



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월23일  
(11) 등록번호 10-0769707  
(24) 등록일자 2007년10월17일

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006.01) C25B 11/00(2006.01)

C25B 11/06(2006.01) H01M 4/90(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7008650

(22) 출원일자 2006년05월03일

심사청구일자 2006년05월11일

번역문제출일자 2006년05월03일

(65) 공개번호 10-2006-0085931

공개일자 2006년07월28일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017801

국제출원일자 2004년11월30일

(87) 국제공개번호 WO 2005/053840

국제공개일자 2005년06월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00403653 2003년12월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP16303664 A

KR1020030077815A

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 유기혁

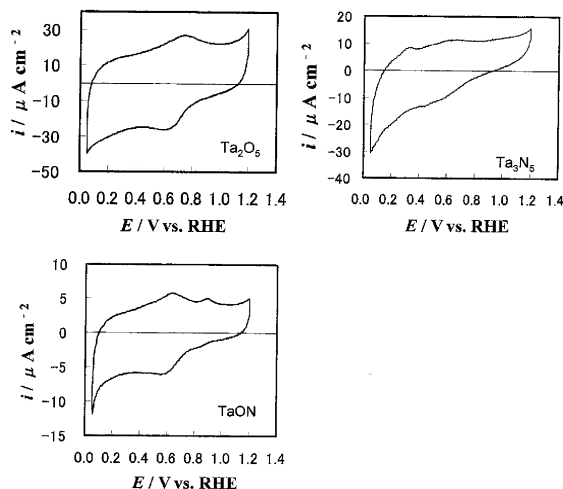
(54) 금속 산 질화물 전극촉매

(57) 요약

산성 전해질 중에서 0.4V 이상의 전극 전위가 높은 상태에서는, 탄화물과 다른 대부분의 비 백금계 화합물은 활성 용해하여 안정하게 존재할 수 없고, 전극 촉매로서의 적용 범위는 전극 전위가 낮은 경우로 한정되고 있다. 이와 같은 조건하에서 촉매 성능을 유지하여 안정성을 향상시킨 전극 촉매를 개발할 필요가 있다.

La, Ta, Nb, Ti, Zr로 된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 전이금속 원소를 포함하는 산 질화물로 이루어지고, 산성 전해질 중에서 가역 수소전극 전위에 대하여 0.4V 이상의 전위로 사용되는 것을 특징으로 하는 산 질화물 전극촉매. 수전해, 유기전해, 연료전지 등의 분야에 있어서, 산성 전해질 중에서 사용되는 전기화학 시스템용의 전극촉매로서 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**미즈시마, 시게노리**

일본, 카나가와, 카마쿠라시, 오키모토 1188, 4-3,  
403

**이시하라, 아키히로**

일본, 카나가와, 히라즈카시, 쿠오베오카 20, 14

**도멘, 카즈나리**

일본, 카나가와, 사가미하라시, 사가미오노 4초메,  
2-3, 1-1201

**하라, 미치카즈**

일본, 카나가와, 요코하마시, 나카구, 마메구치대  
179, 3

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

La, Ta, Nb, Ti, Zr로 된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 전이금속 원소를 포함하는 산 질화물로 이루어지고, 산성 전해질에서 가역 수소전극 전위에 대하여 0.4V 이상의 전위로 사용되는 것을 특징으로 하는 금속 산 질화물 전극촉매.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 미립자로서 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 금속 산 질화물 전극촉매.

**청구항 3**

청구항 1 또는 2에 있어서, 산성 전해질을 이용하는 연료전지용 전극촉매로서 사용되는 것을 특징으로 하는 금속 산 질화물 전극촉매.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 수전해(water electrolysis), 유기전해(organic electrolysis), 연료전지(fuel cell) 등의 분야에 있어서, 산성 전해질 중에서 사용되는 전기화학 시스템용의 전극촉매에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 귀금속, 특히, 백금은 높은 전위에서 안정하고, 각종 반응에 대하여 촉매 능(能)이 높기 때문에, 각종 전기화학 시스템의 전극촉매로서 이용되고 있다. 그렇지만 백금의 가격이 높다는 점이나 자원량이 한정되어 있다는 점, 연료전지용의 전극촉매로서는 더욱 고효성의 전극촉매가 요구되는 점에서 백금촉매의 대체 재료가 요망되고 있다.

<3> 금속 산 질화물(Oxynitride)은 물을 가시광으로 분해하는 광촉매로서 개발되어 왔지(예를 들면, 비 특허문헌 1, 특허문헌 1)만, 지금까지 전극촉매로서의 이용은 시도되지 않았다.

<4> 비 특허문헌 1 : M. Hara et al., Catal. Today., 78, 555(2003)

<5> 특허문헌 1 : 특개2001-205104호 공보

<6> 특허문헌 2 : 특개2002-66333호 공보

<7> 특허문헌 3 : 특개2002-154823호 공보

<8> 특허문헌 4 : 특개2002-321907호 공보

**발명의 상세한 설명**

<9> (발명이 해결하고자 하는 과제)

<10> 일반적으로 산성 전해질 중에 전극 전위가 0.4V 이상의 높은 상태에서는 탄화물과 다른 대부분의 비 백금계 화합물은 활성 용해하여 안정하게 존재할 수 없다는 것이 보고되고 있고(요네야마 히로시외, 전기화학, 41,719(1973)), 전극촉매로서의 적용범위는 전극 전위가 낮은 경우로 한정되고 있고, 이와 같은 조건하에서 촉매 능(能)(catalytic capability)을 유지하여 안정성을 향상시킨 전극촉매를 개발할 필요가 있다.

<11> (과제를 해결하기 위한 수단)

<12> 본 발명은 La, Ta, Nb, Ti, Zr로 된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 전이금속을 포함하는 산 질화물로 된 전극촉매이다. 본 발명자들은, 이러한 금속 산 질화물은 산성 전해질(acidic electrolyte) 중에서 가역 수소전극 전위(reversible hydrogen electrode potential)에 대하여 0.4V 이상의 전위에서 사용해도 용해하지 않는 내식성을 얻을 수 있는 것을 알았다.

- <13> 즉, 본 발명은, (1) La, Ta, Nb, Ti, Zr로 된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 전이금속 원소를 포함하는 산 질화물로 이루어지고, 산성 전해질에서 가역 수소전극 전위에 대하여 0.4V 이상의 전위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 금속 산 질화물 전극촉매이다.
- <14> 또한, 본 발명은, (2) 미립자로서, 전자 전도성 분말인 촉매 담체상에 분산시킨 것을 특징으로 하는 상기의 금속 산 질화물 전극촉매이다.
- <15> 또한, 본 발명은, (3) 산성 전해질을 이용하는 연료전지용 전극촉매로서 사용되는 것을 특징으로 하는 상기의 금속 산 질화물 전극촉매이다.
- <16> (발명의 효과)
- <17> 본 발명의 금속 산 질화물 전극촉매는 산성 전해질 중에서 높은 전극 전위에서 높은 내식성을 갖고, 또한 산소 환원 촉매 능력을 갖는다.
- <18> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <19> 본 발명의 전극촉매는 La, Ta, Nb, Ti, Zr로 된 군으로부터 선택된 적어도하나의 전이금속원소를 포함하는 산 질화물로 되고, 산성 전해질 중에서 가역 수소전극 전위에 대하여 0.4V 이상의 전위에서 사용할 수 있기 때문에 산소환원촉매로서 유용하다.
- <20> 전위의 상한은, 전극 안정성의 문제로 결정되고, 산소 발생하는 전위의 대략 1.6V까지 사용가능하다. 1.6V를 초과하면, 산 질화물이 표면에서의 산소발생과 동시에 서서히 산화되어 산화물이 되어 버린다. 전위가 0.4V 미만에서는 산 질화물의 안정성이라는 관점에서는 전혀 문제는 없지만, 산소환원촉매라는 관점에서의 유용성은 부족하다.
- <21> 전이금속의 La, Ta, Nb, Ti, Zr은 모두 산화물이 산성 전해질 중에서 고 전위로 부식되지 않고 안정하여 이러한 산화물이 촉매표면을 형성하는 것에 의해 촉매 자체가 안정에 존재할 수 있다.
- <22> 그러나, 그러한 산화물에는 산소환원 촉매 능력이 없고, 부분적으로 질화하여 산 질화물을 형성하는 것에 의해 전자상태가 연속적으로 변화하고, 어느 특정의 질화도(窒化度)로 촉매 능력을 갖게 된다고 생각된다. 촉매 능력은 일반적으로는 원자수 비(比)에서 전이금속과 산소와 질소의 비가  $1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$  부근이 바람직하다.
- <23> 본 발명의 금속 산 질화물 전극촉매는 미립자로서, 탄소, 산화 텅스텐이나 산화 이리듐 등 도전성 산화물 등의 전자 전도성 분말인 촉매 담체 상에 분산시켜서 이용할 수 있다. 본 발명의 금속 산 질화물 전극촉매를 제조하는데에는, 원료 금속화합물로서, 금속산화물을 이용하여 이들 단체 또는 혼합물을 암모니아, 암모늄염, 히드라진, 질소, 금속질화물, 금속아미드, 금속암민착체(Metalamine complex) 등과 반응시키는 것에 의해 합성한다. 반응은, 예를 들면, 원료 금속화합물과 함(含)질소화합물(Nitrogenous compounds)의 분말상(狀) 혼합물을 가열하거나, 원료 금속판의 표면을 산화시켜서 원료 금속산화물을 형성해 두고, 그것을 질소나 함질소화합물에 의하여 질화시켜서 표면만을 부분적으로 질화하는 등의 방법을 적절히 채용할 수 있다.
- <24> 금속염, 금속 착체를 원료로서 이용하는 경우에는, 질화 전에, 예를 들면, 알코올 등의 유기용매에 용해시켜 온도 923K, 대기중에서 2시간 열처리하는 등의 방법에 의하여, 전구체(前驅體, Precursor)로서의 금속 산화물을 형성하여 이용하면 좋다.
- <25> 원료 금속화합물로서 분말을 이용하는 경우에는, 얻어지는 금속 산 질화물 미립자의 크기는 원료분말의 크기로 거의 정해지기 때문에 원료분말의 크기를 조정하는 것에 의해 소망하는 크기의 미립자를 얻을 수 있다.
- <26> 반응온도는 673~1473K의 범위이다. 온도가 673K보다 낮으면 반응속도가 느리고, 반응이 진행되지 않는다. 장시간 걸리면 반응이 진행되지만 금속산화물 원료의 함질소화합물과 접촉하기 쉬운 주변부분의 질화의 진행 정도와 비교하여 내측 부분의 질화가 진행되기 어렵고, 장소적으로 질화의 정도가 달라져 버려 균일하게 질화된 것을 얻기가 곤란하다. 온도가 1473K보다 높으면 분해해 버려 산 질화물로 되지 않는다.
- <27> 이 반응시에 질화를 완전하게 진행시키면, 완전한 질화물이 되어 버린다. 완전한 질화물은 안정하지만, 산소환원 촉매 능력이 작다. 원료 금속화합물을 원료로서, 질화를 진척시켜 나가는 도중의 산소와 질소를 동시에 포함한 산 질화물만이 산소환원 촉매 능력을 나타낸다. Ta(탄타륨)를 예로 들면, 원료의 산화 탄타륨의 질소 함유량은 0 중량 퍼센트, 완전하게 질화한 질화 탄타륨의 질소 함유량은 11 중량 퍼센트로, 산소환원 촉매 능력을 갖는 탄타륨 산 질화물의 질소 함유량은 6~9 중량 퍼센트 정도로 된다.

- <28> 특히, 금속산화물과 암모니아와의 반응이 본 발명의 전극촉매의 합성방법으로서 유리하다. 이 반응에서는 질화의 진행과 동시에 산소가 없어지기 때문에 암모니아는 환원제이면서 질화제로 된다. 암모니아의 공급속도나 반응온도를 변화시키는 것에 의해서 질화의 정도를 제어할 수 있다.
- <29> 이 반응시에 암모니아에 더하여 수증기와 질소의 혼합기체로서 암모니아의 분압(分壓)을 변화시켜 질화속도를 늦추는 것에 의해 질화 정도의 장소에 의한 차이가 작은 균일하게 질화된 산 질화물을 얻는 것이 용이해진다.

**실시 예**

- <34> (실시 예 1)
- <35> 산화 탄탈륨 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말(고순도 화학사(社) 제품, 순도 99.9%, 평균 입경 0.5 $\mu$ m)을 원료로서, 암모니아 가스가 잘 통하도록 석영 울(wool)로 감싸서 반응 관내에서 유지하였다. 반응 관내에 암모니아(순도 99.999%)와 수증기와 질소의 혼합기체를 도입하고, 가스의 흐름이 거의 정상으로 될 때까지 기다린 후(60분 정도), 850 $^{\circ}$ C(승온:10 $^{\circ}$ C/min)에서 질화를 행하고, 질화가 완전하게 진행하기 전에 혼합기체의 도입을 정지하여 크기가 수백nm인 탄탈륨 산 질화물 분말을 회수하였다.
- <36> (비교 예 1)
- <37> 질화를 행하지 않은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 시료로 했다.
- <38> (비교 예 2)
- <39> 실시 예 1과 마찬가지로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말을 원료로 하여 질화를 완전하게 진행시킨 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 분말을 제작하였다. 실시 예 1에서 제작한 탄탈륨 산 질화물 및 비교 예 1의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말, 비교 예 2에서 제작한 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 분말을 글라시 카본(glassy carbon) 전극(지름:5.2mm)에 도포, 나피온(Nafion)(등록상표) 코팅하였다. 촉매 도포시에는, 동등한 량으로 도포할 수 있도록 물 5ml중에 0.1g 칭량한 촉매를 혼합하였다. 그 후, 초음파로 교반·현탁하여 제작한 용액으로부터 30 $\mu$ l 도포하고, 촉매가 균일하게 분산되도록 하였다. 0.1mol/dm<sup>3</sup>의 황산용액에 촉매를 도포한 글라시 카본 전극을 침지하여, 30 $^{\circ}$ C, 대기압에서 실험을 실시하였다. 가스 분위기는 질소 및 산소로 하였다. 참조(參照) 전극으로서 동(同) 농도 황산용액 중에서의 가역 수소전극을 이용하였다.
- <40> 전류밀도의 표시는 기하면적당 이라고 하였다.
- <41> 도 1에, 제작한 탄탈륨 산 질화물의 전위가 0.05V로부터 1.2V의 사이에서 50mV/s로 주사한 때의 반응온도 30 $^{\circ}$ C, 질소분위기에서의 전류-전위곡선을 나타낸다. 비교 예 1 및 비교 예 2의 결과도 나타냈다. 전위 주사를 반복하여도 모두 곡선의 형상으로 변화는 없고, 황산용액 중에서 안정하게 존재하는 것이 밝혀졌다.
- <42> 도 2에, 산소분위기에서의 동일한 전위 주사 결과의 전류-전위 곡선을 나타낸다. 비교 예 1 및 비교 예 2에서는 0.2V 이하에서 산소환원 전류가 관찰되는 것으로부터, 이러한 산소환원 촉매 능은 상당히 낮다고 생각된다. 그것에 대하여 실시 예 1에서는 0.8V 부근에서 환원전류가 관찰되었다. 이것은 산소환원 촉매 능을 갖는 것을 의미하고 있다.
- <43> 도 3에, 전위를 1.2V로부터 낮은 방향으로, 주사 속도 5mV/s로 주사한 경우의 반응온도 30 $^{\circ}$ C, 산소분위기에서의 전류-전위 곡선을 나타낸다. 비교 예 1 및 비교 예 2에서는, 산소 환원전류는 0.3V 부근에서 관찰된다. 그것에 대해서, 실시 예 1에서는 0.8V 이상에서 관찰되고, 이것은 우수한 산소환원 촉매 능을 갖는 것을 나타낸다.
- <44> 도 4에, 실시 예 1의 방법으로 얻어진 TaON의 산소 환원전류 밀도의 대수(對數)와 전극 전위의 관계를 나타낸다. 도 4의 경사진 선의 기울기로부터 반응의 속도결정 단계에서 반응 전자 수를 구할 수 있다. 도 4에서, 경사진 선의 기울기는 -130mV/decade이고, 이것으로부터 반응 전자 수는 1로 추정되었다. 즉, 1 전자반응이 속도결정 단계인 것을 나타내고 있다.

**산업상 이용 가능성**

- <45> 본 발명의 금속 산 질화물 전극촉매는 수전해, 유기전해, 연료전지 등의 분야에 있어서, 산성 전해질에서 사용되는 전기화학 시스템용의 전극촉매로서 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

<30> 도 1은 비교 예 1, 비교 예 2 및 실시 예 1의 전극촉매의 질소 분위기에서 전류-전위곡선을 나타내는 그래프이다.

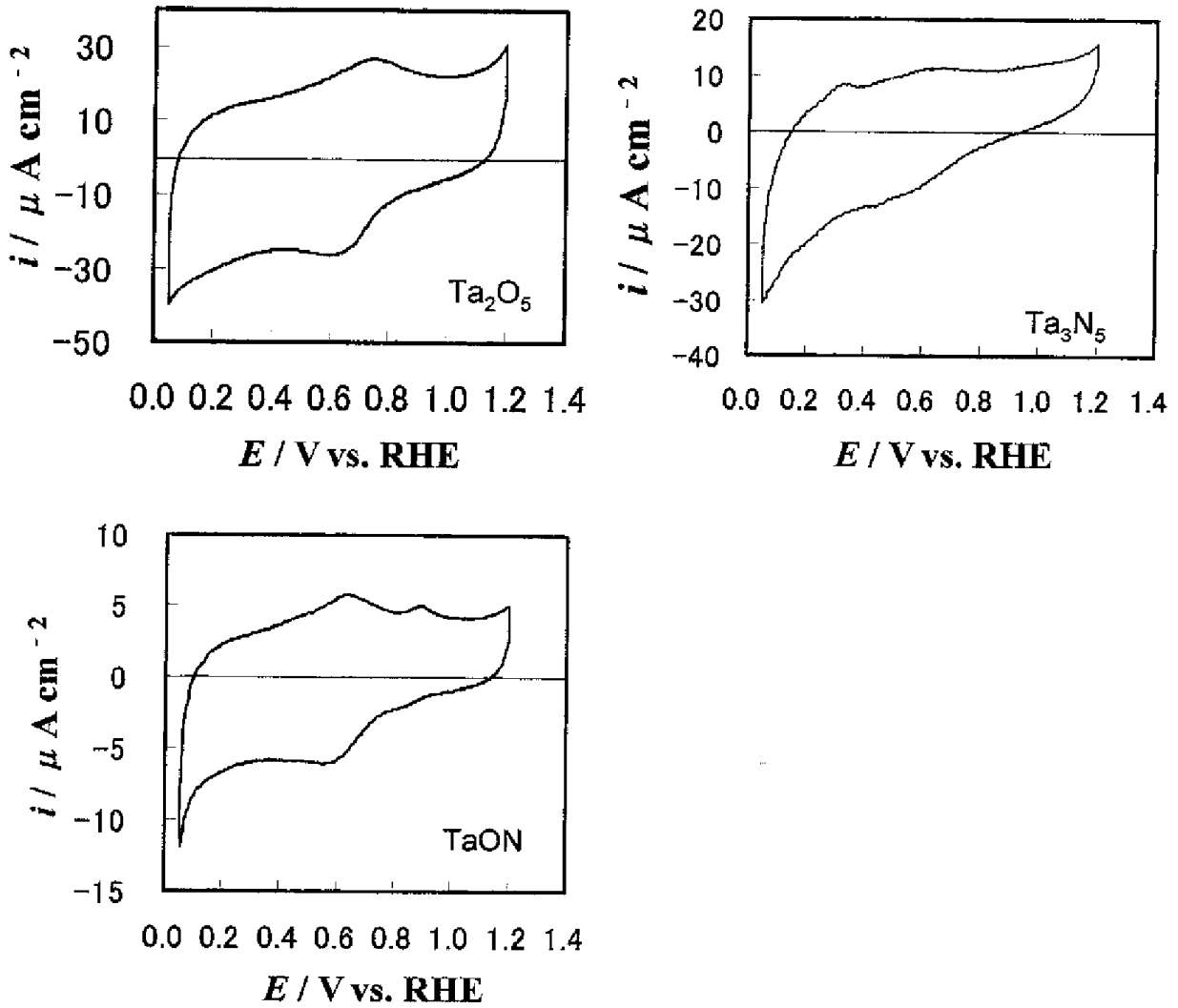
<31> 도 2는 비교 예 1, 비교 예 2 및 실시 예 1의 전극촉매의 산소환원반응의 촉매 능력을 평가한 그래프이다.

<32> 도 3은 실시 예 1의 전극촉매의 산소환원반응의 촉매 능력을 평가한 그래프이다.

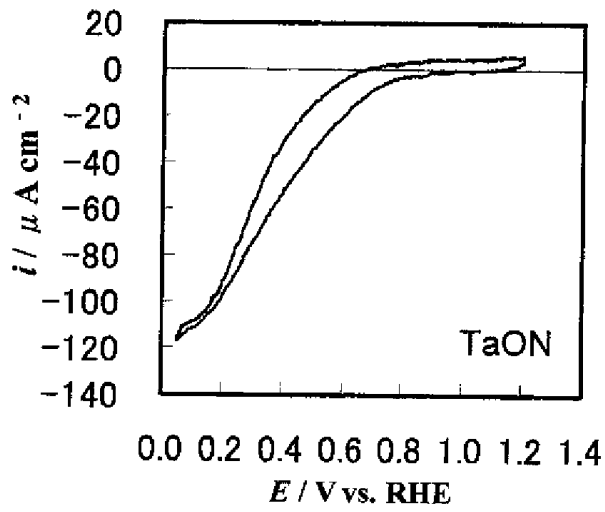
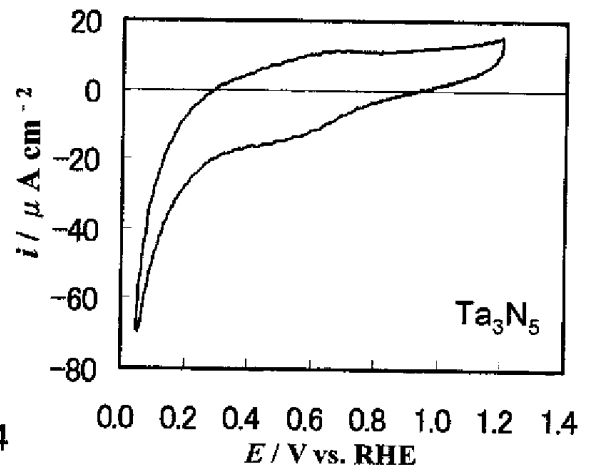
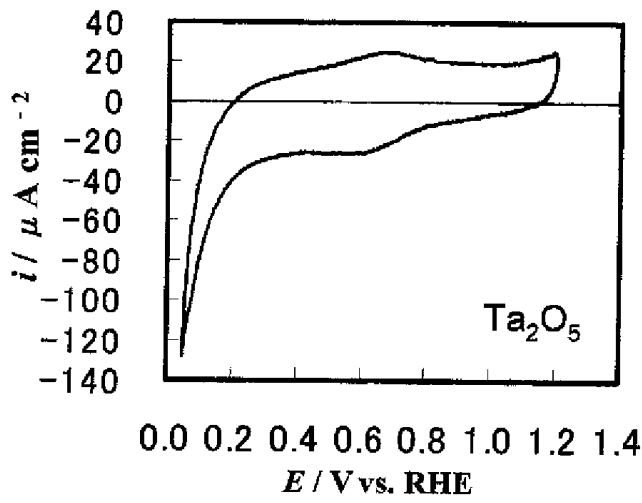
<33> 도 4는 실시 예 1의 산소환원반응의 속도결정단계(rate-determining step)의 반응전자수를 추정한 그래프이다.

도면

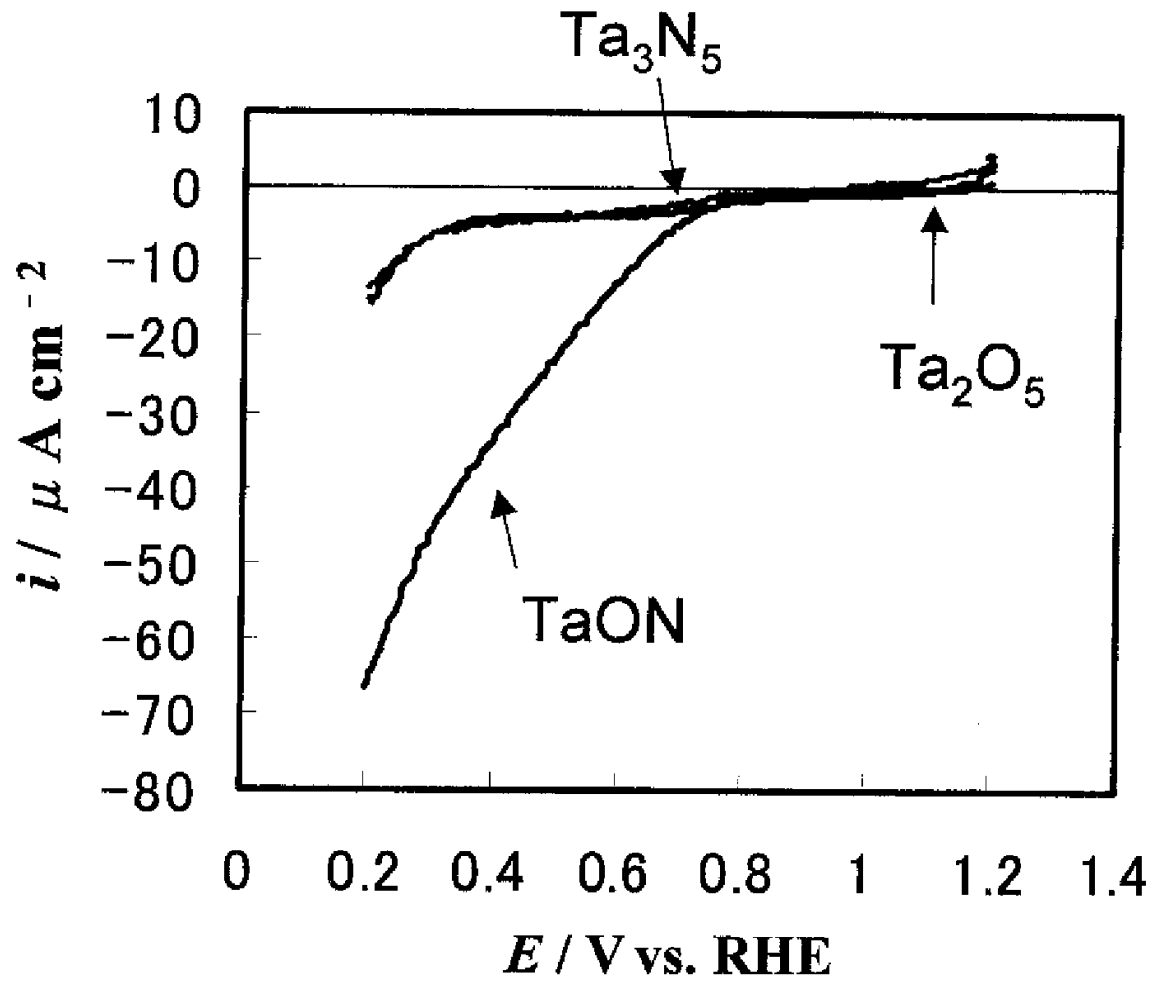
도면1



도면2



도면3





도면4

