

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0078911 (43) 공개일자 2009년07월21일
(51) Int. Cl. <i>H01M 4/90</i> (2006.01) <i>H01M 4/86</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0004761 (22) 출원일자 2008년01월16일 심사청구일자 2008년01월16일	(71) 출원인 재단법인서울대학교산학협력재단 서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지 (72) 발명자 성 영 은 경기도 안양시 동안구 비산3동 뉴타운아파트 14-1303 유 성 종 서울시 구로구 구로5동 롯데아파트 102동 203호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 이창훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

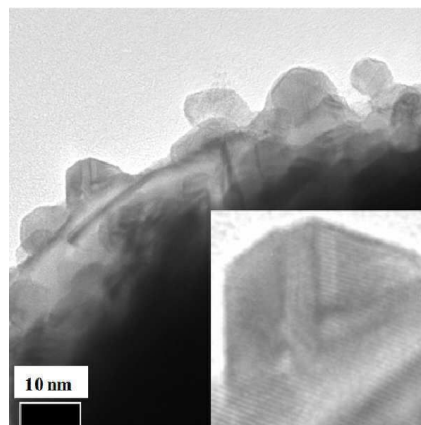
(54) 산화물 피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 전극 촉매 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 전극촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화물 피막이 형성된 카바이드 화합물로 지지된 팔라듐 복합체를 포함하는 연료전지용 전극 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전극 촉매는 우수한 수소 산화 활성과 탁월한 일산화탄소 내성을 나타내고, 낮은 온도에서 합성이 가능하여 저비용으로 생산이 가능하며, 카바이드에 형성된 산화물 피막으로 인하여 팔라듐이 나노크기(< 10nm)로 형성되고, 담지체 위에 고르게 분산하여, 적은 양의 촉매로 연료전지를 구동시킬 수 있다. 따라서, 백금계 촉매를 대체하는 촉매로 사용되어, 저비용으로 고성능, 고효율, 높은 안정성을 나타내는 연료전지의 생산이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박 회 영

경남 진주시 이현동 170-1번지

박 인 수

서울시 관악구 신림9동 302동 710호

안 철 우

전남 여수시 소라면 덕양리 1205-6번지

특허청구의 범위

청구항 1

산화물 피막이 형성된 카바이드 화합물로 지지된 팔라듐 복합체를 포함하는 연료전지용 전극 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

a) 상기 카바이드 화합물은 M_iC_j 로 표시되며, M은 W, Si, Mo, Ti, Nb, Ta, Sn, Al, Ir, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Ru로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 원소이고, $1 \leq i \leq 3$, $1 \leq j \leq 3$ 이며;

b) 상기 산화물 피막은 식 M_xO_y 로 표시되는 화합물로 구성되는 피막으로서, M은 상기에서 정의된 바와 같고, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 3$ 인 것을 특징으로 하는 연료 전지용 전극 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화물 피막의 두께는 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 팔라듐은 전체 촉매 중량에 대하여 1 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 팔라듐의 입경이 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는 W, Ti, B, In, Sn, Pb, Mn, Cr, Ce, V, Zr, Fe, Au, Co, Ni, Os, Pd, Ag, Ir, Ge, Ga, Zn, Cu, Al, Si, Sr, Y, Nb, Mo 및 란타 계열 원소로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

음극 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

a) 카바이드 화합물 분말 및 팔라듐 전구체를 용매내 혼합시켜 분산액을 제조하는 단계;

b) 상기 분산액에 환원제를 첨가하여 산화물 피막이 형성된 카바이드로 지지되는 팔라듐 복합체 침전물이 형성되는 단계;

c) 상기 침전물을 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1항의 연료전지용 전극 촉매 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 a)단계의 분산액의 pH를 2.5 이상으로 조절하는 단계를 상기 b)단계 전에 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 전극 촉매 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극.

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 막을 포함하는 연료전지용 전극막 집합체로서, 상기 촉매층이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극막 집합체.

청구항 12

제11항의 연료전지용 전극막 집합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

고체고분자형 연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 연료전지용 전극촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 수소 산화 활성과 탁월한 일산화탄소 내성을 가지는 비백금계 연료전지용 전극촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 전극촉매를 포함하는 전극, 전극막 집합체(MEA) 및 상기 전극막 집합체를 포함하는 고성능 및 고효율의 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 연료전지(Fuel Cell)는 연료(수소, 천연가스, 메탄올 등)와 산화제(산소, 공기)를 전기화학적으로 반응시켜 그 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 전기화학 장치로서 배터리와는 달리 이론적으로 연료를 제공하는 한 계속해서 전기를 발생할 수 있다. 따라서, 배터리에서와 같은 충전과 방전에 따른 문제점을 나타내지 않으므로 연료전지의 개발에 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.
- <3> 연료전지는 고체산화물 연료전지, 용융탄산염 연료전지, 인산 연료전지, 고체고분자형 연료전지, 알칼리형 연료전지 등으로 분류된다. 이들 각각의 연료전지는 근본적으로 동일한 원리에 의해 작동되나, 사용되는 연료의 종류, 운전 온도, 촉매, 전해질 등이 서로 상이하며, 각 시스템은 나름의 장단점이 있다.
- <4> 상기 연료전지 중에서 특히 고체고분자형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 큰 고출력 연료전지로서 100℃ 미만의 온도에서 작동되며, 구조가 간단하고, 부피가 작으며, 그 응용범위가 넓은 장점을 가진다.
- <5> 연료전지에 사용되는 캐소드 및 애노드 전극은 일반적으로 탄소 담체에 백금 또는 백금-루테튬합금과 같은 고가의 백금계 촉매 금속을 담지시켜 제조한다. 따라서 이러한 고가의 백금계 촉매를 사용한 전극은 그 제조에 고비용이 소요되며, 이는 연료전지의 상업화에 상당한 제한 요소가 되고 있다.
- <6> 한편, 연료전지는 그 연료로서 순수한 수소 가스 이외에도, LPG, LNG, 메탄올, 가솔린 등을 사용하고 있으며, 특히 이러한 개질을 통한 수소가스의 공급은 순수한 수소가스의 사용에 따른 안정성 및 비용 문제점을 극복할 수 있는 방안이다. 그러나 개질을 통하여 공급되는 수소는 사용연료에 따라 일산화탄소, 황, 이산화탄소 등의 불순물을 포함하며, 특히 일산화탄소는 전극 촉매를 피독시켜 그 촉매활성을 감소시키며, 이로 인해 연료전지 전체 성능이 감소되는 문제가 발생한다. 특히 백금계 촉매의 경우 그 피독에 따른 연료 전지의 효율 및 성능이 심각하게 감소한다.
- <7> 따라서, 연료전지 특히 고체고분자형 연료전지의 전극에 사용되어온 백금계 촉매의 고비용, 피독에 따른 성능저하의 문제점을 해결하고, 이를 대체할 수 있는 비백금계 촉매가 요구되고 있다.

- <8> 이러한 요구에 부응하기 위하여 연료전지용 촉매로 사용할 수 있는 비 백금계 촉매에 관한 연구가 과거 20여 년 동안 진행되어왔으나, 괄목할만한 연구는 이루어 지지 못했다. 지금까지 비 백금계 촉매에 관해 진행된 연구를 살펴보면, 크게 철과 코발트가 첨가된 거대고리(macrocyclic) 촉매와, 전이 금속 카보나이트라이드 촉매와 마지막으로 메탈산화물촉매의 세 분야로 나누어진다.
- <9> 거대고리 촉매(Fe-macrocycles, Co-macrocycles 등)는 백금보다는 가격이 낮지만, 촉매합성 중 열분해(pyrolysis)를 동반하기 때문에 촉매 제조 비용이 높으며 또한 촉매활성이 낮은 문제가 있다(J. H. Zagal, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, New York: John Wiley & Sons, 2, pp. 544-554 (2003) 참조).
- <10> 전이금속 카보나이트라이드(Co/CN, Fe/Cn 등) 촉매 또한 아주 높은 온도(>1000 °C)에서 열처리를 해야 하므로 전체 촉매 제조 단가가 높은 문제가 있다(G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand, Electrochimica Acta 42 (1997) 1379 및 R. Cote, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Denes, Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) 2411 참조).
- <11> 메탈산화물(spinel, perovskites, pyrochlores) 촉매는 알칼리형 연료전지에서는 효율적이거나, 산 분위기에서 작동되는 고체고분자형 연료전지에서는 안정성이 낮아 사용되기 어려운 문제가 있다(N. Alonso-Vante, H. Tributsch, Nature 323 (1986) 431 및 F. J. Rodriguez, P. J. Sebastian, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2 (1999) 107 참조).

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <12> 본 발명은 낮은 비용으로 제조가 가능하며, 높은 우수한 수소 산화 활성 및 일산화탄소 내성을 동시에 갖는 고성능 및 고효율의 비백금계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 또한, 본 발명은 상기 촉매를 포함하는 전극막 접합체 및 상기 전극막 접합체를 구비하는 연료전지를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <14> 본 발명자들은 상기에 언급된 문제점을 해결하고자 노력하던 중 산화물 피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체를 연료전지 전극용 촉매로 사용하는 경우, 일산화탄소에 의한 촉매 피독에 의한 사용에 따른 성능 저하와 같은 문제점이 없고, 우수한 수소 산화 활성으로 인해 고성능 및 고효율을 나타낸다는 것을 발견하였다.
- <15> 따라서 본 발명은 새로운 전극용 촉매, 그 제조 방법, 상기 촉매를 포함하는 전극, 전극막 접합체, 및 연료전지를 제공한다.
- <16> 본 발명에 따른 연료전지용 전극 촉매는 산화물 피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체로 이루어진다.
- <17> 본 발명의 바람직한 일 실시형태에서,
- <18> a) 상기 카바이드는 MxC_j 화합물이며, M은 W, Si, Mo, Ti, Nb, Ta, Sn, Al, Ir, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Ru로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 원소이고, $1 \leq i \leq 3$, $1 \leq j \leq 3$ 이며;
- <19> b) 상기 산화물 피막은 식 $MxOy$ 화합물로서, M은 상기에서 정의된 바와 같고, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 3$ 이다.
- <20> 카바이드 화합물은 본 발명의 전극 촉매에서 후술하는 팔라듐 금속을 지지하는 담지체로서 역할하며, 더욱 바람직하게 상기 카바이드 화합물은 WC, SiC, MoC, TiC, NbC, TaC, SnC, AlC, IrC, ZnC, CrC, MnC, FeC, CoC, NiC, CuC 또는 RuC이며, 가장 바람직하게는 WC(텅스텐카바이드)이다.
- <21> 산화물 피막은 상기 카바이드 화합물을 둘러싸고 있으며, 바람직하게 10 nm 이하의 두께를 가진다. 피막의 두께가 10 nm를 초과할 경우, 내부에 존재하는 카바이드 화합물의 전기 전도도를 감소시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- <22> 본 발명의 전극 촉매에서, 팔라듐은 상기 산화물 피막이 형성된 카바이드에 의해 지지된다. 본 발명의 일 실시형태에서, 팔라듐은 전체 전극 촉매 총 중량에 대하여, 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량%로 존재한다. 본 발명의 일 실시형태에서 팔라듐 입자는 산화물 피막이 형성된 카바이드 상에 입자 직경 10 nm 이하의 나

노 크기로 고르게 분산되어 존재한다. 산화물 피막이 형성되지 않은 순수한 카바이드에 비하여, 본 발명의 산화물 피막이 형성된 카바이드 상에 지지되는 경우, 카바이드 담지체 표면에 형성된 산화물이 팔라듐 시드와 더 강한 결합력을 나타내어 팔라듐 시드를 열역학적으로 안정하게 하므로, 팔라듐 시드의 형성 속도가 팔라듐 입자의 성장 속도를 웃돌게 되어, 팔라듐 입자가 나노 크기 즉 직경 10 nm 이하의 크기로 담지체 표면에 고르게 분산된다. 이러한 본 발명의 산화물피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체의 전자 현미경 사진 및 도식도를 각각 도 1 및 도 2에 도시하였다.

<23> 또한 본 발명의 전극용 촉매는 수소 산화 반응에 의해 팔라듐 상에 생성된 프로톤(H⁺)이 카바이드 표면에 형성된 산화물 피막으로 이동되는, 소위, 프로톤 스푼오버(proton spillover)현상을 나타내어, 수소에 대해 팔라듐의 반응 사이트를 더 많이 제공하는 효과를 나타내어 팔라듐의 촉매 이용율이 상승되므로, 높은 촉매 이용율을 갖는 고성능, 고효율의 전지가 가능하다. 본 발명의 전극용 촉매에서 나타나는 프로톤 스푼오버 현상을 도 3에 도식화하여 나타내었다.

<24> 본 발명의 전극 촉매는 팔라듐 이외에, 당 업계에 알려진 통상적인 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 란타늄 원소 또는 이들 성분을 1종 이상 함유하는 금속염로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가적으로 포함하여 다성분계 전극촉매로 구성할 수 있다. 예컨대 W, Ti, B, In, Sn, Pb, Mn, Cr, Ce, V, Zr, Fe, Au, Co, Ni, Os, Pd, Ag, Ir, Ge, Ga, Zn, Cu, Al, Si, Sr, Y, Nb, Mo, 란타늄 계열 원소 또는 이들 금속성분을 1종 이상 함유하는 금속염을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 추가되는 금속 성분의 함량 범위는 특별한 제한이 없으며, 전극 촉매로서 수소 산화 활성화와 일산화탄소 내성을 발휘할 수 있는 범위 내에서 조절이 가능하다.

<25> 본원발명의 전극 촉매는 우수한 수소 산화 활성화와 탁월한 일산화탄소 내성을 동시에 가지며, 따라서 이를 사용한 전극은 우수한 전극 성능을 나타내며, 일산화탄소에 의한 피독에 따른 사용에 따른 전극 성능의 저하가 나타나지 않는다.

<26> 종래 연료전지에 사용되는 백금 또는 백금계 합금 촉매는 일산화탄소에 대한 피독으로 인해 수소 산화 활성화가 거의 모두 손실되나, 본 발명의 촉매는 우수한 수소 산화 활성화와 일산화탄소에 대한 내성, 촉매의 안정성을 동시에 가지므로, 일산화탄소 존재 하에서도 촉매 활성화 특히 수소 산화 활성화가 그대로 유지된다.

<27> 또한, 전술한 바와 같이 본원 발명의 촉매는 담지체로 작용하는 산화물 피막이 형성된 카바이드 상에 팔라듐이 나노크기(<10 nm)로 고 분산되고, 산화물 피막의 존재에 따른 프로톤 스푼오버 현상으로 인하여 수소에 대한 팔라듐의 반응 사이트가 더 많이 제공되어, 매우 고효율의 촉매 활성을 유지시킬 수 있게 한다.

<28> 추가적으로, 종래 연료전지용 촉매는 백금의 높은 재료비로 인해 생산비의 절감 등을 이루기가 어려웠으나, 본 발명의 산화물피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체 촉매는 백금에 비해 재료의 원가가 낮고, 적은 촉매량으로 연료전지를 구동할 수 있기 때문에 원가 대비 연료전지의 성능 효율을 높여 경제성을 향상시킬 수 있다.

<29> 본 발명의 산화물피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체는 연료전지용 전극 촉매, 바람직하게는 음극 촉매로 사용된다.

<30> 또한, 본 발명은 상기 전술한 본 발명의 촉매를 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은

<31> a) 카바이드 화합물 분말 및 팔라듐 전구체를 용매내 혼합시켜 분산액을 제조하는 단계;

<32> b) 상기 분산액에 환원제를 첨가하여 산화물 피막이 형성된 카바이드로 지지되는 팔라듐 복합체 침전물이 형성되는 단계;

<33> c) 상기 침전물을 건조하는 단계를 포함한다.

<34> 또한, 상기 b)단계에서 분산액의 pH를 2.5 이상, 바람직하게는 3 내지 7, 보다 바람직하게는 5로 조절하는 단계를 추가할 수 있으며, 이러한 pH 조절에 의해 카바이드의 표면 환원 전위를 바람직하게는 0 V로 낮추고, 금속염들의 환원력을 향상시킴으로써, 이러한 금속염의 상승적 환원 작용에 의해 첨가된 환원제에 의한 카바이드 화합물 입자의 표면 산화를 통한 산화물 피막의 형성을 더욱 촉진할 수 있다.

<35> 상기 a) 단계에서 팔라듐 전구체는 팔라듐 원자를 포함하는 것으로서, 바람직하게는 팔라듐을 포함하는 수화염, 예컨대 팔라듐을 포함하는 염화물, 질화물, 브롬화염, 황산염 등을 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 팔라듐 질화물(Pd(NO₃)₂ · xH₂O) 및 팔라듐 염화물(PdCl₂ · xH₂O)이다. 용매는 상기 팔라듐 전구체를 용해시킬 수 있는 것이면 사용 가능하나, 바람직하게는 물 또는 알콜용매, 더욱 바람직하게는 증류수를 사용한다. 전술한 팔라듐 이

외의 원소를 촉매 성분으로 포함하는 다성분계 전극촉매를 제조하는 경우에는 이 단계에서 추가되는 원소의 금속염을 팔라듐 전구체와 함께 첨가한다.

<36> 상기 b) 단계에서 환원제는 수소화붕소리튬(LiBH_4), 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 히드라진(N_2H_4), 티오아황산나트륨, 니트로히드라진 또는 포름산나트륨(HCOONa) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 수소화붕소리튬이 적당하다. 사용하는 환원제의 환원 전위, 환원제와의 혼합시간을 조절하여 카바이드 표면에 형성되는 산화물 피막의 두께를 조절할 수 있으며, 바람직하게 카바이드에 형성된 산화물의 두께는 10 nm 이하로 조절된다. 이 단계에서, 환원제의 작용에 의하여 카바이드 상에 산화물 피막이 형성되며, 이러한 산화물 피막이 형성된 카바이드상에 입자로 형성된 팔라듐이 분산된다. 이러한 팔라듐 복합체는 침전물로 수득된다.

<37> c) 단계에서, 수득된 침전물을 증류수로 세척한 후 건조하여 최종적으로 산화피막이 형성된 텅스텐 카바이드를 지지체로 한 팔라듐 복합체 촉매를 얻을 수 있다. 건조는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 수행될 수 있으며, 일례로 -40°C 내지 0°C 에서 1 내지 48시간 동안 동결 건조, 페이퍼 필터를 통한 건조, 가열하여 건조한다. 건조 전에 환원제를 더 첨가하여 카바이드상에 분산된 팔라듐을 완전히 환원하는 단계를 추가할 수 있다.

<38> 본 발명은 본 발명의 촉매를 포함하는 연료전지용 전극, 바람직하게는 음극을 제공한다.

<39> 본 발명의 연료전지용 전극은 본 발명의 촉매를 포함하는 촉매층으로 구성되며, 경우에 따라 가스 확산층을 포함할 수 있으며, 가스 확산층 상에 촉매층이 형성된 조합의 형태도 가능하다.

<40> 가스 확산층은 일반적으로 전도성 및 70% 이상의 다공도를 갖는 탄소섬유직물(carbon fibre fabric) 또는 탄소 종이(carbon paper)에 소수성 고분자(hydrophilic polymer)인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 플루오로에틸렌 공중합체를 함침시킨 후, 약 320 내지 390 $^\circ\text{C}$ 에서 소성시킴으로써 얻어질 수 있다. 촉매층에서 발생된 물에 의하여 플러딩되는 것을 방지하기 위하여, 가스 확산층은 소수성을 가지는 것이 바람직하며, 이를 위하여 소수성 고분자의 함침량을 약 10 내지 약 30 중량% 정도로 포함할 수 있다. 촉매층에 사용되는 촉매는 본 발명의 산화피막이 형성된 텅스텐 카바이드를 지지체로 한 팔라듐 복합체 촉매를 사용한다. 본 발명의 연료전지용 전극은 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 일 실시 형태에 따르면, 본 발명의 촉매, 나피온(Nafion)과 같은 수소이온전도성 물질 및 촉매분산을 증진시키는 혼합용매를 포함하는 촉매 잉크를 브러싱(brushing), 프린팅(printing), 분무(spray), 또는 롤링(rolling) 등의 방법으로 가스 확산층 위에 도포 및 건조함으로써 촉매층을 형성할 수 있으며, 상기의 방법으로 전극이 제조될 수 있다.

<41> 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 전극막 접합체로서, 상기 촉매층이 본 발명의 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극막 접합체를 제공한다. 상기 제 1 촉매층, 제 2 촉매층 또는 제 1 촉매층 및 제 2 촉매층은 본 발명의 산화피막이 형성된 텅스텐 카바이드를 지지체로 한 팔라듐 복합체 촉매를 포함할 수 있다. 이때, 제 1 전극 및 제 2 전극 중 하나는 음극이고, 다른 하나는 양극이다. 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 상기 음극은 본 발명의 촉매를 사용하고, 양극 촉매로는 일반적인 백금 촉매를 사용하였다.

<42> 전극막 접합체는 연료와 공기의 전기화학 촉매 반응이 일어나는 전극과 수소 이온의 전달이 일어나는 고분자 막의 접합체를 의미하는 것으로서, 촉매 전극과 전해질 막이 접착된 단일의 일체형 유니트(unit)이다. 본 발명의 연료전지용 전극막 접합체는 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 $^\circ\text{C}$ 정도의 온도를 유지하면서 유압으로 작동되는 2 장의 열판 사이에 넣은 후 압력을 가해 가열 압착함으로써 제조될 수 있다.

<43> 전해질 막으로는 예를 들면, 수소이온 전도성 필름을 형성할 수 있을 정도의 기계적 강도 및 높은 전기화학적 안전성을 갖는 물질이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체가 있으며, 플루오로비닐에테르 모이어티는 수소이온을 전도하는 기능을 갖는다.

<44> 추가적으로, 본 발명은 상기 전극막 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다. 본 발명의 연료전지는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 상기에서 제조된 전극막 접합체와 바이폴라 플레이트(bipolar plate)로 구성하여 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 연료전지의 대략적인 단위 구조를 도 4에 도시하였다. 바람직하게 본 발명의

연료전지는 고체고분자형 연료전지이며, 더욱 바람직하게는 본 발명의 촉매를 포함하는 전극을 음극전극으로 포함하는 고체고분자형 연료전지이다.

<45> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

효 과

<46> 본 발명에서 제시한 산화피막이 형성된 카바이드로 지지된 팔라듐 복합체는 우수한 수소 산화 활성과 탁월한 일산화탄소 내성을 나타내고, 낮은 온도에서 합성이 가능하여 저비용으로 생산이 가능하며, 카바이드에 형성된 산화피막으로 인하여 팔라듐이 나노크기(< 10nm)로 형성되고, 담지체 위에 고르게 분산하여, 적은 양의 촉매 양으로 연료전지를 구동시킬 수 있다. 따라서, 백금계 촉매를 대체하는 촉매로 사용되어, 저비용으로 고성능, 고효율, 높은 안정성을 나타내는 연료전지의 생산이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<47> <실시예 1> 본 발명의 촉매, 전극막 접합체 및 연료전지의 제조

<48> 1-1. 본 발명의 촉매 제조 (Pd 1 wt%, WC@WO₃ 99 wt%)

<49> 텅스텐카바이드 분말 1.900 g를 800 ml의 물에 분산시키고, 팔라듐 나이트레이트 0.0489 g를 20 ml의 물에 녹인 용액을 첨가한 후 균일하게 혼합되도록 교반하였다. 상기 분산액에 리튬보로하이드라이드를 첨가하고, pH 2.5 ~ pH 7.0 으로 유지하면서 2시간 이상 교반하였다. 20 ml의 물에 녹인 0.1500 g의 소듐보로하이드라이드를 첨가하여 상온에서 3시간 이상 반응하도록 유지하였다. 3시간이 지난 후 형성된 침전물을 여과하고, 세척한 후 상온에서 24시간 동안 건조한 후 수소분위기에서 200 °C 에서 1시간 동안 환원하여 본 발명의 산화피막이 형성된 텅스텐 카바이드를 지지체로 한 팔라듐 복합체 촉매를 수득하였다.

<50> 1-2. 전극막 접합체 제조

<51> 음극 촉매로 상기 실시예 1-1에서 제조된 본 발명의 팔라듐 복합체 0.04 mgPd/cm²을 사용하고, 양극 촉매는 상용 촉매인 Pt/C (Johnson Matthey사) 0.4 mgPt/cm²을 Nafion 112 (Johnson Matthey사)과 접합하여 전극막 접합체를 형성시켰다.

<52> 1-3. 연료전지 제조

<53> 시험한 단위 전지는 5 cm² 크기였으며, 흑연 채널(graphite channel)을 통해 음극에는 순수한 수소 가스를 50 내지 200 cc/min으로, 양극에는 산소를 200 내지 1000 cc/min의 유속으로 공급하였다.

<54> <실시예 2> 본 발명의 촉매 제조 (Pd 3 wt%, WC@WO₃ 97 wt%)

<55> 팔라듐염 0.1467 g 과 텅스텐카바이드 분말 1.8620 g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 Pd/WO₃@WC 복합체(무게조성 Pd:WO₃@WC = 3:97) 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전극막 접합체 및 상기 전극막 접합체를 포함하는 연료전지를 제조하였다.

<56> <실시예 3> 본 발명의 촉매 제조 (Pd 5 wt%, WC@WO₃ 95 wt%)

<57> 팔라듐염 0.2445 g과 텅스텐카바이드 분말 1.8236 g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 Pd/WO₃@WC 복합체(무게조성 Pd:WO₃@WC = 5:95) 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전극막 접합체 및 상기 전극막 접합체를 포함하는 연료전지를 제조하였다.

<58> <비교예 1> 팔라듐 촉매 제조

<59> 탄소 분말 (Vulcan XC-72) 0.04 g을 800 ml의 물에 분산시킨 다음, 팔라듐 나이트레이트 0.0489 g을 20 ml의 물에 녹인 용액을 첨가한 후 균일하게 혼합되도록 교반하였다. 상기의 혼합물에 20 ml의 물에 녹인 0.1500 g의 소듐보로하이드라이드를 첨가하여 상온에서 3시간 이상 반응하도록 유지하였다. 3시간 후 상기의 형성된 촉매를 여과 후 세척하여 상온에서 24시간 동안 건조한 후 수소분위기에서 200 °C 에서 1시간 동안 환원하여 20 wt% 팔라듐-탄소 촉매를 수득하였다.

<60> <비교예 2> 상용화된 백금 촉매를 이용한 연료 전지 제조

<61> 음극 촉매 시료로 상용화된 Pt/C 20 wt% 백금 촉매(Johnson Matthey사)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예

1과 동일한 방법을 수행하여 연료전지를 제조하였다.

<62> <실험예 1> 본 발명 촉매의 성능 시험

<63> 1-1. X-선 회절분석과 X-선 광전자분광법

<64> 상기와 같이 제조된 분말의 구조를 X-선 회절분석과 X-선 광전자분광법을 통해 분석한 결과를 각각 도 5 및 도 6에 도시하였다. X-선 회절분석으로는 촉매의 벌크(내부)특성을, X-선 광전자분광법분석으로는 촉매의 표면(외부)특성을 알 수 있다. X-선 회절분석과 X-선 광전자분광법 분석결과 분말입자의 벌크(내부)는 텅스텐카바이드로 이루어져 있으며, 표면(외부)은 텅스텐옥사이드, 팔라듐으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

<65> 1-2. TEM 사진 분석

<66> 상기 제조된 Pd/WO₃@WC 입자를 구리 망(Cu grid)위에 올려놓고, 고배율투과전자현미경(high resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM))을 이용해 관찰한 결과, 도 1에서 알 수 있듯이 팔라듐의 평균 입경이 10 nm로 담지체에 고르게 분산된 것을 알 수 있고, 또한 고배율 사진에서 팔라듐 결정성이 잘 드러나 있는 것을 볼 수 있다.

<67> 1-3. 수소 산화 활성 평가

<68> 상기 실시예1에서 제조한 촉매에 대하여 1N 황산 용액에서 수소산화반응을 시행하였다. 수소의 경우 1N 황산에 대한 용해도가 낮아 반응물의 공급이 원활하지 않으므로 반응물의 공급 속도를 높여 물질전달에 의한 과전위(over-potential)를 최소화하기 위해 회전원판전극(rotating disk electrode (RDE))을 이용하여 수소 산화반응 실험을 시행하였다. 대조군으로서 비교예 1에서 제조한 촉매를 사용하여 동일하게 시행하였다. 시행은 시간대전하법(chronoamperometry)을 이용하여 0.015V, 0.035V, 0.055V, 0.075V, 0.095V에서의 활성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

<69> [표 1]

전위(V 대 NHE)		0.015	0.035	0.055	0.075	0.095
전류밀도 (mA/cm ²)	비교예 1의 촉매	1.13802	1.49441	1.83867	2.00218	2.15419
	실시예 1의 촉매	1.95866	2.13849	2.21931	2.26827	2.30479

<71> 상기 표 1에서 보인 바와 같이, 모든 전위 값에서 본 발명의 촉매의 전류밀도가 비교예 1의 촉매의 전류밀도보다 높았으며, 이로써 본 발명의 촉매의 높은 수소 산화활성을 확인할 수 있다.

<72> <실험예 2> 본 발명의 연료전지 성능 분석

<73> 2-1. 전지 성능 분석

<74> 상기 실시예 1에서 제조한 본 발명의 단위 전지의 성능 테스트를 하기와 같이 실시하였다.

<75> 실시예 1에서 제조된 단위 전지의 음극에는 흑연 채널(graphite channel)을 통해 수고 가스를 50 내지 200 cc/min으로 공급하였으며, 양극에는 산소를 200 내지 1000 cc/min의 유속으로 공급하였으며, 이후 단위 전지의 전류 밀도와 전력밀도를 측정하였다.

<76> 실험 결과, 본 발명의 전지는 0.6 V에서 433 mA/cm²의 전류 밀도와 261 mW/cm²의 전력 밀도를 나타냈으며, 이로써 본 발명의 촉매는 우수한 수소 산화 활성을 가짐을 확인할 수 있었다(도 7 참조).

<77> 2-2. 전기 화학적 분석

<78> 상기 실시예 1에서 제조한 촉매에 대하여 1N 황산 용액에서 사이클릭볼타메트리(cyclic voltammetry)실험을 시행하였다. 사이클 시행이 100회에 이르러 사이클릭볼타모그램이 안정된 형태를 나타냄을 도 8에서 알 수 있고 이를 통해 촉매가 선택된 전위 영역에서 안정함을 알 수 있었다.

<79> 2-3. 연료전지의 성능 비교실험

<80> 상기 실시예 1과 비교예 1, 비교예 2에서 합성된 촉매의 연료전지 성능을 비교하였다. 연료전지 성능비교는 상기 실험예2-1과 동일한 조건에서 이루어졌으며 그 결과를 도 9에 도시하였다. 시행결과 본 발명의 촉매는 비교

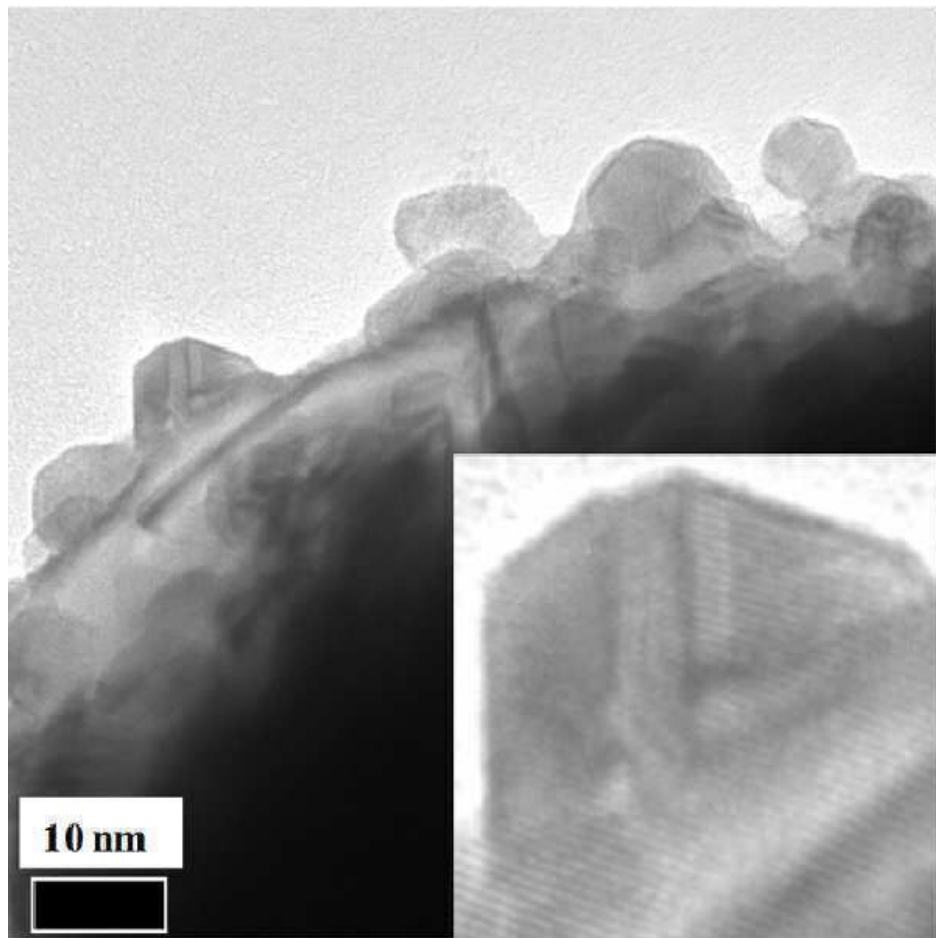
예 1의 일반 탄소 담지체에 지지한 팔라듐 촉매에 비해 높은 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 2의 백금 촉매를 사용한 전극과 거의 유사한 성능을 나타내면서도, 도 8에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 촉매는 이산화탄소에 의한 피독에 따른 성능 저하를 나타내지 않아 본 발명의 촉매는 고가의 종래 백금촉매를 대체할 수 있는 우수한 촉매임을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

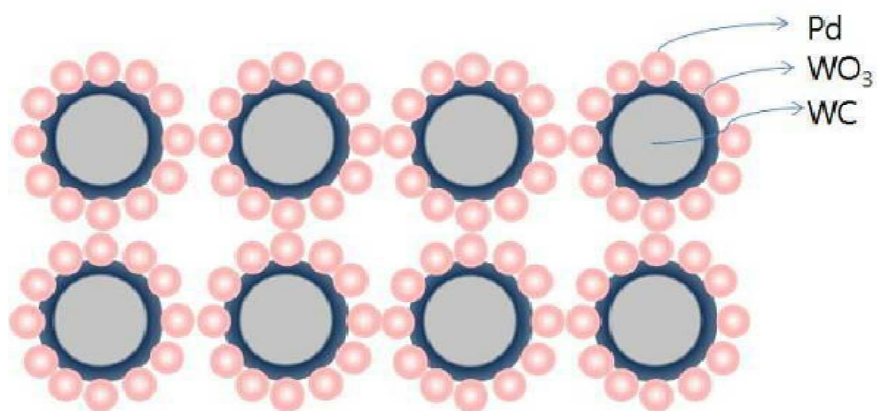
- <81> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 투과 전자 현미경(HR-TEM) 저배율 사진과 고배율 사진이다.
- <82> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 도식도이다.
- <83> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에서 프로톤 스푼오버 현상이 일어나는 과정을 나타낸 도식도로서, 1은 별크로부터 촉매표면으로 수소분자 확산을 나타내고, 2는 프로톤이 표면에 흡착하는 과정을 나타낸 것이며, 3은 흡착된 프로톤이 확산되는 과정 및 산화물로의 스푼오버를 나타낸 것이다.
- <84> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체고분자형 연료전지 전극막 접합체의 평면도를 나타낸 것으로서, 10 : 바이폴라플레이트 (bipolar plate), 12 : 가스 확산층, 14 : 음극 촉매층, 16 : 고체고분자 전해질층, 18 : 양극 촉매층을 나타낸다.
- <85> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 X-선 광전자 분광스펙트럼이다.
- <86> 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 X-선 회절 패턴이다.
- <87> 도 7는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 고체고분자형 연료전지 음극에 적용해 성능평가 한 결과이다.
- <88> 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 1N 황산용액에서의 사이클릭볼타모그램이다.
- <89> 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매, 비교예 촉매들을 고체고분자형 연료전지 음극 촉매층에 적용하고 그 성능들을 비교하여 도시한 것이다.

도면

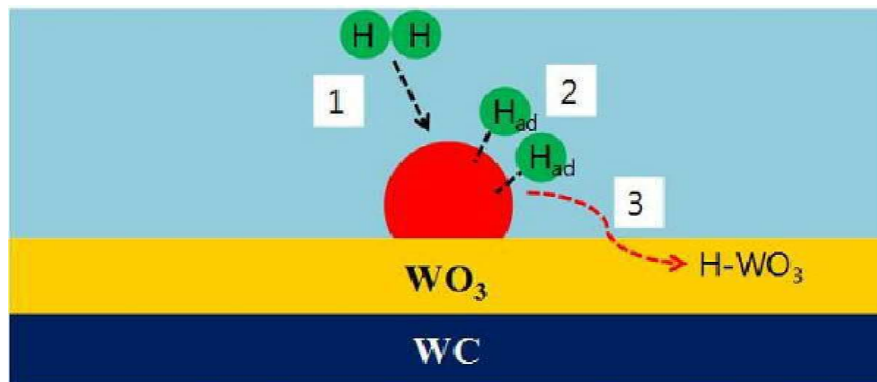
도면1



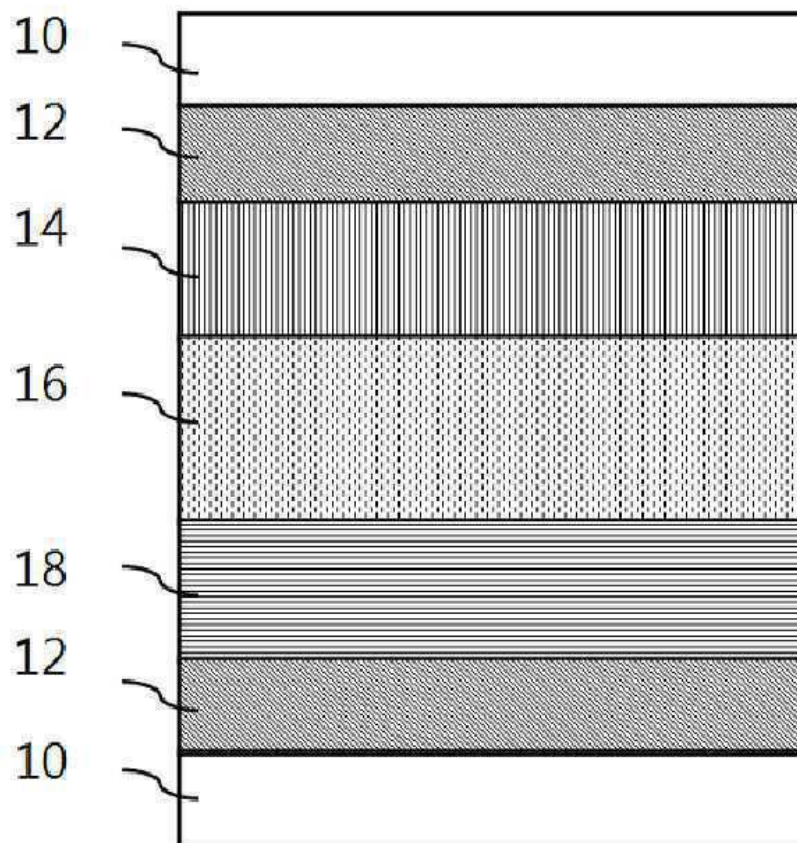
도면2



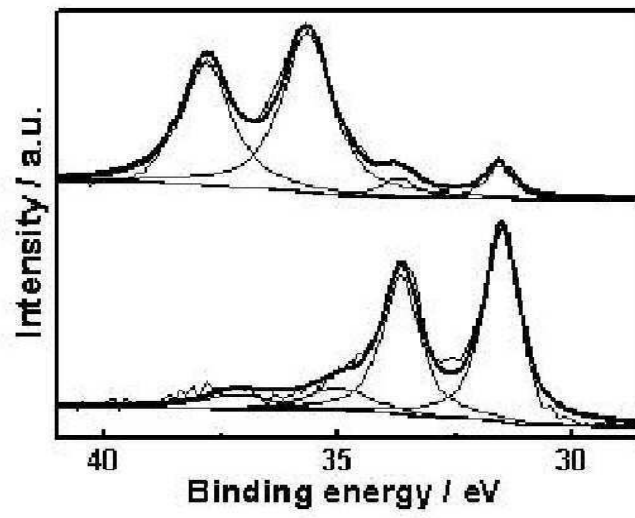
도면3



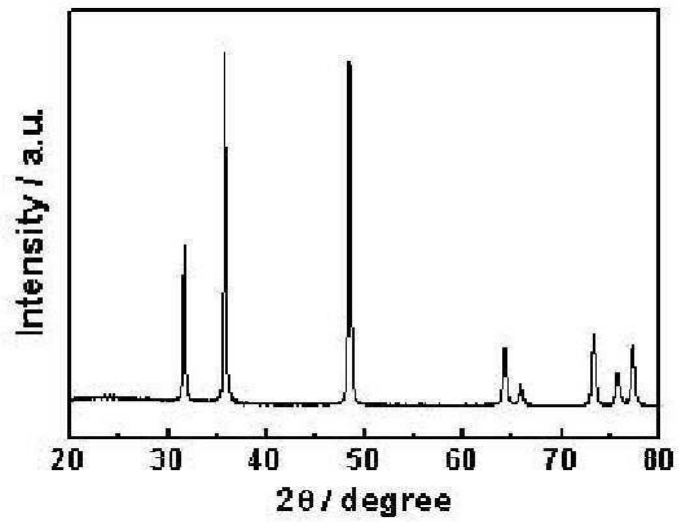
도면4



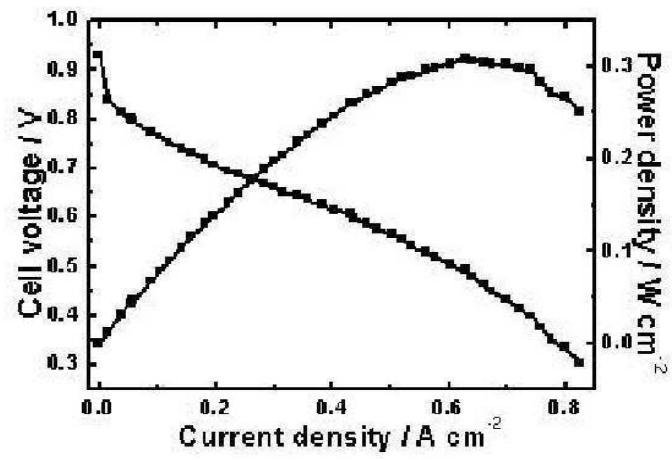
도면5



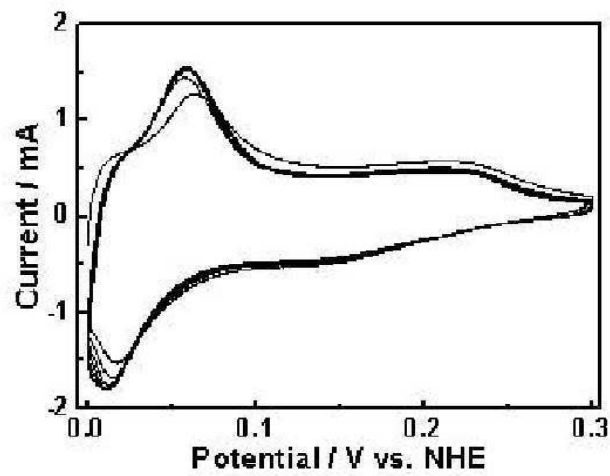
도면6



도면7



도면8



도면9

