(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0136442
(43) 공개일자 2012년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0055375
(22) 출원일자 2011년06월09일
심사청구일자 2011년06월09일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
유종성
서울특별시 관악구 난곡로 55, 102동 1404호 (신림동, 관악산휴먼시아)
(74) 대리인
특허법인충현

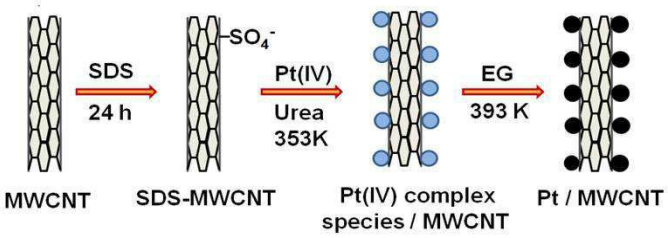
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브 담지 백금 촉매의 제조방법, 이에 의하여 제조된 촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지**

(57) 요 약

본 발명은 탄소나노튜브 담지 백금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 탄소나노튜브를 도데실황산나트륨 수용액에 현탁시키고 초음파처리하여 상기 도데실황산나트륨으로 표면처리된 탄소나노튜브를 수득하는 단계, 상기 탄소나노튜브를 요소 수용액에 초음파처리하여 분산시킨 후, 염화백금산(Ⅳ)(H_2PtCl_6?$6H_2O$)을 가하여 혼합용액을 수득하고, 상기 혼합용액을 가열하여 요소를 가수분해하여 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 단계 및 상기 요소가 가수분해된 혼합용액에 에틸렌글리콜을 주입, 교반한 후 가열하여 상기 탄소나노튜브에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브의 비공유결합성 표면 기능화, pH의 인시튜 조절, 그리고 환원제의 인시튜 생성을 통해 입자크기가 작은 백금 나노입자를 탄소나노튜브 상에 높은 담지량으로 균일하게 분산시킬 수 있어 촉매의 활성도를 크게 증가시킬 수 있고, 이러한 촉매를 양성자 교환막 연료전지에 적용시 연료전지의 효율 및 출력밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 담지 백금촉매 제조방법은 비교적 낮은 온도로 수용액상에서 이루어지는 간단한 공정이어서 공정비용 면에서 효율적이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 탄소나노튜브를 도데실황산나트륨 수용액에 현탁시키고 초음파처리하여 상기 도데실황산나트륨으로 표면처리된 탄소나노튜브를 수득하는 단계;

(b) 상기 탄소나노튜브를 요소 수용액에 초음파처리하여 분산시킨 후, 염화백금산(Ⅳ)(H_2PtCl_6?$6H_2O$)을 가하여 혼합용액을 수득하고, 상기 혼합용액을 가열하여 요소를 가수분해하여 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 단계; 및

(c) 상기 요소가 가수분해된 혼합용액에 에틸렌글리콜을 주입, 교반한 후 가열하여 상기 탄소나노튜브에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 혼합용액을 70-90 ℃로 가열하고 2-4 시간 동안 유지하여 요소를 가수분해하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 상기 에틸렌글리콜을 주입한 혼합용액을 110-150 ℃로 가열하고 1-3 시간 동안 유지하여 상기 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 혼합용액 내에서 요소의 가수분해 및 상기 혼합용액에 히드록시 이온(OH^-)를 추가하여 상기 혼합용액의 pH를 7-9로 조절한 상태에서 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 백금입자 담지량은 20-60 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해서 제조된 탄소나노튜브 담지 백금촉매.

청구항 7

제 6 항의 탄소나노튜브 담지 백금촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 담지 백금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브의 비공유결합성 표면 기능화, pH의 인시튜 조절, 환원제의 인시튜 생성을 통해 입자 크기가 작은 백금 나노입자를 높은

담지량으로 균일하게 분산시킨 탄소나노튜브 담지 백금 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)는 현재 가장 발전된 연료전지 기술로서, 높은 전력밀도, 비교적 빠른 시동, 다양한 부하에 대한 빠른 대응, 그리고 비교적 낮은 작동온도로 인해 저공해/무공해 전기자동차, 가정용 발전기, 휴대용 소형 전자장비의 미래 에너지원으로서 큰 관심을 얻고 있다.

[0003] 그러나, 산소환원반응(ORR)의 낮은 반응속도와 귀금속(Pt) 촉매의 높은 가격 등으로 인해 PEMFC 기술의 상업적 활용은 여전히 어려운 문제점을 가지고 있다.

[0004] 촉매 담지기술은 촉매 내에서 귀금속 사용량을 줄이는 한편 촉매활성을 높이는 효과적인 방안 중의 하나이다. 촉매 담지체는 촉매입자의 분산 및 안정화에 있어, 그리고 촉매입자의 크기 및 분산도, 촉매의 합금화도 및 촉매계 내에서 반응물과 생성물의 확산속도 결정에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 따라서, 균일한 크기와 높은 분산도를 갖는 Pt 담지 나노입자(NP)의 합성 및 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0005] Vulcan XC-72(VC) 카본블랙은 비교적 큰 표면적과 뛰어난 연료전지 환경에서의 화학적 안정성으로 인해 저온 연료전지용 전기화학촉매 담지체로서 널리 사용되어 왔다. 그러나, VC 카본블랙은 미세세공 함량이 약 47 %인데, 그 중 일부는 너무 작아서(직경 1 nm 미만) 전해질 폴리머가 진입하지 못하며, 따라서 3상(기체-전해질-전극) 계면이 형성되기 어려워 미세 마이크로 세공에 포획된 백금 나노입자가 전극 반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

[0006] 탄소 나노튜브(CNT)와 탄소 나노섬유(CNF) 같은, 나노구조를 가지는 탄소 신소재의 PEMFC 용 촉매 담지체로서의 이용 가능성이 최근에 활발히 연구되고 있다. 나노구조 탄소물질 담지 Pt 기반 촉매는 VC 카본블랙 담지 Pt 촉매에 비해 뛰어난 성능을 보였으나, 합성과정이 일반적으로 복잡하고 많은 시간을 요하므로 현재로서는 실험실에서 소규모로만 생산되고 있는 실정이다.

[0007] CNT는 표면적이 크고 화학적 안정성이 우수할 뿐 아니라 기계적, 전기적 특성 또한 우수하고, 특히 비교적 낮은 가격으로 손쉽게 얻을 수 있으므로, 촉매 담지체로서 경쟁력을 가진다. 다만, CNT 담지 Pt 전극은 VC 담지 촉매에 비해 높은 전력밀도를 나타내나, 촉매 담지체로서의 CNT의 실제 이용은 CNT 표면에 금속이 고르게 잘 담지되지 않으며 또한 정제 및 분산 과정에 따른 문제점으로 인해 제한적이다.

[0008] 현재까지, $NaBH_4$를 환원제로 사용하는 함침법, 콜로이드법, 마이크로에멀젼법, 마이크로파를 이용한 에틸렌글리콜(EG) 공정, γ-선 조사법, 요소 (urea)와 에틸렌글리콜을 이용한 균일 도포법(HD-EG), 요소와 수소환원을 이용한 HD-H_2 법 등 담지촉매의 합성을 위한 다양한 방법이 개발되었다. 이러한 방법들이 촉매 합성에 널리 이용되었고 그 중 일부는 VC 담지 Pt 촉매의 제조에 있어 매우 효과적이었으나, 금속 담지량이 높은 CNT 담지 Pt 촉매의 제조는 매우 어려운데, 그 이유는 순수한 CNT는 화학적으로 불활성이어서 그래파이트 표면을 활성화하지 않으면 Pt NP를 담지하는 것이 어렵기 때문이다.

[0009] 지금까지, CNT의 친수성을 높여 CNT에 다량의 금속촉매(Pt)가 담지되도록 하기 위해 많은 노력이 진행되었다. 강산에 의한 화학적 산화 또는 초음파 처리와 같이 합성된 CNT를 후처리하여 CNT 담지체의 귀금속 담지량을 높이는 방법이 일반적으로 사용되었다.

[0010] 그러나, 상기 처리에 의해서 CNT의 전기전도성 및 내부식성이 약화되어, 담지된 Pt NP의 전기화학적 표면적(ECSA)이 감소하고 연료전지의 내구성이 악화될 우려가 있다.

[0011] 최근 CNT의 비공유결합성 기능화 방법이 특별한 관심을 끌고 있는데, 이 방법에 의하면 CNT 고유의 물성을 유지하면서 금속 NP-CNT의 하이브리드 소재의 특성을 조절할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 기능화된 탄소나노튜브에 백금 담지량이 높으면서 균일하게 도포되어 촉매의 활성도를 크게 향상시킬 수 있는 탄소나노튜브 담지 백금 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소나노튜브 담지 백금 촉매를 포함

하여 효율과 출력밀도를 향상시킬 수 있는 양성자 교환막 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0015] (a) 탄소나노튜브를 도데실황산나트륨 수용액에 현탁시키고 초음파처리하여 상기 도데실황산나트륨으로 표면처리된 탄소나노튜브를 수득하는 단계;

[0016] (b) 상기 탄소나노튜브를 요소 수용액에 초음파처리하여 분산시킨 후, 염화백금산(Ⅳ)(H_2PtCl_6?$6H_2O$)을 가하여 혼합용액을 수득하고, 상기 혼합용액을 가열하여 요소를 가수분해하여 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 단계; 및

[0017] (c) 상기 요소가 가수분해된 혼합용액에 에틸렌글리콜을 주입, 교반한 후 가열하여 상기 탄소나노튜브에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계;를 포함하는 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계는 상기 혼합용액을 70-90 ℃로 가열하고 2-4 시간 동안 유지하여 요소를 가수분해할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계는 상기 에틸렌글리콜을 주입한 혼합용액을 110-150 ℃로 가열하고 1-3 시간 동안 유지하여 상기 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시킬 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계는 상기 요소의 가수분해 및 필요시 외부에서 소량의 OH^-를 추가하여 상기 혼합용액의 pH를 7-9로 조절한 상태에서 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 백금입자 담지량은 20-60 중량%일 수 있다.

[0022] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0023] 상기 제조방법에 의해서 제조된 탄소나노튜브 담지 백금촉매 및 이를 포함하는 양성자 교환막 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 탄소나노튜브의 비공유결합성 표면 기능화, pH의 인시튜 조절, 그리고 환원제의 인시튜 생성을 통해 입자크기가 작은 백금 나노입자를 탄소나노튜브 상에 높은 담지량으로 균일하게 분산시킬 수 있어 촉매의 활성도를 크게 증가시킬 수 있고, 이러한 촉매를 양성자 교환막 연료전지에 적용시 연료전지의 효율 및 출력밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 담지 백금촉매 제조방법은 비교적 낮은 온도로 수용액상에서 이루어지는 간단한 공정이어서 공정비용 면에서 효율적이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 요소를 기반으로 균일도포-EG환원법(HD-EG, homogeneous deposition-ethylene glycol)을 이용하여 표면이 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 백금 촉매를 합성하는 방법을 개략적으로 나타낸 개략도이다.

도 2a는 비교예 1에 따라 후처리하지 않은 탄소나노튜브를 이용하여 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 2b는 비교예 2에 따라 SDS를 보호제 및 환원제로 사용하여 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 제조예 1 내지 2, 비교예 1 내지 4의 TGA 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 SDS를 탄소나노튜브의 기능화를 위한 안정화제로 사용한 경우에 대한 TGA 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 5a는 비교예 3에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 5b는 비교예 4에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 5c 및 도 5d는 본 발명에 따른 제조예 1에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 TEM 이미지이다.

도 6c는 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 XPS 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 XRD 회절 분석을 나타내는 그래프이다.

도 8a는 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매에 대한 수소 전기흡착 프로필을 나타내는 그래프이다.

도 8b는 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 연료전지 분극 그래프이다.

도 8c는 본 발명에 따른 제조예 2에 따라 제조한 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 경시전류 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법은 탄소나노튜브를 도데실황산나트륨 수용액에 현탁시키고 초음파처리하여 상기 도데실황산나트륨으로 표면처리된 탄소나노튜브를 수득하는 단계, 상기 탄소나노튜브를 요소 수용액에 초음파처리하여 분산시킨 후, 염화백금산(IV)($H_2PtCl_6?6H_2O$)을 가하여 혼합용액을 수득하고, 상기 혼합용액을 가열하여 요소를 가수분해하여 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 단계 및 상기 요소가 가수분해된 혼합용액에 에틸렌글리콜을 주입, 교반한 후 가열하여 상기 탄소나노튜브에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 담지 백금촉매의 제조방법은 SDS(도데실황산나트륨)을 비공유결합성 안정화제로서 사용하여 CNT 담지체 상의 Pt(IV) 흡착을 늘리고, 요소를 이용한 HD-EG(homogeneous deposition-eyhylene glycol) 공정으로 CNT 담지체 상에 백금 입자를 균일하게 도포할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0029] 즉, CNT 담지체의 표면 기능화, 353 K에서 요소의 가수분해, 고온(393 K)에서 에틸렌 글리콜(EG)에 의한 Pt의 인시튜 환원을 통한 인시튜 pH 조절 및 CNT 담지체 상에서의 Pt 착화합물의 균일도포 및 금속으로의 환원을 이용한 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명은 SDS를 이용한 비공유결합성 표면 기능화를 통해 Pt(IV)가 담지될 수 있는 다수의 활성자리를 균일하게 분포시킬 수 있다. 또한, CNT 표면 개질 조건이 온화하므로 CNT의 고유한 특성이 보존된다.

[0031] 본 발명은 HD-EG 방법을 통해, 고온에서의 요소의 인시튜 가수분해에 의해 pH를 서서히, 균일하게 증가시킴으로써 CNT 담지체 상에 Pt(IV) 착화합물이 균일하게 도포되며, EG의 분해에 의한 환원제의 인시튜 생성으로 인해 흡착된 Pt(IV) 착화합물이 CNT 담지체 상에서 균일하게 환원된다.

[0032] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 담지 백금촉매는 Pt의 흡착효율과 균일성의 개선이 하기 상술하는 실시예에서 확인되는 바, 이는 SDS의 작용과, 요소의 인시튜 가수분해에 의한 Pt(IV) 착화합물의 균일도포, 그리고 EG로부터 인시튜로 생성된 환원제에 의한 Pt(IV) 착화합물의 균일한 환원에 의한 상승작용의 결과이다.

[0033] 상기 요소의 가수분해시 혼합용액을 70-90 ℃로 가열하고 2-4 시간 동안 유지하여 요소를 가수분해하는 것을 특징으로 하고, 또한, 상기 에틸렌글리콜을 주입한 혼합용액을 110-150 ℃로 가열하고 1-3 시간 동안 유지하여 상기 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 요소의 가수분해 및 필요시 외부에서 소량의 OH^- 를 추가하여 상기 혼합용액의 pH를 7-9로 조절한 상태에서 염화수산화수화백금 화합물을 탄소나노튜브에 흡착시키는 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명에 따른 SDS, pH 및 환원제의 효과를 조사하기 위하여, 이하 상술하는 실시예에서 SDS 처리 없이 제조한 공정, SDS를 환원제로 사용한 CNT의 SDS 환원공정, $NaBH_4$를 환원제로 사용한 SDS-CNT의 함침, pH 8에서 마이크로파를 이용한 EG 공정으로 탄소나노튜브 담지 백금 촉매를 제조하였다.

[0036] 본 발명에 따른 HD-EG 방법에 의해 합성된 Pt(40 wt%)/SDS-MWCNT는 Pt 담지량이 높을 뿐 아니라, Pt NP의 분산이 더 균일하고 입자 크기가 작다.

[0037] 상업적으로 입수 가능한 VC 담지 Pt(60 wt%) 촉매인 Johnson Matthey 촉매에 비해서도 본 발명에 따라 제조된 Pt(60 wt%)/SDS-MWCNT(HD-EG) 촉매가 담지체 상에서 Pt NP의 분산이 더 균일하였으며 캐소드 촉매로 사용되었을 때 훨씬 개선된 PEMFC 성능을 보였다.

[0038] 또한, SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매는 상업적으로 입수 가능한 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)에 비해 우수한 ORR 촉매활성과 연료전지 성능을 보였다. 그 주된 이유는 Pt NP의 입자크기가 더 작고 담지체 상에 더 균일하게 분산되기 때문이다. 더불어, 높은 전도성과 MWCNT의 1차원 구조 또한 빠른 전자전달을 통한 연료전지 성능의 개선에 일조한다.

[0039] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0040] <실시예>

[0041] 제조예 1. Pt 담지량이 높은 CNT 담지 촉매의 제조

[0042] (1) 다중벽 탄소나노튜브(multiwall carbon nanotube, MWCNT)의 표면 기능화 단계와, 균일도포 및 Pt(IV) 착화합물의 환원을 위한 요소를 이용한 HD-EG 단계로 구성된 본 발명에 따른 합성방법을 통하여 Pt 담지량이 높은(40-60 wt%) MWCNT 담지 촉매를 제조하였다.

[0043] (2) 본 발명에 따른 합성방법을 하기 도 1에 나타내었다. MWCNT의 비공유결합성 기능화를 위한 첫 번째 단계에서, SDS를 사용하여 담지체 상에서 Pt(IV)의 흡착률을 높였으며, 요소를 이용한 HD 단계에서는 353 K에서 요소의 가수분해를 통한 인시튜 pH 조절 및 같은 온도에서 MWCNT 담지체 상에서 Pt(IV) 착화합물의 균일도포가 이루어지도록 하였다. 그리고, EG 단계는 393 K에서 EG의 분해에 의해 인시튜로 생성된 환원제에 의해 MWCNT 담지체 상에 도포된 Pt(IV) 착화합물이 균일하게 인시튜 환원되도록 해주었다. 본 발명에 따른 제조방법은 일 실시예로서 상기 mutilwall CNT에 적용하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 아니하고, singlewall CNT 또는 다른 여러 형태의 CNT에 모두 동일하게 적용될 수 있다.

[0044] (3) 요소를 이용한 HD-EG 방법에 의한 SDS-MWCNT(SDS로 개질된 MWCNT) 담지 Pt 촉매의 구체적인 합성방법은 다음과 같다.

[0045] 100 mg의 MWCNT를 400 mL의 0.25 M SDS 수용액에 현탁시킨 후, 1 시간 동안 초음파 처리하고 24 시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 여과하고 여러 번 세척하여 용액 내의 유리 SDS를 제거한 후 80 ℃의 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 적량의 SDS-MWCNT(Pt(40 wt%)/C의 경우 73.2 mg, Pt(60 wt%)/C의 경우 32.5 mg)를 300 mg의 요소를 포함하는 300 mL의 탈이온수에 현탁시키고 30 분 동안 초음파 처리하였다.

[0046] 이어서, 5 mL의 0.05M $H_2PtCl_6?6H_2O$수용액을 가하였다. 3 시간 동안 교반한 다음, 혼합용액을 80 ℃로 가열하고 3 시간 동안 유지하여 요소가 완전히 가수분해되도록 하였다. 그 후, 200 mL의 EG를 가하고 3 시간 동안 교반하였다. 혼합용액을 120 ℃로 가열하고 2 시간 동안 유지하였다. 밤새 교반한 후, 얻어진 촉매 슬러리를 여과하고 다량의 탈이온수로 세척하였다. 얻어진 Pt 촉매를 80 ℃에서 밤새 건조하여 제조하였다.

[0047] 비교예 1 내지 4

[0048] 비교예 1은 요소를 이용한 MWCNT(후처리하지 않은 MWCNT)의 HD-EG 방법(이하, MWCNT urea-HD-EG이라고 함.)으로 제조하였으며,

[0049] 비교예 2는 보호제 및 환원제로서 SDS를 사용하는 방법(이하, MWCNT SDS라고 함.)으로 제조하였고,

[0050] 비교예 3은 후처리한 SDS-MWCNT를 토대로 $NaBH_4$를 환원제로 사용한 함침법(pH=8)(이하, SDS-MWCNT $NaBH_4$라고 함.)으로 제조하였으며,

[0051] 비교예 4는 후처리한 SDS-MWCNT를 토대로 EG를 환원제로 사용하여, 마이크로파를 이용한 폴리올 방법(EG-MW)(pH=8)(이하, SDS-MWCNT EG-MW라고 함.)으로 제조하였다.

[0052] 실험예 1. MWCNT 담지 Pt 촉매의 특성 확인

[0053] (1) SDS-MWCNT의 SDS 함량(중량%)과 여러 MWCNT 담지 Pt 촉매의 Pt 함량(즉, 담지량)을 열중량분석기(TGA 1000, SCINCO, 한국)를 사용하여 측정하였다. SDS-MWCNT의 SDS 함량은 N_2분위기에서, MWCNT 담지 Pt 촉매의 Pt 함량은 공기 분위기에서 10 ℃/min의 가열속도로 측정하였다.

[0054] (2) 또한, MWCNT 담지 Pt 촉매의 담지체 상에서의 Pt NP의 분산특성을 주사전자현미경법(SEM)과 투과전자현미경법(TEM)에 의해 분석하였다. SEM 이미지는 Hitachi S-4700 현미경을 사용하여 10 kV의 가속전압으로 얻었으며, TEM 분석은 EM 912 Omega 현미경을 사용하여 120 kV에서 실시하였다. 200 kV에서 JEOL FE-2010 현미경을 사용하여 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지를 얻었다.

[0055] (3) Pt(60 wt%)/SDS-MWCNT의 Pt NP 입자크기는 X-선 회절(XRD) 패턴 분석을 통해 결정하였다. XRD 분석은 Rigaku 1200와 Cu Ka광원, Ni β-필터를 사용하여 40 kV, 20 mA에서 실시하였다.

[0056] (4) X-선 광전자분광(XPS) 분석은 AXIS-NOVA(Kratos) X-선 광전자분광계와 단색 Al Ka(150 W) 광원을 사용하여 2.6×10^{-9} Torr의 기본압력 하에서 실시하였다.

[0057] 실험예 2. MWCNT 담지 Pt 촉매 전극의 제조, 그 특성 확인 및 연료전지의 성능 평가

[0058] (1) 촉매전극 제조 및 전기화학적 측정을 위한 촉매잉크의 제조에 앞서, SDS-MWCNT 담지 Pt 촉매를 450 ℃에서 N_2흐름 하에 3 시간 동안 가열하여 잔류 SDS를 제거하였다.

[0059] (2) 순환 전압전류(CV) 측정을 위해 3 전극 전기화학전지를 제작하고, 이를 이용하여 Pt(60 wt%)/SDS-MWCNT(HD-EG) 및 Pt(60 wt%)/VC(J. M.) 내의 Pt의 전기화학적 표면적(ECSA)을 측정하였다.

[0060] CV 측정은 0.5 M H_2SO_4 내 실온에서 25 mV/s의 스캔속도로 실시하였다. Pt 거즈를 상대전극으로, Ag/AgCl을 기준전극으로 하여 전기화학적 측정을 실시하였다. 순환 전압전류 측정에 앞서, 고순도 질소를 사용하여 1 시간 동안 전해질 용액 내의 기체를 제거하였으며, 10 회의 사이클을 진행한 이후에 안정적인 전압전류도를 기록하였다. 테플론 실린더에 장착된 직경 3 mm의 유리질 탄소 디스크에 얇은 나피온 함침 촉매층을 캐스팅하여 작업전극으로 사용하였다.

[0061] (3) Pt(60 wt%)/C 캐소드 촉매, 즉 Pt(60 wt%)/SDS-MWCNT(HD-EG) 및 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)에 대한, 연료전지의 분극성능을 평가하기 위하여 단일전지를 제작하였다. 전처리한 나피온 112(Du-Pont)를 애노드와 캐소드 사이에서 핫프레싱하여 제작한, 면적이 6.25 ㎠인 막전극 접합체(MEA)를 사용하여 단일전지를 구성하였다.

[0062] 애노드와 캐소드의 촉매 담지량은 각각 0.4 mgPt/㎠와 0.2 mgPt/㎠이었다. 애노드 촉매로는 Pt (20 wt%)/VC(E-TEK)를 사용하였다. 단일전지 시험을 위한 촉매전극은 적량의 촉매잉크를 테플론 처리한 카본페이퍼(TGPH-090)에 균일하게 도포한 후 80 ℃에서 밤새 건조하여 제조하였다. 촉매잉크는 다양한 Pt/C 촉매를 적량의 탈이온수와 필요량의 5 wt% 나피온 이오노머 용액(Aldrich)의 혼합용액에 분산시켜 제조하였다. 애노드 및 캐소드 촉매층의 나피온 이오노머 함량은 각각 20 wt%와 25 wt%이었다. 연료전지의 분극성능은 75 ℃에서 가습 처리한

후 WFCTS 연료전지 시험장치를 사용하여 일정한 전류 및 전압 하에 60 ℃에서 조사하였다. 애노드와 캐소드에 H_2와 O_2를 각각 200 mL/min 및 500 mL/min의 유속으로 공급하였다.

[0063] 평가예 1. MWCNT의 Pt 담지량 비교

[0064] (1) 상기 제조예 1에 따라 요소를 이용한 SDS-MWCNT의 HD-EG 합성방법을 통해 제조한 MWCNT에 담지 Pt NP 촉매(이하, SDS-MWCNT urea-HD-EG라고 함.)의 Pt 담지량 및 특성을 상기 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매와 비교하였다.

[0065] (2) 비교예 1은 금속 담지량이 높은 Pt 촉매를 제조하는 데에 있어서 HD-EG 방법을 사용한 것으로서 매우 효과적이다. 그러나, 하기 도 2a에서 보는 바와 같이, 처리하지 않은(후처리를 전혀 하지 않은) MWCNT의 경우엔 HD-EG 방법을 통해서도 Pt NP를 균일하게 분산시킬 수 없었다. 또한, TGA 분석 결과 이 촉매의 Pt 담지량은 약 27 wt%로 설정값(40 wt%)보다 훨씬 낮았다.

[0066] Pt 담지량이 이처럼 낮은 주된 이유는 처리하지 않은 as-received MWCNT가 화학적으로 불활성이어서 Pt NP를 담지시키는 것이 어렵기 때문이다. 따라서, 다량의 Pt를 MWCNT에 담지시키려면 표면개질이 필요함을 알 수 있다.

[0067] (3) 비교예 2에서, SDS는 MWCNT 담지체 상에서 Pt(IV)의 흡착률을 높이는 매우 효과적인 비공유결합성 안정화제로서, SDS가 MWCNT의 표면구조를 개질하는 안정화제로서 작용할 뿐 아니라 Pt 금속의 담지를 위한 환원제(정확히는 환원제의 전구체 또는 원료)로도 작용하므로 별도의 환원제를 사용하지 않아도 되는 장점이 있다.

[0068] 그러나, 하기 도 2b에 나타난 바와 같이, Pt NP는 MWCNT 담지체 상에 균일하게 분산되지 못한다. 또한, 하기 도 3에서 보는 바와 같이, TGA 분석 결과 이 촉매의 Pt 담지량은 매우 낮았다.(약 31 wt%)

[0069] 이처럼 Pt NP가 담지체 상에 잘 분산되지 못한 것은 Pt(IV)를 포함하는 벌크용액 내에 과량의 SDS가 존재하여, Pt(IV)의 환원이 무차별적으로(즉, SDS 코팅된 MWCNT 상에서 뿐 아니라, 벌크용액 내에서도) 진행되었기 때문이다. 따라서, SDS는 안정화제와 환원제로서의 역할을 동시에 수행하기에는 부적합한 것임을 알 수 있다.

[0070] (4) 계면활성제로서 SDS는 안정화제로서 매우 우수하므로, 본 발명에서는 SDS를 MWCNT의 기능화를 위한 안정화제로서만 사용하였고, SDS로 개질된 MWCNT(SDS-MWCNT)를 담지체로 사용하여 Pt를 중간의 또는 높은 담지량(40 wt% 및 60 wt%)으로 담지하였으며, 하기 도 4에서 보는 바와 같이, TGA 분석 결과 SDS-MWCNT의 SDS 함량은 약 5 wt%였다.

[0071] (5) 하기 도 5a 내지 도 5d는 제조예 1, 비교예 3 내지 4에 따른 합성방법을 이용하여 제조한 MWCNT 담지 Pt 촉매의 TEM 이미지이다. 하기 도 3에서 보는 바와 같이 TGA 분석 결과 촉매에 따른 Pt 담지량의 차이는 크지 않았으나(비교예 3, 비교예 4, 제조예 1에 따라 제조한 촉매에 대해 각각 35 wt%, 37 wt% 및 39 wt%), TEM 이미지 상으로는 확연한 차이를 보였다.

[0072] 비교예 3에서, pH 8에서 $NaBH_4$를 환원제로 사용하여 합성한 촉매가 가장 불량한 Pt NP 분산상태를 보였다. 이것은 $NaBH_4$환원제를 외부에서 가하는 경우 SDS-MWCNT에 담지된 Pt(IV) 착화합물이 균일하게 환원되지 않고, 환원과정에서 Pt NP 중 크기가 작은 일부 입자가 응집하여 큰 NP를 형성한다는 것을 의미하는데, 이는 $NaBH_4$가 실온에서 강한 환원력을 가지기 때문이다. 또한, 외부에서 0.4 M KOH을 적가하여 pH를 조절하는 과정에서 발생한 용액 내에서의 국소적인 pH 증가로 인해 Pt NP의 분산이 더 불균일해졌기 때문이다.

[0073] 이와는 대조적으로, 비교예 4와 같이, 마이크로파를 이용한 EG 방법의 경우, 인시튜 환원제 생성으로 인해 SDS-MWCNT 상에서 Pt(IV) 착화합물이 더 균일하게 환원되었다. 하기 도 5b를 보면 Pt NP가 담지체 상에서 더 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1과 같이, 요소를 이용한 HD-EG 법에 의해 제조한 SDS-MWCNT 담지 Pt(40 wt%) 촉매는 훨씬 균일한 Pt NP의 분산과 작은 입자크기를 보였으며, TEM 이미지(하기 도 5c 및 도 5d)에서 입자 응집이 관찰되지 않았다.

[0075] 비교예 4와 제조예 1에서 나타난 결과의 차이는 주로 pH 제어방법의 차이에 기인한다. pH는 담지된 Pt NP의 입자크기와 분산에 매우 중요한 영향을 미친다. KOH(OH^-)를 외부에서 용액에 가하는 경우, 용액 내에서 국소적인 pH 증가가 발생하여 Pt(IV) 착화합물 분포에 변화를 일으켜 환원 단계에서 담지된 Pt NP의 크기 및 분포가 달라질 수 있는 것이다.

[0076] 본 발명에 따른 제조방법과 같이, 요소를 이용한 HD-EG 법에 의해 제조된 SDS-MWCNT 담지 Pt 촉매의 경우, 요소를 이용한 HD 단계에서 고온에서의 요소의 가수분해에 의해 OH^-가 인시튜로 생성되어 pH 값이 서서히 증가하게 되어 Pt 착화합물이 서서히 고르게 성장 및 분포하게 되며, EG 환원단계에서 고온에서의 EG의 분해에 의해 환원제가 인시튜로 생성된다. 요소를 이용한 HD 과정에서, 산성 Pt 용액 내의 요소는 다음과 같이 가수분해되어 용액 전체에 걸쳐 서서히 그리고 균일하게 OH^-를 생성한다.

[0077] $CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_2 + 2OH^-$

[0078] OH^-가 인시튜로 생성되므로 SDS-MWCNT 담지체 상에서 Pt(IV) 착화합물이 작은 크기로 균일하게 분산되며, 이후 필요시 외부에서 OH^-를 추가하여도 Pt 착화합물의 크기가 크게 변화하지 않으며, 환원제가 인시튜로 생성되므로 담지된 Pt(IV) 착화합물이 동시에 환원되어 Pt NP가 촉매 담지체 상에 균일하게 분포된다. 또한, 요소는 Pt와의 결합력이 좋은 아민기를 가지므로, Pt 염과 상호작용하여 Pt(IV) 착화합물을 형성함으로써 MWCNT의 Pt 담지량을 높인다. 한편 요소의 가수분해 없이 처음부터 OH^-를 외부에서 첨가하는 경우에는 위에서 언급하였듯이 국소적인 pH 증가로 인해 Pt NP의 입자 크기 및 분산이 더 불균일해진다.

[0079] 제조예 2. PEMFC에 활용 가능한 Pt 담지량이 높은 SDS-MWCNT 담지 Pt 촉매의 제조

[0080] (1) PEMFC의 경우, 얇은 촉매층을 통한 빠른 물질수송과 촉매 담지체의 비용절감(Pt 담지량이 낮은 촉매에 비해 적은 양의 촉매 담지체를 사용해도 되므로)을 고려할 때, 입자크기가 작은 Pt NP가 균일하게 분산된, Pt 담지량이 높은 담지촉매가 매우 바람직하다. 그러나, 특히 화학적으로 불활성인 CNT 담지체의 경우, 그래파이트 표면을 활성화 처리하지 않고 Pt 담지량이 높은 촉매를 합성하는 것은 쉽지 않은 문제이다. 현재까지 보고된 대부분의 CNT 담지 Pt 촉매의 Pt 담지량은 대개 20 wt% 미만으로 낮다.

[0081] (2) 본 발명에 따른 요소를 이용한 HD-EG 방법에 의해서 금속 담지량이 높은(60 wt%) SDS-MWCNT 담지 Pt 촉매를 합성하였다.

[0082] 하기 도 6a와 6b는 요소를 이용한 HD-EG 방법에 의해 제조된 SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매의 HRTEM 이미지이고, 하기 도 3에서 보는 바와 같이, TGA 분석 결과 담지량은 약 57 wt%로 목표값에 매우 근접한 것을 알 수 있다. 또한, Pt(IV)가 SDS-MWCNT 표면에 완전히 흡착되었음을 의미한다.

[0083] SDS-MWCNT 담지 Pt(40 wt%) 촉매와 비교할 때, SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매는 담지체 상에서의 Pt NP의 분산상태는 동일하게 균일성을 보이나, 입자크기는 약간 증가하였다. 즉, SDS에 의한 표면 기능화의 영향이 크게 나타났다. 음이온성 SDS 계면활성제를 사용하여 MWCNT를 기능화한 경우, SDS 분자의 소수성 말단부는 MWCNT의 표면을 향하여 부착되는 반면 친수성 기(SO_4^-)는 친수성 환경(물)과 접촉하여, MWCNT가 수용액 내에서 잘 분산되게 해 준다.

[0084] 하기 도 6b에서 보는 바와 같이, SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매의 Pt NP의 입자크기는 약 2.5-4.1 nm이었다. 또한, 하기 도 7에서 보듯이, XRD 패턴은 Pt 면심입방 구조의 특징을 보였으며, Pt (220) 반사피크의 넓어짐으로부터 Debye-Scherrer 방정식을 이용하여 계산한 SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매의 평균 입자크기는 약 3.0 nm이었다. XRD 결과에 기초하여 계산한 Pt NP의 크기는 하기 도 6b의 HRTEM 이미지로부터 직접 측정한 결과와 잘 일치하였다.

[0085] 하기 도 6c의 Pt 4f 영역에 대한 XPS 스펙트럼에서 보듯이, 71.4 eV와 74.7 eV에서 이중피크가 관찰되었는데,

이는 각각 Pt 금속의 $4f_{7/2}$와 $4f_{5/2}$에 의한 것으로, SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매의 Pt 종의 주된 원자가가 Pt(0)임을 의미한다. 역컨볼루션 곡선으로부터 계산한 촉매의 Pt 조성은 Pt(0) 76%, Pt(Ⅱ) 16%, Pt(Ⅳ) 8%이다. 이러한 조성은 흡착된 Pt(Ⅳ) 착화합물이 EG에 의해 완전히 환원되었음을 의미하는 것으로서, Pt 담지량이 높은 SDS-MWCNT 담지 촉매의 제조에 있어 본 발명에 따른 요소를 이용한 HD-EG 방법이 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

[0086] 실험예 3. SDS-MWCNT Pt(60 wt%) 촉매의 ECSA와 연료전지 분극성능

[0087] ECSA(전기화학적표면적, electrochemical surface area)는 Pt 촉매의 고유한 전기화학 촉매활성을 반영하는 매우 중요한 파라미터로서, 일반적으로 다결정성 Pt 상에 0.21 mC/㎠의 수소가 단층으로 흡착될 때를 기준으로 하여, 전해질(0.5 M H_2SO_4) 내에서 정상상태 순환 전압전류도의 수소흡착영역의 흡착량에 의해 측정한다.

[0088] 하기 도 8a는 다양한 탄소 담지 Pt(60 wt%) 촉매, 즉 HD-EG 법에 의해 제조된 SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매와 현재 상용화되어 있는 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)에 대한 0.5 M H_2SO_4내 25 mV/s에서의 수소 전기흡착 프로필을 나타낸 것이다.

[0089] SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%) 촉매(HD-EG)와 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)의 ECSA는 각각 83 ㎡/g와 56 ㎡/g으로 계산되었다.

[0090] SDS-MWCNT 담지 촉매의 ECSA가 훨씬 큰 이유는 담지체 상에 크기가 작은(Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)의 입자크기는 약 3.2 nm이다.) Pt NP가 균일하게 분산되었기 때문이다. 또한, MWCNT의 높은 전도성과 CNT의 1차원 나노구조로 인한 빠른 전자전달 역시 높은 ECSA의 원인이 되었다.

[0091] 하기 도 8b는 여러 Pt(60 wt%) 캐소드 촉매의 연료전지 분극곡선을 보여주는 것으로서, H_2를 연료로 사용하는 PEMFC의 경우, 낮은 전류밀도 영역에서의 분극은 전기화학적 활성화에 의해 영향을 받으며, 주로 캐소드에서의 느린 ORR에 의해 야기된다. 낮은 전류밀도 영역에서, 저항손실과 물질전달에 의한 방해가 없는, 전극 고유의 전기화학 촉매특성이 분명하게 관찰되었다.

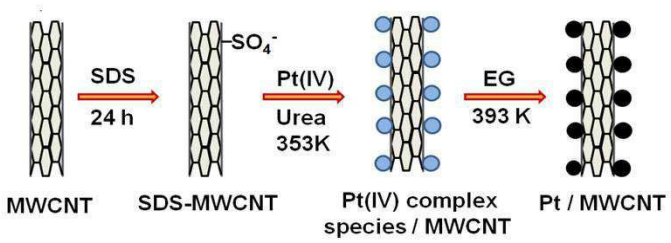
[0092] SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%)(HD-EG) 촉매는 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)에 비해 낮은 분극전압 손실을 보였는데, 이것은 이 촉매가 ORR에 대한 전기화학 촉매활성이 더 높음을 의미한다. 또한, SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%)(HD-EG) 촉매는 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J.M.)의 276 mW/㎠보다 훨씬 높은 451 mW/㎠의 최대 전력밀도를 나타낸다.

[0093] 하기 도 8c에서 보는 바와 같이, 0.75 V에서의 경시전류곡선으로부터 SDS-MWCNT 담지 Pt(60 wt%)(HD-EG) 촉매의 전류응답과 전기화학적 안정성이 Pt(60 wt%)/VC 촉매(J. M.)에 비해 훨씬 우수함을 알 수 있다. SDS-MWCNT 담지 Pt 촉매의 촉매활성과 연료전지 분극성능이 이처럼 우수한 이유는 ECSA가 크고, MWCNT의 전자전도성이 높으며, CNT의 1차원 나노구조가 빠른 전자전달을 가능하게 하기 때문이다.

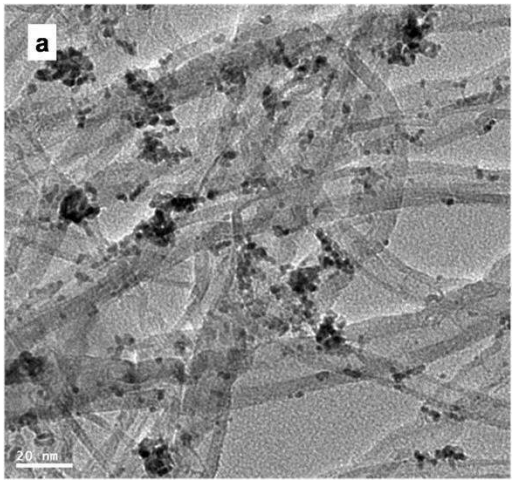
[0094] 이와 같이, 본 발명에 따라 요소를 이용한 HD-EG 방법으로 제조한 SDS-MWCNT 촉매는 우수한 촉매활성과 연료전지 성능을 가지는 것을 알 수 있다.

도면

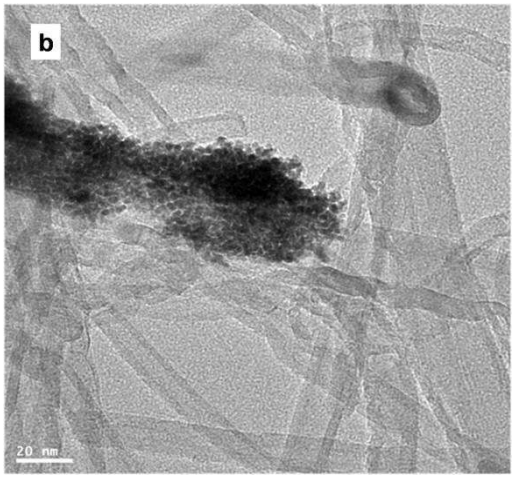
도면1



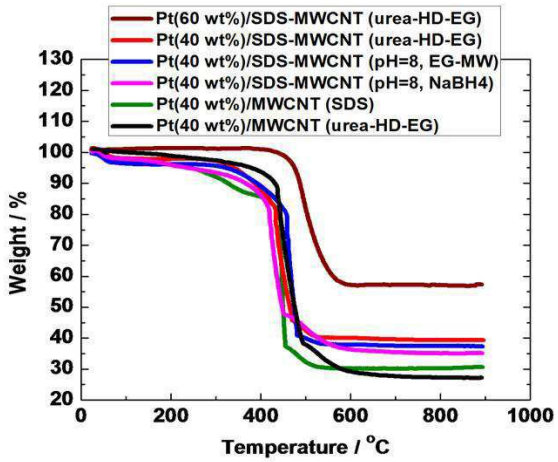
도면2a



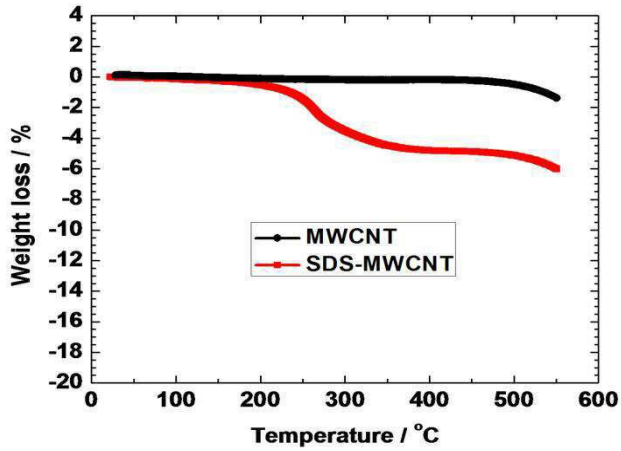
도면2b



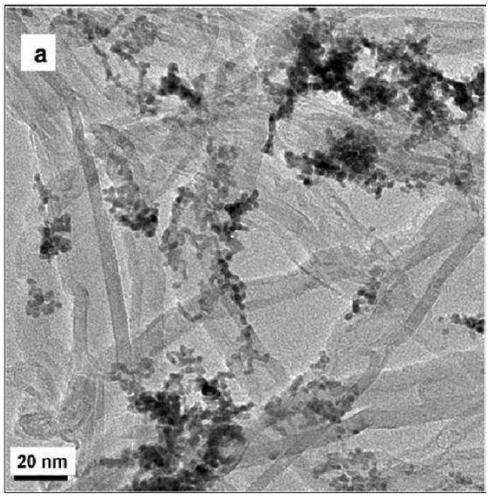
도면3



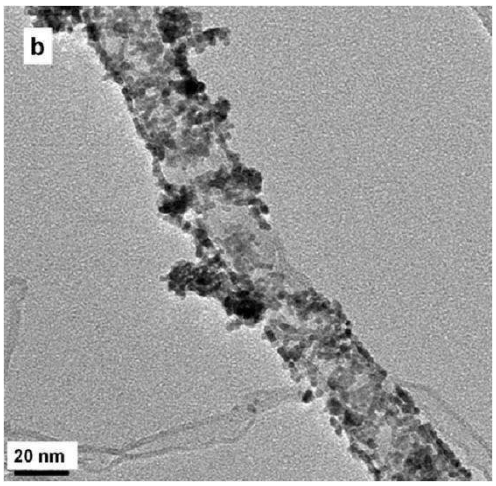
도면4



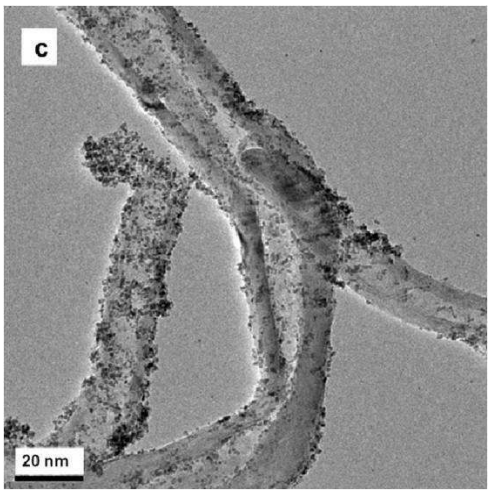
도면5a



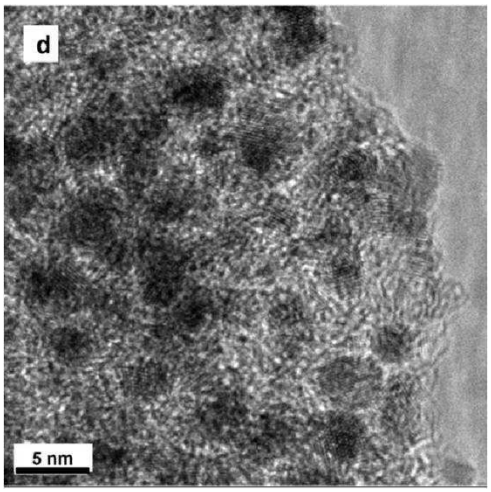
도면5b



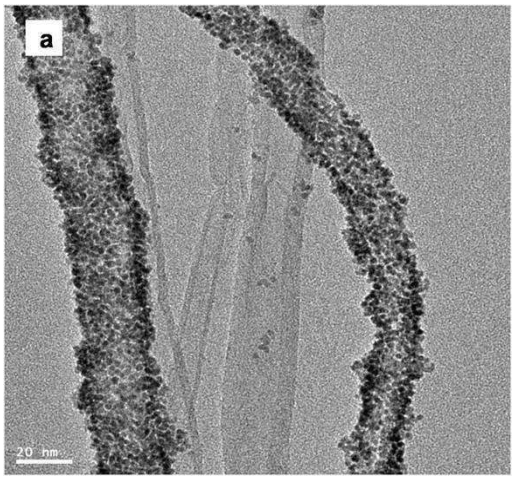
도면5c



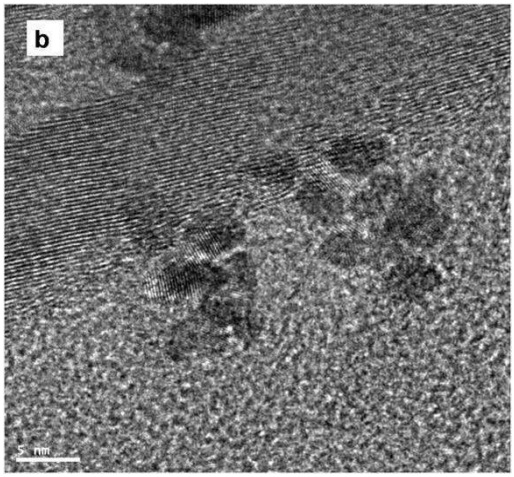
도면5d



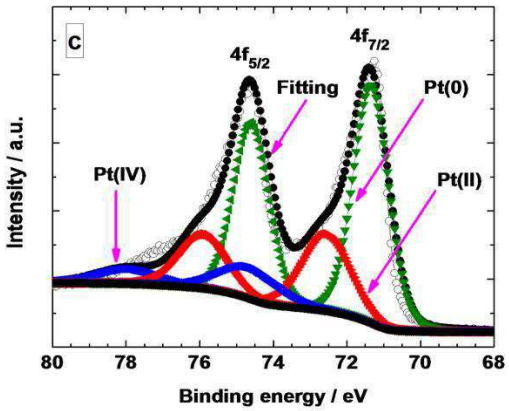
도면6a



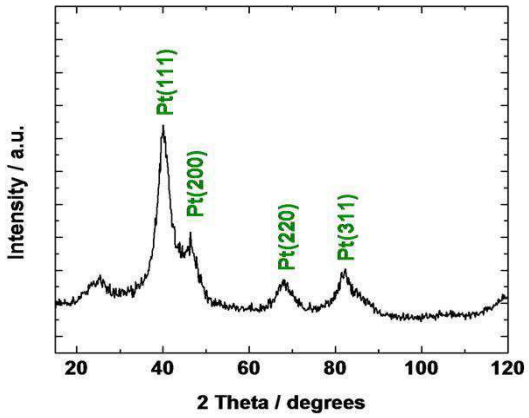
도면6b



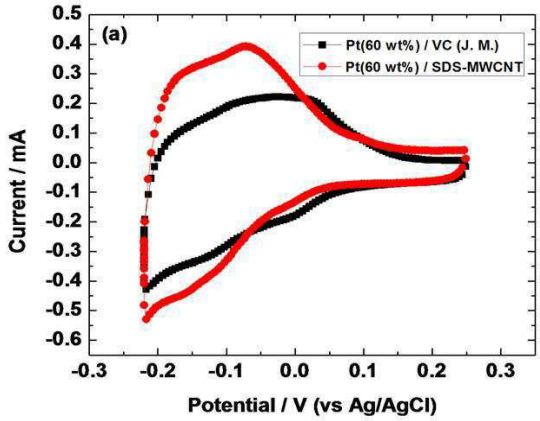
도면6c



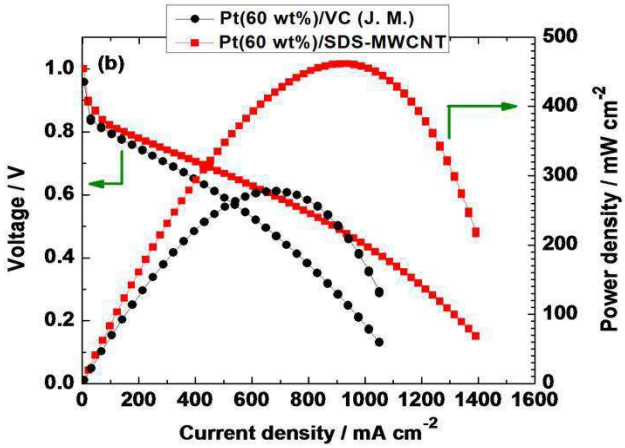
도면7



도면8a



도면8b



도면8c

