



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0087158
(43) 공개일자 2020년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 4/8663 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014054
(22) 출원일자(국제) 2017년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/041282
(87) 국제공개번호 WO 2019/097631
국제공개일자 2019년05월23일

(71) 출원인
넛신보 홀딩스 가부시키 가이샤
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 닌교쵸 2쵸메 31반
11고 (우: 103-8650)
(72) 발명자
키시모토 타케아키
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3
넛신보홀딩스 가부시키가이샤 내
코바야시 요시카즈
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3
넛신보홀딩스 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주김장리

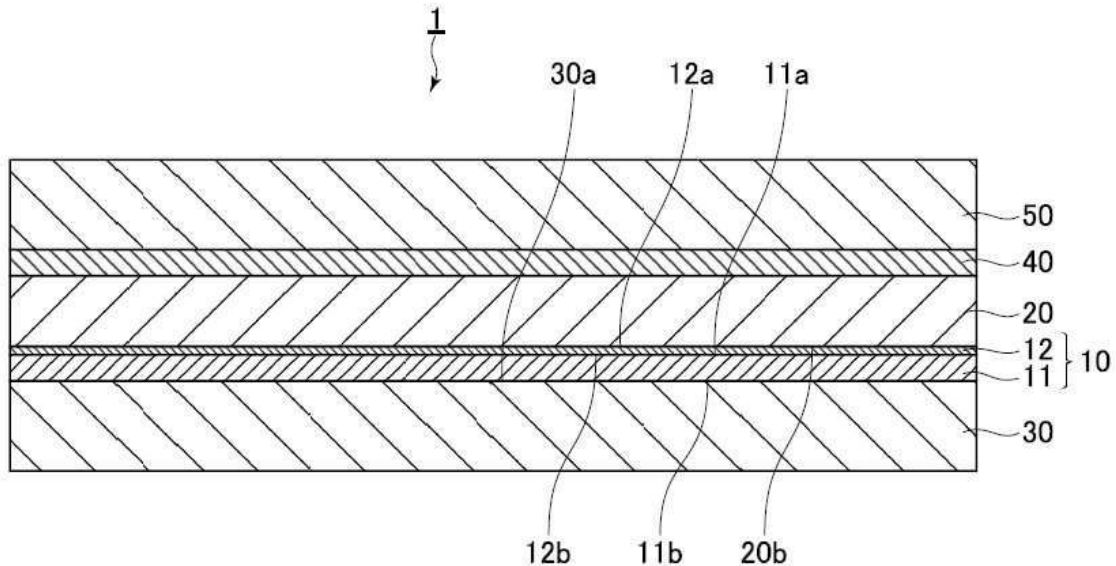
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 캐소드, 막전극 집합체 및 전지

(57) 요약

각각 우수한 내구성을 갖는, 캐소드, 막전극 집합체 및 전지를 제공한다. 캐소드는, 전해질막(20)을 포함하는 전지의 캐소드(10)로서, 0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 탄소 촉매를 함유하는 제1 층(11)과, 상기 전지에 있어서 상기 전해질막(20)과 상기 제1 층(11) 사이에 배치된, 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 백금을 함유하는 제2 층(12)을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/92 (2013.01)

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

H01M 2004/8689 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

후지이 치히로

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3 닛
신보홀딩스 가부시기가이샤 내

시유 예

캐나다 브이5에이치1에스2 브리티시콜롬비아주 버
너비 오클랜드스트리트 5683

더스틴 윌리엄 에이치 밴햄

캐나다 브이7에스2에이치8 브리티시콜롬비아주 웨
스트밴쿠버 와일드우드드레인 990

명세서

청구범위

청구항 1

전해질막을 포함하는 전지의 캐소드(cathode)로서,

0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 탄소 촉매를 함유하는 제1 층; 및

상기 전지에 있어서 상기 전해질막과 상기 제1 층 사이에 배치되는, 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 백금을 함유하는 제2 층

을 포함하는, 캐소드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소 촉매는 철을 함유하고,

상기 탄소 촉매는 질소분위기하에서의 열중량분석에 의해 측정된 200℃에서 1,200℃까지의 중량감소율이 12.0 중량% 이하를 나타내고,

상기 탄소 촉매는, 상기 철의 K 흡수단(K absorption edge)의 X선 흡수 미세구조분석에 있어서 하기 (a) 및/또는 (b)를 나타내는 탄소구조를 갖는, 캐소드:

(a) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,130eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상임; 및

(b) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,135eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상임.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소 촉매는, 전체 세공(pore) 용적에 대한 메조세공(mesopore) 용적의 비가 20% 이상인, 캐소드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 촉매는, 유도 결합 플라즈마 질량분석에 의해 측정된 철의 함유량이 0.01 중량% 이상인, 캐소드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된 질소원자 함유량이 1.0 중량% 이상을 나타내는, 캐소드.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된, 탄소원자 함유량에 대한 질소원자 함유량의 비율이 1.1% 이상을 나타내는, 캐소드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 촉매는 철과, 철 이외의 금속을 함유하는, 캐소드.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄소 촉매는, BET법에 의해 측정된 비표면적이 800 m²/g 이상인, 캐소드.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 층은 전해질 재료를 함유하고,

상기 제1 층의 중량으로부터 상기 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량에 대한 상기 전해질 재료의 중량의 비가 0.30 이상인, 캐소드.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 층은 전해질 재료를 함유하고,

상기 제2 층은, 상기 제2 층의 중량으로부터 상기 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진, 잔존 중량에 대한 상기 전해질 재료의 중량의 비가 0.05 이상인, 캐소드.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층에 있어서의 상기 탄소 촉매의 함유량에 대한 상기 제2 층에 있어서의 상기 백금의 함유량의 비율이 20.00 중량% 이하인, 캐소드.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층 및/또는 상기 제2 층은, EW값이 300 이상 1,100 이하인 전해질 재료를 함유하는, 캐소드.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 캐소드와, 애노드(anode)와, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질막을 포함하는, 막전극 집합체(membrane electrode assembly).

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 캐소드 또는 제13항에 기재된 막전극 집합체를 포함하는, 전지.

청구항 15

제14항에 있어서, 연료전지인, 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 캐소드(cathode), 막전극 집합체(membrane electrode assembly) 및 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 연료전지의 전극용 촉매로서는, 백금 촉매가 사용되고 있다. 그러나, 백금의 매장량은 한정되어 있는 점, 고체 고분자형 연료전지(polymer electrolyte fuel cell: PEFC)에 있어서는 백금의 사용에 의해 비용이 높아지는 점 등, 해결해야 할 문제가 많다. 특히, PEFC의 캐소드에 있어서는, 충분한 발전 성능 및 내구성을 얻기 위하여 다량의 백금 촉매가 필요로 된다는 문제가 있다. 또한, 백금 촉매는, 해당 백금 촉매에 일산화탄소, 이산화황, 일산화질소, 이산화질소 등의 가스가 흡착되는 경우 피독되기 쉽다는 문제가 있다. 이 때문에, 백금 촉매를 사용하지 않는 또는 백금 촉매의 사용량을 저감하는 대체 기술의 개발이 진행되어 왔다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는 연료전지용 캐소드 전극구조체가 기재되어 있다. 해당 연료전지용 캐소드 전극구조체는 촉매와 아이오노머를 함유하는 층 A와, 촉매와 아이오노머를 함유하는 층 B가 적층된 전극구조체이다. 층 A에 함유되는 촉매는 70 중량%(wt%) 이상이 탄소 촉매이고, 층 B에 함유되는 촉매는 70 중량% 이상이 백금 담지 탄소 촉매이다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 전해질층과, 해당 전해질층의 두께 방향의 한쪽 측에 배치되어, 연료가 공급되는 연료측 전극과, 해당 전해질층의 두께 방향의 다른 쪽 측에 배치되어, 산소가 공급되는 산소측 전극과, 해당 전해질층

과 해당 산소측 전극 사이에 배치되어, 해당 전해질층을 통과한 연료를 분해시키는 연료분해층을 구비하는 연료 전지가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) JP 2016-015283 A
- (특허문헌 0002) JP 2016-207575 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 지금까지 연료전지의 캐소드의 내구성은 충분한 것이 아니었다.
- [0007] 본 발명은, 상기 과제를 감안해서 이루어진 것으로, 본 발명의 목적의 하는 우수한 내구성을 갖는 캐소드, 막전극 접합체 및 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 캐소드는, 전해질막을 포함하는 전지의 캐소드로서, 0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 탄소 촉매를 함유하는 제1 층과, 상기 전지에 있어서 상기 전해질막과 상기 제1 층 사이에 배치된, 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 백금을 함유하는 제2 층을 포함한다. 본 발명에 따르면, 우수한 내구성을 갖는 캐소드가 제공된다.
- [0009] 상기 탄소 촉매는 철을 함유하고, 질소분위기하에서의 열중량분석에 의해 측정된 200℃에서 1,200℃까지의 중량 감소율이 12.0 중량% 이하를 나타낼 수 있고, 상기 철의 K 흡수단(K absorption edge)의 X선 흡수 미세구조분석에 있어서 하기 (a) 및/또는 (b)를 나타내는 탄소구조를 가질 수 있다: (a) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,130eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상임; (b) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,135eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상임.
- [0010] 상기 탄소 촉매는, 전체 세공(pore) 용적에 대한 메조세공(mesopore) 용적의 비가 20% 이상일 수 있다. 상기 탄소 촉매는, 유도 결합 플라즈마 질량분석에 의해 측정된 철의 함유량이 0.01 중량% 이상일 수 있다. 상기 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된 질소원자 함유량이 1.0 중량% 이상을 나타낼 수 있다. 상기 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된, 탄소원자 함유량에 대한 질소원자 함유량의 비율이 1.1% 이상을 나타낼 수 있다. 상기 탄소 촉매는, 철과, 철 이외의 금속을 함유할 수 있다. 상기 탄소 촉매는, BET법에 의해 측정된 비표면적이 800 m²/g 이상일 수 있다.
- [0011] 상기 제1 층은, 전해질 재료를 함유하고, 상기 제1 층의 중량으로부터 상기 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량에 대한 상기 전해질 재료의 중량의 비가 0.30 이상일 수 있다. 상기 제2 층은, 전해질 재료를 함유하고, 상기 제2 층의 중량으로부터 상기 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량에 대한 상기 전해질 재료의 중량의 비가 0.05 이상일 수 있다. 상기 제1 층에 있어서의 상기 탄소 촉매의 함유량에 대한 상기 제2 층에 있어서의 상기 백금의 함유량의 비율이 20.00 중량% 이하일 수 있다. 상기 제1 층 및/또는 상기 제2 층은, EW값이 300 이상 1,100 이하인 전해질 재료를 함유할 수 있다.
- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시형태에 따른 막전극 접합체는, 위에서 언급된 어느 하나의 캐소드와, 애노드(anode)와, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 배치되는 전해질막을 포함한다. 본 발명에 따르면, 우수한 내구성을 갖는 막전극 접합체가 제공된다.
- [0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시형태에 따른 전지는, 위에서 언급된 어느 하나의 캐소드 또는 상기 막전극 접합체를 포함한다. 본 발명에 따르면, 우수한 내구성을 갖는 전지가 제공된다. 상기 전지는, 연료 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 우수한 내구성을 갖는 캐소드, 막전극 집합체 및 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시형태의 일례에 따른 막전극 집합체의 단면을 나타낸 설명도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 열중량분석에 의해 탄소 촉매의 중량감소율을 측정된 결과의 일례를 나타낸 설명도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 철의 K 흡수단의 X선 흡수 미세구조 분석을 한 결과의 일례를 나타낸 설명도이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 탄소 촉매를 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도이다.

도 4b는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 탄소 촉매를 평가한 결과의 다른 예를 나타낸 설명도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 내구성을 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에, 본 발명의 일 실시형태에 따른 캐소드, 막전극 집합체 및 전지에 대해서 설명한다. 본 발명은 본 실시형태에 기재된 예로 한정되지 않는다.

[0017] 본 실시형태에 따른 캐소드는, 전해질막을 포함하는 전지의 캐소드이며, 0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 탄소 촉매를 함유하는 제1 층과, 해당 전지에 있어서 해당 전해질막과 해당 제1 층 사이에 배치된, 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 백금을 함유하는 제2 층을 포함한다.

[0018] 본 실시형태에 따른 막전극 집합체(이하, "MEA"라 칭함)는, 본 실시형태에 따른 캐소드와, 애노드와, 해당 캐소드와 해당 애노드 사이에 배치되는 전해질막을 포함한다. 본 실시형태에 따른 전지는, 본 실시형태에 따른 캐소드 또는 본 실시형태에 따른 MEA를 포함한다.

[0019] 본 발명의 발명자들은, 우수한 내구성을 갖는 캐소드, MEA 및 전지를 실현하기 위한 기술적 수단에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 캐소드가, 특정 범위 내의 양으로 탄소 촉매를 함유하는 제1 층과, 해당 제1 층과, 해당 MEA 또는 전지의 전해질막 사이에 배치된, 특정 범위 내의 양으로 백금을 함유하는 제2 층을 포함하는 것에 의해, 우수한 내구성이 달성되는 것을 독자적으로 찾아냈다.

[0020] 도 1에는, 본 실시형태의 일례에 따른 MEA(1)의 단면을 나타낸다. 본 명세서에 있어서는, 주로 도 1에 나타낸 예를 참조하면서 본 실시형태를 설명하지만, 도 1은, 어디까지나 MEA(1)의 구조를 개념적으로 나타내는 것이며, 본 발명은, 도 1에 나타낸 해당 MEA(1), 및 해당 MEA(1)을 구성하는 요소의 크기, 형상, 위치 관계 등의 구체적인 모드에 한정되지 않는다.

[0021] 도 1에 나타낸 바와 같이, MEA(1)는, 1쌍의 가스 확산층(30, 50)과, 해당 1쌍의 가스 확산층(30, 50) 사이에 배치되는 전해질막(20)과, 한쪽의 해당 가스 확산층(30)과 전해질막(20) 사이에 배치되는 캐소드(10)와, 다른 쪽의 가스 확산층(50)과 전해질막(20) 사이에 배치되는 애노드(40)를 포함한다.

[0022] 구체적으로, 캐소드(10)는, MEA(1) 또는 전지에 있어서, 전해질막(20)과 가스 확산층(30) 사이에 배치된다. 캐소드(10)는, 탄소 촉매를 함유하는 제1 층(이하, "CC층"이라 칭함)(11)과, 백금을 함유하는 제2 층(이하, "Pt층"이라 칭함)(12)을 포함한다. 즉, 캐소드(10)는, 촉매를 함유하는 촉매층을 포함하고, 해당 촉매층은 CC층(11)과 Pt층(12)을 포함한다.

[0023] 캐소드(10)에 있어서, CC층(11)과 Pt층(12)은 적층되어 있다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 캐소드(10)는 CC층(11)과 Pt층(12) 사이에 다른 층을 포함할 수도 있다. CC층(11)은, MEA(1) 또는 전지에 있어서, 가스 확산층(30)과 Pt층(12) 사이에 배치된다. 즉, 캐소드(10)는, MEA(1) 또는 전지에 있어서 가스 확산층(30)과 Pt층(12) 사이에 배치되는 위치에 CC층(11)을 포함한다. Pt층(12)은, MEA(1) 또는 전지에 있어서, 전해질막(20)과 CC층(11) 사이에 배치된다. 즉, 캐소드(10)는, MEA(1) 또는 전지에 있어서 전해질막(20)과 CC층(11) 사이에 배치되는 위치에 Pt층(12)을 포함한다.

[0024] CC층(11)은, 특정 범위 내의 양으로, 산소환원 반응을 촉매하는 활성(이하, "산소환원 활성"이라 칭함)을 갖는

탄소 촉매를 포함한다. 즉, CC층(11)은, 0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 탄소 촉매를 포함한다. CC층(11)의 탄소 촉매 함유량(mg/cm²)은, 해당 CC층(11)의 단위면적(1cm²)당, 해당 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매의 중량(mg)이다. 따라서, CC층(11)의 탄소 촉매 함유량(mg/cm²)은, 해당 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매의 중량(mg)을, 해당 CC층(11)의 면적(도 1에 나타난 예에서는, 가스 확산층(30)의 표면(30a)에 대항하는 CC층(11)의 표면(11b)의 면적)(cm²)으로 나눔으로써 얻어진다.

- [0025] CC층(11)의 탄소 촉매 함유량은, 0.3 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하의 범위 내이면 특별히 한정되지 않는, 그 함유량은, 예를 들어, 0.4 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하일 수도 있고, 0.5 mg/cm² 이상 9.0 mg/cm² 이하일 수도 있고, 0.5 mg/cm² 이상 8.0 mg/cm² 이하일 수도 있고, 0.7 mg/cm² 이상 8.0 mg/cm² 이하일 수도 있다.
- [0026] CC층(11)의 탄소 촉매 함유량이 전술한 범위 내인 경우, 예를 들어, 해당 CC층(11) 내의 가스 확산 효율을 유지하면서, 우수한 촉매활성 및 내구성이 달성된다.
- [0027] CC층(11)은, 다른 촉매를 포함할 수도 있지만, 해당 CC층(11)에 함유되는 촉매는 주로 탄소 촉매로 구성되는 것이 바람직하다. CC층(11)에 있어서의 촉매 함유량(CC층(11)이 탄소 촉매에 부가해서 다른 촉매를 포함할 경우에는, 해당 탄소 촉매의 함유량과 해당 기타의 촉매의 함유량의 합계)에 대한 탄소 촉매 함유량의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 그 비는 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상일 수 있다.
- [0028] 캐소드(10)에 있어서의 특정 촉매의 함유량이, 예를 들어, 담체(예를 들어, 탄소 담체)와, 해당 담체에 담지된 촉매 성분(예를 들어, 백금 등의 금속 촉매)으로 구성될 경우, 캐소드(10)에 있어서의 해당 특정 촉매의 함유량은 해당 촉매 성분의 함유량인 것에 유의해야 한다.
- [0029] CC층(11)에 함유되는 다른 촉매는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 백금-함유 촉매, 금-함유 촉매, 루테튬-함유 촉매, 로듐-함유 촉매, 팔라듐-함유 촉매, 이리듐-함유 촉매, 망간-함유 촉매 및 세륨-함유 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. CC층(11)이 백금-함유 촉매를 함유할 경우, 해당 백금-함유 촉매는, Pt 층(12)에 함유되는 백금-함유 촉매와 동일 또는 상이할 수도 있다.
- [0030] CC층(11)은 백금을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 금을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 루테튬을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 로듐을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 팔라듐을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 이리듐을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 망간을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 세륨을 함유하지 않을 수 있다. CC층(11)은 탄소 촉매 이외의 촉매를 함유하지 않을 수 있다.
- [0031] CC층(11)은 촉매 이외의 성분을 포함할 수 있다. 즉, CC층(11)은, 예를 들어, 전해질 재료를 함유한다. 전해질 재료는, 프로톤(proton) 전도성을 갖는 재료인 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전해질 재료는 아이오노머 및 이온 액체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 아이오노머는, 예를 들어, 퍼플루오로카본 재료 및 탄화수소 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 퍼플루오로카본 재료는, 예를 들어, 퍼플루오로카본설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다. 퍼플루오로카본설폰산계 폴리머는, 폴리테트라플루오로에틸렌 골격과 설폰산기를 갖는 퍼플루오로카본 재료이다. 탄화수소 재료는, 예를 들어, 탄화수소 설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다. 탄화수소 설폰산계 폴리머는, 탄화수소 골격과 설폰산기를 갖는 탄화수소 재료이다.
- [0032] 구체적으로, 전해질 재료로서는, 예를 들어, Nafion(등록상표), Aquivion(등록상표), Aciplex(등록상표) 및 Flemion(등록상표)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하게 사용된다.
- [0033] CC층(11)에 함유되는 전해질 재료의 EW값은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 300 이상 1,100 이하일 수 있다. 이 경우, 전해질 재료의 EW값은, 바람직하게는 400 이상, 1,100 이하, 특히 바람직하게는 500 이상, 1,100 이하이다. 전해질 재료의 EW값은, 등가질량(Equivalent Weight)이며, 설폰산기 1몰당의 건조 상태의 해당 전해질 재료의 그램수이다.
- [0034] CC층(11)의 중량으로부터 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량에 대한 해당 CC층(11)에 함유되는 전해질 재료의 중량의 비(=CC층(11)에 함유되는 전해질 재료의 중량/(CC층(11)의 중량-CC층(11)에 함유되는 전해질 재료의 중량))(이하, CC층(11)의 "전해질 재료비"라 칭함)는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 그 비는, 예를 들어, 0.30 이상일 수 있다. 이 경우, CC층(11)의 전해질 재료비는, 바람직하게는 0.40 이상, 더 바람직하게는 0.50 이상, 특히 바람직하게는 0.60 이상이다.
- [0035] 예를 들어, CC층(11)이 탄소 촉매와 전해질 재료로 구성될 경우에는, CC층(11)의 상기 잔존 중량은 해당 탄소

촉매의 중량이다. 따라서, 해당 CC층(11)의 전해질 재료비는, 탄소 촉매의 중량에 대한 해당 전해질 재료의 중량의 비이다. 또한, 예를 들어, CC층(11)이 탄소 촉매와 전해질 재료와 다른 성분으로 구성될 경우에는, CC층(11)의 상기 잔존 중량은 탄소 촉매의 중량과 다른 성분의 중량의 합계(즉, 전해질 재료 이외의 성분의 중량의 합계)이다. 따라서, CC층(11)의 전해질 재료비는, 탄소 촉매의 중량과 다른 성분의 중량의 합계에 대한 해당 전해질 재료의 중량의 비이다.

- [0036] CC층(11)의 전해질 재료비의 상한치는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 해당 전해질 재료비는, 예를 들어, 1.70 이하, 바람직하게는 1.60 이하, 더 바람직하게는 1.50 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] CC층(11)의 전해질 재료비는, 전술한 하한값의 각각과, 전술한 상한치의 각각을 적절하게 조합시켜서 특정될 수 있다. 구체적으로, CC층(11)의 전해질 재료비는, 예를 들어, 0.30 이상 1.70 이하, 바람직하게는 0.40 이상 1.60 이하, 더 바람직하게는 0.50 이상 1.50 이하 특히 바람직하게는, 0.60 이상, 1.50 이하이다.
- [0038] CC층(11)의 전해질 재료비가 전술한 범위 내인 것에 의해, 예를 들어, 해당 CC층(11)안의 가스 확산 효율을 유지하면서, 우수한 촉매활성 및 내구성을 달성할 수 있다.
- [0039] CC층(11)의 중량(예를 들어, CC층(11)이 탄소 촉매와, 전해질 재료와, 또한 다른 성분으로 구성될 경우에는, 탄소 촉매의 중량과 전해질 재료의 중량과 다른 성분의 중량의 합계)에 대한, 해당 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매의 중량과 해당 CC층(11)에 함유되는 전해질 재료의 중량의 합계의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내인 한 특별히 한정되지 않는다. 그 비는, 예를 들어, 50 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상일 수 있다.
- [0040] CC층(11)은, 탄소 촉매 이외에 다른 도전성 재료를 함유할 수 있다. 다른 도전성 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 도전성 탄소 재료, 도전성 세라믹스, 산화티타늄, 산화주석, 니오브-도핑된 산화주석, 및 안티몬-도핑된 산화주석으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 도전성 탄소 재료인 것이 특히 바람직하다. 도전성 탄소 재료는, 도전성을 갖는 탄소 재료이면 특별히 한정되지 않는다. 도전성 세라믹스는, 예를 들어, 카본블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 탄소 나노혼(nanohorn), 탄소섬유, 탄소 파이버릴, 풀러렌 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 도전성 세라믹스는, 도전성을 갖는 세라믹스이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 산화알루미늄, 실리카 및 코디어라이트(cordierite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1이상인 것이 바람직하다.
- [0041] CC층(11)은, 보수성 재료를 포함할 수 있다. 보수성 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 실리카인 것이 바람직하다. CC층(11)은, 탄소 촉매 이외의 도전성 재료를 함유하지 않을 수 있다. 또한, CC층(11)은, 탄소 촉매 이외의 탄소 재료를 함유하지 않을 수 있다. 또한, CC층(11)은, 보수성 재료를 함유하지 않을 수 있다.
- [0042] CC층(11)의 중량으로부터 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량(예를 들어, CC층(11)이, 탄소 촉매와, 전해질 재료와, 다른 도전성 재료와, 보수성 재료로 구성될 경우에는, 탄소 촉매의 중량과, 다른 도전성 재료의 중량과, 보수성 재료의 중량의 합계)에 대한, 해당 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매의 중량의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내인 한 특별히 한정되지 않는다. 그 비율은, 예를 들어, 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상일 수 있다.
- [0043] CC층(11)의 두께는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. CC층(11)의 두께는, 예를 들어, 1 μm 이상 100 μm 이하, 바람직하게는 3 μm 이상 80 μm 이하, 특히 바람직하게는 5 μm 이상 60 μm 이하일 수 있다.
- [0044] Pt층(12)은 백금-함유 촉매를 포함한다. 백금-함유 촉매는, 백금 및/또는 백금 합금을 함유하는 촉매인 한, 특별히 한정되지 않는다. 즉, 백금-함유 촉매는, 예를 들어, 백금 입자 및/또는 백금 합금입자를 함유한다. 백금-함유 촉매는, 담체와, 해당 담체에 담지된 백금 입자 및/또는 백금 합금 입자를 함유할 수 있다.
- [0045] 이 경우, 담체는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 담체는, 예를 들어, 탄소 재료, 세라믹스(예를 들어, 알루미늄, 실리카 및 코디어라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상), 산화티타늄, 산화주석, 니오브-도핑된 산화주석 및 안티몬-도핑된 산화주석으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수도 있고, 탄소 재료가 바람직하다.
- [0046] 탄소 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 탄소 재료는 바람직하게는 도전성 탄소 재료이다. 구체적으로는, 예를 들어, 카본블랙(예를 들어, 케첸 블랙(Ketjen black) 및/또는 볼칸(Vulcan)), 탄소 나노튜브, 탄소섬유, 흑연, 산화흑연, 그래핀 및 활성탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이

바람직하다. 백금-함유 촉매는, 담체를 함유하지 않는, 백금-함유 촉매는 백금 입자 및/또는 백금 합금 입자일 수 있다.

- [0047] 백금 합금은, 백금과 다른 금속의 합금인 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 백금과, 니켈, 코발트, 루테튬, 팔라듐, 니오브 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 합금인 것이 바람직하다.
- [0048] 백금-함유 촉매는, 백금 및 백금 합금 이외의 금속으로 구성되는 코어(core)와, 해당 코어를 피복하는 백금 및/또는 백금 합금으로 구성되는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸형 촉매일 수도 있다. 백금-함유 촉매는, 백금 및 백금 합금 이외의 금속으로 구성되는 기재(예를 들어, 위스커(whisker))와, 해당 기재에 적층된 백금 및/또는 백금 합금을 포함하는 나노구조 박막(nanostructured thin film: NSTF)형 촉매일 수도 있다. 백금-함유 촉매는, 백금 및 또는 백금 합금으로 구성되는 나노프레임 구조를 포함하는 촉매일 수도 있다.
- [0049] Pt 층(12)은, 특정 범위 내의 양으로 백금을 함유한다. 구체적으로, Pt 층(12)은 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 백금을 함유한다. Pt 층(12)의 백금 함유량(mg/cm²)은, 해당 Pt 층(12)의 단위면적(1cm²)당, 해당 Pt 층(12)에 함유되는 백금의 중량(mg)이다. 따라서, Pt 층(12)의 백금 함유량(mg/cm²)은, 해당 Pt 층(12)에 함유되는 백금의 중량(mg)을, 해당 Pt 층(12)의 면적(도 1에 나타난 예에서는, 전해질막(20)의 표면(20b)에 대항하는, Pt 층(12)의 표면(12a)의 면적, 여기서 표면(12b)은 가스 확산층(30)에 대면함)(cm²)으로 나눈으로써 얻어진다. 예를 들어, Pt 층(12)에 함유된 백금의 중량은, 예를 들어, 해당 Pt 층(12)의 백금-함유 촉매가 담체와, 해당 담체에 담지된 백금을 함유할 경우에는, 해당 백금의 중량이다. 해당 백금-함유 촉매가 백금 합금을 함유할 경우에는, Pt 층(12)에 함유된 백금의 중량은 해당 백금 합금에 포함되는 백금의 중량이다.
- [0050] Pt 층(12)의 백금 함유량은, 0.002 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하의 범위 내이면 특별히 한정되지 않는다. 그 함유량은, 예를 들어, 0.003 mg/cm² 이상 0.190 mg/cm² 이하, 0.003 mg/cm² 이상 0.170 mg/cm² 이하, 0.003 mg/cm² 이상 0.150 mg/cm² 이하일 수도 있다.
- [0051] Pt 층(12)의 백금 함유량이 전술한 범위 내인 경우, 예를 들어, 캐소드(10)의 촉매활성을, 해당 Pt 층(12)의 백금-함유 촉매에 크게 의존시키는 일 없는 상태에서, 우수한 촉매활성 및 내구성이 달성된다.
- [0052] Pt 층(12)은 다른 촉매를 함유할 수도 있지만, 해당 Pt 층(12)에 함유되는 촉매는 주로 백금으로 구성되는 것이 바람직하다. Pt 층(12)의 촉매 함유량(Pt 층(12)이, 담체와, 해당 담체에 담지된 백금으로 구성되는 백금-함유 촉매에 부가해서, 다른 촉매를 함유할 경우에는, 해당 백금-함유 촉매의 백금의 함유량과 해당 기타의 촉매의 함유량의 합계)에 대한, 해당 Pt 층(12)의 백금 함유량의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 그 비율은, 예를 들어, 25 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 75 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상일 수 있다.
- [0053] Pt 층(12)에 함유되는 다른 촉매는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다른 촉매는 탄소 촉매, 금-함유 촉매, 루테튬-함유 촉매, 로듐-함유 촉매, 팔라듐-함유 촉매, 이리듐-함유 촉매, 망간-함유 촉매 및 세륨-함유 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. Pt 층(12)이 탄소 촉매를 함유할 경우, 해당 탄소 촉매는, 산소환원 활성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 탄소 촉매는 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매와 동일 또는 상이할 수도 있다.
- [0054] Pt 층(12)은 탄소 촉매를 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 금을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 루테튬을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 로듐을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 팔라듐을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 이리듐을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 망간을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 세륨을 함유하지 않을 수 있다. Pt 층(12)은 백금-함유 촉매 이외의 촉매를 함유하지 않을 수 있다.
- [0055] Pt 층(12)은 촉매 이외의 성분을 포함할 수 있다. 구체적으로, Pt 층(12)은, 예를 들어, 전해질 재료를 함유한다. 전해질 재료는, 프로톤 전도성을 갖는 재료이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전해질 재료는 아이오노머 및 이온 액체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 아이오노머는, 예를 들어, 피플루오로카본 재료 및 탄화수소 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 피플루오로카본 재료는, 예를 들어, 피플루오로카본설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다. 탄화수소 재료는, 예를 들어, 탄화수소설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0056] 구체적으로, 전해질 재료로서는, 예를 들어, Nafion(등록상표), Aquivion(등록상표), Aciplex(등록상표) 및 Flemion(등록상표)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하게 사용된다.
- [0057] Pt 층(12)에 함유되는 전해질 재료의 EW값은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 전해질 재

료의 EW값은, 예를 들어, 300 이상, 1,100 이하일 수 있다. 이 경우, 전해질 재료의 EW값은, 바람직하게는 400 이상, 1,100 이하, 특히 바람직하게는 500 이상, 1,100 이하이다.

- [0058] Pt층(12)의 중량으로부터 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량에 대한 해당 Pt층(12)에 함유되는 전해질 재료의 중량의 비(=Pt층(12)에 함유되는 전해질 재료의 중량/(Pt층(12)의 중량-Pt층(12)에 함유되는 전해질 재료의 중량))(이하, Pt층(12)에 대해서 "전해질 재료비"라 칭함)는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 이 비는, 예를 들어, 0.05 이상일 수 있다. 이 경우, Pt층(12)의 전해질 재료비는, 바람직하게는 0.10 이상, 특히 바람직하게는 0.15 이상이다.
- [0059] 예를 들어, Pt층(12)이 백금-함유 촉매와 전해질 재료로 구성될 경우에는, 해당 Pt층(12)의 상기 잔존 중량은 해당 백금-함유 촉매의 중량(백금-함유 촉매가, 담체와, 해당 담체에 담지된 백금으로 구성될 경우에는, 해당 담체의 중량과, 해당 백금의 중량의 합계)이다. 따라서, 해당 Pt층(12)의 전해질 재료비는, 해당 백금-함유 촉매의 중량에 대한 해당 전해질 재료의 중량의 비이다. 또한, 예를 들어, Pt층(12)이 백금-함유 촉매와 전해질 재료와 다른 성분으로 구성될 경우에는, 해당 Pt층(12)의 상기 잔존 중량은 해당 백금-함유 촉매의 중량과 해당 다른 성분의 중량의 합계(즉, 전해질 재료 이외의 성분의 중량의 합계)이다. 따라서, 해당 Pt층(12)의 전해질 재료비는, 해당 백금-함유 촉매의 중량과 해당 다른 촉매의 중량의 합계에 대한, 해당 백금-함유 촉매의 중량의 비이다.
- [0060] Pt층(12)의 전해질 재료비의 상한치는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 해당 전해질 재료비는, 예를 들어, 1.40 이하, 바람직하게는 1.30 이하, 더 바람직하게는 1.20 이하, 특히 바람직하게는 1.10 이하이다.
- [0061] Pt층(12)의 전해질 재료비는, 전술한 하한값의 각각과, 전술한 상한치의 각각을 적절하게 조합시킴으로써 특정될 수 있다. 구체적으로, Pt층(12)의 전해질 재료비는, 예를 들어, 0.05 이상 1.40 이하, 바람직하게는 0.05 이상 1.30 이하, 더 바람직하게는 0.10 이상 1.20 이하, 특히 바람직하게는 0.15 이상 1.10 이하일 수 있다.
- [0062] Pt층(12)의 전해질 재료비가 전술한 범위 내인 경우, 예를 들어, 해당 Pt층(12) 내의 가스 확산 효율을 유지하면서, 우수한 촉매활성 및 내구성이 달성된다.
- [0063] Pt층(12)의 중량(예를 들어, Pt층(12)이 백금-함유 촉매와, 전해질 재료와, 또한 다른 성분으로 구성될 경우에는, 해당 백금-함유 촉매의 중량과 해당 전해질 재료의 중량과 해당 기타의 성분의 중량의 합계)에 대한, 해당 Pt층(12)에 함유되는 백금-함유 촉매의 중량과 해당 Pt층(12)에 함유되는 전해질 재료의 중량의 합계의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 그 비는, 예를 들어, 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상일 수 있다.
- [0064] Pt층(12)은, 백금-함유 촉매 이외에 다른 도전성 재료를 포함할 수 있다. 다른 도전성 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 도전성 탄소 재료, 도전성 세라믹스, 산화티타늄, 산화주석, 니오브-도핑된 산화주석, 및 안티몬-도핑된 산화주석으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 도전성 탄소 재료인 것이 특히 바람직하다. 도전성 탄소 재료는, 도전성을 갖는 탄소 재료이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 카본블랙, 흑연, 탄소 나노튜브, 탄소 나노혼, 탄소섬유, 탄소 파이버릴, 풀러렌 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 도전성 세라믹스는, 도전성을 갖는 세라믹스이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 알루미늄나, 실리카 및 코디어라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0065] Pt층(12)은, 보수성 재료를 포함할 수 있다. 보수성 재료는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 실리카인 것이 바람직하다. Pt층(12)은, 탄소 촉매 이외의 탄소 재료를 함유하지 않을 수 있다. Pt층(12)은, 백금-함유 촉매 이외의 도전성 재료를 함유하지 않을 수 있다. 또한, Pt층(12)은 보수성 재료를 함유하지 않을 수 있다.
- [0066] Pt층(12)의 중량으로부터 전해질 재료의 중량을 감산함으로써 얻어진 잔존 중량(예를 들어, Pt층(12)이, 백금-함유 촉매와, 전해질 재료와, 다른 도전성 재료와, 보수성 재료로 구성될 경우에는, 해당 백금-함유 촉매의 중량과, 해당 기타의 도전성 재료의 중량과, 해당 보수성 재료의 중량의 합계)에 대한, 해당 Pt층(12)에 함유되는 백금-함유 촉매의 중량의 비율은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내인 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 20 중량% 이상, 바람직하게는 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 60 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상일 수 있다.
- [0067] Pt층(12)의 두께는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, Pt층(12)의 두께는 0.1

μm 이상 $50\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.

- [0068] 캐소드(10)에 있어서, CC층(11)과 Pt층(12)은 촉매의 조성이 다르다. 즉, CC층(11)이 전술한 어느 하나의 하한값(mg/cm^2) 이상의 양으로 탄소 촉매를 함유할 경우, Pt층(12)의 탄소 촉매 함유량은 해당 하한값 미만일 수 있다. Pt층(12)이 전술한 어느 하나의 하한값(mg/cm^2) 이상의 양으로 백금을 함유할 경우, CC층(11)의 백금 함유량은 해당 하한값 미만일 수 있다.
- [0069] CC층(11)의 촉매 함유량에 대한 해당 CC층(11)의 탄소 촉매 함유량의 비율이 전술한 어느 하나의 하한값(중량%) 이상일 경우, Pt층(12)의 촉매 함유량에 대한 해당 Pt층(12)의 탄소 촉매 함유량의 비율은 해당 하한값 미만일 수 있다. Pt층(12)의 촉매 함유량에 대한 해당 Pt층(12)의 백금 함유량의 비율이 전술한 어느쪽인가의 하한값(중량%) 이상일 경우, CC층(11)의 촉매 함유량에 대한 해당 CC층(11)의 백금 함유량의 비율은 해당 하한값 미만일 수 있다.
- [0070] 캐소드(10)의 촉매는 주로, 탄소 촉매 및 백금으로 구성되는 것이 바람직하다. 즉, 캐소드(10)의 촉매 함유량(예를 들어, 캐소드(10)가 CC층(11)과 Pt층(12)으로 구성될 경우에는, 해당 CC층(11)의 촉매 함유량과 해당 Pt층(12)의 촉매 함유량의 합계)에 대한, 해당 캐소드(10)의 탄소 촉매 함유량과 백금 함유량의 합계의 비율은, 예를 들어, 50 중량% 이상일 수도 있고, 80 중량% 이상인 것이 바람직하며, 90 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0071] 캐소드(10)의 탄소 촉매는 주로 CC층(11)의 탄소 촉매로 구성되는 것이 바람직하다. 즉, 캐소드(10)의 탄소 촉매 함유량(예를 들어, CC층(11) 및 Pt층(12)이 모두 탄소 촉매를 포함할 경우에는, 해당 CC층(11)의 탄소 촉매 함유량과 해당 Pt층(12)의 탄소 촉매 함유량의 합계)에 대한 CC층(11)의 탄소 촉매 함유량의 비율은, 예를 들어, 50 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상일 수 있다.
- [0072] 캐소드(10)의 백금은 주로, Pt층(12)의 백금으로 구성되는 것이 바람직하다. 즉, 캐소드(10)의 백금 함유량(예를 들어, CC층(11) 및 Pt층(12)이 모두 백금을 함유할 경우에는, 해당 CC층(11)의 백금 함유량과 해당 Pt층(12)의 백금 함유량의 합계)에 대한 Pt층(12)의 백금 함유량의 비율은, 예를 들어, 10 중량% 이상, 바람직하게는, 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 50 중량% 이상일 수 있다.
- [0073] 캐소드(10)의 산소환원 활성은 주로 CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매에 의해 발휘되는 것이 바람직하다. 즉, 캐소드(10)의 백금 함유량은, 해당 캐소드(10)의 산소환원 활성이, 해당 캐소드(10)의 백금-함유 촉매에 크게 의존하지 않는 정도로 억제되는 것이 바람직하다. 백금은 탄소 촉매에 비해서 피독되기 쉽기 때문에, 캐소드(10)의 산소환원 활성이 백금-함유 촉매에 크게 의존할 경우, 해당 백금-함유 촉매가 피독되는 것에 의해 전지의 성능이 급격히 저하되어 버린다. 한편, 캐소드(10)의 산소환원 활성이 주로 탄소 촉매에 의해 발휘되어, 백금-함유 촉매에 크게 의존하지 않을 경우에는, 해당 백금-함유 촉매가 피독되어도, 전지의 성능의 급격한 저하는 회피된다.
- [0074] 이 점에 관하여, CC층(11)에 있어서의 탄소 촉매의 함유량(mg/cm^2)에 대한 Pt층(12)에 있어서의 백금의 함유량(mg/cm^2)의 비율(이하, "Pt/CC 비율"이라 칭함)은, 예를 들어, 20.00 중량% 이하일 수 있다.
- [0075] 이 경우, 캐소드(10)의 Pt/CC 비율은, 바람직하게는 7.00 중량% 이하, 더 바람직하게는 4.80 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 3.80 중량% 이하, 특히 바람직하게는 2.80 중량% 이하이다.
- [0076] 캐소드(10)의 Pt/CC 비율의 하한값은, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 해당 Pt/CC 비율은, 예를 들어, 0.10 중량% 이상, 바람직하게는 0.15 중량% 이상일 수 있다.
- [0077] Pt/CC 비율은, 전술한 하한값의 각각과, 전술한 상한치의 각각을 적절하게 조합시킴으로써 규정될 수 있다. 구체적으로, 캐소드(10)의 Pt/CC 비율은, 예를 들어, 0.10 중량% 이상 20.00 중량% 이하, 바람직하게는 0.15 중량% 이상 7.00 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.15 중량% 이상 4.80 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 0.15 중량% 이상 3.80 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.15 중량% 이상 2.80 중량% 이하일 수 있다.
- [0078] 캐소드(10)에 있어서, Pt층(12)의 두께는, CC층(11)의 두께보다 작을 수 있다. 즉, CC층(11)의 두께(μm)에 대한 Pt층(12)의 두께(μm)의 비율은, 예를 들어, 1% 이상 99% 이하, 바람직하게는 2% 이상 75% 이하, 특히 바람직하게는 2% 이상 50% 이하일 수 있다.
- [0079] 도 1의 예에 있어서, CC층(11)의 두께는, 해당 CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는(즉, Pt층(12)에 대면하는) 표면(11a)과, 해당 CC층(11)의 가스 확산층(30)에 대면하는 표면(11b)과의 거리이다. Pt층(12)의 두께는, 해당 Pt층(12)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(12a)과 해당 Pt층(12)의 가스 확산층(30)에 대면하는(즉, CC층(11)에

대면하는) 표면(12b) 간의 거리이다.

- [0080] Pt층(12)은 CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)의 일부 또는 전부를 덮고 있다. 이 점에 관하여, Pt층(12)은, CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)의 면적의 30% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상을 덮도록 구성될 수 있다.
- [0081] 캐소드(10)는, CC층(11)과, 해당 CC층(11)에 적층된 Pt층(12)을 포함하지만, 캐소드(10)는 CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 다른 층을 더 포함할 수 있다. 단, 캐소드(10)의 촉매층은 주로 CC층(11) 및 Pt층(12)으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0082] 캐소드(10)의 촉매층의 두께(예를 들어, 캐소드(10)의 촉매층이, CC층(11)과, Pt층(12)과, 다른 층으로 구성될 경우에는, 해당 CC층(11)의 두께와, 해당 Pt층(12)의 두께와, 해당 기타의 층의 두께의 합계)에 대한, CC층(11)의 두께와 Pt층(12)의 두께의 합계의 비율은, 예를 들어, 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 특히 바람직하게는 90% 이상일 수 있다.
- [0083] CC층(11)이 전술한 특정 범위 내의 양(mg/cm^2)으로 탄소 촉매를 함유할 경우, 캐소드(10)는, CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 탄소 촉매 함유량이 해당 특정 범위 외인 다른 층을 함유하지 않을 수 있다.
- [0084] Pt층(12)이 전술한 특정 범위 내의 양(mg/cm^2)으로 백금을 함유할 경우, 캐소드(10)는, CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 백금 함유량이 해당 특정 범위 외인 다른 층을 함유하지 않을 수 있다.
- [0085] 캐소드(10)는, CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 촉매를 포함하는 다른 층(예를 들어, 촉매와 전해질 재료를 포함하는 다른 층)을 함유하지 않을 수 있다.
- [0086] 캐소드(10)는, CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 촉매를 포함하지 않는 다른 층(예를 들어, 전해질 재료를 함유하고, 촉매를 포함하지 않는 다른 층)을 함유하지 않을 수 있다.
- [0087] 캐소드(10)는, CC층(11)과 Pt층(12) 사이, CC층(11)과 가스 확산층(30) 사이, 및 Pt층(12)과 전해질막(20) 사이로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 위치에 배치된, 다른 층(예를 들어, 전해질 재료를 함유하는 다른 층)을 함유하지 않을 수 있다. 즉, 이 경우, 캐소드(10)의 촉매층은, CC층(11)과 Pt층(12)으로 구성된다.
- [0088] 캐소드(10)에 있어서, CC층(11)과 Pt층(12) 간의 거리는 작은 것이 바람직하다. 즉, CC층(11)과 Pt층(12) 간의 거리(예를 들어, 도 1에 나타난 예에 있어서, CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)과, Pt층(12)의 가스 확산층(30)에 대면하는 표면(12b) 간의 거리)는, 예를 들어, $20\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.
- [0089] CC층(11)과 Pt층(12)은 서로 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 즉, CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)과, Pt층(12)의 가스 확산층(30)에 대면하는 표면(12b)은 서로 접촉하고 있는 것이 바람직하다.
- [0090] 캐소드(10)는, 기재 위에 배열되어 있을 수 있다. 이 경우, 기재 위에 배치된 캐소드(10)는, 상기 어느 하나의 특정 범위 내의 양으로 탄소 촉매를 함유하는 CC층(11)과, 해당 CC층(11)과 해당 기재 사이에 배치된 또는 해당 CC층(11)에 대하여 해당 기재의 반대쪽에 배치된, 상기 어느 하나의 특정 범위 내의 양으로 백금을 함유하는 Pt층(12)을 포함한다. 즉, 이 경우, 기재와, 해당 기재 위에 배치된 캐소드(10)를 포함하는 캐소드 구조체가 형성된다.
- [0091] 기재는, 캐소드(10)를 포함하는 MEA(1) 또는 전지의 제조를 가능하게 하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전해질막(20), 가스 확산층(30) 또는 전사용 기재(base material for transfer)인 것이 바람직하다.
- [0092] 구체적으로, 가스 확산층(30) 위에 배치된 캐소드(10)는, CC층(11)과, 해당 CC층(11)에 대해서 해당 가스 확산층(30)의 반대쪽에 배치된 Pt층(12)을 포함할 수 있다. 또한, 전해질막(20) 위에 배치된 캐소드(10)는, CC층(11), 및 CC층(11)과 전해질막(20) 사이에 배치된 Pt층(12)을 포함할 수 있다. 또한, 전사용 기재 위에 배치된 캐소드(10)는, CC층(11)과, CC층(11)과 전사용 기재 사이, 또는 해당 CC층(11)에 대해서 전사용 기재의 반대쪽에 배치된 Pt층(12)을 포함할 수 있다.

- [0093] 캐소드(10)가 전사용 기재 위에 배치될 경우, 예를 들어, 우선 해당 전사용 기재 위에 해당 캐소드(10)가 형성되고, 그 후, 해당 캐소드(10)를 포함하는 MEA(1) 또는 전지의 제조에 있어서, 해당 캐소드(10)는, 해당 전사용 기재로부터, 해당 MEA(1) 또는 전지에 함유되는 전해질막(20) 또는 가스 확산층(30)에 전사된다. 전사용 기재는, 전술한 캐소드(10)의 전사를 가능하게 하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전사용 기재는 수지 필름 또는 금속 필름인 것이 바람직하다.
- [0094] 캐소드(10)는, CC층(11) 및 Pt층(12)을 형성하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조된다. CC층(11)은, 탄소 촉매를 포함해 유동성을 갖는 조성물(이하, "CC층 조성물"이라 칭함)의 도포 및 건조에 의해 형성된다. Pt층(12)은, 백금-함유 촉매를 포함해 유동성을 갖는 조성물(이하, "Pt층 조성물"이라 칭함)의 도포 및 건조에 의해 형성된다.
- [0095] 구체적으로, 예를 들어, 우선 기재(예를 들어, 가스 확산층(30) 또는 전사용 기재) 위에 CC층 조성물을 도포 및 건조시켜 CC층(11)을 형성하고, 이어서, 해당 CC층(11) 위에 Pt층 조성물을 도포 및 건조시켜 Pt층(12)을 형성한다. 대안적으로, 예를 들어, 우선 기재(예를 들어, 전해질막(20) 또는 전사용 기재) 위에 Pt층 조성물을 도포 및 건조시켜 Pt층(12)을 형성하고, 이어서, 해당 Pt층(12) 위에 CC층 조성물을 도포 및 건조시켜 CC층(11)을 형성한다. 대안적으로, 예를 들어, 우선 제1 기재(예를 들어, 가스 확산층(30) 또는 전사용 기재) 위에 CC층 조성물을 도포 및 건조시켜 CC층(11)을 형성한다. 한편, 제2 기재(예를 들어, 전해질막(20) 또는 전사용 기재) 위에 Pt층 조성물을 도포 및 건조시켜 Pt층(12)을 형성한다. 이어서, CC층(11)과 Pt층(12)이 적층되도록, 제1 기재와 제2 기재를 서로 압착시킨다.
- [0096] CC층(11)은, CC층 조성물을 1회만 도포함으로써, 또는 CC층 조성물을 복수회 도포함으로써(즉, 재도포를 통해서) 형성될 수 있다. CC층 조성물의 탄소 촉매 함유량, 및/또는 CC층 조성물을 도포하는 양 및/또는 횟수는, 최종적으로 형성되는 CC층(11)이, 전술한 특정 범위 내의 양으로 탄소 촉매를 함유하는 것이 되도록 조정된다.
- [0097] 마찬가지로, Pt층(12)은, Pt층 조성물을 1회만 도포함으로써, 또는 Pt층 조성물을 복수회 도포함으로써 형성될 수 있다. Pt층 조성물의 백금 함유량, 및/또는, 해당 Pt층 조성물을 도포하는 양 및/또는 횟수는, 최종적으로 형성되는 Pt층(12)이, 전술한 특정 범위 내의 양으로 백금을 함유하는 것이 되도록 조정된다.
- [0098] 캐소드(10)가 CC층(11) 및 Pt층(12)에 부가해서 다른 층을 포함할 경우에는, 해당 캐소드(10)의 제조 방법은 상기 다른 층을 형성하는 것을 더 포함한다. 다른 층은, 예를 들어, CC층(11) 및 Pt층(12)과 마찬가지로, 해당 기타의 층의 조성에 대응하는 성분을 함유해서 유동성을 갖는 조성물의 도포 및 건조에 의해 형성된다.
- [0099] CC층(11)의 표면(11a, 11b) 및 Pt층(12)의 표면(12a, 12b)은, 이들의 형성 공정에 의해 특정될 수 있다. 즉, 예를 들어, 가스 확산층(30)의 표면(30a)에 CC층 조성물을 1회 또는 복수회 도포해서 CC층(11)을 형성할 경우, 해당 CC층 조성물을 최후에 도포해서 형성되는 표면이, 해당 CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)이다.
- [0100] 예를 들어, 우선 Pt층(12)을 형성하고, 이어서 해당 Pt층(12)의 가스 확산층(30)에 대면하는 위치에 CC층 조성물을 1회 또는 복수회 도포해서 CC층(11)을 형성할 경우, 해당 Pt층(12)의 형성 후에 최초로 해당 CC층 조성물을 도포해서 형성된 층의 해당 Pt층(12)에 대면하는 표면이, 해당 CC층(11)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(11a)이다.
- [0101] MEA(1)는 캐소드(10)와, 애노드(40)와, 해당 캐소드(10)와 해당 애노드(40) 사이에 배치되는 전해질막(20)을 포함한다. 보다 구체적으로, MEA(1)는, 예를 들어, 1쌍의 가스 확산층(30, 50)과, 해당 1쌍의 가스 확산층(30, 50) 사이에 배치되는 전해질막(20)과, 한쪽의 가스 확산층(30)과 전해질막(20) 사이에 배치되는 캐소드(10)와, 다른 쪽의 가스 확산층(50)과 전해질막(20) 사이에 배치되는 애노드(40)를 포함하고, 해당 캐소드(10)는, CC층(11)과, 해당 CC층(11)과 해당 전해질막(20) 사이에 배치되는 Pt층(20)을 포함한다.
- [0102] 가스 확산층(30, 50)이 캐소드(10)에의 공기 등의 가스의 공급이나, 애노드(40)에의 수소 등의 연료의 공급을 가능하게 하는 다공질체이면 가스 확산층(30, 50)은 특별히 한정되지 않는다. 가스 확산층(30, 50)은 연료전지 등과 같은 전지에 사용되는 공지의 가스 확산층일 수도 있다. 가스 확산층(30, 50)은, 예를 들어, 카본지(carbon paper) 및/또는 탄소천(carbon cloth)을 포함할 수 있다.
- [0103] 가스 확산층(30, 50)은, 물 관리 등을 수행하기 위하여, 가스 확산층(30)과 캐소드(10) 사이에 배치된 미세다공성 층 및/또는 가스 확산층(50)과 애노드(40) 사이에 배치된 미세다공성 층을 포함할 수 있다. 미세다공성 층은

본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 미세다공성 층은 연료전지 등과 같은 전지에 포함되는 가스 확산층에 사용되는 공지의 미세다공성 층일 수도 있다.

- [0104] 전해질막(20)이 프로톤 전도성을 갖는 폴리머의 막이면, 전해질막(20)은 특별히 한정되지 않는다. 전해질막(20)은, 연료전지 등과 같은 전지에 사용되는 공지의 전해질막, 바람직하게는, 아이오노머의 막일 수 있다. 아이오노머는, 예를 들어, 퍼플루오로카본 재료 및 탄화수소 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 퍼플루오로카본 재료는, 예를 들어, 퍼플루오로카본설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다. 탄화수소 재료는, 예를 들어, 탄화수소 설폰산계 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0105] 구체적으로, 전해질막(20)으로서는, 예를 들어, Nafion(등록상표), Aquivion(등록상표), Aciplex(등록상표) 및 Flemion(등록상표)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막이 바람직하게 사용된다. 전해질막(20)은 고체 고분자 전해질막인 것이 바람직하다.
- [0106] 전해질막(20)의 두께는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 전해질막(20)의 두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하, 바람직하게는 5 μ m 이상 50 μ m 이하, 특히 바람직하게는 8 μ m 이상 30 μ m 이하일 수 있다.
- [0107] 애노드(40)가 연료의 산화 반응 활성을 갖는 촉매 및/또는 연료의 산화 분해능을 갖는 미생물을 포함하는 것이면, 애노드(40)는 특별히 한정되지 않는다. 애노드(40)에 공급되는 연료는, 예를 들어, 수소, 탄화수소 화합물(예를 들어, 메탄 및/또는 에탄), 알코올류(예를 들어, 메탄올 및/또는 에탄올), 카복시산 화합물(예를 들어, 폼산 및/또는 아세트산), 당류(예를 들어, 글루코스), 질소 함유 화합물(예를 들어, 암모니아 및/또는 하이드라진), 및 그 밖의 유기물(예를 들어, 진흙 또는 산업배수 내의 유기물)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0108] 애노드(40)의 촉매는, 예를 들어, 백금-함유 촉매, 루테튬-함유 촉매, 로듐-함유 촉매, 팔라듐-함유 촉매, 이리듐-함유 촉매, 니켈-함유 촉매, 코발트-함유 촉매 및 철함유 촉매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 애노드(40)의 미생물은, 연료의 산화 분해능을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0109] 애노드(40)의 촉매 함유량은, 예를 들어, 0.001 mg/cm² 이상 0.5 mg/cm² 이하, 바람직하게는 0.005 mg/cm² 이상 0.3 mg/cm² 이하일 수 있다.
- [0110] 애노드(40)에 있어서의 촉매의 함유량은, 예를 들어, 해당 애노드(40)에 함유되는 촉매가, 담체(예를 들어, 탄소 담체)와, 해당 담체에 담지된 촉매 성분(예를 들어, 백금 등의 금속 촉매)으로 구성될 경우, 해당 촉매 성분의 함유량이다.
- [0111] 애노드(40)는 전해질 재료를 함유할 수 있다. 전해질 재료로서는, 전술한 캐소드(10)에 함유된 것과 같은 전해질 재료가 바람직하게 사용된다. 애노드(40)의 촉매층에 함유되는 전해질의 종류는, 캐소드(10)의 촉매층(예를 들어, CC층(11) 및/또는 Pt층(12))에 함유되는 전해질과 동일 또는 상이할 수 있다.
- [0112] 전지는 캐소드(10) 또는 MEA(1)을 포함한다. 즉, 전지는, 예를 들어, 캐소드(10)와 애노드(40)를 포함한다. 구체적으로, 전지는, 캐소드(10)와, 애노드(40)와, 해당 캐소드(10)와 해당 애노드(40) 사이에 배치되는 전해질막(20)을 포함할 수 있다.
- [0113] 전지는, 예를 들어, 1쌍의 분리기(separator)와, 해당 1쌍의 분리기 사이에 배치되는 MEA(1)를 포함한다. 이 경우, 전지는, 단위 셀을 포함하고, 해당 단위 셀은, 1쌍의 분리기와, 해당 1쌍의 분리기 사이에 배치되는 MEA(1)를 포함할 수 있다. 전지는, 하나 이상의 단위 셀을 포함할 수 있다. 즉, 전지는, 1개의 단위 셀을 포함할 수 있거나, 복수의 단위 셀을 포함할 수 있다. 전지는, 적층된 복수의 단위 셀을 포함할 수 있다.
- [0114] 분리기는, 내식성이나 도전성을 소유하고, 본 발명의 효과를 얻을 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 분리기는 연료전지 등과 같은 전지에 사용되는 공지의 분리기일 수도 있다. 구체적으로, 분리기로서는, 예를 들어, 내식성 및 도전성을 갖는 탄소 분리기가 바람직하게 사용된다.
- [0115] 전지는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 연료전지(예를 들어, 고체 고분자형 연료전지), 공기전지, 레독스 플로우 전지(redox flow battery) 또는 할로젠 전지, 바람직하게는 연료전지, 특히 바람직하게는 고체 고분자형 연료전지(PEFC)일 수 있다.
- [0116] MEA(1) 또는 전지에 있어서, 캐소드(10)의 CC층(11)과, 가스 확산층(30) 간의 거리는 작은 것이 바람직하다. 즉, CC층(11)과 가스 확산층(30) 간 거리(예를 들어, 도 1에 나타낸 예에 있어서, CC층(11)의 가스 확산층(30)

에 대면하는 표면(11b)과, 해당 가스 확산층(30)의 해당 전해질막(20)에 대면하는 표면(30a) 간의 거리)는, 예를 들어, 20 μ m 이하, 바람직하게는 10 μ m 이하, 특히 바람직하게는 5 μ m 이하이다.

- [0117] MEA(1) 또는 전지에 있어서, 캐소드(10)의 CC층(11)과 가스 확산층(30)은 서로 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 즉, CC층(11)의 가스 확산층(30)에 대면하는 표면(11b)과, 해당 가스 확산층(30)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(30a)은 서로 접촉하고 있는 것이 바람직하다.
- [0118] MEA(1) 또는 전지에 있어서, 캐소드(10)의 Pt층(12)과 전해질막(20) 간의 거리는 작은 것이 바람직하다. 즉, Pt층(12)과 전해질막(20) 간의 거리(예를 들어, 도 1에 나타난 예에 있어서, Pt층(12)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(12a)과, 해당 전해질막(20)의 해당 Pt층(12)에 대면하는 표면(20b) 간의 거리)는, 예를 들어, 20 μ m 이하, 바람직하게는 10 μ m 이하, 특히 바람직하게는 5 μ m 이하일 수 있다.
- [0119] MEA(1) 또는 전지에 있어서, 캐소드(10)의 Pt층(12)은, 전해질막(20)과 서로 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 즉, Pt층(12)의 전해질막(20)에 대면하는 표면(12a)과, 해당 전해질막(20)의 가스 확산층(30)에 대면하는 표면(20b)은 서로 접촉할 수 있다.
- [0120] CC층(11)에 함유되는 탄소 촉매는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 탄소 촉매는 철을 함유하고, 질소분위기하에서의 열중량분석에 의해 측정된 200 $^{\circ}$ C에서 1,200 $^{\circ}$ C까지의 중량감소율이 12.0 중량% 이하를 나타내고, 해당 철의 K 흡수단의 X선 흡수 미세구조분석에 있어서 하기 (a) 및/또는 (b)를 나타내는 탄소 구조를 갖는, 특정 탄소 촉매인 것이 특히 바람직하다: (a) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,130eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상; 및 (b) 7,110eV에서의 규격화 흡광도에 대한 7,135eV에서의 규격화 흡광도의 비가 7.0 이상. XAFS 분석에 있어서의 규격화 흡광도란, 흡수단 전의 흡광도가 0에 결속하고, 흡수단 후의 흡광도가 1에 결속하도록 규격화된 흡광도이다.
- [0121] 본 발명의 발명자들은, 우수한 내구성을 갖는 캐소드, MEA, 및 전지를 실현하기 위한 탄소 촉매를 수득하는 기술적 수단에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 철을 포함하고, 열중량분석에 의한 중량감소율이 특정 역치 이하를 나타내는 탄소 촉매이며, 또한 해당 철의 K 흡수단의 X선 흡수 미세구조분석에 있어서, 특정한 상태의 철을 다량 함유하는 탄소구조를 갖는 탄소 촉매가 우수한 내구성에 기여하는 것을 독자적으로 찾아냈다.
- [0122] 이 탄소 촉매는, 후술하는 바와 같이, 그 제조 시에 있어서의 탄소화의 원료에 유래하는 철을 포함한다. 즉, 탄소 촉매는, 탄소화의 원료에 철이 포함되어 있었던 것에 기인하고, 그 내부에 해당 철을 함유한다. 따라서, 탄소 촉매가, 후술하는 금속 제거 처리를 거쳐서 제조되었을 경우에도, 해당 탄소 촉매의 내부에는, 원료 유래의 미량의 철이 잔존한다.
- [0123] 구체적으로, 예를 들어, 탄소 촉매가 입자 형태일 경우에, 해당 탄소 촉매를 구성하는 입자를 절단하면, 절단에 의해 노출된 해당 입자의 단면에 철이 검출된다. 이 탄소 촉매에 함유되는 철은, 예를 들어, 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 광도법에 의해 검출할 수 있다.
- [0124] 탄소 촉매는, 질소분위기하에서의 열중량분석(이하, "TG"이라 칭함)에 의해 측정되는 200 $^{\circ}$ C에서 1,200 $^{\circ}$ C까지의 중량감소율이 12.0 중량% 이하를 나타낸다. 탄소 촉매는, TG에 의한 상기 중량감소율이 바람직하게는 11.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 10.0 중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 9.0 중량% 이하, 특히 바람직하게는 8.0 중량% 이하를 나타낸다.
- [0125] 탄소 촉매가 상기 특정 역치 이하의 중량감소율을 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매의 우수한 내구성에 기여한다. 구체적으로, 질소분위기하의 TG에 있어서의 탄소 촉매의 중량감소율이 작은 것은, 해당 탄소 촉매가 열적으로 안정적인 것을 나타낸다. 탄소 촉매가 열적으로 안정적인 것은, 예를 들어, 해당 탄소 촉매의 탄소구조를 구성하는 원자 간의 결합 에너지가 큰 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 따라서, 열적으로 안정적인 탄소 촉매는, 전기 화학적으로도 안정적이 된다. 그리고, 전기 화학적으로 안정적인 탄소 촉매는, 연료전지 등의 용도에 있어서, 내구성이 높아진다. 따라서, 질소분위기하의 TG에 의한 중량감소율이 작은 탄소 촉매는, 우수한 내구성을 나타낸다. 탄소 촉매의 중량감소율의 하한값은 특별히 한정되지 않는다. 중량감소율은 1.0 중량% 이상일 수 있다.
- [0126] 또한, 탄소 촉매의 탄소구조는, 철의 K 흡수단의 XAFS 분석에 있어서, (a) 7,130/7,110비 7.0 이상, (b) 7,135/7,110비 7.0 이상, 또는 (a) 7,130/7,110비 7.0 이상 및 (b) 7,135/7,110비 7.0 이상을 나타낸다. 탄소 촉매의 탄소구조의 상기 7,130/7,110비 및/또는 상기 7,135/7,110비는, 바람직하게는 8.0 이상, 더 바람직하게는 9.0 이상, 더욱더 바람직하게는 10.0 이상, 특히 바람직하게는 11.0 이상이다. 탄소 촉매의 7,130/7,110비 및 7,135/7,110비의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. 7,130/7,110비 및 상기 7,135/7,110비는 30.0 이하일

수 있다.

- [0127] 탄소 촉매의 탄소구조가, XAFS 분석에 있어서, 상기 특정의 역치 이상의 7,130/7,110비 및/또는 7,135/7,110비를 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매의 우수한 촉매활성에 기여한다. 즉, 철의 K 흡수단의 XAFS 분석에 있어서, 해당 K 흡수단 후의 피크의 에너지는, 철원자의 1s 궤도의 전자가 σ 결합의 반결합성 궤도로 전이되는 에너지를 나타내고 있고, 이 에너지는 σ 결합의 결합 에너지를 반영하고 있다. 한편, K 흡수단 전의 피크는, 철원자의 1s 궤도의 전자가 d 궤도로 전이되고 있는 것을 나타내고 있고, 이것은, 철원자가 비대칭 구조를 갖는 것을 나타내고 있다.
- [0128] 따라서, 7,130eV 및 7,135eV에서의 규격화 흡광도가 높다는 사실은, 철원자가 7,130eV 및 7,135eV에 대응하는 에너지를 나타내는 특정한 2종의 결합을 갖는 것을 나타내고, 7,110eV에서의 규격화 흡광도가 높다는 사실은, 철원자가 비대칭 구조를 갖는 것을 나타낸다. 그리고, 탄소 촉매에 있어서는, 상기 특정의 2종의 비금속 결합을 갖는 철원자가, 활성점의 하나로서 기능하고 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 철의 K 흡수단의 XAFS 분석에 있어서 상기 특정의 역치 이상의 7,130/7,110비 및/또는 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 갖는 탄소 촉매는, 상기 특정의 2종의 비금속 결합을 갖는 철원자를 비교적 다량 함유하는 것에 의해, 우수한 촉매활성을 갖는다.
- [0129] 또한, 탄소 촉매의 탄소구조가, 철의 XAFS 분석에 있어서, 상기 특정의 역치 이상, 또한 30.0 이하의 범위 내의 7,130/7,110비 및/또는 7,135/7,110비를 나타낼 경우, 탄소 촉매에 있어서는, 철원자의 상기 특정의 2종의 비금속 결합과, 상기 비대칭 구조가 해당 범위에 대응하는 특정한 밸런스로 존재한다. 이 경우, 탄소 촉매는, 상기 특정의 2종의 비금속 결합과, 상기 비대칭 구조를 갖는 철원자를 함유하므로, 우수한 촉매활성을 갖는다.
- [0130] 탄소 촉매는 철을 함유하고, 상기 특정의 역치 이하의 중량감소율을 나타내고, 또한 상기 특정의 역치 이상의 7,130/7,110비 및/또는 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 갖는 것에 의해, 우수한 촉매활성과 우수한 내구성을 갖는다.
- [0131] 탄소 촉매는, 전술한 중량감소율의 역치의 각각과, 전술한 7,130/7,110비 및/또는 상기 7,135/7,110비의 역치의 각각을 적절하게 조합시킴으로써 규정될 수 있다.
- [0132] 구체적으로, 예를 들어, 탄소 촉매는, 바람직하게는 8.0 이상의 7,130/7,110비 및/또는 8.0 이상의 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 포함하고, 또한 11.0 중량% 이하의 중량감소율을 나타내는 것이 바람직하며, 9.0 이상의 7,130/7,110비 및/또는 9.0 이상의 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 갖고, 더욱 바람직하게는 10.0 중량% 이하의 중량감소율을 나타내는 것이 보다 바람직하며, 10.0 이상의 7,130/7,110비 및/또는 10.0 중량% 이하의 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 갖고, 특히 바람직하게는 9.0 중량% 이하의 상기 중량감소율을 나타내는 것이 더한층 바람직하며, 11.0 이상의 7,130/7,110비 및/또는 11.0 이상의 7,135/7,110비를 나타내는 탄소구조를 포함하고, 또한 8.0 중량% 이하의 상기 중량감소율을 나타내는 탄소구조를 갖는다.
- [0133] 탄소 촉매는, 20% 이상의 전체 세공 용적에 대한 메조세공 용적의 비(이하, "메조세공 비율"이라 칭함)를 가질 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매의 메조세공 비율은 바람직하게는 25% 이상, 특히 바람직하게는 30% 이상이다. 탄소 촉매의 메조세공 비율의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. 메조세공 비율은, 예를 들어, 70% 이하, 바람직하게는 65% 이하일 수 있다.
- [0134] 탄소 촉매의 메조세공 비율은, 상기 각 하한값과 각 상한치를 적절하게 조합시킴으로써 규정될 수 있다. 즉, 탄소 촉매의 메조세공 비율은, 예를 들어, 바람직하게는 20% 이상 70% 이하, 더 바람직하게는 25% 이상 65% 이하, 특히 바람직하게는 30% 이상 65% 이하일 수 있다.
- [0135] 본 실시형태에 있어서, 메조세공은, 직경이 2nm 이상 50nm 이하의 세공이며, 메조세공 용적(cm^3/g)은 해당 메조세공의 용적의 총합이다. 또한, 마이크로세공(micropore)은, 직경이 2nm 미만의 세공이며, 마이크로세공 용적(cm^3/g)은, 해당 마이크로세공의 용적의 총합이다. 또한, 매크로세공(macropore)은, 직경이 50nm 초과인 세공이며, 매크로세공 용적(cm^3/g)은, 해당 매크로세공의 용적의 총합이다. 그리고, 전체 세공 용적(cm^3/g)은, 마이크로세공 용적과, 메조세공 용적과, 매크로세공 용적의 합계이다.
- [0136] 탄소 촉매는, 유도 결합 플라즈마 질량분석(이하, "ICP-MS"라 칭함)에 의해 측정된, 철의 함유량이 0.01 중량% 이상일 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매의 상기 철 함유량은, 0.05 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0137] 탄소 촉매의 ICP-MS에 의한 철 함유량은, 탄소 촉매의 전체 중량에 대한 철원자의 중량의 비율(중량%)로서 산출된다. 탄소 촉매의 상기 철 함유량의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. 철 함유량은 10.00 중량% 이하일 수 있다.

- [0138] 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된 질소원자 함유량이 1.0 중량% 이상을 나타낼 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매는, 원소분석에 의해 측정된 질소원자 함유량이 바람직하게는 1.1 중량% 이상, 특히 바람직하게는 1.2 중량% 이상을 나타낸다.
- [0139] 탄소 촉매가, 상기 원소분석에 의한 질소원자 함유량으로서 상기 특정의 역치 이상을 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매가 비교적 다량의 질소원자를 함유하는 것을 나타내고 있다. 탄소 촉매의 원소분석에 의한 질소원자 함유량의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. 해당 원소분석에 의한 질소원자 함유량은 10.0 중량% 이하일 수 있다.
- [0140] 탄소 촉매는, X선광전자분광법(이하, "XPS"라 칭함)에 의해 측정된 질소원자 농도 1.0 원자%(atm%) 이상을 나타내고, 또한 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된 질소원자 함유량이 1.0 중량% 이상을 나타낼 수 있다.
- [0141] 이 경우, 탄소 촉매는, XPS에 의한 질소원자 농도 1.1 원자% 이상을 나타내고, 또한 원소분석에 의한 질소원자 함유량 1.1 중량% 이상을 나타내는 것이 바람직하며, XPS에 의한 질소원자 농도 1.2 원자% 이상을 나타내고, 또한 원소분석에 의한 질소원자 함유량 1.2 중량% 이상을 나타내는 것이 특히 바람직하다.
- [0142] 탄소 촉매가, XPS에 의한 질소원자 농도로서 상기 특정의 역치 이상을 나타내고, 또한 상기 원소분석에 의한 질소원자 함유량으로서 상기 특정의 역치 이상을 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매가, 그 표층부분(표면에서 수 nm의 깊이까지의 부분)뿐만 아니라, 그 내부(해당 표층부분보다 깊은 내부)에도 해당 표층부분과 동등한 양의 질소원자를 포함하는 것, 구체적으로, 그 표층부분으로부터 내부까지 비교적 균질한 탄소구조를 갖고 있는 것을 반영하고 있다.
- [0143] 탄소 촉매가, 위에서 기재된 바와 같이 표층부분으로부터 내부에까지 비교적 균질한 탄소구조를 갖는 경우에, 예를 들어, 해당 표층부분의 활성점이 소실된 경우에도, 해당 표층부분보다 깊은 내부의 활성점이 기능함으로써, 탄소 촉매의 촉매활성의 저하가 효과적으로 억제된다.
- [0144] 탄소 촉매의 XPS에 의한 질소원자 농도, 및 원소분석에 의한 질소원자 함유량의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. XPS에 의한 질소원자 농도는, 10.0 원자% 이하이고, 해당 원소분석에 의한 질소원자 함유량은, 10.0 중량% 이하일 수 있다.
- [0145] 탄소 촉매는, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된, 탄소원자 함유량에 대한 질소원자 함유량의 비율(이하, "원소분석에 의한 N/C 비율"이라 칭함)이 1.1% 이상을 나타낼 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매는, 원소분석에 의한 N/C 비율이 바람직하게는 1.2% 이상, 더 바람직하게는 1.3% 이상, 더욱더 바람직하게는 1.4% 이상, 특히 바람직하게는 1.5% 이상을 나타낸다.
- [0146] 탄소 촉매가, 상기 원소분석에 의한 N/C 비율로서 상기 특정의 역치 이상을 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매가, 비교적 다량의 질소원자를 함유하는 것을 나타내고 있다. 탄소 촉매의 원소분석에 의한 N/C 비율의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. 탄소 촉매의 원소분석에 의한 N/C 비율은 15.0% 이하일 수 있다.
- [0147] 탄소 촉매는, XPS에 의해 측정된 탄소원자 농도에 대한 질소원자 농도의 비율(이하, "XPS에 의한 N/C 비율"이라 칭함)이 바람직하게는 1.1% 이상을 나타낼 수 있고, 연소법에 기초한 원소분석에 의해 측정된 N/C 비율이 1.1% 이상을 나타낼 수 있다.
- [0148] 이 경우, 탄소 촉매는, 바람직하게는 XPS에 의한 N/C 비율 1.2% 이상, 또한 원소분석에 의한 N/C 비율 1.2% 이상을 나타내고, 더 바람직하게는 XPS에 의한 N/C 비율 1.3% 이상, 또한 원소분석에 의한 N/C 비율 1.3% 이상을 나타내며, 더욱더 바람직하게는 XPS에 의한 N/C 비율 1.4% 이상, 또한 원소분석에 의한 N/C 비율 1.4% 이상을 나타내고, 특히 바람직하게는 XPS에 의한 N/C 비율 1.5% 이상, 또한 원소분석에 의한 N/C 비율 1.5% 이상을 나타낸다.
- [0149] 탄소 촉매가, XPS에 의해 측정된 N/C 비율로서 상기 특정의 역치 이상을 나타내고, 또한 원소분석에 의해 측정된 N/C 비율로서 상기 특정의 역치 이상을 나타낸다는 사실은, 탄소 촉매가, 그 표층부분(표면에서부터 수 nm의 깊이까지의 부분)뿐만 아니라, 그 내부(해당 표층부분보다 깊은 내부)에도 해당 표층부분과 동등한 양의 질소원자를 포함하는 것을 반영하고 있다.
- [0150] 탄소 촉매가, 위에서 기재된 바와 같이 표층부분으로부터 내부 부분까지 비교적 균질한 탄소구조를 갖는 경우에, 예를 들어, 해당 표층부분의 활성점이 소실된 경우이더라도, 해당 표층부분보다 깊은 내부의 활성점이 기능함으로써, 탄소 촉매의 촉매활성의 저하가 효과적으로 억제된다.
- [0151] 탄소 촉매의 XPS에 의한 N/C 비율, 및 원소분석에 의한 N/C 비율의 상한치는 특별히 한정되지 않는다. XPS에 의

한 N/C 비율은 15.0% 이하일 수 있고, 또한 해당 원소분석에 의한 N/C 비율은 15.0% 이하일 수 있다.

- [0152] 탄소 촉매는, 철과, 철 이외의 금속(이하, "비철금속"이라 칭함)을 함유할 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매에 함유되는 비철금속은, 전술한 탄소 촉매의 특성이 얻어지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 비철금속은 전이금속인 것이 바람직하다.
- [0153] 본 실시형태에 있어서, 비철금속은, 주기율표의 III족 내지 XII족에 속하는 금속이며, 주기율표의 III족 내지 XII족의 제4주기에 속하는 전이금속인 것이 바람직하다. 구체적으로, 탄소 촉매에 함유되는 비철금속은, 예를 들어, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 란타노이드(예를 들어, 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm) 및 가돌리늄(Gd)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군, 또는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0154] 또한, 탄소 촉매는, Fe와, Ti, Cr, Zn, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 비철금속을 함유하는 것이 바람직하며, Fe와, Cr, Zn 및 Gd로 이루어진 군이 선택되는 1종 이상의 비철금속을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 탄소 촉매는, 예를 들어, Fe 및 Zn을 함유할 수 있다.
- [0155] 탄소 촉매가 비철금속으로서 상기 특정의 전이금속을 포함할 경우, 탄소 촉매는, 다른 전이금속을 더 함유할 수 있다. 즉, 예를 들어, 탄소 촉매가 Fe와, Ti, Cr, Zn, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제1 비철전이금속을 함유할 경우, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 미처 악티노이드로 이루어진 군, 또는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며 해당 제1 비철전이금속과는 다른 제2 비철전이금속을 더 함유할 수 있다.
- [0156] 또 탄소 촉매는, 백금(Pt)을 함유하지 않을 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매는, 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 오스뮴(Os)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하지 않을 수 있다.
- [0157] 탄소 촉매가, 철에 부가해서, 후술하는 탄소화의 원료에 유래하는 비철금속을 포함할 경우, 탄소 촉매는, 탄소화의 원료에 해당 철 및 비철금속이 포함되어 있었던 것에 기인하고, 그 내부에 해당 철과 해당 비철금속을 함유한다. 즉, 탄소 촉매가, 후술하는 금속 제거 처리를 거쳐서 제조되었을 경우에 있어서도, 탄소 촉매의 내부에는, 미량의 해당 철 및 비철금속이 잔존한다.
- [0158] 구체적으로, 예를 들어, 철 및 비철금속을 포함하는 탄소 촉매가 입자 형태일 경우, 탄소 촉매를 구성하는 입자를 절단하면, 절단에 의해 노출된 해당 입자의 단면에 해당 철 및 비철금속이 검출된다. 이 탄소 촉매에 함유되는 철 및 비철금속은, 예를 들어, 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 광도법에 의해 검출될 수 있다.
- [0159] 탄소 촉매는, BET법에 의해 측정된 비표면적이 800 m²/g 이상일 수 있다. 이 경우, 질소 가스를 이용한 BET법에 의한 탄소 촉매의 비표면적은, 바람직하게는 1,000 m²/g 이상, 특히 바람직하게는 1,200 m²/g 이상이다.
- [0160] 탄소 촉매의 비표면적이 상기 특정 역치 이상인 것은, 탄소 촉매에 의한 화학반응의 효율화에 기여하고, 우수한 촉매활성에 기여한다. 탄소 촉매의 비표면적의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 해당 비표면적은, 3,000 m²/g 이하일 수 있다.
- [0161] 탄소 촉매는, 그 자체로 촉매활성(예를 들어, 산소환원 활성)을 갖는 탄소 재료이다. 이 탄소 재료는, 유기물과 철을 함유하는 원료의 탄소화에 의해 얻어진 탄소화 재료이다. 즉, 탄소 촉매는, 유기물 및 철을 함유하는 원료의 탄소화 재료이다. 또한, 탄소 촉매가, 유기물과 철과 비철금속을 함유하는 원료의 탄소화에 의해 얻어진 탄소화 재료일 경우, 탄소 촉매의 탄소구조에는 해당 비철금속이 함유된다. 이 경우에, 탄소 촉매의 촉매활성은, 해당 비철금속보다도, 주로 철과 해당 탄소 구조 자체에 함유되는 활성점에 의한 것으로 여겨진다.
- [0162] 탄소 촉매는, 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 즉, 탄소 촉매에 있어서의 유기 화합물의 함유량은, 예를 들어, 5 중량% 이하 또는 1 중량% 이하일 수 있다.
- [0163] CC층(11)이 전술한 특정한 탄소 촉매를 함유할 경우, Pt층(12)은 해당 특정 탄소 촉매를 함유하지 않을 수

있다. 이 경우, Pt층(12)은, 전술한 특정 탄소 촉매 이외의 탄소 촉매를 함유할 수 있다.

- [0164] CC층(11)이 전술한 특정한 탄소 촉매를 함유할 경우, 캐소드(10)는 해당 특정 탄소 촉매를 함유하는 층을 함유하지 않을 수 있다. 이 경우, 캐소드(10)는, 전술한 특정 탄소 촉매 이외의 탄소 촉매를 함유하는 층을 포함할 수 있다.
- [0165] 탄소 촉매의 제조 방법은, 전술한 특성을 갖는 탄소 촉매가 얻어지는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태에 있어서는, 유기물 및 철을 함유하는 원료를 가압하여 탄소화하는 것을 포함하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0166] 원료에 함유되는 유기물은, 탄소화될 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 즉, 유기물로서는, 예를 들어, 고분자량의 유기 화합물(예를 들어, 열경화성 수지 및/또는 열가소성 수지 등의 수지) 및/또는 저분자량의 유기 화합물이 사용된다. 또한, 유기물로서 바이오매스가 사용될 수 있다.
- [0167] 유기물로서는, 질소 함유 유기물이 바람직하게 사용된다. 질소 함유 유기물은, 그 분자 내에 질소원자를 함유하는 유기 화합물을 함유하는 유기물이면 특별히 한정되지 않는다. 탄소 촉매가 질소 함유 유기물을 함유하는 원료의 탄소화물일 경우, 탄소 촉매의 탄소구조는 질소원자를 함유한다.
- [0168] 구체적으로, 유기물은, 예를 들어, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴-폴리아크릴산 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴-폴리아크릴산 메틸 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산-폴리메탈릴설포산 공중합체, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 메틸 공중합체, 페놀 수지, 폴리푸르푸릴 알코올, 퓨란, 퓨란 수지, 페놀 폼알데하이드 수지, 멜라민, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 질소-함유 킬레이트 수지(예를 들어, 폴리아민형, 이미노다이아세트산형, 아미노인산형 및 아미노메틸포스포산형으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상), 폴리아마이드-이미드 수지, 피롤, 폴리피롤, 폴리비닐피롤, 3-메틸폴리피롤, 아크릴로나이트릴, 폴리염화비닐리덴, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 비닐피리딘, 폴리비닐피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 피란, 몰폴린, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 퀴놀살린, 아닐린, 폴리아닐린, 숙신산 다이하이드라자이드, 아디프산 다이하이드라자이드, 폴리설포, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리아미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 벤조이미다졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리락트산, 폴리에터, 폴리에터에터케톤, 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 리그닌, 키턴, 키토산, 피치, 갈탄, 비단, 털, 폴리아미노산, 핵산, DNA, RNA, 하이드라진, 하이드라자이드, 요소, 살렌(salen), 폴리카바졸, 폴리비스말레이미드, 트리아진, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 에스터, 폴리메타크릴산 에스터, 폴리메타크릴산, 폴리우레탄, 폴리아미도아민 및 폴리카보다이이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0169] 원료에 있어서의 유기물의 함유량은, 촉매가 얻어지는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 원료에 있어서의 유기물의 함유량은, 예를 들어, 5질량% 이상 90질량% 이하, 바람직하게는 10질량% 이상 80질량% 이하일 수 있다.
- [0170] 탄소화의 원료에 함유되는 철로서는, 해당 철의 단체 및/또는 해당 철의 화합물이 사용된다. 철 화합물로서는, 예를 들어, 철의 염, 철의 산화물, 철의 수산화물, 철의 질화물, 철의 황화물, 철의 탄화물 및 철의 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0171] 원료에 있어서의 철의 함유량은, 촉매가 얻어지는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 철의 함유량은, 예를 들어, 0.001질량% 이상 90질량% 이하, 바람직하게는, 0.002질량% 이상 80질량% 이하일 수 있다.
- [0172] 탄소화의 원료는, 비철금속을 더 함유할 수 있다. 이 경우, 유기물과 철과 비철금속을 함유하는 원료가 가압하에서 탄소화된다. 탄소 촉매가, 유기물과 철과 비철금속을 함유하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는 탄소화 재료일 경우, 탄소 촉매는 해당 철 및 비철금속을 포함한다. 원료에 함유되는 비철금속은, 전술한 탄소 촉매의 특성이 얻어지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 비철금속은 전이금속인 것이 바람직하다.
- [0173] 본 실시형태에 있어서, 비철금속은, 주기율표의 III족 내지 XII족의 제4 주기에 속하는 전이금속이고, 바람직하게는 주기율표의 III족 내지 XII족에 속하는 금속이고, 바람직하게는 주기율표의 III족 내지 XII족 중 제4주기에 속하는 전이금속이다. 구체적으로, 원료에 함유되는 비철금속은, 예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군, 또는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0174] 또한, 원료는, 바람직하게는 Fe와, Ti, Cr, Zn, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 비철 금속, 더 바람직하게는 Fe와, Cr, Zn 및 Gd로 이루어진 군이 선택되는 1종 이상의 비철금속을 함유한다. 이 경우, 원료는 Fe 및 Zn을 함유할 수 있다.
- [0175] 원료가 철에 부가해서 비철금속으로서 상기 특정의 전이금속을 함유할 경우, 해당 원료는 또 다른 전이금속을 더 포함할 수 있다. 즉, 예를 들어, 원료가 Fe와, Ti, Cr, Fe, Zn, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제1 비철전이금속을 포함할 경우, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군, 또는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, 란타노이드(예를 들어, Nd, Sm 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며 해당 제1 비철전이금속과는 다른 제2 비철전이금속을 더 포함할 수도 있다.
- [0176] 또 원료는 백금(Pt)을 함유하지 않을 수 있다. 이 경우, 원료는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 오스뮴(Os)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하지 않을 수 있다.
- [0177] 원료에 함유되는 비철금속으로서, 해당 비철금속의 단체 및/또는 해당 비철금속의 화합물이 사용된다. 비철금속의 화합물로서는, 예를 들어, 비철금속의 소금, 비철금속의 산화물, 비철금속의 수산화물, 비철금속의 질화물, 비철금속의 황화물, 비철금속의 탄화물 및 비철금속의 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0178] 원료에 있어서의 비철금속의 함유량(2종 이상의 비철금속을 사용할 경우에는, 해당 2종 이상의 비철금속의 함유량의 합계)은, 촉매가 얻어지는 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1질량% 이상 90질량% 이하, 바람직하게는 2질량% 이상 80질량% 이하일 수 있다.
- [0179] 탄소화는, 가압하에 원료를 가열하고, 해당 원료가 탄소화되는 온도(이하, "탄소화 온도"라 칭함)에서 유지함으로써 수행된다. 탄소화 온도는, 원료가 탄소화되는 온도이면 특별히 한정되지 않는다. 탄소화 온도는, 예를 들어, 300℃ 이상이다. 즉, 이 경우, 유기물을 함유하는 원료는, 가압 하에 300℃ 이상의 온도에서 탄소화된다.
- [0180] 또한, 탄소화 온도는, 예를 들어, 700℃ 이상, 바람직하게는 900℃ 이상, 더 바람직하게는 1,000℃ 이상, 특히 바람직하게는 1,100℃ 이상일 수 있다. 탄소화 온도의 상한치는, 특별히 한정되지 않지만, 해당 탄소화 온도는, 예를 들어, 3,000℃ 이하이다.
- [0181] 탄소화 온도까지의 승온 속도는, 예를 들어, 0.5℃/분 이상, 300℃/분 이하이다. 탄소화 온도에서 원료를 유지하는 기간은, 예를 들어, 1초 이상, 24시간 이하이며, 바람직하게는, 5분 이상, 24시간 이하이다. 탄소화는, 질소 분위기 등의 불활성 가스 분위기 중에서 행하는 것이 바람직하다. 즉, 탄소화는, 예를 들어, 질소 가스 등의 불활성 가스의 유동 하에 행하는 것이 바람직하다.
- [0182] 탄소화를 행하는 분위기의 압력은, 대기압보다 큰 압력이면 특별히 한정되지 않는다. 탄소화를 위한 분위기의 압력은, 예를 들어, 게이지압으로 환산해서 0.05MPa 이상의 압력이다. 구체적으로, 이 경우, 유기물을 함유하는 원료는, 게이지압으로 환산해서 0.05MPa 이상의 압력하에서 탄소화된다.
- [0183] 또한, 탄소화를 행하는 분위기의 압력은, 게이지압으로 환산해서, 0.10MPa 이상, 0.15MPa 이상, 0.20MPa 이상일 수 있다.
- [0184] 탄소 촉매의 제조 방법은, 상기 탄소화에 의해 얻어지는 탄소화 재료에 추가의 처리를 실시하는 것을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시할 수 있다. 이 경우, 탄소 촉매의 제조 방법은, 유기물을 함유하는 원료는 가압하에 탄소화하는 단계, 및 이어서, 해당 탄소화에 의해 얻어진 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시하는 단계를 포함한다. 금속 제거 처리는, 탄소화 재료에 함유되는 원료 유래의 금속의 양을 저감시키는 처리이다. 금속 제거 처리는, 예를 들어, 산에 의한 세정 처리 및/또는 전해 처리이다.
- [0185] 다음에, 본 실시형태에 따른 구체적인 실시예에 대해서 설명한다.
- [0186] **실시예**
- [0187] [촉매 1]
- [0188] 1.0g의 폴리아크릴로나이트릴(PAN)과, 1.0g의 2-메틸 이미다졸과, 6.0g의 염화아연(ZnCl₂)과, 0.18g의 염화철(III) 6수화물(FeCl₃·6H₂O)과, 30g의 다이메틸폼아마이드를 혼합하였다. 얻어진 혼합물로부터 건조에 의해 용매

를 제거하였다. 건조한 혼합물을 대기중에서 가열하여, 250℃에서 불용화를 행하였다. 불용화 후의 혼합물을, 질소분위기 중, 0.90MPa의 게이지 압력하, 1,300℃에서 가열 유지시킴으로써, 탄소화를 행하였다.

- [0189] 탄소화에 의해 얻어진 탄소화 재료에 묽은 염산을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 탄소화 재료를 함유하는 현탁액을, 여과막을 사용해서 여과하고, 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 탄소화 재료를 세정하였다. 이와 같이 해서 산세정에 의한 금속 제거 처리를 행하였다.
- [0190] 미분쇄기에 의해, 금속 제거 처리 후의 탄소화 재료를, 그 입자 직경의 중간치가 1 μ m 이하가 될 때까지 분쇄하였다. 이와 같이 해서, 분쇄 후의 탄소화 재료를, 촉매 조제에 1의 탄소 촉매로서 얻었다.
- [0191] [촉매 조제에 2]
- [0192] 0.90MPa 대신에 0.20MPa의 게이지 압력하에서 탄소화를 행한 것 이외에는 전술한 촉매 조제에 1과 마찬가지로 해서, 촉매 조제에 2의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0193] [촉매 조제에 3]
- [0194] 불용화 전에, 0.018g의 염화크롬 6수화물($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 더 함유하는 혼합물을 조제하고, 해당 혼합물을 불용화시킨 것 이외에는 전술한 촉매 조제에 1과 마찬가지로 해서, 촉매 조제에 3의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0195] [촉매 조제에 4]
- [0196] 불용화 전에, 0.06g의 붕산($\text{B}(\text{HO})_3$)을 더 함유하는 혼합물을 조제하고, 해당 혼합물을 불용화시킨 것 이외에는 전술한 촉매 조제에 1과 마찬가지로 해서, 촉매 조제에 4의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0197] [촉매 조제에 5]
- [0198] 1.0g의 2-메틸 이미다졸 대신에 2.0g의 2-메틸 이미다졸을 이용한 것 이외에는 전술한 촉매 조제에 1과 마찬가지로 해서, 촉매 조제에 5의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0199] [촉매 조제에 6]
- [0200] 불용화 전에, 0.075g의 질산가돌리늄 6수화물($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 더 함유하는 혼합물을 조제하고, 해당 혼합물을 불용화시킨 것 이외에는 전술한 촉매 조제에 1과 마찬가지로 해서, 촉매 조제에 6의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0201] [비교 조제에 1]
- [0202] 1.0g의 폴리아크릴로니트릴(PAN)과, 1.0g의 2-메틸 이미다졸과, 6.0g의 염화아연(ZnCl_2)과, 0.18g의 염화철(III) 6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과, 30g의 다이메틸폼아마이드를 혼합하였다. 얻어진 혼합물로부터 건조에 의해 용매를 제거하였다. 건조시킨 혼합물을 대기 중에서 가열하고, 250℃에서 불용화를 행하였다. 불용화 후의 혼합물을, 질소 분위기 중, 상압하, 1,300℃에서 가열 유지시킴으로써, 탄소화를 행하였다.
- [0203] 탄소화에 의해 얻어진 탄소화 재료에 묽은 염산을 첨가하고, 교반하였다. 그 후, 탄소화 재료를 함유하는 현탁액을, 여과막을 사용해서 여과하고, 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 탄소화 재료를 세정하였다. 이와 같이 해서 산세정에 의한 금속 제거 처리를 행하였다.
- [0204] 미분쇄기에 의해, 금속 제거 처리 후의 탄소화 재료를, 그 입자 직경의 중간치가 1 μ m 이하가 될 때까지 분쇄하였다. 이와 같이 해서 분쇄 후의 탄소화 재료를, 비교 조제에 1의 탄소 촉매로서 얻었다.
- [0205] [비교 조제에 2]
- [0206] 1,300℃ 대신에 1,000℃에서 탄소화를 행한 것 이외에는 전술한 비교 조제에 1과 마찬가지로 해서, 비교 조제에 2의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0207] [비교 조제에 3]
- [0208] 1,300℃ 대신에 800℃에서 탄소화를 행한 것 이외에는 전술한 비교 조제에 1과 마찬가지로 해서, 비교 조제에 3의 탄소 촉매를 얻었다.
- [0209] [비교 조제에 4]
- [0210] 질소기류하, 톨루엔 280ml가 들어간 플라스크에 아크릴로니트릴 56.35질량부를 첨가하여 용해시킨 후, 2,2'-

아조비스아이소부티로나이트릴 0.75질량부를 첨가하였다. 내용물을 교반하면서 60℃로 승온시키고, 3.5시간 반응시켰다. 백색침전이 발생한 것을 확인한 후, 반응을 종료시켰다. 반응물에 테트라하이드로푸란을 첨가하고, 여과하였다. 여과물을 테트라하이드로푸란으로 세정, 여과 건조를 행함으로써, 폴리아크릴로나이트릴 입자를 얻었다.

[0211] 얻어진 폴리아크릴로나이트릴 입자를 190℃로부터 서서히 승온시키고, 230℃로, 1시간 공기중에서 열처리함으로써, 폴리아크릴로나이트릴 입자의 불용화체를 얻었다. 얻어진 불용화체에 대해서, 철원자가 0.3질량%의 조성이 되도록 염화철(II) 4수화물을 담지하고, 얻어진 폴리아크릴로나이트릴의 불용화체-염화철(II) 4수화물 건조성물을 질소기류하 600℃에서 5시간 열처리를 행한 후, 볼 밀(ball mill)에 의한 분산 처리를 시행하였다. 다음에, 암모니아 기류하 800℃에서 1시간, 그리고 1,000℃에서 1시간 암모니아 기류하, 열처리(부활 처리)를 행함으로써 입자 형태의 탄소 촉매(비교 조제에 4의 탄소 촉매)를 얻었다.

[0212] [열중량분석]

[0213] 시차열천평(TG-DTA2020SA, 브루커 에이엑스에스 주식회사(Bruker AXS Inc.) 제품)을 이용해서, 질소 분위기하에서의 TG에 의해, 탄소 촉매의 중량감소율을 측정하였다. 즉, 탄소 촉매 10mg을 넣은 알루미늄제 용기를 장치에 설치하고, 이어서, 상온에서 질소(200 ml/분)를 흐르게 한 상태에서 해당 장치를 1시간 유지시켰다. 그 후, 승온 속도 10℃/분에서, 상온으로부터 1,200℃까지 탄소 촉매를 가열하고, 200℃ 내지 1,200℃의 온도 범위의 중량감소율을 측정하였다. 탄소 촉매에 흡착한 물 등의 영향을 제거하기 위해서, 200℃에 있어서의 탄소 촉매의 중량으로부터, 1,200℃에 있어서의 해당 탄소 촉매의 중량을 차감해서 얻어진 차이분을, 해당 200℃에 있어서의 탄소 촉매의 중량으로 나눈 값에 100을 곱함으로써, 탄소 촉매의 중량감소율(중량%)을 얻었다.

[0214] 도 2에는, 촉매 조제에 1과, 비교 조제에 2 및 4에서 얻어진 탄소 촉매의 TG에 의한 중량감소율의 측정 결과를 나타낸다. 도 2에 있어서, 가로축은 온도(℃)를 나타내고, 세로축은 TG에 의한 중량감소율(%)을 나타낸다.

[0215] [X선 흡수 미세구조분석]

[0216] 탄소 촉매에 함유되는 철의 K 흡수단의 XAFS 분석을 하였다. 즉, 아이치 싱크로트론 광 센터(Aichi Synchrotron Radiation Center)(일본 아이치현 소재)의 빔라인 BL5S1을 이용해서, 경질 X선을 사용한 XAFS 분석을 하였다(링(Ring): 1.2GeV/300.0mA 내지 300.3mA, 모노크로메이터: Si(111), 빔 크기: 0.50mm×0.30mm, 광자수: 7,000eV에서 10¹⁰개, 분해능(E/ΔE): 12keV에서 7,000).

[0217] 구체적으로, 에지 점프(흡수단 전후에서의 흡광도의 차이)가 1이 되도록 양을 조절한 탄소 촉매를 원통에 채우고, 압축시켰다. 이와 같이 제작된 시료를 투과법에 의해 측정하였다. 단, 에지 점프가 1이 될 때에 흡수단(원자의 궤도에 속박되어 있는 전자를 최저 비점유 상태로 여기시키기 위한 에너지(흡수단 에너지)) 후의 흡광도가 4를 초과할 경우에는, 흡수단 이후의 흡광도가 4를 초과하지 않는 범위에서 에지 점프가 최대가 되도록 탄소 촉매의 양을 조절하였다. 또한, 에지 점프가 1이 되는 양에서는 부피가 적어 측정에 적합하지 않을 경우에는, 탄소 촉매에 질화붕소(BN)를 가해서 얻어진 혼합물을 원통에 채웠다. 측정 범위는 6,813eV 내지 8,213eV이고, 스텝 폭은 0.32eV이며, 측정 시간은 0.06초/point였다.

[0218] 분석에 있어서, 일반적인 XAFS 해석 소프트웨어의 하나인 "Athena"를 이용하였다(Athena Demeter 0.9.24, copyright 2006-2015 Bruce Ravel using Ifeffit 1.2.12 copyright 2008 Matt Newville, Univ of Chicago).

[0219] 규격화는, 해석 소프트웨어 "Athena"의 "Main window"에서의 "Normalization and background removal parameters"란에 다음 수치를 입력하는 것에 의해 수행하였다. E₀: 흡광도가 최대 1차 미분을 갖게 되었을 때의 에너지. 규격화 차수(Normalization order): 3. 프리-에지 범위(Pre-edge range): -150 내지 -30. 규격화 범위(Normalization range): 150 내지 1,000. 평탄화된 규격화 데이터(Flatten normalized data): 온(On). 단, 조건은 디폴트(default)로부터 변경하지 않았다. 규격화는, 흡수단 이전과 흡수단 이후의 백그라운드를 각각의 영역에 있어서 측정 데이터의 중앙을 통과하도록 그릴 수 있으면, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0220] 도 3에서, 촉매 조제에 1과, 비교 조제에 1, 2 및 4에서 얻어진 탄소 촉매의 XAFS 스펙트럼, 및 비교를 위한 평균 입자 직경이 150μm인 분말 상태의 α철(철분, 와코순야쿠코고 주식회사 제품)의 XAFS 스펙트럼을 나타낸다. 도 3에 있어서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 규격화 흡광도를 나타낸다.

[0221] [BET 비표면적, 미세세공용적, 메조세공용적, 거대세공용적]

[0222] 탄소 촉매의 비표면적, 미세세공용적, 메조세공용적 및 거대세공용적을, 비표면적·세공분포 측정장치(Tristar

3000, 주식회사 시마즈세이사쿠쇼(Shimadzu Corporation) 제품을 이용해서 측정하였다.

- [0223] 즉, 우선, 0.1g의 탄소 촉매를, 100℃, 6.7×10^{-2} Pa에서, 3시간 유지시킴으로써, 해당 탄소 촉매에 흡착되어 있는 수분을 제거하였다. 다음에, BET법에 의해서, 77K에 있어서의 질소흡착 등온선으로부터, 탄소 촉매의 비표면적(m^2/g)을 측정하였다. 또한, 77K에 있어서의 질소흡착 등온선은, 77K의 온도에서, 질소 가스의 압력의 변화에 따르는, 탄소 재료에 대한 질소흡착량의 변화를 측정함으로써 얻었다.
- [0224] 한편, 온도 77K에 있어서의 질소흡착 등온선으로부터, BJH법에 의해 거대세공용적 및 메조세공용적(cm^3/g)을 측정하였다. 온도 77K에 있어서의 질소흡착 등온선의 $P/P_0=0.98$ 의 점(P는 평형 시의 압력을 나타내고, P_0 은, 포화 증기압(77K의 질소에서는 1.01×10^5 Pa)을 나타냄)에서의 흡착량에 기초하여 전체 세공용적(cm^3/g)을 얻었다. 또한, 전체 세공용적으로부터, 거대세공용적과 메조세공용적의 합계를 차감함으로써, 미세세공용적(cm^3/g)을 산출하였다. 그리고, 메조세공용적(cm^3/g)을 전세공용적(cm^3/g)으로 나누어서 얻어진 값에 100을 곱해서 메조세공비율(%)을 산출하였다.
- [0225] BJH법은, Barrett, Joyner, Halenda에 의해 제창된 메조세공의 분포를 측정하는 대표적인 방법이다(E P Barrett, L G Joyner and P P Halenda, J Am Chem Soc, 73, 373,(1951)).
- [0226] [유도결합 플라즈마 질량분석]
- [0227] ICP-MS에 의해 탄소 촉매의 철 함유량을 측정하였다. 즉, 25mg의 탄소 촉매를, 대기분위기하, 800℃에서, 3시간 가열 유지시킴으로써, 해당 탄소 촉매 중의 비금속 성분을 제거하였다. 그 후, 탄소 촉매를 진한 염산 5ml 중에 침지시킴으로써, 해당 탄소 촉매에 함유되어 있는 금속을 용해시켰다. 그 후, 전체 중량이 25g이 되도록 증류수를 가해서 희석시켜, 금속 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 금속 용액의 철원자 농도를, 시퀀셜형 플라즈마 발광 분석 장치(sequential plasma emission spectrometer)(ICP-8100, 주식회사 시마즈세이사쿠쇼 제품)를 이용해서 측정하였다.
- [0228] 이어서, 금속 용액의 철원자 농도(mg/g)에 해당 금속 용액의 중량(25g)을 곱해서 얻어진 값을, 탄소 촉매의 중량(25mg)으로 나누어서 얻어진 값에 100을 곱하여, 해당 탄소 촉매의 철 함유량(중량%)을 산출하였다.
- [0229] [X선 광전자분광법]
- [0230] 탄소 촉매를 XPS에 의해 해석하였다. 즉, X선 광전자 분광장치(Axis Nova, KRATOS사 제품)를 이용해서, 탄소 촉매의 표면에 있어서의 탄소원자, 질소원자 및 산소원자의 각 코어 준위로부터의 광전자 스펙트럼을 측정하였다. X선원에는 AlK α 선(10mA, 15kV, 패스 에너지(Pass energy) 40eV)를 이용하였다. 얻어진 광전자 스펙트럼에 있어서는, 탄소원자의 1s 궤도에 유래하는 C $_{1s}$ 피크의 피크 탑이 284.5eV에 위치하도록 결합 에너지의 보정을 행하였다. 얻어진 광전자 스펙트럼으로부터, 질소원자 농도(원자%), 탄소원자 농도(원자%), 및 산소원자 농도(원자%)를 얻었다. 또한, 질소원자 농도(원자%)를 탄소원자 농도(원자%)로 나누어서 얻어진 값에 100을 곱하여, XPS에 의해 측정된 N/C 비율(%)을 산출하였다.
- [0231] [원소분석]
- [0232] 탄소 촉매에 연소법에 기초한 원소 분석을 시행하였다. 즉, 유기 미량원소 분석장치(2400II, 퍼킨엘머 주식회사)를 이용해서, 탄소 촉매의 질소 함유량을 연소법에 의해 측정하였다. 헬륨을 캐리어 가스로서 이용해서, 2mg의 탄소 촉매를, 연소관 온도 980℃, 환원관 온도 640℃의 조건하에 분석하였다.
- [0233] 탄소 촉매에 함유된 질소원자의 중량을, 해당 탄소 촉매의 전체 중량으로 나눈 값에 100을 곱하여, 해당 탄소 촉매의 질소원자 함유량(중량%)을 산출하였다.
- [0234] 마찬가지로, 탄소 촉매에 함유된 탄소원자의 중량 및 수소의 중량을 각각 해당 탄소 촉매의 전체 중량으로 나눈 값에 100을 곱하여, 탄소원자 함유량(중량%) 및 수소원자 함유량(중량%)을 산출하였다. 또한, 질소원자 함유량(중량%)을 탄소원자 함유량(중량%)로 나눈 값에 100을 곱하여, 원소분석에 의해 측정된 N/C 비율(%)을 산출하였다.
- [0235] [촉매 활성화]
- [0236] 탄소 촉매의 촉매 활성을, 회전링 디스크 전극장치(RRDE-3A 회전링 디스크 전극장치 ver. 1.2, BAS 주식회사(BAS Inc.) 제품)와, 듀얼 전기 화학 아날라이저(CHI700C, 주식회사 ALS사(ALS Corporation) 제품)를 이용해서 평가하였다. 즉, 우선 탄소 촉매를 함유하는 작용 전극을 포함하는, 3극식의 회전링 디스크 전극장치를 제작하

였다. 구체적으로, 탄소 촉매 5mg과, 5% Nafion(등록상표)(시그마알드리치사 제품, 나피온과 불소화 이온교환 수지, 5% 용액(정리 번호: 510211)) 50 μ l와, 물 400 μ l와, 아이소프로필 알코올 100 μ l를 혼합해서 슬러리를 조제 하였다. 다음에, 이 슬러리에 초음파 처리를 10분 행하고, 그 후, 호모지나이저 처리를 2분 행하였다. 그리고, 얻어진 슬러리를, 탄소 촉매의 도포량이 0.1mg/cm²가 되도록, 작용 전극(RRDE-3A용 링 디스크 전극, 백금 링-금 디스크 전극 디스크 직경 4mm, BAS 주식회사 제품)에 도포하고, 건조시킴으로써, 해당 탄소 촉매를 함유하는 작용 전극을 제작하였다.

[0237] 또 반대 전극으로서는 백금전극(Pt 카운터 전극 23cm, BAS 주식회사 제품)을 사용하고, 참조 전극으로서는 가역식 수소전극(RHE)(저장식 가역수소전극, 주식회사 이씨 프론티어사(EC Frontier Co., Ltd.) 제품)을 사용하였다. 이와 같이 해서, 탄소 촉매를 함유하는 작용 전극, 반대 전극으로서는 백금전극 및 참조 전극으로서는 가역식 수소전극(RHE)을 포함하는 회전링 디스크 전극장치를 얻었다. 또한, 전해액으로서는, 0.1M 과염소산 수용액을 사용하였다.

[0238] 그리고, 상기 회전링 디스크 전극장치를 이용한 촉매 활성을 측정하였다. 즉, 탄소 촉매를 함유하는 작용 전극을 포함하는, 3극식의 회전링 디스크 전극장치를 이용한 질소 분위기하에 있어서의 선형 스위프 볼타메트리(linear sweep voltammetry)(N₂-LSV) 및 산소 분위기하에 있어서의 선형 스위프 볼타메트리(O₂-LSV)를 실시하였다.

[0239] N₂-LSV에 있어서는, 우선 질소 버블링을 10분 행하여, 전해액 내의 산소를 제거하였다. 그 후, 전극을 회전속도 1,600rpm으로 회전시켜, 스위프 속도 20mV/sec로 전위 스위핑시켰을 때의 전류밀도를 전위의 함수로서 기록하였다.

[0240] O₂-LSV에 있어서는, 더욱 그 후, 산소 버블링을 10분 행하고, 전해액 내를 포화 산소로 충족시켰다. 그 후, 전극을 회전속도 1,600rpm으로 회전시켜, 스위프 속도 20mV/sec로 전위 스위핑시켰을 때의 전류밀도를 전위의 함수로서 기록하였다(O₂-LSV). 그리고, O₂-LSV로부터 N₂-LSV를 차감하여, 산소 환원 볼타모그램을 얻었다. 또, 얻어진 산소 환원 볼타모그램에 있어서, 환원 전류가 음의 값, 산화 전류가 양의 값이 되도록 수치에 부호를 붙였다.

[0241] 이와 같이 해서 얻어진 산소환원 볼타모그램으로부터, 탄소 촉매의 내구성 시험 개시 시의 촉매 활성을 나타내는 지표의 하나로서, 0.7V(대(vs.) NHE)의 전압을 인가했을 때의 전류밀도 i_{0.7}(mA/cm²)을 기록하였다.

[0242] [실시예 1]

[0243] 탄소 촉매를 함유하는 CC층을 제작하였다. 구체적으로, 우선, 촉매 조제예 1에 있어서 조제된 탄소 촉매 0.25g과, EW값이 700인 아이오노머의 5중량% 용액 3.5g과, 볼(ball) 25g을 포트에 투입하고, 200rpm, 50분간 볼 밀을 이용해서 혼합함으로써, 균일하게 분산된 해당 탄소 촉매를 함유하는 슬러리 형태의 CC층 조성물을 얻었다.

[0244] 얻어진 슬러리 형태의 CC층 조성물을, 가스 확산층("29BC", SGL 카본사(SGL Carbon Co., Ltd.) 제품)(2.3cm×2.3cm)의 면적 5cm²의 영역 위에, 탄소 촉매의 함유량이 2.5 mg/cm²가 되도록 도포해서 건조시킴으로써, 해당 가스 확산층 위에, 탄소 촉매를 함유하고, 전해질 재료비가 0.7인 CC층을 형성하였다.

[0245] 또한, 백금을 함유하는 Pt층을 제작하였다. 구체적으로, 백금-함유 촉매로서의, 탄소 담체와 해당 탄소 담체에 담지된 백금 입자를 함유하는 백금 담지 탄소(이하, "Pt/C"라 칭함)(UNPC40-II, 이시후쿠킨조쿠코교사(Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.) 제품) 0.25g과, EW값이 700인 아이오노머의 5중량% 용액 3.5g과, 증류수 2.5g과, 볼 25g을 포트에 투입하고, 200rpm, 50분간 볼 밀을 이용해서 혼합함으로써, 균일하게 분산된 해당 Pt/C를 함유하고, 전해질 재료비가 0.7인 슬러리 형태의 Pt층 조성물을 얻었다.

[0246] 얻어진 슬러리 형태의 Pt층 조성물을, 고체 고분자 전해질막(Nafion(등록상표) 211, Dupont사 제품)(2.3cm×2.3cm)의 면적 5cm²의 영역 위에, 백금의 함유량이 0.050 mg/cm²가 되도록 도포해서 건조시킴으로써, 해당 고체 고분자 전해질막 위에, 백금을 함유하고, 전해질 재료비가 0.7인 Pt층을 형성하였다.

[0247] Pt/C로서는, 해당 Pt/C의 중량에 대한 해당 Pt/C에 함유되는 백금의 중량의 비율이 40중량%인 것을 이용하였다. Pt층에 있어서의 백금의 함유량은, 해당 Pt층중의 Pt/C에 함유되는 백금의 중량을, 해당 Pt층의 면적으로 나누어서 산출되었다. CC층의 면적 및 Pt층의 면적은 모두 5cm²이고, 따라서 해당 CC층과 Pt층으로 구성되는 캐소드의 촉매층의 면적도 또 5cm²였다.

- [0248] 한편, 애노드를 제작하였다. 구체적으로, 0.5g의 Pt/C와, 5중량% Nafion(등록상표) 용액(Aldrich사 제품) 10g과, 증류수 2g과, 볼 25g을 포트에 투입하고, 200rpm, 50분간 볼 밀을 이용해서 혼합함으로써, 슬러리 형태의 애노드 조성물을 조제하였다. 이 슬러리 형태의 애노드 조성물을, 가스 확산층의 면적 5cm²의 영역 위에, Pt/C의 함유량이 0.3 mg/cm²가 되도록 도포해서 건조시키므로써, 해당 가스 확산층 위에, Pt/C를 함유하는 촉매층으로 구성되는 애노드를 형성하였다.
- [0249] 1쌍의 가스 확산층과, 해당 1쌍의 가스 확산층 사이에 배치되는 고체 고분자 전해질막과, 한쪽의 해당 가스 확산층과, 고체 고분자 전해질막 사이에 배치되는 캐소드와, 다른 쪽의 가스 확산층과 고체 고분자 전해질막 사이에 배치되는 애노드를 포함하는 MEA, 및 MEA를 포함하는 단위 셀(unit cell)을 제작하였다.
- [0250] 구체적으로, 한쪽 가스 확산층 위에 형성된 CC층과, 고체 고분자 전해질막 위에 형성된 Pt층이 접하도록, 또한 해당 고체 고분자 전해질막의 Pt층이 형성되어 있지 않은 표면과, 다른 쪽 가스 확산층 위에 형성된 애노드가 접하도록, 150℃, 1MPa의 조건으로, 해당 고체 고분자막을 1쌍의 가스 확산층 사이에 끼워서 3분간 압착함으로써, MEA를 제작하였다. 다음에, MEA에, 해당 MEA를 끼우도록 1쌍의 개스킷을 부착하였다. 또한 해당 1쌍의 개스킷을 1쌍의 분리기 사이에 삽입함으로써, 연료전지의 단위 셀을 제작하였다.
- [0251] 그 후, 전술한 바와 같이 해서 제작한 단위 셀을 연료전지 자동평가시스템(주식회사 도요테크니카 제품)에 설치하고, 발전 시험을 행하였다. 발전 시험에 있어서는, 우선 단위 셀에 대해서, 배압 20kPa에서 캐소드에 상대습도 50% 공기(산소)를 2.0 l/분에서 공급하고, 애노드에 상대습도 50% 수소를 0.2 l/분에서 공급하고, 셀 온도를 55℃로 설정하고, 개로 전압을 5분간 측정하였다. 그 후, 셀 전류밀도를 1.5A/cm²로부터 0A/cm²까지 변화시키는 사이, 각 전류밀도를 3분간 유지하고, 해당 각 전류밀도에 있어서의 셀 전압을 측정하였다. 이 발전 시험에 있어서, 내구성 시험 시작 시의 촉매활성을 나타내는 지표의 하나로서, 전류밀도 0.2A/cm²에서 관측되는 전위(mV)를, 초기 전위 BOL(Beginning Of Life)로서 기록하였다.
- [0252] 다음에, 피독시험을 행하였다. 즉, 우선 단위 셀에 대하여, 배압 20kPa에서 캐소드에 상대습도 50% 공기(산소)를 2.0 l/분에서 공급하고, 애노드에 상대습도 50% 수소를 0.2 l/분에서 공급하고, 셀 온도를 55℃로 설정하고, 전류밀도 0.3A/cm²를 30분 유지하였다. 그 후, 배압 20kPa에서 캐소드에 10ppm의 이산화황을 포함하는 건조 공기(산소)를 0.2 l/분에서 공급하고, 애노드에 상대습도 50% 수소를 0.2 l/분에서 공급하고, 셀 온도를 55℃로 설정하고, 전류밀도 0.3A/cm²를 90분 유지하였다. 또한, 배압 20kPa에서 캐소드에 상대습도 50% 공기(산소)를 2.0 l/분에서 공급하고, 애노드에 상대습도 50% 수소를 0.2 l/분에서 공급하고, 셀 온도를 55도에 설정하고, 전류밀도 0.3A/cm²를 30분 유지하였다.
- [0253] 그 후, 전류 보유 시험(current holding test)(내구성 시험)을 행하였다. 즉, 단위 셀에 대하여, 배압 70kPa에서 캐소드에 포화 가습공기(산소)를 2.0 l/분에서 공급하고, 애노드에 포화 가습수소를 0.5 l/분에서 공급하고, 셀 온도를 75℃로 설정하고, 전류밀도를 0.5A/cm²로 일정하게 유지하는 상태를 100시간 유지하였다.
- [0254] 또한, 상기 100시간의 내구성 시험을 종료한 직후에, 재차 발전 시험을 행하였다. 해당 발전 시험에 있어서 전류밀도 0.2A/cm²에서 관측되는 전위(mV)를, 내구성 시험 종료 후의 촉매활성을 나타내는 지표의 하나인 전위 EOL(End Of Life)로서 기록하였다.
- [0255] 그리고, 내구성 시험 개시 시의 발전 시험에 있어서 전류밀도 0.2A/cm²에서 관측된 전위 BOL(mV)로부터, 해당 내구성 시험 후의 발전 시험에 있어서 전류밀도 0.2A/cm²에서 관측된 EOL전위(mV)를 감산해서 얻어진 값을, 100시간의 해당 내구성 시험에 의한 전위저하량(BOL-EOL)(mV)으로서 얻었다.
- [0256] [실시예 2]
- [0257] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0258] [실시예 3]
- [0259] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.005 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0260] [실시예 4]
- [0261] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.100 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.

- [0262] [실시예 5]
- [0263] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 1.0 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0264] [실시예 6]
- [0265] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 1.0 mg/cm²로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0266] [실시예 7]
- [0267] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 1.0 mg/cm²로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.005 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0268] [실시예 8]
- [0269] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 6.0 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0270] [실시예 9]
- [0271] CC층의 전해질 재료비를 0.9로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0272] [실시예 10]
- [0273] CC층의 전해질 재료비를 0.9로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0274] [실시예 11]
- [0275] Pt층의 전해질 재료비를 0.5로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0276] [실시예 12]
- [0277] Pt층의 전해질 재료비를 0.5로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0278] [실시예 13]
- [0279] Pt층의 전해질 재료비를 0.2로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0280] [실시예 14]
- [0281] Pt층의 전해질 재료비를 0.2로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0282] [실시예 15]
- [0283] 탄소 촉매로서, 촉매 조제에 2에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0284] [실시예 16]
- [0285] 탄소 촉매로서, 촉매 조제에 3에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0286] [실시예 17]
- [0287] 탄소 촉매로서, 촉매 조제에 4에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA

및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.

- [0288] [실시예 18]
- [0289] 탄소 촉매로서, 촉매 조제에 5에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0290] [실시예 19]
- [0291] 탄소 촉매로서, 촉매 조제에 6에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0292] [실시예 20]
- [0293] Pt/C로서, 해당 Pt/C의 중량에 대한 해당 Pt/C에 포함되는 백금의 중량의 비율이 20중량%인 것(UNPC20-II, 이시 후쿠킨조쿠코교사 제품)을 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0294] [실시예 21]
- [0295] Pt층의 전해질 재료비를 1.2로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0296] [실시예 22]
- [0297] Pt층의 전해질 재료비를 0.1로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0298] [실시예 23]
- [0299] CC층의 전해질 재료비를 0.5로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0300] [비교예 1]
- [0301] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.200 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0302] [비교예 2]
- [0303] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.001 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0304] [비교예 3]
- [0305] Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.001 mg/cm²로 하고, CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 1.0 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0306] [비교예 4]
- [0307] Pt층을 제작하지 않은(캐소드가 Pt층을 포함하지 않은) 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0308] [비교예 5]
- [0309] Pt층을 제작하지 않고 (캐소드가 Pt층을 포함하지 않고), CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 1.0 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0310] [비교예 6]
- [0311] CC층을 제작하지 않고 (캐소드가 CC층을 포함하지 않고), Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.100 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을

행하였다.

- [0312] [비교예 7]
- [0313] CC층을 제작하지 않은(캐소드가 CC층을 포함하지 않은) 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0314] [비교예 8]
- [0315] CC층을 제작하지 않고(캐소드가 CC층을 포함하지 않고), Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0316] [비교예 9]
- [0317] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 10.0 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0318] [비교예 10]
- [0319] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 10.0 mg/cm²로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0320] [비교예 11]
- [0321] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 0.2 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0322] [비교예 12]
- [0323] CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량을 0.2 mg/cm²로 하고, Pt층에 있어서의 백금의 함유량을 0.020 mg/cm²로 한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0324] [비교예 13]
- [0325] 탄소 촉매로서, 비교 조제에 1에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0326] [비교예 14]
- [0327] 탄소 촉매로서, 비교 조제에 2에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0328] [비교예 15]
- [0329] 탄소 촉매로서, 비교 조제에 3에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0330] [비교예 16]
- [0331] 탄소 촉매로서, 비교 조제에 4에서 제작된 탄소 촉매를 이용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 캐소드, MEA 및 단위 셀을 제작하여, 발전 시험, 피독시험 및 내구성 시험을 행하였다.
- [0332] [결과]
- [0333] 도 4a에는, 촉매 조제에 1 내지 6(도면 중, "예 1" 내지 "예 6") 및 비교 조제에 1 내지 4(도면 중, "비교예 1" 내지 "비교예 4")에서 얻어진 탄소 촉매에 대해서, TG에 의한 중량감소율(중량%)과, XAFS에 의한 7,110eV, 7,130eV 및 7,135eV에서의 규격화 흡광도, 7,130/7,110비 및 7,135/7,110비와, 산소환원 활성의 지표인 전류밀도 $i_{0.7}$ (mA/cm²)을 평가한 결과를 나타낸다.
- [0334] 도 4b에는, 촉매 조제에 1 내지 6 및 비교 조제에 1 내지 4에서 얻어진 탄소 촉매에 대해서, BET 비표면적(m²/g)과, 마이크로세공 용적(cm³/g)과, 메조세공 용적(cm³/g)과, 매크로세공 용적(cm³/g)과, 메조세공비율(%)과,

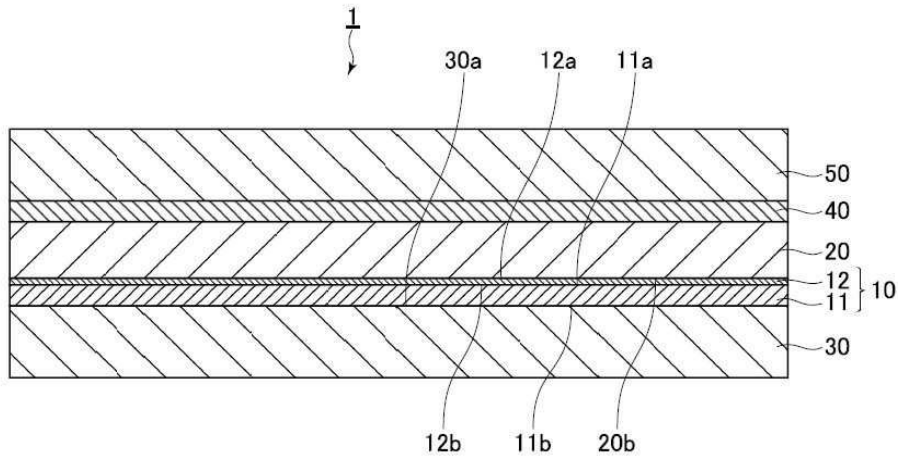
ICP-MS에 의한 철 함유량(중량%)과, XPS에 의한 탄소원자 농도(원자%), 산소원자 농도(원자%), 질소원자 농도(원자%) 및 N/C 비율(%)과, 원소분석(연소법)에 의한 탄소원자 함유량(중량%), 수소원자 함유량(중량%), 질소원자 함유량(중량%) 및 N/C 비율(%)을 평가한 결과를 나타낸다.

- [0335] 도 4a에 나타낸 바와 같이, 비교 조제에 2, 3, 4의 탄소 촉매의 TG에 의한 중량감소율은, 12.5 중량% 이상이였다. 또한, 비교 조제에 1의 탄소 촉매의 XAFS에 의한 7,130/7,110비 및 7,135/7,110비는 6.4이하였다. 그리고, 비교 조제에 2의 탄소 촉매의 산소환원 활성을 나타내는 전류밀도 $i_{0.7}$ 은, $-2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었지만, 비교 조제에 1,3,4의 탄소 촉매의 것은, $-0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $-0.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 지나지 않았다.
- [0336] 한편, 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매는, TG에 의한 중량감소율이 7.3 중량% 이하였다. 또한 XAFS에 의한 7,130/7,110비 및 7,135/7,110비는, 모두 13.8이상이었다. 그리고, 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 산소환원 활성을 나타내는 전류밀도 $i_{0.7}$ 은, $-1.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $-1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 도달하였다.
- [0337] 도 4b에 나타낸 바와 같이, 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 BET 비표면적은 $1,440 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이였다. 마이크로세공 용적은 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.52\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다. 메조세공 용적은 $0.26\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다. 매크로세공 용적은 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 이었다. 메조세공 비율은 36% 이상이였다.
- [0338] 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 ICP-MS에 의한 철 함유량은 0.21중량% 내지 0.30중량%였다. 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 XPS에 의한 각각의 탄소원자 농도는 84.75 원자% 내지 90.74 원자%였다. 산소원자 농도는 7.24 원자% 내지 13.65 원자%였다. 질소원자 농도는 1.42 원자% 내지 1.91 원자%였다. N/C 비율은 1.60% 내지 2.14%였다. 특히, 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 XPS에 의한 산소원자 농도는, 비교 조제에 1 내지 4의 탄소 촉매의 것(3.01 원자% 내지 5.85 원자%)에 비해서 컸다.
- [0339] 촉매 조제에 1 내지 6의 탄소 촉매의 각각의 원소분석에 의한 질소원자 함유량은 87.30중량% 내지 98.62중량%이다. 수소원자 함유량은 0.43중량% 내지 1.74중량%이다. 질소원자 함유량은 1.47중량% 내지 1.98중량%이다. N/C 비율은 1.58% 내지 2.18%였다.
- [0340] 도 5에는, 실시예 1 내지 23, 및 비교예 1 내지 16에서 제조된 캐소드에 대해서, CC층에 함유되는 탄소 촉매에 관한 조건, Pt층에 포함되는 백금에 관한 조건, 및 해당 캐소드를 포함하는 전지의 발전 시험 및 내구성 시험의 결과를 나타낸다.
- [0341] 구체적으로, 탄소 촉매에 대해서는, 촉매 조제에 1 내지 6 및 비교 조제에 1 내지 4의 어느 것에서 탄소 촉매가 제작된 것이(도면 중, "예 1" 내지 "예 6"은 촉매 조제에 1 내지 6에 대응하고, "비교 1" 내지 "비교 4"는 비교 조제에 1 내지 4에 대응함), CC층에 있어서의 탄소 촉매의 함유량(도면 중의 "촉매 함유량(mg/cm^2 ") 및 CC층에 있어서의 전해질 재료비를 나타낸다. 백금에 대해서는, Pt/C(도면 중, "Pt/담체")의 중량에 대한 해당 Pt/C에 포함되는 해당 백금의 중량의 비율(도면 중, "Pt/(Pt/담체)") (중량%), Pt층에 있어서의 함유량(도면 중, "촉매 함유량($\text{mg}-\text{Pt}/\text{cm}^2$ ") 및 Pt층에 있어서의 전해질 재료비를 나타낸다. 발전 시험 및 내구성 시험에 대해서는, BOL(mV), EOL(mV) 및 전위저하량(도면 중, "BOL-EOL")(mV)을 나타낸다.
- [0342] 도 5에 나타낸 바와 같이, 탄소 촉매의 함유량이 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 내지 $6.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 인 CC층과, 백금의 함유량이 $0.005 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.100 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 인 Pt층으로 구성되는 캐소드를 이용한 실시예 1 내지 23에 대해서는, 발전 시험에 있어서 700.2mV 내지 760.6mV 의 초기 전위(BOL)가 달성되었고, 그 후의 피독시험을 포함하는 내구성 시험에 있어서의 전위저하량(BOL-EOL)은 27.4mV 내지 58.0mV 로 억제할 수 있었다. 즉, 실시예 1 내지 23에 있어서는, 높은 초기 전위가 달성된 것에 부가해서, 현저하게 우수한 내구성이 달성되었다.
- [0343] 이것에 대해서, Pt층의 백금 함유량이 $0.200 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 였던 비교예 1, Pt층의 백금 함유량이 $0.001 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 였던 비교예 2, 3, Pt층을 포함하지 않는 캐소드를 이용한 비교예 4, 5, CC층을 포함하지 않는 캐소드를 이용한 비교예 6 내지 8, CC층의 탄소 촉매 함유량이 $10.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 였던 비교예 9, 10, CC층의 탄소 촉매 함유량이 $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 였던 비교예 11, 12, 비교 조제에 1 내지 4의 탄소 촉매를 이용한 비교예 13 내지 16에 대해서는, 발전 시험의 초기 전위(BOL)은 446.8mV 내지 716.4mV 이며, 내구성 시험에 있어서의 전위저하량(BOL-EOL)은 66.9mV 내지 251.5mV 였다. 즉, 비교예 1 내지 16에 나타낸 내구성은, 실시예 1 내지 23의 것보다 낮았으므로, 반드시 높은 초기 전위가 달성되지 않았다.
- [0344] 본 발명에 따른 캐소드, MEA 및 전지는, 우수한 내구성을 갖는 것이 확인되었다. 또한, 위에서 기재된 바와 같이, 내구성 시험은 피독시험 후에 행수행되었고, 따라서 본 발명에 따른 캐소드, MEA 및 전지는 우수한 내피독성도 갖는 것이 확인되었다. 더욱이, 발전 시험의 결과로부터, 본 발명에 따른 캐소드, MEA 및 전지는, 우수한

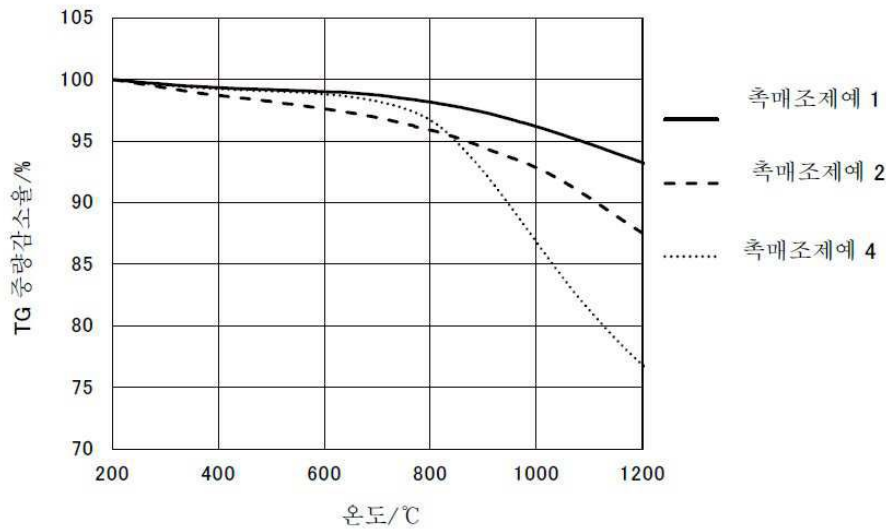
발전 성능도 갖는 것이 확인되었다.

도면

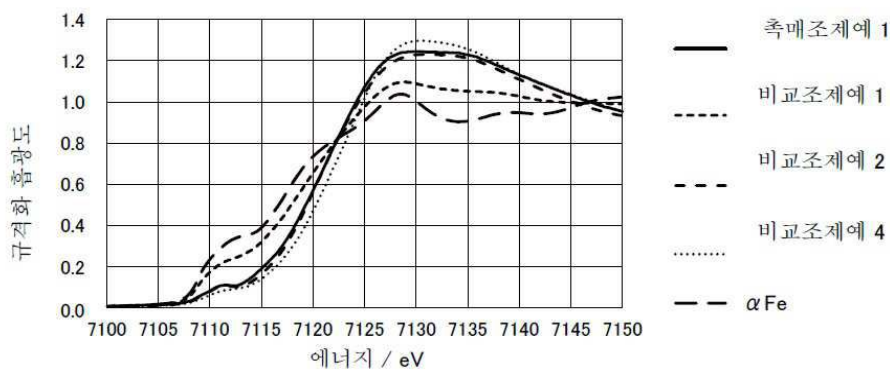
도면1



도면2



도면3



도면4a

조제예	TG 중량 감소율 (wt%)	XAFS				산소원인 활성 $i^{0.7}$ (mA/cm ²)	
		규격화 흡광도			7130/7110비		7135/7110비
		7110 eV	7130 eV	7135 eV			
예 1	6.8	0.08	1.24	1.23	15.5	15.4	-1.2
예 2	6.9	0.09	1.24	1.24	13.8	13.8	-1.4
예 3	6.5	0.08	1.26	1.25	15.8	15.6	-1.4
예 4	6.7	0.08	1.24	1.24	15.5	15.5	-1.4
예 5	6.7	0.08	1.25	1.23	15.6	15.4	-1.4
예 6	7.3	0.08	1.26	1.24	15.8	15.5	-1.2
비교예 1	6.9	0.17	1.08	1.02	6.4	6.0	-0.6
비교예 2	12.5	0.08	1.22	1.21	15.3	15.1	-2.0
비교예 3	30.6	0.06	1.26	1.24	21.0	20.7	-0.9
비교예 4	23.2	0.09	1.3	1.24	14.4	13.8	-0.1

도면4b

조제예	BET 비표면적 (m ² /g)	마이크론 세공용적 (cm ³ /g)	메조세공 용적 (cm ³ /g)	매크론 세공용적 (cm ³ /g)	메조세공 비율 (%)	TOP-MS에 의해 측정 된 Re함유량 (wt%)	XPS				원소분석(연조법)			
							C (atn%)	O (atn%)	N (atn%)	N/C (%)	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	N/C (%)
예 1	1520	0.40	0.30	0.02	42	0.22	84.8	13.7	1.4	1.7	91.1	1.0	1.7	1.8
예 2	1510	0.45	0.26	0.02	36	0.30	89.4	8.7	1.7	1.9	98.6	0.4	1.8	1.9
예 3	1440	0.44	0.35	0.01	44	0.22	90.7	7.2	1.9	2.1	89.5	0.7	1.9	2.1
예 4	1540	0.42	0.34	0.02	44	0.21	89.3	8.6	1.9	2.1	90.9	0.7	2.0	2.2
예 5	1650	0.52	0.48	0.02	47	0.24	88.7	9.5	1.6	1.8	87.3	0.7	1.6	1.8
예 6	1610	0.47	0.50	0.01	51	0.25	88.6	9.8	1.4	1.6	92.8	1.7	1.5	1.6
비교예 1	1420	0.44	0.28	0.02	38	0.43	93.4	4.9	1.5	1.6	90.4	1.0	1.6	1.7
비교예 2	1400	0.38	0.28	0.03	41	0.54	91.4	5.8	2.7	2.9	83.7	1.3	4.8	5.8
비교예 3	1180	0.44	0.09	0.01	17	0.28	86.7	3.0	10.2	11.7	72.6	1.5	15.8	21.7
비교예 4	1050	0.25	0.07	0.02	21	0.24	90.6	5.9	2.9	3.1	90.8	0.5	2.9	3.2

도면5

	탄소 촉매(CC)			Pt/담체			Pt/CC (wt%)	발전 시험 및 내구성 시험		
	샘플	촉매함유량		Pt/(Pt/담체) (wt%)	Pt 함유량 (mg-Pt/cm ²)	전해질 계료비		BOL (mV)	EOL (mV)	BOL-EOL (mV)
실시예 1	예 1	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	756.4	715.2	41.2
실시예 2	예 1	2.5	0.70	40	0.020	0.70	0.80	720.8	693.4	27.4
실시예 3	예 1	2.5	0.70	40	0.005	0.70	0.20	718.3	685.6	32.7
실시예 4	예 1	2.5	0.70	40	0.100	0.70	4.00	760.6	717.3	43.3
실시예 5	예 1	1.0	0.70	40	0.050	0.70	5.00	736.2	697.8	38.4
실시예 6	예 1	1.0	0.70	40	0.020	0.70	2.00	713.8	685.5	28.3
실시예 7	예 1	1.0	0.70	40	0.005	0.70	0.50	700.2	667.8	32.4
실시예 8	예 1	6.0	0.70	40	0.050	0.70	0.83	755.8	715.0	40.8
실시예 9	예 1	2.5	0.90	40	0.050	0.70	2.00	755.6	713.7	41.9
실시예 10	예 1	2.5	0.90	40	0.020	0.70	0.80	720.0	692.3	27.7
실시예 11	예 1	2.5	0.70	40	0.050	0.50	2.00	755.5	715.9	39.6
실시예 12	예 1	2.5	0.70	40	0.020	0.50	0.80	720.9	692.3	28.6
실시예 13	예 1	2.5	0.70	40	0.050	0.20	2.00	755.0	716.4	38.6
실시예 14	예 1	2.5	0.70	40	0.020	0.20	0.80	719.4	690.4	29.0
실시예 15	예 2	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	757.5	715.8	41.7
실시예 16	예 3	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.4	715.3	40.1
실시예 17	예 4	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.8	714.2	41.6
실시예 18	예 5	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.3	713.8	41.5
실시예 19	예 6	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.0	713.2	41.8
실시예 20	예 1	2.5	0.70	20	0.050	0.70	2.00	755.8	714.3	41.5
실시예 21	예 1	2.5	0.70	40	0.050	1.20	2.00	738.2	685.4	52.8
실시예 22	예 1	2.5	0.70	40	0.050	0.10	2.00	715.4	662.1	53.3
실시예 23	예 1	2.5	0.50	40	0.050	0.70	2.00	718.3	660.3	58.0
비교예 1	예 1	2.5	0.70	40	0.200	0.70	8.00	799.0	716.4	82.6
비교예 2	예 1	2.5	0.70	40	0.001	0.70	0.04	722.8	641.5	81.3
비교예 3	예 1	1.0	0.70	40	0.001	0.70	0.10	687.2	596.5	90.7
비교예 4	예 1	2.5	0.70	0	0.000	-	0.00	713.8	635.2	78.6
비교예 5	예 1	1.0	0.70	0	0.000	-	0.00	685.7	575.4	110.3
비교예 6	-	0.0	-	40	0.100	0.70	-	776.0	524.5	251.5
비교예 7	-	0.0	-	40	0.050	0.70	-	732.1	545.7	186.4
비교예 8	-	0.0	-	40	0.020	0.70	-	617.0	446.8	170.2
비교예 9	예 1	10.0	0.70	40	0.050	0.70	0.50	718.8	650.5	68.3
비교예 10	예 1	10.0	0.70	40	0.020	0.70	0.20	668.4	601.5	66.9
비교예 11	예 1	0.2	0.70	40	0.050	0.70	25.00	732.8	577.8	155.0
비교예 12	예 1	0.2	0.70	40	0.020	0.70	10.00	647.5	498.6	148.9
비교예 13	비교 1	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	740.6	660.8	79.8
비교예 14	비교 2	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	758.3	650.2	108.1
비교예 15	비교 3	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	728.5	600.3	128.2
비교예 16	비교 4	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	734.5	550.6	183.9