



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월07일
 (11) 등록번호 10-1926866
 (24) 등록일자 2018년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
 B01J 35/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0077600
 (22) 출원일자 2012년07월17일
 심사청구일자 2016년11월02일
 (65) 공개번호 10-2014-0010772
 (43) 공개일자 2014년01월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010214330 A*
 JP2011204523 A*
 JP56155645 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 현대자동차주식회사
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
 기아자동차주식회사
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
 한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
 노범욱
 경기도 성남시 분당구 동판교로 275 (삼평동, 붓
 들마을) 106-1304
 황인철
 서울특별시 송파구 중대로 24 (문정동, 올림픽훼
 밀리타운) 210-904
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 9 항

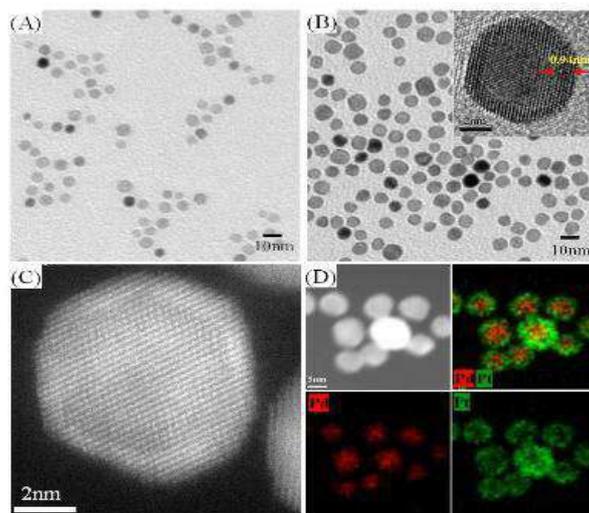
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 팔라듐 코어 위에 에피택시얼(epitaxial)하게 성장한 백금 셸 나노입자를 합성하고 이를 탄소지지체에 담지하여 수소연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조함으로써 균일한 크기로 대량 생산이 가능하며, 고가의 금속 사용량을 감소시켜 제조단가를 낮출 수 있고, 우수한 전기촉매적 활성과 내구성 가지는 고효율의 수소연료전지 분야에 적용할 수 있는 연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박준택

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원 화학과 2113호

최상일

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동) 한국과학기술원 화학과 2113호

최란

경기도 광주시 경충대로1422번길 42 (쌍령동, 쌍령2차 현대모닝사이드) 201동 1004호

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 팔라듐전구체와 표면안정제를 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 비활성기체 분위기하에 100 ~ 300 °C의 온도에서 1 ~ 200 분 동안 승온하여 팔라듐 코어 나노 입자가 혼합된 졸을 제조하는 단계;
- (c) 상기 졸에 백금전구체 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- (d) 상기 혼합물을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 입자크기가 1~10 nm인 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노 입자를 제조하는 단계;
- (e) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하는 단계; 및
- (f) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매에서 표면안정제를 제거하는 단계;

를 포함하고,

상기 (a) 단계에서 유기용매는 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol) 및 디에틸렌 글라이콜(diethylene glycol)이 혼합된 혼합물인 것인 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 팔라듐전구체는 소듐 테트라클로로 팔라데이트(Na_2PdCl_4), 포타슘 테트라클로로 팔라데이트(K_2PdCl_4), 팔라듐 클로라이드(PdCl_2) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 표면안정제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate; SDS), 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol; PEG) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 표면안정제는 팔라듐전구체 1 mol에 대하여 0.1 ~ 10 mol을 첨가하는 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 백금전구체는 소듐 테트라클로로 플레티네이트(Na_2PtCl_4), 포타슘 테트라클로로 플레티네이트(K_2PtCl_4), 백금 클로라이드(PtCl_2), 염화 백금산(H_2PtCl_6) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 백금전구체는 팔라듐전구체 1 mol에 대하여 0.1 ~ 5 mol을 혼합하는 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (d) 단계는 100 ~ 300 °C의 승온 온도에서 1 ~ 200 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 (e) 단계에서 탄소지지체는 켓첸 블랙 카본, 탄소나노튜브 및 플러렌 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (e) 단계에서 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자는 탄소지지체 중량 대비 10 ~ 60 중량%로 흡착되는 것을 특징으로 하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내구성과 촉매활성이 우수한 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유하는 연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료자원의 고갈로 인한 차세대 에너지원에 대한 전세계적 관심과 연구가 늘어나고 있는 현 상황에서 수소 연료전지는 오염물질을 내놓지 않는 친환경적인 에너지원으로서 이에 대해 학계와 산업계에서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 자동차용 수소연료전지가 기존의 석유를 기반으로 하는 엔진을 대체할 것으로 기대되어, 앞으로 막대한 영향력을 지닌 시장 잠재력이 큰 산업이라 할 수 있다.

[0003] 수소연료전지(PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell)는 수소를 직접 전기화학 반응시켜 발전하는 시스템인데, 음극에서는 수소가 산화되고, 양극에서는 산소가 환원되어 물이 얻어지게 되고, 다른 오염물질은 발생하지 않는 친환경적인 에너지원이라 할 수 있다. 수소연료전지의 작동온도는 50 ~ 100 °C 정도로서 비교적 저온이며, 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 장점이 있다. 이러한 이유 때문에 자동차용 엔진으로서의 용도뿐만 아니라 가정용 소형 에너지원으로도 사용될 수 있다. 그러나 낮은 반응속도로 인한 저출력 에너지 밀도, 다량의 백금 촉매의 사용과 전극 표면에 생기는 수증기 제거 등의 해결해야 될 문제점이 있다.

[0004] 현재 수소연료전지의 상용화를 위해 이런 문제점들을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있는데, 특히 연료전지 촉매의 개선을 통해 전지효율을 향상시키는 연구가 매우 중요한 부분으로 인식되고 있다. 이러한 연료전지 촉매에 대해서 산소 환원에 쓰이는 금속 촉매의 경우 순수한 백금 촉매가 가장 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 하지만 백금의 수요가 증가하면서 최근 십 년간 가격이 다섯 배 이상 증가했다. 백금의 가격이 인상함에 따라 백금의 사용량은 줄이고 순수한 백금보다 전기적 활성이 높은 촉매 합성이 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 현재 코어-셸 모양의 촉매 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 종래 이러한 코어-셸 구조의 촉매 합성에 관해 한국공개특허 제2009-0045412호에는 M코어/M셸 구조를 포함하는 촉매입자로서 내부입자코어가 팔라듐이고 외부입자셸이 백금이며 지지대(카본블랙, 흑연) 위에 촉매입자가 지지된 전극촉매에 관해 제안되어 있으나, 콜로이드성 분산액을 제거하지 않아 촉매활성이 다소 떨어지는 단점이 있다.

[0006] 또한 한국공개특허 제2006-0082595호에는 팔라듐으로 된 금속화합물입자, 입자의 표면 전부에 형성된 백금 또는 백금함유 합금 코팅층을 포함하는 코어-셸 구조의 활성입자로 구성되어 팔라듐을 포함하는 전구체 화합물을 용

해시커 전구체 용액을 제조하고 금속화합물 입자를 촉매 담체에 담지된 상태로 건조시키는 연료전지용 전극촉매의 제조방법에 관해 제안되어 있으나, 촉매 입자의 크기가 균일하지 않은 단점이 있다.

- [0007] 한편 기존에 보고된 논문에서 UPD (Underpotential deposition) 방법을 이용해 합성한 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자 촉매는 코어물질인 팔라듐의 영향으로 표면에 존재하는 백금과 산소 환원 시에 발생하는 중간체와의 상호작용이 약해져 5 배 높은 단위 질량당 활성을 보인다고 보고하였다[R. R. Adzic, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 17298]. 또한 이렇게 합성된 팔라듐-백금 코어-셸 나노 촉매는 코어 물질이 셸을 이루고 있는 백금의 안정성을 높여 촉매로서의 내구성 또한 높다고 보고하였다[R. R. Adzic, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 8602].
- [0008] 위에 보고된 논문에 따른 합성법은 촉매가 작업 전극인 탄소 전극 위에서 합성됨으로써 대량 생산이 불가피하고 균일한 크기의 나노 입자를 합성하는데 어려움이 존재한다.
- [0009] 이를 극복하기 위해 용이한 방법이 콜로이드 나노입자 합성법이다. 콜로이드 나노입자는 표면안정제 역할을 하는 계면활성제를 가지고 있어 입자들을 뭉침 없이 배열할 수 있는 장점이 있다. 또한, 비교적 적은 양으로도 나노입자 로딩(loadings)을 가능케 함으로써 높은 촉매활성을 보일 수 있는 장점이 있다. 결국, 콜로이드 나노입자들은 높은 금속 로딩 양을 가능케 하고, 균일한 나노크기의 금속 합금을 만들 수 있는 장점을 지니므로 앞으로 발전 가능성이 대단히 높을 것으로 사료된다.
- [0010] 실제로 콜로이드 나노입자의 합성법은 콜로이드 입자들 간의 합쳐지거나 덩어리로 응집되는 것을 막아 균일한 입자 간격으로 존재할 수 있으며, 콜로이드 구조가 합성과정에서 금속염의 당량을 변화시킴으로써 원하는 함량으로 쉽게 금속의 조성을 조절함으로써 2개 또는 여러 개의 금속과 합금할 수 있는 장점이 있으며, 균일한 크기와 좁은 크기 분포, 높은 금속 로딩을 할 수 있는 등 많은 장점을 보인다. 그러나 높은 촉매활성을 얻기 위해서는 얻어진 콜로이드 나노입자의 표면 안정제를 제거해야 한다.
- [0011] 또한 기존에 보고된 콜로이드 합성법을 이용해 합성된 팔라듐-백금 코어-셸 나노 입자의 경우 입자의 크기가 20 nm 이상으로 크거나 팔라듐 코어 위에 가지형식으로 백금 입자가 환원된 나노 입자들(Y. Xia, *et al. Nano Lett.* 2008, **8**, 2535 ; Y. Xia, *et al. Science* 2009, **324**, 1302)이 보고되었으나, 최근까지 10 nm 이하의 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자 촉매를 합성한 연구가 없으며, 산소환원 촉매의 전기적 활성에 대한 연구도 진행되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 이에 본 발명은 종래 기술이 가지는 문제점을 해결하기 위해서, 팔라듐 코어 위에 에피택시얼(epitaxial)하게 성장한 백금 셸 나노입자를 합성하고 이를 탄소지지체에 담지하여 수소연료전지용 산소환원 촉매를 제조함으로써 촉매 활성 및 내구성을 동시에 만족한다는 사실을 알게되어 발명을 완성하였다.
- [0013] 따라서 본 발명의 목적은 기존의 알려진 촉매보다 높은 촉매활성과 우수한 내구성을 가지는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하는 방법으로써,
- [0015] (a) 팔라듐전구체와 표면안정제를 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0016] (b) 상기 혼합용액을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐 코어 나노 입자가 혼합된 졸을 제조하는 단계;
- [0017] (c) 상기 졸에 백금전구체 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0018] (d) 상기 혼합물을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 제조하는 단계;
- [0019] (e) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하는 단계; 및

[0020] (f) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매에서 표면안정제를 제거하는 단계;
 [0021] 를 포함하는 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 팔라듐 코어 위에 에피택시얼(epitaxial)하게 성장한 백금 셸 나노입자를 합성하고 이를 탄소지지체에 담지하여 수소연료전지용 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조함으로써 균일한 크기로 대량 생산이 가능하며, 고가의 금속 사용량을 감소시켜 제조단가를 낮출 수 있다.
 [0023] 또한 셸을 구성하는 백금 나노입자들의 에피택시얼한 성장으로 구형모양을 유지함으로써 문침에 의한 모양 변화 및 표면적의 변화를 방지하여 우수한 전기촉매적 활성과 내구성 가지는 고효율의 수소연료전지 분야에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1의 (A)는 본 발명에 따른 실시예 1의 코어 물질인 팔라듐 나노입자의 저배율 투과 전자현미경 사진이며, (B)는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 저배율 투과 전자현미경사진이며, 내부에 존재하는 사진은 고배율 투과 전자현미경 사진이고, (C)는 구면 수차 보정된 주사형 투과전자현미경을 이용해 찍은 암시야상 사진이며, (D)는 이를 이용해 원소 매핑한 사진이다.
 도 2는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 투과전자현미경 사진이다.
 도 3은 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매(실선)와 상업용 촉매(점선)의 순환전압전류곡선을 나타낸 그래프이다.
 도 4는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매와 상업용 촉매의 0.9 V에서의 키네틱 단위 면적당 활성(속이 찬 막대그래프)과 단위 질량당 활성(빛금 친 막대그래프)을 나타낸 그래프이다.
 도 5a는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 초기 순환전압전류곡선(점선)과 20000 번의 내구성 실험을 진행한 후의 순환전압전류곡선(실선)을 나타낸 그래프이다.
 도 5b는 상업용 촉매의 초기 순환전압전류곡선(점선)과 6000 번의 내구성 실험을 진행한 후의 순환전압전류곡선(실선)을 나타낸 그래프이다.
 도 5c는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매(실선)와 상업용 촉매(점선)의 내구성 실험 진행 정도에 따른 반응표면적의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 본 발명을 하나의 구현예로써 더욱 자세하게 설명한다.
 [0026] 본 발명은 (a) 팔라듐전구체와 표면안정제를 유기용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;
 [0027] (b) 상기 혼합용액을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐 코어 나노 입자가 혼합된 졸을 제조하는 단계;
 [0028] (c) 상기 졸에 백금전구체 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
 [0029] (d) 상기 혼합물을 비활성기체 분위기하에서 승온하여 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 제조하는 단계;
 [0030] (e) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 형태의 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하는 단계; 및
 [0031] (f) 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매에서 표면안정제를 제거하는 단계;
 [0032] 를 포함하는 방법으로 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조한다.
 [0033] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 팔라듐전구체는 소듐 테트라클로로 팔라데이트(Na_2PdCl_4), 포타슘 테트라클로로 팔라데이트(K_2PdCl_4), 팔라듐 클로라이드(PdCl_2) 중에서 선택된 어느 하나 이상

인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이때 팔라듐을 코어로 사용하게 되면 표면에 존재하는 백금의 활성을 높일 뿐만 아니라 내구성 또한 증가시키며 동시에 기존에 잘 알려진 백금 촉매가 가지는 수소연료전지의 산화 환원 촉매로서의 단위 질량당 활성을 크게 증가시킬 수 있다.

- [0034] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 팔라듐 코어 나노입자 제조 시 콜로이드 나노입자는 표면안정제 역할을 하는 계면활성제를 첨가하여 백금 나노입자가 팔라듐 코어 위에 에피택시얼하게 성장할 수 있도록 코어 나노 입자들을 뭉침 없이 배열하고, 상기 방법에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자가 비교적 적은 양으로도 로딩이 가능함으로써 높은 촉매활성을 지닐 수 있다. 이러한 표면안정제로서 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone; PVP), 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate; SDS), 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol; PEG) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 유기용매는 팔라듐 코어 나노입자를 제조하기 위한 환원제는 이들 전구체를 환원시킬 수 있는 동시에 이들을 용해시킬 수 있는 용매라면 어떠한 것이라도 사용할 수 있다. 이러한 환원제로 사용되는 유기용매로는 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol), 1,3-프로판다이올(1,3-propanediol), 1,5-펜타다이올(1,5-pentadiol), 디에틸렌 글라이콜(diethylene glycol) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 두 개 이상의 혼합물 형태로 사용하는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 에틸렌 글라이콜과 디에틸렌 글라이콜의 혼합물을 사용할 수 있는데, 이때 상기 에틸렌 글라이콜과 디에틸렌 글라이콜은 7 : 3의 비로 혼합된 혼합물을 사용하는 것이 좋다.
- [0036] 상기 유기용매는 팔라듐전구체와 표면안정제를 용해시킬 수 있는 정도의 양이면 충분하기 때문에 특별한 양으로 한정되는 것은 아니다. 하지만 팔라듐 전구체를 0.17 mmol, 표면안정제 0.85 mmol을 첨가하는 경우 유기용매는 10 ml를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 표면안정제는 팔라듐전구체 1 mol에 대하여 0.1 ~ 10 mol을 첨가하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하기로는 0.3~5.0 mol을 첨가하는 것이 좋다. 이는 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 반복되는 단위체를 기준으로 계산했을 때를 나타내며, 표면안정제는 5 mol을 첨가할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 비활성기체 분위기 하에서 100 ~ 300 °C의 승온 온도로 1 ~ 200 분 동안 수행될 수 있다. 가장 바람직하기로는 팔라듐전구체의 환원 반응을 향상시키기 위해 승온 온도를 200 °C로 하여 60 ~ 120 분 동안 수행되어 팔라듐 코어 나노 입자를 합성하는 것이 좋다. 이때 상기 비활성 기체는 환원제에 의해 팔라듐전구체로부터 환원된 금속들이 공기 중의 산소에 의해 산화하는 과정을 방지하기 위한 역할을 하며, 이러한 비활성기체의 일례로서 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 크세논, 라돈 등이 있으며 이 중에서 선택된 어느 하나의 기체를 사용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 상온으로 온도를 낮추고 백금전구체가 용해된 수용액을 첨가하는데 이때 사용되는 백금전구체는 소듐 테트라클로로 플레티네이트(Na_2PtCl_4), 포타슘 테트라클로로 플레티네이트(K_2PtCl_4), 백금 클로라이드(PtCl_2), 염화 백금산(H_2PtCl_6) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계에서 백금전구체는 팔라듐전구체 1 mol에 대하여 0.1 ~ 5 mol을 혼합할 수 있는데, 이때 백금전구체의 양이 0.1 mol 보다 적으면 셸의 두께가 얇아져 내구성이 떨어지고, 반대로 백금전구체의 양이 5.0 mol 보다 많아지면 코어의 영향이 약해져 전기적 특성을 측정했을 때 활성이 감소하게 된다. 바람직하기로는 0.5 ~ 2.0 mol을 혼합하는 것이 좋다. 가장 바람직하기로는 팔라듐전구체 1 mol에 대하여 백금전구체 1.5 mol을 혼합하는 것이 좋다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (d) 단계는 비활성기체 분위기하에서 100 ~ 300 °C의 승온 온도로 1 ~ 200 분 동안 수행될 수 있다. 가장 바람직하기로는 110 ~ 160 °C의 승온 온도에서 1 ~ 2 °C/min의 속도로 90 ~ 150 분 동안 수행되어 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 합성하는 것이 좋다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (e) 단계에서 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자는 유기 용매에 분산시킨 후 지지체에 흡착시켜 수소연료전지용 산소환원 촉매를 제조할 수 있는데 이러한 지지체는 촉매 지지체로 사용할 수 있는 것이라면 어떠한 것도 사용할 수 있다. 바람직하기로는 탄소를 주성분으로 하는 탄소지지체를 사용할 수 있으며, 상기 탄소지지체로 켄첸 블랙 카본(Ketjen Black Carbon), 탄소나노튜브 및 플러렌 중에서 선택된 어느 하나인 것을 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (e) 단계에서 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자는 탄소지지체 대비 10

~ 60 중량%로 흡착될 수 있다. 이때 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 탄소지지체 중량 대비 10 중량% 보다 적은 촉매의 활성성분이 부족한 단점이 있고, 60 중량% 보다 많으면 촉매의 활성 효과에 대한 뚜렷한 효과 상승이 없고, 촉매의 지지체 성분이 부족해 기계적 물성이 감소할 우려가 있다.

[0044] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 (f) 단계에서 팔라듐-백금 코어-셸 촉매는 물과 에탄올을 이용한 세척과정을 통해 반응 중 남아있는 유기용매와 표면안정제를 제거할 수 있는데, 구체적으로는 상온으로 온도를 낮추고, 용액에 녹아있는 나노입자를 얻기 위해 나노입자를 녹이지 못하는 용매를 넣어 침전물이 생성하도록 한 다음 원심 분리하여 상층부를 제거한다. 이때 상기 용매로는 아세톤(acetone), 헥산(hexane) 및 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 원심분리는 3000~4000rpm으로 20~30분 동안 수행할 수 있다.

[0045] 한편 상층부가 제거되고 남은 침전물은 잘 녹는 용매에 용해시키는데, 이때 상기 용매는 물(water), 에탄올(ethanol) 및 메탄올(methanol) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 이러한 과정을 여러 번 반복함으로써 표면안정제와 반응에 사용된 유기용매를 제거할 수 있다. 이 밖에도 수소분위기하의 200 °C에서 한 시간 동안 열처리를 함으로써 표면안정제가 제거된 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매는 입자크기가 1~10nm로 균일한 크기를 가질 수 있다.

[0047] 따라서 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매는 간단한 공정을 통해 균일한 크기로 대량 생산이 가능하며, 고가의 금속 사용량을 감소시켜 제조단가를 낮출 수 있다. 또한 셸을 구성하는 백금 나노입자들의 에피택시얼한 성장으로 구형모양을 유지함으로써 뭉침에 의한 모양 및 표면적의 변화를 방지하여 우수한 전기촉매적 활성과 내구성을 나타내는 효과가 있다.

[0048] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예 1: 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 합성

[0050] 아르곤 분위기하에서 소듐 테트라클로로 팔라데이트(0.050 g, 0.017 mmol)와 폴리비닐피롤리돈(0.0944 g, 0.085 mmol)을 에틸렌 글라이콜(7 mL)과 다이에틸렌 글라이콜(3 mL)에 녹인 후 200 °C 온도에서 60 분 동안 가열하였다. 그런 다음 소듐 테트라클로로 플레티네이트(Na_2PtCl_4) 1.5 mol을 혼합한 후에 열을 제거하고 상온으로 온도를 맞춘 후 아세톤을 20 ml 첨가하여 4000 rpm으로 30 분 동안 원심분리기를 이용하여 침전시킨 후 상층액은 버리고, 검은색의 침전물을 에탄올에 분산시킨 뒤 아세톤과 헥산을 첨가해 다시 원심분리기를 이용해 침전시켰다. 이런 과정을 여러 번 반복한 뒤 검은색 침전물을 남아있는 에탄올 용매에 분산시켜 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 얻었다.

[0051]

[0052] 실시예 2: 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 제조

[0053] 상기 실시예 1에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 이용하여 수소연료전지용 산화환원 촉매를 제조하였다. 상기 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자는 탄소지지체 중량 대비 60 중량%를 에탄올 용액에 넣고 초음파 분산기를 통해 분산시킨다. 그런 다음 탄소지지체인 캐튼 블랙 카본을 함유한 현탁액에 첨가시킨 후 초음파 분산기를 통해 5 시간 이상 분산시키는 반응을 실시하여 탄소지지체에 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자가 흡착된 수소연료전지용 촉매를 제조하였다.

[0054] 상기 수소연료전지용 촉매를 물과 에탄올에 수차례 씻어내어 촉매의 표면안정제를 제거한 후 원심분리기를 통해서 상층액을 제거하고, 남아있는 물질을 진공 하에서 완전히 제거한다. 더 나아가 표면안정제를 제거하기 위해 수소분위기하의 200 °C에서 한 시간 동안 열처리를 하여 표면안정제가 제거된 수소연료전지용 산화환원 촉매인 팔라듐-백금 코어-셸 촉매를 제조하였다

[0055] 실험예 1: 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 투과전자현미경 분석

- [0056] 상기 실시예 1에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 투과전자현미경으로 살펴보고 그 결과를 도 1에 나타내었다. 상기 도 1의 (A)는 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 코어 물질인 팔라듐 나노입자의 저배율 투과 전자현미경 사진이며, (B)는 (A)의 팔라듐 나노입자 위에 백금 나노입자를 에피택시얼하게 성장시켜 합성한 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 저배율 투과 전자현미경사진이며, 내부에 존재하는 사진은 고배율 투과 전자현미경 사진이다. 그리고 (C)는 구면 수차 보정된 주사형 투과전자현미경을 이용해 암시야상을 찍은 사진이며, (D)는 이를 이용해 원소 매핑한 사진이다.
- [0057] 상기 도 1에 나타난 바와 같이 6.0 ± 1.1 nm 크기의 팔라듐 코어 나노입자가 합성되었으며, 코어 나노입자 위에 7.9 ± 1.2 nm 크기의 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자가 에피택시얼하게 성장하였음을 알 수 있다. 또한 상기 도 1에서 (B)내의 고배율 투과전자현미경 사진을 통해 0.94 nm의 두께를 가지는 코어-셸 나노 입자가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 상기 도 1에서 (C)의 주사형 투과전자현미경을 이용한 암시야상의 사진과 원소 매핑을 통해서 팔라듐-백금 코어-셸 구조를 확인 할 수 있다. 게다가 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 조성을 유도 결합플라즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)로 분석한 결과, 팔라듐과 백금의 원자 퍼센트가 각각 39.9 %, 60.1 % 로서 원자비가 1 : 1.51인 나노입자가 합성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 첨가한 반응물의 몰 비와 일치하는 것으로 유기금속 전구체의 손실없이 합성되었음을 의미한다.
- [0058] 실험예 2: 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 모양 및 구조 변화 분석
- [0059] 상기 실시예 2의 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 탄소지지체에 담지한 촉매를 투과전자현미경으로 관찰하여 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자의 모양 및 구조 변화를 확인하였으며 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0060] 상기 실시예 2에서 탄소지지체인 켄첸 블랙 카본을 이용하여 탄소지지체에 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 흡착시켰을 때 팔라듐-백금 코어-셸 구조의 모양 및 입자 구조변화는 없었으며, 여러 번의 세척과정과 수소분위기 하에서의 열처리를 통해 수소연료전지 촉매 내의 표면안정제를 제거한 후에도 어떠한 변화도 없음을 확인할 수 있었다.
- [0061] 실험예 3: 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 순환 전압-전류 측정
- [0062] 상기 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지용 산화환원 촉매 5 mg과 Nafion perfluorinated ion-exchange resin(Aldrich Co.) 0.10 mL을 1 mL 증류수에 넣고 초음파 분산기로 10 분 정도 분산시켰다. 정제수 용액 5 μ l을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 팔라듐-백금 코어-셸 잉크 용액이 골고루 3 mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 70 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다.
- [0063] 순환 전압-전류법은 일반적인 삼전극계로 탄소 작용 전극(3 mm 지름 원반, BAS), 백금 상대 전극(0.5 mm 지름 5 cm 길이의 선, BAS), 은-염화은 기준 전극(Ag/AgCl in saturated NaCl)을 가지고, AutoLab(PGSTAT 10, Eco Chemie, Netherlands) 전기화학 분석기기를 이용하여 수행하였다. 1.0 M의 과염소산용액을 사용하여, 포화된 질소 분위기 하에서 20 mV/s의 전위차를 주며 -0.2 V - 1.0 V 사이의 전압 범위 내에서 측정하였다.
- [0064] 상기 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지용 산화환원 촉매를 순환 전압-전류법으로 촉매의 반응 표면적을 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다. 상기 도 3에 나타난 바와 같이 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지 촉매(실선)는 상업용 촉매(Johnson Matthey catalyst)(점선)의 반응 표면적에 비해 1.8 배 작은 표면적을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0065] 실험예 4: 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 산소환원 반응 활성 측정
- [0066] 상기 실험예 3에서 제조한 팔라듐-백금 코어-셸 잉크 용액 5 μ l을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 팔라듐-백금 코어-셸 잉크 용액이 골고루 3 mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 70 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다.
- [0067] 산소환원반응의 활성 측정법은 1.0 M의 과염소산용액을 사용하여, 포화된 산소 분위기 하에서 10 mV/s의 전위차를 주며 0.2 V - 1.0 V 사이의 전압범위 내에서 측정하였다. 이때 촉매가 입혀진 작업 전극을 400 rpm, 900

rpm, 1600 rpm, 2500 rpm, 3600 rpm으로 회전시키면서 산소환원반응의 활성을 측정하고 이 결과를 이용해 0.9 V에서의 키네틱 단위 면적당 활성과 단위 질량당 활성을 구할 수 있다.

[0068] 상기 실시예 2에 의해 제조된 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지 촉매의 0.9 V에서 키네틱 단위 면적당 활성과 단위 질량당 활성 결과를 도 4에 나타내었다.

[0069] 상기 도 4는 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 포함하는 촉매와 상업용 촉매의 0.9 V에서의 키네틱 단위 면적당 활성(속이 찬 막대그래프)과 단위 질량당 활성(빛금 친 막대그래프)을 나타낸 것으로, 이를 통해 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지 촉매는 상업용 촉매 보다 키네틱 단위 면적당 활성과 단위 질량당 활성이 각각 2.9 배, 2.2 배정도 높음을 알 수 있었다. 이는 균일한 크기로 이루어지고 표면안정제가 제거된 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매가 전기화학적 성질에서 우수한 촉매활성을 보여줌을 확인할 수 있다.

[0070] 실험예 5: 팔라듐-백금 코어-셸 촉매의 내구성 측정

[0071] 상기 실험예 3에서 제조한 팔라듐-백금 코어-셸 잉크 용액 5 μ l을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 팔라듐-백금 코어-셸 잉크 용액이 골고루 3 mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 70 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다.

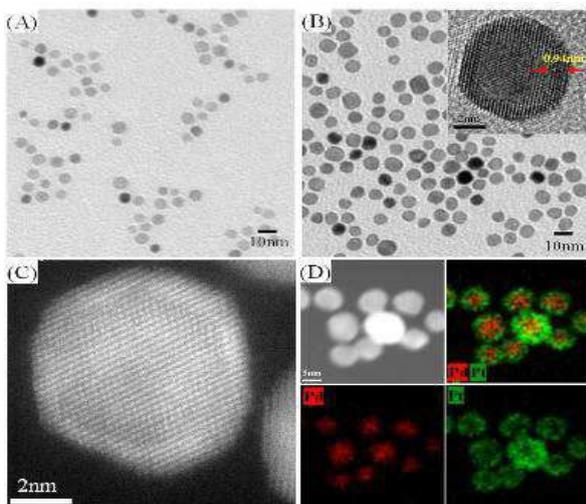
[0072] 산소환원 촉매로서의 내구성을 측정하는 방법은 0.6 V - 1.1 V(vs. 표준수소전극)의 전압범위 내에서 20000 번 순환 시킨 후 질소가 포화된 1.0 M 의 과염소산용액을 사용하여, 20 mV/s 의 전위차를 주며 -0.2 V - 1.0 V 사이의 전압 범위내에서 순환 전압-전류법으로 촉매의 반응 표면적을 측정하고 그 결과를 도 5a에 나타내었다.

[0073] 상업용 촉매 또한 위와 동일한 방식으로 측정하되 6000 번 순환 시킨 후 내구성을 측정하고 그 결과를 도 5b에 나타내었다. 그 결과 상기 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자를 함유한 수소연료전지 촉매(실선)의 반응 표면적 변화량이 상기 상업용 촉매(점선) 보다 적음을 알 수 있었다. 이를 도 5c와 같이 그래프로 나타낸 결과 팔라듐-백금 코어-셸 나노입자 촉매의 반응표면적은 내구성 실험결과 17 % 감소하였지만 상업용 촉매의 경우 67 % 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매는 전기화학적 성질에서 우수한 촉매활성뿐만 아니라 내구성을 지님을 알 수 있다.

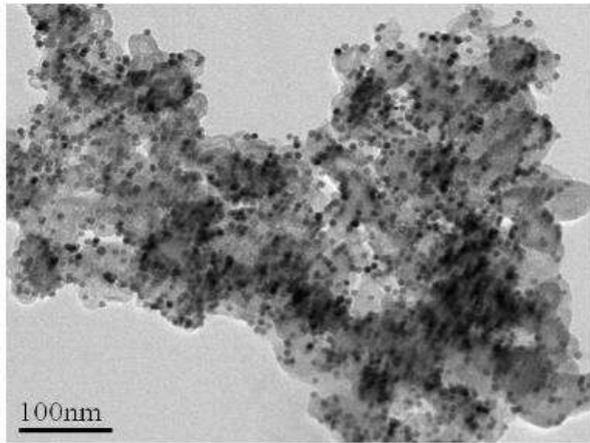
[0074] 따라서 상기 팔라듐-백금 코어-셸 촉매는 간단한 공정을 통해 전기화학적 성질에서 우수한 촉매활성을 보여주었으며, 특히, 기존의 보고된 촉매에 비해 10nm 이하의 균일한 크기를 가지며 셸을 구성하는 백금 나노입자들의 에피택시얼한 성장으로 구형모양을 유지하여 문침에 의한 모양 및 표면적의 변화를 방지함으로써 앞으로 고효율의 연료전지 촉매 개발에 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

도면

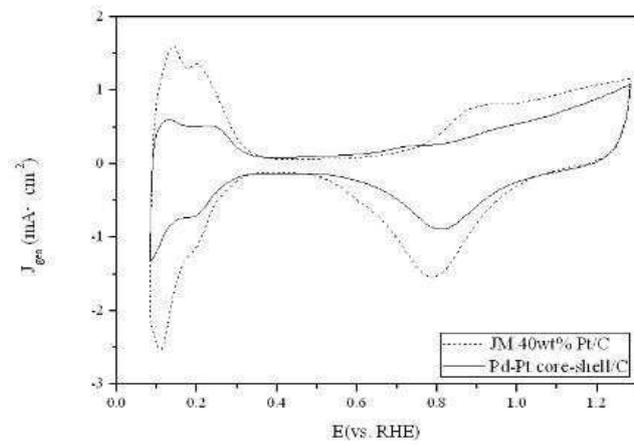
도면1



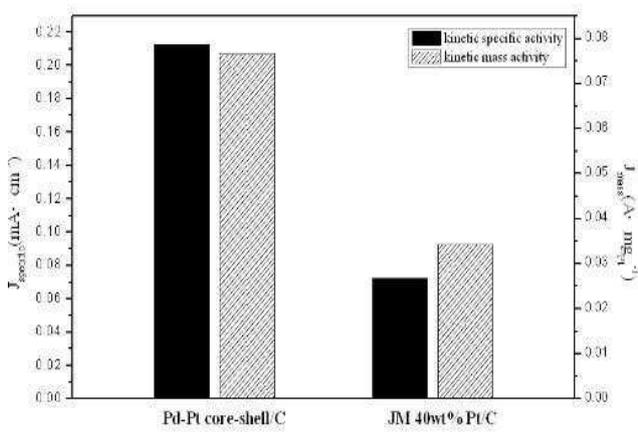
도면2



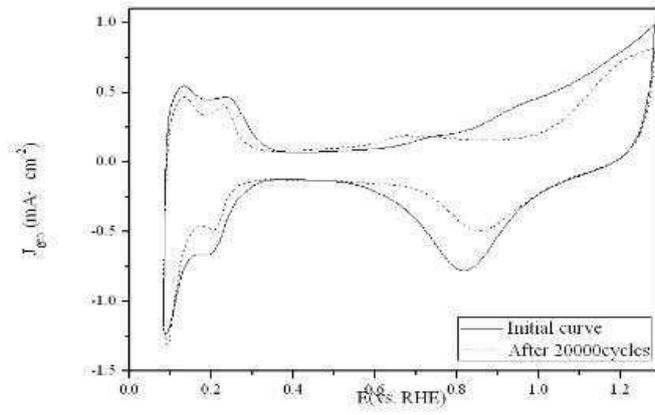
도면3



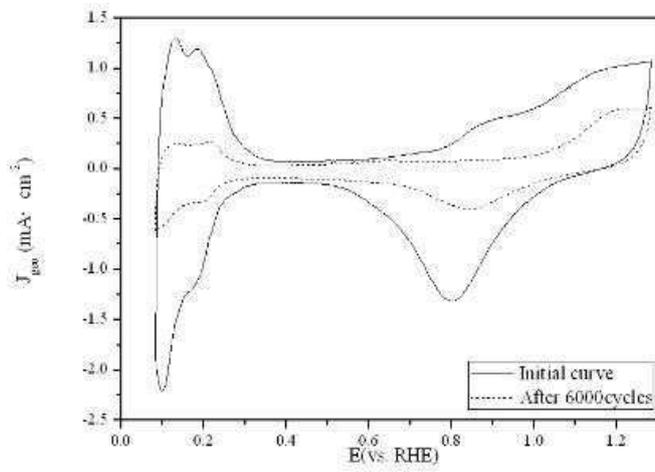
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

