



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0075035
(43) 공개일자 2008년08월13일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>H01M 4/86</i> (2006.01) <i>H01M 4/88</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/92</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7017600
 (22) 출원일자 2008년07월18일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년07월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/048985
 국제출원일자 2006년12월21일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/085149
 국제공개일자 2008년07월17일
 (30) 우선권주장
 60/752,996 2005년12월21일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
 마아켓트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자
 페리야사미, 무칸
 미국 19810 델라웨어주 월밍톤 펜닝톤 드라이브
 2623
 쉬바르츠, 조-안, 티.
 미국 19317 펜실베이니아주 차즈 포트 맥콤 레인
 838
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김영, 양영준, 양영환</p> |
|---|---|

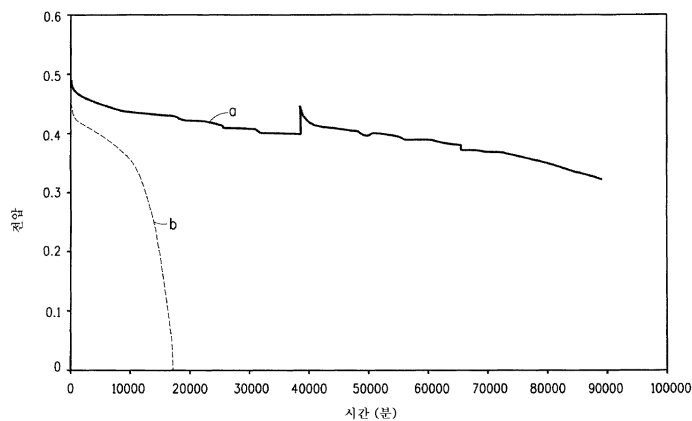
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체

(57) 요약

양성자 교환막, 양극 전극 및 음극 전극을 포함하는 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체가 제공된다. 양성자 교환막은 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어진다. 양극 전극은 입자상 탄소 상에 지지된 백금 및 루테튬의 양극 전극촉매 및 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어지고, 양극 전극 내 금속 부하는 3 mg/cm² 미만이다. 음극 전극은 입자상 탄소 상에 지지된 백금의 음극 전극촉매 및 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어지고, 음극 전극 내 금속 부하는 3 mg/cm² 미만이다. 또한 이러한 막 전극 조립체로 이루어진 유기/공기 연료전지도 제공된다. 또한 유기/공기 연료전지에서 이러한 막 전극 조립체를 작동시키는 방법도 제공된다.

대표도



(72) 발명자

아브도우, 모하메드

미국 19317 펜실베니아주 차즈 포트 매스터스 웨이
1606

탄넨바움, 하베이, 피.

미국 19096 펜실베니아주 윈네우드 오버브룩 파크
웨이 9

특허청구의 범위

청구항 1

서로 반대편의 제 1 면 및 제 2 면을 갖는, 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어진 양성자 교환막;

막의 상기 제 1 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 양극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합제로 이루어진 양극 전극(여기서 상기 양극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 양극 금속으로 이루어지는데, 양극 금속은 백금 및 루테튬으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테튬 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소를 이루어서, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임); 및

막의 상기 제 2 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 음극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합제로 이루어진 음극 전극(여기서 상기 음극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 음극 금속으로 이루어지는데, 음극 금속은 백금으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소를 이루어서, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임)을 포함하는

유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 양극 전극촉매가 본질적으로 백금, 루테튬 및 입자상 탄소를 이루어진 막 전극 조립체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 양극 전극촉매가 40 내지 60 중량%의 백금, 20 내지 40 중량%의 루테튬, 및 20 내지 30 중량%의 입자상 탄소를 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 음극 전극촉매가 본질적으로 백금 및 입자상 탄소를 이루어진 막 전극 조립체.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 음극 전극촉매가 60 내지 80 중량%의 백금 및 20 내지 40 중량%의 입자상 탄소를 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하가 2.5 mg/cm² 미만이고, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하가 2.5 mg/cm² 미만인 막 전극 조립체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하가 2 mg/cm² 미만이고, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하가 2 mg/cm² 미만인 막 전극 조립체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하와 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하의 합이 5 mg/cm² 미만인 막 전극 조립체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하와 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하의 합이 3.5 mg/cm² 미만인 막 전극 조립체.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 양성자 교환막이 본질적으로 산 형태의 퍼플루오르화 술폰산 막으로 이루어진 막 전극 조립체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 양극 전극 및 음극 전극 둘 다에 포함된 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체가 본질적으로 양성자 형태의 퍼플루오르화 술폰산 막으로 이루어진 막 전극 조립체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 양성자 교환막이 본질적으로 산 형태의 퍼플루오르화 술폰산 막으로 이루어지고, 양극 전극 및 음극 전극 둘 다에 포함된 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체가 본질적으로 산 형태의 퍼플루오르화 술폰산 막으로 이루어진 막 전극 조립체.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 양극 및 음극 전극이 중합체 교환막의 서로 반대편의 제 1 및 제 2 면에 직접 부착된 막 전극 조립체.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 양극 및 음극 전극이 중합체 교환막의 서로 반대편의 제 1 및 제 2 면 상에 코팅된 막 전극 조립체.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 양성자 교환막의 제 1 면 상에 배치된 제 1 전기전도성 기체 확산 기재(여기서 상기 양극 전극은 상기 제 1 전도성 기체 확산 기재와 양성자 교환막의 제 1 면 사이에 배치되고, 상기 양극 전극은 제 1 전도성 기체 확산 기재에 부착되고, 양성자 교환막의 제 1 면과 직접 접촉함); 및

양성자 교환막의 제 2 면 상에 배치된 제 2 전기전도성 기체 확산 기재(여기서 상기 음극 전극은 상기 제 2 전도성 기체 확산 기재와 양성자 교환막의 제 2 면 사이에 배치되고, 상기 음극 전극은 제 2 전도성 기체 확산 기재에 부착되고, 양성자 교환막의 제 2 면과 직접 접촉함)를 추가로 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 전기전도성 기체 확산 기재가 탄소-섬유를 기재로 하는 종이 또는 천인 막 전극 조립체.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 입자상 탄소가 난층 (turbostratic) 또는 흑연 탄소인 막 전극 조립체.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 양극 전극촉매가 양극 전극촉매 입자의 형태이고, 상기 음극 전극촉매가 음극 전극촉매 입자의 형태이고, 양극 및 음극 전극촉매 입자의 98 % 이상이 10 마이크로미터 미만의 입경을 갖는 막 전극 조립체.

청구항 19

제 1 항의 막 전극 조립체를 포함하는 유기/공기 연료전지.

청구항 20

(a) 서로 반대편의 제 1 면 및 제 2 면을 갖는, 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어진 양성자 교환막을 제공하고;

(b) 막의 상기 제 1 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 양극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진 양극 전극(여기서 상기 양극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 양극 금속으로 이루어지는데, 양극 금속은 백금 및 루테튬으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테튬 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소를 이루고, 양

극 전극 내 양극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임)을 형성하고;

(c) 막의 상기 제 2 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 음극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합제로 이루어진 음극 전극(여기서 상기 음극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 음극 금속으로 이루어지는데, 음극 금속은 백금으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지고, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임)을 형성함을 포함하는,

유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체의 형성이

고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금 및 루테튬의 양극 전극촉매 입자, 및 용매로 이루어진 양극 전극촉매 잉크(여기서 이러한 양극 전극촉매 입자의 98 % 이상은 직경이 10 마이크로미터 미만임)를 제조하는 단계;

양극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 양극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 양극 전극을 형성하는 단계;

고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금의 음극 전극촉매 입자, 및 용매로 이루어진 음극 전극촉매 잉크(여기서 이러한 음극 전극촉매 입자의 98 % 이상은 직경이 10 마이크로미터 미만임)를 제조하는 단계; 및

음극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 음극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 음극 전극을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서, 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체의 형성이

술폰닐 플루오라이드 말단기를 갖는 퍼플루오르화 중합체인 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금 및 루테튬, 및 플루오르화 용매로 이루어진 양극 전극촉매 잉크를 제조하는 단계;

양극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 양극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 양극 전극을 형성하는 단계;

술폰닐 플루오라이드 말단기를 갖는 퍼플루오르화 중합체인 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금, 및 플루오르화 용매로 이루어진 음극 전극촉매 잉크를 제조하는 단계;

음극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 음극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 음극 전극을 형성하는 단계;

양극 및 음극 전극을 양성자 교환막의 서로 반대편의 면들에 적용하는 단계; 및

양극 전극 및 음극 전극의 이온교환 중합체 내의 술폰닐 플루오라이드 말단기를, 가수분해 처리한 후 산교환시킴으로써, 산 말단기로 변환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서, 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체의 형성이

술폰산 말단기를 갖는 퍼플루오르화 중합체인 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금 및 루테튬, 및 용매로 이루어진 양극 전극촉매 잉크를 제조하는 단계;

양극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 양극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 양극 전극을 형성하는 단계;

술폰산 말단기를 갖는 퍼플루오르화 중합체인 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 입자상 탄소 상에 지지된 백금, 및 용매로 이루어진 음극 전극촉매 잉크를 제조하는 단계;

음극 전극촉매 잉크의 코팅을 형성하고 음극 전극촉매 잉크로부터 용매를 제거함으로써 음극 전극을 형성하는

단계; 및

양극 및 음극 전극을, 양성자 형태의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 이루어진 양성자 교환막의 서로 반대편의 면들에 적용하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 24

(a) 서로 반대편의 제 1 면 및 제 2 면을 갖는, 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어진 양성자 교환막을 제공하고;

(b) 막의 상기 제 1 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 양극 전극촉매 및 20 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진 양극 전극(여기서 상기 양극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 양극 금속으로 이루어지는데, 양극 금속은 백금 및 루테튬으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테튬 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지고, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임)을 형성하고;

(c) 막의 상기 제 2 면에 인접하게 위치한, 50 내지 90 중량%의 음극 전극촉매 및 15 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진 음극 전극(여기서 상기 음극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 음극 금속으로 이루어지는데, 음극 금속은 백금으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이며, 상기 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지고, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만임)을 형성하고;

(d) 양극 전극과 음극 전극 사이에 전기회로를 형성하고;

(e) 상기 전기회로에서 전류가 발생하도록, 액체 유기 연료를 양극 전극에 공급하고 산소를 음극 전극에 공급하는 것을 포함하는

유기/공기 연료전지의 막 전극 조립체를 작동시키는 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 액체 유기 연료가 메탄올, 에탄올, 포름알데히드, 포름산 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 액체 유기 연료가 메탄올인 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 막 전극 조립체, 이러한 조립체의 제조 방법, 및 직접 메탄올 연료전지와 같은 유기/공기 연료전지의 이러한 조립체의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 전기화학전지는 일반적으로 전해질에 의해 분리된 양극 전극 및 음극 전극을 포함한다. 전기화학전지의 잘 공지된 용도는 전해질로서 양성자 교환막(PEM)을 사용하는 연료전지(연료 및 산화제를 전기에너지로 변환시키는 전지)를 위한 스택이다. 이러한 연료전지에서, 수소 또는 메탄올과 같은 반응물 또는 환원 기체는 양극 전극에 공급되고, 산소 또는 공기와 같은 산화제는 음극 전극에 공급된다. 환원 기체는 양극 전극의 표면에서 전기화학적으로 반응하여 수소 이온 및 전자를 생성한다. 전자는 외부 부하 회로로 전도된 후에 음극 전극으로 되돌아가는 반면, 수소 이온은 전해질을 통해 음극 전극으로 옮겨지고, 여기서 이것은 산화제 및 전자와 반응하여 물을 생성하고 열에너지를 발생시킨다.

<3> 연료전지는 전형적으로, 각각 PEM, 양극 전극 및 음극 전극을 포함하는 막 전극 조립체(MEA) 및 기타 임의적 성분으로 이루어진 스택 또는 조립체로서 형성된다. 연료전지는 전형적으로, 각각의 전극과 전기적으로 접촉하고 반응물의 전극으로의 확산을 허용하고 기체 확산층, 기체 확산 기재 또는 기체 확산 배킹으로서 공지된 다공질 전기전도성 시트 재료도 포함한다. 전극촉매가 PEM 상에 코팅된 경우, MEA는 촉매-코팅된 막(CCM)을 포함한다

고 지칭된다. 전극촉매가 기체 확산층 상에 코팅된 또다른 경우, MEA는 기체 확산전극(GDE)을 포함한다고 지칭된다.

- <4> 가장 효율적인 연료전지는 연료로서 순수한 수소 및 산화제로서 산소를 사용한다. 그러나, 순수한 수소를 사용하는 것은, 비교적 많은 비용 및 저장 문제를 포함하여, 단점을 갖고 있다고 알려져 있다. 따라서, 순수한 수소 이외의 연료를 사용하여 연료전지를 작동시키려는 시도가 수행되어 왔다. 유기/공기 연료전지에서는, 메탄올, 에탄올, 포름알데히드 또는 포름산과 같은 유기 연료가 양극에서 이산화탄소로 산화되는 반면, 공기 또는 산소가 음극에서 물로 환원된다. 유기 연료를 사용하는 연료전지는, 부분적으로는 유기 연료의 높은 비에너지 때문에, 고정형 및 휴대형 전지 용도 둘 다에서 매력적이다. 이러한 유기/공기 연료전지 중 하나가, 유기 연료가 직접 양극으로 공급되고 여기서 연료가 산화되는 "직접 산화" 연료전지이다. 직접 메탄올 연료전지는 이러한 연료전지 시스템 중 하나이다.
- <5> 전극촉매로서 통상적으로 사용되는 재료는 금속 또는 단순 합금(예를 들면 Pt, Pt/Ru, Pt-Ir)이다. 예를 들면, 유기/공기 연료전지(예를 들면 직접 메탄올 연료전지)를 위한 최신 양극 촉매는 백금-루테늄 합금을 기재로 할 수 있다. 수소 연료전지에서, 요구되는 촉매의 양을 감소시키기 위해, 금속 촉매는 탄소와 같은 큰 표면적을 갖는 전도성 재료 상에 지지된다. 활발하지 못한 메탄올 산화 역학 및 메탄올의 음극으로의 크로스오버(crossover) 현상 때문에 비교적 많은 양의 금속이 전형적으로 양극과 음극 둘 다에 필요한 직접 메탄올 연료전지의 경우, 많은 양의 귀금속이 필요하기 때문에, 지지된 촉매는 통상적으로 사용되지 않는다. 촉매가 높은 금속 대 지지체 비를 갖는 수소 또는 직접 메탄올 전지의 양극 또는 음극 상에 지지된 촉매를 사용하는 것은 PCT 공개 W02005/001978에 개시되어 있다. 그러나, 금속 촉매는 유기/공기 연료전지용 연료전지 MEA의 가장 값비싼 성분이기 때문에, 연료전지를 보다 경제적인 것으로 만들기 위해서는, 성능을 희생시키지 않고서, MEA에 사용되는 촉매 금속의 양을 어떻게든 더욱 감소시키는 것이 필수적이다.

발명의 상세한 설명

- <7> 본 발명은 양성자 교환막, 양극 전극 및 음극 전극을 포함하는 유기/공기 연료전지용 막 전극 조립체를 제공한다. 양성자 교환막은 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어지며, 이것은 서로 반대편의 제 1 면 및 제 2 면을 갖는다.
- <8> 양극 전극은 막의 제 1 면에 인접하게 위치하고, 50 내지 90 중량%의 양극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진다. 양극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 양극 금속으로 이루어지는데, 양극 금속은 백금 및 루테늄으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이다. 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테늄 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지고, 양극 전극 내 양극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만이다.
- <9> 음극 전극은 막의 제 2 면에 인접하게 위치하고, 50 내지 90 중량%의 음극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진다. 음극 전극촉매는 탄소 상에 지지된 음극 금속으로 이루어지는데, 음극 금속은 백금으로 이루어지고 탄소는 입자상 탄소이다. 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지고, 음극 전극 내 음극 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만이다.
- <10> 본 발명은 본 발명의 막 전극 조립체로 이루어진 유기/공기 연료전지를 제공한다.
- <11> 본 발명은 또한 유기/공기 연료전지의 막 전극 조립체를 작동시키기 위한 공정에 관한 것이다. 이러한 공정에서, 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체로 만들어진 양성자 교환막이 제공된다. 전술된 바와 같이 양극 전극은 막의 한쪽 면 상에 형성되고 전술된 바와 같이 음극 전극은 막의 반대쪽 면 상에 형성된다. 양극 전극 내의 금속 부하는 3 mg/cm² 미만이고, 음극 전극 내의 금속 부하는 3 mg/cm² 미만이다. 양극 전극과 음극 전극 사이에 전기회로가 형성되고, 유기 연료는 양극 전극에 공급되고, 산소는 음극 전극에 공급됨으로써, 전기회로 내에 전류가 발생한다. 유기 연료는 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 포름알데히드, 포름산 및 이것들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 더욱 바람직하게는 액체 메탄올이다.
- <12> 양성자 교환막
- <13> 본 발명에 따르는 유기/공기 연료전지 MEA에서 사용되는 양성자 교환막은 이온교환 중합체로 이루어진다. 본 발명에 따르는 MEA의 PEM을 제조하는데 사용되기에 적합한 이온교환 중합체는 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체이다. "고도로 플루오르화된"이란, 중합체 내 1가 원자의 총 개수의 90 % 이상이 플루오르 원자임을 의미

한다. 가장 전형적으로는, 중합체는 퍼플루오르화된다. 연료전지막에 사용되는 중합체는 술포네이트 이온교환기를 갖는 것이 전형적이다. 본원에서 사용된 바와 같은 "술포네이트 이온교환기"라는 용어는 술포산기 또는 술포산기의 염, 전형적으로는 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 의미한다.

<14> 사용되는 이온교환 중합체는, 이온교환기를 갖는 측쇄를 갖는 주쇄에 결합된 반복 측쇄를 갖는 중합체 주쇄를 포함한다. 단독중합체 또는 공중합체 또는 이것들의 블렌드가 사용될 수 있다. 공중합체는 전형적으로는, 중합체 주쇄를 위한 원자를 제공하는 비작용성 단량체인 단량체, 및 중합체 주쇄를 위한 원자를 제공하고 양이온교환기 또는 이것의 전구체, 예를 들면 나중에 가수분해되어 술포네이트 이온교환기가 될 수 있는 술포닐 플루오라이드(-SO₂F)와 같은 술포닐 할라이드기를 갖는 측쇄에 기여하는 제 2 단량체로부터 형성된다. 예를 들면, 제 1 플루오르화 비닐 단량체와, 술포닐 플루오라이드기를 갖는 제 2 플루오르화 비닐 단량체의 공중합체가 사용될 수 있다. 중합체의 술포산 형태를 사용하면 후처리 산교환 단계를 사용하지 않아도 된다. 예시적인 제 1 플루오르화 비닐 단량체는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 핵사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이것들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 예시적인 제 2 단량체는 중합체에 원하는 측쇄를 제공할 수 있는 술포네이트 이온교환기 또는 전구체 기를 갖는 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다. 제 1 단량체는 술포네이트 이온교환기의 이온교환 기능을 방해하지 않는 측쇄를 가질 수도 있다. 추가의 단량체는 원한다면 중합체 내로 혼입될 수도 있다.

<15> PEM에 사용되는 전형적인 중합체는, 화학식 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_c-(CFR'_f)_bSO_3M$ (여기서 R_f 및 R'_f는 독립적으로 F, Cl, 또는 탄소 원자 1 내지 10 개를 갖는 퍼플루오르화 알킬기 중에서 선택되고, a는 0, 1 또는 2이고, b는 0 내지 6이고, c는 0 내지 1이고, M은 수소, Li, Na, K 또는 N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)이고, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일하거나 상이하고 H, CH₃ 또는 C₂H₅임)으로 나타내어지는 측쇄를 갖는, 고도로 플루오르화된, 가장 전형적으로는 퍼플루오르화된 탄소 주쇄를 갖는 중합체를 포함한다. 적합한 중합체의 구체적인 예는 미국특허 제 3,282,875 호, 제 4,358,545 호 및 제 4,940,525 호에 개시된 것을 포함한다. 예시적인 중합체는 퍼플루오로탄소 주쇄 및 화학식 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$ 으로 나타내어지는 측쇄를 포함한다. 이러한 중합체는 미국특허 제 3,282,875 호에 개시되어 있고, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐술포닐 플루오라이드)(PDMOF)를 공중합시킨 후, 술포닐 플루오라이드기를 가수분해시킴으로써 술포네이트기로 변환시키고 이온교환시켜 양성자 형태로서도 알려져 있는 산 형태로 변환시킴으로써, 상기 중합체를 제조할 수 있다. 미국특허 제 4,358,545 호 및 제 4,940,525 호에 개시된 유형의 또다른 이온교환 중합체는 측쇄 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ 를 갖는다. 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$, 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐술포닐 플루오라이드)(POPF)를 공중합시킨 후, 가수분해 및 산교환시킴으로써, 상기 중합체를 제조할 수 있다. 술포산 형태의 적합한 퍼플루오르화 중합체 이온교환막은 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이 아이 듀폰 드 네모아즈 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Company)에서 나피온(Nafion, 등록상표)이라는 상표로서 입수가 가능하다.

<16> 전술된 유형의 퍼플루오르화 중합체의 경우, 중합체의 이온교환능은 이온교환비("IXR")로서 표현될 수 있다. 이온교환비는 이온교환기에 대한 중합체 주쇄 내 탄소 원자의 개수이다. 중합체에 대한 다양한 IXR 값이 가능하다. 그러나, 전형적으로, 퍼플루오르화 술포네이트 중합체에 대한 IXR 범위는 약 7 내지 약 33이다. 전술된 유형의 퍼플루오르화 중합체의 경우, 중합체의 양이온교환능은 당량("EW")으로서 표현될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같은 당량(EW)은 1 당량의 NaOH를 중화시키는데 필요한 산 형태의 중합체의 중량이다. 퍼플루오로탄소 주쇄 및 측쇄 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (또는 이것의 염)을 갖는 술포네이트 중합체의 경우, 약 7 내지 약 33의 IXR에 상응하는 당량 범위는 약 700 내지 약 2000 EW이다. 이러한 중합체에 대한 바람직한 IXR 범위는 약 8 내지 약 23(750 내지 1500 EW)이고, 더욱 바람직한 범위는 약 9 내지 약 15(800 내지 1100 EW)이다.

<17> 양성자 교환막은 공지된 압출 또는 캐스팅 기술에 의해 제조될 수 있고, 이것은 의도된 용도에 따라 달라질 수 있는 두께를 가질 수 있다. 막은 전형적으로 350 μm 이하의 두께를 갖고, 유기/공기 연료전지 용도를 위한 특정 MEA에 사용되는 몇몇 막은 50 μm 이하의 두께를 갖는다.

<18> 강화된 퍼플루오르화 이온교환 중합체 막이 본 발명에 따르는 MEA에서 사용될 수도 있다. 다공질 기체를 이온교환 중합체로써 함침시킴으로써, 강화된 막을 제조할 수 있다. 다공질 기체는 몇몇 용도를 위한 기계적 성질을 개선시키고/시키거나 비용을 절감시킬 수 있다. 평직, 바스켓직, 익조직 등과 같은 다양한 직조 기술을 사

용하여, 부직물 또는 직물을 포함하지만 이것으로만 제한되지는 않는 다양한 재료로부터 다공질 기체를 제조할 수 있다. 다공질 지지체를 유리, 탄화수소 중합체, 예를 들면 폴리올레핀(예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 공중합체), 및 퍼할로겐화 중합체, 예를 들면 폴리클로로트리플루오로에틸렌으로부터 제조할 수 있다. 다공질 무기 또는 세라믹 재료를 사용할 수도 있다. 열적 및 화학적 분해에 견디게 하기 위해서는, 지지체를 전형적으로 플루오로중합체, 더욱 전형적으로는 퍼플루오로중합체로부터 제조한다. 예를 들면, 다공질 지지체의 퍼플루오로중합체는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 테트라플루오로에틸렌의 공중합체의 미공질 필름일 수 있다. 미공질 PTFE 필름 및 시트는 지지체 층으로서 사용되기에 적합한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 미국특허 제 3,664,915 호에는 40 % 이상의 공극을 갖는 일축연신 필름이 개시되어 있다. 미국특허 제 3,953,566 호, 제 3,962,153 호 및 제 4,187,390 호에는 70 % 이상의 공극을 갖는 다공질 PTFE 필름이 개시되어 있다. 확장된 PTFE(ePTFE)를 퍼플루오르화 술폰산 중합체로써 함침시키는 것이 미국특허 제 5,547,551 호 및 제 6,110,333 호에 개시되어 있다. ePTFE는 미국 메릴랜드주 엘크톤 소재의 더블유 엘 고어 앤드 어소시에이츠 인코포레이티드(W.L.Gore and Associates, Inc.)에서 "고어텍스(Goretex)"라는 상표, 및 미국 펜실베이니아주 피스터빌 소재의 테트라텍(Tetratex)에서 "테트라텍스(Tetratex)"라는 상표로서 입수가 가능하다.

<19> 전극촉매

<20> 본 발명의 MEA는 50 내지 90 중량%의 백금 및 루테튬-함유 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진 양극 전극, 및 50 내지 90 중량%의 백금-함유 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진 음극 전극을 포함한다. 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테튬, 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다(여기서 백금 및 루테튬은 입자상 탄소 상에 지지됨). 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다(여기서 백금은 입자상 탄소 상에 지지됨).

<21> (임의적 임의적 화학처리 전의) 바람직한 입자상 탄소 지지체 재료는 다양한 표면적을 갖는 난층(turbostratic) 또는 흑연 탄소이다. 탄소는 바람직하게는 100 내지 2000 m²/g의 표면적을 갖는 중간 내지 큰 표면적을 갖는 분말이다. 이러한 입자상 탄소의 예는 카보트 코퍼레이션(Cabot Corporation)의 불칸(Vulcan, 등록상표) XC72R, 악조 노블(Akzo Noble)의 케트젠(Ketjen, 등록상표) 600 또는 300, 불칸 블랙 펄즈(Vulcan Black Pearls)(카보트 코퍼레이션), 아세틸렌 블랙(덴키 카그쿠 코교 카부시키 카이샤(Denki Kagaku Kogyo Kaisha)) 뿐만 아니라 기타 탄소 입자 변형물을 포함한다. 기타 입자상 탄소는 아세틸렌 블랙 및 기타 흑연 분말, 단일벽 또는 다벽 탄소 나노튜브, 단섬유 및 기타 탄소 구조물(예를 들면 풀러렌, 나노혼)을 포함한다.

<22> 해당 분야에 공지된 방법에 따라 전극촉매를 제조할 수 있다. 예를 들면, 플라티늄 술포이트 애시드(platinum sulfite acid) 및 기타 산화가능한 전구체(예를 들면 RuCl₃)를 과산화수소와 반응시켜 콜로이드성 산화물 입자를 형성하여 침착된 전극촉매를 형성하는 콜로이드성 산화물 방법(문헌[Watanabe 등, J.Electroanal. Chem., 229-395, 1987]을 참고)을 사용하여, 지지된 촉매를 제조할 수 있다. 기타 공지된 방법, 예를 들면 함침 후 화학적 환원 또는 기체상 수소를 이용한 환원을 사용할 수도 있다.

<23> 양극 전극촉매에서 사용되기에 적합한 금속은 백금 및 루테튬을 포함하고, 임의적으로 추가의 금속, 예를 들면 팔라듐, 은, 크롬, 코발트, 텅스텐, 로듐, 이리듐, 레늄 및 몰리브데늄 및 이것들의 조합(또는 합금)을 포함할 수 있다. 양극 전극촉매에 바람직한 금속은 백금/루테튬 합금, 또는 백금 및 루테튬을 함유하는 기타 조성물이다. 양극 금속은 금속 원소, 금속 합금, 금속 산화물 및 수화된 금속 산화물 또는 이것들의 조합일 수 있다. 금속은 0 원자가 상태 또는 비-0 원자가 상태에서 사용될 수 있다. 금속 조성물은 본원에서는 (입자상 탄소 지지체를 포함하는) 총 전극촉매 중량의 %에 대해 금속 성분의 중량%로서 기술되어 있다. 금속의 중량%는 오로지 금속 원소, 금속 합금, 및 금속 산화물 또는 수화된 금속 산화물의 금속 성분의 중량을 기준으로 하며, 탄소 지지체 또는 기타 비-금속 성분의 중량을 포함하지 않는다. 본 발명의 양극 전극촉매는 바람직하게는 약 40 내지 약 80 중량%의 백금 및 약 15 내지 약 50 중량%의 루테튬으로 이루어지고, Pt:Ru의 원자비는 바람직하게는 1:1 내지 4:1이다. 더욱 바람직하게는, 양극 전극촉매는 약 40 내지 약 60 중량%의 백금, 약 20 내지 약 40 중량%의 루테튬, 및 약 20 내지 약 30 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다. 가장 바람직하게는, 양극 전극촉매는 약 50 중량%의 백금, 약 25 중량%의 루테튬, 및 약 25 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다.

<24> 음극 전극촉매에 사용되기에 적합한 금속은 백금이고, 임의적으로 추가의 금속, 예를 들면 팔라듐, 은, 루테튬, 이리듐, 크롬, 텅스텐, 로듐 및 몰리브데늄 및 이것들의 조합(또는 합금)을 포함할 수 있다. 음극 금속은 금속 원소, 금속 합금, 금속 산화물 및 수화된 금속 산화물 또는 이것들의 조합일 수 있다. 금속은 0 원자가 상태

또는 비-0 원자가 상태에서 사용될 수 있다. 금속 조성물은 본원에서는 (입자상 탄소 지지체를 포함하는) 총 전극촉매 중량의 %에 대해 금속 성분의 중량%로서 기술되어 있다. 금속의 중량%는 오로지 금속 원소, 금속 합금, 및 금속 산화물 또는 수화된 금속 산화물의 금속 성분의 중량을 기준으로 하며, 탄소 지지체 또는 기타 비-금속 성분의 중량을 포함하지 않는다. 본 발명의 음극 전극촉매는 바람직하게는 약 50 내지 약 80 중량%의 백금 및 약 15 내지 약 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다. 더욱 바람직하게는, 음극 전극촉매는 약 70 중량%의 백금 및 약 30 중량%의 입자상 탄소로 이루어진다.

<25> 양극 또는 음극 전극촉매의 제조 공정에서, 수성 백금 혼합물이 사용될 수 있다. 수성 백금 혼합물은 보다 낮은 원자가 상태(Pt 4+ 미만)에 있거나 보다 낮은 원자가 상태로 환원될 수 있는 가용성 백금 전구체를 함유할 수 있다. 수성 백금 혼합물 내 백금은 바람직하게는 촉매의 제조에 사용되도록 이것의 +2 산화상태로 제공된다. 예를 들면, 염화백금산 H_2PtCl_6 을 $NaHSO_3$ 로써 환원시켜, $H_3Pt(O_3)_2OH$ 로 나타내어지는 플라티늄 술포이트 에시드라는 Pt(II) 시약을 제자리에서 형성할 수 있다. 염화백금산은 +4 산화상태의 Pt, 즉 Pt(IV)를 함유한다. 대안적으로, $H_3Pt(SO_3)_2OH$, 또는 기타 가용성 백금 +2(Pt(II)) 염, 예를 들면 사염화백금산(II)암모늄, 사염화백금산(II)칼륨, 수용성 백금(II)포스핀 착물(예를 들면 클로로트리스(2,3,5-트리아자-7-포스포아다만탄)백금(II) 클로라이드, $(TPA)_3PtCl_2$) 또는 기타 보다 낮은 원자가의 수용성 백금염을 직접 사용할 수 있다. 그러나 염화백금산을 사용한 후 $NaHSO_3$ 와 반응시키거나, $H_3Pt(SO_3)_2OH$ 를 직접 사용하는 것이 바람직하다. 염화백금산을 사용하여 백금을 함유하는 전극촉매를 제조하는 경우, 염화백금산 용액의 농도는 중요하지 않다. 그러나, 염화백금산의 농도는 일반적으로 약 1 내지 약 20 중량% 백금, 유리하게는 약 5 내지 약 15 중량% 백금이다.

<26> 산화제의 존재 하에서, 전술된 바와 같은 수성 백금 혼합물과 배합된, 염화루테늄 용액과 같은, 루테늄을 함유하는 시약 용액을 사용하여, 전극촉매 혼합물을 형성함으로써, 백금 및 루테늄을 포함하는 양극 전극촉매를 제조할 수 있다. 해당 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여 염화루테늄 용액을 제조할 수 있다. 용액 내 염화루테늄의 농도는 중요하지는 않지만, 약 1 내지 약 10 중량%가 유리하게 사용될 수 있으며, 약 2 중량%가 바람직하다. 염화루테늄 용액을 바람직하게는 전술된 수성 백금 혼합물에 첨가한다. 바람직하게는, 입자상 탄소 지지체와 함께 사용할 경우, 염화루테늄 용액을 0.3 mmol Ru/분 초과, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 4.0 mmol Ru/분, 더욱 바람직하게는 약 0.9 내지 약 3.6 mmol Ru/분의 속도로 첨가한다. 기타 가용성 루테늄 전구체, 예를 들면 루테늄(III) 니트로실니트레이트, 루테늄(III) 니트로실술포이트, 및 루테늄 원자가가 IV 미만인 기타 수용성 루테늄 시약을 사용할 수도 있다. 염화루테늄이 바람직하다.

<27> 지지된 백금 음극 촉매의 제조 공정에서는, Pt(II) 시약을 제조하거나 직접 사용하고 전극촉매 혼합물을 형성한 후, 과산화수소와 같은 산화제를 전극촉매 혼합물에 첨가한다. 기타 적합한 산화제는 수용성 산화제(예를 들면 차아염소산) 또는 기체상 산화제(예를 들면 오존)을 포함한다. 기체상 산화제를 액체 매체 내로 발포시킴으로써 혼입시킬 수 있다. 산화제를 첨가하여, Pt(II) 시약을, 백금이 Pt(IV)인 콜로이드성 PtO_2 로 변환시킨다. 산화제를 혼입시킴으로써, 백금이 콜로이드 형태로 존재하는 콜로이드 혼합물을 형성한다.

<28> 지지된 백금/루테늄 양극 촉매의 제조 공정에서는, 바로 위에서 기술된 산화제를 사용할 수도 있다. 염화루테늄이 전극촉매 혼합물 내에 존재하고, 과량의 산화제(예를 들면 과량의 과산화수소)가 존재하는 경우, 산화제를 염화루테늄과 반응시켜, 콜로이드로서 존재하는 산화루테늄을 형성할 수 있다.

<29> 반응에서 사용된 과산화수소의 양은, 금속의 총 몰에 대한 H_2O_2 의 몰비를 기준으로, 약 15:1 내지 700:1, 바람직하게는 100:1 내지 300:1, 더욱 바람직하게는 약 210:1일 수 있다. 백금과 루테늄의 전극촉매 혼합물을 제조하는 경우, 백금 용액을 첨가한 후 모든 과산화수소를 첨가하는 대신에, 과산화수소의 일부를 염화루테늄과 함께 동시에 첨가할 수 있다.

<30> $NaHSO_3$ 를 첨가하여 $H_3Pt(SO_3)_2OH$ 를 형성한 후, 계면활성제 또는 분산제를 염화백금산 용액에 첨가할 수 있다. 대안적으로, Pt(II) 시약을 제자리에서 제조하기 보다는 직접 혼입시키는 경우, 계면활성제 또는 분산제를 여기에 직접 첨가할 수 있다. 백금/루테늄 양극 전극촉매를 제조하는 경우에는, 염화루테늄을 첨가한 후에 계면활성제 또는 분산제를 직접 첨가할 수 있는데, 이는 발포 또는 계면활성제와 과산화수소의 반응이 일어날 수 있는 경우에 바람직할 수 있다. 또다른 대안적 예로서, 계면활성제 또는 분산제를 탄소에 첨가한 후 이것을 콜로이드 혼합물에 첨가한다. 바람직한 실시양태에서, $RuCl_3$ 를 첨가하고, 임의적으로는 탄소 지지체를 분산시키고, 계면활성제 탄소 지지체 슬러리를 반응 혼합물에 첨가한 후에, 계면활성제를 콜로이드 혼합물에 첨가한다.

- <31> 해당 분야의 숙련자에게 공지된 계면활성제 및 분산제는 본원에서 참고로 인용된 PCT 공개 WO 2004/073090에 개시되어 있다. 본원에서 사용된 바와 같은 "분산제"란 유체 매체에서의 미세한 고체 입자의 응집 또는 침강을 억제 또는 방지하도록 미세한 고체 입자를 현탁액 상태로 만들 수 있는 재료군을 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같은 "계면활성제"(또는 표면활성제)라는 용어는, (서로 반대되는 용해도 경향을 갖는 기를 갖는) 양극성 구조; 액체 매체에 대한 가용성; 특정 농도에서 미셀의 형성; 상계면에서 배향된 단층의 형성(계면활성제 분자와 이온은 상계면(이 경우 액체-고체 계면)에서 배향된 단층을 형성함); 계면에서의 흡착과 같은, 구조 및 성질에 있어서 특정한 특징적인 양태를 갖는 물질을 지칭한다. 따라서, 계면활성제는 입자를 분산시키도록 작용할 수 있지만, 분산제는 계면활성제의 성질을 가질 필요가 없고 계면활성제가 갖는 메카니즘과 상이한 메카니즘에 의해 작용할 수 있다. 따라서, 이러한 용어들은 본원에서 혼용되지 않는다. 전극촉매의 제조 공정에서 사용되기 적합한 계면활성제 및 분산제는 카르복실산염, 술폰산염, 황산염 또는 인산염 기를 함유하는 음이온성 계면활성제; 및 에톡실레이트, 카르복실산 에스테르, 카르복실릭 아민 및 폴리알킬렌 옥사이드 블록 공중합체로부터 유도된 것과 같은 비이온성 계면활성제일 수 있다.
- <32> 계면활성제 또는 분산제는 바람직하게는 현탁액의 형태로 제공된다. 현탁액은 콜로이드 및 입자상 탄소를 안정화시키기 위해 충분한 계면활성제 또는 분산제를 함유한다. 바람직하게는, 현탁액은 고체의 총 합산 중량을 기준으로 약 0.0001 내지 약 20 중량%의 계면활성제 또는 분산제를 함유한다. 고체의 총 합산 중량이란 계면활성제/분산제와 금속과 입자상 탄소의 총 중량을 의미한다. 더욱 바람직하게는, 현탁액은 고체의 총 합산 중량을 기준으로, 약 0 내지 약 10 중량%의 계면활성제 또는 분산제, 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5 중량%의 계면활성제 또는 분산제, 더욱 더 바람직하게는 약 1 내지 약 2 중량%의 계면활성제 또는 분산제를 함유한다. 현탁액 내 계면활성제 또는 분산제의 농도는 중요하지 않다. 그러나, 약 10 중량%의 계면활성제 또는 분산제 농도가 유리하게 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- <33> 염화백금(IV)을 아황산수소백금(II)으로 변환시키는 아황산수소나트륨 NaHSO_3 가 현탁액 내에 존재할 수도 있고, 백금을 +2 산화상태로 변환시키도록 이러한 방식으로 제공될 수 있다. NaHSO_3 의 농도는 다양할 수 있고, 백금에 대한 NaHSO_3 의 몰비로 표현되는 경우, 바람직하게는 약 3:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 5:1 내지 약 15:1, 더욱 더 바람직하게는 약 7:1 내지 약 12:1이다.
- <34> 백금 시약을 제조하여 음극 전극촉매 혼합물을 제조하거나, 백금 및 루테튬 시약을 제조하여 양극 전극 촉매 혼합물을 제조하고, 과산화수소를 첨가한 후에는, 산성화된 입자상 탄소와 같은 화학처리된 입자상 탄소를 촉매 혼합물에 첨가한다. 탄소를 예를 들면 슬러리 또는 고체 형태로서 제공할 수 있다. 해당 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여 탄소를 화학처리할 수 있다. 다양한 산화제를 사용하여 산성화를 수행할 수 있다. 예를 들면, 탄소 입자를 산소 기체, 과산화수소, 유기 과산화물, 오존과 같은 산화제로써 처리하거나, 이것을 예를 들면 질산, 과염소산, 염소산, 과망간산 또는 크롬산과 같은 산화 산으로써 산화 및 산성화시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 묽은 산 용액을 사용하여 입자상 탄소의 슬러리를 제조하고, 예를 들면 슬러리를 환류시킴으로써 가열하여 산성화를 달성할 수 있다. 임의적으로는, 특히 산소 기체, 오존 또는 휘발성 유기 과산화물과 같은 작용화제로써 입자를 처리하는 경우, 탄소의 분해를 방지하기 위해, 입자를 예를 들면 약 175 °C, 바람직하게는 약 100 °C 이하의 온도로 가열할 수 있다.
- <35> 탄소를 촉매 혼합물에 첨가한 후, 촉매 혼합물을 부분적으로 환원시켜 지지체 상에 금속이 침전 또는 침착하는 것을 돕는다고 생각되는 침전제와 촉매 혼합물 및 탄소를 접촉시킨다. 수소 기체가 바람직한 침전제이다. 임의적으로, 예를 들면 질소의 존재 하에서 제어된 환경에서 환원제와의 접촉을 수행할 수 있다. 수소 기체를 침전제로써 사용하는 경우에는, 질소 대기와 같은 불활성 대기를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- <36> 전극촉매의 제조에서 사용되는 특정 성분을 기타 성분에 첨가하는 속도를 제어함으로써, 본원에서 개시된 공정에 따라 제조되는 전극촉매의 품질을 개선시킨다. 또한, 공정에서 사용되는 입자상 탄소 지지체의 작용화와 더불어, 성분의 첨가 속도의 제어 및/또는 계면활성제 또는 분산제의 사용을 병행하면, 탄소 지지체 상에서의 금속 입자 응집의 최소화 또는 제거를 포함하는, 제조된 전극촉매의 개선된 성질을 얻게 된다.
- <37> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 양극 전극촉매는 양극 전극촉매 입자의 형태이고, 음극 전극촉매는 음극 전극촉매 입자의 형태이다. 이러한 입자는 보다 작은 주입자의 응집체로 이루어질 수 있다. 이러한 전극촉매 입자가 전극 내로 혼입되는 경우, 양극 및 음극 전극촉매 입자의 98% 이상은 10 마이크로 미만의 입경을 갖는 것이 바람직하다. 레이저 광산란 측정 기술을 사용하여 입경을 측정할 수 있다. 헤그만(Hegman) 게이지를 사용하여 액정 잉크 내 입자의 크기를 측정한다.

- <38> 전극
- <39> 본 발명의 MEA는 PEM의 한쪽 면과 대향하는 양극 전극 및 PEM의 반대쪽 면과 대향하는 음극 전극을 포함한다. 때로는 MEA로서 지칭되는 CCM을 형성하도록, 양극 및 음극 전극은 PEM 상에 코팅되거나 PEM에 직접 부착될 수 있다. 대안적으로는, 전극들 중 하나 또는 둘 다는, PEM의 서로 반대편의 면들 상에 위치한 기체 확산층의 PEM-대향면에 코팅되거나 부착될 수 있다.
- <40> 본 발명에 따르면, PEM의 제 1 면에 인접한 양극 전극은 50 내지 90 중량%의 양극 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진다. 양극 전극촉매는 40 중량% 이상의 백금, 15 중량% 이상의 루테튬, 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지는데, 여기서 백금 촉매 및 루테튬 촉매는 입자상 탄소 상에 지지되고, 양극 전극 내의 백금과 루테튬과 임의의 기타 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만이다.
- <41> 본 발명에 따르면, 양극 전극과 반대되는 쪽의 PEM의 제 2 면에 인접한 음극 전극은 50 내지 90 중량%의 전극촉매 및 10 내지 50 중량%의 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체 결합체로 이루어진다. 음극 전극촉매는 50 중량% 이상의 백금 및 15 내지 50 중량%의 입자상 탄소로 이루어지는데, 여기서 백금은 입자상 탄소 상에 지지되고, 음극 전극 내의 백금과 임의의 기타 금속의 총 부하는 3 mg/cm² 미만이다.
- <42> 양극 전극에서, 양극 전극촉매, 이온교환 중합체 및 존재한다면 기타 성분의 양을, 양극 전극촉매가 최종 전극의 중량을 기준으로 주성분이 되도록, 조절하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 양극 전극 내 양극 전극촉매 대 이온교환 중합체 결합체의 중량비는 약 1:1 내지 약 10:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 5:1이다.
- <43> 음극 전극에서, 음극 전극촉매, 이온교환 중합체 및 존재한다면 기타 성분의 양을, 음극 전극촉매가 최종 전극의 중량을 기준으로 주성분이 되도록, 조절하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 음극 전극 내 음극 전극촉매 대 이온교환 중합체 결합체의 중량비는 약 1:1 내지 약 10:1, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 5:1이다.
- <44> 전극이 연료전지 내에서 효과적으로 작용하도록 하기 위해서는, 효과적인 양극 및 음극 전극촉매 부위가 양극 및 음극 전극 내에 제공되어야 한다. 양극 및 음극이 효과적이기 위해서는, (1) 전극촉매 부위가 반응물에 접근가능해야 하고, (2) 전극촉매 부위가 기체 확산층에 전기적으로 연결되어야 하고, (3) 전극촉매 부위가 연료전지 전해질에 이온적으로 연결되어야 한다. 양극 및 음극 전극촉매 내에 다공질 입자상 탄소 지지체를 혼입시킴으로써, 전극촉매 부위가 반응물에 보다 접근가능하게 되고 MEA의 기체 확산층에 전기적으로 연결되어지는 것을 돕는다고 생각된다. 전극촉매 부위는 전극의 이온교환 중합체 결합체를 통해 전해질에 이온적으로 연결된다.
- <45> 전극에서 사용된 결합체는 전극촉매 입자를 위한 결합체로서 작용할 뿐만 아니라 전극을 막에 고정시키는 것에도 쓸 수도 있기 때문에, 결합체 조성물 내 이온교환 중합체는 막 내의 이온교환 중합체와 상용성인 것이 바람직하다. 가장 전형적으로는, 결합체 조성물 내의 이온교환 중합체는 PEM 내의 이온교환 중합체와 동일한 유형이다. 전극이 막 상에 코팅되거나 달리 부착된 경우, 전극에서 사용되는 결합체는 바람직하게는 막을 구성하는 이온교환 중합체와 동일하다. 본 발명의 MEA의 양극 및 음극 전극의 결합체로서 적합한 이온교환 중합체는 양성자 교환막의 제조에 관해 진술된 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체이다. 이온교환 중합체는 전형적으로 술폰닐 할라이드 형태의 말단기를 갖지만, 대안적으로는 술폰산 형태의 말단기를 가질 수 있다.
- <46> 양극 또는 음극 전극을 제조하기 위하여, 전술된 바와 같이, 양극 전극촉매 또는 음극 전극촉매를 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체, 바람직하게는 물, 알콜 또는 바람직하게는 물/알콜 혼합물 중의 퍼플루오르화 이온노머의 분산액으로써 슬러리화하여, 촉매 분산액을 형성한다. 해당 분야에 통상적으로 사용되는 것과 같은 임의의 추가의 첨가제를 슬러리 내로 혼입시킬 수도 있다.
- <47> 바람직한 이온노머는 양성자 교환막에 사용되는 것으로서 전술된 것, 예를 들면 하기 화학식으로 나타내어지는 펜던트기를 갖는 단량체와 PTFE의 퍼플루오르화 공중합체이다.
- <48> $-(O-CF_2CFR_1)_a-O-CF_2(CFR'_1)_bSO_2F$,
- <49> 상기 식에서, R₁ 및 R'₁는 F, Cl 또는 탄소 원자 1 내지 10 개를 갖는 퍼플루오르화 알킬기 중에서 독립적으로 선택되고, a는 0, 1 또는 2이고 b는 0 내지 6이다. 바람직하게는, R은 트리플루오로메틸이고, R'₁은 F이고, a는 0 또는 1이고, b는 1이다. 가장 바람직하게는, R₁는 트리플루오로메틸이고, R'₁는 F이고, a는 1이고, b는 1이다. 대안적으로는, 이온교환 중합체는 하기 화학식으로 나타내어지는 펜던트기를 갖는 단량체와 PTFE의 공중합체일 수 있다.

- <50> $-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2(CFR'_f)_bSO_3^-M^+$,
- <51> 상기 식에서, R_f 및 R'_f 는 F, Cl 또는 탄소 원자 1 내지 10 개를 갖는 퍼플루오르화 알킬기 중에서 독립적으로 선택되고, a 는 0, 1 또는 2이고 b 는 0 내지 6이고, M 은 H 또는 1가 금속이다. 바람직하게는, R_f 는 트리플루오로메틸이고, R'_f 는 F이고, a 는 0 또는 1이고, b 는 1이고, M 은 H 또는 알칼리 금속이고, 가장 바람직하게는 a 는 1이고, M 은 H이다. M 이 알칼리 금속이어서, 중합체의 술포닐 할라이드 형태(예를 들면 $-SO_2F$)가 사용되는 경우, 추가의 이온교환 단계를 본원에서 기술된 공정의 몇몇 편리한 단계에서 도입시켜 전극을 산 형태로 변환시켜야 한다(즉 M 을 H로 변환시킴).
- <52> 본 발명의 MEA를 위한 양극 및 음극 전극을, 잉크 내 산 형태의 이온교환 중합체 결합체를 사용하여 제조할 수 있다. 양극 또는 음극 전극축매를 산 형태의 이오노머와 배합할 수 있고, 추가의 처리 단계 없이 이러한 조합으로부터 전기화학 활성 전극을 직접 제작할 수 있다. 대안적으로는, 슬러리로부터 음극 및 양극 전극을 제조할 수 있는데, 여기서 퍼플루오르화 이오노머는 술포닐 플루오라이드 형태이고 전극이 제조된 후에는 산 형태로 변환된다. 술포닐 플루오라이드 형태의 이오노머와 무기산을 임의의 편리한 방식으로 접촉시키는 것은 이것을 양성자를 전도하는데 요구되는 산 형태로 변환시키기에 충분할 것이다. 적합한 이온교환 중합체는 700 내지 2000 EW의 당량을 갖는다.
- <53> 전극축매와 고도로 플루오르화된 이온교환 중합체와 적합한 액체 매체를 배합함으로써, 양극 또는 음극 전극의 제조를 위한 전극축매 잉크 또는 페이스트를 제조한다. 매체는, 사용된 공정 조건에서 전극층이 빨리 건조되도록 충분히 낮은 비등점을 갖는 것이 유리하지만, 조성물이 막으로 옮겨지는 순간 전극이 습윤해야 되는 경우에서는, 조성물이 막으로 옮겨지기 전에 건조될 정도로 빨리 건조되지는 않는 것을 전제로 한다. 인화성 성분이 사용되는 경우, 매체는 사용 도중 전극축매와 접촉할 수 있기 때문에, 이러한 성분과 관련된 공정 위험을 최소화하는 매체를 선택할 수 있다. 매체는 또한 산 형태에서 강한 산성 활성을 갖는 이온교환 중합체의 존재 하에서 충분히 안정해야 한다. 액체 매체는 이온교환 중합체와의 상용성을 위해 전형적으로 극성이고, 바람직하게는 양성자 교환막을 습윤시킬 수 있다. 바람직하게는, 전극 내의 이온교환 중합체는 액체 매체가 건조될 때 안정한 층을 형성하므로, 중합체는 후처리 단계, 예를 들면 가열하여 안정한 전극층을 형성하는 단계를 필요로 하지 않는다. 액체 매체가 물인 경우, 물은 계면활성제, 알콜 또는 기타 혼화성 용매와 함께 사용될 수 있다.
- <54> 다양한 극성 유기 액체 및 이것들의 혼합물이 전극축매 코팅 잉크 또는 페이스트를 위한 적합한 액체 매체로서 사용될 수 있다. 물은, 이것이 코팅 공정을 방해하지 않는다면, 매체 내에 존재할 수 있다. 몇몇 극성 유기 액체는 충분히 많은 양으로 존재하는 경우 막을 팽창시킬 수 있지만, 전극축매 코팅에 사용되는 액체의 양은 바람직하게는 공정 동안 팽창으로 인한 부작용이 적거나 없을 정도로 충분히 적다. 이온교환막을 팽창시킬 수 있는 용매는 막에 대한 전극의 보다 우수한 접촉 및 보다 견고한 침착을 제공할 수 있다고 생각된다. 다양한 알콜이 액체 매체로서 사용되기에 매우 적합하다.
- <55> 전형적인 액체 매체는 적합한 $C_4 - C_8$ 알킬 알콜, 예를 들면 $n-$, 이소-, 2차- 및 3차-부틸 알콜; 이성질 C_5 알콜, 예를 들면 1,2- 및 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸, 1-부탄올; 이성질 C_6 알콜, 예를 들면 1-, 2- 및 3-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸, 1-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올; 이성질 C_7 알콜 및 이성질 C_8 알콜을 포함한다. 고리형 알콜도 바람직하다. 바람직한 알콜은 n -부탄올 및 n -헥산올이고, n -헥산올이 더욱 바람직하다. 기타 바람직한 액체 매체는 플루오르화 용매, 예를 들면 쓰리엠 캄파니(3M Company)에서 FC-40 및 FC-70 플루오리너트(Fluorinert, 등록상표)라는 상표로서 입수되는 전자 액체인, 주로 C_{12} 인 퍼플루오로 화합물이다. 전극축매 코팅 잉크 또는 페이스트에서 사용되는 액체 매체의 양은 다양한데, 이것은 사용되는 매체의 유형, 전극축매 코팅의 성분, 사용되는 코팅기의 유형, 원하는 전극 두께, 공정 속도 및 기타 공정 조건에 의해 결정된다.
- <56> 전극축매 잉크 내 입자의 크기를, 연삭(grinding), 분쇄(milling) 또는 초음파 파쇄(sonication)를 통해 감소시켜, 전극축매를 최상으로 활용하게 하는 입경을 얻는다. 헤그만 게이지에 의해 측정된 바와 같은 입경은 바람직하게는 10 마이크론 미만, 더욱 바람직하게는 5 마이크론 미만으로 감소된다.
- <57> 그 결과의 전극축매 페이스트 또는 잉크를 MEA에 사용되기에 적당한 기재 상에 코팅할 수 있다. 코팅을 적용하는 방법은 본 발명의 실시에서 중요하지 않다. 공지된 전극축매 코팅 기술을 사용할 수 있고, 이러한 기술을 사용함으로써 매우 두꺼운(예를 들면 30 μm 이상) 내지 매우 얇은(예를 들면 1 μm 이하) 범위에 속하는 본질적

으로 임의의 두께를 갖는 다양한 층을 얻는다. 전형적인 제조 기술은 전극촉매 잉크 또는 페이스트를 중합체 교환막 또는 기체 확산 기체 상에 적용함을 포함한다. 또한, 전극 데칼(decals)을 제작한 후 이것을 막 또는 기체 확산 배킹층에 옮길 수 있다. 전극촉매를 기체 상에 적용하는 방법은 분무, 인쇄, 패치 코팅 및 스크린 인쇄 또는 플렉소그래픽 인쇄를 포함한다. 바람직하게는, 양극 및 음극 전극의 두께는 약 0.1 내지 약 30 마이크론, 더욱 바람직하게는 25 마이크론 미만이다. 적용된 층의 두께는 조성 인자 뿐만 아니라 층을 형성하는데 사용된 공정에 따라 달라진다. 조성 인자는 코팅된 기체 상의 금속 부하, 층의 공극 분율(기공률), 사용된 중합체/이오노머의 양, 중합체/이오노머의 밀도, 및 탄소 지지체의 밀도를 포함한다. 층을 형성하는데 사용되는 공정(예를 들면 고온 가압 공정, 코팅 상의 인쇄 또는 건조 조건)은 층의 기공률, 따라서 층의 두께에 영향을 줄 수 있다.

<58> 바람직한 실시양태에서, 얇은 전극층을 양성자 교환막의 서로 반대편의 면들에 직접 부착시킴으로써, 촉매-코팅된 막을 형성한다. 한 제조 방법에서는, 캡톤(Kapton, 등록상표) 폴리이미드 필름(미국 델라웨어주 월밍톤 소재의 듀폰에서 입수가능함)과 같은 평평한 박리제 상에 촉매 잉크를 펴 바름으로써, 촉매 필름을 데칼로서 제조한다. 압력 및 임의적으로 열을 가한 후, 박리제를 제거하여, 데칼을 막 표면에 옮김으로써, 제어된 두께 및 촉매 분포를 갖는 촉매층을 갖는 CCM을 형성한다. 막은 바람직하게는 전극 데칼이 막으로 옮겨지는 시점에서는 습윤하다. 대안적으로, 전극촉매 잉크를 예를 들면 인쇄를 통해 막에 직접 적용할 수 있고, 이어서 촉매 필름을 200 °C 이하의 온도에서 건조시킨다. 이렇게 형성된 CCM을 기체 확산 배킹재와 결합시킴으로써 MEA를 형성한다.

<59> 또다른 방법은 우선 본 발명의 촉매 잉크를 기체 확산 배킹재와 결합시킨 후, 후속적인 열압밀 단계에서, 양성자 교환막과 결합시킨다. 이러한 압밀을, 200 °C 이하의 온도, 바람직하게는 140 내지 160 °C에서 MEA의 압밀과 동시에 수행할 수 있다. 기체 확산 배킹은, 전형적으로는 입자와 결합제, 예를 들면 PTFE와 같은 플루오로 중합체의 필름을 포함하는 기체 확산층으로써 한 면 또는 양면이 코팅될 수 있는, 친수성 또는 소수성 거동을 나타내도록 임의적으로 처리될 수 있는, 직조 또는 부직조 탄소 섬유로부터 제조된, 종이 또는 천과 같은 다공질 전도성 시트 재료를 포함한다. 본 발명에 따라 사용되는 기체 확산 배킹 뿐만 아니라 기체 확산 배킹의 제조 방법은 해당 분야의 숙련자에게 공지된 통상적인 기체 확산 배킹 및 방법이다. 예를 들면 졸텍(Zoltek, 등록상표) 탄소천(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 졸텍 컴퍼니즈(Zoltek Companies)에서 입수가능함) 및 ELAT(미국 매사추세츠주 나틱 소재의 이-텍 인코포레이티드(E-TEK Incorporated)에서 입수가능함)를 포함하는 적합한 기체 확산 배킹이 상업적으로 입수가능하다.

<60> 연료전지용 막 전극 조립체

<61> 본 발명은, 양성자 교환막, 양극 및 음극 전극, 및 기체 확산 배킹을 포함하는 막 전극 조립체의 연료전지에서 용도에 관한 것이기도 하다. 전도성 재료로 만들어진, 반응물을 위한 유동장을 제공하는, 양극성 분리판이 인접한 MEA들 사이에 배치된다. 수많은 MEA 및 양극성 판이 이러한 방식으로 조립되어 연료전지 스택을 제공한다.

<62> 연료 및 산화제 유체 스트림이 새거나 상호혼합하는 것을 방지하도록 연료전지 스택 내 반응물 유체 스트림 통로를 밀봉하는 것이 바람직하다. 연료전지 스택은 전형적으로, 유체가 새지않는(fluid tight) 탄성 밀봉재, 예를 들면 분리판과 막 사이의 탄성중합체성 가스켓을 사용한다. 이러한 밀봉재는 전형적으로 매니폴드 및 전기 화학 활성 영역을 둘러싼다. 압축력을 탄성 가스켓 밀봉재에 가함으로써, 밀봉을 달성할 수 있다. 이러한 압축으로 인해 분리판 표면과 MEA 사이의 밀봉 및 전기적 접촉과, 인접한 연료전지스택 성분들 사이의 밀봉 둘 다 향상된다. 통상적인 연료전지 스택에서, 연료전지 스택은 전형적으로는 하나 이상의 금속 연결봉 또는 인장 부재에 의해 한 쌍의 말단 판들 사이에서 조립된 상태로 압축되고 유지된다. 연결봉은 전형적으로 스택 말단판 내에 형성된 구멍을 통해 연장되고, 연결봉을 스택 조립체에 고정시키기 위한 너트 또는 기타 조임 수단을 갖는다. 연결봉은 외부적일 수 있지만, 즉 연료전지판 및 MEA를 통해 연장하지 않을 수 있지만, 외부 연결봉은 스택 중량 및 부피를 현저하게 가중시킬 수 있다. 미국특허 제 5,484,666 호에 기술된 바와 같이, 연료전지판 및 MEA 내의 개구를 통해 스택 말단판들 사이에서 연장되는 하나 이상의 내부 연결봉을 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 전형적으로, 탄성 부재가, 두 말단판들을 서로를 향해 그러모아 연료전지 스택을 압축시키도록, 연결봉 및 말단판과 협력하여 사용된다.

<63> 탄성 부재는 예를 들면 열 또는 압력-유도된 팽창 및 수축 및/또는 변형에 의해 초래된 스택 길이의 변화에 적응한다. 즉, 연료전지 조립체의 두께가 감소하는 경우, 탄성 부재는 팽창함으로써 연료전지 조립체 상에서의 압축 부하를 유지한다. 탄성 부재는 압축됨으로써 연료전지 조립체의 두께의 증가에 적응할 수도 있다. 바람

직하게는, 탄성 부재는, 작동하는 연료전지에 대한 예측된 팽창 및 수축 한계 내에서, 연료전지 조립체에 실질적으로 균일한 압축력을 제공하는 것으로서 선택된다. 탄성 부재는 기계적 스프링, 또는 유압식 또는 공압식 피스톤, 또는 스프링판, 또는 가압 패드, 또는 기타 탄성 압축 장치 또는 메카니즘을 포함할 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 스프링판이 스택 내에 적층될 수 있다. 탄성 부재는, 말단 판들을 서로를 향해 그러모음으로써 연료전지 조립체에 압축 부하를 가하고 인장 부재에 인장 부하를 가하도록, 인장 부재와 협력한다.

<64> 본원에서 개시된 바와 같은 막 전극 조립체를 사용하여 제조된 유기/공기 연료전지는 통상적인 유기/공기 연료전지보다 훨씬 더 낮은 촉매 금속 부하에서 예기치 못한 수준의 성능을 나타낸다. 400 mV의 전압에서 70 mW/cm²의 전류밀도는 일반적으로 직접 메탄올 연료전지 용도에서 필요한 최소 수준이다. 3 mg 금속/cm² 미만, 심지어는 2 mg 금속/cm² 미만의 전극 면적 당 양극 및 음극 금속 부하를 갖는 본 발명에 따르는 MEA는 상기 성능 수준을 초과 달성한다. 이와 대조적으로, 음극 전극촉매와 양극 전극촉매 둘 다가 지지되지 못한 통상적인 MEA에서, 필요한 최소 전류밀도를 달성하려면 4.5 mg 금속/cm² 이상의 전극 당 금속 부하가 필요하다. 심지어는 음극 또는 양극 촉매가 탄소 지지체 상에 지지된 경우에서도, 양극 전극 또는 음극 전극에서 4.5 mg 금속/cm² 미만의 금속 부하를 사용해서는 필요한 최소 전류밀도를 달성할 수가 없었다. 놀랍게도, 본 발명의 한 실시양태에 따르는 MEA를 사용하여, 2.5 mg 금속/cm² 미만의 총 음극 및 양극 금속 부하를 사용하여 만족스러운 전류밀도를 얻었다. 동등하게 중요하게도, 본 발명에 따르는 MEA는, 본 발명에 따르는 MEA보다 훨씬 더 높은 금속 부하를 사용하는 통상적인 MEA보다 훨씬 더 오래 전압 성능을 유지한다. 따라서, 본 발명의 MEA는 원하는 전류밀도를 달성하기 위해 비싼 촉매 금속을 훨씬 덜 사용하면서도 더 오래 지속된다는 이점을 갖는다.

실시예

<65> 하기 구체적인 실시예는 본 발명의 실시를 예시하지만 어떠한 식으로라도 제한하려는 것은 아니다.

<66> 하기 비교실시예 및 실시예에 사용하기 위해 하기 전극을 제조하였다.

<67> 음극-A: 1.0 내지 1.25 mm 지르코니아 연삭 매체 70 ml를 함유하는 이거(Eiger, 등록상표) 비드 분쇄기(미국 일리노이주 그레이레이크 소재의 이거 머시너리 인코포레이티드(Eiger Machinery Inc.)에 의해 제조됨)에서 음극 촉매 분산액 잉크를 제조하였다. FC-40 플루오리너트라는 상표의 전자 액체인 퍼플루오르화 용매(미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 쓰리엠 캄파니)(이러한 중합체 수지는 FTIR에 의해 측정된 830 EW를 갖고 술폰 플루오라이드 형태를 가짐)에서, (지지되지 않은) 백금 흑색 촉매 분말(미국 매릴랜드주 엘크톤 소재의 콜로니얼 메탈즈(Colonial Metals)에서 입수된 연료전지 등급의 촉매) 100 g과 3.5 중량% 나피온 용액(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰) 317.5 g을 혼합하고 분쇄기에 넣고 약 2 시간 동안 분산시켰다. 재료를 분쇄기로부터 꺼내고 입경을 측정하였다. 잉크를 시험하여, 입경이 10 마이크로미터 미만이고 고체 %가 약 22.5 중량%임을 확인하였다. 잉크를 13 중량%의 고체 함량을 갖도록 회전증발기에서 농축시켰다. 촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캄톤 폴리이미드 필름(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰에서 입수됨)의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴(draw down)으로써, 촉매 전극 테칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 4.5 mg Pt/cm²의 Pt 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.5 mil이었다.

<68> 음극-B: 음극-A를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 13 중량%)를, 3 mil 두께의 캄톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 테칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 5.4 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다.

<69> 음극-C: 음극-A를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 13 중량%)를, 3 mil 두께의 캄톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 테칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 4.8 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.5 mil이었다.

<70> 양극-A: 1.0 내지 1.25 mm 지르코니아 연삭 매체 70 ml를 함유하는 이거 비드 분쇄기에서 양극 촉매 분산액 잉크를 제조하였다. FC-40 플루오리너트라는 상표의 전자 액체인 퍼플루오르화 용매(미국 미네소타주 미네아폴리스 소재의 쓰리엠 캄파니)(이러한 중합체 수지는 FTIR에 의해 측정된 830 EW를 갖고 술폰 플루오라이드 형태를 가짐)에서, (지지되지 않은) 백금/루테튬(50/50 합금) 흑색 촉매 분말(영국 런던 소재의 존슨 마테이(Johnson Mathey)에서 입수된 하이-스펙(Hi-Spec) 6000) 40 g 및 3.5 중량% 나피온 용액(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 듀폰) 162.9 g을 혼합하고 분쇄기에 넣고 약 2 시간 동안 분산시켰다. 재료를 분쇄기로부터 꺼내고

입경을 측정하였다. 잉크를 시험하여, 입경이 10 마이크론 미만이고 고체 %가 약 13 중량%임을 확인하였다. 촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 4.5 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.5 mil이었다.

<71> 양극-B: 양극-A를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 13 중량%)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 4.3 mg/cm²의 Pt/Ru 부하를 달성하였다.

<72> 양극-C: 양극-A를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 13 중량%)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 5.1 mg/cm²의 Pt/Ru 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.6 mil이었다.

<73> 음극-1: FC-40 플루오리너트라는 상표의 전자 액체인 퍼플루오르화 용매(이러한 중합체 수지는 FTIR에 의해 측정된 830 EW를 갖고 술폰 플루오라이드 형태를 가짐) 중의 3.5 중량% 나피온 용액 380.8 g을 600 g 들이 용기에 넣었다. 용기를 얼음조에서 냉각시켜 용액의 온도를 약 0 °C로 저하시키면서, 질소 대기 중에서 고속 혼합기(카프라마(Caframo)에 의해 제조된 BDC 2002 혼합기)를 사용하여 350 rpm에서 용액을 교반하였다. 용액 온도가 약 0 °C에 도달한 후, 215 m²/g의 BET 표면적을 갖는 탄소 상에 지지된 Pt 촉매(67 중량% Pt, 33 중량% 입자상 탄소)(일본 카나가와 소재의 타나카 키킨조쿠 코교 주식회사(Tanaka Kikinzoku Kogyo KK)에서 입수된 TEC10E70TPM 촉매) 30 g을 약 5 내지 7 분에 걸쳐 나피온 용액에 천천히 첨가하면서 혼합을 계속하였다. 모든 탄소-지지된 Pt를 첨가한 후 45 분 동안 교반을 계속하였다. 이어서 브란손 소니파이어(Branson Sonifier) 450을 사용하여 70 % 출력에서 혼합물을 "초음파 파쇄"하였는데, 한 번에 3 내지 5 분씩 또는 온도가 약 70 °C에 도달할 때까지 전극촉매 입자를 파쇄하였다. 분산액 온도가 70 °C에 도달하면, 초음파 파쇄를 중단하고, 분산액을 얼음조에서 실온으로 냉각시킨 후, 초음파 파쇄를 다시 개시하였다. 잉크 분산액의 최대 입경이 5 마이크론 미만인 것으로 결정되면 초음파 파쇄를 중단하였다. 헤그만 게이지를 사용하여 입경을 측정하였다. 잉크의 고체 함량이 약 23 중량%가 될 때까지 약 70 °C에서 "회전증발기"를 사용하여 잉크 분산액을 농축시켰다. 잉크의 최대 입경을 다시 한 번 시험하였다. 최대 입경이 5 마이크론 초과인 경우, 최대 입경이 5 마이크론 미만일 때까지 전술된 초음파 파쇄 공정을 사용하여 잉크를 다시 초음파 파쇄하였다. 잉크의 고체 함량 및 점도를 측정하였더니, 이것은 각각 21.4 중량% 및 26,510 센티포이즈였다.

<74> 촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 2.2 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.9 mil이었다.

<75> 음극-2: 음극-1을 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량이 21.4 중량%이고 점도는 26,510 센티포이즈임)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 2.21 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.9 mil이었다.

<76> 음극-3: 음극-1을 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량이 21.4 중량%이고 점도는 26,510 센티포이즈임)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.12 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.45 mil이었다.

<77> 음극-4: 음극-1을 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, Pt 부하를 달성하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.9 mg Pt/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 2.0 mil이었다.

<78> 음극-5: 음극-1을 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량이 21.4 중량%이고 점도는 26,510 센티포이즈임)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.0 mg/cm²의 Pt 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.4 mil이었다.

- <79> 음극-6: 나피온 920 EW 분산액(양성자 형태)(듀폰 DE2020, 고체 함량 21.3 %) 109.6 g을 얼음조에 침지된 1000 ml 들이 폴리 비이커에 첨가하였다. 폴리 비이커를 후드 내의 질소 퍼징된 상자에 넣고, 용액을 고속 전단 혼합을 통해 교반하면서 분산액을 10 °C로 냉각시켰다. 분산액 온도가 약 10 °C에 도달한 후, 입자상 탄소 상에 지지된 백금 금속으로 이루어진 전극촉매(70 중량% Pt, 30 중량% 입자상 탄소)(일본 카나가와 소재의 타나카 키킨조쿠 코교 주식회사에서 입수된 TEC10E70TPM) 81.7 g을 약 15 분에 걸쳐 나피온 분산액에 천천히 첨가하면서 고속 전단 혼합을 계속하였다. n-프로판올(130.7 g)과 이소-프로판올(178.9 g)의 얼음-냉각된 혼합물을 약 15 분에 걸쳐 나피온 분산액 및 전극촉매에 천천히 첨가하면서 혼합을 계속하였다. 혼합을 중단하고, 분산액이 상온으로 가온되도록 두고 24 시간 동안 평형시켰다. 24 시간 후에, 대형 초음파 혼(horn) 및 고속 전단 혼합기를 분산액에 적용시켰다. 분산액을 9 °C로 냉각시키면서 고속 전단 혼합기로써 교반하였다. 냉각된 분산액을 고속 전단 혼합하면서 3 분 동안 9의 설정 조건에서 초음파 파쇄하였다. 이어서 분산액을 15 분 동안 냉각되도록 두면서 고속 전단 혼합을 계속하였다. 3 분 동안 초음파 파쇄시킨 후 15 분 동안 냉각시키는 사이클을 5회 더 수행하였다. 이러한 분산액을 밤새 정치시켰다. 이러한 분산액에, 디프로필렌글리콜모노메틸 에테르(DPM) 35.8 g을 첨가하고, 분산액을 1 분 동안 진탕시킨 후에 10 분 동안 평형시켰다. 진탕 및 평형시키는 사이클을 2회 더 수행하였다.
- <80> 60 bar 붐을 사용하여 갑톤 폴리이미드 필름 상에 캐스팅하고, 밤새 건조시키고, 70 bar 붐을 사용하여 제 1 필름층의 캐스팅 방향에 대해 수직으로 제 2 층을 캐스팅함으로써, 음극 데칼을 제조하였다. 데칼을 150 °F에서 2 시간 동안 질소 퍼징시키면서 진공 오븐에서 건조시켰다.
- <81> 음극-7: 나피온 920 EW 분산액(양성자 형태)(듀폰 DE2020, 고체 함량 21.3 %) 33.9 g을 얼음조에 침지된 비이커에 첨가하였다. 비이커를 후드 내의 질소 퍼징된 상자에 넣고, 용액을 고속 전단 혼합을 통해 교반하면서 분산액을 약 10 °C로 냉각시켰다. 이소프로필 알콜과 노르말 프로필 알콜과 탈이온수의 1:1:1 혼합물 41.74 g을 분산액에 첨가하였다. 분산액 온도가 약 10 °C에 도달한 후, 입자상 탄소 상에 지지된 백금 금속으로 이루어진 전극촉매(70 중량% Pt, 30 중량% 입자상 탄소)(일본 카나가와 소재의 타나카 키킨조쿠 코교 주식회사에서 입수된 TEC10E70TPM) 16.48 g을 약 15 분에 걸쳐 분산액에 천천히 첨가하면서 고속 전단 혼합을 계속하였고, 분산액을 약 6 °C로 냉각시켰다. 혼합을 중단하고, 분산액이 상온으로 가온되도록 두었다. 혼합물이 상온으로 가온되면, 1.0 내지 1.25 mm 지르코니아 연삭 매체 70 ml를 함유하는 이거 비드 분쇄기(미국 일리노이주 그레이레이크 소재의 이거 머시너리 인코포레이티드에 의해 제조됨)를 통해 혼합물을 4 분 동안 순환시켰다. 쿨터(Coulter) 카운터를 사용하여 분산액의 입경을 측정하였더니, D_{50} 이 2.6 마이크로론이라는 것을 알게 되었다. 이러한 분산액에, 디프로필렌글리콜모노메틸 에테르(DPM) 7.88 g을 첨가하고, 분산액을 1 분 동안 진탕시킨 후, 10 분 동안 평형시켰다.
- <82> 60 bar 붐을 사용하여 갑톤 폴리이미드 필름 상에 캐스팅하고, 밤새 건조시키고, 70 bar 붐을 사용하여 제 1 필름층의 캐스팅 방향에 대해 수직으로 제 2 층을 캐스팅함으로써, 음극 데칼을 제조하였다. 데칼을 150 °F에서 2 시간 동안 질소 퍼징시키면서 진공 오븐에서 건조시켰다.
- <83> 음극 촉매 데칼을 7 mil 붐을 사용하여 2 mil 200LP PFA 필름 상에 캐스팅시키고, 상온에서 45 분 동안 공기-건조시킨 후, 120 °F 오븐에서 1 시간 동안 공기-건조시켰다. 그 결과의 음극 필름은 XRF에 의해 측정된 0.31 mil의 두께 및 0.95 mg/cm²의 Pt 부하를 가졌다.
- <84> 양극-1: FC-40 플루오리너트라는 상표의 전자 액체인 퍼플루오르화 용매(이러한 중합체 수지는 FTIR에 의해 측정된 830 EW를 갖고 술포닐 플루오라이드 형태를 가짐) 중의 3.5 중량% 나피온 용액을 회전증발기에 넣고 원하는 7 중량%의 고체 함량이 달성될 때까지 FC-40 용매를 제거함으로써 7 %로 농축시켰다. 이어서 7 중량% 나피온 용액 201.4 g을 온수조에 넣어 나피온을 유동성으로 유지하였다. 입자상 탄소 상에 지지된 백금/루테늄 금속으로 이루어진 전극촉매(75 중량% 금속/25 중량% 탄소) 33 g을 나피온 용액에 첨가하고 손으로 잘 혼합하여 고체 함량이 20 중량%인 슬러리를 제조하였다. 전극촉매는 49.8 중량%의 백금, 24.5 중량%의 루테늄 및 약 25 중량%의 입자상 탄소로 이루어졌다. 전극촉매는 217 m²/g의 표면적 및 0.50 cc/g의 공극부피를 가졌다(둘 다 표준 질소 BET에 따라 측정된 것임). TA 인스트루먼츠(Instruments) TGA를 사용하는 열중량분석에 의해 측정된, 전극촉매의 수분함량은 1.7 %였고, LS 13 320 레이저회절 입경분석기에 의해 측정된 최초 입경 분포는 다음과 같았다: d_{10} = 12.1 마이크로론, d_{50} = 75.3 마이크로론, d_{90} = 170.6 마이크로론. 전극촉매 내 백금/루테늄 금속의 표면적은 100 m²/g 금속 초과였다.
- <85> 이어서 나피온/전극촉매 슬러리를 1.0 내지 1.25 mm 지르코니아 연삭 매체 40 ml를 함유하는 이거 분쇄기에 넣고, 4000 rpm에서 2 시간 동안 분쇄하였다. 50 °C로 설정된 순환조를 사용하여 이거 분쇄기를 가열하여 잉크의

용이한 유동을 보장하였다. 재료를 분쇄기에서 꺼내고 헤그만 케이지를 사용하여 입경을 측정하였다. 탐지된 최대 입경은 4 마이크로 미만이였다. 이어서 잉크를 이거 분쇄기에서 꺼냈다. 잉크의 고체 함량 및 점도를 측정하였더니, 이것은 각각 21.5 중량% 및 31,500 센티포이즈였다.

- <86> 촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 0.94 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.92 mil이었다.
- <87> 양극-2: 양극-1을 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 21.5 중량% 및 점도 31,500 센티포이즈)를 추가로 농축시켜 각각 19.5 중량% 및 19,500 센티포이즈의 고체 함량 및 점도를 달성하였다. 촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.99 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 2.1 mil이었다.
- <88> 양극-3: 양극-2를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 19.5 중량% 및 점도 19,500 센티포이즈)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 2.0 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 2.2 mil이었다.
- <89> 양극-4: 양극-2를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크(고체 함량 19.5 중량% 및 점도 19,500 센티포이즈)를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.18 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 1 mil이었다.
- <90> 양극-5: 양극-2를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 1.0 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 0.93 mil이었다.
- <91> 양극-6: 양극-2를 제조하는데 사용된 전극촉매 잉크를, 3 mil 두께의 캡톤 폴리이미드 필름의 10 cm × 10 cm 단편 상에 (25 cm²의 총면적을 제공하는) 5 cm × 5 cm 크기로 연신시킴으로써, 또다른 촉매 전극 데칼을 제조하였다. 이러한 잉크를 사용하여 나이프 연신 코팅을 통해, 2.1 mg/cm²의 Pt/Ru 금속 부하를 달성하였다. 건조 코팅 두께는 약 2.3 mil이었다.
- <92> 양극-7: 양성자 형태의 나피온 920 EW 분산액(듀폰 DE2020, 고체 함량 21.3 %) 83.84 g 및 n-프로필 알콜/이소-프로필 알콜의 1:1 용액 84.02 g을 얼음조에 침지된 500 ml 들이 폴리 비이커에 첨가하였다. 폴리 비이커를 후드 내의 질소 퍼징된 상자에 넣었다. 분산액을 6 °C로 냉각시켰다. 입자상 탄소 상에 지지된 백금/루테늄 금속으로 이루어진 전극촉매(41 중량% Pt/32 중량% Ru/27 중량% 탄소)(일본 카나가와 소재의 타나카 키킨조쿠 코교 주식회사에서 입수된 TEC81E81) 20 g을 5 분에 걸쳐 천천히 첨가하면서 온도를 모니터링하고 고속 전단 혼합하였다. 교반을 추가로 10 분 동안 계속하였다. 이어서 동일한 전극촉매 13.83 g을 2 분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 내용물이 튀는 것을 방지하기 위해 플라스틱 뚜껑을 비이커에 덮고 교반을 30 분 동안 계속하였다. 이어서, 교반을 중단하고, 폴리 비이커를 얼음조에서 꺼냈다. 분산액을 플라스틱 병으로 옮기고 밤새 정치시켰다. 24 시간 후, 대형 초음파 혼 및 고속 전단 혼합기를 분산액에 적용시켰다. 분산액을 9 °C로 냉각시키면서 고속 전단 혼합기로써 교반하였다. 냉각된 분산액을 고속 전단 혼합하면서 3 분 동안 9의 설정 조건에서 초음파 파쇄하였다. 이어서 분산액을 15 분 동안 냉각되도록 두면서 고속 전단 혼합을 계속하였다. 3 분 동안 초음파 파쇄시킨 후 15 분 동안 냉각 시키는 사이클을 4회 더 수행하였다. 이러한 분산액을 밤새 정치시켰다. 이러한 분산액에, 디프로필렌글리콜모노메틸 에테르(DPM) 11.8 g을 첨가하고, 분산액을 1 분 동안 진탕시킨 후 10 분 동안 평형시켰다. 진탕 및 평형시키는 사이클을 2회 더 수행하였다.
- <93> 15 mil 독터 블레이드를 사용하여 3 mil PFA 필름 상에 양극 데칼을 제조하였다. 그 결과의 양극은 2.74 mg/cm²의 총 금속 부하(Pt + Ru)를 가졌다.
- <94> 양극-8: 양성자 형태의 나피온 920 EW 분산액 32.65 g(듀폰 DE2020, 고체 함량 21.3 %) 및 이소프로필 알콜 32.86 g과 노르말 프로필 알콜 18.50 g의 혼합물을, 얼음조에 침지된 비이커에 첨가하였다. 비이커를 후드 내의 질소 퍼징된 상자에 넣었다. 분산액을 6 °C로 냉각시켰다. 입자상 탄소 상에 지지된 백금/루테늄 금속으로 이루어진 전극촉매(75 중량% 금속/25 중량% 탄소) 15.99 g을 나피온 분산액에 천천히 첨가하면서 잘 혼합하여

슬러리를 만들었다. 전극촉매는 49.8 중량%의 백금, 24.5 중량%의 루테튬, 및 약 25 중량%의 입자상 탄소로 이루어졌다. 전극촉매는 217 m²/g의 표면적 및 0.50 cc/g의 공극부피를 가졌다(둘 다 표준 질소 BET에 따라 측정된 것임). TA 인스트루먼트 TGA를 사용하는 열중량분석에 의해 측정된, 전극촉매의 수분함량은 1.7 %였고, 베크만 코울터 모델(Beckman Coulter Model) LS 13 320 레이저회절 입경분석기에 의해 측정된 최초 입경 분포는 다음과 같았다: d₁₀ = 12.1 마이크로, d₅₀ = 75.3 마이크로, d₉₀ = 170.6 마이크로. 전극촉매 내 백금/루테튬 금속의 표면적은 100 m²/g 금속 초과였다. 슬러리/분산액의 교반을 약 30 분 동안 계속하였다. 이어서, 교반을 중단하고, 비이커를 얼음조에서 꺼냈다. 분산액이 상온으로 가온되도록 두었다. 전술된 레이저회절 입경분석기로 측정시 D₅₀ 입경이 2.5 마이크로로 감소될 때까지 35 % 출력을 제공하는, 0.5 인치 탐침을 갖는 브란슨 소니파이어 450을 사용하여 70 % 출력에서 분산액을 20 분 동안 초음파 파쇄하였다. 이러한 분산액에, 용액(이소프로필 알콜 44 g, 노르말 프로필 알콜 44 g, 물 12 g 및 디프로필렌글리콜모노메틸 에테르(DPM) 11.1g) 59.36 g을, 고체 함량이 16 중량%로 감소될 때까지, 첨가하였다.

<95> 15 mil 봉을 사용하여, 2-mil PFA 필름 상에 양극 데칼을 제조하였다. 필름을 상온에서 60 분 동안 공기-건조시켰다. 그 결과의 양극은 XRF에 의해 측정된 1.43 mil의 두께 및 1.94 mg/cm²의 총 금속 부하(Pt + Ru)를 가졌다.

<96> 막 전극 조립체

<97> 비교실시에 A 내지 G 및 실시예 1 내지 5에서는, 두께가 약 7 mil이고 크기가 약 4 인치 × 4 인치인, 술폰산 형태의 나피온 N117 양성자 교환막을 사용하여 촉매-코팅된 막을 제조하였다. 습윤한 막의 단편을 사용하였다. 각각의 실시예에 있어서, 막을, 막의 한 면 상에 존재하는 전술된 양극 전극 데칼들 중 하나와 막의 반대쪽 면 상에 존재하는 전술된 음극 전극 데칼들 중 하나 사이에 삽입하였다. 두 개의 데칼들 상의 코팅이 서로 맞물리고 막과 대향하게 배치되도록 주의를 기울였다. 전체 조립체를, (약 160 °C로) 예열된 두 개의 8 인치 × 8 인치 유압식 가압기 판들 사이에 넣고, 5000 lb의 압력에 도달될 때까지, 가압기 판들을 재빨리 그러모았다. 샌드위치 조립체를 약 2 분 동안 가압 상태로 유지한 후에, 동일한 압력에서 약 2 분 동안 (즉 60 °C 미만의 온도에 도달할 때까지) 가압기를 냉각시켰다. 이어서 조립체를 가압기에서 꺼내고, 캡톤 필름을 막의 양면 상의 전극으로부터 천천히 박리시켜, 양극 및 음극 전극이 막으로 옮겨졌음을 알았다. 각각의 촉매-코팅된 막을 (막이 완전히 습윤되는 것을 보장하기 위해) 물이 담긴 쟁반에 침지시키고, 저장 및 이후의 사용을 위해 지퍼백에 조심스럽게 옮겼다.

<98> 비교실시에 A 내지 G 및 실시예 1 내지 5에서는, 양극 전극 및 음극 전극 내 이오노머를 SO₂F 형태로부터 H⁺ 산 형태로 변환시키기 위해 CCM을 화학처리하였다. 여기에는 가수분해 처리에 이어 산교환 공정이 필요하였다. CCM의 가수분해를 80 °C에서 30 중량% NaOH 용액에서 30 분 동안 수행하였다. CCM을 테플론 메시(미국 텔라웨이주 윌밍톤 소재의 듀폰에서 입수됨) 사이에 넣고 용액에 넣었다. 용액을 교반하여 가수분해가 균일하게 일어나게 하였다. 욕조에서 30 분이 경과한 후, CCM을 꺼내고, 신선한 탈이온수로써 완전히 헹구어, 모든 NaOH를 제거하였다.

<99> 이전의 단계에서 가수분해된 CCM의 산교환을 65 °C의 욕조 온도에서 45 분 동안 15 중량% 질산 용액에서 수행하였다. 용액을 교반하여 산교환이 균일하게 일어나게 하였다. 이러한 절차를 65 °C에서 45 분 동안 15 중량% 질산 용액을 함유하는 제 2 욕조에서 반복하였다. 이어서 CCM을 실온에서 15 분 동안 흐르는 탈이온수로써 헹구어서, 모든 잔여 산이 제거되게 하였다. 이어서 이것을 습윤 상태로 포장하고 라벨을 부착하였다.

<100> 실시예 6 및 7에서는, 술폰산 형태의 결합체를 사용하여 양극 및 음극 전극을 제조하였으므로, 가수분해 및 산교환 단계를 사용하지 않았다. 두께가 5 mil인, 술폰산 형태의 습윤 나피온 N115 양성자 교환막에 양극 데칼을 옮김으로써, 촉매-코팅된 막을 제조하였다. 이러한 두 실시예에서는, 막을, 막의 한 면 상에 존재하는 전술된 양극 전극 데칼들 중 하나와 막의 반대쪽 면 상에 존재하는 전술된 음극 전극 데칼들 중 하나 사이에 삽입하였다. 두 개의 데칼들 상의 코팅이 서로 맞물리고 막과 대향하게 배치되도록 주의를 기울였다. 실시예 6에서는, 조립체를, 10,000 파운드의 부하에서 8 분 동안 140 °C에서 두 개의 가열된 판들 사이에 넣었고, 실시예 7에서는 조립체를, 5000 파운드의 부하에서 5 분 동안 125 °C에서 두 개의 가열된 판들 사이에 넣었다. 가압기를 (이것이 90 °C 미만의 온도에 도달할 때까지) 약 3 분 동안 냉각시키면서, 상기 압력을 유지하였다. 이어서 조립체를 가압기에서 꺼내고, 지지체 필름을 막의 양면 상의 전극으로부터 천천히 박리시켜, 양극 및 음극 전극이 막으로 옮겨졌음을 알았다. 각각의 촉매-코팅된 막을 (막이 완전히 습윤되는 것을 보장하기 위해) 물이 담긴 쟁반에 침지시키고, 저장 및 이후의 사용을 위해 지퍼백에 조심스럽게 옮겼다.

<101> 미국 뉴멕시코주 소재의 퓨엘 셀 테크놀로지즈 인코포레이티드(Fuel Cell Technologies Inc.)에서 입수된 단위 전지 시험 조립체를 사용하여, CCM의 성능을 측정하였다. (GDB가 CCM 상의 전극 영역을 덮는 것을 보장하도록 주의를 기울이면서) 두 개의 기체 확산 배킹 시트들 사이에 삽입된 상기 CCM들 중 하나로 이루어진 막 전극 조립체를 제조하였다. 양극 기체 확산 배킹은, 1.7 mil 두께의 미공질 탄소 분말 코팅으로써 코팅된 8 mil 두께의 탄소 종이로 이루어졌다. 음극 확산 배킹은 PTFE 코팅(프루덴버그(Freudenberg)의 FCX0026)을 갖는 8 mil 두께의 부직 탄소 직물로 이루어졌다. 양극 측 GDB 상의 미공질 층을 양극 촉매를 향하도록 배치하였다. 두 개의 7 mil 두께의 유리섬유-강화된 실리콘 고무 가스켓(스톡웰 러버 컴파니(Stockwell Rubber Company)에서 입수된 퓨란-타입(Furan-Type) 1007)을 각각 1 mil 두께의 FEP 중합체 이격자와 함께 모양대로 절단하고, 막의 반대쪽 면 상의 전극 및 GDB를 둘러싸고 막의 각 면의 노출된 가장자리 영역을 덮도록 배치하였다. GDB와 가스켓 재료가 겹쳐지지 않도록 주의를 기울였다. 전체 샌드위치 조립체를 25 cm² 표준 단위 전지 조립체(미국 뉴멕시코주 로스 알라모스 소재의 퓨엘 셀 테크놀로지즈 인코포레이티드에서 입수됨)의 양극 및 음극 유동장 흑연 판들 사이에서 조립하였다. 시험 조립체에는 또한 양극 입구, 양극 출구, 음극 기체 입구, 음극 기체 출구, 연결 봉에 의해 서로 결합되어진 알루미늄 말단 블록, 전기절연층 및 금도금된 집전 장치가 장착되었다. 단위 전지 조립체의 외부 판 상의 볼트를 2 ft.lb의 힘으로 토르크 렌치를 사용하여 조였다.

<102> 이어서 단위 전지 조립체를 연료전지 시험 장치에 연결하였다. 시험 장치 내 성분은 음극 기체로서 사용되기 위한 공기의 공급 장치; 연료전지로부터의 출력을 조절하는 부하 상자; 양극액을 보유하는 MeOH 용액 탱크; 양극액을 원하는 유속으로 연료전지 양극에 공급하는 액체 펌프; 전지를 빠져나오는 양극액을 전지 온도로부터 실 온으로 냉각시키는 냉각기; 및 소모된 양극액을 수집하는 수집병을 포함하였다.

<103> 실온에서 전지를 사용하는 경우, 1M MeOH 용액 및 공기를 각각 1.55 cc/min 및 202 cc/min의 유속에서 전지의 입구를 통해 양극 및 음극 구획으로 유입시켰다. 단위 전지의 온도를, 이것이 70 °C에 도달할 때까지, 천천히 상승시켰다. 메탄올 및 공기의 공급 속도를 전류에 비례하게 유지하면서, 전류를 증가시키기 위해 회로 내 저항을 단계적으로 변동시켰다. 각각의 단계에서의 전압을 기록하여, 해당 전지에 대한 전류 대 전압 곡선을 만들었다. 이러한 곡선을 사용하여, 400 mV의 전압에서의 전류밀도(mW/cm²로 표현)를 결정하였다.

<104> 표 1에서, 각각의 실시예에 대한 양극 및 음극 전극은 측정된 전류밀도와 함께 명시되어 있다.

표 1

실시예	양극 전극촉매	양극 금속 부하 (mg/cm ²)	음극 전극촉매	음극 금속 부하((mg/cm ²)	400 mV에서의 전류밀도 (mW/cm ²)
비교실시예 A	양극-A (지지되지 않은 Pt/Ru)	4.5	음극-1 (지지된 Pt/C)	2.2	78
비교실시예 B	양극-3 (지지된 Pt/Ru/C)	2.0	음극-A (지지되지 않은 Pt)	4.5	80
비교실시예 C	양극-A (지지되지 않은 Pt/Ru)	4.5	음극-A (지지되지 않은 Pt)	4.5	100
비교실시예 D	양극-5 (지지된 Pt/Ru/C)	1.0	음극-A (지지되지 않은 Pt)	4.5	52
비교실시예 E	양극-A (지지되지 않은 Pt/Ru)	4.5	음극-5 (지지된 Pt/C)	1.0	107
비교실시예 F	양극-B (지지되지 않은 Pt/Ru)	4.3	음극-B (지지되지 않은 Pt)	5.4	66
비교실시예 G	양극-C (지지되지 않은 Pt/Ru)	5.1	음극-C (지지되지 않은 Pt)	4.8	86

실시예 1	양극-1 (지지된 Pt/Ru/C)	0.94	음극-1 (지지된 Pt/C)	2.2	78
실시예 2	양극-2 (지지된 Pt/Ru/C)	2.0	음극-1 (지지된 Pt/C)	2.2	87
실시예 3	양극-3 (지지된 Pt/Ru/C)	2.0	음극-2 (지지된 Pt/C)	2.2	104
실시예 4	양극-4 (지지된 Pt/Ru/C)	1.2	음극-3 (지지된 Pt/C)	1.1	78
실시예 5	양극-6 (지지된 Pt/Ru/C)	2.1	음극-4 (지지된 Pt/C)	1.9	96
실시예 6	양극-7 (지지된 Pt/Ru/C)	2.7	음극-6 (지지된 Pt/C)	1.3	88
실시예 7	양극-8 (지지된 Pt/Ru/C)	1.9	음극-7 (지지된 Pt/C)	0.95	93

<106> 400 mV의 전압에서의 70 mW/cm²의 전류밀도는 일반적으로 직접 메탄올 연료전지 용도에서 필요한 최소 수준이다. 이러한 실시예에서, 3 mg 금속/cm² 미만, 심지어는 2 mg 금속/cm² 미만의 전극 당 양극 및 음극 금속 부하를 갖는 본 발명에 따르는 MEA가 상기 최소 성능 수준을 초과 달성했다는 것을 알 수 있다. 이와 대조적으로, 음극 전극촉매와 양극 전극촉매 둘 다가 지지되지 않은 비교실시예 F의 통상적인 MEA에서는, 10 mg 금속/cm² 초과 (음극 및 양극) 금속 부하로도, 이러한 필요한 최소 전류밀도를 달성하지 못했다. 비교실시예 D에서는, 상대적으로 낮은 1.0 mg 금속/cm²을 갖는 지지된 Pt/Ru 양극 전극을 4.5 mg 금속/cm²의 금속 부하를 갖는 지지되지 않은 Pt 음극 전극촉매와 배합하였는데, 전류밀도는 직접 메탄올 연료전지 용도에서 필요한 최소 수준보다 낮았다. 놀랍게도, 본 발명의 한 실시양태에 따르는 MEA를 사용하여(실시예 4), 2.5 mg 금속/cm² 미만의 총 금속 부하를 사용하여 만족스러운 전류밀도를 얻었다. 음극 전극촉매 금속은 탄소 상에 지지되었지만 양극 전극촉매 금속은 탄소 상에 지지되지 않은 비교실시예 A의 통상적인 MEA에서 유사한 성능을 달성하려면 거의 3 배 정도의 촉매 금속이 필요하였다.

<107> 비교실시예 G 및 실시예 5의 촉매-코팅된 막 상에서, 장기 가속 내구성 시험을 수행하였다. 전술된 것과 동일한 단위 전지 시험 조립체 및 동일한 절차에 의해 제조된 MEA를 사용하여 장기 내구성 시험을 수행하였다. 실온에서 전지를 사용하는 경우, 1M MeOH 용액 및 공기를 각각 1.55 cc/min 및 202 cc/min의 유속에서 전지의 입구를 통해 양극 및 음극 구획으로 유입시켰다. 단위 전지의 온도를, 이것이 70 °C에 도달할 때까지, 천천히 상승시켰다. 우선 최초 개방 전지 전압(부하가 가해지지 않음)을 탐지하였다. 이어서 3.75 Amp의 전류를 유지하도록 저항 부하를 가하였고, 이것을 30 분 동안 유지하였고, 이러한 전류에서 이러한 시간 동안 평균전압강하를 측정하였다. 이어서 저항을 30 초 동안 제거한 후, 그 다음의 30 분 시험 사이클을 개시하였다. 각각의 시험 사이클 동안에, 3.75 Amp 전류를 유지하는데 필요한 저항을 가하였고, 평균전압강하를 측정하고 기록하였다. 사이클을 오랜 시간 동안 계속하였다.

<108> 비교실시예 G 및 실시예 5의 MEA에 대한 평균전압강하 대 시간의 곡선이 도 1에 도시되어 있다. 실시예 5의 MEA(곡선 "a")는, 비교실시예 G의 통상적인 MEA(곡선 "b")가 직접 메탄올 연료전지를 위한 허용가능한 수준보다 훨씬 아래에서 퇴화된 지 한참 후에도 전압강하를 달성하는 능력을 유지한다는 것을 알 수 있다. 이러한 개선된 내구성은 유기/공기 연료전지에서 우수한 유용성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

<6> 도 1은 비교실시예 G 및 실시예 5에 기술된 직접 메탄올 MEA의 경우 전압강하 대 시간 곡선을 보여준다.

도면

도면1

