

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C10L 1/12  
C10L 1/26

(11) 공개번호 10-2005-0032027  
(43) 공개일자 2005년04월06일

(21) 출원번호 10-2004-7016117  
(22) 출원일자 2004년10월08일  
    번역문 제출일자 2004년10월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/IL2003/000624  
    국제출원출원일자 2003년07월29일

(87) 국제공개번호 WO 2004/012280  
    국제공개일자 2004년02월05일

(30) 우선권주장 60/399,167 2002년07월30일 미국(US)  
                  10/230,204 2002년08월29일 미국(US)

(71) 출원인 모어 에너지 리미티드  
                  이스라엘 예후드 56101 사바지 스트리트 14  
(72) 발명자 핀켈슈타인게나디  
                  이스라엘 쇼함 73142 헤르몬 스트리트 7  
                  카즈만유리  
                  이스라엘 하데라 38100 쉐스터 7/8  
                  피셀손니콜라이  
                  이스라엘 예루살렘 97459 라모트 알레프 즈비 헤르츠 36  
                  루리지나  
                  이스라엘 네탄야 42473 도브 호즈 40

(74) 대리인 김창세  
                  장성구

심사청구 : 없음

(54) 전기화학 연료 전지용 연료로서의 사용을 위한 현탁액

명세서

기술분야

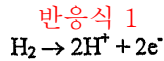
본 발명은 전기화학 연료 전지용 현탁액 연료 조성물, 상기 현탁액 연료 조성물을 사용하여 전기를 생성하는 방법, 및 전기 생성을 위해 상기 현탁액 연료 조성물을 사용하는 연료 전지에 관한 것이다.

배경기술

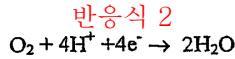
연료 전지는 화학 반응의 에너지를 전기로 전환시키는 장치이다. 연료 전지가 다른 전기 에너지원보다 나은 이점은 높은 효율 및 환경 친화성이다. 연료 전지가 전력원으로서 점점 받아 들여지고 있으나, 연료 전지를 많은 용도, 특히 모바일 및 휴대 용도에서 광범위하게 사용하는 것을 저해하는 기술적인 난점들이 있다.

연료 전지는 연료를 촉매성 애노드와 접촉시키면서 산화제를 촉매성 캐소드와 접촉시킴에 의해 전기를 생성한다. 애노드와 접촉할 때, 연료는 촉매 중심에서 산화되어 전자를 생성한다. 전자는 전극들을 연결하는 전기 회로를 통해 애노드로부터 캐소드로 이동한다. 동시에, 산화제는 캐소드에서 전기적으로 환원되어, 애노드에서 생성된 전자를 소비한다. 질량 균형 및 전하 균형은 캐소드 또는 애노드에서의 이온의 상응하는 생성 및 전극들이 접촉하는 전해질을 통한 상기 이온의 다른 전극으로의 확산에 의해 보존된다.

통상적인 유형의 연료 전지는 수소를 연료로서 사용하고 산소를 산화제로서 사용한다. 특히, 수소는 반응식 1에 나타낸 바와 같이 애노드에서 산화되어, 양성자 및 전자를 방출한다.



양성자는 전해질을 통과하여 캐소드로 향한다. 전자는 애노드로부터 전기 부하를 통해 캐소드로 이동한다. 캐소드에서, 반응식 2에 나타난 바와 같이 산소가 환원되고 수소로부터 생성된 전자 및 양성자와 결합하여 물을 형성한다.

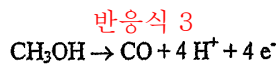


수소를 연료로서 사용하는 연료 전지가 간단하고, 깨끗하며 효율적이지만, 수소가 극도로 가연성이고 수소의 저장 및 수송을 위해 대규모의 고압 탱크가 필요하기 때문에 수소 동력 연료 전지는 많은 용도에서 적절하지 않다.

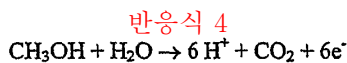
일반적으로, 액체의 저장, 취급 및 수송은 기체보다 간단하다. 따라서, 액체 연료를 연료 전지에 사용하는 것이 제안되었다. 메탄올과 같은 액체 연료를 동일 반응계에서 수소로 전환시키는 방법이 개발되었다. 이들 방법은 간단하지 않으며, 연료 전처리 단계 및 복잡한 연료 조절 시스템이 필요하다.

액체 연료를 직접 산화시키는 연료 전지가 상기 문제점의 해법이다. 연료가 연료 전지로 직접 공급되므로, 직접 액체-공급 연료 전지는 비교적 간단하다. 가장 통상적으로, 메탄올이 상기 유형의 전지에 연료로서 사용되어 왔는데, 싸고 다양한 원천으로부터 얻을 수 있고 높은 비 에너지(specific energy)(5020 암페어 시간/L)를 갖기 때문이다.

직접-공급 메탄올 연료 전지에서, 메탄올은 반응식 3에 나타난 바와 같이 애노드에서 촉매적으로 산화되어 전자, 양성자 및 일산화탄소를 생성한다.



일산화탄소는 애노드 상의 촉매 부위에 견고하게 부착된다. 추가의 산화를 위해 이용가능한 부위의 수가 감소하므로, 전력 출력이 감소한다. 이러한 문제의 한 해법은 CO 흡착 경향이 덜한 백금/루테늄 합금과 같은 애노드 촉매를 사용하는 것이다. 다른 해법은 연료를 "애노드액", 즉 메탄올과 수성 액체 전해질의 혼합물로서 도입하는 것이다. 메탄올은 반응식 4에 나타난 바와 같이 애노드에서 물과 반응하여 이산화탄소 및 수소 이온을 생성한다.



애노드액을 사용하는 연료 전지에서, 애노드액의 조성은 중요한 설계 고려 사항이다. 애노드액은 최적 연료 농도에서 높은 전기 전도성 및 높은 이온 이동성을 동시에 가져야 한다. 산성 용액이 가장 일반적으로 사용된다. 불행하게도, 산성 애노드액은 비교적 고온에서 가장 효율적이지만, 이 온도에서는 산성이 애노드를 수동성화하거나 파괴한다. pH가 7에 근접하는 애노드액은 애노드 친화적이지만, 효율적인 전기 생성을 위해서는 너무 낮은 전기 전도성을 갖는다. 결론적으로, 대부분의 중래 기술의 직접 메탄올 연료 전지는 고체 중합체 전해질(SPE) 막을 사용한다.

SPE 막을 사용하는 전지에서, 캐소드는 공기중의 산소에 노출되고, 액체 애노드액이 함유된 애노드 구획으로부터의 누출을 방지하는 물리적 장벽 및 전해질 둘 모두로서 작용하는 양성자 교환막에 의해 애노드로부터 분리되어 있다. 연료 전지 고체 전해질로서 통상적으로 사용되는 막은 이.아이. 듀폰 드 네무르(E.I. DuPont de Nemours)(델라웨어주 윌밍톤)에서 등록상표 "나피온(Nafion)"으로 시판되는 퍼플루오로카본 물질이다. SPE 막을 사용하는 연료 전지는 다른 애노드액-기본 연료 전지보다 높은 전력 밀도 및 긴 작동 수명을 갖는다.

SPE 막 연료 전지의 실용적인 불리점은 고농도의 메탄올이 막을 용해시키고 그를 통해 확산하는 경향에서 나타난다. 그 결과, 전지에 공급된 메탄올의 상당 부분이 전기의 생성을 위해 사용되는 대신, 증발을 통해 손실되거나 캐소드에서 직접 산화되어 전기 대신 열을 생성한다.

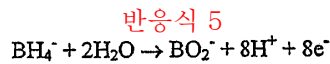
연료에 의한 막 투과 문제점은 낮은(3% 이하) 메탄올 함량의 애노드액을 사용하여 극복된다. 낮은 메탄올 함량은 소비된 연료의 체적의 함수로서의 전기 출력으로서 측정되는 연료 전지의 효율을 제한시키며 연료 수송, 무효 중량 및 폐기 처분의 문제점을 야기한다. 낮은 메탄올 함량의 애노드액-기본 액체 공급 연료 전지의 특히 모바일 및 휴대 용도를 위한 사용을 또한 제한하는 것은 연료 순환, 보충, 가열 및 탈기를 위해 필요한 주변 장비의 비용 및 복잡성이다.

최종적으로, 메탄올은 높은 비 에너지를 가짐에도 불구하고 실온에서는 약간 비반응성이어서, 메탄올 연료 전지의 비 전력 출력을 약 15 mW/cm<sup>2</sup>으로 제한한다.

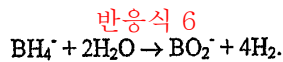
다른 유기 화합물, 특히 고급 알콜, 탄화수소 및 아세테이트가 연료 전지용 연료로서 제안되었다. 예를 들어, 문헌[O. Savadogo and X. Yang, "The electrooxidation of some acetals for direct hydrocarbons fuel cell applications", *IIIrd International Symposium on Electrocatalysis*, Slovenia, 1999, p. 57] 및 문헌[C. Lamy et al., "Direct anodic oxidation of methanol, ethanol and higher alcohols and hydrocarbons in PEM fuel cells", *IIIrd International Symposium on Electrocatalysis*, Slovenia, 1999, p. 95]를 참조한다. 상기 후보들 중 대부분은 낮은 전기화학 활성, 높은 비용 및 일부 경우 독성으로 인해 매우 낮은 가능성을 나타냈다.

무기 수용성 환원제, 예를 들어 금속 하이드라이드, 하이드라진 및 하이드라진 유도체가 또한 연료 전지용 연료로서 제안되었다. 예를 들어, 문헌[S. Lel, "The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys", *Journal of the Electrochemical Society* vol. 149 no. 5 pp. A603-A606(2002)], 문헌[J. O'M. Bockris and S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, pp. 589-593], 및 문헌[N.V. Korvin, *Hydrazine*, Khimiya, Moscow, 1980(in Russian), pp. 205-224]을 참조한다. 이러한 화합물은 높은 비 에너지를 갖고 반응성이 높다.

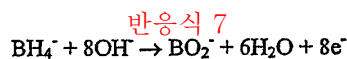
이러한 화합물중 하나는 NaBH<sub>4</sub>이다. 물 중에서, NaBH<sub>4</sub>는 Na<sup>+</sup> 및 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>로 해리된다. 중성 용액에서, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>는 반응식 5에 따라 애노드에서 산화된다.



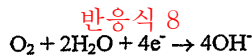
연료로서의 수소-함유 무기 화합물의 가장 큰 불리점은 이들이 산 및 중성 용액에서 분해된다는 점이다. 예를 들어, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>는 반응식 6에 따라 분해된다.



염기성 용액에서, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>는 반응식 7에 따라 애노드에서 산화된다.



캐소드에서의 상응하는 기체상 산소의 환원은 반응식 8에 따라 진행된다.



중량 균형 및 전하 균형은 캐소드로부터 애노드로의 전해질을 통한 하이드록실 이온의 확산에 의해 보존된다.

BH<sub>4</sub><sup>-</sup>가 염기성 용액에서 안정하지만, 연료 전지의 애노드 상에 존재하는 것과 같은 촉매와 접촉하면 연료 전지 상의 전기 부하가 없는 경우에도 반응식 6에 따라 분해된다. 이 반응에 의해 생성된 수소 기체가 또한 반응식 1에 따라 애노드에서 산화될 수 있지만, 반응식 1과 6의 조합에 의해 나타낸 반쪽 반응보다 반응식 7에 나타낸 반쪽 반응이 훨씬 더 효율적이고 많은 에너지를 발생시킨다. 또한, 애노드에서의 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>의 촉매적 분해는 애노드의 유용 수명을 단축시키는 경향이 있다.

이 문제점은 PCT 특허출원 제 WO/02/054506호(이는 본원에 전체가 기재된 것처럼 모든 목적을 위해 참고로 인용함)에서, 메탄올과 같은 알콜을 염기성 NaBH<sub>4</sub> 용액에 첨가함으로써 해결됐다. 상기 알콜은 그 자체적으로 연료로서 작용할 뿐만 아니라 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>와 같은 하이드라이드 종의 애노드에서의 분해를 억제한다. 알콜은 두 기작중 적어도 하나에 의해 애노드

에서 하이드라이드 종의 분해를 억제한다고 생각된다. 첫 번째 기작은 알콜 분자가 애노드 촉매 부위에 흡착되어 하이드라이드 종의 촉매 부위로의 접근을 입체적으로 차단한다는 것이다. 두 번째 기작은 알콜 분자가 하이드라이드 종을 용매화한다는 것이다.

직관적으로, 하이드라이드 연료로 작동되는 연료 전지의 용량(암페어 시간으로 측정)은 하이드라이드 농도의 선형 함수일 것으로 예상된다. 예를 들어, NaBH<sub>4</sub>의 3M KOH중의 용해도는 1.25몰/L이고, NaBH<sub>4</sub>의 3M NaOH중의 용해도는 4몰/L이므로, NaBH<sub>4</sub>로 포화된 3M NaOH에서 작동하는 연료 전지의 용량은 NaBH<sub>4</sub>로 포화된 3M KOH에서 작동하는 연료 전지의 용량의 4배일 것으로 예상된다. 실험적으로는, 이는 맞지 않는다.

도 1은 양쪽 면이 캐소드(14) 및 애노드(16) 상에 한정되고 전해질을 함유하는 전해질 챔버(12)로 구성된 연료 전지(10)를 모식적으로 나타낸다. 캐소드(14) 및 애노드(16)는 전기 부하(20), 및 전기 부하(20)에 의해 인출된 전류를 측정하기 위한 전류계(22)에 연결된 것으로 도시되어 있다. 전해질 챔버(12)로부터의 애노드(16)의 다른 면에는 연료 용액을 함유하는 연료 챔버(18)가 있다. 산화제는 전해질 챔버(12)로부터의 캐소드(14)의 다른 면 상에서 캐소드(14)에 도달하는 대기중의 산소이다. 본원에 보고된 실험에 사용되는 특정한 연료 전지(10)에서, 전해질 챔버(12)의 체적은 2cm<sup>3</sup>이었고, 연료 챔버(18)의 체적은 15cm<sup>3</sup>이었고, 각 전극(14,16)의 면적은 4cm<sup>2</sup>이었다. 캐소드(14)는 방수 종이상에 활성탄상의 20% 백금을 스크린-인쇄하여 제조했다. 애노드(16)는 친수성 카본 종이상에 활성탄상의 20% 백금 및 10% 루테늄을 스크린-인쇄하여 제조했다.

연료 전지(10)의 용량은 연료 챔버(18)에서 3.3M NaOH 연료 수용액중의 상이한 농도의 NaBH<sub>4</sub>를 사용하고 전해질 챔버(12)에서 6M 수성 KOH 전해질을 사용하여 측정했다. 사용된 NaBH<sub>4</sub>의 효과 질량 m<sub>F</sub>는 패러데이 법칙을 사용하여 초기 NaBH<sub>4</sub> 농도의 함수로서 결정했다.

상기 식에서, C는 암페어 시간으로 측정된 용량이고, F=26.8 암페어 시간/몰은 패러데이 상수이고, M=38g/몰은 NaBH<sub>4</sub>의 분자량이고, n=8은 반응식 7에서 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 음이온당 방출되는 전자의 수이다. 결과를 도 2에 플로팅한다. m<sub>F</sub>는 초기 NaBH<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 증가하지만, 선형적으로 증가하지는 않는다. 초기 NaBH<sub>4</sub> 농도가 높을 수록, NaBH<sub>4</sub>는 덜 효율적으로 사용된다. 게다가, 연료 용액의 NaBH<sub>4</sub> 함량이 약 50g/L를 초과할 경우, 애노드(16)에서 강한 연료 분해가 있었다. 이는, 차례로, 활성 기체 유리 및 포움 형성, 애노드(16)의 애노드 진행 맥동(process pulsation) 및 점진적 파괴를 야기한다. NaBH<sub>4</sub>의 초기 농도의 증가는 또한 NaBH<sub>4</sub>의 애노드(16)를 통해 전해질을 경유한 캐소드(14)로의 교차(crossover)를 촉진시켰다.

따라서, 하이드라이드 연료가 그의 전체 용량까지 사용될 수 있게 하는 연료 전지용 연료 조성물에 대한 요구가 폭넓게 인지되고, 이를 얻는 것이 매우 유리할 것이다.

**발명의 요약**

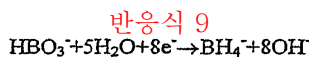
본 발명에 따르면, (a) 용매; (b) 상기 용매에 용해된 제 1 연료의 제 1 부분; 및 (c) 상기 용매에 현탁된 제 1 연료의 제 2 부분을 포함하는 연료 조성물이 제공된다.

본 발명에 따르면, (a) 캐소드 및 애노드를 포함하는 연료 전지를 제공하는 단계; (b) 산화제를 상기 캐소드와 접촉시키는 단계; (c) (i) 용매, (ii) 상기 용매에 용해된 연료의 제 1 부분, 및 (iii) 상기 용매에 현탁된 연료의 제 2 부분을 포함하는 연료 조성물을 상기 애노드와 접촉시키는 단계를 포함하는, 전기를 생성하는 방법이 제공된다.

본 발명은 제 1 연료가 두 형태로 저장되는 연료 전지용 연료 조성물이다. 제 1 연료의 제 1 부분은 용매중의 용액으로 저장된다. 제 1 연료의 제 2 부분은 용매중의 현탁액으로 저장된다. 제 1 연료의 효과 농도는 용액중의 제 1 연료의 농도이고, 이 농도는 애노드에서의 제 1 연료의 분해 및 애노드의 파괴와 같은 바람직하지 않은 부작용을 미연에 방지할 만큼 충분히 낮게 유지된다. 용해된 제 1 연료가 모두 사용되면, 이는 현탁된 제 1 연료의 용해에 의해 대체된다. 제 1 연료의 효과 질량은 제 1 연료의 두 부분의 전체 질량에 근접한다.

바람직하게는, 용매는 물과 같은 극성 용매이다. 바람직하게는, 용해된 제 1 연료의 농도는 용매중의 제 1 연료의 포화 농도이다. 연료 전지의 작동 과정 동안에, 용해된 제 1 연료가 소비됨에 따라, 현탁된 제 1 연료가 용액중에 용해된 제 1 연료를 대체하며 따라서 제 1 연료의 용해된 부분을 그의 포화 농도로 유지시킨다.

바람직하게는, 제 1 연료는 그의 음이온이 용매중의 수소 전극의 표준 환원 전위보다 더 음성인 표준 환원 전위를 갖는 용매중의 환원 반쪽 반응의 생성물인 염이다. 예를 들어, NaBH<sub>4</sub>의 음이온인 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>는 하기 환원 반쪽 반응(물 중)에서 생성된 음이온이다.



상기 반응은 -1.24 볼트의 표준 환원 전위를 갖는다.

바람직하게는 제 1 연료는  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHBH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{NaCNBH}_3$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$  또는  $\text{KH}$ 와 같은 하이드라이드이다. 더욱 바람직하게는, 제 1 연료는  $\text{NaBH}_4$ 이다. 다른 바람직한 제 1 연료는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_2$ ,  $\text{NaCOOH}$  및  $\text{KCOOH}$ 를 포함하며, 이들은 하이드라이드와 마찬가지로 그의 음이온이 물 중의 수소 전극의 표준 환원 전위보다 더 음성인 물 중의 표준 환원 전위를 갖는 염이다. 용매에 대해서는 일반적으로, 임의의 특정한 용매에 대한 바람직한 연료는 그의 음이온이 상기 용매중의 수소 전극의 표준 환원 전위보다 더 음성인 상기 용매중의 표준 환원 전위를 갖는 염을 포함한다. 바람직하게는, 제 1 연료는 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 80중량%를 구성한다. 가장 바람직하게는, 제 1 연료는 연료 조성물의 약 5중량% 내지 약 25중량%를 구성한다.

선택적으로, 본 발명의 연료 조성물은 또한 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤을 포함한다. 바람직하게는, 알콜은 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 50중량%를 구성한다. 가장 바람직하게는, 알콜은 연료 조성물의 약 1중량% 내지 약 25중량%를 구성한다. 알콜은, 다음의 4가지 기능을 수행한다.

1. 알콜은 연료 전지의 애노드에서 제 1 연료와 함께 산화되는 제 2 연료이다.
2. 알콜은 용매중의 제 1 연료의 용해도를 조절하여, 제 1 연료의 포화 농도가 너무 높지 않도록 해준다.
3.  $\text{NaBH}_4$ 에 대한 WO/02/054506호에서와 같이, 알콜은 연료 전지의 애노드에서 제 1 연료의 분해를 억제한다.
4. 알콜은 용매중의 제 1 연료의 용액중에서 용액의 밀도가 제 1 연료의 현탁된 부분의 밀도와 실질적으로 동일하게 하는 비율로 존재함으로써 제 1 연료의 현탁된 부분이 침전하거나 부유하지 않고 현탁된 채로 유지되도록 하여 현탁액을 안정화시킨다.

본 발명의 범위는 또한 상기 네 가지 목적을 위한 임의의 적당한 첨가제의 사용을 포함하나, 알콜이 바람직한 첨가제이다.

바람직하게는, 본 발명의 연료 조성물은 용매중의 제 1 연료의 용해된 부분을 안정화시키기 위한 첨가제를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 첨가제는,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  또는  $\text{KOH}$ 와 같은 알칼리 또는 염기성 염이다. 바람직하게는, 상기 첨가제는 용매중에 약 0.1몰/L 내지 약 12몰/L의 농도로 존재한다. 가장 바람직하게는, 상기 첨가제는 용매중에 약 0.2몰/L 내지 약 5몰/L의 농도로 존재한다.

오스보그(Osborg)는 US 4,081,252호에서 본 발명과 유사하게, 그 특허의 요약에 따르면 베이스 연료에 용해 또는 현탁될 수 있는 하이드라진, 하이드라진 유도체 또는 무기 보로하이드라이드와 같은 "수소 담체"를 포함하는, 연료 전지용이 아닌 연소용 연료 조성물을 교시한다. 그러나, 오스보그에 의해 제시된 모든 실시예는 베이스 연료에 용해되는 수소 담체에 관한 것이다. 오스보그의 특허에는 수소 담체를 베이스 연료에 용해 및 현탁시키는 것의 효용에 대한 시사는 없다.

본 발명의 범위는 또한 본 발명의 연료 조성물이 연료로서 공급되는 연료 전지, 및 상기 연료 전지를 사용하는 전기 생성 방법을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 연료 전지의 모식적인 다이어그램이다.

도 2는 일련의 종래 기술의 연료 조성물에서  $\text{NaBH}_4$ 의 효과 질량 대 초기  $\text{NaBH}_4$  농도의 플롯이다.

도 3은 본 발명의 연료 조성물 대 종래 기술의 연료 조성물에 대한, 도 1의 연료 전지의 전류 및 용량의 플롯들을 나타낸다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 오직 예시적으로 첨부된 도면을 참조하면서 설명된다.

본 발명은 연료 전지에서 전기를 발생시키는데 사용될 수 있는 연료 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 하이드라이드 연료가 연료 전지에 효율적으로 사용될 수 있게 한다.

본 발명에 따른 연료 전지용 연료 조성물의 원리 및 작동은 설명과 함께 도면을 참고하면 더욱 잘 이해될 것이다.

이제 도 1을 보면, 종래 기술의 연료 전지를 예시할 뿐만 아니라, 연료 챔버(18)중의 종래 기술의 연료 용액을 본 발명의 연료 조성물로 대체할 경우 본 발명의 연료 전지를 예시하는 역할을 한다.

본 발명의 연료 조성물은 3M 수성  $\text{KOH}$ 중의  $\text{NaBH}_4$ 의 포화 용액을 제조하고 고체 분말화  $\text{NaBH}_4$ 를 첨가하고 자기 교반기로 진탕시켜  $\text{NaBH}_4$ -포화된  $\text{KOH}$  용액중의  $\text{NaBH}_4$ 의 현탁액을 생성함으로써 제조하였다. 평균  $\text{NaBH}_4$  입자 크기는 약 10마이크론이었고,  $\text{NaBH}_4$  입자의 90%가 100마이크론보다 작았다. 상기 현탁액에 분산제로서 작용하는 글리세롤 10체적%를 첨가하여 안정화시켰다. 상기 10% 글리세롤 분산제는 또한  $\text{NaBH}_4$ -포화된  $\text{KOH}$  용액의 밀도를  $1.12\text{g}/\text{cm}^2$ 로 되게 하여  $\text{NaBH}_4$  입자가 현탁액중에 균일하게 분산되게 유지시킨다. 또한, 글리세롤 분산제는 현탁액중에  $\text{NaBO}_2$  반응 생

성물을 유지시킴으로써, 상기 반응 생성물에 의한 애노드(16)의 촉매 활성 감소 및 연료 사용 효율 감소를 방지한다. 현탁된  $\text{NaBH}_4$  대 용해된  $\text{NaBH}_4$ 의 초기 비율은 1:1이었다. 연료 전지(10)에 의해 생성된 전류 및 상응하는 용량(적분된 전류)은 본 발명의 연료 조성물 대 3M 수성  $\text{NaOH}$ 중의  $\text{NaBH}_4$ 의 용액이 연료로서 공급되는 연료 전지(10)에 대해 측정했다. 본 발명의 연료 조성물 및 종래 기술의 연료 용액중의 용해된  $\text{NaBH}_4$ 의 농도는 둘 모두 1.25M이었으며, 이는 3M 수성  $\text{KOH}$ 중의  $\text{NaBH}_4$ 의 포화 농도이다. 부하(20)는 0.5볼트로 고정시켰다. 도 3은 밀리암페어 단위로 측정된 전류(좌측 좌표) 및 밀리암페어 시간으로 측정된 용량(우측 좌표)을 시간(hr)의 함수로 나타낸다. "a"로 표시된 곡선은 종래 기술의 연료 용액에 대한 것이다. "b"로 표시된 곡선은 본 발명의 연료 조성물에 대한 것이다. 본 발명의 연료 조성물은 종래 기술의 연료 용액보다 더 안정적인 전류 및 더 높은 용량을 제공한다.

본 발명이 한정된 수의 실시양태에 대해 기술되었으나, 본 발명에 대한 많은 변화, 변형 및 다른 용도가 이루어질 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

- (a) 용매;
- (b) 상기 용매에 용해된 제 1 연료의 제 1 부분; 및
- (c) 상기 용매에 현탁된 제 1 연료의 제 2 부분을 포함하는 연료 조성물.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,  
상기 용매가 극성 용매인 연료 조성물.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,  
상기 극성 용매가 물인 연료 조성물.

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 연료의 제 1 부분의 농도가 그의 포화 농도인 연료 조성물.

### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 연료가 염이고, 그의 음이온이 상기 용매중의 수소 전극의 표준 환원 전위보다 더 음성인 표준 환원 전위를 갖는 상기 용매중의 환원 반쪽 반응의 생성물인 연료 조성물.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서,  
상기 제 1 연료가  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHBH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{NaCNBH}_3$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_2$ ,  $\text{NaCOOH}$  및  $\text{KCOOH}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

**청구항 7.**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 연료가 하이드라이드인 연료 조성물.

**청구항 8.**

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 연료가  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHBH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{NaCNBH}_3$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$  및  $\text{KH}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

**청구항 9.**

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 연료가  $\text{NaBH}_4$ 인 연료 조성물.

**청구항 10.**

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 연료의 제 2 부분이 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 80중량%인 연료 조성물.

**청구항 11.**

제 10 항에 있어서,

상기 제 1 연료의 제 2 부분이 연료 조성물의 약 5중량% 내지 약 25중량%인 연료 조성물.

**청구항 12.**

제 1 항에 있어서,

(d) 상기 용매에 용해된 제 2 연료를 더 포함하는 연료 조성물.

**청구항 13.**

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 연료가 알콜인 연료 조성물.

**청구항 14.**

제 13 항에 있어서,

상기 알콜이 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

**청구항 15.**

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 연료가 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 50중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 제 2 연료가 연료 조성물의 약 1중량% 내지 약 25중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 17.

제 1 항에 있어서,

(d) 상기 용매중의 상기 제 1 연료의 용해도를 조절하기 위한 첨가제를 더 포함하는 연료 조성물.

#### 청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 첨가제가 알콜인 연료 조성물.

#### 청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 알콜이 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜 및 글리세린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

#### 청구항 20.

제 17 항에 있어서,

상기 첨가제가 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 50중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 21.

제 20 항에 있어서,

상기 첨가제가 연료 조성물의 약 1중량% 내지 약 25중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 22.

제 1 항에 있어서,

연료 전지의 애노드에서의 상기 제 1 연료의 분해를 억제하기 위한 첨가제를 더 포함하는 연료 조성물.

#### 청구항 23.

제 22 항에 있어서,

상기 첨가제가 알콜인 연료 조성물.

#### 청구항 24.

제 23 항에 있어서,

상기 알콜이 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

#### 청구항 25.

제 22 항에 있어서,

상기 첨가제가 연료 조성물의 약 0.1중량% 내지 약 50중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 26.

제 25 항에 있어서,

상기 첨가제가 연료 조성물의 약 1중량% 내지 약 25중량%인 연료 조성물.

#### 청구항 27.

제 1 항에 있어서,

(d) 상기 용매중에서 상기 제 1 연료의 제 1 부분을 안정화시키기 위한 첨가제를 더 포함하는 연료 조성물.

#### 청구항 28.

제 27 항에 있어서,

상기 첨가제가 알칼리인 연료 조성물.

#### 청구항 29.

제 28 항에 있어서,

상기 알칼리가 LiOH, NaOH 및 KOH로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

#### 청구항 30.

제 27 항에 있어서,

상기 첨가제가 염기성 염인 연료 조성물.

#### 청구항 31.

제 27 항에 있어서,

상기 용매중의 상기 첨가제의 농도가 약 0.1몰/L 내지 약 12몰/L인 연료 조성물.

**청구항 32.**

제 31 항에 있어서,

상기 용매중의 상기 첨가제의 농도가 약 0.2몰/L 내지 약 5몰/L인 연료 조성물.

**청구항 33.**

제 1 항에 있어서,

(d) 상기 현탁액을 안정화시키기 위한 첨가제를 더 포함하는 연료 조성물.

**청구항 34.**

제 33 항에 있어서,

상기 첨가제가 알콜인 연료 조성물.

**청구항 35.**

제 34 항에 있어서,

상기 알콜이 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 조성물.

**청구항 36.**

제 33 항에 있어서,

상기 첨가제가 상기 용액중의 상기 제 1 연료의 제 1 부분의 용액의 밀도를 상기 제 1 연료의 제 2 부분의 밀도와 실질적으로 동일하도록 하기에 충분한 비율로 존재하는 연료 조성물.

**청구항 37.**

제 1 항의 연료 조성물을 포함하는 연료 전지.

**청구항 38.**

(a) 캐소드 및 애노드를 포함하는 연료 전지를 제공하는 단계;

(b) 산화제를 상기 캐소드와 접촉시키는 단계; 및

(c) (i) 용매, (ii) 상기 용매중에 용해된 연료의 제 1 부분, 및 (iii) 상기 용매중에 현탁된 상기 연료의 제 2 부분을 포함하는 연료 조성물을 상기 애노드와 접촉시키는 단계를 포함하는,

전기의 생성 방법.

**청구항 39.**

제 38 항에 있어서,

상기 용매가 극성 용매인 방법.

**청구항 40.**

제 39 항에 있어서,

상기 극성 용매가 물인 방법.

**청구항 41.**

제 38 항에 있어서,

상기 연료의 제 1 부분의 농도가 적어도 초기에는 실질적으로 그의 포화 농도인 방법.

**청구항 42.**

제 41 항에 있어서,

상기 연료의 제 1 부분이 소비됨에 따라, 상기 연료의 제 2 부분이 상기 용매에 용해되어 상기 농도를 상기 실질적인 포화 농도로 유지시키는 방법.

**청구항 43.**

제 38 항에 있어서,

상기 연료가 염이고, 그의 음이온이 상기 용매중의 수소 전극의 표준 환원 전위보다 더 음성인 표준 환원 전위를 갖는 상기 용매중의 환원 반쪽 반응의 생성물인 방법.

**청구항 44.**

제 38 항에 있어서,

상기 제 1 연료가 하이드라이드인 방법.

**청구항 45.**

제 38 항에 있어서,

상기 연료 조성물이 (iv) 상기 애노드에서의 상기 연료의 분해를 억제하기 위한 첨가제를 더 포함하는 방법.

**청구항 46.**

제 38 항에 있어서,

상기 연료 조성물이 (iv) 상기 용매중에서 상기 연료의 제 1 부분을 안정화시키기 위한 첨가제를 더 포함하는 방법.

**청구항 47.**

제 38 항에 있어서,

(d) 상기 현탁액을 안정화시키기 위한 첨가제를 더 포함하는 방법.

요약

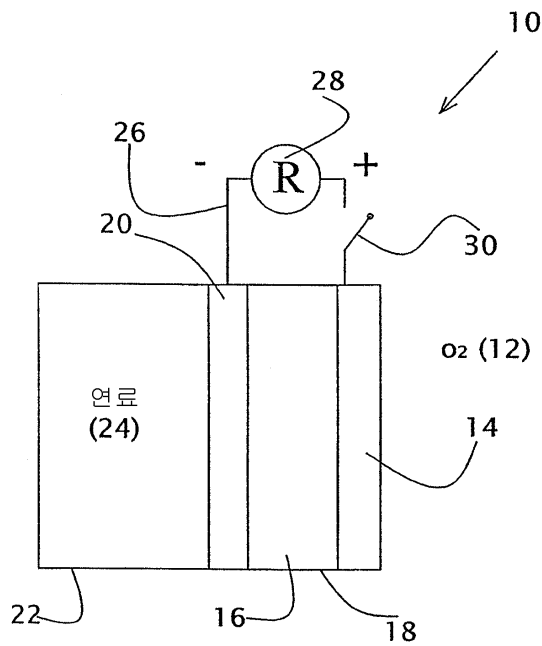
연료 전지용 연료 조성물은 물과 같은 극성 용매, 상기 용매중에 포화 농도로 용해된 제 1 연료의 제 1 부분, 및 용해된 부분이 소비됨에 따른 연료의 저장고 역할을 하는 연료중에 현탁된 제 1 연료의 제 2 부분을 포함한다. 바람직하게는, 제 1 연료는  $\text{NaBH}_4$ 와 같은 하이드라이드이다. 선택적으로, 연료 조성물은 또한 용매중의 제 1 연료의 용해도를 조절하고, 제 1 연료의 분해를 억제하고 현탁액을 안정화시키는 알콜과 같은 제 2 연료를 포함한다. 바람직하게는, 연료 조성물은 또한 제 1 연료를 안정화시키기 위한 알칼리와 같은 첨가제를 포함한다.

대표도

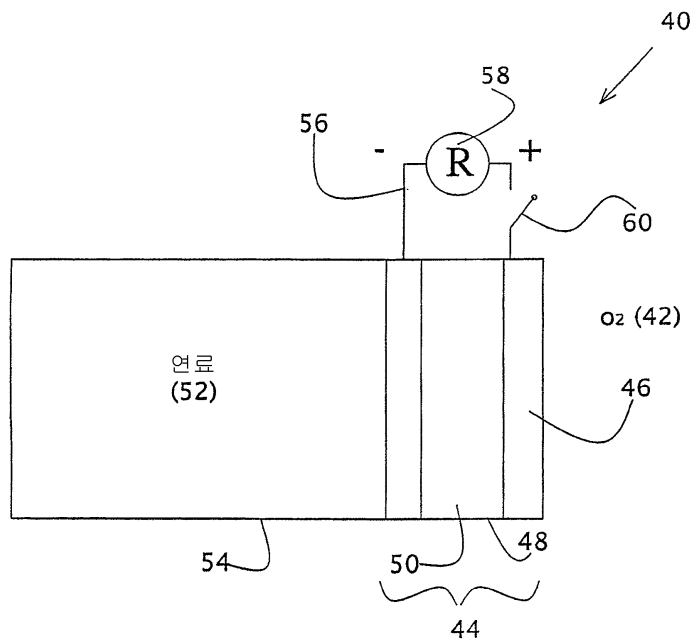
도 1

도면

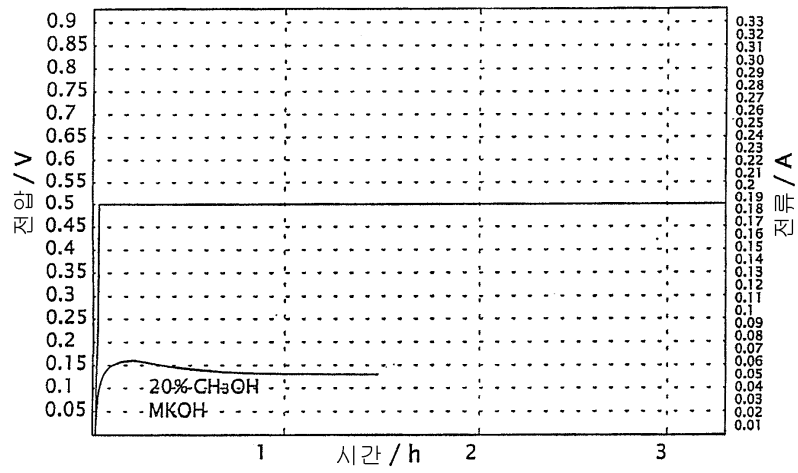
도면1



도면2



도면3a



도면3b

