(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0070694
(43) 공개일자 2021년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/926 (2013.01)
H01M 4/8647 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0160759
(22) 출원일자 2019년12월05일
심사청구일자 2019년12월05일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
손재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최우용
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

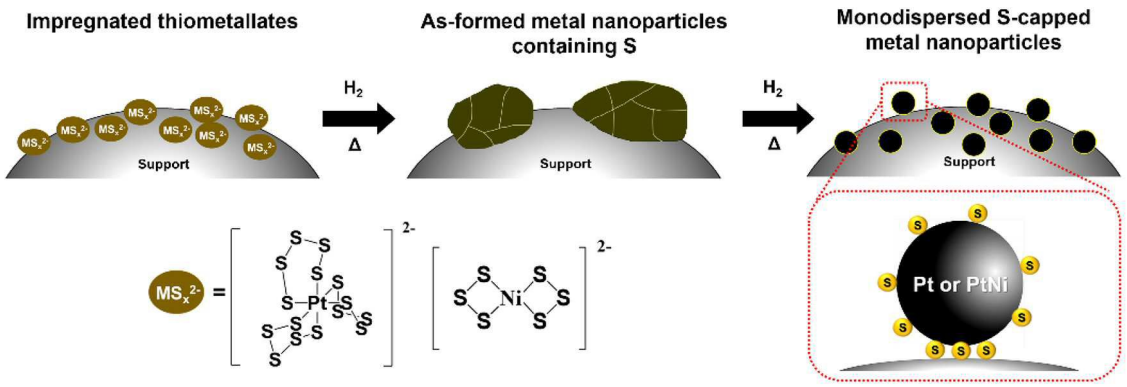
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **금속 나노입자-탄소 복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속 나노입자-탄소 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 1차 열처리하여, 티오메탈레이트-탄소 복합체를 형성시키는 단계; 및 상기 티오메탈레이트-탄소 복합체를 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 4/9083 (2013.01)
H01M 2004/8689 (2013.01)
(72) 발명자
김진영
서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)
김종민
서울특별시 서대문구 모래내로 151, 814호(남가좌동, 디엠씨엘가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092868
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	엣지부분산화 그래핀 제조 및 기능화를 통한 복합중간재 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한양대학교(ERICA캠퍼스)
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163801
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지국제공동연구(전력기금)(R&D)
연구과제명	드론용 공랭식 패시브타입 초경량 연료전지 무가습 MEA 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계;

상기 혼합 용액을 1차 열처리하여, 티오메탈레이트-탄소 복합체를 형성시키는 단계; 및

상기 티오메탈레이트-탄소 복합체를 2차 열처리하는 단계;를 포함하는,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 티오메탈레이트 전구체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법:

[화학식 1]

$M_xS_y^{2-}$

상기 M은, Pt, Ni, Co, Ru, Ir, Mo, W, Os, Pd, Rh, Re, Au 또는 Ti이고,

상기 x는, 1 내지 10의 정수이고,

상기 y는, 1 내지 20의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 티오메탈레이트 전구체는,

설파이드(sulfide)를 포함하는 용액에 황을 혼합하여, 폴리설파이드(polysulfide)를 형성시키는 단계;

상기 폴리설파이드(polysulfide)가 형성된 용액에, 금속 염을 적가 및 교반하여 침전물을 형성시키는 단계; 및

상기 침전물을 분리하는 단계;를 포함하여 제조되는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 침전물을 분리하는 단계; 이후에,

상기 분리된 침전물을 정제하는 단계;를 더 포함하는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소 지지체는, 탄소입자, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체가 용해된 용액에 탄소 지지체를 담지하여 제조하는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 용매에 첨가 및 교반하여 제조되는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 상기 탄소 지지체 100 중량부에 대하여, 상기 티오메탈레이트 전구체를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 1차 열처리는, 100 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 수행되는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 2차 열처리는, 300 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속은, 백금(Pt), 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 레늄(Re), 금(Au) 또는 티타늄(Ti)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조 방법에 의해 제조되고,

탄소 복합체의 표면에 금속 나노입자가 단분산되어 있는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 표면에 황 원자들이 분포되어 있는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이에 황 원자가 존재하고,

상기 황 원자에 의해 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이의 결합력이 증가되는 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 10 nm 인 것인,

금속 나노입자-탄소 복합체.

청구항 16

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 금속 나노입자-탄소 복합체 또는 제12항 내지 제15항 중 어느 한 항의 금속 나노입자-탄소 복합체를 포함하는,

전기화학적 촉매.

청구항 17

제16항의 전기화학적 촉매를 포함하는, 연료전지 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자-탄소 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 연료 전지(Fuel cell)는 산소와 수소의 전기화학 반응을 이용해 연료의 화학적 에너지를 전기에너지로 변환시키는 발전장치로, 반응물질인 수소와 산소를 외부로부터 공급받기 때문에 배터리와 달리 충전이 필요 없고, 연료가 공급되는 한 전기를 계속해서 발생시킬 수 있다.

[0004] 이러한 연료전지는, 발전 과정 중 대기 중에 질소 산화물(NO_x), 이산화탄소(CO_2)와 같은 오염물질과 온실가스를 배출하지 않으면서, 높은 발전효율을 지니고 있어 대표적인 차세대 에너지원으로 각광받고 있다.

[0005] 연료전지의 반응 효율은 환원전극에서 일어나는 산소환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 의해 결정되는데, 이는 산화전극에서의 수소산화반응에 비해 그 반응 속도가 상대적으로 매우 느리기 때문이다.

[0006] 이에 따라, 연료 전지의 환원전극에 촉매를 도입하여 반응 속도를 상승시킴으로써 성능을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.

[0007] 또한, 연료 전지는 발전 과정 중 강한 산성이나 염기성을 띠는 전해질로 인하여 작동 횟수에 비례하여 성능이 저하되는 단점이 있기 때문에, 많은 연구진들은 높은 촉매 성능을 지님과 동시에 가혹한 작동 환경에서 높은 내구성을 지니는 촉매에 많은 관심을 나타내고 있다.

[0008] 최근에는 촉매물질로 백금(Pt)과 상대적으로 가격이 저렴한 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co)와 같은 원소들의 합금을 사용하여 원가를 절감하거나, Fe-N-C와 같은 지지체와 촉매 원소 사이에 강한 상호작용을 유도하는 원소를 첨가하는 등의 연구들이 진행된 바 있다.

[0009] 한편, 함침 공정은 탄소와 같은 지지체를 전구체가 용해되어 있는 용액에 담지한 다음 열처리 공정을 통하여 지지체 표면에 나노 입자를 제조하는 방식으로, 공정이 단순하여 대규모 생산에 적합한 장점을 갖는다.

[0010] 그러나, 종래의 함침 방식에 의해 제조된 연료 전지 전극의 경우, 나노 입자의 크기 균일도 및 분산도가 낮고, 합금 조성을 동일하게 구현하기 어려우며, 나노 구조체의 겉면이 전해질에 그대로 노출됨에 따라 나노 입자가 떨어져 나가거나 전해질에 용해됨으로써 연료지의 작동 횟수에 비례하여 지속적으로 성능이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 높은 크기 균일도 및 분산도를 가지면서, 지지체와 금속 원소 간의 강한 상호 작용으로 내구성이 향상된 금속 나노입자-탄소 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

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

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼합 용액을 1차 열처리하여, 티오메탈레이트-탄소 복합체를 형성시키는 단계; 및 상기 티오메탈레이트-탄소 복합체를 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 티오메탈레이트 전구체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] [화학식 1]

[0018] $M_xS_y^{2-}$

[0019] 상기 M은, Pt, Ni, Co, Ru, Ir, Mo, W, Os, Pd, Rh, Re, Au 또는 Ti이고, 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고, 상

기 y는, 1 내지 20의 정수이다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 티오메탈레이트 전구체는, 설파이드(sulfide)를 포함하는 용액에 황을 혼합하여, 폴리설파이드(polysulfide)를 형성시키는 단계; 상기 폴리설파이드(polysulfide)가 형성된 용액에, 금속 염을 적가 및 교반하여 침전물을 형성시키는 단계; 및 상기 침전물을 분리하는 단계;를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 침전물을 분리하는 단계; 이후에, 상기 분리된 침전물을 정제하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 지지체는, 탄소입자, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체가 용해된 용액에 탄소 지지체를 담지하여 제조하는 것일 수 있다.

[0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 용매에 첨가 및 교반하여 제조되는 것일 수 있다.

[0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 상기 탄소 지지체 100 중량부에 대하여, 상기 티오메탈레이트 전구체를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리는, 100 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리는, 300 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속은, 백금(Pt), 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 레늄(Re), 금(Au) 또는 티타늄(Ti)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조되고, 탄소 복합체의 표면에 금속 나노입자가 단분산되어 있는 것인, 금속 나노입자-탄소 복합체를 제공한다.

[0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자의 표면에 황 원자들이 분포되어 있는 것일 수 있다.

[0031] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이에 황 원자가 존재하고, 상기 황 원자에 의해 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이의 결합력이 증가되는 것일 수 있다.

[0032] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 금속 나노입자-탄소 복합체 또는 상기 금속 나노입자-탄소 복합체를 포함하는, 전기화학적 촉매를 제공한다.

[0034] 본 발명의 다른 측면은, 상기 전기화학적 촉매를 포함하는, 연료전지 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조 방법은, 티오메탈레이트 전구체를 사용함으로써, 높은 크기 균일도 및 분산도를 갖는 금속 나노입자-탄소 복합체를 함침 공정에 의해 손쉽게 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체는, 탄소 지지체 표면과 금속 나노입자 사이에 존재하는 황 원자에 의해 탄소 지지체와 금속 나노입자 간 결합력이 증가되어 내구성이 향상된 효과가 있다.

[0038] 나아가, 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체를 포함하는 전기화학적 촉매는, 촉매 활성이 우수할 뿐만 아니라, 내구성이 높아 연료 전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 티오메탈레이트 전구체 제조 공정의 모식도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 티오메탈레이트 용액의 사진이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체 제조 공정의 모식도이다.

도 4는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노 입자-탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 다양한 열처리 조건에 따른 백금 나노 입자의 TEM 이미지이다((a) 600 ° C에서 1 시간, (b) 600 ° C에서 2 시간, (c) 300 ° C에서 3 시간, (d) 450 ° C에서 3 시간, (e) 600 ° C에서 3 시간).

도 5는, 본 발명 일 실시형태에 따른 금속 나노 입자의 제조 방법에 있어서, 다양한 열처리 조건에 따른 백금 나노 입자의 크기 히스토그램을 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 백금니켈 합금 나노 입자-탄소 복합체의 TEM 사진이다.

도 7은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 산소 환원 반응 (ORR) 곡선이고, 도 8의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 산소 환원 반응 (ORR) 곡선이다.

도 9의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 순환 전압 전류 곡선이고, 도 9의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 순환 전압 전류 곡선이다.

도 10의 (a)는 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C) 및 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 동안의 전기 화학 표면적 (ECSA) 유지율을 나타낸 그래프이고, 도 10의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C) 및 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 동안의 질량 활성 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 ADT 전후의 TEM 이미지 및 Pt 나노 입자 크기 히스토그램이고, 도 11의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 전후의 TEM 이미지 및 Pt 나노 입자 크기 히스토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 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, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0043] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0044] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0045] 이하, 본 발명의 금속 나노입자- 탄소 복합체의 제조방법 및 이를 통해 제조된 금속 나노입자-탄소 복합체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 일 측면은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 상기 혼

합 용액을 1차 열처리하여, 티오메탈레이트-탄소 복합체를 형성시키는 단계; 및 상기 티오메탈레이트-탄소 복합체를 2차 열처리하는 단계;를 포함하는, 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0048] 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조방법은, 티오메탈레이트 전구체를 탄소 지지체와 혼합하여 열처리하는 단순한 공정으로, 금속 나노입자의 크기 균일도 및 분산도가 높고, 내구성이 향상된 금속 나노입자-탄소 복합체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0049] 또한, 함침 공정을 기반으로 하여 대량 생산에 적합하며, 추가적인 장비나 복잡한 제조 단계를 요구하지 않으므로 제조 공정 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0051] 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 상기 혼합 용액을 준비하는 단계는, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체가 혼합된 용액을 준비하는 단계이다.

[0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 2 종 이상의 티오메탈레이트 전구체를 포함할 수 있고, 상기 혼합 용액이 2 종 이상의 티오메탈레이트를 포함할 경우, 최종적으로 2 종 이상의 금속을 포함하는 합금 나노입자-탄소 복합체를 형성시킬 수 있다.

[0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 티오메탈레이트 전구체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0055] [화학식 1]

[0056] $M_xS_y^{2-}$

[0057] 여기서, 상기 M은, Pt, Ni, Co, Ru, Ir, Mo, W, Os, Pd, Rh, Re, Au 또는 Ti이고, 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는, 1 내지 20의 정수이다.

[0058] 일 실시형태에 따르면, 상기 티오메탈레이트 전구체는, PtS_{15}^{2-} 또는 NiS_6^{2-}를 포함할 수 있고, $(NH_4)_2PtS_{15}$ 또는 $(NH_4)_2NiS_6$ 형태로 혼합 용액 내 포함될 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 티오메탈레이트 전구체는, 설파이드(sulfide)를 포함하는 용액에 황을 혼합하여, 폴리설파이드(polysulfide)를 형성시키는 단계; 상기 폴리설파이드(polysulfide)가 형성된 용액에, 금속 염을 적가 및 교반하여 침전물을 형성시키는 단계; 및 상기 침전물을 분리하는 단계;를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.

[0061] 일례로, 상기 폴리설파이드를 형성시키는 단계는, 암모늄 설파이드를 포함하는 용액에 황을 첨가하고, 용액의 색이 황색에서 적색으로 변할 때까지 교반하여 암모늄 폴리설파이드를 형성시킬 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 침전물을 형성시키는 단계에 있어서, 상기 금속 염의 금속은, 백금(Pt), 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 레늄(Re), 금(Au) 또는 티타늄(Ti)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 일례로, 상기 금속 염은, 클로로 백금산, 니켈 아세테이트 사수화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0065] 일 실시형태에 따르면, 상기 침전물을 분리하는 단계는, 원심 분리를 통해 침전물을 분리하는 것일 수 있다.

[0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 침전물을 분리하는 단계; 이후에, 상기 분리된 침전물을 정제하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0067] 상기 침전물은 유기 용매를 사용하여 세척하여 불순물을 제거함으로써 정제될 수 있고, 상기 유기 용매는 혼합 용매일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 분리된 침전물을 정제하는 단계; 이후에, 상기 정제된 침전물을 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일

수 있다.

[0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 지지체는, 탄소입자, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, rGO(reduced graphene oxide) 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0072] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체가 용해된 용액에 탄소 지지체를 담지하여 제조하는 것일 수 있다.

[0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 티오메탈레이트 전구체 및 탄소 지지체를 용매에 첨가 및 교반하여 제조되는 것일 수 있다.

[0075] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합 용액은, 상기 탄소 지지체 100 중량부에 대하여, 상기 티오메탈레이트 전구체를 10 중량부 내지 1,000 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0076] 바람직하게는, 상기 탄소 지지체 100 중량부에 대하여, 상기 티오메탈레이트 전구체를 10 중량부 내지 500 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 탄소 지지체 100 중량부에 대하여, 상기 티오메탈레이트 전구체를 10 중량부 내지 200 중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0077] 만일, 상기 탄소 지지체의 중량을 기준으로, 상기 티오메탈레이트의 중량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 금속 나노입자가 탄소 지지체 표면에 충분히 형성되지 않아 촉매 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 금속 나노입자의 크기가 커지거나 뭉침 현상이 발생할 수 있고 생산단가를 증가시킬 수 있다.

[0079] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리는, 100 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0080] 상기 1차 열처리는 저온 열처리에 해당하는 것으로, 상기 1차 열처리를 통해, 상기 혼합 용액 내 용매를 증발시켜, 분말 형태의 티오메탈레이트-탄소 복합체를 얻을 수 있다.

[0081] 상기 1차 열처리 이후에, 황을 포함하는 금속 나노입자가 탄소 지지체 표면에 형성된 형태의 티오메탈레이트-탄소 복합체가 형성될 수 있다.

[0082] 상기 티오메탈레이트-탄소 복합체는, 금속 나노입자-탄소 예비 복합체를 의미할 수 있다.

[0084] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리는, 300 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0085] 상기 2차 열처리는 고온 열처리에 해당하는 것으로, 상기 2차 열처리를 통해, 상기 탄소 지지체 표면에 금속 나노입자가 분산되게 할 수 있고, 상기 금속 나노입자의 표면에는 황 원자가 분포되게 할 수 있다.

[0086] 바람직하게는, 상기 2차 열처리는, 500 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 500 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 시간 내지 8 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0087] 만일, 상기 2차 열처리 조건이 상기 범위를 벗어날 경우, 탄소 지지체 표면에 금속 나노입자의 크기 균일도 및 분산도가 저하될 수 있고, 금속 나노입자의 응집이 발생할 수 있으며, 금속 나노입자 표면에 황 원자가 충분히 분포되지 않아 탄소 지지체와 금속 나노입자와의 결합력이 낮아질 수 있다.

[0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리는, 초기 온도에서, 시간 당 온도를 일정 간격으로 증가시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0089] 일례로, 상기 2차 열처리는, 300 ℃ 내지 1,000 ℃의 온도에서 1 분 내지 10 분 당 10 ℃ 내지 100 ℃씩 온도를 증가시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0090] 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조 방법은, 상기 2차 열처리 조건을 조절함으로써, 탄소 지지체

표면에 형성된 금속 나노입자의 크기 및 분포를 제어할 수 있는 특징이 있다.

[0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속은, 백금(Pt), 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 레늄(Re), 금(Au) 또는 티타늄(Ti)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0093] 본 발명의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조되고, 탄소 복합체의 표면에 금속 나노입자가 단분산되어 있는 것인, 금속 나노입자-탄소 복합체를 제공한다.

[0094] 상기 탄소 복합체의 표면에 금속 나노입자가 단분산되어 있는 것은, 상기 탄소 복합체의 표면에 크기 또는 형태가 균일한 금속 나노입자가 분산되어 있는 것을 의미할 수 있다.

[0095] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자는, 구형의 금속 나노입자를 포함할 수 있다.

[0096] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자의 표면에 황 원자들이 분포되어 있는 것일 수 있다. 상기 황 원자들은 금속 나노입자의 표면에 부착되거나, 금속 나노입자의 표면을 캡핑하는 것일 수 있다.

[0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이에 황 원자가 존재하고, 상기 황 원자에 의해 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이의 결합력이 증가되는 것일 수 있다.

[0098] 상기 황 원자에 따른 상기 금속 나노입자 및 상기 탄소 복합체 사이의 결합력 증가는, 금속 나노입자-탄소 복합체의 내구성을 향상시키는데 핵심적인 요소로 작용할 수 있다.

[0099] 즉, 상기 금속 나노입자의 표면에 부착된 황 원자가 탄소 지지체 표면과의 결합력을 증가시킴으로써, 금속 나노입자-탄소 복합체의 내구성이 향상될 수 있다.

[0101] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 10 nm 인 것일 수 있다.

[0102] 바람직하게는, 상기 금속 나노입자의 크기는, 1 nm 내지 5 nm 인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 2 nm 내지 3 nm 인 것일 수 있다.

[0103] 만일, 상기 금속 나노입자의 크기가 상기 범위 미만일 경우, 내구성이 저하되거나 촉매 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 금속 나노입자의 크기 균일도 및 분산성이 낮아지고, 금속 나노입자의 응집 및 분해에 따라 내구성이 저하되며, 전기 화학적 성능 및 안정성이 저하될 수 있다.

[0105] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 금속 나노입자-탄소 복합체 또는 상기 금속 나노입자-탄소 복합체를 포함하는, 전기화학적 촉매를 제공한다.

[0106] 본 발명의 다른 측면은, 상기 전기화학적 촉매를 포함하는, 연료전지 전극을 제공한다.

[0107] 상기 연료전지 전극은, 산소 환원 반응이 일어나는 연료전지의 환원 전극(catode)일 수 있다.

[0109] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0110] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0112] **<실시예 1>**

[0113] 1. 티오플라티네이트(thioplatinate) 전구체의 제조

[0114] 암모늄 설파이드 용액($(NH_4)_2S$, H_2O에서 40-48 wt%, Aldrich) 5.0 mL에 증류수 5.0 mL를 첨가하여 희석시켰다.

[0115] 희석된 용액에 3.0 g의 황 황(99.998%, Aldrich)을 추가로 첨가하고, 용액의 색이 황색에서 적색으로 변할 때까지 교반하여, 암모늄 폴리 설파이드를 형성시켰다.

[0116] 이어서, 클로로 백금산 용액(H_2PtCl_6, 8 wt % in H_2O, Aldrich) 1.25 mL를 폴리 설파이드 용액에 적가하고, 12 시간 이상 동안 교반하여, 오렌지색의 침전물을 생성시켰다.

[0117] 생성된 침전물을 7000 rpm에서 3 분 동안 원심 분리하여 수집하였다.

[0118] 수집된 침전물을 메탄올 및 톨루엔인 1 : 14 부피비로 혼합된 혼합용액으로 3 회 세척하고, 최종 생성물을 진공 하에서 건조시켰다.

[0119] 2. 백금 나노입자-탄소 복합체의 제조

[0120] 티오플라네이트 전구체와 탄소를 혼합하여, 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)를 제조하였다.

[0121] 15 % Pt/C를 만들기 위해, 0.9157 g의 티오플라네이트 전구체 및 1 g의 탄소에 에탄올을 12시간 동안 교반하면서 첨가하여 혼합하였다.

[0122] 혼합 후, 혼합 용액을 140 ℃에서 가열하여 에탄올을 증발시켰다.

[0123] 남은 분말을 600 ℃의 튜브 퍼니스(tube furnace)에서 1 분당 10 ℃씩 온도를 증가시키면서 가열하였다.

[0125] **<실시예 2>**

[0126] 1. 티오니켈레이트(Thionickelate) 전구체의 제조

[0127] 암모늄 설파이드 용액($(NH_4)_2S$, 40-48 wt% in H_2O, Aldrich) 5.0 mL에 메탄올(99.5%, Samchun) 5.0 mL를 첨가하여 희석시켰다.

[0128] 희석된 용액에 1.0 g의 황(99.998%, Aldrich)을 추가로 첨가하고, 용액의 색이 황색에서 투명한 적색으로 변할 때까지 교반하여, 암모늄 폴리 설파이드 용액을 형성시켰다.

[0129] 이어서, 4 g의 니켈(II) 아세테이트 사수화물(98 %, Aldrich)을 첨가하고 동시에 온도를 45 ℃로 증가시켰다. 온도가 45 ℃에 도달하면, 침전물 및 상청액을 4000 rpm에서 3 분 동안 원심 분리를 통해 분리하였다.

[0130] 상청액을 IPA(99.5%, Samchun)로 2 회 더 세척하고, 최종 생성물을 진공 하에서 건조시켰다.

[0131] 2. 백금니켈 나노입자-탄소 복합체의 제조

[0132] 상기 실시예 1에서 제조된 티오플라네이트 전구체, 상기 티오니켈레이트 전구체 및 탄소를 혼합하여, 백금 니켈 나노입자-탄소 복합체(PtNi/C)를 제조하였다.

[0133] 25 % PtNi/C를 만들기 위해, 0.9157 g의 티오플라네이트 전구체, 0.4185 g의 티오니켈레이트 전구체 및 1 g의 탄소에 에탄올을 12 시간 동안 교반하면서 첨가하여 혼합하였다.

[0134] 혼합 후, 혼합 용액을 140 ℃에서 가열하여 에탄올을 증발시켰다.

[0135] 남은 분말을 600 ℃의 튜브 퍼니스(tube furnace)에서 1 분당 10 ℃씩 온도를 증가시키면서 가열하였다.

[0137] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 티오메탈레이트 전구체 제조 공정의 모식도이다.

[0138] 도 1을 참조하면, 폴리설파이드 용액에 금속 염을 적가 및 교반하여 형성된 침전물을 원심분리 및 정제하는 단계를 통해 최종 티오메탈레이트 전구체를 얻을 수 있음을 이해할 수 있다.

[0139] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 티오메탈레이트 용액의 사진이다.

[0140] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 티오플라네이트 전구체 용액(왼쪽) 및 티오니켈레이트 전구체 용액(오른쪽)을 확인할 수 있다.

[0141] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체 제조 공정의 모식도이다.

[0142] 도 3을 참조하면, 티오메탈레이트 전구체를 탄소 지지체 표면에 도입하고, 2번의 열처리를 진행함으로써, 탄소 지지체의 표면에 금속 나노입자가 형성되는 것을 이해할 수 있다.

[0143] 또한, 형성된 금속 나노입자의 표면에 황 원자가 분포되어 있는 형태 즉, 형성된 금속 나노입자의 표면에 황 원

자가 캡핑된 형태를 이해할 수 있다.

[0145] **<실험예 1> 금속 나노입자-탄소 복합체의 구조 분석**

[0146] 백금 나노입자-탄소 복합체의 제조 과정에서, 다양한 열처리 조건에 따른 나노 입자의 형상을 확인하였다.

[0147] 금속 나노 결정의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지는 JEOL-2100 기기를 사용하여 얻었다.

[0149] 도 4는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노 입자-탄소 복합체의 제조 방법에 있어서, 다양한 열처리 조건에 따른 백금 나노 입자의 TEM 이미지이다((a) 600 ° C에서 1 시간, (b) 600 ° C에서 2 시간, (c) 300 ° C에서 3 시간, (d) 450 ° C에서 3 시간, (e) 600 ° C에서 3 시간).

[0150] 도 4의 (a), (b), (c)를 참조하면, 동일한 온도 조건(600 ° C)에서, 1 시간동안 열처리된 경우 수 내지 수십 나노미터의 넓은 크기 분포를 갖는 나노 입자가 형성되고, 2 시간 동안 열처리된 경우 나노 입자의 크기가 감소하고 크기 분포가 좁아지며, 3시간 동안 열처리된 경우 균일하게 분산되고 단분산된 백금 나노입자가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0151] 또한, 도 4의 (c), (d), (e)를 참조하면, 동일한 열처리 시간 동안, 열처리 온도가 높아짐에 따라, 나노 입자의 크기가 줄어들고 크기 분포가 좁아지는 것을 확인할 수 있다.

[0152] 도 5는, 본 발명 일 실시형태에 따른 금속 나노 입자의 제조 방법에 있어서, 다양한 열처리 조건에 따른 백금 나노 입자의 크기 히스토그램을 나타낸 것이다.

[0153] 도 5를 참조하면, 평균 크기 및 크기 분포는, 600 ° C에서 1 시간에서 3 시간으로 열처리 시간이 증가함에 따라, 5.1 nm 및 1.8 nm에서 2.2 nm 및 0.45 nm로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0154] 또한, 평균 크기 및 크기 분포는, 300 ° C에서 600 ° C로 열처리 온도가 증가함에 따라, 6.0 nm 및 2.0 nm에서 2.2 nm 및 0.45 nm로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0155] 도 6은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 백금니켈 합금 나노 입자-탄소 복합체의 TEM 사진이다.

[0156] 도 6을 참조하면, 600 ℃및 3 시간의 열처리 조건에서, 단 분산된 PtNi 합금 나노 입자가 탄소 지지체 상에 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0157] 또한, PtNi 나노입자의 평균 크기는 2.6 nm이고 크기 분포는 0.59 nm로 높은 단분산성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0158] 이를 통해, 본 발명에 따른 금속 나노입자-탄소 복합체의 제조 방법에서, 열처리 조건을 제어하여, 금속 나노입자의 크기 및 분포를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0160] **<실험예 2> 금속 나노입자의 형태분석**

[0161] 금속 나노입자에서 황(S)의 존재를 확인하기 위해, XPS 분석을 실시하였다.

[0162] X- 선 회절 (XRD) 패턴은 Cu-회전 애노드 X-선 공급원이 장착된 Rigaku D/Max2500V 회절계를 사용하여 수득하였다.

[0164] 도 7은, 본 발명 일 실시형태에 따라 제조된 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 XPS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0165] 도 7의 (a)를 참조하면, Pt/C의 Pt 4f XPS 스펙트럼은 71.8 및 75.1 eV에서 두 개의 피크를 보여주며, 벌크 Pt에서 관찰된 Pt (0)에 대한 결합 에너지인 71.0 및 74.3 eV보다 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 이들 피크는 상용 Pt/C의 피크로부터 이동된 것임을 확인할 수 있다.

[0166] 도 7의 (b)를 참조하면, Pt/C의 S 2p XPS 스펙트럼은 163.8 eV 및 165.2 eV에서 2 개의 주요 피크를 나타내며, 높은 결합 에너지에서 작은 산화물 피크를 나타내어 황의 존재를 확인할 수 있다.

[0168] **<실험예 3> 금속 나노입자-탄소 복합체의 전기 화학적 성능 평가**

[0169] 전기 촉매로서 금속 나노입자-탄소 복합체의 전기 화학적 성능을 검증하기 위해, 실시예 1에서 제조된 백금 나노입자-탄소 복합체와 상용화된 백금-탄소 촉매를 사용하여 하프 셀 테스트를 수행하였다.

[0170] 전해질로서 0.1 M $HClO_4$ 및 회전 디스크 전극 (RDE)을 사용하여 반쪽 셀 테스트를 진행하였다.

[0172] 도 8의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 산소 환원 반응 (ORR) 곡선이고, 도 8의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 산소 환원 반응 (ORR) 곡선이다.

[0173] 도 8을 참조하면, 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)는 상용화된 백금-탄소 촉매에 준하는 촉매 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0174] 도 9의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 순환 전압 전류 곡선이고, 도 9의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 순환 전압 전류 곡선이다.

[0175] 초기 CV 곡선의 수소 탈착 영역을 통합하여 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)및 상용화된 백금-탄소 촉매의 초기 전기 화학 표면적 (ECSA)을 계산한 결과, 이들의 ECSA는 각각 70.6 m^2/g 및 53.07 m^2/g으로 나타났다.

[0176] 이를 통해, 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)가 더 높은 초기 전기 화학 표면적을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 본 발명에 따른 백금 나노입자는 탄소 지지체 상에 균일하게 분산되고, 상용화된 백금-탄소 촉매와 비교하여 작은 크기를 가짐으로써, 초기 전기 화학 표면적을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0178] **<실험예 4> 금속 나노입자-탄소 복합체의 전기 화학적 안정성 평가**

[0179] 금속 나노입자-탄소 복합체의 전기 화학적 안정성을 검증하기 위해, 실시예 1에서 제조된 백금 나노입자-탄소 복합체와 상용화된 백금-탄소 촉매를 사용하여, 6000 사이클 동안 0.6 - 1.1 V 범위에서 ADT (Accelerated Degradation Testing)를 수행하였다.

[0181] 도 10의 (a)는 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C) 및 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 동안의 전기 화학 표면적 (ECSA) 유지율을 나타낸 그래프이고, 도 10의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C) 및 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 동안의 질량 활성 변화를 나타낸 그래프이다.

[0182] 도 10을 참조하면, 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 ADT 동안의 ECSA 유지율 및 질량 활성의 감소는 상용화된 백금-탄소 촉매와 비교하여 훨씬 느린 것을 확인할 수 있다.

[0183] 구체적으로, 백금 나노입자-탄소 복합체의 ECSA는 ADT 이후 원래 값의 72 %인 반면, 상용화된 백금-탄소 촉매의 ECSA는 23 %에 불과했고, 백금 나노입자-탄소 복합체의 질량 활성은 0.111 A/mg에서 0.049 A/mg로 감소한 반면, 상용화된 백금-탄소 촉매의 질량 활성은 0.113 A/mg에서 0.026 A/mg으로 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0184] 이를 통해, 본 발명에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체는, Pt 나노 입자와 탄소 지지체 사이에 S 원자가 Pt 나노 입자와 탄소 지지체 사이의 강한 상호 작용을 촉진하여 전기 화학적 내구성을 향상시키는 것을 알 수 있다.

[0186] 도 11의 (a)는, 본 발명 일 실시형태에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)의 ADT 전후의 TEM 이미지 및 Pt 나노 입자 크기 히스토그램이고, 도 11의 (b)는, 상용화된 백금-탄소 촉매의 ADT 전후의 TEM 이미지 및 Pt 나노 입자 크기 히스토그램이다.

[0187] 도 11을 참조하면, 백금 나노입자-탄소 복합체(Pt/C)에서 평균 백금 나노 입자의 성장은 (2.3 nm에서 3.3 nm)은 상용 백금-탄소 촉매에서의 백금 나노입자의 성장(3.1 nm에서 5.3 nm)보다 훨씬 작은 것을 확인할 수 있다.

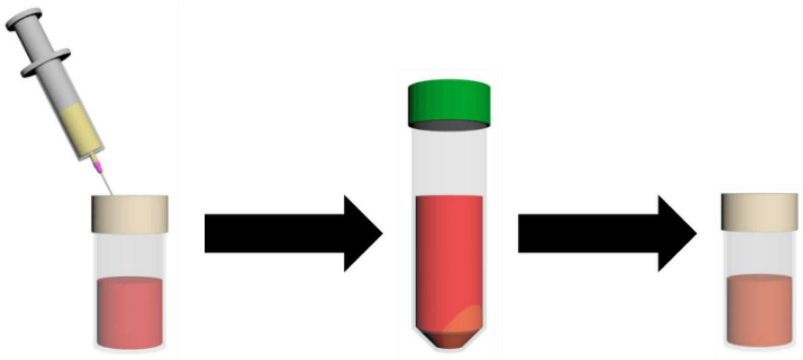
[0188] 이를 통해, 본 발명에 따른 백금 나노입자-탄소 복합체는, 백금 나노입자와 탄소 지지체 사이에 존재하는 황 원

자로 인해 강한 상호 작용을 나타냄으로써, 우수한 전기 화학적 안정성을 나타내는 것을 알 수 있다.

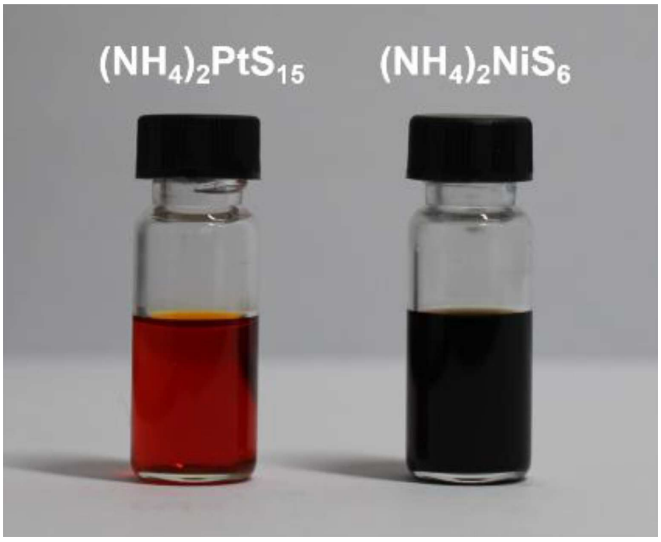
[0190] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

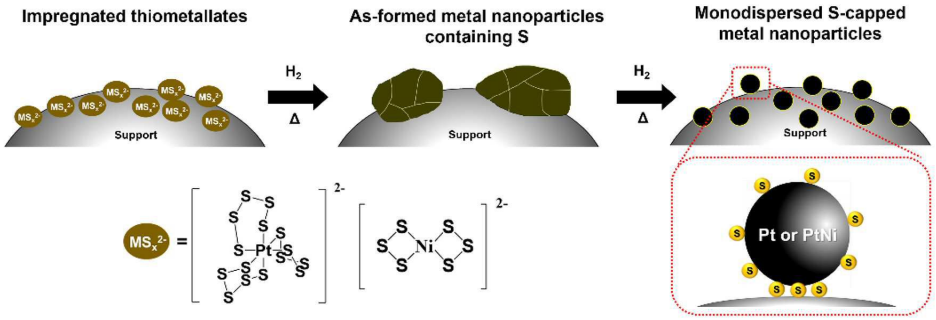
도면1



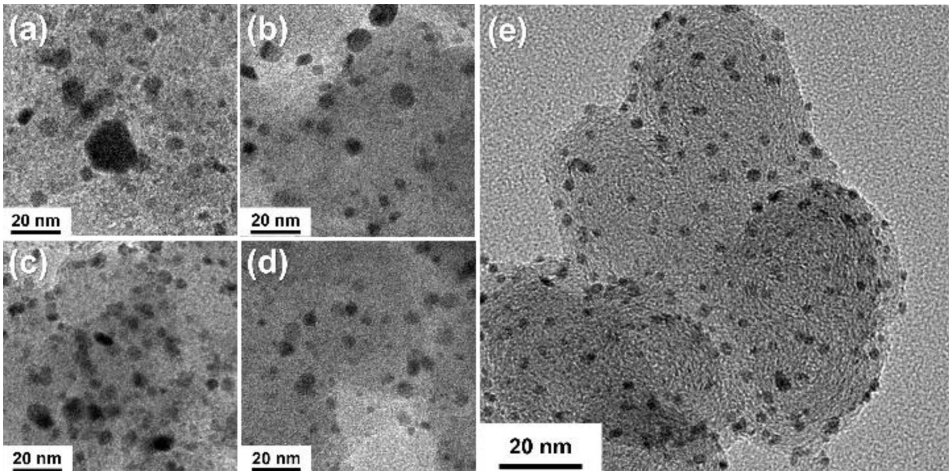
도면2



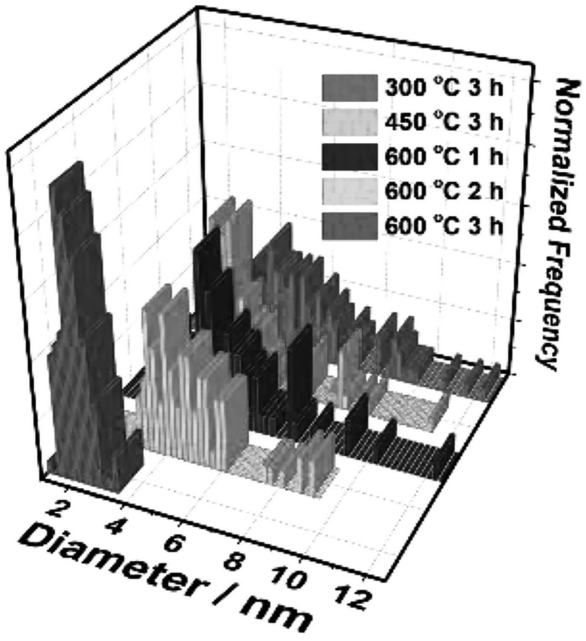
도면3



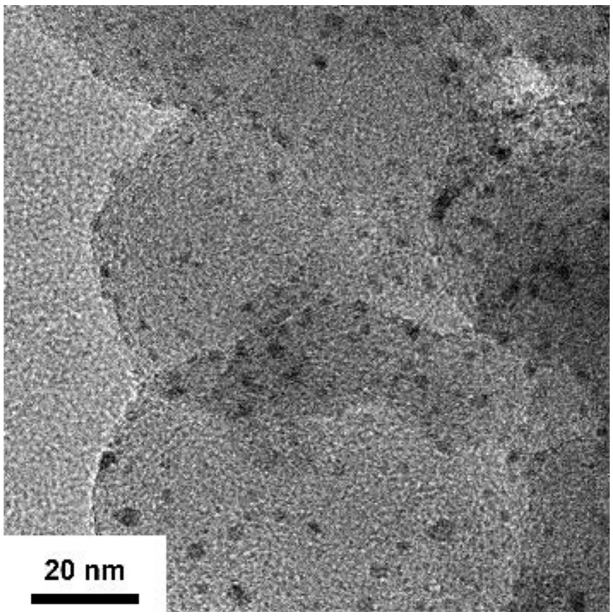
도면4


(a)
20 nm
(b)
20 nm
(e)
20 nm
(c)
20 nm
(d)
20 nm

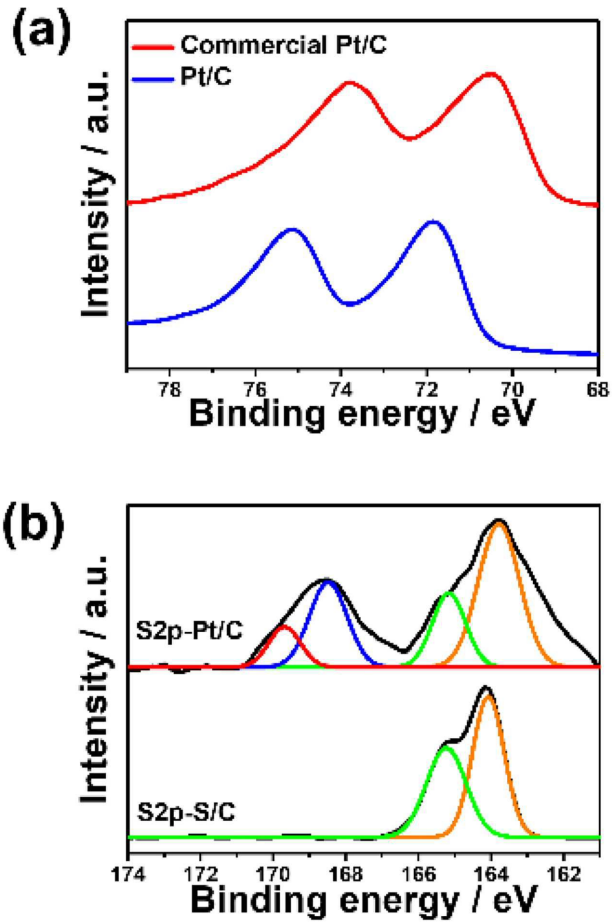
도면5


300 °C 3 h
450 °C 3 h
600 °C 1 h
600 °C 2 h
600 °C 3 h
Normalized Frequency
2
4
6
8
10
12
Diameter / nm

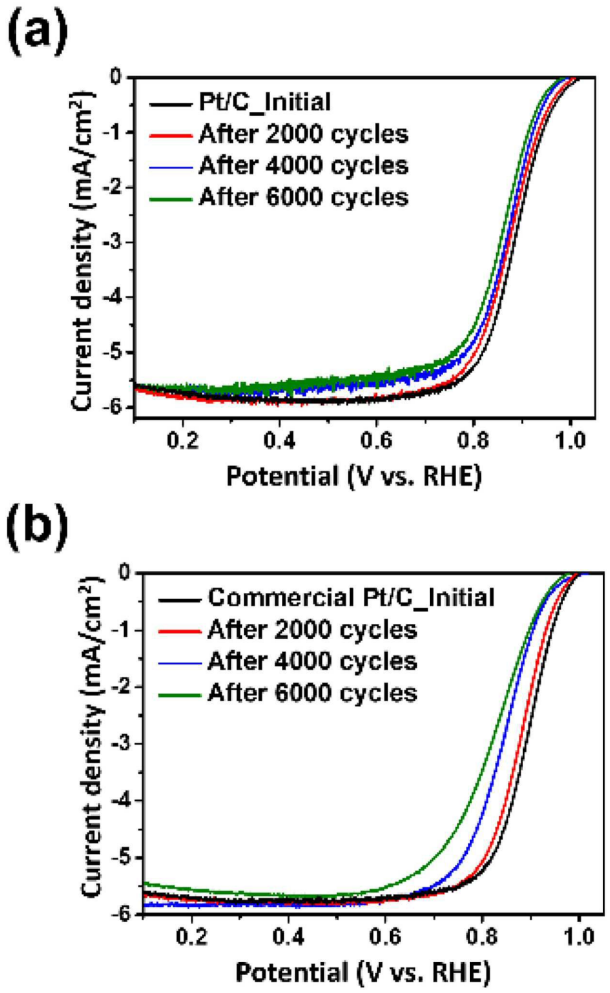
도면6


20 nm

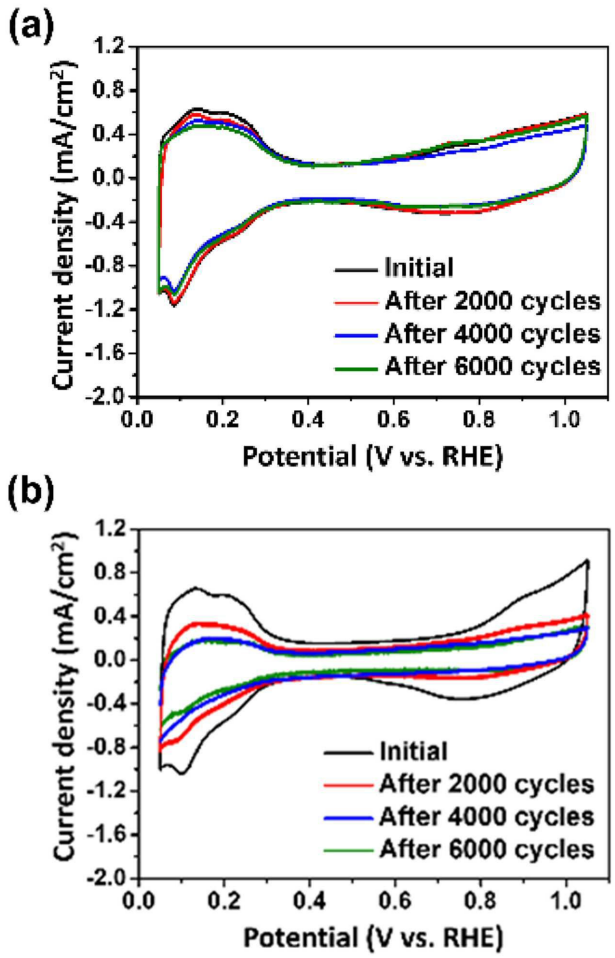
도면7


(a)
Commercial Pt/C
Pt/C
Intensity / a.u.
78
76
74
72
70
68
Binding energy / eV
(b)
S2p-Pt/C
S2p-S/C
Intensity / a.u.
174
172
170
168
166
164
162
Binding energy / eV

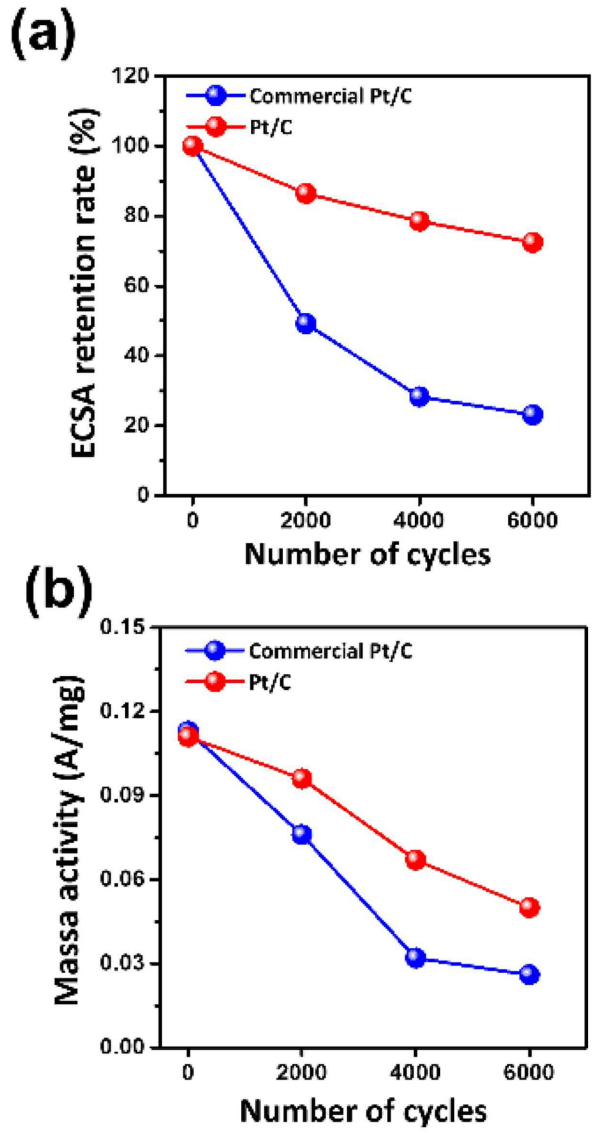
도면8


(a)
Pt/C_Initial
After 2000 cycles
After 4000 cycles
After 6000 cycles
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)
(b)
Commercial Pt/C_Initial
After 2000 cycles
After 4000 cycles
After 6000 cycles
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)

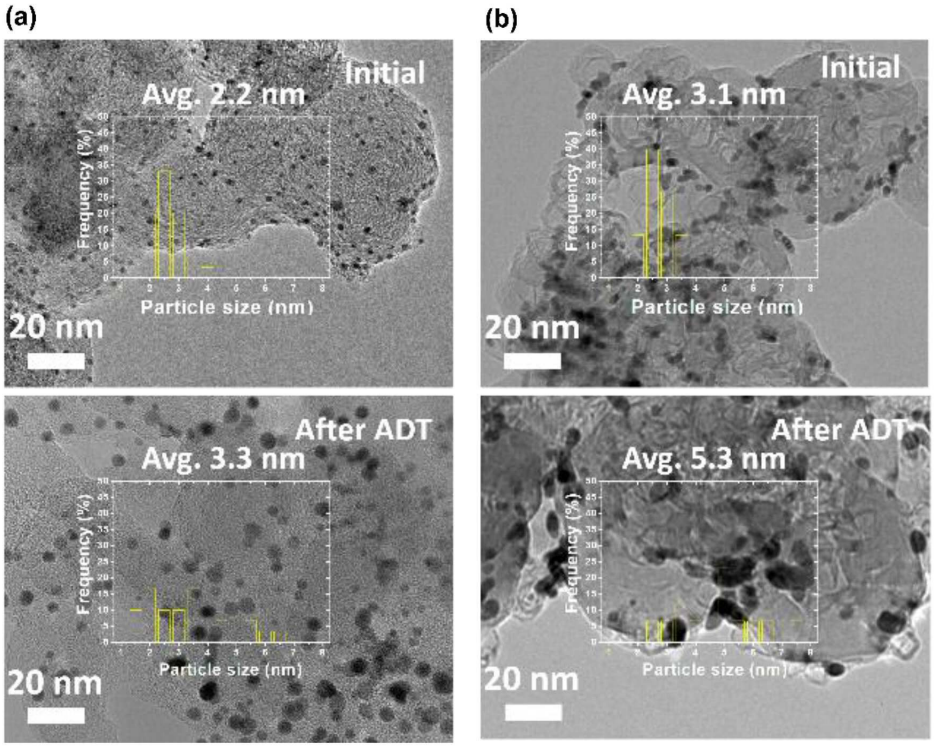
도면9


(a)
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)
Initial
After 2000 cycles
After 4000 cycles
After 6000 cycles
(b)
Current density (mA/cm²)
Potential (V vs. RHE)
Initial
After 2000 cycles
After 4000 cycles
After 6000 cycles

도면10


(a)
ECSA retention rate (%)
120
100
80
60
40
20
0
Commercial Pt/C
Pt/C
0
2000
4000
6000
Number of cycles
(b)
Massa activity (A/mg)
0.15
0.12
0.09
0.06
0.03
0.00
Commercial Pt/C
Pt/C
0
2000
4000
6000
Number of cycles

도면11


(a)
Initial
Avg. 2.2 nm
Frequency (%)
Particle size (nm)
20 nm
After ADT
Avg. 3.3 nm
Frequency (%)
Particle size (nm)
20 nm
(b)
Initial
Avg. 3.1 nm
Frequency (%)
Particle size (nm)
20 nm
After ADT
Avg. 5.3 nm
Frequency (%)
Particle size (nm)
20 nm