



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월27일
 (11) 등록번호 10-1963068
 (24) 등록일자 2019년03월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01) *C25D 3/38* (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7022787
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월02일
 심사청구일자 2017년08월16일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월16일
- (65) 공개번호 10-2017-0105570
- (43) 공개일자 2017년09월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/056353
- (87) 국제공개번호 WO 2016/143618
 국제공개일자 2016년09월15일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-046360 2015년03월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014213212 A*

JP2014229516 A*

JP2014508038 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 4 항

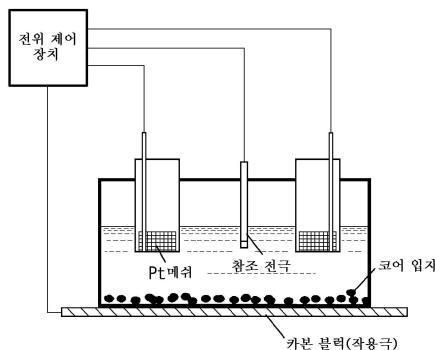
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 코어/쉘 구조의 촉매 입자가 담지된 촉매의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 Cu-UPD법에 의해 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자를 형성하는 방법에 관한 것이다. 즉, 백금을 포함하는 웰충과, 상기 웰충에 덮인 백금 이외의 금속을 포함하는 코어 입자를 포함하는, 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자가 담체에 담지된 촉매의 제조 방법이며, 상기 코어 입자를 담지한 상기 담체를, 구리 이온을 포함하는 전해액

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

내에서 전해하여, 코어 입자 표면에 구리를 석출시키는 전해 처리 공정과, 구리를 석출시킨 상기 코어 입자에, 백금 화합물 용액을 접촉시킴으로써, 코어 입자 표면의 구리를 백금으로 치환하여, 백금을 포함하는 셀층을 형성하는 치환 반응 공정을 포함하고, 상기 치환 반응 공정의 백금 화합물 용액은, 시트르산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 35/0073 (2013.01)

C23C 18/54 (2013.01)

C25D 3/38 (2013.01)

H01M 4/921 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

백금을 포함하는 셀층과, 상기 셀층에 덮인 백금 이외의 금속을 포함하는 코어 입자를 포함하는, 코어/셀 구조를 갖는 촉매 입자가 담체에 담지된 촉매의 제조 방법이며,

상기 코어 입자를 담지한 상기 담체를, 구리 이온을 포함하는 전해액 내에서 전해하여, 코어 입자 표면에 구리를 석출시키는 전해 처리 공정과,

구리를 석출시킨 상기 코어 입자에, 백금 화합물 용액을 접촉시킴으로써, 코어 입자 표면의 구리를 백금으로 치환하여, 백금을 포함하는 셀층을 형성하는 치환 반응 공정을 포함하고,

상기 치환 반응 공정의 백금 화합물 용액은 시트르산을 포함하고,

상기 전해 처리 공정의 전해액의 용존 산소량을 1ppm 이하로 하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

백금 화합물 용액 내의 시트르산 함유량은, 백금 화합물의 몰수를 기준으로 하여 10배 이상 40배 이하인, 촉매의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

전해 처리 공정은, 코어 입자를 담지한 담체를 작용극 위에 퇴적시켜서 전해 처리를 행하는 것인, 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

코어 입자를 구성하는 금속은, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 금 또는 이를 금속의 합금인, 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금을 포함하는 셀층과, 백금 이외의 금속을 포함하는 코어 입자를 포함하는 코어/셀 구조를 갖는 촉매 입자를 담체에 담지한 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 고체 고분자형 연료 전지용 촉매에 유용하고, 제조 효율이 우수함과 함께 촉매 활성도 양호한 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는, 차세대 발전 시스템으로서 기대가 높고, 특히 고체 고분자를 전해질로서 사용하는 고체 고분자형 연료 전지는, 인산형 연료 전지 등과 비교하여 동작 온도가 낮고, 또한 콤팩트하기 때문에, 전기 자동차용 전원으로서 이용이 요망되고 있다. 고체 고분자형 연료 전지에 있어서는, 전기 화학적 반응을 촉진시키기 위한 전극으로서, 촉매와 고체 고분자의 혼합체가 사용되고 있다.

[0003] 연료 전지용 촉매로서는, 카본 분말 등의 도전성 물질에, 촉매 성분으로서 백금 입자를 담지시킨 것이 일반적으로 알려져 있다. 여기서, 촉매의 활성은 백금의 존재에 의한 것인데, 백금은 귀금속 중에서도 특히 고가여서,

그 사용량은 촉매 비용, 나아가서는 연료 전지의 비용을 좌우하게 된다. 그 때문에, 백금의 사용량을 저감한 촉매의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 연료 전지용 촉매의 백금 사용량을 저감하는 방법에 대해서는, 담지하는 촉매 입자의 구성을 조정하는 것이 제안되어 있다. 구체적으로는, 촉매 입자의 구성으로서, 백금 이외의 금속을 포함하는 코어 입자와, 코어 입자의 표면을 백금 쉘층으로 피복하는 코어/쉘 구조를 적용한 것이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 팔라듐 또는 팔라듐 합금을 코어 입자로 하고, 이것에 백금층을 단원자 혹은 준단원자 레벨의 층으로 피복한 촉매가 기재되어 있다.

[0005] 그리고, 이러한 코어/쉘 구조를 갖는 촉매를 제조하는 방법으로서, 구리 언더 포텐셜 석출법(Cu Under Potential Deposition: 이하, Cu-UPD법이라고 칭함)이 이용되고 있다. Cu-UPD법에 의한 코어/쉘형 촉매의 제조 방법으로는, 소정의 전기 화학적 처리에 의해, 팔라듐, 팔라듐 합금을 포함하는 코어 입자 표면에 구리의 단원자층을 피복하고, 그 후, 구리를 백금으로 치환하여 백금층을 형성한다. 예를 들어, 적당한 담체 위에 코어 입자를 담지시킨 것을, 황산구리 용액 등의 전해액 내에서 소정 조건에서 전해 처리하여, 코어 입자 표면에 구리층을 형성하고, 이것을 백금 화합물 용액에 접촉시킴으로써, 구리와 백금을 치환함으로써 백금 쉘층을 형성한다. 이렇게 코어 입자에 구리층을 일단 형성하는 것은, 코어 입자 표면에 직접 백금층을 석출시키려고 했을 경우, 단원자층 또는 준단원자층을 초과하는 두꺼운 백금층이 형성되는 경우나, 코어 입자를 피복하는 일 없이 용액 내에서 백금 석출이 생기는 경우가 있기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2008-525638호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2011/099956호 팜플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] Cu-UPD법은, 단원자층 또는 준단원자층의 적합한 두께의 백금 쉘을 형성할 수 있다는 이점은 있지만, 코어 입자에 대한 구리층의 형성 시에 엄밀한 전위 관리가 요구된다. 상기한 바와 같이 종래의 Cu-UPD법에서는, 전위적으로 귀(貴)인 금속인 백금과, 비(卑)인 금속인 구리의 단순한 치환 반응에 기초하여 백금층이 형성된다. 따라서, 백금의 치환원이 되는 구리층이 매우 높은 레벨로 균일할 필요가 있기 때문이다. 그로 인해, 종래법에서는, 모든 코어 입자에 균등한 전해 처리를 행할 필요가 있었다.

[0008] 예를 들어, 상기 특허문헌 2에서는, 코어 입자를 담지한 카본 분말과 적당한 분산매를 포함하는 잉크를 제조하고, 이것을 디스크 전극에 균일하게 도포·전조시켜서 전해액에 침지하여 전해하고 있다(도 2 참조). 이 전해 시에는, 코어 입자가 작용극으로서 작용하여, 코어 입자 표면에 구리가 석출된다. 그 후, 디스크 전극에 백금 화합물을 용액을 접촉시키면 구리와 백금이 치환되어 코어 입자 표면에 백금 쉘층이 형성된다. 이와 같이, 디스크 전극에 소량의 코어 입자를 도포하여 전해 처리를 행하는 것은, 하나하나의 코어 입자에 대하여 확실하며 또한 균등하게 전위를 인가하여, 균일한 단층의 구리층을 형성하기 위해서이다.

[0009] 종래의 Cu-UPD법에 의한 촉매 제조는, 백금의 사용량을 저감하면서, 양호한 활성을 갖는 촉매를 얻는 것을 목적으로 하는 것이며, 이 목적은 충분히 달성되었다. 그러나, 상기와 같이 소량의 코어 입자를 전극에 도포하여 전해하는 공정을 포함하는 방법에서는, 1회당 촉매의 제조량이 적어 효율적인 것은 아니다. 이 방법은 실험실적인 제조 방법이며, 공업적 제조에는 부적합하다고 할 수 있다.

[0010] 본 발명은 상기 배경 하에 이루어진 것이며, Cu-UPD법에 의해 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자를 형성하여 촉매를 제조하는 방법에 대해서, 제조 효율을 향상시켜서 대량 생산이 가능하게 할 수 있고, 또한, 촉매 활성도 양호한 촉매를 제조할 수 있는 것을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술한 바와 같이, 종래의 Cu-UPD법의 제조 효율이 낮은 것은, 코어 입자에 대한 구리층 형성을 위한 전해 처리

공정에 요인이 있다. 종래의 방법에서는, 소량의 코어 입자를 전극에 균일하게 도포·밀착시킴으로써 전위 제어의 균일성을 확보하고 있다. 대량의 코어 입자를 전극에 접촉시켜서 처리하면, 코어 입자와 전극의 접촉이 불균일해지기 때문에 코어 입자 간에서 전위 제어의 변동이 일어나, 구리층의 두께를 고르게 할 수 없기 때문이다.

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제 해결을 위한 시도로서, 구리층 형성 후의 백금 치환 공정의 최적화를 도모하는 것을 검토하였다. 이것은, 전해 처리 공정의 전위 제어의 엄밀성을 완화해 다소 불균일한 구리층이 형성된 경우더라도, 그 후의 백금 치환이 유효하게 이루어지는 것이라면, 최종적인 목적인 코어/쉘 구조의 측매 입자는 제조할 수 있다는 의도에 의한 것이다. 그리고, 전해 처리 공정의 엄밀성의 완화는, 처리량의 증대로 이어질 수 있어, 전체적인 제조 효율을 높일 수 있다고 생각하였다. 그래서, 본 발명자들은, 추가적인 검토를 행하여, 백금층 형성을 위한 치환 반응 공정에 있어서 반응계에 시트르산을 첨가함으로써 유효한 백금층을 형성할 수 있음을 알아내었다.

[0013] 상기 과제를 해결하는 본 발명은, 백금을 포함하는 쉘층과, 상기 쉘층에 덮인 백금 이외의 금속을 포함하는 코어 입자를 포함하는, 코어/쉘 구조를 갖는 측매 입자가 담체에 담지된 측매의 제조 방법이며, 상기 코어 입자를 담지한 상기 담체를, 구리 이온을 포함하는 전해액 내에서 전해하여, 코어 입자 표면에 구리를 석출시키는 전해 처리 공정과, 구리를 석출시킨 상기 코어 입자에, 백금 화합물 용액을 접촉시킴으로써, 코어 입자 표면의 구리를 백금으로 치환하여, 백금을 포함하는 쉘층을 형성하는 치환 반응 공정을 포함하고, 상기 치환 반응 공정의 백금 화합물 용액은 시트르산을 포함하는 것을 특징으로 하는 측매의 제조 방법이다.

[0014] 상기와 같이 본 발명은 Cu-UPD법에 대해서, 코어 입자에 구리층을 형성한 후의, 백금 치환하는 공정에 대하여 개량을 가한 것을 특징으로 한다. 이 개량은, 백금 화합물 용액 내에 시트르산을 첨가한 상태에서 처리를 행하여, 코어 입자 표면의 백금 피복률 향상 효과를 갖는 것이다. 종래의 시트르산 첨가가 없는 백금 치환 공정에서는, 구리와 백금이 직접 치환되는 것이다. 본 발명과 같이, 시트르산 첨가에 의해 백금의 피복률이 향상되어 최적화되는 것은, 시트르산이 구리와 백금의 치환 반응을 중개하고, 구리와 시트르산이 치환된 후, 시트르산과 백금이 치환되는 반응 기구를 갖는다. 또는, 백금 화합물 용액 내의 백금 이온이 백금-시트르산 착체를 형성하고 그 환원 전위가 변화되었기 때문이라고 생각하고 있다.

[0015] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다. 본 발명에 관한 측매의 제조 방법은, 기본적 공정은 Cu-UPD법에 준한 것이다. Cu-UPD법에 의한 측매 제조 공정은, 담체에 담지된 코어 입자를 준비하고, 이 코어 입자 표면에 구리층을 피복하는 전해 처리 공정, 그리고, 코어 입자 표면의 구리와 백금의 치환을 행하여 백금 쉘층을 형성하는 치환 반응 공정을 제공하다.

[0016] 코어 입자는, 백금 이외의 금속을 포함한다. 이 금속으로서는, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 금 또는 이들 금속의 합금을 적용할 수 있고, 바람직하게는 팔라듐 또는 팔라듐 합금이 적용된다. 코어 입자로서 팔라듐이 적합한 것은, 화학적 안정성이 우수하고, 측매의 활성을 향상시킬 수도 있기 때문이다. 또한, 팔라듐 합금으로서는, 팔라듐-니켈 합금, 팔라듐-구리 합금, 팔라듐-코발트 합금, 팔라듐-금 합금을 적용할 수 있다. 이들 팔라듐 합금은 측매의 활성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 팔라듐 합금을 적용하는 경우, 니켈, 구리 등의 첨가 원소 농도는, 첨가 원소와 팔라듐의 몰비(첨가 원소/팔라듐)가 1/1 이상 1/12 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 코어 입자의 평균 입경은, 2nm 이상 50nm 이하가 바람직하다.

[0017] 본 발명에서는, 코어 입자를 담체에 담지한 상태에서 처리한다. 담체로서는, 측매의 담체로서 통상 사용되고 있는 도전성 카본 분말이나 도전성 세라믹스 분말 등을 포함하는 도전성 재료를 적용할 수 있다. 담체에 대한 코어 입자의 형성은, 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 이용한다. 예로서, 코어 입자를 구성하는 금속의 금속 화합물 용액에 담체를 침투시키고, 이것을 환원 처리함으로써 미세한 코어 입자를 제조할 수 있다. 또한, 코어 입자를 합금으로 하는 경우에는, 상기와 같이 하여 제조한 금속 입자를, 합금 첨가 원소가 되는 금속의 화합물을 용액에 침투시켜서, 환원 후 열처리한다. 또는, 코어 입자를 구성하는 2종 이상의 금속 화합물을 용액에 담체를 침투시키고, 환원 후 열처리함으로써 합금을 형성할 수 있다.

[0018] 상기와 같이 준비한 코어 입자에 대해서, 전해 처리 공정에서 표면에 구리층을 전해 석출시킨다. 전해 처리는, 코어 입자를 작용극 측에 배치하고, 일정한 전위를 가하여 전해액으로부터 구리를 석출시키는 처리이다. 여기서, 주시해야 할 것은 본 발명의 경우, 그 후의 치환 반응 공정에 있어서의 백금층 형성의 최적화가 도모되고 있으므로, 종래의 방법과 같이 개개의 코어 입자에 대하여 엄밀하며 또한 균일한 전위 제어가 요구되지 않는 점이다. 본 발명에서는, 종래의 방법과 같은 전극에 소량의 코어 입자를 도포·밀착시킬 필요가 없어, 처리량을 증대시킬 수 있다.

- [0019] 이 처리량 증대를 위한 형태로서는, 전극(작용극)에 대하여 코어 입자(코어 입자를 담지한 담체)를 적층한 상태여도 된다. 종래의 방법의 도포·건조 상태와 같이 코어 입자가 밀착되어 있지 않더라도, 담체를 통하여 코어 입자의 전해가 가능하다. 이때 개개의 코어 입자의 전위에는 다소의 불균일함은 있지만, 본 발명의 경우에는 그래도 최종적으로 코어/쉘 구조의 촉매 입자를 형성할 수 있다. 예를 들어, 전해 석출은 전해액을 수용하는 전해조에서 이루어지지만, 본 발명에서는, 전해조의 저부를 도전성 재료로 구성하여 이것을 작용극으로 하고, 여기에 코어 입자를 적층함으로써 대량의 코어 입자를 처리할 수 있다. 이러한 경우, 작용극에 대하여 1mg/cm^2 이상 800mg/cm^2 이하의 코어 입자가 담지된 담체를 적층시켜도 본 발명에서는 유효하게 처리 가능하다. 또한, 본 발명에서는 전해조의 용량도 증대시킬 수 있으며, 1L 이상 50L 이하의 공업적 제조를 고려한 전해조에서의 촉매 제조가 가능하다.
- [0020] 전해 처리에 있어서의 전해액은, 구리 화합물 용액이지만, 일반적으로 Cu-UPD에 사용할 수 있다고 여겨지는 용액이라면 특별히 한정되지 않는다. 사용되는 구리 화합물로서 바람직한 것의 구체예로서는, 황산구리, 질산구리, 염화구리, 아염소산구리, 과염소산구리, 옥살산구리 등을 들 수 있다.
- [0021] 전해 석출을 위한 전위 조건은, 코어 입자의 금속의 종류에 따라 조정된다. 예를 들어, 팔라듐 또는 팔라듐 합금을 코어 입자로 하여, 구리를 피복하는 경우, 전해 조건은 0.35V 이상 0.40V 이하(vs.RHE)로 전위를 고정하고, 전위 고정시간은 1시간 이상 10시간 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 이 전해 처리 공정에 있어서는, 전해액의 용존 산소량을 1ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 용존 산소가 많은 경우, 석출된 구리가 산화·용해될 우려가 발생하여, 이후의 백금과의 치환 반응의 저해 요인이 될 수 있기 때문이다. 또한, 전해액의 용존 산소량에 대해서는, 일반적인 불활성 가스(질소 등)의 버블링으로는 1ppm 이하로 하는 것은 곤란하다. 용존 산소량 저감을 위한 바람직한 전처리로서는, 산소 농도를 저감한 폐공간(바람직하게는 0ppm)의 내부에서, 4시간 이상 48시간 이하의 불활성 가스의 버블링을 행한다. 이렇게 함으로써 전해액의 용존 산소를 1ppm 이하로 할 수 있다.
- [0023] 이상의 전해 처리 공정에 의해 구리층이 형성된 코어 입자가 형성되고, 여기에 백금 화합물 용액을 접촉시킴으로써, 구리와 백금의 치환이 발생하여, 백금 쉘층이 형성된다. 이 치환 처리는, 전해조에 백금 화합물 용액을 첨가함으로써 전해 석출 공정으로부터 연속적으로 행할 수 있다. 또한, 전해조로부터 코어 입자를 취출하여, 백금 화합물 용액에 침지해도 된다.
- [0024] 백금 화합물 용액은 특별히 한정되지 않지만, 염화백금산, 염화백금산칼륨, 테트라암민 백금클로라이드, 다암민 디니트로 백금질산의 용액이 바람직하고, 염화백금산칼륨의 용액이 특히 바람직하다. 용액 내의 백금 화합물 양은, Cu-UPD로부터 산출되는 필요 백금 화합물의 몰수에 대하여 등배 이상 4배량 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 백금 화합물 용액에 대해서도, 용존 산소량을 1ppm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명에서는, 구리와 백금의 치환 반응의 최적화를 도모하기 위해서, 백금 화합물 용액에 시트르산을 첨가할 것을 요한다. 시트르산의 첨가는, 백금 화합물 용액에 미리 시트르산을 첨가해 코어 입자에 접촉시켜도 되지만, 시트르산을 코어 입자에 접촉시킨 후에 백금 화합물을 첨가해도 된다. 시트르산의 첨가량(몰수)은, 백금 화합물의 몰수에 대하여 10배 이상 40배 이하로 하는 것이 바람직하다. 시트르산이 적으면 백금 쉘의 피복률이 저하되기 때문이다. 40배를 초과하면 시트르산이 백금 쉘을 피복하여 촉매 활성을 저하시킨다는 점에서 바람직하지 않다.
- [0026] 백금 치환 반응의 처리 시간은 30분 이상 확보하는 것이 바람직하다. 또한, 처리 온도에 대해서는, 특별한 제어는 불필요하고, 상온에서 처리 가능하다.
- [0027] 이상의 백금의 치환 공정에 의해, 백금 쉘층을 구비하는 코어/쉘 구조를 갖는 촉매가 형성된다. 또한, 상기 공정을 코어 입자를 담체에 담지시킨 상태에서 행하면, 담체에 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자가 담지된 촉매로 할 수 있다. 또한, 백금 쉘층 형성 후에는 적절하게 세정·건조를 행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0028] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 전해 처리 공정과 백금 치환 처리 공정을 포함하는 Cu-UPD법에 의한 촉매 제조 방법에 대해서, 백금 치환 처리 공정의 최적화를 도모하는 것이며, 이에 의해 전해 처리 공정의 엄밀한 처리 조건을 완화해 처리량의 증대를 달성하는 것이다. 본 발명에 따르면, 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자를 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해 제조된 촉매는 활성도 양호하고, 백금 사용량의 낙관에 의한 비용 저감 효과와 촉매 성능 향상의 밸런스가 우수한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 본 실시 형태에서 사용한 전해 장치의 구성을 설명하는 도면이다.

도 2는 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자를 제조하기 위한 종래의 방법을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하, 본 발명에 있어서의 최선의 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0031]

제1 실시 형태: 여기에서는, 팔라듐을 코어 입자로 한 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자가 담지된 촉매를 제조하여, 그 활성을 평가하였다. 먼저, 촉매의 담체가 되는 카본 분말(상품명: 케첸 블랙 EC, 비표면적: 800g/m³) 35g을 염화팔라듐 용액(Pd양 15g(0.028mol))에 침투시켜, 탄산나트륨으로 중성으로 하였다. 이것을 포름산나트륨에 의해 환원 처리하여 코어 입자가 되는 팔라듐 입자를 담지한 카본 분말을 제조하였다.

[0032]

이어서, 팔라듐 입자 표면에 구리층을 피복하였다. 본 실시 형태에서 사용한 전해 장치를 도 1에 도시한다. 도 1의 전해 장치는, 전해액이 수용된 전해조에 대향 전극으로서 백금 메쉬를 갖는 대향 전극관, 참조 전극이 삽입되어 있다. 전해조의 저부는 카본 블럭으로 구성되어 있고, 이 카본 블럭이 작용극으로서 작용한다. 대향 전극, 참조 전극, 작용극은 전위 제어 장치에 접속되어 있다.

[0033]

팔라듐 입자의 전해 처리에서는, 먼저, 전해조에 황산 용액(0.05M)을 6L 넣고, 여기에 황산구리 50g(0.32mol)을 용해시켜, 용존 산소량 저감을 위한 전처리를 행하였다. 이 전처리에서는, 먼저, 글로브 박스 내에 질소를 불어 넣어, 산소 농도를 약 0ppm으로 하고, 여기에 전해 장치를 적재하면서 12시간 글로브 박스 내로의 질소 흡입과 전해액에 대한 질소 버블링을 행하였다. 그리고, 전해 처리 전에 전해액의 용존 산소량이 1ppm 이하인 것을 확인하였다. 전해조에 상기와 같이 하여 팔라듐 입자를 담지한 카본 분말 10g을 저부에 가라앉히고, 전위 제어 장치로 전위 제어하여 구리를 전해 석출시켰다. 여기에서의 전해 조건은, 이하와 같다. 또한, 이 전해 처리 중에도 글로브 박스 내로의 질소의 흡입과 전해액에 대한 질소 버블링은 계속하였다.

[0034]

전해 조건

[0035]

- 전위: 0.39V(vs. RHE)로 전위 고정.

[0036]

- 전위 고정 시간: 3시간

[0037]

전해 처리 공정 후, 전해조에 백금 화합물 용액으로서 염화백금산칼륨 3.4g(0.0083mol)을 용해하였다. 또한, 동시에 시트르산 48g을 첨가하였다. 이에 의해, 팔라듐 코어 입자 표면의 구리와 백금의 치환 반응이 일어난다. 이 치환 반응 공정의 반응 시간은 1시간으로 하였다. 백금 쉘층의 형성 후, 카본 분말을 여과·회수하여, 순수로 세정하고 60°C에서 건조해서 촉매를 얻었다.

[0038]

이상의 제조 공정에서 얻어진 촉매는 10g이다. 이 제조량은, 종래의 Cu-UPD법에 의한 제조량(μg 오더)에 대하여 100000배 이상의 촉매를 1회의 공정에서 제조할 수 있게 된다.

[0039]

비교예 1, 2: 코어/쉘 구조를 갖는 촉매 입자를 담지한 촉매와의 비교를 위해, 시판되는 백금 입자, 백금 합금 입자가 담지된 촉매를 준비하였다. 준비한 촉매는, 백금 촉매(상품명: TEC10E50E), 백금-코발트 촉매(상품명: TEC36E52)이다.

[0040]

그리고, 제1 실시 형태, 비교예 1, 2의 촉매에 대해서, 활성(Mass Activity)을 측정하였다. 이 평가 방법은, 촉매 8 μg 을 도포한 회전 디스크 전극을 전해액 내에서 회전시켜서 산소 환원 활성을 검토하는 것이다. 산소로 포화된 전해액 내에서, 이 전극을 정상 회전(1000rpm, 1250rpm, 1500rpm, 1750rpm, 2000rpm, 2250rpm, 2500rpm)시켜, 5mV/s의 스위프 속도로 0.1V에서 1.0V까지 흐르는 산소 환원 전류를 측정하였다. 측정 후, 각 회전 속도에 있어서의 0.9V에서의 전류값을 Koutecky-Levich식으로 근사시키고, 활성 지배 전류로부터 백금의 질량 활성을 산출하는 방법으로 행하였다. 이 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	Mass Activity (at 0.90V A/g _{Pt})
제1 실시 형태	598
비교예 1	185
비교예 2	315

[0041]

[0042] 표 1로부터, 본 실시 형태에 의해 제조된 촉매는, 비교예인 백금 촉매, 백금-코발트 촉매에 대하여 매우 높은 산소 환원 활성을 나타낸다. 본 실시 형태의 제조 방법은, 제조되는 촉매의 특성면에서도 양호한 것을 확인할 수 있다.

[0043] 제2 실시 형태: 여기에서는, 전해 처리 공정 후의 치환 반응 공정에 있어서 첨가하는 시트르산의 첨가량을 변화 시켜서 촉매를 제조하였다. 코어 입자는 팔라듐-니켈 합금으로 하였다. 제1 실시 형태에 있어서, 담체가 되는 카본 분말을 질산팔라듐(Pd양 53g(0.50mol)) 및 질산니켈(Ni양 176g(3.0mol))의 용액에 침지하여 수산화나트륨으로 중성으로 하였다. 그 후, 열처리하여 카본 분말 위에 팔라듐-니켈 합금을 포함하는 입자를 형성하였다. 이어서, 이 담체를 0.5M황산(80°C)에 침지하여 니켈을 제거하였다. 이 팔라듐-니켈 합금 입자의 형성 및 니켈 제거는, 합금 입자 표면에 니켈 용출에 의한 세공을 형성하고, 표면적 및 활성을 향상시키기 위한 것이다.

[0044] 그리고, 제1 실시 형태와 마찬가지의 장치 · 조건에서, 코어 입자 표면에 구리를 전해 석출하였다. 또한, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 전해 후의 전해액에 염화백금산칼륨 및 시트르산을 첨가하여 백금 쉘의 형성을 행하였다. 이 실시 형태에서는, 시트르산의 첨가량을 변화시켜서 복수의 촉매를 제조하였다. 또한, 시트르산을 첨가하는 일 없이 처리를 행한 촉매도 제조하였다. 그리고, 제1 실시 형태와 마찬가지로, 촉매 활성을 평가하였다. 이 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

시트르산 첨가량		Mass Activity (at 0.90V A/g _{Pt})
첨가량	백금에 대한 몰비	
0g	0 배	287
16g	10 배	384
32g	20 배	370
48g	30 배	684
64g	40 배	635

[0045]

[0046] 표 2로부터, 시트르산 첨가의 유무에 의해 촉매 활성에 차이가 생기는 것을 확인할 수 있다. 바람직한 시트르산의 첨가량은, 10배량 이상 40배량 이하이다.

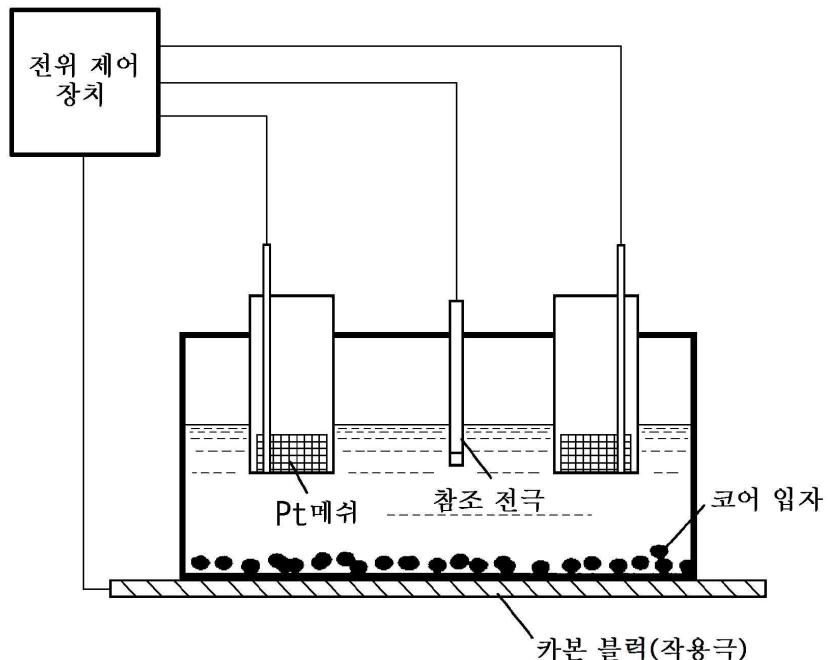
산업상 이용가능성

[0047]

본 발명은 Cu-UPD법에 기초하는 촉매 제조 방법에 있어서, 백금 치환 처리 공정을 최적화하여 촉매 제조량의 증대를 달성하는 것이다. 본 발명에 따르면, 코어/쉘 구조를 갖는 적합한 활성의 촉매를 효율적으로 제조 가능하고, 백금 사용량의 산감에 의한 비용 저감 효과도 기대할 수 있다.

도면

도면1



도면2

