



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월26일

(11) 등록번호 10-1496403

(24) 등록일자 2015년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/90 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7015861

(22) 출원일자(국제) 2011년12월20일

심사청구일자 2013년06월19일

(85) 번역문제출일자 2013년06월19일

(65) 공개번호 10-2013-0086646

(43) 공개일자 2013년08월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/007116

(87) 국제공개번호 WO 2012/086185

국제공개일자 2012년06월28일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-283009 2010년12월20일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US05211984 A*

US20070286948 A1

EP01739780 A1

JP2010251086 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요타 지도샤(주)

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지

(72) 발명자

노노야마 노부아키

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요타 지도샤(주) 내

아이무 마사노리

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요타 지도샤(주) 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 8 항

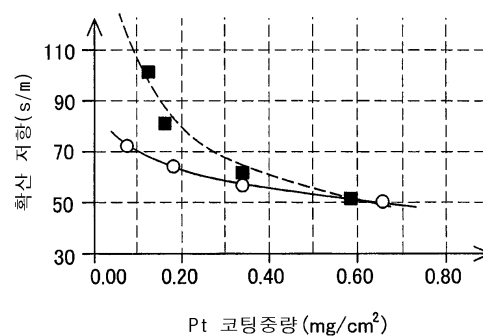
심사관 : 김선희

(54) 발명의 명칭 캐소드 촉매층, 막 전극 집합체, 고분자 전해질형 연료전지 및 그 제조방법

(57) 요약

전해질막을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지에 사용되는 캐소드 촉매층이 제공된다. 상기 캐소드 촉매층은, 상기 전해질막에 근접하는 상기 캐소드 촉매층의 반응면의 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 중량을 갖는 촉매; 및 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에서 $2.2 \times 10^{-14} \text{mol}/\text{m}/\text{s}/\text{Pa}$ 이상의 산소투과성을 갖는 전해질 수지를 포함한다.

대표도 - 도9



—○— 제1아이오노머(작동예)
--■-- 제2아이오노머(비교예)

(72) 발명자

페리 랜달 루이스

미국 델라웨어 19707, 호케신 스탠튼 드라이브 15

로에롭스 마크 게리트

미국 매릴랜드 21919, 얼빌 스톤 배터리 로드
255

헤랜드 로버트 클레이튼

미국 델라웨어 19807, 월링톤 트와렐 밀 로드 510

아턴 랄프 먼슨

미국 펜실베이니아 19317, 차드스 포드 릿지웨이 드
라이브 4

특허청구의 범위

청구항 1

전해질막을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지에 사용되는 캐소드 촉매층으로서,

상기 전해질막에 근접하는 상기 캐소드 촉매층의 반응면의 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 중량을 갖는 촉매; 및

온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에서 $2.2 \times 10^{-14} \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ 이상의 산소투과성을 갖는 전해질 수지를 포함하고,

상기 촉매는, 상기 반응면의 $200\text{cm}^2/\text{cm}^2$ 이하의 표면적을 가지는 캐소드 촉매층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는, 상기 반응면의 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 중량을 가지는 캐소드 촉매층.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 촉매는 백금인 캐소드 촉매층.

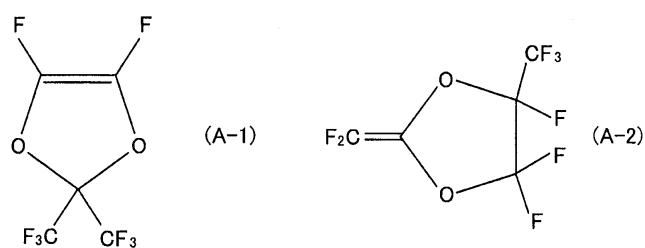
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해질 수지는,

(a) 하나 이상의 플루오로모노머 (A-1) 또는 (A-2)의 중합 단위들,

[화학식 1]



; 및 (b) 하나 이상의 플루오로모노머 (B)의 중합 단위들을 포함하는 공중합체이되, 여기서 상기 플루오로모노머 (B)는 퍼플루오로술폰산 모노머와 유도체와 그 염, 및 퍼플루오로술폰네이트 모노머와 유도체와 그 염으로부터 선택되는 캐소드 촉매층.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 플루오로모노머 (B)는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2\text{X}$,

$n = 2, 3, 4$ 또는 5 ,

$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ 또는 OM , 및

M 은 1가 양이온인 캐소드 촉매층.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 따른 캐소드 촉매층을 포함하는 막전극 집합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 캐소드 촉매층을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지.

청구항 8

전해질막 또는 가스확산층 중 어느 하나 위에 캐소드 촉매층을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 캐소드 촉매층은, 온도 80℃ 및 상대습도 50%의 환경에서 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상의 산소투과성을 갖는 전해질 수지; 및

상기 캐소드 촉매층의 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 산소 환원 반응용 촉매를 포함하고,

상기 촉매는, 상기 반응면의 $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 이하의 표면적을 가지는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법.

청구항 9

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질형 연료전지(polymer electrolyte fuel cell)의 촉매층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상기 고분자 전해질형 연료전지의 촉매층으로서, 촉매인 백금을 그 위에 담지한 카본과 전해질 수지(아이오노머; ionomer)를 포함하는 촉매층이 사용된다. 백금은 고가이기 때문에, 그 사용량을 적게 하는 것이 바람직하다. 백금의 사용량을 저감하기 위한 기술들이 제안되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 하지만, 촉매층에 사용되는 백금량의 감소는, 연료전지의 발전 효율(발전 성능)을 저하시키게 되었다. 이에 따라, 사용되는 백금량을 저감시키는 동시에, 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율을 향상시킬 필요가 있게 된다. 이러한 문제점은 백금에 한하지 않고, 산소 환원 반응의 촉매로서 사용가능한 임의의 촉매들, 예를 들면 금, 은 및 루테튬을 포함하는 귀금속들과 철, 니켈 및 망간을 포함하는 비금속(base metal)들에서 흔히 발견된다.

[0004] 산소 환원 반응에 사용되는 촉매의 사용량을 억제하면서, 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율의 저하를 억제하는 것에 대한 과제가 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 이하에서 논의되는 각종 형태 및 적용례들에 의해 상기 서술한 과제 및 기타 관련 과제의 적어도 일부를 해결한다.

[0006] 본 발명의 일 형태에 따르면, 캐소드 촉매층이 제공된다. 전해질막을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지에 사용되는 캐소드 촉매층은, 상기 전해질막에 근접하는(adjoining) 상기 캐소드 촉매층의 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 촉매; 및 온도 80℃ 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상의 산소투과성을 가지는 전해질 수지를 포함한다.

[0007] 상기 형태에 따른 캐소드 촉매층은, 상기 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 촉매를 이용하여, 사용되는 촉매의 양을 저감시키는 한편, 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 높은 산소 투과성을 갖는 전해질 수지를 사용함으로써, 산소 확산 저항을 저하시키게 된다. 고분자 전해질형 연료전지에 대한 상기 캐소드 촉매층의 적용은 상기 연료전지의 발전 효율의 저하를 억제한다. 온도 및 상대습도는 각각 80°C 및 50%로 설정하는데, 그 이유는 다음과 같다. 상기 고분자 전해질형 연료전지는, 일반적으로, 기동(start-up) 시와 부하 변동(load variation) 시와 같은 일시적인 상황들을 제외하고는, 실제 고분자 전해질막의 특성들에 따라, 예를 들면 60°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 동작한다. 상기 고분자 전해질형 연료전지는 어느 정도의 수분이 높은 프로톤 전도성을 위해 필수적이고, 전극 반응에 의해 물이 생성되기 때문에, 어느 정도의 습도 환경에서 또한 사용된다. 따라서, 여기서는 일반적인 운전 조건들인 80°C 및 상대습도 50% 하에서의 산소투과성이 규정되게 된다. 이들 운전 조건들 하에서 높은 산소투과성을 가지는 전해질 수지는, 상기 일시적인 상황들을 제외하고는, 이들 운전 조건들 이외의 여하한 운전 조건들에서도 유리한 효과들을 유지하게 된다.

[0008] 본 발명의 상기 형태의 캐소드 촉매층에 있어서, 상기 촉매는 상기 반응면의 0.1 mg/cm^2 이하의 중량을 가질 수도 있다.

[0009] 이러한 형태의 캐소드 촉매층은, 촉매 사용량을 더 낮춘다. 이러한 형태의 캐소드 촉매층은, 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 높은 산소투과성을 가지는 전해질 수지를 사용한다. 이는 감소된 양의 촉매 조건 하에서도 이러한 캐소드 촉매층을 포함하는 연료전지의 발전 효율의 극단적인 저하를 효과적으로 억제한다.

[0010] 본 발명의 상기 형태의 캐소드 촉매층에 있어서, 상기 촉매는 상기 반응면의 $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 이하의 표면적을 가질 수도 있다.

[0011] 이러한 형태의 캐소드 촉매층은, 동일한 입경을 가지는 촉매를 사용하지만, 상기 반응면의 $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 보다 큰 표면적을 갖는 캐소드 촉매층에 비해, 촉매의 사용량을 저감시킨다. 상기 촉매의 표면적은 상기 반응면의 $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 이하로 비교적 작다. 하지만, 이러한 형태의 캐소드 촉매층은, 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 높은 산소투과성을 가지는 전해질 수지를 사용한다. 이는 이러한 캐소드 촉매층을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율의 극단적인 저하를 효과적으로 억제할 수 있다.

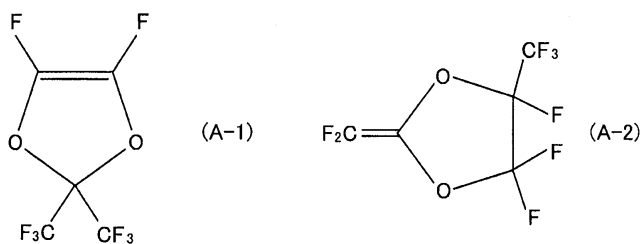
[0012] 본 발명의 상기 형태의 캐소드 촉매층에 있어서, 상기 촉매는 백금일 수도 있다.

[0013] 이러한 형태는 고가인 백금의 사용량을 저감시키므로, 상기 캐소드 촉매층의 제조 비용을 절감시킨다.

[0014] 본 발명의 또다른 형태에 따르면, 막전극 접합체(membrane electrode assembly)가 상기 형태의 캐소드 촉매층을 포함할 수도 있다.

[0015] 바람직한 구현예에 따르면, 전해질막을 포함하는 고분자 전해질형 연료전지에 사용되는 캐소드 촉매층이 제공되는데, 상기 전해질막에 근접하는 상기 캐소드 촉매층의 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 촉매; 및 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 산소투과성을 가지는 전해질 수지를 포함하고, 상기 전해질 수지는, (a) 하나 이상의 플루오로모노머 (A-1) 또는 (A-2)의 중합 단위(polymerized units),

[0016] [화학적 1]



[0017]

[0018] ; 및 (b) 하나 이상의 플루오로모노머 (B)의 중합 단위를 포함하는 공중합체(copolymer)이되, 상기 플루오로모

노머 (B)는 퍼플루오로술폰산 모노머(perfluorosulfonic acid monomer)와 유도체(derivatives)와 그 염(salts) 및 퍼플루오로술포네이트 모노머와 유도체와 그 염으로부터 선택된다.

[0019] 상기 플루오로모노머 (B)는 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2]_n-\text{SO}_2\text{X}$, $n = 2, 3, 4$ 또는 5 , $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ 또는 OM 일 수도 있고, M 은 1가 양이온이다.

[0020] 상기 전해질 수지의 바람직한 예는, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2]_n-\text{SO}_2\text{X}$ (여기서, $n = 2$ 및 $\text{X} = \text{OH}$)인 플루오로모노머 (B)와 플루오로모노머 (A-1)의 공중합체이다.

[0021] 이러한 형태는 막전극 접합체에 있어서의 촉매의 사용량을 저감시키므로, 상기 막전극 접합체의 제조 비용을 절감시킨다. 추가적으로, 이러한 형태는 상기 막전극 접합체를 포함하는 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율의 저하를 효과적으로 억제한다.

[0022] 본 발명의 또다른 형태에 따르면, 상기 형태의 캐소드 촉매층을 포함할 수도 있는 고분자 전해질형 연료전지가 제공된다.

[0023] 이러한 형태는, 고분자 전해질형 연료전지에 있어서의 촉매의 사용량을 저감시키므로, 고분자 전해질형 연료전지의 제조 비용을 절감시키는 한편, 상기 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율의 저하를 억제하게 된다.

[0024] 본 발명의 또다른 형태에 따르면, 고분자 전해질형 연료전지의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 전해질막 또는 가스확산층의 어느 하나 위에 캐소드 촉매층을 형성하는 공정을 포함하여 이루어지되, 상기 캐소드 촉매층은, 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 산소투과성을 가지는 전해질 수지; 및 캐소드 촉매층의 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 산소 환원 반응용 촉매를 포함한다.

[0025] 상기 형태에 따른 제조방법은, 전해질막 또는 가스확산층의 어느 하나 위에 형성된 캐소드 촉매층에 대한 상기 반응면의 0.3 mg/cm^2 이하의 중량을 갖는 촉매를 사용하므로, 촉매의 사용량을 저감시키는 한편, 온도 80°C 및 상대습도 50%의 환경에 있어서 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol/m/s/Pa}$ 이상의 높은 산소투과성을 가지는 전해질 수지를 사용함으로써, 산소 확산 저항을 저감시킨다. 이는 제조된 고분자 전해질형 연료전지의 발전 효율의 저하를 효과적으로 억제한다.

[0026] 본 발명은 기타 다양한 적용예들, 예를 들면 촉매층의 제조방법에 의해 실현될 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매층을 포함하는 연료전지를 도시한 단면도이다.

도 2는 도 1에 도시된 캐소드 촉매층 근방(around)의 구조를 개략적으로 나타낸 확대도이다.

도 3은 캐소드 촉매층의 백금코팅중량(platinum coating weight)과 연료전지(10)의 발전 효율(성능) 간의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 캐소드 촉매층에 있어서의 촉매 입자들의 표면을 개략적으로 나타낸 확대도이다.

도 5는 시뮬레이션 및 실험 결과로서 얻어진 촉매입자들(백금)의 코팅 중량과 촉매층의 확산 저항 간의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6은 시뮬레이션 결과들로서 얻어진 백금코팅중량과 셀 전압 간의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 7은 백금코팅중량이 0.3 mg/cm^2 인 조건 하에 산소투과성과 셀 전압 간의 관계를 도시한 그래프이다.

도 8은 작동예에 따른 아이오노머의 산소투과성을 도시한 그래프이다.

도 9는 본 작동예의 아이오노머(제1아이오노머)와 비교예의 아이오노머(제2아이오노머)에 있어서, 캐소드측에서의 백금코팅중량과 산소 확산 저항 간의 관계를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 작동예의 아이오노머(제1아이오노머)와 비교예의 아이오노머(제2아이오노머)에 있어서, 백금표면적과 캐소드 상에서의 산소 확산 저항 간의 관계를 도시한 그래프이다.

도 11은 백금코팅중량이 적은 조건 하에 본 실시예의 아이오노머(제1아이오노머)와 비교예의 아이오노머(제2아

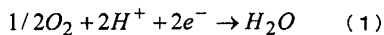
이오노머) 간의 발전 효율을 비교하여 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] A. 구현예
- [0029] A1. 연료전지의 구조
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매층을 포함하는 연료전지를 도시한 단면도이다. 상기 연료전지(10)는 고분자 전해질형 연료전지이며, 연료가스와 산화제 가스의 전기화학반응을 통해 발전을 행한다. 본 구현예에 있어서, 수소 가스 및 공기는 각각 연료가스 및 산화제 가스로서 사용된다. 상기 연료전지(10)는, 예를 들면 전기자동차의 구동용 전원을 공급하기 위한 연료 전지 스택에 적용된다. 상기 연료전지(10)는, 전해질막(30), 캐소드 촉매층(31c), 캐소드 가스확산층(32c), 캐소드측 세퍼레이터(33c), 애노드 촉매층(31a), 애노드 가스확산층(32a) 및 애노드측 세퍼레이터(33a)를 포함한다.
- [0031] 상기 캐소드 촉매층(31c)은 상기 전해질막(30)에 인접하여 제공된다. 상기 전해질막(30)에 근접한 캐소드 촉매층(31c)의 표면은 청구항들에 있어서의 반응면에 상당한다. 상기 캐소드 가스확산층(32c)은, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 외측면(즉, 전해질막(30)에 근접한 면의 반대면)과 접촉하게 될 캐소드 촉매층(31c)에 인접하여 제공된다. 상기 캐소드측 세퍼레이터(33c)는, 상기 캐소드 가스확산층(32c)의 외측면(즉, 캐소드 촉매층(31c)과 접하고 있는 면의 반대면)과 접촉하게 될 캐소드 가스확산층(32c)에 인접하여 제공된다. 상기 캐소드측 세퍼레이터(33c)는 요철 형상을 가지고 있어, 상기 캐소드측 세퍼레이터(33c)와 상기 근접하고 있는 캐소드 가스확산층(32c) 사이에 산화제 가스 유로(34c)가 형성되게 된다. 상기 산화제 가스 유로(34c)는, 외부로부터 공급되는 공기를 상기 캐소드 가스확산층(32c)으로 유도하는 한편, 상기 캐소드 가스확산층(32c)으로부터 배출되는 가스(잉여 공기 및 수증기 포함)를 외부에 배출시킨다.
- [0032] 상기 애노드측의 구조는 캐소드측의 구조와 유사하다. 보다 구체적으로는, 상기 애노드 촉매층(31a)은 상기 캐소드 촉매층(31c)과 같은 구조를 가지고 있다. 상기 애노드 가스확산층(32a) 및 상기 애노드측 세퍼레이터(33a)는 각각 상기 캐소드 가스확산층(32c) 및 상기 캐소드측 세퍼레이터(33c)와 같은 구조를 가지고 있다. 상기 애노드측 세퍼레이터(33a)와 상기 애노드 가스확산층(32a) 사이에 형성된 연료 가스 유로(34a)는, 연료 가스(수소 가스)를 상기 애노드 가스확산층(32a)으로 유도하는 한편, 상기 애노드 가스확산층(32a)으로부터 배출되는 가스(생성된 수증기)를 외부로 배출시킨다.
- [0033] 도 2는 도 1에 도시된 캐소드 촉매층 근방의 구조를 개략적으로 나타내는 확대도이다. 상기 캐소드 촉매층(31c)은, 카본 담체(carbon carrier; 130) 상에 촉매입자(120)들을 담지한 촉매-담지 카본(catalyst-support carbon; 110), 및 아이오노머(140)를 포함한다. 상기 촉매입자(120)들은 촉매로서의 역할을 한다. 본 구현예에 있어서, 촉매입자(120)들의 재료로는 백금을 사용한다. 추가적으로는, 본 구현예에서는, 카본 담체(130)로는 카본 블랙을 사용한다.
- [0034] 상기 아이오노머(140)는 프로톤-전도성 전해질 수지이며, 상기 촉매-담지 카본(110)을 에워싸도록 제공된다. 본 구현예에 있어서, 상기 아이오노머(140)는, 예를 들면 JP 2003-36856호에 개시된 바와 같이 그 기본 골격으로서 고리 구조를 가지는 고리형 화합물(cyclic compound)을 포함할 수도 있어, 높은 산소투과성을 가진다. 상기 아이오노머(140)의 일부 예시들(아이오노머(140)의 합성)은 후술하기로 한다.
- [0035] 상기 전해질막(30)은, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 아이오노머(140)를 포함하는 막일 수도 있다. 이 경우, 상기 전해질막(30)의 조성은 상기 아이오노머(140)의 조성과 실질적으로 유사할 수도 있다. 상기 전해질막(30)은 상기 아이오노머(140)의 이온 교환 용량(ion exchange capacity)과 다른 이온 교환 용량을 가질 수 있다. 상기 전해질막(30)은, 상기 아이오노머(140)와 상이한 또다른 프로톤-전도성 이온 교환 수지를 포함할 수도 있다. 기타 구현예들에 따르면, 프로톤-전도성 전해질 수지와 무기재료의 복합 막이나 임의의 프로톤-전도성 전해질 수지를 포함하지는 않지만 유사한 온도 및 습도 조건들에서 프로톤 전도성을 발휘하는 전해질 막이 또한 본 발명의 고분자 전해질형 연료전지에 적용될 수 있다.
- [0036] 상기 캐소드 가스확산층(32c)으로서는, 부직포의 카본 포(carbon cloth)나 카본 페이퍼(carbon paper)가 사용될 수도 있다. 대안적으로는, 상기 캐소드 가스확산층(32c)으로서는, 수지 또는 금속체의 다공체를 사용할 수도 있다.
- [0037] 도 1에 도시된 산화제 가스 유로(34c)들을 통과하는 공기(산소)는, 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 캐소드 가스확산층(32c)을 가로질러 상기 캐소드 촉매층(31c)에 공급된다. 부가적으로, 상기 캐소드 촉매층(31c)에는, 상기

전해질막(30)으로부터 수소 이온(프로톤)이 공급된다. 또한 상기 캐소드 촉매층(31c)에는, 상기 캐소드 가스확산층(32c)을 가로질러 애노드측에서 생성된 전자들이 공급된다. 결과적으로, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 촉매입자(120)들 근방에서는, 하기식 (1)로 표현된 산소 환원 반응이 진행된다.

[수학식 1]



상기 구조의 연료전지(10)는 아래와 같은 절차에 따라 제조될 수도 있다. 상기 제조 공정은 촉매입자(120) 및 아이오노머(140)를 포함하는 촉매층용 슬러리를 제조하고, 상기 전해질막(30)의 양면에 상기 제조된 촉매층용 슬러리를 도포하며, 상기 도포된 슬러리를 건조시켜 촉매층(캐소드 촉매층(31c) 및 애노드 촉매층(31a))들을 형성하게 된다. 상기 제조 공정은 그 후에 가스확산층용 부재(예컨대, 카본 페이퍼)들 사이에 촉매층들을 구비한 전해질막(30)을 위치시키고, 상기 접합체를 핫프레스(hot-press)하여 상기 연료전지(10)를 완성시킨다. 상기 촉매층용 슬러리에 함유된 상기 촉매입자(120)들의 함량을 조정함으로써, 백금코팅중량(전해질막(30)에 근접하고 있는 촉매층의 면에서의 단위면적당 백금의 중량)을 제어할 수도 있다. 또한, 상기 전해질막(30)에서의 슬러리의 도포량을 조정함으로써, 백금코팅중량을 제어할 수도 있다. 상기 서술한 제조 공정은, 상기 전해질막(30) 대신에 또는 상기 전해질막(30)에 추가로, 캐소드 가스확산층(32c)(예를 들면, 카본 페이퍼) 상에 촉매층용 슬러리를 도포하도록 수정될 수도 있다.

A2. 아이오노머들의 합성

아이오노머(140)로서의 공중합체들의 합성의 실시예들을 표 1에 따라 후술하기로 한다.

표 1

아이오노머 전구체 중합체들의 합성(술폰닐 플루오라이드 형태, -SO₂F)

실시에	PDD	PFSVE	생성물				
			중량	등가 중량	몰% PDD/PFSVE	고유 점도, dL/g	T _g , °C (DSC)*1
1	8ml	17.5ml	15g	908g	72.1/27.9	0.384	135
2	4ml	5ml	7g	1320g	81.0/19.0	0.434	184
3	8ml	11ml	11g	1201g	79.1/20.1	0.333	185
4	8ml	12.7ml	15g	1095g	77.0/23.0	0.356	164
5	8ml	15ml	16g	1077g	76.6/23.4	0.468	168
6	16ml	35ml	36g	834g	69.5/30.5		
7	18.5ml	39ml	36g	712g	63.9/36.1		
8	4ml	10ml	8g	595g	56.5/43.5		

*1 표 1에 도시된 T_g는 전구체 중합체들 상에서 DSC에 의해 측정되었음 (즉, X=F인 -SO₂X 형태의 중합체들)

본 명세서에 있어서는, 하기 약어들이 사용됨:

DSC: Differential Scanning Calorimetry

EW: Equivalent Weight

HFB: hexafluorobenzene

HFPO Dimer Peroxide:

CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)(C=O)OO(C=O)CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃

Mn: number average molecular weight

- [0051] Mw: weight average molecular weight
- [0052] PDD: Perfluorodimethyl dioxole
- [0053] PFSVE: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$
- [0054] Teflon(Reg.U.S.Pat.& Tm.Off.): Trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company
- [0055] VertrelTM XF: $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ (Miller-Stephenson Chemical Company, Danbury, CT, USA)
- [0056] 실시예 1. Poly(PDD/PFSVE)의 합성, 72.1:27.9
- [0057] 마그네틱 교반 바(magnetic stir bar)는 샘플 바이알(vial) 및 세럼 스톱퍼(serum stopper)에 의해 캡핑된 바이알에 첨가되었다. 주사 바늘들을 통해 바이알에 접근(access) 시, 상기 바이알은 드라이아이스 상에 저온 냉장된 질소(N_2)와 함께 플러싱된 다음, 8ml의 PDD가 주입된 후, 17.5ml의 PFSVE가 주입되었다. 상기 바이알 내의 저온 냉장된 액체는 N_2 와 함께 1분 동안 살포되고, 최종적으로 VertrelTM XF에서의 1ml의 ~0.2M HFPO 다이머(dimer) 퍼옥사이드가 주입되었다. 상기 세럼 스톱퍼를 통한 주사 바늘들은, 상기 바이알이 그 내용물의 자기 교반(magnetic stirring)에 의해 실온까지 따뜻해짐에 따라 정압(positive pressure)의 N_2 를 상기 바이알에 제공하도록 조정되었다. 3시간 후에는, 상기 바이알 내의 반응 혼합물이 충분히 두꺼워져 자기 교반을 어렵게 만들었다. 2일 내지 3일 후에는, 또다른 1ml의 HFPO 다이머 퍼옥사이드 용액이 주입되어 상기 바이알의 수동 셰이킹(manual shaking)에 의해 혼합되었다. 상기 반응 혼합물의 추가적인 농후화(thickening)는 밤새(overnight) 일어나진 않았다. 상기 바이알의 내용물은 Teflon(Reg.U.S.Pat.& Tm.Off.) 필름(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware)으로 라이닝된 접시로 이송되었다. 상기 반응 혼합물은 N_2 와 함께 수 시간 동안 블로다운(blow down)한 다음, 밤새 100~120℃ 진공 오븐에 접시를 두어 액화되었다. 이는 하드 화이트 폼(hard white foam) 형태로 15.0g의 중합체(술폰일 플루오라이드 형태, $-\text{SO}_2\text{F}$)를 제공하였다. 이러한 중합체는 하기와 같이 분석되었다:
- [0058] 고유 점도(inherent viscosity): 헥사플루오로벤젠에서 0.384 dL/g
- [0059] T_g = DSC에 의한 135℃, 2nd heat, 10℃/min, N_2
- [0060] 조성(NMR에 의한): 72.1 mole% PDD, 27.9 mole% PFSVE
- [0061] $-\text{SO}_3\text{H}$ 형태에 대한 가수분해 이후의 MW: $M_n = 167,057$; $M_w = 240,706$
- [0062] 실시예 2 내지 8. PDD/PFSVE 중합체들의 합성
- [0063] 이하, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 제조된 추가의 중합체(술폰일 플루오라이드 형태, $-\text{SO}_2\text{F}$)들이 표 1에 목록화되어 있다. 상기로부터의 실시예 1은 상기 표에 포함되어 있다. 상기 표에서의 순서는 감소하는 PDD 함량을 따른다.
- [0064] 실시예 5의 공중합체는 470MHz에서 ^{19}F -NMR에 의해 조사되었다. 스펙트럼은 헥사플루오로벤젠(HFB)에 용해된 60mg의 샘플을 이용하여 30℃에서 얻어졌다. $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CFCl}_3$ 를 가진 동축관(coaxial tube)은 로킹(locking) 및 케미컬 시프트 레퍼런싱(chemical shift referencing)을 위한 NMR 튜브에 삽입되었다. PFSVE의 $-\text{SO}_2\text{F}$ 로 인하여, 대략 43ppm에서의 피크는 강도 10035(arb. units)를 가졌다. PDD의 두 CF_3 (6F) 및 PFSVE의 $-\text{OCF}_2-$ (2F)로 인하여 -72와 -88ppm 사이에서 몇 개의 피크들이 관측되었는데, 그들 강도의 합은 217707이다. PFSVE의 몰비는 $10035 / \{[(217707 - 2(10035))/6] + 10035\} = 23.4\%$ 로 정해졌다. 가수분해 시, 등가 중량(equivalent weight, EW)은 $(0.766 \times 243.98 + 0.234 \times 277.95) / 0.234 = 1077$ 로 추정되었다. 그들의 조성을 결정하기 위하여 표 1에 제시된 기타 공중합체들에 대하여 유사한 분석이 행하여졌다.
- [0065] 공중합체, 실시예 6,는 그 반응이 16ml PDD, 35ml의 PFSVE, 및 2ml의 개시 용액(initiator solution)으로 두 배인 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 유사한 방식으로 제조되었다. ^{19}F -NMR 분석은 30.5 mole% PFSVE 및 834 EW를 나타내었다. 술폰일 플루오라이드 형태($-\text{SO}_2\text{F}$)의 공중합체(36g)는, HFB에서 용해되어 1 마이크론 필터를 통

해 필터링된 15 wt% 용액을 만들게 된다. 상기 용액은 주변(ambient) 조건들에서 기화된 HFB 및 Kapton(Reg.U.S.Pat.& Tm.Off.) 폴리이미드 필름(DuPont, Wilmington, DE, USA) 상에서 30 mil 게이트(gate) 높이를 갖는 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 캐스팅되어, 클리어 필름을 제공한다. 상기 Kapton(Reg.U.S.Pat.& Tm.Off.)으로부터의 분리 후, 필름 절편들과 함께 보다 큰 조각의 필름이(총 31.7g) 110 °C에서 24h 동안 KOH:디메틸 술폰사이드:물(10:20:70 wt%)에서 가열되어 염 형태로 가수분해되었다. 트랜스미션 FTIR에 의한 112 마이크론 두께의 필름 조각의 조사는, 가수분해의 완료를 나타내는 술폰일 플루오라이드와 연관된 1472 cm^{-1} 피크의 부재를 나타내었다. 상기 필름 조각들은 물에서 행귀지고, 필터링되어 보다 작은 절편으로 회수되며, 밤새 진공에서 건조되어 31.33g의 가수분해된 필름을 얻게 되었다. 상기 필름 조각들은 80°C에서 1h 동안 20 wt% 질산에 담가 산 형태($-\text{SO}_3\text{H}$)로 변환되었다. 최초 담금 후, 상기 질산은 프레스시(fresh) 산으로 대체되었고, 두번째 1h 담금이 이어졌다. 상기 필름들은, 비커 내의 물의 pH가 중성으로 남아 있을 때까지 프레스시 물로 계속 변화하면서, 상기 비커 내의 물에서 15분 동안 행귀졌다. 필터링에 의해 회수된 보다 큰 조각들과 필름 절편들은 100°C의 진공 오븐에서 건조되어, 28.2g의 산-형태의 중합체를 제공하도록 중량을 다시 재었다. 이는 중합체 자체의 용해가 최소라고 가정하면, 중량 손실이 필터 페이퍼들 상의 손실 및 잃어버린 필름 절편들의 손실로부터 예상된 양인 것으로 판정되었다.

[0066]

A3. 백금코팅중량의 저감에 의한 성능 저하의 분석

[0067]

도 3은 캐소드 촉매층의 백금코팅중량과 연료전지(10)의 발전 효율(성능) 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 3의 그래프에서의 가로축 및 세로축은 각각 전류밀도(A/cm^2) 및 셀 전압(V)을 나타낸다. 도 3의 그래프에 있어서, 굵은 실선의 곡선 L1은 백금코팅중량이 많은 조건(예를 들면, $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$) 하에 연료전지성능(전류밀도에 대한 셀 전압)의 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 얇은 실선의 곡선 L2는 백금코팅중량이 적은 조건(예를 들면, $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$) 하에 연료전지성능의 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 파선의 곡선 L3은 후술하는 MEA의 반응 면적당 촉매 활성의 저하에 상당하는 전압의 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

[0068]

도 3에 도시된 곡선 L1과 L2 간의 비교에 따르면, 백금코팅중량이 적은 조건은, 상기 백금코팅중량이 많은 조건에 비해, 상기 연료전지(10)의 발전 효율이 낮다. 보다 구체적으로는, 상기 백금코팅중량이 적은 조건은 고정된 전류밀도에서의 셀 전압을 낮추게 된다. 특히, 백금코팅중량이 적은 조건 하에서는, 고전류 영역($1\text{ 내지 }2\text{ A}/\text{cm}^2$)에 있어서 현저하게 성능이 저하되었다. 상기 백금코팅중량을 저감시키면 이에 비례해서 백금 표면적이 감소하므로, MEA의 반응 면적당 촉매 활성이 저하하게 된다. 그 후, 산화환원반응(ORR)의 과전압은 하기식 (2) 및 (3)에 의해 주어진 공지된 Butler-Volmer 식을 따라 증가하는데, 이는 곡선 L3에 나타내는 바와 같이 상기 셀 전압의 저하를 초래할 수도 있다. 하기식 (2) 및 (3)에 있어서, 상수 "R"은 기체 상수($8.314\text{ J}/\text{Kmol}$)를 나타내고, 상수 "F"는 패러데이 상수($96485\text{ C}/\text{mol}$)를 나타낸다. 변수 "T", " A_{Pt} ", " i_{ORR} ", " i_0 ", " C_{O_2} ", " $C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ " 및 " α_c "는 각각 온도(K), MEA의 단위면적당 백금표면적(cm^2/cm^2), 반응전류밀도(A/cm^2), 교환전류밀도(A/cm^2), 산소 농도(mol/m^3), 기준상태에서의 산소농도(mol/m^3) 및 이동 계수를 나타낸다.

[0069]

[수학식 2]

$$i_{\text{ORR}} = A_{\text{Pt}} i_0 \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \exp \left(- \frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{\text{ORR}} \right) \quad (2)$$

[0070]

[0071]

[수학식 3]

$$\eta_{\text{ORR}} = - \frac{RT}{\alpha_c F} \log(A_{\text{Pt}}) + \text{const.} \quad (3)$$

[0072]

하지만, 곡선 L2는 곡선 L3과는 편차가 있어, 촉매 활성의 감소만으로는 백금코팅중량의 감소를 수반하는 셀 전압 저하를 완전히 설명할 수 없다. 본 출원인은 특별히 MEA(촉매층)에 있어서의 확산 저항에 초점을 맞추었다.

[0074]

도 4는 캐소드 촉매층에 있어서의 촉매 입자들의 표면을 개략적으로 나타내는 확대도이다. 도 4의 좌측 도면은 촉매입자들(120)(백금)의 코팅 중량이 비교적 많은 촉매-담지 카본(110)의 표면을 도시하고, 우측 도면은 촉매입자들(120)의 코팅 중량이 비교적 적은 촉매-담지 카본(110)의 표면을 도시한다. 상기 우측 도면에서의 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량은 상기 좌측 도면에서의 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량의 1/3 이다. 도 4의

좌측 도면 및 우측 도면은, 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량을 제외하고는 동일한 특성들(예를 들면, 아이오노머(140)의 산소투과성)을 가진다.

[0075]

도 4의 좌측 도면에 도시된 바와 같이, 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량이 많은 조건 하에서는, 상기 촉매-담지 카본(110)을 둘러싸는 아이오노머(140)의 대부분이 산소의 투과(공급)에 사용될 수도 있다. 산소 공급에 수반되는 아이오노머(140)(이하, "산소 공급 아이오노머(145)"라고 함)에 대응하는 특정 부분(표면)은 파선으로 도시되어 있다. 다른 한편으로는, 도 4의 우측 도면에 도시된 바와 같이, 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량이 적은 조건 하에서는, 상기 촉매입자들(120) 가까이 위치하는 아이오노머(140)가 산소 공급 아이오노머(145)이지만, 상기 촉매입자들(120)로부터 멀리 떨어져 위치하는 아이오노머(140)는 상기 촉매입자들(120)에의 산소 공급에 수반되지 않는 아이오노머(140)(이하, "산소 비공급 아이오노머(150)"라고 함)일 수도 있다. 보다 구체적으로는, 상기 촉매입자들(120)의 코팅 중량의 감소는 전체 아이오노머(140)에 대한 상기 산소 공급 아이오노머(145)의 비율을 감소시키고, 산소 투과에 수반되는 아이오노머 표면적을 감소시킬 수 있게 된다. 산소 투과에 수반되는 아이오노머 표면적이 감소하는 것은, 캐소드 촉매층(31c)에 있어서의 확산 저항의 증가를 초래할 수도 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 산화제 가스 유로(34c)를 통해 흐르는 산소(산소 분자들)는 캐소드 가스 확산층(32c)을 통과하고, 상기 촉매-담지 카본(110)에 접근한다. 산소는 최종적으로 상기 촉매입자들(120)(백금)을 커버하고 있는 아이오노머(140)(즉, 산소 공급 아이오노머(145))를 통과하고, 상기 촉매입자들(120)의 표면에 도달하여, 산화환원반응이 일어나게 된다. 산소 투과에 수반되는 아이오노머(산소 공급 아이오노머(145))의 표면적은 상기 촉매입자들(120)의 표면에 비례할 수도 있다.

[0076]

도 5는 시뮬레이션 결과 및 실험 결과로서 얻어진 촉매입자들(백금)의 코팅 중량과 촉매층의 확산 저항 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 5의 가로축 및 세로축은 각각 백금코팅중량(cm^2/mg) 및 촉매층의 확산 저항(s/m)을 나타낸다. 도 5에 나타내어진 예에서는, 백금코팅중량의 역수($1/\text{백금코팅중량}$)가 가로축을 따라 플롯팅되어 있다. 폐쇄된 원들은 시뮬레이션 결과를 나타내고, 개방된 직사각형들은 실험 데이터를 나타낸다.

[0077]

도 5의 실험 결과는 공지된 촉매층 확산 저항 측정 방법에 따라 하기 실험 조건들 하에 다양한 백금코팅중량에 대한 발전 성능의 측정으로부터 정해진 확산 저항의 변동을 보여준다. 셀 전압을 측정하기 위한 실험 조건들은 다음과 같다: 반응 표면적이 비교적 작은(1cm^2) 셀을 사용하고, 셀 평면 내에 발전 분포(power generation distribution)가 생기지 않도록 큰 가스유동(500 ml/min 이상)을 공급하며, 상기 셀을 통과하는 전류를 변경하는 것이다. 사용된 전해질막, 촉매-담지 카본 및 아이오노머는 각각 NRE211(DuPont사 제조), 30 중량% Pt/C(Tanaka Holdings Co., Ltd. 제조) 및 DE2020(DuPont사 제조)이었다. 본 명세서에 공지된 촉매층 확산 저항 측정 방법은, 공지된 문헌(S.S.Kocha, in Handbook of Fuel Cells; Fundamentals, Technology, and Applications, Vol.3, W.Vielstich, A.Lamm and H.A.Gasteiger Editors, p538, John, Wiley & Sons, Inc., New York(2003))에 기재된 측정 공정이다.

[0078]

도 5에 도시된 실험 결과에 따르면, 상기 촉매층의 확산 저항은 백금코팅중량이 감소함에 따라 증가하는데, 즉 상기 백금코팅중량에 반비례한다.

[0079]

도 5의 시뮬레이션 결과는, 상기 연료전지의 촉매층 모델로서 채택된 촉매 표면 상에 아이오노머 필름을 포함하는 공지된 응집 모델(agglomerate model)(Nobuaki Nonoyama and Yoshihiro Ikogi, ECS Trans. 16(2), 13(2008) 및 A.Z.Wber and J.Newman, Chemical Reviews, 104, 4679(2004))을 이용하여 발전 성능을 시뮬레이션하고, 그 시뮬레이션 결과로부터 촉매층의 확산 저항을 산출하여 얻어졌다. 상기 시뮬레이션은 하기 주어진 수학적 식 (4) 및 (5)에 따라 상기 촉매층의 모델링을 행하였다. 수학적 식 (5)는 유효 아이오노머 표면적(A_{ion})과 백금 표면적(A_{Pt}) 간의 관계의 모델링을 보여준다. 상기 서술한 바와 같이, 본 출원인은 "산소투과에 관계된 아이오노머의 표면적(유효 아이오노머 표면적)이 촉매입자들(백금)의 표면적에 비례한다"라고 가정하고, " $n(\text{exponential})=1$ "로 설정하여 시뮬레이션을 행하였다. 상기 시뮬레이션은 상기 실험에 사용한 전해질막, 촉매 및 아이오노머의 특성 데이터를 기초로 하였다. 미지의 파라미터들(예를 들면, i_0 (교환 전류 밀도) 및 δ_{ion} (아이오노머 필름 두께))은 도 5에 도시된 실험 데이터에의 피팅에 의해 정해졌다.

[0080]

[수학적 식 4]

$$i_{ORR} = 4F \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \left(\frac{1}{\frac{\delta_{ion}}{A_{ion} P_{O_2}^{ref} \psi_{O_{2ion}}} + \frac{1}{\theta_{ORR}}} \right) \quad (4)$$

[0081]

- [0082] [수학식 5]
- [0083]
$$A_{ion} = \alpha(A_{pt})^n \quad (5)$$
- [0084] 수학식 (4)에 있어서, " i_{orr} ", 상수 " F ", 변수 " P_{O_2} ", 변수 " $P_{O_2}^{ref}$ ", 변수 " δ_{ion} ", 변수 " $\psi_{O_{2ion}}$ ", 변수 " θ " 및 변수 " k_{orr} "은, 각각 반응 전류, 패러데이 상수, 산소 분압, 기준 상태의 산소 분압, 아이오노머 필름 두께, 산소 투과 계수, 유효 이용률(응집(agglomerate) 효과) 및 반응 속도를 나타낸다. 수학식 (5)에 있어서, 변수 " A_{ion} ", 변수 " α " 및 변수 " A_{pt} "는 각각 유효 아이오노머 표면적, 비례 계수 및 백금 표면적을 나타낸다.
- [0085] 도 5에 도시된 시뮬레이션 결과에 따르면, 상기 촉매층의 확산 저항은 백금코팅중량이 감소함에 따라 증가하는데, 즉 상기 백금코팅중량에 반비례한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 상기 시뮬레이션 결과는 실험 결과에 잘 부합한다. 이는 상기 주어진 수학식 (4) 및 (5)에 따라 모델링된 촉매층이 실제의 촉매층에 근사하도록 충분히 정확하고, "산소투과에 관계된 아이오노머의 표면적이 촉매입자들(백금)의 표면적에 비례한다"라는 가정이 합리적이라는 결론에 이를 수도 있다. 이러한 결론에 근거하여, 본 출원인은 추가로 촉매입자들(백금)의 양이 감소함에 따라 수반되는 연료전지의 성능 저하는 산소투과성이 높은 아이오노머를 사용하여 억제할 수 있는 것으로 추정하였다.
- [0086] 도 6은 시뮬레이션 결과들로서 얻어진 백금코팅중량과 셀 전압 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 6의 가로축 및 세로축은 각각 백금코팅중량(mg/cm^2) 및 셀 전압(V)을 나타낸다. 도 6의 그래프에 있어서, 곡선 L4는 종래의 아이오노머(DE2020)의 특성 데이터에 근거한 시뮬레이션 결과를 나타내고, 곡선 L5는 종래의 아이오노머의 산소투과성을 2배로 바꾸었을 경우의 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 상기 곡선 L4 및 L5는 변수 " A_{pt} "(백금 표면적)를 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 백금코팅중량에 상응하는 값으로 설정한 시뮬레이션들에 의해 얻어졌다. 상기 셀 전압을 산출하기 위한 시뮬레이션들 양자 모두는 다음의 조건들 하에서 수행되었다: 셀 온도 80°C , 산소농도 13%, 압력 140kPa, 상대습도 50%, 전류밀도 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$. 셀 온도 80°C 및 상대습도 50%가 상기 시뮬레이션 조건들로서 사용되었는데, 그 이유는 다음과 같다. 고분자 전해질형 연료전지들은 일반적으로 기동 시나 부하변동 시 등과 같은 일시적인 상황들을 제외하고는, 실제의 고분자 전해질막의 특성들에 따라, 예를 들면 60°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 동작한다. 어느 정도의 수분은 높은 프로톤 전도성을 위해 필수적이고 전극 반응에 의해 물이 생성되므로, 상기 고분자 전해질형 연료전지 또한 어느 정도의 습도 환경에서 사용된다. 따라서, 상기 시뮬레이션들은 상기 온도 및 상대습도를 이들 일반적인 동작 조건들, 즉 80°C 및 50%로 설정하여 행하여졌다. 도 6의 그래프에 있어서, 곡선 L6은 상기 Butler-Volmer 식(수학식 (2) 및 (3))에 따라 백금코팅중량이 충분히 많은 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 조건 하에 오직 기준 성능에 대한 촉매 활성화의 감소라는 요인에 의한 상기 셀 전압의 시뮬레이션 결과를 보여준다.
- [0087] 곡선 L6 및 곡선 L4 간의 비교에 따르면, $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 백금코팅중량에 있어서, 촉매 활성화의 저감 이외의 원인에 의한 현저한 성능 저하가 있다. 이러한 현저한 성능 저하는, 상기 서술한 바와 같이 아이오노머 표면적의 감소에 따르는 확산 저항의 증가 때문일 수 있다. 곡선 L4와 곡선 L5 간의 비교에 따르면, 백금코팅중량이 고정된 조건 하에, 높은 산소투과성을 가지는(즉, 2배) 아이오노머는 낮은 산소투과성을 가지는 아이오노머보다 높은 셀 전압을 가진다(곡선 L6과의 차이가 작다). 이는 아이오노머의 산소투과성이 높을수록, 연료전지의 성능 저하가 보다 효과적으로 억제된다는 것을 의미한다. 상기 그래프는 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 백금코팅중량에서 특히 성능 저하가 크게 저감된다는 것을 증명하고 있다.
- [0088] 도 7은 백금코팅중량이 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 조건 하에 산소투과성과 셀 전압 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 7의 가로축 및 세로축은 각각 산소투과성 및 셀 전압(V)을 나타낸다. 상기 가로축에 따라 플롯팅된 산소투과성은, 종래의 아이오노머(DE2020)의 산소투과성(대략 $1.1 \times 10^{-14} \text{mol}/\text{m}/\text{s}/\text{Pa}$)에 대한 비율에 의해 표현되어 있다. 예를 들어, 가로축에 있는 값 "2"는 종래의 아이오노머의 2배의 산소투과성을 의미한다. 도 7의 그래프에 있어서, 폐쇄된 직사각형들의 곡선 L7은 백금코팅중량이 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 조건 하에 다양한 산소투과성에 대한 셀 전압의 시뮬레이션 결과를 보여준다. 곡선 L8은 백금코팅중량이 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 조건 하에 오직 촉매 활성화의 저하라는 요인에 의한 셀 전압의 시뮬레이션 결과를 보여준다.
- [0089] 도 7에 도시된 곡선 L7과 곡선 L8 간의 비교에 따르면, 아이오노머 표면적의 감소에 수반되는 확산 저항의 증가

는, 종래의 아이오노머(산소투과성이 "1"임)의 셀 전압을 대략 30mV 정도로 감소시킨다. 다른 한편으로, 종래의 아이오노머의 적어도 2배의 산소투과성(즉, 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상)을 갖는 아이오노머의 셀 전압의 감소는, 촉매 활성의 감소에 기인하는 셀 전압의 감소와 실질적으로 같다. 아이오노머 표면적의 감소에 수반되는 확산 저항의 증가에 기인하는 셀 전압의 저하가 실질적으로 없다. 이는 아이오노머의 산소투과성을 대략 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상으로 증가시킴으로써, 연료전지의 발전 성능의 저하를 충분히 억제할 수 있다는 것을 의미한다. 이렇게 높은 산소투과성을 갖는 아이오노머를 사용하면, 백금코팅중량이 적은 조건(예를 들면, $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하) 하에서도, 연료전지의 발전 성능의 저하를 현저하게 억제할 수 있다. 상기 구현예의 시뮬레이션 결과들은 상대습도 50%에서지만, 유사한 결과들이 상기 상대습도 이외의 값들에서 얻어진다. 결과적으로는, 산소투과성을 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상으로 증가시킴으로써, 발전 성능의 저하를 현저하게 억제할 수 있게 된다.

[0090] B. 작동예들

[0091] 도 8은 일 작동예에 따른 아이오노머의 산소투과성을 도시한 그래프이다. 도 8의 가로축 및 세로축은 각각 상대습도 및 산소투과성(mol/m/s/Pa) 또는 [mol/(m*s*Pa)]을 나타낸다. 도 8의 그래프에 있어서, 실선 곡선은 본 작동예의 아이오노머(이하, "제1아이오노머"라고 함)의 산소투과성을 나타내고, 파선 곡선은 비교예로서 종래의 아이오노머(이하, "제2아이오노머"라고 함)의 산소투과성을 나타낸다. 산소투과성의 측정 공정은, 상기 제1아이오노머 및 상기 제2아이오노머를 (두께 0.2밀리미터 정도의) 얇은 필름들로 캐스팅하고, 백금 마이크로전극과 함께 포텐셜 단계법(ECS Transaction, 16(2), 881~889(2008))에 의해 각각의 얇은 필름들의 산소투과성을 측정하였다.

[0092] 종래의 아이오노머(제2아이오노머)로서 상술한 구현예에 기재된 종래의 아이오노머 "DE2020"가 사용되었다. 제2아이오노머는, 제1아이오노머(아이오노머(140))와는 달리, 기본 골격으로서 고리 구조를 가지지 않는 쇠장(chain) 화합물이고, 이에 따라 비교적 낮은 산소투과성을 가지게 된다. 예를 들어, 상대습도가 50%에서의 상기 제2아이오노머의 산소투과성은 1.1×10^{-14} (mol/m/s/Pa)이고, 상기 제1아이오노머의 산소투과성은, 대략 3×10^{-14} (mol/m/s/Pa)이다. 즉, 상대습도 50%에서, 제1아이오노머의 산소투과성은, 제2아이오노머의 산소투과성보다 대략 3배 정도 높다.

[0093] 도 9는 본 작동예의 아이오노머(제1아이오노머)와 비교예의 아이오노머(제2아이오노머)에 관하여, 캐소드측에서의 백금코팅중량과 산소 확산 저항 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 9의 가로축은 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적(1cm^2)당의 백금코팅중량(mg)을 나타낸다. 도 9의 세로축은 캐소드 상에서 산소 확산 저항(s/m)을 나타낸다. 도 9의 그래프에 있어서, 실선 곡선은 제1아이오노머의 백금코팅중량과 확산 저항 간의 관계를 나타내고, 파선 곡선은 제2아이오노머의 백금코팅중량과 확산 저항 간의 관계를 나타낸다.

[0094] 이러한 작동예에 있어서, 상기 백금코팅중량은, 촉매층의 형성 시에 촉매층용 슬러리의 도포량을 조정함으로써 제어되었다. 상기 산소 확산 저항은, 상기 연료전지의 온도(셀 온도), 가스압 및 상대습도로서 80℃, 150kPa 및 90%의 환경에 있어서, 저산소농도를 갖는 공기를 공급하여 임계전류밀도를 측정함으로써 정하여졌다.

[0095] 도 9에 도시된 확산 저항은, 캐소드 가스 확산층(32c)에 있어서의 확산 저항, 캐소드 촉매층(31c)에 있어서의 촉매-담지 카본(110)이 존재하지 않는 공극(void) 내의 확산 저항 및 상기 아이오노머(140) 내의 확산 저항의 합산이다. 도 4를 참조하여 앞서 설명한 바와 같이, 전체 확산 저항 중, 특히 상기 아이오노머(140) 내의 확산 저항은 상기 백금코팅중량에 의존한다.

[0096] 도 9에 도시된 바와 같이, $0.6(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 이하의 백금코팅중량에서, 상기 제1아이오노머는 상기 제2아이오노머보다 낮은 확산 저항을 가진다. 보다 구체적으로는, 백금코팅중량이 $0.3(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 이하에서, 상기 제1아이오노머와 상기 제2아이오노머 간의 확산 저항의 차이가 현저하다. 다른 한편으로, $0.3(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 보다 큰 백금코팅중량에서, 제1아이오노머와 제2아이오노머 간의 확산 저항의 차이는 상대적으로 작다. 백금코팅중량이 $0.6(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 보다 큰 경우에는 확산 저항의 차이는 실질적으로 없다. 즉, 백금코팅중량이 $0.3(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 보다 큰 경우에는, 제1아이오노머와 제2아이오노머 간에 연료전지(10)의 발전 효율에 큰 차이는 없다. 백금코팅중량이 $0.3(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 이하의 경우에는, 상기 제1아이오노머가 상기 제2아이오노머보다 상기 연료전지(10)의 발전 효율의 저하를 보다 효과적으로

로 억제한다.

- [0097] 상기 제1아이오노머는, $0.6(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 이하의 백금코팅중량에서, 제2아이오노머보다 백금코팅중량의 감소에 따라 확산 저항의 증가율이 더 낮다. 따라서, 상기 제1아이오노머는, 상기 감소된 양의 촉매입자들(120)(백금)의 조건 하에서도, 상기 제2아이오노머보다 상기 연료전지(10)의 발전 효율의 저하를 더욱 효과적으로 억제하게 된다.
- [0098] 도 10은 본 작동예의 아이오노머(제1아이오노머) 및 비교예의 아이오노머(제2아이오노머)에 관하여, 백금 표면적과 캐소드 상에서 산소 확산 저항 간의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 10의 가로축은 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적(1cm^2)당 백금 표면적(cm^2)을 나타낸다. 도 10의 세로축은 도 9의 세로축과 같다. 도 10의 그래프에 있어서, 실선 곡선은 제1아이오노머의 백금 표면적과 확산 저항 간의 관계를 나타내고, 파선 곡선은 제2아이오노머의 백금 표면적과 확산 저항 간의 관계를 나타낸다.
- [0099] 상술한 바와 같이, 상기 아이오노머(140)에서 확산 저항은 상기 촉매입자들(120)(백금)의 표면적에 의존한다. 상기 촉매입자들(120)(백금)의 표면적은 하기 방법에 따라 산출될 수도 있다. 상기 산출 공정은, 상기 연료전지(10)의 제조 시에 촉매층용 슬러리의 도포량으로부터, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 촉매입자들(120)의 중량을 정하고, 상기 촉매입자들(120)의 비중(specific gravity)으로부터 단위면적당 촉매입자들(120)의 개수를 산출한다. 상기 산출 공정은 또한 XRD법(JIS H 7805, JIS K 0131)에 의해 상기 촉매입자들(120)의 직경을 측정하고, 상기 촉매입자들(120)의 직경으로부터 1개의 촉매입자(120)의 표면적을 산출한다. 상기 산출 공정은 그 후에 상기 산출된 표면적에 상기 촉매입자들(120)의 개수를 곱하여, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 상기 촉매입자들(120)의 표면적을 얻게 된다. 이러한 작동예에 있어서, 상기 촉매입자들(120)의 표면적은, 촉매층 형성 시에 촉매층용 슬러리의 도포량을 조정함으로써(즉, 단위면적당 촉매입자들(120)의 개수를 조정함으로써) 제어가능하다. 산소 확산 저항은, 저산소 농도 환경에서의 임계 전류 밀도를 측정함으로써 얻어진다.
- [0100] 도 10에 나타내는 바와 같이, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금 표면적이 $200(\text{cm}^2/\text{cm}^2)$ 이하에서는, 상기 제1아이오노머가 상기 제2아이오노머보다 낮은 확산 저항을 가진다. 즉, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금 표면적이 $200(\text{cm}^2/\text{cm}^2)$ 이하에서는, 상기 제1아이오노머가 상기 제2아이오노머보다 상기 연료전지(10)의 발전 효율의 저하를 더욱 효과적으로 억제한다.
- [0101] 상술된 작동예에 있어서, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 백금코팅중량은, 백금의 직경 및 상기 연료전지(10)의 제조 단계의 기타 파라미터들로부터 산출되었다. 대안적으로는, 상기 제조된 연료전지(10)의 파라미터들로부터 백금코팅중량이 산출될 수도 있다.
- [0102] 예컨대, ICP-MS(유도-결합 플라즈마 질량 분석장치)에 의하여, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금의 중량, 즉 백금코팅중량이 정해질 수도 있다. 보다 구체적으로는, 상기 공정은 상기 연료전지(10)로부터 촉매층을 벗겨내고, 상기 벗겨진 촉매층의 특정 영역을 탄화시킨다(incinerate). 상기 공정은 그 후에 상기 탄화된 촉매층을 산(예를 들면, 왕수)에 용해시키고, 상기 용액을 희석한 후, ICP-MS 분석에 의해 백금의 중량을 측정하며, 상기 측정된 백금의 중량을 상기 탄화된 특정 영역으로 나누어 백금코팅중량을 얻게 된다.
- [0103] 상기 백금 표면적의 또다른 산출 공정은 상기 연료전지(10)로부터 캐소드측 세퍼레이터(33c) 및 캐소드 가스 확산층(32c)을 제거하여 상기 캐소드 촉매층(31c)을 노출시키게 된다. 상기 산출 공정은 이러한 상태(전해질막(30) 상에 캐소드 촉매층(31c)이 노출된 상태)에서 XRD법에 의해 백금의 직경을 산정하고, 상기 논의된 것과 동일한 절차에 따라 백금 표면적을 산출한다. 그렇지 않으면, 상기 산출 공정은 상기 전해질막(30)으로부터 상기 캐소드 촉매층(31c)을 벗겨내고, 상기 벗겨진 캐소드 촉매층(31c)을 캐필러리(모세관)에 충전하여, 상기 XRD법에 의해 백금의 직경을 산정한다.
- [0104] 도 11은 백금코팅중량이 적은 조건 하에, 본 작동예의 아이오노머(제1아이오노머)와 비교예의 아이오노머(제2아이오노머) 간의 발전 효율의 비교를 나타내는 그래프이다. 도 11의 가로축 및 세로축은 각각 연료전지(10)의 전류밀도 및 상기 연료전지(10)의 전압(기전력(electromotive force))을 나타낸다.
- [0105] 상기 캐소드 촉매층(31c)을 위한 아이오노머로서 제1아이오노머를 포함하는 연료전지 및 상기 제2아이오노머를 포함하는 연료전지가 제조되고, 애노드 가스(수소 가스) 및 캐소드 가스(공기)를 충분히 공급하여(즉, 이용율 50% 이하로 과잉량을 공급하여) 발전하도록 동작되었다. 상기 전압은 이들 연료전지들에 대한 다양한 전류밀도에 대하여 측정되었다. 상기 애노드 가스 및 상기 캐소드 가스는 양자 모두 80°C 의 온도 환경에서 가습되었다. 상기 측정은 65°C 의 셀온도 환경에서 행하여졌다. 상기 백금코팅중량은, 제1아이오노머 및 제2아이오노머 양자

모두에 대하여 상기 촉매층의 단위면적당 0.1mg으로 설정되었다. 상기 제1아이오노머 및 상기 제2아이오노머는 도 8을 참조하여 상술된 산소투과성을 가졌다.

[0106] 도 11에 도시된 바와 같이, 통상의 실용적인 전류밀도범위인 1.0 내지 2.0(A/cm²)에서, 상기 제1아이오노머는 상기 제2아이오노머보다 고정된 전류량에서 상기 연료전지의 기전력이 더 크고, 고정된 기전력에서는 더 많은 전류량을 가졌다. 상기 제1아이오노머는, 백금코팅중량이 촉매층의 단위면적당 0.1mg으로 설정된 조건에서 상기 제2아이오노머보다 상기 연료전지(10)의 발전 효율이 더 높았다.

[0107] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 작동예의 캐소드 촉매층(31c)은, 상기 백금코팅중량을 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 0.1mg으로 설정하고, 상기 캐소드 촉매층(31c)을 위한 아이오노머(140)로서, 높은 산소투과성 (온도 80℃ 및 상대습도 50%의 환경에서 2.2×10^{-14} mol/m/s/Pa 이상)을 가지는 아이오노머를 사용함으로써 제조된다. 이는 백금 사용량을 억제하면서, 상기 연료전지(10)의 발전 효율의 저하를 효과적으로 억제한다. 상기 서술한 구현예로부터 명확히 이해할 수 있는 바와 같이, 상기 백금코팅중량은 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 0.1mg으로 한정되는 것이 아니고, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 0.3mg 이하인 것이 바람직하다. 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금 중량 대신에, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금 표면적으로 상기 백금사용량이 규정되면, 상기 캐소드 촉매층(31c)의 단위면적당 백금 표면적은 200cm²/cm² 이하인 것이 바람직하다.

[0108] C. 변형예들

[0109] 상기 구현예 및 작동예의 각종 요소들 가운데, 독립항들에 개시된 요소들 이외의 요소들은 부가적이면서 보충적인 요소들이고, 필요에 따라 생략될 수도 있다. 본 발명은 상기 구현예나 작동예로 한정되는 것이 아니라, 후술되는 변형예들을 포함하는 다양한 변형이, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 구현예로 이루어질 수도 있다.

[0110] C-1. 변형예 1

[0111] 상술된 구현예 및 작동예에 있어서는, 촉매(촉매입자들(120))로서 백금이 사용된다. 하지만, 촉매 재료가 백금으로 한정되는 것은 아니고, 금, 은, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함하는 귀금속이나, 철, 니켈, 망간, 코발트, 크롬, 구리, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 게르마늄 및 주석을 포함하는 비금속, 그리고 이들 귀금속과 비금속들의 합금, 금속 산화물, 금속 착체 및 기타 금속 화합물 중 임의의 것일 수도 있다. 일반적으로, 상기 주어진 식 (1)에 도시된 산소 환원 반응용 임의인 촉매가 본 발명의 촉매층에 사용될 수도 있다.

[0112] C-2. 변형예 2

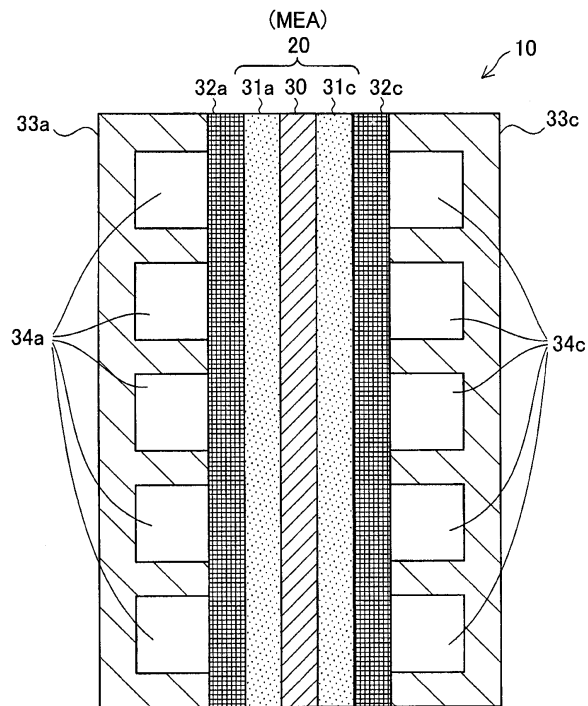
[0113] 상술된 구현예 및 작동예에 있어서, 상기 캐소드 촉매층(31c)은 전해질막(30) 또는 캐소드 가스 확산층(32c)에 촉매층용 슬러리를 도포하여 형성된다. 하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 상기 캐소드 촉매층(31c)은, 예컨대 촉매-담지 카본(110)과 아이오노머(140)를 포함하는 복합 분말을 스프레이-드라이법에 의해 제조하고, 상기 제조된 복합 분말을 정전 스크린 프린팅법에 의해 상기 연료전지(10) 또는 상기 캐소드 가스 확산층(32c) 상에 퇴적시킴으로써 형성될 수도 있다.

[0114] C-3. 변형예 3

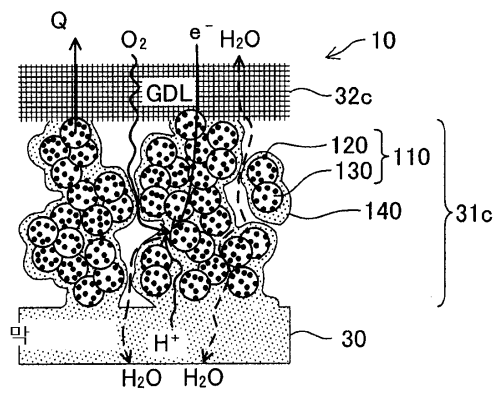
[0115] 상술된 구현예에 있어서, 상기 연료전지(10)는, 전기 자동차 구동용 전원 공급을 위한 연료 전지 스택에 적용된다. 상기 연료전지(10)는 또한 하이브리드 자동차, 선박 및 로봇을 포함하는 각종 이동체에 전원 공급용 연료 전지 스택이나, 빌딩 및 일반주택을 포함하는 건축물에 있어서의 정지형(stationary) 전원 공급용 연료 전지 스택에도 적용가능할 수 있다.

도면

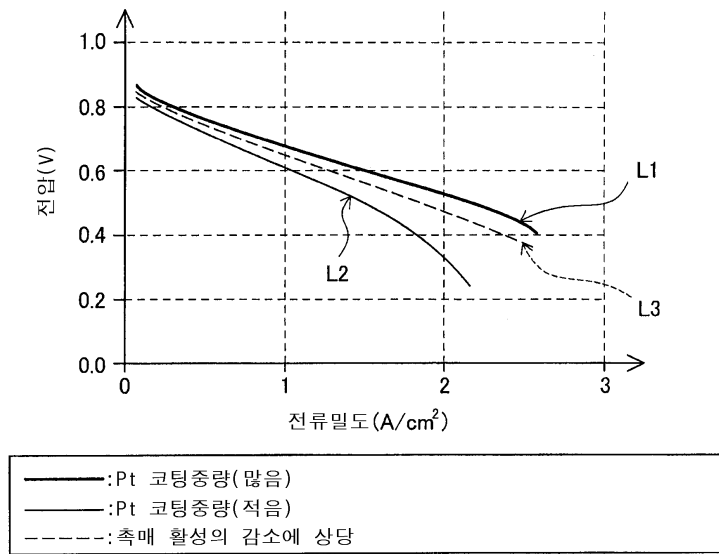
도면1



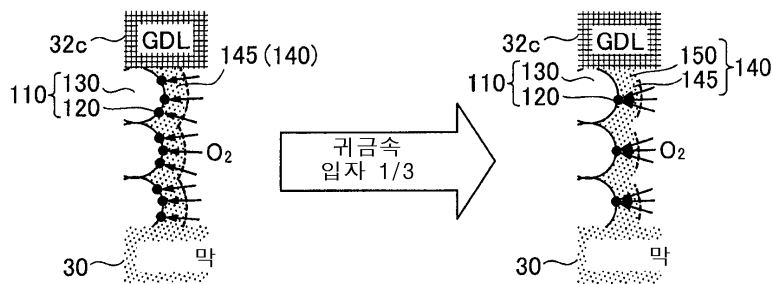
도면2



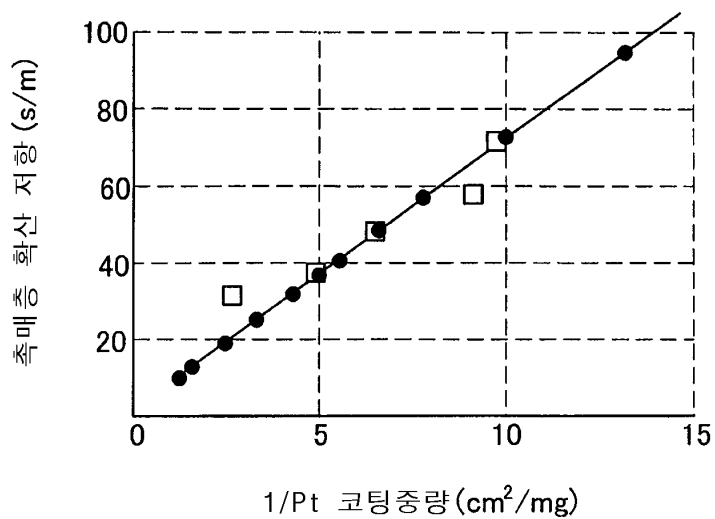
도면3



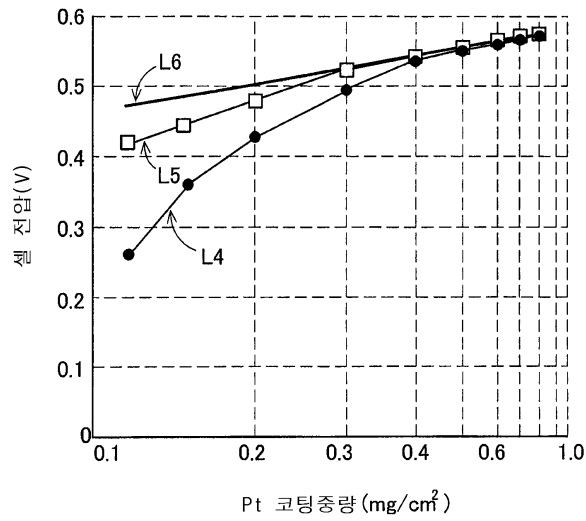
도면4



도면5

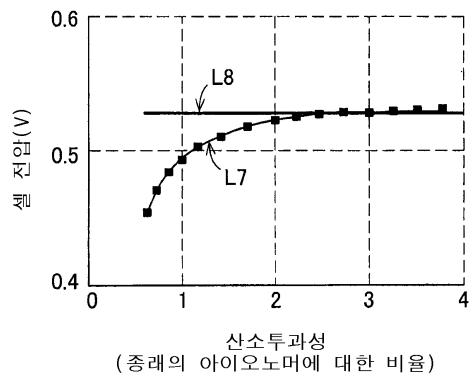


도면6



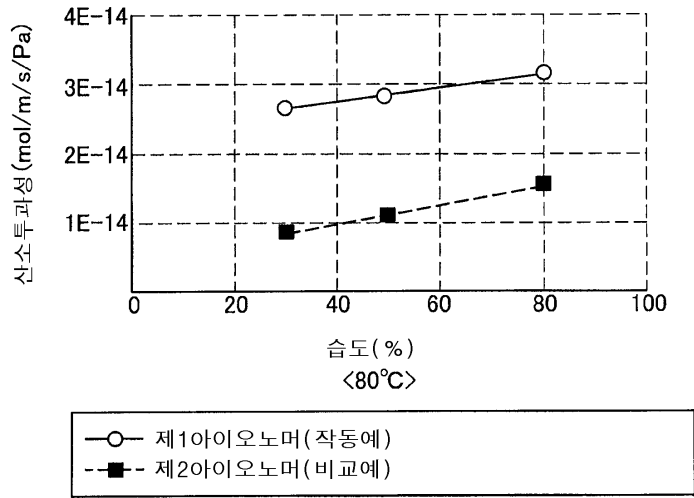
- : 촉매 활성의 감소에 상당
(아이오노머의 기여 없음)
- : 종래의 아이오노머 (DE2020)
- : 산소투과성이 2배인 아이오노머
(종래의 아이오노머 대비)

도면7

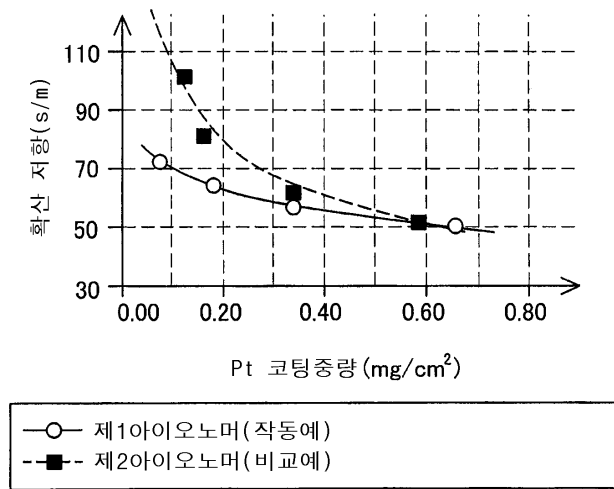


- : 시뮬레이션 결과
- : 촉매 활성의 감소에 상당
(아이오노머의 기여 없음)

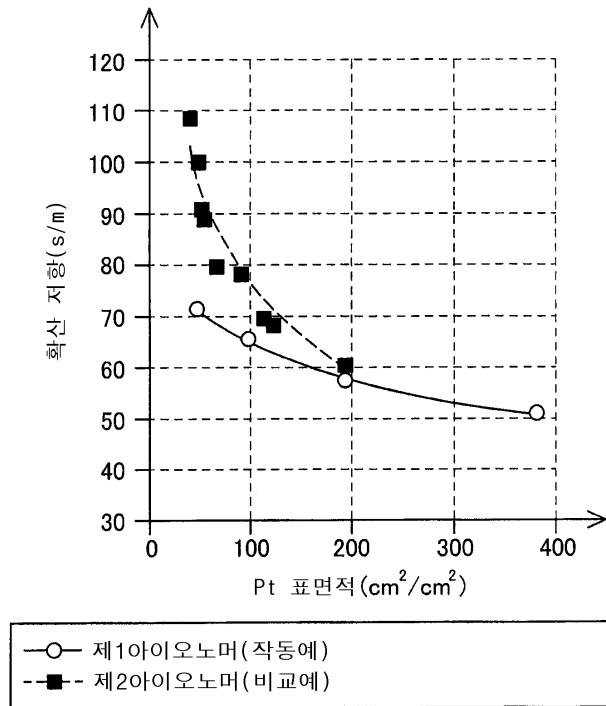
도면8



도면9



도면10



도면11

