

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0125706
(43) 공개일자 2019년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/9091 (2013.01)
H01M 4/921 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0049844
(22) 출원일자 2018년04월30일
심사청구일자 2018년04월30일

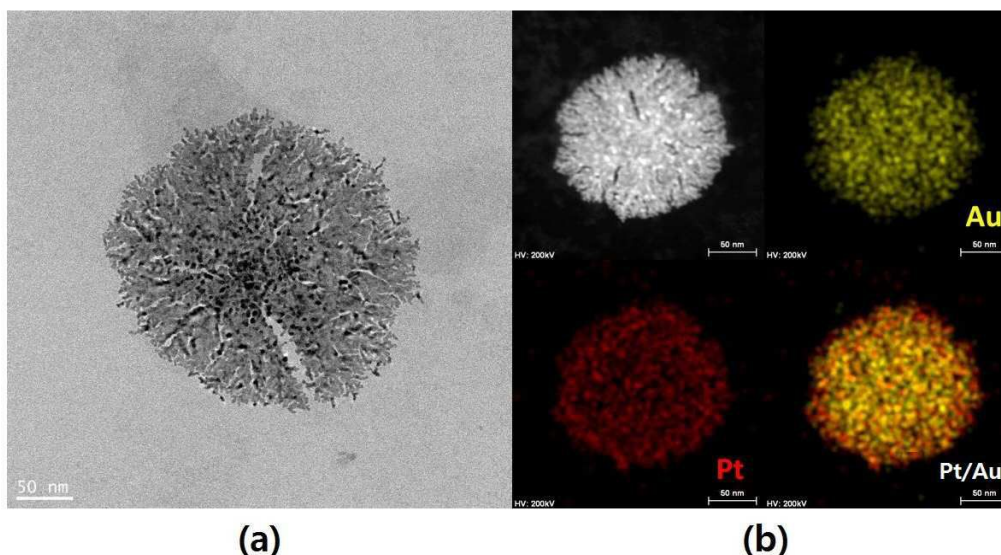
(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
홍종욱
산광역시 남구 테크노산업로55번길 12, 울산대학교 207호(두왕동)
김경수
경상남도 양산시 평산회야로 51, 204동 903호(평산동, 경보2차그린타워)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 평면 형상의 입자상 촉매 및 이의 제조방법**(57) 요약**

본 발명에 따른 평면 형상의 입자상 촉매는 두께가 평균 7 nm 이하로 아주 얇은(ultrathin) 백금(Pt) 기반의 평면 형상의 촉매를 제공할 수 있다. 상기 2차원의 아주 얇은 두께를 가짐으로써 표면적을 향상시킬 수 있고, 중심부에서 엣지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙(crack)을 포함함으로써 크랙 부분에도 표면에너지가 높은 원자들이 배열되어 있어 표면적을 더 향상시킬 수 있다. 이러한 구조는 부피 대비 높은 표면적으로 인해 기존 상용화 촉매에 비해서 우수한 전기촉매 활성을 가지는 것뿐만 아니라 다양한 고체 반응에서 높은 활성을 나타낼 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 평면 형상의 입자상 촉매는 수용액 중에서 15℃ 이하의 저온에서 쉽게 합성가능하다.

대표도 - 도3

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-0846
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 산학융합지구조성사업
 연구과제명 금속-반도체 헤테로촉매의 광촉매 반응 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 울산대학교 산학협력단
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KNRF-2018032369
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구자지원사업
 연구과제명 첨단 플라즈마닉 금속/반도체 헤테로 나노구조체를 이용한 수소생성 광촉매 연구
 기 여 율 1/2
 주관기관 울산대학교 산학협력단
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

백금(Pt); 및 금(Au) 및 구리(Cu) 중 1종 이상을 포함하고,

중심부에서 엇지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙을 포함하고, 평균 두께가 7 nm 이하인 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

전기화학적 활성 표면적(ECSA)이 60 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

백금; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속의 비율은 7:1 내지 15:1인 것을 특징으로 하는 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 평면 형상의 입자상 촉매의 직경은 평균 400 nm 이하인 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

평면 형상의 입자상 촉매는 원형, 타원형, 또는 n-각형일 수 있고, 상기 n은 6 이상의 정수인 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 평면 형상의 입자상 촉매에 형성된 크랙은 중심부로부터 엇지방향으로 분지상의 랜덤구조인 것인 평면 형상의 입자상 촉매.

청구항 7

백금 전구체; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 용매 상에서 15°C 이하의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

백금 전구체를 포함하는 제1 용액; 및

금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 포함하는 제2 용액을 혼합하고,

상기 혼합 용액을 15℃ 이하의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

백금 전구체에 함유된 백금 원소의 당량; 및

금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체에 함유된 금속 원소의 당량의 비는, 7:1 내지 15:1인 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

백금 전구체는 K_2PtCl_6 를 포함하고,

금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체는 H_2AuCl_6 또는 H_2CuCl_6 를 포함하는 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 평면 형상의 입자상 촉매 및 상기 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다양한 근원의 배기 방출, 특히 차량 배기가스 방출에 의한 환경의 전세계적으로 증가하는 심각한 환경 오염의 관점에서, 점점 더 엄격한 배출가스 규제가 지난 수십년 동안 시행되어 왔다. 이러한 규제에 부합하기 위해, 배기 정화, 특히 자동차 배기 정화용 촉매 변환기, 및 연료전지가 다양하게 개발되었다.

[0004] 연료전지의 산화반응 및 환원반응이 유용한 속도 및 필요한 전위(potentials)로 발생되도록 하기 위해 전극 촉매가 필요하다. 전극 촉매는 전기화학반응 속도를 증대시키고, 따라서 연료전지를 낮은 전위 하에서 동작시킬 수 있는 촉매이다. 따라서, 전극 촉매가 존재하지 않는 상태에서의 통상적인 전극반응은 발생한다 하더라도 매우 높은 전위 상태에서만 발생한다. 백금은 높은 촉매특성이 있으므로 담지 백금(supported platinum) 및 백금 합금 재료는 연료전지의 애노드 및 캐소드의 전극 촉매로서 추천된다.

[0005] 그러나, 연료전지의 작동 중의 캐소드 내의 백금 전극 촉매의 불안정성은 연료전지의 상업화에 중대한 장애가 된다. 통상, 연료전지의 작동 중 캐소드 전위는 대략 0.5 V 내지 1 V 사이에서 변화된다. 캐소드의 전위 변화는 연료전지에 의해 구동되는 장치의 전력 요구량의 변화에 의해 유발된다. 예를 들면, 연료전지에 의해 동작하는 자동차는 정지동작 및 출발동작이 필요하다.

[0006] 캐소드의 전위가 약 1 V의 고전위일 때, 백금 전극 촉매의 일부는 산화경향을 가지고, 그 결과 백금 이온이 동시에 용해된다. 백금 이온은 적어도 프로톤 전도성 고분자막까지 이동할 수 있다. 상기 백금 이온은 애노드로부터 프로톤 전도성 고분자막을 통과하는 질소에 의해 백금 나노입자로 환원된다. 따라서, 백금은 캐소드로부터 고갈되고, 프로톤 전도성 고분자막 상에 축적된 백금은 질소가 캐소드로 이송되는 것을 방해한다. 전술한 것들

은 연료전지의 작동 중에 전위가 크게 손실되는 원인이 된다. 전위의 손실은 연료전지의 효율 저하의 주요 원인이 된다.

[0007] 따라서, 전술한 산화 반응 및 용해 반응에 대해 저항성이 있는 새로운 백금계 전극 촉매가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 제2008-0007622호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 평면 형상의 입자상 촉매 및 상기 평면 형성의 입자상 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0013] 본 발명은 일실시예에서,

[0014] 백금(Pt); 및 금(Au) 및 구리(Cu) 중 1종 이상을 포함하고,

[0015] 중심부에서 엣지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙을 포함하고, 평균 두께가 7 nm 이하인 평면 형상의 입자상 촉매를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0018] 백금 전구체; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 용매 상에서 15℃ 이하의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 촉매는 두께가 평균 7 nm 이하로 아주 얇은(ultrathin) 백금(Pt) 기반의 평면 형상의 촉매를 제공할 수 있다. 상기 촉매는 아주 얇은 두께를 가짐으로써 표면적을 향상시킬 수 있다.

[0021] 또한, 상기 촉매는 중심부에서 엣지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙(crack)을 포함함으로써 크랙 부분에도 표면에너지가 높은 원자들이 배열되어 있어 표면적을 더 향상시킬 수 있다. 이러한 구조는 부피 대비 높은 표면적으로 인해 기존 상용화 촉매에 비해서 우수한 전기촉매 활성을 가지는 것뿐만 아니라 다양한 고체 반응에서 높은 활성을 나타낼 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 평면 형상의 입자상 촉매는 수용액 중에서 15℃ 이하의 저온에서 합성가능하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1의 (a) 및 (b)는 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 원자간력현미경(AFM) 이미지이다.

도 3의 (a) 및 (b)는 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 4는 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 연료전지의 전극에 적용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)에 의해 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 연료전지의 전극에 적용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)에 의해 측정된 반쪽 전지(half-cell) 애노드(anode) 반응의 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 연료전지의 전극에 적용하여 시간대전류법(chronoamperometry)에 의해 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0026] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0030] 기존에 개발된 전극에 사용되는 촉매의 구조는 표면이 가장 안정한 {111} 결정면으로 구성되어 있어, 모서리 부분에만 표면에너지가 높은 원자들이 배열되어 있다. 특히, 기존에 개발된 촉매는 주로 팔라듐(Pd) 성분을 기반으로 하여 CO 가스나 CO를 발생시키는 물질을 이용하여 합성을 진행하므로 유해하다는 문제점이 있고, 백금(Pt)을 기반으로 한 촉매는 3차원으로 성장하는 기본적인 성질로 인해 10 nm 이상의 크기를 가지며 표면적이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [0031] 이에, 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명에 따른 2차원 평면 형태의 입자상 촉매는 두께가 평균 7 nm 이하로 아주 얇은(ultrathin) 백금(Pt) 기반의 평면 형태의 촉매를 제공할 수 있다. 상기 2차원의 아주 얇은 두께를 가짐으로써 표면적을 향상시킬 수 있고, 중심부에서 엷지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙(crack)을 포함함으로써 크랙 부분에도 표면에너지가 높은 원자들이 배열되어 있어 표면적을 더 향상시킬 수 있다. 이러한 구조는 부피 대비 높은 표면적으로 인해 기존 상용화 촉매에 비해서 우수한 전기 촉매 활성을 가지는 것뿐만 아니라 다양한 고체 반응에서 높은 활성을 나타낼 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 본 발명은 백금(Pt); 및 금(Au) 및 구리(Cu) 중 1종 이상을 포함하고, 중심부에서 엷지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙을 포함하고, 평균 두께가 7 nm 이하인 평면 형태의 입자상 촉매를 제공한다.
- [0033] 상기 2차원 평면 형태의 입자상 촉매에서 백금은 촉매 활성을 향상시키는 것일 수 있고, 금 및 구리 중 1종 이상의 금속은 안정성 및 내구성을 향상시키는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 2차원 평면 형태의 입자상 촉매에 형성된 크랙은 중심부로부터 엷지방향으로 분지상의 랜덤구조인 것이며, 상기 크랙은 상기 2 차원 평면 형태의 입자상 촉매의 단위 입자 당 평균 50 내지 1,000 개, 100 내지 1,000 개, 200 내지 1,000 개, 500 내지 1,000 개를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 중심부는 평면 형태의 입자상 촉매로 성장시키기 전의 초기 입자 부분을 의미한다.
- [0035] 상기 2차원 평면 형태의 입자상 촉매는 전기화학적 활성 표면적(electrochemically active surface area, ECSA)이 60 내지 150 m²/g일 수 있다. 예를 들어, 상기 전기화학적 활성 표면적은 70 내지 120 m²/g, 80 내지 110 m²/g, 82 내지 100 m²/g, 또는 82 내지 90 m²/g일 수 있다. 상기 ECSA 값은, 상기 평면 형태의 입자상 촉매를 전극에 적용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 측정된 결과 그래프의 수소 탈착(hydrogen desorption) 영역의 전압 주사 속도 대비 전류 적분 값을 통하여 촉매의 단위 무게 당 활성 단위 면적을 측정함으로써 계산할 수 있다. 또한, 상기 ECSA 값이 클수록 촉매로서의 효율이 더 우수하다는 것을 의미한다.
- [0036] 상기 2차원 평면 형태의 입자상 촉매 내의 백금; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속의 비율은 7:1 내지 15:1일

수 있고, 상기 비율은 2차원 평면 형상의 입자상 촉매 내에 함유된 백금; 및 금 또는 구리 중 1종 이상의 금속의 원자비일 수 있다. 예를 들어, 상기 비율은 7:1 내지 14: 1, 8:1 내지 12:1, 또는 9:1 내지 10:1일 수 있다.

[0037] 상기 2차원 평면 형상의 입자상 촉매는 백금 성분이 전체 촉매의 70 중량부 이상을 포함함으로써 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 상기 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 두께는 평균 7 nm 이하이고, 평균 직경은 평균 400 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 두께는 7 nm 이하, 6 nm 이하, 5 nm 이하, 4 nm 이하, 3 nm 이하, 2 nm 이하, 또는 0.5 nm 내지 1 nm일 수 있고, 상기 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 직경은 100 내지 400 nm, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 또는 200 nm 이하일 수 있다. 상기 두께는 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 입자의 높이를 의미하고, 상기 직경은 상기 두께와 수직 방향으로의 입자의 평균 직경을 의미한다.

[0039] 상기 평면 형상의 입자상 촉매는 원형, 타원형, 또는 n-각형일 수 있고, 상기 n은 6 이상의 정수일 수 있다. 상기 평면 형상의 입자상 촉매는 2차원 평면 형상의 입자로 원형이거나 원형에 가까운 형상일 수 있고, 상기 입자의 임의의 부분의 직경이 상기 입자 평균 직경의 $\pm 20\%$ 범위일 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 백금 전구체; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 용매 상에서 15°C 이하의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0042] 구체적으로, 상기 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법은 백금 전구체를 포함하는 제1 용액; 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 포함하는 제2 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액을 15°C 이하의 온도에서 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 용액은 백금 전구체를 탈이온수에 용해시킨 용액이고, 상기 제2 용액은 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체를 탈이온수에 용해시킨 용액이다.

[0043] 상기 혼합 용액을 반응시키는 단계는 15°C 이하, 12°C 이하, 10°C 이하, 8°C 이하, 또는 3 내지 5°C일 수 있다.

[0044] 상기 혼합 용액을 15°C 이하의 온도에서 반응시킴으로써 2차원 평면 형상의 입자상 촉매가 천천히 성장될 수 있고, 이에 따라 2차원 평면 형상의 입자상 촉매의 중심부로부터 엣지방향으로 다수의 크랙(crack)이 형성될 수 있다.

[0045] 상기 평면 형상의 입자상 촉매의 제조 시, 백금 전구체에 함유된 백금 원소의 당량(equivalent); 및 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체에 함유된 금속 원소의 당량의 비는, 7:1 내지 15:1일 수 있다. 예를 들어, 상기 비율은 7:1 내지 14: 1, 8:1 내지 12:1, 또는 9:1 내지 10:1일 수 있다.

[0046] 상기 평면 형상의 입자상 촉매의 제조방법은 백금 성분이 전체 촉매의 70 중량부 이상을 포함하는 2차원 평면 형상의 입자상 촉매를 제조함으로써 활성이 우수한 촉매를 제조할 수 있다.

[0047] 상기 백금 전구체는 K_2PtCl_6 를 포함하는 것일 수 있고, 상기 금 및 구리 중 1종 이상의 금속 전구체는 H_2AuCl_6 또는 H_2CuCl_6 를 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 상기 용매는 탈이온수, N,N-다이메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매에 분산제로 염화세틸트리메틸암모늄(chetyltrimethylammonium chloride, CTAC)를 추가 포함할 수 있다.

[0050] 이하 본 발명에 따르는 실시예 등을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0052] 실시예

[0053] 본 발명의 평면 형상의 입자상 촉매는 하기와 같이 제조하였다.

[0054] 염화백금산칼륨(K_2PtCl_4) 분말과 탈이온수를 혼합하여 제1 용액을 제조하였고, 염화금산($HAuCl_4$) 분말과 탈이온

수를 혼합하여 제2 용액을 제조하였다. 상기 제조된 제1 용액(5 mM, 1.9 mL), 제2 용액(5 mM, 0.1 mL), 디메틸 포름아미드(DMF) 1 mL, 30 mM 염화세틸트리암모늄(cetyltrimmonium chloride, CTAC) 4 mL, 및 100 mM NaOH 0.1 mL를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였고, 상기 혼합 용액을 15℃에서 5 분 동안 반응시킨 후 히드라진(hydrazine)(100 mM, 0.5 mL)을 첨가하여 2 시간 동안 반응시켜 평면 형상의 입자상 촉매를 제조하였다.

[0056] 상기 실시예의 제조방법을 기준으로 하기의 다양한 화학물질의 농도인 CTAC 30 내지 50 mM, NaOH 50 내지 150 mM, K₂PtCl₄ 2.5 내지 10 mM, H₂AuCl₄ 2.5 내지 10 mM, 히드라진 50 내지 150 mM에서도 평면 형상의 입자상 촉매의 합성이 가능하였다.

[0058] 비교예

[0059] 상업적으로 입수한 백금(K₂PtCl₄ 99%, Sigma-aldrich)을 사용한 것을 제외하고, 동일한 물질 및 방법에 의해 백금-금 함유 3차원 촉매를 제조하였다.

[0061] 실험예 1: 백금-금 함유 평면 형상의 입자상 촉매의 전자현미경 관찰

[0062] 상기 실시예에 의해 제조된 평면 형상의 입자상 촉매의 표면의 입자 형태, 두께, 크기, 및 미세 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM), 원자간력현미경(AFM), 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰하였고, 이를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0063] 도 1의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 주사전자현미경(SEM) 이미지에서, 평면 형상의 입자상 촉매의 중심부에서 엇지 방향으로 뻗어나가는 다수의 크랙을 확인할 수 있었고, 상기 크랙에 의해 입자 사이사이에 간극이 발생한 것을 알 수 있었다.

[0064] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 원자간력현미경(AFM) 이미지로부터, 평면 형상을 가지며 촉매의 두께가 2 내지 7 nm인 것을 확인할 수 있었다.

[0065] 도 3의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 평면 형상의 입자상 촉매의 투과전자현미경(TEM) 이미지에서, 입자 사이사이에 명암 차이가 나타나는 것으로 보아, 다수의 크랙이 형성된 것을 알 수 있었고, 원소분석을 통하여 백금과 금이 입자 전체적으로 형성되어 있으며, 이의 ICP-AES 및 ICP-MS 분석을 통해 백금:금의 원자비가 9:1임을 확인할 수 있었다.

[0067] 실험예 2: 실시예 및 비교예의 촉매를 이용한 연료전지의 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 측정

[0068] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 이용한 연료전지의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)에 의한 측정 결과를 도 4에 나타내었다.

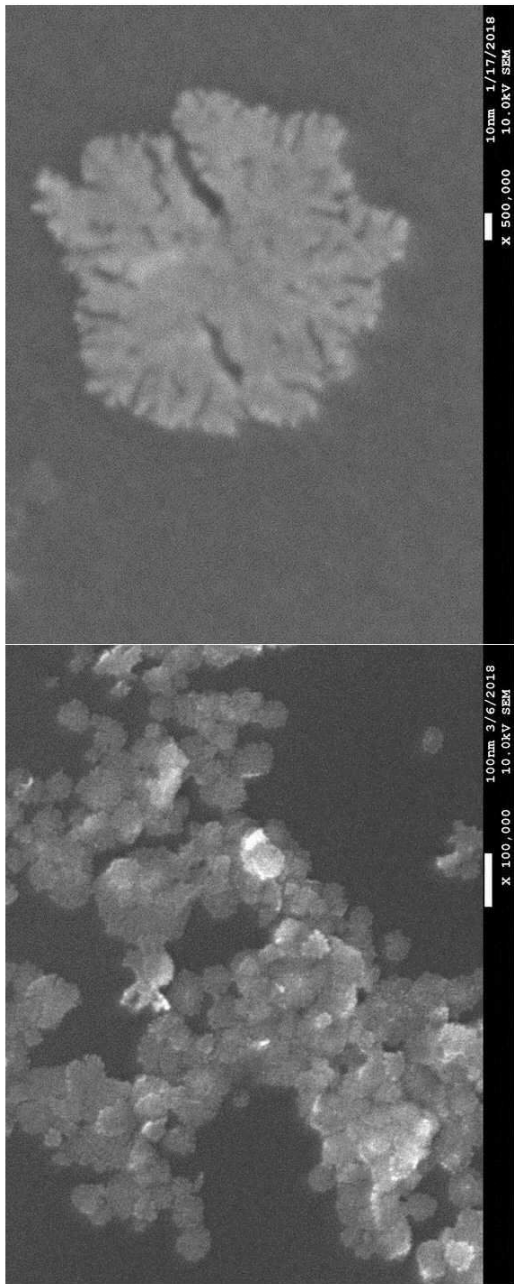
[0069] 상기 측정은, 연료전지에 사용되는 전해액(KOH)을 이용하여 CV를 촉매 반응에 적절한 전압범위(-0.850 내지 0.350 V)와 주사속도(50 mV/s)를 맞추어 정확한 촉매의 무게(0.5 μg)를 측정한 후에 촉매 반응을 진행하였다. CV에서 설정한 전압 주사 속도를 이용하여 전압 값을 시간 값으로 변환하고, CV 그래프에서의 산화영역인 -0.8 내지 -0.6 V 범위의 수소 탈착 영역(hydrogen desorption region)을 시간 값 대비 전류 값으로 적분하게 되면 촉매반응에 따른 coulomb/C 값을 구할 수 있다. 해당 값을 논문 "Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes - an Overview [Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 4442-4469]"에 기재된 데이터를 참고하여 (각 금속에 따른 coulomb 값에 따른 면적 값) coulomb 값을 촉매의 반응면적(cm²) 값으로 변환할 수 있고, 해당 면적 값을 반응에 사용된 촉매의 무게 값으로 나누면 전기화학적 활성 표면적(electrochemically active surface area, ECSA) 값을 계산할 수 있었다.

[0070] 도 4를 참조하면, 실시예에 따른 ECSA 값은 82.4 m²/g으로, 비교예에 따른 ECSA 값인 46.0 m²/g에 비해 현저하게 높은 ECSA 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

- [0072] 실험예 3: 실시예 및 비교예의 촉매를 이용한 연료전지의 반쪽 전지의 순환전압전류법(cyclic voltammetry) 측정
- [0073] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매를 이용한 연료전지의 반쪽 전지(half-cell)의 애노드(anode) 반응인 메탄올 산화 반응 실험 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0074] 도 5를 참조하면, 무게 대비 전류 값이 메탄올 산화 전위(methanol oxidation potential)에서 비교예에 따른 촉매(1,560 mA/mg)와 비교하여 실시예에 따른 촉매(2,303 mA/mg)가 743 mA/mg 높게 나타났다. 이는 실시예에 따라 제조된 촉매 효율이 비교예에 따른 촉매에 비하여 더 효율적임을 나타낸다.
- [0076] 실험예 4: 실시예 및 비교예의 촉매를 이용한 연료전지의 시간대전류법(chronoamperometry) 측정
- [0077] 1,000 초 동안 메탄올 산화에 대비하는 전압 값을 계속해서 주사하는 시간대전류법의 측정 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0078] 도 6을 참조하면, 전압 주사 시간에 따라 무게 값 대비 전류 값이 감소하는 정도를 통해 촉매의 안정성을 알 수 있는데, 실시예에 따른 촉매가 비교예에 따른 촉매에 비해 더 높은 전류 값을 나타내는 것으로 보아, 실시예에 따른 촉매가 더 높은 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

도면

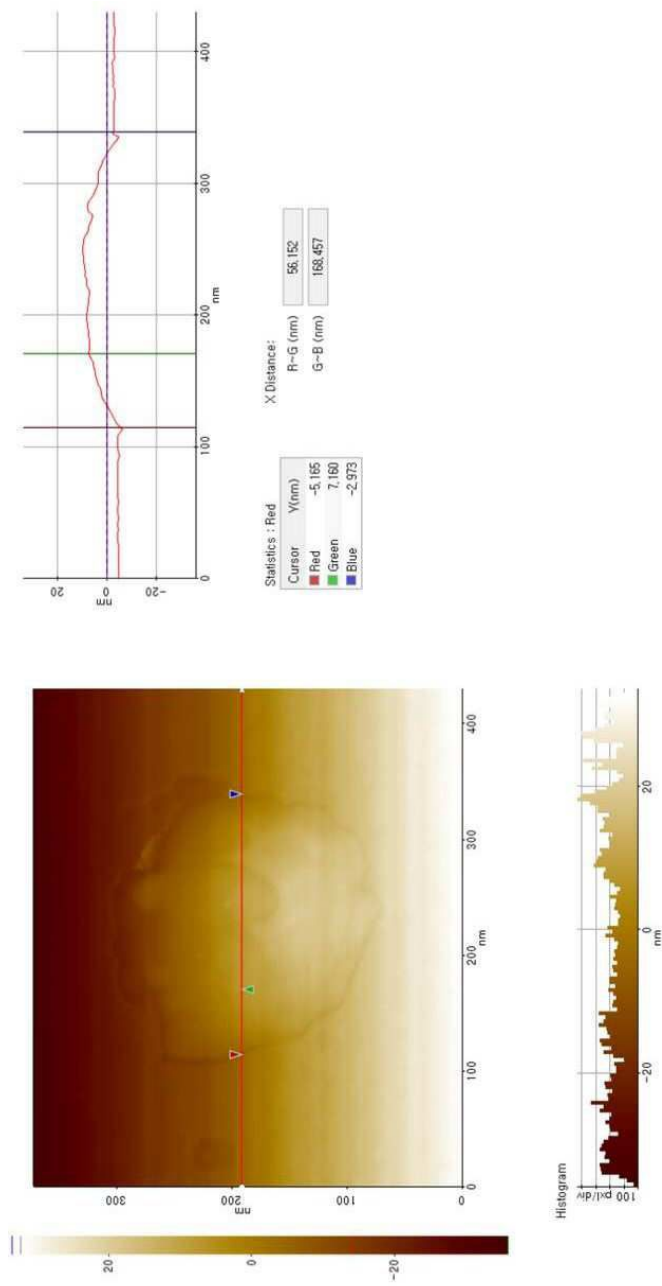
도면1



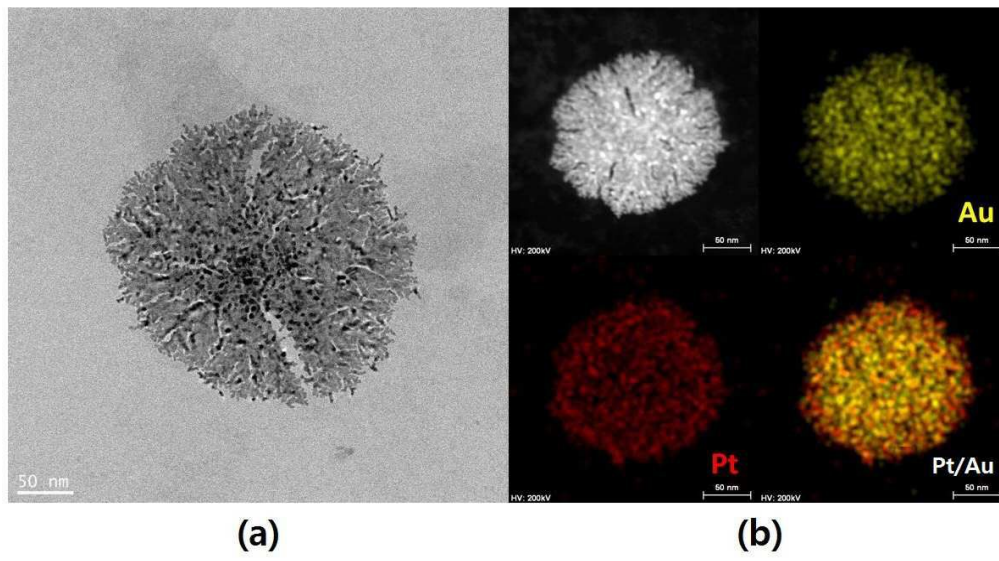
(b)

(a)

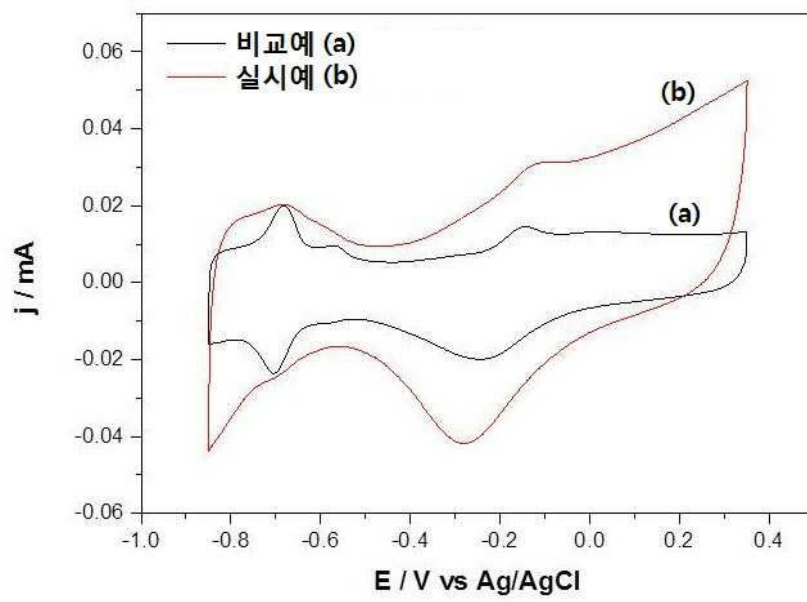
도면2



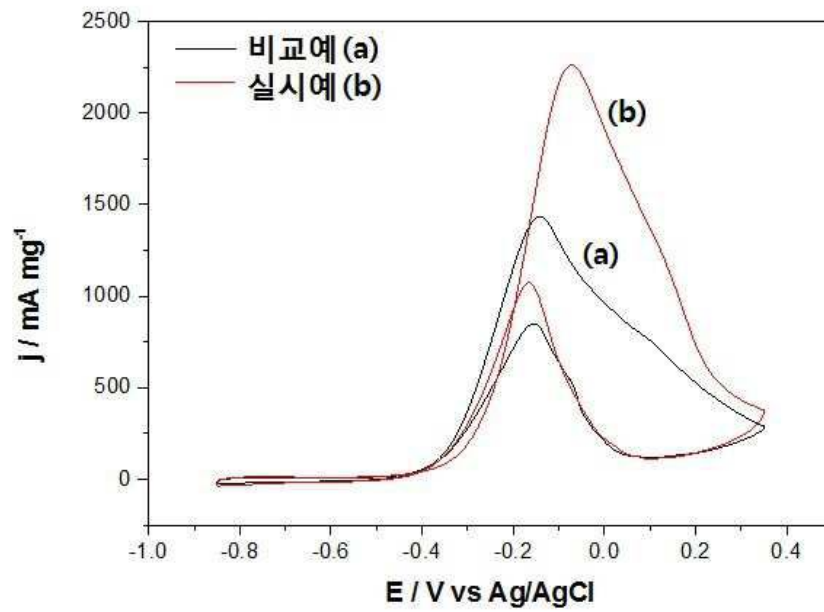
도면3



도면4



도면5



도면6

