



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0082007
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)
H01M 8/1051 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0172105
(22) 출원일자 2018년12월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
고재준
경기도 군포시 금당로17번길 9 무지개대림아파트
107동 301호
박인유
서울특별시 강동구 명일로 102 신성둔촌미소지움
아파트 101동 1505호
홍보기
서울특별시 송파구 양재대로72길 5 올림픽파크 센
트레빌 101동 801호
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 19 항

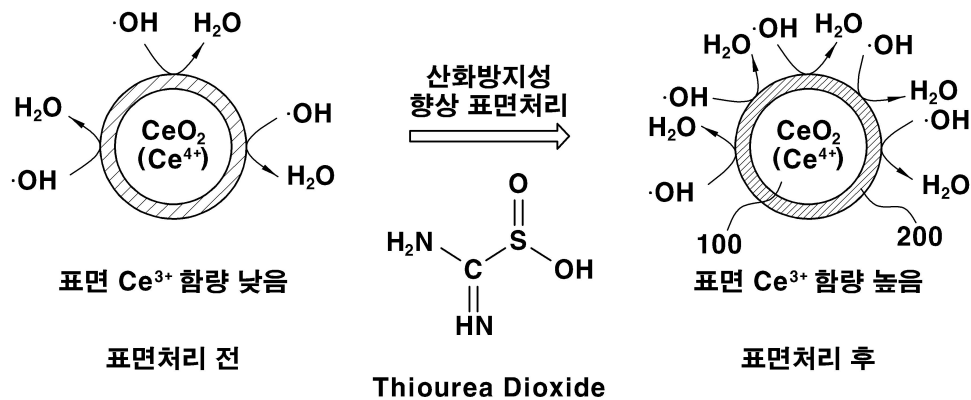
(54) 발명의 명칭 연료 전지용 산화방지제, 상기 산화방지제를 포함하는 막 전극 접합체 및 상기 산화방지제의 제조 방법

(57) 요약

연료 전지용 산화방지제에 있어서, 금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 코어(Core); 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 상기 코어를 티오우레아계 화합물(Thiourea)로 표면 환원 처리함으로써 형성되는 셸(Shell)을 포함할 수 있다.

또한, 상기 셸은, 상기 코어에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($M^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 8/1051 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 코어(Core); 및

상기 코어의 표면에 위치하고, 상기 코어를 티오우레아계 화합물(Thiourea)로 표면 환원 처리함으로써 형성되는 셸(Shell)을 포함하고,

상기 셸은, 상기 코어에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($M^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)을 포함하는, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속(M)은 세륨(Ce)을 포함하고,

상기 코어는 4가 세륨 양이온(Ce^{4+})을 가지는 화합물을 포함하고, 상기 셸은 3가 세륨 양이온(Ce^{3+})을 가지는 화합물을 포함하는, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 복합 금속 산화물은, 세륨 지르코늄 산화물(Cerium Zirconium Oxide), 가돌륨 도핑 세륨 산화물(Gadolinium doped Cerium Oxide), 사마륨 도핑 세륨 산화물(Samarium doped Cerium Oxide), 타이타니아 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Titanium Oxide) 및 실리카 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Silicon Oxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 산화물 또는 상기 복합 금속 산화물의 결정 크기(Crystal Size)는 5 nm 내지 100 nm이고, 상기 결정 크기는 X-선 회절 스펙트럼(XRD) 또는 BET 법에 의해 측정되는 것인, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산화방지제가 응집된 입자 크기(Particle Size)는 10 nm 내지 500 nm인, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 티오우레아계 화합물은 티오우레아(NH_2CSNH_2), 티오우레아 다이옥사이드($NH_2C(=NH)SO_2H$), 1,3-다이이소프로필-2-티오우레아($(CH_3)_2CHNHCSNHCH(CH_3)_2$), 1-(2-메톡시페닐)-2-티오우레아($CH_3OC_6H_4NHCSNH_2$), 프로필렌 티오우레아($C_6H_8N_2S$) 및 1-(2-퓨어퓨릴)-2-티오우레아($C_6H_8N_2O_5$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 연료 전지용 산화방지제.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 코어는 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하고,

상기 셸은 하기 반응식 2과 같이 티오우레아(NH₂CSNH₂)로 표면 환원 처리되어 형성되는, 연료 전지용 산화방지제.

[반응식 2]



청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 티오우레아계 화합물은, 상기 코어를 표면 환원 처리하기 전에 과산화수소(H₂O₂)로 전처리되는 것인, 연료 전지용 산화방지제.

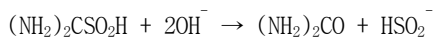
청구항 9

제 8항에 있어서,

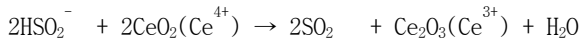
상기 코어는 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하고,

상기 셸은 하기 반응식 4-1과 같이 과산화수소(H₂O₂)로 전처리된 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)로 반응식 4-2과 같이 표면 환원 처리되어 형성되는, 연료 전지용 산화방지제.

[반응식 4-1]



[반응식 4-2]



청구항 10

전해질막 및 상기 전해질막의 양 면에 형성되는 전극을 포함하고,

상기 전해질막 및 상기 전극 중 적어도 하나는 제 1항 내지 제 9항의 중 어느 한 항에 따른 산화방지제를 포함하는, 연료 전지용 막 전극 집합체.

청구항 11

금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물(M_xN_yO_j, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 산화방지제와 초순수를 혼합하여 제1 혼합액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합액을 분산하여 상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계;

상기 산화방지제의 표면이 환원되도록 상기 분산액 및 티오우레아계 화합물을 포함하는 표면 처리용 용액을 혼합하여 제2 혼합액을 형성하는 단계; 및

상기 제2 혼합액을 건조함으로써 표면 환원 처리된 산화방지제를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 표면 환원 처리된 산화방지제는, 상기 금속 산화물(M_xO_k) 또는 상기 복합 금속 산화물(M_xN_yO_j)에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온(M^{(x-n)+}, n 은 1 이상 자연수)을 포함하는 셸이 표면에 형성되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 12

제 11항에 있어,

상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계는, 상기 제1 혼합액을 pH 2.5 이상의 이오노머 분산액에 투입하는 것을 포함하는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계는 고압 분산기(Nano Disperser)를 이용하여 상기 산화방지제의 분산이 수행되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 제2 혼합액을 형성하는 단계는, pH 5 내지 pH 11의 pH 범위에서 수행되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 제2 혼합액을 형성하는 단계는, 10 °C 내지 80 °C의 온도 범위에서 수행되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 제1 혼합액을 형성하는 단계에서 상기 산화방지제는 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하고,

상기 제2 혼합액을 형성하는 단계에서 하기 반응식 2의 반응이 수행되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

[반응식 2]



청구항 17

제 11항에 있어서,

상기 제2 혼합액을 형성하는 단계 전에,

티오우레아계 화합물, 초순수 및 pH 조절제를 혼합하여 상기 표면 처리용 용액을 준비하는 단계를 더 포함하는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 표면 처리용 용액을 준비하는 단계는, 상기 표면 처리용 용액을 과산화수소(H₂O₂)로 전처리하는 단계를 포함하는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

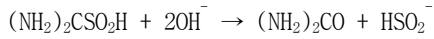
청구항 19

제 18항에 있어서,

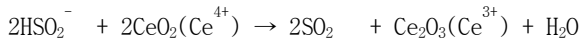
상기 전처리하는 단계에서 하기 반응식 4-1의 반응이 수행되고,

상기 제2 혼합액을 형성하는 단계에서 하기 반응식 4-2의 반응이 수행되는, 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법.

[반응식 4-1]



[반응식 4-2]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 전지용 산화방지제, 상기 산화방지제를 포함하는 막 전극 접합체 및 상기 산화방지제의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로 연료 전지의 반응 기체들인 수소 및 공기 중 산소는 전해질막을 통해 교차이동(Crossover)을 하여 과산화수소(Hydrogen Peroxide: HOOH)의 생성을 촉진한다. 이와 같은 과산화수소는 히드록실(Hydroxyl) 라디칼($\cdot\text{OH}$) 및 히드로페록실(Hydroperoxyl) 라디칼($\cdot\text{OOH}$)과 같은 고반응성 산소 함유 라디칼들(Oxygen-Containing Radicals)을 생성할 수 있다. 이와 같은 라디칼들은 과불소 술폰산계 전해질막 및 전극에 있는 이오노머(Ionomer)를 공격하여 전해질막 및 전극의 화학적 열화(Chemical Degradation)를 유발하고, 그 결과 연료 전지의 내구성을 감소시킬 수 있다.

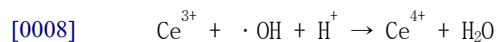
[0003] 종래 이러한 전해질막 및 전극의 화학적 열화(Chemical Degradation)를 완화(Mitigation)시키기 위한 기술로 다양한 종류의 산화방지제(Antioxidant)를 첨가하는 방법이 제안될 수 있다. 이와 같은 산화방지제는 라디칼 포집제(Radical Scavenger or Quencher) 기능을 가지는 일차 산화방지제(Primary Antioxidant)와 과산화수소 분해제(Hydrogen Peroxide Decomposer) 기능을 가지는 이차 산화방지제(Secondary Antioxidant)로 분류될 수 있다. 또한, 일차 및 이차 산화방지제를 각각 단독으로 사용하거나 또는 서로 혼용하여 사용할 수 있다.

[0004] 산화방지제가 과량 첨가된 전해질막은 화학적 내구성이 증대되지만 전해질막에 있는 술폰산기(Sulfonated Group)가 양이온 산화방지제와 결합을 하여 친수(Hydrophilic) 특성을 떨어뜨리기 때문에 프로톤 이온전도도(Proton Conductivity)가 감소되고 결국 셀 성능의 감소를 초래할 수 있다. 따라서, 성능과 내구를 고려하여 산화방지제의 적절한 사용이 요구된다.

[0005] 세립 산화물계 산화방지제의 경우 일반적으로 수 나노 또는 수십 나노의 결정 크기를 갖는 파우더(Nano Powder) 형태로 도입이 가능한데, 일반적으로 제조 후 응집된 상태(Agglomerate state)로 보관되기 때문에 전해질막에 넣기 전에 분산 공정이 필요하다. 비드 밀링(Bead Milling) 분산 및 초음파(Ultrasonic) 분산과 같은 기계적 분산법(Mechanical Dispersion Method)과 계면활성제(Surfactant)를 이용한 화학적 분산법(Chemical Dispersion Method)와 같은 공정이 있을 수 있다.

[0006] 산화방지제의 주요 특성 중 하나는 라디칼을 빠르게 안정화 시킬 수 있는 산화방지성이다. 세립 산화물계 산화방지제가 높은 산화방지성을 갖기 위해서는 입자 표면적이 넓고, 표면에 세립 3가(Ce^{3+})의 비율(즉, 함량)이 높을 때 아래와 같은 반응식 1에 의해 더 우수한 히드록실 라디칼 안정성을 나타낸다고 알려져 있다.

[0007] [반응식 1]



[0009] 이를 위해 더 큰 표면적을 갖는 산화방지제를 도입할 수 있지만 이는 발테르발스(Van der Waals) 인력에 의해 쉽게 응집될 수 있다. 또한, 산성 분위기의 전해질막 제조 공정 중에 용해(Dissolution) 되어 세립 이온 형태로 연료 전지 셀 밖으로 배출될 수 있다. 또한, 캐소드 전극을 피독시키는 단점이 있기 때문에 오히려 연료전지 셀의 성능 및 내구성을 감소시킬 수 있다. 따라서 용해 안정성이 확보된 입자 크기를 가지면서 높은 산화방지성을 갖는 산화방지제의 개발이 필요하다.

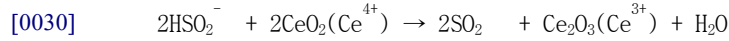
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 티오우레아계 화합물을 사용하여 표면 처리된 산화방지제를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 표면의 금속이 환원 처리되어 산화방지제의 산화방지성을 증가시키는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 산화방지성의 증가와 함께 용해 안정성이 확보된 입자 크기를 가지는 산화방지제를 제공함으로써, 이를 포함하는 막 전극 집합체 또는 연료 전지 셀의 성능 및 내구성을 증가시키는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 기타 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 연료 전지용 산화방지제는,
- [0015] 금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 코어(Core); 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 상기 코어를 티오우레아계 화합물(Thiourea)로 표면 환원 처리함으로써 형성되는 셸(Shell)을 포함하고,
- [0016] 상기 셸은, 상기 코어에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($M^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 금속(M)은 세륨(Ce)을 포함하고, 상기 코어는 4가 세륨 양이온(Ce^{4+})을 가지는 화합물을 포함하고, 상기 셸은 3가 세륨 양이온(Ce^{3+})을 가지는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 복합 금속 산화물은, 세륨 지르코늄 산화물(Cerium Zirconium Oxide), 가돌륨 도핑 세륨 산화물(Gadolinium doped Cerium Oxide), 사마륨 도핑 세륨 산화물(Samarium doped Cerium Oxide), 타이타니아 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Titanium Oxide) 및 실리카 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Silicon Oxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 금속 산화물 또는 상기 복합 금속 산화물의 결정 크기(Crystal Size)는 5 nm 내지 100 nm이고, 상기 결정 크기는 X-선 회절 스펙트럼(XRD) 또는 BET 법에 의해 측정되는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 산화방지제가 응집된 입자 크기(Particle Size)는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다.
- [0021] 상기 티오우레아계 화합물은 티오우레아(NH_2CSNH_2), 티오우레아 다이옥사이드($NH_2C(=NH)SO_2H$), 1,3-다이이소프로필-2-티오우레아($(CH_3)_2CHNHCSNHCH(CH_3)_2$), 1-(2-메톡시페닐)-2-티오우레아($CH_3OC_6H_4NHCSNH_2$), 프로필렌 티오우레아($C_4H_8N_2S$) 및 1-(2-퓨어퓨릴)-2-티오우레아($C_6H_8N_2O_3$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 코어는 세륨 산화물(CeO_2)을 포함하고, 상기 셸은 하기 반응식 2과 같이 티오우레아(NH_2CSNH_2)로 표면 환원 처리되어 형성될 수 있다.
- [0023] [반응식 2]
- [0024] $2[CS(NH_2)_2] + 2CeO_2(Ce^{4+}) + H_2O \rightarrow [(NH_2)_2CSSC(NH)_2] (OH)_2 + Ce_2O_3(Ce^{3+})$
- [0025] 상기 티오우레아계 화합물은, 상기 코어를 표면 환원 처리하기 전에 과산화수소(H_2O_2)로 전처리되는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 코어는 세륨 산화물(CeO_2)을 포함하고, 상기 셸은 하기 반응식 4-1과 같이 과산화수소(H_2O_2)로 전처리된 티오우레아 다이옥사이드($NH_2C(=NH)SO_2H$)로 반응식 4-2과 같이 표면 환원 처리되어 형성될 수 있다.
- [0027] [반응식 4-1]
- [0028] $(NH_2)_2CSO_2H + 2OH^- \rightarrow (NH_2)_2CO + HSO_2^-$
- [0029] [반응식 4-2]



[0031] 또한, 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 연료 전지용 막 전극 접합체는,

[0032] 전해질막 및 상기 전해질막의 양 면에 형성되는 전극을 포함하고, 상기 전해질막 및 상기 전극 중 적어도 하나는 제 1항 내지 제 9항의 중 어느 한 항에 따른 산화방지제를 포함할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법은,

[0034] 금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 산화방지제와 초순수를 혼합하여 제1 혼합액을 형성하는 단계; 상기 제1 혼합액을 분산하여 상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계; 상기 산화방지제의 표면이 환원되도록 상기 분산액 및 티오우레아계 화합물을 포함하는 표면 처리용 용액을 혼합하여 제2 혼합액을 형성하는 단계; 및 상기 제2 혼합액을 건조함으로써 표면 환원 처리된 산화방지제를 형성하는 단계를 포함하고,

[0035] 상기 표면 환원 처리된 산화방지제는, 상기 금속 산화물(M_xO_k) 또는 상기 복합 금속 산화물($\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_j$)에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($\text{M}^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)을 포함하는 셸이 표면에 형성될 수 있다.

[0036] 상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계는, 상기 제1 혼합액을 pH 2.5 이상의 이오노머 분산액에 투입하는 것을 포함할 수 있다.

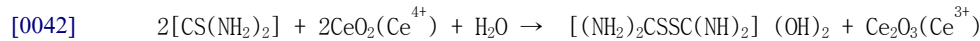
[0037] 상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계는 고압 분산기(Nano Disperser)를 이용하여 상기 산화방지제의 분산이 수행될 수 있다.

[0038] 상기 제2 혼합액을 형성하는 단계는, pH 5 내지 pH 11의 pH 범위에서 수행될 수 있다.

[0039] 상기 제2 혼합액을 형성하는 단계는, 10 °C 내지 80 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0040] 상기 제1 혼합액을 형성하는 단계에서 상기 산화방지제는 세륨 산화물(CeO_2)을 포함하고, 상기 제2 혼합액을 형성하는 단계에서 하기 반응식 2의 반응이 수행될 수 있다.

[0041] [반응식 2]



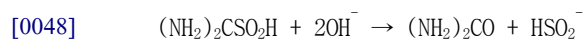
[0043] 상기 제2 혼합액을 형성하는 단계 전에,

[0044] 티오우레아계 화합물, 초순수 및 pH 조절제를 혼합하여 상기 표면 처리용 용액을 준비하는 단계를 더 포함할 수 있다.

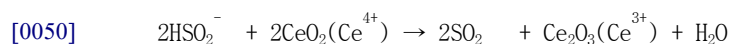
[0045] 상기 표면 처리용 용액을 준비하는 단계는, 상기 표면 처리용 용액을 과산화수소(H_2O_2)로 전처리하는 단계를 포함하는 수 있다.

[0046] 상기 전처리하는 단계에서 하기 반응식 4-1의 반응이 수행되고, 상기 제2 혼합액을 형성하는 단계에서 하기 반응식 4-2의 반응이 수행될 수 있다.

[0047] [반응식 4-1]



[0049] [반응식 4-2]



[0051] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제에 따르면, 티오우레아계 화합물로 표면 처리되어 코어

(Core) 보다 환원된 금속 산화물을 더 포함하는 셸(Shell)이 형성되어, 산화방지성이 증가될 수 있다.

- [0053] 또한, 표면 처리된 산화방지제를 제공함으로써, 용해 안정성이 확보된 입자 크기를 가지면서, 이와 동시에 높은 산화방지성을 제공할 수 있다.
- [0054] 또한, 동일 크기의 결정 크기인 금속 산화물을 포함하는 경우에 표면 처리된 산화방지제는 그렇지 않은 산화방지제보다 우수한 산화방지성을 제공할 수 있다.
- [0055] 또한, 이와 같은 산화방지제를 전해질막 또는 전극의 이오노머 등에 포함시킴으로써 막 전극 집합체의 성능 및 화학적 내구성이 향상될 수 있고, 그 결과 이를 포함하는 연료 전지 셀의 성능 및 내구성이 증가하여 연료 전지의 수명을 연장시킬 수 있다.
- [0056] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제를 설명하기 위한 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 몇몇 실시예에서 사용될 수 있는 티오우레아계 화합물을 도시하는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 산화방지제의 특성을 비교하기 위한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 몇몇 일 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 5는 본 발명의 평가에 1의 결과를 나타내는 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 평가에 2의 결과를 나타내는 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 평가에 3의 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0059] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0060] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하다(comprises)" 및/또는 "가지다(include)"는 언급된 구성요소, 특징, 숫자, 단계 및/또는 동작 이외에 하나 이상의 다른 구성요소, 특징, 숫자, 단계 및/또는 동작의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 의미로 사용한다. 그리고, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0061] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0062] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이

러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0063] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0064] 이하, 본 발명에 대하여 첨부된 도면에 따라 보다 상세히 설명한다.

[0065] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제를 설명하기 위한 개념도이다.

[0066] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제는, 금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 코어(Core)(100) 및 코어(100)의 표면에 위치하고, 코어(100)를 티오우레아계 화합물(Thiourea)로 표면 환원 처리함으로써 형성되는 셸(Shell)(200)을 포함할 수 있다. 특히, 코어(100)에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($M^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)이 셸(200)에 포함될 수 있다.

[0067] 한편, 코어(100)에 포함되는 복합 금속 산화물은 예를 들어, 세륨 지르코늄 산화물(Cerium Zirconium Oxide), 가돌륨 도핑 세륨 산화물(Gadolinium doped Cerium Oxide), 사마륨 도핑 세륨 산화물(Samarium doped Cerium Oxide), 타이타니아 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Titanium Oxide) 및 실리카 담지 세륨 산화물(Cerium Oxide supported by Silicon Oxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 금속 염수화물계(Metal Salt Hydrate)를 제외한 다양한 종류의 금속 산화물 및 복합 금속 산화물을 사용할 수 있고, 일반적으로 가장 우수한 산화 방지성을 위해 금속(M)으로서 세륨(Ce) 또는 망간(Mn)이 포함될 수 있다.

[0068] 한편, 이와 같은 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물의 결정 크기(Crystal Size)는 예를 들어, X-선 회절 스펙트럼(X-ray Diffraction, XRD) 또는 BET 법에 의해 측정되는 크기가 5 nm 내지 100 nm일 수 있다. 바람직하게, 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물로서 세륨(Ce)이 함유되어, 세륨 산화물 및 복합 세륨 산화물의 X-선 회절 스펙트럼(XRD) 또는 BET 법에 의해 결정 크기는 5 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0069] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제가 응집된 입자 크기(Particle Size)는 10 nm 내지 500 nm일 수 있다. 이와 같은 입자 크기는, 산화방지제 간의 인력에 의해 응집되어 뭉친 크기를 지칭할 수 있다. 한편, 산화방지제의 입자 크기가 수 나노 미터(nm)로 작은 크기인 경우 높은 표면적으로 인하여 높은 산화방지성을 가질 수 있지만, 이와 동시에 높은 용해 특성을 가질 수 있다. 따라서, 산화방지제가 응집된 입자 크기는 바람직하게 10 nm 이상의 크기를 가지는 것이 용해 안정성을 가지면서 우수한 산화방지성을 가질 수 있다.

[0070] 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 산화방지제에 포함되는 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물에서 금속(M)은 예를 들어, 세륨(Ce)을 포함할 수 있다. 특히, 금속 산화물로서 세륨 산화물(Ce_xO_k)이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0071] 이와 같은 경우, 도 1에 표면 처리 후의 산화방지제에 도시된 것과 같이, 코어(100)에는 4가 세륨 양이온(Ce^{4+})을 가지는 화합물이 포함될 수 있고, 셸(200)은 3가 세륨 양이온(Ce^{3+})을 가지는 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 코어(100)에 포함되는 세륨(Ce^{4+})이 환원되어 산화수가 1이 감소한 세륨(Ce^{3+})이 셸(200)에 포함될 수 있다.

[0072] 이에 따라, 도 1에 도시된 것과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화방지제에서 라디칼($\cdot OH$)의 안정화가 빠르게 수행될 수 있으므로, 산화방지성이 증가할 수 있다. 구체적으로 설명하면, 세륨 산화물이 포함되는 산화방지제에서 셸(200)에 세륨 3가(Ce^{3+})의 비율이 높아지는 경우에는 앞서 설명한 반응식 1이 더 많이 수행될 수 있어, 더 우수한 히드록실 라디칼 안정성 및 산화방지성을 가질 수 있다.

[0073] 한편, 이와 같이 산화방지제의 셸(200)을 형성하기 위해 코어(100)의 표면 처리를 함에 있어, 티오우레아계 화

합물은 환원제 역할을 함을 알 수 있다. 티오우레아계 화합물은 기본적으로 탄소(C), 질소를 포함한 아민기(-NH₂) 또는 아미노기(-NH-), 그리고 황(-S)을 가지고 있는 화합물이다.

[0074] 이와 같은 티오우레아계 화합물은 예를 들어, 티오우레아(NH₂CSNH₂), 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H), 1,3-다이이소프로필-2-티오우레아((CH₃)₂CHNHCSNHCH(CH₃)₂), 1-(2-메톡시페닐)-2-티오우레아(CH₃OC₆H₄NHCSNH₂), 프로필렌 티오우레아(C₄H₈N₂S) 및 1-(2-퓨어퓨릴)-2-티오우레아(C₆H₈N₂O₅)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 그러나, 산화방지제의 표면(즉, 셀(200))에서 세륨 3가(Ce³⁺)의 비율이 높이기 위한 다른 종류의 티오우레아계 화합물을 배제하는 것은 아니다.

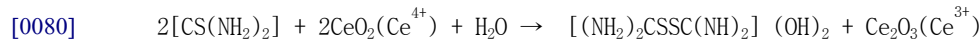
[0075] 이하, 도 2를 참조하여, 티오우레아계 화합물의 환원성에 대해 예를 들어 보다 자세하게 설명한다.

[0076] 도 2의 (a)에는 티오우레아계 화합물로서 티오우레아(NH₂CSNH₂)의 분자 구조가, 도 2의 (b)에는 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)의 분자 구조가 도시된다. 도 2에 도시되는 두 가지 티오우레아계 화합물 모두 탄소(C), 질소(N), 황(S), 수소(H)로 이루어진 유기 화합물로서 무색의 결정을 가진다.

[0077] 우선, 도 2의 (a)를 참조하면, 티오우레아(NH₂CSNH₂)는 요소(Urea) 분자 구조에서 산소(O)가 황(S)으로 치환된 구조로서, 분자량이 73.12 g/mol이며, 25 °C에서의 용해도는 142 g/L로 물에 잘 녹고 수용액은 중성에 가깝다. 한편, 티오우레아 자체로도 히드록실 라디칼을 안정시킬 수 있는 산화방지성이 있을 수 있다.

[0078] 한편, 코어(도 1의 100 참조)가 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하고, 이와 같은 티오우레아(NH₂CSNH₂)를 표면 처리에 사용하는 경우, 셀(도 1의 200 참조)은 예를 들어, 하기 반응식 2과 같이 티오우레아(NH₂CSNH₂)로 표면 환원 처리되어 형성될 수 있다.

[0079] [반응식 2]



[0081] 상기 반응식 2와 같이, 코어(100)의 표면에서 4가 세륨(Ce⁴⁺)이 포함된 세륨 산화물(CeO₂)이 티오우레아(NH₂CSNH₂)에 의해 3가 세륨(Ce³⁺)을 포함하는 세륨 산화물(Ce₂O₃)이 형성 및 증가될 수 있다.

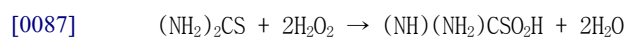
[0082] 따라서, 코어(100)의 표면, 즉, 셀(200)에 세륨 3가(Ce³⁺)의 비율이 높아짐에 따라 앞서 설명한 반응식 1이 활발하게 수행되어, 우수한 히드록실 라디칼 안정성 및 산화방지성을 가질 수 있다.

[0083] 이어서, 도 2의 (b)를 참조하면, 본 발명에 따른 티오우레아계 화합물은, 코어(100)를 표면 환원 처리하기 전에 과산화수소(H₂O₂)로 전처리되는 것일 수 있고, 도 2의 (b)에 도시되는 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)가 그 일 실시예일 수 있다.

[0084] 즉, 본 발명에 따른 산화방지제의 표면에 포함되는 세륨 산화물(CeO₂)의 환원 처리는, 상기 반응식 2와 같이 티오우레아(NH₂CSNH₂)를 직접 산화방지제에 표면 처리하여 실시되거나, 선(先) 과산화수소(H₂O₂)의 처리(즉, 전처리)를 통해 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)를 제조한 후에 산화방지제의 표면 처리가 실시될 수 있다.

[0085] 구체적으로 예를 들면, 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)는 도 2의 (a)에 도시되는 티오우레아(NH₂CSNH₂)에 과산화수소(H₂O₂)를 첨가하여 하기 반응식 3과 같이 전처리될 수 있다.

[0086] [반응식 3]

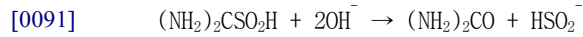


[0088] 한편, 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)는, 분자량이 108.12 g/mol이고, 25 °C에서의 용해도는 30 g/L이다. 또한, 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)는 티오우레아(NH₂CSNH₂)보다는 백색에 가까운 결정으로, 티오우레아와 마찬가지로 물에 잘 용해되어 수용액 형태로 반응이 가능하다. 따라서, 초순수(De-ionized water)에 분산하는 입자형 산화방지제의 표면 처리에 적용하기 용이할 수 있다. 또한, 티오우레아 다이옥사이드

(NH₂C(=NH)SO₂H)는 과산화수소(H₂O₂)와 우레아((NH₂)₂CO)의 특성을 모두 가지고 있으며 환원제 역할을 할 수 있다. 또한, 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)는 포름아미딘 설펜산(Formamidine sulfinic acid)이라 불리우며 유기 황 화합물로 섬유 제조 업계에서 널리 사용되며 친환경 소재로 알려져 있다.

[0089] 한편, 코어(100)가 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하고, 이와 같은 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)를 표면 처리에 사용하는 경우, 셀(200)은 예를 들어, 하기 반응식 4-1와 같이 과산화수소(H₂O₂)로 전처리된 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)로 표면 환원 처리되어 형성될 수 있다.

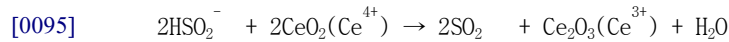
[0090] [반응식 4-1]



[0092] 상기 반응식 4-1와 같이 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)와 수산화 이온(OH⁻)이 수용액 상에서 반응하여 우레아((NH₂)₂CO) 및 설펜실레이트 이온(Sulfoxylate Ion, HSO₂⁻)이 형성될 수 있다.

[0093] 이에 따라, 셀(200)은, 세륨 산화물(CeO₂)을 포함하는 산화방지제의 표면을 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)로 하기 반응식 4-2과 같이 표면 환원 처리되어 형성될 수 있다.

[0094] [반응식 4-2]



[0096] 상기 반응식 4-2와 같이 설펜실레이트 이온(HSO₂⁻)과 4가 세륨(Ce⁴⁺)을 포함하는 세륨 산화물(CeO₂)이 반응하면 이산화황(Sulfur Dioxide, SO₂)과 3가의 세륨(Ce³⁺)이 포함된 세륨 산화물(Ce₂O₃)이 형성될 수 있다.

[0097] 또한, 티오우레아(NH₂CSNH₂) 및 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)는 요소와 유사한 화학적 특성을 가지고 있어, 열(Heat)과 물에 의해 암모니아(Ammonia, NH₃) 및 이산화황(SO₂)으로 분해될 수 있다. 이와 같은 암모니아(Ammonia, NH₃) 및 이산화황(SO₂)은 연료 전지 운전 중에 쉽게 용해되어 배출이 가능하다. 따라서, 산화방지제의 표면(즉, 셀(200))에 소량 잔류하더라도 연료 전지의 성능에 영향을 주지 않는다.

[0098] 도 3은 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 산화방지제의 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[0099] 도 3을 참조하면, 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)에 의해 산화방지제 표면의 세륨 산화물(CeO₂)을 환원 처리함으로써 3가 세륨(Ce³⁺)의 함량을 증가시킨 산화방지제의 예상되는 특성 변화를 나타낸 그래프이다. 티오우레아 다이옥사이드(NH₂C(=NH)SO₂H)에 의해 세륨 산화물(CeO₂)로부터 전환되는 3가 세륨(Ce³⁺)의 함량이 높아지는 경우, 히드록실 라디칼을 안정화시키는 산화방지성은 향상될 수 있다.

[0100] 또한, 실시되는 산화방지제의 산화방지성이 향상되면서도 입자 크기가 변하지 않았으므로, 연료 전지 운전 중 용해 안정성이 유지될 수 있다. 즉, 앞서 설명한 산화방지제를 포함하는 전해질막 및 전극을 제조한 뒤, 전해질막의 양 면에 전극을 형성하여 연료 전지를 제조하여 사용할 수 있고, 이와 같이 제조한 연료 전지(전해질막 및 전극)의 화학적 내구성은 종래의 산화방지제를 사용하는 연료 전지보다 증대될 수 있다. 구체적으로, 연료 전지용 막 전극 접합체에서 전해질막 및 전극의 이오노머는 수소 이온(Proton)의 선택적 전달 기능을 할 수 있으므로, 전해질막 및 전극에 포함되는 산화방지제의 표면에 3가 세륨(Ce³⁺)의 함량이 증감함에 따라 산화방지성이 증대되므로, 궁극적으로 연료 전지의 성능 및 화학적 내구성의 향상 및 수명 연장이 가능하다.

[0101] 도 4는 본 발명의 몇몇 일 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법을 나타내는 순서도이다. 설명의 편의상, 도 1 내지 도 3을 이용하여 설명한 것과 다른 점을 위주로 설명한다.

[0102] 도 4를 참조하면, 산화방지제 분산액을 제조하는 단계(S11 및 13) 및 표면 처리용 용액을 준비하는 단계(S17)를 포함할 수 있고, 이와 같이 제조된 표면 처리용 용액을 산화방지제 분산액에 혼합함으로써 표면 환원 처리된 산

화방지제를 형성할 수 있다(S21 및 S23).

- [0103] 구체적으로 설명하면, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법은, 금속 산화물(M_xO_k) 및 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$, 여기서 N은 M과 다른 종류의 금속 원소) 중 적어도 하나를 포함하는 산화방지제와 초순수를 혼합하여 제1 혼합액을 형성하는 단계(S11), 제1 혼합액을 분산하여 상기 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계(S13), 산화방지제의 표면이 환원되도록 상기 분산액 및 티오우레아계 화합물을 포함하는 표면 처리용 용액을 혼합하여 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21) 및 제2 혼합액을 건조함으로써 표면 환원 처리된 산화방지제를 형성하는 단계(S23)를 포함할 수 있다.
- [0104] 이를 통해, 앞서 설명한 것과 같이, 표면 환원 처리된 산화방지제는, 금속 산화물(M_xO_k) 또는 복합 금속 산화물($M_xN_yO_j$)에 포함되는 금속(M)의 원자가 보다 작은 산화수를 가지는 금속 양이온($M^{(x-n)+}$, n은 1 이상 자연수)을 포함하는 셀(도 1의 200 참조)이 표면에 형성될 수 있다.
- [0105] 한편, 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계(S13)는, 앞서 형성된 제1 혼합액을 pH 2.5 이상의 이오노머 분산액에 투입하는 것을 포함할 수 있다. 구체적으로, 세륨 산화물 또는 세륨 복합 산화물을 포함하는 입자형 산화방지제가 수용액 상에서 분산된 후 pH 2.5 이상의 이오노머 분산액(예를 들어, 전해질막 또는 전극에 포함되는 이오노머 분산액)에 투입될 수 있다. pH 2.5 미만의 이오노머 분산액에 투입되는 경우에는 상기 산화방지제의 용해 안정성은 떨어질 수 있으므로, 적어도 pH 2.5 이상의 이오노머 분산액에 투입되는 것이 바람직하다.
- [0106] 또한, 산화방지제를 포함하는 분산액을 형성하는 단계(S13)는 고압 분산기(Nano Dispenser)를 이용하여 상기 산화방지제의 분산이 수행될 수 있다. 예를 들어, 고압 분산기를 이용하여 6 사이클(Cycle) 분산을 통해 D50 조건에서 산화방지제의 입자 크기를 약 3 μm (micrometer)에서 약 0.2 μm 로 분산시킬 수 있다.
- [0107] 또한, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21)에서 산화방지제 분산액 및 표면 처리용 용액은 적정 양 및 적정 시간(예를 들어, 4 시간)동안 혼합 및 교반할 수 있고, 이 후에 원심 분리 공정도 함께 수행되어 고형분을 생성할 수 있다. 또한, 제2 혼합액의 형성(S21) 후에 세척 및 건조 공정이 수행될 수 있고, 최종적으로 3가 세륨(Ce^{3+})의 함량이 증대된 금속 산화물(예를 들어, 세륨 산화물) 또는 복합 금속 산화물을 포함하는 산화방지제가 제조될 수 있다.
- [0108] 특히, 본 발명의 몇몇 실시예에 따라 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21), 즉, 산화방지제의 표면 처리는, pH 5 내지 pH 11의 pH 범위에서 수행될 수 있다. 왜냐하면, pH 3 이하 또는 pH 11이상에서는 제조 시 물질의 취급상 어려움이 있을 수 있다. 따라서, 바람직하게는 pH 5 내지 pH 11의 pH 범위에서 수행될 수 있고, 특히 pH 6 내지 pH 8에서 적은 양으로도 높은 효과가 발생할 수 있다. 따라서, 더 바람직하게는 pH 6 내지 pH 8의 중성에 가까운 조건이나 pH 8 내지 pH 9의 약염기 조건에서 표면 처리가 수행될 수 있다.
- [0109] 또한, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21)는, 10 $^{\circ}\text{C}$ 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도 조건에서는 용액의 증발이 발생할 수 있기 때문에 이 보다 낮은 온도에서 수행하는 것이 요구될 수 있다. 한편, 상온 분위기에서도 충분히 산화방지제의 표면 처리가 수행될 수 있다. 또한, 상온보다 낮은 조건에서는 표면 처리 효과가 감소될 뿐만 아니라 냉각 공정이 필요할 수 있다. 또한, 상기 온도 범위에서는 온도가 높아질수록 산화방지성이 보다 증가할 수 있다. 따라서, 바람직하게는 상온 내지 80 $^{\circ}\text{C}$, 더 바람직하게는 상온 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 표면 처리 및 관련 반응이 수행될 수 있다(S21).
- [0110] 한편, 제1 혼합액을 형성하는 단계(S11)에서 상기 산화방지제가 세륨 산화물(CeO_2)을 포함하는 경우 예를 들면, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21)에서는 앞서 설명한 반응식 2의 반응이 수행될 수 있다.
- [0111] 따라서, 산화방지제의 표면에서, 4가 세륨(Ce^{4+})이 포함된 세륨 산화물(CeO_2)이 티오우레아(NH_2CSNH_2)에 의해 3가 세륨(Ce^{3+})을 포함하는 세륨 산화물(Ce_2O_3)로 형성될 수 있다. 따라서, 산화방지제의 표면에 3가 세륨(Ce^{3+})의 함량이 증가하여 산화방지성이 증가할 수 있다.
- [0112] 한편, 도 4에 도시된 것과 같이, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 연료 전지용 산화방지제의 제조 방법은, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21) 전에, 티오우레아계 화합물, 초순수(De-ionized water) 및 pH 조절제를 혼합하여 상기 표면 처리용 용액을 준비하는 단계(S17)를 더 포함할 수 있다.

- [0113] 예를 들어, 티오우레아계 화합물로서 티오우레아 다이옥사이드($\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$)가 사용되어 용액이 제조될 수 있다(S17). 이와 같은 티오우레아 다이옥사이드 용액 준비 공정(S17)에서는 용해도 이내의 고형 티오우레아 다이옥사이드($\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$)를 초순수에 투입하고, 추가로 pH 조절제를 투입 및 교반함으로써 제조 용액의 pH를 조절 및 설정할 수 있다. 한편, 이와 같은 pH 조절제는 황산(Sulfuric Acid) 및 수산화나트륨(Sodium Hydroxide)을 비롯한 다양한 종류 및 함량의 물질이 사용될 수 있다.
- [0114] 또한, 표면 처리용 용액을 준비하는 단계(S17)는, 상기 표면 처리용 용액을 과산화수소(H_2O_2)로 전처리하는 단계를 포함할 수 있다. 즉, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21) 전에 과산화수소(H_2O_2)로 전처리한 표면 처리용 용액이 준비(S17)될 수 있다.
- [0115] 예를 들어, 이와 같은 전처리 단계를 수행함으로써, 티오우레아(NH_2CSNH_2)가 과산화수소(H_2O_2)에 의해 전처리되어 상기 반응식 4-1과 같이 티오우레아 다이옥사이드($\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$)를 형성할 수 있다. 이에 따라, 제2 혼합액을 형성하는 단계(S21)에서는 상기 반응식 4-2와 같이 3가의 세륨(Ce^{3+})이 생성 및 증가된 표면을 가지는 산화방지제가 제조될 수 있다.
- [0116] 이하, 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 예시적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 제조예: 티오우레아계 화합물에 의해 표면 처리된 금속 산화물 포함 산화방지제의 제조
- [0118] 1-1) 티오우레아계 화합물
- [0119] 본 제조예에서는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)社로부터 티오우레아 다이옥사이드(CAS Number: 1758-73-2)를 구입하여 수용액에 용해시킨 후 산화방지제의 표면 처리에 사용 및 실시하였다.
- [0120] 1-2) 산화방지제
- [0121] 본 제조예에서는 금속 산화물계 산화방지제 중 X-ray 회절법으로 측정된 결정크기 25 nm의 크기를 갖는 세륨 산화물(CAS Number: 1306-38-3)을 이용하였다.
- [0122] 1-3) 제조 공정
- [0123] 우선, 세륨 산화물의 분산 공정(S13)에서는 고압 분산기(Nano Disperser)를 이용하여 입자형 산화방지제의 분산을 실시하였고, 6 사이클(Cycle) 분산을 통해 D50 조건에서의 입자의 크기가 약 3 μm (micrometer) 였던 것을 약 0.2 μm (micrometer) 로 분산하였다.
- [0124] 한편, 표면 처리용 용액의 준비 공정(S17)에서는, 용해도 이내의 고형 티오우레아 다이옥사이드($\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$)를 초순수(De-ionized water)에 넣고, 추가로 pH 조절제인 0.1M 황산(Sulfuric Acid) 및 0.1M 수산화나트륨(Sodium Hydroxide)을 이용하여 다양한 함량을 투입 교반함으로써 용액의 pH를 설정된 값으로 맞추었다.
- [0125] 이 후에, 분산액 및 티오우레아계 화합물을 혼합 및 표면 처리하는 단계(S21)에서는, 산화방지제 분산액과 티오우레아 다이옥사이드 용액을 각 혼합액에 맞게 샘플링 하여 혼합 및 교반을 추가로 4 시간 수행하고, 원심 분리를 통해 고형분을 얻었다. 이 후, 초순수를 이용한 세척 및 건조를 통해서 티오우레아 다이옥사이드에 의해 3가 세륨(Ce^{3+})의 함량이 증대된 세륨 산화물을 얻었다.
- [0126] 1-4) 실시예 및 비교예의 제조
- [0127] 먼저, 비교예 1의 경우, 세륨 산화물을 티오우레아 다이옥사이드에 의한 표면 처리 없이 초순수에 의한 수용액 상에서 분산한 후 그 입자를 원심 분리하고 건조한 것이다.
- [0128] 앞서 설명한 제조예에 따라 제조한 실시예 1 내지 실시예 5는 산화방지제 분산액으로 각각 10 g을 이용하였고, 이때 분산액에서의 산화방지제 질량비는 1 %로 하였다. 또한 3가 세륨(Ce^{3+})의 함량을 증가시키기 위해 티오우레아 다이옥사이드 용액은 질량비 2%로 제조하였으며 실시예 1에는 0.25 g, 실시예 2에는 0.50 g, 실시예 3에는 1.00 g, 실시예 4에는 2.00 g, 실시예 5에는 5.00 g을 넣어 세륨 산화물과 티오우레아 다이옥사이드 혼합액을 만들었다. 이렇게 제조된 용액을 4시간 상온에서 교반한 후 원심분리 및 초순수를 이용한 세척 공정을 반복한 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 건조 공정을 거쳐 표면 처리가 완료된 세륨 산화물을 제조하였다.

[0129] 평가예 1: 티오우레아 다이옥사이드 함량에 따른 세류 산화물의 표면 처리 결과

[0130] 도 5를 참조하면, 앞서 제조예에 따른 티오우레아 다이옥사이드에 의한 표면 처리가 수행된 세류 산화물을 도시하는 이미지이다. 왼쪽부터 순차적으로 제조예로부터 제조된 비교예, 실시예 1 내지 실시예 5의 샘플이 도시된다.

[0131] 도 5에 도시된 것과 같이, 표면 처리 시 티오우레아 다이옥사이드 함량이 높을수록 세류 산화물의 표면색이 밝은 노란색에서 진한 노란색으로, 보다 더 높은 농도에서는 옅은 갈색으로 변하는 것을 확인하였다.

[0132] 평가예 2: 티오우레아 다이옥사이드 함량에 따른 세류 산화물의 산화방지성 평가

[0133] 2-1) 실험 조건

[0134] 산화방지제의 산화 방지 특성을 정량화하기 위해 다양한 방법이 적용될 수 있다. 본 평가예에서는 메틸 바이올렛(MV: Methyl Violet, 시그마 알드리치, CAS Number: 8004-87-3), 황산철칠수염(FeSO₄·7H₂O: Iron(II) Sulfate Heptahydrate, 시그마 알드리치 CAS Number: 7782-63-0) 및 과산화수소(H₂O₂: Hydrogen Peroxide, 시그마 알드리치, CAS Number: 7722-84-1)를 이용하여 산화방지제의 산화 방지 특성을 비교하였다. 시약 제조를 위해 20 ml 바이알에 9.0×10⁻³ M 0.5g의 황산철칠수염과 9.0×10⁻³ M 0.5g의 과산화수소를 혼합하여 히드록실 라디칼을 생성하고, 미리 제조된 세류 산화물 3 mg 을 각 용기에 넣은 후 메틸 바이올렛 2×10⁻⁵ M 9 g을 넣어 줌으로 총 10 g의 산화방지 특성 검증 샘플을 제조하였다. 변색 확인 은 24시간 후 이루어 졌고, 가라 앉은 세류 산화물 제거 후 자외선 가시광선 분광 장비(UV vis, Hitachi U-2900)를 이용하여 그 특성을 정량화 하였다.

[0135] 2-2) 평가 결과

[0136] 도 6를 참조하면, 메틸 바이올렛의 사용에 의한 평과 결과로부터 산화방지제에 의한 히드록실 라디칼이 안정화 여부 및 정도를 판단할 수 있다. 메틸 바이올렛은 원래 보라색을 나타내지만 히드록실 라디칼에 의해 반응이 진행되면 라디칼을 안정화 시키면서 색을 옅고 무색으로 변한다. 따라서, 만약 히드록실 라디칼이 산화방지제에 의해 미리 안정화가 된다면 메틸 바이올렛은 원래의 보라색을 나타내게 되고 그 진하기의 정도에 따라 산화방지제의 라디칼 안정화 능력인 산화방지성을 알 수 있다. 참고로, 이와 같은 평가 방법은 연료 전지 전해질막의 화학적 내구성 시험 중 하나인 펜톤 시험 (Fenton Test)의 방법과 유사하다.

[0137] 한편, 도 6에 도시된 것과 같이, 티오우레아 다이옥사이드에 의한 표면 처리 유무에 따른 세류 산화물의 산화방지성 정도가 시약의 색에 따라 평가될 수 있다. 비교예의 표면 처리를 하지 않은 세류 산화물 대비 각 실시예에서 나타난 시약의 색이 더 보라빛을 나타내었고, 특히 실시예 3, 4 및 5가 높은 산화방지 특성을 나타내었다. 세류 산화물의 표면 처리를 위해 도입된 티오우레아 다이옥사이드의 함량이 높아질수록 반응이 더 잘 이루어져 세류 산화물 표면에 3가의 세류(Ce³⁺)의 함량이 높아지고 이 때문에 산화방지성이 좋아졌음을 알 수 있다.

[0138] 한편, 실시예 5(티오우레아 다이옥사이드 5.00g 사용)에서는 오히려 약간의 산화방지성 감소가 나타났다. 이것은 과량의 티오우레아 다이옥사이드에 의해 세류 산화물의 표면이 코팅되고 코팅 두께로 인해 세류 산화물의 라디칼 안정화 반응을 오히려 저하시켰을 것으로 추측된다. 또는, 세류 산화물 질량 측정 시 티오우레아 다이옥사이드가 일부 포함되어 세류 산화물의 절대량을 감소시켰기 때문으로 판단된다. 결과적으로 세류 산화물의 질량 비 대비 티오우레아 다이옥사이드의 함량이 5 내지 100 %가 우수한 것으로 판단되고, 더 우수하게는 20 내지 100 % 일 때 높은 산화방지성이 나타남을 알 수 있다.

[0139] 평가예 3: 티오우레아 다이옥사이드 함량에 따른 세류 산화물의 산화방지성의 정량적 평가

[0140] 도 7을 참조하면, 비교예 및 실시예의 산화방지성의 정량화를 위해, 평가예 2의 보라색의 진하기를 UV vis를 이용하여 산화방지성을 정량적으로 측정하였다. 본 평가예에서는 자외선 가시광선 분광 장비를 이용하여 세류 산화물의 산화방지성을 비교하였다. 한편, 하기 표 1에 최대 흡광도에서의 값을 나타내었다.

표 1

[0141]

구분	MV	MV + Fenton	비교예	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
산화방지제 함량(wt 1% in 초순수)	-	-	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g

티오우레아 다이옥사이드함량 (wt 2% in 초순수)	-	-	0 g	0.005g	0.01g	0.02g	0.04g	0.1g
티오우레아 다이옥사이드/산화방지제함량비 (%)	-	-	0	5	10	20	40	100
MV 용액의 UV vis 결과 (@ 582 nm)	0.845	0.059	0.249	0.341	0.358	0.509	0.553	0.498
비교예 대비산화방지성 증가량 (Absorbance)	-	-	-	37 % (증가)	44 % (증가)	104 % (증가)	122 % (증가)	100 % (증가)

[0142] 상기 표 1을 참조하면, 비교예 대비 실시예 3 및 5의 경우 약 100 %, 실시예 4의 경우 약 120 %의 산화방지성이 증가되었음을 알 수 있었다.

[0143] 평가예 4: 표면 처리 조건에 따른 세륨 산화물의 산화방지성 평가

[0144] 우선, pH 및 온도 조건에 따른 특성을 검증하기 위해, 공통적으로 티오우레아 다이옥사이드의 비율은 세륨 산화물 대비 40%로 고정(티오우레아 다이옥사이드 0.04g/ 세륨 산화물 0.1 g)하였다.

[0145] pH의 조건의 경우, 온도는 25 ℃로 동일하게 실시하였고, 0.1 M의 황산 수용액 및 0.1 M의 수산화나트륨 수용액으로 조절하여 티오우레아 다이옥사이드 수용액의 제조 시 투입하였다.

[0146] 온도 조건의 경우, pH는 7로 동일하게 실시하였다.

[0147] 4-1) pH 조건에 따른 평가 결과

[0148] 티오우레아 다이옥사이드에 의한 세륨 산화물 표면 처리 조건에 따른 산화방지 특성을 pH 조건을 달리하여 검증하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0149]

구분	제조 조건1-1	제조 조건1-2	제조 조건 1-3	제조 조건1-4	제조 조건1-5
pH	3	5	7	9	11
MV 용액의 UV vis 결과 (@ 582 nm)	0.478	0.518	0.553	0.592	0.640
제조 조건 1-3 대비 산화방지성 증가량(Absorbance)	13.6% 감소	6.3% 감소	-	7.1% 증가	15.7% 증가
※ 티오우레아 다이옥사이드 함량비 40 % (티오우레아 다이옥사이드 0.04g / 세륨 산화물 0.1 g) ※ 제조 조건 1-3 (pH 7)에서의 산화방지성을 기준으로, 각 제조 조건에서 산화방지성의 상대적인 증감 정도를 표기					

[0150] 표 2를 참조하면, pH가 높을 수록 세륨 산화물 표면에 4가의 세륨(Ce⁴⁺)이 3가의 세륨(Ce³⁺)으로 더 많이 존재하게 되어 산화방지성은 높아졌고, 이에 따라 표면 반응에 있어 수산화 이온(OH⁻)이 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

[0151] 한편, 산성 분위기에서도 비교예(표 1 참조)에 대비해서는 우수한 특성을 나타내었다. 결과적으로 pH 3 이하의 낮은 pH이나, pH 11 이상의 높은 pH는 제조 시 물질의 취급상 어려움이 있기 때문에 적은 양으로 높은 효과를 낼 수 있는 pH 6 내지 pH 8의 중성 가까운 조건, 또는 pH 8 내지 pH 9의 약염기 조건이 적절할 것으로 판단된다.

[0152] 4-2) 온도 조건에 따른 평가 결과

[0153] 티오우레아 다이옥사이드에 의한 세륨 산화물 표면 처리 조건에 따른 산화방지 특성을 온도 조건을 달리하여 검증하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0154]

구분	제조 조건2-1	제조 조건 2-2	제조 조건2-3	제조 조건2-4	제조 조건2-5
온도 (℃)	15	25	40	60	80

MV 용액의 UV vis 결과(@ 582 nm)	0.521	0.553	0.620	0.670	0.720
제조 조건 2-2 대비 산화방지성 증가량(Absorbance)	5.8% 감소	-	12.1% 증가	21.2% 증가	30.2% 증가
※ 티오우레아 다이옥사이드 함량비 40 % (티오우레아 다이옥사이드 0.04g / 세륨 산화물 0.1 g) ※ 제조 조건 2-2 (25 ℃)에서의 산화방지성을 기준으로, 각 제조 조건에서 산화방지성의 상대적인 증감 정도를 표기					

[0155] 표 3을 참조하면, 온도가 높아질수록 산화방지성이 증가됨을 알 수 있다. 상온 분위기에서도 비교예(표 1 참조) 대비 충분히 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 80 ℃ 이상의 조건에서는 용액의 증발이 발생할 수 있기 때문에 이보다 낮은 온도가 유리하고, 상온 보다 낮은 조건에서는 표면 처리 효과가 감소될 뿐만 아니라 냉각 공정이 필요하기 때문에 적절하지 않음을 알 수 있다. 따라서 상온 내지 80 ℃, 더 우수하게는 상온 내지 60 ℃ 정도가 제조 공정에 적절한 산화방지성을 나타냄을 알 수 있다.

[0156] 이와 같은 평가예들을 통해, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 표면 처리된 산화방지제 및 이의 제조 방법을 제공함으로써, 용해 안정성이 확보된 입자 크기를 가지면서, 산화방지성이 증가시킬 수 있었다. 따라서, 이와 같은 산화방지제를 전해질막 또는 전극의 이온도머 등에 포함시킴으로써 막 전극 집합체의 성능 및 화학적 내구성이 향상될 수 있고, 그 결과 이를 포함하는 연료 전지 셀의 성능 및 내구성이 증가하여 연료 전지의 수명을 연장시킬 수 있음을 알 수 있다.

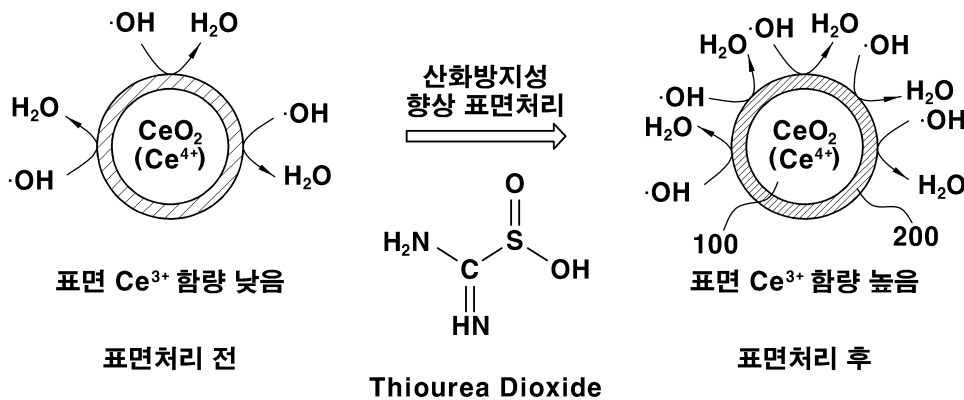
[0157] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

부호의 설명

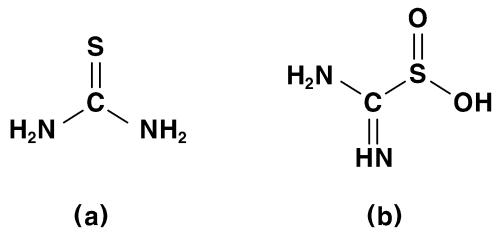
[0158] 100: 코어 200: 셸

도면

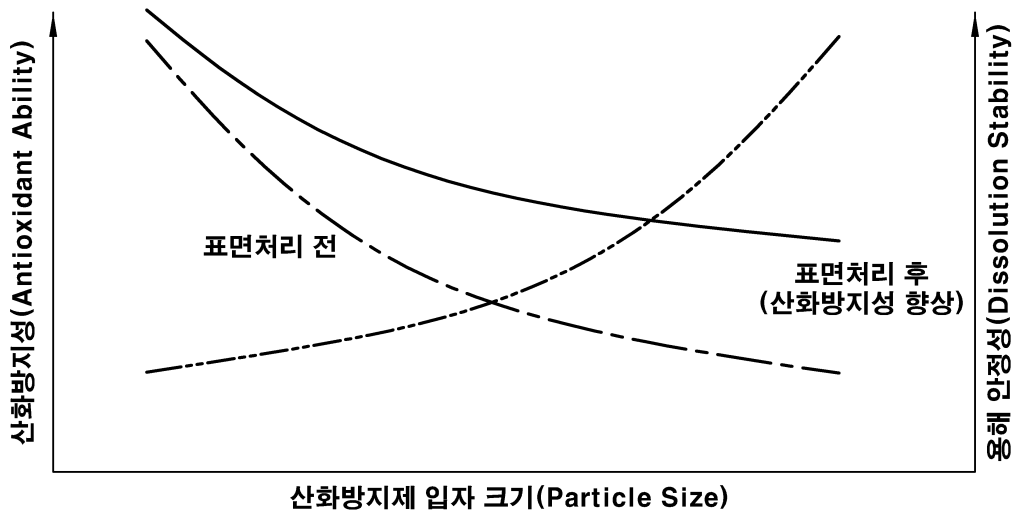
도면1



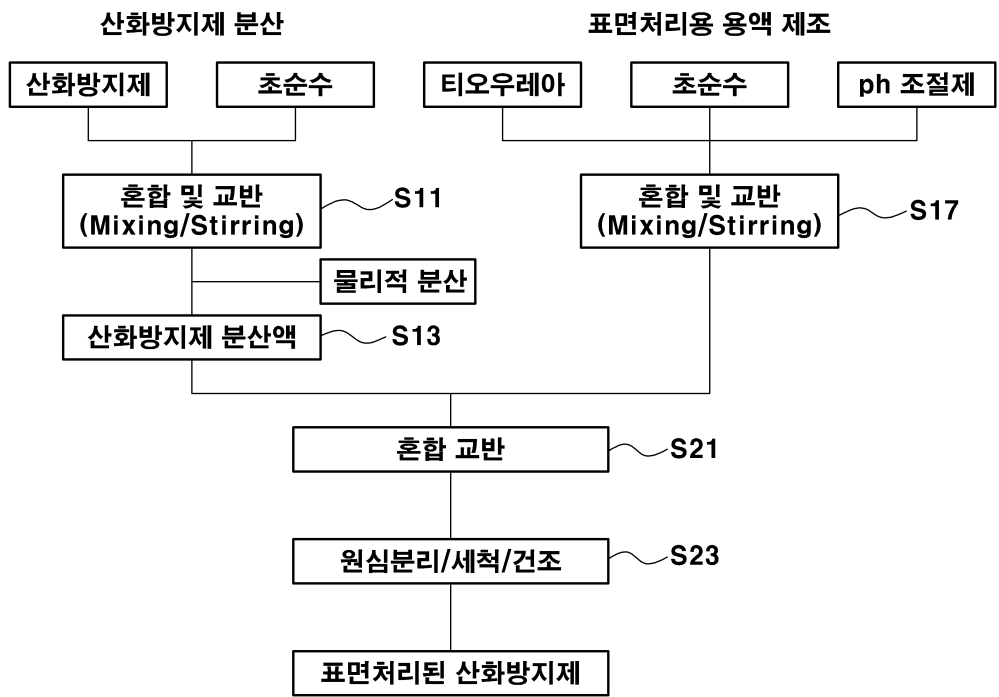
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

