



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0111401
(43) 공개일자 2022년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 31/1691 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0014591

(22) 출원일자 2021년02월02일

심사청구일자 2021년02월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김용찬

서울특별시 강북구 술샘로 174, 111-802(미아동, SK북한산시티아파트)

양원석

서울특별시 성북구 안암로9가길 56, B102호(안암동5가)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인남춘

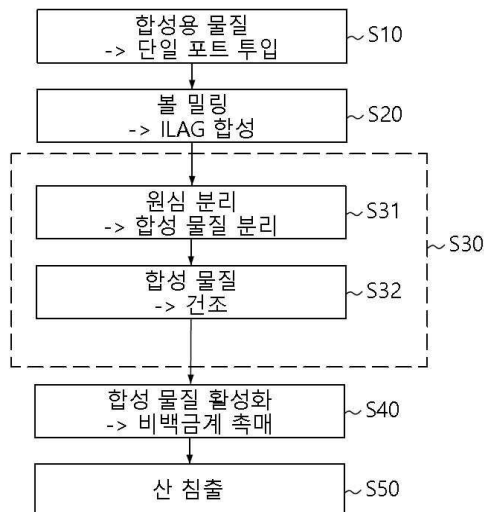
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법에 관한 것으로, ZIF-8 합성을 위한 ZIF-8 전구체, 철 함유 전구체, 염 첨가물, 및 분쇄액이 하나의 단일 포트에 투입되는 단계와; 상기 단일 포트 내에서 불 밀링되는 단계와; 상기 밀링된 합성 물질로부터 상기 분쇄액을 제거하는 단계와; 상기 분쇄액이 제거된 상기 합성 물질을 활성화시켜 상기 비백금계 촉매를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 비백금계 촉매를 제조하는데 있어, 하나의 단일 포트에서 ZIF-8의 합성과 동시에 철 함유 전구체를 함께 투입하여 한번에 비백금계 촉매의 합성이 가능하여, 고가의 백금을 사용하지 않고 시간 및 비용적인 측면에서 효과적인 제조방법이 제공될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)

B01J 37/009 (2013.01)

B01J 37/082 (2013.01)

H01M 4/9008 (2013.01)

(72) 발명자

차도원

서울시 동대문구 고산자로 534, 111-1704(제기동,
한신아파트)

이우열

서울특별시 성동구 난계로 114-31, 106동 1001호(
하왕십리동, 금호 베스트빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

2020208539

과제번호

NRF-2020R1A2C2008539

부처명

과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명

한국연구재단

연구사업명

(이공분야기초연구사업, 중견연구자지원사업) 중견연구

연구과제명

Novel magneto-aerodynamic 효과를 이용한 PEMFC ORR 성능 향상 연구

기 여 율

1/1

과제수행기관명

고려대학교 산학협력단

연구기간

2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법에 있어서,

ZIF-8 합성을 위한 ZIF-8 전구체, 철 함유 전구체, 염 첨가물, 및 분쇄액이 하나의 단일 포트에 투입되는 단계와;

상기 단일 포트 내에서 불 밀링되는 단계와;

상기 밀링된 합성 물질로부터 상기 분쇄액을 제거하는 단계와;

상기 분쇄액이 제거된 상기 합성 물질을 활성화시켜 상기 비백금계 촉매를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비백금계 촉매를 산 용액을 이용하여 산 침출시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산 용액은 황산인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 ZIF-8 전구체는 산화아연(ZnO)과 2-메틸이미다졸(MeIM)을 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 철 함유 전구체는

tris-1,10-phenanthroline iron(II) perchlorate(TPI),

iron(II) acetate,

ammonium ferric citrate, 및

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 iron(II) acetate는 첨가물로 1,10-Phenanthroline와 함께 투입되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 산화아연과, 상기 철 함유 전구체 내의 철의 몰비는 1:0.04, 1:0.03, 또는 1: 0.02인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 염 첨가물은 질산암모늄(NH_4NO_3)인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 분쇄액은 에탄올(EtOH)인 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 볼 밀링되는 단계에서는 산화지르코늄 밀링 볼이 적용되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 분쇄액을 제거하는 단계는

원심 분리를 통해 상기 합성 물질을 분리하는 단계와;

상기 합성 물질을 건조시켜 잔존하는 상기 분쇄액을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 합성 물질의 활성화는 열분해를 통해 활성화되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열분해는 아르곤 분위기에서 수행되며 1050℃로 30분간 수행되는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 연료전지용 산소환원 촉매로 비백금계 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지(Fuel cell)란 연료와 산화제를 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 발생하는 장치이다.

[0003] 연료전지에서의 전극반응은 연료 전극(anode)에서의 수소산화반응과, 산소 전극(cathode)에서의 산소환원반응으로 구성된다. 그런데, 산화 및 환원반응은 매우 느리게 진행되므로, 실용적인 목적으로 사용하고자 할 때에는

반응 속도를 증가시키기 위한 촉매의 사용이 필수적이다.

[0004] 이와 같이 연료전지의 상용화에는 촉매의 사용이 필수적이나, 산소환원반응용으로 사용되는 주원료인 백금의 경우, 고가의 재료로 비백금계 촉매의 제조가 필요하다.

[0005] 일반적으로 비백금계 촉매의 경우 단계적 합성으로 진행되는 것이 일반적이다. 일 예로, ZIF의 경우, ZIF의 합성을 위한 전구체를 이용하여 먼저 ZIF를 합성한 후, 이를 다시 철 함유 전구체와 합성하는 단계적 합성 방법을 사용하고 있어, 비용 및 시간이 많이 들어 비효율적인 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위해 안출된 것으로서, 하나의 단일 포트 내에서 비백금계 촉매를 한 번에 합성하여, 비용 및 시간을 절약할 수 있는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적은 본 발명에 따라, 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법에 있어서, ZIF-8 합성을 위한 ZIF-8 전구체, 철 함유 전구체, 염 첨가물, 및 분쇄액이 하나의 단일 포트에 투입되는 단계와; 상기 단일 포트 내에서 불 밀링되는 단계와; 상기 밀링된 합성 물질로부터 상기 분쇄액을 제거하는 단계와; 상기 분쇄액이 제거된 상기 합성 물질을 활성화시켜 상기 비백금계 촉매를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법에 의해서 달성된다.

[0008] 또한, 상기 비백금계 촉매를 산 용액을 이용하여 산 침출시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0009] 여기서, 상기 산 용액은 황산일 수 있다.

[0010] 그리고, 상기 ZIF-8 전구체는 산화아연(ZnO)과 2-메틸이미다졸(MeIM)을 포함할 수 있다.

[0011] 그리고, 상기 철 함유 전구체는 tris-1,10-phenanthroline iron(II) perchlorate(TPI), iron(II) acetate, ammonium ferric citrate, 및 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride 중 어느 하나일 수 있다.

[0012] 여기서, 상기 iron(II) acetate는 첨가물로 1,10-Phenanthroline와 함께 투입될 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 산화아연과, 상기 철 함유 전구체 내의 철의 몰비는 1:0.04, 1:0.03, 또는 1: 0.02일 수 있다.

[0014] 그리고, 상기 염 첨가물은 질산암모늄(NH_4NO_3)일 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 분쇄액은 에탄올(EtOH)일 수 있다.

[0016] 그리고, 상기 불 밀링되는 단계에서는 산화지르코늄 밀링 볼이 적용될 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 분쇄액을 제거하는 단계는 원심 분리를 통해 상기 합성 물질을 분리하는 단계와; 상기 합성 물질을 건조시켜 잔존하는 상기 분쇄액을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 그리고, 상기 합성 물질의 활성화는 열분해를 통해 활성화될 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 열분해는 아르곤 분위기에서 수행되며 1050℃로 30분간 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 상기와 같은 구성에 따라, 본 발명에 따르면 비백금계 촉매를 제조하는데 있어, 하나의 단일 포트에서 ZIF-8의 합성과 동시에 철 함유 전구체를 함께 투입하여 한번에 비백금계 촉매의 합성이 가능하여, 고가의 백금을 사용하지 않고 시간 및 비용적인 측면에서 효과적인 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이고,

도 2 내지 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법의 효과를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0023] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예들을 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산소환원반응용 비백금계 촉매의 단일-포트 제조방법의 제조 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- [0025] 도 1을 참조하여 설명하면, 먼저 비백금계 촉매의 합성을 위한 합성용 물질을 하나의 단일 포트 내에 투입한다(S10).
- [0026] 본 발명의 실시예에서는 비백금계 촉매의 합성을 위해 ZIF-8이 적용되는 것을 예로 한다. 이에 따라, 단일 포트에 투입되는 합성용 물질은 ZIF-8 합성을 위한 ZIF-8 전구체, 철 함유 전구체, 염 첨가물, 및 분쇄액을 포함하는 것을 예로 한다.
- [0027] 본 발명의 실시예에서는 ZIF-8 전구체로 산화아연(ZnO)과 2-메틸이미다졸(MeIM)이 적용되는 것을 예로 한다.
- [0028] 그리고, 본 발명의 실시예에서는 철 함유 전구체로 tris-1,10-phenanthroline iron(II) perchlorate(TPI)(이하, 'TPI'라 함)가 적용되는 것을 예로 한다.
- [0029] 철 함유 전구체의 다른 예로는 iron(II) acetate, ammonium ferric citrate, 또는 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride가 적용될 수 있음은 물론이다. 여기서, 철 함유 전구체로 iron(II) acetate가 적용되는 경우, 합성 효율을 높이기 위해 첨가물로 1,10-Phenanthroline가 함께 투입될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서는 염 첨가물로 질산암모늄(NH_4NO_3)이 적용되는 것을 예로 한다. 그리고, 분쇄액으로는 에탄올(EtOH)이 적용되는 것을 예로 한다.
- [0031] 한편, 본 발명의 실시예에서는 ZIF-8 전구체의 산화아연과, 철 함유 전구체 내의 철의 몰비는 1:0.04, 1:0.03, 또는 1: 0.02인 것을 예로 한다. 예를 들어, 1:0.04의 몰비의 경우, 0.8 mmol(약 0.636g)의 TPI를 5ml의 에탄올에 20 mmol의 산화아연, 40 mmol의 2-메틸이미다졸 및 0.2g의 질산암모늄과 혼합할 수 있다.
- [0032] 다시, 도 1을 참조하여 설명하면, 상기와 같이 단일 포트에 합성용 물질들이 투입되면, 단일 포트 내에서 이온 및 액체 보조 분쇄(ILAG) 합성을 기반으로 하는 볼 밀링이 진행된다(S20).
- [0033] 본 발명의 실시예에서는 산화지르코늄 밀링 볼이 단일 포트에 볼 밀링을 위해 투입되는 것을 예로 한다. 여기서, 직경 1mm의 산화지르코늄 밀링 볼 100g이 80ml 크기의 단일 포트에 투입되는 것을 예로 한다.
- [0034] 또한, 본 발명에서는 아르곤 환경의 글러브 박스(Glove box)에서 퍼징(purging)과 실링(Sealing)을 한 후, 밀링 볼이 배치된 상태에서 500rpm으로 1시간 동안의 볼 밀링이 수행되는 것을 예로 한다. 또한, 과열의 방지를 위해 볼 밀링은 15분 동작, 15분 휴식을 번갈아가며 진행하는 것을 예로 하였다.
- [0035] 상기와 같이 볼 밀링 과정을 통해 제작되는 합성 물질은 분쇄액인 에탄올과 함께 섞여 있는 바, 본 발명에서는, 도 1에 도시된 바와 같이, 볼 밀링 과정 후에 분쇄액을 제거하는 과정을 수행한다(S30).
- [0036] 본 발명의 실시예에서는 먼저, 원심 분리를 통해 합성 물질과 에탄올을 1차적으로 분리하여(S31), 합성 물질을 추출한다. 그런 다음, 합성 물질을 건조시켜(S32), 합성 물질에 잔존하는 에탄올을 제거하는 것을 예로 한다.
- [0037] 상기와 같이, 합성 물질로부터 에탄올이 제거되면, 합성 물질을 촉매로 활성화시켜 비백금계 촉매를 생성하게 된다(S40). 본 발명에서는 열분해를 통해 합성 물질을 활성화시키는 것을 예로 한다. 본 발명의 실시예에서는 열분해가 아르곤 분위기에서 1050℃로 30분간 수행되는 것을 예로 한다.
- [0038] 상기와 같은 과정을 통해 본 발명의 실시예에 따른 비백금계 촉매의 합성이 가능하게 된다.

- [0039] 여기서, 본 발명의 실시예에서는, 상기 과정을 통해 합성된 비백금계 촉매에 잔존할 수 있는 철 분자와 같은 이물질을 제거하기 위해, 도 1에 도시된 바와 같이, 산 침출 과정을 추가적으로 수행하는 것을 예로 한다. 본 발명에서는 황산에 비백금계 촉매를 침수시켜 잔존할 수 있는 철 분자 등의 이물질을 제거하는 것을 예로 한다.
- [0040] 이하에서는, 상기와 같은 제조방법에 따라 제조된 비백금계 촉매의 성능을 평가하기 위한 실험 결과에 대해 설명한다.
- [0041] 본 발명의 실시예의 실시예에 따른 제조방법에서는 앞서 설명한 바와 같이, 산화아연과, 철 함유 전구체 내의 철의 몰비로 1:0.04, 1:0.03, 1: 0.02을 적용하여 각각 비백금계 촉매를 제조하였다.
- [0042] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 제조방법의 각 과정들의 효과를 검증하기 위해, 볼 밀링 과정 및 에탄올 제거 과정을 거친 비백금계 촉매와, 열분해 공정과 산 침출 과정까지 거친 비백금계 촉매를 구분하여 실험을 진행하였다.
- [0043] 볼 밀링 과정 및 에탄올 제거 과정을 거친 비백금계 촉매를 몰비에 따라 각각 one-pot/Fe/4, one-pot/Fe/3 및 one-pot/Fe/2로 표기하고, 열분해 공정과 산 침출 과정까지 거친 비백금계 촉매를 몰비에 따라 각각 one-pot/Fe/4/p, one-pot/Fe/3/p, one-pot/Fe/2/p로 표기하여 설명한다.
- [0044] 비교 대상으로는 단계적 합성 방법을 통해 제조된 비백금계 촉매가 사용된다. 단계적 합성에서는 ZIF-8로 기성품을 사용하였으며, TPI에서 ZIF-8과 철의 몰비는 1:0.04로 고정하였다. 예를 들어, 0.4 mmol(약 0.318g)의 TPI를 5 ml의 에탄올에서 10 mmol의 ZIF-8과 혼합하였다. 여기서, 단계적 합성 방법을 통해 제조된 촉매를 stepwise/Fe로 표기하여 설명한다. 마찬가지로, 열분해 공정과 산 침출 과정까지 거친 비교대상 촉매를 stepwise/Fe/p로 표기하여 설명한다.
- [0045] 물리화학적 특성
- [0046] 물리적 및 전기화학적 특성에 있어, 분말 X-선 회절(PXRD : Powder X-ray diffraction)이 촉매의 결정 구조를 검증하는데 사용되었다. 도 2는 PXRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- [0047] 도 2를 참조하여 설명하면, 상용 ZIF-8(commercial), 본 발명의 실시예에 따른 ILAG를 통해 생성된 ZIF-8(by ILAG in this work), 단계적 합성을 통해 합성된 ZIF-8(Stepwise/Fe), 그리고 단일 포트에서 합성된 ZIF-8(One-pot/Fe)의 PXRD 패턴이다.
- [0048] 모든 물질의 패턴과 피크가 상용 ZIF-8과 동일함을 확인할 수 있다. 동일한 PXRD 결과는 합성된 재료의 표면 구조가 표준 ZIF-8과 일치함을 나타낸다. 또한, ZIF-8 기반 촉매용 템플릿이 ILAG 방법을 이용하여 잘 합성될 수 있음을 시사하고 있다.
- [0049] 한편, X-선 광전자 분광법(XPS)을 통해 활성화된 촉매의 원소 조성의 특성을 분석하였다. 도 3의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 각 촉매의 원소가 검출되었으며, 아래 [표 1]은 이들의 원자 조성을 요약한 것이다.
- [0050] [표 1]

Catalysts	Atomic content (%)		
	Fe	C	N
one-pot/Fe/4/p	0.19	87.85	2.68
one-pot/Fe/3/p	0.14	88.98	2.71
one-pot/Fe/2/p	0.09	89.48	2.89
stepwise/Fe/p	0.15	89.04	2.43

- [0051]
- [0052] 모든 촉매는 Fe-N-C 촉매로서 질소와 탄소로 잘 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 본 발명의 실시예에 따른 비백금계 촉매에서 Fe 원자 함량이 볼 밀링 전의 Fe 몰비의 변화에 따라 달라짐을 확인할 수 있다. 이는 Fe 몰비가 감소함에 따라 감소하는 것으로 확인할 수 있다.
- [0053] 앞서 설명한 바와 같이, one-pot/Fe/4의 Fe 몰비와, stepwise/Fe의 Fe 몰비는 동일하지만, 본 발명의 실시예에 따른 one-pot/Fe/4/p에서 전체 합성 과정 후 실제 Fe 원자 함량은 stepwise보다 크게 나타났다.

- [0054] 촉매에서 Fe의 함량은 촉매의 성능에 중요한 요소이다. stepwise/Fe/p의 Fe 원자 함량은 one-pot/Fe/3/p와 매우 유사하였다. one-pot/Fe/3/p의 Fe 함량은 성능 측면에서 최적의 함량으로 확인되었다.
- [0055] 또한, One-pot/Fe/3/p와 stepwise/Fe/p에서 Fe2p 및 N1s의 세부적인 스펙트럼은 도 3의 (c) 및 (d)에 도시되어 있다. 일반적으로, 질소는 비촉매 반응에서 중요한 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다. 따라서, one-pot/Fe/3/p와 stepwise/Fe/p의 N1s 스펙트럼을 Fe2p와 함께 비교하였다.
- [0056] 도 3의 (c) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 두 촉매는 주로 피롤형(pyrrolic)과 피라딘형(pyridinic) N의 두 피크를 가졌고, 그 경향과 비율은 매우 유사함을 확인하였다. 또한, Fe 스펙트럼에서 유사한 경향이 관찰되었다. 이는 두 촉매가 매우 유사한 결합 구조를 가지고 있음을 나타낸다.
- [0057] 한편, 촉매간의 형태학적 비교는 SEM과 HRTEM을 사용하였다. 도 4 및 도 5는 각각 활성화 전후의 촉매 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0058] 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이, one-pot/Fe는 볼 밀링 공정에 의해 비정질 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (d)에 도시된 바와 같이, stepwise/Fe는 주로 비정질 구조를 나타내지만, ZIF-8 결정이 보다 규칙적인 형태로 나타났다.
- [0059] 또한, Stepwise/Fe는 one-pot/Fe보다 입자 크기가 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 도 5에서 보는 바와 같이, 합성 방법에 따른 이러한 차이는 촉매 활성화 이후 상당한 형태학적 차이를 유발하는 것으로 확인되었다.
- [0060] 한편, one-pot/Fe/p와 stepwise/Fe/p는 모두 무정형적이고, 다공성 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 그러나 stepwise/Fe/p는 one-pot/Fe/p보다 응집된 물질의 입자 크기와 기공 크기가 더 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 큰 기공 크기는 PEMFC에서 반응물의 확산과 촉매 반응을 촉진할 수 있다. 도 6의 HRTEM 이미지는 one-pot/Fe/p 및 stepwise/Fe/p가 모두 유사한 연결된 흑연 시트 구조(networked graphitic sheet structure)를 가지고 있음을 확인할 수 있다.
- [0061] 전기화학적 특성
- [0062] 촉매의 산소환원반응(이하, 'ORR'이라 함)의 성능은 RRDE(Rotating ring disk electrode) 및 RDE(Rotating disk electrode) 테스트를 이용하여 비교될 수 있다.
- [0063] 도 7은 RRDE 방법을 이용한 비교에서, 촉매와 Pt/C의 ORR 촉매 활성화도(하단)과, H₂O₂ 수율(상단)을 비교한 결과이다. one-pot/Fe/3/p가 가장 좋은 ORR 성능을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0064] 또한, one-pot/Fe/3/p가 본 발명의 실시예들 중 가장 적은 양의 H₂O₂를 생성하였고, stepwise/Fe/p는 매우 적은 양의 H₂O₂를 생성한 것으로 확인되었다. 두 촉매의 수율은 Pt/C보다 적은 것으로 확인되었다.
- [0065] one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p의 H₂O₂ 수율은 2 % 미만으로 유지되었다. 또한, 산성 매질에서 높은 ORR 성능과 낮은 H₂O₂ 수율은 PEMFC의 신뢰할 수 있는 촉매로의 가능성을 나타내고 있다.
- [0066] 한편, RDE 결과를 기반으로 ORR 개시 전위(onset potential)와 반파 전위(half-wave potential)가 계산되었다.
- [0067] 도 8은 [표 2]에 나타낸 바와 같이, one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p가 매우 유사한 ORR 개시 전위(E_0)와 반파 전위($E_{1/2}$)를 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [0068] [표 2]

Catalysts	E_0 (V vs. RHE)	$E_{1/2}$ (V vs. RHE)
Pt/C	0.845	0.685
one-pot/Fe/3/p	0.809	0.702
stepwise/Fe/p	0.808	0.711

- [0069]
- [0070] 합성된 두 가지 촉매의 개시 전위는 Pt/C보다 낮았지만 그 차이는 0.4V 미만으로 매우 작은 것으로 나타났다.

또한, one-pot/Fe/3/p와 stepwise/Fe/p의 반파 전위는 Pt/C보다 다소 높게 나타났다. RDE 테스트는 one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p가 ORR 성능에 큰 차이가 없으며, Pt/C에 대해 경쟁력이 있음을 나타내고 있다.

[0071] 한편, 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, 이하, 'CV'라 함)은 촉매의 이중-층 커패시턴스(double-layer capacitance) 및 관련된 비 표면적(specific surface area)을 비교하기 위해 수행되었다.

[0072] 도 9는 N_2 -포화된 0.5M H_2SO_4 전해질에서 one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p의 CV 곡선을 나타내고 있다. 산화 환원 피크는 두 촉매 모두에서 약 0.6V(vs. RHE)에서 뚜렷하게 관찰되었다.

[0073] one-pot/Fe/3/p는 stepwise/Fe/p보다 이중-층 커패시턴스가 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 상대적으로 작은 이중-층 커패시턴스는 더 작은 비 표면적을 의미한다. 이와 같은 비 표면적의 차이는 앞서 설명한 기공 크기의 차이와 관련된다. 상대적으로 큰 비 표면적은 PEMFC의 촉매 성능을 향상시킬 수 있다

[0074] 연료전지 특성

[0075] 본 발명에서, 촉매의 성능은 단위 PEMFC 테스트를 통해 평가된다.

[0076] 도 10은 one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p를 사용하는 단위 PEMFC의 분극 곡선과 전력 밀도 곡선을 나타내고 있다. 도 10의 (a)에서 확인할 수 있듯이, one-pot/Fe/3/p와 stepwise/Fe/p가 상호 유사한 개방 회로 전압(OCV)을 나타내고 있지만, one-pot/Fe/3/p가 stepwise/Fe/p보다 높은 활성화 손실(Activation loss)을 나타내고 있다. 이와 같은 활성화 손실의 차이는 비 표면적 및 기공 크기의 차이와 연관성을 갖는다. 그리고, stepwise/Fe/p의 큰 비 표면적과 기공 크기는 PEMFC 전극의 촉매 반응에 긍정적인 영향을 미칩니다. 그러나 전력 밀도의 차이는 유사한 OCV로 인해 최대 전력 밀도 기준 9.6 %에 불과한 것으로 나타났다.

[0077] 한편, PEMFC의 전압 손실에 대한 비교는 EIS 분석을 통해 수행되었다.

[0078] 도 11은 0.4V의 촉매와 저항을 추정하기 위한 등가 회로를 사용하는 PEMFC 상의 Nyquist 플롯의 예를 나타내고 있다. 등가 회로에서 R_m 은 옴 저항을 의미하고 R_{ct} 는 활성화 손실과 관련된 전하 전달 저항(charge transfer resistance)을 의미한다.

[0079] 전하 전달 저항은 음극 ORR 저항으로만 구성되고 양극 HOR 저항은 무시된다고 가정했습니다. 등가 회로 및 EIS 테스트 결과에서 R_m 및 R_{ct} 값은 0.7, 0.6 및 0.4V에서 계산되었으며 [표 3]과 같이 나타낼 수 있다.

[0080] [표 3]

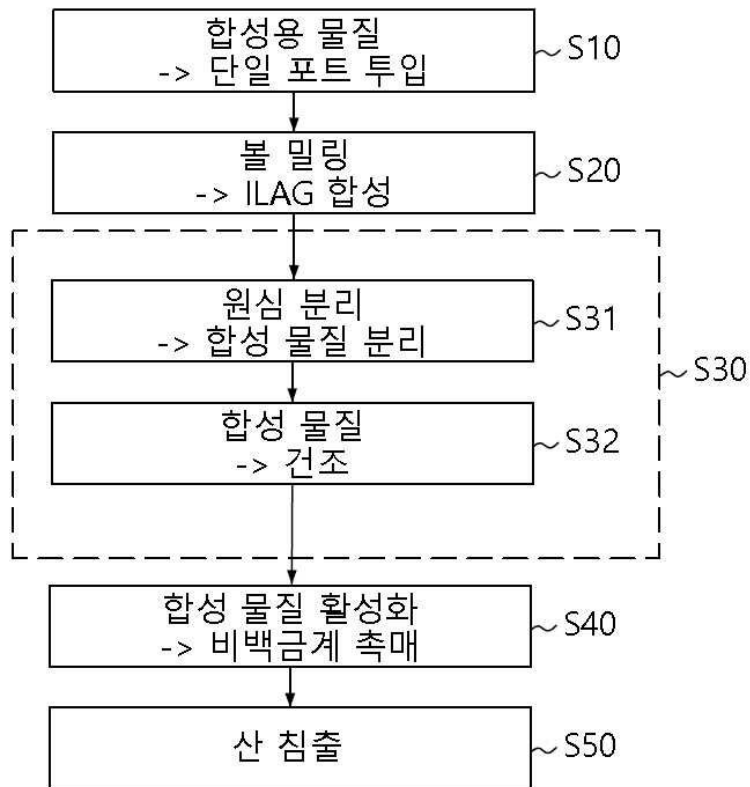
		Resistance (Ω)	
		One-pot/Fe/3/p	Stepwise/Fe/p
0.7 V	R_m	0.32	0.26
	R_{ct}	2.10	1.41
0.6 V	R_m	0.25	0.21
	R_{ct}	1.06	0.76
0.4 V	R_m	0.19	0.21
	R_{ct}	0.44	0.36

[0081] one-pot/Fe/3/p 및 stepwise/Fe/p의 R_m 은 모든 전압에서 매우 유사한 값이지만 두 촉매의 R_{ct} 값은 서로 다를 수 있다. one-pot/Fe/3/p의 R_{ct} 는 모든 전압에서 stepwise/Fe/p의 R_{ct} 보다 높게 나타났다.

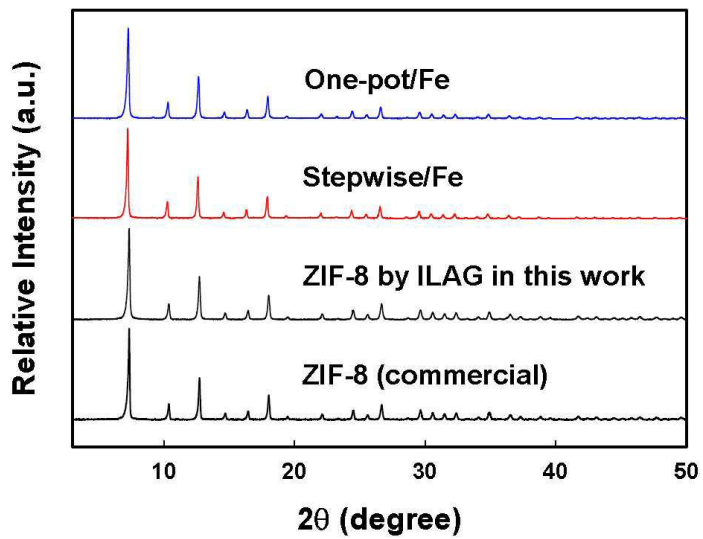
[0083] 비록 본 발명의 몇몇 실시예들이 도시되고 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 당업자라면 본 발명의 원칙이나 정신에서 벗어나지 않으면서 본 실시예를 변형할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 발명의 범위는 첨부된 청구항과 그 균등물에 의해 정해질 것이다.

도면

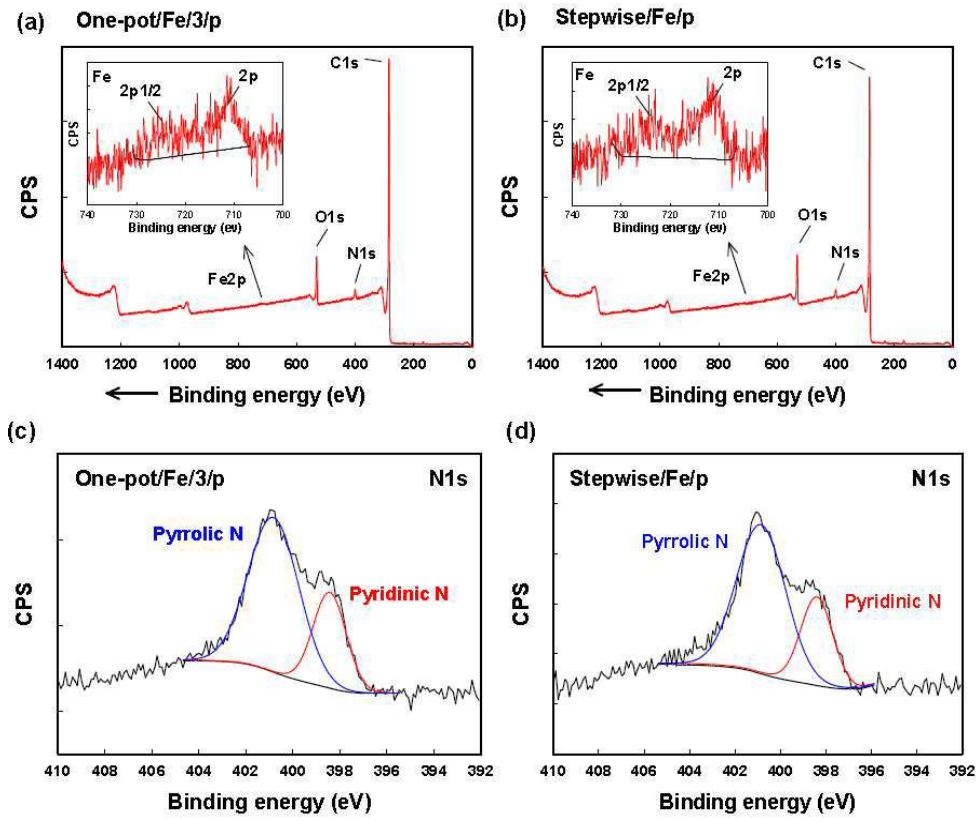
도면1



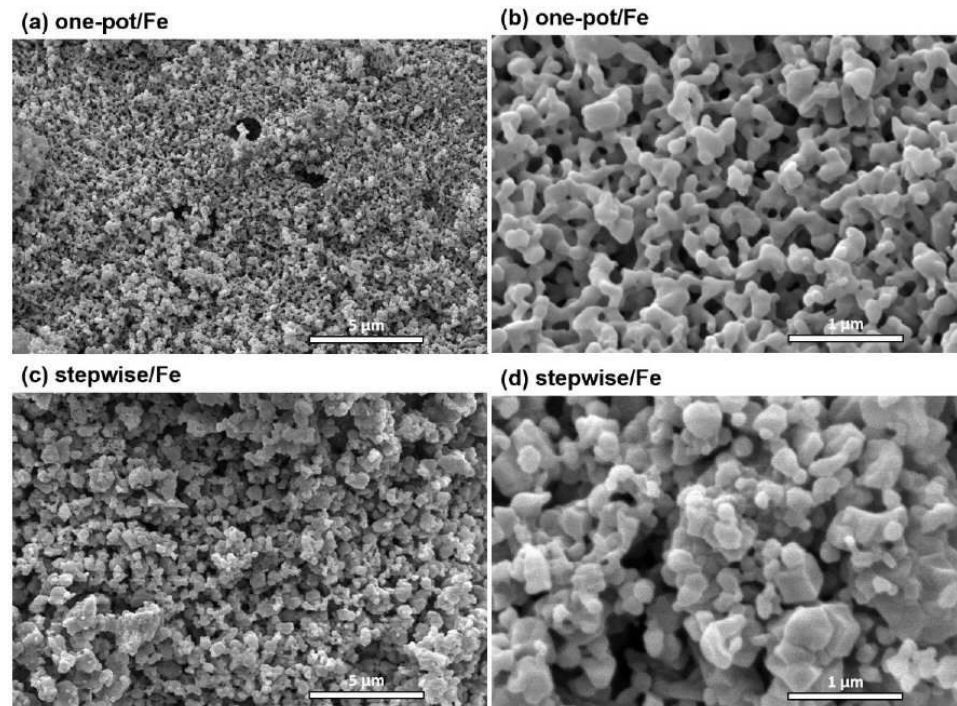
도면2



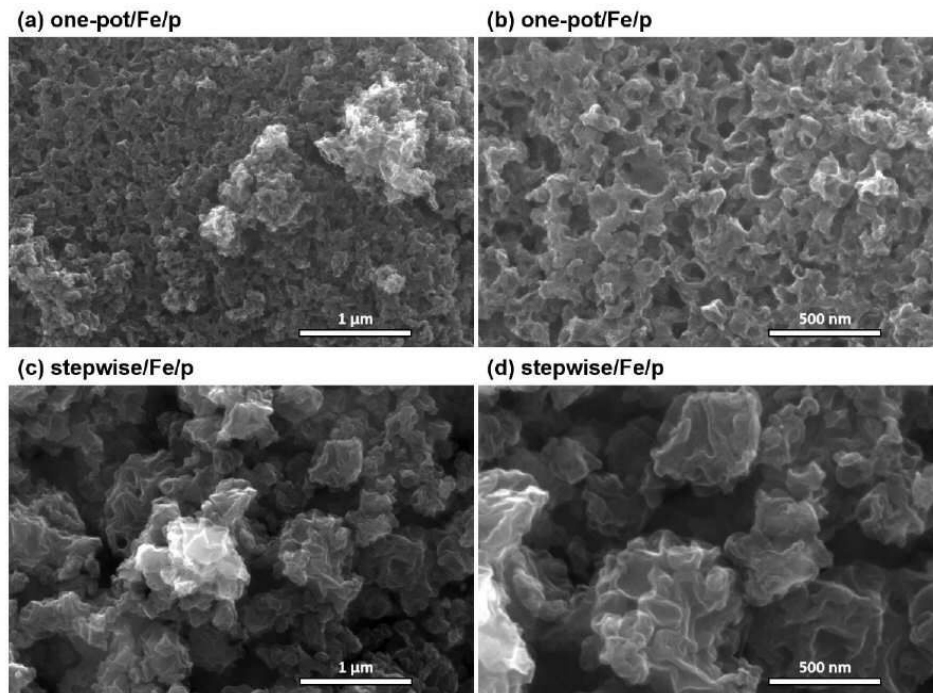
도면3



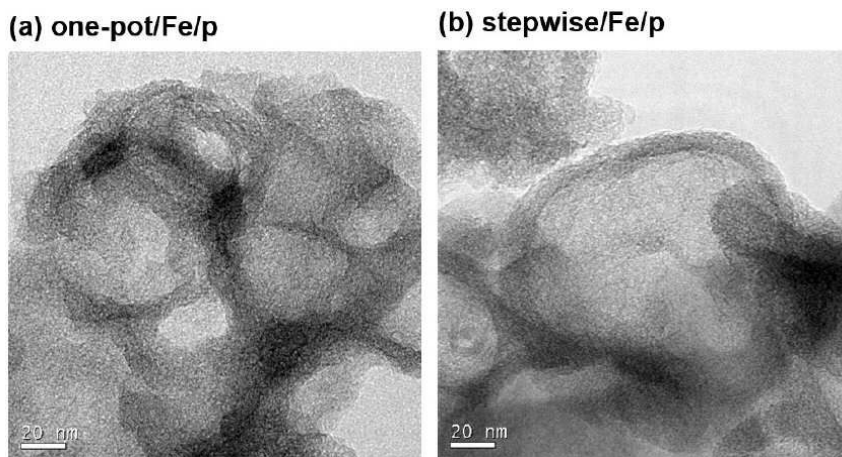
도면4



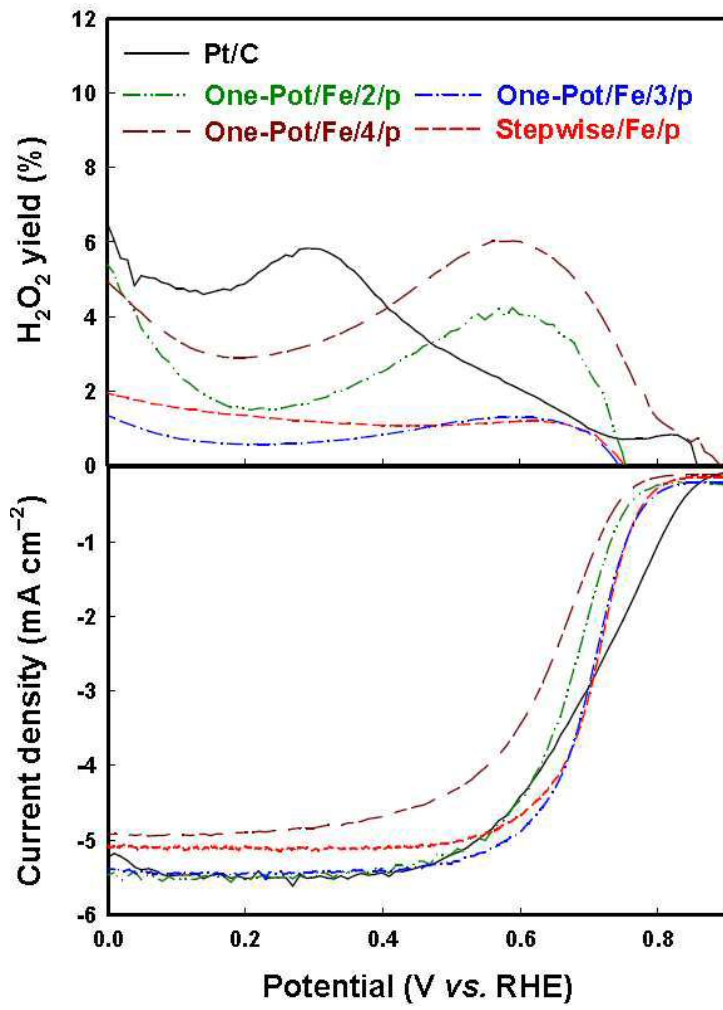
도면5



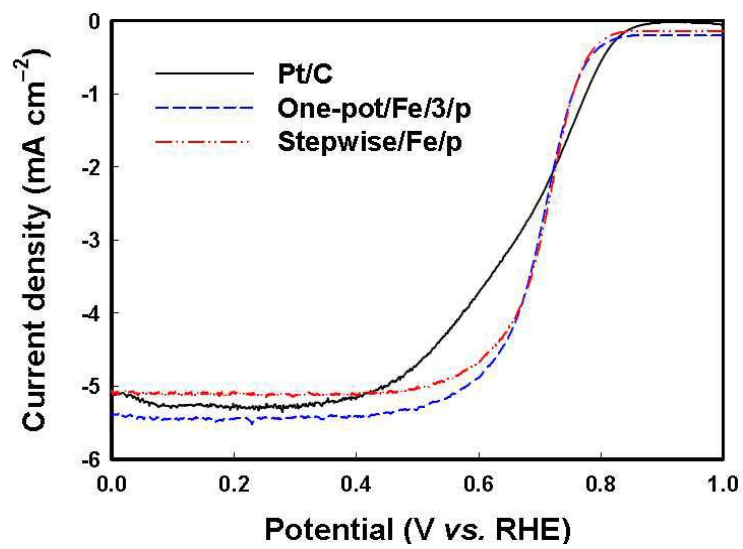
도면6



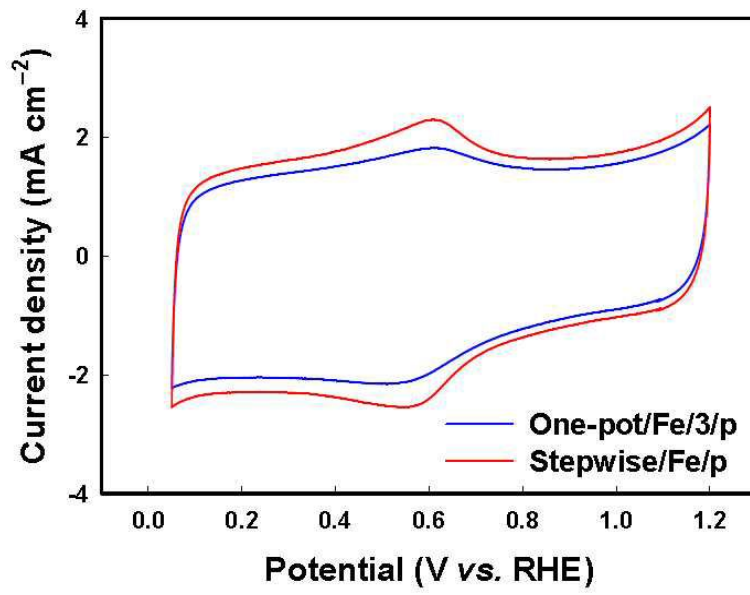
도면7



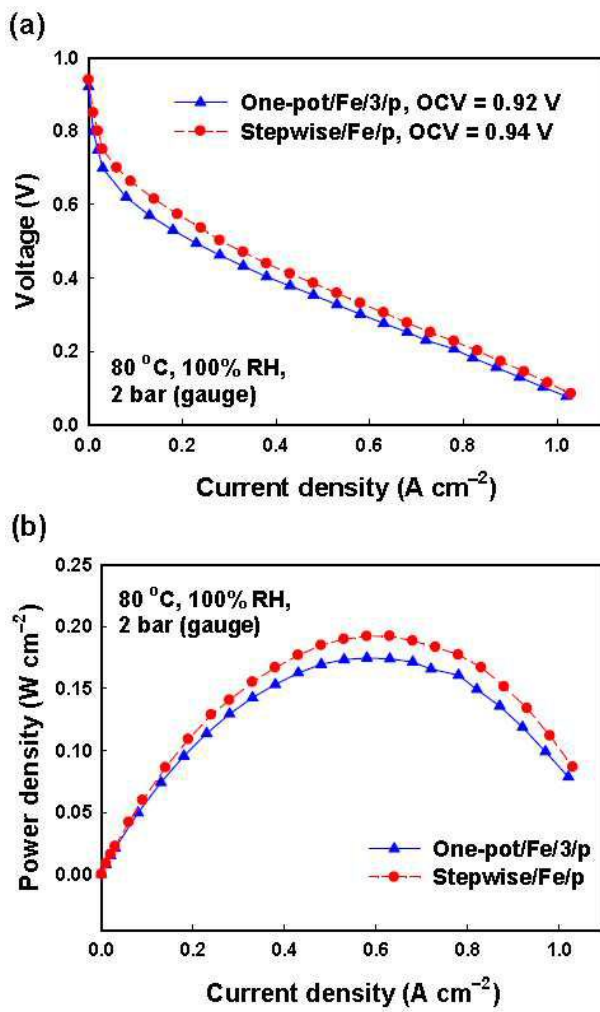
도면8



도면9



도면10



도면11

