



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0078402
(43) 공개일자 2014년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0147722
(22) 출원일자 2012년12월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
홍석기
경기 성남시 분당구 내정로166번길 42, 122동 70
1호 (수내동, 파크타운삼익아파트)
하진수
충남 천안시 동남구 터미널9길 13, 108동 902호
(신부동, 동아아파트)
(74) 대리인
리엔목특허법인

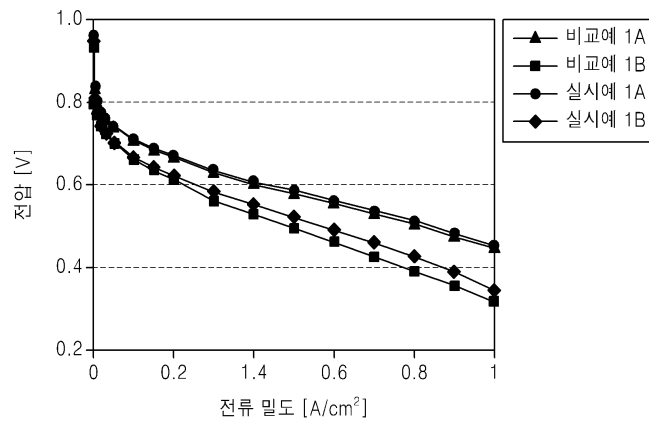
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 막-전극 접합체 및 이를 포함한 연료전지

(57) 요약

캐소드; 애노드; 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 포함하며, 상기 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 크며, 상기 애노드의 기공부피가 0.05 내지 0.09 ml/g인 막-전극 접합체 및 이를 포함한 연료전지가 제시된다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

박정욱

경기 용인시 수지구 수지로342번길 18, 101동 910
호 (풍덕천동, 현대아파트)

이운희

경기 화성시 병점3로 54, 201동 603호 (병점동, 신
한에스빌2단지)

특허청구의 범위

청구항 1

캐소드; 애노드; 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 포함하며,
상기 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 크며,
상기 애노드의 기공 부피가 0.05 내지 0.09 ml/g인 막-전극 집합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 애노드의 기공 부피가 0.06 내지 0.08 ml/g인 막-전극 집합체.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 캐소드의 기공 부피가 0.03 내지 0.04 ml/g인 막-전극 집합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 애노드 및 캐소드가 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며,
상기 애노드 촉매의 비표면적이 캐소드 촉매의 비표면적에 비하여 큰 막-전극 집합체.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 애노드 촉매의 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 막-전극 집합체.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 애노드 촉매의 비표면적이 350 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 막-전극 집합체.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 캐소드 촉매의 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 막-전극 집합체.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 캐소드 촉매의 비표면적이 100 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 막-전극 집합체.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 애노드 및 캐소드가 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며,
상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 캐소드의 카본계 담체의 비표면적에 비하여 큰 막-전극 집합체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 700 내지 900 m²/g인 막-전극 집합체.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 캐소드의 카본계 담체의 비표면적이 100 내지 300 m²/g인 막-전극 집합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 애노드 및 캐소드가 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며,

상기 촉매층에서 촉매 금속의 함량은 촉매 금속과 담체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량 부인 막-전극 집합체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 애노드 및 캐소드의 촉매 금속은 백금(Pt), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr) 및 이들 중 2 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 막-전극 집합체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 애노드의 촉매 금속의 로딩량은 0.5 내지 2.0 mg/cm²인 막-전극 집합체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 캐소드의 촉매 금속의 로딩량은 0.5 내지 2.0 mg/cm²인 막-전극 집합체.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 막-전극 집합체를 포함하는 연료전지.

명세서

기술분야

[0001] 막-전극 집합체 및 이를 포함한 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료전지는 사용되는 전해질 및 사용되는 연료의 종류에 따라 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC), 인산 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC), 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC), 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) 등으로 분류될 수 있다.

[0003] 특히 고분자 전해질 연료전지는 모바일 전자기기, 휴대용 전원, 소형 열병합발전, 그리고 자동차에 이르는 다양한 분야에 적용이 가능하다. 고분자 전해질 연료전지는 통상적으로 캐소드와 애노드, 그리고 그 사이에 배치된 고분자 전해질막을 포함하는 막-전극 집합체(Membrane Electrode Assembly: MEA)와 연료와 공기를 공급하는 유

로를 포함하는 플레이트로 구성된다. 애노드에서는 수소 산화 반응을 통해 프로톤이 생성되며, 생성된 프로톤은 고분자 전해질막을 통과하여 캐소드로 이동한다. 캐소드에서는 산소 환원 반응을 통해 물이 생성된다.

[0004] 하지만, 고분자 전해질 연료전지는 연료 불순물에 대한 낮은 내성과 물관리 및 방열에 대한 문제점을 갖고 있다. 따라서, 150~160°C의 고온에서의 시스템 운전에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0005] 고온 고분자 전해질 연료전지는 높은 촉매 활성과 연료 불순물에 대해 높은 내성을 갖고 있으며, 선택 산화 (Preferential Oxidation: PROX) 반응기와 가습기 제거를 통해 시스템 간소화가 가능하다. 고온 운전을 위해서 인산이 함침된 폴리벤즈이미다졸 전해질막이 전해질로서 사용되며, 인산이 전해질막 및 애노드와 캐소드 전극내 프로톤 전달 매체로서 작용한다. 하지만, 장기 운전은 전해질막 및 전극내 인산 유실을 초래하며, 이는 셀 저항 증가 및 셀 성능 감소로 이어진다. 따라서, 인산 유실을 억제하는 방법에 대한 개발 요구가 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전극내 인산 보유 능력이 향상되어 셀 성능 및 수명이 개선된 연료전지를 제시된다.

과제의 해결 수단

[0007] 한 측면에 따라

[0008] 캐소드; 애노드; 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 포함하며,

[0009] 상기 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 크며,

[0010] 상기 애노드의 기공 부피가 0.05 내지 0.09 ml/g인 막-전극 접합체가 제공된다.

[0011] 상기 캐소드의 기공 부피는 0.03 내지 0.04 ml/g이다.

[0012] 상기 애노드 및 캐소드는 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며, 상기 애노드 촉매의 비표면적이 캐소드 촉매의 비표면적에 비하여 크다.

[0013] 상기 애노드 촉매의 비표면적은 300 m²/g 이상으로서, 예를 들어

[0014] 350 내지 400 m²/g이다.

[0015] 상기 캐소드 촉매의 비표면적은 200 m²/g 이하로서 예를 들어

[0016] 100 내지 150m²/g이다.

[0017] 상기 애노드 및 캐소드는 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며, 상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 캐소드의 카본계 담체의 비표면적에 비하여 크다.

[0018] 상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 700 내지 900m²/g이며, 상기 캐소드의 카본계 담체의 비표면적이 100 내지 300m²/g이다.

[0019] 상기 애노드 및 캐소드가 각각 촉매 금속이 카본계 담체 위에 담지된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며, 상기 촉매층에서 촉매 금속의 함량은 촉매 금속과 담체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부이다.

[0020] 상기 애노드와 캐소드의 기공 부피는 기공 직경이 30nm 이하인 기공의 부피이다.

[0021] 다른 측면에 따라 상술한 막-전극 접합체를 포함하는 연료전지가 제공된다.

발명의 효과

[0022] 일 구현예에 따르면, 인산 보유 능력이 우수한 전극을 함유하여 셀 내구성이 향상된 연료전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 연료전지의 일 구현예를 나타내는 분해 사시도이다.
- 도 2는 도 1의 연료전지를 구성하는 막-전극 접합체(MEA)의 단면 모식도이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 연료전지의 애노드의 기공 직경에 따른 기공 부피를 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 연료전지에 있어서, 가속 수명 평가에 따라 전류밀도에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5a, 도 5b는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 연료전지에 있어서, 가속 수명 평가에 따라 교류 임피던스 변화를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 연료전지에 있어서, 가속 수명 평가에 따라 프로톤 전달 저항 특성 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서 예시적인 연료전지에 대하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0025] 한 측면에 따라 캐소드; 애노드; 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 포함하며,
- [0026] 상기 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 크며, 상기 애노드의 기공 부피가 0.05 내지 0.09 ml/g인 막-전극 접합체가 제공된다.
- [0027] 상기 애노드의 기공 부피는 예를 들어 0.06 내지 0.08 ml/g이다.
- [0028] 상기 애노드의 기공 부피가 0.05 ml/g 미만이면 인산계 물질의 보유 능력이 저하되고, 0.09 ml/g을 초과하면 과잉의 인산 보유로 플라딩이 발생하여 바람직하지 못하다.
- [0029] 상기 캐소드의 기공 부피는 0.03 내지 0.04 ml/g이다.
- [0030] 상기한 바와 같이 애노드의 기공 부피가 캐소드의 경우에 비하여 커서 애노드가 인산계 물질의 보유 능력이 우수한 구조를 갖게 되어 연료전지의 내구성이 향상된다.
- [0031] 본 명세서에서 용어 “기공 부피”는 기공 직경이 30nm 이하, 예를 들어 0.1 내지 30nm인 기공의 부피를 뜻하며, 수은 기공측정기를 사용하여 측정된 것이다.
- [0032] 상기 기공 부피는 촉매에서 촉매 금속의 함량, 전극 단위면적당 촉매 로딩량, 전극 촉매층의 두께에 따라 가변적이다. 예를 들어 상기 기공 부피는 촉매 금속의 함량이 촉매 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부, 전극 단위면적당 촉매 로딩량이 0.5 내지 1.0 mg/cm², 전극 촉매층의 두께가 30 내지 70 μm이다.
- [0033] 상기 인산계 물질은 프로톤 전도체중의 하나로서 인산(H₃PO₄), 피로인산, 폴리인산, 메타인산, 포스폰산(H₃PO₃) 또는 그 유도체가 사용된다. 이들 인산계 물질의 농도는 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 80 내지 100 중량%의 인산 수용액을 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 애노드 및 캐소드의 기공 부피는 구체적으로 애노드 촉매 금속과 이를 담지하는 담체로 구성된 애노드 촉매를 함유하는 애노드 촉매층의 기공 부피 및 캐소드 촉매 금속과 이를 담지하는 담체로 구성된 캐소드 촉매를 함유하는 캐소드 촉매층의 기공 부피를 나타낸다.
- [0035] 상기 애노드 및 캐소드가 각각 촉매 금속과 이를 담지하는 담체로 구성된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며, 상기 애노드 촉매의 비표면적이 캐소드 촉매의 비표면적에 비하여 크게 제어된다.
- [0036] 상기한 바와 같이 애노드 촉매의 비표면적이 캐소드 촉매의 비표면적에 비하여 크게 제어되면 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 커지는 이점이 있다.
- [0037] 상기 애노드 촉매의 비표면적은 300 m²/g 이상이며, 예를 들어 애노드 촉매의 비표면적은 350 내지 400 m²/g이다.
- [0038] 상기 캐소드 촉매의 비표면적은 200 m²/g 이하이며, 예를 들어 100 내지 150m²/g이다.

- [0039] 일구현예에 따른 애노드 및 캐소드는 각각 촉매 금속과 이를 담지하는 담체로 구성된 촉매를 포함하는 촉매층을 구비하며, 상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 캐소드의 카본계 담체의 비표면적에 비하여 크다. 이와 같이 애노드의 카본계 담체의 비표면적이 캐소드의 카본계 담체의 비표면적에 비하여 크게 제어되면, 애노드의 기공 부피가 캐소드의 기공 부피에 비하여 커지는 이점이 있다.
- [0040] 상기 애노드의 카본계 담체의 비표면적은 700 내지 900 m²/g이고, 상기 캐소드의 카본계 담체의 비표면적은 100 내지 300 m²/g이다.
- [0041] 상기 애노드 및 캐소드 촉매층에서 촉매 금속의 함량은 촉매 금속과 담체의 총중량 즉 담지 촉매의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10~90 중량부, 예를 들어 20 내지 80 중량부, 구체적으로 30 내지 60 중량부일 수 있다. 상기 촉매 금속의 함량이 상기 범위 이내이면, 담지 촉매의 비표면적이 적절하고 높은 활성 입자의 담지량을 달성할 수 있게 됨으로써 촉매의 이용률이 높고 연료전지 셀의 성능이 높게 유지될 수 있다.
- [0042] 일구현예에 따른 애노드 및 캐소드의 촉매 금속은 백금(Pt), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr) 및 이들 중 2 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이다.
- [0043] 일구현예에 따른 연료전지에서 전기 저항이 과도하게 증가되지 않도록 애노드 촉매층의 두께는 10 내지 100 μ m이고, 캐소드 촉매층의 두께는 10 내지 100 μ m이다.
- [0044] 상기 애노드의 촉매 금속의 로딩량은 0.5 내지 2.0mg/cm²이고, 상기 캐소드의 촉매 금속의 로딩량은 0.5 내지 2.0mg/cm²이다. 애노드와 캐소드에서의 촉매 금속의 로딩량이 상기 범위일 때 촉매의 이용률이 높고 연료전지 셀의 성능이 높게 유지될 수 있다.
- [0045] 상기 애노드 및 캐소드 촉매층의 카본계 담체로는 카본 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 활성 카본, 카본나노튜브, 카본나노화이버, 카본나노와이어, 카본나노혼, 카본에어로겔, 카본크레로겔 및 카본나노링으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용한다.
- [0046] 일구현예에 따른 애노드 및 캐소드에서 촉매 금속의 평균 입자 직경은 1 내지 20nm, 예를 들면, 2 내지 10nm일 수 있다. 상기 촉매 금속의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 촉매 활성 및 전기화학적 비표면적을 가질 수 있다.
- [0047] 상기 촉매 금속의 예로서 백금(Pt), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr) 및 이들 중 2 이상의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있다.
- [0048] 상기 캐소드 촉매층의 촉매의 예로서 카본계 담체에 PtCo이 담지된 담지 촉매를 들 수 있다. 그리고 상기 애노드 촉매층의 촉매의 예로서 카본계 담체에 PtRu이 담지된 담지 촉매를 들 수 있다.
- [0049] 상기 캐소드 및 애노드 촉매층은 바인더를 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 바인더로는 불소계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리설포네계 고분자, 폴리에테르설포네계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 또는 폴리페닐퀴놀살린계 고분자 중에서 선택된 1종 이상의 수소이온 전도성 고분자를 사용한다.
- [0051] 상기 바인더는 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 및 플루오린 말단을 가진 페녹사이드계 다중가지성 폴리머(Fluorine terminated phenoxide based hyperbranched polymer; HPEF)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용한다.
- [0052] 상기 촉매층에서 바인더의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부이다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 촉매의 이용률이 높고 연료전지 셀의 성능이 높게 유지될 수 있다.
- [0053] 다른 측면에 따라 상술한 막-전극 접합체를 포함한 연료전지가 제공된다.
- [0054] 일구현예에 따른 연료전지는, 예를 들어, 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 또는 인산 연료전지(PAFC)일 수 있다.

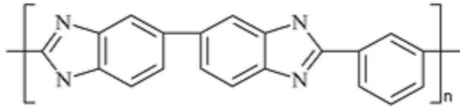
- [0055] 도 1은 연료전지의 일 구현예를 나타내는 분해 사시도이고, 도 2는 도 1의 연료전지를 구성하는 막-전극 집합체(MEA)의 단면 모식도이다.
- [0056] 도 1에 나타내는 연료전지(100)는 2개의 단위셀(111)이 한 쌍의 홀더(112, 112)에 협지되어 개략 구성되어 있다. 단위셀(111)은 막-전극 집합체(110)와, 막-전극 집합체(110)의 두께 방향의 양측에 배치된 바이폴라 플레이트(120, 120)로 구성되어 있다. 바이폴라 플레이트(120, 120)는 도전성을 가진 금속 또는 카본 등으로 구성되어 있고, 일 구현예에 따른 막-전극 집합체(110)에 각각 접합함으로써, 집전체로서 기능함과 동시에, 막-전극 집합체(110)의 촉매층에 대해 산소 및 연료를 공급한다.
- [0057] 한편, 도 1에 나타내는 연료전지(100)는 단위셀(111)의 수가 2개인데, 단위셀의 수는 2개에 한정되지 않고, 연료전지에 요구되는 특성에 따라 수십 내지 수백 정도까지 늘릴 수도 있다.
- [0058] 막-전극 집합체(110)는 도 2에 나타내는 바와 같이, 전해질막(200)과, 전해질막(200)의 두께 방향의 양측에 배치되고 본 발명의 일 구현예에 따른 캐소드와 애노드가 배치되며 상기 캐소드와 애노드는 각각 촉매층(210, 210')과, 촉매층(210, 210')에 각각 적층된 제1 기체 확산층(221, 221')과, 제1 기체 확산층(221, 221')에 각각 적층된 제2 기체 확산층(220, 220')으로 구성된다.
- [0059] 기체 확산층(220, 220')은 바이폴라 플레이트(120, 120)를 통해 공급된 산소 및 연료를 촉매층(210, 210')의 전면으로 확산시키며, 애노드 촉매층에서 형성된 전자를 바이폴라 플레이트를 통해 캐소드 촉매층으로 전달한다.
- [0060] 촉매층(210, 210')은 캐소드 또는 애노드 촉매와 바인더로 구성되어 있다.
- [0061] 제1 기체 확산층(221, 221')은 카본 블랙과 폴리테트라플루오로에틸렌으로 구성되어 있고, 제2 기체 확산층(220, 220')은 카본 페이퍼, 카본 천, 카본 펠트 등으로 형성될 수 있다.
- [0062] 상기 전해질막(200)으로는 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 폴리벤즈이미다졸(PBI), 가교결합된 폴리벤즈이미다졸, 폴리(2,5-벤즈이미다졸)(ABPBI), 폴리우레탄(Polyurethane), 개질된 폴리테트라플루오로에틸렌(modified PTFE), 벤조옥사진계 모노머의 중합체로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 전해질막을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 전해질막(200)에는 인산계 물질을 함침시킨다.
- [0064] 이 막-전극 집합체(110)를 포함하는 연료전지(100)는 40 내지 200℃의 온도에서 작동하고, 한 쪽 촉매층 측에는 바이폴라 플레이트(120)를 통해 연료로서 예를 들어 수소가 공급되고, 다른 쪽 촉매층 측에는 바이폴라 플레이트(120)를 통해 산화제로서 예를 들어 공기가 공급된다. 그리고 한 쪽 촉매층에 있어서 수소가 산화되어 프로톤 이온(H⁺)이 생성되고, 이 프로톤 이온(H⁺)이 전해질막(200)을 통과하여 다른 쪽 촉매층에 도달하고, 다른 쪽 촉매층에 있어서 프로톤 이온(H⁺)과 산소가 전기화학적으로 반응하여 물(H₂O)이 생성된다.
- [0065] 이하에서는 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 실시예 1
- [0067] 담지 촉매(PtCo/C에서 PtCo의 함량: 30중량%) 1.0g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.02g 및 N-메틸-2-피롤리돈 5.0g을 혼합한 후 상온에서 30분 가량 교반하여 캐소드 촉매층 조성물을 얻었다.
- [0068] 상기 캐소드 촉매층 조성물을 와이어바를 사용하여 카본 페이퍼 위에 코팅한 다음, 그 결과물을 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분 및 150℃에서 10분 동안 건조하여 캐소드 촉매층을 갖는 캐소드를 제작하였다. 여기에서 캐소드 촉매층의 두께는 약 50 μ m이었다.
- [0069] 상기 캐소드의 카본 담체의 비표면적은 약 200m²/g이고 상기 담지 촉매(PtCo/C)의 비표면적은 약 145m²/g이다. 그리고 캐소드의 Pt 로딩량은 0.8mg/cm²이었다.
- [0070] 이와 별도로 담지 촉매(PtRu/C에서 PtRu의 함량: 30중량%) 1.0g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.02g 및 N-메틸-2-피롤리돈 5.0g을 혼합한 후 상온에서 30분 가량 교반하여 애노드 촉매층 조성물을 얻었다.
- [0071] 상기 애노드 촉매층 조성물을 와이어바를 사용하여 카본 페이퍼 위에 코팅한 다음, 그 결과물을 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분 및 150℃에서 10분 동안 건조하여 애노드 촉매층을 갖는 애노드를 제작하였다. 여기에서 애노드 촉매층의 두께는 약 50 μ m이었다.

[0072] 상기 애노드의 카본 담체의 비표면적은 약 $800\text{m}^2/\text{g}$ 이고 상기 담지 촉매(PtRu/C)의 비표면적은 약 $370\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그리고 애노드의 Pt 로딩량은 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0073] 상기 캐소드와 애노드 사이에 전해질막으로서 85중량% 인산 수용액이 함침된 벤조옥사진계 고분자막을 사용하였다.

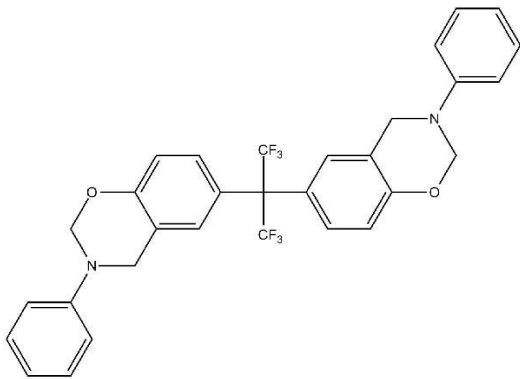
[0074] 상기 벤조옥사진계 고분자막은 하기 화학식 1의 폴리벤즈이미다졸 70 중량부와 하기 화학식 2로 표시되는 화합물(HF-A) 30 중량부를 블렌딩한 후, 이를 80 내지 250°C 범위에서 경화 반응을 실시하여 제작하였다.

[0075] [화학식 1]



[0076]

[0077] [화학식 2]



[0078]

[0079] 상기 화학식 1에서, n은 10 내지 500이다. 이어서, 이에 85중량% 인산을 80°C 에서 4시간 이상 함침하여 전해질막을 형성하였다. 여기에서 인산의 함량은 전해질막 총중량 100 중량부에 대하여 약 80 중량부였다.

[0080] 상기 캐소드와 애노드 사이에 상기 전해질막을 개재하여 막-전극 접합체를 제작하였다.

[0081] 비교예 1

[0082] 담지 촉매(PtCo/C에서 PtCo의 함량: 30중량%) 1.0g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.02g 및 N-메틸-2-피롤리돈 5.0g을 혼합한 후 상온에서 30분 가량 교반하여 캐소드 촉매층 조성물을 얻었다.

[0083] 상기 캐소드 촉매층 조성물을 와이어바를 사용하여 카본 페이퍼 위에 코팅한 다음, 그 결과물을 80°C 에서 1시간, 120°C 에서 30분 및 150°C 에서 10분 동안 건조하여 캐소드 촉매층을 갖는 캐소드를 제작하였다. 여기에서 캐소드 촉매층의 두께는 약 $50\mu\text{m}$ 이었다.

[0084] 상기 캐소드의 카본 담체의 비표면적은 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이고 상기 담지 촉매(PtCo/C)의 비표면적은 약 $145\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그리고 캐소드의 Pt 로딩량은 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0085] 이와 별도로 담지 촉매(PtRu/C에서 PtRu의 함량: 30중량%) 1.0g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.02g 및 N-메틸-2-피롤리돈 5.0g을 혼합한 후 상온에서 30분 가량 교반하여 애노드 촉매층 조성물을 얻었다.

[0086] 상기 애노드 촉매층 조성물을 와이어바를 사용하여 카본 페이퍼 위에 코팅한 다음, 그 결과물을 80°C 에서 1시간, 120°C 에서 30분 및 150°C 에서 10분 동안 건조하여 애노드 촉매층을 갖는 애노드를 제작하였다. 여기에서 애노드 촉매층의 두께는 약 $50\mu\text{m}$ 이었다.

[0087] 상기 애노드의 카본 담체의 비표면적은 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이고 상기 담지 촉매(PtRu/C)의 비표면적은 약 $130\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그리고 애노드의 Pt 로딩량은 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0088] 상기 캐소드와 애노드 사이에 전해질막으로서 실시예 1과 동일하게 85중량% 인산 수용액이 함침된 벤조옥사진계

고분자막을 사용하여 막-전극 접합체(MEA)를 제작하였다.

[0089] 평가예 1: 전극의 기공 부피와 촉매 및 담체의 비표면적 평가

[0090] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작한 애노드 및 캐소드의 기공 직경에 따른 기공 부피를 측정하여 도 3에 나타내었다. 그리고 기공 직경이 30nm 이하인 기공의 부피를 하기 표 1에 나타내었다. 또한 하기 표 1에는 실시예 1, 비교예 1에서 사용된 담지 촉매의 비표면적 및 카본 담체의 비표면적도 함께 나타내었다.

[0091] 상기 기공 부피는 수은 기공측정기를 사용하여 측정한다.

표 1

구분	애노드			캐소드		
	전극 기공 부피 (ml/g)	촉매 비표면적 [m ² /g]	담체 비표면적 [m ² /g]	전극 기공 부피 (ml/g)	촉매 비표면적 [m ² /g]	담체 비표면적 [m ² /g]
실시예 1	0.07	370	800	0.034	145	200
비교예 1	0.038	130	200	0.034	145	200

[0093] 평가예 2: 가속 수명 평가

[0094] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작한 MEA를 이용한 단위전지에 대해 가속 수명 평가를 실시하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0095] 상기 가속 수명 평가는 셀 전압을 0.6V에서 30초, 0.9V에서 30초 동안 유지하는 사이클을 반복하여 이루어졌으며, 사이클 수에 따른 셀의 성능 저하를 측정하여 셀 수명을 예측하였다. 상기 가속 수명 평가에서의 한 사이클은 한 시간의 수명에 해당한다.

[0096] 상기 가속 수명 평가 방법에 따라 운전한 셀 전압이 0.2A/cm²의 전류밀도에서 0.6V 이하로 떨어졌을 때의 사이클 수를 가속 수명으로 표현하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	가속 수명 (사이클수)
실시예 1	16,000
비교예 1	14,000

[0098] 상기 표 2를 참조하여, 실시예 1의 MEA를 채용한 연료전지는 비교예 1의 경우와 비교하여 가속수명이 향상됨을 알 수 있었다.

[0099] 평가예 3: 셀 성능

[0100] 애노드에 연료로서 수소를 공급하고 캐소드에 산화제로서 공기를 공급하였으며, 150℃에서 셀 성능을 평가하였다.

[0101] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 MEA를 채용한 단위전지에 대해 가속 수명 평가 실시 전, 후의 셀 성능을 평가하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0102] 도 4에서 A는 가속 수명 평가 이전의 셀 성능 측정 결과를 나타내고, B는 가속 수명 평가 이후의 셀 성능 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0103] 상기 도 4를 참조하면, 가속 수명 평가를 실시하기 이전에는 실시예 1의 MEA를 채용한 단위전지의 성능이 비교예 1의 MEA를 채용한 단위전지의 성능과 유사하게 우수한 수준을 나타내었다. 그러나 가속 수명 평가를 실시한 이후에는 실시예 1의 MEA를 채용한 단위전지는 비교예 1의 경우에 비하여 높은 셀 성능을 발현함을 알 수 있었다.

[0104] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하

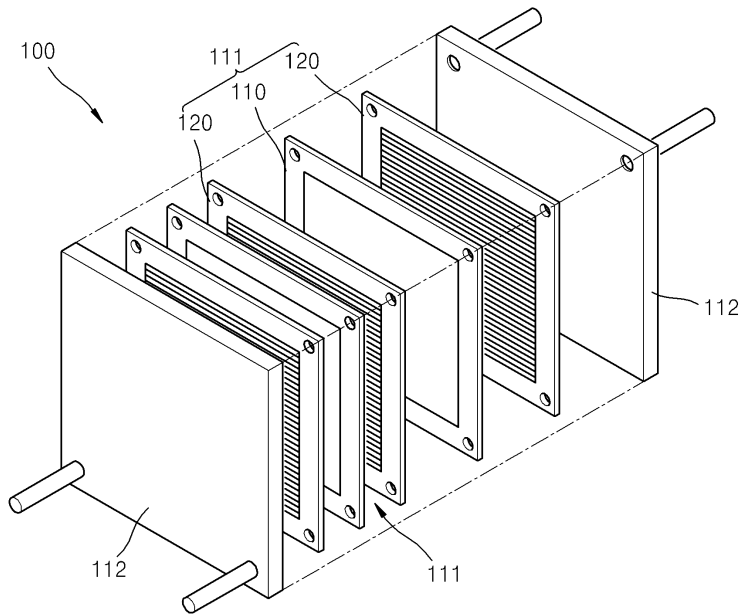
다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

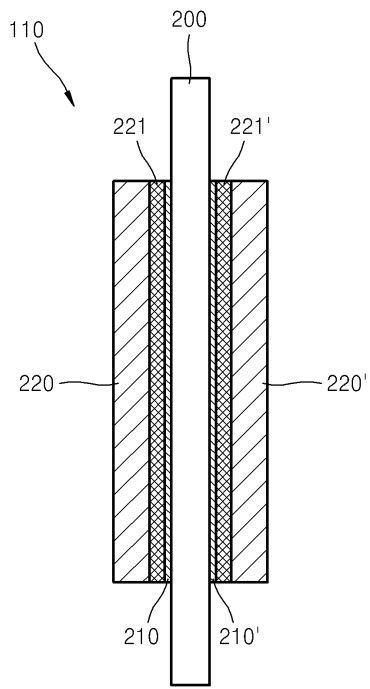
- [0105]
- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 100: 연료전지 | 110: 막-전극 접합체 |
| 111: 단위셀 | 112: 홀더 |
| 120: 바이폴라 플레이트 | 200: 전해질막 |
| 210, 210' : 촉매층 | 220, 220' : 제2 기체 확산층 |
| 221, 221' : 제1 기체 확산층 | |

도면

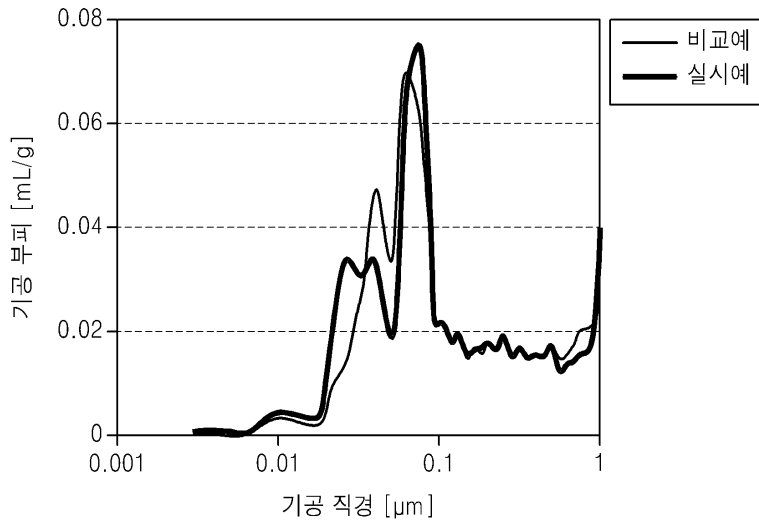
도면1



도면2



도면3



도면4

