

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 16일 (16.05.2019) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2019/093765 A2

(51) 국제특허분류:

H01M 4/92 (2006.01) *B01J 37/34* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013481

(22) 국제출원일: 2018년 11월 7일 (07.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0147636 2017년 11월 7일 (07.11.2017) KR

(71) 출원인: 광주과학기술원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 61005 광주 시 북구 첨단과기로 123, Gwangju (KR).

(72) 발명자: 박찬호 (PARK, Chanhoo); 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, 융합기술학제학부, Gwangju (KR). 채근석 (CHAI, Geun Seok); 34020 대전시 유성구 배울2로 61, 1001-602, Daejeon (KR). 김미소 (KIM, Mi So); 34022 대전시 유성구 배울2로 24, 307-1304, Daejeon (KR). 이승우 (LEE, Seung Woo); 61005 광주시 북구 첨단과기로 123, 융합기술학제학부, Gwangju (KR).

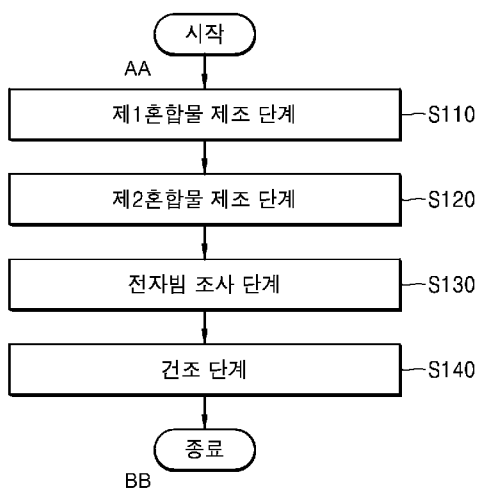
(74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: MULTIFUNCTIONAL SUPPORTED NON-PLATINUM CATALYST FOR VEHICLE FUEL CELL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 자동차용 연료전지를 위한 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법



S110 ... Step of preparing 1st mixture
S120 ... Step of preparing 2nd mixture
S130 ... Step of emitting electron beam
S140 ... Step of drying
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: Disclosed are a ternary multifunctional supported non-platinum catalyst having excellent oxygen evolution reaction (OER) activity and a preparation method therefor. A multifunctional supported non-platinum catalyst according to the present invention comprises: a support; and a ternary non-platinum particle supported on the support, wherein the ternary non-platinum particle includes iridium (Ir), ruthenium (Ru), and yttrium (Y).

(57) 요약서: 우수한 산소발생반응(OER) 활성을 갖는 3원계 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다. 본 발명에 따른 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매는 담지체; 및 상기 담지체에 담지되는 3원계 비백금 입자;를 포함하고, 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 자동차용 연료전지를 위한 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다기능성 비백금 담지 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3원계 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 연료의 산화에 의해서 발생하는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 연료전지는 차세대 에너지원으로 각광 받고 있다. 특히, 자동차 관련 분야에서 연비절감, 배출가스 저감, 친환경 이미지 등의 이점 때문에 상용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 연료전지는 기본적으로 연료극(anode), 산소극(cathode) 및 두 전극 사이에 배치되는 전해질막(electrolyte membrane)을 포함하며, 이러한 구성을 막/전극 접합체(Membrane-Electrode Assembly)라 한다.
- [4] 자동차용 연료전지는 원하는 양의 에너지를 얻기 위해서 높은 촉매반응성과 이온투과성을 가져야 한다. 전해질과 더불어 전극 촉매는 전체활성을 결정하는 중요한 요소이다. 전극촉매로서 지지체에 담지된 백금이 가장 많이 사용되고 있다. 백금은 상온에서 100°C까지 연료(수소 또는 알코올)의 산화 및 산소의 환원을 촉진시킬 수 있는 촉매이다.
- [5] 그러나, 백금은 가격이 높고 매장량이 한정되어 있다. 백금의 사용량을 줄이거나 단위 무게당 활성을 최대화하는 것이 중요하다. 또한, 연료전지의 시동/정지 사이클의 경우, 연료인 수소가 연료극에 원활하게 공급되지 않는 경우, 내구성이 부족한 문제점이 있어 개선이 요구되고 있다.
- [6] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 백금을 대체하고 상용화할 수 있는 다기능성 비백금 담지 촉매의 연구가 필요한 실정이다.
- [7] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0088137호(2017.08.01. 공개)가 있으며, 상기 문헌에는 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법이 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 우수한 산소발생반응(OER)을 가지면서 높은 수소산화 활성을 갖는 다기능성 비백금 담지 촉매를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 상기 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지

촉매는 담지체; 및 상기 담지체에 담지되는 3원계 비백금 입자;를 포함하고, 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [11] 상기 이리듐(Ir) 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 10~300중량부를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 다기능성 비백금 담지 촉매는 상기 담지체 100중량부에 대하여, 상기 3원계 비백금 입자 5~50중량부를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그래파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이거나, 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체일 수 있다.
- [14] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매는 담지체; 및 상기 담지체에 담지되는 3원계 비백금 입자;를 포함하고, 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 및 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu) 또는 가돌리늄(Gd) 중 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 (a) 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체 및 이트륨(Y) 전구체를 첨가하여 제2혼합물을 제조하는 단계; (c) 상기 제2혼합물에 전자빔을 조사하여 환원시키는 단계; 및 (d) 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 상기 (d) 단계 이후에, (e) 상기 건조된 제3혼합물을 수소 가스 분위기에서 후처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [17] 상기 (b) 단계에서, 상기 이리듐(Ir) 전구체 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 전구체 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 전구체 10~300중량부를 첨가할 수 있다.
- [18] 상기 담지체 100중량부에 대하여, 상기 이리듐(Ir) 전구체, 상기 루테튬(Ru) 전구체 및 상기 이트륨(Y) 전구체를 5~50중량부로 첨가할 수 있다.
- [19] 상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그래파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이거나, 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체일 수 있다.
- [20] 상기 (a) 단계와 (b) 단계 사이에, 상기 제1혼합물에 5~60분 동안 초음파를 조사하여 담지체를 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [21] 상기 (c) 단계에서, 0.1~1MeV의 전자빔을 10~60분 동안 조사할 수 있다.
- [22] 상기 (e) 단계에서, 상기 후처리는 200~400°C에서 30분~120분 동안 수행될 수 있다.

- [23] 상기 후처리는 비활성 가스: 수소 가스의 혼합비가 3:1 ~ 5:1인 분위기에서 수행될 수 있다.
- [24] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 (a) 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체, 및 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 첨가하여 제2혼합물을 제조하는 단계; (c) 상기 제2혼합물에 전자빔을 조사하여 환원시키는 단계; 및 (d) 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명의 연료전지용 비백금 담지 촉매는 3원계 비백금 입자인 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함한다. 따라서, 기존의 상용화된 비백금 촉매, 백금 촉매 대비 우수한 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)을 나타낼 수 있다.
- [26] 또한, 본 발명의 비백금 담지 촉매는 수소산화반응에 대한 높은 활성을 나타낼 수 있는 다기능성을 가지고 있다.
- [27] 또한, 본 발명의 다기능성 비백금 담지 촉매는 이트륨(Y) 대신에 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu) 또는 가돌리늄(Gd) 중 1종을 포함한다. 따라서, 기존의 상용화된 비백금 촉매, 백금 촉매 대비 우수한 산소발생반응을 나타낼 수 있다.
- [28] 본 발명의 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 전자빔 환원법을 이용한다. 따라서, 기존의 기상 환원법 또는 용액 환원법 대비 친환경적이고, 공정이 단순한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- [30] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 분산된 금속 입자를 관찰한 TEM 사진(a)과 비교예 1의 분산된 금속 입자를 관찰한 TEM 사진(b)이다.
- [31] 도 3은 반쪽 전지(Half cell)를 통한 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 3의 산소환원반응(ORR) 활성을 비교한 결과이다.
- [32] 도 4는 반쪽 전지(Half cell)를 통한 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5, 비교예 1의 수소산화반응(HOR) 활성을 비교한 결과이다.
- [33] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 5의 광전자 분광(XPS) 시험의 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [34] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한

형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

- [35] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [36] 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매는 산소발생반응(OER) 촉매이다. 상기 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이면서도 수소산화반응에 활성을 가진 다기능성 촉매이다. 연료전지 전극 내에 산소발생반응 촉매가 존재하는 경우, 연료전지의 시동/정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매의 담지체가 부식되기 전 물을 먼저 분해한다. 따라서, 산소발생반응 촉매는 촉매 담지체 부식을 방지하고, 촉매 활성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [37] 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매는 담지체와 3원계 비백금 입자를 포함한다.
- [38] 상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그래파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이다. 또는 상기 담지체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체이다. 상기 메조 다공성 탄소는 메조 기공을 갖는 다공성 탄소를 가리킨다. 상기 메조 기공은 평균 직경이 5~10nm일 수 있다. 상기 메조 다공성 탄소는 넓은 비표면적을 가진다. 메조 다공성 탄소를 담지체로 사용할 경우, 다른 담지체보다 분산성이 우수한 3원계 비백금 입자의 담지가 가능할 수 있다.
- [39] 상기 3원계 비백금 입자는 상기 담지체에 분산되는 것이다. 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함한다. 상기 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)은 비백금 귀금속 중 내구성이 우수하다. 이들을 적정량 배합함으로써, 촉매의 산소발생반응(OER)을 증가시킬 수 있다.
- [40] 상기 3원계 비백금 입자는 상기 이리듐(Ir) 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 10~300중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 루테튬(Ru)과 상기 이트륨(Y)의 함량이 이 범위를 벗어나는 경우, 촉매 입자의 구조 변화 등을 통한 내구성 및 산소발생반응(OER)의 향상 효과 없이 제조 비용만 증가하게 된다.
- [41] 상기 다기능성 비백금 담지 촉매는 상기 담지체 100중량부에 대하여, 상기 3원계 비백금 입자 5~50중량부를 포함할 수 있다. 이 범위를 만족하는 경우, 담지체에 비백금 입자가 안정적으로 분산될 수 있다. 또한, 촉매의 내구성과 산소발생반응(OER)을 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 반대로, 이 범위를 벗어나는 경우, 촉매 활성이 충분하지 못하거나 분산도가 저하되어 촉매 활성에 저하를 초래하는 문제점이 있다. 또한, 비백금 입자가 담지체에 불안정하게

담지될 수 있다. 이에 따라, 다상(multi-phase)이 형성되어, 촉매의 활성화와 내구성 저하를 초래하는 문제점이 있다.

- [42] 도 1은 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 제1혼합물 제조 단계(S110), 제2혼합물 제조 단계(S120), 전자빔 조사 단계(S130) 및 건조 단계(S140)를 포함한다.

[43] 제1혼합물 제조 단계(S110)

- [44] 먼저, 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조한다.

- [45] 상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그라파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이다. 또는 상기 담지체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체이다.

- [46] 상기 유기용매는 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 트리메틸올 프로판 등의 글리콜계 용매 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜(IPA), 부탄올 등의 알코올계 용매 또는 그 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 유기용매는 담지체를 분산시키는 역할과 함께 환원제의 역할도 겸할 수 있는 것이다. 상기 유기용매는 예를 들어, 에틸렌글리콜과 알코올을 함께 사용하는 것이 바람직하다.

- [47] 상기 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 교반한다. 따라서, 상기 담지체가 균일하게 분산된 제1혼합물을 제조할 수 있다.

- [48] 이어서, 상기 제1혼합물에 5~60분 동안 초음파를 조사하여 담지체를 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 제1혼합물에 울트라 소니케이터 초음파를 이용하여 교반 및 분산시킨다. 따라서, 상기 제1혼합물 내에서 담지체가 균일하게 분산된다. 이어서 금속 전구체가 균일하게 담지되어 촉매의 활성화와 내구성을 향상시킬 수 있다.

[49] 제2혼합물 제조 단계(S120)

- [50] 이어서, 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체 및 이트륨(Y) 전구체를 첨가하여 제2혼합물을 제조한다. 상기 이리듐(Ir) 전구체는 예를 들어, 이리듐 나이트레이트, 이리듐 클로라이드, 이리듐 설페이트, 이리듐 아세테이트, 이리듐 아세틸아세토네이트, 이리듐 시아네이트, 이리듐 이소프로필옥사이드, 이리듐 부톡사이드 및 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 중 1종 이상일 수 있다. 상기 루테튬(Ru) 전구체는 예를 들어, 루테튬의 클로라이드 계통의 화합물, 설페이트 계통의 화합물 등일 수 있다. 상기 이트륨(Y) 전구체는 예를 들어, 이트륨의 염화물 계통의 화합물, 질화물 계통의 화합물, 아세틸아세토네이트 계열의 화합물 등일 수 있다.

- [51] 상기 이리듐(Ir) 전구체 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 전구체 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 전구체 10~300중량부를 첨가하여 제2혼합물을

제조할 수 있다. 상기 루테튬(Ru) 전구체와 상기 이트륨(Y) 전구체의 함량이 이 범위를 벗어나는 경우, 내구성 및 산소발생반응(OER)의 효과없이 제조 비용만 증가하게 된다.

- [52] 상기 이리듐(Ir) 전구체, 상기 루테튬(Ru) 전구체 및 상기 이트륨(Y) 전구체의 함량은 상기 담지체 100중량부에 대하여, 5~50중량부로 첨가될 수 있다. 이 범위를 만족하는 경우, 담지체에 비백금 입자가 안정적으로 담지될 수 있다. 또한, 촉매의 내구성과 산소발생반응(OER)을 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 반대로, 이 범위를 벗어나는 경우, 촉매 활성이 충분하지 못하거나 분산도가 저하되어, 촉매 활성에 저하를 초래하는 문제점이 있다. 또한, 비백금 입자가 담지체에 불안정하게 담지될 수 있다. 이에 따라, 다상(multi-phase)이 형성될 수 있어 촉매의 활성과 내구성 저하를 초래하는 문제점이 있다.

- [53] 이어서, 상기 제2혼합물에 알칼리 용액을 첨가하여 염기화한다. 따라서, 상기 제2혼합물의 pH는 9~11로 조절되며, 슬러리 상태로 제조된다. 그리고, 환원과정에서 환원되는 양이 적어지면서 담지되는 촉매의 양이 감소하게 되거나, 담지되는 촉매들이 서로 뭉쳐질 수 있다.

- [54] 전자빔 조사 단계(S130)

- [55] 이어서, 상기 제2혼합물에 전자빔(electron beam)을 조사하여 상기 전구체들을 환원시킨다. 따라서, 금속 전구체들을 입자로 형성시킨다.

- [56] 전자빔은 전자의 흐름이 가느다란 묶음으로 되어 투사되는 것이다. 전자빔은 기존의 용액 환원법 또는 기상 환원법 대비 금속 산화물 촉매의 형성을 방지하여 촉매의 활성과 내구성을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과는 도 5의 XPS 결과를 통해 확인할 수 있다. 도 5는 촉매의 상태가 금속 상태임을 입증하는 자료이다.

- [57] 전자빔은 0.1~1MeV의 전자빔을 10~60분 동안 조사하는 것이 바람직하다. 상기 전자빔의 조사량이 0.1MeV 미만인 경우, 금속 전구체의 환원이 불충분할 수 있다. 반대로, 1MeV를 초과하는 경우, 효율성과 경제성을 저하시킬 수 있다.

- [58] 건조 단계(S140)

- [59] 이어서, 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조한다.

- [60] 예를 들어, 제3혼합물을 상온에서 감압 증류시킨다. 이어서, 증류수로 세척하여 건조시킨다. 건조는 상온에서 1시간 ~ 24시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [61] 후처리하는 단계

- [62] 이어서, 상기 건조된 제3혼합물을 수소 가스 분위기에서 후처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [63] 상기 후처리의 목적은 촉매의 활성과 내구성을 향상시키는 것이다. 이를 위해, 표면 처리 및 전자빔 조사 후, 후처리하여 미량의 금속 산화물을 금속화한다.

- [64] 상기 후처리는 200~400°C에서 30분~120분 동안 열처리하여 수행되는 것이 바람직하다. 후처리의 온도가 200°C 미만인 경우, 후처리 온도가 낮아 비백금 촉매의 활성이 저하되면서 후처리의 효과가 불충분할 수 있다. 400°C를 초과하는

경우, 후처리 온도가 높아지면서 내구성의 큰 향상없이 입자가 더욱 결정화되어 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다.

- [65] 또한, 상기 후처리는 비활성 가스: 수소 가스의 혼합비가 3:1~5:1인 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 가스의 혼합비가 이 범위를 벗어나는 경우, 촉매의 활성 및 내구성 향상 없이 제조 공정의 비용만 증가시킬 수 있다.
- [66] 상기 비활성 가스로는 아르곤, 헬륨, 네온, 제논 및 질소 중에서 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [67] 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다기능성 비백금 담지 촉매는 상기 이트륨(Y) 대신에 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu) 또는 가돌리늄(Gd) 중 1종을 포함할 수 있다.
- [68] 이 경우, 상기 이리듐(Ir) 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 300~500중량부, 상기 스칸듐(Sc), 상기 란타넘(La), 상기 세륨(Ce), 상기 사마륨(Sm), 상기 유로퓸(Eu) 또는 상기 가돌리늄(Gd) 10~300중량부를 포함한다.
- [69] 상기 이트륨(Y) 대신에 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu) 또는 가돌리늄(Gd) 중 1종을 포함하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 상기 이트륨(Y) 전구체 대신에 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 첨가하여 제2혼합물을 제조할 수 있다.
- [70] 따라서, 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법은 (a) 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계, (b) 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체, 및 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 첨가하여 제2혼합물을 제조하는 단계, (c) 상기 제2혼합물에 전자빔을 조사하여 환원시키는 단계, 및 (d) 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조하는 단계;를 포함한다.
- [71] 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 10~300중량부로 첨가할 수 있다.
- [72] S110, S130 단계 내지 후처리 단계에서 전술한 바와 같이, (d) 단계 이후에, 후처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. (a) 단계와 (b) 단계 사이에, 초음파를 조사하여 담지체를 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [73] 이차림, 이트륨(Y) 대신 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 선택하는 경우에도, 기존의 상용화된 비백금 촉매, 백금 촉매 대비 우수한 산소발생반응(OER)을 나타낼 수 있다. 또한, 수소산화반응에 대한 높은 활성을 나타낼 수 있다.
- [74] 이와 같이 다기능성 비백금 담지 촉매 및 그 제조 방법에 대하여 그 구체적인

실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[75]

[76] **1. 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조**

[77] 탄소 3g과 디에틸렌 글리콜(4.7mol) 2차 알코올(0.8mol), 증류수 2L를 혼합하여 10분 동안 초음파 처리로 분산시켰다. 이어서, 이리듐 전구체, 루테튬 전구체, 이트륨 전구체를 하기 표 1의 조성비로 혼합하였다. 예를 들어, 실시예 1은 Ir 100중량부에 대하여, Ru 400중량부, Y 10중량부를 혼합한 것이다. 표 1의 각각의 실험예에서 전구체의 총 함량은 탄소 담지체 100중량부에 대하여 40중량부이다. 이어서, 1M 수산화나트륨 용액을 첨가하여 혼합물의 pH를 10으로 조절하였다. 이어서, 이 혼합물에 0.2MeV 전자빔을 40분 동안 조사하여 전구체를 환원시켰다. 이어서, 결과물을 여과한 다음 증류수로 세척한 후 상온에서 건조시켰다. 이어서, 하기 [표 1]의 후처리 조건에 따라 후처리를 수행한 후 다기능성 비백금 담지 촉매를 제조하였다.

[78] 상기 전자빔 조사는 실시예 1~5 및 비교예 1만 수행되었다.

[79] [표 1]

[80]

	촉매 조성	3원계 비백금 조성비	후처리
실시예 1	IrRuY/C	1 : 4 : 0.1	X
실시예 2	IrRuY/C	1 : 4 : 0.5	X
실시예 3	IrRuY/C	1 : 4 : 0.5	300°C(1h, Ar : H ₂ = 4 : 1)
실시예 4	IrRuY/C	1 : 4 : 3	X
실시예 5	IrRuY/C	1 : 4 : 3	300°C(1h, Ar : H ₂ = 4 : 1)
비교예 1	IrRu/C	1 : 4	X
비교예 2	Commercial IrO ₂	-	X
비교예 3	Commercial Pt/C	Pt : C = 40wt% : 100wt%	X

[81] *비교예 2(Preometek Co.), 비교예 3((주)알티엑스(RTX))

[82] **2. 물성 평가 방법 및 그 결과**

[83] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 얻은 촉매를 각각 이용하여 다음과 같은 방법으로 전극을 준비하였다.

[84] 상기 촉매 0.02g을 에틸렌 글리콜 10g으로 분산시켜 촉매의 분산액을 제조한다. 촉매의 분산액을 카본 회전 전극 내에 마이크로 피펫으로 적하한다. 이어서, 80°C에서 감압 건조시켰다. 이어서, 5wt%의 나피온 에틸렌 글리콜 용액 15μL를 상기 촉매가 적하된 전극 내에 적하한다. 이어서, 80°C에서 감압 건조시켜 촉매 전극을 준비(ACS Catal. 2012, 2, 1765-1772를 참조)하였다.

[85] 산소발생반응 평가는 전극 평가의 재현성을 위해 위해 5번 스캔하여 전류-전위 값을 측정(ACS Catal.2016,6, 8069-8097를 참조)하였다.

[86] 수소산화반응 활성 평가는 RHE 대비 -0.05V ~ 1.0V까지 1600rpm으로 10mV/s로 재현성을 위해, 2번 스캔하여 전류-전위 값을 측정하였다.

[87] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 분산된 금속 입자를 관찰한 TEM 사진(a)과 비교예 1의 분산된 금속 입자를 관찰한 TEM 사진(b)이다. 도 2를 참조하면,

전자빔을 통해 합성된 비백금 합금 입자의 경우, 탄소 담지체에 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[88] [표 2]

[89]

	η at 10mA/cm ²	Current density (At η =0.25V)	Current density (At η =0.35V)
실시예 1	1.56V	2.71mA/cm ²	12.35mA/cm ²
실시예 2	1.56V	2.47mA/cm ²	12.05mA/cm ²
실시예 3	1.54V	4.03mA/cm ²	14.98mA/cm ²
실시예 4	1.74V	0.14mA/cm ²	1.44mA/cm ²
실시예 5	1.53V	4.63mA/cm ²	16.24mA/cm ²
비교예 1	1.61V	0.84mA/cm ²	6.82mA/cm ²
비교예 2	1.69V	0.09mA/cm ²	1.88mA/cm ²
비교예 3	-	-	0.21mA/cm ²

[90] *산소발생반응(OER) 5th scan, 40wt% metal 기준 : 20.4082 μ g_{PGM}/cm²_{geo}

[91] 상기 표 2는 반쪽 전지(Half cell)를 통한 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 3의 산소발생반응 활성을 비교한 것이다. 표 2는 0.25V, 0.35V

과전압에서의 전류밀도를 나타냈다. 산소발생반응 촉매의 활성은 개시 전위 값이 작을수록, 전류밀도가 클수록 효율이 좋다고 볼 수 있다. 표 2를 참조하면, 비교예 1 내지 비교예 3의 전류밀도에 비하여, 실시예 1 내지 실시예 3, 실시예 5의 전류밀도가 높은 결과를 보여준다.

[92] 특히, 실시예 2와 실시예 3, 실시예 4와 실시예 5를 비교해보면, 후처리를 수행하지 않았을 때보다 후처리를 수행했을 때 전극의 전류밀도가 더 높은 것을 확인할 수 있다. 후처리를 수행한 실시예 3과 실시예 5의 전류밀도는 과전압 0.25V에서 4.00mA/cm² 이상을 나타내고, 과전압 0.35V에서 14.00mA/cm² 이상을 나타낸다. 이러한 결과는 전자빔 조사 후, 후처리를 수행하여, 미량의 금속 산화물 촉매를 금속화하였기 때문이다. 이러한 결과는 촉매의 활성과 내구성이 향상된 것을 의미한다.

[93] 따라서, 자동차용 연료전지를 위한 다기능성 비백금 담지 촉매 제조 시, 전자빔 조사와 함께 후처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[94] 도 3은 반쪽 전지(Half cell)를 통한 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1 내지 비교예 3의 산소발생반응(OER) 활성을 비교한 결과이다. 도 3을 참조하면, 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 실시예 1 내지 실시예 3, 실시예 5의 전류밀도가 월등히 높은 결과를 보여준다.

[95] 도 4는 반쪽 전지(Half cell)를 통한 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5, 비교예 1의 수소산화반응(HOR) 활성을 비교한 결과이다. 도 4를 참조하면, 비교예 1 대비 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5의 수소산화반응 활성이 150% 이상을 나타낸다. 특히, 실시예 5의 수소산화반응 활성이 200% 이상을 나타낸다. 이는 3원계 비백금 입자의 조성비가 이리듐(Ir) : 루테튬(Ru) : 이트륨(Y) = 1 : 3 ~ 5 : 0.1 ~ 3을

만족하여 나타나는 결과이다. 그리고, 후처리를 수행한 경우 촉매의 우수한 산소발생반응, 수소산화반응을 나타낼 수 있음을 보여준다.

[96] [표 3]

[97]

Name	Peak bonding energy(eV)	At. %
C1s	284.6	88.99
O1s	530.82	7.85
Ir4f7	60.66	0.11
Ir4f5	64.12	0.18
Y3d5	156.65	0.08
Y3d3	159	0.2
Ru3p3	462.37	1.14

[98] 표 3 및 도 5는 본 발명에 따른 실시예 5의 광전자 분광(XPS) 시험의 결과이다. 표 3 및 도 5를 참조하면, 실시예 5의 경우, 3원계 비백금 성분이 모두 금속 상태임을 확인할 수 있다.

[99] 이차림, 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함하는 비백금 촉매는 전자빔 환원법 및 후처리를 통해 제조된다. 따라서, 산소발생반응에 대한 활성이 높고, 생산 단가가 저렴하다. 또한, 대량으로 수득할 수 있는 장점이 있다. 그리고, 상기 비백금 촉매는 기존의 백금 촉매를 대체할 수 있어 가격 경쟁력에 있어서도 획기적인 증대 효과를 나타낼 수 있다.

[100] 이에 따라, 본 발명에 따른 비백금 촉매는 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC), 인산형 연료전지(PAFC), 또는 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 등에 유용하게 적용될 수 있다.

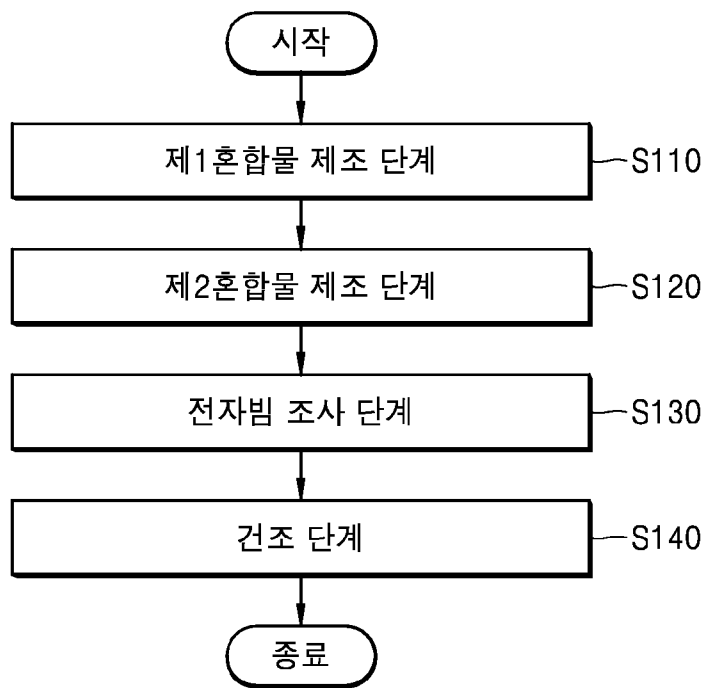
[101] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 담지체; 및 상기 담지체에 담지되는 3원계 비백금 입자;를 포함하고, 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 이트륨(Y)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 이리듐(Ir) 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 10~300중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 다기능성 비백금 담지 촉매는 상기 담지체 100중량부에 대하여, 상기 3원계 비백금 입자 5~50중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그래파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이거나, 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체인 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매.
- [청구항 5] 담지체; 및 상기 담지체에 담지되는 3원계 비백금 입자;를 포함하고, 상기 3원계 비백금 입자는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 및 스칸듐(Sc), 란타넘(La), 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu) 또는 가돌리늄(Gd) 중 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매.
- [청구항 6] (a) 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체 및 이트륨(Y) 전구체를 첨가하여 제2혼합물을 제조하는 단계; (c) 상기 제2혼합물에 전자빔을 조사하여 환원시키는 단계; 및 (d) 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 (d) 단계 이후에, (e) 상기 건조된 제3혼합물을 수소 가스 분위기에서 후처리하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 상기 이리듐(Ir) 전구체 100중량부에 대하여, 상기 루테튬(Ru) 전구체 300~500중량부, 상기 이트륨(Y) 전구체 10~300중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지

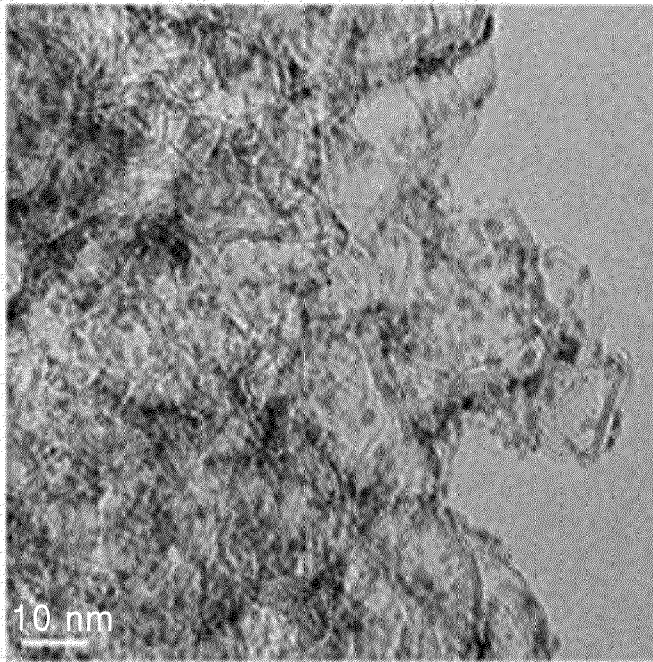
- 촉매의 제조 방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 담지체 100중량부에 대하여, 상기 이리듐(Ir) 전구체, 상기 루테튬(Ru) 전구체 및 상기 이트륨(Y) 전구체를 5~50중량부로 첨가하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 담지체는 활성탄소(activated carbon), 그래핀, 그래파이트, 메조 다공성 탄소 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하는 탄소계 담지체이거나,
티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 안티몬(Sb) 및 인듐(In) 중 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 담지체인 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 11] 제6항에 있어서,
상기 (a) 단계와 (b) 단계 사이에,
상기 제1혼합물에 5~60분 동안 초음파를 조사하여 담지체를 분산시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 (c) 단계에서, 0.1~1MeV의 전자빔을 10~60분 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 13] 제7항에 있어서,
상기 (e) 단계에서, 상기 후처리는 200~400°C에서 30분~120분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 14] 제7항에 있어서,
상기 후처리는 비활성 가스: 수소 가스의 혼합비가 3:1 ~ 5:1인 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.
- [청구항 15] (a) 담지체, 유기용매, 증류수를 혼합하여 제1혼합물을 제조하는 단계;
(b) 상기 제1혼합물에 이리듐(Ir) 전구체, 루테튬(Ru) 전구체, 및 스칸듐(Sc) 전구체, 란타넘(La) 전구체, 세륨(Ce) 전구체, 사마륨(Sm) 전구체, 유로퓸(Eu) 전구체 또는 가돌리늄(Gd) 전구체 중 1종을 첨가하여 제2혼합물을 제조하는 단계;
(c) 상기 제2혼합물에 전자빔을 조사하여 환원시키는 단계; 및
(d) 상기 전자빔을 조사한 제3혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다기능성 비백금 담지 촉매의 제조 방법.

[도1]



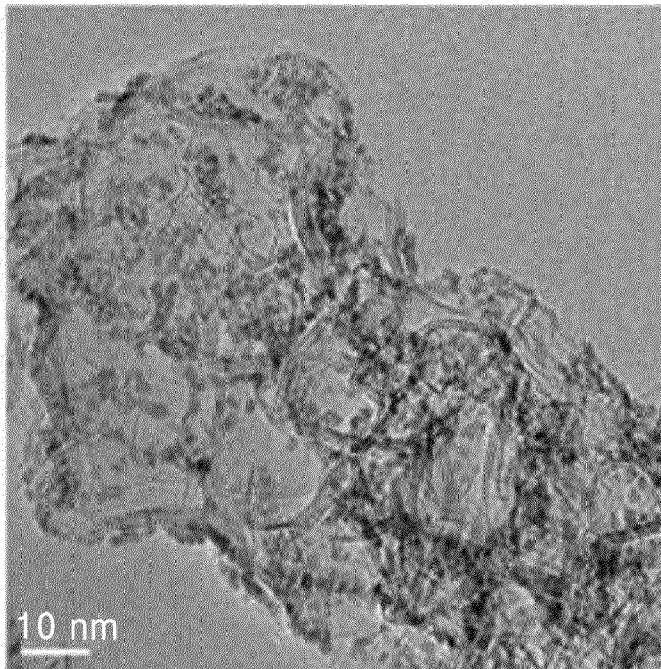
[도2]

(a)



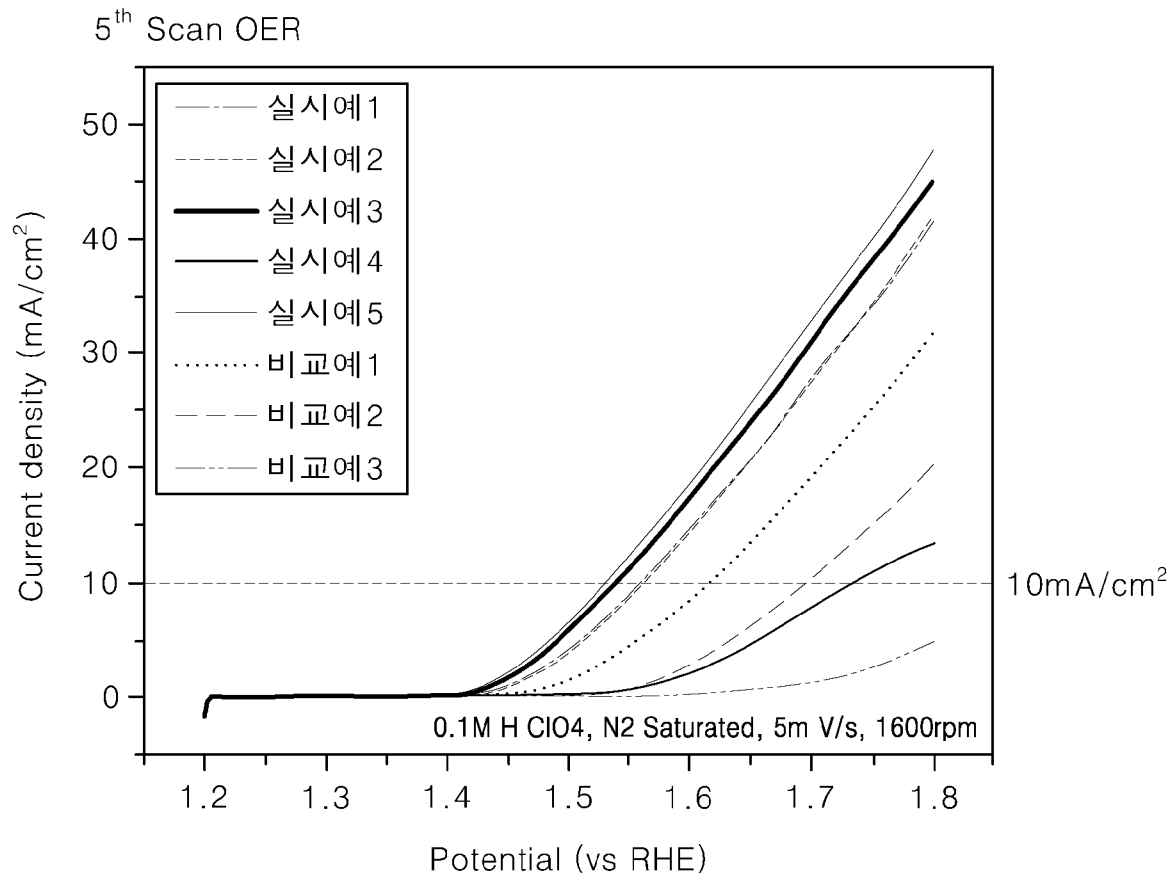
실시예1: IrRuY(1:4:0.1)

(b)

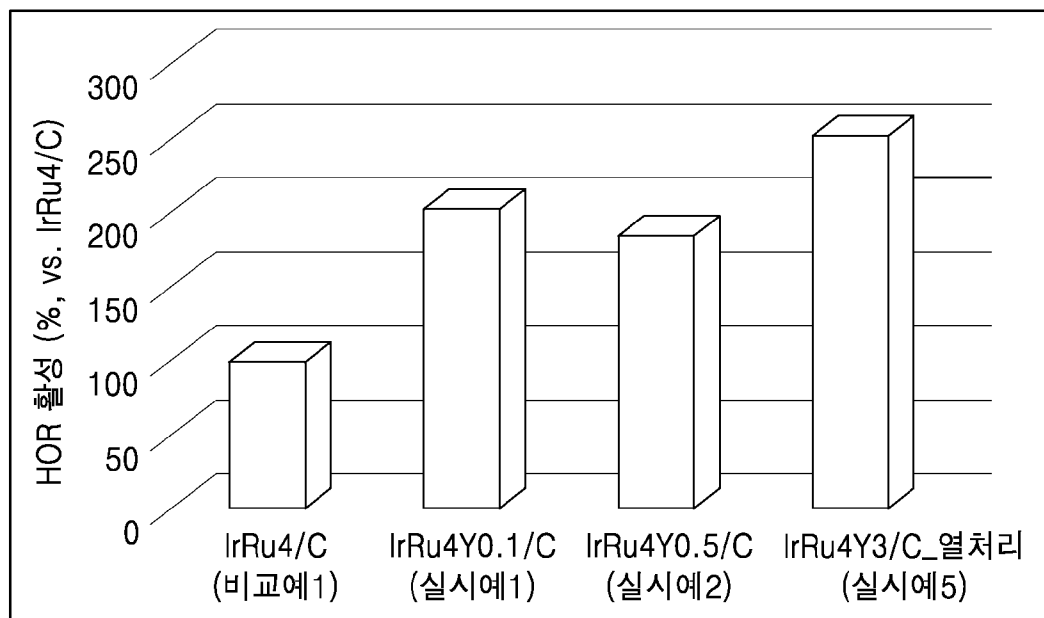


비교예1: IrRu(1:4)

[도3]



[도4]

2nd Scan HOR

[도5]

실시예5_Metallic State

