



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100581
(43) 공개일자 2017년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/002 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7020312
(22) 출원일자(국제) 2015년12월21일
 심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년07월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/080752
(87) 국제공개번호 WO 2016/102440
 국제공개일자 2016년06월30일

(30) 우선권주장
 14199646.2 2014년12월22일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 67056 루드비히afen 암 라인 칼-보쉬-스트라쎄
 38
(72) 발명자
 하스 안드레아스
 독일 68163 만하임 아이첼스하이머 스트라쎄
 37-41

(74) 대리인
 제일특허법인

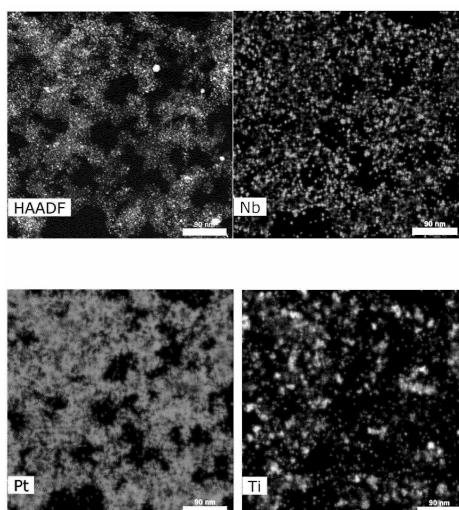
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 개질제를 포함하는 탄소 지지형 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 탄소-함유 지지체; 니오븀 및 티타늄, 및/또는 산화 니오븀 및 산화 티타늄을 포함하는 혼합물을 포함하는 혼합된 금속 산화물을 하나 이상 포함하는 개질제; 및 촉매 활성 금속 화합물을 포함하는 탄소 지지형 촉매에 관한 것으로, 상기 촉매 활성 금속 화합물은 백금, 또는 백금 및 제 2 금속 또는 백금과 제 2 금속을 포함하는 금속간 화합물을 포함하는 합금이되, 상기 제 2 금속이 코발트, 니켈, 크로뮴, 구리, 팔라듐, 금, 루테늄, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 니오븀, 철, 바나듐 및 티타늄으로 이루어진 군에서 선택된다. 본 발명은 또한 상기 탄소 지지형 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/6484 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1023 (2013.01)

B01J 35/1028 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/0207 (2013.01)

B01J 37/035 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

400 m^2/g 내지 2000 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는 탄소-함유 지지체;

니오븀 및 티타늄, 및/또는 산화 니오븀 및 산화 티타늄을 포함하는 혼합물을 포함하는 혼합된 금속 산화물을 하나 이상 포함하는 개질제; 및

촉매 활성 금속 화합물

을 포함하는 탄소 지지형 촉매로서,

상기 촉매 활성 금속 화합물이 백금, 또는 백금 및 제 2 금속, 또는 백금과 제 2 금속을 포함하는 금속간 화합물을 포함하는 합금이되, 상기 제 2 금속이 코발트, 니켈, 크로뮴, 구리, 팔라듐, 금, 루테늄, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 니오븀, 철, 바나듐 및 티타늄으로 이루어진 군에서 선택되는, 탄소 지지형 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

0.5 내지 20 중량%의 니오븀 및 0.5 내지 20 중량%의 티타늄을 포함하는 탄소 지지형 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

탄소 지지형 촉매에 함유된 니오븀의 몰량과 티타늄의 몰량의 합에 대한 탄소 지지형 촉매에 함유된 니오븀의 몰량의 비가 0.01 내지 0.5인 탄소 지지형 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

10 내지 50 중량%의 백금을 포함하는 탄소 지지형 촉매.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 활성 금속 화합물이 나노입자 형태로 존재하는 탄소 지지형 촉매.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

개질제가 니오븀, 티타늄 및 산소로 이루어진 탄소 지지형 촉매.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄소 지지형 촉매에 함유된 모든 금속이 개질제에 함유되고 촉매 활성 금속 화합물에 함유되는, 탄소 지지형 촉매.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

탄소-함유 지지체가 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 활성화 탄소 또는 탄소 나노튜브를 포함하는, 탄소 지지형

촉매.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 탄소 지지형 촉매를 포함하는 전극.

청구항 10

제 9 항에 따른 전극을 포함하는 연료 전지.

청구항 11

(a) 탄소-함유 지지체, 2개 이상의 금속 산화물 전구체, 니오븀을 포함하는 제 1 전구체 및 티타늄을 포함하는 제 2 전구체, 및 용매를 포함하는 개시 혼합물을 제조하고 상기 개시 혼합물을 건조하여 중간 생성물을 수득하거나, 상기 개시 혼합물을 그의 비등 온도에서 가열한 후 여과함으로써, 개질제를 탄소-함유 지지체 표면 상에 침전시키는 단계;

(b) 촉매 활성-금속-함유 전구체를 환원제로 증착, 침전 및/또는 환원시켜 입자 형태의 촉매 활성 금속 화합물을 액체 배지에서 중간 생성물의 표면상에 로딩하는 단계; 및

(c) 단계 (b)에서 생성된 촉매 전구체를 200°C 이상의 온도에서 열 처리하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 탄소 지지형 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

개시 혼합물이 산을 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

산이 카복실산인 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (a)의 건조를 분무-건조로 수행하는 방법.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

건조를 불활성 건조 기체로 수행하는 방법.

청구항 16

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 금속 산화물 전구체가 에탄올레이트, n-프로판올레이트, 이소-프로판올레이트, n-부탄올레이트, 이소-부탄올레이트 및 t-부탄올레이트로 이루어진 군에서 선택된 알코올레이트이거나, 클로라이드인 방법.

청구항 17

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매가 알코올, 카복실레이트 에스터, 아세톤 또는 테트라하이드로푸란인 방법.

청구항 18

제 11 항 내지 제 13 항, 제 16 항 및 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

여과 후 중간 생성물을, 용매를 포함하는 세척액으로 세척하는 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

세척용 용매가 개시 혼합물에서의 용매와 동일한 용매인 방법.

청구항 20

제 12 항, 제 13 항 및 제 16 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

세척액이 산, 바람직하게는 카복실산을 추가로 포함하는 방법.

청구항 21

제 11 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

세척액으로서 물을 사용하는 세척 단계를 단계 (b)를 수행하기 전에 수행하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소-함유 지지체, 개질제 및 촉매 활성 금속 화합물을 포함하는 탄소 지지형 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 탄소 지지형 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소 지지형 촉매는 예를 들면 양성자 교환막 연료 전지(PEMFC)에 적용된다. PEMFC는 저장된 화학 에너지를 전기 에너지로 효율적으로 전환하기 위해 적용된다. PEMFC의 미래 적용은 특히 자동차 적용으로 예상된다. 전자 촉매의 경우, 전형적으로 탄소 지지형 백금 나노입자가 사용된다. 이러한 시스템은 여전히 활성 및 안정성에 관해 개선될 필요가 남아 있다.

[0003] PEMFC에서 우세한 반응 조건하에, 촉매는 다양한 불활성화 기작에 기초한다. 특히, PEMFC의 캐소드가 영향을 미친다. 예를 들면, 백금은 촉매의 다른 부위에서 또는 PEMFC에 존재하는 막에 용해되고 재증착될 수 있다. 다른 백금 인자에 중착으로 인해, 입자의 지름은 증가한다. 이 소결(sintering) 기작은 촉매 활성 백금의 접근 가능한 금속 원자의 수를 감소시키고, 이에 따라 촉매의 활성을 감소시킨다. 추가 소결 기작으로서, 탄소-함유 지지체의 표면에서 백금 입자의 이동, 이후 응집 및 활성 표면적의 손실이 발생할 수 있다. 이는 또한 촉매 활성을 감소시킨다.

[0004] 상기 전자촉매의 불활성화는 제 3 성분으로서 개질제를 지지체 및 백금에 첨가하여 감소될 수 있다는 것이 알려져 있다. 안정화 효과는 예를 들면, 문헌[B. R. Camacho, Catalysis today 220 (2013), pages 36 to 43]에서 TiO_2 및 SnO_2 와 같은 금속 산화물에서 나타난다.

[0005] 문헌[K. Sasaki et al., ECS Trans. 33 (2010), pages 473 to 482]의 개요에 따라, 특히 Nb_2O_5 , TiO_2 및 SnO_2 가 목적한 적용을 위한 안정한 개질제로 예상된다.

[0006] US 2013/164655 A1에서는, 합금 또는 백금 및 제 2 금속의 금속간 조성물, 및 제 2 금속의 산화물뿐만 아니라 탄소-함유 지지체를 포함하는 촉매를 기재하고 있다. 제 2 금속에 관해서는, 니오븀, 탄탈륨, 바나듐 및 몰리브데늄이 언급된다. X-선 회절 측정에 따라, 백금 또는 Pt_2Nb 상을 제외하고 결정질 구성성분은 포함되지 않는다. 백금 및 탄소만을 포함하는 촉매와 비교하여 US 2013/164655 A1에 기재된 촉매의 이점은 산소 환원 반응을 위해 백금의 함유된 질량을 토대로 높은 활성뿐만 아니라 0.1 V 내지 1 V의 가능 범위에서 높은 안정성이다. 탄소-함유 지지체를 산화 니오븀과 함께 로딩하기 위해, 졸-겔 방법이 적용된다. 무정형 Nb_2O_5 는 촉매 전구체를 400°C에서 아르곤 대기에서 열처리하여 형성된다. 산화 니오븀을 함유하는 촉매 전구체는 이후 백금 전구체 화합물로서 백금(II)아세틸아세토네이트를 적용하여 30 중량%의 백금으로 로딩된다. US 2013/164655 A1에 기재된 다른 방법에서, 산화 니오븀 전구체 및 백금 전구체는 졸-겔 방법에 의해 탄소-함유 지지체에 동시에 증착된다. 가수분해 속도에 영향을 끼치지 위해, 강산이 첨가된다.

- [0007] 탄소-함유 지지체에 산화 니오븀을 증착하기 위한 여러 방법이 알려져 있다. 언급된 예는 문헌[Landau et al., in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis" 2nd Ed., G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp (Eds.), 2009, pages 119 to 160]에 기재된 바와 같이 기판을 콜-겔 방법으로 로딩하는 것이다. 국제 순수 및 응용 화학 연합회에 따라, 콜-겔 방법은 망이 액체 전구체의 콜로이드의 점진적인 변화에 의해 용액으로부터 겔까지 형성되고, 대부분의 경우 최종적으로 건조 망으로 형성되는 방법으로 이해된다.
- [0008] 란다우(Landau) 등의 문헌에서는, 겔 형성이 일반적으로 가수분해 및 물에 의해 상응하는 가수분해성 금속 조성물의 응축에 의해 발생한다는 것을 기재하고 있다. 예를 들면 문헌[Vioux et al., Chemistry of Materials 9 (1997), pages 2292 to 2299]에 기재된 바와 같이 알코올레이트 및 아세테이트처럼 2개의 상이한 금속 조성물이 존재할 때 응축은 물의 부재하에서만 가능하다. 오직 금속 알코올레이트 및 산의 존재하에, 임의의 물을 첨가하지 않고, 금속 조성물의 응축이 기대되지 않지만, 오히려 알코올레이트 및 산으로부터 에스터가 형성된다.
- [0009] 문헌[N. Ozer et al., in Thin Solid Films 227 (1996), pages 162 to 168]은 니오븀 에탄올레이트로부터 겔 형성을 위해 필요한 시간은 종종 며칠이고, 소량의 아세트산의 존재하에 심지어 52일이라는 것을 기재한다. 노화는 콜 입자가 중합성 구조에 가교되기 때문에 콜-겔 과정에서 중요한 단계이다.
- [0010] WO 2011/038907 A2는 백금, 니오븀 또는 탄탈륨에서 선택된 금속, 및 금속의 이산화물을 포함하는 금속간 상을 포함하는 촉매 조성물을 기재한다. 촉매의 생성을 위해, 금속, 백금 혼합물 및 염기성 염의 혼합물이 제조된다.
- [0011] US 2010/0068591 A1에서, 전도성 물질에 지지된 니오븀(Nb₂O₅)의 산화물 및/또는 탄탈륨(Ta₂O₅)의 산화물을 포함하는 연료 전지 촉매가 개시된다. 촉매는 탄소 지지형 백금의 혼탁액을 염화 니오븀 및 환원제와 혼합하여 제조된다. 상기 혼탁액은 80°C에서 6시간 동안 건조시켰다.
- [0012] 문헌[Lu et al., Journal of the American Chemical Society 136 (2014), pages 419 to 426]은 Nb-도금된 TiO₂에서 강화된 전자 수송을 기재한다. TiO₂의 불량한 전기 전도성은 탄소-함유 지지체 및/또는 백금과 같은 촉매 활성 금속 화합물과 상호작용을 연구하지 않고 설명된다.
- [0013] 문헌[Ignaszak et al., in Electrochimica Acta 78 (2012), pages 220 to 228]에서, 팔라듐-백금-합금을 함유하는 전자촉매가 논의된다. 불칸(Velcan) XC72를 백금-팔라듐 합금 및 혼합된 금속 산화물으로 로딩하였다. 탄소 입자를 사용하여 176 m²/g의 비표면적을 측정하였다.
- [0014] 탄소 지지형 촉매의 활성 및 안정성을 추가로 강화하기 위해, 탄소 지지형 촉매의 조성물, 특히 개질제의 조성물의 최적화, 뿐만 아니라 탄소 지지형 촉매의 생성을 위한 공정의 최적화가 요구된다.

발명의 내용

- [0015] 증가된 활성 및/또는 안정성을 갖는 탄소 지지형 촉매를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.
- [0016] 탄소 지지형 촉매의 제조를 위한 공정을 제공하는 것이 본 발명의 추가 목적이고, 이는 높은 특이적 활성 및 안정성을 야기하는 탄소-함유 지지체에서 개질제의 균일한 분포를 제공한다. 탄소-함유 지지체에서 개질제의 균일한 분포로 인해, 개질제와 촉매 활성 금속 화합물 사이에 큰 접촉 면적이 제공되어야 한다. 또한, 상기 과정은 적은 체류 시간으로 인해 높은 시공간 수율면에서 경제적인 이점을 제공하여야 한다. 또한, 열 처리시 오직 비인화성 가스를 사용할 수 있어야 하고 연속 모드시 생성 과정의 작동을 더 용이하게 실현할 수 있어야 한다.
- [0017] 본 발명은, 400 m²/g 내지 2000 m²/g의 BET 표면적을 갖는 탄소-함유 지지체; 니오븀 및 티타늄, 및/또는 산화 니오븀 및 산화 티타늄을 포함하는 혼합물을 포함하는 혼합된 금속 산화물을 하나 이상 포함하는 개질제; 및 촉매 활성 금속 화합물을 포함하는 탄소 지지형 촉매에 의해 달성되고, 이때 상기 촉매 활성 금속 화합물은 백금, 또는 백금 및 제 2 금속 또는 백금과 제 2 금속을 포함하는 금속간 화합물을 포함하는 합금이되, 상기 제 2 금속이 코발트, 니켈, 크로뮴, 구리, 팔라듐, 금, 루테늄, 스칸듐, 이트륨, 란타늄, 니오븀, 철, 바나듐 및 티타늄으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0018] Nb₂O₅와 유사한 많은 산화물은 불량한 전기 전도체를 갖는다. 전자촉매용 개질제로서 사용되는 경우, 불량한 전기 전도는 높은 전류 강도에서 막-전극 어셈블리에서 불리한 성능을 야기할 수 있다. 개질제로서 촉매에 적용된 절연 산화물은 절연 산화물에 증착된 촉매 활성 금속 화합물의 활성을 감소시킬 수 있다. 산화 니오븀의 불

량한 전기 전도는 본 발명에 따른 산화 티타늄을 첨가하여 상쇄된다. 니오븀 및 티타늄을 포함하는 산화물은 단일-금속 산화물에 비해 더 높은 전도성을 나타낸다. 또한, 산화 니오븀 변형된 촉매와 비교하여, 촉매 활성 금속 화합물의 유사한 안정화를 수득할 수 있다.

- [0019] 또한, 하기 단계를 포함하여 탄소 지지형 촉매를 제조하는 방법에 의해 본 발명의 목적이 달성된다:
- [0020] (a) 탄소-함유 지지체, 2개 이상의 금속 산화물 전구체, 니오븀을 포함하는 제 1 전구체 및 티타늄을 포함하는 제 2 전구체, 및 용매를 포함하는 개시 혼합물을 제조하고 상기 개시 혼합물을 건조하여 중간 생성물을 수득하거나, 상기 개시 혼합물을 그의 비등 온도에서 가열한 후 여과함으로써, 개질제를 탄소-함유 지지체의 표면 상에 침전시키는 단계;
- [0021] (b) 촉매 활성 금속-함유 전구체를 환원제로 증착, 침전 및/또는 환원시켜 입자 형태의 촉매 활성 금속 화합물을 액체 배지 중에 중간 생성물의 표면 상에 로딩하는 단계; 및
- [0022] (c) 상기 단계 (b)에서 생성된 촉매 전구체를 200°C 이상의 온도에서 열 처리하는 단계.
- [0023] 예를 들면 연료 전지에서 캐소드 촉매로서 사용하기 위해, 촉매 활성 물질은 백금 및 합금 및/또는 백금을 포함하는 금속간 화합물 중에서 선택된다. 합금 및/또는 금속간 화합물에 포함된 적합한 제 2 금속은 예를 들면, 니켈, 코발트, 철, 바나듐, 티타늄, 루테늄, 크로뮴, 스칸듐, 이트륨, 팔라듐, 금, 란타늄, 니오븀 및 구리, 특히 니켈, 코발트 및 구리이다. 적합한 합금 및/또는 백금을 포함하는 금속간 화합물은 예를 들면 PtNi, PtFe, PtV, PtCr, PtTi, PtCu, PtPd 및 PtRu로 이루어진 군에서 선택된다. 백금-니켈 합금 및/또는 금속간 화합물, 백금-구리 합금 및/또는 금속간 화합물, 또는 백금-코발트 합금 및/또는 금속간 화합물, 또는 삼원 합금 및/또는 PtNi, PtCo 또는 PtCu를 포함하는 금속간 화합물이 특히 바람직하다. 합금 및/또는 금속간 화합물이 촉매 활성 금속 화합물로서 사용되는 경우, 합금 및/또는 금속간 화합물 중 백금의 비율은 바람직하게는 25 내지 95 원자%, 바람직하게는 40 내지 90 원자%, 더욱 바람직하게는 50 내지 80 원자%, 특히 60 내지 80 원자%이다.
- [0024] 언급된 합금 및/또는 금속간 화합물 이외에, 2개 초과의 상이한 금속을 포함하는 합금 및/또는 금속간 화합물, 예를 들면 삼원 합금 시스템을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0025] 촉매 활성 금속 화합물을 전형적으로 7 미만의 pH 값을 갖는 배지에서 전기화학 산소 환원 반응을 촉매화하는 화합물로 이해된다. 바람직하게는, 촉매 활성 금속 화합물은 백금으로 이루어진다. 바람직하게는, 촉매 활성 금속 화합물의 적어도 일부는 탄소 지지형 촉매 중에 100 nm 이하의 지름을 갖는 입자 형태로, 더욱 바람직하게는 1000 nm 이하의 지름을 갖는 나노입자 형태로 존재한다.
- [0026] 바람직하게는, 촉매 활성 금속 화합물로서 탄소 지지형 촉매에 함유된 백금-함유 입자 수의 90% 이상은 20 nm 미만, 더욱 바람직하게는 10 nm 미만, 특히 바람직하게는 6 nm 미만의 지름을 갖는다. 상기 입자는 전형적으로 1 nm 이상이다.
- [0027] 탄소 지지형 촉매는 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 35 중량%의 백금을 포함한다.
- [0028] Nb-도금된 이산화 티타늄은 개질제로서 바람직하다. 이산화 티타늄은 바람직하게는 예추석으로서 존재한다. 바람직하게는, 개질체는 니오븀, 티타늄 및 산소로 이루어진다. 이 실시양태에서, 니오븀 및 티타늄 이외의 다른 금속은 개질체에 포함되지 않는다. 더욱 바람직하게는, 탄소 지지형 촉매에 포함된 모든 금속은 개질체에 포함되고 촉매 활성 금속 화합물에 포함된다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 모든 금속이 백금, 니오븀 및 티타늄인 것이 특히 바람직하다. 이 실시양태에서, 백금, 니오븀 및 티타늄 이외의 다른 금속은 탄소 지지형 촉매에 포함되지 않는다.
- [0029] 탄소 지지형 촉매는 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.8 내지 5 중량%의 니오븀을 포함한다. 탄소 지지형 촉매는 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 티타늄을 추가로 포함한다.
- [0030] 바람직하게는, 탄소 지지형 촉매에 포함된 니오븀의 몰량과 티타늄의 몰량의 합에 대한 탄소 지지형 촉매에 포함된 니오븀의 몰량의 비는 0.01 내지 0.5, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.2, 가장 바람직하게는 0.03 내지 0.15이다.
- [0031] 하나의 실시양태에서, 탄소-함유 지지체는 카본 블랙, 그래핀, 그래파이트, 활성화 탄소 또는 탄소 나노튜브를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 탄소-함유 지지체는 90 중량% 초과의 카본 블랙을 포함한다.

- [0032] 본 발명에 따라, 탄소-함유 지지체의 BET 표면적은 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 바람직하게는, 탄소-함유 지지체의 BET 표면적은 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 바람직하게는 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 탄소-함유 지지체의 표면적이 높을수록, 더 높은 활성의 탄소 지지형 촉매를 수득할 수 있다. BET 표면은 DIN ISO 9277:2014-01에 따라 측정될 수 있다. 예를 들면, 탄소-함유 지지체 블랙 펄(Black Pearl: 등록상표) 2000은 약 $1389 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.
- [0033] 탄소-함유 지지체는 안정성, 전도성 및 높은 비표면적을 제공하여야 한다. 전도성 카본 블랙은 특히 바람직하게는 탄소-함유 지지체로서 사용된다. 보통 사용된 카본 블랙은 예를 들면, 퍼네스 블랙(furnace black), 플레임 블랙(flame black) 또는 아세틸렌 블랙이다. 예를 들면 블랙 펄(등록상표) 2000으로 시판중인 퍼네스 블랙이 특히 바람직하다.
- [0034] 본 발명은 또한 탄소 지지형 촉매를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 연료 전지에 관한 것이다.
- [0035] 탄소 지지형 촉매를 제조하기 위한 본 발명의 방법의 제 1 단계(a)에서, 탄소-함유 지지체의 표면은 개질제로 로딩된다. 건조될 개시 혼합물은 탄소-함유 지지체, 2개 이상의 금속 산화물 전구체(이는 1개 이상의 혼합된 금속 산화물 및/또는 산화 니오븀 및 산화 티타늄을 포함하는 혼합물로 전환됨) 및 용매를 포함한다. 건조 단계에서 수득된 고체 물질은 중간 생성물로서 추가로 포함되고, 이는 개질제로 로딩된 탄소-함유 지지체이다. 본 발명의 맥락에서, 건조 단계는 물의 제거뿐만 아니라 고체 물질에서 유기 용매의 제거를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0036] 바람직하게는, 2개 이상의 금속 산화물 전구체는 알코올레이트 또는 할라이드 각각이다. 바람직한 알코올레이트는 에탄올레이트, n-프로판올레이트, 이소-프로판올레이트, n-부탄올레이트, 이소-부탄올레이트 및 t-부탄올레이트이고, 니오븀(V)에톡사이드 및 티타늄(IV)n-부톡사이드 각각이 특히 바람직하다. 염화물은 바람직하게는 할라이드이다. 니오븀 또는 티타늄이 각각 포함된 금속을 제외하고, 2개 이상의 금속 산화물 전구체는 동일한 조성 또는 상이한 조성을 가질 수 있다.
- [0037] 용매는 바람직하게는 알코올, 카복실레이트 에스터, 아세톤 또는 테트라하이드로푸란을 포함한다. 2-프로판올은 개시 혼합물 중 용매로서 바람직한 알코올이다. 가장 바람직하게는, 용매는 적어도 98 부피%의 2-프로판올을 포함한다.
- [0038] 바람직한 실시양태에서, 개시 혼합물은 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 물을 포함한다. 이 실시양태에서, 개시 혼합물에 존재하는 소량의 잔여 물을 예를 들면 용매 또는 탄소-함유 지지체(이는 제한된 순도로 시판중이고, 낮은 비율의 물을 포함할 수 있음)로서 개시 혼합물에 존재하는 적어도 하나의 성분의 일부로서 개시 혼합물에 도입한다. 시판중인 탄소-함유 지지체는 저장 조건에 따라, 예를 들면 5 중량% 이하, 일반적으로 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하의 물을 포함할 수 있다. 이 실시양태에서, 개시 혼합물 또는 개시 혼합물에 첨가된 성분에 추가의 물을 첨가하지 않는다.
- [0039] 대안적인 바람직한 실시양태에서, 개시 혼합물은 20 중량% 이하의 물, 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 물, 특히 바람직하게는 3 내지 8 중량%의 물을 포함한다. 이 대안적인 실시양태에서, 물은 개시 혼합물의 독립적이고 추가적으로 첨가된 구성 성분이다.
- [0040] 바람직하게는, 개시 혼합물은 산을 포함한다. 산은 바람직하게는 카복실산이다. 바람직하게는, 산의 pKa 값은 3 이상이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 산은 아세트산이다. 개시 혼합물 중에 산의 존재는 용액 중에서 개질제 전구체를 안정화하고 건조하기 전에 개시 혼합물에서 목적하지 않은 고체 또는 젤의 형성을 방지한다.
- [0041] 개시 혼합물은 보통 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 내지 6 중량%의 탄소를 함유한다.
- [0042] 바람직하게는, 개시 혼합물 중에 탄소-함유 지지체에 포함된 탄소에 대한 개질제 전구체 중에 포함된 니오븀과 티타늄의 합의 몰비는 0.005 내지 0.13, 바람직하게는 0.01 내지 0.1이다.
- [0043] 단계 (a)에서 건조 단계는 바람직하게는 분무-건조로 수행된다.
- [0044] 개시 혼합물의 분무-건조에 의해, 탄소-함유 지지체의 표면에 따라 개질제의 매우 균질하고 미세하고 균일한 분포가 달성된다. 개질제의 균일한 분포의 경우, 개질제와 입자를 포함하는 촉매 활성 금속 화합물 사이에 많은 계면이 달성되고, 이는 밀접한 접촉을 야기하여 용해에 대비하여 중간 생성물의 표면 위에 로딩된 촉매 활성 금

속 화합물의 효과적인 안정화에 중요하다. 생성된 탄소 지지형 촉매는 전기화학 용해에 대해 증가된 안정성을 나타낸다. 따라서, 탄소 지지형 촉매의 표면에 입자를 포함하는 다른 촉매 활성 금속 화합물 위에 용해된 촉매 활성 금속 화합물의 재증착이 감소된다. 이 재증착은 입자를 포함하는 로딩된 촉매 활성 금속 화합물의 크기 증가를 야기할 수 있다. 입자의 크기 증가는 촉매 활성 금속 화합물의 질량이 감소되는 것을 나타내는 특이적 활성처럼 불리하다. 동시에, 짧은 체류 시간 및 높은 시공 수율은 분무-건조가 적용될 때 실현될 수 있다.

[0045] 바람직하게는, 건조는 불활성 건조 기체 및 60°C 내지 300°C, 특히 바람직하게는 100°C 내지 260°C, 가장 바람직하게는 150°C 내지 220°C의 건조 기체 온도로 수행된다. 불활성 건조 기체는 개시 혼합물의 성분에 대해 낮은 반응성을 나타내는 기체로서 이해된다. 건조 기체 온도는 바람직하게는 180°C의 온도에서 공기하에 증발되는 성분 중 잔여물이 건조 후 고체 중에 30 중량% 미만의 함량으로 존재하는 방식으로 선택된다. 건조기, 바람직하게는 분무 건조기의 배기 가스 온도는 바람직하게는 50°C 내지 160°C, 특히 바람직하게는 80°C 내지 120°C, 가장 바람직하게는 90°C 내지 110°C이다.

[0046] 바람직하게는, 분무-건조는 2-유체 노즐, 압력 노즐 또는 원심 분무기에 의해 수행된다. 2-유체 노즐을 갖는 분무 건조기의 노즐 지름은 바람직하게는 1 mm 내지 10 mm, 특히 바람직하게는 1.5 mm 내지 5 mm, 가장 바람직하게는 2 mm 내지 3 mm이다. 2-유체 노즐의 경우, 노즐 압력은 바람직하게는 1.5 bar 내지 10 bar 절대, 특히 바람직하게는 2 bar 내지 5 bar 절대, 가장 바람직하게는 3 bar 내지 4 bar 절대이다.

[0047] 추가의 바람직한 실시양태에서, 분무-건조는 역류 모드에서 수행되어 작업량을 줄이는 이점을 갖는다.

[0048] 추가의 바람직한 실시양태에서, 분무-건조는 분무 건조기의 건조 구역에서 고체 물질에 대하여 3 분 미만, 바람직하게는 2 분 미만, 특히 바람직하게는 1 분 미만의 잔류 시간으로 작동된다. 실험실 규모에서, 분무 건조기의 노즐과 고체 물질의 분리용 장치 사이의 거리는 전형적으로 1 m 이하이고, 잔류 시간은 바람직하게는 1 분 미만, 특히 바람직하게는 30 초 미만이다. 산업 규모에서, 잔류 시간은 바람직하게는 2 분 미만, 특히 바람직하게는 1 분 미만이다. 따라서, 짧은 잔류 시간은 상기 공정 동안 높은 시공 수율 및 효과적인 생산의 이점을 제공한다. 비교적 짧은 잔류 시간으로 인해, 실질적인 겔 형성은 기대되지 않는다. 게다가, 개시 혼합물의 액체 구성성분의 신속한 제거는 탄소-함유 지지체의 표면에서 개질체의 미세하고 균일한 분포를 지원한다. 이와 대조적으로, 개시 혼합물의 액체 구성 성분의, 수 시간에 걸친 느린 제거는 탄소-함유 지지체의 표면에서 개질체의 더욱 불균일한 분포를 야기한다. 이는 기체/액체 계면 영역에서 개질체 전구체의 국지적으로 증가된 농도 및 용매의 느린 증발 동안 반응물의 불균일한 농도 분포에 기인할 수 있다.

[0049] 바람직하게는, 중간 생성물인 고체 물질은 사이클론에 의해 건조 후 분리된다. 산업 규모에서, 필터는 이 목적을 위해 적용될 수 있으므로, 응결을 막기 위해 일정한 온도로 필터를 가열할 수 있다.

[0050] 대안적인 실시양태에서, 중간 생성물은 개시 혼합물이 끓는 온도까지 개시 혼합물을 가열한 후, 여과하고 용매를 포함하는 세척액으로 세척하여 달성된다. 개시 혼합물의 가열을 위해, 당업자에게 알려진 임의의 가열기를 사용할 수 있다. 바람직한 가열기는 가열 매질, 예를 들면 열유 또는 증기로 간접적으로 작동한다. 일반적으로, 개시 혼합물을 20 분 내지 24 시간, 바람직하게는 30 분 내지 8 시간 동안 68 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 120°C의 온도로 가열한다.

[0051] 가열 후, 혼합물을 바람직하게는 실온으로 냉각하고, 이어서 여과하고 세척하였다. 여과 단계를 위해, 혼합물에서 고체 중간 생성물을 제거하기에 적합한 임의의 필터가 사용될 수 있다.

[0052] 나머지 액체 성분을 제거하기 위해, 바람직한 실시양태에서, 여과된 중간 생성물을 용매를 포함하는 세척액으로 세척하였다. 이로 인해 용매는 바람직하게는 개시 혼합물에 사용된 용매에 상응한다. 개시 혼합물이 추가적으로 산, 특히 카복실산을 포함하는 경우, 세척액은 바람직하게는 용매 및 산을 포함하는 혼합물이다. 산은 바람직하게는 개시 혼합물에서의 산과 동일한 산이다.

[0053] 단계 (a)에서 수득된 중간 생성물은 0.1 μm 내지 10 μm 의 평균 지름을 갖는 고체 입자를 제공하기 위해 연마될 수 있다. 촉매 활성 금속 화합물로 로딩된 중간 생성물의 입자는 바람직하게는 0.1 μm 내지 5 μm 의 평균 지름을 갖는다.

[0054] 하나의 실시양태에서, 단계 (a)에서 건조 후 또는 세척액으로 세척 후, 중간 생성물을 물로 세척하고 건조한 후 촉매 활성 금속 화합물의 로딩 공정을 방해할 수 있는 용매 및/또는 산 잔여물을 제거하기 위해 단계 (b)에서 촉매 활성 금속 화합물을 로딩한다. 세척 단계는 안정하고 활성인 생성된 탄소 지지형 촉매에 필수적이지 않을지라도, 세척은 촉매 활성 금속 화합물의 균일한 분포 및 촉매 활성 금속 화합물의 작은 입자 크기를 위해 장점

일 수 있다.

[0055] 후속 단계 (b)에서, 개질제로 이미 로딩된 중간 생성물의 표면은 촉매 활성 금속 화합물로 추가로 로딩된다.

[0056] 지지체의 표면 또는 중간 생성물 위에 촉매 활성 금속 화합물을 적용하는 것은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 촉매 활성 금속 화합물은 용액에서 증착하여 적용할 수 있다. 이 목적을 위해, 예를 들면, 용매 중에 촉매 활성 금속 화합물을 용해할 수 있다. 금속은 공유적으로, 이온적으로 또는 복합화에 의해 결합될 수 있다. 더욱이, 금속을 환원적으로, 전구체로서 또는 상응하는 하이드록사이드의 침전에 의해 증착할 수도 있다. 촉매 활성 금속 화합물을 증착하는 추가의 가능성은 촉매 활성 금속 화합물(초기 습식)을 포함하는 용액을 사용하는 함침, 화학 증착(CVD) 또는 물리 증착(PVD) 및 촉매 활성 금속 화합물이 증착될 수 있는 방식에 의해 당업자에게 공지된 모든 추가의 공정이다. 백금이 촉매 활성 금속 화합물에 포함되는 것처럼, 금속의 염을 환원적으로 침전하는 것이 바람직하다.

[0057] 바람직한 실시양태에서, 중간 생성물의 표면에 촉매 활성 금속 화합물을 로딩하기 위해, 바람직하게는 백금(I)하이드록사이드 또는 백금(IV)하이드록사이드인 촉매 활성-금속-함유 전구체는 액체 배지 중 중간 생성물의 표면 위에 증착되고, 환원제는 액체 배지에 첨가되고, 촉매 활성-금속-함유 전구체는 환원된다.

[0058] 환원제는 예를 들면 에탄올 또는 2-프로판올과 같은 알코올, 포름산, 나트륨 포르미에이트, 암모늄 포르미에이트, 아스코르브산, 글루코스, 에틸렌 글리콜 또는 시트르산과 같은 다양한 화합물에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 환원제는 알코올, 특히 에탄올이다. 촉매 활성-금속-함유 전구체를 환원제로 침전시킴으로써, 탄소-함유 지지체의 표면에 이미 존재하는 개질제로 선택적으로 유도되지 않는 것처럼 탄소-함유 지지체의 표면상에 촉매 활성 금속 화합물의 균일 분포가 달성된다.

[0059] 추가의 대안적인 바람직한 실시양태에서, 촉매 활성 금속 화합물을 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 중간 생성물의 표면 위에 직접 로딩한다. 중간 생성물의 표면 위에 촉매 활성 금속 화합물을 로딩하기 위한 예는 또한 중간 생성물을 백금(II)아세틸아세토네이트로 함침하는 것이고, 이는 환원 대기하게 열 처리에 의해 감소된다.

[0060] 촉매 활성 금속 화합물을 침전에 의해 적용하는 경우, 예를 들면, NH_4OOCH 또는 NaBH_4 에 의해 예를 들면 에탄올에 의해 질산 백금으로부터 백금을 환원성 침전하는데 사용가능하다. 대안적으로, H_2/N_2 에서 예를 들면 중간 생성물과 혼합된 백금 아세틸아세토네이트의 분해 및 환원이 또한 가능하다. 에탄올에 의한 환원성 침전이 매우 특히 바람직하다. 추가의 실시양태에서, 환원성 침전은 포름산에 의해 수행된다.

[0061] 바람직하게는, 액체 배지에 포함된 백금에 대한, 개질제 전구체에서 기원하고 중간 생성물에 포함된 니오븀과 티타늄의 합의 몰 비는 0.05 내지 2.0, 바람직하게는 0.2 내지 1.5이다.

[0062] 하나의 실시양태에서, 촉매 활성 금속 화합물이 중간 생성물의 표면 위에 로딩된 액체 배지는 물을 포함한다. 액체 배지에서 물 함량은 바람직하게는 50 중량% 초과, 특히 바람직하게는 70 중량% 초과이다. 그러나, 대안적으로 액체 배지가 물을 함유하지 않는 것도 가능하다.

[0063] 일단 탄소-함유 지지체의 표면이 개질제 및 촉매 활성 금속 화합물로 로딩되어 촉매 전구체가 생성되면, 촉매 전구체를 제 3 단계(c)에서 200°C 이상의 온도에서 열 처리한다. 단계 (c)에서 열 처리는 주로 개질제에 영향을 미치고 이로 인해 개질제와 촉매 활성 금속 화합물 사이에 상호작용을 추가로 안정화하여 전기화학 분해 및/ 또는 소결에 대하여 더욱 안정한 촉매 활성 금속 화합물을 야기한다.

[0064] 바람직하게는, 촉매 전구체를 열 처리하기 전에 200°C 미만의 온도에서 건조한다.

[0065] 열 처리를 바람직하게는 400°C 이상의 온도에서 수행한다. 550°C 이상의 온도가 더욱 바람직하고, 600°C 이상의 온도가 특히 바람직하다. 780°C 내지 820°C의 온도가 가장 바람직하다.

[0066] 바람직하게는, 단계 (c)에서 열 처리를 더욱 바람직하게는 수소를 포함하는 환원 대기에서 수행한다. 바람직하게는 30 중량% 미만, 특히 바람직하게는 20 중량% 미만의 수소가 환원 대기 중에 포함된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 환원 대기는 오직 5 부피% 이하의 수소만을 포함한다. 이러한 낮은 수소 농도를 위해, 환원 대기는 비-가연성 가스 혼합물이고, 공장 건설을 위한 투자 비용 및 공장 작동을 위한 비용을 줄일 수 있다. 단계 (c)에서 열 처리 동안 환원성 성분 없이 불활성 기체의 존재하에, 건조 공정은 주로 환원 공정에 따라 우세하다. 산소의 존재 하에 촉매 활성 금속 화합물의 부동태화가 발생하고, 이는 전형적으로 열 처리 후 영향을 끼친다.

- [0067] 열 처리는 용해로에서 수행될 수 있다. 적합한 용해로는, 예를 들면, 회전 벌브 용해로이다. 회전 관 용해로로 배취식 작동 또는 연속 작동으로 사용될 수 있다. 용해로의 사용 이외에, 가열을 위해 플라스마의 사용 또는 마이크로파 작동의 사용도 가능하다.
- [0068] 하나의 공정에서 분무-건조와 함께 연속적으로 작동가능한 용해로의 사용은 탄소 지지형 촉매의 생성을 위한 연속 공정을 설계하기 위한 가능성을 제공한다.
- [0069] 탄소 지지형 촉매는 예를 들면, 전기화학 전지, 예를 들면 배터리, 연료 전지 또는 전기분해 전지에서 사용된 전극을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 촉매는 애노드쪽에서 및 캐소드쪽에서 모두 사용될 수 있다. 특히 캐소드쪽에서, 분해에 대해서도 안정한 활성 캐소드 촉매를 사용할 필요가 있고, 안정성은 지지체 자체의 안정성, 및 촉매 활성 금속 화합물과 지지체 표면의 상호작용에 의해 영향 받는 용해, 입자 성장 및 입자 이동에 대한 촉매 활성 금속 화합물의 안정성에 의해 결정된다. 특정한 예는 연료 전지, 예를 들면 양성자 교환 막 연료 전지(PEMFC), 직접 메탄을 연료 전지(DMFC), 직접 에탄올 연료 전지(DEFC) 등에서 전극의 사용이다. 상기 연료 전지의 적용 분야는 지역 에너지 생성, 예를 들면 가정용 연료 전지 시스템 및 또한 이동 적용, 예를 들면 자동차이다. PEMFC에서 사용이 특히 바람직하다.
- [0070] 탄소 지지형 촉매에 대한 추가의 촉매 적용은 금속 공기 배터리에서 캐소드 촉매로서(산소 진화 반응(OER), 바람직하게는, 산소 환원 반응(ORR)을 위해) 존재한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] 실시예 및 비교예
- [0072] I. 탄소 지지형 촉매의 제조
- [0073] 실시예
- [0074] 산화 티타늄에 3개의 상이한 정도의 니오븀 도금을 갖는 본 발명의 촉매를 제조하였다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 니오븀의 몰량과 티타늄의 몰량의 합에 대한 탄소 지지형 촉매에 포함된 니오븀 몰량의 비 $[n_{Nb}/(n_{Nb}+n_{Ti})]$ 는 실시예 1 내지 3에 대하여 각각 0.08, 0.05 및 0.46이었다.
- [0075] 실시예 1
- [0076] 1a) 탄소 위에 혼합된 니오븀 산화 티타늄의 침전
- [0077] 탄소(블랙 펠(등록상표) 2000, 캐봇(Cabot))(60 g), 아세트산(455 g, 순도 100%), 2-프로판올(676 g, 순도 99.7%), 니오븀(V)에톡사이드(10.4 g, 순도 99.95%), 및 티타늄(IV)n-부톡사이드(100 g, 순도 99%)로 혼합물을 제조하였고, 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 상기 성분을 균질화하기 위해, 10 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 분무 건조기에서 건조하였다. 침전을 막기 위해, 혼합물을 교반하면서 분무-탑으로 옮겼다. 분무-건조할 혼합물의 유속은 636 g/시간, 분무 건조기의 노즐 지름은 1.4 mm, 노즐 압력은 3.5 bar 절대, 노즐 가스는 질소, 노즐 가스의 체적 유량은 $3.5 \text{ Nm}^3/\text{시간}$, 노즐 가스의 온도는 실온, 건조 기체는 질소, 건조 기체의 체적 유량은 $25 \text{ Nm}^3/\text{시간}$, 건조 기체의 온도는 190 °C, 분무 건조기 내 잔류 시간은 15 초였다. 입자 분리를 위해, 사이클론을 적용하였고, 이는 10 μm 이상의 지름을 갖는 입자를 분리할 수 있다. 분무 건조기의 배기 가스 온도에 상응하는 사이클론에서의 온도는 102°C 내지 104°C였다. 모든 전술된 생성 단계는 습기를 차단하여 수행하였다. 전술된 생성 단계 중 어디에도 여분의 물을 첨가하지 않았고 분무 건조할 혼합물을 질소 대기하에 제조하였다.
- [0078] 원소 분석은 분무-건조 입자에 대하여 1.3 중량%의 니오븀 함량 및 6.5 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 28.7 중량%의 질량 손실을 측정하였다.
- [0079] 1b) 세척
- [0080] 잔여 유기 화합물을 세척하여 제거하였다. 단계 1a)에서 수득된 고체(71 g)를 필터 위에 놓고 물을 첨가하였다. 세척을 위해 총 부피 7 L의 물을 사용하였다. 이후, 세척된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 10 시간 동안 건조하였다.
- [0081] 원소 분석은 세척되고 건조된 고체에 대하여 1.7 중량%의 니오븀 함량 및 7.7 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림 중에서 건조 동안, 12.2 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0082] 1c) 백금 증착

[0083] 백금 증착을 위해, 단계 1b)에서 수득된 고체(15 g)를 울트라-투랙스(ULTRA-TURRAX: 등록상표)에 의해 물(412 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(161 mL) 중 백금(II)니트레이트(10.95 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(354 mL) 및 물(487 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 80°C에서 진공 오븐에서 건조하였다.

[0084] 1d) 800°C에서 열 처리

[0085] 단계 1c)에서 생성된 고체(12 g)를 회전 관 용해로에서 열 처리하였다. 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림에서, 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 기체 스트림을 100 부피% 질소를 포함하는 스트림으로 전환했다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피% 공기 및 91 부피% 질소를 포함하는 기체 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다. 공기는 전형적으로 약 78 부피% 질소 및 21 부피% 산소를 포함한다.

[0086] 원소 분석에 의해, 탄소 지지형 촉매에 대하여 1.0 중량%의 니오븀 함량, 5.8 중량%의 티타늄 함량 및 33 중량%의 백금 함량을 측정하였다.

[0087] 탄소 지지형 촉매는 분말 X-선 회절 분석에 의해 추가로 분석하였다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 백금의 평균 결정자 크기는 쇠러(Scherrer) 공식을 적용하여 분말 X-선 회절 분석 결과로부터 계산하였다. 백금 결정자를 위해 3.2 nm 및 32 nm의 이봉(imodal) 분포를 측정하였다. 이 적분 방법은 TEM 결과와 함께 대부분의 백금 입자의 크기 약 3 nm이고, 또한 약 32 nm의 평균 결정자 크기를 갖는 더 큰 백금 입자의 군이 존재한다는 것을 나타낸다. 또한, TiO₂(예추석)의 결정학적상을 분말 X-선 회절 분석에 의해 탄소 지지형 촉매에서 관찰하였다.

[0088] 도 1은 실시예 1에서 생성된 탄소 지지형 촉매의 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 수득된 사진을 나타낸다. 투과 전자 현미경을 에너지 분산형 X-선 분광(EDX) 분석과 결합하였다. 물질 밀도 분포의 개요를 제공하는 첫번째 사진(고각 환형 암장, HAADF)은 샘플에서 전자 밀도를 나타낸다. 백금은 가장 높은 대비를 나타내고, 회색 영역은 탄소 및 니오븀과 티타늄의 산화물로 할당된다. 3개의 추가 사진에서, 단일 원소 니오븀, 백금 및 티타늄의 분포는 개별적으로 나타난다. 모든 사진의 경우, 주어진 비교 척도는 90 nm이다. 원소 백금, 니오븀 및 티타늄은 탄소 지지형 촉매의 표면에 균일하게 분포된다.

[0089] 실시예 2

[0090] 2a) 탄소 위에 혼합된 니오븀 산화 티타늄의 침전

[0091] 탄소(블랙 펄(등록상표) 2000, 캐봇)(60 g), 아세트산(455 g, 순도 100%), 2-프로판올(676 g, 순도 99.7%), 니오븀(V)에톡사이드(4.92 g, 순도 99.95%), 및 티타늄(IV)n-부톡사이드(100 g, 순도 99%)로 혼합물을 제조하였고, 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 상기 성분을 균질화하기 위해, 10 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 분무 건조기에서 건조하였다. 침전을 막기 위해, 혼합물을 교반하면서 분무-탑으로 옮겼다. 분무-건조할 혼합물의 유속은 743 g/시간, 분무 건조기의 노즐 지름은 1.4 mm, 노즐 압력은 3.5 bar 절대, 노즐 가스는 질소, 노즐 가스의 체적 유량은 3.5 Nm³/시간, 노즐 가스의 온도는 실온, 건조 기체는 질소, 건조 기체의 체적 유량은 25 Nm³/시간, 건조 기체의 온도는 190°C, 분무 건조기에서 잔류 시간은 15 초였다. 입자 분리를 위해, 사이클론을 적용하였고, 이는 10 μm 이상의 지름을 갖는 입자를 분리할 수 있다. 분무 건조기의 배기 가스 온도에 상응하는 사이클론에서의 온도는 101°C 내지 104°C였다. 모든 전술된 생성 단계는 습기를 차단하여 수행하였다. 전술된 생성 단계 중 어디에도 여분의 물을 첨가하지 않았고 분무 건조할 혼합물을 질소 대기하에 제조하였다.

[0092] 원소 분석은 분무-건조된 입자에 대하여 0.6 중량%의 니오븀 함량 및 5.6 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 31 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0093] 2b) 세척

[0094] 잔여 유기 화합물을 세척하여 제거하였다. 단계 2a)에서 수득된 고체(71 g)를 필터 위에 놓고 물을 첨가하였다. 세척을 위해 총 부피 7 L의 물을 사용하였다. 이후, 세척된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 10

시간 동안 건조하였다.

[0095] 원소 분석은 세척되고 건조된 고체에 대하여, 0.9 중량%의 니오븀 함량 및 8.6 중량%의 티타늄 함량을 나타내었다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 4.1 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0096] 2c) 백금 증착

[0097] 백금 증착을 위해, 단계 2b)에서 수득된 고체(15 g)를 울트라-투랙스(등록상표)에 의해 물(414 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(159 mL) 중 백금(II)나트레이트(10.95 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(354 mL) 및 물(487 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C에서 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 80°C에서 진공 오븐에서 건조하였다.

[0098] 2d) 800°C에서 열 처리

[0099] 단계 2c)에서 생성된 고체(15 g)를 회전 관 용해로에서 열 처리하였다. 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림에서, 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 기체 스트림을 100 부피% 질소를 포함하는 스트림으로 전환했다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피% 공기 및 91 부피% 질소를 포함하는 기체 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다.

[0100] 원소 분석에 의해, 탄소 지지형 촉매에 대하여 0.58 중량%의 니오븀 함량, 6.2 중량%의 티타늄 함량 및 30 중량%의 백금 함량을 측정하였다.

[0101] 탄소 지지형 촉매는 분말 X-선 회절 분석에 의해 추가로 분석하였다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 백금의 평균 결정자 크기는 쉐리 공식을 적용하여 분말 X-선 회절 분석 결과로부터 계산하였다. 백금 결정자를 위해 3.2 nm 및 32 nm의 이봉 분포를 측정하였다. 또한, TiO₂(예추석)의 결정학적 상을 분말 X-선 회절 분석에 의해 탄소 지지형 촉매에서 관찰하였다.

실시예 3

[0103] 3a) 탄소 위에 혼합된 니오븀 산화 티타늄의 침전

[0104] 탄소(블랙 펠(등록상표) 2000, 캐봇(Cabot))(60 g), 아세트산(455 g, 순도 100%), 2-프로판올(676 g, 순도 99.7%), 니오븀(V)에톡사이드(43.49 g, 순도 99.95%), 및 티타늄(IV)n-부톡사이드(46.51 g, 순도 99%)로 혼합물을 제조하였다. 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 상기 성분을 균질화하기 위해, 10 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 분무 건조기에서 건조하였다. 침전을 막기 위해, 혼합물을 교반하면서 분무-탑으로 옮겼다. 분무-건조할 혼합물의 유속은 516 g/시간, 분무 건조기의 노즐 지름은 1.4 mm, 노즐 압력은 3.5 bar 절대, 노즐 가스는 질소, 노즐 가스의 체적 유량은 3.5 Nm³/시간, 노즐 가스의 온도는 실온, 건조 기체는 질소, 건조 기체의 체적 유량은 25 Nm³/시간, 건조 기체의 온도는 190°C, 분무 건조기 내 잔류 시간은 15 초였다. 입자 분리를 위해, 사이클론을 적용하였고, 이는 10 μm 이상의 지름을 갖는 입자를 분리할 수 있다. 분무 건조기의 배기 가스 온도에 상응하는 사이클론에서의 온도는 100°C 내지 107°C였다. 모든 전술된 생성 단계는 습기를 차단하여 수행하였다. 전술된 생성 단계 중 어디에도 여분의 물을 첨가하지 않았고 분무 건조할 혼합물을 질소 대기 하에 제조하였다.

[0105] 원소 분석은 분무-건조 입자에 대하여 5.3 중량%의 니오븀 함량 및 2.8 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 26 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0106] 3b) 세척

[0107] 잔여 유기 화합물을 세척하여 제거하였다. 단계 3a)에서 수득된 고체(71 g)를 필터 위에 놓고 물을 첨가하였다. 세척을 위해 총 부피 7 L의 물을 사용하였다. 이후, 세척된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 10 시간 동안 건조하였다.

[0108] 원소 분석은 세척되고 건조된 고체에 대하여 6.4 중량%의 니오븀 함량 및 3.9 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 14.3 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0109] 3c) 백금 증착

[0110] 백금 증착을 위해, 단계 3b)에서 수득된 고체(15 g)를 울트라-투랙스(등록상표)에 의해 물(414 mL)에 혼탁하였

다. 이어서, 물(159 mL) 중 백금(II)나트레이트(10.95 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(354 mL) 및 물(487 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 82°C에서 6 시간 후, 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 80°C에서 진공 오븐에서 건조하였다.

[0111] 3d) 800°C에서 열 처리

[0112] 단계 3c)에서 생성된 고체(15 g)를 회전 관 용해로에서 열 처리하였다. 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림에서, 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 기체 스트림을 100 부피% 질소를 포함하는 스트림으로 전환했다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피% 공기 및 91 부피% 질소를 포함하는 기체 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다.

[0113] 원소 분석에 의해, 탄소 지지체에 대하여 4.7 중량%의 니오븀 함량, 2.9 중량%의 티타늄 함량 및 34 중량%의 백금 함량을 측정하였다.

[0114] 탄소 지지형 촉매는 분말 X-선 회절 분석에 의해 추가로 분석하였다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 백금의 평균 결정자 크기는 쉐리 공식을 적용하여 분말 X-선 회절 분석 결과로부터 계산하였다. 백금 결정자 크기를 위해 2.9 nm 및 27 nm의 이봉 분포를 측정하였다. 또한, TiO_2 (예추석)의 결정학적 상은 분말 X-선 회절 분석에 의해 탄소 지지형 촉매에서 관찰하였다.

실시예 4

[0116] 4a) 탄소 위에 혼합된 니오븀 산화 티타늄의 반응성 증착

[0117] 탄소(블랙 펄(등록상표) 2000, 캐봇)(15 g), 아세트산(114 g, 순도 100%), 2-프로판올(169 g, 순도 99.7%), 니오븀(V)에톡사이드(2.61 g, 순도 99.95%), 및 티타늄(IV)n-부톡사이드(24.99 g, 순도 99%)로 혼합물을 제조하였다. 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 이 혼합물을 자기 교반기, 오일 욕 및 수분 냉각 응축기가 장착된 플라스크로 옮겼다. 질소로 페징한 후, 혼합물을 94°C에서 1 시간 동안 환류 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 여과하고, 아세트산(570 g, 순도 100%), 및 2-프로판올(845 g, 순도 99.7%)의 혼합물로 세척하였다. 이후, 여액의 pH 값이 7에 도달할 때까지 분말을 60°C의 물로 세척하였다. 세척된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 10 시간 동안 건조하였다.

[0118] 건조된 고체의 예시적인 분석은 1.4 중량%의 니오븀 함량 및 6.8 중량%의 티타늄 함량을 나타낸다. 분석 목적을 위해 180°C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 1.1 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0119] 4b) 백금 증착

[0120] 백금 증착을 위해, 단계 4a)에서 수득된 고체(10 g)를 울트라-투렉스(등록상표)에 의해 물(276 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(106 mL) 중 백금(II)나트레이트(7.30 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(236 mL) 및 물(326 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 82°C에서 6 시간 후, 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 80°C에서 진공 오븐에서 건조하였다.

[0121] 4c) 800°C에서 열 처리

[0122] 단계 3c)에서 생성된 고체(15 g)를 회전 관 용해로에서 열 처리하였다. 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림에서, 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 기체 스트림을 100 부피% 질소를 포함하는 스트림으로 전환했다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피% 공기 및 91 부피% 질소를 포함하는 기체 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다.

[0123] 원소 분석에 의해, 탄소 지지형 촉매에 대하여 0.96 중량%의 니오븀 함량, 4.8 중량%의 티타늄 함량 및 28 중량%의 백금 함량을 측정하였다.

[0124] 탄소 지지형 촉매는 분말 X-선 회절 분석에 의해 추가로 분석하였다. 탄소 지지형 촉매에 포함된 백금의 평균 결정자 크기는 쉐리 공식을 적용하여 분말 X-선 회절 분석 결과로부터 계산하였다. 백금 결정자 크기를 위해 3.1 nm 및 29 nm의 이봉 분포를 측정하였다. 또한, TiO_2 (예추석)의 결정학적 상을 분말 X-선 회절 분석에 의해

탄소 지지형 촉매에서 관찰하였다.

[0125] **비교예**

[0126] **비교예 1**

C1a) 비변형된 탄소 위에 백금 증착

블랙 펄(등록상표) 2000(20 g)을 울트라-투액스(등록상표)에 의해 물(550 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(215 mL) 중 백금(II)니트레이트(14.6 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(471 mL) 및 물(650 mL)의 혼합물을 상기 혼탁액에 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 82°C에서 6 시간 후, 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 건조하였다.

[0129] 원소 분석에 의해, 비교예 1의 생성된 촉매에 대하여 28.1 중량%의 백금 함량을 측정하였다. 생성된 촉매를 X-선 회절 분석으로 분석하고 쉐리 공식을 적용하여 평균 백금 결정자 크기를 계산하였다. 1.8 및 6.5 nm의 이봉 분포를 수득하였다.

[0130] **비교예 2**

C2a) 탄소 위에 산화 니오븀의 침전

탄소(블랙 펄(등록상표) 2000, 캐봇)(120 g), 아세트산(1090 g, 순도 100%), 2-프로판올(1217 g, 순도 99.7%), 및 니오븀(V)에톡사이드(104.9 g, 순도 99.95%)의 혼합물을 제조하였고, 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 성분을 균질화하기 위해, 10 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 분무 건조기에서 건조하였다. 침전을 막기 위해, 혼합물을 교반하면서 분무-탑으로 옮겼다. 분무-건조할 혼합물의 유속은 700 g/시간이었다. 분무 건조기의 노즐 지름은 2.3 mm, 노즐 압력은 3.5 bar 절대, 노즐 가스는 질소, 노즐 가스의 체적 유량은 3.5 Nm³/시간, 노즐 가스의 온도는 실온, 건조 기체는 질소, 건조 기체의 체적 유량은 25 Nm³/시간, 건조 기체의 온도는 190°C, 분무 건조기 내 잔류 시간은 15 초였다. 입자 분리를 위해, 사이클론을 적용하였고, 이는 10 μm 이상의 지름을 갖는 입자를 분리할 수 있다. 분무 건조기의 배기 가스 온도에 상응하는 사이클론에서의 온도는 101°C 내지 103°C였다. 모든 전술된 생성 단계는 습기를 차단하여 수행하였다. 전술된 생성 단계 중 어디에도 여분의 물을 첨가하지 않았고 분무 건조할 혼합물을 질소 대기하에 제조하였다.

[0133] 원소 분석에 의해, 분무 건조된 고체에 대하여 10.6 중량%의 니오븀 함량이 관찰되었다. 분석 목적을 위해 180°C의 공기 스트림에서 건조 동안, 24.0 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0134] C2b) 백금 증착

단계 C2a)에서 수득된 고체(20 g)를 울트라-투액스(등록상표)에 의해 물(444 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(174 mL) 중 백금(II)니트레이트(11.98 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(380 mL) 및 물(524 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 물(6 L)로 세척하였다. 생성된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 건조하였다.

[0136] C2c) 800°C에서 열 처리

단계 C2b)에서 생성된 고체를 3 분량으로 열 처리하였고, 이들은 각각 9.1 g, 10.4 g 및 10.5 g을 포함하였다. 열 처리는 회전 관 용해로에서 수행하였다. 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림에서, 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 가스 스트림을 100 부피%의 질소를 포함하는 스트림으로 바꿨다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피%의 공기 및 91 부피%의 질소를 포함하는 가스 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다. 3 분량의 이 고체를 스패틀라로 혼합하고 모든 후속 단계에서 이 혼합물을 사용하였다.

[0138] 원소 분석에 의해, 탄소 지지형 촉매에 대하여 9.6 중량%의 니오븀 함량 및 33 중량%의 백금 함량을 측정하였다.

[0139] 탄소 지지형 촉매는 분말 X-선 회절 분석으로 분석하고 쉐리 공식을 적용하여 평균 백금 결정자 크기를 계산하였다. 3 및 22 nm의 이봉 분포를 수득하였다.

[0140] 비교예 3

[0141] C3a) 적은 비표면적을 갖는 탄소 위에 산화 니오븀의 침전

[0142] 약 250 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는 탄소(불칸(Vulcan) XC72(등록상표), 캐봇)(120 g), 아세트산(1099 g, 순도 100%), 2-프로판올(1217 g, 순도 99.7%) 및 니오븀(V)에톡사이드(209.8 g, 순도 99.95%)의 혼합물을 제조하였고, 이때 순도는 금속 함량에 기초한다. 성분을 균질화하기 위해, 10 분 동안 초음파 처리하였다. 물(178 g) 및 2-프로판올(178 g)의 혼합물을 적가하였다. 혼합물을 분무 건조기에서 건조하였다. 침전을 막기 위해, 혼합물을 교반하면서 분무-탑으로 옮겼다. 분무 건조할 혼합물의 유속은 521 g/시간, 분무 건조기의 노즐 지름은 2.3 mm, 노즐 압력은 3.0 bar 절대, 노즐 가스는 질소, 노즐 가스의 체적 유량은 3.5 $\text{Nm}^3/\text{시간}$, 노즐 가스의 온도는 실온, 건조 기체는 질소, 건조 기체의 체적 유량은 25 $\text{Nm}^3/\text{시간}$, 건조 기체의 온도는 190°C, 분무 건조기 내 잔류 시간은 15 초였다. 입자 분리를 위해, 사이클론을 적용하였고, 이는 10 μm 이상의 지름을 갖는 입자를 분리할 수 있다. 사이클론에서 분무 건조기의 배기 온도에 상응하는 온도는 104°C 내지 107°C였다.

[0143] 원소 분석에 의해, 분무 건조된 고체에 대하여 13.5 중량%의 니오븀 함량을 측정하였다. 분석 목적을 위해 180 °C에서 공기 스트림에서 건조 동안, 12.8 중량%의 질량 손실을 측정하였다.

[0144] C3b) 백금 증착

[0145] 단계 C3a)에서 수득된 고체(10 g)를 울트라-튜랙스(등록상표)에 의해 물(229 mL)에 혼탁하였다. 이어서, 물(89 mL) 중 백금(II)나트레이트(6.18 g)의 용액을 첨가하였다. 교반 하에, 에탄올(196 mL) 및 물(270 mL)의 혼합물을 첨가하고, 혼탁액을 82°C로 가열하였다. 82°C에서 6 시간 후, 혼탁액을 실온으로 냉각하고, 여과하고 고체 잔사를 물(4 L)로 세척했다. 생성된 고체를 진공 오븐에서 80°C에서 건조하였다.

[0146] C3c) 800°C에서 열 처리

[0147] 단계 C3b)에서 생성된 고체(12.7 g)를 회전 관 용해로에서 열 처리하였다. 질소를 포함하는 스트림에서, 분당 10 켈빈에 의해 온도를 400°C까지 올렸다. 온도가 400°C에 도달했을 때, 가스 스트림을 95 부피%의 질소 및 5 부피%의 수소를 포함하는 스트림으로 바꿨다. 온도를 분당 10 켈빈으로 800°C까지 올렸다. 온도가 800°C에 도달했을 때, 그 온도를 1 시간 동안 유지하였다. 이후, 용해로 내부를 실온 및 50°C 미만으로 냉각하고, 가스 스트림을 100 부피%의 질소를 포함하는 가스 스트림으로 바꿨다. 이어서, 열 처리된 고체를 9 부피% 공기 및 91 부피% 질소를 포함하는 기체 스트림으로 12 시간 동안 부동태화하여 탄소 지지형 촉매를 형성하였다.

[0148] 원소 분석에 의해, 탄소 지지형 촉매에 대하여 13.5 중량%의 니오븀 함량 및 28.5 중량%의 백금 함량을 측정하였다. 또한, Nb_2O_5 및 NbO_2 각각의 결정학적상을 분말 X-선 회절 분석에 의해 탄소 지지형 촉매에서 관찰하였다.

[0149] II. 탄소 지지형 촉매의 전기화학 시험

[0150] 실시예 1 및 비교예 1, 2 및 3에서 생성된 탄소 지지형 촉매를 실온에서 회전 디스크 전극(RDE)에서 산소 환원 반응(ORR)으로 시험하였다. 설정은 3개의 전극을 포함하였다. 상대 전극으로서 백금 호일, 기준 전극으로서 Hg/HgSO_4 전극을 설치하였다. 언급된 전위는 가역성 수소 전극(RHE)을 지칭한다. 탄소 지지형 촉매(약 0.01 g)를 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전도성을 갖는 탈염 초순수 물(4.7 g), 80% 내지 85 중량%의 저급 지방족 알코올 및 20% 내지 25 중량%의 물로 이루어진 퍼플루오르화된 수지 용액인 나피온(Nafion: 등록상표)[시그마 알드리치 코포레이션(Sigma-Aldrich Corp.)에서 시판중]의 5 중량% 용액(0.04 g), 및 2-프로판올(1.2 g)로 이루어진 용액 중에 분산시켜 탄소 지지형 촉매를 포함하는 잉크를 제조하였다. 상기 잉크를 15 분 동안 초음파 처리하였다.

[0151] 잉크(7.5 μL)를 5 mm 지름을 갖는 유리상 탄소 전극 위에 퍼펫팅하였다. 질소의 흐름에서 전극의 회전 없이 잉크를 건조하였다. 전해질로서 아르곤으로 포화된 HClO_4 의 0.1 M 용액을 적용하였다.

[0152] 먼저, 배경 제거를 위해 세정 사이클 및 사이클로볼타모그램(cyclovoltamogram)(Ar-CV)을 적용하였다. 이러한 단계는 표 1의 단계 1 및 2에 추가로 정의된다.

[0153] 이후, 전해질을 산소로 포화시키고 산소 환원 활성을 측정하였다(표 1, 단계 3).

[0154] 이후, 가속 분해 시험을 아르곤-포화 전해질에 적용하였다. 따라서, 구형과 사이클에 따라 전위를 변화시켰다(표 1, 단계 5).

[0155] 이후, 전해질을 새로운 0.1 M HClO_4 용액으로 교환하고, 아르곤-포화 전해질에서 세정 및 Ar-CV 단계를 반복하고(표 1의 단계 6 및 7), 산소 환원(ORR) 활성을 산소 포화 전해질에서 다시 측정하였다(표 1의 단계 8).

표 1

실험 단계

단계 번호	유형	포화 기체	회전 속도	주기 수	전위 범위	스캔 속도 또는 체류 시간
1	세정	아르곤	0 rpm	5	50-1400 mV	1000 mV/s
2	Ar-CV	아르곤	0 rpm	3	10-1000 mV	20 mV/s
3	ORR-CV	산소	1600 rpm	3	10-1000 mV	20 mV/s
4	Ar-CV	아르곤	0 rpm	3	10-1000 mV	20 mV/s
5	분해	아르곤	0 rpm	20,000	100-1000 mV	0.5 s / 0.5 s
6	세정	아르곤	0 rpm	5	50-1400 mV	1000 mV/s
7	Ar-CV	아르곤	0 rpm	3	10-1000 mV	20 mV/s
8	ORR-CV	산소	1600 rpm	3	10-1000 mV	20 mV/s

[0157] 상이한 탄소 지지형 촉매의 전기화학 성능은 분해 시험(단계 5) 전(단계 3)과 후(단계 8) ORR 활성도를 비교하여 나타내었다.

[0158] 배경 전류를 제거하기 위해, 제 3 ORR-CV의 애노드 부에서 이전 단계의 Ar-CV를 제하였다. 하기와 같이, 0.9 V에서 전류($I_{0.9V}$), 약 0.25 V에서 한계 전류(I_{lim}) 및 전극에서 백금의 질량(m_{Pt})을 계산에 넣어 백금-질량 관련 키네тика 활성(I_{kin})을 계산하였다:

$$I_{kin} = I_{0.9V} - I_{lim} / (I_{lim} - I_{0.9V}) / m_{Pt}$$

[0160] 이 계산 방법에 맞는 가정 및 이의 상세한 설명은 문헌[Paulus et al., in Journal of Electroanalytical Chemistry, 495 (2001), pages 134 to 145]에 기재되어 있다.

표 2

탄소 지지형 촉매의 안정화

	ORR 활성 / mA/mg _{Pt}	
	새로운 촉매 (단계 3)	분해 후 (단계 8)
실시예 1	315	287
실시예 2	296	284
실시예 3	277	275
실시예 4	407	354
비교예 1	321	219
비교예 2	232	235
비교예 3	121	124

[0162] 연료 전지와 같은 제품에서 특정 성능에 필요한 백금의 양은 탄소 지지형 촉매의 안정성뿐만 아니라 새로운 탄소 지지형 촉매의 초기 활성에 매우 따른다. 분해 시험 후 사용된 탄소 지지형 촉매의 나머지 활성은 중요한 파라미터이고, 실제 연료 전지에서 촉매 활성 금속 상의 분해와 매우 유사하다.

[0163] 본 발명에 따른 촉매는 니오븀 및 티타늄을 포함하는 산화물로 변형되고 모든 실시예 및 비교예에 걸쳐 분해 후 가장 높은 잔여 활성이 287 mA/mg_{Pt}로 나타낸 실시예 1에서 제조된다. 실시예 1, 2 및 3의 본 발명의 모든 촉매는 니오븀과 티타늄을 모두 포함하는 산화물 대신에 개질제로서 산화 니오븀만을 포함하는 촉매 또는 개질제가 없는 촉매와 비교하여 분해 후 더 높은 잔여 활성을 갖는 전기화학 분해에 대해 더 높은 안정성을 나타낸다.

[0164] 실시예 1 및 비교예 2에서 생성된 탄소 지지형 촉매에 포함된 산성 개질제의 농도는 유사하다. 이와 같이, 실시예 1에서 생성된 본 발명의 탄소 지지형 촉매에 대한 더 높은 잔여 활성은 니오븀 및 티타늄을 둘 다 포함하

는 산화물로 탄소 지지체를 변형시키는데 기여할 수 있다.

[0165] 여전히, 비교예 2에서 생성된 산화 니오븀-변형된 촉매는 비교예 1에서 생성된 임의의 개질제가 없는 촉매보다 분해 시험 후 더 높은 잔여 활성을 나타낸다.

[0166] 산화 니오븀으로 변형되고 적은 표면적을 갖는 탄소-함유 지지체를 포함하는 비교예 3에서 생성된 촉매는, 탄소 지지형 촉매 중 산화 니오븀 및 백금의 함량이 유사할지라도, 모든 실시예 및 비교예에 걸쳐 분명히 가장 낮은 잔여 활성을 나타낸다.

도면

도면1

