



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월12일
 (11) 등록번호 10-1427767
 (24) 등록일자 2014년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0119729
 (22) 출원일자 2012년10월26일
 심사청구일자 2012년10월26일
 (65) 공개번호 10-2014-0053600
 (43) 공개일자 2014년05월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110024497 A
 Y. Zhou 외 8인, Energy Environ. Sci., 2010,
 3, 1437-1446.*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
최상일
 대구 서구 국제보상로34길 12, 119동 1707호 (중리동, 중리롯데캐슬)
한상우
 대전 서구 청사로 70, 113동 1303호 (월평동, 누리아파트)
박준택
 대전 유성구 대학로 291, 화학과 (구성동, 한국과학기술원)
 (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이소영

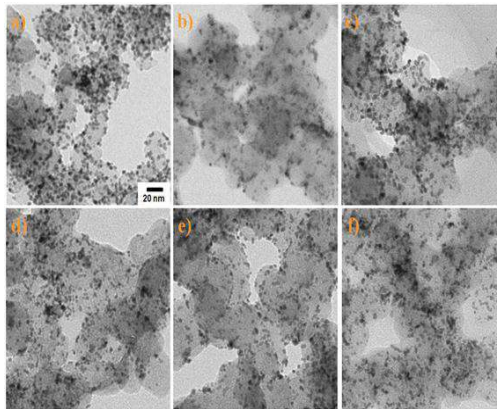
(54) 발명의 명칭 **연료전지용 Pt/NC 촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 연료전지용 Pt/NC 촉매**

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 Pt/NC 촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로 탄소지지체에 백금이 흡착된 상용 촉매(Pt/C)에 질소를 도핑한(Pt/NC) 수소연료전지(PEMFC)용 Pt/NC 촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 수소연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 의한 Pt/NC 연료전지 촉매는 전기화학적 성질에서 우수하며, 수소연료전지의 성능도 우수하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) Pt/C촉매를 산용액에 분산시켜 가열하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계 이후, 하이드라진(H₄N₂) 또는 암모니아 용액에 분산시킨 뒤 가열하여 Pt/NC촉매를 합성하는 단계;를 포함하며,
상기 (a) 단계의 가열은 60~90℃에서, 3~10시간 동안인 것을 특징으로 하는 수소연료전지용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 산은 황산, 염산, 질산 또는 하이포아 염소산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계의 산용액은 1~3M의 농도인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (a) 단계 이후에 에탄올 및/또는 아세톤을 넣고, 원심분리시켜 상층부를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 5항에 있어서, 상기 원심분리는 2000~3000rpm으로 10~20분 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 하이드라진(H₄N₂) 또는 암모니아 용액의 농도는 0.33 내지 3.34mM인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 가열은 60~90℃에서, 3~10시간 동안인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에 에탄올 및/또는 아세톤을 넣고, 원심분리시켜 상층부를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 9항에 있어서, 상기 원심분리는 2000~3000rpm으로 10~20분 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 Pt/NC 촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로 탄소지지체에 백금이 흡착된 촉매(Pt/C)에 질소를 도핑한(Pt/NC) 수소연료전지(PEMFC)용 Pt/NC 촉매의 제조방법 및 이로부터 제조된 수소연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석 연료자원의 고갈 및 환경오염에 대한 염려로 인해 차세대 청정 에너지원에 대한 세계적 관심과 연구가 늘어나고 있다. 현 상황에서 수소연료전지는 오염물질을 내놓지 않는 친환경적인 에너지원으로서 이에 대해 학술계와 산업계에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 자동차용 수소연료전지는 석유를 연료로 사용하는 엔진을 대체할 것으로 기대되어, 앞으로 거대한 시장 잠재력을 지닌 산업이라 할 수 있다.

[0003] 수소연료전지는 수소와 산소를 직접 전기화학적으로 반응시켜 발전하는 시스템인데, 음극에서는 수소가 산화되고, 양극에서는 산소가 환원되어, 물 이외에 다른 오염물질은 발생하지 않는 친환경적인 에너지원이라 할 수 있다.

[0004] 수소연료전지의 작동온도는 50~100℃ 정도로서 비교적 저온이며, 높은 에너지 밀도를 갖고 있는 장점이 있다. 이러한 이유 때문에 자동차용 엔진으로서의 용도뿐만이 아니라 가정용 소형 에너지원으로도 사용될 수 있다.

[0005] 그러나 낮은 반응속도로 인해 에너지 밀도가 낮은 점, 비싼 백금 촉매를 다량 사용하는 점, 백금의 내구성이 안 좋은 점, 그리고 전극 표면에 생기는 수증기의 제거가 어려운 점 등의 해결 해야 될 문제점이 많이 있다.

[0006] 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. 수소연료전지용 촉매로는 대부분 상용 촉매에 의존하고 있으며, 학계에서의 많은 연구가 진행되고 있지만, 대량 합성 측면과 전지 성능 면에서 상용 촉매를 넘어서지 못하고 있는 실정이다.

[0007] 또한, 최근까지의 선행기술에서는 상용 촉매의 탄소 지지체에 질소를 도핑한 Pt/NC 촉매를 합성한 연구가 없으며, 그 촉매의 산소환원 촉매활성 및 수소연료전지 성능 연구도 진행되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 공개번호 제2011-0024497호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은 종래의 촉매보다 높은 활성과 내구성을 가지는 촉매를 합성하였고, 산소환원 촉매 활성과 수소연료전지 성능을 측정함으로써, 기존의 상용 촉매의 활성이 증가하였음을 확인하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 본 발명은 탄소지지체에 백금이 흡착된 상용 촉매(Pt/C)에 질소를 도핑한 (Pt/NC) 수소연료전지(PEMFC)용 산소환원 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 (a) Pt/C촉매를 산용액에 분산시켜 가열하는 단계; 및 상기 (a) 단계 이후, 하이드라진(H₂N₂) 또는 암모니아 용액에 분산시킨 뒤 가열하여 Pt/NC촉매를 합성하는 단계;를 포함하는 수소연료전지용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조한 수소연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 포함하는 수소연료전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의한 Pt/NC 연료전지 촉매는 전기화학적 성질에서 우수하며, 수소연료전지의 성능도 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1(a)는 상용 Pt/C 촉매, (b)는 질소가 1.5 at% 도핑된 Pt/NC, (c)는 질소가 1.7 at% 도핑된 Pt/NC, (d)는 질소가 2.0 at% 도핑된 Pt/NC, (e)는 질소가 2.2 at% 도핑된 Pt/NC, 및 (f)는 질소가 2.7 at% 도핑된 Pt/NC 의 저배율 투과전자현미경 사진이다.

도 2는 (a)1.5, (b)1.7, (c)2.0, (d)2.2 및 (e)2.7 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 N1s XPS 분석 결과이다.

도 3은 상용 Pt/C 촉매와 1.5, 1.7, 2.0, 2.2 및 2.7 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 Raman 분석 결과이다.

도 4는 2.0 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 의 (a) STEM 분석을 실시한 범위를 확인한 사진과 (b) 좁은 범위에서 Pt, N 의 원소분석을 실시한 결과이다.

도 5(a)는 상용 Pt/C 촉매와 1.5, 1.7, 2.0, 2.2 및 2.7 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 순환전압전류곡선을 나타낸 그래프이고, 도 5(b)는 촉매들의 산소환원반응의 활성을 나타낸 그래프이다.

도 6(a)는 상용 Pt/C 촉매, (b)는 2.0 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 내구성 측정 전, 후의 순환전압전류곡선, (c)는 2.0 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 내구성 측정 전, 후의 산소환원반응 활성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 상용 Pt/C 촉매와 2.0 at% 의 질소가 도핑된 Pt/NC 촉매의 음극과 양극이 모두 구성된 수소연료전지를 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 탄소지지체에 백금이 흡착된 상용 촉매(Pt/C)에 질소를 도핑한 (Pt/NC) 수소연료전지(PEMFC)용 산소 환원 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로Pt/C 를 하이드라진(H₄N₂) 용액에 분산시킨 뒤, 가열을 하여 Pt/NC 촉매를 합성하고, 뛰어난 산소 환원 반응과 수소연료전지 성능을 보이는 Pt/NC 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 이하 구체적으로 설명을 한다.

[0018] 본 발명은 (a) Pt/C촉매를 산용액에 분산시켜 가열하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계 이후, 하이드라진(H₄N₂) 또는 암모니아 용액에 분산시킨 뒤 가열하여 Pt/NC촉매를 합성하는 단계;를 포함하는 수소연료전지용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0019] 상기 (a) 단계의 Pt/C촉매는 상용 Pt/C촉매일 수 있으며, 촉매의 구체적인 예로 Johnson Matthey 사의 HiSPEC 1000, 4000, 6000, 9100, 12100, 13100 제품, Premetek 사의 10, 20, 40, 60, 80% Pt on Vulcan XC, fuel cell grade 제품 및 Tanaka Kikinzoku Int. K.K. 사의 TEC10E40E, TEC10E50E, TEC10E60ETPM, TEC10E70ETPM, TEC10V30E, TEC10V40E, TEC10V50E 제품일 수 있다.

[0020] 상기 (a) 단계의 산은 황산, 염산, 질산 또는 하이포아 염소산일 수 있으며, 상기 산용액은 1~3M의 농도일 수 있으며, 일예로 2M의 농도일 때, 황산 용액은 Pt/C 10 mg 기준으로 25 mL 의 양을 사용할 수 있다.

[0021] 상기 (a) 단계에서 가열은 황산 하에서 Pt/C 의 표면을 활성화시키기 위한 것으로, 60~90℃에서, 3~10시간 동안, 80℃ 의 온도에서 5시간 동안 실시할 수 있다.

[0022] 상기 (a) 단계 이후에 Pt/C 촉매를 얻기 위해, 상온으로 온도를 낮추고, 촉매를 잘 분산시키지 못하는 용매를 넣어 침전물이 생성하도록 한 다음 원심 분리하여 상층부를 제거할 수 있다. 상기 용매로는 에탄올 및 아세톤으로 이루어진 그룹에서 하나 이상 선택된 용매일 수 있고, 원심분리시켜 상층부를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0023] 상기 원심분리는 2000~3000rpm으로 10~20분 동안 실시할 수 있으며, 상층부를 제거하는 과정을 2~3차례 거듭 실행할 수 있으며, 침전물은 3차 증류수에서 분산시킬 수 있다.
- [0024] 상기 (b) 단계에서는 Pt/C 촉매가 잘 분산된 용액에 일정 부피의 하이드라진(H_4N_2) 또는 암모니아를 첨가한 뒤, 가열을 하여 Pt/NC 촉매를 합성할 수 있다. 일례로, 하이드라진(H_4N_2)은 Pt/C 10 mg 기준으로 전체 용액 25 mL 중 0.5~5.0 mL 수준으로 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 (b) 단계에서의 가열은 Pt/C 에 질소를 도핑하기 위한 것으로, Pt/C의 가열은 60~90°C에서, 3~10시간 동안, 일례로 80°C 의 온도에서 5시간 동안 실시할 수 있다.
- [0026] 상기 하이드라진(H_4N_2) 또는 암모니아 용액의 농도는 0.33 내지 3.34mM일 수 있으며, 하이드라진 또는 암모니아 용액의 농도가 높을수록 Pt/C 에 질소의 도핑 양이 증가할 수 있다.
- [0027] 상기 (b) 단계 이후에 Pt/NC 촉매를 얻기 위해, 상온으로 온도를 낮추고, 촉매를 잘 분산시키지 못하는 용매를 넣어 침전물이 생성하도록 한 다음 원심 분리하여 상층부를 제거할 수 있다. 상기 용매로는 에탄올 및/또는 아세톤을 사용할 수 있고, 원심분리시켜 상층부를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 원심분리는 2000~3000rpm으로 10~20분 동안 실시할 수 있으며, 원심분리를 하여 상층부를 제거하는 과정을 3~5차례 거듭 실행한 후, 남아 있는 용액은 진공 하에서 완전히 제거하여 건조시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조한 수소연료전지용 Pt/NC 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 의해 만들어진 Pt/NC 촉매는 낮은 온도(80°C)에서 효과적으로 질소를 도핑 할 수 있으며, 높은 효율을 갖는 연료전지용 촉매이다.
- [0030] 본 발명의 실시예에서는 XPS, Raman, STEM 분석을 통해 Pt/C 의 Pt 입자 주변에 질소가 효과적으로 도핑 되었음을 확인하였다. 특히, 하이드라진 양을 다양화하여 얻은 Pt/NC 촉매들의 질소 도핑이 잘 이루어졌음을 모두 확인하였다.
- [0031] 본 발명의 상용 Pt/C 촉매의 효과적인 질소 도핑 방법을 통해 제조된 Pt/NC 연료전지 촉매는 전기화학적 성질에서 우수하며, 수소연료전지의 성능도 우수하다.
- [0032] 본 발명은 수소연료전지(PEMFC)용 촉매의 성능을 증가시켜 수소연료전지의 활성을 높이는 방법으로서, 본 발명에 의한 수소연료전지용 Pt/NC 촉매는 1) 탄소 지지체에 질소를 도핑, 2) 백금 주변에 질소가 도핑되도록 합성, 3) 질소가 도핑된 Pt/C 촉매의 내구성 증가를 갖는 Pt/NC 촉매이며, 이를 위해 하이드라진을 사용하여 질소를 도핑하였다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 포함하는 수소연료전지에 관한 것이다. 본 발명의 Pt/NC 촉매는 Pt 주변의 탄소에 선택적으로 질소를 도핑함으로써 기존의 상용 촉매가 가지는 수소연료전지의 산화 환원 촉매 및 수소연료전지 성능의 단위 면적당 활성을 크게 증가시킬 수 있다.
- [0034] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0035] <실시예>
- [0036] 1.Pt/NC 촉매의 합성
- [0037] (1)Pt/C 촉매를 얻는 단계
- [0038] 상용 Pt/C 촉매로는 Johnson Matthey 사의 HiSPEC 1000를 사용하였고, 상용 Pt/C촉매 10 mg 을 2M 농도로 묽힌 황산 용액 25 mL 에 넣어 초음파 파쇄기로 30분 동안 분산시킨 뒤, 80°C 온도에서 5시간 동안 가열하였다.
- [0039] 반응 후에 상온으로 온도를 낮춘 후 에탄올(ethanol) 10ml, 아세톤(Acetone) 10 mL 를 첨가하여 3000rpm으로 10분 동안 원심분리를 하고, 얻어진 상층액을 버리는 과정을 3번 반복하였다. 상층액을 완전히 제거하고, 얻어

진 Pt/C 촉매는 공기 중에 말렸다.

[0040] (2)Pt/NC 촉매의 합성

[0041] 상기 10 mg 의 Pt/C 촉매를 하이드라진(H₄N₂, 시그마 알드리치사) 용액 25 mL 에 넣어 초음파 파쇄기로 30분 동안 분산시킨 뒤, 80℃ 온도에서 5시간 동안 가열하였다. 이때, 하이드라진(H₄N₂) 용액의 농도는 0.33, 1.00, 1.67, 2.33, 그리고 3.34 mM 농도로 변화를 주어 첨가하였다.

[0042] 반응 후에 상온으로 온도를 낮춘 후 에탄올(ethanol) 10ml, 아세톤(Acetone) 10 mL 를 첨가하여 3000rpm으로 10분 동안 원심분리를 하고, 얻어진 상층액을 버리는 과정을 5번 반복하였다. 상층액을 완전히 제거하고 얻어진 Pt/NC 촉매는 진공 하에서 완전히 제거하여 수소연료전지용 촉매를 제조하였다.

[0043] <시험예 1>

[0044] 상기 실시예에서 제조한 Pt/NC 촉매는 투과전자현미경으로 살펴보고 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1(a)는 상용 Pt/C 촉매, (b) 내지 (f)는 Pt/NC 촉매에 대한 사진에 관한 것으로, 질소 도핑 양이 (b)1.5, (c)1.7, (d)2.0, (e)2.2 및 (f)2.7 at% 의 Pt/NC 촉매에 대한 저배율 투과전자현미경 사진이고, 합성 전, 후의 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 또한, 매우 균일한 크기(평균 크기: 3.nm ±0.5) 의 Pt 입자가 탄소 지지체에 잘 분산되어 있었다.

[0045] <시험예 2>

[0046] 도 2는 상기 실시예의Pt/NC 촉매가 질소 도핑된 것을 확인하기 위해 XPS 분석을 실시한 결과이다. 질소 도핑 양이 (a)1.5, (b)1.7, (c)2.0, (d)2.2 및 (e)2.7 at% 의 Pt/NC 촉매에 대한 N1s 의 XPS peak 를 분석하여 보면, 398.3 eV 에서 pyridinic, 399.8 ev 에서 pyrrolic, 그리고 401.0 eV에서 graphitic N 피크가 보였고, 이 결과로 질소가 Pt/C 의 탄소지지체에 도핑된 것을 확인할 수 있었다.

[0047]

[0048] <시험예 3>

[0049] 도 3은 상기 실시예의 Pt/NC 촉매가 질소 도핑된 것을 확인하기 위해 Raman 분석을 실시한 결과이다. 검정색 선으로 표시된 상용 Pt/C 의 G band 와 D band 결과와 비교할 때, Pt/NC 의 G band 를 확인한 결과, 낮은 raman shift 값을 나타내는 것을 보이고, D band 는 peak 의 높이가 증가하는 것을 통해 질소 도핑이 효과적으로 이루어졌음을 검증하였다.

[0050] <시험예 4>

[0051] 도 4는 상기 실시예의 Pt/NC 촉매가 질소 도핑된 것을 확인하기 위해 STEM 분석을 실시한 결과이다. (a) STEM 분석을 실시한 범위를 확인한 사진과 (b) 좁은 범위에서 Pt, N 의 원소분석을 실시한 결과 Pt 입자 위치에서 Pt 원소가 검출되었고, Pt 주변에 N 원소가 검출되는 결과를 바탕으로 Pt 주변에 질소가 효과적으로 도핑되었음을 확인하였다.

[0052] <시험예 5> Pt/NC 의 전기화학 측정(1)

[0053] 상기 실시예에서 제조한 Pt/NC 수소연료전지 촉매 2 mg과 Nafion 117(Fluka Co.) 0.05 mL을 1 mL 증류수에 넣고 초음파 파쇄기로 10분 정도 분산시켰다. 정제수 용액 5μL을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 Pt/NC 잉크 용액이 골고루 3 mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 80℃ 오븐에서 건조하였다.

[0054] 순환 전압-전류법은 일반적인 삼전극계로 탄소 작용 전극(3mm 지름 원반, BAS), Pt 상대 전극(0.5mm 지름 5cm 길이의 선, BAS), 은-염화은 기준 전극(Ag/AgCl in saturated NaCl)을 가지고, CHI 760D potentiostat (CH

Instrument) 전기화학 분석기기를 이용하여 수행하였다. 0.1 M 의 하이포아염소산용액을 사용하여, 포화된 질소 분위기 하에서 20 mV/s 의 전위차를 주며 -0.2 V ~ 1.0 V 사이의 전압범위 내에서 측정하였다.

[0055] 상기 실시예에서 제조한Pt/NC 수소연료전지 촉매를 순환 전압-전류법으로 촉매의 반응 표면적을 측정하고 그 결과를 도 5(a)에 나타내었다. 0.8 V 이상의 범위에서 Pt/NC 수소연료전지 촉매(색선)는 상업용 Pt/C 촉매 (Premetek 30 wt% Pt/C)(검정선) 보다 높은 전압 위치에서 OH 흡착 peak 이 나타나는 것을 통해 질소 도핑에 의한 영향인 것을 확인하였다.

[0056] <시험예 6> Pt/NC 의 전기화학 측정(2) - 양극용 반쪽전지 측정

[0057] 상기 실시예에서 제조한 Pt/NC 수소연료전지 촉매를 상기 시험예 5에서 제조한 Pt/NC 잉크 용액 5 μ l을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 Pt/NC 잉크 용액이 골고루 3mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 80 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다.

[0058] 산소환원반응의 활성 측정법은 0.1 M 의 하이포아염소산용액을 사용하여, 포화된 산소 분위기 하에서 20 mV/s 의 전위차를 주며 -0.2 V ~ 1.0 V사이의 전압범위 내에서 측정하였다.

[0059] 도 5(b)의 산소환원반응의 활성 그래프에서 본 발명에 의해 제조한 Pt/NC 수소연료전지 촉매(색선)의 0.9 V 지점 전류 값이 상업용 Pt/C 촉매(검정선) 보다 최고 2.5배 정도 높음을 알 수 있었다. 또한, 본 발명을 통해 합성된 Pt/NC 촉매들 중에서 질소 도핑양이 2.0% 인 Pt/NC 가 가장 높은 산소환원 활성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0060] <시험예 7> Pt/NC 의 전기화학 측정(3)

[0061] 상기 실시예에서 제조한 Pt/NC 수소연료전지 촉매를 상기 시험예 5 에서 제조한 Pt/NC 잉크 용액 5 μ l을 주사기를 이용해 탄소 전극 표면에 주입시켰다. 이 전극을 Pt/NC 잉크 용액이 골고루 3mm 지름 원반의 전 영역에 입힐 수 있도록 주의를 기울여 80 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다.

[0062] 촉매의 내구성 측정은 0.1 M의 하이포아염소산용액을 사용하여, 포화된 산소 분위기 하에서 0.1 V/s의 전위차를 주며 0.6 V ~ 0.9 V사이의 전압범위 내에서 5000번 반복 측정 전, 후의 순환 전압-전류와 산소환원반응의 활성 측정을 하였다.

[0063] 도 6(a), (b)는 상용 Pt/C, Pt/NC(질소 도핑양 2.0%)의 내구성 측정 전후의 순환 전압-전류 그래프이고, 도 6(c)는 Pt/NC(질소 도핑양 2.0%)의 산소환원반응의 활성 그래프이다. 상용 Pt/C의 경우 전, 후 그래프 비교 결과 24%의 촉매 표면이 감소한 반면, Pt/NC는 표면적이 증가한 것을 확인할 수 있었다(도 6(a), (b) 참조).

[0064] 또한, Pt/NC의 내구성 측정 전, 후의 산소환원 측정 결과, 9%의 활성이 줄어든 것을 통해, 질소가 도핑된 경우 Pt/C 촉매의 내구성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] <시험예 8> 수소연료전지 측정

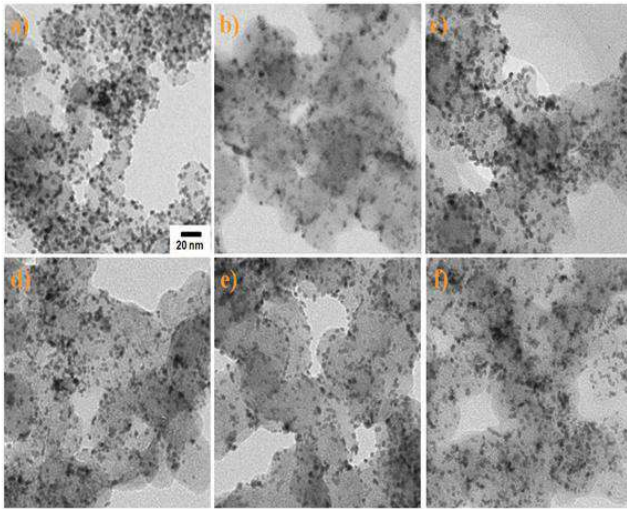
[0066] 도 7에서는 음극과 양극이 모두 구성된 수소연료전지를 측정한 결과이다.

[0067] 상용 Pt/C 와 비교하여 Pt/NC(질소 도핑양 2.0%)의 전지 활성은 전력량 측면에서 15.7% 증가하였고(속이 빈 도형), 전지 전압 측면에서는 0.9 V에서 27.5% 증가함(속이 찬 도형)을 확인하였다.

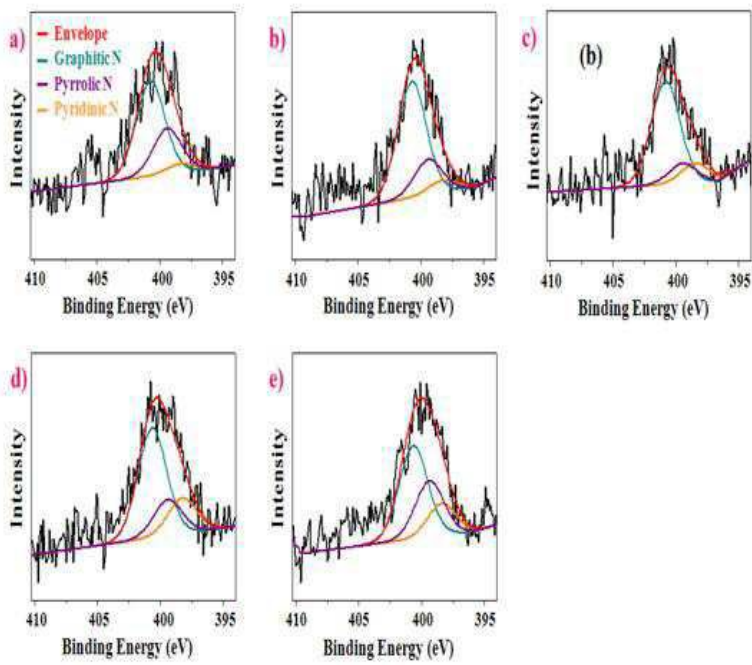
[0068] 결국, 상용 Pt/C 촉매의 효과적인 질소 도핑 방법을 통해 제조된 Pt/NC 연료전지 촉매는 전기화학적 성질에서 우수하며, 수소연료전지의 성능도 우수함을 알 수 있었다.

도면

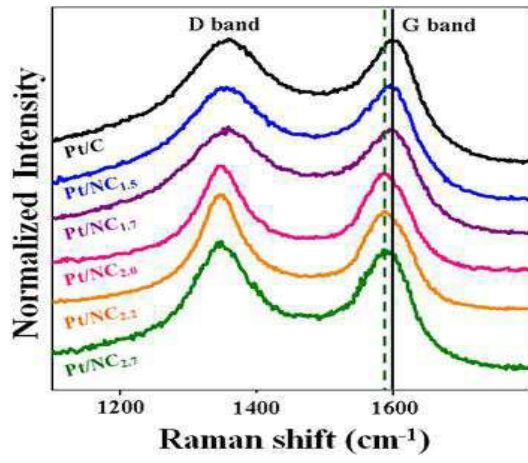
도면1



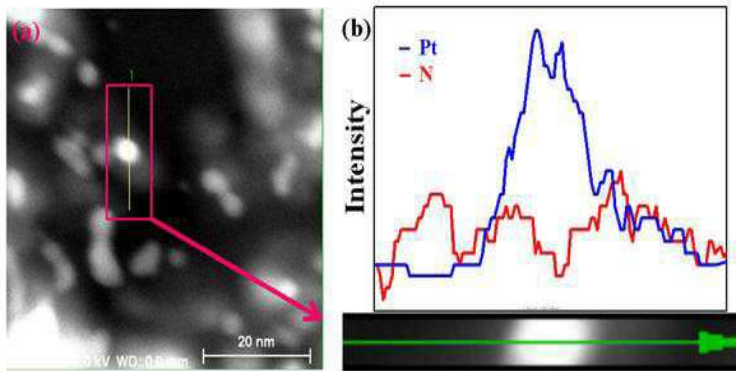
도면2



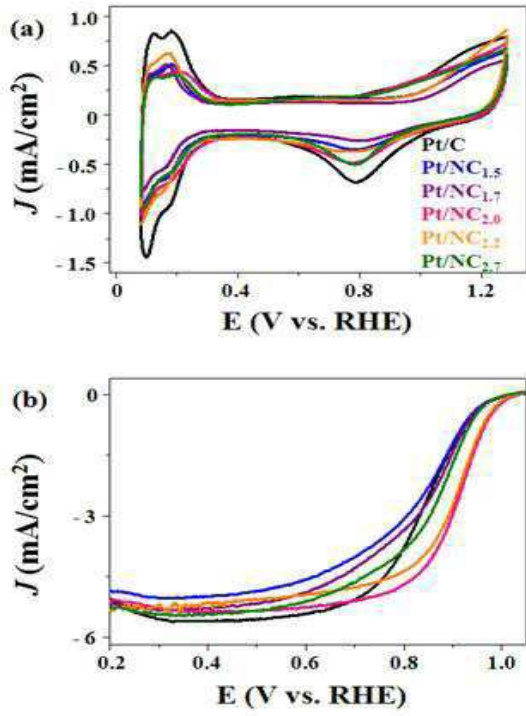
도면3



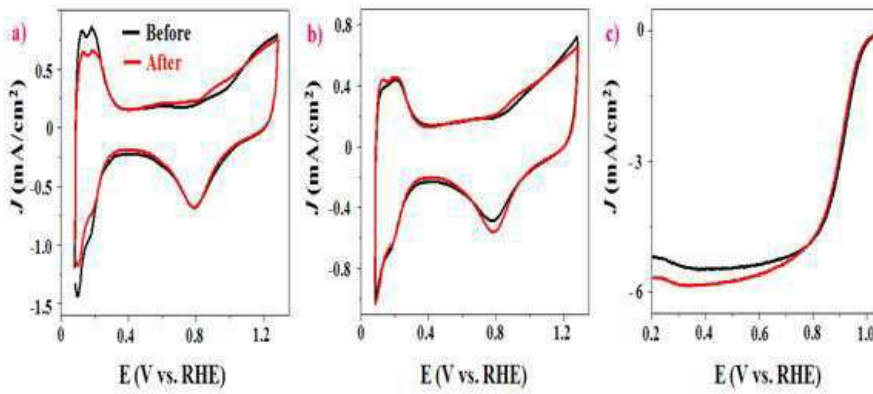
도면4



도면5



도면6



도면7

