



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월23일  
(11) 등록번호 10-0797173  
(24) 등록일자 2008년01월16일

(51) Int. Cl.  
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7002893  
(22) 출원일자 2007년02월06일  
심사청구일자 2007년02월06일  
번역문제출일자 2007년02월06일  
(65) 공개번호 10-2007-0032358  
(43) 공개일자 2007년03월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015052  
국제출원일자 2005년08월18일  
(87) 국제공개번호 WO 2006/019128  
국제공개일자 2006년02월23일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00239589 2004년08월19일 일본(JP)  
JP-P-2005-00093651 2005년03월29일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP 47-8341 B1  
JP 6-235083 A  
JP 2004-95263 A

(73) 특허권자  
도꾸리쯔교세이호칭 가가꾸 기쥬쯔 신히꼬 기꼬  
일본 사이따마켄 가와구쨌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고  
(72) 발명자  
오따, 케니치로  
일본 184-0015 토오쿄오, 코가네이시, 누쿠이키타  
마치 3-쵸메, 13-4  
카미야, 노부유키  
일본 244-0814 카나가와, 요코하마시, 토쥬카구,  
미나미마이오카3-쵸메, 15-15  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
홍성표

전체 청구항 수 : 총 4 항

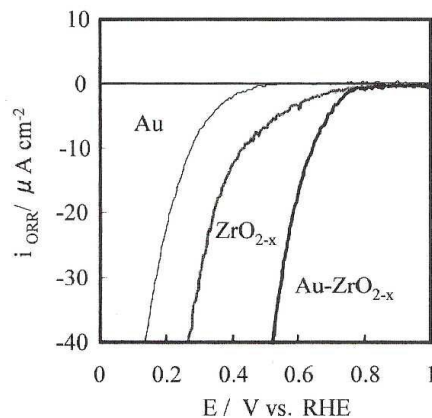
심사관 : 박형달

(54) 금속 산화물 전극촉매

(57) 요약

산소결손을 가지는  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  중 적어도 하나의 전이금속 산화물을 주 촉매로 하고 금을 조 촉매로 하여, 산성 전해질에 접촉해서 가역 수소 전극 전위에 대하여 0.4V보다 높은 전위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 내식성 산소환원용 전극촉매. 전이금속 산화물 및 금을 미립자로, 또는 전이금속 산화물을 금 미립자로 피복한 미립자로 하여 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시키는 등의 형태로 사용할 수 있다. 이 전극촉매는, 수전해, 무기·유기 전해, 연료전지 등의 분야에서 산성 전해질을 이용하는 전기화학 시스템용의 전극 촉매로서 적합하다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

**미쓰시마, 시게노리**

일본 247-0072 카나가와, 카마쿠라시, 오카모토  
1188-4-3, 403

**이시하라, 아키히로**

일본 254-0821 카나가와, 히라스카시, 쿠로베카  
20, 14

**양, 리우**

일본 221-0863 카나가와, 요코하마시, 키나가와구,  
하자와-쵸417-53, 서니 힐스 하자와, 룸 201

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

산소결손을 가지는  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  중 적어도 하나의 전이금속 산화물을 주 촉매로 하고 금을 조 촉매로 하여, 산성 전해질에 접촉해서 가역 수소 전극 전위에 대하여 0.4V보다 높은 전위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 내식성 산소환원용 전극촉매.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 전이금속 산화물 및 금을 미립자로 하여 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 내식성 산소환원용 전극촉매.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 전이금속 산화물을 금 미립자로 피복한 미립자로 하여 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 내식성 산소 환원용 전극촉매.

**청구항 4**

산성 전해질을 이용하는 연료전지의 산소 전극촉매로서 이용되는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 내식성 산소환원용 전극촉매.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은, 수전해, 무기·유기 전해, 연료전지 등의 분야에서 산성 전해질을 이용하는 전기화학 시스템용의 산소환원용 전극촉매, 특히, 고체 고분자 전해질 막을 이용하는 연료전지의 산소가스 확산 전극용 전극촉매에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 귀금속, 특히, 백금은 넓은 전위범위에서 안정되고, 각종 반응에 대해 촉매 능이 높기 때문에 각종 전기화학 시스템의 전극촉매로서 이용되고 있다.
- <3> 금속산화물 중에는 산성 전해질 중에서 넓은 전위범위에서 안정된 것이 존재한다. 그래서 백금과 공존시키는 것에 의해 백금의 촉매능을 높이는 것을 목적으로 한 연구가 이루어지고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1, 2, 특허문헌 1). 그러나, 금속 산화물의 촉매능에 대한 상세한 평가는 이루어지지 않았다.
- <4> 귀금속계 이외의 산소환원 활성이 높은 촉매로서 스피넬(spinel)형이나 페로브스카이트(perovskite)형 산화물(특허문헌 2), 콜롬바이트(Columbite)형 구조, 일메나이트(ilmenite)형 구조, 올리빈(Olivine)형 구조, 나시콘(Nasicon)형 구조 등의 복합 산화물을 연료전지, 공기전지, 산소센서 등의 촉매로 이용하는 것(특허문헌 2)이 알려져 있다. 또한, 식염 전해용 등의 가스확산 전극에 적절한 귀금속 촉매 미립자의 조(助)촉매로서 희토류산화물 미립자를 혼합한 전극촉매(특허문헌 4)가 알려져 있다.
- <5> 더욱이, 고체 고분자 전해질 막을 이용하는 연료전지의 전(前) 단계에서 오존함유 가스를 공급하기 위한 오존발생장치를 설치한 장치에서, 오존의 환원반응에 적합한 촉매로서  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $PtO$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_3$  로부터 선택된 금속산화물을 전극촉매로 하는 방법이 알려져 있다(특허문헌 5). 그 외, 산화물계의 전극촉매로서는,  $TiO_2$ 나  $Ta_2O_5$  등을 사용하는 것이 알려져 있다(특허문헌 6~10).
- <6> 특허문헌 1 : 특개평9-167620호 공보
- <7> 특허문헌 2 : 특개평7-289903호 공보
- <8> 특허문헌 3 : 특개2003-200051호 공보
- <9> 특허문헌 4 : 특개2004-197130호 공보

- <10> 특허문헌 5 : 특개2004-95263호 공보
- <11> 특허문헌 6 : 특개평3-252057호 공보
- <12> 특허문헌 7 : 특허 제3149629호 공보
- <13> 특허문헌 8 : 미국특허2004/0058808호 공개명세서
- <14> 특허문헌 9 : 특표2001-522122호 공보
- <15> 특허문헌 10 : 특개2005-63677호 공보
- <16> 비특허문헌 1 : J.Shim et al., J. Power Sources, 102, 172(2001)
- <17> 비특허문헌 2: A. Katayama., J.Phys. Chem, 84, 376(1980)

**발명의 상세한 설명**

- <18> (발명의 개시)
- <19> (발명이 해결하려고 하는 과제)
- <20> 백금의 가격이 높은 점이나 자원량이 한정되어 있는 점, 연료전지용 등의 전극촉매로서는 더욱 고효성의 전극촉매가 요구되는 점에서, 백금촉매의 대체재료가 요망되고 있다. 일반적으로 산성 전해질 중에서 많은 산화물은 용해한다. 또한, 특히 0.4V 이상의 전극 전위가 높은 상태에서는 탄화물을 비롯한 많은 비(非)백금계 화합물은 활성용해하고, 안정하게 존재할 수 없음이 보고되어 있다(요네야마 히로시(Yoneyama Hiroshi) 등, 전기화학, 41, 719(1973)).
- <21> 전극촉매로서 페로브스카이트와 같은 복합산화물이 알려져 있지만, 산성 전해질을 이용하는 전기화학 시스템용 산소환원 전극촉매로서는 적합하지 않다. 또한, 특허문헌 5에 나타난 바와 같이 오존의 환원반응에 WO<sub>3</sub> 등의 산화물을 이용하는 것이 나타나 있지만 산소의 환원에는 Pt촉매를 병용하고 있다.
- <22> 산성 전해질을 이용하는 인산·유(硫)산·프로톤 전도 고분자막 등 고체 고분자형 연료전지, 인산형 연료전지, 황산(유산:硫酸)형 연료전지, 수전해조(水電解槽) 등의 전기화학 시스템의 촉매로서, 귀금속 대신에 얻는 것은 거의 없다. 따라서, 산성 전해질 중의 넓은 전위범위에서 촉매능을 유지하여 안정성을 가지는 전극촉매를 탐색하는 것은 곤란했다.
- <23> (과제를 해결하기 위한 수단)
- <24> 본 발명은 산소결손을 가지는 ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> 중, 적어도 하나의 전이금속 산화물을 이용한 산소환원용 전극촉매이다. 본 발명자들은, 이들 금속 산화물은, 사용상태에 따라 산성 전해질 중에서 가역 수소 전극 전위에 대하여 0V보다 높은 전위로 사용해도 용해되지 않는 내식성이 얻어지고, 특히 금(gold)을 조(助) 촉매로 사용하면, 전극의 산소환원 활성은 보다 향상되어, 0.4V 이상에서 산성 전해질에 접촉하여 이용되는 산소환원용 전극촉매로서 사용할 수 있다는 것을 알았다.
- <25> 즉, 본 발명은, (1) 산소결손을 가지는 ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> 중 적어도 하나의 전이금속 산화물(transition metal oxide)을 주(主) 촉매로 하고 금(gold)을 조(助) 촉매로 하여, 산성 전해질에 접촉하고 가역 수소 전극 전위에 대하여 0.4V보다 높은 전위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 내식성 산소 환원용 전극 촉매이다.
- <26> 또한, 본 발명은, (2) 상기 전이금속 산화물 및 금(gold)을 미립자로서, 전자 전도성 분말인 촉매 담체(catalyst carrier)상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 내식성 산소환원 전극촉매이다.
- <27> 또한, 본 발명은, (3) 상기 전이금속 산화물을 금미립자(gold fine particles)에 피복시킨 미립자로서, 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 상기 (1)의 내식성 산소환원 전극촉매이다.
- <28> 또한, 본 발명은 (4) 고체 고분자 막, 인산, 황산(유산:硫酸) 등의 산성 전해질을 이용한 연료전지의 산소 극촉매로서 이용되는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(3)중 어느 하나의 내식성 산소환원용 전극촉매이다.
- <29> 본 발명자 등은, 산소결손을 가지는 ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>중, 적어도 하나의 전이금속 산화물은 전이금속 원자와 산소 원자의 흡착 결합에너지가 크기 때문에 사용상태에 따라 산성 전해질 중에서 넓은

전위범위로 부식하지 않고 안정되어, 이들 산화물이 촉매표면을 형성하는 것에 의해 촉매 자체가 안정되게 존재할 수 있는 점, 게다가, 이들 산화물에는 산소결손에 의해 산화제로서 이용하는 산소(O<sub>2</sub>) 가스 중의 산소를 수용하여, 전해질의 프로톤과 반응시키는 산소환원 촉매능이 있다는 것을 알았다.

- <30> 그러나, 전이금속 산화물만으로는, 산성 전해질에 접촉하여 가역 수소 전극 전위에 대해 충분히 높은 전위를 얻을 수 없다. 본 발명자는, 다시 한번 이와 같은 전이금속 산화물로 된 주 촉매에 조 촉매로서 금을 공존시키면, 산성 전해질에 접촉하여 가역 수소 전극 전위에 대해 0.4V보다 높은 전위에서 사용할 수 있고, 전극의 산소환원 활성은 보다 향상됨을 알게 되었다.
- <31> (발명의 효과)
- <32> 본 발명의 내식성 산소환원용 전극촉매는, 산성 전해질에 접촉하여 이용하는 넓은 전극 전위에서 높은 내식성을 가지는 동시에 산소환원용 촉매능을 가진다.
- <33> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <34> 본 발명의 전극촉매는, 산소결손을 가지는 ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>중 적어도 하나의 전이금속 산화물을 주 촉매로 이용한다. 이들 금속 산화물은 금속원자와 산소원자의 흡착 결합에너지가 크다. 고체 고분자형 연료 전지의 산소환원용 촉매로서 산성 전해질 중에서 안정되기 위해서는, 흡착 결합에너지가 550kJ/mol 이상일 필요가 있다. Fe, Co, Ni은 흡착 결합에너지가 400~500kJ/mol대에서 Zr, V와 비교하면 작고, 실제로 산성 전해질 중에서 활성으로 용해되기 때문에, 불안정하다. 또한, 귀 금속계 산화물은 흡착 결합에너지가 작고 불안정하다.
- <35> 산소결손을 가지는 ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>중 적어도 하나의 전이금속 산화물은, 사용상태에 따라 산성 전해질 중에서 가역 수소 전극 전위에 대해 0V보다 높은 전위에서 사용할 수 있다. 0V이하에서는 수소발생이 진행하여 산화물이 환원될 가능성이 있으므로 전극촉매로서 사용할 수 없다.
- <36> 도 1은 전이금속 산화물로서 ZrO<sub>2-x</sub>층의 두께를 바꾸어 유리질 탄소(Glassy carbon) 표면에 스퍼터한 경우의 전위주사속도 : 1mV/s 에서 측정된 산소환원 반응의 전류-전위 곡선을 나타내고 있다. 도 2는 전위주사속도: 1mV/s에서 측정된 -1 μAcm<sup>-2</sup>에서의 전극 전위의 ZrO<sub>2-x</sub>층의 두께 의존성을 나타내고 있다.
- <37> 도 1, 도 2에서 알 수 있듯이, ZrO<sub>2-x</sub>층의 두께는 전극 전위의 높이로부터 20(도 1중 II)~ 30nm(도 1중 III)정도가 바람직하다. 이 이유는, 막 두께의 변화와 함께 표면의 전이금속과 산소의 조성비가 바뀌기 때문으로, 20 ~ 30nm의 두께에서 촉매활성이 높은 상태가 된다고 볼 수 있다. 막 두께는 50nm(도 1중 IV)과 같이 너무 두꺼우면, 저항이 커져 전류값이 감소한다.
- <38> 따라서, 산성 전해질에 접촉하여 가역 수소 전극 전위에 대해 0.4V보다 높은 전위에서 사용되도록, 전이금속 산화물의 사용상태로서, 층의 두께를 조정하는 것이 중요하다. 또한, 산성 전해질 중에서 안정성을 잃지 않고, 촉매활성을 얻기 위해서 산소결손은, ZrO<sub>x1</sub>(0.25 < x1 < 2.0), TaO<sub>x2</sub>(0.15 < x2 < 2.5), NbO<sub>x3</sub>(0.15 < x3 < 2.5), TiO<sub>x4</sub>(0.25 < x4 < 2.0), VO<sub>x5</sub>(0.15 < x5 < 2.5), MoO<sub>x6</sub>(0.75 < x6 < 3.0)으로 표시되는 조성비의 범위가 바람직하다.
- <39> 상기 전이금속 산화물로 이루어진 주 촉매에 조 촉매로서 금을 공존시키면 전극의 산소환원 활성은 보다 향상된다. 금을 전이금속 산화물과 공존시킴에 의해, 전이금속 산화물과 금 사이에서 전자의 수수(授受)가 일어난다. 그 결과, 전이금속 산화물의 전자상태는 변화하여 촉매활성이 향상된다.
- <40> 전이금속 산화물과 금은 서로 간에 전자의 수수가 가능하면 좋으므로, 공존시키는데에는, 합금이나 고용체의 형태임은 물론, 전극 기체에 금속을 피복하고, 더욱이 그 위에 전이금속 산화물층을 피복한 구조나, 충분한 전기적 접촉이 이루어져 있다면 미립자의 혼합이어도 좋다.
- <41> 또한, 금 자체는 반응에 관여하지 않으므로, 직경이 2nm정도 이상 30nm정도 이하의 금 미립자를 핵으로 하여 그 주변을 전이금속 산화물이 피복하는 분말촉매도 가능하다. 금 미립자를 콜로이드법 등으로 미리 제작해 두고, 산화물을 구성하는 금속 이온을 함유한 용액에 미리 제작한 금 미립자를 분산시켜, pH조정에 의해, 수산화물로서 금 미립자의 주위에 석출시킨다. 그것을 적당한 열처리 등에 의해 탈수·축합(縮合)시키는 것에 의해 금 미립자를 산화물이 피복한 분말 촉매를 제작할 수가 있다.

- <42> 본 발명의 산소환원용 전극촉매로서 이용하는 금속산화물 및 금은, 각각 미립자로서, 혹은, 전이금속 산화물을 금 미립자로 피복한 미립자로서, 탄소, 산화 텅스텐이나 산화 이리듐 등 도전성 산화물 등의 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 60 ~ 95중량% 정도의 비율로 분산시켜 이용할 수 있다.
- <43> 본 발명의 산소환원용 전극촉매로서 이용하는 금속산화물을 제조하는데에는, 원료 금속화합물로서 금속염, 금속 착체(錯體)를 이용, 이들의 단체(單體), 또는 혼합물을, 예를 들면, 알코올 등의 유기용매에 용해시켜, 온도 약 923K, 대기중에서 약 2시간 열처리를 하는 등의 방법을 이용할 수 있다. 이에 의해, 1차 입자가 수nm에서 수백 nm 의 미립자가 생성되고, 그것이 집합한 수 $\mu$ m 정도의 2차 입자가 형성된다.
- <44> 원료 금속화합물로서 분말을 이용하는 경우는, 얻어진 금속 산화물 입자의 크기는, 원료분말의 크기로 거의 정해지므로 원료분말의 크기를 조정하는 것에 의해 원하는 크기의, 예를 들면 1차 입자경(粒子徑) 20 ~ 30nm의 미립자를 얻을 수 있다.
- <45> 전극촉매로 하기에는, 전자 전도성 분말상에 분산시키는 것이 좋으므로, 카본블랙(carbon black) 등의 탄소상에 20 ~ 30nm의 입자경으로 분산시키는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는, 산화물 촉매를 기계적으로 탄소와 혼합하는 방법이나 산화물 촉매를 생성하는 용액의 단계에서 탄소분말을 미리 혼합해 두는 등의 방법을 채용할 수 있다.
- <46> 금속 산화물층을 금속상에 형성하는 방법으로는, 산성 전해질 중의 산소 분위기에서 안정된 것, 예를 들면, 유리질 탄소(Glassy carbon) 등의 기재에 미리 금을 스퍼터링하고, 이어서 전이금속 산화물을 타깃으로 하여 아르곤(Argon) 분위기 등의 불활성 분위기 속에서 스퍼터해도 좋고, 전이금속을 타깃으로 하여 산소분압 0.01 ~ 0.5Pa 정도의 산소분위기에서 반응성 스퍼터링을 실시해도 좋다.
- <47> 도 3은 전이금속 산화물로서 ZrO<sub>2</sub>층을 30nm의 두께로 스퍼터한 경우의 전위주사속도 : 5mV/s에서 측정된 산소환원 반응의 전류-전위 곡선을 나타내고 있다. 이 경우, 유리질 탄소 표면에 형성한 금속의 두께는 3nm(도 3중 I)정도에서 촉매능의 증가가 보여지고, 금속이 두꺼워질수록 촉매능은 증가하지만, 10nm(도 3중 III)정도이면 충분하다.
- <48> 사용환경에서 화학적, 전기화학적으로 안정한 전자 전도성 분말인 촉매 담체로, 예를 들면, 카본 블랙 등의 탄소분말을 이용하여 상기 금속산화물을 연료전지로 사용하는 경우는 직경 20 ~ 30nm정도의 금속산화물 미립자 및 금 미립자로 하여 탄소에 분산시키는 것에 의해 촉매량을 감소시킬 수 있다.
- <49> 본 발명의 내식성 산소환원 전극촉매는, 수전해, 무기·유기 전해, 연료전지 등의 분야에서 산성 전해질을 이용하는 전기화학 시스템용의 산소환원 전극촉매, 특히, 산화제 극에 전극촉매를 사용한다. 인산형 연료전지나 고분자 전해질형 연료전지 등의 산성 전해질형의 연료전지에 이용할 수 있다.

**실시예**

- <59> (실시예 1)
- <60> 직경 5.2mm의 원주형 유리질 탄소(Glassy carbon)를 이용하여, 그 저면부(底面部)에 2회 스퍼터법에 의해 먼저 10nm의 금속층을 제작하고, 그 후 전이금속으로서 지르코늄(Zirconium)을 이용한 금속산화물 전극촉매를 스퍼터하여 Au-ZrO<sub>2-x</sub> 전극촉매를 제작했다. 스퍼터 시의 헬륨(Helium)압은 1x10<sup>-3</sup>Pa 이하로 했다. 스퍼터 타깃으로 Au와 정비(定比) 조성의 산화 지르코늄을 이용했다.
- <61> 수정진동식막압계(水晶振動式膜壓計)를 이용하여, 스퍼터량을 계측하고, 지르코니아(Zirconia) 산화물 피막의 두께가 대략 30nm인 지르코니아 산화물 전극을 제작했다. 지르코늄과 산소의 표면 및 내부의 원자조성비는, XPS에 의해 동일하게 정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

<62>

원소	표면		내부	
	O	Zr	O	Zr
조성비(%)	67.9	32.1	62.1	37.9

<63> 표 1로부터 Zr과 O의 원자조성비를 구하면, 내부의 조성 ZrO<sub>1.6</sub>에 대하여 표면의 조성은 ZrO<sub>2.1</sub>이 된다. 내부의

조성은 스퍼터 성막시(成膜時)의 조성이고, 표면의 조성은 전기화학 측정 후의 조성으로 내부와 비교하여 산화가 진행되고 있다. 성막시의 조성은  $ZrO$ 보다 Zr은 저산화 상태, 즉 산소결손 상태이다.

<64> 이와 같이 제작한  $Au-ZrO_{2-x}$  전극의 촉매능을 산소환원 반응에 대하여 평가했다. 제작한 전극을  $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$  황산 용액 중 반응온도  $30^\circ\text{C}$ , 질소분위기 및 산소분위기에서 전위가 0.05V에서 1.2V사이에서  $1\text{mV}/\text{s}$ 의 전위주사속도로 분극하고, 전류-전위 곡선에서 평가했다. 참조 전극으로서 동일한 농도의 황산(硫酸) 용액 중에서의 가역 수소 전극을 이용했다. 전류밀도의 표시는 기하 면적당으로 했다. 도 4에, 제작한  $Au-ZrO_{2-x}$  전극의 전류-전위 곡선을 Au만의 전극 및  $ZrO_x$  전극과 대비하여 나타낸다.

<65> 산소분위기에서, Au만의 전극은 산소환원활성이 낮고,  $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$  황산용액 중에서는 약 0.5V에서 환원전류가 관찰되지만,  $ZrO_{2-x}$ 전극에서는 약 0.9V에서 환원전류가 흘렀다.  $ZrO_{2-x}$ 전극과 비교해서  $Au-ZrO_{2-x}$  전극은 0.75V 이상 큰 환원전류가 관찰되었다.  $ZrO_x$ 전극의 산소환원활성은 Au층에 의해 향상되었음을 나타내고 있다.

<66> (실시예 2)

<67> 전이금속으로서 니오븀(Nb)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건에서  $Au-NbO_{5-x}$  전극촉매를 제작했다. 이와 같이 제작한  $Au-NbO_{5-x}$  전극의 촉매능을 실시예 3과 동일한 조건에서 산소환원반응에 대해 평가했다. 도 5에, 제작한  $Au-NbO_{5-x}$  전극의 전류-전위 곡선을 Au만의 전극 및  $NbO_{5-x}$  전극과 대비해서 나타낸다.  $NbO_{5-x}$  전극의 산소환원활성은 Au층에 의해 향상되었음을 나타내고 있다.

<68> (실시예 3)

<69> 전이금속으로 주석(Sn)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건에서  $Au-SnO_{2-x}$  전극촉매를 제작했다. 이와 같이 제작한  $Au-SnO_{2-x}$  전극의 촉매능을 실시예 3과 동일한 조건에서 산소환원반응에 대해 평가했다. 도 6에, 제작한  $Au-SnO_{2-x}$  전극의 전류-전위 곡선을 Au만의 전극 및  $SnO_{2-x}$  전극과 대비해서 나타낸다.  $SnO_{2-x}$  전극의 산소환원활성은 Au층에 의해 향상되었음을 나타내고 있다.

<70> (실시예 4)

<71> 전이금속으로 티탄(Ti)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건에서  $Au-TiO_{2-x}$  전극촉매를 제작했다. 이와 같이 제작한  $Au-TiO_{2-x}$  전극의 촉매능을 실시예 3과 동일한 조건에서 산소환원반응에 대해 평가했다. 도 7에, 제작한  $Au-TiO_{2-x}$  전극의 전류-전위 곡선을 Au만의 전극 및  $TiO_{2-x}$  전극과 대비해서 나타낸다.  $TiO_{2-x}$  전극의 산소환원활성은 Au층에 의해 향상되었음을 나타내고 있다.

<72> (실시예 5)

<73> 전이금속으로 바나듐(V)을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건에서  $Au-VO_{5-x}$  전극촉매를 제작했다. 이와 같이 제작한  $Au-VO_{5-x}$  전극의 촉매능을 실시예 3과 동일한 조건에서 산소환원반응에 대해 평가했다. 도 8에, 제작한  $Au-VO_{5-x}$  전극의 전류-전위 곡선을 Au만의 전극 및  $VO_{5-x}$  전극과 대비해서 나타낸다.  $VO_{5-x}$  전극의 산소환원활성은 Au층에 의해 향상되었음을 나타내고 있다.

<74> 삭제

<75> 삭제

### 산업상 이용 가능성

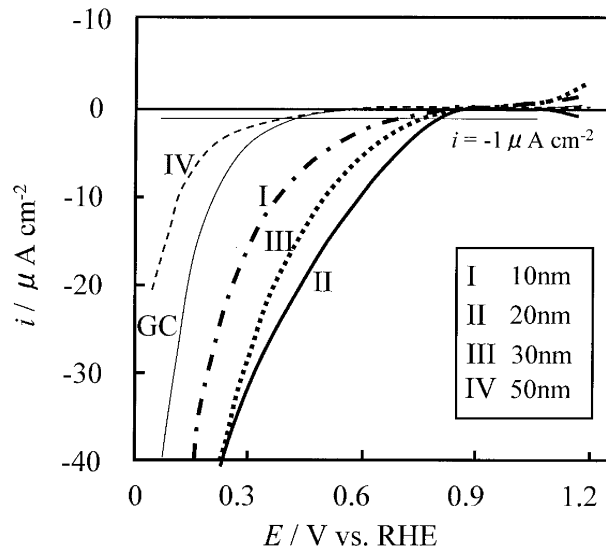
<76> 본 발명의 산소환원용 전극촉매는, 수전해, 무기·유기 전해, 연료전지 등의 분야에서 산성 전해질에 접촉하여 이용되는 전기화학 시스템용의 전극촉매로서 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

- <50> 도 1은 전이금속 산화물로서  $ZrO_{2-x}$ 층의 두께를 바꾸어 유리질 탄소 표면에 스퍼터한 경우의 전위주사속도:1mV/s에서 측정된 산소환원 반응의 전류-전위 곡선을 나타낸 그래프이다.
- <51> 도 2는 전위주사속도:1mV/s에서 측정된  $-1 \mu A cm^{-2}$ 에서의 전극 전위의  $ZrO_{2-x}$ 층의 두께의존성을 나타낸 그래프이다.
- <52> 도 3은  $ZrO_2$ 층을 30nm의 두께로 스퍼터한 경우의 전위주사속도:5mV/s에서 측정된 산소환원 반응의 전류-전위 곡선을 나타낸 그래프이다.
- <53> 도 4는 실시예 1의 Au- $ZrO_{2-x}$  전극촉매의 산소환원 반응의 촉매능을 평가한 그래프이다.
- <54> 도 5는 실시예 2의 Au- $NbO_{5-x}$  전극촉매의 산소환원 반응의 촉매능을 평가한 그래프이다.
- <55> 도 6은 실시예 3의 Au- $SnO_{2-x}$  전극촉매의 산소환원 반응의 촉매능을 평가한 그래프이다.
- <56> 도 7은 실시예 4의 Au- $TiO_{2-x}$  전극촉매의 산소환원 반응의 촉매능을 평가한 그래프이다.
- <57> 도 8은 실시예 5의 Au- $VO_{5-x}$  전극촉매의 산소환원 반응의 촉매능을 평가한 그래프이다.
- <58> 삭제

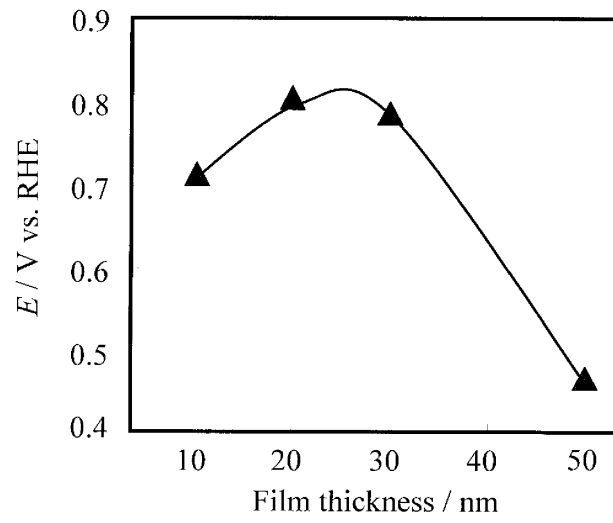
**도면**

**도면1**

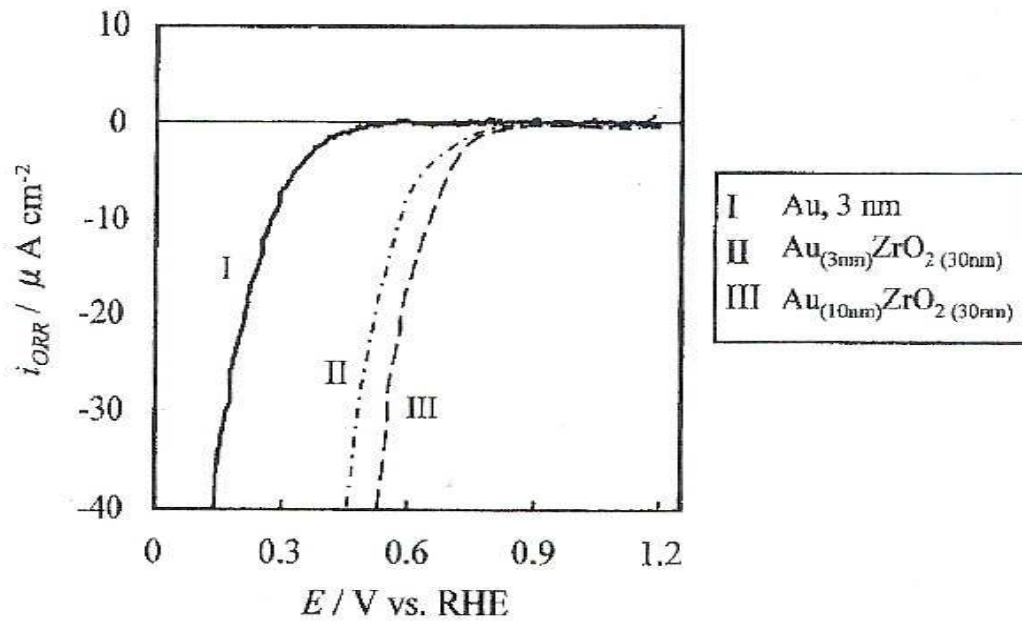




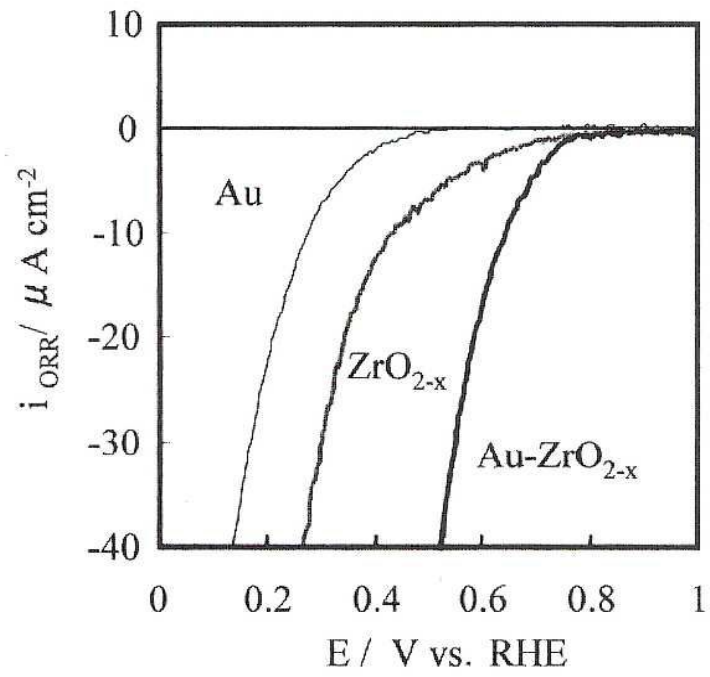
도면2



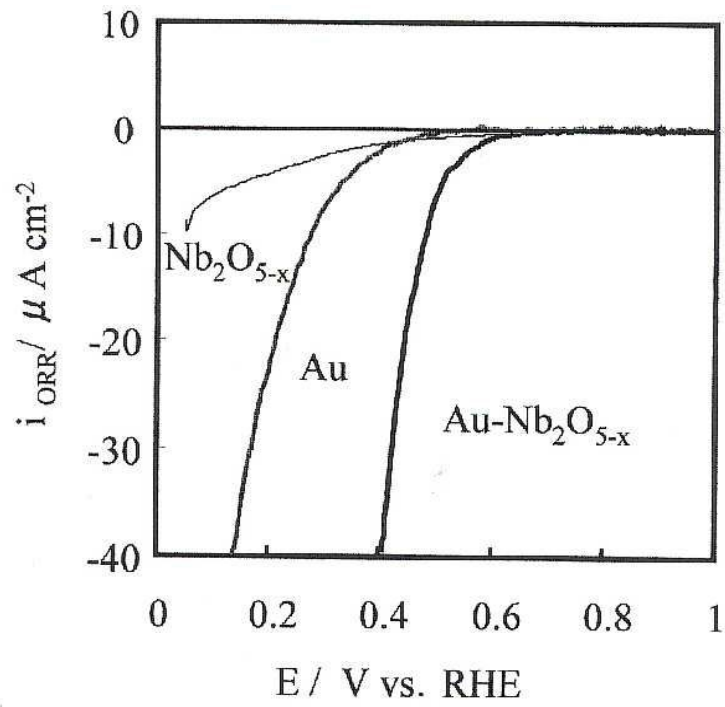
도면3



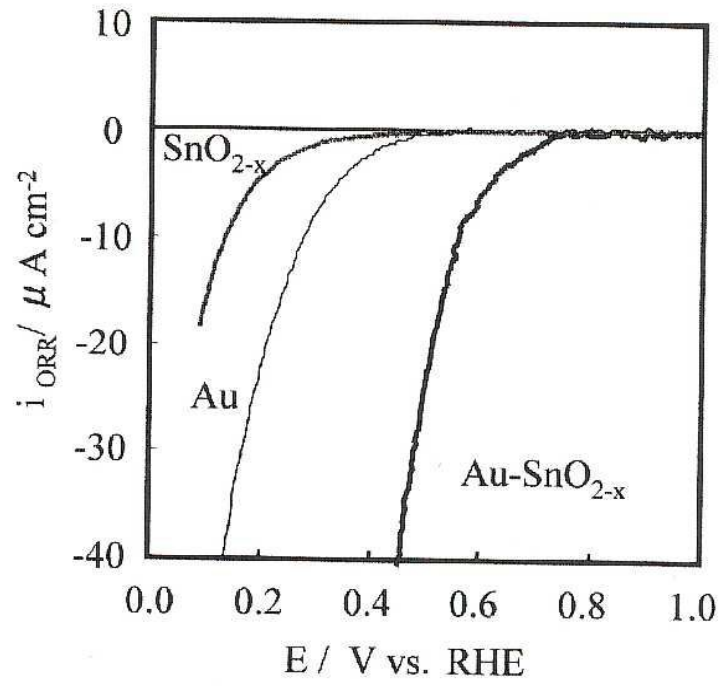
도면4



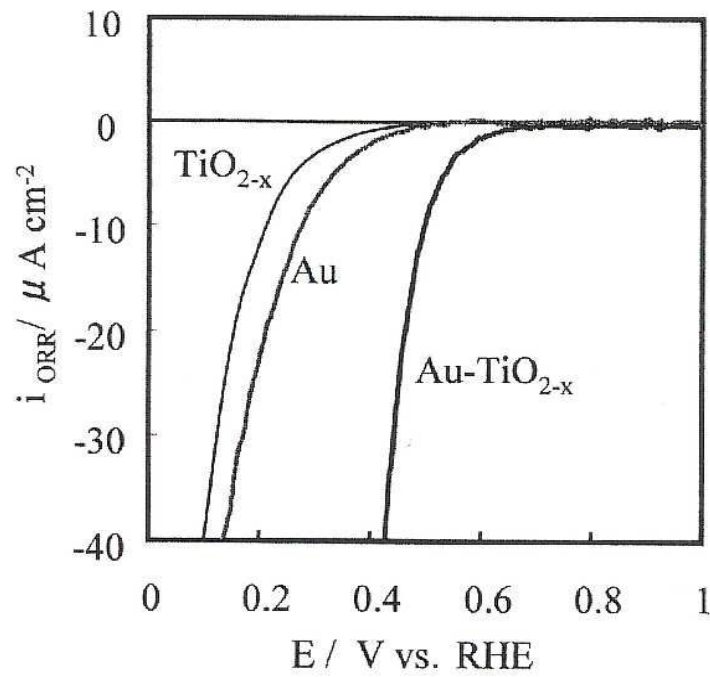
도면5



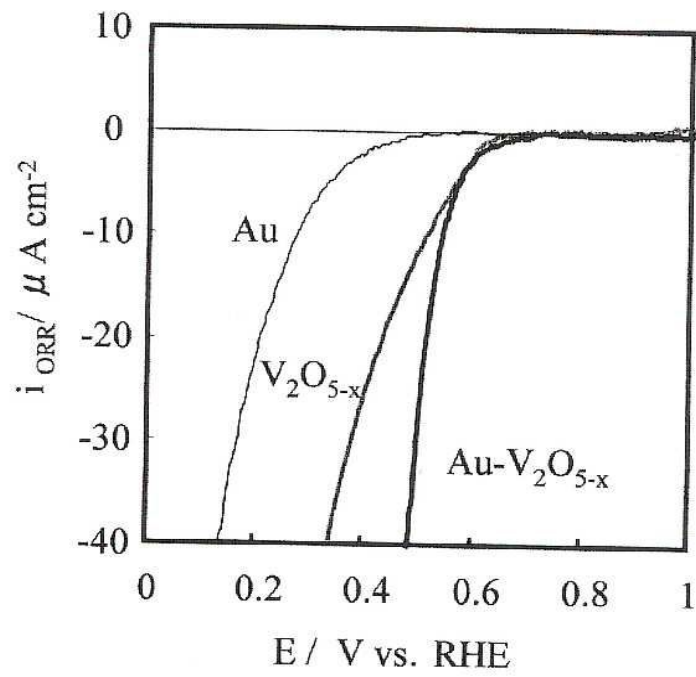
도면6



도면7



도면8



도면9

삭제