



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월15일

(11) 등록번호 10-1797782

(24) 등록일자 2017년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*H01M 4/90* (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)*H01M 4/88* (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)*H01M 8/10* (2016.01)

(21) 출원번호 10-2012-7010011

(22) 출원일자(국제) 2010년09월22일

심사청구일자 2015년09월21일

(85) 번역문제출일자 2012년04월19일

(65) 공개번호 10-2012-0089858

(43) 공개일자 2012년08월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/063944

(87) 국제공개번호 WO 2011/036165

국제공개일자 2011년03월31일

(30) 우선권주장

09170900.6 2009년09월22일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060037620 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

(72) 발명자

쿠르너 클라우디아

독일 67063 루드비히스하펜 가르텐백 32 1

코트렐 슈테판

미국 07921 뉴저지주 베드민스터 오텁 럿지 로드 63

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 연료 전지를 위한 금속 산화물 도핑을 갖는 촉매

**(57) 요 약**

본 발명은 지지체, 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 상기 백금족의 1종 이상의 금속을 포함하는 합금 및 Ti, Sn, Si, W, Mo, Zn, Ta, Nb, V, Cr 및 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 1종 이상의 산화물을 포함하는 연료 전지용 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 촉매의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈바프 에케하르트

독일 67434 노이슈타트 베르바르트슈타인슈트라쎄  
4

원잘 외며

독일 55128 마인츠 쥐드링 387

브로이닝거 지그마

독일 69502 햄스바흐 제던베 19

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (A) 지지체,
- (B) 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은 및 금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 촉매 활성 금속, 또는 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은 및 금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 합금, 및
- (C)  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$

를 포함하는, 고분자 전해질형 연료 전지에서 캐소드 촉매로서 사용되는 촉매로서,  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$  중 금속의 비율은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로, 0.01 내지 0.9 중량% 범위이고, 촉매 활성 금속의 비율은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로, 10 내지 50 중량% 범위이며, 지지체의 비율은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로, 49.1 내지 89.99 중량% 범위인 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 지지체는 탄소 지지체, 중합체 및 세라믹으로부터 선택되는 것인 촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 1종 이상의 촉매 활성 금속의 합금(B)은 PtNi, PtFe, PtV, PtCr, PtTi, PtCu, PtPd, PtRu, PdNi, PdFe, PdCr, PdTl, PdCu 및 PdRu로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매.

#### 청구항 4

- (a) 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 지지체 상에 침적하는 단계,
- (b)  $TiO_2$  또는  $ZrO_2$ 의 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 지지체 상에 침적하는 단계, 및
- (c) 열 처리를 수행하는 단계

를 포함하는, 제1항에 정의된 촉매의 제조 방법으로서, 공정 단계 (a) 및 (b)를 연속하여 또는 동시에 수행하고, 공정 단계 (b)를 또한 공정 단계 (a) 전에 수행할 수 있으며, 공정 단계 (c)를 단계마다 온도를 증가시키면서 상이한 온도에서 2개 이상의 단계로 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 공정 단계 (a) 후, 1종 이상의 촉매 활성 금속이 침적된 지지체를 1종 이상의 추가의 촉매 활성 금속 및/또는 1종 이상의 전이 금속과 혼합하고, 그 후 공정 단계 (b) 및 (c)를 임의의 순서로 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 1종 이상의 화합물이  $Pt(NO_3)_2$ 인 제조 방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 단계 (c)에서의 가열을 환원 분위기 하에 수행하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 환원 분위기는 수소를 포함하는 것인 제조 방법.

#### 청구항 9

제4항에 있어서, 단계 (c)에서의 온도는 90 내지 900°C 범위인 제조 방법.

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 지지체, 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 상기 백금족의 1종 이상의 금속을 포함하는 합금 및 Ti, Sn, Si, W, Mo, Zn, Ta, Nb, V, Cr 및 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 1종 이상의 산화물을 포함하는 연료 전지용 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이러한 촉매의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

연료 전지는 이동 및 정지 전기 전력 생성 둘 다를 위해 개발된 전기화학 전지이다. 연료 전지에서, 전기분해의 원리가 반전된다. 조작 온도의 면에서 일반적으로 서로 다른 다양한 유형의 연료 전지가 현재 공지되어 있다. 그러나, 전지의 구조는 원칙적으로 모든 유형에서 동일하다. 이것은 일반적으로 반응이 진행되는 애노드 및 캐소드인 2개의 전극 층, 및 2개의 전극 사이의 막 형태의 전해질로 이루어진다. 이 막은 3가지 기능을 갖는다. 이것은 이온 접촉을 확립하고, 전기화학 접촉을 방지하고, 또한 전극 층에 제공된 매질이 분리되도록 보장한다. 전극 층에 일반적으로 산화환원 반응에서 반응한 가스 또는 액체가 제공된다. 예를 들면, 애노드에는 수소 또는 메탄올이 제공되고, 캐소드에는 산소가 제공된다. 이를 보장하기 위해, 전극 층은 일반적으로 전기 전도성 가스 확산 층과 접촉한다. 이것은 예를 들면 미세 채널의 시스템으로 이루어지는 격자형 표면 구조를 갖는 판이다.

[0003]

연료 전지를 조작하기 위해, 양성자를 제공할 수 있는 가스 및 액체 연료를 사용한다. 예로는 수소 및 메탄올을 들 수 있고, 수소가 바람직하다. 수소가 연료 전지의 애노드에 제공된다. (대기 산소 형태의) 산소는 전지 산화제이고, 전지의 캐소드에 제공된다. 연료가 연료 공급 전극이 마주하는 막의 표면에 분포되도록 전극은 일반적으로 다공성 전도성 재료, 예컨대 직조 흑연 직물, 흑연화 층 또는 탄소 종이로 이루어진다. 애노드에서의 수소의 이온화 및 캐소드에서의 산소의 환원을 보조하기 위해 각각의 전극은 일반적으로 탄소 입자에 도포된 미분 촉매 입자(예를 들면, 지지체 상의 백금 입자)를 포함한다. 양성자는 애노드로부터 내부 전도성 중합체 막을 통해 캐소드로 흐르고, 여기서 양성자가 산소와 합해져 물을 형성하고, 이는 전지로부터 수행된다. 전도체 판은 애노드에서 멀리 형성된 전자를 전도한다.

[0004]

선행 기술의 연료 전지에서의 상당한 문제점은 예를 들면 장기 조작 동안의 전도율 감소 또는 일반 자동차 조작 동안의 반복 하중이다. 이러한 성능 감소의 상당 부분은 산소 환원 전극 촉매에 대한 손상과 관련된다. 이러한 손상은 아마도 원래 생성된 촉매 및 이의 지지체의 특성을 변경하는 메커니즘의 조합 때문이다.

- [0005] 시간에 따른 촉매의 성능 감소를 줄이기 위해, US 2006/0257719 A1은 촉매로서 백금이 침적된 산화티탄 및 탄소 지지 전극을 이용하는 것을 제안한다. 전기촉매를 형성하기 위해 백금화 산화티탄 입자를 탄소 입자와 혼합한다.
- [0006] 추가의 도전은 더 높은 효율을 성취하기 위해 연료 전지의 촉매의 비활성(specific activity)을 증가시키는 것이다. 이 목적을 위해, US 2005/0112451 A1은 예를 들면 지지체 재료로서 금속 산화물/탄소 혼합물을 사용하는 것을 제안한다. 탄소 지지체의 비율은 1 내지 80 중량% 범위이고, 금속 산화물의 비율은 20 중량% 초과이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0007] 본 발명의 목적은 특히 연료 전지에서의 산소의 캐소드 환원에 적합하고 증강된 비활성 및 또한 높은 장기간 안정성을 나타내는 촉매를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 이러한 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 상기 목적은
- [0009] (A) 지지체,
- [0010] (B) 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 상기 백금족의 1종 이상의 금속을 포함하는 합금, 및
- [0011] (C) Ti, Sn, Si, W, Mo, Zn, Ta, Nb, V, Cr 및 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 1종 이상의 산화물
- [0012] 을 포함하는 촉매로서, 1종 이상의 산화물(C) 중 1종 이상의 금속의 비율은, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로, 0.01 내지 0.9 중량% 범위인 촉매에 의해 성취된다.
- [0013] 놀랍게도, 매우 적은 비율의 1종 이상의 금속 산화물(C)의 도입이 산화 환원 반응과 관련하여 촉매의 비활성을 100% 까지 증가하도록 허용한다는 것이 밝혀졌다. 이는 유리하게는 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 1종 이상의 촉매 활성 합금의 양을 감소시켜, 성능이 부정적으로 영향을 받는 일 없이 비용을 상당히 절약할 수 있게 한다. 적어도 동일한 성능을 유지시키면서 전체 시스템의 비용을 감소시키는 것과 관련하여, 특히 백금의 경우, 귀금속 로딩의 감소는 연료 전지에서 전기촉매의 산업적 및 경제적 이용에 중요하다. 1종 이상의 산화물(C)의 1종 이상의 금속의 비율은 일반적으로 0.01 내지 0.9 중량% 범위, 바람직하게는 0.1 내지 0.65 중량% 범위, 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.6 중량% 범위이다. 1종 이상의 금속은 1종의 금속, 또는 언급된 금속 2종, 3종, 4종, 5종 또는 그 이상의 혼합물이다.
- [0014] 촉매가 본 발명에 따라 도핑되는 1종 이상의 금속 산화물은 Ti, Sn, Si, W, Mo, Zn, Ta, Nb, V, Cr 및 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 금속의 1종 이상의 산화물 또는 상기 언급된 금속의 혼합 산화물이다. 1종 이상의 산화물은 바람직하게는  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  및  $TiO_2$ 로부터 선택되는 산화물이다. 산화물  $TiO_2$  및  $ZrO_2$ 가 특히 바람직하다.
- [0015] 충분히 우수한 촉매 활성을 성취하기 위해, 본 발명의 촉매는 높은 표면적을 갖는 것이 필요하다. 이는 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 상응하는 합금 및 또한 1종 이상의 금속 산화물이 침적된 지지체를 포함하는 촉매에 의해 성취된다. 높은 표면적을 성취하기 위해, 지지체가 다공성인 것이 바람직하다. 지지체로서 사용될 수 있는 적합한 재료는 예를 들면 탄소 또는 세라믹이다. 추가의 적합한 지지체 재료는, 예를 들면 탄소로 코팅될 수 있는  $\gamma$ -알루미늄 옥사이드이다.
- [0016] 특히 바람직한 지지체 재료는 탄소 또는 금속 W, Mo, Ti 및 Ta의 질화물 및/또는 탄화물로 변성된 탄소 또는 함침 탄소이다. 지지체 재료로서의 탄소의 이점은 이것이 전기 전도성이라는 것이다. 촉매를 예를 들면 연료 전지의 캐소드로서 연료 전지에서 전기촉매로서 사용할 때, 연료 전지의 기능을 보장하기 위해 이것이 전기 전도성이 필요가 있다. 지지체로서 사용되는 탄소는, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 활성탄, 카본 블랙, 흑연 또는 나노구조 탄소로 존재한다. 적합한 카본 블랙은, 예를 들면 고표면적 카본 블랙, 예컨대 Vulcan<sup>®</sup> XC72 및 Ketjen Black<sup>®</sup> EC300 또는 저표면적 카본 블랙, 예컨대 Denka Black<sup>®</sup>이다. 탄소가 나노구조 탄소로서 존재할 때, 탄소 나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 그래핀으로 이루어진 지지체가 또한 바람직하다.
- [0017] 성분(A)인 1종 이상의 지지체의 비율은 광범위에 걸쳐 변할 수 있고, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로 일반적으로 49.1 내지 89.99 중량% 범위, 바람직하게는 69.1 내지 79.99 중량%이다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 1종 이상의 촉매 활성 금속은 백금족으로부터 선택되거나, 백금족의 1종 이상의 금속을 포함하는 합금이다.

- [0019] 본 발명에 따르면, 백금족의 금속은 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은 및 금이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 백금족의 금속은 백금 또는 팔라듐이다.
- [0020] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 백금족의 1종 이상의 금속 및, 경우에 따라, 전이 금속을 포함하는 촉매 활성 합금을 포함한다. 전이 금속은, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 니켈, 바나듐, 크롬 및 코발트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 성분(B)로서 촉매에 포함되는 합금은 PtNi, PtFe, PtV, PtCr, PtTi, PtCu, PtPd, PtRu, PdNi, PdFe, PdCr, PdTl, PdCu 및 PdRu로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0022] 본 발명의 목적을 위해, 합금은 2종 이상의 상이한 금속의 균일한 고용액이고, 1종의 원소를 기본 원소로 칭하고, 다른 원소(들)를 합금 원소(들)라 칭한다. 기본 원소는 합금 내에 질량이 가장 큰 비율을 갖는 원소이다. 동일한 기본 원소 및 동일한 합금 원소를 포함하는 합금의 경우, 상이한 조성물에 의해 상이한 상이 생성된다. 따라서, 기본 원소에서의 합금 원소의 비율은 개별 상에서 상이하다. 심지어, 경우에 따라, 기본 원소의 비율이 상에서 1종 이상의 합금 원소의 비율보다 적을 수 있다.
- [0023] 성분(B)인 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 1종 이상의 촉매 활성 합금의, 비율은 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합을 기준으로 일반적으로 10 내지 50 중량% 범위, 바람직하게는 20 내지 30 중량% 범위이다.
- [0024] 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율에 제공된 숫자는, 잔류 수분(특히 감압 하 촉매가 완전히 건조되지 않음) 및 불순물을 고려함이 없이, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 중량 백분율의 합에 기초한다.
- [0025] 본 발명의 촉매의 제조에서, 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 1종 이상의 촉매 활성 합금 및 또한 1종 이상의 금속 산화물이 지지체에 침적된다. 이를 바람직하게는 용액 중에 수행한다. 이 목적을 위해, 예를 들면 금속 화합물이 용매 중에 용해될 수 있다. 해당 금속 또는 합금의 금속들이 공유로, 이온성으로 또는 착화에 의해 결합할 수 있다. 또한, 금속이 해당 수산화물의 침전에 의해 알칼리 조건 하에 또는 전구체로서 환원에 의해 침적될 수 있다. 촉매 활성 금속의 침적에 대한 추가의 가능성은 금속을 포함하는 용액에 의한 힘침, 화학 증기 침적(CVD) 또는 물리적 증기 침적(PVD) 공정, 또한 금속이 침적할 수 있는 당업자에게 공지된 모든 추가의 공정에 의한 것이다. 1종 이상의 촉매 활성 금속의 염이 처음에 침전하고 1종 이상의 금속 산화물이 후속하여 또는 동시에 지지체에 침적하는 것이 바람직하다. 그 후에, 건조하고, 경우에 따라, 열 처리하여 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 1종 이상의 촉매 활성 합금 및 1종 이상의 산화물을 포함하는 촉매를 생성시킨다.
- [0026] 따라서, 본 발명은
- [0027] (a) 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 지지체 상에 침적하는 단계,
- [0028] (b) 1종 이상의 금속 산화물의 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 지지체 상에 침적하는 단계, 및
- [0029] (c) 경우에 따라, 열 처리를 수행하는 단계
- [0030] 를 포함하는, 상기 정의된 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0031] 공정 단계 (a) 및 (b)를 연속하여 또는 동시에 수행할 수 있고, 공정 단계 (b)를 또한 공정 단계 (a) 전에 수행할 수 있다. 일반적으로, 촉매 활성 금속을 처음에 지지체에 침적하고 그 후 산화물 도편트를 도포한다. 마찬가지로, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 산화물 침전 및 촉매 활성 금속의 도포를 동시에 수행할 수 있다. 본 발명의 추가의 실시양태에서, 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 처음에 지지체에 침적하고, 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 지지체에 침적한다.
- [0032] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 공정 단계 (a) 후 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 지지체를 1종 이상의 전이 금속 및/또는 추가의 촉매 활성 금속과 혼합하고, 단계 (c)에서의 열 처리를 수행하기 전에 1종 이상의 금속 산화물의 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 후속 공정 단계 (b)에서 침적한다.
- [0033] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 공정 단계 (a) 후 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 지지체를 1종 이상의 전이 금속 및/또는 추가의 촉매 활성 금속과 혼합한다. 후속하여 공정 단계 (c)인 열 처리를 수행하고, 그 후 1종 이상의 금속 산화물의 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 공정 단계 (b)에서 침적한다.
- [0034] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 1종 이상의 가수분해성 전구체 화합물을 공정 단계 (b)에서 지지체에 침적하고, 1종 이상의 촉매 활성 금속을 후속하여 침적하고 지지체를 공정 단계 (a)에서의 1종 이상의 전이 금

속 및/또는 추가의 촉매 활성 금속과 혼합한다. 공정 단계 (c)인 열 처리를 후속하여 수행한다.

[0035] 1종 이상의 촉매 활성 금속 또는 전이 금속을 포함하는 화합물의 경우 바람직하게는 착체, 특히 백금족의 금속 또는 전이 금속이 착화된 금속 유기 착체이다. 금속은 바람직하게는 백금, 티탄, 철, 크롬, 루테늄, 코발트, 니켈 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036] 금속 유기 착체를 형성하기에 바람직한 리간드는 올레핀, 바람직하게는 디메틸옥타디엔, 방향족, 바람직하게는 페리딘, 2,4-펜тан디온이다. 게다가, 1종 이상의 금속이 혼합된 사이클로펜타디에닐-카보닐 착체의 형태 또는 순수한 또는 혼합된 카보닐, 포스판, 시아노 또는 이소시아노 착체로서 존재하는 것이 또한 바람직하다.

[0037] 리간드로서 2,4-펜тан디온 또는 아세틸아세토네이트와 금속 유기 착체로서 존재하는 전이 금속이 특히 바람직하다. 전이 금속은 바람직하게는 이온 형태로 존재한다.

[0038] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 1종 이상의 화합물 및/또는 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 1종 이상의 화합물은 건조 상태로 열 분해 가능한 화합물로서 존재한다. 그러나, 대안으로서, 또한 열 분해 가능한 화합물(들)이 용매 중에 용해될 수 있다. 용매는 바람직하게는 물, 에탄올, 헥산, 사이클로헥산, 톨루엔 및 에테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 에테르 화합물은 개방 사슬 에테르, 예를 들면 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르 또는 2-메톡시프로판 및 또한 환식 에테르, 예컨대 테트라하이드로푸란 또는 1,4-디옥산이다.

[0039] 공정 단계 (a)에서의 지지체와 백금족의 1종 이상의 촉매 활성 금속을 포함하는 1종 이상의 화합물 및, 경우에 따라, 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 1종 이상의 화합물의 혼합을 고체 혼합의 분야의 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행한다. 적합한 고체 혼합기는 일반적으로 혼합하고자 하는 재료가 이동하는 용기를 포함한다. 적합한 고체 혼합기는 예를 들면 패들 혼합기, 스크류 혼합기, 호퍼 혼합기 또는 공압 혼합기이다.

[0040] 화합물(들)이 용매 중에 존재하는 경우, 통상의 분산 공정에 의해 혼합을 수행한다. 예를 들면, 신속 회전 나이프 또는 블레이드가 포함된 용기를 사용하여 이를 수행한다. 적합한 장치는 예를 들면 Ultra Turrax®이다.

[0041] 공정 단계 (b)에서, 1종 이상의 금속 산화물의 1종 이상의 가수분해성 전구체를 지지체에 침적한다. 1종 이상의 금속 산화물의 가수분해성 전구체 화합물의 가수분해에 의해 침적을 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 가수분해성 전구체 화합물은 당업자에게 공지되어 있다. 1종 이상의 금속 산화물의 가수분해성 전구체 화합물은 예를 들면 물의 첨가 후 또는 물의 존재 하에 물과 조합되어 지지체에 침전하는 난용성 산화물 또는 수산화물을 형성하는 알콕시화물 또는 알콜 가용성 금속염 또는 알콜 가용성 착체이다.

[0042] 1종 이상의 금속 산화물을 일반적으로 백금과 합금되지 않는다. 본 발명의 촉매 상의 금속 산화물 입자의 크기는 광범위에 걸쳐 변할 수 있다. 입자는 일반적으로 8 nm 미만, 바람직하게는 5 nm 미만이다.

[0043] 백금족의 금속 및, 경우에 따라, 백금족의 금속 또는 전이 금속으로부터 선택되는 제2 금속의 합금을 제조하기 위해, 공정 단계 (a)에서 혼합하여 얻은 혼합물을 가열한다. 이 목적을 위해, 공정 단계 (a) 및 (b)에서 얻은 혼합물을 노에서 90 내지 900°C 범위, 바람직하게는 350 내지 900°C 범위, 더 바람직하게는 400 내지 800°C 범위, 특히 400 내지 700°C 범위의 온도가 되게 한다. 가열은 1종 이상의 착체를 분해하고 내부에 결합된 금속을 방출시킨다. 합금 형성의 경우, 금속은 백금족의 추가의 금속 또는 전이 금속과 합해진다. 이는 각각의 금속 결정자가 무질서한 방식으로 나란히 존재하는 합금을 생성시킨다. 개별 금속 결정자는 일반적으로 2 내지 7 nm 범위의 크기를 갖는다.

[0044] 바람직한 실시양태에서, 2개의 온도 단계에서 열 처리를 수행하고, 제1 온도 단계의 온도는 제2 온도 단계의 온도보다 낮다. 또한, 2개 초과의 온도 단계에서 가열을 수행할 수 있다. 후속 온도 단계의 온도는 일반적으로 이전 온도 단계의 온도보다 높다. 그러나, 또한 가열을 2개의 온도 단계에서 수행할 수 있다.

[0045] 단계 (c)에서의 열 처리를 예를 들면 회전 관에서 회분 방식 또는 연속 방식으로 수행할 수 있다.

[0046] 바람직한 실시양태에서, 단계 (c)에서의 열 처리를 회분 방식으로 수행하고, 단계 (a) 및 (b)에서 제조된 혼합물을 처음에 질소 또는 아르곤 분위기와 같은 불활성 가스 하에 100 내지 350°C, 바람직하게는 200 내지 300°C 범위의 온도에서 1 내지 10 시간, 바람직하게는 2 내지 5 시간, 일반적으로 3 내지 4 시간의 기간 동안 가열한다. 그 후, 가스 혼합물을 환원 분위기로 변경시키고, 제2 온도 단계를 설정한다. 이 제2 온도 단계의 온도는 일반적으로 350 내지 800°C, 바람직하게는 550 내지 650°C이고; 잔류 시간은 일반적으로 1 내지 10 시간 범위, 일반적으로 2 내지 6 시간 범위, 바람직하게는 약 3 시간이다. 그 후, 노를 천천히 불활성 가스 분위기 하에 실

온으로 냉각시키고, 촉매를 부동태화한다.

- [0047] 추가의 바람직한 실시양태에서, 단계 (c)에서의 열 처리를 연속 방식으로 수행하고, 단계 (a) 및 (b)에서 제조된 혼합물을 처음에 노의 상류에 저장 용기 내에 설치하고 불활성 가스 하에, 예를 들면 질소 또는 아르곤 하에 풀러시 처리한다. 연속 노는 다양한 가열 구역을 가질 수 있고, 2개 이상의 가열 구역을 갖는 것이 바람직하다.
- [0048] 단계 (c)에서의 가열을 연속 조작으로 2개의 온도 단계로 수행할 경우, 제1 온도 단계(가열 구역)의 온도가 300 내지 500°C 범위, 바람직하게는 350 내지 450°C 범위, 특히 400 내지 450°C 범위이고, 제2 온도 단계(가열 구역)의 온도가 500 내지 700°C 범위, 더 바람직하게는 550 내지 650°C 범위, 특히 600 내지 650°C 범위인 것이 바람직하다. 제2 온도 단계의 온도는 바람직하게는 제1 온도 단계의 온도보다 적어도 100°C, 더 바람직하게는 적어도 150°C 높다.
- [0049] 단계 (c)에서의 연속 노에서의 잔류 시간은 바람직하게는 30 분 내지 10 시간 범위, 더 바람직하게는 45 분 내지 5 시간 범위, 특히 1 내지 2 시간 범위이다.
- [0050] 단계 (c)에서의 합금 전구체의 가열을 바람직하게는 환원 분위기 하에 수행한다. 환원 분위기는 바람직하게는 수소를 포함한다. 수소의 비율은 제조하고자 하는 촉매의 조성물에 따라 달라진다. 환원 분위기에서의 수소의 비율은 2 내지 100 용적%일 수 있다. 수소의 농도가 일반적으로 30 용적% 미만, 일반적으로 20 용적% 미만인 가스 형성 분위기를 이용하는 것이 바람직하다. 환원 분위기에서의 수소의 비율은 특히 바람직하게는 2 내지 15 용적% 범위, 특히 약 5 용적%이다. 특히 PtNi 또는 PtCo를 포함하는 3원 촉매 또는 Pt-Ni 촉매의 제조에서, 환원 분위기에서의 수소의 비율은 바람직하게는 4 내지 10 용적% 범위, 특히 약 5 용적%이다.
- [0051] 수소 이외에, 환원 분위기는 바람직하게는 1종 이상의 불활성 가스를 포함한다. 환원 분위기는 바람직하게는 질소를 포함한다. 그러나, 또한, 대안으로서, 아르곤을 예를 들면 질소 대신에 사용할 수 있다. 또한, 질소와 아르곤의 혼합물을 사용할 수 있다. 그러나, 질소가 바람직하다.
- [0052] 특히, 환원 분위기는 수소 및 불활성 가스 이외에 추가의 성분을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 이는 예를 들면 가스 제조의 결과로서의 미량의 추가의 가스의 존재를 배제하지 않아야 한다.
- [0053] 단계 (c)에서 합금을 형성하기 위한 가열 후, 부동태화를 수행하는 것이 바람직하다. 이 목적을 위해, 제조된 합금을, 예를 들면 불활성 분위기 하에 주위 온도로 냉각시킨다. 불활성 분위기는 바람직하게는 질소 분위기 또는 아르곤 분위기이다. 또한, 질소와 아르곤의 혼합물을 사용할 수 있다. 단계 (c)에서 제조된 합금을 예를 들면 연속 실시양태에서 물 저장소에 도입함으로써 이것을 또한 부동태화할 수 있다.
- [0054] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 제조 후 여전히 자유 유동이다. 이를 성취하기 위해, 절대적으로 촉매가 완전히 건조되어야 하는 것은 아니다. 촉매가 50 중량% 이하의 물의 잔류 수분 함량을 가질 때 일반적으로 여전히 자유 유동이다. 본 발명의 촉매의 잔류 수분 함량은 특히 바람직하게는 10 내지 30 중량% 범위의 물이다. 제조 동안 예를 들면 공기 건조에 의해 잔류 수분 함량을 갖는 촉매를 얻는다.
- [0055] 본 발명에 따라 제조된 촉매는 예를 들면 연료 전지에서의 전극 재료로서 사용하기에 적합하다. 적합한 사용 분야는 산소의 전기산화이다. 본 발명의 촉매는 또한 클로르알칼리 전기분해와 같은 다른 전기화학 공정에 사용할 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 양성자 교환 막 연료 전지로도 공지된 고분자 전해질형 연료 전지(PEFC)에서 전극에 사용된다. 촉매가 사용되는 전극은 특히 고분자 전해질형 연료 전지의 캐소드이다. 고분자 전해질형 연료 전지의 캐소드로서 사용할 때, 본 발명의 촉매는 산소 환원 반응과 관련하여 놀랍게도 높은 활성을 나타낸다.
- [0056] 추가의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 고온 인산 연료 전지에서 캐소드 촉매로서 사용된다.
- [0057] **실시예**
- [0058] **제조 실시예**
- [0059] 비교예 C1: 백금 촉매(약 50 중량%의 Pt)의 제조
- [0060] Vulcan XC72 5 g을 물 500 ml 중에 혼탁시키고, 8000 rpm에서 Ultra Turrax® T25에 의해 15 분 동안 균질화하였다.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  8.55 g을 물 100 ml 중에 용해시키고, 카본 블랙 분산액에 첨가하였다.  $\text{H}_2\text{O}$  200 ml 및 에탄올 800 ml를 후속하여 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에 6 시간 동안 여과시켰다. 촉매를 여과시키고 열수 2.5 l로 질산염이 없게 세척하였다.

- [0061] 백금 함량이 47 중량%이고 결정자 크기(XRD)가 3.1 nm인 촉매를 얻는다. (CO 스트리핑에 의해 결정된) 전기화학 표면적은  $71.4 \text{ m}^2/\text{g}$  백금이었다.
- [0062] 비교예 C2: 백금 촉매(약 30 중량%의 Pt)의 제조
- [0063] Vulcan XC72 5 g을 물 500 ml 중에 혼탁시키고, 8000 rpm에서 Ultra Turrax<sup>®</sup> T25에 의해 15 분 동안 균질화하였다.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  3.66 g을 물 100 ml 중에 용해시키고, 카본 블랙 분산액에 첨가하였다.  $\text{H}_2\text{O}$  200 ml 및 에탄올 800 ml를 후속하여 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에 6 시간 동안 여과시켰다. 촉매를 여과시키고 열수 3 l로 질산염이 없게 세척하였다.
- [0064] 백금 함량이 28.4 중량%이고 결정자 크기(XRD)가 1.9 nm인 촉매를 얻는다. (CO 스트리핑에 의해 결정된) 전기화학 표면적은  $136 \text{ m}^2/\text{g}$  백금이었다.
- [0065] 비교예 C3:  $\text{TiO}_2$  도핑된 (5 중량%) 백금 촉매의 제조
- [0066] Vulcan XC72 5 g을 (무수) 에탄올 500 ml 중에 혼탁시키고, 8000 rpm에서 Ultra Turrax<sup>®</sup> T25에 의해 15 분 동안 균질화하였다.  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  3.56 g을 에탄올 50 ml 중에 용해시키고, 카본 블랙 분산액에 첨가하고, 추가의 200 ml의 에탄올도 그리하였다. 총 800 ml의 백금 수용액( $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  8.55 g)을 카본 블랙 분산액에 첨가하고, 혼합물을 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 촉매를 여과시키고 열수 2.5 l로 질산염이 없게 세척하였다.
- [0067] 백금 함량이 41 중량%이고 티탄 함량이 5.0 중량%인 촉매(8.3 중량%의  $\text{TiO}_2$ 에 해당)를 얻었다. XRD에 의해 결정된 Pt 나노입자의 결정자 크기는 2.6 nm이었다. (CO 스트리핑에 의해 결정된) 전기화학 표면적은  $62.9 \text{ m}^2/\text{g}$  백금이었다.
- [0068] 비교예 C4:  $\text{TiO}_2$  함량이 33.5 중량%인 백금 촉매의 제조
- [0069] Vulcan XC72 2.5 g을 물 500 ml 중에 혼탁시키고, 8000 rpm에서 Ultra Turrax<sup>®</sup> T25에 의해 15 분 동안 균질화하였다.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  8.55 g을 물 100 ml 중에 용해시키고, 카본 블랙 분산액에 첨가하였다. 후속하여 물 200 ml에 의한 세정을 수행하였다.  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  17.86 g을 전체 700 ml의 에탄올 중에 용해시키고, 천천히 (환류 하에) 반응 용액에 바로 도입하였다. 혼합물을 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 촉매를 여과시키고 열수 2.5 l로 질산염이 없게 세척하였다.
- [0070] 백금 함량이 38 중량%이고 티탄 함량이 20.1 중량%인 촉매(33.5 중량%의  $\text{TiO}_2$ 에 해당)를 얻었다. XRD에 의해 결정된 Pt 나노입자의 결정자 크기는 2.9 nm이었고,  $\text{TiO}_2$  입자(예추석)의 결정자 크기는 5.0 nm이었다. 전기화학 표면적은  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  백금이었다.
- [0071] 비교예 C5: 백금-니켈 촉매의 제조
- [0072] 비교예 1 및 비교예 2에 기재된 바대로 제조된 Pt 촉매 23 g(19.5 중량%의 Pt, 22 중량%의  $\text{H}_2\text{O}$ ; 즉 건조 촉매에 대해 계산됨: 25 중량%의 Pt)을 니켈 아세틸아세토네이트 8.9 g과 건조 혼합하고, 회전 관 노(HTM Reetz 700-110-500) 내에 설치하고, 질소로 1 시간 동안 플러시 처리하였다. 그 후, 촉매 혼합물을 처음에 110°C에서 건조시켰다(질소 하, 2 시간). 합금 공정 동안, 노를 210°C(가열 시간: 30 분)로 가열하고, 0.8 l/h의  $\text{H}_2$ , 15 l/h의  $\text{N}_2$ 를 이용하여 환원 분위기로 전환시켰다. 210°C에서의 4 시간의 유지 시간 후, 온도를 600°C(가열 시간: 3 시간)로 증가시키고, 추가의 3 시간 동안 이 온도에서 유지시켰다(0.8 l/h의  $\text{H}_2$ , 15 l/h의  $\text{N}_2$ 를 이용하는 환원 조건 하). 후속하여, 노를 질소로 다시 플러시 처리하고, 실온으로 천천히 냉각시켰다.
- [0073] 촉매를 부동태화하고, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 l로 90°C에서 1 시간 동안 가열하여 비합금 니켈을 제거하였다. 마지막으로, 촉매를 여과시키고, 열수 3 l로 세척하고 건조시켰다.
- [0074] 백금 함량이 24.4 중량%이고 니켈 함량이 3.1 중량%인 촉매를 얻었다. 이는  $\text{Pt}_{2.8}\text{Ni}$ 의 화학량론적 합금 조성에 해당하였다. XRD에 의해 결정된 PtNi 나노입자의 결정자 크기는 2.7 nm이었다.
- [0075] 실시예 1:  $\text{TiO}_2$  도핑된 (0.5 중량%) 백금 촉매의 제조

- [0076] Vulcan XC72 5 g을 물 500 mL 중에 혼탁시키고, 10000 rpm에서 Ultra Turrax T25에 의해 15 분 동안 균질화하였다. 후속하여, Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 8.55 g을 물 100 mL 중에 용해시키고, 균질화된 카본 블랙 분산액에 첨가하고, 추가의 200 mL의 물도 그리하였다. 후속하여, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 0.36 g을 에탄올 800 mL 중에 용해시키고, 다운코머 관을 통해 카본 블랙 분산액에 첨가하였다. 후속하여, 반응 혼합물을 6 시간 동안 환류시켰다. 형성된 촉매를 여과시키고 열수 2.5 L로 질산염이 없게 세척하였다.
- [0077] 백금 함량이 46 중량%이고 티탄 함량이 0.58 중량%인 촉매(0.97 중량%의 TiO<sub>2</sub>에 해당)를 얻었다. XRD에 의해 결정된 백금 나노입자의 결정자 크기는 3.1 nm이었다. (CO 스트리핑에 의해 결정된) 전기화학 표면적은 68.3 m<sup>2</sup>/g 백금이었다.
- [0078] 실시예 2: TiO<sub>2</sub> 도핑된 (0.5 중량%) 백금 촉매의 제조
- [0079] Vulcan XC72 5 g을 (무수) 에탄올 500 mL 중에 혼탁시키고, 10000 rpm에서 Ultra Turrax T25에 의해 균질화하였다. 에탄올 50 mL 중에 용해된 Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 0.36 g을 이 카본 블랙 혼탁액에 첨가하고, 추가의 200 mL의 에탄올도 그리하였다. 전체 800 mL의 백금 수용액(Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 8.55 g)을 카본 블랙 분산액에 첨가하고, 혼합물을 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 얻은 촉매를 여과시키고 열수 2.5 L로 질산염이 없게 세척하였다.
- [0080] 백금 함량이 44 중량%이고 티탄 함량이 0.59 중량%인 촉매(0.98 중량%의 TiO<sub>2</sub>에 해당)를 얻었다. XRD에 의해 결정된 백금 나노입자의 결정자 크기는 2.9 nm이었다. (CO 스트리핑에 의해 결정된) 전기화학 표면적은 70.9 m<sup>2</sup>/g 백금이었다.
- [0081] 실시예 1과의 비교는 백금의 전기화학 표면적이 금속 산화물 도편트 및 백금이 동시에 침적될 때보다 높다는 것을 나타낸다(실시예 2). 특히, 표면적은 산화물 로딩 증가에 따라 매우 가파르게 증가하고(비교예 C3 및 C4 참조), 즉 촉매작용에 이용 가능한 백금 표면적이 유의하게 더 작고 촉매의 활성이 상응하게 더 낮아진다.
- [0082] 실시예 3: ZrO<sub>2</sub> 도핑된 (0.2 중량%) PtNi 촉매의 제조
- [0083] Zr[OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>4</sub>(1-부탄올 중의 80%, Aldrich) 0.34 g을 에탄올 450 mL 중에 용해시켰다. Vulcan XC72 7 g을 Zr 용액에 첨가하고, 8000 rpm에서 Ultra Turrax® T25에 의해 10 분 동안 균질화하였다. 백금 수용액(Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5.18 g, Heraeus) 100 mL를 카본 블랙 분산액에 첨가하고, 분산액을 Ultraturrax에 의해 다시 한번 분산시켰다. 그 후, 혼합물을 물 1.4 L가 있는 반응기로 옮기고 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 촉매를 여과시키고 열수 3 L로 질산염이 없게 세척하고 건조시켰다.
- [0084] 촉매는 백금 함량이 28.4 중량%이었고, 지르코늄 함량이 0.64 중량%이었다. XRD에 의해 결정된 Pt 나노입자의 결정자 크기는 2.0 nm이었다.
- [0085] ZrO<sub>2</sub> 도핑된 PtNi 촉매를 제조하기 위해, 상기 ZrO<sub>2</sub> 도핑된 Pt 촉매 5 g을 니켈 아세틸아세토네이트 2.53 g과 건조 혼합하고, 회전 노관(HTM Reetz 700-110-500) 내에 설치하고, 질소로 1 시간 동안 플러시 처리하였다. 그 후, 촉매 혼합물을 처음에 110°C에서 건조시켰다(질소 하, 2 시간). 합금 공정 동안, 노를 210°C(가열 시간: 30 분)로 가열하고, 0.8 L/h의 H<sub>2</sub>, 15 L/h의 N<sub>2</sub>를 이용하여 환원 분위기로 전환시켰다. 210°C에서의 4 시간의 유지 시간 후, 온도를 600°C(가열 시간: 3 시간)로 증가시키고, 0.8 L/h의 H<sub>2</sub>, 15 L/h의 N<sub>2</sub>를 이용하여 추가의 3 시간 동안 이 온도를 유지시켰다(환원 조건 하). 후속하여, 노를 질소로 다시 플러시 처리하고, 실온으로 천천히 냉각시켰다.
- [0086] 질소 하에 노로부터 촉매를 제거하고, 물 약 150 mL로 습윤시키고, 후속하여 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 550 mL로 90°C에서 1 시간 동안 가열하여 비합금 니켈을 제거하였다. 마지막으로, 촉매를 여과시키고, 열수 2.5 L로 질산염이 없게 세척하고 건조시켰다.
- [0087] 촉매는 백금 함량이 26.9 중량%이었고, 니켈 함량이 2.7 중량%이었고, 지르코늄 함량이 0.2 중량%이었다. 이는 Pt<sub>3</sub>Ni의 화학량론적 합금 조성물에 해당하였다. XRD에 의해 결정된 PtNi 나노입자의 결정자 크기는 2.7 nm이었다.
- [0088] 규명

- [0089] 실시예 4: 산소 환원 반응과 관련된 촉매 활성의 결정 및 백금 로딩의 감소의 가능성
- [0090] 산소 환원 반응(ORR)을 산소-포화 전해질(1 M HClO<sub>4</sub>) 중에 회전 디스크 전극(RDE)에서의 측정에 의해 결정하였다(전위 범위: 50~950 mV; 스캔 속도: 20 mV/s).
- [0091] 회전 전극을 산소 환원 반응 측정을 위해 약 40 µg/cm<sup>2</sup>의 촉매의 양으로 코팅하였다. Pt 로딩은 각각의 샘플의 Pt 함량의 함수로서 8 내지 20 µg의 Pt/cm<sup>2</sup>로 변했다. 전력의 직접 비교로서, 예를 들면 일정한 전류 밀도(-1 mA/cm<sup>2</sup>)에서의 전위를 비교할 수 있고(표 1 참조), 여기서 전위가 더 높을수록 촉매가 더 활성인데, 왜냐하면 산소 환원 반응의 경우 과전압이 상응하게 낮아지기 때문이다.
- [0092] 대안으로서, 특정한 전위에서의 전류 밀도를 비교할 수 있다. 특히, 약 800 내지 1000 mV의 전위 범위의 동역학적 전류가 촉매 활성에 대한 정보를 제공하므로(전류-전위 곡선이 더 가파를수록, 반응의 동역학적 억제가 더 낮고 촉매가 더 우수함), 일반적으로 하기 화학식(여기서, i<sub>a</sub>는 제한 확산 전류이고, i<sub>0.9V</sub>는 0.9 V에서의 전류임)에 따라 0.9 V에서 ORR 활성을 평가하였다. 상이한 로딩에 대해 보상하기 위해, 존재하는 Pt 양(m<sub>Pt</sub>)과 관련하여 또는 존재하는 Pt 표면적과 관련하여 값을 정규화하였다.
- [0093] 
$$I_{0.9V} = \frac{i_a \cdot i_{0.9V}}{i_a - i_{0.9V}} \cdot \frac{1}{m_{Pt}}$$
- [0094] 비교예 C1의 백금 촉매는 919 mV의 전위에서 -1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 성취하였다. 0.5%의 TiO<sub>2</sub>의 첨가의 결과로서 9 mV만큼의 이동이 관찰되었다(실시예 2). 이는 129 mA/mg의 Pt로부터 185 mA/mg의 Pt로의 0.9 V에서의 단위 질량당 활성의 증가에 해당한다(즉, 40% 초과). 산화물 농도의 증가는 거의 어떠한 효과(5% TiO<sub>2</sub>, 비교예 C3)도 보여주지 않거나, 촉매 또는 활성이 심지어 유의하게 손상된다(20% TiO<sub>2</sub>, 비교예 C4)는 것을 보여준다. 후자의 경우, 더 낮은 전위로의 34 mV의 이동 또는 58 mA/mg의 Pt에 대한 단위 질량당 활성의 감소, 즉 50% 초과의 감소가 관찰되었다.
- [0095] 높은 산화물 로딩에서의 촉매 활성의 유의적인 감소는 전기화학 백금 표면적의 감소와 직접 상관될 수 있다. 따라서, C3에 기재된 바대로 제조된 촉매의 경우 CO 스트리핑에 의해 결정된 백금 표면적(TiO<sub>2</sub>로서의 5 중량%의 Ti)은 겨우 63 m<sup>2</sup>/g의 Pt, 즉 순수한 백금 촉매의 것보다 10% 초과 낮았다. 산화물 로딩(예를 들면, C4에서처럼, TiO<sub>2</sub>로서의 20 중량%의 Ti) 증가에 의해, 백금 표면적은 1/3 미만으로 감소하였다(C1에서처럼 도핑되지 않은 촉매의 경우 71 m<sup>2</sup>/g의 Pt와 비교하여 23 m<sup>2</sup>/g의 Pt).
- [0096] 0.9 중량% 초과의 산화물 로딩에서(비교: 표 2, TiO<sub>2</sub>로서의 0.95 중량%의 Ti에 의한 실시예), (전기화학 표면적 이 오직 수%, 즉 측정 부정확성의 범위로 감소하더라도) 산화물 첨가의 활성 증가 효과는 더 이상 명확하지 않다. ORR 곡선에서 (-1 mA/mg의 Pt의 전류 밀도에서) 관찰된 1 mV의 이동은 측정 부정확성의 범위였다(표 2 참조). 금속 산화물로 도핑된 촉매의 단위 질량당 활성은 도핑되지 않은 촉매의 활성보다 10% 미만 높았고, ORR 측정의 측정 부정확성의 관점에서 유의적인 것으로 생각되지 않았다.
- [0097] 일반적으로, 0.9 중량% 초과 내지 약 5 중량% 범위의 금속 산화물 첨가를 갖는 Pt 및 PtNi 촉매가 실질적으로 도핑되지 않은 촉매와 비교하여 단위 질량당 활성이 변하지 않는 것으로 밝혀졌다.
- [0098] 또한, 선행 기술은 예를 들면 불활성 분위기 하에 촉매의 열 후처리를 기재한다. 이 목적을 위해, C4에 기재된 바대로 제조된 촉매를, 예의 방식으로, 질소 하에 열 처리하였다(2 시간, 450°C). 여기서, 산소 환원과 관련하여 촉매 활성은 추가로 (35 mA/mg의 Pt의 단위 질량당 활성으로) 열화하였다. 다른 열 후처리된 촉매에 대해 유사한 결과를 또한 얻었고, 조사된 불활성 조건(질소) 및 환원 조건(예를 들면, 질소 중 5% 수소) 둘 다에서 열 후처리 조사하였다.
- [0099] 이 결과는 선행 기술에서 언급된 제조 단계는 종종 도핑되지 않은 촉매에 대해 높은 부작용을 갖는다는 것을 보여준다. 따라서, 시스템의 전체 활성이 크게 감소하는 정도로 높은 산화물 로딩은 촉매 활성 표면적을 감소시킨다. 심지어 450°C에서의 열 후처리는 활성을 추가로 감소시킨다. 문헌에 기재된 바와 같은 1000°C 이하의 열 처리에서, 촉매가 실질적으로 완전히 불활성이 될 것으로 예상될 수 있다.
- [0100] 비교예 C2에 기재된 바대로 제조된 28.4 중량%의 Pt를 갖는 촉매는 동일한 촉매 로딩(즉, 더 낮은 백금 로딩)에서 C1과 비교하여 더 낮은 전위로 이동되는 ORR 곡선을 나타낸다. 백금의 양을 기준으로, 단위 질량당 활성은

134 mA/mg의 Pt이고, 따라서 C1에 기재된 바대로 제조된 촉매와 매우 유사하였다.

[0101] ( $TiO_2$ 로서의) 0.5 중량%의 Ti의 첨가는 256 mA/mg의 Pt(즉, 90% 초과)로 단위 질량당 활성을 감소시켰다. C1과 비교하여 활성 조성물(Pt)의 오직 60%가 전극에 존재하더라도, 활성은 비슷할 뿐만 아니라 심지어 높았다(표 1 참조, 919 mV와 비교하여 927 mV). 유사하게 제조되었지만 오직 20 중량%의 Pt 및 0.5 중량%의 Ti(단위 질량당 활성: 244 mA/mg의 Pt)를 포함하는 촉매에 대해 유사한 결과를 얻었고, C1과 비교하여 활성 질량의 40%에 의해, 더 낮은 전위로 오직 약간 이동하였다(919 mV와 비교하여 914 mV).

[0102] 금속 산화물 도핑으로 인한 산소 환원 반응에 대한 더 높은 전류 밀도로 인해, 연료 전지의 캐소드 층에서의 백금 함량의 감소가 성능의 손상 없이 성취될 수 있었다.

표 1

촉매	로딩 ( $\mu g$ 촉매/ $cm^2$ )	Pt 로딩 ( $\mu g$ Pt/ $cm^2$ )	-1 mA/cm <sup>2</sup> 에서의 전위 (mV)
C1 (47% Pt)	41.5	19.5	919
실시예 2 (44% Pt, $TiO_2$ 로서의 0.59% Ti)	42.7	20.0	928
C3 (41% Pt, $TiO_2$ 로서의 5% Ti)	44.2	18.5	921
C4 (38% Pt, $TiO_2$ 로서의 20% Ti)	40.7	15.4	885
C5 (38% Pt, $TiO_2$ 로서의 20% Ti, $N_2$ 하 가열 처리)	41.7	16.7	880
29.1% Pt, $TiO_2$ 로서의 0.46% Ti(실시예 2와 유사)	39.4	11.5	927
18.5% Pt, $TiO_2$ 로서의 0.47% Ti(실시예 2와 유사)	43.7	8.1	914

표 2

촉매	로딩 ( $\mu g$ 촉매/ $cm^2$ )	로딩 ( $\mu g$ Pt/ $cm^2$ )	-1 mA/cm <sup>2</sup> 에서의 전위 (mV)
C2 (28.4% Pt)	60.2	17.1	921
C3과 유사한 방식으로 제조됨: 27.7% Pt, $TiO_2$ 로서의 0.95% Ti	61.4	17.0	922

[0105] 실시예 5: 산소 환원 반응과 관련한 PtNi 촉매의 촉매 활성의 결정

[0106] 실시예 6에서의 절차와 유사한 방법을 이용하여, PtNi 및 산화물 도핑된 PtNi 촉매의 ORP 활성을 결정하였다. 선행 기술로부터 산소 환원 반응에 대해 합금이 일반적으로 높은 전류 밀도를 갖는 것으로 공지되어 있다. 비교 예 C4에 기재된 바대로 제조된 PtNi 촉매는 순수한 백금 촉매의 단위 질량당 약 2.2 배 활성을 가졌다(예를 들면, C1 또는 C2). 금속 산화물(예를 들면, 실시예 4에서처럼  $ZrO_2$ )에 의한 도핑은 이를 추가로 75% 초과 증가시킬 수 있었다.

[0107] 제조된 2개의 PtNi 촉매는 75 원자%의 Pt:25 원자%의 Ni의 비슷한 Pt:Ni 비(화학량론:  $Pt_3Ni$ )를 가져서, 금속 산화물에 의한 도핑에만 활성 차이가 기여될 수 있었다.

표 3

촉매	0.9V에서의 단위 질량당 활성(mA/mg Pt)
C4 (25% PtNi)	284
실시예 4 (27% PtNi, $ZrO_2$ 로서의 0.2% Zr)	500

[0109] 실시예 6: 현지외 부식 시험: 전위 사이클링 시험 후 촉매 활성의 결정

[0110] 전위 사이클 전 및 후 ORR 활성을 비교하여 촉매 시스템의 안정성을 추정하였다(0.5 내지 1.3 V에서 200회). Pt 결정자의 안정성(더 낮은 전위 범위) 및 지지체의 안정성(1 V 초과의 전위) 둘 다를 신속한 사이클링에 의해 모의하였다.

[0111] 순수한 Pt 촉매(47 중량%)의 ORR 활성은 이러한 전위 사이클 후 적어도 반(~50%) 감소하였다.  $TiO_2$  함량 증가에 의해, 내부식성이 감소하였고; 약 20 중량%의  $TiO_2$ 에서, 실질적으로 원래 활성의 75%가 손실되었다.  $TiO_2$ 가 그 자체가 부식하지 않는 한 이것은 놀랍고, Pt 입자의 탈안정화가 따라서 추정된다. 또한, 선행 기술은 부식 안정성을 증가시키기 위한 산화물의 사용을 기술한다. 촉매의 내부식성은 특히 질소 하에, 그러나 또한 환원 분위기 하에 열 후처리에 의해 증가할 수 있지만, 비처리된  $TiO_2$  비함유 촉매의 안정성은 도달되지 않았다. 또한, 이러한 안정성의 약간의 증가가, 상기 기재된 바대로, 유의적인 활성 감소와 관련된다.

[0112] 약 1 중량% 이하의 본 발명에 따른 금속 산화물 도핑 수준에서, 부식 안정성은 산화물 비함유 촉매의 부식 안정성과 비슷하였지만, 단위 질량당 활성의 증가는 매우 높아서, 전체적으로 촉매작용을 향상시켰다.

[0113] 1 중량% 초과, 특히 5 중량% 초과의  $TiO_2$ 의 산화물 첨가에서, 촉매는 촉매 활성이 감소하였을 뿐만 아니라, 산화물 비함유 촉매 또는 0.9 중량% 미만의 금속 산화물 도핑 수준을 갖는 촉매와 비교하여 내부식성이 유의적으로 감소하였다. 이러한 결과는 선행 기술의 교시와 반대이다.

[0114] 실시예 7: 동일계 규명

[0115] 마지막으로, 연료 전지 배치의 측정에 의해 촉매 활성의 증가를 또한 평가하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 고온 인산 연료 전지의 캐소드 측에서 본 발명에 따른 촉매(실시예 1에서처럼, Pt 30 중량%,  $TiO_2$ 로서의 0.5 중량%의 Ti)를 사용하였다. 애노드로서, (예를 들면, 비교예 C2에서처럼) 캐소드에서의 표준품으로서 또한 사용되는 통상의 30 중량%의 Pt 촉매를 사용하였다. 측정 조건은 다음과 같다: 160°C, 애노드의 경우 수소 및 캐소드의 경우 공기. 하기 표에서 볼 수 있는 것처럼, 활성 증가가 동일계에서 발견되었다.

[0116] 고온 용도와 별도로, 본 발명의 촉매는 본래 또한 다른 유형의 연료 전지, 예를 들면 저온 Nafion 기반 PEMFC, DMFC 등에서 사용할 수 있다.

**표 4**

촉매	로딩	0.2 A/cm <sup>2</sup> 에서의 전력
30% Pt/XC72 (비교예 2)	1.1 mg Pt/cm <sup>2</sup>	128±0.5 mW/cm <sup>2</sup>
30% Pt, 0.5% Ti/XC72 (실시예 2)	1.1 mg Pt/cm <sup>2</sup>	131±0.5 mW/cm <sup>2</sup>