



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032992
(43) 공개일자 2020년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 23/89 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 23/8913 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0112325
(22) 출원일자 2018년09월19일
심사청구일자 2018년09월19일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김호영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김진영
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(74) 대리인
특허법인 무한

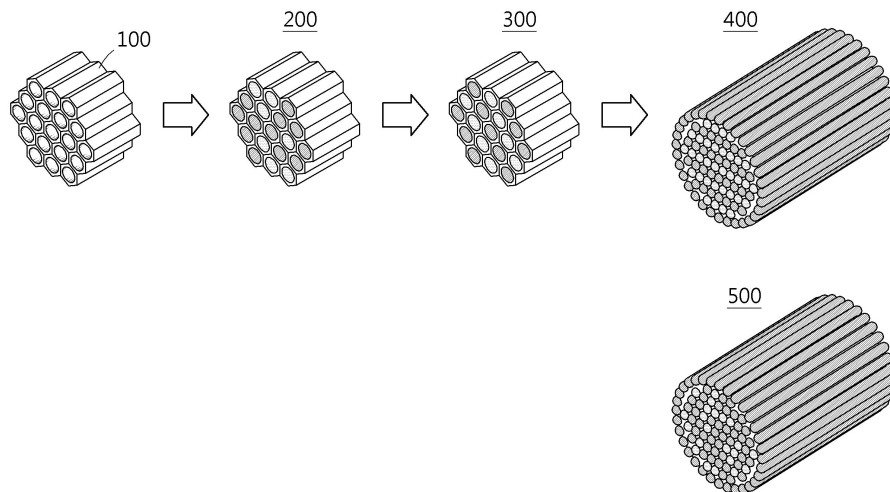
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계; 상기 주형 틀에 백금 및 전이금속(백금 제외) 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시켜 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계; 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하여 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 주형 틀을 제거하는 단계;를 포함하는 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법 및 이를 통해 제조된 백금계 금속간화합물 나노선 촉매에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)

H01M 4/9041 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711060142

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 신개념 고효성 연료전지 공기극 촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.10.19 ~ 2018.08.18

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계;

상기 주형 틀에 백금 및 전이금속(백금 제외) 전구체를 담지시키는 단계;

상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시켜 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계;

상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하여 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계; 및

상기 주형 틀을 제거하는 단계;를 포함하는

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 백금 및 상기 전이금속 전구체는, 1:3 내지 3:1(몰)인 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시키는 단계는

수소 분위기 하에서 1 시간 내지 24 시간동안 수행되는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계는

500 °C 내지 700 °C의 온도 조건으로, 1 시간 내지 24 시간동안 수행되는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계를 통해 상기 백금계 합금 나노선의 상 변화가 일어나는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 주형 틀은, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 주형 틀은, 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 주형 틀의 기공의 평균 크기에 따라, 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 두께가 조절되는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 주형 틀은 3 nm 내지 15 nm 직경의 기공을 가지는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고,

상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 다공성 구조에 전사되는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 주형 틀을 제거하는 단계는 에칭법에 의하여 수행되는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법.

청구항 13

3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 제1항의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는, 3 nm 내지 15 nm 직경의 백금계 금속간화합물 나노선을 포함하는 것인,

백금계 금속간화합물 나노선 촉매.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 10 내지 50 비표면적(m^2/g , BET)을 가지는 것인.

백금계 금속간화합물 나노선 촉매.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매.

청구항 18

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함하는

연료전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 연료전지는 자동차용 연료전지인 것인,

연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금계 금속산화합물 나노선 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)는, 자동차 제품에 적용하기 위해서 연료전지의 부품으로, 예를 들어, 캐소드 촉매 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

[0003] 캐소드 촉매는, 산소환원반응(ORR, oxygen reduction reaction)을 촉진하는 촉매가 이용되고, ORR에 대해 높은 활성도를 가지면서 연료전지 내에서 높은 내구성을 갖는 촉매의 개발이 중요하다.

[0004] 산소환원반응을 촉진하는 촉매로는, 백금계 이중금속 또는 다중금속 촉매가 주로 이용되고 있다. 백금계 촉매는 서로 응집되거나 또는 일산화탄소의 피독 현상에 의해 촉매 효과가 떨어지므로, 고순도의 수소 또는 고밀도의 촉매가 요구되고, 그 결과 가격이 높은 문제점이 있다.

[0005] 백금계 촉매는, 초기에는 단결정성 촉매로 연구되었고, 다음으로, 백금계 합금으로 격자압축 및 전자 구조를 고려해서 Pt₃Ni(111)이 제시되었으며, 이어서, 가장 활성적인 ORR 촉매로 알려진, 조성 및 형태가 조절된 백금계 합금 및 코어-셸 나노입자의 콜로이드 합성법이 제시되었다. 최근에는, 백금계 촉매의 가격을 낮추기 위해서 Pt-Pd alloy/C 등의 백금 기반 합금 및 나노와이어, 백금/그래핀 나노시트 등과 같은 카본 지지의 백금 촉매 등이 제시되고 있다.

[0006] 카본 지지의 백금 촉매는, 카본 지지체에 의한 열화 또는 Pt입자의 오스트발트 숙성(Ostwald ripening), 분해 등에 의해서 내구성 및 성능이 저하되는 문제점이 있으며, 이러한 문제점을 개선하기 위해서 Au 등의 첨가, 코어 금속의 질화 등을 이용한 방법들이 제시되고 있다.

[0007] 카본 지지의 백금 촉매는, 회전형 디스크 전극(RDE, rotating disk electrode)에서 우수한 ORR 활성도가 있음은 증명되었으나, 막전극어셈블리(MEA, membrane electrode assembly)에서 단일셀 테스트에서, 만족스러운 결과를 얻지 못했고, 사이클이 증가될 수록 내구성이 낮아지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 산소환원반응에 대한 우수한 활성도를 가지면서 높은 내구성을 갖는, 백금계 금속산화합물 나노선 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속산화합물 나노선 촉매의 제조방법은, 다공성 구조체인 주형 틀을 준비하는 단계; 상기 주형 틀에 백금 및 전이금속(백금 제외) 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시켜 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계; 상기 백금계 합

금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하여 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 주형 틀을 제거하는 단계;를 포함한다.

- [0011] 일 측면에 따르면, 상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 일 측면에 따르면, 상기 백금 및 상기 전이금속 전구체는, 1:3 내지 3:1(몰)인 것일 수 있다.
- [0013] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시키는 단계는 수소 분위기 하에서 1 시간 내지 24 시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0014] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계는 500 °C 내지 700 °C의 온도 조건으로, 1 시간 내지 24 시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0015] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계를 통해 상기 백금계 합금 나노선의 상 변화가 일어나는 것일 수 있다.
- [0016] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은, 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [0018] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀의 기공의 평균 크기에 따라, 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 두께가 조절되는 것일 수 있다.
- [0019] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은 3 nm 내지 15 nm 직경의 기공을 가지는 것일 수 있다.
- [0020] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고, 상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 다공성 구조에 전사되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀을 제거하는 단계는 에칭법에 의하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것이다.
- [0023] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0024] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는, 3 nm 내지 15 nm 직경의 백금계 금속간화합물 나노선을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 10 내지 50 비표면적(m^2/g , BET)을 가지는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 산소환원반응 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함한다.
- [0028] 일 측면에 따르면, 상기 연료전지는 자동차용 연료전지인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따라 다공성 구조체를 통해 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 제조함으로써, 다공성 구조의 구조 규칙성과 기공 크기, 기공 분포에 따라 나노선의 직경, 모폴로지를 효과적으로 제어한 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 구현할 수 있고, 산소환원반응에 대한 우수한 활성도를 가지면서 높은 내구성을 갖는, 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법을 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 투과전자현미경 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 고배율 투과전자현미경 이미지 및 원소 매핑 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 고분해능 암시야 투과전자현미경 이미지 및 선형 윤곽 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 X선 회절 패턴 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 촉매 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 산소환원 반응 촉매 가속 열화 시험 후 내구성을 평가한 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 지지체 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 산소환원 반응 지지체 가속 열화 시험 후 내구성을 평가한 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 염기성 전해질 수소 발생 반응 활성도에 대한 분극 곡선이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 염기성 전해질 수소 발생 반응 안정성 평가 결과이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 메탄올 산화 반응 활성도에 대한 순환 곡선이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 메탄올 산화 반응 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 단위전지 활성 평가 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매를 실제 자동차용 연료 전지 구동 환경에 적용하여 단위전지의 초기성능을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0032] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 이하, 본 발명의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법을 설명하기 위한 개념도이다.

이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명을 설명한다.

- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매(400)의 제조방법은, 다공성 구조체인 주형 틀(100)을 준비하는 단계; 상기 주형 틀(100)에 백금 및 전이금속(백금 제외) 전구체를 담지시키는 단계; 상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시켜 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체(200)를 수득하는 단계; 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하여 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체(300)를 수득하는 단계; 및 상기 주형 틀을 제거하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에서는 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 형성하는 과정에서, 다공성 구조체인 주형 틀(100)을 이용한다.(도 1의 첫 번째 단계) 이러한 구조 틀에 백금 및 전이금속(백금 제외) 전구체를 담지하여 환원시킴으로써, 다공성 구조에 백금계 합금 나노선을 담지시킬 수 있으며, 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체(200)를 형성할 수 있다.(도 1의 두 번째 단계) 그 후 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리함으로써, 백금계 합금 나노선이 상변이를 일으켜 백금계 금속간화합물 나노선이 형성되는데, 이 때 주형 틀에 의해 나노선의 소결로 인한 나노구조 붕괴가 방지되어 규칙적인 배열 구조를 가지는 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체(300)를 형성할 수 있다.(도 1의 세 번째 단계) 마지막으로 주형 틀을 제거하여 백금계 금속간화합물 나노선 촉매(400)를 제조할 수 있다. (도 1의 네 번째 단계)
- [0038] 본 발명에 따른 제조방법을 통해 기존의 백금계 합금 나노선 촉매(500)와 비교하였을 때, 규칙적인 원자 배열을 가지는 금속간화합물 나노선 촉매(400)를 구현할 수 있으며, 산소환원반응에 대한 우수한 활성도를 가지면서 높은 내구성을 갖는, 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 구현할 수 있다.
- [0039] 일 측면에 따르면, 상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn일 수 있다.
- [0040] 일 측면에 따르면, 상기 백금 및 상기 전이금속 전구체는, 1:3 내지 3:1(몰)인 것일 수 있다. 이는 제조 시에 주형 틀에 담지하는 금속의 종류(백금-철, 백금-니켈, 백금-구리 등)나, 원하는 물성을 구현하기 위해 적절하게 조절할 수 있으며, 담지되는 백금 및 상기 전이금속 전구체의 양을 조절하여 최종적을 구현되는 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 백금대비 전이금속의 조성비를 제어할 수 있다. 상기 비율의 범위 내에 포함되면, 촉매 반응에 가장 적합하다고 알려진 조성을 지나게 되어 산소환원반응에 대한 활성도 및 내구성의 향상을 제공할 수 있다.
- [0041] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀에 담지된 백금 및 전이금속 전구체를 환원시키는 단계는 수소 분위기 하에서 1 시간 내지 24 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 환원 단계를 1 시간 미만으로 수행할 경우 백금 및 전이금속 전구체의 환원이 충분히 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 24 시간을 초과하여 수행할 경우 나노선이 소결하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0042] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계는 500 °C 내지 700 °C의 온도 조건으로, 1 시간 내지 24시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 단계를 500 °C의 온도 조건 미만으로 수행할 경우 백금계 합금 나노선의 상 변화가 충분히 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 700 °C의 온도 조건을 초과하여 수행할 경우 나노선이 소결하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 열처리 단계를 1 시간 미만으로 수행할 경우 백금계 합금 나노선의 상 변화가 충분히 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 24 시간을 초과하여 수행할 경우 나노선이 소결하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0043] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계를 통해 상기 백금계 합금 나노선의 상 변화가 일어나는 것일 수 있다. 상기 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체를 열처리하는 단계를 통해 백금계 합금 나노선이 상변이를 일으켜 백금계 금속간화합물 나노선이 형성되는데, 이 때 주형 틀에 의해 나노선의 소결로 인한 나노구조 붕괴가 방지되어 규칙적인 배열 구조를 가지는 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체(300)를 형성할 수 있다.
- [0044] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 금속유기구조체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 주형 틀은 실리카를 포함하도록 형성되는 것일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 주형 틀의 소재는 백금계 합금 나노선을 열처리하는 과정에서 그 구조가 무너지지 않아야 하며, 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체를 형성한 후 손쉽게 제거되는 소재인 것이 좋다.
- [0045] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은, 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것일 수 있다. 일 예로서, 형성하고자

하는 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 기공 크기, 기공 의 분포, 기공의 규칙성 등을 계산하여 상기 주형 틀을 사전에 디자인할 수 있다. 이를 통해 최종적으로 형성되는 고풍성의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 기공 구조를 제어할 수 있게 된다. 즉, 상기 주형 틀과 그로부터 형성되는 백금계 금속간화합물 나노선은 서로 맞물리는 음각과 양각의 구조체와 같이, 주형 틀의 빈 공간에 백금계 금속간화합물 나노선이 형성되면서 그 구조가 서로 맞닿아 있는 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체를 형성하게 된다.

- [0046] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀의 기공의 평균 크기에 따라, 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 두께가 조절되는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 구조가 서로 맞닿아 있는 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체를 통해 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 제조하기 때문에, 상기 주형 틀의 기공의 평균 크기를 조절하여 백금계 금속간화합물 나노선의 두께를 조절할 수 있다.
- [0047] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀은 3 nm 내지 15 nm 직경의 기공을 가지는 것일 수 있다. 이러한 주형 틀을 통해 3 nm 내지 15 nm 직경을 가지는 백금계 금속간화합물 나노선이 3차원 네트워크로 연결된 촉매를 구현할 수 있다. 백금계 금속간화합물 나노선의 직경이 3 nm 미만일 경우, 촉매 반응 중 금속 이온이 용해되어 장기 구동시 성능이 저해되는 문제점이 발생할 수 있고, 15 nm를 초과할 경우, 표면적 감소에 따른 낮은 촉매 활성이라는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0048] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀의 다공성 구조는 구조 규칙성을 가지는 것이고, 상기 주형 틀의 다공성 구조의 구조 규칙성은 상기 백금계 금속간화합물 나노선의 다공성 구조에 전사되는 것일 수 있다.
- [0049] 일 측면에 따르면, 상기 주형 틀을 제거하는 단계는 에칭법에 의하여 수행되는 것일 수 있다. 이 때, 상기 전사는 상술한 것과 같이, 두 구조체의 음각과 양각이 맞물리는 형태와 같이 그 구조적인 특징이 서로 전환되어 형성되는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 것이다. 상술한 것과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 주형 틀에 따라 구조가 결정되며, 고온 열처리 이후에도 나노선의 소결이 없어 3차원의 기공네트워크 구조를 가지는 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 구현할 수 있다.
- [0051] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.
- [0052] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는, 3 nm 내지 15 nm 직경의 백금계 금속간화합물 나노선을 포함하는 것일 수 있다. 다수의 백금계 금속간화합물 나노선이 3차원 네트워크를 형성하여 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 구현할 수 있다.
- [0053] 일 측면에 따르면, 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 10 내지 50 비표면적(m^2/g , BET)을 가지는 것일 수 있다. 상기 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 비표면적이 10 m^2/g 미만일 경우 낮은 촉매 활성이라는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 산소환원반응 촉매는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매는 산소환원반응에 대한 우수한 활성도를 가지면서 높은 내구성을 가지기 때문에, 이를 산소환원반응 촉매에 적용할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 포함한다. 예를 들어, 연료전지의 캐소드 전극에 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 적용하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 측면에 따르면, 상기 연료전지는 자동차용 연료전지인 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 통해 고유 활성 및 질량당 활성의 수치가 매우 높은 포함하는 막전극어셈블리(MEA, membrane electrode assembly)를 구현할 수 있다.
- [0057] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0058] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 실시예
- [0060] 본 발명의 실시예로서, 본 발명에서 제공하는 제조방법에 따라 백금계 금속간화합물 나노선 촉매를 제조하고 그

성능을 평가하였다.

- [0061] 구체적으로는, 백금-코발트 전구체를 3:1(몰) 비로 3차원 기공 연결 구조를 가지는 다공성 실리카 주형 틀에 담지하고 300℃, 수소 분위기 하에서 2 시간 동안 환원하여 백금-코발트 합금 나노선/다공성 실리카 복합체를 제조하였다.
- [0062] 백금계 합금 나노선/다공성 실리카 복합체를 600℃, 수소 분위기 하에서 2 시간 동안 가열한 후, 다공성 실리카 주형을 불산 수용액으로 제거하여 백금-코발트 금속간화합물 나노선 촉매를 신규 합성하였다. 이하에서는 이를 “O-PtCo NWs” 로 표기한다.
- [0063] 비교예
- [0064] 일반적인 백금계 합금 나노선 촉매 및 Pt/C 촉매를 준비하였다. 이하에서는 이를 각각 “D- PtCo NWs” 및 “Pt/C” 로 표기한다.
- [0065] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 투과전자현미경 이미지이다.
- [0066] 도 2 (a)를 참조하면, 선형의 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 이미지를 확인할 수 있고, 도 2 (b)를 참조하면, 3차원 네트워크가 형성된 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 이미지를 확인할 수 있다. 즉, 다공성 실리카 주형 틀의 기공 연결구조를 본뜬 백금계 금속간화합물 나노선이 합성된 것을 알 수 있다. 이는 3차원 기공 연결 구조를 가진 다공성 실리카를 주형으로 이용할 경우, 백금계 금속간화합물 나노선 3차원 네트워크를 합성할 수 있고,
- [0067] 나노선의 두께는 실리카 주형의 기공 크기에 따라 조절할 수 있음을 의미한다.
- [0068] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 고배율 투과전자현미경 이미지 및 원소 매핑 분석 결과이다.
- [0069] 도 3 (a) 및 (b)를 참조하면, 합성된 백금계 금속간화합물 나노선의 고분해능 투과전자현미경 이미지(도 3 (a))에서 금속간화합물의 특징인 규칙적 원자 배열이 관찰되는 것을 알 수 있으며, 원소 매핑 분석(도 3 (b))에서 백금과 전이금속의 균일한 분포가 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는, 합성 시에 실리카 주형에 담지하는 전구체의 조성에 따라 금속의 종류(백금-철, 백금-니켈, 백금-구리 등)이나, 백금 대비 조성비 (1:3 내지는 3:1)를 조절할 수 있음을 의미한다.
- [0070] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 고분해능 암시야 투과전자현미경 이미지 및 선형 윤곽 분석 결과이다.
- [0071] 도 4 (a) 및 (b)를 참조하면, 암시야 투과전자현미경 사진에서 규칙적 원자 배열이 관찰되는 것을 알 수 있고, 암시야 투과전자현미경 이미지에서 직사각형으로 선택된 부분에 해당하는 선형 윤곽 분석에서 백금과 전이금속의 규칙적 원자 배열이 확인되는 것을 알 수 있다.
- [0072] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 X선 회절 패턴 분석 결과이다.
- [0073] 도 5를 참조하면, 백금-코발트 금속간화합물 나노선(O-PtCo NWs)의 회절 패턴에서 $\text{Pt}_3\text{CoL}_{12}$ 금속간화합물 상의 규칙적 원자 배열에 해당하는 초격자 피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 즉, 고온 열처리 이후에도 나노선의 소결이 없어 백금-코발트 합금 나노선(D-PtCo NWs)과 유사한 결정 크기를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0074] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 활성도에 대한 분극 곡선 그래프이다.
- [0075] 도 6을 참조하면, 산소환원 반응 전류 밀도가 -3 mA cm^{-2} 일 때, 실시예의 O-PtCo NWs 촉매(0.928 V)가 비교예의 Pt/C 촉매(0.889 V) 및 D-PtCo NWs 촉매(0.904 V)보다 각각 40 mV, 24 mV 높은 전압을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0076] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 촉매 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 더욱 자세하게 도 7 (a)는 고유 활성(S.A.)를 나타낸 그래프이고, 도 7 (b)는 질량 당 활성(M.A.)을 나타낸 그래프이다. 촉매 가속 열화 시험은 촉매 입자의 소결 및 금속 이온의 용해를 촉진하는 조건에서 구동(0.6-1.0 V, 50 mV s^{-1} , 30000 cycle)하였으며, 고유 활성

(S.A.)은 촉매의 활성을 촉매 비표면적으로 표준화한 활성도이고, 질량 당 활성(M.A.)은 촉매의 활성을 백금의 사용량으로 표준화한 활성도이다.

- [0077] 도 7 (a) 및 (b)를 참조하면, 촉매 가속 열화 시험 후, 비교예의 Pt/C와 D-PtCo NWs 촉매는 각각 20.9%, 15.4%의 고유활성(SA) 감소를 보인 반면 실시예에 따른 O-PtCo NWs 촉매는 고유활성이 오히려 2.3% 증가한 것을 알 수 있다. 또한, O-PtCo NWs는 질량 당 활성(MA)이 6.1% 감소하여 다른 촉매보다 향상된 내구성을 보이는 것을 알 수 있다.(Pt/C 54.8% 감소, D-PtCo NWs 21.3% 감소)
- [0078] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 산소환원 반응 촉매 가속 열화 시험 후 내구성을 평가한 이미지이다.
- [0079] 도 8 (a) 및 (b)를 참조하면, 촉매 가속 열화 시험 후의 O-PtCo NWs의 고분해능 투과전자현미경 이미지(도 8 (a))에서, 금속간화합물의 규칙적 원자 배열이 잘 유지되는 것을 알 수 있으며, 원소 매핑 분석(도 8 (b))에서 백금과 전이금속의 균일한 분포가 잘 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0080] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 산소환원 반응 지지체 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 더욱 자세하게 도 9 (a)는 고유 활성(S.A.)를 나타낸 그래프이고, 도 9 (b)는 질량 당 활성(M.A.)을 나타낸 그래프이다. 지지체 가속 열화 시험은 탄소 지지체의 산화 및 부식을 촉진하는 조건에서 구동($1.0-1.5\text{ V}$, 500 mV s^{-1} , 30000 cycle)하였다.
- [0081] 도 9 (a) 및 (b)를 참조하면, 지지체 가속 열화 시험 후, 비교예의 Pt/C와 D-PtCo NWs 촉매는 각각 11.8%, 20.6%의 SA 감소를 보인 반면 실시예에 따른 O-PtCo NWs 촉매는 고유활성이 오히려 7.2% 증가한 것을 알 수 있다. 또한, O-PtCo NWs는 MA가 3.8% 감소하여 다른 촉매보다 향상된 내구성을 보이는 것을 알 수 있다. (Pt/C 79.4% 감소, D-PtCo NWs 34.0% 감소)
- [0082] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매의 산소환원 반응 지지체 가속 열화 시험 후 내구성을 평가한 이미지이다.
- [0083] 도 10 (a) 및 (b)를 참조하면, 지지체 가속 열화 시험 후의 O-PtCo NWs의 고분해능 투과전자현미경 이미지(도 10 (a))에서, 금속간화합물의 규칙적 원자 배열이 잘 유지되는 것을 알 수 있으며, 원소 매핑 분석(도 10 (b))에서 백금과 전이금속의 균일한 분포가 잘 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0084] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 염기성 전해질 수소 발생 반응 활성도에 대한 분극 곡선이다.
- [0085] 도 11을 참조하면, 수소발생 반응 10 mA cm^{-2} 전류 밀도 달성을 위해 필요한 과전압이 비교예의 Pt/C (84 mV)와 D-PtCo NWs 촉매 (70 mV) 보다 실시예에 따른 O-PtCo NWs 촉매 (56 mV)가 더 낮은 것을 알 수 있다.
- [0086] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 염기성 전해질 수소 발생 반응 안정성 평가 결과이다.
- [0087] 도 12를 참조하면, 수소발생 반응 안정성 평가 (@ -10 mA cm^{-2}) 12시간 후, 비교예의 Pt/C와 D-PtCo NWs 촉매는 과전압이 증가한 반면 실시예에 따른 O-PtCo NWs 촉매는 과전압을 거의 그대로 유지하는 것을 알 수 있다. (O-PtCo NWs (56 → 48 mV); D-PtCo NWs (71 → 87 mV); Pt/C (84 → 127 mV))
- [0088] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 메탄올 산화 반응 활성도에 대한 순환 곡선이다.
- [0089] 도 13을 참조하면, 메탄올 산화 반응에서 본 발명에 따른 O-PtCo NWs가 가장 큰 최대 전류밀도 (70.8 mA cm^{-2})를 보이는 것을 알 수 있다.(Pt/C = 27.4 mA cm^{-2} ; D-PtCo NWs = 41.4 mA cm^{-2})
- [0090] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 메탄올 산화 반응 가속 열화 시험 후 내구성 평가 결과이다.
- [0091] 도 14를 참조하면, 메탄올 산화 반응 가속 열화 시험 후, 본 발명에 따른 O-PtCo NWs는 MA 18.2% 감소를 보여 다른 촉매보다 향상된 내구성을 보이는 것을 알 수 있다.(Pt/C 76.1% 감소, D-PtCo NWs 29.3% 감소)
- [0092] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매의 단위전지 활성 평가

결과이다. 더욱 자세하게 도 15 (a)는 고유 활성(S.A.)를 나타낸 그래프이고, 도 15 (b)는 질량 당 활성(M.A.)을 나타낸 그래프이다. 막전극집합체(MEA)의 활성은 미국 에너지부에서 제시한 기준 (RH 100%)대로 평가되었다.

[0093] 도 15 (a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명에 따른 O-PtCo NWs 기반 MEA의 단위전지의 고유 활성(SA)은 $4.75 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ 로 비교예의 Pt/C 기반 MEA ($0.32 \text{ mA cm}_{\text{Pt}}^{-2}$)보다 14.8배 높은 것을 알 수 있다. 또한, 질량 당 활성(MA)은 $0.521 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 로, 비교예의 Pt/C 기반 MEA보다 3.9 배 높은 것을 알 수 있다. ($0.135 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$).

[0094] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 백금계 금속간화합물 나노선 촉매 및 비교예의 촉매를 실제 자동차용 연료전지 구동 환경에 적용하여 단위전지의 초기성능을 비교한 그래프이다. 더욱 자세하게 MEA의 실제 구동은 자동차용 연료전지 운전 환경을 고려한 RH 50%에서 평가되었다.

[0095] 도 16을 참조하면, 0.6 V의 전지 전위에서, 본 발명에 따른 O-PtCo NWs 기반 MEA로 얻을 수 있는 전류 밀도 (1.57 A cm^{-2})는 Pt/C 기반 MEA (1.50 A cm^{-2})보다 높은 것을 알 수 있다. 또한, O-PtCo NWs 기반 MEA의 최대 전력밀도는 1.38 W cm^{-2} 로 Pt/C 기반 MEA (1.11 W cm^{-2}) 보다 높은 것을 알 수 있다.

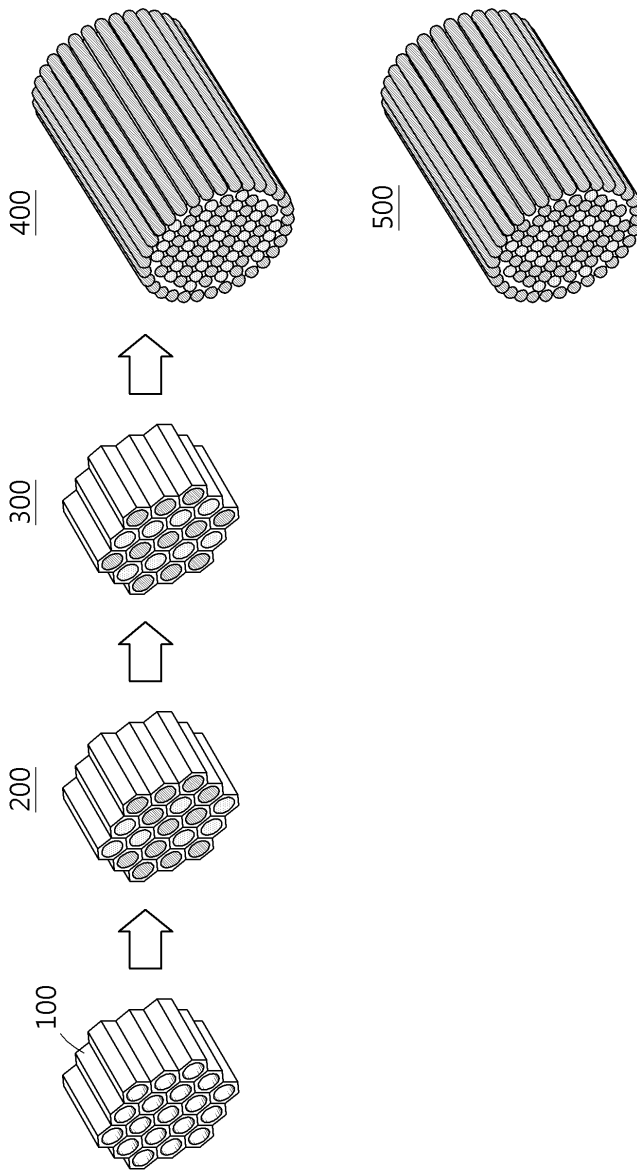
[0096] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

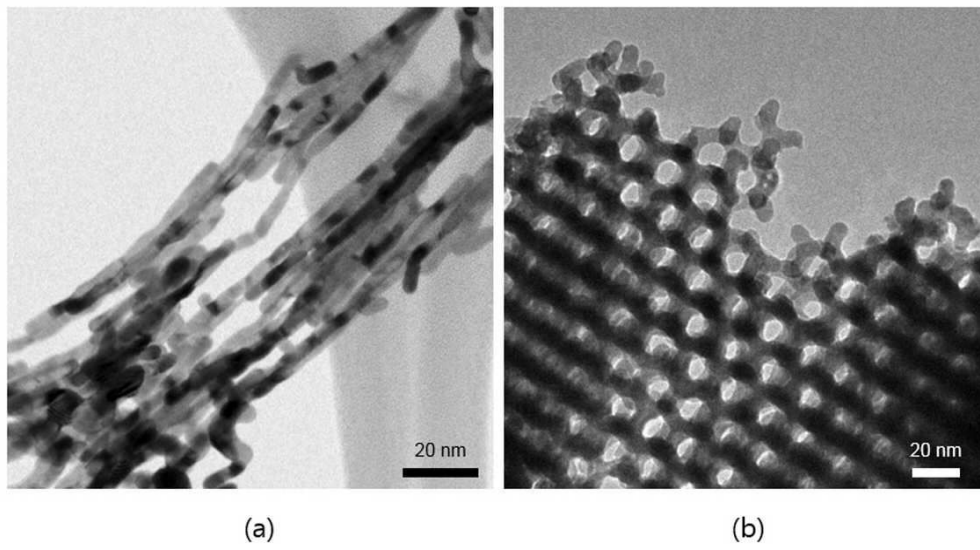
[0097] 100: 주형 틀
200: 백금계 합금 나노선/다공성 구조체 복합체
300: 백금계 금속간화합물 나노선/다공성 구조체 복합체
400: 백금계 금속간화합물 나노선 촉매
500: 백금계 합금 나노선 촉매

도면

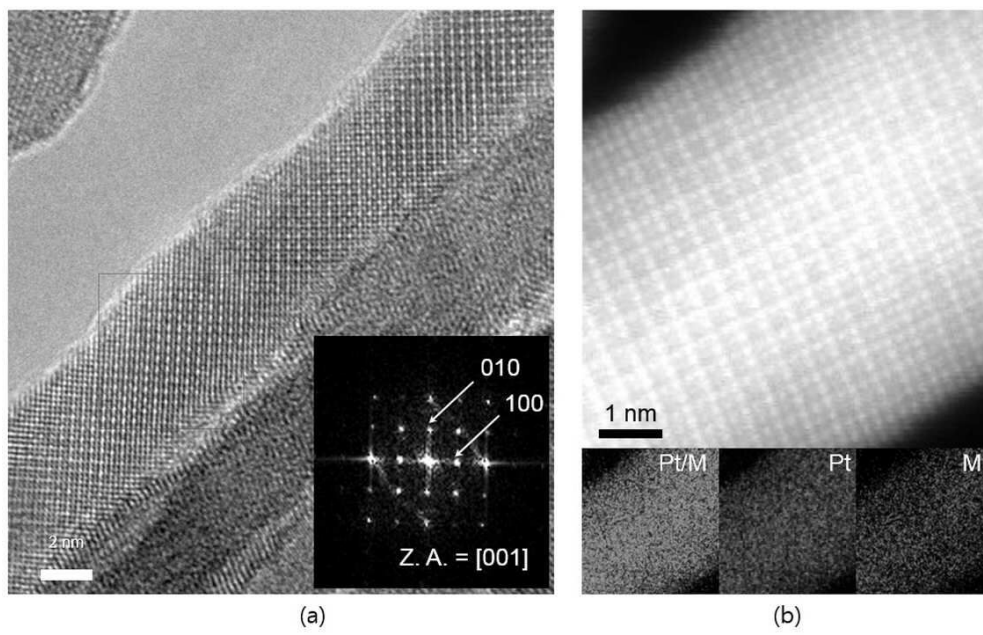
도면1



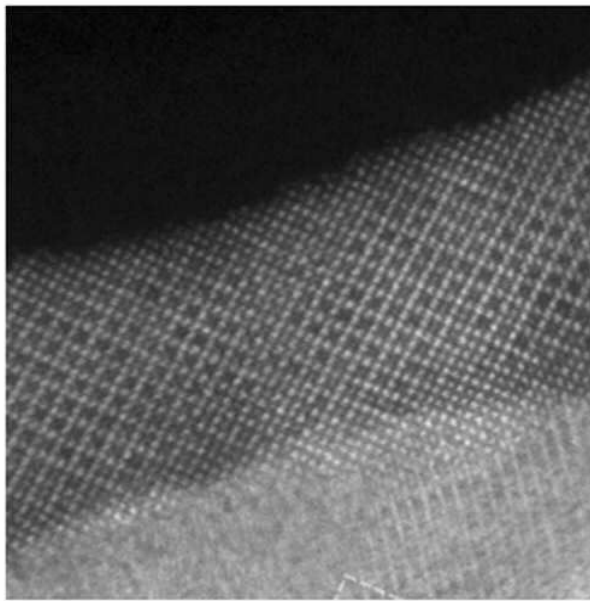
도면2



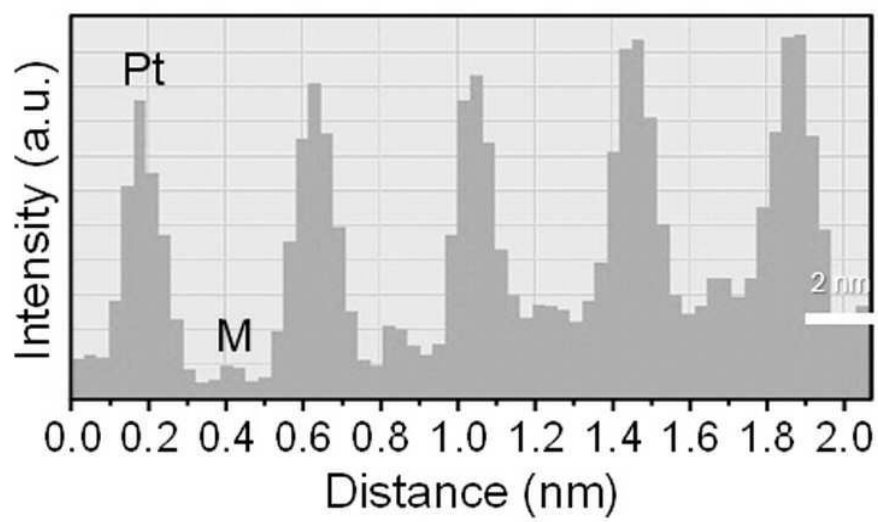
도면3



도면4

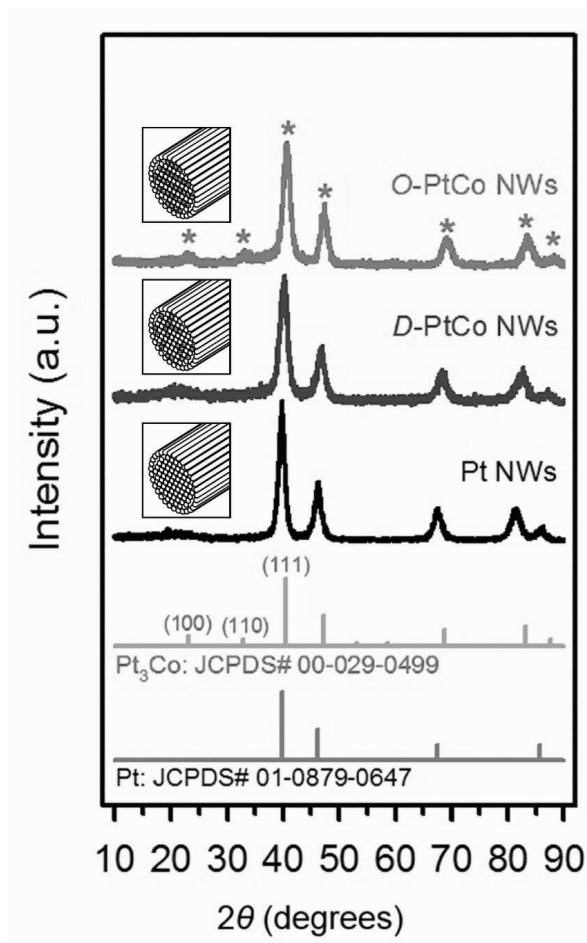


(a)

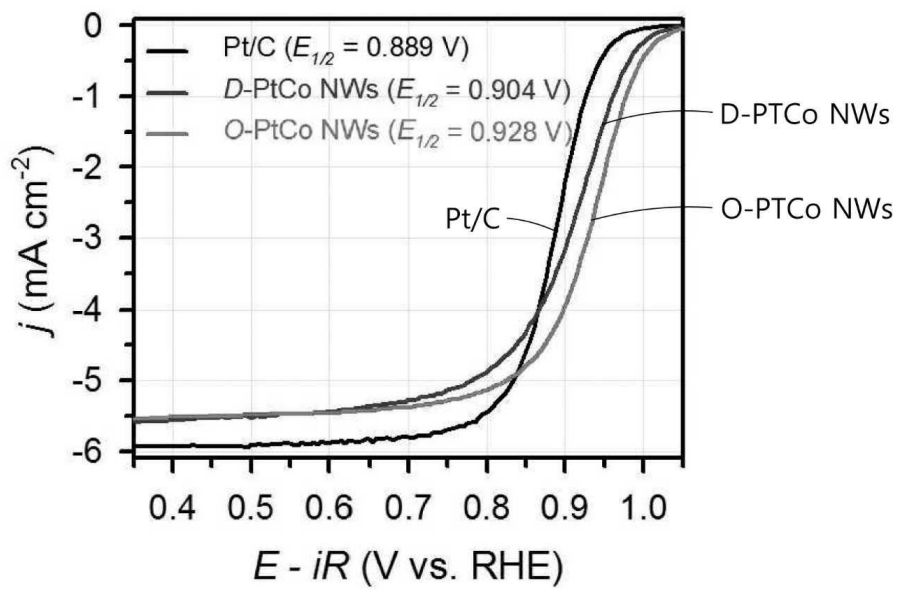


(b)

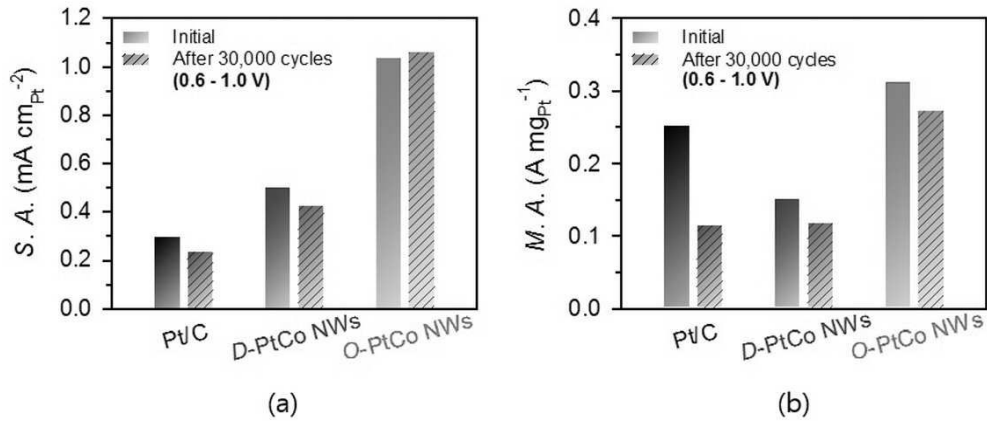
도면5



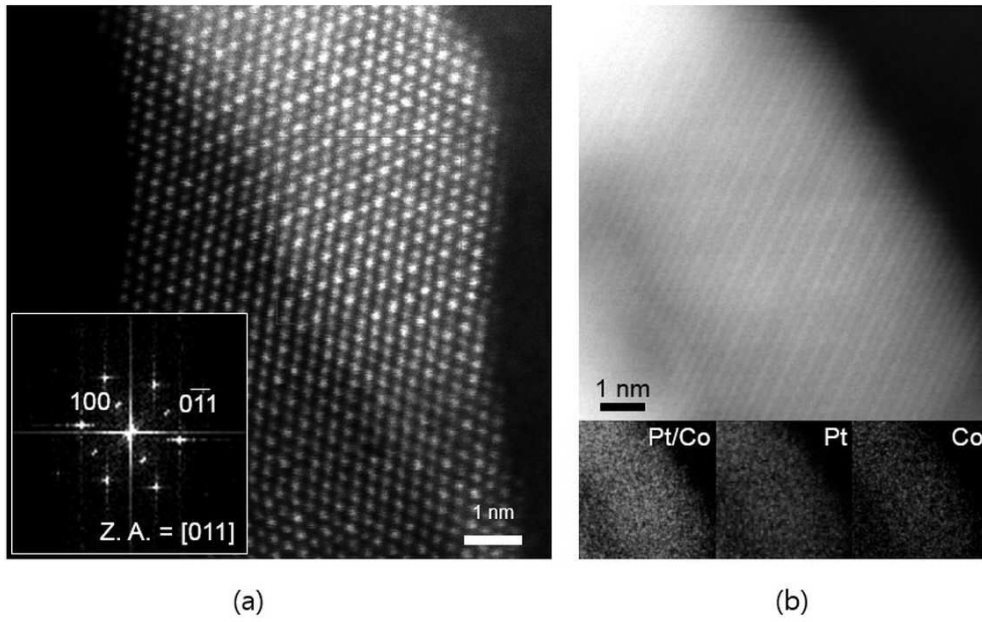
도면6



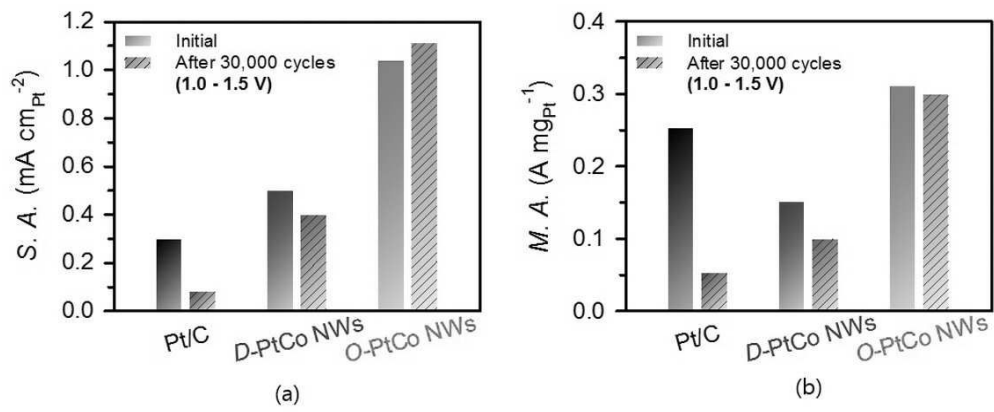
도면7



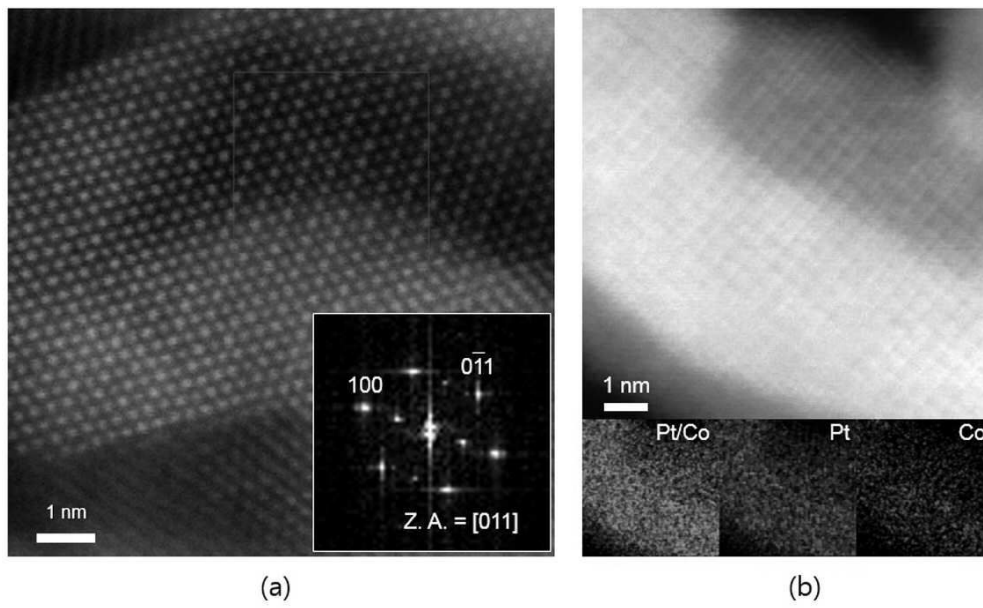
도면8



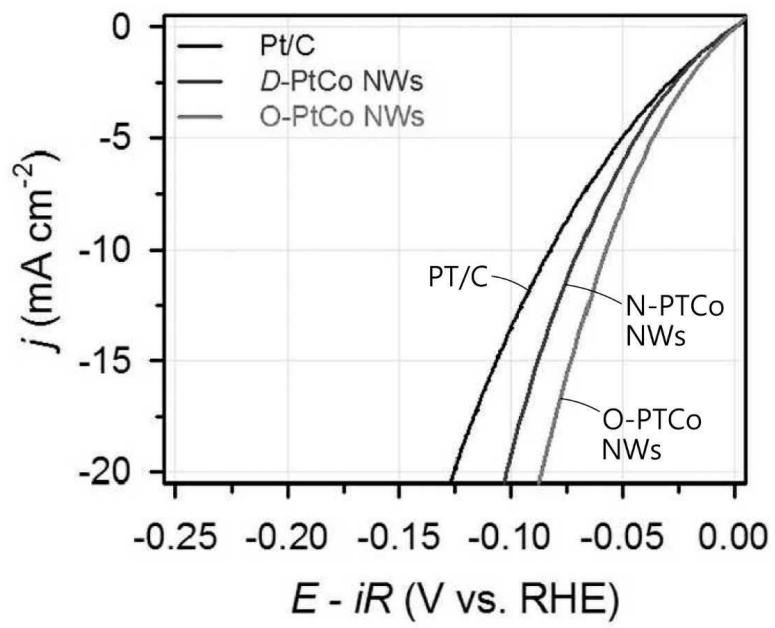
도면9



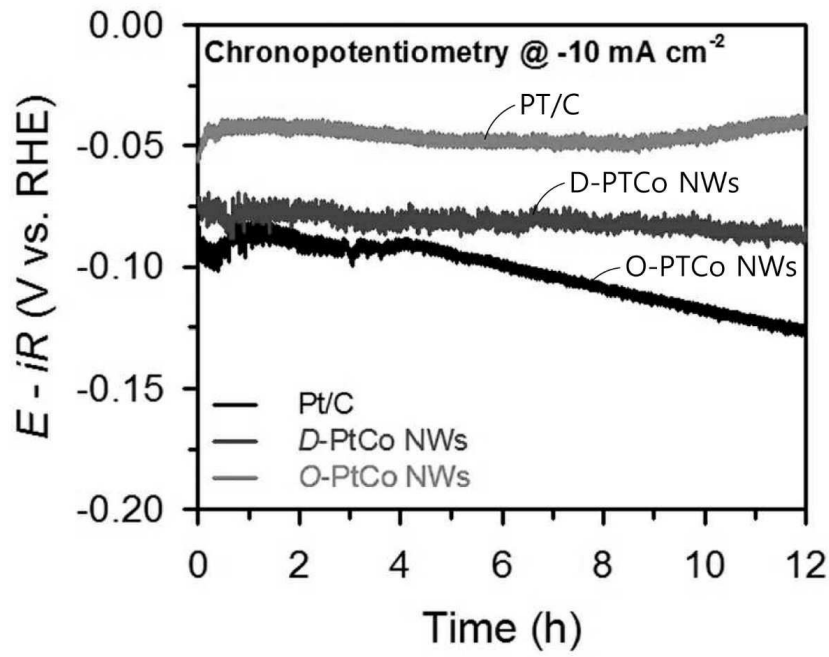
도면10



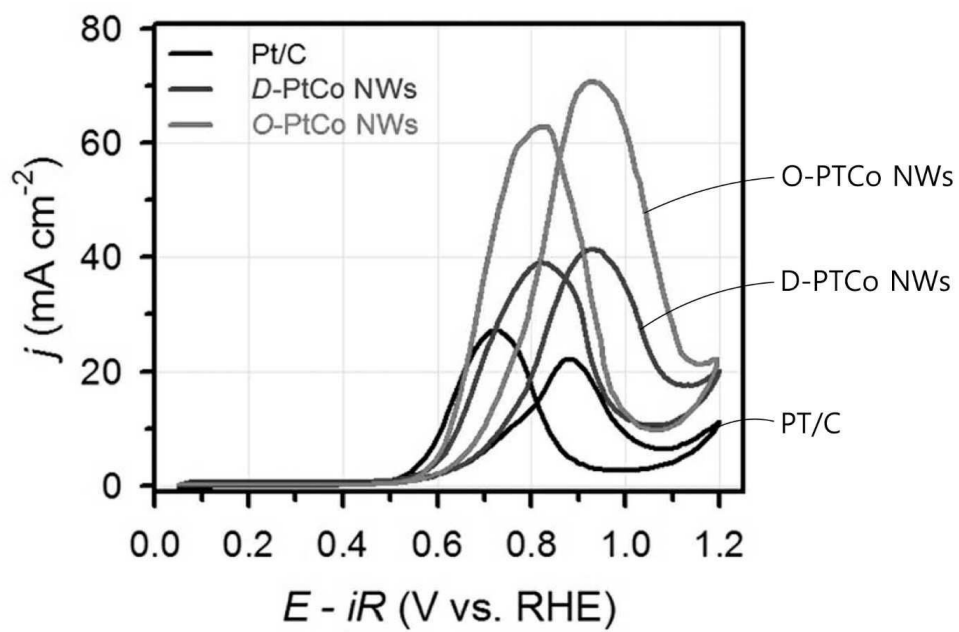
도면11



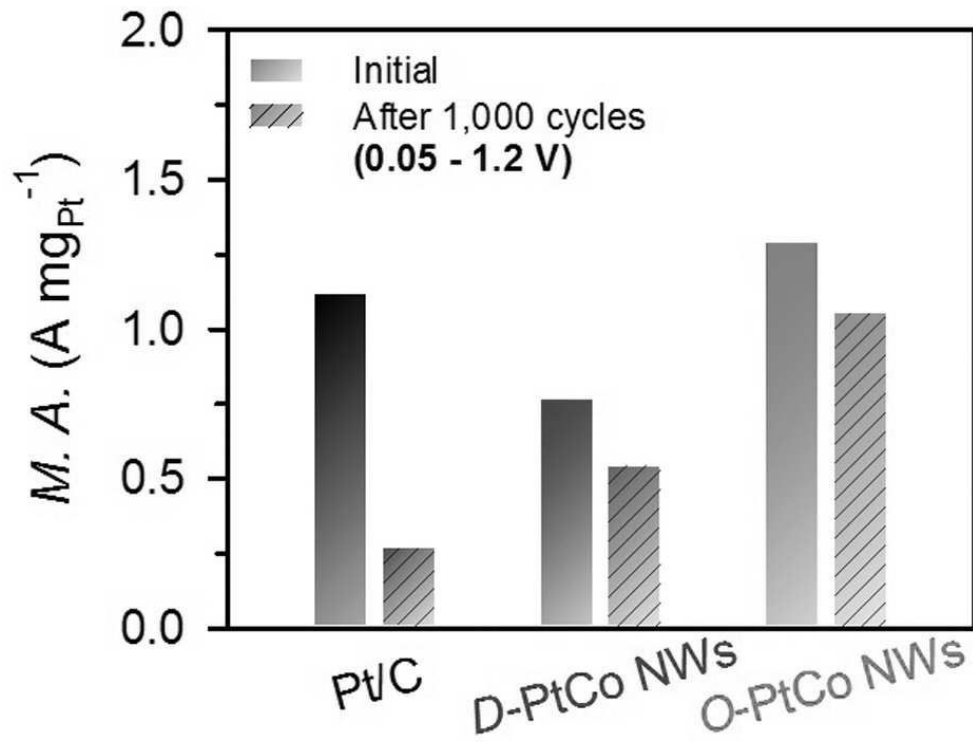
도면12



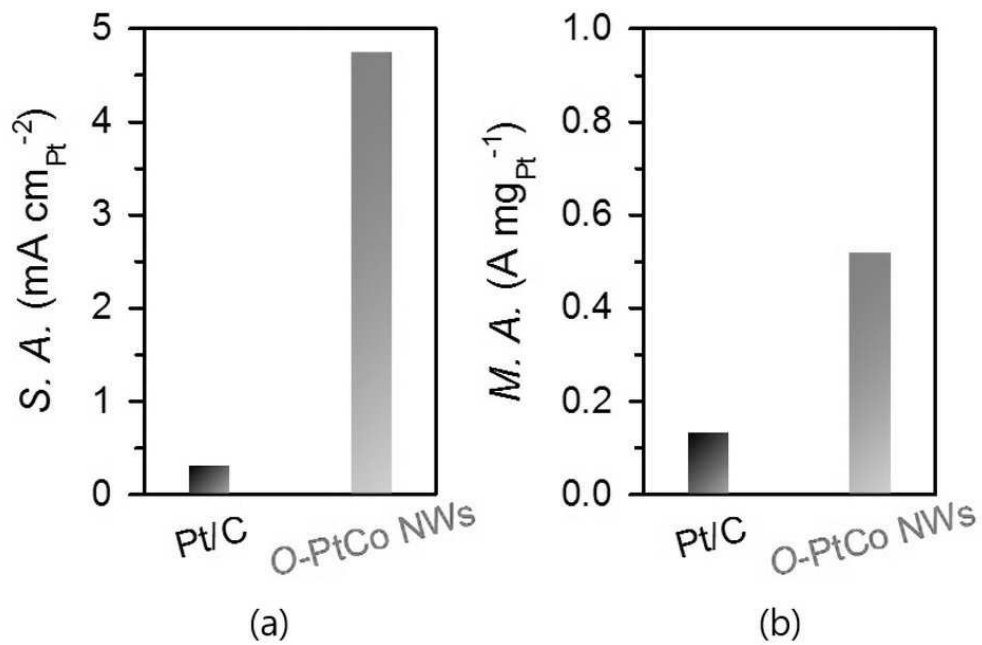
도면13



도면14



도면15



도면16

