



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월08일

(11) 등록번호 10-2262168

(24) 등록일자 2021년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/92 (2006.01) C25B 11/03 (2021.01)

C25B 11/04 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 8/1004 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/925 (2013.01)

C25B 11/031 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2019-0092198

(22) 출원일자 2019년07월30일

심사청구일자 2019년07월30일

(65) 공개번호 10-2021-0014313

(43) 공개일자 2021년02월09일

(56) 선행기술조사문헌

JP2012033320 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

설용건

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

지윤성

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인추현

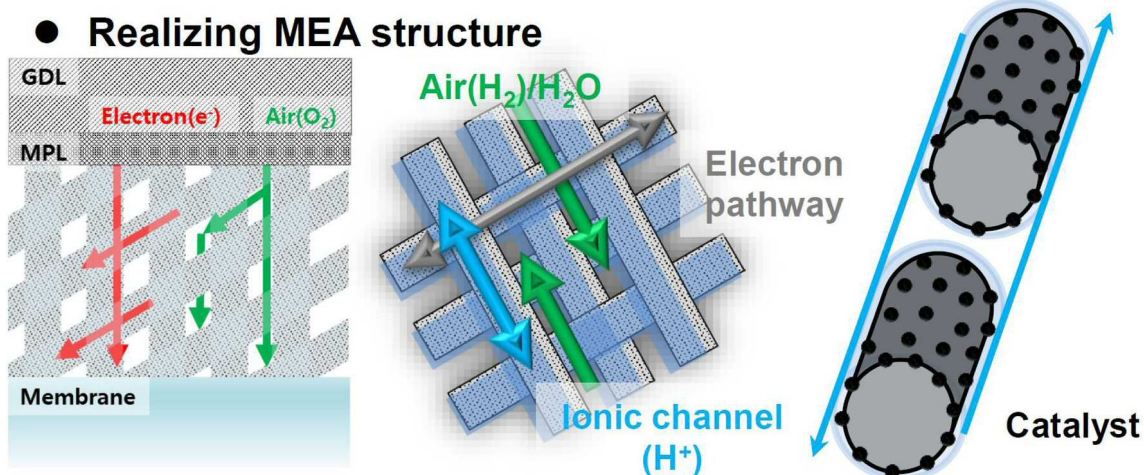
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 다공성 섬유상 전기화학 소자용 전극

(57) 요약

본 발명은 다공성 섬유상 전기화학 소자용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전극 전체에 끊임없이 길게 이어진 전도성 나노섬유를 포함하고, 상기 전도성 나노섬유의 외벽을 따라 이온 전도성 고분자 또는 백금 촉매가 위치하고, 큰 기공을 가져 전하/기체의 이동 경로를 확보할 수 있는 효과를 갖는다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C25B 11/091 (2021.01)

C25B 9/23 (2021.01)

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

(72) 발명자

권오찬

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

황호정

서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스 산학협력관 308호(신촌동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050048579 A

KR1020100020379 A

KR1020190001557 A

KR100658688 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018081203

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 [Ezbaro](3세부)섬유상 구조의 촉매 지지체를 적용한 전극 구조 제어 및 이를 통한

고출력 고분자 연료 전지용 촉매층 개발 (2단계)(2/4)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.08.19 ~ 2019.06.18

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 나노섬유 방사층; 및 상기 전도성 나노섬유 방사층에 담지된 백금촉매를 포함하되,

상기 전도성 나노섬유 방사층은 전기방사하여 제조된 고분자 나노섬유 방사층을 270 ℃에서 안정화시키고, 2500 ℃로 탄화하여 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유이고,

상기 담지된 백금촉매의 평균 직경은 2.1 nm 이며,

상기 전도성 나노섬유 방사층의 두께는 3 μm 이며,

상기 백금 촉매의 담지량을 기준으로 반쪽전위에서 반응에 참가하는 백금 촉매의 활용량은 76%인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 전극.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 따른 전극을 포함하는 전기화학 소자용 막-전극 접합체.

청구항 4

제3항에 따른 막-전극 접합체를 포함하는 전기화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 섬유상 전기화학 소자용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 전극 및 이를 포함하는 막-전극 접합체와 전기화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 1인당 에너지 소비량의 지속적인 증대와 IoT를 포함한 다양한 사회적 인프라의 보급 확대에 의해 전기 에너지 사용량이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 종래의 에너지원은 이산화탄소를 포함한 온실가스를 비롯하여 각종 산화물을 공기 중으로 배출하거나, 원료와 폐기물로부터 2차적인 오염문제를 일으키므로, 에너지원들 중에서 환경오염이 없는 신재생 에너지에 대한 관심이 급증하고 있다. 그 중에서도 전기화학 소자는 공기를 소모하거나 발생시키는 에너지원으로, 연료전지, 금속-공기전지, 물분해장치 등이 속한다.

[0003] 상기 전기화학 소자는 애노드와 캐소드 중 공기를 소모하거나 발생시키는 공기극을 구비하는데, 이 공기극은 촉매로 백금, 이리듐, 또는 루테튬 등의 귀금속 촉매를 사용한다. 이 중에서도 백금은 다양한 원소 중 가장 높은 성능을 나타내지만, 가격은 매우 고가인데 비해 장기간 사용이 어려워 큰 어려움을 겪고 있다.

[0004] 이를 해결하기 위하여, 종래에는 구형의 탄소 입자를 지지체로 하여 촉매 활성점을 담지한채로 이오노머와 함께 슬러리로 연료전지 전극을 제작하여 사용하거나, 용매를 다양한 방법에 의해 증발시켜 연료전지 전극을 제작하여 사용되었다. 상기 과정을 통해 탄소와 고분자가 용매-지지체 표면-고분자 사이의 상호작용에 의하여 고르게 분산되는 것으로 여겼으나, 실질적으로는 탄소와 이오노머가 무작위로 쌓인 전극을 형성하게 되고, 이러한 구조에서 탄소와 이온 전도성 고분자는 서로 다른 전하를 이동시키지 못하기 때문에 이온 전달 경로(이온 전도성 고분자)와 전자 전달 경로(탄소)의 단락을 만들며, 고분자가 물질 사이의 기공을 덮어 기체가 전달되지 못하게 하므로, 전하 혹은 기체형태의 반응물이 백금표면으로 전달되는 현상을 저해하여 촉매 활성점의 이용률이 낮아지고 활성을 충분히 사용하지 못하게 하는 문제점이 있었다.

[0005] 따라서 개선된 성능을 갖는 전기화학 소자를 개발하기 위하여, 전극 내 전하/기체의 이동 경로를 제어하여 반응 경로를 단순화할 수 있는 전극 소재의 필요성이 대두되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 종래 문제점을 해결할 수 있는 전기화학 소자용 전극을 발굴하고자 예의 노력을 하였다. 그 결과, 전도성 나노섬유 방사층을 포함하는 전기화학 소자용 전극을 고안하였고, 이를 이용하여 전하/기체의 이동 경로를 효과적으로 제어하여 전기화학 소자의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 전도성 나노섬유 방사층; 및 상기 전도성 나노섬유 방사층에 담지된 촉매로 구성되고, 상기 전도성 나노섬유 방사층은 금속 나노섬유, 금속산화물 나노섬유, 탄소나노섬유 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 전극을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상술한 전기화학 소자용 전극을 포함하는 전기화학 소자용 막-전극 집합체와 이를 포함하는 전기화학 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 전도성 나노섬유 방사층; 및 상기 전도성 나노섬유 방사층에 담지된 촉매로 구성되고,

[0011] 상기 전도성 나노섬유 방사층은 금속 나노섬유, 금속산화물 나노섬유, 탄소나노섬유 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 전극에 관한 것이다.

[0012] 상기 전도성 나노섬유 방사층은 평균 두께가 1 내지 10 μm 인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 전해질막; 및 상기 전해질막을 사이에 두고 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극 및 캐소드 전극을 포함하는 전기화학 소자용 막-전극 집합체에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면 상기 막-전극 집합체를 포함하는 스택을 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 전극 전체에 끊임없이 길게 이어진 섬유형 전극으로, 외벽을 따라 이온 전도성 고분자 또는 백금 촉매가 위치하고, 큰 기공을 가져 전하/기체의 이동 경로를 확보할 수 있는 효과를 갖는다. 또한 이를 포함하는 전기화학 소자는 우수한 전달 효율을 제공할 수 있으므로 기존 전극에 비해 백금 사용량을 현저히 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1a는 전기방사를 이용하여 제조된 연료전지용 전극의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 1b는 전기방사를 이용한 연료전지용 전극의 제조과정을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 제조예 2-1 내지 2-4로부터 제조된 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 SEM 사진(a)과 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프(b)이다.

도 3은 Collect volume(mL)를 0, 1, 3, 5, 6, 8, 12 mL 로 달리하여 각각의 연료전지용 탄소나노섬유 방사층을 제조하고, 이의 두께를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 Collect volume(mℓ)를 2 mℓ로 하여 제조된 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 실제모습을 촬영한 것이다.

도 5는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극을 SEM으로 촬영한 것이다.

도 6은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 EDS 맵핑으로 촬영한 것이다.

도 7은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 TTK Pt/C, JM Pt/C 전극의 단위전지로부터 백금 촉매의 활용량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 연료전지용 전극 성능의 이론적 손실 항목을 iV 그래프에 표현한 그래프이다.

도 9는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 연료전지용 전극(Pt/C)의 단위전지에 대한 iV 그래프이다.

도 10은 종래 전극(Pt/C)의 개략적인 구조와 이의 SEM 사진이다.

도 11은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 SEM 사진이다.

도 12는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 개략적인 구조와 SEM 사진(a)과 이를 확대한 사진(b) 및 TEM 사진(c)이다.

도 13은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공의 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 14는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공의 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 15는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공 분포를 나타내는 그래프이다.

도 16은 실시예 2로부터 제조된 연료전지용 전극과 비교예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 기공의 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 17은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 SEM 사진이다.

도 18은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 길이 분포를 나타낸 히스토그램이다.

도 19는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 SEM 사진이다.

도 20은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 SEM 사진이다.

도 21은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극을 활용한 전기화학 소자용 막-전극 접합체의 실제 구현 모습을 촬영한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전도성 나노섬유 방사층; 및 상기 전도성 나노섬유 방사층에 담지된 촉매를 포함 하되, 상기 전도성 나노섬유 방사층은 금속 나노섬유, 금속산화물 나노섬유, 탄소나노섬유 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 전극이 개시된다.

[0019] 본 발명에 따른 전기화학 소자용 전극은 수소 산화 환원, 산소발생, 산소환원 반응이 일어날 수 있으므로, 공기극이라고도 할 수 있다.

[0020] 구체적으로 상기 전도성 나노섬유 방사층은 전기방사용액을 전기방사하여 전도성 나노섬유 방사층을 형성한 것일 수 있다.

[0021] 상기 전기방사용액은 금속 전구체, 금속산화물 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 용매와 혼합하여 제조된 것으로, 상기 금속 전구체, 금속산화물 전구체 및 탄소나노섬유 전구체는 전기방사를 통해 나노섬유를 형성하되, 전기화학 소자의 전극으로 사용할 수 있는 금속, 금속산화물계 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 전도성 나노섬유 중에서 금속 나노섬유, 금속산화물 나노섬유는 주석산화물(SnO , SnO_2), 철산화물(FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), 망간산화물(MnO , MnO_2), 구리산화물(CuO , Cu_2O), 코발트산화물(CoO , Co_3O_4), 몰리브덴산화물

(MoO_2 , MoO_3), 티타늄산화물(TiO_2), 실리콘산화물(SiO) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한, 탄소나노섬유 전구체는 폴리아크릴로나이트릴, 폴리이미드, 폴리아닐린 및 폴리피롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자 수지일 수 있다.

- [0022] 상기 전도성 나노섬유 방사층은 탄소나노섬유 방사층이 바람직하며, 상기 탄소나노섬유는 고분자 조성물을 전기 방사하고, 안정화시킨 후, 탄화하여 제조된 것일 수 있다.
- [0023] 상기 탄소나노섬유 방사층은 고분자 조성물을 전기방사하여 복합물을 형성하고, 열처리를 통해 안정화시킨 후, 탄화하여 제조된 것으로, 상기 고분자 조성물은 폴리아크릴로나이트릴, 폴리이미드, 폴리아닐린 및 폴리피롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고분자 수지; 및 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 톨루엔, 에탄올, 아세톤 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군 으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 용매를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 폴리아크릴로니트릴;와 다이 메틸아마이드 또는 다이메틸아세트아마이드의 조합일 수 있다.
- [0024] 상기 고분자 수지의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 고분자 용액 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중 량% 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0025] 상기 전기방사는 통상의 방법을 통해 실시할 수 있으며, 구체적으로 일반적인 전기방사장치를 사용하여 수행될 수 있다. 예컨대 통상의 용액을 공급하기 위한 공급기, 공급기를 통해 공급된 용액을 방사하기 위한 방사노즐, 방사노즐을 통하여 방사되는 섬유를 집적하는 수집기 및 방사노즐과 수집기 사이에 전압을 인가하기 위한 전압 발생기를 포함하는 전기방사장치를 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 전기방사 시 거리당 인가전압(kV/cm), 용액 주사량(Flow rate(ml/h)), 분사구(Needle)에 의해 두께와 섬유의 질 등이 결정되므로, 본 발명에서 제안하는 범주에서 전기방사를 수행하는 것이 섬유의 균일성과 두께에 있 어 가장 바람직하다.
- [0027] 상기 전기방사는 30% 이하의 습도 및 30 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 전기방사는 0.1 내지 1 mm의 needle 직경을 갖는 것을 사용하여 수행되는 것이 바람직하다. 또한 상기 전기방사는 0.1 kV/cm 내 지 5 kV/cm의 전압을 인가하여 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 kV/cm일 수 있다.
- [0028] 상기 전기방사를 통해 고분자 나노섬유가 제조되고, 이는 안정화와 탄화를 통해 탄소나노섬유로써 제조될 수 있 다.
- [0029] 상기 안정화는 200 내지 300 ℃의 공기 또는 산소 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 안정화 온도가 200 ℃ 미만일 경우에는 탄화시 구조적으로 불안정한 상태가 될 수 있고 300 ℃를 초과할 경우에는 부분적으로 탄화가 되어 구조가 유지되지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0030] 상기 탄화는 아르곤, 질소, 암모니아, 수소 및 헬륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 가스 분위기 또는 진공 분위기에서, 700 내지 3000 ℃으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 전도성 나노섬유 방사층은 전기방사를 통해 제조된 금속 나노섬유, 금속산화물 나노섬유, 탄소나노섬유 및 이들의 복합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있고, 바람직하게는 탄소나노섬유일 수 있다.
- [0032] 상기 전도성 나노섬유 방사층은 적어도 하나 이상의 전도성 나노섬유를 포함하며, 하나의 유형의 섬유들을 포함 하는 단일 전도성 나노섬유로 이루어진 매트로서, 보다 넓은 비표면적을 가질 뿐만 아니라 큰 기공을 가져 전하 /기체의 이동 경로를 확보할 수 있는 효과를 갖는다.
- [0033] 상기 전도성 나노섬유의 평균 직경, 내경 등은 전기화학 소자에 적용가능한 정도라면 특별히 이에 제한되지 않 으나, 바람직하게 상기 전도성 나노섬유가 상기 탄소나노섬유일 수 있고, 상기 탄소나노섬유의 평균 직경은 10 내지 1500 nm인 것이 바람직하며, 서로 연결되어 3차원 매트 형태를 이루는 것일 수 있다. 상기 탄소나노섬유의 평균 직경은 150 내지 500 nm일 수 있다. 상기 탄소나노섬유의 평균 직경이 10 nm 미만일 경우 탄소나노섬유의 형성을 유지하지 못할 수 있고, 1500 nm 초과한 경우 표면적 대비 성능 향상이 충분하지 않을 수 있다.
- [0034] 상기 탄소나노섬유 방사층은 탄소나노섬유가 서로 연결되어 기공이 형성되고, 상기 기공은 0.01~0.5 nm의 내경 을 갖는 작은 기공부터 100~500 nm의 내경을 갖는 것일 수 있다. 상기 기공들은 서로 연결 및 결합되어 3차원 형태의 서로 연결되어 형성된 것일 수 있다.
- [0035] 상기 전도성 방사층은 평균 두께가 1 내지 10 μm 인 것일 수 있고, 바람직하게 상기 전도성 나노섬유 방사층의 평균 두께는 바람직하게 1 내지 3 μm 인 것일 수 있다. 상기 전도성 나노섬유 방사층의 평균 두께가 1 μm 미만인

경우 전기화학 소자의 스택을 제조하는 과정에 쉽게 부서질 수 있다.

- [0036] 상기 촉매는 전기화학 소자의 촉매로 사용될 수 있는 전이금속 또는 귀금속이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 백금, 금, 은, 이리듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 팔라듐, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0037] 상기 전기화학 소자용 전극은 전기화학소자의 종류에 따라 수소 산화 환원(HOR, OER), 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction; ORR), 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction; OER) 또는 이들 두 반응이 모두 일어날 수 있다.
- [0038] 상기 전기화학 소자용 전극은 연료전지의 공기극에서는 수소 산화반응 또는 산소환원반응이 일어날 수 있고, 금속-공기전지의 공기극에서는 충전시 산소발생반응이 방전시에는 산소환원반응이 일어날 수 있으며, 물분해 장치의 공기극에서는 산소발생반응이 일어날 수 있다.
- [0039] 상기 전기화학 소자용 전극은 다양한 전기화학 소자의 전극으로 활용될 수 있는데, 예를 들어 연료전지, 금속-공기 전지, 물분해 장치, 가스센서 또는 커패시터일 수 있다. 그 중에서도 가장 바람직한 것은 연료전지일 수 있다. 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 전극을 포함하는 전기화학 소자용 막-전극 접합체를 개시한다.
- [0040] 상기 막-전극 접합체는 전해질막; 및 상기 전해질막을 사이에 두고 서로 대향하여 위치하는, 애노드 전극 및 캐소드 전극을 포함할 수 있다. 상기 애노드 전극 및 캐소드 전극 중에서 어느 하나 이상은 본 발명에 따른 전기화학 소자용 전극일 수 있다.
- [0041] 상기 전해질막은 전기화학 소자에 통상적으로 사용하는 전해질막이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 퍼플루오르술폰산 폴리머, 탄화수소계 폴리머, 폴리이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리포스파진, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에스테르, 도핑된 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르케톤, 폴리술폰, 이들의 산 또는 염기일 수 있다.
- [0042] 상기 애노드 전극과 캐소드 전극은 서로 동일하거나 상이한 촉매가 담지된 상기 전기화학 소자용 전극이 사용될 수 있으나, 이때 적용되는 전기화학소자에 따라 상기 촉매는 서로 상이할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 막-전극 접합체를 포함하는 전기화학 소자를 개시한다. 상기 전기화학소자는 바람직하게 연료전지일 수 있다. 상기 연료전지는 상기 막-전극 접합체 외에도, 알칼리 수용액, 가스켓 등을 더 포함할 수 있고, 이는 연료전지에 통상적으로 채용될 수 있는 구성이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0044] 상기 연료전지는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 알칼라인 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC) 등이 가능하고, 바람직하게는 고분자 전해질 연료전지일 수 있다.
- [0045] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0046] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0047] **실시예**
- [0048] **<제조예 1. 연료전지용 탄소나노섬유 방사층(CNF1000)의 제조>**
- [0049] 우선, PAN(polyacrylonitrile)을 DMF(dimethyl formamide)에 소량씩 첨가하여 용해시켜 만든 10 중량% 고분자 용액(방사용액)을 제조하였다. 고분자 용액을 전기방사하여 고분자 나노섬유 방사층을 제조하였다. 이때, 전기방사 조건은 하기 표 1과 같이 수행하였다.

표 1

변수	수치
Voltage(kV/cm)	1
Flow rate(ml/h)	0.6
Polymer & concentration(중량%)	5, 8, 10, 12

Needle diameter(mm)	0.2
Temperature(℃)	20
Humidity(RH%)	20
Collect volume(ml)	5

- [0051] 이후, 전기방사하여 얻은 고분자 나노섬유 방사층을 6×6 cm로 절단하여 산소(O₂) 존재 하에서 270 ℃까지 1 ℃/min으로 승온시킨 후, 1 시간동안 안정화시켰다. 이는 수율을 향상시키기 위한 안정화 단계이다.
- [0052] 최종적으로 비활성 분위기(N₂)에서 100 ml/min 공급하면서 1000 ℃까지 10 ℃/min 승온시킨 후 3 시간 유지하여 탄소화하여 평판형의 탄소나노섬유 방사층을 얻었다.
- [0053] <제조예 2-1 내지 2-4. 연료전지용 탄소나노섬유 방사층(CNF2500)의 제조>
- [0054] 우선, PAN(polyacrylonitrile)을 DMF(dimethyl formamide)에 소량씩 첨가하여 용해시켜 만든 5 중량%, 8 중량%, 10 중량% 및 12 중량% 고분자 용액(방사용액)을 제조하였다. 고분자 용액을 전기방사하여 고분자 나노섬유 방사층을 제조하였다. 이때, 전기방사 조건은 상기 표 1과 같이 수행하였다.
- [0055] 이후, 전기방사하여 얻은 고분자 나노섬유 방사층을 6×6 cm로 절단하여 산소(O₂) 존재 하에서 270 ℃까지 1 ℃/min으로 승온시킨 후, 1 시간동안 안정화시켰다. 이는 수율을 향상시키기 위한 안정화 단계이다.
- [0056] 최종적으로 비활성 분위기(N₂)에서 100 ml/min 공급하면서 2500 ℃까지 10 ℃/min 승온시킨 후 3 시간 유지하여 탄소화하여 평판형의 탄소나노섬유 방사층을 얻었다.
- [0057] 도 2는 제조예 2-1 내지 2-4로부터 제조된 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 SEM 사진(a)과 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프(b)로, 이에 따르면 고분자 용액의 농도에 따라 탄소나노섬유 평균직경이 150 내지 500 nm로 변화됨을 확인하였다.
- [0058] <실시예 1. 연료전지용 전극 제조>
- [0059] 우선, 제조예 2-4로부터 제조된 탄소나노섬유 방사층을 폴리올법을 사용하여 탄소나노섬유 방사층 표면에 백금을 담지시켜 촉매를 제조하였다. 이때 환원된 백금의 양이 전체 촉매의 40 중량%가 되는 것이 바람직하므로, 백금 전구체 질량과 지지체 질량 비를 적절히 조절하는 것이 좋다. 담지된 백금의 평균 직경은 약 2.1 nm였다.
- [0060] <실시예 2. 연료전지용 전극 제조>
- [0061] 백금 나노 입자를 폴리올법을 사용하여 탄소 나노 섬유층에 담지하고 이오노머 용액(Aquivion® D72-25BS)을 질량비 5 wt.%로 분산시켜 층 전체에 고르게 분포하도록 유도하였다.
- [0062] <비교예 1. 연료전지용 전극 제조>
- [0063] 제조예 2-4로부터 제조된 탄소나노섬유 방사층 대신에 종래 JM Pt/C 전극(particle)을 사용하였다는 것을 제외하고 실시예 2와 모두 동일하게 하여 이오노머가 담지된 JM Pt/C 전극을 제조하였다. 상기 JM Pt/C 전극은 JM(johnson matthey) hispec4000을 사용하였다.
- [0064] <실험예 1. 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 두께 제어>
- [0065] 연료전지용 평판(flat) 전극 제조에 있어서, 고분자 용액의 Collect volume 조절을 통해 두께 조절이 가능한지를 확인하였다. 이를 위하여 Collect volume(ml)를 0, 1, 3, 5, 6, 8, 12 ml로 달리한 것을 제외하고는 제조예 2-4와 동일하게 평판형의 탄소나노섬유 방사층을 제조하였다. 이후, 각각의 탄소나노섬유 방사층의 평균 두께를 측정하여 비교하였다.
- [0066] 수집 면적이 변하면 얻어지는 두께 역시 변화하므로, 본 실험에서는 20 x 20 cm² 사이즈로 수집 면적을 설정하여 제작하였다.
- [0067] 도 3은 Collect volume(ml)를 0, 1, 3, 5, 6, 8, 12 ml로 달리하여 각각의 연료전지용 탄소나노섬유 방사층을 제조하고, 이의 두께를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 4는 Collect volume(ml)를 3 ml로 하여 제조된 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 실제모습을 촬영한 것이다.
- [0068] 도 3에 나타난 바와 같이, Collect volume(ml)을 통해 연료전지용 탄소나노섬유 방사층의 두께를 조절할 수 있

음을 확인할 수 있다. 이중에서도 연료전지용 전극의 탄성과 유연성을 고려하였을 때 바람직한 탄소나노섬유 방사층의 두께는 1 내지 3 μm 이다. 그러나 두께가 얇을수록 전극면의 법선방향으로의 물질 전달 경로가 짧아 유리하므로 가장 바람직하게는 3 μm 임을 알 수 있다.

[0069] <시험예 2. 연료전지용 전극의 특성>

[0070] 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극을 SEM으로 촬영하여 표면을 확인하고, EDS 맵핑을 통해 표면의 구성성분을 분석하였다.

[0071] 도 5는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 SEM으로 촬영한 것으로, 이에 따르면 제조예 2-4로부터 제조된 탄소나노섬유 방사층에 백금 촉매가 담지되었음에도 구조적, 형태학적 변화가 관찰되지 않음을 알 수 있다.

[0072] 도 6은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 EDS 맵핑으로 촬영한 것이고, 이의 결과를 표 2에 나타내었다. 이에 따르면 제조예 2-4로부터 제조된 탄소나노섬유 방사층에 백금 촉매가 균일하게 담지되어 있음을 알 수 있다.

표 2

Element	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	55.97	0.22	92.82
O	0.69	0.03	0.86
F	1.79	0.03	1.87
S	0.38	0.08	0.24
Pt	41.17	0.22	4.20
Total:	100.00		100.00

[0074] <시험예 3. 단위전지의 특성 평가>

[0075] 공기극(캐소드 전극)으로 실시예 1로부터 제조된 전극과 종래 TTK Pt/C, JM Pt/C 전극을 각각 준비하고, 수소극은 JM HISPEC 4000(40wt.% Pt/C)를 사용하여 $0.05 \text{ mgPt cm}^{-2}$ 가 되도록 조절하여 준비하여 각각의 단위전지를 제조하였다. JM Pt/C 전극은 JM(johnson matthey) hispec4000을 사용하였다.

[0076] 이때 전극의 형성은 종래 TTK Pt/C, JM Pt/C의 경우에는 spray coating 방법을 사용하여 제작하였고, 실시예 1로부터 제조된 전극의 경우는 열압착 방법을 사용하여 제조하였다.

[0077] 단위전지(Single cell)의 성능평가는 H_2/Air , 80°C , RH 80% 조건에서 0.5V로 약 20시간 활성화를 진행하였고, 가습 조건과 압력 조건을 80°C , RH50%, 1.8 atm로 변경한 후 전압을 변화시키며 성능을 측정하였다.

[0078] 도 7은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 TTK Pt/C, JM Pt/C 전극의 단위전지로부터 백금 촉매의 활용량을 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0079] 상기 백금 촉매의 활용량은 Pt Utilization(%)로 나타내었고, 이는 전극 촉매의 수소 흡착량을 기반으로하여 반응에 참가하는 백금의 양을 단위 질량 당 활성 면적의 값으로 계산할 수 있고, 반쪽전지와 단위전지에서 값의 비를 통하여 계산되었다.

[0080] 도 7에 나타난 바와 같이 실시예 1의 전극이 사용된 단위전지가 더 우수한 Pt 활용량을 나타냄을 알 수 있다. 이는 기존의 전극 대비 약 1.5~2배 이상인 현저한 효과임을 확인하였다.

[0081] <실험예 4. 기공 및 구조 차이에 따른 성능 평가>

[0082] 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 나노입자 또는 탄소단섬유를 활용한 종래 연료전지용 전극과의 기공/구조 차이에 따른 성능을 비교하였다.

[0083] 도 8은 이론적으로 계산된 연료전지용 전극의 성능을 나타낸 iV 그래프이고, 이론적 전압의 손실 원인에 따라 구간을 나누어 분석하는 방법을 나타낸다. 도 9는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 연료전지용 전극(Pt/C)의 단위전지에 대한 CV 그래프로, 이에 따르면 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극은 기존 전극에 비해 백금 사용량 1/2임에도 유사한 성능을 달성하고 있음을 확인하였다. 또한 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극은 기존 전극과 달리 기체 전달 저항을 개선하여 성능을 더욱 증진시켰음을 알 수 있다.

- [0084] 도 10은 종래 전극(Pt/C)의 개략적인 구조와 이의 SEM 사진이고, 도 11은 종래 전극(Pt/C)의 SEM 사진으로, 도 10에 나타난 바와 같이 종래 전극의 경우 나노 입자와 고분자가 서로 무작위하게 배열되어 내부 기공이 없고, 고분자에 의해 활성점과 전기 전도 경로가 덮힌 형태로 존재하기 때문에 전달 특성이 낮아 성능이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0085] 도 11은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 SEM 사진으로, 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)은 장섬유를 ballmilling 등의 방법으로 파쇄하여 짧은 섬유(단섬유)를 제작한 후(분산성 문제), 백금(Pt)을 담지한 전극을 의미한다.
- [0086] 단섬유의 경우 전기방사를 통해 제조되었음에도 불구하고, 단섬유가 무작위로 쌓이기 때문에 이동 경로가 무작위로 끊어지게 되므로 전달 특성이 연료전지의 전극 사용되기 위해 충분하지 못하다. 이에 반해 본 발명의 전기화학 소자용 전극은 전기방사를 통해 제조된 전도성 나노섬유(특히, 탄소나노섬유)를 별도의 과정 없이 바로 전극으로 사용하기 때문에, 전하의 전도 경로를 형성하기에 유리하며, 전도성 나노섬유의 외벽과 나노섬유 사이사이 형성된 큰 기공을 통해 기체의 이동 경로를 확보할 수 있으며 우수한 백금 담지율, 기계적 강도, 기체 전달을 나타내는 바, 이를 포함하는 막-전극 접합체 및 연료전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0087] 도 12는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 개략적인 구조와 SEM 사진(a)과 이를 확대한 사진(b) 및 TEM 사진(c)으로, 이에 따르면 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극은 전극 전체에 걸쳐 끊임없이 길게 이어져 있고, 외벽을 따라 이온 전도성 고분자나 백금 촉매가 위치하기 때문에 큰 기공을 유지할 수 있어 기체/전자 전달이 용이하여 연료전지의 성능을 기존 전극들보다 대폭 상승시키는 장점을 갖는다.
- [0088] 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공률은 mercury porosimetry를 이용하여 측정하였다. 구체적으로 mercury porosimeter(Micromeritics, U. S. A, Autopore IV 9500 Series)를 이용하여 전극에 생성된 미세 기공의 크기 및 크기 분포를 측정하였다. Porosimeter의 압력을 40~30000 psi로 변화시켜 가면서 침투된 수은의 양을 측정한 후 Washburn 식을 이용하여 각각의 압력에 해당되는 기공의 크기를 계산하였다. 그 결과는 하기 도 13 내지 16에 나타내었다.
- [0089] 도 13은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 평균 기공 직경을 측정하여 나타낸 그래프로, 이에 따르면 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극은 기존 전극과 기공 구조가 전혀 상이함을 확인하였다.
- [0090] 또한, 기공 내에서의 확산은 분자확산, Knudsen 확산이 있는데, 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극(적색선)은 분자확산의 기여가 높고, 종래 전극(Pt/C)은 Knudsen 확산의 기여가 높은 것을 알 수 있다.
- [0091] 도 14는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공의 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프이다. 구체적으로 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극(fibrous electrode)과 JM Pt/C 전극(particular electrode)의 $dV/d\log$ 기공체적과 기공분포를 측정하여 나타낸 그래프이다. 본원발명의 다공성 섬유상 전기화학 소자용 전극(실시예 1)은 100 nm 이상의 기공 크기를 가지는 기공의 비율이 약 97%에 이르며, 비교예 1의 경우 약 75%의 비율을 나타낸다. 본원발명이 종래 연료전지용 전극에 비해 diffusion에 유리한 기공 분포를 가지는 것을 알 수 있다.
- [0092] JM Pt/C 전극은 직경 10 nm 영역이 약 25%를 갖는다(확산 계수 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). 또한 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극(fibrous electrode)은 직경 100 nm 이상이 약 97%를 갖는 것을(확산계수는 100 nm의 경우 약 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ 임) 확인할 수 있다. 즉 본원발명의 Pt/C 전극은 종래 전극보다 약 10^4 배 이상의 확산계수 차이를 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0093] 도 15는 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극과 종래 전극(Pt/C)의 기공 분포를 나타내는 그래프이고, 도 16은 실시예 2로부터 제조된 연료전지용 전극(CNF+I, Fibrous electrode)과 비교예 1로부터 제조된 종래 전극(JM+I, Particular electrode)의 기공의 평균 직경을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0094] 전극 내부에서의 기체 확산은 기공 크기에 영향을 받는다(예를 들어 기공의 크기가 좁아지면 벽면과의 충돌 등에 의해 영향을 받아 속도가 저하됨). 도 15, 16에 나타난 바와 같이, 실시예 1 또는 2로부터 제조된 연료전지용 전극(fibrous electrode)과 JM Pt/C 전극과 비교예 1의 전극(particular electrode)은 이를 구성하는 전도성 나노섬유 방사층의 형상 변화에 따라서 기공 분포에 차이가 생기게 됨을 알 수 있습니다. 또한, 이오노머를 담지하여 전극을 구성할 때(실시예 2 및 비교예 1)에도 현저한 기공 분포 차이가 발생함을 알 수 있다.
- [0095] 도 17은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 SEM 사진이고, 도 18은 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)의 평균 길이를 측정하

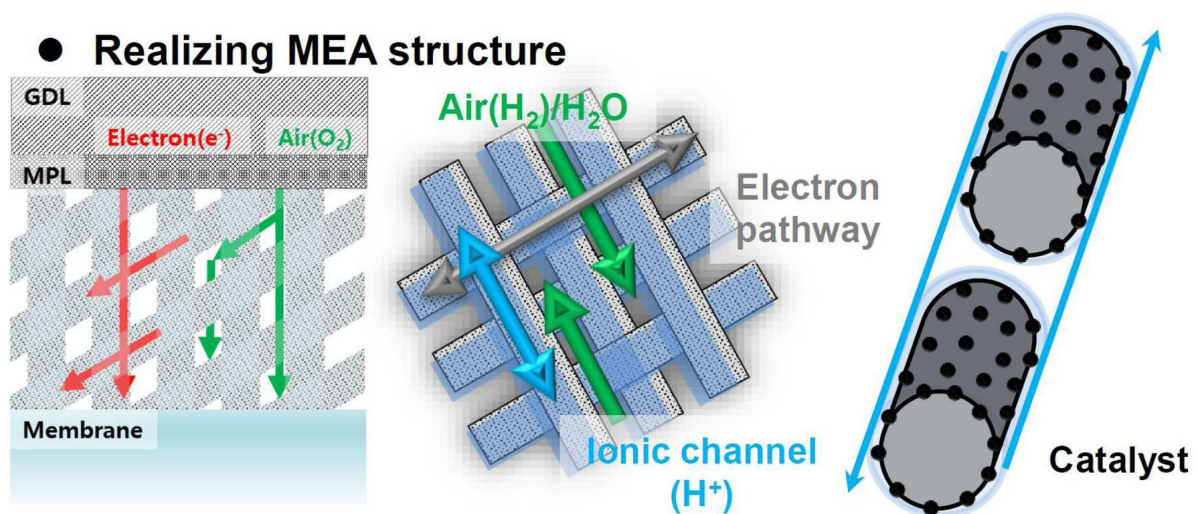
여 나타낸 그래프이다. 이에 따르면 종래 전극(Pt/CNF, 단섬유)은 단섬유로 ballmilling을 통해 장섬유를 짧게 분쇄한 것이고, 평균 섬유의 길이가 1.36 μm 이고, 분포는 넓은 것으로 확인하였다.

[0096] 도 19 및 20은 실시예 1로부터 제조된 연료전지용 전극의 SEM 사진으로, ballmilling 과정없이 섬유형을 그대로 적용하였으며, 대부분의 섬유가 전극 면적에 해당하는 가로/세로/대각선의 길이만큼 섬유가 뻗어있음을 확인하였다. 따라서, 단섬유의 종래 JM Pt/C 전극보다 현저히 우수한 유연성(도 4 참조)과 더불어 동일 전도도를 얻기 위해 필요한 양이나 부피가 더 적게 요구됨을 알 수 있다.

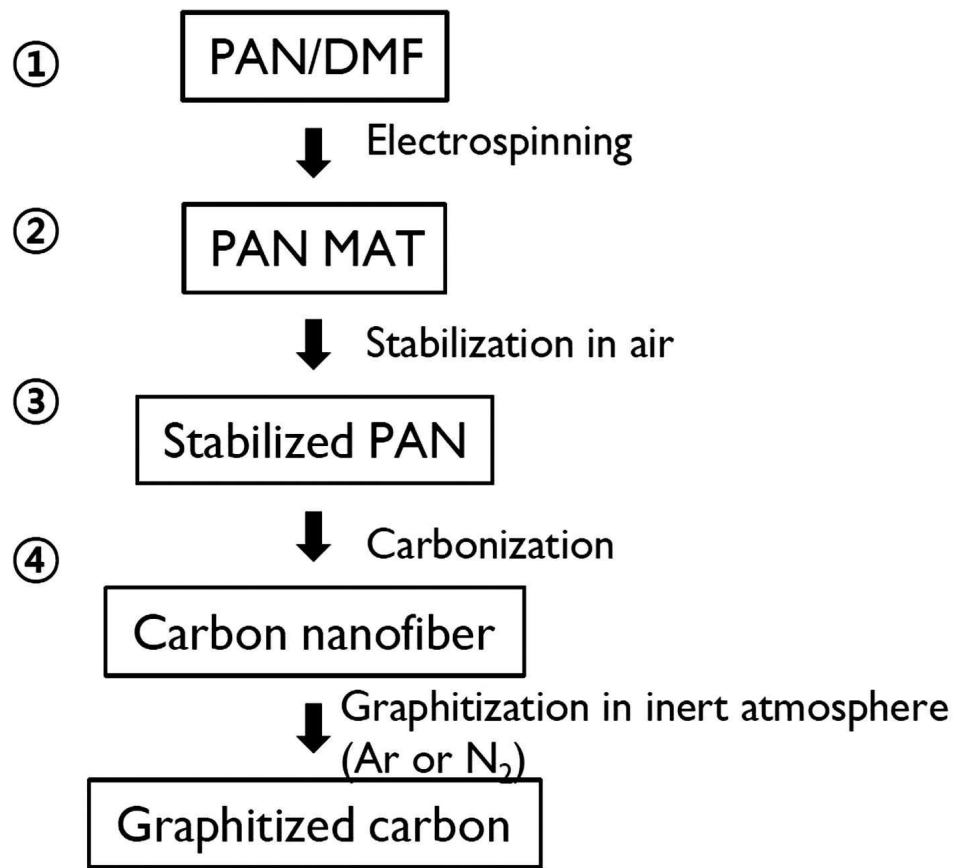
[0097] 종래 전극 JM Pt/C은 구형의 입자로 약 20-30 nm 정도의 직경을 지니고 있다. 따라서, 전도경로의 단락이 발생할 확률이 높다. 이에 비해 단섬유로 구성된 경우에는 선형으로 전달될 수 있는 경로가 평균 1.3~1.36 μm 가량이 되며, 본 발명의 경우 대부분의 섬유가 전극 면적에 해당하는 가로/세로/대각선의 길이만큼 섬유가 뻗어있어 전도 경로 형성에 유리합니다.

도면

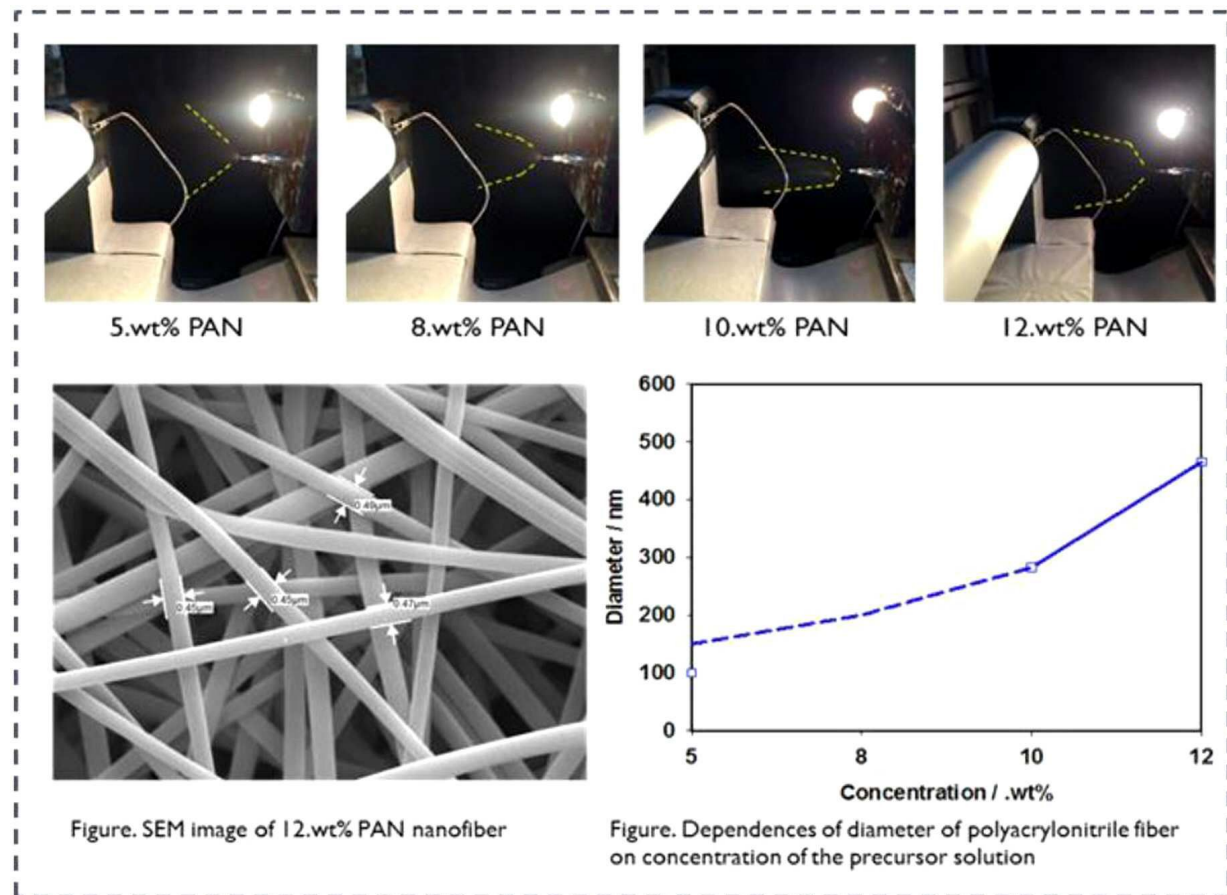
도면1a



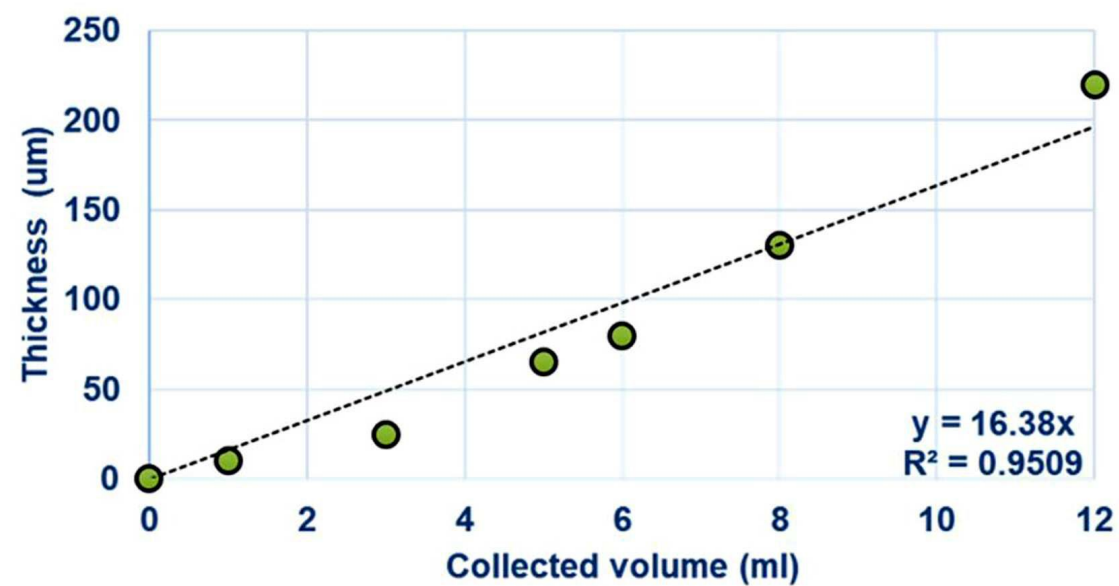
도면1b



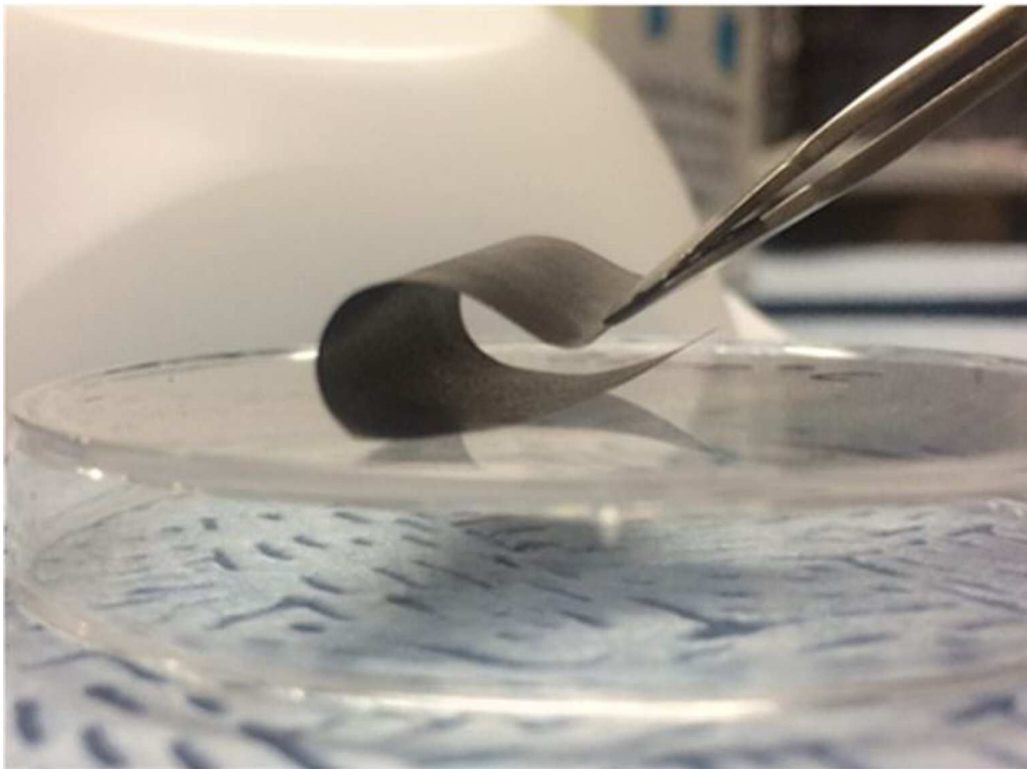
도면2



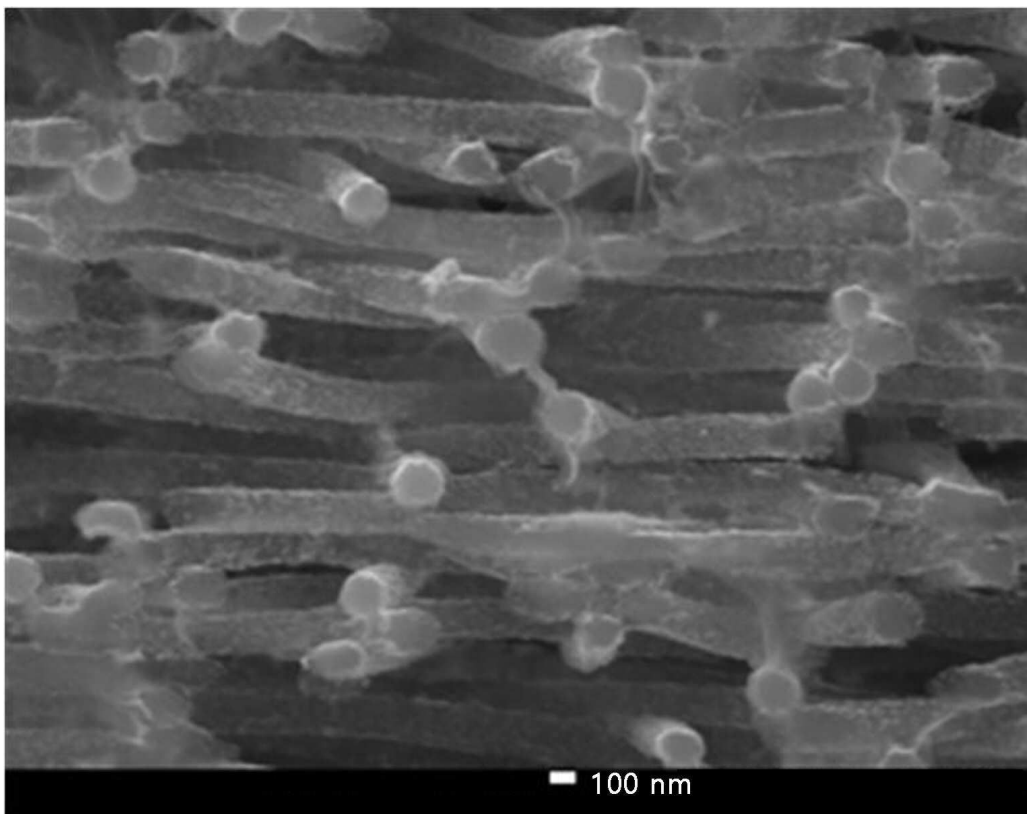
도면3



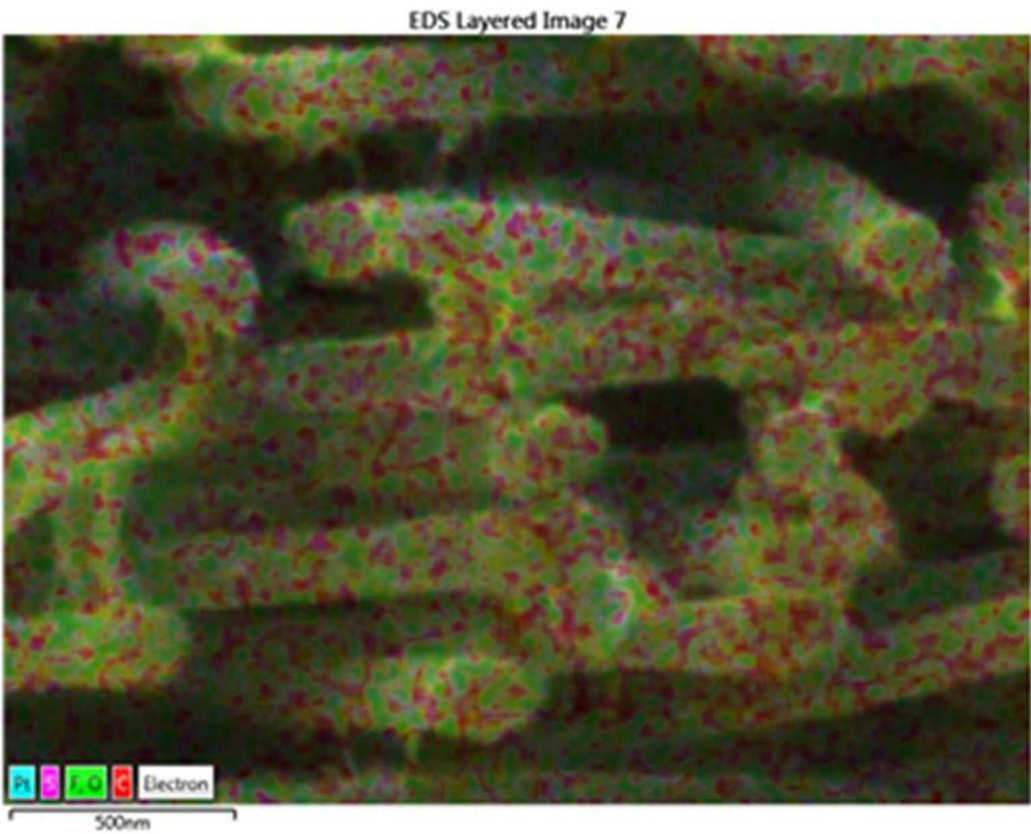
도면4



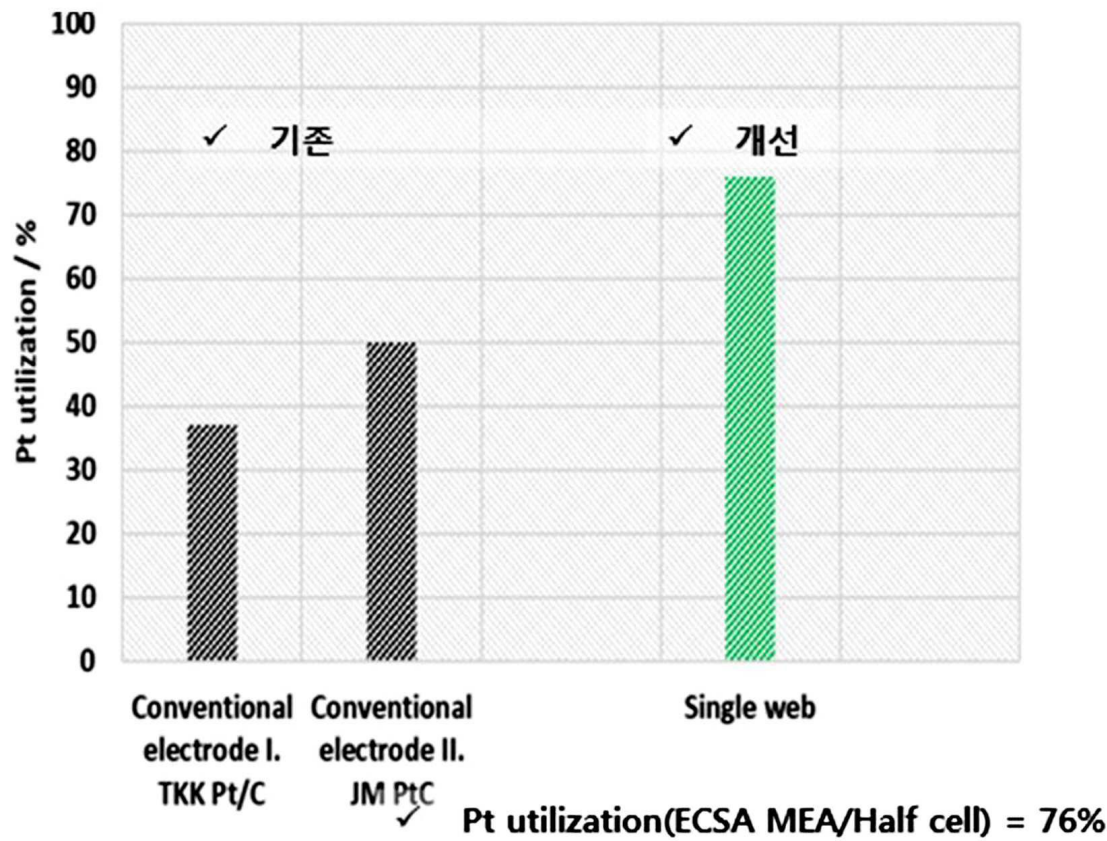
도면5



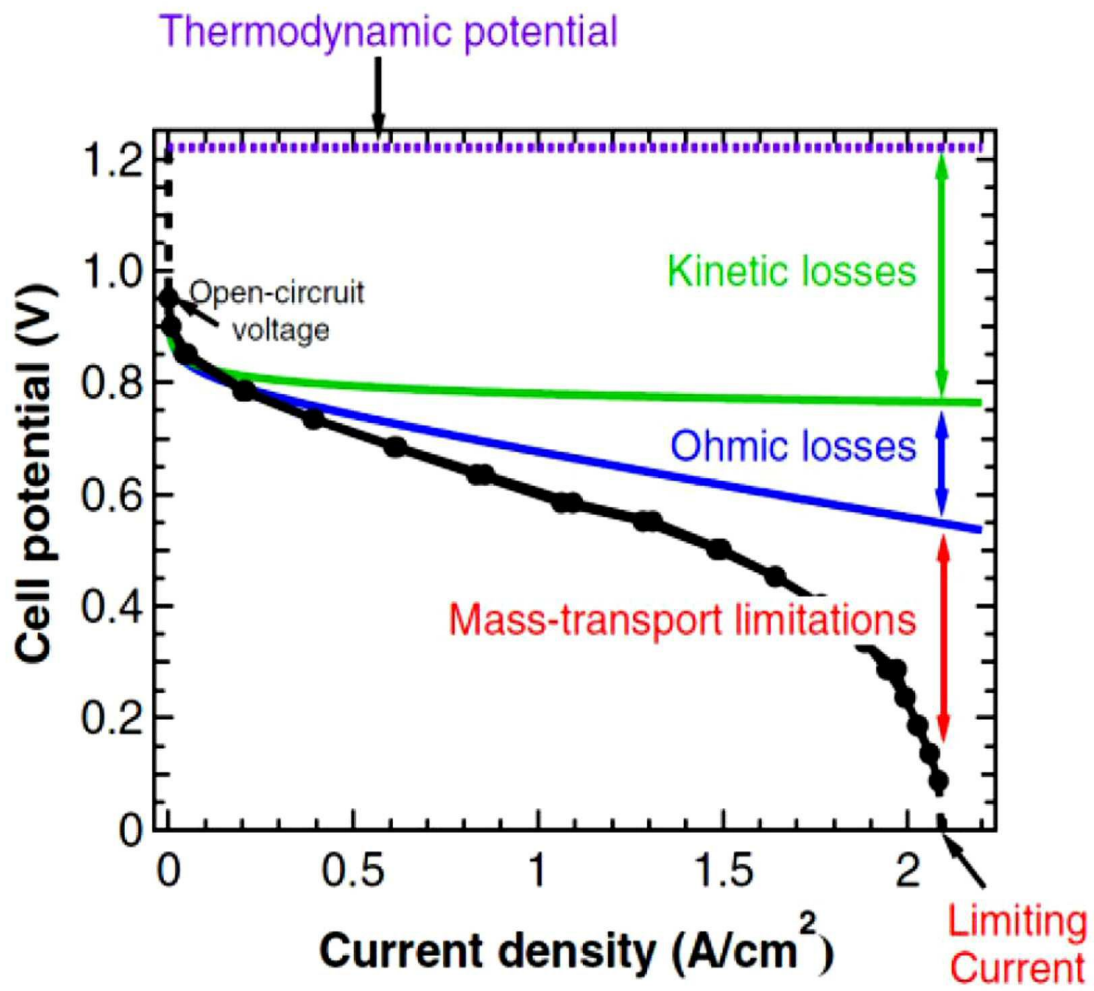
도면6



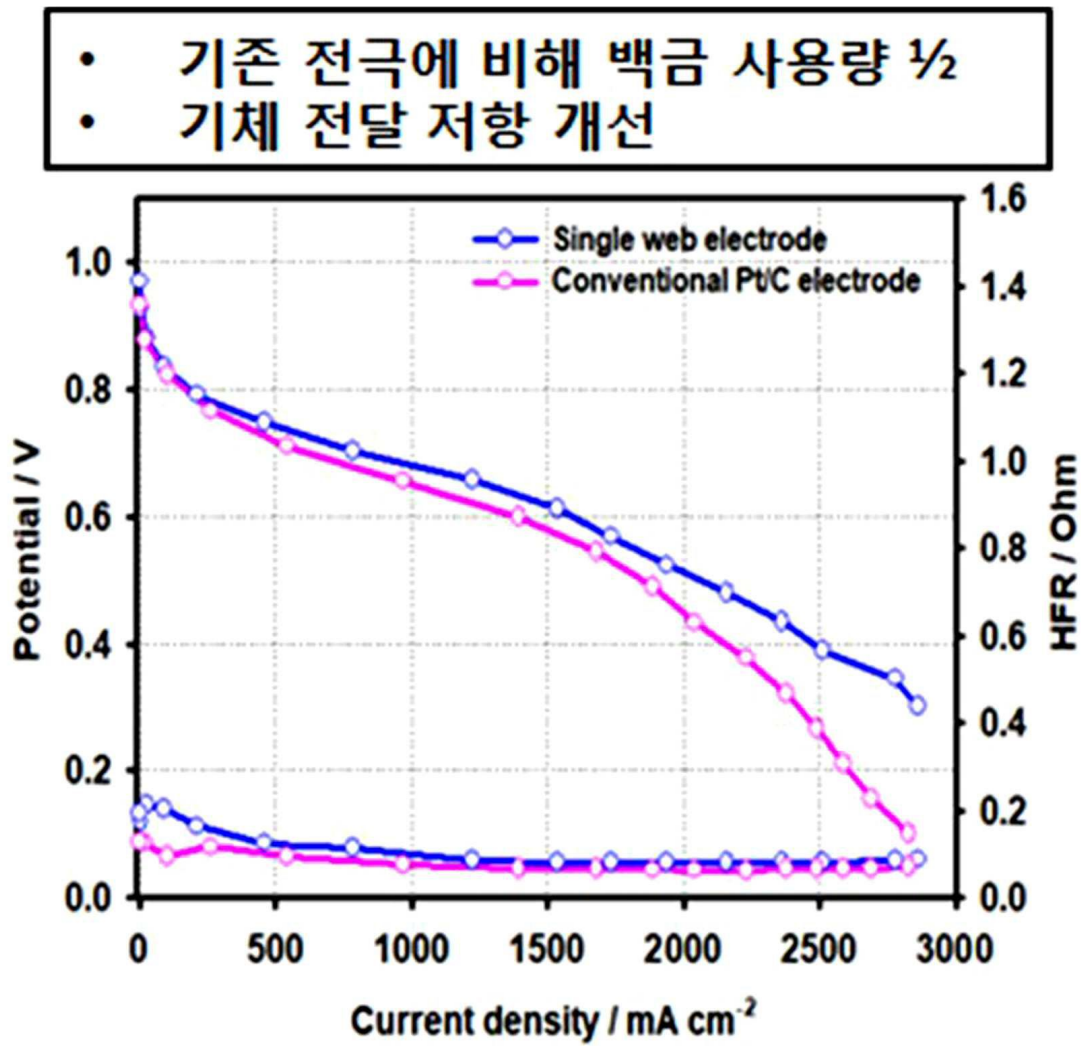
도면7



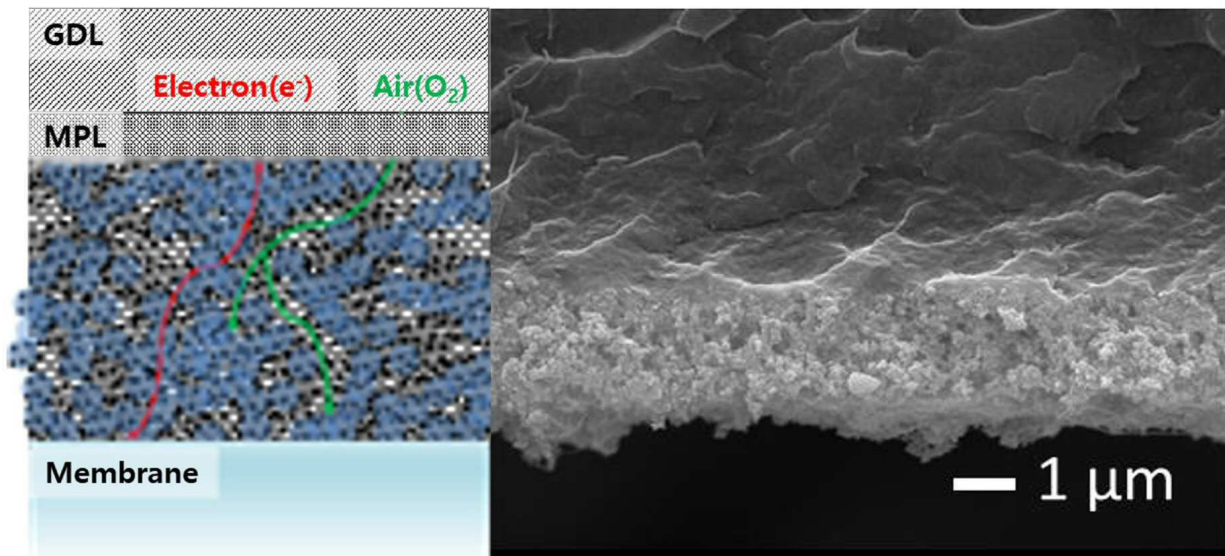
도면8



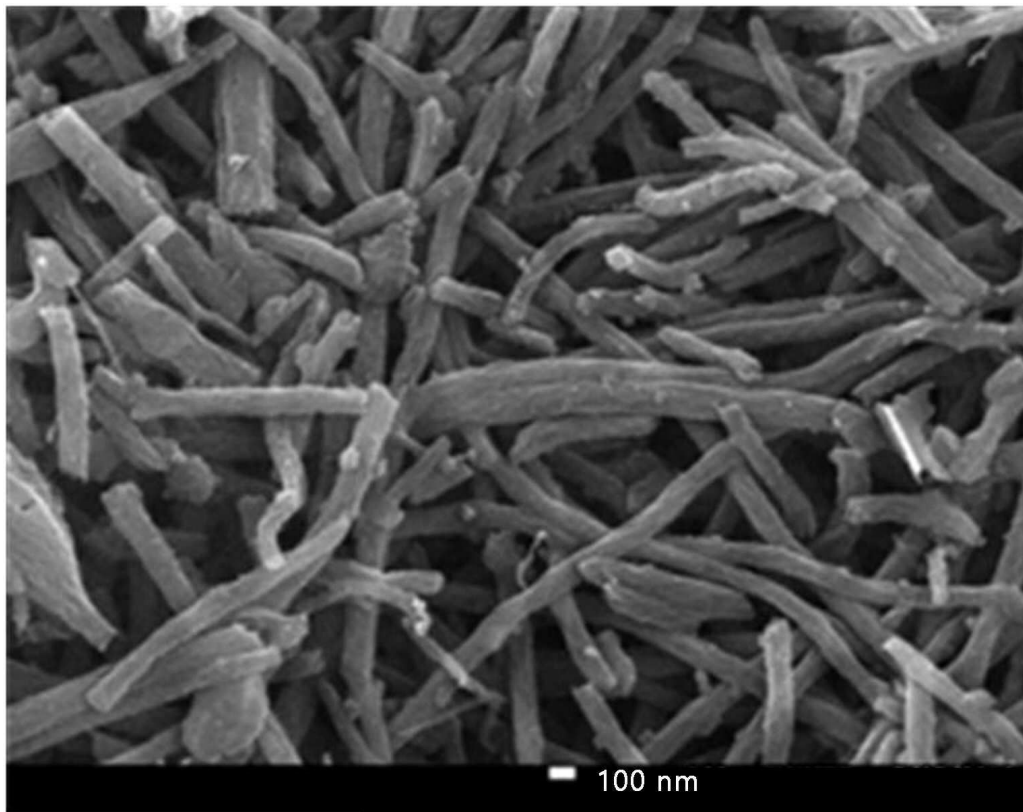
도면9



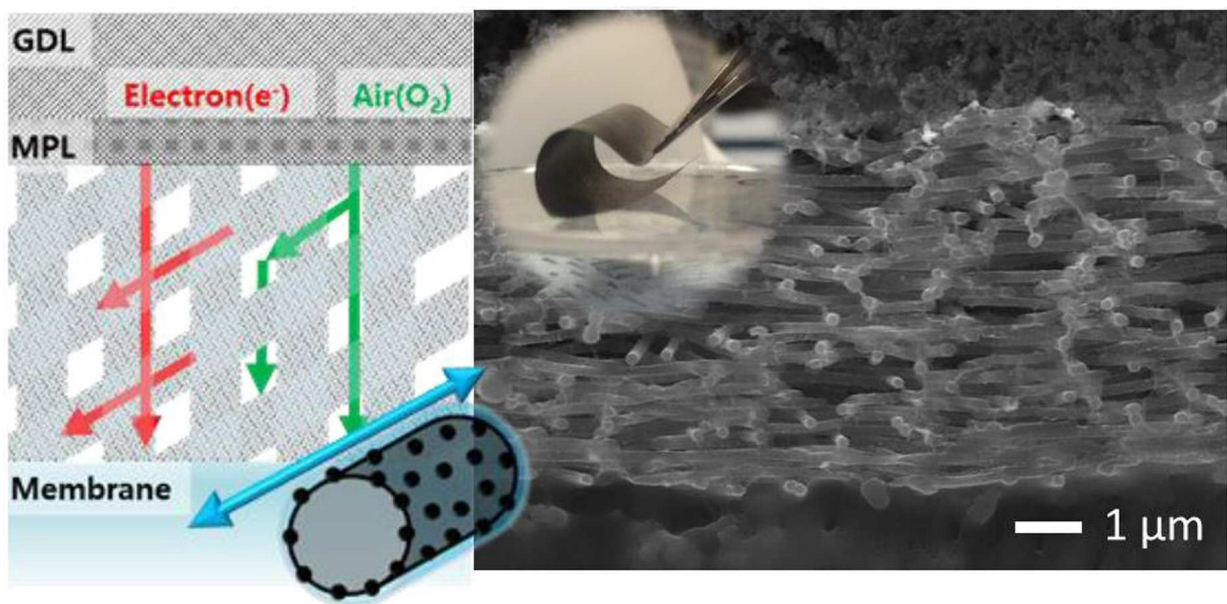
도면10



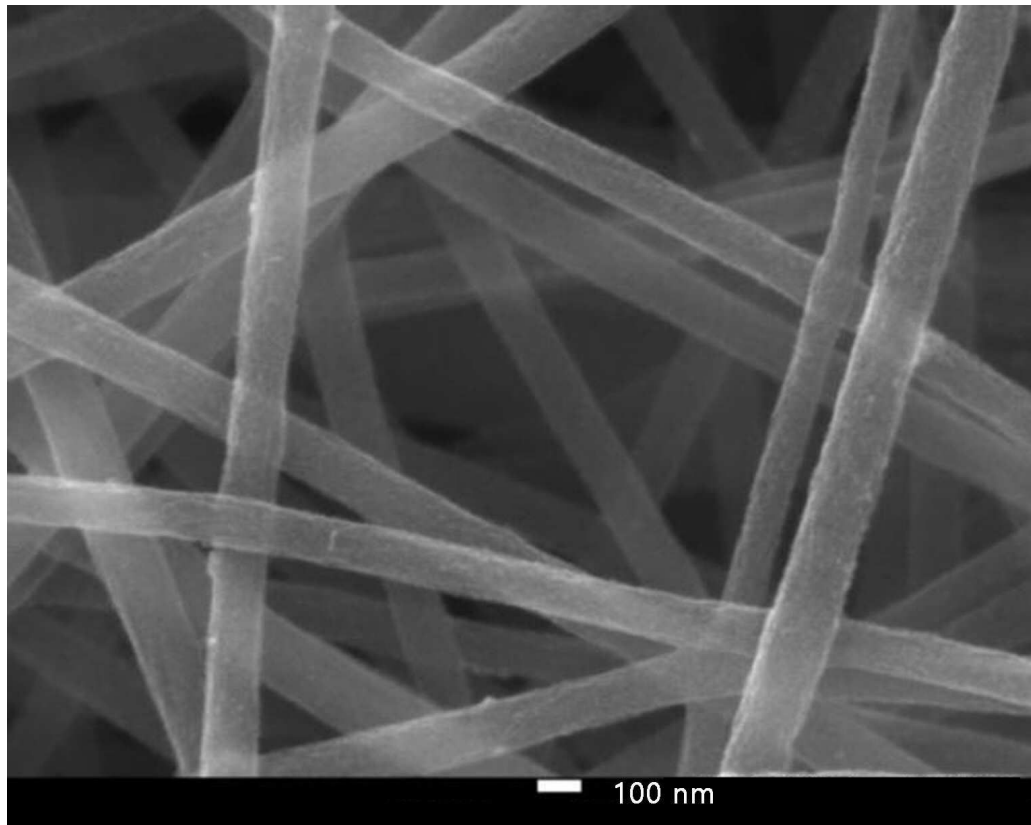
도면11



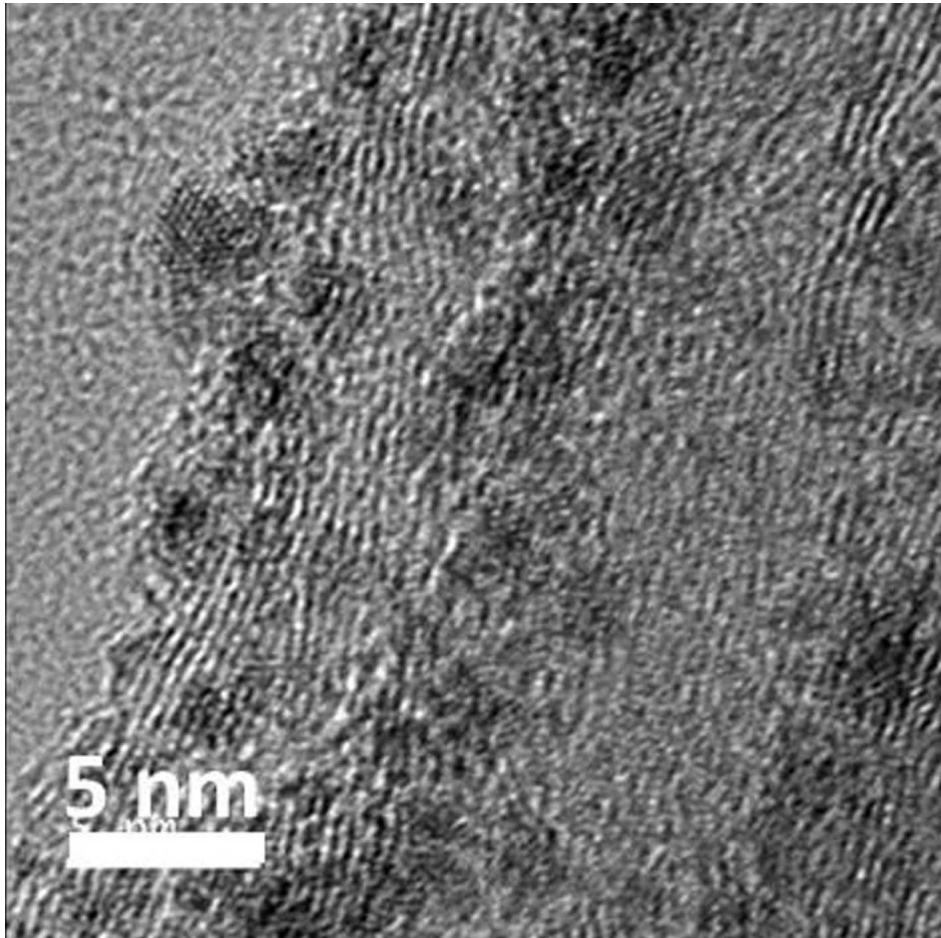
도면12a



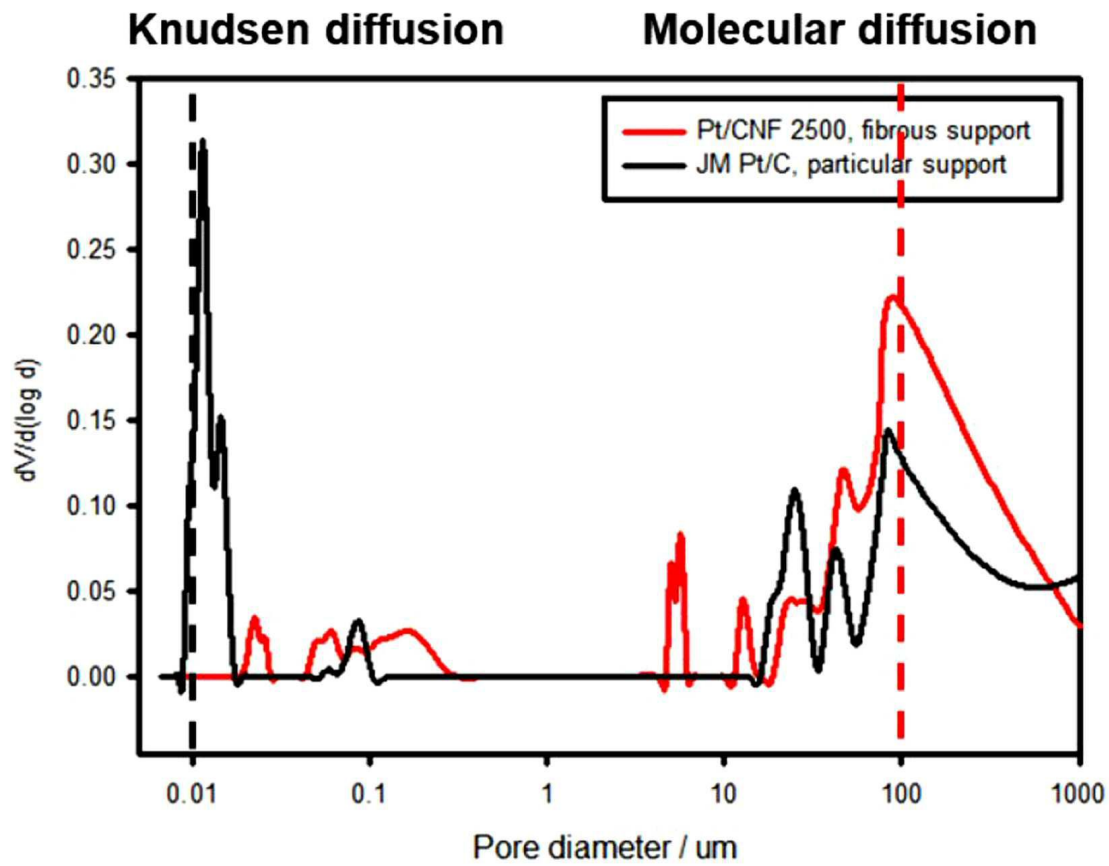
도면12b



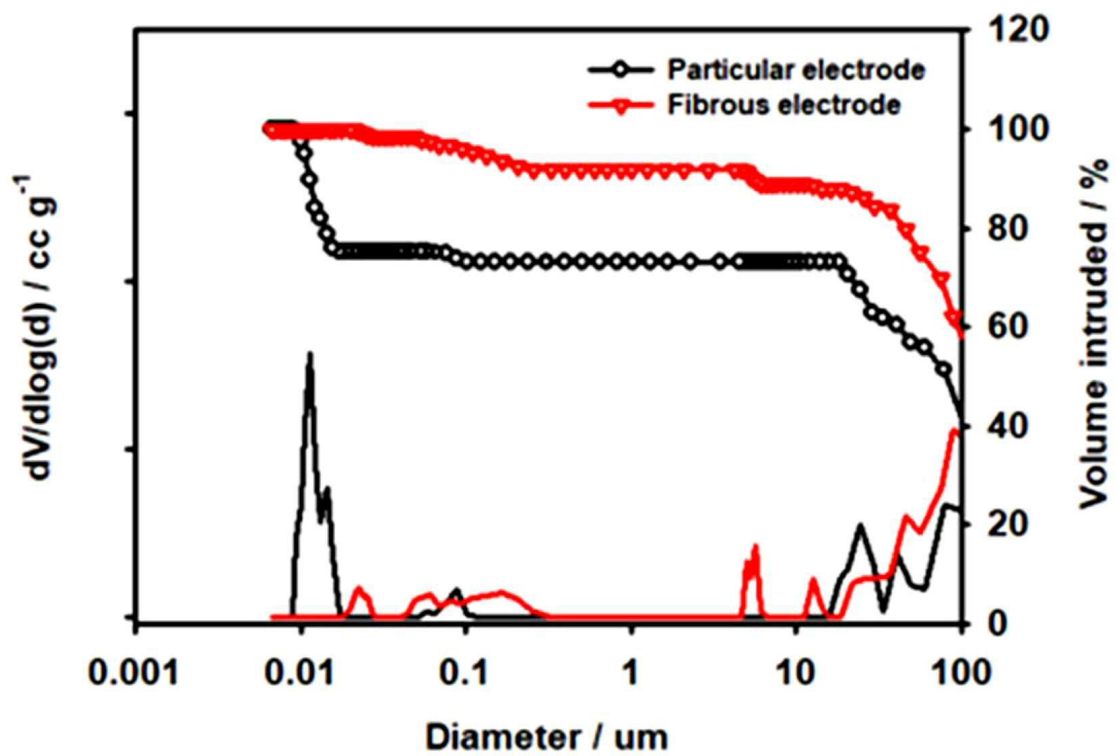
도면12c



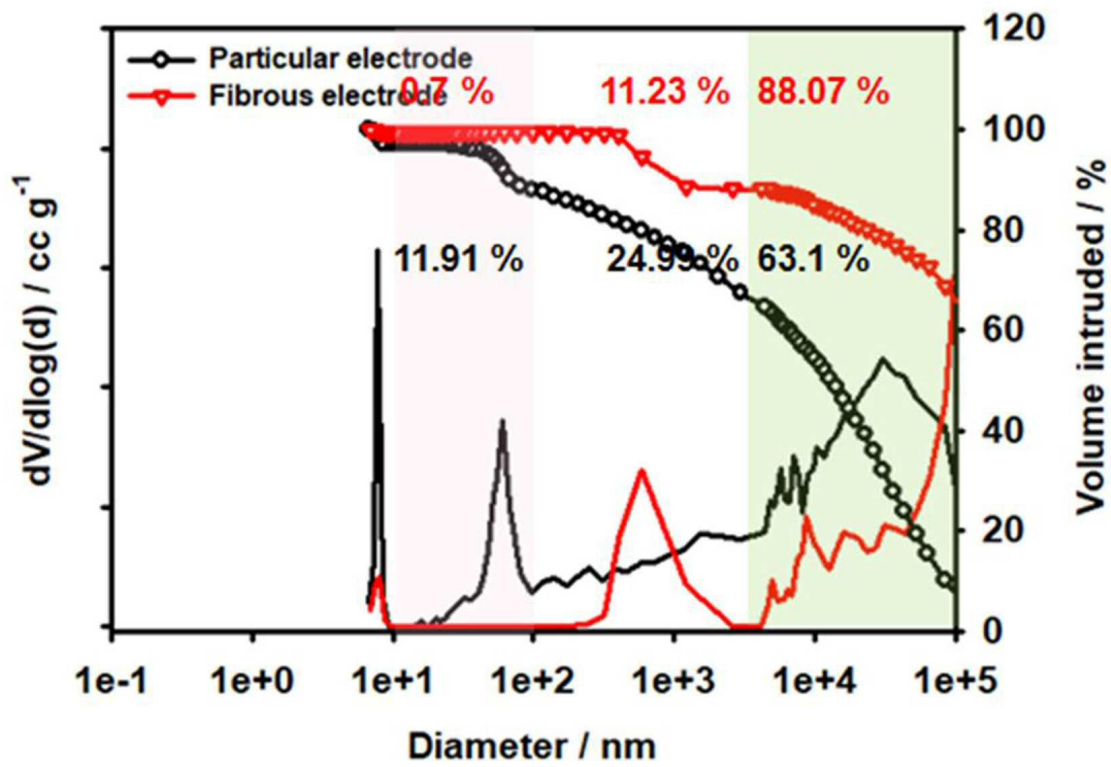
도면13



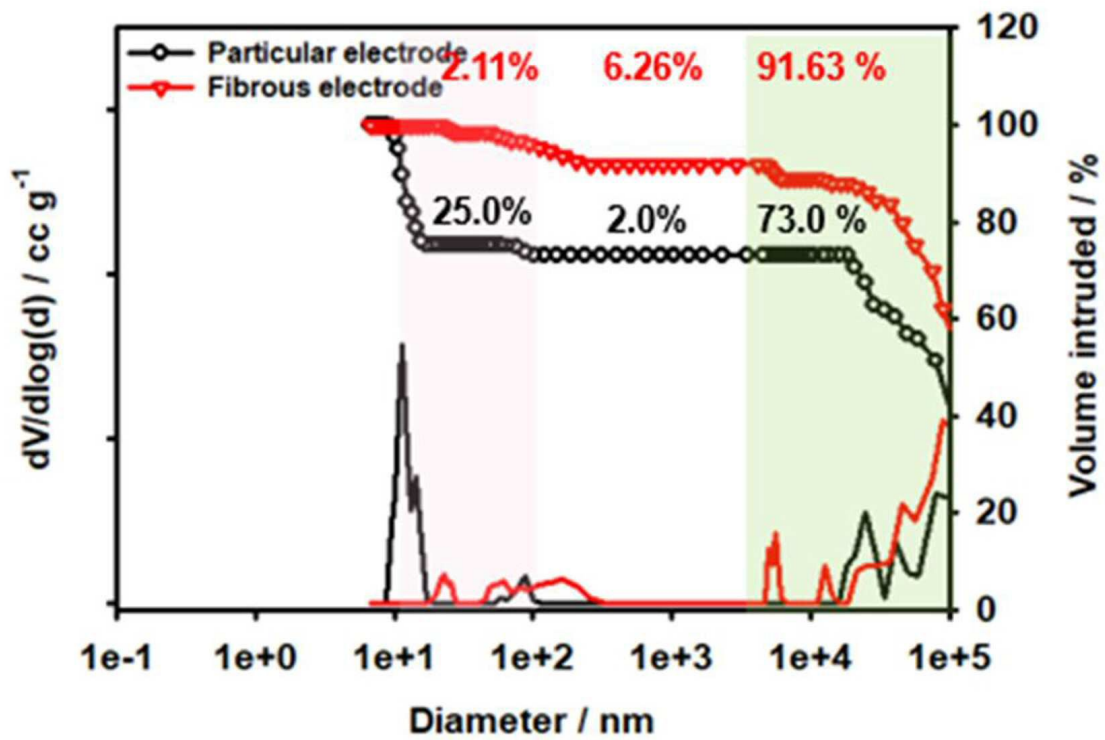
도면14



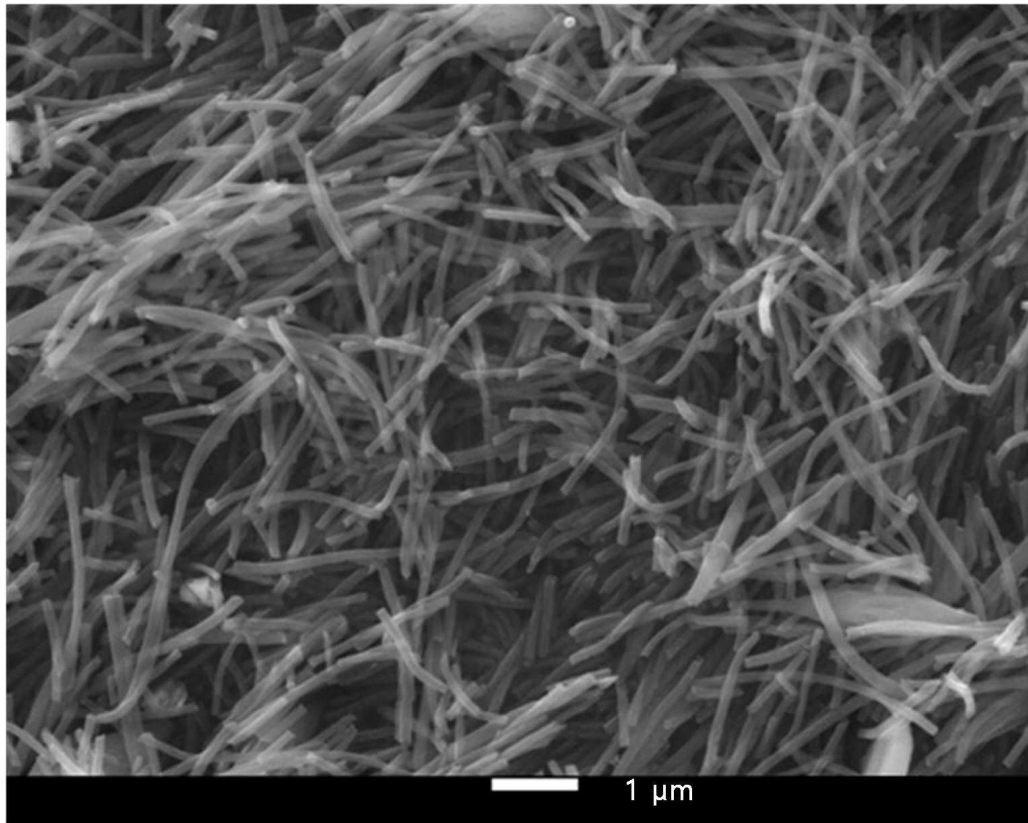
도면15



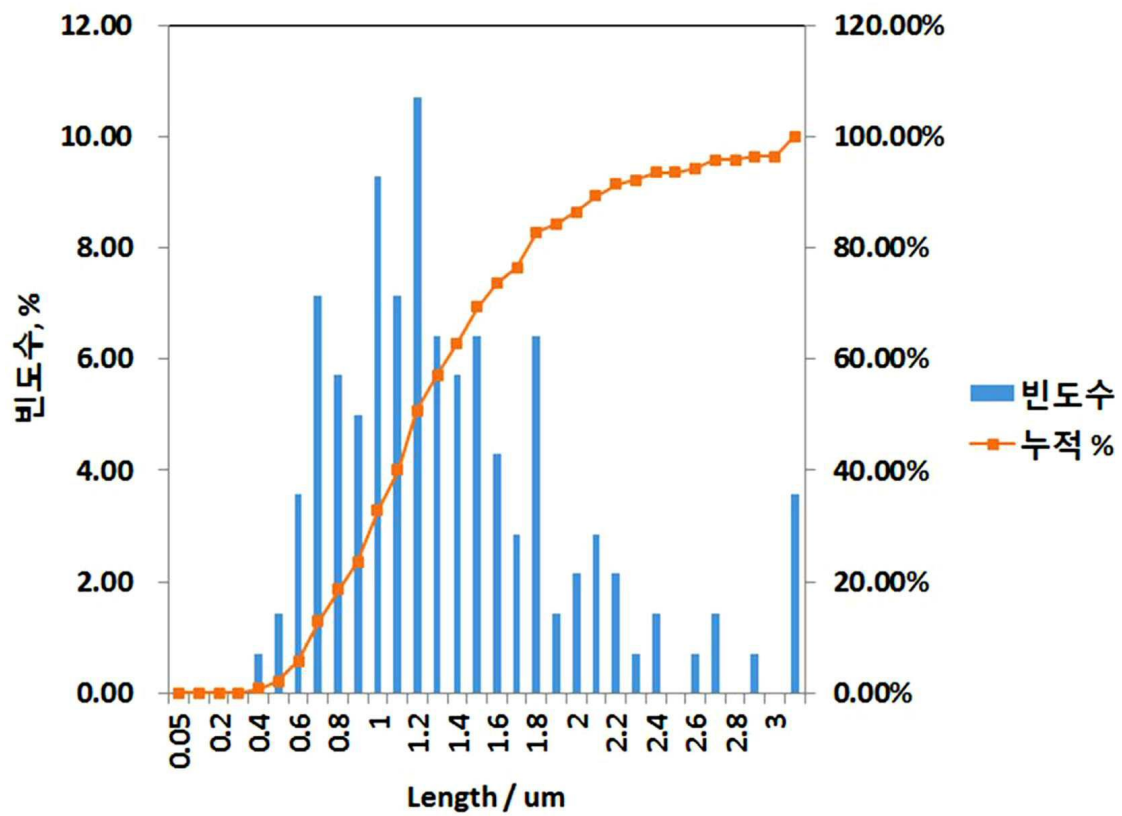
도면16



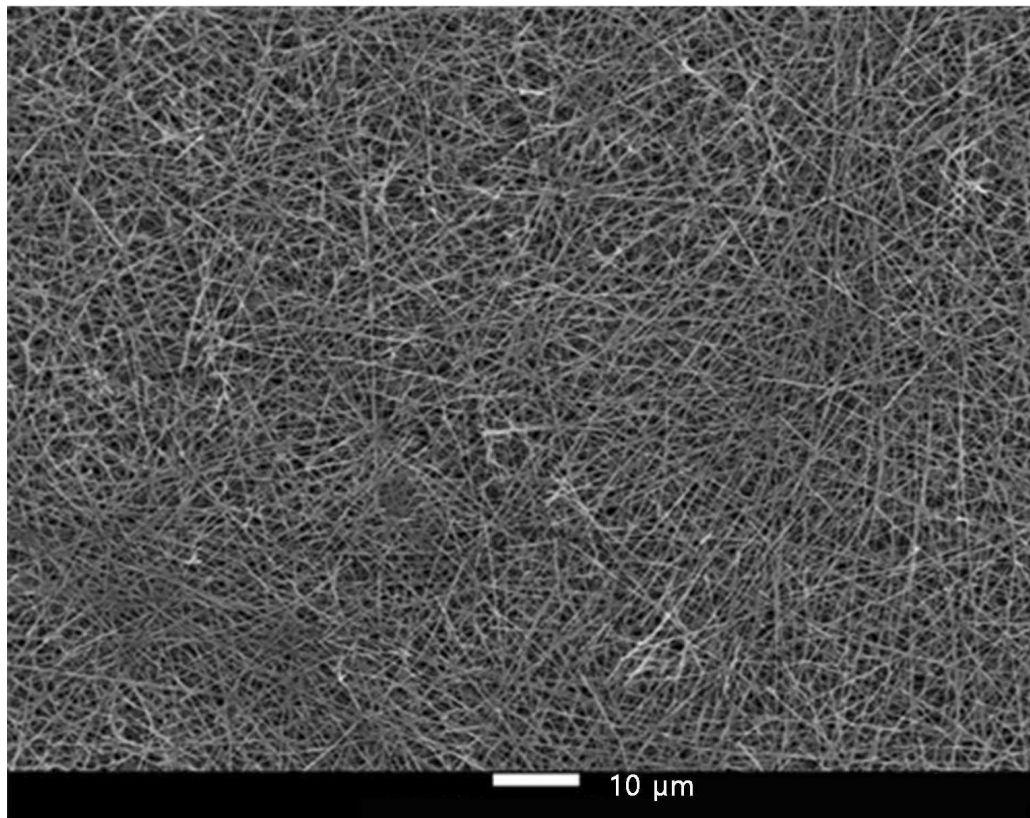
도면17



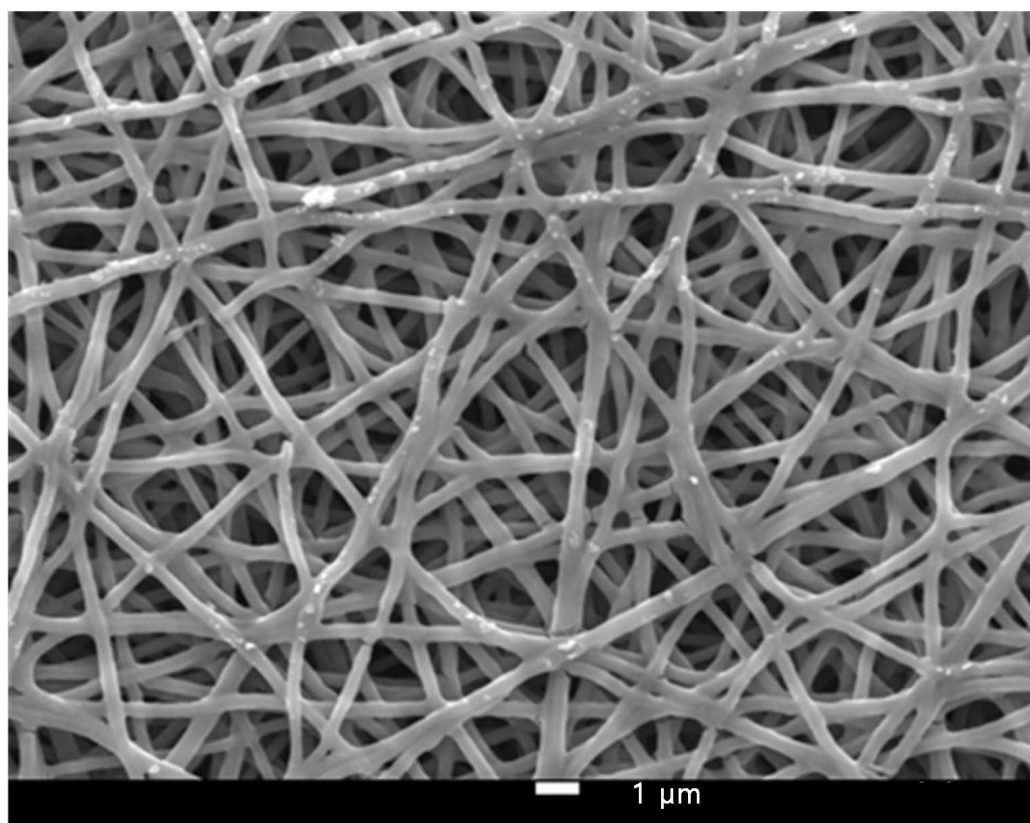
도면18



도면19



도면20



도면21

