



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월22일
(11) 등록번호 10-1257117
(24) 등록일자 2013년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008872
(22) 출원일자(국제) 2005년09월15일
 심사청구일자 2010년09월15일
(85) 번역문제출일자 2007년04월19일
(65) 공개번호 10-2007-0056152
(43) 공개일자 2007년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/033117
(87) 국제공개번호 WO 2006/034014
 국제공개일자 2006년03월30일
(30) 우선권주장
 10/944,998 2004년09월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
 JP2004134294 A*
 JP2001118591 A
 US6335112 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
 스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
 프레이, 매튜 에이치.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427쓰리엠 센터
 함록, 스티븐 제이.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
 피스 박스 33427쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
(74) 대리인
 김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 3 항

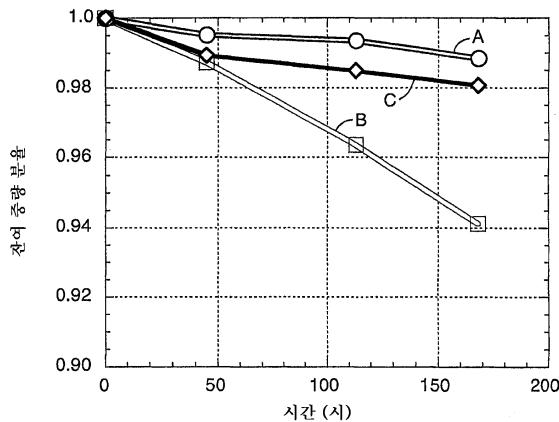
심사관 : 양경식

(54) 발명의 명칭 내구성 연료 전지

(57) 요 약

산화망간을 포함하는, 내구성이 향상된 연료 전지용 막 전극 조립체 및 연료 전지용 중합체 전해질 막이 제공된다. 그의 제조 방법 또한 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

하우겐, 그레고리 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터

팜, 팻 티.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

불소를 40 중량% 이상 함유하는 중합체 전해질 및 1종 이상의 산화망간을 포함하고, 중합체 전해질 막의 두께를 가로지르는 상기 1종 이상의 산화망간의 분포 변화가 $\pm 50\%$ 를 초과하지 않으며, 상기 1종 이상의 산화망간이 중합체 전해질 막의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 존재하는 중합체 전해질 막을 포함하는 연료 전지용 막 전극 조립체.

청구항 2

- a) 산성 관능기를 포함하고, 불소를 40 중량% 이상 함유하는 중합체 전해질을 제공하는 단계;
 - b) 1종 이상의 산화망간을 중합체 전해질 막의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량 퍼센트가 되는 양으로 가하는 단계; 및
 - c) 상기 중합체 전해질을 포함하며, 중합체 전해질 막의 두께를 가로지르는 각 산화망간의 분포 변화가 $\pm 50\%$ 를 초과하지 않는 중합체 전해질 막을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 연료 전지용 중합체 전해질 막의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 따른 방법을 포함하고, 추가로 d) 상기 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 조립체를 형성하는 단계를 포함하는, 연료 전지용 막 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 산화망간을 포함하는, 내구성이 향상된 연료 전지용 막 전극 조립체, 연료 전지용 중합체 전해질 막 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

문현[Ludvigson, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1269-1276; Michas, J. Membrane Sci., 29 (1986) 239-257; 일본 공개 공보 2001/118591 (Morimoto)]은 막을 금속염의 용액에 침지시킨 다음 산화하여 최종 생성물에서 금속 염을 금속 산화물로 전환시키는 것으로 일반적으로 기술되어 있는 방법으로 제조되는 중합체 전해질 막을 개시하고 있다. 루드빅선(Ludvigson) 및 미카스(Michas)는 최종 생성물 중 금속 산화물의 분포 결과를 논의하고 있다. 금속은 Mn(상기 루드빅선의 문현) 및 Ru(상기 미카스 및 모리모토의 문현)을 포함한다.

[0003]

미국 특허 제6,335,112호에서 아수카베(Asukabe)는 MnO_2 를 포함하는 여러 촉매 중 하나일 수 있는 촉매를 함유

하는 탄화수소계 고체 중합체 전해질을 포함하는 중합체 전해질 막을 개시하고 있다.

[0004] 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 화학식 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\text{CF}=\text{CF}_2$ 에 따른 공단량체와의 공중합체는 공지되어 있으며, 술폰산 형태, 즉, FSO_2^- 말단기가 HSO_3^- 로 가수분해된 형태로 상표명 나피온(Nafion)® (제조원: DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware)으로 시판되고 있다. 나피온®은 연료 전지용 중합체 전해질 막의 제조에 통상적으로 사용된다.

[0005] 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 화학식 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\text{CF}=\text{CF}_2$ 에 따른 공단량체와의 공중합체는 공지되어 있으며, 술폰산 형태, 즉, FSO_2^- 말단기가 HSO_3^- 로 가수분해된 형태로 연료 전지용 중합체 전해질 막을 제조하는데 사용된다.

[0006] 미국 특허 출원 제10/325,278호(2002년 12월 19일 출원)는 두께가 90 마이크론 이하이며, 고도로 플루오르화된 주쇄 및 화학식 $\text{YOSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\text{CF}=\text{CF}_2$ 에 따른 반복적인 펜던트 기(여기서, Y는 H^+ 또는 알칼리 금속 양이온과 같은 1가 양이온임)를 포함하는 중합체를 포함하는 중합체 전해질 막을 개시하고 있다. 전형적으로, 막은 캐스팅된 막이다. 전형적으로, 중합체는 22,000 초과의 수화된 생성물이다. 전형적으로, 중합체는 800 내지 1200의 당량을 갖는다.

<발명의 요약>

[0008] 요약하여, 본 발명은 고도로 플루오르화된 중합체 전해질 및 1종 이상의 산화망간을 포함하며, 중합체 전해질 막의 두께를 가로지르는 상기 산화망간의 분포가 균일한 중합체 전해질 막을 포함하는 연료 전지용 막 전극 조립체를 제공한다. 전형적으로, 고도로 플루오르화된 중합체 전해질은 퍼플루오르화된 것이다. 전형적으로, 산화망간은 중합체 전해질 막의 총 중량에 대해 0.01 내지 5 중량 퍼센트, 보다 전형적으로는 0.1 내지 1 중량 퍼센트, 가장 전형적으로는 0.2 내지 0.3 중량 퍼센트의 양으로 존재한다. 산화망간은 MnO_2 일 수 있다. 산화망간은 Mn_2O_3 일 수 있다. 전형적으로, 중합체 전해질은 1000 이하, 보다 전형적으로는 900 이하, 가장 전형적으로는 800 이하의 당량을 갖는다. 중합체 전해질은 화학식 $\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 또는 화학식 $\text{-O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 에 따른 펜던트 기를 포함할 수 있다.

[0009] 다른 측면에서, 본 발명은 a) 산성 관능기를 포함하는 고도로 플루오르화된 중합체 전해질을 제공하는 단계; b) 1종 이상의 산화망간을 중합체 전해질 막의 총 중량에 대해 0.01 내지 5 중량 퍼센트가 되는 양으로 가하는 단계; 및 c) 상기 중합체 전해질을 포함하며, 중합체 전해질 막의 두께를 가로지르는 각 산화망간의 분포가 균일한 중합체 전해질 막을 형성하는 단계를 포함하는, 연료 전지용 중합체 전해질 막의 제조 방법을 제공한다. 전형적으로, 고도로 플루오르화된 중합체 전해질은 퍼플루오르화된 것이다. 전형적으로, 산화망간은 0.1 내지 1 중량 퍼센트, 가장 전형적으로는 0.2 내지 0.3 중량 퍼센트의 양으로 존재한다. 산화망간은 MnO_2 일 수 있다. 산화망간은 Mn_2O_3 일 수 있다. 전형적으로, 중합체 전해질은 1000 이하, 보다 전형적으로는 900 이하, 가장 전형적으로는 800 이하의 당량을 갖는다. 중합체 전해질은 화학식 $\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 또는 화학식 $\text{-O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 에 따른 펜던트 기를 포함할 수 있다.

[0010] 또 다른 측면에서, 본 발명은 본 명세서에 기재된, 중합체 전해질 막을 제조하기 위한 임의의 방법을 포함하고, 추가로 d) 상기 중합체 전해질 막을 포함하는 막 전극 조립체를 제조하는 단계를 포함하는, 연료 전지용 막 전극 조립체의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 본 명세서에서, 중합체 막에서의 첨가제 분포가 "균일하다"는 것은 존재하는 첨가제 양이 $\pm 90\%$, 보다 전형적으로는 $\pm 50\%$, 보다 전형적으로는 $\pm 20\%$ 를 초과하지 않게 차이나는 것을 의미하며;

[0012] 중합체의 "당량"(EW)은 1 당량의 염기를 중화할 수 있는 중합체의 중량을 의미하며;

[0013] "고도로 플루오르화된"이란 불소를 40 중량% 이상, 전형적으로는 50 중량% 이상, 보다 전형적으로는 60 중량% 이상 함유하는 것을 의미한다.

[0014] 본 발명의 잇점은 내구성이 향상된 연료 전지용 막 전극 조립체, 중합체 전해질 막 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0018]

본 발명은 고도로 플루오르화되거나 퍼플루오르화된 중합체 전해질 및 MnO_2 또는 Mn_2O_3 와 같은 1종 이상의 산화망간을 포함하며, 중합체 전해질 막의 두께를 가로지르는 산화망간의 분포가 균일한 중합체 전해질 막을 포함하는 연료 전지용 막 전극 조립체를 제공한다.

[0019]

본 발명에 따른 막 전극 조립체(MEA) 및 중합체 전해질 막(PEM)은 연료 전지에 사용된다. MEA는 수소 연료 전지와 같은 양성자 교환 막 연료 전지의 핵심 부재이다. 연료 전지는 수소와 같은 연료 및 산소와 같은 산화제의 촉매된 조합물에 의해 사용 가능한 전기를 발생시키는 전기화학 전지이다. 전형적인 MEA는 고체 전해질로서 작용하는 중합체 전해질 막(PEM) (이온 전도막(ICM)으로도 알려짐)을 포함한다. PEM의 한쪽 면은 양극 전극층과 접해 있으며, 반대쪽 면은 음극 전극층과 접해 있다. 사용 시에 전형적으로, 양성자가 수소 산화 반응을 통해 양극에서 형성되어 PEM을 가로질러 음극으로 수송된 후, 거기서 산소와 반응하여 전극들을 연결하는 외부 회로에 전류가 흐르게 한다. 각 전극층은 전형적으로 백금 금속을 포함하는 전기 화학 촉매를 포함한다. PEM은 반응물 기체 사이에 내구성이 있고, 비-다공성이며, 전기적으로 비-전도성인 기계적 차단층을 형성하나, H^+ 이온은 쉽게 통과시킨다. 기체 확산층(GDL)은 양극과 음극 전극 물질 사이에서 기체의 수송을 촉진하고, 전류를 전도한다. GDL은 다공성이며, 전기적으로 전도성이고, 전형적으로 탄소 섬유로 구성된다. 또한, GDL은 유체 수송층(FTL) 또는 확산/집전체(DCC)로 불릴 수 있다. 일부 실시태양에서, 양극 및 음극 전극층을 GDL에 도포하고, 생성된 촉매-코팅된 GDL을 PEM과 샌드위치하여 5층 MEA를 형성한다. 5층 MEA의 5개의 층은 양극 GDL, 양극 전극층, PEM, 음극 전극층 및 음극 GDL 순서로 존재한다. 다른 실시태양에서, 양극 및 음극 전극층을 PEM의 양쪽 면에 도포하고, 생성된 촉매-코팅된 막(CCM)을 2개의 GDL 사이에 샌드위치식으로 삽입하여 5층 MEA를 형성한다.

[0020]

본 발명에 따른 PEM은 임의의 적절한 중합체 전해질을 포함할 수 있다. 전형적으로, 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 통상의 주쇄에 결합되어 있는 음이온성 관능기를 포함하는데, 음이온성 관능기는 전형적으로는 슬픈산기이지만 카르복실산 기, 이미드 기, 아미드 기 또는 다른 산성 관능기도 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 고도로 플루오르화되며, 가장 전형적으로는 퍼플루오르화된다. 본 발명에 유용한 중합체 전해질은 전형적으로는 테트라플루오로에틸렌과 1종 이상의 플루오르화된 산-관능성 공단량체와의 공중합체이다. 전형적인 중합체 전해질은 나피온(Nafion)® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) 및 플레미온(Flemion)® (Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan)을 포함한다. 중합체 전해질은 미국 특허 출원 제10/322,254호, 제10/322,226호 및 제10/325,278호에 기재되어 있는, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 $FSO_2-CF_2CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 의 공중합체일 수 있다. 중합체는 전형적으로 1200 이하, 보다 전형적으로는 1100 이하, 보다 전형적으로는 1000 이하, 보다 전형적으로는 900 이하, 보다 전형적으로는 800 이하의 당량(EW)을 갖는다.

[0021]

중합체는 임의의 적절한 방법에 의해 막으로 성형될 수 있다. 중합체는 전형적으로는 혼탁액으로부터 캐스팅된다. 바 코팅, 스프레이 코팅, 슬릿 코팅, 브러쉬 코팅 등을 포함하는 임의의 적절한 캐스팅 방법이 사용될 수 있다. 다른 방식으로는, 막은 압출과 같은 용융 공정으로 순수한 중합체로부터 형성될 수 있다. 형성된 후에, 막은 전형적으로 120°C 이상, 보다 전형적으로는 130 °C 이상, 가장 전형적으로는 150 °C 이상에서 어닐링될 수 있다. PEM의 두께는 전형적으로 50 마이크론 미만, 보다 전형적으로는 40 마이크론 미만, 보다 전형적으로는 30 마이크론 미만, 가장 전형적으로는 약 25 마이크론 미만이다.

[0022]

본 발명의 하나의 실시태양에서, 막을 형성하기 전에 MnO_2 또는 Mn_2O_3 와 같은 1종 이상의 산화망간을 중합체 전해질에 가할 수 있다. 전형적으로, 산화물은 중합체 전해질과 잘 혼합되어 실질적으로 균일한 분포를 이룬다. 혼합은 밀링(milling), 혼련(kneading) 등을 포함하는 임의의 적절한 방법에 의해 이루어지며, 용매가 혼입되거나 혼입되지 않고서 일어날 수 있다. 첨가되는 산화물의 양은 최종 중합체 전해질 또는 PEM의 총 중량을 기준으로 하여, 전형적으로 0.01 내지 5 중량 퍼센트, 보다 전형적으로는 0.1 내지 2 중량 퍼센트, 보다 전형적으로는 0.2 및 0.3 중량 퍼센트이다. 과량의 산화망간 혼입에 의해 영향 받는 요소는 양성자 전도성의 감소를 포함하며, 이는 산화물의 양이 0.25 중량 퍼센트를 초과하는 경우에 중요한 요소가 될 수 있다.

[0023]

MEA 또는 CCM을 제조하기 위해, 핸드 브러쉬, 노치 바(notch bar) 코팅, 유체 베어링(fluid bearing) 다이 코팅, 와이어-와운드 막대(wire-wounf rod) 코팅, 유체 베어링 코팅, 슬롯-페드 나이프(slot-fed knife) 코팅, 3-롤 코팅 또는 데칼 전사(decal transfer)를 포함하는 수작업 및 기계 공정 모두를 포함하는 임의의 적절한 방

법에 의해 촉매를 PEM에 도포시킬 수 있다. 코팅은 1회 도포 또는 다중 도포로 할 수 있다.

[0024] 임의의 적절한 촉매가 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 전형적으로는, 탄소-담지 촉매 입자가 사용된다. 전형적인 탄소-담지 촉매 입자는 탄소 50 내지 90 중량% 및 촉매 금속 10 내지 50 중량%이고, 촉매 금속은 전형적으로 양극에 대해서는 Pt를 포함하고, 음극에 대해서는 Pt 및 Ru를 2:1의 중량비로 포함한다. 전형적으로, 촉매는 촉매 잉크의 형태로 PEM 또는 FTL에 도포된다. 다른 방법으로, 촉매 잉크는 전사 기판에 도포되어 건조된 후에, 페인트로 PEM 또는 FTL에 도포될 수 있다. 촉매 잉크는 일반적으로 PEM을 구성하는 중합체 전해질 물질과 동일하거나 동일하지 않을 수 있는 중합체 전해질 물질을 포함한다. 촉매 잉크는 일반적으로 중합체 전해질의 분산액 내에 촉매 입자 분산액을 포함한다. 잉크는 전형적으로 5 내지 30% 고체(즉, 중합체 및 촉매), 더욱 전형적으로는 10 내지 20% 고체를 함유한다. 전해질 분산액은 전형적으로 수성 분산액이며, 추가로 알코올, 글리세린 및 에틸렌 글리콜과 같은 폴리알코올을 함유할 수 있다. 물, 알코올 및 폴리알코올 함량은 잉크의 레이스터 특성을 변화시키기 위해 조정될 수 있다. 잉크는 전형적으로는 알코올 0 내지 50% 및 폴리알코올 0 내지 20%를 함유한다. 또한, 잉크는 적절한 분산화제 0 내지 2%를 함유할 수 있다. 잉크는 전형적으로 열 교반 후, 코팅 가능한 컨시스턴시가 되도록 희석함으로써 제조된다.

[0025] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 전극 또는 촉매 잉크는, 본 발명에 따른 PEM을 구성하는 중합체에 대해 본 명세서에 기술한 바와 같이, 결합되어 있는 음이온성 관능기 및 망간 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온을 포함하는 중합체를 포함한다. 본 발명에 따른 PEM을 구성하는 중합체에 대해 본 명세서에 기술되어 있는 바와 같이, 전형적으로는 음이온성 관능기의 적어도 일부는 산 형태이고, 적어도 일부는 Mn 양이온에 의해 중화된다.

[0026] MEA를 제조하기 위해, GDL을 임의의 적절한 방법에 의해 CCM의 양쪽 면에 도포할 수 있다. 본 발명의 실시에 어느 적절한 GDL을 사용하여도 무방하다. 전형적으로, GDL은 탄소 섬유를 포함하는 시트 물질로 구성된다. 전형적으로 GDL은 직조 및 부직 탄소 섬유 구조물로부터 선택되는 탄소 섬유 구조물이다. 본 발명의 실시에 유용할 수 있는 탄소 섬유 구조물에는 토레이(Toray)™ 카본 페이퍼, 스펙트라카르브(SpectraCarb)™ 카본 페이퍼, AFN™ 부직 카본 클로쓰, 콜텍(Zoltek)™ 카본 클로쓰 등이 포함될 수 있다. GDL은 탄소 입자 코팅, 친수화 처리 및 소수화 처리, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 코팅을 비롯하여, 각종 물질들로 코팅되거나 함침될 수 있다.

[0027] 사용 시에. 본 발명에 따른 MEA는 전형적으로 분리판으로 알려지고, 양극판(bipolar plate) 또는 단극판(monopolar plate)으로도 알려진 두 개의 단단한 판 사이에 삽입된다. GDL과 같이, 분리판은 전기적으로 전도성이어야 한다. 분리판은 전형적으로 탄소 복합체, 금속 또는 판형 금속 물질로 제조된다. 분리판은 반응물 또는 생성물 유체를, 전형적으로는 MEA와 마주하는 표면에서 음각화, 밀링, 성형 또는 스템핑된 하나 이상의 유체-전도 채널을 통해 MEA 전극 표면 사이에 분포시킨다. 이러한 채널은 때로는 유동장(flow field)이라 불린다. 분리판은 스택으로 쌓여있는 두 개의 연속적인 MEA 사이에 유체를 분포시키며, 한쪽 면은 연료를 제1 MEA의 양극으로 향하게 하는 반면, 다른 한쪽 면은 산화제를 다음 MEA의 음극으로 향하게(또한 생성된 물을 제거)하도록 함으로써, "양극판"으로도 불리운다. 이와 달리, 분리판은 단지 한쪽 면에 채널을 가지고, 단지 그쪽 면 위의 MEA 사이에 유체를 분포시킬 수 있으며, 따라서 "단극판"으로 불리울 수 있다. 당업계에서 사용되는 용어 "양극판"은 일반적으로 "단극판"도 포함한다. 전형적인 연료 전지 스택은 양극판과 교대로 적층된 많은 MEA를 포함한다.

[0028] 본 발명은 연료 전지의 제조 및 작동에 유용하다.

[0029] 본 발명의 목적 및 잇점은 하기 실시예에 의해 더 설명될 것이나, 실시예에 열거되는 특정물질 및 그의 양을 비롯하여 다른 조건 및 상세한 사항들에 의해 본 발명이 부당하게 제한되어서는 안된다.

실시 예

[0030] 달리 언급이 없는 한, 모든 시약은 제조원(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)으로부터 구입할 수 있거나 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

이오노머

[0032] 특히 언급한 경우를 제외하고, 하기의 실시예에서 사용된 이오노머는 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 $\text{FSO}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (공단량체 A)의 공중합체이다. 공단량체 A는 미국 특허 출원 제10/322,254호 및 제10/322,226호에 개시되어 있는 공정에 따라 제조하였다. 중합은 미국 특허 출원 제10/325,278호에 개시되어 있는

수성 에멀젼 중합에 의해 수행하였다. 당량(EW)은 1000이었다. 이오노머는 n-프로판올/물 (70:30) 중 고체 16.7%를 함유하는 캐스팅 용액으로 주어졌다.

[0033] 산화망간

[0034] 산화망간의 다른 두 형태 중 하나를 하기 실시예에서 사용하였다. MnO_2 를 상기 제조원(Aldrich Chemical Co.)으로부터 구입하여 그대로 사용하였다. Mn_2O_3 는 수산화암모늄과 함께 질산망간의 용액을 침전시킨 후, 건조시키고 900°C에서 하소하여 합성하였다.

[0035] 안정화된 중합체 전해질 막(PEM)의 제조

[0036] 이오노머 캐스팅 용액을 총 고체 중량의 퍼센트로서 산화망간이 0.1, 0.25, 1.0 또는 2.0 중량%로 부가되기에 충분한 양의 선택된 산화망간과 합하였다. 1 cm의 산화지르코늄 밀링 매질(Zircoa, Inc., Solon, Ohio)을 가하고, 혼합물을 폴리에틸렌 병에 충전한 다음, 24시간 동안 롤링하여 산화망간을 분산시킨 후, 밀링 매질로부터 분리하였다.

[0037] 0.020 인치(0.0508 cm) 캡의 4-인치 다중 간극 도포기(multiple clearance applicator, Cat. No. PAR-5357, BYK-Gardner, Columbia, Maryland)를 사용하여 핸드-스프레드 기술로 창유리 상에 산화망간-로딩된 분산액을 캐스팅함으로써 막을 제조하였다. 막 필름을 80 °C 오븐에서 10분 동안, 이어서 160 °C 오븐에서 10분 동안 건조시켰다.

[0038] 표준 중합체 전해질 막(PEM)의 제조

[0039] 표준 PEM은 산화망간 및 밀링 매질을 가하지 않고, 용액을 밀링하지 않은 것을 제외하고는, 상기 안정화된 PEM과 동일한 공정으로 제조하였다.

[0040] 실시예 1C, 2C 및 3

[0041] Mn_2O_3 1 중량%를 첨가하여 만든 PEM("안정화된") 및 산화망간 없이 만든 PEM("표준")을 청량한 후, 90°C에서 1M H_2O_2 중에 침지시켰다. 침지된 중합체 필름을 지시된 시간에 용액으로부터 빼내고, 적어도 1 시간 동안 건조시킨 후 청량하였다. PEM에 대한 중량 손실 데이터를 산화적 분해 반응에 대한 표시로 보았다. 중량 측정이 중간 시점에 이루어지는 경우에는, 청량하는 시점에 본래의 과산화물 용액을 새로운 1M H_2O_2 로 바꾸었다. 비교를 위해서, 일부 표준 PEM는 단지 물속에 침지시켰다.

[0042] 도 1은 물-침지된 표준 PEM(실시예 1C, 선 A), 과산화물-침지된 표준 PEM (실시예 2C, 선 B) 및 과산화물-침지된 안정화된 PEM (실시예 3, 선 C)에 대한 중량 손실 데이터를 나타낸다. 소량의 산화망간을 첨가한 결과, 일관하여 과산화물에 침지된 PEM의 중량손실이 감소하였다. 고온의 과산화물 용액에의 노출에 따른 보다 적은 중량 손실은 개선된 산화 안정성을 나타내는 것이다.

[0043] 실시예 4C, 5 및 6

[0044] 산화망간이 없는 표준 PEM (실시예 4C), MnO_2 0.25 중량% 및 1 중량%로 만든 안정화된 PEM (각각 실시예 5 및 6)을 상기 실시예 1C, 2C 및 3에 기재된 바와 같이 과산화물 중에서 시험하였다. 도 2는 표준 PEM (실시예 4C, 선 A) 및 안정화된 PEM (실시예 5, 선 B; 및 실시예 6, 선 C)에 대한 중량 손실 데이터를 나타낸다. 소량의 산화망간을 첨가한 결과, 일관하여 과산화물에 침지된 PEM의 중량손실이 감소하는 것으로 나타났다.

[0045] 실시예 7C, 8, 9 및 10

[0046] 산화망간이 없는 표준 PEM (실시예 7C), MnO_2 0.1 중량%, 0.25 중량% 및 1 중량%로 만든 안정화된 PEM (각각 실시예 8, 9 및 10)을 상기 실시예 1C, 2C 및 3에 기재한 바와 같이 과산화물 중에서 시험하였다. 도 3은 표준 PEM (실시예 7C, 선 A) 및 안정화된 PEM (실시예 8, 선 B; 실시예 9, 선 C; 및 실시예 10, 선 D)에 대한 중량 손실 데이터를 나타낸다. 소량의 산화망간을 첨가한 결과, 일관하여 과산화물에 침지된 PEM의 중량손실이 감소하는 것으로 재차 나타났다.

[0047] 실시예 11 및 12C에 대한 MEA 제조

[0048] 활성 면적 50 cm^2 를 갖는 연료 전지용 MEA를 다음과 같이 제조하였다. 촉매 분산액을 국제 출원 공개 WO 2002/061,871호에 기재되어 있는 방법에 따라 제조하였다. 촉매-코팅된 막을 제조하기 위해, 동일한 참조 문헌

인 국제 출원 공개 WO 2002/061,871호에 기재되어 있는 데칼 전사 방법에 따라 양극 및 음극 층을 막에 도포하였다. PTFE-처리된 탄소지 기체 확산층과 폴리테트라플루오로에틸렌/유리 복합체 개스켓(gasket)을 카르버프레스(Carver Press, Fred Carver Co., Wabash, IN)에서 13.4 kN의 압력으로, 132 °C에서 10분 동안 가압함으로써 CCM에 도포하였다.

[0049] 실시예 11 및 12C에 대한 MEA 수명시험

기체 흐름, 압력, 상대 습도 및 전류 또는 전압을 독립적으로 제어하는 테스트 스테이션(Fuel Cell Technologies, Albuquerque, NM)에서 MEA를 시험하였다. 시험 설비는 쿼드-사문석(quad-serpentine) 유동장과 함께 흑연 전류 집전판을 포함한다. MEA를 양극의 과압력으로 90 °C에서 포화미만 조건 하에서 H₂/공기로 작동 시켰다. MEA에 대해 전류 밀도 값을 다양하게 하여, 가속화 로드 사이클 수명시험을 하였다. 각 로드 사이클 후에, 전지의 개방 회로 전압(OCV)을 측정하고, 기록하였다. 그와 같은 시험 프로토콜에 대한 일반적 현상은, OCV가 일률적으로 감소하지만, 감소 속도에서 뚜렷한 "굴곡부(knee)"를 가지거나 현저한 증가가 있다는 것이다. 감소 속도가 증가하는 지점을 MEA의 수명으로 보았다.

[0051] 실시예 11 및 12C

실시예 11에서는, 0.65cm 원통형 산화지르코늄 밀링 매질(Zircoa, Inc., Solon, Ohio) 165 g을 125ml 플라스틱 병에 넣었다. n-프로판을 30 g 및 MnO₂ 1.58 g을 밀링 매질에 가하였다. 혼합물을 밀 랙(mill rack, U.S. Stoneware, East Palestine, Ohio)상에서 24 시간 동안 롤링한 다음, 밀링 매질로부터 분리하였다. n-프로판 올/물(70:30) 중 고체 23 중량%를 함유하는 이오노머 캐스팅 용액 200 g(즉, 이오노머 중합체 46 g, EW 1000)을 250 ml 플라스틱 병에 분배했다. 상기 n-프로판과 MnO₂의 혼합물 1.66g을 이오노머 캐스팅 용액에 교반하면서 가하였다. 상기 양으로부터 MnO₂ 0.083 g이 함유된 이오노머 캐스팅 용액을 수득하였고, 따라서 건조된 이오노머 필름 중 MnO₂는 0.18 중량%이다. MnO₂가 첨가된 이오노머 코팅 용액을 사용하여, 미국 특허 출원 제 09/837,771호(2001년 4월 18일 출원)에 따른 중합체 막을 캐스팅하였다.

실시예 12C에서는, MnO₂를 첨가하지 않은 동일한 이오노머 캐스팅 용액을 사용하여 실시예 11에서와 같이 중합체 막을 캐스팅하였다.

상기한 방법에 따라 실시예 6 및 7C에서 제조된 막으로부터 MEA를 제조하였다. 실시예 6 및 7C에 대해, MEA를 상기한 수명시험에 따라 시험하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

| 실시예 | 수명 (시간) |
|-----|---------|
| 11 | 177 |
| 12C | 59 |

[0055]

본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않고서도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이며, 본 발명이 본 명세서에 제시된 예시적인 실시태양으로 부당하게 제한되어서는 안된다는 것을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

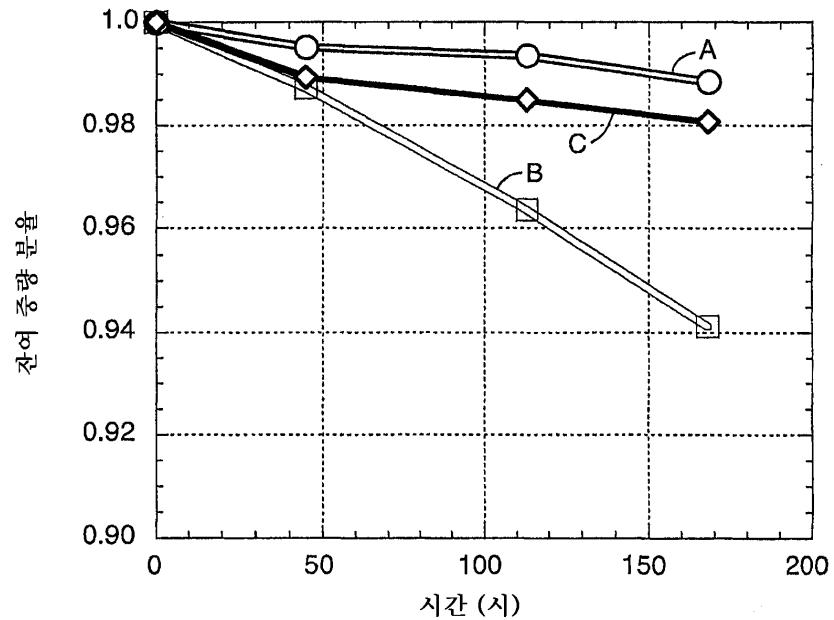
[0015] 도 1은 실시예 1C, 2C 및 3에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 막(C) 및 비교용 막(A 및 B)에 대하여, 과산화물 용액 또는 물에 노출시킨 시간에 대한 잔여 중량을 도시한 그래프이다.

[0016] 도 2는 실시예 4C, 5 및 6에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 막(B 및 C) 및 비교용 막(A)에 대하여, 과산화물 용액에 노출시킨 시간에 대한 잔여 중량을 도시한 그래프이다.

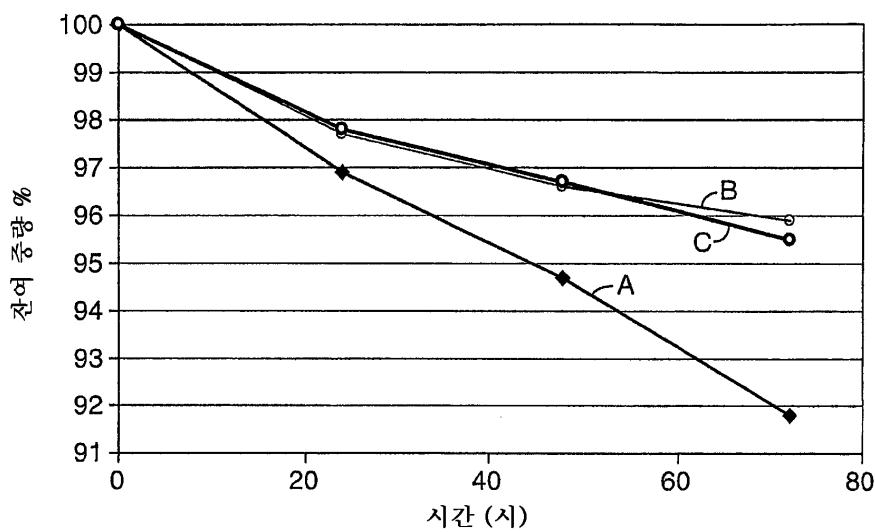
[0017] 도 3은 실시예 7C, 8, 9 및 10에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 막(B, C 및 D) 및 비교용 막(A)에 대하여, 과산화물 용액에 노출시킨 시간에 대한 잔여 중량을 도시한 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

