



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0039317
(43) 공개일자 2014년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7001817
(22) 출원일자(국제) 2012년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월22일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051474
(87) 국제공개번호 WO 2012/175997
국제공개일자 2012년12월27일
(30) 우선권주장
1110585.5 2011년06월22일 영국(GB)

(71) 출원인
애크 에너지 리미티드
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 런콘 더 히쓰 비
지니스 앤드 테크니컬 파크
(72) 발명자
크리스 앤디
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 런콘 더 히쓰 비
지니스 앤드 테크니컬 파크 애크 에너지 리미티드
베인스 닉
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 런콘 더 히쓰 비
지니스 앤드 테크니컬 파크 애크 에너지 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

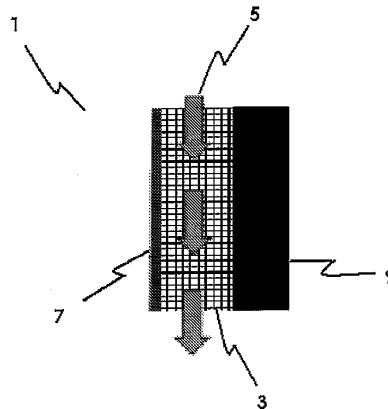
전체 청구항 수 : 총 126 항

(54) 발명의 명칭 캐소드 전극 물질

(57) 요약

본 발명은, 다공성 골격 매체를 포함하는 연료 전지 캐소드 전극에 관한 것으로서, 상기 매체의 표면은 증강된 활성화 거동을 유도하도록 개질되거나, 또는 달리 배열되거나 구성되고, 상기 증강된 활성화 거동은, 전극의 주어진 체적에 대해 표면적을 증가시킴으로써, 및/또는 전극 상의 반응성 사이트의 갯수 및/또는 활용도를 증가시킴으로써 유도된다. 그러한 캐소드 전극을 가지는 연료 전지, 그러한 캐소드 전극의 제조 방법 및 연료 전지에 사용되는 그러한 캐소드 전극의 용도도 개시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

포터 앤디

영국 더블유에이7 4큐엑스 체서 런콘 더 히쓰 비지
니스 앤드 테크니컬 파크 애칼 에너지 리미티드

도슨 크레이그 피.

영국 더블유에이7 4큐엑스 체서 런콘 더 히쓰 비지
니스 앤드 테크니컬 파크 애칼 에너지 리미티드

다운스 클레어 루이스

영국 더블유에이7 4큐엑스 체서 런콘 더 히쓰 비지
니스 앤드 테크니컬 파크 애칼 에너지 리미티드

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 골격 매체(skeletal medium)를 포함하는 연료 전지 캐소드 전극으로서,
상기 매체의 표면은 증강된 활성화 거동을 유도하도록, 개질되거나 또는 달리 배열되거나 구성되고,
상기 증강된 활성화 거동은, 전극의 주어진 체적에 대해 표면적을 증가시킴으로써, 및/또는 전극 상의 반응성 사이트(reactive site)의 갯수 및/또는 활용도를 증가시킴으로써 유도되는,
연료 전지 캐소드 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 하나 이상의 증가된 표면적 존(zone)을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 탄소의 스퍼터링된 코팅을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 물리흡착된(physisorbed) 탄소를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 템플레이팅된(templated) 탄소의 적층을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 화학 기상 증착된 탄소를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 화학 기상 침윤된(chemical vapour infiltrated) 탄소를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 단위 표면적당 증가된 전기화학적 반응성 사이트의 영역을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 매체의 표면 개질은 액체 화학적 개질을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 매체의 표면 개질은 하나 이상의 산화된 영역을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 하나 이상의 산화된 영역은 질산이나 황산과 같은 강산, 및/또는 과황산암모늄과 같은 강산화제에 노출시킴으로써 형성되는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면 개질은 기상(gas-phase) 화학적 개질을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 기상 화학적 개질은 산소 플라즈마 처리에 의해 이루어지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면 개질은 플라즈마 에칭을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 15

제8항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면 개질은 열처리를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 배열 또는 구성은 상기 전극을 압축하는 공정을 포함할 수 있는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 압축 공정이, 권장되는 압축비를 상당히 초과하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 80% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 70% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 60% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 50% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 압축가능형인, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 유연한 섬유계 구조를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 직물(cloth)을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 25

제24항에 있어서,
상기 탄소 직물이 직조된 것이거나 편직된 것인, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 26

제25항에 있어서,
상기 탄소 직물이 직조된 것인, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 27

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 페이퍼를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 28

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 베일(veil)을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 29

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소/PTFE 복합 매체를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 30

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 에어로젤을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 31

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 활성 탄소 직물을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 32

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 압축된 탄소 펠트(felt)를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 33

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 강성(rigid) 탄소 구조를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 34

제33항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 망상 유리질 탄소(reticulated vitreous carbon)를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 35

제1항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 2mm 이하의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 36

제1항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 1mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 0.4mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 38

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 0.25mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 하나 이상의 패널 형태를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 40

제39항에 있어서,
상기 하나 이상의 패널이 250mm×250mm의 치수를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체의 표면이 캐소드액에 대해 반응성을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 42

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $600 \sim 30,000 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 의 비표면적을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 43

제1항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $3,000 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ 의 비표면적을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 44

제1항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 이하의 관통면(through-plane) 전기 저항을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 45

제1항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 이하의 관통면 전기 저항을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 46

제1항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 80°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 47

제1항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 95°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 48

제1항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 120°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 49

제1항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 증가된 압력에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 50

제49항에 있어서,

상기 증가된 압력이 대기압(또는 주위 압력)보다는 높지만, 5bar(절대압)보다는 낮은, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 51

제1항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $5 \times 10^{11} \text{ m}^2$ 이상의 기공 구조 투과성(permeability)을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 52

제1항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 탄소 또는 금속 중 하나 이상을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 53

제1항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 자체 지지형(self supporting)인, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 54

제1항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면의 개질, 배열 또는 구성이 상기 캐소드 전극의 습윤성(wettability)을 증가시키는, 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 55

다공성 골격 매체를 제공하는 단계; 및 증강된 활성화 거동을 유도하도록 상기 매체의 표면을 개질하거나, 달리 구성 또는 배열하는 단계를 포함하는,

연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 56

제55항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 상기 매체의 표면적을 증가시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 57

제56항에 있어서,

상기 매체의 표면적이, 하나 이상의 증가된 표면적 준을 제공함으로써 증가되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 58

제55항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 상기 매체의 표면을 탄소 입자로 스퍼터 코팅하는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 59

제58항에 있어서,

상기 스퍼터링 공정이 진공 스퍼터링 공정을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 60

제55항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 상기 매체 상에 탄소 입자를 물리흡착시키는 공정을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 61

제60항에 있어서,

상기 물리흡착 공정이, 탄소 입자를 캐리어 중에 현탁시키는 단계; 상기 매체를 상기 탄소 입자의 현탁액과 접촉시키는 단계; 및 탄소 입자가 물리흡착을 통해 상기 매체 상에 적층된 상태로 잔존하도록 상기 캐리어를 증발시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 62

제61항에 있어서,

상기 탄소 입자가 상기 매체에 부착되도록 상기 탄소 입자를 열처리하는 단계를 추가로 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 63

제55항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 탄소를 상기 매체에 적용하기 위한 템플레이팅 방법을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 64

제63항에 있어서,

상기 템플레이팅 방법이, 템플레이트를 상기 매체에 적용하는 단계; 상기 템플레이트 위에 탄소를 적층하는 단계; 및 상기 템플레이트를 제거하여 상기 매체의 표면 상에 적층된 탄소를 남기는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 65

제64항에 있어서,

상기 템플레이트가 가용성인, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 66

제63항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 템플레이트가, 의도된 어플리케이션을 위해 선택된 특정 형태로 상기 매체 상에 배열되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 67

제55항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 상기 표면 상에 탄소를 화학 기상 증착시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 68

제55항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 상기 표면 내부에 탄소를 화학 기상 침윤시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 69

제55항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 단위 면적당 전기화학적 반응성 사이트의 갯수를 증가시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 70

제69항에 있어서,

상기 매체의 표면 화학을 변화시키기 위한 액체 화학적 개질 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 71

제70항에 있어서,

상기 매체의 표면을 산화시키는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 72

제71항에 있어서,

상기 산화 단계가, 질산이나 황산과 같은 강산, 및/또는 과황산암모늄과 같은 강산화제를 사용하여 실행되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 73

제55항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가, 기상 화학적 개질 공정을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 74

제73항에 있어서,

상기 기상 화학적 개질 공정이 산소 플라즈마 처리에 의해 이루어지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 75

제55항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가 플라즈마 에칭을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 76

제75항에 있어서,

상기 플라즈마 에칭이 상기 매체의 표면 내로 미세기공(micropore)을 식각하는 단계를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 77

제55항 내지 제76항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체의 표면을 개질하는 단계가 열처리를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 78

제55항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매체를 배열 또는 구성하는 단계가 상기 전극을 압축하는 단계를 포함할 수 있는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 79

제78항에 있어서,

상기 압축 공정이, 권장되는 압축비를 상당히 초과하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 80

제55항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 압축가능형인, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 81

제55항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 80% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 82

제55항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 70% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 83

제55항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 60% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 84

제55항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 그 본래 두께의 50% 미만으로 압축되는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 85

제55항 내지 제84항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가, 유연한 섬유계 구조를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 86

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 직물을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 87

제86항에 있어서,
상기 탄소 직물이 직조된 것이거나 편직된 것인, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 88

제87항에 있어서,
상기 탄소 직물이 직조된 것인, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 89

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 페이퍼를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 90

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다공성 골격 매체가 탄소 베일을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 91

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 탄소/PTFE 복합 매체를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 92

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 탄소 에어로겔을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 93

제55항 내지 제88항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 활성화 탄소 직물을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 94

제55항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 압축된 탄소 펠트를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 95

제55항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 강성 탄소 구조를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 96

제95항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 망상 유리질 탄소를 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 97

제55항 내지 제96항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 2mm 이하의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 98

제55항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 1mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 99

제55항 내지 제98항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 0.4mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 100

제55항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 0.25mm 미만의 두께를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 101

제55항 내지 제100항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 하나 이상의 패널 형태를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 102

제101항에 있어서,

상기 하나 이상의 패널이 $250\text{mm} \times 250\text{mm}$ 의 치수를 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 103

제55항 내지 제102항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체의 표면이 캐소드액에 대해 반응성을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 104

제55항 내지 제103항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $600 \sim 30,000 \text{cm}^2/\text{cm}^2$ 의 비표면적을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 105

제55항 내지 제104항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $3,000 \text{cm}^2/\text{cm}^2$ 의 비표면적을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 106

제55항 내지 제105항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $17 \text{m}\Omega \text{cm}^2$ 이하의 관통면 전기 저항을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 107

제55항 내지 제106항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $5 \text{m}\Omega \text{cm}^2$ 이하의 관통면 전기 저항을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 108

제55항 내지 제107항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 80°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 109

제55항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 95°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 110

제55항 내지 제109항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 120°C 에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 111

제55항 내지 제110항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, 증가된 압력에서 안정한, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 112

제111항에 있어서,

상기 증가된 압력이 대기압(또는 주위 압력)보다는 높지만, 5bar(절대압)보다는 낮은, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 113

제55항 내지 제112항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질이, $5 \times 10^{11} \text{ m}^2$ 이상의 기공 구조 투과성을 가지는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 114

제55항 내지 제113항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 탄소 또는 금속 중 하나 이상을 포함하는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 115

제55항 내지 제114항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 골격 매체가 자체 지지형인, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 116

제55항 내지 제115항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면의 개질, 배열 또는 구성이 상기 캐소드 전극의 습윤성을 증가시키는, 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 117

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극을 가지는 연료 전지.

청구항 118

연료 전지에 사용되는, 제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극의 용도.

청구항 119

휴대폰 마스트(mast)용 백업 파워 어플리케이션에 사용되는, 제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극의 용도.

청구항 120

약 2kW 내지 10kW의 전력을 필요로 하는 컴퓨터 시스템 어플리케이션에 사용되는, 제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극의 용도.

청구항 121

오프-그리드(off-grid) 어플리케이션용 교체형 디젤 엔진 발전기 또는 대형 백업 파워와 같은 고정식 파워에 사용되는, 제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극의 용도.

청구항 122

자동차를 포함하는 수송 어플리케이션에 사용되는, 제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 전극의 용도.

청구항 123

실질적으로, 첨부 도면을 참조하여 본 명세서에 기재되고 첨부 도면에 제시된 바와 같은 연료 전지 캐소드 전극.

청구항 124

실질적으로, 첨부 도면을 참조하여 본 명세서에 기재되고 첨부 도면에 제시된 바와 같은 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법.

청구항 125

실질적으로, 첨부 도면을 참조하여 본 명세서에 기재되고 첨부 도면에 제시된 바와 같은 연료 전지 캐소드 전극을 가지는 연료 전지.

청구항 126

실질적으로, 첨부 도면을 참조하여 본 명세서에 기재되고 첨부 도면에 제시된 바와 같은 연료 전지 캐소드 전극의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전체적으로 연료 전지 캐소드 전극에 관한 것이며, 보다 구체적으로는, 증강된 활성화 거동을 유도하도록, 그 표면이 개질되거나 또는 달리 배열되거나 구성되는 캐소드 전극에 관한 것이다. 그러한 캐소드 전극의 제조 방법도 개시된다. 또한, 이러한 타입의 캐소드 전극을 가지는 연료 전지도 개시된다. 연료 전지에 사용되는 그러한 캐소드 전극의 용도도 제공된다.

배경기술

[0002] 캐소드 전극은 여러 해 동안, 예를 들면, 연료 전지와 같은 응용분야에 사용되었고, 그 기술은 잘 알려져 있다. 특별한 응용분야에서는, 탄소 관류형(through-flow) 전극이 캐소드로서 사용될 수 있다. 그러한 전극의 주된 기능은 전기화학적 반응이 일어나는 표면적을 제공하고; 전극/액체 계면을 출입하는 전자를 2극성 또는 단극성 플레이트를 통해 외부의 전기 회로로 수송하고; 취약한 폴리머 전해질 멤브레인을 지지하고; 전극을 통해 반응물들이 최적의 유동을 할 수 있도록 하는 것이다.

[0003] 이러한 타입의 전극의 예가 도 1에 도시되어 있다. 도 1에서, 전체적으로 참조번호 1로 표시된 전극은 멤브레인(7)과 2극성 플레이트(9) 사이에 다공성 전극 물질(3)이 설치되어 구성된다. 캐소드액(catholyte)의 유동은 화살표 5로 표시되어 있다.

[0004] 만일 전극이 그것의 주된 기능(전술한 기능) 중 어느 하나라도 실행하지 못하게 되면, 전기화학적 반응 속도의 감소를 초래하거나 또는 셀 구성 요소에 대한 손상을 일으킬 수 있다.

[0005] 캐소드 전극의 제조를 위해 다양한 물질이 제안되고 사용되었지만, 활용가능한 표면적의 부족 및 불량한 전도도 등을 포함하여 여러 가지 문제를 안고 있다.

[0006] 예를 들면, 망상 유리질 탄소(reticulated vitreous carbon; RVC) 전극과 같은 경직성 탄소 전극은 다른 전극 물질과 비교했을 때 반응에 활용가능한 표면적이 상대적으로 부족하다는 문제가 있다. RVC 전극의 또 다른 단점은, 전극의 스트랜드(strand) 단부의 날카로운 예리한 부분들이 폴리머 전해질 멤브레인에 천공을 야기하여 단락(short-circuit)을 초래할 수 있다는 점이다. 또한 RVC 전극을 충분히 얇은 형태로 제조하는 것이 어렵다.

[0007] 탄소 펠트(felt)와 같은 보다 유연한 섬유계 전극은 RVC보다는 높은 표면적을 제공하지만, 전기 전도도가 상대적으로 낮다. 예전부터 전극 캐비티(cavity) 내의 펠트의 압축을 증가시키는 것이 전기 전도도를 증가시키는 데 도움이 되는 것으로 알려져 있지만, 이것은 종종 유체 유동에 대한 저항의 증가, 물질을 통해 전해질을 펌핑하는 데 필요한 에너지의 증가를 수반한다. 그뿐 아니라, 그러한 압축력은 탄소 섬유의 파손에 의한 펠트 물질

의 손상을 초래할 수 있다.

[0008] 다른 물질들로는, 연료 전지의 애노드 상에 인쇄되는 촉매 잉크에 사용되는 것과 유사한, 표면적이 높은 활성 탄소 등이 있지만, 이것들은 마이크로급 및 나노급 기공 구조를 통해 충분한 액체 전해질을 유동시킬 수 있을 정도로 도전성 물질이 아니므로, 매우 바람직하지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 종래 기술과 관련된 기술적 문제점을 해결하는 한편, 종래 기술의 구성으로는 이제까지 도모되지 않았거나 가능하지 않았던 여러 가지 부가적 이점을 제공하며, 이는 후술하는 설명으로부터 명백해질 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은, 증강된 활성화 거동을 유도하도록, 표면이 개질되거나 또는 달리 배열되거나 구성되는 캐소드 전극, 그의 제조 방법, 그러한 타입의 캐소드 전극을 가지는 연료 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 다공성 골격 매체(skeletal medium)를 포함하는 연료 전지 캐소드 전극으로서, 전극의 주어진 체적에 대해 상기 매체 표면적을 증가시킴으로써, 및/또는 전극 상의 반응성 사이트(reactive site)의 갯수 및/또는 활용도를 증가시킴으로써, 증강된 활성화 거동을 유도하도록 상기 매체 표면이 개질되거나, 또는 달리 배열되거나 구성되는, 캐소드 전극이 제공된다.

[0012] 바람직한 전극 물질은, (전술한 바와 같은) 연료 전지 전극의 요건을 충족시키는 전극 물질을 얻을 수 있도록, 이용가능한 물질의 개질시킴으로써 획득될 수 있다. 어플리케이션에 따라 요구되는 전기 전도도, 액체 전해질 유동 분배 및 멤브레인 지지를 제공하는 전극 구조로부터 시작하여, 그 표면을 상당한 성능 향상을 달성하기에 충분한 정도로 개질하는 것이 유리할 수 있다.

[0013] '증강된 활성화 거동을 유도한다'는 것은, 상기 캐소드 전극이, 예를 들면, 개질되거나, 배열되거나 또는 구성되지 않은 동일한 전극에 비해 더 큰 효율로 작동하므로, 동일한 체적의 전극으로부터 더 많은 전력이 생성될 수 있다는 것을 의미한다. 표면의 개질은 다양한 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들면, 한 가지 방식은 전극의 유효 표면적을 증가시키는 것일 수 있다. 또 다른 방법은, 특정한 작용기가 전극 표면에 존재할 가능성이 높아지도록 전극의 표면 화학을 변화시킴으로써, 반응에 활용가능한 전극 표면의 비율을 증가시키는 것이다.

[0014] '또는 달리 배열되거나 구성된다'는 것은, 다공성 전극 물질이 증강된 활성화 거동을 유도하기 위해 본 명세서에 기재된 바와 같은 필수적 성질을 가진다는 것으로 이해된다. 이러한 필수적 성질에는, (여러 가지 중에서도) 예를 들면 반응제들과의 반응을 위한 충분히 높은 표면적 활용도 및/또는 반응 거동을 촉진하기에 충분한 갯수의 표면 상 반응성 사이트를 가지는 것, 그 밖의 후술되는 특허청구범위에 기재된 종속적 또는 독립적 성질 등이 포함된다.

[0015] 하나 이상의 구현예에 있어서, 다공성 전극 물질(골격 매체)은 본 명세서에 기재된 바와 같은 증강된 활성화 거동을 나타내는 필수적 성질을 가지는 기존의 물질을 포함할 수 있는 것으로 이해된다. 이것은, 예를 들면, 개질되지 않은 기재(substrate) 또는 다공성 전극 매체를 포함할 수 있고, 그것이 가지는 본래의 유리한 성질로 인해 연료 전지 용도에 동등하게 사용되어, 증강된 활성화 거동을 유도할 수 있다.

[0016] 즉, 본 발명은, 몇몇 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체를 개질하지 않고서 달성될 수 있다. 이와 같이, 다공성 골격 매체는 '달리 배열되거나 구성될 수 있다'.

[0017] 연료 전지는 자동차 및 휴대용 전자기기와 같은 휴대형 어플리케이션용으로 여러 해 동안 알려져 왔지만, 연료 전지가 심도있게 실제로 고려된 것은 최근의 일이다. 가장 간단한 형태에 있어서, 연료 전지는 연료와 산화제를 반응 생성물(들)로 변환시키고, 그 공정에서 전기와 열을 생성하는 전기화학적 에너지 변환 장치이다. 그러한 전지의 일례에 있어서, 수소는 연료로 사용되고, 공기 또는 산소가 산화제로서 사용되며, 반응 생성물은 물이다. 가스는 각각, 2개의 전극 사이에서 전기적으로 하전된 입자를 운반하는 고체 또는 액체 전해질에 의해 분리된, 촉매 작용하는 확산형 전극에 공급된다. 간접형 또는 산화환원 연료 전지에 있어서, 산화제(및/또는 몇몇 경우에는 연료)는 전극에서 직접 반응하지 않고, 대신에 산화환원 커플(couple)의 환원된 형태(연료에 있어서는 산화된 형태)와 반응하여 산화시키고, 이러한 산화된 종(species)이 캐소드에 공급된다.

[0018] 본 발명과 관련하여 특히 흥미로운 점은 전지의 캐소드 영역(전극)에서 일어나는 반응이다. 전극의 표면 화학

을 변화시킴으로써, 증강된 전기화학적 반응이 이루어질 수 있고, 그 결과 생산성 및/또는 효율이 증대될 수 있다.

- [0019] 제1항에 기재된 캐소드 전극은 약 2~10kW의 전력을 필요로 하는 휴대폰 마스트 및 컴퓨터 시스템용 백업 파워와 같은 연료 기술 어플리케이션; 오프-그리드(off-grid) 어플리케이션용 교체형 디젤 엔진 발전기 또는 대형 백업 파워와 같은 고정식 파워; 및 자동차를 포함하는 수송 어플리케이션에 특히 효과적일 수 있다.
- [0020] 증강된 활성화 거동은 전극의 주어진 체적에 대한 표면적의 증가 및/또는 전극 상의 반응성 사이트의 갯수 및/또는 활용성의 증가에 의해 유도되는데, 후자는 전기화학적 반응을 위한 유효 표면적을 증가시킨다.
- [0021] 다공성 골격 매체의 표면 개질은 하나 이상의 증강된 표면적 준을 유도할 수 있다. 즉, 그러한 개질은 전극의 표면적을 증가시키는 작용을 한다. 반응제에 노출되는 표면 전극 물질의 양의 물리적 증가는 전기화학적 반응이 일어나는 기회를 더욱 증대시킬 것이다.
- [0022] 상기 매체의 표면 개질은 탄소의 스퍼터링된 코팅을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 스퍼터링 기술을 이용함으로써, 지지 구조체(다공성 골격 매체) 상에 활성화 전극 물질(예를 들면, 탄소)의 작은 입자를 적층시킬 수 있다. 유리하게는, 상기 코팅 공정에 사용되는 파라미터를 제어하면 적층되는 입자의 형태학(morphology)을 제어할 수 있을 것이다. 형태를 제어함으로써 반응제에 노출되는 표면적의 양을 최적화할 수 있다.
- [0023] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 물리흡착된(physisorbed) 탄소를 포함할 수 있다. 이러한 형태의 표면 개질 공정은 높은 표면적 또는 전기화학적 성질에 대해 선택된 탄소 입자를 첨가하는 공정을 포함한다. 적층되는 부가적 탄소의 유형을 선택하는 능력은 표면 활성화 공정에 대한 고도의 제어를 제공한다. 특정한 캐소드액에 대한 반응성을 극대화하는 특정한 고표면적 탄소가 선택될 수 있다.
- [0024] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 템플레이트화(templated) 탄소의 적층을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 이 기술은 탄소의 첨가 이전에 템플레이팅 전구체를 사용하는 단계를 포함한다. 전극의 표면적을 증가시키는 것뿐만 아니라, 이 기술은 전극 표면 형태학(템플레이트의 선택을 통해)과 전극 표면 화학(탄소 전구체 및 처리 조건의 선택을 통해)을 모두 충분히 제어하는 것을 가능하게 한다.
- [0025] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 화학 기상 증착된 탄소를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 화학 기상 증착(CVD) 기술은 지지 골격으로서 다공성 골격 매체의 표면을 이용하여 부가적 탄소 구조체를 '성장'시키는 데 활용될 수 있다. 부가적 탄소종이 표면 상에 형성되는 조건을 변경 및 조절함으로써, 얻어지는 전극의 마이크로구조의 조절을 가능하게 한다.
- [0026] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 화학 기상 침윤된(chemical vapour infiltrated) 탄소를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 화학 기상 침윤(CVI) 기술은 CVD 기술(앞에 기재됨)과 유사한 방식으로 부가적 탄소 구조체를 '성장'시키는 데 활용될 수 있다.
- [0027] 캐소드 전극의 생산성 및/또는 효율을 향상시키기 위한 효율적 기술은 전극이 반응제에 대해 더 큰 반응성을 가지도록 그 표면 화학을 변화시키는 것이다. 이러한 방식으로, 매체의 표면은 증강된 활성화 거동을 유도하도록 개질된다. 따라서, 매체의 표면 개질은 단위 표면적당 전기화학적 반응성 사이트가 증가된 영역을 포함할 수 있다. 단위 면적당 반응성 사이트의 갯수, 즉 반응성 사이트 밀도를 증가시킴으로써, 반응에 필요한 특정한 작용기가 액체 반응제와 접촉할 가능성이 증가된다. 반응성 사이트의 비율이 높으면 연료 전지의 전류 및 전력 밀도가 증가된다.
- [0028] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 액체 화학 개질을 포함할 수 있다. 이 기술이 가지는 적어도 하나의 이점은, 상업적으로 입수가 가능한 저가의 처리제를 이용할 수 있어서 그러한 처리를 실행하는 부가적 비용을 낮게 유지할 수 있다는 점이다. 또 다른 이점은 사용되는 특정한 처리제가 특정한 캐소드액에 대해 요구되는 최적의 표면 개질을 생성하도록 조절될 수 있다는 점이다.
- [0029] 사용되는 캐소드액에 따라, 매체의 표면 개질은 하나 이상의 산화된 영역을 포함할 수 있다. 매체의 표면을 산화시킴으로써, 매체의 표면 화학이 변경되고, 그 결과 반응제들간의 반응을 위한 반응성 사이트의 갯수가 증가된다. 물론, 그 표면은 다수의 산화된 영역을 포함할 수 있는 것으로 이해된다.
- [0030] 하나 이상의 구현예에 있어서, 질산 또는 황산과 같은 강산, 및/또는 과황산암모늄과 같은 강산화제에 노출시킴으로써 하나 이상의 산화된 영역이 형성될 수 있다.
- [0031] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 기상(gas-phase) 화학적 개질을 포함할 수 있다. 기상 화학

적 개질은 보다 많은 반응성 표면 사이트를 생성하여 반응을 일으키도록 작용한다. 이러한 기술의 특별한 이점은, 기체 처리 공정이 전극의 후처리 클린업을 필요로 하지 않고, 기공 침윤이 양호하게 달성될 수 있으며, 처리 가스(들)의 선택이 캐소드 용액의 특별한 요건에 부합되도록 최종적으로 얻어지는 표면 화학을 조절하는 데 이용될 수 있다는 점이다.

- [0032] 기상 화학 개질은, 예를 들면, 산소 플라즈마 처리에 의해 이루어질 수 있다. 이것은 사용되는 캐소드액에 따라 특히 유리할 수 있다.
- [0033] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 플라즈마 에칭을 포함할 수 있다. 플라즈마의 사용을 제어하여 다공성 골격 매체의 표면 내에 매체를 식각하면, 본래의 상태에 비해 만족스러운 수준으로 물질의 유동, 지지 및 전기 전도성을 유지하면서 표면적을 증가시킬 수 있다.
- [0034] 부가적 또는 대안적으로, 상기 매체의 표면 개질은 열처리를 포함할 수 있다. 전극의 열처리는 미세기공(micropore)이 다공성 골격 매체의 표면 화학을 변화시키도록 유도함으로써, 캐소드 전극의 생산성을 향상시킬 수 있다. 이 기술의 특별한 이점은, 추가의 반응제가 필요하지 않고, 복잡성이 감소된 처리를 제공하며, 잠재적으로 비용이 절감된다는 점이다.
- [0035] 매체의 배열 또는 구성은 전극을 압축하는 단계를 포함할 수 있다. 종래에, 플로우 전지(flow battery) 및 전기화학적 반응기의 탄소 전극은 그 본래 두께의 약 80%까지만 압축되어야 하는 것으로 생각되었다(참고문헌예; Montiel et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 4501-4511). 그러나, 본 발명자들은 놀랍게도, 특정한 연료 전지 어플리케이션에 대해서, 몇몇 캐소드 물질은 그 본래 두께의 80%보다 훨씬 적게 압축되었을 때 최적의 성능을 나타낼 수 있다는 것을 발견했다. 몇몇 경우에는, 캐소드 물질이 그 본래 두께의 50% 미만으로 압축되었을 때 최적의 성능이 얻어졌다. 이론에 얽매어려는 것은 아니지만, 그러한 압축은 매체의 전도도와 멤브레인 표면에 근접한 영역에서 캐소드의 표면적을 증가시키는 것으로 생각된다. 이러한 이득은 놀랍게도 압축으로부터 얻어지는 유동의 감소보다 더 크다. 압축 이전 또는 이후에, 전극은 더욱 개질될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.
- [0036] 따라서, 캐소드 전극의 배열 또는 구성은 다공성 전극을 그 본래 두께의 80% 미만, 바람직하게는 70% 미만, 보다 바람직하게는 60% 미만, 더욱 바람직하게는 50% 미만으로 압축하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 당업자라면, 다공성 골격 매체의 표면 화학을 개질하기 위한 전술한 기술들은 개별적으로 또는 조합하여 사용될 수 있음을 인식할 것이다. 전술한 기술들의 조합은 캐소드 전극의 증강된 활성화 거동을 유도하는 데에 매우 바람직한 상승 효과를 가져올 수 있을 것이다.
- [0038] 다공성 골격 매체는 강성(rigid) 탄소 구조를 포함할 수 있다. 이것은 전극의 강도와 견고성을 향상시키는 한편, 모든 방향에서 양호한 전기 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0039] 다공성 골격 매체는 망상 유리질 탄소(RVC)를 포함할 수 있다. RVC는 미세다공질이고 유리질인 탄소 전극 물질이다. RVC는 체적에 대한 표면적의 비가 높고 가공 조건의 넓은 범위의 공정 조건에 걸쳐 최소의 반응성을 가질 뿐만 아니라, 저가이고 취급이 용이하다. RVC 전극을 가진 전기화학적 셀의 설계는 균일한 전류와 전위차 분포, 낮은 내부 음 저항(ohmic internal resistance), 그리고 전극 표면에 대한 전기활성종의 높은 비율의 질량 수송을 가능하게 한다.
- [0040] 다공성 골격 매체는 유연한 섬유계 구조를 포함할 수 있다. 유연한 섬유계 구조는 반응제에 대한 양호한 표면적 노출을 제공할 수 있다.
- [0041] 다공성 골격 매체는 압축된 탄소 펠트를 포함할 수 있다. 전극 내부의 펠트의 압축은 전기 전도도를 증가시키는 데 도움이 될 수 있다.
- [0042] 일 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체는 탄소/PTFE 복합 매체를 포함한다. 다른 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체는 탄소 에어로졸을 포함한다. 또 다른 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체는 탄소 직물(cloth)을 포함할 수 있다. 그러한 탄소 직물은 조르플렉스(Zorflex) 활성화 탄소 직물을 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체는 탄소 페이퍼 또는 탄소 베일(veil)을 포함할 수 있다.
- [0043] 또 다른 구현예에 있어서, 다공성 골격 매체는 탄소 직물을 포함할 수 있다. 본 발명자들은 놀랍게도, 몇몇 경우에 직물의 위브(weave)가 캐소드의 성능을 변화시킬 수 있다는 사실을 발견했다. 위브의 변경은 캐소드의 유동 특성을 변경시키고, 그 결과 성능이 조정될 수 있는 것으로 생각된다. 바람직하게는 상기 직물은 직조되거나

나 편집된 것이다.

- [0044] 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 2mm 이하의 두께, 보다 특별하게는 1mm 미만의 두께, 보다 특별하게는 0.4mm 이하의 두께, 더욱 특별하게는 0.25mm 미만의 두께를 가질 수 있다. 이와 같이, 상기 두께는 0.01mm 내지 2mm의 범위일 수 있다. 전체적으로 전지가 얇을수록 가동중인 연료 전지에 결합되었을 때 연료 전지에 대한 체적과 중량 측면의 더 높은 전력 밀도 - 이 두 가지 파라미터는 연료 전지 시스템 설계에 있어서 매우 중요한 것으로 간주될 수 있음 - 가 얻어지기 때문에 두께의 감소는 바람직하다.
- [0045] 다공성 골격 매체는 하나 이상의 패널 형태를 취할 수 있다. 보다 특별하게는, 상기 하나 이상의 패널은 250mm × 250mm의 치수를 가질 수 있다. 그러한 치수는, 예를 들면, 전극 제조의 용이성 및 수송의 용이성 측면에서 특히 적합할 수 있다.
- [0046] 다공성 골격 매체의 표면은 캐소드액에 대해 반응성을 가질 수 있다. 이것은, 지지 물질의 영역이 공정중에 처리되지 않은 상태인 경우에, 비록 감소된 용량이라는 하지만 전극 반응(들)을 실행할 수 있는 상태를 유지하기 때문에 유리하다.
- [0047] 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 600~30,000cm²/cm³의 비표면적을 가질 수 있다. 하나 이상의 구현예에 있어서, 상기 비표면적은 3,000cm²/cm³일 수 있다. 이와 같은 비표면적은 종래의 전극보다 현저히 더 높고, 이에 따라 본 발명에 따라 형성된 전극은 전기 전도도 및 발전 측면에서 연료 전지의 생산성을 증강시키는 데에 특히 적합하다.
- [0048] 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 17mΩcm² 이하의 관통면(through-plane) 전기 저항을 가질 수 있다. 보다 특별하게는, 상기 관통면 전기 저항은 5mΩcm² 이하일 수 있다. 이 값은 2극성 플레이트와의 접촉 저항을 포함한다. 연료 전지의 관련 컴포넌트를 통한 전기 전도에 의해 일어나는 효율 손실을 줄이기 위해 연료 전지에서는 낮은 저항이 종종 필요하다.
- [0049] 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 80℃에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정적일 수 있고; 대안적 또는 부가적으로, 95℃에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정적일 수 있고; 대안적 또는 부가적으로, 120℃에서 pH 0의 산화성 환경에서 안정적일 수 있다. 그러한 환경에서 전극 구조가 안정적이지 아닐 경우에는, 전극의 열화, 전기화학적 성능의 감소가 초래될 수 있고, 기계적 안정성에 대한 영향 및/또는 부식 생성물에 의한 연료 전지 시스템의 오염을 초래할 수 있다.
- [0050] 연료 전지는 또한 고압에서 가동될 수 있으므로, 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 그러한 압력에서 안정적일 수 있다. 바람직하게는, 연료 전지는 대기압(또는 주변 압력)보다 높고 절대압 5bar보다 낮은 압력에서 가동된다.
- [0051] 다공성 골격 매체 및/또는 상기 매체의 표면을 개질시키는 물질은 5×10¹¹ m² 이상의 기공 구조 투과성(permeability)을 가질 수 있다. 이러한 수준의 투과성은 액체 캐소드 반응제의 적절한 유동 용이성을 제공한다.
- [0052] 다공성 골격 매체는 하나 이상의 탄소 또는 금속을 포함할 수 있다. 유리하게는, 본 발명은 개질의 유연성(flexibility)을 제공하는데, 예를 들면, 반응성을 위한 유효 표면적을 증강시키기 위해 추가의 탄소로 코팅함으로써, 및/또는 더 많은 활성 사이트를 그 위에 생성하여 표면 화학을 변화시킴으로써 탄소 전극 기반 구조를 제공한다. 부가적으로, 본 발명은 또한, 본 명세서에 기재된 활성 탄소 표면으로 코팅함으로써, 그와는 다른 경우에 전극의 다른 요건을 제공하게 되는 전기화학적으로 비반응성인 구조체(예를 들면, 다공성 금속)를 활용하는 능력을 제공한다. 다공성 골격 매체는, 예를 들면, 하나 이상의 백금족 금속, 및 스테인레스 강, 오스테나이트의 니켈-크롬계 초합금과 티타늄을 포함하는 저활성 금속을 포함할 수 있다.
- [0053] 다공성 골격 매체는 자체-지지형(self-supporting)일 수 있다. 이에 따라, 다공성 골격 매체는 지지를 위한 추가적 수단을 필요로 하지 않을 수 있고, 독립형(stand-alone) 구조체로서 사용될 수 있다.
- [0054] 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 캐소드 전극의 표면 개질, 배열 또는 구성은 캐소드 전극의 습윤성(wettability)을 증가시킨다. 이것은 캐소드액을 펌핑하는 데 필요한 압력을 저하시키고, 그 결과 과류손(parasitic loss)을 감소시킴으로써 보다 효율적인 연료 전기를 제공할 수 있다.
- [0055] 또 다른 측면에서, 본 발명은 연료 전지 캐소드 전극의 제조 방법으로서, 다공성 골격 매체를 제공하는 단계; 및 증강된 활성화 거동을 유도하도록 상기 매체의 표면을 개질하거나 또는 달리 배열하거나 구성하는 단계를 포

합하는, 캐소드 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

- [0056] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 매체의 표면적을 증가시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0057] 매체의 표면적은 하나 이상의 증가된 표면적 존, 즉 동일한 전극 상의 인접한 영역보다 더 큰 비표면적을 가진 존을 제공함으로써 증가될 수 있다.
- [0058] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 상기 표면을 탄소 입자로 스퍼터 코팅하는 단계를 수반할 수 있다.
- [0059] 특정 구현예에 있어서, 상기 스퍼터링 공정은 진공 스퍼터링을 수반할 수 있다.
- [0060] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 매체 상에 탄소 입자를 물리흡착시키는 단계를 수반할 수 있다. 상기 물리흡착 공정은 다음과 같은 단계를 포함할 수 있다: 캐리어 내에 탄소 입자를 현탁시키는 단계; 상기 매체를 탄소 입자의 현탁액과 접촉시키는 단계; 및 상기 캐리어를 증발시켜 탄소 입자가 물리흡착에 의해 매체 상에 적층된 상태로 잔존하도록 하는 단계. 유리하게는, 이 기술을 이용하여 상기 적층된 입자가 물리흡착을 통해 정위치에 잔존하거나, 및/또는 상기 방법은 탄소 입자를 매체에 부착되도록 열처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로, 나피온(Nafion)(RTM)과 같은 양성자 전도성 폴리머가 탄소 입자를 부착시키는 수단으로서 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 고표면적 탄소(통상적으로 사용된)의 제약 인자일 수도 있는 불량한 전기 전도도가 별로 중요하지 않은데, 그것은 다공성 골격 매체의 주된 근간(backbone)이 대부분의 전도 경로를 위한 전자를 수송할 것이기 때문이다.
- [0061] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 탄소를 매체에 적용하기 위한 템플레이팅(templating) 방법을 수반할 수 있다.
- [0062] 상기 템플레이팅 방법은, 템플레이트를 매체에 적용하는 단계; 상기 템플레이트 위에 탄소를 적층하는 단계; 및 상기 템플레이트를 제거하여 상기 매체의 표면 상에 적층된 탄소를 남기는 단계를 포함할 수 있다. 템플레이트는 전극 표면 상에 탄소의 바람직한 형태를 부여하도록 선택될 수 있다.
- [0063] 하나 이상의 구현예에 있어서, 템플레이트는 가용성일 수 있다. 그러한 경우에 템플레이트가 보다 용이하게 제거될 수 있다.
- [0064] 템플레이트는 의도된 그것의 어플리케이션을 위해 선택된 특정 형태(formation)로 매체 상에 배열된다.
- [0065] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 그 표면에 탄소를 화학 기상 증착시키는 공정을 수반할 수 있다.
- [0066] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 그 내부에 탄소를 화학 기상 침윤시키는 공정을 수반할 수 있다.
- [0067] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 단위 면적당 전기화학적 반응성 사이트의 갯수를 증가시키는 단계를 수반할 수 있다. 이것은 전극의 생산성을 높일 수 있고, 결과적으로 종래의 캐소드 전극 연료 전지와 비교할 때 더 많은 양의 전기를 발생함으로써 연료 전지의 생산성을 높일 수 있다.
- [0068] 상기 방법은 매체의 표면 화학을 변화시키도록 액체 화학적 개질 공정을 수반할 수 있다.
- [0069] 상기 방법은 매체의 표면을 산화시키는 단계를 추가로 또는 대안적으로 수반할 수 있다.
- [0070] 하나 이상의 구현예에 있어서, 상기 산화 단계는 질산이나 황산과 같은 강산, 및/또는 과황산암모늄과 같은 강산화제를 사용하여 실행될 수 있다.
- [0071] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 기상(gas-phase) 화학적 개질 공정을 수반할 수 있다.
- [0072] 상기 기상 화학적 개질 공정은 산소 플라즈마 처리에 의해 이루어질 수 있다.
- [0073] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 플라즈마 에칭 공정을 수반할 수 있다.
- [0074] 플라즈마 에칭 공정은 매체의 표면 내에 미세기공을 식각하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 매체의 표면을 개질하는 단계는 열처리 공정을 수반할 수 있다.
- [0076] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 본 명세서에 기재된 캐소드 전극을 가진 연료 전지에 관한 것이다.
- [0077] 본 발명의 연료 전지는 FlowCath[®] 기술, 즉 수소가 애노드에서 촉매화되는 기술을 이용할 수 있다. 전자와 양성자는 산화환원 촉매 시스템을 함유하는 용액 중에 흡수되고, 상기 용액은 스택(stack)으로부터 외부 재생 용기로 연속적으로 흐른다. 재생기에서, 캐소드액은 공기 및 전자와 접촉하게 되고, 양성자와 공기로부터의 산소

는 반응하여 물을 형성하고, 물은 증기로서 재생기로부터 배출된다. 이어서, 캐소드액은 다시 전지로 흘러간다.

[0078] 또 다른 측면에 있어서, 본 발명은 본 명세서에 기재된 캐소드 전극의 연료 전지에서의 용도에 관한 것이다.

[0079] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

발명의 효과

[0080] 본 발명에 의하면, 증강된 활성화 거동을 유도하도록, 표면이 개질되거나 또는 달리 배열되거나 구성된 캐소드 전극, 그의 제조 방법, 그러한 캐소드 전극을 가지는 연료 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0081] 도 1은, 폴리머 전해질 멤브레인 및 2극성 플레이트 사이에 위치한 다공성 골격 매체의 측면도이다.

도 2는, 전기화학적 반응성을 증강시키기 위해 개질된 표면을 가진, 본 발명에 따라 형성된 다공성 골격 매체의 부분 측면도이다.

도 3은, 본 발명의 일 구현예에 따라 스퍼터-코팅 처리된 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을 비교하는 차트이다.

도 4는, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성된, 추가적 고도의 표면적 탄소를 첨가하기 위해 템플레이트를 사용하는 처리 공정을 거친 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을 비교하는 차트이다.

도 5는, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성되고, 표면 상의 반응성 사이트를 증가시키기 위해 산화제를 사용하는 전처리 공정을 거친 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을 비교하는 차트이다.

도 6은, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성되고, 전극 표면 상의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 기상 화학적 개질 공정을 사용하는 전처리 공정을 거친 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을 비교하는 차트이다.

도 7은, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성되고, 전극 표면 상의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 사전 열처리 공정을 거친 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을, 0.80V의 개방회로 전압에서 (편광 곡선과 전력 밀도 곡선을 이용하여) 비교하는 차트이다.

도 8은, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성되고, 전극 표면 상의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 질산 또는 황산 중에 침지시키는 사전 처리 공정에 이어서 열처리를 거친 전극을 가진 연료 전지와 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을, 0.80V의 개방회로 전압에서 (편광 곡선과 전력 밀도 곡선을 이용하여) 비교하는 차트이다.

도 9는, 본 발명의 일 구현예에 따라 형성되고, 전극 표면 상의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 질산 또는 황산 중에 침지시키는 사전 처리 공정에 이어서 열처리를 거친 전극을 가진 연료 전지 및 사전 열처리만을 거친 전극을 가진 연료 전지와, 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을, 0.80V의 개방회로 전압에서 (편광 곡선과 전력 밀도 곡선을 이용하여) 비교하는 차트이다.

도 10은, 본 발명의 일 구현예에 따른 열처리를 거친 흑연 펠트(graphitic felt) 캐소드 전극과 컨트롤 흑연 펠트 캐소드 전극의 상이한 친수성을 나타낸다.

도 11은, 본 발명의 일 구현예에 따른 산처리와 열처리를 거친 흑연 펠트 캐소드 전극과 컨트롤 흑연 펠트 캐소드 전극의 상이한 친수성을 나타낸다.

도 12는, 압축시 본 발명의 캐소드의 성능 변화를 나타내는 그래프이다.

도 13은, 본 발명에 따른 캐소드의 성능과 종래 기술에 따른 캐소드의 성능을 비교함과 아울러, 탄소 직물 전극의 위브 변화에 따른 성능의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 도 2를 참조하면, 참조 번호 11로 표시된 다공성 골격 매체의 측면도가 제시되어 있다. 다공성 골격 매체(11)의 표면(13)은 길이를 따라 반복되는 반구형 오목부(indentation)의 형태를 가지도록 형성되어 있다. 각각의 반구형 오목부는, 예를 들면, 참조 번호 15로 표시되어 있다. 이 구현예에 있어서, 반구형 오목부(15)는 서로

인접해 있다. 반구형 오목부(15)는 다공성 골격 매체(11)의 표면(13)의 개질을 이룬다. 따라서, 상기 표면(13)은 증강된 활성화 거동을 유도하도록 개질된 것이다. 이로써, 이와 같은 방식으로 형성된 전극은 단위 체적당 더 많은 양의 전류를 발생하도록, 양성자 및 산소와 같은 반응제의 증강된 표면적이라는 면에서 양호한 전기화학적 성능을 나타낸다.

[0083] 도 3을 참조하면, 개질되지 않은 RVC 캐소드 전극을 가진 연료 전지와, 스퍼터-코팅 처리를 거친 유사한 RVC 전극을 가진 연료 전지를 직접 비교한 차트가 예시되어 있다. 상기 두 경우에 있어서, 캐소드는 $50 \times 63 \times 2\text{mm}$ 의 치수를 가진 RVC 1인치당 100개의 기공으로 5배 압축되었다(이 RVC는 도 3의 파선의 경우에 전술한 바와 같이 추가로 개질되었다). 접촉부의 전도도를 증가시키기 위해 2극성 플레이트와 RVC 전극 사이에는 표준 가스 확산층(두께가 약 0.3mm 인 탄소 페이퍼)이 설치되었다. RVC 전극과 멤브레인 사이에는 탄소 베일($10\text{g}/\text{m}^2$)이 설치되었다. 멤브레인은 두께가 $50\mu\text{m}$ 이고 활성 면적이 $50 \times 50\text{mm}$ 인 상업적으로 입수가능한 멤브레인 전극 어셈블리로서, 애노드 촉매 부하(catalyst loading)가 $0.3\text{ mg Pt}/\text{cm}^2$ 인 것이었다. 캐소드액 유량이 $240\text{ml}/\text{분}$ 이고 셀 온도가 $79 \sim 86^\circ\text{C}$ 인 폴리옥소메탈레이트 캐소드액($\text{Na}_4\text{H}_3[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 의 0.3몰 수용액)이 사용되었다. 두께가 약 0.3mm 인 표준 가스 확산층이 애노드 격실(compartment)에 사용되었다. 애노드 격실 내 수소 압력은 $1.5 \sim 2\text{ bar}$ (절대압)였다. 컨트롤 연료 전지의 결과는 실선으로 표시되고, 본 발명의 구현예에 따라 형성된 캐소드 전극을 가진 연료 전지의 결과는 파선으로 표시된다. 0V 가속에서 $51\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 탄소 물질을 적층시킴으로써 실험적 캐소드 전극이 형성되었다. 그외에 가동 조건, 기타 연료 전지 성분 및 사용된 캐소드 용액은 동일했다. 파선으로 표시된 편광 곡선에서 알 수 있는 바와 같이, 스퍼터-코팅된 샘플의 성능이 실선의 편광 곡선으로 표시된 컨트롤 샘플에 비해 훨씬 우수하다(주어진 전류에 대해 셀 전압이 더 높다).

[0084] 도 4를 참조하면, 도 3에 도시된 것과 유사한 차트가 예시되어 있다. 그러나, 이 도면에서는 개질되지 않은 RVC 캐소드 전극을 가진 컨트롤 셀의 연료 전지 성능과, 유사한 RVC 전극을 가졌으며 기존 RVC 지지 구조체(다공성 골격 매체)에 추가적 고도의 표면적 탄소를 첨가하기 위해 템플레이트 사용한 처리 공정을 거친 연료 전지의 성능이 직접 비교되었다. 그외에 가동 조건, 기타 연료 전지 성분 및 사용된 캐소드 용액은 도 3의 경우와 동일했다. 파선의 편광 곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이, 추가로 템플레이팅된 탄소를 가진 실험적 샘플의 성능이 실선의 편광 곡선으로 표시된 컨트롤 샘플에 비해 훨씬 우수하다(주어진 전류에 대해 셀 전압이 더 높다).

[0085] 도 5는, 개질되지 않은 캐소드 전극을 가진 컨트롤 셀과 유사한 RVC 전극을 가졌으며 산화제를 사용한 사전 처리 공정을 거친 연료 전지의 성능을 비교한 추가적 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다. 이 구현예에서 산화제는 전기화학적 표면 상의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 사용된 과황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 처리 용액이다. 멤브레인이 $0.4\text{ mg Pt}/\text{cm}^2$ 의 애노드 촉매 부하를 가진 멤브레인 두께 $25\mu\text{m}$ 의 상업적으로 입수가능한 멤브레인 전극 어셈블리인 것 이외에는, 기타 가동 조건, 연료 전지 성분 및 테스트 내내 사용된 캐소드 용액이 도 3의 경우와 동일했다. 파선의 편광 곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이, 사전 전극 처리를 거친 실험적 샘플의 성능이 실선의 편광 곡선으로 표시된 컨트롤 샘플에 비해 훨씬 우수하다(주어진 전류에 대해 셀 전압이 더 높다).

[0086] 도 6도 개질되지 않은 RVC 캐소드 전극을 가진 컨트롤 셀의 연료 전지 성능을, 전극 표면의 활성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 산소 플라즈마 처리를 이용한 전처리 공정을 거친 유사한 RVC 전극을 가진 연료 전지의 성능과 비교한 실험의 추가적 예를 나타낸다. 그외에 가동 조건, 기타 연료 전지 성분 및 사용된 캐소드 용액은 도 5의 경우와 동일했다. 파선의 편광 곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이, 사전 전극 처리를 거친 샘플의 성능이 실선의 편광 곡선으로 표시된 컨트롤 샘플에 비해 훨씬 우수하다(주어진 전류에 대해 셀 전압이 더 높다).

[0087] 도 7은, 개질되지 않은 흑연 펠트 캐소드 전극을 가진 컨트롤 셀의 성능과, 유사한 흑연 펠트 전극을 가졌으며 400°C , 450°C 또는 500°C 에서 2시간 동안(대기중에서) 사전 열처리를 거친 연료 전지의 성능을 비교하는 테스트의 결과를 나타낸다. 모든 경우에 있어서, 흑연 펠트 전극은 두께 2.5mm 인 $50 \times 63\text{mm}$ 폴리아크릴로니트릴 흑연 펠트로서, 셀 제조시 1.1mm 로 압축된 것이었다. 캐소드 전극은, $50 \times 50\text{mm}$ 의 활성 면적과 $15\mu\text{m}$ 의 멤브레인 두께를 가진, 애노드 촉매 부하가 $0.3\text{ mg Pt}/\text{cm}^2$ 인 상업적으로 입수가능한 멤브레인 전극 어셈블리 옆에 고정되었다. 캐소드액 유량이 $160\text{ml}/\text{분}$ 이고 셀 온도가 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 인 상태로 폴리옥소메탈레이트 캐소드액($\text{Na}_4\text{H}_3[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 의 0.3몰 수용액)이 사용되었다. 두께가 약 0.3mm 인 표준 가스 확산층(탄소 페이퍼)이 애노드 격실에 사용되었다. 애노드 격실 내 수소 압력은 $1.5 \sim 2\text{ bar}$ (절대압)였다. 이 구현예에서의 처리는 전기화학적 표면에서의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 사용된다. 그외에 가동 조건, 연료 전지 성분 및 테스트 내내 사용된 캐소드 용액은 동일했다. 도 7a는 실험으로부터 얻어진 편광 곡선을 나타내고, 도 7b는 전력 밀도

곡선을 나타낸다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 450℃ 또는 500℃에서 사전 전극 처리를 거친 실험 샘플의 성능이 컨트롤 샘플에 비해 0.80V에서 비교했을 때 양호하다(주어진 전류에 대해 셀 전압/전력 밀도가 더 높다). 500℃에서 처리 후 성능은 현저히 더 양호하다. 그러나, 400℃에서는 상기 샘플은 성능의 향상을 나타내지 못했다. 이것은, 열처리가 특정한 물질에 대해 조정되어야 한다는 것을 입증한다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 흑연 펠트의 표면을 활성화하는 데에는 400℃가 너무 낮은 온도라고 생각되며, 따라서 물질을 처리하는 온도는 성능의 향상이 얻어지도록 주의깊게 선택되어야 한다.

[0088] 도 8은 개방 회로 전압 0.80V에서, 개질되지 않은 흑연 펠트 캐소드 전극을 가진 컨트롤 셀의 연료 전지 성능과, 유사한 흑연 펠트 전극을 가졌으며 다중 전처리 공정을 거친 연료 전지의 성능을 비교하는 추가적 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다. 모든 경우에 있어서, 흑연 펠트 전극은 두께 2.5mm인 50×63mm 폴리아크릴로니트릴 흑연 펠트로서, 셀 제조시 1.1mm로 압축된 것이었다. 캐소드 전극은, 50×50mm의 활성 면적과 15μm의 멤브레인 두께를 가진, 애노드 촉매 부하가 0.3 mg Pt/cm²인 상업적으로 입수가능한 멤브레인 전극 어셈블리 옆에 고정되었다. 초기에, 처리된 전극을 실온에서 진한 질산 또는 황산 중에 5시간 동안 침지시킨 후, 철저히 행구었다. 이어서, 개질된 펠트를 450℃ 또는 500℃에서 2시간 동안(대기중) 가열했다. 캐소드액 유량이 160ml/분이고 셀 온도가 75~80℃인 상태로 폴리옥소메탈레이트 캐소드액(Na₄H₃[PMo₈V₄O₄₀] · (H₂O)_x의 0.3몰 수용액)이 사용되었다. 두께가 약 0.3mm인 표준 가스 확산층(탄소 페이퍼)이 애노드 격실에 사용되었다. 애노드 격실 내 수소 압력은 1.5~2 bar(절대압)였다. 이 구현에에서의 처리는 전기화학적 표면에서의 활성 반응성 사이트의 비율을 증가시키기 위해 사용된다. 그외에 가동 조건, 연료 전지 성분 및 테스트 내내 사용된 캐소드 용액은 동일했다. 도 8a는 실험으로부터 얻어진 편광 곡선을 나타내고, 도 8b는 전력 밀도 곡선을 나타낸다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 450℃에서 사전 전극 처리를 거친 실험 샘플의 성능이 컨트롤 샘플에 비해 양호하다(주어진 전류에 대해 셀 전압/전력 밀도가 더 높다). 그러나, 500℃에서 처리 결과 더 낮은 성능이 얻어졌다. 앞선 예와 마찬가지로, 이러한 결과는 사용된 물질을 참고하여 조건을 선택하는 것이 중요하다는 것을 입증한다.

[0089] 도 9는 도 7과 도 8에 나타난 그래프를 조합한 것으로서, 열처리만을 수행한 경우와, 산처리와 함께 열처리를 수행한 경우의 성능을 비교한 것이다. 그래프로부터 알 수 있는 바와 같이, 산처리와 함께 450℃에서 열처리를 수행한 경우가 열처리만을 수행한 경우보다 성능을 향상시킨다.

[0090] 도 10과 도 11은 전술한 처리에 의한 흑연 펠트 캐소드 전극의 상이한 친수성을 나타낸다. 도 10a는 컨트롤 샘플을 나타내고, 도 10b는 400℃에서 처리한 후의 샘플이고, 도 10c는 450℃에서 처리한 후의 샘플이고, 도 10d는 500℃에서 처리한 후의 샘플이다. 도 11a는 컨트롤 샘플을 나타내고, 도 11b는 황산으로 처리하고 450℃에서 열처리한 후의 샘플이고, 도 11c는 질산으로 처리하고 450℃에서 열처리한 후의 샘플이고, 도 11d는 황산으로 처리하고 500℃에서 열처리한 후의 샘플이고, 도 11e는 질산으로 처리하고 500℃에서 열처리한 후의 샘플이다. 피펫으로 물 한 방울을 가하고, 60초 후에 사진을 촬영하여 도 10 및 도 11a를 얻었다. 피펫으로 물 한 방울을 가하고, 1초 후에 사진을 촬영하여 도 11b, 11c, 11d 및 11e를 얻었다. 처리된 캐소드 표면의 습윤성(친수성)은 미처리 캐소드 표면보다 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 펠트의 습윤성이 증가되면 캐소드 용액을 통과시키도록 펌핑하기가 쉬워져서 캐소드액을 펌핑하는 데 필요한 압력의 감소에 의해 보다 효율적인 연료 전지가 얻어지고, 그 결과 과류손이 감소되므로 이득을 제공한다. 또한, 이러한 그림들은 흑연 펠트를 사용하여 얻어지는 최적의 습윤성이 있을 수 있다는 것을 암시한다. 도 10d의 펠트(도 7 참조)는 도 11b(도 8 참조)와 마찬가지로 가장 양호한 성능을 나타냈다. 따라서, 이들 두 펠트간의 습윤성이 최적임을 예시할 수 있고, 이 레벨로부터 증가되거나 감소되는 것은 펠트의 성능의 저하를 가져온다.

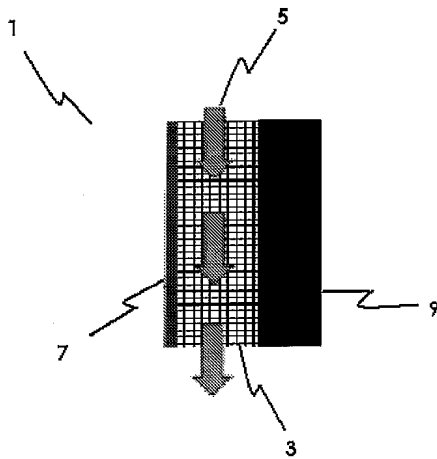
[0091] 도 12는 여러 가지 압축비의 흑연 펠트 전극을 사용하여 가동하는 본 발명의 연료 전지에 대한 성능 데이터(편광 곡선)를 나타낸다. 모든 경우에 있어서, 흑연 펠트 전극은 두께가 2.5mm인 50×63mm 폴리아크릴로니트릴 흑연 펠트로서, 실험시 더 얇은 두께로 압축되었다(압축률은 도면 범례에 기재되어 있음). 캐소드 전극은, 50×50mm의 활성 면적과 25μm의 멤브레인 두께를 가진, 애노드 촉매 부하가 0.4 mg Pt/cm²인 상업적으로 입수가능한 멤브레인 전극 어셈블리 옆에 고정되었다. 캐소드액 유량이 240ml/분이고 셀 온도가 79~82℃인 상태로 폴리옥소메탈레이트 캐소드액(Na₄H₃[PMo₈V₄O₄₀] · (H₂O)_x의 0.3몰 수용액)이 사용되었다. 두께가 약 0.3mm인 표준 가스 확산층(탄소 페이퍼)이 애노드 격실에 사용되었다. 애노드 격실 내 수소 압력은 약 2 bar(절대압)였다. 연료 전지를 여러 가지 캐소드 압축률로 가동하였고, 성능을 모니터링했다. 도 12에 나타난 바와 같이, 압축률이 증가됨에 따라 성능이 향상되고, 가장 양호한 성능은 본래 두께의 46%로 압축된 펠트에서 나타난다.

[0092] 도 13은, 약 0.5mm의 두께를 가진 탄소 직물 전극을 사용하여 작동하는 본 발명의 연료 전지와, 2mm 두께의 망

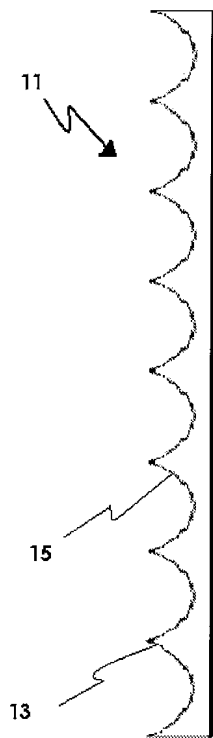
상 유리질 탄소 전극을 비교한 성능 데이터(편광 곡선)를 나타낸다. RVC 전극용 캐소드 격실은 도 3에 기재된 것과 유사했다. 편직된 탄소 직물은 본래 0.47mm의 두께를 가졌다. 연료 전지를 형성할 때, 이 전극은 멤브레인 옆에 설치되어 0.35mm로 압축되었다. 도 13에 제시된 모든 연료 전지에 있어서, 멤브레인은 활성 면적이 $50 \times 50\text{mm}$ 이고 두께가 $25\mu\text{m}$ 이며 $0.4 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$ 의 애노드 촉매 부하를 가진 상업적으로 입수가 가능한 전극 멤브레인 어셈블리였다. 두께가 약 0.3mm인 표준 가스 확산층(탄소 페이퍼)이 애노드 격실에 사용되었다. 애노드 격실 내 수소 압력은 약 2 bar(절대압)였다. RVC, 직조된 탄소 직물 및 편직된 탄소 직물 전극에 대해 각각 캐소드액 유량을 240ml/분, 156ml/분 및 180ml/분으로 하여 폴리옥소메탈레이트 캐소드액($\text{Na}_4\text{H}_3[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 의 0.3 몰 수용액)이 사용되었다. 셀 온도는 $79 \sim 82^\circ\text{C}$ 였다. 도 13은 종래 기술의 캐소드 성능에 비해 본 발명의 캐소드의 증가된 성능을 나타낸다. 또한, 도 13은 편직물 전극에 비해 직조물 전극의 성능이 증가되는 것을 나타낸다. 따라서, 이러한 결과는 연료 전지의 요건에 맞추어 직물의 위브가 조정될 수 있음을 나타낸다.

도면

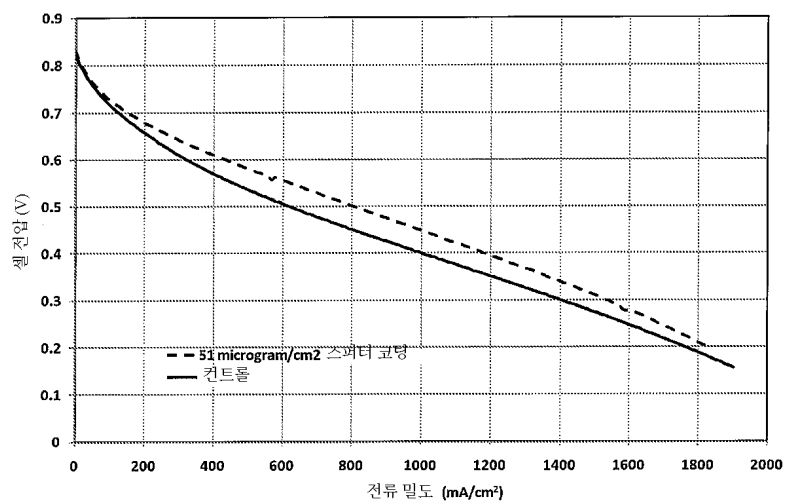
도면1



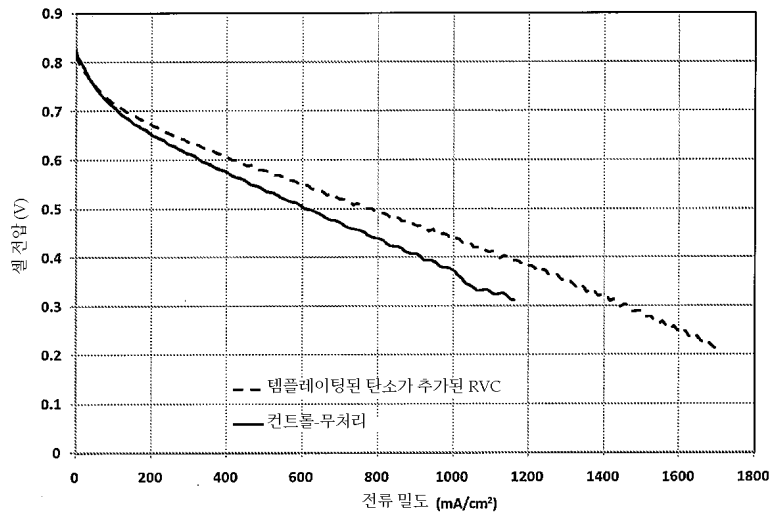
도면2



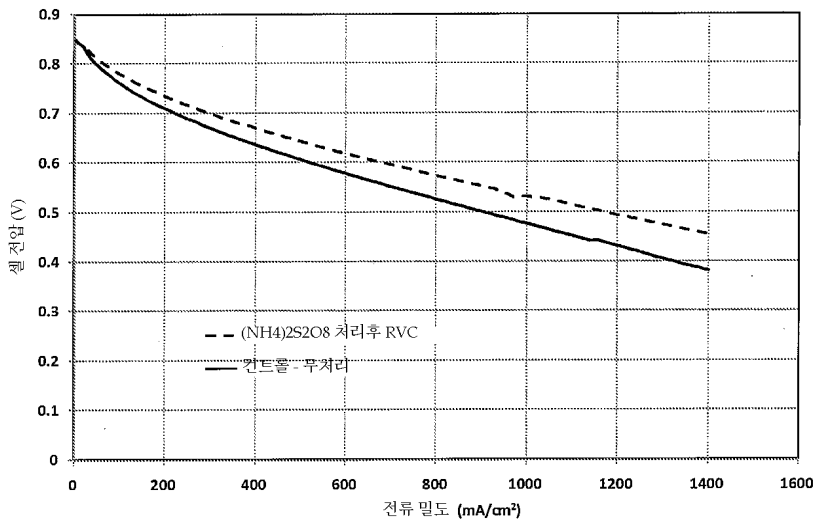
도면3



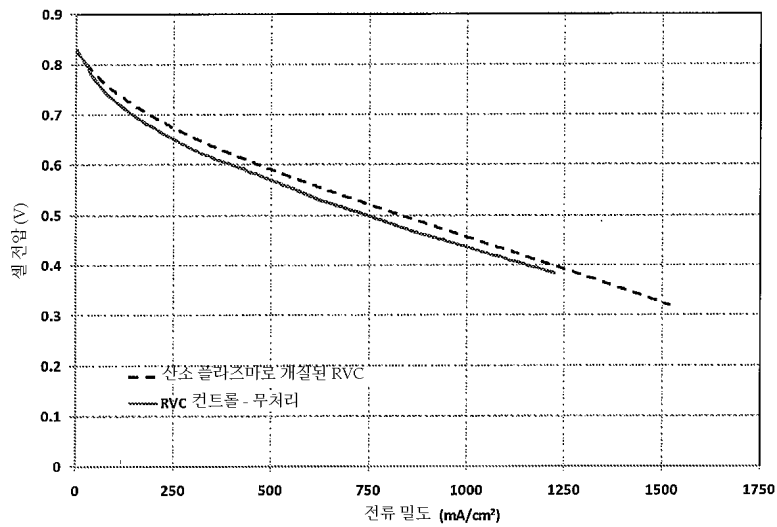
도면4



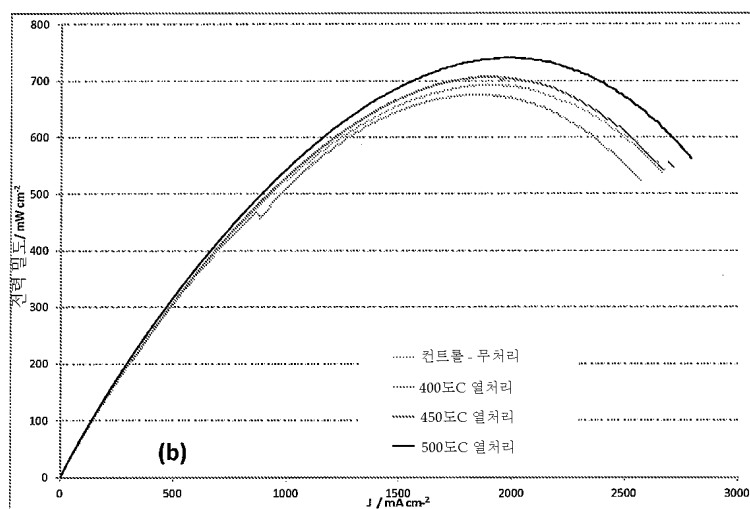
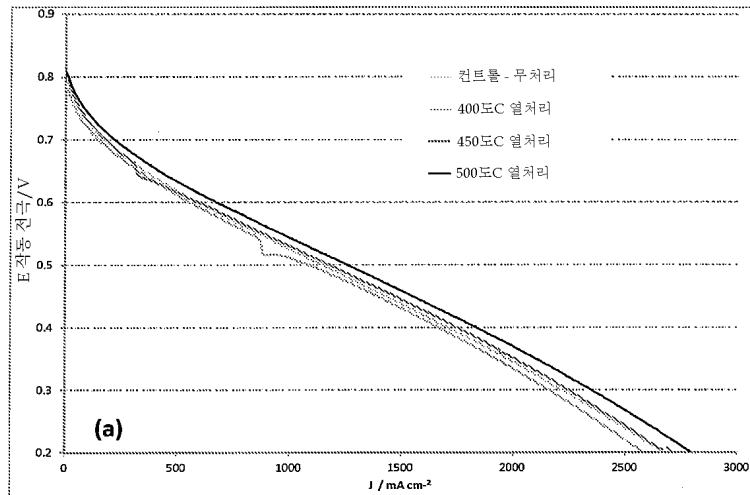
도면5



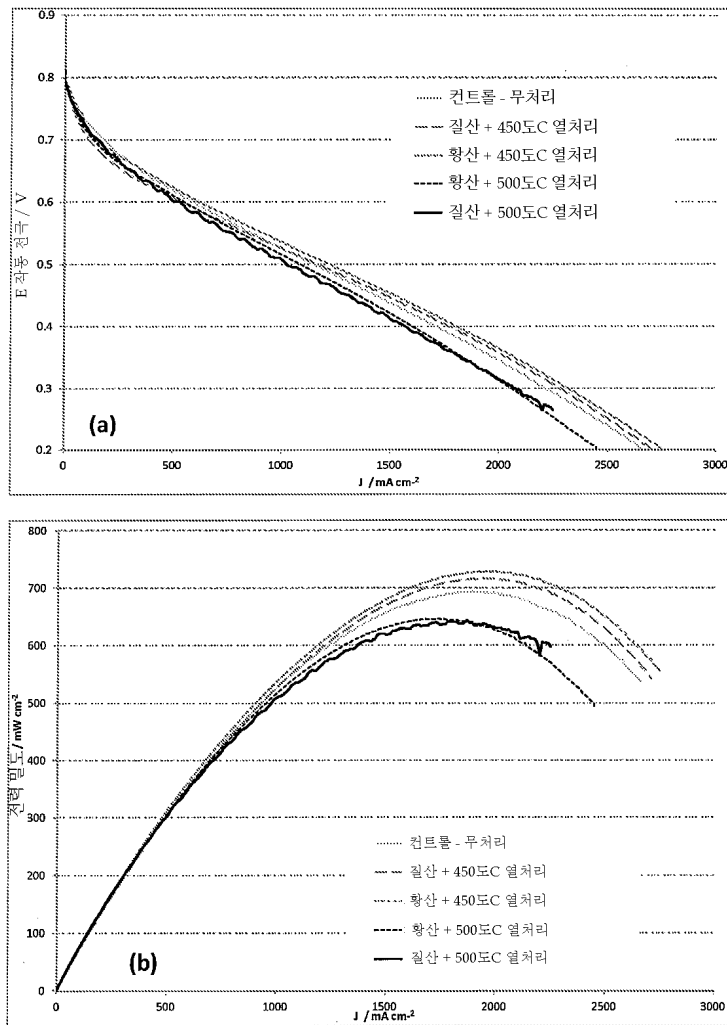
도면6



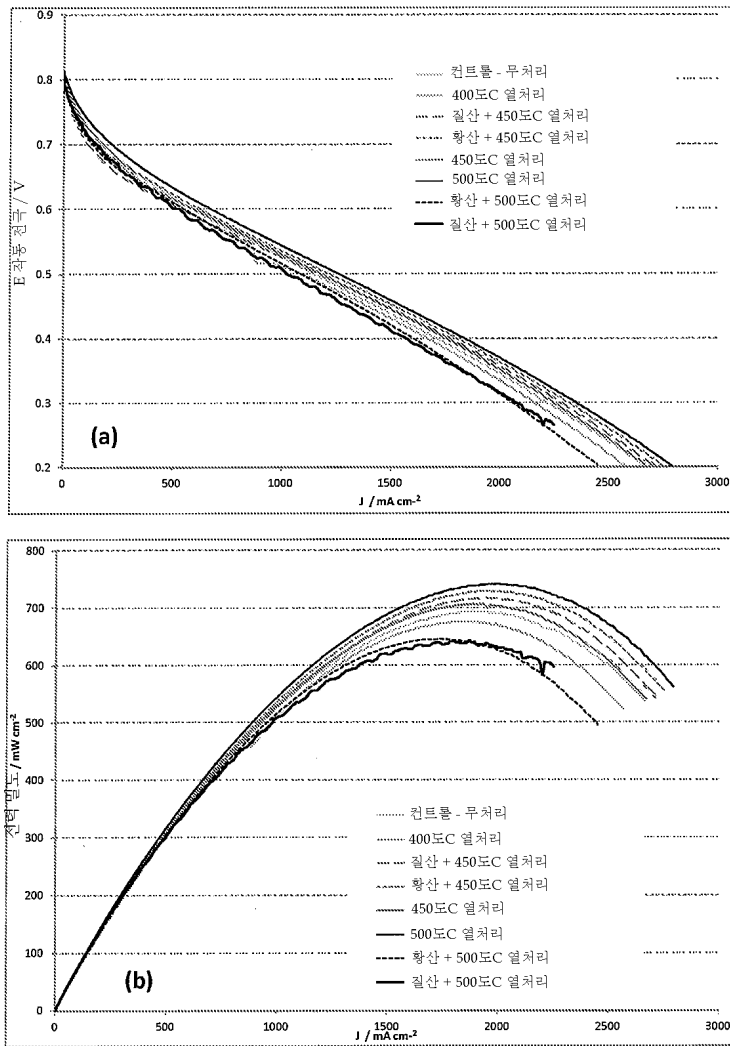
도면7



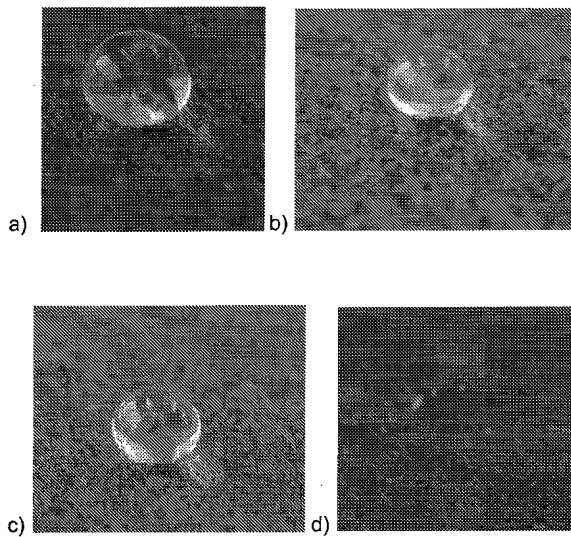
도면8



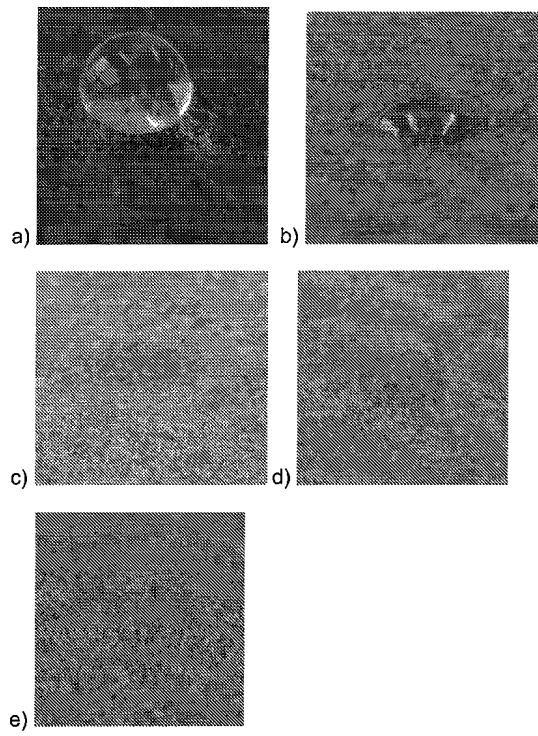
도면9



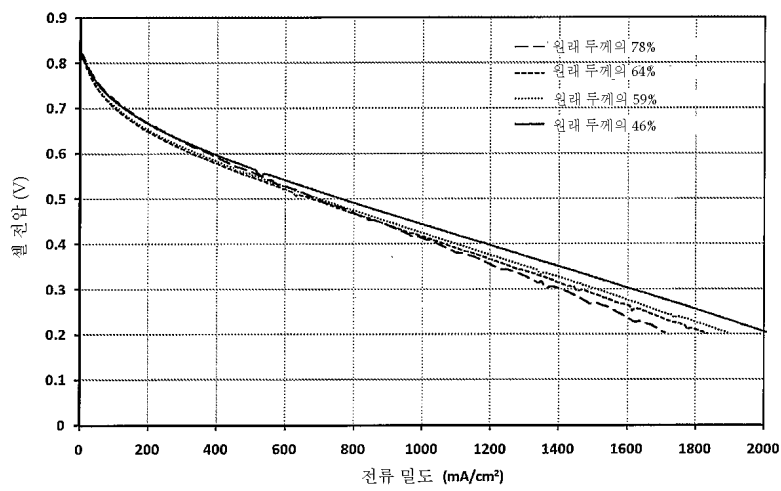
도면10



도면11



도면12



도면13

