



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0013500
(43) 공개일자 2018년02월07일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/1018 (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/921 (2013.01)
B01J 35/006 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0097318
(22) 출원일자 2016년07월29일
심사청구일자 2016년07월29일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
주상훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김호영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
특허법인 무한</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

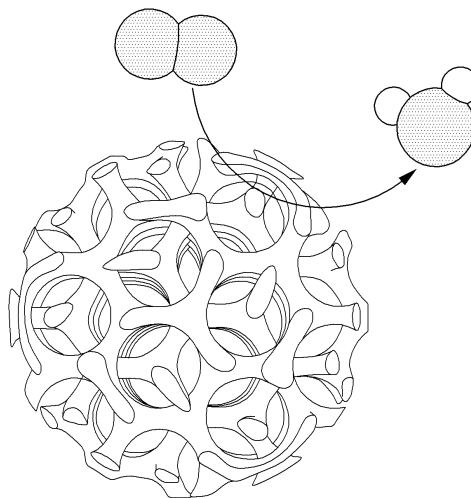
(54) 발명의 명칭 자가-지지 다공성 나노금속촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 백금; 및 전이금속(백금 제외); 으로 이루어진 합금; 금속간 상(intermetallic phase); 또는 이 둘; 을 포함하고, 3차원적으로 상호 연결된 프레임워크를 갖는 메조다공성 구조체인 자가-지지 다공성 나노금속촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

본 발명은, 안정성이 우수하고, 산화환원 반응에 대한 활성이 월등하게 증가된 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)

H01M 4/8621 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20133030011320

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 자동차용 연료전지 가격 저감을 위한 비백금 촉매 원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

백금; 및 전이금속(백금 제외); 으로 이루어진 합금; 금속간 상(intermetallic phase); 또는 이 둘; 을 포함하고,

3차원적으로 상호 연결된 프레임워크를 갖는 메조다공성 구조체인 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 백금 대 상기 전이금속은, 1:0.1 내지 1:10(몰)인 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 20 nm 내지 1000 nm의 직경을 갖는 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 10 내지 200 비표면적(m^2/g , BET)인 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 메조다공성 나노스피어이며, 1 nm 내지 50 nm 직경의 기공 갖는 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 연료전지용 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전극은, 캐소드 전극인 것인, 연료전지용 전극.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 캐소드 전극;

애노드 전극; 및

상기 캐소드 전극 및 애노드 전극 사이에 형성된 전해질;

을 포함하는, 연료전지.

청구항 11

백금염 및 전이금속염(백금 제외)을 혼합하여 금속전구체 수용액을 준비하는 단계;

상기 금속 전구체 수용액과 다공성 실리카 입자를 혼합하여 다공성 실리카의 기공 내 및 표면에 금속 전구체가 결합된 실리카-금속 전구체 복합체를 형성하는 단계;

상기 실리카-금속 전구체 복합체를 건조하는 단계;

상기 건조된 실리카-금속 전구체 복합체를 수소분위기에서 환원하는 단계; 및

상기 환원된 복합체를 에칭하여 실리카를 제거하여 3차원적으로 연결된 프레임워크를 갖는 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 형성하는 단계;

를 포함하는,

자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 환원하는 단계는, 100 °C 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 환원하는 단계는,

100 °C 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제1 환원단계; 및

200 °C 내지 600 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제2 환원단계; 를 포함하는, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 다공성 실리카 입자는, 20 nm 내지 1000 nm의 직경을 갖고, 3차원적으로 상호연결된 정방형 1a3d 이중 자이로이드 다공성 구조체인 것인, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)는, 자동차 제품에 적용하기 위해서 연료전지의 부품으로, 예를 들어, 캐소드 촉매 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

[0003] 캐소드 촉매는, 산소환원반응(ORR, oxygen reduction reaction)을 촉진하는 촉매가 이용되고, ORR에 대해 높은 활성도를 가지면서 연료전지 내에서 높은 내구성을 갖는 촉매의 개발이 중요하다.

[0004] 산소환원반응을 촉진하는 촉매로는, 백금계 이중금속 또는 다중금속 촉매가 주로 이용되고 있다. 백금계 촉매는 서로 응집되거나 또는 일산화탄소의 피독 현상에 의해 촉매 효과가 떨어지므로, 고순도의 수소 또는 고밀도의 촉매가 요구되고, 그 결과 가격이 높은 문제점이 있다.

[0005] 백금계 촉매는, 초기에는 단결정성 촉매로 연구되었고, 다음으로, 백금계 합금으로 격자압축 및 전자 구조를 고려해서 Pt₃Ni(111)이 제시되었으며, 이어서, 가장 활성적인 ORR 촉매로 알려진, 조성 및 형태가 조절된 백금계 합금 및 코어-셸 나노입자의 콜로이드 합성법이 제시되었다. 최근에는, 백금계 촉매의 가격을 낮추기 위해서 Pt-Pd alloy/C 등의 백금 기반 합금 및 나노와이어, 백금/그래핀 나노시트 등과 같은 카본 지지의 백금 촉매 등이 제시되고 있다.

[0006] 카본 지지의 백금 촉매는, 카본 지지체에 의한 열화 또는 Pt입자의 오스트발트 숙성(Ostwald ripening), 분해 등에 의해서 내구성 및 성능이 저하되는 문제점이 있으며, 이러한 문제점을 개선하기 위해서 Au 등의 첨가, 코어 금속의 질화 등을 이용한 방법들이 제시되고 있다.

[0007] 카본 지지의 백금 촉매는, 회전형 디스크 전극(RDE, rotating disk electrode)에서 우수한 ORR 활성도가 있음은 증명되었으나, 막전극어셈블리(MEA, membrane electrode assembly)에서 단일셀 테스트에서, 만족스러운 결과를 얻지 못했고, 사이클이 증가될수록 내구성이 낮아지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 산소환원반응에 대한 우수한 활성도를 가지면서 높은 내구성을 갖는, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 이용한 산소환원반응 촉매를 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 연료전지 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 캐소드 전극을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 하나의 양상은,
- [0015] 백금; 및 전이금속(백금 제외); 으로 이루어진 합금; 금속간 상(intermetallic phase); 또는 이 둘; 을 포함하고, 3차원적으로 상호 연결된 프레임워크를 갖는 메조다공성 구조체인 것인 자가-지지 다공성 나노금속촉매에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 백금 대 상기 전이금속은, 1:0.1 내지 1:10 (몰)일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 20 nm 내지 1000 nm의 직경을 갖는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 10 내지 200 비표면적 (m^2/g , BET)을 갖는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 메조다공성 나노스피어이며, 1 nm 내지 50 nm 직경의 기공 갖는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 양상은,
- [0022] 본 발명의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 산소환원반응 촉매에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양상은,
- [0024] 본 발명의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 연료전지용 전극에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극은, 캐소드 전극일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양상은,
- [0027] 본 발명은, 본 발명의 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 캐소드 전극; 애노드 전극; 및 상기 캐소드 전극 및 애노드 전극 사이에 형성된 전해질; 을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양상은,
- [0029] 백금염 및 전이금속염(백금 제외)을 혼합하여 금속전구체 수용액을 준비하는 단계; 상기 금속 전구체 수용액과 다공성 실리카 입자를 혼합하여 다공성 실리카의 기공 내 및 표면에 금속 전구체가 결합된 실리카-금속 전구체 복합체를 형성하는 단계; 상기 실리카-금속 전구체 복합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 실리카-금속 전구체 복합체를 수소분위기에서 환원하는 단계; 및 상기 환원된 복합체를 에칭하여 실리카를 제거하여 3차원적으로 상호연결된 정방형 Ia3d 이중 자이로이드 다공성 구조체일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 환원하는 단계는, 100 °C 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 100 °C 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제1 환원단계; 및 200 °C 내지 600 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제2 환원단계; 를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 실리카 입자는, 20 nm 내지 1000 nm의 직경을 갖고, 3차원적으로 상호연결된 정방형 Ia3d 이중 자이로이드 다공성 구조체일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은, 기존의 Pt 블랙 및 Pt/C 촉매와 비교해서 월등하게 향상된 산소환원반응에 대한 활성도 및 우수한 내구성을 갖는 자가-지지 나노금속촉매를 제공할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 의한 자가-지지 나노금속촉매는, 촉매 안정성이 우수하여 PEMFCs 단일 셀에 적용 시 캐소드 전극에서 산소환원반응에 대한 높은 활성도와 내구성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 다공성 나노금속촉매의 제조공정을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 4는, (a) Meso-PtNi₂의 BF TEM 이미지, (b) Meso-PtNi₂의 HAADF STEM 이미지, (d) Meso-PtNi₂의 Atomic-resolution ADF-STEM 이미지 및 노란 사각형 내의 FFT 패턴, (e)(d)의 빨간 사각형 영역의 라인 프로파일, 및 (f)[010] 축에 따른, 표시된 영역의 Projected unit cell을 나타내었다.
- 도 5는, (a) 전기화학적 촉매 ORR 극성 커브, (b) Pt/C, Pt black, Meso-Pt 및 Meso-PtNi의 Half-wave potentials, (c) Meso-PtMs의 ORR 극성커브 및 (d) Pt/C 및 Meso-PtMs의 Half-wave potentials를 나타내었다.
- 도 6은, (a) ADT 이전의 ORR 극성(polarization) 커브, (b) ADT 이전 및 이후에 노말라이징된 집단활성도(mass activities), (c) 50,000 ADT cycles 이후의 Meso-PtNi₂의 HAADF STEM 이미지, (d) 50,000 ADT cycles 이전 및 이후의 Meso-PtNi₂의 Pt L₃-XANES spectra를 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들이고, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서에서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0037] 본 발명은, 자가-지지 다공성 나노금속촉매에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 나노금속촉매는, 촉매 안정성이 우수하고, 산소환원반응 등에 우수한 활성도를 제공할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하여 설명하며, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1에서 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 3차원적으로 상호 연결된 프레임워크를 갖는 메조 다공성 구조체일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 메조 다공성 구조체는, 촉매 활성을 갖는 금속들로 이루어진 프레임워크를 형성하고, 이는, 탄소 등과 같은 지지체를 이용하는 촉매에 비하여 지지체에 따른 열화, 부식 등을 방지할 수 있으므로, 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있고, 상기 프레임워크는 3차원적으로 상호 연결된 기공을 형성하므로, 촉매 활성 부위를 유효하게 증가시키고, 반응물의 흐름을 원활하게 하고, 산소환원반응에 대한 활성도 등과 같은 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 3차원적으로 상호 연결된 기공은, 연료전지에 적용 시 운전과정에서 발생하는 부산물 및 연료의 효율적인 이동을 유도할 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 메조 다공성 구조체는, 20 nm 내지 1000 nm; 또는 50 nm 내지 200 nm;의 직경을 포함할 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 기공은, 예를 들어, 1 nm 내지 50 nm의 직경을 포함할 수 있으며, 상기 기공은, 균일한 기공 크기를 갖거나 또는 다양한 크기 또는 다양한 형태로 형성될 수 있다. 예를 들어, 나노기공, 선형 메조기공, 구형 메조기공 등일 수 있다. 상기 기공의 직경 범위 내에 포함되면 촉매의 적용 시 반응 과정에서 발생하는 부산물 등의 이동을 원활하게 하여 내구성을 향상시키고, 백금 입자의 오스트발트 숙성(Ostwald ripening) 및 분해를 경감시킬 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 메조 다공성 구조체는, 다양한 형상을 가질 수 있으며, 예를 들어, 나노스피어, 나노튜브, 판상형, 필름, 다면체, 등일 수 있으며, 바람직하게는 나노스피어일 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 메조 다공성 구조체는, 10 내지 200의 비표면적(m^2/g , BET, 물질의 단위 질량당 총 표면적)을 포함할 수 있으며, 상기 비표면적의 범위 내에 포함되면 표면에 존재하는 활성점의 노출을 최대화하여 촉매 활성도, 예를 들어, 산소환원반응에 대한 활성도를 향상시킬 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 메조 다공성 구조체에서 금속은, 백금; 및 전이금속(백금 제외); 으로 이루어진 2종 이상의 금

속을 포함할 수 있으며, 상기 전이금속은, 전자 구조 및 격자구조를 조절하여 촉매 활성도, 예를 들어, 산소환원반응에 대한 활성도를 향상시킬 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 메조 다공성 구조체는, 백금; 및 전이금속(백금 제외); 으로 이루어진 합금; 금속간 상(intermetallic phase); 또는 이 둘; 을 포함할 수 있고, 바람직하게는 합금 및 금속간 상 둘 다, 또는 금속간 상을 포함할 수 있다. 상기 금속간 상은, 촉매의 표면의 응집, 촉매의 프레임워크의 변형 등을 방지하여 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 전이 금속은, Ti, Zr, Hf, Zn, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Au, Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Ni, Fe, Co, Cu, 및 Mn일 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 백금 대 상기 전이금속은, 1:0.1 내지 1:10(몰)의 비율로 포함될 수 있다. 상기 비율의 범위 내에 포함되면, 촉매 반응에 가장 적합하다고 알려진 조성을 지니게 되어 산소환원반응에 대한 활성도 및 내구성의 향상을 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매는, 산소환원반응에 활성을 갖는 촉매에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 연료전지용 산화환원반응 촉매이다. 예를 들어, 연료전지의 캐소드 전극일 수 있다.

[0049] 본 발명은, 본 발명에 의한 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것으로, 상기 연료전지는, 캐소드 전극; 애노드 전극; 및 상기 캐소드 전극과 애노드 전극 사이에 전해질을 포함하고, 상기 캐소드 전극은, 상기 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 산소환원반응 촉매로 포함할 수 있다. 상기 연료전지는, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는다면, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 구성을 포함할 수 있고, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0050] 본 발명은, 본 발명의 자가-지지 나노금속촉매의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 3차원적으로 상호연결된 다공성 구조체를 간단한 공정으로 제조할 수 있으므로, 나노금속촉매의 제조비용을 낮출 수 있고, 나아가 ORR 활성이 높은 연료전지의 제조비용을 낮출 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 도 2 및 도 3을 참조하여 설명하며, 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 나노금속촉매의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것으로, 도 2에서 상기 제조방법은, 금속전구체 수용액을 준비하는 단계(S1); 금속 전구체 복합체를 형성하는 단계(S2); 건조하는 단계(S3); 환원하는 단계(S4); 및 금속촉매를 형성하는 단계(S5);를 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예로, 금속전구체 수용액을 준비하는 단계(S1)는, 백금염 및 전이금속염(백금 제외)을 혼합하여 금속전구체 수용액을 준비하는 단계이다.

[0053] 예를 들어, 백금염 및 전이금속염은, 염화염, 초산염 및 질화염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 전이금속은, 상기 언급한 바와 같다.

[0054] 예를 들어, 수용액은, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 아세톤 등의 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0055] 도 3을 참조하면, 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 자가-지지 나노금속촉매의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것으로, 본 발명의 일 예로, 금속 전구체 복합체를 형성하는 단계(S2)는, 템플레이트 및 금속전구체 수용액을 혼합하여 템플레이트 기공 내, 기공 주위 표면 또는 템플레이트 표면 상에 금속 전구체 복합체가 주입 및/또는 결합된 템플레이트-금속 전구체 복합체를 형성하는 단계이다. 예를 들어, 템플레이트-금속 전구체 복합체를 형성하는 단계(S2)는, 상온 내지 60 °C의 온도 내에서 30분 내지 12 시간동안 교반 및/또는 소니케이션할 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 템플레이트는, 원하는 촉매의 형태에 따라 다양한 형상을 가질 수 있으며, 예를 들어, 나노스피어, 로드 형태, 나노튜브 형태, 판상형, 필름 형태, 다면체, 등일 수 있으며, 바람직하게는 나노스피어일 수 있다. 예를 들어, 상기 템플레이트는, 실리카, 질화규소, 탄화규소 등의 규소 화합물, 흑연, 그래핀, 등의 카본 물질 등을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 다공성 실리카 또는 카본나노튜브 템플레이트일 수 있다. 예를 들어, 다공성 실리카는, 20 nm 내지 1000 nm의 직경을 갖고, 3차원적으로 상호연결된 정방형 1a3d 이중 자이로이드 다공성 구조체를 갖는 실리카 입자일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예로, 건조하는 단계(S3)는, 금속 전구체 복합체를 형성하는 단계(S2) 이후에 템플레이트-금속 전구체 복합체를 용매에서 분리하여 건조하는 단계이다. 예를 들어, 건조하는 단계는, 상온 내지 80 °C 온도에서

1 시간 내지 20 시간 동안 공기 또는 비활성 가스 분위기에서 건조할 수 있다.

- [0058] 본 발명의 일 예로, 환원하는 단계(S4)는, 단계(S3)에서 건조된 템플레이트를 환원분위기에서 환원하는 단계이다. 예를 들어, 템플레이트는, 수소 가스 분위기에서 100 °C 내지 800 °C 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 금속 전구체를 환원하여 템플레이트-금속 복합체를 형성할 수 있다. 상기 온도 및 시간 내에 포함되면, 금속전구체의 환원이 충분이 이루어지고, 금속간 상 등이 잘 형성되거나 또는 적절한 비율로 형성되어 촉매 성능과 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 환원하는 단계(S4)는, 1회 이상 수행될 수 있으며, 예를 들어, 100 °C 내지 800 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제1 환원단계; 및 200 °C 내지 600 °C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 제2 환원단계;를 포함할 수 있다. 상기 환원하는 단계(S4)는, 환원단계를 진행한 이후에 연속하여 온도를 변화시켜 환원단계를 반복할 수 있고, 환원단계를 진행한 이후에 냉각하고, 다시 온도를 변화시켜 환원단계를 반복할 수 있다. 이러한 여러회의 환원단계를 진행하여, 촉매의 표면, 프레임워크 등의 변형 및 응집 등을 방지하여 우수한 내구성을 제공할 수 있다.
- [0060] 본 발명이 일 예로, 금속촉매를 형성하는 단계(S5)는, 상기 환원된 복합체에서 템플레이트를 제거하여 3차원적으로 연결된 프레임워크를 갖는 자가-지지 다공성 나노금속촉매를 형성하는 단계이다.
- [0061] 예를 들어, 템플레이트의 성분에 따라 적절한 방법, 예를 들어, 에칭 등을 이용하여 템플레이트를 제거할 수 있으며, 예를 들어, 실리카 템플레이트가 적용된 경우에, 상기 환원된 복합체를 에칭하여 실리카 템플레이트를 제거하여 금속촉매로 이루어진 3차원적으로 연결된 프레임워크를 형성할 수 있다.
- [0062] 예를 들어, 상기 에칭은, 습식 에칭, 건식 에칭 등을 이용할 수 있고, 예를 들어, NaOH 및/또는 HF를 이용할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 예로, 상기 제조방법은, 필요 시 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 공정을 더 포함할 수 있으며, 본 명세서는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0064] 하기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] 하기의 표 1에 따라, 직경 100 nm의 3차원적으로 상호연결된 정방형 Ia3d 이중 자이로이드 메조구조체인 스피어 다공성 실리카 나노입자 템플레이트(MSN template)를 이용하고, Pt 염화염 및 Ni 염화염(2:1 비율)로 혼합된 수용액와 실리카 템플레이트를 상온에서 1 시간 동안 교반하여 실리카의 기공에 금속을 주입하여 실리카-PtNi 복합체를 제조하였다. 상기 실리카-금속전구체 복합체는 60 °C 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 이후에, 300 °C 온도에서 수소 분위기에서 2 시간 동안 환원공정을 진행하였다. 다음으로, 환원공정 이후에 복합체에서 에칭(HF/NaOH)하여 템플레이트를 제거하여 Meso-PtNi_1 나노스피어를 획득하였다.
- [0067] 실시예 2
- [0068] 실시예 1과 동일한 방법으로 진행되고, 300 °C 온도에서 2 시간 동안 1차 환원 열처리 이후에, 냉각하고, 다음으로, 600 °C 온도에서 2 시간 2차 환원 처리 진행하고 에칭을 진행하여 Meso-PtNi_2 나노스피어를 획득하였다.
- [0069] 실시예 3
- [0070] 전이 금속으로 각각 Fe, Co 및 Cu를 적용한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 방식으로 진행하여 Meso-PtFe 나노스피어, Meso-PtCo 나노스피어, Meso-PtCu 나노스피어를 각각 획득하였다.
- [0071] 비교예 1
- [0072] 전이금속 Ni를 첨가하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 Meso-Pt 나노스피어를 획득하였다.
- [0073] 실험예 1
- [0074] (1) HAADF-STEM(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy)
- [0075] 실시예 2의 Meso-PtNi_2의 HAADF-STEM를 측정하여 도 4에 나타내었다. 도 4의 (a)에서 MSN 템플레이트와 유사한 형태(즉, 구형)와 크기를 갖는 다공성 메조구조의 PtNi촉매가 형성된 것을 확인할 수 있고, 도 4의 (b) 및

(c)에서 Meso-PtNi₂의 HAADF-STEM 이미지는, Meso-PtNi₂의 Atomic-resolution HAADF-STEM에서, 불규칙 disordered fcc 및 규칙 fct 구조(ordered face-centered tetragonal structures)이 둘다 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 규칙 fct 구조는, [010] 결정축(zone axis)에 따라 나타낸 FFT(fast Fourier transform, 노란색 사각형 영역)패턴 내의 (001) 초격자에 의해 추가로 확인된다. 또한, 도 4의 (d)에서 HAADF-STEM Z-contrast 이미지의 alternating intensity profile은, Pt (high intensity) 및 Ni (low intensity) 원자 컬럼의 주기적 규칙성을 확인할 수 있다. 또한, 도 4의 (e) 및 (f)는, 도 4의 (c)의 작은 사각형 내의 [010] 축에 따른, 라인 프로파일 및 Projected unit cell이다.

[0076] (2) XRD(X-ray diffraction)패턴

[0077] 실시예 1의 Meso-PtNi₁ 및 실시예 2의 Meso-PtNi₂의 XRD를 측정하였고, Meso-PtNi₁에서 Ni-유도된 격자 수 축에 의한 Meso-Pt와 비교해서, 더 높은 각으로 이동된 회절 피크를 갖는, Pt의 fcc(face-centered cubic)에 상응하는 피크를 확인하였다. Meso-PtNi₂의 XRD 패턴은, 금속간 PtNi 상(intermetallic PtNi phase)의 (100), (110), 및 (111) 면에 상응하는 24.8°, 33.1°, 및 41.8° 피크가 추가로 확인되었다.

[0078] (3) 메조구조 및 다공성

[0079] 비교예 1의 Meso-Pt는, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면은 56 m² g⁻¹ 이고, 기공 크기는 3.3 nm이며, Meso-PtNi₂는, 각각 BET 표면적 39 m² g⁻¹으로 각각 측정되었고, 기공 크기는 각각 4.5 nm 및 10.7 nm로 측정되었다.

[0080] (4) ORR 전기촉매 활성도 및 내구성

[0081] Meso-PtNi의 ORR 전기촉매 활성도는 RDE측정으로 확인하였다. 실시예 1 내지 실시예 3의 Meso-PtM 촉매, 20 wt% Pt/C (Johnson-Matthey, Hispec 3000) 및 Pt black (Johnson-Matthey, Hispec 1000)의 ORR 활성도를 측정하였다.

[0082] ORR활성도는, 스캔 속도 20 mV s⁻¹ 및 회전 속도 1600 rpm에서 O₂-saturated 0.1 M HClO₄ 내의 linear sweep voltammetry (LSV)으로 측정하여 도 5에 나타내었다.

[0083] 도 5의 (a)는 전기촉매의 ORR polarization curves이며, (b)는 half-wave potentials ($E_{1/2}$)의 바 그래프이다. Meso-Pt 촉매는, $E_{1/2}$ = 0.877 V이며, 반면에, Pt black (0.864 V)이며, Meso-PtNi₁는, 0.889 V으로 Meso-Pt에 비하여 증가된 것을 확인할 수 있다. Meso-PtNi₂는, $E_{1/2}$ 0.904 V으로 가장 높은 ORR 활성도를 제공하고, 이는 2차에 걸친 환원 공정의 결과이다. 또한, 도 5의 (c) 및 (d)를 살펴보면, Meso-PtM₂(M은 Ni, Fe, Co, Cu)는, 지지된 Pt/C 촉매($E_{1/2}$ = 0.890 V)에 비하여 월등하게 증가된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 즉, 2차 환원 열처리, Meso-PtM₂촉매의 활성도 증가에 유리한 효과를 제공하는 것을 확인할 수 있고, 이러한 2차 환원 열처리, 전자 효과 및 스트레인 효과를 유도하여 Meso-PtM₂ 촉매의 활성도 증가시킨다. 또한, 메조구조는 ORR 활성도를 증가시키는데, 다공성 구조체가 반응물의 충돌 빈도(collision frequency)를 증가시키기 때문이다.

[0085] (5) 촉매 내구성

[0086] 스캔속도 50 mV s⁻¹ 및 0.6-1.0 V의 포텐셜 범위 내의 사이클링에 의한 ADT(accelerated degradation test)를 측정하여 촉매의 내구성을 확인하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0087] Pt/C, Pt black, 및 Meso-PtNi₁ 촉매는, $E_{1/2}$ 값이 각각 24, 21, 및 16 mV까지 네거티브적으로 이동하였으므로, 30,000 potential cycles 이후에 촉매 활성이 감소하였다. 반면에, Meso-PtNi₂는, 50,000 cycles 이후에 증가된 ORR 활성도를 나타내고, 이는 $E_{1/2}$ b이 18 mV에서 0.922 V로 증가된 것에서 확인할 수 있다.

[0088] 이는 도 6의 (b)에서 ADTs 이후에 0.9 V에서 Meso-PtNi₂의 내구성이 월등하게 향상된 것을 확인할 수 있다. Meso-PtNi₂의 집단 활성도는, 50,000 cycles 이후에 75% 증가되고, 다른 촉매는, 30,000 cycles 이후에 32-61% 감소하였다. 이러한 감소는, ADTs 이후에 형태의 변화에 기인한 것이다. 도 6의 (c)의 TEM이미지에서 Pt 나노입자의 응집이 확인되었다. Meso-PtNi₂는 ADT 이후에 큰 응집이 확인되지 않는다. 더욱이, 도 6의 (d)에서 Meso-PtNi₂는 50,000 ADT cycles 이전 및 이후에 Pt L₃-edge X-ray absorption near edge structure

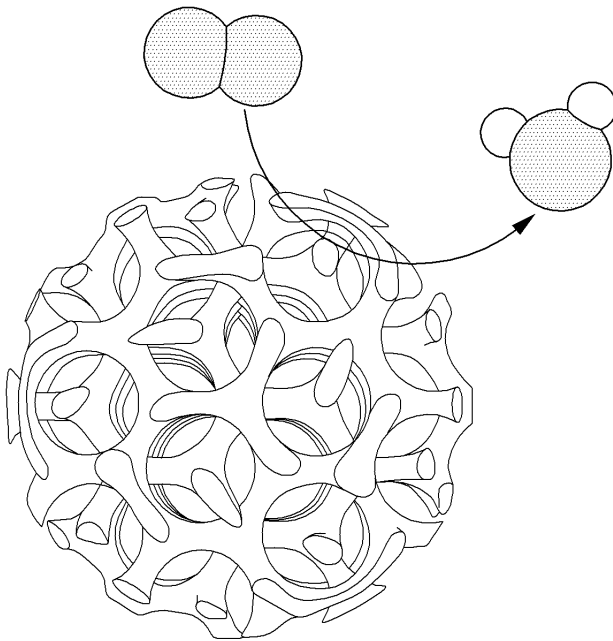
spectra의 값이 거의 동일하고, 이는 전자 구조에 변화가 없다는 것을 보여준다. Meso-PtNi₂ 촉매의 우수한 내구성은, 탄소 지지체 없이 자가-지지된 메조구조 및 금속간 상이 존재하므로, 탄소-부식에 따른 문제점이 발생하지 않고, 3D 상호연결된 구조는, Pt 나노입자의 응집 및 용해를 감소시킬 수 있다. 또한, Meso-PtNi₂ 촉매의 금속간 구조(intermetallic structure)의 생성은, 내구성의 증가에 중요한 기여를 한다.

[0089]

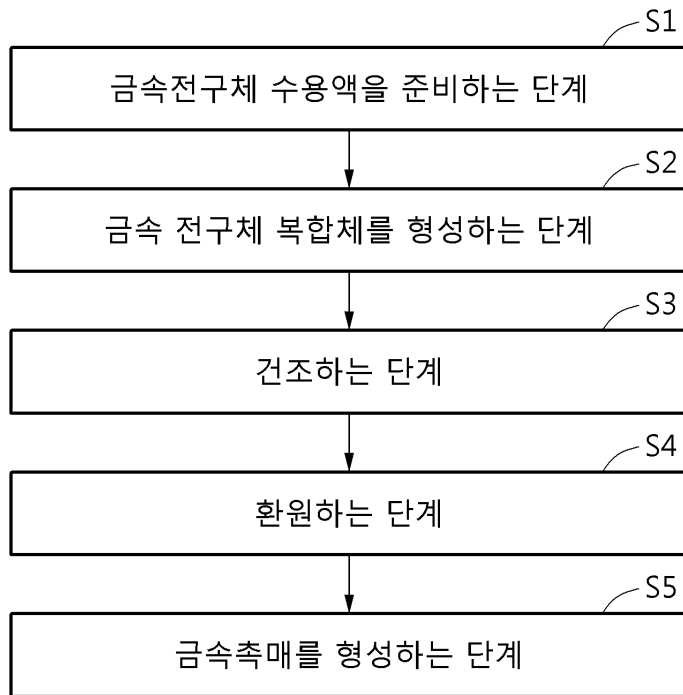
본 발명은, 자가-지지, 메조구조의 PtM(Meso-PtM, M은 전이금속) 나노스피어 촉매를 합성하였고, 상기 촉매는, 고성능 ORR 촉매 특성을 가지며, PEMFC 캐소드의 촉매로 효과적으로 적용할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 Meso-PtM는, 전이금속의 구성, 금속간 상, 및 3D 상호연결 메조구조의 복합작용으로, Pt black 및 Pt/C에 비교해서 월등하게 우수한 ORR 활성도 및 내구성을 나타낼 수 있다. 더욱이, Meso-PtM 촉매는, 50,000 포텐셜 사이클(potential cycles) 이후에 증가된 ORR 활성과 우수한 내구성을 제공할 수 있다.

도면

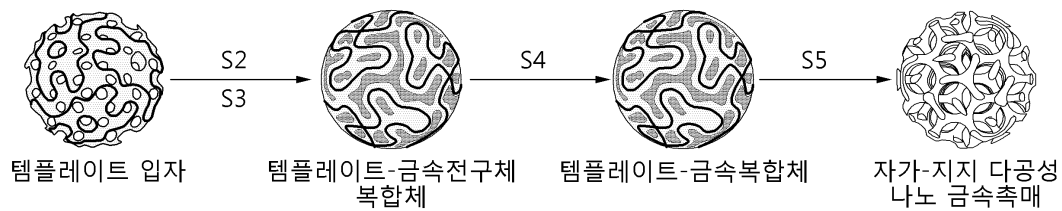
도면1



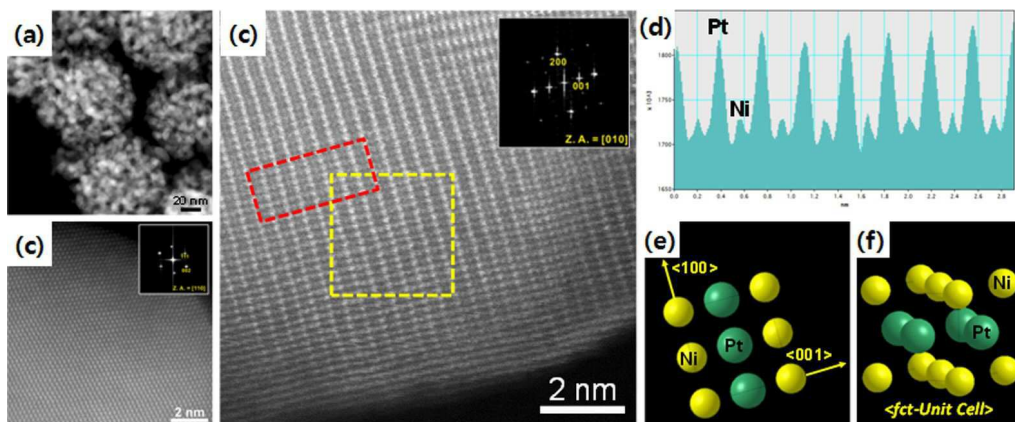
도면2



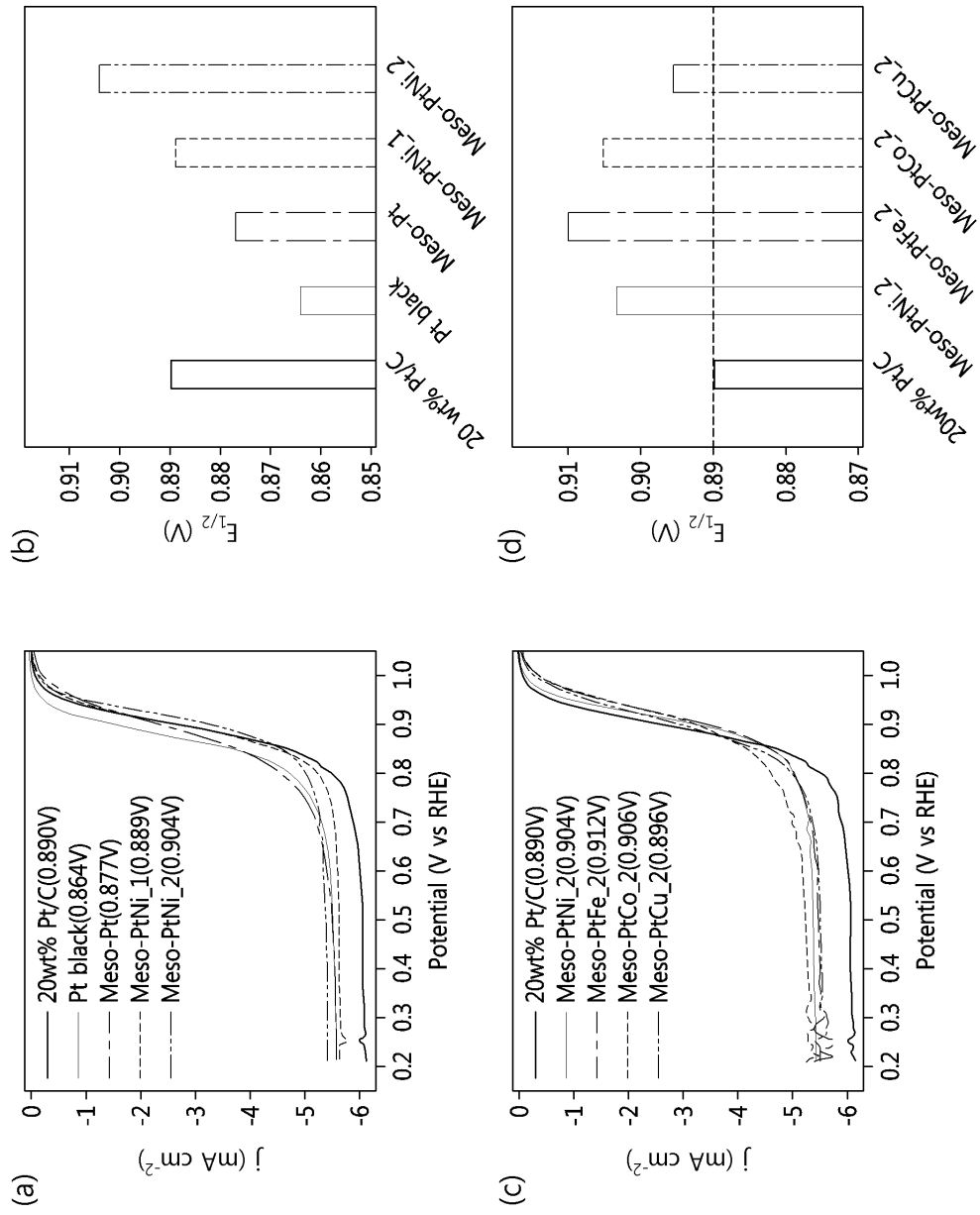
도면3



도면4



도면5



도면6

