



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월14일
(11) 등록번호 10-1948366
(24) 등록일자 2019년02월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
H01M 8/02 (2016.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7011347
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월19일
심사청구일자 2017년07월14일
- (85) 번역문제출일자 2014년04월28일
- (65) 공개번호 10-2014-0096271
- (43) 공개일자 2014년08월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2012/052306
- (87) 국제공개번호 WO 2013/045894
국제공개일자 2013년04월04일
- (30) 우선권주장
1116713.7 2011년09월28일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문현
KR100878751 B1*
JP2010182692 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 12 항

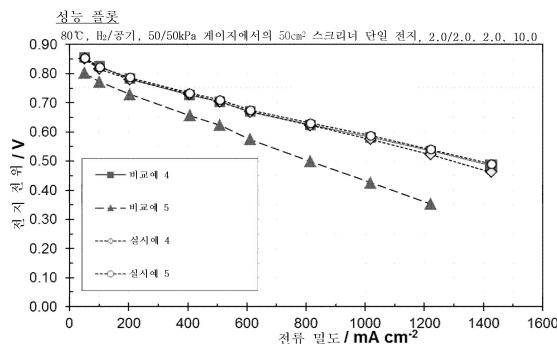
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 탄소 지지 촉매

(57) 요 약

(i) 1차 금속 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물, 및 (ii) 1차 금속 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물을 위한 전기 전도성 탄소 지지체 재료를 포함하며, 탄소 지지체 재료가 (a) $100\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 (BET), (b) $10\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가지는 것을 특징으로 하는 촉매가 개시된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
로드럴트 말린
스위스 체하-6932 브레간조나 비아 나바 1아 팀칼
샤먼 조나단 레이빗 브레레튼
영국 알지4 9제이알 버크셔 레딩 서닝 커몬 케니랜
즈 로드 11

스파르 미하엘 에
스위스 체하-6500 벨린조나 비아 파르코 1 팀칼

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 1차 금속, 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물, 및 (ii) 1차 금속, 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물을 위한 전기 전도성 탄소 지지체 재료를 포함하며, 탄소 지지체 재료가

(a) $300\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET),

(b) $25\text{--}60\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적

을 가지는 것을 특징으로 하는 전기촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 80°C 에서 24시간에 걸쳐 1.2V 전위를 유지하는 가속 시험에서 탄소 지지체 재료의 질량의 20% 이하가 손실되는 전기촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소 지지체 재료의 비부식률이 65% 미만인 전기촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 1차 금속이

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

(ii) 금 또는 은, 또는

(iii) 비금속(base metal)

또는 이들의 산화물로부터 선택되는 전기촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 일산화탄소의 기상 흡착을 이용하여 측정된 1차 금속의 기상 금속 면적이 $30\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 전기촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소 지지체 재료 상의 1차 금속 입자의 적재량이 5-95중량%의 범위인 전기촉매.

청구항 7

기체 확산 층 및 제1항 또는 제2항에 따른 전기촉매를 포함하는 전극.

청구항 8

고체 중합체 막 및 제1항 또는 제2항에 따른 전기촉매를 포함하는 촉매화 막.

청구항 9

전사 기재(transfer substrate) 및 제1항 또는 제2항에 따른 전기촉매를 포함하는 촉매화 전사 기재.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 전기촉매를 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 11

제10항에 따른 막 전극 조립체를 포함하는 연료 전지.

청구항 12

제7항에 따른 전극을 포함하는 연료 전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 연료 전지에서 전기화학적 촉매로서 사용하기에 적합한 신규한 내부식성 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

연료 전지는 전해질에 의해 분리되어 있는 2개의 전극을 포함하는 전기화학적 전지이다. 수소, 알콜(예컨대, 메탄올 또는 에탄올), 수소화물 또는 포름산과 같은 연료가 애노드에 공급되고, 산소 또는 공기와 같은 산화제, 또는 과산화수소와 같은 다른 산화제가 캐소드에 공급된다. 전극에서 전기화학적 반응이 발생하고, 연료 및 산화제의 화학적 에너지는 전기적 에너지 및 열로 전환된다. 애노드에서 연료의 전기화학적 산화 및 캐소드에서 산화제의 전기화학적 환원을 촉진시키기 위해 전기화학적 촉매가 사용된다.

[0003]

통상적으로 연료 전지는 그의 전해질에 따라 분류된다: 수소(개질된 탄화수소 연료 포함) 연료 전지, 직접 메탄올 연료 전지(DMFC), 직접 에탄올 연료 전지(DEFC), 포름산 연료 전지 및 수소화물 연료 전지를 비롯한 양성자 교환 막(PEM) 연료 전지; 알칼리 전해질 연료 전지; 인산 연료 전지(수소 또는 개질된 탄화수소 연료 포함); 고체 산화물 연료 전지(개질된 또는 개질되지 않은 탄화수소 연료); 및 용융 카르보네이트 연료 전지(수소 및 개질된 탄화수소 연료).

[0004]

양성자 교환 막(PEM) 연료 전지에서, 전해질은 고체 중합체 막이다. 이 막은 전기적으로 절연성이지만 이온적으로는 전도성이다. 양성자-전도성 막이 전형적으로 사용되는데, 애노드에서 생성되는 양성자는 막을 가로질러 캐소드로 이동하고, 여기서 양성자는 산소와 결합하여 물을 생성한다.

[0005]

PEM 연료 전지의 주요 구성요소는 막 전극 조립체(MEA)로서 공지되어 있고, 기본적으로 5개의 층으로 구성된다. 중앙 층은 고체 중합체 막이다. 막의 양쪽에는 애노드 및 캐소드에서의 상이한 요건에 맞게 설계된 전기화학적 촉매를 함유하는 전기화학적 촉매 층이 존재한다. 마지막으로, 각 전기화학적 촉매 층의 인접부에는 기체 확산 층이 존재한다. 기체 확산 층은 반응물이 전기화학적 촉매 층에 도달할 수 있도록 해야 하고, 생성물이 전기화학적 촉매 층으로부터 제거될 수 있도록 해야하고, 전기화학적 반응에 의해 생성되는 전류를 전달해야 한다. 그러므로, 기체 확산 층은 다공성 및 전기 전도성이어야 한다.

[0006]

전기화학적 촉매 층은 일반적으로 미세하게 분산된 금속 분말(메탈 블랙) 형태로 지지되지 않거나, 또는 전기 전도성 지지체, 예컨대 고표면적 탄소 재료 상에 지지된, 금속(예컨대, 백금족 금속(백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 아리듐 및 오스뮴), 금 또는 은, 또는 비금속(base metal))으로 이루어진다. 적합한 탄소에는 전형적으로 카본 블랙 계열, 예컨대 오일 퍼니스 블랙, 초전도성 블랙, 아세틸렌 블랙 및 이들의 흑연화 버전으로부터의 것이 포함된다. 예시적 탄소에는 악조 노벨 케트젠(Akzo Nobel Ketjen) EC300J, 캐봇 벌칸(Cabot Vulcan) XC72R 및 덴카 아세틸렌 블랙(Denka Acetylene Black)이 포함된다. 전기화학적 촉매 층은 적합하게는 기타 구성요소, 예컨대 층 내에서의 이온 전도성을 개선시키기 위해 포함되는 이온-전도성 중합체를 포함한다. 전기화학적 촉매 층은 또한 반응물 유입 및 생성물 배출을 가능하게 하는 특정 부피 분율의 다공도를 포함한다.

[0007]

정상적 PEM 연료 전지 조작 동안, 수소-함유 기체는 애노드로 공급되고, 공기는 캐소드로 공급되지만, 정지 및 개시 조건 동안 애노드 전극으로의 수소의 결핍 및 공기의 유입이 발생할 수 있어 두 전극에서의 전위의 증가를 초래할 수 있다. 이러한 소위 '역 전류 감쇠 기작'이 캐소드 전극에서의 1.2V 초과의 고 전위를 야기하여, 전기화학적 산화(부식) 및 탄소 지지체의 손실을 초래할 수 있다. 이러한 과정은 촉매 층 구조의 붕괴, 활성 촉매 금속 표면적의 손실 및 비가역적 연료 전지 성능 감쇠를 야기한다. 조작 시스템은 수천 시간의 수명에 걸쳐 반복된 시작/정지를 거칠 것이며 따라서 반복된 고 전압으로의 과도출력(excursion)은 부식 및 연관된 성능 감쇠를 야기한다. 정상적 조작 조건 하에서 부하 중 애노드 전극에서의 수소 연료의 결핍은 또한 탄소 부식을 야기할 수 있다. 시스템의 장기간의 '아이들링(idling)'은 캐소드 전극의 대략 ~0.9V의 전위에의 노출을 초래하여 탄소 지지체 및 촉매의 열화를 야기할 수 있다. 최대 120°C의 보다 높은 온도에서의 조작은 자동차 PEM 연료

전지 시스템에서 특히 바람직하지만, 온도 증가 역시 탄소 부식 과정을 촉진시키고 따라서 상기된 감쇠 기작 중 임의의 것을 가속시키는 경향이 있다.

[0008] 일반적으로 연료 전지 용도인 촉매 지지체 재료로 사용되는 탄소 재료의 경우에, 촉(BET) 표면적의 증가는, 연료 전지 시험 조건 하에서 계외 기상 화학흡착 금속 면적 또는 또한 계내 전기화학적 표면적으로 측정 시, 보다 작은 촉매 입자의 형성으로 인한 촉매 금속 표면적의 증가를 초래한다. 증가된 촉매 표면적은 종종 연료 전지 환경에서의 촉매의 활성의 증가와 연관된다. 그러나, 탄소 지지체의 촉(BET) 표면적의 증가는 언제나 고 전위가 발생하는 연료 전지 조작 조건 하에서 지지체의 부식 증가에 상응된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 다양한 공정을 통해, 특히 고온 흑연화 처리를 통해 탄소 지지체의 내부식성을 개선시킬 수 있으나, 생성된 촉매는 미처리 탄소 지지 촉매와 비교하여 보다 낮은 활성 촉매 금속 면적을 가지고 따라서 보다 낮은 활성을 가진다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 통상적 촉매에 필적하는 활성을 보이면서, 내부식성이 더 개선된 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명은

[0012] (i) 1차 금속 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물, 및 (ii) 1차 금속 또는 1차 금속을 포함하는 합금 또는 혼합물을 위한 전기 전도성 탄소 지지체 재료를 포함하며, 탄소 지지체 재료가

[0013] (a) $100\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET),

[0014] (b) $10\text{--}90\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적

[0015] 을 가지는 것을 특징으로 하는 촉매를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 탄소 지지체 재료는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $600\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $250\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $600\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $600\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET)을 가진다. 한 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $500\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $250\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $500\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $500\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET)을 가진다. 추가적인 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $250\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $400\text{m}^2/\text{g}$, 가장 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $300\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적(BET)을 가진다. BET법에 의한 비표면적의 측정은 하기 과정에 따라 수행한다: 탈기시켜 깨끗한 고체 표면을 형성한 후, 질소 흡착 등온선을 수득하고, 이를 통해 일정 온도에서 기체 압력의 함수로서 흡착된 기체의 양을 측정한다(통상적으로 1atm에서 그의 비점에서의 액체 질소의 양). 그 후, P/P_0 에 대한 $1/[V_a((P_0/P)-1)]$ 의 플롯을 0.05 내지 0.3 범위(또는 때로는 0.2 정도로 낮음)에서의 P/P_0 값에 대해 구축하고, 여기서, V_a 는 압력 P 에서 흡착되는 기체의 양이고, P_0 는 기체의 포화 압력이다. 직선을 플롯에 펴팅하여 절편 $1/V_a C$ 및 기울기 $(C-1)/V_a C$ (여기서, C 는 상수임)로부터 단일총부피(V_a)를 산출한다. 샘플의 표면적은 단일 흡착질 분자가 차지하는 면적에 대해 보정하여 단일총부피로부터 측정할 수 있다. 더욱 상세한 사항은 문헌 ['Analytical Methods in Fine Particle Technology', by Paul A. Webb and Clyde Orr, Micromeritics Instruments Corporation 1997]에서 확인할 수 있다.

[0017] 탄소 지지체 재료는 또한 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $90\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $90\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $90\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가진다. 대안적으로, 탄소 지지체 재료는 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $80\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $80\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $80\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적

을 가진다. 추가적인 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $75\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $75\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $75\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가진다. 추가적인 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $60\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $60\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $60\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가진다. 추가적인 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가진다. 추가적인 대안적 실시양태에서, 탄소 지지체 재료는 하기되는 방법으로 측정 시 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $45\text{m}^2/\text{g}$, 적합하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $45\text{m}^2/\text{g}$, 더 적합하게는 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $45\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세공 면적을 가진다. 미세공 면적은 미세공과 연관된 표면적을 지칭하고, 여기서 미세공은 내부 너비가 2nm 미만인 세공으로 정의된다. 미세공 면적은 상기된 바와 같이 질소 흡착 등온선으로부터 생성되는 t-플롯을 이용하여 측정한다. t-플롯은 기준 다중층 두께 t의 함수로서 플로팅된 흡착된 기체의 부피를 가지며, 여기서 t 값은 두께 수식(이 경우 하킨스-주라(Harkins-Jura) 식)에서 흡착 등온선으로부터의 압력 값을 이용하여 계산한다. 0.35 내지 0.5nm 의 두께 값에서 t-플롯의 선형 부분의 기울기를 이용하여 외부 표면적, 즉 미세공을 제외한 모든 세공과 연관된 표면적을 계산한다. 그 후, BET 표면적으로부터 외부 표면적을 차감하여 미세공 표면적을 계산한다. 더욱 상세한 사항은 문헌 ['Analytical Methods in Fine Particle Technology', by Paul A. Webb and Clyde Orr, Micromeritics Instruments Corporation 1997]에서 확인할 수 있다.

[0018]

또한 80°C 에서 24시간에 걸쳐 유지하는 1.2V 전위를 사용한 가속 시험에서 탄소 지지체 재료의 질량의 20% 이하, 적합하게는 18% 이하, 더 적합하게는 11% 이하가 손실된다. 탄소의 손실은 당업계 통상의 기술자가 사용하고, 문헌 [Journal of Power Sources, Volume 171, Issue 1, 19 September 2007, Pages 18-25]에 더욱 상세히 기재되어 있는 하기 통상적으로 허용되는 시험으로 측정할 수 있다: 가역적 수소 전극(RHE) 및 80°C 와 대비하여 선택된 촉매 또는 탄소의 전극을 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 액체 전해질 중 1.2V 에서 유지하고, 부식 전류를 24시간에 걸쳐 모니터링한다. 실험하는 동안 통과한 전하를 그 후 적산하고, 이를 사용하여 4 전자 과정으로 탄소가 CO_2 기체로 전환된다는 가정 하에서 제거된 탄소를 계산하며, 여기서 시험의 첫 1분은 포함하지 않는데 이는 이 시간 동안 통과한 전하가 전기화학적 이중 충전에 기여하지 않고 따라서 부식 과정에 기여하지 않기 때문이다. 이렇게 하여 24시간 시험 동안 손실되는 탄소의 질량은 전극의 초기 탄소 함량에 대한 백분율로 표현된다.

[0019]

또한, 탄소 지지체 재료는 65% 미만, 적합하게는 60% 미만, 바람직하게는 예컨대 50% 미만의 비부식률을 가진다. 비부식률은 부식된 탄소의 양을 표면 탄소 원자의 수의 백분율로서 표현하여 측정한다. 3.79×10^{19} 원자/ m^2 의 탄소 및 4-전자 과정을 가정하여, 탄소의 하나의 단일층을 제거하는데 요구되는 최대 전하를 측정한다. 이렇게 하여 탄소 부식과 연관된 실험적으로 측정한 전하는 단일층에 대한 백분율로 표현하여 비부식률을 얻는다.

[0020]

전기 전도성 탄소 지지체 재료는 기준 탄소 재료의 관능화에 의해 수득할 수 있다. 탄소의 관능화 또는 활성화는 문헌에 기재되어 있고, 물리적 활성화의 경우 산소 또는 공기, 이산화탄소, 증기, 오존 또는 산화질소와 같은 기체로 탄소를 후처리하는 것으로 이해되고, 화학적 활성화의 경우 승온에서 탄소 전구체와 고체 또는 액체 시약, 예컨대 KOH , ZnCl_2 또는 H_3PO_4 의 반응으로 처리하는 것으로 이해된다. 상기 관능화 또는 활성화의 예는 문헌 [H. Marsch and F. Rodriguez-Reinoso in 'Activated Carbon', Elsevier Chapter 5 (2006)]에 기재되어 있다. 활성화 공정 동안 탄소의 일부는 화학적 반응 또는 연소에 의해 소실된다.

[0021]

카본 블랙의 활성화는 전형적으로 산화 기체, 예컨대 산소, 오존, 과산화수소 또는 이산화질소를 사용하여 수행되고, 또한 이는 비표면적 증가를 야기하고, 표면 기의 양 증가를 야기한다. 활성화는 또한 공기, 이산화탄소 또는 스텁 처리에 의해 수행될 수 있고, 이는 예를 들어 문헌 ['Carbon Black' (J-B. Donnet, R.C. Bansal and M-J Wang (eds.), Taylor & Francis, 62-65 (1993))]에 기재된 바와 같이 카본 블랙 다공도에 주로 영향을 준다.

[0022]

적합하게는, 1차 금속은

[0023]

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

[0024]

(ii) 금 또는 은, 또는

- [0025] (iii) 비금속
- [0026] 또는 그의 산화물로부터 선택된다.
- [0027] 1차 금속은 1종 이상의 다른 귀금속 예컨대 루테늄, 또는 비금속 예컨대 몰리브덴, 텉스텐, 코발트, 크로뮴, 니켈, 철, 구리 또는 귀금속 또는 비금속의 산화물과 합금을 형성하거나 혼합될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 1차 금속은 백금이다.
- [0028] 본 발명의 촉매에서 1차 금속은 일산화탄소(CO)의 기상 흡착을 이용하여 측정 시, $30\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 적합하게는 $45\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더 바람직하게는 $60\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 기상 금속 면적을 가진다. 기상 CO 금속 면적은 수소 중에서 촉매를 환원시킨 후, 더 이상의 흡수가 이루어지지 않을 때까지 CO 기체의 분취량을 적정하여 측정한다. 문헌 ['Catalysis- Science and Technology', Vol 6, p257, Eds J. R. Anderson and M. Boudart]에 기재된 바와 같아 Pt에 대해 1.25×10^{19} 원자/ m^2 를 가정하여 흡수된 CO의 몰수를 그 후 금속 표면적으로 전환시킬 수 있다. 상기 방법으로 측정한 높은 Pt 표면적은 연료 전지 시험 조건 하에서 높은 전기화학적 표면적으로 해석되는 것으로 널리 공지되어 있다.
- [0029] 탄소 지지체 재료 상의 1차 금속 입자의 적재량은 적합하게는 5-95중량%, 바람직하게는 5-75중량% 범위이다. 탄소 지지체 재료 상의 1차 금속 입자의 실제 적재량은 촉매의 궁극적인 용도에 좌우될 것이다. 예를 들어, 양성자 교환 막 연료 전지에 사용하기 위해 적재량은 이상적으로 30-95중량%, 바람직하게는 35-75중량% 범위일 것이다. 인산 연료 전지에 사용하기 위해 적재량은 이상적으로 5-25중량% 범위일 것이다. 당업계 통상의 기술자는 주어진 적용을 위해 적합한 적재량이 어느 정도인지 알 것이다.
- [0030] 본 발명의 촉매는 연료 전지 및 다른 전기화학적 장치에서 유용성을 가진다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면은 기체 확산 층(GDL) 및 본 발명에 따른 촉매를 포함하는, 애노드 또는 캐소드의 전극을 제공한다. 한 실시양태에서, 전극은 캐소드이며 개선된 안정성을 제공할 수 있고, 제2 실시양태에서, 전극은 애노드이며 전지 역전 조건 하에서 특별한 이점을 보일 수 있다. 촉매 층은 널리 공지된 기법, 예컨대 EP 0 731 520에 개시된 기법을 사용하여 GDL 상으로 퇴적될 수 있다. 촉매 층 구성요소를, 수성 및/또는 유기 용매, 임의적인 중합체성 결합제 및 임의적 양성자-전도성 중합체를 포함하는 잉크로 제형화할 수 있다. 잉크는 분무, 인쇄 및 닥터 블레이드 방법과 같은 기법을 이용하여 전기적으로 전도성 GDL 상으로 퇴적될 수 있다. 전형적 GDL은 탄소 종이(예, 일본 소재의 토레이 인더스트리즈(Toray Industries)로부터 입수 가능한 토레이® 종이 또는 일본 소재의 미쓰비시 레이온(Mitsubishi Rayon)으로부터 입수 가능한 U105 또는 U107 종이), 직조 탄소 클로쓰(cloth)(예, 일본 소재의 미쓰비시 케미컬즈(Mitsubishi Chemicals)로부터 입수 가능한 MK 시리즈의 탄소 클로쓰) 또는 비-직조 탄소 섬유 웹(예, 캐나다 소재의 밸러드 파워 시스템즈 인크(Ballard Power Systems Inc)로부터 입수 가능한 아브 카브(AvCarb) 시리즈; 독일 소재의 프로이텐베르크 FCCT 카게(Freudenberg FCCT KG)로부터 입수 가능한 H2315 시리즈; 또는 독일 소재의 SGL 테크놀로지스 게엠베하(SGL Technologies GmbH)로부터 입수 가능한 시그라셋(Sigracet)® 시리즈)를 기재로 하는 기재로부터 제작한다. 탄소 종이, 클로쓰 또는 웹은 전형적으로 미립자 재료를 층 내로 매립시키거나 평면의 면 상에 코팅하여, 또는 이 둘의 조합으로 개질시켜 최종 GDL을 제조한다. 미립자 재료는 전형적으로 카본 블랙 및 중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 혼합물이다. 적합하게는, GDL은 100 내지 $400\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께이다. 바람직하게는, 촉매 층과 접촉하는 GDL의 면 상에 미립자 재료, 예컨대 카본 블랙 및 PTFE의 층이 존재한다.
- [0031] 대안적으로, 위에 본 발명의 촉매가 적용되는 기재는 애노드 또는 캐소드의 미리 형성된 기체 확산 전극, 즉 이미 촉매 층이 적용된 GDL(상기한 바와 같을 수 있는)이다. 미리 형성된 기체 확산 전극에서 촉매 층은 본 발명에 따른 촉매를 포함할 수 있거나, 통상적 기법, 예를 들어 스크린 인쇄에 의해 적용되는 통상적 촉매를 포함할 수 있다.
- [0032] PEM 연료 전지에서, 전해질은 고체 중합체 막이다. 전기화학적 촉매는 고체 중합체 막의 한 면 또는 양면에 퇴적되어 촉매화 막을 형성할 수 있다. 추가적 측면에서, 본 발명은 고체 중합체 막 및 본 발명의 촉매를 포함하는 촉매화 막을 제공한다. 촉매는 널리 공지된 기법을 사용하여 막 상에 퇴적될 수 있다. 촉매는 잉크로 제형화될 수 있고, 막 상에 직접 퇴적되거나 또는 전사 블랭크(decal blank) 상에 증착시킨 후 막으로 전사시킬 수 있다. 1개 이상의 부가적 촉매 층(예를 들어, Pt, PtRu)이 이후 본 발명의 촉매화 막에 적용되어 2개 이상의 촉매 층을 갖는 촉매화 막을 형성할 수 있다. 1개 이상의 부가적 촉매 층은 본 발명에 따른 촉매를 포함할 수 있고, 또는 통상적 기법, 예를 들어 스크린 인쇄에 의해 적용되는 통상적 촉매를 포함할 수 있다.

- [0033] 막은 연료 전지에 사용하기에 적절한 임의의 막일 수 있으며, 예를 들어 막은 퍼플루오르화 숀폰산 재료, 예컨대 나피온(Nafion)®(듀퐁(DuPont)), 플레미온(Flemion)®(아사히 가라스(Asahi Glass)) 및 아시플렉스(Aciplex)®(아사히 가세이(Asahi Kasei))를 기재로 할 수 있고; 이러한 막은 개질하지 않은 채 사용할 수 있거나, 예를 들어 첨가제를 혼입시킴으로써 개질시켜 성능 및 내구성을 개선시킬 수 있다. 대안적으로, 막은 숀폰화 탄화수소 막, 예컨대 폴리퓨얼 제이에스알 코포레이션(PolyFuel, JSR Corporation), 푸마-테크(FuMA-Tech) 등으로부터 입수가능한 것을 기재로 할 수 있다. 막은 양성자-전도성 재료 및 기계적 강도와 같은 성질을 부여하는 기타 재료를 함유하는 복합체 막일 수 있다. 예를 들어, 막은, EP 0 875 524에 기재된 바와 같이, 양성자-전도성 막 및 실리카 섬유의 매트릭스를 포함할 수 있고, 또는 막은 확장된 PTFE 기재를 포함할 수 있다. 대안적으로, 막은 인산 도핑 폴리벤즈이미다졸을 기재로 할 수 있고, 이에는 바스프 퓨얼 셀 게엠베하(BASF Fuel Cell GmbH)와 같은 개발사로부터의 막, 예를 들어, 셀텍(Celtec)®-P 막(이는 120°C 내지 180°C의 범위에서 조작됨)이 포함된다. 본 발명의 촉매 층은 또한 양성자 이외의 전하 운반체를 이용하는 막, 예를 들어 OH⁻ 전도성 막, 예컨대 솔베이 솔렉시스 에스.피.에이.(Solvay Solexis S.p.A.), 푸마-테크 게엠베하로부터 입수가능한 것과 함께 사용하기에 적절하다.
- [0034] 본 발명의 추가적 실시양태에서, 본 발명의 촉매가 적용되는 기재는 전사 기재이다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면은 전사 기재 및 본 발명의 촉매를 포함하는 촉매화 전사 기재를 제공한다. 전사 기재는 당업계 통상의 기술자에게 공지된 임의의 적합한 전사 기재일 수 있으나, 바람직하게는 중합체성 재료, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 폴리프로필렌(특히 2축 연신 폴리프로필렌, BOPP) 또는 중합체-코팅 종이, 예컨대 폴리우레탄 코팅 종이이다. 전사 기재는 또한 실리콘 이형지 또는 금속 포일, 예컨대 알루미늄 포일일 수 있다. 이후 본 발명의 촉매는 당업계 통상의 기술자에게 공지된 기법에 의해 GDL, 기체 확산 전극, 막 또는 촉매화 막으로 전사될 수 있다.
- [0035] PEM 연료 전지에서, 고체 중합체 막은 2개의 촉매 층 사이에 위치하고, 각 촉매 층은 전기 전도성 기재와 접촉된다. 이러한 5층 조립체는 막 전극 조립체로서 공지되어 있다. 본 발명의 추가적 실시양태는 본 발명의 촉매를 포함하는 막 전극 접합체(MEA)를 제공한다. MEA는 하기 (i) 내지 (iii)을 비제한적으로 포함하는 여러 방식으로 제조될 수 있다.
- [0036] (i) 고체 중합체 막을 2개의 기체 확산 전극(1개의 애노드 및 1개의 캐소드) 사이에 끼울 수 있으며, 상기 전극 중 1개 이상은 본 발명에 따른 전극이다;
- [0037] (ii) 한 면에만 촉매가 코팅되는 촉매화 막을 (i) GDL과 기체 확산 전극의 사이(상기 GDL은 촉매화 막의 촉매면과 접촉함) 또는 (ii) 2개의 기체 확산 전극의 사이에 끼울 수 있으며, 여기서, 촉매화 막 및 촉매화 막의 미촉매화 면에 인접한 기체 확산 전극 중 하나 이상은 본 발명에 따른다;
- [0038] (iii) 양면이 모두 촉매로 코팅된 촉매화 막을 (i) 2개의 GDL의 사이, (ii) GDL과 기체 확산 전극의 사이 또는 (iii) 2개의 기체 확산 전극의 사이에 끼울 수 있으며, 여기서, 촉매화 막의 하나 이상의 면 상에 코팅된 촉매는 본 발명에 따른다.
- [0039] MEA는, 예를 들어 WO2005/020356에 기재된 바와 같이, MEA의 가장자리 영역을 밀봉 및/또는 보강하는 구성요소를 추가로 포함할 수 있다. MEA는 당업계 통상의 기술자에게 공지된 통상적 방법에 의해 조립된다.
- [0040] MEA는 연료 전지 스택, 예를 들어 PEM 연료 전지, 직접 메탄올 연료 전지(DMFC), 고온 연료 전지(100°C 내지 250°C 범위의 온도용) 또는 알칼리 연료 전지에 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면은 본 발명의 MEA를 포함하는 연료 전지를 제공한다. MEA는 통상적 방법에 의해 연료 전지에 도입할 수 있다.
- [0041] 대안적으로는, 본 발명의 전극은 연료 전지, 예를 들어 전해질이 지지 매트릭스, 예를 들어 탄화규소 중의 액체 인산인 인산 연료 전지에 직접 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가적 측면은 본 발명의 전극을 포함하는 연료 전지, 특히 인산 연료 전지를 제공한다. 상기 연료 전지는 150°C 내지 210°C의 범위에서 조작될 수 있다.
- [0042] 이제, 본 발명을 한정하지 않으면서 예시하는 하기 예를 참고로 하여, 본 발명을 추가로 설명할 것이다.
- [0043] 탄소 지지체 재료
- [0044] 예에서 사용되는 탄소 지지체 재료는 하기되는 바와 같다:
- [0045] 비교예 1: 팀칼 리미티드(Timcal Ltd)로부터 입수가능한 엔사코(Ensaco)™ 250G
- [0046] 비교예 2: 팀칼 리미티드로부터 입수가능한 엔사코™ 350G

[0047] 비교예 3: 캐봇 코포레이션으로부터 입수 가능한 별칸 XC-72R

[0048] 비교예 4: 악조 노벨로부터 입수 가능한 케트젠 EC 300J

[0049] 비교예 5: 2000°C 초과의 고온에서 흑연화된 케트젠 EC 300J

[0050] 실시예 1 내지 7에 있어서 탄소는 유동 층 반응기 내에서, 과립화된 고도의 구조화 전도성 카본 블랙 엔사코® 250G(비교예 1)를 물리적 관능화시켜 제조했다. 탄소 재료(800~1200g)를 실온에서 반응 챔버로 도입했다. 탄소 재료를 유동화시키기 위해 불활성 기체(질소)의 흐름을 도입했다. 챔버를 천천히 800°C~1100°C까지 가열하였고, 이때 30분 내지 4시간 범위의 시간 동안 반응 기체의 흐름과 함께 일정한 온도에서 유지했다. 사용된 반응 기체는 공기, 이산화탄소 또는 증기였다. 반응 시간으로, 주어진 기체 흐름 및 반응기 설계에서 개별 기체를 사용한 후 처리의 정도를 제어했다. 그 후, 후 처리된 탄소 재료가 들어있는 반응 챔버를 불활성 기체의 흐름 하에서 실온으로 냉각시켰다.

[0051] 촉매의 제조

[0052] 일반적인 제조 방법

[0053] 탄소 지지체 재료(1g)를 전단 혼합기를 사용하여 물(150ml) 중에 분산시켰다. 온도 및 pH 프로브 및 pH 제어 유닛에 연결된 두 공급물 주입 퓨브가 장착된 비이커로 (필요 시 50ml의 부가적 물과 함께) 슬러리를 옮겼다. Pt 염(Pt 니트레이트 또는 K_2PtCl_4)을 60중량% Pt의 명목 적재량(실시예 1 내지 5) 및 50중량% Pt의 명목 적재량(실시예 6 및 7)을 제공하기에 충분한 양으로 첨가했다. NaOH를 첨가하여 pH를 5.0 내지 7.0(최종 pH)으로 유지했다. 슬러리를 교반하고 가수분해가 완결되면 포름알데히드를 첨가하여 Pt를 환원시켰다. 반응이 완결되면, 촉매를 여과하여 회수하고 여과대 상에서 세척했다. 재료를 105°C에서 밤새 건조시켰다. 탄소 및 이로부터 제조한 촉매의 특성을 표 1에 기재했다.

표 1

탄소 지지체 및 촉매의 특성

예	탄소 표면적 (m^2/g)		부식 시험 (1.2V, 24 시간, 80°C)		기상 금속 면적 (CO) (m^2/g)
	총 (BET)	미세공 내 표면적	절대 부식 중량% 탄소 손실	비 부식률 부식된 단일층	
비교예 1	65	5	2.5	52	29
비교예 2	751	117	24	42	70
비교예 3	226	96	12	67	65
비교예 4	846	169	32	51	90
비교예 5	124	7	1	10	28
실시예 1	110	28	5.3	64	34
실시예 2	196	40	7.2	49	36
실시예 3	262	41	9.7	49	45
실시예 4	337	42	9.1	37	43
실시예 5	396	33	9	26	60
실시예 6	541	74	16.6	41	71
실시예 7	466	65	17.8	51	62

[0054]

[0055] 실시예 1-7을, 비교예 1에 탄소 처리 공정을 적용하여 제조했다. 실시예 1 내지 7의 총 BET 표면적은 탄소 처리 공정의 적용에 의해 증가되었고, 이는 탄소 지지체를 촉매화할 때의 Pt 표면적의 연관된 증가를 초래했다.

[0056]

처리 공정을 통해 비교예 1로부터 실시예 1을 제조하는 것은 총 BET 면적, 미세공 면적의 증가 및 절대 및 비부식률의 약간의 증가를 초래했다. 그 후, 처리 공정의 적용 시 실시예 1-7에서, 총 탄소 BET 표면적이 증가했고, 비부식률의 감소를 수반하며 미세공 내 면적의 비율이 감소했다. 이는 중량% 탄소 손실에 의해 결정된 절대 부식 양의 정체를 초래했다. 따라서 처리 공정의 적용은 본질적으로 덜 부식성인(보다 낮은 비부식률

을 갖는) 지지체 표면을 생성하여, 보다 넓은 총 BET 표면적을 가지는 탄소(실시예 3, 4 및 5)는 보다 좁은 BET 표면적을 갖는 상업적 탄소(예컨대 비교예 3)보다 낮은 절대 부식 양을 보일 수 있었다.

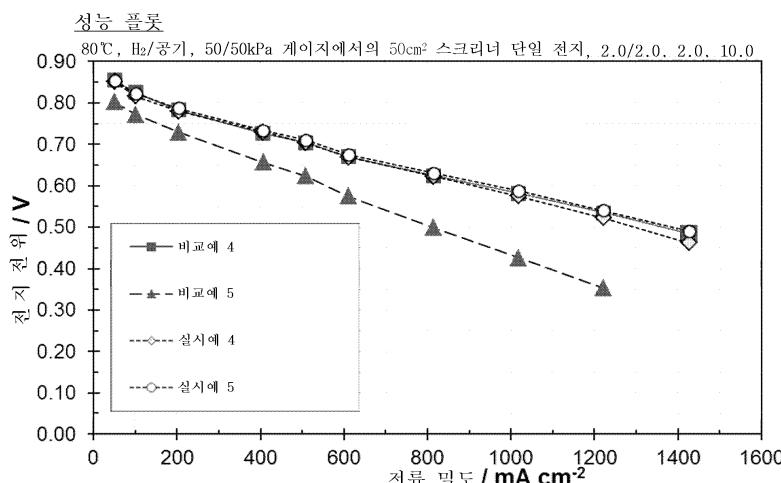
[0057] 비교예 5는 2000°C 초과의 고온에서 열 처리에 의한 높은 표면적 탄소 지지체의 흑연화에 의해 제조되는 탄소 지지체를 나타낸다. 이는 전형적으로 좁은 BET 면적 및 미세공 내 좁은 표면적을 가지지만, 정확한 특성은 흑연화 온도에 좌우된다. 이러한 탄소 지지체의 전형적인 촉매화는, 흑연화 탄소 지지체의 보다 낮은 표면 관능성에 기인하여 낮은 Pt 분산을 초래한다.

성능 데이터

[0059] 비교예 4 및 5 및 실시예 4 및 5에서 제조한 촉매를 사용하여 전극을 제조했다. 촉매(비교예 및 본 발명의 촉매)를 EP 0 731 520에 개략된 기법을 이용하여 잉크로 제형화하고, 이를 사용하여 $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 의 총 금속 적재량으로 캐소드 전기화학적 촉매 층을 제조했다. 애노드는 $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 의 적재량의 통상적 Pt/C 촉매를 포함했다. MEA는 $30\mu\text{m}$ PFSA 막의 양쪽에 애노드 및 캐소드를 고온 프레싱하여 제작했다. 샘플을 50cm^2 MEA로서 시험하고, 초기에 수 시간 동안 100% 상대 습도에서 컨디셔닝시켰다. 캐소드 및 애노드 상대 습도를 그 후 30%로 감소시키고, 샘플을 안정한 성능이 달성될 때까지 $\text{H}_2/\text{공기}$, 화학량론 2:2 H_2/O_2 중 50kPa 게이지, 80°C , $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 에서, 8시간 이하 동안 다시 컨디셔닝시켰다. 공기 분극화 곡선을 그 후 측정했다. 도 1은 80°C 에서 실시예 4 및 5 및 비교예 4 및 5의 전기화학적 촉매를 함유하는 캐소드 촉매 층에 대한 단일 전지 성능 데이터를 도시한 것이다. 본 발명의 실시예를 함유하는 전극의 성능은 비교예 4의 것에 필적하지만, 본 발명의 전극에서 촉매는 상당히 더 내부식성이다. 부가적으로 흑연화 탄소 비교예 5 상의 Pt와 비교하여 본 발명의 샘플은 30%RH 건조 조건 하에서 유의하게 증강된 성능을 보이며, 이는 1 내지 10중량% C의 단지 약간의 부식률 증가와 연관되었다(비교예 5와 비교한 비교예 4 및 5).

도면

도면1



50kPa 게이지, 30%RH 캐소드/30%RH 애노드, 80°C , 공기:수소 화학량론 2:2($\text{O}_2:\text{H}_2$)에서의 MEA 성능