



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0139563

(43) 공개일자

2012년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0063363

(22) 출원일자

2012년06월13일

심사청구일자

2012년06월13일

(30) 우선권주장

1020110058548 2011년06월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

이상기

서울특별시 영등포구 당산동4가 코오롱 스타 폴리스 304호

이종목

서울특별시 송파구 신천동 20번지 파크리오 208동 3202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

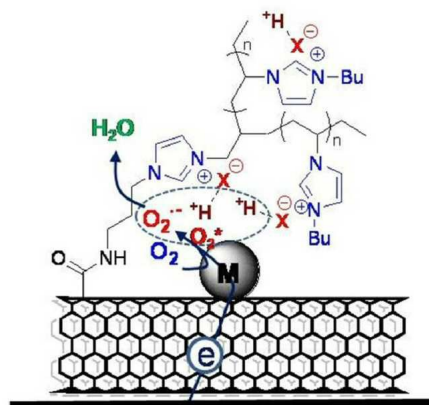
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체, 이의 제조방법, 및 이의 용도

(57) 요약

고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체, 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법, 및 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는 연료전지 등 상기 복합체의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신주연

경기도 용인시 수지구 동천동 932번지 래미안 이스
트팰리스 1309동 604호

김연수

경기도 용인시 수지구 상현동 852번지 만현마을 쌍
용3차 605동 1103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	ST100032
부처명	서울특별시
연구사업명	서울시 산학연 협력사업 (2010년 신기술 연구개발 지원사업)
연구과제명	이온성 탄소나노소재를 이용한 에너지변환용 나노촉매시스템 개발
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2010.08.01 ~ 2012.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	20110001335
부처명	교육과학기술부
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	바이오선택성이 향상된 나노구조체 연구
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2011.03.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

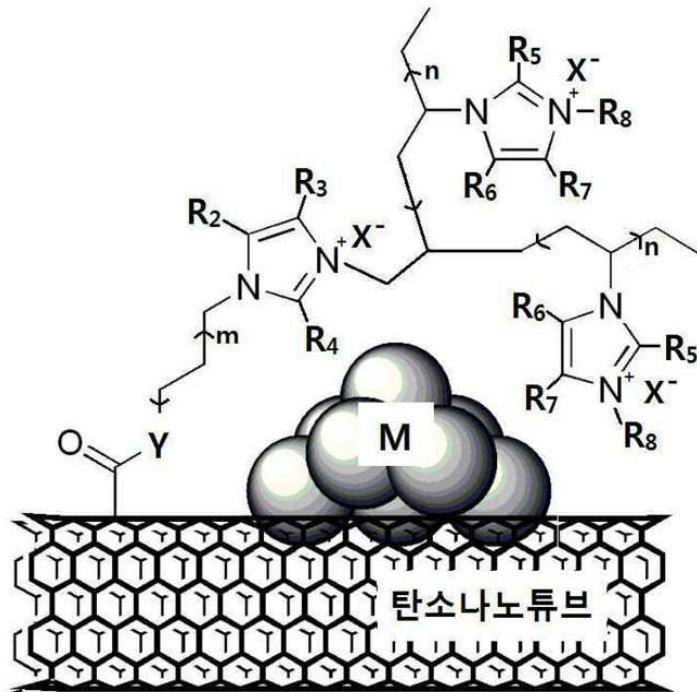
청구항 1

하기 구조식 1 로써 표시되며,

고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 금속 나노입자를 포함하는,

고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체:

<구조식 1>



구조식 1

상기 구조식 1 에서,

상기 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 또는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)를 포함하고;

상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , $AlCl_4^-$, 또는 NTf_2^- 를 포함하는 음이온이고;

상기 Y는 O 또는 NR_1 이고;

상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 $-SO_3H$ 로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3H$, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고;

상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및

상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R_1 은 -H, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 벤질기인, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 복합체 중 상기 금속 나노입자의 함량은 5 중량% 내지 60 중량% 인, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

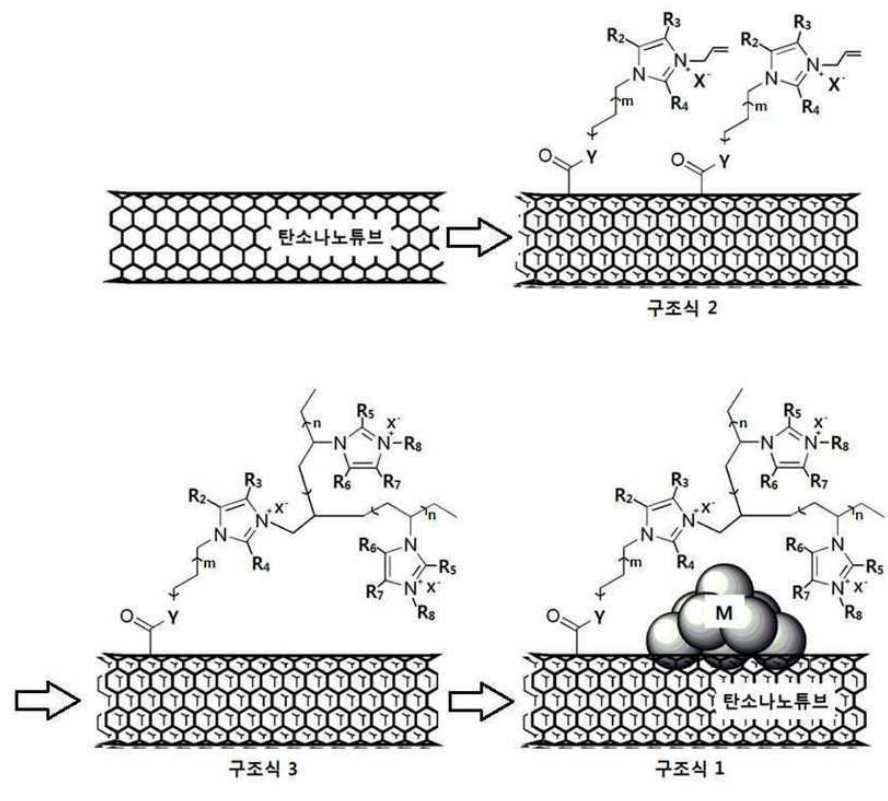
상기 복합체 중 상기 고분자화된 이온성 액체의 함량은 5 중량% 내지 15 중량% 인, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체.

청구항 5

하기 반응식 1을 포함하는,

제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법:

<반응식 1>



상기 반응식 1 은,

탄소나노튜브를 알릴 이미다졸륨 염에 의하여 개질시켜 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 1;

상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체 중 상기 알릴 이미다졸륨 염의 알릴기와 비닐 알킬 이미다졸륨 염을 중합 반응시켜, 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 2; 및

상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체와 금속 전구체를 용매에서 반응시켜 상기 금속 전구체를 환원시킴으로써, 상기 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 형성하는 단계 3

을 포함하는 것이며,

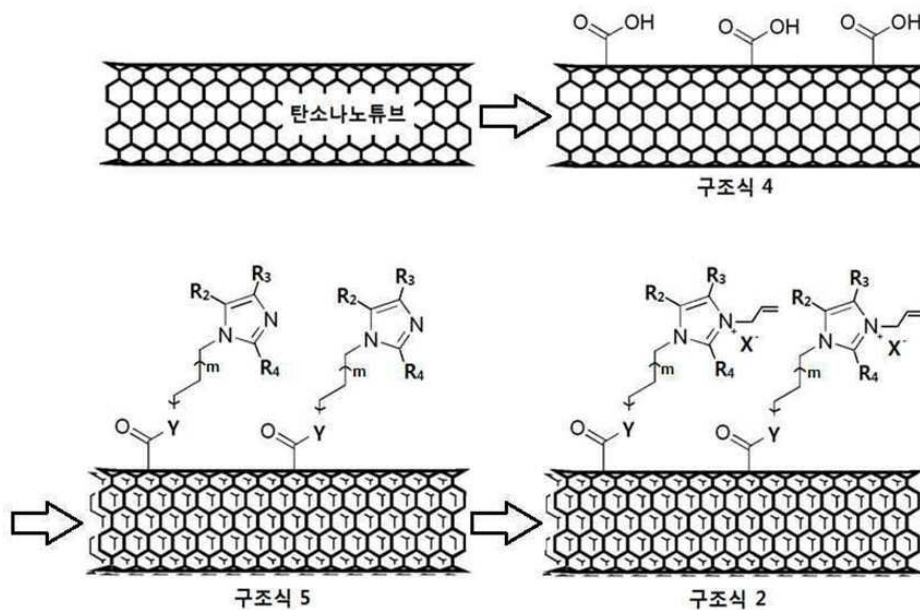
상기 반응식 1에 포함되는 각각의 기호들은 제 1 항에서 정의한 바와 같음.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체는 하기 반응식 2 를 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법:

<반응식 2>



상기 반응식 2 는,

탄소나노튜브를 산성 용액 내에서 카르복시기에 의하여 개질시켜 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하고;

상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체 중 상기 카르복시기를 이미다졸기에 의하여 개질시켜 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하고; 및

상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체 중 상기 이미다졸기를 알릴 할라이드와 반응시켜 알릴 이미다졸륨 염으로 개질된 상기 구조식 2로써 표시되는 구조체를 형성하는 것

을 포함하는 것이며,

상기 반응식 2에 포함되는 각각의 기호들은 제 1 항에서 정의한 바와 같음.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하기 위하여 이용되는 산성 용액은, 황산 용액, 질산 용액, 또는 이들의 혼합 용액을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 탄소나노튜브를 산성 용액 내에서 가열함으로써 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은 산 촉매 하에서 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은 아미노알킬 이미다졸을 이용하여 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 상기 아미노알킬 이미다졸, 산 촉매, 및 용매를 포함하는 용액을 가열 환류시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

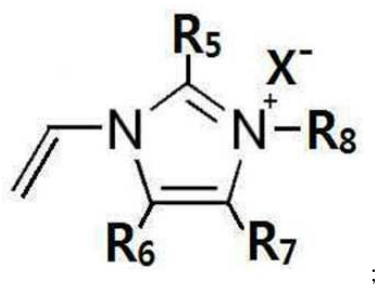
상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 과량의 알릴 할라이드와 직접 반응시키거나 또는 용매를 이용하여 간접 반응시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

상기 단계 2 에서 상기 비닐 알킬 이미다졸류 염은 하기 화학식 1 로써 표시되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1 에서,

상기 X^- 및 R_5 내지 R_8 은 제 1 항에서 정의한 바와 같음.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

상기 단계 2 의 고분자화는 라디칼 반응 개시제를 이용하여 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 라디칼 고분자화시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 15

제 5 항에 있어서,

상기 단계 2 의 고분자화는 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용액 하에서 수행되는 것을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 16

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 에서 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체가 함유하는 고분자화된 이온성 액체와 상기 금속 전구체의 몰 비는 1:1/50 내지 1:50 인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 17

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 의 금속 전구체는, 할라이드염 또는 아세테이트염을 포함하는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 18

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 의 환원은 수소 압력 1 atm 내지 100 atm 에서 수행되는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 19

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 의 환원은 반응 온도 0℃ 내지 100℃에서 수행되는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 20

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 의 환원은 30 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 21

제 5 항에 있어서,

상기 단계 3 의 환원은 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용액 하에서 수행되는 것인, 제 1 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는, 연료전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본원은, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체, 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법, 및 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는 연료전지 등 상기 복합체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는데 이용되는 중요한 에너지 변환기구이다. 특히, 촉매를 이용하여 수소와 산소를 화학 반응시킴으로써 물을 생성하는 동시에 전기에너지를 발생시키는 연료전지는, 자동차를 비롯한 운송수단의 전원, 발전 설비의 전원, 및 휴대용 전원으로서 응용될 수 있으며, 지구 온난화 가스의 발생 없이 전기에너지를 발생시킴으로써 환경 오염문제 해결에 도움을 줄 수 있는 차세대 전기발생 기구이다.

[0003] 연료전지의 효율은 산소의 환원이 일어나는 양극 촉매의 효율에 의하여 크게 좌우된다. 따라서, 고효율 연료전지를 개발하는 것은 효율이 뛰어난 연료전지용 양극 촉매를 개발하는 것과 직결된다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2008-7004590호 "백금 나노입자 코어 상에 금 단분자 층을 구비하는 전극 촉매 및 그의 용도"에서는 연료전지 효율 향상을 위하여 저비용 고효율의 금속 촉매를 이용하는 것에 대하여 개시하고 있다.

[0004] 현재 연료전지용 양극 촉매로서 주로 이용되는 것은 탄소에 흡착된 백금 나노입자인데, 촉매인 백금 나노입자 표면이 산화되면서 산화 환원의 속도가 저하되어 촉매 효율이 감소될 뿐 아니라, 백금이 고가의 금속이라는 점에서 응용의 한계가 있다. 따라서 산소의 환원 속도가 빠른 비-백금계 촉매의 개발은, 미래의 연료전지 개발에 있어서 가장 핵심이 되는 요소 중 하나이다.

[0005] 상기 비-백금계 촉매로서는, 예를 들어, 팔라듐 나노입자 등을 이용할 수 있다. 그러나, 팔라듐 나노입자 등의 비-백금 나노입자를 촉매로서 이용하는 경우, 백금을 이용하는 경우에 비해서 촉매 효율이 다소 낮다는 문제점

이 있다. 상기 문제점을 해결하기 위하여 나노입자의 모양 및/또는 크기를 변화시키는 방법을 이용할 수 있으나, 이와 관련된 종래의 방법들을 이용할 경우 촉매 제조의 재현성이 낮으며 제조된 촉매의 내구성이 낮다는 한계점이 있었다. 또한, 상기 문제점을 해결하기 위하여 전도성 탄소나노튜브에 금속 나노촉매를 고정화함으로써 촉매 효능을 증가시키는 방법을 이용할 수 있으나, 이와 관련된 종래의 방법들을 이용할 경우 금속 나노촉매의 고정화가 어려우며 균일하고 안정한 촉매 고정화가 어렵다는 문제점이 있었다.

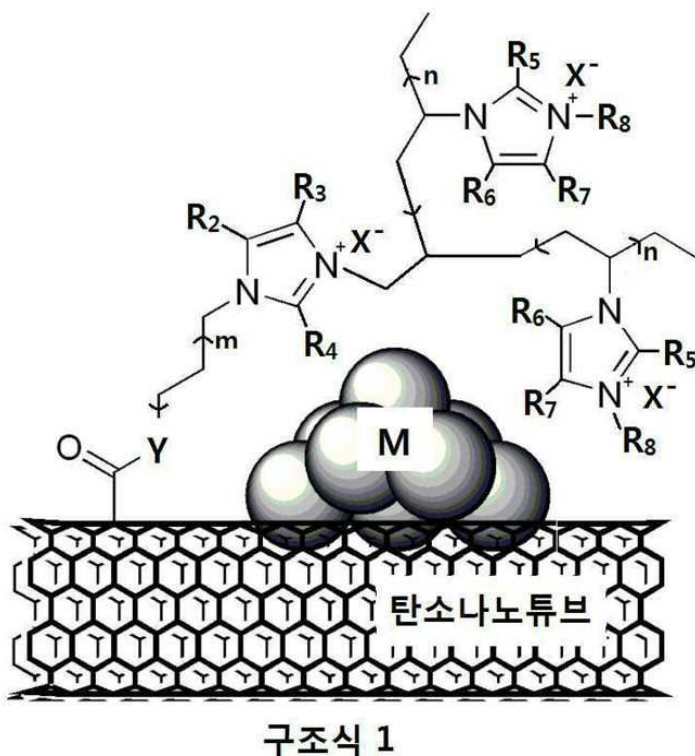
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명자들은, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 제조함으로써, 탄소나노튜브에 금속 나노입자를 균일하고 안정하게 고정화하여 효능이 증가된 비-백금(non-platinum)계 금속 나노촉매를 수득하고, 이를 연료전지용 양극 촉매로서 이용할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.
- [0007] 이에, 본원은, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체, 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법, 및 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는 연료전지 등 상기 복합체의 용도를 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 구조식 1 로써 표시되며, 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 금속 나노입자를 포함하는, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 제공한다:
- [0010] <구조식 1>

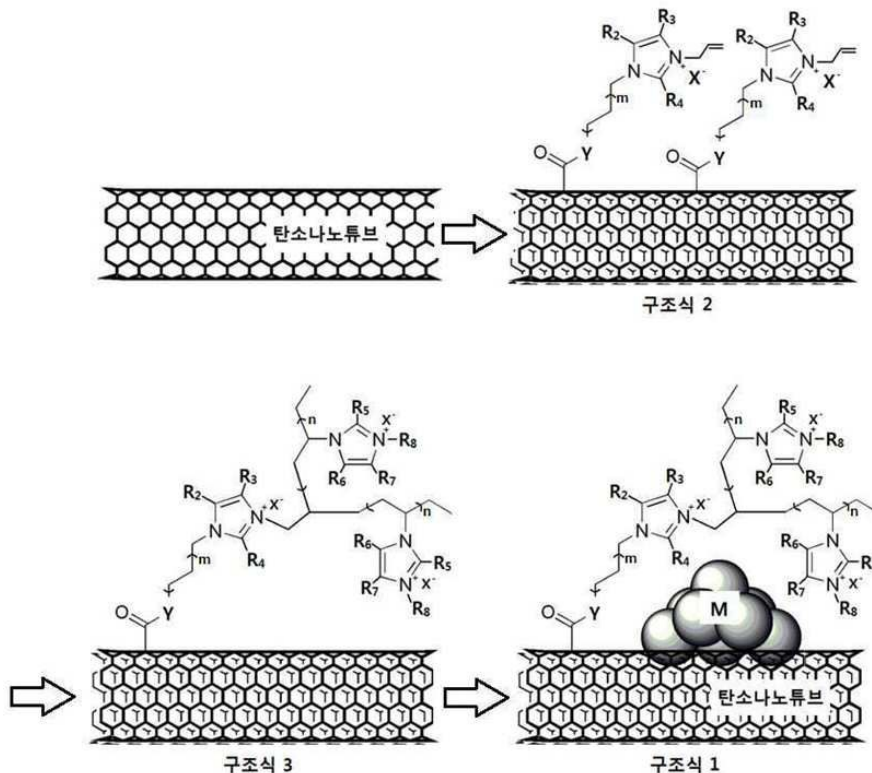


- [0011] ;
- [0012] 상기 구조식 1 에서, 상기 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 또는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)를 포함하고; 상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- ,

BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , AlCl_4^- , 또는 NTf_2^- 를 포함하는 음이온이고; 상기 Y는 O 또는 NR_1 이고; 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 $-\text{SO}_3\text{H}$ 로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고; 상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 하기 반응식 1을 포함하는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법을 제공한다:

[0014] <반응식 1>



[0015] ;

[0016] 상기 반응식 1 은, 탄소나노튜브를 알릴 이미다졸륨 염에 의하여 개질시켜 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 1; 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체 중 상기 알릴 이미다졸륨 염의 알릴기와 비닐 알킬 이미다졸륨 염을 중합반응시켜, 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 2; 및 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체와 금속 전구체를 용매에서 반응시켜 상기 금속 전구체를 환원시킴으로써, 상기 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 형성하는 단계 3을 포함하는 것이며, 상기 반응식 1에 포함되는 각각의 기호들은 상기 본원의 제 1 측면에서 정의한 바와 같다.

[0017] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는, 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본원에 의하여 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 제조함으로써, 고효율의 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매를 수득할 수 있다. 종래의 연료전지용 백금 촉매는 높은 가격으로 인하여 이용하는데 제한이 있기 때문에 비-백금 나노입자를 대체 촉매로서 이용하고자 하는 연구가 진행되어 왔으나, 팔라듐 나노입자 등의 비-백금계 금속 나노입자를 연료전지용 촉매로서 이용하는 경우 촉매 효율이 떨어진다는 단점이 있었다. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 금속 나노입자의 모양 및/또는 크기를 변화시키는 방법이 시도되었

으나, 종래의 시도에서는 촉매 제조의 재현성 저하 및 제조된 촉매의 내구성 저하의 한계점이 존재하였다. 한편, 전도성 탄소나노튜브에 비-백금계 금속 나노촉매를 고정화함으로써 촉매 효율을 증가시키려는 시도도 있었으나, 종래의 시도에서는 균일하고 안정적으로 금속 나노촉매를 고정화하기 어렵다는 문제점이 있었다.

[0019] 이에, 본원은, 전도성 탄소나노튜브에 비-백금계 금속 나노촉매를 균일하고 안정적으로 고정화하는 방법을 개발함으로써, 백금 촉매와 비슷한 수준의 촉매 효율을 가지는 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매를 제조할 수 있도록 하였다. 또한 본원의 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체 형태의 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매는 용이한 제조방법에 의하여 제조가 가능하므로, 비-백금계 금속 나노촉매의 제조 단가를 절감할 수 있으며, 이에 따라 연료전지 제조에 필요한 총 비용 또한 절감할 수 있다.

[0020] 또한, 팔라듐 촉매를 포함하는 비-백금계 금속 나노촉매의 경우 산성 조건에서 안정성이 매우 낮다는 한계점이 있었는데, 본원에 따라 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 비-백금계 금속 나노입자를 고정화할 경우, 산성 및 염기성 조건에서 모두 안정한 비-백금계 금속 나노촉매를 제조하는 것이 가능하다.

[0021] 한편, 본원에서는 음이온의 종류 및 함량을 조절함으로써 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매의 촉매 효율을 조절할 수 있음을 발견하였으며, 이와 같은 본원의 발명을 이용하여 음이온의 종류 및 함량을 조절함으로써 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매의 촉매 효율을 극대화하는 효과를 거둘 수 있다. 본원의 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체는 연료전지용 비-백금계 금속 나노촉매의 용도로만 제한적으로 이용되는 것이 아니며, 금속 나노입자 및 탄소나노튜브를 사용함으로써 전자 소자의 효율을 증가시켜 성능이 향상된 전자 소자를 제조하는데 이용되는 등 다양한 목적으로 유용하게 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은, 본원의 일 구현예에 따라 제조된 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체가 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction; 이하 "ORR"이라고 함)에 대하여 촉매 역할을 수행하는 과정을 나타낸 모식도이다.

도 2a 및 도 2b 는, 각각, 본원의 비교예에 따른 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 팔라듐 나노입자(이하, "Pd/CNT(COOH)"라고 함)의 TEM 사진 및 입자크기 분포 막대그래프이다.

도 3 은, 본원의 실시예 1 에 따라 제조된, 다양한 음이온을 함유하는 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 팔라듐 나노입자(이하, 다음과 같이 표시함: "촉매 3a" = Cl^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(Cl)-CNT, "촉매 3b" = Br^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(Br)-CNT, "촉매 3c" = I^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(I)-CNT, "촉매 3d" = ClO_4^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(ClO_4)-CNT, "촉매 3e" = BF_4^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(BF_4)-CNT, "촉매 3f" = PF_6^- 를 함유하는 Pd/PolyIL(PF_6)-CNT)의 TEM 사진 및 입자크기 분포 막대그래프이며, 구체적으로, 도 3a 는 촉매 3a, 도 3b 는 촉매 3b, 도 3c 는 촉매 3c, 도 3d 는 촉매 3d, 도 3e 는 촉매 3e, 도 3f 는 촉매 3f 에 관한 것이다.

도 4 는, 탄소나노튜브 표면에 부착된 고분자화된 이온성 액체의 중량비를 결정하기 위한 TGA(thermal gravimetric analysis, 열 무게 분석) 결과로서, 구체적으로, 도 4a 는 Cl^- 를 함유하는 경우, 도 4b 는 Br^- 를 함유하는 경우, 도 4c 는 I^- 를 함유하는 경우의 TGA 결과이다.

도 5 는, 촉매 3a 내지 3f 에 있어서 고정화된 팔라듐 나노입자의 결합에너지를 측정하기 위한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X-선 광전자 분광 분석) 결과로서, 구체적으로, 도 5a 내지 도 5f 는 각각 촉매 3a 내지 촉매 3f 에 관한 것이다.

도 6 은, 촉매 3a 내지 3f 에 있어서 고정화된 팔라듐 나노입자의 결정성을 측정하기 위한 XRD(X-ray diffraction, X-선 회절) 분석 결과로서, 구체적으로, 도 6a 는 촉매 3a, 촉매 3b, 및 촉매 3c의 XRD 결과이고, 도 6b 는 촉매 3d, 촉매 3e, 및 촉매 3f 의 XRD 결과이다.

도 7 은, 촉매 3a 내지 3f, 및 Pd/CNT(COOH)의 RDE 볼타모그램(Rotating Disk Electrode Voltammogram)을 나타내는 것으로서, 상기 데이터는 다양한 rpm 조건에서 산소 포화된 0.1 M HClO_4 용액 내에서 측정된 것이며, 구체적으로, 도 7a 내지 도 7g 는 각각 촉매 3a 내지 3f, 및 Pd/CNT(COOH) 에 관한 것이다.

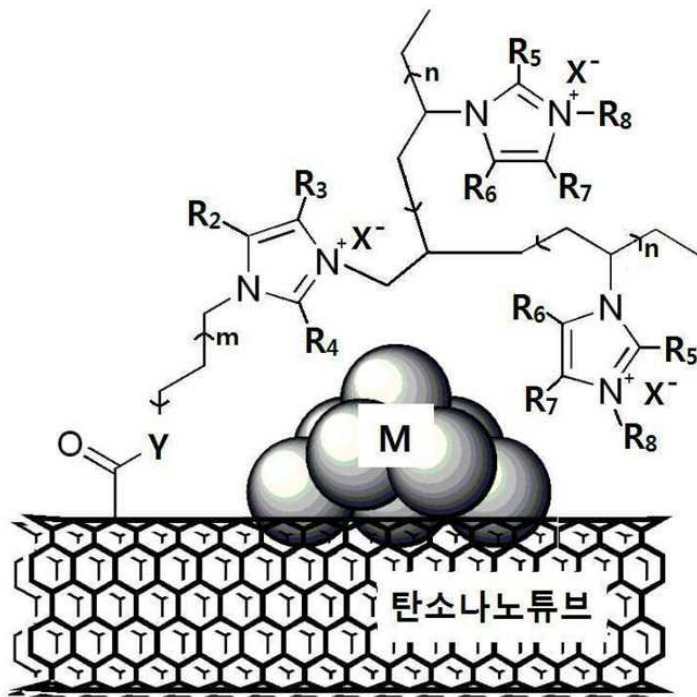
도 8 은, 촉매 3a 내지 촉매 3f 에 있어서 산성 조건에서 산소 환원 반응(ORR)에 대한 전자 촉매적 활성에 대한 음이온들의 효과에 관한 것이며, 보다 구체적으로, 도 8a 는, 촉매 3a 내지 촉매 3f, 및 Pd/CNT(COOH)의 RDE 분극(RDE polarization) 곡선들이고; 도 8b 는, 도 8a 의 데이터 중 -0.2 V 인 경우의 데이터를 이용하여 나타낸 K-L(Koutercky-Levich) 플롯들이며; 도 8c 는, 촉매 3a 내지 3c 의 CV(Cyclic Voltammogram, 순환전류전압도)들이고; 도 8d 는, 촉매 3a 내지 3f, 및 Pd/CNT(COOH) 각각의 중량 활성(Mass activity) 및 ECSA 활성(Specific activity)을 막대그래프로 나타낸 것이다.

도 9 는, 촉매 3a 내지 3f, 및 Pd/Cnt(COOH) 의 Tafel 플롯으로서, 도 9a 는 Pd 중량에 기초한 것이고, 도 9b 는 Pd ECSA(전기화학적 표면적)에 기초한 것이다.

도 10a 는 1600 rpm 및 0.1 M NaOH 조건에서 촉매 3a 내지 3c 의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 나타낸 것이고, 도 10b 는 0.1 M NaOH 조건에서 촉매 3c의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 나타내되, 비교 대상으로서 400 rpm 및 0.1 M HClO₄ 조건에서 촉매 3d 의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 녹색 선으로써 표시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0024] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0025] 본원 명세서 전체에 있어서, 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.
- [0026] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 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.
- [0027] 본원 명세서 전체에 있어서, 단독 또는 다른 치환기와 함께 결합된 "알킬" 또는 "알킬기"의 용어는 각각 "C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기"를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 "C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기"는 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의, 탄소수 1 내지 10 의 알킬기일 수 있으며, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 또는 이들의 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본원 명세서 전체에 있어서, "아릴" 또는 "아릴기"는 방향족 화합물에서 수소 원자 하나를 뺀 원자단을 총칭하는 것으로서, 예를 들어, C₅₋₇의 페닐기, 벤질기, 톨릴기, 피리딜기, 또는 피롤기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본원 명세서 전체에 있어서, "1차 아민기", "2차 아민기", 및 "3차 아민기"는 각각 한 개의 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 또는 C₁₋₁₀의 알콕시기, 두 개의 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 또는 C₁₋₁₀의 알콕시기, 및 세 개의 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 또는 C₁₋₁₀의 알콕시기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원 명세서 전체에 있어서, 상기 "C₁₋₁₀의 알콕시기"는 상기 정의된 "C₁₋₁₀의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기"가 산소 원자에 결합된 형태, 예를 들어, C₁₋₁₀의 알킬기-O-의 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 하기 구조식 1 로써 표시되며, 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 금속 나노입자를 포함하는, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 제공한다:
- [0031] <구조식 1>



구조식 1

[0032] ;

[0033] 상기 구조식 1 에서, 상기 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 또는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)를 포함하고; 상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , $AlCl_4^-$, 또는 NTf_2^- 를 포함하는 음이온이고; 상기 Y는 O 또는 NR_1 이고; 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 -SO₃H로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, -COO⁻, -SO₃H, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고; 상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0034] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 은 -H, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 또는 벤질기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

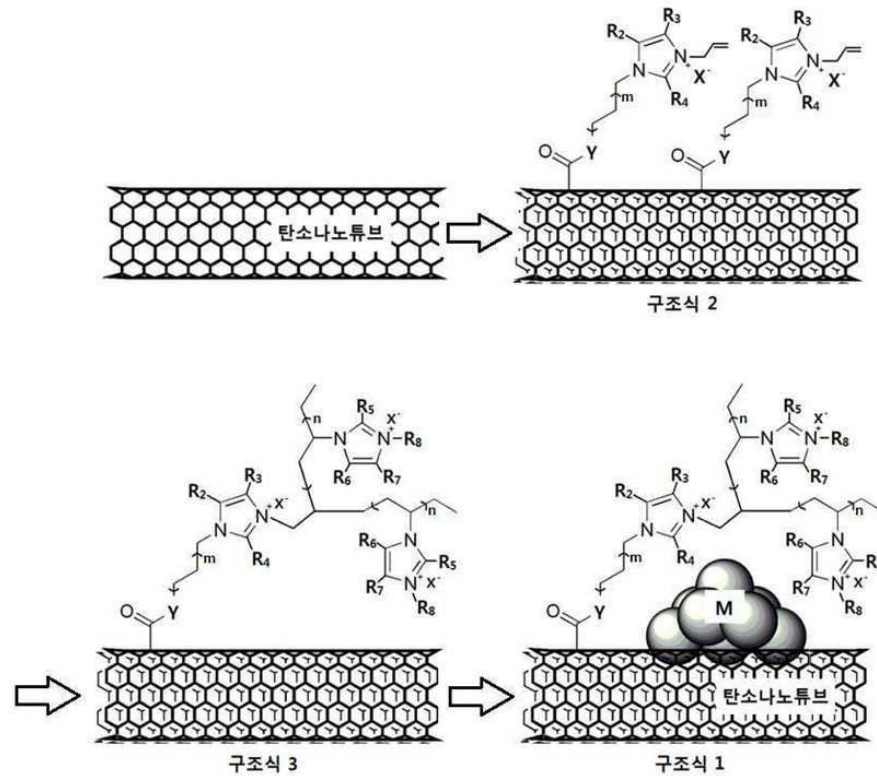
[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 복합체 중 상기 금속 나노입자의 함량은 약 5 중량% 내지 약 60 중량% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 복합체 중 상기 금속 나노입자의 함량은 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 15 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 25 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 60 중량%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 나노입자의 함량이 약 5 중량% 미만일 경우 촉매 효능이 감소될 수 있고, 약 60 중량% 초과일 경우 금속 나노입자의 크기가 증가함에 따라 상대적으로 비표면적이 감소하여 촉매 효능이 저하될 수 있다는 문제점이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 복합체 중 상기 고분자화된 이온성 액체의 함량은 약 5 중량% 내지 약 15 중량% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 복합체 중 상기 고분자화된 이온성 액체의 함량은 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 7 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 제 2 측면은, 하기 반응식 1을 포함하는, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 구조식 1 로써 표시되는 고분자

화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법을 제공한다:

<반응식 1>

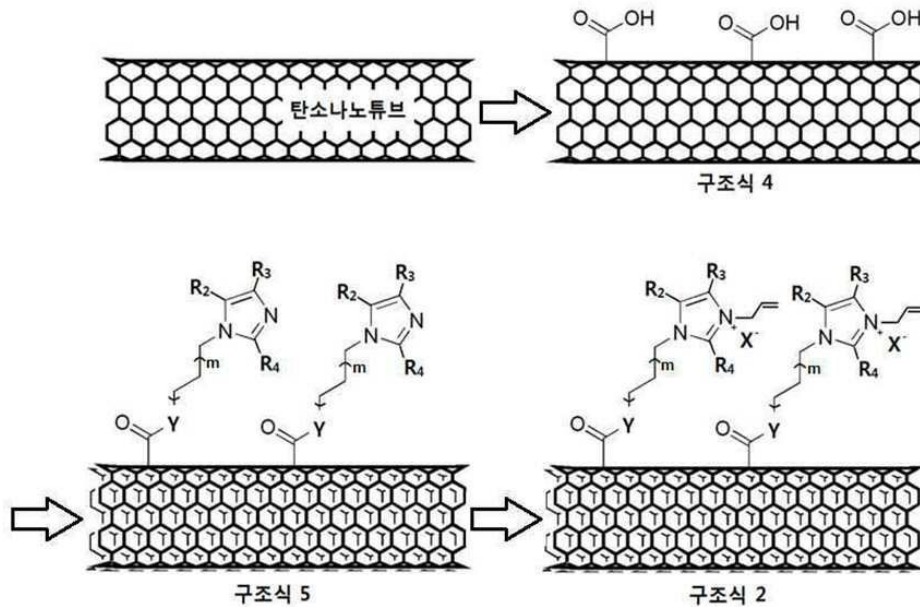


상기 반응식 1 은, 탄소나노튜브를 알릴 이미다졸륨 염에 의하여 개질시켜 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 1; 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체 중 상기 알릴 이미다졸륨 염의 알릴기와 비닐 알킬 이미다졸륨 염을 중합반응시켜, 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체를 형성하는 단계 2; 및, 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체와 금속 전구체를 용매에서 반응시켜 상기 금속 전구체를 환원시킴으로써, 상기 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 형성하는 단계 3을 포함하는 것이다.

또한, 상기 구조식 1 내지 3 각각에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 또는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하고; 상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , $AlCl_4^-$, 또는 NTf_2^- 를 포함하는 음이온이고; 상기 Y는 O 또는 NR_1 이고; 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 $-SO_3H$ 로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3H$, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고; 상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 1 에서 형성되는 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체는 하기 반응식 2 를 포함하는 공정에 의하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

<반응식 2>



[0044]

[0045]

상기 반응식 2 는, 탄소나노튜브를 산성 용액 내에서 카르복시기에 의하여 개질시켜 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하고; 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체 중 상기 카르복시기를 이미다졸기에 의하여 개질시켜 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하고; 및 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체 중 상기 이미다졸기를 알릴 할라이드와 반응시켜 알릴 이미다졸류 염으로 개질된 상기 구조식 2로써 표시되는 구조체를 형성하는 것을 포함하는 것이며, 상기 구조식 2, 4, 및 5 각각에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 또는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하고; 상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , $AlCl_4^-$, 또는 NTf_2^- 를 포함하는 음이온이고; 상기 Y는 O 또는 NR_1 이고; 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 $-SO_3H$ 로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3H$, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고; 상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0046]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하기 위하여 이용되는 산성 용액은, 황산 용액, 질산 용액, 또는 이들의 혼합 용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 탄소나노튜브를 산성 용액 내에서 가열함으로써 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은 산 촉매 하에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은 아미노알킬 이미다졸을 이용하여 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 아미노알킬 이미다졸은 아미노- C_{1-10} 알킬 이미다졸을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 아미노- C_{1-10} 알킬 이미다졸의 아미노- C_{1-10} 알킬 부분에 있어서 상기 아미노기의 위치는 특별히 제한되지 않으며, 상기 아미노- C_{1-10} 알킬 이미다졸의 C_{1-10} 알킬기는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다. 상기 아미노알킬 이미다졸의 비제한적인 예로서, 1-아미노프로필 이미다졸, 1-아미노부틸 이미다졸, 1-아미노펜틸 이미다졸, 2-아미노프로필 이미다졸, 2-아미노부틸 이미다졸, 2-아미노펜틸 이미다졸, 3-아미노프로필 이미다졸, 3-아미노부틸 이미다졸, 3-아미노펜틸 이미다졸 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 상기 아미노알킬 이미다졸, 산 촉매, 및 용매를 포함하는 용액을 가열 환류시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 본원의 일 구현예에 따라, 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 산 촉매 하에서 상기

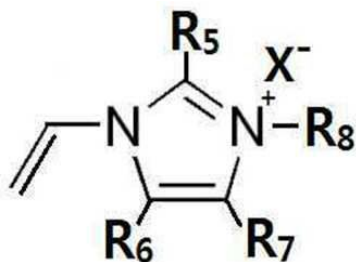
아미노알킬 이미다졸과 직접 공유결합시켜 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 산 염화물을 형성하는 단계를 포함하는 두 단계를 거쳐 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성하는 종래의 제조방법에 비하여 단일 단계 반응이라는 측면에서 보다 효율적이고 경제적인 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 종래의 제조방법에 따르면, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체는 상기 구조체 4 로써 표시되는 구조체를 염화티오닐(SOCl_2)과 반응시켜 산 염화물을 형성하는 단계, 및 상기 산 염화물을 아미노알킬 이미다졸과 반응시키는 단계를 거쳐 제조할 수 있었다. 이때, 상기 산 염화물을 형성하는 단계를 거치지 않고 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 직접 아미노알킬 이미다졸과 반응시키면 공유결합이 형성되지 않고 상대적으로 약한 결합인 물리적 흡착만 되어 있을 뿐이어서, 미반응된 아미노알킬 이미다졸을 세척하는 과정에서 상기 물리적 흡착이 제거될 수 있는 문제점이 있었다. 이에 반해, 상기 본원의 일 구현예에 따라, 상기 구조식 4 로써 표시되는 구조체를 산 촉매 하에서 상기 아미노알킬 이미다졸과 직접 공유결합시켜 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 형성할 경우, 상기 종래의 제조방법에서 발생되었던 문제점을 해소할 수 있다는 이점이 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 것은, 상기 구조식 5 로써 표시되는 구조체를 과량의 알릴 할라이드와 직접 반응시키거나, 또는 용매를 이용하여 간접 반응시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알릴 할라이드는 염화프로펜 또는 브로모프로펜을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 과정을 통하여, 고분자화가 가능한 알릴기를 포함하는 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성할 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체에 있어서 음이온 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , AlCl_4^- , 또는 NTf_2^- 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체에서 음이온 X^- 는, 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하기 위하여 사용된 상기 알릴 할라이드로부터 유래된 할라이드 음이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또는, 상기 구조식 2로써 표시되는 구조체에서 음이온 X^- 는, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , AlCl_4^- , 또는 NTf_2^- 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체에서 음이온 X^- 가 BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , 또는 OH^- 를 포함하는 경우, 상기 음이온 X^- 로서 할라이드 음이온을 포함하는 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 먼저 형성한 뒤, 이를 각각 NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , 또는 NaOH 를 이용하여 음이온 교환시킴으로써 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체가 음이온 X^- 로서 BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , 또는 OH^- 를 포함하게 되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 구조식 2로써 표시되는 구조체에 포함된 이미다졸류 염은 높은 음이온 교환 능력을 보유하므로, 상기 음이온 교환을 이용하여 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 형성하는 경우, 보다 용이하게 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체의 음이온 종류를 다양화할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 구조식 1로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2 에서 상기 비닐 알킬 이미다졸류 염은 하기 화학식 1 로써 표시되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0054] <화학식 1>



[0055] ;

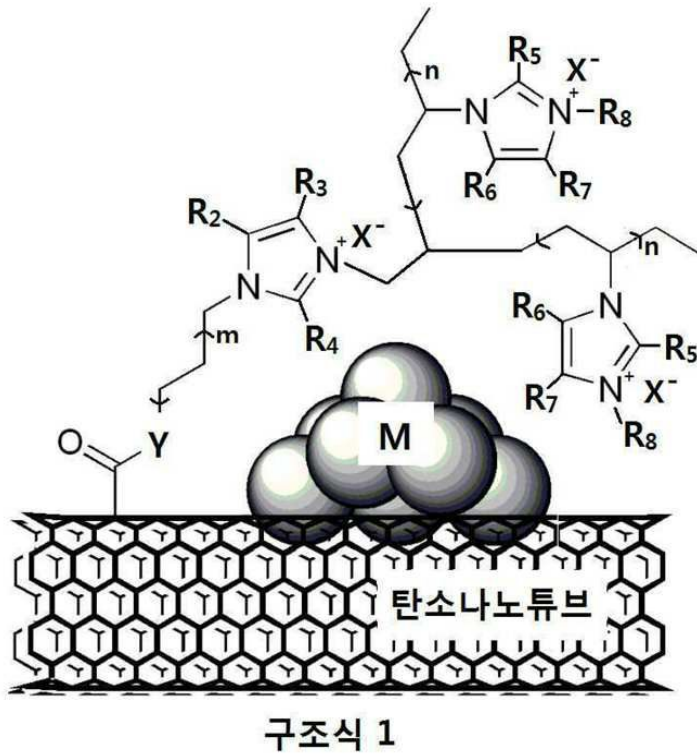
[0056] 상기 화학식 1 에서, 상기 X^- 및 R_5 내지 R_8 은 본원의 제 1 측면에서 정의한 바와 같다.

[0057] 예를 들어, 상기 화학식 1 로써 표시되는 비닐 알킬 이미다졸류 염은 1-알킬-3-비닐 이미다졸류 염일 수

있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0058] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 2 의 고분자화는 라디칼 반응 개시제를 이용하여 상기 구조식 2 로써 표시되는 구조체를 라디칼 고분자화시킴으로써 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 라디칼 반응 개시제는, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴(AIBN, azobisisobutyronitrile)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 2 의 고분자화는 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용액 하에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 따르면, 본원의 제 2 측면에 따른 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체의 제조방법 중 상기 단계 3 에서 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체가 함유하는 고분자화된 이온성 액체와 상기 금속 전구체의 몰비는 약 1:1/50 내지 약 1:50 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 몰 비를 벗어나는 경우, 금속 나노입자의 크기가 증가하여 촉매 효율이 저하될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단계 3 에서 상기 구조식 3 으로써 표시되는 구조체가 함유하는 고분자화된 이온성 액체와 상기 금속 전구체의 몰비는 약 1:1/50 내지 약 1:50, 또는 약 1:1/50 내지 약 1:40, 또는 약 1:1/50 내지 약 1:30, 또는 약 1:1/50 내지 약 1:20, 또는 약 1:1/50 내지 약 1:10, 또는 약 1:1/40 내지 약 1:50, 또는 약 1:1/30 내지 약 1:50, 또는 약 1:1/20 내지 약 1:50, 또는 약 1:1/10 내지 약 1:50, 또는 약 1:1 내지 약 1:50일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3의 금속 전구체는 할라이드염 또는 아세테이트염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단계 3 의 상기 금속 전구체는 환원되어 탄소나노튜브 표면에 나노입자로서 고정화될 수 있는 금속 전구체라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 Na_2PdCl_4 , PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, RhCl_3 , $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, IrCl_3 , $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, AuCl_3 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3 의 환원은 수소 압력 약 1 atm 내지 약 100 atm 에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단계 3 의 환원은 수소 압력 약 1 atm 내지 약 10 atm, 약 1 atm 내지 약 20 atm, 약 1 atm 내지 약 50 atm, 약 1 atm 내지 약 80 atm, 약 1 atm 내지 약 100 atm, 약 10 atm 내지 약 20 atm, 약 10 atm 내지 약 50 atm, 약 10 atm 내지 약 80 atm, 약 10 atm 내지 약 100 atm, 약 20 atm 내지 약 50 atm, 약 20 atm 내지 약 80 atm, 약 20 atm 내지 약 100 atm, 약 50 atm 내지 약 80 atm, 약 50 atm 내지 약 100 atm, 또는 약 80 atm 내지 약 100 atm 에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3 의 환원은 반응 온도 약 0℃ 내지 약 100℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단계 3 의 환원은 반응 온도 약 0℃ 내지 약 10℃, 약 0℃ 내지 약 20℃, 약 0℃ 내지 약 50℃, 약 0℃ 내지 약 80℃, 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 20℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 약 10℃ 내지 약 80℃, 약 10℃ 내지 약 100℃, 약 20℃ 내지 약 50℃, 약 20℃ 내지 약 80℃, 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 또는 약 80℃ 내지 약 100℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3 의 환원은 약 30 분 내지 약 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 단계 3 의 환원은 약 30 분 내지 약 1 시간, 약 30 분 내지 약 3 시간, 약 30 분 내지 약 10 시간, 약 30 분 내지 약 18 시간, 약 30 분 내지 약 24 시간, 약 1 시간 내지 약 3 시간, 약 1 시간 내지 약 10 시간, 약 1 시간 내지 약 18 시간, 약 1 시간 내지 약 24 시간, 약 3 시간 내지 약 10 시간, 약 3 시간 내지 약 18 시간, 약 3 시간 내지 약 24 시간, 약 10 시간 내지 약 18 시간, 약 10 시간 내지 약 24 시간, 또는 약 18 시간 내지 약 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 3 의 환원은 물, 알코올, 또는 이들의 혼합 용액 내에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올은 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 하기 구조식 1 로써 표시되는 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체를 양극 촉매로서 포함하는, 연료전지를 제공한다:

[0067] <구조식 1>



[0068] ;

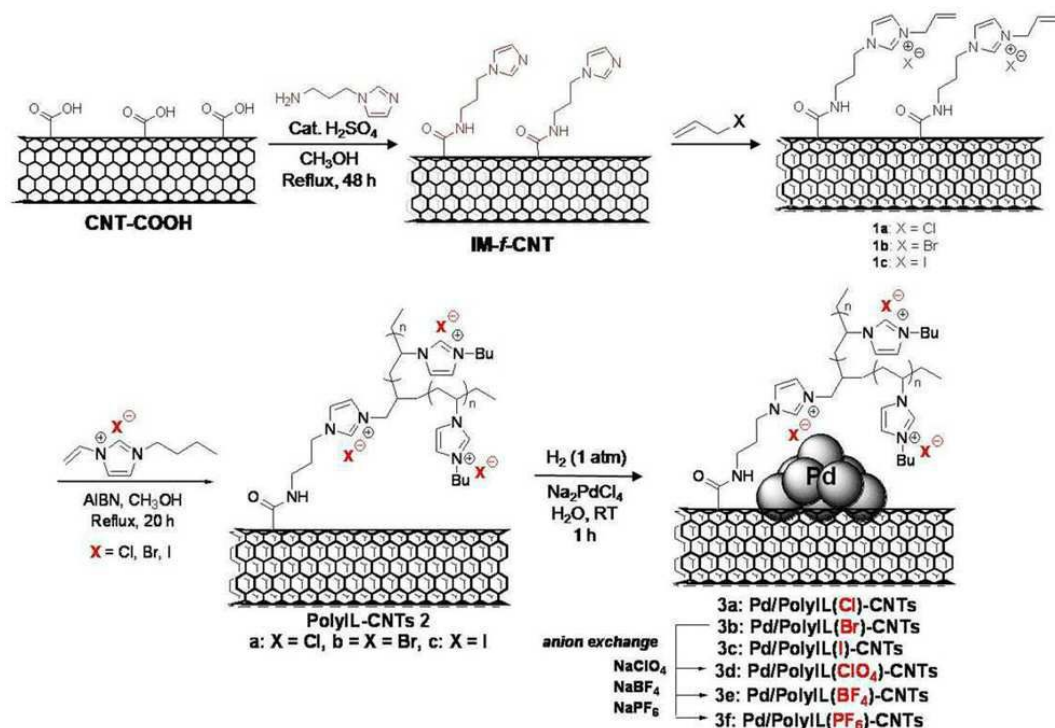
[0069] 상기 구조식 1 에서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 또는 다중벽 탄소나노튜브를 포함하고; 상기 X^- 는 Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , OH^- , $AlCl_4^-$, 또는 Ntf_2^- 를 포함하는 음이온이고; 상기 Y는 O 또는 NR_1 이고; 상기 R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 -H; 비치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; -OH, -COOH, 또는 $-SO_3H$ 로 치환된 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 비치환된 아릴기; 및, -OH, -Br, -Cl, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3H$, 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기, 또는 C_{1-10} 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로 치환된 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이고; 상기 M은 Pd, Rh, Ir, 또는 Au 를 포함하는 금속이고; 및 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수이다.

[0070] 이와 관련하여, 도 1 은, 본원의 일 구현예에 따른 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체가 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)에 대한 촉매 역할을 수행하는 것을 나타낸 모식도이다. 예를 들어, 본원의 상기 복합체가 양극 촉매로써 연료전지에 포함되는 경우, 도 1 과 같은 과정을 통하여 산소 환원 반응에 대한 촉매 역할을 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 보다 더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] [실시예 1] 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)]의 제조

[0073] 본원의 실시예 1에서는, 하기 반응식에 따라, 다양한 음이온 X^- 을 가지며 고분자화된 이온성 액체에 의하여 개질된 탄소나노튜브에 고정화된 팔라듐(Pd) 금속 나노입자를 포함하는, 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체(이하, 상기 복합체를 "Pd/PolyIL(X)-CNT"로써 표시함)를 제조하였다:



1. 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브(CNT-COOH)의 제조

카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브(CNT-COOH)는 본 발명자들에 의하여 보고된 절차에 따라 준비되었다. 구체적으로, 순수 다중벽 탄소나노튜브(이하, "MWCNT"로써 표시함; 5.0 g, 한화 나노테크 Co.,Ltd 사의 제품, 순도 95% 이상, 길이 10 내지 50 μm , 지름 10 내지 15 nm)의 화학적 산화는, 60℃에서 6 시간 동안의 음파처리(새한, 모델명 SH-1070, 28 kHz) 하에서 69 내지 71%의 HNO_3 용액 300 mL 내에서 상기 순수 MWCNT를 절단함으로써 수행되었으며, 흑색의 반응 혼합물은 100℃에서 48 시간 동안 교반되었다. 상기 반응 혼합물은 증류수 1 L를 이용하여 희석되었고, 기공 크기가 0.2 μm 인 PTFE (polytetrafluoroethylene) 멤브레인 필터를 이용하여 걸러졌으며, 상기 필터 케이크는 증류수로 수 회 세척되었고, 60℃ 진공 하에서 12 시간 동안 건조되었다. 상기 건조된 MWCNT의 2 번째 화학적 산화는, 50℃에서 5 시간 동안의 음파처리 하에서 피라냐 용액(piranha; 300 mL, $\text{H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{H}_2\text{SO}_4(98\%) = 3/7$, v/v) 내에서 수행되었다. 상기 혼합물은 증류수 1L와 혼합 후 걸러졌고, 증류수에서 pH 7 정도가 될 때까지 수 회 세척되었으며, 그 후 메탄올을 이용하여 세척하였다. 흑색 필터 케이크는 60℃ 진공 하에서 24 시간 동안 건조되었으며, 결과적으로 4.9 g의 CNT-COOH를 획득하였다.

2. 이미다졸기에 의하여 개질된 탄소나노튜브(IM-f-CNT)의 제조

메탄올 240 mL 중 CNT-COOH 4.0 g, 및 몇 방울의 H_2SO_4 의 현탁액은 질소 분위기 하에서 48 시간 동안 환류되었다. 상기 반응 혼합물은 증류수를 이용하여 희석되고 수 회 세척되었으며, 아세톤으로 세척되었고, 40℃ 진공 하에서 12 시간 동안 건조되어, 메틸 에스테르에 의하여 개질된 CNT 3.9 g을 획득하였다.

상기 메틸 에스테르에 의하여 개질된 CNT 2.0 g과 1-(3-아미노프로필)이미다졸 60 mL의 혼합물은, 몇 방울의 H_2SO_4 의 존재 하에서 120℃에서 4 일 동안 교반되었다. 획득된 흑색 고체는 0.2 μm PTFE 멤브레인을 이용하여 여과되어 분리되었다. 획득된 필터 케이크는 무수 THF, 1 N HCl 용액, 포화 NaHCO_3 용액, 및 물을 차례로 이용하여, pH 7에 도달할 때까지 연속적으로 세척되었다. 획득된 고체는 최종적으로 아세톤으로 세척되었으며, 50℃ 진공 하에서 밤새 건조함으로써 IM-f-CNT 2.0 g을 획득하였다. 원소 분석은, 0.507 mmol/g 의 이미다졸 부분(imidazole moiety)이 상기 IM-f-CNT에 혼입되어 있음을 나타내었다. 상기 방법은 종래 보고된 공정, 즉, COOH 그룹을 SOCl_2 로 처리함으로써 COCl 로 전환한 뒤 아마이드 결합을 형성하는 것에 비하여 훨씬 단순하고 실용적이다.

[0080] **3. 1-부틸-3-비닐이미다졸륨 할라이드 {[BVIM][X] (X = Cl, Br, I)} 제조**

[0081] 1-부틸-3-비닐이미다졸륨 할라이드([BVIM][X])는, 0.03 mmol의 비닐 이미다졸 및 0.12 mmol의 1-할로부탄을 종래 보고된 공정에 따라 반응시킴으로써 준비되었다: 1-할로부탄 및 1-비닐이미다졸의 혼합물은 70℃ 질소 분위기 하에서 50 시간 동안 환류되었다. 상기 반응 혼합물은 실온까지 냉각되었고, 그 침전물은 에틸 아세테이트를 이용하여 세척되었으며, 30℃ 진공 하에서 12 시간 동안 건조되었다. 결과적으로, [BVIM][Cl]의 수율은 57% 였고, [BVIM][Br]의 수율은 86% 였으며, [BVIM][I]의 수율은 91% 였다. 본 실시예에서 제조한 [BVIM][X] (X = Cl, Br, I) 각각의 NMR 결과는 다음과 같이 나타났다:

[0082] ◆ [BVIM][Cl]의 ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3):

[0083] δ 11.19 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.55 (dd, $J = 15.9, 8.7\text{Hz}$, 1H), 6.04 (dd, $J = 15.8, 2.9\text{Hz}$, 1H), 5.37 (dd, $J = 8.7, 3.0\text{Hz}$, 1H), 4.41 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 1.94 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 0.97 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 3H) ppm; ^{13}C NMR (63MHz, CDCl_3) δ 136.5, 128.4, 122.5, 119.2, 109.3, 49.9, 32.0, 19.4, 13.4 ppm.

[0084] ◆ [BVIM][Br]의 ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3):

[0085] δ 11.01 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.51 (dd, $J = 15.7, 8.7\text{Hz}$, 1H), 6.04 (dd, $J = 15.7, 3.0\text{Hz}$, 1H), 5.40 (dd, $J = 8.7, 3.0\text{Hz}$, 1H), 4.43 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H), 1.96 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 0.97 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H) ppm; ^{13}C NMR (63MHz, CDCl_3) δ 135.0, 127.8, 122.7, 119.3, 109.4, 49.7, 31.7, 19.0, 13.1 ppm.

[0086] ◆ [BVIM][I]의 ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3):

[0087] δ 10.51 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.45 (dd, $J = 15.6, 8.7\text{Hz}$, 1H), 6.05 (dd, $J = 15.6, 3.0\text{Hz}$, 1H), 5.44 (dd, $J = 8.6, 3.2\text{Hz}$, 1H), 4.46 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H), 1.96 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 0.98 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 3H) ppm; ^{13}C NMR (63MHz, CDCl_3) δ 134.8, 127.9, 123.0, 119.5, 110.3, 50.1, 31.9, 19.3, 13.4 ppm.

[0088] **4. N-알릴이미다졸륨 할라이드(X)에 의하여 개질된 탄소나노튜브 [IM- f (X)-CNT (1a-1c) (1a: X=Cl, 1b: X=Br, 1c: X=I)]의 제조**

[0089] 상기 2번 공정에서 이미다졸기에 의하여 개질된 탄소나노튜브인 IM- f -CNT 100 mg, 및 상기 IM- f -CNT의 이미다졸 부분 기준으로 10 당량의 알릴할라이드의 혼합물을 25 mL의 아세트니트릴 내 80℃ 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 교반하였다. 단, 상기 알릴할라이드가 알릴클로라이드인 경우에는 4일 동안 교반하였다. 상기 교반 후 수득된 고체는 0.2 μm PTFE 멤브레인을 이용하여 여과하여 분리하였고, 아세트니트릴을 이용하여 수 회 세척하였으며, 30℃ 진공 하에서 밤새 건조하여, N-알릴이미다졸륨 할라이드(X)에 의하여 개질된 탄소나노튜브 [IM- f (X)-CNT (1a-1c) (1a: X=Cl, 1b: X=Br, 1c: X=I)]를 수득하였다. 구체적으로, 1a (X=Cl)는 102 mg, 1b (X=Br)는 103 mg, 1c (X=I)는 106 mg 수득되었다.

[0090] **5. PolyIL(X)-CNT(2a-2c)(2a: X=Cl, 2b: X=Br, 2c: X=I)의 제조**

[0091] 상기 4번 공정에서 제조한 N-알릴이미다졸륨 할라이드(X)에 의하여 개질된 탄소나노튜브 [IM- f (X)-CNT (1a-1c) (1a: X=Cl, 1b: X=Br, 1c: X=I)] 각각 100 mg, 및 상기 3번 공정에서 미리 제조한 0.5 mmol의 대응되는 1-부틸-3-비닐이미다졸륨 할라이드 {[BVIM][X] (X = Cl, Br, I)}의 혼합물이, 20 mL의 메탄올 내에서 3.6 mg의 AIBN 존재 하에서 16 시간 동안 환류 및 교반되었다. 상기 과정에서 생성된 고체는 여과되었고, 메탄올을 이용하여 수 회 세척되었으며, 30℃ 진공 하에서 밤새 건조되어, PolyIL(X)-CNT(2a-2c)(2a: X=Cl, 2b: X=Br, 2c: X=I)를 수득하였다.

[0092] 6. Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3c)(3a: X=Cl, 3b: X=Br, 3c: X=I)의 제조

[0093] 물 50 mL 중에 PolyIL(X)-CNT(2a-2c) 50 mg을 녹인 수용액에, 물 10 mL 중에 Na_2PdCl_4 0.0295 g (CNT 기초 25 중량% Pd)을 녹인 수용액이 첨가되었다. 상기 혼합물은 실온에서 H_2 (balloon) 1 기압 하에서 1 시간 동안 교반되었다. 상기 반응의 결과물인 흑색 Pd/PolyIL(X)-CNT는 0.2 μm Millipore[®] PTFE 멤브레인을 통하여 여과되었고, 증류수 및 아세톤을 이용하여 연속적으로 수 회 세척되었다. 상기 여과된 흑색 고체는 40℃ 진공 하에서 24 시간 동안 건조되어, Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3c)(3a: X=Cl, 3b: X=Br, 3c: X=I)를 수득하였다.

[0094] 7. Pd/PolyIL(Br)-CNT(3b)의 음이온 교환을 통한 Pd/PolyIL(X)-CNT(3d-3f)의 제조

[0095] 증류수 50 mL 내에서, 35 mg의 Br^- 를 포함하는 Pd/PolyIL(Br)-CNT(3b) 수성 현탁액을 30 분 동안 초음파 처리하였고, 그 후 Pd/PolyIL(X)-CNT(3d) 제조를 위하여 0.58 mmol의 NaClO_4 를, Pd/PolyIL(X)-CNT(3e) 제조를 위하여 0.58 mmol의 NaBF_4 를, Pd/PolyIL(X)-CNT(3f) 제조를 위하여 NaPF_6 를 첨가하였다. 상기 혼합물은 실온에서 24 시간 동안 교반되었고, 0.2 μm Millipore[®] PTFE 멤브레인을 통하여 여과되었다. 상기 필터 케이크는 증류수 및 아세톤을 이용하여 수 차례 연속 세척되었고, 실온 진공 하에서 24 시간 동안 건조되어, Pd/PolyIL(X)-CNT(3d-3f)(3d: X= ClO_4 , 3e: X= BF_4 , 3f: X= PF_6)를 수득하였다.

[0096] [실시예 2] 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)(3a: X=Cl, 3b: X=Br, 3c: X=I, 3d: X= ClO_4 , 3e: X= BF_4 , 3f: X= PF_6)]의 특성 분석

[0097] 1. Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3c, 3f), 및 Pd/CNT(COOH)의 TEM 분석

[0098] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)]의 투과전자현미경(TEM) 사진, 및 이를 분석하여 도출한 금속 나노입자의 크기 분포 막대그래프를 도 3a 내지 도 3d 에 나타내었다. 상기 도 3a 내지 도 3d 모두에서, 금속 나노입자는 팔라듐 나노입자였고, 음이온인 X^- 는 도 3a 내지 도 3d 에서 각각 Cl^- , Br^- , I^- , 및 PF_6^- 였다. 상기 분석 결과, 도 3a 내지 도 3d에 나타낸 바와 같이, 약 4 nm 내지 약 5 nm 크기의 팔라듐 나노입자들이 고분자화된 이온성 액체로써 개질된 탄소나노튜브의 표면에 균일하고 밀도 높게 분포되어 있음을 확인하였다.

[0099] 한편, 이에 대한 비교예로서, 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/CNT(COOH)]의 TEM 사진, 및 이를 분석하여 도출한 금속 나노입자의 크기 분포 막대그래프를 도 2a 및 도 2b 에 각각 나타내었다. 상기 도 2a 내지 도 2d에서 역시, 금속 나노입자는 팔라듐 나노입자였다. 상기 분석 결과, 도 2a 및 도 2b에 나타낸 바와 같이, 약 15 nm 크기의 팔라듐 나노입자들이 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브의 표면에 분포되어 있음을 확인하였다.

[0100] 상기 도 3a 내지 3d, 및 도 2a 및 2b의 TEM 사진과 막대그래프를 비교함으로써, 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브[CNT(COOH)]에 비하여 고분자화된 이온성 액체로써 개질된 탄소나노튜브[PolyIL(X)-CNT]가 금속 나노입자들을 고정화하기 위한 지지체로서 더 적합함을 확인할 수 있었다.

[0101] 2. PolyIL(X)-CNT(2a-2c)의 TGA

[0102] 상기 CNT 표면에 부착되어 있는 고분자화된 이온성 액체(PolyIL)의 중량비는 TGA(thermal gravimetric analysis, 열 무게 분석)를 이용하여 결정되었다. TGA는 SDT Q600에서 질소 분위기 하에서 수행되었으며, 가열 속도는 10℃/min 이었다. 상기 분석 결과는 도 4a 내지 4c에 나타내었으며, 구체적으로, 도 4a 는 PolyIL(Cl)-CNT(2a)의 TGA, 도 4b 는 PolyIL(Br)-CNT(2b)의 TGA, 도 4c 는 PolyIL(I)-CNT(2c)의 TGA이다.

[0103] 3. Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f), 및 Pd/CNT(COOH)의 ICP 분석

[0104] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)]에서 고정화된 금속 나노입자의 상대적인 중량%는 유도 결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 측정되었다.

[0105] 한편, 이에 대한 비교예로서, 카르복시기에 의하여 개질된 탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/CNT(COOH)]에서 고정화된 금속 나노입자의 상대적인 중량% 또한 유도 결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 측정되었다.

[0106] 상기 IPC 분석 결과는, "Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f), 및 Pd/CNT(COOH)에서의 Pd 의 중량%"에 관한 하기 표 1에 정리하여 나타내었다. 하기 표 1을 통해, Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)와 Pd/CNT(COOH)에서 비교적 동일한 중량%의 팔라듐 나노입자가 탄소나노튜브에 고정화되어 있음이 확인되었다:

표 1

Entry	ICP 분석 대상	Pd (중량%)
1	Pd/polyIL(Cl)-CNT(3a)	16.34
2	Pd/polyIL(Br)-CNT(3b)	17.86
3	Pd/polyIL(I)-CNT(3c)	17.18
4	Pd/polyIL(ClO ₄)-CNT(3d)	17.57
5	Pd/polyIL(BF ₄)-CNT(3e)	17.27
6	Pd/polyIL(PF ₆)-CNT(3f)	17.44
7	Pd/CNT(COOH)	17.52

[0108] 4. Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)의 XPS

[0109] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)]에서 고정화된 금속 나노입자의 결합에너지를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X-선 광전자 분광 분석)를 이용하여 측정하여 도 5a 내지 5f에 나타내었으며, 이를 통해 상기 고정화된 금속 나노입자의 산화/환원 상태를 유추 분석하였다. 도 5a 내지 도 5f 는 각각 음이온인 X가 Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, 및 PF₆⁻ 인 경우, 즉, 각각 Pd/PolyIL(X)-CNT(3a), Pd/PolyIL(X)-CNT(3b), Pd/PolyIL(X)-CNT(3c), Pd/PolyIL(X)-CNT(3d), Pd/PolyIL(X)-CNT(3e), 및 Pd/PolyIL(X)-CNT(3f)였다.

[0110] 상기 분석 결과, 도 5a 내지 도 5f 에 나타낸 바와 같이, 전형적인 Pd(0) 결합 구조를 나타내는 피크 335.3 eV 및 340.6 eV 가 나타남을 확인하였으며, 이를 통해 팔라듐 나노입자가 완전히 환원된 상태로 탄소나노튜브에 고정화 되어 있음을 유추할 수 있었다.

[0111] 5. Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)의 XRD 분석

[0112] 상기 실시예 1에서 제조한 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)]에서 고정화된 금속 나노입자의 결정성을 XRD(X-ray diffraction, X-선 회절) 분석을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 6a 및 도 6b 에 나타내었다. 구체적으로, 상기 복합체 중 Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3c)의 XRD 결과는 도 6a 에 나타내었고, 상기 복합체 중 Pd/PolyIL(X)-CNT(3d-3f)의 XRD 결과는 도 6b 에 나타내었다.

[0113] 상기 분석 결과, 도 6a 및 6b에 나타낸 바와 같이, 2 θ = 40.2° {111}, 46.6° {200}, 68.2° {220} 의 위치에서 팔라듐 나노입자의 결정을 나타내는 피크들이 강하고 정확하게 나타나, 상기 팔라듐 나노입자들이 우수한 결정성을 갖고 탄소나노튜브에 고정화되어 있음이 확인되었다.

[0114] [실시예 3] 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-CNT(3a-3f)](3a: X=Cl, 3b: X=Br, 3c: X=I, 3d: X=ClO₄, 3e: X=BF₄, 3f: X=PF₆)의 전기화학적 산소 환원 반응에 대한 촉매 효능 측정

[0115] 상기 실시예 1 에서 제조한 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체[Pd/PolyIL(X)-

CNT(3a-3f)] 각각에서 고정화된 금속 나노입자의 연료전지용 양극 촉매 효능을 측정하기 위하여, 본원의 실시예 3에서는 전극을 제조하여 이의 전기화학적 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)을 수행하였다.

[0116] 본원의 실시예 3에서는, 상기 고분자화된 이온성 액체-탄소나노튜브-금속 나노입자의 복합체 중 Pd/PolyIL(Cl)-CNT를 "촉매 3a", Pd/PolyIL(Br)-CNT를 "촉매 3b", Pd/PolyIL(I)-CNT를 "촉매 3c", Pd/PolyIL(ClO₄)-CNT를 "촉매 3d", Pd/PolyIL(BF₄)-CNT를 "촉매 3e", Pd/PolyIL(PF₆)-CNT를 "촉매 3f"로써 표시하였다.

[0117] 1. 전극 제조

[0118] 전극의 표면 개질에 앞서, 유리질 탄소 회전 디스크 작업 전극(이하, "GC RDE"로써 표시함; Glassy Carbon Rotating Disk Working Electrode; 지름 3 mm, BAS 사 제품)이 0.3 μm 및 0.05 μm 알루미늄 슬러리 및 Alpha A 연마천을 이용하여 습윤-연마되었다. 그 후 증류수로 세척하였고, 전극 표면에서 잔류 알루미늄 슬러리를 제거하기 위하여 증류수에서 30분 간 최종적으로 초음파 처리하였다. 질소 분위기 하에서 건조한 후, 상기 GC RDE 표면은 촉매 3a 내지 촉매 3f 각각을 이용하여 다음과 같이 코팅되었다:

[0119] 우선 촉매 3a 내지 촉매 3f 각각을 탈이온수 2.0 mg/mL에 혼합함으로써 촉매 현탁액을 제조하고, 그 후 10 μL 의 상기 현탁액을 피펫팅을 통하여 상기 GC RDE에 적용하였으며, 40 $^{\circ}\text{C}$ 대기 하에서 건조하였다. 그 후 희석된 나피온 용액(0.05 중량%, Aldrich 사 제품) 10 μL 가 상기 건조된 전극에 적용되었고, 그 후 실온 대기 하에서 30 분간 건조하였다.

[0120] 2. 전기화학적 특성 분석의 실험 조건

[0121] 모든 전기화학적 측정은 3-전극 시스템을 이용하여 수행되었다: 작업 전극은 상기 각각의 촉매로 코팅된 GC RDE였다. 대면적-Pt 코일이 상대 전극으로서 제공되었고, SCE(saturated calomel electrode, 포화 칼로멜 전극)가 기준 전극으로서 사용되었다.

[0122] RDE(Rotating Disk Electrode) 측정 및 CV(Cyclic Voltammogram, 순환 전류전압도)는 BAS 사의 RDE-1을 이용하여 수행되었다. 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)에 대한 RDE, 및 ECSA(Electrochemical Surface Area, 전기화학적 표면적)에 대한 CV 측정은 0.1 M HClO₄ 에서 수행되었다. 모든 측정은 실온에서 수행되었다. 각 측정에 앞서 전해질 용액은 산소 또는 질소로 30분 간 퍼지(purge)되었으며, 각 실험에서 일정한 농도를 유지하기 위하여 산소 또는 질소의 흐름이 전해액 표면에 유지되었다. 상기 ORR 전류는 산소 포화 용액에서, RDE 회전 속도 100 내지 3600 rpm의 조건에서 기록되었다. RDE 볼타모그램(RDE voltammogram)은, 상기 작업 전극에 인가된 포텐셜이 0.7 V 부터 -0.25 V까지 (단, 촉매 3c는 -0.4 V까지) 캐소드 방향(cathodic direction)으로 스캐닝 속도 10 mV?s⁻¹ 로 스캐닝 되는 동안 측정되었다. 산소 포화 용액에서 각 rpm의 조건에서 측정된 전류는, 질소 포화 용액에서 측정된 전류 값을 이용하여 배경 보정(background correction)되었으며, 각각 개질된 전극의 기하학적 표면적(GSA, Geometric Surface Area)에 대하여 정규화 함으로써 전류 밀도 값으로 전환되었다.

[0123] 3. ECSA(Electrochemical Surface Area, 전기화학적 표면적) 분석

[0124] 촉매 3a 내지 촉매 3f의 ECSA는 CV를 이용하여 분석되었으며, 상기 CV는 -0.06 V 내지 0.9 V에서 스캔 속도 10 mV?s⁻¹의 조건에서 수행되었다. 할라이드 음이온을 포함하는 촉매 3a 내지 촉매 3c의 CV는 질소-포화된 0.1 M HClO₄ 용액 내에서 측정되었다. 탄소나노튜브 때문에, 배경 전류의 큰 증가가 관찰되었다. 0.5 V에서의 애노드 스캔은 팔라듐 표면 산화물의 형성에 대응되었고, 0.6 V에서의 캐소드 스캔은 그들의 환원에 대응되었다. 상기 ECSA를 결정하기 위하여, 본 발명자들은 이중층 수정(double-layer correction) 후에 변환 요소로서 310 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 를 이용하여 Pd(OH)₂ 및/또는 PdO 환원의 통합 전하(integral charge)를 도입하였다. 상기 계산된 ECSA 결과값은 하기 표 2에 요약 정리하여 나타내었다. 하기 표 2는, 촉매 3a 내지 촉매 3f의 전기화학적 산소 환원 반응에 대한 촉매 효능 측정 데이터를 요약한 것이다:

표 2

	전극에서 Pd 중 량 ^a	ECSA (cm ²)	0.5 V에서 J_k (mA?mg ⁻¹) ^b	0.5 V에서 J_k (μ A?cm ⁻²) ^c	-0.2에서 n
촉매 3a	3.268 μ g	0.23 ₆	8.94	125.5	3.85
촉매 3b	3.572 μ g	0.13 ₆	1.09	28.7	3.44
촉매 3c	3.463 μ g	0.037 ₃	- ^d	- ^d	2.93
촉매 3d	3.572 μ g	0.15 ₃	1.97	46.8	3.63
촉매 3e	3.454 μ g	0.14 ₇	1.62	39.6	3.70
촉매 3f	3.488 μ g	0.13 ₅	1.08	28.7	3.88
Pd/CNT(COOH)	3.504 μ g	0.068 ₃	0.36	18.9	3.79

^a 표 1 의 ICP-MS 데이터에 기초하여 계산됨.

^b Pd-질량에 대하여 정규화됨.

^c Pd-ECSA에 대하여 정규화됨.

^d 낮은 포텐셜에서 동역학적 전류를 측정하지 못할 만큼 전류밀도 값이 작음.

표면 산화물의 환원이 ORR 활성의 직접적 측정은 아니지만, 상기 표 2에 요약 정리한 계산된 ECSA 결과는 ORR 동역학 활성 순서인 Cl > ClO₄ > BF₄ > Br = PF₆ >> COOH > I와 일치하였다. 상기 결과들은, 상기 촉매 3a 내지 촉매 3f 각각이 거의 동일한 크기, 형태 구조, 및 팔라듐 양을 가지기 때문에, 음이온들이 상기 촉매들의 전기화학적 활성 표면적에 영향을 미친다는 것을 나타내었다.

4. ORR 동역학

도 7a 내지 도 7g 는 각각, 촉매 3a 내지 촉매 3f, 및 Pd/CNT(COOH)의 RDE 볼타모그램(RDE voltammogram)을 나타낸 것으로서, 상기 데이터는 다양한 rpm 조건에서 산소 포화된 0.1 M HClO₄ 용액 내에서 측정된 것이다. 상기 실험적 데이터에 기초하여, 각 전극에서 ORR 과정 중에 이동된 전자들의 수는 하기 K-L (Koutecky-Levich) 방정식 (1)을 이용하여 계산될 수 있다:

< 방정식 (1) >

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d};$$

상기 방정식 (1)에서, j 는 측정된 전류밀도이고, j_k 는 ECSA(전기화학적 표면적)에 의하여 정규화된 동역학적 전류 밀도이며, j_d 는 확산-제한 전류밀도로서 GSA(기하학적 표면적)에 의하여 정규화된 것이며 하기 방정식 (2)로 나타낼 수 있다:

< 방정식 (2) >

$$j_d = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

[0137] ;

[0138] 상기 방정식 (2)에서, n 은 ORR 과정 중에 이동된 전자들의 수이며, F 는 패러데이 상수이고, $C_{O_2}(1.26 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)$ 는 산소의 포화 농도이고, $D_{O_2}(1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1})$ 는 산소의 확산 계수이며, $\nu(1.009 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1})$ 는 용액의 동 점성계수(kinematic viscosity)이고, $\omega(\text{rad/s}^{-1})$ 는 전극의 각속도이다. 상기 계산을 위한 파라미터들은 선행문헌(J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 10955.)에서 참조하였다.

[0139] ORR 수행시 각기 다른 촉매를 사용하여 확산 조절 영역(diffusion controlled region, -0.20 V vs. SCE)에서 취득한 K-L 플롯들은 도 8b 에 나타내었으며, 촉매 3c 및 Pd/CNT(COOH)에 대해서도 동일하게 적용되었으나 확산 제한 전류가 관찰되지는 않았다. 각 촉매의 계산된 n 값은 상기 표 2에 나타내었다. 도 8b의 K-L 플롯들은 촉매 3c 를 제외한 모든 촉매들에서 4-전자 전달 과정이 일어났음을 보여주는데, 즉, 확산 조절 영역 내에서 ORR 을 위한 4 전자의 이동이 단일 스텝(single step)으로 일어난 것이다.

[0140] 이에 추가적으로, 중량-이동-보정된 Tafel 플롯들은 ORR 에 대한 촉매 활성화에 대하여 보다 정확하게 이해하기 위하여 필수적인 것으로서, 상기 Tafel 플롯들은 Pd-ECSA 활성화(specific activity) 및 Pd-중량 활성화(mass activity)에 기초한 것이다. 각 촉매에 대한 Tafel 플롯들은 하기 방정식 (3)에 따라 동역학적 조절 영역 내에서 구축되었다:

[0141] < 방정식 (3) >

$$E = E^0 - b \log(j_k) + b \log(j_0)$$

[0142] ;

[0143] 상기 방정식 (3)에서, E 는 전극 포텐셜이고, E^0 및 j_0 는 각각 기준 전극 포텐셜 및 ORR 을 위한 교환 전류밀도이며, b 는 $2.303 RT / \alpha nF$ (α =이동 계수, R =기체 상수, T =절대 온도)이고, j_k 는 상기 방정식 (1)의 재배열에 의한 하기 방정식 (4)로 표현되는 것이다:

[0144] < 방정식 (4) >

$$j_k = \frac{j \times j_d}{j_d - j}$$

[0145] ;

[0146] 상기 방정식 (4)에서 j_k 는, GC RDE 전극에 로딩된 팔라듐의 중량 및 팔라듐의 ECSA 모두를 이용하여 정규화한 것이다. 각각의 j_k 값은 1600 rpm 의 회전 속도에서 플롯팅하여 도 9a 및 9b 에 나타내었다. ORR 에 대한 각 촉매들의 중량 활성화(Mass activity) 및 ECSA 활성화(Specific activity)은 0.5 V vs. SCE 에서 측정되었다.

[0147] 촉매 3a 내지 3c 의 중량 활성화(Mass activity) 및 ECSA 활성화(Specific activity) 순서는 $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$, 즉, 촉매 $3a > \text{촉매 } 3b \gg \text{촉매 } 3c$ 순서였으며, 특히 촉매 3c의 경우에는 그 값이 너무 작아서 계산이 어려울 정도였다. 이는 도 8a 에서, 다른 촉매들에 비하여 Cl^- 를 포함하는 촉매 3a 의 RDE 곡선이 훨씬 가파른 기울기를 가진다는 것과 관련이 있을 수 있다. 촉매 3a 내지 촉매 3f, 및 Pd/CNT(COOH)의 j_k 값과 관련하여, 중량 활성화(Mass activity) 및 ECSA 활성화(Specific activity)은 모두 0.5 V 에서의 값을 이용하였으며, 이는 도 9a 및 도 9b 의 데이터를 참조한 것이었고, 이는 상기 표 2에 요약 정리하여 나타내었다. 상기 교환된 음이온들(Br^- ,

ClO_4^- , BF_4^- , 및 PF_6^- 을 포함하는 촉매들의 RDE 전압전류 곡선(voltammetric curve) 모양에 따르면, RDE 곡선의 기울기는 ClO_4^- 를 포함하는 촉매 3d의 경우가 특히 가팔랐고, onset 포텐셜 또한 이와 거의 동일하였으며, 이로부터 촉매 3d가 특히 빠른 ORR 동역학을 보유함을 확인할 수 있다.

5. 도 8a 내지 도 8d 분석

본원에서는 산성 조건에서 ORR(산소 환원 반응)에 대한 전자 촉매적 활성화에 대한 음이온들의 효과가 조사되었으며, 도 8a 내지 도 8d는 이와 관련된 것이다. 보다 구체적으로, 도 8a는, 촉매 3a 내지 촉매 3f, 및 Pd/CNT(COOH) 각각의 촉매 효율을 보여주는 RDE 분극(Rotating Disk Electrode polarization) 곡선들이다. 또한, 도 8b는, 도 8a의 데이터 중 -0.2 V 인 경우의 데이터를 이용하여 나타낸 K-L(Koutecky-Levich) 플롯들이다. 한편, 도 8c는, 촉매 3a 내지 촉매 3c 각각의 CV(Cyclic voltamogram)들이며, 도 8d는, 촉매 3a 내지 촉매 3f, 및 Pd/CNT(COOH) 각각의 중량 활성(Mass activity) 및 ECSA 활성(Specific activity)을 막대그래프로 나타낸 것이다.

도 8a에 따르면, 촉매 3a 내지 3c의 촉매 활성은 짝 음이온의 종류에 의하여 크게 영향 받았음을 알 수 있다. 구체적으로, Cl^- 를 가지는 촉매 3a의 촉매 활성은, 촉매 3b 또는 3c에 비하여 상당히 우수했다. 반면, I^- 는 촉매 활성을 급격하게 감소시켰으며, 이에 따라 촉매 3c의 촉매 활성은 Pd/CNT(COOH)의 촉매 활성보다도 낮았다. 촉매 3c의 ORR onset 포텐셜은 (-) 포텐셜 쪽으로 크게 옮겨갔는데, 이와 같은 심각한 오버 포텐셜들은 전자 이동의 동역학, 즉, 극도로 느린 전자 이동 속도와 관련된 것으로 추정된다.

한편, 도 8a에서, 전자 촉매적 활성화의 음이온-의존성은 촉매 3a 내지 3c에서만 아니라 촉매 3d 내지 3f에서도 관찰되었다. 촉매 3d 내지 3f는 촉매 3b에 간단한 음이온 교환을 가함으로써 수득한 것이었기 때문에, 이들 촉매에서 관찰되는 촉매 활성의 차이는 음이온의 효과를 반영하는 것으로 볼 수 있다. 음이온-의존성 제한 전류 밀도들은 상대적으로 더 (-) 포텐셜의 범위를 나타내었는데, 이를 통해 음이온들이 전자의 이동 속도에만 영향을 미친 것이 아니라, 산소의 확산 이동에도 영향을 미쳤음을 추정할 수 있다.

한편, 도 8b의 K-L 플롯들은 상수 포텐셜인 -0.2 V (vs. SCE)에서의 전류밀도들로부터 얻은 것인데, 상기 K-L 플롯들은 I^- 를 포함하는 촉매 3c를 제외한 나머지 촉매들 모두에서 4-전자 이동을 경유하여 ORR이 일어났음을 보여주며, 이는 2-전자 이동에 비하여 일어났을 가능성이 좀 더 높다.

한편, 도 8c에 나타난 촉매 3a 내지 3c의 CV(Cyclic Voltamogram) 역시 촉매 활성화에 있어서 음이온의 효과와 관련되어 있다. 도 8c에서, 촉매 3a의 큰 상대적으로 큰 피크 강도는 0.45 V 에서 관찰되었다; 이러한 효과는 Pd(OH)₂ 및/또는 PdO 표면의 환원 전하로부터 유래한 것이며, Cl^- 를 가지는 촉매 3a의 ECSA가 Br^- 를 가지는 촉매 3b의 ECSA에 비하여 큼을 보여준다. I^- 를 가지는 촉매 3c의 경우에는 0.45 V 에서 환원 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 촉매 3c의 ECSA가 극도로 작은 값이기 때문일 것으로 추정된다. 또한, 촉매 3c의 경우 0.6 V 에서 음이온성 피크가 나타나지 않았는데, 이는 I^- 가 팔라듐 나노입자의 표면에 강하게 들러붙어서, 팔라듐 표면 산화물들의 형성을 방해하였다는 것을 암시한다. 화학적으로 흡착된 할라이드 음이온들이 촉매 활성화에 영향을 미치는 정도는 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 순서였다. 이때, 탄소나노튜브 때문에 큰 배경 전류가 관찰되었다.

한편, 도 8d의 데이터는, 촉매 3a가 가장 큰 중량 활성(Mass activity)을 보유하는 반면, 촉매 3c의 중량 활성은 그 값이 너무 작아서 계산하기 어려울 정도임을 보여준다. 상기 도 8d와 같은 데이터가 도출된 이유는, 도 8c와 마찬가지로, I^- 가 팔라듐 나노입자의 표면에 강하게 들러붙어서, 팔라듐 표면 산화물들의 형성을 방해했기 때문일 것으로 추정된다.

6. 도 10a 및 도 10b 분석

본원에서는 촉매 3a 내지 3c의 촉매 효율에 음이온 X^- 가 미치는 영향이 pH 조건에 따라서 어떻게 달라지는지를 확인하기 위한 실험 분석이 수행되었으며, 상기 분석 결과는 도 10a 및 b에 나타내었다.

도 10a 및 10b는, 촉매 3a 내지 3c에 있어서 음이온 종류에 따른 촉매 효율 차이를 보여주는 RDE 분극

(polarization) 곡선들이며, 산성 조건에서 실험을 수행한 뒤 데이터화 한 도 8a 내지 도 8d 와는 달리, 도 10a 내지 도 10b의 기초 실험은 염기성 조건에서 수행되었다. 보다 상세하게는, 도 10a 는 1600 rpm 및 0.1 M NaOH 조건에서 촉매 3a 내지 3c의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 나타낸 것이고, 도 10b 는 0.1 M NaOH 조건에서 촉매 3c의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 나타내며, 비교 대상으로서 400 rpm 및 0.1 M HClO₄ 조건에서 촉매 3d의 ORR 에 대한 RDE 분극 곡선을 녹색 선으로써 표시한 것이다.

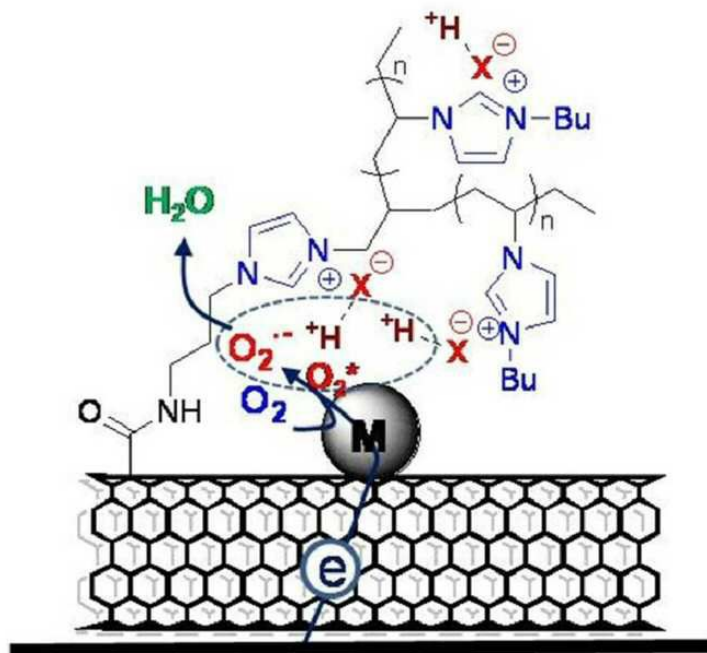
[0158] 도 10a 및 도 10b 에 따르면, 0.1M NaOH 등 알칼리 조건에서는 촉매 활성화에 대한 음이온들의 효과는 나타나지 않았으며, 이는 도 8a 내지 8d에서 산성 조건에서의 촉매 활성이 음이온 종류에 크게 영향 받음을 도출할 수 있었던 것과 차별화되는 결과이다. 이는, 할라이드 음이온들이 음위 전환을 통하여 OH⁻로 빠르게 전환될 수 있으며, 염기성 조건에서는 할라이드 음이온들이 OH⁻로 교환됨으로써 Pd/PolyIL(OH)-CNT들이 즉각적으로 형성될 수 있기 때문이다. 도 10a 에 나타난 바와 같이, 촉매 3a 내지 3c는 모두 0.1 M NaOH 용액에서 ORR을 위하여 거의 동일한 전류밀도를 보여주었다. 산성 용액에서는 부진한 촉매 활성을 나타내었던 촉매 3c 도, 알칼리 용액에서는 매우 높은 촉매 활성을 나타내었다. 알칼리 용액에서의 ORR 실험이 끝난 뒤, 촉매 3c가 로딩된 전극은 바로 0.1 M HClO₄ 에서의 ORR 실험을 위하여 재사용되었다. 도 10b 에 따르면, 알칼리 조건들에서의 실험 직후에 산성 조건들에서 얻어진 RDE 분극 전류는 높은 전류밀도를 보여주었으며, Pd(OH)에서 유래한 숄더(shoulder)는 ~0.42 V 였다. 상기 도 10b 의 결과는, 촉매 3c 의 I⁻가 수소 결합을 이용하여 보다 효율적으로 양성자들을 전달할 수 있는 Pd/PolyIL(OH)-CNT 를 형성하도록 음이온 교환되었음을 암시하는 것일 수 있다. 그러나, HClO₄ 용액에서 ClO₄⁻에 의하여 OH⁻가 용이하게 재 교환됨에 따라, 전류밀도는 ORR 실험이 반복됨에 따라 점진적으로 감소하여 결국 촉매 3d에서 얻어진 것과 유사한 수치에 도달하였다.

[0159] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

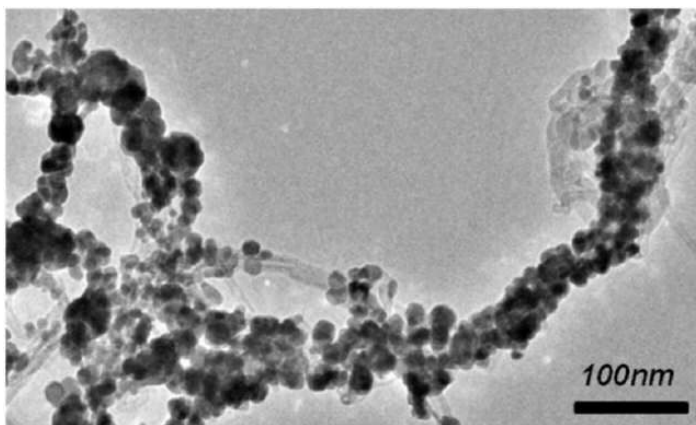
[0160] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

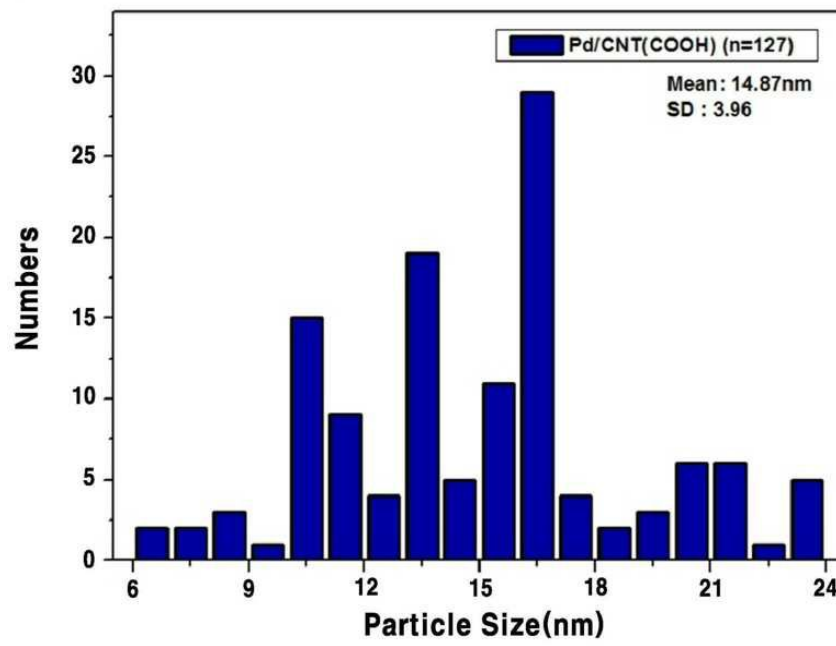
도면1



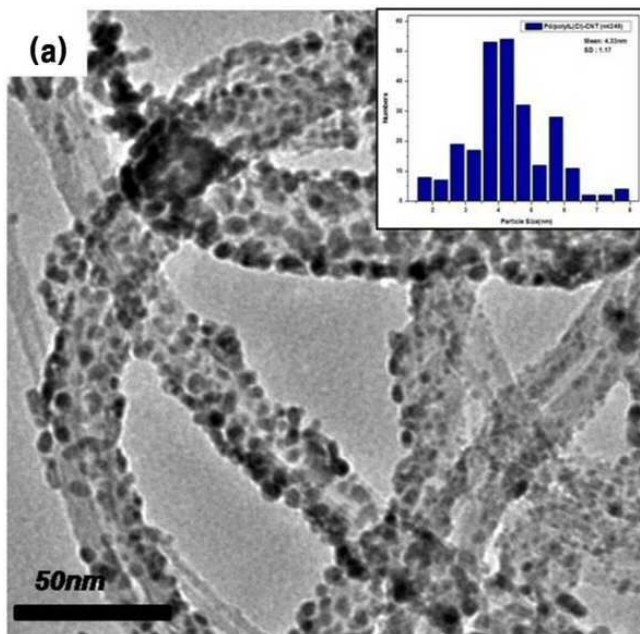
도면2a



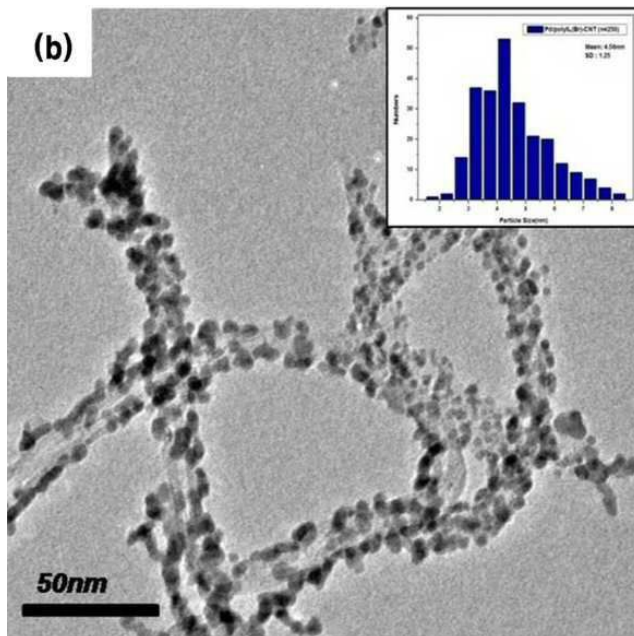
도면2b



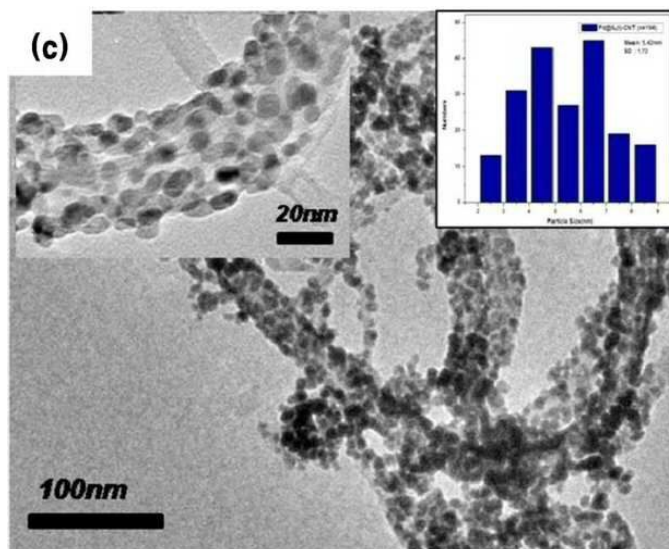
도면3a



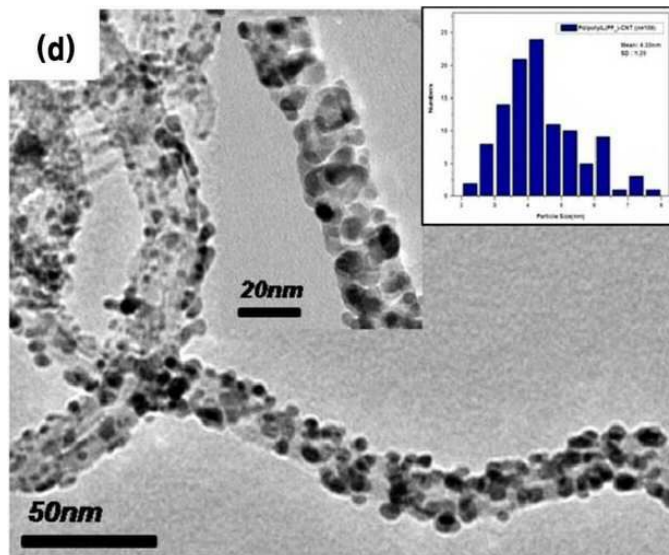
도면3b



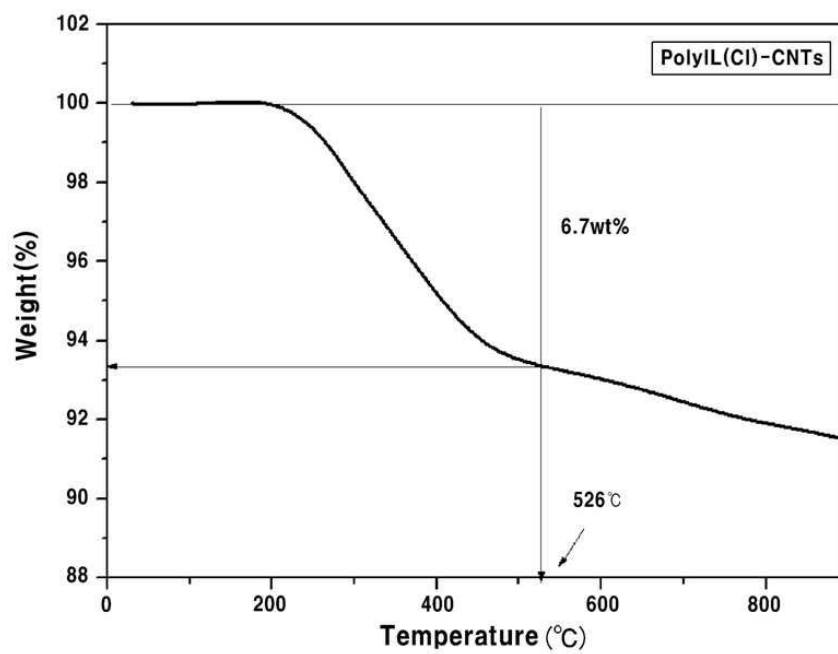
도면3c



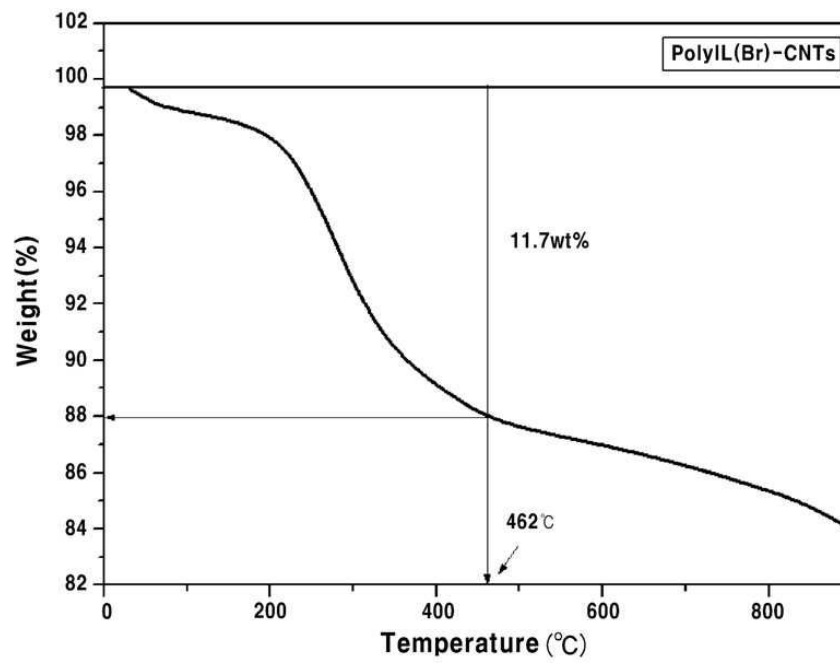
도면3d



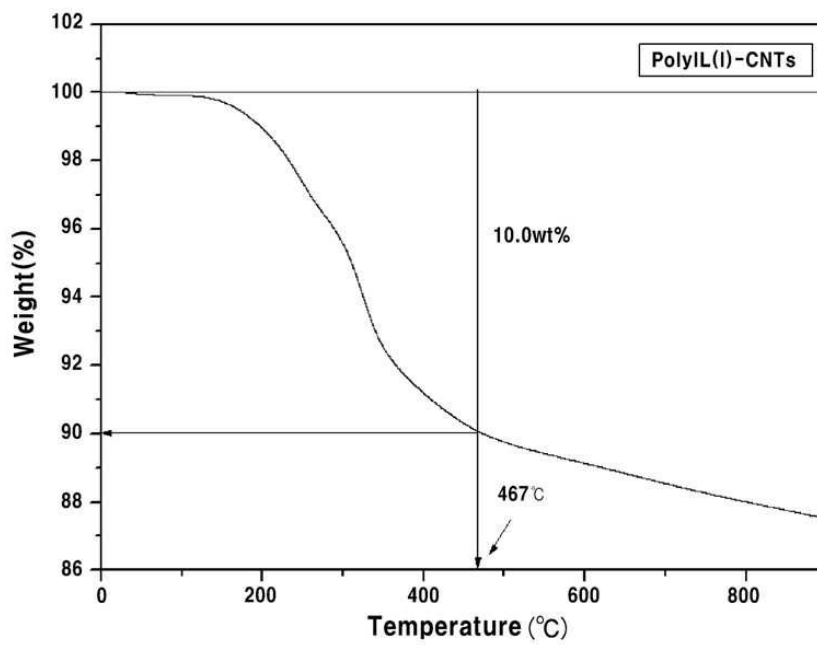
도면4a



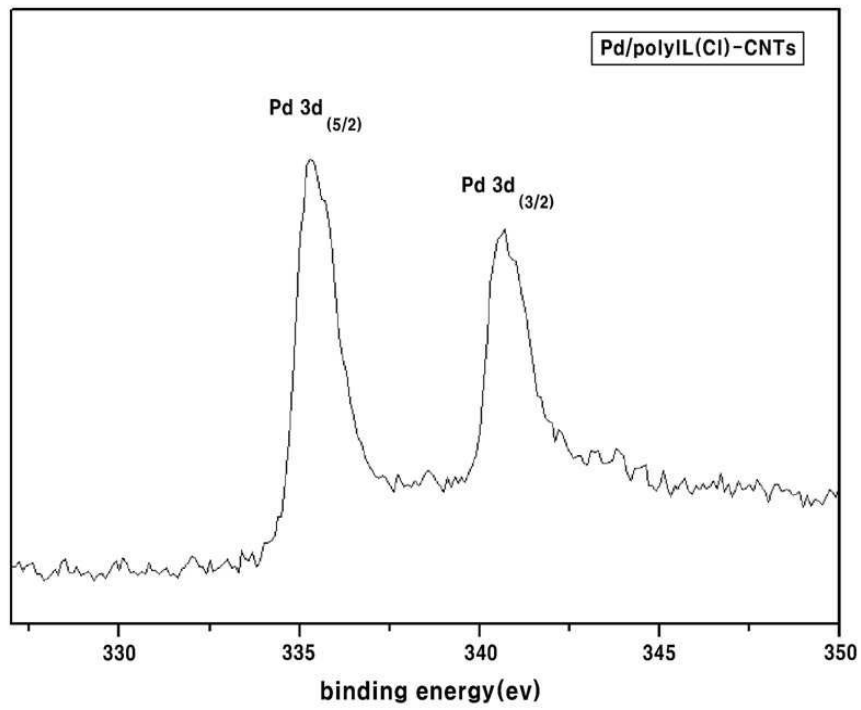
도면4b



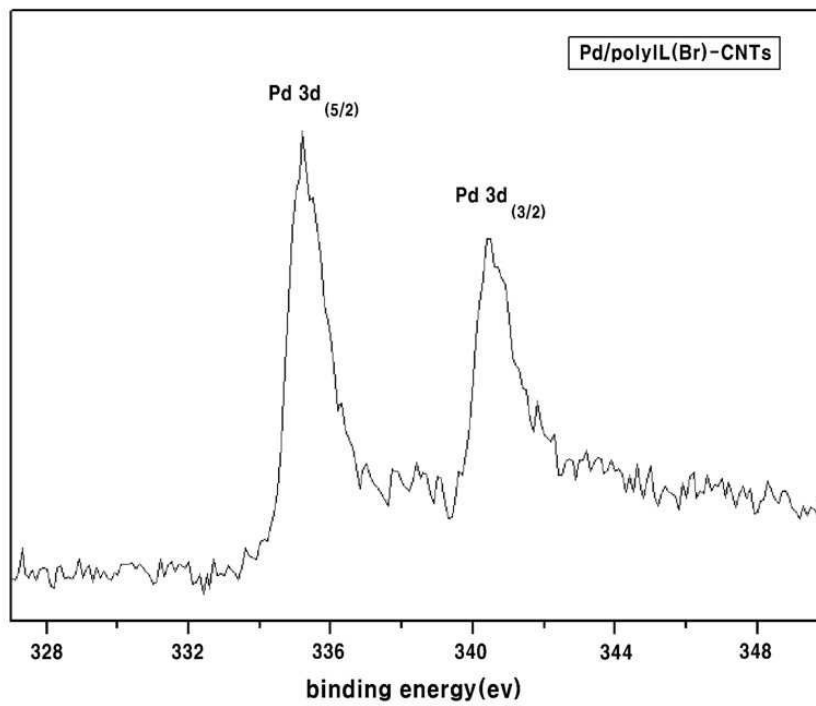
도면4c



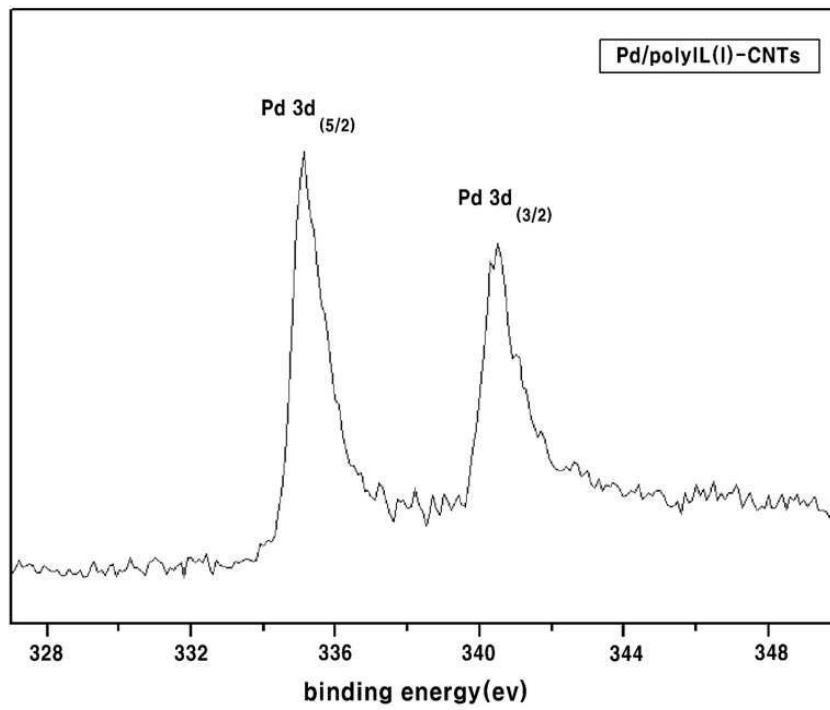
도면5a



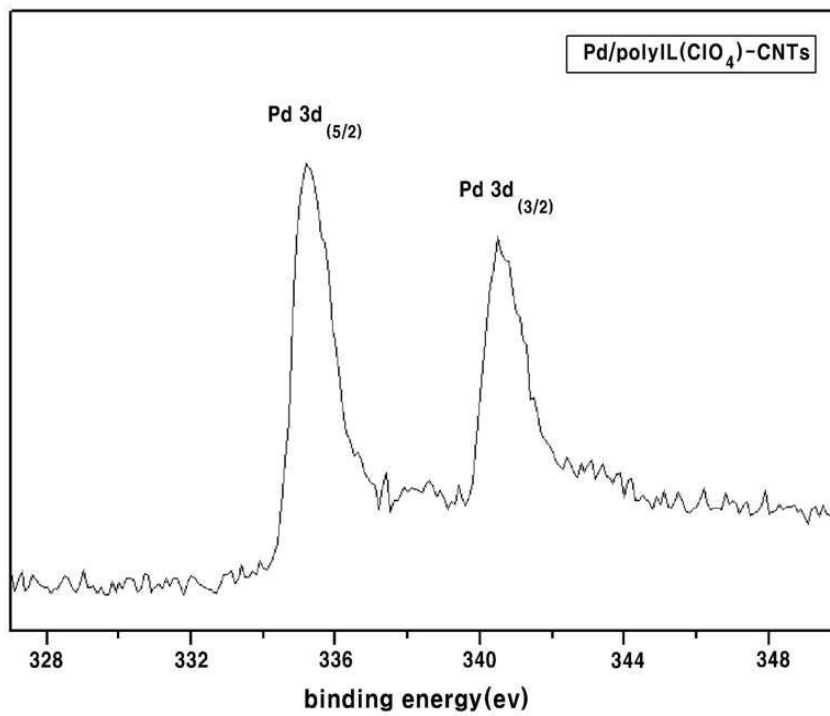
도면5b



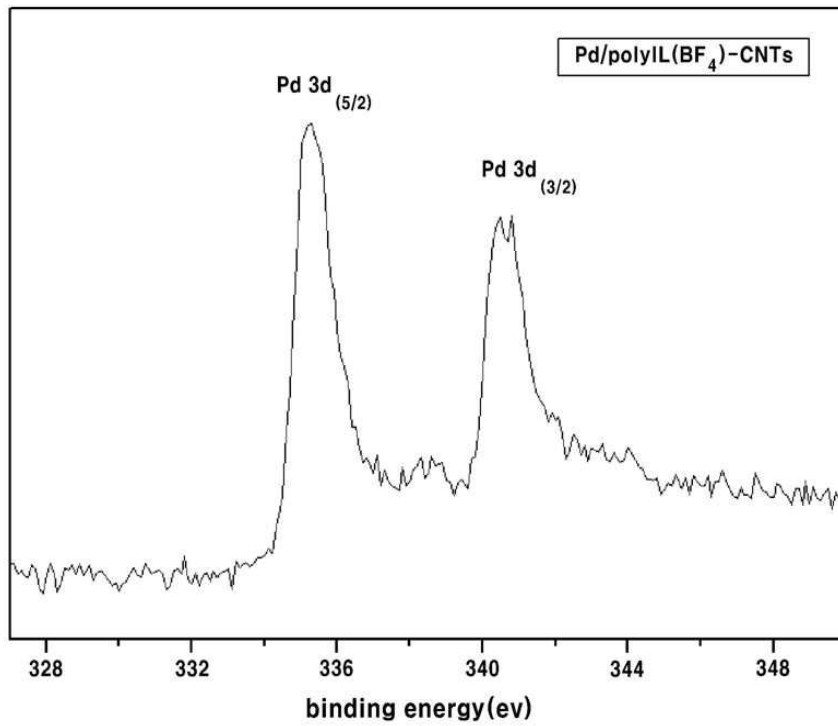
도면5c



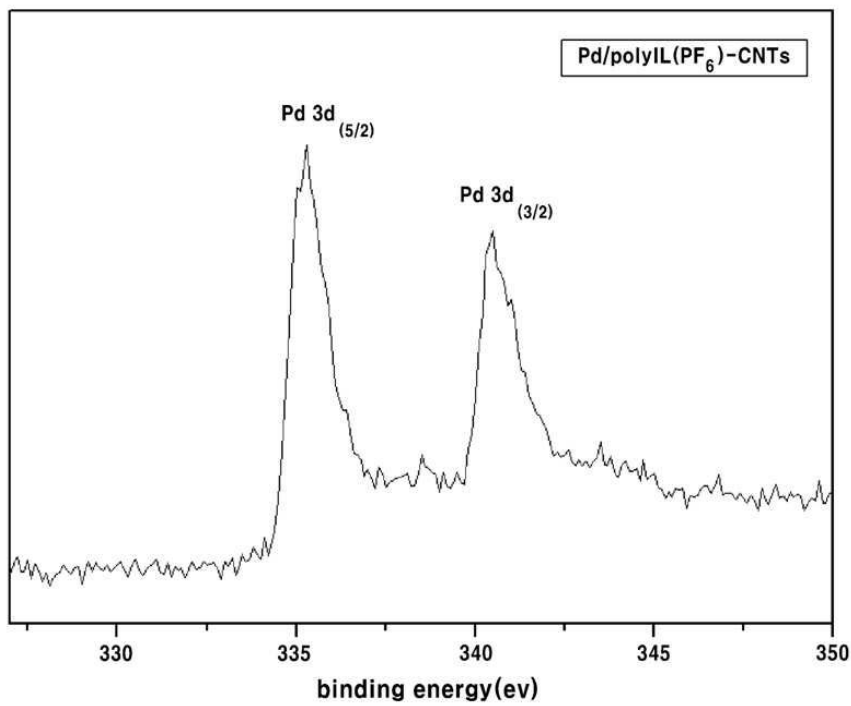
도면5d



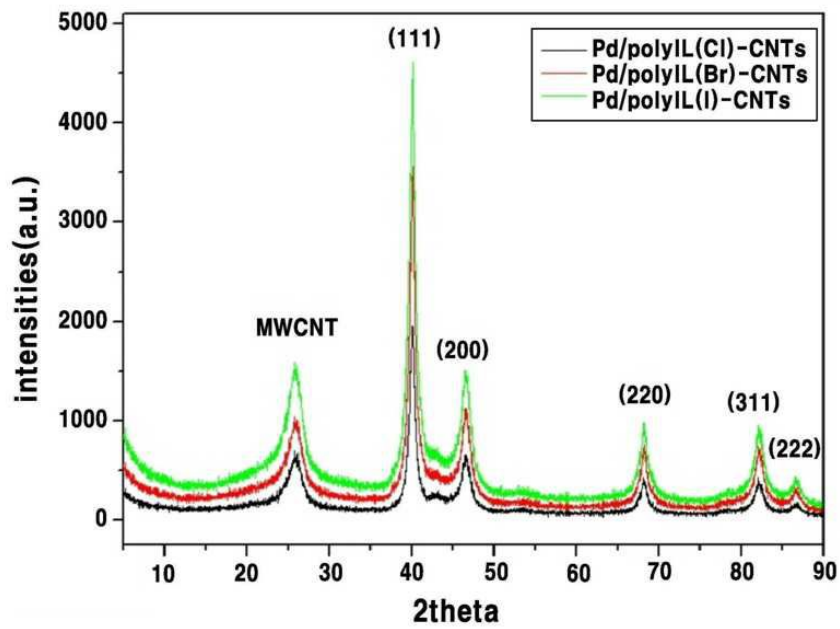
도면5e



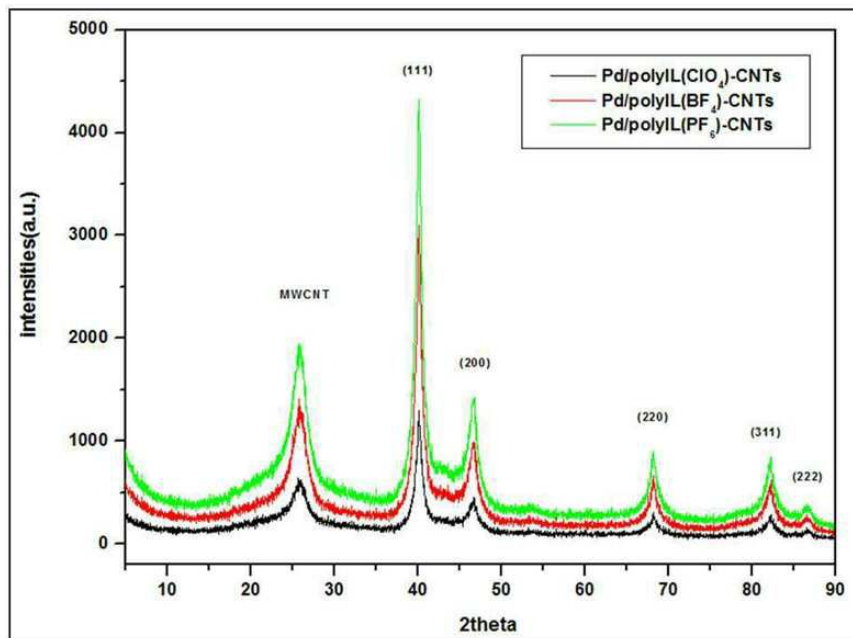
도면5f



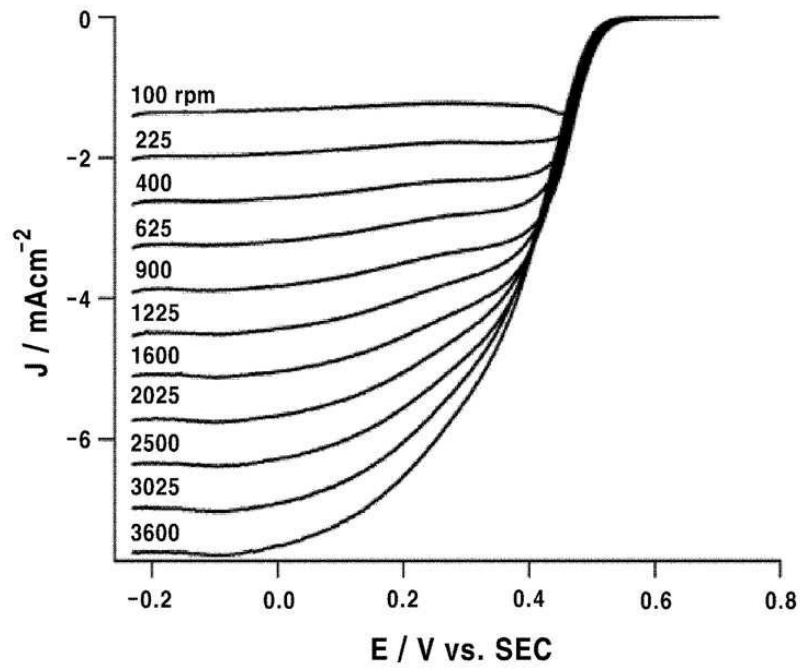
도면6a



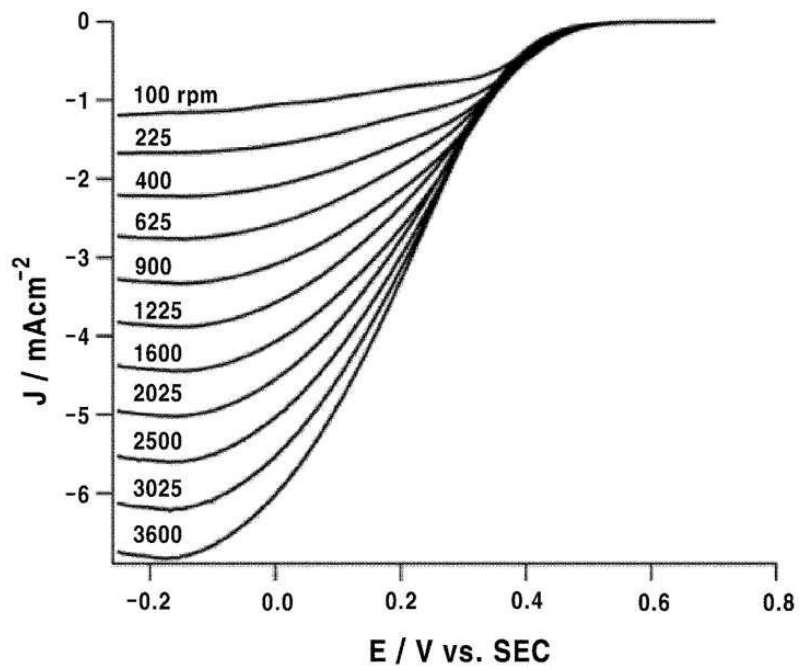
도면6b



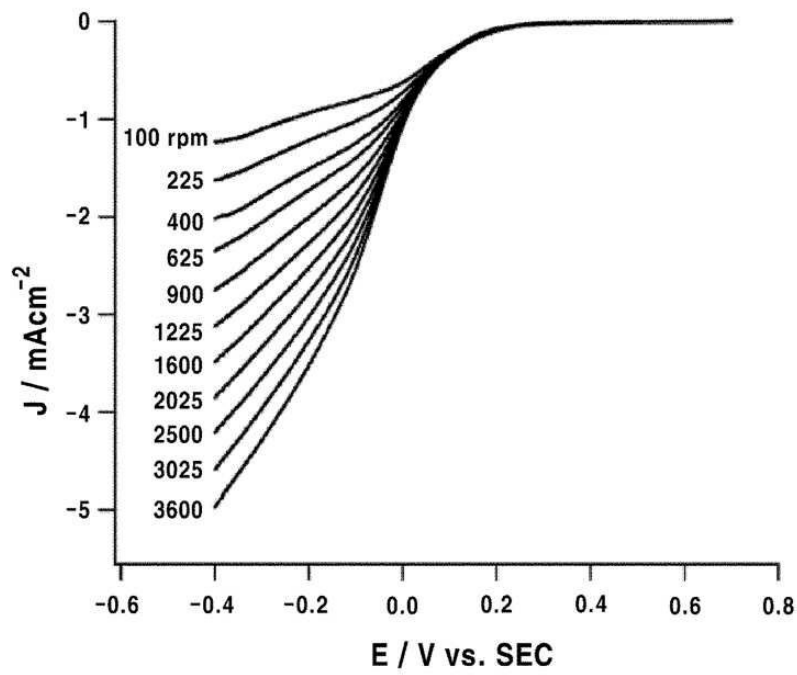
도면7a



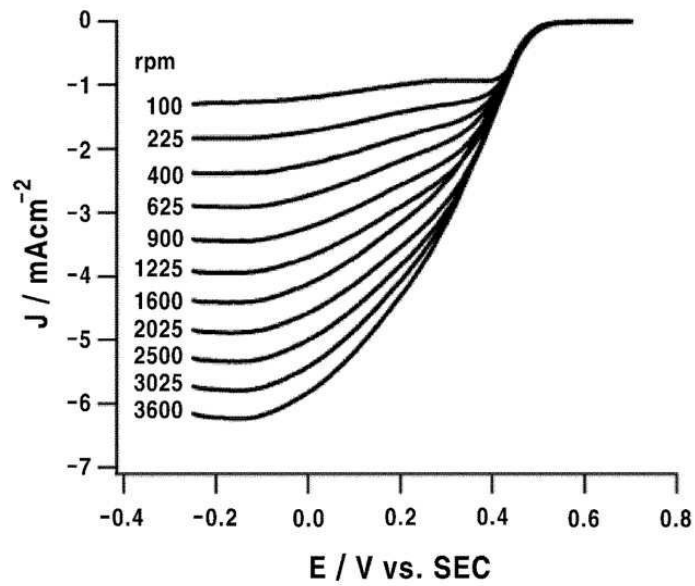
도면7b



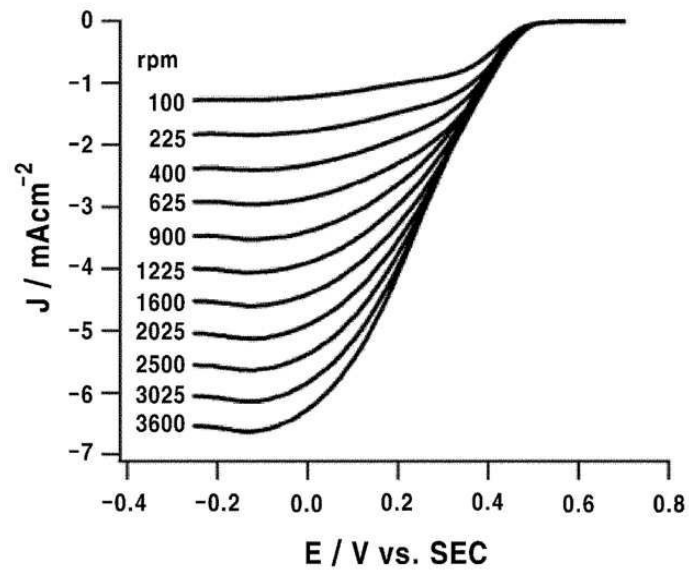
도면7c



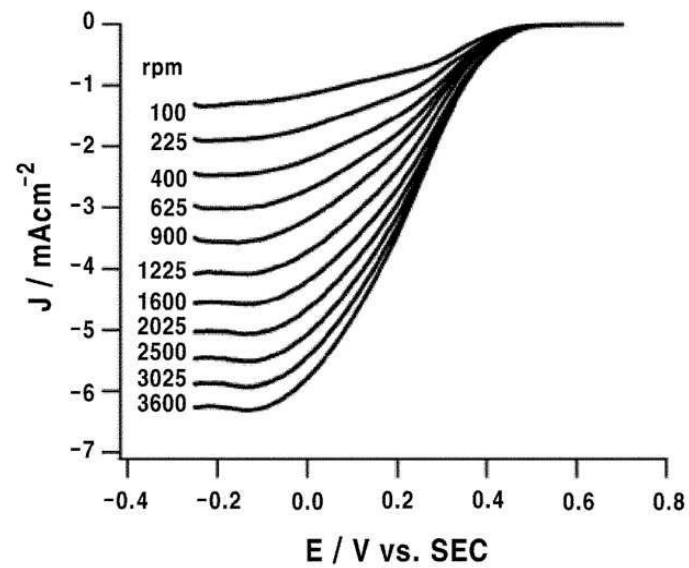
도면7d



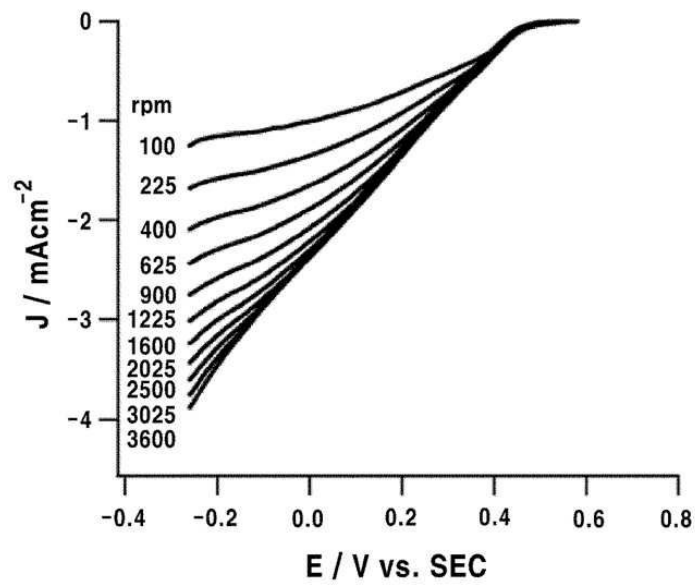
도면7e



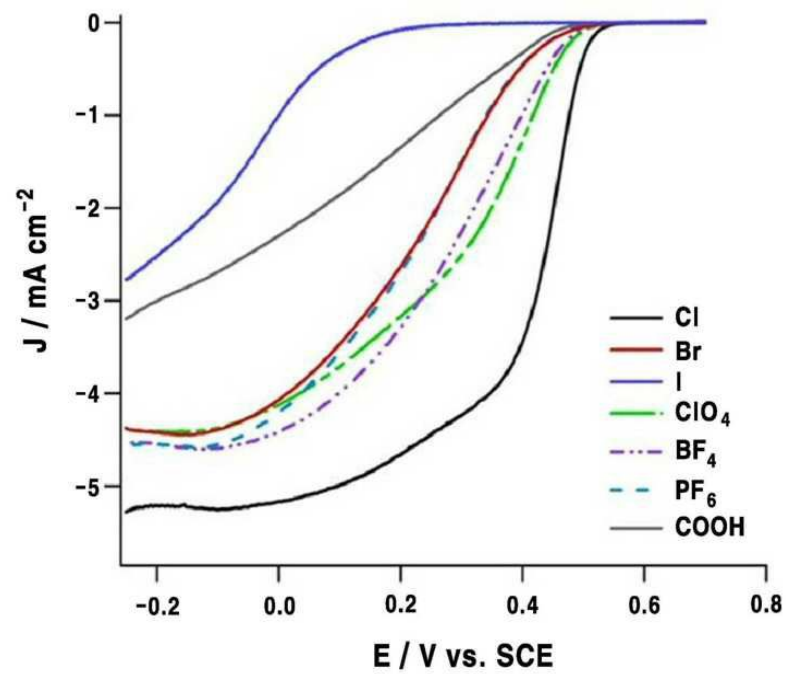
도면7f



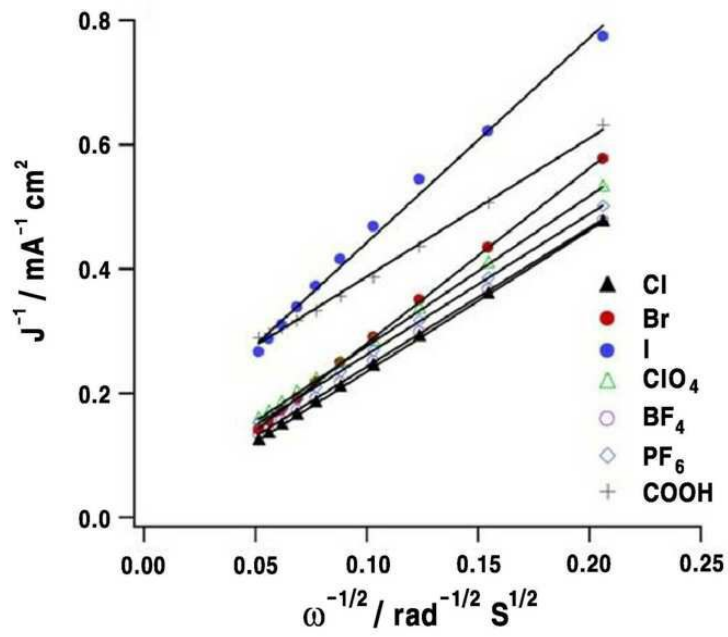
도면7g



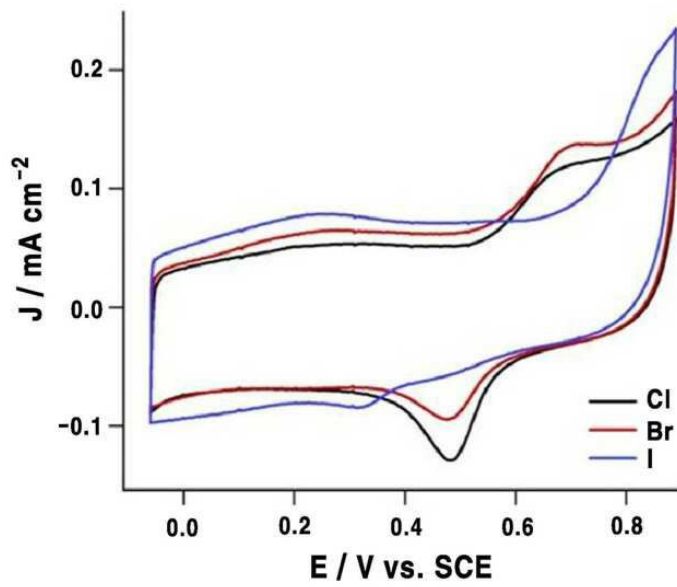
도면8a



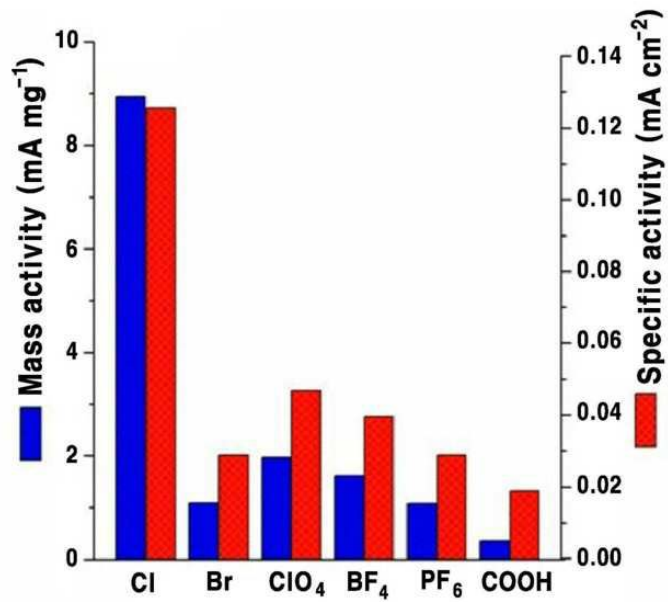
도면8b



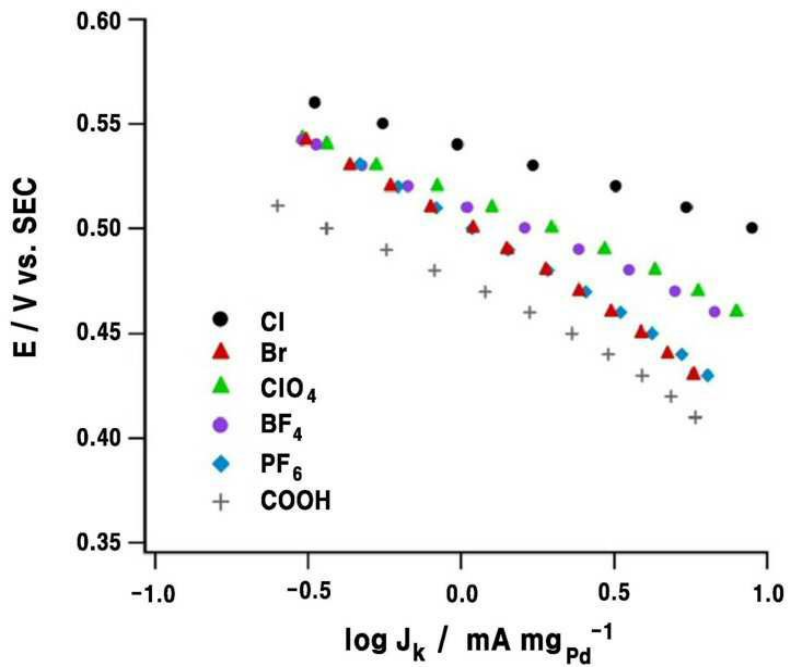
도면8c



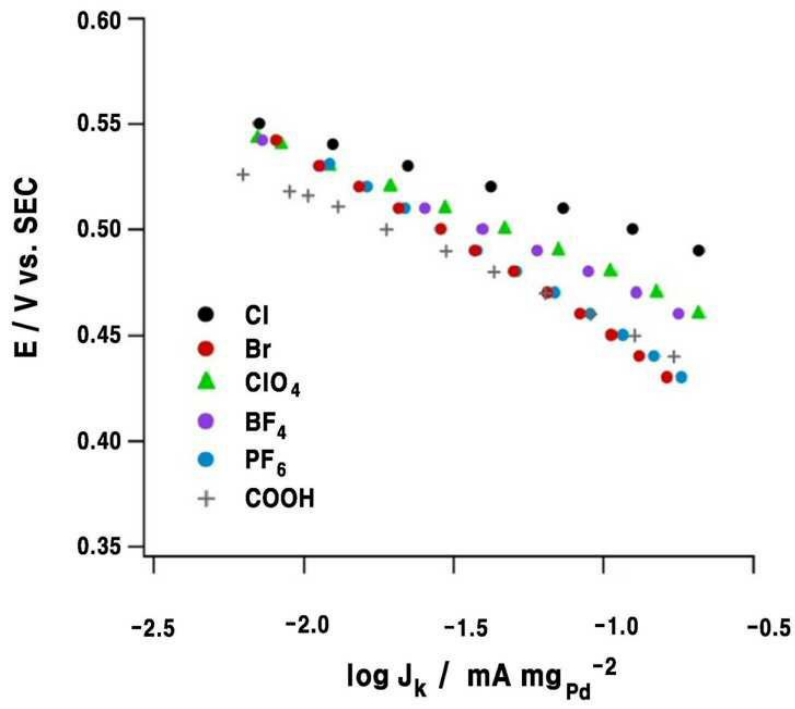
도면8d



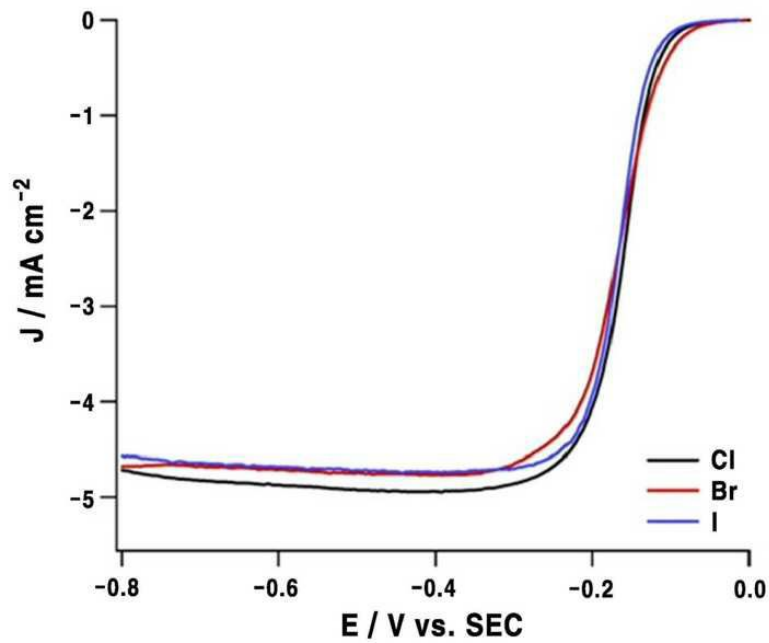
도면9a



도면9b



도면10a



도면10b

