



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0059953
(43) 공개일자 2019년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 4/8642 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7012439
- (22) 출원일자(국제) 2017년09월29일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년04월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/054596
- (87) 국제공개번호 WO 2018/064623
국제공개일자 2018년04월05일
- (30) 우선권주장
62/402,638 2016년09월30일 미국(US)

- (71) 출원인
발라드 파워 시스템즈 인크.
캐나다, 브리티시 콜롬비아 브이5제이 5제이8, 버
나비, 글랜리온 파크웨이 9000
- (72) 발명자
예 시유
캐나다 브리티시 콜롬비아 브이5에이취 1에스2 버
나비 오크랜드 스트리트 5683
링 알렉산더 만-충
캐나다 브리티시 콜롬비아 브이5에스 3에스9 밴쿠
버 이스트 58번 애비뉴 #37 - 3150
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

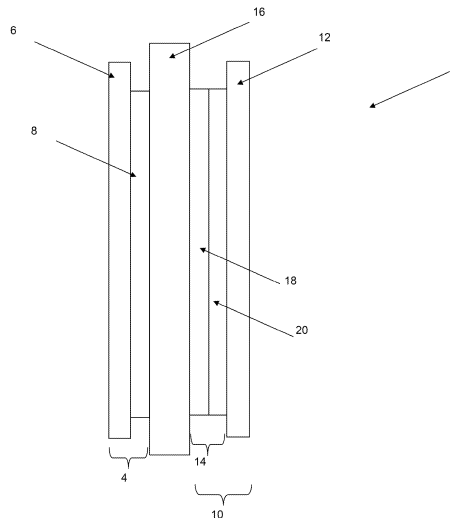
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적 연료 전지를 위한 캐소드 전극 설계

(57) 요약

막 전극 어셈블리로서, 애노드 전극; 캐소드 전극; 및 고분자 전해질 막을 포함하고, 상기 캐소드가 제1 귀금속 촉매 조성물 및 제1 이오노머와 제2 이오노머를 포함하는 제1 이오노머 조성물을 포함하는 제1 캐소드 촉매 하위 층; 및 제2 귀금속 촉매 조성물 및 제3 이오노머를 포함하는 제2 이오노머 조성물을 포함하는 제2 캐소드 촉매 하위층을 포함하며, 상기 제1 이오노머가 화학적 구조 및 당량 중 적어도 하나에 있어서 상기 제2 이오노머와 다른 것인, 막 전극 어셈블리가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/8652 (2013.01)
H01M 4/8657 (2013.01)
H01M 4/8668 (2013.01)
H01M 4/921 (2013.01)
H01M 4/926 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

마이 경

캐나다 브리티쉬 콜롬비아 브이4이 1더블유2 밴쿠버
버 이스트 6번 애비뉴 #301 - 507

벤함 더스틴 윌리엄 에이취.

캐나다 브리티쉬 콜롬비아 브이7에스 2에이취8 웨
스트 밴쿠버 와일드우드 레인 990

영 엘런

캐나다 브리티쉬 콜롬비아 브이3엘 9제이2 서레이
58번 애비뉴 55 - 14952

명세서

청구범위

청구항 1

막 전극 어셈블리로서,

애노드 기체 확산층 및 애노드 촉매층을 포함하는 애노드 전극;

캐소드 기체 확산층 및 캐소드 촉매층을 포함하는 캐소드 전극;

상기 애노드 촉매층과 캐소드 촉매층 사이에 개재된 고분자 전해질 막을 포함하고;

상기 캐소드 촉매층이

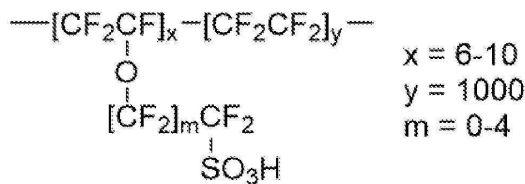
상기 고분자 전해질 막에 인접한 제1 캐소드 촉매 하위층으로서, 제1 귀금속 촉매 조성물 및 제1 이오노머와 제2 이오노머를 포함하는 제1 이오노머 조성물을 포함하는 상기 제1 캐소드 촉매 하위층; 및

상기 캐소드 기체 확산층에 인접한 제2 캐소드 촉매 하위층으로서, 제2 귀금속 촉매 조성물 및 제3 이오노머를 포함하는 제2 이오노머 조성물을 포함하는 상기 제2 캐소드 촉매 하위층을 포함하며;

상기 제1 이오노머가 화학적 구조 및 당량 중 적어도 하나에 있어서 상기 제2 이오노머와 다른 것인, 막 전극 어셈블리.

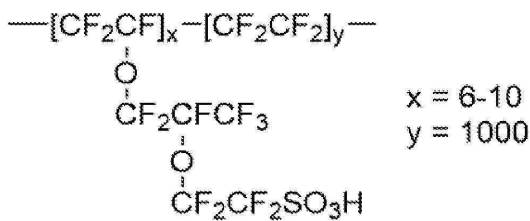
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 이오노머가 하기의 화학적 구조를 갖는 것인, 막 전극 어셈블리:



청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 이오노머가 하기의 화학적 구조를 갖는 것인, 막 전극 어셈블리:



청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 이오노머의 당량이 제2 이오노머보다 낮은 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 이오노머의 당량이 제2 이오노머의 당량보다 약 100 초과로 낮은 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 이오노머의 당량이 약 900 EW 미만이고, 상기 제2 이오노머의 당량이 약 900 EW 이상인 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 이오노머가 화학적 구조 및 당량 모두에 있어서 제2 이오노머와 다른 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 귀금속 촉매 조성물은 서로 다른 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 이오노머 중 적어도 하나가 퍼플루오르화된 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 캐소드 촉매 하위층이 약 30 중량% 내지 약 80 중량%의 제1 이오노머 조성물을 포함하는 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 귀금속 촉매 조성물 중 적어도 하나가 백금, 금, 루테튬, 이리듐 및 팔라듐, 및 이들의 합금, 고용체 및 금속간 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 귀금속 촉매를 포함하는 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 적어도 하나의 귀금속 촉매가 촉매 담지체에 담지되는 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 제1 귀금속 촉매 조성물이 제1 촉매와 제2 촉매를 포함하고, 상기 제1 촉매와 제2 촉매는 서로 다른 것인, 막 전극 어셈블리.

청구항 14

제1항의 막 전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 연료 전지를 위한 촉매층, 특히, 전기화학적 연료 전지를 위한 막 전극 어셈블리의 캐소드 촉매층에 관한 것이다.

배경 기술

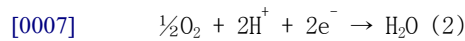
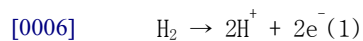
[0002] 전기화학적 연료 전지는 연료와 산화제를 전기로 변환시킨다. 고체 고분자 전기화학적 연료 전지는 일반적으로 2개의 전극 사이에 배치된 고체 고분자 전해질막을 포함하는 막 전극 어셈블리를 이용한다. 상기 막 전극 어셈블리는 일반적으로 2개의 전기 전도성 흐름장(flow field) 플레이트 사이에 개재하여 연료 전지를 형성한다. 이러한 흐름장 플레이트는 집전체로 작용하여, 전극을 위한 담지체(support)를 제공하고 반응물과 생성물을 위한 통로를 제공한다. 이러한 흐름장 플레이트는 일반적으로 연료 및 산화제 반응물 유체의 흐름을 상기 막 전극 어셈블리의 각각의 애노드 및 캐소드로 안내하고, 과량의 반응물 유체 및 반응 생성물을 제거하는 유체 흐름 채널을 포함한다. 작동시, 상기 전극들은 외부 회로를 통해 전극 사이에 전자를 전도하기 위해 전기적으로 결합된다. 일반적으로, 원하는 전력 출력을 갖는 연료 전지 스택을 형성하기 위해 다수의 연료 전지를 직렬로 전기적으로 결합시킨다.

[0003] 애노드 및 캐소드는 각각 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층을 포함한다. 상기 촉매는 금속, 합금 또는 담지된 금속/합금 촉매, 예를 들면, 카본 블랙에 담지된 백금일 수 있다. 상기 촉매층은 NAFION[®] [이. 아이. 듀 폰 디 네모아 앤드 캄퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Co.)에 의해 제공됨]과 같은 이온 전도성 재료 및/또는 폴리

테트라플루오르에틸렌 (PTFE)과 같은 결합제를 포함할 수 있다. 각 전극은 반응물의 분배 및/또는 기계적 담지를 위해 탄소 섬유 종이 또는 탄소천(carbon cloth)와 같은 전기 전도성 다공질 기체를 더 포함한다. 상기 다공질 기체의 두께는 일반적으로 약 50 내지 약 250 마이크로미터 범위이다. 임의로, 전극은 촉매층과 기체 사이에 배치되는 다공성 하위층(sublayer)을 포함할 수 있다. 상기 하위층은 일반적으로 탄소 입자와 같은 전기 전도성 입자, 및 임의로 기체 확산 및 수분 관리와 같은 그 특성을 변경하기 위한 발수성 재료를 포함한다. 촉매는 막 위에 코팅되어 촉매 코팅막 (CCM)을 형성하거나 하위층 또는 기체 위에 코팅되어 전극을 형성할 수 있다.

[0004] 촉매는 통상적으로 사용되는 귀금속으로 인해 연료 전지에서 가장 비싼 성분들 중의 하나이다. 이러한 귀금속으로는 백금과 금을 포함하며, 이들은 바람직한 반응을 강화하고, 애노드 및 캐소드에서와는 다른 원하지 않는 부반응을 줄이기 위해 다른 금속, 예컨대, 루테튬, 이리듐, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 팔라듐, 철, 주석, 티타늄, 망간, 세륨, 크롬, 구리 및 텅스텐과 혼합 또는 합금화되는 경우가 많다. 촉매는 촉매 담지체에 담지되어 요구되는 촉매의 로딩량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 촉매층에서의 전기 전도성을 개선할 수 있다. 탄소 및 흑연과 같은 추가의 전자 전도체를 촉매층에 사용하여 전기 전도성을 더 향상시킬 수 있다.

[0005] 수소 기체 연료 전지에서의 애노드와 캐소드의 반전지 반응은 하기 식으로 나타낸다:



[0008] 애노드 상에서, 주된 기능은 수소 연료를 산화시켜 양성자와 전자를 형성하는 것이다. 연료원에 따라 애노드 촉매는 불순물에 내성인 특성이 필요할 수 있다. 예를 들어, 애노드 촉매의 일산화탄소 중독은 개질유 기반의 연료로 작동시 일어나는 경우가 많다. 일산화탄소 중독을 줄이기 위해, 백금-루테튬과 같은 백금 합금 촉매가 애노드 상에서 바람직하다.

[0009] 캐소드 상에서, 주된 기능은 산소를 환원시켜 물을 형성하는 것이다. 상기 반응은 본래 애노드 반응보다 훨씬 느리기 때문에, 캐소드 촉매 로딩량은 일반적으로 애노드 촉매 로딩량보다 많다. 캐소드 반전지 반응을 강화하는 한 가지 방법은 촉매층의 전기 화학적 활성 및 촉매 활용도를 개선하는 것인데, 이를 통해 전자 및 양성자 저항 뿐만 아니라 질량 이동과 관련된 전압 손실을 줄일 수 있다. 또 다른 예로서, 미국 특허 공보 2017/0141406호에 개시된 바와 같이, 이중층의 캐소드 촉매층 설계로 성능과 내구성의 양 측면에서 개선점을 제공할 수 있다.

[0010] 촉매층에서, 촉매, 반응물 및 전해질 (또는 막)이 만나는 3상 계면(three-phase boundary)이 전기화학적 반응을 수행하는데 필요하다는 것은 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 통상적인 고분자 전해질 연료 전지의 캐소드 상에서의 산소 환원 반응을 수행하기 위해, 양성자는 양성자 전도체를 통해 막으로부터 촉매까지 전도되어야 하고, 전자는 촉매로부터 집전체까지 전도되어야 하며, 산소와 생성된 물은 촉매층과 기체 채널을 드나들 수 있어야 한다.

[0011] 촉매층에 사용되는 양성자 전도체는 일반적으로 막 중의 이오노머와 동일하거나 상이할 수 있는 이오노머이다. 당업계에는 다양한 조성 및 당량(EW)의 서로 다른 여러가지 이오노머들이 존재한다. 일반적으로, 저급 EW 이오노머는 낮은 상대 습도에서 바람직하고, 고급 EW 이오노머는 높은 상대 습도에서 바람직하다.

[0012] 막에서의 이오노머의 특성을 분석하기 위해 수많은 연구들이 진행된 바 있다. 가장 흔히 사용되는 이오노머로는 특히 저온 내지 중온 용도로 퍼플루오로설폰산 (PFSA) 이오노머, 예컨대 Nafion® (듀폰)을 들 수 있는데, 그 이유는 습식 작동 조건에서 화학적 분해에 대한 비교적 높은 내성 뿐만 아니라 비교적 높은 양성자 전도성 때문이다. 그러나, Nafion®은, 수화 수준에 대한 그의 양성자 전도의 의존도로 인해 낮은 상대 습도 또는 보다 건조한 조건, 또는 비교적 높은 온도 (100°C 이상)에서의 작동에 적절하지 못하다.

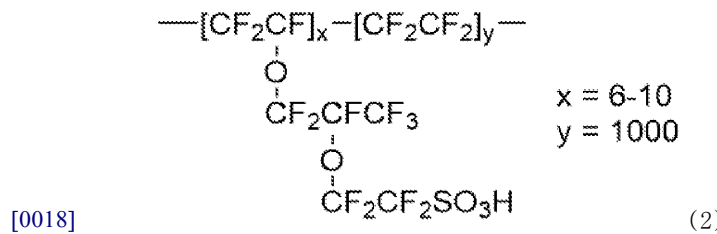
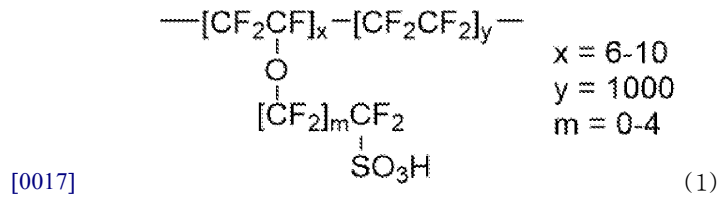
[0013] 일부 용도, 특히 자동차에서는, 온도 및/또는 상대 습도가 높거나 낮음에 관계없이 광범위한 작동 조건 하에 성능이 유지될 필요가 있다. 서로 다른 특성과 화학적 구조를 갖는 이오노머들은 각각 서로 다른 작동 조건에서 그들의 고유한 장점을 제공한다. 그 결과, 광범위한 작동 파라미터에 대하여 성능을 개선시키기 위해 촉매층 설계에 있어서 많은 연구들이 여전히 수행되고 있다. 본 발명은 이러한 문제들을 해결하고 추가의 관련한 장점들을 제공한다.

발명의 내용

[0014] 간단히 말하자면, 본 발명은 전기화학적 연료 전지를 위한 캐소드 촉매층에 관한 것이다.

[0015] 한 실시양태에서, 막 전극 어셈블리는 애노드 기체 확산층 및 애노드 촉매층을 포함하는 애노드 전극; 캐소드 기체 확산층 및 캐소드 촉매층을 포함하는 캐소드 전극; 및 상기 애노드 촉매층과 캐소드 촉매층 사이에 개재하는 고분자 전해질막을 포함하고; 상기 캐소드 촉매층은, 상기 고분자 전해질막에 인접한 제1 캐소드 촉매 하위층으로서, 제1 귀금속 촉매 조성물 및 제1 이오노머와 제2 이오노머를 포함하는 제1 이오노머 조성물을 포함하는 상기 제1 캐소드 촉매 하위층; 및 상기 캐소드 기체 확산층에 인접한 제2 캐소드 촉매 하위층으로서, 제2 귀금속 촉매 조성물 및 제3 이오노머를 포함하는 제2 이오노머 조성물을 포함하는 상기 제2 캐소드 촉매 하위층을 포함하며; 상기 제1 이오노머는 화학적 구조 및 당량 중 적어도 하나에 있어서 상기 제2 이오노머와 다르다.

[0016] 일부 실시양태에서, 상기 제1 이오노머는 (1)의 화학적 구조를 가지며, 제2 이오노머는 (2)의 화학적 구조를 가진다:



[0017] 일부 실시양태에서, 제1 이오노머의 당량은 제2 이오노머보다 낮다.

[0018] 일부 실시양태에서, 제1 이오노머는 화학적 구조 및 당량에 있어서 제2 이오노머와 다르다.

[0019] 특정 실시양태에서, 제1 이오노머의 당량은 약 900 EW 미만이고, 제2 이오노머의 당량은 약 900 EW 이상이다.

[0020] 이러한 측면 및 다른 측면들은 첨부된 도면과 하기의 상세한 설명을 참조하면 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도면에서, 동일한 참조 번호는 동일한 구성요소 또는 작용을 식별한다. 도면에서, 구성요소의 크기와 상대적인 위치는 반드시 일정한 비율로 축척하여 그려져 있지는 않다. 예를 들어, 다양한 구성요소들의 형상과 각도는 일정한 비율로 축척하여 그려져 있지 않고, 이러한 구성요소들 중 일부는 도면의 가독성을 개선하기 위해 임의의 대로 확대 및 배치되어 있다. 또한, 도면에 나타난 구성요소들의 특정 형상은 특정 구성요소의 실제 형상에 관한 모든 정보를 전달하기 위한 목적이 아니라, 오로지 도면 상에서 쉽게 인식될 수 있도록 선택된 것이다.

도 1은 한 실시양태에 따른 막 전극 어셈블리의 확대된 단면도를 나타낸 것이다.

도 2a는 100% 상대 습도에서 비교 실시예 1 내지 4에 대한 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

도 2b는 60% 상대 습도에서 비교 실시예 1 내지 4에 대한 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

도 3a는 100% 상대 습도에서 비교 실시예 5 및 본원 실시예 1 내지 3에 대한 평균 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

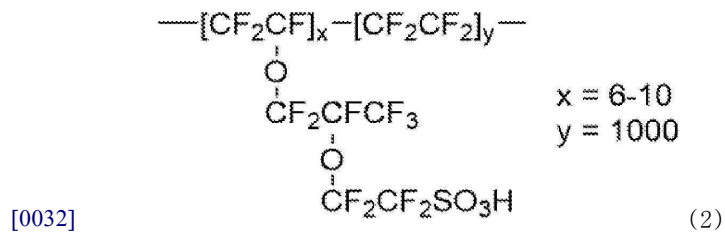
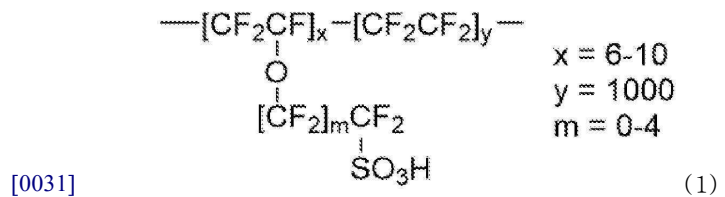
도 3b는 60% 상대 습도에서 비교 실시예 5 및 본원 실시예 1 내지 3에 대한 평균 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

도 4a는 100% 상대 습도에서 비교 실시예 5 내지 7 및 본원 실시예 2에 대한 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

도 4b는 60% 상대 습도에서 비교 실시예 5 내지 7 및 본원 실시예 2에 대한 정상 상태 분극화 곡선의 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 본 명세서 및 뒤따르는 특허 청구범위 전반에 걸쳐서, "포함하다(comprise)"라는 용어와 이의 변형태, 예컨대, "포함하고(comprises)"와 "포함하는(comprising)"은 개방형의 포괄적 의미로, 즉 "~를 포함하지만 이에 제한되지는 않는"으로 해석되어야 한다.
- [0025] 본원의 내용에서, "로딩량"은 기재에 형성되거나 적용되는 재료의 양을 지칭하며, 일반적으로 기재의 단위 표면적당 해당 재료의 질량으로 나타낸다.
- [0026] 본원의 내용에서, 촉매 및 촉매 담지체의 "표면적"은 BET 방법으로 측정된 표면적을 의미한다.
- [0027] 본원에서, "흑연화된 탄소"는 적어도 탄소 입자의 표면 상에 주로 흑연질 탄소를 포함하는 탄소 재료를 가리킨다.
- [0028] 본원의 내용에서, "적어도 부분적으로 흑연화된" 탄소질 담지체라는 것은, 해당 탄소질 담지체의 표면적이 적어도 일부의 흑연질 탄소를 포함하고 있음을 의미한다.
- [0029] 한 실시양태에 따르면, 도 1과 관련하여, 막 전극 어셈블리(2)는 애노드 기체 확산층(6) 및 애노드 촉매층(8)을 포함하는 애노드 전극(4); 캐소드 기체 확산층(12) 및 캐소드 촉매층(14)을 포함하는 캐소드 전극(10); 및 상기 애노드 촉매층(8)과 캐소드 촉매층(14) 사이에 개재하는 고분자 전해질막(16)을 포함한다. 상기 캐소드 촉매층(14)은, 상기 고분자 전해질막(16)에 인접한 제1 캐소드 촉매 하위층(18) 및 상기 캐소드 기체 확산층(12)에 인접한 제2 캐소드 촉매 하위층(20)을 가진다. 제1 캐소드 촉매 하위층(18)은 제1 귀금속 촉매 조성물 및 제1 이오노머와 제2 이오노머를 포함하는 제1 이오노머 조성물을 포함하고, 제2 캐소드 촉매 하위층(20)은 제2 귀금속 촉매 조성물 및 제3 이오노머를 포함하는 제2 이오노머 조성물을 가진다. 상기 제1 이오노머는 화학적 구조 및 당량 중 적어도 하나에 있어서 제2 이오노머와 다르다.
- [0030] 한 실시양태에서, 상기 제1 이오노머는 제2 이오노머보다 짧은 측쇄를 포함한다. 특정 실시양태에서, 상기 제1 이오노머는 (1)의 화학적 구조를 포함하고, 상기 제2 이오노머는 (2)의 화학적 구조를 포함한다:



- [0033] 또 다른 실시양태에서, 제1 이오노머의 당량은 제2 이오노머보다 낮다. 예를 들어, 제1 이오노머는 약 900 EW 이하의 당량 (일반적으로 당업계의 숙련자에게는 "저급 EW"로 간주됨)을 가질 수 있는 반면, 제2 이오노머는 약 900 EW 초과와 당량 (일반적으로 당업계의 숙련자에게는 "고급 EW"로 간주됨)을 가질 수 있다. 다른 예로서, 제1 이오노머의 당량은 제2 이오노머의 당량보다 적어도 약 100, 예를 들어, 적어도 약 150이 낮다. 특정 실시양태에서, 제1 이오노머는 약 850의 당량을 가질 수 있고, 제2 이오노머는 약 1100의 당량을 가질 수 있다.
- [0034] 추가의 실시양태에서, 제1 이오노머는 당량 및 화학적 구조 모두에 있어서 제2 이오노머와 다르다. 예를 들어, 제1 이오노머는 제2 이오노머보다 낮은 당량을 가지며, 제1 이오노머는 제2 이오노머보다 짧은 측쇄를 가진다. 특정 실시양태에서, 제1 이오노머는 (1)의 화학적 구조를 가지며, 제2 이오노머는 (2)의 화학적 구조를 가진다.
- [0035] 위에서 논의한 바와 같이, 서로 다른 화학적 구조의 이오노머 및 서로 다른 당량의 이오노머는 그들 고유의 장점과 단점들을 가진다.
- [0036] 놀랍게도, 이중층 캐소드 촉매층 설계에서 막에 인접한 캐소드 촉매 하위층에서 화학적 구조 및 당량이 서로 다른 2개의 이오노머의 혼합물을 사용함으로써, 이중층 캐소드 촉매층 설계의 제1 및 제2 캐소드 촉매 하위층 내

에서 단일 이오노머와는 대조적으로 60% 및 100%의 상대 습도 (RH) 모두에 있어서 성능의 개선이 나타났음을 발견하였다. 특히, 제1 캐소드 촉매 하위층은 약 30 중량% 내지 약 80 중량%의 제1 이오노머를 포함할 수 있다 (잔량은 제2 이오노머).

[0037] 촉매 하위층의 예시적인 이오노머로는, 이에 제한되지는 않지만, Nafion® (듀폰), Dyneon™ (3M), Aciplex® [일본 소재의 아사히 가세이 코포레이션(Asahi Kasei Corporation)], Flemion® [일본 소재의 아사히 글라스 코포레이션(Asahi Glass Co.)] 및 Aquivion® [일본 소재의 솔베이 플라스틱(Solvay Plastics)] 상표명으로 시판되는 것들 뿐만 아니라, 일본 소재의 아사히 글라스에서 제공되는 기타 PFSA 이오노머를 포함한다. Nafion® 이오노머 뿐만 아니라 Flemion® 및 Aciplex® 이오노머는 비교적 긴 측쇄를 지니고, Aquivion® 및 Dyneon® 이오노머는 비교적 짧은 측쇄를 지니고 있음은 당업계에 널리 알려져 있다.

[0038] 촉매층에서의 촉매는 귀금속, 예컨대, 이에 제한되지는 않지만, 백금, 금, 루테튬, 이리듐 및 팔라듐, 및 이들의 합금, 고용체 및 금속간 화합물을 들 수 있다. 상기 귀금속은, 이에 제한되지는 않지만, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 철, 주석, 티타늄, 망간, 세륨, 크롬, 구리 또는 텅스텐과 같은 금속과 합금되거나 이들과 함께 금속간 화합물을 형성할 수도 있다. 제1 및 제2 귀금속 조성물은 하나 이상의 촉매로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제1 귀금속 촉매 조성물은, 흑연질 담지체에 담지된 백금과 혼합된, 높은 표면적의 카본 블랙 담지체에 담지된 백금과 코발트의 합금을 포함할 수 있다. 또한, 제1 귀금속 촉매 조성물의 촉매는 제2 귀금속 촉매 조성물의 촉매와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0039] 제1 및 제2 귀금속 촉매 조성물의 촉매는 임의로 촉매 담지체에 담지될 수 있다. 상기 촉매 담지체는 탄소질 담지체, 예컨대 활성탄, 카본 블랙, 적어도 부분적으로 흑연화된 탄소, 및 흑연일 수 있다. 당업계의 숙련자라면 알 수 있듯이, 탄소 담지체의 흑연화 수준은 고해상도 TEM 분광학, 라만 분광학 및 XPS (x선 광전자방출 스펙트럼)와 같은 여러가지 기법들을 통해 측정할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 및 제2 귀금속 촉매 조성물의 촉매는 이들의 각 촉매 담지체에 대한 동일하거나 상이한 적용범위를 가질 수 있다.

[0040] 특정 실시양태에서, 제1 귀금속 촉매 조성물은 높은 표면적의 카본 블랙 담지체, 예컨대 케첸 블랙(ketjen black) 또는 아세틸렌 카본 블랙에 담지된 백금-코발트 합금을 포함하는 한편, 제2 귀금속 촉매 조성물은 흑연화된 탄소 담지체에 담지된 백금을 포함한다. 또 다른 특정 실시양태에서, 제1 귀금속 촉매 조성물은 형성 제어 촉매에 사용되는 것들과 같은 탄소에 담지된 백금-니켈 합금을 포함한다.

[0041] 비용을 최소화하기 위해 상기 애노드 및 캐소드 전극의 귀금속 로딩량은 적어야 한다. 예를 들어, 애노드 전극의 백금 로딩량은 약 0.01 mg Pt/cm² 내지 약 0.15 mg Pt/cm² 범위일 수 있는 한편, 캐소드 전극의 백금 로딩량은 약 0.04 mg Pt/cm² 내지 약 0.6 mg Pt/cm² 범위일 수 있다. 애노드 및 캐소드 촉매층과 하위층은 촉매층도 포에 도움을 주기 위하여, 그리고 수분 관리 목적을 위해 추가의 탄소 및/또는 흑연 입자를 함유할 수 있다. 애노드 및 캐소드 촉매층과 하위층은 결합제, 예컨대 소수성 결합제 (예컨대, PTFE), 이오노머 및 이들의 조합을 함유할 수도 있다. 상기 캐소드 촉매 하위층은 각각 동일한 양의 이오노머를 함유할 수 있거나, 또는 서로 다른 양의 이오노머를 함유할 수도 있다. 이오노머 함량은, 예를 들어, 10 중량% 내지 50 중량% 범위일 수 있다.

[0042] 애노드 기체 확산층 및 캐소드 기체 확산층은 전기 전도성이고, 열 전도성이며, 촉매층과 막의 기계적 담지를 위해 충분히 강하고, 기체 확산이 가능하도록 충분히 다공성이며, 고출력 밀도를 위해 경량이어야 한다. 따라서, 통상적인 기체 확산층 재료는 탄화 또는 흑연화된 탄소 섬유 부직포 매트와 같은 탄소 섬유 종이 및 탄소 직물을 포함하는 시판중인 직포 및 부직포의 다공성 탄소질 기재들로부터 일반적으로 선택된다. 적절한 다공성 기재로는, 이에 제한되지는 않지만, TGP-H-060 및 TGP-H-090 [일본 도쿄 소재의 도레이 인터스트리스 인코포레이티드(Toray Industries Inc.)]; P50 및 EP-40 [미국 메사추세츠주 로웰 소재의 애브카브 머티리얼 솔루션스(AvCarb Material Solutions)]; 및 GDL 24 및 25 계열의 재료 [미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 SGL 카본 코포레이션(Carbon Corp.)]를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 다공성 기재는 소수성화 될 수 있으며, 임의로는 섬유 형태 및/또는 미립자 형태의 탄소 및/또는 흑연을 함유하는 적어도 하나의 기체 확산 하위층을 포함할 수도 있다.

[0043] 고분자 전해질 막은 임의의 적절한 양성자 전도성 재료 또는 이오노머일 수 있으며, 예컨대, 이에 제한되지는 않지만, Nafion® (듀폰), Flemion® (일본 소재의 아사히 글라스), Aquivion® (솔베이 플라스틱), GORE-SELECT® [더블유. 엘. 고어 앤 어소시에이트(W.L. Gore & Associates)] 및 Aciplex® (일본 소재의 아사히 가세이) 뿐만 아니라 3M의 막을 들 수 있다.

[0044] MEA 및 촉매층과 하위층은 당업계에 공지된 방법들을 통해 제조할 수 있다. 예를 들어, 촉매 잉크는 스크린 인쇄, 나이프 코팅, 스프레이 또는 그라비아 코팅에 의해 기체 확산층 또는 막에 직접 도포할 수 있거나, 또는 기체 확산층 또는 막에 데칼 전사(decals-transfer)시킬 수도 있다. 촉매 잉크는 원하는 촉매 로딩량 및/또는 촉매층 구조를 달성하기 위해 1회 도포로 또는 다회의 박막 코팅으로 도포될 수 있다.

[0045] 탄소 및 흑연화된 탄소 담지체에 대해서만 논의하였지만, 다른 탄소 담지체, 예컨대 탄소 나노튜브 및 탄소 나노섬유, 및 비탄소성 담지체, 예컨대 산화물 담지체가 본원에 기술된 담지체를 대체할 수도 있다. 또한, 캐소드 전극 설계에 대해서만 논의하며 보여주고는 있지만, 애노드 전극도 이중 하위층 촉매층 설계로부터 유익할 수 있다.

[0046] 실시예

[0047] 캐소드 촉매층 및 하위층에 서로 다른 캐소드 촉매와 이오노머를 사용하여 10가지 유형의 MEA를 제조하였다. MEA 구성을 표 1에 요약하였다.

표 1. MEA 구성

MEA 명칭	애노드 촉매	캐소드 촉매 - 하위층 #1	캐소드 촉매 - 하위층 #2
비교 실시예 1	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	흑연화된 카본 블랙에 담지된 0.4 mg Pt/cm ² 의 Pt, 23 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	없음
비교 실시예 2	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	흑연화된 카본 블랙에 담지된 0.4 Pt/cm ² 의 Pt, 16 중량%의 825 EW Aquivion® 이오노머	없음
비교 실시예 3	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	흑연화된 카본 블랙에 담지된 0.4 Pt/cm ² 의 Pt, 23 중량%의 825 EW Aquivion® 이오노머	없음
비교 실시예 4	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	흑연화된 카본 블랙에 담지된 0.4 Pt/cm ² 의 Pt, 30 중량%의 825 EW Aquivion® 이오노머	없음
비교 실시예 5	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.15 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 40 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머
비교 실시예 6	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	0.15 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.1 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 12 중량%의 825 EW Aquivion® 이오노머, 24 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머
비교 실시예 7	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.15 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 12 중량%의 825 EW Aquivion® 이오노머, 24 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머

[0048]

본원 실시예 1	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.15 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 18 중량%의 825 EW Aquivion®이오노머, 18 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머
본원 실시예 2	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.15 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 12 중량%의 825 EW Aquivion®이오노머, 24 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머
본원 실시예 3	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 23 중량%의 Nafion® 이오노머	카본 블랙에 담지된 0.15 mg Pt/cm ² 의 Pt-Co 합금, 9 중량%의 825 EW Aquivion®이오노머, 27 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머	0.1 mg Pt/cm ² , 카본 블랙에 담지된 백금, 30 중량%의 1100 EW Nafion® 이오노머

[0049]

[0050]

모든 MEA에 대하여, 캐소드 촉매 잉크를 막 (비교 실시예 1 내지 4는 Gore® 막, 비교 실시예 5 내지 7와 본원 실시예 1 내지 3은 Nafion® 막)에 코팅하여, 도 1에 나타난 것과 같이, 막에 인접한 캐소드 촉매 하위층 #1 및 캐소드 촉매 하위층 #1과 캐소드 기체 확산층에 인접한 캐소드 촉매 하위층 #2를 갖는, 반-CCM을 형성하였다. 다음으로, 반-CCM 각각은, 담지된 백금 애노드 촉매층을 해당 반-CCM의 막 측면에 데칼 전사시켜 완전한 CCM을 형성하였다. 이후, 상기 완전한 CCM을 2개의 소수성화된 탄소 함유 GDL(애브카브 머티리얼 솔루션스) 사이에 샌드위치시켜, 상기 GDL이 촉매층과 인접하도록 한 후, 밀봉하여 비결합된 MEA를 형성하였다. (캐소드 촉매층이 2개의 하위층을 포함하는 경우라면, GDL을 제2 캐소드 촉매 하위층에 배치함)

[0051]

MEA를 흐름장 플레이트 사이에 배치하여 45 cm²의 활성 영역을 갖는 연료 전지 또는 연료 전지 스택을 형성하였다. 비교 실시예 1 내지 4를 밤새 컨디셔닝한 후, 표 2의 시험 조건을 가하였다.

표 2. 시험 조건

연료	100% 수소
산화제	공기 (21% 산소)
상대 습도	100% 및 60%
온도	75°C
압력	5 PSIG

[0052]

[0053]

도 2a는 비교 실시예 1 내지 4에 대한 정상 상태 분극화 곡선을 나타낸 것이다. 분명히, 낮은 Aquivion® 함량 (16 중량%)의 비교 실시예 2에서 Nafion® (23 중량%)을 함유하는 비교 실시예 1과 비교했을 때 유사한 성능이 달성되었으나, 성능은 100% RH (상대 습도)에서 낮은 EW의 단축쇄 이오노머의 중량%의 증가로 계속하여 불량하였다. 그러나, 도 2b에 나타난 것과 같이, 60% RH에서는, 중간 및 최고의 Aquivion® 함량 (각각 23중량% 및 30중량%)을 갖는 비교 실시예 3과 4가 비교 실시예 1과 2에 비해 높은 전류 밀도에서 실질적으로 양호한 성능을 나타내었다. 따라서, 다른 작동 RH에서는 서로 다른 이오노머들이 바람직하다.

[0054]

이중층 캐소드 촉매층 설계에 있어서 서로 다른 층에서의 배합된 이오노머들의 효과를 알아보기 위해, 비교 실시예 5 내지 7과 본원 실시예 1 내지 3을 100% RH에서 밤새 컨디셔닝한 후, 표 3의 시험 조건을 가하였다.

표 3. 시험 조건

연료	100% 수소
산화제	공기 (21% 산소)
상대 습도	100% 및 60%
온도	75°C
압력	21.6 PSIG

[0055]

[0056]

도 3a는 100% RH에서 본원 실시예 1, 2 및 3 (본원 실시예 1의 캐소드를 갖는 7개의 MEA, 본원 실시예 2의 캐소드를 갖는 7개의 MEA 및 본원 실시예 3의 캐소드를 갖는 9개의 MEA)에서의 MEA에 대한 평균 정상 상태 분극화 곡선과 비교한, 비교 실시예 5의 캐소드를 갖는 MEA에 대한 10개의 MEA에 대한 평균 정상 상태 분극화 곡선을 나타내고 있는 한편, 도 3b는 60% RH에서 상기 동일한 MEA에 대한 평균 정상 상태 분극화 곡선을 나타내고

있다. 분명히, 캐소드 촉매 하위층 #1에서 혼합된 이오노머를 갖는 모든 MEA는, 양호하지는 않더라도 적어도, 60% 및 100% RH 모두의 경우에 있어서 혼합된 이오노머 (비교 실시예 5)를 함유하는 단일 촉매층의 MEA와 유사한 성능을 나타내었다. 또한, 본원 실시예 2는 60% 및 100% RH 모두의 경우에 있어서 최상의 성능을 나타내었다. 따라서, 캐소드 촉매 하위층 중 하나에서 혼합된 이오노머를 함유하는 이중층 캐소드 촉매층 설계는 혼합된 이오노머를 함유하는 단일 캐소드 촉매층에 비해 바람직하다.

[0057] 추가의 비교를 위해, 캐소드 촉매 하위층 #1 내에 (즉, 막에 인접한 촉매 하위층 내에) 하나의 이오노머를 함유하고 캐소드 촉매 하위층 #2 내에 (즉, GDL에 인접한 촉매 하위층 내에) 혼합된 이오노머를 함유하는 비교 실시예 6과 7을 서로 다른 백금 로딩량을 사용하여 시험하였다. 도 4a와 4b는 각각 100% RH 및 60% RH에서 비교 실시예 5 및 본원 실시예 2와 비교한, 비교 실시예 6과 7 (단일 세포 시험)의 정상 상태 분극화 곡선을 나타내고 있다. 분명히, 캐소드 촉매 하위층 #1 내에 혼합된 이오노머를 함유하는 본원 실시예 2는, 100% RH 및 60% RH 모두의 경우에 캐소드 촉매 하위층 #2 내에 혼합된 이오노머를 함유하는 비교 실시예 6과 7에 비해 양호한 성능을 나타내었다. 따라서, 이중층 캐소드 촉매층 설계에 있어서, 혼합된 이오노머는 (기체 확산층에 인접한) 제2 캐소드 촉매 하위층에서 보다는 (막에 인접한) 제1 캐소드 촉매 하위층에서 바람직하다.

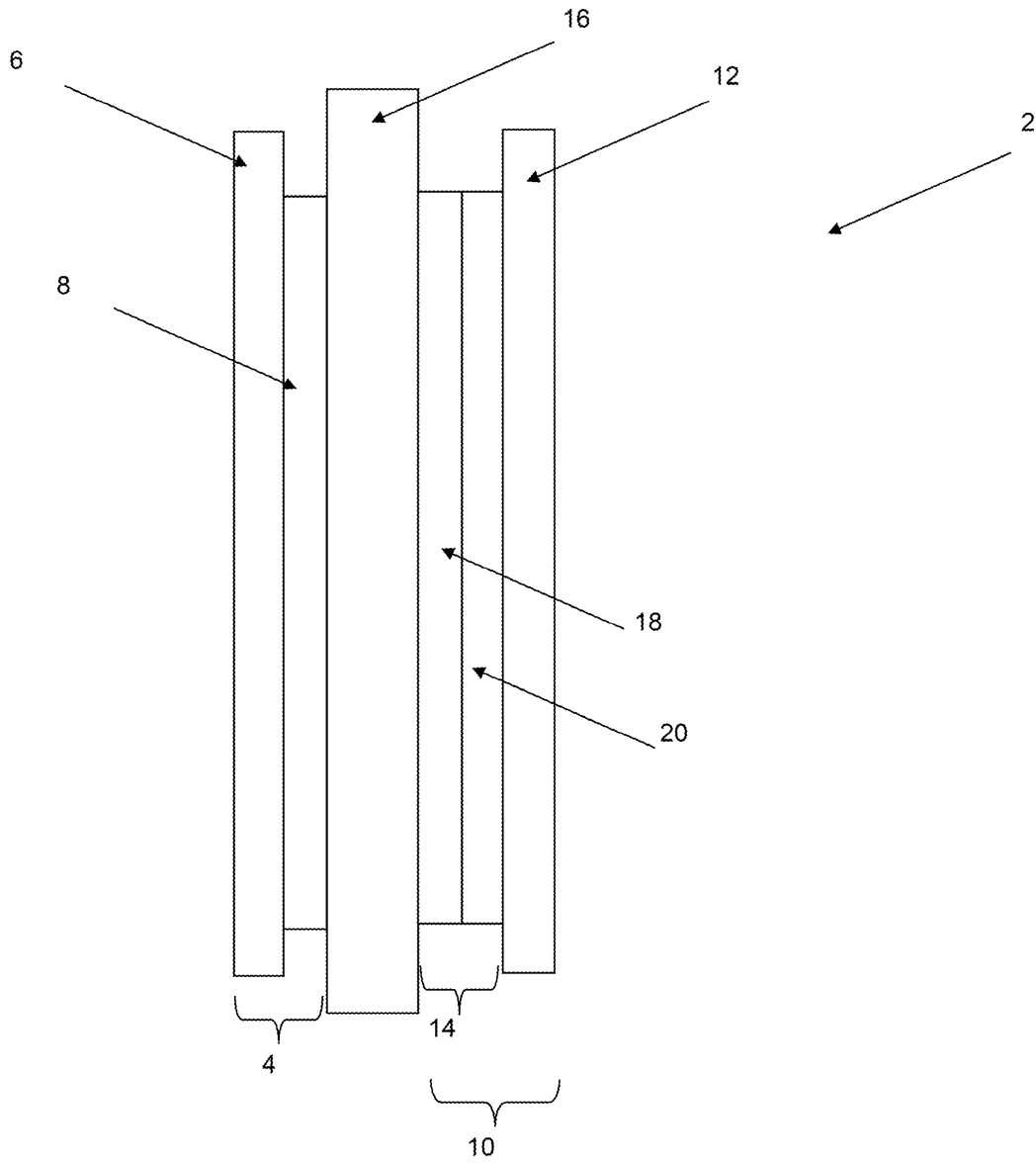
[0058] 본 실시예에서는, 제1 캐소드 촉매 하위층이 제2 이오노머와는 당량과 화학적 구조 모두에서 다른 제1 이오노머를 포함하는 것을 보여주고 있으나, 동일한 화학적 구조를 가지지만 당량이 다르거나 또는 상이한 화학적 구조를 가지지만 당량이 동일한 혼합된 이오노머를 사용하여도 성능상 유사한 이점을 보게 될 것인데, 그 이유는 해당 이오노머들이 서로 다른 수분 관리 역량 (이들의 수분 흡수/치수 안정성 포함) 및 양성자 전도성을 지니기 때문이다. 따라서, 이들의 혼합물은, 실시예에 보여지듯이, EW 및 화학적 구조가 모두 다른 이오노머의 혼합물과 유사한 이점을 가져다 줄 것이다.

[0059] 본 출원은 2016년 9월 30일에 출원된 미국 가특허출원 62/402,638호의 이익도 주장하며, 상기 출원은 그 내용 전체가 본원에 참고로 포함된다. 본 명세서 및/또는 출원 데이터 시트에 언급하거나 열거한 상기 미국 특허, 미국 특허 공보, 미국 특허 출원, 외국 특허, 외국 특허 출원 및 비특허 간행물은 모두 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

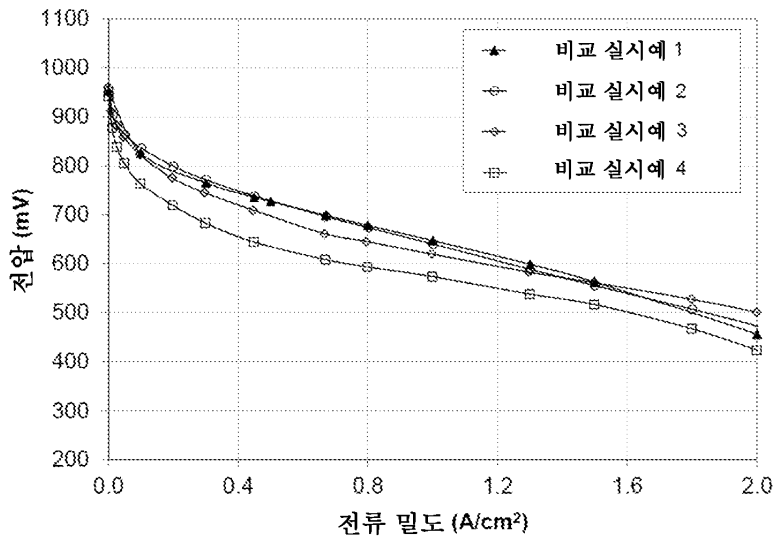
[0060] 본 발명의 특정 구성요소, 실시양태 및 용도들에 대하여 기술하였지만, 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않으면서, 특히 상술한 교시 내용을 감안하여 당업계의 숙련자라면 이에 변형을 가할 수 있기 때문에, 본 발명은 여기에만 한정되지는 않는다.

도면

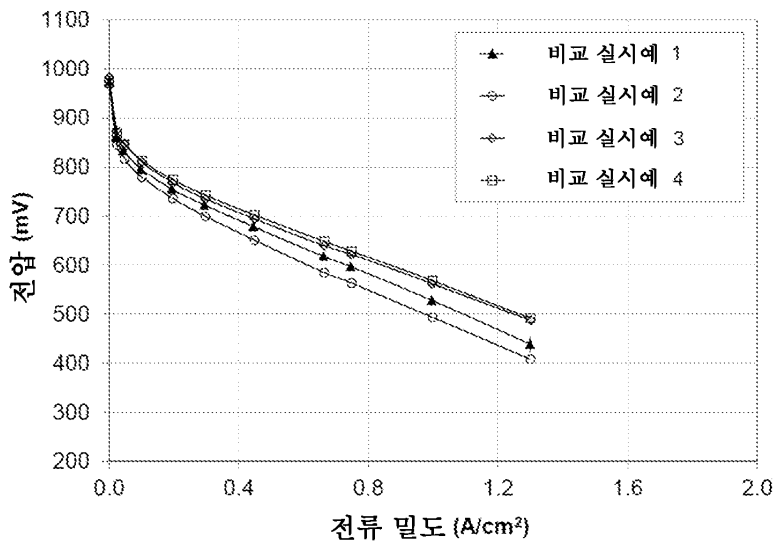
도면1



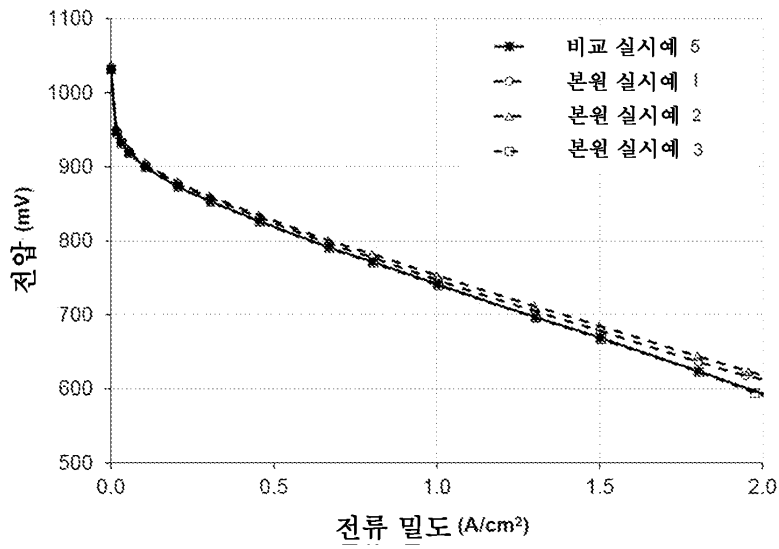
도면2a



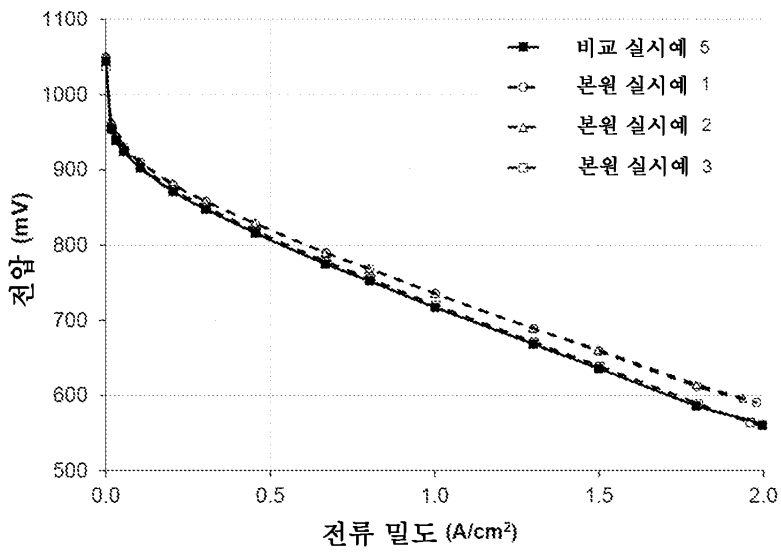
도면2b



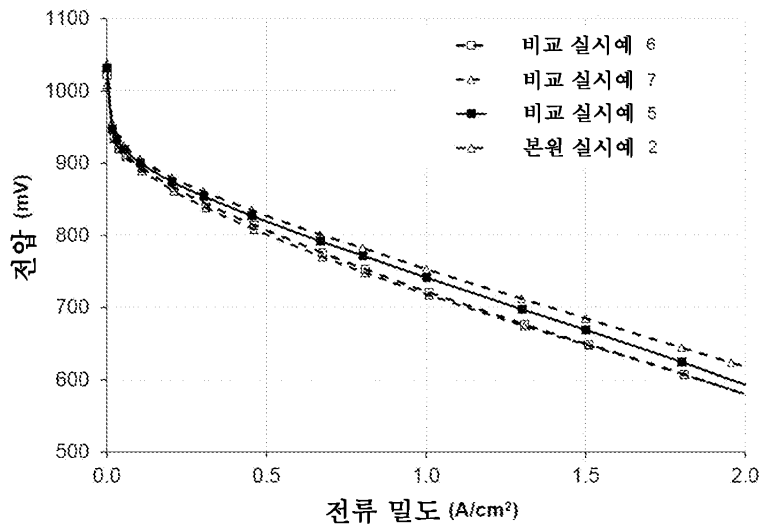
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

