



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0005515
(43) 공개일자 2008년01월14일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7024661

(22) 출원일자 2007년10월26일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년10월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/010098

국제출원일자 2006년03월21일

(87) 국제공개번호 WO 2007/035188

국제공개일자 2007년03월29일

(30) 우선권주장

11/092,017 2005년03월29일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

프리스크, 조세프 더블유.

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

보앤드, 웨인 엠.

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

(74) 대리인

김영, 양영준

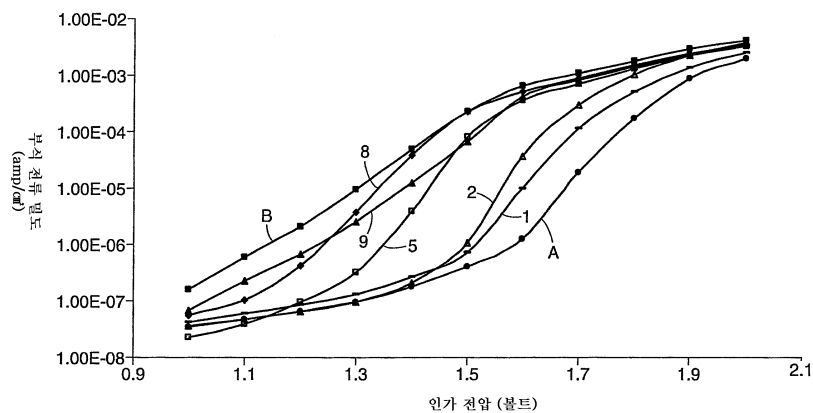
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 기체 확산층의 산화 안정성 미세층

(57) 요약

본 발명은 기체 확산층의 전기 전도성 다공질 기재와 함께 사용하기 위한 미세층이다. 미세층은 탄소 입자; 및 비용융 가공성인 제1 고도 플루오르화 중합체 및 용융 가공성인 제2 고도 플루오르화 중합체의 중합체 조성물을 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

탄소 입자; 및 비용융 가공성인 제1 고도 플루오르화 중합체 및 용융 가공성인 제2 고도 플루오르화 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 포함하는, 기체 확산층의 전기 전도성 다공질 기재와 함께 사용하기 위한 미세층.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 0.5 g/10 분 미만인 미세층.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 1 g/10 분 이상인 미세층.

청구항 4

제3항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 5 g/10 분 내지 약 10 g/10 분인 미세층.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 중합체 혼합물의 약 25 내지 약 70 중량%를 구성하는 미세층.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 중합체 혼합물의 약 30 내지 약 50 중량%를 구성하는 미세층.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄소 입자가 미세층의 약 50 내지 약 90 중량%를 구성하는 미세층.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 미세층.

청구항 9

제1항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체가 플루오르화 에틸렌 프로필렌, 퍼플루오로알콕시알칸, 퍼플루오로알킬 아크릴레이트, 헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체, 이들의 퍼플루오로중합체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 미세층.

청구항 10

제1항에 있어서, 탄소 입자가 흑연화 탄소 입자를 포함하는 미세층.

청구항 11

탄소 입자; 및 약 0.5 g/10 분 미만의 용융 유동 지수를 갖는 제1 고도 플루오르화 중합체 및 약 1 g/10 분 이상의 용융 유동 지수를 갖는 제2 고도 플루오르화 중합체를 포함하는 중합체 혼합물을 포함하는, 기체 확산층의 전기 전도성 다공질 기재와 함께 사용하기 위한 미세층.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 5 g/10 분 내지 약 10 g/10 분인 미세층.

청구항 13

제11항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 중합체 혼합물의 약 25 내지 약 70 중량%를 구성하는 미세층.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 중합체 혼합물의 약 30 내지 약 50 중량%를 구성하는 미세층.

청구항 15

담체, 계면활성제, 탄소 입자, 비용융 가공성인 제1 고도 플루오르화 중합체 및 용융 가공성인 제2 고도 플루오르화 중합체를 포함하는 현탁액을 형성하고; 이 현탁액을 전기 전도성 다공질 기재에 코팅하고; 제1 고도 플루오르화 중합체 및 제2 고도 플루오르화 중합체를 소결함을 포함하는, 막 전극 조립물의 기체 확산층을 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 0.5 g/10 분 미만인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 1 g/10 분 이상인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 5 g/10 분 내지 약 10 g/10 분인 미세층.

청구항 19

제15항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체가 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 미세층.

청구항 20

제15항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체가 플루오르화 에틸렌 프로필렌, 퍼플루오로알콕시알칸, 퍼플루오로알킬 아크릴레이트, 헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체, 이들의 퍼플루오로중합체, 및 이들의 조합물로 이루어진 군에서 선택되는 미세층.

청구항 21

표면을 갖는 전해질 막; 전해질 막의 표면에 인접하여 배치된 촉매층; 전해질 막 반대쪽에, 촉매층에 인접하여 배치된 미세층; 및 촉매층 반대쪽에, 미세층에 인접하여 배치된 전기 전도성 다공질 기재를 포함하고, 이때 미세층이 탄소 입자 및 중합체 조성물을 포함하고, 중합체 조성물이 비용융 가공성인 제1 고도 플루오르화 중합체 및 용융 가공성인 제2 고도 플루오르화 중합체를 포함하는, 전기화학 장치.

청구항 22

제21항에 있어서, 제1 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 0.5 g/10 분 미만인 미세층.

청구항 23

제21항에 있어서, 제2 고도 플루오르화 중합체의 용융 유동 지수가 약 1 g/10 분 이상인 미세층.

청구항 24

제1항에 따른 미세층을 포함하는 연료 전지 발전기.

청구항 25

제21항에 따른 미세층을 포함하는 연료 전지 발전기.

청구항 26

제1항에 따른 전기화학 장치를 포함하는 자동차.

청구항 27

제21항에 따른 전기화학 장치를 포함하는 자동차.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 전기화학 전지, 예를 들어 연료 전지에 사용하기 위한 기체 확산층에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 기체 확산층의 미세층에 관한 것으로, 이때 미세층은 산화에 안정하여 전기화학 전지의 성능을 보존하는데 도움이 된다.

배경 기술

- <2> 본 발명은 DOE에 의해 수여된 협력 협약 DE-FC36-03G013098호 하에 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대한 권리를 갖는다.
- <3> 연료 전지는 연료(예: 수소) 및 산화제(예: 산소)의 접촉(catalyzed) 조합물에 의해 사용가능한 전기를 생성하는 전기화학 전지이다. 종래의 발전기(예: 내연 발전기)와는 다르게, 연료 전지는 연소를 이용하지 않는다. 그 자체로, 연료 전지는 유해 유출물을 거의 생성하지 않는다. 연료 전지는 수소 연료 및 산소를 직접 전기로 변환시키고, 내연 발전기에 비하여 더 높은 효율로 작동될 수 있다.
- <4> 양성자 교환 막(PEM) 연료 전지와 같은 연료 전지는 전형적으로 막 전극 조립물을 함유하는데, 이는 한 쌍의 기체 확산층 사이에 배치된 촉매 코팅된 막으로 이루어진다. 촉매 코팅된 막 자체는 전형적으로 한 쌍의 촉매층 사이에 배치된 전해질 막을 포함한다. 전해질 막의 각 면을 양극 부분 및 음극 부분으로 부른다. 전형적인 PEM 연료 전지에서, 수소 연료는 양극 부분에 도입되는데, 이때 수소가 반응하여 양성자와 전자로 나뉘어진다. 전해질 막은 양성자를 음극 부분으로 수송하지만, 전자의 통과는 방해한다. 이는 전자의 흐름이 외부 회로를 통해 음극 부분으로 흐르도록 하여 전력을 제공한다. 산소는 음극 부분으로 도입되어 양성자 및 전자와 반응하여 물 및 열을 형성한다.
- <5> 발명의 요약
- <6> 본 발명은 기체 확산층의 전기 전도성 다공질 기재와 함께 사용하기 위한 미세층에 관한 것으로, 이때 미세층은 탄소 입자 및 중합체 조성물을 포함한다. 중합체 조성물은 비융용 가공성인 고도 플루오르화 중합체 및 용융 가공성인 고도 플루오르화 중합체를 포함한다. 미세층은 산화 안정성이고, 전기 전도성이며, 전기 전도성 다공질 기재와 촉매 코팅된 막 사이에 우수한 결합 접착성을 제공한다.
- <7> 명백하게 기술하지 않는 한, 본원에서 하기 정의가 적용된다.
- <8> "고도 플루오르화"란 플루오르를 약 40 중량% 이상으로 함유함을 뜻한다.
- <9> "용융 유동 지수"란, ASTM D1238-00에 따라 측정되는, g/10 분의 단위를 갖는 용융 유동 지수를 뜻한다.
- <10> "흑연화 탄소 입자"란, 구조 결합에 관계 없이, 실질적으로 3차원의 6방정계 결정질 배열을 나타내는 탄소 입자를 뜻한다.

발명의 상세한 설명

- <14> 도 1은 외부 전기 회로(12)와 함께 사용되는 막 전극 조립물(10)을 나타낸 것으로, 막 전극 조립물(10)은 본 발명의 미세층(14,16)을 포함한다. 막 전극 조립물(10)은 전기화학 전지(예: PEM 연료 전지)에 사용하기에 적합하고, 추가로 양극 부분(18), 음극 부분(20), 촉매 코팅된 막(22) 및 기체 확산층(24,26)을 포함한다. 양극 부분(18) 및 음극 부분(20)은 일반적으로 막 전극 조립물(10)의 양극 및 음극 면을 가리킨다. 촉매 코팅된 막(22)은 기체 확산층(24,26) 사이에 배치되어 있고, 이때 기체 확산층(24)은 막 전극 조립물(10)의 양극 부분(18)에 위치하고 기체 확산층(26)은 막 전극 조립물(10)의 음극 부분(20)에 위치한다.
- <15> 촉매 코팅된 막(22)은 임의의 적합한 촉매 코팅된 막일 수 있고, 촉매층(30,32) 사이에 배치된 전해질 막(28)을 포함한다. 기체 확산층(24)은 본 발명의 미세층(14) 및 기재(34)를 포함하고, 이때 미세층(14)은 촉매층(30)과 기재(34) 사이에 배치된다. 유사하게, 기체 확산층(26)은 본 발명의 미세층(16) 및 기재(36)를 포함하고, 이때 미세층(16)은 촉매층(32)과 기재(36) 사이에 배치된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 촉매층(30,32)은 처음에 전해질 막(28) 위에라기 보다는 기체 확산층(24,26) 위에 코팅될 수 있다.

- <16> 기재(34,36)는 각각 탄소 섬유 구성물(예컨대, 직조 및 부직 탄소 섬유 구성물)과 같은 임의의 적합한 전기 전도성 다공질 기재일 수 있다. 상업적으로 이용가능한 탄소 섬유 구성물의 예로는 미국 매사추세츠주 로우웰 소재의 발라드 머티리얼 프러덕츠(Ballard Material Products)의 상표명 "아브카르브 P50(AvCarb P50)" 탄소 섬유 종이; 미국 매사추세츠주 워번 소재의 일렉트로켄 인코포레이티드(ElectroChem, Inc.)로부터 얻을 수 있는 "토레이(Toray)" 탄소 종이; 미국 매사추세츠주 로렌스 소재의 스펙트라코프(Spectracorp)의 "스펙트라카르브(SpectraCarb)" 탄소 종이; 미국 매사추세츠주 이스트 월폴 소재의 홀링스워쓰 앤 보스 캄파니(Hollingsworth & Vose Company)의 "AFN" 부직 탄소 천; 및 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 졸텍 캄파니스 인코포레이티드(Zoltek Companies, Inc.)의 "졸텍(Zoltek)" 탄소 천이 있다. 기재(34,36)는 또한 소수성 특성을 증가시키거나 부여하기 위하여 처리될 수 있다. 예를 들어, 기재(34,36)를 각각 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 플루오르화 에틸렌 프로필렌(FEP)과 같은 고도 플루오르화 중합체로 처리할 수 있다.
- <17> 기재(34,36)의 탄소 섬유 구성물은 일반적으로 각각 촉매층(30,32)과의 낮은 결합 접착성을 나타내는, 거친 다공질의 표면을 갖는다. 이는 촉매층(30)과 기체 확산층(24)의 전도성 접촉 그리고 촉매층(32)과 기체 확산층(26)의 전도성 접촉을 감소시킨다. 결합 접착성을 증가시키기 위하여, 미세층(14)을 기재(34)의 표면 및 인접한 촉매층(30)에 코팅하고, 미세층(16)을 촉매층(32)에 인접한 기재(36)의 표면에 코팅한다. 이는 기재(34,36)의 거친 다공질 표면을 매끄럽게 하여, 접촉층(30,32)과의 우수한 결합 접착성을 제공한다.
- <18> 막 전극 조립물(10)이 작동하는 동안, 수소 연료(H_2)가 양극 부분(18)에서 기체 확산층(24)으로 도입된다. 수소 연료는 기재(34) 및 기체 확산층(24)의 미세층(14)을 통해 촉매층(30) 위를 통과한다. 촉매층(30)에서, 수소 연료는 수소 이온(H^+) 및 전자(e^-)로 나뉘어진다. 전해질 막(28)은 단지 수소 이온을 통과시켜 촉매층(32) 및 기체 확산층(26)에 도달하게 한다. 전자는 전해질 막(28)을 통과할 수 없다. 그 자체로, 전자는 외부 전기 회로(12)를 전류의 형태로 흐른다. 이러한 전류는 전동 모터와 같은 전기 부하에 전력을 공급할 수 있거나, 또는 충전지와 같은 에너지 저장 장치에 보내질 수 있다. 산소(O_2)는 음극 부분(20)에서 기체 확산층(26)으로 도입된다. 산소는 기재(36) 및 기체 확산층(26)의 미세층(16)을 통해 촉매층(32) 위를 통과한다. 촉매층(32)에서, 산소, 수소 이온 및 전자가 함께 물과 열을 생성한다.
- <19> 이러한 작동중에, 미세층(14,16)은 산화 환경에 노출된다. 이는 특히 미세층(16)의 경우에 그러한데, 미세층은 음극 부분(20)에서 산소에 직접 노출된다. 통상적인 연료 전지에서, 상응하는 미세층은 산화에 민감한 탄소 입자를 갖는다. 산화는 탄소 입자의 표면 에너지를 변화시키고, 미세층내의 액체를 축합시킨다. 축합을 흔히 "플러딩(flooding)"이라고 부르는데, 이는 미세층의 다공질 경로를 바람직하지 않게 차단시키고, 수소 연료, 산소 및 생성물 유체의 흐름을 제한한다. 이에 따라 통상적인 연료 전지의 성능이 감소된다.
- <20> 그러나, 본 발명의 미세층(14,16)은 우수한 산화 안정성을 나타내고, 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이에 우수한 결합 접착성을 제공한다. 미세층(14,16)은 탄소 입자와 중합체 조성물로 이루어진다. 탄소 입자는 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이(즉, 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34) 사이, 및 촉매 코팅된 막(22)과 기재(36) 사이)의 전기 전도성을 보존하도록 도입된다. 적합한 탄소 입자의 예로는 1차 입자(약 1 nm 내지 약 100 nm의 평균 입도), 1차 입자의 1차 응집물(약 0.01 μm 내지 약 1 μm 의 평균 입도), 1차 응집물의 2차 응집물(약 0.1 μm 내지 약 10 μm 의 평균 입도), 응집물의 결합물(약 10 μm 보다 큰 평균 입도), 및 이들의 조합물이 있다. 특히 적합한 탄소 입자의 예로는 1차 입자, 1차 응집물, 및 이들의 조합물이 있다.
- <21> 적합한 탄소 입자로는 카본 블랙, 예를 들어 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 카보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)의 상표명 "불칸 XC-72(Vulcan XC-72)" 카본 블랙으로 상업적으로 입수가 가능한 유로(oil-furnaced) 카본 블랙; 및 미국 텍사스주 베이타운 소재의 셰브론 필립스 케미컬 캄파니 엘피(Chevron Phillips Chemical Company, LP)의 상표명 "셔위니건 블랙(Shawinigan Black), C55급" 카본 블랙인 아세틸렌 블랙이 있다. 흑연화 탄소 입자가 또한 바람직한데, 이들은 일반적으로 우수한 산화 안정성을 나타낸다.
- <22> 미세층(14,16)의 중합체 조성물은 비용융 가공성인 고도 플루오르화 중합체(NMP 중합체)와 용융 가공성인 고도 플루오르화 중합체(MP 중합체)의 조합물을 포함한다. 이하에 논의되는 바와 같이, NMP 중합체는 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이의 우수한 결합 접착성을 제공하지만, MP 중합체는 미세층(14,16)의 탄소 입자에 산화 안정성을 제공하는 것으로 생각된다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, NMP 중합체 및 MP 중합체는 각각 퍼플루오로중합체이다.
- <23> 적합한 NMP 중합체의 예로는 약 0.5 g/10 분 미만의 용융 유동 지수를 나타내는 고도 플루오르화 중합체가 있다. 이러한 고도 플루오르화 중합체로는 PTFE, 예를 들어 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 단독중합체, TFE의

공중합체 및 다른 단량체, 및 이들의 조합물이 있다. TFE와 퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체를 전형적으로 "개질 PTFE" 또는 "TFM"(예컨대, 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon, LLC)로부터 입수가능한 상표명 다이네온 TFM(DYNEON TFM))으로 부른다. 공중합체에 TFE와 함께 사용하기에 적합한 단량체의 예로는 퍼플루오로프로필비닐에테르가 있다.

- <24> 적합한 MP 중합체의 예로는 약 1 g/10 분 이상의 용융 유동 지수를 나타내는 고도 플루오르화 중합체가 있다. MP 중합체에 특히 적합한 용융 유동 지수의 예는 약 5 g/10 분 내지 약 10 g/10 분이다. 이러한 고도 플루오르화 중합체로는 퍼플루오로알콕시알칸(PFA)(예컨대, TFE와 퍼플루오로알콕시비닐에테르의 공중합체), FEP, 퍼플루오로알킬 아크릴레이트, 헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드의 삼원공중합체(THV), TFE와 에틸렌의 공중합체(ETFE), 이들의 퍼플루오르중합체, 및 이들의 조합물이 있다.
- <25> 중합체 조성물내 NMP 중합체의 적합한 농도의 예는 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 25 내지 약 70 중량%이고, 특히 적합한 농도는 약 30 내지 약 50 중량%이다. 따라서 MP 중합체의 적합한, 특히 적합한 농도는 중합체 조성물과 NMP 중합체의 농도 차이이다.
- <26> 미세층(14,16)은 각각 기재(30,32)의 표면에 수성 현탁액을 코팅함으로써 기재(30,32)에 적용될 수 있다. 미세층(14,16)의 제조에 사용되는 수성 현탁액은 담체, 계면활성제, 탄소 입자 및 중합체 조성물을 포함한다. 수성 현탁액에 사용하기에 적합한 담체의 예로는 물, 알콜, 및 이들의 조합물이 있다. 적합한 계면활성제의 예로는 담체내에 탄소 입자 및 중합체 조성물을 실질적으로 분산시키거나 현탁시킬 수 있는 임의의 계면활성제가 있다. 수성 현탁액은 또한 증점제, 소포제, 유화제 및 안정제와 같은 기타 물질을 포함할 수도 있다.
- <27> 담체, 계면활성제, 탄소 입자 및 중합체 조성물의 농도는 선택된 성분에 따라 다를 수 있다. 수성 현탁액의 적합한 조성물 농도의 예는 수성 현탁액의 전체 중량을 기준으로 계면활성제 약 0.1 내지 약 15 중량%, 탄소 입자 약 1 내지 약 50 중량%, 및 중합체 조성물 약 0.1 내지 약 15 중량%를 포함한다. 따라서, 담체의 적합한 농도는 수성 현탁액과 상기 기재된 성분들의 합의 농도 차이이다.
- <28> 수성 현탁액은 다양한 방법, 예를 들어 수동 방법, 기계 방법, 핸드 브러싱(hand brushing), 노치 바 코팅(notch bar coating), 권선 막대 코팅, 유체 함유 코팅, 슬롯-페드 나이프 코팅(slot-fed knife coating), 및 3롤 코팅을 사용하여 코팅할 수 있다. 코팅은 1회 통과 또는 다수회 통과로 달성될 수 있다.
- <29> 수성 현탁액을 기재(30,32)에 코팅한 후, 기재(30,32)를 처음에 담체, 계면활성제, 및 계면활성제의 분해 생성물을 실질적으로 제거하기에 충분한 온도로 충분한 시간동안 가열할 수 있다. 초기 가열 후, 미세층(14,16)은 실질적으로 수성 현탁액에 제공된 대로의 상대 농도의 탄소 입자 및 중합체 조성물을 보유한다. 각 미세층(14,16)(초기 가열 후)의 적합한 조성물 농도의 예는 주어진 미세층의 전체 중량을 기준으로 탄소 입자 약 50 내지 약 90 중량% 및 중합체 조성물 약 10 내지 약 50 중량%를 포함한다. 각 미세층(14,16)내 특히 적합한 조성물 농도(초기 가열 후)의 예로는 주어진 미세층의 전체 중량을 기준으로 탄소 입자 약 75 내지 약 85 중량% 및 중합체 조성물 약 15 내지 약 25 중량%를 포함한다.
- <30> 초기 가열 후, 제2 가열 단계를 사용하여 중합체 조성물을 소결할 수 있다. 적합한 소결 온도 및 지속시간의 예로는 NMP 중합체 및 MP 중합체를 소결할 수 있는 온도 및 지속시간이 있다(예컨대, PTFE의 경우 약 330 °C). 이론에 결부시키려는 것이 아니라, 소결에 의해 MP 중합체는 탄소 입자 위에서 쉽게 유동하여 분포하는 것으로 생각된다. 일반적으로 소결될 때 단단한 겔형 상태로 남아 있는 NMP 중합체와는 대조적으로, MP 중합체는 탄소 입자의 부분을 코팅할 수 있다. 이로 인해 산화 환경에 노출되는 탄소 입자의 총 표면적이 감소되고, 그 결과 미세층(14,16)의 산화 안정성이 증가된다.
- <31> 또한 MP 중합체는 탄소 입자를 완전히 코팅할 수 없고, 탄소 입자의 노출된 부분이 남아 전기 전도성을 보존시킬 수 있는 것으로 생각된다. 게다가, 탄소 입자에 대한 MP 중합체의 코팅은 탄소 입자의 전기 전도성을 실질적으로 감소시키지 않는 얇은 층으로서 존재할 수 있다. 어느 경우에서나, 미세층(14,16)의 탄소 입자의 전기 전도성은, 중합체 조성물의 존재에도 불구하고, 실질적으로 보존된다.
- <32> 각 미세층(14,16)의 산화 안정성은 일반적으로 중합체 조성물내의 MP 중합체의 농도에 비례한다(즉, NMP 중합체의 농도에 반비례함). 그러나, 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이의 결합 접착성은 일반적으로 중합체 조성물내 MP 중합체의 농도에 반비례한다(즉, NMP 중합체의 농도에 비례함). 예를 들어, NMP 중합체의 농도가 높으면, 생성된 미세층은 우수한 결합 접착성을 제공하지만, 감소된 산화 안정성을 나타낸다. 탄소 입자를 코팅하는 MP 중합체의 양이 감소되기 때문에 산화 안정성이 감소되는 것으로 생각된다. 상기 논의된 바와 같이,

NMP 중합체는 비용을 유동성이고, 탄소 입자를 적절하게 코팅하지 않는다.

- <33> 유사하게는, MP 중합체의 농도가 높으면, 생성된 미세층은 우수한 산화 안정성을 나타내지만, 결합 접착성은 감소된다. 생성된 미세층은 소결 후에 초크질(chalky) 또는 분말상 질감을 나타내기 때문에 결합 접착성이 감소되는 것으로 생각된다. 따라서, 이로 인해 주어진 미세층의 구조적 강도가 감소되고, 그 결과 촉매 코팅된 막(예컨대, 촉매 코팅된 막(22))과 기재(예컨대, 기재(34)) 사이의 적절한 결합이 방해된다.
- <34> 상기 논의된 바와 같이, 미세층(14,16)의 중합체 조성물내의 NMP 중합체 및 MP 중합체의 농도 범위는 미세층(14,16)에 우수한 산화 안정성을 제공하고 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이에 우수한 결합 접착성을 제공하는 적합한 농도이다. 그 자체로, 미세층(14,16)은 연료 전지 성능을 보존하면서 또한 촉매 코팅된 막(22)과 기재(34,36) 사이에 우수한 전도성 접촉을 제공할 수 있다.

실시예

- <35> 본 발명의 범주에 속하는 다수의 변형물 및 변화물은 당업자에게 분명할 것이기 때문에, 본 발명은 오직 설명을 목적으로 하는 하기 실시예에 더 구체적으로 기술된다. 달리 나타내지 않는 한, 하기 실시예에 보고된 모든 부, 비율 및 비는 중량 기준이고, 실시예에 사용되는 모든 시약은 하기 화학약품 공급사로부터 구하였거나 입수할 수 있거나, 또는 통상의 기법에 의해 합성할 수 있다.
- <36> 하기 실시예에 다음의 조성물 약어가 사용된다:
- <37> "PTFE": 미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 듀폰 드 네무아 앤 캄파니(DuPont De Nemours & Company)로부터 상표명 "듀폰 30급 PTFE"로 상업적으로 입수가능한 폴리테트라플루오로에틸렌 NMP 중합체(고형분 60 중량%).
- <38> "FEP": 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨로부터 상표명 "다이네온 FEP X6300"으로 상업적으로 입수가능한 플루오르화 에틸렌 프로필렌 MP 중합체(고형분 55 중량%).
- <39> "VXC 카본 블랙": 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 카보트 코포레이션으로부터 상표명 "불칸 XC-72(Vulcan XC-72)" 카본 블랙으로 상업적으로 입수가능한 불칸 카본 블랙 탄소 입자(흔히 VXC 카본 블랙으로 부름).
- <40> "C55 카본 블랙": 미국 텍사스주 베이타운 소재의 세브론 필립스 케미컬 캄파니 엘피로부터 상표명 "서위니건 블랙, C55급" 카본 블랙으로 상업적으로 입수가능한 아세틸렌 블랙 카본 입자.
- <41> "마주(Mazu) 소포제": 미국 뉴저지주 마운트 라이브 소재의 BASF 코포레이션으로부터 상표명 "마주 DF 210 SX"로 상업적으로 입수가능한 실리콘 소포제.
- <42> "산화 아민 계면활성제": 물내 산화 디메틸코코알킬 아민 계면활성제 30 중량%.
- <43> "토마(Tomah) 계면활성제": 미국 위스콘신주 밀톤 소재의 토마 프러덕츠 인코포레이티드(Tomah Products, Inc.)로부터 상표명 "토마 A0 455"로 상업적으로 입수가능한, 물내 산화 아민 계면활성제 50 중량%.
- <44> "CFP 기재": 미국 매사추세츠주 로우웰 소재의 발라드 머티리얼 프러덕츠의 상표명 "아브카르브 P50 탄소 섬유 종이"로 상업적으로 입수가능한 탄소 섬유 종이 기재.
- <45> "황산": 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미컬 캄파니(Aldrich Chemical Company)로부터 상업적으로 입수가능한 황산(H_2SO_4).
- <46> "CCM": 각 면에 백금 촉매 0.4 mg/cm²로 코팅된 전해질 막을 갖는 촉매 코팅된 막. 전해질 막은 미국 델라웨어주 소재의 듀폰 코포레이션으로부터 상표명 "나피온 PFSA(Nafion PFSA)"로 상업적으로 입수가능한 주조 필름이다. 백금 촉매는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리히 케미컬 캄파니로부터 상업적으로 입수가능하다.
- <47> 실시예 1 내지 9 및 비교예 A 및 B
- <48> 실시예 1 내지 9 및 비교예 A 및 B의 기체 확산층을 하기 과정에 따라 제조하였다. 처음에 22.7 리터 들이의 혼합 용기에 탈이온수 13.35 kg을 첨가함으로써 모혼합물을 형성하였다. 그 다음, 탈이온수를 1,000 회전/분(rpm)에서 고속 디스크 분배기 블레이드로 혼합하였다. 고속 디스크 분배기 블레이드는 미국 인디애나주 뉴 알바니 소재의 INDCO 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능한 직경 7.6 cm의 디자인 A 콜스 블레이드(Design A Cowles Blade)가 장착된 모델 AS5AM 0.5 마력 공기 혼합기로 작동시켰다. 혼합하는 동안, 마주 소포제 9 g을 혼합 용기에 첨가하고 5 분동안 혼합하였다. 그 다음, 산화 아민 계면활성제 817 g을 혼합 용기에 혼합하면서 첨가하였다. 마지막으로, VXC 카본 블랙 1,845 g을 혼합 용기에 혼합하면서 첨가하였다. 모혼합물의 겉보기

점도가 증가함에 따라, 혼합 속도를 1,500 rpm으로 증가시켜 모혼합물을 혼합 용기내에서 유동시켰다.

<49> 모든 탄소가 흡윤되면, 혼합 용기에 6,000 rpm에서 작동되는 제2 혼합기를 첨가하였다. 제2 혼합기는 미국 매사추세츠주 이스트 룡메도우 소재의 실버슨 머신스 인코포레이티드(Silverson Machines, Inc.)로부터 상업적으로 입수가 가능한 모델 L2/에어 0.25 마력 공기 구동 회전자-고정자 혼합기였고, 스퀘어 홀 스크린(square hole screen) 및 직경 2.5 cm의 회전자가 장착되었다. 그 다음, 모 혼합물을 두 혼합기에 의해 2 시간동안 혼합하였다. 2시간의 혼합 기간이 지난 후, 혼합기를 제거하고, 모혼합물을 12 시간동안 주위 조건하에 두었다. 12 시간 후, 대부분의 발포체는 파괴되었고, 나머지 거친 발포체는 주각으로 교반하면 재빨리 파괴되었다. 생성된 모혼합물은 물 86.9 중량%, VXC 카본 블랙 11.6 중량%, 산화 아민 계면활성제 1.5 중량%, 및 미량의 마주 소포체의 조성을 나타내었다.

<50> 그 다음, 모혼합물의 500 g 샘플에 PTFE 및 FEP의 중합체 조성물을 다양한 양으로 첨가하여, 실시예 1 내지 9 및 비교예 A 및 B의 수성 현탁액을 제공하였다. 각 샘플의 경우, 중합체 조성물을 모혼합물에 잘 혼합될 때까지 주걱을 사용하여 손으로 교반하였다. 그 다음, 토마 계면활성제 25 g을 첨가하고, 잘 혼합될 때까지 주걱을 사용하여 손으로 혼합하였다. 하기 표 1은 실시예 1 내지 9 및 비교예 A 및 B의 수성 현탁액에 있어서 500 g의 모혼합물 샘플에 첨가된 PTFE 및 FEP의 양, 및 중합체 조성물내 PTFE 및 FEP 농도를 제공한다. 각각의 수성 현탁액에서, VXC 카본 블랙 대 중합체 조성물의 비는 4:1이었다(즉, 중합체 조성물 1 중량부당 VXC 카본 블랙 4 중량부).

표 1

샘플	첨가된 PTFE의 g [*]	첨가된 FEP의 g [*]	PTFE의 중량% ^{**}	FEP의 중량% ^{**}
비교예 A	0.0	25.4	0	100
실시예 1	2.4	23.6	10	90
실시예 2	6.0	19.7	25	75
실시예 3	7.0	18.0	30	70
실시예 4	9.5	14.5	40	60
실시예 5	12.0	13.0	50	50
실시예 6	14.0	10.0	60	40
실시예 7	16.5	7.5	70	30
실시예 8	18.1	6.6	75	25
실시예 9	21.7	2.6	90	10
비교예 B	24.1	0.0	100	0
(*) 모혼합물 500 g에 첨가된 양				
(**) 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 함				

<52> 수성 현탁액은 CFP 기재 위에 미세층으로서 코팅되어 실시예 1 내지 9 및 비교예 A 및 B의 기체 확산층을 제공할 준비가 되었다. 미세층을 코팅하기 전에, CFP 기재를 전처리하였다. 전처리는 개방된 팬(pan)에서 탈이온수 1 kg 및 FEP 100 g을 서서히 혼합함을 포함하였다. 각 샘플의 경우, 처음에 20cm×25cm의 CFP 기재를 물/FEP 혼합물에 30 초동안 담그어 CFP 기재를 FEP로 처리하였다. 그 다음, 처리된 CFP 기재를 수직으로 매달고 25 °C에서 4 시간동안 건조시켰다.

<53> 건조 시간 후, 처리된 CFP 기재에 주어진 수성 현탁액의 미세층을 실험실용 노치 바 코터에 의해 코팅하였다. 노치 바의 총 갭 설정값은 300 μm였다. 처리된 CFP 기재를 정상 상태에서 손으로 노치 바를 통해 당겼다. 코팅되면, 생성된 기체 확산층을 수직으로 매달고 25 °C에서 4 시간동안 건조시켰다. 그 다음, 기체 확산층을 소결시키기 위하여 380 °C의 오븐에 15 분동안 두었다. 오븐은 미국 위스콘신주 워터타운 소재의 블루 엠 일렉트릭, 어 제너럴 시그널 캄파니(Blue M Electric, A General Signal Company)로부터 상업적으로 입수가 가능한 린드버그/블루 엠(Lindberg/Blue M) 모델 BF51842 시리즈 오븐이었다. 그 다음, 기체 확산층을 오븐에서 꺼내어 냉각시켰다.

<54> 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D

<55> 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D의 기체 확산층을 하기 과정에 따라 제조하였다. 처음에 22.7 리터 들이의 혼합 용기에 탈이온수 10.61 kg을 첨가함으로써 모혼합물을 형성하였다. 그 다음, 탈이온수를 1,000 회전/분

(rpm)에서 고속 디스크 분배기 블레이드로 혼합하였다. 고속 디스크 분배기 블레이드는 미국 인디애나주 뉴 알바니 소재의 INDCO 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능한 직경 7.6 cm의 디자인 A 콜스 블레이드가 장착된 모델 AS5AM 0.5 마력 공기 혼합기로 작동시켰다. 혼합하는 동안, C55 카본 블랙 1,038 g을 혼합하면서 혼합 용기에 첨가하였다. 모혼합물의 겔보기 점도가 증가함에 따라, 혼합 속도를 1,500 rpm으로 증가시켜 모혼합물을 혼합 용기내에서 유동시켰다.

<56> 모든 탄소가 습윤되면, 혼합 용기에 6,000 rpm에서 작동되는 제2 혼합기를 첨가하였다. 제2 혼합기는 미국 매사추세츠주 이스트 롱메도우 소재의 실버슨 머신스 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능한 모델 L2/에어 0.25 마력 공기 구동 회전자-고정자 혼합기였고, 스퀘어 홀 스크린 및 직경 2.5 cm의 회전자가 장착되었다. 그 다음, 모 혼합물을 두 혼합기에 의해 2 시간동안 혼합하였다. 2시간의 혼합 기간이 지난 후, 혼합기를 제거하고, 모혼합물을 12 시간동안 주위 조건하에 두었다. 12 시간 후, 대부분의 발포체는 파괴되었고, 나머지 거친 발포체는 주격으로 교반하면 재빨리 파괴되었다. 생성된 모혼합물은 물 90.0 중량%, C55 카본 블랙 8.5 중량%, 및 산화 아민 계면활성제 1.5 중량%의 조성을 나타내었다.

<57> 그 다음, 모혼합물의 200 g 샘플에 PTFE 및 FEP의 중합체 조성물을 다양한 양으로 첨가하여, 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D의 수성 현탁액을 제공하였다. 중합체 조성물을 모혼합물에 잘 혼합될 때까지 주걱을 사용하여 손으로 교반하였다. 하기 표 2는 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D의 수성 현탁액에 있어서 200 g의 모혼합물 샘플에 첨가된 PTFE 및 FEP의 양, 및 중합체 조성물내 PTFE 및 FEP 농도를 제공한다. 각각의 수성 현탁액에서, C55 카본 블랙 대 중합체 조성물의 비는 4:1이었다(즉, 중합체 조성물 1 중량부당 C55 카본 블랙 4 중량부).

표 2

<58>

샘플	첨가된 PTFE의 g*	첨가된 FEP의 g*	PTFE의 중량%**	FEP의 중량%**
비교예 C	0.0	8.0	0	100
실시예 10	0.7	6.9	10	90
실시예 11	1.8	5.7	25	75
실시예 12	3.6	3.8	50	50
실시예 13	5.2	1.9	75	25
실시예 14	6.3	0.8	90	10
비교예 D	7.1	0.0	100	0
(*) 모혼합물 200 g에 첨가된 양				
(**) 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 함				

<59> 수성 현탁액은 CFP 기재 위에 미세층으로서 코팅되어 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D의 기체 확산층을 제공할 준비가 되었다. 미세층을 코팅하기 전에, CFP 기재를 전처리하였다. 전처리는 개방된 팬에서 탈이온수 1 kg 및 FEP 100 g을 서서히 혼합함을 포함하였다. 각 샘플의 경우, 처음에 20cm×25cm의 CFP 기재를 물/FEP 혼합물에 30 초동안 담그어 CFP 기재를 FEP로 처리하였다. 그 다음, 처리된 CFP 기재를 수직으로 매달고 25 °C에서 4 시간동안 건조시켰다.

<60> 건조 시간 후, 처리된 CFP 기재에 주어진 수성 현탁액의 미세층을 실험실용 노치 바 코터에 의해 코팅하였다. 총 겔 설정값은 300 μm였다. 처리된 CFP 기재를 정상 상태에서 손으로 노치 바를 통해 당겼다. 코팅되면, 생성된 기체 확산층을 수직으로 매달고 25 °C에서 4 시간동안 건조시켰다. 그 다음, 기체 확산층을 소결시키기 위하여 380 °C의 오븐에 15 분동안 두었다. 오븐은 미국 위스콘신주 워터타운 소재의 블루 엠 일렉트릭, 어 제너럴 시그널 캄파니로부터 상업적으로 입수가능한 린드버그/블루 엠 모델 BF51842 시리즈 오븐이었다. 그 다음, 기체 확산층을 오븐에서 꺼내어 냉각시켰다.

<61> 실시예 1 내지 14 및 비교예 A 내지 D에 대한 산화 안정성 시험

<62> 실시예 1 내지 14 및 비교예 A 내지 D의 기체 확산층의 부식 전류 밀도를 정량적으로 측정하여, 중합체 조성물 성분의 상이한 농도가 미세층의 산화 안정성에 어떻게 영향을 주는지를 결정하였다. 주어진 샘플의 부식 전류 밀도는 산화되는 샘플내 탄소 입자의 양에 비례한다. 그 자체로, 부식 전류 밀도가 낮을수록 산화 안정성이 더 크다.

<63> 각각의 기체 확산층에 있어서, 미세층 면은 전해질로서 기능하는 0.5 몰 황산 용액과 접촉되게 위치되었다. 그

자체로, 미세층은 작동 전극이었다. 전해질과 접촉하는 미세층의 작동 평면 면적은 약 203 cm^2 이었다. 수은/황산 수은 전극은 기준 전극의 역할을 하고, 직경 11.5 cm의 백금 메쉬 스크린은 상대 전극의 역할을 하였다. 기준 전극 및 상대 전극을 둘다 전해질에 위치시켰다. 시험 장치는 주위 압력 및 25 $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 전위차 측정기를 사용하여 전해진 전압에서 샘플에 대한 전위차 측정 주사를 수행하였다. 전위차 측정기는 영국 판보로우 소재의 솔라트론 인코포레이티드(Solartron, Inc.)으로부터 상표명 "모델 1280B 포텐티오스타트(Potentiostat)"로 상업적으로 입수가 가능하였고, 스크리너 어소시에이츠 코르웨어(Scribner Associates CorrWare) 소프트웨어 패키지 의해 제어되었다. 전위차 측정기 주사(각각 5 분의 지속시간)는 출발 전압 1.0 볼트로부터 0.1 볼트씩 증가시키면서 최종 전압 2.0 볼트까지 수행되었다. 이들 전압을 일반적인 수소 전극에 비하여 보고하였다. 5 분간의 각 주사 후, 기체 확산층의 부식 전류 밀도를 기록하였다.

<64> 하기 표 3A 및 표 3B는 실시예 1, 2, 5, 8 및 9, 및 비교예 A 및 B의 샘플에 대한 부식 전류 밀도(amp/cm^2) 대 인가 전압(1.0 볼트-2.0 볼트)을 제공한다. 도 2는 표 3A 및 표 3B에 제공된 데이터의 그래프이다.

표 3A

<65>

샘플	1.0 볼트	1.1 볼트	1.2 볼트	1.3 볼트	1.4 볼트	1.5 볼트
비교예 A	3.42E-08	4.79E-08	6.60E-08	9.80E-08	1.76E-07	4.10E-07
실시예 1	4.32E-08	6.11E-08	8.62E-08	1.33E-07	2.65E-07	7.39E-07
실시예 2	3.65E-08	4.69E-08	6.55E-08	9.66E-08	2.12E-07	1.09E-06
실시예 5	2.23E-08	3.99E-08	9.46E-08	3.29E-07	3.88E-06	8.28E-05
실시예 8	5.47E-08	1.05E-07	4.28E-07	3.80E-06	3.92E-05	2.32E-04
실시예 9	6.75E-08	2.24E-07	6.75E-07	2.55E-06	1.28E-05	6.90E-05
비교예 B	1.59E-07	5.96E-07	2.11E-06	9.61E-06	4.92E-05	2.32E-04

표 3B

<66>

샘플	1.6 볼트	1.7 볼트	1.8 볼트	1.9 볼트	2.0 볼트
비교예 A	1.27E-06	1.98E-05	1.82E-04	9.11E-04	2.06E-03
실시예 1	9.85E-06	1.16E-04	5.27E-04	1.41E-03	2.63E-03
실시예 2	3.80E-05	3.16E-04	1.06E-03	2.36E-03	4.01E-03
실시예 5	3.72E-04	7.39E-04	1.35E-03	2.33E-03	3.49E-03
실시예 8	5.32E-04	9.26E-04	1.57E-03	2.58E-03	3.81E-03
실시예 9	4.37E-04	8.62E-04	1.47E-03	2.51E-03	3.79E-03
비교예 B	6.65E-04	1.12E-03	1.85E-03	3.05E-03	4.39E-03

<67> 하기 표 4A 및 표 4B는 실시예 2 내지 8의 샘플의 부식 전류 밀도(amp/cm^2) 대 인가 전압(1.0 볼트-2.0 볼트)을 제공한다. 도 3은 표 4A 및 표 4B에 제공된 데이터의 그래프이다.

표 4A

<68>

샘플	1.0 볼트	1.1 볼트	1.2 볼트	1.3 볼트	1.4 볼트	1.5 볼트
실시예 2	3.07E-08	3.96E-08	5.22E-08	1.20E-07	1.34E-07	2.75E-07
실시예 3	1.48E-08	2.49E-08	4.01E-08	6.65E-08	1.32E-07	3.09E-07
실시예 4	1.25E-08	2.18E-08	3.37E-08	5.57E-08	1.03E-07	2.45E-07
실시예 5	2.05E-08	4.21E-08	4.21E-08	5.47E-08	1.51E-07	5.17E-07
실시예 6	1.73E-08	3.62E-08	5.67E-08	9.80E-06	7.00E-07	2.19E-06
실시예 7	1.82E-08	2.72E-08	4.64E-08	1.04E-07	5.12E-07	2.82E-06
실시예 8	2.12E-08	3.35E-08	5.76E-08	1.81E-07	9.36E-07	4.67E-06

표 4B

<69>

샘플	1.6 볼트	1.7 볼트	1.8 볼트	1.9 볼트	2.0 볼트
실시예 2	8.28E-07	8.92E-06	6.11E-04	1.42E-03	2.38E-03
실시예 3	1.01E-06	5.37E-06	1.34E-04	8.28E-04	1.83E-03
실시예 4	8.23E-07	5.67E-06	8.42E-05	5.52E-04	1.32E-03
실시예 5	2.34E-06	7.59E-05	4.98E-04	1.29E-03	2.23E-03
실시예 6	1.21E-05	4.20E-04	1.19E-03	2.17E-03	3.35E-03
실시예 7	2.11E-05	4.32E-04	1.05E-03	1.77E-03	2.63E-03
실시예 8	1.74E-04	6.60E-04	1.17E-03	1.90E-03	2.79E-03

<70>

도 2 및 도 3에 제공된 결과, 및 표 3A, 표 3B, 표 4A 및 표 4B에 제공된 결과는 주어진 샘플의 중합체 조성물 내 FEP의 농도가 일반적으로 샘플이 나타내는 부식 전류 밀도에 반비례함을 나타내었다. 그 자체로, 중합체 조성물 내 FEP의 농도는 일반적으로 미세층의 산화 안정성에 비례하였다. 따라서, 샘플의 중합체 조성물 내 PTFE의 농도는 일반적으로 샘플이 나타내는 부식 전류 밀도에 비례하고, 일반적으로 미세층의 산화 안정성에 반비례하였다.

<71>

상기 논의된 바와 같이, MP 중합체(즉, FEP)는 VXC 카본 블랙 입자 위에서 쉽게 유동하고 분포하는 것으로 생각된다. 이로 인해 산화 환경에 노출되는 VXC 카본 블랙 입자의 총 표면적이 감소되었다. 대조적으로, NMP 중합체(즉, PTFE)는 일반적으로 VXC 카본 블랙 입자 위에서 유동하거나 분포하지 않는다. 그 자체로, 중합체 조성물 내 고농도의 FEP를 갖는 샘플(예컨대, 실시예 1 내지 5 및 비교예 A)은 중합체 조성물 내 저농도의 FEP를 갖는 샘플(예컨대, 비교예 B)에 비하여 더 큰 산화 안정성을 나타내었다.

<72>

하기 표 5A 및 표 5B는 실시예 10 내지 14 및 비교예 C 및 D의 샘플의 부식 전류 밀도(amp/cm²) 대 인가 전압(1.0 볼트-2.0 볼트)을 제공한다. 표 4는 표 5A 및 표 5B에 제공된 데이터의 그래프이다.

표 5A

<73>

샘플	1.0 볼트	1.1 볼트	1.2 볼트	1.3 볼트	1.4 볼트	1.5 볼트
비교예 C	9.33E-09	1.46E-08	2.24E-08	3.35E-08	5.07E-08	7.86E-08
실시예 10	4.21E-09	1.17E-08	1.82E-08	2.82E-08	4.83E-08	9.36E-08
실시예 11	8.03E-09	1.46E-08	2.57E-08	4.66E-08	7.73E-08	1.37E-07
실시예 12	7.00E-09	1.43E-08	2.41E-08	4.59E-08	7.93E-08	1.52E-07
실시예 13	8.23E-09	1.77E-08	2.77E-08	4.37E-08	7.59E-08	1.43E-07
실시예 14	9.95E-09	1.72E-08	2.95E-08	5.12E-08	9.61E-08	1.94E-07
비교예 D	6.75E-09	1.08E-08	1.56E-08	2.13E-08	2.93E-08	4.18E-08

표 5B

<74>

샘플	1.6 볼트	1.7 볼트	1.8 볼트	1.9 볼트	2.0 볼트
비교예 C	1.25E-07	1.97E-07	3.35E-07	1.24E-06	4.36E-05
실시예 10	1.82E-07	3.57E-07	9.70E-07	4.40E-06	2.68E-05
실시예 11	2.50E-07	7.64E-07	4.98E-06	4.03E-05	2.57E-04
실시예 12	3.05E-07	1.36E-06	1.55E-05	1.21E-04	5.91E-04
실시예 13	4.11E-07	6.60E-06	1.14E-04	5.37E-04	1.50E-03
실시예 14	6.11E-07	2.82E-05	2.67E-04	8.33E-04	2.07E-03
비교예 D	6.90E-08	1.09E-07	2.25E-07	3.26E-06	1.13E-04

<75>

도 4, 및 표 5A 및 표 5B에 제시된 결과는 실시예 1 내지 9, 및 비교예 A 및 B에 상기 논의된 중합체 조성물의 농도와 산화 안정성 사이의 동일한 상호관계를 나타낸다. 이것의 예외는 비교예 D의 기체 확산층인데, 중합체 조성물에 100 % PTFE를 가짐에도 불구하고 최저의 부식 전류 밀도를 나타내었다. 앞선 결과와 일치하지 않는 비교예 D의 결과는 실험 오차로 인한 것으로 생각된다.

<76> 실시예 10 내지 14, 및 비교예 C 및 D에 제시된 부식 전류 밀도는 실시예 1 내지 9, 및 비교예 A 및 B의 부식 전류 밀도에 비하여 분리를 덜 나타내었다. 특히, 약 1.0 볼트 내지 약 1.6 볼트의 인가 전압 사이에서, 샘플은 상이한 중합체 조성을 가짐에도 불구하고 유사한 부식 전류 밀도를 나타내었다. 이는 VXC 카본 블랙 입자보다는 C55 카본 블랙 입자의 사용에 의한 것으로 생각된다. C55 카본 블랙은 아세틸렌 카본 블랙인데, VXC 카본 블랙에 비하여 더 큰 산화 안정성을 나타낸다. 그 자체로, C55 카본 블랙의 우수한 산화 안정성은 달리 존재할 수 있는 산화 안정성의 차이를 은폐하는 것으로 생각되었다. 그럼에도 불구하고, 도 2 및 도 3, 및 표 3A, 표 3B, 표 4A 및 표 4B의 결과는 미세층에 MP 중합체를 사용하여 산화 안정성을 개선시키는 이점을 나타낸다.

<77> 실시예 1, 2, 5, 8, 및 9 내지 14, 및 비교예 A 내지 D의 미세층 강도 시험

<78> 실시예 1, 2, 5, 8, 및 9 내지 14, 및 비교예 A 내지 D의 기체 확산층의 미세층 강도를 정성적으로 측정하여 중합체 조성물의 성분 농도가 미세층의 결합 접착성에 어떻게 영향을 미치는지를 결정하였다. 상기 논의된 바와 같이, 소결 후 초크질 또는 분말상 질감을 나타내는 미세층은 기체를 촉매 코팅된 막에 고정하기 위한 낮은 결합 접착성을 제공하는 것으로 생각된다. 낮은 결합 접착성에 의해 기체와 촉매 코팅된 막 사이에 전기 전도성이 감소될 수 있고, 심지어 촉매 코팅된 막으로부터 기체가 완전히 탈착될 수 있다.

<79> 미세층 강도 시험은 샘플 기체 확산층의 결합 접착성에 대한 빠르고 쉬운 선별에 적합하였고, 하기 과정에 따라 각각의 기체 확산층에 대하여 수행되었다. 주어진 기체 확산층을 매끄러운 표면에 위치시키고, 규격 종이의 조각으로 덮었다. 그 다음, 230 g의 병을 샘플 위의 종이 위에 위치시켰다. 종이는 병과 기체 확산층 사이의 임의의 접촉을 방지할 정도로 넓었다. 그 다음, 종이를 수평으로 빼내고, 병과 기체 확산층은 움직이지 않는 상태로 유지되었다. 그 다음, 병을 제거하고, 종이를 이동한 탄소 입자의 양을 육안으로 검사하고, 1 내지 5의 등급을 매겼다. 이동한 탄소 입자의 양은 소결 후 주어진 미세층이 얼마나 초크질 또는 분말상인지에 관계되었다. 1 등급은 탄소 입자가 많이 이동한 것을 가리키고(바람직하지 않음), 5 등급은 탄소 입자가 최소로 이동한 것으로 가리킨다(바람직함).

<80> 하기 표 6은 실시예 1, 2, 5, 8 및 9, 및 비교예 A 및 B(VXC 카본 블랙을 포함함)의 샘플의 경우 이동한 탄소 입자량의 등급을 제공한다.

표 6

샘플	PTFE의 중량%*	FEP의 중량%*	탄소 입자 이동 등급
비교예 A	0	100	(1) 많이 이동
실시예 1	10	90	(1) 많이 이동
실시예 2	25	75	(2) 보통 이동
실시예 5	50	50	(2) 보통 이동
실시예 8	75	25	(3) 약간 이동
실시예 9	90	10	(2) 보통 이동
비교예 B	100	0	(1) 많이 이동
(*) 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 함			

<82> 하기 표 7은 실시예 10 내지 14, 및 비교예 C 및 D(C55 카본 블랙을 포함함)의 샘플의 경우 이동한 탄소 입자량의 등급을 제공한다.

표 7

샘플	PTFE의 중량%*	FEP의 중량%*	탄소 입자 이동 등급
비교예 C	0	100	(2) 보통 이동
실시예 10	10	90	(1) 많이 이동
실시예 11	25	75	(2) 보통 이동
실시예 12	50	50	(3.5) 약간/근소한 이동
실시예 13	75	25	(4) 근소한 이동
실시예 14	90	10	(4) 근소한 이동
비교예 D	100	0	(5) 최소 이동
(*) 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 함			

- <84> 표 6 및 7에 제공된 결과는 이동한 탄소 입자의 양이 일반적으로 중합체 조성물내 FEP의 농도에 비례하고, 일반적으로 중합체 조성물내 PTFE의 농도에 반비례함을 나타내었다. 그 자체로, 이는 중합체 조성물에 고농도의 FEP를 갖는 미세층은 일반적으로 기재와 촉매 코팅된 막 사이의 더 낮은 결합 접착성을 나타냄을 입증한다. 유사하게, 중합체 조성물내 고농도의 PTFE를 갖는 미세층은 일반적으로 기재와 촉매 코팅된 막 사이의 더 큰 결합 접착성을 나타낸다. 이는 미세층의 산화 안정성에 비하여 반대되는 관계이다.
- <85> 표 6에 제공된 결과와 표 7에 제공된 결과의 비교는 C55 카본 블랙을 갖는 샘플이 VXC 카본 블랙을 갖는 샘플에 비하여 탄소 입자 이동이 더 적음을 나타내었다.
- <86> 또한, 실시예 9 및 비교예 B는 중합체 조성물에 고농도의 PTFE를 가짐에도 불구하고 다량의 탄소 입자 이동을 나타내었다. 이는 VXC 카본 블랙 입자의 사용으로 인한 것일 수 있는데, C55 카본 블랙에 비하여 상이한 표면적을 나타내기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 표 7에서 실시예 14 및 비교예 D의 결과는 다량의 PTFE가 우수한 수준의 결합 접착성을 제공함을 나타낸다.
- <87> 실시예 1, 2, 5, 8 및 9, 및 비교예 A 및 B의 결합 접착성 시험
- <88> 실시예 1, 2, 5, 8 및 9, 및 비교예 A 및 B의 샘플의 결합 강도를 정성적으로 측정하여 중합체 조성물의 성분 농도가 미세층에 의해 제공되는 결합 접착성에 어떻게 영향을 미치는지를 결정하였다. 상기 논의된 바와 같이, 낮은 결합 접착성은 낮은 전기 전도성을 가져올 수 있고, 심지어 촉매 코팅된 막으로부터 기체가 완전히 탈착될 수 있다.
- <89> 결합 접착성을 하기 과정에 따라 각각의 기체 확산층에 대하여 시험하였다. 기체 확산층을 CCM의 각 면에 결합시켜 막 전극 조립물을 형성하였다. 결합은 1.36 미터톤/50 cm²(1.5 톤/50 cm²)의 압력 및 132 °C의 온도에서 10 분동안 정적 프레스(static press)에 의해 수행하였다. 정적 프레스는 미국 인디애나주 와바쉬 소재의 프레드 에스 카버 인코포레이티드(Fred S. Carver, Inc.)의 상표명 "카버(Carver) 모델 #2518 정적 프레스"로 상업적으로 입수할 수 있었다. 그 다음, 각 샘플을 매달고 미세층의 결합 접착성을 육안으로 검사하고, 1 내지 5의 등급을 매겼다. 1 등급은 두 샘플의 기체 확산층이 CCM으로부터 탈착되었음을 가리키고(바람직하지 않음), 5 등급은 두 샘플의 기체 확산층이 CCM에 완전히 결합된 채로 남아 있음(바람직함)을 가리켰다. 하기 표 8은 실시예 1, 2, 5, 8 및 9, 및 비교예 A 및 B의 샘플의 결합 접착성의 등급을 제공한다.

표 8

<90>

샘플	PTFE의 중량%*	FEP의 중량%*	결합 접착성 등급
비교예 A	0	100	(1) 양면이 탈착됨
실시예 1	10	90	(1) 양면이 탈착됨
실시예 2	25	75	(2) 한면이 탈착됨
실시예 5	50	50	(3) 양면이 느슨하게 결합됨
실시예 8	75	25	(5) 양면이 완전 결합됨
실시예 9	90	10	(4) 양면의 가장자리가 결합됨
비교예 B	100	0	(4) 양면이 가장자리가 결합됨
(*) 중합체 조성물의 전체 중량을 기준으로 함			

- <91> 표 8에 제공된 결과는 결합 접착성이 일반적으로 중합체 조성물내 FEP의 농도에 반비례하고, 일반적으로 중합체 조성물내 PTFE의 농도에 비례함을 나타낸다. 실시예 9 및 비교예 B의 샘플의 더 낮은 결합 접착성은 VXC 카본 블랙의 사용 때문인 것으로 생각되었다.
- <92> 상기 결과에 나타난 바와 같이, 산화 안정성 및 결합 접착성은 중합체 조성물내 NMP 중합체(예컨대, PTFE) 및 MP 중합체(예컨대, FEP)의 농도에 대하여 반대되는 경향을 나타내었다. 중합체 조성물내 NMP 중합체의 농도 증가는 일반적으로 결합 접착성을 증가시키지만, 일반적으로 산화 안정성은 감소시켰다. 대조적으로, 중합체 조성물내 MP 중합체의 농도 증가는 일반적으로 산화 안정성을 증가시키지만, 일반적으로 결합 접착성은 감소시켰다. 상기 논의된 바와 같이, 중합체 조성물의 적합한, 특히 적합한 농도 범위는 본 발명의 미세층과 함께 사용하기에 우수한 산화 안정성 및 우수한 결합 접착성을 제공하였다.
- <93> 지금까지 본 발명을 바람직한 실시양태에 대하여 기술하였지만, 당업자라면 본 발명의 요지 및 범주를 벗어나지

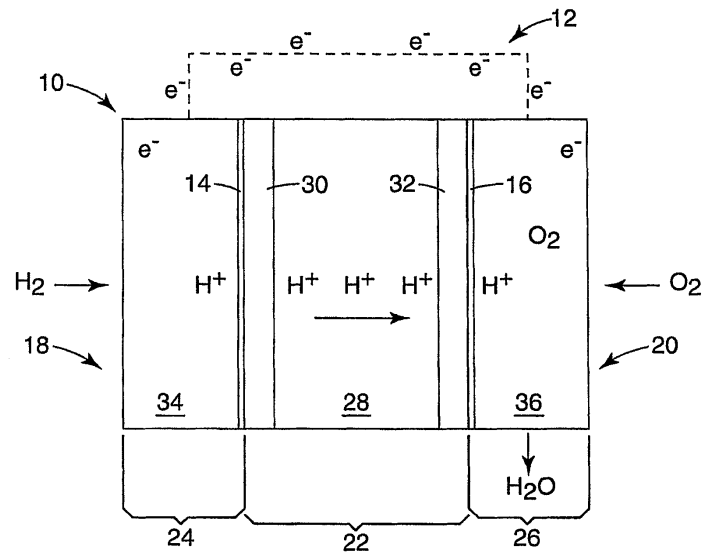
않는 형태 및 상세한 내용으로 변화가 이루어질 수 있음을 알 것이다.

도면의 간단한 설명

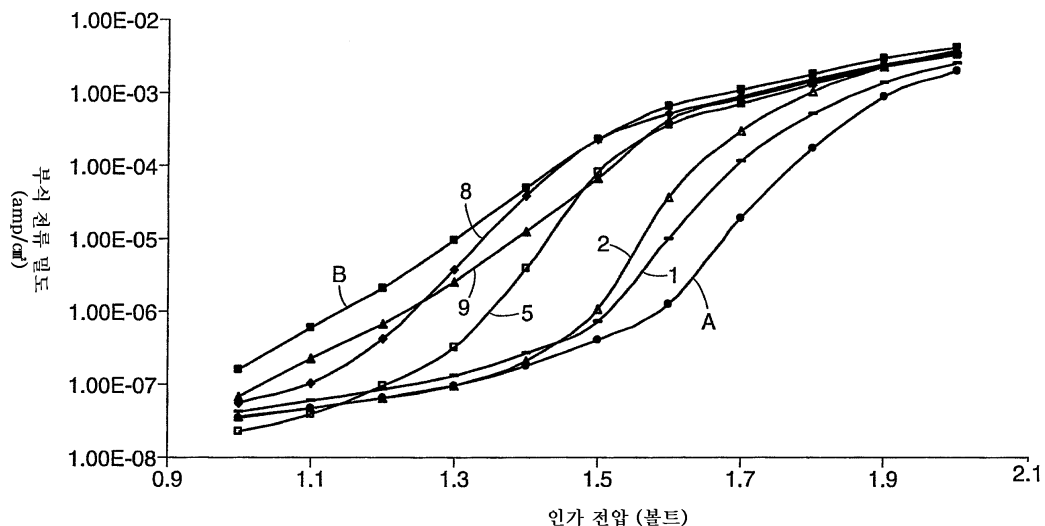
- <11> 도 1은 외부 전기 회로와 함께 사용되는 막 전극 조립물을 개략적으로 나타낸 것이다.
- <12> 도 2 내지 도 4는 본 발명의 미세층을 갖는 기체 확산층 및 비교용으로 본 발명의 미세층을 갖지 않는 기체 확산층의, 부식 전류 밀도 대 인가 전압의 그래프이다.
- <13> 상기 나타낸 도면은 본 발명의 실시양태를 기술하지만, 다른 실시양태는 고찰에 나타낸 바와 같이 기대된다. 모든 경우에서, 이러한 개시내용은 본 발명을 제한하는 것이 아니라 대표하는 것으로 나타낸다. 본 발명의 범주 및 요지에 속하는 다수의 다른 변형물 및 실시양태가 당업자에 의해 고안될 수 있음은 물론이다. 상기 도면은 일정 비율로 그려지지 않을 수 있다.

도면

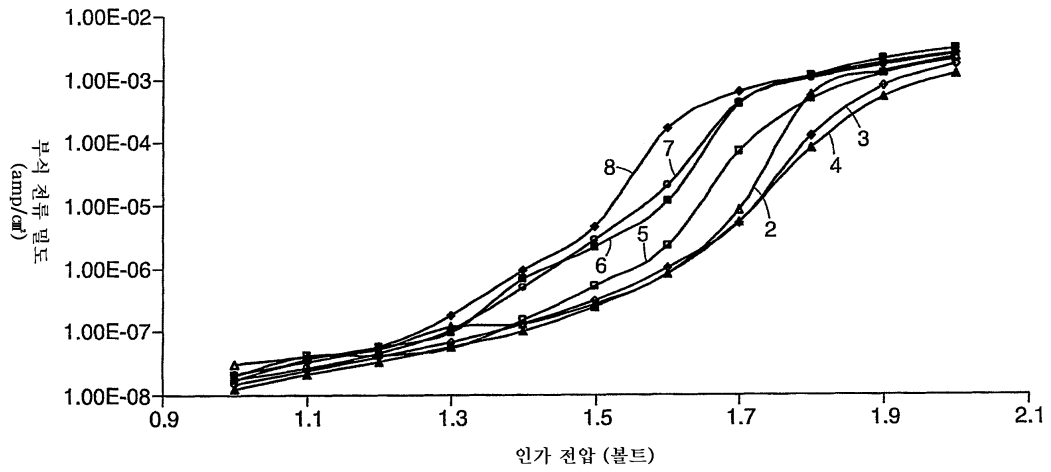
도면1



도면2



도면3



도면4

