

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 10월 6일 (06.10.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/122757 A2

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/62 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/008923
- (22) 국제출원일: 2010년 12월 14일 (14.12.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0029038 2010년 3월 31일 (31.03.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 광
주 과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCI-
ENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 광주광역시
북구 오룡동 1, 500-712 Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김원배 (KIM, Won
Bae) [KR/KR]; 광주광역시 북구 오룡동 1 광주과학기
술원 신소재공학과, 500-712 Gwangju (KR). 김용석
(KIM, Yong Seok) [KR/KR]; 광주광역시 북구 오룡동
1 광주과학기술원 신소재공학과, 500-712 Gwangju
(KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT &
TRADEMARK LAW FIRM); 서울 서초구 양재동
82-2 우도빌딩 3층, 137-890 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

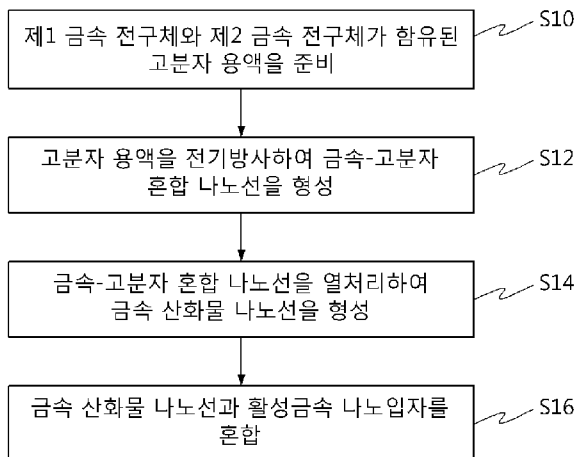
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A MIXED CATALYST CONTAINING A METAL OXIDE NANOWIRE,
AND ELECTRODE AND FUEL CELL INCLUDING A MIXED CATALYST MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 발명의 명칭: 금속 산화물 나노선을 함유하는 혼합 촉매 제조방법, 이에 의해 제조된 혼합 촉매를 포함하는 전극
및 연료전지

[Fig. 1]



- S10 ... Prepare a polymer solution containing first and second metal precursors
- S12 ... Form a metal/polymer mixture nanowire by electrospinning the polymer solution
- S14 ... Form a metal oxide nanowire by heat-treating the metal/polymer mixture nanowire
- S16 ... Mix the metal oxide nanowire with active metal nanoparticles

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a mixed catalyst containing a metal oxide nanowire, and an electrode and a fuel cell which include a mixed catalyst manufactured by said method. The method for manufacturing the mixed catalyst comprises the steps of: forming a metal/polymer mixture nanowire by electrospinning a polymer solution containing a first metal precursor and a second metal precursor; forming a metal oxide nanowire by heat-treating the metal/polymer mixture nanowire; and mixing the metal oxide nanowire with active metal nanoparticles. Here, the metal of the second metal precursor is used as a dopant for the metal oxide nanowire. In the event an electrode catalyst layer of a fuel cell is formed using the manufactured mixed catalyst, the fuel cell has the advantages of significantly improved performance and reduced costs in generating electricity.

(57) 요약서: 금속 산화물

[다음 쪽 계속]

WO 2011/122757 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

나노선을 함유하는 혼합 촉매 제조방법, 이에 의해 제조된 혼합 촉매를 포함하는 전극 및 연료전지를 제공한다. 혼합 촉매 제조방법은 제 1 금속 전구체와 제 2 금속 전구체가 함유된 고분자 용액을 전기방사하여 금속-고분자 혼합 나노선을 형성하는 단계, 금속-고분자 혼합 나노선을 열처리하여 금속 산화물 나노선을 형성하는 단계 및 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 혼합하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 제 2 금속 전구체의 금속은 상기 금속 산화물 나노선의 도펀트로 사용된다. 제조된 혼합 촉매를 사용하여 연료전지의 전극 촉매층을 구성하는 경우 연료전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있으며, 발전단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 금속 산화물 나노선을 함유하는 혼합 촉매 제조방법, 이에 의해 제조된 혼합 촉매를 포함하는 전극 및 연료전지

기술분야

- [1] 본 발명은 촉매 제조방법 및 그 제조된 촉매의 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속산화물 나노선을 함유하는 혼합 촉매 제조방법 및 그 제조된 혼합 촉매의 연료전지용 전극 및 연료전지 시스템에의 응용에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 연료전지(fuel cell)란 전기화학반응을 통해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 전기화학 장치로서, 높은 에너지 밀도 가지며 친환경적이라는 장점을 바탕으로 미래의 에너지 생산장치로 주목받고 있다.
- [3] 현재 연료전지의 촉매층에 사용되는 촉매는 활성면적을 증가시키기 위하여 활성금속을 다공성 탄소계 지지체 표면에 담지시킨 형태의 담지 촉매를 주로 사용한다. 그러나, 종래의 담지 촉매는 입자형태를 띠며 점접촉에 의해 연결되므로 전극 저항을 높이는 요인이 될 뿐만 아니라, 전극에 올리는 촉매량을 증가시킬 경우에는 촉매층의 두께가 두꺼워져 저항이 증가하는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 촉매의 전하수송성, 활성 및 안정성을 향상시킬 수 있는 혼합 촉매 제조방법을 제공함에 있다.
- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 우수한 물성을 갖는 혼합 촉매를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지를 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속 산화물 나노선을 함유하는 혼합 촉매 제조방법을 제공한다. 상기 혼합 촉매 제조방법은 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체가 함유된 고분자 용액을 준비하는 단계, 상기 고분자 용액을 전기방사하여 금속-고분자 혼합 나노선을 형성하는 단계, 상기 금속-고분자 혼합 나노선을 열처리하여 금속 산화물 나노선을 형성하는 단계 및 상기 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 혼합하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 제2 금속 전구체의 금속은 상기 금속 산화물 나노선의 도펀트로 사용된다.
- [7] 상기 제1 금속 전구체는 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [8] 상기 제2 금속 전구체는 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.

- [9] 상기 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 한 성분을 포함할 수 있으며, 활성금속이 나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것일 수 있다.
- [10] 상기 고분자 용액의 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [11] 바람직하게는, 상기 제1 금속 전구체는 주석(Sn)염이고, 상기 제2 금속 전구체는 안티몬(Sb)염일 수 있다.
- [12] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 연료전지용 전극을 제공한다. 상기 연료전지용 전극은 전극 기재 및 상기 전극 기재 상에 위치하는 촉매층을 포함하고, 상기 촉매층은 활성금속 나노입자층과 상기 활성금속 나노입자층에 삽입된 금속 산화물 나노선을 포함한다. 여기서, 상기 금속 산화물 나노선은 이중금속에 의해 도핑된 것이다.
- [13] 상기 전극 기재는 탄소종이, 탄소천 및 탄소펠트 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [14] 상기 금속 산화물 나노선은 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [15] 상기 이중금속은 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속일 수 있다.
- [16] 상기 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 한 성분을 포함할 수 있으며, 활성금속이 나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것일 수 있다.
- [17] 바람직하게는, 상기 금속 산화물 나노선은 주석 산화물 나노선이고, 상기 이중금속은 안티몬일 수 있다.
- [18] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 연료전지를 제공한다. 상기 연료전지는 대향 배치되는 애노드와 캐소드 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 하나는 상술한 연료전지용 전극으로 구성된다.

발명의 효과

- [19] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 전기방사에 의한 간단한 방법으로 도핑된 금속 산화물 나노선을 제조할 수 있으며, 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 단순히 혼합하여 우수한 물성을 갖는 혼합 촉매를 제조할 수 있다. 즉, 혼합 촉매의 금속 산화물 나노선은 높은 전하수송성을 가지며, 이의 도입에 의해 촉매 활성을 증가시킬 수 있을뿐만 아니라 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 혼합 촉매를 사용하여 연료전지의 전극 촉매층을 구성하는 경우 연료전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있으며, 발전단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

- [20] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합 촉매 제조방법을 나타낸 흐름도이다.
- [22] 도 2는 전기방사법을 이용한 금속-고분자 혼합 나노선의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- [23] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 연료전지용 전극을 나타낸 개략도이다.
- [24] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 연료전지를 나타낸 개략도이다.
- [25] 도 5 및 도 6은 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 제조된 나노선의 SEM 이미지이다.
- [26] 도 7 및 도 8은 각각 제조예 1 및 비교예 1에서 제조된 나노선의 TEM 이미지이다.
- [27] 도 9는 제조예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 나노선의 XRD 패턴이다.
- [28] 도 10은 제조예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 나노선의 전류-전압 곡선이다.
- [29] 도 11 및 도 12는 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매 잉크로 제조된 전극 촉매층의 SEM 이미지이다.
- [30] 도 13 및 도 14는 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 13) 및 메탄올(도 14) 산화에 따른 임피던스 그래프를 나타낸 것이다.
- [31] 도 15 및 도 16은 산성 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 15) 및 메탄올(도 16) 산화에 따른 임피던스 그래프를 나타낸 것이다.
- [32] 도 17 및 도 18은 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 17) 및 메탄올(도 18) 산화에 따른 순환전압전류 그래프를 나타낸 것이다.
- [33] 도 19는 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 촉매의 수소흡탈착 능력을 측정하기 위한 순환전압전류 그래프를 나타낸 것이다.
- [34] 도 20 및 도 21은 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 20) 및 메탄올(도 21) 산화에 따른 정전위 그래프를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[36]

[37] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 혼합 촉매 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

[38] 도 1을 참조하면, 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체가 함유된 고분자 용액을 준비한다(S10). 상기 제1 금속 전구체는 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2 금속 전구체는 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니다. 이 경우, 상기 제2 금속 전구체의 금속은 후술하는 금속 산화물 나노선의 도펀트(dopant)로 사용되는 물질로서, 제1 금속 전구체의 금속과는 다른 이종금속으로 선택된다. 구체적으로, 상기 제1 금속 전구체 및 상기 제2 금속 전구체는 각각 금속염의 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속 전구체가 주석(Sn)을 포함하는 경우 주석염(일 예로, SnCl_2 또는 SnCl_4 의 염화주석 등)일 수 있으며, 상기 제2 금속 전구체가 안티몬(Sb)을 포함하는 경우 안티몬염(일 예로, SbCl_3 의 염화안티몬 등)일 수 있다.

[39] 상기 고분자 용액의 고분자는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral, PVB), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVA), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 고분자 용액의 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, N,N' -디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), N -메틸피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2), 클로로포름(CH_3Cl), 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 이들의 혼합물 등의 극성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체가 함유된 고분자 용액은 제1 금속 전구체로 주석염이, 제2 금속 전구체로 안티몬염이 용해된 메탄올 용액을 PVP가 용해된 메탄올 용액과 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[40] 상기 고분자 용액을 전기방사하여 금속-고분자 혼합 나노선을 형성한다(S12).

[41] 도 2는 전기방사법을 이용한 금속-고분자 혼합 나노선의 제조방법을 나타낸 모식도이다. 도 2를 참조하면, 전기방사 장치(200)는 주사기(210), 시린지 펌프(220), 고전압 발생기(230) 및 포집기(240)를 구비할 수 있다. 상기 전기방사는 상기 고분자 용액(방사 용액)을 전기방사 장치(200)의 주사기(210)에 넣고 펌프(220)를 이용해 일정한 속도로 토출시키는 동시에 고전압 발생기(230)를 이용해 일정한 전압을 인가하여 수행할 수 있다. 이에 의해, 전기방사 장치(200)의 포집기(240) 상에 수 ~ 수백 nm의 지름을 갖는 금속-고분자 혼합 나노선을 형성할 수 있으며, 사용되는 금속 전구체들과 고분자의 종류, 방사 용액을 구성하는 각 물질들의 비율, 방사용액의 농도 내지 점도, 방사조건 등을 여러 가지로 조합하여 다양한 특성의 금속-고분자 혼합

나노선을 제조할 수 있다.

- [42] 다시 도 1을 참조하면, 상기 금속-고분자 혼합 나노선을 열처리하여 금속 산화물 나노선을 형성한다(S14). 상기 열처리는 공기 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 열처리 온도 및 시간은 나노선에 함유된 금속들의 용융점 및 고분자의 분해점 등을 고려하여 적절한 범위로 선택할 수 있다. 열처리 온도의 적정 범위는 예를 들어, 시차열량주사법(DSC)을 통해 측정할 수 있다. 상기 열처리에 의해 금속-고분자 혼합 나노선에 함유된 고분자 및 불순물을 제거할 수 있으므로, 이로써 단일의 금속 산화물 나노선을 형성할 수 있다.
- [43] 상기 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 혼합한다(S16). 상기 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 한 성분을 포함할 수 있다. 또한, 상기 활성금속 나노입자는 활성금속이 나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것일 수 있다. 일 예로, 상기 활성금속 나노입자는 백금이 다공성 탄소 나노입자에 담지된 것일 수 있다. 상기 혼합은 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 용매에 분산시켜 수행할 수 있으며, 보텍스 믹서(vortex mixer) 또는 초음파처리(sonication)와 교반 등을 이용할 수 있다.
- [44]
- [45] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 연료전지용 전극을 나타낸 개략도이다.
- [46] 도 3을 참조하면, 연료전지용 전극(300)은 전극 기재(310) 및 상기 전극 기재(310) 상에 위치하는 촉매층(320)을 포함하고, 상기 촉매층(320)은 활성금속 나노입자층(322)과 상기 활성금속 나노입자층(322)에 삽입된 금속 산화물 나노선(324)을 포함한다. 여기서, 상기 금속 산화물 나노선(324)은 이중금속에 의해 도핑된 것이다.
- [47] 상기 전극 기재(310)는 상기 촉매층(320)의 지지체 역할 이외에 전류의 집전체 역할 및 반응물과 생성물의 통로 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 상기 전극 기재(310)는 다공성 지지체이어야 하며, 예를 들어, 탄소종이(carbon paper), 탄소천(carbon cloth) 또는 탄소펠트(carbon felt)일 수 있다.
- [48] 상기 활성금속 나노입자층(322)의 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 한 성분을 포함할 수 있다. 또한, 상기 활성금속 나노입자는 활성금속이 나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것일 수 있다. 일 예로, 상기 활성금속 나노입자는 백금이 다공성 탄소 나노입자에 담지된 것일 수 있다.
- [49] 상기 금속 산화물 나노선(324)은 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있으며, 상기 금속 산화물 나노선의 도펀트로 사용되는 상기 이중금속은 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 나노선은 주석(Sn) 산화물이고, 상기 이중금속은 안티몬(Sb)일 수 있다.

- [50] 특히, 상기 촉매층(320)은 도 1(및 도 2)을 참조하며 설명한 제조방법에 의해 제조된 혼합 촉매를 사용하여 형성할 수 있다. 일 예로, 상술한 제조방법에 의해 제조된 혼합 촉매를 이오노머 바인더(ionomer binder) 용액과 혼합한 후, 그 혼합 용액을 상기 전극 기재(310) 상에 도포하고 건조함으로써 형성할 수 있다.
- [51] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 실시예에 따른 연료전지용 전극(300)의 촉매층(320)은 이중금속으로 도핑되어 높은 전하수송성을 갖는 금속 산화물 나노선(324)이 활성금속 나노입자층(322)에 분산되어 삽입된 구조를 가지므로, 상기 연료전지용 전극(300)을 연료전지의 애노드 또는 캐소드로 사용하는 경우, 연료의 산화에 의해 생성된 전자 또는 외부 회로를 통해 유입된 전자의 수송능력을 향상시킬 수 있다.
- [52]
- [53] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 연료전지를 나타낸 개략도이다.
- [54] 도 4를 참조하면, 연료전지(400)는 대향 배치되는 애노드(410)와 캐소드(420) 및 상기 애노드(410)와 상기 캐소드(420) 사이에 개재되는 전해질(430)을 포함하고, 상기 애노드(410) 및 상기 캐소드(420) 중 적어도 하나는 도 3을 참조하며 설명한 연료전지용 전극(300)으로 구성된다.
- [55] 상기 전해질(430)은 산성 또는 알칼리성 전해질일 수 있으며, 상기 연료전지(400)에 사용되는 연료는 수소, 메탄올 또는 에탄올일 수 있다.
- [56] 예를 들어, 하기 화학식 1은 산성 전해질 및 에탄올 연료를 사용한 경우의 전기화학반응을 나타낸 것이며, 하기 화학식 2는 염기성 전해질 및 수소 연료를 사용한 경우의 전기화학 반응을 나타낸 것이다.
- [57] <화학식 1>
- [58] 애노드: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$ $E^\circ = 0.085\text{V}$
- [59] 캐소드: $3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.23\text{V}$
- [60] 전체: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.145\text{V}$
- [61]
- [62] <화학식 2>
- [63] 애노드: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $E^\circ = -0.83\text{V}$
- [64] 캐소드: $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ $E^\circ = 0.40\text{V}$
- [65] 전체: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.23\text{V}$
- [66]
- [67] 상기 화학식들에서 알 수 있듯이, 연료전지(400)의 애노드(410)에 연료를 주입하면, 애노드(410)에서는 전기화학적 반응에 의해 연료가 산화되어 전자가 생성되며, 상기 전자는 외부 회로(440)를 통해 캐소드(420)로 전달되면서 전기에너지를 발생시키게 된다. 또한, 상기 캐소드(420)에서는 산소의 환원반응이 일어나며, 이 과정에서 캐소드(420)에 전달된 전자가 소모된다. 따라서, 애노드(410) 및 캐소드(420) 중 적어도 어느 하나를, 바람직하게는 적어도 애노드(410)를 도 3을 참조하며 설명한 연료전지용 전극(300)으로

구성하는 경우, 전극 촉매층(300)에 도입된 금속 산화물 나노선(324)에 의해 전하수송성을 향상시킬 수 있으므로 연료전지의 성능 향상을 기대할 수 있다.

[68]

[69] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[70]

[71] <제조예 1>

[72] ATO 나노선(antimony-doped tin oxide nanowire) 제조

[73] 0.15g의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 0.03g의 $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 1ml의 메탄올에 녹인 후 서로 혼합하였다. 이 혼합용액을 PVP(polyvinylpyrrolidone) 0.3g을 6ml의 메탄올에 녹인 용액과 혼합하여 전기방사 용액을 제조하였다. 제조된 전기방사 용액을 도 2에 도시된 전기방사장치의 주사기에 넣고 펌프를 이용하여 0.7ml/h의 유속으로 분출시켰다. 이때 약 9.5kV의 고전압을 가하여 포집기에 안티몬, 주석 및 PVP가 혼합된 상태의 금속-고분자 혼합 나노선을 포집하였다. 포집된 약 300nm의 지름을 가진 금속-고분자 혼합 나노선을 공기 분위기에서 600°C의 온도로 5시간 동안 열처리(소성)하여 고분자가 제거된 ATO 나노선을 제조하였다.

[74]

[75] ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매 잉크 제조

[76] 제조된 ATO 나노선과 Pt/C(20wt%)를 각각 1ml의 탈이온수(DI water)에 적절히 분산시켰다. 각 분산용액을 ATO 나노선:Pt의 중량비가 0.5:1이 되도록 섞고, 6시간 이상 보텍스 믹서(vortex mixer)로 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다.

[77] 다음, 촉매 잉크에 바이더인 나피온(Nafion) 용액을 Pt:나피온의 중량비가 9:1이 되도록 섞고, 다시 3시간 이상 교반 및 초음파처리(sonication)하여 혼합하였다.

[78]

[79] <비교예 1: TO 나노선(tin oxide nanowire) 제조>

[80] 0.15g의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 2ml의 메탄올에 녹인 후, 이 용액을 PVP 0.3g을 6ml의 메탄올에 녹인 용액과 혼합하여 전기방사 용액을 제조하였다. 제조된 전기방사 용액을 도 2에 도시된 전기방사장치의 주사기에 넣고 펌프를 이용하여 0.7ml/h의 유속으로 분출시켰다. 이때 약 9.5kV의 고전압을 가하여 포집기에 주석 및 PVP가 혼합된 상태의 금속-고분자 혼합 나노선을 포집하였다. 포집된 금속-고분자 혼합 나노선을 공기 분위기에서 600°C의 온도로 5시간 동안 열처리(소성)하여 고분자가 제거된 TO 나노선을 제조하였다.

[81]

[82] 도 5 및 도 6은 각각 상기 제조예 1 및 상기 비교예 1에서 제조된 나노선의 SEM 이미지이다.

[83] 도 5 및 도 6을 참조하면, ATO 나노선(제조예 1)은 약 100nm의 지름을 가지며, TO 나노선(비교예 1)은 약 50nm의 지름을 가짐을 알 수 있다. 또한, 소성 후

나노선의 지름은 소성 전 나노선(미도시)의 지름보다 작아졌는데, 이는 소성 과정에 의해 고분자(PVP)가 제거되었음을 의미한다.

[84]

[85] 도 7 및 도 8은 각각 상기 제조예 1 및 상기 비교예 1에서 제조된 나노선의 TEM 이미지이다.

[86]

도 7 및 도 8을 참조하면, TO 나노선(비교예 1)은 다공성의 좋지 못한 모폴로지(morphology)를 갖는 반면, ATO 나노선(제조예 1)은 안티몬(antimony, Sb)의 도핑으로 인하여 더 높은 밀도 및 패킹(packing)된 형태의 좋은 모폴로지를 가짐을 알 수 있다. 이러한 모폴로지의 개선은 전하수송성의 향상에 기여할 수 있다.

[87]

[88] 도 9는 상기 제조예 1 및 상기 비교예 1에서 각각 제조된 나노선의 XRD 패턴이다.

[89]

도 9에 도시된 바와 같이, ATO 나노선(제조예 1)과 TO 나노선(비교예 1)은 유사한 X선 회절 패턴을 나타내고 있으며, 이로써 상기 제조예 1에서 제조된 ATO 나노선은 상분리 등을 일으키지 않고 주석 산화물에 안티몬이 안정적인 형태로 도핑되어 있음을 알 수 있다.

[90]

[91] 도 10은 상기 제조예 1 및 상기 비교예 1에서 각각 제조된 나노선의 전류-전압 곡선이다.

[92]

도 10을 참조하면, ATO 나노선(제조예 1)의 경우가 TO 나노선(비교예 1)의 경우보다 같은 전압에서 더 높은 전류를 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 이로써 안티몬의 도핑에 의해 전도도가 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[93]

[94] 도 11 및 도 12는 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매 잉크로 제조된 전극 촉매층의 SEM 이미지이다.

[95]

도 11 및 도 12를 참조하면, ATO 나노선과 Pt/C가 매우 균일하게 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이 경우, ATO 나노선의 길이는 촉매 잉크를 제조를 위한 분산 과정에서 부러질 수 있으므로 최초 제조된 ATO 나노선의 길이보다 짧아질 수 있다.

[96]

[97] <제조예 2>

[98]

ATO 나노선과 Pt/C의 각 분산용액을 ATO 나노선:Pt의 중량비가 1:1이 되도록 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 촉매 잉크를 제조하였다.

[99]

[100] <제조예 3>

[101]

ATO 나노선과 Pt/C의 각 분산용액을 ATO 나노선:Pt의 중량비가 2:1이 되도록

혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 촉매 잉크를 제조하였다.

[102]

[103] <제조에 4>

[104] ATO 나노선과 Pt/C의 각 분산용액을 ATO 나노선:Pt의 중량비가 4:1이 되도록 혼합한 것을 제외하고는, 상기 제조에 1과 동일한 방법으로 촉매 잉크를 제조하였다.

[105]

[106] <비교에 2: 단일 Pt/C 촉매 잉크 제조>

[107] Pt/C(20wt%)를 2ml의 탈이온수에 적절히 분산시켜 Pt/C 촉매 잉크를 제조하였다.

[108] 다음, 촉매 잉크에 바이더인 나피온(Nafion) 용액을 Pt:나피온의 중량비가 9:1이 되도록 섞고, 교반 및 초음파처리하여 혼합하였다.

[109]

[110] <비교에 3: 단일 ATO 나노선 촉매 잉크 제조>

[111] 상기 제조에 1에서 제조된 ATO 나노선을 2ml의 탈이온수에 적절히 분산시켜 ATO 나노선 촉매 잉크를 제조하였다.

[112] 다음, 촉매 잉크에 바이더인 나피온(Nafion) 용액을 ATO 나노선:나피온의 중량비가 9:1이 되도록 섞고, 교반 및 초음파처리하여 혼합하였다.

[113]

[114] <분석에 1: 임피던스 분석_전극촉매의 전하수송능력 평가>

[115] 임피던스 분석은 3전극 셀을 이용하였으며, 제조에 1 내지 제조에 4 및 비교에 2에서 제조된 촉매 잉크들 중 어느 하나를 작업전극 상에 도포한 후, 건조하여 분석하였다. 상기 건조는 70°C에서 1시간 동안 수행하였다.

[116] 전해질은 탈이온수에 수산화칼륨(알칼리분위기) 또는 황산(산성분위기)과 에탄올 또는 메탄올을 혼합하여 사용하였으며, -0.3V vs. SCE(알칼리분위기) 또는 0.4V vs. Ag/AgCl(산성분위기)의 일정전위로 측정하였다.

[117] [본 분석에 및 하기의 분석예들에 있어서, 3전극 셀은 기준전극(reference electrode)으로 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE) 또는 은/염화은 전극(Ag/AgCl electrode)을 사용하였고, 상대전극(counter electrode)으로 백금선을 사용하였으며, 작업전극(working electrode)으로 0.07cm²의 면적을 가진 유리질 탄소를 사용하였다. 작업전극에는 25μg/cm²의 백금(Pt)이 모두 동일하게 함유되도록 하여 백금 촉매에 따른 영향을 최소화하였다.]

[118]

[119] 도 13 및 도 14는 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 13) 및 메탄올(도 14) 산화에 따른 임피던스 그래프(일정전위= -0.3V vs. SCE)를 나타낸 것이다.

[120] 도 15 및 도 16은 산성 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 15)

및 메탄올(도 16) 산화에 따른 임피던스 그래프(일정전위= 0.4V vs. Ag/AgCl)를 나타낸 것이다.

- [121] 도 13 및 도 14와 도 15 및 도 16을 참조하면, 제조예 1 내지 제조예 4의 경우가 비교예 2의 경우 보다 전하수송저항성을 의미하는 반원의 지름이 작게 나타나므로, ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매가 단일 Pt/C 촉매에 비해 우수한 전하수송성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 제조예 1에서 제조예 4의 순서로 반원의 지름이 점점 더 작아지므로 ATO 나노선의 함량이 증가할수록 전하수송성이 향상됨을 알 수 있다.

[122]

[123] <분석예 2: 순환전압전류법 분석_전극촉매의 활성 평가>

- [124] 순환전압전류법 분석은 3전극 셀을 이용하였으며, 제조예 1 내지 제조예 4, 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 촉매 잉크들 중 어느 하나를 작업전극 상에 도포한 후, 건조하여 분석하였다. 상기 건조는 70°C에서 1시간 동안 수행하였다.

- [125] 전해질은 탈이온수에 수산화칼륨(알칼리분위기)과 에탄올 또는 메탄올을 혼합하여 사용하였으며, -0.8 ~ 0.2V vs. SCE 전위범위에서 50mV/s의 일정한 주사속도로 수행하였다.

[126]

- [127] 도 17 및 도 18은 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 17) 및 메탄올(도 18) 산화에 따른 순환전압전류 그래프를 나타낸 것이다.

- [128] 도 17 및 도 18을 참조하면, ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매(제조예 1 내지 제조예 4)가 단일 Pt/C 촉매(비교예 2)에 비해 에탄올 산화에서 약 80% 높은 최대 전류 밀도를, 메탄올 산화에서 약 50% 높은 최대 전류 밀도를 나타내므로 우수한 알코올 산화 활성을 가짐을 알 수 있다. 한편, 단일 ATO 나노선만을 사용한 경우(비교예 3)에는 어떤 활성도 관찰되고 있지 않으므로 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 활성 증가는 ATO 나노선의 높은 전하수송성에 기인한 것임을 알 수 있다. 또한, 제조예 1에서 제조예 4의 순서로 전류밀도가 높아지며, 이는 ATO 나노선의 함량이 증가할수록 향상된 전하수송능력으로 인해 전극촉매의 활성 역시 증가됨을 의미한다.

[129]

- [130] 또한, 전해질에 알코올(에탄올 또는 메탄올)을 넣지 않고 상기와 같은 방법으로 순환전압전류를 측정하였다.

- [131] 도 19는 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 수소흡탈착 능력을 측정하기 위한 순환전압전류 그래프를 나타낸 것이다.

- [132] 하기 표 1은 도 11의 순환전압전류 그래프로부터 계산된 전하량을 나타낸 것이다.

- [133] 표 1

촉매	$Q_{\text{수소탈착}}(\text{mC}/\text{cm}^2)$	$Q_{\text{수소흡착}}(\text{mC}/\text{cm}^2)$	$Q_{\text{평균}}(\text{mC}/\text{cm}^2)$	비교예 2에 대한 $Q_{\text{평균}}(\%)$
비교예 2	0.342	0.265	0.304	100
제조예 1	0.984	0.337	0.366	120.4
제조예 2	0.433	0.475	0.454	149.3
제조예 3	0.422	0.479	0.451	148.4
제조예 4	0.479	0.541	0.510	167.7
비교예 3	-	0.04	-	-

[134] 도 19 및 상기 표 1을 참조하면, ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매(제조예 1 내지 제조예 4)가 단일 Pt/C 촉매(비교예 2)보다 높은 전하량을 보이며, 고전도성의 ATO 나노선 함량이 많아질수록 전하량이 대체로 증가하고 있음을 알 수 있다.

[135]

[136] <분석예 3: 정전위 분석_전극촉매의 안정성 평가>

[137] 정전위 분석은 3전극 셀을 이용하였으며, 제조예 3, 제조예 4 및 비교예 2에서 제조된 촉매 잉크들 중 어느 하나를 작업전극 상에 도포한 후, 건조하여 분석하였다. 상기 건조는 70°C에서 1시간 동안 수행하였다.

[138] 전해질은 탈이온수에 수산화칼륨(알칼리분위기)과 에탄올 또는 메탄올을 혼합하여 사용하였으며, -0.3V vs. SCE의 일정전위에서 3600초 동안 수행하였다.

[139]

[140] 도 20 및 도 21은 알칼리 분위기에서 ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매의 에탄올(도 20) 및 메탄올(도 21) 산화에 따른 정전위 그래프를 나타낸 것이다.

[141] 도 20 및 도 21을 참조하면, ATO 나노선-Pt/C 혼합 촉매(제조예 3 및 제조예 4)가 단일 Pt/C 촉매(비교예 2)보다 시간의 경과에 따른 높은 수준의 전류밀도를 보이며, 이로써 ATO 나노선의 도입으로 전극촉매의 안정성이 증가될 수 있음을 알 수 있다.

[142]

[143] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

[144] [부호의 설명]

[145] 200: 전기방사 장치 210: 주사기

[146] 220: 시린지 펌프 230: 고전압 발생기

[147] 240: 포집기 300: 연료전지 전극

[148] 310: 전극 기재 320: 촉매층

[149] 322: 활성금속 나노입자층 324: 금속 산화물 나노선

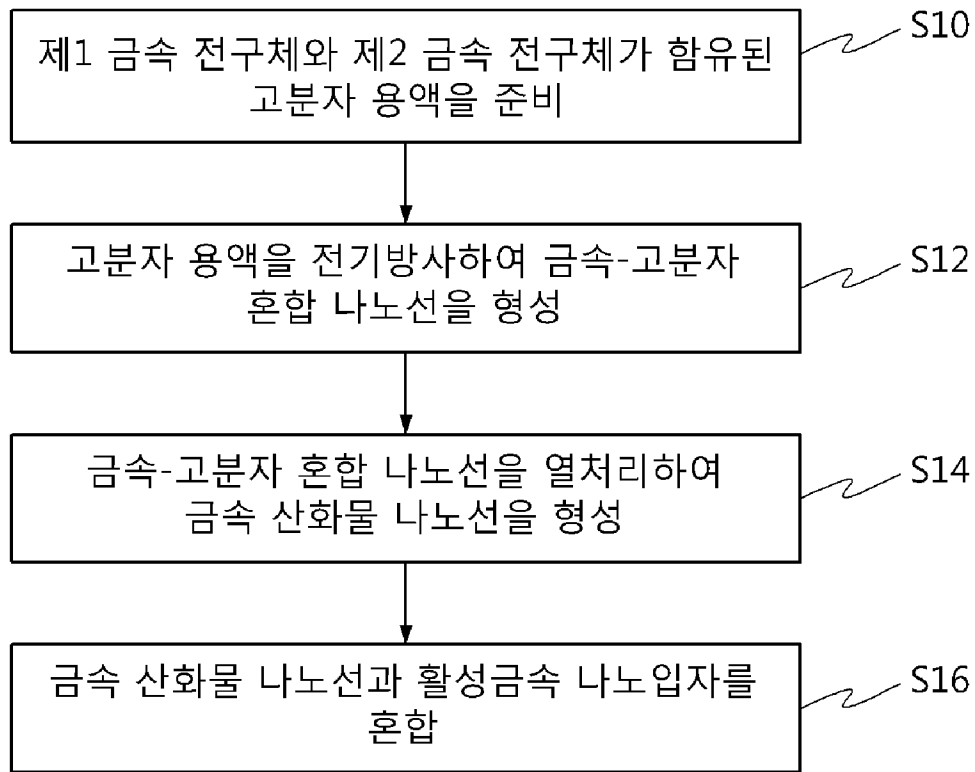
- [150] 400: 연료전지 410: 애노드
- [151] 420: 캐소드 430: 전해질
- [152] 440: 외부회로

청구범위

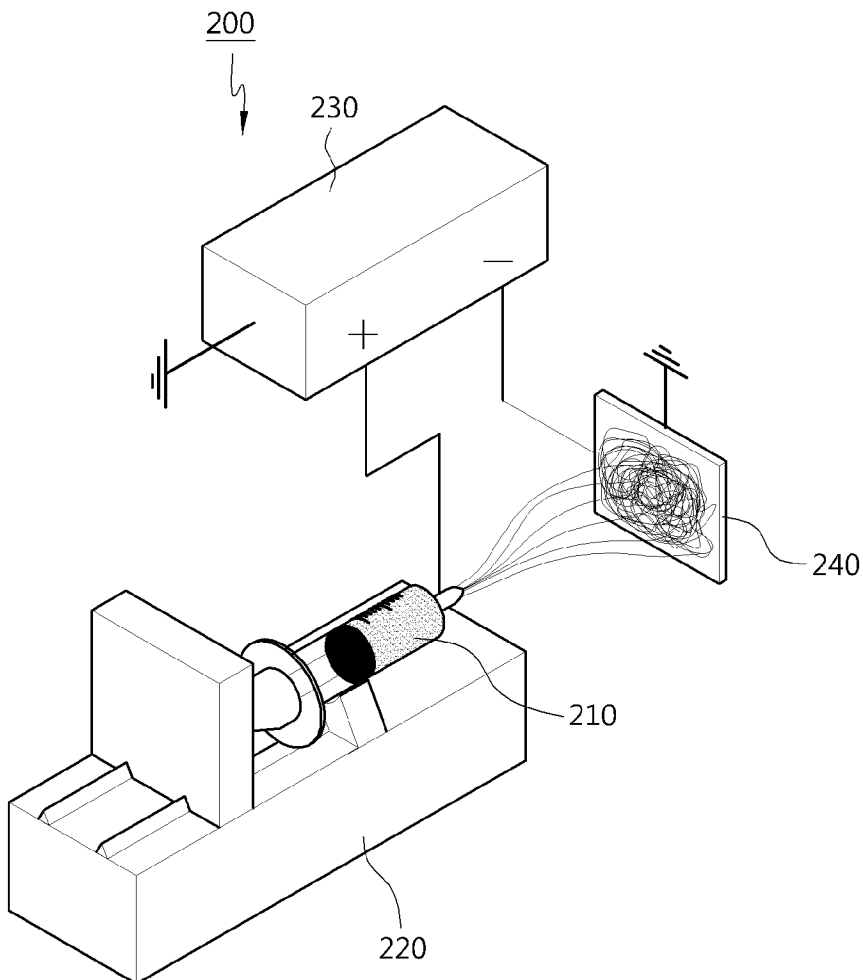
- [청구항 1] 제1 금속 전구체와 제2 금속 전구체가 함유된 고분자 용액을 준비하는 단계;
상기 고분자 용액을 전기방사하여 금속-고분자 혼합 나노선을 형성하는 단계;
상기 금속-고분자 혼합 나노선을 열처리하여 금속 산화물 나노선을 형성하는 단계; 및
상기 금속 산화물 나노선과 활성금속 나노입자를 혼합하는 단계를 포함하고,
상기 제2 금속 전구체의 금속은 상기 금속 산화물 나노선의 도펀트로 사용되는 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 금속 전구체는 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 금속 전구체는 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 한 성분을 포함하는 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 활성금속 나노입자는 활성금속이 나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것인 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 고분자 용액의 고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리카보네이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나인 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제1 금속 전구체는 주석(Sn)염이고, 상기 제2 금속 전구체는 안티몬(Sb)염인 혼합 촉매 제조방법.
- [청구항 8] 전극 기재; 및
상기 전극 기재 상에 위치하는 촉매층을 포함하고,
상기 촉매층은 활성금속 나노입자층과 상기 활성금속 나노입자층에 삽입된 금속 산화물 나노선을 포함하고,

- 상기 금속 산화물 나노선은 이중금속에 의해 도핑된 것인
연료전지용 전극.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 전극 기체는 탄소종이, 탄소천 및 탄소펠트 중에서 선택되는
어느 하나인 연료전지용 전극.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 금속 산화물 나노선은 Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn, Nb, Mo, V, Cr,
Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을
포함하는 연료전지용 전극.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 이중금속은 Pt, Pd, Au, Ag, Rh, Os, Ir, Sn, Ti, Zn, Ni, Co, Mn,
Nb, Mo, V, Cr, Fe, Ru, In, Al, Sb, Ta 및 Eu 중에서 선택되는 적어도
하나의 금속인 연료전지용 전극.
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 활성금속 나노입자층의 활성금속 나노입자는 Pt, Au, Ag, Fe,
Co, Ni, Ru, Os, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금 중에서
선택되는 어느 한 성분을 포함하는 연료전지용 전극.
- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 활성금속 나노입자층의 활성금속 나노입자는 활성금속이
나노크기의 다공성 탄소입자에 담지된 것인 연료전지용 전극.
- [청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 금속 산화물 나노선은 주석 산화물 나노선이고,
상기 이중금속은 안티몬인 연료전지용 전극.
- [청구항 15] 대향 배치되는 애노드와 캐소드; 및
상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재되는 전해질을 포함하고,
상기 애노드 및 상기 캐소드 중 적어도 하나는 제8항 내지 제14항
중 어느 한 항의 전극인 연료전지.

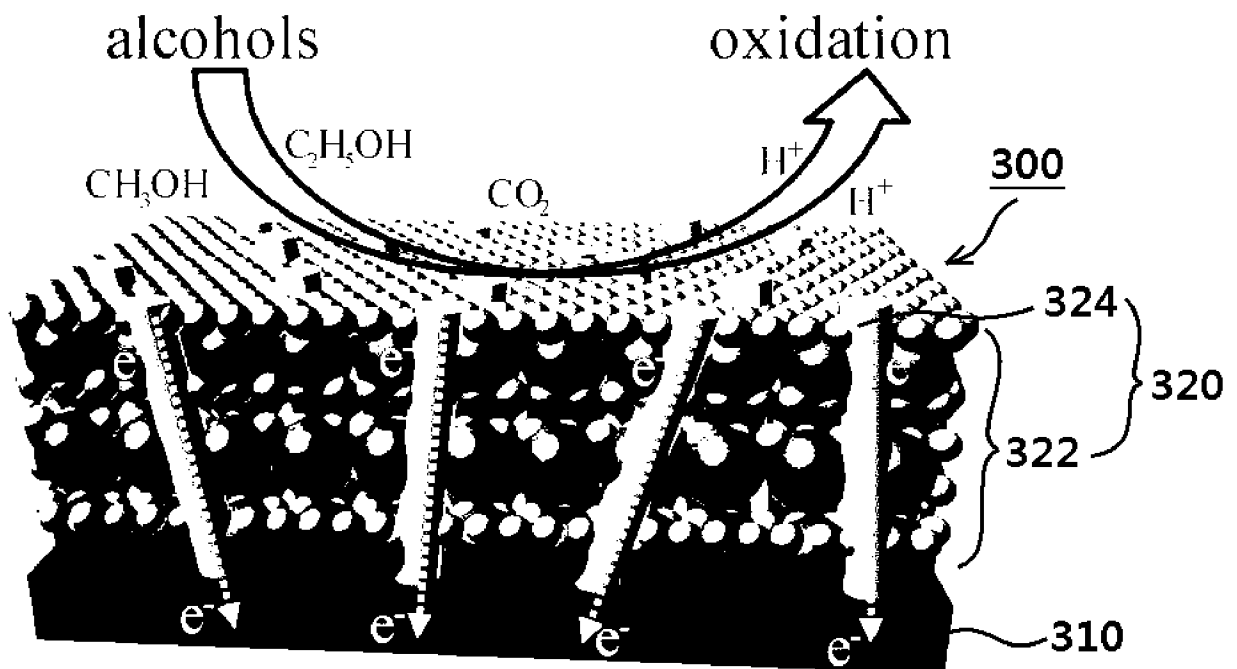
[Fig. 1]



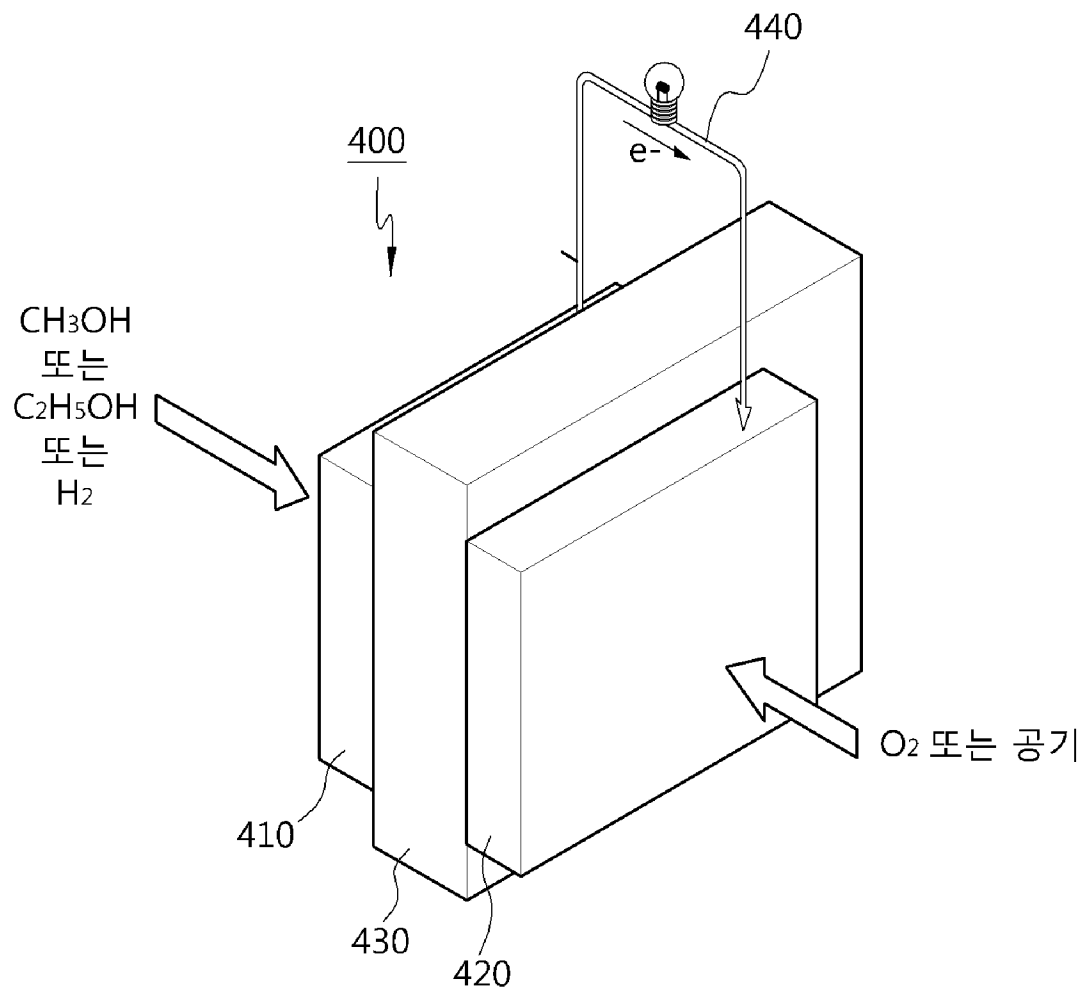
[Fig. 2]



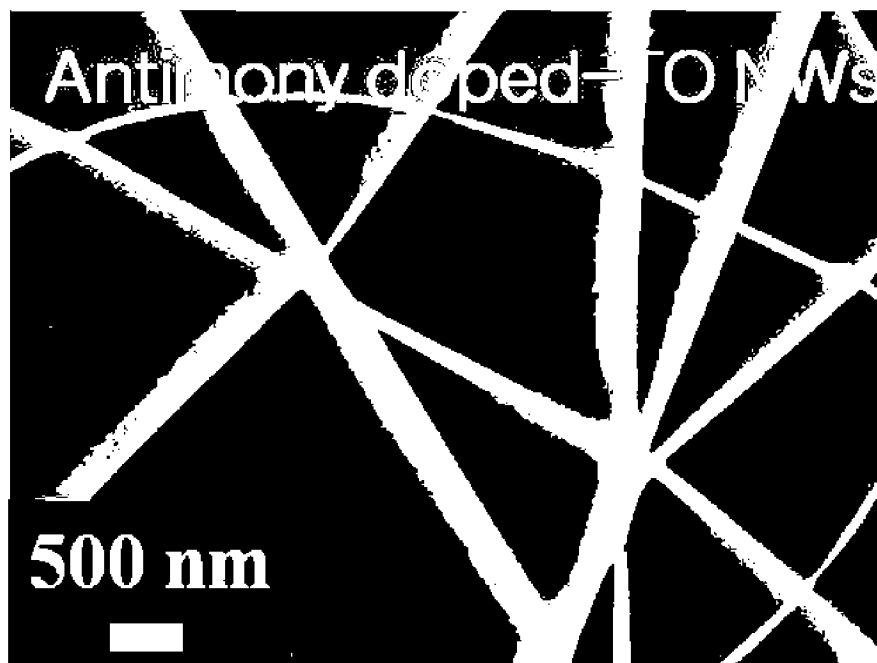
[Fig. 3]



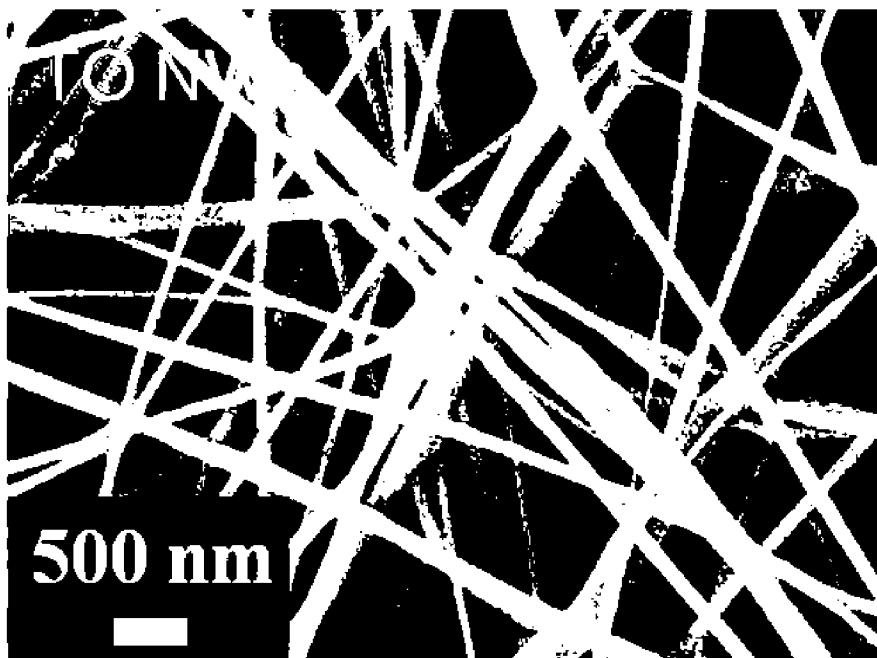
[Fig. 4]



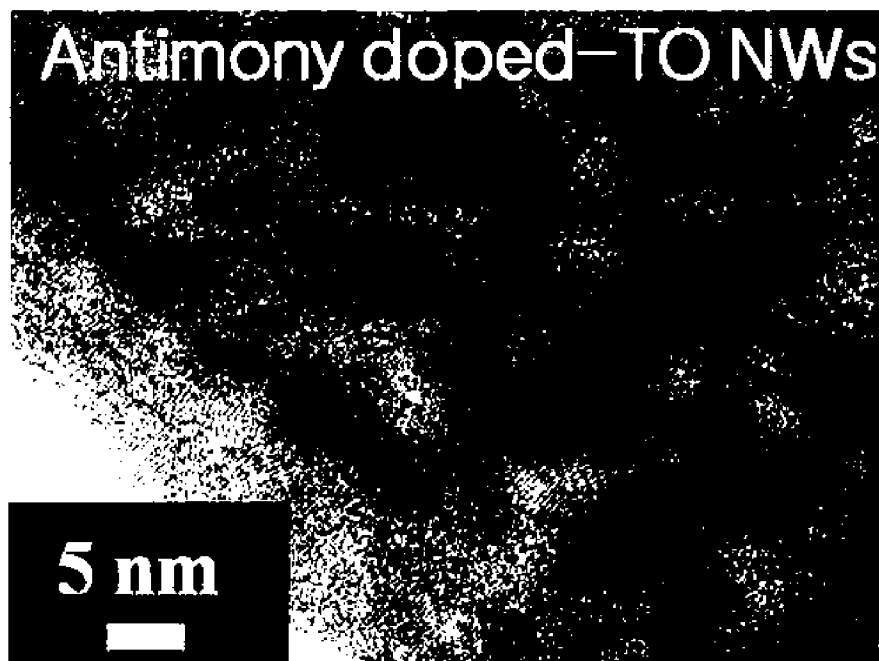
[Fig. 5]



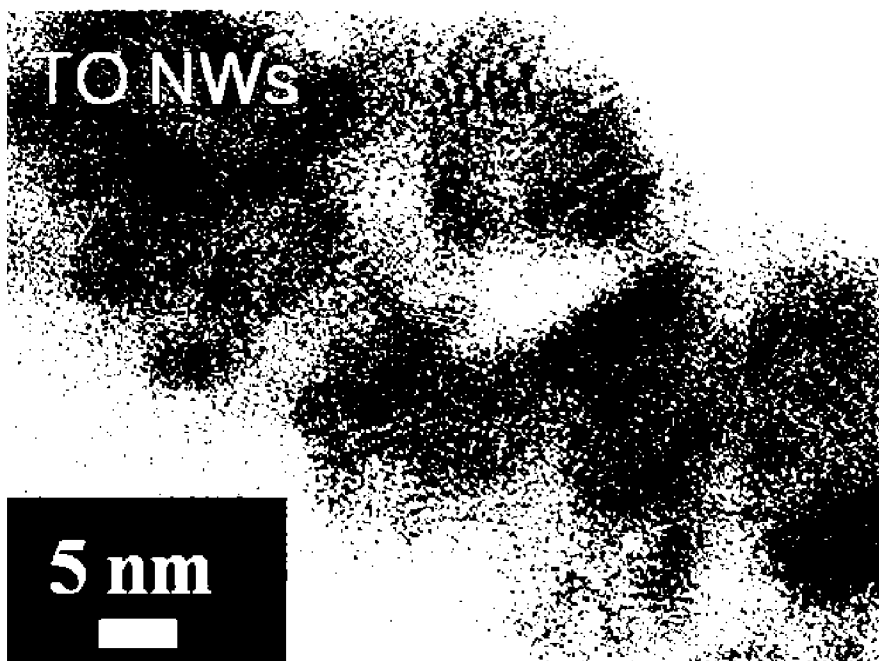
[Fig. 6]



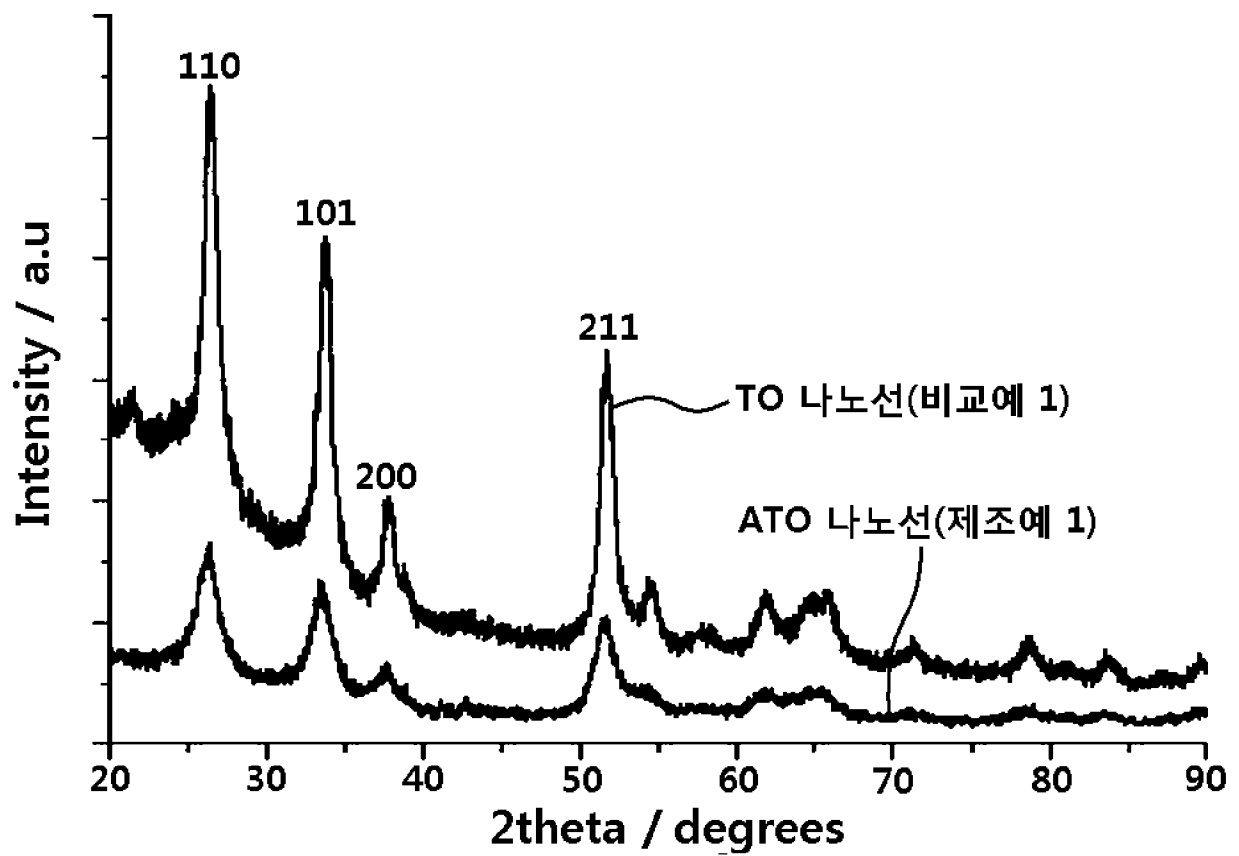
[Fig. 7]



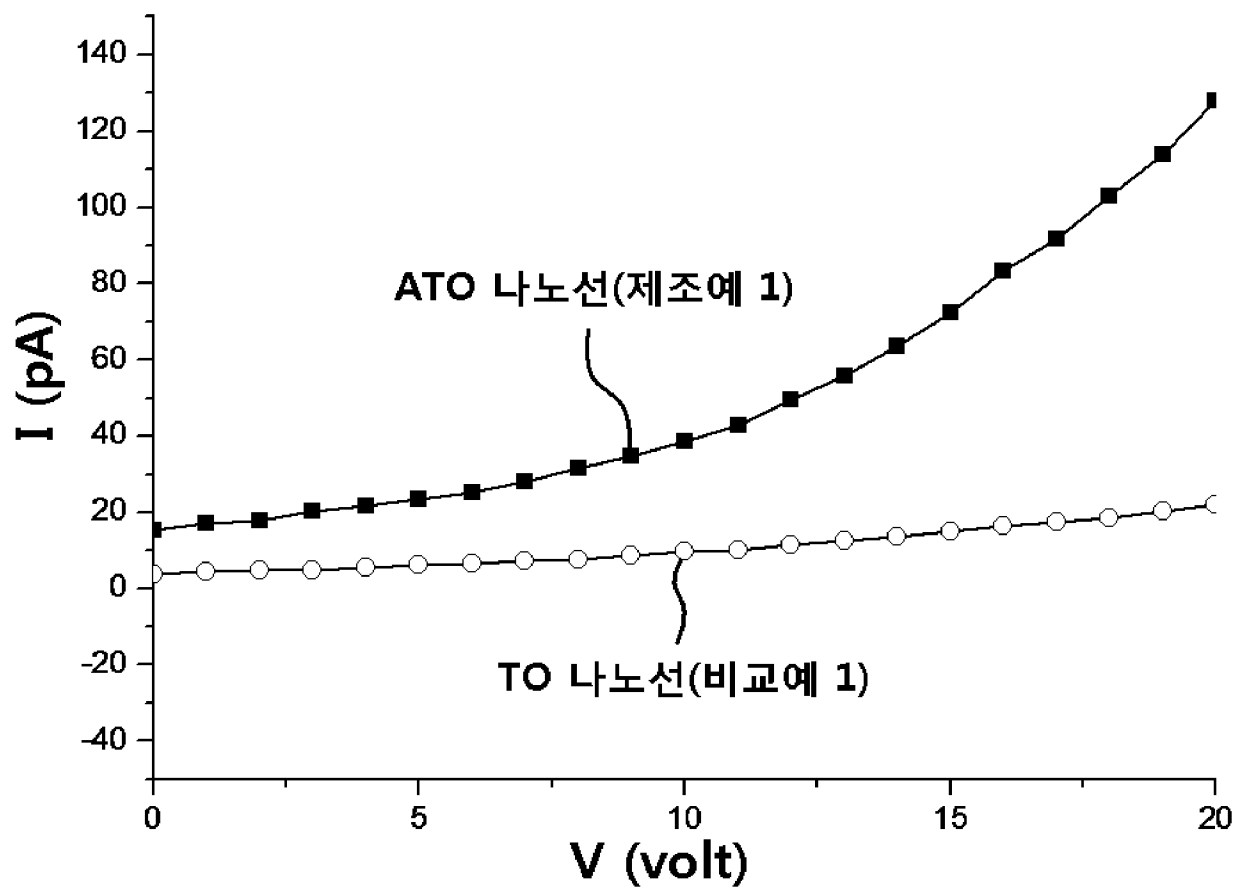
[Fig. 8]



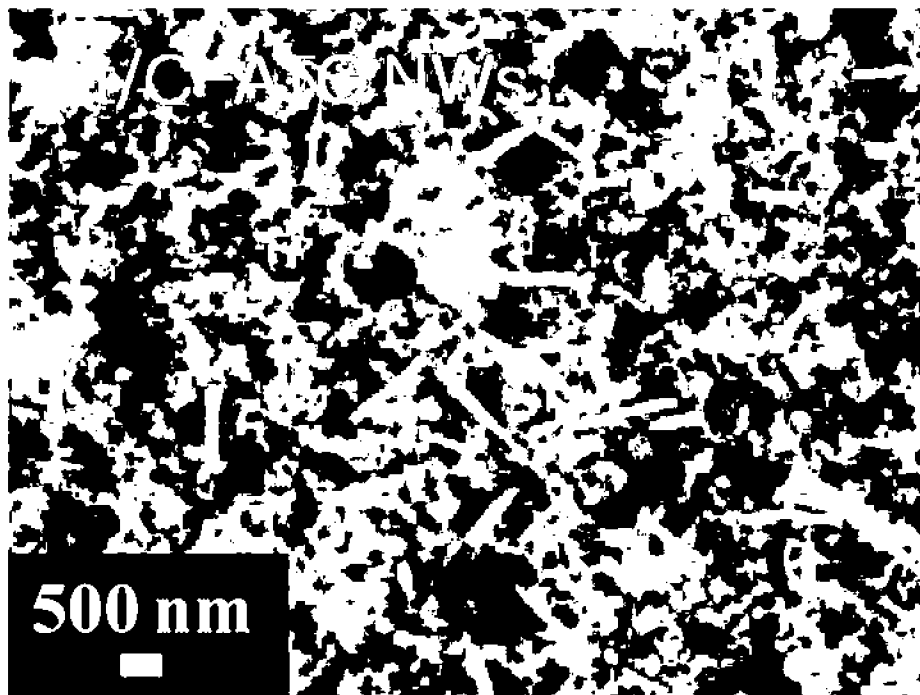
[Fig. 9]



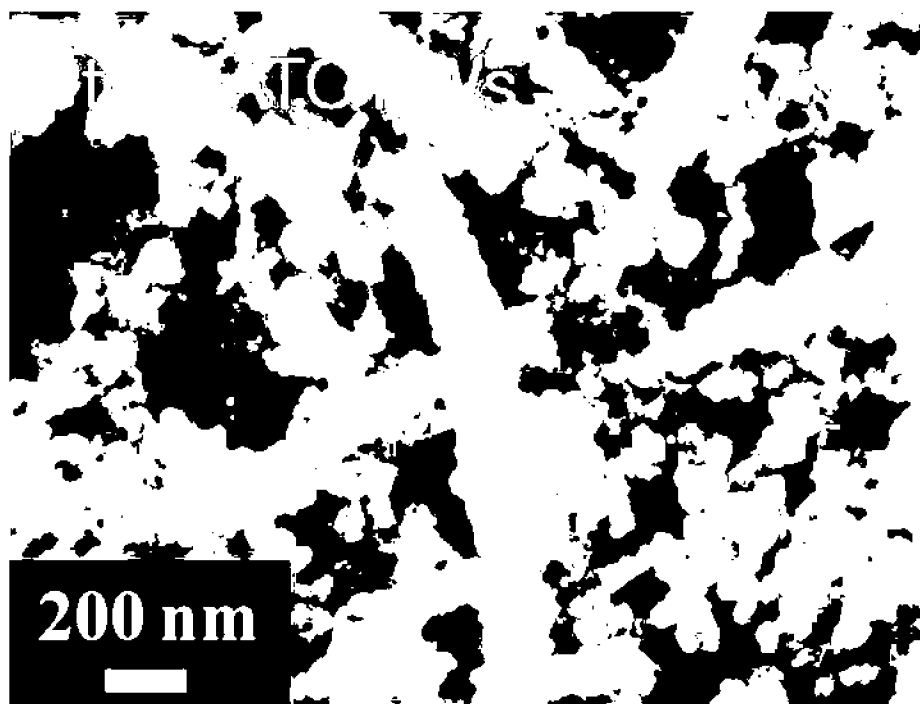
[Fig. 10]



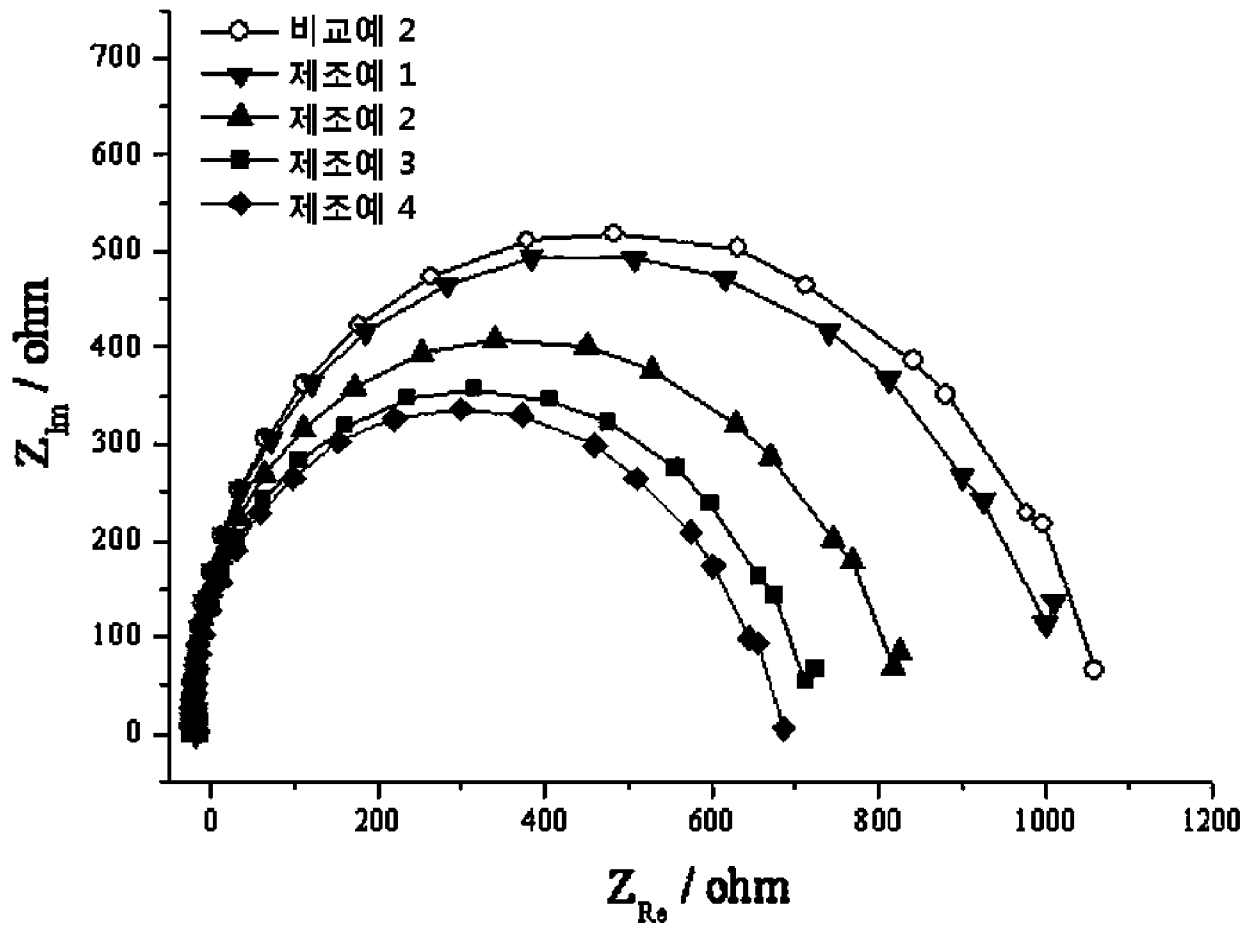
[Fig. 11]



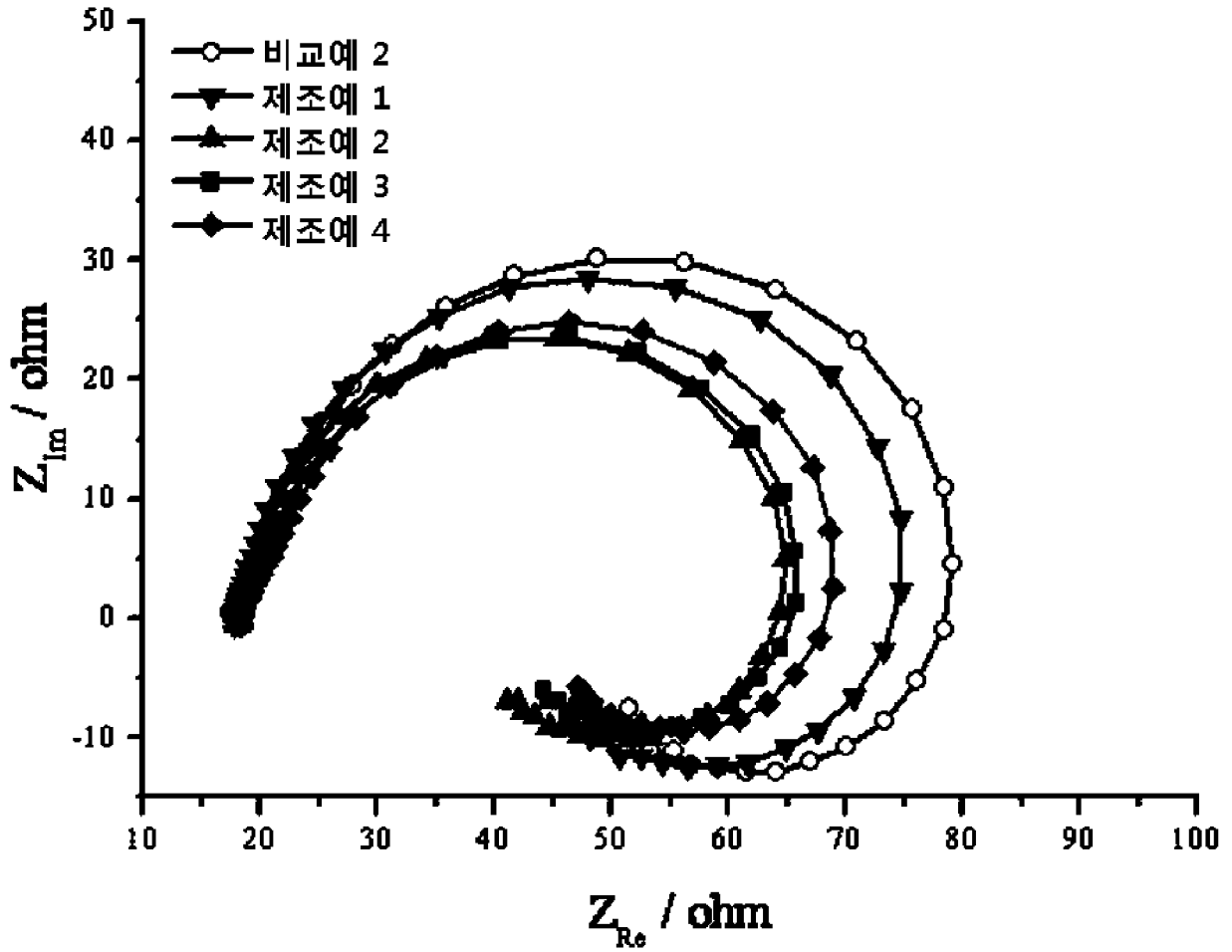
[Fig. 12]



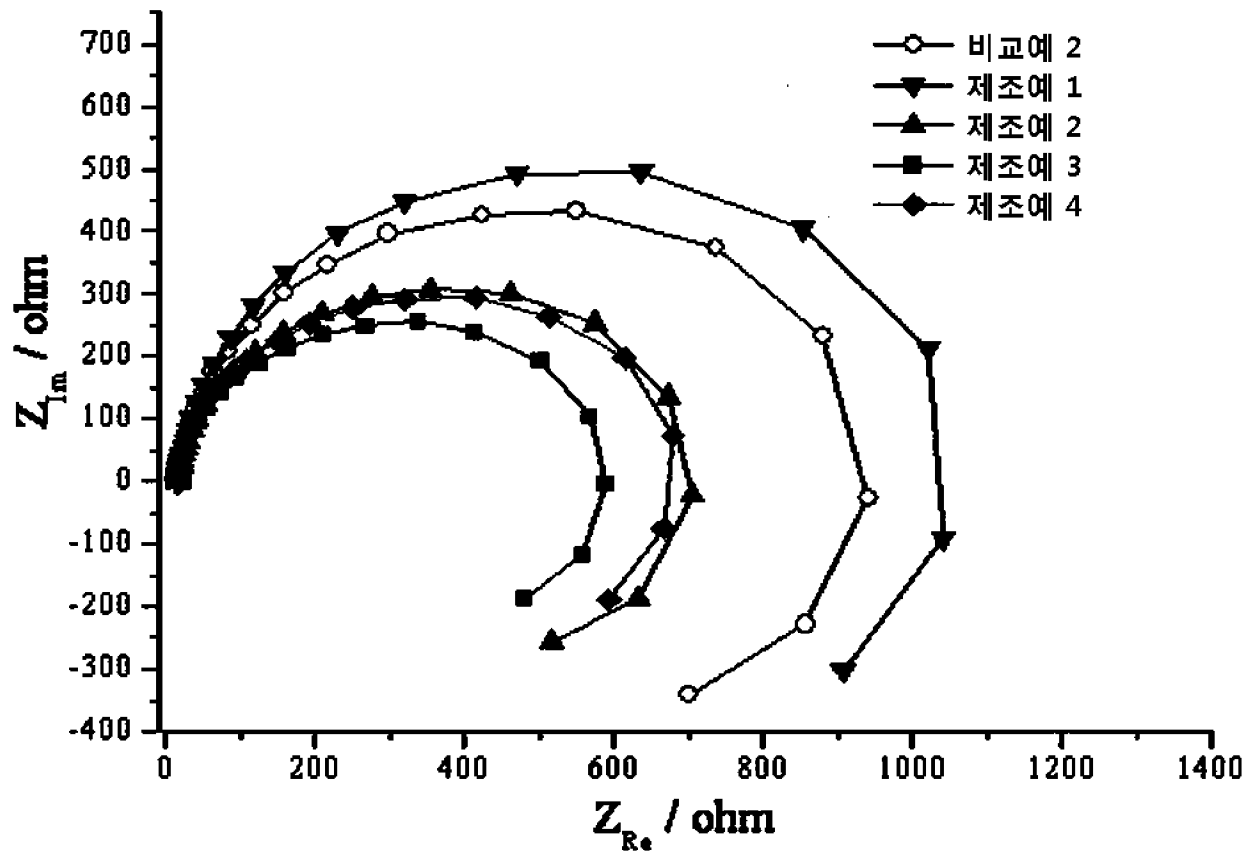
[Fig. 13]



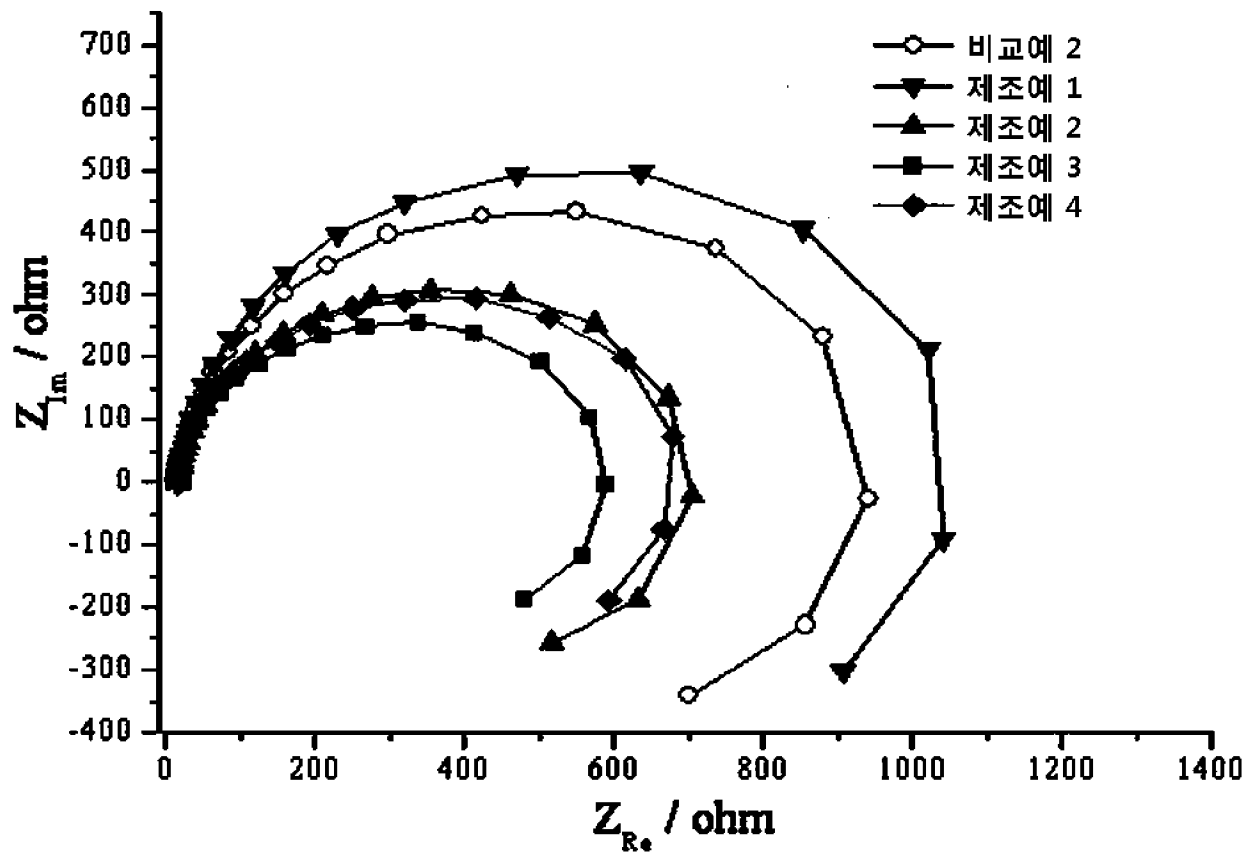
[Fig. 14]



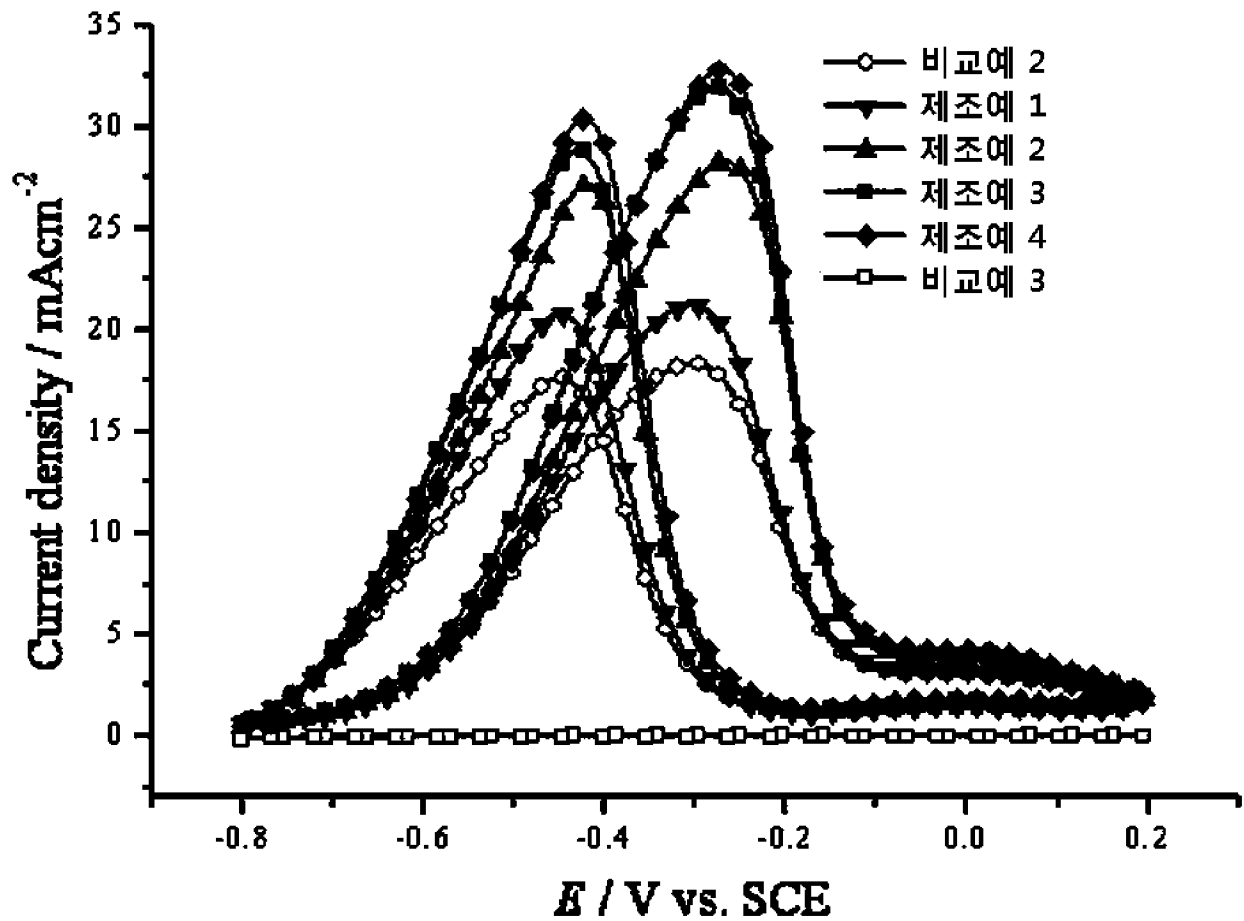
[Fig. 15]



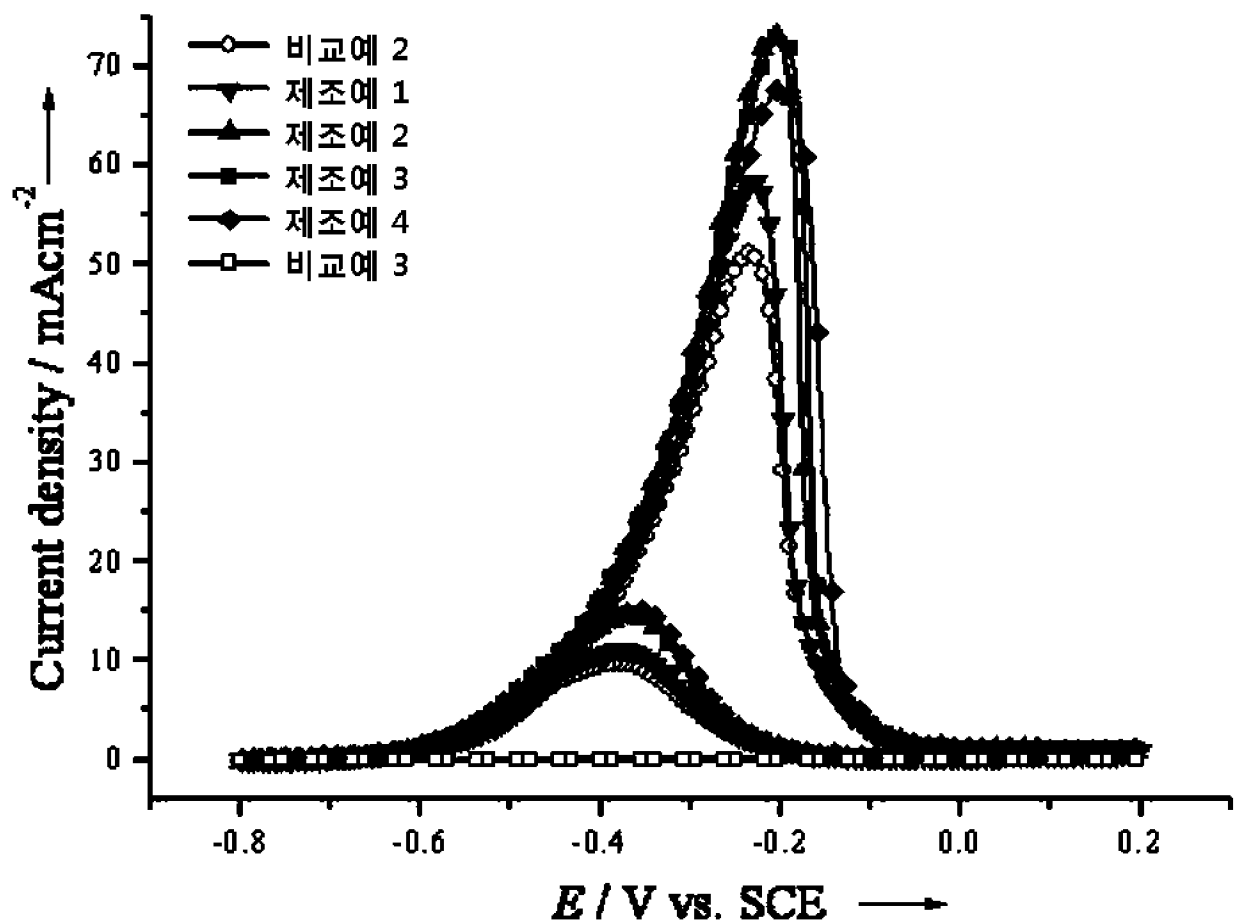
[Fig. 16]



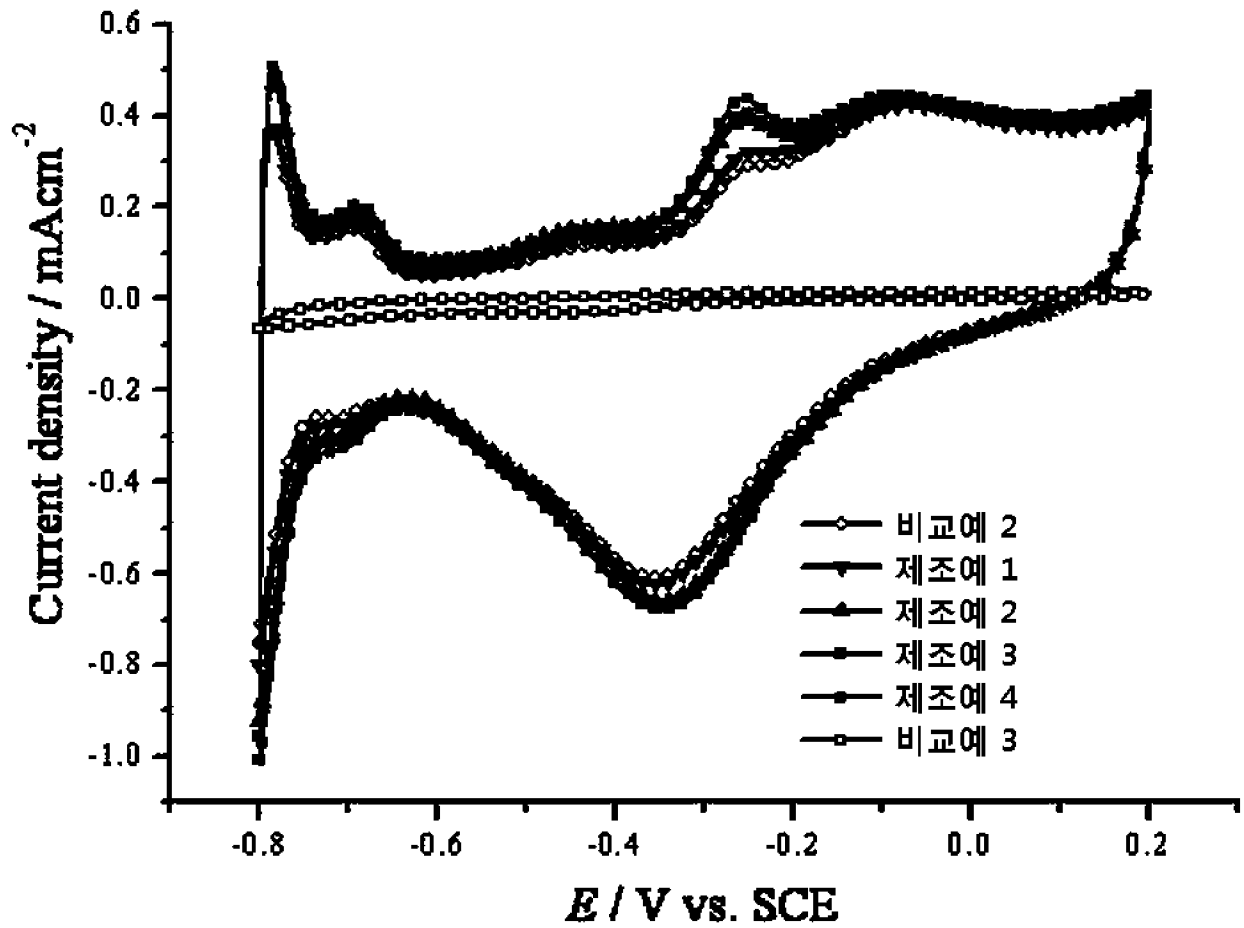
[Fig. 17]



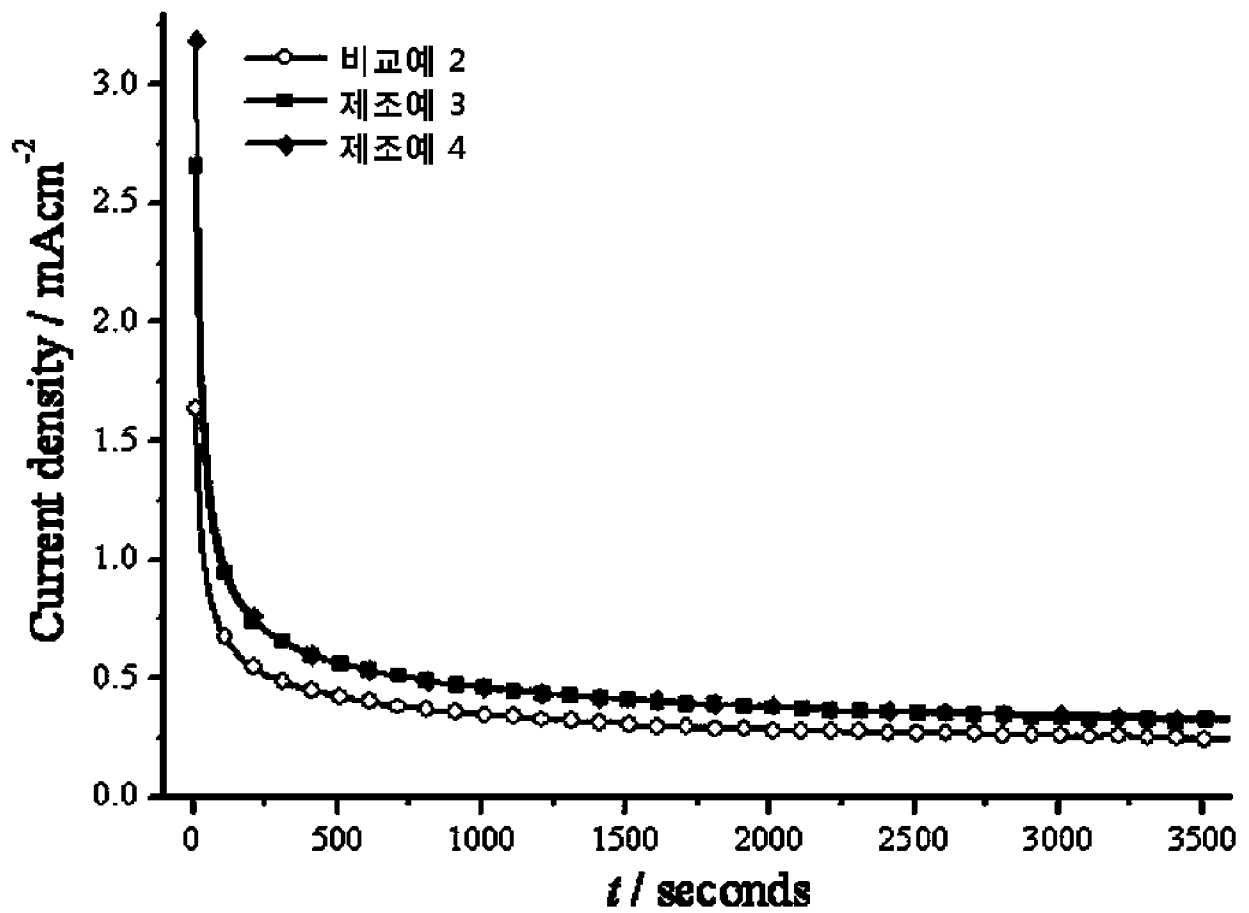
[Fig. 18]



[Fig. 19]



[Fig. 20]



[Fig. 21]

