



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월09일

(11) 등록번호 10-1856277

(24) 등록일자 2018년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 23/48* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
(21) 출원번호 10-2013-7023405
(22) 출원일자(국제) 2012년01월27일
심사청구일자 2016년08월03일
(85) 번역문제출일자 2013년09월04일
(65) 공개번호 10-2014-0049970
(43) 공개일자 2014년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/050168
(87) 국제공개번호 WO 2012/107738
국제공개일자 2012년08월16일
(30) 우선권주장
1102138.3 2011년02월08일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
CN101773826 A*
US20090186248 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 맛셰이 푸엘 셀스 리미티드
영국 이썸4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트
25, 5티에이치 플로어
(72) 발명자
서먼 조나단 데이비드 브레러턴
영국 알지4 9제이알 버크셔 레딩 소닝 커몬 케니
랜즈 로드 11
시오볼드 브라이언 로날드 찰스
영국 알지4 9엘큐 버크셔 레딩 소닝 커먼 러셋 클
로스 1
라이트 에드워드 앤소니
영국 알지1 7에이에이 버크셔 레딩 침사이드 옥스
포드 하우스 플랫 2
(74) 대리인
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **연료 전지용 촉매**

(57) 요약

(i) 백금족 금속, 금, 은, 비금속(base metal) 또는 그의 산화물에서 적합하게 선택된, 수소 산화 반응을 촉진하는 제1 촉매 물질; 및 (ii) 이리듐 또는 산화 이리듐 및 1종 이상의 금속(M) 또는 그의 산화물을 포함하는, 산소 발생 반응을 촉진하는 제2 촉매 물질 (여기에서 M은 전이금속 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 전이금속은 바람직하게는 IVB, VB 및 VIB족에서 선택됨)을 포함하고; 상기 제1 촉매 물질이 제2 촉매 물질에 지지된 것을 특징으로 하는 촉매층이 개시된다. 상기 촉매는, 전지 전압 반전에 대한 내성을 증가시키기 위하여 전극 또는 중합체성 막 위에 지지되어, 연료 전지에 사용될 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 수소 산화 반응을 촉진하는 제1 촉매 물질; 및

(ii) 이리듐 또는 산화 이리듐 및 1종 이상의 금속 M 또는 그의 산화물을 포함하는, 산소 발생 반응을 촉진하는 제2 촉매 물질 (여기에서 M은 Ru를 제외한 전이금속 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택됨)

을 포함하고, 상기 제1 촉매 물질이 제2 촉매 물질에 지지되어 있는 것을 특징으로 하는 양성자 교환 막 연료 전지용 애노드 촉매층.

청구항 2

제1항에 있어서, 모든 제1 촉매 물질이 제2 촉매 물질에 지지되어 있는 촉매층.

청구항 3

제1항에 있어서, M이 IVB, VB 및 VIB족 금속 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 것인 촉매층.

청구항 4

제1항에 있어서, M이 Ti, Zr, Hf, Nb, Ta 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 것인 촉매층.

청구항 5

제1항에 있어서, 제2 촉매 물질이 적어도 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 것인 촉매층.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2 촉매 물질이 미립자, 에어로젤, 침상 또는 섬유성인 촉매층.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 촉매 물질이

(i) 백금족 금속 (백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴), 또는

(ii) 금 또는 은, 또는

(iii) 비금속(base metal)

또는 이들의 산화물로부터 선택된 금속(주금속)을 포함하는 촉매층.

청구항 8

제1항에 있어서, M이 Ta인 촉매층.

청구항 9

제1항에 있어서, 제2 촉매 물질이 IrTa 혼합 산화물을 포함하는 것인 촉매층.

청구항 10

제1항 기재의 촉매층 및 기체 확산층을 포함하는 전극.

청구항 11

제1항 기재의 촉매층 및 고체 중합체 막을 포함하는 촉매처리된 막.

청구항 12

제1항 기재의 촉매층 및 전이 기재를 포함하는 촉매처리된 전이 기재.

청구항 13

제1항 기재의 촉매층을 포함하는 막 전극 집합체.

청구항 14

제10항 기재의 전극을 포함하는 막 전극 집합체.

청구항 15

제11항 기재의 촉매처리된 막을 포함하는 막 전극 집합체.

청구항 16

제1항 기재의 촉매층을 포함하는 연료 전지.

청구항 17

제16항에 있어서, 양성자 교환 막 연료 전지인 연료 전지.

청구항 18

제10항 기재의 전극을 포함하는 연료 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 양성자 교환 막 연료 전지인 연료 전지.

청구항 20

제11항 기재의 촉매처리된 막을 포함하는 연료 전지.

청구항 21

제20항에 있어서, 양성자 교환 막 연료 전지인 연료 전지.

청구항 22

제1항에 있어서, 전지 반전의 발생에 처한 양성자 교환막 연료 전지의 애노드에 사용하기 위한 촉매층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 촉매층, 특히 높은 전기화학 전위를 경험하는 양성자 교환막 연료 전지의 애노드에 사용하기 위한 촉매층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 2개의 전극을 포함하는 전기화학 전지이다. 수소나 메탄올 또는 에탄올과 같은 알콜과 같은 연료가 애노드에 공급되고, 산소나 공기와 같은 산화제가 캐소드에 공급된다. 전기화학 반응이 전극에서 일어나고, 연료와 산화제의 화학 에너지가 전기 에너지와 열로 전환된다. 애노드에서 연료의 전기화학적 산화 및 캐소드에서 산소의 전기화학적 환원을 촉진하기 위해 전기촉매가 사용된다.

[0003] 양성자 교환막 (PEM) 연료 전지에서, 전해질은 고체 중합체 막이다. 막은 전기적으로 절연성이지만, 양성자를 전도하며, 애노드에서 생성된 양성자는 막을 가로질러 캐소드로 운반되고, 여기에서 산소와 결합되어 물을 형성한다.

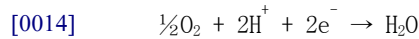
[0004] PEM 연료 전지의 주성분은 막 전극 집합체(MEA)로 공지되어 있고, 5개의 층으로 주로 이루어진다. 중앙 층은 중합체 이온-전도성 막이다. 이온-전도성 막의 한 면에, 특정 전기화학 반응을 위해 고안된 전기촉매를 함유하

는 전기촉매층이 있다. 마지막으로, 각각의 전기촉매층에 인접하여 기체 확산층이 있다. 상기 기체 확산층은 반응물이 전기촉매층에 도달하는 것을 가능하게 해야 하며, 전기화학 반응에 의해 생성된 전류를 전도시켜야 한다. 그러므로 기체 확산층은 다공성이고 전기 전도성이어야 한다.

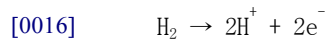
- [0005] 연료 산화 및 산소 환원을 위한 전기촉매는 전형적으로 백금 또는 1종 이상의 다른 금속과 합금된 백금을 기재로 한다. 백금 또는 백금 합금 촉매는 지지되지 않은 나노미터 크기의 입자 형태(예컨대 금속 블랙 또는 기타 지지되지 않은 미립자 금속 분말)이거나, 전도성 탄소 기재 또는 기타 전도성 물질 위에 훨씬 더 큰 표면적의 입자로 퇴적될 수 있다 (지지된 촉매).
- [0006] MEA는 여러 가지 방법으로 구성될 수 있다. 전기촉매층을 기체 확산층에 적용하여 기체 확산 전극을 형성할 수 있다. 2개의 기체 확산 전극을 이온-전도성 막의 어느 한 면에 위치시키고, 함께 적층하여 5-층 MEA를 형성할 수 있다. 별법으로, 전기촉매층을 이온-전도성 막의 양면에 적용하여 촉매 피복된 이온-전도성 막을 형성할 수도 있다. 이어서, 기체 확산층을 상기 촉매 피복된 이온-전도성 막의 양면에 적용한다. 마지막으로, MEA는 전기촉매층을 갖는 한 면 위에 피복된 이온-전도성 막, 상기 전기촉매층에 인접한 기체 확산층 및 상기 이온-전도성 막의 다른 면 위의 기체 확산 전극으로부터 형성될 수 있다.
- [0007] 대부분의 응용의 경우 충분한 전력을 공급하기 위해 전형적으로 수십 또는 수백개의 MEA가 필요하며, 따라서 다수의 MEA가 조립되어 연료 전지 스택을 구성한다. 전기장 유동 플레이트를 사용하여 MEA를 분리한다. 상기 플레이트는 여러가지 기능을 수행한다: MEA에 반응물을 공급하고, 생성물을 제거하며, 전기 접속을 제공하고, 물리적 지지체를 제공함.
- [0008] 높은 전기화학 전위가 다수의 실생활의 작동 상황에서 발생하며, 특정 환경에서 이는 촉매층/전극 구조에 손상을 일으킬 수 있다. 높은 전기화학 전위가 나타나는 상황을 아래에 더 설명한다.
- [0009] 전기화학 전지는 경우에 따라 전압 반전 상태에 처하게 되며, 이는 전지가 반대의 극성을 갖도록 강제되는 상황이다. 직렬의 연료 전지는 이러한 원치 않는 전압 반전에 처하게 될 가능성이 있는데, 예컨대 전지 중 하나가 직렬 연결된 다른 전지에 의해 반대 극성을 갖도록 강제되는 경우이다. 연료 전지 스택에서, 이는 전지가, 연료 전지 반응으로부터, 나머지 전지에 의해 그를 통해 강제되는 전류를 생성할 수 없는 경우에 발생할 수 있다. 스택 내 전지의 군도 전압 반전이 진행될 수 있고, 심지어 전체 스택도 어레이 내 다른 스택에 의해 전압 반전으로 진행될 수 있다. 전압 반전으로 진행되는 하나 이상의 전지와 관련된 전력의 손실과 별도로, 이러한 상황은 신뢰성의 우려를 야기시킨다. 원치 않는 전기화학 반응이 일어날 수도 있으며, 이는 연료 전지 성분에 악영향을 줄 수 있다. 성분의 분해는 연료 전지, 그리고 더 나아가서, 그의 관련된 스택 및 어레이의 신뢰성 및 성능을 저하시킨다.
- [0010] 전압 반전의 문제를 조처하기 위해, 예를 들어 각각의 개별 연료 전지를 가로질러 전류를 운반할 수 있는 다이오드를 사용하거나, 각각의 개별 전지의 전압을 모니터링하고 낮은 전압이 감지될 경우 영향을 받은 전지를 차단하는 것과 같은 다수의 접근법이 사용되어 왔다. 그러나, 스택이 전형적으로 다수의 연료 전지를 사용하기 때문에, 이러한 접근법은 매우 복잡하고 실행이 고비용일 수 있다.
- [0011] 별법으로, 전압 반전과 연관된 다른 조건들을 대신 모니터링할 수 있고, 반전 조건이 감지될 경우 적절한 구제 작업을 수행할 수 있다. 예를 들어, 전압 반전을 초래하는 특정 조건(예를 들어, 스택의 연료 결핍)에 대하여 스택 내 다른 연료 전지들보다 더 민감한 특별하게 구성된 센서 전지가 사용될 수 있다. 즉, 스택 내 각각의 전지를 모니터링하는 대신, 필요한 센서 전지만을 모니터링하고 이러한 조건 하에서 광범위한 전지의 전압 반전을 방지하도록 사용된다. 그러나, 센서 전지가 감지할 수 없는 전압 반전을 초래하는 다른 조건들이 존재할 수도 있다 (예를 들어, 스택 내 결함을 가진 개별 전지). 또 다른 접근법은 반전 도중 일어나는 반응으로부터 기인하는 연료 전지 스택의 배기 가스 중 화학종의 존재 또는 비정상적인 양을 감지함으로써 전압 반전을 검출하는 배기 가스 모니터를 사용하는 것이다. 배기 가스 모니터는 스택 내 임의의 전지 안에서 발생하는 반전 조건을 감지할 수 있고, 그들은 반전의 원인을 암시할 수 있지만, 이러한 모니터는 특정한 문제 전지를 식별하지 않으며, 이들은 일반적으로 임박한 전압 반전에 대한 어떠한 경고를 제공하지 않는다.
- [0012] 전술한 것 대신에 또는 이들과 조합하여, 반전이 일어나는 상황에서, 연료 전지가 반전에 대하여 더욱 내성을 갖도록 또는 임의의 중요한 전지 성분의 분해가 감소되는 방식으로 제어되도록 하는 수동적인 접근법이 바람직할 수 있다. 수동적 접근법은 반전을 초래하는 조건들이 일시적일 경우에 특히 바람직할 수 있다. 전지가 전압 반전에 대하여 더욱 내성을 갖도록 제작될 수 있다면, 일시적인 반전의 기간 도중 연료 전지 시스템을 반전에 대하여 감지하고/거나 꺼야할 필요가 없을 것이다. 즉, 전지 반전에 대한 내성을 증가시키기 위해 확인된

하나의 방법은 통상의 촉매보다 산화적 부식에 대하여 더욱 내성인 촉매를 사용하는 것이다 (W001/059859 참조).

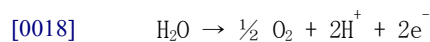
[0013] 전지 반전에 대한 내성을 증가시키기 위해 확인된 제2의 방법은 물을 전기분해할 목적으로 애노드에 추가의 또는 제2의 촉매 조성물을 도입하는 것이다 (W001/15247 참조). 전압 반전 도중, 전기화학 반응이 일어나 영향을 받은 연료 전지에서 특정 성분의 분해를 초래할 수 있다. 전압 반전의 원인에 따라, 연료 전지 애노드의 절대 전위가 캐소드보다 더 높은 전위로 상당히 상승될 수 있다. 이는, 예를 들어 애노드에 대한 연료의 부적절한 공급(즉, 연료 결핍)이 있는 경우에 일어난다. 이러한 경우, 캐소드 반응 및 따라서 캐소드 전위는 산소 환원 반응(ORR)으로서 변하지 않은 채 유지되는 한편:



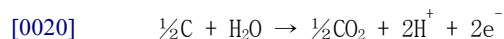
[0015] 애노드에서 정상적인 연료 전지 반응 - 수소 산화 반응 (HOR):



[0017] 은 더 이상 유지되지 않으며, 이제 다른 전기화학 반응이 전류를 유지하기 위해 애노드에서 일어날 수 있다. 이들 반응은 전형적으로 물의 전기분해 - 산소 발생 반응(OER)이거나:



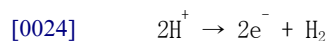
[0019] 탄소 전기화학적 산화일 수 있다:



[0021] 이들 반응 둘다는 모두 캐소드에서의 산소 환원 반응보다 높은 절대 전위에서 일어난다 (따라서 전지의 전압이 반전된다).

[0022] PEM 연료 전지 내 그러한 반전 도중, 애노드에 존재하는 물은 전기분해 반응을 진행시킬 수 있게 하고, 애노드 촉매를 지지하는 데 사용되는 탄소 지지체 물질 및 다른 전지 성분은 또한 탄소 산화 반응을 진행시킬 수 있게 한다. 탄소 산화 반응보다는 물 가수분해가 일어나게 하는 것이 훨씬 더 바람직하다. 애노드에서 물 전기분해 반응이 그 전지를 통해 강제되는 전류를 소비할 수 없는 경우, 탄소질의 애노드 성분의 산화율이 증가하고, 따라서 특정의 애노드 성분을 더 높은 비율로 비가역적으로 분해시키는 경향이 있다. 즉, 물의 전기분해를 촉진하는 촉매 조성물을 도입함으로써, 전지를 통해 강제된 더 많은 전류가 애노드 성분의 산화에서보다 물의 전기분해에서 소비될 수 있다.

[0023] 반전 조건은 또한 캐소드 위에서의 산화제 결핍으로 인해 경험될 수도 있다. 그러나, 이는 전지에 훨씬 덜 유해한데, 그 이유는 산화제의 환원 대신 일어나기 쉬운 반응이, 애노드에서 생성된 양성자가 상기 전해질을 가로질러 캐소드에서 전자와 직접 결합하여 수소 발생 반응(HER)에 의해 수소를 생성하기 때문이다:



[0025] 상기 반전 상황에서, 애노드 반응 및 따라서 애노드 전위는 변하지 않고 유지되지만, 캐소드의 절대 전위는 애노드의 절대 전위 아래로 하강한다 (따라서 전지 전압이 반전된다). 상기 반응은 상당한 성분의 분해가 초래되는 전위 및 반응을 수반하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 물 전기분해 반응을 위한 전기촉매는 일반적으로 산화 루테튬, 또는 적어도 1종의 다른 금속 산화물과 혼합된 산화 루테튬을 기재로 한다. 그러나, 산소 발생 반응 (OER)에 대한 그들의 양호한 활성에도 불구하고, 연료 전지의 특정 실제 작동 방식 하에, 특히 매우 산화성 전위가 적용되는 방식 하에 상기 촉매의 안정성은 조악하다. MEA 중 Ru-함유 애노드 촉매층이 갖는 특별한 문제점은 연료 전지의 전지 반전 또는 출발-정지 작동 모드 하에, 애노드에서 높은 전위가 발생하여, Ru 분해 및 캐소드로의 이동을 초래할 수 있으며, 여기에서 Ru는 ORR에 대한 피독 물질이며 이 반응의 경우 Pt의 효과를 감소시킨다는 것이다.

[0027] 그러므로 본 발명의 목적은 그 각각이 당 분야의 기술 상태의 HOR 및 OER 전기촉매에 필적할만한 활성을 갖고, 촉매층이 MEA 내에 도입될 경우, 이러한 MEA는 실제 실생활 연료 전지 작동 조건 하에 작동될 때 개선된 연료 전지 성능 및 내구성을 나타내는, HOR 및 OER 촉매를 포함하는 촉매층을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0028] 따라서, 본 발명은

[0029] (i) 수소 산화 반응을 촉진하는 제1 촉매 물질; 및

[0030] (ii) 이리듐 또는 산화 이리듐 및 1종 이상의 금속(M) 또는 이들의 산화물을 포함하는, 산소 발생 반응을 촉진하는 제2 촉매 물질 (여기에서 M은 전이금속 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택됨)

[0031] 을 포함하고, 상기 제1 촉매 물질이 제2 촉매 물질에 지지되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매층을 제공한다.

[0032] 하나의 실시양태에서, 모든 제1 촉매 물질은 제2 촉매 물질에 지지되어 있다. 두 번째 실시양태에서, 제1 촉매 물질의 일부(예를 들어 90% 이하, 적합하게는 70% 이하, 더욱 적합하게는 50% 이하, 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하)는 제2 촉매 물질에 지지되지 않고, 불연속의 지지되지 않은 입자로 존재한다.

[0033] 적합하게는, M은 IVB, VB 및 VIB족 금속 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되고; 더욱 적합하게는 Ti, Zr, Hf, Nb, Ta 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되며; 바람직하게는 Ti, Ta 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 실시양태에서, M은 Ru가 아니다.

[0034] 이리듐 또는 이들의 산화물 및 1종 이상의 금속(M) 또는 이들의 산화물은 혼합된 금속 또는 산화물로서, 또는 부분적으로나 전체적으로 합금된 물질 또는 2종 이상의 조합으로서 존재할 수 있다. 임의의 합금의 정도는 x-선 회절(XRD)에 의해 보여질 수 있다.

[0035] 제2 촉매 물질 중 이리듐 대 (총) 금속 M의 원자비는 20:80 내지 99:1, 적합하게는 30:70 내지 99:1, 바람직하게는 60:40 내지 99:1이다.

[0036] 적합하게는, 제2 촉매 물질은 적어도 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 더욱 적합하게는 적어도 $15 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 적어도 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.

[0037] 제2 촉매 물질은 다공성 촉매층을 형성하기 적합한 임의의 형태, 예를 들어 미립자, 에어로겔 (발포체형), 침상, 섬유상 등의 형태일 수 있다. 섬유상일 경우, 섬유는 적합하게는 500 nm 미만, 바람직하게는 200 nm 미만의 길이를 가지며, 전기방전을 포함하는 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0038] 제1 촉매 물질은

[0039] (i) 백금족 금속 (백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴), 또는

[0040] (ii) 금 또는 은, 또는

[0041] (iii) 비금속(base metal)

[0042] 또는 이들의 산화물로부터 적합하게 선택된 금속(주금속)을 포함한다.

[0043] 상기 주금속은 1종 이상의 다른 귀금속 또는 비금속, 또는 귀금속 또는 비금속의 산화물과 함께 합금되거나 혼합될 수 있다. 적합하게는, 제1 촉매 물질의 주금속 대 제2 촉매 물질의 중량비는 1:99 내지 70:30, 바람직하게는 5:95 내지 40:60이다.

[0044] 제1 촉매 물질은 제2 촉매 물질(적합하게는 고체 형태인)을 제1 촉매 물질의 전구체의 산성 용액에 신속하게 교환하며 가함으로써 제2 촉매 물질에 지지될 수 있다. 교환은 여러 날 동안 계속되며, 그 후 수득되는 슬러리를 여과에 의해 수거, 세척 및 상승된 온도에서 공기-건조시킨다.

[0045] 본 발명의 촉매층은 다수의 응용에서 활용되지만, 특히 연료 전지, 특히 양성자 교환막 연료 전지의 애노드에서 촉매층으로 사용된다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 촉매층은 실제 실생활 작동 도중 전지 반전의 발생에 처한 양성자 교환막 연료 전지의 애노드에 사용된다. 촉매층은 또한 수소 연료 공급에서, 특히 지지되지 않은 백금(예를 들어, 백금흑)과 같은 낮은 표면적의 HOR 전기촉매와 비교할 때, 수소 연료 공급 중 낮은 수준의 일산화탄소 불순물의 존재에 의해 초래되는 애노드 성능 저하에 대하여 향상된 내성을 나타낼 수 있다.

- [0046] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 촉매층은 제3 촉매 물질을 포함하며, 여기에서 제3 촉매 물질은 제1 촉매 물질과 동일 또는 상이할 수 있고, 제1 촉매 물질에 대하여 앞에서 정의된 것과 같은 금속(주금속)을 포함한다. 적합하게는, 제3 촉매 물질은 지지되지 않은 것이다. 적합하게는, 상기 제3 촉매 물질은 제1 촉매 물질과 동일하다. 제3 촉매 물질은 제1 촉매 물질 및 제3 촉매 물질의 총량의 0 내지 50%를 차지할 수 있다.
- [0047] 적합하게는, 촉매층의 제1 (그리고 만일 존재한다면 제3) 촉매 물질의 주금속의 총 담지량은 0.5 mg/cm^2 미만, 바람직하게는 0.01 mg/cm^2 내지 0.4 mg/cm^2 , 가장 바람직하게는 0.02 mg/cm^2 내지 0.2 mg/cm^2 이다. 상기 담지량은 촉매층의 용도에 의존할 것이며 적합한 담지량은 통상의 기술자에게 알려져 있다.
- [0048] 촉매층은 이오노머, 적합하게는 양성자 전도성 이오노머와 같은 추가의 성분을 포함할 수 있다. 적합한 양성자 전도성 이오노머의 예는 통상의 기술자에게 공지되어 있지만, 나피온(Nafion)[®]과 같은 퍼플루오로술폰산 이오노머 및 탄화수소 중합체로부터 제조된 이오노머를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 촉매층은 PEM 연료 전지에 활용된다. 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 기체 확산층(GDL)과 본 발명에 따르는 촉매층을 포함하는 전극, 적합하게는 애노드를 제공한다.
- [0050] 촉매층은 공지의 기술, 예컨대 EP 0 731 520에 개시된 것들과 같은 기술을 사용하여 GDL 위에 퇴적될 수 있다. 촉매층의 성분은, 수성 및/또는 유기 용매, 선택적으로 중합체성 결합제 및 선택적으로 양성자-전도성 중합체를 포함하는 잉크로 조제될 수 있다. 잉크는 분무, 인쇄 및 닥터 블레이드 방법과 같은 기술을 이용하여 전기 전도성 GDL 위에 퇴적될 수 있다. 전형적인 GDL은 적합하게는 강성의 시트 탄소 섬유 페이퍼 (예를 들어, 일본 도레이 인더스트리사(Toray Industries Inc.)로부터 입수가 가능한 TGP-H 시리즈의 탄소 섬유 페이퍼) 또는 롤-굿(roll-good) 탄소 섬유 페이퍼(예를 들어, 독일 프로이덴베르크(Freudenberg) FCCT KG로부터 입수가 가능한 H2315 계열 시리즈; 독일 에스게엘 테크놀로지스 게엠베하로부터 입수가 가능한 지그라세트(Sigracet)[®] 시리즈; 미국 발라드 머티리얼 프러덕츠(Ballard Material Products)로부터 입수가 가능한 아브카브(AvCarb)[®] 시리즈; 또는 대만의 세테크 사(CeTech Co., Ltd.)로부터 입수가 가능한 NOS 시리즈), 또는 탄소 섬유 직포 기재 (예를 들어, 이탈리아 사티 그룹 에스피에이(SAATI Group, S.p.A.)로부터 입수가 가능한 SCCG 시리즈의 탄소포; 또는 대만의 세테크사로부터 입수가 가능한 WOS 시리즈와 같은, 통상의 부직 탄소 섬유 기체 확산 기재를 기재로 한다. 다수의 PEMFC 및 DMFC 응용에 있어서, 부직 탄소 섬유 페이퍼, 또는 직포 탄소 섬유 기재는 전형적으로 소수성 중합체 처리로, 및/또는 기재 내에 매립되거나 평면 위에 피복된 미립자 물질을 포함하는 미세다공성 층의 적용에 의해, 또는 그 양자의 조합에 의해 개질되어 기체 확산층을 형성한다. 미립자 물질은 전형적으로 카본 블랙과, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)과 같은 중합체의 혼합물이다. 적합하게는 GDL은 100 내지 400 μm 의 두께를 갖는다. 바람직하게는, 촉매층에 접촉하는 GDL의 면 위에 카본 블랙 및 PTFE와 같은 미립자 물질의 층이 존재한다.
- [0051] PEM 연료 전지에서, 전해질은 양성자 전도성 막이다. 본 발명의 촉매층은 양성자 전도성 막의 한 면 또는 양면 위에 퇴적되어 촉매처리된 막을 형성할 수 있다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 양성자 전도성 막 및 본 발명의 촉매층을 포함하는 촉매처리된 막을 제공한다. 촉매층은 공지의 기술을 이용하여 막 위에 퇴적될 수 있다. 촉매층의 성분은 잉크로 제형화되어 직접 또는 전이 기재를 통해 간접적으로 막 위에 퇴적될 수 있다.
- [0052] 막은 PEM 연료 전지에 사용하기 적합한 임의의 막일 수 있으며, 예를 들어 막은 나피온[®] (듀퐁(DuPont)), 플레미온(Flemion)[®] (아사히 글라스 (Asahi Glass)) 및 아시플렉스(Aciplex)[®](아사히 가세이 (Asahi Kasei))와 같은 퍼플루오르화된 술폰산 물질을 기재로 할 수 있고; 이들 막은 개질되지 않고 사용되거나, 예를 들어 첨가제를 도입함으로써 고온 성능을 개선하도록 개질될 수 있다. 별법으로, 막은 푸마-테크 게엠베하(FuMA-Tech GmbH)로부터 푸마펩(fumapem)[®] P, E 또는 K 시리즈 제품으로서 입수가 가능한 것들, 제이에스알 코포레이션 (JSR Corporation), 도요보 코포레이션 (Toyobo Corporation) 등으로부터 입수가 가능한 것들과 같은 술폰화된 탄화수소 막을 기재로 할 수 있다. 막은 양성자-전도성 물질, 및 기계적 강도와 같은 성질을 부여하는 기타 물질을 함유하는 복합막일 수도 있다. 예를 들어, 막은 팽창된 PTFE 기재를 포함할 수 있다. 별법으로, 막은 인산으로 도핑된 폴리벤즈이미다졸을 기재로 하고, 바스프 퓨얼 셀 게엠베하(BASF Fuel Cell GmbH)와 같은 개발자로부터의 막, 예를 들어 120℃ 내지 180℃의 범위에서 작동하는 셀텍(Celtec)[®]-P 막을 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명의 촉매가 그 위에 적용되는 기재는 전이 기재이다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 촉매층을 포함하는 촉매처리된 전이 기재를 제공하는 것이다. 전이 기재는 통상의 기술자에게 공지된 임의의 적합한 전이 기재일 수 있지만, 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴

리이미드, 폴리비닐리덴 디플루오라이드 (PVDF) 또는 폴리프로필렌 (특히 이축-배향된 폴리프로필렌, BOPP)과 같은 중합체성 물질, 또는 폴리우레탄 피복된 종이와 같은 중합체-피복된 종이다. 전이 기재는 또한 실리콘 이형지 또는 알루미늄 포일과 같은 금속 포일일 수도 있다. 본 발명의 촉매층은 그 후 통상의 기술자에게 공지된 기술에 의해 GDL 또는 막에 전이될 수 있다.

- [0054] 본 발명의 또 다른 추가 양태는 본 발명에 따르는 촉매층, 전극 또는 촉매처리된 막을 포함하는 막 전극 집합체를 제공한다. MEA는 다음을 포함하는 다수의 방법으로 제작될 수 있지만, 이에 국한되지 않는다:
- [0055] (i) 양성자 전도성 막은 적어도 하나가 본 발명에 따르는 전극인 2개의 전극 (하나의 애노드와 하나의 캐소드) 사이에 끼워질 수 있고;
- [0056] (ii) 촉매층에 의해서만 한 면 위에 피복된 촉매처리된 막은 (a) 촉매층으로 피복된 막의 면에 접촉하는 기체 확산층과 전극 사이, 또는 (b) 두 전극 사이에 끼워질 수 있고 (여기서, 상기 촉매층과 전극(들) 중 적어도 하나가 본 발명에 의한 것임);
- [0057] (iii) 촉매층으로 양면 위에 피복된 촉매처리된 막은 (a) 2개의 기체 확산 층의 사이에, (b) 기체 확산층과 전극 사이에, 또는 (c) 두 전극 사이에 끼워질 수 있고, 상기 촉매층과 전극(들) 중 적어도 하나가 본 발명에 의한 것이다.
- [0058] MEA는 예를 들어 WO2005/020356에 기재된 것과 같이 MEA의 단부 영역을 봉합 및/또는 보강하는 성분을 더 포함할 수 있다. MEA는 통상의 기술자에게 공지된 통상적인 방법으로 조립된다.
- [0059] 본 발명의 촉매층, 전극, 촉매처리된 막 및 MEA가 그 안에 사용될 수 있는 전기화학적 장치는 연료 전지, 특히 양성자 교환막 (PEM) 연료 전지를 포함한다. PEM 연료 전지는 애노드에서 수소 또는 수소가 풍부한 연료로 작동할 수 있거나, 메탄올과 같은 탄화수소 연료가 연료로서 공급될 수 있다. 본 발명의 촉매층, 전극, 촉매처리된 막 및 MEA는 또한 막이 양성자 이외의 전하 캐리어를 사용하는 연료 전지, 예를 들어 솔베이 솔렉시스 에스 피에이 (Solvay Solexis S.p.A.), 푸마-테크 게엠베하(FuMA-Tech GmbH)로부터 입수가 가능한 것들과 같은 OH⁻ 전도성 막을 사용하는 연료 전지에 사용될 수 있다. 본 발명의 촉매층 및 전극은 또한 수성 산 및 알칼리성 용액 또는 진한 인산과 같은 액체 이온 전도성 전해질을 사용하는 기타 저온 연료 전지에 사용될 수 있다.
- [0060] 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 연료 전지, 바람직하게는 본 발명의 촉매층, 전극, 촉매처리된 막 또는 MEA를 포함하는 양성자 교환막 연료 전지를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 이제 본 발명을 단지 예를 들어 더 설명할 것이다.
- [0062] IrTa 혼합 산화물 촉매의 제조
- [0063] IrCl₃(76.28 g, 0.21 mol Ir)을 물(500 ml)에 현탁시키고 밤새 교반하였다. TaCl₅(32.24 g, 0.090 mol Ta)를 진한 염산(200 ml)에 교반하면서 가하여 약간 회색 용액을 수득하였다. Ta 용액을 IrCl₃ 용액 내로 교반하면서 넣고 사용할 때까지 그대로 유지하였다. 용액을 분무 건조하고 공기 중 하소시켜 70at% Ir과 30at% Ta 혼합 산화물 촉매를 수득하였다.
- [0064] Pt/IrTa 산화물 촉매의 제조
- [0065] 2.0 g의 Pt를 함유하는 핵사클로로플라틴산 (H₂PtCl₆) 용액을 물을 사용하여 500 ml로 희석하였다. 포름산(60 ml)을 상기 Pt 용액에 가하고 교반하였다. 생성된 용액에, IrTa 산화물(18.0 g)을 신속하게 교반하면서 가하였다. 교반을 6일 동안 계속하였다. 슬러리를 여과에 의해 수거하고, 물로 반복 세척하고, 공기 중 105℃에서 건조시켰다. 생성물을 막자와 공기로 분쇄하였다.
- [0066] 수율: 19.4 g
- [0067] 금속 분석 (중량%): Pt = 9.21%, Ir = 46.3%, Ta = 18.5%
- [0068] CO 금속 면적 = 13.6 m²/g-Pt
- [0069] Pt 및 IrTa 산화물 상을 나타내는 것으로서 측정된 XRD; Pt 결정자 크기 약 5.4 nm, IrTa 산화물 상 결정자 크

기 약 7.0 nm, 격자 파라미터 $a = 4.584\text{\AA}$, $c = 3.175\text{\AA}$.