

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0131237 (43) 공개일자 2010년12월15일
(51) Int. Cl. H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/04 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0050031 (22) 출원일자 2009년06월05일 심사청구일자 2009년06월05일	(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5 (72) 발명자 민명기 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5 채근석 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5 (뒷면에 계속) (74) 대리인 팬코리아특허법인	

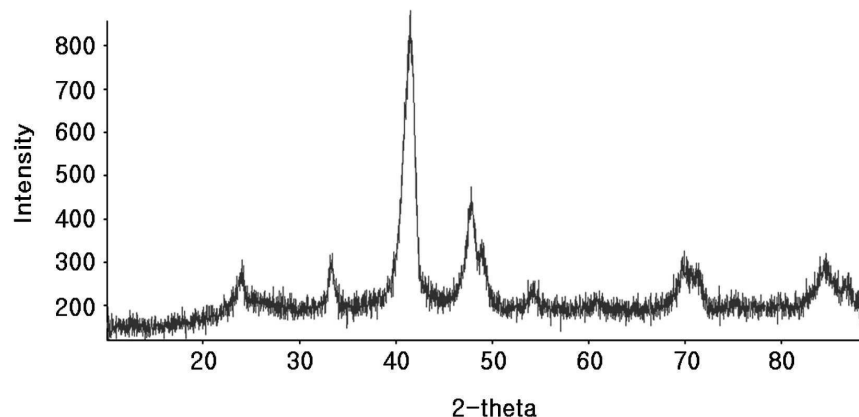
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 연료전지용 촉매 및 이를 포함하는 연료전지 시스템

(57) 요약

면심정방(face-centered tetragonal) 구조를 가지는 백금-금속 합금을 포함하며, 상기 백금-금속 합금은 CuK α 선을 이용한 XRD 패턴에서 2θ 값이 65 내지 75도에서 브로드(broad)한 피크(peak) 또는 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타내며, 상기 백금-금속 합금은 담체에 담지되고, 평균입자 크기가 1.5 내지 5 nm 인 것인 연료전지용 촉매 및 이를 포함하는 연료전지 시스템이 제공된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김희탁

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김태운

경기 수원시 영통구 신동 575번지

한상일

서울특별시 노원구 상계1동 624번지 북부현대아파트 101동 607호

조성용

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

송가영

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

면심정방(face-centered tetragonal) 구조를 가지는 백금-금속 합금을 포함하며,

상기 백금-금속 합금은 CuK α 선을 이용한 XRD 패턴에서 2 θ 값이 65 내지 75도에서 브로드(broad)한 피크(peak) 또는 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타내며,

상기 백금-금속 합금은 담체에 담지되고, 평균입자 크기가 1.5 내지 5 nm 인 것인 연료전지용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, W, Os, Ir, Sn, Ga, Ti, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속은 Fe, Co 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 백금과 금속의 혼합 몰비가 0.67:1 내지 1.5:1인 것인 연료전지용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금의 평균입자 크기는 1.5 내지 3 nm 인 것인 연료전지용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 a = 3.780 내지 3.880 Å 및 c = 3.650 내지 3.810 Å의 격자상수 값을 가지는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 상기 담체에 합금 및 담체 총량에 대하여 20 내지 50 중량%로 담지되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 담체는 흑연, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼 또는 활성 탄소의 탄소계 물질; 또는 알루미늄, 실리카, 지르코니아 또는 티타니아의 무기물 미립자인 것인 연료전지용 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 200℃ 이상 700℃ 미만의 온도에서 열처리되어 형성되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 수소를 포함하는 가스 분위기에서 열처리되어 형성되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 5 내지 100 중량%의 수소를 포함하는 가스 분위기에서 열처리되어 형성되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 백금-금속 합금은 수소를 포함하는 가스 분위기에서 0.5 내지 10 시간 동안 열처리되어 형성되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 연료전지용 촉매는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 사용되는 것인 연료전지용 촉매.

청구항 14

연료와 물이 혼합된 혼합연료를 공급하는 연료 공급부;

상기 혼합연료를 개질하여 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 발생시키는 개질부;

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 따른 촉매를 포함하며, 개질부로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스가 산화제와 전기 화학적인 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시키는 스택; 및

산화제를 상기 스택 및 개질부로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료전지 시스템.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 연료전지용 촉매 및 이를 포함하는 연료전지 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지는 메탄올, 에탄올, 천연기체와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.

[0003] 이러한 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 청정 에너지원으로서, 단위 전지의 적층에 의한 스택 구성으로 다양한 범위의 출력력을 낼 수 있는 장점을 갖고 있으며, 소형 리튬 전지에 비하여 4 내지 10 배의 에너지 밀도를 나타내기 때문에 소형 및 이동용 휴대전원으로 주목받고 있다.

[0004] 연료전지의 대표적인 예로는, 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 직접 산화형 연료전지(Direct Oxidation Fuel Cell)를 들 수 있다. 상기 직접 산화형 연료전지에서 연료로 메탄올을 사용하는 경우 직접 메탄올 연료전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)라 한다.

[0005] 상기 고분자 전해질형 연료전지는 에너지 밀도가 크고, 출력이 높다는 장점을 가지고 있으나, 수소 가스의 취급에 주의를 요하고 연료가스인 수소를 생산하기 위하여 메탄이나 메탄올 및 천연 가스 등을 개질하기 위한 연료 개질 장치 등의 부대 설비를 필요로 하는 문제점이 있다.

- [0006] 이에 반해 직접 산화형 연료전지는 고분자 전해질형 연료전지에 비해 에너지 밀도는 낮으나, 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮아 상온에서 운전이 가능하며, 특히 연료 개질 장치를 필요하지 않는다는 장점이 있다.
- [0007] 이러한 연료전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly: MEA)와 세퍼레이터(separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate)라고도 함)로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수 십 개로 적층된 구조를 가진다. 상기 막-전극 어셈블리는 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막을 사이에 두고 애노드 전극(일명, "연료극" 또는 "산화 전극" 이라 한다)과 캐소드 전극(일명 "산화제극" 또는 "환원 전극" 이라 한다)이 위치하는 구조를 가진다.
- [0008] 연료전지에서 전기를 발생시키는 원리는 연료가 연료극인 애노드 전극으로 공급되어 애노드 전극의 촉매에 흡착되고, 연료가 산화되어, 수소 이온과 전자를 생성시키고, 이때 발생된 전자는 외부 회로에 따라 산화극인 캐소드 전극에 도달하며, 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통과하여 캐소드 전극으로 전달된다. 캐소드 전극으로 산화제가 공급되고, 이 산화제, 수소 이온 및 전자가 캐소드 전극의 촉매 상에서 반응하여 물을 생성하면서 전기를 발생시키게 된다.
- [0009] 여기서 캐소드 전극의 산소환원 반응에 사용되는 촉매로는 백금(Pt)이 주로사용되었으나, 가격이 비싸기 때문에 현재 합금 촉매에 대한 관심이 증가하고 있다.
- [0010] 주로 합금 촉매에 대한 연구는 백금량을 줄이게 됨에 따른 성능의 한계를 극복하는 데 중점되어 있다. 그러나 이러한 합금 촉매의 사용에 있어서, 합금이 충분히 잘 이루어지지 않았을 때 안정성의 문제가 발생할 수 있다. 특히, 고분자 전해질형 연료전지에서는 그 문제가 더욱 큰 바, 고안정성의 합금 촉매의 개발이 요구되고 있다.
- [0011] 일본등록특허 3643552에는 백금과 코발트(Co)의 혼합비를 조절하여 촉매의 우수한 성능 및 안정성을 개선시키는 내용이 개시되어 있으나, 단순히 보조금속과의 혼합비 만으로 고안정성의 촉매를 정의할 수는 없으며, 그에 따른 성능 및 안정성의 효과에 있어서도 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0012] 본 발명의 일 구현예는 고성능 및 높은 안정성을 가지는 연료전지용 촉매를 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 연료전지용 촉매를 포함하는 연료전지 시스템을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

- [0014] 본 발명의 일 구현예는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조를 가지는 백금-금속 합금을 포함하며, 상기 백금-금속 합금은 CuK α 선을 이용한 XRD 패턴에서 2 θ 값이 65 내지 75도에서 브로드(broad)한 피크(peak) 또는 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타내며, 상기 백금-금속 합금은 담체에 담지되고, 평균입자 크기가 1.5 내지 5 nm 인 것인 연료전지용 촉매를 제공한다.
- [0015] 상기 금속은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, W, Os, Ir, Sn, Ga, Ti, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 구체적으로는 Fe, Co 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0016] 상기 백금-금속 합금은 백금과 금속의 혼합 몰비가 0.67:1 내지 1.5:1 일 수 있다.
- [0017] 상기 백금-금속 합금의 평균입자 크기는 1.5 내지 3 nm 일 수 있으며, $a = 3.880$ 내지 $3.780 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.810$ 내지 $3.650 \text{ \AA}$ 의 격자상수 값을 가질 수 있다.
- [0018] 상기 백금-금속 합금은 상기 담체에 합금 및 담체 총량에 대하여 20 내지 50 중량%로 담지될 수 있으며, 상기 담체는 흑연, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼 또는 활성 탄소의 탄소계 물질; 또는 알루미늄, 실리카, 지르코니아 또는 티타니아의 무기물 미립자 일 수 있다.
- [0019] 상기 백금-금속 합금은 200℃ 이상 700℃ 미만의 온도에서, 수소를 포함하는 가스 분위기에서, 구체적으로는 5 내지 100 중량%의 수소를 포함하는 가스 분위기에서, 0.5 내지 10 시간 동안 열처리되어 형성될 수 있다.
- [0020] 상기 연료전지용 촉매는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 사용될

수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일 구현예는 연료와 물이 혼합된 혼합연료를 공급하는 연료 공급부; 상기 혼합연료를 개질하여 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 발생시키는 개질부; 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매를 포함하며, 개질부로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스가 산화제와 전기 화학적인 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시키는 스택; 및 산화제를 상기 스택 및 개질부로 공급하는 산화제 공급부를 포함하는 연료전지 시스템을 제공한다.

[0022] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

효 과

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지용 촉매는 제조 비용이 적게 들면서도 고성능 및 높은 안정성을 가짐에 따라, 연료전지 시스템의 성능을 개선시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지용 촉매는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조를 가지는 백금-금속 합금을 포함한다. 상기 면심정방 구조는 백금과 금속의 비율이 1:1에 근접한 조성을 가지며, 백금의 격자 속으로 금속이 삽입되어 이루어지는 구조를 가진다. 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 백금-금속 합금은 면심정방 구조인 것으로, 구조적 특이성을 가지는 합금이다.

[0026] 이러한 면심정방 구조를 가진 백금-금속 합금의 경우 산에 대한 안정성이 매우 우수하며, 예를 들어, 1M 황산 용액에서 1시간 동안 교반시키더라도 상기 구조가 깨어지지 않고 유지될 정도로 매우 안정한 구조를 가진다. 따라서, 연료전지 작동시 사용되는 황산 수용액에 대하여 안정성이 우수하므로 장기간 사용할 수 있다.

[0027] 상기과 같이 면심정방 구조를 가지는 백금-금속 합금은 CuK α 선을 이용한 XRD 패턴에서 2 θ 값이 65 내지 75도에서 브로드(broad)한 피크(peak) 또는 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타낼 수 있다.

[0028] XRD 패턴에서 x축은 2 θ , y축은 피크의 세기(intensity)를 나타내는데, 이에 있어서, 상기 브로드한 피크는 2 θ 값이 65 내지 75도에서 존재하는 특성 피크에서 반값폭(full width at half maximum), 즉, 피크의 세기의 최저점과 최고점 사이의 50% 되는 점에서의 폭(full width)이 4도 이상인 것을 의미하며, 구체적으로는 4 내지 5도인 것을 의미한다.

[0029] 또한 상기 끝이 두 개로 갈라진 피크는 오목한 부분이 존재하는데, 2 θ 값이 65 내지 75도에서 존재하는 특성 피크에서 피크의 세기의 최저점으로부터 10% 이상 100% 미만 되는 점에서 오목한 부분의 최저점이 존재하는 것을 의미한다. 또한 상기 끝이 두 개로 갈라진 피크는 한 개의 피크뿐만이 아니라 두 개의 피크가 서로 겹쳐져서 형성되는 피크도 포함한다. 또한 상기 끝이 두 개로 갈라진 피크는 끝의 갈라진 피크들이 서로 대칭인 것과 대칭이 아닌 것 모두 포함한다.

[0030] 상기 브로드한 피크, 즉, 상기 피크에서의 반값폭과 상기 끝이 두 개로 갈라진 피크, 즉, 상기 피크에서의 오목한 부분의 최저점 및 피크 형상에 대해서는, 노이즈 제거(또는 "평활화(smoothing)" 라고도 함)를 하기 전과, 노이즈 제거를 1회 이상, 구체적으로는 1회 이상 11회 이하를 한 경우 모두 해당된다. 상기 노이즈 제거는 오리진(origina) 프로그램, X-pert 프로그램 등을 이용할 수 있는데, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 또한 상기 면심정방 구조에서 금속이 백금의 격자 속으로 삽입되는 양상이 규칙적일 경우 상기 면심정방 구조에 따른 피크 외에 초격자 피크가 나타날 수 있는데, 초격자 피크가 함께 나타남으로써 백금과 금속의 합금이 안정적으로 이루어지며, 좀 더 낮은 온도에서 높은 합금화도를 유지할 수 있음을 알 수 있다. 상기 초격자 피크는 CuK α 선을 이용한 XRD 패턴에서 2 θ 값이 30 내지 40도, 50 내지 60도 등에서 적어도 한 부분 이상에서 나타날 수 있다.

[0032] 이러한 구조적 특이성을 가지는 백금-금속 합금을 얻기 위해서는 다양한 제조 조건들이 수반된다. 합금 촉매는 일반적으로 백금과 보조금속들과의 금속결합을 이루는 형태를 말하며, 이러한 합금 촉매는 서로 같지 않은 성질의 두 금속이 만나서 이루어지게 되므로 구조적인 제어가 쉽지 않다. 또한, 나노 입자들끼리의 합금이기 때문에 벌크(bulk)의 특성과 각 나노 입자간의 특성을 균일하게 유지하는 것이 어렵게 된다. 이를 위해, 균일한 제

조 조건이 필요하게 되는데, 그러한 다양한 조건들은 아래에서 설명하기로 한다.

- [0033] 상기 백금-금속 합금에 사용되는 금속으로는 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, W, Os, Ir, Sn, Ga, Ti, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 들 수 있다. 구체적으로는 이들 중, Co, Fe 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 이들 중, 가장 구체적으로는 백금과 Co의 합금이 사용될 수 있으며, 이는 650℃ 부근에서 규칙적인 합금을 이루기가 쉬운 바, 낮은 온도에서 높은 합금화도를 유지할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 구조적 특이성을 가진 백금-금속 합금을 얻기 위해서는 균일한 합금 조성을 가진 금속 혼합 물질을 제조하는 것이 중요하다.
- [0035] 이를 위해 케미컬(chemical) 방법이나 조사(irradiation) 방법에 의해 균일한 합금을 제조하는 경우, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)나 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 분석 결과, 몇 부분의 분포 편차가 5% 이하가 되는 것이 좋다.
- [0036] 또한 상기 백금-금속 합금은 백금과 금속의 혼합 몰비가 0.67:1 내지 1.5:1 일 수 있으며, 구체적으로는 0.8:1 내지 1.2:1 일 수 있다. 백금과 금속의 혼합 몰비가 상기 범위 내인 경우, 전술한 바와 같은 구조적 특이성을 가지며 또한 선택적으로 초격자 피크를 나타낼 수 있어, 합금 촉매의 고성능 및 고안정성을 개선시킬 수 있다.
- [0037] 연료전지용 촉매의 활성은 상기 백금-금속 합금의 비표면적과 관계가 있는 바, 백금-금속 합금의 비표면적을 증가시키기 위해서 백금-금속 합금의 평균입자 크기를 나노 사이즈로 제조하는 것이 요구된다. 본 발명의 일 구현예에 사용되는 백금-금속 합금의 평균입자 크기는 5 nm 이하일 수 있으며, 구체적으로는 1.5 내지 5 nm일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 1.5 내지 3 nm일 수 있다. 백금-금속 합금의 평균입자 크기가 상기 범위 내인 경우 미세한 크기의 촉매로 인하여 합금화도를 높이기 위해 높은 열처리를 할 수 있는 등 촉매 이용 효율이 높고, 백금의 활성 표면적이 넓어져 활성에 유리하여, 이로 인하여 연료전지의 고성능을 구현할 수 있다.
- [0038] 상기 백금-금속 합금의 초격자 상수는 $a = 3.780$ 내지 $3.880 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.650$ 내지 $3.810 \text{ \AA}$ 의 값을 가질 수 있으며, 구체적으로는 $a = 3.780$ 내지 $3.840 \text{ \AA}$ 및 $c = 3.680$ 내지 $3.750 \text{ \AA}$ 의 값을 가질 수 있다. 백금-금속 합금의 초격자 상수가 상기 범위의 값을 갖는 경우 촉매의 합금이 안정하게 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 백금-금속 합금은 담체에 담지시켜 사용할 수 있으며, 이 경우 촉매 입자의 크기를 작게 할 수 있고, 이에 따라 촉매의 반응 표면적을 증가시킬 수 있다.
- [0040] 상기 담체로는 흑연, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼, 활성 탄소 등의 탄소계 물질을 사용할 수 있고, 또는 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아 등의 무기물 미립자를 사용할 수도 있으며, 이들 중 주로 탄소계 물질이 사용되고 있다.
- [0041] 상기 백금-금속 합금이 담체에 담지되는 경우 합금 및 담체 총량에 대하여 20 내지 50 중량%로 담지될 수 있으며, 구체적으로는 30 내지 50 중량%로 담지될 수 있다. 백금-금속 합금이 상기 범위 내로 담지되는 경우 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)용 촉매로 사용이 가능하고 이때 촉매층의 두께를 10 mm 이하로 유지할 수 있어 촉매 활용율을 높일 수 있는 유리한 특징이 있다.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에 따른 백금-금속 합금이 상기 탄소계 물질의 담체에 담지되는 경우, 탄소계 물질, 백금 및 금속의 혼합 몰비가 15.8:0.67:1 내지 117:1.51:1 일 수 있으며, 구체적으로는 18:0.8:1 내지 98:1.2:1 일 수 있다. 탄소계 물질, 백금 및 금속의 혼합 몰비가 상기 범위 내인 경우, 합금 촉매의 고성능 및 고안정성을 보다 개선시킬 수 있다.
- [0043] 상기와 같이 담체에 의해 담지된 백금-금속 합금의 표면적은 30 내지 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 구체적으로는 40 내지 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 백금-금속 합금의 표면적이 상기 범위 내인 경우 백금의 표면적이 넓으면서도 합금의 효과를 낼 수 있기 때문에 유리하며 백금의 표면적이 너무 넓지 않으므로 안정성의 문제도 해결할 수 있다. 또한 합금 촉매의 경우는 금속이 백금의 위치를 차지하게 되므로 백금의 같은 양에서 촉매의 표면적이 넓어질 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매는 다음의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0045] 우선 담체에 담지시키지 않은 블랙 타입 촉매의 경우, 백금 원료 물질 및 금속 원료 물질을 용매 중에서 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 건조하고, 상기 건조된 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 제조방법에

의해 제조될 수 있다.

- [0046] 또한 담체에 담지된 촉매의 경우, 백금 원료 물질 및 금속 원료 물질을 용매 중에서 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 담체에 담지한 후 건조하고, 열처리하여 제조할 수도 있고, 또는 백금을 먼저 담체에 담지시킨 후, 상기 백금이 담지된 담체를 금속 원료 물질을 포함하는 용액과 혼합하여 혼합물을 제조하여 백금이 담지된 담체가 금속으로 덮이게 한 후, 열처리하여 제조할 수도 있다.
- [0047] 상기 담체 첨가시 담체에 Na의 금속염을 더욱 첨가하여 담체의 성질을 염기성으로 조절하는 것이 합금화가 더 잘 진행될 수 있다.
- [0048] 상기 백금 원료 물질로는 H_2PtCl_6 , $PtCl_2$, $PtBr_2$, $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$, K_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $K_2Pt(NO_2)_4$, Na_2PtCl_6 , $Na_2[Pt(OH)_6]$, 플라티늄 아세틸아세토네이트(platinum acetylacetonate), 암모늄 테트라클로로플라티네이트(ammonium tetrachloroplatinate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 이 중 구체적으로는 H_2PtCl_6 를 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 금속 원료 물질로는 금속 함유 금속 할라이드, 질산염, 염산염, 황산염, 아세트산염, 아민류 등 어떠한 형태의 화합물도 사용 가능하며, 그 중 구체적으로는 질산염 또는 염산염의 사용이 보다 바람직하다.
- [0050] 상기 용매로는 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올과 같은 알코올; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 원료 물질의 혼합비는 최종 생성되는 촉매에서의 각 구성원소의 함량비를 고려하여 적절히 조절할 수 있다.
- [0052] 혼합물에 대한 건조 공정은 상기 혼합물에 포함된 용매를 증발시키기 위하여 실시하는 것으로, 일례로 초음파 건조(ultra-sonication) 등의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 건조 공정을 실시한 후, 분쇄 공정을 실시하여 미세한 분말의 혼합물을 제조할 수 있다.
- [0053] 또한 상기 열처리 공정은 200℃ 이상 700℃ 미만에서 실시할 수 있으며, 구체적으로는 200℃ 이상 300℃ 미만에서 실시할 수 있다. 열처리 공정이 상기 온도 범위 내에서 실시되는 경우 원료 물질들이 충분히 분해되어 균일한 합금이 이루어질 수 있다.
- [0054] 상기 열처리 공정은 수소를 포함하는 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 수소를 포함하는 가스 분위기는 수소 5 내지 100 부피% 및 질소 0 내지 95 부피%로 이루어질 수 있으며, 구체적으로는 수소 5 내지 50 부피% 및 질소 50 내지 95 부피%로 이루어질 수 있다. 일반적으로 백금은 친 수소 성질이 있어서 열과 수소 분위기에서 입자크기가 커질 수 있으나 상기 범위의 수소를 포함하는 가스 분위기에서는 합금을 이루면서 백금의 입자크기를 작게 유지할 수 있다.
- [0055] 또한 상기 가스 분위기는 수소 이외 일산화탄소와 가습된 질소를 더 포함할 수 있으며, 이는 일산화탄소가 백금을 중독시켜서 입자의 응집을 막고 촉매를 환원시킬 수 있다.
- [0056] 상기 열처리 공정은 0.5 내지 10 시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다. 열처리 공정이 상기 범위의 시간 동안 수행되는 경우 공정상 쉽고 입자크기를 작게 유지하는데 유리하다.
- [0057] 상기 열처리 공정을 실시한 후 얻어진 생성물을 냉각한다. 이때 냉각 공정은 서냉 또는 급냉(quenching) 공정으로 실시할 수 있으나, 급냉 공정으로 실시하는 것이 초격자 피크를 갖는 촉매를 보다 잘 형성할 수 있다.
- [0058] 상기 급냉은 속도 10 내지 50 °C/min의 범위에서 수행될 수 있는데, 이는 외부에서 냉온을 하지 않고 자연 건조 조건을 유지하거나 아주 적은 냉온 조건을 주는 정도이다. 외부에서 너무 급격한 급냉을 유지할 경우 반응기(열처리로)에 문제를 발생시켜서 안전성에 문제를 야기하고, 급냉을 하지 않을 경우 자연적으로 합금 촉매의 구조가 원상으로 되돌아 가려는 성질이 발생할 수 있다.
- [0059] 상기 열처리 공정 후 선택적으로 합금이 형성되지 않은 금속을 제거하기 위하여 리칭 테스트(leaching test)를 더 실시할 수 있다.
- [0060] 상기 리칭 테스트는 열처리 후 얻어진 합금을 황산, 인산 등의 산 용액에 첨가하여 합금이 형성되지 않은 금속을 제거하기 위한 것으로, 상기 산 용액은 3 내지 0.5 M의 농도를 가질 수 있으며, 구체적으로는 2 내지 1 M의 농도를 가질 수 있다. 산 용액이 상기 범위의 농도를 갖는 경우 합금이 되지 않은 금속만을 녹여낼 수 있다.
- [0061] 또한 상기 리칭 테스트는 0.1 내지 24 시간 실시할 수 있으며, 구체적으로는 0.5 내지 5 시간 실시할 수 있다.

리칭 테스트를 상기 범위의 시간으로 실시하는 경우 합금이 되지 않은 금속만을 녹여낼 수 있다.

- [0062] 상기와 같이 제조된 촉매는 촉매층의 두께를 반응 두께(약 10 mm 내외)로 맞추기에 유리하므로 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 사용될 수 있다. 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)의 경우 담지량이 낮은 경우 막-전극 어셈블리의 성능을 내기 위해 많은 촉매를 사용하여야 하고 이로 인해 촉매층의 두께가 두꺼워질 수 있다. 일반적으로 직접 메탄올 연료전지의 경우 최소 60 중량% 이상 담지량을 유지해주어야 한다.
- [0063] 상기 연료전지용 촉매는 캐소드 전극에 사용할 수 있다.
- [0064] 상기와 같은 다양한 조건들을 조절함으로써 면심정방의 구조적 특이성을 갖는 백금-금속 촉매를 얻을 수 있으며, 이러한 백금-금속 촉매는 고안정성 및 고성능을 확보할 수 있다.
- [0065] 다음으로, 전술한 연료전지용 촉매를 포함하는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 연료전지 시스템을 설명한다.
- [0066] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지 시스템의 전체적인 구성을 도시한 개략도이며, 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지 시스템의 스택을 도시한 분해 사시도이다.
- [0067] 상기 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 연료전지 시스템(100)은 연료와 물이 혼합된 혼합 연료를 공급하는 연료 공급부(110); 상기 혼합연료를 개질하여 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 발생시키는 개질부(120); 전술한 연료전지용 촉매를 포함하며, 개질부로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스가 산화제와 전기 화학적인 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시키는 스택(130); 및 산화제를 상기 개질부(120) 및 스택(130)으로 공급하는 산화제 공급부(140)를 포함한다.
- [0068] 상기 스택(130)은 개질부(120)로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 공급부로부터 공급되는 산화제의 산화/환원 반응을 유도하여 전기 에너지를 발생시키는 복수의 단위 셀(131)을 구비한다.
- [0069] 각각의 단위 셀(131)은 전기를 발생시키는 단위의 셀을 의미하는 것으로서, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제 중의 산소를 산화/환원시키는 막-전극 어셈블리(Membrane Electrode Assembly, MEA)(132)와, 수소 가스를 포함하는 개질 가스와 산화제를 막-전극 어셈블리(132)로 공급하기 위한 분리판(또는 바이폴라 플레이트(bipolar plate)라고도 하며, 이하 '분리판'이라 칭한다.)(133)을 포함한다. 상기 분리판(133)은 막-전극 어셈블리(132)를 중심에 두고, 그 양측에 배치된다. 이 때, 상기 스택의 최외측에 각각 위치하는 분리판을 특별히 엔드 플레이트(133a)라 칭하기도 한다.
- [0070] 상기 막-전극 어셈블리(132)는 양측면을 이루는 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 전해질막이 개재된 구조를 가진다.
- [0071] 애노드 전극은 분리판(133)을 통해 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 공급받는 부분으로, 산화 반응에 의해 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 전자와 수소 이온으로 변환시키는 촉매층과, 전자와 수소 이온의 원활한 이동을 위한 기체 확산층(GDL: Gas Diffusion Layer)으로 구성된다.
- [0072] 또한 캐소드 전극은 분리판(133)을 통해 산화제를 공급받는 부분으로, 환원 반응에 의해 산화제중의 산소를 전자와 산소 이온으로 변환시키는 상기 연료전지용 촉매층과, 전자와 산소 이온의 원활한 이동을 위한 기체 확산층으로 구성된다. 그리고 전해질막은 두께가 10 내지 200 μm 인 고체 폴리머 전해질로서, 애노드 전극의 촉매층에서 생성된 수소 이온을 캐소드 전극의 촉매층으로 이동시키는 이온 교환의 기능을 가진다.
- [0073] 상기 촉매층의 촉매는 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 백금-금속 합금을 포함한다.
- [0074] 또한 상기 분리판 중 엔드 플레이트(133a)에는 개질부로부터 공급되는 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제1 공급관(133a1)과, 산소 가스를 주입하기 위한 파이프 형상의 제2 공급관(133a2)이 구비되고, 다른 하나의 엔드 플레이트(133a)에는 복수의 단위 셀(131)에서 최종적으로 미반응되고 남은 수소 가스를 포함하는 개질 가스를 외부로 배출시키기 위한 제1 배출관(133a3)과, 상기한 단위 셀(131)에서 최종적으로 미반응되고 남은 산화제를 외부로 배출시키기 위한 제2 배출관(133a4)이 구비된다.
- [0075] 이와 같이 본 발명의 연료전지 시스템은 고성능 및 고안정성을 발현시키는 촉매를 적용하고 있음에 따라 연료전지 시스템의 성능을 개선시킬 수 있다.
- [0076] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본

발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] <연료전지용 촉매 제조>

[0078] 실시예 1

[0079] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 1:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45 MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 300℃로 1시간 동안 열처리하여 연료전지용 촉매를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 3 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조였으며, 격자 상수는 $a=3.796\text{\AA}$ 및 $c=3.680\text{\AA}$ 이었다.

[0080] 실시예 2

[0081] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 1:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 200℃로 1시간 동안 열처리하여 연료전지용 촉매를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 2.7 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조였으며, 격자 상수는 $a=3.802\text{\AA}$ 및 $c=3.780\text{\AA}$ 이었다.

[0082] 실시예 3

[0083] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 1:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 650℃로 1시간 동안 열처리하여 연료전지용 촉매를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 5 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조였으며, 격자 상수는 $a=3.790\text{\AA}$ 및 $c=3.680\text{\AA}$ 이었다.

[0084] 비교예 1

[0085] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 1:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 150℃로 1시간 동안 열처리하여 연료전지용 촉매($\text{Pt}_1\text{Co}_{1.5}$)를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 2.7 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심입방(face-centered cubic) 구조였으며, 격자 상수는 $a=3.910\text{\AA}$ 이었다.

[0086] 비교예 2

[0087] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 1:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 900℃로 1시간 동안 열처리하여 연료전지용 촉매(Pt_1Co_9)를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 10 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심정방(face-centered tetragonal) 구조였으며, 격자 상수는 $a=3.820\text{\AA}$ 및 $c=3.780\text{\AA}$ 이었다.

[0088] 비교예 3

[0089] 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 3:1로 이루어진 합금 촉매를 제조하기 위해 백금산 용액(H_2PtCl_6 , Aldrich)과 질산 코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich)를 증류수에 몰비 만큼 녹이고, 촉매 담체로 케첸 블랙을 50 중량%로 분산시킨 후 조사(irradiation)방법으로 촉매를 제조하였다. 이때 사용된 조사원(irradiation source)은 양성자 빔을 사용하였고, 45MeV, 5uA의 에너지로 용액에 10분간 조사하였다. 이 촉매를 100℃에서 1시간 건조시킨 후, 수소와 질소의 혼합기체(수소 10 부피%, 질소 90 부피%) 존재 하에서 300℃로 1시간 동안 열처리하여 연료 전지용 촉매(Pt_3Co_3)를 제조하였다. 이때 제조된 촉매의 평균입자 크기는 3 nm 였으며, 촉매의 구조는 면심입방(face-centered cubic) 구조였으며 격자 상수는 $a=3.878\text{\AA}$ 이었다.

[0090] 촉매 구조의 안정성 평가

[0091] 촉매 구조의 안정성을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 촉매를 1M 황산 용액에서 1시간 동안 교반시켰다.

[0092] 그 결과, 실시예 1 내지 3 에서 제조된 촉매는 산 처리 이후에도 깨어지지 않고 유지되었음에 따라, 매우 안정한 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 이는 합금된 정도가 높고 질서화된(ordered) 구조를 갖고 있는데, 이는 산 처리하는 동안 Co의 용출이 적어서 그 구조가 유지된 것임을 예측할 수 있다. 실시예 1에서 제조된 촉매는 산 처리 이후 Pt:Co의 혼합 몰비가 1.8:1을 이루었는데, 초기의 혼합 몰비가 1:1인 경우와 비교하여 Co의 비중이 적어졌으나, Pt의 사용량을 약 17% 줄인 효과를 가진다.

[0093] 반면, 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매 구조는 깨지고 변형되었음에 따라, 불안정한 구조임을 알 수 있다. 이는 산 처리하는 동안 Co가 각각 상당량 녹아나감으로써 발생한 결과임을 예측할 수 있다.

[0094] 비교예 1의 경우는 너무 낮은 온도에서 열처리됨으로 인해 합금화가 잘 이루어지지 않았다. 격자 상수 값도 $a=3.910\text{\AA}$ 으로 너무 높았고 구조도 면심정방 구조를 이루고 있지 않다. 즉, 조성비로는 면심정방 구조를 가져야 하는데 면심입방 구조를 갖고 있다는 것은 그만큼 Co가 합금이 되지 않고 있다가 Co로 존재한다는 의미이다.

[0095] 비교예 2의 경우는 열처리 온도가 너무 높아서 표면으로 Co가 풍부해져, 실제 조성비인 1:1에 근접한 것이 아니라 표면에 Co가 너무 많이 존재하게 되는 현상이 벌어진 것이다. 이 또한 표면에 존재하는 Co에 의해 안정성이 떨어짐을 알 수 있다.

[0096] 비교예 3의 합금의 경우 백금(Pt)과 코발트(Co)의 혼합 몰비가 3:1로 이루어짐에 따라, 면심정방 구조가 아닌 불안정한 구조로 존재함을 알 수 있다.

[0097] XRD 패턴 분석 결과

[0098] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매를 이용하여 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 XRD 패턴을 측정하여, 그 결과를 하기 도 3 내지 도 8에 나타내었다.

[0099] 도 3은 실시예 1에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 촉매는 2θ 값이 65 내지 75도에서 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 제조된 백금-금속 합금이 면심정방 구조를 형성함에 따라, 높은 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0100] 도 4는 실시예 2에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 실시예 2에서 제조된 촉매는 2θ 값이 65 내지 75도에서 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타냄을 확인할 수 있다. 열처리 온도가 낮으므로 초격자 피크가 도 3에 비해 잘 나타나지는 않지만 그것은 입자크기가 작기 때문이다.

[0101] 도 5는 실시예 3에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 실시예 3에서 제조된 촉매는 높은 온도에서 열처리가 되었으므로 결정성이 좋고 입자크기가 크기 때문에 회절 피크가 선명하게 나오는 것을 알 수가 있다. 즉, 2θ 값이 65 내지 75도에서 끝이 두 개로 갈라진 피크를 나타내며, 초격자 피크가 30 내지 40도 및 50 내지 60도에서 나타나고 있음을 확인할 수 있다.

[0102] 도 6은 비교예 1에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이며 이에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 비교예 1 에서 제조된 촉매는 2θ 값이 65 내지 75도에서 한 개의 피크(반값폭: 약 3.8도)만을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 무질서하게 합금이 되었음을 알 수 있고, 아울러

안정성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이 촉매의 경우는 너무 낮은 온도에서 열처리가 됨으로써 결정성이 떨어지고 합금화도가 낮기 때문에 격자상수 값이 3.910 Å 이 된 것이다.

[0103] 도 7은 비교예 2에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이며 이에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 비교예 2에서 제조된 촉매는 2θ 값이 65 내지 75도에서 끝이 두 개로 갈라지는 피크를 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 제조된 백금-금속 합금이 면심정방 구조로 형성됨에 따라, 높은 안정성을 가짐을 알 수 있다. 그러나 비교예 2 에서 제조된 촉매는 입자 크기가 너무 커서 성능은 그리 좋지 않았다(하기 도 9 참조). 입자 크기가 10 nm 이상이므로 촉매 활성 표면적이 적어져서 결국 성능이 떨어지는 결과를 보였다.

[0104] 도 8은 비교예 3에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이며 이에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다. 상기 도 8을 참조하면, 비교예 3에서 제조된 촉매는 3:1 조성을 가지고 있기 때문에 2θ 값이 65 내지 75도에서 끝이 두 개로 갈라지는 피크를 나타내지 않고 한 개의 피크(반값폭: 약 2.5도)만을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 아울러 안정성이 좋지 않음을 알 수 있다.

[0105] <연료전지 제작>

[0106] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매를 물과 이소프로필알코올을 10:80의 부피비로 혼합한 용매에 넣은 다음, 나피온 용액(Nafion 1100 EW, Dupont 사제) 25%중량부를 넣고 혼합하고, 초음파를 인가하여 균일하게 교반하여 촉매층 형성 조성물을 제조하였다.

[0107] 테플론 처리된 카본 페이퍼 기재(캐소드/애노드=SGL 31BC/10DA; SGL carbon group 제품)에 상기 제조된 촉매층 형성용 조성물을 스프레이 코팅하여 캐소드 전극을 제조하였다. PtRu 블랙 촉매(HiSPEC 6000, Johnson Matthey 사제)를 사용하고 상기와 동일한 방법으로 실시하여 애노드 전극을 제조하였다. 이때 애노드 전극용으로는 6mg/cm²의 로딩량으로 촉매층을 코팅하였고, 캐소드 전극용으로는 4mg/cm²의 로딩량으로 촉매층을 코팅하여 전극을 제조하였다.

[0108] 다음으로 상업용 연료전지용 고분자 전해질 막(catalyst Feated membrane-type Fuel Cell MEA, 듀폰사제; Nafion 115 Membrane) 양면에 적층하여 막/전극 어셈블리를 제조하였다. 상기 제조된 막/전극 어셈블리를 가스켓(gasket) 사이에 삽입한 후, 일정 형상의 기체 유로 채널과 냉각 채널이 형성된 2개의 세퍼레이터에 삽입한 후, 구리 엔드(end) 플레이트 사이에서 압착하여 반쪽 전지를 제조하였다.

[0109]

[0110] 전지 성능 결과

[0111] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 반쪽 전지를 황산 용액 하에 구동하여 전지 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다. 도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 연료 전지의 전압-전류 그래프를 나타낸다.

[0112] 하기 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 1 내지 3의 경우, 면심입방 구조를 가지거나 평균입자 크기가 매우 큰 합금을 사용한 비교예 1 내지 3의 경우와 비교하여, 같은 전압, 특히 0.900V 에서 높은 전류값이 나옴을 확인할 수 있으며, 이로부터 연료전지의 성능이 훨씬 우수함을 알 수 있다.

[0113] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

[0114] 도 1은 본 발명의 연료전지 시스템의 전체적인 구성을 도시한 개략도이다.

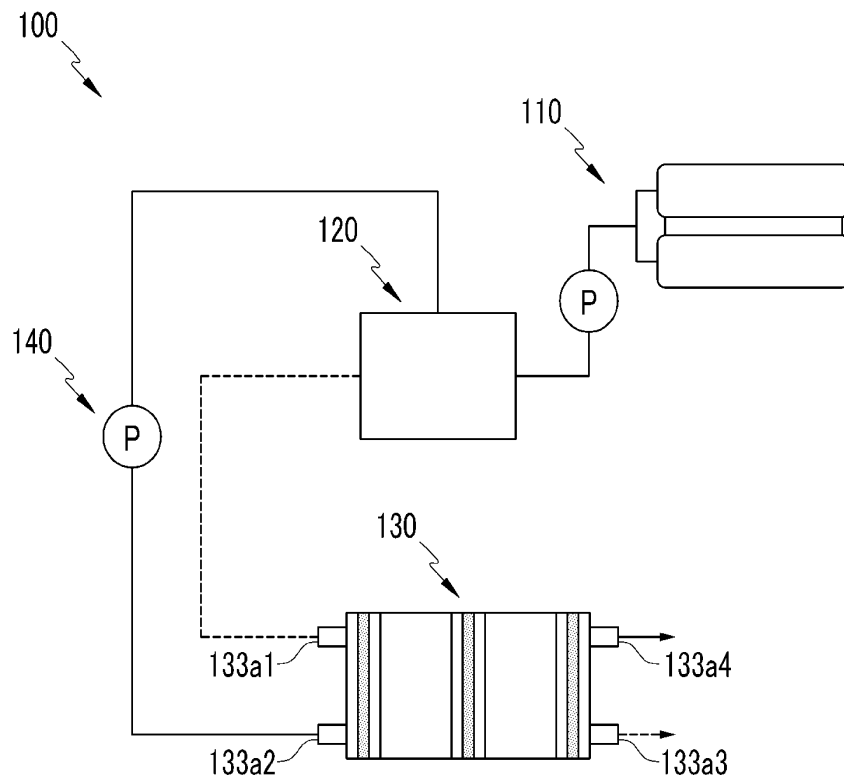
[0115] 도 2는 본 발명의 연료전지 시스템의 스택을 도시한 분해 사시도이다.

[0116] 도 3은 실시예 1에 따른 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 측정한 그래프이다.

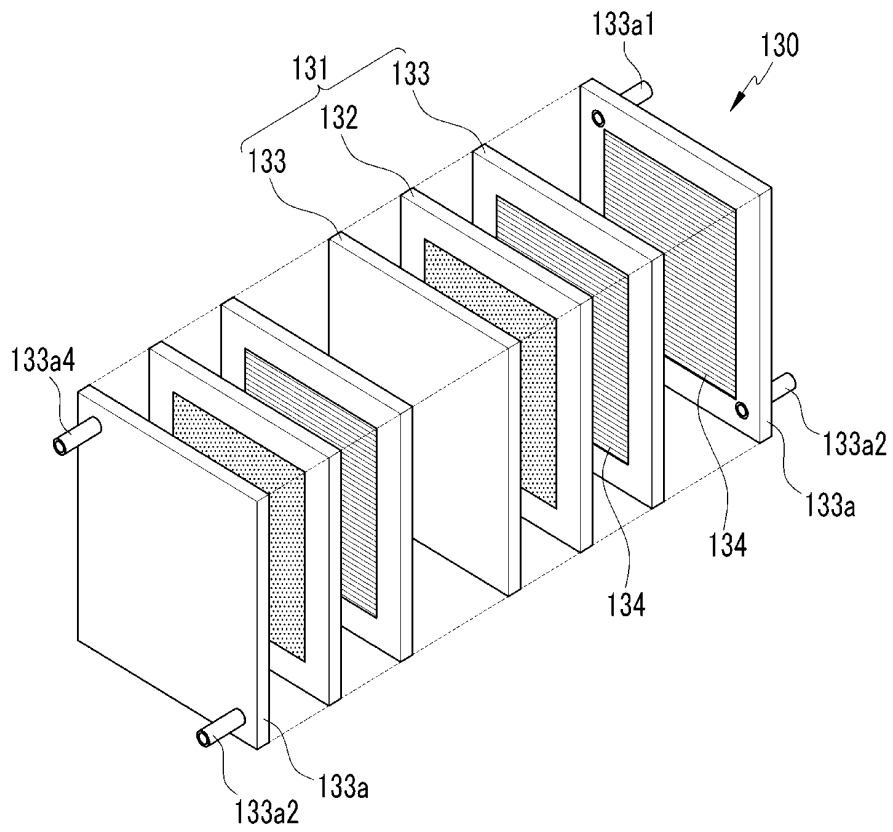
- [0117] 도 4는 실시예 2에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다.
- [0118] 도 5는 실시예 3에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다.
- [0119] 도 6은 비교예 1에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다.
- [0120] 도 7은 비교예 2에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다.
- [0121] 도 8은 비교예 3에 따른 촉매의 XRD 패턴을 측정한 그래프이다.
- [0122] 도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 연료 전지의 전압-전류 그래프이다.
- [0123] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0124] 100: 연료전지 시스템 110: 연료 공급부
- [0125] 120: 개질부 130: 스택
- [0126] 131: 단위 셀 132: 막-전극 어셈블리
- [0127] 133: 분리판 134: 엔드 플레이트
- [0128] 133a1: 제1 공급관 133a2: 제2 공급관
- [0129] 133a3: 제1 배출관 133a4: 제2 배출관
- [0130] 140: 공기 공급부

도면

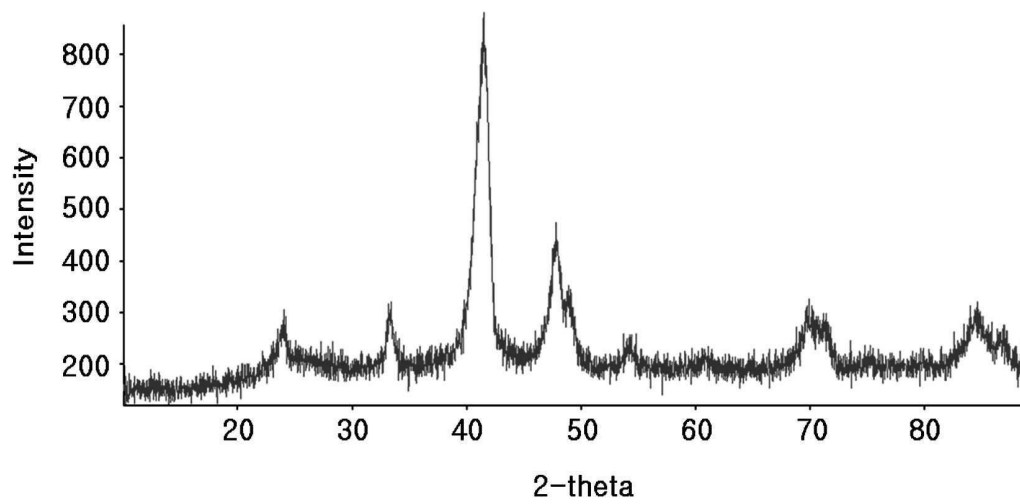
도면1



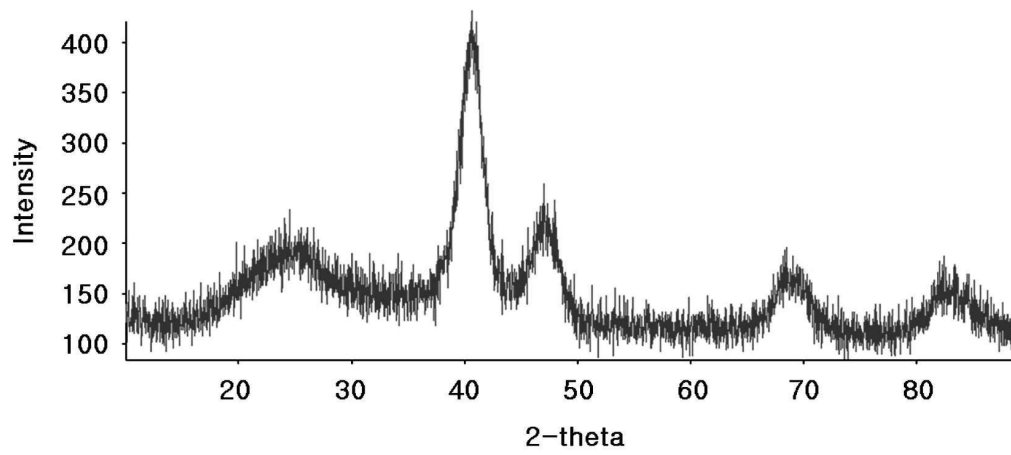
도면2



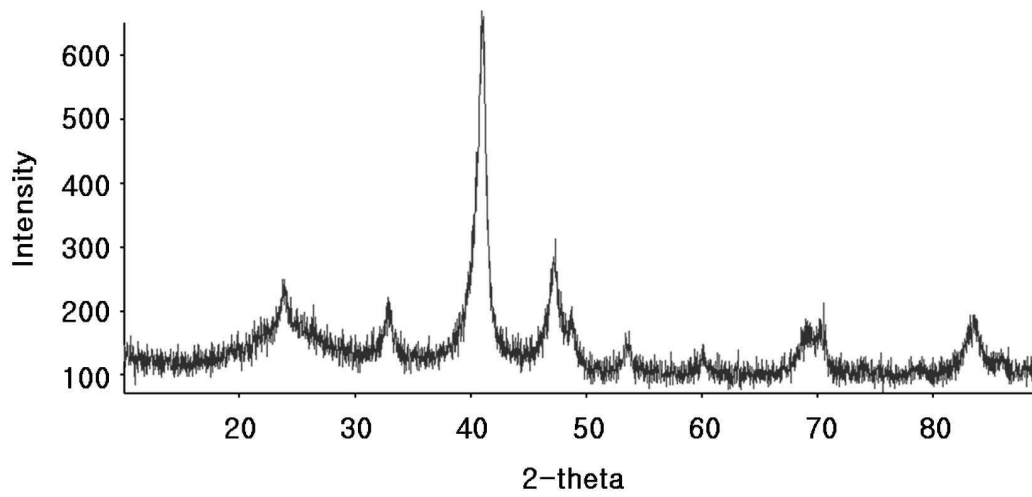
도면3



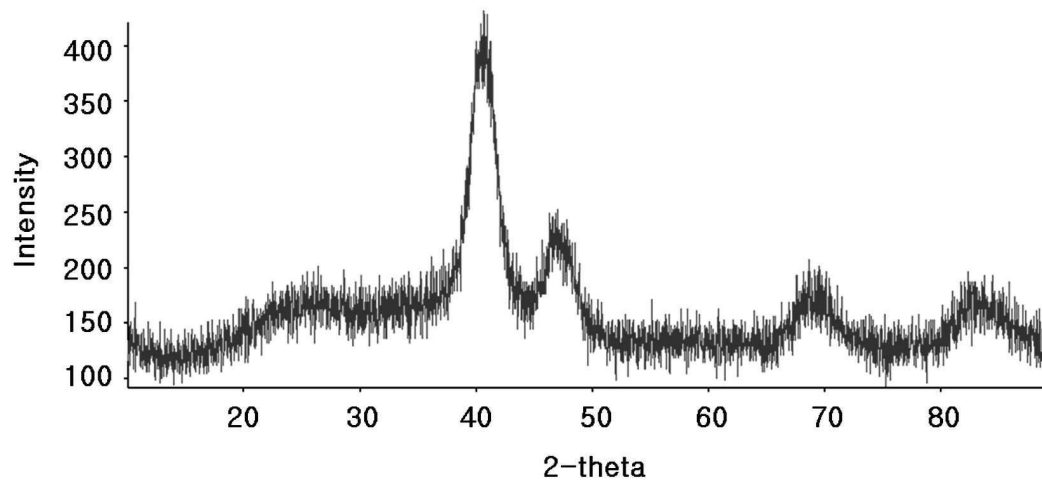
도면4



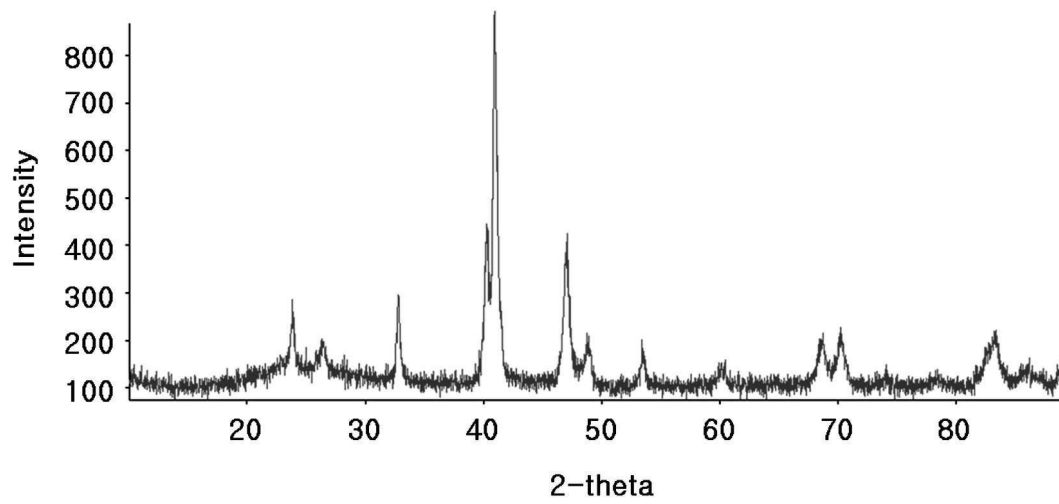
도면5



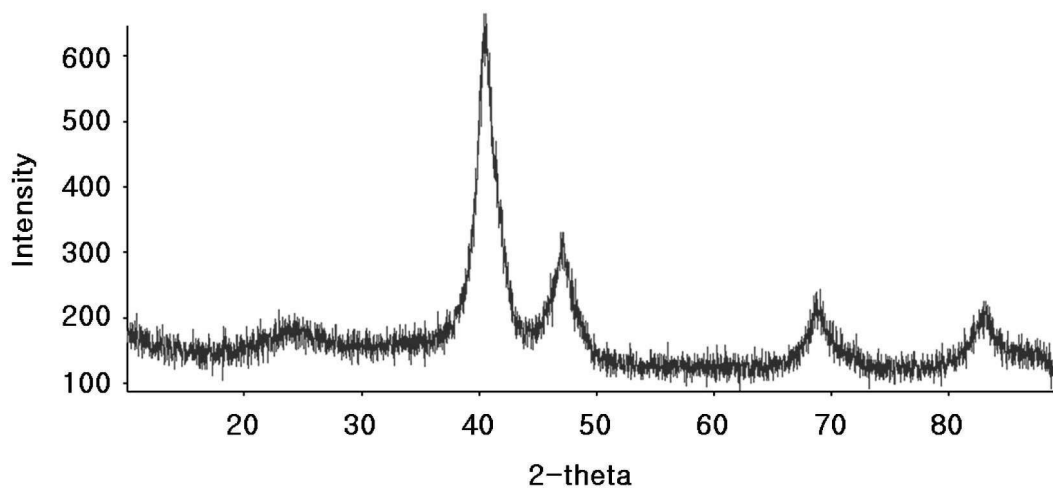
도면6



도면7



도면8



도면9

