

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 8월 11일 (11.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/126123 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001254
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 4일 (04.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0017758 2015년 2월 5일 (05.02.2015) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 46241 부산시 금정구 부산대학교로 63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).
- (72) 발명자: 김용태 (KIM, Yong Tae); 48050 부산시 해운대구 센텀중앙로 142, 206동 5001호, Busan (KR). 윤수

원 (YUN, Su Won); 46241 부산시 금정구 부산대학교로 63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR). 김준혁 (KIM, Jun Hyuk); 46241 부산시 금정구 부산대학교로 63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).

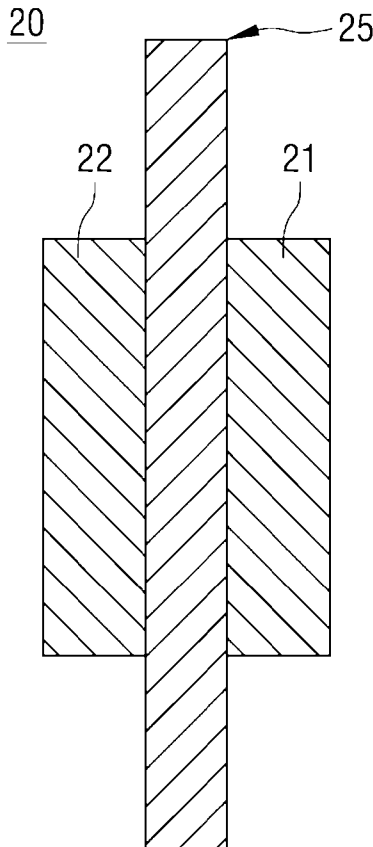
(74) 대리인: 특허법인 가산 (KASAN IP & LAW FIRM); 06719 서울시 서초구 남부순환로 2423 한원빌딩 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ELECTRODE FOR FUEL CELL, AND MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY FOR FUEL CELL INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 연료 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리



(57) Abstract: The present invention relates to a membrane-electrode assembly for a fuel cell, the membrane-electrode assembly comprising: an anode electrode including an anode electrode substrate and an anode catalyst layer formed on the anode electrode substrate; a cathode electrode disposed opposite the anode electrode and including a cathode electrode substrate and a cathode catalyst layer formed on the cathode electrode substrate; and a polymer electrolyte membrane disposed between the anode electrode and the cathode electrode, wherein the current density of a 0.6V standard and in reversal operating conditions is 0.2A/cm² or less. An anode catalyst for a fuel cell in which a highly active hydrogen oxidation reaction occurs but an oxygen reduction reaction is inhibited, can be provided.

(57) 요약서: 본 발명은 애노드 전극 기재와 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함하는 애노드 전극; 상기 애노드 전극과 대향하여 위치하고, 캐소드 전극 기재와 상기 캐소드 전극 기재에 형성되는 캐소드용 촉매층을 포함하는 캐소드 전극; 및 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고, 0.6V 기준, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 0.2A/cm² 이하인 연료 전지용 막-전극 어셈블리에 관한 것으로, 수소산화반응은 높은 활성으로 일어나지만 산소환원반응은 억제되는 연료 전지용 애노드 촉매를 제공할 수 있다.



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 연료 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리

기술분야

- [1] 본 발명은 연료 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산소환원반응을 억제할 수 있는 애노드용 촉매를 포함하는 연료 전지용 애노드 전극 및 이를 포함하는 연료 전지용 막-전극 어셈블리에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 자동차용 연료전지로는 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)가 적용되고 있는데, 이 고분자 전해질 막 연료전지가 자동차의 다양한 운전조건에서 최소 수십 kW이상 높은 출력 성능을 정상적으로 발현하려면 넓은 전류 밀도 범위에서 안정적으로 작동 가능해야 한다.
- [3] 알려진 바와 같이, 연료전지는 요구되는 출력 수준을 충족하기 위해 단위 셀(Unit Cell)들을 적층하여 조립한 스택 형태로 사용하게 된다. 그리고, 연료전지 스택의 단위 셀 구성에서 가장 안쪽에는 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)가 위치하고, 이 MEA는 수소 이온을 이동시켜 줄 수 있는 고체 고분자 전해질막과, 전해질막의 양면에 촉매를 도포하여 구성되는 촉매전극, 즉 애노드(Anode)와 캐소드(Cathode)로 구성된다.
- [4] 또한 MEA의 바깥 부분, 즉 애노드 및 캐소드가 위치한 바깥 부분에는 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL), 가스켓(Gasket) 등이 적층되고, GDL의 바깥쪽에는 반응기체 및 냉각수, 반응에 의해 발생한 물이 흐르는 유로(Flow Field)를 제공하는 분리판이 접합된다.
- [5] 상기 연료전지의 전기 생성을 위한 반응을 보면, 연료전지의 산화극인 애노드에 공급된 수소가 수소 이온과 전자로 분리된 후, 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 환원극인 캐소드 쪽으로 이동하고, 전자는 외부 회로를 통해 캐소드로 이동하게 되고, 상기 캐소드에서 산소 분자와 수소 이온 및 전자가 함께 반응하여 전기와 열을 생성함과 동시에 반응 부산물로서 물을 생성하게 된다.
- [6] 연료전지 내 전기화학 반응시 생성되는 물은 적절한 양이 존재하면 막-전극 접합체의 가습성을 유지시켜 주는 바람직한 역할을 하지만, 과량의 물 발생시 이를 적절히 제거해 주지 않으면 높은 전류밀도에서 "물 범람 또는 홍수(Flooding)" 현상이 발생하게 되고, 이 범람된 물은 반응 기체들이 효율적으로 연료전지 셀 내부로 공급되는 것을 방해하는 역할을 하여 전압 손실이 더욱더 커지게 된다.

- [7] 이러한 연료전지 내 물 범람, 동절기의 얼음 생성 및 반응기체 공급장치의 이상 등의 다양한 원인에 의해 PEMFC에 사용되는 반응 기체들(Reactant Gases)인 애노드의 수소 및 캐소드의 산소 또는 공기의 공급 부족 문제가 모두 발생할 수 있지만, 이 중 특히 애노드의 수소 연료 부족(Hydrogen Fuel Starvation)이 연료전지 셀 성능에 매우 치명적인 악영향을 미쳐 셀 전압을 크게 감소시키는 것으로 알려져 있다.
- [8] 일반적으로 수소 공급 부족 현상은 크게 연료전지 셀 전체적으로 수소 공급이 부족해지는 "전체적인 수소 부족(Overall Hydrogen Starvation)" 현상과 셀 전체적인 수소 공급은 충분하나 불균일한 분배(Uneven Distribution)로 인해 부분적으로 수소 공급이 부족해지는 "국부적인 수소 부족(Local Hydrogen Starvation)" 현상으로 분류할 수 있다.
- [9] 이러한 수소 부족 현상은 특히 수소 기체의 불균일한 공급 및 분배, 갑작스러운 연료전지 로드(Load) 요구량 증가 및 연료전지 시동(Start-up) 등의 운전조건에 자주 발생한다.
- [10] 특히, 자동차의 시동/정지 조건에서는 애노드에서 산소환원반응이 발생하여 높은 포텐셜이 형성되게 되는데, 이로 인해, 일반적으로 사용되는 탄소기반의 촉매는 쉽게 손상되게 되어, 담지하고 있는 Pt 등 귀금속의 손실까지 일어나게 된다.
- [11] 따라서, 상용화에 필수적인 내구성 확보 측면에서, 산소환원반응을 억제할 수 있는 애노드용 촉매의 개발이 필수적인 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 수소산화반응은 높은 활성으로 일어나지만 산소환원반응은 억제되는 연료 전지용 애노드 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [13] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 애노드 전극 기재; 및 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함하고, 상기 애노드용 촉매층은 금속 촉매 및 상기 금속 촉매를 담지하는 촉매 담지체를 포함하며, 상기 촉매 담지체는 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드인 연료 전지용 애노드 전극을 제공한다.
- [15] 또한, 본 발명은 상기 금속 촉매/상기 촉매 담지체는 Pt/WC, Pd/WC 또는 Pt/WO_xCy(단, x=2.9~3.0, y=0.1~0.9)인 연료 전지용 애노드 전극을 제공한다.
- [16] 또한, 본 발명은 애노드 전극 기재와 상기 애노드 전극 기재에 형성되는

애노드용 촉매층을 포함하는 애노드 전극; 상기 애노드 전극과 대향하여 위치하고, 캐소드 전극 기재와 상기 캐소드 전극 기재에 형성되는 캐소드용 촉매층을 포함하는 캐소드 전극; 및 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고, 0.6V 기준, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 이하인 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 0.6V 기준, 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 이상인 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공한다.

[18] 또한, 본 발명은 상기 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)은 상기 애노드 전극에 수소를 공급하고, 상기 캐소드 전극에 산소를 공급하는 조건이고,

[19] 상기 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)은 상기 애노드 전극에 산소를 공급하고, 상기 캐소드 전극에 수소를 공급하는 조건인 연료 전지용 막-전극 어셈블리를 제공한다.

발명의 효과

[20] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 수소산화반응은 높은 활성으로 일어나지만 산소환원반응은 억제되는 연료 전지용 애노드 촉매를 제공할 수 있다.

[21] 또한, 본 발명에서는 내구성이 뛰어난 연료 전지용 애노드 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)를 도시하는 개략적인 단면도이다.

[23] 도 2는 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지 시스템을 도시하는 개략적인 도면이다.

[24] 도 3은 애노드용 촉매층의 종류에 따른 수소산화반응과 산소환원반응의 전기화학실험 결과를 도시한 그래프이다.

[25] 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)의 특성을 도시하는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[27] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히

설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[28] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

[29] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[30] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[31] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성요소와 다른 구성요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[32] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[33] 도 1은 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)를 도시하는 개략적인 단면도이다.

[34] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)(20)는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극(22) 및 캐소드 전극(21)을 포함하고, 상기 애노드 전극(22) 및 상기 캐소드 전극(21) 사이에 위치하는 고분자 전해질 막(25)을 포함한다.

[35] 먼저, 본 발명에 따른 애노드 전극(22)에 대해 설명하면 다음과 같다.

[36] 상기 애노드 전극(22)은 애노드 전극 기재; 및 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함한다.

- [37] 또한, 상기 애노드용 촉매층은 금속 촉매 및 상기 금속 촉매를 담지하는 촉매 담지체를 포함하고, 이때, 상기 촉매 담지체는 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드인 것을 특징으로 한다.
- [38] 상기 금속 촉매 및 촉매 담지체에서의 금속은 W, Pd, Pt, Ti, Cr, Mn, Fe 및 Mo 중 적어도 어느 하나의 물질을 사용할 수 있다.
- [39] 예를 들어, 본 발명에서 금속 촉매/촉매 담지체는 Pt/WC, Pd/WC 또는 Pt/WO_xCy(단, x=2.9~3.0, y=0.1~0.9)일 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드의 종류를 제한하는 것은 아니다.
- [40] 상술한 바와 같이, 자동차의 시동/정지 조건에서는 애노드에서 산소환원반응이 발생하여 높은 포텐셜이 형성되게 되는데, 이로 인해, 일반적으로 사용되는 탄소기반의 촉매는 쉽게 손상되게 되어, 담지하고 있는 Pt 등 금속 촉매의 손실까지 일어나게 된다.
- [41] 예를 들어, 자동차용 연료전지의 경우 잦은 출발/정지로 인해 국부적으로 연료 부족 (fuel starvation) 현상이 나타나게 되는데 이는 캐소드 카본 부식의 주된 원인이 되어 내구성에 치명적인 영향을 미친다.
- [42] 보다 구체적으로, 연료 부족 현상에 의해 애노드에서 수소산화반응과 산소환원반응이 동시에 일어나며, 이로 인해 국부적으로 산소환원반응이 일어나는 애노드 부분과 접하고 있는 캐소드에서 1.5 V 이상의 높은 전위가 발생하여, 캐소드 카본 부식의 주된 원인이 된다.
- [43] 따라서, 상기 자동차용 연료전지의 내구성 개선을 위해서는 연료 부족현상에 의한 카본 부식을 방지하는 것이 필수적이며, 이를 위한 하나의 방법으로 애노드에서 수소산화반응은 발생하지만 산소환원반응이 진행되지 않는 촉매 물질을 도입하는 것이 중요하다.
- [44] 즉, 본 발명에서는 촉매 담지체로 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드를 사용함으로써, 수소산화반응을 빠른속도로 일으키고, 산소환원반응의 활성은 억제시켜 애노드에서 내구성에 문제를 야기시키는 산소환원반응을 원천적으로 차단시켜 최종적으로 내구성 문제를 해결할 수 있다.
- [45] 한편, 상기 애노드용 촉매층은 접착력 향상 및 수소 이온의 전달을 위하여 바인더 수지를 더 포함할 수도 있다.
- [46] 상기 바인더 수지로는 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, 폴리에테르계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰파이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 또는 폴리페닐퀴녹살린계 고분자 중에서 선택되는 1종 이상의 수소 이온 전도성 고분자를 포함할 수 있고, 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) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 1종 이상의 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[47] 상기 수소 이온 전도성 고분자는 측쇄 말단의 이온 교환기에서 H를 Na, K, Li, Cs 또는 테트라부틸암모늄으로 치환할 수도 있다. 측쇄 말단의 이온 교환기에서 H를 Na으로 치환하는 경우에는 촉매 조성물 제조시 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.

[48] 상기 바인더 수지는 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.

[49] 상기 비전도성 고분자로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌(ethylene/tetrafluoroethylene(ETFE)), 에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 도데실벤젠술폰산 및 소르비톨(Sorbitol)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것이 보다 바람직하다.

[50] 또한, 상기 애노드 전극 기체는 전극을 지지하는 역할을 하면서, 촉매층으로 연료 및 산화제를 확산시켜 촉매층으로 연료 및 산화제가 쉽게 접근할 수 있는 역할을 한다. 상기 애노드 전극 기체로는 도전성 기체를 사용하며 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펄트(carbon felt) 또는 금속천((섬유 상태의 금속천으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것을 말함)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[51] 또한, 상기 애노드 전극 기체는 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, 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene), 폴리클로로트리플루오로에틸렌

또는 이들의 코폴리머를 사용할 수 있다.

- [52] 또한, 상기 애노드 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 나노 혼(carbon nano-horn) 또는 카본 나노 링(carbon nano ring)을 포함할 수 있다.

- [53] 상기 미세 기공층은 도전성 분말, 바인더 수지 및 용매를 포함하는 조성물을 상기 전극 기재에 코팅하여 제조된다. 상기 바인더 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 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.

발명의 실시를 위한 형태

- [54] 도 3은 애노드용 촉매층의 종류에 따른 수소산화반응과 산소환원반응의 전기화학실험 결과를 도시한 그래프이다.
- [55] 도 3에서 Pt/C는 애노드용 촉매층에서 금속 촉매로 Pt를 사용하고, 촉매담지체로 C를 사용한 실험예(이하, "제1실험예"라함)이고, Pt/WC는 애노드용 촉매층에서 금속 촉매로 Pt를 사용하고, 촉매담지체로 WC(텅스텐 카바이드)를 사용한 실험예(이하, "제2실험예"라함)이며, Pd/WC는 애노드용 촉매층에서 금속 촉매로 Pd를 사용하고, 촉매담지체로 WC(텅스텐 카바이드)를 사용한 실험예(이하, "제3실험예"라함)이다.
- [56] 이들 애노드용 촉매층에 대하여, 퍼텐쇼스탯(potentiostat)을 사용하여 순환전압 전류법(cyclic voltammetry)을 실시하여 성능을 평가하였다.
- [57] 퍼텐쇼스탯은 순환 전위 범위를 0.05 내지 1.2 V (RHE 대비), 순환 속도를 200 mV/s, 순환 횟수를 50 회로 설정하여 전극 표면의 전기화학적 세척과정을 준비한다.
- [58] 전해질은 약 15분 이상 질소 가스를 퍼징하여 전해질 내부의 산소를 제거하고 카운터, 레퍼런스, 및 워킹 전극을 위치시킨다. 순환전압 전류법을 실행하여 50 회의 순환이 끝난 후 같은 전위 범위에서 순환 속도를 50 mV/s로 바꾸어 한번 실시하여 순환전압 전류법에 의한 각각의 촉매층의 성능 곡선을 얻는다.
- [59] 성능 곡선은 다음 도 3에 나타나 있는 것처럼 수소산화 반응이 진행되는 전위

영역(RHE 대비 0.05 ~ 0.3 V)과 산소환원 반응이 진행되는 전위 영역(RHE 대비 0.7 ~ 1.2 V)으로 구분될 수 있다.

- [60] 상기 수소산화반응(HOR)의 경우, 실험예 1 내지 실험예 3 모두 수소산화 반응이 진행되는 전위 영역(RHE 대비 0.05 ~ 0.3 V)에서 활성화되는 것을 확인할 수 있으며, 따라서, 수소산화반응이 잘 진행됨을 알 수 있다.
- [61] 하지만, 산소환원반응(ORR)의 경우, 실험예 1은 산소환원 반응이 진행되는 전위 영역(RHE 대비 0.7 ~ 1.2 V)에서 활성화되어, 산소환원반응이 진행되었음을 확인할 수 있으나, 실험예 2 및 3의 경우, 산소환원 반응이 진행되는 전위 영역(RHE 대비 0.7 ~ 1.2 V)에서 활성화되지 않아, 산소환원반응이 진행되지 않음을 확인할 수 있다.
- [62] 즉, 본 발명에서는 촉매 담지체로 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드를 사용함으로써, 수소산화반응을 빠른속도로 일으키고, 산소환원반응의 활성은 억제시켜 애노드에서 내구성에 문제를 야기시키는 산소환원반응을 원천적으로 차단시켜 최종적으로 내구성 문제를 해결할 수 있다.
- [63] 다음으로, 본 발명에 따른 캐소드 전극(21)에 대해 설명하면 다음과 같다.
- [64] 상기 캐소드 전극(21)은 캐소드 전극 기재; 및 상기 캐소드 전극 기재에 형성되는 캐소드용 촉매층을 포함한다.
- [65] 또한, 상기 캐소드용 촉매층에 사용되는 촉매로는 연료전지의 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 또는 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh, Ru 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매를 사용할 수 있다. 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 및 Pt/Ru/Sn/W으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [66] 또한, 상기 캐소드용 촉매층도 애노드 전극과 동일하게 바인더 수지를 더 포함할 수 있으며, 사용되는 바인더 수지는 애노드 전극과 동일하므로 이에 대한 설명은 생략하기로 한다. 또한 상기 캐소드 전극 기재도 애노드 전극 기재와 동일하므로 이에 대한 설명도 생략하기로 한다.
- [67] 한편, 상기 고분자 전해질 막은 일반적으로 연료 전지에서 고분자 전해질 막으로 사용되며, 수소 이온 전도성을 갖는 고분자 수지로 제조된 것은 어떠한 것도 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.
- [68] 상기 고분자 수지의 대표적인 예로는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리에테르계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자,

폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 또는 폴리에닐퀴녹살린계 고분자 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 더 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) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[69] 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.

[70] 도 2는 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지 시스템을 도시하는 개략적인 도면이다. 다만, 도 2에 나타낸 구조는 연료 및 산화제를 펌프를 사용하여 전기 발생부로 공급하는 시스템을 나타내었으나, 본 발명의 연료 전지 시스템이 이러한 구조에 한정되는 것은 아니며, 펌프를 사용하지 않는 확산 방식을 이용하는 연료 전지 시스템 구조에 사용할 수도 있음은 당연한 일이다.

[71] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리를 포함하는 연료 전지 시스템(1)은 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 통해 전기 에너지를 발생시키는 적어도 하나의 전기 발생부(3)와, 상기한 연료를 공급하는 연료 공급부(5)와, 산화제를 상기 전기 발생부(3)로 공급하는 산화제 공급부(7)를 포함한다.

[72] 상기 연료를 공급하는 연료 공급부(5)는 연료를 저장하는 연료 탱크(9), 연료 탱크(9)에 연결 설치되는 연료 펌프(11)를 구비할 수 있다. 이때, 상기 연료 펌프(11)는 소정의 펌핑력에 의해 연료 탱크(9)에 저장된 연료를 배출시키는 기능을 하게 된다.

[73] 상기 연료 공급부에 공급되는 연료로, 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료를 포함할 수 있다. 상기 탄화수소 연료의 대표적인 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연 가스를 들 수 있다.

[74] 상기 전기 발생부(3)로 산화제를 공급하는 산화제 공급부(7)는 소정의 펌핑력으로 산화제를 흡입하는 적어도 하나의 산화제 펌프(13)를 구비한다.

[75] 상기 전기 발생부(3)는 연료와 산화제를 산화 및 환원 반응시키는 막-전극 어셈블리(17)와 이 막-전극 어셈블리의 양측에 연료와 산화제를 공급하기 위한 세퍼레이터(19,19')로 구성되며, 이러한 전기 발생부(3)가 적어도 하나 모여 스택(15)을 구성한다.

- [76] 한편, 본 발명의 연료 전지 시스템은 고분자 전해질형 연료 전지 시스템 및 직접 산화형 연료 전지 시스템에 모두 적용될 수 있으나, 탄화수소 연료에 대한 촉매 활성 및 탄화수소 연료로 인한 촉매 피독 문제를 해결할 수 있어 직접 산화형 연료 전지에 보다 바람직하게 적용될 수 있다.
- [77] 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)의 특성을 도시하는 그래프이다.
- [78] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA)는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극을 포함하고, 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함한다.
- [79] 또한, 상기 애노드 전극은 애노드 전극 기재; 및 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함하고, 상기 캐소드 전극은 캐소드 전극 기재; 및 상기 캐소드 전극 기재에 형성되는 캐소드용 촉매층을 포함한다.
- [80] 도 4 및 도 5는 애노드용 촉매층에 각각 Pt/WC, Pd/WC를 사용하고 캐소드용 촉매층에 Pt/C를 이용하여 MEA 평가를 진행한 결과이다.
- [81] 도 4 및 도 5를 참조하면, 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)에서는 Pt/WC, Pd/WC의 수소산화반응의 활성이 Pt/C와 비슷하기 때문에 애노드용 촉매층에 Pt/C를 사용하였을 경우와 비슷한 수준의 성능을 보인다.
- [82] 하지만, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)인, 캐소드용 촉매층에 Pt/WC, Pd/WC를 사용하고 애노드용 촉매층에 Pt/C를 사용하였을 경우, Pt/WC와 Pd/WC의 산소환원반응의 활성이 Pt/C에 비해서 좋지 않기 때문에 캐소드용 촉매층에 Pt/C를 사용하였을 경우에 비하여 성능이 나오지 않는 모습을 보인다.
- [83] 이를 정리하자면, 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명에서 0.6V 기준, 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 이상에 해당하나, 0.6V 기준, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 이하에 해당하는 것을 특징으로 한다.
- [84] 본 출원인은 이러한 조건을 만족하는 경우, 수소산화반응을 빠른속도로 일으키고, 산소환원반응의 활성은 억제시켜 애노드에서 내구성에 문제를 야기시키는 산소환원반응을 원천적으로 차단시켜 최종적으로 내구성 문제를 해결할 수 있음을 확인하였다.
- [85] 이때, 본 발명에서 상기 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)이라 함은 애노드 전극에 수소를 공급하고, 캐소드 전극에 산소를 공급하는 조건을 의미하며, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)이라 함은 애노드 전극에 산소를 공급하고, 캐소드 전극에 수소를 공급하는 조건을 의미한다.
- [86] 즉, 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)과 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)를 달리함으로써, 수소산화반응을 빠른속도로 일으키고, 산소환원반응의 활성은 억제시켜 애노드에서 내구성에 문제를 야기시키는 산소환원반응을 원천적으로 차단시켜 최종적으로 내구성

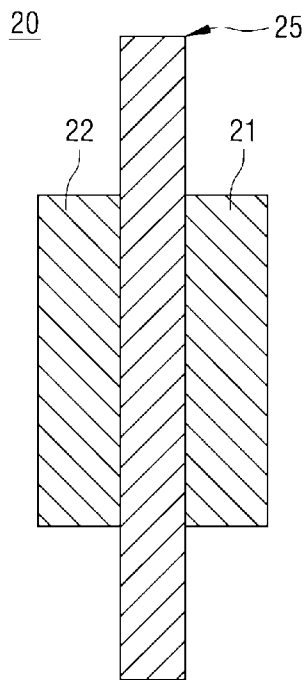
문제를 해결할 수 있다.

- [87] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

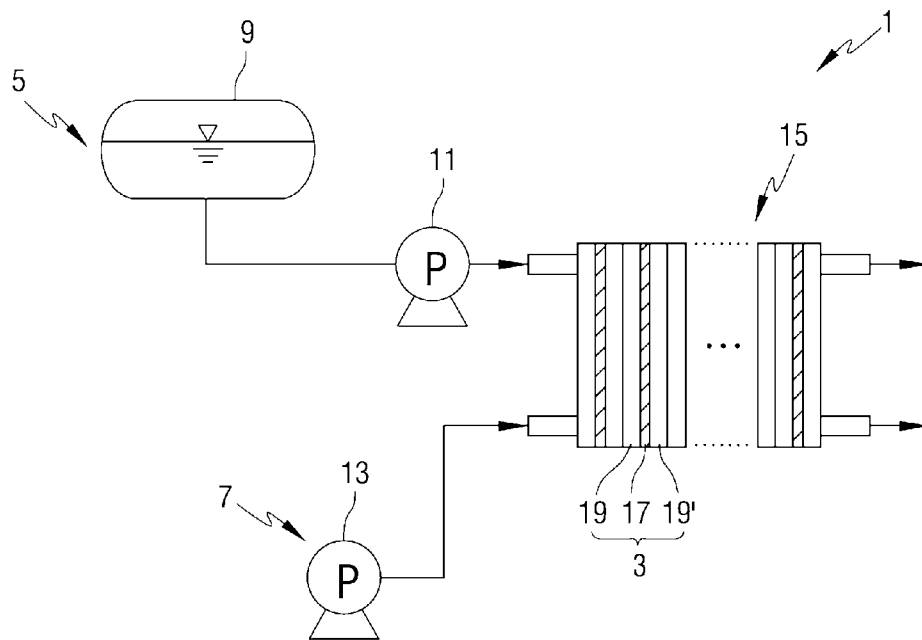
청구범위

- [청구항 1] 애노드 전극 기재; 및 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함하고,
상기 애노드용 촉매층은 금속 촉매 및 상기 금속 촉매를 담지하는 촉매 담지체를 포함하며, 상기 촉매 담지체는 금속 카바이드 또는 금속 산화물 카바이드인 연료 전지용 애노드 전극.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 촉매/상기 촉매 담지체는 Pt/WC, Pd/WC 또는 Pt/WO_xCy(단, $x=2.9\sim3.0$, $y=0.1\sim0.9$)인 연료 전지용 애노드 전극.
- [청구항 3] 애노드 전극 기재와 상기 애노드 전극 기재에 형성되는 애노드용 촉매층을 포함하는 애노드 전극;
상기 애노드 전극과 대향하여 위치하고, 캐소드 전극 기재와 상기 캐소드 전극 기재에 형성되는 캐소드용 촉매층을 포함하는 캐소드 전극; 및
상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극 사이에 위치하는 고분자 전해질 막을 포함하고,
0.6V 기준, 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 0.2A/cm² 이하인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
0.6V 기준, 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)에서의 전류밀도(Current Density)는 1A/cm² 이상인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.
- [청구항 5] 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,
상기 정상적인 작동 조건(Normal 작동 조건)은 상기 애노드 전극에 수소를 공급하고, 상기 캐소드 전극에 산소를 공급하는 조건이고,
상기 리버스 작동 조건(Reversal 작동 조건)은 상기 애노드 전극에 산소를 공급하고, 상기 캐소드 전극에 수소를 공급하는 조건인 연료 전지용 막-전극 어셈블리.

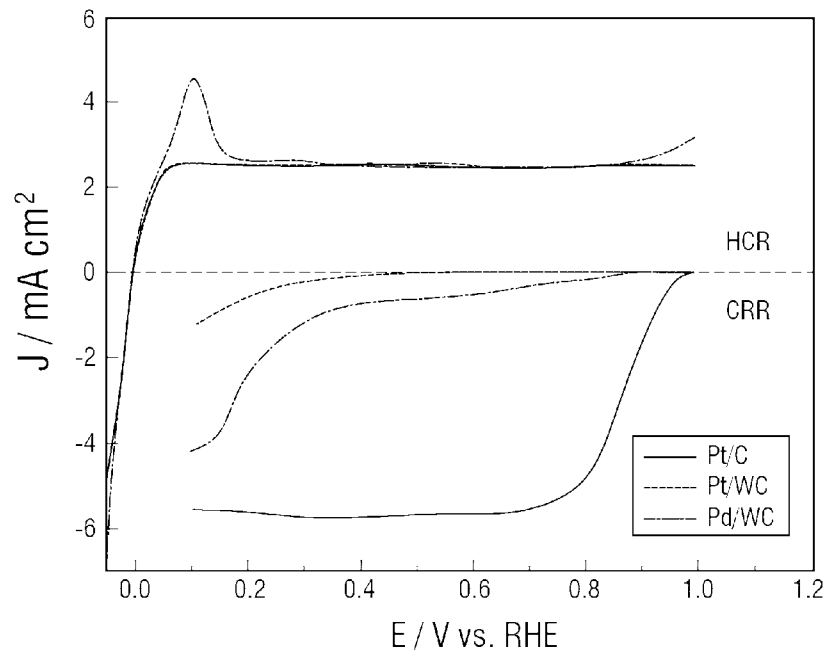
[도1]



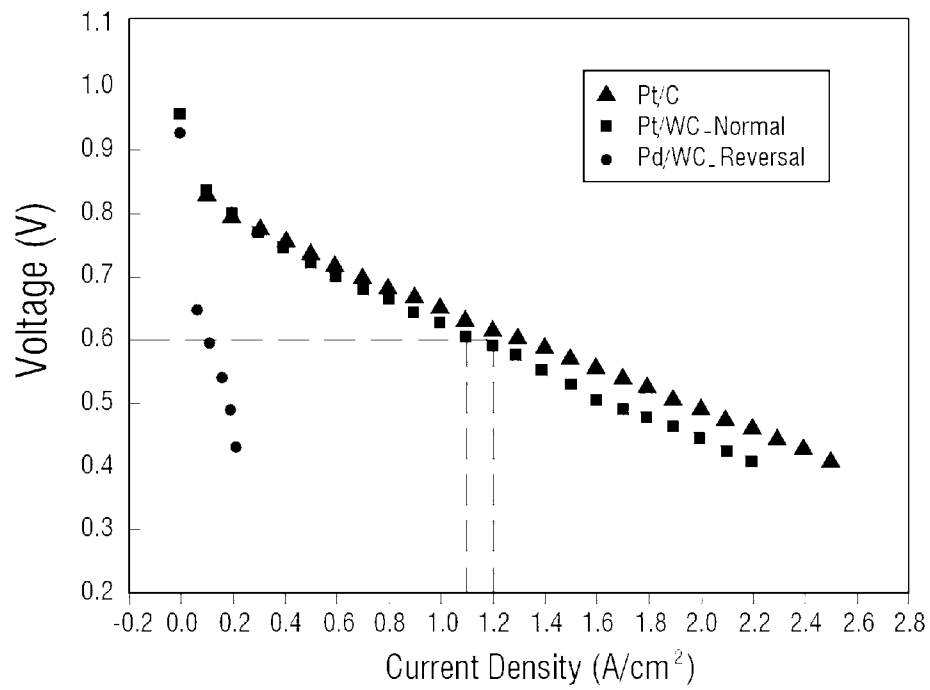
[도2]



[도3]



[도4]



[도5]

