



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월17일
 (11) 등록번호 10-1374953
 (24) 등록일자 2014년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 37/16 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
 B01J 23/42 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0080334
 (22) 출원일자 2013년07월09일
 심사청구일자 2013년07월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100009359 A*
 Zhenyi Zhang, et al, "Polyacrylonitrile and Carbon Nanofibers with Controllable Nanoporous Structures by Electrospinning", Macromol. Mater. Eng., vol. 294, pp. 673-678(2009)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 서울과학기술대학교 산학협력단
 서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
 (72) 발명자
 안효진
 서울 노원구 공릉로51길 14-8, 101동 1103호 (공릉동, 공릉1차태승훼미리아파트)
 안건형
 경기 용인시 처인구 중부대로 1348, 107동 1303호 (김량장동, 삼환나우빌아파트)
 (74) 대리인
 김정현

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김지우

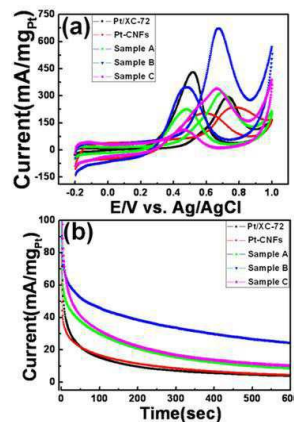
(54) 발명의 명칭 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 CNFs를 제조하는 단계, 상기 CNFs 분산용액에 Ru 전구체를 투입하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계 및 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계를 포함하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, CNFs 표면에 최적의 Ru 셸 층을 적층하여 Pt 촉매의 분산성을 향상시킴으로써 촉매 반응 면적을 개선하여 반응효율을 향상시킬 수 있으며, 전기촉매 활성도, 전기촉매 안정성 및 전극 어셈블리 성능이 우수한 Pt/CNFs-Ru 촉매 및 메탄올 연료전지 전극을 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

(S1) PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 CNFs를 제조하는 단계; (S2) 상기 CNFs 분산용액에 Ru 전구체를 투입하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셀층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 있어서,

상기 제조방법은,

(S1)PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하고 탄화시킨 후 산처리한 다음 액체 N₂를 이용하여 -1~-100℃에서 동결건조하여 CNFs를 제조하는 단계; (S2)상기 CNFs를 증류수에 분산시킨 CNF 분산용액에 Ru 전구체를 투입하고, 환원제로 농축 NaBH₄ 용액을 사용하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셀층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계; 및 (S3)상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하고, 농축 NaBH₄ 용액을 환원제로 하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 (S1)의 PAN-PVP/DMF 전구체 용액은 DMF에 1~30중량%의 PAN 및 1~30중량%의 PVP가 용해된 용액인 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 (S1)의 탄화는 적어도 500℃에서 1~20시간 수행되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 (S1)의 산처리는 HF와 HNO₃ 1:1v/v의 부피비, HF와 HCl 1:1v/v의 부피비 및 HF와 H₂O 1:1v/v의 부피비 혼합된 혼합용액 중 선택된 어느 하나 이상을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 (S1)의 CNFs는 비표면적이 200 내지 2,000m²/g이고, 총 기공부피가 0.15 내지 0.9cm³/g이고, 메조포아 부피 분포가 15 내지 50%인 다공성 활성탄소섬유(activated porous carbon nanofibers)인 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 (S2)의 Ru 전구체는 RuCl₃, (C₁₀H₁₅)Ru(P((C₆H₅)₃))₂C, Ru(C₅H₇O₂)₃, [(C₆H₅)₃P]₂Ru(CO)₂Cl₂, HB(C₃H₃N₂)₃RuCl ·

$(C_{18}H_{15}P)_2$, $[(NH_3)_5RuORu(NH_3)_4ORu(NH_3)_5]Cl_6$, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, I_3Ru , $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$, $C_{18}H_{24}Cl_4Ru_2$, $RuI_3 \cdot H_2O$, $Ru(methylallyl)_2(COD)$, $[Ru(COD)Cl_2]_n$, $C_{72}H_{42}N_6Na_4O_{18}RuS_6$, $HRuCl \cdot 3(P(C_6H_5)_3) \cdot C_6H_5CH_3$, $RuBr_3$ 및 $[(C_6H_5)_3P]_3Ru(CO)(Cl)H$ 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 (S2)의 Ru 전구체는 CNFs 분산용액에 0.01 내지 5mM의 농도로 투입되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 Ru 셸층은 CNFs에 대한 Ru 금속의 질량비가 10 내지 30중량%가 되도록 형성되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 (S2)의 농축 $NaBH_4$ 는 CNFs 분산용액에 1 내지 30M의 농도로 투입되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 (S2)의 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체는 증류수에 의해 세척하는 단계를 추가로 더 수행하는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 (S3)의 Pt 전구체는 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, $PtCl_2$, $PtCl_4$, $Pt(C_5H_7O_2)_2$, $PtBr_2$, PtI_2 , $Pt[(C_6H_5)_3P]_4$ 및 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 13

제2항에 있어서,

상기 (S3)의 Pt 전구체는 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 0.01 내지 5mM의 농도로 투입되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 14

제2항에 있어서,

상기 (S2)의 농축 $NaBH_4$ 는 CNFs 분산용액에 1 내지 30M의 농도로 투입되는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법.

청구항 15

제2항, 제4항 내지 제14항 중 어느 한 항으로 제조된 메탄올 연료전지용 Pt/CNFs-Ru 촉매.

청구항 16

제15항 기재의 Pt/CNFs-Ru 촉매를 이용한 메탄올 연료전지 전극.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 CNFs를 제조하는 단계, 상기 CNFs 분산용액에 Ru 전구체를 투입하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계 및 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계를 포함하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따르면, CNFs 표면에 최적의 Ru 셸 층을 적층하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에의 Pt 촉매 분산성을 향상시킬 수 있으며, 이렇게 제조된 Pt/CNFs-Ru 촉매를 메탄올 연료전지용으로 사용하여 전기촉매 활성도 및 전기촉매 안정성이 현저히 향상시킬 수 있다.

배경기술

[0003] 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cells, DMFCs)는 높은 에너지 밀도와 메탄올 저장의 용이성, 낮은 구동 온도 및 환경친화적이라는 여러 잇점 때문에 최근 휴대용 전자기기 동력으로서의 사용에 상당한 관심을 받고 있다.

[0004] 그러나, DMFCs는 높은 비용, 고가의 Pt 전기촉매로 인한 낮은 사용률, 양극에서의 낮은 전기촉매 활성도 및 메탄올 크로스오버와 같은 단점이 있다. 특히, 금속 전기촉매의 가격이 고가이기 때문에 DMFCs에의 사용이 제한적이며, 이러한 문제가 DMFCs의 산업적 이용에 중요한 난점으로 자리잡고 있다. 한편, 연료전지에서 사용되는 촉매는 표면반응이므로 최대한 많은 표면적을 가지는 것이 중요하다. 따라서, 이러한 DMFCs의 문제를 해결하고, 촉매의 활성도를 높이기 위하여는 효율적인 촉매 담지체를 선택하는 것이 무엇보다 중요하다.

[0005] 담지체에 대한 연구는 탄소계 재료, 산화금속계 재료, 전도성 폴리머의 세 가지 카테고리로 분류할 수 있다. 먼저, 탄소계 재료는 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유 등이 있으며, 산화금속계 재료는 TiO₂, SnO₂, Sn이 도핑된 In₂O₃(ITO), WO_x 등이 있으며, 전도성 폴리머로는 PEDOT, PDDa, 폴리(N-아세틸아닐린 등이 있다.

[0006] 이들 가운데, 탄소계 재료는 독특한 물리/화학 특성과 우수한 전기전도도, 게다가 저렴한 비용과 넓은 표면적 때문에 전기촉매를 위한 지지체로서 집중적으로 연구되고 있다. 특히, 탄소나노섬유(carbonnanofibers, CNFs)는 높은 정형비, 넓은 외부 표면, 작은 미세기공 및 화학적 안정성 때문에 촉매 지지체로서 급격한 관심을 받고 있다.

[0007] 그러나, conventional CNF의 표면의 경우 매우 안정한 단결링 본드(C-C)를 가지기 때문에 백금 나노입자를 conventional CNF 표면에 직접적으로 담지시키기에 부적합하다. 따라서 conventional CNF에 효과적으로 백금을 담지하기 위한 보다 발전된 담지체가 필요하다.

[0008] 많은 연구자들은 DMFCs용 CNF 지지체의 개발에 대해 관심을 집중하고 있다. 예를 들어, Singh 등은 메탄올 전기산화 반응을 위한 Pt/CNFs의 제조하고, 이들의 우수한 촉매활동을 검증하였다. 또한, Kang 등은 PtRu/CNF 전기촉매를 제조하고, 통상의 전기 촉매와 비교하여 그들의 우수한 전기촉매 활성도를 보여주었다.

[0009] 그러나, DMFCs의 촉매 담지체로서 CNFs에 적층된 Ru 셸층을 이용한 최적의 조건 사이의 관계에 대하여는 아직까지 연구된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-0585551호

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) D. Sebastian, A.G. Uriz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lazaro, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Arico, Appl. Catal. B, 115(2012) 269-275.
- (비특허문헌 0002) S. Kang, S. Lim, D.-H. Peck, S.-K. Kim, D.-H. Jung, S.-H. Hong, H.-G. Jung, Y. Shul, Int.J.Hydrogen Energy 37(2012) 4685-4693.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 CNFs 표면에 최적의 Ru 셸 층을 적층함으로써 Pt 촉매의 분산성을 향상시켜 촉매 반응 면적을 개선할 수 있는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 개선된 촉매 반응 면적으로 반응효율이 우수한 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법, 이 방법에 의해 제조된 Pt/CNFs-Ru 촉매 및 메탄을 연료전지 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명은 전기촉매 활성도 및 전기촉매 안정성이 현저히 향상된 Pt/CNFs-Ru 촉매 및 메탄을 연료전지 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (S1) PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 CNFs를 제조하는 단계; (S2) 상기 CNFs 분산용액에 Ru 전구체를 투입하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 구체적으로, 본 발명은
- [0017] (S1)PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하고 탄화시킨 후 산처리하여 CNFs를 제조하는 단계;
- [0018] (S2)상기 CNFs를 증류수에 분산시킨 CNF 분산용액에 Ru 전구체를 투입하고, 환원제로 농축 NaBH₄ 용액을 사용하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계; 및
- [0019] (S3)상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하고, 농축 NaBH₄ 용액을 환원제로 하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0020] 상기 (S1)의 PAN-PVP/DMF 전구체 용액은 DMF에 1~30중량%의 PAN 및 1~30중량%의 PVP가 용해된 용액을 사용할 수 있다.
- [0021] 상기 (S1)의 탄화는 적어도 500℃에서 1~20시간 수행할 수 있으며, 상기 산처리는 HF와 HNO₃ 1:1v/v의 부피비, 또는 HF와 HCl 1:1v/v의 부피비로 혼합된 혼합용액 등을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0022] 상기 (S1)의 CNFs는 비표면적이 200 내지 2,000m²/g이고, 총 기공부피가 0.15 내지 0.9cm³/g이고, 메조포아 부피 분포가 15 내지 50%인 다공성 활성화탄소섬유(activated porous carbon nanofibers)인 것이 바람직하다.
- [0023] 또한 상기 (S2)의 Ru 전구체는 RuCl₃, (C₁₀H₁₅)Ru(P((C₆H₅)₃))₂C, Ru(C₅H₇O₂)₃, [(C₆H₅)₃P]₂Ru(CO)₂Cl₂, HB(C₃H₃N₂)₃RuCl · (C₁₈H₁₅P)₂, [(NH₃)₅RuORu(NH₃)₄ORu(NH₃)₅]Cl₆, RuCl₃ · 3H₂O, I₃Ru, [(C₆H₅)₃P]₃RuCl₂, C₁₈H₂₄C₁₄Ru₂, RuI₃ · H₂O, Ru(methylallyl)₂(COD), [Ru(COD)Cl₂]_n, C₇₂H₄₂N₆Na₄O₁₈RuS₆, HRuCl · 3(P(C₆H₅)₃) · C₆H₅CH₃, RuBr₃, [(C₆H₅)₃P]₃Ru(CO)(Cl)H 등을 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 Ru 전구체는 CNFs 분산용액에 0.01 내지 5mM의 농도로 투입되는 것이 바람직하며, 0.28 내지 0.84mM의 농

도로 투입되는 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 특히, 상기 Ru 셀층은 CNFs에 대한 Ru 금속의 질량비가 10 내지 30중량%가 되도록 형성되는 것이 바람직하다.

[0026] 상기 (S2)의 농축 NaBH₄는 CNFs 분산용액에 1 내지 30M의 농도로 투입되는 것이 좋다.

[0027] 상기 (S3)의 Pt 전구체는 H₂PtCl₆ · xH₂O, PtCl₂, PtCl₄, Pt(C₅H₇O₂)₂, PtBr₂, PtI₂, Pt[(C₆H₅)₃P]₄, Pt(NH₃)₂Cl₂ 등을 사용할 수 있으며, 상기 Pt 전구체는 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 0.01 내지 5mM의 농도로 투입할 수 있다.

[0028] 상기 (S3)의 농축 NaBH₄는 CNFs 분산용액에 1 내지 30M의 농도로 투입되는 것이 좋다.

[0029] 또한 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 메탄올 연료전지용 Pt/CNFs-Ru 촉매를 제공한다.

[0030] 또한 본 발명은 상기 Pt/CNFs-Ru 촉매를 이용한 메탄올 연료전지 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, CNFs 표면에 최적의 Ru 셀 층을 적층하여 Pt 촉매의 분산성을 향상시킴으로써 촉매 반응 면적을 개선하여 반응효율을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명은 전기촉매 활성화도 및 전기촉매 안정성이 현저히 향상된 Pt/CNFs-Ru 촉매 및 메탄올 연료전지 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 FESEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 TEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 X-선 회절분석(XRD) 결과(a)와, XPS 결과(b) 및 c)를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 전기촉매 활성화도를 검증하기 위한 메탄올 산화반응의 순환전압전류(cyclic voltammograms) 결과(a)와, 전기촉매 안정성을 검증하기 위한 시간대전류법(크로노암페로메트리, chronoamperometry) 결과(b)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명은 전기방사법과 환원법에 의해 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 방법에 관한 것으로, CNFs 표면에 Ru 셀층이 최적으로 적층되게 함으로써 Pt 촉매의 분산성을 향상시킬 수 있고, 우수한 전기촉매 활성화도 및 전기촉매 안정성을 가지는 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 제조방법에 관한 것이다. 이에, 본 발명은 CNFs 표면에 형성되는 Ru 셀층의 적층량을 달리하여 전기촉매 활성화도, 전기촉매 안정성과 같은 담지체 특성을 검증하고, 이같은 검정을 통해 본 발명의 본 발명의 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체는 메탄올 연료전지에 사용되어 메탄올 산화반응의 향상에 기여할 수 있음을 확인하였다.

[0035] 이러한 본 발명은 PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 CNFs를 제조하는 단계, 상기 CNFs 분산용액에 Ru 전구체를 투입하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셀층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조하는 단계 및 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 전구체를 투입하여 환원법에 의해 촉매합성하여 Pt 전구체가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조하는 단계로 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 제조할 수 있다.

[0036] 이하에서는 본 발명의 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 제조방법에 대하여 보다 자세히 설명한다.

[0037] 먼저, PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 전기방사하여 활성탄소섬유(CNFs)를 제조한다.

[0038] 본 발명에서 CNFs를 제조하기 위한 전기방사용액으로 PAN-PVP/DMF 전구체 용액을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 PAN-PVP/DMF 전구체 용액은 DMF(N,N-dimethylformamide)에 PAN(poly acrylonitrile) 1~30중량% 및 PVP 1~30중량%를 용해시켜 제조할 수 있다. 상기 PAN은 전구체 용액에 1~30중량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하

며, 더욱 바람직하게는 1~8중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 1중량% 미만일 경우에는 활성탄소섬유의 제조가 불가능할 수 있고, 30중량%를 초과할 경우에는 높은 점도에 의해 전기방사가 원활이 이루어지지 않을 수 있다. 또한 상기 PVP는 전구체 용액에 1~30중량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1~3중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 1중량% 미만일 경우에는 활성탄소섬유의 제조가 불가능할 수 있고, 30중량%를 초과할 경우에는 높은 점도에 의해 전기방사가 원활이 이루어지지 않을 수 있다.

- [0040] 상기 PAN-PVP/DMF 전구체 용액은 통상의 방법에 따라 전기방사하여 나노섬유(nanofibers, NFs) 웹을 제조한다.
- [0041] 상기 전구체 용액은 스테인레스 바늘이 장착된 주사기에 장전한 후, 일정한 공급속도를 유지하면서, 바늘의 첨단부와 콜렉터 사이의 거리를 제어하여 전기방사한다. 이때, 상기 전구체 용액의 공급속도는 0.03mL/h가 되도록 유지하고, 바늘의 첨단부와 콜렉터 사이의 거리를 최대 15cm가 되도록 제어하는 것이 좋다. 또한, 전압은 5~40kV, 바람직하게는 13kV로 공급하는 것이 좋다.
- [0042] 상기 전기방사 후 5°C/min의 승온속도로 튜브 전기로를 이용하여 열처리하고, 공기분위기, 280°C에서 5시간 동안 안정화한 다음, 탄화시킨다.
- [0043] 상기 탄화는 질소분위기 하에서 500°C 이상에서 1~20시간 동안, 바람직하게는 800°C에서 3시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기 탄화온도가 500°C 미만일 경우에는 탄화를 위한 열에너지가 부족할 수 있다.
- [0044] 상기 탄화 후에는 CNFs 표면에 -COOH, -OH, >C=O 기능기를 형성하기 위하여 산처리를 실시한다.
- [0045] CNFs에 통상의 방법으로 산성용액을 이용하여 산처리하게 되면, 산성용액의 강한 산성으로 의해 CNF의 표면은 부식되고, 이에 따라 CNF 표면에 산소가 포함된 기능기(-COOH, -OH, >C=O 등)가 형성되게 된다.
- [0046] 상기 산처리는 당업계에서 사용하는 통상의 산용액을 이용하여 수행할 수 있음은 물론이며, 본 발명에서는 HF와 HNO₃ 1:1v/v의 부피비, HF와 HCl 1:1v/v의 부피비, 또는 HF와 H₂O 1:1v/v의 부피비로 혼합된 혼합용액, 바람직하게는 HF와 HNO₃ 1:1v/v의 부피비로 혼합된 혼합용액을 이용하여 상온에서 5~10시간 동안 실시할 수 있다.
- [0047] 상기 산처리 후에는 다공 구조의 향상을 위하여 -1~-100°C, 바람직하게는 -50°C에서 액체 N₂를 이용하여 동결건조한다.
- [0048] 이같이 제조된 CNFs는 비표면적이 200 내지 2,000m²/g이고, 총 기공부피가 0.15 내지 0.9cm³/g이고, 메조포아 부피분포가 15 내지 50%인 것이 바람직하다.
- [0049] 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체의 경우 CNF와 Ru의 결정구조가 육방 최밀 충전구조로 동일하기에 CNF 표면에 Pt 촉매의 담지가 용이하다. 또한 CNF 상에 최적의 Ru 셸층을 형성할 경우 Ru와 Pt의 친숙함 때문에 Pt 촉매의 고른 분산이 이루어질 수 있다.
- [0050] 따라서, 상기와 같이 전기방사법에 의해 CNFs를 제조한 후에는 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조한다.
- [0051] 상기 제조된 CNFs는 DI 증류수에 분산시켜 CNFs 분산용액을 준비한다. 이때, DI 증류수에 CNFs를 분산시키기 위하여 교반과 함께 10~100kHz에서 초음파 처리를 실시한다.
- [0052] 상기 준비된 CNFs 분산용액에 Ru 셸층을 형성하기 위한 Ru 전구체를 첨가한다.
- [0053] 상기 Ru 전구체로는 RuCl₃, (C₁₀H₁₅)Ru(P((C₆H₅)₃))₂C, Ru(C₅H₇O₂)₃, [(C₆H₅)₃P]₂Ru(CO)₂Cl₂, HB(C₃H₃N₂)₃RuCl · (C₁₈H₁₅P)₂, [(NH₃)₅RuORu(NH₃)₄ORu(NH₃)₅]Cl₆, RuCl₃ · 3H₂O, I₃Ru, [(C₆H₅)₃P]₃RuCl₂, C₁₈H₂₄Cl₄Ru₂, RuI₃ · H₂O, Ru(methylallyl)₂(COD), [Ru(COD)Cl₂]_n, C₇₂H₄₂N₆Na₄O₁₈RuS₆, HRuCl · 3(P(C₆H₅)₃) · C₆H₅CH₃, RuBr₃, [(C₆H₅)₃P]₃Ru(CO)(Cl)H 등이 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 CNFs 표면에 형성되는 Ru 셸층이 많이 적층될 경우 Pt 촉매의 균일한 분산을 방해하여 담지체 표면에 고도로 응집된 Pt 응집체가 존재하게 되고, 이렇게 표면에 응집된 Pt 응집체는 DMFCs에서 메탄올 산화반응을 위한 전기촉매 활성도를 감소시키는 원인이 된다.
- [0055] 따라서, 상기 Ru 전구체는 CNFs 분산용액에 0.01 내지 5mM의 농도로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.28 내지 0.84mM의 농도로 포함되는 것이며, 가장 바람직하게는 0.56mM의 농도로 포함되는 것이다. Ru 전구체가 0.01mM 농도 미만일 경우에는 CNF의 표면을 Ru 셸층으로 전부 채울 수 없으며, 5mM를 초과할 경우에는

응집된 Ru 응집체에 의해 Pt 촉매의 균일한 분산을 방해할 수 있다.

- [0056] 또한, 상기와 같은 Ru 전구체의 투입으로 CNFs 상에 형성되는 Ru 셸층은 CNFs에 대한 Ru 금속의 질량비가 10 내지 30중량%가 되도록 형성되는 것이 바람직하다. CNFs에 대한 Ru 금속의 질량비가 10 미만일 경우에는 CNF의 표면을 Ru 셸층으로 전부 채울 수 없으며, 30을 초과할 경우에는 응집된 Ru 응집체에 의해 Pt 촉매의 균일한 분산을 방해할 수 있다.
- [0057] 그 다음, 상기 Ru 전구체가 용해된 CNFs 분산용액에는 환원제를 첨가하여 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성한다.
- [0058] 환원법은 백금 또는 다른 금속의 전구체 수용액과 담지체의 혼합물에서 금속 전구체를 환원하여 각 금속을 담지체에 침적시키거나, 또는 담지체에 함침시키기 전에 활성 금속 전구체를 먼저 환원시키고 상기 환원된 금속을 담지체에 침적시키는 방법이다. 본 발명에서는 전술한 바와 같은 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 제조한다.
- [0059] 이때, 환원제로는 당업계에서 환원법에 사용되는 통상의 환원제를 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어 농축 NaBH_4 , NaBH_4 , LiBH_4 , HCHO , HCOOH , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCOONa , N_2H_4 , AlBH_4 등을 용액상태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 환원제는 CNFs 분산용액에 1 내지 30M의 농도로 첨가되는 것이 바람직하다. 그 함량이 1M 미만일 경우에는 Ru 전구체를 환원시킬 수 없고, 30M을 초과할 경우에는 Ru 전구체의 환원이 급격히 일어나 CNF 표면에 Ru 층을 형성하지 못할 수 있다.
- [0060] 상기 환원법에 의해 CNFs 표면에 Ru 셸층을 형성한 후에는 DI 증류수로 수차례 세척하여 불순물을 완전히 제거하고, 80°C의 열풍식 건조오븐에서 건조하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 얻었다.
- [0061] 이어서, 상기 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체는 Pt 전구체 용액에 담그고, 환원제를 첨가하여 환원법에 의해 촉매합성을 실시하여 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 Pt 촉매를 담지시킨다.
- [0062] 탄소 담지체에 금속 촉매가 담지된 촉매를 제조하기 위해서는 탄소 담지체와 금속 촉매의 담지가 필요하다. 이때, 금속 촉매의 분산이 잘 이루어지지 않으면 탄소 담지체 표면에 흡착 및 담지되는 금속 촉매간의 분산이 제대로 안되어 촉매의 반응면적이 작아지고, 반응효율이 저하되게 된다.
- [0063] 따라서, 본 발명에서는 이전 단계에서 CNFs 표면에 최적의 상태로 Ru 셸층을 형성함으로써 Pt 촉매의 분산성을 더욱 향상시키고자 하였으며, 이렇게 Pt 분산성의 향상에 따라 Pt 촉매의 반응면적을 넓힐 수 있고, 반응효율을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0064] 상기 Pt 전구체로는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PtCl_2 , PtCl_4 , $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, PtBr_2 , PtI_2 , $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 등이 사용될 수 있으며, 상기 Pt 전구체를 DI 증류수에 용해시킨 용액 상태로 사용할 수 있다. 상기 Pt 전구체는 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 0.01 내지 5mM의 농도로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.28 내지 0.84mM의 농도로 포함되는 것이며, 가장 바람직하게는 0.56mM의 농도로 포함되는 것이다. Pt 전구체가 0.01mM 농도 미만일 경우에는 양이 적기 때문에 지지체 표면을 완벽히 채우지 못하며, 5mM를 초과할 경우에는 Pt의 응집체가 형성될 수 있다.
- [0065] 또한 상기 환원제는 전술한 바와 같은 통상의 환원제가 사용될 수 있음은 물론이며, 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체에 1 내지 30M의 농도로 포함되는 것이며, 더욱 바람직하게는 10M의 농도로 포함되는 것이다. 상기 환원제가 1M 미만일 경우에는 양이 적기 때문에 환원반응이 전부 일어나지 않을 수 있으며, 30M을 초과할 경우에는 급격한 환원반응에 의해서 Pt의 응집체가 형성될 수 있다.
- [0066] 상기와 같이 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체는 DI 증류수로 수차례 세척하여 불순물을 완전히 제거하고, -1~-100°C, 바람직하게는 -50°C에서 동결건조한다.
- [0067] 이상과 같이 전술한 방법에 따라 제조된 본 발명의 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체는 코어층인 CNFs 표면에 형성된 Ru 셸층이 최적으로 적층됨으로써 Pt 촉매의 분산성을 향상시키게 되고, 향상된 분산성에 의해 촉매 반응면적이 개선되어 Pt 촉매의 반응효율이 향상되게 된다. 또한, Pt 촉매의 반응효율 향상으로 인해 전기촉매 활성도 및 전기촉매 안정성이 현격히 향상되게 되며, 따라서 본 발명의 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 메탄올 연료전지에 적용 시 메탄올 산화반응을 개선시켜 전기촉매 활성도 및 전기촉매 안정성이 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0068] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조한 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체, 즉 메탄올 연료전지용

Pt/CNFs-Ru 촉매와, 상기 Pt/CNFs-Ru 촉매를 이용한 메탄올 연료전지(DMFCs) 전극을 제공한다.

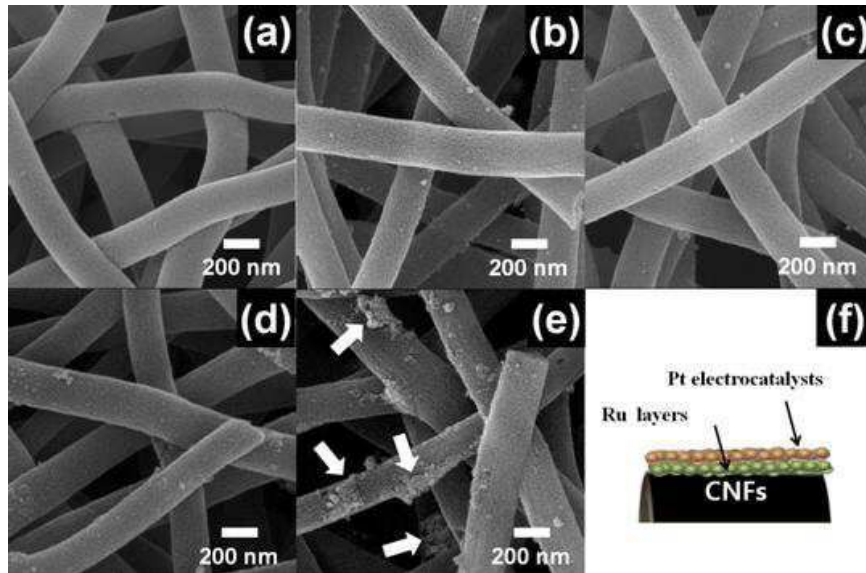
- [0069] 상기 메탄올 연료전지(DMFCs) 전극은 전술한 바와 같이 제조된 본 발명의 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체, 즉 Pt/CNFs-Ru 촉매를 적용한 것을 제외하고는 당업계에서 실시하는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있음은 물론이다.
- [0070] 예를 들어, 촉매로 상기와 같이 본 발명에 따라 제조한 Pt/CNFs-Ru 80wt%의 중량의 촉매와, 수소이온의 활동을 돕는 고분자 전해질 20wt%의 중량의 성분을 2-Propanol에 첨가, 혼합하여 잉크 형태로 제조한 후, 상기 제조된 CNF 잉크를 전극 위에 코팅시킨 후 건조시켜 CNF 전극을 제조할 수 있다. 이때, 고분자 전해질로는 나피온 퍼플루오로화(Nafion[®] perfluorinated resin solution)와 같은 통상의 수소이온의 활동을 돕는 고분자 전해질이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0071] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이다. 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0072] 실시예 1. Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 제조
- [0073] (CNFs 제조)
- [0074] DMF에 PAN(Mw=150,000) 8중량% 및 PVP(Mw=1,300,000g/mol) 4중량%를 용해시켜 PAN-PVP/DMP 전구체 용액을 준비하였다.
- [0075] 상기 전구체 용액을 23-게이지 flat-end 스테인레스 바늘이 장착된 표준주사기에 주입하고, 전구체 용액의 공급 속도를 주사기 펌프를 이용하여 0.03mL/h로 공급하였다. 또한, 바늘의 침단부와 컬렉터 사이의 거리를 15cm로 조절하고, 13kV의 전압을 인가하면서 전기방사하였다.
- [0076] 이렇게 얻어진 나노섬유(NFs) 웹을 공기분위기, 280℃에서 5시간 동안 안정화시키고, 질소분위기, 800℃에서 3시간 동안 탄화(carbonization)시켰다.
- [0077] 그 다음, 상기 CNFs를 HF 및 HNO₃의 혼합용액(1:1v/v)을 이용하여 상온에서 5시간 동안 산처리하고, -50℃에서 액체 질소(N₂)를 이용하여 동결건조하였다.
- [0078] (코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체 제조)
- [0079] 상기 제조한 CNFs를 DI 증류수에 교반하면서 분산시키고 40kHz에서 초음파 처리하였다.
- [0080] 그 다음, 상기 CNFs가 분산된 CNFs 분산용액에 Ru 전구체로 RuCl₃ · xH₂O를 0.28mM의 농도로 첨가하였다. 여기에 환원제로 농축 NaBH₄ 용액 10M농도를 첨가하여 환원반응시키고, 반응 완료 후 DI 증류수를 이용하여 수차례 세척하고 80℃ 오븐에서 건조하였다.
- [0081] (Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 제조)
- [0082] 상기 CNFs 표면에 Ru 셸층을 적층시킨 코어-셸 구조의 CNF-Ru 담지체를 0.5nM H₂PtCl₆ · xH₂O 용액에 담근 후, 촉매합성을 위하여 농축 NaBH₄ 용액 10M농도를 첨가하여 환원반응시켜 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNF-10중량% Ru 담지체(이하, 'Pt/CNF-10중량% Ru 담지체'라 함)를 제조하였다. 이어서, 상기 담지체를 DI 증류수에서 수차례 세척하고, -50℃에서 동결건조하였다.
- [0083] 실시예 2. Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 제조
- [0084] 상기 실시예 1에서 Ru 전구체인 RuCl₃ · xH₂O를 0.56mM의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNF-20중량% Ru 담지체(이하, 'Pt/CNF-20중량% Ru 담지체'라 함)를 제조하였다.
- [0085] 실시예 3. Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 제조
- [0086] 상기 실시예 1에서 Ru 전구체인 RuCl₃ · xH₂O를 0.84mM의 농도로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 Pt 촉매가 담지된 코어-셸 구조의 CNF-30중량% Ru 담지체(이하, 'Pt/CNF-30중량% Ru 담지체'라 함)를 제조하였다.

- [0087] 비교예 1. CNF 지지체 제조
- [0088] 상기 실시예 1에서 제조한 CNFs를 사용하였다.
- [0089] 비교예 2. Pt 촉매가 담지된 CNFs 담지체(Pt/CNFs) 제조
- [0090] 상기 실시예 1에서 제조한 CNFs를 0.5nM $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ 용액에 담근 후, 촉매합성을 위하여 농축 $NaBH_4$ 용액 10M 농도를 첨가하여 환원반응시키고, Pt 촉매가 담지된 CNF 담지체(이하, 'Pt/CNFs 담지체'라 함)를 제조하였다. 이어서, 상기 담지체를 DI 증류수에서 수차례 세척하고, $-50^\circ C$ 에서 동결건조하였다.
- [0091] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 담지체의 형태변화와 구조적 특성은 전계방출주사전자현미경(FESEM, Hitachi S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL-2100F, JEOL, Tokyo, Japan, KBSI 순천센터)을 이용하여 확인하였다.
- [0092] 도 1은 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 담지체의 전계방출주사전자현미경으로 측정된 FESEM 사진이다.
- [0093] 도 1a~e는 비교예 1의 CNFs, 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체, 실시예 1에서 제조된 Pt/CNF-10중량% Ru 담지체, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체, 실시예 3에서 제조된 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체의 FESEM 사진으로, 각각의 지름은 197~250nm, 202~250nm, 196~243nm, 198~250nm, 209~257nm이었다. 또한, 도 1a에 도시한 바와 같이 비교예 1의 CNFs의 경우 부드러운 NF 표면을 나타내었으나, 도 1b~d에 도시한 바와 같이 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체와 실시예 1 내지 2의 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 표면에는 작은 Pt 촉매들이 존재함을 확인할 수 있었다. 이같은 결과로부터 비교예 2 CNFs 및 실시예 1 내지 3의 CNFs-Ru 담지체들의 표면에 Pt 촉매가 성공적으로 담지되었음을 알 수 있었다.
- [0094] 또한, 도 1e는 실시예 3의 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체의 사진으로, CNFs 표면에 Ru 셀층이 높게 적층되어 Pt 촉매가 균일하게 분산되지 못하고 고도로 응집된 응집체가 존재함을 확인할 수 있었다. 즉, Ru 셀층이 적정 이상으로 적층되게 되면 Pt 촉매의 균일한 분산을 방해하게 되고, Pt 촉매가 응집되어 CNFs-Ru 담지체 표면에 고도의 응집체로 존재하게 되며, 이러한 응집체는 DMFCs에서 메탄올 산화반응을 위한 전기촉매 활성도를 감소시키는 원인이 될 수 있다.
- [0095] 도 1f는 최적의 Pt가 담지된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체를 도식화한 것으로, CNFs 상에 Ru 셀층이 형성되어 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 구조를 형성하고, 상기 CNFs-Ru 표면에 Pt 촉매가 적층된 것으로, CNFs-Ru 표면에 Pt 촉매의 분산을 향상시키기 위해서는 Ru 셀층의 적층을 최적으로 하는 것이 무엇보다 중요하다.
- [0096] 도 2는 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체, 실시예 1에서 제조된 Pt/CNF-10중량% Ru 담지체, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체, 실시예 3에서 제조된 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [0097] 도 2a에 도시한 바와 같이, 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체의 경우에는 상대적으로 어둡게 표시된 Pt 촉매는(1~3nm) 상대적으로 밝은 색으로 표시된 CNFs 표면에 띄엄띄엄 분포함을 확인할 수 있었다.
- [0098] 반면, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1에서 제조된 Pt/CNF-10중량% Ru 담지체, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체, 실시예 3에서 제조된 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체들은 도 2b~d에 도시한 바와 같이 Pt 촉매가 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 2의 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체의 경우에는 Ru 셀층이 최적으로 적층되어 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체 상에 Pt의 분산이 가장 균일하게 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 도 2b~d의 좌측하면에서도 실시예 2는 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체 상에 Pt 촉매가 우수하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2d에 도시한 바와 같이 실시예 3의 경우에는 Ru 셀층의 적층으로 인해 비교적 큰 Pt 응집체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0099] 도 2e~h는 CNFs 상에 Ru 및 Pt 원자들의 분포와 구성을 확인하기 위하여 실시예 2로부터 얻어진 TEM-EDS 맵핑 데이터를 나타낸 것이다. EDS 결과, Ru 및 Pt 원자들이 CNFs 상에 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. Pt 원자들의 분포는 Ru 원자들보다 약간 넓게 분포하였는데, 이는 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 Ru 셀층에 Pt 전기촉매가 존재함을 의미하는 것이다.
- [0100] 도 3a는 실시예 1 내지 3에서 제조된 Pt/CNFs-Ru 담지체의 구조와 결정상을 살펴보기 위한 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다. 도 3a에는 실시예 1내지 3의 Pt/CNFs-Ru 담지체과의 비교를 위하여 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체와 CNFs-Ru 담지체의 결과를 함께 나타내었다.

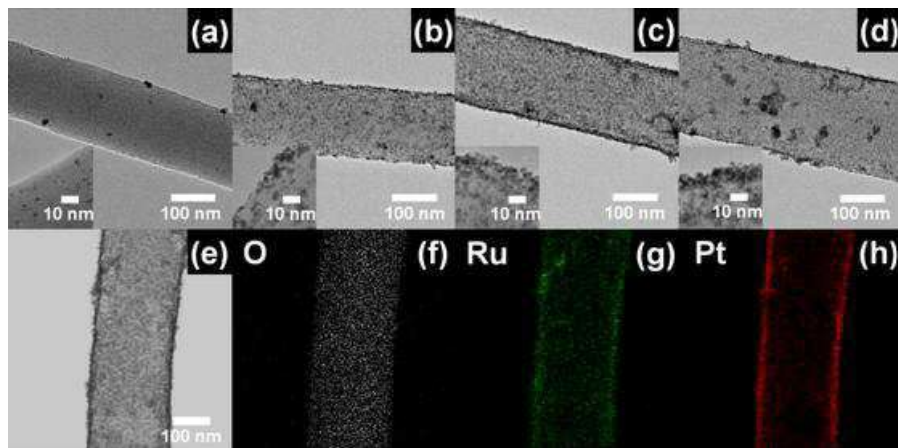
- [0101] 도 3a에 도시한 바와 같이, 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체, 실시예 1에서 제조된 Pt/CNF-10중량% Ru 담지체, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체, 실시예 3에서 제조된 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체의 주요 특정 회절 피크는, 정방구조 $Fm\bar{3}m[225]$ (JCPDS card No. 04-0802)의 면심입방형 격자 Pt 상의 (111), (200), (220) 및 (311)면에 대응하는 39.7°, 46.2°, 67.3°, 81.3°에서 관찰되었다. 또한, 약한 회절피크는 정방구조 $P6_3/mmc$ (JCPDS card No. 06-0663) Ru 상(육방구조)의 (100), (002), (101)면에 대응하는 38.4°, 42.1°, 44.0°에서 관찰되었다. 25.0° 주위에서는 광범위한 회절피크가 관찰되었으며, 이는 CNF 담지체가 비정질 상태임을 나타내는 것이다. 뿐만 아니라, 실시예 1 내지 3의 회절 피크는 높은 각도로 전환되어 표시되지 않았으며, 이는 Pt 및 Ru가 PtRu 합금으로 존재하는 것이 아닌 단일의 Pt 및 Ru 상이 존재하기 때문이다.
- [0102] 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조된 Pt/CNFs-Ru 담지체의 화학 결합 상태를 조사하기 위하여 XPS 측정을 실시하였다.
- [0103] 도 3b 및 3c는 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체로부터 얻어진 Ru 3p 및 Pt 4f 코어 수치를 XPS 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Ru $3p_{3/2}$ 및 Ru $3p_{1/2}$ 광전자의 Ru 3p 코어 XPS 수치는 금속 Ru 상에 해당되는 462.6eV 및 485.0eV로 관찰되었다. 또한, Pt $4f_{7/2}$ 및 Pt $4f_{5/2}$ 광전자의 Pt 4f 코어 XPS 수치는 71.3eV 및 74.4eV로 관찰되었다. 이같은 결과는 Pt 상이 제로 원자 금속상태로 존재함을 의미하는 것이다.
- [0104] 상기와 같은 FESEM, TEM, XRD 및 XPS 결과로부터 본 발명의 제조방법에 따라 Pt 전기촉매가 담지된 CNFs-Ru 코어-셸 지지체가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다.
- [0105] 도 4a는 실시예 1 내지 3에서 제조된 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 메탄올 산화반응의 순환전압전류(cyclic voltammograms)를 나타낸 것이다.
- [0106] 메탄올 전기산화율은 양극에서 생산된 전극의 수가 클수록 더 높게 나타나며 $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6e^- + 6H^+ + CO_2$, 이에 따라 메탄올 연료전지(DMFCs)의 성능이 향상되게 된다. 비교예 2의 Pt/CNFs 담지체, 실시예 1에서 제조된 Pt/CNF-10중량% Ru 담지체, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체, 실시예 3에서 제조된 Pt/CNF-30중량% Ru 담지체의 산화전류밀도는 각각 235.7, 316.2, 674.3 및 339.7mA/mg_{Pt}이었다. 또한 시판되는 Pt/XC-72의 전류밀도는 292.6mA/mg_{Pt}로 이전 연구 결과들과 일치하게 나타났다. 메탄올 산화반응을 위한 전기촉매 활성도는 전류밀도와 직접적인 관련이 있으며, 특히 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체의 경우 실시예 1 내지 3의 담지체들 중 전기촉매 활성도가 가장 우수함을 알 수 있었다.
- [0107] 특히, 실시예 2의 전기촉매 활성도는 시판되는 Pt/XC-72보다 대략 2.3배 높게 나타났다. 이러한 결과는 CNFs상에 Ru 셸층이 최적으로 적층됨에 따라 Pt 촉매가 균일하고 고르게 분산되었기 때문임을 알 수 있었다. 실시예 3의 경우에는 다소 낮은 전기촉매 활성도를 나타내었는데, 이는 도 1e의 SEM 사진에서 보인 바와 같이 응집된 Ru 셸층으로 인한 결과임을 알 수 있었다.
- [0108] 한편, 실시예 1 내지 3에서 제조된 Pt/CNFs-Ru 담지체들의 전기촉매 안정성을 조사하기 위하여, 시간대전류법(크로노암페로메트리, chronoamperometry)을 수행하였다(도 4b). 모든 담지체들은 CH_3OH_{ads} 및 CHO_{ads} 와 같은 간섭종(interfering species)의 형성 때문에 초기단계 동안 전류감쇠하고, 이후 메탄올 산화반응 동안 전류 감쇠가 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체는 600초 이상에서 다른 담지체들과 비교하여 전류감쇠가 매우 느리게 나타남을 확인할 수 있었으며, 실시예 2에서 제조된 Pt/CNF-20중량% Ru 담지체가 전기촉매 안정성에 있어서도 가장 우수한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0109] 이러한 결과는 최적의 Ru 셸층이 형성된 코어-셸 구조의 CNFs-Ru 담지체의 사용은 전기촉매 활성도와 전기촉매 안정성을 크게 향상시킬 수 있으며, 그로 인해 메탄올 연료전지(DMFCs)의 성능 향상에 도움을 줄 수 있음을 알 수 있었다.
- [0110] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

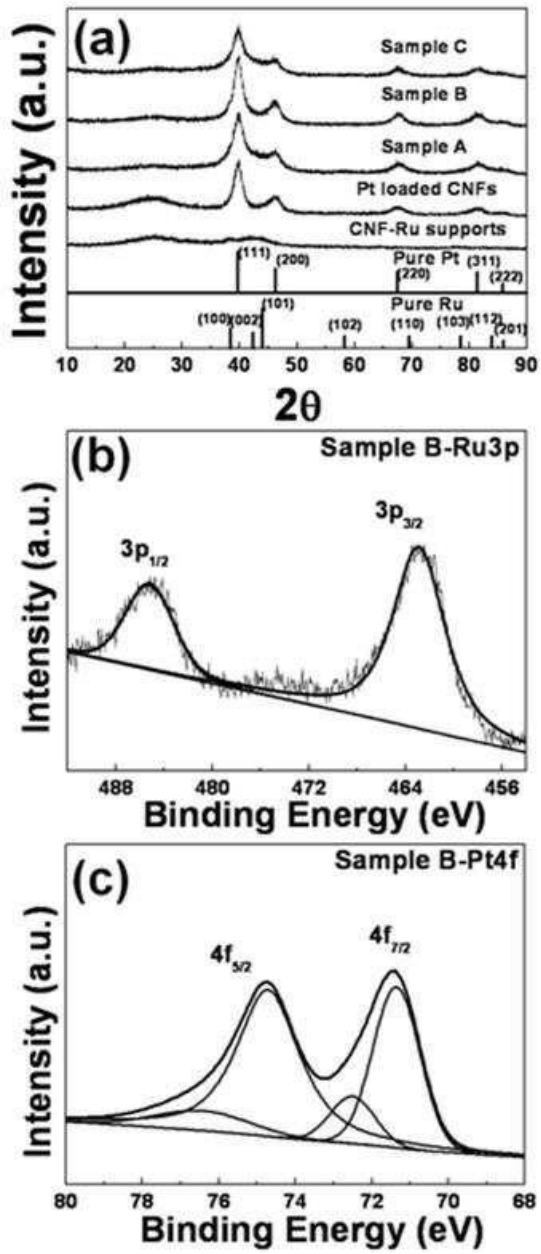
도면1



도면2



도면3



도면4

