(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0121862
(43) 공개일자 2012년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 23/50* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0044751
(22) 출원일자 2012년04월27일
심사청구일자 2012년04월27일
(30) 우선권주장
1020110039572 2011년04월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
심준호
서울특별시 서대문구 대현동 이화여자대학교 화학,나노화학과
이영미
서울특별시 서대문구 대현동 이화여자대학교 화학,나노화학과
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

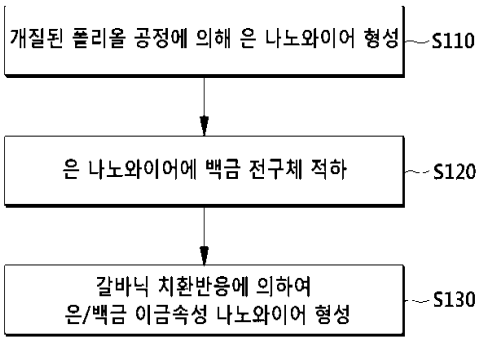
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매, 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본원은, 산소-환원용 전극촉매, 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지, 및 상기 산소-환원용 전극촉매의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이종목

서울특별시 서대문구 대현동 이화여자대학교 화학,나노화학과

양지혜

서울특별시 서대문구 대현동 이화여자대학교 화학,나노화학과

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10-BD-01
부처명	교육과학기술부
연구사업명	대구경북과학기술원 연구운영비지원
연구과제명	신재생에너지 지능형 로봇 융합기술 개발
주관기관	재단법인대구경북과학기술원
연구기간	2010.01.01 ~ 2010.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어를 포함하는, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어는 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금이 결합되어 있는 형태를 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 백금, 팔라듐 또는 금은 상기 은 나노와이어의 표면 및 내부에 자발적 환원반응에 의하여 합금 형태로 결합되어 있는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 은 나노와이어에 결합된 백금, 팔라듐 또는 금은 나노입자 형태를 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 은/백금 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 백금을 99.0 : 1.0 내지 1.0 : 99.0 의 중량비로 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 팔라듐을 99.0 : 1.0 내지 1.0 : 99.0 의 중량비로 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 은/금 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 금을 99.0 : 1.0 내지 1.0 : 99.0 의 중량비로 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어는 나노세공을 포함하는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나노세공은 1 nm 내지 10 nm 의 크기를 가지는 것인, 산소-환원용 전극촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

알칼리 조건 하에서 산소-환원 촉매 활성이 증가된 것인, 산소-환원 전극용 촉매.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

알코올에 대한 내성이 증가된 것인, 산소-환원 전극용 촉매.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매를 포함하는, 연료전지.

청구항 13

은 나노와이어를 형성하고; 및

상기 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금을 결합시키는 것:

을 포함하는, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 은 나노와이어를 형성하는 것은, 개질된 폴리올 공정(modified polyol process)을 포함하는 것인, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금을 결합시키는 것은, 상기 은 나노와이어에 백금 전구체 용액, 팔라듐 전구체 용액 또는 금 전구체 용액을 적하하여 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)에 의한 자발적 환원 반응을 수행하는 것을 포함하는 것인, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 백금 전구체 용액, 팔라듐 전구체 용액, 또는 금 전구체 용액 중 백금, 팔라듐 또는 금의 농도는 1 mM 내지 200 mM 인 것인, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매, 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지, 및 상기 산소-환원용 전극촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지(fuel cell)는 화학 에너지를 전기 에너지로 변화시키는 장치이다. 통상적인 연료전지에 있어서, 수소와 같은 기체상 연료는 양극(anode: 산화용 전극)에 공급되고, 산소와 같은 산화제는 음극 (cathode: 환원용 전극)에 공급된다. 상기 양극에서 연료가 산화하면 이 연료로부터 상기 양극 및 상기 음극에 연결되는 외부의 회로에 전자가 방출되고, 음극에서는 상기 산화된 연료에 의해 제공된 전자를 이용하여 상기 산화제가 환원된다.

[0003] 수소/산소 연료전지에 있어서, 수소는 양극에 공급되고, 산소는 음극에 공급된다. 상기 수소는 산화되어 수소이온을 형성함과 동시에 외부의 회로에 전자를 방출한다. 상기 산소는 음극에서 환원되어 물을 형성한다. 상기 수소이온은 전도성 고분자막을 통해 음극으로 이동하여 산소 종과 반응함으로써 물을 형성한다. 전형적인 수소/산소 연료전지의 반응은 다음과 같다:

[0004] 양극: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (1)

[0005] 음극: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (2)

[0006] 순반응: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (3)

[0007] 연료전지에서의 산화 반응 및 환원 반응이 빠른 반응속도 및 낮은 과전위(overpotential)로서 발생되도록 하기 위해 전극촉매(electrocatalysts)가 필요하다. 전극촉매가 존재하지 않는 상태에서의 통상적인 전극반응은 매우 높은 전위 상태에서 발생한다. 상기 전극촉매는 전기화학반응 속도를 증대시키고, 따라서 연료전지를 낮은 전위 하에서 동작시킬 수 있다.

[0008] 한편, 백금은 높은 촉매특성이 있기 때문에, 백금 및 백금 합금 재료는 연료전지의 양극 및 음극의 전극촉매로서 주로 사용되고 있다. 그러나, 백금은 비용이 매우 비싸 연료전지의 제조비용을 증가시키는 단점이 있다. 또한 백금 전극은 직접메탄올 연료전지(DMFC) 혹은 알코올 종류의 연료를 사용하는 연료전지에서 산소 환원 시에 촉매독(catalytic poisoning) 영향을 많이 받는 단점이 있다.

[0009] 이에, 백금과 동일하거나 그 이상의 촉매특성을 가지면서, 비용이 저렴하고, 백금에 비하여 촉매독 영향을 덜 받는 전극물질 또는 전극촉매의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원은, 연료전지에 있어서 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)의 효율, 안정성, 알코올 내성 등을 향상시킬 수 있는, 백금을 함유하지 않거나 백금 함량이 감소된 전극촉매를 제공하고자 하며, 구체적으로, 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매, 상기 산소

-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지, 및 상기 산소-환원용 전극촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원의 일 측면은, 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어를 포함하는, 산소-환원용 전극촉매를 제공한다.

[0013] 본원의 다른 측면은, 본원에 따른 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0014] 본원의 또 다른 측면은, 은 나노와이어를 형성하고; 및 상기 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금을 결합시키는 것: 을 포함하는, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매는 백금을 포함하지 않거나(은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어), 또는 백금을 상대적으로 낮은 비율로써 포함하는(은/백금 이금속성 나노와이어) 산소-환원용 전극촉매를 제공하며, 상기 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지를 저렴한 비용으로 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매는 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어 구조를 포함함으로써 산소-환원용 전극에서의 산소 환원 반응의 효율이 향상될 수 있다. 또한, 상기 산소-환원용 전극촉매는 기존의 산소-환원용 전극촉매에 비하여 알칼리성 매질에서 우수한 산소 환원 촉매 활성, 안정성 등을 나타내며, 알코올에 대한 내성이 증가되어 알코올 연료 등에 의한 백금의 촉매독 영향을 완화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 은/백금 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매의 제조방법의 순서도이다.

도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매의 제조방법의 순서도이다.

도 3 은 순수한 은 나노와이어의 TEM(투과전자현미경) 사진이다.

도 4 (a) 는 순수한 은 나노와이어의 SEM(주사전자현미경) 사진이고, 도 4 의 (b) 내지 (d) 는 본원의 일 실시예에 따른 은/팔라듐 이금속성 나노와이어의 SEM사진이다.

도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 은/팔라듐 이금속성 나노와이어, 순수한 은 나노와이어, 및 백금 디스크 전극의 1600 rpm 에서의 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE) 실험 결과이다.

도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 은/백금 이금속성 나노와이어의 SEM 사진이다.

도 7 은 본원의 일 실시예에 따른 은/백금 이금속성 나노와이어, 순수한 은 나노와이어, 및 백금 디스크 전극의 1600 rpm 에서의 회전원판전극 실험 결과이다.

도 8 의 좌측 사진 및 도 8 의 (a) 는 순수한 은 나노와이어의 SEM(주사전자현미경) 사진이고, 도 8 의 (B) 내지 (D) 는 본원의 일 실시예에 따른 은/금 이금속성 나노와이어의 SEM사진이다.

도 9 는 본원의 일 실시예에 따른 은/금 이금속성 나노와이어, 순수한 은 나노와이어, 상용화된 백금 촉매, 및 백금 디스크 전극의 2500 rpm 에서의 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE) 실험 결과이다.

도 10 은 본원의 일 실시예에 따른 은/금 이금속성 나노와이어 및 상품화된 백금 전극에 대한 1600 rpm 에서의 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE) 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0018] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본원의 일 측면은, 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어를 포함하는, 산소-환원용 전극촉매를 제공한다.

[0022] 일 구현예에 있어서, 상기 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어는 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금이 결합되어 있는 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 다른 구현예에 있어서, 상기 백금, 팔라듐 또는 금은 상기 은 나노와이어의 표면 및 내부에 자발적 환원반응에 의하여 합금 형태로 결합되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 은 나노와이어에 결합된 백금, 팔라듐 또는 금은 나노입자 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 은/백금 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 백금을 약 99.0 : 1.0 내지 약 1.0 : 99.0 의 중량비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 팔라듐을 약 99.0 : 1.0 내지 약 1.0 : 99.0의 중량비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 은/금 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 금을 약 99.0 : 1.0 내지 약 1.0 : 99.0의 중량비로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 은/백금, 상기 은/팔라듐, 또는 은/금 이금속성 나노와이어는 나노세공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 나노세공은, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 10 nm 의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 또 다른 구현예에 있어서, 본원의 산소-환원 전극용 촉매는 알칼리 조건 하에서 산소-환원 촉매 활성이 증가된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 또 다른 구현예에 있어서, 본원의 산소-환원 전극용 촉매는 알코올에 대한 내성이 증가된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 본원의 다른 측면은, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0032] 본원의 또 다른 측면은, 은 나노와이어를 형성하고; 및 상기 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금을 결합시키는 것: 을 포함하는, 상기 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

[0033] 일 구현예에 있어서, 상기 은 나노와이어를 형성하는 것은, 개질된 폴리올 공정(modified polyol process)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 다른 구현예에 있어서, 상기 은 나노와이어에 백금, 팔라듐 또는 금을 결합시키는 것은, 상기 은 나노와이어에

백금 전구체 용액, 팔라듐 전구체 또는 금 전구체 용액을 적하하여 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)에 의한 자발적 환원 반응을 수행하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 백금 전구체 용액, 상기 팔라듐 전구체 용액, 또는 금 전구체 용액 중 백금, 팔라듐 또는 금 농도는 약 1 mM 내지 약 200 mM 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 은/백금 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매를 제조하기 위한 순서도이다. 이하에서는, 도 1 을 참조하여 본원의 일 구현예에 따른 은/백금 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0037] 먼저, 은 나노와이어를 형성한다 (S110).

[0038] 상기 은 나노와이어는, 예를 들어, 개질된 폴리올 공정에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜(EG)에 은 전구체(예를 들어, $AgNO_3$) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 각각 용해시키고, 이를 혼합한 후, 상기 폴리피닐피롤리돈을 제거하는 것을 포함하는 개질된 폴리올 공정에 의하여, 상기 은 나노와이어를 형성할 수 있다. 상기 형성된 은 나노와이어는, 이후 백금과의 결합 과정에서 전구체로서의 역할 뿐 아니라 주형으로서의 역할 또한 수행 할 수 있다. 따라서, 상기 은 나노와이어 상에 상기 백금이 결합될 수 있다. 상기 은 나노와이어의 단면은 오각형의 구조를 포함하는 것일 수 있고, 상기 은 나노와이어의 말단 부분은 원형 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다 (도 3 참조). 상기 은 나노와이어의 직경은 약 200 nm 이하, 약 150 nm 이하, 또는 약 100 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 이어서, 상기 은 나노와이어에 백금을 결합시켜, 은/백금 이금속성 나노와이어를 형성한다 (S130).

[0040] 상기 은 나노와이어에 상기 백금을 결합시키는 것은, 예를 들어, 상기 은 나노와이어에 백금 전구체 용액을 적하하여(S120) 갈바닉 치환 반응에 의한 자발적 환원 반응을 수행하는 것을 포함하는 방법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 은 나노와이어에 백금 전구체 용액, 예를 들어, H_2PtCl_6 용액을 적하하는 경우, 은/백금 이금속성 나노와이어를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 은 나노와이어의 은 입자와 상기 백금 전구체의 백금 이온의 표준환원전위의 차이로 인해 상기 백금 이온이 은 나노와이어의 표면 및/또는 내부에서 환원되고 동시에 상기 은 나노와이어로부터 은의 일부가 산화되어 제거됨으로써 상기 은 나노와이어에 백금이 결합된 은/백금 이금속성 나노와이어가 형성될 수 있다.

[0041] 일 구현예에 있어서, 상기 백금 전구체 용액의 농도에 따라, 상기 은/백금 이금속성 나노와이어는 나노세공을 포함하는 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 백금 전구체 용액 중 백금 농도는, 예를 들어, 약 1 mM 내지 약 200 mM, 약 5 mM 내지 약 150 mM, 또는 약 10 mM 내지 약 100 mM 의 범위를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 나노세공은, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 10 nm 의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 제조된 은/백금 이금속성 나노와이어를 산소-환원용 전극촉매 제조에 적용할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 은/백금 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 백금을, 예를 들어, 약 99.0 : 1.0 내지 약 1.0 : 99.0, 또는 약 80.0 : 20.0 내지 약 20.0 : 80.0 의 중량비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 은과 상기 백금의 중량비가 99.0 : 1.0 미만이면 산소-환원용 전극촉매의 활성이 저하될 수 있고, 상기 은과 상기 백금의 중량비가 1.0 : 99.0 초과이면 산소-환원용 전극촉매의 제조 비용이 증가하는 문제가 있다.

[0043] 도 2 는 본원의 일 구현예에 따른 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매를 제조하기 위한 순서도이다. 이하에서는, 도 2 를 참조하여 본원의 일 구현예에 따른 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0044] 먼저, 은 나노와이어를 형성한다 (S210).

[0045] 상기 은 나노와이어는, 예를 들어, 개질된 폴리올 공정에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜(EG)에 은 전구체(예를 들어, $AgNO_3$) 및 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 각각 용해시키고, 이를 혼합한 후, 상기 폴리피닐피롤리돈을 제거하는 것을 포함하는 개질된 폴리올 공정에 의하여, 상기 은 나노

와이어를 형성할 수 있다. 상기 형성된 은 나노와이어는, 이후 팔라듐과의 결합 과정에서 전구체로서의 역할 뿐 아니라 주형으로서의 역할 또한 수행 할 수 있다. 따라서, 상기 은 나노와이어 상에 상기 팔라듐이 결합될 수 있다. 상기 은 나노와이어의 단면은 오각형의 구조를 포함하는 것일 수 있고, 상기 은 나노와이어의 말단 부분은 원형 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다 (도 3 참조). 상기 은 나노와이어의 직경은 약 200 nm 이하, 약 150 nm 이하, 또는 약 100 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 이어서, 상기 은 나노와이어에 팔라듐을 결합시켜, 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 형성한다 (S230).

[0047] 상기 은 나노와이어에 상기 팔라듐을 결합시키는 것은, 예를 들어, 상기 은 나노와이어에 팔라듐 전구체 용액을 적하하여(S220) 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction) 에 의한 자발적 환원 반응을 수행하는 것을 포함하는 방법에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 은 나노와이어에 팔라듐 전구체 용액, 예를 들어, $PdCl_2$용액을 적하하는 경우, 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 형성할 수 있다.

구체적으로, 상기 은 나노와이어의 은 입자와 상기 팔라듐 전구체의 팔라듐 이온의 표준환원전위의 차이로 인해 상기 팔라듐 이온이 은 나노와이어의 표면 및/또는 내부에서 환원되고 동시에 상기 은 나노와이어로부터 은의 일부가 산화되어 제거됨으로써 상기 은 나노와이어에 백금이 결합된 은/팔라듐 이금속성 나노와이어가 형성될 수 있다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 팔라듐 전구체 용액의 농도에 따라, 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어는 나노세공을 포함하는 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 팔라듐 전구체 용액 중 백금 농도는, 예를 들어, 약 1 mM 내지 약 200 mM, 약 5 mM 내지 약 150 mM, 또는 약 10 mM 내지 약 200 mM 의 범위를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 나노세공은, 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 10 nm 의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 제조된 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 산소-환원용 전극촉매 제조에 적용할 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어는 상기 은과 상기 팔라듐을 99.0 : 1.0 내지 1.0 : 99.0, 또는 80.0 : 20.0 내지 20.0 : 80.0 의 중량비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 은과 상기 팔라듐의 중량비가 99.0 : 1.0 미만이면 산소-환원용 전극촉매의 활성이 저하될 수 있고, 상기 은과 상기 팔라듐의 중량비가 1.0 : 99.0 초과이면 산소-환원용 전극촉매의 제조 비용이 증가하는 문제가 있다

[0050] 상기 은/백금 또는 은/팔라듐 이금속성 나노와이어 외에, 은/금 이금속성 나노와이어의 제조 방법 또한 상기 은/백금 또는 은/팔라듐 이금속성 나노와이어와 유사한 방법으로 제조될 수 있어 유추 가능하므로, 은/금 이금속성 나노와이어의 제조 방법에 대한 중복적인 언급은 생략한다.

[0051] 일 구현예에 있어서, 상기 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어를 포함하는 상기 산소-환원 전극용 촉매는 알칼리 조건 하에서 촉매 활성이 증가된 것일 수 있으며, 또한 알코올에 대한 내성이 증가된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 연료전지에서 알코올(예를 들어, 메탄올 또는 에탄올)이 연료로서 사용되는 경우, 연료극인 양극에서 상기 알코올이 반응을 하고, 반응에 의한 생성물이 산소극인 음극으로 이동될 수 있는데, 순수한 백금은 상기 생성물과 반응하기 때문에 연료전지 셀 전체의 전압 강하가 일어나고, 이로 인해 연료전지의 효율이 떨어질 수 있다. 그러나, 본원의 은/백금, 은/팔라듐 또는 은/금 이금속성 나노와이어를 포함하는 산소-환원용 전극촉매는 알코올과의 반응을 최소화함으로써 연료전지의 효율을 유지할 수 있다.

[0052] 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매는 연료전지의 음극 전극에 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원에 따른 산소-환원용 전극촉매를 포함하는 연료전지의 경우, 기존의 백금만을 포함하는 산소-환원용 전극촉매에 비하여 음극 전극 상에서 산소 환원 반응의 효율을 증가시킬 수 있고, 특히 알칼리성 조건 하에서도 산소 환원 반응의 효율을 증가시킬 수 있으며, 알코올에 대한 내성 또한 증가시킬 수 있고, 백금을 함유하지 않거나, 백금의 함유량을 감소시킴으로써 연료전지의 제조 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0053]

[0054] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] **[실시예]**

[0056] **<은 나노와이어의 제조>**

[0057] 개질된 폴리올 공정을 이용하여 은 나노와이어를 제조하였다. 구체적으로, 콘덴서, 온도 제어기, 및 자성 스터링 바(stirring bar) 를 구비한 둥근 바닥(round-bottom) 플라스크에 5.0 mL 의 에틸렌 글리콜(EG) 를 주입하고, 160℃ 에서 1 시간 동안 사전 가열하였다. 이어서, 0.12 M 의 $AgNO_3$ 가 용해된 에틸렌 글리콜 용액 3.0 mL 및 0.36 M의 폴리비닐피롤리돈이 용해된 에틸렌 글리콜 용액 3.0 mL 를, 해밀턴(Hamilton) 미세주사기(microsyringe)를 이용하여 0.3 mL/min 의 속도로 상기 둥근 바닥 플라스크에 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 강하게 교반하면서, 160℃ 에서 1 시간 동안 가열하였다. 이어서, 원심분리법에 의해 은 나노와이어를 분리하고, 물/에탄올로 4 번 세척하여 과량의 폴리비닐피롤리돈을 제거하여, 순수한 은 나노와이어를 수득하였다. 수득된 은 나노와이어의 TEM(투과전자현미경) 사진을 도 3 에 도시하였다.

[0058] **<은/팔라듐 이금속성(Bimetallic) 나노와이어의 제조>**

[0059] 상기 수득된 은 나노와이어를 5 mL 의 물에 분산시켜 은 나노와이어 수성 현탁액을 제조하였다. 상기 은 나노와이어 수성 현탁액 1.5 mL 를 5 mL 용량의 바이알(vial)에 주입하고, 이어서 각각 10 mM, 25 mM, 및 100 mM 의 팔라듐 전구체($PdCl_2$) 용액을 상기 바이알에 적하하였다. 상기 팔라듐 전구체와 상기 은 나노와이어 간에 갈바닉 치환반응이 일어날 수 있도록, 상기 바이알을 실온에서 철야로 방치하였다. 이어서, 원심분리법에 의해 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 분리하고, 물/에탄올로 3 번 세척하여 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 수득하였다. 팔라듐 전구체 용액의 농도가 10 mM 인 경우 제조된 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 실시예 1, 팔라듐 전구체 용액의 농도가 50 mM 인 경우 제조된 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 실시예 2, 팔라듐 전구체 용액의 농도가 100 mM 인 경우 제조된 상기 은/팔라듐 이금속성 나노와이어를 실시예 3 으로 하였다.

[0060] **<은/백금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어의 제조>**

[0061] 상기 수득된 은 나노와이어를 5 mL 의 물에 분산시켜 은 나노와이어 수성 현탁액을 제조하였다. 상기 은 나노와이어 수성 현탁액 1.5 mL 를 5 mL 용량의 바이알(vial) 에 주입하고, 이어서 100 mM 의 백금 전구체(H_2PtCl_6) 용액을 상기 바이알에 적하하였다. 상기 백금 전구체와 상기 은 나노와이어 간에 갈바닉 치환반응이 일어날 수 있도록, 상기 바이알을 실온에서 철야로 방치하였다. 이어서, 원심분리법에 의해 은/백금 이금속성 나노와이어를 분리하고, 물/에탄올로 3 번 세척하여 은/백금 이금속성 나노와이어를 수득하였다. 수득된 상기 은/백금 이금속성 나노와이어를 실시예 4 로 하였다.

[0062] **<은/금 이금속성(Bimetallic) 나노와이어의 제조>**

[0063] 상기 수득된 은 나노와이어를 5 mL 의 물에 분산시켜 은 나노와이어 수성 현탁액을 제조하였다. 상기 은 나노와이어 수성 현탁액 1.5 mL 를 5 mL 용량의 바이알(vial) 에 주입하고, 이어서 500 mM 의 금 전구체($HAuCl_4$) 용액을 상기 바이알에 적하하여, 금전구체의 농도가 각각 1, 10 및 100 mM 이 되도록 하였다. 상기 금 전구체와 상기 은 나노와이어 간에 갈바닉 치환반응이 일어날 수 있도록, 상기 바이알을 실온에서 철야로 방치하였다. 이어서, 원심분리법에 의해 은/금 이금속성 나노와이어를 분리하고, 물/에탄올로 3 번 세척하여 은/금 이금속성 나노와이어를 수득하였다. 수득된 상기 은/금 이금속성 나노와이어를 각각 실시예 5 내지 7 로 하였다.

[0064] **<실험예 1>**

[0065] 상기 제조된 순수한 은 나노와이어 및 상기 실시예 1 내지 3 의 은/팔라듐 이금속성 나노와이어의 SEM(주사전자현미경) 사진을 각각 도 4 의 (a) 내지 (d) 에 도시하였다. 도 4 의 (b) 내지 (c) 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 실시예의 은 나노와이어 상에는 팔라듐 입자가 고르게 분산되어 결합되어 있었다.

[0066] **<실험예 2>**

[0067] 상기 실시예 3 의 은/팔라듐 이금속성 나노와이어의 산소 환원 반응에 대한 촉매 활성을 분석하기 위하여, 회전원판전극 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 5 에 도시하였다. 구체적으로, 도 5 는, 0.1 M NaOH 용액 내에서 상기 실시예 3 의 은/팔라듐 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC(glassy carbon) 전극의 정규화된 RDE 곡선을 나타낸 것이다. 비교를 위해, 순수한 은 나노와이어 및 상업적 백금이 로딩된 GC전극의 ORR 활성 역시 평가하였다. 각각의 회전원판전극 실험은, 1600 rpm 조건 하에 수행되었다. 도 5 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원의 실시예 3 의 은/팔라듐 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC 전극의 경우, 순수한 은 나노와이어가 로딩된 GC 전극에 비하여 ORR 의 시작 전위가 좀더 양의 전위에서 시작되었는 바, 본원의 은/팔라듐 이금속성 나노와이어의 촉매로서의 활성이 기존의 순수한 은 나노와이어에 비해 우수함을 확인할 수 있었다.

[0068] **<실험예 3>**

[0069] 상기 실시예 4 의 은/백금 이금속성 나노와이어의 SEM(주사전자현미경) 사진을 도 6 에 도시하였다. 도 6 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 실시예의 은 나노와이어 상에는 백금 입자가 고르게 분산되어 결합되어 있었다.

[0070] **<실험예 4>**

[0071] 상기 실시예 4 의 은/백금 이금속성 나노와이어의 산소 환원 반응에 대한 촉매 활성을 분석하기 위하여, 회전원판전극 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 7 에 도시하였다. 구체적으로, 도 7 은, 0.1 M NaOH 용액 내에서 상기 실시예 4 의 은/백금 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC(glassy carbon) 전극의 정규화된 RDE 곡선을 나타낸 것이다. 비교를 위해, 순수한 은 나노와이어 및 상업적 백금이 로딩된 GC전극의 ORR 활성 역시 평가하였다. 각각의 회전원판전극 실험은, 1600 rpm 조건 하에 수행되었다. 도 7 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원의 실시예 4 의 은/백금 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC 전극의 경우, 순수한 은 나노와이어가 로딩된 GC 전극에 비하여 ORR 의 시작 전위가 좀더 양의 전위에서 시작되었는 바, 본원의 은/백금 이금속성 나노와이어의 촉매로서의 활성이 기존의 순수한 은 나노와이어에 비해 우수함을 확인할 수 있었다.

[0072] **<실험예 5>**

[0073] 상기 실시예 5 내지 7 의 은/금 이금속성 나노와이어의 SEM(주사전자현미경) 사진을 도 8 (b) 내지 (d) 에 각각 도시하였다. 도 8 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원 실시예의 은 나노와이어 상에는 금 입자가 고르게 분산되어 결합되어 있었다. 도 8 의 좌측 이미지 및 도 8 (a) 는 순수한 은 나노와이어의 SEM 사진이다.

[0074] **<실험예 6>**

[0075] 상기 실시예 5 내지 7 의 은/금 이금속성 나노와이어의 산소 환원 반응에 대한 촉매 활성을 분석하기 위하여, 회전원판전극 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 9 에 도시하였다. 구체적으로, 도 9 는, 0.1 M NaOH 용액 내에서 상기 실시예 5 내지 7 의 은/금 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC(glassy carbon) 전극의 정규화된 RDE 곡선을 나타낸 것이다. 전극회전속도를 제외하면, 상기 실험예 4 에 기재된 방법과 유사하므로 구체적 중복언급을 생략한다.

[0076] 도 9 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본원의 실시예 5 내지 7 의 은/금 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC 전극의 경우, 순수한 은 나노와이어가 로딩된 GC 전극 혹은 심지어 상업용 백금 촉매가 로딩된 GC 전극보다도 ORR 의 시작 전위가 좀더 양의 전위에서 시작되었는 바, 본원의 은/금 이금속성 나노와이어의 촉매로서의 활성이 기존의 순수한 은 나노와이어에 비해 우수함은 물론 상업용 백금 촉매와 견줄 수 있을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 7 (금전구체의 농도가 100 mM 인 경우) 의 촉매 활성이 실시예 5 (금전구체의 농도가 1 mM 인 경우) 및 실시예 6 (금전구체의 농도가 10 mM 인 경우) 에 비해 우수함을 확인할 수 있었다.

[0077] **<실험예 7>**

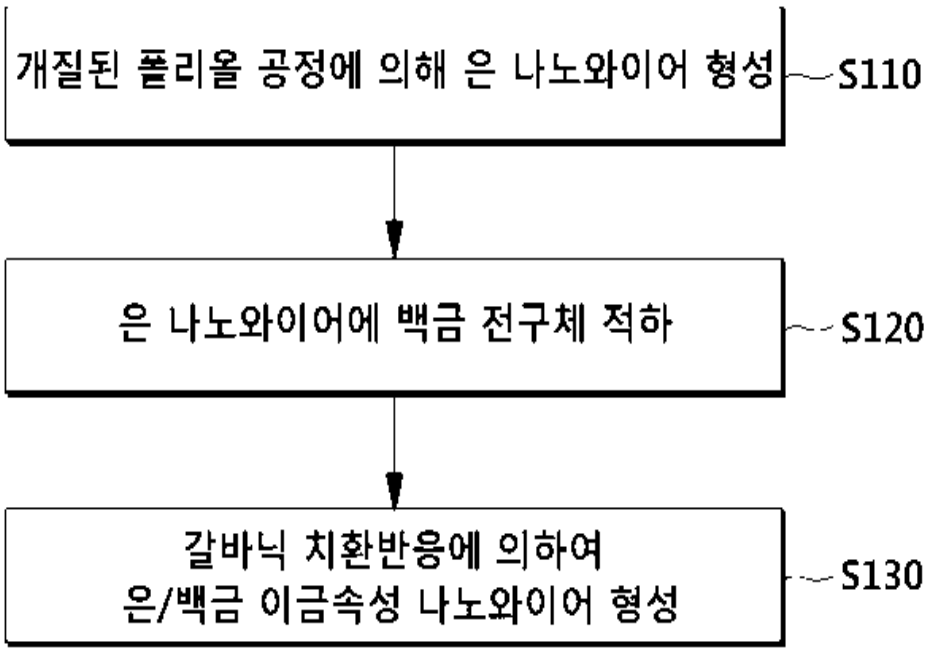
[0078] 상기 실시예 7 의 은/금 이금속성 나노와이어의 산소 환원 반응에서, 알콜 등 연료에 의한 촉매독(catalytic

poisoning) 영향을 분석하기 위하여, 회전원판전극 실험을 실시하였고, 그 결과를 도 10 에 도시하였다. 구체적으로, 도 10 은, 10 mM 에탄올을 포함하는 0.1 M NaOH 산소 포화용액에서 수행한 것으로, 1600 rpm 에서의 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE) 실험 결과이다. 용액의 조성를 제외하면, 상기 <실험예 4> 및 <실험예 6>과 실험 방법이 유사하므로 구체적 중복 언급을 생략한다. 도 10 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 백금 전극은 알코올 종류의 연료를 사용하는 연료전지에서 산소 환원 시에 촉매독(catalytic poisoning) 영향을 많이 받는 단점이 나타났지만(전류 패턴이 상당히 일그러짐), 본원의 실시예 7 의 은/금 이금속성 나노와이어가 로딩된 GC 전극의 경우에서는 그 영향이 미미한 것을 확인하였다.

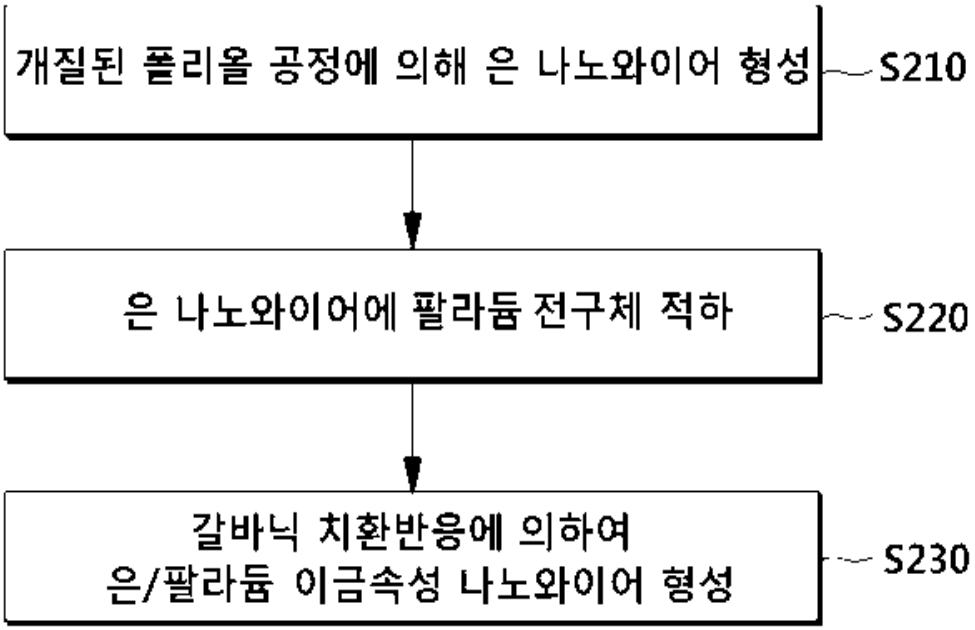
[0079] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

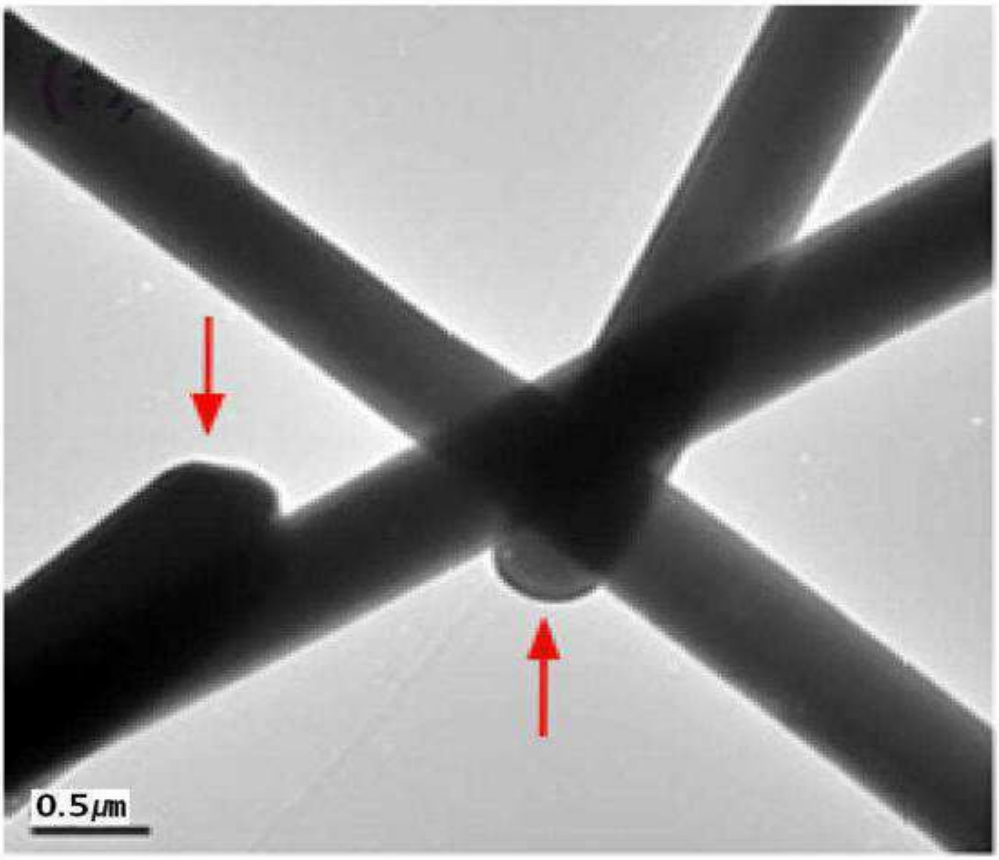
도면1



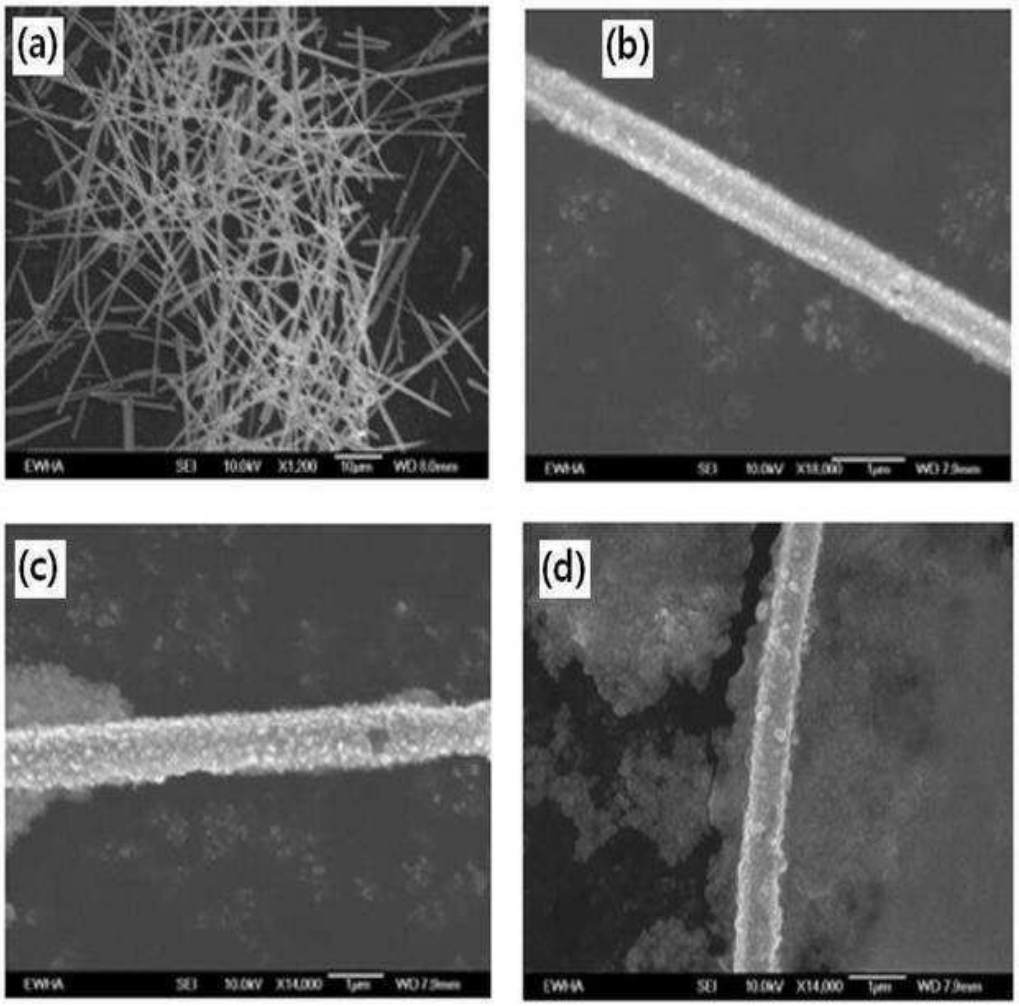
도면2


개질된 폴리올 공정에 의해 은 나노와이어 형성
S210
은 나노와이어에 팔라듐 전구체 적하
S220
갈바닉 치환반응에 의하여
은/팔라듐 이금속성 나노와이어 형성
S230

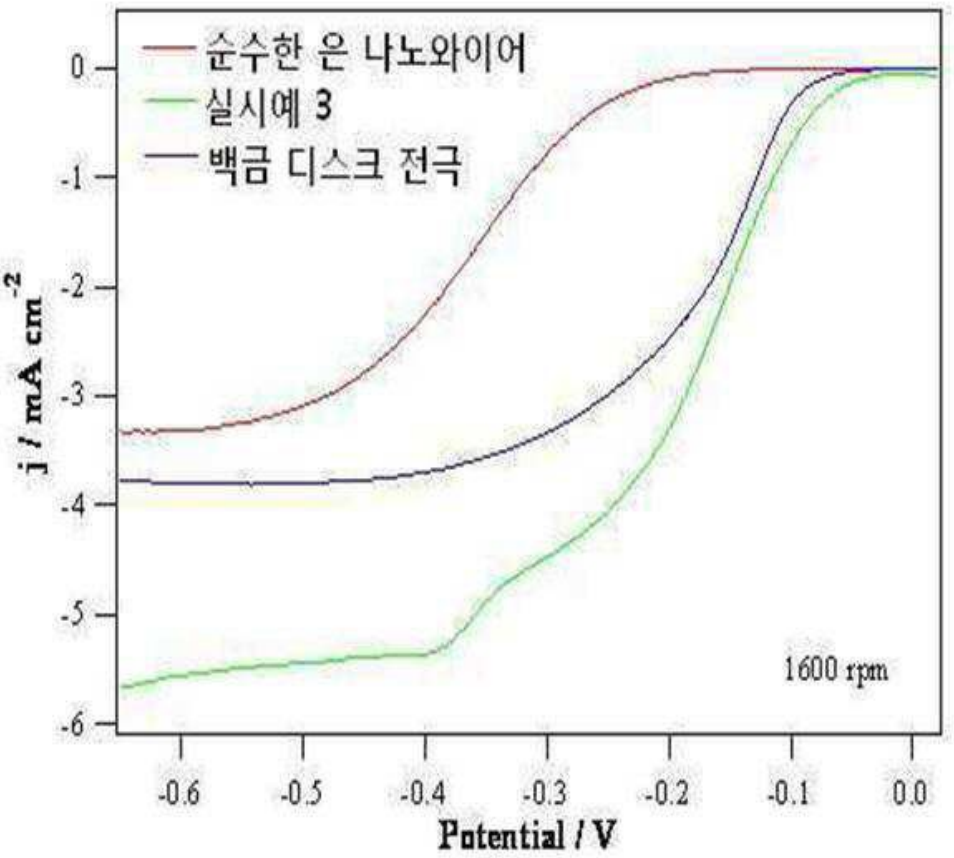
도면3


0.5μm

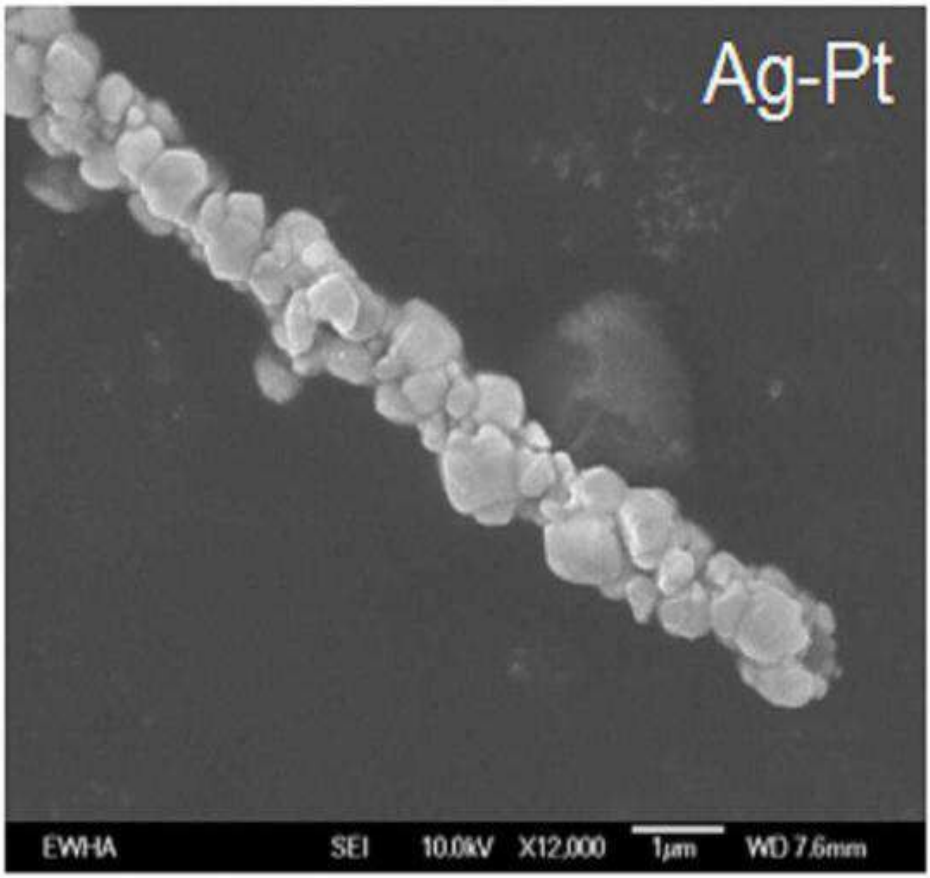
도면4



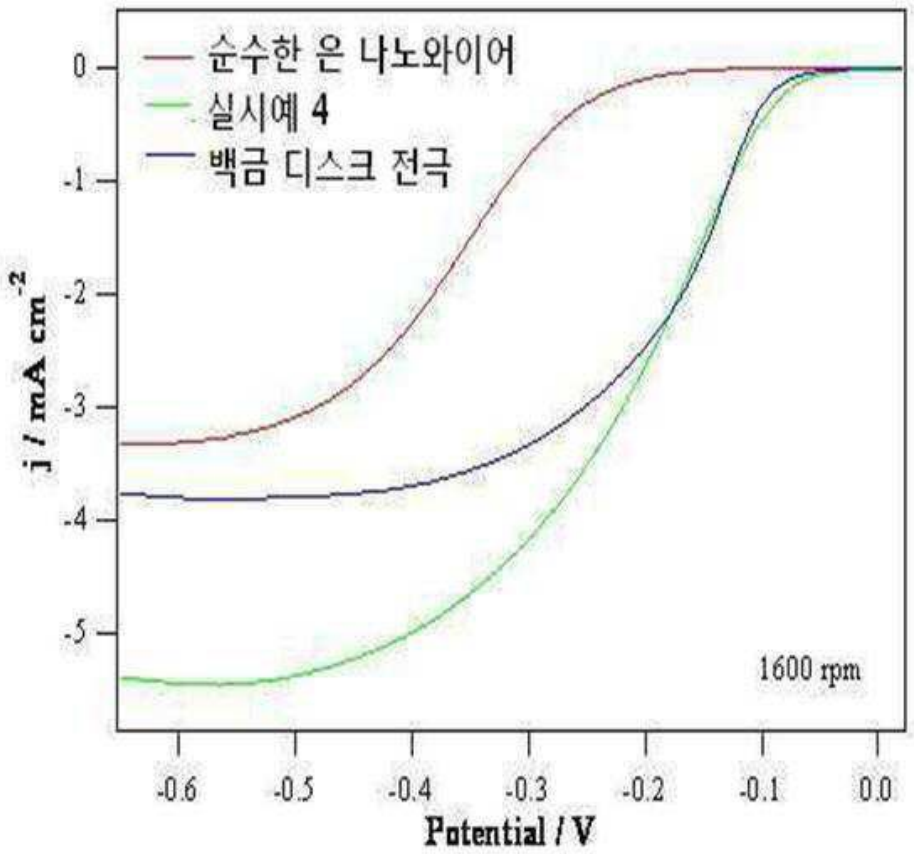
도면5


순수한 은 나노와이어
실시예 3
백금 디스크 전극
1600 rpm
j / mA cm-2
Potential / V
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0

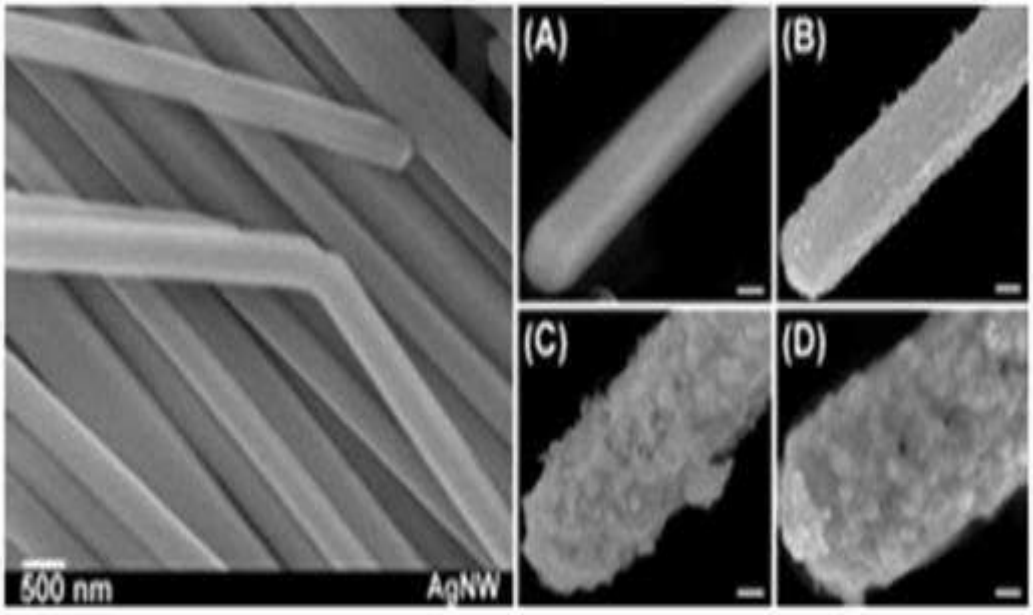
도면6



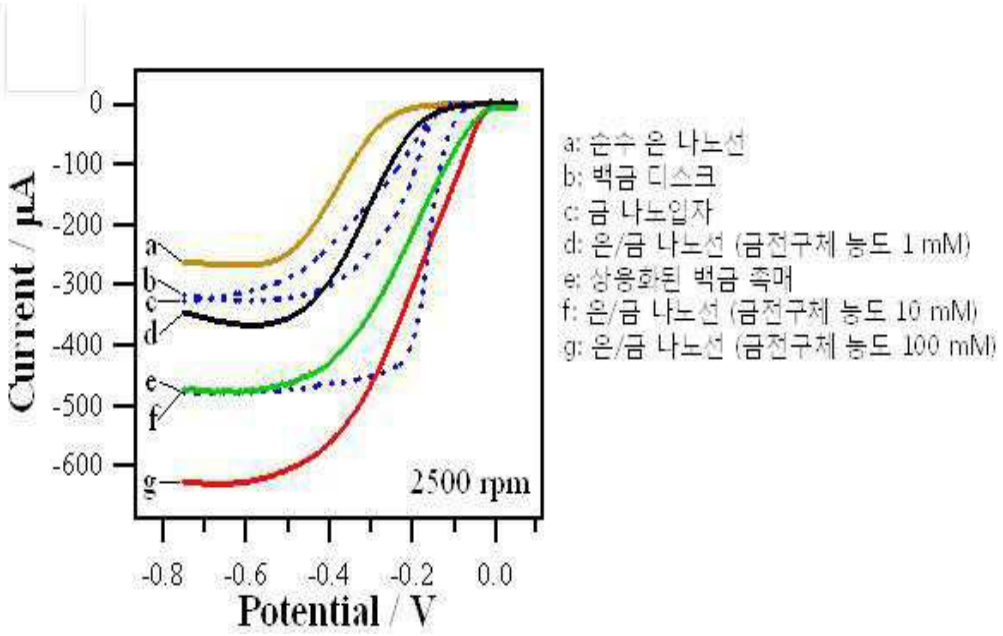
도면7


순수한 은 나노와이어
실시예 4
백금 디스크 전극
0
-1
-2
-3
-4
-5
j / mA cm-2
1600 rpm
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Potential / V

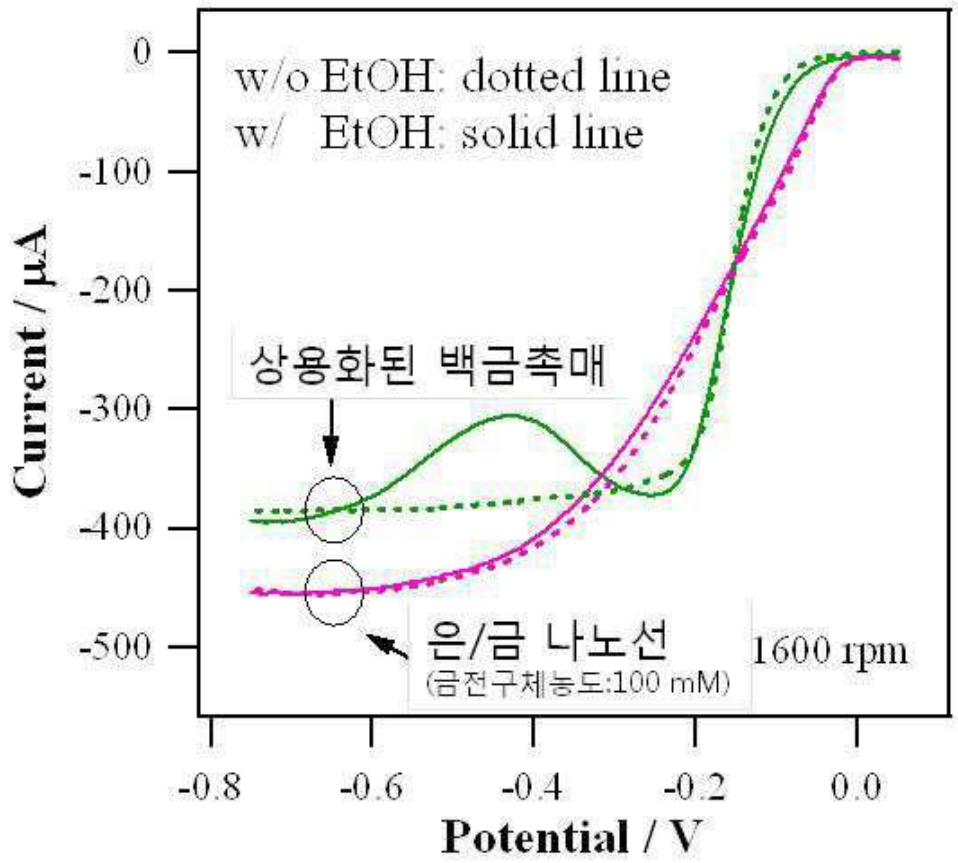
도면8


500 nm
AgNW
(A)
(B)
(C)
(D)

도면9


0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
Current / μA
a
b
c
d
e
f
g
2500 rpm
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential / V
a: 순수 은 나노선
b: 벽금 디스크
c: 금 나노입자
d: 은/금 나노선 (금전구체 농도 1 mM)
e: 상용화된 벽금 촉매
f: 은/금 나노선 (금전구체 농도 10 mM)
g: 은/금 나노선 (금전구체 농도 100 mM)

도면10


0
-100
-200
-300
-400
-500
Current / μA
w/o EtOH: dotted line
w/ EtOH: solid line
상용화된 백금촉매
은/금 나노선
(금전구체농도:100 mM)
1600 rpm
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
Potential / V