

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0126209 (43) 공개일자 2014년10월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 37/16 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01) B01J 19/08 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0044499	(72) 발명자 유중성 서울 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아아파트)	
(22) 출원일자 2013년04월22일 심사청구일자 2013년04월22일	박현열 서울 성북구 안암로 145, 소재화학과 (안암동5가, 고려대학교)	
	(74) 대리인 특허법인충현	

전체 청구항 수 : 총 11 항

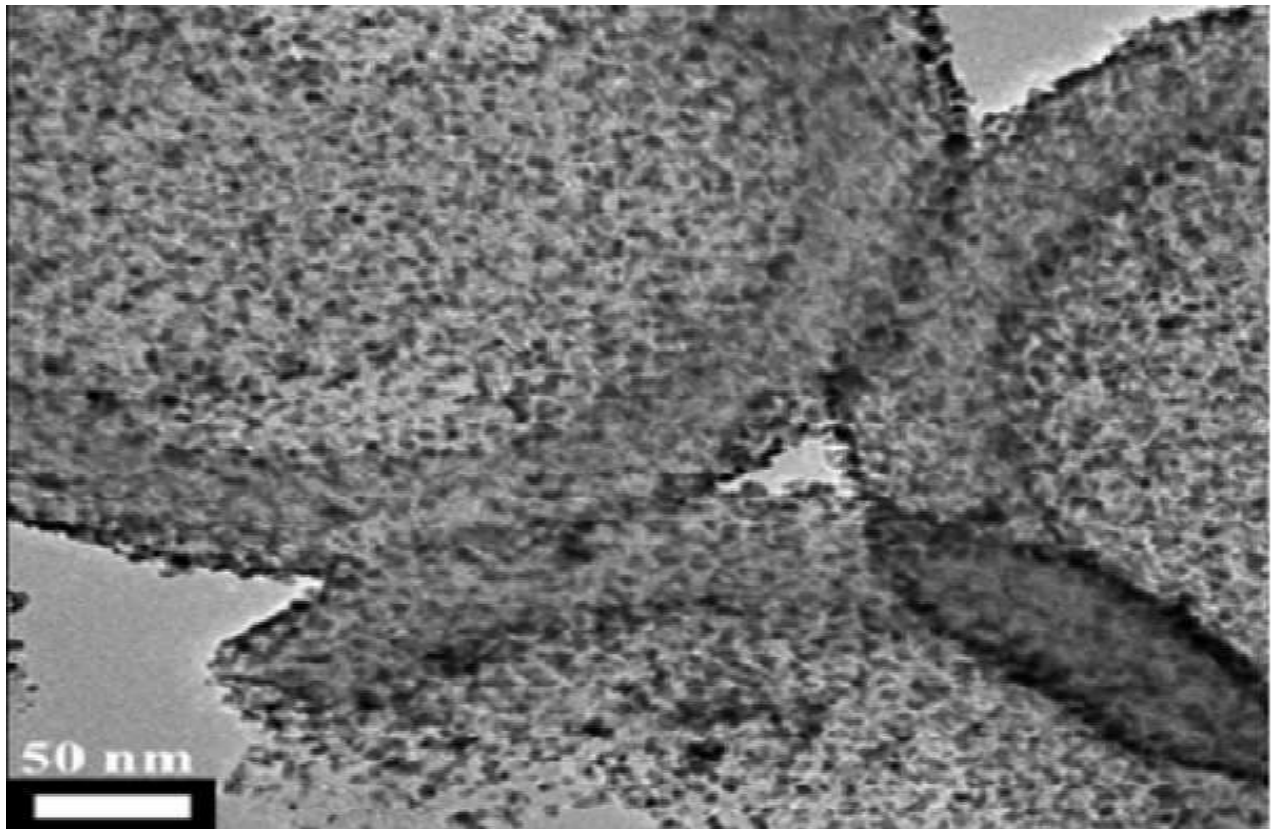
(54) 발명의 명칭 백금촉매의 제조방법, 이에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지

(57) 요약

본 발명은 백금촉매의 제조방법, 이에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지에 관한 것으로서, 구체적으로는 요소 수용액에 카본 담체를 분산시켜 카본 담체 분산액을 제조하는 단계; 상기 카본 담체 분산액에 백금염을 주입하여 백금수산 착화합물을 형성하고, 상기 백금수산 착화합물이 카본

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2a



담체에 담지되도록 하는 단계; 및 상기 백금수산 착화합물에 감마선을 조사하여 상기 백금수산 착화합물 중 백금 양이온을 환원시키고, 백금 클러스터를 형성하는 단계를 포함하는 백금촉매의 제조방법, 이에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 종래기술에 따른 백금 촉매의 합성법에서보다 더욱 작고 균일한 나노입자를 합성할 수 있으며 우수한 분산도를 달성할 수 있어서 산소환원반응에 더욱 우수한 활성 및 안정성을 나타내는 백금촉매를 제공할 수 있으며, 특히 이러한 백금촉매는 간단하고 친환경적인 공정에 의해서 상용화 가능한 정도의 대량으로 생산될 수 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KRF 2010-0029245
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	전략연구
연구과제명	차세대 연료전지용 M1M2M3M4 다원계 최적 복합 전극 소재 및 특성평가
기 여 율	0.6/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	NRF 2011-0031571
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글러벌후런티어
연구과제명	멀티스케일 에너지시스템 연구
기 여 율	0.4/1
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.29 ~ 2020.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

요소 수용액에 카본 담체를 분산시켜 카본 담체 분산액을 제조하는 단계;

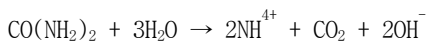
상기 카본 담체 분산액에 백금염을 주입하여 백금수산 착화합물을 형성하고, 상기 백금수산 착화합물이 카본 담체에 담지되도록 하는 단계; 및

상기 백금수산 착화합물에 감마선을 조사하여 상기 백금수산 착화합물 중 백금 양이온을 환원시키고, 백금 클러스터를 형성하는 단계를 포함하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 백금수산 착화합물은 하기 반응식 1에 의해서 형성된 수산화 이온과 백금염의 백금 양이온과의 배위결합에 의해서 형성된 것임을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법:

[반응식 1]



청구항 3

제2항에 있어서, 상기 백금염은 염화백금산염이고, 상기 수산화 이온과 상기 백금 양이온과의 배위결합은 하기 반응식 2에 의해서 형성된 것임을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법:

[반응식 2]



(상기 식에서, x는 0, 1 또는 2이고, y는 x보다 작거나 같은 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카본 담체는 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 그래핀, 메조세공 탄소 또는 계층형 다중 구조 탄소 구조체인 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 백금수산 착화합물의 형성 및 상기 카본 담체에의 담지 단계는 70 내지 110℃의 온도 및 pH 7 내지 pH 10의 산도 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 백금촉매의 상기 카본 담체에의 담지율은 10 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 감마선 조사에 의해서 수화 전자 (hydrated electrons) 및 라디칼들이 생성되고, 상기 수화 전자 및 라디칼들은 상기 백금수산 착화합물 중의 백금 양이온을 환원시켜 산화수를 낮추고, 백금 클러스터를 형성함으로써 백금 나노입자가 형성되어 성장되게 하는 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 감마선 조사 조건은 0.5×10^3 Gy/h 내지 4.0×10^3 Gy/h의 조사속도로, 0.5 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 백금 나노입자의 입경은 1.8 ~ 3.7 nm인 것을 특징으로 하는 백금촉매의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금 촉매.

청구항 11

제10항에 따른 산소환원반응용 백금 촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양성자 교환막 연료전지에 사용되는 산소환원반응용 백금촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)는 가장 앞선 연료전지 기술로 받아들여지고 있으며, 높은 전력밀도, 비교적 빠른 구동, 다양한 부하에 대한 빠른 응답, 비교적 낮은 작동온도 등의 장점으로 인해 저공해/무공해 전기자동차, 가정용 발전기, 소형 휴대용 전자기기의 전원 등을 포함한 다양한 분야에서 미래의 에너지원으로서 기대를 모으고 있다. 그러나, PEMFC는 귀금속(백금) 촉매의 비싼 가격과 느린 산소 환원반응(ORR) 속도로 인한 낮은 온도에서의 과전압 발생 등으로 인해서 대규모 상용화에 제약을 받고 있다. PEMFC의 전극 구성은 매우 중요한데, 귀금속의 사용을 낮추거나 입자크기를 줄임으로써 촉매 이용효율을 높이는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 촉매 이용효율을 높이기 위해 탄소 지지체를 이용하는 것은 촉매 내 귀금속 사용량을 줄이면서 활성 표면적을 증가시켜 촉매활성을 높이는데 있어 매우 효과적임이 확인되었고, 탄소 지지체로는 기존에 사용 중인 카본 블랙 뿐만 아니라 카본나노튜브, 카본나노파이버, 그래핀, 메조세공 탄소가 이용된다. 또 계층형 다중 구조 탄소 구조체로 메조세공 외곽을 가진 중공형 메조세공 탄소(HCMSC: hollow core mesoporous shell carbon)는 큰 표면적 및 넓은 메조세공 부피, 그리고 높은 전기전도도의 특징을 보이고 있어 금속촉매입자의 반응면적을 넓히고 전극 내의 저항을 최소화하여 촉매의 활성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 금속 담지량이 큰 백금 담지촉매를 사용하여 촉매와 확산층의 두께를 줄임으로써 연료전지의 분극저항을 줄이는 방법이 널리 제안되고 있다. 그러나, 금속 담지량이 높은 경우 합성 과정에서 백금 나노입자(NP)가 응집할 수 있으므로, 작은 크기의 백금 나노입자가 탄소 지지체 상에 균일하게 분산되도록 하는 것이 중요한 과제이다. 따라서, 종래에는 전기촉매 활성과 이용효율을 높이기 위하여 활성 표면적이 큰 백금 담지촉매를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되었다.

[0004] 이러한 연구의 일환으로서, 습식합침에 의한 NaBH_4 환원법, 보호 콜로이드법, 마이크로에멀션법, 마이크로파를 이용한 에틸렌글리콜법과 같이, 백금 담지촉매의 합성을 위한 매우 다양한 화학적 방법이 보고된 바 있다. 이들 방법은 금속 담지량이 낮은 경우(예를 들어, 20 중량% 백금)에는 1 ~ 5 nm의 좁은 입자크기 범위를 갖는 백금 담지촉매의 합성에 성공적이지만, 백금 담지량이 높은 경우(예를 들어, 40 중량% 백금 이상)에는 입자크기의 조절이 어렵고 합성과정에서 매우 복잡하며 많은 시간을 요한다. 더욱이, 이들 방법은 표면보호제가 잔류하거나, 불균일한 입자분포를 갖는 큰 입자들이 형성됨으로 인해서 촉매활성이 낮아지는 경우가 많다. 그러므로, 작은 직경과 좁은 크기분포를 갖는 백금 나노입자가 균일한 분산도로 탄소 지지체 상에 담지된 백금 나노입자를 제조하기 위한 방안으로서, 신뢰성 있고 용이하며 효율적인 합성경로가 요구되며, 이는 촉매활성을 높이는데 있어 매우 중요하다 하겠다.

[0005] 관련하여, 대한민국 공개특허공보 제2009-0073164호는 백금/카본 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 촉매 및 양성자 교환막 연료전지를 개시하고 있으며, 상기 방법에서는 요소(urea)의 인시투 가수분해에 의해 pH가 점차 증가함에 따라서 백금 수산화물 복합체가 균일하게 담지되는 것(Homogeneous Deposition, HD)과 에틸렌글리콜(EG)에 의해서 균일하게 환원되는 것을 결합한 기술을 개시하고 있으며, 이러한 방법이 백금 나노입자의 입자크기 및 분산도 조절 면에서 우수한 효과를 갖는다는 점을 개시하고 있다. 상기 방법에서는 약 2.8 nm 크기의 작은 백금 나노입자가 60 중량%의 백금 담지량으로 균일하게 분산될 수 있도록 하며, 이러한 균일 분산에 요소가 중요한 역할을 담당한다. 그러나, 상기 방법은 상업적 규모의 대량생산에 적합하지 않다는 문제점이 있

다.

[0006] 한편 지난 수십 년 동안, 감마선 조사를 이용하여 다양한 금속, 금속합금 및 금속산화물 나노입자를 합성하는 방법이 개발되었다 ((a) Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M.-S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330-15338.; (b) Lee, K.-P.; Gopalan, A. I.; Santhosh, P.; Lee, S. H.; Nho, Y. C. *Compos. Sci. Tech.* **2007**, *67*, 811-816.; (c) Choi, S.-H.; Lee, S.-H.; Hwang, Y.-M.; Lee, K.-P.; Kang, H.-D. *Rad. Phys. Chem.* **2003**, *67*, 517-521.; (d) Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Delcourt, M.-O. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1239-1255.; (e) Sarkany, A.; Papp, Z.; Sajo, I.; Schay, Z. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 209-215.; (f) Kageyama, S.; Seino, S.; Nakagawa, T.; Nitani, H.; Ueno, K.; Daimon, H.; Yamamoto, T. *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 5275-5287.; (g) Ni, Y.; Ge, X.; Zhang, Z.; Ye, Q. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1048-1052.)). 이러한 방법들에서는 수화된 전자, 또는 수소원자와 같이 물의 방사분해에 의해 생성되는 활성 환원종이 반응용액 내에서 균일하게 분산되고, 활성 환원종의 생성속도는 조사량의 조절을 통해 용이하게 제어할 수 있다. 반응시간이 짧고 반응조건이 온화하며 균일한 크기분포의 작은 촉매 나노입자를 친환경적으로 합성할 수 있다는 것이 감마선 조사법의 장점이다. 이러한 장점에도 불구하고, 종래 전기촉매 제조 분야에서 감마선 조사법을 활용한 연구는 전혀 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명에서는 종래기술에 따른 백금 촉매의 합성법에서보다 더욱 작고 균일한 나노입자를 합성할 수 있으며 우수한 분산도를 달성할 수 있어서 산소환원반응에 더욱 우수한 활성 및 안정성을 나타낼 수 있고, 특히 간단하고 친환경적인 공정에 의해서 상용화 가능한 대량생산을 달성할 수 있는 백금촉매의 제조방법, 이에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금촉매 및 이를 포함하는 연료전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,

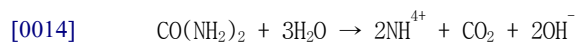
[0009] 요소 수용액에 카본 담체를 분산시켜 카본 담체 분산액을 제조하는 단계;

[0010] 상기 카본 담체 분산액에 백금염을 주입하여 백금수산 착화합물을 형성하고, 상기 백금수산 착화합물이 카본 담체에 담지되도록 하는 단계; 및

[0011] 상기 백금수산 착화합물에 감마선을 조사하여 상기 백금수산 착화합물 중 백금 양이온을 환원시키고, 백금 클러스터를 형성하는 단계를 포함하는 백금촉매의 제조방법을 제공한다.

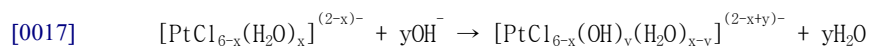
[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 백금수산 착화합물은 하기 반응식 1에 의해서 형성된 수산화 이온과 백금염의 백금 양이온과의 배위결합에 의해서 형성된 것일 수 있다:

[0013] [반응식 1]



[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 백금염은 염화백금산염이고, 상기 수산화 이온과 상기 백금 양이온과의 배위결합은 하기 반응식 2에 의해서 형성된 것일 수 있다:

[0016] [반응식 2]



[0018] (상기 식에서, x는 0, 1 또는 2이고, y는 x보다 작거나 같은 정수이다.)

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 카본 담체는 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 그래핀, 메조세공 탄소 또는 계층형 다중 구조 탄소 구조체일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 백금수산 착화합물의 형성 및 상기 카본 담체와의 담지 단계는 70 내지 110℃의 온도 및 pH 7 내지 pH 10의 산도 조건에서 수행될 수 있다.

- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 백금촉매의 상기 카본 담체에의 담지율은 10 내지 80 중량%일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 감마선 조사에 의해서 수화 전자 (hydrated electrons) 및 라디칼들이 생성되고, 상기 수화 전자 및 라디칼들은 상기 백금수산 착화합물 중의 백금 양이온을 환원시켜 산화수를 낮추고, 백금 클러스터를 형성함으로써 백금 나노입자가 형성되어 성장되게 할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 감마선 조사 조건은 0.5×10^3 Gy/h 내지 4.0×10^3 Gy/h의 조사속도로, 0.5 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 백금 나노입자의 입경은 1.8 ~ 3.7 nm일 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 방법에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금 촉매를 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 산소환원반응용 백금 촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면, 종래기술에 따른 백금 촉매의 합성법에서보다 더욱 작고 균일한 나노입자를 합성할 수 있으며 우수한 분산도를 달성할 수 있어서 산소환원반응에 더욱 우수한 활성 및 안정성을 나타내는 백금촉매를 제공할 수 있으며, 특히 이러한 백금촉매는 간단하고 친환경적인 공정에 의해서 상용화 가능한 정도의 대량으로 생산될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1a 내지 1h는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매 및 상용화된 Premetek 백금 촉매의 HR-SEM 이미지 (a, c, e, g)와 HR-TEM 이미지 (b, d, f, h)를 도시한 도면이다.
- 도 2a 내지 2c는 실시예 4 내지 6에 따른 방법에 의해서, 중공형 메조세공탄소 (hollow core-mesoporous shell carbon: HCMSC)를 담체로 이용해 제조된 촉매의 60 중량% (실시예 4, 도 2a), 40 중량% (실시예 5, 도 2b) 그리고 20 중량% (실시예 6, 도 2c) 백금/HCMSC의 HR-TEM 이미지를 도시한 도면이다.
- 도 3a 및 3b는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매 및 상용화된 Premetek 백금 촉매에 대한 XRD 패턴 (도 3a) 및 TGA 그래프 (도 3b)를 도시한 도면이다.
- 도 4a 내지 4d는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매 및 상용화된 Premetek 백금 촉매에서 백금 나노입자의 환원 정도와 산화상태를 XPS에 의해 분석한 결과를 도시한 도면이다.
- 도 5a 및 5b는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매 및 상용화된 Premetek 백금 촉매의 0.5 M H₂SO₄ 내 50 mV s⁻¹에서 전기흡착 곡선 및 각각을 캐소드 촉매로 사용한 경우 60 °C에서 PEMFC의 분극성능을 도시한 도면이며, 도 5c는 실시예 1 내지 3에 따른 촉매를 캐소드 촉매로 사용한 경우 60 °C에서 PEMFC의 분극성능을 도시한 도면이다.
- 도 6은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해서 제조된 촉매 및 상용화된 Premetek 백금 촉매에 대해서 0.75 V의 일정한 전압 하에서 10 시간 동안 단전지의 시간에 따른 전류 변화를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명에서는 요소를 이용한 균일담지 (Homogeneous Deposition, HD)와 감마선 조사를 이용하는 합성방법을 결합하여 카본블랙 등의 탄소 지지체에 높은 금속 담지량으로 담지된 백금 담지촉매를 합성하였다.
- [0030] 따라서, 본 발명에 따른 백금촉매의 제조방법은 첫 번째 단계로서 요소를 이용하여 산성 백금 염용액 내에서 수산화 이온을 서서히 균일하게 생성되게 하고, 생성된 수산화 이온이 백금⁴⁺ 양이온과 반응하여 백금수산 착화합물을 형성하여 카본 담체 상에 균일하게 담지되게 한다. 이러한 요소를 이용한 균일담지 기술은 본 발명자에 의한 또 다른 특허출원인 대한민국 공개특허공보 제2009-0073164호에 개시된 바 있으며, 상기 방법에 따르면, 외부에서 KOH를 가하여 pH를 조절하는 경우와 달리, 용액의 pH가 국소적으로 급격히 증가하거나 백금 수산 착화

합물이 빠르게 침전하는 문제를 피할 수 있기 때문에, 미세한 입자크기를 갖는 백금 나노입자를 균일하게 카본 담체에 담지시킬 수 있다는 장점이 있다.

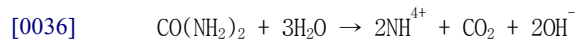
[0031] 이어서, 본 발명에 따른 백금촉매의 제조방법은 두 번째 단계로서 담지된 백금수산 착화합물에 이온화 감마선을 조사하여, 수화 전자 및 기타 라디칼들을 생성하고, 생성된 수화 전자 및 라디칼들은 먼저 백금 양이온을 환원시켜 산화수를 낮추고 이어 금속성의 백금 클러스터를 형성한다. 최종적으로, 응집에 의해 금속성의 백금 나노입자가 형성되어 성장하게 된다.

[0032] 특히, HD와 감마선 조사를 복합적으로 이용한 본 발명에 따른 방법은 매우 효율적이고 친환경적이며 유해한 환원제를 사용하지 않고도 생산규모 확대가 용이하며 시간 및 에너지의 소비를 줄일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해서 제조된 백금 촉매는 흔히 이용되는 함침-NaBH₄ 환원법에 의해 합성된 백금 담지촉매 또는 상용화된 촉매에 비해서 이용효율, ORR 촉매활성, 및 연료전지 분극성능에 있어서 우수한 특성들을 나타내며, 상업적 생산규모로의 확대가 용이하다.

[0033] 구체적으로, 본 발명에 따른 백금 촉매의 제조방법은, 요소 수용액에 카본 담체를 분산시켜 카본 담체 분산액을 제조하는 단계; 상기 카본 담체 분산액에 백금염을 주입하여 백금수산 착화합물을 형성하고, 상기 백금수산 착화합물이 카본 담체에 담지되도록 하는 단계; 및 상기 백금수산 착화합물에 감마선을 조사하여 상기 백금수산 착화합물 중 백금 양이온을 환원시키고, 백금 클러스터를 형성하는 단계를 포함한다.

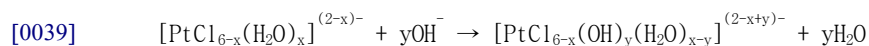
[0034] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 카본 담체에 흡착되는 백금 나노입자의 입도는 요소 수용액의 산도에 의존하며, 요소 수용액의 산도는 물에 용해되는 요소의 양에 의하여 조절된다. 요소는 수산화 이온이 용액 내에서 (in-situ), 점진적이며, 균질상 (homogeneous)으로 생성되는 것을 도와주고, 국부적인 과포화나 침전의 생성을 막아 준다. 그 결과, 활성상이나 그 전구체가 천천히 그리고 균일하게 담체에 흡착되게 되며, 반응물과 담체의 화학 반응에 의하여 침전이 담체의 표면에서만 일어나도록 하고 용액 상에서 핵형성 (nucleation)이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 즉, 상기 백금수산 착화합물은 하기 반응식 1에 의해서 형성된 수산화 이온과 백금염의 백금 양이온과의 배위결합에 의해서 형성된 것일 수 있다:

[0035] [반응식 1]



[0037] 예를 들어, 백금염으로서 염화백금산염을 사용하는 경우, 상기 수산화 이온과 상기 백금 양이온과의 배위결합은 하기 반응식 2에 의해서 형성된 것일 수 있다:

[0038] [반응식 2]



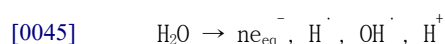
[0040] (상기 식에서, x는 0, 1 또는 2이고, y는 x보다 작거나 같은 정수이다.)

[0041] 한편, 본 발명에서 사용되는 카본 담체는 백금입자가 흡착될 수 있는 물질을 의미하며, 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 그래핀, 메조세공 탄소, 그 외 계층형 다중 구조 탄소 구조체같이 다양한 종류가 사용될 수 있다.

[0042] 이때, 요소의 가수분해에 따른 수산화 이온의 생성 및 백금수산 착화합물의 형성 반응, 및 카본 담체와의 흡착 반응은 70 내지 110℃의 온도와 pH 7 내지 pH 10의 산도 조건에서 진행되는 것이 바람직하다. 용액의 온도가 70℃ 미만이면 원활한 반응이 일어나기 어렵고 110℃를 초과하면 응집이 일어날 가능성이 있으며, 용액의 산도가 pH 7 내지 pH 10의 범위에 있을 때 백금입자의 입도 및 입도의 분포가 안정적일 수 있다. 상기 과정에 의해서 백금촉매는 상기 카본 담체에 담지되며, 구체적으로는 약 10 내지 80 중량%의 담지량으로 담지될 수 있다.

[0043] 백금수산 착화합물이 카본 담체에 담지된 이후에는, 상기 백금수산 착화합물에 감마선을 조사하게 된다. 감마선 조사에 의해서 하기 반응식 3과 같이 수화 전자 (hydrated electrons) 및 라디칼들이 생성된다:

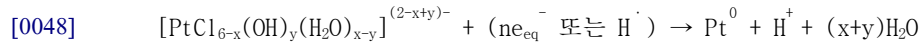
[0044] [반응식 3]



[0046] 이들 수화 전자 및 라디칼들은 먼저 백금수산 착화합물 중의 백금 양이온을 환원시켜 산화수를 낮추고, 이어 금

속성의 백금 클러스터를 형성하게 되며, 최종적으로, 클러스터의 응집에 의해 백금 나노입자가 형성되어 성장한다. 유해한 산화성 OH[·] 라디칼은 2-프로판올 등을 사용하여 비활성화시킬 수 있다:

[0047] [반응식 4]



[0049] 상기 감마선 조사 조건은 0.5×10^3 Gy/h 내지 4.0×10^3 Gy/h의 조사속도로, 0.5 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것이 바람직한데, 이는 감마선 조사속도가 0.5×10^3 Gy/h 미만인 경우에는 카본 담체에 담지된 백금수산 착화합물의 환원이 용이하지 않다는 문제점이 있고, 4.0×10^3 Gy/h를 초과하는 경우에는 백금 나노입자의 크기가 증가 및 응집되는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다. 또한, 감마선 조사 시간이 0.5 시간 미만인 경우에는 카본 담체에 담지된 백금수산 착화합물이 환원될 만큼 충분한 시간을 확보할 수 없다는 문제점이 있고, 6 시간을 초과하는 경우에는 과도한 감마선 조사로 인해서 백금 나노입자의 크기 증가 및 응집을 초래하는 문제점이 있다.

[0050] 하기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 방법을 사용하여 제조된 백금 나노입자의 입경은 1.8 ~ 3.7 nm 정도로서, 종래 함침-NaBH₄ 환원법, HD-EG 법 또는 상용 Premetek 백금(60 중량%)/VC 촉매에 비해서 작은 크기이며, 입자가 카본 담체 상에 균일하게 분산됨에 따라 ECSA와 백금 이용효율이 더 높다.

[0051] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해서 제조된 산소환원반응용 백금 촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지를 제공한다. 본 발명에 따른 산소환원반응용 백금 촉매는 백금 담지량이 증가하는 경우라도, 이에 수반되는 백금 나노입자의 크기 증가 및 응집 현상이 최소화되기 때문에, ORR 성능이 나빠지지 않는다. 또한, 최종 담지된 백금 나노입자 중 백금 (0) 종의 함량이 높고, 크기가 작고 균일한 입자들이 담지되어 작동과정에서 백금 나노입자의 용해와 응집이 억제되기 때문에 종래 통상적인 백금 촉매들에 비해서 높은 초기 전류응답성과 최종 전류응답성을 나타낸다.

[0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0053] VC 담지 백금 촉매의 합성

[0054] 20 중량%, 40 중량% 및 60 중량%의 백금 담지량을 갖는 VC (Vulcan XC-72) 담지 백금 촉매를 여러가지 합성방법, 즉 함침-NaBH₄ 환원법 (Steigerwalt, E. S.; Deluga, G. A.; Lukehart, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 760-766; Chai, G. S.; Yu, J.-S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6842-6848), 요소를 이용한 EG(HD-EG) 법 (Oh, H.-S.; Oh, J.-G.; Hong, Y.-G.; Sharma, R.; Shul, Y.-G.; Kim, H. *Res. Chem. Intermed.* **2008**, *34*, 853-861; Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M.-S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330-15338) 및 본 발명에 따른 방법에 의해서 제조하였다. 모든 화학약품은 정제 없이 구입한 그대로 사용하였다. 특별한 언급이 없는 경우, 각 합성방법에서 탈이온수 (DI)와 금속 전구체의 양은 각각 200 mL와 0.05 M H₂PtCl₆ · 6H₂O 수용액 기준 15 mL로 고정하였다. VC 상의 백금 담지율 (%)은 VC의 양을 조절하여 제어하였다.

[0055] 실시예 1 내지 3. 본 발명에 따른 백금 (60 중량%, 40 중량% 및 20 중량%)/VC 촉매의 합성

[0056] 4.62 g의 요소 (요소/백금 몰비 = 20)를 1.0 L의 DI에 녹이고 0.5 g의 탄소를 가한 후 30 분 동안 초음파 처리하였다. 이어, 75 mL의 0.05 M H₂PtCl₆ · 6H₂O 수용액을 가하였다. 3 시간 동안 교반한 다음, 혼합액을 90 °C로 가열하고 7 시간 동안 더 교반하였다. 이어, 라디칼 소거제로서 50 mL의 2-프로판올을 가하면서 질소를 버블링하여 혼합액을 탈기하여 용존된 산소를 제거한 후, 질소 분위기 하 주변온도에서 Co-60 감마선 광원으로 40 kGy의 감마선을 조사하였다(조사속도 = 2.0×10^3 Gy/h, 노출시간 = 2 시간). 감마선을 조사하는 동안 용액을 연속적으로 교반하여 VC 상에 백금 나노입자가 균일하게 분산되도록 함으로써 백금 (60 중량%)/VC 촉매인 실시예 1에 따른 촉매를 제조하였다. 한편, 상기 실시예 1과 동일한 과정에 의하되, 백금 담지량을 각각 40 중량% 및 20 중량%로 하여 백금 (40 중량%)/VC 촉매 (실시예 2) 및 백금 (20 중량%)/VC 촉매 (실시예 3)를 제조하였다.

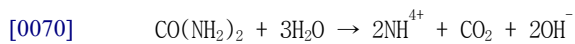
[0057] 실시예 4 내지 6. 본 발명에 따른 백금 (60 중량%, 40 중량% 및 20 중량%)/HCMSC 촉매의 합성

- [0058] 실시예 1 내지 3과는 달리 백금 촉매의 담체로서 중공형 메조세공 탄소 (hollow core-mesoporous shell carbon: HCMSC)를 이용하여 담지 촉매를 합성하였다. 0.925 g (60 중량% 백금/HCMSC), 0.411 g (40 중량% 백금/HCMSC), 0.154 g (20 중량% 백금/HCMSC)의 우레아 (우레아/백금 몰비 = 20)를 각각 1.0 L의 DI에 녹이고 0.1 g의 HCMSC를 가한 후 30분 동안 초음파 처리하였다. 이어, 15 mL (60 중량% 백금/HCMSC), 7 mL (40 중량% 백금/HCMSC), 3 mL (20 중량% 백금/HCMSC)의 0.05 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 각각 가하였다. 3 시간 동안 교반한 다음, 혼합액을 90℃로 가열하고 7 시간 동안 더 교반하였다. 이어, 라디칼 소거제로서 50 mL의 2-프로판올을 가하면서 질소를 버블링하여 혼합액을 탈기하여 용존된 산소를 제거한 후, 질소 분위기 하 주변온도에서 Co-60 감마선 광원으로 40 kGy의 감마선을 조사하였다 (조사속도 = 2.0×10^3 Gy/h, 노출시간 = 2 시간). 감마선을 조사하는 동안 용액을 연속적으로 교반하여 VC 상에 백금 나노입자가 균일하게 분산되도록 하였다.
- [0059] 비교예 1. 함침-NaBH₄ 환원법에 의한 백금 (60 중량%)/VC 촉매의 합성
- [0060] 0.1 g의 VC를 200 mL의 DI에 가하고 30 분 동안 초음파 처리한 후 15 mL의 0.05 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 가하였다. 3 시간 동안 교반한 후, 0.4 M KOH를 가하여 혼합액의 pH를 약 8로 조정하였다. 이후, NaBH₄ 수용액을 10:1의 몰비 (NaBH₄:Pt)로 적가하고, 혼합액을 연속적으로 밤새 교반하였다. 이어, 혼합액을 여과한 다음 다량의 물로 세척하여 불순물을 제거하였다. 잔류물을 80 ℃에서 밤새 건조하여 최종적으로 백금/VC 촉매를 얻었다.
- [0061] 비교예 2. HD-EG 법에 의한 백금 (60 중량%)/VC 촉매의 합성
- [0062] 0.925 g의 요소 (요소/백금 몰비 = 20)를 먼저 200 mL의 DI에 녹이고 0.1 g의 탄소를 가한 후, 혼합액을 30 분 동안 초음파 처리하였다. 다음으로, 15 mL의 0.05 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 가하고 3 시간 동안 교반하였다. 이어, 온도를 90 ℃까지 올려 요소가 가수분해되도록 한 후 7 시간 동안 교반하였다. 용액의 pH는 7-10 근처였다. 혼합액을 실온으로 냉각하고 200 mL의 EG를 가하였다. 3 시간 동안 더 교반한 다음 용액을 120 ℃로 가하고 밤새 교반하였다. 이후, 형성된 촉매 슬러리를 여과하고 과량의 DI로 세척하여 불순물을 제거하였다. 얻어진 백금 촉매를 80 ℃에서 밤새 건조하였다.
- [0063] 시험예 1. 표면특성 분석
- [0064] VC 지지체 상에 형성된 백금 나노입자를 Rigaku 1200와 Cu-K α 광원, Ni β -필터를 사용하여 40 kV, 20 mA에서 X-선 회절 (XRD) 분석에 의해 확인하였다. 각 방법을 통해 합성된 백금 나노입자의 평균 입자크기를, 백금 (220) 격자면에 대한 2 θ 반사피크로부터 Debye-Scherrer 식을 이용하여 결정하였다. VC 지지체 상에 분산된 백금 나노입자를 고해상도 주사전자현미경 (HR-SEM) 분석과 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM) 분석에 의해 추가적으로 분석하였다. HR-SEM 이미지는 30 kV에서 작동하는 Hitachi S-5500 현미경을 사용하여 얻었다. HR-TEM 이미지는 200 kV에서 작동하는 JEOL FE-2010 현미경을 사용하여 얻었다. 형성된 백금 나노입자의 산화상태 결정을 위해 X-선 광전자분광 (XPS) 분석을 수행하였다. XPS 스펙트럼은 2.6×10^{-9} Torr의 기본압력 하에 AXIS-NOVA(Kratos) X-선 광전자분광기와 단색 Al K α (150 W) 광원을 사용하여 얻었다. 모든 샘플의 금속 담지량은 Bruker TG-DTA2000SA 분석기를 사용하여 열중량분석 (TGA)에 의해 결정하였다.
- [0065] 시험예 2. 전기화학적 성능의 측정
- [0066] 각 방법에 의해 합성한 백금(60 중량%)/VC 촉매의, 백금의 전기화학적 표면적 (ECSA)을 3전극 (반전지) 구성을 이용하여 순환 전압전류법 (CV)에 의해 측정하였다. CV 측정은 실온에서 50 mV s^{-1} 의 전압 스캔속도로 0.5 M H_2SO_4 전해질 내에서 수행하였다. 테플론 실린더에 함침된 직경 3 mm의 유리질 탄소 디스크 상에 캐스팅된 박막 형태의 Nafion 함침촉매를 작동전극으로, 백금 와이어와 Ag/AgCl (3.0 M NaCl 용액 내)을 각각 상대전극과 기준전극으로 사용하였다. 작동전극은 문헌에 기재된 방법에 따라 제작하였다 (Fang, B.; Chaudhari, N. K.; Kim, M.-S.; Kim, J. H.; Yu, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330-15338). 작동전극의 촉매 담지량은 0.5 mg Pt/cm^{-2} 이었다. 전해질 용액을 고순도의 질소로 1 시간 동안 탈기한 후, 순환 전압전류법 측정을 통해 10 사이클 후에 안정화된 순환 전압전류곡선을 기록하였다.
- [0067] 각 백금(60 중량%)/VC 캐소드 촉매를 사용한 연료전지의 분극성능을 단전지를 제작하여 평가하였다. 전처리한 Nafion 115 막 (DuPont)을 애노드와 캐소드 사이에 두고 130 ℃에서 고온압착하여 제작한 면적 10 cm^2 의 막-전

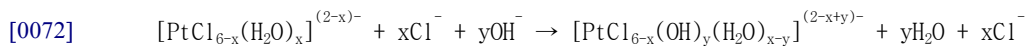
극 집합체 (MEA)를 사용하여 단전지를 구성하였다. 촉매 담지량은 애노드가 0.2 mg 백금/cm⁻², 캐소드가 0.4 mg 백금/cm⁻²이었다. 백금(60 중량%)/VC (Premetek)를 애노드 촉매로 사용하여 시험을 수행하였다. 각 백금/VC 촉매를 적당량의 DI와 필요량의 5 중량% Nafion 이오노머 용액 (Aldrich)의 혼합용액에 분산시켜 촉매잉크를 제조하였다. 애노드 촉매층과 캐소드 촉매층의 Nafion 이오노머의 함량은 각각 20 중량%와 25 중량%이었다. 적당량의 촉매잉크를 테플론 코팅된 카본지(TGPH-090) 위에 칠하고 80 °C에서 밤새 건조하였다. 제작된 연료전지를 75 °C에서 가습화한 후 분극성능을 일정한 전류 및 전압 하에 60 °C에서 WFCTS 연료전지 시험기로 측정하였다. H₂와 O₂를 각각 200 mL min⁻¹와 500 mL min⁻¹의 속도로 애노드와 캐소드에 공급하였다.

[0068] 결과분석

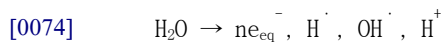
[0069] NaBH₄를 환원제로 사용하는 종래의 합침법 (비교예 1), EG를 환원제로 사용하는 요소를 이용한 HD-EG 법 (비교예 2), 그리고 본 발명에 따른 방법의 세 가지 방법 (실시예 1)에 의해 VC 상에 합성된 백금 나노입자의 연료전지 성능을 비교하였다. 실시예 1의 경우, 첫 단계에서 요소를 90 °C에서 가수분해하여 아래의 메커니즘에 의해 산성 백금 염용액 내에 수산화이온이 서서히 균일하게 생성되도록 하였다.



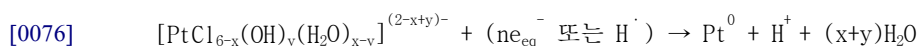
[0071] 인시투로 생성되는 OH⁻에 의해 용액의 pH가 8 근처까지 서서히 상승하고 OH⁻는 백금⁴⁺ 양이온과 반응하여 백금수산화합물을 형성하는데, 이는 탄소 지지체 상에 균일하게 담지된다. 외부에서 KOH를 가하여 pH를 조절하는 경우와 달리, 용액의 pH가 국소적으로 급격히 증가하거나 백금 수산화물이 빠르게 침전하는 문제를 피할 수 있다.



[0073] 두 번째 단계에서는, 담지된 백금 착화합물에 이온화 감마선을 조사하여, 1차 및 2차 방사분해종인 수화된 전자와 기타 라디칼을 생성한다.



[0075] 이들 수화된 전자와 기타 라디칼은 먼저 백금 양이온을 환원시켜 산화수를 낮추고 이어 금속성의 백금 클러스터를 형성한다. 최종적으로, 응집에 의해 금속성의 백금 나노입자가 형성되어 성장한다. 유해한 산화성 OH[·] 라디칼은 2-프로판올을 이용하여 비활성화시켰다.



[0077] 감마선 조사에 의한 환원과정에서 생성된 백금 나노입자의 크기와 분포는 명백히 요소를 이용한 균일담지 과정에서 탄소 지지체 상에 담지된 백금 착화합물의 상태에 의존한다. 백금 나노입자의 크기 및 분산의 제어에 있어 요소의 첨가가 핵심적인 역할을 하는 것으로 확인되었다.

[0078] 도 1a 내지 1h에는 각 방법에 의해 합성된 백금(60 중량%)/VC 촉매의 HR-SEM 이미지 (a, c, e, g)와 HR-TEM 이미지 (b, d, f, h)를 도시하였다. 비교예 2 (e 및 f)와 실시예 1에 의해 합성된 백금 나노입자 (g 및 h)가 비교예 1에 의해 제조된 촉매 (a 및 b) 또는 상용화된 Premetek 백금 촉매 (c 및 d)에 비해 분산 및 크기 면에서 우수함을 알 수 있다. 환원제인 NaBH₄를 엑스시투로 가한 경우에는 백금(IV) 착화합물이 VC 상에서 균일하게 환원되지 못하였으며, 환원과정에서 일부 백금 나노입자가 응집되어 약 3.5 ~ 4.8 nm의 크기분포를 나타내는데 (도 1a 및 1b), 이는 NaBH₄가 실온에서 강한 환원력을 가지기 때문으로 생각된다. 또한, 0.4 M KOH를 가하여 pH를 조절하는 과정에서 용액의 pH가 순간적, 국소적으로 증가하여 백금 나노입자의 분산이 불균일해진다. 상용화된 Premetek 촉매의 경우 NaBH₄ 환원법의 경우에 비해 더 작은 크기의 백금 나노입자가 관찰되어 촉매 합성 과정에서 입자크기의 제어가 용이함을 알 수 있으나, 백금 나노입자의 크기분포는 3.2 ~ 4.3 nm 범위로 비교적 넓었다.

[0079] 이와는 대조적으로, HD-EG 법에 의해 제조된 백금/VC 나노입자 (비교예 2)는 도 1e 및 f의 HR-SEM 이미지와 HR-TEM 이미지에서 보듯이 균일한 분포와 약 2.3 ~ 3.4 nm의 작은 입자크기를 보인다. 본 발명에 따른 방법의 경

우, HR-SEM 이미지와 HR-TEM 이미지로부터 계산된 입경은 약 2.2 ~ 3.1 nm였다. 비교예 2와 실시예 1이 균일도 및 크기 제어 면에서 유리한 것은 요소가 가수분해될 때 방출되는 OH^- 이온이 수용액의 pH를 증가시키면서 금속 염의 염화이온과 교환되어 탄소 지지체 상에 금속 착화합물의 균일한 침전을 유도하기 때문이다. 또한, 비교예 2 및 실시예 1에서는 백금 나노입자의 응집이 별로 관찰되지 않았다. 합성과 특성분석을 반복적으로 수행한 결과 실시예 1에 의해 형성되는 백금 나노입자가 비교예 2에 의해 형성되는 백금 나노입자에 비해 일반적으로 크기가 작고 분산도가 우수하였다. 이와 같이, 입자크기가 감소하는 것은 감마선 조사과정에서 핵형성과 성장이 빠르게 진행되기 때문이다.

[0080] 도 2a 내지 2c에는 탄소 지지체로 중공형 메조세공 탄소 (hollow core-mesoporous shell carbon: HCMSC)를 이용하여 합성된 60 중량% (실시예 4, 도 2a), 40 중량% (실시예 5, 도 2b) 그리고 20 중량% (실시예 6, 도 2c)의 백금/HCMSC 촉매의 HR-TEM 이미지를 도시하였다. 실시예 4 내지 6에 의해 합성된 백금 나노입자 (도 2a 내지 2c)는 비교예 1에 의해 제조된 촉매 또는 상용화된 Premetek 백금 촉매에 비해 분산 및 크기 면에서 우수함을 알 수 있다. 요소의 가수분해를 통해 HCMSC 상에 금속 착화합물의 균일한 침전을 유도한 실시예 4 내지 6은 큰 표면적 및 넓은 메조세공 부피, 그리고 높은 전기전도도의 특징을 보이고 있어 금속촉매입자의 반응면적을 넓히고 전극 내의 저항을 최소화하여 촉매의 활성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

[0081] 도 3a에는 상기 4가지 촉매에 대한 XRD 패턴을 도시하였다. 도 3a의 XRD 결과로부터 각 합성방법에 의해 제조된 백금 나노입자가 무질서한 면심입방 (fcc) 구조를 형성함을 알 수 있다. 백금(220) 반사피크의 넓어짐으로부터 Debye-Scherrer 식을 이용하여 계산한 백금(60 중량%)/VC의 평균 입자크기는, 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1의 경우 각각 4.3 nm, 2.9 nm, 2.7 nm이었으며, Premetek 상용 촉매의 경우 4.0 nm이었다. 백금 나노입자의 XRD 데이터로부터 계산한 입자크기는 도 1의 HR-SEM 이미지와 HR-TEM 이미지로부터 임의로 선택하여 측정된 입자크기와 일반적으로 잘 일치하였다. 각 방법에 의해 제조된 백금(60 중량%)/VC의 백금(220) 반사피크 측정을 통해 결정된 백금 입자의 크기를 하기 표 1에 기재하였다.

[0082] 도 3b에는 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 의해 합성된 백금(60 중량%)/VC와 상용화된 Premetek 백금(60 중량%)/VC의 TGA 곡선을 도시하였으며, 이와 더불어 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 제조하되, 백금 담지량을 40 중량% (실시예 2) 및 20 중량% (실시예 3)로 달리한 촉매의 TGA 곡선도 함께 도시하였다. TGA 데이터로부터 모든 백금/VC 촉매의 실제 금속 담지량이 계산값과 상당히 비슷함을 알 수 있는데, 이는 각 합성방법에서 백금 담지량이 효과적으로 제어되었음을 의미한다.

[0083] 한편, 합성된 촉매에서 백금 나노입자의 환원 정도와 산화상태를 XPS에 의해 분석하였으며 그 결과를 도 4a 내지 4d에 도시하였다. 상용화된 Premetek 백금/VC (4b) 촉매와, 비교예 1 (4a), 비교예 2 (4c) 및 실시예 1 (4d)에 따른 백금/VC 촉매는 백금 4f 결합에너지 영역에서 71.4 eV 및 74.7 eV에서 강한 피크를 보였는데, 이는 각각 금속성 백금의 $4f_{7/2}$ 와 $4f_{5/2}$ 에 해당하며 VC 담지 백금(60 중량%) 촉매 내 백금의 산화수가 주로 0임을 의미한다. 백금 나노입자 내 백금(0), 백금(II) 및 백금(IV)의 상대적 함량을 백금 4f 피크의 가우스곡선 피팅분석에 의해 계산한 결과, 실시예 1에 의해 제조된 백금/VC는 다른 합성촉매 및 상용화된 백금 촉매에 비해 백금(0) 함량이 높고 백금(IV) 함량은 낮은 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 흡착된 백금(IV) 착화합물이 감마선 조사에 의해 거의 완전히 환원되었음을 뜻하며, 이는 본 발명에 따른 방법이 VC 지지체 상에 높은 담지율로 담지된 백금 촉매의 제조에 매우 효과적임을 의미한다. 60 중량% 백금/VC 촉매의 상세한 조성비를 하기 표 1에 기재하였다.

[0084] 백금 나노입자의 전기화학적 활성 표면적 (ECSA)은 백금 촉매의 고유한 전기촉매 활성을 반영하는 매우 중요한 파라미터로서, 일반적으로 N_2 분위기 하에 지지 전해질 (0.5 M H_2SO_4) 내에서 정상상태 CV의 수소 흡착영역 (-0.2 ~ +0.05 V)의 적분 전하량 (커패시턴스 성분을 제외)에 의해 결정한다.

[0085] 도 5a에는 0.5 M H_2SO_4 내 50 mV s^{-1} 에서 상기 4가지 촉매 (비교예 1 및 2, 실시예 1, 상용 Premetek 백금/VC)의 전기흡착 곡선이다. 또한, 식 $\text{ECSA} = Q_H / [L \times q_H]$ (식 (1))에 의해 계산한 ECSA 값을 하기 표 1에 요약하였다. 상기 식에서, Q_H 는 수소흡착 전하량, L은 전극에 담지된 백금의 질량 (mg cm^{-2}), q_H 는 백금 상의 단일 H_2 층을 산화하는 데 필요한 전하량 (0.21 mC cm^{-2})이다. 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1에 따른 촉매의 ECSA 측정값은 $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로, 비교예 1 ($37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)이나 비교예 2 ($71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)에 의해 제조된 촉매나 상용화된 Premetek 백금(60 중량%)/VC ($48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)에 비해 월등히 높은 값이었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 방법에서는 백금

나노입자의 담지량이 큰 경우에도 입자크기 및 분산을 균일하게 제어할 수 있음을 의미한다.

[0086] 한편, 촉매활성을 평가하는 데 있어 중요한 파라미터인 촉매 이용효율은 일반적으로 ECSA를 화학적 표면적(CSA)으로 나누어서 구할 수 있다. CSA는 식 $CSA = 6000/\rho d$ (식 (2))으로부터 계산할 수 있는데, 여기에서 ρ 는 백금의 밀도 (21.4 g cm^{-3})이고 d 는 XRD 분석 결과 얻어진 백금 나노입자의 평균 직경이다. 실시예에 의해 제조된 백금(60 중량%)/VC의 CSA 계산값은 $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로, 비교예 1에 의한 백금(60 중량%)/VC($65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 상용 Premetek 백금(60 중량%)/VC($70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 비교예 2에 의한 백금(60 중량%)/VC($96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)보다 높았다. 비교예 1, 상용 Premetek, 비교예 2 및 실시예 1에 의한 백금(60 중량%)/VC의 이용효율은 각각 약 57%, 69%, 74%, 80%였다. 실시예 1에 의한 백금(60 중량%)/VC의 이용효율이 가장 높은 이유 역시 백금 나노입자의 크기가 가장 작고 VC 상에 잘 분산되어, 흡착 및 O_2 환원반응의 촉매작용을 위한 넓은 표면적을 제공하기 때문이다.

[0087] 도 5b는 60 °C에서 각 백금(60 중량%)/VC 캐소드 촉매를 사용한 PEMFC의 분극성능을 보여준다. 원칙적으로, 낮은 전류밀도에서 발생하는, H_2 를 연료로 사용하는 연료전지의 분극현상은 주로 캐소드 표면에서 느리게 진행되는 ORR에 의한 전기화학적 활성화 때문이다. 실시예 1에 의한 백금(60 중량%)/VC는 다른 합성방법에 비해 분극에 의한 전압손실이 적었는데, 이는 ORR에 대한 촉매활성이 높음을 뜻한다. 실시예 1에 의한 백금(60 중량%)/VC의 0.6 V에서의 전류밀도와 최대 전력밀도는 각각 627 mA cm^{-2} 와 451 mW cm^{-2} 로, 비교예 1 (381 mA cm^{-2} 와 307 mW cm^{-2}), 상용 Premetek (537 mA cm^{-2} 와 377 mW cm^{-2}) 및 비교예 2 (588 mA cm^{-2} 와 429 mW cm^{-2})에 비해 훨씬 높았다. 따라서, 백금 나노입자의 크기가 작고 입자가 VC 지지체 상에 균일하게 분산됨에 따라 ECSA와 백금 이용효율이 더 높고, 따라서 실시예 1에 의해 합성된 촉매가 더 높은 촉매활성과 연료전지 분극성능을 보이는 것이다.

[0088] 일반적으로, PEMFC 분극성능은 촉매 내 백금 담지량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. Q_i 등은 백금 담지량이 큰 백금/VC 촉매의 경우 백금의 ECSA가 훨씬 작기 때문에 백금 담지량이 적은 촉매에 비해 낮은 PEMFC 성능을 보인다고 보고하였다 (Q_i , Z.-G.; Kaufman, A. J. *Power Sources* **2003**, *113*, 37-43). 그러나, 본 발명에 따라서 제조된 촉매는 이러한 종래의 이론과 상당히 다른 경향을 보인다 (도 5c참조). 본 발명에 따라서 제조된 촉매는 백금 담지량이 20 중량%에서 60 중량%로 증가함에 따라 0.6 V에서의 전류밀도와 최대 전력밀도가 담지량이 20 중량%인 경우 (실시예 3)에 비해 각각 담지량이 40 중량%인 경우 (실시예 2) 약 9%와 10%, 담지량이 60 중량%인 경우 (실시예 1) 약 11%와 13% 증가하였다. 이와 같이 PEMFC 성능이 향상된 것은 본 발명에 따른 방법의 경우 백금 담지량의 증가에 따른 백금 나노입자의 크기 증가가 최소화되기 때문인 것으로 생각된다. 결국, 백금 담지량이 60 중량%인 경우에도 본 발명에 따라서 제조된 촉매는 백금 입자크기의 증가와 백금 나노입자의 응집이 두드러지지 않기 때문에 ECSA가 높아 ORR 성능이 향상되는 것이다. 백금 담지량이 중간 (40 중량%)이거나 낮은 (20 중량%) 경우에 비해 백금 담지량이 높은 (60 중량%) 촉매의 연료전지 성능을 향상시킬 수 있다는 것은 실제적인 응용에 있어 상당히 중요하다. 백금 담지량이 크면 촉매 지지체의 사용량을 줄일 수 있어 연료전지 제조비용이 절감되고, 연료전지 스택의 무게와 크기를 줄일 수 있으므로 연료효율이 증가할 뿐 아니라 전지 설계의 다양화로 인해 상용화의 가능성이 커지게 된다.

[0089] 촉매의 장기간 사용에 대한 내구성 또한 상용화 가능성과 관련하여 중요한 요인이다. 상기 4가지 촉매 (비교예 1 및 2, 실시예 1, 상용 Premetek 백금/VC)의 내구성을, 0.75 V의 일정한 전압 하에서 10 시간 동안 단전지의 시간에 따른 전류 변화를 측정하여 확인하였다 (도 6 참조). 도 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 각 촉매의 전류응답은 시간에 따라 계속적으로 감소하였는데, 그 이유는 탄소 지지체 상에서 백금 입자의 소결 또는 이동, 백금의 이탈 및 전해질 내 용해, 독성물질의 생성 및 탄소 지지체의 부식과 같은 바람직하지 않은 현상이 발생하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 실시예 1에 의해 합성된 촉매는 다른 방법에 의한 촉매에 비해 높은 초기 전류응답과 훨씬 높은 최종 전류응답을 보였다 (실시예 1, 비교예 2, 상용 Premetek 촉매 및 비교예 1의 초기 전류응답 유지율은 각각 73%, 65%, 62%, 46%였다). 이러한 거동은 실시예 1의 경우 다른 방법에 비해 백금 (0) 중의 함량이 높을 뿐 아니라 백금 나노입자의 크기가 작고 분포가 더 균일하여 작동과정에서 백금의 용해와 응집이 억제되기 때문이다. 하기 표 1에는 상기 4가지 촉매의 물리적, 전기화학적 특성을 요약하였다.

표 1

촉매	D ^a (nm)	CSA ^b (m ² g ⁻¹)	ECSA ^c (m ² g ⁻¹)	P.U. ^d (%)	I ^e (mA cm ⁻²)	P _{max} ^e (Mw cm ⁻²)	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)
비교예 1	4.3	65	37	57	381	307	76	17	9
상용촉매(Premetek)	4.0	70	48	69	537	377	75	16	9
비교예 2	2.9	96	71	74	588	429	79	14	7
실시예 1	2.7	104	83	80	627	451	82	13	5

^a 백금 나노입자의 결정립 크기 (D)는 XRD 분석 결과 백금(220) 반사피크의 넓어짐으로부터 Debye-Scherrer 식에 의해 구하였다.

^b 촉매의 화학적 표면적 (CSA)은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

^c 전기화학적 활성 표면적 (ECSA)은 식 (1)에 의해 결정하였다.

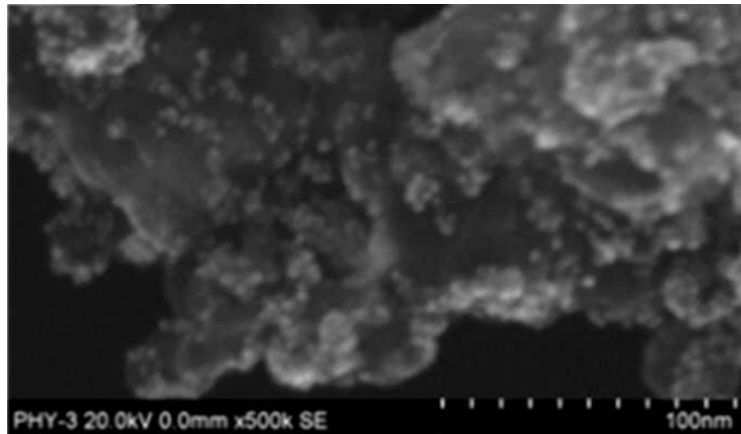
^d 백금 이용효율 (P.U.)은 식 $P.U. = ECSA/CSA \times 100$ 에 의해 계산하였다.

^e 0.6 V에서의 전류밀도(I)와 최대 전력밀도 (P_{max})는 단전지 시험을 통해 측정하였다.

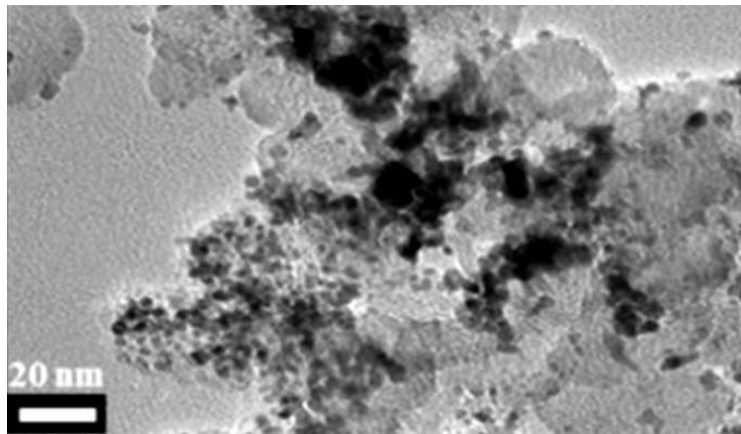
^f 백금(0), 백금(II) 및 백금(IV) 종의 상대적 함량은 백금4f XPS 데이터를 역컨벌루션하여 구하였다.

도면

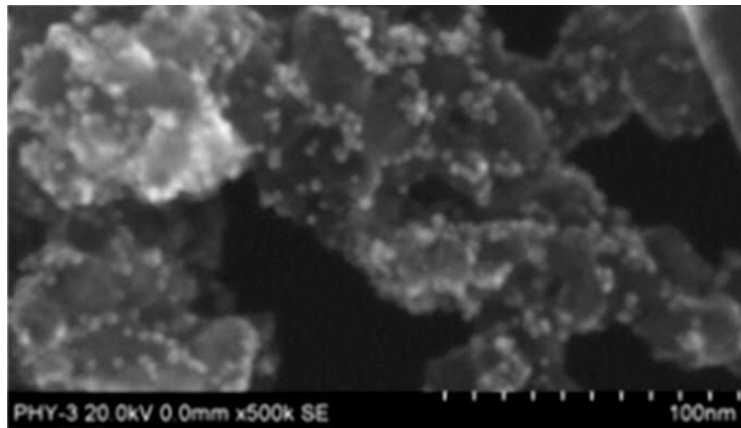
도면1a



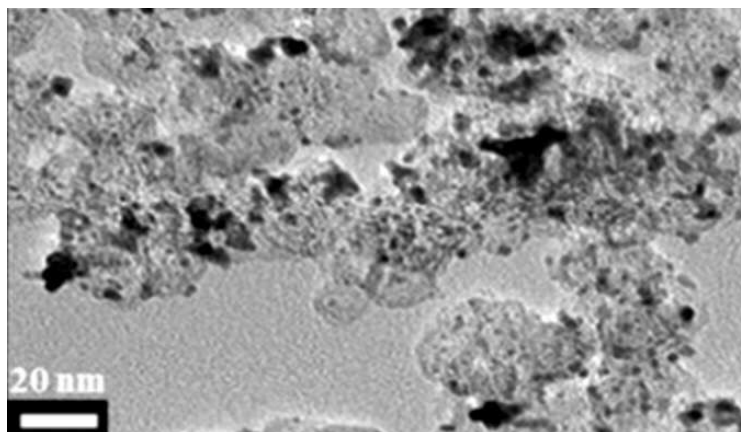
도면1b



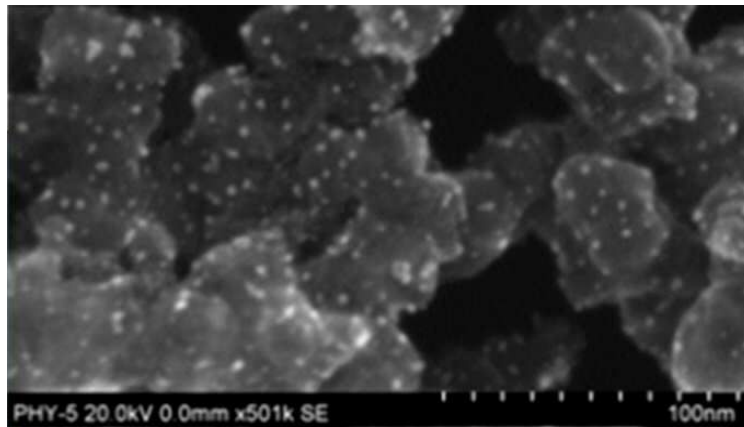
도면1c



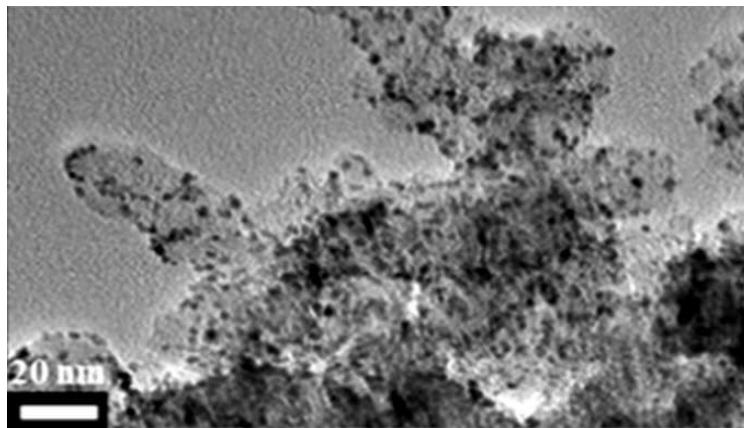
도면1d



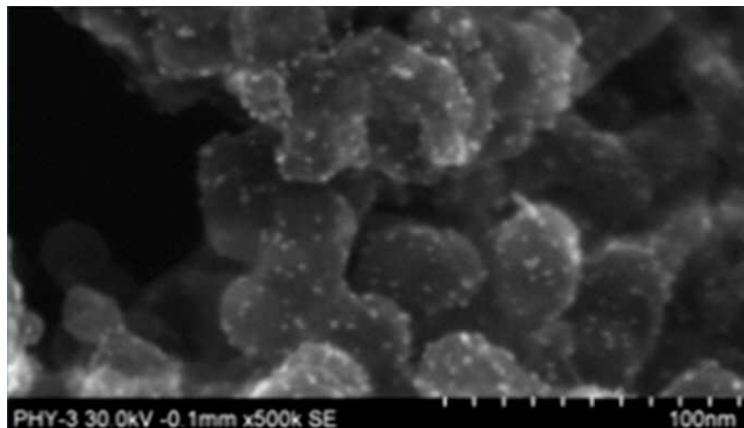
도면1e



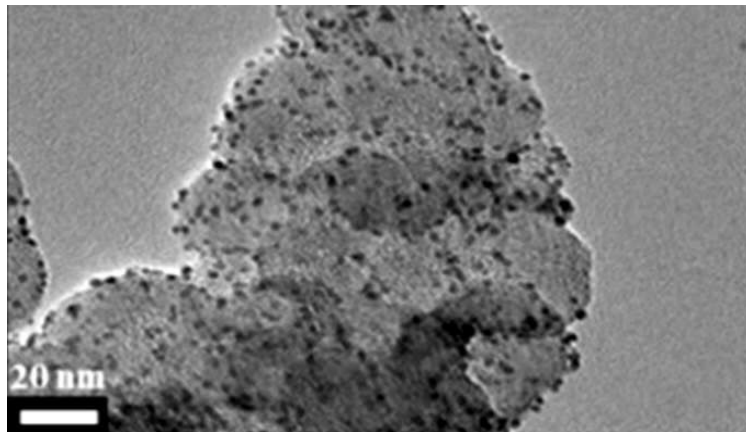
도면1f



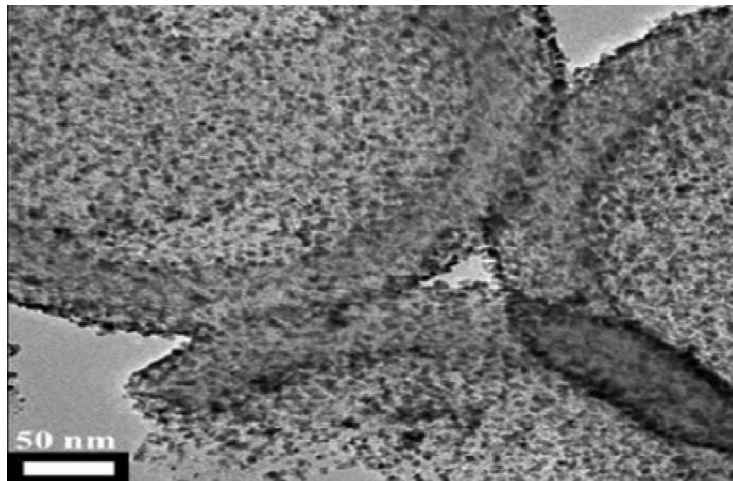
도면1g



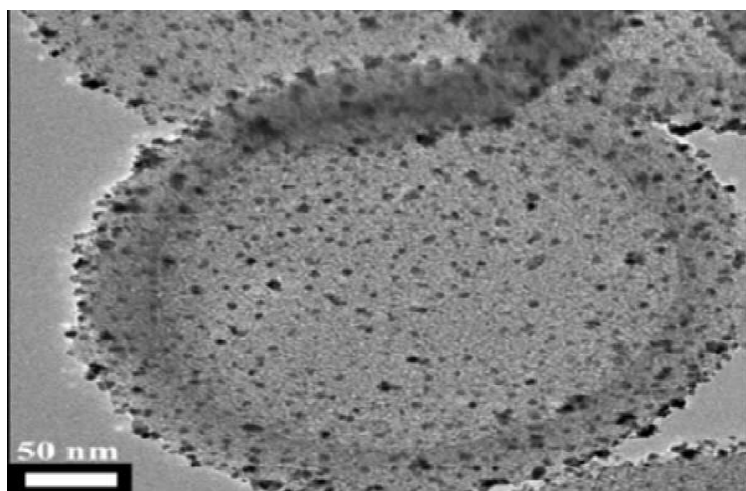
도면1h



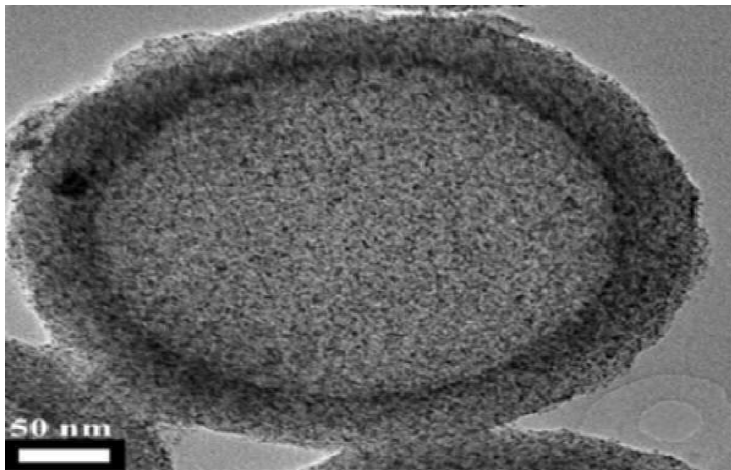
도면2a



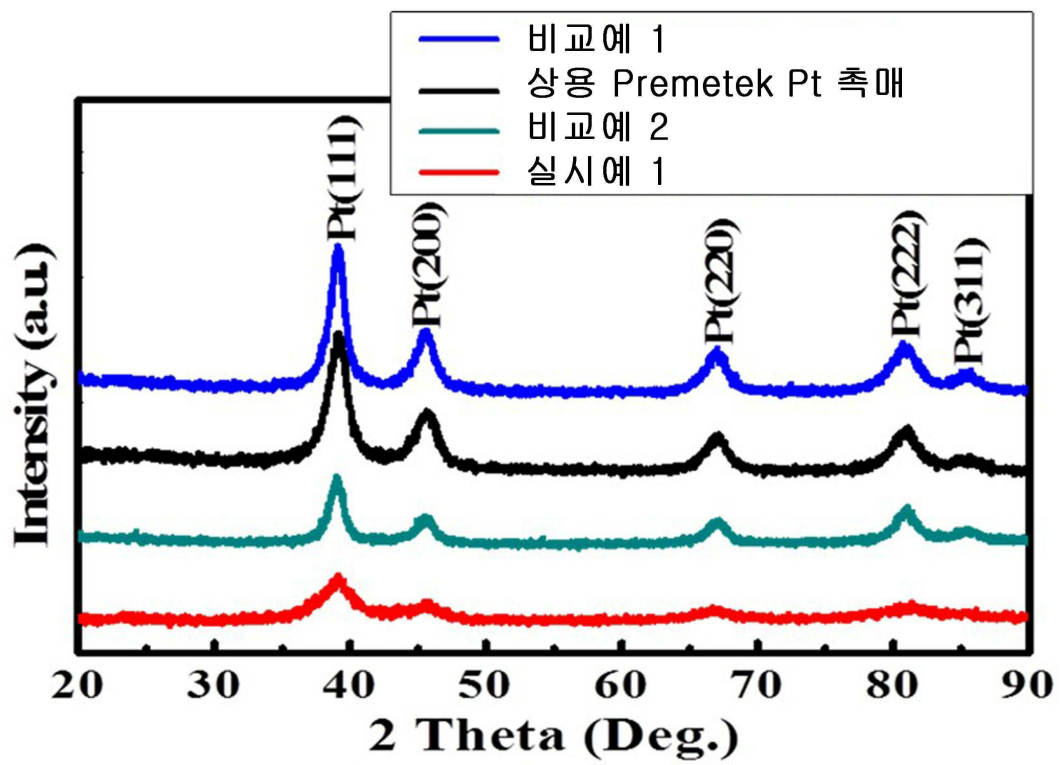
도면2b



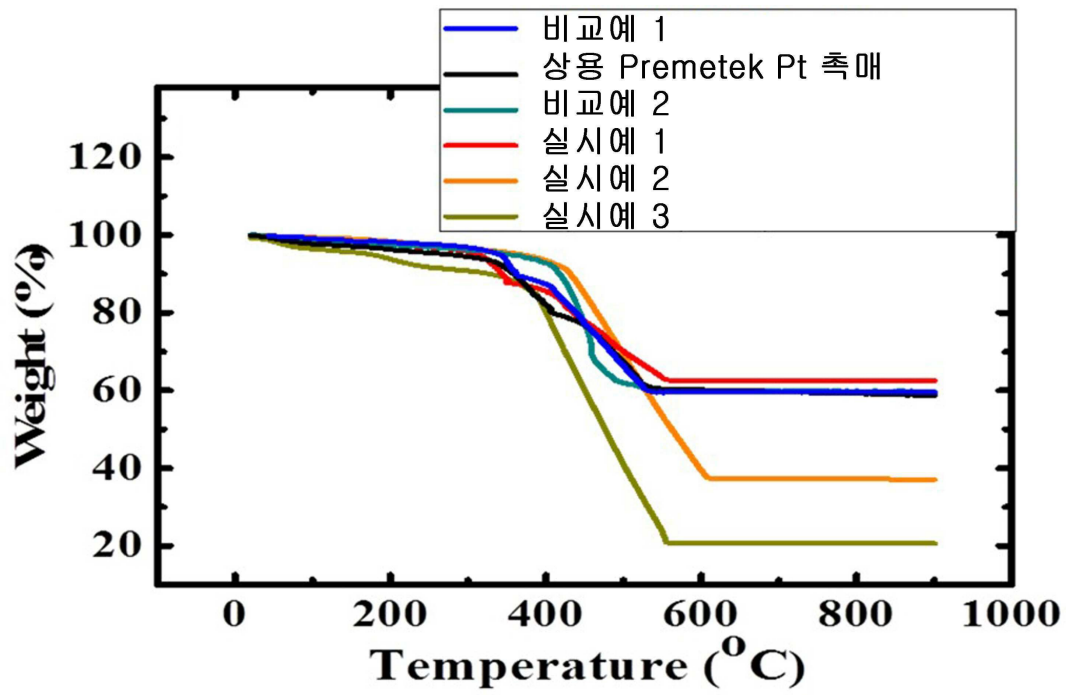
도면2c



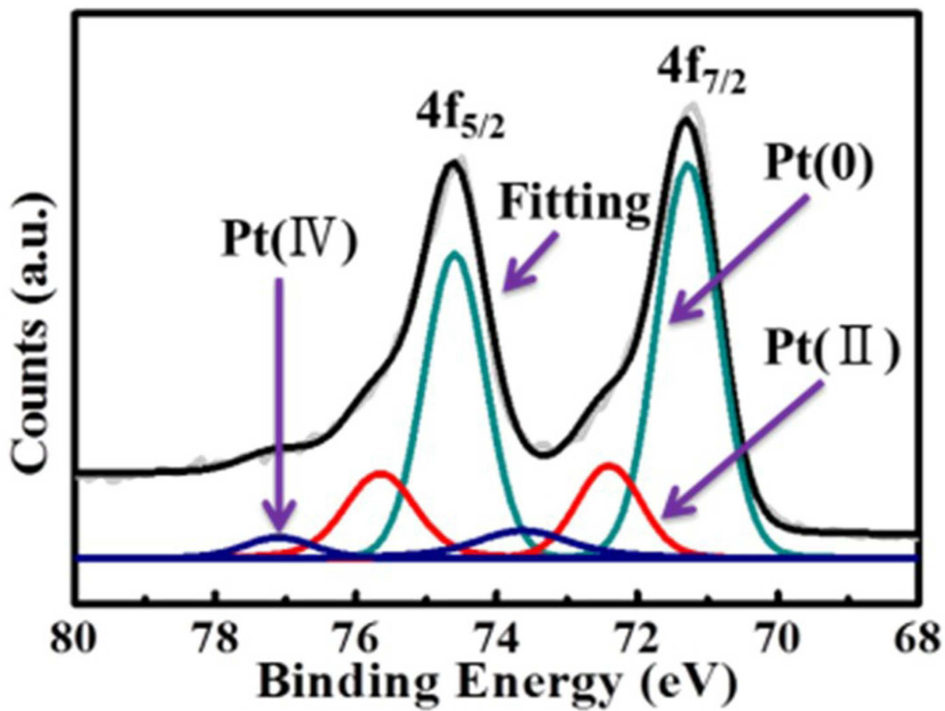
도면3a



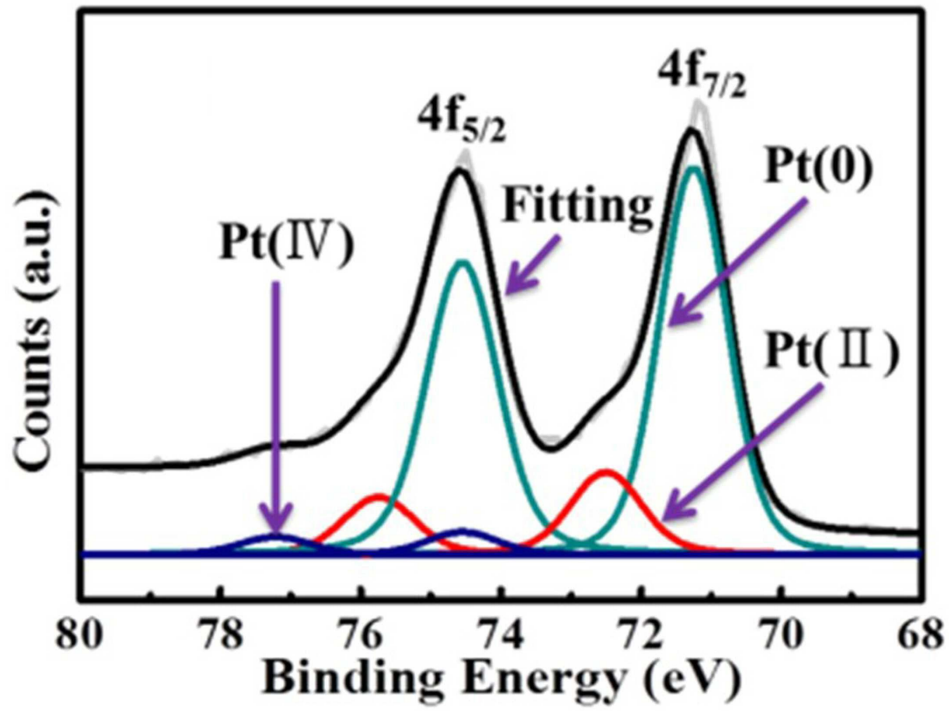
도면3b



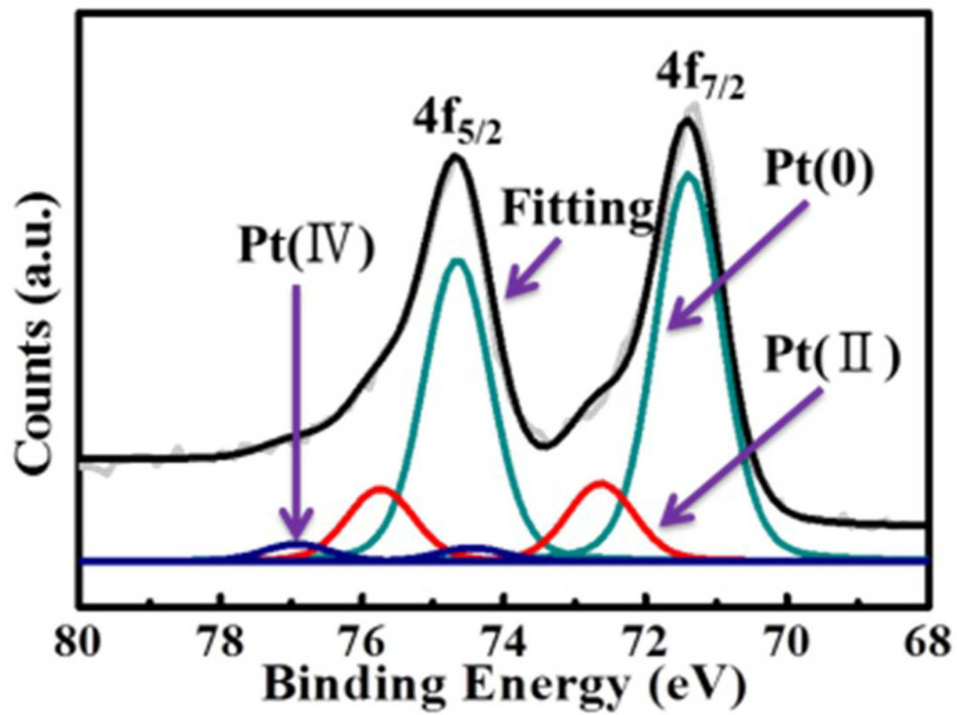
도면4a



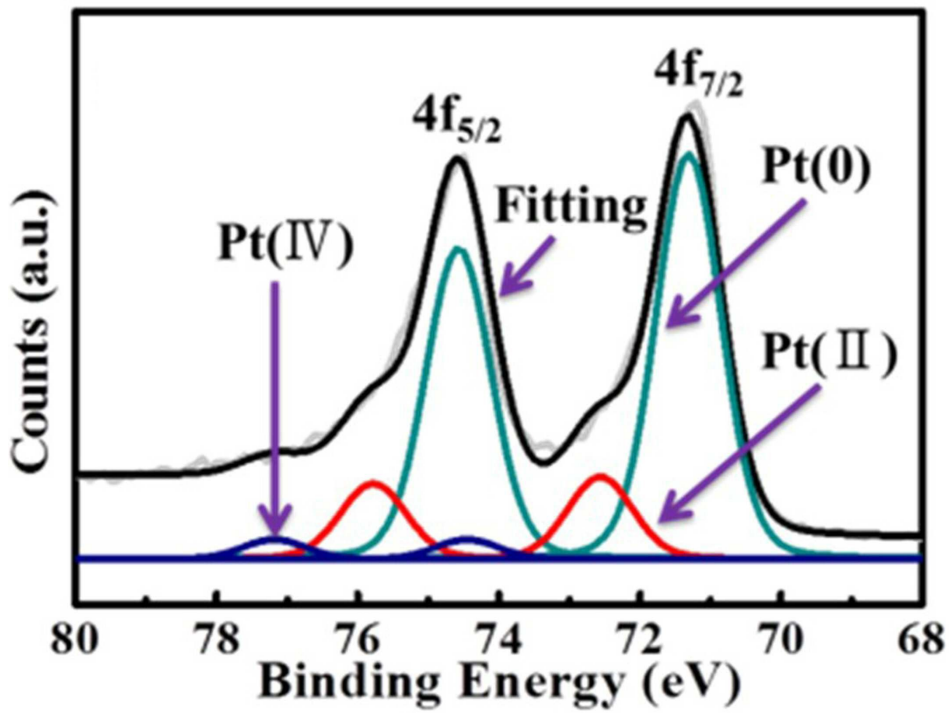
도면4b



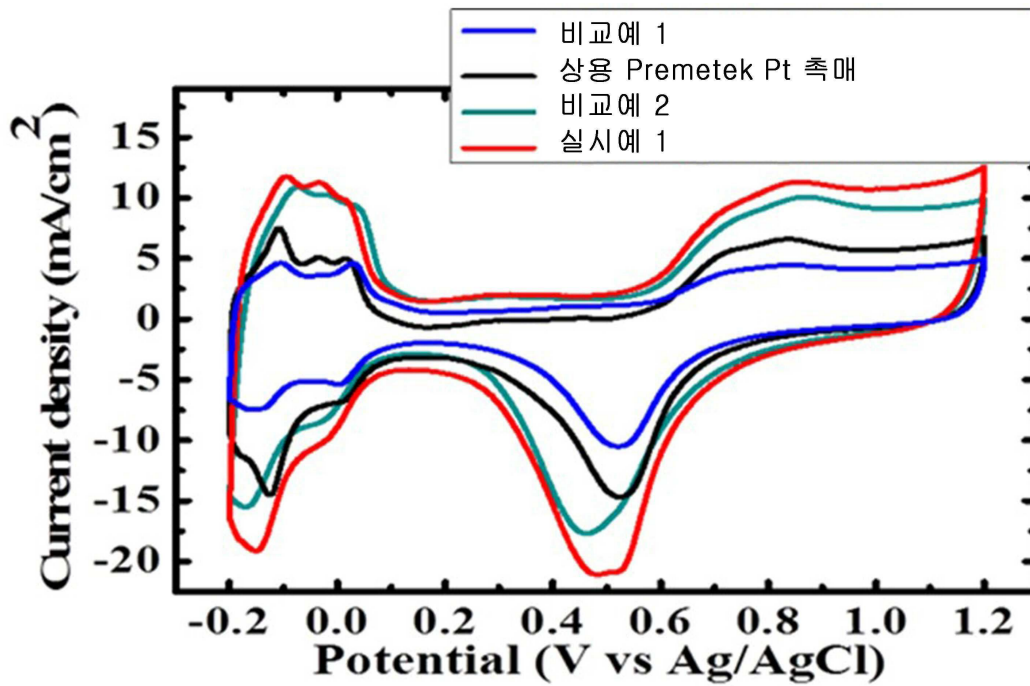
도면4c



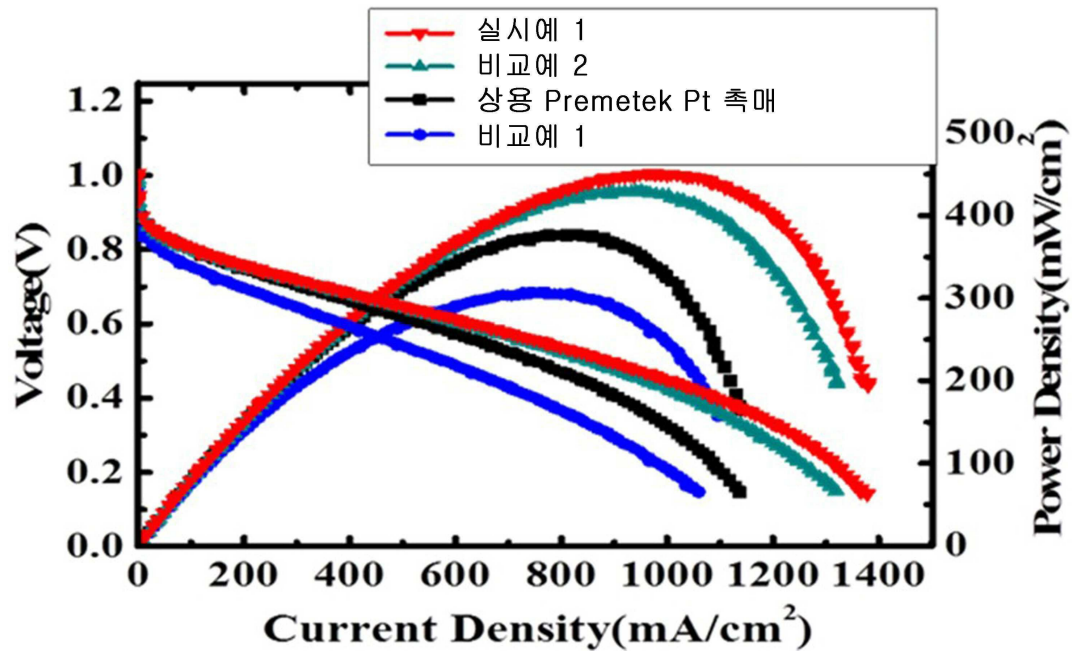
도면4d



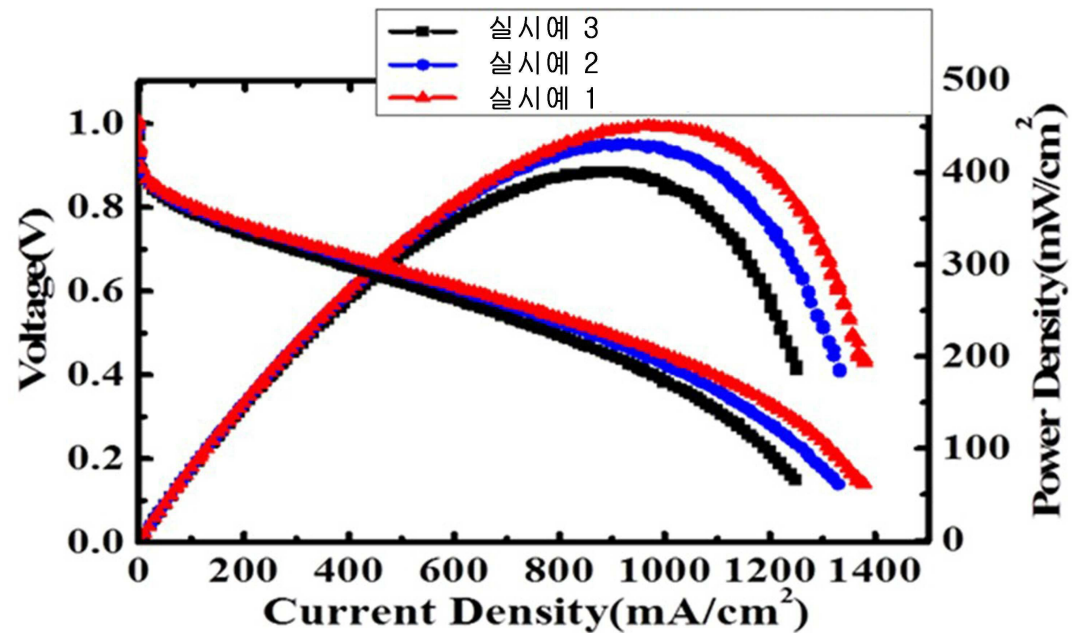
도면5a



도면5b



도면5c



도면6

