



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0084361
(43) 공개일자 2014년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/20 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7016889(분할)
(22) 출원일자(국제) 2007년03월23일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2008-7025791
원출원일자(국제) 2007년03월23일
심사청구일자 2012년03월21일
(85) 번역문제출일자 2014년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/050151
(87) 국제공개번호 WO 2007/110663
국제공개일자 2007년10월04일
(30) 우선권주장
0605878.8 2006년03월24일 영국(GB)

(71) 출원인
애크 에너지 리미티드
영국 더블유에이7 4큐엑스 체셔 런콘 더 히쓰 비
지니스 앤드 테크니컬 파크
(72) 발명자
크리스, 앤드류, 마틴
영국 씨에이치2 1디에프 체스터 업튼 파크 5
포터, 앤드류, 로버트
영국 엘3 4디알 리버풀 이스트 코버그 콰이 디 안
초라지 18
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

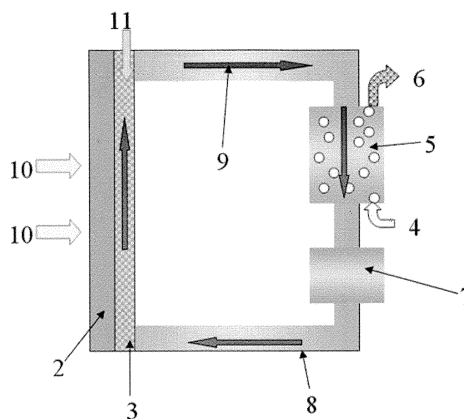
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 연료 전지

(57) 요약

본 발명은 산화환원 연료 전지를 제공하며, 산화환원 연료 전지는, 이온 선택성 폴리머 전해질 막에 의해 분리된 애노드와 캐소드; 연료 전지의 애노드 영역에 연료를 공급하기 위한 수단; 연료 전지의 캐소드 영역에 산화제를 공급하기 위한 수단; 애노드와 캐소드 사이에 전기 회로를 제공하기 위한 수단; 및 캐소드와 유체 소통되도록 유동되는 비휘발성 음극액을 포함하며, 음극액은 연료 전지의 동작시에 캐소드에서 적어도 부분적으로 환원되고, 캐소드에서 환원 이후 산화제와의 반응에 의해 적어도 부분적으로 재생되며, 음극액은 적어도 약 0.075M의 폴리옥소메탈레이트를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

산화환원(redox) 연료 전지로서,

이온 선택성 폴리머 전해질 막(membrane)에 의해 분리되는 애노드와 캐소드;

상기 전지의 애노드 영역에 연료를 공급하기 위한 수단;

상기 전지의 캐소드 영역에 산화제를 공급하기 위한 수단;

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 전기 회로를 제공하기 위한 수단; 및

상기 캐소드와 유체 소통되도록 유동되는 비휘발성 음극액(catholyte solution)

을 포함하며, 상기 음극액은 폴리옥소메탈레이트(polyoxometallate) 산화환원 쌍(couple)을 포함하며, 상기 폴리옥소메탈레이트 산화환원 쌍은 상기 전지의 동작시에 상기 캐소드에서 적어도 부분적으로 환원되고, 상기 캐소드에서 상기 환원 이후 상기 산화제와의 반응에 의해 적어도 부분적으로 재생되며, 상기 음극액은 0.1M 이상의 상기 폴리옥소메탈레이트를 포함하는,

산화환원 연료 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 식 $X_a[Z_bM_cO_d]$ 으로 표현되며,

여기서 X는 수소, 알칼리 금속들, 알칼리성 희토류 금속들, 암모늄 및 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택되고,

Z는 B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, H₂, Te, Mn, Se 및 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택되며,

M은 Mo, W, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Tl, Al, Ga, In, 그리고 첫번째, 두번째 및 세번째 전이 금속 계열(series)들과 란타늄족(lanthanide) 계열들, 및 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택된 다른 금속들로부터 선택된 금속이고,

a는 $[Z_bM_cO_d]$ 음이온을 균형되게(balance) 하전시키는데 필요한 X의 수이며,

b는 0 내지 20이고,

c는 1 내지 40이며,

d는 1 내지 180인, 산화환원 연료 전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 b는 0 내지 2인, 산화환원 연료 전지.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 c는 5 내지 20인, 산화환원 연료 전지.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 d는 30 내지 70인, 산화환원 연료 전지.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 M은 바나듐, 몰리브덴, 및 이들의 조합물들로부터 선택되는, 산화환원 연료 전지.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 Z는 인(phosphorus) 인, 산화환원 연료 전지.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 X는 알칼리 금속 이온 및 알칼리성 희토류 금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상과 수소의 조합물을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트에 2 내지 4 바나듐 센터들(centres)을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$ 을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$ 을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$ 을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 상기 X는 수소인, 산화환원 연료 전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 X는 적어도 하나의 수소, 및 알칼리 금속들, 알칼리성 희토류 금속들, 암모늄과 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택된 적어도 하나의 다른 물질을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극액은 적어도 하나의 보조적인 산화환원 종(species)을 포함하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 보조적인 산화환원 종은 리게이티드(ligated) 전이 금속 복합물, 추가적인 폴리옥소메탈레이트 종들, 및 이들의 조합물들로부터 선택되는, 산화환원 연료 전지.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 전이 금속 복합물들의 전이 금속(들)은 산화 상태들의 망간 II-V, 철 I-IV, 구리 I-III, 코발트 I-III, 니켈 I-III, 크롬 (II-VII), 티타늄 II-IV, 텅스텐 IV-VI, 바나듐 II-V 및 몰리브덴 II-VI으로부터 선택되는, 산화환원 연료 전지.

청구항 18

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극액에는 임의의 보조적인 산화환원 종들이 실질적으로 없는, 산화환원 연료 전지.

청구항 19

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극액에서 상기 폴리옥소메탈레이트의 농도는 0.15M을 초과하는, 산화환원 연료 전지.

청구항 20

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 산화환원 연료 전지에 사용하기 위한 음극액으로서,

상기 음극액은 0.1M 이상의 폴리옥소메탈레이트를 포함하는, 음극액.

명 세 서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 연료 전지에 관한 것으로서, 특히 전자 및 휴대형 전자 컴포넌트들을 위한 마이크로 연료 전지(microfuel cells), 및 자동차 산업과 거치용(stationary) 애플리케이션들을 위한 보다 큰 연료 전지의 애플리케이션들을 갖는 간접 또는 산화환원(redox) 연료 전지에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그러한 연료 전지에 사용하기 위한 특정한 음극액(catholyte solution)에 관한 것이다.

배 경 기술

[0002] 연료 전지가 심각하게 실용적인 사용을 고려하기 시작한 것은 불과 최근 몇년간이지만, 매우 오랜 세월 동안 자동차 및 휴대형 전자제품 기술과 같은 휴대형 애플리케이션들을 위한 연료 전지가 공지되어 왔다. 가장 간단한 형태로서, 연료 전지는 연료와 산화제를 반응 부산물(들)로 변환하여 프로세스에서 전기와 열을 생성하는 전기 화학 에너지 변환 장치이다. 그러한 전지의 일 예에서, 수소가 연료로서 사용되고, 공기 또는 산소는 산화제로서 사용되며, 반응 부산물은 물이다. 가스들은 2개의 전극들 간에 전기적으로 하전된 입자들을 운반하는 고체 또는 액체 전해질에 의해 분리되는 촉매 확산-타입 전극들에 각각 공급된다. 간접 또는 산화환원 연료 전지에서, 산화제(및/또는 몇몇 경우들에서 연료)는 전극에서 직접적으로 반응되지 않지만, 대신에 이를 산화시키기 위한 산화환원 쌍의 환원된 형태(연료의 경우 산화된 형태)로 반응하고, 이러한 산화된 종은 캐소드로 공급된다.

[0003] 상이한 전해질들을 특징으로 하는 몇 가지 타입의 연료 전지가 있다. 액체 전해질 알칼리 전해질 연료 전지들은 전해질이 CO₂를 용해시키고 주기적으로 교체될 필요가 있다는 점에서 본질적인 단점들을 갖는다. 양성자-전도성(proton-conducting) 고체 전지 막들을 갖는 폴리머 전해질 또는 PEM-타입 전지들은 산성으로서, 이러한 문제점을 방지한다. 그러나 산소 환원 반응의 상대적으로 부족한 전기촉매반응으로 인해, 그러한 시스템들로부터 이론상의 최대 레벨에 도달하는 전력 출력들을 달성하는 것은 실제로 어렵다는 것이 증명되었다. 또한, 고

비용의 귀금속 전기촉매제들이 종종 사용된다.

- [0004] US-A-3152013은 양이온-선택 침투성 막, 가스 침투성 촉매 전극 및 제 2 전극을 포함하는 기체 연료 전지를 개시하고 있고, 상기 막은 전극들 사이에 위치되며 가스 침투성 전극에만 전기적으로 접촉된다. 수성(aqueous) 음극액은 제 2 전극 및 막과 접촉되게 제공되며, 상기 수성 음극액은 내부에 산화제 쌍을 포함한다. 침투성 전극에 연료 가스를 공급하고, 환원된 산화제 물질을 산화시키기 위해 음극액에 기체 산화제를 공급하기 위한 수단들이 제공된다. 바람직한 음극액 및 산화환원 쌍은 HBr/KBr/Br₂이다. 질소 산화물은 산소 환원을 위한 바람직한 촉매로서 개시되지만, 그 결과로서 순수(pure) 산소가 산화제로서 요구되었고, 산화제로서 공기의 사용은 유해한 질소 산화물 종들의 배출을 요구한다.
- [0005] 전기화학 연료 전지들에 관하여 인식된 문제점은 규정된 조건들 하에서 주어진 전극 반응의 이론상의 전위가 계산될 수 있지만 완전하게 달성될 수 없다는 점이다. 시스템의 단점들은 불가피하게, 임의의 주어진 반응으로부터 달성가능한 이론상의 전위 아래의 일부 레벨로 전위의 손실을 초래한다. 그러한 단점들을 감소시키려는 이전의 시도들은 음극액에서 산화-환원 반응들을 수행하는 음극액 첨가제들의 선택을 포함한다. 예를 들어, US-A-3294588은 이러한 관점에서 귀금속과 염료의 사용을 개시하고 있다. 시도되어온 다른 산화환원 쌍은 US-A-3279949에 개시된 것처럼, 바나듐산염(vanadate)/바나딜(vanadyl) 쌍이다.
- [0006] US-A-3540933에 따르면, 음극액 및 양극액(anolyte)으로서 동일한 전해액을 이용함으로써 전기화학 연료 전지에서 특정한 장점들이 달성될 수 있다. 이 문헌은 내부에 2보다 많은 산화환원 쌍들을 포함하는 액체 전해질의 사용을 개시하고 있으며, 전해질의 임의의 다른 산화환원 쌍으로부터 개별적으로 0.8V 이하의 평형 전위들을 갖는다.
- [0007] 또한, 전해액에서 상이한 산화환원 쌍들의 산화환원 전위들의 매칭은 US-A-3360401에서 고려되고 있고, US-A-3360401은 연료 전지로부터 전기 에너지의 흐름의 속도를 증가시키기 위해 중간 전자 전달 종들의 사용에 관한 것이다.
- [0008] 몇 가지 타입의 양자 교환 막 연료 전지들이 있다. 예를 들어, US 4396687에서, 재생가능한 양극액 및 음극액을 포함하는 연료 전지가 개시되어 있다. 양극액은 양극액을 수소에 노출시킴으로써 산화 상태에서부터 환원 상태로 환원되는 것이다. US 4396687에 따르면, 바람직한 양극액들은 촉매의 존재에서 텅스토실리식산(tungstosilicic acid)(H₄SiW₁₂O₄₀) 또는 텅스토인산(tungstophosphoric acid)(H₃PW₁₂O₄₀)이다.
- [0009] US 4396687의 바람직한 음극액은 음극액을 산소에 직접 노출시킴으로써 환원 상태에서부터 산화 상태로 재-산화되는 음극액이다. US 4396687의 음극액은 VOSO₄의 용액을 포함하는 매개물질(mediator) 성분을 포함한다. 매개물질은 V^(V)의 산화 상태에서부터 V^(IV)로 환원되는 전자 싱크로서 기능한다. 또한, 음극액은 매개물질을 그 산화 상태, (VO₂)₂SO₄로 재생하기 위한 촉매를 포함한다. US 4396687의 음극액에 존재하는 촉매는 폴리옥소메탈레이트(POM) 용액, 즉 H₅PMo₁₂V₂O₄₀이다.
- [0010] US 4396687 외에도, 옥소메탈레이트 촉매들을 사용하는 많은 다른 시도들이 있었다. 예를 들어, US 5298343에서, 고체 금속 촉매들, 옥소메탈레이트 및 몰리브덴산과 같은 금속 산들을 포함하는 캐소드 시스템들이 개시되어 있다.
- [0011] 또한, WO 96/31912는 전기 저장 장치에서 내장형 폴리옥소메탈레이트들의 사용을 기술하고 있다. 폴리옥소메탈레이트의 산화환원 특성은 전자들을 일시적으로 저장하기 위해 탄소 전극 물질과 연계하여 사용된다.
- [0012] US 2005/0112055는 물로부터 산소의 전기화학 생성을 촉매시키기 위한 폴리옥소메탈레이트들의 사용을 개시하고 있다. GB 1176633은 고체 몰리브덴 산화물 애노드 촉매를 개시하고 있다.
- [0013] US 2006/0024539는 폴리옥소메탈레이트 화합물들과 전이 금속 화합물들을 이용하여, 금속-함유 촉매들에 대하여 실온에서 CO를 선택적으로 산화시킴으로써 연료 전지를 이용한 전기 에너지를 생성하기 위한 반응기 및 대응하는 방법을 개시하고 있다.
- [0014] EP-A-0228168은 폴리옥소메탈레이트 화합물들이 활성 탄소로 흡수됨으로써, 개선된 전하 저장 용량을 갖는 것으로 기술되는 활성 탄소 전극들을 개시하고 있다.
- [0015] 종래기술의 연료 전지들은 모두 이하의 단점들 중 하나 이상을 갖는다:
- [0016] 이들은 비효율적이다; 이들은 고비용 및/또는 높은 조립 비용을 가지며; 환경 친화적이지 않은 및/또는 고비용

의 물질들을 사용하고; 부적절한 및/또는 불충분하게 유지되는 전류 밀도들 및/또는 셀 전위들을 가지며; 그 구성이 너무 크고; 너무 높은 온도에서 동작하며; 원치 않는 부산물들 및/또는 오염물들 및/또는 유해한 물질들을 생성하고; 자동차 및 휴대형 전자제품들과 같은 휴대형 애플리케이션들에서 실용적인 상업적 효용성을 갖지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 전술한 단점들 중 하나 이상을 극복하거나 개선하는 것이다. 본 발명의 추가적인 목적은 산화환원 연료 전지들에 사용하기 위한 개선된 음극액을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 이에 따라, 본 발명은 이온 선택성 폴리머 전해질에 의해 분리되는 애노드와 캐소드; 셀의 애노드 영역에 연료를 공급하기 위한 수단; 셀의 캐소드 영역에 산화제를 공급하기 위한 수단; 애노드와 캐소드 사이에 전기 회로를 제공하기 위한 수단; 및 캐소드와 유체 소통되도록 유동되는 적어도 하나의 비휘발성 음극액 성분을 포함하는 음극액을 포함하는 산화환원 연료 전지를 제공하며, 음극액은 폴리옥소메탈레이트(polyoxometallate) 산화환원 쌍을 포함하고, 폴리옥소메탈레이트 산화환원 쌍은 셀의 동작시에 캐소드에서 적어도 부분적으로 환원되고 캐소드에서의 그러한 환원 이후 산화제와의 반응에 의해 적어도 부분적으로 재생되며, 상기 음극액은 적어도 약 0.075M의 상기 폴리옥소메탈레이트를 포함한다.

[0019] 또한, 본 발명에 따라, 그러한 산화환원 연료 전지에 사용하기 위한 음극액이 제공되며, 음극액은 적어도 약 0.075M의 폴리옥소메탈레이트를 포함한다.

[0020] 폴리옥소메탈레이트는 식 $X_a[Z_bM_cO_d]$ 로 나타낼 수 있으며,

[0021] 여기서, X는 수소, 알칼리 금속들, 알칼리성 희토류 금속들, 암모늄, 및 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택되고;

[0022] Z는 B, P, S, As, Si, Ge, Ni, Rh, Sn, Al, Cu, I, Br, F, Fe, Co, Cr, Zn, H₂, Te, Mn 및 Se와 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택되며;

[0023] M은 Mo, W, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Zn, Rh, Ru, Tl, Al, Ga, In 및 1족, 2족 및 3족 전이 금속 계열들과 란타넘 계열들, 및 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택된 다른 금속들로부터 선택된 금속이고;

[0024] a는 $[Z_bM_cO_d]$ 음이온을 균형되게 하전시키는데 필요한 X의 수이며;

[0025] b는 0 내지 20이고;

[0026] c는 1 내지 40이며;

[0027] d는 1 내지 180이다.

[0028] b에 대한 바람직한 범위들은 0 내지 15이고, 보다 바람직하게는 0 내지 10 이며, 좀 더 바람직하게는 0 내지 5 이며, 더 바람직하게는 0 내지 3이고, 가장 바람직하게는 0 내지 2이다.

[0029] c에 대한 바람직한 범위들은 5 내지 20이고, 보다 바람직하게는 10 내지 18이며, 가장 바람직하게는 12이다.

[0030] d에 대한 바람직한 범위들은 30 내지 70이고, 보다 바람직하게는 34 내지 62이며, 가장 바람직하게는 34 내지 40이다.

[0031] 특히 M에 대해 바나듐 및 몰리브덴과 이들의 조합물들이 바람직하다.

[0032] 특히 Z에 대해 인(phosphorus)이 바람직하다.

[0033] 수소와 알칼리 금속 및/또는 알칼리성 희토류 금속의 조합물은 특히 X에 대해 바람직하다. 하나의 그러한 바람직한 조합물은 수소 및 나트륨이다.

[0034] 폴리옥소메탈레이트들의 특정 예들은 몰리브도인산($H_3PMo_{12}O_{40}$) 및 몰리브도바나도인산($H_5PMo_{10}V_2O_{40}$)을 포함한다.

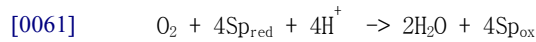
- [0035] 본 발명의 바람직한 일 실시예에서, 폴리옥소메탈레이트는 바나듐, 보다 바람직하게는 바나듐과 몰리브덴을 포함한다. 바람직하게는, 폴리옥소메탈레이트는 2 내지 4 바나듐 센터들(centres)을 포함한다. 따라서, 특히 바람직한 폴리옥소메탈레이트들은 $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$, 또는 $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$, 및 중간 조성의 화합물들을 포함한다. 또한, 이러한 또는 다른 폴리옥소메탈레이트 촉매들의 혼합물이 구상된다. 이러한 실시예에 대해, 바람직하게는, 적어도 하나의 X는 수소이다. 그러나, 바람직하게는 모든 X가 수소이어야 하는 것은 아니다. 보다 바람직하게는, 적어도 2개의 X는 수소가 아니다. 적어도 하나의 수소, 및 알칼리 금속들, 알칼리성 희토류 금속들, 암모늄과 이들 중 둘 이상의 조합물들로부터 선택된 적어도 하나의 다른 물질을 포함하는 X가 바람직하다.
- [0036] 음극액에서 폴리옥소메탈레이트의 농도는 바람직하게는 적어도 약 0.08M이고, 보다 바람직하게는 적어도 약 0.1M이며, 좀 더 바람직하게는 적어도 약 0.125M이고, 가장 바람직하게는 적어도 약 0.15M이다.
- [0037] 본 발명의 하나의 바람직한 실시예에서, 이온 선택성 PEM은 다른 양이온들에 대한 양자들이 선택적인 양이온 선택성 막이다.
- [0038] 양이온 선택성 폴리머 전해질 막은 임의의 적절한 물질로부터 형성될 수 있지만, 양이온 교환 특성을 가진 폴리머 기판을 포함한다. 적절한 예들은 플루오르수지-타입 이온 교환 수지들 및 비-플루오르수지-타입 이온 교환 수지들을 포함한다. 플루오르수지-타입 이온 교환 수지들은 퍼플루오로카복실산 수지들, 퍼플루오로황산 수지들 등을 포함한다. 예를 들어, "Nafion"(Du Pont Inc.), "Flemion"(Asahi Gas Ltd), "Aciplex"(Asahi Kasei Inc) 등과 같은 퍼플루오로카복실산 수지들이 바람직하다. 넌-플루오르수지-타입 이온 교환 수지들은 폴리비닐 알코올, 폴리알킬렌 산화물들, 스티렌-디비닐벤젠 이온 교환 수지들 등과 이들의 금속 염들을 포함한다. 바람직한 넌-플루오르수지-타입 이온 교환 수지들은 폴리알킬렌 산화물-알칼리 금속 염 복합물들을 포함한다. 이들은 예를 들어, 리튬 염소산염 또는 다른 알칼리 금속 염의 존재에서 에틸렌 산화물 올리고머를 중합시킴으로써 달성가능하다. 다른 예들은 페놀설포닉산, 폴리스티렌 설포닉(sulphonic), 폴리트리플루오스티렌 설포닉, 설포네이트(sulphonated) 트리플루오로스티렌, α, β, β 트리플루오로스티렌 단량체 기질의 설포네이트 코폴리머들, 광-접목된 막들을 포함한다. 넌-플루오르화 막들은 설포네이트 폴리(페닐퀴노살린), 폴리(2,6 디페닐-4-페닐렌 산화물), 폴리(에틸에테르 설포), 폴리(2,6-디페닐에놀); 산-도핑된 폴리벤젠이미디아졸(polybenzimidazole), 설포네이트 폴리이미드들; 스티렌/에틸렌-부타디엔/스티렌 트리블록 코폴리머; 부분적으로 설포네이트 폴리에틸렌 에테르 설포; 부분적으로 설포네이트 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK); 및 폴리벤질 설포닉산 실옥산(PBSS)을 포함한다.
- [0039] 몇몇 경우들에서, 이온 선택성 폴리머 전해질 막이 bi-막을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 두개의 막(bimembrane)이 존재하는, 경우 일반적으로 제 1 양이온 선택성 막과 제 2 음이온 선택성 막을 일반적으로 포함한다. 이 경우, 두개의 막은 반대로 하전된 선택성 막들의 인접 쌍을 포함할 수 있다. 예를 들어, 두개의 막은 사이의 선택적 갭을 갖도록 나란히 배치될 수 있는 적어도 2개의 분리 막들을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 갭이 있는 경우, 갭의 크기는 본 발명의 산화환원 전지에서 최소로 유지된다. 두개의 막의 사용은 양극액과 음극액 사이에 pH 저하로 인해 전위를 유지시킴으로써, 셀의 전위를 최대화하도록 본 발명의 산화환원 연료 전지에 사용될 수 있다. 이론상 제한됨이 없이, 이러한 전위가 막 시스템에서 유지되기 위하여, 시스템의 몇몇 지점에서, 양자들은 주요한 전하 전달 매체이어야 한다. 단일 양이온-선택성 막은 막의 음극액으로부터 다른 양이온들의 자유 운동으로 인하여 동일한 정도로 이를 달성하지 못할 수 있다.
- [0040] 이 경우, 양이온 선택성 막은 두개의 막의 캐소드 측상에 위치될 수 있고, 음이온 선택성 막은 두개의 막의 애노드 측상에 위치될 수 있다. 이 경우, 양이온 선택성 막은 셀의 동작시 그 애노드 측으로부터 캐소드 측으로 양자들이 통과하도록 구성된다. 음이온 선택성 막은 양이온 물질들이 그 캐소드 측으로부터 애노드 측으로 통과하는 것을 실질적으로 방지하도록 구성되지만, 이 경우 음이온 물질들은 음이온 선택성 막의 캐소드 측으로부터 애노드 측으로 통과할 수 있고 이 때 반대 방향으로 막을 통과하는 양자들과 결합될 수 있다. 바람직하게는, 양이온 선택성 막은 하이드록실 이온들에 대해 선택적이고 양자들과 조합되므로, 생성물로서 물을 생성한다.
- [0041] 본 발명의 제 2 실시예에서, 양이온 선택성 막은 두개의 막의 애노드 측상에 위치되고, 음이온 선택성 막은 두개의 막의 캐소드 측상에 위치된다. 이 경우, 양이온 선택성 막은 셀의 동작시에 애노드 측으로부터 캐소드 측으로 양자들이 막을 통과할 수 있도록 구성된다. 이 경우, 음이온들은 캐소드 측으로부터 두개의 막의 침입형 공간(interstitial space)으로 통과할 수 있고, 양자들은 애노드 측으로부터 통과할 것이다. 이 경우, 두 막의 침입형 공간으로부터 그러한 양자들과 음이온 물질들을 플러싱(flushing)하기 위한 수단을 제공하는 것이 바람

직할 수 있다. 상기한 수단은 양이온 선택성 막에 하나 이상의 천공들(perforations)을 포함할 수 있고, 상기 막을 통하여 직접적으로 그러한 플러싱을 허용한다. 대안적으로, 침입형 공간으로부터 막의 캐소드 측으로 양이온 선택성 막 주위에 플러싱된 물질들을 전달하기 위한 수단이 제공될 수 있다.

- [0042] 본 발명의 다른 실시예에 따라, 이하의 단계들을 포함하는 양자 교환 막 연료 전지를 작동시키는 방법이 제공된다:
- [0043] a) 양자 교환 막에 인접하게 위치한 애노드에 H^+ 이온들을 형성하는 단계;
- [0044] b) 상기 양자 교환 막에 반대로 인접하게 위치한 캐소드에 산화 상태의 산화환원 쌍을 갖는 본 발명의 음극액을 공급하는 단계; 및
- [0045] c) 전하를 균형잡히게 하기 위해, 막을 통과하는 H^+ 이온들과 부수적으로, 캐소드와 접촉될 때 촉매가 환원될 수 있도록 하는 단계.
- [0046] 바람직한 실시예에서, 음극액은 음극액 저장소로부터 공급된다.
- [0047] 상기 실시예의 방법은,
- [0048] d) 상기 캐소드로부터 상기 촉매가 재산화되는 재산화 구역으로 상기 음극액을 통과시키는 단계를 부가적으로 포함할 수 있다.
- [0049] 특히 바람직한 실시예에서, 상기 실시예의 방법은,
- [0050] e) 상기 재산화 구역으로부터 상기 음극액 저장소로 상기 음극액을 통과시키는 단계를 포함한다.
- [0051] 이러한 실시예에서, 전지는 순환식(cyclic)이고, 캐소드의 촉매는 교체될 필요 없이 반복적으로 산화 및 환원될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 연료 전지는 증기 개질(steam reforming) 반응을 통해, LPG, LNG, 가솔린 또는 저분자량 알코올과 같은 이용가능한 연료 프리커서를 연료 가스(예, 수소)로 변환하도록 구성된 리포머(reformer)를 포함할 수 있다.
- [0053] 그 다음, 전지는 개질된 연료 가스를 애노드 챔버로 공급하도록 구성된 연료 가스 공급 장치를 포함할 수 있다.
- [0054] 전지의 특정 애플리케이션들에서, 예를 들어 수소와 같은 연료를 가습(humidify)하도록 구성된 연료 가습기를 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 그 다음, 전지는 가습된 연료를 애노드 챔버로 공급하도록 구성된 연료 공급 장치를 포함할 수 있다.
- [0055] 전기 전력을 로딩하도록 구성된 전기 로딩 장치가 본 발명의 연료 전지와 연동하여 제공될 수도 있다.
- [0056] 바람직한 연료들은 수소; 금속 수소화물(예, 연료 자체로 작용하거나 수소의 공급자로서 작용할 수 있는 보로하이드라이드(borohydride)), 암모니아, 저분자량 알코올, 알데히드, 카복실산, 설탕 및 바이오연료들과 LPGNGN 또는 가솔린을 포함한다.
- [0057] 바람직한 산화제들은 공기, 산소 및 과산화물을 포함한다.
- [0058] 본 발명의 산화환원 연료 전지의 애노드는, 예를 들어, 수소 가스 애노드 또는 다이렉트 메탄올 애노드; 에탄올, 프로판올, 디프로필렌 글리콜과 같은 다른 저분자량 알코올; 에틸렌 글리콜; 또한 이들로부터 형성된 알데히드 및 포름산, 에탄올산 등과 같은 산 종들일 수 있다. 또한, 애노드는 바이오-연료 전지 타입의 시스템으로부터 형성될 수 있고, 여기서 박테리아 종이 연료를 소모시키고 전극에서 산화되는 매개물질을 생성하거나, 박테리아 자체가 전극에 흡수되어 전자들을 애노드에 직접 공여(donate)한다.
- [0059] 본 발명의 산화환원 연료 전지의 캐소드는 탄소, 금, 플래티늄, 니켈, 금속 산화물 중을 캐소드 물질로서 포함할 수 있다. 그러나, 고비용의 캐소드 물질들은 피하는 것이 바람직하므로, 바람직한 캐소드 물질들은 탄소, 니켈 및 금속 산화물을 포함한다. 캐소드에 대한 한가지 바람직한 물질은 망상 유리질(reticulated vitreous) 탄소 또는 탄소촉감과 같은 탄소 함유 기질의 전극들이다. 다른 것은 니켈 폼(foam)이다. 캐소드 물질은 캐소드 물질 입자의 미세한 분산으로부터 구성될 수 있고, 입자 분산은 적절한 접착제 또는 양자 전도성 폴리머 물질에 의해 함께 유지된다. 캐소드는 캐소드 표면으로 음극액의 최대 흐름을 생성하도록 설계된다. 따라서, 성형된 플로우 조절기들 또는 3차원 전극으로 구성될 수 있고; 액체 흐름은 전극에 인접하여 액체 채널이 있거나, 3차원 전극의 경우 액체가 가압되어 전극을 통해 흐르는, 배열에 의한 흐름에서 관리될 수 있다. 전극의 표면

은 또한 전기촉매인 것으로 의도되지만, 전극의 표면 상에 증착된 입자들의 형태로 전기촉매에 부착되는 것이 바람직할 수 있다.

[0060] 전지의 동작시에 캐소드 챔버에서 용액으로 흐르는 산화환원 쌍은 이하에 따라서(여기서 Sp는 산화환원 쌍 중임) 캐소드 챔버에 산소의 환원을 위한 촉매로서 본 발명에서 사용된다.



[0062] 본 발명의 연료 전지에 사용되는 폴리옥소메탈레이트 산화환원 쌍, 및 임의의 다른 보조적인 산화환원 쌍은 비 휘발성이어야 하고, 바람직하게는 수용성 용매에서 용해가능하다. 바람직한 산화환원 쌍들은 연료 전지의 전기 회로에서 유용한 전류를 생성하기에 효과적인 비율로 산화제와 반응해야 하고, 물이 최종적인 반응 부산물이 되도록 산화제와 반응해야 한다.

[0063] 본 발명의 연료 전지는 음극액에 적어도 약 0.1M의 폴리옥소메탈레이트 종의 존재를 요구한다. 그러나, 몇몇 환경들에서, 폴리옥소메탈레이트 종과 더불어 음극액에 다른 산화환원 쌍들을 포함하는 것이 가능할 수도 있다. 결합된(ligated) 전이 금속 복합물들과 다른 폴리옥소메탈레이트 종들을 포함하는 그러한 보조적인 산화환원 쌍들의 많은 적절한 예들이 있다. 그러한 복합물들을 형성할 수 있는 적절한 전이 금속 이온들의 구체적인 예들은, 산화 상태들의 망간 II-V, 철 I-IV, 구리 I-III, 코발트 I-III, 니켈 I-III, 크롬 (II-VII), 티타늄 II-IV, 텅스텐 IV-V, 바나듐 II-V 및 몰리브덴 II-VI를 포함한다. 리간드들은 탄소, 수소, 산소, 질소, 황, 할로젠화물, 인을 포함할 수 있다. 리간드들은 Fe/EDTA와 Mn/EDTA, NTA, 2-하이드록시에틸렌디아민트리아세트산, 또는 시안화물과 같은 난-킬레이트를 포함하는 킬레이트 복합물들일 수 있다.

[0064] 그러나, 몇몇 경우들에서, 임의의 매개물질의 본 발명의 음극액을 없애고, 폴리옥소메탈레이트 물질(들) 단독의 산화환원 특성에 의존하는 것이 바람직할 수 있다.

[0065] 본 발명의 연료 전지는 연료 전지의 동작시에 캐소드 챔버에서 산화제의 환원을 촉매시키는 산화환원 쌍과 직접 작용할 수 있다. 그러나, 몇몇 경우들에서, 몇몇 산화환원 쌍들과 함께, 캐소드 챔버에 촉매 매개물질을 포함시키는 것이 필요 및/또는 바람직할 수 있다.

[0066] 이제, 본 발명의 다양한 실시예들은 본 발명의 실시예들을 도시하는 이하의 도면들을 참조로 보다 상세히 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 본 발명에 따른 연료 전지의 캐소드 구역의 개념도를 도시한다.

도 2는 본 발명과 종래기술의 연료 전지들 간에 특정한 테스트 비교 결과들을 도시한다.

도 3은 본 발명에 따른 연료 전지들로 달성가능한 시간에 대한 전류 밀도의 안정성을 입증하는 추가적인 비교 데이터를 도시한다.

도 4는 본 발명에 따른 V₃ 음극액 시스템에서 폴리옥소메탈레이트 농도를 증가시키는 효과를 입증하는 데이터를 도시한다.

도 5는 본 발명에 따른 V₃ 음극액 시스템에서 폴리옥소메탈레이트 농도를 증가시키는 효과를 입증하는 데이터를 도시한다.

도 6은 상이한 바나듐 함량의 폴리옥소메탈레이트들을 갖는 본 발명에 따른 음극액들에 대한 I-V 곡선들을 도시한다.

도 7은 도 6으로부터 보다 양호한 수행 시스템들 중 3개에 대한 추가적인 성능 데이터를 도시한다.

도 8은 상이한 산 함량의 폴리옥소메탈레이트들을 갖는 본 발명에 따른 음극액들간의 전기화학 성능 차이들을 도시한다.

도 9는 도 8의 음극액들에 대한 추가적인 성능 데이터를 도시한다.

도 10은 상이한 산 함량의 V₄ 폴리옥소메탈레이트의 음극액들에 대한 추가적인 성능 데이터를 도시한다.

도 11은 Na₄H₃V₄ 폴리옥소메탈레이트와 비교하여, 모든 나트륨(Na₇)V₄ 폴리옥소메탈레이트의 전류/전압 특성들을

도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 도 1을 참조하면, 캐소드(3)로부터 애노드(미도시)를 분리시키는 폴리머 전해질 막(2)을 포함하는 본 발명에 따른 연료 전지(1)의 캐소드 측이 도시된다. 캐소드(3)는 본 도면에서 망상 탄소를 포함하므로, 다공성이다. 그러나, 플래티늄과 같은 다른 캐소드 물질들이 사용될 수 있다. 폴리머 전해질 막(2)은 양이온 선택성 Nafion 112 막을 포함하고, 애노드 챔버의 연료(이 경우, 수소)의 (선택적으로, 촉매) 산화에 의해 생성되는 양자들이 전지의 동작시 상기 폴리머 전해질 막(2)을 통과한다. 연료 가스의 산화에 의해 애노드에 생성되는 전자들은 전기 회로(미도시)에 흐르고 캐소드(3)로 리턴된다. 연료 가스(이 경우, 수소)는 애노드 챔버(미도시)의 연료 가스 통로에 공급되면서, 산화제(이 경우, 공기)가 캐소드 가스 반응 챔버(5)의 산화제 입구(4)로 공급된다. 캐소드 가스 반응 챔버(5)(촉매 재산화 구역)에는 배기구(6)가 제공되며, 이를 통하여 연료 전지 반응의 부산물들(예, 물 및 열)이 배출될 수 있다.
- [0069] 전지의 동작시, 산화된 형태의 폴리옥소메탈레이트 산화환원 촉매를 포함하는 음극액이 음극액 저장소(7)로부터 캐소드 입구 채널(8)로 공급된다. 음극액은 망상 탄소 캐소드(3)로 통과하여 막(2)에 인접하게 위치된다. 음극액이 캐소드(3)를 통과함에 따라, 폴리옥소메탈레이트 촉매가 환원된 다음, 캐소드 출구 채널(9)을 통하여 캐소드 가스 반응 챔버(5)로 리턴된다.
- [0070] 본 발명의 음극액의 바람직한 조성 때문에, 촉매의 재산화가 매우 급속하게 발생하고, 이는 연료 전지가 종래 기술의 음극액들 보다 더 높은 지속가능한 전류를 생성할 수 있도록 한다.
- [0071] 종래기술의 음극액들에 비해 본 발명의 음극액의 개선된 성능을 나타내는 비교 테스트가 이하의 예에서 기술되는 것처럼 수행되었다.
- [0072] **예 1**
- [0073] 본 발명에 따른 2개의 음극액들이 마련된다. 첫째, $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$ (INV 1)은 2개의 바나듐 원자들을 포함하고, 둘째, $H_3Na_2PMo_9V_3O_{40}$ (INV 2)는 3개의 바나듐 원자들을 포함한다.
- [0074] 또한, US 4396687의 명세서를 기초로 2개의 음극액들이 마련된다. 첫째, PA1은 매개물질, 즉 0.8M 바나듐(IV) 설페이트와, 2개의 바나듐 원자들, 즉 0.055M $H_3PMo_{12}V_2O_{40}$ 을 포함하는 촉매로 이루어진다. 산소는 2시간 동안 PA1을 통해 기포되어(bubbled) 매개물질의 바나듐을 +5 산화 상태로 산화시킨다.
- [0075] 둘째, PA2는 촉매가 단지 2개 대신에 3개의 바나듐 원자들, $H_3PMo_9V_3O_{40}$ 을 포함한다는 것을 제외하고는, PA1과 정확히 동일한 방식으로 마련된다.
- [0076] 이러한 4개의 음극액들의 성능은 산화환원 재생 캐소드와 수소 애노드를 이용하여 비교된다. 상업용 애노드로서 E-TEK(De Nora Deutschland)로부터 백금합금 가스 확산층, 125mm NafionTM (DuPont) 막을 이용하여 Ion Power Inc로부터의 1/2 MEA가 사용된다. 시스템들간의 직접 비교를 위하여, 수소 및 산소의 동일한 유속들이 사용된다. 또한, 음극액과 셀 온도는 모든 측정들에 대해 동일한 온도로 유지된다.
- [0077] 망상 유리질 탄소(RVC) 전극은 캐소드로 이용된다. 음극액들은 재산화를 발생시키기 위해 음극액을 통해 산소가 기포되는 가열 저장소로 통과하기 이전에 이러한 전극을 통해 펌핑된다. 총 액체 부피는 500 cm³이다. 캐소드는 도 2에 도시된 것처럼 조립된다. 그 다음, 막 조립체는 캐소드 조립체의 최상부에 배치되고, 애노드 배열(캐소드 배열과 유사한)은 막의 다른 측면에 배치되어 전지를 완성한다.
- [0078] 셀에 걸쳐서 부하들의 가변을 적용함으로써, 전지 동작을 일정하지 않게 유지하기에 충분한 재생율을 달성하면서 전지로부터 유도될 수 있는 최대 전류를 설정할 수 있다. 최대 전류 밀도들은 표 1에 주어진다.

표 1

음극액	PA1	PA2	INV1	INV2
전류 밀도 (mA/cm ²)	85.7	115.3	122.9	430.6

- [0080] INV1과 INV2는 종래기술의 음극액들보다 훨씬 더 높은 동작 전류를 지속할 수 있는 것을 명확히 알 수 있다.
- [0081] 도 2는 INV1과 INV2가 종래기술의 음극액들과 비교가능한 전지 전압들 및 전류 밀도들을 유지하는 것을 나타낸다. INV2(및 INV1)에 의해 달성가능한 급속한 재산화율들로 인해, INV2의 전지 동작 전압은 종래기술의 음극액들보다 다소 더 낮지만, 본 발명의 음극액들은 전지로부터 유도될 수 있는 지속가능한 전류의 범위의 큰 증가를 제공한다.
- [0082] 도 3은 본 발명에 따른 연료 전지들이 비교예들에 대하여 향상된 정도까지 시간에 따라 전지의 동작시의 전류 밀도를 유지할 수 있음을 추가적으로 입증한다.
- [0083] **예 2**
- [0084] **폴리옥소메탈레이트의 농도의 효과**
- [0085] 사용된 전지는 모든 실험들에 대해 동일하며, 75℃에서 동작하는 100ppi RVC 캐소드를 갖는 이온-전력 Nafion 115 MEA를 사용한다.
- [0086] 본 발명에 따른 폴리옥소메탈레이트 시스템들의 상이한 농도들의 전기화학 성능이 테스트된다. 폴리옥소메탈레이트 음극액들은 $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$ (V_3 폴리옥소메탈레이트)와 $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$ (V_4 폴리옥소메탈레이트)이다. V_3 와 V_4 에 대한 전류-전압 그래프들은 각각 도 4 및 5에 나타낸다. V_3 및 V_4 폴리옥소메탈레이트들에 대해, 0.2M 농도 이상에서 성능에 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 그러나, 두개의 폴리옥소메탈레이트들은 0.1M 농도에서 현저하게 낮은 성능을 나타낸다. 본 발명에 따른 음극액들의 POM 농도에 대한 효과적인 하한치는 다른 폴리옥소메탈레이트 시스템들에 대해 상이할 수 있지만, 0.075M은 본 발명에 따른 음극액들의 POM 농도에 대한 하한치를 대표하는 것으로 고려된다.
- [0087] **예 3**
- [0088] **상이한 바나듐 함량 폴리옥소메탈레이트들**
- [0089] 본 데이터는 본 발명에 따른 상이한 바나듐-함량 폴리옥소메탈레이트들의 전기화학 및 재생 성능 비교들을 나타낸다. 사용된 폴리옥소메탈레이트들은 다음과 같다:
- [0090] $H_3Na_2V_2$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$
- [0091] $H_3Na_3V_3$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$
- [0092] $H_3Na_4V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$
- [0093] $H_3Na_5V_5$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_5PMo_7V_5O_{40}$
- [0094] 사용된 전지는 모든 실험들에 대해 동일하며, 75℃에서 동작하는 100ppi RVC 캐소드를 갖는 이온-전력 Nafion 115 MEA를 사용한다. 1000ml/min.의 유속에서 음극액들을 재생하기 위해 공기가 사용된다.
- [0095] 상기한 폴리옥소메탈레이트 시스템들에 대한 I-V 곡선들은 도 6에 나타낸다. 폴리옥소메탈레이트들의 전기화학 성능은 V_2 에서부터 V_5 의 순서로 배치되고, V_2 폴리옥소메탈레이트가 가장 강력한 성능을 나타낸다.
- [0096] 전지는 각각의 폴리옥소메탈레이트 시스템들에서 0.0194옴 저항기를 통해 방전된다. 지속되는 전류 밀도가 기록되어 폴리옥소메탈레이트 시스템들의 재생 특성을 모니터링하고, 양호한-성능의 폴리옥소메탈레이트 시스템은 일정한 높은 전류를 지속할 수 있다. 테스트 동안, V_5 폴리옥소메탈레이트는 사용시 침전(precipitating)을 개시하는 것이 관찰된다. 그 다음, 이러한 침전이 진행되어 유동 시스템을 차단한다. 이는 명백하게, 이러한 특정한 V_5 시스템을 이들 애플리케이션들에 사용하기에 적합하지 않게 한다.
- [0097] 나머지 3개의 시스템들에 대한 성능 데이터는 도 7에 도시된다. 명확하게 도시된 것처럼, 두개의 V_3 및 V_4 시스템들은 테스트의 길이에 걸쳐서 안정한 전류를 유지할 수 있다. V_2 폴리옥소메탈레이트 시스템은 즉시 떨어지기 시작하고, 폴리옥소메탈레이트가 과도하게 환원되는 것을 방지하기 위해, 조기에 실험이 중지된다.

[0098] **예 5**

[0099] **음극액들의 산성 변형물들(Acidic Versions)**

[0100] V_3 및 V_4 폴리옥소메탈레이트들의 산성화된 변형물들이 양자들에 대해 나트륨 이온들의 이온-교환에 의해 마련된다. H^+ 이온들에 대해 모든 Na^+ 이온들을 교환하기 위한 목적으로, 약간의 초과량의 이온 교환 수지(Dowex-50)가 교환에 사용된다. 큰 레벨의 이온 교환을 보장하기 위해, 이러한 프로시저는 2회 실시된다. 얼마나 많은 나트륨이 폴리옥소메탈레이트 용액을 중화시키기는데 요구되는지를 결정하기 위해, NaOH를 갖는 교환된 폴리옥소메탈레이트들을 적정(titrating)함으로써 이온 교환의 레벨이 결정된다. V_2 폴리옥소메탈레이트의 모든-양자를 가한 변형물은 바나듐과 몰리브덴 산화물들의 조성물로부터 직접 합성된다. V_4 폴리옥소메탈레이트의 모든-나트륨 변형물은 탄산 나트륨 뿐만 아니라 바나듐과 몰리브덴 산화물들로부터 직접 합성된다.

[0101] 사용된 상이한 폴리옥소메탈레이트 음극액들은 다음과 같다:

[0102] $H_3Na_2V_2$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$

[0103] H_5V_2 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$

[0104] $H_3Na_3V_3$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$

[0105] $H_{4.5}Na_{1.5}V_3$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_{4.5}Na_{1.5}PMo_9V_3O_{40}$

[0106] $H_3Na_4V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$

[0107] $H_5Na_2V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_5Na_2PMo_8V_4O_{40}$

[0108] Na_7V_4 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $Na_7PMo_8V_4O_{40}$

[0109] 다른 실험들의 세트에서처럼, 전지는 75°C에서 동작하는 100ppi RVC 캐소드를 갖는 이온-전력 Nafion 115 MEA를 사용한다.

[0110] 도 8에 도시된 전류-전압 그래프는 폴리옥소메탈레이트 이온당 3 양자들을 갖고 증가된 산성을 갖는 폴리옥소메탈레이트들 간의 전기화학 성능 차이들을 도시한다. H_5V_2 폴리옥소메탈레이트에 대한 I-V 데이터는 새롭게-합성된 폴리옥소메탈레이트로부터 획득되는 반면에, 모든 다른 데이터는 이전에 환원되어 최대 산화 레벨(새롭게-합성된 폴리옥소메탈레이트의 최대 산화 레벨보다 항상 더 낮음)로 다시 재산화된 폴리옥소메탈레이트로부터 획득되기 때문에, H_5V_2 폴리옥소메탈레이트에 대한 I-V 데이터는 다른 데이터와 직접 비교될 수 없다. H_5V_2 폴리옥소메탈레이트는 전부 재산화되지 않기 때문에, H_5V_2 폴리옥소메탈레이트를 통해 이를 수행하는 것은 불가능하다.

[0111] 도 9에서 알 수 있는 것처럼, V_3 및 V_4 폴리옥소메탈레이트들에 대해 보다 높은 양자 농도를 가진 변형물들은 보다 높은 Na^+ 함량을 가진 폴리옥소메탈레이트들만큼 높은 전류 밀도를 유지하지 않는다. 산성화된 V_4 폴리옥소메탈레이트는 (보다 낮은) 안정 전류를 유지하며, 산성화된 V_3 폴리옥소메탈레이트가 안정-상태 지점을 향하고 있는 것으로 보인다. 산성화 또는 혼합된-이온 V_2 폴리옥소메탈레이트 어느 것도 이러한 전류 밀도를 유지할 수 없지만, 혼합된-이온 V_2 폴리옥소메탈레이트가 다시 개방-회로에 있을 때 재생할 수 있다.

[0112] 도 10은 $H_{5.5}Na_{1.5}V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_{5.5}Na_{1.5}PMo_8V_4O_{40}$ 과 비교되는 $H_5Na_2V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_5Na_2PMo_8V_4O_{40}$ 에 대한 보다 높은 전류들을 달성하기 위해 부하가 0.0033Ω으로 감소된다는 것을 제외하고는, 도 9와 유사한 조건들 하의 데이터를 나타낸다. $H_{5.5}Na_{1.5}V_4$ 폴리옥소메탈레이트: 0.3M $H_{5.5}Na_{1.5}PMo_8V_4O_{40}$ 시스템은 전술한 프로시저를 이용하여 5회 이온 교환함으로써 마련된다. 도 10의 조건들 하에서, 보다 높은 산 함량의 폴리옥소메탈레이트 폴리머는 이용가능한 전류를 감소시키는 보다 낮은 비율에서 공기에 의해 재생된다.

[0113] 이러한 바나듐 폴리옥소메탈레이트들에서, 특히 반대 이온들이 단지 양자들인 경우, 매우 증가된 양자 함량은 공기로부터의 산소와 보다 느린 재생 반응으로 인해 보다 나쁜 성능을 유도할 수 있고, 완전하게 양자 반대 이

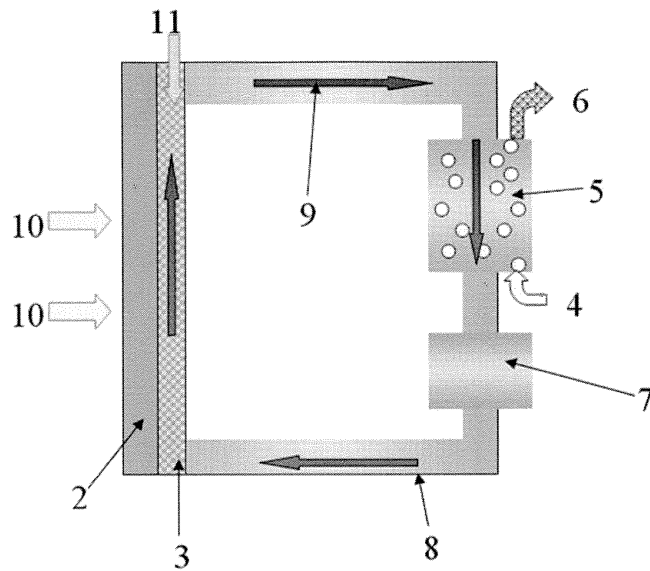
온 V_2 폴리옥소메탈레이트는 매우 느린 재생율을 갖는다는 점은 명백하다.

[0114]

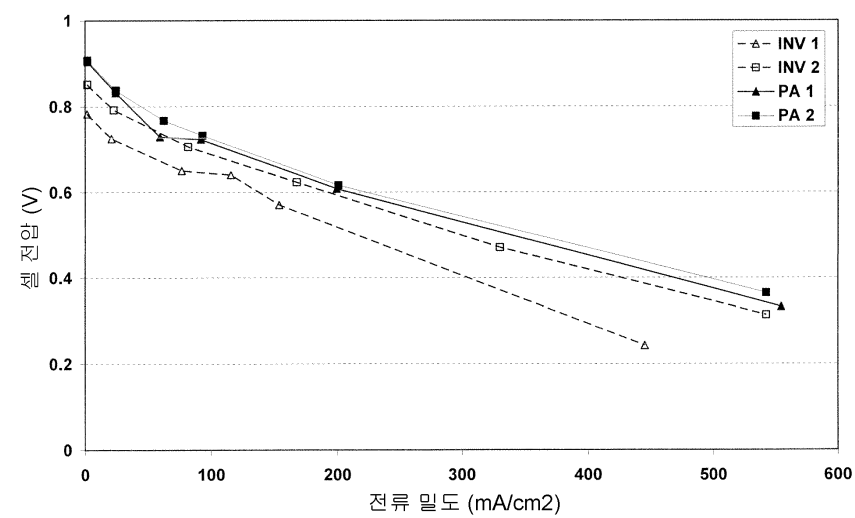
도 11의 " Na_7 폴리옥소메탈레이트들" 그래프는 $Na_4 H_3 V_4$ 폴리옥소메탈레이트와 비교하여 모든-나트륨 (Na_7) V_4 폴리옥소메탈레이트의 전류/전압 특성들을 도시한다. 모든-나트륨 변형물의 전기화학 성능은 혼합 반대이온 폴리옥소메탈레이트의 전기화학 성능에 비해 열등하고, 본 발명의 연료 전지에 사용하기에는 다소 적합하지 않다는 것을 알 수 있다.

도면

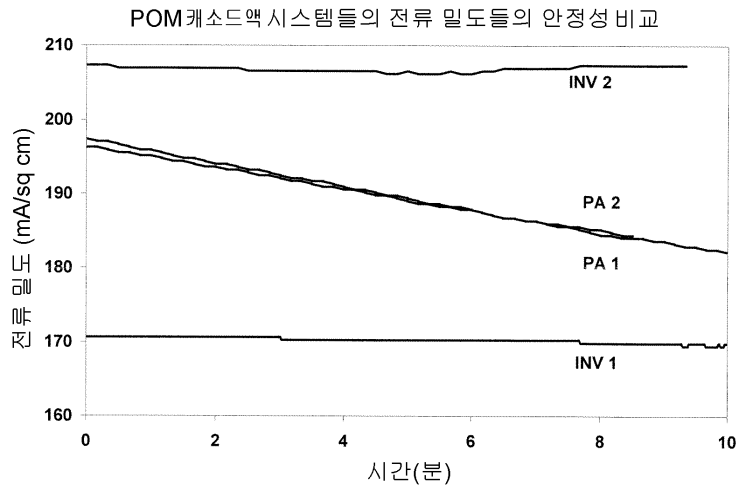
도면1



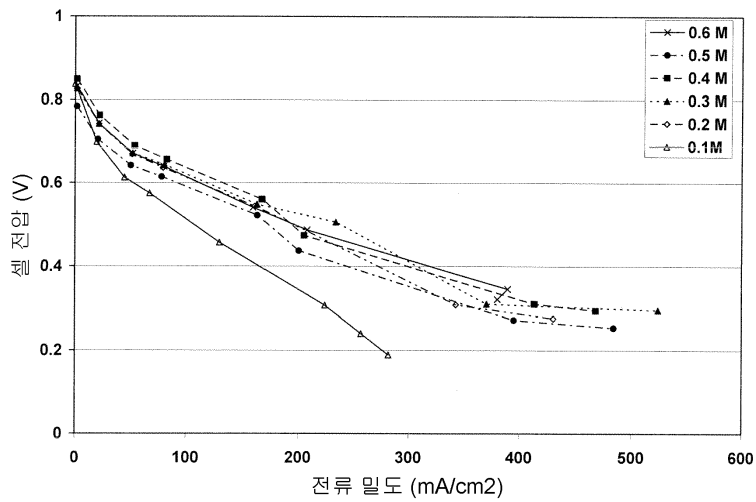
도면2



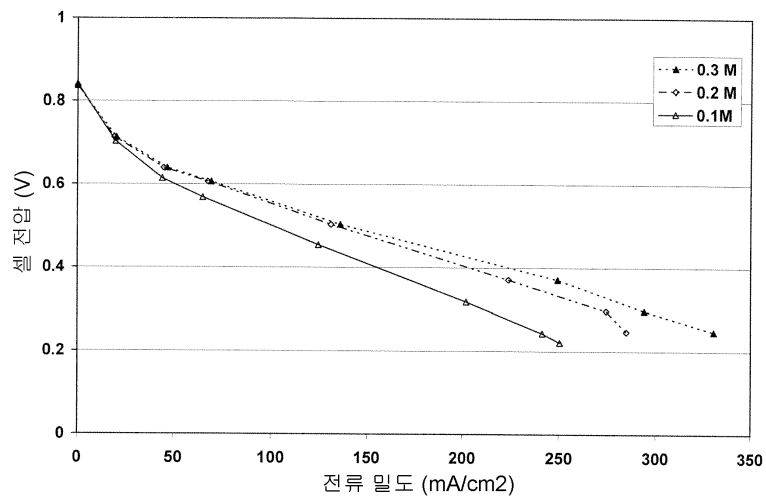
도면3



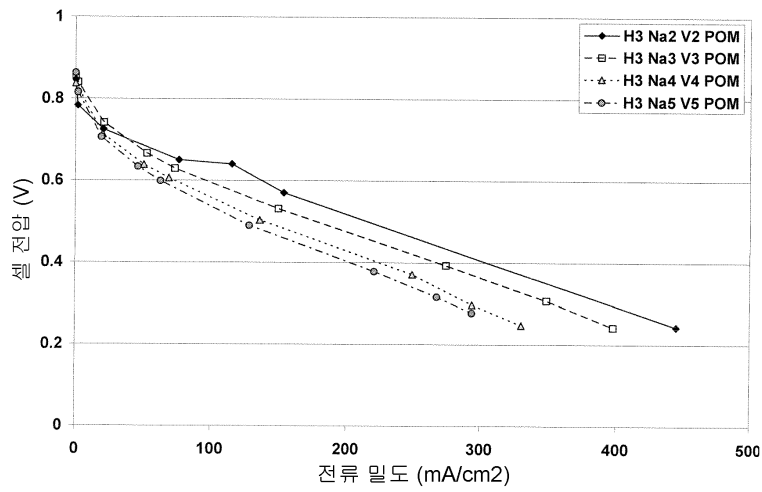
도면4



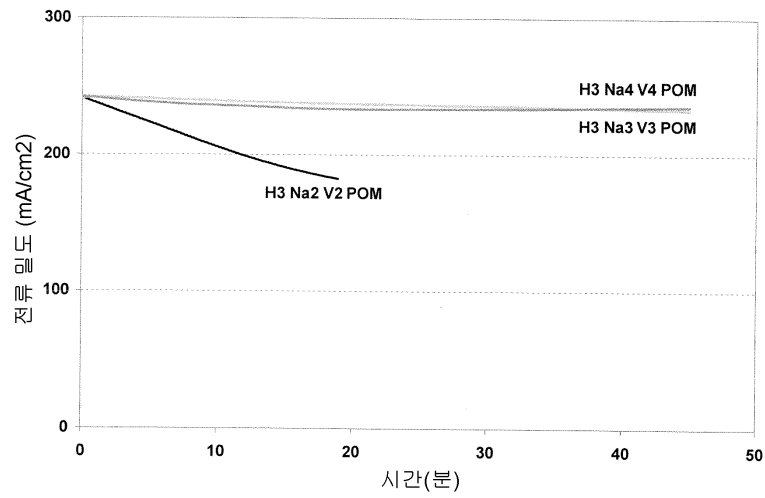
도면5



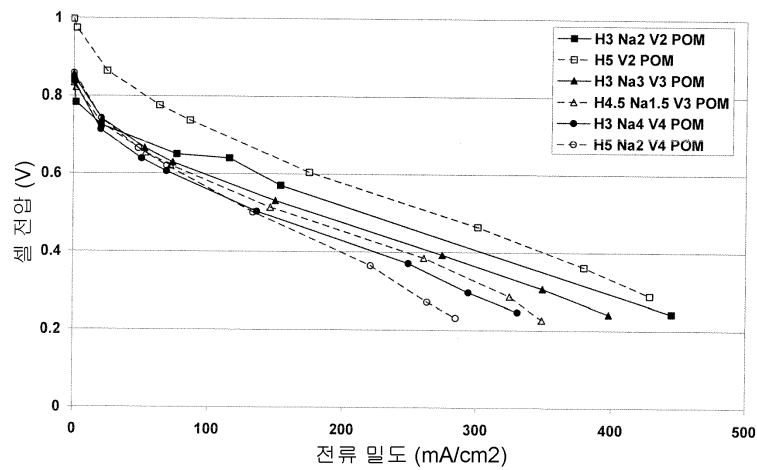
도면6



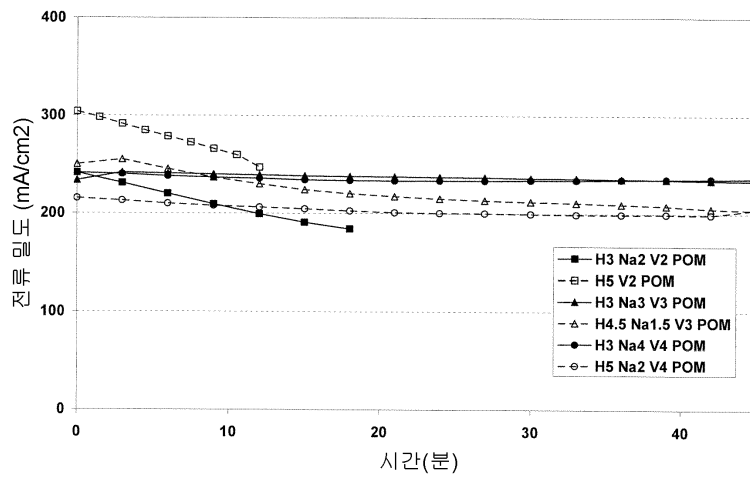
도면7



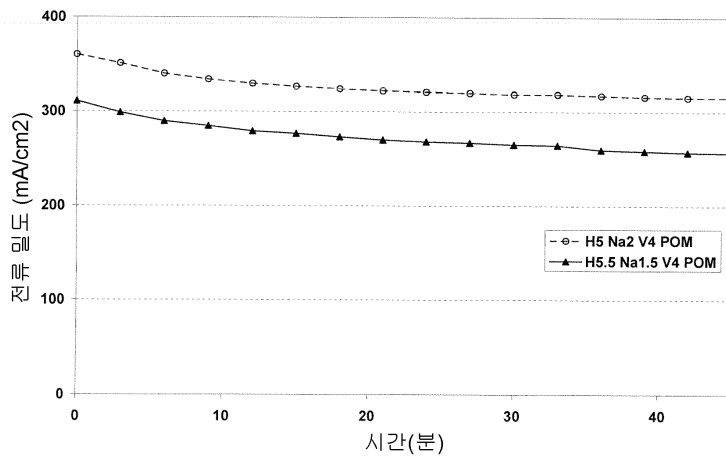
도면8



도면9



도면10



도면11

