(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0071163
(43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.
H01M 8/10 (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0127638
(22) 출원일자 2009년12월21일
심사청구일자 2009년12월21일

(71) 출원인
광주과학기술원
광주 북구 오룡동 1번지
(72) 발명자
이재영
광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과
이영미
광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과
김예은
광주광역시 북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경공학과
(74) 대리인
특허법인이상

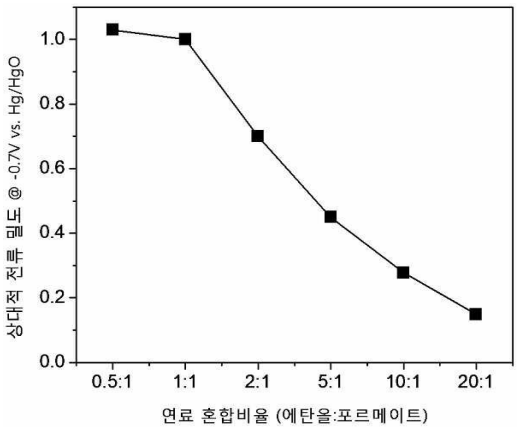
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 직접액체 연료전지용 혼합연료 및 이를 이용한 직접액체 연료전지

(57) 요 약

직접액체 연료전지용 혼합연료 및 이를 이용한 직접액체 연료전지를 제공한다. 직접액체 연료전지용 혼합연료는 제1 유기물과 제2 유기물의 혼합물을 포함하되, 상기 제1 유기물은 상기 제2 유기물보다 높은 에너지 밀도를 가지고, 상기 제2 유기물은 상기 제1 유기물보다 높은 산화반응 속도를 가지며, 상기 제1 유기물은 C2~C5의 알킬 알코올이고, 상기 제2 유기물은 C1~C3의 카복실산 또는 카복실산염인 혼합연료이다. 직접액체 연료전지는 대향 배치되는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질 및 상기 애노드에 연료를 공급하는 연료 공급부를 포함하며, 상기 연료 공급부에 의해 공급되는 연료는 상술한 혼합연료를 포함한다. 본 발명에 따르면, 상술한 혼합연료를 이용함으로써, 직접액체 연료전지가 넓은 온도 범위의 조건 및 큰 전압차가 요구되는 장치에서도 안정적이며 높은 전력을 공급하도록 할 수 있다. 또한, 환경친화적인 연료를 사용함으로써 취급 상의 안전성을 확보할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제1 유기물과 제2 유기물의 혼합물을 포함하고,

상기 제1 유기물은 상기 제2 유기물보다 높은 에너지 밀도를 가지고, 상기 제2 유기물은 상기 제1 유기물보다 높은 산화반응 속도를 가지며,

상기 제1 유기물은 C2~C5의 알킬 알코올이고, 상기 제2 유기물은 C1~C3의 카복실산 또는 카복실산염인 직접액체 연료전지용 혼합연료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 제1 유기물 및 제2 유기물이 1:1 내지 5:1의 몰 농도 비율로 혼합된 것인 직접액체 연료전지용 혼합연료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 유기물은 에탄올이고, 상기 제2 유기물은 포름산 또는 포름산염인 직접액체 연료전지용 혼합연료.

청구항 4

대향 배치되는 애노드와 캐소드;

상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질; 및

상기 애노드에 연료를 공급하는 연료 공급부를 포함하며,

상기 연료 공급부에 의해 공급되는 연료는 제1항 또는 제2항의 혼합연료를 포함하는 직접액체 연료전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 혼합연료는 에탄올과 포름산 또는 포름산염이 1:1 내지 5:1의 몰 농도 비율로 혼합된 것인 직접액체 연료전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 애노드는 Pt, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 함유하는 것인 직접액체 연료전지.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 전해질은 알칼리 전해질인 것인 직접액체 연료전지.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 전해질은 알칼리 전해질이며, 상기 애노드는 비귀금속인 Ni, Co, Fe 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 함유하는 것인 직접액체 연료전지.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 전해질은 알칼리 전해질이며, 상기 애노드는 Pd 촉매를 함유하는 것인 직접액체 연료전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연료전지용 연료 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 직접액체 연료전지용 혼합연료 및 이를 이용한 직접액체 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 연료전지(fuel cell)란 전기화학반응을 통해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 전기화학 장치로서, 연료가 공급되는 한 계속해서 전기를 만들어 낼 수 있는 일종의 발전장치이다. 이러한 연료전지 중 직접액체 연료전지(direct liquid fuel cell, DLFC)는 수소로의 개질 과정을 거치지 않고 액체 연료를 직접 연료전지의 연료로 사용하는 것으로서, 대표적으로는 메탄올을 사용하는 직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)가 있다.

[0003] 메탄올은 다른 알코올 액체연료보다 효과적으로 산화하여 높은 성능을 나타내지만 메탄올의 과도한 막 투과 현상(크로스오버, crossover)으로 인한 캐소드(cathode)의 오염 문제를 가지고 있다. 이 경우, 전기 발생을 위해 메탄올이 이용되지 못하고 손실될 수 있으며, 메탄올과 캐소드가 접촉하는 경우 메탄올이 캐소드 상에서 직접 산화되어 열을 발생시키므로 전류 발생량이 감소할 수 있다. 또한, 메탄올은 독성 및 휘발성을 지닌 유해성 물질이기 때문에 그 안전성에도 문제가 있다.

[0004] 따라서, 연료의 크로스오버율을 낮추고 높은 전력을 유지하는 한편, 안정적이고 환경친화적인 직접액체 연료전지용 연료에 대한 개발이 요구된다 할 것이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 가변적인 환경에서 연료전지의 높은 성능을 유지하며 안정적이고 환경친화적인 직접액체 연료전지용 연료를 제공함에 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 상술한 직접액체 연료전지용 연료를 이용한 직접액체 연료전지를 제공함에 있다.

과제 해결수단

[0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 직접액체 연료전지용 혼합연료를 제공한다. 상기 혼합연료는 제1 유기물과 제2 유기물의 혼합물을 포함하고, 상기 제1 유기물은 상기 제2 유기물보다 높은 에너지 밀도를 가지고, 상기 제2 유기물은 상기 제1 유기물보다 높은 산화반응 속도를 가지며, 상기 제1 유기물은 C2~C5의 알킬 알코올이고, 상기 제2 유기물은 C1~C3의 카복실산 또는 카복실산염인 혼합연료이다.

[0008] 상기 혼합물은 제1 유기물 및 제2 유기물이 1:1 내지 5:1의 몰 농도 비율로 혼합된 것일 수 있다.

[0009] 또한, 상기 제1 유기물은 에탄올이고, 상기 제2 유기물은 포름산 또는 포름산염일 수 있다.

[0010] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 직접액체 연료전지를 제공한다. 상기 연료전지는 대향 배치되는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질 및 상기 애노드에 연료를 공급하는 연료 공급부를 포함하며, 상기 연료 공급부에 의해 공급되는 연료는 상술한 혼합연료를 포함한다.

[0011] 상기 애노드는 Pt, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 함유할 수 있다.

[0012] 상기 전해질은 알칼리 전해질일 수 있으며, 상기 애노드는 비귀금속 촉매인 Ni, Co, Fe 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 촉매를 함유할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 전해질은 알칼리 전해질일 수 있으며, 상기 애노드는 Pd 촉매를 함유할 수 있다.

효 과

[0014] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 상대적으로 높은 에너지 밀도를 갖는 제1 유기물과 상대적으로 높은 산화반응 속도를 갖는 제2 유기물의 혼합연료를 제공하여, 연료전지가 넓은 온도 범위의 조건 및 큰 전압차가 요구되는 장치에서도 안정적이며 높은 전력을 공급하도록 할 수 있다. 또한, 환경친화적인 연료를 사용함으로써 취급 상의 안전성을 확보할 수 있다.

[0015] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 직접액체 연료전지용 혼합연료는 제1 유기물과 제2 유기물의 혼합물을 포함하고, 상기 제1 유기물은 상기 제2 유기물보다 높은 에너지 밀도를 가지며, 상기 제2 유기물은 상기 제1 유기물보다 높은 산화반응 속도를 가진다. 여기서, 상기 제1 유기물은 C2~C5의 알킬 알코올일 수 있으며, 상기 제2 유기물은 C1~C3의 카복실산 또는 카복실산염일 수 있다. 상기 제1 유기물로서 사용 가능한 알코올은 일반적으로 연료를 구성하는 화합물 분자의 탄소수가 증가할수록 높은 에너지 밀도를 갖는다. 즉, 연료를 구성하는 화합물 분자의 탄소수가 많을수록 완전한 산화반응 시 더 많은 전자를 생성할 수 있으므로 이론적으로는 더 높은 발전량을 제공할 수 있다. 그러나, 탄소 결합이 증가할수록 강한 C-C 공유결합을 끊는데 소모되는 에너지가 크기 때문에 산화반응 속도는 상대적으로 느려지게 된다. 또한, 그 산화과정에서 알데하이드, 카복실산과 같은 중간 생성물을 발생시키며 산화의 최종 생성물인 이산화탄소까지 반응이 진행되지 않는 경우 완전한 산화에서 얻을 수 있는 전자 이하의 전자가 생성된 채로 반응이 종결될 수 있다. 이 경우, 알코올 연료전지의 충분한 성능을 확보할 수 없다.

[0018] 이에 에너지 밀도는 낮으나, 산화반응 속도는 상대적으로 높은 제2 유기물을 혼합함으로써 제1 유기물의 낮은 산화반응 속도를 보완할 수 있다. 또한, 제2 유기물의 높은 산화반응성은 상온 정도의 저온에서도 쉽게 산화를 일으킬 수 있으므로, 제1 유기물의 산화 활성에 필요한 온도 이하에서도 연료전지를 성능을 안정적으로 유지할 수 있다. 또한, 제1 유기물 및 제2 유기물은 각각 상대적으로 고전압 및 저전압에서 활성을 나타내므로 사용 전압에 차이가 있는 여러 장치에 호환성을 가질 수 있다.

[0019] 상기 제1 유기물과 상기 제2 유기물은 선택되는 각 물질의 특성에 따라 변경 가능하지만, 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 몰 농도 비율로 혼합될 수 있다. 이는 상기 제1 유기물이 1/2 보다 적은 혼합비율로 존재하는 경우 연료의 충분한 에너지 밀도를 확보하지 못하는 문제가 있기 때문이다. 또한, 상기 제1 유기물이 5/6 보다 많은 혼합비율로 존재하는 경우 제2 유기물의 비율이 감소되므로 산화반응 속도 면에서의 보완적 기능을 기대하기 어렵기 때문이다. 즉, 제1 유기물과 제2 유기물의 혼합물이 상기 혼합비율의 범위를 벗어나는 경우, 높은 비율로 존재하는 어느 일방의 유기물의 지배적인 반응으로 인하여 다른 유기물이 연료로서의 활성을 나타내지 않게 된다.

[0020] 일 예로, 상기 제1 유기물은 에탄올일 수 있으며, 상기 제2 유기물은 포름산 또는 포름산염일 수 있다. 에탄올은 완전한 산화 시 분자 1몰당 12몰의 전자를 제공할 수 있으므로 분자 1몰당 6몰의 전자를 제공하는 메탄올에 비해 높은 에너지 밀도를 가진다. 또한 에탄올은 물과 결합하여 커다란 분자와 같이 행동하므로 메탄올에서 문제되고 있는 크로스오버율을 낮출 수 있다. 또한 쉽게 대량 생산 가능하며 인체에 무해한 장점이 있다. 포름산은 그 산화 시 분자 1몰당 2몰의 전자를 제공하므로 낮은 에너지 밀도를 갖는다. 그러나, 높은 산화반응성을 가지므로 에탄올의 활성화가 어려운 온도에서도 쉽게 활성화될 수 있어 온도가 낮은 조건에서도 연료전지가 안정

적이고 높은 출력을 유지할 수 있도록 할 수 있다. 또한, 포름산의 이론적 기전력(1.45V)은 수소(1.23V)나 메탄올(1.18V)의 기전력보다 높으며, 낮은 크로스오버율 및 인체에 무해한 장점이 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상술한 제1 유기물 및 제2 유기물의 혼합물을 이용한 직접액체 연료전지를 제공한다. 상기 연료전지는 대향 배치되는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 전해질 및 상기 애노드에 연료를 공급하는 연료 공급부를 포함하며, 상기 연료 공급부에 의해 공급되는 연료는 상술한 제1 유기물과 제2 유기물의 혼합연료를 포함한다.

[0022] 일 예로서, 상기 제1 유기물은 에탄올일 수 있으며, 상기 제2 유기물은 포름산 또는 포름산염일 수 있다. 또한, 상기 에탄올과 포름산 또는 포름산염의 혼합물은 특별히 제한되는 것은 아니나, 상술한 바와 같이 1:1 내지 5:1의 몰 농도 비율로 혼합됨이 에너지 밀도 및 산화반응성의 상호 보완적 측면에서 바람직하다.

[0023] 상기 애노드 및 캐소드는 당해 기술분야에서 공지된 바와 같이 다양한 일성분계 또는 다성분계 촉매를 함유할 수 있다. 예를 들어 Pt, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, W, Sn, Pd, Bi 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 적절히 선택되는 촉매를 함유할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] 또한, 상기 전해질은 특별히 한정되는 것은 아니나, 알칼리 전해질을 사용함이 바람직하다. 고분자전해질막으로는 음이온(OH^-) 전도성 전해질막을 사용할 수 있다. 알칼리 전해질을 사용한 연료전지의 경우, 유기물의 산화 또는 산소의 환원이 용이하며, Pt 이외에 Pt 보다 저가의 금속 촉매, 예를 들어 Pd 촉매, 특히 비귀금속 촉매인 Ni, Fe, Co 등 및 이들의 합금의 사용이 가능할 뿐 아니라 강산성 분위기에서 견디는 부재를 사용하지 않아도 되므로 비용 면에서 효과적이다. 또한, 일산화탄소에 의한 피독현상이 적으며, 낮은 온도 즉 상온에서 과전압 손실이 적은 장점이 있다.

[0025] 알칼리 전해질의 연료전지에 있어서, 애노드에서의 반응속도는 수산기의 농도가 높을수록(즉, pH가 높을수록) 크므로, 높은 전력을 생산하기 위해서는 수산기의 농도가 충분히 높은 것이어야 한다. 한편, 사용되는 연료는 산성을 띠지 않는 것이 바람직하며, 예를 들어 제2 유기물로는 카복실산에서 양성자가 제거된 형태인 카복실산염(carboxylate salt)을 사용하는 것이 바람직하다

[0026] 예시적인 실시예에 따르면, 알칼리 전해질 조건에서 Pt 보다 높은 활성을 보이는 Pd를 애노드의 촉매로 사용함으로써 에탄올의 산화반응을 안정적으로 촉진시킬 수 있다. 또한 같은 촉매 하에서 저온에서도 빠른 산화반응 속도를 갖는 포름산염을 첨가함으로써 상온에서도 높은 출력을 낼 수 있다.

[0027] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0028] 애노드의 제조

[0029] 비백금 촉매를 함유하는 애노드를 제조하기 위해, 연료 확산층으로 탄소 종이를 사용하고 탄소 종이 위에 이오노머(ionomer)와 용매 혼합액인 촉매 잉크를 스프레이법을 이용하여 도포함으로써 비백금인 팔라듐(Pd) 촉매층을 형성하였다.

[0030] 혼합연료의 산화 활성 실험

[0031] 준비된 애노드를 적당한 크기로 만들고 이것을 전극 홀더에 넣어 일반적인 3전극 시스템(작용전극, 상대전극, 기준전극)을 구성하여 전기화학적 산화 활성 실험을 수행하였다.

[0032] 실험에 사용하기 위한 혼합연료로서 에탄올(ethanol) 및 포름산나트륨(sodium formate)의 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액은 1M 에탄올 용액에 포름산나트륨 용액을 농도를 조절하여 첨가함으로써 0.5:1, 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 및 20:1의 몰 농도 비(에탄올:포름산나트륨)로 제조하였다. 지지전해질로서는 1M 수산화나트륨을 사용하였다.

[0033] 하기 표 1은 에탄올과 포르메이트의 혼합비율(몰 농도 비)에 따라 제조된 혼합연료의 에너지 밀도를 나타낸 것이다.

[0034] [표 1]

[0035]

에탄올(C_2H_5OH):포르메이트($HCOO^-$)	에너지 밀도(Wh/L)
C_2H_5OH	6280
20:1	6080.26
10:1	5898
5:1	5650
2:1	4882
1:1	4183
0.5:1	3484
$HCOO^-$	2086

[0036] 상기 표 1을 참조하면, 에탄올과 포르메이트의 혼합연료에 있어서, 에탄올의 비율이 증가할수록 혼합연료의 에너지 밀도가 증가함을 알 수 있다.

[0037] 도 1은 저전압인 -0.7V (Hg/HgO 기준전극)에서 에탄올과 포르메이트의 혼합비율에 따른 생성 전류의 상대적인 값을 나타낸 것이다.

[0038] 도 1을 참조하면, 저전압에서는 산화반응 속도가 느린 에탄올은 반응하지 않고, 산화반응 속도가 빠른 포르메이트의 활성이 우세함을 알 수 있다. 즉, 포르메이트의 농도 비율이 높을수록 전류는 증가하고, 포르메이트의 농도 비율이 낮을수록 반응성이 약한 에탄올이 연료의 주를 이루게 되어 전류는 점점 감소하게 된다. 따라서, 고에너지 밀도를 갖는 유기물의 산화 활성이 충족되지 않는 조건에서는 산화반응 속도가 높은 유기물의 함량을 높이는 것이 전지의 발전 측면에서 유리하다.

[0039] 도 2는 고전압인 0.2V (Hg/HgO 기준전극)에서 에탄올과 포르메이트의 혼합비율에 따른 생성 전류의 상대적인 값을 나타낸 것이다.

[0040] 도 2를 참조하면, 고전압에서는 에탄올의 산화반응 활성이 가능하므로 에너지 밀도가 높은 에탄올의 농도 비율이 증가할수록 높은 전류값을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 포르메이트는 에너지 밀도가 낮으므로 그 비율이 증가할수록 전류값은 감소하게 된다. 따라서, 고 에너지 밀도를 갖는 유기물의 산화활성이 가능하다면 에너지 밀도가 높은 유기물의 농도 비율을 높이는 것이 발전 측면에서 유리하다.

[0041] 따라서, 에너지 밀도는 높지만 낮은 활성도를 갖는 제1 유기물에 높은 산화반응 속도를 갖는 제2 유기물을 적절히 첨가함으로써, 연료전지가 사용되는 다양한 환경에서 안정적이고 높은 출력을 나타내는 연료를 제조할 수 있다. 각 유기물의 혼합비는 혼합연료의 에너지 밀도 및 산화반응 속도를 고려하여 바람직하게는 1:1 내지 5:1로 할 수 있다. 이에 따라, 연료의 충분한 에너지 밀도를 확보하는 한편, 일교차가 큰 계절이나 저온 환경 및 급격한 온도 저하가 발생할 수 있는 환경에서도 안정적인 전지의 성능을 유지할 수 있다. 또한, 알칼리 전해질을 사용한 연료전지에 적용함으로써, 비백금 촉매의 사용 등에 의한 비용상의 이점 및 높은 출력을 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0042] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

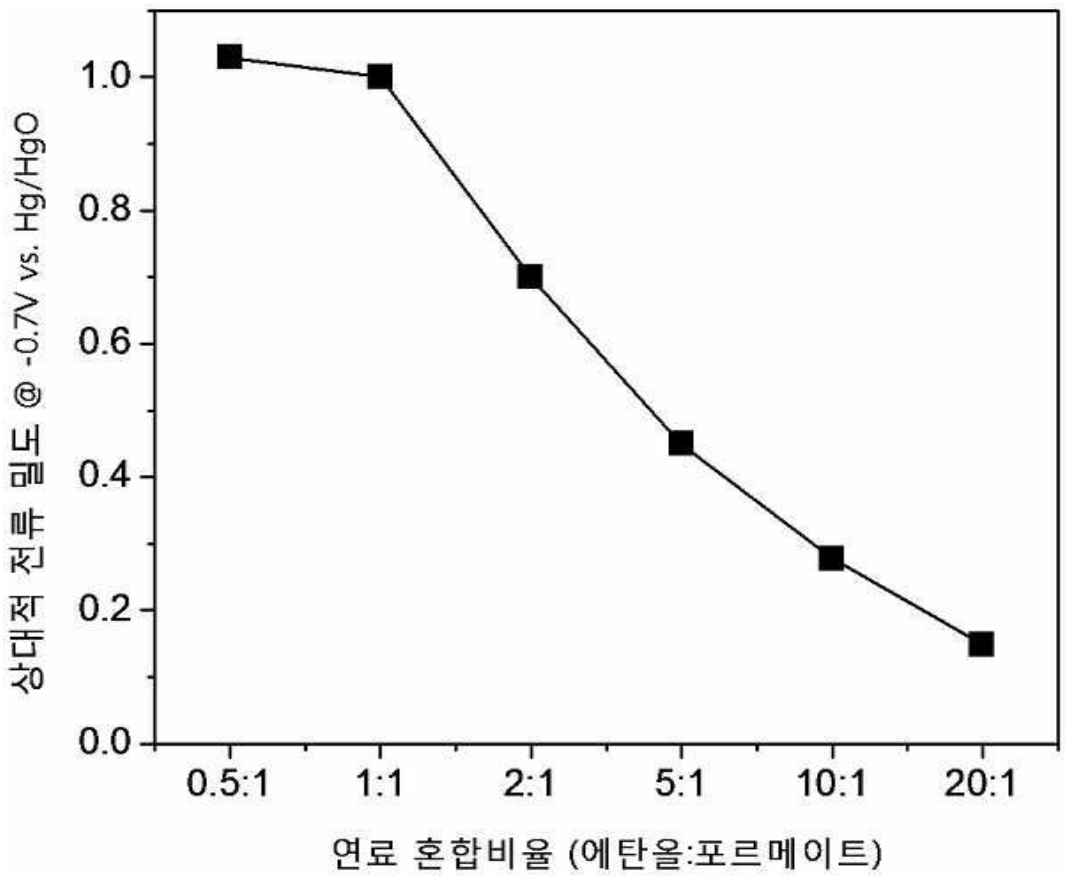
도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 저전압인 -0.7V (Hg/HgO 기준전극)에서 에탄올과 포르메이트의 혼합비율에 따른 생성 전류의 상대적인 값을 나타낸 것이다.

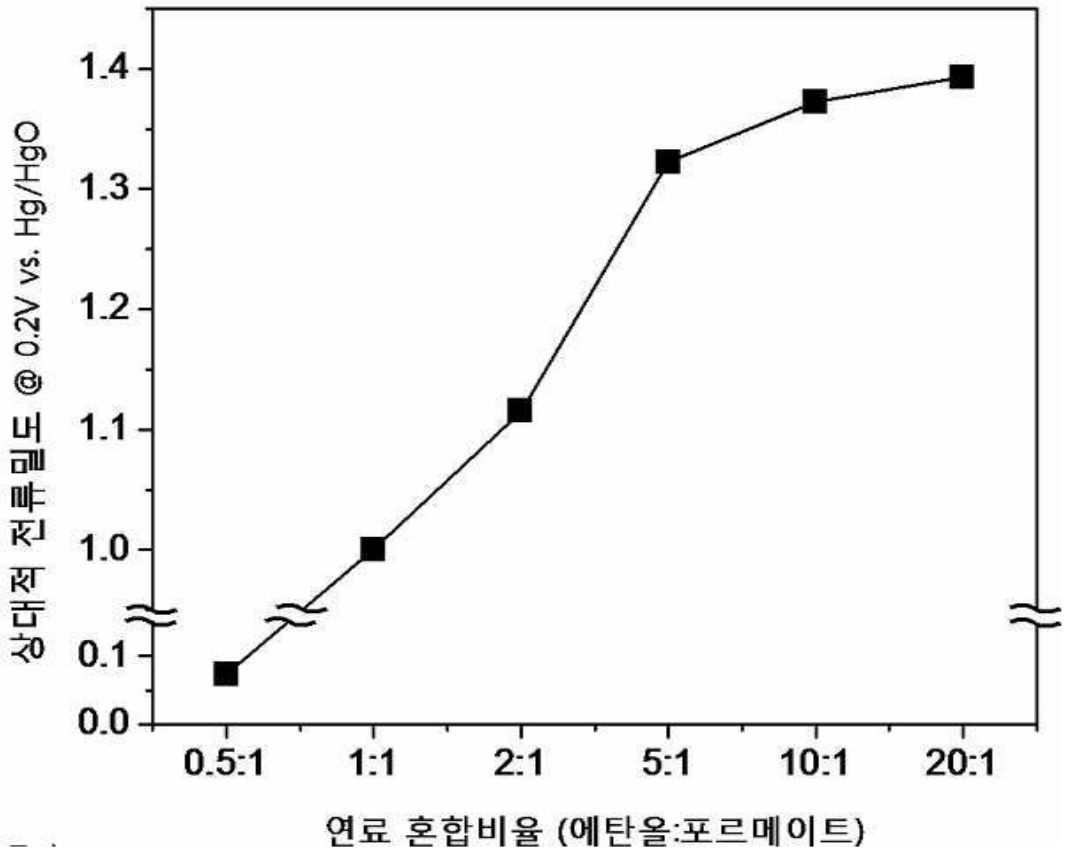
[0044] 도 2는 고전압인 0.2V (Hg/HgO 기준전극)에서 에탄올과 포르메이트의 혼합비율에 따른 생성 전류의 상대적인 값을 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2


상대적 전류밀도 @ 0.2V vs. Hg/HgO
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.1
0.0
0.5:1
1:1
2:1
5:1
10:1
20:1
연료 혼합비율 (에탄올:포르메이트)