(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0045690
(43) 공개일자 2024년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/923 (2013.01)
H01M 4/926 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0125307
(22) 출원일자 2022년09월30일
심사청구일자 2022년09월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
함형철
서울특별시 성북구 종암로24가길 80, 108동 1204호(종암동, 래미안라센트)
이어윤
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 2105동 2604호(송도동, 송도 더샵 마스터뷰 21BL)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

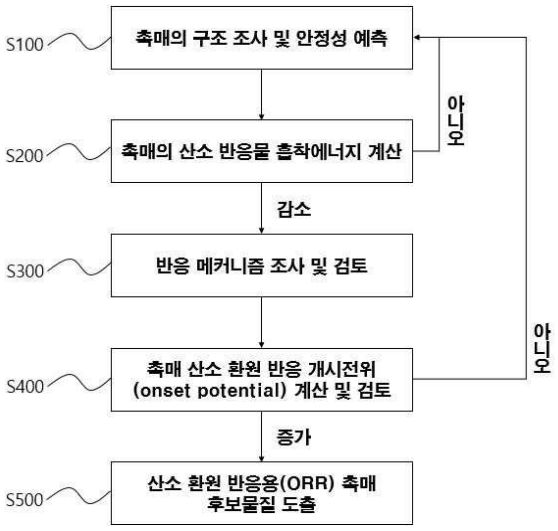
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **초저함량 백금 및 이의 합금과 탄소쉘을 포함하는 산소 환원 반응용 서브나노클러스터 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 서브나노 수준의 백금 또는 백금합금을 촉매 활성 입자로 가지고, 탄소 쉘이 촉매 활성 입자 표면에 형성된 서브나노클러스터 촉매에 관한 발명으로서 백금의 사용량을 극히 저감하면서 내구성과 활성은 우수한 촉매를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이현주

대전광역시 서구 청사로 70, 102동 504호(월평동, 누리아파트)

신상용

대전광역시 서구 한밭대로570번길 29-4, 817호(월평동, 갤러리빌 8차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155940
과제번호	2021M3H4A3A02086516
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	고분자전해질 연료전지용 고활성 고내구성 초저백금 촉매 개발(2022년도)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711164196
과제번호	2021R1A3B1076715
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	불균일계 원자 촉매 제어(2022년도)
기 여 율	25/100
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159612
과제번호	2020R1A2C1099711
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	기계학습을 이용한 전기화학적 암모니아 합성용 고효율 다금속 서브나노미터 클러스터 촉매 설계
기 여 율	25/100
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소 쉘; 및

탄소 쉘의 내부에 위치한 백금 또는 백금합금을 포함하는 연료전지용 촉매로서,

상기 백금 또는 백금합금은 서브나노클러스터(sub-nanocluster)이고,

상기 탄소 쉘의 sp^2 오비탈과 상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 d 오비탈 간 겹침이 형성된 연료전지용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 연료전지용 촉매에서 촉매 활성점은 탄소 쉘의 단면 또는 표면인 연료전지용 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 촉매 활성점에서 일어나는 촉매 활성 반응은 산소환원반응인 연료전지용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 직경이 0.1㎚ 이상 1.0㎚ 미만인 연료전지용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 하기 화학식 1로 표현되는 연료전지용 촉매.

[화학식 1]

Pt_xM_y

(Pt는 백금이고 M은 3d, 4d 및 5d 전이금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이고, $x > 0$, $y \geq 0$, $x+y \leq 60$ 이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소 쉘은 단층 그래핀이고, 상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 탄소 지지체와 탄소 쉘 사이에 위치한 연료전지용 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금에 대한 상기 단층 그래핀의 커버리지가 90% 이상인 연료전지용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 구형, 이십면체(icosahedron), 팔면체(octahedron), 육팔면체(cuboctahedron) 및 육면체(cubic)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 형태인 연료전지용 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 쉘 및 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금을 포함하는 신규한 산소환원반응 용도의 서브나노클러스터 촉매에 관한 것으로 고분자전해질연료전지의(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 공기극 촉매로 활용할 수 있고 촉매 제조에 사용하는 백금 사용량을 극히 저감할 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 고분자전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 주요 구성으로 수소이온교환이 가능한 고분자 전해질, 수소산화반응이 일어나는 연료극 및 산소환원반응이 일어나는 공기극을 포함하는 연료전지로서 생성물로 물이 생성되기 때문에 친환경적이고 낮은 온도에서 가동이 가능한 장점이 있는 차세대 연료전지로 주목받고 있다.

[0004] 고분자전해질 연료전지의 각 전극은 반응을 위한 촉매와 촉매를 지지하기 위한 지지체로 구성되는데, 현재 개발된 대부분의 고분자전해질 연료전지는 전극 촉매로 2~5㎚ 크기의 백금(Pt) 입자가 탄소(C) 지지체에 분산된 형태의 백금 담지 탄소 촉매를 사용하고 있다. 연료극과 공기극으로 구분되는 두 전극 중 연료극에서는 수소산화반응이 일어나고 공기극에서는 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 일어나게 되는데, 공기극에서 일어나는 산소환원반응이 연료극에서 일어나는 수소산화반응과 대비하여 속도론적으로 약 5배 이상 느리기 때문에 공기극의 촉매에서 일어나는 산소환원반응이 실질적으로 전지 전체 성능을 결정하게 되고, 산소환원반응을 향상하기 위한 간단한 방법으로 백금 촉매 사용량을 증가시킬 수 있다.

[0005] 그러나, 귀금속인 백금 자체가 매우 고가이고 백금(Pt) 기반의 촉매를 사용하는 고분자전해질 연료전지의 경우 백금을 포함한 촉매 소재의 비용이 전지 전체 가격의 45%를 차지할 정도로 높기 때문에, 백금의 사용량을 획기적으로 줄일 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다. 이에 따라, Pt의 사용량을 줄이면서 활성과 내구성을 높이기 위한 대안으로서 미국 등록특허 제9960430호와 같이 백금(Pt) 기반의 니켈(Ni) 또는 코발트(Co) 합금을 사용한 촉매 개발이 연구되고 있으나, 이와 같이 백금-전이금속 합금은 전지의 작동환경에서 내부 금속이 표면으로 나와 전해질로 용출되고 그 결과 내구성 저하로 이어지는 문제가 발생하여 상용화에 어려움이 있다.

[0006] 따라서 고분자전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 공기극에 사용되는 백금 촉매 사용량을 줄여 경제적이고 동시에 산소환원반응의 활성과 내구성을 일정 수준 이상 유지할 수 있는 초저백금 기반의 새로운 조성 및 구조를 가지는 촉매 소재 개발이 시급하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제9960430호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Dong Yun Shin, et al. “Density functional theory-based design of a Pt-skinned PtNi catalyst for the oxygen reduction reaction in fuel cells.” Applied Surface Science 565 (2021) 150518.

(비특허문헌 0002) Dong-Hee Lim and Jennifer Wilcox. "Mechanisms of the Oxygen Reduction Reaction on Defective Graphene-Supported Pt Nanoparticles from First-Principles." J. Phys. Chem. C 2012, 116, 5, 3653-3660.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 우수한 활성과 내구성을 가지면서 백금 사용량을 저감할 수 있는 연료전지용 촉매로서 탄소 쉘과 서브나노클러스터(sub-nanocluster) 백금 또는 백금합금을 포함하는 연료전지용 촉매를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 탄소 쉘 및 탄소 쉘의 내부에 위치한 백금 또는 백금합금을 포함하는 연료전지용 촉매로서, 백금 또는 백금합금은 서브나노클러스터(sub-nanocluster)이고 탄소 쉘의 sp^2 오비탈과 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 d 오비탈 간 겹침이 형성된 연료전지용 촉매일 수 있다.

[0012] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 촉매 활성점은 탄소 쉘의 단면 또는 표면일 수 있다.

[0013] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 촉매 활성점에서 일어나는 촉매 활성 반응은 산소환원반응일 수 있다.

[0014] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 직경이 0.1㎚ 이상 1.0㎚ 미만일 수 있다.

[0015] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 Pt_xM_y(Pt는 백금이고 M은 3d, 4d 및 5d 전이금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이고, $x > 0$, $y \geq 0$, $x+y \leq 60$이다.)로 표현될 수 있다.

[0016] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 탄소 쉘은 그래핀이고, 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 두 개의 단층 그래핀 사이에 위치할 수 있다.

[0017] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금에 대한 단층 그래핀의 커버리지가 90% 이상일 수 있다.

[0018] 본 발명의 연료전지용 촉매에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 구형, 이십면체(icosahedron), 팔면체(octahedron), 육팔면체(cuboctahedron) 및 육면체(cubic)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 연료전지용 촉매는 1㎚ 미만의 서브나노미터(sub-nanometer) 수준에 해당하는 백금 또는 백금합금을 촉매 활성 입자로 포함하고 있어 작은 크기를 가지면서 우수한 활성과 내구성을 가지는 촉매를 제공할 수 있고 백금 사용량을 극히 저감할 수 있어 연료전지 생산 및 시스템 구축의 생산 단가를 저감을 통한 경제성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 서브나노클러스터 촉매 활성 입자를 포함한 산소환원반응 용도의 촉매 제작 과정을 나타

내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 산소환원반응용 촉매에 포함된 순수한 백금 클러스터(Pt_6)와 백금계 합금 클러스터(Pt_3Fe_3)의 구조를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매로서 서브나노클러스터 백금(Pt_6)을 포함하는 촉매((A))와 서브나노클러스터 백금합금(Pt_3Fe_3)을 포함하는 촉매((B))의 구조로서 그래파이트 지지체에 담지된 서브나노클러스터 입자와 그를 감싸는 탄소 쉘의 모습을 보여준다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 탄소 쉘 단면에서 가능한 2전자 및 4전자 산소환원반응 메커니즘을 보여준다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금(Pt_6)을 포함하는 촉매에서 탄소 쉘 단면에 산소가 흡착된 구조를 보여준다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금(Pt_6)을 포함하는 촉매에서 산소환원반응의 반응 매커니즘에 따른 개시전위(onset potential)와 자유에너지를 보여준다(Uonset 개시전위, Uocv 개방전위).

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금(Pt_6)을 포함하는 촉매에서 과산화수소(과수) 탈착 에너지 및 과수분해 활성화 에너지를 보여준다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금합금(Pt_3Fe_3)을 포함하는 촉매에서 탄소 쉘 단면에 산소가 흡착된 구조를 보여준다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금합금(Pt_3Fe_3)을 포함하는 촉매에서 산소환원반응의 반응 매커니즘에 따른 개시전위(onset potential)와 자유에너지를 보여준다(Uonset 개시전위, Uocv 개방전위).

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 서브나노클러스터 백금(Pt_6)을 포함하는 촉매에서 백금(Pt)과 탄소 쉘 간 전자 이동을 보여준다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에서 서브나노클러스터 백금(Pt_6) 및 백금합금(Pt_3Fe_3)의 d 오비탈과(d orbital(cluster))과 탄소 쉘 단면의 sp^2 오비탈(sp^2 orbital(C-shell))의 전자구조를 보여준다(DOS; Density of states).

도 12는 본 발명의 비교예에 따른 촉매 구조로서 탄소 쉘을 가지고 촉매 활성 입자로 1㎚이상의 백금 입자를 대표하는 Pt(111)를 포함하는 촉매 구조를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성한 산소환원반응용 서브나노클러스터 PtFe를 포함하는 탄소 쉘-서브나노클러스터 백금합금 촉매의 내구성 테스트 전 HAADF-STEM 이미지((A)), 내구성 테스트 후 HAADF-STEM 이미지((B)) 및 내구성 테스트 전·후의 활성 그래프를 보여준다((C)).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구체적인 내용을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구체적인 내용에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 발명에 대한 구체적인 내용은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 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] 본 발명에 대한 구체적인 내용을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0025] 본 발명은 서브나노미터(sub-nanometer) 수준의 백금 또는 백금합금 클러스터(cluster)를 촉매 활성 입자와 탄소 쉘(shell)을 포함하는 연료전지용 서브나노미터클러스터 촉매에 관한 발명으로 이하 본 발명의 촉매에 대하여 자세히 설명한다.

[0026] 본 발명의 연료전지용 촉매는 탄소 지지체에 서브나노미터 수준의 백금 또는 백금합금 클러스터가 담지되고 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 탄소 쉘로 둘러싸여 탄소 쉘 내부에 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금이 위치하는 구조가 될 수 있다. 이러한 촉매는 서브나노미터클러스터 촉매로서 백금 사용량을 극히 저감할 수 있으면서 내구성과 촉매 활성도 향상된 촉매일 수 있다.

[0027] 본 발명의 연료전지용 촉매는 탄소 쉘 및 탄소 쉘의 내부에 위치한 백금 또는 백금합금을 포함하는 연료전지용 촉매로서, 백금 또는 백금합금은 서브나노클러스터(sub-nanocluster)이고 탄소 쉘의 sp^2 오비탈과 상기 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 d 오비탈 간 겹침이 형성된 연료전지용 촉매일 수 있다. 탄소 쉘의 sp^2 오비탈과 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 d 오비탈간 겹침에 의해 전자가 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금에서 탄소 쉘로 이동할 수 있고(도 10 참조), 이러한 전자 이동에 의해 촉매 활성이 거의 없는 순수한 그래핀을 포함하는 탄소 쉘이라도 촉매 활성을 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 연료전지용 촉매에서 산소환원반응이 일어나는 촉매의 활성점은 탄소 쉘의 단면 또는 표면일 수 있는데, 이러한 특징은 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금과 탄소 쉘의 오비탈 겹침에 의한 전자 이동에서 비롯될 수 있고, 나아가 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금이 외부로 노출되지 않고 탄소 쉘 내부에 위치하여 우수한 촉매 내구성을 가지면서도 촉매 활성은 일정 수준 이상 유지될 수 있게 된다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 촉매 활성 반응은 산소환원반응일 수 있고 우수한 초기 활성 및 장기 내구성을 가지기 때문에 고분자전해질 연료전지의 공기극 촉매로 적합할 수 있다.

[0028] 본 발명의 촉매에서 촉매 활성 입자인 백금 또는 백금합금은 1㎚ 미만의 서브나노미터 수준의 클러스터 입자로서 바람직하게는 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 직경은 0.1㎚ 이상 1.0㎚ 미만일 수 있다.

[0029] 본 발명에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 Pt_x 또는 Pt_xM_y 로 표현할 수 있고 바람직하게는 아래 [화학식 1]과 같이 나타낼 수 있다.

[0030] [화학식 1]

[0031] Pt_xM_y(Pt는 백금이고 M은 3d, 4d 및 5d 전이금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이고, $x > 0$, $y \geq 0$, $x+y \leq 60$이다.)

[0032] 위 [화학식 1]에서 x 및 y는 바람직하게는 정수일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며 y가 0일 경우 [화학식 1]에 따른 서브나노클러스터는 백금 단독 서브나노클러스터일 수 있다. [화학식 1]에 따르면 x+y가 60 이하이고 보다 구체적으로 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 직경이 0.1㎚ 이상 1.0㎚ 미만을 만족하는 60 이하의 x+y일 수 있다. 백금(Pt)의 원자 반경이 약 0.139㎚이므로 백금과 합금을 이루는 M의 원자 반경을 고려하여 서브나노미터 수준의 백금합금을 촉매 활성 입자로 포함할 수 있다. 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금은 서브나노클러스터 입자를 이루는 원자의 수, 결합 구조 및 결합 형태에 의해 그 크기가 달라질 수 있으나, 서브나노미터 수준의 클러스터 입자라면 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 서브나노클러스터의 백금 또는 백금합금은 구형, 이십면체(icosahedron), 팔면체(octahedron), 육팔면체(cuboctahedron) 및 육면체(cubic)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에서 탄소 쉘은 탄소(C)를 주성분으로 하는 소재로 형성되고 백금 또는 백금합금 클러스터를 감싸는 쉘 구조를 형성한 것으로서, 탄소 쉘의 내부에 촉매 활성 입자인 백금 또는 백금합금이 위치하게 된다. 탄소 쉘의 모양은 백금 또는 백금합금 서브나노클러스터 표면을 감쌀 수 있다면 특별히 제한되지 않고 평면, 원형 등 탄소 쉘의 특성에 따라 다양할 수 있다. 탄소 쉘은 바람직하게는 그래핀 구조를 포함할 수 있고 단층 그래핀 또는 이에 준하는 탄소 층이 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 표면을 감싸는 구조일 수 있다. 보다 구체적으로 복수의 탄소 층을 가지는 그래파이트를 지지체로 하고 그래핀 구조가 서브나노클러스터 촉매 활성 입자에 대한 탄소 쉘을 형성하거나, 또는 다층 그래핀이 적층된 그래핀 시트를 탄소 지지체로 하는 경우 그래핀 시트의 두 단층 그래핀 사이에 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금이 위치할 수 있다. 도 3을 참고하면, 탄소 지지체로 3개 층으로 형성된 그래파이트 상에 서브나노클러스터 Pt_6 또는 Pt_3Fe_3가 담지되어 있고 서브나노클러스터 표면을 그래핀 층이 감싸는 형태로 형성될 수 있다. 서브나노클러스터에서 이들 표면을 감싼 그래핀 층으로 전자가 이

동하게 되고 그래핀 단면 또는 표면에서 촉매의 활성 반응인 산소환원반응이 일어날 수 있게 된다.

[0034] 본 발명에서 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 표면을 감싸는 탄소 쉘의 커버리지(coverage)는 90% 이상일 수 있다. 일 예로 탄소 쉘이 그래핀 구조를 가지는 경우 그래핀 층의 결함이 발생할 수 있는데, 촉매의 활성 및 내구성을 향상시키기 위해 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 표면을 감싸는 영역의 그래핀에 포함된 탄소 원소의 결함을 최소화하는 것이 바람직할 수 있다. 커버리지는 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 표면을 감싸는 그래핀 탄소 쉘의 영역에서 결함 정도를 나타내는 수치로서 그래핀의 결함이 없는 경우를 100%로 하고, 서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 표면을 감싸는 그래핀 탄소 쉘의 영역에 포함될 수 있는 탄소 원소 전체 대비 결함된 탄소 원소 수의 비율로 계산할 수 있다.

[0035] 본 발명의 촉매는 촉매의 구조 조사 및 안정성 예측을 시작으로 촉매를 도출하고 이를 확인하여 얻을 수 있다. 도 1은 촉매 제작 흐름도로서 이를 참고하면, 촉매의 구조 조사 및 안정성 예측을 시작으로 촉매의 산소 반응물 흡착에너지를 계산하여 흡착에너지의 감소 여부를 판단하고, 이후 반응 메커니즘 조사 및 검토를 기반으로 촉매 산소환원반응 개시전위를 계산 및 검토하여 개시전위가 증가하는지 여부를 판단하여 최종 촉매 물질을 도출할 수 있다.

[0036] 본 발명의 촉매 물질 도출은 촉매 구조, 연료전지의 산소환원반응 등 촉매 활성 메커니즘 및 양자역학에 근거한 밀도범함수(Density Functional theory, DFT)을 통해 수행될 수 있다. 이에 대하여 도 1의 촉매 제자 흐름도를 참고하여 이하에서 보다 자세히 설명한다.

[0037] 본 발명에 따른 촉매 물질 도출에서 촉매가 가지는 다양한 구조 조사 및 이의 안정성 예측(S100)은 하기 [수학식 1]을 통해 확인할 수 있다.

[0038] [수학식 1]

[0039] $E_{formation} = E_{C/PtM} - (E_{shell} + E_{support} + E_{PtM})$

[0040] 위 [수학식 1]에서 $E_{formation}$은 촉매의 형성에너지를 나타내며, $E_{C/PtM}$은 탄소쉘 서브나노클러스터 촉매 에너지, E_{shell}은 그래핀 구조의 탄소 쉘 에너지, $E_{support}$는 그래파이트 구조 지지체의 에너지, E_{PtM}은 금속(백금 또는 백금합금) 서브나노클러스터의 에너지를 나타낸다. 이때, 촉매의 형성에너지는 0eV 보다 작을 때 열역학적으로 안정하다. 열역학적으로 안정한 촉매가 선정되면 촉매 제작 흐름도에 따라 산소환원반응의 대표적인 단순 디스크립터로 알려진 산소 흡착에너지를 계산한다(S200). 이러한 산소 흡착에너지는 기존 Pt(111) 표면의 산소(O) 흡착에너지보다 약 0.2eV까지 감소할 때 촉매의 활성이 증가할 수 있다고 알려져 있다. 만약 산소 흡착에너지가 Pt(111) 촉매에서의 산소 흡착에너지보다 감소했다면, 서브나노클러스터 촉매에서 반응 메커니즘을 조사한다(S300). 도 4를 참고하면, 일반적으로 산소환원반응은 크게 4전자 반응과 2전자 반응을 통해 일어날 수 있다. 4전자 반응의 경우, 산소가 4쌍의 프로톤-전자와 반응하여 물(H_2O)로 환원된다. 2전자 반응의 경우, 산소가 2쌍의 프로톤-전자와 만나 과산화수소(H_2O_2)로 환원된다. 그러나 2전자 반응에 의한 과산화수소의 생성은 라디칼의 생성 및 이에 의한 구성 요소의 열화, 낮은 전환 효율로 인해 바람직한 반응 경로가 아닐 수 있다. 따라서, 바람직하게는 서브나노클러스터 촉매에서 4전자 반응 경로, 과산화수소 생성여부, 과산화수소 분해를 통한 4전자 반응 경로를 조사하여 촉매 물질을 도출할 수 있다.

[0041] 이후 4전자 반응, 2전자 반응, 과산화수소 분해를 통한 4전자 반응 경로에 대해 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR) 활성에 대한 자유에너지(ΔG)를 다음과 같은 [수학식 2]를 통해 예측할 수 있다.

[0042] [수학식 2]

[0043] $\Delta G = \Delta E - T\Delta S + \Delta ZPE + \Delta E_{solvation} - neU$

[0044] 위 [수학식 2]에서 ΔE 는 산소환원 반응 단계에 해당하는 흡착에너지를 나타내며, T는 절대온도, ΔS는 엔트로피 에너지, ΔZPE는 제로포인트 에너지(zero point energy), $\Delta E_{solvation}$은 산소환원반응의 물 환경을 고려한 수화에너지, n은 반응에 참여하는 전자의 개수, e는 기본 전하량, U는 electrode potential을 나타낸다. [수학식 2]를 통해 개시 전위를 계산할 수 있으며, 이는 산소환원반응에 대한 촉매의 활성을 나타내는 하나의 지표가 되게 된다. 이상의 방법으로 촉매 산소환원반응의 개시전위를 계산 및 검토하고(S400), 개시전위가 기준이 되는 촉매(순수 백금 촉매 등) 대비 개시전위가 증가한 경우 산소환원반응 촉매의 주요 물질로 선정할 수 있다(S500).

[0045] 이상의 촉매 제작 흐름도에 따라 본 발명에서 목적하는 촉매를 제조할 수 있고 촉매의 활성 및 내구도를 측정하여 백금의 함량을 극히 저감하면서 활성과 내구성이 우수한 촉매를 제공할 수 있게 된다.

[0046] 본 발명의 연료전지용 촉매는 고분자전해질 연료전지용 촉매가 바람직할 수 있고, 고분자전해질 연료전지에서 공기극의 촉매로 활용하여 전지 전체의 성능을 현저히 증대시킴과 동시에 내구성이 우수한 전지를 제공할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 본 발명의 촉매는 백금 사용량을 극히 저감할 수 있고 기존 백금 촉매 대비 초기 활성이 우수할 뿐만 아니라, 1만 사이클 이상의 내구도 테스트에서도 85% 이상의 성능을 유지할 수 있어 활성과 내구성이 모두 우수할 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명을 보다 구체적인 실시예 및 비교예를 통해 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예에서 별도 정의되지 않는 부분은 본 발명이 속하는 통상의 기술자가 일반적으로 이해하는 의미, 규격, 수치, 분석 또는 측정방법(KS, JIS, ISO, ASTM 등)에 따라 해석할 수 있다.

[0051] **탄소 쉘-서브나노클러스터 백금 포함 서브나노클러스터 촉매(C/Pt_6)**

[0052] 탄소 쉘 내부에 서브나노클러스터 백금이 담지된 촉매의 산소환원반응을 확인하기 위해 탄소 쉘, 서브나노클러스터 백금 및 촉매를 디자인하고 촉매 구조와 산소환원반응 메커니즘에 기반하여 촉매의 형성에너지, 산소 흡착에너지, OH 흡착에너지, OOH 흡착에너지를 계산하였으며 촉매의 반응 경로에 따른 개시 전위를 확인하였다.

[0053] 먼저 서브나노클러스터 백금은 순수한 백금 클러스터 입자로서 Pt_6이고 최대 직경은 약 0.37㎚로서 1㎚ 크기 미만의 서브나노미터(sub-nanometer) 수준의 입자 크기를 가진다(도 2 참조). Pt_6를 감싸는 탄소 쉘은 단층 그래핀 구조로서 서로 인접한 단층 그래핀 사이에 서브나노클러스터 Pt_6가 위치하여, 탄소 쉘인 그래핀 내부에 서브나노클러스터가 위치한 촉매 구조가 형성된다(도 3 (A)). 도 3의 (A)를 참고하면 3개의 층을 가지는 그래파이트 지지체에 Pt_6가 담지되고 여기에 탄소 쉘인 그래핀 쉘이 형성되게 되는데 도면 상에서 단층 그래핀과 Pt_6가 연결된 부분은 물리적 결합이 아닌, 전자의 이동 경로를 보여주기 위해 도시한 부분으로서 도 10과 같이 Pt_6의 전자가 산소환원반응이 일어나는 단층 그래핀 쪽으로 이동할 수 있게 된다. 순수한 그래핀은 활성이 거의 없으나 서브나노클러스터인 Pt_6가 그래핀에 전자를 제공할 수 있어 그래핀의 단면과 표면 등 전자의 이동 부위에서 산소환원반응이 일어날 수 있는 촉매 활성점이 나타나게 된다. 이러한 전자의 이동은 서브나노클러스터인 Pt_6의 d 오비탈과 그래핀 탄소 쉘의 sp^2 오비탈 간 겹침에 의해 발생하게 되는데(도 11 참조), 오비탈 간 겹침에 의해 도 10과 같이 전자이동 경로가 형성되고 그래핀의 단면이나 표면 등에서 산소환원반응이 일어날 수 있게 된다.

[0054] 다음으로 이상의 도 3의 (A)와 같은 그래핀 탄소 쉘이 서브나노클러스터 Pt_6를 감싸는 촉매(이하 'C/Pt_6' 라 함)의 형성에너지를 계산한 결과 -5.33eV로 열역학적으로 매우 안정한 구조를 가진다. C/Pt_6 촉매에서 탄소 쉘 단면의 산소 흡착 구조는 도 5와 같고 산소 흡착에너지를 계산한 결과 -3.62eV의 산소 흡착에너지를 얻었으며, 중간 생성물인 OH 및 OOH의 흡착에너지도 계산하여 아래 [표 1]에 나타내었다. 대조군으로 순수 백금 촉매 Pt(111) 단면에서의 산소, OH 및 OOH의 흡착에너지를 계산하였다.

표 1

[0055]

촉매	O 흡착에너지	OH 흡착에너지	OOH 흡착에너지
Pt(111)	-4.64eV	-2.61eV	-1.39eV
C/Pt_6	-3.62eV	-2.49eV	-0.97eV

[0056] 위 [표 1]의 Pt(111) 및 C/Pt_6의 흡착에너지를 살펴보면 산소 흡착에너지의 경우 C/Pt_6에서 Pt(111)의 경우보다 산소 흡착에너지 감소가 다소 크게 나타나지만, 반응물인 OH 및 OOH의 흡착에너지의 경우 Pt(111)와 대비하여 C/Pt_6에서 비슷하거나 근소한 감소가 나타났다.

[0057] 다음으로 C/Pt_6의 산소환원반응에 대한 활성 예측을 위해 흡착에너지 계산 결과와 산소환원반응 메커니즘(도 4)을 통해 개시 전위를 확인하였다(도 6 참조). C/Pt_6에서 4전자 반응 경로에 따른 개시 전위는 0.60V로 Pt(111)의 개시 전위인 0.53V보다 높은 활성을 보인다. 이와 같은 활성 증진은 C/Pt_6의 산소 흡착에너지가 Pt(111) 대비 크게 감소함에도 불구하고 C/Pt_6의 OH 및 OOH 흡착에너지가 Pt(111)와 유사한 수준으로 유지되는 것에서 기인한다. C/Pt_6에서 2전자 반응 경로에 따른 개시 전위는 0.69V로 4전자 반응 경로보다 열역학적으로 유리한 반응 경로이고, 이를 통해 C/Pt_6는 산소가 물로 환원되는 반응보다 과산화수소를 생성하는 반응이 더 유리함을 확인할 수 있다. C/Pt_6에서 4전자 반응 경로 중 과산화수소가 분해되어 다시 물로 환원되는 4전자 반응 경로를 따르는 경우 0.69V의 개시 전위를 나타내고 해당 개시 전위에서 생성된 과산화수소는 연속적으로 다시 분해되어 물로 환원될 수 있으며, 이러한 반응 경로는 과산화수소가 분해되는 활성화 에너지를 계산하여 해당 반응 경로의 신뢰도를 입증할 수 있다. 과산화수소가 분해되는 활성화 에너지를 나타내는 도 7을 통해 살펴보면 과산화수소의 탈착 에너지는 0.33eV인 반면, 과산화수소 분해의 활성하에너지는 0.11eV로 과산화수소의 탈착 에너지보다 더 낮은 에너지를 나타내기 때문에 산소환원반응에서 생성된 과산화수소가 생성물로서 탈착되기 전에 먼저 분해되어 물로 환원될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0058] 이상의 탄소 쉘-서브나노클러스터 Pt_6 촉매(C/Pt_6)는 기존의 Pt 촉매보다 약한 산소 흡착에너지를 가지지만, 기존의 Pt 촉매 수준의 OH 및 OOH 흡착 강도를 유지하기 때문에 향상된 산소환원반응 활성을 나타낼 수 있고, 특히 과산화수소 생성에 용이하지만 생성된 과산화수소는 쉽게 분해되어 물로 환원되기에 산소환원반응 활성이 향상될 수 있다.

[0060] **탄소 쉘-서브나노클러스터 백금합금 포함 서브나노클러스터 촉매(C/Pt_3Fe_3)**

[0061] 서브나노클러스터로 백금 외에 백금합금을 도입할 수 있고, 탄소 쉘 내부에 서브나노클러스터 백금합금이 담지된 촉매의 산소환원반응을 확인하기 위해 탄소 쉘, 서브나노클러스터 백금합금 및 촉매를 디자인하고 촉매 구조와 산소환원반응 메커니즘에 기반하여 촉매의 형성에너지, 산소 흡착에너지, OH 흡착에너지, OOH 흡착에너지를 계산하였으며 촉매의 반응 경로에 따른 개시 전위를 확인하였다.

[0062] 먼저 서브나노클러스터 백금합금은 Pt_xM_y으로(M은 3d, 4d 및 5d 전이금속 중 하나) 나타낼 수 있고, 대표적으로 백금과 3d 전이금속인 철이 합금을 이룬 클러스터 입자인 Pt_3Fe_3의 촉매 활성을 확인한다. Pt_3Fe_3는 약 0.41㎚로서 1㎚ 크기 미만의 서브나노미터(sub-nanometer) 수준의 입자 크기를 가진다(도 2 참조). Pt_3Fe_3를 감싸는 탄소 쉘도 단층 그래핀 구조로서 서로 인접한 단층 그래핀 사이에 서브나노클러스터 Pt_3Fe_3가 위치하여, 탄소 쉘인 그래핀 내부에 서브나노클러스터가 위치한 촉매 구조가 형성된다(도 3(B)). 도 3(B)를 참고하면 그래파이트 지지체와 단층 그래핀 사이에 Pt_3Fe_3가 위치하게 되는데 도면 상에서 단층 그래핀과 Pt_3Fe_3가 연결된 부분은 물리적 결합이 아닌, 전자의 이동 경로를 보여주기 위해 도시한 부분으로서 도 10과 같이 Pt_3Fe_3의 전자가 산소환원반응이 일어나는 단층 그래핀 쪽으로 이동할 수 있게 된다. 순수한 그래핀은 활성이 거의 없으나 서브나노클러스터인 Pt_3Fe_3가 그래핀에 전자를 제공할 수 있어 그래핀의 단면과 표면 등 전자의 이동 부위에서 산소환원반응이 일어날 수 있는 촉매 활성점이 나타나게 된다. 이러한 전자의 이동은 서브나노클러스터인 Pt_3Fe_3의 d 오비탈과 그래핀의 sp^2 오비탈 간 겹침에 의해 발생하게 되는데(도 11 아래), 오비탈 간 겹침에 의해 도 10과 같이 전자이동 경로가 형성되고 그래핀의 단면이나 표면 등에서 산소환원반응이 일어날 수 있게 된다.

[0063] 다음으로 도 3(B)와 같이 그래핀 탄소 쉘이 서브나노클러스터 Pt_3Fe_3를 감싸는 촉매(이하 'C/Pt_3Fe_3'라 함)의 형성에너지를 계산한 결과 -2.79eV로 열역학적으로 매우 안정한 구조를 가진다. C/Pt_3Fe_3 촉매에서 탄소 쉘 단면에서 산소 흡착 구조는 도 8과 같고 산소 흡착에너지를 계산한 결과 -3.70eV의 산소 흡착에너지를 얻었으며 중간 생성물인 OH 및 OOH의 흡착에너지도 계산하여 아래 [표 1]에 나타내었다. 대조군으로 순수 백금 촉매의 Pt(111) 단면에서의 산소, OH 및 OOH의 흡착에너지를 계산하였다.

표 2

[0064]

촉매	O 흡착에너지	OH 흡착에너지	OOH 흡착에너지
Pt(111)	-4.64eV	-2.61eV	-1.39eV
C/Pt_3Fe_3	-3.70eV	-2.60eV	-1.12eV

[0065] 위 [표 2]의 Pt(111) 및 C/Pt_3Fe_3의 흡착에너지를 살펴보면 산소 흡착에너지의 경우 C/Pt_3Fe_3에서 Pt(111)의 경우보다 산소 흡착에너지 감소가 다소 크게 나타나지만, 반응물인 OH 및 OOH의 흡착에너지의 경우 Pt(111)와 대비하였을 때 C/Pt_6에서와 마찬가지로 C/Pt_3Fe_3 역시 비슷하거나 근소한 감소가 나타났다.

[0066] 다음으로 C/Pt_6Fe_3의 산소환원반응에 대한 활성 예측을 위해 흡착에너지 계산 결과와 산소환원반응 메커니즘(도 4 참조)을 통해 개시 전위를 확인하였다(도 9 참조). C/Pt_6Fe_3에서 4전자 반응 경로에 따른 개시 전위는 0.64V로 Pt(111)의 개시 전위인 0.53V보다 높은 활성을 보인다. 이와 같은 활성 증진은 C/Pt_6Fe_3에서도 산소 흡착에너지가 Pt(111) 대비 크게 감소함에도 불구하고 C/Pt_6Fe_3의 OH 및 OOH 흡착에너지가 Pt(111)와 매우 비슷한 수준으로 유지되는 것에서 기인한다. C/Pt_6Fe_3에서 2전자 반응 경로에 따른 개시 전위는 0.56V로 4전자 반응 경로보다 열역학적으로 불리한 반응 경로임을 확인할 수 있다. 또한 4전자 반응 경로 중 과산화수소가 분해되어 다시 물로 환원되는 4전자 반응 경로의 개시 전위도 0.56V로 나타나, C/Pt_6Fe_3의 경우 4전자 반응 경로에서 산소가 과산화수소로 환원되는 반응이 산소가 과산화수소로 환원되지 않는 반응보다 열역학적으로 불리한 반응 경로임을 확인할 수 있다.

[0067] 이상의 탄소 쉘-서브나노클러스터 백금합금 촉매는 기존의 Pt 촉매보다 감소한 산소 흡착에너지를 가지지만, 기존의 Pt 촉매와 극히 유사한 수준의 OH 및 OOH 흡착 강도를 유지하기 때문에 향상된 산소환원반응 활성을 나타낼 수 있다.

[0069] **탄소 쉘-백금 촉매(C/Pt(111))**

[0070] 서브나노미터(sub-nanometer) 수준의 입자 크기를 가지는 백금 클러스터 또는 백금합금 클러스터의 촉매 활성 우수성을 확인하기 위해, 서브나노미터 수준이 아닌 1㎚ 이상의 백금 입자를 포함하는 탄소 쉘-백금 촉매의 흡착에너지를 계산하고 촉매 활성을 예측하였다.

[0071] 도 12와 같이 C/Pt_6와 동일한 구조를 가지되, 서브나노클러스터 Pt_6 대신 1㎚ 이상의 백금 입자를 대표하는 순수한 Pt(111)를 탄소 쉘이 감싼 촉매(이하 'C/Pt(111)'이라 함)의 흡착에너지를 계산하였고 아래 [표 3]에 나타냈었다.

표 3

[0072]

촉매	O 흡착에너지	OH 흡착에너지	OOH 흡착에너지
C/Pt(111)	-2.98eV	-1.78eV	-0.33eV

[0073] 위 [표 3]의 C/Pt(111)의 흡착에너지를 살펴보면 순수한 Pt(111) 촉매([표 1], [표 2] 등 참조)에 비해 산소 흡착에너지를 비롯한 모든 반응물의 흡착 에너지가 매우 크게 감소하였다. C/Pt(111)의 산소환원반응의 개시 전위 역시 -0.04V로 촉매 활성이 현저히 감소하였으며 이는 흡착에너지의 과도한 감소로 인하여 산소환원반응의 자발성이 저하했기 때문이다.

[0074] 즉 서브나노미터 수준을 초과하는 크기의 촉매 활성 입자를 탄소 쉘로 감싼 구조의 촉매의 경우, 반응이 일어나는 표면 탄소 쉘 단면의 산소 활성도가 감소하여 촉매 자체의 현저한 활성 저하가 나타나게 된다.

[0076] **실시예**

[0077] 탄소 쉘-서브나노클러스터 백금합금(PtFe) 촉매를 합성하고 탄소 쉘 내부에 서브나노클러스터 백금합금을 포함

한 촉매의 산소환원활성 및 내구성 테스트를 수행하였다.

[0078] 서브나노클러스터 PtFe가 탄소 쉘 내부에 위치한 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 스타이렌(styrene)과 디비닐벤젠(Divinylbenzene) 모노머를 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone) 계면활성제와 같이 에멀젼 중합을 하여 100nm 크기의 구형 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 입자를 합성하였다. 다음으로 PS 입자들과 FDA(formaldehyde dimethyl acetal)를 디클로로에테인(dichloroethane)에 분산시킨 후 염화철($FeCl_3$)을 촉매로 하여 하이퍼 가교결합을 진행하여 하이퍼 가교결합된 hPS(Hyper cross linked PS, hPS)를 수득하였다. 이후 hPS에 염화철을 습윤 함침법(wetness impregnation)으로 담지하고 이때 철의 함량은 7wt%가 되도록 하였다. 철이 담지된 hPS를 튜브형 전기로에서 900℃로 두 시간 동안 탄화시켜 전도성이 있는 PS 기반 탄소 담체를 합성하였다. 50mg ~ 100mg 정도의 PS 기반 탄소 담체에 적당한 양의 백금 전구체($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)를 초기 습윤 합침법(Incipient wetness impregnation)으로 담지하였고 튜브형 전기로에서 10%의 수소 흐름 하에 500℃로 한 시간 동안 열처리하여 서브나노클러스터 PtFe에 탄소 쉘이 형성된 촉매를 완성하였다.

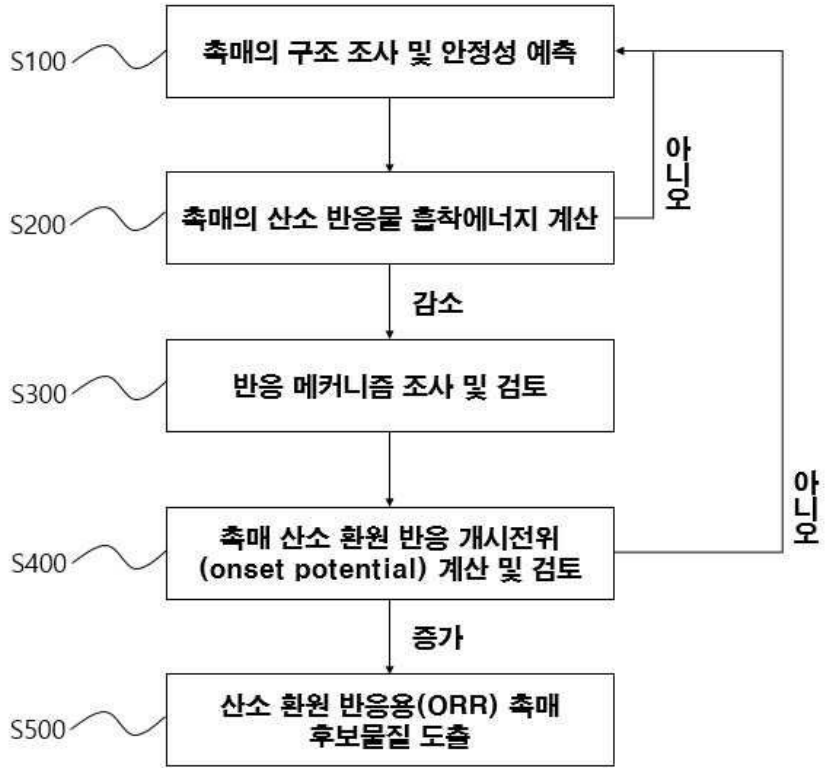
[0079] 촉매 내 서브나노 수준의 입자는 HAADF-STEM 이미지로 확인할 수 있었고 도 13에 나타난 전자현미경 이미지는 1nm 미만의 Pt 또는 PtFe 조성의 서브나노미터 클러스터를 측정한 이미지이다. 원자단위의 해상도를 가지는 구면수차가 보정된 주사투과전자현미경 (STEM, scanning transmission electron microscopy) 장비에서 HAADF(High-angle Annular Dark field) 모드로 측정하였다. HAADF 모드에서는 무거운 원소가 밝게 보이며, 가벼운 원소가 어둡게 보이는 특성이 있다. 밝게 보이는 입자가 Pt 또는 PtFe 조성의 서브나노미터 클러스터이다(도 13(A)). 대부분의 입자가 1nm 이하의 크기를 가지는 서브나노 크기이고 결정성이 없는 클러스터 구조임을 확인하였으며 서브나노클러스터 표면에 탄소 쉘이 형성되었고 라만스펙트럼 분석으로 그래핀의 탄소 쉘임을 확인할 수 있었다. 또한 순환전압전류곡선 측정을 통한 전기화학적 산소환원반응 내구성테스트(1만 사이클) 이후에도 Pt 또는 PtFe 조성의 서브나노미터 클러스터는 1nm 이하의 크기를 유지함을 확인할 수 있었다(도 13(B)).

[0080] Pt 또는 PtFe 조성의 서브나노클러스터가 탄소 쉘로 감싸인 촉매의 전기화학적 산소환원반응을 테스트하였다(도 13(C) Initial: 초기, After 5K: 5,000 사이클 후, After 10K: 10,000 사이클 후). 전기화학적 산소환원반응 테스트는 실온에서 이중정전위기(bipotentiostat)을 사용한 삼전극(3-electrode) 시스템에서 이루어졌다. 이상에서 제조한 5mg의 촉매를 4㎖의 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 1㎖의 탈이온수(deionized water), 20㎕의 나피온(5wt% in ethanol)의 혼합 용액에 분산하여 촉매 잉크를 만들었다. 해당 촉매 잉크로 디스크 형태의 전극에 30㎍의 촉매를 담지하여 작동전극으로 사용하고, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을, 상대전극으로는 백금 와이어를 사용하였다. 모든 전압은 가역적 수소 전극 (RHE, reversible hydrogen electrode)를 기준으로 보정하여 측정하였고, 0.1M 농도의 $HClO_4$ 수용액을 전해질로 사용하며 작동전극을 1600rpm으로 회전하며 측정한다. 전해질에 산소를 흘려주며 선형주사전위법으로(LSV, Linear Sweep Voltammetry) 촉매의 성능을 테스트하였고 0.9 V에서 측정한 촉매의 초기성능은 백금 질량당 활성(Mass activity)이 0.85A/g_{Pt}으로 측정되었다. 내구성 평가는 순환전압전류곡선(CV, Cyclic voltammetry)을 반복 측정하였고 0.6V에서 1.0V 사이의 전압범위에서 CV를 반복 측정하였으며, 5,000회 및 10,000회로 각각 반복 측정한 후 LSV로 촉매의 성능을 측정하였다. 5,000회 반복한 이후에 초기 촉매의 성능의 85% 이상(0.73A/g_{Pt})을 유지하는 좋은 내구성을 보여주었으며, 10,000회 반복한 이후에도 0.73A/g_{Pt}의 동일한 촉매 성능을 유지하며 우수한 촉매 내구성을 확인할 수 있었다.

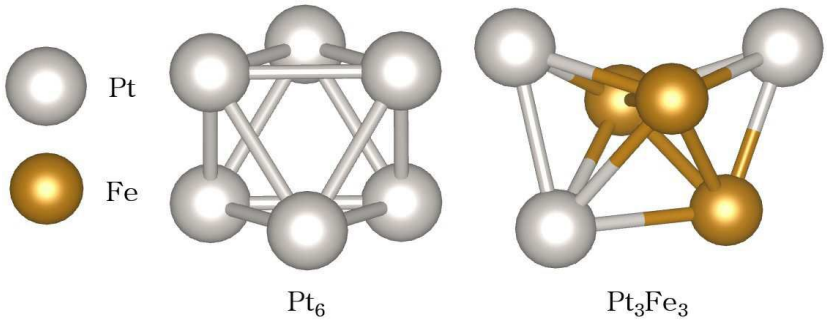
[0081] 이상의 촉매 제조 및 전기화학적 특성을 통해 탄소 쉘-서브나노클러스터 백금 또는 백금합금 촉매는 우수한 산소환원반응 촉매 활성(0.85A/g_{Pt})을 가질 뿐만 아니라 1만 사이클 이후에도 초기 촉매 성능(0.85A/g_{Pt}) 대비 85% 이상의 촉매 성능(0.73A/g_{Pt})을 유지하여 내구성 또한 매우 우수함을 확인할 수 있다.

도면

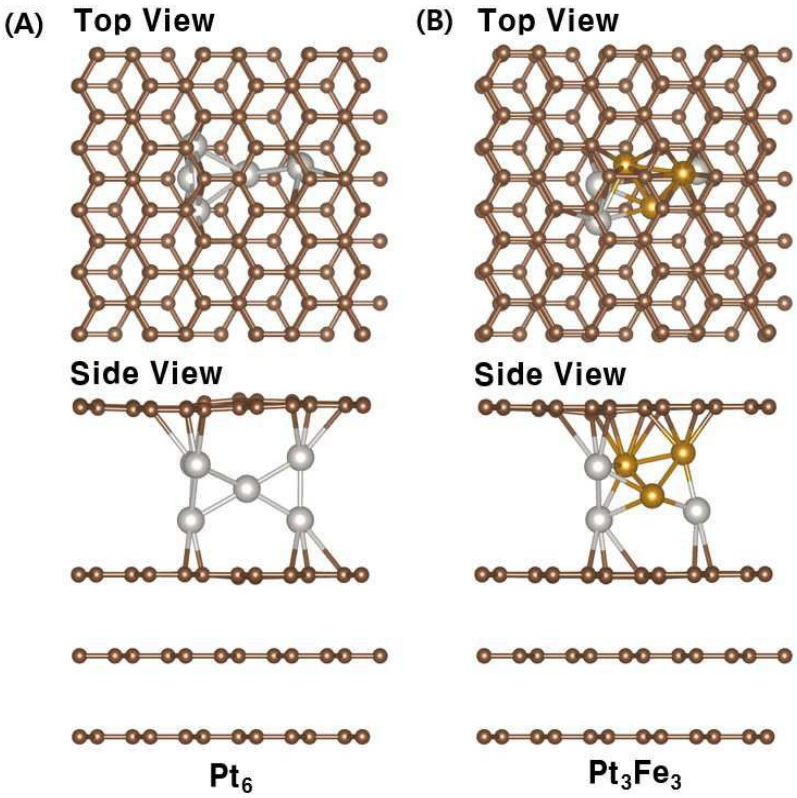
도면1


S100
촉매의 구조 조사 및 안정성 예측
S200
촉매의 산소 반응물 흡착에너지 계산
아니오
감소
S300
반응 메커니즘 조사 및 검토
S400
촉매 산소 환원 반응 개시전위
(onset potential) 계산 및 검토
아니오
증가
S500
산소 환원 반응용(ORR) 촉매
후보물질 도출

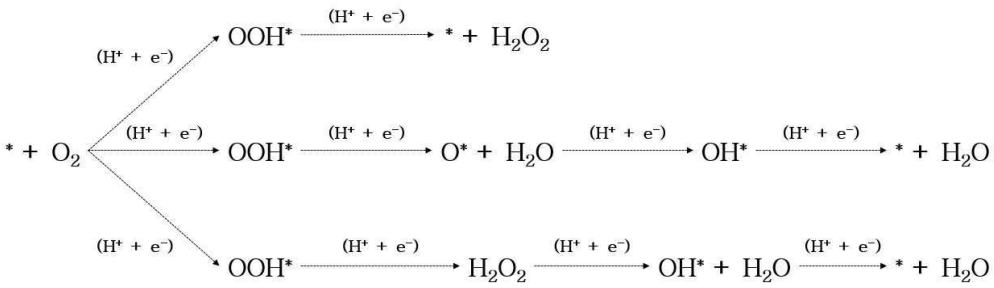
도면2


Pt
Fe
Pt6
Pt3Fe3

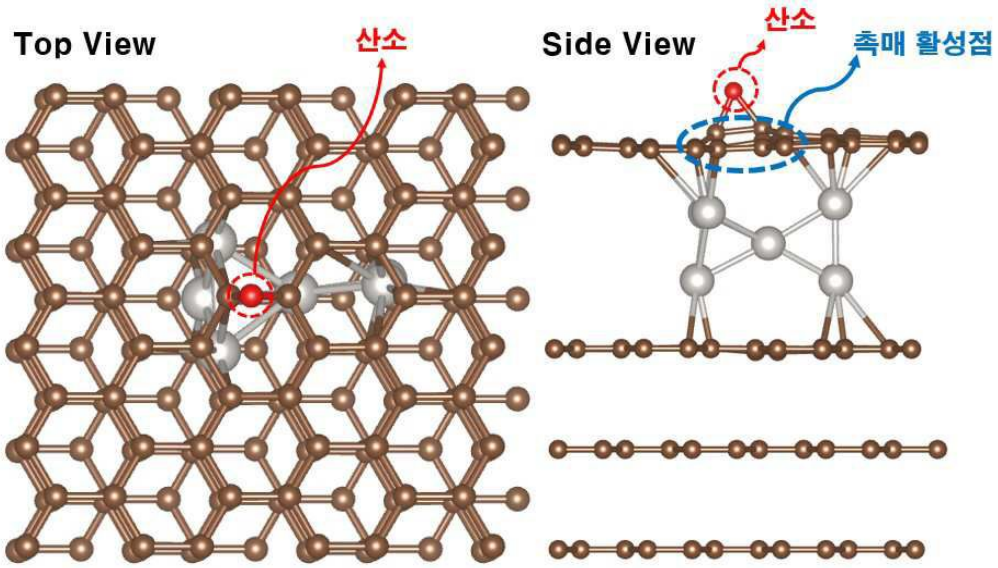
도면3


(A) Top View
(B) Top View
Side View
Side View
Pt_6
Pt_3Fe_3

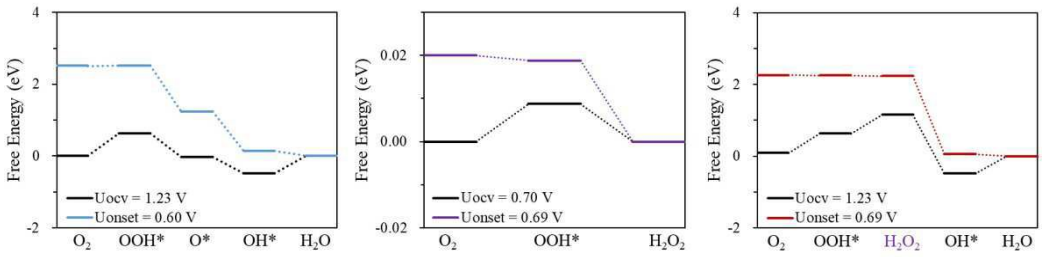
도면4


* + O_2
$(H^+ + e^-)$
OOH*
* + H_2O_2
O* + H_2O
OH*
H_2O_2
OH* + H_2O

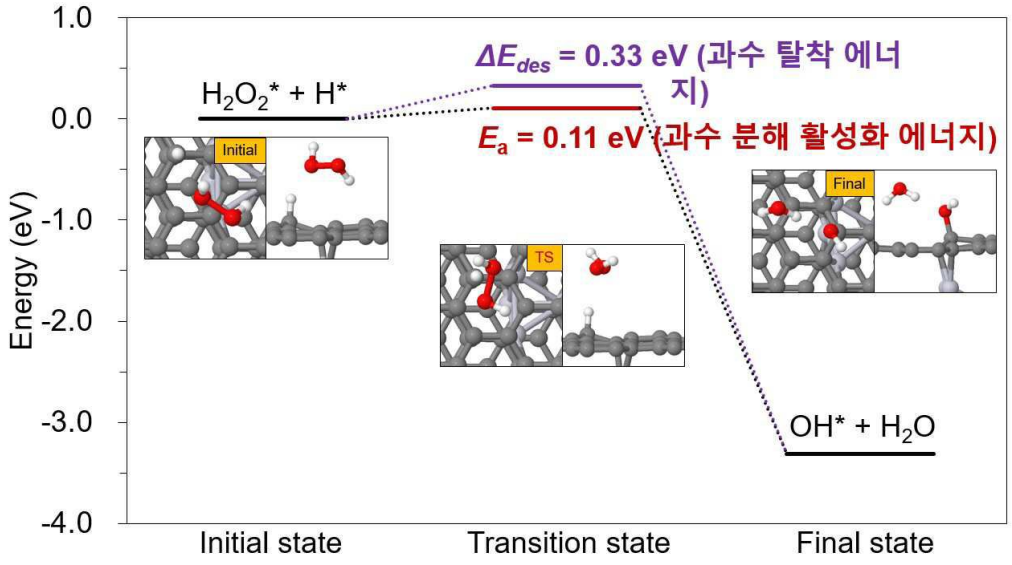
도면5


Top View
산소
Side View
산소
촉매 활성점

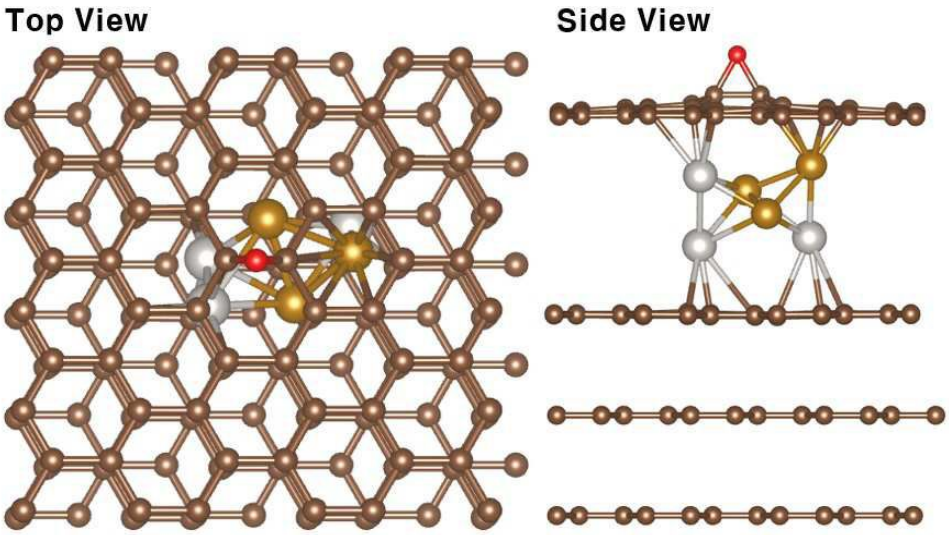
도면6


Free Energy (eV)
Uocv = 1.23 V
Uonset = 0.60 V
O2 OOH* O* OH* H2O
Free Energy (eV)
Uocv = 0.70 V
Uonset = 0.69 V
O2 OOH* H2O2
Free Energy (eV)
Uocv = 1.23 V
Uonset = 0.69 V
O2 OOH* H2O2 OH* H2O

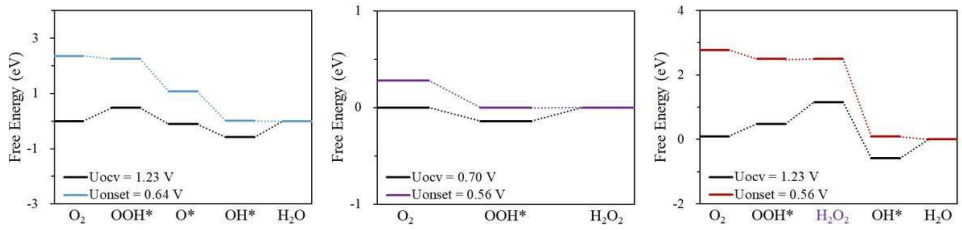
도면7


ΔEdes = 0.33 eV (과수 탈착 에너지)
Ea = 0.11 eV (과수 분해 활성화 에너지)
H2O2* + H*
Initial
TS
Final
OH* + H2O
Energy (eV)
Initial state
Transition state
Final state

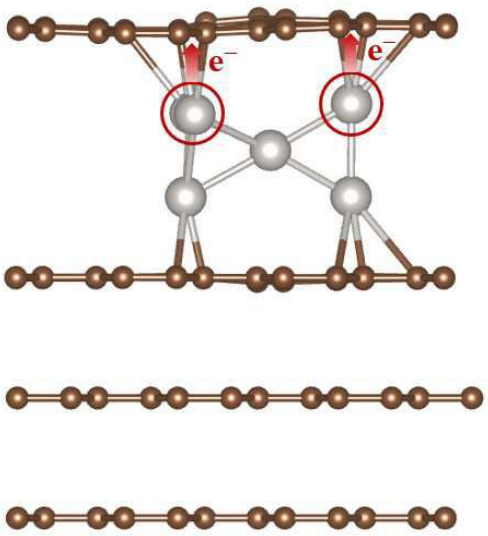
도면8


Top View
Side View

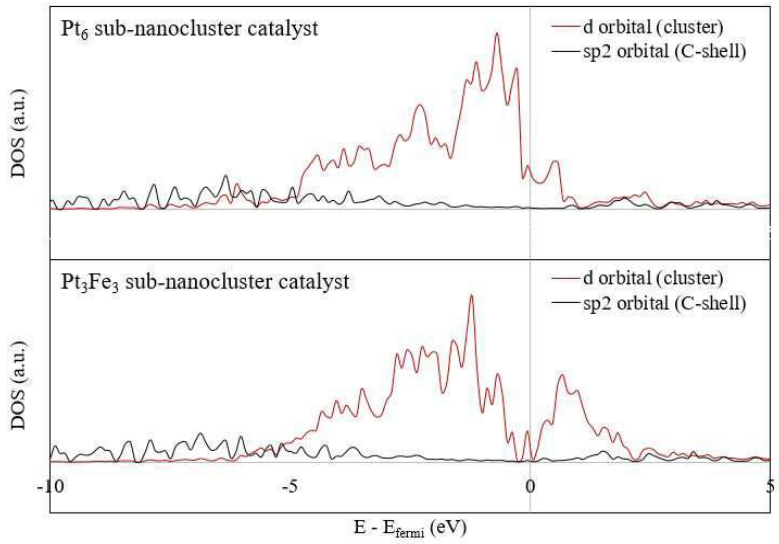
도면9


Free Energy (eV)
Uocv = 1.23 V
Uonset = 0.64 V
O2
OOH*
O*
OH*
H2O
Free Energy (eV)
Uocv = 0.70 V
Uonset = 0.56 V
O2
OOH*
H2O2
Free Energy (eV)
Uocv = 1.23 V
Uonset = 0.56 V
O2
OOH*
H2O2
OH*
H2O

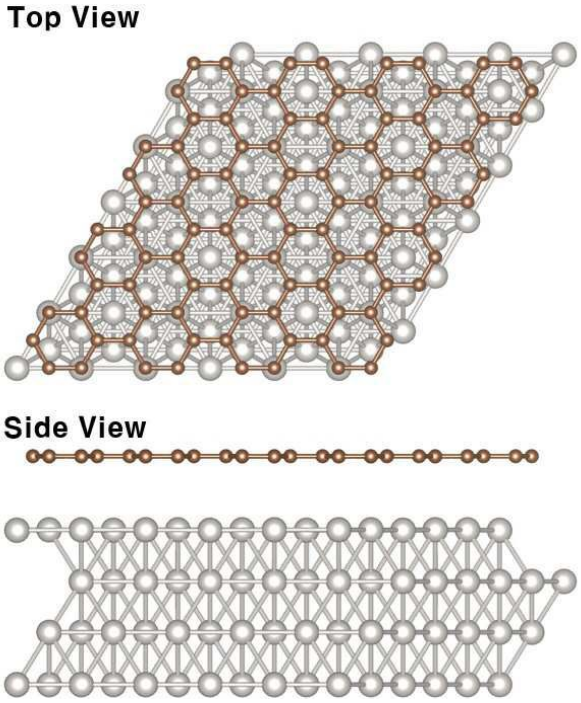
도면10


e−
e−

도면11



도면12



도면13

