



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0053206
(43) 공개일자 2024년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/926 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0133029

(22) 출원일자 2022년10월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

육성민

경기도 용인시 기흥구 구성로63번길 8, 필하우스 405호(언남동)

한국일

경기도 성남시 분당구 판교원로 46, 1205동 802호(운중동, 산운마을12단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

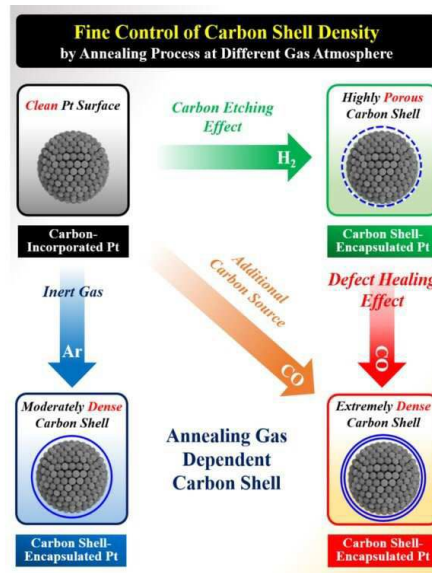
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 연료전지용 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 탄소층 제조 과정에서, 비활성 기체(Ar), 수소, 일산화탄소와 같은 다양한 열처리 기체를 사용하여 탄소층 구조의 변형을 가능하게 하여, 목적에 따라 금속의 크기 변화없이 탄소층 구조를 최적화할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

노우영

서울특별시 노원구 석계로 49, 103동 2602호(월계동, 현대아파트)

정남기

대전광역시 유성구 은구비남로 55, 704동 1303호(지족동, 열매마을7단지)

민지호

대전광역시 서구 둔산로 201, 503동 802호(둔산동, 국화아파트)

김윤진

세종특별자치시 부강면 문곡새뜸길 35

고건우

광주광역시 남구 대남대로159번길 42, 106동 305호(봉선동, 라인하이츠아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 지지체 및 상기 지지체에 담지된 활성 금속을 포함하는 중간체를 얻는 단계; 및
 (B) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 열처리하여 촉매를 얻는 단계; 를 포함하고,
 상기 촉매는 상기 지지체, 상기 지지체에 담지된 활성 금속 및 상기 활성 금속의 표면에 피복된 탄소층을 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 중간체는 아르곤 기체 분위기에서 열처리하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 중간체는 질소 및 수소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 중간체는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 중간체는 아르곤 및 일산화탄소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 혼합 기체 분위기는 아르곤과 일산화탄소를 90:10 내지 99:1의 부피비로 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (B)단계는
 (B-1) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제1 열처리하는 단계; 및
 (B-2) 제1 열처리한 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제2 열처리하는 단계; 를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법.

조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (B-1) 단계는 질소 및 수소의 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것이고,

상기 (B-2)단계는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매는 X-선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectrum)의 (220)면에 대한 피크의 반치폭을 이용하여 쉐러 방정식(Scherrer's equation)으로부터 구한 입경이 3nm 내지 5nm인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매는 노출된 금속 표면적(exposed metal surface area, EMSA)이 $0.1\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ 내지 $25\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ 인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 촉매는 산소환원반응(ORR)에서 촉매 활성이 $-1.5\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{gco}}$ 기준 0.1V 내지 0.7V 인 연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 촉매는 수소산화반응(HOR)에서 0.02V 기준 질량 활성이 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{gco}}$ 내지 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{gco}}$ 인 연료전지용 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지, 연료전지, 수전해 등 다양한 에너지 소재 응용분야에서 소자의 성능과 내구성을 향상시키기 위해 다양한 종류의 촉매가 활발히 연구되고 있다. 한편, 탄소층 코팅 촉매는 일반적으로 고분자를 금속나노입자에 코팅한 후 이를 고온에서 탄화시킴으로써 제작되고 있다. 하지만 고분자 코팅 후 탄화공정을 통한 제조법은 과량의 고분자 코팅으로 금속나노입자의 성장은 억제하기 쉽다. 그러나 고분자의 특성 상, 탄화공정 시 탄소층의 두께 및 기공 제어에 매우 어려운 단점을 가지며, 고분자의 구조 및 물성에 따라 다양한 제약 조건이 발생한다. 예를 들어 고분자 코팅 시간, 고온 탄화공정 시간, 고분자의 분자량 및 사슬의 길이 등에 따라 탄소층의 구조는 매우 상이하게 달라진다. 따라서, 사용자의 응용분야 맞는 맞춤형 탄소층 구조를 제작하는데 많은 어려움이 있다.

[0003] 그러므로, 금속 입자의 크기 변화 없이 매우 얇은 탄소층을 코팅 시키면서 동시에, 목적에 따라 탄소층의 밀도

(기공 또는 결합)를 변화시켜 금속 나노입자 코어의 노출 정도를 정밀 제어할 수 있는 기술의 개발이 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0480969호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 활성 금속이 가지고 있는 유기 리간드만을 활용하여 1nm 미만의 매우 얇은 탄소층이 코팅된 촉매를 제조하는 공정 중, 열처리 단계에서 기체 분위기를 변화시켜 표면에 코팅된 탄소층의 구조를 자유롭게 변형시킬 수 있는 방법을 통해 제조한 촉매를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 연료전지용 촉매의 제조방법은 (A) 지지체 및 상기 지지체에 담지된 활성 금속을 포함하는 중간체를 얻는 단계 및 (B) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 열처리하여 촉매를 얻는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 지지체, 상기 지지체에 담지된 활성 금속 및 상기 활성 금속의 표면에 피복된 탄소층을 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 중간체는 아르곤 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 중간체는 질소 및 수소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함할 수 있다.

[0011] 상기 중간체는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 중간체는 아르곤 및 일산화탄소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 혼합 기체 분위기는 아르곤과 일산화탄소를 90:10 내지 99:1의 부피비로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 (B)단계는 (B-1) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제1 열처리하는 단계 및 (B-2) 제1 열처리한 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제2 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 (B-1)단계는 질소 및 수소의 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것이고, 상기 (B-2)단계는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 촉매는 X-선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectrum)의 (220)면에 대한 피크의 반치폭을 이용하여 셰러 방정식(Scherrer's equation)으로부터 구한 입경이 3nm 내지 5nm일 수 있다.

[0018] 상기 촉매는 노출된 금속 표면적(exposed metal surface area, EMSA)이 $0.1m^2/g_{Pt}$ 내지 $25m^2/g_{Pt}$ 일 수 있다.

[0019] 상기 촉매는 산소환원반응(ORR)에서 촉매 활성이 $-1.5mA/cm^2_{geo}$ 기준 0.1V 내지 0.7V 일 수 있다.

[0020] 상기 촉매는 수소산화반응(HOR)에서 0.02V 기준 질량 활성이 $0.5\text{mA}/\text{cm}_{\text{gco}}^2$ 내지 $2.0\text{mA}/\text{cm}_{\text{gco}}^2$ 일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 촉매는 다양한 열처리 기체를 사용하여 탄소층 구조의 변형을 가능하게 하여, 목적에 따라 금속의 크기 변화없이 탄소층 구조를 최적화할 수 있다.

[0022] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 탄소층을 다양한 기체 분위기에서 열처리함에 따라 다양한 구조를 가능하게 하는 효과에 대해 간략히 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 제조예에 따른 촉매를 촬영한 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 이미지이다.

도 3은 본 발명의 제조예에 따른 촉매를 측정된 X-ray 회절(X-ray Diffraction, XRD) 패턴이다.

도 4는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 평균 입자 크기 및 노출된 금속 표면적 변화를 도시한 것이다.

도 5a는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 CO stripping curve를 도시한 것이다.

도 5b는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 산소 환원 반응(ORR) 활성을 도시한 것이다.

도 5c는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 수소 산화 반응(HOR) 활성을 도시한 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 촉매의 전기화학적 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0025] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0026] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0027] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는

모든 정수가 포함된다.

- [0029] 본 발명에 따른 연료전지용 촉매의 제조방법은 (A) 지지체 및 상기 지지체에 담지된 활성 금속을 포함하는 중간체를 얻는 단계 및 (B) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 열처리하여 촉매를 얻는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 지지체, 상기 지지체에 담지된 활성 금속 및 상기 활성 금속의 표면에 피복된 탄소층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] (A) 지지체 및 상기 지지체에 담지된 활성 금속을 포함하는 중간체를 얻는 단계
- [0031] 상기 (A) 단계는 지지체 및 상기 지지체에 담지된 활성 금속을 포함하는 중간체를 얻는 단계이다.
- [0032] 도 1 은 본 발명의 탄소층을 다양한 기체 분위기에서 열처리함에 따라 다양한 구조를 가능하게 하는 효과에 대해 간략히 도시한 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 본 발명에서는 추가적인 탄소소스없이, 활성 금속이 가지고 있는 유기리간드에 의한 소량의 탄소 공급만으로 탄소층을 형성하고, 이 과정에서 다양한 기체 분위기에서 열처리함으로써 탄소층 구조의 변형을 가능하게 하여 목적에 따라 금속의 크기 변화 없이 탄소층 구조를 최적화할 수 있다.
- [0033] 상기 지지체는 카본 블랙, 카본 나노튜브, 그래핀, 그래핀 옥사이드의 환원물, 무정형 카본 등의 탄소 지지체를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 활성 금속은 바람직하게는 백금 또는 백금의 수소 산화 반응을 향상시킬 수 있는 Ru, Pd, Co, Fe, Cu, 또는 Ni를 포함하는 백금과의 합금을 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 활성 금속은 유리리간드를 포함할 수 있다. 상기 유리리간드로는 아세틸아세토네이트(acac)와 같은 β -디케톤(β -diketone)을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 탄소원을 포함하고 열분해에 의해 활성 금속으로 환원될 수 있는 것이라면 어느 것이라도 무방하다.
- [0036] (B) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 열처리하여 촉매를 얻는 단계
- [0037] 상기 (B) 단계는 상기 중간체를 다양한 기체 분위기에서 열처리하여 촉매를 얻는 단계이다. 상기 기체 분위기는 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 일례로, 상기 중간체는 아르곤 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0039] 상기 아르곤 기체 분위기에서 열처리할 경우, 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후 30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0040] 상기와 같이 아르곤 기체 분위기에서 열처리할 경우, 상기 중간체에 포함된 탄소가 촉매 표면으로 이동하여 다공성의 탄소층을 형성해, 결정성 향상으로 인한 고밀도 탄소층이 형성된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0041] 다른 예로, 상기 중간체는 질소 및 수소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0042] 상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함할 수 있다. 상기 수소비의 부피비가 과소할 경우, 다공성 탄소층이 제조되지 않을 수 있다. 상기 수소의 부피비가 과다할 경우, 탄소층이 제거될 수 있다.
- [0043] 상기 혼합 기체 분위기에서 열처리할 경우, 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후 30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0044] 상기와 같이 질소와 수소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리할 경우, 탄소층이 수소에 의해 H-termination 및 에칭되어 결정에 결함이 형성될 수 있다. 이에 따라, 탄소층에 기공이 형성되고, 다공성인 탄소층이 형성된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0045] 또 다른 예로, 상기 중간체는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 일산화탄소 분위기에서 열처리할 경우, 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후

30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다.

- [0047] 상기와 같이 일산화탄소 기체 분위기에서 열처리할 경우, 일산화탄소는 탄소층에 추가적인 카본소스를 공급함으로써 defect healing 효과에 의해 보다 치밀한 구조가 만들어지므로 초고밀도 탄소층이 형성된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0048] 또 다른 예로, 상기 중간체는 아르곤 및 일산화탄소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 혼합 기체 분위기는 아르곤과 일산화탄소를 90:10 내지 99:1의 부피비로 포함할 수 있다. 상기 일산화탄소의 부피비가 과소할 경우, 탄소층의 밀도가 낮아져 촉매의 ORR 활성이 지나치게 높아질 수 있다. 상기 일산화탄소의 부피비가 과다할 경우, 초고밀도 탄소층 형성으로 인해 촉매의 HOR 활성이 지나치게 낮아질 수 있다.
- [0050] 상기 혼합 기체 분위기에서 열처리할 경우, 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후 30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0051] 상기와 같이 아르곤 및 일산화탄소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리할 경우, 추가적인 카본소스 공급이나, 그 농도를 제어해 탄소층의 밀도가 제어된 촉매를 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 (B)단계는 (B-1) 상기 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제1 열처리하는 단계 및 (B-2) 제1 열처리한 중간체를 비활성 가스, 질소(N_2), 수소(H_2), 일산화탄소(CO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 기체 분위기에서 제2 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 (B-1)단계는 질소 및 수소의 혼합 기체 분위기에서 열처리하는 것이고, 상기 (B-2)단계는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것일 수 있다. (9페이지 Pt/C CO5%/Ar95%)
- [0054] 상기 혼합 기체 분위기는 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함할 수 있다. 상기 수소의 부피비가 과소할 경우, 다공성 탄소층이 제조되지 않을 수 있다. 상기 수소의 부피비가 과다할 경우, 탄소층이 제거될 수 있다.
- [0055] 상기 (B-1) 단계의 제1 열처리는 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후 30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다. 이후, 상기 (B-2) 단계의 제2 열처리는 1시간 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도까지 승온시킨 후 30분 내지 2시간동안 700℃ 내지 1200℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0056] 상기 (B-1) 단계와 같이 질소와 수소를 포함하는 혼합 기체 분위기에서 열처리할 경우, 탄소층이 수소에 의해 H-termination 및 에칭되어 결정에 결함이 형성될 수 있다. 이에 따라, 탄소층에 기공이 형성되고, 다공성인 탄소층이 형성된다. 상기 다공성 탄소층이 형성된 제1 열처리한 중간체를 일산화탄소 분위기에서 열처리할 경우, 다공성 탄소층이 고밀도 탄소층으로 변형되어 산소환원반응(ORR)은 저감시키고 수소산화반응(HOR)은 유지하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0057] 따라서, 본 발명은 상기와 같이 열처리 과정 중 기체 분위기만을 변화시킴으로써 다양한 구조의 탄소층을 구현할 수 있어, 이를 활용 목적에 따라 촉매의 노출 표면적을 자유롭게 제어할 수 있는 장점을 가진다.
- [0058] 본 발명에 따른 촉매는 지지체, 상기 지지체에 담지된 활성 금속 및 상기 활성 금속의 표면에 피복된 탄소층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 촉매는 X-선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectrum)의 (220)면에 대한 피크의 반치폭을 이용하여 쉐러 방정식(Scherrer's equation)으로부터 구한 입경이 3nm 내지 5nm일 수 있다.
- [0060] 상기 촉매는 노출된 금속 표면적(exposed metal surface area, EMSA)이 $0.1m^2/g_{Pt}$ 내지 $25m^2/g_{Pt}$ 일 수 있다.
- [0061] 상기 촉매는 산소환원반응(ORR)에서 촉매 활성이 $-1.5mA/cm^2_{geo}$ 기준 0.1V 내지 0.7V 일 수 있다.
- [0062] 상기 촉매는 수소산화반응(HOR)에서 0.02V 기준 질량 활성이 $0.5mA/cm^2_{geo}$ 내지 $2.0mA/cm^2_{geo}$ 일 수 있다.

[0064] 이하, 하기 제조예 및 실험예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0066] 제조예: 촉매의 제조

[0067] 탄소 분말(Carbon black(Vulcan XC72, Cabot)) 0.1g 및 올레일아민(Oleylamine, 70 %, Sigma-Aldrich) 5ml을 1-옥타데신(Octadecene, 90 %, Sigma-Aldrich) 147ml에 넣고 20분간 초음파로 분산시켜 제1용액을 얻었다. Pt(acetylacetonate)₂(Platinum acetylacetonate, 97 %, Sigma-Aldrich) 0.0509g과 올레일아민(Oleylamine, 70 %, Sigma-Aldrich) 5ml을 1-옥타데신(Octadecene, 90 %, Sigma-Aldrich) 13ml에 넣고 20분간 초음파로 분산시켜 제2용액을 얻었다. 상기 제1용액 및 제2용액을 혼합하여 5분간 초음파로 분산시켜 혼합용액을 얻었다. 상기 혼합용액을 아르곤(Ar) 분위기에서 1시간동안 120℃로 가열하고 교반한 후 아르곤(Ar) 분위기에서 2시간동안 300℃로 가열하고 교반한다. 300℃로 가열한 혼합 용액을 80℃로 냉각시킨 후 여과 및 세척 과정을 거친다(세척은 헥산(95.0 %, Samchun Pure Chemical) 500ml과 에탄올(95.0 %, Samchun Pure Chemical) 500ml로 실시함.). 건조된 결과물은 막자 사발을 이용하여 분쇄하여 중간체를 얻었다.

[0068] 상기 중간체를 아르곤 기체 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 열처리하여 제조된 촉매를 Pt@C/C Ar 이라 명명하였다.

[0069] 상기 중간체를 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함하는 혼합 기체 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 열처리하여 제조된 촉매를 Pt@C/C H₂ 라 명명하였다.

[0070] 상기 중간체를 일산화탄소 기체 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 열처리하여 제조된 촉매를 Pt@C/C CO 라 명명하였다.

[0071] 상기 중간체를 아르곤과 일산화탄소를 90:10 내지 99:1의 부피비로 포함하는 혼합 기체 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 열처리하여 제조된 촉매를 Pt@C/C CO5%/Ar95% 라 명명하였다.

[0072] 상기 중간체를 질소와 수소를 80:20 내지 95:5의 부피비로 포함하는 혼합 기체 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 제1열처리하고, 제1열처리한 중간체를 일산화탄소 분위기에서 1시간 30분 동안 900℃까지 승온시킨 후 1시간 동안 900℃에서 열처리하여 제조된 촉매를 Pt@C/C H₂-reCO 라 명명하였다.

[0074] 실험예 1: TEM을 이용한 촉매의 구조(탄소층) 확인

[0075] 다양한 열처리 기체 분위기 하에서 형성된 탄소층을 확인하기 위해 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 실험하였다. Tecnai G² F30 S-Twin 장비를 이용하였다.

[0076] 도 2는 본 발명의 제조예에 따른 촉매를 촬영한 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 이미지이다. 상기 도 2를 참조하면, Pt@C/C Ar, Pt@C/C H₂, Pt@C/C CO, Pt@C/C H₂-reCO 모두 기존 상용 촉매에는 존재하지 않은 탄소층을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 촉매들은 모두 약 4nm의 평균 입자 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 실험예 2: XRD 분석을 이용한 촉매의 결정상 확인

[0079] 다양한 열처리 기체 분위기 하에서 제조된 촉매의 X-ray 회절(X-ray Diffraction, XRD) 패턴을 확인하여 분석하는 실험을 하였다. D/MAX-2200 Ultima/PC 장비를 이용해 XRD를 분석하였으며, X-선의 광원은 20~60kV, 2~80mA에서 작동하였고 Cu k α 광원을 사용하였다. 20°~80°에서 스캔속도 1°/min로 상온(15℃ 내지 25℃)에서 측정하였다.

[0080] 도 3은 본 발명의 제조예에 따른 촉매를 측정한 X-ray 회절(X-ray Diffraction, XRD) 패턴이다. 상기 도 3을 참조하면, Pt@C/C Ar, Pt@C/C H₂, Pt@C/C CO, Pt@C/C H₂-reCO의 Pt 피크는 900℃ 열처리 전 중간체 단계의 기존 Pt 촉매(Pt@C/C ASP)의 피크와 일치하였다. 또한, X-선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectrum)의 (220)면

에 대한 피크의 반치폭을 이용하여 셰러 방정식(Scherrer's equation)으로부터 구한 입경이 약 4nm임을 확인할 수 있다.

[0082] **실험예 3: 촉매의 평균 입자 크기 및 노출된 금속 표면적(exposed metal surface area, EMSA) 변화 확인**

[0083] 촉매의 평균 입자 크기 및 노출된 금속 표면적 변화를 확인할 수 있는 실험을 하였다. 상온에서 Ar이 포화된 0.1M HClO₄ 전해질에 촉매가 코팅된 RDE 전극을 위치시킨 후, 전해질에 CO를 주입하면 촉매가 CO에 피독된다. 이후, 순환전류법(Cyclic Voltammetry)을 통해 피독된 CO의 양을 측정하여 금속 노출 표면적을 계산하였다. 이때, 순환전류법의 scan rate는 20mV/s 였다.

[0084] 도 4는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 평균 입자 크기 및 노출된 금속 표면적 변화를 도시한 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 일반적인 촉매가 입자 크기에 의해 금속 노출 표면적이 결정되는 것에 반해, 본 발명의 제조예에 따른 촉매는 입자 평균 크기는 동일하나, 열처리 기체 조건에 따라 제조되는 탄소층을 이용하여 금속 노출 표면적을 제어할 수 있음을 보여준다. CO조건 하 열처리를 진행 할 경우 초고밀도 탄소층 형성으로 인해 금속 노출 표면적이 크게 줄어들며, Ar, H₂ 조건 하 열처리 시, 탄소층 밀도 변화로 인해 금속 노출 표면적이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, H₂ 조건 하 열처리를 통해 금속 노출 표면적을 증가시킨 후에도 추가 CO 조건 하 열처리를 통해 촉매의 금속 노출 표면적을 낮출 수 있음을 보여준다.

[0086] **실험예 4: 미량의 일산화탄소 분위기(CO 5%/Ar 95%)로 열처리한 촉매의 전기화학적 특성 확인**

[0087] 미량의 일산화탄소 분위기로 추가 열처리한 촉매인 Pt@C/C H₂-reCO의 전기화학적 특성을 확인하는 실험을 하였다. 전기화학 워크스테이션, Autolab 장비를 이용하였다. 전기화학적 CV, CO stripping curve 분석은 Ar이 포화된 0.1 M HClO₄을 전해질로 사용하였고, 상온에서 진행하였다. 전기화학적 수소산화반응 활성 평가는 수소가 포화된 0.1 M HClO₄을 전해질로 사용하였고, 상온에서 진행하였다. 전기화학적 산소환원반응 활성 평가는 산소가 포화된 0.1 M HClO₄을 전해질로 사용하였고, 상온에서 진행하였다. 수소산화반응 및 산소환원반응 활성 평가 시, RDE 전극의 회전속도는 1600 rpm, 전압 scan rate은 5 mV/s를 사용하였다.

[0088] 도 5a는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 CO stripping curve를 도시한 것이다. 도 5b는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 산소 환원 반응(ORR) 활성을 도시한 것이다. 도 5c는 본 발명의 제조예에 따른 촉매의 수소 산화 반응(HOR) 활성을 도시한 것이다. 상기 도 5a 내지 5c를 참조하면, Pt@C/C H₂를 고순도 일산화탄소 분위기에서 제 2열처리하여 제조한 Pt@C/C H₂-re CO는 carbon healing 효과에 의해 보다 치밀하게 변형된 탄소층 형성으로 인해 Pt@C/C H₂에 비해 상대적으로 낮은 산소환원반응(ORR) 활성 및 수소산화반응(HOR) 활성을 나타내었다. 또한, 일산화탄소에 의한 carbon healing 효과를 명확하게 확인하기 위해 미량의 일산화탄소를 포함한 혼합 기체 분위기 하에 열처리하여 제조한 Pt@C/C CO5%/Ar95%은 Pt@C/C CO와 Pt@C/C Ar 사이의 밀도를 갖는 탄소층 형성으로 인해 그 중간에 해당하는 산소환원반응 활성 및 수소산화반응 활성을 나타내었다.

[0090] **실험예 5: 촉매의 전기화학적 특성 확인**

[0091] 촉매의 전기화학적 특성을 확인하는 실험을 하였다. 전기화학 워크스테이션, Autolab 장비를 이용하였다. 전기화학적 수소산화반응 활성 평가는 수소가 포화된 0.1 M HClO₄을 전해질로 사용하였고, 상온에서 진행하였다. 전기화학적 산소환원반응 활성 평가는 산소가 포화된 0.1 M HClO₄을 전해질로 사용하였고, 상온에서 진행하였다. 수소산화반응 및 산소환원반응 활성 평가 시, RDE 전극의 회전속도는 1600 rpm, 전압 scan rate은 5 mV/s를 사용하였다.

[0092] 도 6은 본 발명에 따른 촉매의 전기화학적 특성을 도시한 것이다. 상기 도 6을 참조하면, Pt@C/C H₂은 다공성의 탄소층 형성으로 인해 상용 Pt/C와 유사한 높은 산소환원반응 활성 및 수소산화반응 활성을 나타내었다. Pt@C/C Ar은 고밀도 탄소층 형성으로 인해 중간 정도의 산소환원반응 활성 및 수소산화반응 활성을 나타내었다. Pt@C/C CO는 초고밀도 탄소층 형성으로 인해 매우 낮은 산소환원반응 활성 및 수소산화반응 활성을 나타내었다. 탄소층

을 제거한 후 다시 코팅한 Pt@C/C H₂-reCO는 Pt@C/C CO와 유사한 거동을 보이거나, HOR 활성 대비 조금 더 높은 ORR 활성을 나타내었다.

[0093] 연료전지 시동/정지 내구성 확보를 위해서, 애노드 촉매는 0.6~1.0V 사이 ORR활성이 낮아야 하므로 Pt@C/C CO 및 Pt@C/C CO5%/Ar95%가 바람직하다 볼 수 있다. 또한, 연료전지 구동을 위해 애노드 촉매의 HOR활성 또한 필요하나, HOR은 ORR 대비 약 10³배 빠른 반응으로 약간의 활성 감소는 연료전지 전체 성능에 영향을 주지 못하므로, Pt@C/C CO5%/Ar95%의 HOR활성 또한 바람직하다 볼 수 있다.

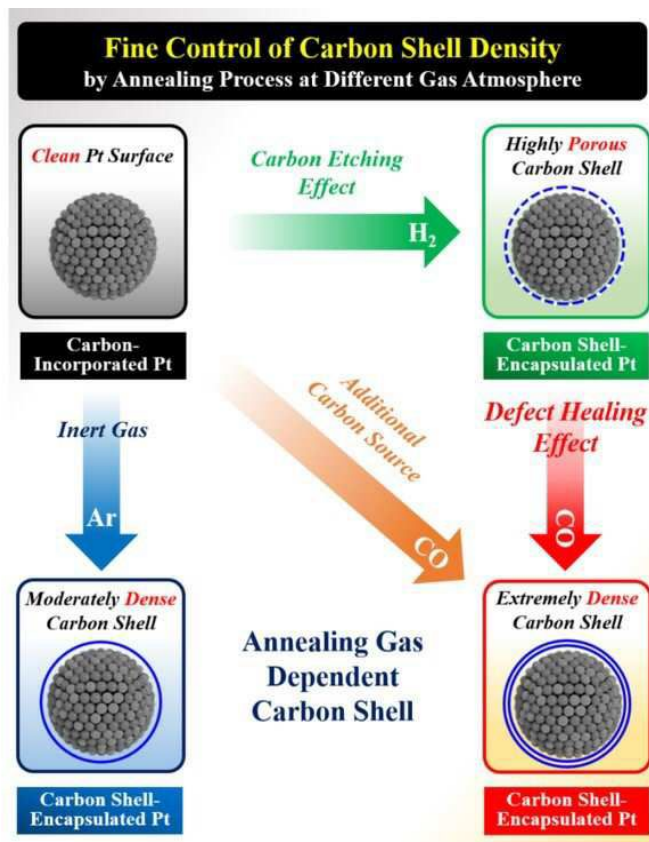
[0094] 즉, 상기 실험 결과에 따라, 본 발명의 촉매 제조방법은 열처리 과정 중 다양한 기체 분위기를 적용함으로써, 탄소층의 미세구조를 적절히 제어할 수 있는 것을 확인하였다.

[0096] 따라서, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법은 탄소층 제조 과정에서, 비활성 기체(Ar), 수소, 일산화탄소와 같은 다양한 열처리 기체를 사용하여 탄소층 구조의 변형을 가능하게 하여, 목적에 따라 금속의 크기 변화없이 탄소층 구조를 최적화할 수 있다.

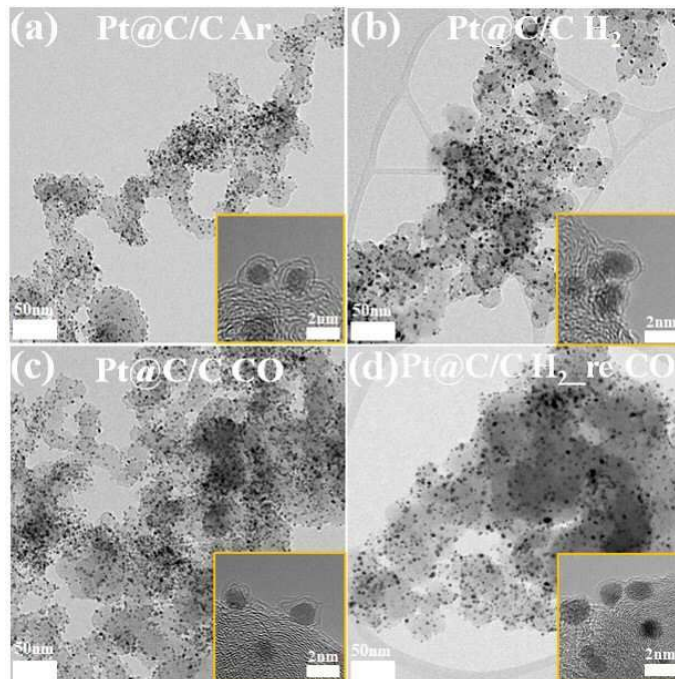
[0098] 이상, 본 발명의 제조에 및 실험예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 내용은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

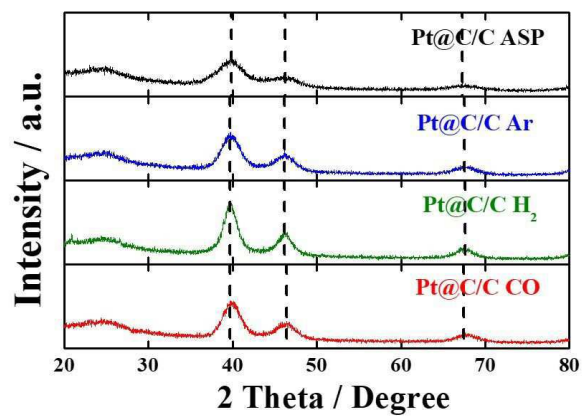
도면1



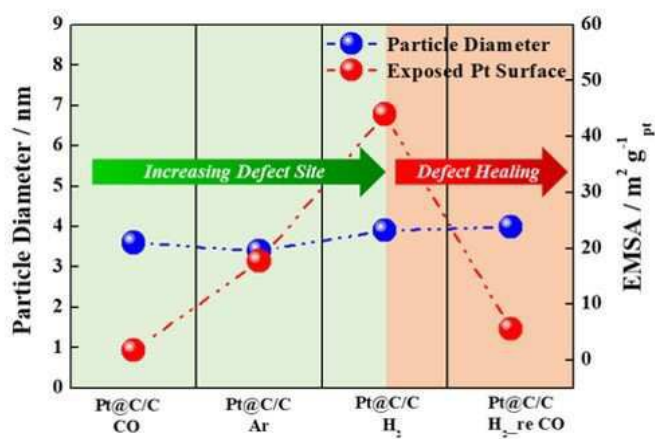
도면2



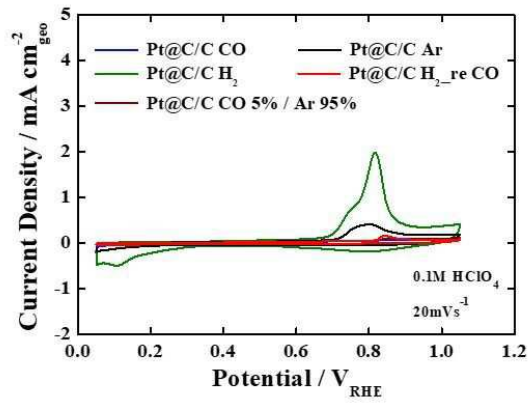
도면3



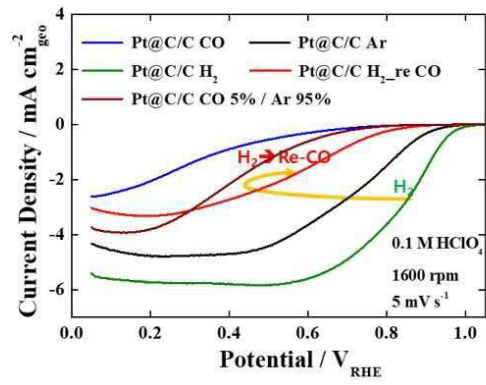
도면4



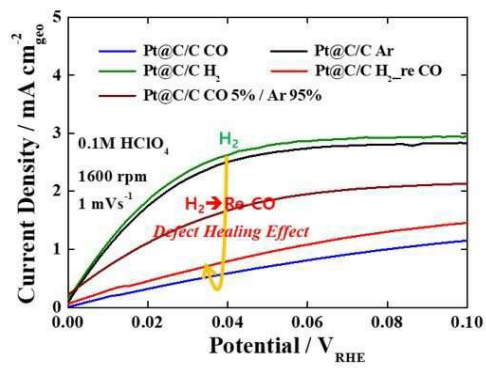
도면5a



도면5b



도면5c



도면6

