



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월01일
 (11) 등록번호 10-1170487
 (24) 등록일자 2012년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 8/04 (2006.01) HO1M 8/10 (2006.01)
 HO1M 4/92 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0097507
 (22) 출원일자 2010년10월06일
 심사청구일자 2010년10월06일
 (65) 공개번호 10-2012-0045071
 (43) 공개일자 2012년05월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP20050071626 A
 KR1020100059098 A
 KR1020100088183 A
 JP20070122352 A

(73) 특허권자
 한국에너지기술연구원
 대전 유성구 장동 71-2
 (72) 발명자
 정두환
 대전광역시 유성구 장대로71번길 34, 푸르지오아파트 107동 1203호 (장대동)
 김상경
 대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 1003호 (어은동, 한빛아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 노경규

전체 청구항 수 : 총 10 항

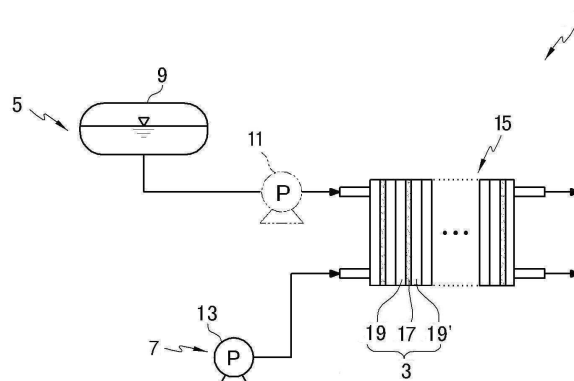
심사관 : 박길채

(54) 발명의 명칭 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법

(57) 요약

본 발명은 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법에 관한 것이다. 본 발명의 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법은, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 포함하는 스택을 적어도 하나 이상 포함하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법으로서, 상기 스택에 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계; 를 포함하며, 상기 전해질 막은 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성이 5 내지 200인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법을 제공한다. 여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임성엽

대전광역시 유성구 어은로 57, 116동 705호 (어은동, 한빛아파트)

백동현

대전광역시 유성구 구룡길 238 (구룡동)

이병록

대전광역시 동구 백룡로14번길 31-1 (자양동)

박영철

충청남도 예산군 예산읍 대회리 22-1

특허청구의 범위

청구항 1

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 적어도 두 개 이상 포함하는 스택을 포함하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법으로서,

상기 스택에 어느점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계; 를 포함하며,

상기 전해질 막은 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성(여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한다)이 5 내지 200인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정전압 조건은 단위 전지당 0.3 내지 0.5 V인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄화수소 연료와 상기 산화제는 2.5 내지 4.0λ의 화학양론비로 공급되는 것인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전해질 막은 수소 이온 전도성기를 갖는 고분자 전해질 막인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질 막은 수소 이온 전도성기를 갖는 탄화수소 전해질 막인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스택은 열적 절연 물질로 코팅되어 있는 것인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극은 백금계 촉매를 포함하는 것인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 백금계 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법.

청구항 9

서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 적어도 두 개 이상 포함하는 스택을 포함하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 활성화 방법으로서,

상기 스택에 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계; 를 포함하며,

상기 전해질 막은 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성(여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한다)이 5 내지 200인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 활성화 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄화수소 연료와 상기 산화제는 2.5 내지 4.0λ의 화학양론비로 공급되는 것인 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 활성화 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저온에서 외부 히팅 장치 없이 자체적으로 연료 전지 시스템을 활성화시킬 수 있으며 스택에 손상을 주지 않아 스택을 안전하게 보호할 수 있는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료 전지(Fuel cell)는 메탄올, 에탄올, 천연기체와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 반응 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.

[0003] 이러한 연료 전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 청정 에너지원으로서, 단위 전지의 적층에 의한 스택 구성으로 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점을 갖고 있으며, 소형 리튬 전지에 비하여 4-10배의 에너지 밀도를 나타내기 때문에 소형 및 이동용 휴대전원으로 주목받고 있다.

[0004] 이러한 연료 전지 시스템에 있어서, 전기를 실질적으로 발생시키는 스택은 막-전극 어셈블리(Membrane-

Electrode Assembly: MEA)와 세퍼레이터(Separator)(또는 바이폴라 플레이트(Bipolar Plate)라고도 함)로 이루어진 단위 셀이 수 개 내지 수 십개로 적층된 구조를 가진다. 상기 막-전극 어셈블리는 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막을 사이에 두고 애노드 전극(일명, “연료극” 또는 “산화 전극”이라 한다)과 캐소드 전극(일명 “공기극” 또는 “환원 전극”이라 한다)이 위치하는 구조를 가진다.

- [0005] 연료 전지에서 전기를 발생시키는 원리는 연료가 연료극인 애노드 전극으로 공급되어 애노드 전극의 촉매에 흡착되고, 연료가 산화되어, 수소 이온과 전자를 생성시키고, 이때 발생된 전자는 외부 회로에 따라 산화극인 캐소드 전극에 도달하며, 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통과하여 캐소드 전극으로 전달된다. 캐소드 전극으로 산화제가 공급되고, 이 산화제, 수소 이온 및 전자가 캐소드 전극의 촉매 상에서 반응하여 물을 생성하면서 전기를 발생시키게 된다.
- [0006] 연료 전지의 대표적인 예로는 고분자 전해질형 연료 전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 직접 메탄올형 연료 전지(Direct Oxidation Fuel Cell)를 들 수 있다. 상기 직접 메탄올형 연료 전지에서 연료로 메탄올을 사용하는 경우는 직접 메탄올 연료 전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)라 한다.
- [0007] 상기 고분자 전해질형 연료 전지는 에너지 밀도가 크고, 출력이 높다는 장점을 가지고 있으나, 수소 가스의 취급에 주의를 요하고 연료가스인 수소를 생산하기 위하여 메탄이나 메탄올 및 천연 가스 등을 개질하기 위한 연료 개질 장치 등의 부대 설비를 필요로 하는 문제점이 있다.
- [0008] 이에 반해 직접 메탄올형 연료 전지는 고분자 전해질형 연료 전지에 비해 에너지 밀도는 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮아, 상온에서 운전이 가능하며, 특히 연료 개질 장치가 필요하지 않는다는 장점이 있다.
- [0009] 또한 직접 메탄올형 연료 전지는 저온에서 작동할 수 있고, 가볍고, 크기가 작으면서도, 많은 양의 전기를 생성할 수 있다. 이에 최근에는 휴대용 전원으로 주목받고 있다.
- [0010] 이에, 최근에는 삼성, LG, 히타치, 소니, MTI 등의 많은 회사가 랩탑 컴퓨터 및 휴대폰용 직접 메탄올형 연료 전지 시스템에 대하여 발표하고 있다.
- [0011] 직접 메탄올형 연료 전지를 휴대용 전자 기기에 사용하기 위해서는, 영하와 같이 추운 온도에서도 작동이 시작되어야 한다. 그러나 연료 전지 작동 중 생성되는 물이, 영하의 온도에서 냉각되므로, 연료 전지가 영하의 추운 온도에서 작동이 시작되기 어려운 문제가 있다.
- [0012] 따라서, 연료 전지, 특히 직접 메탄올형 연료 전지를 외부 히팅 장치 없이 영하의 온도에서 작동시키기 위해서는, 연료 전지로부터 발생하는 열에 의하여 연료 전지가 가열되어 연료 전지 온도가 작동 가능한 온도로 빨리 증가하여야 하며, 이를 실현할 수 있는 기술에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 일 구현예는 저온에서 외부 히팅 장치 없이 자체적으로 연료 전지 시스템을 활성화시킬 수 있으며, 스택에 손상을 주지 않아 스택을 안전하게 보호할 수 있는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 포함하는 스택을 적어도 하나 이상 포함하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법으로서, 상기 스택에 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계; 를 포함하며, 상기 전해질 막은 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성이 5 내지 200인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법을 제공한다. 여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한

다.

- [0015] 상기 정전압 조건은 단위 전지당 0.3 내지 0.5 V인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 탄화수소 연료와 상기 산화제는 각각 2.5 내지 4.0λ의 화학양론비로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 탄화수소 연료는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 천연 가스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 그 중 메탄올 연료가 가장 효과적으로 활용될 수 있다.
- [0018] 상기 전해질 막으로는 수소 이온 전도성을 갖는 고분자 전해질 막 또는 탄화수소 전해질 막이 사용될 수 있다.
- [0019] 상기 스택은 열적 절연 물질로 코팅되어 사용될 수 있다.
- [0020] 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극은 백금계 촉매를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 백금계 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금, 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 적어도 두 개 이상 포함하는 스택을 포함하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 활성화 방법으로서, 상기 스택에 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계; 를 포함하며, 상기 전해질 막은 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성(여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한다)이 5 내지 200인 것을 특징으로 하는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 활성화 방법을 제공한다.
- [0023] 상기 탄화수소 연료와 상기 산화제는 2.5 내지 4.0λ의 화학양론비로 공급되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법 및 활성화 방법에 따르면, 저온에서 자체적으로 외부 히팅 장치 없이 연료 전지 시스템을 활성화시킬 수 있으며, 이를 통해 연료 전지 시스템의 에너지 효율을 향상시킬 수 있다. 아울러, 스택에 손상을 주지 않아 스택을 안전하게 보호할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 연료 전지 시스템의 개략적인 구조를 나타낸 도면.
- 도 2는 실험예 2 및 3의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프.
- 도 3은 실험예 2 및 3의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프.
- 도 4는 실험예 4의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프.
- 도 5는 실험예 5의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프.
- 도 6은 상기 실험예 6의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프.
- 도 7은 실험예 8의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프.
- 도 8은 실험예 9의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프.
- 도 9는 실험예 10의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프.
- 도 10은 실험예 11의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0027] 본 발명의 일 구현에는 직접 메탄올형 연료 전지 시스템의 저온 시동 방법을 제공하는 것이다.
- [0028] 본 명세서에 있어서, 스택이란, 막-전극 어셈블리와 세퍼레이터를 포함하는 단위 셀을 의미한다.
- [0029] 상기 저온 시동 방법은, 스택에 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료 및 산화제를 공급하면서, 정전압 조건으로 스택 온도가 30 내지 80℃에 도달할 때까지 구동시키는 단계를 포함한다.
- [0030] 이하 저온 시동 방법에 대하여 보다 자세하게 설명한다. 본 명세서에서 저온 시동 방법이란, -5 ℃ 이하의 낮은 온도에서 연료 전지 시스템을 구동시킬 수 있는 방법을 의미한다. 특히, 본 발명은 -10 ℃ 이하의 가혹한 환경에서 더욱 효과적이다. 다만, 이 온도 범위는 본 발명을 가장 효과적으로 활용할 수 있는 범위의 온도를 말하며, 이를 벗어나는 범위에 대해 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0031] 상기 스택을 저온에서 구동시키기 위하여는, 어는점이 외부 온도보다 낮은 농도 이상의 탄화수소 연료를 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어 3 내지 8M 농도의 고농도 탄화수소 연료가 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 이와 같이 고농도 탄화수소 연료를 사용하는 경우, 탄화수소 연료가 전해질 막을 투과하여, 애노드 전극에서 캐소드 전극으로 이동하고, 캐소드 전극에서 산화되어 캐소드 촉매의 피독, 연료 효율 감소 및 전극 전위 감소를 야기하는 연료 크로스 오버 문제가 있을 수 있으므로, 메탄올 투과 저감막을 사용하는 것이 바람직하다. 메탄올 투과 저감막에 대해서는 후술하도록 한다.
- [0032] 상기 정전압 조건은 단위전지 당 0.3 내지 0.5 V에서 실시할 수 있다. 정전압 조건의 전압을 상기와 같은 범위로 하면 DMFC 단위 전지의 출력을 안정적으로 얻을 수 있어 바람직하다.
- [0033] 상기 탄화수소 연료와 상기 산화제는 2.5 내지 4λ의 화학양론비 (stoichiometry)로 상기 스택에 공급하는 것이 적절하다.
- [0034] 상기 탄화수소 연료는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 천연 가스 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 적절하게 사용할 수 있다. 특히, 상기 탄화수소 연료는 메탄올을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0035] 상기 산화제는 공기를 적절하게 사용할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 스택은 열적 절연 물질로 코팅되어 있을 수 있다. 이와 같이 스택이 열적 절연 물질로 코팅되어 있으면, 스택 내에서 온도 증가율을 보다 향상시킬 수 있고 스택의 열 손실을 보다 효과적으로 방지할 수 있으며, 스택의 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0037] 상기와 같은 방식으로 직접 메탄올 연료전지를 저온 시동하면, 스택의 온도를 적정 출력(전력)을 얻을 수 있는 구동 온도인 30 내지 80℃까지 안정적으로 도달하게 할 수 있다.
- [0038] 스택 온도가 상기 범위로 증가하는 것은, 연료 전지 시스템의 스택의 전기화학적 반응에 의하여 전기를 발생시키면서 발생하는 열에 의한 것인데, 상기와 같은 방식을 적용할 경우 빠른 시간 내에 시스템의 열화 없이 안정적으로 스택의 온도를 적정 구동 온도 범위까지 상승시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명에서, 상기 막-전극 어셈블리는 서로 대향하여 위치하는 애노드 전극과 캐소드 전극, 및 이 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 막-전극 어셈블리를 포함한다. 이하, 막-전극 어셈블리의 구조에 대하여 설명하기로 한다.
- [0040] 상기 전해질 막으로는 메탄올 투과 저감막을 사용하는데, 메탄올 투과 저감막이란 이온전도도가 0.1S/cm 이상이고 상대선택성이 5 내지 200인 전해질 막을 말한다. 여기서, 상대선택성이란 [상기 전해질 막의 선택성/나피온 전해질 막의 선택성]을 말하며, 선택성이란 [이온전도도/메탄올 투과율]을 말한다.
- [0041] 메탄올이 연료극에서 공기극으로 전해질 막을 투과하여 넘어가면 공기극에서 산소와 직접 만나서 산화함으로써 이른바 혼합전위 (mixed potential)에 의해서 전압 손실이 생기고, 공기극의 촉매를 피독시켜서 성능을 저하시킬 뿐만 아니라 연료의 효율도 저하시키는 결과를 초래한다. 즉, 고농도의 메탄올을 DMFC에 적용하면 성능이 저하되고 약 5M 이상이 되면, 거의 운전이 불가능해진다.
- [0042] 본 발명에서는 저온 조건 하에서의 안정적인 시동을 위하여 3 내지 8M의 메탄올 연료를 사용하므로, 충분한 수소 이온전도성을 가지며 메탄올 크로스오버를 저감시킬 수 있도록 위와 같은 물성을 갖는 메탄올 투과 저감막을 사용한다.
- [0043] 상기 메탄올 투과 저감막으로는 예를 들어 위와 같은 물성을 갖는 고분자 전해질 막 및 탄화수소 전해질 막이

사용될 수 있다.

- [0044] 고분자 전해질 막은 예를 들어 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 갖고 있는 고분자 수지로 제조될 수 있다.
- [0045] 상기 고분자 수지의 대표적인 예로는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰과이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 또는 폴리페닐퀴놀살린계 고분자 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 폴리(피플루오로술폰산)(일반적으로 나피온으로 시판됨), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리[(2,2'-m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸][poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0046] 탄화수소 전해질 막으로는 수소 이온 전도성을 가지는 탄화수소 전해질 막이 사용될 수 있는데, 여기서 수소 이온 전도성기의 예로는 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0047] 상기 탄화수소 전해질 막의 탄화수소는 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리아릴렌에테르 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0048] 상기 캐소드 전극 및 애노드 전극은 전극 기재와 촉매층을 포함한다.
- [0049] 상기 촉매층에서 촉매로는 연료 전지의 반응에 참여하여, 촉매로 사용가능한 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 백금계 촉매를 사용할 수 있다. 상기 백금계 촉매로는 백금, 루테튬, 오스뮴, 백금-루테튬 합금, 백금-오스뮴 합금, 백금-팔라듐 합금 또는 백금-M 합금(M은 Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Mo, W, Rh 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속) 중에서 선택되는 1종 이상의 촉매를 사용할 수 있다. 이와 같이 애노드 전극과 캐소드 전극은 동일한 물질을 사용하여도 무방하나, 직접 산화 연료 전지에서는 애노드 전극 반응 중에서 발생하는 CO에 의한 촉매 피독 현상이 발생함에 따라 이를 방지하기 위하여, 백금-루테튬 합금 촉매가 애노드 전극 촉매로는 보다 바람직하다. 구체적인 예로는 Pt, Pt/Ru, Pt/W, Pt/Ni, Pt/Sn, Pt/Mo, Pt/Pd, Pt/Fe, Pt/Cr, Pt/Co, Pt/Ru/W, Pt/Ru/Mo, Pt/Ru/V, Pt/Fe/Co, Pt/Ru/Rh/Ni 및 Pt/Ru/Sn/W으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [0050] 또한 이러한 금속 촉매는 금속 촉매 자체(black)로 사용할 수도 있고, 담체에 담지시켜 사용할 수도 있다. 이 담체로는 흑연, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 와이어, 카본 나노 볼 또는 활성 탄소 등의 탄소계 물질을 사용할 수도 있고, 또는 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아 등의 무기물 미립자를 사용할 수도 있으나, 일반적으로 탄소계 물질이 사용되고 있다. 담체에 담지된 귀금속을 촉매로 사용하는 경우에는 상용화된 시판되는 것을 사용할 수도 있고, 또한 담체에 귀금속을 담지시켜 제조하여 사용할 수도 있다. 담체에 귀금속을 담지시키는 공정은 당해 분야에서 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하여도, 당해 분야에 종사하는 사람들에게 쉽게 이해될 수 있는 내용이다.
- [0051] 상기 촉매층은 또한 촉매층의 접착력 향상 및 수소 이온의 전달을 위하여 바인더 수지를 더 포함할 수도 있다.
- [0052] 상기 바인더 수지로는 수소 이온 전도성을 갖는 고분자 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스포닌산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 교환기를 갖고 있는 고분자 수지는 모두 사용할 수 있다. 바람직하게는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰과이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 또는 폴리페닐퀴놀살린계 고분자 중에서 선택되는 1종 이상의 수소 이온 전도성 고분자를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리(피플루오로술폰산), 폴리(피플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리(2,2'-m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸[poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole) 또는 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 1종 이상의 수소 이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 수소 이온 전도성 고분자는 측쇄 말단의 양이온 교환기에서 H를 Na, K, Li, Cs 또는 테트라부틸암모늄으로 치환할 수도 있다. 측쇄 말단의 이온 교환기에서 H를 Na으로 치환하는 경우에는 촉매 조성물 제조시 NaOH를, 테트라부틸암모늄으로 치환하는 경우에는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드를 사용하여 치환하며, K, Li 또는 Cs도 적절한 화합물을 사용하여 치환할 수 있다. 이 치환 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세

서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0054] 상기 바인더 수지는 단일물 또는 혼합물 형태로 사용가능하며, 또한 선택적으로 고분자 전해질 막과의 접착력을 보다 향상시킬 목적으로 비전도성 화합물과 함께 사용될 수도 있다. 그 사용량은 사용 목적에 적합하도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 비전도성 화합물로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라 플루오로에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌- 퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 (ethylene/tetrafluoroethylene(ETFE)), 에틸렌클로로트리플루오로-에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 도데실벤젠술폰산 및 소르비톨(Sorbitol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것이 보다 바람직하다.
- [0056] 상기 전극 기재는 전극을 지지하는 역할을 하면서 촉매층으로 연료 및 산화제를 확산시켜 촉매층으로 연료 및 산화제가 쉽게 접근할 수 있는 역할을 한다. 상기 전극 기재로는 도전성 기재를 사용하며 그 대표적인 예로 탄소 페이퍼(carbon paper), 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 금속천(섬유 상태의 금속으로 구성된 다공성의 필름 또는 고분자 섬유로 형성된 천의 표면에 금속 필름이 형성된 것을 말함)이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 또한 상기 전극 기재는 불소 계열 수지로 발수 처리한 것을 사용하는 것이 연료 전지의 구동시 발생하는 물에 의하여 반응물 확산 효율이 저하되는 것을 방지할 수 있어 바람직하다. 상기 불소 계열 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드알콕시비닐 에테르, 플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌(Fluorinated ethylene propylene), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 또는 이들의 코폴리머를 사용할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 전극 기재에서의 반응물 확산 효과를 증진시키기 위한 미세 기공층(microporous layer)을 더욱 포함할 수도 있다. 이 미세 기공층은 일반적으로 입경이 작은 도전성 분말, 예를 들어 탄소 분말, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 활성 탄소, 카본 파이버, 풀러렌(fullerene), 카본 나노 튜브, 카본 나노 와이어, 카본 나노 혼(carbon nano-horn) 또는 카본 나노 링(carbon nano ring)을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 미세 기공층은 도전성 분말, 바인더 수지 및 용매를 포함하는 조성물을 상기 전극 기재에 코팅하여 제조된다. 상기 바인더 수지로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌, 폴리퍼플루오로알킬비닐에테르, 폴리퍼플루오로술폰플루오라이드, 알콕시비닐 에테르, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스아세테이트 또는 이들의 코폴리머 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 용매로는 에탄올, 이소프로필알코올, n-프로필알코올, 부틸알코올 등과 같은 알코올, 물, 디메틸아세트아마이드, 디메틸술폰사이드, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 코팅 공정은 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법 또는 닥터 블레이드를 이용한 코팅법 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 연료 전지 시스템은 상기 스택과, 연료 공급부 및 산화제 공급부를 포함한다.
- [0061] 상기 연료 공급부는 연료를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 하며, 상기 산화제 공급부는 산소 또는 공기와 같은 산화제를 상기 전기 발생부로 공급하는 역할을 한다.
- [0062] 본 발명의 연료 전지 시스템의 개략적인 구조를 도 1에 나타내었으며, 이를 참조로 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다. 도 1에 나타낸 구조는 연료 및 산화제를 펌프를 사용하여 전기 발생부로 공급하는 시스템을 나타내었으나, 본 발명의 연료 전지 시스템이 이러한 구조에 한정되는 것은 아니며, 펌프를 사용하지 않는 확산 방식을 이용하는 연료 전지 시스템 구조에 사용할 수도 있음은 당연한 일이다.
- [0063] 본 발명의 연료 전지 시스템(1)은 연료의 산화 반응과 산화제의 환원 반응을 통해 전기 에너지를 발생시키는 적어도 하나의 전기 발생부(3)와, 상기한 연료를 공급하는 연료 공급부(5)와, 산화제를 상기 전기 발생부(3)로 공급하는 산화제 공급부(7)를 포함하여 구성된다.
- [0064] 또한 상기 연료를 공급하는 연료 공급부(5)는 연료를 저장하는 연료 탱크(9), 연료 탱크(9)에 연결 설치되는 연료 펌프(11)를 구비할 수 있다. 상기한 연료 펌프(11)는 소정의 펌핑력에 의해 연료 탱크(9)에 저장된 연료를 배출시키는 기능을 하게 된다.
- [0065] 상기 전기 발생부(3)로 산화제를 공급하는 산화제 공급부(7)는 소정의 펌핑력으로 산화제를 흡입하는 적어도 하

나의 산화제 펌프(13)를 구비한다.

- [0066] 상기 전기 발생부(3)는 연료와 산화제를 산화 및 환원 반응시키는 막-전극 어셈블리(17)와 이 막-전극 어셈블리의 양측에 연료와 산화제를 공급하기 위한 세퍼레이터(19,19')로 구성되며, 이러한 전기 발생부(3)가 적어도 하나 모여 스택(15)을 구성한다.
- [0067] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0068] [실시예]
- [0069] 모든 실험은 동일한 영하 이하의 온도를 유지하기 위하여, 온도 및 습도를 조절할 수 있는 환경 챔버(JEIO-Tech, TH-G 180, 한국)에서 실시하였다.
- [0070] (실험예 1): 스택의 제조
- [0071] PtRu/C 애노드 촉매(HISPEC 12100, Johnson Matthey, UK)의 로딩량은 2.0mg/cm²으로 나피온/H₂O/2-프로판올 바인더액을 혼합하여 애노드 전극용 촉매 조성물을 제조하였다. 이 촉매 조성물을 5 중량% 폴리테트라플루오로에틸렌으로 처리된 탄소지 전극 기재(TGP-H060, Toray carbon, 일본)에 도포하여 애노드 전극을 제조하였다. 애노드 전극에서, PtRu/C 애노드 촉매의 로딩량은 2.0mg/cm²이었다.
- [0072] 아울러, 캐소드용 기체 확산층으로는 미세기공층을 갖는 SGL 탄소지(®SIGRACET GDL 25BC, SGL Carbon 독일)을 사용하였다. 이때 Pt/C 캐소드 촉매(HISPEC 12100, Johnson Matthey, UK) 로딩량은 백금 중량 기준으로 2.0 mg/cm²으로 하였다.
- [0073] 상기 각 전극의 활성 전극 면적은 30cm²이었다.
- [0074] 제조된 애노드 전극 및 캐소드 전극과 두께 20μm인 탄화수소 전해질 막(PF DM-1-20-HB-o, 폴리퓨얼사)을 이용하여 Carver Laboratory Press(Carver, Model M, USA)를 사용하여 150℃에서 1분 동안 50kg 미만의 압력하에서 핫-프레스하여, 막-전극 어셈블리를 제조하였다.
- [0075] 상기 막-전극 어셈블리와 그라파이트 바이폴라 플레이트를 포함하는 단위 셀을 10개 적층하여 스택을 제조하였다.
- [0076] (실험예 2)
- [0077] 실험예 1에서 제조된 스택과, 3M의 메탄올을 각각 챔버 내에서 -5℃로 유지한 후, 상기 스택에 -5℃로 유지된 3M 메탄올과 공기를 각각 3.0, 3.5λ의 화학양론비로 주입하고, 0.5A의 정전류 조건으로 구동하였다.
- [0078] (실험예 3)
- [0079] 0.5A의 정전류 조건 대신 1.0A의 정전류 조건으로 구동한 것을 제외하고는 상기 실험예 2와 동일하게 실시하였다.
- [0080] 상기 실험예 2 및 3의 조건으로 구동한 시간에 따른, 전압 변화를 도 2에 나타내었고, 온도 변화를 도 3에 나타내었다.
- [0081] 도 2에 나타낸 것과 같이, 0.5A 및 1.0A의 전류를 -5℃에서 스택에 공급하면, 스택 전압은 순간적으로 0.5A 전류를 공급한 실험예 2의 경우에는 약 8.0V에서 3.38V로 저하되고, 1.0A 전류를 공급한 실험예 3의 경우에는 약 8.0V에서 2.16V로 저하되고, 30분간 5.14V 및 4.63V로 점진적으로 회복됨을 알 수 있다.
- [0082] 결과적으로 출력 특성은 -5℃에서 1.7W 및 2.16W의 낮은 출력으로 시작하여, 약 30분 후, 2.57W 및 4.43W로 각각 증가하였음을 알 수 있다.
- [0083] 또한, 도 3에 나타낸 것과 같이, 0.5A 및 1.0A의 전류를 -5℃에서 스택에 인가하면, 스택 온도는 각각 34℃(실험예 2) 및 39℃(실험예 3)로 증가함을 알 수 있다. 이러한 출력 증가는 스택 온도 증가 때문인 것으로 생각된다. 또한, 외부 열원이 없기에, 이 온도 증가는 내부 발열 반응 때문임을 예측할 수 있다.
- [0084] (실험예 4)
- [0085] 0.5A의 정전류 조건 대신, 0.5A에서 4A로 단계적으로 증가시키면서, 구동시킨 것을 제외하고는 상기 실험예 2와

동일하게 실시하였다.

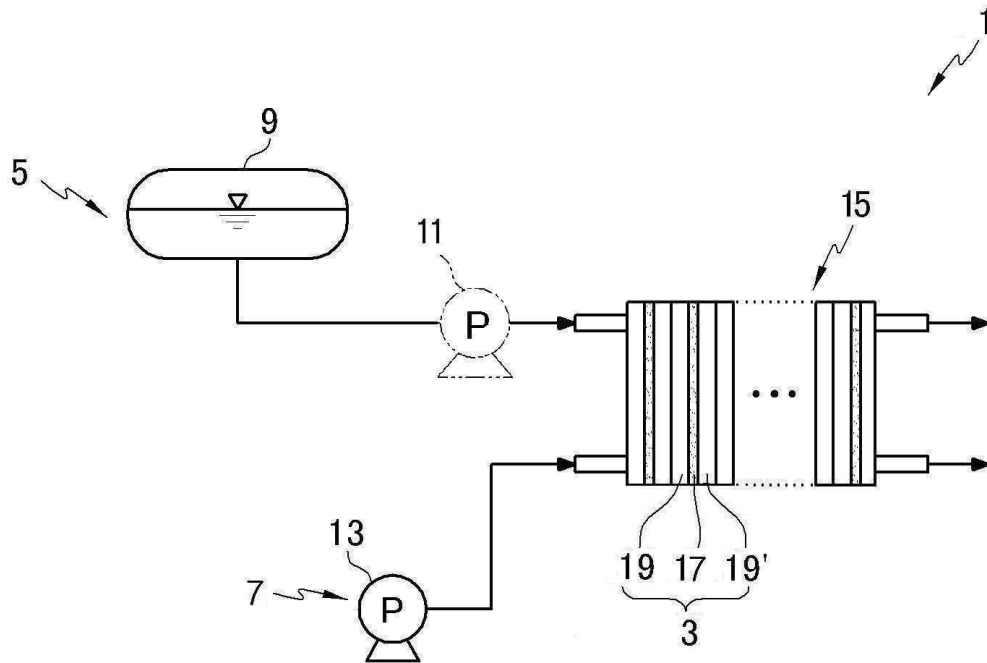
- [0086] 실험예 4의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 것과 같이, 전류를 변화시키면서 구동시킨 경우에는 전압이 초기에 급격하게 저하되다가 서서히 증가하기는 하나, 여전히 낮은 전압을 나타내고 있다.
- [0087] 또한, 스택 온도 또한, 20분을 구동하여도, 약 20℃ 정도로, 도 3에 나타낸 결과와 비교하여 온도 증가가 크지 않음을 알 수 있다
- [0088] 또한, 도 4에 나타낸 것과 같이, 스택의 온도가 증가할수록 스택의 전압은 어느 정도 유지되는 상태(steady-state)를 나타내고 있으며, 이는 영하 이하의 낮은 온도에서 스택의 전압은 스택 온도에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있다.
- [0089] (실험예 5)
- [0090] 0.5A의 정전류 조건 대신, 4V의 정전압으로 구동시킨 것을 제외하고는 상기 실험예 2와 동일하게 실시하였다.
- [0091] 실험예 5의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 측정하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타낸 것과 같이, 초기에는 약 0.3A의 매우 낮은 전류가 얻어졌으나, 스택 온도가 증가하면서, 전류가 향상됨을 알 수 있다. 결과적으로 스택 온도는 -5℃에서 52℃로 증가하고, 출력은 9.7W가 나타났음을 알 수 있다.
- [0092] 도 4 및 도 5에 나타낸 결과로부터, 스택 온도가 실온에 도달하고 나면, 스택의 성능이 유지됨을 알 수 있다. 또한, 정전압 모드로 구동시킨 실험예 5의 경우, 출력 특성이 약 9.7W로, 정전류 모드로 구동시킨 경우 출력 특성 8.2W보다 높게 나타났음을 알 수 있다.
- [0093] (실험예 6)
- [0094] 실험예 1에서 제조된 스택과, 5M의 메탄올을 각각 챔버 내에서 -10℃로 유지한 후, 상기 스택에 -10℃로 유지된 5M 메탄올과 공기를 각각 3.0, 3.5λ의 화학양론비로 주입하고, 0.5A의 정전류 조건으로 구동하였다.
- [0095] 상기 실험예 6의 조건으로 구동한 시간에 따른, 전압 변화를 도 6에 나타내었다. 초기에는 전압이 2.69V로 약간 저하되었으며, 이는 -5℃에서 일어난 전압 강하 3.38V보다 크나, 곧 전압이 다시 상승하여, 5.12V로 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 도 6에 나타낸 것과 같이, 스택 온도는 51℃까지 매우 높게 증가하였으며, 이는 5M 메탄올 사용으로 인한 크로스오버 때문인 것으로 예상된다.
- [0096] (실험예 7)
- [0097] 1.0A의 정전류 조건으로 구동한 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0098] 상기 실험예 7의 조건으로 구동시킨 경우, 전압이 0.1V 미만으로 너무 낮아, 더 이상의 실험이 무의미하였다.
- [0099] (실험예 8)
- [0100] 0.5A의 정전류 조건 대신, 0.5A에서 2.5A로 단계적으로 증가시키면서, 구동시킨 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0101] 실험예 8의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 측정하여, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0102] 도 7에 나타낸 것과 같이, 초기에 스택 전압이 2.22V로 급격하게 저하되었으나, 시간이 지날수록 스택 온도가 증가하여, 스택 전압은 다시 향상되었음을 알 수 있다. 또한, 전류가 1.5A보다 증가한 경우, 거의 상온에서 나타나는 특성이 얻어짐을 알 수 있다.
- [0103] 또한, 스택 온도가 별도의 열원이 없음에도 약 60℃까지 증가하였으며, 출력이 8.93W가 얻어졌음을 알 수 있다.
- [0104] (실험예 9)
- [0105] 0.5A의 정전류 조건 대신, 4V의 정전압으로 구동시킨 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0106] 실험예 9의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 측정하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타낸 것과 같이, 구동 초기에 0.51W의 낮은 출력에서 시작하였으나, 8.7W까지 증가하였고, 온도는 63

℃까지 증가하였음을 알 수 있다. 또한 정전압 모드가 정전류 모드보다 우수한 결과를 나타냈다.

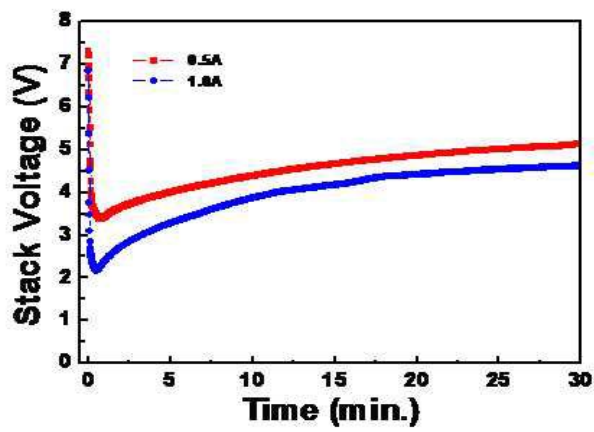
- [0107] (실험예 10)
- [0108] 실험예 1에서 제조된 스택과, 8M의 메탄올을 각각 챔버 내에서 -15℃로 유지한 후, 상기 스택에 -15℃로 유지된 8M 메탄올과 공기를 3.0, 3.5λ의 화학양론비로 주입하고, 0.5A의 정전류 조건으로 구동하였다.
- [0109] 도 9는 실험예 10의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 구동이 개시된 시점부터 52초가 경과한 시점까지 전압이 급격히 감소하여 0.1V 정도까지 떨어짐을 알 수 있다.
- [0110] (실험예 11)
- [0111] 0.5A의 정전류 조건 대신, 4V의 정전압으로 구동시킨 것을 제외하고는 상기 실험예 6과 동일하게 실시하였다.
- [0112] 상기 실험예 10의 조건으로 구동한 시간에 따른, 전압 변화를 도 9에 나타내었다.
- [0113] 실험예 11의 조건으로 구동한 시간에 따른 전압, 전류 및 온도 변화를 측정하여, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10에 나타난 것과 같이, 스택 온도가 증가하기 시작하면, 전류 또한 증가하여 출력이 향상되고, 온도는 51℃까지 증가함을 알 수 있다.
- [0114] 위 실험예 1 내지 실험예 11에 실험 결과를 종합하여 보면, 전류를 일정하게 유지하여 시동을 하는 정전류 방식의 경우 시동과 함께 전압이 급격히 낮아져 스택에 손상이 갈 수 있는 정도까지 전압이 떨어지는 것을 확인할 수 있으며, 온도가 낮아지고 전류가 높아짐에 따라 구동이 전혀 불가능한 상태에까지 이르는 것을 알 수 있다.
- [0115] 전류를 단계적으로 올려 주는 시동 방식의 경우도 전압이 떨어지는 정도를 어느 정도 제한하는 효과는 있었으나, 구동 초기에 급격한 전압 감소로 인해 낮은 온도 조건 하에서는 역시 스택에 손상을 주거나 구동이 불가능할 것으로 예상되었다.
- [0116] 반면, 전압을 일정하게 유지하여 시동을 하는 정전압 방식의 경우 안정적인 온도 상승과 전류 상승으로 적정 구동 온도 범위까지 온도 상승이 가능하였고, 출력이 있어서도 가장 우수한 결과를 나타내었다.
- [0117] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

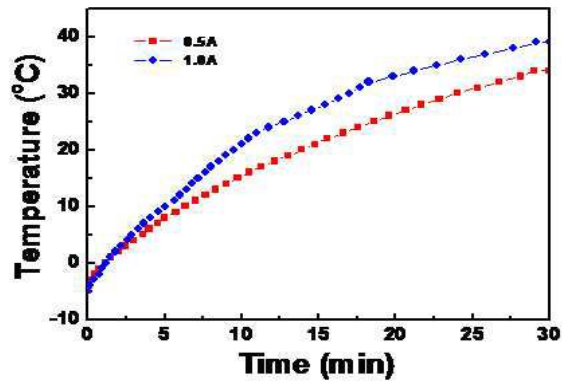
도면1



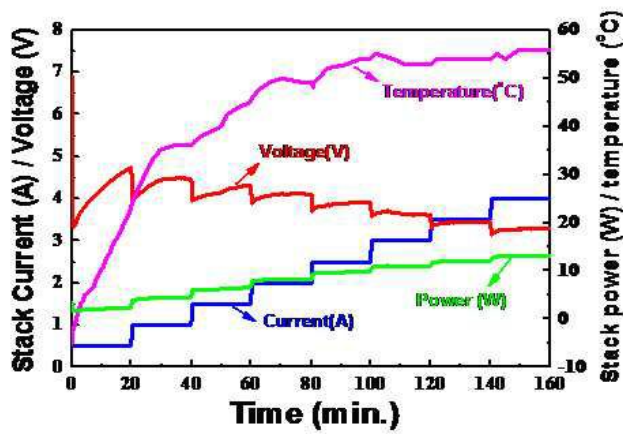
도면2



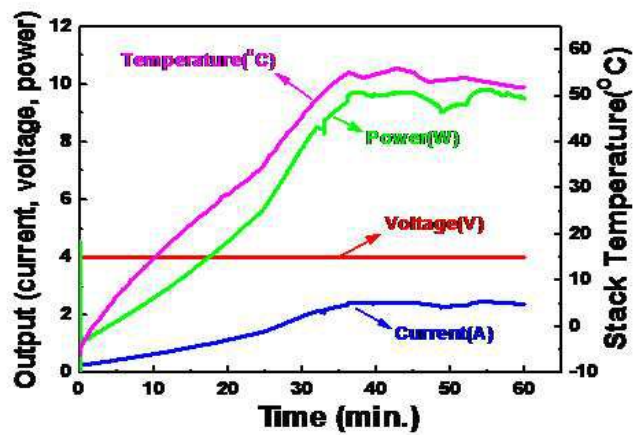
도면3



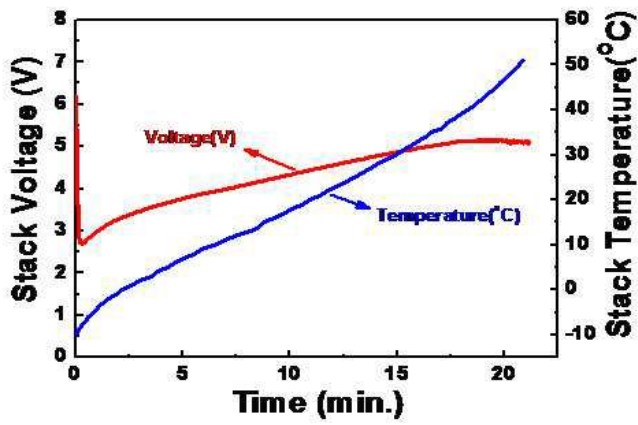
도면4



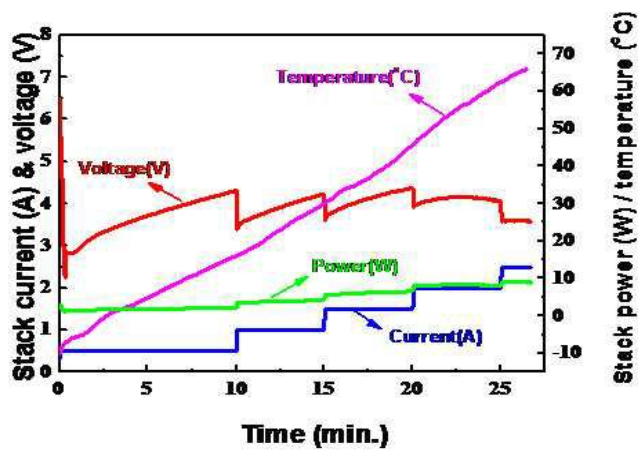
도면5



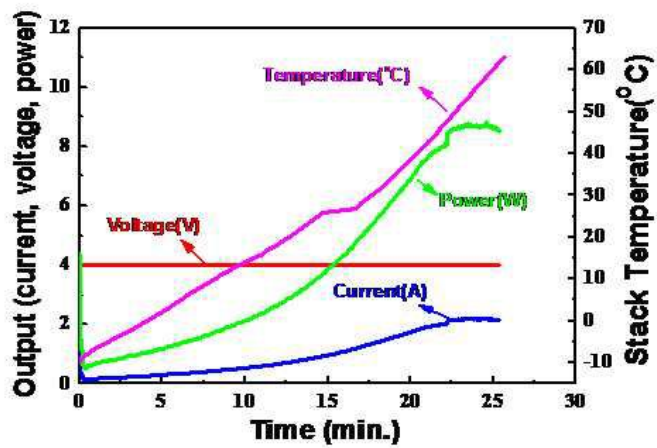
도면6



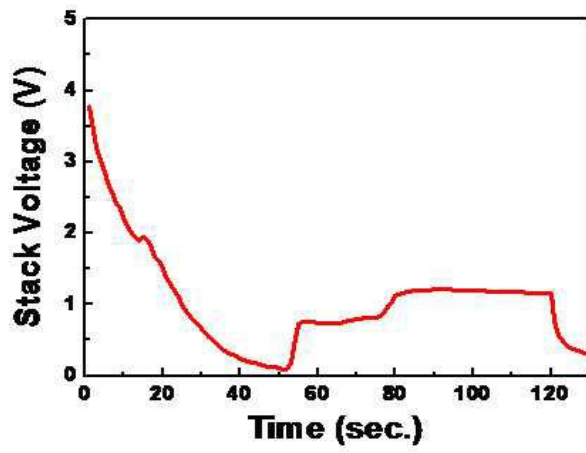
도면7



도면8



도면9



도면10

