

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 8/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월24일 10-0573200 2006년04월17일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7003839	(65) 공개번호	10-2001-0031025
(22) 출원일자	2000년04월08일	(43) 공개일자	2001년04월16일
번역문 제출일자	2000년04월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/018211	(87) 국제공개번호	WO 1999/19929
국제출원일자	1998년09월02일	국제공개일자	1999년04월22일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 08/948,627 1997년10월10일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 데베마크케이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

라슨제임스앤
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

발시모윌리엄브이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

스타인마크앤드류제이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

지글러레이몬드제이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인
김진희
나영환
김성기

심사관 : 채희각

(54) 막 전극 조립체

요약

본 발명은 이온 전도성 막, 이 이온 전도성 막의 제1 주표면 및 제2 주표면에 인접한 촉매, 및 이온 전도성 막에 인접한 다공성의 입자 충전된 중합체 막을 포함하는 막 전극 조립체조립체것이다. 촉매는 이온 전도성 막의 주표면 상에 배치한다. 촉매는 나노구조 내에 배치하는 것이 바람직하다. 전극 백킹 층으로서 작용하는 중합체 필름은, 거울리 값 및 전기 저항을 감소시키기 위해 입자 적재된 다공성 필름을 중합체 용점의 약 20℃ 이내인 온도로 가열하으로써 처리한다. MEA는 연속 롤 공정으로 제조할 수 있다. MEA는 연료 전지, 전해조 및 전기 화학 반응기를 제조하는데 사용할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 막 전극 조립체와 연료 전지, 전해조 및 전기 화학 반응기와 같은 전기 화학 전지에 관한 것이다.

배경기술

연료 전지는 연료의 전기 화학적 산화 반응 및 산화제의 전기 화학적 환원 반응을 수반하여 전류를 생성시킨다. 2 가지 화학 반응물, 즉 연료와 산화제는 2 개의 분리된 전극에서 산화 환원 반응을 수행하는데, 여기서 각 전극은 전해질과 접촉하는 촉매를 함유한다. 이온 전도 부재는 전극 사이에 위치하여 2 가지 반응물의 직접 반응을 방지하여 이온을 전도시킨다. 전류 집전기는 전극과 계면을 갖는다. 전류 집전기는 다공성이므로 반응물이 촉매 부위에 도달할 수 있다.

연료 전지는 연료 및 산화제가 공급되는 한 전류를 생성한다. H₂가 연료인 경우, 연료 전지에서 생성되는 산화 환원 반응의 유일한 부산물은 열과 물이다. 연료 전지는 전기 발전이 필요한 모든 곳에 적용할 수 있다. 또한, 연료 전지는 환경적으로 유리하다.

전해조는 전기를 사용하여 물을 수소와 산소로 분리시키는 방법을 포함한다. 이와 마찬가지로, 클로르알칼리 전지와 같은 전기 화학 반응기는 전기를 사용하여 알칼리 염수로부터 염소를 생성시킨다. 전해조 및 전기 화학 반응기는 기본적으로 역으로 작동하는 연료 전지를 포함한다. 예를 들면, 전류를 장치에 흘러 보내므로써 물로부터 수소와 산소를 생성시키는 전해조의 경우, 연료 전지에 사용하기 적당한 등가의 이온 전도성 부재는 촉매 층과 전류 집전기 층 사이에 위치할 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

제1 측면에서, 본 발명은

제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 이온 전도성 막,

제1 주표면 및 제2 주표면에 인접한 촉매, 및

중합체 매트릭스 및 이 중합체 매트릭스 내에 매립되어 있는 약 45 중량% 내지 98 중량%의 전기 전도성 입자를 포함하는 것으로 이온 전도성 막에 인접한 다공성의 전기 전도성 중합체 필름

을 포함하는 전기 화학적 MEA를 특징으로 한다.

바람직한 실시양태에서, 중합체 필름의 거열리(gurley) 값은 약 50 초/50 cc미만이다. 중합체 매트릭스는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(프로필 비닐 에테르))공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체를 포함할 수 있다. 전기 전도성 입자는 탄소를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 필름은 전기 저항이 약 20 ohm-cm 미만인 것이 바람직하다.

촉매 물질은 이온 전도성 막과 다공성의 전기 전도성 중합체 필름 사이의 계면에 배치할 수 있다. 촉매 물질은 이온 전도성 막의 표면 상에 배치할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 촉매 물질은 나노구조의 부재 내에 배치할 수 있다.

또다른 측면에서, 본 발명은

제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 이온 전도성 막,

제1 주표면 및 제2 주표면에 인접한 촉매, 및

전기 전도성 입자 및 피브릴화된 PTFE 피브릴의 다공성 매트릭스를 포함하는 것으로 이온 전도성 막에 인접한 다공성의 전기 전도성 중합체 필름

을 포함하는 전기 화학적 MEA를 특징으로 한다.

촉매 물질은 이온 교환 막과 다공성의 전기 전도성 중합체 필름 사이의 계면에 배치할 수 있다. 촉매 물질은 전기 전도성 중합체 필름의 하나 이상의 주표면 상에 배치할 수 있다. 전도성 입자는 탄소를 포함할 수 있다. 다공성 중합체 필름은 거열리 값이 50 초/50 cc 미만이고, 전기 저항이 20 ohm-cm인 것이 바람직하다.

또다른 측면에서, 본 발명은 중합체 매트릭스 및 약 45 중량% 내지 98 중량%의 전기 전도성 입자를 포함하는 다공성의 중합체 필름을, 필름의 거열리 값을 약 25 % 이상 감소시키고 필름의 전기 저항을 약 25% 이상 감소시키는 한편, 실질적으로 냉각시 필름의 물리적 보전성 및 기계적 특성은 실질적으로 유지할 수 있기에 충분한 시간 동안 중합체 매트릭스 용점 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하는 단계를 포함하여 전기 전도성 중합체 필름을 제조하는 방법을 특징으로 한다. 중합체 매트릭스는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(프로필 비닐 에테르))공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체를 포함할 수 있다. 전도성 입자는 탄소 및/또는 하나 이상의 전도성 금속을 포함할 수 있다. 다공성 필름은 전도성 입자를 약 80 중량% 내지 약 98 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 온도는 용점보다 약 5°C 내지 약 20°C 더 높은 범위일 수 있다. 가열한 후 필름의 거열리 값은 50 초/50 cc 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상기 방법은 압출된 필름을 급냉시켜서 한 측면은 밀도가 보다 밀하고 크기가 보다 작은 소공을 가지며, 다른 한 측면은 밀도가 보다 소하고 크기가 보다 큰 소공을 갖는 비대칭 필름을 형성시키는 차동 냉각법(differential cooling)을 사용하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 차동 냉각법은 제어된 온도에서 주조 휠(casting wheel)을 사용하므로써 달성할 수 있다.

또다른 측면에서, 본 발명은

(a) 결정성 폴리올레핀 중합체 매트릭스, 전도성 입자 및 중합체를 위한 희석제를 포함하는 중합체 필름을 형성시키는 단계,

(b) 중합체 필름에 표면 조직을 부착하는 단계, 및

(c) 표면 조직을 부착하기 전 또는 후에 오일 제거하는 단계

를 포함하여 전기 화학적 MEA 용도의 전극 백킹 층을 형성시키는 방법을 특징으로 한다.

또다른 측면에서, 본 발명은 전단락에서 설명한 바대로 제조한 기체 침투성의 전기 전도 다공성 필름을 포함하는 전극 백킹 층을 각각 중합체 이온 전도성 막의 양 측면 상에 배치하는 단계를 포함하여 전기 화학적 MEA를 형성시키는 방법을 특징으로 하며, 여기서 촉매 층은 각각 이온 전도성 막과 전극 백킹 층 사이에 배치한다.

또다른 측면에서, 본 발명은 기체 침투성의 전기 전도 다공성 피브릴화된 PTFE 필름 및 이 필름 내에 매립되어 있는 전도성 입자를 포함하는 전극 백킹 층을 각각 중합체 이온 전도성 막의 양 측면 상에 배치하는 단계를 포함하여 전기 화학적 MEA를 형성시키는 방법을 특징으로 하며, 여기서 촉매 층은 각각 이온 전도성 막과 전극 백킹 층 사이에 배치한다.

또다른 측면에서, 본 발명은 다수의 5 층 MEA를 이온 전도 막의 웨브로부터 절단할 수 있도록 이온 전도 막의 웨브를 따라 적당한 위치부에서 촉매 층 및 전극 백킹 층을 부착시키는 단계를 포함하여 다수의 5 층 MEA를 형성시키는 방법을 특징으로 한다.

또다른 측면에서, 본 발명은 전도성 입자를 약 45 중량% 이상 포함하고, 물과의 접촉 하에서 90°이상의 후진 접촉각 및 전진 접촉각을 나타내는 표면을 갖고 있는 필름을 특징으로 하며, 여기서 전진 접촉각은 후진 접촉각보다 50°이상 더 크지 않다. 전진 접촉각은 후진 접촉각보다 30°이상 더 크지 않는 것이 바람직하고, 후진 접촉각보다 20°이상 더 크지 않는 것이 보다 바람직하다.

또다른 측면에서, 본 발명은 중합체 및 약 45 중량% 이상의 전도성 입자를 포함하는 필름을 제조하는 방법을 특징으로 하며, 상기 방법은 필름을 용점 온도에서 이 용점 온도보다 약 20℃ 더 큰 온도에 이르는 범위의 온도로 가열하는 단계와 이후 필름을 그 최초 길이의 약 25% 내지 약 150%로 연신시키는 단계를 포함한다.

또다른 측면에서, 본 발명은 다수의 MEA 부재를 포함하는 중합체 웨브를 특징으로 한다. MEA 부재는 이온 전도성 중합체 재료의 연속 웨브를 따라 배치할 수 있다. 중합체 웨브는 나노구조의 촉매 층 및/또는 적당하게 위치한 밀봉 재료를 더 포함할 수 있다.

본 명세서에서 설명된 전극 백킹 층은 높은 전기 전도도, 높은 기체 침투율, 우수한 수분 제어 특성 및 유의적인 제조상 이점을 가지고 있다. 전극 백킹 층을 포함하는 막 전극 조립체(MEA)는 소정의 연료 전지 전압에서 생성된 전류에 의해 측정되는 개선된 성능을 가질 수 있다. 유리하게도, 본 발명의 필름은 용도에 따라 변화시킬 수 있는 특성을 가진 불소 중합체 코팅에 대한 비용 지출 또는 필요성을 초래하는 일이 없이 효과적인 수분 제어에 적당한 소수성을 나타낸다. 다공성 중합체의 전극 백킹 층은 연속 롤 공정을 비롯한 효율적이고 통상적인 다층 MEA의 제조 방법에 사용할 수 있다. 연속 롤 공정은 수백 개의 전기 화학적 전지 부품들의 조립체를 비용 측면에서 비교적 빠른 속도로 처리한다.

본 발명의 특징 및 이점은 본 발명의 바람직한 실시양태에 대한 상세한 설명 및 특허청구 범위를 통해 명백히 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 5 층 MEA의 개략적인 횡단면도이다.

도 2는 연료 전지 스택(fuel cell stack)의 개략적인 횡단면도이다.

도 3은 MEA의 연속 롤의 개략적인 투시도이다.

도 4는 3 개의 전지를 구비한 연료 전지 스택의 분해 투시 조립도이다.

도 5는 TIPT 공정에서 적합한 조건들을 평가하는데 유용한 결정질의 열가소성 중합체의 상 행동을 도시한 그래프이다.

도 6은 TIPT 공정을 사용하여 얻은 탄소 적재된 전극 백킹 재료의 높은 전류 밀도에서 저항을 얻을 수 있는 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 7은 TIPT 공정을 사용하여 제조한 전극 백킹 층을 함유하는 2 개의 5 층 MEA 및 비교를 위한 것으로서 시판용 전극 백킹 재료를 사용하여 제조한 전지에 대한 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 8은 TIPT 공정을 사용하여 얻은 탄소 적재된 전극 백킹 재료로 제조한 추가 전지 및 비교를 위한 것으로서 시판용 전극 백킹 재료를 사용하여 제조한 전지에 대한 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 9는 PF 공정을 사용하여 제조한 전극 백킹 층 및 비교를 위한 것으로서 시판용 전극 백킹 재료에 대한 거울리 값을 도시한 막대 그래프이다.

도 10은, 연료 전지 시험 조립체에서 측정된 바와 같이, PF 공정을 사용하여 제조한 전극 백킹 층 및 시판용 전극 백킹 재료에 대한 전류 밀도의 함수로서 가해진 전압의 그래프이다.

도 11은 시판용 백킹 층으로 제조한 연료 전지 MEA와 비교하여, PF 공정을 사용하여 제조한 전극 백킹 층을 함유하는 연료 전지 MEA에 대한 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 12는 등가의 촉매로 코팅된 이온 전도 막으로 각각 시험하여, 시판용 재료를 함유하는 대조예와 더불어, TIPT 공정을 사용하여 제조한 전극 백킹 층을 함유하는 연료 전지 MEA에 대한 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 13은 전지 내 측면 대 측면 교체에 있어서 전극 백킹 필름의 배향에 의존하는 전지 내 비대칭 전극 백킹 층에 대하여 전지 성능의 차이를 나타내는 평활한 주조 휠을 사용하는 TIPT 공정을 이용하여 제조한 전극 백킹 층을 함유하는 연료 전지에 대한 전지 전압 대 전류 밀도의 그래프이다.

도 14a는 열처리하지 않은 실시예 16a의 탄소 충전된 HDPE 필름의 주조 휠 측면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 14b는 열처리하지 않은 실시예 16a의 탄소 충전된 HDPE 필름의 공기 측면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 14c는 열처리하지 않은 실시예 16a의 탄소 충전된 HDPE 필름의 횡단면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 15a는 130°C에서 열처리를 수행한 후 실시예 16b의 탄소 충전된 HDPE 필름의 주조 휠 측면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 15b는 130°C에서 열처리를 수행한 후 실시예 16b의 탄소 충전된 HDPE 필름의 공기 측면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 15c는 130°C에서 열처리를 수행한 후 실시예 16b의 탄소 충전된 HDPE 필름의 횡단면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 16a는 열처리하기 전에 실시예 14의 탄소 충전된 UHMWPE 필름의 횡단면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

도 16b는 열처리한 후 실시예 14의 탄소 충전된 UHMWPE 필름의 횡단면을 나타내는 SEM 마이크로그래프이다.

바람직한 실시양태에 관한 상세한 설명

A. 전기 화학적 전지 구조

도 1을 참조할 경우, 5 층 실시양태에서 막 전극 조립체(membrane electrode assembly: MEA)(100)는 전류를 생성시키는 연료의 전기 화학적 산화 반응 및 산화제의 전기 화학적 환원 반응을 위한 다양한 층을 갖는다. 이온 전도성 막(102)은 MEA(100)의 음극(104)과 양극(106)을 분리한다. 이온 전도성 막(102)의 각 측면은 촉매 층, 즉 음극(104) 및 양극(106)과 접촉한다. 촉매 층(104, 106)은 각각 전극 백킹 층(108, 110)과 접촉한다. 전극 백킹 층(108, 110)은 각각 쌍극 판(112, 113)과 접촉한다. 전기 화학적 전지의 부품들의 형상 및 크기는 특수한 디자인에 따라 광범위하게 걸쳐 다양할 수

있다. 도 1은 연료 전지의 반응물에 대한 흐름을 도시한 것이다. 전해조 및 전기 화학 반응기에서는, 예를 들어 Cl_2 형성의 경우 MEA에 전압을 가하여 전극에 흐르는 조성물을 분해시킨다. 이하 설명에서는 유사한 전해조 및 전기 화학 반응기도 다루지만, 연료 전지에 대하여 중점적으로 기술한다.

이온 전도성 막은 양극과 음극 사이의 이온 전도도를 제공하고, 반응물의 흐름을 차단하는 기체 차단벽을 형성한다. 일부 실시양태에서, 이온 전도성 막은 양전하 또는 음전하 중 어느 하나의 이온만을 전도하는 막, 즉 양이온 교환 막 또는 음이온 교환 막이거나 또는 이온 한 형태만을 전도하는 막, 예를 들면 양성자 교환 막일 수 있다.

일부 유형의 이온은 전도성을 갖지만, 이온 전도성 막은 전자 및 기체 반응물에 대하여 비전도성이어야 한다. 기체 반응물의 이동을 방지하기 위해서, 이온 전도성 막은 기계적 안정성을 위해 충분한 두께를 가져야 하고, 실질적으로 비침투성이어야 한다. 이온 교환 막을 통과하는 기체 반응물의 전도는 반응물의 바람직하지 못한 직접 반응을 발생시킬 수 있다. 이와 유사하게, 이온 전도성 막을 통과하는 전자의 전도는 바람직하지 못한 전지의 단락 회로를 발생시킬 수 있다. 그러므로, 이온 전도성 막을 제조하는데 사용되는 재료는 전자를 전도시키지 말아야 한다. 반응물의 직접 반응의 경우 또는 단락 회로의 경우, 연료와 산화제의 반응에 의해 방출되는 에너지는 전기를 생성시키는데 사용할 수 없다.

이온 전도성 막은 중합체 전해질을 포함할 수 있다. 중합체는 화학적으로 안정해야 하고 촉매를 파괴시키지 않을 정도로 촉매와 상용성이 있어야 한다. 중합체 전해질은, 예를 들어 폴리(산화에틸렌), 폴리(에틸렌 숙신에이트), 폴리(β -프로피오락톤), 및 나피온(Nafion: 상품명)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 케미칼스 제품)과 같은 술폰산화된 불소 중합체를 비롯한 다양한 중합체로부터 제조할 수 있다. 나피온(상표명)은 폴리테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로설포닐에톡시비닐에테르와의 공중합체를 가수 분해시키고 그것의 설포닐 라디칼을 술폰 라디칼로 전환시킴으로써 제조한 것이다. 적당한 양이온 교환 막은 미국 특허 제5,399,184호에 기재되어 있다.

대안으로, 이온 전도성 막은 이온 교환 물질이 막에 함침되어 막의 내부 체적을 효율적으로 충전시킨 다공성 마이크로구조를 구비한 확장된 막일 수 있다. 미국 특허 제5,635,041호에서는 확장된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)로 제조한 그러한 막을 설명하고 있다. 확장된 PTFE 막은 퍼브릴에 의해 상호 접속되어 있는 교점(node)의 마이크로구조를 갖는다. 유사한 구조가 미국 특허 제4,849,311호에 기재되어 있다.

연료 및 산화제의 반쪽 전지 반응은 개별적인 촉매 표면에서 발생한다. 반응물 기체, 연료 및 산화제는 각각 촉매 층을 침투할 수 있다. 일반적으로, 촉매는 이온 전도성 막 및 전극 백킹 층과 친밀하게 접촉하고 있으면서, 이오노머 또는 전해질에 의해 층 내에 배치된 입자의 형태로 존재한다. 촉매 층은 전도성 막 또는 전극 백킹 층에 다양한 방식으로 도포할 수 있다. 환원하면, 촉매는 이온 전도성 막의 표면 및/또는 전극 백킹 층의 표면에 도포할 수 있다. 대안으로, 촉매 층은 이온 전도성 막의 표면에 캡슐화시키거나 또는 매립시킬 수 있다.

예를 들어, 이온 전도성 막은 미국 특허 제5,338,430호에 기재된 막과 같이 나노구조의 촉매 층을 포함할 수 있다. 나노구조의 필름은 촉매 활성 물질로 코팅된 2 성분 휘스커 또는 촉매 활성 물질을 포함하는 1 성분 구조인 다수의 나노구조인 부재를 갖는다. 나노구조의 부재는 고형상 전해질, 이온 교환 막 또는 다른 중합체 매트릭스와 같은 캡슐화제 내에 매립할 수 있다. 나노구조인 막의 제조는 미국 특허 제5,238,729호에 기재되어 있다.

연료 전지에 적당한 촉매는 일반적으로 선택된 반응물에 따라 좌우된다. 수소 또는 메탄올 연료의 산화 반응에 적당한 촉매 물질로는, 예를 들면 Pd, Pt, Ru, Rh 및 이들의 합금과 같은 금속을 들 수 있다. 산소 환원 반응에 통상적으로 사용되는 촉매로는 탄소 입자 상에 지지된 백금을 들 수 있다. 전해조 및 전기 화학 반응기에서는 상이한 촉매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 전해조에서 산소를 발생시키는 경우, Ru 산화물과 Ir 산화물의 혼합물은 일반적으로 Pt보다 양호한 성능을 나타낸다.

전극 백킹 층은 전류 집전기로서 작용한다. 전극 백킹 층은 기체 반응물을 이동시키는 경향이 있다. 전기 전도도를 부여하기 위해서, 전극 백킹 층은 전기 전도성 입자를 포함한다. 필요한 경우, 전극 백킹 층은 조직화할 수 있다. 전극 백킹 층의 상세한 특성은 하기에 설명한다.

쌍극 판들은, 전형적으로 이들 각 쌍극 판의 촉매 전극에 연료 및 산화제를 분배시키는 채널 및/또는 홈을 그들 표면 내에 갖는다. 전형적으로, 쌍극 판은 전기 전도성이 매우 높으며, 흑연 및 금속으로 제조할 수 있다. 본 발명이 전극 및 전극 백킹 층은 일반적으로 H_2 및 개질된 탄화수소(예, 메탄올 또는 가솔린)를 비롯한 임의의 표준 연료와 공기 또는 중에 있거나 또는 순수한 형태로 존재하는 O_2 를 비롯한 표준 산화제와 함께 사용할 수 있다.

일반적으로, 다수의 연료 전지 또는 MEA(150)는 결합되어 도 2에 도시된 연료 전지 스택(152)을 형성한다. 스택 이내의 전지들은, 개별적인 연료 전지의 전압이 가해지도록 쌍극 판에 의해 직렬로 접속되어 있다. 연료 전지 스택의 형성에 관한 보다 상세한 설명은 하기에 기술한다.

B. 전극 백킹 층/전극

전극 백킹 층은 중합체 결합제 및 전도성 입자를 포함하는 다공성 중합체 필름을 포함한다. 일반적으로, 필름은 비교적 소량의 중합체 매트릭스에 의해 함께 고정되는 전도성 입자의 높은 적재량을 갖는다. 필름은 전도성 입자를 약 45 부피% 이상 갖는 것이 일반적이고, 전도성 입자를 약 65 부피% 내지 약 96 부피% 갖는 것이 보다 바람직하다. 전도성 입자 이외에도, 촉매 층(전극)은 전극 백킹 층의 표면 상에 코팅할 수 있다.

전극 백킹 층을 형성하는 중합체 필름의 다공도는 전극 백킹 층과 이온 전도성 막의 계면에서 반응물이 촉매 입자로 흐르는 흐름을 제공한다. 바람직한 필름은 필름의 전기 전도도 및 기계적 강도를 적당히 유지하면서 반응물의 균일한 흐름을 제공하는데 적당한 다공도를 갖는다. 또한, 중합체 필름의 다공도는 전지 내의 수분 제어를 제공한다. 전극 백킹 층은, 필름의 소공을 차단하고 증기 수송을 방해하는 수분 응축 부위를 제공하는 일이 없이 층을 통해 연료 가스 및 수증기를 통과시킬 수 있을 정도로 충분히 다공성인 것이 바람직하다. 평균 소공의 크기는 일반적으로 약 0.01 μm 내지 약 10.0 μm 범위이다. 대안으로, 웹의 다공도는, 하기에 설명된 바와 같이, 웹의 거열리 값, 즉 특정한 압력 강하 하에서 웹의 선결정된 면적을 통과하는 기체의 소정 부피에 요구되는 시간의 양에 의해 정량할 수 있다. 적당한 웹은 일반적으로 거열리 값이 10 cc.에 대하여 약 100 초 미만이다.

수분 제어에 도움을 주기 위해서, 비대칭성 다공도를 갖는 전극 백킹 층을 사용할 수 있다. 물이 형성되는 곳인 음극에 인접한 전극 백킹 층은 음극에 인접한 보다 작은 소공과 쌍극 판에 인접한 MEA 외부에 존재하는 보다 큰 소공을 갖는 것이 바람직하다. 작은 소공에서 보다 큰 압력은 음극으로부터 물을 멀리 밀어내는 경향이 있다. 비대칭 다공도를 갖고 있는 전극 백킹 층의 형성은 하기에 설명한다.

전도성 입자로는 금속 및 탄소와 같은 다양한 전도성 물질을 들 수 있다. 전도성 입자는 다양한 형상 및 크기를 가질 수 있다. 바람직한 전도성 입자의 예로는 전도성 탄소를 들 수 있다. 전도성 입자는 직경이 약 100 미크론 미만인 것이 바람직하고, 직경이 약 1 미크론 미만인 것이 보다 바람직하다. 적당한 탄소 입자의 예로는 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 풀러렌(fullerene) 및 나노튜브(nanotubule)를 들 수 있다. 바람직한 탄소 입자의 예로는 카본 블랙을 들 수 있다. 시판되고 있는 카본 블랙의 예로는 볼칸(Vulcan) XC72R(상표명)(매사추세츠주 빌레리카 소재의 카보트 코오포레이션 제품), 샤위니건(Shawinigan) C-55(상표명) 50% 압축된 아세틸렌 블랙(텍사트주 휴스턴 소재의 웨브론 케미칼 컴패니 제품), 노리트 타입(Norit type) SX1(상표명)(조지아주 아틀란타 소재의 노리트 어메리카스 인코오포레이티드 제품), 코렉스(Corax) L(상표명)과 코렉스 P(상표명)(뉴저지주 리지필드 소재의 테구사 코오포레이션 제품), 콘덕텍스(Conductex) 975(상표명)(조지아주 아틀란타 소재의 콜럼비안 케미칼 컴패니 제품), 수퍼(Super) S(상표명)와 수퍼 P(상표명)(벨기에 브루셀스 소재의 MMM nv MMM Carbon Div. 제품), 케트 젠 블랙(Ket Jen Black) EC 600JD(상표명)(일리노이주 시카고 소재의 악조 노벨 케미칼스 인코오포레이티드 제품)를 들 수 있다. 유용한 흑연 입자의 크기는 직경이 약 50 μm 이하이고, 약 1 μm 내지 약 15 μm 인 것이 바람직하다. 시판되고 있는 적당한 흑연의 예로는 MCMB 6-28(상표명)(일본 오사카 소재의 오사카 가스 케미칼 컴패니 제품) 및 SFG 15(상표명)(뉴저지주 페어 로운 나우 팀칼 소재의 알루수스 론자 어메리카 인코오포레이티드 제품)를 들 수 있다. 전도성 카본 블랙은, 수 mm일 정도로 큰 응집물로서 시판되고 있지만, 약 10 mm 내지 약 15 mm일 정도로 작은 주요 입자를 가질 수 있다. 분산 후, 이들 응집물은 약 0.1 미크론(100 nm) 미만의 입자로 부서지는 것이 바람직하다. 또한, 흑연과 보다 큰 전도성 카본 블랙의 혼합물도 유용하다. 본 발명의 전극 백킹 재료에 유용한 전도성 탄소 섬유로는 STREM 케미칼스 인코오포레이티드(매사추세츠주 뉴베리포트 소재)에서 시판하고 있는 것들, 예를 들면 길이가 약 6 mm이고 지경이 0.001 cm인 카다로그 No. 06-0140을 들 수 있다.

일반적으로, 중합체 매트릭스는 입자가 적재된 다공성 필름으로 적절하게 처리할 수 있는 모든 중합체를 포함할 수 있다. 적당한 유형의 중합체의 예로는 열가소성 중합체, 열 민감성 중합체 및 불소 중합체를 들 수 있다. 2 가지의 바람직한 처리 방법은 하기에 설명한다. 이들의 바람직한 처리 방법은 해당 중합체의 특성에 부가적인 구속(constraint)을 부여한다.

전도성 입자 이외에도, 충전제는 본 발명에 유용한 중합체 필름의 물리적 특성을 변경시키는데 사용할 수 있다. 적당한 충전제의 예로는 실리카(SiO_2), 분말화된 폴리테트라플루오로에틸렌 및 흑연 플루오라이드(SF_6)를 들 수 있다. 중합체 필름은 충전제를 20 중량% 이하로 포함할 수 있는 것이 바람직하고, 충전제를 2 내지 20 중량%를 포함할 수 있는 것이 보다 바람직하다. 충전제는 일반적으로 입자의 형태로 존재한다.

전극 백킹 층은 전기 저항이 약 20 ohm-cm 미만인 것이 바람직하고, 약 10 ohm-cm 미만인 것이 보다 바람직하며, 약 0.5 ohm-cm 미만인 것이 가장 바람직하다. 또한, 본 발명에서 전극으로 유용한 필름은 물에 대한 전진 접촉각 및 후진 접촉각이 약 90°이상인 것이 바람직하고, 약 110°이상인 것이 보다 바람직한데, 여기서 전진 접촉각은 약 50°미만, 바람직하게는 약 30°미만, 보다 바람직하게는 약 20°미만의 차이로 후진 접촉각보다 더 크다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각의 측정은 하기에 설명한다. 물에 대한 후진 접촉각 및 전진 접촉각은 필름 표면의 소수성 및 연료 전지의 수분 제어에 효율적으로 작용하는 필름의 성능에 대한 중요한 측정값이다. 접촉각은 전극 백킹 층의 2 개의 표면 상에서 서로 다를 수 있다. 이와 유사하게, 음극 및 양극에 대한 접촉각은 상이할 수 있다.

중합체 필름의 가스 흐름에 대한 저항은 거열리 값이라는 용어로 표시할 수 있다. 거열리 값은, 하기에 설명하고 있는 ASTM D726-58, 방법 A에 설명된 바와 같이, 제어된 압력 조건 하에서 필름의 표준화된 면적을 통과하는 기체의 흐름 속도의 측정값이다. 전극 백킹 층은 거열리 값이 약 100 초/50 cc 공기 미만인 것이 바람직하고, 약 50 초/50 cc 공기 미만인 것이 보다 바람직하다.

전극 백킹 층의 표면은, 가능한 향상된 계면의 전기 전도도, 수분 제어 및 흐름 영역 성능을 제공하기 위해 마이크로 조직화시킬 수 있다. 예를 들어, 재료는 조직화된 구조를 상에서 구조화할 수 있거나 또는 물 중 하나가 조직화되어 있는 넓은 물을 사용하여 엠보싱할 수 있다. 표면 조직화된 전극 백킹 층은 연료 전지 내로 그리고 밖으로 기체(예, 연료, 산소 및/또는 수증기)의 수송 및 음극으로부터 액상 물을 멀리 보내는 채널링을 용이하게 할 수 있다.

바람직한 중합체 필름의 제조에 관한 2 가지 공정은 하기에 설명한다.

1. TIPT 공정

다공성 전극 백킹 층의 제조에 관한 제1 바람직한 공정은 열 유도되는 상 전이(TIPT)를 수반한다. TIPT 공정은 고온에서 희석제에 용해성이고, 비교적 저온에서 희석제에 불용성인 중합체를 사용하는 것을 기본으로 한다. "상 전이(phase transition)"는 고체-액체 상 분리, 액체-액체 상 분리 또는 액체-겔 상 분리를 포함할 수 있다. "상 분리"는 불연속성을 열역학 변수에 관계시킬 필요가 없다.

TIPT 공정에 적당한 중합체로는 열가소성 중합체, 열 민감성 중합체 및 이들 유형 중합체들의 혼합물을 들 수 있는데, 여기서 혼합된 중합체들은 서로 상용성을 갖는다. 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)과 같은 열 민감성 중합체는 직접 용융 처리할 수 없지만, 용융 처리에 충분하게 점도를 저하시키는 희석제 또는 가소제의 존재 하에서 용융 처리할 수 있다. 적당한 중합체는 결정질 또는 무결정질일 수 있다.

적당한 중합체의 예로는 결정질 비닐 중합체, 축합 중합체 및 산화 중합체를 들 수 있다. 대표적인 결정질의 비닐 중합체의 예로는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 폴리아크릴레이트(예, 폴리메틸 메타크릴레이트), 불소 함유 중합체(예, 폴리불화비닐리덴) 및 이들의 해당 공중합체를 들 수 있다. 축합 중합체의 예로는 폴리에스테르(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트), 폴리아미드(예, 나일론), 폴리카르보네이트 및 폴리설폰을 들 수 있다. 산화 중합체의 예로는 폴리(산화페닐렌) 및 폴리에테르 케톤을 들 수 있다. 다른 적당한 중합체로는 공중합체, 즉 테플론(Teflon: 상표명) PFA(델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. 듀폰 드 네무르스 케미칼 코오폰레이션 제품)로 시판되고 있는 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(프로필 비닐 에테르))공중합체를 들 수 있다. 또한, 중합체와 공중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 전극 백킹 층에 바람직한 결정질 중합체로는 폴리올레핀 및 불소 중합체들 수 있는데, 그 이유는 이들 중합체가 가수 분해 및 산화에 대하여 저항을 가지고 있기 때문이다.

적당한 희석제는 실온에서 액체 또는 고체이고, 중합체의 용융 온도에서 액체이다. 저분자량 희석제는, 고분자량 희석제보다 훨씬 용이하게 추출할 수 있기 때문에, 바람직하다. 그러나, 저분자량 중합체 내지 중간 분자량 중합체는, 희석제 중합체와 매트릭스 중합체가 용융 상태에서 혼화성을 나타내는 경우, 희석제로서 사용할 수 있다. 비점이 중합체의 용융 온도 이하인 화합물은, 중합체 용융 온도에서 액체를 생성시키는데 충분한 초대기압을 사용하므로써 희석제로서 사용할 수 있다.

희석제와 중합체의 상용성은, 투명하고 균질한 용액의 존재에 의해 일반적으로 지시되는 바와 같이, 단일 액체 상이 형성되는지의 여부를 측정하기 위해 가열하면서 중합체를 혼합하므로써, 평가할 수 있다. 적당한 중합체는 중합체의 용융 온도에서 희석제를 사용하여 용해하거나 단일 상을 형성하지만, 중합체의 용융 온도 이하의 온도로 냉각시키는 경우 연속 망상 조직을 형성한다. 연속 망상 조직은 희석제, 또는 희석제가 중합체 망상 조직을 팽윤시키는 가소제로서 작용하는 겔로부터 분리된 상일 수 있다. 겔 상태는 단일 상일 수 있다.

비극성 중합체의 경우에는, 비극성 유기 액체가 일반적으로 희석제로서 바람직하다. 이와 유사하게, 극성 중합체의 경우에는 일반적으로 극성 유기 액체가 바람직하다. 중합체의 혼합물을 사용하는 경우, 바람직한 희석제는 각각의 중합체와 상용성을 갖는다. 중합체가 블록 공중합체인 경우, 희석제는 각각의 중합체 블록과 상용성을 갖는 것이 바람직하다. 2 이상 액체의 혼합물은 중합체가 중합체의 용융 온도에서 액체 혼합물 중에 용해 가능한 한 희석제로서 사용할 수 있고, 중합체 망상 조직의 형성과 더불어 상 전이가 냉각시에 일어난다.

다양한 유기 화합물이 희석제로서 유용한데, 그러한 화합물로는 다음과 같은 광범위한 분류, 즉 지방족산, 방향족산, 지방족 알콜, 방향족 알콜, 시클릭 알콜, 알데히드, 1차 아민, 2차 아민, 방향족 아민, 에톡시화된 아민, 디아민, 아미드, 에스테르와 디에스테르(예, 세바케이트, 프탈레이트, 스테아레이트, 아디페이트 및 시트레이트), 에테르, 케톤, 에폭시 화합물(예, 에폭시화된 식물성 오일), 포스페이트 에스테르(예, 트리크레실 포스페이트), 다양한 탄화수소(예, 에이코산, 쿠마린-인텐수지, 테르펜 수지, 탈 오일, 라인시드 오일, 윤활유 및 연료용 오일을 비롯한 석유와 같은 혼합물, 탄화수소 수지, 및 아스팔트) 및 다양한 유기 헤테로시클릭 화합물을 들 수 있다.

적당한 다공성 재료를 제조하는데 유용한 중합체와 희석제의 혼합물의 구체적인 예로는, 폴리프로필렌과 지방족 탄화수소(예, 미네랄 오일 및 미네랄 알콜), 에스테르(예, 디옥틸 프탈레이트 및 디부틸 프탈레이트) 또는 에테르(예, 디벤질 에테르)과의 혼합물, 초고분자량 폴리프로필렌과 미네랄 오일 또는 왁스와 혼합물, 고밀도 폴리프로필렌과 지방족 탄화수소(예, 미네랄 오일), 지방족 케톤(예, 메틸 노닐 케톤) 또는 에스테르(디옥틸 프탈레이트)와의 혼합물, 저밀도 폴리에틸렌과 지방족 산(예, 데칸온산 및 올레인산) 또는 1차 알콜(예, 데실 알콜)과의 혼합물, (폴리프로필렌-폴리에틸렌)공중합체와 미네랄 오일과의 혼합물, 및 폴리불화비닐리덴과 디부틸 프탈레이트와의 혼합물을 들 수 있다.

중합체와 희석제와의 구체적인 배합물들은 하나 이상의 중합체 및/또는 하나 이상의 희석제를 포함할 수 있다. 미네랄 오일 및 미네랄 알콜은, 전형적으로 탄화수소 액체의 혼합물이기 때문에, 화합물들의 혼합물인 희석제가 그 각각의 예가 된다. 이와 유사하게, 액체와 고체의 혼합물도 희석제로서 작용할 수 있다.

열가소성 중합체의 경우, 용융 혼합물은 열가소성 수지를 약 10 중량% 내지 약 80 중량%와 희석제를 약 90 중량% 내지 약 20 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 열가소성 중합체 및 희석제의 적당한 상대량은 각 배합물에 따라 다르다. 열 민감성 중합체의 예로서 UHMWPE 중합체의 경우, 용융된 혼합물은 중합체를 약 2 중량부 내지 50 중량부와 희석제를 약 98 중량부 내지 약 50 중량부 포함하는 것이 바람직하다.

결정질 중합체의 경우, 주어진 시스템에서 고체-액체 상 분리 또는 액체-액체 상 분리에 사용할 수 있는 중합체 농도는 중합체-희석제 시스템에 대한 온도-조성물 그래프를 참조하여 측정할 수 있는데, 상기 그래프의 한 예는 도 5에 설명되어 있다. 그러한 그래프는 스몰더스, 반 아트센 및 스티벤버그의 문헌 [*Kolloid-Zu Z. Polymere*. 243:14~20(1971)]에 설명되어 있다. 상 전이는, 시스템이 평형 상태에 근접하게 유지되도록 충분히 느린 냉각 속도에서 일군의 조성물에 대한 답점을 측정하므로써, 위치를 정할 수 있다.

도 5를 참조할 경우, 감마에서 알파에 이르는 곡선 부분은 열역학적 평형의 액체-액체 상 분리를 나타낸다. T_{ucst} 는 시스템의 상한 임계 온도를 나타낸다. 알파에서 베타에 이르는 곡선 부분은 평형의 액체-고체 상 분리를 나타낸다. 희석제는 결정성 중합체와 희석제 시스템이 전체 조성물 범위에 걸쳐 액체-고체 상 분리 또는 액체-액체 상 분리를 나타내도록 선택할 수 있다.

Φ_{ucst} 는 임계 조성물을 나타낸다. 소정의 다공성 중합체를 제조하기 위해, 구체적인 시스템에 이용되는 중합체 농도는 Φ_{ucst} 이상인 것이 바람직하다. 중합체 농도가 임계 농도(Φ_{ucst}) 이하인 경우, 상 분리는 냉각시 일반적으로 분산되거나 또는 약하게 결합되어 있는 중합체 입자를 함유하는 희석제의 연속 상을 형성하고, 이 형성된 중합체 조성물은 전형적으로 사용하기에 충분한 강도가 결핍되어 있다.

소정의 냉각 속도의 경우, 희석제-중합체 혼합물의 온도-농도 곡선은, 예를 들어 하나의 냉각 속도에 대한 도 5의 점선에 의해 지시된 바와 같이, 차동 주사 열량계(DSC)로 측정할 수 있다. 중합체 농도 대 용융 온도의 형성된 곡선은 고체-액체(점선 곡선의 경사진 부분) 상 분리 및 액체-액체(점선의 수평 부분) 상 분리를 야기하는 농도 범위를 나타낸다. 이러한 곡선으로부터, 소정 다공성 구조를 생성시키는 중합체 및 액체의 농도 범위를 평가할 수 있다. DSC에 의한 용융 온도-농도 곡선의 측정법은 결정질 중합체에 대한 평형의 온도-조성물 곡선을 측정할 수 있는 대안적인 방법이다.

상 다이어그램에 대한 상기 설명은, 액체-액체 상 분리만을 관찰할 수 있다는 것을 제외하고는, 무결정질 중합체에도 적용할 수 있다. 이러한 경우, 담점은 일반적으로 특정한 상 전이를 나타낸다. 이와 유사하게, 겔 형성 중합체의 경우, 적당한 상 전이는 균질한 용액에서 겔로 진행되는 전이를 포함한다. 겔 형성 중합체의 경우, 급격한 점도 증가는 담점이 일부 경우에 발생할 수도 있지만 용융물에서 겔로 진행되는 상 전이를 나타낸다.

많은 희석제-중합체 시스템에 있어서, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 느린 경우, 액체-액체 상 분리는 실질적으로 균일한 크기를 갖는 다수의 액적을 형성시키는 것과 실질적으로 동일한 시간에 일어난다. 액적이 형성될 정도로 냉각 속도가 충분하게 느린 경우, 형성된 다공성 중합체는 세포형 마이크로구조를 갖는다. 이와 대조적으로, 액체-중합체 용액의 냉각 속도가 빠른 경우, 용액은 일명 스피노달(spinodal) 분해라고 불리는 자발적인 변형을 수행하고, 형성된 다공성 중합체는 냉각 속도가 느린 경우 얻어질 수 있는 액적 형성을 수행한 후 얻어지는 것보다 정성적으로 상이한 형태 및 물리적 특성을 갖는 미세하고 레이스 모양을 한 구조를 갖는다. 미세한 다공성 구조는 레이스 모양을 한 구조이다.

액체-고체 상 분리가 일어난 경우, 재료는 일정한 간격을 두고 불규칙하게 배치되며, 비균일하게 형상화된 다수의 중합체 입자에 의해 특징지어지는 내부 구조를 갖는다. 재료 전반에 걸쳐서 인접한 중합체 입자들은 상호 분리되어 재료에 상호 접촉된 미소구의 망상 조직을 제공하고, 중합체로 이루어진 다수의 피브릴에 의해 각각 접촉되어 있다. 피브릴은 중합체 입자들 간의 보다 큰 간격 및 증가된 다공도를 제공하는 배향시에 연장된다. 충전제 입자는 형성된 구조의 열가소성 중합체 내에 존재하거나 또는 그 중합체에 부착되어 있다.

초분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)의 경우, 냉각시 얻어지는 물품은 겔 상태로 존재할 수 있다. 이면의 중합체 망상 조직의 특성은 냉각 속도에 의해 영향을 받는다. 빠른 냉각은 겔 형성을 촉진시키는 경향이 있는 한편, 보다 느린 냉각은 보다 많은 결정을 발생시키는 경향이 있다. 겔 형성은 희석제/UHMWPE 중량비가 80:20 이상인 조성물의 경우에 압도적으로 이루어지는 경향이 있는 반면, 결정 형성은 희석제/UHMWPE 중량비가 80:20 미만인 경우에 점차 압도적으로 이루어진다. SEM에 의해 측정된 바와 같이, 많은 입자가 충전된 UHMWPE의 경우 중합체 망상 조직은, 희석제를 추출한 후, 미세한 소공을 갖고 있는 아주 미세한 구조로 되는 경향이 있다. 망상 조직의 구조는 추출 공정에 의해 변화받을 수 없다. 많은 입자가 충전된 UHMWPE 필름은 추출 또는 연신 공정 동안에 구속을 가할 필요가 없이 추출 후에 다공성이 된다.

필요한 경우, 중합체는 이 중합체에 용해성 또는 분산성을 나타내는 특정한 첨가제와 혼합할 수 있다. 사용할 경우, 첨가제는 중합체 성분의 약 10 중량% 미만인 것이 바람직하고, 약 2 중량% 미만인 것이 보다 바람직하다. 전형적인 첨가제의 예로는 항산화제 및 점도 조정제를 들 수 있다.

또한, 용융된 혼합물은 전극 내로 함유시키기 위한 미립자를 더 포함한다. 형성되는 충전된 조성물의 경우, 다공성 중합체 필름은 필름의 추출 과정 또는 연신 과정 동안 물리적인 구속을 가하는 일이 없이 희석제를 추출시키므로써 얻을 수 있다. 일부의 경우, 추출 과정 동안 필름의 구속은 구속을 가하는 일이 없이 추출되는 필름인 경우보다 더 큰 기포점 및 보다 적은 거열리 값을 발생시킨다. 전극 백킹 층의 제조용 입자는 전도성 입자를 포함할 수 있다. 입자는 물질의 혼합물일 수 있다. 입자는 희석제 중에서 분산액을 형성하고, 중합체와 희석제의 혼합물 중에 불용성인 것이 바람직하다. 적당한 유형의 물질은, 이 물질이 중합체 및 희석제와 적절하게 상용성을 갖는 한 전술한 바와 같이 설명할 수 있다.

일부 미립자, 특히 작은 크기의 탄소 입자는 핵형성제로서 작용할 수 있다. 핵형성제는 중합체의 결정 형성 온도에서 고체 또는 겔일 수 있다. 광범위하게 다양한 고체 물질은 크기, 결정 형태, 및 기타 물리적인 파라미터에 따라 핵형성제로서 사용할 수 있다. 보다 작은 고체 입자, 예를 들면 마이크로 범위 이하의 입자는 핵형성제로서 보다 우수하게 작용하는 경향이 있다. 핵형성제는 크기가 약 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하고, 약 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 약 $0.05\ \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌과 같은 특정한 중합체는 핵형성제를 사용하는 TIPT 공정에 있어서 보다 우수한 성능을 수행한다.

핵형성제의 존재 하에서, 결정 형성이 개시되는 다수의 부위는 핵형성제의 부재 하에서 발생하는 수에 비해 훨씬 더 증가한다. 형성된 중합체 입자는 감소된 크기를 갖는다. 또한, 단위 부피 당 중합체 입자를 접촉시키는 피브릴의 수는 증가한다. 재료의 인장 강도는 핵형성제를 사용하지 않고 제조한 다공성 필름에 비하여 증가한다.

다공성 망상 조직에서, 입자는 중합체 매트릭스 중에 균일하게 분포되고, 입자가 용매를 사용하는 희석제의 후속 추출 과정 때 세척되지 않도록 중합체 매트릭스 중에 단단히 고정되어 있는 것이 바람직하다. 평균 입자 간격은 중합체 중에서 입자의 부피 하중에 따라 좌우되므로, 전도성 입자의 경우에는 입자가 전기 전도도를 유지할 수 있을 정도로 충분히 근접한 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 중합체 매트릭스 중의 입자, 특히 전도성 탄소 입자의 처리는, 미혼합이 입자 덩어리

(예, 탄소의 노트(knot))로 특징지워지는 불량한 분산을 초래할 수 있고, 과혼합이 응집물을 중합체 중에 완전히 분산시킬 수 있기 때문에, 주의가 필요하다. 전도성 입자의 근접 상태는 보다 높은 수준의 전도도를 위해서 중요하다. 그러므로, 상기 양 극단의 경우에는 혼합물의 전도성 특성에 바람직하지 못하다.

용융된 혼합물은 분산된 입자를 약 40 부피% 내지 약 50 부피%만큼 고도로 함유할 수 있다. 고농도의 희석제를 고도한 부피%의 입자와 배합시키므로써, 입자의 고도한 중량%는 상 분리된 중합체 조성물로부터 희석제를 추출시킨 후에 달성할 수 있다. 추출되고 건조된 중합체 물질은 입자를 약 50 중량% 내지 98% 포함하는 것이 바람직하고, 입자를 약 70 중량% 내지 약 98 중량% 포함하는 것이 보다 바람직하다.

희석제는 결과적으로 재료로부터 제거되어 입자가 충전되고 실질적으로 액체가 없는 다공성의 전기 전도성 중합체 재료를 생성시킨다. 희석제는, 예를 들어 용매 추출법, 승화법, 휘발법, 또는 임의의 기타 종래의 방법으로 제거할 수 있다. 희석제를 제거한 후, 입자 상은 다공성 구조 내에서 바람직하게는 약 90% 이상, 보다 바람직하게는 약 95% 이상, 가장 바람직하게는 약 99% 이상의 수준으로 포획된다. 바꾸어 말하자면, 용매 세척 용기에서 미립자의 손실에 의해 명백히 확인된 바와 같이, 소수의 입자만이 희석제를 제거할 경우에 제거된다.

상기 공정은 일반적으로 하기 설명된 바와 같지만, 본 발명의 개시 내용에 근거하여 변형시킬 수 있다. TIPT 공정의 한 실시양태에서는, 입자를 희석제의 표면 이면에 배치하고, 포획된 공기를 혼합물로부터 제거한다. 이러한 단계를 용이하게 하기 위해서는 약 수 분에서 약 60 분에 이르는 시간 동안 수백 RPM에서 수천 RPM에 이르는 RPM으로 작동하는 표준의 고속 전단 혼합기를 사용할 수 있다. 적당한 고속 전단 혼합기로는, 예를 들면 펜실베이니아주 리딩 소재의 프리미어 밀 코오포레이션 및 인디애나주 포트 웨인 소재의 샤르 인코오포레이티드에 의해 제조된 것이 있다.

제1 혼합 단계 이후 분산이 더 필요한 경우, 이는 분산액을 압출기 내로 펌핑하기 전에 분산액을 분쇄시키는 과정 또는 부재를 압출기 내로 분산시키는 유입 과정을 통해 달성할 수 있다. UHMWPE와 같은 전단 민감성 중합체의 경우, 대부분 미립자 분산액은 분산액을 압출기 내로 펌핑하기 전에 압출기에 요구되는 전단을 최소화하는 것이 바람직하다. 필요한 경우, 제2 단계는 입자를 희석제 중에 분산시키는 단계를 포함하고, 입자 응집물을 보다 작은 응집물로 분쇄하여 희석제 내의 큰 덩어리를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 일반적으로 주요 입자로 완전히 분산시키는 것은, 전도성 입자들 간의 접촉 또는 근접 상태가 일반적으로 전기 전도도를 촉진시키기 때문에, 필요하지 않거나 또는 바람직하지 못하다.

바람직한 분산의 정도는 표면 거칠기에 대한 최종 전극 필름을 검사하므로써, 그리고 그 전도도를 측정하므로써 결정할 수 있다. 표면은 일반적으로 욕안에 의해 볼 수 있을 정도로 커져 표면으로부터 나오는 돌출이 전혀 없이 평활하고 균일해야 한다. 미립자의 불충분한 분산은 미세한 조직을 갖는 약간의 거친 표면이 아주 거친 사포로 되어 버리는 필름을 초래한다. 특정한 실례에서는, 미립자를 간단히 습윤시키는데 사용되는 전단이 충분한 분산을 발생시키기 때문에, 분쇄 과정이 전혀 필요하지 않다. 희석제 및 초기 입자와 같은 성분들을 적절하게 선택하는 경우에는 분산 단계를 아주 용이하게 할 수 있다.

추가 분산을 필요로 하거나 원하는 경우, 미립자 물질을 함유하는 희석제는 분쇄기에서 처리할 수 있다. 입자/희석제 분쇄 단계는 분쇄 과정이 보다 효율적인 비교적 고점도에서 수행하는 것이 바람직하다. 유용한 분쇄기의 예로는 마멸 분쇄기(attritor), 수평 비이드 분쇄기 및 샌드 분쇄기를 들 수 있다. 전형적으로, 적당한 처리량 속도(즉, 분쇄기의 최대 처리량 속도와 비교하여 중간 정도의 처리량 속도)에서 수평 비이드 분쇄기를 통과하는 1회 패스가 충분하다. 상당량의 분산액이 필요할 때, 일부 경우에는 분쇄기를 통해 분산액을 재순환시키는 분쇄 시간이 1 시간 미만으로서 충분할 수 있는 한편, 다른 경우에는 분쇄 시간이 약 4 시간 이상 내지 약 8 시간으로서 필요할 수 있다.

소형 배치(batch)를 처리하기 위한 적당한 기기의 예로는 마멸 분쇄기 모델 6TSG-1-4(일본 도쿄 소재의 아가라치 기카이 세이조 컴패니 인코오포레이티드 제품)이 있다. 이 마멸 분쇄기는 물질을 약 500 cc 처리할 수 있는 용량을 갖고 있는 것으로서 약 1500 RPM으로 작동하는 1 리터 들이 수냉각기를 갖고 있다. 대형 배치의 경우, 적당한 기기는 다양한 크기로서 펜실베이니아주 리딩에 소재하는 프리미어 밀 코오포레이션으로부터 시판되고 것들과 같은 수평 분쇄기를 포함한다.

분쇄 과정은 응집물을 보다 작은 응집물 또는 주요 입자로 감소시키지만, 일반적으로 주요 입자를 보다 작은 입자로 파괴시키지 않는다. 다수의 보다 큰 입자가 필요 이상으로 존재하는 경우, 분쇄된 분산액의 여과 과정은 임의의 단계일 수 있다. 적당한 여과기의 예로는, 예를 들면 응집된 입자 또는 3 미크론 이상인 입자를 제거할 수 있는 모델 C3B4U 3 미크론 로프 권취된 여과기(매릴랜드주 티모늄 소재의 브루스윅 테크니틱스 제품)가 있다.

여과 과정은 보다 균일한 물품을 생성시키고, 펌프를 막히게 하는 큰 입자로 인한 빈번한 파손이 없이 압출 과정 동안 밀집한 내장 기어 펌프에 의한 압력 하에서 분산액을 계량화할 수 있다. 여과한 후, 입자의 농도는, 예를 들면 모델 DMA-4S 메들러/파르 밀도계(뉴저지주 하이츠타운 소재의 메들러-톨레도 인코오포레이티드 제품)를 사용하여 측정할 수 있다.

분산제는 희석제와 입자의 혼합물 중에 첨가하여 희석제 중의 입자의 분산액을 안정화시키고 입자를 미응집된 상태로 유지시키는데 도움을 줄 수 있다. 분산제를 사용하는 경우, 희석제-입자 혼합물은 입자 중량에 비하여 분산제를 약 1 중량% 내지 100 중량% 함유하는 것이 바람직하다.

음이온성, 양이온성 및 양쪽성 분산제를 사용할 수 있다. 유용한 분산제의 예로는 OLOA 1200(상표명), 즉 옥산이미드 윤활유 첨가제(텍사스주 휴스턴 소재의 셰브론 케미칼 컴퍼니 제품) 또는 하이퍼머(Hypermer: 상표명) 시리즈 분산제(델라웨어주 월밍톤 소재의 ICI 어메리카스 제품)를 들 수 있다.

희석제-입자 혼합물은 일반적으로 약 150℃로 가열하고, 이 혼합물을 압출기 내로 펌핑하기 전에 혼합물을 탈기시킨다. 혼합물은, 혼합물을 주위 온도로 냉각시키거나 또는 냉각시키지 않으면서, 압출기 내로 펌핑할 수 있다. 중합체는 전형적으로 중력계 또는 부피계 공급기를 사용하여 압출기의 공급 영역 내로 공급한다.(대안적인 실시양태에서는, 일부 이상의 탄소가 중합체와 함께 압출기 내로 공급된다.) 열가소성 중합체의 경우, 공급 온도 및 용융 영역 온도는 중합체가 희석제와 접촉하기 전에 적어도 부분적으로 용융되도록 선택할 수 있다. 입자가 용이하게 분산되는 경우, 입자는 제어된 속도로 압출기 내로 공급할 수 있고, 희석제는 별도로 계량하여 압출기 내로 공급한다. 또한, 입자 및 액체의 스트림으로부터 연속 인-라인 베이스 상에 미립자의 분산액을 제공하는 다양한 인-라인 혼합기도 사용할 수 있다. 대안으로, 적당한 분산액이 압출기에서 얻어질 수 있는 경우, 별도의 중합체, 희석제 및 전도성 입자의 스트림은 압출기 내로 직접 공급할 수 있다.

이어서, 희석제-입자 혼합물의 용융된 혼합물은 압출기 내에서 중합체에 의해 형성된다. 압출기 내에서 충분히 혼합한 후, 이 용융된 혼합물은 소정의 형태로 구조화한다. 전형적으로, 필름을 원하기 때문에, 용융된 혼합물은 적하 다이를 사용하여 온도 제어된 구조 휠 상에서 압출시킨다. 이중 스크류 압출기가 바람직하다.

물질의 소정 형상을 형성시킨 후, 물질은 바람직하게는 빠르게 냉각하여 상 전이를 유도한다. 급냉 조건은 필름 두께, 압출 속도, 중합체 조성물, 중합체 대 희석제 비율, 및 소정의 필름 특성에 따라 좌우된다. 특수 필름에 바람직한 조건은 용이하게 결정할 수 있다. 보다 높은 급냉 온도의 경우, 필름 강도는 보다 낮은 급냉 온도에서 형성된 필름에 비하여 약할 수 있다. 빠른 냉각 과정은, 예를 들면 충분한 차가운 공기로 냉각시키고, 하나 이상의 측면을 온도 제어된 구조 휠과 접촉시키거나 또는 재료를 온도 제어된 액체 중에 함침시켜 냉각시키므로써 달성할 수 있다. 급냉시킨 후에는 희석제를 제거한다. 용매를 사용하여 희석제를 제거하는 경우, 잔류 용매는 증발에 의해 제거한다.

소정의 중합체-희석제 배합물의 경우, 구조 휠, 특히 평활한 구조 휠을 사용하는 것은 비대칭 필름을 발생시킬 수 있다. 구조 휠 온도가 저하됨에 따라, 점차적으로 형성된 필름은 비대칭이 되기 쉽다. 전형적으로, 구조 휠을 향한 필름의 측면은 밀도가 보다 밀한 "표피"를 가지고 있고, 크기가 보다 작은 소공을 갖는다. 대안으로, 공기 온도에 대하여 보다 높은 구조 휠 온도는 공기 측면 상에서 밀도가 보다 밀한 표면 층을 발생시킬 수 있다. 일반적으로, 보다 낮은 구조 휠 온도는 구조 휠 측면 상에서 보다 강하고 보다 밀한 필름을 가지며, 보다 작은 기포점 및 보다 높은 거울리 값을 갖는다. 비대칭 필름은 다른 비대칭 급냉법에 의해 제조할 수 있다.

2. 중합체-피브릴화(PF) 공정

다공성 백킹 층을 형성시키기 위한 제2 바람직한 공정은 피브릴 중합체 중에 포획되는 탄소, 금속 등과 같은 전도성 입자를 포함하는 다공성 웹의 제조 방법을 수반한다. 상기 공정은 피브릴 형성 중합체, 윤활제 및 불용성의 비팽윤성 입자(예, 전도성 탄소 입자)의 혼합물을 형성시키는 단계를 포함한다. 입자는 복합체 중에 대략적으로 균일하게 분포되고 피브릴 형성 중합체 중에 포획되어 있다. 상기 공정은 미국 특허 제4,153,661호, 제4,460,642호, 제5,071,610호, 제5,113,860호, 및 제5,147,539호에 개괄되어 있는 공정으로부터 채택된 것이다.

바람직한 피브릴 형성 중합체로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 할로겐화된 비닐 중합체를 들 수 있다. 테플론(상표명) 6C와 같은 무수 분말 PTFE를 표준 물질로서 사용할 수 있다. 대안으로, 상기 공정은 시판되고 있는 PTFE 입자의 수성 분산액, 예를 들면 테플론 30(상표명), 테플론 30b(상표명) 및 테플론 42(상표명)(델라웨어주 월밍톤 소재의 E.I. 듀폰 드 네무르스 케미칼 코오포레이션 제품)을 출발 물질하여 수행하는데, 여기서 물은 후속 처리의 경우에 윤활제로서 작용한다. 시판되고 있는 PTFE 수성 분산액은 PTFE 입자의 연속적인 현탁액을 촉진시키는 계면활성제 및 안정화제와 같은 다른 성분을 함유할 수 있다. 일부 용도에서는, 필요한 경우, 공정 중 적절한 시점에서 추출시키므로써 계면활성제를 제거하는 것이 유리하다.

윤활제는 중합체가 윤활제 중에 용해되지 않도록 선택해야 한다. 바람직한 윤활제로는 세척 또는 건조 과정에 의해 용이하게 제거할 수 있는 물, 유기 용매 및 물과 혼화성 유기 용매와의 혼합물을 들 수 있다. 일부 환경에서, 물은 첨가된 입자에

악영향을 미치거나(즉, 허용 불가능한 팽윤 및 응집을 발생시키거나) 또는 입자의 분산을 억제시킨다. 적당한 유기 윤활제의 예로는 알콜, 케톤, 에스테르, 에테르 및 플루오르화된 유체를 들 수 있다. 플루오르화된 유체의 예로는 플루오리너트(Fuorinert: 상표명)(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 제품)와 같은 플루오르화된 화합물 또는 기타 경쟁적인 퍼플루오르화된 조성물을 들 수 있다. "퍼플루오르화된"이란 용어는 실질적으로 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된다는 것을 의미한다. 탄소 입자를 함유하는 전극 백킹 층은 퍼플루오르화된 액체 윤활제를 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 사용되는 액체는, 플루오리너트 FC-5312(상표명)와 같은 다른 액체를 사용할 수도 있지만, 플루오리너트 FC-40(상표명)인 것이 바람직하다. 또한, 대안적인 것으로는 갈든(Galden: 상표명)(뉴저지주 토로페어 소재의 오시몬트 USA 제품) 및 폼블린(Fomblin: 상표명) 퍼플루오르화된 유체(이탈리아 밀란 소재의 몬테디슨 그룹 오시몬트 S.P.A. 제품)를 들 수 있다.

바람직한 비중합체 입자는 혼합 온도에서 윤활제 100 g 중에 약 1.0 g 미만인 용해도를 갖는다. 입자는 흡수성 및 흡착성을 가질 수 있지만, 윤활제에 관하여 흡착성 또는 흡수성을 가질 필요가 없다. 윤활제에 관하여 입자의 흡착 또는 흡수 성능은 약 10 중량% 미만이 것이 바람직하고, 약 1 중량% 미만인 것이 보다 바람직하다. 입자는 평균 입자 직경이 약 200 미크론 미만인 것이 바람직하고, 약 0.01 미크론 내지 약 100.0 미크론 범위인 것이 보다 바람직하며, 약 0.1 미크론 내지 약 10.0 미크론 범위인 것이 훨씬 더 바람직하다. 일반적으로, 비중합체 입자는 주로 또는 전적으로 전도성 탄소 입자와 같은 전도성 입자이다. 전도성 탄소 입자를 비롯한 특정한 입자의 습윤 특성 때문에, 비수성 유기 윤활제는 입자를 다량으로 사용하는 경우에 바람직하다.

다양한 미립자 표면 특성 조절제와 같은 첨가제를 소량으로 첨가할 수 있다. 임의의 추가 첨가제는 연료 전지의 작동 조건 하에서 불활성이어야 한다. 적당한 첨가제로는 합성 중합체 및 비합성 중합체(예, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌)를 들 수 있다.

PF 공정에 의해 제조한 전극 백킹 층의 경우, 입자 대 중합체의 중량비는 약 40:1 내지 1:4 범위일 수 있고, 약 25:1 내지 약 1:1 범위일 수 있는 것이 바람직하며, 약 20:1 내지 약 10:1 범위일 수 있는 것이 보다 바람직하다. 윤활제는 약 3 중량% 이상에 의해 입자의 흡수 및 흡착 성능을 초과하는 양으로, 그리고 중합체 질량이 그 보존성을 상실하는 양 이하로 첨가하는 것이 바람직하고, 약 5 중량% 이상 내지 약 200 중량% 미만의 양으로 첨가하는 것이 보다 바람직하며, 약 25 중량% 이상 내지 약 200 중량% 미만의 양으로 첨가하는 것이 보다 더 바람직하고, 40 중량% 이상 내지 약 150 중량% 미만의 양으로 첨가하는 것이 훨씬 더 바람직하다. 한 바람직한 실시양태에서는, 전도성 입자 약 95 중량%를 PTFE 약 5 중량%와 함께 사용하고, 불활성 유체 대 고체(전도성 입자와 PTFE를 합한 것)의 중량비가 약 8:1이다.

입자의 흡수 성능은 소량의 윤활제가 윤활제를 분리시키는 일이 없이 퍼티(putty) 유형의 질량 내로 더 이상 함입할 수 없을 때 초과된다. 크나 큰 점도 변화는 페이스트에서 슬러리로 진행되는 전이에 따라 발생한다. 입자의 흡수 및 흡착 성능을 초과하는 윤활제의 양은 전체 혼합 작업 전반에 걸쳐 유지되어야 한다. 공극 부피 및 다공도가 사용된 윤활제의 양에 의해 제어되기 때문에, 소정의 다공도 및 공극 부피를 갖고 있는 전극 백킹 층을 얻기 위해서는 윤활제의 양을 다양하게 할 수 있다. 일반적으로, 윤활제의 양을 증가시키면, 공극 부피 및 평균 소공 크기가 증가한다.

최종 물품의 평균 소공 크기는 일반적으로 약 0.01 μm 내지 약 10.0 μm 인 것이 바람직하고, 약 0.1 μm 내지 약 1.0 μm 인 것이 보다 바람직하다. 소공 크기 분포에 관해서는, 소공의 약 90% 이상이 1 μm 미만의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 머큐리 인트루전 포로시티(Mercury Intrusion Porosity)로 측정된 공극 부피는 약 10% 내지 약 50%인 것이 바람직하고, 약 25% 내지 약 35%인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 웨이브에 대한 전형적인 거열리 값은 10 cc 당 약 2 초 내지 10 cc 당 약 40 초이다. 본 발명에 유용한 웨이브는 거열리 값이 10 cc 당 약 50 초 미만인 것이 바람직하고, 10 cc 당 약 40 초 미만인 것이 보다 바람직하다.

최종 물품의 저항은 일반적으로 약 0.01 ohm-cm 내지 약 10 ohm-cm 범위인 것이 바람직하고, 약 0.1 ohm-cm 내지 약 2.0 ohm-cm 범위인 것이 보다 바람직하다.

PF 공정을 실시하기 위해서는, 물질들을 함께 혼합하여 연질 반죽 유형의 혼합물을 형성시킨다. 고체 분말화된 중합체를 사용하는 경우, 낮은 표면 에너지 용매는, 전술한 바와 같이, 중합체를 혼합물 내로 분산시키는데 사용할 수 있다. 혼합물은 일정한 온도에서 충분한 시간 동안 혼합하여 PTFE 입자의 초기 피브릴화를 발생시킨다. 혼합 온도는 용매를 액상 형태로 유지시킬 수 있도록 선택한다. 온도는 약 0°C 내지 약 100°C 범위인 것이 바람직하고, 약 20°C 내지 약 60°C 범위인 것이 보다 바람직하다.

초기 피브릴화는 성분들의 초기 혼합과 함께 동시에 발생한다. 추가 혼합이 필요한 경우, 혼합 시간은 일반적으로 피브릴 형성 중합체의 초기 피브릴화를 얻을 수 있는 약 0.2 분 내지 약 2 분 범위이다. 초기 피브릴화는 일반적으로 모든 성분들이 함께 충분히 혼합되어 퍼티 유형의 컨시스턴시(consistency)에 이르는 시점 이후 약 90 초 이내에 최적화된다. 보다

짧은 시간 또는 보다 긴 시간 동안 혼합하면, 내부 특성을 갖는 복합 시이트를 제조할 수 있다. 혼합 단계는 최고 점도를 달성하거나 또는 그 최고 점도에 이르는 후에 종결하는 것이 바람직하다. 이러한 초기 혼합 단계는 피브릴 형성 중합체의 부분적으로 편향된 피브릴화를 발생시킨다.

기본적인 강력한 혼합을 달성하는데 유용한 장치로는, 경우에 따라서는 인터날 혼합기, 니딩(kneading) 혼합기, 이중 블레이드 배치 혼합기, 인텐시브 혼합기 및 이중 스크류 압출기 복합 혼합기로서 간주되는 시판용 혼합 장치들을 들 수 있다. 이러한 유형의 바람직한 혼합기로는 시그마 블레이드 혼합기 및 시그마 아암 혼합기를 들 수 있다. 이러한 유형의 시판용 혼합기로는 반버리(Banbury: 상표명) 혼합기(코네티컷주 안소니아 소재의 패럴 코오포레이션 제품), 모글(Mogul: 상표명) 혼합기(켄터키주 플로렌스 소재의 리틀포드 데이 인코오포레이티드 제품), 브라벤더 프레프(Brabender Prep: 상표명) 및 브라벤더(상표명) 시그마 블레이드 혼합기(뉴저지주 사우쓰 핵컨삭 소재의 C.W. 브라벤더 인스트루먼트 인코오포레이티드 제품), 및 로스(Ross: 상표명) 혼합기(코네티컷주 체이서 소재의 알링-랜더 컴패니 제품)와 같은 등록 상표 하에서 시판되고 있는 것들을 들 수 있다.

혼합을 수행한 후, 퍼티 유형의 질량은 압연 장치 내로 옮겨 넣는다. 혼합물은 압연 롤 사이에서 이축 압연 처리하여 중합체의 추가적인 피브릴화를 발생시킨다. 전형적인 윤활제/중합체 배합물의 경우, 압연 롤은 약 125°C 미만의 온도로 유지하는 것이 바람직하고, 약 0°C 내지 약 100°C의 온도로 유지하는 것이 보다 바람직하며, 약 20°C 내지 약 60°C의 온도로 유지하는 것이 훨씬 더 바람직하다. 증발에 의해 상실되는 윤활제는 압연기를 통과하는 수회 패스 사이에 교체할 수 있다. 압연 과정 동안, 윤활제 함량은, 충분한 여과가 일어나 소정의 공극 부피 및 다공도를 생성할 때까지 약 3 중량% 이상에 의해 고체의 흡수 성능을 초과하는 함량 이상으로 유지시킨다.

압연 과정은 자체 지지되는 인장 저항 시이트를 형성시키기 위해 반복한다. 압연 롤 간의 간격은 일반적으로 각각의 연속적인 패스에 의해 점차 감소해 간다. 재료는 전형적이기 하지만 반드시 중첩하도록 압연기를 통과하는 수회 패스 사이에서 90°회전시킬 필요가 없다. 다수의 중첩 및 간격 설정은 형성된 시이트의 소정 특성을 생성시키기 위해 조정할 수 있다. 압연 과정을 반복하므로써, 인장 강도는 추가 압연 과정이 유효해지는 정도를 넘어서서 최고에 이르게 된다. 압연 과정은 일반적으로 최고 인장 강도가 달성된 후, 그리고 인장 강도가 허용 가능한 최대 인장 강도 이하로 되는 악영향을 미치기 전에 중단한다. 일반적으로, 압연 롤을 통과하는 패스는 약 10 회 내지 약 20 회가 적당하다. 일단 소정의 두께를 가진 웹을 얻는 후, 과량의 불활성 유체를 제거하기 위해서는 웹을 실온에서 공기 건조시키거나 또는 적당한 온도의 대류 오븐 내에 배치한다. 웹은 최종 두께가 0.1 mm 내지 1.0 mm인 것이 바람직하고, 0.2 mm 내지 0.5 mm인 것이 보다 바람직하며, 0.25 mm 내지 0.4 mm인 것이 훨씬 더 바람직하다.

형성된 전극 백킹 층은 인장 강도가 약 1 메가파스칼 이상인 것이 바람직하고, 약 3 메가파스칼 이상이 것이 보다 바람직하다. 시이트는 중합체 피브릴 매트릭스 중에 일반적으로 균일하게 분포된 입자를 함유하고 실질적으로 균일한 다공성을 갖는다. 거의 모든 입자는 서로 분리되어 있지만, 입자는 양호한 전도도를 얻을 수 있을 정도로 충분한 근접 상태로 존재한다.

C. 추가 처리

입자 적재된 전극 백킹 층, 특히 TIPT 공정에 의해 제조한 것들의 성능상 특성은 일단 중합체 필름이 형성된 후 추가 처리하므로써 유의적으로 개선시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 먼저, 중합체 전극 백킹 층은 중합체 매트릭스의 용점에 근접한 온도로 가열할 수 있다. 온도는 중합체 매트릭스의 용점보다 약 20°C 이상 더 큰 온도에서 약 20 이하 더 작은 온도에 이르는 범위의 온도가 바람직하고, 용점 온도에서 이 용점보다 10°C 이상인 온도에 이르는 범위의 온도가 보다 바람직하다.

가열 단계는 중합체 전극을 표적 온도까지 가열하여 중합체 흐름이 발생하도록 일정 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 실험실 평가의 경우, 필름이 오븐의 온도에서 평형을 이루고 중합체 흐름이 발생하도록 보장하기 위해서는 약 10 분동안이면 충분하다. 이러한 기간은 오븐으로부터 야기되는 불가피한 열 손실 및 오븐이 설정점에서 평형을 이루는 시간을 고려한 것이다. 연속 인-라인 처리의 경우, 보다 짧은 체류 시간은 표적 온도로 가열하여 중합체 흐름을 발생시키는데 충분한 시간을 부여할 수 있는 정도로 충분할 수 있다. 놀랍게도, 이러한 가열 단계는 필름의 다공도를 파괴하지 않고, 심지어는 가열 하는 동안 필름을 구속하지 않는다. 이러한 가열 단계는 전극 백킹 층에서 전기 저항을 유의적으로 감소시키는 한편, 거열리 값을 증가시키고 기포점을 증가시킨다.

또한, 전극 백킹 층은 연신시킬 수 있다. 중합체에 따라, 연신 단계는, DSC에 의해 측정된 바와 같이, 일반적으로 실온에서 중합체의 용점 보다 약 20°C 낮은 온도에 이르는 범위의 온도에서 효율적으로 수행할 수 있다. 고도로 입자 충전된 필름의 경우, 연신 단계는, DSC에 의해 측정된 바와 같이, 중합체의 용점 $\pm 20^\circ\text{C}$ 이내의 온도에서 희석제를 추출한 후 수행하는

것이 바람직하다. 이러한 범위의 온도는, 일반적으로 회석제가 추출된 미충전된 필름의 다공도 손실을 초래한다. 회석제를 추출한 후에 필름을 연신시키는 것이 일반적이지만, 회석제가 존재한 채로 필름을 연신시킬 수도 있는데, 이러한 경우 다공도는 전개되거나 전개되지 않을 수도 있다.

소규모 평가 작업의 경우, T.M. 룡 컴패니(뉴저지주 서머빌 소재)에 의해 제조된 것들과 같은 기계를 사용할 수 있다. 필름은 소정의 온도에서 기계 내로 삽입하고, 필름이 양방향(양축) 중 단일 방향(단일축)으로 연신될 수 있도록 모두 4 곳의 가장자리를 단단히 고정한다. 양축 연신 과정은 연속적으로 또는 동시적으로 수행할 수 있다. 인-라인 처리의 경우, 필름은 점차적으로 고속 rpm으로 회전하도록 설정할 수 있는 일련의 롤러를 갖고 있는 장치를 사용하여 길이 방향으로 연신시킬 수 있다. 폭 방향으로의 연신 과정은 텐터(tenter) 장치에 의해 달성할 수 있다. 텐터는 소정의 온도로 가열할 수 있는 수개의 영역을 가질 수 있다. 텐터를 관통하는 레일 상에 적재된 이동 그림은 가장자리에 의해 필름을 고정한다. 텐터의 다른 측면 상에 존재하는 2 개의 그림 세트 사이에 공간은 필름이 텐터를 통과하여 소정의 연신의 정도를 달성해 감에 따라 증가할 수 있다. 이용 가능한 인-라인 장비는 양축 연신을 동시적으로 수행할 수 있다.

일반적으로, 연신 비율(최종 필름 치수 대 초기 필름 치수의 비율)이 증가함에 따라 기포점 값은 증가하고, 거열리 값은 감소하는 한편, 최고의 비율은 보다 높은 연신 비율이 보다 낮은 기포점 및 보다 높은 거열리 값을 발생시킬 정도로 빈번하게 이루어진다. 필름의 두께는 일반적으로 연신하므로써 감소한다. 전도성 탄소 입자 충전된 다공성 필름의 경우, 연신 단계는 미충전된 필름에서와 같이 기포점 및 거열리 값에 대하여 유사한 효과를 갖지만, 또한 필름의 저항을 증가시키는 경향이 있다. 유의적인 최적화는 기포점, 거열리 값 및 저항을 적절하게 조절하는 것이 필요하다. 이와 반대로, 연신 단계는 텅스텐과 같은 금속 입자에 의해 적재된 다공성 필름의 저항을 감소시키는 경향이 있다. 텅스텐의 높은 하중을 함유하는 미연신된 필름은 높은 저항을 갖는데, 그 높은 저항은 연신 비율이 증가됨에 따라 감소한다.

D. MEA 형성

촉매 전극 층은, 일반적으로 이온 전도성 막 또는 전극 백킹 층의 일체적인 부품으로서 형성된다. 양쪽의 경우에 있어서, 전극 백킹 층은 각 전극 백킹 층과 이온 전도성 막 사이의 촉매 층과 함께 이온 전도성 막의 각 측면 상에 배치하여 5 층 MEA를 형성한다. 전극 백킹 층 및 이온 전도성 막은 부재들 간의 이온 흐름 및/또는 전기 흐름에 대한 저항을 감소시키기 위해 함께 밀접하게 근접시켜야 한다.

부재는 보통 궁극적으로는 압력을 부가하는 용기에 의한 스택 압력으로 함께 고정할 수 있다. 부재는 함께 적층시키는 것이 바람직하다. 적층화는 스택 압력의 대안으로 물리적 근접 상태를 제공한다. 놀랍게도, 적층화 단계는 부재의 구조적 보전성을 또는 다공도 특성을 파괴시키는 일이 없이 입자 충전된 다공성 중합체 부품을 사용하여 수행할 수 있다.

적층화 단계는 MEA의 5 층 사이에 응집 결합을 형성시켜야 한다. 적층화에 적당한 조건은 사용되는 특정한 재료에 근거한다. 특정한 예들은 후술하는 실시예에서 설명한다. 적층화 조건은 다공도, 표면 습윤성 및 전기 저항과 같은 막 특성을 손상시키지 말아야 한다.

적층화 목적은 층 간의 물리적 간격을 제거하는 것이다. 상이한 층 내의 중합체들의 응집 또는 자가 접촉은, 전체 접촉 면적을 증가시켜 접촉 면적에서 중합체 사슬의 확산 교차 가능성을 증가시킴으로써 촉진할 수 있다. 전술한 일부 바람직한 중합체 성분들은 전형적인 중합체 필름보다 큰 압축성을 갖는다. 증가된 압축성은 접촉 면적을 증가시키는데 압력을 보다 효과적으로 만든다. 결국, 중합체, 즉 전극 백킹 층 내 미립자 충전제는 적층화 동안 소공의 붕괴를 방지시키는데 도움을 준다.

적층화는 다양한 방식으로 달성할 수 있다. 이들 접근 방법으로는 가열 적층법, 압력 적층법 또는 용매 적층법을 들 수 있다. 또한, 열 적층법 및 용매 적층법은 압력을 가하는 단계를 일부 포함할 수 있다. 적층화에 적당한 방법은 재료에 따라 좌우된다.

MEA의 연속 롤 처리 과정은 연료 전지 제조의 효율성을 크게 향상시킨다. 예를 들어, 5 층 MEA는, 동일한 반복 MEA(202)의 연속 웹(200)로서, 즉 도 3에서 설명된 바와 같이 제작한다. MEA(200)의 연속 웹 상에서, 촉매 층(206) 및 전극 백킹 층(208)을 포함하는 촉매 전극 면적(204)은 롤 형태로써 공급되는 이온 전도성 막(210)의 각 측면에 배치 방식으로 또는 연속 방식으로 부착할 수 있다. 이와 유사하게, 쌍극 판의 접합 표면에 의해 한정되는 적당한 밀봉제 및 가스킷(212)은 촉매 접촉 전극 면적(204)에 인접한 롤 막(210) 상의 적절한 위치부에 도포할 수 있다. 구멍(214)은 밀봉제 또는 가스킷(216)의 중심에서 적당한 위치부에 천공한다. 인접한 MEA 사이들 간의 경계는 스택 조립체 공정 동안 빠르고 용이한 분리를 위해 절단하거나 부분적으로 천공될 수 있다는 것을 나타낸다. 또한, 등록 마크는 스택 조립체 방법 동안 로봇 운반 및 배열을 용이하게 할 수 있을 정도로 적당한 부위에 부착할 수 있다.

촉매 층(206)을 전극 백킹 층(208)과 결합시키는 경우, 결합된 층은 이온 전도성 막(210)에 부착하거나 적층시킬 수 있다. 대안으로, 촉매 층(106)과 전극 백킹 층(208)은 막(210)과 연속적으로 결합시킬 수 있다. 촉매 층(206)을 이온 전도성 막(210)에 부착 또는 접착시키는 적당한 방법은 촉매 층(206)의 유형에 따라 좌우된다. 탄소 입자 지지된 촉매의 분산액의 경우에는, 열 및 압력을 사용하는 미국 특허 제5,211,984호에 교시된 것들과 같은 방법을 이용할 수 있다. 미국 특허 제5,338,430호에 교시된 나노구조의 촉매 층은, 닢 롤 압연법 또는 나노구조의 촉매를 막(210)의 연속 롤 공급원 내로 공급하는 신속한 정전 압력법을 사용하여 막(210)의 표면에 매립할 수 있다. 촉매는 촉매를 원하는 패턴으로 고정하고 있는 연속 롤 캐리어로부터 패치 방식으로 부착할 수 있다.

이어서, 전극 백킹 층(208)은 패치 방식으로 이온 전도성 막(210)의 촉매 전극 면적(204)을 등록하면서 부착할 수 있다. 또한, 전극 백킹 층(208) 및 촉매 층(206)은 패치 방식보다는 연속 롤 공급 방식으로 부착할 수 있다. 다양한 부착 방법이 사용되어 조립체를 적층시키기 전에 전극 백킹 층(208)을 고정할 수 있다. 전극 백킹 층(208)에 적당한 부착 방법으로는 압력 적층법, 가열된 닢 롤 적층법, 한정된 면적 접착제 부착법(모든 소공이 접착제에 의해 차단되는 것을 피하기 위해서), 초음파 용융법, 마이크로구조의 표면 기계 부착법 등을 들 수 있다. 전극 백킹 층(208)과 막(210)의 단단한 결합은 일반적으로 이들 사이의 계면에 걸친 전기 저항 및/또는 이온 저항을 최소화시키거나 또는 계면, 특히 음극 계면에서의 수분 제어를 용이하게 할 수 있다. 부착 공정의 파라미터는 바람직한 결합도를 제공하도록 조절할 수 있다. 보다 단단한 결합은, 특히 촉매 층(106)이 먼저 전극 백킹 층(208)에 부착되는 경우에 바람직하다. 부착 방법에 중요한 필수 요건으로는 전극 백킹 층(208)의 기체 수송 특성이 악영향을 받지 않아야 한다는 점, 촉매 층(206)이 파괴되지 않아야 한다는 점, 및 막(210)의 전도 특성이 퇴화되지 않아야 한다는 점이 있다.

밀봉제 및 가스킷(212, 216)은 제작하거나 또는 테플론(상표명) 시이트류 또는 테플론(상표명) 코팅된 유리섬유 시이트류(코네티컷주 뉴 헤븐 소재의 푸론 컴패니 CHR 디비전 제품)와 같이 임의의 적당한 적층 재료로부터 다이 절단할 수 있다. 밀봉제 재료는 MEA 롤(200)의 주변 밀봉 지점(212) 또는 기체 구멍 가장자리(216)에 부착할 수 있다. 각각 지점에서 막에 밀봉제 및 가스킷의 부착시키는 방법은 전극 백킹 층을 부착시키는 전술한 것들과 유사한 부착 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 또한, 비접착성의 적층 웹 밀봉제 재료 이외에도, 적당한 전이 접착제를 사용할 수 있다. 이러한 전이 접착제의 예로는 3M 컴패니(미네소타주 세인트 폴 소재)로부터 시판되고 있는 #9485 PC 접착제가 있다.

밀봉제 및 가스킷 재료 및 이에 상응하는 접착제는 막의 전도도를 저하시키거나 또는 촉매를 손상시킬 수 있을 정도로 이온 전도 막에 의해 추출될 수 있는 화합물을 함유하지 말아야 한다. 또한, 밀봉제 및 가스킷 재료는, 수 천 시간 동안 연료 전지의 산성 환경(양성자 교환 연료 전지의 경우) 또는 작동 온도에 대하여 내성을 가질 정도로 화학적으로 그리고 열적으로 불활성이어야 한다. 또한, 밀봉제 및 가스킷(112, 116)은 밀봉 면적에 법선 방향으로 가해지는 적층 압축력 하에서, 그리고 내부 압력에 의해 발생하는 밀봉제의 평면에 작용하는 힘 하에서 스택의 최고 작동 온도에서 크리이프 및 압출에 대한 높은 저항을 갖는 적당한 기계적 특성을 가져야 한다.

E. 스택 형성

전형적인 연료 전지 스택은 유용한 전압을 얻기 위해 직렬로 조립체화된 100 개 이상의 전지가 필요할 수 있다. 각각의 전지가 명목상 0.7 volt에서 작동하는 직렬의 100 개의 전지는, 70 volt 스택을 생성시킨다. 누출을 발생시키지 않고 최적 상태로 압축된 연료 전지 스택을 제조할 수 있는 것으로 부수적인 모든 가스킷 및 밀봉제와 함께 조립된 MEA 및 쌍극 판/냉각 판의 조립체가, 스택의 비용을 감소시키는 결정적인 핵심이 될 수 있다. 비용 효율 측면에서 스택의 조립체를 용이하게 하기 위해서, MEA, 밀봉제 및 가스킷을 제조 용이한 포맷으로 제공하는 것이 중요 핵심이 된다. 예를 들어, 단지 1 년 당 제조 라인에 대하여 쉬프트 당 10,000 개의 연료 전지 스택만을 조립체화하기 위해서는, 약 10 분 마다 조립체화되는 수 백개의 결합된 전지 부품을 구비한 하나의 스택이 필요하다. 단시간 내에 등록하면서 적당히 각각 크기로 만들고 절단하며 고정된 많은 수의 그러한 부품을 제조하고 취급한다는 것은 중요한 고려 사항이 된다.

연료 전지 스택(300)에서, 각 개별적인 전지는, 도 4에 도시된 바와 같이, 쌍극 판(304) 사이에 삽입되어 있는 5 층 MEA(302)로 이루어져 있다. 말단 판(306)은 전지 스택(300)의 내외부로 진행하는 연료 및 산화제의 흐름을 제공한다. 쌍극 판은 a) MEA에 의해 제조된 전체 전류를 말단 판에서 최종적인 전달을 하기 위해 인접한 전지로 전도시키므로써 전지 간의 직렬 접촉을 제공하고, b) 인접한 전지 간의 모든 기체 수송을 방지하며, c) 압축력이 MEA의 주변을 통과하는 기체의 누출을 최소화시키는데 효과적일 정도로 어셈블화된 스택에 기계적 강도를 제공하고, d) 연료 및 산화제를 MEA 촉매 전극에 유입시키고 물과 같은 부산물을 제거하기 위한 흐름 영역의 홈 및 다수의 기체 구멍을 제공하며, e) 전지 전극 면적으로부터 폐기 열을 추출시키는 냉각 유체와의 접촉을 제공하는 작용을 한다.

연료 전지 스택에 가능한 많은 형태 및 형상이 있을 수 있지만, 일반적으로 이들 형태 및 형상은 각 전지 내에 존재하는 개별적인 평평한 MEA 및 쌍극 판이 상응하는 직사각형 또는 원형 형상을 갖도록 직선형 또는 실린더형의 형상을 갖는다. 미국 특허 제5,252,410호에서는 촉매가 전극 백킹 층에 부착되는 경우 특이한 형상을 비롯하여 쌍극 판 및 스택 조립체의 수많은 형상을 교시하고 있다. 각 MEA의 촉매 활성화된 유효 면적은 일반적으로 막 면적보다 작고, MEA 중에 위치할 수 있다. 전극 면적을 경계짓는 막의 주변 면적은 일반적으로 MEA를 쌍극 판에 밀봉하여 전지의 가압된 내부로부터 연료 및 산화제의 누출을 방지하는데 사용한다. 스택의 말단 판으로부터 가해지는 압축력은 최고 내부 압력에서 가스킷 및 밀봉제를 탈적층화로부터 보호할 수 있을 정도로 충분해야 한다. 또한, 전극 면적에 인접한 MEA의 영역은 대표적인 기체 다양한 공급원으로부터 연료 및 산화제를 전지 내로 전달시키는 구멍을 함유할 수 있다. 또한, 이들 구멍(즉, 기체 구멍)은 누출을 방지하는 밀봉제 또는 가스킷을 필요로 할 수 있다.

상기에서는, MEA를 제작하고 이 MEA에 연속 웹 포맷으로 적당한 밀봉제 및 가스킷에 공급하기 위한 방법을 설명하고 있다. 연속 웹 포맷은 비용 효율 측면에서 연료 전지를 구조화하는데 사용되는 대다수의 MEA 부재를 제조하고 취급하기에 매우 적합하다. 연속 웹는 쌍극 판에 대한 비교적 신속한 부착에 잘 적합할 뿐만 아니라, MEA의 정확한 배열에도 적합하다. 그러므로, 본 명세서에 사용된 전극 백킹 층은, 연속 롤 포맷으로 5 층 MEA를 제조하기 위해 채택할 경우, 연료 전지 처리에 있어서 현저한 진보를 나타낸다.

실시예

하기 실시예에서 제조된 여러 개의 전극 백킹 층에 대해 몇 개의 특성을 측정하였다. 기포점은 ASTM F-316-80에 따라 측정된 필름의 최대 공극 크기이다. 시험액으로는 에탄올을 사용하였다. 이 시험액은 필름의 공극을 채우는데 사용한다. 유동물이 필름을 관통하는 최대 통로를 통해 기포를 형성할 때까지 압력을 가한다. 이들 기포는 시험 전지의 저압측에 연결되어 침수된 튜브로부터 관찰된다. 필요한 압력은 시험액의 표면 장력 및 최대 통로의 크기에 따라 좌우된다. 시험액으로서 에탄올을 사용하여 측정된 기포점(μ)은 9.25/파괴 압력(psi)이다.

거열리 값은 필름을 통과하는 공기 흐름 저항의 측정치이다. 구체적으로, 거열리 값은 ASTM D-726-58, 방법 A에 따라 100 cc(또는 다른 소정의 부피)의 공기가 124 mm의 수압 하에 1 제곱인치의 필름을 통과하는 초 단위의 시간을 측정하는 측정치이다. 필름 샘플을 2개의 평판 사이에 고정시킨다. 그 후, 실린더를 개방하여 명시된 압력 하에 샘플에 공기를 주입한다. 소정량의 공기가 유동하는 시간은 전자적으로 나타나는 실린더 상의 표지로부터 결정한다. 실시예에서, 거열리 값은 공기 50 cc 또는 10 cc가 통과하는 시간을 보고한 것이다.

평면 내 전기 저항은, 필름의 표면 상에 서로에 대해 평행하게 배치된 1.5 cm 폭을 가진 2개의 알루미늄 막대를 사용하여 측정한다. 이 막대 위에 추를 놓아 300 g/cm²의 압력을 가하였다. 결과는 통상적으로 압력에 의존적이다. 2개 알루미늄 막대 사이의 저항은 표준 ohm 측정계를 사용하여 측정하였다. 또한, z 축 전기 저항은 이하의 실시예 6에 기재된 바와 같이 높은 전류 밀도 하에 측정하였다. 저항(ohm-cm)은 이하의 식을 사용하여 계산하였다.

저항 = (z 축 저항 x 필름의 면적/필름의 두께), 또는

저항 = (평면 내 저항 x 필름의 폭 x 필름의 두께)/막대 사이의 거리

이하에 기재한 수계 접촉각 측정은 거의 WO 96/344697호에 기재된 바와 같이 수행하였다. 간단하게 설명하면, 시판되는 장치(라메-하트 접촉각 고니오메터, 모델 100)를 사용하여 약 1 μ l의 액적을 피하 주사기로부터 짜냈다. 주사기로부터 현수된 상태에서 상기 액적과 바로 접하도록 상기 샘플을 조심스럽게 상승시켜 "평형 접촉각"을 이루게 하였다. 그 후, 접촉각을 측정하면서 액적을 확장 또는 축소시킴으로써 전진 접촉각 또는 후진 접촉각을 각각 얻었다. 여러 번 측정하고, 표면 상의 여러 지점에서 상기 양 유형의 접촉각에 대해 평균값 및 rms 편차를 구하였다. 보다 높은 후진 접촉각을 갖는 막은 보다 낮은 후진각을 갖는 막보다 상당히 큰 정도로 물을 반발한다. 이론으로 정립하고자 하는 바는 아니지만, 보다 큰 정도로 물을 반발하는 막은 연료 전지의 작동 중에 범람할 가능성이 보다 작으며, 연료 및 산화제가 막/촉매 계면으로 보다 양호하게 유동할 수 있게 된다.

실시예에서,

"실온"은 대략 22°C로 간주되고,

버트렐(Vertrel) 423™은 듀폰 케미칼스, 인코오포레이티드(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)에서 시판하는 디클로로트리플루오로에탄(CHCl_2CF_3)이다.

모든 다른 화학 물질 및 시약은 특별한 언급이 없는 한 알드리치 케미칼 컴패니(미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 구입하였다.

실시예에 통상 포함되는 기본 방법 및 물질로는 다수가 있다. 실시예에는, 나노구조의 촉매 지지체를 제조하는 방법, 지지체에 촉매를 도포하는 방법, 촉매 부하량을 측정하는 방법, 막-전극 조립체를 제작하는 방법, 연료 전지 장치 및 시험 스테이션의 유형, 연료 전지의 시험 파라미터, 및 사용된 양성자 교환 막의 종류를 제시하고 있다. 이것들은 통상적으로 다음과 같이 정의된다.

a) 나노구조의 촉매 지지체의 제조 방법 및 촉매 침착법. 이하 실시예에서, 나노구조의 촉매 전극 및 이것의 제조 방법은 미국 특허 제5,338,430호 및 본문에 언급된 다른 특허에 기재된 바와 같다. 나노구조의 촉매는 촉매 물질, 예를 들어 나노미터 크기의 휘스커형 지지체의 외표면 상에 코팅된 Pt로 구성된다. 휘스커는, 폴리이미드 등의 기재 상에 미리 진공 코팅한 유기 안료 물질(C.I. 피그먼트 레드 149, 또는 PR149)로 된 박막(1000~1500Å)을 진공 어니일링 처리하여 제조한다. 길이가 1~2 μm 인 휘스커형 지지체는 30 nm 내지 60 nm의 균일한 단면 크기를 갖도록 성장하고, 기재 상에서 말단 배향되어 촘촘하게 배치된 지지체(30~40/ μm^2)로 된 조밀한 필름을 형성하고, 이 필름은 중합체 전해질 표면으로 전이되어 촉매 전극을 형성할 수 있다. 나노구조의 촉매 전극은 연료 및 산화제 가스가 용이하게 접근할 수 있는 매우 높은 표면적을 갖는다.

b) 촉매 부하량의 측정은, 진공 코팅 기술 분야에 공지된 바와 같이 석영 결정 진동자를 사용하여 진공 코팅 중에 침착된 Pt 층의 두께를 측정함으로써, 그리고 간단한 중력 측정법을 통해 수행한다. 후자의 경우, 폴리이미드가 지지된 나노구조 필름층의 샘플은 정확도가 1 μg 인 디지털 저울을 사용하여 측량하고 그 면적을 측정한다. 그 후, 나노구조의 층을 종이 티슈 또는 린넨 천을 사용하여 폴리이미드 기재로부터 제거한 후, 이 기재를 다시 측량한다. 촉매 지지체의 바람직한 특성은, 이온 교환막으로 용이하면서 완전하게 전달된다는 점이기 때문에, 천을 사용하여 단순히 닦는 것으로 용이하게 제거할 수 있다. 또한, Pt가 없는 상태에서 촉매 지지체 입자의 단위 면적 당 질량도 역시 이러한 방식으로 측정할 수 있다.

c) 사용된 이온 교환 막은 모두 퍼플루오르화된 설폰산 유형이었다. Nafion™117 또는 115 막은 듀폰 코오포레이션(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)에서 입수한 것이었다.

d) 촉매 코팅된 지지체 입자를 PEM 또는 DCC의 표면 내로 전달시키는 데 이용한 방법은 정지 가압법 또는 연속 닦 롤링 법이었다. 예를 들어, 정지 가압법을 통해 PEM 상에 촉매를 가진 활성 면적이 5 cm^2 인 MEA를 제조하기 위해, 5 cm^2 면적을 가진 나노구조의 촉매 조각 2개(이중 하나는 음극용이고, 다른 하나는 양극용임)를 금속 처리된 폴리이미드 기재 상에 코팅하여 7.6 cm x 7.6 cm 양성자 교환막의 중심의 양면 중 어느 하나의 면 상에 배치하였다. PEM과 동일한 크기의, 폴리이미드로 된 25 μm 또는 50 μm 두께의 하나 이상의 시이트를 PEM 및 나노구조의 기재 원료의 각 면 상에 배치하여 적층물을 형성시켰다. 정지 가압을 위해, PEM과 동일한 크기를 가진 50 μm 두께의 Teflon™로 된 하나의 시이트를 PEM, 나노구조의 기재 및 폴리이미드 적층물의 각 면 상에 배치하였다.

정지 가압을 위해, 이 조립체를 2개의 강철 췌기판 사이에 놓고 130℃ 부근의 온도 및 10 톤/ cm^2 부근의 압력 하에 9 인치의 Carver™ 프레스를 사용하여 최대 2 분동안 압착시켰다. 최대 압력을 가하기 직전에 적재물로부터 공기(2 토르)를 부분적으로 제거하기 위해 낮은 등급의 진공을 가할 수도 있다. 적재 압력을 해제하기 전에, 적재물을 실온 부근에서 대개 5 분 이하동안 냉각시킬 수 있다. 그 후, 원래의 5 cm^2 폴리이미드 기재를 PEM으로부터 박리시켜 촉매를 PEM의 표면에 부착된 상태로 유지시켰다. 또는, 상기 샌드위치 조립체를 연속 또는 반연속 시이트 형태로 압연 또는 적층 공정에서와 같이 분쇄기의 닢에 통과시키는 등의 연속 롤 공정을 통해 촉매 지지체 입자를 PEM 또는 전극 백킹으로 전이시킬 수도 있다. 강철, 또는 강철과 보다 연성의 물질(예, 고무)로 제조된 2개의 분쇄기 롤은 가열할 수 있고, 그 사이의 간격을 제어할 수 있거나, 또는 조절된 선압력(kg/cm)을 사용하여 닢의 간격을 결정할 수 있다.

e) 퓨얼 셀 테크놀로지스, 인코오포레이티드(미국 뉴멕시코주 알부르크 소재)에서 구입한 연료 전지 시험 전지, 즉 통상적으로 5 cm^2 , 최대 50 cm^2 크기의 전지 내에 단계 d)에서 얻은 MEA를 부착시켰다. E-테크, 인코오포레이티드(미국 매사추세츠주 나틱 소재)에서 입수한 0.015 인치 두께의 ELAT 전극 백킹 물질 2 조각을 대조용 전극 백킹 물질로 사용하였다. 공

칭 두께가 250 μm 이고, 중심에 10 cm^2 의 사각형 구멍이 있는, CHR 인더스트리스에서 입수한 테플론 피복된 섬유 유리 가스킷을 사용하여 전지를 밀봉하였다. ELAT 전극 백킹 물질은 탄소로만 표시하였다. 다시 말하면, 상기 백킹 물질은 촉매는 함유하지 않았다.

f) 실시예 9 내지 14 및 28의 연료 전지 분극화 곡선의 시험 파라미터는 207 kPa H_2 및 414 kPa 산소 게이지 압력 및 80°C의 전지 온도 및 약 1 표준 리터/분의 유속 하에 얻었다. 수소 및 산소에 대해 각각 115°C 및 80°C로 유지시킨 스파지 병에 가스를 통과시킴으로써 가스 스트림을 가습화시켰다.

실시예 15 내지 17에서는, 전극 백킹 물질의 저압 공기 성능을 시험하기 위해 분극화 곡선을 작성하였다. 실시예 12의 곡선은, 207 kPa H_2 및 34.5 kPa 공기 게이지 압력의 조건 하에 작성하였다. H_2 /공기 유속은 10 cm^2 MEA에 대해서는 400/400 sccm(표준 cm^3 /분)이고, 50 cm^2 MEA에 대해서는 1 표준 리터/분(slm)/2 slm이었다. 수소 및 공기의 경우, 각각 약 115°C 및 65°C로 유지되는 스파지 병에 가스를 통과시켜 가스 스트림을 가습화시켰다. 전지의 온도는 75°C이었다. 또한, 실시예 12에 기재된 방법에 따라 제조한 막은 이들 연료 전지 조건 하에 작동시켰다. 그 결과는 도 12에 실시예 12(공기)로 도시하였다.

실시예 1

고밀도 폴리에틸렌 중의 전도성 탄소

모델 2500 HV 분산기(미국 펜실베이니아주 리딩 소재의 프리미어 밀 코오포레이션 제품)를 사용하여 미네랄 오일[아모코(미국 일리노이주 시카고 소재)에서 시판하는 Superla(등록 상표) 화이트 미네랄 오일 제31호]와 분산제인 OLOA 1200TM(미국 캘리포니아주 샌프란시스코 소재의 세브론 오일 컴패니 제품) 1032 g과의 혼합물 내에 ConductiveTM 975 전도성 탄소(미국 조지아주 아틀란타 소재의 콜럼비안 케미칼스 컴패니 제품) 1032 g을 측량하여 첨가함으로써 미네랄 오일 중의 전도성 탄소 분산액을 제조하였다. 상기 미네랄 오일에 별도로 일부 탄소와 OLOA 1200을 첨가하였다. 탄소를 첨가함에 따라, 점도가 증가하였고, 탄소 및 OLOA 1200을 모두 첨가한 후에는 분산기의 rpm이 이에 상응하여 최대 약 5000 rpm 까지 상승하였다.

생성된 분산액은 점성이 있는 덩어리 형태이었다. 그 후, 약 150°C로 가열하는 한편, 분산기로 계속 혼합하여 탈기시켰다. 온도가 상승함에 따라 점도는 감소하였고, 온도가 상승함에 따라 분산기 속도는 1100 rpm으로 저하되었다. 상기 혼합물을 20 분동안 약 150°C로 유지시켰다. 계속 혼합하고 가열함에 따라 분산액이 보다 부드러워 졌다. 그 후, 계속 혼합하면서 약 60°C로 냉각시켰다. 생성된 혼합물은 1.3 mm 직경의 크롬-강철 비이드가 80 부피% 충전되어 있는 1.5 L 수평 분쇄기(프리미어 밀 코오포레이션 제품)에 통과시켰다. 수평 분쇄기는 1800 fpm(54.9 미터/분)의 주변 속도 및 약 0.5 L/분의 처리 속도 하에 작동시켰다.

수평 분쇄기로부터 배출된 분산액은 동시에 회전하는 BerstoffTM이축 스크류 압출기(25 mm x 825 mm, 미국 노스캐롤라이나 샬롯 소재의 버스트프 코오포레이션 제품)의 제3 영역 상의 주입구 내로 약 60°C 하에 펌핑하였다. HDPE(고밀도 폴리에틸렌, 1285 등급, 미국 텍사스 휴스턴 소재의 피나 오일 앤드 케미칼 컴패니 제품)를 0.55 kg(1.20 lb.)/시간의 속도로 공급 영역(영역 1) 내로 측량 주입하고, 상기 분산액을 기어 펌프를 사용하여 69.1 cc/분의 공칭 속도로 펌핑하였다. 공급 영역으로부터 압출기 양상은 193°C, 254°C, 254°C, 204°C, 166°C, 160°C, 166°C이고, 다이 온도는 166°C이었으며, 스크류 속도는 120 rpm이었다.

필름은 20.32 cm(8 인치)의 다이를 통해 52°C로 가열된 일정 패턴의 성형 휠 상에 압출시켰다. 휠 패턴은 100/6.45 cm^2 (1 제곱인치)의 밀도 하에 0.125 mm(5 밀)의 높이를 가진 45°의 4면 피라미드 형태였다. 형성된 필름은 두께가 0.25 mm(10 밀)이었으며, 실험을 통해 측정된 전체 필름 처리 속도는 4.53 kg(10.0 lb)/시간이었다. 따라서, 실제 분산액 공급 속도는 3.99 kg(8.8 lb)/시간이었다. 이것 및 공지된 분산액 조성물로부터 계산한, 오일 추출 후 필름 내 전체 탄소 함량은 64.7 중량%이었다.

실시예 2

버트렐 423TM을 사용한 추출

약 18 cm x 30 cm 크기의 필름의 일부를 1회 세척시마다 약 1 L의 버트렐 423™ 용매를 사용하여 1회 세척시마다 10 분 동안 침지시킴으로써 3회 세척을 통해 실시예 1의 필름으로부터 오일 및 OLOA 1200을 추출하였다. 실온에서 건조시킨 후의 필름 두께는 0.0241 cm이었다. 필름의 물리적 특성은 표 1에 제시하였다.

실시예 3

톨루엔/크실렌을 사용한 추출

톨루엔/크실렌의 1:1 v/v 혼합물을 사용하여 실시예 2에 기재한 바와 같이 실시예 1의 필름의 일부로부터 오일 및 OLOA 1200을 추출하였다. 0.023 cm 두께의 건조된 필름의 물리적 특성은 표 1에 제시하였다.

실시예 4

버트렐 423™ 추출물의 추출 후 가열

실시예 2에 기재된 바와 같이 제조한 필름의 일부를 130℃ 하에 순환 공기 오븐 내에서 10 분 동안 매달아 두었다. 냉각시켰을 때 필름의 두께는 0.23 mm이었다. "실시예 4A"로 표시된 필름의 물리적 특성은 하기 표 1에 제시한 바와 같았다. 필름의 전진 접촉각 및 후진 접촉각(물)은 각각 158° 및 107°이었다.

마찬가지로, 실시예 2에서 얻은 필름의 일부를 150℃ 하에 10 분 동안 순환 공기 오븐 내에서 가열하였다. "실시예 4B"로 표시된 필름의 물리적 특성은 표 1에 제시한 바와 같았다.

실시예 5

톨루엔/크실렌을 사용하여 추출한 후 가열

실시예 3에 기재된 바와 같이 제조한 필름의 일부를 130℃ 하에 순환 공기 오븐 내에서 10 분 동안 매달아 두었다. 냉각시켰을 때 필름의 두께는 0.23 mm이었다.

마찬가지로, 실시예 3에서 얻은 필름의 일부를 150℃ 하에 10 분 동안 순환 공기 오븐 내에서 가열하였다. "실시예 5B"로 표시된 필름의 물리적 특성은 표 1에 제시한 바와 같았다.

[표 1]

실시예	추출 용매	가열 여부/ 가열 온도(℃)	기포점(μm)	거열리 값 (초/50 cc)	X-Y 저항* (ohm-cm)
2	V ¹	×	0.10	310	6.7
3	T/X ²	×	-	-	0.97
4A	V	130	0.15	180	0.75
4B	V	150	-	-	0.67
5A	T/X	130	0.14	105	0.53
5B	T/X	150	-	-	0.53

¹버트렐 423™

²톨루엔/크실렌(1:1 v/v)

* 0.5 kg/cm²의 압력을 가한 상태에서 평행한 알루미늄 막대 사이에서 측정한 낮은 전류

표 1에 제시한 바와 같이, HDPE 결합제의 용점(DSC로 측정한 피크 온도, 126℃) 이상으로 상기 필름을 가열한 결과, 거열리 값이 상당히 감소하였고, 기포점은 상당히 증가하였으며, 저항이 상당히 감소하였다.

실시예 6

필름 임피던스

큰 전류 밀도를 수용할 수 있는 연료 전지에 적합한 본 발명의 탄소 부하된 필름의 성능을 입증하였다. 실시예 4A에서 얻은 5 cm²의 사각형 샘플(버트렐 423™로 추출, 130℃ 가열) 2개를 연료 전지 시험 고정물(2.24 cm x 2.24 cm, 미국 뉴멕시코주 산타페 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지스, 인코오포레이티드 제품) 내에서 서로 접촉하도록 직렬로 대향 배치하였다. 다시 말하면, 샘플 사이에 이온 전도성 막을 삽입시키지 않았다. 실제 연료 전지 시험에 통상적으로 사용되는 반분된 시험 전지 사이에 테플론™ 침지된 유리 섬유(두께 0.015 cm)의 차폐 틀을 사용하여 검사하고자 하는 필름의 파쇄를 방지하였다. 전지 볼트는 12.4 N-m(100 lbs)로 비틀었다. 다양한 접압 하에 높은 전류를 전지에 통과시켜 고전류 밀도 조건 하에 필름의 임피던스를 측정하였다. 이들 측정 결과는 도 6에 트레이스 A로 제시하였다. 측정 후, 필름의 총 두께는 0.042 cm이었다. 필름의 저항은 표 1에 제시된 값에 상당하는 수준인 0.57 ohm-cm로 측정되었다.

실시예 7

필름 임피던스

실시예 5A에서 제조한 필름(톨루엔/크실렌으로 추출, 130℃ 가열)을 실시예 6에서와 같이 검사하여 그 임피던스를 측정하였다. 결과는 도 6에 트레이스 B로 제시하였다. 총 두께가 0.042 cm인 이들 필름의 측정된 저항은 0.52 ohm-cm이었다.

실시예 8(비교예)

필름 임피던스

ELAT™(미국 매사추세츠주 나틱 소재의 에텍, 인코오포레이티드 제품)으로 시판되는 탄소로 구성된 물질(카본 블랙/PTFE로 침지/코팅된 흑연 직물)의 저항은 실시예 6에 기재된 바와 같이 검사하였다. 결과는 도 6에 트레이스 C로 제시하였다. ELAT™ 필름의 총 두께는 0.094 cm로서, 유효 벌크 저항은 0.28 ohm-cm로 산출되었다. ELAT™ 물질의 거열리 값은 7.5 초/50 cc로 측정되었고, 필름의 전진 및 후진 접촉각은 각각 155° 및 133°이었다.

실시예 9

막 전극 조립체

미국 특허 제5,338,430호에 기재된 바와 같이 플라티늄 코팅된 나노 구조의 지지체를 포함하는 전극 층을 7.6 cm x 7.6 cm의 사각형 Nafion™117 이온 교환막(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 케미칼스 컴패니 제품)의 중앙부에 도포하여 양성자 교환막 전극 조립체(MEA)를 제조하였다. 상기 '430호 특허의 실시예 5에 기재된 바와 같이 고온 평판 프레스를 사용하여 이온 교환막의 양면에 플라티늄 코팅된 나노 구조의 지지체를 도포하였다. 중심 전극 면적은 5 cm²이었다. 실시예 5A에 기재된 바와 같이 제조한 탄소 충전 전극 백킹 층(톨루엔/크실렌으로 추출, 130℃ 가열)의 5 cm² 조각 2개를 전극 조립체의 양면 중 어느 하나의 면에 배치하여 5층 MEA를 형성시켰다. 이 조립체를 5 cm²의 시험 전지에 부착시키고, 조립체의 각 면에 수소/산소의 기류를 가하면서 연료 전지 시험 스테이션(퓨얼 셀 테크놀로지스, 인코오포레이티드) 상에서 시험하였다. 도 7의 트레이스 A는, 이 조립체로 작성한 전류 밀도에 대한 전압의 분극화 곡선을 도시한 것이다.

실시예 10

막 전극 조립체

실시예 3에 기재된 전극 백킹 층(톨루엔/크실렌으로 추출, 가열하지 않음)을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 9에 기재된 바와 같이 막 전극 조립체를 제조하였다. 또한, 전체 조립체는 5 cm²가 아닌 50 cm² 전극 및 전극 백킹막을 포함하였다. 도 7의 트레이스 C는, 이 조립체로 작성한 전류 밀도에 대한 전압의 분극화 곡선을 도시한 것이다. 이 전지의 우수한 성능은 보다 큰 전극 크기에 부분적으로 기인된 것일 수 있다.

실시예 11(비교예)

막 전극 조립체

전극 백킹 층으로서 실시예 8에 기재된 ELAT™ 물질을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9에 기재된 바와 같이 막 전극 조립체를 제조하였다. 도 7의 트레이스 B는 이 조립체로 작성한 전류 밀도에 대한 전압의 분극화 곡선을 도시한 것이다.

실시예 9 내지 11은, TIPT 공정에 의하면 본 발명의 효과적인 전극 백킹 층을 제조할 수 있음을 밝힌 것이다. 프리미엄 등급의 시판되는 막은 우수한 연료 전지 성능을 제공하는데, 이는 보다 낮은 거울리 값 및 보다 높은 후퇴 접촉각에 부분적으로 기인된 것으로 추측된다. 보다 낮은 거울리 값 및 보다 높은 후진 접촉각은 촉매/전해질 계면에 대한 수소 및 산소의 확산율이 보다 높고 음극에서 제조된 물의 범람이 이루어질 가능성이 보다 적다는 것을 말해주며, 이는 산소 운반을 더 제한하게 된다.

실시예 12

초고분자량의 폴리에틸렌 중의 흑연/전도성 탄소(95/5)(TIPT)

혼합용 주걱을 사용하여 MCMB 6-28 흑연(공칭 평균 직경 6 μ , 일본 오사카 소재의 오사카 가스 케미칼 컴패니 소재) 37.11 g과 수퍼 P 전도성 탄소(벨기에 브뤼셀 소재의 MMM nv, MMM 카본부) 1.91 g과의 건성 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물의 일부와 32.2 g의 미네랄 오일[Superla(등록상표) 화이트 미네랄 오일 제31호]의 일부를 롤러 블레이드가 설치된 하케(Haake) Rheocord™ 시스템 9000[미국 뉴저지주 파라무스 소재의 하케(USA)]의 혼합 챔버에 첨가하였다. 이 혼합 챔버는 60℃로 유지하는 한편 50 rpm으로 혼합하였다. 그 후, 150℃의 설정 지점으로 가열하기 시작하였다.

혼합 온도가 120℃에 도달했을 때, 초고분자량의 폴리에틸렌(UHMWPE, 그레이드 GUR 4132, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 퀵스트 셀라니즈 코오포레이션 제품)을, 융합시키고자 하는 종전 물질의 첨가 사이에 일정 시간을 두고 조금씩 첨가하였다. UHMWPE/오일의 비율은 6/94이었다. 이 첨가를 완료한 후, 챔버의 온도를 150℃로 상승시키고, 혼합 속도를 80 rpm으로 상승시켰다. UHMWPE의 첨가를 완료한 후 10 분동안 계속 혼합하였다. 이 혼합물을 여전히 뜨거운 상태의 혼합기로부터 제거하였다.

냉각시킨 후, 고형화된 혼합물 15 g을 0.175 mm(7 밀)의 폴리에스테르 시이트 사이에 배치한 후, 이 폴리에스테르 시이트 사이에 0.25 mm(100 밀)의 쉼기를 끼운 상태로 160℃ 하의 모델 2518 Carver™ 프레스(미국 인디애나주 와바시 소재의 프레드 에스 카버 컴패니 제품) 내에 넣었다. 3 분동안 압착기 내에서 가열한 후, 압력을 가하지 않은 상태에서 상기 혼합물을 690 kPa(100 psi)를 사용하여 10 초동안 압착시켰다. 여전히 폴리에스테르 시이트가 부착되어 있는 생성된 필름을 실온 하의 물에 침지시켜 급냉시켰다. 오일을 실시예 2에 기재된 바와 같이 필름으로부터 추출시켰다. 필름의 일부를 실시예 4에 기재된 바와 같이 순환 공기 오븐 내에서 10 분동안 130℃로 가열하였다. 필름의 물리적 특성은 하기 표 2에 제시하였다. 필름의 전진 접촉각 및 후진 접촉각(물)은 각각 154° ± 10 및 101° ± 5이었다.

[표 2]

파라미터	세척/건조 후, 가열 전	10 분동안 130℃에서 가열한 후
캘리퍼(mm)	0.215	0.215
거울리 값(초/50 cc)	95	60
기포점(미크론)	0.23	-
저항(ohm-cm)	7.3	4.6

도 8의 곡선 A는, 본 실시예에 기재한 바와 같이 가열한 후 제조한 50 cm² 음극 백킹 층을 사용하여 연료 전지 시험으로부터 산출한 대표적인 분극화 곡선을 제시한 것이다. 동일한 촉매 코팅된 이온 전도 막을 사용하고 실시예 12 내지 14의 다른 전극 백킹 층 및 ELAT™ 대조예를 사용하여 5층 MEA에 대한 연료 전지 분극화 곡선을 작성하였다(도 8의 곡선 "D"). 하나의 샘플 전극 백킹 층을 시험한 후, 시험 전지를 개방하고, 전극 백킹 층을 음극 상에서 다음의 것으로 교체시켰다. ELAT™ 양극 백킹 층은 변하지 않은 상태로 유지시켰다.

실시예 13

폴리프로필렌(TIPT) 중의 흑연/전도성 탄소(95/5)

분산기를 사용하여 미네랄 오일 91.9 g 중에 흑연 83.3 g을 혼합하여 MCMB 6-28 흑연과 미네랄 오일[Superla(등록 상표) 화이트 미네랄 오일 제31호]의 혼합물을 제조하였다. 100℃ 하에 롤러 블레이드가 설치된 하케 Rheocord™ 시스템 9000 혼합기의 혼합 챔버 내로 Super P 전도성 탄소 1.53 g을 부었다. 그 후, 50 rpm으로 혼합하는 한편, 혼합 챔버 내에 흑연/미네랄 오일 혼합물 59.73 g을 부었다. 흑연/미네랄 오일 혼합물을 첨가하는 중에 점도가 증가함에 따라, 혼합 속도를 100 rpm으로 상승시켰다. 그 후, 폴리프로필렌(그레이트 DS5D45, 미국 텍사스 휴스턴 소재의 쉘 케미칼스 제품) 7.66 g을 첨가하였다. 이 혼합물을 약 10 분에 걸쳐 230℃로 가열하였다. 폴리프로필렌의 첨가 후 총 혼합 시간은 약 33 분이었다. 생성된 혼합물은 뜨거운 상태의 혼합기로부터 제거하였다.

냉각시킨 후, 고형화된 혼합물 14.2 g을, 이형을 용이하게 하기 위해 얇은 미네랄 오일 코팅으로 코팅한 0.175 mm(7 밀)의 폴리에스테르 시이트 사이에 배치한 다음, 폴리에스테르 시이트 사이에 0.25 mm(10 밀)의 썬치를 배치한 상태에서 Carver 프레스 내에 배치하였다. 3 분동안 프레스 내에서 가열한 후, 압력을 가하지 않은 상태에서, 상기 혼합물을 345 kPa(50 psi)를 사용하여 10 초동안 압착시켰다. 폴리에스테르 시이트가 여전히 부착되어 있는 생성된 필름을 실온 하의 물에 침지시켜 급냉시켰다. 그 후, 실시예 2에 기재된 바와 같이 필름으로부터 오일을 추출하였다. 그 후, 필름의 일부를 180℃ 하에 10 분동안 순환 공기 오븐 내에서 가열하였다. 가열 전 및 가열 후의 필름의 물리적 특성은 하기 표 3에 제시하였다. 이 가열 과정 후 필름은 다소 취성을 갖게 되는 것으로 확인되었다. 필름의 전진 접촉각 및 후진 접촉각(물)은 각각 $155 \pm 5^\circ$ 및 $100 \pm 5^\circ$ 이었다.

[표 3]

파라미터	세척/건조 후, 가열 전	10 분동안 180℃에서 가열한 후
캘리퍼 (mm)	0.205	0.200
거열리 값(초/50 cc)	32	-
기포점(미크론)	0.66	-
저항(ohm-cm)	8.96	1.5

도 8의 트레이스 B는 가열된 필름으로 제조된 음극 전극 백킹 층으로 작성한 대표적인 분극화 곡선을 도시한 것이다. 이것은 실시예 12의 샘플에 비해 우수한 성능을 나타내고 있다.

실시예 14

초고분자량 폴리에틸렌 중의 흑연/전도성 탄소(95/5)(TIPT)

혼합용 주걱을 사용하여 MCMB 6-28 27.89 g과 수퍼 P 전도성 탄소 1.47 g과의 건성 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물의 일부와 37.1 g의 미네랄 오일[Superla(등록상표) 화이트 미네랄 오일 제31호]의 일부를 롤러 블레이드가 설치된 하케 (Haake) Rheocord™ 시스템 9000 혼합 챔버에 별도로 첨가하였다. 그 후, UHMWPE(그레이트 GUR 4132, 획스트 셀라 니즈 코오포레이션) 1.55 g을 첨가하였다. UHMWPE/오일의 비율은 4/96이었다. 중합체의 첨가를 완료한 후 챔버의 온도를 150℃로 상승시키고, rpm은 80으로 상승시켰다. UHMWPE의 첨가를 완료한 후 10 분동안 계속 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 여전히 뜨거운 상태의 혼합기로부터 제거하였다.

냉각시킨 후, 고형화된 혼합물 13.1 g을 0.175 mm(7 밀)의 폴리에스테르 시이트 사이에 배치한 다음, 폴리에스테르 시이트 사이에 0.25 mm(10 밀)의 썬치를 끼운 상태로 Carver 프레스 내에 배치하였다. 3 분동안 프레스 내에서 가열한 후, 압력을 가하지 않은 상태에서, 상기 혼합물을 345 kPa(50 psi)를 사용하여 10 초동안 압착시켰다. 폴리에스테르 시이트가 여전히 부착되어 있는 생성된 필름을 실온 하의 물에 침지시켜 급냉시켰다. 그 후, 실시예 2에 기재된 바와 같이 필름으로부터 오일을 추출하였다. 그 후, 필름의 일부를 실시예 4에 기재된 바와 같이 130℃에서 10 분동안 순환 공기 오븐 내에서 가열하였다. UHMWPE의 피크 용점은 DSC로 측정한 결과 138℃이었다. 필름의 물리적 특성은 하기 표 4에 제시하였다. 필름의 전진 접촉각 및 후진 접촉각(물)은 각각 $139 \pm 10^\circ$ 및 $79 \pm 9^\circ$ 이었다.

[표 4]

파라미터	세척/건조 후, 가열 전	10 분동안 130℃에서 가열한 후
캘리퍼(mm)	0.150	0.150
거열리 값(초/50 cc)	36.8	19.6
기포점(미크론)	0.93	0.60
저항(ohm-cm)	36	9.7

도 8의 트레이스 C는 가열된 필름으로 제조한 음극 전극 백킹 층에 대해 작성한 대표적인 분극화 곡선을 도시한 것이다. 실시예 13에 비해 추가의 향상이 관찰되었다. 트레이스 D는 ELAT™ 대조예를 포함하였다.

하기 실시예 15A, 15B, 16A, 16B, 17B, 17C, 17D, 17E 및 17F에서, 다른 유형의 음극 백킹 층의 시험을 위해 등가의 촉매로 코팅된 이온 전도막을 사용하였다. 각 경우 양극 백킹 층으로서 시판되는 ELAT™를 사용하였다. 이들 실시예의 연료 전지 분극화 곡선은 도 12에 요약하였고, 이 곡선을 통해 저압 공기 작동 하에 시험한 다른 파라미터의 효과가 입증되었다. 음극 백킹 층으로 ELAT™를 사용하여 작성한 비교용 대조 곡선은 도 12에 도시하였다. 도 12에 있어, 0.6 볼트 이상의 유용한 전압 하에서는, 실시예 15의 전극 백킹 층이 ELAT™ 막의 성능을 능가하였다.

실시예 15

불화폴리프로필렌 중의 흑연/전도성 탄소

분산기를 사용하여 프로필렌 카보네이트 96.18 g 중의 MCMB 6-28 91.37 g 혼합물을 제조하였다. 그 후, 50℃ 및 50 rpm 하에 하케 Rheocord™ 시스템 9000 혼합기의 혼합 챔버 내로 Super P 전도성 탄소 1.60 g을 첨가한 후, 상기 흑연 프로필렌 카보네이트 혼합물 63.0 g을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 150℃로 가열한 후, 첨가되는 중합체가 혼합물 내에 합체될 정도의 속도로 솔레프 1010™ 불화폴리비닐리덴(PVDF, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 어메리카 인코오폐이티드) 12.47 g을 조금씩 첨가하였다. 정지 토크가 달성된 후(중합체 첨가를 개시하고 약 6 분 후), 온도 설정점을 120℃로 변화시키고 냉각을 개시하였다. 약 4 분동안 냉각시킨 후, 교반을 중단하고 생성된 혼합물을 뜨거운 상태로 제거하였다.

냉각시킨 후, 고형화된 혼합물 12 g을 0.25 mm(10 밀) 썬치가 사이에 배치된 2장의 폴리이미드 필름 사이에 배치한 다음, 150℃ 하의 Carver 프레스 내에 배치하였다. 90 초동안 가열한 후, 압력을 가하지 않은 상태에서 상기 프레스를 1035 kPa(150 psi)를 사용하여 5 초동안 밀폐시켰다. 폴리이미드 시이트가 여전히 부착되어 있는 생성된 필름을, 이 필름이 냉각될 때까지 20℃ 하의 15 mm 두께의 강철판 2개 사이에 배치한 후, 폴리이미드 필름을 제거하였다. 생성된 PVDF 필름을 세척한 후, 실시예 2에 기재된 바와 같이 건조시키되, 단 탄산프로필렌을 추출하는 데에는 3 x 1L 이소프로필 알콜 세정액을 사용하여 샘플 15A를 얻었다. 이 필름의 일부를 실시예 4에 기재된 바와 같이 160℃ 하에 10 분동안 순환 공기 오븐 내에서 가열하여 샘플 15B를 얻었다. 필름의 물리적 특성은 하기 표 5에 제시하였다. 연료 전지의 분극화 결과는 도 12에 제시하였다.

[표 5]

파라미터	세척/건조 후, 가열 전 (15A)	10 분동안 160℃에서 가열한 후 (15B)
캘리퍼(mm)	0.241	0.230
거열리 값(초/50 cc)	57	39
저항(ohm-cm)	1.20	0.96
전진 접촉각	143 ± 10°	141 ± 8°
후진 접촉각	87 ± 12°	87 ± 8°

실시예 16

고밀도 폴리에틸렌 중의 흑연/수퍼 S 전도성 탄소(95/5)(TIPT)

이 실시예는, 훨씬 적은 양의 탄소를 부하시켰을 때 유용한 성능이 얻어짐을 입증한 것이다. 이 필름은 실시예 1에 기재된 압출기를 사용하여 제조하고, 평활한 성형 휠(설정 온도 32℃) 상에 성형하였다. 이러한 방식으로 제조한 필름은 통상적으로 공기와 접하는 면보다 휠에 접하는 면의 공극이 보다 작았다.

모델 89 분산기(프리미어 밀 코오포레이션 제품)를 사용하여 미네랄 오일(Superla™ 화이트 미네랄 오일 제31호) 3030 g과 분산제인 OLOA 1200 57.4 g과의 혼합물에 SFC 15 1090 g을 증량적으로 첨가하여 SFG 15 흑연(현재는 텀칼로 명칭 변경된 알루미늄 세론 어메리카 인코오포레이티드, 미국 뉴저지주 페어 론 소재) 분산액을 제조하였다. 그 후, 수퍼 S 전도성 탄소(벨기에 브뤼셀 소재의 MMM nv의 MMM 카본부 제품)를 흑연 분산액에 혼합하였다. 그 후, 탄소/오일 혼합물을 150℃로 가열하고 30 분동안 150℃로 유지시키는 한편 분산기를 사용하여 계속 혼합하였다(rpm은 온도가 상승함에 따라 저하시켰다). 이 혼합물은 압출기의 원료 탱크로 옮기기 전 70℃로 냉각시켰다.

탄소/오일 혼합물을, 동시에 회전하는 이축 스크류 압출기인 Berstoff™(25 mm x 825 mm)의 제3 영역 상에 주입구 내로 펌핑하였다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, 그레이드 1285, 피나 오일 앤드 케미칼 컴패니)를 측량하여 0.61 kg(1.35 lb)/시간의 속도로 공급 영역(영역 1) 내에 공급한 후, 상기 혼합물을 기어 펌프를 사용하여 77 cc/분의 공칭 속도로 펌핑하였다. 공급 영역으로부터의 압출기 작동 양상은 199℃, 271℃, 271℃, 188℃, 188℃, 188℃, 188℃이고, 다이 온도는 188℃이었으며, 스크류 속도는 125 rpm이었다.

필름을 20.32 cm(8 인치)의 다이로 통해 32℃ 하의 평활한 성형 휠 상에 압출시켰다. 필름이 휠 상에서 미끄러지지 않도록 하여 필름의 취급을 돕기 위해 50 μm의 폴리에스테르 필름을 여전히 성형 휠 상에 존재하는 상태로 급냉시킨 후 필름의 상부에 삽입하였다. 생성된 압출 필름은 두께가 0.3 mm(12 밀)이고, 실험을 통해 측정된 전체 필름 처리 속도는 5.39 kg(11.9 lb.)/시간이었다. 따라서, 실제 탄소/오일 혼합물의 공급 속도는 4.80 kg(10.6 lb.)/시간이었다. 이것 및 공지된 조성물로부터 계산된 오일 추출 후의 필름 내 총 탄소 함량은 68.0 중량%이었다.

버트렐 423을 사용하여 15분씩 3회 세척하여 오일 및 OLOA 1200을 필름으로부터 추출하였다. 약 17.8 cm(7 인치) 폭 및 30.5 cm(12 인치) 길이의 필름 조각에 대해 1회 세척시마다 약 1 L의 용매를 사용하였다. 그 후, 이 필름 조각을 배기 후드에 매달아 건조시켜 샘플 16A를 얻었다. 이 필름 조각을 130℃ 하에 10 분동안 순환 공기 오븐 내에 매달아 샘플 16B를 얻었다. 하기 표 6에 제시된 바와 같이, 사용된 HDPE의 용점(126℃) 이상으로 필름을 가열한 결과 거열리 값이 상당히 저하되었고, 기포점이 상당히 상승하였으며, 저항은 상당히 저하되었다. 이 필름의 물리적 특성은 하기 표 6에 제시하였다. 이들 막을 사용하여 작성한 연료 전지 분극화 곡선은 도 12에 제시하였다. 16A와 16B 모두 필름의 성형 휠 측면은 MEA를 향했다. 필름 16A 및 16B의 성형 휠 측면, 공기 측면 및 단면의 사진은 각각 도 14 및 도 15에 제시하였다. SEM은 필름의 성형 휠과 공기 측면 간의 공극 크기의 차이와, 전술한 바와 같이 가열로 인해 필름 16B 전체의 공극 크기가 전반적으로 확장되었음을 말해준다.

[표 6]

파라미터	세척/건조 후, 가열 전 (16A)	10 분동안 130℃에서 가열한 후 (16B)
캘리퍼(mm)	0.285	0.274
거열리 값(초/50 cc)	245	20.8
기포점(미크론)	0.38	1.16
저항(ohm-cm)	71	1.45

하기 실시예 17 및 18에 제시한 결과는,

1. 필름을 HDPE의 용점보다 높은 온도로 가열한 후 다공성 HDPE의 일반 연신 온도(통상 약 180°F 내지 220°F)로 연신시키는 방식, 또는

2. 통상 막 내에 충전되지 않은 HDPE의 다공성 손실을 유발시키는 보다 높은 온도에서 연신시키는 방식 중 어느 하나에 의해서도 유사한 물리적 특성이 얻어진다는 것을 말해준다.

실시에 17

TIPT 막에 대한 연신 및 가열의 효과

실시에 2에 기재된 바와 같이 제조한 필름 샘플을 표 7에 제시한 바와 같이 다양하게 가열하고 연신시켰다. 이 필름은 필름 연신기(티 엠 롱 컴패니, 미국 뉴저지주 서머빌 소재)를 사용하여 연신시켰다. 필름을 지시된 온도 하의 연신기 내로 삽입한 후, 필름을 연신시키기 전 약 30 초동안 가열하였다. 약 2.54 cm/초 하에 한 방향으로 연신시키거나 또는 양 방향으로 순차적으로 연신시켰다. 연신시킨 후, 연신기 그립을 해제시키고 연신된 필름을 제거하기 전에, 필름을 약 2 분동안 연신 온도에서 어닐링 처리하였다. 표에서 연신도는 처음 크기로 나눈 최종 크기:1.25 x 1 의 연신비의 비율로 표시되며, 상기 1.25 x 1의 연신비는 필름을 25%(12.7 cm의 최종 크기, 10.2 cm의 처음 길이) 만큼 단축 연신시키는 것을 의미한다. 1.25 x 1.25는 필름을 양 방향으로 순차적으로 25% 연신시키는 것을 의미한다. 양 방향으로 동시에 양축 연신시키는 것도 가능하다.

[표 7]

실시에	처리	연신비	연신 온도(℃)	캘리퍼(mm)	기포점(μm)	거열리 값(초/50 cc)	저항(ohm-cm)
17A	미처리	-	-	0.216	0.095	426	5.5
17B	가열	-	-	0.225	0.13	210	1.0
17C	가열 후 연신	1.25 x 1	87	0.218	0.19	116	1.3
17D	연신	1.25 x 1	134	0.175	0.40	38	1.1
17E	연신	1.25 x 1.25	134	0.165	0.47	49	4.2
17F	연신	1.5 x 1	134	0.18	0.41	47	2.4

표에서, 실시예 17A는 실시예 2에서 제조한 필름에 상응하는 것이고, 실시예 17B는 실시예 3에서 제조한 필름에 상응하는 것이다. 실시예 17C의 경우, 실시예 17B로부터 제조한 필름은 연신시키기 전에 130℃로부터 실온으로 냉각시킨 다음, 연신시키기 전에 티 엠 롱 컴패니 제품의 연신기에서 93℃로 가열하였다. 실시예 17D, 17E 및 17F의 경우, 실시예 2에서와 같이 제조한 필름을 티 엠 롱 컴패니 제품의 필름 연신기에서 표 7에 기재된 바와 같은 온도로 가열한 후, 가열 단독 처리법에서와 같이 130℃로 1차 가열하는 일 없이 연신시켰다.

통상적으로, 연신 과정에 의하면, 미처리 필름(실시예 17A)에 비해 기포점이 증가하고, 거열리 값이 저하되었으며, 저항이 상승하였다. 저항이 낮은 것은 바람직한 한편, 실시예 17C 내지 17F는 저항의 상승없이 필름을 통한 가스 유동량이 증가할 수 있음을 입증해준다. 실시예 17C는, 130℃로 사전 가열한 필름을 소량으로만 연신시킨 경우에도 기포점이 상당히 증가하고 거열리 값은 상당히 저하되는 한편 저항은 유의적으로 증가하지 않음을 말해준다. 실시예 17D 내지 17F는 중합체의 용점보다 높은 온도에서 실시예 17A에서 제조한 필름을 단일 단계로 연신시킨 효과를 설명해준다. 보다 고온에서 연신시킨 결과, 기포점이 보다 많이 상승하였고, 거열리 값은 훨씬 많이 저하되었다. 저항의 변화는, 연신도가 거의 변하지 않는 경우(실시예 17D) 내지 약간 변한 경우(실시예 17E), 그리고 다소 크게 변한 경우(실시예 17F)에 따라 달랐다. 필름의 전진 접촉각 및 후진 접촉각(물)은 각각 (17D의 경우) $148^{\circ} \pm 6^{\circ}$ 및 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 이고, (17E의 경우) $153^{\circ} \pm 4^{\circ}$ 및 $98^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 이며, 실시예 17F의 경우 $156^{\circ} \pm 8^{\circ}$ 및 $104^{\circ} \pm 4^{\circ}$ 이었다. 비충전된 다공성 필름을 그 용점 또는 그 부근의 온도로 가열하면 통상적으로 붕괴되고 조밀한 비다공성 필름이 형성된다는 점에서 상기 결과는 의외의 것이었다. 실시예 17의 분극화 곡선은 도 12에 제시하였다.

하기 실시예 18에 제시한 바와 같이, 130℃에서 가열했을 때 막의 조밀화를 방해하는 데에는 고부하량의 금속 입자와 함께 HDPE의 양을 기준으로 하여 20 부피%의 탄소면 충분하다. HDPE의 피크 용점은 DSC로 측정했을 때 126℃이었다. 실시예 18은, 전도성 탄소 입자와 함께 전도성 금속 입자를 사용하면 유용한 TIPT 필름이 제조될 수 있음을 말해준다.

실시예 18

비탄소 전도성 입자가 부하된 TIPT 필름

실시예 18A

2 인치 톱날 디스크 헤드를 갖춘 분산기(프리미어 밀 코오포레이션)를 사용하여 미네랄 오일(Superla™ 화이트 미네랄 오일 제31호) 2576 g 및 OLOA 1200 359 g 중에 주요 입자 크기가 0.5 μm 인 텅스텐 분말(텔레다인 와 창, 미국 알라바마주 헨즈빌 소재) 11,574 g을 측량하여 첨가함으로써 분산액을 제조하였다. 그 후, 생성된 혼합물을 1.3 mm 강철 비이드가 50 부피% 충전되어 있는 0.25 L의 수평 분쇄기(프리미어 밀 코오포레이션)에 2 시간동안 재순환시킴으로써 분쇄시켰다. 생성된 분산액은 오일로 사전 습윤시킨 20 미크론의 로프 권사된 필터를 통해 여과하였다. 반복적으로 밀도를 체크한 후, 목적하는 타겟 밀도인 3.6358에 도달할 때까지 오일을 첨가하여 밀도를 조절하였다.

실시예 1에 기재된 바와 같이, 이 분산액은 90 rpm으로 작동하는 25 mm의 이축 스크류의 중간 영역 내로 59.6 ml/분 하에 펌핑하고, HDPE(그레이드 GM 9255, 획스트 셀라니즈 코오포레이션 제품, 현재는 피나 오일 앤드 케미칼 컴패니에서 시판하는 그레이드 1285)를 0.54 kg(1.2 lb)/시간의 속도로 압출기 주둥이 내로 중량 측정 방식으로 측량하여 주입하였다. 이 필름을 32℃로 유지된 평활한 성형 휠 상에 약 0.225 mm 두께로 성형하였다. 15 분씩 버트렐 423™로 3회 세척하여 오일을 추출한 후 배기 후드 내에서 건조시켰다. 생성된 필름은 표 8에 제시한 바와 같이 세척/건조 후, 그리고 130℃에서 10 분동안 가열한 후에 평가하였다. 건조된 필름 중의 텅스텐 중량% 측정치는 95.0이었다.

실시예 18B

전체 미립자가 73 부피%의 텅스텐 및 27 부피%의 전도성 탄소로 구성된 점을 제외하고는 미립자의 부하율이 48.3 부피%로 동일한 실시예 18A와 유사한 막을 제조하였다. 최종 막 중에 존재하는 미립자의 전체 중량%는 텅스텐과 Conductex 975™ 전도성 탄소(콜럼비안 케미칼스 컴패니)의 혼합물(96.29/3.71 중량비) 93.5%이었다.

미네랄 오일(0.863 g/cc) 2400 g과 OLOA 1200(0.92 g/cc) 300 g을 혼합하여 분산액을 제조하였다. 그 후, 2 인치의 톱날 디스크 헤드가 설치된 분산기(프리미어 밀 코오포레이션)를 사용하여 이 혼합물 내에 텅스텐(19.35 g/cc) 8880 g을 첨가하였다. Conductex 975(2.0 g/cc) 341 g을 조금씩 첨가하였다. 탄소의 습윤을 도모하도록 가열을 개시하여 분산액의 점도를 저하시켰다. 그 후, 분산액을 20 분동안 150℃로 가열하였다. 뜨거운 분산액을 3500 rpm으로 작동하는 0.25 L의 수평 분쇄기를 통해 1 시간동안 재순환시켰다. 상기 분쇄기에는 1.3 mm의 강철 비이드가 80 부피% 충전되어 있었다. 25℃ 하에 최종 밀도가 2.8922 g/cc에 도달할 때까지 미네랄 오일을 더 첨가하여 분산액의 밀도를 조절하였다.

실시예 1에 기재된 바와 같이, 분산액을 90 rpm으로 작동하는 25 mm의 이축 스크류의 중간 영역 내로 59.6 ml/분 하에 펌핑하고, HDPE(그레이드 GM 9255, 획스트 셀라니즈 코오포레이션 제품, 현재는 피나 오일 앤드 케미칼 컴패니에서 시판하는 그레이드 1285)를 0.54 kg(1.2 lb)/시간의 속도로 압출기 주둥이 내에 중량 측정 방식으로 측량하여 주입하였다. 이 필름을 32℃로 유지된 평활한 성형 휠 상에서 약 0.225 mm 두께로 성형하였다. 15 분씩 버트렐 423™로 15 분씩 3회 세척하여 오일을 추출한 후 배기 후드 내에서 건조시켰다. 생성된 필름은 표 8에 제시한 바와 같이 세척/건조 후, 그리고 130℃에서 10 분동안 가열한 후에 평가하였다.

[표 8]

실시예	처리	캘리퍼 (mm)	기포점 (μm)	거열리 값 (초/50 cc)	저항 (ohm-cm)
18A(1)	미처리	0.24	0.27	135	> 10^6
18A(2)	130℃/10 분	0.163	0.071	*	> 10^6
18B(1)	미처리	0.173	0.10	317	101
18B(2)	130℃/10 분	0.133	0.18	152	3.5
* 거열리 측정 기구에서 필름이 파손됨					

상기 표 8에 제시한 데이터는, 필름을 가열하였을 때 허용적으로 낮은 저항, 저하된 거열리 값 및 상승한 기포점을 달성하기 위해 적어도 소량의 전도성 탄소를 함유시킨 경우에는, 탄소 이외의 전도성 입자를 사용하여 본 발명에 유용한 TIPT 필름을 제조할 수 있음을 말해준다.

실시에 19 내지 27

탄소 부하된 다공성 PTFE 막 - PF 공정

실시에 19 내지 27에서는, 미국 특허 제5,071,610호에 교시된 통상의 방법을 이용하여 탄소 부하된 테플론(등록상표) 매체를 제조하였다. 간략히, 탄소 입자, 액상 분산제 및 PTFE 분말을 손으로 혼합하여 퍼티 유형의 괴상체를 형성시킴으로써 다공성의 전도성 테플론(등록 상표)계 막을 제조하였다. 그 후, 상기 괴상체를 가열된 분쇄기(모델 4037, 미국 뉴저지주 노스 버겐 소재의 릴라이어블 러버 앤드 플라스틱 머쉬너리 컴패니 인코오포레이티드 제품)에 여러 번 통과시켰다. 통과시에는, 샘플을 반복적으로 겹치고 회전시켰으며 분쇄기 통과시마다 분쇄기의 간격을 줄였다. 그 후, 최종 막 시이트를 배기 오븐 내에서 분산제의 비점보다 높은 온도로 가열하여 분산제를 제거하였다.

모든 실시예에 사용된 분산제는 Fluorinert™, FC-40(비점=155℃)의 고도로 플루오르화된 전자액으로서, 3엠 컴패니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)에서 시판되는 것이었다. PF 공정에 플루오르화된 분산제를 사용하는 방법은 미국 특허 제 5,113,860호에 기재되어 있다.

건성 형태로 제공되는 테플론(등록 상표) 결합제는 PTFE 유형의 6-C(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰 케미칼 컴패니 제품)이었다. 탄소 입자는 카본 블랙 물질 및/또는 탄소 섬유로 구성되었다. 각 실시예에서는 카본 블랙 물질을 확인하였다.

탄소 섬유는 스트렘 케미칼스 인코오포레이티드(미국 매사추세츠주 뉴베리포트 소재)에서 입수한 것으로 카탈로그 번호 06-0140이었다. 약 6 mm 길이 x 0.001 cm 직경의 섬유를 함께 무작위로 다발 형태로 묶고 사용 하기 전에 물리적으로 분산되도록 하였다. 이 과정은, 섬유 다발을 청동 강도 브러쉬로 솔질하여 분리된 섬유를 미국 표준 시험용 체(미국 오하이오 멘터 소재의 W.S. 타일러 인코오포레이티드 제품)에 부은 후, 체(100 메쉬) 진탕기(미국 오하이오 멘터 소재의 W.S. 타일러 인코오포레이티드) 상에서 1 시간동안 진탕하였다. 그후, 개별 탄소 섬유를 카본 블랙과 혼합하고, 테플론(등록 상표)과 Fluorinert 혼합물에 첨가하였다.

하기 실시예에서는, 몇 개의 탄소/PTFE 합성 막의 거열리 값, 저항, 접촉값 및 연료 전지 성능을 이전 실시예에 기재한 ELAT™ PTFE/탄소 물질과 비교하였다.

실시에 19

PTFE/카본 블랙(95%) 막

카본 블랙(Vulcan XC72R, 미국 매사추세츠주 월탐 소재의 카본 코오포레이션 제품, 평균 입경 30 nm)을 PTFE 0.263 g 및 Fluorinert™FC-40 40 g과 혼합하였다. 이 혼합물을 손으로 반죽하고 전술한 바와 같이 다공성의 전도막(0.38 mm 두께)으로 성형하였다. 이 막을 180℃ 하의 배기 오븐 내에서 1 시간동안 건조시켰다. 생성된 막(약 37.5 cm x 30 cm)은 약 95 중량%의 탄소를 함유하였다.

막(도 9)에서 측정된 거열리 값은 37 초/10 cc이었다.

실시에 20

PTFE 및 카본 블랙/탄소 섬유(89/6) 혼합물을 포함하는 막

카본 블랙(타입 Vulcan XC72R) 4.7 g, 0.3 g의 탄소 섬유(스트렘 케미칼스 인코오포레이티드)를 0.263 g의 PTFE 및 40 g의 Fluorinert™FC-40과 혼합하였다. 이 혼합물을 손으로 반죽하고 0.38 mm 두께의 다공성 전도막으로 성형하였다. 이 막을 160℃ 하의 배기 오븐 내에서 1 시간동안 건조시켰다. 그 후, 절반을 포갠 후 0.30 mm의 두께가 될 때까지 분쇄기 롤에 통과시켰다. 크기가 약 37.5 cm x 30 cm인 생성된 막은 약 95 중량%의 총 탄소, 89%의 카본 블랙 및 6%의 탄소 섬유로 구성되었다.

거열리 측정값은 21.5 초/10 cc이었다(도 9). 0.51 cm의 두께로 압축시킨 5 cm² 크기의 막 2개의 저항을 실시예 6에 기재된 바와 같이 연료 전지 시험용 전지에서 측정한 결과 4.0 밀리옴인 한편, ELATTM참고용 물질의 유사한 크기의 조각 2개의 저항은 5.7 밀리옴이었다(도 10 참조). 이는 0.94 ohm-cm의 벌크 저항에 상응하는 값이었다.

실시예 21

PTFE 및 카본 블랙/탄소 입자 혼합물을 포함하는 막

Vulcan XC72R 카본 블랙 3.0 g과 Norit SX1 탄소 입자 2.0 g(평균 입자 크기 32~75 μ m)(미국 조지아주 아틀란타 소재의 어메리칸 노릿 컴패니 인코오포레이티드 제품)을 PTFE 0.263 g 및 FluorinertTM FC-40과 혼합하였다. 이 혼합물을 손으로 반죽하고 전술한 바와 같이 0.36 mm 두께의 다공성 전도막으로 성형하였다. 이 막을 배기 오븐 내에서 건조시켰다. 생성된 막은 약 95 중량%의 탄소, 57 중량%의 카본 블랙 및 38 중량%의 탄소 입자로 구성되었다.

거열리 측정값은 35 초/10 cc이었다(도 9). 0.076 cm의 두께로 압축시킨 5 cm² 크기의 막 2개의 저항은 4.0 밀리옴이었다(도 10 참조). 이는 0.26 ohm-cm의 벌크 저항에 상응하는 값이었다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 153° $\pm$ 4° 및 113.7° $\pm$ 1.6°이었다.

실시예 22, 23, 26 및 27의 경우, 동일한 촉매 코팅된 이온 전도막을 사용하여 다른 전극 백킹 물질 샘플에 대한 연료 전지 분극화 곡선을 얻었다. 시험은, 하나의 시험을 완료한 후 전지를 개방하고, 전극 백킹 층을 제거한 후, 이들을 다음의 전극 백킹 층으로 교체하는 방식으로 실시하였다. 도 11에서, 샘플을 각 실시예를 참조하여 시험한 순서는, 실시예 22, 실시예 23, 실시예 26, 실시예 27 및 ELAT 대조예 순이었다. 촉매화된 Nafion 115 이온 전도막의 전체 성능은 ELAT 대조예를 사용하여 최종 샘플에 대해 산출한 것이기 때문에, 전극 백킹 층의 교환이 촉매화된 막을 손상시키지는 않았다. 도 9 및 도 10에 제시된 이들 실시예의 저항 및 거열리 측정값으로부터 알 수 있듯이, 전체 전지 성능의 유의적인 차이는 단지 저항 또는 단순히 다공도에만 기인한 것일 수는 없다. 음극 수 유출층을 통해 산소 제한 확산으로 인한 실시예 26 샘플의 전류 제한 성능은, 일련의 나머지 실시예에 비해 보다 낮은 다공성(보다 높은 거열리 값) 및 훨씬 낮은 후진 접촉각(107.5°)과 가장 연관이 있는 것으로 판단된다. 이들 실시예는, 사용된 탄소 입자 유형의 습윤 특성이 후진 접촉각에 영향을 미치기 때문에 매우 중요하다는 것을 입증해준다.

실시예 22

PTFE 및 카본 블랙/탄소 섬유(87/8)를 포함하는 막

Vulcan XC72R 카본 블랙 4.6 g 및 탄소 섬유(스트렘 케미칼스 인코오포레이티드) 0.4 g을 0.263 g의 PTFE 및 40 g의 FluorinertTM FC-40과 혼합하였다. 이 혼합물을 손으로 반죽하고 0.28 mm 두께의 다공성 전도막으로 성형하였다. 이 막을 165°C 하의 배기 오븐 내에서 2 시간동안 건조시켰다. 생성된 막은 약 95 중량%의 전체 탄소, 87 중량%의 카본 블랙 및 약 8%의 탄소 입자를 포함하였다.

거열리 측정값은 2.1 초/10 cc이었다(도 9). 0.058 cm의 두께로 압축시킨 5 cm² 크기의 막 2개의 저항은 9.6 밀리옴이었다(도 10 참조). 이는 0.82 ohm-cm의 벌크 저항에 상응하는 값이었다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 154° $\pm$ 7° 및 132° $\pm$ 4°이었다.

이 실시예에서 제조한 전극 백킹 층의 연료 전지 성능은 실시예 9에 기재한 바와 같이 나노 구조의 전극을 갖춘 NafionTM115 막계 3층 MEA를 사용하여 측정하였다. 도 11은 본 발명의 이 막과 다른 5층 MEA의 성능 뿐 아니라, ELATTM참고 물질로 제조한 전극 백킹 층의 성능을 나타낸 것이다. 이 실시예에서 제조한 막의 0.5 볼트 하의 전류 밀도는 0.7 A/cm²이었다. 도 11에 제시한 연료 전지 전극화 곡선을 산출하기 위해, 연료 전지를 80°C의 온도, 207 Kpa의 수소 압력, 414 Kpa의 산소 압력 및 1 표준 리터/분의 유속 하에 작동시키고, 양극/음극 가습화 온도는 각각 115°C 및 80°C이었다.

실시예 23

PTFE 및 카본 블랙/탄소 섬유(78/7)를 함유하는 막

쇼위니간(Shawinigan) C-55 카본 블랙 4.6 g 및 탄소 섬유(스트렘 케미칼스 인코오포레이티드) 0.4 g을 PTFE 0.90 g 및 Fluorinert™FC-40 45g과 혼합하였다. 이 혼합물을 손으로 반죽하고 0.41 mm 두께의 다공성 전도막으로 성형하였다. 배기 오븐 내에서 건조시킨 후, 생성된 막은 약 85 중량%의 탄소, 78 중량%의 카본 블랙 및 약 7%의 탄소 섬유로 구성되었다.

거열리 측정값은 6.2 초/10 cc이었다(도 9). 0.058 cm의 두께로 압축시킨 5 cm² 크기의 막 2개의 저항은 10.6 밀리옴이었다(도 10 참조). 이는 0.90 ohm-cm의 벌크 저항에 상응하는 값이었다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 157° ± 5° 및 137° ± 9°이었다.

이 실시예에서 제조한 전극 백킹 층의 연료 전지 성능은 전술한 바와 같이 측정하였다. 0.5 볼트 하의 전류 밀도는 0.95 A/cm²이었다.

실시예 24

PTFE 및 카본 블랙(92%)을 함유하는 막

이 막은, 전체 탄소 부하물이 92 중량%의 Vulcan XC72R인 점을 제외하고는 실시예 19에 기재한 바와 같이 제조하였다. 막의 두께는 0.25 mm 이었다.

거열리 측정값은 24 초/10 cc이었고(도 9), 막의 저항은 20.5 밀리옴이었다(도 10 참조). 이는 1.92 ohm-cm의 벌크 저항에 상응하는 값이었다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 156° ± 8° 및 96° ± 5°이었다.

실시예 25

PTFE 및 카본 블랙(95%)을 함유하는 막

이 막은, 막 두께를 다르게 한 점을 제외하고는 실시예 19에서와 동일한 성분들을 사용하여 제조하였다. 생성된 막은 약 95 중량%의 카본 블랙을 함유하였고 두께는 0.32 mm이었다.

거열리 측정값은 73 초/10 cc이었고(도 9), 막 저항은 5.0 밀리옴이었으며(도 10 참조). 벌크 저항은 0.39 ohm-cm이었다.

실시예 26

PTFE 및 카본 블랙(90%)을 함유하는 막

KetJen-600J 카본 블랙을 사용하여 실시예 19에 기재한 바와 같이 90 중량의 탄소를 함유하는 막을 제조하였다. 다공성 전도막의 두께는 0.28 mm이었다.

거열리 측정값은 27 초/10 cc이었고(도 9), 5 cm² 크기의 막 2개의 저항은 5.0 밀리옴이었으며(도 10 참조), 벌크 저항은 0.48 ohm-cm이었다. 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 161° ± 8.5° 및 107.5° ± 5°이었다.

이 실시예에서 제조한 전극 백킹 층의 연료 전지 성능은 전술한 바와 같이 측정하고 도 11에 제시하였다. 0.5 볼트 하의 전류 밀도는 0.28 A/cm²이었다.

실시예 27

PTFE 및 카본 블랙(85%)을 함유하는 막

쇼위니간(Shawinigan) C-55 카본 블랙을 사용하여 실시예 19에 기재한 바와 같이 85 중량%의 탄소를 함유하는 막을 제조하였다. 다공성의 전도막은 두께가 0.39 mm이었다.

벌크 저항이 0.88 ohm-cm일 때, 거열리 측정값은 4.4 초/10 cc이었고(도 9), 5 cm² 크기의 막 2개의 저항은 13.4 밀리옴이었다(도 10 참조). 전진 접촉각 및 후진 접촉각은 각각 157.5° ± 7° 및 141° ± 12°이었다.

이 실시예에서 제조한 전극 백킹 층의 연료 전지 성능은 전술한 바와 같이 측정하여 도 11에 제시하였다.

실시예 28

TIPT 필름 비대칭의 효과

실시예 16B에 기재된 탄소 충전된 HDPE 막(열 처리 막)은, 이온 전도막에 NafionTM115를 사용하고, 전극 백킹 층을 버트렐 423으로 추출한 점을 제외하고는 실시예 9 내지 14에 대해 전술한 바와 같은 조건 하에 연료 전지 내에서 평가하였다. 실시예 28A에서는, 급냉 과정 동안 평활한 성형 휠에 대향하는 필름 측면이 촉매 처리된 막과 반향하도록 배치시켰다. 실시예 28B에서는, 동일한 필름을 필름의 성형 휠 측면이 촉매 처리된 막과 대향하도록 배치시켰다. 성형 휠 및 16B 필름의 공기 측면의 SEM 사진은 도 15에 제시하였고, 열 처리하지 않은 상응하는 필름은 도 14에 제시하였다. 연료 전지 결과는 도 13에 제시하였다. 이 결과는, 필름의 성형 휠 측면이 촉매 처리된 막에 대해 대향하도록 배치된 실시예 28B의 성능이 상당히 우수한 것으로 나타났다. 도 15에 제시된 SEM 결과로부터 알 수 있듯이, 필름 층 다음에 보다 작은 공극 및 보다 조밀한 표면층을 갖춘 촉매 처리 막이 존재하는 경우에 우수한 결과가 얻어진다. 도 16은, 실시예 14에 상응하는 UHMWPE 필름을 열 처리한 경우와 열 처리하지 않은 경우의 SEM 사진을 제시한 것이다.

전술한 실시 형태는 대표적인 예를 제시한 것이며, 이것에 의해 본 발명이 국한되는 것은 아니다. 청구 범위 내에 포함되는 본 발명의 또다른 실시 형태도 또한 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 이온 전도성 막,

상기 제1 주표면 및 제2 주표면에 인접한 촉매, 및

중합체 매트릭스 및 이 중합체 매트릭스 내에 매립되어 있는 45 중량% 내지 98 중량%의 전기 전도성 입자를 포함하는 것으로 상기 촉매에 인접하는 다공성의 전기 전도성 중합체 필름

을 포함하는 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체 필름의 거열리 값은 50 초/50 cc 미만이고, 상기 중합체 매트릭스는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(프로필 비닐 에테르))공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 중합체를 포함하는 것인 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 전기 전도성 입자는 탄소를 포함하고, 상기 다공성 중합체 필름은 전기 저항이 20 ohm-cm 미만인 것인 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 촉매 물질은 나노구조의 부재에서 상기 이온 전도성 막과 상기 다공성의 전기 전도성 중합체 필름 사이의 계면에 배치되는 것인 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 5.

제1 주표면 및 제2 주표면을 갖는 이온 전도성 막,

상기 제1 주표면 및 제2 주표면에 인접한 촉매, 및

전기 전도성 입자 및 피브릴화된 PTFE 피브릴의 다공성 매트릭스를 포함하는 것으로 상기 촉매에 인접한 다공성의 전기 전도성 중합체 필름

을 포함하는 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 촉매 물질은 상기 이온 전도성 막과 상기 다공성의 전기 전도성 중합체 필름 사이의 계면에 배치되는 것인 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 전도성 입자는 탄소를 포함하고, 상기 다공성 중합체 필름은 거열리 값이 50 초/50 cc 미만이며, 상기 다공성 중합체 필름은 전기 저항이 20 ohm-cm 미만인 것인 전기 화학적 막 전극 조립체.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 따라 제조한 기체 투과성의 전기 전도 다공성 필름을 각각 포함하는 전극 백킹 층을 중합체 이온 전도성 막의 양 측면 상에 배치하는 단계를 포함하고, 촉매 층은 각각 상기 이온 전도성 막과 상기 전극 백킹 층 각각의 사이에 배치하는 것인, 전기 화학적 막 전극 조립체를 제조하는 방법.

청구항 12.

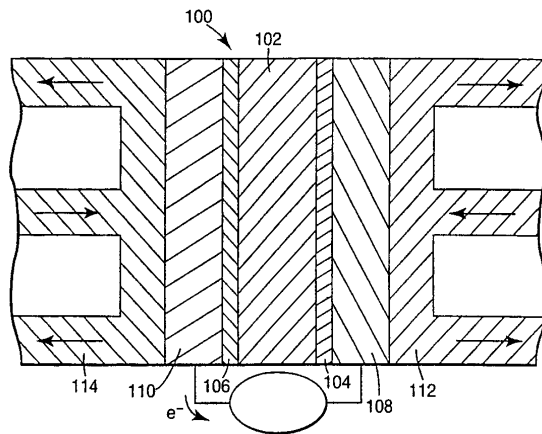
삭제

청구항 13.

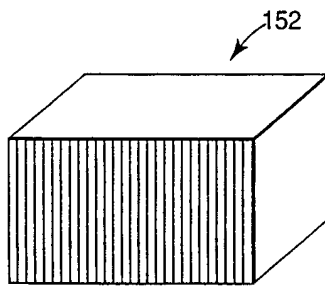
삭제

도면

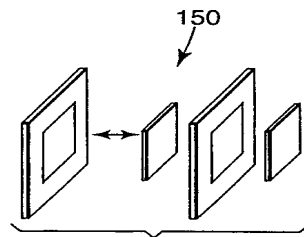
도면1



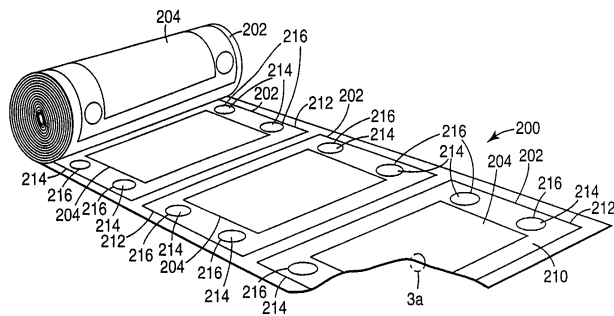
도면2



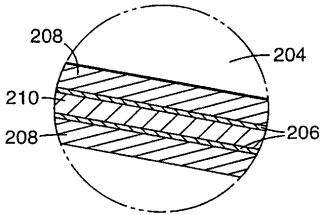
도면2a



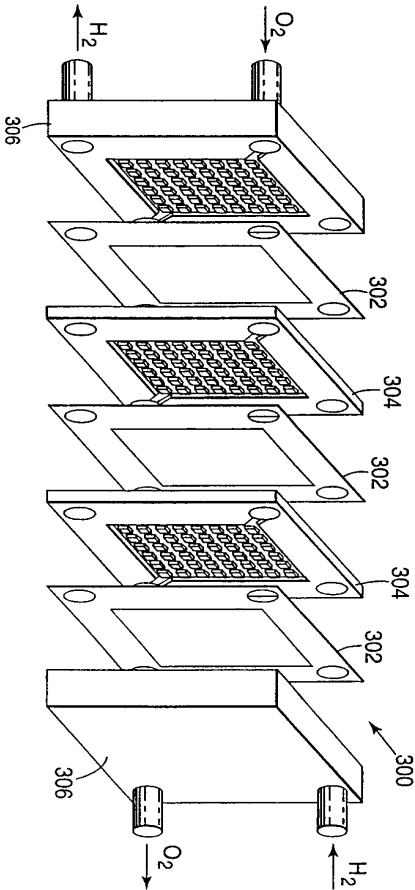
도면3



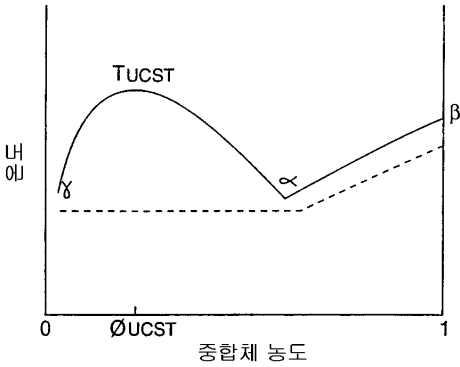
도면3a



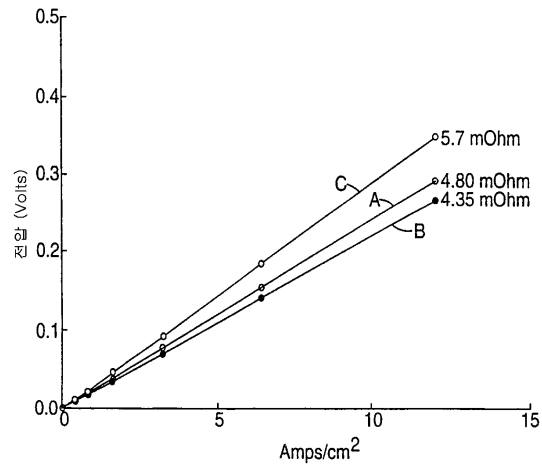
도면4



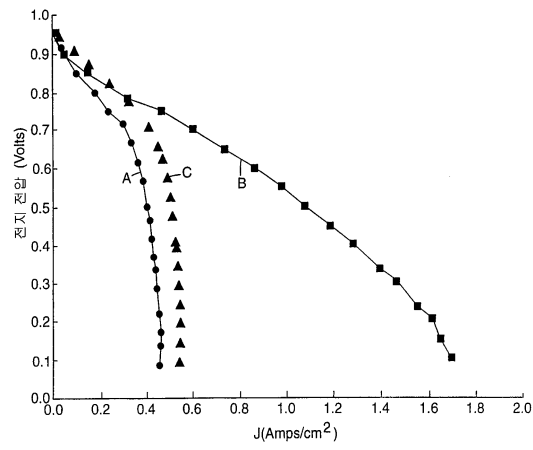
도면5



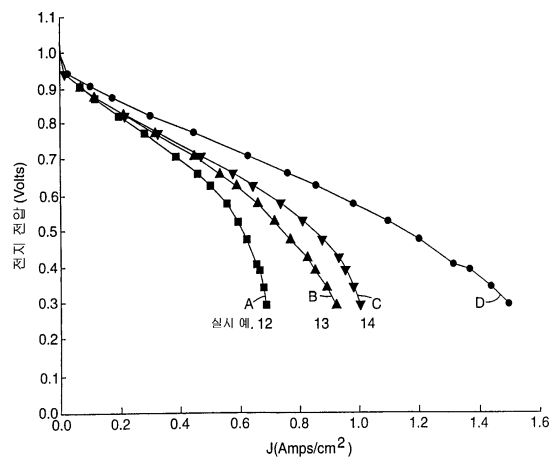
도면6



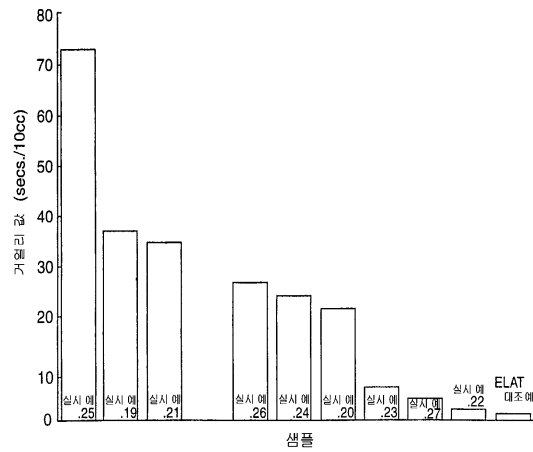
도면7



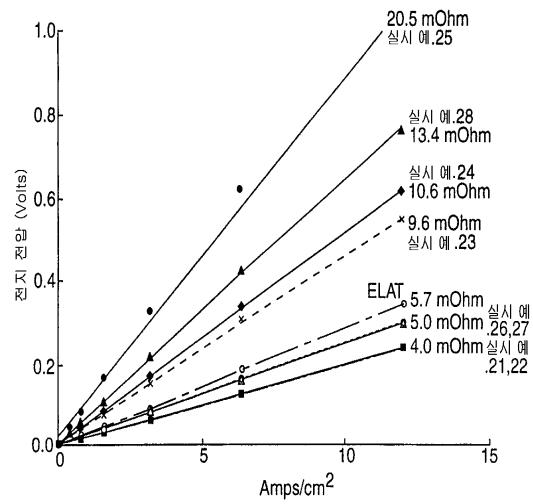
도면8



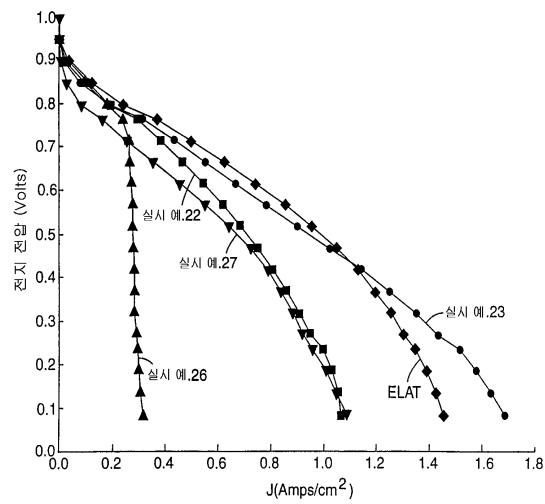
도면9



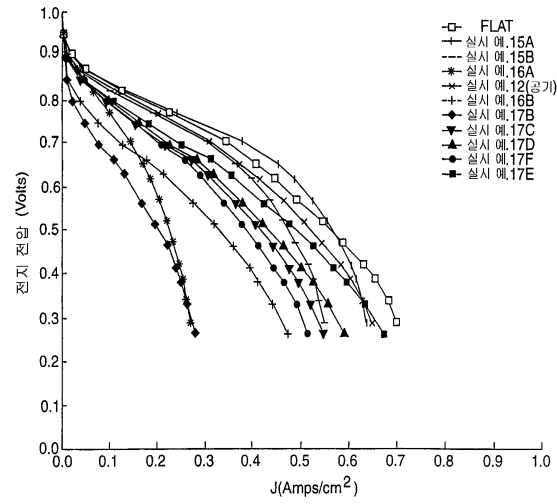
도면10



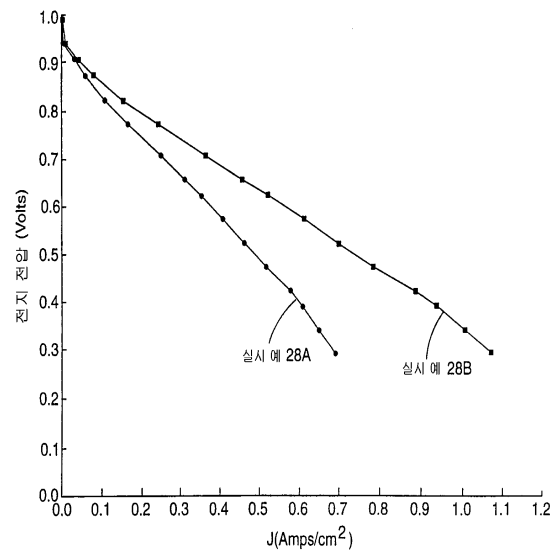
도면11



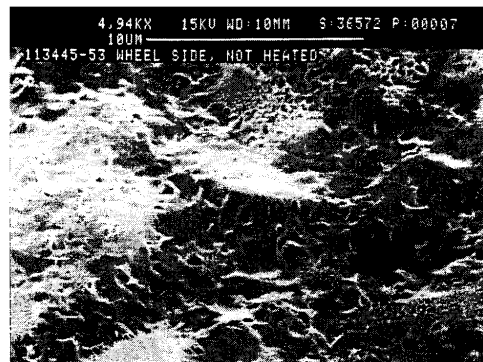
도면12



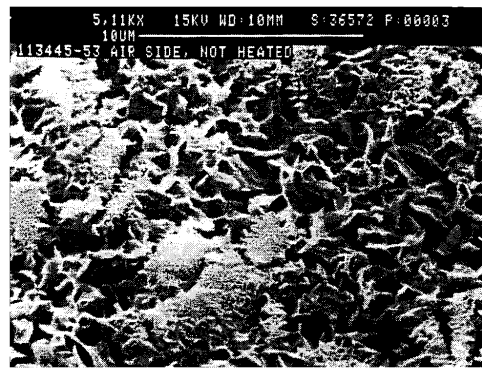
도면13



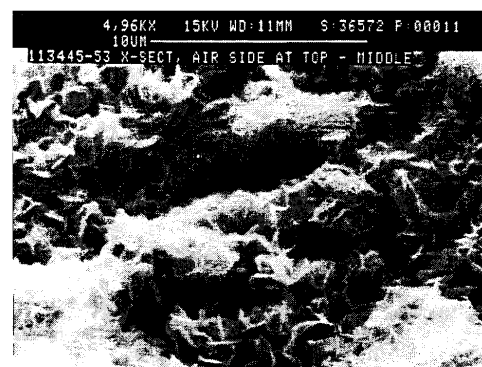
도면14a



도면14b



도면14c



도면15a



도면15b



도면15c



도면16a



도면16b

