



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년07월12일
HO1M 4/86 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0739307
HO1M 4/90 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월06일

(21) 출원번호	10-2006-0067373	(65) 공개번호	10-2007-0011158
(22) 출원일자	2006년07월19일	(43) 공개일자	2007년01월24일
심사청구일자	2006년07월19일		

(30) 우선권주장 1020050065206 2005년07월19일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 박병우
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 서울대학교 공과대학재료공학부

김천중
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 서울대학교 공과대학재료공학부

강명구
서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 서울대학교 공과대학재료공학부

김민숙
대전 서구 월평2동 무지개아파트 107동 1103호

박진남
서울 성북구 돈암동 632 풍림아파트 104동 702호

김혁
서울 성북구 돈암동 한신아파트 106동 603호

(74) 대리인 함현경
 홍원진

(56) 선행기술조사문헌
JP2000133280 A KR1020060037619 A
KR1020060037620 A KR1020070001141 A

심사관 : 박형달

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 수명 특성이 향상된 전극 촉매 및 이를 이용한 연료전지

(57) 요약

본 발명은 (a) 담체; (b) 상기 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자; 및 (c) 상기 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성되는 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에 분산되고, 상기 촉매 보다 높은 조대화(coarsening) 온도를 갖는 조대화 억제 화합물을 포함하는 전극 촉매 및 이의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에, 상기 촉매 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 분산시켜 상기 촉매 입자의 조대화를 억제하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전극 촉매는 전기화학적 성능 저하 없이 구조적으로 안정하므로, 연료전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 담체;

(b) 상기 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자; 및

(c) 상기 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성되는 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에 분산되고, 상기 촉매 보다 높은 조대화(coarsening) 온도를 갖는 조대화 억제 화합물

을 포함하는 전극 촉매.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 조대화 온도는 결정립(結晶粒)의 성장이 발생하는 온도인 전극 촉매.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 촉매 입자(b)는 300℃ 이하의 조대화 온도를 가지며, 조대화 억제 화합물(c)은 300℃ 이상의 조대화 온도를 갖는 것이 특징인 전극 촉매.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir) 및 오스뮴(Os)으로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상인 전극 촉매.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자의 크기(입경)는 1 내지 10nm 범위인 전극 촉매.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 조대화 억제 화합물(c)은 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금(b) 보다 담체(a)에 대한 친화도(affinity)가 높은 것이 특징인 전극 촉매.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 조대화 억제 화합물은 금속 인산물, 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 탄화물로 구성된 군으로부터 선택된 것인 전극 촉매.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 조대화 억제 화합물은 알루미늄 인산계 화합물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물 또는 알루미늄 산화물인 전극 촉매.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 조대화 억제 화합물이 코팅되거나 분산된 두께는 1 내지 5 nm 범위인 전극 촉매.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 담체는 다공성 탄소, 전도성 고분자 및 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 것인 전극 촉매.

청구항 11.

(a) 제 1 촉매층을 갖는 제 1 전극;

(b) 제 2 촉매층을 갖는 제 2 전극; 및

(c) 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 개재된 전해질 막

을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체로서, 제 1 촉매층, 제 2 촉매층 또는 제 1 촉매층 및 제 2 촉매층은 제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 전극 촉매를 포함하는 것이 특징인 막전극 집합체(membrane electrode assembly: MEA).

청구항 12.

제 11항의 막전극 집합체(MEA)를 포함하는 연료전지.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 상기 연료전지는 수소이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell: PEMFC)인 연료전지.

청구항 14.

- (a) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 용매에 분산 또는 용해시켜 분산액 또는 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자가 담지된 담체를 단계 (a)에서 제조된 분산액 또는 용액에 첨가 및 코팅한 후 건조하는 단계; 및
 - (c) 상기 단계 (b)에서의 건조물을 열처리하는 단계
- 를 포함하는 제 1항에 기재된 전극 촉매의 제조방법.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 상기 단계 (b)의 분산액 또는 용액에 촉매 입자가 담지된 담체를 첨가시, 촉매 입자 대비 조대화 억제 화합물의 몰 비가 1 ~ 5 : 1로 첨가하는 것이 특징인 제조방법.

청구항 16.

제 14항에 있어서, 상기 열처리 온도는 촉매 입자의 조대화 발생 온도 보다 낮은 범위인 제조방법.

청구항 17.

담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에, 상기 촉매 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 분산시켜 상기 촉매 입자의 조대화를 억제하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기화학적 성능 저하 없이 온도 변화에 따른 금속 촉매 성분의 조대화를 방지하여 우수한 수명 특성을 나타내는 전극 촉매 및 이의 제조방법, 상기 전극 촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

연료 전지는 기존의 에너지를 대체할 무공해 청정 에너지원으로서 차세대 에너지원으로 많은 관심 아래 활발한 연구가 진행되고 있다. 연료전지의 기본 개념은 수소와 산소의 반응에 의하여 생성되는 전자의 이용으로 설명할 수 있다. 연료 전지는 수소 등을 포함하는 연료가스와 산소 등을 포함하는 산화제의 화학반응 에너지를 전기에너지로 직접 변환하여 직류 전류를 생산하는 능력을 갖는 전지로 정의하며, 종래의 전지와는 다르게 외부에서 연료와 공기를 공급하여 연속적으로 전기를 생산한다. 연료전지는 작동 조건에 따라 인산형 연료전지, 알칼리형 연료전지, 수소이온 교환막 연료전지, 용융탄산염 연료전지, 직접메탄올 연료전지와 고체전해질 연료전지 등으로 구분한다. 특히, 수소이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell: PEMFC)는 에너지 밀도가 크며 상온에서도 사용이 가능하기 때문에 휴대용 전원으로 각광 받고 있다.

수소이온 교환막 연료전지(PEMFC)는 음극에서 발생한 수소이온을 고분자 전해질 막을 통해 양극으로 전달해 산소와 전자의 결합을 통해 물을 형성하게 되며, 이때 발생하는 전기화학 에너지를 이용하는 것이다. 수소이온 교환막 연료전지는 저온에서 작동을 하기 때문에 그 효율이 다른 연료전지 보다 상대적으로 낮다. 따라서, 연료전지의 효율을 높이기 위해 백금 담지 카본을 주로 촉매로 제조하여 사용하고 있다. 실제로, 백금 담지 카본 촉매를 사용할 경우 그 특성이 다른 금속 담지 촉매를 사용하는 경우에 비해 월등한 성능을 나타낸다.

그러나, 수소이온 교환막 연료전지 전극용 촉매로 사용되는 백금 담지 카본에서 담지된 백금의 크기가 수 나노 미터(nm)에 지나지 않기 때문에, 전기화학적 반응이 진행됨에 따라 불안정하게 되고, 백금 나노 입자들의 조대화(coarsening)가 일어나게 된다. 이러한 백금 나노 입자들의 조대화는 반응에 필요한 백금 나노 입자의 표면적을 점점 줄여나가기 때문에 연료전지의 성능을 저하시키는 한 원인이 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 고려하여, 담체상에 존재하는 촉매 활성 성분, 예컨대 백금 또는 백금 함유 합금 입자들 사이의 빈 공간 및/또는 상기 담체와 금속 입자들 사이의 접촉 부위 상에 금속 또는 금속 함유 합금 입자들간의 조대화를 방지할 수 있는 화합물을 코팅 및/또는 분산시키면, 전기화학적 성능의 저하 없이 전극 촉매 성분의 조대화를 방지하여 연료전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

이에, 본 발명은 구조적 안정성으로 인해 우수한 수명 특성을 갖는 전극 촉매 및 이의 제조방법, 상기 전극 촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 담체에 담지된 금속 촉매의 구조적 안정성 도모를 통해 금속 촉매 성분의 조대화를 방지하는 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

발명의 구성

본 발명은 (a) 담체; (b) 상기 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자; 및 (c) 상기 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성되는 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에 분산되고, 상기 촉매 보다 높은 조대화(coarsening) 온도를 갖는 조대화 억제 화합물을 포함하는 전극 촉매 및 이의 제조방법, 상기 전극 촉매를 포함하는 막전극 접합체(MEA) 및 상기 막전극 접합체를 구비하는 연료전지, 바람직하게는 수소이온 교환막 연료전지(PEMFC)를 제공한다.

또한, 본 발명은 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에, 상기 촉매 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 분산시켜 상기 촉매 입자의 조대화를 억제하는 방법을 제공한다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명에서는 연료전지에 사용되는 전극 촉매(예, 백금 담지 카본) 상에 상기 촉매 활성 성분보다 조대화 온도가 높은 화합물(조대화 억제 화합물)을 분산시키되, 촉매 입자들의 조대화를 억제할 수 있는 특정 위치, 즉 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume), 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site) 상에 적절히 분산시켜 코팅하는 것을 특징으로 한다(도 1 참조). 이때 조대화 온도(coarsening temp.)는 결정립(結晶粒)의 성장이 발생하는 온도를 의미한다.

이와 같은 구조적 특징에 따라 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 하기와 같다.

종래 연료전지 전극용 촉매 활성 성분인 금속, 예컨대 백금은 비표면적 증가를 통해 우수한 촉매 활성을 나타내고자 주로 수 나노 미터의 작은 입경이 입자로 존재하게 되는데, 이들 촉매 활성 성분 입자들은 전기화학적 반응이 진행됨에 따라 불안정해지게 되며, 이로 인해 이들이 서로 뭉치는 조대화 현상이 발생하게 된다. 이와 같은 촉매 입자의 조대화로 인해 반응에 필요한 촉매 입자의 표면이 감소하게 되므로, 결국 연료전지의 성능 저하가 필수적으로 유발된다. 또한 이러한 문제점을 해결하기 위해, 촉매 입자 표면 상에 일부 화합물을 도입하기도 하였다. 그러나, 이와 같이 조대화 억제 화합물이 촉매

입자의 표면에 존재하는 경우 촉매 입자들 간의 전기 저항 증가, 촉매 입자 표면으로의 수소 이온 전도도 저하가 초래될 뿐만 아니라, 촉매 반응에 사용되어야 할 촉매 입자 표면이 조대화 억제 화합물에 피복되어 촉매 반응 면적의 감소 및 이로 인한 연료전지의 성능 저하가 필수적으로 야기되었다.

이에 비해, 본 발명에서는 조대화 억제 화합물을 상기 촉매 활성 입자들의 표면 대신, 조대화 억제를 극대화할 수 있는 특정 위치, 즉 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및/또는 담체와 촉매 활성 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)상에 코팅 및/또는 분산시킴으로써, 전기화학적 반응이 진행되어 비록 상기 촉매 활성 입자들이 불안정해진다 하더라도 상기 촉매 입자들의 조대화(coarsening) 현상이 일어나지 못하도록 억제할 수 있으며, 이러한 구조적 안정성을 통해 전극 촉매의 열적, 구조적 안정성 향상, 연료전지의 성능 저하 최소화 및 수명 특성 향상을 도모될 수 있다. 실제로, 본원 실험 예를 통해 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 합금 나노 입자들의 조대화가 감소되는 것을 확인할 수 있었다(표 1 참조).

본 발명에 따라 전극 촉매, 예컨대 담체에 담지된 촉매 활성 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 구성된 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및/또는 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site) 상에 균일 분산되어 구조적 안정성을 도모할 수 있는 조대화 억제 화합물로는, 1) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자 보다 높은 조대화 온도(coarsening temp.)를 갖는 화합물이라면 특별한 제한 없이 모두 사용 가능하다. 예컨대, 상기 귀금속 원소들은 대부분 300°C 이하의 온도에서 조대화가 발생하여 연료전지의 성능 저하 및 수명 저하가 초래되므로, 가능하면 300°C 이상의 조대화 온도를 갖는 화합물이 바람직하다.

또한, 2) 상기 조대화 억제 화합물은 귀금속 또는 금속 함유 합금 입자의 촉매 활성, 즉 전기 화학적 성능 저하를 유발시키지 않는 것이 바람직하다. 특히 상기 금속 촉매 성분에 대한 친화도(affinity) 보다 촉매 담체에 대한 친화도가 우수한 것이 더욱 바람직하다.

여기서 친화도(affinity)는 조대화 억제 화합물이 석출(코팅)되기 용이한 정도를 나타내는 것이다. 즉, 탄소 표면과 금속 입자(예, 백금) 표면은 친수성의 정도, 표면의 산화 및 환원 능력에 있어서 각각 차이가 있기 때문에, 이들 표면이 각각 나타내는 서로 상이한 전기 화학적 특성에 선택적인 친화도를 갖는 조대화 억제 화합물을 사용할 경우 금속 표면이 아닌 특정 위치, 예컨대 금속 입자들 사이의 빈 공간 또는 금속 입자와 담체와의 접촉 부위상에만 선택적으로 조대화 억제 화합물을 위치시킬 수 있게 된다.

전술한 특성을 갖는 화합물의 비제한적인 예로는 금속 인산염, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 불화물, 금속 탄화물 등이 있으며, 이때 상기 금속은 당 업계에 알려진 통상적인 금속, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족, 14족, 전이금속 등을 포함한다.

상기 화합물들의 구체적인 예로는 알루미늄 인산계 화합물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 알루미늄 산화물 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 특히 금속 인산계 화합물은 부도체인 반면, 그 구조가 조밀하지 않고 두께층이 얇아서 물질간의 확산을 방해하지 않을 뿐만 아니라 전기화학적 성능 유발을 거의 초래하지 않는다.

상기 조대화 억제 화합물은 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자의 표면, 입자들 사이의 빈공간 및/또는 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위 상에 분산되게 되는데, 효율적인 조대화 방지 효과를 나타내기 위해서는 상기 금속 또는 금속 함유 합금 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및/또는 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site) 상에 분산되는 것이 바람직하다. 상기 화합물이 분산된 형태와 두께는 특별한 제한이 없으며, 금속 또는 금속 함유 합금 입자들의 조대화를 억제할 수 있는 범위 내에서 조절 가능하다. 가능하면 1 내지 5 nm 정도의 두께 범위가 바람직하다.

본 발명에 따라 전극 촉매를 구성하는 주요 촉매 활성 성분(b)은 수소의 산화 또는 산소의 환원이 가능한, 당 업계에 잘 알려진 통상적인 금속 또는 상기 금속 함유 합금이 제한 없이 사용 가능하다. 특히 귀금속류, 예컨대 백금(Pt) 또는 백금 함유 합금 형태가 바람직하다. 이때, 백금과 합금을 이루는 금속의 비제한적인 예로는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 또는 이들의 2종 이상 혼합 형태 등이 있다.

상기 금속 촉매 입자의 크기(입경)는 특별한 제한이 없으나, 1 내지 10nm 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 5nm 범위이다. 또한 금속 촉매 활성 입자를 포함하는 전극 촉매는 당 분야에 알려진 통상적인 담체에 담지된 형태인 것을 사용할 수 있으나, 전술한 금속 성분들만으로 구성된 것 역시 본 발명의 범주에 속한다.

본 발명에 따라 전극 촉매를 구성하는 담체(a)는 넓은 표면적을 이용하여 귀금속 촉매를 넓게 분산시키고, 금속 촉매만으로는 얻기 어려운 열적 및 기계적 안정성 등의 물리적 성질을 향상시키기 위하여 사용하는 것이다. 예를 들면, 당 분야의 통상적인 미립자의 지지체에 코팅하거나 그 외 다른 방법을 적용할 수 있다. 사용 가능한 담체로는 다공성 탄소, 전도성 고분자 또는 금속 산화물 등이 있다.

다공성 탄소로는 활성탄, 탄소 섬유, 흑연 섬유 또는 탄소 나노튜브 등이 사용 가능하며, 전도성 고분자는 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), 폴리아닐린(polyanilin), 폴리피롤(polypyrrole) 또는 그들의 유도체를 사용할 수 있다. 또한, 금속 산화물은 텅스텐, 티타늄, 니켈, 루테튬, 탄탈륨 또는 코발트 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속산화물을 사용할 수 있다.

상기 담체의 크기는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 10 μm 가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.05~0.5 μm 이다.

본 발명에 따른 전극 촉매는 전극 촉매의 특정 위치상에 조대화 억제 화합물이 균일하게 분산되어 존재한다는 점을 제외하고는, 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 이의 일 실시예를 들면 (a) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 용매에 분산 또는 용해시켜 분산액 또는 용액을 제조하는 단계; (b) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자가 담지된 담체를 단계 (a)에서 제조된 분산액 또는 용액에 첨가 및 코팅한 후 건조하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서의 건조물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

우선, 1) 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 보다 조대화 온도가 높은 화합물이 용매에 분산 또는 용해된 코팅액을 제조한다. 이때, 코팅액은 용액 또는 균질한 현탁액(suspension) 상태를 모두 포함한다.

사용 가능한 조대화 억제 화합물로는 전술한 바와 동일하며, 용매로는 상기 제시된 화합물들을 용해 또는 분산시킬 수 있는 모든 종류가 사용 가능하나, 이중 증류수가 바람직하다. 일례로, 코팅액은 알루미늄 인산계 화합물 또는 알루미늄과 인산을 각각 함유하는 전구체 화합물, 예컨대 알루미늄질산염 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 인산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)을 증류수에 용해시켜 제조될 수 있다.

2) 상기와 같이 제조된 코팅액에 촉매 입자가 담지된 담체, 예컨대 백금 담지 카본을 투입한 후 코팅 및 건조를 실시한다.

전술한 담체에 담지된 촉매 활성 금속 또는 금속 함유 입자는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 방법, 예를 들면 침전법, 콜로이드법 등에 따라 제조될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 담체를 용매에 분산시켜 제조된 담체 분산액에 촉매 활성 금속 전구체 또는 금속 함유 전구체 화합물, 또는 선택적으로 환원제, pH 조절제를 첨가하여 반응시킨 후, 얻어진 분말을 건조하면 된다.

상기 코팅액(분산액 또는 용액)에 촉매 입자가 담지된 담체를 첨가하는 경우, 촉매 입자 대비 상기 조대화 억제 화합물의 물 비는 1 ~ 5 : 1로 첨가하는 것이 적절하며, 특히 2 ~ 3 : 1이 바람직하다. 물 비가 1:1 미만인 경우 촉매 입자가 소량 분포하게 되어 저조한 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 즉, 조대화 억제 화합물의 농도가 높아지게 되면 조대화 억제를 최적화할 수 있는 특정 위치, 즉 촉매 입자들 사이의 공간, 담체와 촉매 입자들 간의 접촉 부위 이외에, 촉매 입자 표면까지도 조대화 억제 화합물이 위치하게 된다. 따라서, 조대화 억제 화합물이 촉매 입자의 표면에 존재함으로써 인해 초래되는 전술한 문제점, 예컨대 촉매 입자들 간의 전기 저항 증가, 촉매 입자 표면으로의 수소 이온 전도도 저하, 촉매 반응 면적 감소가 야기되어 연료전지의 성능 저하가 수반될 수 있다. 또한 5:1을 초과하는 경우 조대화를 방지하는 화합물 보다 촉매 입자가 다량 존재하게 되어 조대화 방지 효과가 미미할 수 있다.

이때, 코팅법으로는 당 분야에 알려진 통상적인 방법을 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, 건조법도 특별히 제한되지 않으나, 90 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 수 시간동안 건조하여 코팅액에 사용된 증류수를 모두 증발시키는 것이 바람직하다.

3) 상기와 같이 담체에 담지된 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자의 표면 또는 상기 입자들 사이의 공간상에 소정 두께의 조대화 방지 화합물을 분산시킨 후 열처리를 수행함으로써, 구조적으로 안정한 본 발명의 전극 촉매 제조가 완료된다.

이와 같이 열처리를 거치게 되면, 전극 촉매 내 조대화 억제 화합물의 구조가 보다 안정되어 질 뿐만 아니라, 담체와 조대화 억제 화합물과의 결합도 더욱 안정화된다. 또한 전극촉매 사용 조건에서 반응을 저해할 수 있는 미량의 불순물을 완전히

제거하는 효과가 있다. 이때, 열처리 공정은 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자의 조대화 발생 온도 보다 낮은 범위이지만 하면 특별한 제한이 없으며, 예컨대 110 내지 300℃ 범위에서 2 내지 4 시간 동안 실시할 수 있다.

상기 전극 촉매를 제조하는 공정은 수계 코팅액을 이용하여 이루어질 뿐만 아니라 열처리 시간이 비교적 짧으므로, 제조 공정의 단순화를 통해 기존 공정에 용이하게 적용될 수 있고 원가절감의 효과 또한 얻을 수 있다는 장점이 있다.

본 발명은 상기와 같이 제조된 전극 촉매를 포함하는 연료전지용 전극을 제공한다.

연료전지용 전극은 예를 들면, 기체확산층과 촉매층으로 이루어질 수 있으며, 촉매층만으로 구성되어도 무방하며, 기체확산층 상에 촉매층이 형성된 조합 형태도 가능하다.

본 발명의 연료전지용 전극은 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 상기 전극 촉매를 수소 이온 전도도가 높은 고분자 물질 및 촉매분산을 증진시키는 혼합용매를 포함하는 촉매 잉크와 혼합하여 슬러리를 제조한 후 프린팅(printing), 분무(spray), 롤링(rolling) 또는 브러싱(brushing) 등의 방법으로 탄소 종이에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 (a) 제 1 촉매층을 갖는 제 1 전극; (b) 제 2 촉매층을 갖는 제 2 전극; 및 (c) 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 개재된 전해질 막을 포함하는 연료전지용 막전극 집합체로서, 제 1 촉매층, 제 2 촉매층 또는 제 1 촉매층 및 제 2 촉매층은 전술한 전극 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 막전극 집합체(membrane electrode assembly: MEA)를 제공한다.

이때, 제 1 전극 및 제 2 전극 중 하나는 양극이고, 다른 하나는 음극이다.

막전극 집합체(MEA)는 연료와 공기의 전기화학 촉매 반응이 일어나는 전극과 수소 이온의 전달이 일어나는 고분자 막의 집합체를 의미하는 것으로서, 촉매 전극과 전해질 막이 접촉된 단일의 일체형 유니트(unit)이다.

상기 연료전지용 막전극 집합체는 음극의 촉매층과 양극의 촉매층이 전해질 막에 접촉하도록 하는 형태로서, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 음극과 양극 사이에 전해질 막을 위치시킨 후 약 140℃ 정도의 온도를 유지하면서 유압으로 작동되는 2 장의 열판 사이에 넣은 후 압력을 가해 가열 압착함으로써 제조될 수 있다.

전해질 막으로는 예를 들면, 수소이온 전도성, 필름을 형성할 수 있을 정도의 기계적 강도 및 높은 전기화학적 안전성을 갖는 물질이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체가 있으며, 플루오로비닐에테르 모이어티는 수소이온을 전도하는 기능을 갖는다.

추가적으로, 본 발명은 상기 막전극 집합체(MEA)를 포함하는 연료전지를 제공한다.

이때, 상기 연료전지를 구성하는 모든 재료는 본 발명에서 제조한 전극용 촉매를 제외하고는, 당 업계에서 알려진 통상적인 연료전지, 바람직하게는 수소이온 교환막 연료전지 분야에서 사용되고 있는 모든 재료가 사용 가능하다. 또한, 연료전지의 제조방법은 특별한 제한이 없으며, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 상기에서 제조된 막전극 집합체(MEA)와 바이폴라 플레이트(bipolar plate)로 구성하여 제조될 수 있다.

상기 연료전지는 전술한 바와 같이 산소의 환원 반응과 수소의 산화 반응을 채택하는 수소 이온 교환막 연료전지(PEMFC)가 바람직하나, 이를 제한하는 것은 아니다.

추가로, 본 발명은 담체에 담지되고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 상기 금속 함유 합금으로 된 촉매 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume) 및 담체와 촉매 입자들 사이의 접촉 부위(contact site)로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역 상에, 상기 촉매 보다 조대화 온도가 높은 조대화 억제 화합물을 분산시켜 상기 촉매 입자의 조대화를 억제하는 방법을 제공한다.

실제로 본원에서 실시한 조대화 억제법을 통해, 온도가 상승함에도 불구하고 촉매 활성을 갖는 금속 또는 금속 함유 합금 입자의 조대화가 방지되는 것을 확인할 수 있었다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1 ~ 2]

실시예 1

1-1. 알루미늄 인산계 화합물이 코팅된 백금 담지 카본 촉매 제조

소정량의 증류수에 인산암모늄을 첨가하여 충분히 교반시켜 녹여준 후 알루미늄 질산염을 첨가하여 역시 충분히 교반시켰다. 이때 인산암모늄과 알루미늄 질산염의 중량비는 0.38:1 이 되도록 하였다. 반응이 진행됨에 따라 알루미늄 인산계 화합물이 형성되면서 흰 색을 띄는 코팅액을 얻게 되었으며, 이 코팅액에 평균 입도 2.6 nm 정도의 백금 입자를 담지한 백금 담지 카본 소정량을 넣어주었다. 이때 백금과 알루미늄 인산계 화합물의 물 비를 3:1 로 맞추었다. 코팅된 백금 담지 카본을 90℃ 이하의 오븐에서 완전히 건조한 후, 200℃에서 2시간 열처리하여 알루미늄 인산계 화합물이 백금 담지 카본 표면에 코팅되도록 하였다.

1-2. 전극 제조

실시예 1-1에서 제조된 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 백금 담지 카본을 높은 수소이온 전도성을 가지는 나피온 잉크와 혼합하여 카본 전극에 발라 산소극 전극을 준비하고, 연료극 쪽에는 Johnson-Matthey사의 상용촉매 (Hispec 9100)를 이용하여 동일한 방법으로 연료극 전극을 준비하였다. 이 때 산소극 전극쪽의 백금담지량은 0.25 mgPt/cm² 그리고 연료극 전극쪽의 백금담지량은 0.5 mgPt/cm²를 사용하였다.

1-3. 막전극 접합체(MEA) 제조

상기 실시예 1-2에서 제조된 양 전극 사이에 나피온 전해질 막을 열적, 기계적으로 접합하여 막전극 접합체를 제조하였으며, 이를 이용하여 수소 이온 교환막 연료전지를 제조하였다(도 2 참조).

실시예 2

열처리 온도를 200℃에서 300℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 전극 촉매, 막전극 접합체 및 수소 이온 교환막 연료전지를 제조하였다.

비교예 1

알루미늄 인산계 화합물로 코팅하지 않은 백금 담지 카본 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 막전극 접합체 및 이를 포함하는 연료전지를 제조하였다.

실험예 1. 전극 촉매의 X선 회절 분석

본 발명에 따라 제조된 전극 촉매에 대한 분석을 하기와 같이 수행하였다.

시료는 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 백금 담지 카본 촉매를 사용하였으며, 대조군으로 상온에서 코팅되지 않은 백금 담지 카본을 사용하였다.

도 3은 X선 회절 분석을 통해 담체 상에 담지된 백금의 결정 구조를 분석한 결과를 나타내는 것으로서, 이때 Pt(111) 피크 넓이는 백금 입자의 크기와 연관이 있으며 피크의 폭이 넓을수록 백금 입자의 크기가 작은 것을 뜻한다. 200℃에서 열처리된 실시예 1의 전극 촉매에서는 조대화 억제 화합물인 금속 인산계 화합물의 코팅 효과에 의해 백금 입자의 성장, 즉 조대화가 억제되는 것을 볼 수 있다. 또한, 300℃에서 열처리된 실시예 2의 경우 피크가 다소 좁아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 백금 입자끼리 조대화가 일부 발생한 것을 나타내는 것이다(도 3 참조).

실험예 2. 전극 촉매의 조대화 경향 평가

본 발명에 따라 제조된 전극 촉매의 조대화 경향을 평가하고자, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

실시에 1에서 제조된 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 백금 담지 카본 촉매와 비교예 1의 코팅되지 않은 백금 담지 카본 촉매를 사용하였으며, 이들 전극 촉매에 존재하는 백금 나노 입자의 크기를 상온에서 300℃ 까지 온도를 변화시키면서 크기 변화를 측정하였다. 이에 대한 결과는 하기 표 1과 같다.

실험 결과, 코팅되지 않은 일반 촉매 형태인 비교예 1의 전극 촉매는 300℃의 온도에서 백금 나노 입자의 크기가 4.8nm 정도로 증가함을 볼 수 있었는데, 이는 온도 상승에 따라 백금 나노 입자의 조대화가 발생한다는 것을 나타내는 것이다. 이에 비해, 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 실시예 1의 전극 촉매는 높은 온도에서도 백금의 조대화가 거의 발생하지 않고 억제된다는 것을 확인할 수 있었다(표 1 참조).

[표 1]

온도 (℃)	전극 촉매 중의 백금 나노 입자의 크기(입경) (nm)	
	비교예 1	실시예 1
상온	2.62 nm	2.62 nm
200℃	3.50 nm	2.70 nm
300℃	4.80 nm	3.22 nm

실험예 3. 연료전지의 성능 평가

본 발명에 따라 제조된 전극 촉매를 이용한 단위 전지의 성능 테스트를 하기와 같이 실시하였다.

실시에 1에서 제조된 단위 전지의 양(兩) 전극으로 공기와 수소를 공급하였으며, 이후 단위전지의 양단에 걸린 전압을 변화시키면서 전류 밀도와 전력 밀도를 측정하여 도 4에 도시하였다.

실험 결과, 실시예 1의 전극 촉매는 0.65V에서 0.27A/cm²의 전류 밀도와 0.17W/cm²의 전력 밀도를 나타냈다. 이는 산소극 전극쪽의 백금 담지량이 0.25 mgPt/cm²인 것을 고려할 때, 일반적인 고분자 전해질 연료전지용 막전극 접합체와 동등한 성능을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다(도 4 참조).

발명의 효과

본 발명에서는 전극용 촉매 물질의 조대화 억제를 극대화할 수 있는 위치 상에 상기 촉매 물질의 조대화를 방지하는 화합물을 코팅 및/또는 분산시켜 구조적 안정성을 도모함으로써, 전기화학적 성능 저하 없이 우수한 수명 특성을 갖는 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 제조된 전극 촉매의 표면 상태를 보여주는 모식도이다.

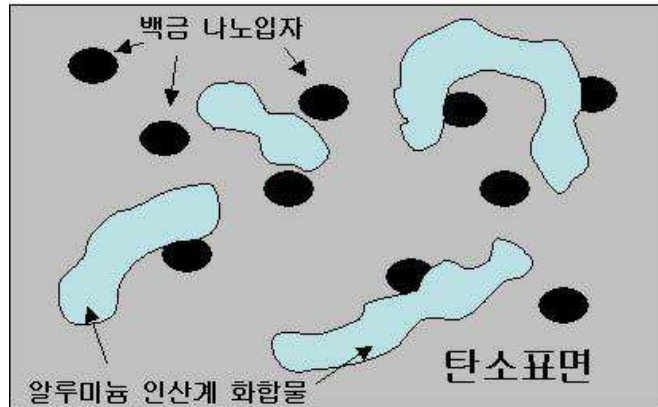
도 2는 수소 이온 교환막 연료전지의 모식도이다.

도 3은 실시예 1 및 실시예 2에 따라 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 백금 담지 카본 촉매와 비교예 1의 코팅되지 않은 백금 담지 카본 촉매를 각각 이용하여 분석한 X-선 회절(x-ray diffraction) 결과도이다.

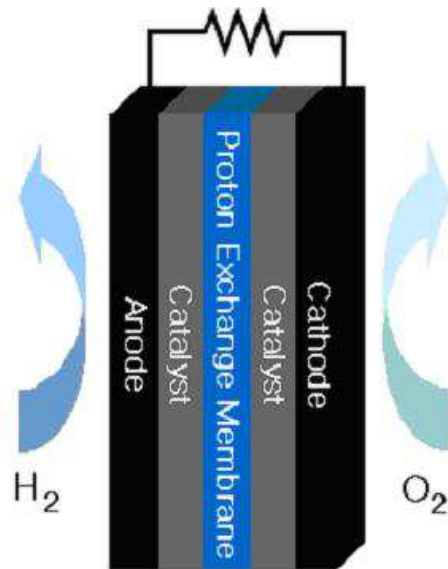
도 4는 실시예 1에서 제조된 알루미늄 인산계 화합물로 코팅된 백금 담지 카본 촉매를 이용한 연료전지의 성능 그래프이다.

도면

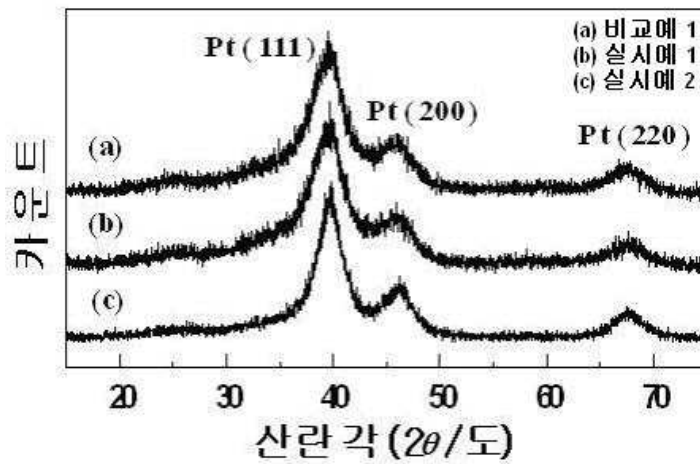
도면1



도면2



도면3



도면4

