(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 12 월 18 일 (18.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/200282 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 23/755 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005165

(22) 국제출원일: 2014 년 6 월 12 일 (12.06.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0067899 2013 년 6 월 13 일 (13.06.2013) KR

(71) 출원인: **고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)** [KR/KR]; 136-701 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: **유종성 (YU, Jong-Sung)**; 151-923 서울시 관악구 난곡로 30, 102 동 1404 호, Seoul (KR). **김정호 (KIM, Jeong Ho)**; 339-806 세종시 조치원읍 돌마루 7 길 7-1, 302 호, Sejong (KR).

(74) 대리인: **특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM)**; 137-130 서울시 서초구 바우뫼로 225 한마음빌딩 4 층, Seoul (KR).

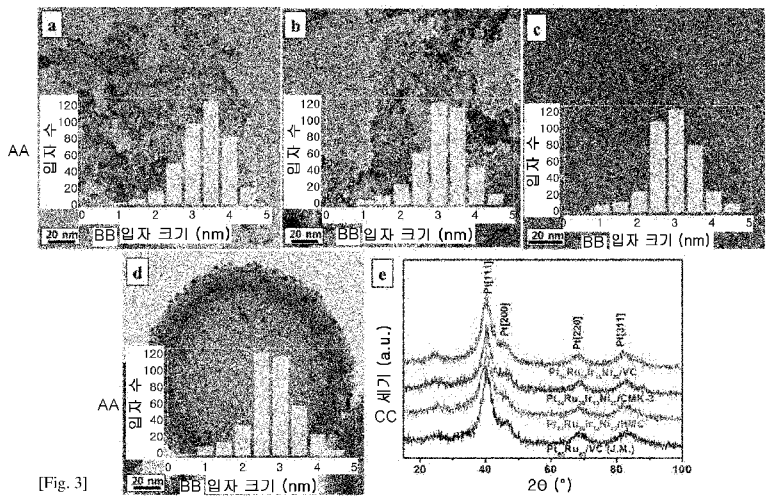
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: MULTICOMPONENT PTRUIRNI ALLOY CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND FUEL CELL COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : PtRuIrNi 다성분 합금 촉매, 그 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지



[Fig. 3]

AA ... Number of particles
BB ... Particle size (nm)
CC ... Intensity (a.u.)

(57) **Abstract**: The present invention relates to a catalyst for a fuel cell, consisting of a multicomponent alloy comprising Pt, Ru, Ir, and Ni, wherein the catalyst is supported on a nanostructured carbon carrier.

(57) **요약서**: 본 발명은 백금(Pt), 루테듐(Ru), 이리듐(Ir) 및 니켈(Ni)을 포함하는 다성분 합금으로 된 연료전지용 촉매에 관한 것으로서, 나노구조의 탄소 담체에 담지된 것을 특징으로 한다.

WO 2014/200282 A1

명세서

발명의 명칭: PtRuIrNi 다성분 합금 촉매, 그 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지

기술분야

[1] 본 발명은 다양한 나노구조 탄소담체에 담지된 백금계 다성분 합금촉매 및 이것의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 메탄올 산화반응에서 활성 및 내구성이 우수한 나노구조 탄소담체에 담지된 Pt-Ru-Ir-Ni 원소들로 구성된 다성분 연료전지용 합금 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 연료전지(Fuel cells, FCs)는 연료의 화학에너지를 전기 화학적 반응에 의해 전기 및 열 에너지로 직접 변환시키는 장치로 높은 에너지 밀도, 높은 효율성 및 미량의 유해가스 배출 등으로 인하여 신규 에너지 요구에 대한 해결책으로 고려되고 있다. 연료전지 중에서 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell; PEMFC) 및 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cell; DMFC)는 가장 발전한 연료전지 기술로써, 소형 휴대용 전자기기의 동력원뿐만 아니라 저/무공해 전기차량과 광범위한 가정용 발전기와 같은 분야의 미래 에너지원으로 큰 관심을 받아왔다. 그러나, 상용화 단계의 PEMFC 제조 기술에서 양성자 교환막과 백금촉매의 높은 가격은 실용화의 걸림돌로 작용하고 있다. 이에, 많은 연구자들은 제조단가를 낮추기 위해 백금계 귀금속의 양을 줄이거나, 보다 효과적인 막전극접합체(MEA)를 제조하여 촉매활성을 높여 백금계 귀금속의 양을 줄이거나, 백금계 귀금속을 포함하지 않는 다른 저가 촉매재료개발 등의 연구를 활발히 진행하고 있다. 저백금, 고활성 및 고안정성 촉매를 구현하기 위해 삼성분 또는 사성분 등 다원계 합금촉매에 대한 연구개발이 진행되고 있으나 기존의 한번에 하나 합성-특성분석 등 전통적인 방법은 많은 시간, 노력과 비용을 요하므로, 조합기술에 의한 다중시료처리법이 새로운 물질 발견을 위한 중요한 기술로 인식되고 있다.

[3] 한편, 활성촉매는 통상 다공성 담체에 담지하여 사용하며, 일반적으로 나노크기의 세공 구조를 가진 탄소가 담체로 이용된다. 따라서, 전극은 촉매가 담지된 탄소 담체와 고분자전해질이 복합된 다공질구조로 되어 있고, 촉매 나노입자의 크기와 분산을 최적화하기 위해 넓은 표면적과 함께 큰 세공부피를 가져 금속 촉매의 분산이 용이할 뿐만 아니라 물질의 확산, 안정성 및 활성 향상에 유리한 담체를 이용하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[4] 본 발명은 기존의 백금계 합금 촉매보다 적은 양의 귀금속을 사용하여 메탄올 산화 활성이 우수하고, 보다 안정하며, CO 피독에 대해 영향을 적게 받는 다성분

백금계 합금 및 이를 다양한 나노구조 담체에 담지한 다성분 합금촉매, 그 합성법 및 이를 포함한 연료전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[5] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 백금(Pt), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 니켈(Ni) 중 삼성분 또는 그 이상을 포함하는 다성분 합금으로 된 연료 전지용 촉매를 제공한다.

[6] 본 발명에 따른 연료 전지용 촉매에서, 상기 다성분 합금은 Ru 30 내지 40 몰%; Ir 0 내지 20 몰%; Ni 10 내지 30 몰% 및 나머지 Pt를 포함하는 것이 바람직하다.

[7] 상기 또다른 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 서로 대향하여 위치하는 산화 전극 및 환원 전극, 및 상기 산화 전극과 환원 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하며, 상기 산화 전극은 백금(Pt), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir) 또는 니켈(Ni)을 포함하는 다성분 합금 촉매를 포함하는 연료 전지용 막-전극 접합체를 제공한다.

[8] 상기 다성분 합금에서 Pt에 부가적으로 사용된 Ru, Ir와 Ni는 성능면에서 산소화된 화학종의 형성을 이롭게 하여 보다 낮은 전위에서 Pt 표면상에 흡착된 CO를 산화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 사용되는 귀금속 함량을 감소시켜 촉매 제조 가격을 낮출 수 있는 방법이다. Ni는 합금 촉매 표면과 CO의 전자적 결합력 약화 및 OH 종의 증대를 촉진하기위해 선택되었다. 구체적으로, 첨가된 Ni는 Ru와 함께 메탄올 산화동안 이작용성 메카니즘 및 전자적 효과에 의해 활성 Pt 표면상에 흡착된 CO가 다성분 합금촉매에서 Ni 및 Ru에 형성된 산소화된 활성 화학종에 의해 CO_2로 용이하게 산화되는 것과 다른 금속 첨가에 의해 Pt의 전자적 구조 및 화학적 특성을 변경해 Pt-CO 결합력을 약화시켜 낮은 전위에서 CO의 산화를 촉진한다. Ir은 주로 합금 촉매에서 Ru손실을 감소시켜 합금촉매의 안정성을 향상시키기 위하여 선택되었으나, Ir 또한 일부 산소화된 화학종을 형성해 활성을 증대시킨다.

[9] 따라서, 본 발명에 따른 다성분 합금 촉매에서 Pt에 부가되는 Ru, Ir 및 Ni는 Ru 30 내지 40 몰%; Ir 0 내지 20 몰%; Ni 10 내지 30 몰%가 바람직하며, 상기에서 제안된 범위 미만으로 사용되는 경우 백금계 귀금속의 사용이 증대되기 때문에 바람직하지 않으며, 또한 상기 범위를 초과하여 사용되는 경우 상기와 같은 개선 효과를 나타낼 수 없다.

[10] 보다 바람직하게는 본 발명에 따른 다성분 합금 중에서 Pt가 50 몰% 미만 사용되는 것이다. 이는 또한 귀금속인 Pt 함량을 줄여 촉매제조 가격을 낮출 수 있다는 면에서 바람직할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 연료 전지용 촉매는 산화전극 촉매인 것이 바람직하다.

[11] 또한 상기 촉매는 1.0 내지 7.0 nm의 평균 입자직경을 가지며, 보다 바람직하게는 1.5 내지 4.5 nm의 평균 입자 직경을 갖는 것이 좋다. 평균 입자 직경이 1.0 nm 미만일 경우 합금촉매가 불안정하여 쉽게 뭉쳐져서 촉매의

표면적을 줄이기 때문에 바람직하지 않고, 7.0 nm를 초과할 경우에는 입자가 너무 커져서 촉매의 이용효율이 떨어져서 바람직하지 않다.

[12] 또한 상기 촉매는 다양한 나노구조 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다. 나노구조 담체에 담지시켜 사용할 경우 촉매 입자의 크기를 작게 할 수 있고, 촉매입자의 분산도를 증대시킬 수 있다. 이에 따라 촉매의 반응 표면적을 증가시킬 수 있기 때문에 보다 바람직하다.

[13] 본 발명의 담체로는 흑연, 덴카블랙, 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, BP2000, 카본나노튜브, 카본나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본나노볼, 카본 나노혼, 메조세공을 가지고 있는 다공성 탄소, 또는 활성탄소 등의 탄소계 물질을 사용할 수도 있다. 본 발명에 사용되는 바람직한 탄소 담체로 HMC, OMC이 있다. 구체적으로, 속 빈 다공성 탄소(hollow mesoporous carbon: HMC)는 중공형 코어로서 직경 50 ~ 600 nm, 메조세공 크기 2 ~ 5 nm, 메조다공성 쉘의 두께 20 ~ 200 nm를 가질 수 있다. 또한, OMC (ordered mesoporous carbon) 은 규칙적 메조세공을 가진 탄소 구조체를 총칭하는 것으로, 메조세공의 발달 형태 및 구조뿐만 아니라, 전체 모양 및 크기면에서 다양하게 합성되기 때문에 다양한 구조 및 형태의 메조다공성 탄소가 가능하며, 본 발명에서는 길이 50 ~ 900 nm, 폭 100 ~ 900 nm, 메조세공 크기 2 ~ 10 nm를 가지는 육각대칭성의 막대형 및 판상형 형태의 OMC의 하나인 CMK-3 (carbon mesostructure from KAIST)를 이용한다.

[14] 본 발명의 일 구체예로서, 촉매가 담체에 담지될 경우 담지량은 총 중량에 대하여 10 내지 90 중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 80 중량%이다.

발명의 효과

[15] 본 발명에 따른 PtRuIrNi 다성분 합금촉매는 로봇 분배 시스템을 이용한 개조된 조합 광학 스크리닝 방법에 의해 메탄올 산화반응 전극촉매용으로 개발된 것으로, 기존의 이성분 PtRu 촉매보다 적은 양의 백금을 사용하면서, 보다 우수한 안정성 및 메탄올 산화 촉매활성을 제공한다. 또한, 본 발명에 따른 다성분 합금 촉매는 PtRu 이성분 합금보다 메탄올 산화에 대해 CO 피독에 대한 우수한 내성을 보여주었다. 이로써 가격경쟁력은 개선되고, 연료전지 촉매의 오래된 문제인 안정성 및 활성을 크게 개선하여 실용화가 가능한 촉매를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[16] 도 1. 다성분 합금촉매의 물리적 특성 및 전기화학적 활성 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

[17] 도 2. 다양한 나노구조 담체의 형태에 대한 TEM 이미지 및 그 표면 평가 결과에 관한 그래프이다.

[18] 도 3. 다양한 나노구조 담체에 담지된 PtRuIrNi 다성분 합금촉매의 TEM 이미지

및 XRD 분석 결과이다.

[19] 도 4. 다양한 나노구조 담체에 담지된 PtRuIrNi 다성분 합금촉매의 메탄올 산화반응에 대한 CV 그래프와 단위면적당 및 Pt 단위중량당 활성 그래프이다.

[20] 도 5. HMC 담체에 담지된 PtRuIrNi 다성분 합금촉매의 각 성분금속의 분포에 관한 STEM 이미지이다.

[21] 도 6. 다양한 나노구조 담체에 담지된 PtRuIrNi 다성분 합금촉매의 연료전지활성 평가에 관한 그래프이다.

[22]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하에서, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다.

[24] 본 발명은 백금계 고활성, 고안정성 PtRuIrNi 다성분 합금촉매를 제공한다.

[25] Ni는 합금 촉매표면에 대한 CO의 전자적 결합력 약화 및 OH 종의 증대를 촉진하기 위해 고려하여 선택되었고, Ir은 합금 촉매의 안정성을 향상시키기 위하여 선택되었다. 또한, 본 발명의 나노구조의 탄소 물질을 산화전극(anode) 담체로 포함할 수 있다. 또한, 속이 빈 메조다공성 탄소 (hollow mesoporous carbon) 담체는 촉매 활성을 증가시킨다.

[26] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[27]

발명의 실시를 위한 형태

[28] [실시예 1]

[29] 다성분 촉매 조성의 스크리닝

[30] 0.5M 수용성 금속염 용액을 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, K_2IrCl_6 및 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich)로부터 각각 제조하고, 제조된 각각의 금속용액을 이용해 얻고자 하는 각기 다른 조성의 다성분 전극 어레이를 테플론-코팅된 토레이 탄소 종이 상에서 개조된 분배 소프트웨어를 사용하여 로봇 분배 시스템에 의해 제작하였다. 상기 방법에 대한 구체적인 내용은 문헌 [E. Reddington, J.-S. Yu, A. Sapienza, B. C. Chan, B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, E. S. Smokin, S. Sarangapani and T. E. Mallouk Combinatorial Chemistry: A Practical Approach, H. Fenniri, Ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 2000, pp 401-420.])에 개시되어 있다.

[31] 탄소 종이 상의 다성분 전극 어레이 내 각 조성 스폿은 다양한 양의 각각의 금속 용액을 포함한다. 11% 분해능(resolution)에서 제조된 다성분 어레이는 220개의 다른 촉매 조성을 포함하고, 금속 전체 몰수는 이들 각각 조성 스폿에 대해 동일하며, 이는 스폿당 1.5μ몰이다. 상기 어레이를 진공 건조 오븐에서 2시간 동안 80 ℃에서 건조시키고, 각각의 스폿에 5 중량% $NaBH_4$ 용액(금속 총 몰수

대비 10배에 해당하는 몰)을 첨가하여 환원시켰다. 이들 어레이에서 스폿의 직경은 대략 2 ㎜였다. 각각의 스폿 사이의 거리는 두 개의 인접 스폿이 혼합되는 것을 막기 위해 7 ㎜가 되도록 조절하였다.

[32] 물 중에 용해된 6.0M CH_3OH, 0.5M $NaClO_4$, 30mM $Ni(ClO_4)_2$ 및 100μM 3-피리딘-2-일(4,5,6)트라이졸로-[1,5-a]피리딘[3-pyridin-2-yl-(4,5,6)triazolo-[1,5-a] pyridine (PTP, Ni^{2+}complex, pK_a=1.5)]으로 이루어진 지시약 용액을 함유하는 홈-메이드(home made) 셀로 상기 제조한 촉매 어레이를 고정시켜 광학 스크리닝을 수행하였다. 용액의 pH는 $HClO_4$를 사용하여 3으로 조절하였다. 상기 셀을 Pt 상대 전극 및 Ag/AgCl (포화된 KCl 중) 기준 전극을 가지고 일정전위기(potentiostat (EG&G362))에 연결하였다. 상기 어레이에서는 각각의 스폿을 작업 전극으로서 사용하였다. UV 램프(366㎚)를 전극 어레이 표면 위에 고정시키고, 임의의 관찰된 형광을 기록하였다. UV선 하에서 가장 낮은 오버포텐셜에서 우선적으로 형광을 발하는 촉매 조성 스폿이 메탄올 산화 반응 동안 수소 이온을 활발히 발생하여 가장 큰 로컬 pH 변화를 가져오는 가장 활성이 좋은 촉매 조성 스폿이다. 상기 작업 전극 전위는 초기+200mV (Ag/AgCl 기준)로 세팅하고, 이어서 50mV 씩 산화전극 전위를 단계적으로 증가시켰다. 상기 전극을 약 5분 동안 각각의 전위에서 유지시켰다. 이 공정을 촉매 어레이에서 가시적인 형광이 관찰될 때까지 반복하여, 활성이 우수한 다성분 촉매 조성 영역을 밝혔다.

[33] [실시예 2]

[34] 메조다공성 나노구조 담체의 제조

[35] (1) HMC 합성

[36] 고형 코어/메조세공 쉘(SCMS ; solid core/mesoporous shell) 실리카의 나노캐스팅에 의한 복제를 통하여 HMC를 합성하였다. SCMS 실리카의 통상적 합성 과정에서, 암모니아 수용액(32 중량%) 5 mL를 에탄올 125 mL 및 탈이온수 10 mL를 함유하는 용액에 첨가하였다. 실온에서 15분간 교반한 후, 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS, 98%, ACROS) 4 mL를 상기 제조된 혼합물에 첨가하고 6 시간동안 교반하여 균일한 구형 실리카 나노입자를 생산하였다.
n-옥타데실트리메톡시실란(C_{18}-TMS, 90% tech, Aldrich) 0.7 mL와 TEOS 1.7 mL를 함유하는 용액의 혼합물은 구형 실리카 나노입자를 함유하는 콜로이드 용액에 첨가하고, 1 시간동안 교반하면, 각각의 구형 실리카 나노입자 상에 옥타데실기를 결합하여 메조세공을 가지는 다공성 실리카 쉘이 형성된다.
코어-쉘 나노조성물을 원심분리기에서 회수하고, 실온에서 건조시켜, 산소 분위기 하에서 6 시간동안 550℃에서 소성시켜 옥타데실기가 제거된 SCMS 실리카를 제조하였다.

[37] 알루미늄을 실리카 골격에 함침법에 의하여 삽입시켜 SCMS 실리카의 표면 위에 산성 부위를 만들었다. 이것은 페놀과 파라포름알데히드의 중합반응을 개시 및 촉매한다. 총 1.0 g SCMS 실리카에 물 0.3 mL에 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.27 g을 함유하는 수용액을 첨가하였고, 생성된 슬러리를 30 분동안 교반하였다. 상기

슬러리는 밤새 80 ℃ 오븐에서 건조시켰다. Al-함침된 SCMS 실리카를 공기조건 550 ℃에서 5 시간동안 소결하여 SCMS 알루미노실리케이트를 만들었다.

[38] 100 ℃에서 12 시간동안 진공용기 닫힌계에서 가열하여 0.374 g 페놀을 1.0 g의 상기 SCMS 알루미노 실리케이트 주형의 메조세공 내로 결합시켰다. 페놀-결합된 SCMS 주형을 130 ℃에서 24 시간동안 파라포름알데히드 (0.238g)와 추가 반응시켜 페놀-수지/SCMS 알루미노실리케이트 합성물을 생성하였다. 상기 합성물은 160 ℃까지 분당 1 ℃씩 증가시키며 소성하여 질소 기체 하에서 5 시간동안 유지한 다음, 분당 5℃씩 1000 ℃까지 올려서 약 6 시간동안 유지하여 SCMS 구조의 메조세공 내 가교결합된 페놀 수지를 탄화시켰다. SCMS 실리카 주형을 2.0 M NaOH를 사용하여 용해시켜서 남은 검정 슬러리를 에탄올-수용액으로 여러번 세척하였다. 그렇게 준비된 HMC를 밤새 80 ℃ 오븐에서 건조시켰다. SCMS 실리카 주형과 HMC의 코어 크기 및 쉘 두께와 비교하여 보면, 상기 HMC의 코어 크기 및 쉘 두께가 주형대비 약 10% 감소되었음을 관찰할 수 있었다.

[39] (2) CMK-3 제조

[40] 가장 대표적인 규칙적 메조세공 탄소의 하나인 CMK-3는 동일한 방법에 의하여 SCMS 실리카 대신에 SBA-15 실리카를 나노캐스팅 방법을 통해서 복제하여 제조하였다. SBA-15 실리카 주형은 길이 50 ~ 1,000 nm, 폭 100 ~ 1000 nm, 메조세공 크기 2 ~ 15 nm 로 당양한 크기로 합성이 가능하며, 이로부터 이 50 ~ 900 nm, 폭 100 ~ 900 nm, 메조세공 크기 2 ~ 10 nm 인 다양한 크기의 CMK-3 합성이 가능하다. 특히 본 방법에서, 막대형 CMK-3는 직경 200 nm 길이 750 nm 이며, 대응하는 막대형 SBA-15를 주형으로 하여 복제하여 제조하였다. 알루미늄을 SCMS 실리카에 동일한 함침 방법에 의하여 실리카 골격에 삽입시켜 SBA-15 실리카의 표면에 산성부위를 생성하였다. 막대형 CMK-3의 합성에 대한 자세한 정보는 선행문헌 [S.B. Yoon, J.H. Kim, F. Kooli, C.W. Lee, J.-S. Yu, Chem. Commun. 14 (2003) 1740. S. Kang, Y.B. Chae, J.-S. Yu, J. Nanosci. Nanotech. 9 (2009) 527]에 기재되어 있다.

[41] [실시예 3]

[42] <u>탄소 담체에 담지된 다성분 합금 촉매 제조</u>

[43] 탄소 담체에 담지된 60 중량% 금속합금 산화전극 촉매는 금속염 용액(H_2PtCl_6, $RuCl_3$, K_2IrCl_6 및 $NiCl_2$), 및 HMC, CMK-3와 벌칸(Vulcan) XC-72 탄소(VC)를 담체로 하여 $NaBH_4$ 환원 방법에 의하여, 다성분 촉매 ① $Pt_{45}Ru_{30}Ni_{25}$, ②$Pt_{42}Ru_{34}Ir_{12}Ni_{12}$, ③$Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$를 제조하였다.

[44] 본 발명의 다성분 합금촉매는 위에서 언급한 조합기법을 통해 발견된 새로운 고활성 다성분 조성이다. 합성에 사용된 방법은 일반적으로 수용액상에서 많이 이용되는 화학적 환원제 $NaBH_4$를 이용하는 방법으로, 좀더 구체적으로는 금속염과 탄소담체를 600 ml 이상의 탈이온수에 잘 분산시키고, NaOH용액을 적가하여 혼합용액의 pH를 8.0 이상으로 조절해 혼합용액(A)를 준비한다.

혼합용액에 사용된 금속의 총 몰수에 10 배에 해당하는 $NaBH_4$를 50 ml 증류수에 녹이고, NaOH로 pH 9.0 이상으로 맞춘 환원용액(B)를 준비한다. 혼합용액(A)를 교반하며, 환원용액(B)를 적가하고 약 6 시간 교반 후 상온에서 방치한다. 환원된 촉매는 필터 후 건조해 탄소담체에 담지된 다성분 촉매를 제조한다. 추가적으로 본 발명에는 구체적으로 $NaBH_4$라는 환원제가 이용되었으나 에틸렌글라이콜, 하이드라진, 포름알데히드, 수소 등의 다양한 환원제도 이용될 수 있으며, 다양한 촉매제조법, 즉, 우레아 이용 균일침강법, 마이크로웨이브 환원, 전자빔 및 방사선을 이용한 환원, 수소환원법 등을 이용해 촉매를 제조할 수도 있다.

[45] [실시예 4]

[46] 연료전지 제작

[47] 상기 실시예에서 밝힌 다성분 합금 촉매의 전극 촉매 활성을 평가하기 위하여, 2 ㎠ 단면 촉매 영역을 갖는 DMFC (직접 메탄올 연료 전지) 단위 셀을 사용하고, 포텐티오미터 워크스테이션(WMPG-1000)을 사용하여 30 ℃ 및 70 ℃에서 활성을 측정하였다.

[48] 막-전극 접합체 (MEA: membrane electrode assembly)를 만들기 위해, 촉매 100 mg과 촉매가 충분히 적셔질 양의 증류수, 적당양의 이소프로필 알콜에 녹아있는 나피온 이오노머 용액(Aldrich, 5중량%)을 혼합하여 산화전극용 촉매 잉크를 만들고, 환원전극용 촉매 잉크를 촉매 100 mg과 촉매가 충분히 적셔질 양의 증류수, 적당양의 이소프로필 알콜에 녹아있는 나피온 이오노머 용액(Aldrich, 5중량%)을 혼합하여 만들었다. 여기서 나피온은 전극 물질의 결합 및 전해질 멤브레인에 대한 양성자 전달을 위해 요구된다. 상기 잉크들을 균질한 슬러리가 되도록 24시간 동안 교반하였다.

[49] 이어서, 적절한 양의 산화전극 또는 환원전극 잉크를 테플론화된 탄소 페이퍼(TGPH-090)상에 도포하고 70 ℃에서 30분 동안 건조시켰다. 금속에 기초한 산화전극 및 환원 전극에 촉매 로딩은 각각 2.5 및 5.0 mg/㎠ (환원전극은 Johnson Matthey로부터 구입한 VC탄소에 담지된 Pt 촉매)이다. 이어서, 막-전극 접합체(MEA)는 전처리된 Nafion 115 멤브레인(듀퐁)의 양편에서 산화전극 촉매와 환원전극 촉매 층들을 핫-프레싱 (800 psi의 압력하 130 ℃에서 3 분 동안)하여 만들었다.

[50] 단위셀은 두 개의 구리 엔드 플레이트와 산화전극에 메탄올 통로를 허용하고 환원전극에 산소 가스의 통로를 허용하는 립-채널 패턴을 갖는 두개의 그라파이트 플레이트로 구성된다. 2.0 M 메탄올 용액을 마스터플렉스 액체 마이크로-펌프에 의해 1.0 mL/분의 유속으로 산화전극에 공급되고, 반면 건조된 O_2는 플로우미터를 통해 300 ml/분의 속도로 환원전극에 공급하였다.

[51] 상기 실시예에서 제조한 다성분 합금 촉매 ① $Pt_{45}Ru_{30}Ni_{25}$, ②$Pt_{42}Ru_{34}Ir_{12}Ni_{12}$, ③ $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 및 비교를 위한 Pt_{50}-Ru_{50} 합금 촉매에 대하여 TEM, XRD, CV, CA, CO 스트립핑 볼타모그램, XPS 및 편광곡선을 조사하여 그 결과를 하기 도 1 내지 도 6에 나타내었다.

[52] 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 시료의 미세 구조 특징을 확인하기 위한 것이며, 200kV에서 작동하는 고해상 투과 전자 현미경(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan, FRG-TEM)으로 관찰하였다. 구체적으로, 초음파하에서 에탄올 중에 분산된 시료를 수 ml 취해 탄소막이 코팅된 TEM 그리드에 떨어뜨리고 건조시킨 후, 전자 현미경으로 관찰한다.

[53] X-레이 회절 패턴(XRD)은 40 kV, 20 mA의 2°/분 (2θ) 스캔 속도에서 Cu Kα 방사를 갖는 Rigaku 1200 diffractomer를 사용하여 분석하였다. 여기서, X-레이 건은 40kV 및 20mA에서 작동하며, 분말 샘플을 유리 슬라이드에 배치하였다.

[54] 볼타모그램(voltammogram) 측정은 WMPG-1000 포텐티오미터(WonA-Tech)을 사용하여 수행하였고, 사이클릭 볼타모그램(CV)은 동일한 2 ㎠ 활성 면적 단일 셀 배열을 작업전극으로서 작용하는 산화전극에 공급된 1.0 M CH_3OH 수용액으로 30 ℃에서 수행하였다. 가습된 H_2 가스를 50 ㎖/min (제로 백 압력(zero back pressure))으로 Pt 환원전극에 공급하여, 이를 상대 및 유사-기준 전극 (동적 수소전극, DHE)으로 사용하였다. 모든 사이클릭볼타모그램 (CV)은 0.0 V 내지 +1.2 V의 범위 내에서 메탄올 용액을 1 ㎖/min의 속도로 마스터플랙스 액체 마이크로-펌프(Masterflex liquid micro-pump)를 사용하여 산화전극에 공급해 얻었다. 베이스 라인 커브는 메탄올 없이 산화전극에 공급된 H_2O를 이용한 동일한 조건하에서 얻었다. 0.1 V (DHE 기준)로 전극 전위를 유지시키면서 20% CO를 포함한 N_2 가스를 20분 동안 50 ㎖/min에서 산화전극에 통과시켜 흐르게 하여 CO를 산화전극 촉매에 흡착시켰다. 이어서, 전위를 0.1 V에서 유지시키면서 상기 가스를 2 분 동안 50 ㎖/min의 유속에서 아르곤으로 바꾸어 흘려 보내주어, 비흡착된 CO를 가스 상으로부터 제거하였다. CO 스트립핑 볼타모그램은 20 mV/s에서 0.0 V 내지 1.2 V로 전위를 스캐닝하여, 기록하였다.

[55] 크로로암퍼그램(CA)은 고정된 포텐셜 세팅에서 시간의 함수로써 메탄올 산화 반응 과정의 전류 프로파일을 보여준다. 전극을 먼저 수차례 볼타메트릭 사이클 (20 mV/s, -0.2 V 내지 +1.0 V (Ag/AgCl 기준), 0.5M H_2SO_4중에서 WMPG-1000 포텐티오미터 사용)을 적용시켜 재현성 있는 반응에 도달할 때까지 세정하고, 이어서 산화 및 환원 사이클을 실온 0.5M H_2SO_4 및 1.0M CH_3OH의 N_2 탈가스된 혼합 용액 중에서 스캔 속도 20 mV/s에서 -0.2 V 내지+1.0 V 사이에서 기록하였다. 최종적으로, 주변온도 그리고 0.45 V (Ag/AgCl 기준) 기준 전극 전위에 대한 1 시간동안 전류 프로파일을 기록해 크로로암퍼그램을 얻는다. 작업 전극의 효과적인 기하학적 면적은 1.0 ㎠이고, 전극은 2.0 ㎎/㎠(금속 베이스)의 촉매 로딩을 갖는다.

[56]

[57] 분석 결과

[58] 도1a는 본 발명에 따른 다성분 합금 촉매에 대한 분말 X-레이 회절(XRD) 패턴을 보여준다. 모든 Pt계 합금 촉매의 XRD 패턴은 Pt 촉매의 XRD 패턴인 fcc

구조를 나타낸다. 모든 XRD 패턴에서 관찰된 2θ = 25°에서의 회절 피크는 벌칸 XC-72 탄소 담체의 육각구조의 (002) 평면에서 기인된다. 균일한 Pt 합금의 형성을 보여주는 XRD 패턴에서 원소 Ru, Ir 및 Ni의 시그널이 관찰되지 않는다. 담지된 60 중량% 전극촉매의 평균 결정입자 크기는 Scherrer equation에 의한 Pt fcc 격자의 (220) X-레이 회절 피크로부터 계산되고, $Pt_{45}Ru_{30}Ni_{25}$는 3.6 nm, $Pt_{42}Ru_{34}Ir_{12}Ni_{12}$,는 3.1 nm이고, $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 은 3.1 nm 이고, 비교를 위한 $Pt_{50}Ru_{50}$ 는 3.5 nm로 측정되었다. 금속 입자가 탄소 담체 상에 균일하게 분산되면 더 작은 크기의 촉매 입자는 그에 상응하는 높은 활성 표면적을 갖게되고, 따라서 활성도 더 높다. XRD의 결과에 기초하여, 본 발명에 따른 다성분 합금 촉매가 더 작은 크기로 잘 분산되기 때문에 DMFC에서 더욱 효과적임을 예상할 수 있다.

[59]

[60] 도1b는 30 ℃하 1.0 M CH_3OH에서 산화전극 촉매의 사이클릭 볼타모그램(CV)을 나타내었다. 도1b에 따르면, 본 발명에 따른 다성분 합금 산화전극 촉매가 시판되는 J.M. 이성분 촉매 (320 mV)보다 낮은 개시 전위(onset potential)(약 280 내지 298 mV (Ag/AgCl 기준))에서 메탄올 산화 활성을 시작함을 보여주고 있다. 이는 본 발명에 따른 다성분 합금 촉매가 이성분 촉매보다 메탄올 산화에 대한 촉매적 활성에 있어서 우수하다는 증거를 나타내는 것이다. 또한, 본 발명에 따른 산화전극 촉매는 이성분 촉매보다 메탄올 산화에서 훨씬 우수한 전류 밀도를 보여준다. 이것은 본 발명의 산화전극 촉매가 기존 촉매보다 약 10 내지 30% 향상된 활성을 나타냄을 보여준다. 특히, 다성분 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 조성은 가장 뛰어난 메탄올 산화 활성을 보여주었다. 도1c는 0.5 M H_2SO_4 와 1.0 M CH_3OH의 혼합 용액에서 산화전극 촉매의 크로로암페로그램(CA)를 타낸다. 크로로암페로메트릭(CA) 결과는 이들이 고정된 포텐셜 세팅에서 시간의 함수로써 메탄올 산화반응 과정의 전류 프로파일을 보여주기 때문에 촉매 나노입자 및 시약의 분산 역학 및 전극 안정성에 관한 중요한 정보를 제공할 수 있다. 도1c에서 알수 있듯이 새로 개발된 다성분 합금 촉매가 이성분 상용촉매와 비교하여 메탄올 산화반응에서 보다 높은 최초 및 최후 전류밀도를 보여주었고, 이는 도1b의 CV 결과와 일치하였으며, 또한 측정동안 전류밀도가 느리게 감소함은 다성분 촉매의 우수한 안정성을 보여준다. 한 시간후 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 합금 촉매는 촉매는 초기 산화전류 밀도의 79 %를 유지하였으며, 상용 $Pt_{50}Ru_{50}$ 촉매는 초기 전류 밀도의 오로지 60 %만 유지하였다. 이 결과는 PtRuIRNi 다성분 촉매가 상용 이성분 촉매에 비해 덜 피독되고, 더 안정함을 보여주고, 이는 PtRu 이성분에 추가로 더해진 Ni와 Ir 금속의 존재에 기인한 것으로 여겨진다.

[61]

[62] 촉매의 CO 산화 활성은 CO 스트립핑 볼타메트리를 사용하여 조사하였고, 도1d에 나타내었다. $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 에 의한 CO 산화는 $Pt_{45}Ru_{30}Ni_{25}$ 및 $Pt_{50}Ru_{50}$ 보다 더 낮은 전위에서 일어난다. 이것은 추가된 Ni 및 Ir 성분을 갖는 다성분 촉매가 낮은 전위에서 흡착된 CO의 전기화학적 산화를 촉진하는 우수한 능력을

갖는다는 것을 의미한다. CO 스트립핑 피크 전위는 이성분 촉매인 J.M.가 660 mV인데 반해, PtRuIrNi 및 PtRuNi 촉매는 각각 575 mV 및 600 mV이다. 이는 Pt 표면상의 CO_{ads} 산화가 PtRuIrNi에서 보다 더 용이하게 일어난다는 것을 의미하는 것이다. 따라서, Ni 및 Ir을 소량 첨가하는 것은 CO 피독된 Pt 표면을 보다 용이하게 깨끗하게 하는 것을 도울 수 있고, 추가적인 메탄올 산화의 반응에 대한 활성 Pt 반응 사이트를 유지할 수 있다. CV, CA 및 CO 스트립핑 볼타모그램의 결과에 기초하여 보면, Ni와 Ir의 추가는 낮은 전위에서 산소화된 화학종의 양을 증가시킬 수 있고, 이는 CO에서 CO_2로의 산화를 손쉽게 할 수 있으며, 촉매상 독성화를 줄여, 메탄올 산화반응 활성을 증진시키고 CO 독성에 대하여 전극 안정성을 향상시킨다는 것을 시사하고 있다. 본 발명에 따른 PtRuIrNi 다성분 촉매의 우수한 성능은 이작용성 메카니즘 및 전기적 효과로 설명되어진다. 이작용성 메카니즘에 따르면, 메탄올 산화동안 활성 Pt 표면에 흡착된 CO는 제 3 및 제 4금속의 첨가에 의해 보다 효과적으로 제거된다. 즉 Pt 활성 사이트 상의 CO_{ads}가 사성분 합금촉매에서 Ru 및 Ni 금속상에 산소화된 종에 의해 CO_2로 보다 용이하게 산화되며, 이러한 금속의 첨가에 의해 Pt의 전기적 구조의 변화와 관련된 전기적 효과도 관찰되 향상된 활성 결과를 가져올 수 있다. 합금 금속 (Ru, Ni 및 일부 Ir)의 역할은 Pt 사이트의 전기적 구조 및 화학적 특성을 변경하는 것이고, Pt 표면에 CO가 보다 약한 화학흡착을 초래하며, Ir 합금 금속은 주로 안정성 향상을 도모한다.

[63]

[64] 도2a부터 2c는 DMFC 산화전극 담체로서 사용되는 다양한 나노구조 탄소 물질들의 TEM 이미지이다. 도2d는 다양한 탄소 담체에 대하여 질소 흡착-탈착 등온선 및 이것의 세공 크기 분포 곡선을 나타낸다. VC는 마이크로세공 물질의 전형적 흡탈착 등온선을 보여준다. CMK-3 및 HMC에 대한 흡탈착 등온선은 IUPAC 명명법에 따라 각각 전형적인 메조세공형태의 타입 IV에 H2 이력곡선 및 H3 이력곡선으로 분류될 수 있으며 균일한 세공크기분포 (PSD)를 시사한다. HMC의 세공 크기 분포 (PSD)는 3.4 nm에서 CMK-3에 대해서는 4.1 nm 근처의 균일한 세공크기 분포로 측정되었다. VC는 마이크로세공부터 메조 및 매크로세공에 이르러 넓은 범위의 세공 크기 분포를 보여준다. 표 1은 196 °C에서 N_2 흡탈착 등온선으로부터 측정된 HMC, CMK-3 및 VC에 대한 표면특성 값들을 요약하여 나타낸다.

[65] 표 1

[Table 1]

시료	BET 표면적(m^2/g)	전체세공부피(cm^3/g)	메조세공부피(cm^3/g)	세공직경(nm)
HMCCMK-3VC	16801120235	1.721.150.31	1.130.700.17	3.44.1~

[66] HMC 캡슐은 높은 표면적과 큰 전체 세공 부피를 나타낸다. 이는 주로 쉘에 메조세공의 존재에 기인하는 것이다. 흡탈착 등온선은 낮은 상대압력에서 높은 N_2 흡착 특성으로 부터 탄소골격이 일부 마이크로세공의 존재를 나타낸다. 도2a의 TEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, HMC는 쉘 두께가 30 nm 이고, 약 130 nm 직경의 중공형 코어로서, 약 190 nm의 입자 크기를 갖는 개별의 균일한 구형 입자이다. HMC는 속이 빈 매크로세공의 중공형, 메조다공성 쉘, 및 입자들 사이 사이의 상호연결된 큰 틈새 공간으로 구성된 3차원의 상호 잘 연결된 독특한 매크로-메조-마이크로 세공의 계층형 나노구조를 갖는다. 이것은 반응물 및 생성물의 신속한 이동을 보장할 수 있다. 한편, 도2b의 TEM 이미지에서 볼 수 있는 바와 같이, CMK-3는 일부 마이크로세공을 갖는 균일한 메조세공으로만 구성되어 HMC에서처럼 계층형 세공 분포를 나타내지 않는다. 이러한 독특한 구조 및 표면 성질로 볼때 HMC가 다른 구조에 비하여 촉매 담체로서 바람직하다.

[67]

[68] 도 3은 시판되는 상용 60 중량% 이성분계 PtRu/VC 촉매와 본 발명에 따른 VC, CMK-3, HMC의 나노구조 탄소 담체에 담지된 60 중량%의 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 산화전극 촉매의 TEM 이미지 및 촉매입자 크기분포에 대한 히스토그램이다. HMC 담체에 다성분 촉매 나노입자가 메조세공 주위에 균일하게 분포되고 있음을 관찰할 수 있다. 한편 막대형 CMK-3 담체의 경우 다성분 촉매 나노입자가 메조세공 체널을 따라 분산된다. PtRu/VC에서는 나노입자들이 고르게 분포하고 있으나 일부 뭉치거나 밀집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다(도3a). 이처럼 상용 이원계 PtRu/VC 촉매와 비교하여 볼 때, 본 발명에 따른 다성분 합금촉매 나노입자들은 거의 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있다 (도 3b, c, d). 도3e는 상용 PtRu/VC 촉매와 본 발명에 따른 VC, CMK-3, HMC의 나노구조 탄소 담체에 담지된 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 산화전극 촉매의 XRD 패턴이다. 모든 Pt계 합금 촉매의 XRD 패턴은 fcc 구조를 나타낸다. XRD 패턴에서 다른 결정 피크가 관찰되지 않았고, 균일한 Pt 합금의 형성을 의미하는 것이다. $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 합금 나노입자를 VC, CMK-3 및 HMC 담체에 담지하여 평균 나노입자 크기를 측정하면 각각 3.1 mm, 2.9 nm 및 2.8 nm 로 측정되었다. 이것은 PtRu/VC의 3.5 nm 보다 작은 수치이다. 이것은 도3의 TEM 이미지와 일치한다. HMC에서 보여 주듯 PtRuIrNi 합금 나노입자의 결정 크기가 작을수록 또한 균일하게 분산될수록, 메탄올 산화를 위한 전기촉매 활성을 향상시키고 이에 따라 연료전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[69]

[70] 도4a는 CV 측정에 의하여 메탄올 산화에서 본 발명에 따른 VC, CMK-3, HMC 담체에 담지된 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 촉매 및 상용 PtRu/VC의 활성을 나타내는 그래프이다. 담체가 서로 상이한 모든 다성분 촉매는 PtRu/VC보다 높은 전류 밀도를 나타낸다. 이는 촉매의 성분 및 조성 뿐 아니라 담체 물질도

연료전지에서 촉매 활성에 많은 기여를 한다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4b에는 도 1b와 도 4a의 CV 결과로부터 얻어진 단위면적당 활성과 이로부터 계산된 Pt 단위그램당 활성이 막대그래프로 도식화되어 있다. 단위면적당 활성에 따르면 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/HMC 촉매의 활성은 16.9 mA/cm^2 이고, 상용 $Pt_{50}Ru_{50}$/VC 촉매의 활성은 13.2 mA/cm^{2}로 20 % 성능향상을 보인다. 그러나 본 발명에서 제안하는 다원계 촉매들은 Pt의 상대적인 양이 상용 이원계 촉매 보다 적기 때문에, Pt의 단위그램당 질량활성으로 나타내면 상용 이원계 촉매 보다 활성이 보다 크게 향상된 것을 확연히 알수 있다. Pt 단위그램당 활성그래프에 따르면 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/HMC 촉매의 활성은 41.8 mA/mgPt 이고, 상용 $Pt_{50}Ru_{50}$/VC 촉매의 활성은 12.0 mA/mgPt로 3 배 이상의 성능향상을 보여 저백금 고활성 효과를 확연히 보여주고 있다. 이에따라, PtRuIrNi/HMC 촉매는 적은양의 Pt를 이용해 고활성을 나타냄을 알 수 있다.

[71]

[72] 도5는 STEM 이미지를 통해서, 각 원소의 위치가 같은데서 나타나는 것으로 보아 XRD 피크에서 균일한 Pt 합금의 형성을 확인하였듯 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/HMC 촉매의 Pt, Ru, Ir 및 Ni 각 성분금속이 같은 위치에서 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 이로써 PtRuIrNi 합금이 정확하게 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[73]

[74] 도6은 본 발명에 따른 VC, CMK-3, HMC 담체를 갖는 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 촉매 및 상용 이성분 PtRu/VC의 단전지 전류 및 동력밀도 활성결과를 보여준다. 도6a에 따르면 섭시 30도에서 VC, CMK-3, HMC 담체를 갖는 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$ 다성분 촉매와 상용 PtRu 촉매에 대한 오픈-회로 전압 (OCV)이 각각 0.71 V, 0.68 V, 0.67 V, 0.63 V를 갖는다. 합금 촉매에 대한 0.4 V에서 전류 밀도는 PtRu/VC 촉매의 전류밀도가 63 mA/cm^{2}인데 반해, PtRuIrNi/HMC 촉매의 전류밀도는 165 mA/cm^{2}이므로, 약 161% 향상됨을 확인할 수 있다. 최대 동력 밀도는 각각 PtRuIrNi/VC에서 68 mW/cm^2, PtRuIrNi/CMK-3에서 73 mW/cm^2, PtRuIrNi/HMC에서 82 mW/cm^{2}를 나타냈다. 이 결과값은 상용 이성분 촉매 (48 mW/cm^2)보다 70 % 향상된 동력값을 갖는다는 것을 보여준다. 유사한 경향이 도6a에서 보여지는 바와 같이 섭시 70도에서 관찰되었다. 최대 동력 밀도는 각각 PtRuIrNi/HMC 197 mW/cm^2, PtRuIrNi/CMK-3 180 mW/cm^2 및 PtRuIrNi/VC 166 mW/cm^2 이었다. 이는 상용 이성분 PtRu/VC 촉매 (132 mW/cm^2)와 비교하여 26 내지 50 % 향상된 성능을 나타내는 것이다. 도6c는 CA 측정에 의하여 다양한 산화전극 촉매에 대한 일정시간에 따른 전류 밀도를 보여줌으로써 다양한 탄소담체 담지 다성분 촉매에 대한 우수한 안정성을 보여주고 있다. 각기 다른 탄소담체에 담지된 사성분 PtRuIrNi 촉매는 이성분 PtRu/VC 촉매에 비하여 높은 최초 및 최후 전류 밀도를 나타낼 뿐 아니라 메탄올 산화에 대한 전류 감소가 매우 적음을 알 수 있다. 한 시간후 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/HMC와 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/CMK-3 및 $Pt_{34}Ru_{30}Ir_{13}Ni_{23}$/VC 합금 촉매는 촉매는 각각 초기 산화전류 밀도의 80 %, 80%

및 79 %를 유지하였으며, 상용 $Pt_{50}Ru_{50}$/VC촉매는 초기 전류 밀도의 오로지 60 %만 유지하였다. 이는 다양한 나노구조 탄소 담체에 담지된 사성분 촉매가 상용 이성분 촉매보다 메탄올 산화에 대하여 전기촉매적 활성 및 안정성이 훨씬 우수함을 보여주는 것이다.

산업상 이용가능성

[75] 본 발명에 따른 PtRuIrNi 다성분 합금촉매는 안정성 및 활성이 크게 개선되면서 가격경쟁력이 좋아 연료전지의 촉매로서 실용화가 가능성이 매우 높다.

[76]

청구범위

[청구항 1] 루테늄(Ru) 30 내지 40 몰%;
이리듐(Ir) 0 내지 20 몰%;
니켈(Ni) 10 내지 30 몰% 및 나머지 백금(Pt)을 포함하는 다성분 합금으로 구성된 연료전지용 촉매.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 다성분 합금은 Pt를 50몰% 미만 포함하는 연료전지용 촉매.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 산화전극 촉매인 연료전지용 촉매.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 1.5 내지 4.5 nm의 평균 입자 직경을 갖는 것인 연료전지용 촉매.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 나노구조 탄소 담체에 담지된 것인 연료전지용 촉매.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 나노구조 탄소 담체는 1차원 선형 나노구조 또는 다수의 세공을 포함하는 구조인 것을 특징으로 하는 연료전지용 촉매.

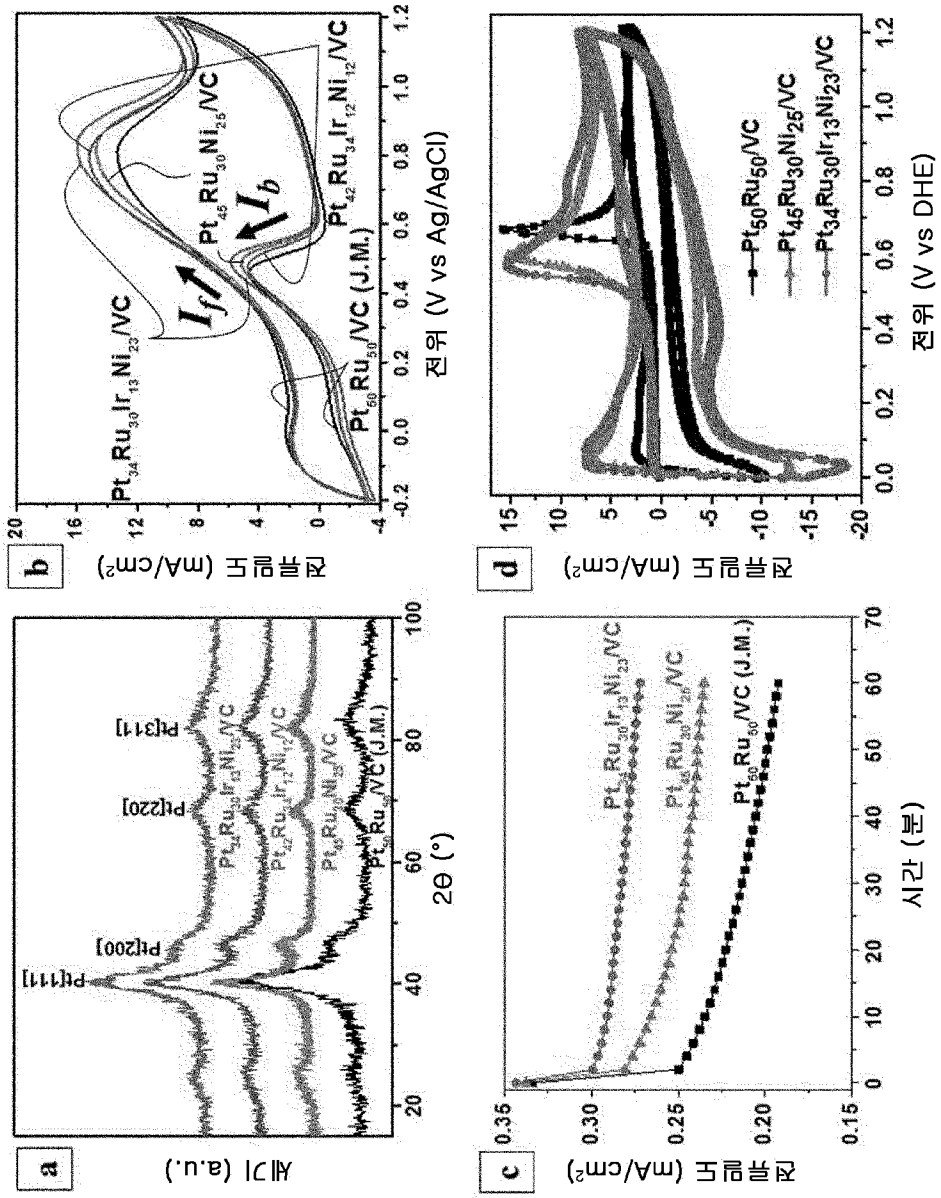
[청구항 7] 제 5항에 있어서, 상기 나노구조 탄소 담체의 세공은 직경이 2 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 촉매.

[청구항 8] 제 5 항에 있어서, 상기 나노구조 탄소 담체는 흑연, 덴카블랙, 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, BP2000, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 카본 나노 와이어, 카본나노볼, 카본 나노혼, HMC, 활성탄소, 벌칸 XC 72(VC) 및 CMK-3 및 CMK-5로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상인 것인 연료전지용 촉매.

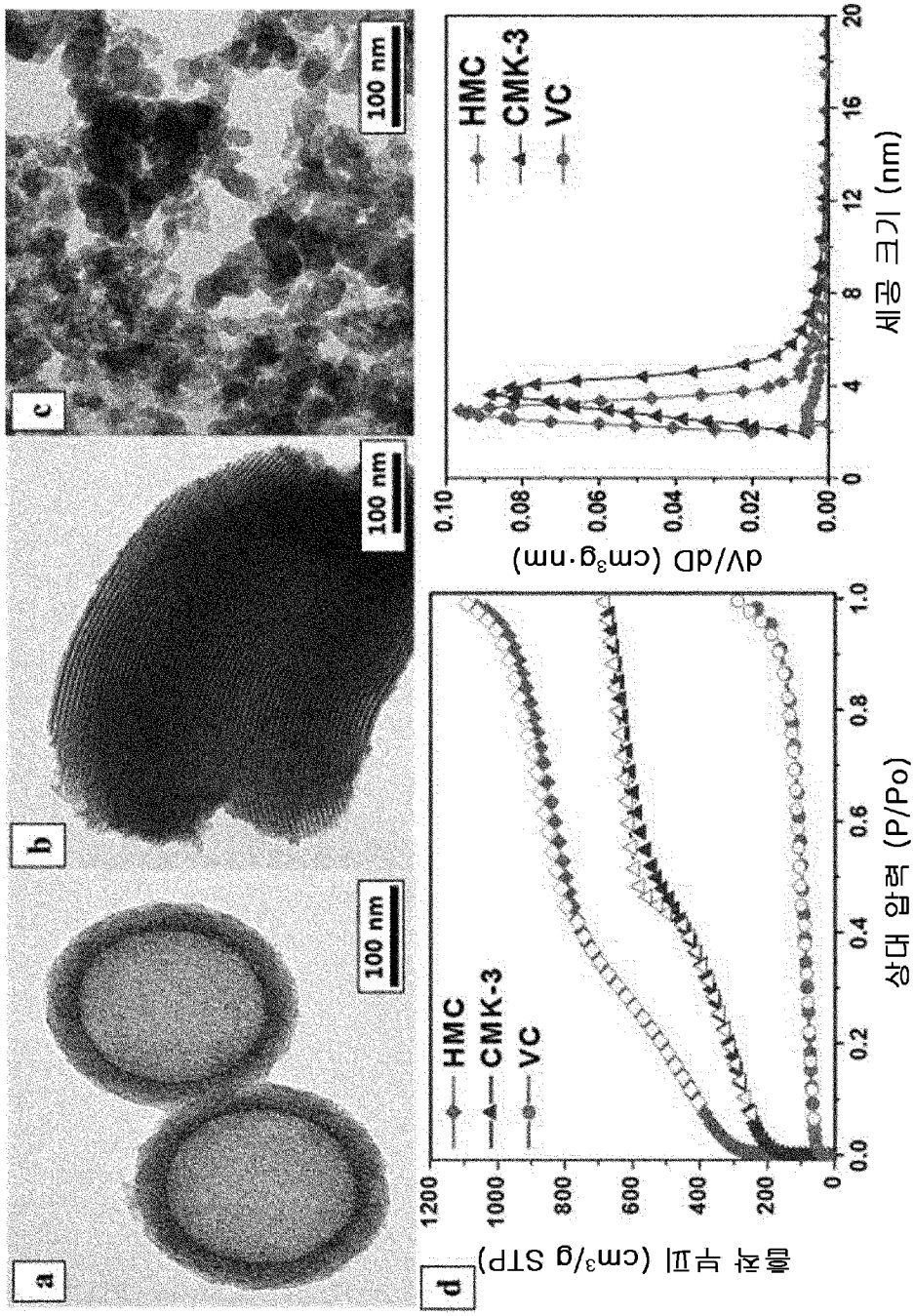
[청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 총 중량에 대하여 20 내지 80 중량%로 담체에 담지된 것인 연료전지용 촉매.

[청구항 10] 서로 대향하여 위치하는 산화전극 및 환원전극, 및
상기 산화전극 및 환원전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하며,
상기 산화전극은 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 포함하는 것인 연료전지용 막-전극 접합체.

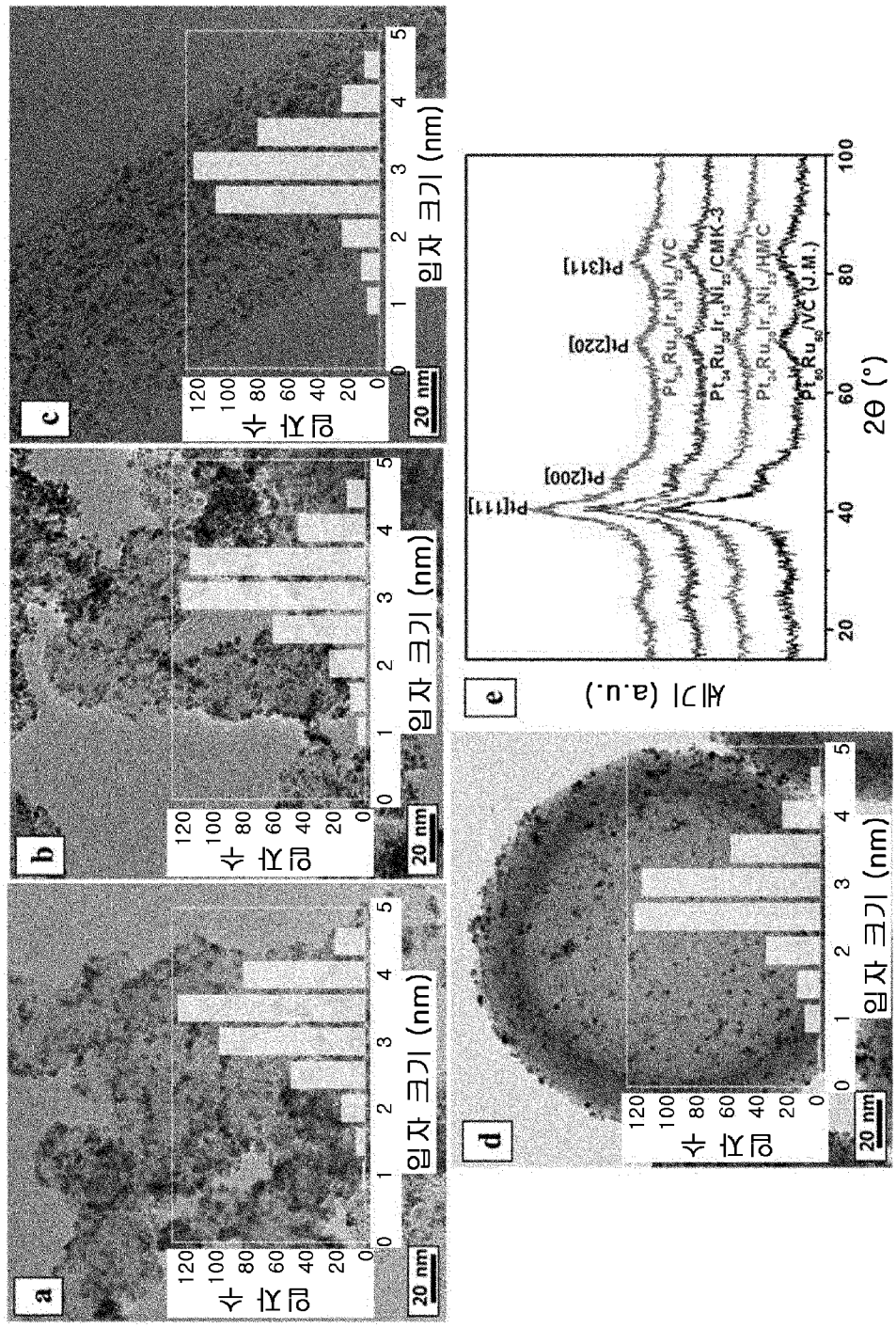
[Fig. 1]


a
세기 (a.u.)
2θ (°)
Pt[111]
Pt[200]
Pt[220]
Pt[311]
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt42Ru34Ir12Ni12/VC
Pt45Ru30Ni25/VC
Pt50Ru50/VC (J.M.)
b
전류밀도 (mA/cm²)
전위 (V vs Ag/AgCl)
If
Ib
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt45Ru30Ni25/VC
Pt42Ru34Ir12Ni12/VC
Pt50Ru50/VC (J.M.)
c
전류밀도 (mA/cm²)
시간 (분)
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt45Ru30Ni25/VC
Pt50Ru50/VC (J.M.)
d
전류밀도 (mA/cm²)
전위 (V vs DHE)
Pt50Ru50/VC
Pt45Ru30Ni25/VC
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC

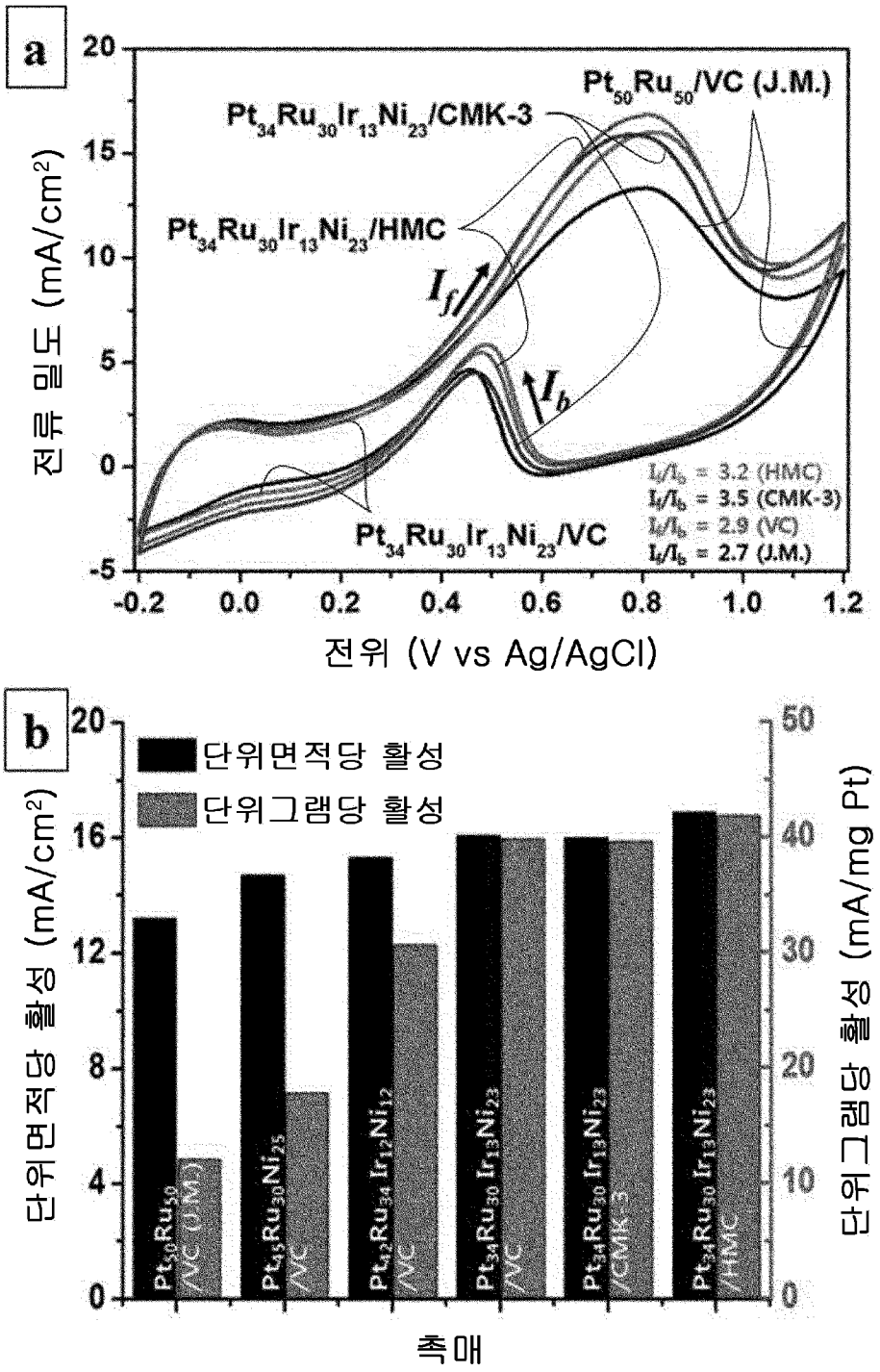
[Fig. 2]


a
100 nm
b
100 nm
c
100 nm
d
흡착 부피 (cm³/g STP)
상대 압력 (P/Po)
HMC
CMK-3
VC
dV/dD (cm³g·nm)
세공 크기 (nm)

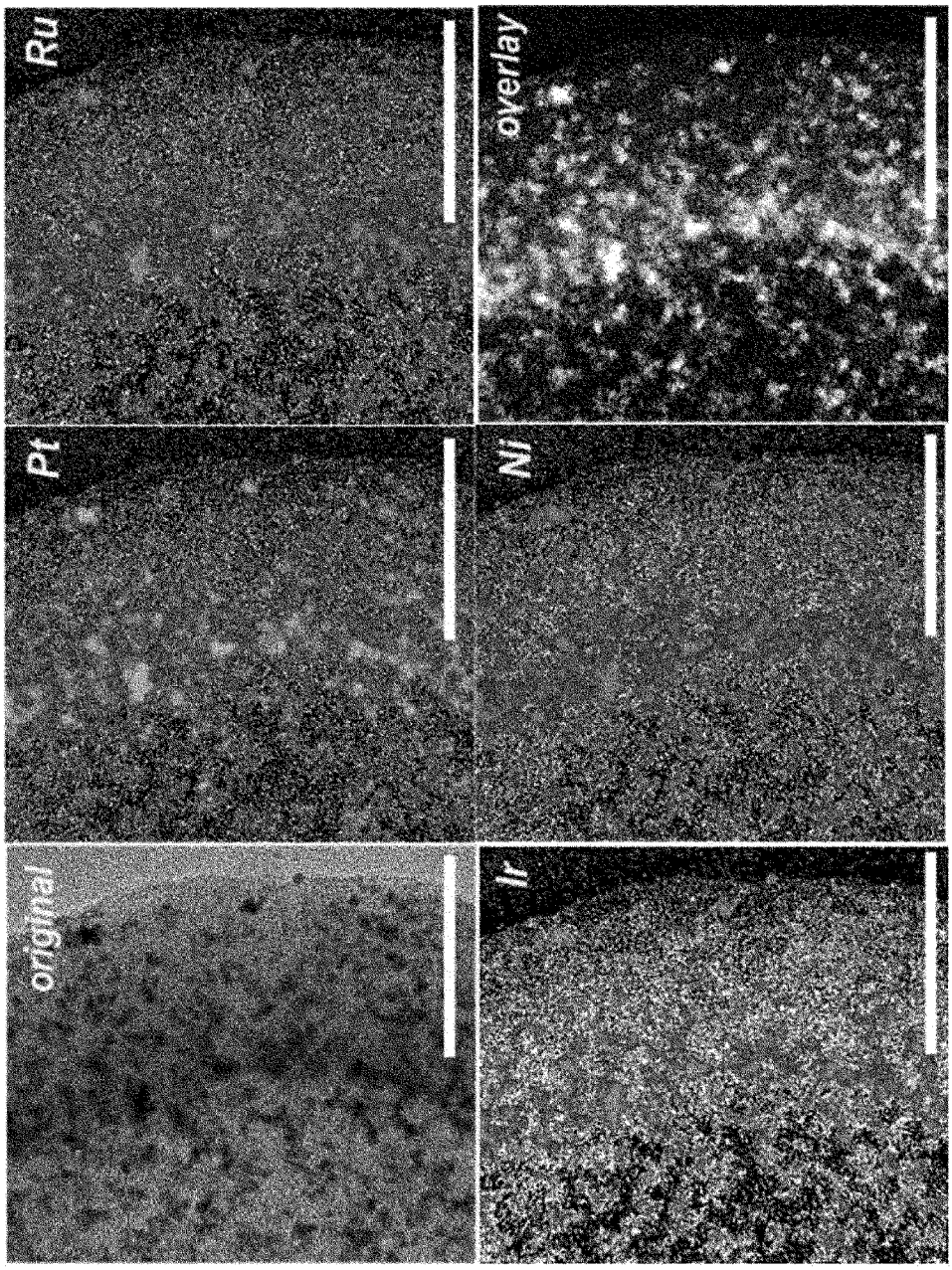
[Fig. 3]



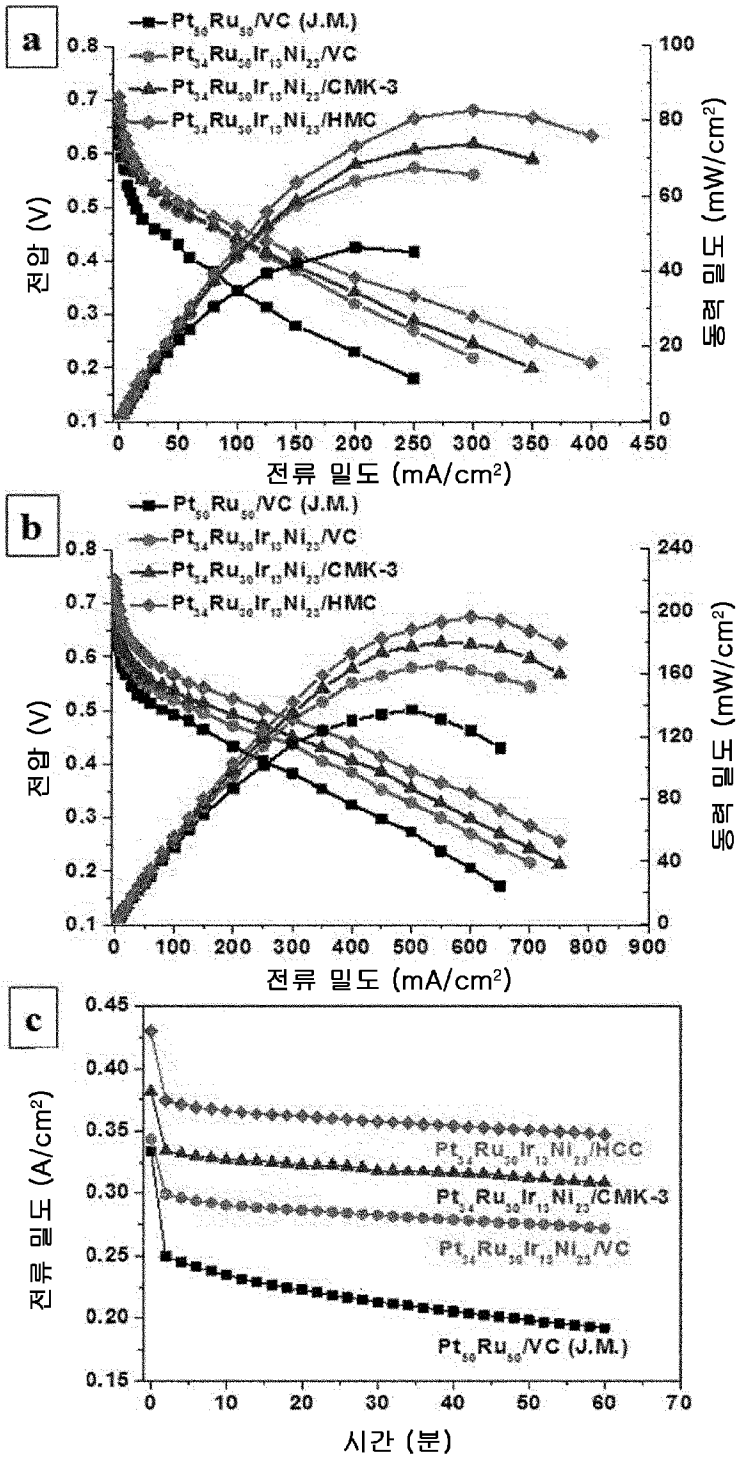
[Fig. 4]


a
Pt50Ru50/VC (J.M.)
Pt34Ru30Ir13Ni23/CMK-3
Pt34Ru30Ir13Ni23/HMC
If
Ib
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
If/Ib = 3.2 (HMC)
If/Ib = 3.5 (CMK-3)
If/Ib = 2.9 (VC)
If/Ib = 2.7 (J.M.)
전류 밀도 (mA/cm2)
전위 (V vs Ag/AgCl)
b
단위면적당 활성
단위그램당 활성
단위면적당 활성 (mA/cm2)
단위그램당 활성 (mA/mg Pt)
촉매
Pt50Ru50 /VC (J.M.)
Pt35Ru30Ni25 /VC
Pt12Ru34Ir12Ni12 /VC
Pt34Ru30Ir13Ni23 /VC
Pt34Ru30Ir13Ni23 /CMK-3
Pt34Ru30Ir13Ni23 /HMC

[Fig. 5]



[Fig. 6]


a
Pt50Ru50/VC (J.M.)
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt34Ru30Ir13Ni23/CMK-3
Pt34Ru30Ir13Ni23/HMC
전압 (V)
동력 밀도 (mW/cm²)
전류 밀도 (mA/cm²)
b
Pt50Ru50/VC (J.M.)
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt34Ru30Ir13Ni23/CMK-3
Pt34Ru30Ir13Ni23/HMC
전압 (V)
동력 밀도 (mW/cm²)
전류 밀도 (mA/cm²)
c
Pt34Ru30Ir13Ni23/HCC
Pt34Ru30Ir13Ni23/CMK-3
Pt34Ru30Ir13Ni23/VC
Pt50Ru50/VC (J.M.)
전류 밀도 (A/cm²)
시간 (분)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/005165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/755(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/755; B01J 37/04; H01M 4/90; B01J 37/00; H01M 4/86; H01M 4/92; H01M 4/88; B01J 23/46; H01M 8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ruthenium, iridium (Ir), nickel, platinum, fuel cell, carbon, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1697219 A (HARBIN POLYTECHNIC UNIV.) 16 November 2005 See claims 1-10	1,2,5,8
Y	See claims 1-10	3,4,6,7,9,10
Y	KR 10-2008-0071766 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 August 2008 See claims 1-6, 8, 27	3,4,6,7,9,10
A	KR 10-2004-0080010 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 18 September 2004 See the entire document	1-10
A	KR 10-2007-0032368 A (ACTA S.P.A.) 21 March 2007 See the entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 JULY 2014 (29.07.2014)	**29 JULY 2014 (29.07.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/005165

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN1697219 A	16/11/2005	CN100337353 C	12/09/2007
KR 10-2008-0071766 A	05/08/2008	NONE	
KR 10-2004-0080010 A	18/09/2004	NONE	
KR 10-2007-0032368 A	21/03/2007	AU 2005-261705 A1	19/01/2006
		AU 2005-261705 A2	19/01/2006
		CA 2573215 A1	19/01/2006
		EP 1784879 A2	16/05/2007
		EP 1784879 B1	09/04/2008
		JP 2008-506224A	28/02/2008
		US 2007-0190399 A1	16/08/2007
		WO 2006-005724 A2	19/01/2006
		WO 2006-005724 A3	06/04/2006

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/005165

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/755(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/755; B01J 37/04; H01M 4/90; B01J 37/00; H01M 4/86; H01M 4/92; H01M 4/88; B01J 23/46; H01M 8/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 루테늄, 이리듐, 니켈, 백금, 연료전지, 탄소, 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN1697219 A (Harbin Polytechnic Univ.) 2005.11.16 청구항 1-10 참조	1,2,5,8
Y	청구항 1-10 참조	3,4,6,7,9,10
Y	KR 10-2008-0071766 A (삼성에스디아이 주식회사) 2008.08.05 청구항 1-6, 8, 27 참조	3,4,6,7,9,10
A	KR 10-2004-0080010 A (한국에너지기술연구원) 2004.09.18 문헌 전체 참조	1-10
A	KR 10-2007-0032368 A (악타 에스.피.에이.) 2007.03.21 문헌 전체 참조	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 07월 29일 (29.07.2014)	2014년 07월 29일 (29.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
박함용
전화번호 +82-42-481-8409

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/005165

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN1697219 A	2005/11/16	CN100337353 C	2007/09/12
KR 10-2008-0071766 A	2008/08/05	없음	
KR 10-2004-0080010 A	2004/09/18	없음	
KR 10-2007-0032368 A	2007/03/21	AU 2005-261705 A1	2006/01/19
		AU 2005-261705 A2	2006/01/19
		CA 2573215 A1	2006/01/19
		EP 1784879 A2	2007/05/16
		EP 1784879 B1	2008/04/09
		JP 2008-506224A	2008/02/28
		US 2007-0190399 A1	2007/08/16
		WO 2006-005724 A2	2006/01/19
		WO 2006-005724 A3	2006/04/06