



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월14일
(11) 등록번호 10-0829552
(24) 등록일자 2008년05월07일

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0116041

(22) 출원일자 2006년11월22일

심사청구일자 2006년11월22일

(56) 선행기술조사문헌

①JP2004175997 A

②JP2006302868 A

③JP2006302869 A

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

이명진

서울 강남구 역삼2동 대림 e편한세상 106-1002

홍석기

경기 수원시 영통구 매탄동 주공5단지아파트
503-901

조명동

경기도 화성군 태안읍 반월리 신영통 현대아파트
104동 1801호

(74) 대리인

리엔목록특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

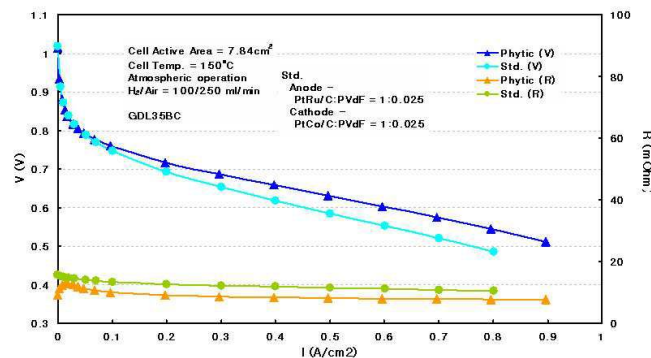
심사관 : 박형달

(54) 연료전지용 전극 첨가제, 이를 포함한 연료전지용 전극, 그제조방법 및 이를이용한 연료전지

(57) 요약

본 발명은 분자내에 인산기를 갖고 있는 프로톤 전도성 화합물인 것을 특징으로 하는 연료전지 전극용 첨가제, 이를 포함한 연료전지용 전극, 그 제조방법 및 이를 이용한 연료전지를 제공한다. 본 발명에 따른 연료전지용 전극 첨가제는 인산의 움직임을 고정하여 전지의 내구성 및 인산 배출 저감에 기여한다. 그리고 이를 이용하면 전극의 프로톤 전도성 향상 및 내구성 증대로 효율이 개선된 연료전지를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

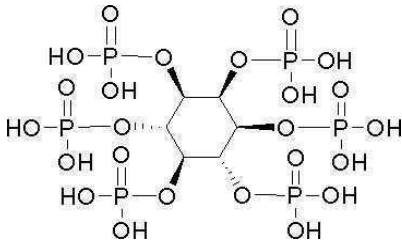
청구항 1

분자내에 인산기를 갖고 있는 프로톤 전도성 화합물로서,

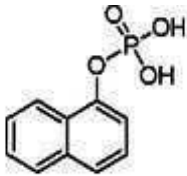
하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나; 또는

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 중합체;인 것을 특징으로 하는 연료전지 전극용 첨가제.

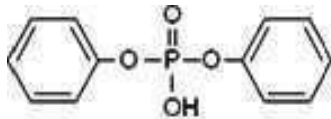
[화학식 1]



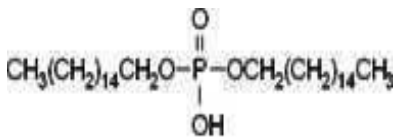
[화학식 2]



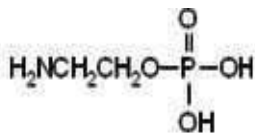
[화학식 3]



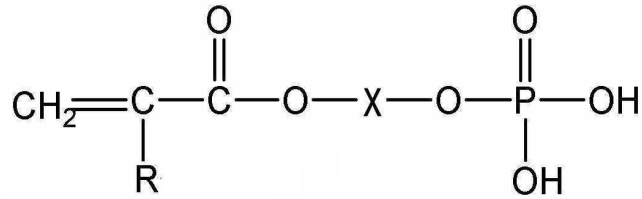
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



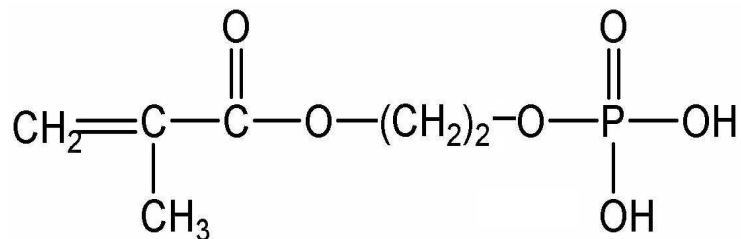
상기식중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌이고, R은 수소 또는 메틸기이다.

청구항 2

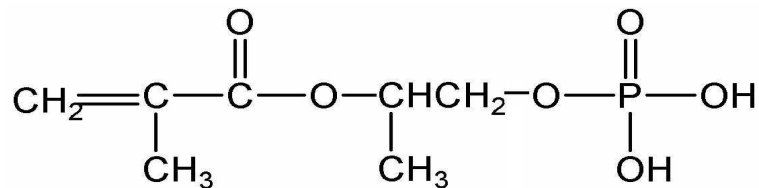
제1항에 있어서, 상기 화학식 6의 화합물이,

하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 연료전지 전극용 첨가제.

[화학식 7]



[화학식 8]



청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 첨가제, 바인더 및 촉매를 포함하는 연료전지용 전극.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 첨가제의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 바인더가 폴리(비닐리덴플루오라이드), 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체 및 폴리퍼플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 전극.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 따른 첨가제, 바인더, 촉매 및 용매를 혼

합하여 전극 촉매층 형성용 조성물을 얻는 단계; 및

상기 전극 촉매층 형성용 조성물을 카본 지지체상에 도포 및 열처리하여 전극을 형성하는 단계를 포함하는 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 7

캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 구비하며,
상기 캐소드 및 애노드중에서 선택된 하나 이상이,
제1항 또는 제2항에 따른 첨가제, 바인더 및 촉매를 포함하는
것을 특징으로 하는 연료전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 첨가제의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 연료전지용 전극 첨가제, 이를 포함하는 연료전지용 전극, 그 제조방법 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 인산 보액 능력, 고온에서의 안정성 및 프로톤 전도성을 향상시킬 수 있는 연료전지용 전극 첨가제, 이를 포함하는 연료전지용 전극과 그 제조방법 그리고 상기 전극을 채용한 연료전지에 관한 것이다.
- <5> 연료전지에 있어서는 발전 효율, 시스템 효율, 구성 부재의 장기 내구성의 관점에서, 100 내지 300℃의 작동온도에서 양호한 프로톤 전도성을 장기 안정적으로 나타내는 프로톤 전도체가 요구되고 있다.
- <6> 상기 프로톤 전도체로서 인산을 사용하는 고체 고분자 전해질형 연료전지의 경우, 전극 내 전기 화학 반응과 프로톤 전도를 위한 충분한 미디어인 인산이 제공되어야 하며 이를 위해서 별도의 인산 도핑 과정이 요구된다.
- <7> 상기한 바와 같이 첨가된 인산은 연료전지가 작동되는 동안 유동성을 가지고 전극 내에서 또는 전해질을 통하여 이동하여 생성된 물과 함께 배출된다.
- <8> 그런데 인산은 150 내지 300℃의 작동온도에서 폴리인산 (polyphosphoric acid)을 형성하며 이는 고온 전해질막의 화학적 안정성을 저하시켜 기체 반응물들의 투과를 초래하고 이로 인하여 전지의 개방회로전압(open circuit voltage)을 저하시켜 효율 등이 저하된다.
- <9> 미국 특허 공개 20060033226에는 3,3,4,4-비페닐테트라아민과 같은 아민 화합물을 이용하여 된 고분자 형성용 프리커서를 이용하여 전극 물질을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

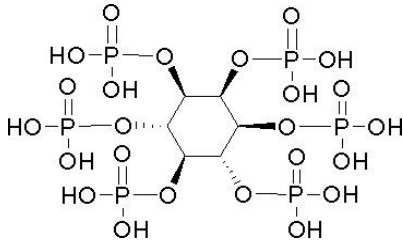
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <10> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 전극내에서의 인산 이동을 억제하고 고온에서 안정성 및 프로톤 전도성을 개선할 수 있는 연료전지용 전극 첨가제 및 이를 포함하여 프로톤 전도성 및 내구성이 향상된 연료전지용 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 전극을 이용하여 효율이
- <12> 향상된 연료전지를 제공하는 것이다.

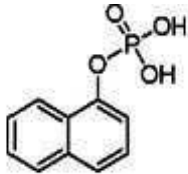
발명의 구성 및 작용

- <13> 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명에서는,
- <14> 분자내에 인산기를 갖고 있는 프로톤 전도성 화합물로서, 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 중합체인 것을 특징으로 하는 연료전지 전극용 첨가제를 제공한다.

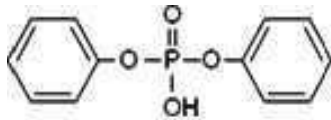
<15> [화학식 1]



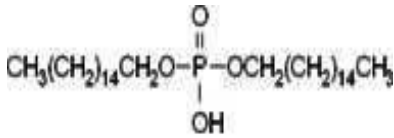
<16>
<17> [화학식 2]



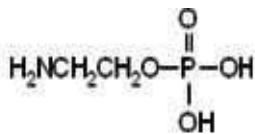
<18>
<19> [화학식 3]



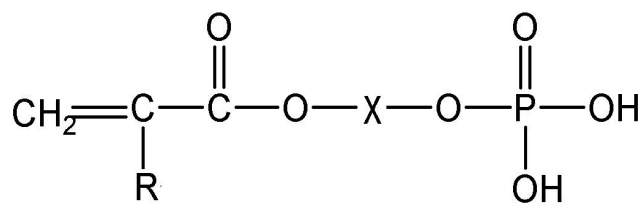
<20>
<21> [화학식 4]



<22>
<23> [화학식 5]



<24>
<25> [화학식 6]



<26>
<27> 상기식중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌이고, R은 수소 또는 메틸기이다.

<28> 본 발명의 다른 기술적 과제는 상술한 첨가제, 바인더 및 촉매를 포함하는 연료전지용 전극에 의하여 이루어진

다.

<29> 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 상술한 첨가제, 바인더, 촉매 및 용매를 혼합하여 전극 촉매층 형성용 조성물을 얻는 단계; 및 상기 전극 촉매층 형성용 조성물을 카본 지지체상에 도포 및 열처리하여 전극을 형성하는 단계를 포함하는 연료전지용 전극의 제조방법에 의하여 이루어진다.

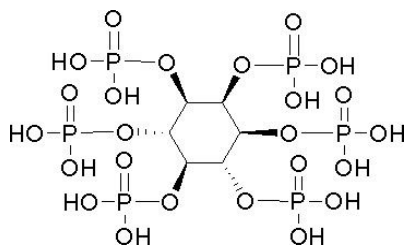
<30> 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 개재된 전해질막을 구비하며, 상기 캐소드 및 애노드층에서 선택된 하나 이상이, 상술한 첨가제, 바인더 및 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지에 의하여 이루어진다.

<31> 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<32> 본 발명의 연료전지용 전극 첨가제는 분자내에 인산기를 갖고 있는 프로톤 전도성 화합물로서 이 화합물은 높은 비점과 낮은 증기압(vapor pressure)을 가지고 다수의 인산기를 갖고 있는 유기 포스페이트(organophosphate)이거나 또는 인산기를 갖고 있는 프로톤 전도성 고분자이다.

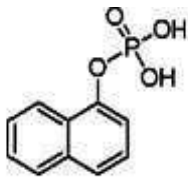
<33> 상기 유기 포스페이트의 예로는 하기 화학식 1 내지 5중에서 선택된 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이 화합물들은 점성을 갖고 있어서 유동성이 거의 없다.

<34> [화학식 1]



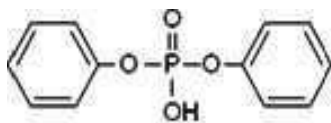
<35>

<36> [화학식 2]



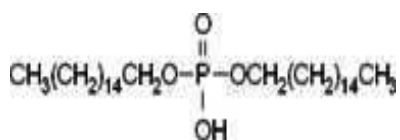
<37>

<38> [화학식 3]



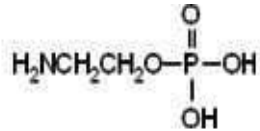
<39>

<40> [화학식 4]



<41>

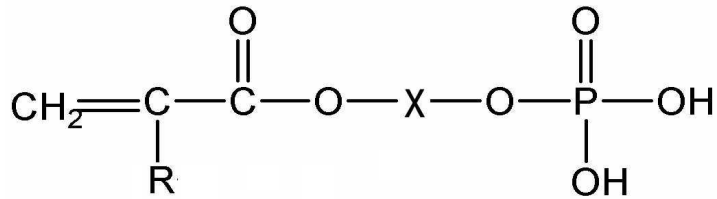
<42> [화학식 5]



<43>

<44> 상기 프로톤 전도성 고분자의 예로는, 하기 화학식 6의 화합물의 중합 결과물을 들 수 있다. 이 고분자는 전극 형성시 바인더와 함께 막을 형성하는 기능도 담당한다.

<45> [화학식 6]



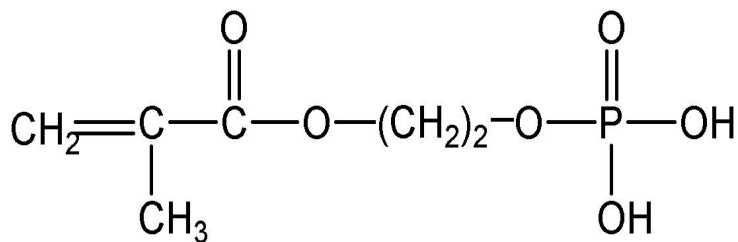
<46>

<47> 상기식중, X는 비치환된 또는 치환된 C1-C20의 알킬렌이고, R은 수소 또는 메틸기이다.

<48> 상기 화학식 6의 화합물의 가교 결과물은 고분자로서 중량 평균 분자량이 100 내지 1000인 화학식 6의 화합물의 가교 반응을 통하여 얻어진 것이며, 상기 가교 반응은 열중합 반응에 의하여 이루어진다.

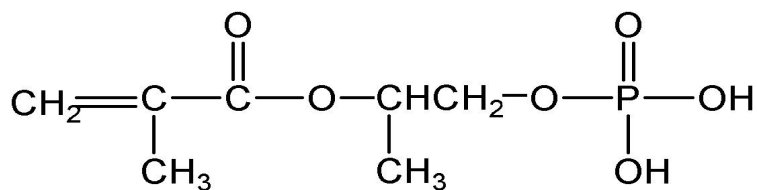
<49> 상기 화학식 6의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 화합물이 있다.

<50> [화학식 7]



<51>

<52> [화학식 8]



<53>

<54> 상술한 본 발명의 연료전지용 전극 첨가제는, 인산의 움직임을 고정하여 전지의 내구성을 향상시키고, 인산 배출 저감에 기여한다. 그리고 전극의 프로톤 전도성 향상으로 인하여 셀 성능이 향상되고 인산 도펀트 대체를 통하여 전해질막의 내구성이 향상된다.

<55> 또한 종래의 경우와 비교하여 작은 함량의 인산을 사용하고도 프로톤 전도도 특성이 우수하다. 이를 일예를 들어 구체적으로 설명하면, 본 발명에 따른 다수의 인산기를 함유하는 전극 첨가제인 피트산(Phytic acid)을 이용하여 전극 슬러리 제조시 첨가된 양을 기초로 계산한 전극 면적당 부가 함량 ($0.3523 \text{ mg Phytic acid} / \text{cm}^2$)은 인산이 도핑된 종래의 ABPBI 캐소드(cathode)의 경우와 비교하여 ($17.5 \text{ mg 인산}/\text{cm}^2$) 훨씬 적은 도핑량(2~5%)으로 우월한 성능을 보여준다.

<56> 이하, 본 발명에 따른 연료전지용 전극의 제조방법을 설명하기로 한다.

- <57> 먼저, 촉매, 바인더, 첨가제 및 용매를 혼합하여 전극 촉매층 형성용 조성물을 제조한다.
- <58> 이어서, 상기 전극 촉매층 형성용 조성물을 카본 지지체 상부에 도포 및 열처리하여 전극 촉매층을 형성한다.
- <59> 상기 첨가제의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 만약 첨가제의 함량이 3 중량부 미만이면 부가 효과가 미미하고 50 중량부를 초과하면 전극 촉매의 상대적인 로딩량이 감소하여 바람직하지 못하다.
- <60> 상기 촉매로는 백금(Pt) 단독 또는 금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테튬, 주석, 몰리브데늄, 코발트, 크롬으로 이루어진 군에서 선택된 일종 이상의 금속과 백금의 합금 또는 혼합물을 사용한다.
- <61> 상기 바인더로는 폴리(비닐리덴플루오라이드), 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체 및 폴리퍼플루오로에틸렌로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하며, 바인더의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 만약 바인더의 함량이 1 중량부 미만이면 전극의 젖음상태를 개선하기에 불충분하고 50 중량부를 초과하면 오히려 플러딩(flooding)을 촉진하여 바람직하지 못하다.
- <62> 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 등을 사용하며, 용매의 함량은 촉매 100 중량부를 기준으로 하여 300 내지 600 중량부인 것이 바람직하다. 만약 용매의 함량이 상기 범위를 벗어나면 작업하기가 용이하지 않아 바람직하지 못하다.
- <63> 상기 카본 지지체는 유리 기판상에 고정하는 것이 코팅 작업하기가 용이하다. 그리고 상기 코팅 방법으로는 특별하게 제한되지는 않으나, 닥터 블레이드를 이용한 코팅, 바 코팅(Bar coating), 스크린 프린팅 등의 방법을 이용할 수 있다.
- <64> 상기 혼합물을 코팅 후 열처리하는 과정을 거치는데 용매를 제거하는 과정으로서 80 내지 180 °C의 온도 범위에서 실시한다. 그리고 열처리 시간은 열처리 온도에 따라 달라지며, 10 내지 60분 범위내에서 실시한다. 열처리하는 바람직하게는 80°C에서 1시간 이상, 120 °C에서 10분 이상, 150 °C에서 10분 이상 실시한다.
- <65> 상기 과정에 따라 얻어진 연료전지용 전극은 촉매, 바인더 및 첨가제로 이루어진다.
- <66> 본 발명의 전해질막은 연료전지에서 통상적으로 사용되는 전해질막이라면 모두 사용가능하다. 예를 들어, 폴리벤즈이미다졸 전해질막, 폴리벤조옥사진-폴리벤즈이미다졸 공중합체 전해질막, 폴리테트라플루오로에틸렌 다공질막 등을 사용할 수 있다.
- <67> 지지체의 경우 카본 페이퍼, 더욱 바람직하게는 발수처리된 카본페이퍼, 더더욱 바람직하게는 발수처리된 카본블랙층이 도포된 발수처리된 카본페이퍼 또는 카본 클로스(carbon cloth)일 수 있다.
- <68> 발수처리된 카본페이퍼는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등과 같은 소수성 고분자를 약 5 내지 약 50 중량% 정도 포함하고 있으며, 상기 소수성 고분자는 소결될 수 있다. 가스확산층의 발수처리는 극성액체반응물과 기체 반응물에 대한 출입통로를 동시에 확보하기 위한 것이다.
- <69> 발수 처리된 카본 블랙층을 갖는 발수 처리된 카본 페이퍼에 있어서, 발수 처리된 카본 블랙층은 카본블랙 및 소수성 바인더로서 PTFE 등과 같은 소수성 고분자를 약 20 내지 50 중량% 정도 포함하고 있으며, 상술한 발수처리된 카본페이퍼의 일면에 부착되어 있다. 발수 처리된 카본블랙층의 상기 소수성 고분자는 소결되어 있다.
- <70> 또한, 본 발명의 연료전지는 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 구비하며, 상기 캐소드 및 애노드중에서 선택된 하나 이상이 상술한 첨가제, 바인더 및 촉매를 포함한다.
- <71> 상기 캐소드 및 애노드는 각각 촉매층과 확산층을 포함한다.
- <72> 본 발명의 연료전지는, 특히 가정용 연료전지에 더욱 유리하게 적용될 수 있다. 이러한 연료전지의 제조는, 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용할 수 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 상세한 설명을 생략한다.
- <73> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- <74> 실시예 1
- <75> PtCo/C 1.0g, 화학식 1로 표시되는 피트산(phytic acid) 0.1g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.018g 및 용매인

NMP 3.5g을 혼합하여 상온에서 5분간 교반하여 캐소드 촉매층 형성용 슬러리를 제조하였다.

<76> 상기 캐소드 촉매층 형성용 슬러리를 카본 지지체인 카본 종이위에 바를 이용하여 코팅하고, 이를 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 150℃에서 10분동안 건조하여 캐소드를 제조하였다.

<77> PtRu/C 1.0g, 화학식 1의 피트산(phytic acid) 0.1g, 폴리비닐리덴플루오라이드 0.018g 및 용매인 NMP 3.5g을 혼합하여 상온에서 5분간 교반하여 애노드 촉매층 형성용 슬러리를 제조하였다.

<78> 상기 애노드 촉매층 형성용 슬러리를 카본 지지체인 카본 종이위에 바를 이용하여 코팅하고, 이를 80℃에서 1시간, 120℃에서 30분, 150℃에서 10분동안 건조하여 애노드를 제조하였다.

<79> 전해질막으로는 나피온115를 사용하고, 이를 상기 캐소드와 애노드사이에 개재하여 연료전지를 제조하였다. 전지 작동 온도는 150℃였다. 연료로 캐소드에는 공기, 애노드에는 수소를 각각 250ml/min, 100ml/min의 속도로 공급하였다.

<80> 실시예 2

<81> 애노드 및 캐소드 촉매층 형성용 슬러리 제조시 화학식 1의 피트산(phytic acid) 0.1g 대신 화학식 7의 PEGMP를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 캐소드 및 애노드 및 연료전지를 각각 제조하였다. 여기에서 캐소드의 촉매(PtCo) 로딩 양은 1.91 mg/cm^2 이었고, 애노드에서 촉매(PtRu)의 로딩량은 1.22 mg/cm^2 로딩되어 있었다.

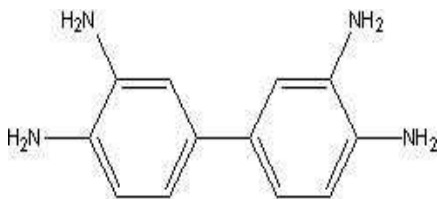
<82> 전해질막으로는 나피온115를 사용하였고, 작동 조건에 대하여 살펴 보면 비가습조건하에서 전지 온도는 150℃였다. 연료로 캐소드에는 공기, 애노드에는 수소를 각각 250ml/min, 100ml/min의 속도로 공급하였다.

<83> 비교예 1

<84> 애노드 및 캐소드 촉매층 형성용 슬러리 제조시 화학식 1의 피트산(phytic acid) 0.1g을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 전극을 제조하였다.

<85> 비교예 2

<86> 전극 촉매층 형성용 슬러리 제조시 화학식 1의 피트산(phytic acid) 0.1g 대신 하기 화학식으로 표시되는 3,3'-디아미노벤지딘(DAB)을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 전극을 제조하였다.



<87>

<88> DAB

<89> 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 전압 변화를 조사하였고, 이를 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다. 또한 상기 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 전압 변화를 조사하였고, 이를 도 3에 각각 나타내었다. 도 3에서 Std.는 비교예 1에 대한 것이고, DAB는 비교예 2에 대한 것을 나타낸다.

<90> 도 1 내지 도 3을 참조해볼 때, 실시예 1 및 실시예 2의 첨가제를 사용한 경

<91> 우가 첨가제를 전혀 사용하지 않은 비교예 1 및 아민 첨가제를 사용한 비교예 2의 경우와 비교하여 전극 성능이 개선된다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<92> 본 발명에 따른 연료전지용 전극 첨가제는 인산의 움직임을 고정하여 전지의 내구성 및 인산 배출 저감에 기여한다. 그리고 이를 이용하면 전극의 프로톤 전도성 향상 및 내구성 증대로 효율이 개선된 연료전지를 제작할 수 있다.

<93> 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분

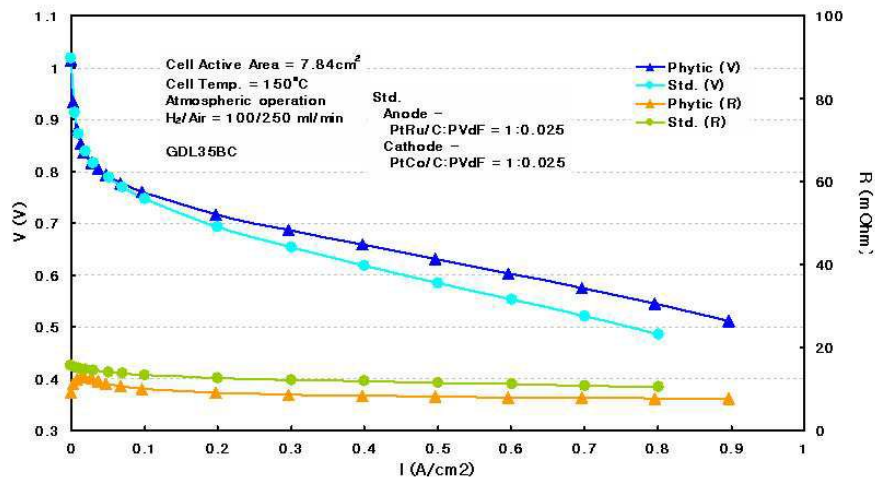
야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구 범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면의 간단한 설명

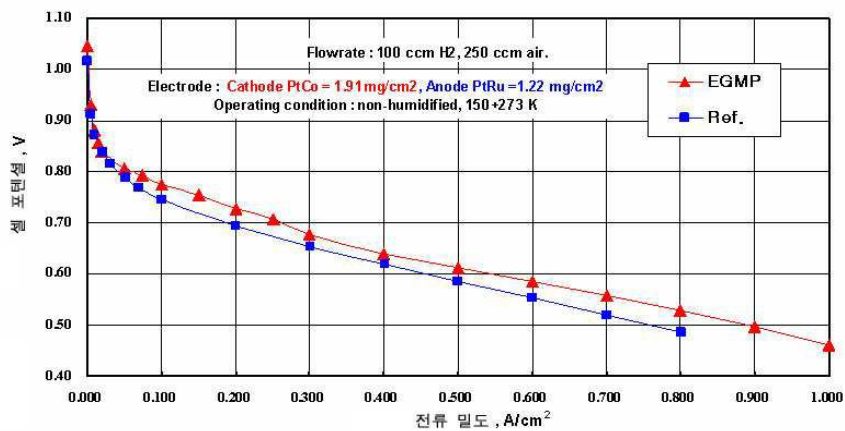
- <1> 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 전압 변화를 나타낸 도면이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 전압 변화를 나타낸 도면이고,
- <3> 도 3은 비교예 1-2에 따라 제조된 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 전압 변화를 나타낸 도면이다.

도면

도면1



도면2



도면3

