



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월26일

(11) 등록번호 10-1465461

(24) 등록일자 2014년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/08 (2006.01) C25B 11/12 (2006.01)
B01J 27/045 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7019788

(22) 출원일자(국제) 2008년02월20일

심사청구일자 2013년02월20일

(85) 번역문제출일자 2009년09월22일

(65) 공개번호 10-2009-0129439

(43) 공개일자 2009년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/052061

(87) 국제공개번호 WO 2008/101955

국제공개일자 2008년08월28일

(30) 우선권주장

60/902,809 2007년02월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US6149782 A

US6967185 B2

KR100634038 B1

KR1020060015311 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

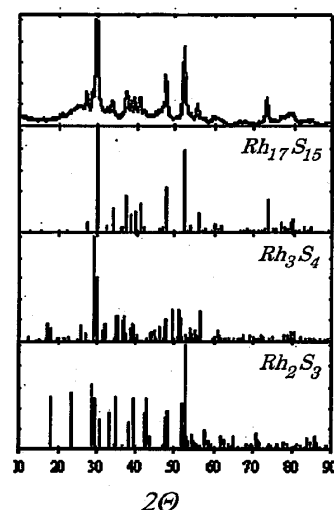
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 산소의 전기화학적 환원용 촉매

(57) 요약

본 발명은 화학적으로 공격성인 환경(예: 염소화된 염산)에서 특히 안정한 산소의 전기화학적 환원을 위한 황화물 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 금속 전구체 염 및 티오-전구체와 수소화붕소 또는 다른 강한 환원제와의 환원에 의해 수득할 수 있는, 필수적으로 0가 금속 및 금속 산화물 상이 없는 전도성 탄소로 지지된 귀금속 황화물 단결정상을 포함한다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

전도성 탄소로 지지된 귀금속 황화물 단결정상을 포함하는, 산소의 전기화학적 환원용 촉매로서, 상기 귀금속 황화물이 황화로듐이고, 상기 단결정상이 순도 90% 이상의 (Pm-3m) $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ 인, 촉매.

청구항 2

전도성 탄소로 지지된 귀금속 황화물 단결정상을 포함하는, 산소의 전기화학적 환원용 촉매로서, 상기 귀금속 황화물이 루테튬 및 임의로 추가의 전이 금속 M의 황화물이고, 상기 단결정상이 (Pa 3) RuS_2 또는 $\text{Ru}_x\text{M}_y\text{S}_z$ 인, 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 추가의 전이 금속이 W, Co, Mo, Ir, Rh, Cu, Ag 및 Hg로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 전도성 탄소의 표면적이 200 내지 300 m^2/g 이고, 상기 전도성 탄소 상의 상기 귀금속 황화물의 비부하량(specific loading)이 12 내지 18%인, 촉매.

청구항 5

전도성 웹(web) 위에 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항의 촉매를 포함하는 기체 확산 전극.

청구항 6

수용액 중의 전도성 탄소 입자의 존재하에, 귀금속 및 임의로 하나 이상의 추가의 전이 금속의 전구체 염을 황 공급원과 반응시키는 단계,

환원 전위가 0.14 V/SHE 미만인 환원제를 상기 수용액에 동시에 또는 후속적으로 첨가함으로써, 상기 전도성 탄소 입자 위에 상기 귀금속 황화물을 침강시키는 단계, 및

단결정상이 수득될 때까지, 생성된 슬러리를 불활성 대기 중에서 회수 및 열처리하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항의 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 황 공급원이 티오설페이트 또는 티오네이트 종인, 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 귀금속이 로듐인, 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 귀금속이 루테튬이고 상기 하나 이상의 추가의 전이 금속이 W, Co, Mo, Ir, Rh, Cu, Ag 및 Hg로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 슬러리를 여과하여 회수하고, 상기 열처리를 150 내지 1250°C에서 수행하는, 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 환원제가 NaBH_4 인, 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 촉매, 특히 기체-확산 전극 구조물에 혼입시키기에 적합한 산소 환원용 전극촉매(electrocatalyst) 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 귀금속 황화물이 전극촉매 분야에 광범위하게 공지되어 있으며, 특히 황화로듐 및 황화루테튬을 기본으로 하는 전극촉매가 통상 상당히 공격적인 환경(예: 염산의 탈분극 전기분해시)에서 산소-환원 캐소드로서 사용하기 위해 기체-확산 전극 구조물에 삽입된다.
- [0003] 선행 기술 분야의 귀금속 황화물 전극촉매는, 예를 들면, 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제6,149,782호에 기술된 바와 같이, 예를 들면, 상응하는 귀금속 전구체, 일반적으로 황화로듐 촉매에 관계되는, 염화물의 수용액에 황화수소를 분무함으로써 제조한다. 수용액 중에서의 황화수소에 의한 귀금속 황화물 촉매의 합성은 편의상, 대부분의 경우에 탄소 입자로 이루어진 전도성 캐리어의 존재하에 수행한다. 이 방법에서, 상기 귀금속 황화물은 탄소 입자 표면 위에 선택적으로 침강되며, 생성물은 탄소-지지된 촉매이고, 상기 촉매는 감소된 귀금속 부하량에서 높은 효율을 특징으로 하는 기체-확산 전극 구조물에 혼입되기에 특히 적합하다. Vulcan XC-72(제조원: 미국 소재의 Cabot Corp.)와 같은 높은 표면적의 카본 블랙이 그 범위에 특히 적합하다.
- [0004] 탄소-지지된 귀금속 황화물 촉매의 상이한 제조 방법은, 탄소 캐리어를 귀금속 전구체 염(예를 들면, 귀금속 염화물)의 용액으로 초기 습윤 함침한 다음, 주위 온도 또는 더 높은 온도에서 묽은 황화수소하에 용매 증발 및 기체-상 반응시킴으로써, 상기 황화물이 안정한 상으로 형성되는 단계로 이루어진다. 이는, 예를 들면, 미국 특허 제2004/0242412호에 황화루테튬 촉매에 관해 기술되어 있다.
- [0005] 귀금속 황화물 촉매의 더 개선된 제조 방법이 본 명세서에 참조로 인용된 미국 특허 제6,967,185호에 또한 기술되어 있으며, 상기 방법은 귀금속 전구체를 황화물 이온이 없는 수용액 중에서 티오-화합물과 반응시키는 단계로 이루어지고, 상기 방법에서는 미국 특허 제6,149,782호 중의 하나에 실질적으로 상응하는 촉매가 상당히 유효하고 독성인 반응물(예: 황화수소)의 사용을 피하면서 수득된다.
- [0006] 상기 참조 문헌에 기술된 촉매들이 염산 전기분해체의 성공적인 시판을 위한 최대한의 중요성을 입증했음에도 불구하고, 이들은 여전히, 상당량의 용해된 염소와 산소를 함유하는 염산 용액으로 이루어지며 이러한 적용에 통상적인 특히 공격적인 환경에 대한 활성 및 안정성 측면에서 몇 가지 한계를 나타낸다.
- [0007] 활성에 관해서는, 선행 기술 분야의 방법들에 의해 침강된 귀금속 황화물들은 모두, 상이한 원자가 및 화학양론을 갖는 상이한 결정질 상들의 혼합물을 제조하는 별도의 환원 단계에 의해 제조하며, 상기 결정질 상들 중의 일부는 불량한 전기화학 활성을 나타내거나 나타내지 않는다. 더욱이, 대부분의 활성 제형 중 몇몇은 미국 특허 제6,967,185호의 환경 친화적 방법에 의해 확실히 제조될 수 없는 삼원 화합물로 이루어지며; 또한 비용면에서 매우 끌리는 삼원 화합물(예: $Ru_xCo_yS_z$)을 수득하는 유일한 실행 가능한 방법은, 여전히 반응물 그룹으로서의 황화수소에 의존하는 미국 특허원 제2004/0242412호에 기술된 방법이다.
- [0008] 안정성 측면에서, 선행 기술 분야의 촉매에 통상적인 상이한 결정질 상들로 구성된 상기 언급된 혼합된-원자가 시스템은, 불가피하게 덜 안정한 상(예: 0가 금속, 금속 산화물 및 비-화학양론적 페로브스카이트)의 형성을 어느 정도 일으킨다. 황화로듐 및 황화루테튬이 염산 전기분해 환경에서의 선행 기술 분야의 산소 환원을 위한 임의의 다른 전극촉매보다 훨씬 더 안정함에도 불구하고, 특히 전지를 유지할 위해 끄는 경우에, 귀금속의 일부

누출이 여전히 감지될 수 있다.

[0009] [발명의 목적]

[0010] 본 발명의 제1 목적은 선행 기술 분야의 한계를 극복한, 산소의 전기화학적 환원용 황화물 촉매의 신규 조성물을 제공하는 것이며, 특히, 본 발명의 목적은 염산 전기분해 공정시 캐소드성(cathodic) 산소 환원을 위한 더 활성이고 안정한 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 탈분극된(depolarized) 염산 전기분해 공정에서 캐소드로서 유용한 황화물 촉매의 신규 조성물을 혼입시킨 기체-확산 전극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 산소의 전기화학적 환원을 위한 황화물 촉매의 신규 제조 방법을 제공하는 것이다. 이들 및 다른 목적은 하기의 설명에 의해 명확해 질 것이며, 이는 본 발명을 제한하는 것으로 이해해서는 안되며, 이들 중 어느 정도는 첨부된 청구의 범위에 의해 오로지 한정된다.

발명의 상세한 설명

[0013] 첫 번째 측면에 있어서, 본 발명은 전도성 탄소상의 잘-한정된 단결정상으로서 지지된 귀금속 황화물을 포함하는 산소의 전기화학적 환원용 촉매로 이루어지며, 바람직하게는 본 발명의 귀금속 촉매는 이원 또는 삼원 로듐 또는 황화루테튬의 단결정상이다.

[0014] 화학식 Rh_xS_y 로 표현되는 이원 황화로듐의 경우에, 본 발명자는 선행 기술 분야의 제조 방법이 소정량의 금속 로듐(Rh^0)과 함께 Rh_2S_3 , $Rh_{17}S_{15}$ 및 Rh_3S_4 종들을 적어도 포함하는 혼합된-원자가 시스템을 항상 유도하는 것을 밝혀내었다. 이들 모든 그룹 중에서, (Pm-3m) 스페이스 그룹에 상응하는 결정 격자를 특징으로 하는 $Rh_{17}S_{15}$ 가 가장 활성이고, 이어서 단사정계 (C2/m) Rh_2S_3 가 활성이고, 나머지 종들은 적은 활성을 나타내거나 활성을 나타내지 않고, 몇몇 경우에 더 적은 안정성을 나타낸다. Rh^0 은 염산 전기분해 조건에서 불안정하며, 조작 과정에서 가장 빠른 로듐 누출이 고려된다. 예를 들면, 미국 특허 제6,149,782호 및 미국 특허 제6,967,185호의 방법에 따르면, 통상적인 양의 $Rh_{17}S_{15}$ 가 전반적인 황화로듐 종의 70%보다 다소 더 높다.

[0015] 놀랍게도 본 발명자는 황성탄 상의 (Pm-3m) $Rh_{17}S_{15}$ 의 단결정상이 미국 특허 제6,967,185호에 기술된 환경-친화적 제조 방법을 적합하게 변형시킴으로써 제조될 수 있음을 밝혀내었다. 이후에 용어 "단결정상"은 90% 이상의 순수 결정상을 의미하는 것으로 사용되며, 본 발명에 따르는 (Pm-3m) $Rh_{17}S_{15}$ 촉매의 경우에, 수득된 단결정상은 검출 가능한 Rh^0 이 없는 약 95% 순도이다. 황성탄 상의 (Pm-3m) $Rh_{17}S_{15}$ 의 단결정상의 제조 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0016] - 로듐의 전구체 염, 예를 들면, $RhCl_3$ 을 강한 환원제 및 전도성 탄소 입자의 존재하에 황 공급원(예: 티오설페이트 또는 티오네이트 중)으로 반응시킴으로써, 탄소 입자 위에 무정형 황화물 종을 침강시키는 단계,

[0017] - 상기 슬러리를 바람직하게는 여과에 의해 회수하는 단계,

[0018] - (Pm-3m) $Rh_{17}S_{15}$ 에 상응하는 단결정상을 수득할 때까지, 상기 회수된 슬러리를 불활성 대기 중에서 500 내지 1250°C의 온도에서 열처리하는 단계.

[0019] 티오설페이트 및 티오네이트 이외에, 다른 황 공급원이 본 발명의 방법을 특징짓는 복분해(metathesis)를 개시하기 위해 사용될 수 있으며, 테트라티오네이트, 예를 들면, $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ 및 다른 유사한 티오네이트 그룹, 예를 들면, 디티오네이트, 트리티오네이트, 펜타티오네이트 및 헵타티오네이트가 상기 목적을 위해 모두 적합하며, 또한 기체 위의 SO_2 는 선택된 지지체 위에 무정형 M_xS_y 잔기를 생성하기 위한 환원력 및 황 이용 가능성을 모두 갖는다.

[0020] 지지체 탄소 입자는 바람직하게는 200 내지 300 m^2/g 을 포함하는 표면적을 가지며, 생성된 탄소 상의 황화로듐의

바람직한 비부하량(specific loading)은 12 내지 18%로 구성된다.

- [0021] 상기 반응물들의 부가 순서는 원하는 생성물을 수득하기 위해 중요하며, 현탁된 탄소 입자 및 로듐 전구체 염을 함유하는 용액에 선택된 황 공급원(예를 들면, 티오설페이트 또는 티오네이트 그룹)을 부가함으로써, 복분해 공정을 개시할 수 있도록 한다. 동시에 또는 직후에, 특정 반응에 따라, 환원 전위가 0.14 V/SHE 미만인 종으로서 정의되는 강한 환원제를 적은 분취량으로 부가한다. 환원제로서, 수소화붕소나트륨(NaBH_4)이 바람직하지만, 다른 적합한 반응물은 LiAlH_4 , 하이드라진, 포름알데히드 및 금속 알루미늄, 아연 또는 안티몬을 포함한다.
- [0022] 정의되는 바와 같은 환원제는 환원 전위가 S^0/S^{-2} 커플 미만이며, 이 방법에서, 상기 환원제는 금속 이온 및 티오설페이트 부분의 순간적인 복분해를 달성할 수 있고, 별도의 환원 상태의 형성(이는 상이한 황화물 잔기의 상분포 및 수율을 조절하는 주요 인자이다)을 방지하면서, 탄소 지지체 입자 위에 무정형 황화로듐을 직접 형성한다.
- [0023] 본 발명의 방법은 단일 금속(이원 황화물)의 황화물 뿐만 아니라 둘 이상의 금속(삼원 황화물 등)의 황화물을 포함하는, 귀금속 황화물의 다른 단결정상의 제조에 적용될 수 있다. 이는 특히 황화루테튬의 경우에 유용한 것으로 입증되었는데, 그 이유는, 이 경우에 본 발명의 방법은 가장 활성이고 안정한 단결정상을 생성하기 때문이다.
- [0024] 본 발명의 방법을 적용시킴으로써, 이원 황화루테튬(RuS_2) 및 삼원 황화루테튬($\text{Ru}_x\text{M}_y\text{S}_z$)(여기서, M은 바람직하게는 W, Co, Mo, Ir, Rh, Cu, Ag 및 Hg로부터 선택되는 전이 금속이다)은 피라이트 타입 격자에 상응하는 격자 파라미터를 갖는 단결정상(Pa 3 스페이스 그룹)에 침강된다. 생성된 (Pa 3) RuS_2 또는 $\text{Ru}_x\text{M}_y\text{S}_z$ 촉매는, 선행 기술 분야의 혼합된-원자가 황화루테튬 시스템보다, 염산 전기분해 조건에서 더 활성이고 더 안정한 것으로 판명된다. 바람직한 촉매 비부하량 및 선택된 탄소 지지체는 황화로듐에 대해 동일하게 적용되며; 또한 열처리에 적합한 온도가 150 내지 1250°C로 가변적일 수 있음에도 불구하고, 제조 방법은 실질적으로 동일하다.
- [0025] 본 발명에 따르는 방법의 특정 반응 경로는 금속 및 티온 잔기의 환원 전위에 대해 개입되는 것이 주요 장점이며, 이러한 개입은, 상기 언급한 바와 같이 선택된 칼코게나이드 잔기의 적절한 상 조성 및 수율을 조절하는 주요 인자인, 별도의 환원 상태 형성을 방지한다. 본 발명의 방법은 금속 이온 및 티온 부분의 순간 복분해를 촉진시킨다. 예를 들면, 수성 가수분해가 1 내지 1.5 범위의 pH를 제공하는 전이 금속(예: 로듐)의 염화물 형태를 나트륨 테트라티오네이트 이수화물($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 수소화붕소나트륨(NaBH_4)과 탄소의 존재하에 반응시킴으로써, 탄소로 지지된 무정형 Rh_xS_y 를 직접 합성할 수 있다. 상기 반응은 실온에서 수행하며, pH 및 스팟 테스트가 이어질 수 있다. 완결되면, 상기 슬러리를 수집하고, 이를, 요구되는 단일상 황화로듐 지지된 촉매를 제공하기에 충분한 시간 동안 불활성 환경에서 열처리한다. 특별한 결정상 분포를 갖는 다른 이원 및 삼원 황화물을 수득하기 위해 동일한 방법이 사용될 수 있다. 몇몇 경우에, 상기 반응의 동력학 및 수율은 촉매량의 금속(예: Al, Sn, Co 및 기타)을 첨가함으로써 개선할 수 있다.
- [0026] 기술된 촉매는 당해 분야에 공지된 바와 같이 전기 전도성 웹 위의 기체-확산 전극 구조물에 혼입되기에 적합하다.
- [0027] 본 발명에 따르는 황화로듐 및 황화루테튬 촉매의 제조가 하기 실시예에 기술되어 있으며, 이는 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 안되며; 이의 범위를 벗어나지 않고, 본 발명의 방법에 따라 상이한 귀금속 및 전이 금속들의 기타 탄소 지지된-단결정상 황화물 촉매를 제조하기 위해, 적절한 변환 및 변형이 당해 분야의 숙련가에 의해 평범하게 적용될 수 있다.

실시예

- [0029] 실시예 1
- [0030] 본 명세서에는 본 발명의 방법에 따라 탄소 위에 황화로듐 단결정상을 침강시키는 방법이 기술되어 있으며; 다른 귀금속 황화물 촉매(예: 황화루테튬, 황화백금, 황화팔라듐 또는 황화이리듐)의 침전 반응은 당해 분야의 숙련가에 의해 용이하게 유도될 수 있는 최소한의 조절만을 필요로 한다.
- [0031] $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 7.62g을 탈이온수 1ℓ에 용해시키고, 상기 용액을 환류시켰다. Vulcan XC 72-R 고표면적 카본 블랙

(제조원: Cabot Corporation) 7g을 상기 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 초음파처리하였다. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8.64g을 탈이온수 60ml로 희석시킨 다음, 7.64의 pH를 측정하였다(황 공급원). NaBH_4 4.14g을 탈이온수 60ml로 희석시켰다(환원제).

[0032] 상기 로듐/Vulcan 용액을 실온에서 유지시키고, pH를 모니터링하면서 강하게 교반한다. 이 경우에, 황 공급원 및 환원제 용액을 동시에 상기 로듐/Vulcan 용액에 적가하였다. 첨가 과정에서, 상기 용액의 pH, 온도 및 색상을 모니터링하였다. 원소 S⁰에 대한 티온 화합물의 완전한 해리를 피하기 위해, pH의 일정한 조절이 필수적이다.

[0033] 반응의 동력학은 매우 신속하므로, 무정형 황화물의 전반적인 침전이 반응의 개시로부터 수 분 이내에 발생한다. 상기 반응의 냉각은, 필요한 경우 동력학을 느리게 하는데 도움이 될 수 있다. 상기 반응은 색 변화를 체크함으로써 모니터링하며; 로듐/Vulcan 용액의 초기 진핑크/오렌지 색상은 회색/녹색(Rh⁺³의 Rh⁺² 종으로의 환원)으로 극적으로 변한 다음 반응의 완결시 무색으로 변함으로써, 탄소로의 생성물의 총 흡수를 나타낸다. 또한, 당해 상에서의 스팟 테스트를 아세트산납 종이를 사용하여 다양한 시간에서 수행하였는데, 티온 종의 최소 해리로 인하여, 제한된 양의 H₂S가 관찰되었다. 상기 침전을 방지시킨 다음 여과하였으며, 여액을 탈이온수 1000ml로 세척하여 과량의 시약을 제거한 다음, 필터 케이크를 수집하고, 110℃에서 밤새 열풍 건조시켰다.

[0034] 마지막으로, 상기 건조된 생성물을 650℃에서 2시간 동안 유동 아르곤하에 열처리함으로써, 22.15%의 중량 손실이 야기되었다.

[0035] 우선, 생성된 탄소 지지된 촉매는 부식 시험에서, 염산 전기분해 환경하에 이의 안정성을 체크함을 특징으로 한다.

[0036] 상기 목적을 위해, 상기 샘플의 일부를 미국 특허 제6,149,782호의 실시예 4에 기술된 동일한 조건에서 염소-포화 HCl 용액에서 비등하도록 가열하였다. 생성된 용액은, 선행 기술 분야의 더욱 안정한 형태의 황화로듐의 독특한 미량 핑크색을 나타내지 않으면서도, 무색이었다.

[0037] 황화로듐 촉매의 X-선 디프랙토그램이 도 1a 및 도 1b에 제시되어 있다. 일반적으로 침강에 의해 수득되는 Rh_xS_y는, 사방정계(Pbcn) Rh₂S₃, 단사정계(C2/m) Rh₃S₄ 및 원시 입방체(primitive cubic)(Pm-3m) Rh₁₇S₁₅의 3개 이상의 Rh-S 상들의 균형합된 상 혼합물을 특징으로 한다. Rh₂S₃ 상은 교차하는 RhS₆ 팔면체로 구성된 전자 절연체이다. 따라서, 3.208Å의 평균 Rh-Rh 결합 거리(fcc Rh 금속에서의 2.69Å에 비하여)는 직접 Rh-Rh 결합의 임의의 가능성을 제거한다. 반면, Rh₁₇S₁₅ 상은 실온에서 반도체 특성을 갖는다. 또한, Rh₁₇S₁₅는 평균 Rh-Rh 거리가 2.59Å인 Rh₈ 팔면체로 이루어진다. 이의 금속성 Rh₆ 팔면체 처마(eaves)를 갖는 Rh₃S₄ 상은 O(H) 흡착에 대한 활성 부위이다. 도 1a는 하기 상이한 Rh-S 상의 상부 및 특징적인 피크에 대한 디프랙토그램을 나타내며; 상기 비교는, (104), (114), (223) 및 (024) 반사를 나타내는 2θ=37.38-40.68°에서의 특징적인 4개 피크의 셋트를 갖고 (333) 및 (044) 반사를 나타내는 47.64 및 52.16°에서의 고강도 피크를 갖는 Rh₁₇S₁₅ 상이 절대적으로 우세한 정도(>95%)를 확실히 보여준다.

[0038] 이는 도 1b에서 더욱 명백하며, 여기서 Rh₁₇S₁₅ 상의 특징적인 피크가 XRD 스펙트럼에 포개어진다.

[0039] 실시예 2

[0040] 루테튬 코발트 삼원 황화물(3:1) 촉매는 실시예 1중 하나와 유사한 방법으로 제조하였으며, 차이점은 티온 시약이 이제 금속 이온 용액의 일부이므로, 복분해 반응이 금속 이온 부위상에서 동일 반응계내에서 발생한다는 것이다.

[0041] $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 7.62g을 탈이온수 1ℓ에 용해시키고, 용액을 환류시켰다. $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 2.46g을 Ru 함유 용액에 첨가하고, 상기과 같이 환류시켰다. Vulcan XC 72-R 고표면적 카본 블랙(제조원: Cabot Corporation) 8g을 상기 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 40℃에서 1시간 동안 초음파처리하였다. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 17.5g을 탈이온수 100ml로 희석시킨 다음, 7.72의 pH를 측정하고, 상기 촉매/Vulcan 용액(황 공급원)에 가한다. NaBH_4 6.54g을 탈이온수 100ml로 희석시켰다(환원제).

[0042] 루테튬, 코발트 및 Vulcan 카본 블랙을 함유하는 황 공급원 용액을 실온에서 유지시키고, pH를 모니터링하면서

강하게 교반하였다. 환원제 용액이 제조되면, 이를 황 공급원 용액에 적가하였다. 시약의 첨가 과정에서, 상기 용액의 pH, 온도 및 색상을 모니터링하였다. 원소 S⁰에 대한 티온 화합물의 완전한 해리를 피하기 위해, pH의 일정한 조절이 필수적이다.

[0043] 실시예 1에서와 같이, 이 경우에 또한, 반응의 동력학은 매우 신속하므로, 무정형 황화물의 전반적인 침전이 반응의 개시로부터 수 분 이내에 발생한다. 상기 반응물의 냉각은 필요한 경우 동력학을 느리게 하는데 도움이 될 수 있다. 상기 반응은 색 변화를 체크함으로써 모니터링하며; 초기 용액의 초기 진갈색/오렌지 색상은 반응의 완결시 무색으로 극적으로 변함으로써, 탄소 상의 생성물의 총 흡수를 나타낸다. 또한, 당해 상에서의 스팟 테스트를 아세트산납 종이를 사용하여 다양한 시간에서 수행하였는데, 티온 종의 최소 해리로 인하여, 제한된 양의 H₂S가 관찰되었다. 더욱이, Co⁰(금속)이 관찰되지 않으며, 이러한 특별한 금속의 스팟 테스트는 Co⁰의 자기적 특징으로 인하여 매우 수월하다. 침전을 방지시킨 다음 여과하였으며, 여액을 탈이온수 1000ml로 세척하여 과량의 시약을 제거한 다음, 필터 케이크를 수집하고, 110℃에서 밤새 열풍 건조시켰다.

[0044] 마지막으로, 상기 건조된 생성물을 500℃에서 2시간 동안 유동 질소하에 열처리함으로써, 32.5%의 중량 손실이 야기되었다.

[0045] 생성된 탄소 지지된 촉매는 전술한 실시예의 동일한 부식 및 전기화학 시험을 수행하여, 동일한 결과를 나타내었다.

[0046] 본 발명의 방법에 따라 제조되고, 당해 분야에 공지된 바와 같이 전도성 웹 위의 기체-확산 구조물에 혼입된 촉매의 염산 전기분해에서의 실제 성능을 또한 체크하였다.

[0047] 실시예 3

[0048] 실시예 1 및 2의 촉매의 상이한 샘플을 제조하고, PTFE 분산액에 혼합하고, 탄소천(carbon cloth) 위의 통상적인 유동(flow-through) 기체 확산 전극 구조물로 혼입하였다. 모든 전극을, 미국 특허 제6,149,782호 및 제6,967,185호(샘플 0)의 교시에 따라, 염산 전기분해에 대해 당해 분야의 지지된 Rh_xS_y 전극의 표준 상태와 비교하였다. 이러한 전극을 표준 아노드에 대한 50cm² 활성 면적 실험실용 셀에서의 산소-소비 캐소드로서 시험하였으며, 이소시아네이트 플랜트로부터의 부산물 염산 수용액을 사용하였다. 전반전인 셀 전압은 2개의 상이한 전류 밀도, 즉 3 및 6kA/m²로 기록되었으며, 상응하는 값이 표 1에 보고되어 있다.

표 1

샘플 ID	3kA/m ² 의 전압	6kA/m ² 의 전압
0	1.16	1.45
실시예 1	1.10	1.37
실시예 2	1.11	1.41

[0050] 시험된 전극 샘플 모두는 우수한 촉매 활성을 나타내어, 선행 기술 분야의 황화로듐 촉매로 활성화된 전극(샘플 0)에 대해 눈에 띄는 전압 감소를 나타내었다.

[0051] 동등한 황화로듐 촉매는 또한 공지된 방법에 따라 미리 제조된 나트륨 트리티오네이트, 테트라티오네이트 및 헵타티오네이트 전구체를 사용함으로써 수득되었으며, 당해 분야에서 숙련가에 의해 최소한의 조절이 용이하게 유도될 수 있다. 유사한 부식 및 전기화학 결과가 이들 경우에 또한 수득된다.

[0052] 상기 기술은 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 안되며, 이는 이의 범위를 벗어남이 없이 상이한 양태에 따라 실행될 수 있고, 이의 정도는 첨부된 청구의 범위에 의해서만 유일하게 정의된다.

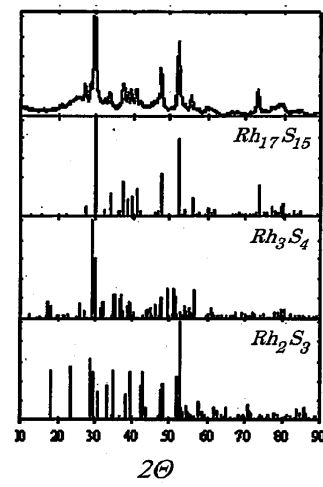
[0053] 본원의 상세한 설명 및 청구의 범위에서, 용어 "포함한다(comprise)" 및 "포함하는(comprising)"과 "포함하다(comprises)"와 같은 이의 변형은 다른 요소들 또는 부가 성분들의 존재를 배제시키고자 하는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 방법에 따라 제조되는 황화로듐 촉매의 X-선 디프랙토그램(diffractogram)을 나타낸다.

도면

도면1a



도면1b

