



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043155
(43) 공개일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1018 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/8642 (2013.01)
H01M 4/8663 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0123894
(22) 출원일자 2018년10월17일
심사청구일자 2018년10월17일

(71) 출원인
광주과학기술원
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)

(72) 발명자
박찬호
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 융합기술학제학부

김도형
광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 융합기술학제학부
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
한상수

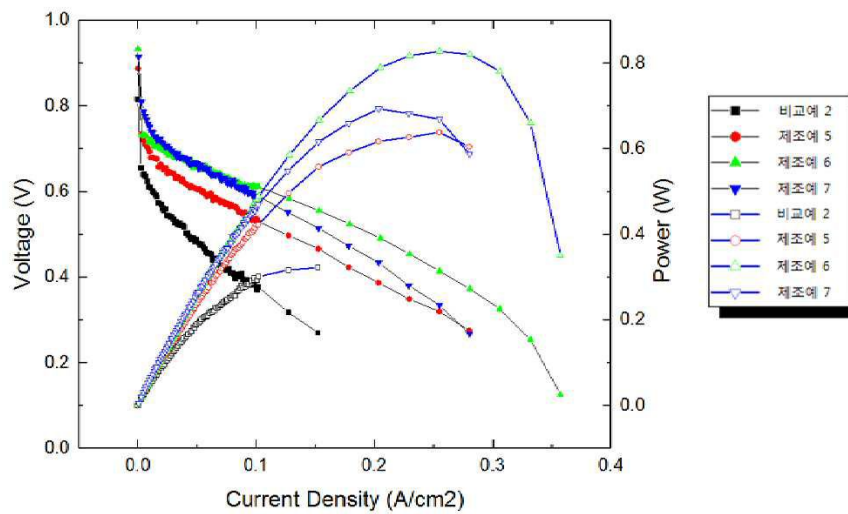
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 첨가된 연료전지용 전극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 포스폰산기를 포함하는 유기화합물이 도포된 고온형 고분자 연료전지용 전극 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극은 포스폰산기를 포함하는 유기화합물을 전극에 도포하여 고온 환경에서도 높은 양성자 전도성을 제공함으로써 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함하는 막전극 접합체, 연료전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/8668 (2013.01)
H01M 4/8807 (2013.01)
H01M 4/8828 (2013.01)
H01M 4/921 (2013.01)
H01M 4/926 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

이재석

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 신소재공학부

민청민

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 신소재공학부

이은애

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동) 광주과학기술원 융합기술학제학부

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016M1A2A2937137(NN19820)
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	지구온난화대응에너지환경기초원천기술개발
연구과제명	축매 슬러리 조성 개발을 통한 고성능 전극 개발
기 여 율	1/1
주관기관	대구경북과학기술원
연구기간	2017.09.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

기체확산층;

상기 기체확산층 상에 형성된 촉매층; 및

상기 촉매층 상에 도포된 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenylphosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxypheny phosphonic acid) 중에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매층의 두께는 5 μm 내지 120 μm 인 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm^2 내지 15 mg/cm^2 인 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플로오로 에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 테트라플로오로에틸렌-헥사플로오로에틸렌 공중합체, 퍼플로오로에틸렌 프로필렌 공중합체 및 폴리페닐렌옥사이드-메틸포스폰산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물로 형성된 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 금속 촉매를 포함하고,

상기 금속 촉매는 수소의 산화반응 및 산소의 환원반응을 활성화 하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료

전지용 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 백금; 팔라듐; 코발트, 금, 루테튬, 주석, 몰리브덴, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 비스무트, 구리, 이트륨 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 백금의 합금; 또는 팔라듐의 합금으로 형성된 금속 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고온형 고분자 연료전지용 전극은 FT-IR 측정시 1620, 1240, 1070, 960 및 751 cm^{-1} 에서 peak를 나타내며, 각 peak의 오차범위는 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 막전극 집합체.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지.

청구항 12

포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계; 및

상기 조성물을 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 연료전지용 전극은, 바인더 물질을 용매에 혼합하여 바인더 용액을 제조하는 단계;

탄소지지체에 담지된 금속 촉매를 상기 바인더 용액에 첨가하여 바인더-촉매 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 기체확산층 상에 코팅하여 촉매층을 형성하는 단계를 통해 준비되는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinyl phosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenyl phosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxypheny phosphonic acid) 중에서 선

택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 조성물을 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하는 단계에 있어서, 상기 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰 산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm^2 내지 15 mg/cm^2 인 것을 특징으로 하는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고온형 고분자 연료전지용 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), solid polymer fuel cell (SPFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), 또는 proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리고 있다. 이러한 고분자 전해질 연료전지는 형태의 연료전지에 비하여 효율이 높고 전류밀도 및 출력밀도가 크며 디자인이 간단하고 제작이 쉬운 장점이 있다. 이러한 특성으로 인해 고분자 전해질 연료전지는 무공해 차량의 동력원, 현지설치형 발전, 우주선용 전원, 이동용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0003] 고분자 전해질 연료전지는 저온형과 100°C 이상에서 운전되는 고온형으로 구분될 수 있으며, 고온형 고분자 전해질 연료전지는 저온형에 비해 여러 가지 장점을 갖는다. 예를 들어, 고온형 고분자 전해질 연료전지는 양성자 전도 메커니즘이 물에 의존하지 않으므로 기존 저온형에서는 반드시 필요했던 가습기를 필요로 하지 않으며, 저온형에서 발생할 수 있는 flooding 현상과 같은 응축수로 인한 여러 가지 문제를 갖지 않아 스택의 설계가 수월한 장점이 있다. 이외에도 높은 운전 온도로 인해 연료전지의 전기화학 반응을 향상시킬 수 있으며, 물질전달 저항도 줄어들어 농도 분극 또한 감소시킬 수 있다. 이와 같이 다양한 장점을 갖는 고온형 고분자 전해질 연료전지를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1101497 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 도포된 고온형 고분자 연료전지용 전극을 제공하는 것이다. 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 전극에 도포함으로써 고온 환경에서도 높은 양성자 전도성을 제공할 수 있고 따라서 이를 사용하여 제조된 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0006] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 도포된 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함하는 막전극 집합체를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 도포된 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함하는 고온형 고분자 연료전지를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 도포된 고온형 고분자 연료전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다

른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 고온형 고분자 연료전지용 전극을 제공할 수 있다. 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극은 기체 확산층, 상기 기체 확산층 상에 형성된 촉매층 및 상기 촉매층 상에 도포된 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenylphosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxyphenyl phosphonic acid) 중에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 상기 촉매층의 두께는 5 μm 내지 120 μm인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 상기 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm² 내지 15 mg/cm² 인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 촉매층은 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플로오로 에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 테트라플로오로에틸렌-헥사플로오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로에틸렌 프로필렌 공중합체 및 폴리페닐렌옥사이드-메틸포스폰산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물로 형성된 바인더를 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 촉매층은 금속 촉매를 포함할 수 있으며, 이때 상기 금속 촉매는 수소의 산화반응 및 산소의 산화반응을 활성화 할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 촉매층은 백금; 팔라듐; 팔라듐 합금; 또는 코발트, 금, 루테튬, 주석, 몰리브덴, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 비스무트, 구리, 이트륨 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 백금의 합금으로 형성된 금속 촉매를 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극은 FT-IR 측정시 1620, 1240, 1070, 960 및 751 cm⁻¹에서 peak를 나타내며, 각 피크의 오차범위는 ± 5 cm⁻¹인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예는 고온형 고분자 연료전지용 막전극 접합체를 제공할 수 있다. 이때, 상기 고온형 고분자 연료전지용 막전극 접합체는 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예는 고온형 고분자 연료전지를 제공할 수 있다. 이때, 상기 고온형 고분자 연료전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예는 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법을 제공할 수 있다. 이때, 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법은 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계 및 상기 조성물을 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 연료전지용 전극은, 바인더 물질을 용매에 혼합하여 바인더 용액을 제조하는 단계, 탄소지지체에 담지된 금속 촉매를 상기 바인더 용액에 첨가하여 바인더-촉매 혼합용액을 제조하는 단계 및 상기 혼합 용액을 기체 확산층 상에 코팅하여 촉매층을 형성하는 단계를 통해 준비될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinyl phosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenyl phosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산

(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxypheny phosphonic acid) 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 조성물을 연료전지용 전극에 도포하는 단계에 있어서, 상기 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm^2 내지 15 mg/cm^2 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 고온형 고분자 연료전지용 전극에 포스폰산기를 포함하는 유기화합물을 도포하여 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 포스폰산기를 포함하는 유기화합물을 전극에 도포함으로써 고온에서도 높은 양성자 전도성을 제공할 수 있으며, 따라서 기존의 바인더 물질만을 사용한 경우에 비하여 동일한 전류밀도, 동일한 촉매 함유량에서 더 높은 전압 및 전력을 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 고온형 고분자 연료전지용 전극 내 존재하는 비닐포스폰산(vinyl phosphonic acid)의 P-31 NMR 측정 결과를 도시한 그래프이다.

도 2는 제조예 1 내지 4 및 비교예 1에 따른 경우 연료전지의 전류 밀도(A/cm^2)에 따른 전압을 측정한 그래프이다.

도 3은 도 2의 측정된 결과를 백금(Pt) 로딩량에 따라 normalizing하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 제조예 5 내지 7 및 비교예 2에 따른 경우 연료전지의 전류 밀도(A/cm^2)에 따른 전압 및 전력 값을 측정한 그래프이다.

도 5 (a)는 제조예 2에 따른 Cathode 전극의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5 (b)는 제조예 6에 따른 Cathode 전극의 FT-IR 측정 결과는 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0031] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극에 대해 설명한다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극은 기체 확산층, 상기 기체 확산층 상에 형성된 촉

매층 및 상기 촉매층 상에 도포된 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함할 수 있다.

- [0036] 종래의 고온형 고분자 연료전지는 100° C 이상의 고온에서 작동되어 나피온(nafion)을 이오노머로 사용할 수 없는 문제가 있다. 이에 따라 우수한 열적, 기계적 안정성을 갖는 바인더 물질을 지지체로서 첨가하고, 양성자 전도체로서 인산을 함침하여 사용하고 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극은 포스폰산기를 포함하는 유기화합물을 상기 촉매층 상에 도포하여 고온에서도 높은 양성자 전도성을 제공할 수 있다. 기존의 바인더 물질만을 사용한 경우에 비하여 동일한 전류밀도, 동일한 촉매 함유량에서 더 높은 전압을 제공할 수 있으며 따라서 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinyl phosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenyl phosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxyphenyl phosphonic acid) 중에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm² 내지 15 mg/cm² 인 것을 특징으로 한다. 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)이 0.1 mg/cm² 미만인 경우, 양성자 전도성 향상 효과를 충분히 제공할 수 없어 바람직하지 않다. 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)이 15 mg/cm² 초과인 경우, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 금속 촉매를 스क्र린 하여 촉매층의 활성을 저하시킬 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0041] 상기 촉매층은 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함하므로, 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극에 대한 FT-IR 측정할 경우 포스폰산기에 해당되는 적외선(IR) 스펙트럼을 얻을 수 있다. 예를 들어, 1620 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, 751 cm⁻¹의 부근에서 각각 P-O-H 결합의 stretching vibration, P=O 결합의 stretching vibration, P-O 결합의 stretching vibration, P-O 결합의 stretching vibration, P-O-H 결합의 bending vibration에 해당되는 peak를 얻을 수 있으며, 이때 각 peak의 오차범위는 ± 5cm⁻¹일 수 있다.
- [0042] 상기 촉매층은 탄소 지지체에 담지된 금속 촉매를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 금속 촉매는 수소의 산화 및 산소의 환원반응을 활성화 하기에 적합한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 금속 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 합금 또는 팔라듐(Pd) 합금으로 형성된 금속 촉매를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 백금(Pt) 또는 백금(Pt) 합금으로 형성된 금속 촉매를 포함할 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 백금(Pt) 합금은 코발트(Co), 금(Au), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 비스무트(Bi), 구리(Cu), 이트륨(Y) 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 백금(Pt)의 합금으로 형성된 금속 촉매를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 금속 촉매는 이에 한정되지 않으며, 고온 고분자 연료전지에 사용되어 성능을 향상시킬 수 있는 것이라면 충분할 것이다. 예를 들어, 상기 금속 촉매는 팔라듐, 루테튬, 비스무트(Bi), 주석(Sn) 또는 몰리브덴(Mo)과 같은 금속물질을 백금(Pt) 상에 전기 증착시킨 것일 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 금속 촉매의 유효 표면적을 늘리기 위해 상기 금속 촉매를 탄소 지지체에 담지한 형태로 사용될 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 1~ 5 nm 크기의 백금(Pt) 입자를 20 ~ 40 nm 크기의 미세한 카본블랙(carbon black) 입자 표면에 담지한 Pt/C 촉매의 형태로 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 촉매층은 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 바인더는 탄소 지지체에 담지된 금속 촉매를 고정시켜 구조적

안정성을 제공할 수 있다.

- [0050] 이때, 상기 바인더는 연료전지 환경하에서 화학적 및 기계적으로 안정하고 수소, 산소 및 물의 물질 전달에 문제가 없는 것이면 충분할 것이다.
- [0051] 예를 들어, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플로로 에틸렌 (Polytetrafluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로에틸렌 프로필렌 공중합체 및 폴리페닐렌옥사이드-메틸포스폰산 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물로 형성된 바인더를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극의 촉매층의 두께는 5 μm 내지 120 μm인 것을 특징으로 한다. 상기 촉매층의 두께가 5 μm 미만인 경우, 전극의 기계적 안정성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 상기 촉매층의 두께가 120 μm 초과인 경우, 양성자 전도도가 감소하여 연료전지의 성능이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0053] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 막전극 접합체에 대해 설명한다.
- [0054] 본 발명의 다른 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 막전극 접합체는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지에 대해 설명한다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극을 포함할 수 있다.
- [0057] 다음으로 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 고온형 연료전지용 전극의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0058] 상기 고온형 고분자 연료전지용 전극의 제조방법은 포스폰산기를 갖는 유기화합물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계 및 상기 조성물을 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 연료전지용 전극은, 바인더 물질을 용매에 혼합하여 바인더 용액을 제조하는 단계, 탄소 지지체에 담지된 금속 촉매를 상기 바인더 용액에 첨가하여 바인더-촉매 혼합용액을 제조하는 단계 및 상기 혼합용액을 기체 확산층 상에 코팅하여 촉매층을 형성하는 단계를 통해 준비될 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 포스폰산기를 갖는 단일분자; 단량체; 또는 주쇄 및/또는 측쇄에 포스폰산기를 갖는 고분자 화합물을 포함할 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물은 비닐포스폰산(vinyl phosphonic acid), 아이소프로페닐포스폰산(isopropenyl phosphonic acid), 1-페닐비닐포스폰산(1-phenylvinyl phosphonic acid), 메틸렌포스폰산(N,N,N',N'-ethylenediamine tetrakis), 1-하이드록시에테인-1,1-다이포스폰산(1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid), 메틸포스폰산(methylphosphonic acid) 및 p-하이드록시페닐포스폰산(p-hydroxyphenyl phosphonic acid) 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 조성물을 연료전지용 전극에 도포하는 단계에 있어서, 상기 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포된 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)은 0.1 mg/cm² 내지 15 mg/cm² 인 것을 특징으로 한다.
- [0063] 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)이 0.1 mg/cm² 미만인 경우, 양성자 전도성 향상 효과를 충분히 제공할 수 없어 바람직하지 않다.
- [0064] 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물의 단위면적당 중량(M/A)이 15 mg/cm² 초과인 경우, 상기 포스폰산기를 갖는 유기화합물이 금속 촉매를 스크린 하여 촉매층의 활성을 저하시킬 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0066] 이하에서는 제조예, 비교예 및 실험예를 통해 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다. 하지만 본 발명이 하기 제조예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] <제조예 1: 포스폰산을 포함하는 유기화합물이 촉매층 상에 도포된 막전극 접합체 제조>

- [0068] 바인더 물질인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)을 유기용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 혼합하여 바인더 용액을 제조하였다. 상기 바인더 용액에 점도 증가제를 첨가한 후 추가로 혼합하였다. 이후 상기 점도 증가제가 첨가된 바인더 용액에 PtCo/C (50 wt%, TKK corp.) 촉매를 첨가하여 바인더-촉매 혼합용액을 제조하였다. 이때, 바인더-촉매 혼합용액 내 촉매 : 바인더의 조성비(질량비)는 4 : 1이 되도록 제조하였다. 상기 바인더-촉매 혼합용액을 볼밀(250 rpm)로 1시간 동안 혼합한 후 회전을 통해 거품을 제거하였다. 상기 거품이 제거된 바인더-촉매 혼합용액을 기체 확산층(GDL, 3.2 x 3.2 cm², 320 nm thickness) 상에 바-코팅(bar-coating) 하여 촉매층을 형성하였다. 이후 진공 건조기(vacuum oven)를 이용하여 약 60 ° C로 건조하여 연료전지용 전극을 제조하였다. 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)을 물 용매에 혼합하여 도포용액을 제조하였다. 이때, 도포 용액 내 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 농도는 20 wt%가 되도록 제조하였다. 상기 도포용액 0.145 ml를 상기 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하였으며, 이때 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 단위면적당 중량(M/A)이 3.1 mg/cm²으로 형성되었다. 이후 약 80 ° C로 건조시켜 고온형 고분자 연료전지용 Cathode 전극을 제조하였다. 상기 Cathode 전극 외에 PtRu/C 금속촉매를 포함하는Anode 전극, Celtec® 전해질막을 사용하여 막전극 집합체를 제조하였다.
- [0069] <제조예 2 내지 4>
- [0070] 상기 제조예 1에 있어서, 상기 도포용액의 도포량을 다르게 한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 같은 과정으로 막전극 집합체를 제조하였다. 이때, 제조예 2 내지 4에서 도포용액의 도포량은 각각 0.29 ml, 0.387 ml, 0.483 ml가 되도록 제조하였다. 이때, 제조예 2 내지 4에서의 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 단위면적당 중량(M/A)는 각각 6.3 mg/cm², 8.6 mg/cm², 10.5 mg/cm²으로 형성되었다.
- [0071] <비교예 1>
- [0072] 상기 제조예 1에 있어서, 상기 도포용액을 도포하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 같은 과정으로 막전극 집합체를 제조하였다.
- [0073] <제조예 5: 포스포산을 포함하는 유기화합물이 전극에 도포된 막전극 집합체 제조 >
- [0074] 바인더 물질인 폴리페닐렌옥사이드-메틸포스포산 공중합체(PPO-MPA)을 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 및 Dimethyl Sulfoxide (DMSO)가 혼합된 용매에 첨가하여 바인더 용액을 제조하였다. 상기 바인더 용액에 점도 증가제를 첨가한 후 추가로 혼합하였다. 이후 상기 점도 증가제가 첨가된 바인더 용액에 Pt/C (50 wt.%, RTX corp.) 촉매를 첨가하여 바인더-촉매 혼합용액을 제조하였다. 이때, 바인더-촉매 혼합용액 내 촉매 : 바인더의 조성비(질량비)는 4 : 1이 되도록 제조하였다. 상기 바인더-촉매 혼합용액을 볼밀(250 rpm)로 1시간 동안 혼합 후 회전을 통해 거품을 제거하였다. 상기 거품이 제거된 바인더-촉매 혼합용액을 기체 확산층(GDL, 3.2 x 3.2 cm², 320 nm thickness) 상에 바-코팅(bar-coating) 하여 촉매층을 형성하였다. 이후 진공 건조기(vacuum oven)를 이용하여 약 60 ° C로 건조하여 연료전지용 전극을 제조하였다. 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)을 물 용매에 혼합하여 도포용액을 제조하였다. 이때, 도포용액 내 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 농도는 20 wt.%가 되도록 제조하였다. 상기 도포용액 0.058 ml를 상기 연료전지용 전극의 촉매층 상에 도포하였으며, 이때 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 단위면적당 중량(M/A)이 1.03 mg/cm²으로 형성되었다. 이후 약 80 ° C로 건조시켜 고온형 고분자 연료전지용 Cathode 전극을 제조하였다. 상기 Cathode 전극 외에 PtRu/C 금속촉매를 포함하는Anode 전극, Celtec® 전해질막을 사용하여 막전극 집합체를 제조하였다.
- [0075] <제조예 6 및 제조예 7>
- [0076] 상기 제조예 5에 있어서, 상기 도포용액의 도포량을 다르게 한 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 같은 과정으로 막전극 집합체를 제조하였다. 이때, 상기 제조예 6 및 제조예 7의 도포용액의 도포량은 각각 0.29 ml, 0.386 ml가 되도록 제조하였다. 이때, 제조예 5 및 7에서의 비닐포스포산(vinylphosphonic acid)의 단위면적당 중량(M/A)이 각각 5.75 mg/cm², 9.45 mg/cm²으로 형성되었다.
- [0077] <비교예 2>
- [0078] 상기 제조예 5에 있어서, 상기 도포용액을 도포하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 5와 같은 과정으로 막전극 집합체를 제조하였다.
- [0079] <실험예 1>

[0080] 포스폰산을 포함하는 유기화합물의 전극 내 존재 여부를 확인하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 상기 제조예 1에 따라 제조된 Cathode 전극을 P-31 NMR 측정하여 전극 내 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid)이 존재하는지 여부를 확인하였다. 이때, 상기 Cathode 전극을 DMSO-D6에 녹인 후 필터를 통해 담지 촉매를 거른 다음 P-31 NMR 측정하였다.

[0081] 도 1의 (a)는 상기 제조예 1에 따라 제조된 Cathode 전극의 P-31 NMR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0082] 도 1의 (b)는 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid)을 DMSO-D6에 녹인 샘플의 NMR peak를 나타낸 그래프이다.

[0083] 도 1의 (a), (b)를 참조하면, 본 발명에 따른 고온형 고분자 연료전지용 전극의 NMR peak는 도 1의 (b)에 도시된 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid)의 NMR peak와 일치하는 것을 확인할 수 있으며, 따라서 전극 내에 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid)이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0084] <실험예 2>

[0085] 포스폰산을 포함하는 유기화합물의 도포 여부에 따른 막전극 접합체의 성능을 비교하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 제조예 1 내지 4 및 비교예 1에 따라 제조된 막전극 접합체를 사용하여 고온형 고분자 연료전지를 제조하였으며, 이의 성능을 비교하는 실험을 진행하였다.

[0086] 도 2는 제조예 1 내지 4 및 비교예 1에 따른 막전극 접합체를 사용한 고온형 고분자 연료전지의 전류 밀도(A/cm²)에 따른 전압을 측정한 그래프이다

[0087] 도 3은 도 2에 따라 측정된 결과를 백금(Pt) 로딩량에 따라 normalizaing하여 나타낸 그래프이다.

[0088] 하기 표 1은 실험예 2에 따라 측정된 결과를 정리한 표이다.

표 1

[0089]

	VPA loading (mg/cm ²)	Pt loading (mg/cm ²)	Voltage at 0.2 A/cm ² (V)	Voltage at 0.2 A/mg _{Pt} (V)
제조예 1	3.1	0.93	0.645	0.650
제조예 2	6.3	0.96	0.656	0.656
제조예 3	8.6	1.06	0.660	0.652
제조예 4	10.5	1.00	0.648	0.648
비교예 1	-	1.00	0.636	0.636

[0090] 도 2 및 도3을 참조하면, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 전극에 도포되지 않은 비교예 1에 비해 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포된 제조예 1 내지 4의 경우 동일한 전류 밀도(A/cm²)에서 전압 및 전력 값이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0091] 구체적으로, 표 1을 참조하면, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 촉매층 상에 도포되지 않은 비교예 1의 경우 0.2 A/cm²에서 전압은 0.636 V을 보이고, 0.2 A/mg_{Pt} 에서 0.636 V의 값을 보이는 것으로 확인할 수 있다. 반면, 제조예 1 내지 4의 경우 VPA 로딩량은 각각 6.3 mg/cm², 8.6 mg/cm², 10.5 mg/cm²의 값을 보였다. 또한, 제조예 1 내지 4의 전압은 0.2 A/cm²에서 각각 0.645, 0.656, 0.660 V의 값을 보이고, 0.2 A/mg_{Pt} 에서 각각 0.650 V, 0.656 V, 0.652 V, 0.648V의 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 촉매층 상에 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포된 연료전지의 경우 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포되지 않은 경우에 비해 동일한 전류 밀도(A/cm²), 동일한 Pt 로딩량에서 측정되는 전압 및 전력 값이 큰 것을 확인할 수 있으며, 따라서 연료전지의 성능이 우수함을 알 수 있다.

[0092] 이때, 상기 연료전지의 전압 및 전력 값은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)의 단위면적당 중량(M/A)이 증가할수록 같이 증가하다 다시 감소하는 경향을 보였으며, 이는 VPA를 과도하게 도포한 경우 금속 촉매를 스크린하여 촉매 활성을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다. 이때, 0.2 A/cm²에서 전압 값은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)의 단위면적당 중량(M/A)이 8.6 mg/cm²인 경우에 가장 우수하고, 0.2 A/mg_{Pt}에서 전

압 값은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)의 단위면적당 중량(M/A)이 6.3 mg/cm²인 경우 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0093] <실험예 3>

[0094] 포스폰산을 포함하는 유기화합물의 도포 여부에 따른 폴리페닐렌옥사이드-메틸포스폰산 공중합체(PPO-MPA) 바인더를 적용한 막전극 집합체의 성능을 비교하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 제조예 5 내지 7 및 비교예 2에 따라 제조된 막전극 집합체를 사용하여 고온형 고분자 연료전지를 제조하였으며, 이의 성능을 비교하는 실험을 진행하였다.

[0095] 도 4는 제조예 5 내지 7 및 비교예 2에 따른 막전극 집합체를 사용한 고온형 고분자 연료전지의 전류 밀도(A/cm²)에 따른 전압 및 전력을 측정된 그래프이다.

[0096] 하기 표 2는 상기 실험예 3에 따라 측정된 결과를 정리한 표이다.

표 2

	VPA loading (mg/cm ²)	Pt loading (mg/cm ²)	Voltage at 0.2 A/cm ² (V)	Peak power (W)
제조예 5	1.03	1.06	0.393	0.636
제조예 6	5.75	1.06	0.498	0.825
제조예 7	9.45	1.04	0.439	0.692
비교예 2	-	1.06	-	0.322

[0098] 도 5를 참조하면, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 전극에 도포되지 않은 비교예 1의 경우에 비해 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 전극에 도포된 제조예 5 내지 7에서의 전압 및 전력 값이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0099] 구체적으로, 표 2를 참조하면, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포되지 않은 비교예 1의 경우 0.2 A/cm²에서의 전압(V)은 측정 범위(약 0.3 V 이상) 이하의 값을 보였으며, 전력(W)은 0.322 W로 측정되었다. 이에 반해, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포된 제조예 5 내지 7의 경우 0.2 A/cm²에서 전압(V)은 각각 0.393 V, 0.498 V, 0.439 V로 측정되었으며, 전력(W)은 각각 0.636 W, 0.825 W, 0.692 W로 측정되었다. 이러한 결과를 통해 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 촉매층 상에 도포되지 않은 경우에 비해 촉매층 상에 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)이 도포된 경우 동일한 전류 밀도(A/cm²), 동일한 Pt 로딩량에서 측정되는 전압 및 전력 값이 큰 것을 확인할 수 있으며, 따라서 연료전지의 성능이 우수한 것을 알 수 있다.

[0100] 이때, 상기 연료전지의 전압 및 전력 값은 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)의 단위면적당 중량(M/A)이 증가할수록 같이 증가하다 다시 감소하는 경향을 보였는데, 이는 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)을 과도하게 도포한 경우 금속 촉매를 스크린하여 촉매 활성을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다. 이때, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)의 단위면적당 중량(M/A)이 5.75 mg/cm²인 경우 전압 및 전력이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0101] <실험예 4>

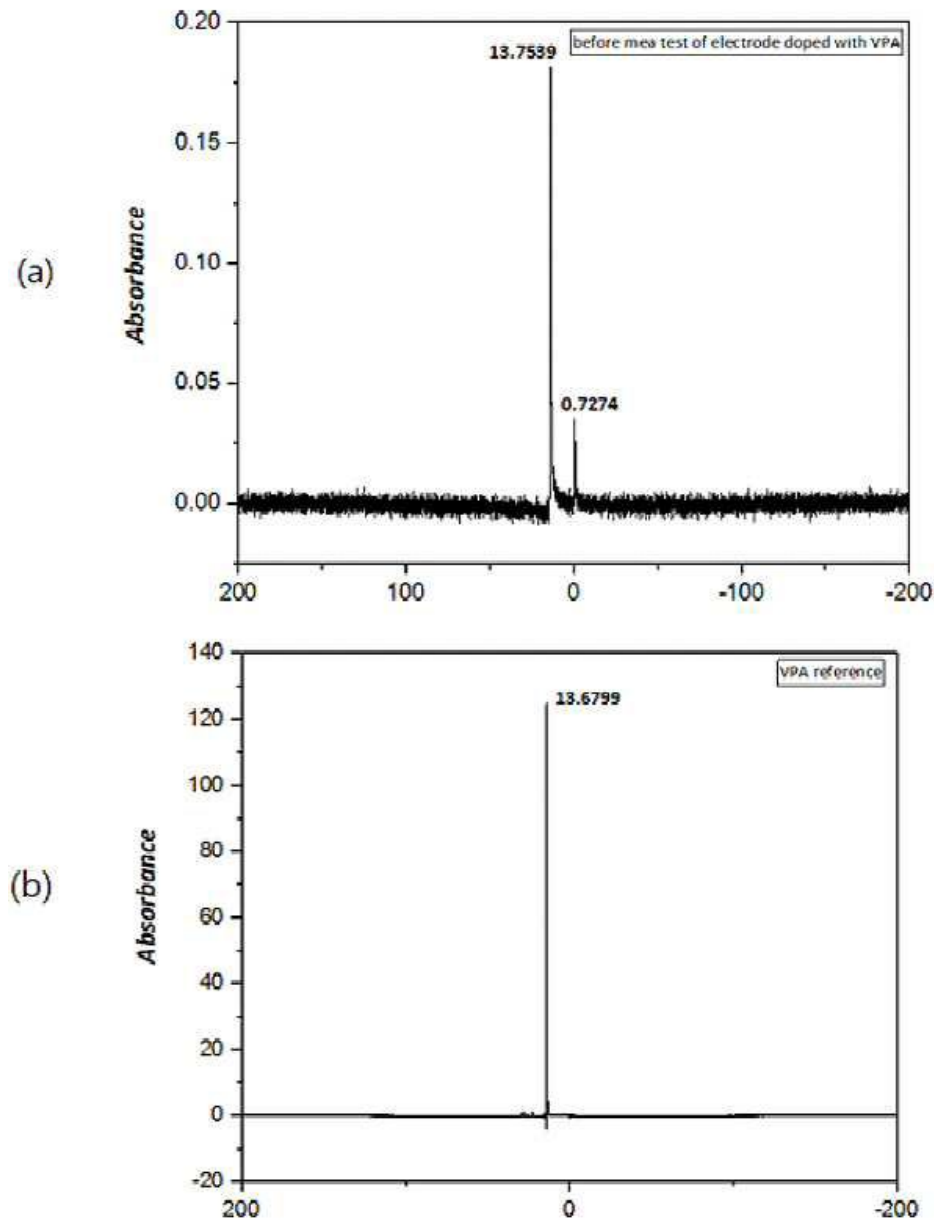
[0102] 포스폰산을 함유하는 유기화합물의 전극내 존재 여부를 확인하는 실험을 진행하였다. 이를 위해 상기 제조예 2에 따른 Cathode 전극을 2개 제조하였다. 상기 제조된 2개의 Cathode 전극 중 하나는 80℃ 온도로 약 1시간 동안 열처리하였고, 다른 하나의 전극은 150℃ 온도로 약 1시간 동안 열처리하였다. 이후 상기 2개의 Cathode 전극에 대한 FT-IR 측정을 진행하였다. 이에 별개로 제조예 6에 따른 Cathode 전극을 2개 제조하였고, 이 중 하나의 전극은 80℃ 온도로 약 1시간 동안 열처리하였고, 다른 하나의 전극은 150℃ 온도로 약 1시간 동안 열처리하였다. 이후 상기 2개의 Cathode 전극에 대한 FT-IR 측정을 진행하였다. 이때, 비닐포스폰산(vinylphosphonic acid, VPA)을 도포하기 전의 Cathode 전극을 FT-IR background로 설정하여 실험을 진행하였다.

[0103] 도 5의 (a)는 제조예 2에 따라 제조된 Cathode 전극의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

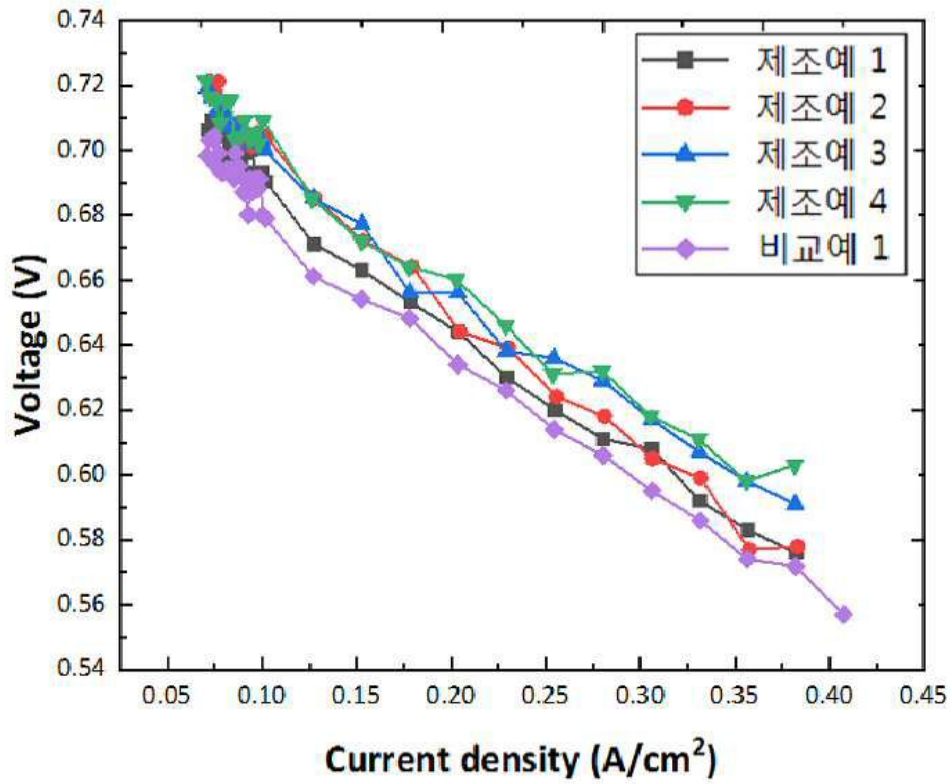
- [0104] 도 5의 (b)는 제조예 6에 따라 제조된 Cathode 전극의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0105] 도 5의 (a) 및 (b)를 참조하면, 1621 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 751 cm^{-1} , 620 cm^{-1} 의 부근에서 각각 P-O-H 결합의 stretching vibration, C=C-H 결합의 Scissoring vibration, P=O 결합의 stretching vibration, P-O 결합의 stretching vibration, P-O 결합의 stretching vibration, P-O-H 결합의 bending vibration, C-P 결합의 stretching vibration에 해당되는 peak들이 관찰되었으며, 이로부터 상기 제조예2 및 상기 제조예 6에 따른 Cathode 전극 내에 비닐포스포산(vinylphosphonic acid, VPA)을 함유하는 것을 알 수 있다.
- [0106] 단, 도 5의 (b)를 참조하면, 150°C 온도 조건의 경우P=O stretching vibration에 해당되는 1240 cm^{-1} 부근의 peak에 변화가 관찰되었는데, 이는 상기 제조예 6의 바인더로 사용되는 PPO-MPA가 고온 조건에서 비닐포스포산(vinylphosphonic acid, VPA)와 반응하여 나타나는 현상으로 판단된다.
- [0108] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0109] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

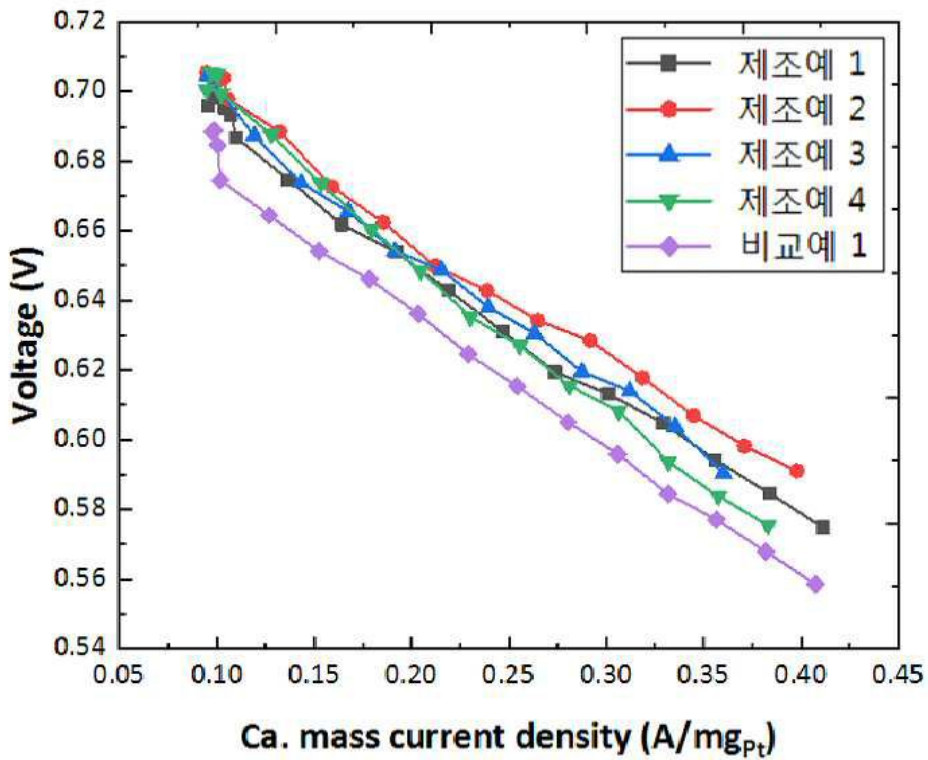
도면1



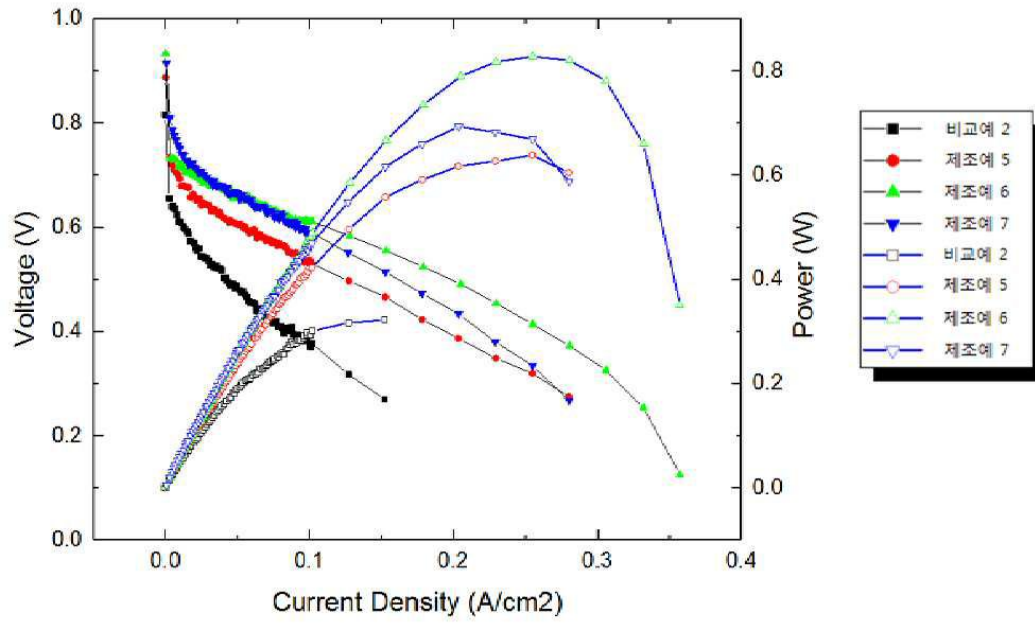
도면2



도면3



도면4



도면5

