



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월17일

(11) 등록번호 10-1737129

(24) 등록일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/02 (2016.01) *H01M 8/04* (2016.01)*H01M 8/10* (2016.01)

(21) 출원번호 10-2011-7001359

(22) 출원일자(국제) 2009년06월19일

심사청구일자 2014년05월27일

(85) 번역문제출일자 2011년01월19일

(65) 공개번호 10-2011-0031473

(43) 공개일자 2011년03월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/004460

(87) 국제공개번호 WO 2009/153060

국제공개일자 2009년12월23일

(30) 우선권주장

10 2008 029 099.8 2008년06월20일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현

JP2003132898 A

JP2004031325 A

US20060078784 A1

(73) 특허권자
에스지엘 카본 에스이
독일연방공화국 65201 비스바덴 천라인스트라세 8(72) 발명자
빌데, 페터
독일 86405 마이팅겐 라이헨베르거 스트라쎄 16
슈바이쓰, 뤼디거-베른트
독일 86156 아우그스부르크 폴크스트라쎄 14번(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 홍성란

(54) 발명의 명칭 기체 확산층

(57) 요 약

본 발명은, 친수성을 갖는 물질이 0.5 내지 80 μm 의 평균 도메인 크기를 갖는 금속 산화물의 군으로부터 선택되고 기체 확산층 내 친수성 심지로서 존재하는 것인, 구조화된 친수성을 갖는 중합체 전해질 막 (PEM) 연료 전지에서 사용되는, 탄소 섬유를 기재로 한 기체 확산층 (GDL)에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 전해질 막 (PEM)을 갖는 연료 전지를 위한 구조화된 친수성을 갖는 탄소 섬유-기재 기체 확산층으로서, 기체 확산층이 친수성을 갖는 복수의 물질을 포함하는 복수의 친수성 심지를 포함하고, 상기 물질이 평균 도메인 크기가 0.5 내지 80 μm 인 금속 산화물의 군으로부터 선택되고, 상기 도메인이 친수성 도메인이고, 소수성 도메인에 의해 서로 분리되고, 상기 친수성 도메인 사이의 간격이 10 μm 내지 3 mm의 범위인 기체 확산층.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 산화물의 금속이 Si, Al, Ti, B, Sn 및 Zr을 포함하는 군으로부터 선택되는 기체 확산층.

청구항 3

제1항에 있어서, 소수성 도메인이 불소화된 중합체 또는 소수성 콜-겔을 함유하는 기체 확산층.

청구항 4

제1항에 있어서, 친수성 도메인이 패턴형의 형태로 배열되는 기체 확산층.

청구항 5

제4항에 있어서, 친수성 도메인이 선형의 형태로 배열되는 기체 확산층.

청구항 6

제4항에 있어서, 친수성 도메인이 다각형의 형태로 배열되는 기체 확산층.

청구항 7

제4항에 있어서, 친수성 도메인이 장사방형 또는 육각형의 형태로 배열되는 기체 확산층.

청구항 8

제7항에 있어서, 소수성 도메인에 대한 친수성 도메인의 표면적비가 10 내지 90%의 범위인 기체 확산층.

청구항 9

제8항에 있어서, 소수성 도메인에 대한 친수성 도메인의 표면적비가 40 내지 60%의 범위인 기체 확산층.

청구항 10

제9항에 있어서, 친수성 도메인이 입자 또는 섬유 중 하나로 형성되는 기체 확산층.

청구항 11

친수성 도메인이 소수성 도메인에 의해 서로 분리되는 구조를 갖는 연료 전지를 위한 탄소 섬유-기재 기체 확산층으로서,

기체 확산층이 친수성을 갖는 복수의 물질을 포함하는 복수의 친수성 심지를 포함하고, 상기 물질이 평균 도메인 크기가 0.5 내지 80 μm 인 금속 산화물의 군으로부터 선택되고, 상기 기체 확산층이 막 전극 단위 및 중합체 전해질 막 (PEM) 연료 전지 중 하나에 존재하는 기체 확산층.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 중합체 전해질 막 (PEM) 연료 전지 (FC)에 사용되는, 구조화된 친수성을 갖는 탄소 섬유-기재 기체 확산층 (GDL)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

연료 전지는 PEM의 2개 주요 측면 상의 촉매 층에서 연료 (전형적으로는 수소가 풍부한 기체) 및 산화제 (전형적으로는 대기 중 산소)가 물로 전기화학적 전환되는 고효율 에너지 공급원이다. 전기기계적 반응은 전기 에너지를 생성시키고 반응물들이 반응하도록 하여, 물을 생성시킨다. 이러한 과정에서, PEM은 전극 및 외부 회로를 통해 전자를 사용하여 전기적 작업을 수행하는 반쪽 전지 사이의 양자 수송을 취급한다. 상기 유형의 연료 전지의 주된 문제는 막과 그에 인접한 촉매 층이 필요로 하는 수분 보유율 사이의 균형 유지, 및 제거되지 않으면 GDL의 전극을 막음으로써 기체 수송을 방해하고 출력을 감소시키는 생성된 물의 제거이다. 수분 수준은 일련의 인자들에 의해 영향을 받고 제어될 수 있다. 양극성 및 음극성 반응 기체를 습윤시키는 것이, 필요한 수분 수준을 설정하는 도구로서 빈번하게 사용된다. 작동 조건 (전지 온도, 기체 압력 및 기체 화학량론)은 막과 GDL의 물 함량에 영향을 주는 추가의 영향력 있는 매개 변수이다. 끝으로, 연료 전지가 작동하는 전력 범위 또한 전지 내 물 부피의 균형 유지에 있어 유의한 영향력을 갖는다. 높은 전류 밀도에서의 작동은 대량의 물을 생성시키고, 이는 최적의 신뢰도 및 문제 없는 작동이 달성되도록 제어되고 유도되어야 한다.

[0003]

물의 교차-확산을 제어하기 위한 층을 갖는 기체 확산 전극은 문헌 DE 102 60 501 A1로부터 공지되어 있다. 상기 예에서, 친수성 섬유, 특히 친수성 탄소 섬유로 제조된 물 교차-확산층은 기체 확산 전극의 마이크로다공성 GDL과 매크로다공성 GDL 사이에 제공된다.

[0004]

PEM 연료 전지를 위한 열 및 물 처리 장치는 문헌 WO 2007/139940 A2로부터 공지되어 있다. 상기 장치는 열적으로 그리고 전기적으로 전도성인 친수성의 열 및 물 수송 구성요소를 포함하는데, 이는 전지의 내부에서 외부로 확장되어 있고 GDL과 접전장치 사이에 배열된다. 수송 구성요소는 질화붕소, 질화알루미늄, 구리-, 알루미늄-, 니켈-합금, 흑연, 팽창 흑연, 흑연 직물, 흑연 종이, 알루미늄 폼, 스테인리스 강철 폼, 니켈 폼, 폴리비닐 알코올 폼, 유리 극세사, 모직물, 면 종이, 면직물, 폴리우레탄 폼, 셀룰로스 아세테이트, 폴리비닐 피롤리돈 또는 폴리아크릴아미드로 제조된다.

발명의 내용

[0005]

본 발명은 GDL을 효과적인 물 처리를 보장하고 연료 전지가 지속적인 고출력에서도 단순한 방식으로 제어되고 작동될 수 있는 디자인으로 특정하는 문제를 다룬다.

[0006]

본 발명에 따르면, 일반적으로 특정된 GDL의 문제는 특허청구범위 제1항에 따른 특징을 통해 해결될 수 있다. 추가의 이로운 실시양태는 특허청구범위 제2항 내지 제10항에 제시되어 있다. 본 발명은 또한 특허청구범위 제11항 내지 제14항에 청구된 바와 같은 발명의 GDL을 제조하는 방법, 뿐만 아니라 제15항에 청구된 바와 같은 GDL을 사용하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제1항 발명은 평균 도메인 크기가 0.5 내지 80 μm 인 금속 산화물의 군으로부터 선택되는 친수성을 갖는 물질이 기체 확산층 내 친수성 심지로서 존재하는 것을 특징으로 하는, 구조화된 친수성을 갖는 중합체 전해질 막 (PEM)을 갖는 연료 전지를 위한 탄소 섬유-기재 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제2항 발명은 제1항 발명에 있어서, 금속 산화물이 Si, Al, Ti, B, Sn 및 Zr을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제3항 발명은 제1항 발명에 있어서, 친수성 도메인이 소수성 도메인에 의해 서로 분리되는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제4항 발명은 제3항 발명에 있어서, 소수성 도메인이 바람직하게는 PTFE 및 PVDF로 이루어진 군으로부터 선택되는, 불소를 함유한 중합체 또는 소수성 졸-겔 중 어느 하나를 함유하는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제5항 발명은 제3항 발명에 있어서, 친수성 도메인 사이의 간격이 10 μm 내지 3 mm의 범위인 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제6항 발명은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 발명에 있어서, 친수성 도메인이 패턴형의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제7항 발명은 제6항 발명에 있어서, 친수성 도메인이 선형의 형태로 배열되는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제8항 발명은 제7항 발명에 있어서, 친수성 도메인이 다각형의 형태, 바람직하게는 장사방형 또는 육각형의 형태로 배열되는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제9항 발명은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 발명에 있어서, 소수성 도메인에 대한 친수성 도메인의 표면적비가 10 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 60%의 범위인 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제10항 발명은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 발명에 있어서, 친수성 도메인이 입자 또는 섬유로 제조되는 것을 특징으로 하는 기체 확산층에 관한 것이다.

본 발명의 제11항 발명은 미세 분산성의 친수성 물질 또는 이의 전구체가 0.1 내지 10 μm 의 평균 입도를 갖는 졸-겔, 금속 산화물 전구체 및 휘발성 금속 화합물을 포함하는 군으로부터 선택되어 기체 확산층으로 도입되는 것을 특징으로 하는, 구조화된 친수성을 갖는 중합체 전해질 막 (PEM)을 갖는 연료 전지를 위한 기체 확산층의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제12항 발명은 제11항 발명에 있어서, 도입이 스크린 인쇄 또는 그라비어 인쇄에 의해 발생하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제13항 발명은 제11항 발명에 있어서, 도입이 스프레이 코팅, 레이저 또는 방사선 처리, 플라즈마 증착, 화학적 또는 물리적 기체상 증착을 통해 마스크에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제14항 발명은 제11항 발명에 있어서, 도입이 a) 기체 확산층의 완성 후, b) 친수성 섬유의 혼합에 의한 기체 확산층의 생성 동안, c) 소수성 및/또는 공극 크기 조절 물질의 적용 전 및/또는 d) 소수성 및/또는 공극 크기 조절 물질의 적용과 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제15항 발명은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 발명에 따른 기체 확산층의, 막 전극 단위, PEM 연료 전지, 전기화학적 감지기 또는 전해질 전지에서의 용도에 관한 것이다.

[0007] 소정의 측면 경로가 GDL로 도입되며, 여기서 액체 상태의 물은 이를 경로를 따른 수송이 용이하도록 수집되어야 한다. 친수성 심지에서의 영역은 바로 인접한 공극이 기체 수송을 위해 비어있는 상태를 유지하도록 하기 위해서 액체 상태의 물을 체계적으로 제거해야 한다.

[0008] 상기 경로는

[0009] · 친수성 섬유를 마이크로다공성 층 (MPL)으로 혼입시킴으로써

[0010] · 친수성 섬유를 MPL/촉매 경계면으로 혼입시킴으로써

[0011] · 섬유를 기판/MPL 경계면으로 혼입시킴으로써

[0012] · 인쇄된 패턴을 마이크로-/나노수준의 친수성 물질로 혼입시킴으로써

[0013] 도입될 수 있다.

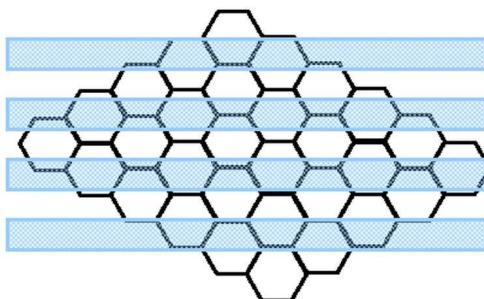
[0014] 무기 섬유, 예컨대 산화알루미늄 또는 혼합된 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ("규산알루미늄") 섬유가 친수성 섬유로서 사용된다.

상기 섬유는 절단되거나, 또는 분쇄된 섬유로서 이용가능하다. 다른 가능한 친수성 물질은 마이크로- 또는 나

노수준의 SiO_2^- (발열성 규산, 흄드 실리카), TiO_2^- , Al_2O_3^- 또는 B_2O_3^- -기재 입자이다.

[0015] 친수성 심지의 측면 및 수직 배향이 중요하다: 낮은 부하 범위 및 중간 부하 범위에서, 유동장의 바(bar) 위의 범위는 바람직하게는 PEM 연료 전지의 성능에 기여한다. 여기서, 반응 생성물은 바람직하게는 액체 상태의 물로서 형성된다. 바 위에 형성된 액체 상태의 물은 바에 대해 직각인 도관으로 운반되어야 하고, GDL의 광범위한 범람은 배제되어야 한다. 따라서, 심지 배향은 이상적으로는 유동장의 기하학적 구조에 상응해야 한다. 가능한 가장 보편적인 디자인을 달성하기 위해서, 유동장 구조와 동일한 규모를 갖는 너비의 벌집 구조가 제안된다. 유사한 단순 다각형 구조도 대안적인 선택으로 적합하다. 상기 특징은 액체 상태의 물이 반응 구역으로부터 유동하는 것을 보다 용이하게 하는 동시에, 기체를 반응 위치로 수송하는 데 필요한 빈 공간을 생성시킨다.

[0016] 액체 상태의 물을 위한 수송 경로는 모양 및 형태가 다양하고 3개의 공간적 방향으로 요구된다. 유동성 물은 촉매와 MPL 사이의 경계면에서 수집된다는 증거가 존재한다. 상기 액체 상태의 물은 증기로서 MPL을 통과한 다음, 기판에서 액체로서 수집된다. 증기로서의 상기 MPL 횡단 (기화 및 재-액화)은 효율 및 운동 에너지를 감소시키는 추가 과정을 수반한다. 친수성 도메인을 따라 (Z 방향으로) MPL을 통해 액체 상태의 물을 수송시키는 것은 성능에서의 이점을 보증한다.



[0017]

실시예 1

[0018] 시그라셋(Sigracet)[®] GDL 25 BA (독일 마이팅겐에 소재한 에스지엘 테크놀로지스 게엠베하(SGL Technologies GmbH)) 유형의 탄소 섬유 종이를 실험용 스프레딩 나이프 상에 코팅 페이스트로 적층시킨 다음 (총 두께 30–50 μm), 10분 동안 350°C에서 소결시켰다. 다양한 양의 미리 분쇄시킨 산화알루미늄 섬유 (물에 분산시킨 것)를 코팅 페이스트 (77% 아세틸렌 그을음, 23% PTFE 및 유기 결합 물질로 이루어진 것)에 첨가하였다.

[0019] 샘플 A: 페이스트의 고형 물질 함량에 대해 산화알루미늄 섬유 0.16%

[0020] 샘플 B: 페이스트의 고형 물질 함량에 대해 산화알루미늄 섬유 0.29%

[0021] 샘플 C: 페이스트의 고형 물질 함량에 대해 산화알루미늄 섬유 0.67%

[0022] 코팅물 중에서 단지 적은 양의 무기 섬유만이 표면의 유의한 친수화를 유발할 것이다 (섬유가 없는 표면은 총 내 PTFE 부분에 기인하여 명백히 소수성임). 그러나, 전기 저항은 섬유 부분이 증가함에 따라 상승한다.

	연속 저抵抗 z [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	물 흡수량 [gm min^{-1}]	경사각 [$^\circ$]
샘플 A	9.1	~ 1	7 – 10
샘플 B	10.7	2 – 3	18 – 27
샘플 C	15.1	5 – 6	60 – 75

[0023]

실시예 2

[0024] 산화알루미늄 섬유의 수성 분산액 (결합제/분산제가 0.01 내지 0.05%로 첨가됨)을 스크린 (예를 들어, 수초지기/제지기) 상에 위치한 비-코팅된 GDL 기판을 통해 진공에서 탈수시켰다. 섬유를 x-y 축을 따른 배향으로 증착시킴으로써 GDL 상에 형성시켰다. 건조 후, GDL을 마이크로다공성 층으로서 제공하였다.