



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월11일
(11) 등록번호 10-2225982
(24) 등록일자 2021년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8807 (2013.01)
H01M 4/8878 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7035210
(22) 출원일자(국제) 2014년05월14일
심사청구일자 2019년04월10일
(85) 번역문제출일자 2015년12월11일
(65) 공개번호 10-2016-0026874
(43) 공개일자 2016년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2014/051471
(87) 국제공개번호 WO 2014/184546
국제공개일자 2014년11월20일
(30) 우선권주장
61/823,032 2013년05월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP10069914 A*
JP2013073695 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 푸엘 셀스 리미티드
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트
25, 5티에이치 플로어
지엠 글로벌 테크놀로지 오퍼레이션스 엘엘씨
미국, 미시건 48265-3000, 디트로이트, 르네상스
센터 300
(72) 발명자
보나스트레 알레한드로 마르티네즈
영국 알지1 6큐이 버크셔 리딩 워터사이드 가든
10
오말리 레이첼 루이즈
영국 알지4 9엔에이치 버크셔 리딩 소닝 커먼 블
라운트 코트 존슨 맛셰이 테크놀로지 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 촉매

(57) 요약

화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하는, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매가 개시되어 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/921 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자

스파이크스 제프리 휴

영국 알지4 8이비 버크셔 캐버삼 고스브룩 로드
302

와그너 프레데릭 타데우시

미국 14450 뉴욕주 페어포트 워터포드 웨이 91

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성이, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하는, 화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, X가 Ni 또는 Co인 탈-합금화된 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, X가 Ni인 탈-합금화된 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Y가 Zn, Al, V 또는 Ti인 탈-합금화된 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Y가 Zn인 탈-합금화된 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 벌크에서의 X 및 Y의 총 원자 백분율이 20 내지 70 원자 퍼센트인 탈-합금화된 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서, 벌크에서의 X 및 Y의 총 원자 백분율이 30 내지 55 원자 퍼센트인 탈-합금화된 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성이, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 45 내지 75% 더 낮은 탈-합금화된 촉매.

청구항 9

화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성이, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;

(i) 화학식 $PtXY$ 의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;

(ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계

를 포함하는 방법에 의해 수득가능한, 화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매.

청구항 10

제1항에 따른 탈-합금화된 촉매를 포함하는 촉매 층.

청구항 11

기체 확산 층 및 제10항에 따른 촉매 층을 포함하는 기체 확산 전극.

청구항 12

양성자 전도성 막 및 제10항에 따른 촉매 층을 포함하는 촉매화 막.

청구항 13

전사 기재 및 제10항에 따른 촉매 층을 포함하는 촉매화 전사 기재.

청구항 14

제1항에 따른 탈-합금화된 촉매, 또는 제10항에 따른 촉매 층, 또는 제11항에 따른 기체 확산 전극 또는 제12항에 따른 촉매화 막을 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 15

화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법이며, 여기서 X 는 Ni , Co 및 Cr 로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y 는 Zn , Al , Sn , Be , Pb , Ga , V , In , Y , Sr 및 Ti 로 이루어진 군으로부터 선택되고; X 선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y 의 Pt 에 대한 총 원자 조성이, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y 의 Pt 에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;

(i) 촉매 합금 전구체에서의 X 및 Y 의 총 원자 백분율이 적어도 50 원자 퍼센트인 화학식 $PtXY$ 의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;

(ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y 의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계

를 포함하는, 화학식 $PtXY$ 의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (ii)에서 촉매 합금 전구체를 산성 용액과 접촉시키는 것인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 (ii)에서 촉매 합금 전구체를 전기화학적 반응으로 처리하는 것인 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 단계 (ii)에서 촉매 합금 전구체를 제어된 기체 분위기에서 가열하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 촉매, 특히 연료 전지의 캐소드에서의 산소 환원 반응을 위한 개선된 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 2개의 전극을 포함하는 전기화학 전지이다. 연료, 예를 들어 수소, 알콜, 예컨대 메탄올 또는 에탄올, 또는 포름산이 애노드에 공급되고, 산화제, 예를 들어 산소 또는 공기가 캐소드에 공급된다. 전기 화학 반응이 전극에서 일어나고, 연료 및 산화제의 화학 에너지가 전기 에너지 및 열로 전환된다. 애노드에서의 연료의 전기화학적 산화 및 캐소드에서의 산소의 전기화학적 환원을 촉진하기 위해 전기촉매가 사용된다.

[0003] 연료 전지는 통상적으로, 사용되는 전해질의 성질에 따라 분류된다. 전해질은 종종 고체 중합체 막이며, 여기서 막은 전기 절연성이지만 이온 전도성이다. 양성자 교환 막 연료 전지 (PEMFC)에서, 막은 양성자 전도성이고, 애노드에서 생성되는 양성자는 막을 가로질러 캐소드로 수송되며, 여기서 산소와 결합되어 물을 형성한다.

[0004] PEMFC의 주요 성분은, 본질적으로 5개의 층으로 이루어진 막 전극 조립체 (MEA)이다. 중앙의 층은 중합체 이온-전도성 막이다. 이온-전도성 막의 어느 한 면 상에는, 특정 전해 반응을 위해 고안된 전기촉매를 함유하는 전

기촉매 층이 존재한다. 마지막으로, 각각의 전기촉매 층에 인접하여 기체 확산 층이 존재한다. 기체 확산 층은 반응물이 전기촉매 층에 도달하는 것을 가능하게 해야 하며, 전기화학 반응에 의해 생성된 전류를 전도해야 한다. 따라서, 기체 확산 층은 다공성이며 전기 전도성이어야 한다.

[0005] 통상적으로, MEA는 하기에 요약된 다수의 방법에 의해 구성될 수 있다:

[0006] (i) 전기촉매 층을 기체 확산 층에 도포하여 기체 확산 전극을 형성할 수 있다. 기체 확산 전극은 이온-전도성 막의 각각의 면 상에 위치하고, 함께 적층되어 5-층 MEA를 형성한다.

[0007] (ii) 전기촉매 층을 이온-전도성 막의 양면에 도포하여 촉매 코팅된 이온-전도성 막을 형성할 수 있다. 후속적으로, 상기 촉매 코팅된 이온-전도성 막의 각각의 면에 기체 확산 층을 도포한다.

[0008] (iii) MEA는 한 면이 전기촉매 층으로 코팅된 이온-전도성 막, 상기 전기촉매 층에 인접하는 기체 확산 층, 및 이온-전도성 막의 다른 면 상의 기체 확산 전극으로부터 형성될 수 있다.

[0009] 전형적으로, 대부분의 응용을 위한 충분한 전력을 공급하기 위해서는 수십 또는 수백개의 MEA가 필요하므로, 다수의 MEA를 조립하여 연료 전지 스택을 구성한다. MEA를 분리하기 위해 필드 플로우 플레이트가 사용된다. 상기 플레이트는 여러 기능을 수행한다: 반응물을 MEA에 공급하고; 생성물을 회수하고; 전기 접촉을 제공하고; 물리적 지지를 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 연료 산화 및 산소 환원을 위한 전기촉매는 전형적으로 백금 또는 1종 이상의 다른 금속과 합금화된 백금이다. 백금 또는 백금 합금 촉매는 지지되지 않은 나노미터 크기의 입자 (예를 들어 금속 블랙)의 형태일 수 있거나, 또는 지지체 물질 상에 별개의 초고표면적 나노입자로서 침착될 수 있다 (지지된 촉매). 전기촉매는 지지체 물질 상에 침착된 코팅 또는 연장된 필름의 형태일 수 있다. 개선된 활성 및/또는 안정성을 가지며, 따라서 고가의 백금 촉매를 더 효과적으로 활용하는 촉매, 특히 산소 환원 촉매에 대해 계속 연구되고 있다. 이는 MEA 성능이 증가되거나, 또는 MEA에 사용된 촉매의 부하 (및 따라서 비용)를 감소시키거나, 또는 이들 둘 다의 이익의 조합을 가능하게 한다.

[0011] 넓은 범위의 촉매 개념, 예컨대 Pt 이원 합금, Pt 단일층 촉매, Pt 외피 촉매, 및 나노구조화된 박막 (NSTF) 촉매가 지난 십년에 걸쳐 연구되어 왔다. 근년에 보고된 고효율 촉매에 대한 또 다른 접근법은 탈-합금화 Pt-M 개념 - 입자 표면으로부터 저급 귀금속의 선택적 침출 공정으로 처리된 베이스 금속 (M) 풍부 입자의 합성에 의해 수득된 물질이다. 탈-합금화된 전기촉매 입자의 생성된 백금-풍부 셸은 압축 변형을 나타내며, 이는 전자적 효과를 통해 고효율 산소 환원 반응 (ORR) 촉매를 유발한다. 회전 원반 전극 (RDE) 및 MEA 실험의 둘 다에서 유망한 성능이 보고되었다. 그러나, 백금-풍부 셸의 구조 및 하부의 코어 물질의 구조가 보다 우수하게 제어되어 촉매의 활성 및 안정성이 더욱 향상될 수 있는 더욱 개선된 촉매를 고안하는 것이 여전히 필요하다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 개선된 촉매, 특히 연료 전지의 캐소드에서의 산소 환원 반응을 위한 개선된 촉매를 제공하는 것이다. 특히, 개선된 촉매는 매우 높은 활성 및 안정성을 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0013] 따라서, 본 발명의 제1 측면은, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비보다 20 내지 99% 더 낮은 것 (즉, 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 총 원자 조성비 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 총 원자 조성비의 0.8 내지 0.01의 비율인 것) 을 특징으로 하는, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;

[0015] (i) 화학식 PtXY의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;

- [0016] (ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계
- [0017] 를 포함하는 방법에 의해 수득가능한, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;
- [0019] (i) 촉매 합금 전구체에서의 X 및 Y의 총 원자 백분율이 적어도 50 원자 퍼센트인 화학식 PtXY의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;
- [0020] (ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계
- [0021] 를 포함하는, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명은 또한 촉매 층, 기체 확산 전극, 촉매화 막, 촉매화 전사 기재 및 막 전극 조립체를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명은, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것 (즉, 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성이 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성의 0.8 내지 0.01의 비율인 것)을 특징으로 하는, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제공한다.
- [0024] 적합하게는, X는 Ni 또는 Co; 바람직하게는 Ni이다.
- [0025] 적합하게는, Y는 Zn, Al, V 또는 Ti; 더욱 적합하게는 Zn 또는 Al; 바람직하게는 Zn이다.
- [0026] 본 발명의 맥락에서, 탈-합금화된 촉매의 벌크 및 표면에서의 X 및 Y의 총 원자 조성은 일정한 Pt 수준에 대한 X 및 Y의 원자수 또는 몰수이며; 임의의 추가의 비-금속 성분 (예를 들어, 탄소)은 고려되지 않는다.
- [0027] 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 원자 백분율에 대한 언급은 촉매의 총 질량 (임의의 촉매 지지 물질 제외) 중 원자 백분율을 의미한다. 탈-합금화된 촉매의 벌크 상에서의 Pt, X 및 Y 각각의 원자 백분율은 통상의 기술자에게 공지된 표준 절차에 의해 측정되며; 예를 들어, 습윤 화학적 분석: 샘플의 소화에 이어서 유도 결합 플라즈마 방출 스펙트럼에 의해 측정된다. 본 발명의 탈-합금화된 촉매의 벌크 상은 적합하게는 20 내지 70 원자 퍼센트, 적합하게는 20 내지 60 원자 퍼센트, 적합하게는 25 내지 55 원자 퍼센트, 바람직하게는 30 내지 55 원자 퍼센트의 X 및 Y의 (총) 원자 백분율을 포함한다.
- [0028] 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 Pt, X 및 Y 각각의 원자 백분율은 X선 광전자 분광분석법에 의해 결정된다. XPS 분석은 씨모 에스칼랩(Thermo Escalab) 250을 사용하여 수행되었다. 사용된 방사선은 650 마이크로미터의 스팟 크기를 갖는 단색화된 알루미늄 K_α 방사선이었다. 전하 보상은 2 eV 설정의 렌즈-내 전자 플러드 건(in-lens electron flood gun) 및 "제로 에너지" 아르곤 이온을 위한 "401" 유닛에 의해 제공되었다.
- [0029] 벌크 및 표면에서의 총 원자 조성은 상기 원자 백분율 측정으로부터 결정되고, 일정한 Pt 수준에 대해 정규화된다.
- [0030] X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성은 탈-합금화된 촉매의 벌크에서보다 탈-합금화된 촉매의 표면에서 더 적었다. 적합하게는, 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성은 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99%, 적합하게는 40 내지 80%, 바람직하게는 45 내지 75% 더 낮다. 벌크에 비한 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 총 고갈의 양은 하기 수학적식을 사용하여 원자 조성으로부터 계산될 수 있다.

$$\frac{(X+Y)_{\text{벌크}} - (X+Y)_{\text{표면}}}{(X+Y)_{\text{벌크}}} \times 100$$

(X+Y)_{벌크}

[0031]

[0032]

탈-합금화된 촉매는 지지되지 않거나 지지체 상에 침착될 수 있으며, 적합하게는 전도성의 고표면적 지지 물질, 예를 들어 오일 퍼니스 블랙, 초전도성 블랙, 아세틸렌 블랙 또는 그의 열처리 또는 흑연화된 버전, 또는 탄소 나노섬유 또는 나노튜브와 같은 전도성 탄소 상에 침착된다. 탈-합금화된 촉매가 표면 상에 충분히 잘 침착되어 요구되는 전기 전도성을 제공하는 경우, 또는 필요한 전도성을 제공하기 위해 추가의 첨가제가 포함되는 경우에는, 무기 금속 산화물 입자와 같은 비-전도성 지지 물질을 사용하는 것이 또한 가능할 수 있다. 탈-합금화된 촉매는 바람직하게는 전도성 탄소 물질 상에 분산된다. 예시적인 탄소는 악조 노벨 케첸(Akzo Nobel Ketjen) EC300J (또는 그의 열처리 또는 흑연화된 버전), 캐보트 볼칸(Cabot Vulcan) XC 72R (또는 그의 열처리 또는 흑연화된 버전) 및 덴카(Denka) 아세틸렌 블랙을 포함한다.

[0033]

본 발명의 탈-합금화된 촉매는, Pt, X 및 Y를 포함하는 촉매 합금 전구체를 제조하고, 상기 촉매 합금 전구체를, X 및/또는 Y를 촉매 합금 전구체로부터 침출시키는 공정으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공함으로써 제조된다. 적합한 침출 공정은, 촉매 합금 전구체를 산성 용액, 예컨대 0.5M 황산과 접촉시켜 X 및/또는 Y의 일부를 가용화시키고; 상기 촉매 전구체 합금을, 계내에서 수행될 수 있는 전기화학적 반응으로 처리하고 (예를 들어, 상기 촉매 합금 전구체를 포함하는 기체 확산 전극 또는 MEA의 전기화학적 순환을 수행함); 비제한적으로 질소, 산소, 수소, 일산화탄소 및 일산화질소와 같은 제어된 기체 대기 중에서 가열하는 것을 포함한다. 침출 공정은 본 발명의 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X + Y의 (총) 원자 백분율이 촉매 합금 전구체에서보다 상당히 적어지도록 유발한다.

[0034]

촉매 합금 전구체는 적합하게는 촉매 합금 전구체의 벌크에서 50 내지 90 원자 퍼센트, 적합하게는 60 내지 90 원자 퍼센트, 바람직하게는 60 내지 85 원자 퍼센트의 X + Y의 (총) 원자 백분율을 포함한다.

[0035]

촉매 합금 전구체는 적합한 용매 (예를 들어, 물) 중 예비 형성된 지지된 백금 촉매 (예를 들어, Pt/C)의 분산액을 먼저 구성하고, 상기에 적합한 용매 (예를 들어, 물)에 용해된 제2 및 제3 금속 (X 및 Y)의 염 (예를 들어, 질산염)을 적절한 혼합과 함께 첨가함으로써 제조될 수 있다. 상기 제2 및 제3 금속 용액은 동시에 첨가되거나, 또는 순차적으로 어느 순서로나 첨가될 수 있다. 일단 금속의 Pt/C 촉매 상의 함침이 완료되면, 형성된 물질을 분리하고, 건조시킨 다음, 상승된 온도에서 불활성 분위기 중에서 어닐링하여 촉매 합금 전구체를 형성한다.

[0036]

대안적으로, X 및 Y 중 하나를 침착시킨 후, 형성된 물질을 건조시키고, 어닐링한다. 이어서, 어닐링된 물질을 적합한 용매 (예를 들어, 물)에 재분산시키고, 다른 금속의 염의 용액을 적절한 혼합과 함께 첨가한다. 일단 제3 금속의 침착이 완료되면, 합금 전구체 물질을 건조시키고, 어닐링한다.

[0037]

금속이 동시에 침착되든지 순차적으로 침착되든지 간에, 정확한 어닐링 조건은 X 및 Y에 사용되는 특정 금속에 따라 달라진다. 실제 공정 및 조건의 선택은 통상의 기술자의 능력 이내이다.

[0038]

대안적으로, 통상의 기술자에게 공지된 임의의 다른 일반적 제조 방법을 상기 촉매 합금 전구체를 제조하기 위해 채택할 수 있는데, 이러한 방법은 콜로이드 침착 또는 제어된 가수분해 침착 방법을 포함하며, 상기 방법은 합금 금속의 동시-침착 또는 순차적 침착을 포함한다.

[0039]

본 발명의 제2 측면은, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성이, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;

[0040]

(i) 화학식 PtXY의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;

[0041]

(ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계

[0042]

를 포함하는 방법에 의해 수득가능한, 화학식 PtXY의 탈-합금화된 촉매를 제공한다.

[0043]

본 발명의 탈-합금화된 촉매는 촉매 층, 예를 들어 기체 확산 전극, 바람직하게는 연료 전지 (예를 들어 PEMFC 또는 인산 연료 전지 (PAFC))와 같은 전기화학 전지의 캐소드에 사용된다. 따라서, 본 발명의 탈-합금화된 촉

매를 포함하는 촉매 층이 더 제공된다. 상기 촉매 층은 통상의 기술자에게 공지된 다수의 방법에 의해, 예를 들어 잉크를 제조하고, 상기 잉크를 인쇄, 분무, 롤 상의 나이프, 분말 코팅, 전기영동 등과 같은 표준 방법에 의해 막, 기체 확산 층 또는 전사 기재에 도포함으로써 제조될 수 있다.

[0044] 촉매 층은 또한 추가의 성분을 포함할 수 있다. 이러한 성분은 양성자 전도체 (예를 들어, 중합체성 또는 수성 전해질, 예컨대 퍼플루오로술폰산 (PFSA) 중합체 (예를 들어, 나피온(Nafion)®, 탄화수소 양성자 전도성 중합체 (예를 들어, 술폰화 폴리아릴렌) 또는 인산); 물 수송을 제어하기 위한 소수성 (표면 처리를 하거나 하지 않은, 중합체, 예컨대 PTFE, 또는 무기 고체) 또는 친수성 (중합체, 또는 무기 고체, 예컨대 산화물) 첨가제를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 추가로, 촉매 층은 본 발명의 탈-합금화된 촉매와 같은 기능을 갖거나 갖지 않을 수 있는 추가의 촉매 물질을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 탈-합금화된 촉매가 산소 환원 촉매로서 사용되는 경우에는, 추가의 촉매 물질이 산소 발생 반응을 촉매함으로써 반복된 개시/중단 사이클로 인한 분해를 완화하기 위해 첨가될 수 있다 (또한, 예를 들어 루테튬 및/또는 이리듐 기재의 금속 산화물을 포함함). 추가의 예에서, 추가의 촉매가 과산화수소의 분해를 촉진할 수 있다 (또한, 예를 들어 세리아 또는 이산화망가니즈를 포함함).

[0045] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 기체 확산 층 (GDL) 및 촉매 층을 포함하는 기체 확산 전극을 제공한다. 전형적인 GDL은 적합하게는 통상의 부직 탄소 섬유 기체 확산 기재, 예컨대 강성의 시트 탄소 섬유 종이 (예를 들어, 일본 토레이 인더스트리즈 인코포레이티드(Toray Industries Inc.)로부터 입수가능한 TGP-H 시리즈의 탄소 섬유 종이) 또는 롤-굿(roll-good) 탄소 섬유 종이 (예를 들어, 독일 프로이텐베르크(Freudenberg) FCCT KG로부터 입수가능한 H2315계 시리즈; 독일 SGL 테크놀로지스 게엠베하(SGL Technologies GmbH)로부터 입수가능한 지그라셋(Sigracet)® 시리즈; 미국 발라드 머티리얼 프로덕츠(Ballard Material Products)로부터 입수가능한 아브카르브(AvCarb)® 시리즈; 또는 타이완 세텍 캄파니 리미티드(CeTech Co., Ltd.)로부터 입수가능한 NOS 시리즈), 또는 직조 탄소 섬유포 기재 (예를 들어, 이탈리아 SAATI 그룹, 에스.피.에이.(SAATI Group, S.p.A.)로부터 입수가능한 SCCG 시리즈의 탄소포; 또는 타이완 세텍 캄파니 리미티드로부터 입수가능한 WOS 시리즈)을 기재로 한다. 다수의 PEMFC (직접 메탄올 연료 전지 (DMFC) 포함) 응용을 위해, 부직 탄소 섬유 종이 또는 직조 탄소 섬유포 기재는 전형적으로 소수성 중합체 처리 및/또는 기재 내에 매립되거나 또는 편평한 면 상에 코팅된 미립자 물질, 또는 이들 둘 다의 조합을 포함하는 미세다공성 층의 도포로 개질되어 기체 확산 층을 형성한다. 미립자 물질은 전형적으로 카본 블랙 및 중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)의 혼합물이다. 적합하게는 GDL은 100 내지 400 μm 의 두께를 갖는다. 바람직하게는, 촉매 층과 접촉하는 GDL의 면 상에 카본 블랙 및 PTFE와 같은 미립자 물질의 층이 존재한다.

[0046] PEMFC에서, 본 발명의 촉매 층은 양성자 전도성 막의 한 면 또는 양면 상에 침착되어 촉매화 막을 형성할 수 있다. 또 다른 측면에서 본 발명은 양성자 전도성 막 및 본 발명의 촉매 층을 포함하는 촉매화 막을 제공한다.

[0047] 막은 PEMFC에 사용하기에 적합한 임의의 막일 수 있으며, 예를 들어 막은 나피온® (듀폰(DuPont)), 아퀴비온(Aquivion)® (솔베이 플라스틱(Solvay Plastics)), 플레미온(Flemion)® (아사히 글래스(Asahi Glass)) 및 아시플렉스(Aciplex)® (아사히 가세이(Asahi Kasei))와 같은 퍼플루오린화 술폰산 물질을 기재로 할 수 있고; 이들 막은 개질되지 않은 채 사용되거나, 예를 들어 첨가제를 포함함으로써 고온 성능이 개선되도록 개질될 수 있다. 대안적으로, 막은 푸마-테크 게엠베하(FuMA-Tech GmbH)로부터 푸마펜(fumapem)® P, E 또는 K 시리즈의 제품으로서 입수가능한 것, JSR 코포레이션(JSR Corporation), 도요보 코포레이션(Toyobo Corporation) 등 으로부터 입수가능한 것과 같은 술폰화 탄화수소 막을 기재로 할 수 있다. 막은 양성자-전도성 물질 및 기계적 강도와 같은 특성을 부여하는 다른 물질을 함유하는 복합 막일 수 있다. 예를 들어, 막은 팽창된 PTFE 기재를 포함할 수 있다. 대안적으로, 막은 인산으로 도핑된 폴리벤즈이미다졸을 기재로 할 수 있고, 바스프 퓨얼 셀 게엠베하(BASF Fuel Cell GmbH)와 같은 개발업체로부터의 막, 예를 들어 120°C 내지 180°C 범위에서 작동하는 셀텍(Celtec)®-P 막을 포함한다.

[0048] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상부에 본 발명의 촉매 층이 도포되는 기재는 전사 기재이다. 따라서, 본 발명의 또 다른 측면은 전사 기재 및 본 발명의 촉매 층을 포함하는 촉매화 전사 기재를 제공한다. 전사 기재는 통상의 기술자에게 공지된 임의의 적합한 전사 기재일 수 있지만, 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리이미드, 폴리비닐리덴 디플루오라이드 (PVDF) 또는 폴리프로필렌 (특히 이축-배향 폴리프로필렌, BOPP)와 같은 중합체성 물질, 또는 폴리우레탄 코팅된 종지와 같은 중합체-코팅된 종지이다. 전사 기재는 실리콘 이형지, 또는 알루미늄 호일과 같은 금속 호일일 수 있다. 이어서, 본 발명의 촉매 층은 통상의 기술자에게 공지된 기술에 의해 GDL 또는 막에 전사될 수 있다.

- [0049] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 촉매 층, 전극 또는 촉매화 막을 포함하는 막 전극 조립체를 제공하는 다. MEA는 하기를 포함하나 이에 제한되지는 않는 다수의 방법에 의해 구성될 수 있다:
- [0050] (i) 양성자 전도성 막을, 적어도 1개가 본 발명에 따른 기체 확산 전극인 2개의 전극 (1개의 애노드 및 1개의 캐소드) 사이에 샌드위치할 수 있다;
- [0051] (ii) 한 면만이 촉매 층에 의해 코팅된 촉매화 막을, (a) 기체 확산 층과 기체 확산 전극 사이에 샌드위치하여, 기체 확산 층을 촉매 층으로 코팅된 막의 면과 접촉시킬 수 있거나, 또는 (b) 2개의 전극들 사이에 샌드위치할 수 있으며, 여기서 촉매 층 및 전극(들) 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 촉매 층을 포함한다;
- [0052] (iii) 양면이 촉매 층으로 코팅된 촉매화 막을, (a) 2개의 기체 확산 층 사이, (b) 기체 확산 층과 기체 확산 전극 사이, 또는 (c) 2개의 전극들 사이에 샌드위치할 수 있으며, 여기서 촉매 층 및 전극(들) 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 촉매 층을 포함한다.
- [0053] MEA는 예를 들어 WO2005/020356에 기재된 바와 같은 MEA의 연부 영역을 밀봉 및/또는 보강하는 성분을 더 포함할 수 있다. MEA는 통상의 기술자에게 공지된 통상의 방법에 의해 조립된다.
- [0054] 본 발명의 탈-합금화된 촉매는 다수의 응용, 예를 들어 PEMFC, 특히 산소 환원 반응을 위한 캐소드에 사용될 수 있다. PEMFC는 애노드에서 수소 또는 수소-풍부 연료에 대해 작동하는 것일 수 있거나, 또는 탄화수소 연료, 예컨대 메탄올로 연료공급될 수 있다. 본 발명의 탈-합금화된 촉매는 이들 연료에 대해 작동하는 PEMFC의 애노드에 사용될 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 탈-합금화된 촉매는 PAFC의 캐소드 또는 애노드에 사용될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 탈-합금화된 촉매는 또한, 막이 양성자 이외의 전하 캐리어를 사용하는, 예를 들어 도쿠야마 소다 리미티드(Tokuyama Soda Ltd), 푸마-테크 게엠베하로부터 입수가 가능한 것과 같은 OH^- 전도성 막을 사용하는, 연료 전지의 캐소드 또는 애노드에 사용될 수 있다. 본 발명의 탈-합금화된 촉매는 또한 산 및 알칼리 수용액과 같은 액체 이온 전도성 전해질을 사용하는 다른 저온 연료 전지에 사용될 수 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명의 추가의 측면은 본 발명의 탈-합금화된 촉매, 촉매 층, 기체 확산 전극, 촉매화 막 또는 MEA를 포함하는 연료 전지, 바람직하게는 양성자 교환 막 연료 전지 또는 인산 연료 전지 또는 음이온 교환 막 연료 전지를 제공한다.
- [0057] 본 발명의 제3 측면은, 화학식 PtXY 의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법이며, 여기서 X는 Ni, Co 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되고; Y는 Zn, Al, Sn, Be, Pb, Ga, V, In, Y, Sr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되고; X선 광전자 분광분석법으로부터 결정시에 탈-합금화된 촉매의 표면에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비, 탈-합금화된 촉매의 벌크에서의 X 및 Y의 Pt에 대한 총 원자 조성비보다 20 내지 99% 더 낮은 것을 특징으로 하고;
- [0058] (i) 촉매 합금 전구체에서의 X 및 Y의 총 원자 백분율이 적어도 50 원자 퍼센트인 화학식 PtXY 의 촉매 합금 전구체를 제조하는 단계;
- [0059] (ii) 상기 촉매 합금 전구체를, 촉매 합금 전구체로부터 X 및/또는 Y의 일부를 침출시키기에 충분한 조건으로 처리하여 탈-합금화된 촉매를 제공하는 단계
- [0060] 를 포함하는, 화학식 PtXY 의 탈-합금화된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0061] 본 발명을 이제 하기 실시예를 참조하여 더 기재할 것이다.
- [0062] 실시예 1 내지 4 및 비교 실시예 1의 일반적 방법: WO2013/045894에 기재된 탄소 지지된 백금 촉매의 일반적 제조 방법과 유사한 방법을 사용하여, 예비 형성된 30% Pt/C 촉매를 제조하였다. Pt/C 촉매를 물에 분산시켰다. 'X' 금속의 염의 수용액을 분취액으로 첨가하고, 혼합하여 균질 분산액을 확보하였다. 일단 침착이 완료되면, PtX 촉매를 회수하고, 건조시키고, 불활성 분위기 중에 어닐링하여 백금 및 'X' 금속을 합금화하였다. PtX 촉매를 물에 재분산시키고, 균질한 분산액이 확보되도록 혼합하면서 'Y' 금속의 염의 수용액을 분취액으로 첨가하였다. 일단 'Y' 금속의 침착이 완료되면, PtXY 촉매를 건조시키고, 불활성 분위기 중에 어닐링하여 촉매 합금 전구체 (또는 비교 실시예 1의 경우 최종 촉매 합금)를 수득하였다.
- [0063] 이어서, 실시예 1 내지 4 각각에 대한 촉매 합금 전구체를 실온에서 24시간 동안 0.5M H_2SO_4 로 처리하여 X 및/또는 Y 금속의 적어도 일부를 침출시키고, 실시예 1 내지 4의 탈-합금화된 촉매를 각각 형성시켰다.

- [0064] 실시예 1: $\text{PtNi}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}$ (명목상 전구체)
- [0065] $\text{Pt/C} = 10.0 \text{ g}$ (2.8 g, 0.0144 mol Pt)
- [0066] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 10.45 \text{ g}$ (2.12 g, 0.0359 mol Ni)
- [0067] 물 = 22 ml
- [0068] 제1 어닐링 온도: 1000°C
- [0069] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2.155 \text{ g}$ (0.47 g, 0.0072 mol Zn)
- [0070] 물 = 20 ml
- [0071] 제2 어닐링 온도: 800°C 이하
- [0072] 실시예 2: PtNi_2Zn (명목상 전구체)
- [0073] $\text{Pt/C} = 5.0 \text{ g}$ (1.4 g, 0.0072 mol Pt)
- [0074] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.18 \text{ g}$ (0.840 g, 0.0144 mol Ni)
- [0075] 물 = 11.5 ml
- [0076] 제1 어닐링 온도: 1000°C
- [0077] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2.03 \text{ g}$ (0.445 g, 0.0068 mol Zn)
- [0078] 물 = 11.5 ml
- [0079] 제2 어닐링 온도: 800°C 이하
- [0080] 실시예 3: PtCo_2Zn (명목상 전구체)
- [0081] $\text{Pt/C} = 23 \text{ g}$ (6.44 g, 0.033 mol Pt)
- [0082] $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 19.2 \text{ g}$ (3.86 g, 0.066 mol Ni)
- [0083] 물 = 53 ml
- [0084] 제1 어닐링 온도: 1000°C
- [0085] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.03 \text{ g}$ (0.89 g, 0.0136 mol Zn)
- [0086] 물 = 11.5 ml
- [0087] 제2 어닐링 온도: 800°C
- [0088] 실시예 4: PtNi_2Al (명목상 전구체)
- [0089] $\text{Pt/C} = 50 \text{ g}$ (14 g, 0.071 mol Pt)
- [0090] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 40.6 \text{ g}$ (8.40 g, 0.14 mol Ni)
- [0091] 물 = 115 ml
- [0092] 제1 어닐링 온도: 1000°C
- [0093] $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 2.55 \text{ g}$ (2.55 g, 0.0068 mol Al)
- [0094] 물 = 7 ml
- [0095] 제2 어닐링 온도: 800°C
- [0096] 비교 실시예 1: PtNi_2Zn (명목상)

- [0097] Pt/C = 10.0 g (2.8 g, 0.0144 mol Pt)
- [0098] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0.975 g (0.196 g, 0.0033 mol Ni)
- [0099] 물 = 22 ml
- [0100] 제1 어닐링 온도: 1000℃
- [0101] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 0.7 g (0.152 g, 0.0023 mol Zn)
- [0102] 물 = 9 ml
- [0103] 제2 어닐링 온도: 800℃ 이하
- [0104] 실시예 1 내지 4 및 비교 실시예 1 각각의 벌크에서의 최종 탈-합금화된 촉매의 원자 백분율은 샘플의 습윤 화학 분석 소화에 이어서 유도 결합 플라즈마 방출 스펙트럼에 의해 측정되었으며, 실시예 1 내지 4 및 비교 실시예 1 각각의 표면에서의 원자 백분율은 X선 광전자 분광분석법에 의해 결정되었다. 일정한 Pt 수준에 대한 원자 조성을 계산하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0105] 실시예 1 및 2, 및 비교 실시예 1의 산소 환원 활성 (즉, 질량 활성)은 0.9V의 iR-자유 전압으로부터 유도된다. 이는 표준 Pt/C 애노드, 및 얇은 기계적으로 보강된 PFSA 막을 포함하는 50 cm² MEA에서 측정되었다. MEA를 완전히 가습된 (즉 100% RH) H₂/O₂ (애노드 화학량론 2; 캐소드 화학량론 9.5) 하에 150 KPa의 총 출구 압력으로 80℃에서 작동시켰다; (문헌 [Gasteiger et al., Applied Catalysis B: Environmental, 56 (2005) 9-35]에 따름). 측정 전에, 캐소드에 대한 산화제 기체를 중지시켰고, 그의 전압을 0.1 V 미만으로 감소되도록 하여 Pt 표면 산화물을 환원시키고 시험 재현성을 개선하였다.

[0106] <표 1>

실시예	전구체 원자 조성		최종 촉매 벌크 조성		최종 촉매 표면 조성물		벌크에 대한 표면에서의 (X+Y)의 원자 조성의 고갈 백분율	질량 활성 (A/mg)
	원자 백분율	원자 조성	원자 백분율	원자 조성	원자 조성			
실시예 1	Pt(27.7%) Ni(61.7%) Zn(10.6%)	Pt _{3.0} Ni _{6.6} Zn _{1.2}	Pt(51.7%) Ni(41.4%) Zn(6.9%)	Pt _{3.0} Ni _{3.3} Zn _{0.33}	Pt _{3.0} Ni _{0.38} Zn _{0.35}		73%	0.61
실시예 2	Pt(25.5%) Ni(47.1%) Zn(27.4%)	Pt _{3.0} Ni _{5.7} Zn _{3.3}	Pt(62.5%) Ni(16.7%) Zn(20.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.69} Zn _{0.96}	Pt _{3.0} Ni _{0.1} Zn _{1.2}		21%	0.61
실시예 3	Pt(25.2%) Co(51.7%) Zn(23.1%)	Pt _{3.0} Co ₂ Zn _{2.8}	Pt(69.2%) Co(7.3%) Zn(23.5%)	Pt _{3.0} Co ₃ Zn _{1.0}	Pt _{3.0} Co _{0.7} Zn _{0.7}		46%	0.56
실시예 4	Pt(27.4%) Ni(47.7%) Al(25.0%)	Pt _{3.0} Ni _{5.2} Al _{2.7}	Pt(47.3%) Ni(48.2%) Al(4.5%)	Pt _{3.0} Ni _{0.69} Al _{0.3}	Pt _{3.0} Ni _{0.28} Al _{0.58}		74%	0.51
비교 실시예 1			Pt(65.2%) Ni(13.0%) Zn(21.8%)	Pt _{3.0} Ni _{0.69} Zn _{0.95}	Pt _{3.0} Ni _{0.19} Zn _{1.12}		16%	0.32

[0107]

[0108]

표 1로부터, 본 발명의 실시예 1 내지 4는 벌크 조성에 비해 Ni+Zn, Co+Zn 및 Ni+Al이 상당히 고갈된 표면 원자 조성을 갖는 것을 알 수 있다. 반대로, 비교 실시예 1은 벌크 조성에 비해 Ni+Zn이 약간만 고갈된 표면 조성을 갖는다.

[0109]

더 나아가서, 실시예 2 및 비교 실시예 1의 벌크 조성은 본질적으로 유사한 것 (각각 Pt_{3.0}Ni_{0.69}Zn_{0.96} 및 Pt_{3.0}Ni_{0.61}Zn_{0.95})을 알 수 있다. 그러나, 침출 공정에 의해 제조된 실시예 2의 질량 활성은 표준 방법에 의해 제조된 비교 실시예 1의 활성의 거의 2배이다. 따라서, 본 발명의 탈-함금화된 촉매가 통상의 방법에 의해 제조된 유사한 벌크 조성의 표준 촉매보다 활성이 상당히 더 높은 것을 알 수 있다.