



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월13일

(11) 등록번호 10-0728182

(24) 등록일자 2007년06월07일

(21) 출원번호 10-2006-0042902

(65) 공개번호

(22) 출원일자 2006년05월12일

(43) 공개일자

심사청구일자 2006년05월12일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 알렉세이 알렉산드로비치세로프
경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

곽찬
경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

민명기
경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

이시현
경기도 용인시 구성면 삼성5차아파트 502동 1103호

(74) 대리인 팬코리아특허법인

(56) 선행기술조사문헌
KR100544886 B1
KR100584671 B1

JP2004275833 A

심사관 : 박형달

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 연료 전지용 캐소드 촉매, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리, 및 이를 포함하는 연료 전지 시스템

(57) 요약

본 발명은 연료 전지용 캐소드 촉매, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료 전지 시스템에 관한 것으로서, 상기 캐소드 촉매는 S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 갈코겐 원소로 이루어진 담체 및 상기 담체에 담지된 A-B 합금(상기 A는 Pd, Ir, Rh 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, 상기 B는 Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다)을 포함한다.

본 발명의 연료 전지용 캐소드 촉매는 산화제의 환원 반응에 대한 활성 및 선택성이 우수하여 그를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 연료 전지 시스템의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 칼코젠 원소로 이루어진 담체 및

상기 담체에 담지된 A-B 합금(상기 A는 Pd, Ir, Rh, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, 상기 B는 Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다.)

를 포함하는 연료 전지용 캐소드 촉매.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 담체는 Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 칼코젠 원소로 이루어진 것인 연료 전지용 캐소드 촉매.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 칼코젠 원소는 나노튜브 또는 나노와이어 형태인 것인 연료 전지용 캐소드 촉매.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 A-B 합금의 조성비는 A 금속이 30 내지 60 원자%이고, B 금속이 40 내지 70 원자%인 것인 연료 전지용 캐소드 촉매.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 A-B 합금의 상기 담체에 대한 담지량은 전체 촉매에 대하여 5 내지 75 중량%인 것인 연료 전지용 캐소드 촉매.

청구항 6.

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극; 및

상기 애노드 및 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고,

상기 캐소드 전극은 도전성 기재로 이루어진 전극 기재 및 상기 전극 기재에 형성되는 촉매층을 포함하고,

상기 촉매층은 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 촉매를 포함하는 것인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 고분자 전해질 막은 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기, 이들의 유도체, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양이온 교환기를 갖는 고분자 수지를 포함하는 것인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 고분자 수지는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리페닐퀴놀살린계 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 고분자 수지인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

상기 애노드 전극은 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전이 금속), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 촉매를 포함하는 것인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.

청구항 10.

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극; 및 상기 애노드 및 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고, 상기 캐소드 전극은 도전성 기재로 이루어진 전극 기재 및 상기 전극 기재에 형성되는 촉매층을 포함하고, 상기 촉매층은 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 촉매를 포함하는 것인 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 위치하는 세퍼레이터를 포함하는 전기 발생부;

연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 및

산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료 전지 시스템.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 연료 전지용 캐소드 촉매, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료 전지 시스템에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화제의 환원 반응에 대한 활성 및 선택성이 우수하며, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리, 연료 전지 시스템의 성능을 향상시킬 수 있는 캐소드 촉매, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 이를 포함하는 연료 전지 시스템에 관한 것이다.

[종래 기술]

연료 전지(Fuel cell)는 수소 또는 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산화제의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.

이러한 연료 전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 청정 에너지원으로서, 단위 전지의 적층에 의한 스택 구성으로 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점을 갖고 있으며, 소형 리튬 전지에 비하여 4-10배의 에너지 밀도를 나타내기 때문에 소형 및 이동용 휴대전원으로 주목받고 있다.

연료 전지의 대표적인 예로는 고분자 전해질형 연료 전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 직접 산화형 연료 전지(Direct Oxidation Fuel Cell)를 들 수 있다. 상기 직접 산화형 연료 전지에서 연료로 메탄올을 사용하는 경우는 직접 메탄올형 연료 전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)라 한다.

일반적으로 고분자 전해질형 연료 전지는 에너지 밀도가 크고, 출력이 높다는 장점을 가지고 있으나, 수소 가스의 취급에 주의가 요하고 연료가스인 수소를 생산하기 위하여 메탄이나 메탄올 및 천연 가스 등을 개질하기 위한 연료 개질 장치 등의 부대 설비를 필요로 하는 문제점이 있다.

이에 반해 직접 산화형 연료 전지는 반응속도가 느려서 고분자 전해질형에 비해 에너지 밀도가 낮고, 출력이 낮으며, 많은 양의 전극 촉매를 사용하여야 하나, 액체 상태인 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료 개질 장치를 필요로 하지 않는다는 장점이 있다.

이러한 연료 전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane Electrode Assembly: MEA)와 세퍼레이터(Separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate))로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수십개로 적층된 구조를 가진다. 상기 막-전극 어셈블리는 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막을 사이에 두고 애노드 전극(일명, "연료극" 또는 "산화전극"이라 한다)과 캐소드 전극(일명, "공기극" 또는 "환원 전극"이라고 한다)이 접착된 구조를 가진다.

연료 전지에서 전기를 발생시키는 원리는 연료가 연료극인 애노드 전극으로 공급되어 애노드 전극의 촉매에 흡착되고, 연료가 산화되어, 수소 이온과 전자를 생성시키고, 이때 발생된 전자는 외부 회로에 따라 산화극인 캐소드 전극에 도달하며, 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통과하여 캐소드 전극으로 전달된다. 캐소드 전극으로 산화제가 공급되고, 이 산화제, 수소 이온 및 전자가 캐소드 전극의 촉매 상에서 반응하여 물을 생성하면서 전기를 발생시키게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 산화제의 환원 반응에 대한 활성 및 선택성이 우수한 연료 전지용 캐소드 촉매를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 캐소드 촉매를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지 시스템을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 칼코겐 원소로 이루어진 담체 및 상기 담체에 담지된 A-B 합금(상기 A는 Pd, Ir, Rh 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, 상기 B는 Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다)을 포함하는 연료 전지용 캐소드 촉매를 제공한다.

본 발명은 또한, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극과 상기 애노드 및 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질을 포함하고, 상기 캐소드 전극은 도전성 기재로 이루어진 전극 기재 및 상기 전극 기재에 형성되는 촉매층을 포함하고, 상기 촉매층은 상기 본 발명의 캐소드 촉매를 포함하는 것인 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공한다.

본 발명은 또한, 상기 막-전극 어셈블리 및 세퍼레이터를 포함하는 전기 발생부; 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 및 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료 전지 시스템을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

연료 전지(Fuel cell)는 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 통하여 전기 에너지를 얻어내는 발전 시스템으로, 애노드 전극에서는 연료의 산화 반응이 캐소드 전극에서는 산화제의 환원 반응이 일어난다.

애노드 전극과 캐소드 전극의 촉매층에는 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매가 사용되는데, 애노드 전극의 촉매층에는 백금-루테튬이, 캐소드 전극의 촉매층에는 백금이 대표적으로 사용된다.

그러나, 캐소드 촉매로 사용되는 백금은 산화제의 환원 반응에 대한 선택성이 부족하고, 직접 산화형 연료 전지(Direct Oxidation Fuel Cell)에서 전해질 막을 통과하여 캐소드 영역으로 넘어 온 연료에 의해 감극(減極, depolarized)되어 비활성화 되는 문제가 있어, 백금을 대신할 수 있는 촉매에 대한 관심이 집중되고 있다.

본 발명은 상기 문제를 해결하여 산화제의 환원 반응에 대한 활성 및 선택성이 우수한 연료 전지용 캐소드 촉매를 제공한다. 본 발명의 캐소드 촉매는 S, Se, Te, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 칼코겐 원소로 이루어진 담체 및 상기 담체에 담지된 A-B 합금(상기 A는 Pd, Ir, Rh, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고, 상기 B는 Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이다)을 포함한다.

Pd, Ir 및 Rh는 백금계 금속으로서 산화제의 환원 반응에 대한 높은 활성을 나타낸다. 그러나 빠른 산화제의 환원 반응을 위해서는 전자를 필요로 한다. Mo 및 W은 최외곽 전자 껍질에 6개의 전자를 가지고 있으며 큰 산화수를 가지고 있어 상기 백금계 금속과 Mo 또는 W이 합금을 형성하는 경우 Mo 또는 W이 상기 백금계 금속에 전자를 제공하는 전자주개 역할을 하게 되므로 산화제의 환원 반응을 촉진시킨다. 따라서, 본 발명에서는 상기 백금계 금속이 Mo 또는 W과 합금을 형성함으로써, 더욱 높은 활성을 갖게 된다.

상기 합금을 형성하는 A 금속과 B 금속의 조성비는 특별히 제한되지 않으나, A 금속이 30 내지 60 원자%, B 금속이 40 내지 70 원자%인 것이 바람직하다. A 금속의 함량이 30 원자% 미만일 경우는 촉매의 활성과 선택성이 떨어지고, A 금속의 함량이 60 원자%를 초과하는 경우는 촉매 입자의 크기가 커지고 촉매의 활성이 떨어져서 바람직하지 못하다.

다만, 상기 합금은 공기 중의 산소와 결합하게 되고, 이러한 산소는 산화제의 환원 반응이 일어나는 활성 중심(active center)을 막아 산화제의 환원 반응을 어렵게 만든다는 문제가 있다.

이에 본 발명에서는 상기 합금을 S, Se 또는 Te로 이루어진 담체에 담지시켜 촉매의 활성을 향상시킨다. S, Se 또는 Te는 공기 중의 산소가 상기 합금과 결합하는 것을 막아, 산화제의 환원 반응을 촉진시킨다. S, Se 또는 Te는 연료와의 산화 반응을 억제하여 촉매의 선택성을 향상시킨다. 따라서, 본 발명의 캐소드 촉매는 산화제의 환원 반응에 대한 높은 활성 및 선택성을 갖게 된다.

담체는 그 크기가 작을수록 담체에 담지되는 활성 물질의 입자 크기를 작게 할 수 있어 바람직하다. S, Se 및 Te는 종래 담체로 이용되는 어떠한 모양으로도 제작하여 이용할 수 있다. 특히, Se와 Te는 나노튜브 또는 나노와이어 형태로 제조될 수 있으며, 나노튜브 또는 나노와이어 형태의 Se 및 Te는 그 크기가 작아 담체로서 보다 바람직하게 사용될 수 있다. 담체로 Te 나노튜브를 사용할 경우 활성 물질의 입자 크기를 6 내지 8nm로 조절할 수 있다.

특히, Te 나노튜브는 대량으로 생산될 수 있으며, 전기 전도성이 매우 높아 담체로 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

Se 또는 Te의 나노튜브 또는 나노와이어는 어떤 방법을 사용하여 제조하여도 무관하나 Se 및 Te의 산화물을 에틸렌글리콜과 고온, 고압에서 반응시켜서 얻을 수 있다.

Se 및 Te를 나노와이어의 형태로 제조하는 방법은 상기 방법을 사용해도 무관하나 본 발명에서는 전착도장법(electrodeposition method)을 바람직하게 사용할 수 있다. 먼저, 알루미늄 박막을 애노드 산화 처리(Anodizing)하여 미세 기공을 갖은 산화알루미늄 박막을 제조한다. 용매에 Se 염(salt) 또는 Te 염(salt)과 상기 제조된 산화알루미늄 박막을 첨가하여 용액을 제조한 후, 전착도장법에 의하여 Se 또는 Te를 산화알루미늄 표면에 전착시키고, 지지체인 산화알루미늄을 제거하면 Se 및 Te의 나노와이어 형태를 얻을 수 있다.

상기 A-B 합금을 Se 및 Te의 나노튜브 또는 나노와이어에 담지시키는 방법은, 상기 A 금속의 전구체, 상기 B 금속의 전구체, 및 상기 Se 및 Te의 나노튜브 또는 나노와이어를 혼합하고, 건조 및 열처리를 하는 것이다.

상기 건조 단계는 50 내지 120°C의 온도 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 상기 건조 단계의 온도가 50°C 미만인 경우, 건조 단계의 진행이 너무 느리고, 상기 건조 단계의 온도가 120°C 초과인 경우, 담지 촉매들이 뭉쳐서 덩어리를 형성하게 되므로 바람직하지 않다.

상기 열처리 단계는 250 내지 850°C의 온도 범위에서 1 내지 5 시간 동안 행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 단계의 온도가 250°C 미만인 경우, 전구체가 완전히 분해되지 않고, 상기 열처리 단계의 온도가 850°C 초과인 경우, 담지 촉매들이 뭉쳐서 덩어리를 형성하게 되므로 바람직하지 않다. 상기 열처리 단계를 1 시간 미만으로 행하는 경우, 전구체가 완전히 분해되지 않고, 상기 열처리 단계를 5 시간 초과하여 행하는 경우, 담지 촉매들이 뭉쳐서 덩어리를 형성하게 되므로 바람직하지 않다.

상기 A-B 합금의 상기 담체에 대한 담지량은 전체 촉매에 대하여 5 내지 75 중량%인 것이 바람직하다. 담지 촉매의 양이 5 중량% 미만이면 합금 촉매의 양이 적어 촉매의 활성이 떨어지고, 75 중량%를 초과하면 담지 촉매들이 뭉쳐서 덩어리를 형성하게 되어 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 있다.

본 발명은 또한, 상기 본 발명의 연료 전지용 캐소드 촉매를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공한다.

본 발명의 막-전극 어셈블리는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극과 상기 애노드 및 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하는 것으로서, 상기 애노드 전극 및 캐소드 전극은 도전성 기재로 이루어진 전극 기재 및 상기 전극 기재에 형성되는 촉매층을 포함한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 막-전극 어셈블리(131)의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 이하, 도면을 참고하여 본 발명의 막-전극 어셈블리(131)를 설명한다.

상기 막-전극 어셈블리(131)는 연료의 산화와 산화제의 환원 반응을 통해 전기를 발생시키는 부분으로, 하나 또는 수 개가 적층되어 스택을 형성한다.

상기 캐소드 전극의 촉매층(53)에서는 산화제의 환원 반응이 일어나며, 그 촉매층에는 상기 본 발명의 연료 전지용 캐소드 촉매가 포함된다. 상기 캐소드 촉매는 산화제의 환원 반응에 대한 우수한 활성 및 선택성을 보여, 이를 포함하는 캐소드 전극(5) 및 막-전극 어셈블리(131)의 성능을 향상시킬 수 있다.

상기 애노드 전극의 촉매층(33)에서는 연료의 산화 반응이 일어나며, 이를 촉진시킬 수 있는 촉매가 포함되는데, 연료 전지의 반응에 참여하여, 촉매로 사용가능한 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 백금계 촉매를 사용할 수 있다. 상기 백금계 촉매로는 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전이 금속), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 촉매를 사용할 수 있다.

이와 같이 애노드 전극과 캐소드 전극은 동일한 물질을 사용하여도 무방하나, 직접 산화 연료 전지에서는 애노드 전극 반응 중에서 발생하는 CO에 의한 촉매 피독 현상이 발생함에 따라 이를 방지하기 위하여, 백금-루테튬 합금 촉매가 애노드 전극 촉매로는 보다 바람직하다. 구체적인 예로는 Pt, Pt/Ru, Pt/W, Pt/Ni, Pt/Sn, Pt/Mo, Pt/Pd, Pt/Fe, Pt/Cr, Pt/Co, Pt/Ru/W, Pt/Ru/Mo, Pt/Ru/V, Pt/Fe/Co, Pt/Ru/Rh/Ni, Pt/Ru/Sn/W 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 사용할 수 있다.

상기 촉매는 촉매 자체(black)로 사용할 수도 있고, 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다. 이 담체로는 흑연, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼, 또는 활성탄소 등의 탄소계 물질을 사용할 수도 있고, 또는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아 등의 무기물 미립자를 사용할 수도 있으나, 일반적으로 탄소계 물질이 사용되고 있다.

상기 애노드 전극 및 캐소드 전극의 촉매층(33,53)은 바인더를 포함할 수 있는데, 상기 바인더로는 수소 이온 전도성을 갖는 고분자 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 갖고 있는 고분자 수지는 모두 사용할 수 있다.

바람직하게는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리아미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리페닐퀴논살린계 고분자, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 수소 이온 전도성 고분자를 포함할 수 있다.

보다 바람직하게는 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸(poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole), 폴리(2,5-벤즈이미다졸), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

상기 바인더는 단일물 또는 혼합물 형태로 사용가능하며, 또한 선택적으로 고분자 전해질 막과의 접착력을 보다 향상시킬 목적으로 비전도성 고분자와 함께 사용될 수도 있다. 그 사용량은 사용 목적에 적합하도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

상기 비전도성 고분자로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라 플루오로에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌(ethylene/tetrafluoroethylene(ETFE)), 에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 도데실벤젠술폰산, 소르비톨(Sorbitol), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것이 보다 바람직하다.

상기 애노드 전극 및 캐소드 전극의 전극 기재(31,51)는 반응원 즉 연료와 산화제가 상기 촉매층(31,51)으로 쉽게 접근할 수 있게 하는 역할을 하는데, 상기 전극 기재(31,51)로는 도전성 기재를 사용하며, 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속 천(섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것(metalized polymer fiber)을 말함)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

또한 상기 전극 기재는 불소 계열 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 반응물 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있어 바람직하다. 상기 불소 계열 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드알콕시비닐 에테르, 플루오리네이트드 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 또는 이들의 코폴리머를 사용할 수 있다.

또한, 상기 전극 기재에서의 반응물 확산 효과를 증진시키기 위한 미세 기공층(microporous layer)을 더욱 포함할 수도 있다. 이 미세 기공층은 일반적으로 입경이 작은 도전성 분말, 예를 들어 탄소 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 활성 탄소, 카본 파이버, 풀러렌(fullerene), 카본 나노 튜브, 카본 나노 와이어, 카본 나노혼(carbon nano-horn) 또는 카본 나노링(carbon nano ring)을 포함할 수 있다.

상기 미세 기공층은 도전성 분말, 바인더 및 용매를 포함하는 조성물을 상기 전극 기재에 코팅하여 제조된다. 상기 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드, 알콕시비닐 에테르, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스아세테이트 또는 이들의 코폴리머 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 용매로는 에탄올, 이소프로필알코올, n-프로필알코올, 부틸알코올 등과 같은 알코올, 물, 디메틸아세트아마이드, 디메틸술폰사이드, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 코팅 공정은 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법 또는 닥터 블레이드를 이용한 코팅법 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 고분자 전해질 막(1)으로는 애노드 전극의 촉매층(33)에서 생성된 수소 이온을 캐소드 전극의 촉매층(53)으로 이동시키는 이온 교환의 기능을 가지며, 수소 이온 전도성이 우수한 고분자를 사용할 수 있다.

그 대표적인 예로는 측쇄에 설펜산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 갖고 있는 고분자 수지를 들 수 있다.

상기 고분자 수지의 대표적인 예로는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 폴리페닐퀴논살린계 고분자, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있고, 더 바람직하게는 폴리(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술펜산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈탈소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸(poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole), 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 들 수 있다.

또한, 이러한 수소 이온 전도성 고분자의 수소 이온 전도성기에서 H를 Na, K, Li, Cs 또는 테트라부틸암모늄으로 치환할 수도 있다. 수소 이온 전도성 고분자의 수소 이온 전도성기에서 H를 Na으로 치환하는 경우에는 NaOH를, 테트라부틸암모늄으로 치환하는 경우에는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 사용하여 치환하며, K, Li 또는 Cs도 적절한 화합물을 사용하여 치환할 수 있다. 이 치환 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.

본 발명은 또한, 상기 막-전극 어셈블리 및 상기 막-전극 어셈블리의 양면에 위치하는 세퍼레이터를 포함하는 전기 발생부; 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 연료 공급부; 및 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료 전지 시스템을 제공한다.

상기 전기 발생부는 막-전극 어셈블리와 세퍼레이터(바이폴라 플레이트)를 포함한다. 상기 전기 발생부는 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 통하여 전기를 발생시키는 역할을 한다.

상기 연료 공급부는 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 하며, 상기 산화제 공급부는 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 한다. 상기 연료는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료를 의미하며, 대표적인 탄화수소 연료로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올 등을 들 수 있다. 상기 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 순수한 산소 또는 공기를 주입하여 사용할 수 있다. 다만, 연료 및 산화제가 이에 한정되는 것은 아니다.

연료 전지 시스템(100)의 개략적인 구조를 도 2에 나타내었으며, 이를 참조로 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다. 도 2에 나타낸 구조는 연료 및 산화제를 펌프(151,171)를 사용하여 전기 발생부(130)로 공급하는 시스템을 나타내었으나, 본 발명의 연료 전지용 막-전극 어셈블리(131)가 이러한 구조에 한정되어 사용되는 것은 아니며, 펌프를 사용하지 않는 확산 방식을 이용하는 구조의 연료 전지 시스템에도 사용될 수 있음은 당연한 일이다.

연료 전지 시스템(100)은 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 통해 전기 에너지를 발생시키는 적어도 하나의 전기 발생부(130)를 갖는 스택(110)과, 상기한 연료를 공급하는 연료 공급부(150)와, 산화제를 전기 발생부(130)로 공급하는 산화제 공급부(170)를 포함하여 구성된다.

상기 연료를 공급하는 연료 공급부(150)는 연료를 저장하는 연료 탱크(153)와, 연료 탱크(153)에 연결 설치되는 연료 펌프(151)를 구비한다. 상기한 연료 펌프(151)는 소정의 펌핑력에 의해 연료 탱크(153)에 저장된 연료를 배출시키는 기능을 하게 된다.

상기 스택(110)의 전기 발생부(130)로 산화제를 공급하는 산화제 공급부(170)는 소정의 펌핑력으로 산화제를 흡입하는 적어도 하나의 산화제 펌프(171)를 구비한다.

상기 전기 발생부(130)는 연료와 산화제를 산화 및 환원 반응시키는 막-전극 어셈블리(131)와 이 막-전극 어셈블리(131)의 양측에 연료와 산화제를 공급하기 위한 세퍼레이터(바이폴라 플레이트)(133,135)로 구성된다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

1mmol의 Na_2TeO_3 와 3mmol Na_2SO_3 를 넣고 골고루 혼합한 후, 상기 혼합물을 테플론으로 내부를 보강한 스테인레스 압력 용기에 넣고, 이 용기의 약 80%의 부피까지 증류수로 채웠다. 그 후, 상기 스테인레스 압력 용기를 실링(sealing)하고, 180°C에서 12시간 동안 유지시킨 후 상온으로 냉각시켰다.

상기 공정에 따라 용기 속에 은회색(silver-gray)의 고체가 형성되며, 이 고체를 여과하고 세척한 후, 진공 분위기 60°C에서 4시간 동안 건조시켜 Te 나노튜브를 얻었다.

1.2g의 팔라듐 아세틸아세토네이트(Pd(acetylacetonate)), 0.7g의 몰리브덴 카르보닐(Mo carbonyl) 및 상기 Te 나노튜브 0.5g을 물 75ml에 넣고 24시간 동안 혼합하였다.

상기 과정에서 제조된 혼합물을 여과시키고, 90°C에서 3시간 동안 건조시킨 후, 225°C에서 2시간 동안 열처리하여 Te 나노튜브에 담지된 PdMo 합금 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 조성비는 Pd가 51 원자%였고, Mo가 49 원자%였다. 또한, 상기 촉매의 Te 나노튜브에 대한 담지량은 전체 촉매에 대하여 43 중량%였다.

(실시예 2)

실시예 1과 동일하게 실시하여 Te 나노튜브를 얻었다.

1.2g의 로듐 아세틸아세토네이트(Rh(acetylacetonate)), 0.7g의 몰리브덴 카르보닐(Mo carbonyl) 및 상기 Te 나노튜브 0.5g을 물(또는 에탄올) 75ml에 넣고 24시간 동안 혼합하였다.

상기 과정에서 제조된 혼합물을 여과시키고, 90°C에서 3시간 동안 건조시킨 후, 225°C에서 2시간 동안 열처리하여 Te 나노튜브에 담지된 RhMo 합금 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 조성비는 Rh가 43 원자%였고, Mo가 57원자%였다. 또한, 상기 촉매의 Te 나노튜브에 대한 담지량은 전체 촉매에 대하여 49 중량%였다.

(실시예 3)

1mmol의 Na_2SeO_3 와 3mmol Na_2SO_3 를 넣고 골고루 혼합하여 준 후, 상기 혼합물을 테플론으로 내부를 보강한 스테인레스 압력 용기에 넣고, 이 용기의 약 80%의 부피까지 증류수로 채웠다. 그 후, 상기 스테인레스 압력 용기를 실링(sealing)하고, 180°C에서 12시간 동안 유지시킨 후 상온으로 냉각시켰다.

상기 공정에 따라 용기 속에서 은회색(silver-gray)의 고체가 형성되며, 이 고체를 여과하고 세척한 후, 진공 분위기 60°C에서 4시간 동안 건조시킴에 의해 Se 나노튜브를 얻었다.

1.2g의 이리듐 아세틸아세토네이트(Ir(acetylacetonate)), 0.7g의 텅스텐 카르보닐(W Carbonyl) 및 상기 Se 나노튜브 0.5g을 물(또는 에탄올) 75ml에 넣고 24시간 동안 혼합하였다.

상기 과정에서 제조된 혼합물을 여과시키고, 90°C에서 3시간 동안 건조시킨 후, 225°C에서 2시간 동안 열처리하여 Se 나노튜브에 담지된 IrW 합금 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 조성비는 Ir이 37 원자%이고, W가 63 원자%였다. 또한, 상기 촉매의 Se 나노튜브에 대한 담지량은 전체 촉매에 대하여 37 중량%였다.

(참조예 1)

0.6g의 루테늄 카르보닐(ruthenium carbonyl), 0.03g의 Se 및 1g의 C(Carbon)을 용매인 톨루엔 150ml에 넣고, 140℃에서 24시간 동안 혼합시켰다. 이 용액을 여과시켜 파우더를 얻고, 이 파우더를 80℃에서 건조시킨 후 250℃ 수소분위기 하에서 3시간 동안 열처리하여 케첸블랙에 담지된 RuSe 합금 촉매를 제조하였다.

0.5M 농도의 황산 용액에 산소 기체를 2시간 동안 버블링(bubbling)하여 산소가 포화된 황산 용액을 제조하고, 상기 실시예 1 내지 실시예 3의 촉매 및 RuSe/C(비교예 1)를 각각 글래스카본(glassy carbon)위에 3.78×10^{-3} mg씩 로딩시켜 작업 전극으로 하고, 백금 메시를 상대 전극으로 하여 상기 황산 용액에 넣고 전압을 변화시키면서 전류 밀도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]
실시예 1과 비교예 1의 전류밀도 비교

	전류밀도 (mA/cm ² (0.7 V))
실시예 1	1.59
비교예 1	0.44

측정 결과, 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 비교예 1의 촉매에 비해서는 높은 활성을 나타냄을 확인하였다. 또한, 실시예 2 및 3의 촉매의 전류 밀도를 측정한 결과 실시예 1과 유사하게 높은 활성을 나타내었다.

발명의 효과

본 발명의 연료 전지용 캐소드 촉매는 산화제의 환원 반응에 대한 활성 및 선택성이 우수하며, 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리 및 연료 전지 시스템의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

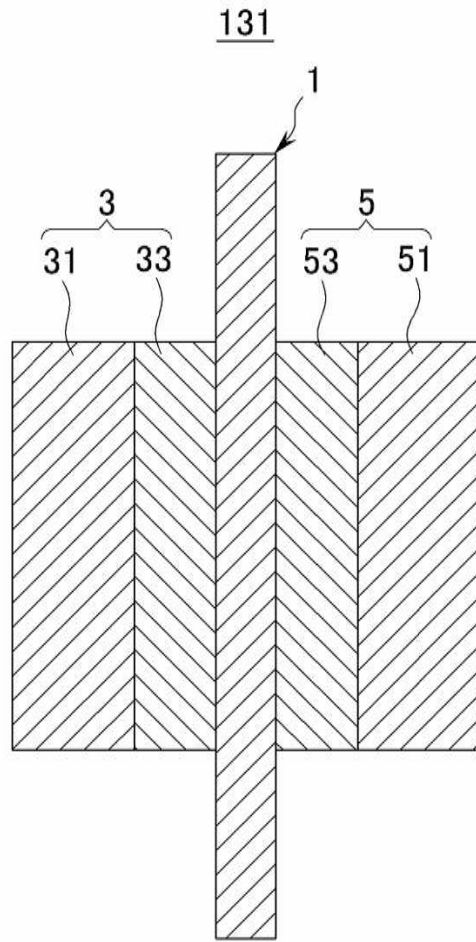
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지용 막-전극 어셈블리의 단면을 모식적으로 나타낸 도면.

도 2는 연료 전지 시스템의 구조를 개략적으로 도시한 도면.

도면

도면1



도면2

