



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085286
(43) 공개일자 2020년07월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/92 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/926 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7014718
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월19일
심사청구일자 2020년05월26일
- (85) 번역문제출일자 2020년05월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/078752
- (87) 국제공개번호 WO 2019/081374
국제공개일자 2019년05월02일
- (30) 우선권주장
17197763.0 2017년10월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
헤레우스 엠로이 테크놀로지스 게엠베하
독일 63450 하나우 헤레우스스트라쎄 12 - 14
- (72) 발명자
네셀베르거 마르쿠스
독일 60316 프랑크푸르트 암 마인 헤르데르슈트라
쎄 10
하쎄 프레데릭
독일 10715 베를린 리프랜드쎄 슈트라쎄 20
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 담지 백금 입자를 제조하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은, 탄소 입자 형태의 담체 재료를 수성 매질에서 백금 화합물로 함침시키며, 함침 담체 재료를 3.5-6.0의 범위의 pH에서 적어도 50,000인 교반기의 레이놀즈 수로 교반하면서 수성 매질에서 환원제와 접촉시키는, 촉매 조성물을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/0013 (2013.01)
B01J 35/002 (2013.01)
B01J 35/006 (2013.01)
B01J 35/02 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
C25B 11/0442 (2013.01)

(72) 발명자

쇠플러 리안느

독일 73249 베르나우 알브슈트라쎄 53

에바이너 플로리안

독일 63452 하나우 뷔테샤이머 링 6아

노이슈에츠 마르크

독일 64367 뮐탈 다테리히베그 17

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 탄소 입자 형태의 담체 재료를 수성 매질에서 백금 화합물로 함침시키며,
- (ii) 함침된 담체 재료를, 3.5-6.0의 범위의 pH에서 적어도 50,000인 교반기의 레이놀즈 수로 교반하면서, 상기 수성 매질에서 환원제와 접촉시키는 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 담체 재료는 카본 블랙, 활성탄, 열분해 탄소, 흑연, 탄화물 유도 탄소, 탄소 나노튜브, 그래핀, 메조포러스 탄소, 질소 및/또는 붕소 도핑 탄소 또는 이들 탄소 재료 중 적어도 두 가지의 혼합물이며, 및/또는

상기 백금 화합물은 백금(II) 또는 백금(IV) 화합물인 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 담체 재료의 함침은 pH가 6 이하인 상기 수성 매질에서 이루어지는 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(ii)의 상기 환원제는 포름산, 금속 붕소 수소화물, 알칼리 금속 수소화물, 수소, 금속 티오황산염, 알데히드, 히드라진, 히드라진 수화물, 히드라진 염산염 또는 아스코르브산 또는 이들 환원제 중 적어도 두 가지의 혼합물인 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(ii)의 상기 교반기의 레이놀즈 수는 75,000-180,000, 더 바람직하게는 90,000-150,000의 범위에 있으며 및/또는 상기 단계(ii)의 상기 수성 매질의 pH는 4.5-5.6, 더 바람직하게는 4.9-5.3의 범위에 있는 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계(ii)의 상기 수성 매질의 온도(T_R)는 20℃ 내지 95℃의 범위인 것인, 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 7

- 탄소 입자 형태의 담체 재료,

- 상기 담체 재료 상에 존재하며, 2.0 nm 이상의 d_{10} 값 및 7.0 nm 이하의 d_{90} 값을 갖는, 소각 x-선 산란 (small-angle x-ray scattering)을 통해 결정된 부피 가중 입자 크기 분포의 금속 백금 입자를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속 백금 입자의 부피 가중 입자 크기 분포는, 3.0-5.0 nm, 더 바람직하게는 3.5-4.5 nm의 범위에 있는

중간 값(d_{50})을 갖는 것인, 촉매 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 d_{10} 은 2.0 nm 이상이며 상기 d_{90} 은 6.5 nm 이하이고, 더 바람직하게는 d_{10} 은 2.3 nm 이상이며 d_{90} 은 6.0 nm 이하인 것인, 촉매 조성물.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 백금 입자의 부피 가중 입자 크기 분포의 d_{10} 값, d_{90} 값 및 d_{50} 값은 아래의 조건,

$$(d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 1.0$$

을 만족하는 것인, 촉매 조성물.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 백금 입자는 촉매 조성물 중에 5-60 중량%, 더 바람직하게는 15-50 중량%의 양으로 존재하는 것인, 촉매 조성물.

청구항 12

제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물

을 함유하는 전기 화학 전지, 특히, 연료 전지 또는 전기 분해 전지.

청구항 13

전기 화학 반응용 촉매로서의 제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 조성물의 용도.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 전기 화학 반응은 산소의 전기 화학적 환원, 수소의 전기 화학적 산화, 물로부터의 산소의 전기 화학적 형성 또는 물로부터의 수소의 전기 화학적 형성인 것인, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 담지 백금 입자의 제조 및 연료 또는 전기 분해 전지의 촉매로서의 이러한 담지 백금 입자의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알려진 바와 같이, 예를 들어, 탄소와 같은 담체 재료에 적용되는 백금 입자는 연료 전지(예를 들어, 양성자 교환 막(PEM) 연료 전지) 또는 전기 분해 전지(예를 들어, 물의 전기 분해용)의 촉매로서 사용된다. 이러한 담지 촉매 조성물은, 성분으로서, 촉매 활성 재료(백금 입자) 및 담체 재료(예를 들어, 탄소 입자)를 포함하며, 담체 재료는 또한 일반적으로 입자 형태로 존재한다. 이러한 촉매 시스템에 의해 촉매 작용이 이루어지는 반응으로는 표면 반응이 있다. 따라서, 가용 백금 표면은 매우 중요할 뿐만 아니라 가능한 한 넓어야 한다(접근 가능한 백금 표면의 최대화). 이것이 의미하는 것은, 부피에 대한 가능한 가장 큰 표면 비율을 달성하기 위해서는, 백금 입자를 가능한 한 작게 만들어야 한다는 것이다. 그러나, 백금 입자의 입자 크기를 감소시키면, 사용된 전기 화학적 환경에서의 안정성이 낮아진다. 따라서, 한편으로는, 충분한 안정성을 달성하기 위하여 백금 입자를 필요한 만큼 크게 설계하여야 하긴 하지만, 충분히 높은 화합물 활성(즉, 주어진 전압에서 백금 화합물에 대해 표준

화된 전류)을 달성하기 위하여 백금 입자를 가능한 한 작게 유지할 필요가 있다.

- [0003] 전기 화학적으로 활성의 백금 표면(전기 화학적으로 접근 가능한 모든 백금 입자의 표면의 합)을 최대화하기 위해, 백금 입자를 담체 상에 높은 분산도로 가능한 한 균질하게 분포시켜야 한다. 또한, 가능하다면 비담지 백금 입자 응집체의 형성이 방지되면서 백금 입자가 주로 담체 상에 형성되는 방식으로 합성 조건이 선택되어야 한다.
- [0004] 제이.시.메이어(J.C. Meier) 등의 Beilstein J. Nanotechnol. 2014(5), 44-67 섹션에는 담체 재료로서의 탄소 및 백금 입자를 포함하는 연료 전지용 촉매 조성물이 기술되어 있다. 탄소 담지 백금 입자의 특성이 표 1에 요약되어 있다. 백금 입자의 입자 크기를 TEM 이미지에 의해 결정하였다. 이 방법으로는 매우 제한된 수의 백금 입자만 고려한다는 사실로 인해 또한, 예를 들어, 담체 재료의 공극에 존재하는 백금 입자가 확실하게 포획되지 않는다는 사실로 인해, TEM으로는 백금 입자의 입자 크기 분포를 확실하게 결정할 수 없다. 위의 발행물의 표 1에 따르면, TEM을 통해 결정된 HClO_4 중의 백금 입자의 평균 크기가 3-4 nm인 경우, 0.32 A/mg Pt 내지 0.35 A/mg Pt의 화합물 활성이 결정되었다. 백금 입자의 평균 입자 크기가 1-2 nm로 추가로 감소하면, 이에 대응하여 0.40 A/mg Pt를 초과하는 화합물 활성이 달성될 수 있었다. 그러나, 매우 작은 입자 크기로 인해 백금 입자의 안정성이 상당히 감소된다.
- [0005] 탄소 담지 백금 입자의 제조를 위한 다수의 방법이 알려져 있다(예를 들어, Catalysts 2015(5), 310-348 페이지에 실린 케이.비.코코(Kokoh) 등에 의한 개관 논문 참조). 탄소 담체 상의 백금 입자의 형성은, 예를 들어, 마이크로 에멀션(microemulsion) 방법, 폴리올(polyol) 방법 또는 담체를 초기에 백금 화합물로 함침시킨 다음, 백금 화합물을 금속 백금으로 환원하는 방법을 통해 이루어질 수 있다.
- [0006] 마이크로 에멀션 방법의 경우에는 전형적으로, 형성 백금 입자의 표면에 흡착될 수 있는 계면 활성제가 사용되며, 이러한 계면 활성제는 담지 백금 입자를 촉매로서 사용하기 전에 제거되어야 한다.
- [0007] 폴리올 방법의 경우에는, 다가의 알코올(예를 들어, 에틸렌 글리콜)이 용제 및 환원제로서 작용한다. 폴리올의 산화에 대응하여, 형성 백금 입자의 표면과 상호 작용하며 이에 따라 입자를 안정화시키는 화합물이 생성된다. 이러한 흡착 화합물은, 담지 백금 입자를 촉매로서 사용하기 전에, 적절한 처리(예를 들어, 열처리 또는 산 세척)에 의해 제거되어야 한다.
- [0008] 위에서 이미 언급한 바와 같이, 우선, 수성 매질에 분산된 탄소계 담체 재료를 전구체로서 작용하는 백금 화합물로 함침시키며(함침 단계), 이어서 담체 재료 상에 존재하는 백금 화합물을 금속 백금으로 환원하는(환원 단계) 방법도 알려져 있다.
- [0009] 환원 단계 동안, 백금 화합물로 함침된 담체 재료가, 이후에 더 높은 온도에서 수소와 같은 환원 가스에 의해 처리되기 위하여, 수성 매질로부터 제거될 수 있으며 건조될 수 있다. 그러나, 이로 인해, 인접한 백금 입자의 응집이 야기될 수 있으며, 따라서, 원하지 않는 입자 크기 증대를 초래할 수 있어, 또한 제어가 어렵다.
- [0010] 대안으로서, 담체 재료 상에 존재하는 백금 화합물의 환원이 수성 매질 내에서 이미 수행되도록 할 수 있다. 예를 들어, NabH_4 , 포름산, 수소(H_2), 티오황산 나트륨, 포름 알데히드 또는 히드라진이 환원제로서 사용될 수 있다.
- [0011] US 2006/0099483 A1에는 촉매 입자가 적용될 수 있는 담체 재료를 제조하기 위한 방법이 기술되어 있다. 이러한 방법에서는, 예를 들어, SiO_2 와 같은 무기 산화물이 탄소계 재료(예를 들어, 카본 블랙 또는 활성탄)와 혼합되며 열처리 과정을 거친다. 이렇게 해서 획득된 담체 재료에 함침 공정과 그 이후의 환원 공정을 통해 금속 입자가 적용될 수 있다. 담체 재료의 무기 산화물은 산 또는 염기를 이용한 처리를 통해 다시 부분적으로 제거될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 목적은, 용이하면서도 효율적으로 수행될 수 있으며, 가능하다면 비담지 응집 백금 입자의 형성을 방지하면서 담체 상에 높은 분산도로 가능한 한 균질하게 입자를 분산시키는 방법을 통해, 담지 백금 입자(즉, 담체 재료 상에 존재하는 입자)를 제조하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 양호한 촉매 특성, 특히, 높은 화합물 활성을 갖는 담지 백금 입자를 기반으로 한 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 과제는, (i) 탄소 입자 형태의 담체 재료를 수성 매질에서 백금 화합물로 함침시키며, (ii) 함침 담체 재료를, 3.5-6.0의 범위의 pH에서 적어도 50,000인 교반기의 레이놀즈 수로 교반하면서, 상기 수성 매질에서 환원제와 접촉시키는 것인, 촉매 조성물의 제조 방법에 의해 해결된다.
- [0014] 본 발명의 일부로서, 환원 단계(ii) 동안 위에 언급된 두 개의 조건, 즉, 3.5-6.0의 범위의 pH 및 적어도 50,000인 충분히 높은 교반기의 레이놀즈 수(즉, 수성 매질의 충분히 격렬한 혼합)가 유지되는 경우, 담체 재료 상의 금속 백금 입자의 높은 분산도 및 매우 낮은 비율의 비담지 백금 입자가 동시에 실현될 수 있는 것으로 인식되어 왔다. 이들 공정 파라미터 중 하나라도 유지되지 않으면, 이로 인해, 아래의 예에 의해 나타내어지는 바와 같이, 담체 재료 상에 금속 백금 입자가 불균일하게 분포될 수 있으며 및/또는 비담지 백금 입자 응집체가 형성될 수 있다.
- [0015] 당업자에게는 알려진 바와 같이, 교반 기술 분야에서 레이놀즈 수(본 문맥에서는 교반기의 레이놀즈 수로도 알려짐)는 액체 매질이 얼마나 강하게 교반되는지에 대한 척도를 나타낸다. 교반기의 레이놀즈 수의 값이 10,000을 초과하면, 액체 매질이 격렬하게 혼합된 것으로 간주된다.
- [0016] 그러나, 본 발명의 일부로서, 격렬한 혼합을 위해서는 이러한 하한치를 상당히 초과하여야 한다. 이러한 값은, 본 발명에 따른 pH 범위와 함께, 비담지 백금 입자의 형성을 매우 효과적으로 억제하면서, 담지 입자의 매우 높은 분산도를 야기한다.
- [0017] 백금 입자용 담체로서 작용할 수 있는 탄소 입자 형태의 적합한 담체 재료는 일반적으로 당업자에게 알려져 있다.
- [0018] 일 예시로서, 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 또는 썬열 블랙), 활성탄, 열분해 탄소, 흑연, 탄화물 유도 탄소, 탄소 나노튜브, 그래핀, 메조포러스 탄소, 질소 및/또는 붕소 도핑 탄소 또는 이들 탄소 재료 중 적어도 두 가지의 혼합물이 지정될 수 있다.
- [0019] 이러한 방식으로 미세하게 분산된 백금 입자의 형성을 지지하기 위하여, 탄소계 담체 재료는, 바람직하게는, 높은 BET 표면을 갖는다. 담체 재료는, 예를 들어, 적어도 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의, 더 바람직하게는 적어도 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 적어도 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의, 예를 들어, $10\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $50\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $150\text{-}1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면을 갖는다.
- [0020] 탄소계 담체 재료는 선택적으로, 다공성일 수 있다. 담체 재료는, 예를 들어, 적어도 0.1 ml/g 의, 더 바람직하게는 적어도 0.2 ml/g 또는 적어도 0.3 ml/g 의, 예를 들어, $0.1\text{-}4.0 \text{ ml/g}$ 또는 $0.2\text{-}3.5 \text{ ml/g}$ 또는 $0.3\text{-}3.0 \text{ ml/g}$ 의 극공 부피를 갖는다.
- [0021] 이러한 담체 재료는 시판 재료이거나, 당업자에게 알려진 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0022] 담체 재료의 함침 및 이후의 금속 백금의 환원에 사용될 수 있는 백금 화합물은 당업자에게 알려져 있다.
- [0023] 예를 들어, 백금 화합물은 Pt(II) 또는 백금(IV) 화합물, 예를 들어, Pt(II) 또는 Pt(IV) 염 또는 Pt(II) 또는 Pt(IV) 복합 화합물 또는 Pt 유기 금속 화합물이다. 헥사클로로 백금산 또는 이러한 산의 염, 백금 질산염, 백금 할로겐화물, 백금 아세틸아세토네이트 또는 백금 수산염 또는 이들 화합물의 적어도 두 가지의 혼합물이 예시적인 백금 화합물로서 지정될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법에 의해 발생하는 금속 백금 입자가 여전히 합금 원소를 함유한다면, 백금 화합물에 추가하여, 하나 또는 복수의 금속 화합물이 또한 수성 매질에 첨가될 수 있다. 이 경우, 담체 재료로서 작용하는 탄소 입자는 백금 화합물뿐만 아니라 추가의 금속 화합물로 함침된다. 이러한 추가의 금속 화합물은, 예를 들어, Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V와 같은 금속 중 하나의 화합물일 수 있다. 이러한 추가의 화합물은, 예를 들어, 염, 복합 또는 유기 금속 화합물일 수 있다.
- [0025] 수성 매질은, 바람직하게는, 50 용량%를 초과하는, 더 바람직하게는 70 용량%를 초과하는 수분 함량을 갖는다.
- [0026] 함침 단계 동안, 탄소계 담체 재료 및 담체 재료 상에 침착될 백금 화합물은 수성 매질 내로 동시적으로 뿐만 아니라 순차적으로 도입될 수 있다. 우선, 담체 재료가, 예를 들어, 수성 매질에 분산되며, 이어서 (예를 들어, 수용액 형태로) 백금 화합물이 계량된다.
- [0027] 탄소계 담체 재료를 백금 화합물로 함침시키기에 적합한 조건은 당업자에게 알려져 있다. 수성 매질은, 바람직

하계는, 함침 단계 동안 교반된다. 이에 의해, 교반력이 광범위하게 변할 수 있다. 예를 들어, 함침 단계는 또한, 적어도 50,000 또는 적어도 75,000 또는 심지어 적어도 90,000(예를 들어, 50,000-200,000 또는 75,000-180,000 또는 90,000-150,000)인 교반기의 레이놀즈 수에서 수행될 수 있다. 대안으로서, 50,000 미만인 교반기의 레이놀즈 수에서 함침 단계를 수행하는 것도 가능하다.

- [0028] 함침 단계 동안 수성 매질의 pH가 광범위하게 변할 수 있다. 함침 단계 동안, 수성 매질의 pH는, 예를 들어, 최대 6.0이다.
- [0029] 함침 단계 동안, 수성 매질의 온도는, 예를 들어, 20℃-95℃, 바람직하게는 40℃ 내지 90℃ 또는 60℃ 내지 80℃이다. 이러한 온도(T)에서의 물의 밀도 및 역학 점도가 단계(i) 동안 교반기의 레이놀즈 수를 결정하는 데 사용된다.
- [0030] 담체 재료에 대한 백금 화합물에 존재하는 백금의 질량비는, 예를 들어, 1/10-8/10, 더 바람직하게는 2/10-7/10이다.
- [0031] 수성 매질에서, 담체 재료는, 예를 들어, 0.05 중량% 내지 2.5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2.0 중량%의 양으로 존재한다.
- [0032] 함침 단계의 지속 시간은 충분한 양의 백금 화합물이 담체 재료로서 작용하는 탄소 입자 상에 침착될 수 있는 방식으로 선택된다. 당업자는 일상적인 시험에 기초하여 적절한 시간을 결정할 수 있다.
- [0033] 함침 단계 동안, 백금 화합물은 담체 재료 상에, 즉, 탄소 입자의 표면 상에 흡착된다. 다공성 탄소 입자의 경우, 이러한 표면은 또한, 내부 표면, 즉, 공극 내부에 위치한 표면일 수 있다. 단계(i)의 결과로서 함침 담체 재료가 획득된다.
- [0034] 이미 전술한 바와 같이, 환원 단계(ii)에서 함침 담체 재료를, 3.5-6.0의 범위의 pH에서 적어도 50,000의 교반기의 레이놀즈 수로 교반함으로써, 수성 매질에서 환원제와 접촉시킨다.
- [0035] 환원제와 접촉시킴으로써, 금속 백금 입자가 담체 재료 상에(즉, 탄소 입자의 표면 상에) 형성된다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 촉매 조성물은, 예를 들어, 5-60 중량%, 더 바람직하게는 15-50 중량% 또는 25-50 중량%의 양으로 금속 백금 입자를 함유한다.
- [0036] 교반 기술 분야에서, 교반기의 레이놀즈 수는 액체 매질이 얼마나 강하게 교반되는지에 대한 척도를 나타낸다. 교반기의 레이놀즈 수의 값이 10,000을 초과하면, 액체 매질이 격렬하게 혼합된 것으로 간주된다. 온도(T_R)에서의 교반기의 레이놀즈 수가 아래의 식에 기초하여 알려진 방식으로 결정된다.

수학식 1

$$R = \frac{(\rho * N * D^2)}{\eta}$$

- [0037]
- [0038] 여기서, R은 교반기의 레이놀즈 수이며,
- [0039] ρ 는 온도(T_R)에서의 물의 밀도(kg/m^3)이며,
- [0040] N은 초당 회전수로 나타내어지는 교반기의 속도이며,
- [0041] D는 교반기의 최대 직경이며,
- [0042] η 는 온도(T_R)에서의 물의 역학 점도($\text{kg}/(\text{m} * \text{s}^2)$)이다.
- [0043] 온도 함수로서의 물의 밀도 및 역학 점도는 일반적으로 알려져 있다. 교반기의 최대 직경(D)은 교반 축선과 직교하는 방향에서 결정된다.
- [0044] 환원 단계(ii) 동안의 수성 매질의 교반을 위해 통상적인 교반기가 사용될 수 있다. 교반 속도를 충분히 높게 조정함으로써, 적어도 50,000인 교반기의 레이놀즈 수에서 환원이 이루어지는 것이 보장된다. 예를 들어, 앵커 교반기, 스크류 교반기, 디스크 교반기, 임펠러 교반기, 프로펠러 교반기 또는 경사진 블레이드 교반기가 적합

한 교반기로서 지정될 수 있다.

[0045] 단계(ii)는 당업자에게 알려진 일반적인 반응기에서 수행될 수 있다.

[0046] 단계(ii)에 있어서, 단계(ii)에서 사용되는 반응기의 최대 내경(r_{reactor})에 대한 최대 교반기 직경(D)의 비율은 적어도 0.4, 더 바람직하게는 적어도 0.5 또는 적어도 0.6이다. 바람직한 일 실시예에 있어서는 아래와 같다.

[0047] $0.3 \leq D/r_{\text{reactor}} < 1.0$.

[0048] 더 바람직하게는 아래와 같다.

[0049] $0.4 \leq D/r_{\text{reactor}} \leq 0.98$ 또는

[0050] $0.5 \leq D/r_{\text{reactor}} \leq 0.90$.

[0051] 당업자라면, 그의 전문 지식에 기초하여, 단계(ii)에서 반응기에 충전되는 수성 매질의 적합한 충전 레벨을 결정할 수 있을 것이다. 예를 들어, 반응기의 충전 레벨(H) 및 최대 내경(r_{reactor})은 아래의 조건을 충족한다.

[0052] $0.5 \leq H/r_{\text{reactor}} < 2.0$.

[0053] 단계(i) 및 단계(ii)를 수행하기 위해, 동일한 반응기 및 동일한 교반기가 사용되는 것이 바람직하다.

[0054] 예를 들어, 포름산, 금속 붕소 수소화물(예를 들어, NaBH_4 및 LiBH_4 와 같은 알칼리 금속 붕소 수소화물), 알칼리 금속 수소화물(예를 들어, 수소화 나트륨), 수소(H_2), 금속 티오황산염(예를 들어, NaS_2O_3 와 같은 알칼리 금속 티오황산염), 알데히드(예를 들어, 포름알데히드), 알코올(예를 들어, 이소프로판올과 같은 단일수산기 알코올), 히드라진, 히드라진 수화물, 히드라진 염산염 또는 아스코르브산 또는 이들 환원제 중 적어도 두 가지의 혼합물이 환원제로서 사용될 수 있다.

[0055] 당업자라면, 그의 전문 지식에 기초하여, 사용된 환원제의 함수로서 환원 단계에 적합한 온도(T_R)(즉, 환원 단계(ii) 동안의 수성 매질의 적합한 온도)를 결정할 수 있을 것이다. 단계(ii)에서의 수성 매질의 온도(T_R)는, 예를 들어, 20°C 내지 95°C , 더 바람직하게는 30°C 내지 90°C 또는 50°C 내지 80°C 의 범위에 있다. 이러한 온도(T_R)에서의 물의 밀도 및 역학 점도가 교반기의 레이놀즈 수를 결정하는 데 사용된다.

[0056] 단계(ii)에서의 교반기의 레이놀즈 수는 바람직하게는 적어도 75,000, 더 바람직하게는 적어도 90,000이다. 바람직한 일 실시예에 있어서, 교반기의 레이놀즈 수는 50,000-200,000, 더 바람직하게는 75,000-180,000, 훨씬 더 바람직하게는 90,000-150,000이다.

[0057] 단계(ii)에서의 수성 매질의 pH는 바람직하게는 4.5-5.6, 더 바람직하게는 4.9-5.3의 범위에 있다.

[0058] 환원에 의해, 담체 재료로서 작용하는 탄소 입자 상에 존재하는 백금 화합물이 금속 백금으로 환원되며, 금속 나노 입자가 담체 재료 상에(즉, 탄소 입자 상에) 형성된다. 담체 재료가 추가의 금속 화합물로 함침되었다면, 환원에 의해, 백금 합금, 예를 들어, Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V와 같은 금속 중 하나 또는 복수의 금속을 함유하는 백금 합금이 획득될 수 있다.

[0059] 백금 화합물이 금속 백금 입자(기본 백금 또는 백금 합금일 수 있음)로 환원된 후, 촉매 조성물이 수성 매질로부터 분리될 수 있으며 일반적인 방법을 통해 건조될 수 있다.

[0060] 전술한 방법을 통해, 매우 양호한 촉매 특성, 특히, 매우 높은 화합물 활성을 갖는 촉매 조성물이 획득될 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명은 또한, 촉매 조성물에 관한 것으로, 촉매 조성물은,

[0062] - 탄소 입자 형태의 담체 재료,

[0063] - 상기 담체 재료 상에 존재하며, 2.0 nm 이상의 d_{10} 값 및 7.0 nm 이하의 d_{90} 값을 갖는, 소각 x-선 산란을 통해 결정된 부피 가중 입자 크기 분포의 금속 백금 입자

[0064] 를 포함한다.

[0065] 바람직한 일 실시예에 있어서, 백금 입자의 부피 가중 입자 크기 분포는 3.0-5.0 nm, 더 바람직하게는 3.5-4.5

nm의 범위에 있는 중간 값(d_{50})을 갖는다.

- [0066] 바람직하게는, d_{10} 은 2.0 nm 이상이며 d_{90} 은 6.5 nm 이하이고, 더 바람직하게는 d_{10} 은 2.3 nm 이상이며 d_{90} 은 6.0 nm 이하이다.
- [0067] 바람직하게는, 백금 입자의 입자 크기 분포의 d_{10} , d_{90} 및 d_{50} 값은 아래의 조건을 충족한다.
- [0068] $(d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 1.0$
- [0069] 훨씬 더 바람직하게는, 아래의 조건이 적용된다.
- [0070] $0.5 \leq (d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 1.2$ 또는
- [0071] $0.6 \leq (d_{90}-d_{10})/d_{50} \leq 0.9$
- [0072] 촉매 조성물은, 예를 들어, 5-60 중량%, 더 바람직하게는 15-50 중량% 또는 25-50 중량%의 양으로 금속 백금 입자를 함유한다.
- [0073] 바람직하게는, 백금 입자는 불가피한 불순물 외에 추가의 금속 원소를 함유하지 않는다(즉, 백금이 기본 형태로 존재함). 대안으로서, 백금이 백금 합금의 형태로 존재할 수도 있다. 백금 합금은, 예를 들어, Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V와 같은 금속 중 하나 또는 복수의 금속을 함유할 수 있다.
- [0074] 탄소계 담체 재료의 바람직한 특성과 관련하여, 전술한 내용을 참조할 수 있다.
- [0075] 일 예시로서, 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 또는 씨멀 블랙), 활성탄, 열분해 탄소, 흑연, 탄화물 유도 탄소, 탄소 나노튜브, 그래핀, 메조포러스 탄소, 질소 및/또는 붕소 도핑 탄소 또는 이들 탄소 재료 중 적어도 두 가지의 혼합물이 지정될 수 있다.
- [0076] 담체 재료는, 바람직하게는 적어도 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 더 바람직하게는 적어도 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 적어도 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 예를 들어, $10\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $50\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $150\text{-}1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면을 갖는다. 담체 재료는 선택적으로, 다공성일 수 있다. 담체 재료는, 예를 들어, 적어도 0.1 ml/g , 더 바람직하게는 적어도 0.2 ml/g 또는 적어도 0.3 ml/g , 예를 들어, $0.1\text{-}4.0 \text{ ml/g}$ 또는 $0.2\text{-}3.5 \text{ ml/g}$ 또는 $0.3\text{-}3.0 \text{ ml/g}$ 의 공극 부피를 갖는다.
- [0077] 촉매 조성물은, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95 중량% 또는 심지어 적어도 98 중량%의 탄소계 담체 재료 및 백금 입자로 구성된다.
- [0078] 백금 입자의 표면에 표면 활성 물질이 없는 것이 바람직하다.
- [0079] 바람직한 일 실시예에 있어서, 촉매 조성물은 본 발명에 따른 전술한 방법을 통해 획득될 수 있다.
- [0080] 본 발명은 또한, 전술한 촉매 조성물을 함유하는 전기 화학 전지, 특히, 연료 또는 전기 분해 전지에 관한 것이다.
- [0081] 연료 전지는, 예를 들어, 양성자 교환 막(PEM) 연료 전지, 예를 들어, 수소 또는 메탄올-PEM 연료 전지일 수 있다. 전기 분해 전지는, 바람직하게는, 물 전기 분해용 전기 분해 전지, 특히, PEM 물 전기 분해 전지이다.
- [0082] 본 발명은 또한, 전기 화학 반응용 촉매로서의 전술한 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0083] 이러한 전기 화학 반응은, 예를 들어, 산소의 전기 화학적 환원("산소 환원 반응(ORR)"), 수소의 전기 화학적 산화("수소 산화 반응(HOR)"), 물로부터의 산소의 전기 화학적 형성("산소 발생 반응(OER)") 또는 물로부터의 수소의 전기 화학적 형성("수소 발생 반응(HER)")이다.
- [0084] 본 발명에서 사용되는 측정 방법이 아래에 명시된다.
- [0085] 레이놀즈 수
- [0086] 온도(T_R)에서의 교반기의 레이놀즈 수가 아래의 식에 기초하여 결정된다.

수학식 2

$$R = \frac{(\rho \cdot N \cdot D^2)}{\eta}$$

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

[0096]

[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

여기서, R은 교반기의 레이놀즈 수이며,

ρ 는 온도(T_R)에서의 물의 밀도(kg/m^3)이며,

N은 초당 회전수로 나타내어지는 교반기의 속도이며,

D는 교반기의 최대 직경이며,

η 는 온도(T_R)에서의 물의 역학 점도($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$)이다

온도 함수로서의 물의 밀도 및 역학 점도는 일반적으로 알려져 있다. 교반기의 최대 직경(D)은 교반 축선과 직 교하는 방향에서 결정된다.

pH의 결정

pH를 InLab Reach Pro-425 전극이 장착된 Mettler Toledo SevenCompact를 사용하여 결정하였다. 전극 유형: pH 조합 전극; 다이어프램 유형: 세라믹; 기준 전해질: 3 mol/l KCl; 샤프트 재질: 유리; 기준 전극: Ag/AgCl이었다.

전극은 측정 전에 교정된다.

입자 크기 분포, d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 값

소각 x-선 산란을 통해 입자 크기 분포를 결정하였다.

시준 빔을 생성하기 위하여 "브래그-브렌타노(Bragg-Brentano)" 장치 X'Pert Pro가 투과 기하학 구조로 작동되며 기본 빔에 미러가 제공된다. 촉매 재료(10-20 mg)가 투과 샘플 홀더의 두 개의 마일러 호일(mylar foil) 사이에 적용된다. 기질을 결정하기 위해 대응하는 담체 재료를 갖는 샘플 홀더가 필요하다. 방사선 공급원으로서 40 kV 및 40 mA의 표준 여기 특성 및 0.1542 nm의 파장을 갖는 Cu x-선 튜브를 사용하였다.

기질 제거 후 획득한 산란 곡선을 PANalytical EasySAXSSoftware(Ver. 2.0)에 의해 평가하였다. 이러한 소프트웨어에서 구현되는 알고리즘을 사용하여 입자 크기 분포 곡선을 산출하였다. 원리를 설명하자면, 측정 결과물인 산란 곡선($I(q)$)이 아래의 적분식에서와 같이 입자 크기 분포($DV(R)$)와 연관되어 있다:

수학식 3

$$I(q) = \int_{R=0}^{R=R_{Max}} D_V(R) \cdot R^3 \cdot I_0(q, R) dR$$

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

사용 부호의 정의는 아래와 같다.

q : 산란 벡터

$D_V(R)$: 부피 가중 입자 크기 분포

R : 입자 반경

위의 식의 간접 푸리에 변환은 측정 데이터의 노이즈에 매우 민감하기 때문에, $D_V(R)$ 은 반복 공정에 기초하여 결정된다. 이와 같이 결정된 분포 곡선($D_V(R)$)은 부피 가중 입자 크기 분포(입자 부피에 따른 분포)를 나타내며, 이것은 아래와 같이 개수 가중 입자 크기 분포($D_N(R)$)과 연관되어 있다.

수학식 4

$$D_V(R) \sim \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot D_N(R)$$

[0107]

[0108] $D_V(R)$ 함수를 이용하여 입자 크기 분포를 결정하기 위해, 한 무리의 균질하고 상호 작용하지 않는 구형 입자가 존재한다고 가정한다. 이러한 알고리즘은 참조 문헌(디.아이.스베르겐(D.I.Svergen) 등의 Acta Cryst., A44, 1988, 244-250 페이지)에 설명된 간접 푸리에 변환을 사용한다. 이에 의해, 분포 곡선의 형상에 대해서는 가정하지 않기로 한다. 입자 부피 가중 크기 분포가 획득된다.

[0109] d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 값은 백금 입자의 입자 크기 분포에 기초하여 결정될 수 있다. dx 값은 이러한 입자 크기 아래에 있는 입자의 부피 가중 부분(x)(%)을 명시한 것이다.

[0110] 전기 화학적 측정을 위한 측정 설정

[0111] 회전 디스크 전극(RDE)에 의해 화합물 활성화 및 전기 화학적으로 활성화의 표면과 같은 전기 화학적 파라미터의 측정을 수행하였다.

[0112] 모든 측정을, Hg/Hg₂SO₄ 기준 전극(Schott Instruments GmbH), 상대 전극으로서의 백금 거즈(gauze) 및 전위차계를 사용하여, 실온에서 0.1 M HClO₄ 전해액 중에 3 개의 테플론 용기를 포함하는 측정 전지에서 수행하였다.

[0113] 유리 같은 탄소 기질(직경: 5 mm; 0.196 cm² Pine Research Instrumentation AFE5T050GC)을 갖는 미리 마감으로 미리 연마된 샘플 몸체에 20 μ l의 수성 촉매 분산액을 도포한 다음, 대기 분위기에서 패쇄 방식으로 건조시켰다. 이러한 방식으로 생성된 샘플은 14 μ gPtcm⁻²의 귀금속 전하를 가졌으며, 해당 샘플을 회전 전극(Pine Research Instrumentation AFMSRCE)에 체결하였다. 모든 측정, 전기 화학적 활성화 표면의 결정뿐만 아니라 화합물 활성화의 결정은 보상 전해질 저항에 의해 수행되어 왔다. 이를 위해, 측정 전에 4 kHz, 5 kHz, 6 kHz에서 전해질의 음 저항 퍼센테이지의 평균 값을 결정하였으며, 전위차계의 “iR 보상(compensation)” 기능을 사용하여 2 Ω 의 잔류 저항으로 보상하였다.

[0114] 전기 화학적 표면(EASA)의 결정

[0115] 수소 미달 전위 석출의 측정 전하로부터 전기 화학적으로 활성화의 표면을 결정하였다. 이를 위해 50 mVs⁻¹의 잠재 공급 속도를 갖는 아르곤-포화 전해질에서의 분극 곡선을 사용하였다. 전하는 시간 경과에 따른 전류의 통합으로부터 전기 화학적 이중 층의 용량을 도출하는 것을 추구한다. 백금 표면을 결정하기 위한 변환 계수는 200 μ Ccm⁻²로 가정한다.

[0116] 화합물 활성화의 결정

[0117] 아르곤의 분극 곡선 추론 후, 디스크 전극의 회전 속도가 1600 min⁻¹이며 잠재 공급 속도가 50 mVs⁻¹인 산소-포화 전해질의 음이온 분극 곡선으로부터 화합물 활성을 결정하였다.

[0118] BET 표면

[0119] BET 표면은 BET 방법을 사용하여 77 K에서 질소 수착에 의해 결정된다.

[0120] 공극 부피

[0121] 공극 부피는 77 K에서의 질소 수착 및 P/P₀=0.99의 상대압에 의해 결정된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0122] 본 발명이 아래의 예에 기초하여 보다 상세히 설명된다.

[0123] 예

- [0124] 예 1
- [0125] 함침 단계(i):
- [0126] 대략 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면을 갖는, Vulcan[®] XC72-R로 시판되고 있는, 6g의 카본 블랙을 100 ml의 물로 슬러리화하여 이중 셸(shell) 반응기에 배치한 다음, 2L의 물을 충전하였다. 교반기의 레이놀즈 수를 100,854로 설정하고, 현탁액을 70℃로 가열하였다. 1 시간 동안 유지한 후, 질산 H_2PtCl_6 용액(Pt의 10 중량%) 40g을 계량한 다음, 일정하게 혼합하여 일정한 온도에서 1 시간 동안 유지하였다.
- [0127] 환원 단계(ii):
- [0128] Na_2CO_3 를 첨가함으로써, 수성 매질의 pH를 5.1의 값으로 설정하였다. 그 후, 환원제로서 작용하는 포름산을 첨가하였다. 교반기의 레이놀즈 수는 100,854이었고, 수성 매질의 온도는 70℃였다. 반응기의 최대 내경(r_{reactor})에 대한 최대 교반기 직경(D)의 비율은 0.69였다. 환원 동안, 탄소 입자 상에 존재하는 백금 화합물을 금속 백금으로 환원하였다. 금속 백금 입자가 담지된 탄소 입자를 획득하였다. 0.5 시간 후, 촉매 조성물을 수성 매질로부터 걸러낸 다음, 질소 분위기 하에서 110℃에서 건조시켰다. 촉매 조성물의 백금 함량은 40 중량%였다.
- [0129] 촉매 조성물의 TEM 이미지를 상이한 배율로 촬영하였다. 도 1 및 도 2는 이러한 TEM 이미지를 보여준다.
- [0130] 소수의 탄소 입자만을 고배율로 보여주는 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속 백금 입자가 담체 재료로서 작용하는 탄소 입자 위에 높은 분산도로 상당히 균질하게 분산되어 있다.
- [0131] 도 1과 비교하여, 상당히 많은 수의 탄소 입자를 보여주는 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 백금 입자는 탄소 입자 상에 사실상 독점적으로 담지된다. 따라서, 비담지 응집 백금 입자의 형성을 사실상 완전히 억제하였다.
- [0132] TEM에서 볼 수 있는 환원 단계의 공정 조건 및 담지 촉매 조성물의 특성이 아래의 표 1에 요약되어 있다.
- [0133] 백금 입자의 입자 크기 분포가 소각 x-선 산란을 통해 결정된다. d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 값을 입자 크기 분포에 기초하여 결정하였다. 예 1의 촉매 조성물에 대해 전기 화학적으로 활성의 표면(EASA) 및 화합물 활성을 추가로 결정하였다.
- [0134] 그 결과는 아래의 표 2에 요약되어 있다.
- [0135] 비교예 1
- [0136] 비교예 1에서, 촉매 조성물은 예 1에서와 동일한 공정 조건 하에서 제조되었지만, 환원 단계(ii) 동안 수성 매질의 pH가 8.0이었다는 차이가 있다. 비교예 1의 교반기 및 반응기는 예 1의 교반기 및 반응기에 상응하였다.
- [0137] 촉매 조성물의 TEM 이미지를 상이한 배율로 촬영하였다. 도 3 및 도 4는 이러한 TEM 이미지를 보여준다.
- [0138] 단지 소수의 탄소 입자를 고배율로 보여주는 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 탄소 입자 상에 존재하는 금속 백금 입자는 예 1의 샘플과 비교하여 상당히 낮은 분산도를 갖는다. 도 3과 비교하여 상당히 많은 수의 탄소 입자를 보여주는 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 백금 입자의 대부분이 탄소 입자 상에 담지되어 있다.
- [0139] TEM 이미지로부터 볼 수 있는 환원 단계의 공정 조건 및 담지 촉매 조성물의 특성이 아래의 표 1에 요약되어 있다.
- [0140] 백금 입자의 입자 크기 분포를 소각 x-선 산란을 통해 결정하였다. d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 값을 입자 크기 분포에 기초하여 결정하였다. 예 1의 촉매 조성물에 대해 전기 화학적으로 활성의 표면(EASA) 및 화합물 활성을 추가로 결정하였다.
- [0141] 그 결과는 아래의 표 2에 요약되어 있다.
- [0142] 비교예 2
- [0143] 비교예 2에서, 촉매 조성물은 예 1에서와 동일한 공정 조건 하에서 제조되었지만, 환원 단계(ii) 동안, 교반기의 레이놀즈 수가 40,419였다는 차이가 있다. 비교예 2의 교반기는 예 1의 교반기에 상응하였지만, 상이한 교반기의 레이놀즈 수로 작동하였다. 비교예 2의 반응기 또한 예 1의 반응기에 상응하였다.
- [0144] 촉매 조성물의 TEM 이미지를 상이한 배율로 촬영하였다. 도 5 및 도 6은 이러한 TEM 이미지를 보여준다.

[0145] 단지 소수의 탄소 입자를 고배율로 보여주는 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 탄소 입자 상에 존재하는 금속 백금 입자는 높은 분산도를 갖는다. 그러나, 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 상당량의 비담지 응집 백금 입자가 형성되었다.

[0146] TEM 이미지로부터 볼 수 있는 환원 단계의 공정 조건 및 담지 촉매 조성물의 특성이 아래의 표 1에 요약되어 있다.

표 1

	예 1	비교예 1	비교예 2
환원 단계(ii) 동안의 pH	5.1	8.0	5.1
환원 단계(ii) 동안의 교반기의 레이놀즈 수	100,854	100,854	40,419
(TEM 이미지로부터의) 탄소 입자 상의 Pt 입자의 분산 레벨	매우 양호	평균	매우 양호
(TEM 이미지로부터의) 비담지 Pt 입자의 비율	매우 낮음	낮음	매우 높음

[0148] [표 1 : 환원 단계의 공정 조건 및 Pt 입자의 특성]

[0149] 도 1에 도시된 바와 같이, 환원 단계의 pH 및 교반기의 레이놀즈 수가 본 발명에 따른 범위 내에 있는 경우에만 비담지 백금 입자를 사실상 완전히 방지하면서 담지 백금 입자의 높은 분산도가 획득된다.

[0150] 너무 낮은 교반기의 레이놀즈 수에서 환원이 수행되는 경우, 탄소 입자 상에 존재하는 백금 입자가 높은 분산도를 나타내긴 하지만, 상당한 비율의 비담지 백금 입자(즉, 탄소 입자 상에 존재하지 않는 입자)가 존재한다(비교예 2 참조).

[0151] 매우 높은 레이놀즈 수(즉, 본 발명에 따른)에서 환원이 발생하였지만 pH가 본 발명에 따른 범위 내에 있지 않았던 경우, 비담지 Pt 응집체의 비율은 비교적 낮게 유지될 수 있지만, 탄소 입자 상에 담지된 백금 입자가 높은 분산도를 갖지 않는다.

[0152] 예 1의 샘플 및 비교예 1의 샘플(즉, 백금 입자가 주로 담지 방식으로 존재하는 샘플)에 대해 백금 입자의 입자 크기, 전기 화학적으로 활성의 표면 및 화합물 활성을 결정하였다. 그 결과는 표 2에 나타내어져 있다.

표 2

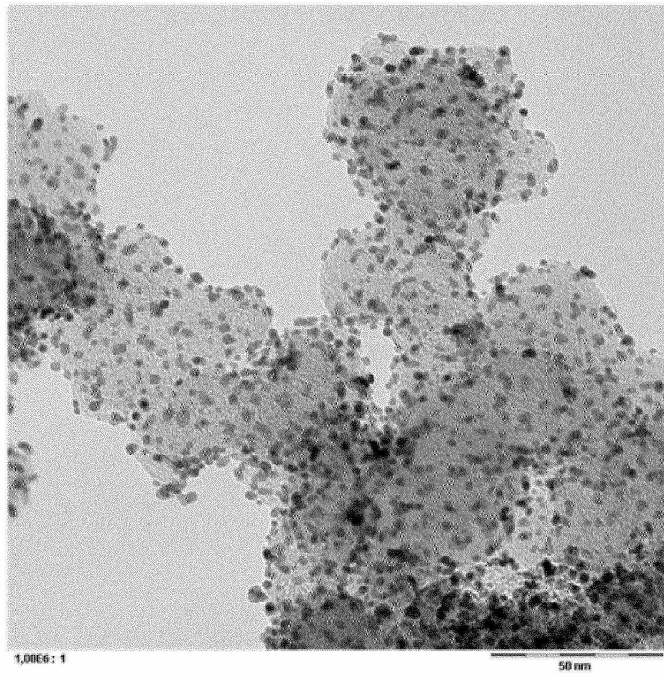
	예 1	비교예 1
d_{10} [nm]	2.6	3.0
d_{50} [nm]	3.8	5.3
d_{90} [nm]	5.2	19.0
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	0.7	3.0
전기 화학적 활성 표면(EASA)[m^2/g]	65	50
화합물 활성[A/g Pt]	464	374

[0154] [표 2 : Pt 입자의 입자 크기, EASA 및 화합물 활성]

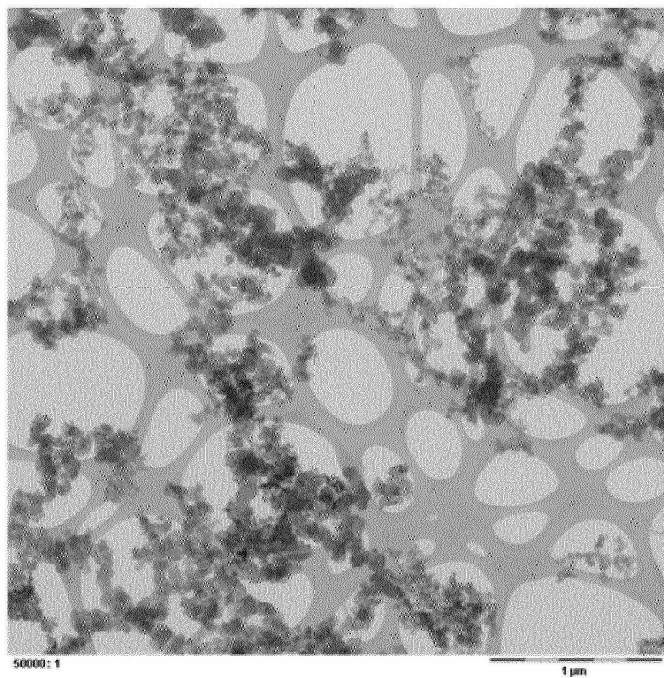
[0155] 본 발명에 따른 촉매 조성물에 의해 400 A/g을 상당히 초과하는 Pt의 화합물 활성을 획득하였다. 이러한 매우 높은 화합물 활성에도 불구하고, 조성물은 직경이 2 nm 미만(예 1의 d_{10} 값 참조)인 매우 작은 Pt 입자를 매우 낮은 비율로만 구비하여, 연료 전지 또는 전기 분해 전지의 부식성이 높은 조건 하에서 Pt 입자의 안정성에 긍정적인 영향을 미친다.

도면

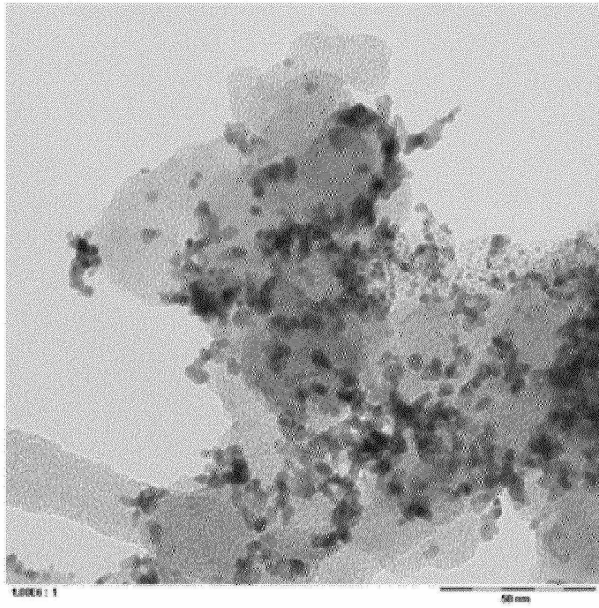
도면1



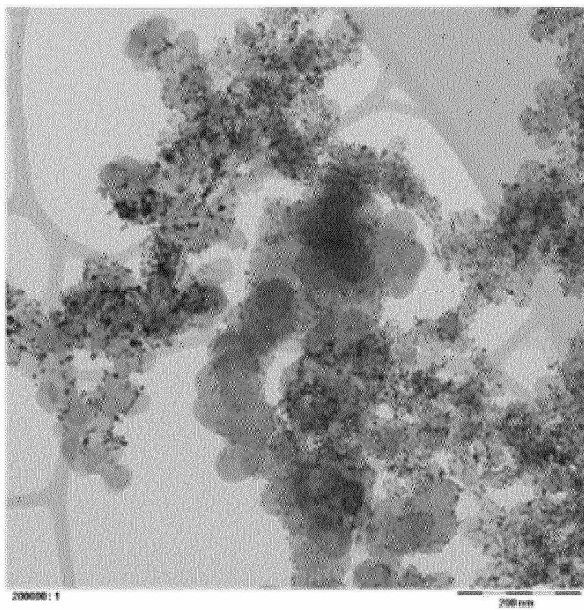
도면2



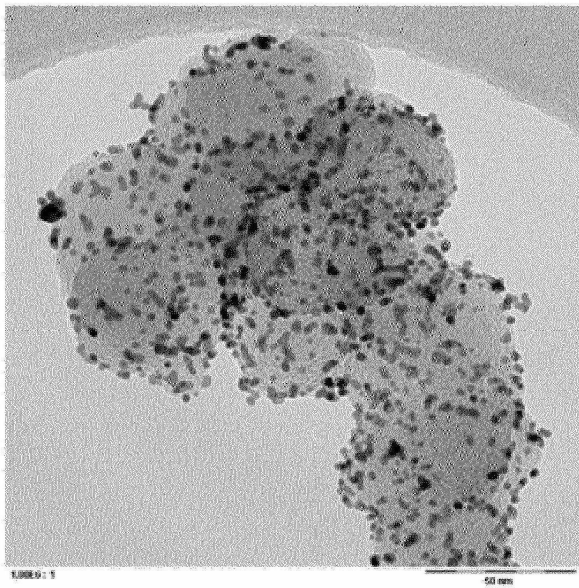
도면3



도면4



도면5



도면6

