



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년09월02일  
(11) 등록번호 10-0855922  
(24) 등록일자 2008년08월27일

(51) Int. Cl.  
*H01M 4/88* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2003-7015632  
(22) 출원일자 2003년11월28일  
심사청구일자 2007년02월12일  
번역문제출일자 2003년11월28일  
(65) 공개번호 10-2004-0020910  
(43) 공개일자 2004년03월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006706  
국제출원일자 2002년06월18일  
(87) 국제공개번호 WO 2003/004726  
국제공개일자 2003년01월16일  
(30) 우선권주장  
10130441.2 2001년06월23일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
US 4585711 A  
US 5364712 A  
US 4603118 A

(73) 특허권자  
**우데 게엠베하**  
독일 데-44141 도르트문트 프리드리히-우데-슈트라쎈 15  
**가스카텔 게엠베하**  
독일 34127 카셀 홀렌디슈 슈트라쎈 195  
(72) 발명자  
**야노비쯔코스마스**  
독일44269도르트문트팔터백27  
**드레젤토르스텐**  
독일58093하겐존더부르크슈트라쎈2체  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박형달

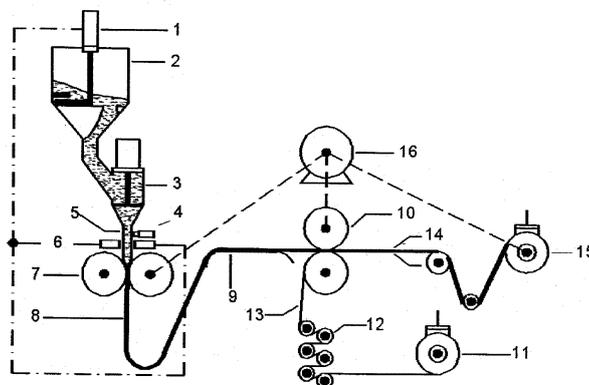
**(54) 가스 확산 전극의 제조 방법**

**(57) 요약**

PTFE-기재 상에 은 촉매로부터 가스 확산 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 종래 기술의 단점들을 피하는 동시에 재생가능한 결과를 달성할 수 있으며, 이는,

- 은 촉매로 된 다공질계를 습윤성 액체로 충전하고,
- 은 촉매의 입도보다 큰 입도를 갖는 치수 안정성 고형물을 은 촉매 중에 혼합하며,
- 이렇게 해서 얻어진 압축 안정성 물질을 캘린더 장치 내에서 균일한 촉매 밴드로 성형하고,
- 제 2 캘린더 가공 단계에서 전도성 물질을 상기 촉매 밴드 내부에 제공함으로써 얻어진다.

**대표도**



(72) 발명자

**블터링페터**

독일48485노이엔키르헨잔트백18

**벡크만롤란트**

독일44534뤼넨도르프슈트라쎄125베

**슈타인메쯔토마스**

독일44139도르트문트헴니저슈트라쎄73

**키퍼란돌프**

독일44892보훬랑엔드레이슈트라쎄52아

**둘레카를-하인츠**

독일50399올펜마리-쿠리-슈트라쎄20

**퐁크프랑크**

독일45472뵐하임준더플라쎄6

**콘케한스-요아힘**

독일34123카셀블뤼허슈트라쎄22

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

PTFE-기재 상에 은 촉매로부터 가스 확산 전극을 제조하기 위한 방법으로서,

- 은 촉매로 된 다공질계를 습윤성 액체로 충전하고,
- 은 촉매의 입도보다 큰 입도를 갖는 지수 안정성 고형물을 은 촉매 중에 혼합하며,
- 제 1 캘린더 가공 단계에서 이렇게 해서 얻어진 압축 안정성 물질을 캘린더 장치 내에서 균일한 촉매 밴드로 성형하고,
- 제 2 캘린더 가공 단계에서 전도성 물질을 상기 촉매 밴드 내부에 제공하는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 습윤성 액체로서는 5%의 이소프로판올이 사용되고, 고형물로서는 30%의 탄산암모늄 또는 탄산수소암모늄이 사용되며, 상기 습윤성 액체와 고형물은 전극 제조 후에 열처리 단계에 의해 배출되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 습윤성 액체로서는 계면 활성제가 사용되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

제 1 캘린더 가공 단계에서는 0.2 - 0.5 mm 두께의 균일한 촉매 밴드가 사용되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 롤러의 간극이 350  $\mu\text{m}$  로 설정되고, 롤러의 이송 속도가 분당 약 2 미터로 설정되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전도성 물질로서는, 0.15 mm 의 선 (string) 두께와 0.45 mm 의 코 폭을 갖고 또한 약 10  $\mu\text{m}$  두께의 은 침전물을 가진 은 도금된 니켈 와이어 망상물이 사용되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 7**

제 3 항에 있어서, 상기 계면 활성제는 5%의 트리톤 (Triton) X 100 인 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 8**

제 5 항에 있어서,

상기 전도성 물질로서는, 0.15 mm 의 선 두께와 0.45 mm 의 코 폭을 갖고 또한 약 10  $\mu\text{m}$  두께의 은 침전물을 가진 은 도금된 니켈 와이어 망상물이 사용되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**청구항 9**

제 2 항에 있어서,

상기 열처리 단계는 110℃ 에서 실시되는 것을 특징으로 하는 가스 확산 전극의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은, PTFE-기재상에 은 촉매로부터 가스 확산 전극을 제조하는 다공질 가스 확산 전극의 제조 방법에 관한 것이다. 상기와 같은 가스 확산 전극은, 예를 들어 전기 화학 전지, 특히 염소-알칼리-전기 분해용 또는 알칼리 연료 전지에 사용하기 위한 촉매 활성 은 또는 은 합금을 기재로 한다.

**배경기술**

<2> 전기 화학 전지에서는 산소의 환원이 백금, 은 또는 탄소상에서 실시된다. 백금은 산성 환경에서 뿐만 아니라 알칼리성 환경에서도 사용될 수 있는 반면, 은 및 탄소는 다만 알칼리성 전해질에서만 부식에 대해 안정적이다. 그러나 은 촉매의 경우에는 알칼리성 매질 내에서도 급속 불활성화가 나타나고, 상기 불활성화는 은의 산화물 표면의 재배열 (rearrangement) 에 의해서 설명된다 (Texas Instruments, US 3,505,120). 적합한 합금 상대 성분 에 의해 은의 부식작용을 저감시키려는 시도가 여러 차례 이루어졌다. 이 경우에는 백금, 팔라듐, 금 및 수은과 같은 귀금속 물질과의 합금 (DE 20 21 009) 뿐만 아니라, 니켈과 같은 비귀금속 물질과의 합금 (DE 15 46 728), 구리 및 다른 물질과의 합금도 공지되어 있다. 정련 공정 뿐만 아니라 애노드의 부식 보호 작용 (국부 원소) 에 의해서도 은의 안정화를 이루고자 하는 시도가 또한 이루어졌다. 부식의 경우에는 초기에 은 산화물-표면이 형성된다. 은 산화물이 알칼리성 용액 속에서는 상대적으로 양호하게 용해되기 때문에, 그에 의해서 은 결정의 재배열이 이루어질 수 있다. 도 2 및 도 3 은 사용 전후의 은 전극의 REM-촬영 사진이다. 내부 다공질 구조의 감소는 매우 분명하게 알 수 있다. 촉매 활성이 저하된다.

<3> 활성 은 촉매의 제조 방법에서는, 안정화 외에도, 은의 활성 표면이 충분히 크다는, 즉 은의 입도가 가급적 작다는 것도 보장해야 한다. 그래서 예를 들어 문헌 (US 3,668,101) 에는 5 내지 10 μm 크기의 입경에서 강활성의 은 촉매가 얻어진다는 내용이 공지되어 있다.

<4> 또한 다른 공지된 방법으로는 최소 입자의 안정된 은 합금을 제조하기 위한 시도가 이루어졌다. 충분히 작은 은 입자는 침전 공정으로 형성된다. 최소 크기의 은 입자를 만들기 위해서 소위 결정화 배아 (germs) 는 pH-값, 온도 및 과포화의 조절 외에도 두드러진 역할을 한다. 공지된 방법 (EP 0 115 845) 에서는 PTFE 분산액 상에 있는 은 질화물과 수은 질화물의 혼합물이 수산화칼륨 용액의 첨가에 의해 침전된다. 그럼으로써 최소 입경을 갖는 은 아말감이 제조된다.

<5> 연료 전지 또는 염소-알칼리-전기 분해에 필요한 소위 가스 확산 전극을 상기 촉매로부터 제조하기 위해서는, 분말이 균일하고 평탄한 전극으로 가공되어야 한다. 상기 전극은 전도성이어야 하고, 전해질의 유입 뿐만 아니라 가스의 유입도 가능하게 해야 한다. 따라서 전극 영역은 습윤될 수 있어야 하는 반면, 다른 영역은 습윤에 대해서 보호되어야 한다. 상기 문제의 해결책은 쌍다공성 다공질 구조에 의해 해결되었다. 전해질은 초기에 작은 기공으로 뿐만 아니라 큰 기공으로도 용이하게 침투할 수 있다. 가스의 초과압 또는 중력에 의해서 전해질은 재차 상대적으로 큰 기공으로부터 제거된다. 상기와 같은 쌍다공성 다공질 구조는 가스 챔버와 전해질 챔버간 압력차가 존재할 수 있는 경우에만 만족스럽게 작용한다. 전해질 내에서 박막이 애노드 및 캐소드를 상호 분리시킬 때 상기와 같은 압력차가 형성될 수 있는지 없는지의 여부는 확실치 않다. 따라서 상기 전극은 알칼리성 박막을 갖는 연료 전지 또는 염소-알칼리-전기 분해에는 사용될 수 없다.

<6> 그렇기 때문에 물질 특성들을 통해 쌍다공성 다공질체를 구성하는 시도가 이루어졌다. 즉, 친수성 및 소수성 물질이 필요하다. 적합한 소수성 물질로서는 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 몇 종류의 열가소성 물질이 있다. 상기 촉매 및 은도 마찬가지로 항상 친수성이다. 따라서 은과 PTFE 가 함께 혼합되어 그로부터 평판 전극 (plane electrode) 이 형성되면, 상기 상이한 영역들은 친수성 및 소수성을 갖게 된다. 대부분은 개선된 전기 특성을 얻기 위해서 추가의 금속 전도체가 일체화된다.

<7> PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌) 와 촉매의 혼합물로부터 소위 가스 확산 전극을 제조하는 몇 가지 방법이 공지되어 있다. 그래서 예를 들어 간행물 EP 0 115 845 호에서는, 특정 형상으로 주조, 가압, 및 건조될 수

있는 페이스트 (paste) 가 얻어지도록 물질을 현탁시키는 방법이 제안된다. 상기 "페이스트화된" 전극에서의 단점은 물질의 불균일한 분배이다. 그 경우에는 가스 또는 전해질을 통과시킬 수 있는 작은 구멍이 형성되기가 쉽다. 이것을 방지하기 위해서 전극은 적어도 0.8mm 두께로 제조된다. 그에 의해 전극 내의 은 함량이 매우 높음으로써 (약 2 kg/m<sup>2</sup>), 은의 가격 면에서의 장점이 재차 상실된다. 그 이유는 약 4 - 40 g/m<sup>2</sup>의 백금/탄소를 함유하는 상업용 산소 전극이 이미 공지되어 있기 때문이다.

- <8> 상기와 같은 소수성/친수성 물질로부터 얇고 균일한 가스 확산 전극을 압연하는 2가지 방법이 공지되어 있다. 상기 방법에 따르면 (EP 0 144 002, US 4 696 872), 미세한 코 (mesh) 를 갖는 소수성 망상계 (net system) 가 촉매 상에 침전되도록 촉매 입자와 PTFE가 특별한 혼합기 내에서 서로 혼합된다. 분말 롤러 내에서는 느슨하게 퇴적된 물질이 약 0.2 mm 두께의 박막으로 압연된다. 이 방법은 PTFE 와 탄소의 혼합 또는 PTFE 와 라니 니켈 (Raney nickel) 의 혼합에 적합하다고 입증되었다. 그와 마찬가지로, 상기 방법으로 80% 의 알루미늄을 함유하는 라니 은 합금을 다공질 박막으로 압연하는 것도 가능하다. 상기와 같은 캘린더 압연 기구는 도 1 에 도시되어 있다. 그러나 연성의 은을 가공하는 것은 불가능하다. 상기와 같은 분말 롤러 내에서 필요한 가압력이 약 0.01 내지 0.6 t/cm<sup>2</sup>인 경우에는 PTFE와 은이 가스 불투과성 및 전해질 불투과성 컴팩트한 박막을 형성하도록 가압된다. 상기와 같은 전극의 전류-전압 그래프는 도 5 에 도시되었다.
- <9> 그럼에도 불구하고 은 전극을 제조할 수 있기 위해서는, 초기에 은 산화물/PTFE 혼합물이 분말 롤러 내에서 가공된 다음에 전기 화학적으로 환원된다 (DE 37 10 168). 은 산화물은 롤러의 가압력을 견디기에 충분히 안정적이다. 그밖에 은 산화물이 은으로 변환될 때에는 부피가 감소됨으로써, 가스 확산 전극 내에 추가의 기공이 형성된다. 환원시의 파라미터에 의해 입도는 상당히 우수하게 조정될 수 있다. 상기 방법에서의 단점은, 촉매 특성을 갖는 은 합금을 전기 화학적으로 환원시킬 수 있는 방법이 지금까지는 공지되어 있지 않다는 것이다. 따라서, 전기 화학적 환원을 통해 내구성 있는 안정적인 은 전극을 제조하는 것은 불가능하다.

**발명의 상세한 설명**

- <10> 본 발명의 목적은, 종래 기술의 단점을 피할 뿐만 아니라 처리 공정시에 특히 재생가능한 결과를 달성할 수 있는 가스 확산 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 특징, 세부 사항 및 장점들은 도면을 참고로 하여 설명된다.

**실시예**

- <18> 상기 목적은 본 발명에 따라서 서문에 언급한 방식의 방법에 의해 ,
- <19>
  - 은 촉매로 된 다공질계를 습윤성 액체로 충전하고,
  - 은 촉매의 입도보다 큰 입도를 갖는 치수 안정성 고형물을 은 촉매 중에 혼합하며,
  - 이렇게 해서 얻어진 압축 안정성 물질을 캘린더 장치 내에서 균일한 촉매 밴드로 성형하고,
  - 제 2 캘린더 가공 단계에서 전도성 물질을 상기 촉매 밴드 내부에 제공함으로써 해결된다.
- <20> 삭제
- <21> 삭제
- <22> 삭제
- <23> 본 발명에 따른 방법의 특징은 연성 물질의 내부 다공질계를 액체로 충전하는 것이다. 상기 액체가 한편으로는 응고될 수 없고 다른 한편으로는 모세관력에 의해 상기 다공질계에 고정 결합되어 있기 때문에, 최대 600 kg/cm<sup>2</sup>의 압력이 존재하는 경우에도 액체는 마이크로 기공으로부터 제거될 수 없다. 약간의 탄소 분말 또는 휘발성의 탄산암모늄을 추가로 첨가함으로써 또한 분말 롤러의 기계적인 압력을 수용할 수 있다. 통상의 입경이 10 - 100 μm인 상기와 같은 조대 입자를 첨가함으로써, 상대적으로 큰 기공 직경을 갖는 다공질계가 응고

로부터 보호된다. 후속의 열처리 단계에 의해서는 액체 뿐만 아니라 고형물인 탄산암모늄도 또한 전극으로부터 방출될 수 있다. 이와 같은 방식에 의해, 가스 확산 전극 내에서는 가스 이송을 신속하게 하는 큰 기공이 얻어질 수 있고, 촉매 내에서는 촉매의 균일한 이용을 가능하게 하는 작은 기공이 얻어질 수 있다.

<24> 상기 방법의 바람직한 한 실시예는 하기와 같이 설명된다. 먼저 은 또는 은 합금이 침전 공정에 의해 제조된다. 이 경우에는 PTFE-분산액 상에서 침전을 실시하는 것이 바람직하다. 가장 우수한 실험은 15%의 테플론과 85%의 은의 혼합에 의해서 얻어진다. 침전시 포름알데히드를 첨가함으로써 알칼리성 환경에서 은 수산화물이 즉시 은 결정으로 변환된다. 침전 물질은 세척 및 건조된다. 후속하는 200℃에서의 열처리 공정은 은 입자간 전기 접촉을 개선시키고, 잔류 액체를 배출시킨다.

<25> PTFE 및 은의 다공질계 내부로 침투할 수 있는 약 5% - 40%, 그러나 바람직하게는 8%의 액체양이 상기 분말에 첨가된다. PTFE의 소수성을 고려하여 다만 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올만이 사용된다. 분말이 상기와 같은 용매로 습윤되고 충전되면, 그 후 액체 교체 공정이 실시될 수 있다. 예를 들어 분말이 수조 내의 이소프로판올 또는 글리세린에 침지되면, 수 시간 내에 액체가 확산을 통해 교체된다. 이와 같은 방식에 의해, 통상적으로 PTFE로부터 분리되는 액체는 PTFE의 다공질계 내부에 들어가게 된다. 상기와 같은 습윤성 물질은 외부에서 분말처럼 거동하는데, 그 이유는 내부 다공질계에만 액체가 존재하기 때문이다.

<26> 다른 유형의 습윤제는 소위 계면 활성제이다. 상기 계면 활성제가 다공질계 내부로 침투할 뿐만 아니라 촉매의 표면도 피복함으로써, 상기 촉매의 표면 거칠기가 저감된다. 이와 같이 저감된 표면의 거칠기에 의해서 압연 공정시 은 촉매가 응고 구역으로부터 배출될 수 있는 한편, 처리되지 않은 다른 분말 성분들은 응고 구역 내에 남겨져서 은 촉매가 매립된 전극 결합부를 형성한다 (도 4). 상기와 같은 분말로서는 예컨대 EP 0 144 002 에 기술된 바와 같이 분쇄기 내에서 은 촉매와 혼합되어 균일한 물질로 되는 탄산암모늄 또는 활성탄이 제공된다. 그 후, 느슨하게 퇴적된 물질이 분말 롤러에 의해 약 0.2 mm 두께의 박막으로 압연된다.

<27> 제 2 롤러 쌍 내에서는 금속 지지 구조가 직조된 망상물 (nets) 또는 연신 금속의 형태로 압연될 수 있음으로써, 기계적인 안정성 및 전도성이 개선될 수 있다. 상기 공정 후에 가스 확산 전극이 건조된다. 그 다음에는 전극이 0.2 kg/m<sup>2</sup> 내지 1.5 kg/m<sup>2</sup>의 은 침전물 (deposit) 을 갖는다. 통상적으로는 약 0.5 kg/m<sup>2</sup>의 중량을 얻기 위한 노력이 이루어진다. 그럼으로써 지금까지 필요한 은의 75%까지 절감될 수 있다. 은 중량이 감소되었음에도 불구하고 상기와 같은 전극의 경우에는 도 6 과 같은 전류-전압 그래프를 얻을 수 있다.

<28> 상기 방법은 물론 다른 방법과도 조합될 수 있다. 따라서 침전시에는 환경에 유해한 포름알데히드를 제거할 수도 있고, 대신에 가스 확산 전극의 제조 후에 전기 화학적 방법을 통해 환원이 실시될 수 있다. 이러한 방식으로, 은 및 수은, 티탄, 니켈, 구리, 코발트 또는 비스무트의 공침전이 실시됨으로써 합금이 제조될 수 있다.

<29> 특별히 염소-알칼리-전기 분해에 대해서, 완성된 가스 확산 전극에서, 형성되는 수산화나트륨 용액의 제거를 개선시킬 수 있도록 변경될 수 있다. 이를 위해, 예컨대 전도성계 (conducting system)의 형성이 제안될 수 있다. 상기 전도성계의 형성은, 완성된 전극 상에 망상물이 가압된 후 재차 제거될 때 가능하다. 망상물의 음인화 (negative print) 로 채널을 형성하며, 상기 채널 내에서 전해질이 나중에 전극 표면에 평행하게 유출될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

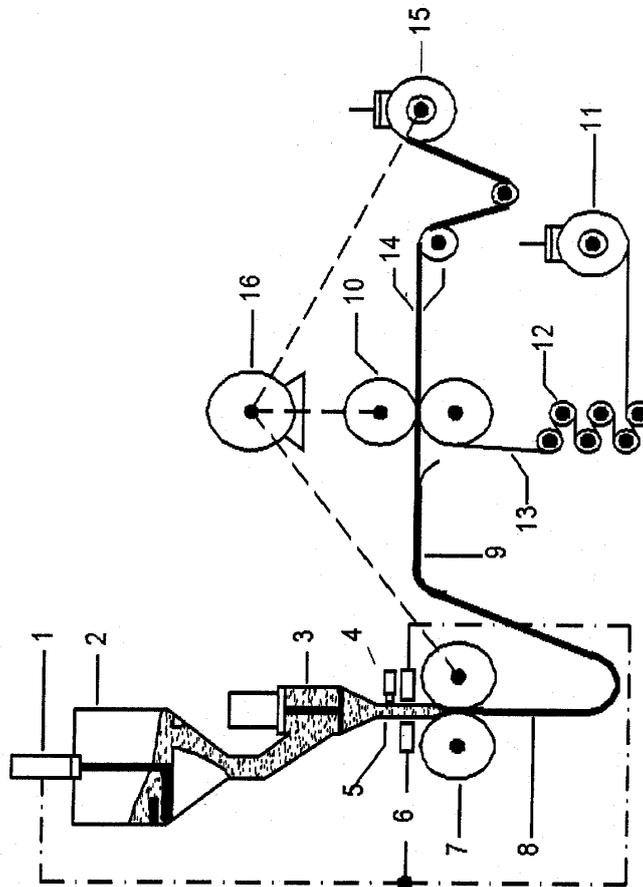
- <12> 도 1 은 본 발명에 따른 장치의 기능을 도시한 개략도,
- <13> 도 2 는 사용 전에 은 전극을 현미경으로 촬영한 사진,
- <14> 도 3 은 사용 후에 은 전극을 현미경으로 촬영한 사진,
- <15> 도 4 는 은 촉매 내에 매립된 PTFE-구조,
- <16> 도 5 는 염소-알칼리-전기 분해의 전류/전압 그래프, 및
- <17> 도 6 은 본 발명에 따른 염소-알칼리-전기 분해의 전류/전압 그래프.

\* 도면의 주요 부분에 대한 도면 부호의 설명 \*

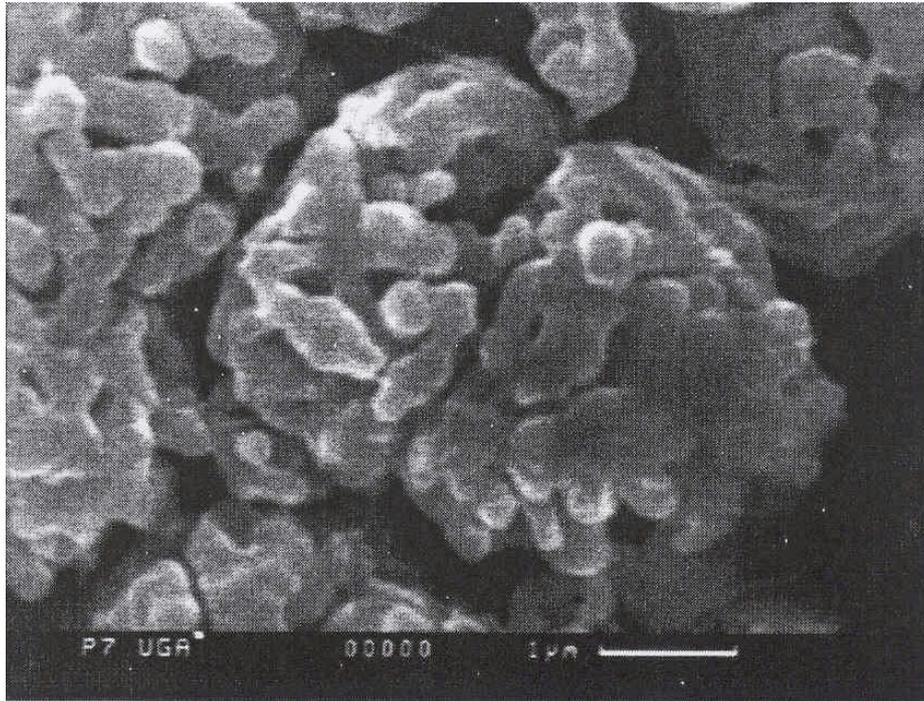
- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1 : 회전식 밸브     | 2 : 저장 용기    |
| 3 : 충격식 분쇄기    | 4 : 분말 호퍼    |
| 5 : 비터         | 6 : 광 배리어    |
| 7 : 시트용 롤러     | 8 : 전극 시트    |
| 9 : 안내 레일      | 10 : 망상물용 롤러 |
| 11 : 망상물용 롤러   | 12 : 안내 롤러   |
| 13 : 전도성 망상물   | 14 : 에지 스트리퍼 |
| 15 : 전극 밴드용 스펀 | 16 : 구동 모터   |

**도면**

**도면1**

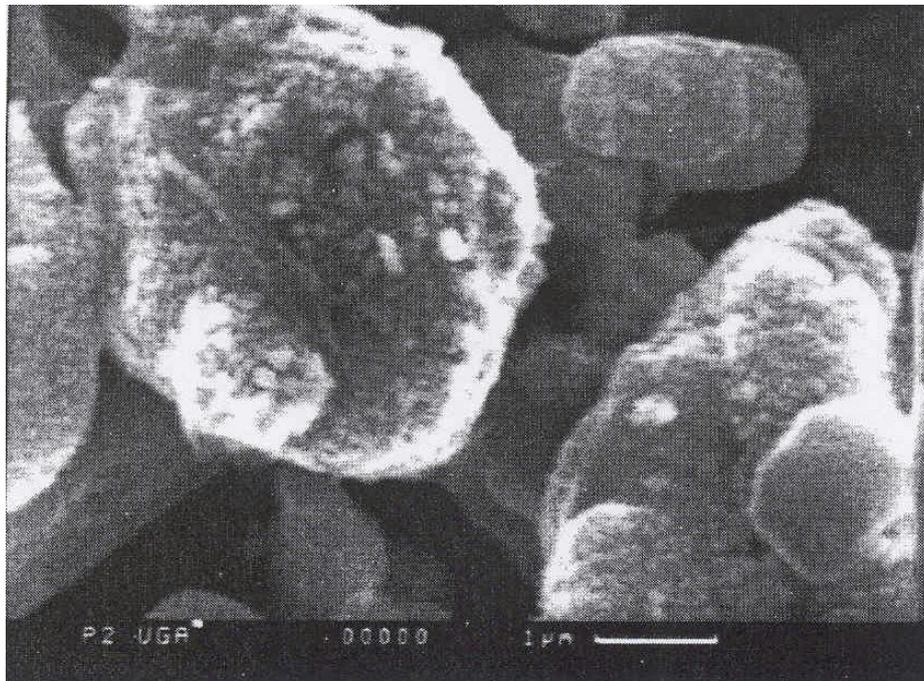


도면2



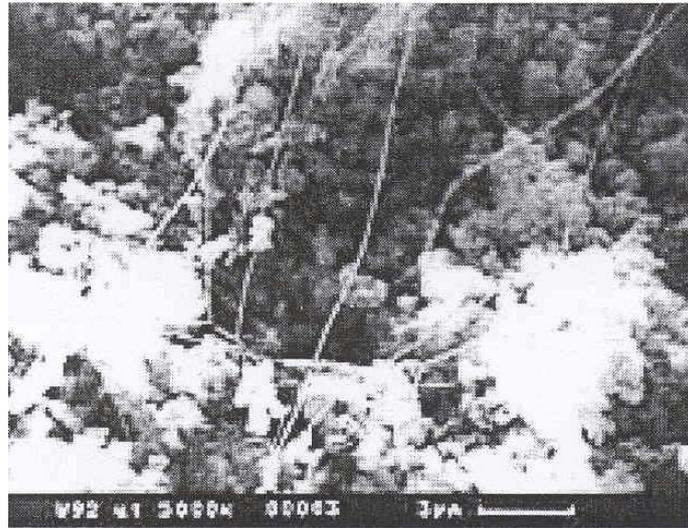
사용 전의 은 전극

도면3

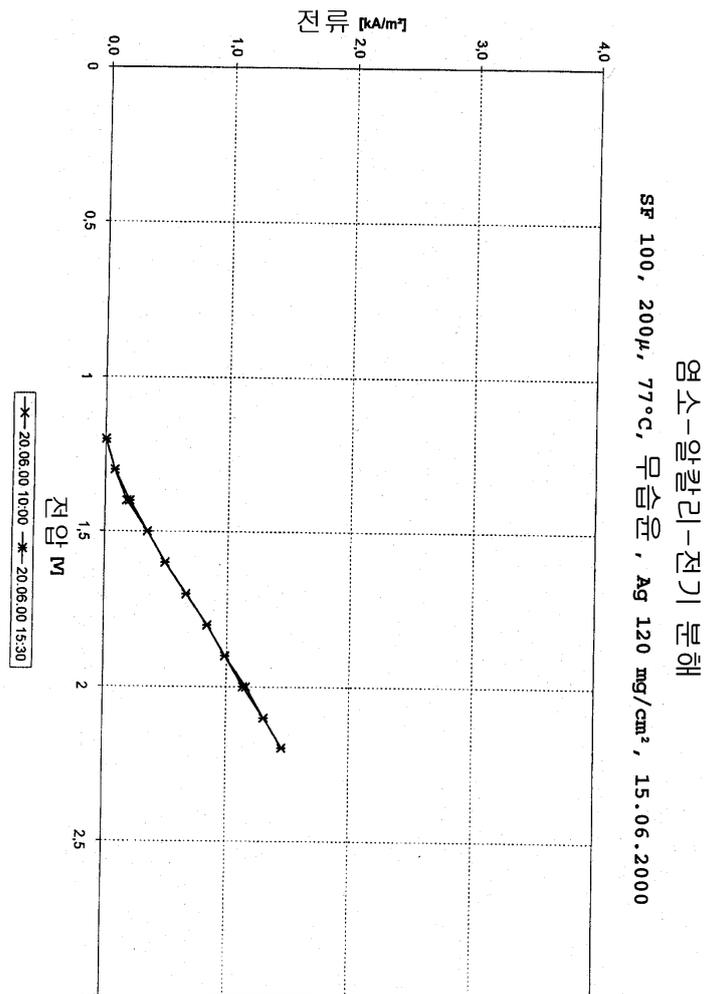


사용 후의 은 전극

도면4



도면5



염소-알칼리-전기 분해

SF 95/5/-/F111, 3/350 $\mu$ , 84-87°C, 무습윤, Ag 52 mg/cm<sup>2</sup>, 14.11.2000

