



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0177524
(43) 공개일자 2024년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/925 (2013.01)
H01M 4/9075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0079000
(22) 출원일자 2023년06월20일
심사청구일자 2023년06월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
영남대학교 산학협력단
경상북도 경산시 대학로 280 (대동)
(72) 발명자
탁용석
서울특별시 서초구 잠원로14길 32 (잠원동, 래미안 신반포리옌트) 106동 1903호
김지수
인천광역시 미추홀구 한나루로463번길 71(용현동) 502호
이기백
경상북도 경산시 대학로 280 (영남대학교) CRC빌딩 606호
(74) 대리인
특허법인 공간

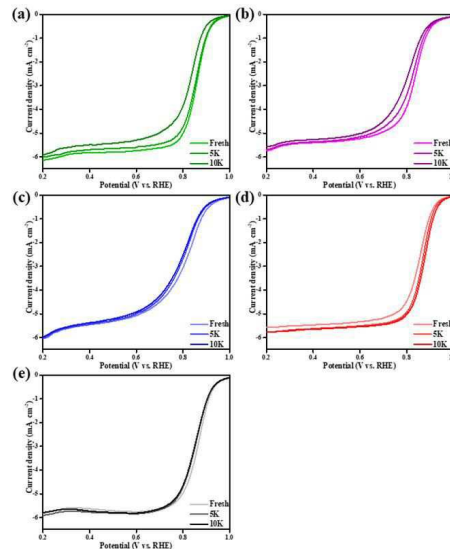
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘을 도핑하여, 산소환원 반응에 대한 향상된 활성 및 장기간 내구성을 갖도록 하여, 상용촉매(Pt/C)와 유사 또는 향상된 물성을 발현하는 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182965
과제번호	2022R1A2C1013046
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구
연구과제명	[Ezbaro] 고내구성 PEMFC 구현을 위한 Carbon-free TiO ₂ 기반 무기계 담체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 나이오븀, 실리콘 및 이산화티타늄의 몰비는 0.5 ~ 1.5: 0.5 ~ 2.0: 7 ~ 9인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화티타늄은 나노입자이고,

상기 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄 나노입자는 평균입경이 17 ~ 22 nm인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 선택되는 어느 한 항에 의한 촉매 담체에 귀금속을 담지한 산소환원 반응용 촉매.

청구항 5

제4항에 따른 산소환원 반응용 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 연료전지.

청구항 6

(a) 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제가 혼합된 용액에 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체를 첨가하여 가수분해하는 단계;

(b) 상기 가수분해 후 티타늄 전구체를 첨가하여, 수열 합성하는 단계; 및

(c) 상기 수열 합성 후 열처리하여 환원하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 비이온성 계면활성제: 양이온성 계면활성제 몰비는 0.5 ~ 1.5: 4.5 ~ 5.5인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

계면활성제 총합/실리콘 전구체 및 나이오븀의 전구체를 합한 총 전구체의 몰비는 0.5 ~ 0.7인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 수열 합성 온도는 80 ~ 120 ℃인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 티타늄 전구체, 나이오븀 전구체 및 실리콘 전구체는 몰비 기준으로, 7 ~ 9: 0.5 ~ 1.5: 0.5 ~ 2.0이 되도록 첨가되는 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 열처리 온도는 600 ~ 1000 ℃인 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘을 도핑하여, 산소환원 반응에 대한 향상된 활성 및 장기 내구성을 갖도록 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 내연기관과 달리 무연소 에너지 발생장치이므로 연소시 발생하는 유해한 배기가스가 없어서 환경친화적인 동력 발생장치로 인정받고 있으며, 내연기관에 비해 효율도 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 이러한 연료전지들 중에서도 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)는 고효율과 빠른 작동환경으로 각광받고 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 고분자 전해질 연료전지는 일례로 산화전극, 전해질 및 환원전극을 포함하는 구조로, 산화전극에서는 연료로 사용되는 수소의 전기화학적 산화가 일어나서 전자를 발생시키며, 환원전극에서는 산화제인 산소가 전자를 소모하면서 전기화학적 환원이 일어나게 되어 이로부터 전기에너지가 발생된다. 또한, 단위전지를 적층하면 전압을 높일 수 있고 단위전지의 면적을 크게 하면 전류생성량을 늘릴 수 있으므로 요구되는 성능에 따라 연료전지 시스템을 구성할 수 있다.

[0004] 또한, 고체형 전해질을 포함하는 고분자 전해질 연료전지는 고체상태의 전해질로 전하를 이동시킬 수 있는 고분자 전해질 막과 전자를 생성하는 산화전극층, 그리고 전자를 소모하는 환원전극층을 포함하며, 계면 반응면적을 극대화하기 위하여 고온에서 압착시켜 막-전극접합체(Membrane Electrode Assembly; MEA)로 제조하여 단위전지로 활용한다.

[0005] 고분자 전해질 연료전지에서 전극은 통상 백금(Pt) 등의 금속 촉매가 지지체(담체)에 담지되어 이루어지는 촉매 담지 담체로 구성되는 다공질층으로, 이 다공질층 내에 수소나 메탄올 등의 연료 가스 또는 산소나 공기 등의

산화제가 유통되고, 삼상(three-phase)계면에서 전극반응이 일어나 촉매층 내에 물이 생성된다. 여기서 지지체는 촉매와의 상호작용을 통하여 촉매의 효율 향상과 촉매의 손실 저감 및 전하 전달 반응을 결정하며, 일산화탄소(CO), 황(S)에 의한 촉매 피독을 감소시킴으로써 촉매성능 및 내구성을 증가시키는 효과를 나타내는 기능을 한다. 즉, 지지체는 촉매를 포함한 연료전지의 거동, 성능, 수명, 가격에 결정적인 영향을 미치므로 고분자 연료전지의 성능과 내구성 향상을 위한 지지체 개발의 필요성이 증대되고 있다.

[0006] 상용되고 있는 지지체로는 높은 전기전도도와 난층(turbostratic) 구조의 고표면적을 가지고 있는 카본블랙(Vulcan XC-72R, Ketjen black 등)을 들 수 있고, 이외에도 메조포러스 탄소, CNT, CNF, 그래핀탄소 등이 안정성이 높은 연구 물질로 알려져 있다.

[0007] 그러나 이와 같은 탄소계 지지체의 경우 연료전지 가동, 정지, 연료공급 부족시 등에 인가되는 고전위에 의하여 탄소 부식으로 촉매가 손실됨에 따라 연료전지의 성능이 감소된다.

[0008] 따라서, 우수한 부식 저항특성, 전기화학적 안정성을 지닌 새로운 지지체로서, Ti, In, Al, Si 또는 W의 산화물, 질화물 또는 탄화물 등의 무기계 지지체 및 전기전도성 고분자 등이 연구되고 있다.

[0009] 이들 중에서 TiO_2 또는 WO_3 가 강한 산화분위기 하에서도 안정성이 뛰어난 성질을 나타내고 있으며, 이는 탄소지지를 사용한 Pt와 비교하여 산화물 지지체에 존재하는 Pt 4f 결합에너지가 낮고 Pt 전자밀도가 높아 산소환원반응(ORR)에 대한 과전압을 낮추기 때문이다.

[0010] 다만, TiO_2 는 낮은 전기전도성과 비표면적 등의 단점이 있어 다른 전이금속(Nb, V, Mo 등)을 도핑하여 전기전도성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0011] 관련하여, 특허문헌 0001(한국공개특허 제10-2015-0028529호)은 TiO_2 에 Nb를 도핑한 Nb- TiO_2 촉매 담체를 개시하고 있고, 특허문헌 0002(일본공개특허 제2013-540050호)는 고온 루틸상에 Nb를 도핑한 티타늄 산화물인 루틸 결정 구조를 가지는 Ti-Nb복합 산화물을 포함한 담체 재료를 개시하고 있다. 이들은 내부식성 및 전기전도성을 향상시킬 수 있어 TiO_2 기반 지지체의 가능성을 제시하였다.

[0012] 그러나 기존 탄소 지지체 기반 전극 촉매에 비해서는 현저히 낮은 성능을 가지므로 종래 기술을 보완하여 개선된 성능을 갖는 지지체 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) (특허 0001) 한국공개특허 제2015-0028529호(공개일:2015.03.16.)

(특허문헌 0002) (특허 0002) 일본공개특허 제2013-540050호(공개일: 2013.10.31.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 종래 문제점들을 해결하고자 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 촉매 담체에 귀금속을 담지하여 촉매 성능 및 장기 내구성을 향상시킨 산소환원 반응용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 산소환원 반응용 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 일 측면으로 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체를 제공한다.
- [0019] 일 실시예로, 상기 나이오븀, 실리콘 및 이산화티타늄의 몰비는 0.5 ~ 1.5: 0.5 ~ 2.0: 7 ~ 9일 수 있다.
- [0020] 일 실시예로, 상기 이산화티타늄은 나노입자이고, 상기 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄 나노입자는 평균입경이 17 ~ 22 nm일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 촉매 담체에 귀금속을 담지한 산소환원 반응용 촉매를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 산소환원 반응용 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 연료전지를 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 (a) 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제가 혼합된 용액에 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체를 첨가하여 가수분해하는 단계; (b) 상기 가수분해 후 티타늄 전구체를 첨가하여, 수열 합성하는 단계; 및 (c) 상기 수열 합성 후 열처리하여 환원하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법을 제공한다.
- [0024] 일 실시예로, 상기 (a) 단계에서 비이온성 계면활성제: 양이온성 계면활성제 몰비는 0.5 ~ 1.5: 4.5 ~ 5.5일 수 있고, 상기 계면활성제 총합/실리콘 전구체 및 나이오븀의 전구체를 합한 총 전구체의 몰비는 0.5 ~ 0.7일 수 있다.
- [0025] 일 실시예로, 상기 (b) 단계의 수열 합성 온도는 80 ~ 120 °C일 수 있고, 상기 (b) 단계에서 티타늄 전구체, 나이오븀 전구체 및 실리콘 전구체는 몰비 기준으로, 7 ~ 9: 0.5 ~ 1.5: 0.5 ~ 2.0이 되도록 첨가될 수 있다.
- [0026] 일 실시예로, 상기 (c) 단계의 열처리 온도는 600 ~ 1000 °C일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 촉매 담체는 이산화티타늄에 나이오븀을 도핑하여 낮은 전도성을 극복하고, 실리콘을 도핑하여 열처리 과정에서 발생하는 이산화티타늄 응집을 억제하여 비표면적 감소를 최소화하는 동시에 산소 결합이 유도되어 산소환원 반응 촉매 성능 및 장기간 내구성을 확보할 수 있다.
- [0028] 이러한 본 발명의 담체는 전극촉매, 연료전지 작동 조건 하에서 안정하여 막-전극접합체 및 고분자 전해질 연료전지에 적용될 수 있고 높은 내구성으로 인해 장기간 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) TO, (b) NbTO, (c) STO, (d) NbSTO에 대한 투과전자 현미경(Transmission electron microscope; TEM) 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) TO, (b) NbTO, (c) STO, (d) NbSTO에 대한 다공성 측정기(Porosimeter) 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 TO, NbTO, STO, NbSTO, Pt/NbSTO 및 Pt/C에 대한 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 TO, NbSTO, Pt/NbSTO, Pt/C에 대한 광전자 분광 분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매 (a) Pt/TO, (b) Pt/NbTO, (c) Pt/STO, (d) Pt/NbSTO, (e) Pt/C에 대한 반쪽 전지 시험에 의한 선형주사전압법 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) Pt/NbSTO 막-전극접합체 및 (b) Pt/C 막-전극접합체를 단위전지 시험으로 분석하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0031] 다른 식으로 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 본 발명은 일 측면으로, 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체를 제공한다.
- [0034] 이산화티타늄은 우수한 부식 저항특성 및 전기화학적 안정성을 가져 무기계 담체로 사용되나, 낮은 전기전도성 및 비표면적으로 인해 산소환원 반응용 담체로서 사용하는데 한계가 있다.
- [0035] 따라서, 본 발명은 상기 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘을 도핑하여 우수한 부식 저항특성과 함께 비표면적 감소 최소화 및 전기전도성을 향상시켜 기존 상용 촉매에 상응 또는 보다 우수한 촉매활성 및 내구성을 갖도록 한다.
- [0036] 구체적으로 상기 담체는 나이오븀, 실리콘 및 이산화티타늄의 몰비를 0.5~1.5 : 0.5~2.0 : 7~9으로 하여, 이산화티타늄의 전기 전도성 향상, 비표면적 감소 최소화로 우수한 촉매활성 및 내구성을 나타낸다.
- [0037] 보다 구체적으로, 상기 나이오븀의 몰비가 0.5 ~ 1.5인 경우, 이산화티타늄의 우수한 부식 저항특성 및 전기화학적 안정성을 유지할 수 있으면서 낮은 전기전도성을 보완 및 충분히 향상시킬 수 있고, 상기 실리콘의 몰비가 0.5 ~ 2.0인 경우에는 담체 제조를 위한 열처리 과정에서의 이산화티타늄간의 응집을 방지하여 비표면적 감소를 유발하지 않으면서도 이산화티타늄의 물성을 보완할 수 있다.
- [0038] 또한, 이산화티타늄의 몰비가 7 ~ 9인 경우, 이산화티타늄의 부식저항성을 비롯한 우수한 물성을 발현하면서 나이오븀 및 실리콘의 함량이 충분히 포함되어 이산화티타늄의 낮은 전기전도성 및 비표면적을 개선할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 이산화티타늄은 나노입자로, 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄 나노입자는 평균입경이 17 ~ 22 nm이다.
- [0040] 상기 이산화티타늄 나노입자의 평균입경이 17 ~ 22 nm일 때, 나이오븀 및 실리콘이 충분히 도핑되어 촉매활성을 현저히 향상시킬 수 있으며, 도핑되는 실리콘의 함량에 따라 이산화티타늄 나노입자 크기를 조절할 수 있다.
- [0041] 이러한 상기 촉매 담체에 귀금속을 담지하여 촉매 성능 및 장기 내구성을 향상시킨 산화환원 반응용 촉매를 제공할 수 있다.
- [0042] 상기 귀금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 나이오븀(Nb) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 담체에 귀금속을 담지하는 방법에는 제한이 없으나, 일 예로 포름산을 환원제로 사용한 화학적 환원법에 의해 백금을 본 발명의 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄 나노입자에 담지할 수 있고, 균일한 크기로의 환원을 유도하기 위해 백금 전구체 용액의 pH를 10 내지 11 정도로 조절할 수 있다. 포름산을 이용한 백금의 담지는 비교적 공정이 간단하면서 고르게 촉매 입자를 배열할 수 있어 효과적일 수 있다.
- [0043] 상기 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 담체에 귀금속이 담지된 산소환원 반응용 촉매는 산성 분위기 및 고전압 조건 하에서 안정적인 산소환원반응 성능을 나타내고 높은 부식저항을 확보할 수 있다. 또한, 전기전도성이 향상되어 고분자 전해질 막 연료전지용 전극촉매, 특히 환원전극 촉매로 사용될 수 있다.
- [0044] 이러한 측면에서 본 발명은 상기 이산화티타늄 무기계 담체를 포함하는 막-전극접합체를 제공할 수 있고, 더 나아가 상기 이산화티타늄 무기계 담체를 포함하는 연료전지를 제공할 수 있으며, 바람직하게는 고분자 전해질 막 연료전지를 제공할 수 있다.
- [0045] 본 발명은 다른 일 측면으로, (a) 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제가 혼합된 용액에 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체를 첨가하여 가수분해하는 단계; (b) 상기 가수분해 후 티타늄 전구체를 첨가하여, 수열 합성하는 단계; 및 (c) 상기 수열 합성 후 열처리하여 환원하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고내구성 산소환원 반응용 촉매 담체 제조방법을 제공한다.
- [0046] 본 발명에 있어서, (a) 단계는 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제가 혼합된 용액에 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체를 첨가하여 가수분해하는 단계로서, 구체적으로 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제를

염산, 질산, 황산 중 선택되는 어느 하나의 용액에 용해시킨 후, 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체를 첨가하여 가수분해하며, 상기 비이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제는 이산화티타늄의 다공성 구조를 형성하며, 특히 양이온성 계면활성제는 균일한 도핑을 유도하기 위해 첨가된 것으로서, 상기 비이온성 계면활성제: 양이온성 계면활성제 몰비는 0.5~1.5 : 4.5~5.5으로 한다. 또한, 상기 계면활성제를 용해시키는 용매는 상기 전구체와의 반응속도 조절을 위해 첨가된 것으로서, 상기 비이온성과 양이온성을 합한 계면활성제 1몰 기준으로 60 ~ 70 mol 첨가된다.

[0047] 또한, 상기 (a) 단계에서, 계면활성제 총합/실리콘 전구체 및 나이오븀 전구체를 합한 총 전구체의 몰비는 0.5~0.7로, 상기 몰비를 가질 때 실리콘과 나이오븀의 균일한 다공성 template가 형성되어 상기 (b) 단계에서 이산화티타늄의 다공성 구조 형성을 용이하게 할 수 있다.

[0048] 이때, 상기 비이온성 계면활성제는 특정 물질로 제한되지 않으나 일 예로, 폴록사머(Poloxamer), 알코올 에톡실레이트, 알킬 페놀 에톡실레이트, 지방산 알카놀 아마이드, 알킬아민 옥사이드, N-메틸 글루카미드, 알킬 폴리글루코시드 및 에틸렌 옥사이드의 축합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 폴록사머 407(Poloxamer 407)일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 양이온 계면활성제는 일 예로 세트리모늄 브로마이드(Cetrimonium bromide), 세트리모늄 클로라이드(Cetrimonium chloride), 세틸피리디늄 브로마이드(cetylpyridinium bromide), 도데실트리메틸암모늄 브로마이드(dodecyltrimethylammonium bromide) 및 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드(Tetradecyltrimethylammonium bromide)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 보다 바람직하게는 세트리모늄 브로마이드일 수 있다.

[0050] 상기 나이오븀 전구체는 나이오븀 에톡사이드(Niobium ethoxide), 나이오븀 클로라이드(Niobium chloride) 및 나이오븀 옥살레이트(Niobium oxalate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 나이오븀 에톡사이드일 수 있다.

[0051] 상기 실리콘 전구체는 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 및 실리콘 테트라클로라이드(Silicon tetrachloride) 중 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 테트라에틸 오르토실리케이트일 수 있다.

[0052] 상기 (a) 단계에서 가수분해 시간은 나이오븀 전구체와 실리콘 전구체가 충분히 가수분해되도록 조절될 수 있어 특정 시간으로 한정되지 않으나, 일 예로 1 ~ 15 분일 수 있다.

[0053] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 가수분해 후 티타늄 전구체를 첨가하여, 수열 합성하는 단계로, 상기 가수분해된 나이오븀 전구체 및 실리콘 전구체가 포함된 (a) 단계 용액에 티타늄 전구체를 첨가하여 80 ~ 120 °C에서 수열 합성함으로써, 이산화티타늄 나노입자를 제조한다.

[0054] 이때, 상기 티타늄 전구체, 나이오븀 전구체 및 실리콘 전구체는 몰비 기준으로, 7~9: 0.5~1.5: 0.5~2.0이 되도록 첨가된다. 이는, (b) 단계 후, (c) 단계의 열처리과정에서 이산화티타늄에 나이오븀이 적절한 함량으로 도핑되어 이산화티타늄의 낮은 전도성을 개선함은 물론, 실리콘 또한 적절한 함량으로 도핑되어 열처리 과정에서 발생하는 이산화티타늄간의 응집을 억제하여 비표면적 감소를 최소화함으로써, 이산화티타늄의 전기 전도성 향상, 비표면적 감소 최소화로 우수한 촉매활성 및 내구성이 발현될 수 있도록 하기 위함이다.

[0055] 또한, 상기 수열 합성 온도는 80 ~ 120 °C로, 80 °C 미만에서는 수열 합성이 제대로 이루어지지 않아, 형성된 이산화티타늄은 낮은 결정성으로 인해 상기 (c) 단계에 열처리 시 응집이 발생되고, 120 °C를 초과할 경우에는 이산화티타늄의 다공성 구조가 응집되어 비표면적이 감소한다. 상기 수열 합성 시간은 티타늄 전구체의 함량, 수열 온도 등 다양한 조건에 따라 조절될 수 있어 한정되지 않으나, 일 예로, 30 ~ 60 시간일 수 있다.

[0056] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 아이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide), 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide) 및 티타늄 클로라이드(Titanium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 티타늄 아이소프로폭사이드일 수 있다.

[0057] 본 발명에 있어서, (c) 단계는 상기 수열 합성 후 열처리하여 환원하는 단계로서, 상기 수열 합성 후 600 ~ 1000 °C에서 열처리함으로써, 이산화티타늄에 나이오븀 및 실리콘을 도핑하고, 이산화티타늄 나노입자를 성장시켜 결정성 제어 및 산소 결핍을 유도한다.

[0058] 구체적으로, 상기 열처리 온도가 600 °C 미만인 경우 이산화티타늄에 대한 나이오븀 및 실리콘 도핑이 제대로 일어나지 않고, 1000 °C 초과하는 경우 이산화티타늄 응집이 발생하여 비표면적에 부정적인 영향을 미치므로,

본 발명은 600 ~ 1000 °C에서 열처리한다. 또한, 상기 열처리 공정에서 산소 결핍을 유도하여 이산화티타늄의 전도성을 향상시켜 담체로써 우수한 촉매 활성이 발현될 수 있도록 한다.

이러한 열처리는 수행 조건에 따라 시간이 조절될 수 있어, 열처리 시간은 한정되지 않으나 일 예로, 1 ~ 3시간 일 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<실시예>

1. 담체

(1) 담체제조

(제조예 1) NbSTO

먼저, 비이온성 계면활성제인 폴록사머 407(Poloxamer 407, Sigma aldrich 사) 2.52 g과 양이온 계면활성제인 세트리모늄 브로마이드(Cetrimonium bromide, Sigma aldrich 사) 0.37 g을 염산 용액(37% 염산, 18.23g)에 용해시킨 뒤, 나이오븀 전구체인 나이오븀 에톡사이드(Niobium ethoxide) 0.21 g와 실리콘 전구체인 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate) 0.32 g를 첨가하여 1 내지 15 분 동안 가수분해를 진행시키고, 티타늄 전구체인 티타늄 아이소프로폭사이드(Titanium isopropoxide, Sigma aldrich 사)를 2.27 g 첨가하고, 100 °C의 온도에서 48 시간동안 수열합성 반응을 통해 이산화티타늄 무기계 나노입자를 제조했다.

상기 합성된 이산화티타늄 무기계 나노입자를 수소/아르곤 혼합 가스 조건 아래서 800 °C의 온도에서 2 시간 동안 열처리를 진행하여 나이오븀과 실리콘 도핑된 이산화티타늄 무기계 나노입자 담체를 제조했다.

상기 제조된 담체는 NbSTO로 약칭하며, 상기 NbSTO에서 나이오븀 에톡사이드, 테트라에틸 오르토실리케이트 및 티타늄 아이소프로폭사이드의 몰 비율이 각각 0.1:0.1:0.8 이었다.

(비교 제조예 1) NbTO

나이오븀 에톡사이드, 테트라에틸 오르토실리케이트 및 티타늄 아이소프로폭사이드의 몰 비율이 각각 0.1:0.0:0.9인 것을 제외하고는 상기 NbSTO와 동일한 방법에 따라 담체를 제조하고, NbTO로 약칭하였다.

(비교 제조예 2) STO

나이오븀 에톡사이드, 테트라에틸 오르토실리케이트 및 티타늄 아이소프로폭사이드의 몰 비율이 각각 0.0:0.1:0.9인 것을 제외하고는 상기 NbSTO와 동일한 방법에 따라 담체를 제조하고, STO로 약칭하였다.

(비교 제조예 3) TO

티타늄 아이소프로폭사이드만을 사용한 것을 제외하고는 상기 NbSTO의 방법에 따라 가수분해 단계에서 티타늄 아이소프로폭사이드를 가수분해한 후, 수열합성 및 열처리 공정을 통해 담체를 제조하고, TO로 약칭하였다.

(2) 담체분석

TEM 분석

도 1은 상기 제조된 각 담체에 대한 투과전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM) 사진을 나타낸 것으로서, (a) ~ (d)는 각각 TO, NbTO, STO 및 NbSTO를 나타낸다.

도 1로부터 실리콘이 도핑된 담체 (c) STO 및 (d) NbSTO만이 고온 열처리 과정에서 이산화티타늄 나노입자들의 응집이 억제되어 이산화티타늄이 약 20 nm 크기로 성장함을 알 수 있다.

다공성 분석

도 2는 상기 제조된 각 담체에 대한 다공성 측정기(Porosimeter) 분석 결과를 나타낸 것으로서, (a) ~ (d)는 각각 TO, NbTO, STO 및 NbSTO를 나타낸다.

도 2에서, TO(도 2(a))와 NbTO(도 2(b))의 경우, 고온 열처리 과정에서 나타나는 이산화티타늄 나노입자간 응집에 의해 낮은 비표면적과 비다공성을 나타내었다.

반면, 실리콘을 도핑한 STO 및 NbSTO의 경우, 이산화티타늄 나노입자 간 응집이 억제되어 비표면적이 향상되었으며, 메조포어 또한 형성되었다.

2. 실험

(1) 촉매제조

상기 제조된 담체(NbSTO, 제조예 1) 100 mg를 100ml 초순수에 첨가하여 용액 A를 제조하였다.

H₂PtCl₆·6H₂O(Hydrogen hexachloroplatinate(IV) hydrate, Kojima chemical 사) 200 mg을 5ml 초순수에 첨가한 후, 0.5M NaOH를 이용하여 pH 10 ~ 11로 조절하여 용액 B를 제조하였다.

상기 B에 앞서 제조한 용액 A(담체를 포함한 용액)을 첨가하여 Ultrasonic processor (VCX-130, Sonics 사)로 30분간 음파처리를 진행하여 혼합용액 C를 제조하였다.

500 ml의 2M 포름산 용액을 가열용 맨틀(Heating mantle)을 이용하여 90 °C의 온도에서 앞서 제조한 혼합용액 C를 분액깔때기를 이용한 Dropwise 방법을 통하여 첨가한 후 마그네틱 바를 이용해 교반을 진행하면서 3 시간동안 반응시켰다. 이 후, 30 °C로 온도를 낮춘 후 검은 침전물을 펌프-여과장치를 통하여 여과된 용액이 중성 pH가 될 때까지 초순수를 이용해 여과 및 세척을 시켜준 후 드라이 오븐을 이용하여 80 °C에서 8 시간 동안 건조시켜 백금이 40wt%로 담지된 나이오븀과 실리콘 도핑된 이산화티타늄 무기계 담체를 포함하는 전극 촉매 Pt/NbSTO를 제조하였다.

또한, 상기 Pt/NbSTO와 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 담체를 상기 제조된 NbTO, STO, TO(비교 제조예 1 ~ 3)로 하여, 촉매를 Pt/NbTO, Pt/STO, Pt/TO로 각각 제조하였다.

또한, 시중에 판매되는 Pt/C 촉매(Platinum, nominally 40% on carbon black, Alfa aesar 사)를 대조군으로 준비하였다.

하기 표 1은 상기 제조된 촉매의 성분을 정리하여 나타낸 것이며, 이를 XRD, XPS, 선형주사전압법 등으로 분석하여, 도 3 내지 도 6에 나타내었다.

표 1

	촉매	담체	담체(몰비)			백금 (wt%)
			나이오븀 에톡사이드 (Nb)	테트라에틸오르 토실리케이트 (S)	티타늄아이스프 로폭사이드 (TO)	
실험예 1	Pt/NbSTO	NbSTO	0.1	0.1	0.8	40
비교 실험예 1	Pt/NbTO	NbTO	0.1	0	0.9	40
비교 실험예 2	Pt/STO	STO	0	0.1	0.9	40
비교 실험예 3	Pt/TO	TO	0	0	1.0	40
비교 실험예 4	Pt/C	탄소	-	-	-	40

(2) XRD 분석

도 3은 상기 제조된 각 담체와 Pt/NbSTO 및 Pt/C 촉매에 대한 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다.

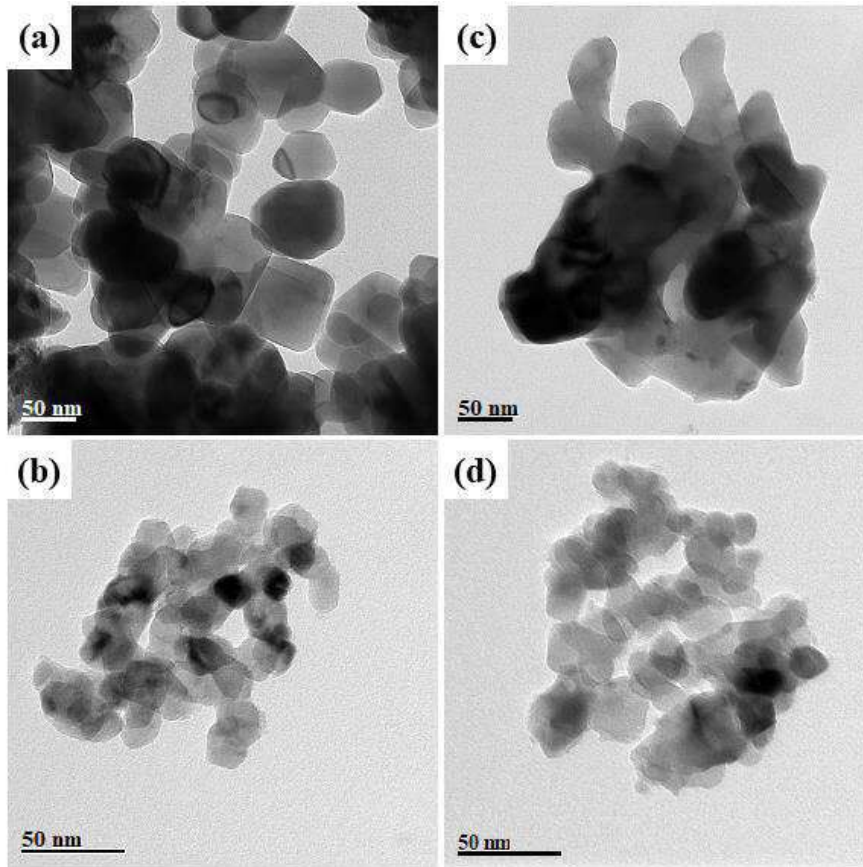
도 3의 담체에 대한 XRD를 통해, 실리콘을 도핑한 경우, 고온 열처리 과정에서 나타나는 이산화티타늄의 루타일 상으로의 성장이 억제되어 아나타제 상이 지배적으로 성장됨을 알 수 있고, 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄의 경우, 나이오븀 도핑 및 결합 형성으로 인해 피크가 24 ~ 26° 구간에 걸쳐 완만하게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

한편, 백금을 담지한 나이오븀과 실리콘이 도핑된 이산화티타늄 촉매(Pt/NbSTO)의 피크가 상용 백금 담지한 탄소 촉매(Pt/C)에 비해 낮은 각도로 감소하는 것으로 보아 티타늄과 백금 간 강한 금속 지지체 상호 작용이 형성되는 것을 알 수 있고, 이러한 결과로부터 촉매의 내구성 향상으로 촉매를 장기간 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

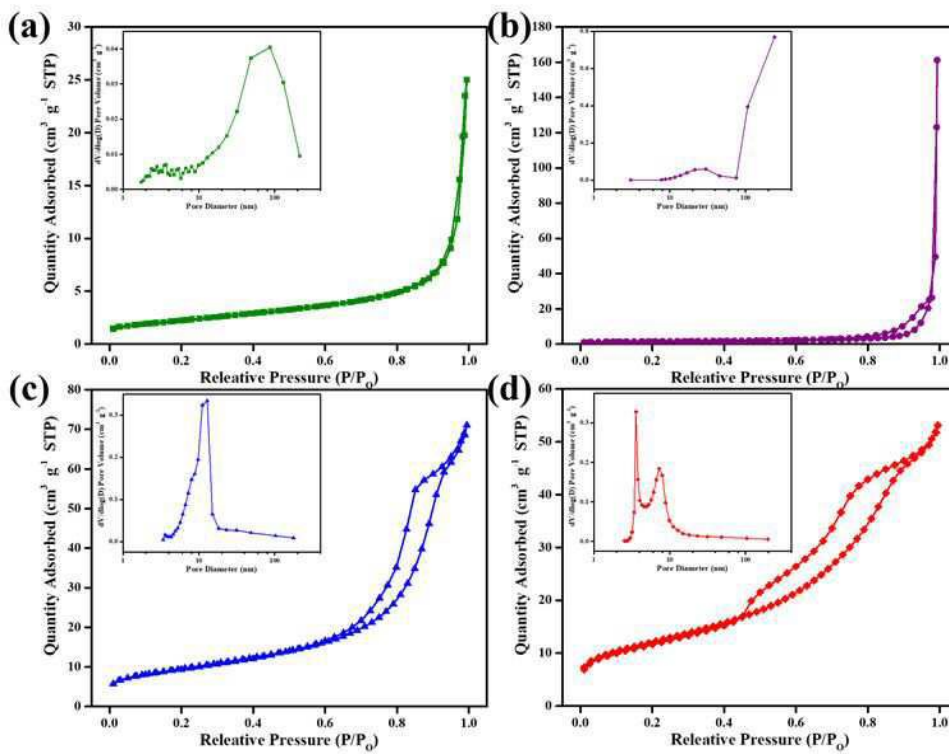
- [0096] (3) XPS 분석
- [0097] 도 4는 상기 제조된 담체 TO(비교 제조예 3) 및 NbSTO(제조예 1)와 촉매 Pt/NbSTO 및 Pt/C에 대한 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석결과를 나타낸 것이다.
- [0098] 도 4에서 TO와 NbSTO의 Ti^{3+}/Ti^{4+} 피크 면적 비율은 각각 9.46 % 및 15.3 %로 이산화티타늄에 나이오븀과 실리콘이 도핑된 경우, 고온 열처리를 통한 환원 분위기에서 Ti^{3+} 의 피크 면적이 증가되었다. 이는 비화학적 전이 금속 산화물 형성의 증거로 전기전도성 및 촉매 성능 향상 영향으로 해석할 수 있다.
- [0099] 또한, NbSTO의 경우, 나이오븀과 실리콘의 피크가 나타나 이들은 이산화티타늄 격자 내 도핑되어짐을 확인할 수 있다.
- [0100] 도 4의 촉매에 있어서, 상용 Pt/C와 Pt/NbSTO에서 백금의 결합에너지는 각각 71.66 eV와 71.02 eV로 Pt/NbSTO가 상대적으로 낮았다. 상기 결과는 Pt/NbSTO 촉매의 경우 티타늄과 백금 간 강한 금속 지지체 상호작용이 형성되어 산소환원반응에 필요한 전자를 제공하려는 경향이 증가하여 촉매 활성을 향상시키며, 또한 장기간 촉매 운영이 가능하도록 내구성이 향상된 것으로 해석할 수 있다.
- [0101] (4) 산소환원반응 성능 및 내구성 분석
- [0102] 도 5는 상기 촉매 (a) Pt/TO, (b) Pt/NbTO, (c) Pt/STO, (d) Pt/NbSTO, (e) Pt/C를 대상으로 반쪽 전지 시험에 의한 선형주사전압법(0.2 V - 1.0 V, 10 mV/s, 0.1 M HClO₄, O₂ 분위기)를 이용한 산소환원반응 성능과 가속 열화 시험(1.0 V - 1.5 V, 500 mV/s, HClO₄, N₂ 분위기)을 통한 촉매 내구성을 평가한 것이다.
- [0103] 도 5의 (a) ~ (e)는 각각 Pt/TO, Pt/NbTO, Pt/STO, Pt/NbSTO 및 Pt/C의 선형주사전압법 측정결과를 나타낸 것으로, 하기 식 (1)에 따라 계산된 초기 질량 활성은 각각 6.076, 3.377, 2.433, 5.083 및 8.107 A g_{pt}⁻¹이었으나, 10,000회(10K) 가속 열화 시험 결과, (e) 상용 Pt/C 촉매와 (d) Pt/NbSTO와 비교하였을 때 질량 활성이 역전되는 경향을 보여, Pt/NbSTO는 뛰어난 성능을 갖는 고내구성 전극 촉매로서 활용 가능할 것으로 보인다.
- [0104]
$$\text{질량활성} = \frac{J_k}{\text{백금 담지량}} = \frac{J_{lim} \times J}{J_{lim} - J} \times \frac{1}{\text{백금 담지량}} \quad \text{----- 식 (1)}$$
- [0105] (상기 식 (1)로부터 질량활성을 구할 수 있으며, J_{lim}은 0.4 V에서, J는 0.9 V에서 측정한 전류 밀도를 의미한다.)
- [0106] (5) 단위전지시험을 통한 촉매 활성 및 내구성 분석
- [0107] 도 6은 상기 촉매 Pt/NbSTO와 Pt/C에 대한 막-전극접합체(Membrane Electrode Assembly; MEA)를 제작한 후 이를 단위전지시험을 통한 촉매 활성 및 내구성을 분석하여, I-V 곡선으로 도시한 것이다.
- [0108] 도 6(a)의 Pt/NbSTO를 포함하는 막-전극접합체는 0.6 V에서 1.23 A cm⁻²로 1.24 A cm⁻²인 상용 Pt/C를 포함한 막-전극접합체(도 6(b))보다 낮은 초기 전류 밀도를 나타냈다. 그러나, 5000 회(5K) 가속 열화 시험 후에는 0.6 V에서 Pt/NbSTO를 포함하는 막-전극접합체(도 6(a))는 1.27 A cm⁻²로 0.64 A cm⁻²인 상용 Pt/C를 포함한 막-전극접합체(도 6(b))보다 높은 열화 전류 밀도를 나타냈다.
- [0109] 상기 결과로부터, Pt/NbSTO를 포함하는 막-전극접합체는 Pt/C를 포함하는 막-전극접합체보다 우수한 내구성을 가짐을 알 수 있다.

도면

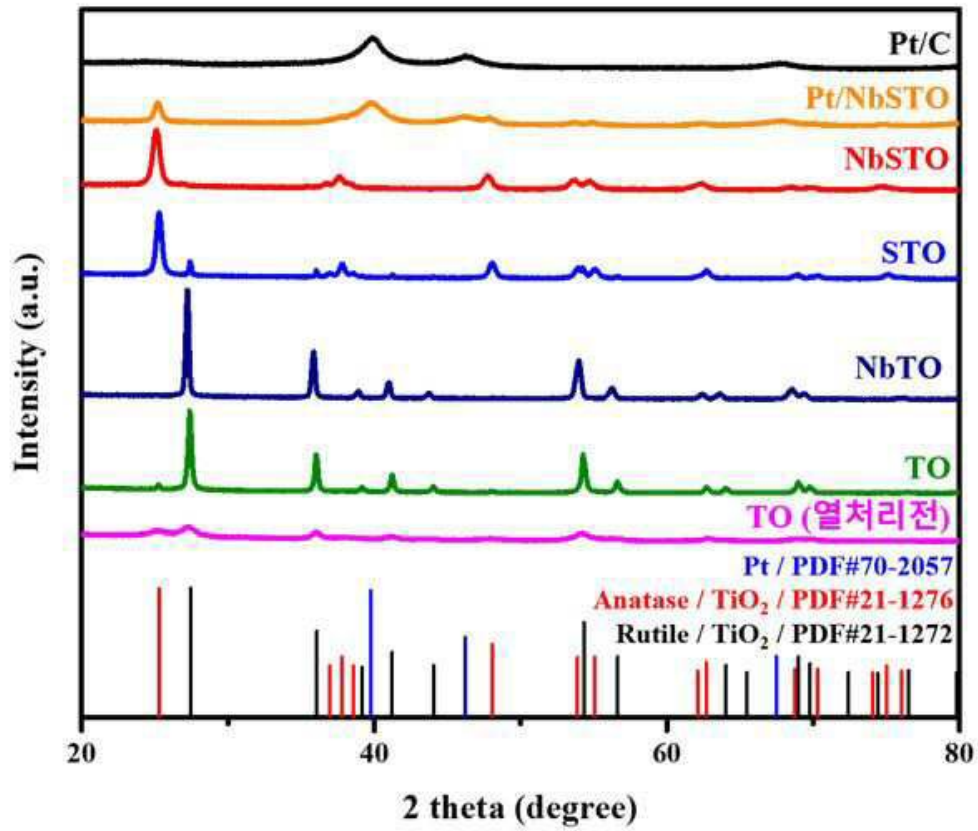
도면1



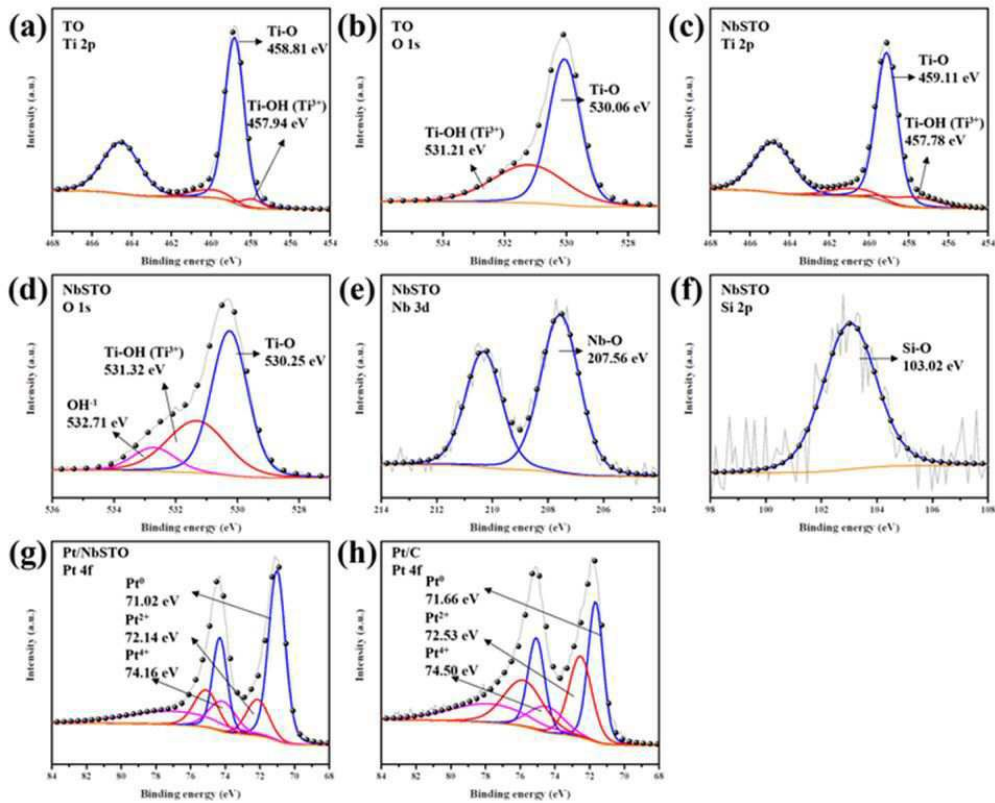
도면2



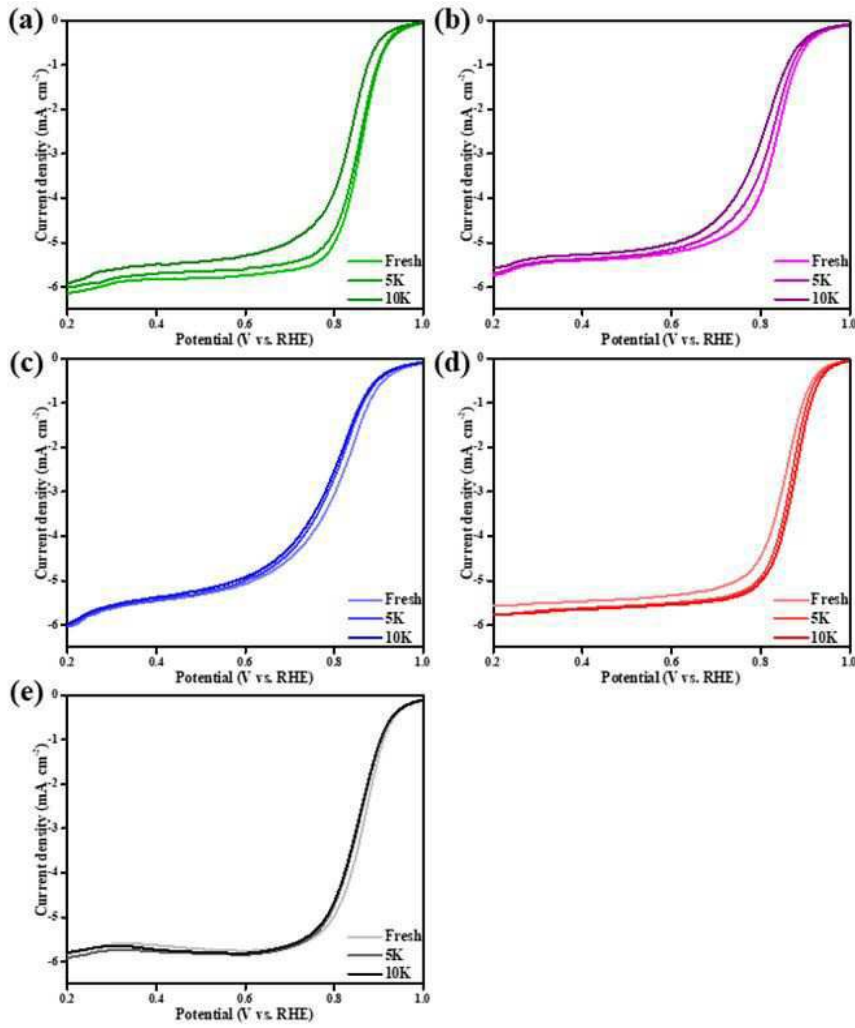
도면3



도면4



도면5



도면6

