



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월10일  
(11) 등록번호 10-0926344  
(24) 등록일자 2009년11월04일

(51) Int. Cl.

H01M 4/92 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0046059

(22) 출원일자 2002년08월05일

심사청구일자 2007년08월01일

(65) 공개번호 10-2003-0012824

(43) 공개일자 2003년02월12일

(30) 우선권주장

01118930.5 2001년08월04일 독일(DE)

01120859.2 2001년08월30일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001205086 A

JP09167620 A

KR1020000052883 A

EP1283274 A3

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 박형달

(54) 고표면적 및 저 염소 함량을 지닌 백금 및 백금 합금 분말 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 연료셀 및 화학 반응에서 사용하기 위한 백금 또는 백금 합금 분말을 제공한다. 상기 분말은 고표면적 뿐만 아니라 저 염소 함량이 특징적이다. 상기 분말은 출발 물질로서, 알칼리 금속 질산염, 무-염소 백금 화합물 및 임의적으로 합금 원소들의 무-염소 화합물의 저 용융 혼합물을 포함하는 용융물을 형성하여 제조되고, 상기 용융물은 백금 화합물 및 합금 원소들의 화합물이 산화물을 제공하기 위해 분해되는 반응 온도까지 가열된 후, 냉각되어 물에서 용해되며, 형성된 산화물 및 혼합된 산화물은 후속하는 환원에 의해 백금 또는 백금 합금 분말로 전환된다.  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$  시스템으로부터의 이원 또는 삼원 공유 혼합물들은 알칼리 금속의 질산염의 저용융 혼합물로서 적절하다. 바람직하게는 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산은 무-염소 백금 화합물로서 사용된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

40m<sup>2</sup>/g 보다 큰 BET 특이 표면적 및 100ppm 이하의 염소 함량을 가진 분말을 포함하는, 연료셀 또는 화학 반응에서 촉매로 사용하기 위한 백금 또는 백금 합금 분말.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 백금 합금 분말은 합금 원소로서 백금 그룹으로부터의 희귀 금속, 염기 금속, 또는 상기 희귀 금속 및 상기 염기 금속 모두를 함유하는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말.

### 청구항 3

제 1 항에 따른 백금 또는 백금 합금 분말을 제조하는 방법에 있어서,

출발 물질로서 알칼리 금속 질산염의 저 용융 혼합물, 무-염소 백금 화합물 및 합금 원소들의 무-염소 화합물을 함유하는 용융물을 포함하는 단계;

용융물을 백금 화합물 및 합금 원소들의 화합물들이 산화물을 수득하기 위해 열적으로 분해되는 반응 온도로 가열하는 단계;

용융물을 냉각하는 단계; 및

상기 용융물을 물에 용해시키는 단계;

를 포함하고, 형성된 산화물 또는 혼합된 산화물들이 후속하는 환원에 의해 백금 또는 백금 합금 분말로 전환되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 저 용융 혼합물이 LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> 시스템으로부터의 이원 또는 삼원 공유 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산이 백금 분말을 형성하기 위해 무-염소 백금 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 6

제 4 항에 있어서, 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산이 무-염소 백금 화합물로서 사용되고 루테튬-(IV)-산화 수화물이 백금/루테튬 합금 분말을 형성하기 위해 루테튬 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 7

제 4 항에 있어서, 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산이 무-염소 백금 화합물로서 사용되고 트리니트레이토니트로셀-루테튬-(II)이 백금/루테튬 합금 분말을 형성하기 위해 루테튬 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 8

제 3 항에 있어서, 상기 용융물은 출발 물질 모두의 균질한 혼합물을 용융점 이상까지 가열하여 형성되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 1~5중량%의 물이 용융 공정 전에 출발 물질의 균질한 혼합물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 10

제 3 항에 있어서, 상기 용융물은 먼저 알칼리 금속 질산염의 혼합물만 가열하고 용융물에 무-염소 백금 화합물 및 합금 원소들의 무-염소 화합물을 도입하여 형성되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 백금 화합물 및 임의적으로 합금 원소들의 화합물이 150~170℃의 온도에서 용융물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 반응 온도는 400~600℃의 값으로 조절되고 상기 용융물이 10분에서 2시간 동안 상기 온도에서 유지되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 온도가 내려감에 따라 용융물을 용해시키기 위한 물을 200~150℃ 사이의 온도일 때 용융물에 첨가하는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 14

제 10 항에 있어서, 1~5중량%의 물이 용융 공정 전에 알칼리 금속 질산염의 혼합물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 백금 또는 백금 합금 분말 제조 방법.

#### 청구항 15

양극 촉매, 음극 촉매, 또는 양극 및 음극 촉매로서 제 1 항의 백금 또는 백금 합금 분말을 함유하는 연료셀용 멤브레인 전극 유니트.

#### 청구항 16

연료셀용 촉매로서 제 1 항의 백금 또는 백금 합금 분말을 사용하는 방법.

#### 청구항 17

화학 반응용 촉매로서 제 1 항의 백금 또는 백금 합금 분말을 사용하는 방법.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 백금 또는 백금 분말, 바람직하게, 백금/루테튬 합금 분말 및 이들을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 금속 분말은 매우 소량의 염소를 함유하고, 고표면적을 가지며 바람직하게 화학반응(예를 들어, 수소화) 및 연료셀에서 촉매로 사용된다.
- <2> 백금/루테튬 촉매는 황산 연료셀에서 음극 촉매로 유용하다고 본 기술분야에서 알려져 있다. 이러한 촉매들은 일산화탄소에 의한 유독화되는 경향이 낮다. 또한, 그들은 메탄올의 산화에 유용해서, 직선 메탄올 연료셀(DMFC=직선 메탄올 연료셀)에 적합하다. 종종, 그들은 소위 애덤스-슈라이너(Adams-Shriner) 공정으로 제조된다.
- <3> 애덤스 및 슈라이너는 백금-(IV)-산화물의 제조(J. Am. Chem. Soc. 45,2171(1923))를 기술한다. 이원 산화물, 예를 들어, Pt/Ru 산화물의 제조 및 촉매 효과는 P. N. Rylander의 특허에 의해 기술된다(Engellhard Industries, Tech. Bull 8, 93(1967)). 본 공정에 의해 제조된 산화물들은 수소, 포름알데히드 또는 하이드라진 등과 같은 제제들을 환원시켜 상응하는 신규 금속 블랙으로 환원시킬 수 있다. 금속 블랙은 고 특이표면적을

지닌 미세하게 분리된 금속 분말이 되는 것으로 생각된다.

- <4> 애덤스-슈라이너 공정에 따라, 헥사클로로플라틴-(IV)-산 및 과량의 질산화나트륨으로 구성된 염 혼합물은 석영 도가니에서 용융되고 500℃까지 가열된다. 용융물은 이 온도에서 지정된 시간 동안 유지된 후 냉각된다. 고형화된 용융물은 물에 용해되고 산화백금의 잔여물이 남는다. 이는 여과되고 세정된다. 잔여물은 부유되고 예를 들어, 하이드라진과 같은 적절한 환원제에 의한 환원으로 백금 블랙으로 환원된다.
- <5> 예를 들어, 헥사클로로플라틴-(IV)-산 및 루테튬-(III)-클로라이드등의 백금 그룹 금속(PGM)의 다른 클로라이드를 사용하여, PGM 산화물의 혼합물은 소정의 비율로 제조될 수 있고, 금속으로 환원된다.
- <6> 제조의 애덤스-슈라이너 방법은 다수의 고유 공정 결함들을 갖는다: 본 공정은 염소-함유 신규 금속 화합물을, 신규 금속 산화물을 제공하기 위해 상승된 온도에서 분해되는 상응하는 신규 금속 질산화물을 수득하도록 먼저 질산화나트륨과 반응시키는데 기초한다. 다량의 산화질소들이 분해 공정 중에 발생한다. 따라서, 본 공정은 환경을 오염시키고 사람들의 건강에 해를 미친다. 용융 공정 중에 가스의 집중적인 생성으로 인해, 용융물은 폼을 형성하고 일정한 제어 하에 유지되어야 한다. 아직 반응되지 않은 헥사클로로플라틴-(IV)-산은 배출 가스로 배출된다. 이는 헥사클로로플라틴-(IV)-산의 알레르기 영향 때문에 전체적인 공정 중에 상당한 안전 주의사항들의 사용을 필요로한다.
- <7> 본 방법으로 배치 사이즈는 단지 제한된 범위까지 증가될 수 있다. 애덤스 및 슈라이너는 수 초안에 예를 들어, 500℃의 바람직한 최종 온도까지 가열되는 4.2g의 헥사클로로플라틴-(IV)-산 및 40g의 질산화나트륨의 혼합물과의 실험을 기술한다. 보다 큰 배치 사이즈에서, 균질한 용융물을 이루기 위해 실질적으로 보다 많은 시간이 필요하다. 이러한 경우에서, 염 혼합물의 일부는 여전히 용융되지 않는다. 온도 및 그 온도에서 체류는 형성된 산화물의 입자 크기 및 표면적에 영향을 미치지 때문에, 때때로 산화물 입자들의 상당한 성장이 이미 일어난다. 따라서, 금속으로 이러한 산화물의 환원 후에, 입자 크기의 광범위한 분포 및 상응하게 저표면적을 지닌 비균질의 굵고 거친 분말이 수득된다.
- <8> 용융물의 고형화 후에, 이는 노크되거나 도가니 외부에서 용해되어야만 하는데, 이는 상당한 노력을 필요로한다.
- <9> 염소-함유 출발 물질의 사용으로 인해, 최종 생성물은 여전히 상당량의 염소를 함유하는데, 특히 연료셀 촉매와 같은, 산업적인 적용에서 바람직하지 않다. 이러한 경우에서, 고 염소 함량은 부식 문제를 일으키고 연료셀 시스템의 작업 수명을 단축시킨다.
- <10> 상기에서, 본 기술분야는 큰 배치에서도 균일하고, 미세하게 분리된 입자 크기, 고표면적 및 저염소 함량을 지닌 금속 분말을 생산하는 백금 또는 백금 합금을 제조하기 위한 방법이 필요하다. 게다가, 본 방법은 산화 질소 배출물을 감소시켜 보다 친환경적이고 염소-함유 백금 화합물에 대한 트리거링 알레르기의 위험을 최소화하는 경향이 있다. 또한, 본 기술분야는 본 방법에 의해 제조된 저염소 함량을 지닌 백금 또는 백금 합금이 필요하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 본 발명은 백금 또는 백금 합금 및 이들을 제조하기 위한 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 연료셀 또는 화학 반응의 촉매로서 사용되기 위한,  $40\text{m}^2/\text{g}$  이상의 BET 특이 표면적을 갖는 분말을 포함하며, 100ppm 이하의 염소 함량을 갖는 백금 또는 백금 합금을 제공한다.
- <12> 본 발명의 보다 우수한 이해 및 더 이상의 이점 및 실시예들을 위해, 참고로 실시예들과 관련된 하기의 설명 및 참고로 첨부된 청구항들이 설명되는 범위가 만들어진다.

### 발명의 구성 및 작용

- <13> 본 발명은 바람직한 실시예와 관련하여 설명된다. 이러한 실시예들은 본 발명의 이해에 도움을 주기 위해 사용되고 어떠한 식으로든 본 발명을 제한하지 않는다. 본 설명을 이해하는 숙련된 기술자들에게 명백한 모든 선택들, 수정 및 등가물은 본 발명의 정신 및 범위안에 포함된다.
- <14> 본 설명은 백금 또는 백금 분말을 제조하기 위한 공정 입문이 아니고, 본 기술분야에 숙련된 기술자들에게 알려진 기본 개념들은 상세하게 설명되지 않는다.
- <15> 본 발명에 따른 공정은 출발 물질로서, 알칼리 금속 질산화물의 저 용융 혼합물, 무-염소 백금 화합물 및 임의

적으로 합금 원소들의 무-염소 화합물을 함유하는 용융물을 형성하고, 백금 화합물 및 합금 원소들의 화합물들이 산화물을 제공하기 위해 열적으로 분해하는 반응 온도까지 금속을 가열하며, 용융물을 냉각하고 물에서 용해시킨 후 형성된 산화물 및 혼합된 산화물을 후속하는 환원에 의해 백금 또는 백금 합금 분말로 변환시켜 달성된다.

- <16> 본 발명의 범위에서 "무-염소 화합물" 또는 "저 염소 함량 화합물"은 실질적으로 무-염소 또는 단지 미량의 염소를 함유하는 화합물을 의미하는데, 이 경우 약 500ppm 이하의 염소 농도이다.
- <17> 본 발명에 따른 공정은 알려진 애덤스-슈라이너 공정과 상당히 다르다. 애덤스-슈라이너 공정 중에, 염소-함유 신규 금속 화합물이 질산화 나트륨과의 반응으로 질산화물로 먼저 변환되는 반면에, 본 발명에 따른 알칼리 금속 질산화물의 저 용융 혼합물은 단지 반응 중간체로 사용되고 거의 변하지 않는다. 백금의 무-염소 화합물 및 합금 원소의 화합물들은 용융물에서 온도가 증가하는 결과로써 열적으로 분해된다. 용융물은 형성된 산화물 입자들을 안정화시키고 저표면적을 지닌 보다 큰 입자로의 덩어리집을 예방한다. 반대로, 백금 화합물 및 합금 원소들의 화합물들의 직접적인 열 분해가 성공하도록 이끌지는 않는다. 거칠게 분리된 산화물 분말은 충분히 큰 표면적을 갖지 않게 형성된다. 일반적으로, 단지  $40\text{m}^2/\text{g}$ 까지의 BET 면적을 지닌 생성물들은 통상적인 애덤스-슈라이너 공정을 사용하여 수득될 수 있다.
- <18> 분말에서 염소의 부재와 개별적으로, 본 발명의 필수적인 특징은 그러나 매우 큰 표면적(일반적으로  $40\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 범위의 BET 값)을 지닌 미세하게 분리된 백금 및 백금 합금 분말이 여기서 제조될 수 있다는 사실이다. 이러한 생성물들은 화학 반응 또는 연료셀에서 촉매로서 사용될 때 매우 높은 활성 및 성능이 특징적이다.
- <19> 질산 리튬, 질산 칼륨 및 질산 나트륨의 이원 도는 삼원 혼합물은 질산 알칼리의 저 용융 혼합물로서 사용된다. 특히 낮은 용융점을 갖는  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$  시스템에서 이원 및 삼원 공유 혼합물이 바람직하게 사용된다. 질산 나트륨은 오직  $306^\circ\text{C}$  이상에서 용융하는 반면, 질산 리튬 및 질산 칼륨의 공유 혼합물의 용융점은  $132^\circ\text{C}$ 이다. 질산 리튬, 질산 칼륨 및 질산 나트륨의 삼원 시스템은  $120^\circ\text{C}$ 의 용융점을 갖는다.
- <20> 본 발명에 따라, 무-염소 백금 화합물 및 합금 원소들의 염소 결핍 화합물이 본 공정에서 사용되고, 바람직하게 합금 원소들은 루테튬, 로튬, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐 등 백금족 금속들이다. 그러나, 예를 들어, 바듐, 텅스텐, 몰리브덴 등의 염기 금속들도 사용될 수 있다.
- <21> 또한, 희귀 금속들의 질산염들은 본 발명에 따른 공정에도 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 경우에, 산화 질소는 상기에서 처럼 용융물의 포밍(foaming)을 야기하고 폐 가스 정화 유니트에서 해롭지 않아야 하는 화합물들의 열 분해 중에 방출되는 우려가 생긴다. 그럼에도 불구하고, 질산염의 사용은 희귀 금속 화합물 및 알칼리 금속 질산염의 물질 혼합이 혼합물의 저 용융점으로 인해 균일하게 매우 급격히 가열되기 때문에, 애덤스-슈라이너 공정과 비교하여 본 발명에 따르는 공정에 상당한 이점을 제공한다. 이러한 사실은 균일한 입자 크기 분포 및 고 특이 표면적을 지닌 희귀 금속 분말의 제조에 있어서 중요한 필요 조건으로서 본 발명자들에 의해 인식되었다. 또한, 본 공정의 알레르기 잠재성은 헥사크로로플라티닌산의 사용을 피함으로써 최소화된다.
- <22> 그러나, 바람직하게, 무-염소 및 무-질산염 희귀 금속 화합물들이 사용된다. 사용된 알칼리 금속 질산염들이 본 공정에 사용된 대부분의  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열 분해되지 않기 때문에 어떠한 산화 질소들도 배출하지 않고 본 공정을 수행하는 것은 가능하다.
- <23> 시작 화합물 및 최종 생성물의 염소 함량은 Wickboldt 붕괴 방법으로 검출되고 이온 크로마토그래피(IC)로 수용액에서 특정된다. 화합물의 총 염소 함량은 이 방법으로 측정되고, 이는 자유 및 결합된 염소의 합으로 구성된다. 적절한 시작 화합물의 총 염소 함량은 500ppm 이하여야 한다.
- <24> 일반적으로, 최종 생성물의 총 염소 함량(백금 및 백금 합금 블랙)은 100ppm, 바람직하게 50ppm 이하이다. 보다 높은 염소 함량은 부식 현상 및 연료셀의 수명의 감소를 야기할 수 있다.
- <25> 바람직하게, 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산은 무-염소 및 무-질산염 백금 화합물로서 사용된다. 염 용융물에서 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산의 열분해는 환원 후에, 큰 표면적을 지닌 백금 블랙을 생산하는, 매우 큰 표면적을 지닌 백금 산화물을 야기한다. 산화물에 합금 원소들의 적절한 화합물들이 첨가, 혼합되고, 이러한 산화물들의 후속하는 환원 후에, 고표면적을 지닌 백금 합금 분말이 제조될 수 있다. 바람직하게, 루테튬-(IV)-산화 수화물은 백금/루테튬 블랙을 제조하기 위해 무-염소 루테튬 화합물로서 사용된다.
- <26> 본 발명에 따른 공정은 용융물을 제조하기 위한 두 개의 변형 공정을 제공한다. 제 1 변형 공정에 따라, 알칼리



금속 질산염, 백금 화합물 및 임의적으로 합금 원소들의 화합물인 출발 물질은 다 같이 블렌드되어 균질화되고 용융될 때까지 가열된다. 그러나, 일단, 알칼리 금속 질산염의 혼합물이 먼저 그것의 용융점 이상으로 가열되고 무-염소 백금 화합물 및 임의적으로 합금 원소들의 무-염소 화합물들이 용융물로 도입된다면 보다 이익이 된다. 이는 전체적인 용융물이 서로 크게 다른 입자 크기가 다른 길이의 시간 동안 고온을 거친 결과로 생산될 수 없도록 회귀 금속 화합물을 첨가할 때의 균일한 온도가 이미 추측되는 이점이 있다. 그러나, 심지어 알칼리 금속 질산염의 공유 혼합물은 급격한 온도 평형이 관련된 상대적으로 저온에서 출발 물질의 균질화된 혼합물에서 발생하도록 단지 132℃에서 용융하기 때문에, 제 1 공정 변형은 애덤스-슈라이너 공정보다 상당히 우수한 결과를 제공한다.

- <27> 제 2 공정이 변형이 사용된다면, 백금 화합물 및 임의적으로 합금 원소들의 화합물이 단지 용융점의 20~40℃ 이상의 온도, 즉 150~170℃ 사이의 온도에서 첨가되도록 제안된다.
- <28> 상기 회귀 금속 화합물은 400~600℃ 사이의 반응 온도에서 상응한 산화물을 제공하도록 분해된다. 용융물에 이러한 화합물의 도입 후에, 이것은 상기 범위의 온도로 가열되고 분해가 완결될 때까지 상기 온도를 유지한다. 일반적으로, 분해는 약 10분에서 2시간 후에 완결되고 선택된 온도에 따라 좌우된다.
- <29> 이후 용융물은 냉각된다. 그러나, 애덤스-슈라이너와 대조적으로, 용융물의 고형화 완결을 기다릴 필요가 없다. 반대로, 흡열 공정이 관련되기 때문에 상당량의 스팀의 생성을 야기하지 않고 물은 200~150℃ 범위의 온도에서 여전히 액체인 용융물에 안전하게 첨가될 수 있다. 물의 첨가 중에, 용융물은 미세하게 분리된 산화물이 부유하여 여과에 의해 분리될 수 있는 알칼리 금속 질산염의 수용액으로 지속적으로 변환된다. 애덤스-슈라이너 공정의 것으로서, 도가니로부터 고형화된 용융물의 시간 소비 용해는 필요하지 않다.
- <30> 대체로, 알칼리 금속 질산염의 용액은 농축되고 산화물 입자들을 여과한 후 다시 사용될 수 있다.
- <31> 필터 케익은 바람직하게 가성 소다 용액의 첨가된, 물에서 부유되어 환원제의 첨가로 금속성 백금 또는 백금 합금 분말로 광범위하게 환원된다. 적절한 환원제는 하이드라진, 포름알데히드 또는 소듐 보로하이드라이드로, 수용액으로서 현탁액에 첨가된다. 회귀 금속 분말은 여과를 통해 현탁액으로부터 분리된 후, 바람직하게 100℃까지 상승된 온도의 진공상태에서 건조되고, 최종적으로 스크린된다.
- <32> 본 발명에 따른 공정으로 산화물을 제조할 때, 그들의 특이 표면에 없거나 아주 미량의 온도 영향이 검출된다. 따라서, 제조의 규모를 변화시키는 것은 쉽다. 예를 들어, 1~5중량%의 작은 %의 양으로 물을 첨가하여, 공유 혼합물의 용융점은 100℃ 이하의 온도로 낮춰질 수 있다. 용융점을 낮추는 것은 두 변형 공정에서 가능하다. 이는 고체 형태로 제조될 수 없거나, 큰 어려움을 지닌 화합물의 사용을 가능하게 한다. 따라서, 예를 들어, 루테튬은 15중량% 함량의 루테튬을 지닌 트리니트레이토니트로실-루테튬-(II)의 수용액 형태로 사용될 수 있다. 용융물을 가열 할 때, 물은 넓은 온도 범위에 걸쳐 안전하게 제공된다. 먼저, 트리니트레이토니트로실-루테튬-(II)은 용융물에 용해되고 더 이상의 가열 중에 산화물의 제형을 지닌 소정의 방법으로 분해된다.
- <33> 그러나, 트리니트레이토니트로실-루테튬-(II)의 열 분해 중에 산화 질소는 다시 배출된다. 이러한 경우에, 단지 두 합금 원소 중 하나만이 관련되기 때문에, 산화 질소의 방출은 애덤스-슈라이너 공정에서 보다 훨씬 낮다.
- <34> 일반적으로, 본 발명을 기술하면서, 예시의 방법으로 제공되고 명시하지 않는다면 본 발명을 제한하지 않는, 하기의 실시예를 참고로 하면 훨씬 더 쉽게 이해된다.
- <35> 실시예
- <36> 본 발명은 하기의 실시예들로 보다 상세하게 설명된다.
- <37> 분말의 입자 크기는 회절 최고의 확장으로부터 X-선 회절로 측정된다.
- <38> 특이 표면적은 DIN 66131에 따른 브루너, 엠멧 및 텔러(BET) 방법을 사용하는 질소 흡착으로 측정된다.
- <39> 실시예 1:
- <40> 65%의 질산화 칼륨 및 35%의 질산화 리튬의 혼합물 1Kg을 적절한 도가니에서 용융시키고 150℃까지 가열한다. 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산 100g을 용융물에 넣고 온도를 450℃의 반응 온도까지 올린다. 이 온도에서 90분간 유지한 후에, 산화 백금의 제형이 완성된다. 용융물을 냉각시키고 150~170℃ 온도의 물로 희석한 후 실온으로까지 냉각시킨다. 용액을 여과시키고 잔여물을 세정시킨다. 필터 케익을 3%의 강한 가성 소다 용액 1500ml에 부유시키고 6%의 강한 하이드라진 용액 800ml로 환원시킨다. 그런 다음 고형물을 여과시키고 65℃의 진공 상태에서 건조시킨 후 스크린시킨다.

- <41> 백금 분말은 신나산의 수소화용 촉매로서 사용되고 매우 높은 수소화 활성을 나타낸다.
- <42> 입자 크기 (XDR): 4.2nm
- <43> BET 표면적 :  $52\text{m}^2/\text{g}$ (DIN 66131에 따라 측정됨)
- <44> 총 염소 함량 : <30ppm
- <45> 실시예 2:
- <46> 65%의 질산화 칼륨 및 35%의 질산화 리튬의 혼합물 1Kg을 적절한 도가니에서 용융시키고 150℃까지 가열한다. 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산 100g을 용융물에 넣고 온도를 500℃의 반응 온도까지 올린다. 이 온도에서 30분간 유지한 후에, 산화 백금의 제형이 완성된다. 용융물을 냉각시키고 150~170℃ 온도의 물로 희석한 후 실온으로까지 더 냉각시킨다. 용액을 여과시키고 잔여물을 세정시킨다. 필터 케익을 3%의 강한 가성 소다 용액 1500ml에 부유시키고 6%의 강한 하이드라진 용액 800ml로 환원시킨다. 그런 다음 고형물을 여과시키고 65℃의 진공 상태에서 건조시킨 후 스크린시킨다.
- <47> 입자 크기 (XDR): 4.4nm
- <48> BET 표면적 :  $47\text{m}^2/\text{g}$
- <49> 총 염소 함량 : <30ppm
- <50> 백금 분말은 수소/공기와 함께 수행되는 PEM 연료셀에서 촉매(양극 또는 음극용)로서 사용되고 오랜 시간에 걸쳐 안정적인 매우 우수한 성능값을 보인다. 게다가, 또한, 본 물질은 DMFC 연료셀에서 음극 촉매로서 사용될 때 매우 우수한 성능값을 나타낸다.
- <51> 이러한 두 개의 예들은 입자 크기가 희귀 금속 화합물의 분해를 위한 반응 온도에 의해 단지 작은 정도의 영향을 받는다는 것을 나타낸다.
- <52> 실시예 3:
- <53> 65%의 질산화 칼륨 및 35%의 질산화 리튬의 혼합물 1Kg을 적절한 도가니에서 용융시키고 150℃까지 가열한다. 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산 51.5g 및 루테튬-(IV)-산화 수화물 28.5g을 용융물에 넣고 500℃의 반응 온도까지 올린다. 이 온도에서 30분간 유지한 후에, 산화 백금의 제형이 완성된다. 용융물을 냉각시키고 150~170℃ 온도의 물로 희석한 후 실온으로까지 더 냉각시킨다. 용액을 여과시키고 잔여물을 세정시킨다. 필터 케익을 3%의 강한 가성 소다 용액 1500ml에 부유시키고 6%의 강한 하이드라진 용액 800ml로 환원시킨다. 그런 다음 고형물을 여과시키고 65℃의 진공 상태에서 건조시킨 후 스크린시킨다.
- <54> 본 물질은 직선 메탄올 연료셀(DMFC)에서 양극 촉매로서 사용되고 메탄올/공기로 수행될 때 매우 우수한 성능값을 나타낸다. 저 염소 함량으로 인해, DMFC는 아주 오랜 기간 안정성을 나타낸다.
- <55> Pt/Ru 비율 : 50:50(원자.%)
- <56> 입자 크기 (XDR): 5.2nm
- <57> BET 표면적 :  $84\text{m}^2/\text{g}$
- <58> 총 염소 함량 : <40ppm
- <59> 비교 실시예 1(CE 1)
- <60> 질산화 나트륨 1.2Kg을 헥사클로로플라틴-(IV)-산(40중량% Pt) 80g 및 루테튬-(III)-클로라이드(39중량% Ru) 43g과 균질하게 블렌드시킨후 적절한 도가니에 넣고 용융시킨다. 온도를 서서히 500℃까지 올린다. 이 온도에서 30분간 유지한 후에, 용융물을 실온으로 냉각시킨다. 고형화된 용융물을 미네랄을 제거시킨 물로 도가니 밖에서 용해시키고, 용액을 여과하여 잔여물을 세정시킨다. 필터 케익을 3%의 강한 가성 소다 용액 1500ml에 부유시키고 6%의 강한 하이드라진 용액 800ml로 환원시킨다. 그런 다음 고형물을 여과시키고 65℃의 진공 상태에서 건조시킨 후 스크린시킨다.
- <61> Pt/Ru 비율 : 50:50(원자.%)

- <62> 입자 크기 (XDR): 5.2nm
- <63> BET 표면적 :  $37\text{m}^2/\text{g}$
- <64> 총 염소 함량 : 836ppm
- <65> 실시예 4:
- <66> 50ml의 물을 65%의 질산화 칼륨 및 35%의 질산화 리튬 1Kg에 첨가하고 120℃까지 가열한다. 51.5g의 헥사하이드록소플라틴-(IV)-산 및 15%의 루테튬 함량을 지닌 트리니트레이토니트로실 루테튬-(II)-의 용액 114g을 넣고 500℃까지 증가시킨다. 이 온도에서 30분간 유지한 후에, 산화 백금의 제형이 완성된다. 용융물을 냉각시키고 150~170℃ 온도의 물로 희석한 후 실온으로까지 더 냉각시킨다. 용액을 여과시키고 잔여물을 세정시킨다. 필터 케익을 3%의 강한 가성 소다 용액 1500ml에 부유시키고 6%의 강한 하이드라진 용액 800ml로 환원시킨다. 그런 다음 고형물을 여과시키고 65℃의 진공 상태에서 건조시킨 후 스크린시킨다. 본 물질은 DMFC 연료셀에서 양극 촉매로서 사용되고 우수한 장기간 안정성을 나타낸다.
- <67> Pt/Ru 비율 : 50:50(원자.%)
- <68> 입자 크기 (XDR): 4.6nm
- <69> BET 표면적 :  $87\text{m}^2/\text{g}$
- <70> 총 염소 함량 : <40ppm

#### 발명의 효과

- <71> 본 발명이 그것의 특정 실시예와 관련하여 설명되는 반면에, 더 이상의 수정이 가능하고 본 출원이 일반적으로 본 발명이 부속된 기술 분야에서 알려지거나 통상적으로 실시되고 여기서 설명된 중요한 특성들에 적용될 수 있는 본 설명으로부터 발전을 포함하는 어떠한 변형, 용도, 또는 적용을 커버하고 첨부된 청구항들의 범위를 따르는 것으로 이해된다.