



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0082448
(43) 공개일자 2014년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0152438
(22) 출원일자 2012년12월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자
하진수
충남 천안시 동남구 터미널9길 13, 108동 902호
(신부동, 동아아파트)
홍석기
경기 성남시 분당구 내정로166번길 42, 122동 701호 (수내동, 파크타운삼익아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
리엔목특허법인

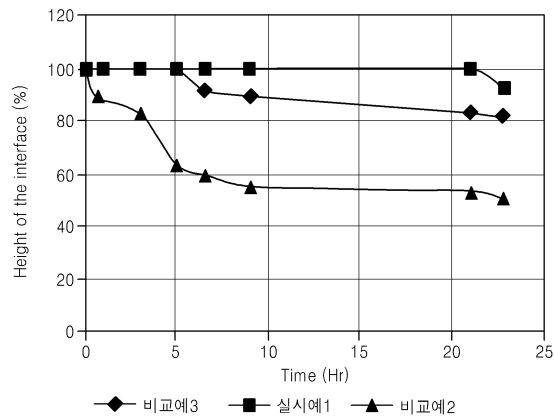
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 연료전지용 촉매 슬러리, 이를 이용하여 형성된 전극, 상기 전극을 구비하는 막전극 집합체, 이를 포함하는 연료전지, 및 상기 전극의 제조방법

(57) 요약

연료전지용 촉매 슬러리, 이를 이용하여 형성된 연료전지용 전극, 상기 전극을 구비하는 막전극 집합체, 이를 포함하는 연료전지, 및 상기 전극의 제조방법이 개시된다. 개시된 촉매 슬러리는 촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20°C에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함한다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

박정욱

경기 용인시 수지구 수지로342번길 18, 101동 910호 (풍덕천동, 현대아파트)

이운희

경기 화성시 병점3로 54, 201동 603호 (병점동, 신한에스빌2단지)

김준희

서울 서초구 서초중앙로 200, 7동 405호 (서초동, 삼풍아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 물질;

산 성분;

바인더; 및

20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매 성분이 20℃에서 20cps 내지 1500cps 점도를 갖는 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매 성분이 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG), 1,3-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol) 및 디하이드로테르피놀(dihydroterpineol, DHT) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 바인더가 폴리벤조옥사진계 화합물, 불소계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 폴리이미드계 화합물, 폴리에테르이미드계 화합물, 폴리페닐렌설파이드계 화합물, 폴리설포네계 화합물, 폴리에테르설포네계 화합물, 폴리에테르케톤계 화합물, 폴리에테르-에테르케톤계 화합물, 및 폴리페닐퀴놀살린계 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산 성분이 인산, 폴리인산, 황산, 질산, HClO₄, 유기 포스포산, 무기 포스포산, 트리플루오로메탄설포산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 물질이 담체 및 이에 담지된 촉매 금속을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 담체는 탄소 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 활성 탄소, 카본나노튜브, 카본나노화이버, 카본나노와이어, 카본나노혼, 규칙성 나노다공성탄소, 카본에어로젤, 카본그레로겔 및 카본나노링으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 촉매 금속은 백금(Pt), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr) 및 이들 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:3 내지 1:25의 중량비로 포함된 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.1 내지 1:10의 중량비로 포함된 연료전지용 촉매 슬러리.

청구항 11

전극 지지체(gas diffusion backing, GDB) 상에 미세기공층(MPL)을 포함하는 기체 확산층; 및
 상기 기체 확산층 상부에 배치된 촉매층;을 포함하고,
 상기 촉매층은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 촉매 슬러리를 이용하여 형성된 것인 연료전지용 전극.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 기체 확산층은 발수 처리된 것인 연료전지용 전극.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 촉매층은 상기 기체 확산층 상에 143° 이하의 접촉각으로 상기 촉매 슬러리를 도포하여 형성된 것인 연료전지용 전극.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 전극에서 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 부피가 0.15mL/g 이상인 연료전지용 전극.

청구항 15

캐소드;
 상기 캐소드에 대향하여 배치된 애노드; 및
 상기 캐소드와 애노드 사이에 배치된 전해질막;을 포함하고,
 상기 캐소드와 애노드 중 적어도 하나가 제11항 또는 제14항 중 어느 한 항에 따른 연료전지용 전극인 막전극 접합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 전해질막은 고분자 전해질막인 막전극 접합체.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 전극의 프로톤 면비저항(area specific resistance)이 0.23 ohm·cm² 이하인 막전극 접합체.

청구항 18

상기 제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 막전극 접합체를 포함하는 연료전지.

청구항 19

촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 및
 상기 촉매 슬러리를 미세기공층(MPL)을 포함하는 기체 확산층 상에 도포 및 열처리하여 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 용매 성분이 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG), 1,3-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol) 및 디하이드로테르피놀(dihydroterpineol, DHT)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 바인더가 폴리벤조옥사진계 화합물, 불소계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 폴리이미드계 화합물, 폴리테르미드계 화합물, 폴리페닐렌설파이드계 화합물, 폴리설펜계 화합물, 폴리테르설펜계

화합물, 폴리에테르케톤계 화합물, 폴리에테르-에테르케톤계 화합물, 및 폴리페닐퀴놀살린계 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 산 성분이 인산, 폴리인산, 황산, 질산, HClO₄, 유기 포스폰산, 무기 포스폰산, 트리플루오로메탄설폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:3 내지 1:25의 중량비로 혼합된 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.1 내지 1:10의 중량비로 혼합된 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 25

제19항에 있어서, 상기 촉매 물질이 담체 및 이에 담지된 촉매 금속을 포함하는 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 상기 기체 확산층은 발수 처리된 것인 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 27

제19항 또는 제26항에 있어서, 상기 촉매 슬러리는 상기 기체 확산층 상에 143° 이하의 접촉각으로 도포되는 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 28

제19항에 있어서, 상기 전극에서 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 부피가 0.15mL/g 이상인 연료전지용 전극의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 연료전지용 촉매 슬러리, 이를 이용하여 형성된 전극, 상기 전극을 구비하는 막전극 집합체, 이를 포함하는 연료전지, 및 상기 전극의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 보관 안정성이 우수한 촉매 슬러리를 이용하여 균일한 조성 및 우수한 성능을 갖는 전극을 구비한 막전극 집합체 및 이를 포함하는 연료전지, 및 제조 공정시간이 단축된 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대체에너지 중 하나로 관심의 대상이 되는 연료전지는 전해질의 종류에 따라 고분자전해질 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell), 인산 연료전지(PAFC, phosphoric acid fuel cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC: molten carbonate fuel cell), 및 고체산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell) 등으로 구분될 수 있다.

[0003] 연료전지의 전극은 일반적으로 촉매 슬러리를 이용하여 제조된다. 상기 촉매 슬러리는 촉매 물질을 용매 성분과 혼합하여 형성될 수 있고, 필요에 따라 촉매 물질을 바인더 및 용매 성분, 산 성분 및 용매 성분, 또는 산 성분, 바인더 및 용매성분과 혼합하여 형성될 수 있다.

[0004] 그러나 이러한 연료전지용 촉매 슬러리는 장기간 보관시 촉매 물질이 침전하여 조성이 불균일해지고, 이러한 슬러리를 이용하여 제조된 전극은 균일성이 떨어져 높은 성능을 낼 수 없다.

[0005] 예를 들어, 100℃ 이상의 고온(예를 들어, 120~180℃) 및 무가습 조건에서 작동하는 고온 고분자전해질 연료전

지(HT-PEMFC)는 촉매 슬러리 제조시 아이오노머로 사용되는 산 성분을 촉매 물질, 바인더, 및 용매 성분과 함께 혼합하는 것이 중요하다.

[0006] 일반적으로 고온 고분자 전해질 연료전지(HT-PEMFC)는 촉매 물질 및 용매 성분, 또는 촉매 물질, 바인더 및 용매 성분을 이용한 슬러리를 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL) 상에 도포하여 전극을 형성한 후, 아이오노머로 사용되는 산 성분을 상기 전극에 후함침시키는 방법을 이용할 수 있다.

[0007] 또한, 고온 고분자 전해질 연료전지(HT-PEMFC)는 아이오노머로 사용되는 산 성분을 슬러리 제조 단계부터 함께 혼합하여 전극을 제조하는 방법을 이용할 수 있다. 이러한 공정은 상기와 같은 후함침 공정을 따로 거치지 않아도 되기 때문에 공정 가격이 절감되고, 산 성분이 전극 내에 더 고르게 분포할 수 있기 때문에 전극의 성능도 향상될 수 있다.

[0008] 그러나 촉매 슬러리를 장기간 보관하게 되면 낮은 안정성의 슬러리 때문에 아이오노머로 사용되는 산 성분 역시 슬러리 내에 고르게 분포하지 못하게 된다. 또한 아이오노머로 사용되는 산 성분이 상기 촉매 슬러리에 포함된 용매 성분과 반응하여 부산물을 생성하는 경우도 발생한다. 따라서 아이오노머로 사용되는 산 성분이 선함침된 촉매 슬러리는 매우 제한적인 조건에서만 사용이 가능하므로 이에 대한 보완이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 한 측면은 보관 안정성이 우수한 촉매 슬러리를 제공하는 것이다.
- [0010] 다른 측면은 상기 촉매 슬러리를 이용하여 균일한 조성 및 개선된 성능을 갖는 전극을 제공하는 것이다.
- [0011] 또다른 측면은 상기 촉매 슬러리를 이용하여 제조된 전극을 구비하여 개선된 셀 성능을 갖는 막전극 접합체를 제공하는 것이다.
- [0012] 또다른 측면은 상기 막전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.
- [0013] 또다른 측면은 상기 촉매 슬러리를 이용하여 균일한 조성 및 개선된 성능을 가질 뿐만 아니라 제조 공정시간이 단축된 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 한 측면에 따라,
- [0015] 촉매 물질;
- [0016] 산 성분;
- [0017] 바인더; 및
- [0018] 20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분;을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리가 제공된다.
- [0019] 상기 용매 성분은 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG), 1,3-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol) 및 디하이드로테르피놀(dihydroterpineol, DHT)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 바인더는 폴리벤조옥사진계 화합물, 불소계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 폴리이미드계 화합물, 폴리테르이미드계 화합물, 폴리페닐렌설파이드계 화합물, 폴리설포네계 화합물, 폴리테르설포네계 화합물, 폴리테르케톤계 화합물, 폴리테르-에테르케톤계 화합물, 및 폴리페닐퀴놀록살린계 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 산 성분은 인산, 폴리인산, 황산, 질산, HClO₄, 유기 포스폰산, 무기 포스폰산, 트리플루오로메탄설포산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0022] 상기 촉매 물질은 담체 및 이에 담지된 촉매 금속을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:3 내지 1:25의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0024] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.1 내지 1:10의 중량비로 포함될 수 있다.

다.

- [0025] 다른 측면에 따라,
- [0026] 전극 지지체(gas diffusion backing, GDB) 상에 미세기공층(micro-porous layer, MPL)을 포함하는 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL); 및
- [0027] 상기 기체 확산층 상부에 배치된 촉매층(catalyst layer, CL);을 포함하고,
- [0028] 상기 촉매층은 전술한 촉매 슬러리를 이용하여 형성된 것인 연료전지용 전극이 제공된다.
- [0029] 상기 기체 확산층은 발수 처리된 것일 수 있다.
- [0030] 상기 촉매층은 상기 기체 확산층 상에 143° 이하의 접촉각으로 상기 촉매 슬러리를 도포하여 형성된 것일 수 있다.
- [0031] 상기 전극에서 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 부피가 0.15 mL/g이상일 수 있다.
- [0032] 또다른 측면에 따라,
- [0033] 캐소드;
- [0034] 상기 캐소드에 대향하여 배치된 애노드; 및
- [0035] 상기 캐소드와 애노드 사이에 배치된 전해질막;을 포함하고,
- [0036] 상기 캐소드와 애노드 중 적어도 하나가 전술한 연료전지용 전극인 막전극 접합체가 제공된다.
- [0037] 상기 전극의 프로톤 면비저항(area specific resistance)이 0.23 ohm \cdot cm² 이하일 수 있다.
- [0038] 또다른 측면에 따라,
- [0039] 전술한 막전극 접합체를 포함하는 연료전지가 제공된다.
- [0040] 또다른 측면에 따라,
- [0041] 촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20°C에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 및
- [0042] 상기 촉매 슬러리를 미세기공층(MPL)을 포함하는 기체 확산층 상에 도포 및 열처리하여 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는 연료전지용 전극의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0043] 한 측면에 따르면 촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20°C에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 촉매 슬러리를 이용함으로써 균일한 조성 및 개선된 셀 성능을 갖는 전극, 막전극 접합체, 및 이를 포함하는 연료전지가 제공될 수 있으며, 제조 공정시간이 단축된 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 일 구현예에 따른 연료전지의 구조를 나타낸 분해 사시도이다.
- 도 2는 도 1의 연료전지를 구성하는 막전극 접합체(MEA)의 단면 모식도이다.
- 도 3은 도 2의 막전극 접합체를 구성하는 일 전극의 단면 모식도이다.
- 도 4는 실시예 1에서 얻은 촉매 슬러리를 기체 확산층 상에 적하한 후 접촉각 측정장치를 이용하여 상기 기체 확산층 표면으로부터의 접촉각(contact angle)을 나타낸 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 2~3에서 얻은 촉매 슬러리에 대해 시간 경과(hr)에 따른 계면 높이(%)를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 6 및 비교예 9에서 제조된 전극에서 기공 직경에 따른 비기공 부피(specific pore volume)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 6 및 비교예 9에 따른 막전극 접합체의 셀 성능 평가 결과이다.

도 8은 실시예 6 및 비교예 9에 따른 막전극 집합체의 셀 임피던스 평가 결과이다.

도 9a는 일 구현예에 따른 막전극 집합체의 제조방법에 대한 순서도이다.

도 9b는 비교예 9에 따른 막전극 집합체의 제조방법에 관한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 연료전지용 촉매 슬러리, 이를 이용하여 형성된 전극, 상기 전극을 구비하는 막 전극 집합체, 이를 포함하는 연료전지, 및 상기 전극의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[0046] 연료전지용 촉매 슬러리에 포함된 산 성분은 아이오노머(ionomer)로서 역할을 할 수 있다. 이러한 아이오노머는 전극 촉매층에 계속적인 이온 경로를 제공하게 되므로 전극의 이온 전도성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 전극 내에 아이오노머의 분포를 향상시킬 필요가 있다.

[0047] 일반적인 연료전지용 촉매 슬러리는 용매 성분으로 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)를 사용한다. 그러나, NMP는 산 성분, 예를 들어 인산과 먼저 반응하여 인산이 아이오노머로 역할을 하지 못하게 한다. 따라서, 이러한 반응을 막기 위해 인산을 제외한 촉매 물질 및 용매 성분, 필요에 따라 바인더를 혼합한 촉매 슬러리를 전극 지지체 또는 가스 확산층 상에 도포한 후 열처리하여 전극을 제조한 다음, 상기 전극을 인산에 함침하고 건조하는 방법으로 전극을 제조하였다. 즉, 전극 제조 후의 인산 후함침 공정이 추가되는 방법을 이용하였다.

[0048] 그러나, 이러한 인산 후함침 공정이 추가되는 방법은 이로 인해 제조 공정의 비용이 증가될 수 있다. 또한, 용매 성분으로 사용된 NMP 또는 H₂O의 점도가 낮아 연료전지용 촉매 슬러리를 장기간 보관할 경우 보관 안정성이 저하되는 문제가 있다.

[0049] 일 구현예에 따른 연료전지용 촉매 슬러리는 촉매 물질; 산 성분; 바인더; 및 20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분;을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리가 제공된다.

[0050] 예를 들어, 상기 용매 성분이 20℃에서 20cps 내지 1500cps 점도를 가질 수 있고, 20cps 내지 200cps 점도를 가질 수 있다.

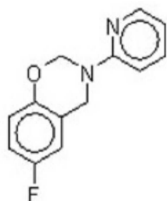
[0051] 상기 연료전지용 촉매 슬러리는 용매 성분의 점도를 높이며, 조성을 변화시킨 것이다. 상기 조성으로 연료전지용 촉매 슬러리의 보관 안정성을 향상시키며 전극의 제조공정 시간을 단축하여 비용이 절감될 수 있다.

[0052] 상기 용매 성분은 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG), 1,3-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol), 및 디하이드로테르피놀(dihydroterpineol, DHT) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매 성분은 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG)일 수 있다. 이러한 용매 성분의 함량은 상기 연료전지용 촉매 슬러리 100중량부에 대해 50 내지 85중량부일 수 있다.

[0053] 상기 바인더는 폴리벤조옥사진계 화합물, 불소계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 폴리이미드계 화합물, 폴리테트라하이드로피리미딘계 화합물, 폴리페닐렌설파이드계 화합물, 폴리설폰계 화합물, 폴리테트라설폰계 화합물, 폴리테트라케톤계 화합물, 폴리테트라에테르케톤계 화합물, 및 폴리페닐퀴놀리논계 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0054] 상기 폴리벤조옥사진계 화합물은 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] 또한, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 및 플루오르 말단을 가진 페녹사이드계 다중가지성 폴리머(Fluorine terminated phenoxide based hyperbranched polymer; HPEF)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수

있다. 상기 바인더의 함량은 상기 촉매 물질 100중량부에 대해 0.5 내지 10중량부일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 상기 범위인 경우, 전극 촉매층의 형성이 용이하고 셀 성능이 보다 향상될 수 있다.

- [0058] 상기 산 성분은 인산, 폴리인산, 황산, 질산, HClO₄, 유기 포스폰산, 무기 포스폰산, 트리플루오로메탄설폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 산 성분은 인산, 폴리인산, 황산, 유기 포스폰산, 무기 포스폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 산 성분의 함량은 연료전지용 촉매 슬러리 100중량부에 대해 2 내지 40중량부일 수 있다.
- [0059] 상기 촉매 물질은 담체 및 이에 담지된 촉매 금속을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 담체는 탄소 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 활성 탄소, 카본나노튜브, 카본나노화이버, 카본나노와이어, 카본나노혼, 규칙성 나노다공성탄소, 카본에어로겔, 카본그레로겔 및 카본나노링으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0061] 상기 촉매 금속은 백금(Pt), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn), 티탄(Ti), 크롬(Cr) 및 이들 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0062] 이러한 촉매 물질의 함량은 예를 들어, 연료전지용 촉매 슬러리 100중량부에 대해 4 내지 15중량부일 수 있다. 상기 촉매 금속의 함량은 상기 담체 100중량부에 대해 5 내지 100중량부일 수 있다. 상기 촉매 금속의 함량이 상기 범위 내인 경우, 촉매 금속의 이용률이 높고 연료전지 셀의 성능이 높게 유지될 수 있다.
- [0063] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:5 내지 1:25의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:5 내지 1:19의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 상기 범위 내의 중량비인 경우, 촉매 슬러리를 적절한 점도로 유지하여 균일한 조성을 유지할 수 있다.
- [0064] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.1 내지 1:10의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.4 내지 1:4.3의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 상기 범위 내의 중량비인 경우, 연료전지 셀의 성능이 향상될 수 있다.
- [0065] 다른 구현예에 따른 연료전지용 전극은 전극 지지체 상에 미세기공층(MPL)을 포함하는 기체 확산층; 및 상기 기체 확산층 상부에 배치된 촉매층을 포함하고, 상기 촉매층은 전술한 촉매 슬러리를 이용하여 형성된 것일 수 있다.
- [0066] 도 3은 도 2의 막전극 집합체를 구성하는 일 전극(30)의 단면 모식도이다.
- [0067] 일 전극(30)은 전극 지지체 (222) 상에 적층된 미세기공층(221)으로 구성된 기체 확산층(230)과, 기체 확산층(230) 상부에 촉매층(220)이 적층되어 구성되어 있다.
- [0068] 일 전극(30)은 캐소드 또는 애노드일 수 있다.
- [0069] 전극 지지체(222)는 탄소 종이 또는 탄소 천 등이 사용될 수 있다. 다만, 이에 제한되지 않고 금속 또는 카본계 소재 등과 같은 전기전도성 물질이면 사용이 가능하다.
- [0070] 기체 확산층(230)은 상용 제품을 사용할 수 있으나, 카본페이퍼만 구입한 뒤 그 위에 미세기공층(221)을 직접 코팅하여 준비할 수도 있다.
- [0071] 기체 확산층(230)의 두께는 기체의 확산 효과 및 전기 저항 등을 고려하여 200 μ m 내지 400 μ m 범위일 수 있다. 예를 들어, 기체 확산층(230)의 두께는 100 μ m 내지 350 μ m일 수 있고, 예를 들어 200 μ m 내지 350 μ m일 수 있다.
- [0072] 기체 확산층(230)은 발수 처리된 것일 수 있다. 이러한 발수 처리된 기체 확산층(230)은 연료전지에서 다량의 전해질이 촉매층으로 유입될 경우 발생할 수 있는 플러딩(flooding)을 방지할 수 있다. 여기에서, '플러딩'이란 다량의 전해질이 촉매층 내로의 기체 확산을 방해하는 현상을 의미한다.
- [0073] 발수 처리를 위한 재료로는 2,2-비스트리플루오로메틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔테트라플루오로에틸렌 코폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소화된 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene: FEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 및 플루오로사프(Fluorosarf)(Fluoro Technology사)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0074] 상기 발수 처리를 위한 재료는 기체 확산층(230)의 카본 재료 100중량부에 대해 1 내지 30중량부일 수 있다. 상

기 발수 처리를 위한 재료의 함량이 상기 범위인 경우, 플러딩이 발생하지 않고 운전 초기부터 원활한 연료공급이 이루어질 수 있기 때문에 연료전지 셀의 성능이 높게 유지될 수 있다.

- [0075] 미세기공층(221)은 일반적으로 입경이 작은 도전성 분말, 예를 들어 카본 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 활성 탄소, 카본 화이버, 플러렌(fullrene), 카본나노튜브, 카본 나노와이어, 카본 나노 혼(carbon nano-horn) 또는 카본 나노링(carbon nano-ring)을 포함할 수 있다.
- [0076] 촉매층(220)은 기체 확산층(230) 상에 143° 이하의 접촉각으로 상기 촉매 슬러리를 도포하여 형성된 것일 수 있다. 예를 들어, 촉매층(220)은 기체 확산층(230) 상에 120° 내지 143° 의 접촉각으로 상기 촉매 슬러리를 도포하여 형성된 것일 수 있다. 촉매층(220)은 상기 범위 내의 접촉각으로 형성된 경우 상기 촉매 슬러리가 기체 확산층(230) 상에 충분히 웨팅(wetting)될 수 있어, 촉매층(220)이 기체 확산층(230) 상에 균일한 두께로 형성될 수 있다.
- [0077] 일 전극(30)에서 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 부피가 0.15mL/g 이상일 수 있다. 일 전극(30)에서 이와 같은 기공의 분포를 갖는 것은 상기 촉매 슬러리 내 아이오노머로 사용되는 산 성분에 의해 촉매층(220) 내에 새로운 다공성 구조를 생성하여 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공이 증가하였기 때문이다.
- [0078] 또다른 구현예에 따른 막전극 접합체는 캐소드; 상기 캐소드에 대하여 배치된 애노드; 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 배치된 전해질막;을 포함하고, 상기 캐소드와 애노드 중 적어도 하나가 전술한 연료전지용 전극일 수 있다.
- [0079] 도 2는 도 1의 연료전지를 구성하는 막전극 접합체(MEA)(10)의 단면 모식도이다.
- [0080] 도 2에 나타내는 바와 같이, 막전극 접합체(10)는 전해질막(100)과, 전해질막(100)의 두께 방향의 양측에 배치된 촉매층(110, 110')과, 촉매층(110, 110')에 각각 적층된, 미세기공층(121, 121') 및 전극 지지체(122, 122')를 포함한 기체 확산층(120, 120')으로 구성된다.
- [0081] 전해질막(100)은 고분자 전해질막일 수 있다. 예를 들어, 폴리벤즈이미다졸(PBI), 가교 결합된 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤조옥사진, 폴리(2,5-벤즈이미다졸)(ABPBI), 폴리우레탄(polyurethane), 및 개질된 폴리테트라플루오로에틸렌(modified PTFE)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 고분자 전해질막일 수 있다. 그러나, 이에 제한되지 않고 당해 연료전지 분야에 사용될 수 있는 모든 고분자 전해질막의 사용이 가능하다.
- [0082] 전해질막(100)은 인산 또는 유기 인산을 함침시키며, 인산 이외에 다른 산도 사용할 수 있다. 예를 들어, 전해질막(100)에 폴리인산, 포스폰산(H₃PO₃), 오르토인산(H₃PO₄), 파이로인산(H₂P₂O₇), 트리인산(H₃P₃O₁₀), 메타인산 또는 그 유도체 등의 인산계 물질이 함침될 수 있다. 이들 인산계 물질의 농도는 특히 제한되지 않으나, 적어도 80중량%, 90중량%, 95중량%, 98중량%일 수 있으며, 예를 들어 80 내지 100중량%의 인산 수용액을 사용할 수 있다.
- [0083] 촉매층(110, 110'), 및 미세기공층(121, 121') 및 전극 지지체(122, 122')를 포함하는 기체 확산층(120, 120')에 대해서는 전술한 바와 같다.
- [0084] 상기 전극의 프로톤 면비저항은 0.23 ohm · cm² 이하일 수 있다. 전극은 향상된 이온 전도성을 나타낸다.
- [0085] 또다른 구현예에 따른 연료전지는 전술한 막전극 접합체를 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 연료전지는 예를 들어, 고분자 전해질 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell), 인산 연료전지(PAFC, phosphoric acid fuel cell), 또는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)일 수 있다.
- [0087] 도 1은 연료전지(1)의 일 구현예를 나타내는 분해 사시도이다.
- [0088] 도 1에 나타내는 바와 같이, 연료전지(1)는 2개의 단위셀(11)이 한 쌍의 홀더(12, 12)에 협지되어 개략 구성되어 있다. 단위셀(11)은 막전극 접합체(10)와, 막전극 접합체(10)의 두께 방향의 양측에 배치된 바이폴라 플레이트(20, 20)로 구성되어 있다. 바이폴라 플레이트(20, 20)는 도전성을 가진 금속 또는 카본 등으로 구성되어 있고, 막전극 접합체(10)에 각각 접합함으로써, 집전체로서 기능함과 동시에, 막전극 접합체(10)의 촉매층에 대해 산소 및 연료를 공급한다.
- [0089] 또다른 구현예에 따른 연료전지용 전극의 제조방법은 촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 촉매 슬러리를 미세기공층(MPL)을 포함하는 기체 확산층 상에 도포 및 열처리하여 촉매층을 형성하는 단계;를 포함한다.

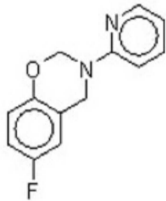
- [0090] 상기 연료전지용 전극은 예를 들어 다음과 같이 준비될 수 있다.
- [0091] 먼저, 촉매 물질, 산 성분, 바인더, 및 20℃에서 적어도 20cps 점도를 갖는 용매 성분을 포함하는 연료전지용 촉매 슬러리를 제조한다. 상기 촉매 슬러리는 산 성분이 선 도핑된 촉매 슬러리의 제조방법으로, 약 5분 내지 1시간 이내에 수행된다.
- [0092] 상기 용매 성분은 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG), 1,3-부틸렌글리콜(1,4-butylene glycol) 및 디하이드로테피놀(dihydroterpineol, DHT) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0093] 상기 바인더는 폴리벤조옥사진계 화합물, 불소계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 폴리이미드계 화합물, 폴리테트라미드계 화합물, 폴리페닐렌설파이드계 화합물, 폴리설폰계 화합물, 폴리테트라설폰계 화합물, 폴리테트라케톤계 화합물, 폴리테트라에테르케톤계 화합물, 및 폴리페닐퀴놀록살린계 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 바인더의 구체적인 종류 및 함량은 전술한 바와 같다.
- [0094] 상기 산 성분은 인산, 폴리인산, 황산, 질산, HClO₄, 유기 포스폰산, 무기 포스폰산, 트리플루오로메탄설폰산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0095] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:3 내지 1:25의 중량비로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 1:5 내지 1:19일 수 있다. 상기 촉매 물질 대 상기 용매가 상기 범위 내의 중량비인 경우, 촉매 슬러리를 적절한 점도로 유지하여 균일한 조성을 유지할 수 있다.
- [0096] 상기 연료전지용 촉매 슬러리에서 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.1 내지 1:10의 중량비로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 1:0.4 내지 1:4.3의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 촉매 물질 대 상기 산 성분이 상기 범위 내의 중량비인 경우, 연료전지 셀의 성능이 향상될 수 있다.
- [0097] 상기 촉매 물질은 담체 및 이에 담지된 촉매 금속을 포함할 수 있다. 상기 담체 및 촉매 금속의 종류 및 함량은 전술한 바와 같다.
- [0098] 상기 기체 확산층은 발수 처리된 것일 수 있다. 상기 발수 처리를 위한 재료로는 2,2-비스트리플루오로메틸-4,5-디플루오로-1,3-디옥솔테트라플루오로에틸렌 코폴리머, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소화된 에틸렌프로필렌(Fluorinated ethylene propylene: FEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 및 플루오로사프(Fluorosarf)(Fluoro Technology사)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 발수처리를 위한 재료의 함량은 전술한 바와 같다.
- [0099] 상기 촉매 슬러리를 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 도포한다. 도포방법으로는 코팅 또는 인쇄 방법의 사용이 모두 가능하며, 당해 연료전지 분야에서 사용될 수 있는 모든 코팅 또는 인쇄 방법의 사용이 가능하다.
- [0100] 상기 촉매 슬러리는 상기 기체 확산층 상에 143° 이하의 접촉각으로 도포할 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 슬러리는 상기 기체 확산층 상에 120° 내지 143°의 접촉각으로 도포될 수 있다. 상기 촉매 슬러리가 상기 기체 확산층 상에 상기 범위 내의 접촉각으로 도포되는 경우, 촉매 슬러리가 기체 확산층 상에 충분히 웨팅(wetting)될 수 있어, 촉매층이 기체 확산층 상에 균일한 두께로 형성될 수 있다. 상기 도포된 전극을 60 내지 150℃의 온도에서 1시간 내지 7시간 이내에 열처리하여 촉매층을 형성함으로써 전극을 제조한다.
- [0101] 상기 전극에서 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 부피가 0.15mL/g 이상일 수 있다. 상기 전극에서 이와 같은 기공의 분포를 갖는 것은 상기 촉매 슬러리 내 아이오노머로 사용되는 산 성분에 의해 촉매층 내에 새로운 다공성 구조를 생성하여 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공이 증가하였기 때문이다.
- [0102] 상기 연료전지용 전극의 제조방법은 전극을 제조한 후 인산을 함침하고 건조하는 공정을 추가로 포함하지 않아 제조공정 시간이 단축될 수 있다.
- [0103] 그리고, 상기 제조된 전극, 즉 캐소드 및 애노드 사이에 준비된 80 내지 100중량%의 인산 수용액에 함침된 고분자 전해질막을 개재하여 막전극 집합체를 제조한다.
- [0104] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0105] [실시예]

[0106] (촉매 슬러리의 제조)

[0107] **실시예 1: 촉매 슬러리의 제조**

[0108] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(4FPh2AP) 2g에 85 중량%의 인산 200g을 부가하고 이를 80 °C에서 1시간 동안 혼합하여 4FPh2AP 의 인산 용액을 얻고, 이를 160°C로 열처리하여 중합 반응을 실시하였다.

[0109] [화학식 1]



[0110]

[0111] 상기 중합 반응 결과물을 원심 분리하여 인산을 제거하고, 이를 물로 세척한 후 다시 물을 첨가하여 약 5중량%의 폴리벤조옥사진계 화합물 입자를 포함하는 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 준비하였다.

[0112] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0113] **실시예 2: 촉매 슬러리의 제조**

[0114] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:5:4.3:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0115] **실시예 3: 촉매 슬러리의 제조**

[0116] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:5:0.4:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0117] **실시예 4: 촉매 슬러리의 제조**

[0118] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:19:4.3:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0119] **실시예 5: 촉매 슬러리의 제조**

[0120] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20°C에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:19:0.4:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0121] **비교예 1: 촉매 슬러리의 제조**

[0122] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 1.002cps 점도를 갖는 물(H₂O), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0123] **비교예 2: 촉매 슬러리의 제조**

[0124] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 1.7cps 점도를 갖는 NMP, 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0125] **비교예 3: 촉매 슬러리의 제조**

[0126] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 16.5cps 점도를 갖는 에틸렌글리콜(EG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0127] **비교예 4: 촉매 슬러리의 제조**

[0128] 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 107cps 점도를 갖는 디프로필렌글리콜(DPG), 인산 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:1.9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반하여 촉매 슬러리를 제조한 대신, 카본에 PtCo가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 1.7cps 점도를 갖는 NMP, 및 상기 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:9:0.2의 중량비로 혼합하고 상온에서 약 10분간 교반한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매 슬러리를 제조하였다.

[0129] (막전극 집합체의 제조)

[0130] **실시예 6: 막전극 집합체의 제조**

[0131] 상기 실시예 1에서 제조된 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 및 150℃에서 10분간 열처리하여 상기 기체 확산층 상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻었다.

[0132] 이와 별도로 애노드를 하기 과정에 따라 제조하였다.

[0133] 카본에 PtRu가 담지된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20℃에서 1.7cps 점도를 갖는 NMP, 상기 실시예 1에서 준비한 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:5.5:0.2의 중량비로 혼합하여 상온에서 10분 가량 교반하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 상기 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 및 150℃에서 10분간 열처리 한 후 인산을 전극 표면에 함침시켜 애노드 전극을 얻었다.

[0134] 상기 캐소드와 애노드를 각각 2.8cm x 2.8cm의 크기로 절단하여 전극으로 사용하였고, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 50~80 μ m의 두께를 갖는 85중량% 인산이 함침된 폴리벤즈이미다졸-폴리벤조옥사진 막을 개재하여 막전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0135] **실시예 7~10: 막전극 집합체의 제조**

[0136] 상기 실시예 1에서 제조된 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 및 150℃에서 10분간 열처리하여 상기 기체 확산층

상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻은 대신, 상기 실시예 2~5에서 제조된 촉매 슬러리를 각각 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 30분, 및 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하여 상기 기체 확산층 상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻은 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 막전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0137] **비교예 5~8: 막전극 집합체의 제조**

[0138] 상기 실시예 1에서 제조된 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 30분, 및 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하여 상기 기체 확산층 상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻은 대신, 상기 비교예 1~4에서 제조된 촉매 슬러리를 각각 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 30분, 및 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하여 상기 기체 확산층 상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻은 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 막전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0139] **비교예 9: 막전극 집합체의 제조**

[0140] 상기 비교예 4에서 제조된 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 30분, 및 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리하여_상기 기체 확산층 상에 촉매층이 형성된 약 380 μ m의 두께를 갖는 캐소드 전극을 얻었다. 상기 캐소드 전극을 인산에 따로 함침시킨 후 상기 캐소드 전극을 건조시켰다. 이 때, 상기 캐소드 전극에의 인산 함침량은 6.5mg/cm²이었다.

[0141] 이와 별도로 애노드를 하기 과정에 따라 제조하였다.

[0142] 카본에 PtRu가 담지 된 촉매(다나카 귀금속(日) 제조), 20 $^{\circ}$ C에서 1.7cps 점도를 갖는 NMP, 상기 실시예 1에서 준비한 폴리벤조옥사진계 화합물 수용액 바인더를 1:5.5:0.2의 중량비로 혼합하여 상온에서 10분 가량 교반하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 상기 촉매 슬러리를 탄소 종이 위의 23중량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)으로 발수 처리된 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 와이어 바를 사용하여 코팅한 다음, 그 결과물을 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 30분, 및 150 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리 한 후 인산을 전극 표면에 함침시켜 애노드 전극을 얻었다.

[0143] 상기 캐소드와 애노드를 각각 2.8cm x 2.8cm의 크기로 절단하여 전극으로 사용하였고, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 50~80 μ m의 두께를 갖는 85중량% 인산이 함침된 폴리벤즈이미다졸-폴리벤조옥사진 막을 개재하여 막전극 집합체(MEA)를 제조하였다.

[0144] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~4에서 얻은 촉매 슬러리의 조성을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

구분	촉매	용매성분/ 20 $^{\circ}$ C에서 점도 (cps)	아이오노머로 사용되는 산 성분/함침 공정	촉매: 용매성분: 인산의 중량비
실시예 1	PtCo/C	DPG/107	인산/선함침	1:9:1.9
실시예 2	PtCo/C	DPG/107	인산/선함침	1:5:4.3
실시예 3	PtCo/C	DPG/107	인산/선함침	1:5:0.4
실시예 4	PtCo/C	DPG/107	인산/선함침	1:19:4.3
실시예 5	PtCo/C	DPG/107	인산/선함침	1:19:0.4
비교예 1	PtCo/C	H ₂ O/1.002	인산/선함침	1:9:1.9
비교예 2	PtCo/C	NMP/1.7	인산/선함침	1:9:1.9
비교예 3	PtCo/C	EG/16.5	인산/선함침	1:9:1.9
비교예 4	PtCo/C	NMP/1.7	없음/후함침	1:9:0

[0146] **평가예 1: 촉매 슬러리의 점측각**

[0147] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~3에서 제조된 촉매 슬러리를 미세기공층(MPL)이 도포된 기체 확산층 상에 적하한 후 접촉각 측정장치를 이용하여 상기 기체 확산층 표면으로부터의 접촉각(contact angle)을 이미지로부터 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2 및 도 4에 나타내었다.

표 2

구분	접촉각(°)
실시예 1	132
실시예 2	143
실시예 3	140
실시예 4	130
실시예 5	128
비교예 1	150
비교예 2	129
비교예 3	145

[0149] 상기 표 2 및 도 4를 참조하면, 상기 실시예 1~5에서 제조된 촉매 슬러리의 접촉각은 128° ~143° 를 나타냈고, 비교예 1, 3에서 제조된 촉매 슬러리의 접촉각은 143° 를 초과함을 나타냈다.

평가예 2: 촉매 슬러리의 보관 안정성

[0151] 상기 실시예 1, 및 비교예 2~3에서 제조된 촉매 슬러리를 슬러리 안정성 가속 실험을 위하여 각각의 용매를 이용하여 1/3로 희석하고 바이알에 하나씩 담아 22시간 45분 동안 보관한 후, 22시간 45분 경과 후에 촉매 물질의 계면 높이를 육안으로 관찰하여 도 5에 나타내었다.

[0152] 도 5를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 촉매 슬러리는 약 21시간 경과 후에 계면 높이가 낮아지나, 비교예 2~3에서 제조된 촉매 슬러리는 약 6~7시간 경과 후에 계면 높이가 낮아지는 것으로 나타났다. 시간이 많이 지난 후에 계면 높이가 낮아질수록 보관 안정성이 우수한 것을 의미한다.

평가예 3: 전극의 기공 특성

[0154] 상기 실시예 6 및 비교예 9에서 제조된 캐소드 전극의 기공 크기 분포를 수은 기공 측정기(Hg porosimeter)를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다. 또한, 상기 각 전극의 총 비기공 부피(specific pore volume) 및 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 비기공 부피를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	총 비기공 부피(SV _T) (mL/g)	1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 비기공 부피(SV _T) (mL/g)
실시예 6	1.46	0.16
비교예 9	1.17	0.12

[0156] 상기 표 3 및 도 6을 참조하면, 상기 실시예 6에서 제조된 전극은 상기 비교예 9에서 제조된 전극에 비해 1~5 μ m의 직경을 갖는 기공의 비기공 부피가 높은 것으로 나타났다.

평가예 4: 셀 성능 평가

[0158] 상기 실시예 6, 및 비교예 9에서 제조된 막전극 집합체에 대하여 0.2 A/cm²의 전류밀도에서의 셀 성능을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 7에 나타내었다.

표 4

구분	0.2 A/cm ² 의 전류밀도에서의 개방회로전압[V]
실시예 6	0.699V
비교예 9	0.488V

[0160] 상기 표 4 및 도 7을 참조하면, 0.2 A/cm²의 전류밀도에서 실시예 6의 막전극 집합체가 비교예 9의 막전극

접합체에 비해 개방회로전압이 높은 것으로 나타났다.

[0161] **평가예 5: 셀 임피던스 평가**

[0162] 상기 실시예 6 및 비교예 9에서 제조된 막전극 접합체의 교류 임피던스를 0.2 A/cm²의 전류밀도에서 측정하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에서 Z'는 저항(resistance)이고, Z''는 임피던스(impedance)이다.

[0163] 도 8에서, 각 막전극 접합체의 임피던스는 반원의 위치 및 크기로 결정된다. 반원의 첫 번째 x축(즉, 가로축) 절편이 전해질막 저항을 나타내고, 반원의 첫 번째와 두 번째 x축 절편의 차이가 전극 저항을 나타내는데, 싱글 서킷 모델(single circuit model)을 이용하여 전극 저항을 전극 내 프로톤 이동 저항과 전하 이동저항으로 분리해 낼 수 있다.

[0164] 도 8을 참조하면, 상기 실시예 6에서 제조된 막전극 접합체에 포함된 캐소드 전극의 프로톤 면비저항(area specific resistance)이 약 0.227 ohm·cm²이고, 상기 비교예 9에서 제조된 막전극 접합체의 캐소드 전극의 프로톤 면비저항(area specific resistance)이 약 0.239 ohm·cm²이었다.

[0165] 이로써, 상기 실시예 6에서 제조된 막전극 접합체에 포함된 캐소드 전극 내 프로톤 이동 저항이 상기 비교예 9에서 제조된 막전극 접합체의 캐소드 전극 내 프로톤 이동 저항보다 낮은 것으로 나타났다.

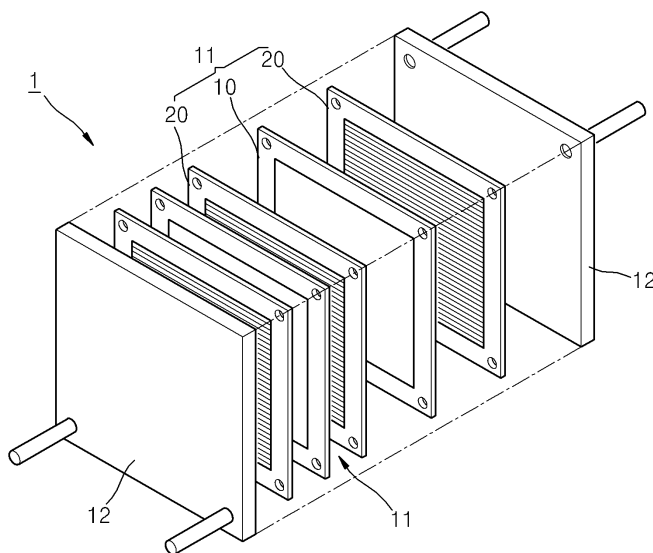
[0166] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

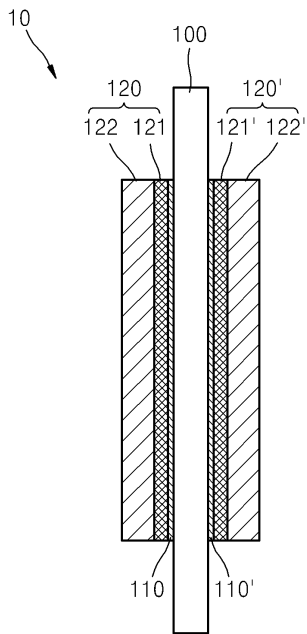
- [0167] 1: 연료전지, 10: 막전극 접합체, 11: 단위셀, 12: 홀더, 20: 바이폴라 플레이트, 30: 전극, 100: 전해질막, 110, 110', 220: 촉매층, 120, 120', 230: 기체 확산층, 121, 121', 222: 전극 지지체, 122, 122', 221: 미세기공층

도면

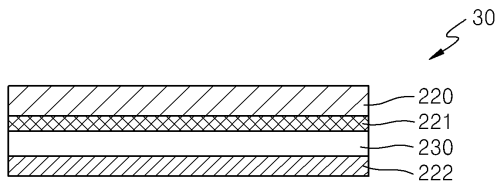
도면1



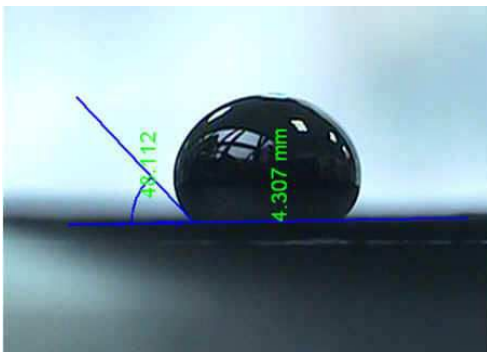
도면2



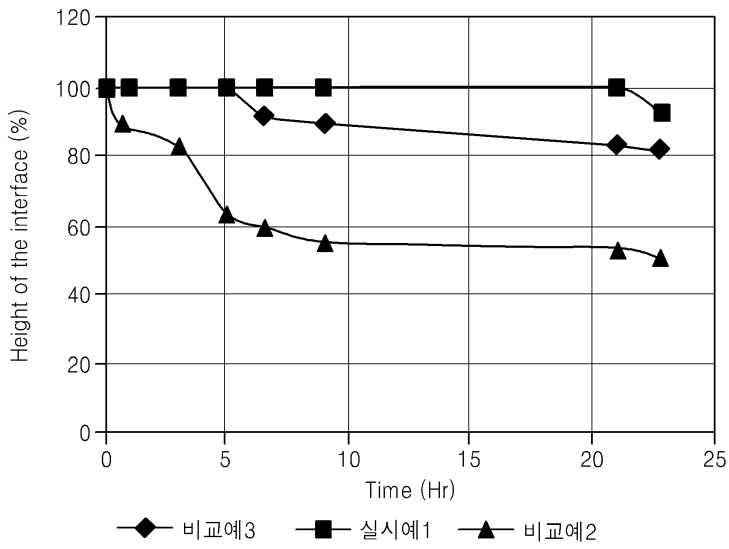
도면3



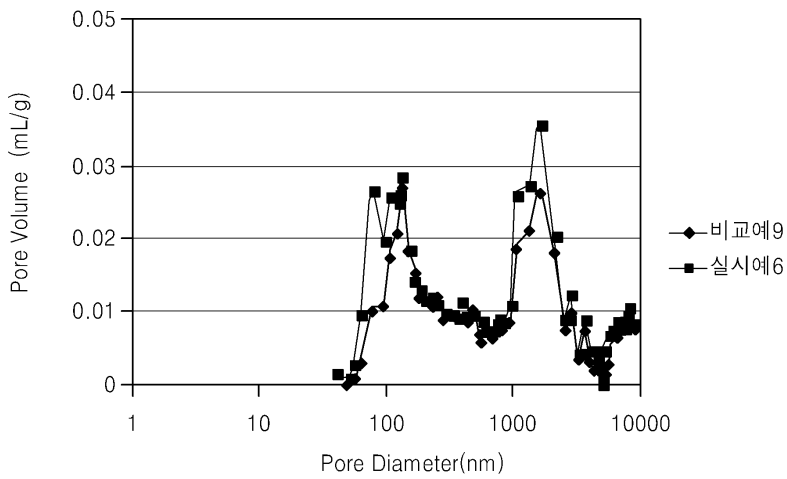
도면4



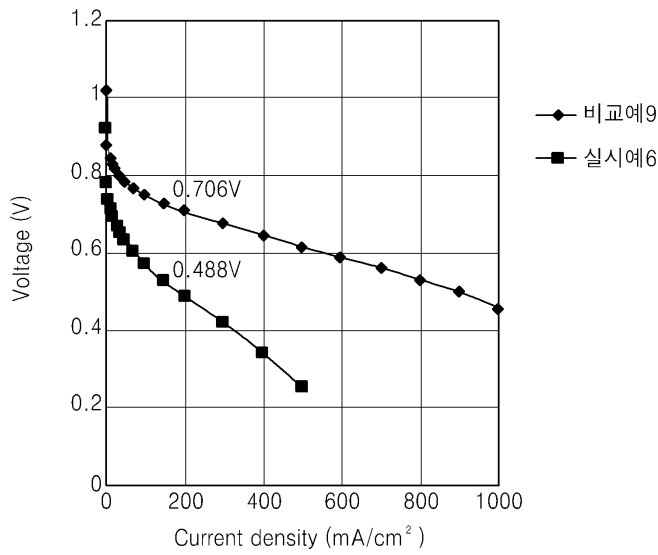
도면5



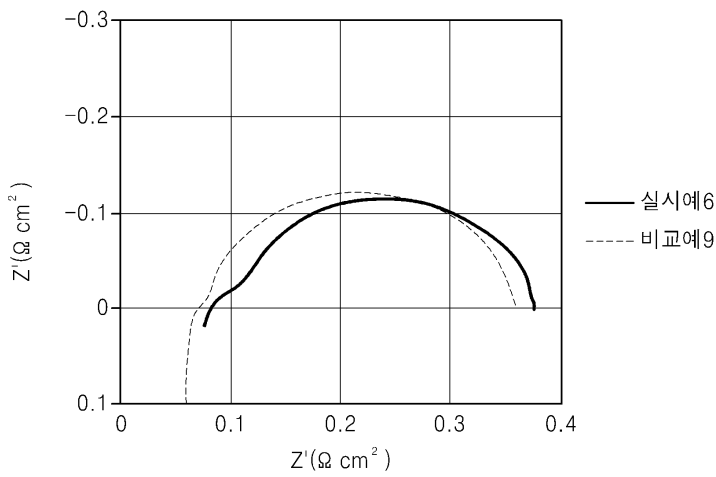
도면6



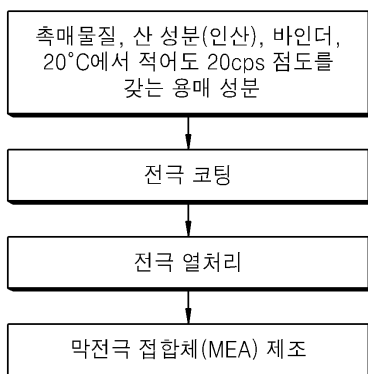
도면7



도면8



도면9a



도면9b

