

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0005723 (43) 공개일자 2014년01월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 23/42</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/92</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0074162 (22) 출원일자 2012년07월06일 심사청구일자 2012년07월06일	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93 (주) 디에이치홀딩스 울산광역시 남구 처용로 675 (황성동) (72) 발명자 허승현 울산광역시 울주군 범서읍 대리로 15-17, 706동 905호 (구영2차우미린아파트) 김준범 울산광역시 남구 신복로71번길 8, 101동 1606호 (무거동 무거현대아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 충정

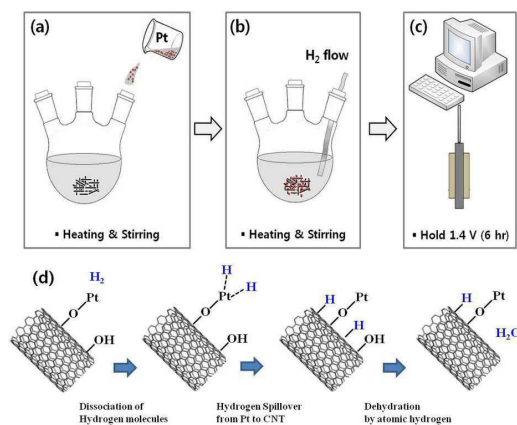
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **백금 / 탄소나노튜브 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 (1) 탄소소재지지체를 산용액에 넣고 산처리하는 단계; (2) 산처리된 탄소소재지지체를 유기수용액에 넣고 분산시키는 단계; (3) 상기 분산된 탄소소재지지체 용액에 백금전구체를 넣고 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 용매에 넣고 60~90℃의 온도 조건에서 수소를 버블링시키는 단계;를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 촉매는 장기내구성이 매우 우수하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이태규

울산광역시 중구 당산5길 10, 506호 (우정동, 우정맨션)

정주해

강원도 원주시 시청로 92, 303동 302호 (무실동, 주공아파트)

김재덕

경기도 여주군 여주읍 농산로 27, 104동 104호 (세종그랑시아아파트)

박정현

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1871, 111동 1101호 (하갈동, 청명호수마을신안인스빌1단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-D-004-00030000-2010

부처명 교육과학기술부

연구사업명 광역경제권 연계협력사업

연구과제명 탄소나노튜브 및 그래핀을 이용한 고성능 고분자전해질 연료전지용 MEA 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)디에이치홀딩스

연구기간 2010.07.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 탄소소재지지체를 산용액에 넣고 산처리하는 단계;
- (2) 산처리된 탄소소재지지체를 유기수용액에 넣고 분산시키는 단계;
- (3) 상기 분산된 탄소소재지지체 용액에 백금전구체를 넣고 백금/탄소소재지지체 전구축매를 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 백금/탄소소재지지체 전구축매를 용매에 넣고 60~90℃의 온도 조건에서 수소를 버블링시키는 단계;를 포함하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소소재지지체는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유인 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기수용액은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄다이올, 펜탄다이올, 헥산다이올, 네오펜틸글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 벤젠 다이올, 헥사데칸다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기용매를 적어도 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계(2) 이후, 염기물질을 사용하여 pH가 7을 초과하도록 조정하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계(4)에서, 용매는 물인 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계(4)에서, 온도 조건이 70 내지 85℃인 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 축매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계(4)에서, 수소 버블링을 10 내지 30시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 촉매 중 백금의 함량은 촉매 조성물 총중량에 대하여 1 내지 70wt%인 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 촉매는 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 일산화탄소 내성 연료(애노드) 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 촉매는 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 공기극(캐소드) 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 촉매는 액체 연료전지(DLFC)의 공기극(캐소드) 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 백금/탄소나노튜브 촉매는 수소 버블링을 통하여 관능기가 환원됨으로써 장기내구성이 향상된다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브는 전기전도도, 비표면적, 수소저장성이 우수하므로 촉매 지지체로서의 사용이 촉망되며, 특히 연료전지 전극으로의 사용이 바람직하다. 탄소나노튜브는 특유의 표면구조로 인하여 금속입자를 담지하는 경우 입자끼리의 응집(agglomeration)을 방지할 수 있다는 장점을 가진다.

[0003] 귀금속인 백금 촉매는 각종 수소화반응이나 개질반응 등에 널리 사용되며 다른 금속촉매에 비하여 뛰어난 활성을 나타내는 장점이 있다.

[0004] 일본특허 제2004-59428A호에는 연료전지 전극으로 사용하기 위한 탄소나노튜브 전극 제조 방법이 제시되어 있는

데, 탄소기판상에 전기이동법, 용사, 스퍼터링, 또는 화학기상증착법(CVD 방법)을 사용하여 금속촉매를 분산시킨 후, 탄소원으로는 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소, 아세틸렌, 메탄을 사용하고 온도를 400-900℃로 상승시키는 열 CVD 방법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하도록 하였고, 이외에 플라즈마 CVD 방법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 수도 있다.

[0005] 또한 PCT특허 제W02006/080702 A1호에는 탄소나노튜브를 포함하는 나노복합체를 제조하고 이를 연료전지 전극에 활용함으로써 연료전지의 성능을 크게 향상시키는 방법을 제시하였다. 그 방법을 살펴보면 우선, 탄소 섬유에 철, 니켈, 코발트, 또는 이들의 합금을 스퍼터링, 기화(evaporation), CVD, 일렉트로플레이팅, 또는 일렉트리스 플레이팅(electroless plating) 방법을 사용하여 담지하고 탄소원을 흘려줌으로써 탄소나노튜브를 합성하도록 하였다. 이 때 초기에 성장된 나노튜브 표면에 연이어서 가지 모양으로 나노튜브를 추가적으로 성장시키게 되는데, 이 때 가려막아지는 부분을 최소화하기 위하여, DC 플라즈마 CVD 방법을 사용하였다.

[0006] 한편, 한국등록특허 제10-0719633호에는 연료전지용 전극 촉매 및 그 제조방법이 개시되어 있는데, 구체적으로 (1) 전극 촉매 담체로서의 탄소소재 지지체를 증류수, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 용매와 볼(ball)이 들어있는 볼 밀링 장치에 넣어 볼 밀링하고; (2) 상기 볼 밀링된 탄소소재 지지체 용액을 건조시켜 비표면적이 증대된 탄소소재 지지체를 제조하고; (3) 백금 용액에 상기 제조된 탄소소재 지지체를 함침시켜 대기 분위기에서 건조하여 백금이 탄소소재 지지체에 담지된 촉매를 제조하고; 그리고 (4) 상기 백금이 담지된 촉매를 수소/질소 혼합가스를 운반기체로 하여 환원시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극 촉매의 제조방법을 사용하여 촉매를 제조하였다.

[0007] 김용환(부산대학교 박사학위 논문, 2007)에는 탄소나노튜브를 이용한 연료전지용 백금 담지 촉매에 대한 내용이 개시되어 있으며, 질산 리플렉싱(refluxing)에 의해 전처리된 탄소나노튜브에 대해 염화백금산을 이용하여 함침 후 수소환원을 실시하는 방법을 사용하여 백금/MWNTs 촉매를 제조하였다. 그러나 여기에서는 기상 조건에서 온도를 올려 수소기체로 백금 전구체를 환원시키고 있으며, 이러한 경우 약 150℃ 정도에서 탄소나노튜브에 도입된 관능기는 환원이 잘 일어나지 않는다는 문제가 있다. 이러한 경우 연료전지의 장기내구성이 떨어질 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0008] 연료전지 비히클의 상용화에 있어, 촉매의 장기내구성은 매우 중요한 이슈이다. 일반적으로 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC)용 촉매로는 활성탄에 담지된 백금/탄소 형태의 촉매가 많이 사용된다. 그러나, 장기 사용시 활성탄이 산화함에 따라 백금 입자가 손실되거나, 백금 입자의 응집 현상이 발생하여 그 활성이 크게 떨어진다는 문제점이 있다. 이러한 단점 때문에 탄소나노튜브가 백금 촉매의 담체로 많이 사용되는데, 탄소나노튜브의 정제 과정 중 촉매등의 금속 성분을 없애고 비정질 탄소를 녹여내기 위하여 산처리를 하는 것이 보통이다. 또한 백금 촉매 담지시에도 분산도 향상을 위해 일부 산처리를 하게 된다. 그러나 이렇게 산처리를 하는 경우, 산처리 과정 중 생성된 관능기가 백금의 분산도를 증가시켜 초기 성능 향상에는 도움을 주지만, 오히려 이러한 관능기는 장기 사용시 탄소나노튜브의 안정성을 떨어뜨려 장기내구성을 저하시키는 요인이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 이러한 장기내구성 저하 문제를 해결하기 위한 것으로서, 산처리된 탄소나노튜브에 백금을 담지시킨 후 특정 온도 조건 하에 용액 중에서 수소 버블링 단계를 통해 관능기를 환원시킴으로써 백금/탄소나노튜브 촉매의 장기내구성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 (1) 탄소소재지지체를 산용액에 넣고 산처리하는 단계; (2) 산처리된 탄소소재지지체를 유기수용액에 넣고 분산시키는 단계; (3) 상기 분산된 탄소소재지지체 용액에 백금전구체를 넣고 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 용매에 넣고 60-90℃의 온도 조건에서 수소를 버블링시키는 단계;를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0011] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소소재지지체로는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유를 사용할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 유기수용액은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄다이올, 펜탄다이올, 헥산다이올, 네오펜틸글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 벤젠 다이올, 헥사테칸다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기용매를 적어도 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 단계(2) 이후, 염기물질을 사용하여 pH가 7을 초과하도록 조정하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 pH가 10을 초과하도록 조정할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 단계(4)에서, 용매는 물인 것이 바람직하며, 온도 조건이 70 내지 85℃, 더욱 바람직하게는 75 내지 80℃로 한다. 한편, 상기 단계(4)에서, 수소 버블링은 10 내지 30시간 동안, 더욱 바람직하게는 20 내지 25시간 동안 수행하는 것이 좋다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 기재된 방법으로 제조된 연료전지용 촉매를 제공한다. 본 발명의 촉매 중 백금의 함량은 촉매 조성물 총중량에 대하여 1 내지 70wt%이고, 더욱 바람직하게는 촉매 조성물 총중량에 대하여 20 내지 50wt%인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 촉매는 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 일산화탄소 내성 연료극(애노드) 촉매, 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 공기극(캐소드) 촉매, 또는 액체 연료전지(DLFC)의 공기극(캐소드) 촉매로 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 고전압 가속 테스트(high voltage acceleration test)결과 상용제품(백금/탄소 촉매)의 경우 62.5%의 활성 손실이 있었던 것에 반하여, 본 발명의 촉매의 경우 6.2% 정도의 활성 손실이 있는데 그쳤다. 또한, 상용제품에 비하여 본 발명의 경우 백금 입자의 응집 정도가 낮아졌으며, 활성 표면적의 감소가 적게 관찰되었는데, 이를 통해 본 발명 촉매의 전기화학적 저항의 증가 정도가 낮음을 알 수 있다. 한편, 극성 저항(polarization resistance)이 상용제품의 경우 700%만큼 증가한데 반하여, 본 발명의 경우 3% 증가하는 데 그쳤다. 따라서, 본 발명의 촉매를 사용함으로써, 기존 제품에 비하여 장기내구성이 크게 향상된 연료전지를 제공할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 촉매의 제조과정을 도시한 것이다.
- 도 2(a)는 X ray photoelectron C 1s 스펙트럼을 나타낸 것이고, 2(b)는 CNT, Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매의 라만(Raman) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매의 TGA 및 DTG 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 4는 가속 테스트 전 촉매의 TEM 이미지 및 XRD 패턴을 나타낸 것으로서, (a)는 백금/탄소, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매이고, (d)는 XRD 패턴이다.
- 도 5는 가속 테스트 전후의 MEA의 극성 곡선을 나타낸 것으로서, (a)는 Pt/C, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매를 나타내며, (d)는 0.6V에서의 전류밀도의 비교결과를 나타낸다.
- 도 6은 가속 테스트 전후 MEA의 EIS 스펙트럼을 나타낸 것으로서, (a)는 Pt/C, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매를 나타내며, (d)는 저항값을 비교한 것이다.
- 도 7은 가속 테스트 전후의 MEA의 순환 전압전류 곡선(cyclic voltammogram)을 나타낸 것으로서, (a)는 Pt/C, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매를 나타내며, (d)는 정전용량(capacitance)을 비교한 것이다.
- 도 8은 가속 테스트 후 촉매의 TEM 이미지 및 XRD 패턴을 나타낸 것으로서, (a)는 Pt/C, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매를 나타내며, (d)는 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 9는 각 촉매에 대한 임피던스 테스트 결과이며, (a)는 Pt/C, (b)는 Pt/CNT-A, (c)는 Pt/CNT-R 촉매를 나타내며, (d)는 저항값을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 (1) 탄소소재지지체를 산용액에 넣고 산처리하는 단계; (2) 산처리된 탄소소재지지체를 유기수용액에 넣고 분산시키는 단계; (3) 상기 분산된 탄소소재지지체 용액에 백금전구체를 넣고 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 제조하는 단계; 및 (4) 상기 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 용매에 넣고 60~90℃의 온도 조건에서 수소를 버블링시키는 단계;를 포함하는 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 이하, 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0021] 우선, 탄소소재지지체를 산용액에 넣고 반응시킨다. 탄소소재지지체를 산용액으로 처리하는 과정을 통하여 정제 과정 중 남아있는 금속 촉매 성분을 제거하고 탄소소재지지체 표면에 백금이 잘 분산될 수 있는 관능기를 생성하게 된다.
- [0022] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법에서, 탄소소재지지체로는 탄소나노튜브 또는 탄소나노섬유가 바람직하게 사용된다. 탄소나노튜브로는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브를 사용할 수 있으며, 탄소나노섬유로는 헤링본, 튜블라, 플라텔렛 구조의 탄소나노섬유 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법에서, 산용액은 황산, 질산, 염산, 탄산, 아세트산 및 붕산으로 이루어지는 군에서 적어도 하나 이상 선택된다. 바람직한 산용액은 황산, 질산 및 염산으로 이루어지는 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것이다.
- [0024] 이어, 상기 산처리된 탄소소재지지체를 유기수용액에 넣고 분산시킨다.
- [0025] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법에서, 유기수용액은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄다이올, 펜탄다이올, 헥산다이올, 네오펜틸글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 벤젠 다이올, 헥사데칸다이올로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기용매를 적어도 하나 이상 포함한다.
- [0026] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매에서 유기수용액은 물과 유기용매가 혼합되어 이루어지는데 물과 유기용매의 혼합비율은 중량비 기준으로 1 : 0.05~0.5이다. 유기용매의 비율이 1 : 0.05 미만이면 반응이 잘 이루어지지 않는 문제점이 있고, 1 : 0.5를 초과하면 추가 이득없이 비용이 낭비되는 문제점이 있다. 바람직한 물과 유기용매의 혼합비율은 중량비 기준으로 1 : 0.08~0.3이다.
- [0027] 이어, 상기 분산된 탄소소재지지체 용액에 백금전구체를 넣고 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 제조한다.
- [0028] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법에서, 백금전구체는 PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, K_2PtCl_6 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 이어, 상기 백금/탄소소재지지체 전구촉매를 용매에 넣고 60~90℃의 온도 조건에서 수소를 버블링시킨다.
- [0030] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조방법에서, 용매는 물이 바람직하게 이용된다. 수소 버블링 시 온도는 60 내지 90℃이다. 수소 버블링 시 온도가 60℃ 미만이면 탄소나노튜브에 도입된 관능기가 잘 환원되지 않는 문제점이 있고, 90℃를 초과하면 환원효력 증진없이 에너지가 낭비되는 문제점이 있다. 바람직한 온도는 75 내지 80℃이고 더욱 바람직하게는 80℃이다.
- [0031] 또한 수소 버블링은 10 내지 30시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 수소 버블링 시간이 10시간 미만이면 탄소나노튜브에 도입된 관능기가 잘 환원되지 않는 문제점이 있고, 30시간을 초과하면 환원효력 증진없이 에너지가 낭비되는 문제점이 있다. 보다 바람직한 수소 버블링 시간은 20 내지 25시간이다.
- [0032] 한편, 상기 단계(2) 이후, 염기물질을 사용하여 pH가 7을 초과하도록 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다. pH가 7 미만이면 백금 입자 크기가 커져서 백금의 표면적이 작아짐으로써 촉매로서의 활성도가 떨어지는 문제점이 있다. 바람직하게는 pH가 10을 초과하도록 조정할 수 있고, 가장 바람직하게는 pH를 11로 조정할 수 있다. 상기 pH 조정을 위한 염기물질로는 NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등을 사용할 수 있으나 이로 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 NaOH를 사용할 수 있다.
- [0033] 상기와 같이 산처리된 탄소소재지지체에 백금을 담지시킨 후 용매 중에서 수소 버블링 시켜줌으로써, 관능기가 환원되어 백금/탄소소재지지체 촉매의 장기내구성이 향상된다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 기재된 방법으로 제조된 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매

를 제공한다.

[0035] 본 발명의 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매는 촉매 조성물 총중량에 대하여 백금의 함량이 1 내지 70wt%인 것이 바람직하다. 촉매 조성물 총중량에 대하여 백금의 함량이 1wt% 미만인 것은 백금 촉매 효율이 미비한 문제점이 있고, 백금의 함량이 70wt%를 초과하면 백금/탄소나노튜브 촉매 형상 제조가 잘 되지 않는 문제점이 있다. 보다 바람직한 백금의 함량은 촉매 조성물 총중량에 대하여 20 내지 50wt%이다.

[0036] 본 발명의 촉매는 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 일산화탄소 내성 연료극(애노드) 촉매, 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 공기극(캐소드) 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 촉매 또는 액체 연료전지(DLFC)의 공기극(캐소드) 촉매로 사용될 수 있다.

[0037] 이하, 실시예들을 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다. 다만 하기 실시예 등은 본 발명을 보다 잘 이해하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 이로 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0038] <실시예 1> 연료전지용 백금/탄소나노튜브 촉매의 제조

[0039] 탄소소재지지체로는 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled CNTs: MWCNTs, CM-95, 순도 > 95%, 한화나노텍(주))를 사용하였다. MWCNT(이를 “CNT”로 표기한다)를 HNO₃ 및 H₂SO₄ 혼합용액에 넣고 110℃에서 36시간 동안 처리하였다. 상기 산처리된 MWCNT를 필터로 여과한 후, 정제수(탈이온수)로 세척하고 60℃에서 6시간 동안 진공건조기에 서 건조시켰다. 건조된 산처리 MWCNT를 에틸렌 글리콜 수용액에 넣고 110℃에서 초음파로 분산시켰다. NaOH를 이용하여 상기 분산된 용액의 pH를 11로 조정하였다. 상기 pH 11로 조정된 용액에 백금전구체인 H₂PtCl₆·6H₂O를 넣고, 필터로 여과, 정제수로 세척한 후 60℃에서 6시간 동안 진공건조기에서 건조시켜 백금/탄소나노튜브 전구 촉매(Pt/CNT-A로 표기한다)를 제조하였다. 상기 백금/탄소나노튜브 전구촉매를 물에 넣어 분산시킨 후 80℃에서 24시간 동안 수소를 버블링하고, 필터로 여과, 정제수로 세척한 후 60℃에서 6시간 동안 진공건조기에서 건조시켜 백금/탄소나노튜브 촉매(Pt/CNT-R로 표기한다)를 제조하였다.

[0040] <실험예 1> XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), EA(Element Analyzer), 라만(Raman) 스펙트럼, XRD(X-ray Diffraction) 및 TEM(Transmission Electron Microscope) 측정

[0041] (1) XPS(Thermo Fisher K-alpha) 및 EA(Thermo Scientific Flash 2000)를 촉매의 화학 조성물 및 관능기(functional group)를 관찰하는데 사용하였다.

[0042] (2) 촉매 표면상 탄소 결합 정도(nature of carbon bonding) 및 디펙트(defect)를 보기 위하여 라만 스펙트럼을 측정하였고, 633nm의 파장에서 입사 레이저광을 주면서 DXR 라만-마이크로스코프(Thermo Scientific)를 사용하여 200 내지 3500cm⁻¹에서 보았다.

[0043] (3) 촉매의 흑연(graphitic) 구조 및 백금 입자 크기 결정을 위하여 X-선 회절(XRD, Rigaku RAD-3C) 분석을 수행하였다.

[0044] (4) 백금 입자 분산정도를 관찰하기 위하여 TEM(JEOL JEM-2010) 이미지를 보았다.

[0045] 백금의 로딩 양은 TGA(Thermogravimetric analysis, TA Instruments TGA Q50)로 결정하였다.

[0046] CNT, Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매의 XPS C 1s peak를 보았고, 그 결과는 도 2에 도시하였다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, CNT 대비하여 Pt/CNT-A 촉매의 경우 산처리 후 높은 결합에너지(binding energy)를 갖는 관능기가 증가하는 것으로 나타났고, Pt/CNT-R 촉매의 경우 환원처리 후 관능기가 감소하는 것으로 나타났다.

[0047] CNT, Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매의 XPS, EA 및 라만 스펙트럼 결과를 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0048]

샘플	XPS (Relative intensity / %)			EA (Content / %)				라만 (I _D /I _G)
	C-O	C=O	O-C=O	C	O	기타 (H,N,S)	O/C	
CNT	3.1	1.0	0.5	96.16	0	0.11	0	0.84

Pt/CNT-A	5.0	5.6	4.0	48.53	5.32	0.23	0.1	1.19
Pt/CNT-R	5.4	3.8	2.4	48.20	3.50	0.40	0.07	1.03

[0049] EA 결과를 보면, Pt/CNT-A 촉매의 경우 산소 양이 증가한 것으로 나타났고, 이는 산처리에 의해 CNT 표면이 기능화(functionalization)되었음을 나타낸다. 한편, Pt/CNT-R 촉매의 경우 그 값이 감소하였는데, 이는 LTHB(Low Temperature, Hydrogen Bubbling) 처리 동안 효과적으로 환원이 되었음을 알 수 있다. 이는 자기-촉매화 탈수 반응(self-catalyzed dehydration reaction)의 결과로써 나타나는 것이다.

[0050] 또한 라만 스펙트럼을 통해서도 산처리로 인한 CNT의 기능화(functionalization) 및 LTHB로 인한 환원을 확인할 수 있다. 도 2(b)를 보면, CNT, Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매의 라만 스펙트럼이 나타나 있는데, 1328 및 1595 cm^{-1} 에서 두 개의 피크가 나타났다. 이는 탄소 (G) 피크 상 펜타곤 또는 헵타곤 (D) 및 흑연 구조의 디펙트를 나타낸다. 각 샘플의 I_D/I_G 비가 각각 0.84, 1.19 및 1.03인 것으로 나타났는데, Pt/CNT-A 촉매의 I_D/I_G 비가 증가한 것은 이질상태(heterogeneous state)의 sp^3 결합 및 산처리로 인한 탄소 디펙트를 나타내며, Pt/CNT-R 촉매의 I_D/I_G 비가 감소한 것은 CNT 표면에서 C=C 결합의 환원 및 회복(restoration)을 나타낸다.

[0051] TGA 결과는 도 3에 도시하였다. Pt/CNT-A 촉매의 초기 백금 로딩은 51wt%였으나, LTHB 처리 후 Pt/CNT-R 촉매에서는 45wt%로 감소하였고, 이는 환원과정 동안 약하게 결합되어 있던 백금 입자가 용액 중으로 용출되었기 때문일 것이다. 미리 백금이 녹아나오기 때문에 실제 운전시 용출됨으로 인한 기공 막힘이나 백금 입자크기 증가 등의 문제를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[0052] <실시예 2> 막-전극 복합체(Membrane Electrode Assembly)의 제조

[0053] 이소프로필 알콜 중에 분산된 촉매와 5wt% 나피온 이오노머(Nafion ionomer) 혼합 슬러리를 나피온-212 막(DuPont사) 상에 스프레이하여 막-전극 복합체(MEA)를 제조하였다. 상용 백금/탄소 촉매(40wt% Pt, Johnson Matthey Inc.)를 애노드 MEA로 사용하였고, 백금/탄소, Pt/CNT-A 및 Pt/CNT-R 촉매를 캐소드 MEA로 사용하였다. 사용된 MEA는 [표 2]에 나타내었다.

표 2

MEA No.	촉매		백금 로딩 (mg cm^{-2})
	애노드	캐소드	
MEA-1	40wt% 백금/탄소	백금/탄소	0.4
MEA-2		Pt/CNT-A	
MEA-3		Pt/CNT-R	

[0055] <실험예 2> 연료전지 성능 분석

[0056] 전지 성능 평가를 위하여 5 cm^2 단위전지(Fuel Cell Technologies Co.)를 사용하였으며, 반응 기체로는 수소 및 공기를 사용하였다. 상세한 실험과정은 D.W.Jung et al.(Material Research 19 (2009) 668-671)에 개시되어 있다.

[0057] 극성 테스트(Polarization test)에서, 100% 상대습도를 갖는 가습기체(humidified reactant gas)를 실온에서 산소에 대한 연비(stoichiometric fuel to oxygen ratios) 1.5 및 2.0으로 각각 애노드 및 캐소드에 공급하였다. 시스템 온도는 전지 작동동안 70°C로 하였다.

[0058] 전자화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS, Gamry, PC14)가 제조된 MEA의 저항을 측정하는데 사용되었으며, 진동수는 0.1 Hz 내지 10 kHz, 전류밀도는 200mAcm⁻²로 하였다.

[0059] 순환 전류전압(Cyclic voltammetry, CV, Wonatech, Gwpg00hp) 분석은 반응제의 흡수 및 탈착 특성뿐만 아니라 전자화학적 활성 표면 부위(Electrochemical Active Surface Area: ECSA)를 관찰하기 위하여 수행하였다.

[0060] 가속 테스트는 일정한 고전압(1.4V)에서 6시간 동안 수행되었다.

- [0061] 극성 테스트 및 순환 전류전압테스트는 각각의 MEA의 내구성 측정을 위하여 가속 테스트 전후에 재수행되었다.
- [0062] (1) 내구성 평가
- [0063] 연료전지의 내구성 평가를 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0064] 산소극 촉매에 1.4V의 높은 전압을 6시간 동안 가하여 촉매 열화가 가속화되어 나타나게 한 후 연료전지의 성능을 비교하였다. 그 결과는 도 5에 도시하였다.
- [0065] 탄소 산화는 하기 두 반응식과 같이 일어난다.
- [0066] $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E^0 = 1.229 \text{ V}_{\text{RHE}} \quad (1)$
- [0067] $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E^0 = 0.207 \text{ V}_{\text{RHE}} \quad (2)$
- [0068] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 캐소드 MEA로 백금/탄소 촉매를 사용한 MEA-1의 경우 매우 심한 열화 경향이 나타났다. Pt/CNT-A 촉매를 사용한 MEA-2의 경우 열화가 다소 적기는 했으나, 여전히 큰 열화가 관찰되었다. Pt/CNT-R 촉매를 사용한 MEA-3의 경우 열화 현상이 매우 적게 나타났으며, 이로써 본 발명의 촉매를 사용하는 경우 촉매 성능이 잘 유지된다는 점을 알 수 있다.
- [0069] 또한 MEA-1 및 MEA-2의 경우 초기 전류밀도가 0.6V에서 각각 795.7 및 771.3 mAcm^{-2} 인 것으로 나타났으며, 각각 298.4 (-62.5%) 및 499.0 mAcm^{-2} (-35.3%)로 감소하였다. 반면, MEA-3은 737.4 에서 691.1 mAcm^{-2} 로 약 6.2%만 감소하는 것으로 나타났다. 이로써, LTHB 처리를 함으로써 약하게 결합된 백금 입자 및 관능기가 제거되어 Pt/CNT 촉매의 내구성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.
- [0070] (2) 성능열화 비교실험
- [0071] 성능열화 현상을 비교하기 위하여 임피던스 테스트(Impedance test)를 통해 가속평가 전후의 촉매의 저항을 비교하는 실험을 하였다. 그 실험 결과는 도 9에 도시하였다.
- [0072] 도 9에서 알 수 있는 바와 같이, MEA-1의 경우 백금/탄소 촉매의 저항이 8배 증가한 데 반하여, MEA-2의 경우 Pt/CNT-A 촉매의 저항이 1.7배 증가하였고, MEA-3의 경우 Pt/CNT-R 촉매의 저항이 1.1배 증가하는데 그쳤다. 따라서, 본 발명의 촉매인 Pt/CNT-R의 경우 전기화학적 저항의 증가 정도가 낮아 내구성을 향상시킬 수 있다는 점을 알 수 있다.
- [0073] (3) 가속평가 전후 TEM 이미지 및 XRD 패턴
- [0074] 본 발명 촉매의 내구성 향상 및 낮은 저항증가의 특성을 보다 확실하게 확인하기 위하여 각 촉매에 대해 가속평가 전후의 TEM 이미지를 보았고, 백금 입자 크기를 보기 위해 XRD 패턴을 측정하였다. 그 결과는 도 4에 나타냈다.
- [0075] MEA-1 및 MEA-2의 경우 가속평가 후 촉매의 크기가 매우 크게 증가함을 알 수 있다. 그에 반하여 MEA-3의 경우 촉매의 크기 변화가 거의 관찰되지 않았다. 따라서, 본 발명의 Pt/CNT-R 촉매의 경우 내구성이 기존 촉매에 비하여 보다 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 백금 평균 입자크기가 MEA-1, MEA-2 및 MEA-3에서 각각 1.9, 2.9 및 5.7nm로 나타났는데(Scherrer's 식 사용하여 계산), 이는 LTHB 처리 후 백금이 녹아나옴으로써 백금 입자 크기가 증가하였기 때문이며, 백금의 입자 크기 및 분산은 TEM 이미지로 확인하였다.
- [0076] 고전압 가속 테스트 후의 TEM 이미지 및 XRD 패턴을 도 8에 나타냈다. 모든 촉매에서 백금의 응집이 관찰되었고, 가장 현저하게 나타난 경우는 MEA-1의 백금/탄소 촉매의 경우였다. 백금/탄소 촉매의 입자크기는 215% 증가하였으나, MEA-2의 Pt/CNT-A 촉매의 경우 124% 증가에 그쳤다. 반면 MEA-3의 Pt/CNT-R 촉매의 경우 고전압 가속 6시간 후에도 백금 크기가 19% 증가하는데 그쳤다. 따라서, 본 발명의 Pt/CNT-R 촉매의 경우 전지 성능, 저항 및 전기화학적 성능에 있어 큰 향상이 있음을 알 수 있다. 가속 테스트 전후의 백금 사이즈의 변화, 전기화학적 성능 측정 결과를 [표 3]에 나타내었다.

표 3

Sample	Performance of MEAs at 0.6 V (mAcm^{-2})		Active surface area of cathode side($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Pt particle size of cathode side (nm)	
	Initial	After	Initial	After	Initial	After
MEA-1	795.7	298.4	52.9	7.5	1.9	6
	-62.50%		-85.80%		315%	
MEA-2	771.3	499.0	31.0	24.3	2.9	6.5
	-35.30%		-21.60%		224%	
MEA-3	737.4	691.1	28.2	25.3	5.7	6.8
	-6.20%		-10.30%		119%	

(4) 열 저항성 측정

가속평가 전후의 촉매의 질량 손실의 경우, MEA-2의 Pt/CNT-A 촉매의 경우 420℃에서 질량 손실이 가장 컸던 반면, MEA-3의 Pt/CNT-R 촉매의 경우 더 높은 온도인 450 내지 550℃에서 질량 손실이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 LTHB 환원에 의하여 열 저항성이 향상되었으며, 연료전지 비히클의 비정상적 작동 조건에서 전기촉매의 안정성이 향상될 수 있음을 의미한다.

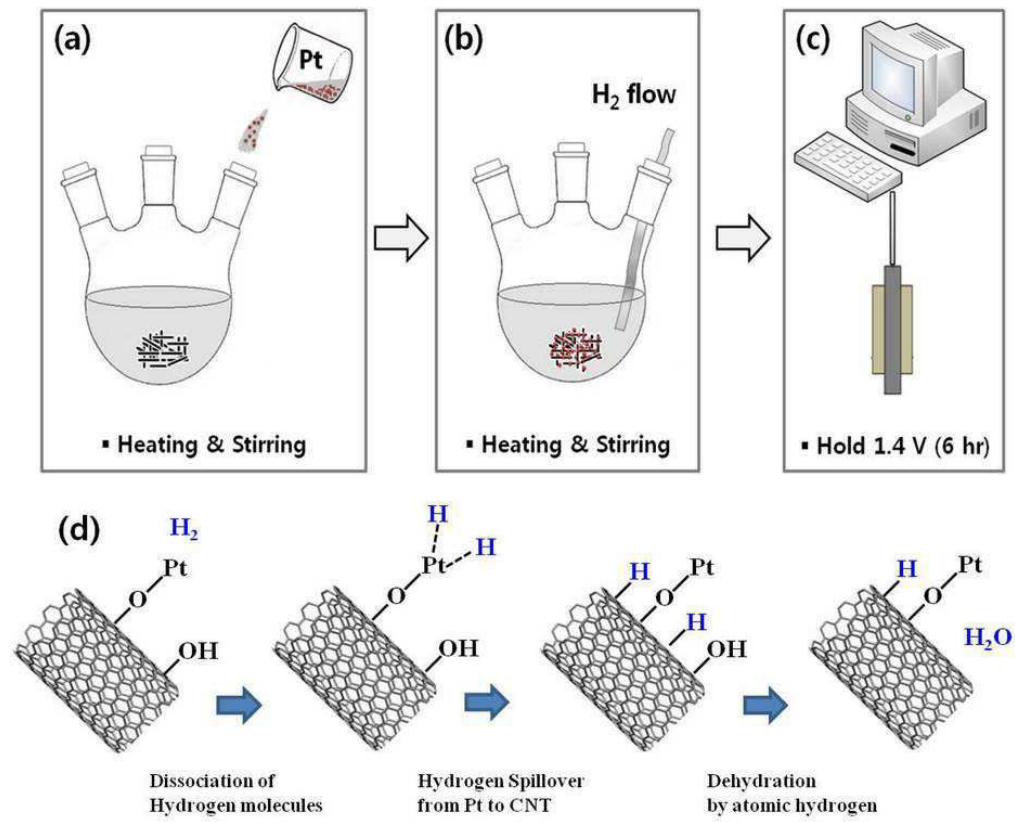
(5) EIS 및 CV

분해 메커니즘의 이해를 위해 EIS 및 CV 테스트를 실시하였다. 200mAcm^{-2} 에서 MEA-3의 저항 변화를 EIS로 측정하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, MEA-1의 경우 극성 저항(polarization resistance, R_p)값은 0.096에서 0.760 Ω 으로 700% 증가하였다. MEA-2의 경우 0.116 에서 0.199 Ω 으로 70% 가량 증가하였고, MEA-3의 경우 0.130에서 0.134 Ω 으로 3% 가량 증가하는데 그쳤다. 이는 LTHB 처리로 인하여 촉매의 내구성이 크게 향상되었음을 나타낸다.

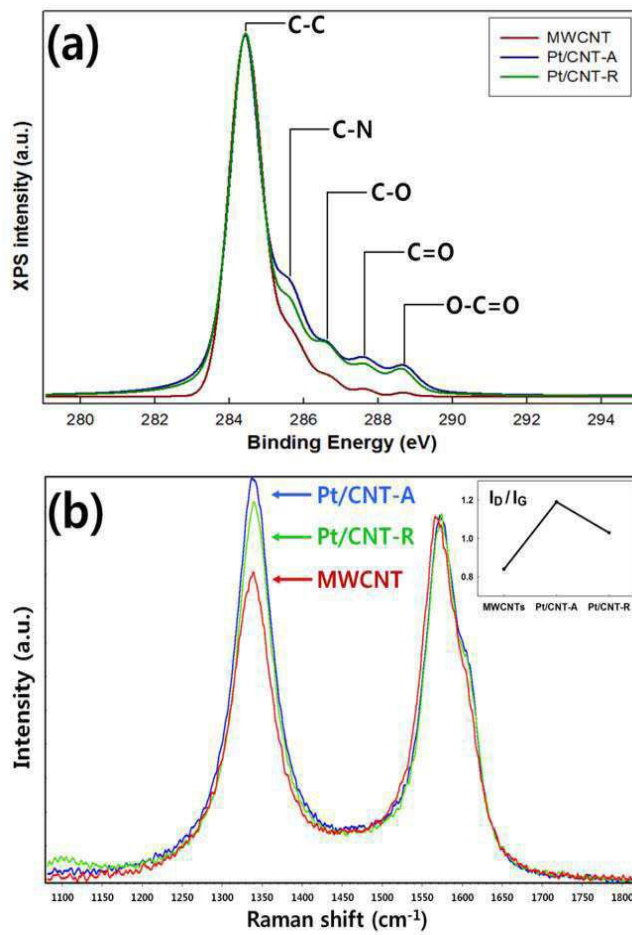
가속 테스트 후 ECSA에 있어서의 변화를 보기 위하여 CV를 측정하였다. 그 결과는 도 7에 나타났다. 상용제품의 ECSA는 작은 백금 크기 때문에 제조된 촉매들 중 초기에는 CV가 가장 높은 것으로 나타났으나, 가속 테스트 후에는 처음 값의 14%로 떨어졌다. MEA-2 및 MEA-3의 ECSA는 각각 21.6%, 10.3% 감소하는 것으로 나타났다. 내구성의 향상은 백금의 응집, 탄소지지체의 붕괴, 지지체 다공성의 손실 및 물질 이동 경로의 블락킹에 의한 것으로 보이며, 이러한 내구성은 감소된 활성 표면적에 기인한다.

도면

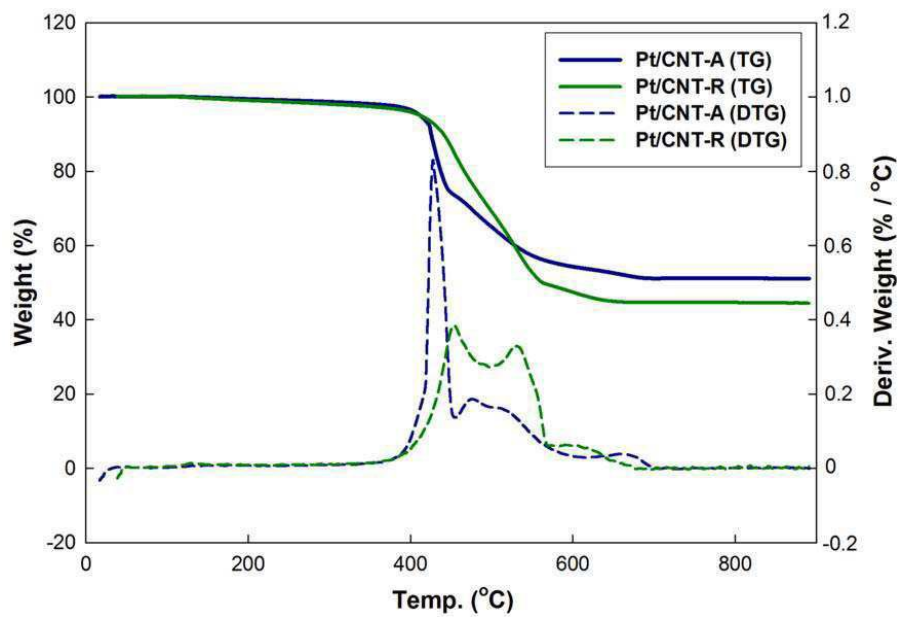
도면1



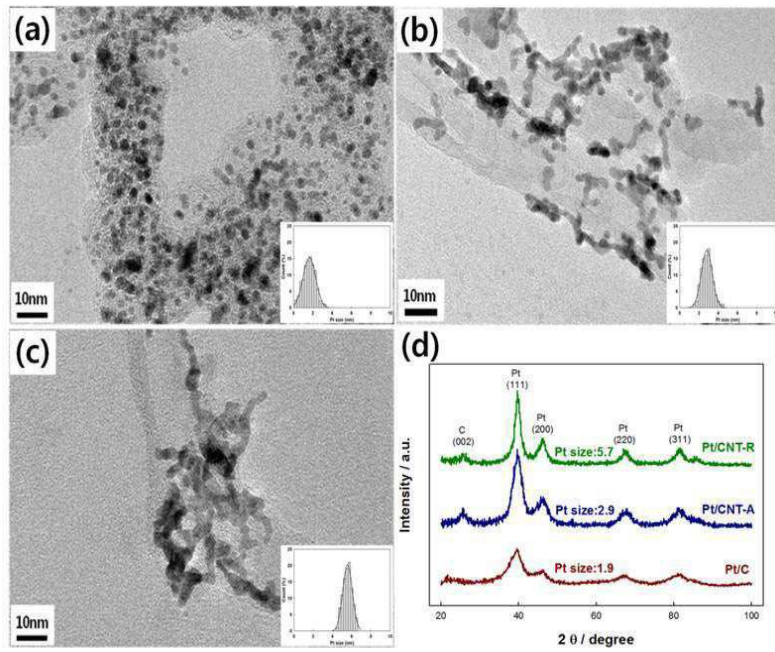
도면2



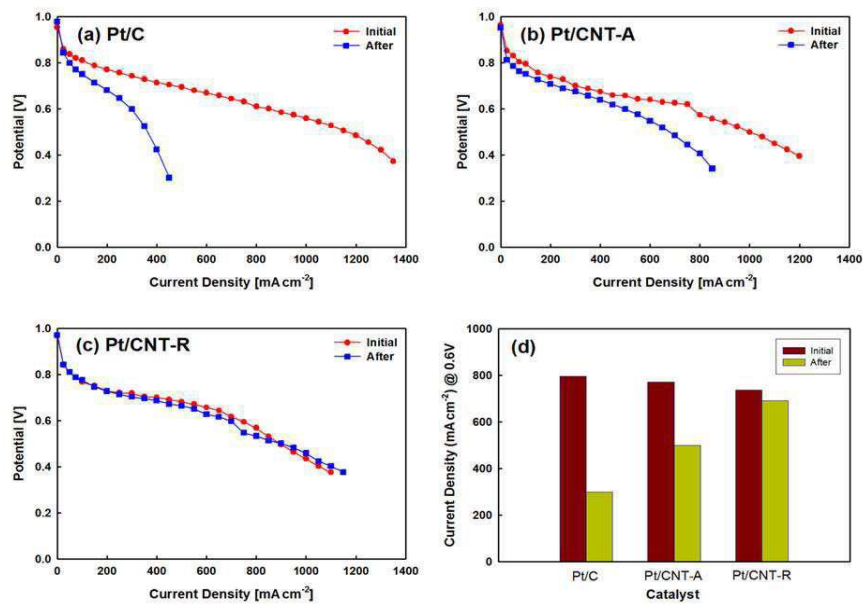
도면3



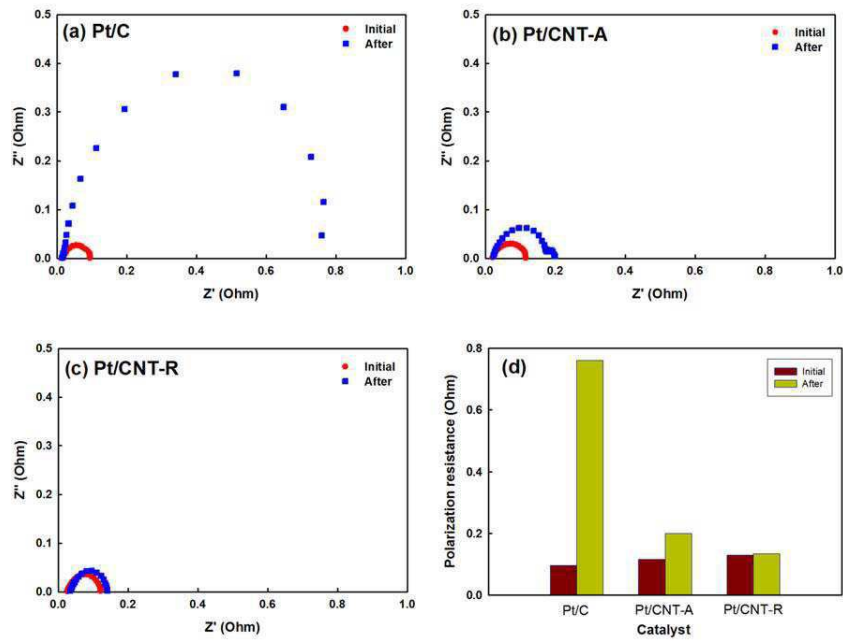
도면4



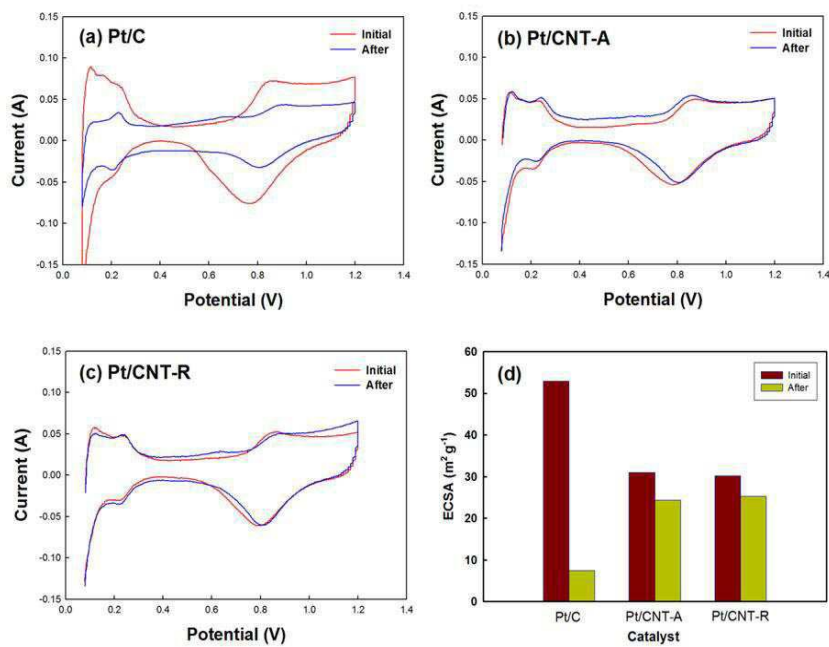
도면5



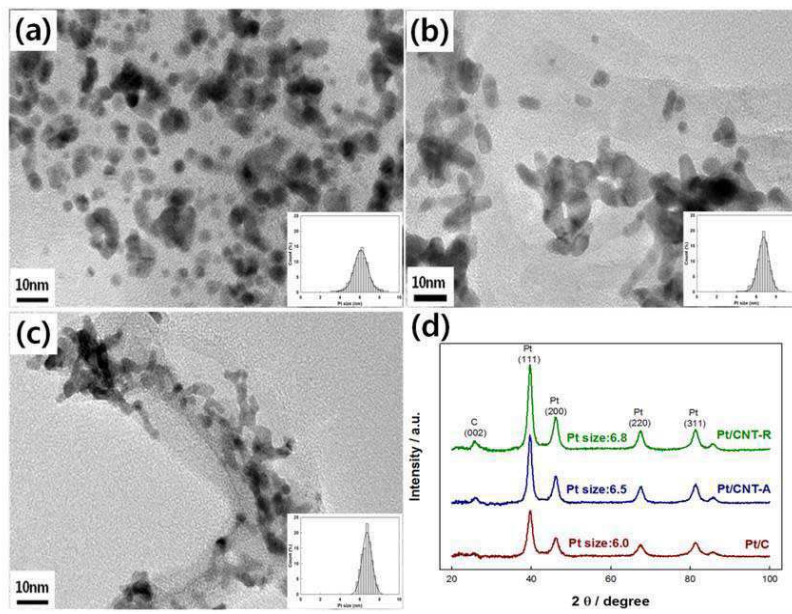
도면6



도면7



도면8



도면9

