	84	16	89.92	75.52

[0084]

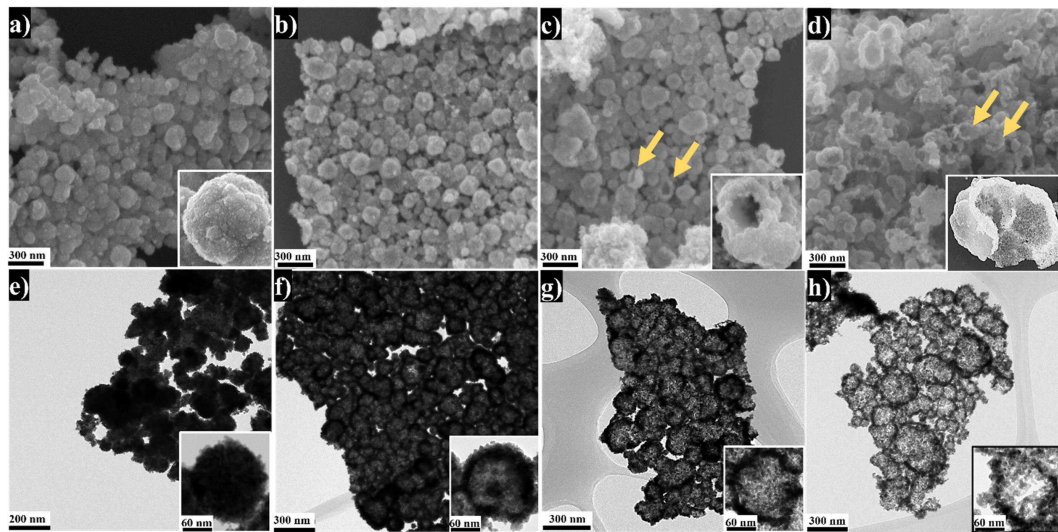
[0085] 0.1 M KOH + 1.0 M CH₃OH 용액에서 CV를 측정하는 것에 의해 촉매의 성능을 평가하고, 그 결과를 도 14에 도시하였다. 도 13과 마찬가지로, a)는 c-Pt/C, b)~e)는 각각 식각 0일, 1일, 3일 및 5일의 N-Cdot/PtPd 나노복합체의 결과를 보여준다. 메탄올 산화 반응에 대하여 다른 촉매들은 대부분 최대 전류밀도가 15% 이상 감소하였으나, 재활성화된 N-Cdot/Pt₈₄Pd₁₆ 나노복합체는 30,000초 후에도 최대 전류 밀도가 거의 변하지 않았다.

도면

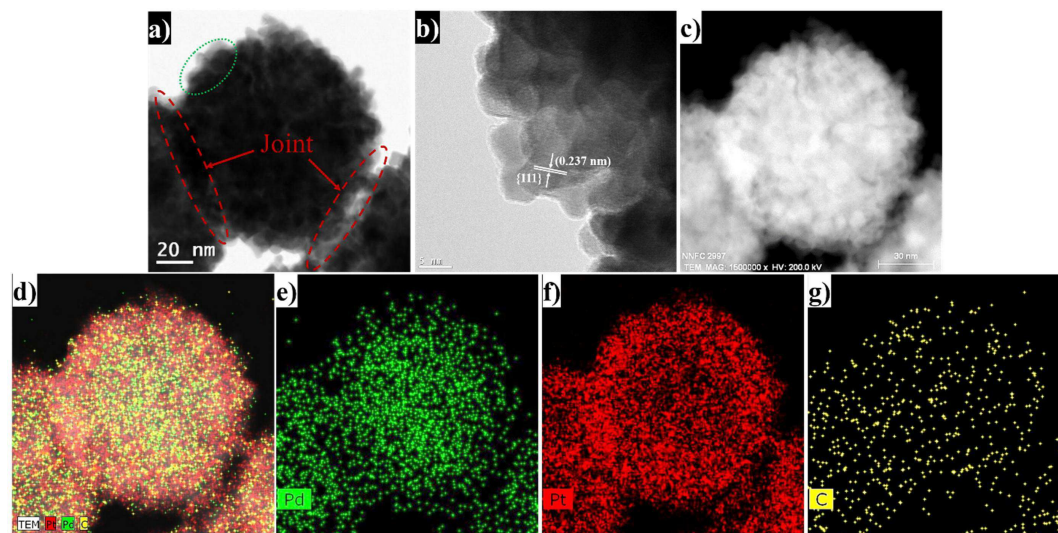
도면1



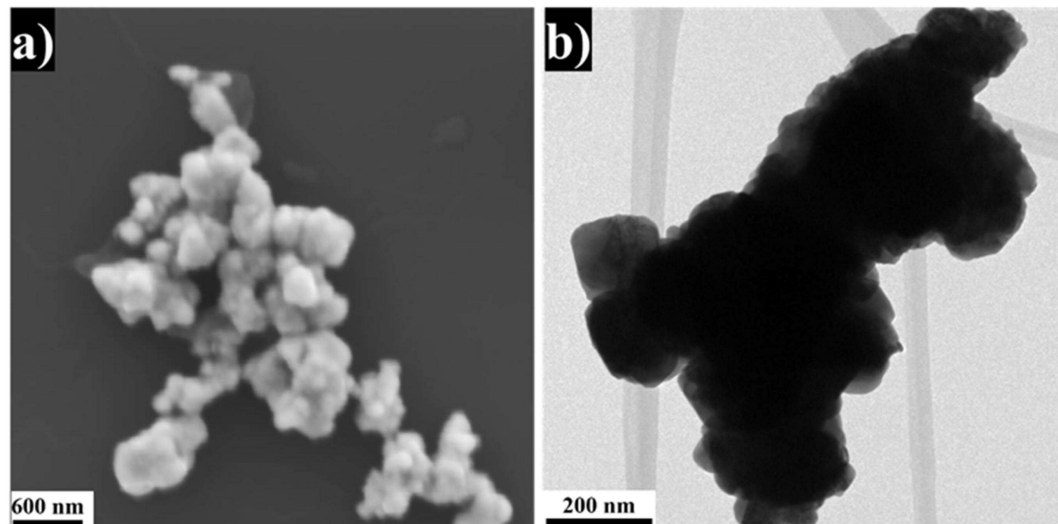
도면2



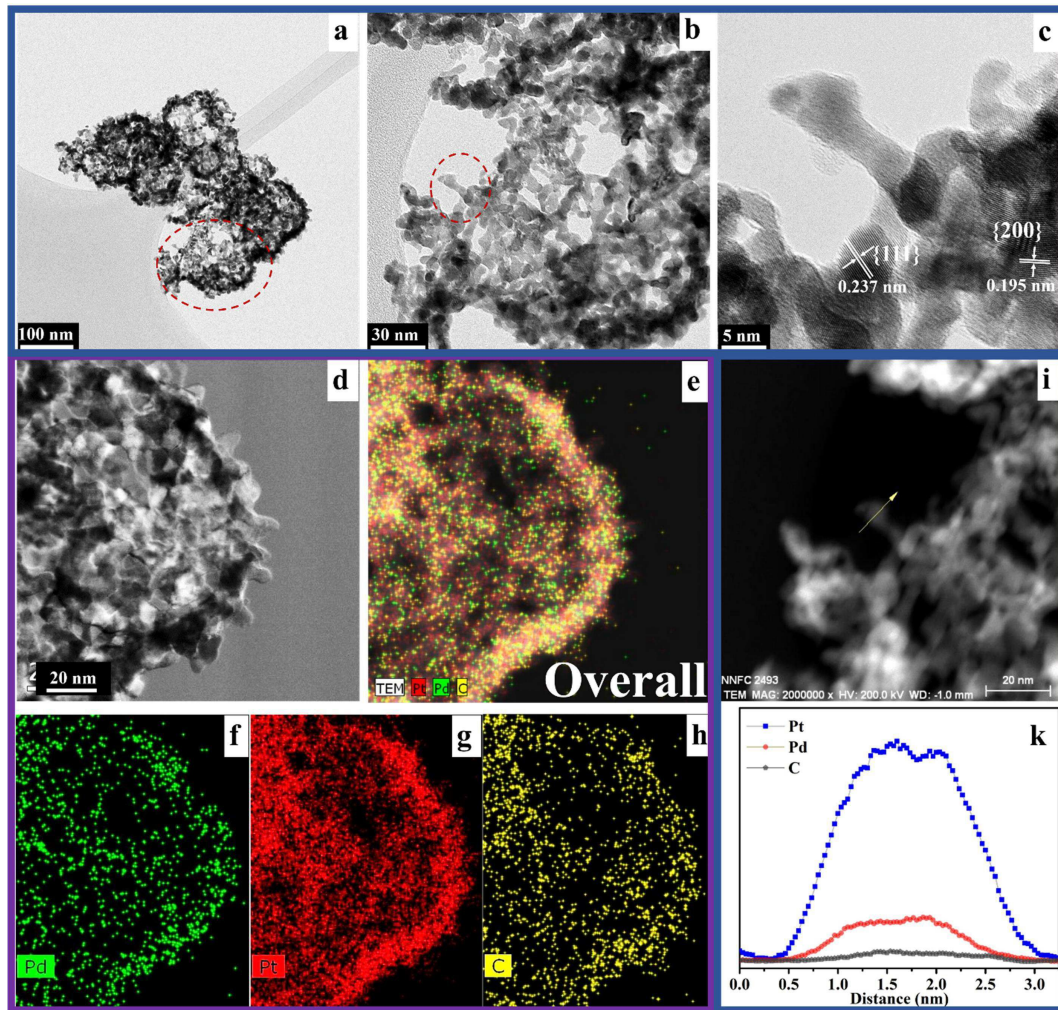
도면3



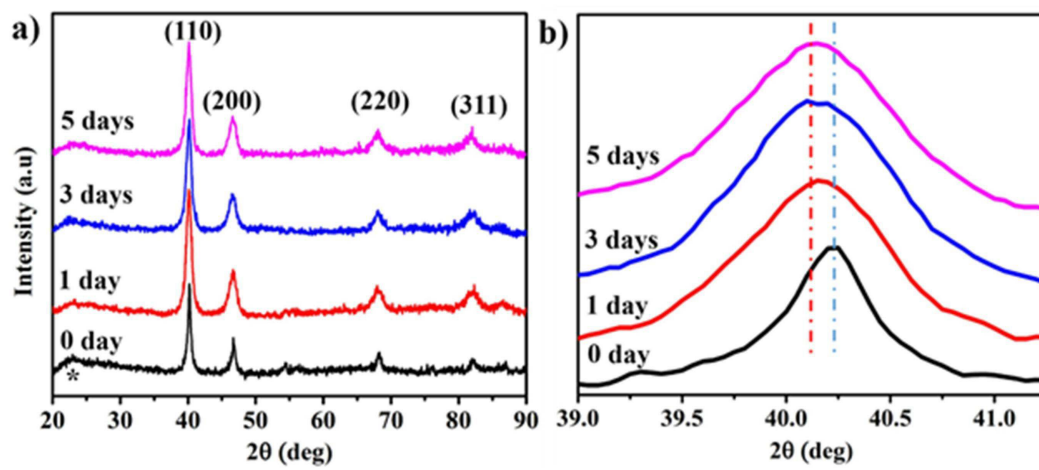
도면4



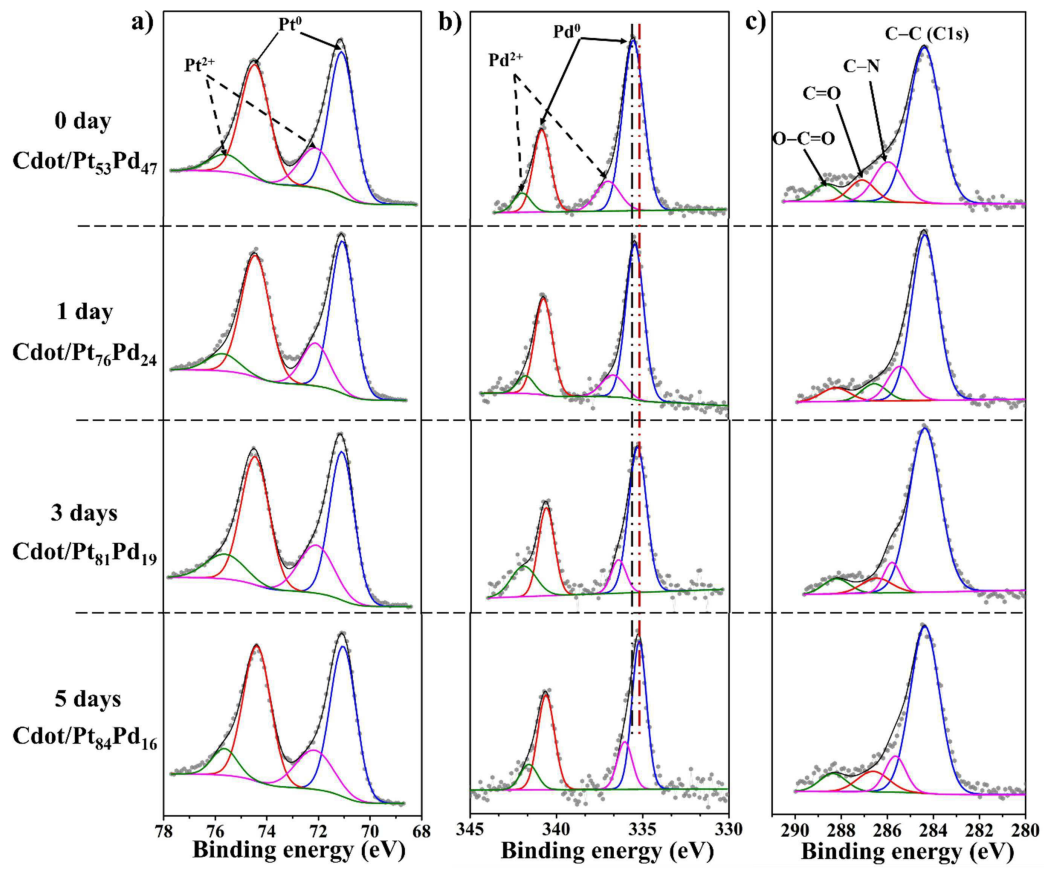
도면5



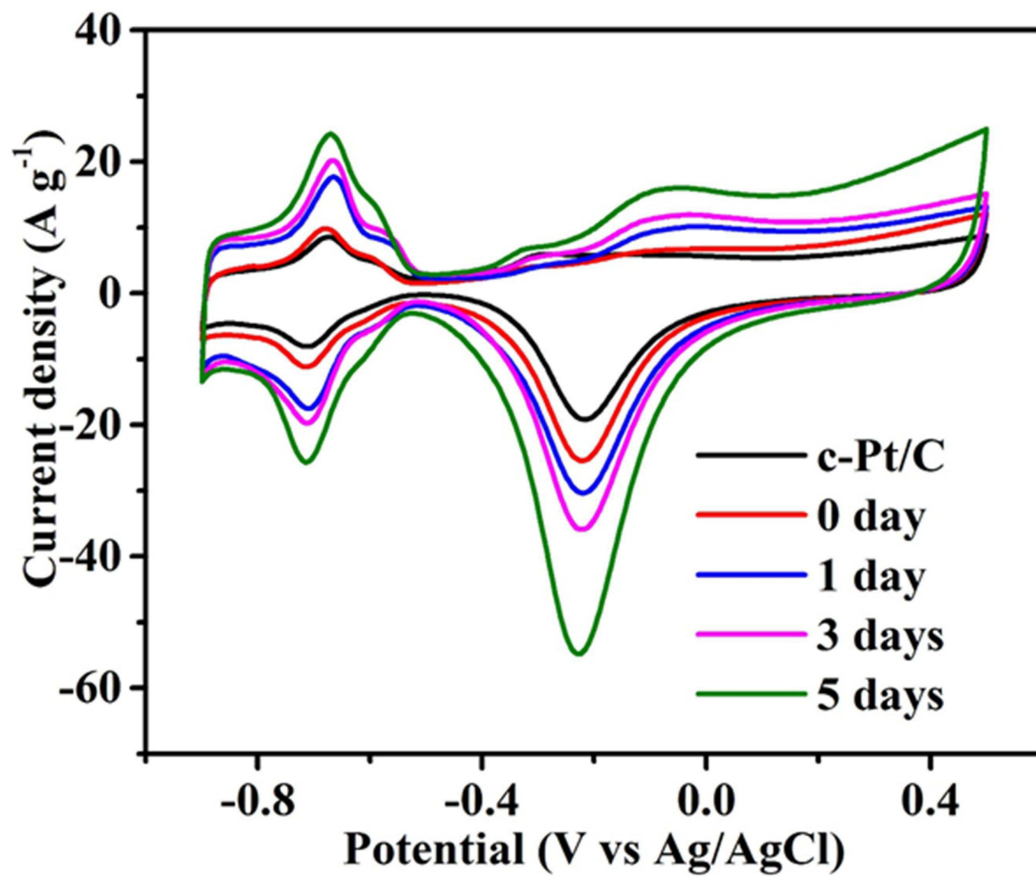
도면6



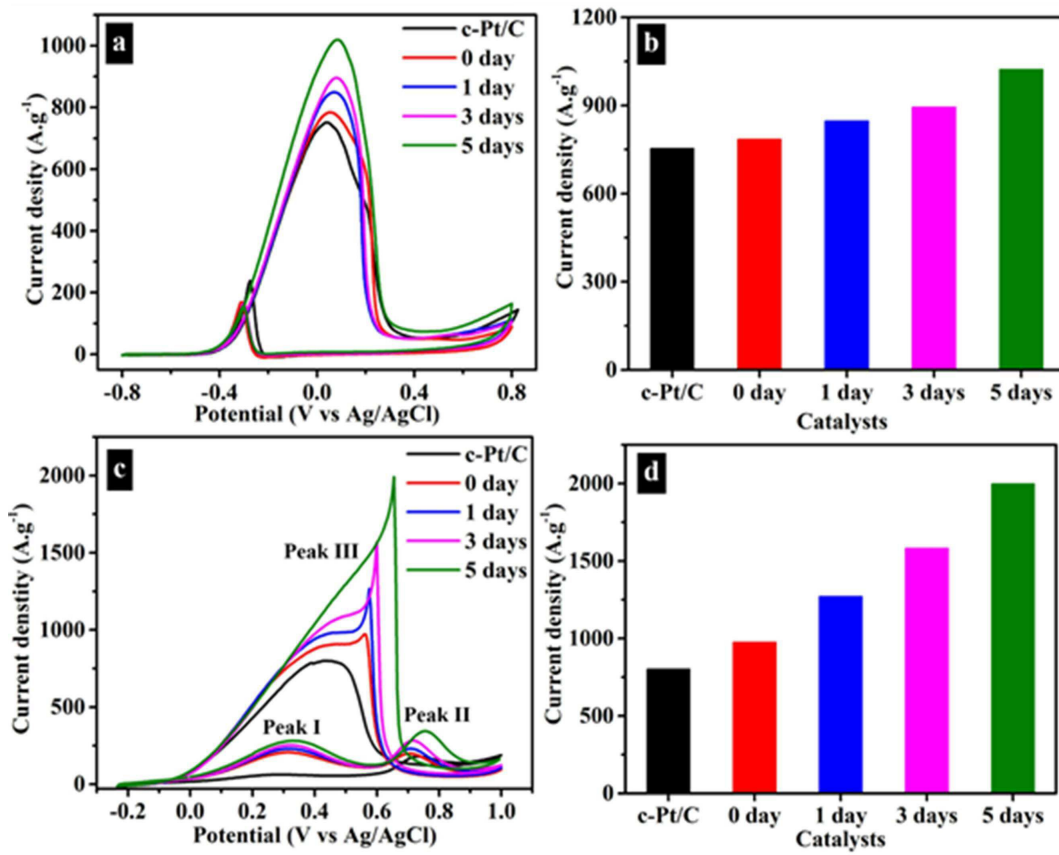
도면7



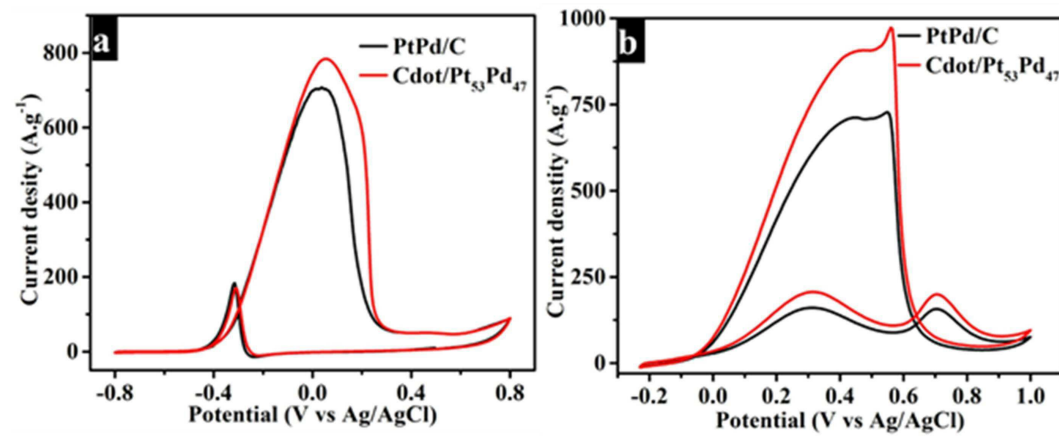
도면8



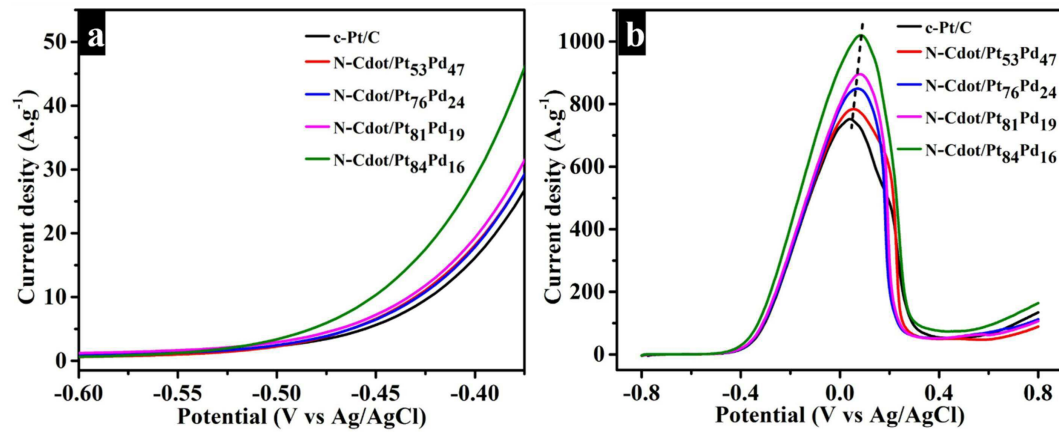
도면9



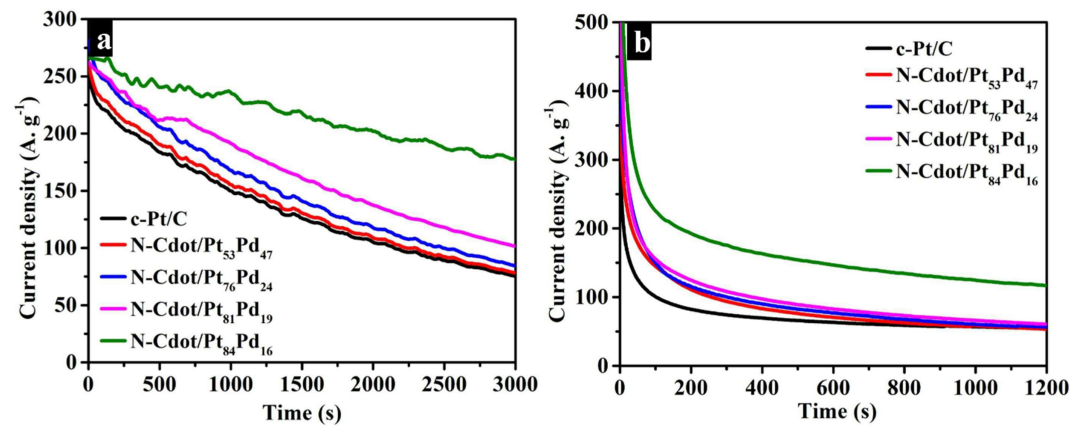
도면10



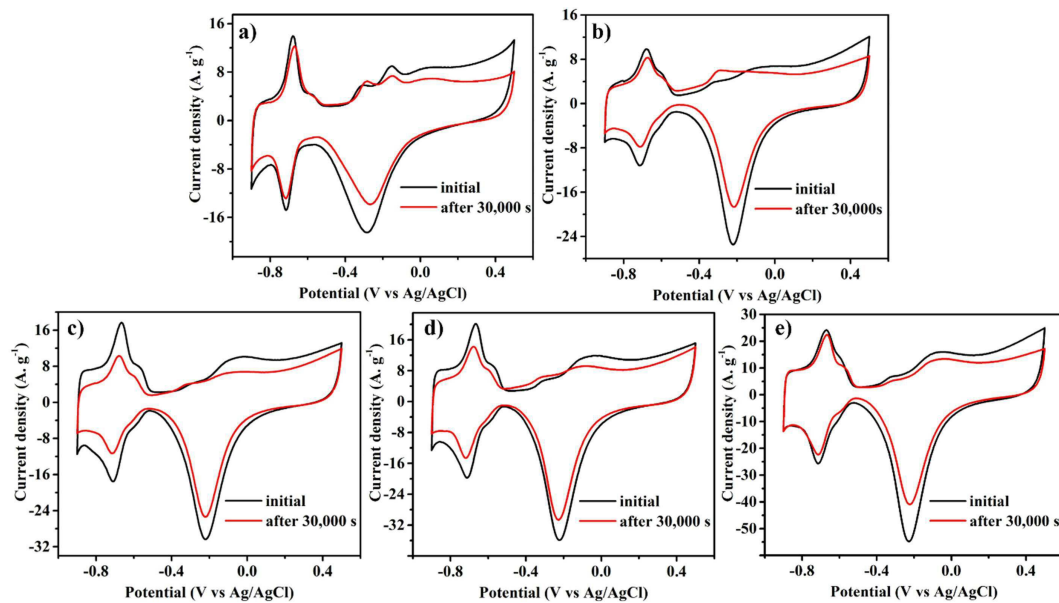
도면11



도면12



도면13



도면14

