



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0037778
(43) 공개일자 2017년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/92 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 4/8828 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0136789

(22) 출원일자 2015년09월25일

심사청구일자 2015년09월25일

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

한국남부발전 주식회사

부산광역시 남구 문현금융로 40, 30층, 31층, 32

층, 33층, 34층, 35층 (문현동,

부산국제금융센터)

(72) 발명자

최미화

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미

래기술연구소

양석란

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미

래기술연구소

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

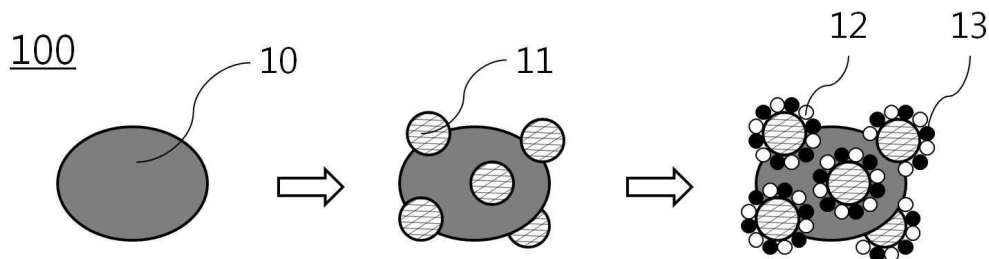
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 연료전지용 산화촉매, 이의 제조방법 및 상기 산화촉매를 포함하는 연료전지

(57) 요약

본 발명의 일 구현예는 탄소계 담체; 상기 탄소계 담체에 담지된 금(Au) 나노 코어; 및 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt) 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 셀; 을 포함하는 비가역 흡착된 연료전지용 산화촉매에 관한 것이다. 이러한 연료전지용 산화촉매는 촉매독의 생성을 방지하고, 직접경로의 산화반응을 촉진하며 촉매의 효율이 우수하여 백금의 사용량을 저감하는 효과를 구현한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/9083 (2013.01)

H01M 8/1009 (2013.01)

H01M 8/102 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

Y02E 60/522 (2013.01)

(72) 발명자

김의현

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미래기술연구소

유영성

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미래기술연구소

진현진

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미래기술연구소

이충균

대전광역시 유성구 덕명로 63 107동 502호 (덕명동, 하우스토리네오미아아파트)

오성훈

충청북도 청주시 서원구 현도면 달계하석로 87-21 (달계리)

유재광

경상북도 경주시 초당길55번길 10 102동 1310호 (동천동, 삼성아파트)

김정숙

대전광역시 유성구 문지로 105 한전전력연구원 미래기술연구소

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 담체;

상기 탄소계 담체에 담지된 금(Au) 나노 코어; 및

상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt) 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 셀; 을 포함하는 연료전지용 산화촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 담체는 카본블랙, 활성탄소체, 카본나노튜브, 탄소섬유, 플러렌 및 그래핀 중 1종 이상을 포함하는 연료전지용 산화촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금(Au) 나노 코어는 평균입경이 1nm 내지 100nm인 연료전지용 산화촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비가역 흡착된 백금(Pt)의 함량은 연료전지용 산화촉매 중 0.04 중량% 내지 60 중량% 인 연료전지용 산화촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 셀은 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소가 비가역 공흡착된 것인 다층셀이며, 상기 산화속도촉진 원소는 루테튬(Ru), 구리(Cu), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 셀렌(Se) 및 텔루륨(Te)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 연료전지용 산화촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 셀은 다층셀 구조를 가지며, 상기 금 나노 코어 상에 백금이 비가역 흡착된 내부셀 및 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 외부셀을 포함하고, 상기 산화속도촉진 원소는 루테튬(Ru), 구리(Cu), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 셀렌(Se) 및 텔루륨(Te)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 연료전지용 산화촉매.

청구항 7

금 나노 코어를 탄소계 담체에 담지하는 담지체 제조 단계; 및

상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt)을 비가역 흡착하여 셀을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 셀 제조 단계는 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소를 비가역 공흡착하여 단층셀을 제조하는 것; 또는 상기 금 나노 코어 상에 백금을 비가역 흡착하여 내부셀을 형성하고, 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소를 비가역 흡착하여 외부셀을 형성하여 다층셀을 제조하는 것;을 포함하는 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 담지체 제조 단계는 평균입경이 1nm 내지 100nm인 금(Au) 나노 코어를 제조한 후, 탄소계 담체와 상기 금(Au) 나노 코어를 교반하여 담지하는 것을 포함하는 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 탄소계 담체는 카본블랙, 활성탄소재, 카본나노튜브, 탄소섬유, 플러렌 및 그래핀 중 1종 이상을 포함하는 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 백금(Pt)의 함량은 연료전지용 산화촉매 중 0.04 중량% 내지 60 중량% 인 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 산화속도촉진 원소는 루테튬(Ru), 구리(Cu), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 셀렌(Se) 및 텔루륨(Te)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 단층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액 및 산화속도촉진 원소의 이온용액을 교반하여, 백금 양이온 및 산화속도촉진 원소의 양이온을 상기 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착한 후, 환원시키는 것인 연료전지용 산화촉매 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 다층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액을 교반하여 백금 양이온이 상기 금속 나노 코어 상에

비가역 흡착된 내부셀을 형성하고, 상기 내부셀이 형성된 담지체와 산화속도촉진 원소의 양이온을 교반하여 상기 산화속도 촉진 원소의 양이온이 비가역 흡착된 외부셀을 형성하는 것인 산화촉매 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 연료전지용 산화촉매가 지지체 상에 코팅된 연료극, 상기 연료극과 일면이 접합된 고분자 전해질 막 및 상기 고분자 전해질막의 다른 면에 접합된 공기극을 포함하는 연료전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 고분자 전해질막은 탄화수소계 폴리머, 폴리아미드(polyimide), 퍼플루오르 술폰산 폴리머(perfluorosulfonic acid polymer), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에스테르(polyester) 또는 폴리포스파진(polyphosphazene) 중에서 적어도 1종을 포함하는 연료전지.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 연료극은 전술한 연료전지용 산화촉매를 포함하는 촉매잉크를 지지체 위에 코팅(Catalyst Coated Substrate, CCS)하여 형성되며, 상기 코팅방법은 전기도금법, 스프레이법, 페인팅법, 닥터블레이드법, 스크린프린팅법 중에서 적어도 1종을 포함하는 것인 연료전지.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 연료전지는 수소연료전지, 메탄올 직접액체연료전지, 에탄올 직접액체연료전지, 개미산 직접액체 연료전지 및 디메틸에테르(DME) 직접액체 연료전지 중 1종 이상을 포함하는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 산화촉매, 이의 제조방법 및 상기 산화촉매를 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료전지는 연료에 저장된 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 전기에너지로 직접 변환하는 장치이다. 일반적으로 연료전지는 전기적으로 충전된 이온을 도전시키도록 작용하는 전해질막, 전극(연료극 및 공기극) 및 집전체의 기능을 하는 분리판을 포함한다.

[0004] 상기 전극은 연료전지용 촉매로 이루어진 촉매층과, 촉매층을 지지해 주는 지지체로 구성되어 있다. 구체적으로, 전극 중 연료극은 산화촉매로 형성된 촉매층을 포함하며, 산화촉매는 연료를 산화하는데 작용하여 수소이온, 전자 등을 생성한다. 이렇게 생성된 수소이온과 전자는 각각 고분자전해질 막과 외부회로를 통해 공기극으로 이동한다. 공기극에서는 공기극에 공급된 산소가 수소이온 및 전자와 반응하여 물을 생성하고, 반응결과로 전위차를 발생시키게 된다. 이와 같은 연료전지의 특성상 발전 성능 및 효율은 산화촉매의 활성에 매우 큰 영향을 받는다.

[0005] 일반적으로 산화촉매로 백금(Pt)이 많이 이용되고 있다. 그러나, 백금 산화촉매는 반응중간체인 일산화탄소(CO)에 의해 피독되기 쉬워 이를 해결하는 기술 개발의 필요성이 증대되고 있으며, 고가이기 때문에 이의 사용량을 저감하면서도 활성도를 높이하고자 하는 노력이 증가하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은 촉매독의 생성을 방지하고, 직접경로의 산화반응이 일어나며, 촉매의 효율이 우수하여 백금의 사용량을 저감할 수 있는 연료전지용 산화촉매, 이의 제조방법 및 상기 산화촉매를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예는 탄소계 담체; 상기 탄소계 담체에 담지된 금(Au) 나노 코어; 및 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt) 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 셀; 을 포함하는 비가역 흡착된 연료전지용 산화촉매에 관한 것이다.

[0010] 상기 탄소계 담체는 카본블랙, 활성탄소체, 카본나노튜브, 탄소섬유, 플러렌 및 그래핀 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 금(Au) 나노 코어는 평균입경이 1nm 내지 100nm일 수 있다.

[0012] 상기 비가역 흡착된 백금(Pt)의 함량은 연료전지용 산화촉매 중 0.04 중량% 내지 60 중량% 일 수 있다.

[0013] 상기 셀은 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소가 비가역 공흡착된 것인 단층셀일 수 있다.

[0014] 상기 셀은 다층셀 구조를 가지며, 상기 금 나노 코어 상에 백금이 비가역 흡착된 내부셀 및 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 외부셀을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 산화속도촉진 원소는 루테튬(Ru), 구리(Cu), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 셀렌(Se) 및 텔루륨(Te)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 구현예는 금 나노 코어를 탄소계 담체에 담지하는 담지체 제조 단계; 및 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt)을 비가역 흡착하여 셀을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 셀 제조 단계는 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소를 비가역 공흡착하여 단층셀을 제조하는 것; 또는 상기 금 나노 코어 상에 백금을 비가역 흡착하여 내부셀을 형성하고, 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소를 비가역 흡착하여 외부셀을 형성하여 다층셀을 제조하는 것;을 포함하는 연료전지용 산화촉매 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 상기 담지체 제조 단계는 평균입경이 1nm 내지 100nm인 금(Au) 나노 코어를 제조한 후, 탄소계 담체와 상기 금(Au) 나노 코어를 교반하여 담지하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 단층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액 및 산화속도촉진 원소의 이온용액을 교반하여, 백금 양이온 및 산화속도촉진 원소의 양이온을 상기 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착한 후, 환원시키는 것일 수 있다.

[0019] 상기 다층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액을 교반하여 백금 양이온이 상기 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착된 내부셀을 형성하고, 상기 내부셀이 형성된 담지체와 산화속도촉진 원소의 양이온을 교반하여 상기 산화속도 촉진 원소의 양이온이 비가역 흡착된 외부셀을 형성하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예는 연료전지용 산화촉매가 지지체 상에 코팅된 연료극, 상기 연료극과 일면이 접합된 고분자 전해질막 및 상기 고분자 전해질막의 다른 면에 접합된 공기극을 포함하는 연료전지.

[0021] 상기 고분자 전해질막은 탄화수소계 폴리머, 폴리아미드(polyimide), 퍼플루오르 술폰산 폴리머(perfluorosulfonic acid polymer), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에스테르(polyester) 또는 폴리포스파진(polyphosphazene) 중에서 적어도 1종을 포함할 수 있다.

- [0022] 상기 연료극은 전술한 연료전지용 산화촉매를 포함하는 촉매잉크를 지지체 위에 코팅(Catalyst Coated Substrate, CCS)하여 형성되며, 상기 코팅방법은 전기도금법, 스프레이법, 페인팅법, 닥터블레이드법, 스크린프린팅법 중에서 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 연료전지는 수소연료전지, 메탄올 직접액체연료전지, 에탄올 직접액체연료전지, 개미산 직접액체 연료전지 및 디메틸에테르(DME) 직접액체 연료전지 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 촉매독의 생성을 방지하고, 직접경로의 산화반응이 일어나며, 촉매의 효율이 우수하여 백금의 사용량을 저감할 수 있는 연료전지용 산화촉매, 이의 제조방법 및 상기 산화촉매를 포함하는 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명 하나의 구체예의 연료전지용 산화촉매를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명 다른 하나의 구체예의 연료전지용 산화촉매를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명 다른 구체예의 연료전지의 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명 제조예 1의 담지체의 투과전자현미경 이미지이다.
- 도 5는 본 발명 실시예 1 및 비교예 1의 단위전지 성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 명세서에는 첨부한 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 더욱 상세히 설명하는 경우가 있다. 그러나 본 발명은 도면 및 하기 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 본 명세서에 기재된 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에 있어서, 각 영역들의 크기는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이며, 불필요한 부분은 생략되어 있다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예는 탄소계 담체; 상기 탄소계 담체에 담지된 금(Au) 나노 코어; 및 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt) 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 셀; 을 포함하는 비가역 흡착된 연료전지용 산화촉매에 관한 것이다. 이러한 연료전지용 산화촉매는 촉매독의 생성을 방지하고, 직접경로의 산화반응을 촉진하며 촉매의 효율이 우수하여 백금의 사용량을 저감하는 효과를 구현한다.
- [0030] 일반적으로, 백금계 촉매가 산화촉매로 작용할 경우 연료의 산화반응은 직접경로 및 간접경로의 두 가지 경로로 진행될 수 있다.
- [0031] 상기 간접경로는 연료와 백금계 촉매가 반응하여 촉매-일산화탄소 중간체(Pt-CO) 및 H₂O를 생성하며, 상기 H₂O와 백금계 촉매가 반응하여 촉매-수산화물 중간체(Pt-OH), 양성자(H⁺) 및 전자(e⁻)가 발생하고, 상기 촉매-일산화탄소 중간체(Pt-CO)와 촉매-수산화물 중간체(Pt-OH)가 반응하여, 이산화탄소(CO₂), 양성자(H⁺) 및 전자(e⁻)를 생성하는 경로를 통해 진행된다. 그러나, 연료전지의 일반적인 작동 포텐셜 영역에서 수산화물(-OH)은 백금계 촉매에 흡착이 잘 되지 않기 때문에, 이용되지 못한 촉매-일산화탄소 중간체(Pt-CO)가 연료극에 쌓이는 경우 피독되어 연료전지의 성능을 급격하게 저하시킨다.
- [0032] 반면, 직접경로는 연료를 곧 바로 이산화탄소(CO₂), 양성자(H⁺) 및 전자(e⁻)로 전환시킬 수 있어, 피독이 없고, 반응속도가 우수하다.
- [0033] 본 발명 일 실시예의 연료전지용 산화촉매는 상기 산화반응 중 직접경로를 통한 산화반응을 활성화하는 효과를 구현하며, 이를 통해 활성효율이 우수하고, 백금의 사용량을 저감할 수 있다.
- [0034] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매는 탄소계 담체를 포함한다. 이러한 경우, 금(Au) 나노 코어를 표면에 담지하

기에 유리한 효과가 있으며, 촉매의 안정성 및 이용성을 향상시킬 수 있다.

- [0035] 상기 탄소계 담체는 카본블랙, 활성탄소체, 카본나노튜브, 탄소섬유, 플러렌 및 그래핀 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 금(Au) 나노 코어가 담지된 담지체의 제조가 간편한 특성이 있으며, 촉매의 안정성 및 이용성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0036] 상기 탄소계 담체의 함량은 예를 들면, 연료전지용 산화촉매 중 금 나노 코어 및 셀의 무게를 제외한 잔량일 수 있다.
- [0037] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매는 상기 탄소계 담체에 담지된 금(Au) 나노 코어를 포함한다. 금 나노 코어는 코어 형태로 담체에 담지됨으로써 촉매의 표면적을 증가시키는 역할, 탄소계 담체와 셀을 고정하는 역할 및 촉매의 안정성을 향상시키는 역할을 수행한다. 또한, 금 나노 코어는 백금 및 산화촉진 원소가 비가역흡착되는 접합점으로 작용한다.
- [0038] 상기 금(Au) 나노 코어는 평균입경이 1nm 내지 100nm일 수 있다. 이러한 경우 촉매의 표면적을 증대시키고 촉매의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 비가역 흡착되는 백금의 양을 저감하면서도 활성을 우수한 수준으로 유지할 수 있다. 이러한 금 나노 코어는 예를 들면, 용매 중 금(Au) 화합물을 포함하는 용액을 환원시킴으로써 제조되는 것일 수 있다.
- [0039] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매에서, 상기 금(Au) 나노 코어의 함량은 연료전지용 산화촉매 중 0.01 중량% 내지 35 중량%, 예를 들면, 0.01 중량% 내지 25 중량%, 0.01 중량% 내지 15 중량% 일 수 있다. 이러한 경우, 촉매 활성과 경제성의 균형이 우수할 수 있다.
- [0040] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매는 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt)이 비가역 흡착된 셀을 포함한다. 이를 통해, 상기 연료전지용 산화촉매는 산화반응에서 연료를 산화하는 효과를 구현하게 된다. 비가역 흡착은 강한 결합력을 구현하여 백금의 사용량을 저감하면서도 촉매활성을 우수한 수준으로 높일 수 있다. 또한, 상기 경우에서 전체적으로 촉매를 안정시키는 효과가 매우 우수할 수 있다.
- [0041] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매는 백금 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 셀과 이러한 셀이 금 나노 코어 상에 비가역 흡착된 담지체를 포함하며, 이러한 담지체는 안정성이 특히 우수하며 산화반응의 직접경로를 촉진하는 효과가 매우 우수하다.
- [0042] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매에서, 상기 셀은 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소가 비가역 공흡착된 것인 단층셀; 또는 상기 금 나노 코어 상에 백금이 비가역 흡착된 내부셀 및 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 외부셀을 포함하는 다층셀;로 형성될 수 있다. 이러한 단층셀 및 다층셀은 모두 백금 및 산화속도촉진 원소가 전술한 담지체의 금 나노 코어 상에 비가역 흡착된 것이며, 이를 통해 백금의 사용량을 저감하면서도 활성을 우수한 수준으로 높이고, 촉매를 안정시키는 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0043] 하나의 구체예에서, 상기 셀은 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소가 비가역 공흡착된 것인 단층셀일 수 있다. 이러한 경우, 촉매 활성도를 높이는 효과가 더욱 향상될 수 있다. 이러한 단층셀을 포함하는 구체예의 연료전지용 산화촉매를 도 1에 나타내었다. 도 1을 참고하면, 연료전지용 산화촉매는 탄소계 담체(10) 상에 담지된 금 나노 코어(11)를 포함하고, 상기 금 나노 코어(11) 상에 백금(12) 및 산화속도촉진 원소(13)가 비가역 공흡착되어 형성된 단층셀을 포함할 수 있다.
- [0044] 다른 하나의 구체예에서 상기 셀은 금 나노 코어 상에 백금이 비가역 흡착된 내부셀 및 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 외부셀을 포함하는 다층셀일 수 있다. 이러한 경우, 촉매 안정성을 높이는 효과가 더욱 향상될 수 있다. 이러한 다층셀을 포함하는 구체예의 연료전지용 산화촉매를 도 2에 나타내었다. 도 2를 참고하면, 연료전지용 산화촉매는 탄소계 담체(10) 상에 담지된 금 나노 코어(11)를 포함하고, 상기 금 나노 코어(11) 상에 백금(12)이 비가역 흡착되어 형성된 내부셀 및 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소(13)가 비가역 흡착되어 형성된 외부셀을 포함할 수 있다.
- [0045] 일 실시예의 연료전지용 산화촉매에서, 상기 비가역 흡착된 백금(Pt)의 함량은 연료전지용 산화촉매 중 0.04 중량% 내지 60 중량% 일 수 있다. 이러한 경우, 촉매활성이 더욱 우수하고 경제성과 촉매활성의 균형이 우수할 수 있다.
- [0046] 상기 산화속도촉진 원소는 루테튬(Ru), 구리(Cu), 은(Ag), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 셀렌(Se) 및 텔루륨(Te)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 산화속도촉진 원소는 백금 및 금 나노 코어에 대한 비가역 흡착을 더욱 촉진할 수 있다. 또한, 상기 산화

속도촉진 원소는 원료공급적인 측면에서 경쟁력이 우수할 뿐 아니라 산화반응 중 직접경로를 촉진하는 효과가 더욱 우수할 수 있다. 상기 예시의 산화속도촉진 원소는 1종을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0047] 일 구체예에서, 상기 산화속도촉진 원소는 비스무트(Bi)일 수 있다. 이러한 경우, 백금의 사용량을 저감하는 효과가 더욱 향상될 수 있다.

[0049] 본 발명의 다른 구현예는 전술한 연료전지용 산화촉매를 제조하는 방법에 관한 것이며, 구체적으로는 금 나노 코어를 탄소계 담체에 담지하는 담지체 제조 단계; 및 상기 금 나노 코어 상에 백금(Pt)을 비가역 흡착하여 셀을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 셀 제조 단계는 상기 금 나노 코어 상에 백금 및 산화속도촉진 원소를 비가역 공흡착하여 단층셀을 제조하는 것; 또는 상기 금 나노 코어 상에 백금을 비가역 흡착하여 내부셀을 형성하고, 상기 내부셀 상에 산화속도촉진 원소를 비가역 흡착하여 외부셀을 형성하여 다층셀을 제조하는 것;을 포함한다.

[0050] 상기 연료전지용 산화촉매를 제조하는 방법에 대한 설명 중 연료전지용 산화촉매에 대한 내용은 전술한 바와 동일하다.

[0051] 상기 담지체 제조 단계는 금(Au) 나노 코어를 제조한 후, 탄소계 담체와 상기 금(Au) 나노 코어를 교반하여 담지하는 것을 포함할 수 있다. 이를 통해, 탄소계 담체에 금 나노 코어가 담지된 담지체를 제조할 수 있다.

[0052] 구체적으로, 담지체 제조 단계는 금(Au) 나노 코어를 합성하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 금 나노 코어의 합성은 예를 들면, 금 전구체가 용해되어 있는 stock solution을 일정하게 교반하면서 환원제를 소량씩 첨가하여 원하는 크기의 금 나노 입자로 환원시키는 것일 수 있다. 금 전구체는 예를 들면, 염화금산(HAuCl₄)일 수 있고, 환원제는 Na₃C₆H₅O₇ 수용액 및 NaBH₄ 수용액 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 금 나노 코어의 수득율이 우수하고 입경 조절이 용이할 수 있다.

[0053] 상기 금(Au) 나노 코어의 평균입경은 예를 들면, 1nm 내지 100nm로 제어될 수 있다. 이러한 경우 촉매의 표면적을 증대시키고 촉매의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 비가역 흡착되는 백금의 양을 저감하면서도 활성을 우수한 수준으로 유지할 수 있다.

[0054] 담지체 제조 단계는 금(Au) 나노 코어를 합성한 후 상기 금 나노 코어가 분산된 용액에 탄소계 담체를 투입하여 교반함으로써, 탄소계 담체에 금 나노 코어를 담지시킬 수 있다. 상기 탄소계 담체 및 금 나노 코어가 분산된 용액은 담지하는 중에 초음파발생 장치를 이용해 분산시킴으로써 분산물을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0055] 상기 단층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액 및 산화속도촉진 원소의 이온용액을 교반하여, 백금 양이온 및 산화속도촉진 원소의 양이온을 상기 금속 나노 코어 상에 비가역 공흡착한 후, 환원시키는 것일 수 있다.

[0056] 이때 백금이온용액은 백금전구체를 포함하는 Pt stock solution이며, 예를 들면, 백금 전구체가 산성용액에 용해된 것일 수 있다. 또한, 산화속도촉진 원소의 이온 용액은 산화속도촉진 원소의 산화물이 산성용액에 용해된 것일 수 있다.

[0057] 구체적으로, 반응기에 상기와 같이 제조한 담지체를 투입한 후, 백금전구체를 포함하는 Pt stock solution 및 산화속도촉진 원소의 이온 용액을 천천히 가하면서 교반하여 백금양이온 및 산화속도촉진 원소의 양이온을 담지체의 금 나노 코어 표면과 반응시킨다. 이후, 담지체의 금 나노 코어 상에 비가역 흡착된 백금양이온 및 산화속도촉진 원소의 양이온을 환원제와 함께 교반하여 환원시킨다. 이를 통해, 도 1에 나타난 바와 같이, 탄소계 담체(10) 상에 금 나노 코어(11)가 담지된 담지체의 금 나노 코어(11) 표면 상에 백금 및 산화속도촉진 원소(13)가 비가역 공흡착된 단층셀을 포함하는 연료전지용 산화촉매를 제조할 수 있다. 이러한 과정을 통해 제조된 단층셀은 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착되며 결합력이 높아 촉매안정성이 더욱 향상될 수 있다.

[0058] 상기 다층셀을 제조하는 것은 상기 담지체와 백금이온용액을 교반하여 백금 양이온이 상기 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착된 내부셀을 형성하고, 이를 환원시킨 후, 상기 내부셀이 형성된 담지체와 산화속도촉진 원소의 양이온을 교반하여 상기 산화속도 촉진 원소의 양이온을 비가역 흡착시키고, 이를 환원하여 외부셀을 형성하는 것일 수 있다.

[0059] 이때 백금이온용액은 백금전구체를 포함하는 Pt stock solution이며, 예를 들면, 백금 전구체가 산성용액에 용

해된 것일 수 있다. 또한, 산화속도촉진 원소의 이온 용액은 산화속도촉진 원소의 산화물이 산성용액에 용해된 것일 수 있다.

[0060] 구체적으로는 반응기에 상기와 같이 제조한 담지체를 투입한 후, 백금전구체를 포함하는 Pt stock solution을 천천히 가하면서 교반하여 백금양이온이 담지체의 표면에 비가역 흡착된 내부셀을 형성한다. 이후, 내부셀을 환원제와 함께 교반하여 환원시킨다. 다음으로, 상기 내부셀이 형성된 촉매에 산화속도촉진 원소의 이온 용액을 천천히 가하면서 교반하여 산화속도촉진 원소의 양이온을 담지체의 표면에 비가역 흡착시켜 외부셀을 형성한다. 이후, 외부셀의 산화속도촉진 원소의 양이온을 환원제와 함께 교반하여 환원시킨다. 이를 통해, 도 2에 나타낸 바와 같이, 탄소계 담체(10) 상에 금 나노 코어(11)가 담지된 담지체의 금 나노 코어(11) 표면 상에 백금이 비가역 흡착된 내부셀 및 산화속도촉진 원소가 비가역 흡착된 외부셀을 포함하는 다층셀의 연료전지용 산화촉매를 제조할 수 있다. 이러한 과정을 통해 제조된 다층셀은 금속 나노 코어 상에 비가역 흡착됨으로써, 결합력이 높아 촉매 안정성이 더욱 향상될 수 있다.

[0062] 본 발명의 또 다른 구현예는 연료전지용 산화촉매가 지지체 상에 코팅된 연료극, 상기 연료극과 일면이 접합된 고분자 전해질막 및 상기 고분자 전해질막의 다른 면에 접합된 공기극을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

[0063] 이하, 도 3을 참조하여 본 발명의 또 다른 구현예의 연료전지에 대하여 설명한다. 일 실시예의 연료전지(300)는 고분자 전해질 막(230)과 연료극 및 공기극의 두 전극으로 이루어진 막-전극 접합체를 포함한다. 또한, 연료 및 공기의 유로(261)인 동시에 전류집전체 역할을 하는 분리판(260), 각각의 전극과 연료의 흐름에 대한 접촉을 도와 연료 및 공기가 새지 않게 하는 가스켓(250)을 포함한다.

[0064] 이러한 일 실시예의 연료전지(300)는 단위전지일 수 있다. 또한, 상기 단위전지가 반복접합되어 형성된 다층스택(stack)일 수 있다.

[0065] 상기 연료전지는 수소연료전지, 메탄올 직접액체연료전지, 에탄올 직접액체연료전지, 개미산 직접액체 연료전지 및 디메틸에테르(DME) 직접액체 연료전지 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 막-전극 접합체는 고분자 전해질 막(230)의 일면에 연료극이 형성되고, 다른면에 공기극이 형성된 것일 수 있다. 상기 연료극은 연료를 산화시키는 전극으로, 전술한 본 발명의 연료전지용 산화촉매를 포함하는 산화촉매층(220)을 포함할 수 있다. 상기 산화촉매층(220)은 예를 들면, 지지체(210) 상에 코팅되어 형성되는 것일 수 있다. 상기 지지체(210)은 예를 들면, 다공성 탄소종이(carbon paper) 또는 탄소천(carbon cloth)을 사용할 수 있다. 이러한 지지체(210)는 촉매층을 지지해주는 지지체의 역할 이외에도 반응기체를 촉매층으로 확산시켜주는 기체확산층(gas diffusion layer)의 역할과 촉매층에서 발생한 전류를 분리판으로 이동시켜주는 집전체(current collector)의 역할 및 생성된 물이 촉매층 밖으로 유출되게 하는 통로 역할도 수행할 수 있다. 상기 공기극은 산소를 환원시키는 전극으로, 환원촉매를 포함하는 환원촉매층을 포함할 수 있다. 상기 환원촉매층도 고분자 전해질 막(230)의 다른 면에 설치되는 지지체 상에 코팅되어 형성되는 것일 수 있다.

[0067] 구체적으로, 상기 산화촉매층(220)은 전술한 본 발명의 연료전지용 산화촉매, 물, 용매, 이온노머 등을 혼합한 촉매잉크를 제조하여, 지지체(220)위에 코팅(Catalyst Coated Substrate, CCS)되어 형성될 수 있다. 이때, 촉매잉크를 지지체상에 코팅하는 방법은 전기도금법, 스프레이법, 페인팅법, 닥터블레이드법, 스크린프린팅법 등을 사용할 수 있다. 또는, 촉매잉크를 상기 고분자 전해질막(230)에 직접 코팅(Catalyst Coated Membrane, CCM)하여 제조할 수도 있다.

[0068] 상기 막-전극 접합체는 상기 연료극(산화전극)과 공기극(환원전극) 사이에 위치한 고분자 전해질 막(230)을 포함한다. 상기 막-전극 접합체를 Hot Press를 이용하여 고온 및 고압으로 압착하는 경우 각각의 전극과 고분자 전해질 막(230) 사이의 접촉을 향상시켜 연료극과 전해질막, 공기극과 전해질막의 접촉저항을 감소시킬 수 있다.

[0069] 상기 고분자 전해질막(230)은 탄화수소계 폴리머, 폴리이미드(polyimide), 퍼플루오르 술폰산 폴리머(perfluorosulfonic acid polymer), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에스테르(polyester) 또는 폴리포스파진(polyphosphazene)과 같은 고분자막일 수 있다.

[0070] 상기 막-전극 접합체의 양면에는 연료 및 공기의 유로(261)가 형성된 분리판(260)이 각각 체결되어 하나의 단위전지를 형성할 수 있다. 이러한 막-전극 접합체와 분리판(260)의 사이에는 가스켓(250)을 설치하여 단위전지의 밀봉을 유지시킬 수 있다. 또한, 가스켓을 이용해 단위전지를 밀봉하는 경우 연료극은 연료의 흐름에 대한 접촉

이 향상되고, 공기극은 공기 흐름에 대한 접촉이 향상될 수 있다. 도면에는 도시되지 않았으나, 상기 유로(261)가 형성된 분리판의 유로 채널의 양 끝단에는 연료 및 가스가 드나들 수 있도록 주입구 또는 배출구와 연결될 수 있다. 또한, 이와 같은 단위전지를 여러 개 반복하여 적층하면 스택구조(다층스택)를 형성할 수 있다.

[0072] 실시예

[0073] 이하에서는, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들은 본 발명을 상세히 설명하기 위한 것으로 제공되는 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] 제조예 1 : 금 나노 코어 및 Au/C의 제조

[0076] 1g의 $\text{HAuCl}_4(49\text{wt}\%)$ 에 증류수 10g을 가한 후 용해하여 Au^{3+} stock solution을 준비한다. 0.3g의 trisodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)를 증류수 10mL에 용해한다. 0.0225g의 NaBH_4 를 30mL의 증류수에 용해하여 NaBH_4 용액을 제조한다. 상기 Au^{3+} stock solution 1.9137g과 trisodium citrate 용액을 2L 증류수에 넣고 강하게 교반한다. Au^{3+} 와 trisodium citrate가 들어있는 용액에 NaBH_4 용액을 1mL씩 가하여 Au^{3+} 를 환원시켜 금 나노 코어(Au nanoparticle)를 만든다. 이때, NaBH_4 가 투입됨에 따라 Au^{3+} 용액의 색깔이 노란색에서 검붉은색, 붉은색, 밝은 붉은색 순으로 변하는 것을 확인하였다. 이와 같이 생성되는 금 나노 코어(Au nanoparticle)의 크기는 trisodium citrate 용액의 농도를 조절하여 제어하였으며, 투과전자현미경(TEM)을 통해 평균입경을 확인하였다.

[0077] 상기 금 나노 코어(Au nanoparticle)를 증류수 150 mL에 Vulcan XC-72R 0.7818g를 가하고 초음파발생장치(sonicator)에서 30분간 분쇄 및 분산시켜 금 나노 코어(Au nanoparticle) 용액을 제조하였다. 금 나노 코어(Au nanoparticle) 용액에 분산된 Vulcan XC-72R을 가하고 24시간 동안 강하게 교반시켜, Vulcan XC-72R(카본블랙) 상에 금 나노 코어(Au nanoparticle)이 담지된 담지체(Au/C)를 제조하였다.

[0078] 상기 담지체(Au/C)는 감압여과하고 증류수로 세척하여 60℃ 오븐에서 3시간 이상 건조한 후, 최종 생성된 Au/C의 형상을 투과전자현미경으로 확인하였고, 열분석법(TGA)을 이용하여 Au의 함량을 확인하였다. 그 결과, 생성된 금 나노 코어(Au nanoparticle)의 평균 크기는 4.11 ± 1.48 nm이며, Au 함량은 평균 10 ± 1 wt% 이었다.

[0079] 또한, 순환전류전압법을 사용하여 생성된 담지체(Au/C)에서 Au의 면적을 확인하였다. Au의 면적의 측정은 0.5M H_2SO_4 용액을 전해질로 사용하여 -270 mV에서 1,380 mV까지의 전압범위에서 10 mV/s의 속도로 스캔하여 880 mV에서 나타나는 Au oxide의 환원피크 크기를 이용하였다. 그 결과, 담지체(Au/C)의 Au 면적은 상기 담지체 1g 당 $43,800 \pm 4,830 \text{cm}^2$ 이었다.

[0080] 이와 같이 제조된 Au/C 담지체의 투과전자현미경 사진을 도 4에 나타내었다.

[0082] 제조예 2 : Pt shell/Au NPs on Vulcan XC-72R (Pt/Au/C) 촉매 제조

[0083] $\text{H}_2\text{PtCl}_6(98.5\%)$ 시약 10 g을 0.5 M H_2SO_4 에 녹여서 전체 부피가 100mL가 되도록 Pt stock solution을 제조하였다. 이때, Pt stock solution의 농도는 0.19 M이며, 이 용액을 0.5 M H_2SO_4 용액을 이용하여 원하는 농도로 희석하여 사용한다. 상기 제조예 1에서 제조한 담지체(Au/C) 1g을 40mL vial에 넣고 20mL H_2PtCl_6 용액을 가하여 3시간 동안 교반하면서 Au/C의 Au 표면에 Pt를 비가역 흡착시켰다. 이후, 0.5M H_2SO_4 용액 10mL로 세척을 10회 반복하여 잔여 Pt^{4+} 를 제거하였다. 이후, 0.0150g의 NaBH_4 를 증류수 20mL에 용해하여, 세척이 완료된 Pt/Au/C가 들어있는 vial에 넣고 30분간 교반하여 흡착된 Pt^{4+} 를 Pt 금속으로 환원시킨 다음, 감압여과하여 증류수로 세척하고 60℃에서 3시간 이상 건조하였다.

[0085] 실시예 1 : Bi-Pt shell/Au NPs on Vulcan XC-72R (Bi-Pt/Au/C) 촉매 제조

[0086] Bi_2O_3 (99.999%)를 0.5 M H_2SO_4 용액에 녹여서 Bi^{3+} 이온의 농도가 0.5 mM, 2mM이 되도록 bismuth 용액을 제조하였다. 2 mM Bi^{3+} 용액을 제조하기 위해, Bi_2O_3 시약 0.0466 g을 100 mL volumetric flask에 넣고, 0.5 M H_2SO_4 용액을 표선까지 채워 넣은 뒤 Bi_2O_3 가 완전히 녹은 후 사용하였다. 40mL vial에 제조에 2에서 제조한 Pt(shell)@Au/C 촉매(Pt/Au/C) 0.05g과 앞서 제조한 Bi_2O_3 용액 10mL를 넣고 24시간 동안 교반하여 Pt/Au/C의 Pt 표면에 Bi^{3+} 를 비가역 흡착시켰다. 이후, 증류수 5 mL로 세척을 5회 반복하여 잔여 Bi^{3+} 이온을 제거하였으며, 비가역 흡착되는 Bi^{3+} 용액의 농도로 흡착되는 Bi의 양을 제어하였다. 또한, 0.0075 g의 NaBH_4 를 증류수 10 mL에 용해하여, 세척이 완료된 촉매가 들어있는 vial에 넣고 30분간 교반하여 흡착된 Bi^{3+} 를 환원시킨 다음, 감압여과하여 증류수로 세척하고 60℃에서 3시간 이상 건조하여 실시예 1의 연료전지용 산화촉매를 제조하였다.

[0088] 실시예 2: Bi/Pt/Au/C 촉매를 이용한 막-전극 접합체(MEA) 제조

[0089] 15 ml vial에 실시예 1에서 제조한 Bi/Pt/Au/C 촉매를 약 88.3mg 넣고 883 μL 의 3차 증류수를 가한 다음 sonicator에서 1분 동안 혼합 및 분쇄하였다. 여기에 이온용액(5% Nafion solution) 88.3mg을 가하고 sonication을 반복한 후, 2-propanol 약 5.3g을 가하고 30분 이상 sonication하여 촉매 잉크를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 촉매잉크를 스프레이 건을 사용하여 탄소종이에 균일하게 스프레이하고, 적정량의 Pt 촉매가 로딩되도록 조절하였다. 공기극(cathode)의 경우 Pt black을 촉매로 사용하여 3.0mg/cm²가 로딩되도록, 연료극(anode)의 경우 0.5mg/cm²의 Pt가 각각 로딩되도록 조절하였다. 사용되는 탄소종이는 활성면적이 5.06cm²이었으며, 공기극의 경우 5% 테프론으로 처리된 소수성의 탄소종이를 사용하고, 연료극의 경우 소수성 처리되지 않은 탄소종이를 사용하였다.

[0090] 각각의 촉매잉크가 도포된 공기극과 연료극의 사이에 고분자 전해질막을 위치시키고 140℃, 1.5MPa의 조건으로 Hot Press에서 5분간 압축하여 막-전극 접합체(MEA)를 제조한 다음, 막-전극 접합체의 양면에 연료 및 공기의 유로가 형성된 분리판을 각각 체결하여 단위전지를 조립하였다.

[0091] 상기와 같이 조립된 단위전지를 전기화학성능평가시스템에 연결하고, 가열기와 가습기를 가동시켜 온도 및 습도를 유지시켰다. 먼저, 증류수를 주입하여 1 내지 1.5시간 동안 MEA가 젖도록 하고, 0.5 내지 1M의 메탄올을 주입하면서 열린회로전압(OCV)이 안정이 되는지 확인하고 전류-전압(I-V)을 측정하였다. I-V 측정 후, 증류수로 세척하여 OCV가 떨어지면 세척을 종료한 후, 하룻밤을 방치하여 MEA의 연료극과 공기극 그리고 멤브레인이 충분히 활성화되도록 하였다.

[0093] 비교예 1 상용촉매 Pt/C를 이용한 막-전극 접합체(MEA) 제조

[0094] 15 ml vial에 약 83.6mg의 10wt% Pt/C 상용촉매를 넣고 835 μL 의 3차 증류수를 가한 다음 sonicator에서 1분 동안 혼합 및 분쇄하였다. 여기에 이온용액(5%Nafion solution) 83.6mg을 가하고 sonication을 반복한 후, 2-propanol 약 5g을 가하고 30분 이상 sonication하여 촉매 잉크를 제조하였다. 상기에서 제조된 촉매잉크를 스프레이건을 사용하여 탄소종이에 균일하게 스프레이하여 적정량의 Pt 촉매가 로딩되도록 조절하였다. 공기극(cathode)의 경우 Pt black을 촉매로 사용하여 3.0mg/cm²가 로딩되도록, 연료극(anode)의 경우 0.5mg/cm²의 Pt가 각각 로딩되도록 조절하였다. 사용되는 탄소종이는 활성면적이 5.06cm²이었으며, 공기극의 경우 5% 테프론으로 처리된 소수성의 탄소종이를 사용하고, 연료극의 경우 소수성 처리되지 않은 탄소종이를 사용하였다.

[0095] 각각의 촉매잉크가 도포된 공기극과 연료극의 사이에 고분자 전해질막을 위치시키고 140℃, 1.5MPa의 조건으로 Hot Press에서 5분간 압축하여 막-전극 접합체(MEA)를 제조한 다음, 막-전극 접합체의 양면에 연료 및 공기의 유로가 형성된 분리판을 각각 체결하여 단위전지를 조립하였다.

[0096] 상기와 같이 조립된 단위전지를 전기화학성능평가시스템에 연결하고, 가열기와 가습기를 가동시켜 온도 및 습도를 유지시켰다. 먼저, 증류수를 주입하여 1 내지 1.5시간 동안 MEA가 젖도록 하고, 0.5 내지 1M의 메탄올을 주입하면서 열린회로전압(OCV)이 안정이 되는지 확인하고 전류-전압(I-V)을 측정하였다. I-V 측정 후, 증류수로

세척하여 OCV가 떨어지면 세척을 종료한 후, 하룻밤을 방치하여 MEA의 연료극과 공기극 그리고 멤브레인이 충분히 활성화되도록 하였다.

[0098] 비교예 2: Pt/Au/C 촉매를 이용한 막-전극 접합체(MEA) 제조

[0099] 15 ml vial에 제조예 2에서 제조한 Pt/Au/C 촉매를 약 88.3mg 넣고 883 μ l의 3차 증류수를 가한 다음 sonicator에서 1분 동안 혼합 및 분쇄하였다. 여기에 이온용액(5% Nafion solution) 88.3mg을 가하고 sonication을 반복한 후, 2-propanol 약 5.3g을 가하고 30분 이상 sonication하여 촉매 잉크를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 촉매잉크를 스프레이 건을 사용하여 탄소종이에 균일하게 스프레이하고, 적정량의 Pt 촉매가 로딩되도록 조절하였다. 공기극(cathode)의 경우 Pt black을 촉매로 사용하여 3.0mg/cm²가 로딩되도록, 연료극(anode)의 경우 0.5mg/cm²의 Pt가 각각 로딩되도록 조절하였다. 사용되는 탄소종이는 활성면적이 5.06cm²이었으며, 공기극의 경우 5% 테프론으로 처리된 소수성의 탄소종이를 사용하고, 연료극의 경우 소수성 처리되지 않은 탄소종이를 사용하였다.

[0100] 각각의 촉매잉크가 도포된 공기극과 연료극의 사이에 고분자 전해질막을 위치시키고 140℃, 1.5MPa의 조건으로 Hot Press에서 5분간 압축하여 막-전극 접합체(MEA)를 제조한 다음, 막-전극 접합체의 양면에 연료 및 공기의 유로가 형성된 분리판을 각각 체결하여 단위전지를 조립하였다.

[0101] 상기와 같이 조립된 단위전지를 전기화학성능평가시스템에 연결하고, 가열기와 가습기를 가동시켜 온도 및 습도를 유지시켰다. 먼저, 증류수를 주입하여 1 내지 1.5시간 동안 MEA가 젖도록 하고, 0.5 내지 1M의 메탄올을 주입하면서 열린회로전압(OCV)이 안정이 되는지 확인하고 전류-전압(I-V)을 측정하였다. I-V 측정 후, 증류수로 세척하여 OCV가 떨어지면 세척을 종료한 후, 하룻밤을 방치하여 MEA의 연료극과 공기극 그리고 멤브레인이 충분히 활성화되도록 하였다.

[0103] <단위전지 성능평가>

[0104] 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 단위전지에 대하여, 공기공급 500 ml/min 조건에서 단위전지 성능을 평가하였다. 결과는 도 5에 그래프로 나타내었다.

[0105] (성능평가 조건)

[0106] 연료극 : 6M 개미산, 60℃, 5ml/min, 공기극 : 500ml/min air

[0107] (성능평가 결과)

[0108] 비교예 1 : Pmax = 50 mW/cm² at 211 mA/cm², OCV = 0.711 V, Pt/C(10wt%)

[0109] 실시예 2 : Pmax = 70 mW/cm² at 217 mA/cm², OCV = 0.795 V

[0111] 도 5를 통해 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 촉매(Bi/Pt/Au/C 산화촉매)를 사용한 실시예 2의 단위전지의 최대전력밀도(70 mW/cm²)가 비교예 1의 촉매(Pt/C(10wt%) 상용촉매)의 최대전력밀도인 50 mW/cm² 보다 20 mW/cm² 더 높게 나타났으며, 이는 40%가 더 향상된 것으로 본 발명 실시예 2의 단위전지의 성능이 매우 우수한 것을 확인하였다.

[0113] 이상에서 설명한 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

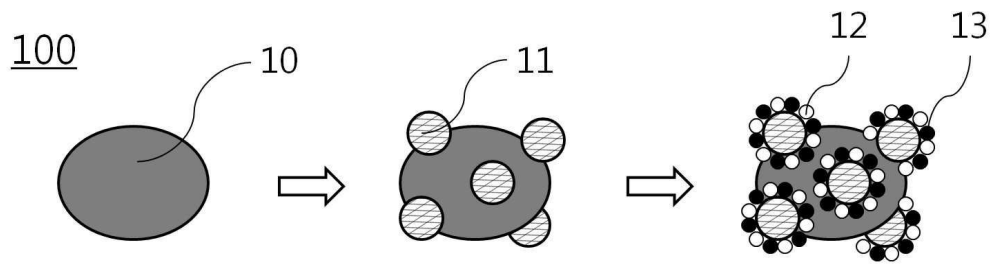
부호의 설명

[0115]

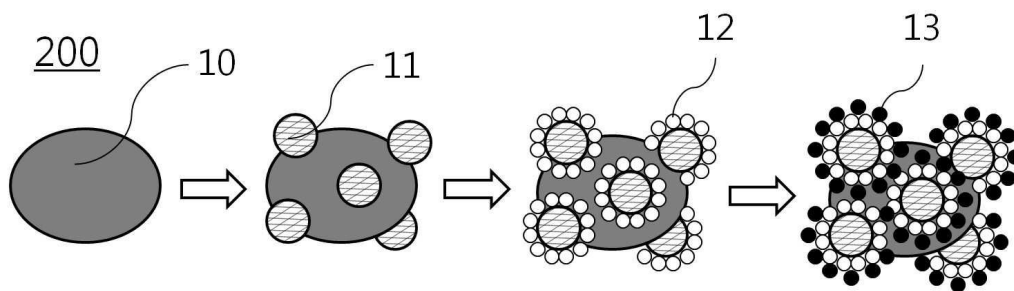
- 10 : 탄소계 담체
- 11 : 금 나노 입자
- 12 : 백금
- 13 : 산화속도촉진 원소
- 230 : 고분자 전해질 막
- 220 : 연료극 산화촉매층
- 210 : 연료극 지지체
- 260 : 분리판
- 261 : 연료유로
- 300 : 단위전지(single cell)

도면

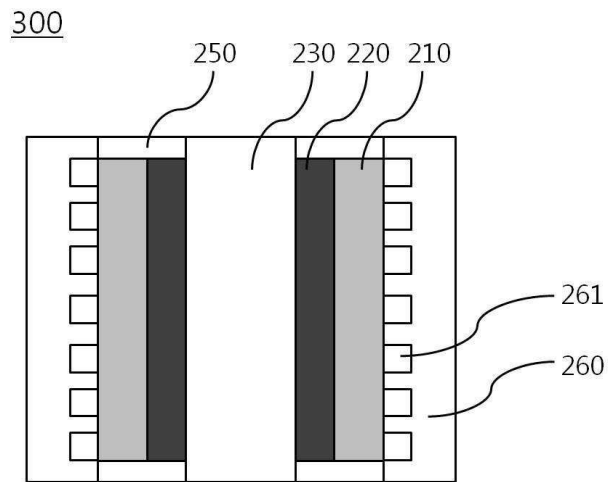
도면1



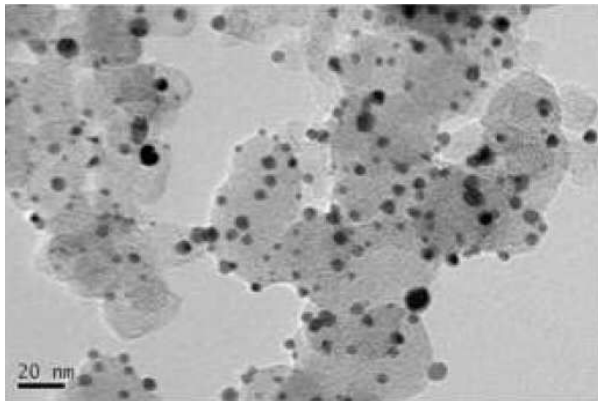
도면2



도면3



도면4



도면5

