

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0065160 (43) 공개일자 2010년06월15일
<hr/>		
(51) Int. Cl. B01J 23/89 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)	(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)	
(21) 출원번호 10-2010-7006481	(72) 발명자 코트렐 슈테판 미국 07921 뉴저지주 베드민스터 오펜 리지 로드 63	
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월01일 심사청구일자 없음	콕스 게리하르트 독일 67098 바트 뢰르크하임 베크탈 20 (뒷면에 계속)	
(85) 번역문제출일자 2010년03월24일	(74) 대리인 김성기, 강승욱	
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/060120		
(87) 국제공개번호 WO 2009/027171 국제공개일자 2009년03월05일		
(30) 우선권주장 07114978.5 2007년08월24일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 촉매, 촉매의 제조 방법 및 촉매의 용도

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매에 관한 것이다. 그 합금은 상이한 합금화도를 갖는 2 이상의 상으로 존재한다. 또한, 본 발명은 그 촉매의 제조 방법 및 그 촉매의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈바브 엑케하르트

독일 67434 뉴슈타트 베르바르트슈타인슈트라쎄 4

판첸코 알렉산더

독일 67063 루드비히스루에 엑케르트슈트라쎄 18/20

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매로서, 합금은 상이한 합금화도(degree of alloying)를 갖는 2 이상의 상(phase)으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 합금은 PtCo, PtNi, PtFe, PtRu, PtPd, PtCu 및 PdFe로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매는 지지체를 추가로 포함하고, 합금은 지지체 상에 도포되거나 지지체와 불균일하게 혼합되는 것인 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 지지체가 탄소 지지체인 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상이 상이한 격자 상수를 갖는 큐빅 상(cubic phase)인 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 합금은 PtCo 합금이고, 상은 0.388 nm 및 0.369 nm의 격자 상수를 갖는 것인 촉매.

청구항 7

하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매의 제조 방법으로서,

- (a) 전이 VIII 족의 금속 및 하나 이상의 추가 금속으로부터 합금을 형성시키는 단계,
- (b) 합금을 합금의 탐만 온도(Tammann temperature) 이상 및 용점 이하의 온도에서 열 처리하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 합금은 용액으로부터 합금을 형성하는 금속의 염을 지지체의 존재 하에 순차적으로 침전시키고 이어서 용점 이하의 온도에서 환원을 수행함으로써 단계 (a)에서 형성되는 것인 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 보호 가스의 존재 하에서의 건조는 침전 후에 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 보호 가스가 N₂인 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 제1 금속의 염이 Pt(NO₃)₂이고, 제2 금속의 염이 Co(NO₃)₂인 제조 방법.

청구항 12

연료 전지에서 전극 재료로서의, 제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 촉매의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 연료 전지가 메탄올 연료 전지인 용도.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 촉매를 사용한 전극이 캐소드인 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하나 이상의 금속이 구멍칭에 따른 원소 주기율표의 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그 촉매의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료 전지는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 에너지 변환기이다. 연료 전지에서, 전기분해의 원리는 가역적이다. 현재 일반적으로 작동 온도의 관점에서 서로 상이한 다양한 유형의 전지가 알려져 있다. 그러나, 그 전지들의 구조가 모든 유형에서 원칙적으로 동일하다. 전지는 일반적으로 반응이 일어나는 2가지 전극 층, 애노드와 캐소드, 및 양 전극 사이의 막 형태로 존재하는 전해질로 구성된다. 이 막은 3가지 기능을 갖는다. 그 막은 이온 접촉을 달성하고, 전기 접촉을 방지하며 그리고 또한 전극 층에 적용된 매질을 분리 유지한다. 그 전극 층에는 일반적으로 산화환원 반응에서 반응된 기체 또는 액체가 공급된다. 예를 들면, 애노드에는 수소 또는 메탄올이 공급되고, 캐소드에는 산소가 공급된다. 이를 달성하기 위해서, 전극 층은 보통 전자 전도성 기체 확산 층에 의해 접촉하게 된다. 전극 층은, 예를 들면 미세 채널의 시스템으로 구성된 격자 유사 표면 구조를 갖는 플레이트이다. 전체 반응은 모든 연료 전지에서 애노드의 서브단계 및 캐소드 서브단계로 분할될 수 있다. 작동 온도, 사용된 전해질 및 가능한 연료에 관한 한, 다양한 유형의 전지들 간의 차이가 있다.

[0003] 해당 기술의 현재 수준에 따르면, 모든 연료 전지는 기체 투과성의 다공성 3차원 전극을 갖는다. 이 전극은 총괄적인 용어로 기체 확산 전극(GDE: gas diffusion electrode)이라 칭하며, 기체 확산 장치 및 전극 층을 포함한다. 각각의 반응 기체는 기체 확산 층을 통해 운반되어 막, 즉 전해질에 근접하게 된다. 막에 인접한 경우, 환원 및 산화 반응을 촉매화하는 촉매적 활성 종이 일반적으로 존재하는 전극 층이 존재하게 된다. 모든 연료 전지에 존재하는 전해질은 연료 전지에서 이온 형태의 전하 수송을 보장한다. 그 전해질은 2가지 전극들 사이에 기밀한 배리어를 형성하는 추가 기능을 갖는다. 또한, 전해질은 전해질 반응이 일어날 수 있는 안정한 3상 층을 유지하는 것을 보장하고 도움을 준다. 중합체 전해질 연료 전지는 유기 이온 교환 막, 산업적으로 실현된 사례에서, 특히 퍼플루오르화 양이온 교환 막을 전해질로서 사용한다. 일반적으로 막과 그 막의 측면에 인접하는 2가지 전극 층으로 구성되는 유닛은 막-전극 어셈블리(membrane-electrode assembly)라고 칭한다.

[0004] 하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매는, 예를 들면 연료 전지에서 전극촉매(electrocatalyst)로서 사용된다. 이러한 촉매는 직접 메탄올 연료 전지(DMFC: direct methanol fuel cell)에서 캐소드 촉매로서 사용하기에 특히 적합하다. 산소 환원을 위한 고 전류 밀도와는 별도로, DMFC에서 캐소드 촉매는 추가 요건을 충족해야 한다. DMFC의 작동에서, 연료 전지가 유기 수용성 연료를 사용하여 작동될 때, 메탄올이 막을 통과하여 캐소드로 확산(교차)하는 것은 문제가 된다. 결과적으로, 그 유기 분자는 산소에 의해 직접 연소되어 캐소드 촉매의 촉매 활성 부위에서 이산화탄소 및 물을 형성하게 된다. 유기 분자의 연소에 의해 점유된 활성 부위는 캐소드 층의 전체 활성이 감소할 정도로 실제적인 전기화학 반응, 즉 산소의 전기화학 환원에 더 이상 이용가능하지 않게 된다. 또한, 산소에 의한 유기 분자의 직접 산화가 캐소드 층의 전기화학 전위를 감소시키고, 연료 전지로부터 취해질 수 있는 전체 전압이 감소된다. 산소의 환원과 유기 분자의 산화가 동일한 전기화학적 활성 부위에서 일어나기 때문에, 이는 결과적으로 산소의 환원 것보다 더 낮은 혼합된 전위를 형성하게 된다. 구동력(EMF)이 감소되고, 전체 전지 전압 및 이에 따른 전력이 감소된다. 그러므로 사용된 캐소드 전극은 메탄올의 산화에서 매우 비활성이어야 한다. 이는 그것이 메탄올의 산화에 비하여 산소의 환원에 대한 고 선택성을 가져야 한다는 것을 의미한다.

[0005] 문헌[J. Applied Electrochemistry(1989), pp. 673-683]으로부터 알려진 바와 같은 열 처리된 포르피린-전이 금속 착물, 또는 예를 들어 문헌[J. Electrochem. Soc., 145(10), 1989, pp. 3463-3471]으로부터 알려진 바와 같은 전이 금속 설파이드, 예를 들면 ReRuS 또는 MoRuS는, 예를 들면 산소의 환원을 위한 고 전류 밀도를 가지

며 그리고 메탄올에 대하여 우수한 내성을 나타낸다. 그러나, 이러한 촉매는 Pt-계 촉매의 활성을 달성하지 못하고 또한 연료 전자의 산성 매질 중에서 장기간 동안에 걸쳐 만족스러운 전류 밀도를 보장하기에 충분한 정도로 안정하지 못하다.

[0006] US-A 2004/016641로부터 전이 금속에 의해 합금화된 Pt 촉매는 우수한 메탄올 내성을 나타내고 산소의 환원을 위하여 충분한 고 전류 밀도를 보장하는 것으로 알려져 있다. 이어서, US-A 2004/016641에는, 예를 들면 활성의 메탄올 내성 캐소드 촉매가 산소에 대하여 매우 높은 결합 에너지를 가져야 하고 동시에 수소에 대하여 낮은 결합 에너지를 가져야 하는 것으로 개시되어 있다. 산소에 대한 고 결합 에너지는 산소의 환원을 위한 고 전류 밀도를 보장하고, 한편 수소에 대한 저 결합 에너지는 메탄올이 이산화탄소로 되는 전기산화적 탈수소화를 감소시킴으로써 메탄올 내성을 증가시킨다. US-A 2004/016641에 따르면, 이들 특성은 Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn 및 Cd로 된 합금에 의해 나타난다. 하지만, 메탄올 내성 캐소드 촉매로서 적합한 합금 조성물의 구체적인 예가 제시되어 있지 않다.

[0007] 메탄올 내성 촉매의 용도에 대한 대안으로서, 문헌[Platinum Metals Rev. 2002, 46, (4)]에는 보다 적합한 막의 선택에 의해 메탄올 교차를 감소시킬 수 있는 있는 가능성이 언급되어 있다. 이러한 목적을 위해서, 예를 들면 보다 두꺼운 나피온(Nafion) 막을 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 동시에 보다 낮은 메탄올 교차는 막 저항의 증가를 유발하는데, 이는 결국 연료 전지의 전력 감소를 유발하게 된다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은 메탄올 연료 전지에서 산소의 캐소드 환원에 적합한 촉매를 제공하고 연료 전자의 산성 매질 중에서 충분히 안정하며 메탄올 오염에 대하여 매우 비민감성인 촉매를 제공하는 데 있다.

[0009] 그 목적은 하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매에 의해 달성된다. 그 합금은 상이한 합금화도(degree of alloying)를 갖는 2 이상의 상(phase)으로 존재한다.

[0010] 합금은 하나의 원소가 기본 원소(base element)로서 언급되고 나머지 원소가 합금화 원소(alloying element)로서 언급된 2 이상의 상이한 금속으로 구성되는 균질한 고체 용액이다. 그 기본 원소는 합금내 질량 단위로서 가장 큰 비율로 존재하는 원소이다. 동일 기본 원소 및 동일 합금화 원소를 포함하는 합금의 경우, 상이한 상은 상이한 조성으로부터 기인된다. 따라서, 기본 원소 중의 합금화 금속의 비율은 개별 상에서 상이하다. 경우에 따라, 심지어는 기본 원소의 비율이 특정 상에서 하나 이상의 합금화 원소의 비율보다 더 작을 수 있다.

[0011] 바람직한 실시양태에서, 촉매는 2가지 상이한 금속으로 된 합금을 포함하고, 여기서 2가지 금속 중 하나 이상은 구멍칭에 따른 원소 주기율표의 전이 VIII 족의 금속이다.

[0012] 전이 VIII 족의 금속은 합금의 기본 원소를 형성하는 것이 바람직하다. 전이 VIII 족의 적합한 금속으로는 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금이 있다. 합금의 기본 금속은 백금 또는 팔라듐인 것이 특히 바람직하다.

[0013] 2가지 상이한 금속으로 구성되는 합금의 경우, 양쪽 금속은 원소 주기율표의 전이 VIII 족의 원소인 것이 바람직하다. 촉매 내에 존재하는 합금은 PtCo, PtNi, PtFe, PtRu, PtPd, PdFe으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0014] 본 발명에 따르면, 합금은 상이한 합금화도를 갖는 2 이상의 상으로 구성되어 있다. 각 경우 개별 상은 불규칙한 배열에 의해 늘어선 있는 방식(side-by-side)으로 존재하는 금속 결정을 형성한다. 그 결과, 합금의 개별 상의 금속 결정으로 구성되는 불균일한 마이크로구조가 생긴다.

[0015] 본 발명에 따른 구조를 가지며, 그리고 상이한 합금화도를 갖는 2 이상의 상으로 구성되는 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매는, 직접 메탄올 연료 전지에서 원하는 바와 같이, 산에 대하여 안정하고, 산소의 환원을 위한 고 전류 밀도를 나타낸다. 또한, 본 발명에 따른 구조를 갖는 촉매는 또한 메탄올 오염에 대하여 매우 내성이 있다.

[0016] 충분히 우수한 촉매 활성을 달성하기 위해서, 촉매는 큰 비표면적을 갖는 것이 필요하다. 이는 지지체를 추가로 포함하는 촉매에 의해 달성되는 것이 바람직하며, 여기서 합금은 지지체에 도포되어 있거나 또는 지지체와 비균일하게 혼합되어 있다. 큰 표면적을 달성하기 위해서, 지지체는 다공성인 것이 바람직하다.

[0017] 촉매가 지지체와 비균일하게 혼합되는 경우, 개별 촉매 입자는 지지체 중에 분배된다. 촉매가 지지체에 도포되는 경우, 촉매 물질의 개별 입자는 일반적으로 지지체 표면 상에 존재한다. 촉매는 보통 지지체 표면 상에 연속

적 층으로서 존재하지 않는다.

- [0018] 적합한 지지체로는, 예를 들면 세라믹 또는 탄소가 있다. 특히 바람직한 지지체 물질은 탄소이다. 지지체 물질로서 탄소의 이점은 전기적으로 전도성인 것이다. 촉매가 연료 전지에서 전극촉매로서, 예를 들면 연료 전지의 캐소드로서 사용되는 경우, 이는, 연료 전지의 기능을 보장하기 위해서, 전기적으로 전도성인 것이 필요하다.
- [0019] 더 적합한 지지체 물질로는, 예를 들면 주석 산화물, 바람직하게는 반전도성 주석 산화물, Y-알루미늄 산화물 (탄소에 의해 코팅될 수 있음), 이산화티탄, 이산화지르코늄, 이산화규소가 있으며, 후자는 1차 입자가 50 내지 200 nm의 직경을 갖는 미분 형태로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0020] 다른 적합한 지지체 물질은 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물일 수 있으며, 이는 또한 청동으로서, 즉 화학양론적 이하의 산화물로서 존재할 수 있다. 원소 주기율표의 전이 IV 족 내지 VII 족의 금속의 탄화물 및 질화물, 바람직하게는 텅스텐 및 몰리브데늄의 탄화물 및 질화물이 또한 적합하다.
- [0021] 탄소가 지지체 물질로서 사용되는 경우, 그것은 카본 블랙 또는 흑연의 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 대안으로서, 탄소는 또한 활성탄 또는 나노구조화 탄소로서 존재할 수 있다. 나노구조화 탄소의 대표예로는, 예를 들면 탄소 나노튜브가 있다.
- [0022] 연료 전지의 전극, 특히 연료 전지의 캐소드를 제조하기 위해서, 촉매 층이 막 또는 기체 확산 층에 도포된다. 촉매 층은 해당 기술 분야의 당업자에 의해 공지된 기법에 의해 도포된다. 적합한 기법으로는 예를 들면 프린팅, 스프레이, 닥터 블레이드 코팅, 롤링, 브러싱 및 페인팅이 있다. 또한, 촉매 층은 물리적 증착(PVD), 화학 증착(CVD) 또는 스퍼터링에 의해 도포될 수 있다. 촉매 층이 "박리" 필름 상에 먼저 제조되고 이어서 막으로 탈착증화되는 "데칼(decals)" 공정이 또한 사용될 수 있다. 이 도포는, 촉매 층을 중합체 전해질 막에 직접 도포하는 것과 유사한 방식으로, 일반적으로 하나 이상의 촉매 활성 중, 필요한 경우 적합한 지지체 상에 도포된 것, 하나 이상의 이오노머 및 하나 이상의 용매를 포함하는 균질화된 잉크를 사용하여 수행한다. 적합한 용매로는 물, 1가 및 다가 알콜, 질소 함유 극성 용매, 글리콜 및 글리콜 에테르 알콜과 글리콜 에테르가 있다. 특히 적합한 용매로는, 예를 들면 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0023] 바람직한 실시양태에서, 합금을 형성하는 상은 상이한 격자 상수를 갖는 큐빅 상(cubic phase)이다. 그 격자 상수는 큐빅 상을 형성하는 큐빅 격자의 코너에서 원자의 평균 이격이다. 상이한 금속 원자가 상이한 직경을 가질 수 있기 때문에, 그 격자 상수는 합금의 상이한 조성물에 따라 다르다. 이러한 방식으로, 상이한 상이 또한 특성화될 수 있다.
- [0024] 개별 상의 결정 크기는 1 내지 10 nm 범위인 것이 바람직하고, 2 내지 5 nm 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0025] 특히 바람직한 실시양태에서, 촉매 내에 존재하는 합금은 PtCo 합금이다. PtCo 합금의 상은 0.388 nm 및 0.369 nm의 격자 상수를 갖는 것이 바람직하다. 0.388 nm의 격자 상수에서, 합금내 Co 비율은 약 11 원자%이다. 0.369 nm의 격자 상수를 갖는 합금내 Co 비율은 약 41 ± 4 원자%이다.
- [0026] 추가 목적은 하나 이상의 금속이 전이 VIII 족의 금속인 2 이상의 상이한 금속으로 된 합금을 포함하는 촉매의 제조 방법에 의해 달성되며, 상기 방법은
- [0027] (a) 전이 VIII 족의 금속 상에 하나 이상의 추가 금속을 침착시키는 단계,
- [0028] (b) 합금의 탐만 온도(Tammann temperature) 이상 및 융점 이하의 온도에서 합금을 형성하도록 열 처리하는 단계
- [0029] 를 포함한다.
- [0030] 탐만 온도 이상과 융점 이하의 온도에서 합금의 열 처리 결과로서, 합금의 금속 격자 내의 개별 원자는 재배향을 수행할 수 있을 정도로 충분한 이동도를 갖는다. 이러한 방식으로, 개별 원자는 격자 부위를 떠나 다른 원자와 위치를 바꾸는 것이 가능하다.
- [0031] 탐만 온도는 격자 내의 원자가 재배향을 수 있을 정도로 충분한 이동도를 갖는 온도이다. 탐만 온도는 보통 합금 융점의 약 30% 내지 50%이다.
- [0032] 탐만 온도 이상과 융점 이하의 온도에서 열 처리 결과로서, 고체 금속내 개별 원자는 새로운 금속 상을 형성하도록 재배향을 수행할 수 있다.

- [0033] 또한, 합금의 열 처리를 위한 선택된 온도는 본 발명에 따른 방법에 의해 형성시키고자 하는 상이한 합금화도를 갖는 2 이상 상의 안정성 한계 이하로 주어지는 것이 바람직하다. 2가지 상이한 상이 형성되는 것을 가능하도록 하기 위해서, 합금 형성 동안, 합금화 원소의 비율은 보다 작은 비율의 합금화 금속을 갖는 상 내의 합금화 금속의 비율보다 더 크지만, 보다 큰 비율의 합금화 금속을 갖는 상 내의 합금화 금속의 비율보다 더 작은 것이 필요하다. 또한, 상들의 서로 간의 비율은 형성된 합금내 합금화 금속의 비율을 통해 설정될 수 있다.
- [0034] 합금의 형성은 해당 기술 분야의 공지된 임의의 방법에 의해 수행된다. 이러한 목적을 위해서, 우선 전이 VIII 족의 금속 상에 하나 이상의 추가 금속을 침착시킨다. 하나 이상의 추가 금속의 침착은, 예를 들면 용액 중에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 이러한 목적을 위해서, 금속 화합물을 용매 중에 용해시킬 수 있다. 금속은 공유 결합, 이온 결합 또는 착화될 수 있다. 금속은, 예를 들면 환원적으로 침착될 수 있거나, 또는 알칼리 매질 중에서 상응하는 산화물의 침전에 의해 침착될 수 있다. 하나 이상의 추가 금속의 침착에 대한 추가 가능성의 방법으로는 금속을 포함하는 용액에 의한 함침(초기 습윤:incipient wetness), 화학 증착(CVD) 또는 물리 증착(PVD) 방법 뿐만 아니라 금속을 침착시킬 수 있는 해당 기술 분야의 당업자에게 공지된 모든 추가 방법이 있다.
- [0035] 지지체가 제공되는 경우, 기본 원소, 즉 전이 VIII 족의 금속은 먼저 그 지지체 상에 침착되는 것이 바람직하다. 이는 마찬가지로 하나 이상의 추가 금속에 대하여 상기 설명된 바와 같이 수행하는 것이 바람직하다. 우선 기본 원소의 염을 침전시키고 이어서 합금화 금속의 염을 침전시키는 것이 바람직하다. 침전에 이어서, 건조 및 열 처리를 수행하여 합금을 형성시킨다. 이 열 처리는 단계 (b)에서의 열 처리와 조합하는 것이 가능하다.
- [0036] 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)에서 전이 VIII 족의 금속 상에서의 추가 원소의 침착은 지지체의 존재 하에 용액으로부터 상응하는 금속 염을 침전시킴으로써 수행된다. 단계 (b)에서 융점 이하의 온도에서 열 처리는 합금을 형성시킨다.
- [0037] 용액의 용매를 제거하기 위해서, 촉매는 침전 후에 용액으로부터 여과하고 세척하는 것이 바람직하다. 보호 가스의 존재 하에 또는 감압 하에 건조는 추가로 용매 중의 잔류 수분 함량을 전형적으로 5 중량% 미만으로 감소시킨다. 분말상 촉매 전구체가 형성된다.
- [0038] 침전을 수행하는 용매로서, 임의의 적합한 용매를 사용하는 것이 가능하다. 합금을 형성하는 금속의 염이 용매 중에 용해되는 것을 단지 보장하는데 필요하다. 용매로서는 물이 바람직하다. 알콜, 특히 에탄올은, 예를 들면 백금의 환원을 수행한다. 코발트가 사용되는 경우, 침전은 마찬가지로 수용액 중에서 수행하지만, 백금과는 다르게 환원적으로 수행하는 것이 아니라 알칼리에 의해 수행하는 것이 바람직하다.
- [0039] 존재 하에 건조를 수행하는 보호 가스는 질소 또는 아르곤인 것이 바람직하다. 감압 하에 건조가 또한 가능하다. 감압 조건 하에 건조가 필요한 경우, 건조는 일반적으로 수소 대기 하에 수행한다. 이러한 경우, 수소는 순수 형태로 존재할 수 있거나 또는 질소 또는 아르곤과의 혼합물로 존재할 수 있다.
- [0040] 침전되어 소정의 합금을 형성하는 금속 염을 환원시키기 위해서, 열 처리 단계는 수소의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 또한 질소의 존재 하에 열 처리 단계를 수행하는 것도 가능하다.
- [0041] 백금과 코발트로 된 합금을 제조하기 위해서, 제1 금속의 염으로서 $Pt(NO_3)_2$ 및 제2 금속의 염으로서 $Co(NO_3)_2$ 을 사용하는 것이 바람직하다. 백금과 코발트로 된 합금을 포함하는 촉매를 제조하기 위해서, 제1 단계에서 탄소 지지체로서 카본 블랙을 수 증으로 도입하는 것이 바람직하다. 물과 에탄올 중의 $Pt(NO_3)_2$ 의 용액을 카본 블랙 현탁액과 조합한다. 이어서, 결과로 형성된 반응 혼합물을 교반하고, 이어서 가열한다. 이는 결과적으로 탄소 상의 백금의 침전을 발생시킨다. 탄소 상에 침전된 백금은 여과하고, 이어서 질산염을 제거할 때까지 물로 세척한다. 최종적으로, 질소 대기 하에 건조시킨다.
- [0042] 이어서, 상부에 침전된 백금을 지닌 결과로 형성된 탄소를 수 증에 도입한다. 이 현탁액에 수 증에 용해된 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 혼합물을 첨가한다. pH는 탄산나트륨 용액을 첨가하여 일정하게 유지한다. 코발트가 백금 적체된 탄소 상에 침전된다. 고체를 여과하고 이어서 질소 대기 하에 건조시킨다. 탄소 지지체 상의 합금을 제조하기 위해서, 그 고체는 계속해서 상승된 온도에서 처리한다. 그 온도는 합금의 탄만 온도 이상인 것이 바람직하다. 열 처리는 질소 및 산소의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다. 열 처리에 이어서 질소 및 공기 대기의 존재 하에 실온에서 부동태화를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0043] 산에 안정하지 못한 과량의 코발트를 제거하기 위해서, 열 처리된 촉매는 황산 중에 슬러리화하고 질소 대기 하에 교반하는 것이 바람직하다. 슬러리화의 경우에는 0 내지 1M, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.6M의 황산을

사용하는 것이 바람직하다. 온도는 60 내지 100℃, 바람직하게는 85 내지 95℃의 범위에 있는 것이 바람직하다. 최종적으로, 촉매는 흡인에 의해 용액으로부터 여과하고 감압 하에 건조시킨다.

[0044] 본 발명에 따라 제조된 촉매는, 예를 들면 연료 전지에서 전극 재료로서 사용하는 것이 적합하다. 본원에서 적합한 용도 분야는 메탄올 또는 수소의 전기산화 및/또는 산소의 전기환원이다. 본 발명의 촉매는 또한 다른 전기화학 공정, 예컨대 염소알칼리(chloralkali) 전기분해 및 물의 전기분해에도 이용할 수 있다. 본 발명의 촉매는, 예를 들면 자동차 배기 촉매에서, 예컨대 3-웨이 촉매 또는 디젤 산화 촉매로서 사용될 수 있거나, 또는 화학 산업에서 촉매 수소화 또는 탈수소화에 사용될 수 있다. 이러한 반응은 불포화 지방족, 방향족 및 헤테로시클릭 화합물의 수소화, 카르보닐, 니트릴, 니트로 기의 수소화, 카르복실산 및 그 에스테르의 수소화, 아미네티브(aminative) 수소화, 미네랄 오일 및 일산화탄소의 수소화를 포함한다. 탈수소화의 예로는 파라핀의 탈수소화, 나프탈렌의 탈수소화, 알킬방향족의 탈수소화, 및 알콜의 탈수소화를 언급할 수 있다. 수소화 또는 탈수소화는 기체상에서 또는 액체 상에서 수행할 수 있다.

[0045] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 촉매는 직접 메탄올 연료 전지내 전극에 사용할 수 있다. 촉매가 사용되는 전극은, 특히 직접 메탄올 연료 전지의 캐소드이다. 직접 메탄올 연료 전지의 캐소드로서 사용되는 경우, 본 발명의 촉매는 산소의 환원을 위하여 고 전류 밀도를 나타낸다. 또한, 본 발명의 촉매는 메탄올 오염에 대하여 내성을 갖는다. 이는 본 발명의 촉매가 메탄올의 산화에 관하여 기본적으로 비활성이라는 것을 의미한다. 따라서, 산소의 환원을 위한 전류 밀도는 0.1 M 메탄올의 존재 하에 5% 미만으로 강하되고, 반면에 합금이 오직 단일 상으로서만 존재하는 촉매 위에서 산소의 환원을 위한 전류 밀도는 메탄올의 존재 하에 50% 초과로 감소된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 실시예

[0047] 촉매 제조의 실시예

[0048] (a) 탄소 상의 백금(Pt/C)의 침전

[0049] 등급 EC300J의 카본 블랙 75 g을 3.5 L의 물에 도입하고, 이 혼합물을 UltraTurrax T25에 의해 2 분 동안 110 000 rpm으로 균질화시키고, 이어서 이중 교반기를 구비한 IKA 교반기에 의해 13 분 동안 교반하였다. 이어서, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 130 g을 1.5 L의 물에 용해시키고, 5 L의 에탄올과 혼합하였다. 이 용액을 카본 블랙의 현탁액과 조합하여 반응 혼합물을 생성하였다. 이어서, 그 반응 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반한 후, 5 시간 동안 환류시켰다. 형성된 Pt/C 을 여과하고, 242 L의 물로 16 시간 동안 질산염이 제거될 때까지 세척하였다. 최종적으로는, 50 L/h 질소의 처리량에 의한 질소 대기 하에 54 시간 동안 100℃에서 회전식 튜브 퍼니스(furnace)에서 건조시켰다.

[0050] (b) 탄소 상의 백금과 코발트의 혼합물의 생성(PtCo/C)

[0051] 상기 생성된 Pt/C 물질 16 g을 1.5 L의 물에 도입하고, 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 50 mL의 물에 용해된 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g을 첨가하였다. 이 혼합물의 pH는 5% 세기 탄산나트륨 용액을 첨가하여 5.6로 일정하게 유지하였다. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 의 첨가 후, 이 혼합물은 공기를 도입하면서 60℃에서 1시간 동안 교반하여 그 결과로 4.3으로 강하된 pH를 얻었다. 1 시간 후, pH는 5% 세기 탄산나트륨 용액에 의해 7.5로 설정하였다. 이어서, PtCo/C를 여과하고, 12 L의 물로 세척하여 질산염으로부터 그것을 제거하였다. 이어서, 50 L/h의 질소 부피 유량에 의한 질소 대기 하에 16 시간 동안 100℃로 회전식 튜브 퍼니스에서 건조시켰다.

[0052] 이 물질은 이후에는 ES 271이라고 칭한다.

[0053] 열 처리

[0054] PtCo/C 물질 ES 271의 4g을 회전식 튜브 퍼니스에서 3 시간에 걸쳐 600℃에 이르게 하고, 그 온도에서 3 시간 동안 유지하였다. 이 열 처리 동안, 샘플을 5 L/h의 질소 및 10 L/h의 수소로 플러싱 처리하고, 동시에 질소 및 수소의 첨가는 동시적으로 수행한다. 열 처리 후, 샘플을 실온에서 15 L/h의 N_2 와 3 L/h의 공기에 의해 부동태화하였다. 이를 위하여, 우선 회전식 튜브 퍼니스를 순수한 질소로 넘칠 정도로 처리하여 퍼니스로부터 수소를 완전 제거하고, 이어서 그 질소에 공기를 첨가하였다.

[0055] 산에 안정하지 못한 과량의 Co를 제거하기 위해서, 이어서 열 처리된 촉매는 0.5 M H_2SO_4 로 슬러리화하고, 90℃

에서 질소 하에 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 촉매는 흡입으로 여과하고, 감압 하에 건조시켰다.

[0056] 이러한 방식으로 생성된 촉매는 X-선 회절에 의해 검사하였다. 회절 패턴은 40.3° 및 41.7°C에서, 46.3° 및 48.5°C에서, 68.2° 및 71.4°C에서, 그리고 82.3° 및 86.6°C에서 이중 라인을 나타내었다. 2가지 상의 결정 크기 및 격자 상수는 회절 패턴으로부터 결정하였고, 다음의 결과를 제공하였다:

[0057] 상 1: 결정 크기: 3.0 nm; 격자 상수: 0.388 nm

[0058] 상 2: 결정 크기: 8.4 nm; 격자 상수: 0.369 nm

[0059] 이 물질은 이후에 ES 294라고 칭한다.

[0060] 1. 촉매의 제조에 대한 비교 실시예

[0061] 본 발명에 따른 촉매의 상기 설명된 제조의 변형으로서, PtCo/C 물질은 600°C에서 열 처리하지 않았고, 하지만 그와 동일 조건 하에 400°C에서 열 처리하였다. 이러한 경우, 이중 상이 전혀 발생하지 않는 것으로 밝혀졌다. 형성된 단일 상의 결정 크기가 2.9 nm이고, 격자 상수가 0.389 nm이다.

[0062] 이 촉매는, 마찬가지로, 열 처리 후에 0.5 M H₂SO₄로 슬러리화하고, 질소 하에 90°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 최종적으로, 촉매는 흡입으로 여과하고, 건조시켰다. 이러한 방식으로 제조된 물질은 이후에 ES 275라고 칭한다.

[0063] 본 발명에 따른 촉매 ES 294와는 달리, ES 275의 회절 패턴은 오직 단일 라인만을 나타내고, 이중 라인의 발생을 나타내지 않았다. 이로부터 400°C에서 열 처리된 물질은 단지 단일 상으로만 구성되는 것으로 결론 지을 수 있다.

[0064] 2. 촉매 제조의 비교예

[0065] 촉매 제조의 실시예에서 기술된 바와 같은 본 발명에 따라 제조된 촉매 294의 일부를 반복하고, 황산으로 슬러리화하고, 9°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 각 산 처리 후, 촉매는 흡입으로 여과하고, 건조시키며, PtCo 금속의 상 조성을 X-선 회절에 의해 검사하였다. 산으로 3회 처리한 후, 그 물질은 X-선 회절 패턴에서 특징적인 이중 라인을 더 이상 나타내지 않았다. 이어서, 물질은 촉매 제조의 실시예에서 상 1이라고 칭하는 상만을 갖는다. 상 2는 반복된 산 처리에 의해 그 물질로부터 완전 침출되었다.

[0066] 이러한 상 2가 침출된 물질은 이후에 ES 297이라고 칭한다.

[0067] X-선 회절 패턴에 의하면, 이중 라인이 아니라 단지 단일 라인만이 이 물질 ES 297에서 발생하는 것으로 나타났다.

[0068] 메탄올 내성

[0069] 촉매 제조의 실시예에 따라 제조된 촉매 ES 275, ES 294, ES 297 및 2가지 비교 실시예는 각각 처리하여 잉크를 제조하였다. 이를 위해서, 촉매 6 mg, 5% 세기 나피온 용액 1 g 및 이소프로판올 7.07 g을 각각의 경우에 혼합하였다. 이 잉크 200 μ l를 20 μ l 부분으로 하여 100 mm²의 단면적, 환형 디스크 전극 상의 칼로멜 기준 전극을 지닌 3-전극 배열을 보유하는 측정 헤드에 도포하고, 헤어 드라이어에 의해 건조시켰다. 메탄올 내성에 관한 실험은 70°C에서 1M H₂SO₄ 중에서 수행하였다. 전해질은 측정 개시 전에 1 시간 동안 산소로 포화시켰다. 촉매 층을 한정된 개시 상태에 이르게 하기 위해서, 50 mV/sec의 증가 속도 및 600 rpm의 회전 속력에서 칼로멜에 대하여 -150 mV에서 850 mV에 도달하고 다시 -150 mV에 도달하는 2가지 순환전압전류법(cyclovoltammetric) 스캔은 실제 측정 전에 수행하였다. 실제 측정의 경우, 칼로멜 전극에 대하여 작동 전극의 전극 전위는 500 mV으로 일정하게 유지하였고, 캐소드 전류를 시간의 함수로서 기록하였다. 실험 개시 후 1700 내지 1710 sec 사이에서 귀 금속 함량에 표준화된 평균 전류 밀도는 실험된 촉매 상에서의 산소 환원에 대한 전류 밀도의 측정 수단으로서 사용하였다. 메탄올의 영향을 검사하기 위해서, 실험은 먼저 순수 황산 전해질 중에서 수행하고, 이어서 3 mM의 메탄올을 포함하는 메탄올 함유 전해질 중에서 수행하였다.

[0070] 제조된 3가지 촉매 위에서의 산소 환원을 위한 측정된 전류 밀도는 하기 표 1에 제시하였다.

표 1

[0071]

3가지 촉매 위에서의 산소 환원을 위한 측정된 전류 밀도

촉매	MeOH를 사용하지 않은 O ₂ 환원 전류 (500 mV v NCE), mA/mg Pt	0.1M MeOH를 사용한 O ₂ 환원 전류 (500 mV v NCE), mA/mg Pt
ES 275 PtCo/C	-17.81	-10.69
ES 294 PtCo/C	-43.30	-42.00
ES 297 PtCo/C	-29.26	-11.12

[0072]

[0073]

실험으로부터, 본 발명에 따라 제조된 촉매 위에서의 산소의 환원을 위한 전류 밀도는 열 처리되지 않은 촉매의 경우에서보다 2배 이상 더 높고, 또한 제2 상이 침출되는 촉매의 경우에서보다 30% 더 높다는 것을 알 수 있다. 게다가, 메탄올을 사용하지 않은 용액에서 그리고 0.1M 메탄올을 포함하는 용액에서 측정된 O₂ 환원 전류는 본 발명에 따른 촉매의 경우와 유의적으로 차이가 나는 것은 아니지만, 약 40%의 전류 밀도 감소가 열 처리되지 않은 촉매의 경우에서 관찰되고, 약 62%의 감소가 하나의 상이 침출되는 촉매의 경우에 관찰된다.