



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월24일
(11) 등록번호 10-0841204
(24) 등록일자 2008년06월18일

(51) Int. Cl.

H01M 4/96 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013379
(22) 출원일자 2003년10월11일
 심사청구일자 2007년01월05일
 번역문제출일자 2003년10월11일
(65) 공개번호 10-2003-0086356
(43) 공개일자 2003년11월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/011196
 국제출원일자 2002년04월10일
(87) 국제공개번호 WO 2002/84767
 국제공개일자 2002년10월24일

(30) 우선권주장
09/833,202 2001년04월11일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문현

US 3077508A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 23 항

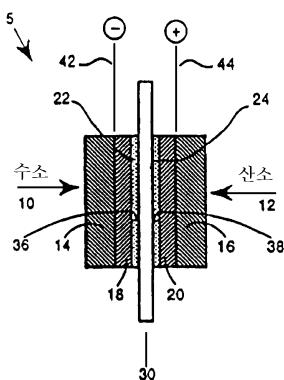
심사관 : 박형달

(54) 개질 탄소 생성물을 함유하는 연료 전지 및 기타 제품

(57) 요 약

기체 화산 전극, 기체 화산 반대 전극, 및 당해 전극 및 당해 반대 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 함유하는 연료 전지가 기술되어 있다. 상기 전극, 반대 전극, 또는 둘 다는 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 함유한다. 상기 전해질 막은 또한 또는 달리 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있다. 상기 개질 탄소 생성물은 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물이다. 바람직하게는, 유기기는 양성자 전도성 기 및(또는) 전자 전도성 기이다. 본 발명은 바람직하게는 활성 또는 촉매 층에서의 불소중합체 결합체의 제거를 가능하게 하고, 추가로 바람직하게는 보다 얇은 활성 층 및(또는) 보다 얇은 전해질 막을 유도한다. 다른 용도 및 잇점이 또한 기술되어 있다.

대표도 - 도4



(56) 선행기술조사문현

US 5316871A*

US 4835074A

US 5803959A

US 5851280A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(30) 우선권주장

60/282,944 2001년04월11일 미국(US)

60/307,890 2001년07월26일 미국(US)

60/363,307 2002년03월08일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

기체 확산 전극, 기체 확산 반대 전극, 및 당해 전극과 당해 반대 전극 사이에 위치하는 고체 전해질 막을 포함하며, 여기서 당해 전극, 당해 반대 전극, 또는 둘 다는 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 포함하는 활성 층을 포함하고,

당해 개질 탄소 생성물은 양성자 전도성이 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물, 및 상기 활성 층 전체에 걸쳐 상기 개질 탄소 생성물 상에 균일하게 침착되어 있는 금속 촉매를 포함하는 것인,

연료 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고체 전해질 막이 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 포함하며, 여기서 당해 개질 탄소 생성물이 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기체 확산 전극 및 기체 확산 반대 전극 각각이 차단 층을 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 차단 층이 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 포함하며, 여기서 당해 개질 탄소 생성물이 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 활성 층의 두께가 약 10 미크론 미만인 연료 전지.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 활성 층이 불소중합체 결합제를 함유하지 않는 것인 연료 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 고체 전해질 막이 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 것인 연료 전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서, 유기기가 $-C_6H_4SO_3^-$ 인 연료 전지.

청구항 11

삭제

청구항 12

양성자 전도성이 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 포함하는 개질 탄소 생성물을 불소중합체 결합제의 부재하에 사용하여 활성 층을 형성시키는 것을 포함하는, 전극에서의 촉매 접근성을 증가시키는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 촉매제를 상기 개질 탄소 생성물 상에 침착시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

반대이온성 촉매기 및 하나 이상의 양성자 전도성 이온성 기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 포함하는 개질 탄소 생성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 반대이온성 촉매기가 금속 촉매를 포함하는 것인 개질 탄소 생성물.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 반대이온성 촉매기가 백금을 포함하는 것인 개질 탄소 생성물.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 탄소 생성물이 카본 블랙인 개질 탄소 생성물.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 반대이온성 촉매기가 양이온성 촉매기를 포함하는 것인 개질 탄소 생성물.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 반대이온성 촉매기가 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ 를 포함하는 것인 개질 탄소 생성물.

청구항 23

하나 이상의 이온성 기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 포함하는 개질 탄소 생성물을 반대이온성 촉매 전구체와 반응시켜 반대이온성 촉매기와 결합된 하나 이상의 이온성 기가 부착되어 있는 개질 탄소 생성물을 형성시키고, 당해 반대이온성 촉매를 하나 이상의 환원제로 환원시켜 촉매를 형성시키는 것을 포함하며, 여기서 당해 촉매는 하나 이상의 이온성 기가 부착되어 있는 당해 개질 탄소 생성물 전체에 균일하게 분포되어 있는, 촉매를 함유하는 탄소 기체를 형성시키는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 촉매가 금속 촉매인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 금속 촉매가 백금인 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 오염물을 상기 개질 탄소 생성물로부터 제거하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 오염물이 NH_4^+ , Cl^- , 또는 둘 다인 방법.

청구항 28

제23항에 있어서, 상기 환원제가 수소 기체를 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제23항에 있어서, 수득된 상기 촉매가 입자 크기 약 1 nm 이하의 백금인 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명세서**기술분야**

- <1> 본 발명은 다양한 용도에 사용할 수 있는 연료 전지 및 기체 확산 전극에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 연료 전지 및 기타 제품의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 연료 전지, 기체 확산 전극 및 기타 전극의 제조에 특히 적합한 물질에 관한 것이다.
- <2> 기체 확산 전극 (GDE)은 전형적으로 미분산 촉매 입자를 지지하고 있는, 높은 표면적의 도전성 또는 반도전성 물질과 접촉하고 있는 소수성 중합체를 함유한다. 소수성 중합체는 통상적으로 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌)이며, 지지재는 통상적으로 탄소이고, 촉매는 통상적으로 백금과 같은 금속이다. 중합체-촉매-지지체 층은 탄소 직포 또는 탄소지에 의해 보유된다. 촉매 층을 함유하는 전극의 측면은 "촉매" 측면으로 칭하고, 반대 측면은 "기체" 또는 기체-투과성 측면으로 칭한다.
- <3> GDE는 기상 반응물을 전해질과 접촉하고 있는 반응 부위에 전달하는 전기화학적 공정에서 사용된다. 이러한 전기화학적 공정은 전형적으로 전기 발생용 연료 전지에서 사용된다. GDE는 알칼리 및 인산 및 양성자 교환 막 (PEM) 전해질 연료 전지에서 사용할 수 있으며, 상기 전지는 또한 고체 중합체 전해질 연료 전지 (SPFC)로도 칭한다. 앞서 말한 액체인 2종의 전해질--알칼리 및 인산--은 용이하게 촉매 (또는 반응 부위)를 침지시켜, 최적의 연료 전지 성능을 위해 촉매와 우수하게 접촉시킬 수 있다. 전해질과 접촉하고 있는 전극 상의 3차원 반응 영역은 용이하게 생성되지 않는데, 이는 PEM 전해질이 고체이기 때문이다. 결과는 PEM 전해질을 비롯한 연료 전지 반응에서의 촉매의 유용성의 효율이 약 10 내지 20%로 낮다는 것이다. (a) 소량의 전해액을 전극 구조물 내로 충전시키고, 전해질을 건조시키고, 마지막으로 충전된 전극을 PEM 전해질에 대해 압착시키고, (b) 다공성 전극을 구성하는 백금/탄소에서 상대적으로 보다 높은 비율의 백금을 사용하고, (c) 백금 박층을 다공성 전극의 상부에 스퍼터링시키고, 일부 제한된 경우에, (d) 백금 층을 미리 촉매화된 전극의 상부에 침착시킴으로써 상기 문제를 해소하기 위해 시도하였다.
- <4> 따라서, 상기한 결점 중 하나 이상을 극복하는 연료 전지 및 기체 확산 전극이 요망된다. 또한, 제조하는데 보다 적은 비용이 들고/들거나 보다 효율적으로 작동하는 연료 전지 및 기체 확산 전극이 당업계에서 바람직할 것이다.
- <5> 본 발명의 요약
- <6> 본 발명의 한 특징은 유리한 특성을 보유하는 연료 전지를 제공하는 것이다.
- <7> 본 발명의 또 다른 특징은 향상된 특성을 보유하는, 다양한 장치 및 용도에서 사용할 수 있는 기체 확산 전극을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 추가의 특징은 바람직하게는 제조하는데 비용이 보다 적은 비용이 들고/들거나 작동하는데 보다 효율적인 연료 전지를 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명의 추가의 특징은 크로스오버가 감소된 연료 전지를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 부가의 특징은 연료 전지 및 기타 장치에서 사용되는 내부 막을 제공하는 것이다.

- <11> 본 발명의 또 다른 특징은 보다 얇고/얇거나 촉매 접근성이 향상된 기체 확산 전극 중의 활성 층을 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 부가의 특징 및 잇점은 다음에 오는 설명란에서 부분적으로 기재할 것이며, 당해 설명란으로부터 명백할 수 있거나, 본 발명의 실시에 의해 인지될 수 있다. 본 발명의 목적 및 기타 잇점은 설명란 및 첨부된 청구항에서 특히 강조된 요소 및 이들의 조합에 의해 인식되고 달성될 수 있다.
- <13> 상기 및 기타 잇점을 달성하고 본원에 구체화되고 광범위하게 기술된 바와 같은 본 발명의 목적을 따르기 위해, 본 발명은 기체 확산 전극, 기체 확산 반대 전극, 및 당해 전극과 당해 반대 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 함유하며, 당해 전극, 당해 반대 전극, 또는 둘 다가 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 함유하는 연료 전지에 관한 것이다. 전해질 막은 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있을 뿐만 아니라, 1개 또는 2개의 전극에 함유된 임의의 개질 탄소 생성물과 동일하거나 상이할 수 있다. 개질 탄소 생성물은 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물이다.
- <14> 본 발명은 또한 하나 이상의 유기기가 부착되어 있는 하나 이상의 탄소 생성물을 함유하는 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 함유하는 전해질 막에 관한 것이다.
- <15> 본 발명은 또한 차단 층 및 활성 층을 함유하며, 당해 활성 층은 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 함유하는 기체 확산 전극에 관한 것이다. 활성 층은 바람직하게는 두께가 약 10 미크론 미만이다.
- <16> 본 발명은 또한 하나 이상의 촉매재가 부착되어 있는 개질 탄소 생성물을 함유하는 촉매재에 관한 것이다.
- <17> 본 발명은 또한 촉매를 개질 탄소 생성물 상에 침착시키는 것을 포함하는 촉매재의 제조 방법에 관한 것이다.
- <18> 본 발명은 또한 개질 탄소 생성물을 사용하여 보다 얇은 전해질 막을 제조하는 방법에 관한 것이고, 또한 개질 탄소 생성물을 사용하여 크로스오버를 감소시키는 방법에 관한 것이다.
- <19> 또한, 본 발명은 개질 탄소 생성물을 활성 층에 사용하고, 보다 바람직하게는 하나 이상의 유기기 및 촉매재가 부착되어 있는 개질 탄소 생성물을 함유하는 촉매재를 사용함으로써 촉매 접근성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.
- <20> 상기한 개괄적인 설명 및 하기 상세한 설명 둘 다는 단지 예시이고 설명을 위한 것이며, 청구된 바와 같은 본 발명의 추가의 설명을 제공하기 위한 것으로 이해되어야 한다.
- <21> 본원에 인용되어 있으며 본원의 일부를 구성하는 첨부된 도면은 본 발명의 수가지 실시양태를 예시하며, 설명란과 함께 본 발명의 원리를 설명한다.

발명의 상세한 설명

- <30> 본 발명은 연료 전지의 각종 성분에서의 하나 이상의 개질 탄소 생성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 있어서, 개질 탄소 생성물은 기체 확산 전극, 기체 확산 반대 전극 및(또는) 당해 전극과 당해 반대 전극 사이에 위치하는 전해질 막에서 사용할 수 있다. 상기 성분들 중 1종 또는 모두는 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있고, 당해 개질 탄소 생성물은 연료 전지의 각각의 성분에 대해 상이할 수 있다.
- <31> 본 발명의 실시양태에 있어서, 기체 확산 전극의 촉매 층 또는 활성 층은 본질적으로 1종 이상의 결합제의 존재 또는 부재하에 하나 이상의 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 나피온 (Nafion) 유형 불소중합체일 수 있는 결합제의 양은 실질적으로 감소시킬 수 있고, 보다 바람직하게는 개질 탄소 생성물의 사용에 의해 완전하게 제거할 수 있다. 바람직하게는, 개질 탄소 생성물에는 하나 이상의 유기기가 부착되어 있으며, 당해 개질 탄소 생성물은 전자 전도체 및(또는) 양성자 전도체로서 작용한다. 이와 같이, 촉매 층에서 사용되는 개질 탄소 생성물은 불소-결합제, 예를 들어, 나피온의 기능을 제공할 수 있다. 촉매 층에서의 개질 탄소 생성물의 사용에 의해, 촉매 효능에서의 증강 및 물질 이송에서의 증강과 같은 다수의 이유로 향상된 촉매 활성이 바람직하게 달성된다. 촉매 층에 존재하는 촉매 입자는 우수한 촉매 유용성을 위해 양성자 전도성 기에 근접하여 위치해야 하기 때문에, 전자 전도체 및 양성자 전도체로서 작용하는 유기기를 보유하는 개질 탄소 생성물의 사용은 촉매 입자가 나피온과 결합제가 양성자 전도체로서 사용되는 경우에는 가능하지 않은 상기 양성자 전도성 기와 근접하여 위치하도록 한다.
- <32> 개질 탄소 생성물을 사용하는 촉매 층은 다수의 방법으로 형성시킬 수 있다. 개질 탄소 생성물은 촉매 층에서 사용되는 종래의 카본 블랙 대신에 사용할 수 있으며, 따라서 동일한 방식으로 형성시킬 수 있다. 별법으로 또

는 조합하여, 촉매 층으로서 사용되는 탄소 지지체를 개질 탄소 생성물로 형성시킬 수 있으며, 이어서, 예를 들어, 귀금속 침착에 의한 촉매 입자 (예를 들어, Pt와 같은 금속 촉매)의 침착을 탄소 지지체 상에 직접적으로 수행할 수 있다. 이러한 유형의 방법은 촉매 입자의 개질 탄소 생성물에의 근접을 확보한다.

<33> 보다 상세하게, 나파온 결합제와 같은 결합제가 활성 층에 사용되는 경우에, 향상된 양성자 전도의 잇점과 기체의 촉매에의 감소된 물질 이송 사이에 상충이 존재한다. 결합제는 금속 촉매 상에 및 활성 층의 공극내에 침착됨으로써 물질 이송을 증가시킨다. 사용되는 결합제의 양은 존재하는 개질 탄소 생성물을 보유하는 촉매화 지지체를 사용함으로써 감소시킬 수 있거나, 바람직하게는 완전하게 제거할 수 있다. 일례로서, 개질 탄소 생성물이 $-C_6H_4SO_3H$ 기가 부착되어 있는 기본 블랙인 경우에, 나파온과 같은 퍼플루오로슬론산 중의 $-SO_3H$ 기의 당량 (EW)은 약 1100인 반면, 부착되어 있는 $-C_6H_4SO_3H$ 기의 분자량은 157이다. 따라서, 나파온 결합제의 중량의 약 1/7인 처리 중량을 사용하여, 동일한 수의 양성자 전도성 기를 제공할 수 있다. 이와 같이, 본 발명은 촉매 층에 보다 적은 물질이 존재하도록 할 수 있으며, 촉매 층에 존재하는 물질의 양을 감소시킴으로써, 우수한 촉매 유용성을 가능하게 하는 물질 이송을 보다 향상시켜야 한다.

<34> 더우기, 촉매 층과 관련하여, 바람직하게는 촉매 층은 두께가 10 미크론 이하로 매우 얇다. 촉매 층을 얇게 제조할 수 없을 경우에, 활성 층내의 다공률은 일반적으로 반응성 기체의 촉매에의 이송을 보조하는데 필요하다. 실제로, 전형적으로 가습 기체가 촉매 층내의 전해질 막 및 불소화 결합제를 수화 상태로 유지시키기 위해 연료 전지에서 사용된다. 전형적으로, 소수성 공극을 활성 층내에 도입하여, PTFE와 같은 불소화 미립자의 사용에 의해 공극이 플러딩되는 것을 방지한다. 그러나, PTFE 미립자의 사용은, 예를 들어, 특정한 문제를 해결할 수 있는 한편, 그들은 또한 다수의 촉매 부위에의 접근을 차단함으로써 또 다른 문제를 야기한다. 따라서, 본 발명에 따라서, 촉매 접근은 소수성화 처리된 탄소 생성물을 사용하거나 소수성 기 및 친수성 기가 부착되어 있는 탄소 생성물을 사용함으로써 실질적으로 증가시킬 수 있다. 촉매 층에서 개질 탄소 생성물을 사용함으로써, 촉매 층의 두께를 대단히 감소시킬 수 있는데, 이는 결합제에 대한 필요를 감소시키거나 완전히 제거하고, 개질 탄소 생성물 및 탄소 생성물 상에 부착되어 있는 유기기의 특정한 선택에 의해 제공된 해결책으로 인해 불소화 물질을 회피할 수 있기 때문이다. 표면 관능화를 사용하여 제1 입자 수준에서 소수성인 탄소 생성물을 가장 적당한 처리 수준으로 제조할 수 있기 때문에, PTFE를 사용하여 소수성으로 제조된 종래의 기본 블랙과 비교하여 동일한 수준의 소수성 다공률을 소수성화 처리된 탄소 생성물의 보다 적은 용적을 사용하여 도입할 수 있다. 따라서, 본 발명은 보다 얇은 활성 층을 가능하게 하며, 따라서 반응성 기체의 촉매 부위에의 향상된 물질 이송을 가능하게 한다. 본 발명에 따라서, 바람직하게는 촉매 층의 두께는 10 미크론 미만, 보다 바람직하게는 약 5 미크론 미만, 및 보다 더 바람직하게는 약 2 미크론 내지 약 5 미크론이다.

<35> 본 발명에 있어서, 개질 탄소 생성물을 형성시키는데 사용되는 탄소 생성물은 임의의 종류의 탄소 생성물 및 바람직하게는 기체 확산 전극과 관련된 것일 수 있다. 바람직하게는, 탄소 생성물 및 보다 바람직하게는 기본 블랙은 상대적으로 미세공극-비함유이다. 표면적이 비교적 적은 아세틸렌 블랙 및 기본 블랙은 미세공극을 함유하지 않더라도, 그들의 적은 표면적은 보다 큰 백금 미소결정으로 인해 그들을 지지된 촉매 형성의 종래 방법과 함께 사용하기에 보다 훨씬 적합하게 만들었다. 따라서, 바람직한 탄소 생성물, 특히 기본 블랙은 표면적이 큰 것이며, 여기서 전체 표면적에 대한 비세공-비함유 표면적의 비는 가능한 한 크다.

<36> 본 발명에서 사용할 수 있는 기타 탄소 생성물은 탄소 상 및 실리콘-함유 종 상을 함유하는 다중-상 집합체이며, 이는 또한 실리콘-처리된 기본 블랙 집합체로 간주될 수 있다. 다중-상 집합체는 또한 탄소 상 및 금속-함유 종 상을 함유하는 집합체일 수 있으며, 이는 어느 경우에서 실리콘-함유 종 및(또는) 금속-함유 종이 마치 탄소 상과 같은 집합체의 상인 것을 인지하는 한 금속-처리된 기본 블랙 집합체인 것으로 간주할 수 있다. 다중-상 집합체는 별개의 탄소 블랙 집합체 및 별개의 실리카 또는 금속 집합체의 혼합물을 제시하지 않으며, 실리카 피복된 기본 블랙은 아니다. 오히려, 본 발명에서 사용되는 다중-상 집합체는 집합체의 표면에 또는 근처에 (그러나, 집합체의 일부) 및(또는) 집합체내에서 집중된 하나 이상의 실리콘-함유 또는 금속-함유 영역을 포함한다.

<37> 이와 같이, 집합체는 2개 이상의 상을 함유하며, 이 중 하나는 탄소이고, 나머지 하나는 실리콘-함유 종, 금속-함유 종, 또는 둘 다이다. 집합체의 일부일 수 있는 실리콘-함유 종은 실리카 커플링제와 같이 기본 블랙 집합체에 부착되어 있지 않지만, 실제로는 탄소 상과 동일한 집합체의 일부이다. 예를 들어, 탄소 상 및 실리콘-함유 종 상을 보유하는 다중-상 집합체는 STEM-EDX하에 조사할 경우에, 실리콘-함유 종에 상응하는 실리콘 시그널은 각각의 기본 블랙 집합체에 존재하는 것으로 발견된다. 비교로써, 예를 들어, 실리카와 기본 블랙의 물리적 혼합물에서, STEM-EDX 조사는 별개로 독립적인 실리카 및 탄소 블랙 집합체를 제시한다.

- <38> 금속-처리된 카본 블랙은 하나 이상의 탄소 상 및 금속-함유 종상을 함유하는 집합체이다. 금속-함유 종은 알루미늄, 아연, 마그네슘, 칼슘, 티탄, 바나듐, 코발트, 니켈, 지르코늄, 주석, 안티몬, 크로뮴, 네오디뮴, 납, 텔루르, 바륨, 세슘, 철 및 몰리브덴을 함유하는 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 금속-함유 종상은 알루미늄- 또는 아연-함유 종상이다. 금속-함유 종상은 집합체의 적어도 일부분에 분포될 수 있으며, 집합체의 본질적인 부분이다.
- <39> 또한, 하나 이상의 금속-함유 종상을 함유하는 금속-처리된 카본 블랙을 보유하는 것은 본 발명의 범위내이거나, 금속-처리된 카본 블랙은 또한 실리콘-함유 종상 및(또는) 봉소-함유 종상을 함유할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 금속-처리된 카본 블랙은 탄소상, 알루미늄-함유 종상 및 아연-함유 종상을 포함하는 집합체를 보유할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 사용되는 다중-상 집합체는 2종 이상의 상이한 금속-함유 종상 및(또는) 추가의 비-금속 종상을 보유할 수 있다.
- <40> 바람직하게는, 본 발명의 목적을 위해, 다중-상 집합체에 존재하는 원소 실리콘 및(또는) 원소 금속의 양은 집합체의 중량 기준으로 약 0.1 내지 약 25 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5.4 중량%이다.
- <41> 다중-상 응집체를 제조하기 위한 상세한 설명은 미국 특허 제5,904,762호, 제5,877,238호, 제5,869,550호 및 제5,830,930호; PCT 공개공보 제WO 96/37547호, 현재 미국 특허 제6,017,980호인 1997년 3월 27일에 출원된 미국 특허원 제08/828,785호, 현재 미국 특허 제5,904,762호인 1997년 4월 18일에 출원된 미국 특허원 제08/837,493호, 현재 미국 특허 제6,057,387호인 1998년 4월 17일에 출원된 미국 특허원 제09/061,871호에 설명되어 있다. 상기 특허 모두 전체 내용이 본원에 참고로 인용되어 있다.
- <42> 적어도 부분적으로 실리카-피복된 탄소 생성물은 또한 본원에 전체 내용이 참고로 인용되어 있는 1996년 11월 28일에 공개된 PCT 특허 출원 제WO 96/37547호에 기술되어 있는 탄소 생성물로서 사용될 수 있다.
- <43> 본 발명의 추가의 실시양태에 있어서, 개질 탄소 생성물을 함유하는 촉매 층은 Pt와 같은 금속 촉매와의 이온 교환 반응에 적용시킬 수 있다. 양이온성 금속 촉매 캐체를 개질 탄소 생성물 상에 부착시키거나 흡착시킬 수 있다. 개질 탄소 생성물 상의 유기기는 강산성이어서, 연료 전지에서 우수한 양성자 전도체로서 작용할 수 있다. 금속 촉매를 유기기에 매우 근접하게 위치시키는 것은 우수한 촉매 유용성을 가능하게 하는 촉매, 양성자 전도체 및 전자 전도체가 서로 극도로 근접하여 위치하는 활성 층의 형성을 상당히 가능하게 한다. 또한, 탄소 생성물 상의 특정한 유기기는 재생시킬 수 있다. 이와 같이, 관능화된 탄소 생성물을 이온 교환, 환원 및 건조의 수회 사이클에 적용시켜, 탄소 생성물 표면적에 무관하게 귀금속의 임의의 목적하는 로딩량을 달성할 수 있다. 바람직하게는, 탄소 생성물 표면적은 보다 작은 귀금속 미소결정을 생성시키는 보다 높은 부착 수준을 달성하기 위해 높다. 또한, 유기기의 금속 생성물에의 부착으로, 전체 표면적에 대한 미세공극-비함유 표면적의 비가 상당히 증가하며, 이로 인해 촉매가 미세공극내에 손실되는 것을 감소시킨다.
- <44> 선택적으로, 당해 탄소 생성물을 불소화 물질(예를 들어, 듀폰(DuPont)제의 ZONYL FSD와 같은 불소화 양이온성 계면활성제)과 접촉시킴으로써 촉매화 처리된 탄소 생성물을 부분적으로 또는 전체적으로 소수성화시킬 수 있다. 불소화 양이온성 계면활성제의 사용은 탄소 생성물 상의 유기기의 추가의 개질을 유도한다. 예를 들어, 유기기가 $-C_6H_4SO_3H$ 인 경우에, 다음의 반응이 바람직하게 발생한다:
- $$-C_6H_4SO_3H + Cl^-N^+(CH_3)_3CH_2CH_2(CF_2CF_2)_nCF_3 \rightarrow -C_6H_4SO_3N(CH_3)_3CH_2CH_2(CF_2CF_2)_nCF_3 + HCl$$
- <45> 또한, 촉매 층의 형성에 있어서, 특히 친수성 유기기가 존재하는 경우에 개질 탄소 생성물의 사용은 개질 탄소 생성물 및 물 또는 메탄올과 같은 수용액의 분산을 가능하게 하고, 예를 들어, 막상에 직접적으로 형성될 수 있는 양성자 전도성 촉매 박층의 형성을 가능하게 한다. 이와 같이, 용액 중의 PFSA를 유지시키기 위해 가해지는 이소프로판올과 같은 용매가 막을 변형시키기 때문에 상기와 같은 방식으로 적용시킬 수 없는 PFSA를 함유하는 종래의 촉매화 분산액과는 상이한 균일한 촉매 박층을 본 발명에 따라 형성시킬 수 있다. 이와 같이, 본 발명은 연료 전지 막상에서의 촉매 층의 직접적인 형성을 가능하게 한다.
- <46> 또한, 막과 관련한 본 발명의 한 실시양태에서, 막(예를 들어, 고체 중합체 전해질 막)은 이온 전도도의 손실이 없는 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있다. 앞에서 언급한 대로, 나피온 결합제와 같은 불소중합체의 당량은 약 1100인 한편, 탄소 생성물 상의 특정한 유기기의 당량은 나피온 결합제의 당량과 동일하거나 훨씬 더 작을 수 있다. 예를 들어, t_1 -면적이 300 및 600 m^2/g 인 카본 블랙에 4 미크로몰/ m^2 의 $-C_6H_4SO_3H$ 를 부착시키면 각각

1000 및 574의 당량이 제공되었다. 따라서, 막에 $-C_6H_4SO_3H$ 와 같은 부착된 유기기의 양이 많은 카본 블랙과 같은 개질 탄소 생성물의 혼입으로 양성자 전도도에 악영향을 미치지 않으면서 크로스오버 정도를 감소시킬 수 있다. 추가로, 감소된 크로스오버는 바람직하게는 보다 얇은 막의 사용을 가능하게 하여 연료 전지에서의 저항 손실을 감소시킨다. 바람직하게는, 막에 존재하는 개질 탄소 생성물의 양은 막의 침투 임계점을 넘지 않는다. 따라서, 바람직하게 최대로 가능한 개질 탄소 생성물의 로딩량은 구조 수준이 낮은 개질 탄소 블랙과 같은 관능화 탄소 생성물을 사용하여 달성될 수 있다. 본 발명의 개질 탄소 생성물을 사용함으로써, 크로스오버에 악영향을 미치지 않으면서 막 두께를 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 크로스오버에 악영향을 미치지 않으면서 막 두께 5% 이상을 감소시킬 수 있으며, 보다 바람직하게는 10% 이상, 보다 더 바람직하게는 15% 이상을 감소시킬 수 있다.

<48> 차단 층 또는 활성 층을 형성시키는 경우, 개질 탄소 생성물을 1종 이상의 결합제와 조합하여 이후에 층 형성에 사용되는 페이스트를 형성시킬 수 있다. 층을 형성하는 페이스트는 전형적으로 니켈 기재 또는 기타 전도성 금 속 기재나 재료와 같은 전도성 기재 상에 위치시킨다. 개질 탄소 생성물이 차단 층을 형성하는 경우, 차단 층 및(또는) 활성 층은 모든 유형의 개질 탄소 생성물을 함유할 수 있지만, 개질 탄소 생성물은 천연적으로 소수성인 것이 바람직하다. 따라서, 개질 탄소 생성물은 천연적으로 소수성인 유기기가 하나 이상 부착된 하나 이상의 탄소 생성물을 포함하는 것이 바람직하다. 다시 말하면, 소수성 유기기를 탄소 생성물에 부착시켜 개질 탄소 생성물을 형성시키는 것이 바람직하다.

<49> 바람직하게는, 탄소 생성물에 부착되는 유기기는 양성자 전도성 기 및(또는) 전자 전도성 기이다.

<50> 탄소 생성물에 부착되는 소수성 유기기의 예로는 제한 없이 1) 포화 및 불포화 알킬기, 아릴기, 에테르, 폴리에테르, 2) 불소화 포화 및 불포화 알킬기, 아릴기, 에테르, 폴리 에테르, 3) 폴리 또는 올리고 불소화 화합물 등이 있다.

<51> 바람직하게는, 소수성을 증진시키기 위해 탄소 생성물에 부착되는 유기기는 화학식 $-A-R$ (여기서, A는 방향족기 및(또는) 알킬기이고, R은 불소 및(또는) 불소 함유 치환체를 나타냄)을 갖는다. 알킬기는 바람직하게는 C_1-C_{20} 알킬기이고, 보다 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬기이다. 방향족기는 여러개의 고리를 포함할 수 있다. 또한, 1개 이상의 R기가 방향족기에 위치할 수 있으며, 이들 R기 각각은 동일하거나 상이할 수 있다. 보다 바람직하게는, 소수성 기는 $Ar-CF_3$ (여기서, $-CF_3$ 는 바람직하게는 메타 위치에 있음)이다.

<52> 활성 층과 관련해서는 이전에 언급한 바대로, 활성 층은 바람직하게 친수성 및 소수성 특성을 증진시키는 개질 탄소 생성물을 함유한다. 천연적으로 소수성인 경향을 갖는 탄소 생성물의 친수 특성을 증진시키기 위해, 탄소 생성물은 이온성 기, 이온화가능한 기, 비이온성 친수성 기 또는 이들의 혼합물로 치환된 방향족기 또는 알킬기 일 수 있는 하나 이상의 친수성 유기기와 부착하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 친수성 유형 유기기는 술포페닐기 또는 카르복시페닐기, 또는 이들의 염이다. 이온성 기 또는 이온화가능한 기의 예로는 제한 없이 술포닐산기 또는 그의 염이 있다. 별법으로, 탄소 생성물은 하나 이상의 소수성 유기기가 부착될 수 있으며, 활성 층을 형성시키는데 사용될 수 있다.

<53> 보다 상세하게, 음이온을 형성하는 이온화가능한 관능기로는, 예를 들어, 산성 기 또는 산성 기의 염이 있다. 따라서, 유기기에는 유기산으로부터 유래된 기들이 포함된다. 바람직하게는, 유기기가 음이온을 형성하는 이온화가능한 기를 함유하는 경우, 이러한 유기기는 a) 방향족기 또는 C_1-C_{12} 알킬기, 및 b) pKa 가 11 미만인 하나 이상의 산성 기, 또는 pKa 가 11 미만인 산성 기의 하나 이상의 염, 또는 pKa 가 11 미만인 하나 이상의 산성 기의 혼합물 및 pKa 가 11 미만인 산성 기의 하나 이상의 염을 갖는다. 산성 기의 pKa 는 산성 치환체만이 아니라 유기기 전체의 pKa 를 의미하는 것이다. 보다 바람직하게는, pKa 는 10 미만이고, 가장 바람직하게는 9 미만이다. 바람직하게는, 유기기의 방향족기 또는 알킬기는 탄소 생성물에 직접 부착된다. 방향족기는 예를 들어 알킬기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. C_1-C_{12} 알킬기는 분지되거나 분지되지 않을 수 있으며, 에틸이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 유기기는 폐닐기 또는 나프ти닐기이며, 산성 기는 술폰산기, 술핀산기, 포스폰산기 또는 카르복실산기이다. 예로는 $-COOH$, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHCOR$, 및 이들의 염, 예를 들면 $-COONa$, $-COOK$, $-COO^-NR_4^+$, $-SO_3Na$, $-HPO_3Na$, $-SO_3^-NR_4^+$ 및 PO_3Na_2 (여기서, R은 알킬기 또는 폐닐기임)가 있다. 특히 바람직한 이온화가능한 치환체는 $-COOH$ 및 $-SO_3H$ 및 이들의 나트륨, 칼륨, 리튬 염이다. 이들 양이온성 반대이온이 이온 교환 과정에 의해 다른 이온으로 교환될 수 있다고 생각된다.

- <54> 가장 바람직하게는, 유기기는 치환 또는 비치환 술포페닐기 또는 이들의 염; 치환 또는 비치환 (폴리술포)페닐기 또는 이들의 염; 치환 또는 비치환 술포나프틸기 또는 이들의 염; 또는 치환 또는 비치환 (폴리술포)나프틸기 또는 이들의 염이다. 바람직한 치환 술포페닐기는 히드록시술포페닐기 또는 이들의 염이다. 음이온을 형성하는 이온화가능한 관능기를 갖는 특정 유기기는 p -술포페닐, 4-히드록시-3-술포페닐 및 2-술포에틸이다. 더욱 바람직한 예는 p - $C_6H_4SO_3^-Na^+$ 및 $C_6H_4CO_2^-Na^+$ 이다.
- <55> 아민은 양이온성 기를 형성하는 이온화가능한 관능기의 예를 나타내며, 음이온을 형성하는 이온화가능한 기에 대해 상기 논의한 것과 동일한 유기기에 부착될 수 있다. 예를 들어, 아민은 산성 매질에서 양성자 첨가되어 암모늄기를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 아민 치환기를 갖는 유기기의 pK_b 는 5 미만이다. 4급 암모늄기 ($-NR_3^+$), 4급 포스포늄기 ($-PR_3^+$) 및 술포늄기 ($-SR_2^+$) 또한 양이온성 기의 예를 나타내며, 음이온을 형성하는 이온화가능한 기에 대해 상기에서 논의한 것과 동일한 유기기에 부착될 수 있다. 바람직하게는, 유기기는 페닐기 또는 나프틸기와 같은 방향족기, 4급 암모늄기, 4급 포스포늄기 또는 술포늄기를 함유한다. 방향족기는 바람직하게는 탄소 생성물에 직접 부착된다. 4급화 고리형 아민 및 4급화 방향족 아민 또한 유기기로 사용될 수 있다. 이와 관련하여 예를 들어 N -메틸-페리딜과 같은 N -치환된 퍼리디늄 화합물이 사용될 수 있다. 유기기의 예로는 제한 없이 $3-C_5H_4N(C_2H_5)^+$, C_6H_4NC , $C_6H_4COCH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$, $3-C_5H_4N(CH_3)^+$ 및 $C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ 가 있다. 이들 기에 대한 반대이온으로는 제한 없이 Cl^- , NO_3^- , OH^- 및 CH_3COO^- 가 있다. 이들 음이온성 반대이온은 이온 교환 과정에 의해 다른 이온으로 교환될 수 있다고 생각된다.
- <56> 앞서 언급한 대로, 비이온성 친수성 기가 사용될 수 있다. 비이온성 친수성 기의 예로는 제한 없이 겉보기 이온 전하가 없으며 이온 전하를 갖도록 변형될 수 없는 기들이며, 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 기타 알킬렌 옥시드, 글리콜, 알콜 등의 중합체/올리고머가 있다.
- <57> 본 발명의 일부로, 개질 탄소 생성물을 지나치게 친수성으로 만들지 않기 위해 탄소 생성물에 부착된 친수성 유기기의 양을 조절하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 바람직한 실시양태로서, 탄소의 $\mu mol/m^3$ 로 표현되는, 탄소 생성물에서의 친수성 유기기의 처리량은 약 0.04 내지 약 6 $\mu mol/m^3$ 이고, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 $\mu mol/m^3$ 이고, 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.8 $\mu mol/m^3$ 이다.
- <58> 본 발명의 보다 바람직한 실시양태에서는, 하나 이상의 친수성 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물에 하나 이상의 소수성 유기기를 또한 부착시켜 활성 층에서 소수성/친수성 균형을 더 증진시킬 수 있다. 소수성 유기기는 상기한 바와 동일할 수 있다. 본 발명의 이러한 바람직한 실시양태의 목적상, 개질 탄소 생성물에서의 소수성 유기기의 처리량은 바람직하게는 약 0.04 내지 약 6 $\mu mol/m^3$ 이고, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 4 $\mu mol/m^3$ 이며, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3 $\mu mol/m^3$ 이다.
- <59> 별법으로, 바람직한 실시양태에서 상기한 대로 이중 또는 다중 처리된 개질 탄소 생성물 대신에, 2종 이상의 상이한 유형의 개질 탄소 생성물을 사용할 수 있으며, 특히 하나의 개질 탄소 생성물은 하나 이상의 친수성 유기기가 부착되어 있는 탄소 생성물일 수 있으며, 다른 유형의 개질 탄소 생성물은 하나 이상의 소수성 유기기가 부착된 탄소 생성물을 사용할 수 있다. 이러한 실시양태에서는, 2종의 상이한 유형의 개질 탄소 생성물의 혼합물을 사용하여 임의로 존재하는 결합제와 함께 활성 층을 형성할 수 있다.
- <60> 확산 전극에 사용되는 모든 탄소 생성물이 본 발명에 사용될 수 있다. 이러한 탄소 생성물의 예로는 제한 없이 흑연, 카본 블랙, 유리 탄소, 활성탄, 탄소 섬유, 활성 탄소 및 탄소 에어로젤이 있다. 확산 전극에 사용되는 촉매화 탄소 생성물 또한 본 발명에 사용될 수 있으며, 이러한 경우 촉매화 단계 전후에 표면 개질을 수행할 수 있다. 상기한 것들의 미분 형태가 바람직하다. 상이한 탄소 생성물의 혼합물을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 사용되는 탄소 생성물을 디아조늄염과 반응시켜 상기한 탄소 생성물을 형성시킬 수 있다. 탄소는 결정질 또는 비정질 형태일 수 있다. 또한, 비개질 탄소 생성물 유무의 상이한 유형의 개질 탄소 생성물의 혼합물 또한 한 실시양태로서 본 발명에 사용될 수 있다.
- <61> 탄소 생성물에 부착되어 개질 탄소 생성물을 형성하는 유기기 및 유기기를 부착시키는 방법의 예들이 본원에 참고로 그 전체 기재내용이 포함되는 다음의 미국 특허 및 문헌들에 기재되어 있다: 제5,851,280호, 제5,837,045호, 제5,803,959호, 제5,672,198호, 제5,571,311호, 제5,630,868호, 제5,707,432호, 제5,803,959호, 제5,554,739호, 제5,689,016호, 제5,713,988호, WO 제96/18688호, WO 제97/47697호 및 WO 제97/47699호.
- <62> 상기한 전극의 1종 이상의 성분에 개질 탄소 생성물이 존재하는 것 외에도, 전극에 사용되는 통상적인 성분들이

또한 본 발명의 전극에 존재할 수 있다. 예를 들어, 확산 전극에 전형적으로 사용되는 불소 함유 화합물, 예를 들어, 차단 층에서의 폴리테트라플루오로에틸렌이 또한 본 발명에 사용될 수 있다. 또한, 활성 층에는 나파온(등록상표)이라는 상품명으로 시판되는 퍼플루오르산 술폰산 중합체가 개질 탄소 생성물과 함께 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 하나의 바람직한 잇점은 차단 층 및(또는) 활성 층에서 이러한 불소 함유 화합물을 감소시키는 능력이다. 개질 탄소 생성물을 형성하기 위해 탄소 생성물에 부착되는 유기기를 적당히 선택함으로써 상기 논의한 친수성 및(또는) 소수성을 증진시키기 위해 과거에 카본 블랙과 함께 사용했던 불소 함유 화합물을 완전히 제거하지는 않더라도 감소시킬 수 있다. 이러한 불소 함유 화합물의 감소 또는 제거는 전극 비용을 상당히 감축시킬 수 있기 때문에, 본 발명은 매우 경제적인 전극을 제공하게 된다. 바람직하게는, 본 발명의 목적상 차단 층에 있는 소수성 불소 함유 화합물의 감소량은 약 10 내지 약 100 중량%, 보다 바람직하게는 약 40 내지 약 100 중량%이다. 또한, 활성 층과 관련하여 불소 함유 화합물의 감소량은 바람직하게는 약 10 내지 약 100 중량%이고, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 100 중량%이다.

<63> 통상적인 연료 전지에서는 계면의 특성으로 인해 촉매 유용성이 매우 불량하였다. 통상적인 전극에서는 대부분의 촉매가 유효하지 않다는 것이 밝혀졌다. 전기화학 반응은 촉매가 반응 기체와 전해질 모두에 접근할 수 있는 영역에서만 일어난다. PTFE는 촉매 층을 전해질에 부분적으로 불투과성으로 만들어서 촉매 효율을 저하시키고, 또한 전극 성능을 감소시킨다. 한편, 장기간에 걸친 전해질 확산을 막기 위해 기체 확산 층에 다량의 PTFE가 필요하다. 이로써 미세 다공 구조 내부에서의 PTFE의 차단 효과로 인해 기체 물질 이송 효율이 저하된다.

<64> 본 발명의 개질 탄소 생성물이 문자 규모에 있어서 소수성 및(또는) 친수성을 증진시키기 때문에, 탄소 생성물의 랜덤 습윤화는 없으며, 예를 들어 활성 층 전체에 걸쳐 습윤 특성이 매우 균일하게 분포하게 된다. 따라서, 탄소 생성물의 원치않는 과도한 습윤을 활성 층 전체에 걸쳐 피할 수 있으며, 이로 인해 장기간 작업이 가능해져 전극의 유효 수명을 연장시킬 수 있다. 또한, 차단 층에 있어서, 소수성 유기기가 부착된 개질 탄소 생성물을 사용함으로써 차단 층은 전해질을 매우 효과적으로 차단하고 공기 확산량을 최대로 할 수 있다.

<65> 미국 특허 제5,783,325호, 제5,521,020호, 제5,733,430호, 제5,561,000호 및 제5,116,592호에 기재된 전극들을 비롯한 연료 전지 및 연료 전지의 성분들을 본 발명에서 사용할 수 있으며, 이들 특허들은 본원에 참고로 그 전체 기재내용이 포함된다. 이들 특허들은 촉매 입자, 불소중합체, 전극의 여러 층 등의 예를 제공하며, 이들을 본원에서 사용할 수 있으며, 또 본원에서 기재된 대로 개질 탄소 생성물 또는 촉매와 부착된 개질 탄소 생성물로 더 개질시킬 수도 있다.

<66> 도 4는 전극(18) 및 (20)이 제시되어 있는 연료 전지(5)의 일례를 보여주는 것이며, 여기서 (36) 및 (38)은 촉매 층을 나타낸다. 양극 접속부(42) 및 음극 접속부(44)가 제시되어, 외부 회로(나타내지 않음)와 접속된다. (22) 및 (24)는 고체막(30)과 접촉하는 임의의 전해질 침착물을 나타낸다. 연료 전지는 연료원(10) 및 산화제원(12)와 같은 기체상 반응물을 포함하며, 기체(10) 및 (12)는 각각 양극 백킹 층(14) 및 음극 백킹 층(16)을 통해 산화 전극인 양극(18) 및 환원 전극인 음극(20)을 형성하는 다공성 전극으로 확산된다. 이러한 통상적인 연료 전지에 대한 상세사항은 미국 특허 제5,521,020호 및 상기 언급한 다른 특허들에 설명되어 있다.

<67> 상기 실시양태에 추가하여, 여러가지 연료 전지 및 촉매를 사용하는 기타 장치에 별도로 사용될 수 있는 추가의 실시양태로, 본 발명은 카본 블랙 지지체와 같은 기재 또는 지지체에 촉매를 침착시키는 방법들을 더 포함한다. 이들 방법에서는, 촉매 함유 조성물, 예를 들어, 백금과 같은 금속 촉매를 개질 탄소 생성물과 반응시키는데, 개질 탄소 생성물은 바람직하게는 이온성, 바람직하게는 음이온성인 부착된 유기기를 갖는다. 촉매는 바람직하게는 이하에 기재된 것과 같은 이온성 금속 촉매 전구체(예를 들어, 양이온성 금속 촉매 함유 조성) 형태인 금속 촉매이다. 상기 반응에서, 반대이온성 촉매기와 결합된 이온성 기가 부착된 개질 탄소 생성물이 형성된다. 이러한 기의 예들 또한 하기에 제시된다. 반대이온성 촉매기에 부착된 이온성 기를 함유하는 이러한 개질 탄소 생성물은 개질 탄소 생성물에 금속 촉매를 침착시키기 위해 환원제를 사용하여 환원 과정을 거쳐 반대이온성 촉매기를 금속 촉매로 환원시킨다. 환원제의 예로는 바람직하게는 기체 또는 액체이며, 예를 들어, 불활성 기체를 함유하거나 함유하지 않는 수소 기체가 있다. 앞에서 기재한 기타 환원제들을 사용할 수 있다. 환원은 예를 들어 약 80°C 이상인 임의의 온도에서 일어날 수 있다. NH_4^+ 또는 Cl^- 과 같은 오염원이 존재하다면, 반응 생성물을 H^+ 및 OH^- 형태의 이온 교환 수지의 혼합층을 통해 반응 생성물을 통과시켜 오염원을 제거할 수 있다. 실시예 2에 제시된 대로, 이러한 과정으로 탄소 전체에 금속 촉매를 탁월하게 분포시킬 수 있으며, 그 후 표준 기술(예를 들어, 개질 탄소 생성물을 결합제와 함께 촉매와 혼합하고, 층을 형성함)을 이용하여 촉매를 함유하는 탄소 지지체를 형성하는데 이러한 분산을 이용할 수 있다. 또한, 특히 양성자 전도성 표면에서 생성될 때

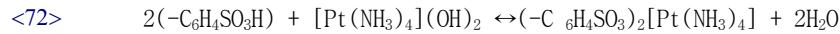
연료 전지에 탁월한 매우 작은 촉매 입자 크기, 예를 들어 2 nm 이하 또는 1 nm 이하가 형성될 수 있다.

<68> 연료 전지 및 기체 확산 전극에서의 산소 환원 반응에 사용되는 촉매는 전형적인 카본 블랙 지지체에 침착된 백금 입자를 함유한다. 바람직하게는, Pt 입자가 약 2 내지 약 3 nm의 평균 크기를 갖고, 지지체에 균일하게 분포되는 경우 최대의 촉매 활성도가 달성된다. 이러한 분포를 달성하기 위해, 여러가지 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙의 존재하의 H_2PtCl_6 의 환원을 이용할 수 있다. $-C_6H_4SO_3H$ 기와 같은 유기기가 부착된 탄소 블랙에 Pt를 침착시키기 위해 H_2PtCl_6 을 사용함으로써 실질적으로 2 내지 3 nm보다 큰 Pt 입자를 침착시킬 수 있다. 더욱이, Pt 응집이 일어날 수 있으며, 이는 지지체에서의 바람직하지 않은 Pt 분포를 나타낼 수 있다. Pt 입자를 침착시키는 또 다른 방법은 유기기가 부착된 탄소 생성물에 Pt를 침착시키기 위해 이온 교환 방법을 이용하는 것이다.

<69> 사용될 수 있는 양이온성 Pt 전구체의 예로는 제한 없이 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 및 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ 가 있다. 후자 화합물은 강염기이며, 부착된 유기기, 예를 들어, 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기를 갖는 탄소 생성물의 이온 교환에 특히 매력적이다. 탄소 생성물의 분산에 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 를 첨가하여 바람직하게는 다음과 같은 평형 반응이 일어난다:

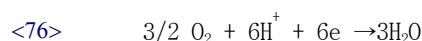
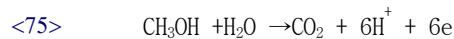


<71> 상기 평형 반응이 우측으로 잘 일어날 수 있지만, 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기로 완전히 교환시키는데 필요한 것보다 사실상 더 작은 첨가량으로 약간의 유리 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 가 존재한다는 것이 실험상 밝혀졌다. 한편, 처리된 카본 블랙에 강염기성인 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ 를 첨가하면 다음의 반응이 일어나는데, 그의 평형 위치는 분산액의 pH가 약 7보다 훨씬 크지 않은 이상 바람직하게는 거의 완전하게 오른쪽으로 이동한다:



<73> 직접 메탄을 연료 전지와 관련하여, 양극을 음극으로부터 분리하는 막을 2개 이상의 층으로 제조할 수 있다. 보다 상세하게, 이러한 막은 본 발명에서, 또는 제1 층은 상기한 개질 탄소 생성물을 단독으로 함유하거나 중합체와 같은 1종 이상의 결합체와 함께 함유하는 통상의 연료 전지에 사용될 수 있다. 적합한 결합체의 예는 폴리에틸렌이다. 나피온 또한 결합체로 사용될 수 있다. 제1 층과 접촉하는 제2 층은 절연을 제공하는 나피온 막 층일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 나피온 층을 제1 층의 양면에 위치시켜 도 9에서 나타낸 바와 같이 샌드위치를 만들 수 있다. 각 층의 두께는 막 층에 통상적인 두께일 수 있다. 실시예 3에 나타낸 바와 같이, 개질 탄소 생성물과 함께 이러한 디자인을 사용하여 메탄을 크로스오버를 통해 감소시킬 수 있다. 실시예에서 기재된 대로, 여러 층들을 고온 프레싱이나 여러 층들을 함께 연결하는 다른 수단에 의해 함께 압착시킬 수 있다.

<74> 직접 메탄을 연료 전지에서는, 양극 및 음극 반응을 분리하기 위해 나피온 막을 사용한다. PEM 연료 전지에서와 마찬가지로, 막은 양성자 전도는 일어나게 하면서 전자는 절연시킨다. 산화 및 환원 과정을 다음의 반응들로 나타낼 수 있다.



<77> 양극 반응에서 생성된 양성자는 나피온 막을 통과해서 음극에서 물로 전환된다. 물 및 메탄을 또한 막을 통해 확산한다. 메탄을 크로스오버는 DMFC에 있어서 (몇가지) 주요한 비능률적인 면 중 하나이다. 이는 연료 이용 효율을 떨어뜨리며, 산소 음극 성능에 악영향을 미친다. 따라서, 메탄을 크로스오버가 감소된 양성자 전도성 전자 절연 막을 얻을 수 있다는 것이 잇점이 될 것이다.

<78> 상기에서 나타낸 대로, 부착된 유기기, 예를 들어, $-C_6H_4SO_3H$ 기 (수화된 경우)를 갖는 탄소 생성물은 양성자 전도체이다. 그러나, 이들은 전자 전도체이기도 하다. 메탄을 크로스오버를 감소시키는 한가지 방법은 부착된 유기기, 예를 들어, $-C_6H_4SO_3H$ 기가 다량인 저구조, 고면적 탄소 생성물을 바람직하게는 그의 침투 임계점 바로 밑의 로딩량으로 나피온 막에 분산시키는 것이다. 이것은 막이 전자 절연체임을 보장하기에 바람직하다.

<79> 또 다른 실시양태에서는, 전자 전도도에 실질적인 손상을 주지 않으면서 개선된 이온 전도도를 달성하기 위해 처리된 탄소 생성물을 사용하는 방법이 고려될 수 있다. 이러한 방법은 전자 및 이온 전도도가 양호하고 귀금

속 촉매에 대한 기체 접근성이 개선된 귀금속 지지 촉매를 형성하는데까지 확장될 수 있다.

- <80> 한가지 방법은 촉매 층의 전자 및 이온 전도도를 개선시키는 것이다. 이러한 방법은 통상의 지지된 귀금속 촉매의 사용을 기초로 한다. 지지체는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 또는 케트jen (Ketjen) EC와 같은 전도성 블랙, 또는 기타 탄소 생성물일 수 있다. 이는 촉매를 적합한 기체에 침착 및 부착시킨 후, 부착된 층을 처리하여 $-C_6H_4SO_3H$ 기와 같은 유기기를 부착시키는 것을 포함한다. 이 방법은 바람직하게는 하기의 단계들을 포함한다:
- <81> 1. 최소량의 결합제를 이용하여 지지된 귀금속 촉매를 함께 유지한다. 결합제는 나피온, 키나르 (Kynar) (폴리비닐레텐 플루오리드), PTFE (예를 들어, 듀폰사의 PTFE 30) 등, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 사용되는 결합제의 양은 바람직하게는 $-C_6H_4SO_3H$ 기와 같은 유기기를 부착시키는 부착 처리를 거친 후 물에서의 촉매 층의 재분산을 막기에 충분한 양이다. 촉매 층은 그 후 기체 확산 층에, 또는 전사 방법이 사용된다면 적합한 기체 (예를 들어, 테프론(TEFLON) 기체)에 침착시킬 수 있다. 덜 바람직하게는, 나피온 막과 같은 퍼플루오로솔폰산 막에 침착시킬 수 있다.
- <82> 2. 이어서 촉매 층을 디아조화하여 유기기를 촉매 층에 부착시키는 방법에 의해, 예를 들어, 적당량의 $-C_6H_4SO_3Na$ 기를 탄소 표면에 부착시키는 방법에 의해 유기기를 촉매 층에 부착시킬 수 있다. 디아조늄 반응과 같은 부착법은 물 중에서 또는 습윤성을 개선시키기 위해서는 물과 이소프로판올의 혼합물 중에서 수행할 수 있다. 그 후, 처리된 층을 세척하고, 산으로 처리하여 부착된 기를 그의 H^+ 형태로 전환시키고, 세척하여 산을 제거한다.
- <83> 3. 촉매 층을 막 전극 어셈블리에 도입하기 위해 표준 방법을 사용한다.
- <84> 이러한 방법으로, 응집물이 접촉하는 면적에서의 처리 정도는 바람직하게 작다. 결과적으로, 전자 전도도의 손실은 촉매 층이 처리된 촉매화 지지체로부터 형성되는 경우 얻어지는 것에 비해 작다. 응집물간 접촉 면적이 작기 때문에, 처리 수준을 높일 수 있으며, 따라서 이온 전도도에서의 이득이 커진다.
- <85> 또 다른 방법은 촉매 층에서의 전자 및 이온 전도도와 귀금속 접근성을 개선시키는 것이다. 상기 방법의 잠재적인 단점은, 결합제 및(또는) 처리가 (예를 들어, 촉매 표면에 침착됨으로써) 지지된 귀금속 촉매 표면으로 기체가 접근하는 것을 방해할 수 있다는 점이다. 따라서, 하기의 단계들을 이용하여 개선된 촉매 층을 형성할 수 있다.
- <86> 1. 최소량의 결합제를 이용하여 적합한 기체에 침착된 바람직한 비처리 탄소의 부착된 층을 형성시킨다. 결합제는 나피온, 키나르, PTFE 등, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 사용되는 양은 바람직하게는 $-C_6H_4SO_3H$ 기와 같은 유기기를 부착시키는 디아조늄 처리와 같은 부착 처리를 거친 후 물에서의 탄소 생성물의 재분산을 막기에 충분한 양이다. 기체는 기체 확산 층 또는 전사지일 수 있다. 임의적으로, 기체로서 퍼플루오로솔폰산 막을 사용할 수 있다.
- <87> 2. 물 또는 물/이소프로판올 혼합물 중에서 층을 처리하여 $-C_6H_4SO_3Na$ 기와 같은 다량의 유기기를 부착시킨다. 층을 세척하고, 산 처리를 하여 부착된 기를 $-C_6H_4SO_3H$ 기로 전환시키는 것과 같이 부착된 기를 산으로 전환시키고, 재세척하여 잉여의 산을 제거한다.
- <88> 3. 세척된 층을 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ 의 용액에 침지시킨 후, 잉여의 용액을 세척해 낸다. 예를 들어, 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기 각 물이 Pt 화합물의 (중성 상태) 1/2 물과 반응한다는 것을 주목해야 한다.
- <89> 4. 층에 있는 Pt^{2+} 화합물을 $Pt(o)$ 로 환원시키고, 부착된 산기, 예를 들면 $-C_6H_4SO_3H$ 기를 재생성시킨다. 환원은 약 120 내지 140°C의 온도에서 H_2/N_2 의 혼합물 중에서 수행할 수 있다. 별법으로, 히드라진으로 또는 전기화학적으로 수성 매질에서 환원을 수행할 수 있다. 환원 후, 막을 산으로 처리하여 임의의 $-C_6H_4SO_3NH_4$ 를 $-C_6H_4SO_3H$ 로 전환시킬 수 있다. 원한다면, $Pt(o)$ 를 증가된 양으로 얻기 위해 3단계와 4단계를 반복할 수 있다.
- <90> 5. 통상적인 방법을 이용하여 촉매 층으로부터 MEA를 형성시킨다.
- <91> 본 발명의 MEA 제조법은 몇가지 가능한 잇점이 있다. 이러한 방법은 전자 전도의 손실은 최소로 제공하면서 양성자 전도는 높게 제공할 것이다. 또한, 귀금속이 결합 및 처리된 탄소 생성물층에 침착되기 때문에, 결합제는 처리된 촉매로의 산소 (또는 수소)의 접근을 방해할 수 없다. 마지막으로, 이러한 방법은 MEA를 형성하는 보다

편리한 (비용이 덜 드는) 방법을 제공할 수 있다.

<92> 추가로, 개질 탄소 생성물을 사용하여 직접 메탄을 연료 전지에도 적용할 수 있으며, 상기한 유사한 잇점들을 얻을 수 있다. 또한, 직접 메탄을 연료 전지에서 개질 탄소 생성물을 사용하여 메탄을 크로스오버를 감소시킬 수 있다.

<93> 본 발명은 공기 전극 외에 일반적으로 기체 확산 전극에 관한 것이며, 기체 확산 전극에 존재할 수 있는 활성 층 및(또는) 차단 층은 상기한 개질 탄소 생성물을 포함하여 상기 전극의 활성 층 및(또는) 차단 층에 도입된 개질 탄소 생성물과 동일한 기능을 제공할 수 있다. 개질 탄소 물질로 제조된 공기 확산 전극을 포함하는 기체 확산 전극은 폭넓은 용도를 갖는다. 기체 확산 전극 용도의 일례는 한쌍의 기체 확산 전극을 사용하는 인산형 연료 전지이다. 이러한 기체 확산 전극이 예를 들어 참고로 본원에 그 전체 기재내용이 포함되는 미국 특허 제5,846,670호, 제5,232,561호 및 제5,116,592호에 기재되어 있다. 기타 용도들은 참고로 본원에 그 전체 기재내용이 포함되는 유럽 특허 제435835호 (전기 도금); 미국 특허 제5,783,325호, 제5,561,000호, 제5,521,020호 (고체 중합체 전해질 연료 전지), 미국 특허 제5,733,430호 (염화나트륨 전기분해), 미국 특허 제5,531,883호 (오존 생성 전지), 미국 특허 제5,302,274호 (기체 센서), 미국 특허 제4,892,637호 (알칼리 클로라이드 전해조, 공기 전지 및 연료 전지), 유럽 특허 출원 제327 018 A2호 (바이오센서), 문헌[A. Kaishera 외, *Sens. Actuators*, 1995, 1327(1-3)] (바이오센서)에 기재되어 있다.

<94> 본 발명은 다양한 기체 확산 전극에 이용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명을 제한하는 것 없이, 본 발명은 대규모 공업 용도, 예를 들어, 화학물질 제조에 이용될 수 있다. 이러한 공업 용도의 예로는 제한 없이 클로로-알칼리 제조 (예를 들어, 염 스플릿팅 및 염소 제조라고도 알려져 있는 수산화나트륨의 제조), 과산화수소 제조 등이 있다. 본 발명은 또한 상기 논의한 대로 연료 전지, 금속/공기 배터리, 전기 도금 (예를 들어, 수소 기체 사용), 오존 제조, 이산화탄소 분해, 오존, 산소, 이산화질소 등의 화학물질용 센서, 효소/기체 확산 전극 (예를 들어, 바이오센서) 등에 이용될 수 있다. 이러한 용도들 각각은 전극에 본 발명의 개질 탄소 물질을 포함하여 상기 논의한 잇점을 얻을 수 있으며, 당업계의 숙련자들은 본 발명에서 선택된 기재내용을 고려하여 본 발명을 이러한 여러가지 용도에 적용할 수 있으므로, 본 출원의 일부로 고려된다.

<95> 하기된 실시예는 본 발명의 측면을 추가로 설명하나 본 발명을 제한하지는 않는다.

실시예

<96> 실시예 1

<97> 5개의 막 전극 어셈블리 (MEA)를 제작하였다. 사용된 시약에는 Pt 블랙 및 VULCAN XC 72 카본 블랙 (둘다 알파 아에사 (Alfa Aesar)로부터 구입) 상의 Pt 20 중량%, PTFE 60 중량%를 함유하는 텤플론 (Teflon) PTFE 30 분산 액 (듀폰), 소수성 도레이 (Toray) 페이퍼 (도레이), 나파온 117 막 (듀폰), 5 중량% 나파온 용액 (일렉트로켐, 인크. (Electrochem, Inc.)) 및 키나르 721 폴리비닐리덴 플루오라이드 분말 (아토피나 (AtoFina))이 있다. 모든 MEA를 나파온 117 막 및 Pt 블랙 4.0 mg/cm²으로 이루어진 음극으로 제작하였다. 4종의 MEA는 지지된 촉매를 PTFE와 부착시키는 표준 절차를 이용하여 제작하였다. 이러한 경우에는, 지지된 Pt 촉매 90부와 PTFE 10부로 이루어진 분산액을 초음파처리로 혼합하고, pH 3으로 산성화시켜 응집시키고, 105°C에서 건조시켰다. 분말을 이어서 소수성 도레이 페이퍼 상에 침착시켜 Pt 0.5 mg/cm²를 포함하는 촉매 층을 형성시켰다. 촉매 층을 360°C에서 30분 동안 가열하여 PTFE를 소결시키고, 촉매를 그 자체 및 페이퍼에 부착시켰다. 제5 MEA의 경우에는, 지지된 촉매를 탄소 표면에 -C₆H₄SO₃H가 부착되도록 처리하였다. 부착된 기를 승온에서 열 분해시킴으로써, 제5 MEA를 키나르 721와 부착시켰다. 생성물 분해가 반대이온으로서 H⁺로 약 120 내지 130°C에서 개시되고, Na⁺가 반대이온인 경우 약 160 내지 170°C에서 개시된다는 것을 유념해야 할 것이다. 4종의 "표준" MEA를 하기와 같이 제작하였다:

<98> MEA I - 촉매 층 (소수성 도레이 페이퍼에 의해 지지됨)을 177°C에서 2.4 내지 2.8 MPa의 압력하에 10분 동안 수화된 나파온 117 막 상에 열 압착하였다. 이 MEA는 SO₃H 기를 함유하지 않는다.

<99> MEA II - 5% 나파온 용액을 이소프로판올로 희석하고 촉매 층 상에 분무하여 나파온 0.5 mg/cm² 로딩량을 달성하였다. 촉매를 이어서 90 내지 100°C에서 건조시킨 다음, MEA I에 대해서와 동일한 절차를 이용하여 막에 결합시켰다. 나파온 용액 (EW = 1100)은 SO₃H 기 0.45 μmol/cm²를 도입하였다.

<100> MEA III - PTFE 결합된 촉매 층을 수용액 중에 처리하여 탄소 지지체에 -C₆H₄SO₃Na 기를 부착시켰다. 촉매 표면

이 아래 방향으로 촉매 층/도레이 페이퍼 조합체 (91 cm², 1.3236 g)을 청량하고 탄소 지지체 약 180 mg을 함유함)를 70°C에서 유지된 물 1500 cc 및 술파닐산 50 g을 함유하는 트레이에 놓았다. 이 용액을 연동 펌프를 이용하여 순환시켰다. 상기 용액에 물 200 ml 중 용해된 아질산나트륨 20 g을 30분에 걸쳐 가하였다. 용액을 추가 2시간 동안 계속해서 순환시켰다. 그후에, 용액을 냉각시키고, 구조물을 수거하고, 물, 메탄올로 세척하고, 최종적으로 물로 세정하고, 건조시켰다. 생성된 구조물은 중량이 1.3257 g이었다. 중량 증가량 2.1 mg은 소량이고, -C₆H₄SO₃Na 0.13 μmol/cm² 이하가 부착된 것으로 나타났다. 구조물을 MEA I에 대해서와 동일한 절차를 이용하여 막에 부착시켰다.

<101> MEA IV - PTFE 부착된 촉매 층을 이소프로판올 (IPA) 9 용적%를 함유하는 수용액 중에 처리하여 탄소 지지체에 -C₆H₄SO₃Na 기를 부착시켰다. 이소프로판올을 첨가하여 촉매 층의 습윤화를 보조하였다. 촉매 표면이 아래 방향으로 촉매 층/도레이 페이퍼 조합체 (약 50 cm² 면적, 중량 0.6508 g)를 70°C에서 유지된 물 1500 cc, 이소프로판올 150 cc 및 술파닐산 10 g을 함유하는 트레이에 놓았다. 이 용액을 연동 펌프를 이용하여 순환시켰다. 상기 용액에 물 100 ml 중 용해된 아질산나트륨 4.2 g을 30분에 걸쳐 가하였다. 용액을 추가 2시간 동안 계속해서 순환시켰다. 그후에, 용액을 냉각시켰다. 생성된 구조물을 이소프로판올 다음에 메탄올 및 물로 세척하고, 최종적으로 75°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 구조물은 0.6524 g으로 청량되고, 상기 처리로 -C₆H₄SO₃Na 기 약 0.2 μmol/cm²가 도입된 것으로 나타났다. 구조물 중의 촉매 층이 처리 후 더욱 피팅된 것으로 나타나므로, 촉매의 일부 손실이 발생하였다. 따라서, 실제 부착된 양은 0.2 μmol/cm²의 수치를 초과했을 것이다. 건조된 구조물을 1 M HCl 용액 중에 침지시키고, 물 중에 침지시키고 (반대이온 Na⁺을 H⁺로 대체시킴), 세정하고, 건조시키고, 이어서 MEA I에 대해서와 동일한 절차를 이용하여 막에 부착시켰다.

<102> MEA V - 물 45 ml 중의 지지된 촉매 5 g 및 술파닐산 1.3 g을 교반하고 65°C로 가열하였다. 아질산나트륨 0.52 g을 20 중량% 수용액 형태로 상기에 30분에 걸쳐 적가하였다. 반응 혼합물을 추가 1.5시간 동안 교반하였다. 혼합물을 냉각시키고, 이어서 투석 백 (12 k 분자량 컷오프를 갖는 시그마 케미칼스 (Sigma Chemicals)로부터의 셀룰로스 막)에 옮겼다. 반응 혼합물을 매 10시간마다 신선한 물로 교환하면서 탈이온수의 3000 g 분취량으로 4회 투석하였다. 투석된 생성물을 이어서 Dowex MSC-1 거대다공성 이온 (양이온) 교환 수지 (알드리히 (Aldrich))의 베드에 통과시켰다. 수지를 이전에 과량의 1 M 황산과 1차 접촉시킨 다음 황산염 이온을 제거하기 위해 세척하여 형성된 H⁺로 전환하였다. 이온 교환 후에, 분산액을 진공 오븐내 65°C에서 건조시켰다. 황 및 나트륨 분석으로, 처리된 생성물이 부착된 -C₆H₄SO₃⁻ 기 0.60 mmol/g을 함유하고, 이들 중 약 94%가 이들의 반대이온으로서 H⁺를 보유하는 것으로 나타났다.

<103> 처리된 촉매를 물 중에 분산시키고, pH 8까지 NaOH를 첨가하여 그것의 Na⁺로 재전환시켰다. 생성된 분산액을 여과하고 건조시키고 키나르 721 분말 25 중량%와 혼합하였다. 생성된 혼합물을 소수성 도레이 페이퍼 상에 침착시키고, 170°C에서 30분 동안 가열하여 촉매 층을 부착시켰다. 그후에, 구조물을 침지된 황산 중에 침지시키고 (Na⁺를 H⁺로 대체시킴), 물로 세척하고 건조시킨 다음, MEA I에 대해서와 동일한 절차를 이용하여 막에 부착시켰다. 촉매 층은 Pt 0.45 mg/cm² 및 -C₆H₄SO₃H 기 1.1 μmol/cm²를 함유하였다.

연료 전지 성능

<105> 연료 전지 응용에서 MEA의 유용성을 연구하였다. MEA (46.4 cm²)를 82°C에서 0.2 MPa 게이지 압력의 가습 기체로 처리하였다. 수소가 연료였다. 산소 및 공기를 양극 공급물로서 사용하였다. 산소 33%는 화학량론적 과량이고, 공기의 2.6배였다. MEA을 조작 온도에 430 mA/cm²에서 약 30분 동안 조절하였다. 초기 극성화 후에, 전지를 추가 6시간 동안 기체 공급물로서의 H₂/공기를 사용하여 조작하였다. 그후에, 양극 공급물로서의 산소 및 공기를 사용하여 극성화 곡선을 얻었다. 명확성을 위해, MEA I, MEA II 및 MEA IV에 대해 산소 사용하여 얻어진 값만을 도 1에 도시하였다. 곡선을 하기 수학식에 실험점을 적용시켜 얻었다.

수학식 1

$$V = E_1 - b(\log i) - Ri$$

<106> 상기 식에서, V는 전지 전압이고, E₁은 1 mA/cm²에서 전압 인터셉트이고, b는 타펠 (Tafel) 기울기이고, R은 저항이다. 모든 MEA에 대한 데이터는 수학식 1에 잘 나타나 있다. MEA I, II 및 IV에 대해 적합한 곡선에 대한

실험점을 도면에 나타냈다.

<108> 양성자 전도성 기를 함유하지 않는 (즉, $-SO_3H$ 기 비함유) MEA I의 성능은 모든 전류 밀도에서 불량하다. MEA II에 대한 곡선으로 나타낸 바와 같이, 나파온을 첨가하는 편리한 절차의 결과로 성능이 실질적으로 증진되었다. MEA IV에 대한 곡선으로 나타낸 바와 같이, $-C_6H_4SO_3H$ 기 ($> 0.2 \text{ mmol/cm}^2$)를 탄소 지지체에 부착시켜 극성화 곡선을 얻는데, 이 곡선은 양성자 전도체로서 나파온을 함유하는 MEA II에 대해 얻어진 것과 본질적으로 일치한다. 따라서, 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기가 양성자 전도체로서 작용한다는 점을 상기 데이터로 확인하였다.

<109> 회귀 분석으로 얻어진 E_1 , b 및 R 의 값을 표 1에 요약하였다. 전자 및 이온 저항의 측정을 제공하는 임피던스 분광계로 1000 Hz에서 밝혀진 저항값도 또한 이 표에 포함된다. 결과는 MEA II 및 IV가 이들의 보다 양호한 성능을 설명하는 작은 타펠 기울기 및 MEA I 보다 큰 E_1 값을 가짐을 나타냈다. MEA III의 경우에는, 회귀 분석으로 보다 높은 전류 밀도에서 이것의 불량한 성능을 설명하는 큰 타펠 기울기 뿐만 아니라 상대적으로 큰 R 값을 얻었다. 이것의 큰 타펠 기울기를 설명하기 위한 어떠한 이유도 제공할 수 없으나, MEA III의 비교적 불량한 성능은 불충분한 수의 $-C_6H_4SO_3H$ 기가 부착되어 존재하기 때문이라고 할 수 있다. 더 많은 $-C_6H_4SO_3H$ 기가 부착된 MEA IV의 우수한 성능은 이러한 점과 일치한다.

표 1

회귀 분석 및 임피던스 분광계에 의해 수득한 값

MEA	회귀 분석			* IS
	E_1 볼트	b mV/dec	R , $V/100A/cm^2$	
I-비처리 ($0 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 SO_3H$)	0.967	0.066	29.4	37
II-나파온 ($0.45 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 SO_3H$)	1.001	0.062	21.5	17
III-수성 처리 ($\sim 0.1 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 SO_3H$)	1.005	0.080	35.4	25
IV-수성/IPA 처리 ($> 0.2 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 SO_3H$)	0.999	0.048	38.9	30
V-키나르 결합됨 ($1.1 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 SO_3H$)	0.999	0.066	46.3	17

* IS = 임피던스 분광계

<111> 키나르 결합된 촉매 층을 갖는 MEA V는 낮은 전류 밀도에서 양호한 성능을 나타내지만, 높은 전류 밀도에서는 불량한 성능을 나타냈다. 플러딩은 이 양극에서 우세하였다. 회귀 파라미터는 양극이 플러딩되어 탈수되는 전이 (건조 공급 기체를 플러딩 시스템에 도입함으로써 달성됨)로부터 유래되면서 가장 우수한 성능이 관찰된 경우 파생된 것들이다. 이러한 선택된 조건하에, 키나르 결합된 MEA V에 대한 E_1 및 b 값이 MEA II에 대한 값과 매우 유사하나, 이것의 R 값은 매우 보다 크다. 따라서 낮은 전류 밀도에서 (여기서, R 의 효과가 작음), 2개의 MEA는 유사한 성능을 가지나, 보다 큰 전류 밀도에서는 그렇지 않다. 한편, 임피던스 분광계에 의해 측정된 MEA II 및 MEA V의 저항은 유사하다. 이것은 높은 전류 밀도에서 MEA V의 불량한 촉매 성능이 회귀에 의해 차례로 유래된 저항값이 커짐에 따른 물질 전달 저항의 증가에 인한 플러딩의 결과라는 것을 제안한다.

<112> MEA의 동일한 세트에 대하여 산화제로서의 공기를 사용하여 얻어진 실험점을 도 2에 나타냈다. 이들은 산화제로서의 산소를 사용하여 얻어진 것과 동일한 경향을 나타냈다.

접근가능한 백금 표면적

<113> 상기 특징을 나타내는 5개의 MEA를 동량의 촉매로부터 제작하였다. 따라서, 백금 입자 크기 및, 따라서, 5개의 MEA에 대한 백금 특이적 표면적은 일치한다. 5개의 MEA의 촉매 층내에 접근가능한 백금 표면적 (즉, 막과 이온 접촉하는 백금 입자의 표면적)을 순환 전압전류법으로 측정하였다. 이러한 목적을 위하여, 산소를 매우 과량의 질소를 사용하여 연료 전지 양극 유동장으로부터 플러싱하였다. 그후에, N_2 중의 10% CO 공급물을 10분 동안 촉매 층을 통과시켜 백금 표면을 CO로 피복시켰다. 이어서 전지를 질소로 플러싱하여 비흡수된 CO를 제거하였다. 최종적으로, 양극을 2 mV/s에서 0.1 내지 0.8 볼트로 증가되는 전압에 적용시켜 흡수된 CO를 산화시켰다. 얻어진 곡선을 도 3에 도시하였다. 접근가능한 표면적을 CO 산화 곡선을 적분하여 얻었고, 얻어진 결과를 표 2

에 요약하였다.

표 2

<115> 순환 전압전류법으로 측정한 접근가능한 백금 면적

MEA	접근가능한 백금 표면적, m^2/g
I-비처리 ($0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{SO}_3\text{H}$)	10
II-나파온 ($0.45 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{SO}_3\text{H}$)	77
III-수성 처리 ($\sim 0.1 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{SO}_3\text{H}$)	14
IV-수성/IPA 처리 ($> 0.2 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{SO}_3\text{H}$)	62
V-카나르 결합됨 ($1.1 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \text{SO}_3\text{H}$)	85

<116> 상기 표에서의 결과는 MEA I의 경우에서와 같이 촉매 층내에 양성자 전도성 기가 부재하는 경우에는 매우 극미량의 백금 표면 (약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$)이 접근가능함을 입증했다. 촉매 층에 나파온의 첨가 (MEA II)는 접근가능한 면적을 $77 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가시켰다. 가장 큰 $-\text{SO}_3\text{H}$ 집단을 갖는 MEA V가 가장 높은 접근가능한 촉매 면적, $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내며, 지지된 촉매에 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기의 부착이 효과적인 이온 전도도를 제공한다는 것을 입증하였다. 이미 알려진 바와 같이, 연료 응용에서 플러딩은 그것의 불량한 성능을 야기하였다. 부착된 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기 $0.2 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 를 포함하며 (그러나 MEA V보다 적음) MEA II와 유사한 연료 전지 성능을 나타내는 MEA IV는 접근가능한 백금 면적 이 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 다소 감소되었다. 이것은 MEA II 보다 더 적은 SO_3H 기가 존재하기 때문일 수 있다. MEA III의 경우에서 접근가능한 Pt 표면은 MEA I의 것보다 매우 크지 않으며, 양성자 전도성 기의 수준 (약 $0.1 \text{ mol}/\text{cm}^2$)이 완전 Pt 접근성을 허용하기에 불충분하다.

카본 블랙 형태 및 처리 정도

<117> VULCAN XC72, BLACK PEARLS 2000 및 CSX 619를 처리하여 이들의 표면에 각종 기를 부착시켰다. BET 표면적, 미세공극이 없는 표면적 (t -면적), t -면적:BET 표면적 비, 및 각종 기의 부착 전후에 카본 블랙의 미세공극 용적을 측정하였다. 부착된 기 및 이들의 수준에 대해 얻어진 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

<119> 표면적 및 미세공극 용적 상의 처리 효과

카본 블랙	부착된 기	중량% 정도	BET 면적 m^2/g	t -면적 m^2/g	미세공극 용적, cc/g	t -면적:BET 면적의 비
Vulcan XC72	없음	0	233.4	143.7	0.040	0.62
	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	4	182.9	126	0.023	0.69
	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	10.7	89.6	64	0.011	0.71
	$-\text{[C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_4\text{]NO}_3$	5.9	143.9	122	0.009	0.85
CSX 619	없음	0	538	412	0.07	0.77
	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	10	367	364	0.002	0.99
BP 2000	없음	0	1446	660	0.347	0.35
	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	26.7	316	206	0.050	0.65

<120> 상기 표에서의 결과는 비처리된 카본 블랙이 비교적 큰 미세공극 용적을 가지는 것으로 입증한다. 일반적으로, 퍼니스 블랙의 미세공극 용적은 표면적이 증가함에 따라 증가한다. 다수의 퍼니스 블랙에 대하여, t -면적:BET 면적의 비는 표면적이 증가함에 따라 감소하며, 미세공극이 총 표면적에 증가 기여도를 입증한다. 미세공극에서 확산 속도가 느리기 때문에, 상기 공극에 침착된 백금의 접근성은 물질 전달을 제한할 것이다. 이미 언급한 바와 같이, 일정한 백금 침착 수준에서, 백금 입자 크기는 지지체 표면적이 증가함에 따라 감소한다. 따라서, 감소된 촉매 입자 크기와 감소된 촉매 접근성 사이에 상충이 존재하여, 촉매 활성을 지지체 표면적에 비교적 비감수성으로 만든다. 그러나 CSX 619의 경우에, 이것의 t -면적:BET 면적 비는 VULCAN XC72 또는 BP 2000의 비

보다 더 크지만, 이것의 t-면적은 둘 사이에 놓인다. 이러한 특징은 감소된 촉매 입자 크기 및 감소된 촉매 접근성 사이의 상충이 촉매 지지체로서 CSX 619 카본 블랙을 사용하는 것에 의해 증진될 수 있다는 것을 제안한다. 또한, 이것의 DBP 값 (1.0 cc/g)이 VULCAN XC72 (1.78 cc/g) 또는 BP 2000 (3.3 cc/g)에 대한 값 보다 상당히 더 작고, 이것의 사용으로 매우 얇은 촉매 층이 생성될 것이다.

<121> 표면기 부착의 효과는 BET 면적, t-면적 및 미세공극 용적을 감소시키는 것이다. VULCAN XC72에 대한 데이터에 의해 나타난 바와 같이 이들 감소의 범위는 부착 정도에 따라 증가한다. 모든 경우에, 사용된 수준에 상관없이 처리가 t-면적:BET 면적 비를 증가시킨다. 따라서, 처리된 지지체 상에서의 촉매의 침착은 촉매 접근성을 추가로 증진시킬 수 있다.

아세틸렌 블랙의 PTFE로의 처리

<123> 상기한 바와 같이, 촉매 층내의 PTFE는 소수성 공극을 제공하여, 촉매로의 기체의 물질 전달을 보조한다. 그러나, 이것의 존재는 적어도 부분적으로 촉매를 피복시킨다. 촉매 표면이 PTFE로 피복되는 면적으로의 물질 전달 속도는 PTFE 중에 기체가 용해된 다음 촉매 표면에 그것이 확산된 후에야 수행되기 때문에 저해된다. 실험을 수행하여 지지체 표면적 상에 PTFE로 처리한 효과 및 PTFE에 의해 피복되지 않은 면적의 부분을 측정하였다. 디아조늄염을 PTFE와 반응시킴으로써, PTFE로 피복된 탄소 표면 분획을 술파닐산의 디아조늄염과 함께 PTFE로 처리하기 전후의 아세틸렌 블랙을 디아조화시켜 평가하였다. PTFE로 처리하기 전후에 블랙의 표면에 부착된 황의 양의 비는 PTFE로 피복되지 않은 표면의 부분을 확실하게 측정하게 한다.

<124> 실험 작업에서, 텤플론 PTFE 30 분산액 0.833 g을 물 400 ml 중의 AB 100 아세틸렌 블랙 (셰브론 (Chevron)) 4.5 g에 가하였다. 슬러리를 탐침형 초음파기로 20분 동안 초음파처리하였다. 그후에, 희석된 HCl을 가하여 이것의 pH를 3.0으로 감소시켰다. 이어서 분산액을 여과하고, 여과 케익을 대량의 물로 세척하여 클로라이드 이온을 제거하였다. 케익을 100°C에서 건조시킨 다음 360°C에서 1시간 동안 질소하에 소결시켜 PTFE 10 중량%를 함유하는 생성물인 샘플 7420-80D를 수득하였다. 유사한 처리로 PTFE 30 중량%를 함유하는 생성물인 샘플 7420-80F를 형성하도록 하였다.

<125> PTFE 10 및 30 중량%를 함유하는 각 샘플의 일부를 70°C에서 이소프로판을 30 중량%를 함유하는 물 중 동량의 술파닐산의 디아조늄염으로 처리하였다. 사용된 디아조늄 염 및 샘플의 양이 유사하므로, 사용된 처리제의 양은 완전한 표면 부착에 필요한 것보다 실질적으로 초과하였다. 생성물을 여과에 의해 단리하고, 풍부한 양의 물 및 메탄올로 세척하여 비부착된 물질을 제거하고, 건조시켰다. 디아조늄 처리 전후의 표면적 및 샘플의 황 함량을 측정하였다. 처리 전후의 황 수준에서의 차이는 부착된 황의 수준을 나타낸다. 디아조화된 PTFE-유리 아세틸렌 블랙의 황 함량을 측정하지는 않았으나, 경험적으로 $-C_6H_4SO_3Na$ 의 최대 4.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 을 탄소 표면에 부착시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 특징에 따라서, 디아조화된 아세틸렌 블랙은 최대 11100 ppm의 황을 함유할 것이다. 아세틸렌 블랙 기재의 단위 중량 상의 PTFE 처리된 블랙에 디아조화 처리에 의해 도입된 황 농도 대 PTFE-유리 블랙에서의 황 농도의 비를 측정하였다. 이러한 비의 값은 부착가능하고, 따라서, PTFE에 의해 피복되지 않은 탄소 표면 부분의 측정을 제공한다. 얻어진 결과를 표 4에 요약하였다.

<126> 이 표에서의 표면적 데이터는 PTFE 처리가 표면적을 빠르게 감소시킴함을 나타낸다. 황의 수는 PTFE가 탄소 표면의 상당 부분 (10 및 30% PTFE 처리 정도에서 각각 68 및 85%)을 피복시키고 있음을 입증한다. 따라서, PTFE가 소수성을 제공하지만, 이를 숫자는 PTFE가 촉매 표면에 접근하는 것을 저해한다는 것을 나타낸다.

표 4

소결된 PTFE의 효과

PTFE (중량%)	디아조늄 염 처리	BET 면적 (m^2/g)	t-면적 (m^2/g)	황 (ppm)	* 표면 분획
0	비처리 처리	83.2 ** ND	81.6 ND	69 11100	1
10	비처리 처리	43.7 48.4	43.7 44.7	58 3855	0.32
30	비처리 처리	30.2 33.9	30.6 31.2	41 1254	0.15

* 단위 중량 기재 당 아세틸렌 블랙 표면 분획 (즉, 후에 PTFE로 피복되지 않은 아세틸렌 블랙)
 ** ND = 측정되지 않음

<128> 소수성 카본 블랙

<129> 소수성 카본 블랙을 하기 절차에 따라 제조하였다:

<130> 1) VXC 72 카본 블랙 샘플을 미국 특허 제5,851,280호의 방법을 사용하여 절차 증가하는 양의 3-트리플루오로메틸 아닐린의 디아조늄염으로 처리하였다. 샘플 표지 및 부착된 트리플루오로페닐의 mmol은 다음과 같다:

<131> 샘플 7591-76-1, 0.078 mmol의 $C_6H_4CF_3$ 가 부착됨.

<132> 샘플 7591-76-2, 0.17 mmol의 $C_6H_4CF_3$ 가 부착됨.

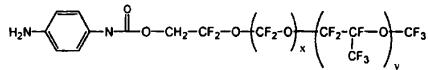
<133> 샘플 7591-76-3, 0.37 mmol의 $C_6H_4CF_3$ 가 부착됨.

<134> 샘플 7591-76-4, 0.52 mmol의 $C_6H_4CF_3$ 가 부착됨.

<135> 2) 물 4.32 kg 중 Zonyl FSD 양이온성 계면활성제 용액 (계면활성제 30 중량 %) 0.864 kg을 함유한 용액을 제조하였다. 생성된 용액은 계면활성제 0.432 mol을 함유하였다. 부착된 $-C_6H_4SO_3Na$ 기 0.5 mmol/생성물 g을 갖는, 투석여과되고 교반된 BP 700 카본 블랙 10 중량% 수성 분산액 20 kg에 생성된 용액을 10분에 걸쳐 가하였다. 60분 더 교반한 후, 응집된 생성물을 여과에 의해 단리한 다음, 클로라이드가 없어질 때까지 세척하고, 최종적으로 약 100°C에서 건조시켰다. 생성물은 PFX 5520으로 표지하였다. 생성물 PFX 5520에서, 부착된 $-C_6H_4SO_3Na$ 기에 대한 Zonyl FSD의 몰비는 0.43:1이었다.

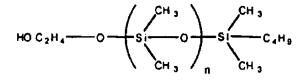
<136> Zonyl FSD 10 g을 물 50 g으로 희석하였다. 생성된 용액은 계면활성제 5.0 mmol을 함유하였다. 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기 0.68 mmol/g을 갖는 투석여과된 VXC 72의 샘플 10 g을 이소프로판을 40 중량%를 함유하는 수성 매질 100 cc 중에 분산시켰다. 계면활성제 용액을 교반된 분산액에 10분에 걸쳐 가하였다. 60분 더 교반한 후, 얻어진 생성물을 여과시켜 단리하고, 클로라이드 이온이 없어질 때까지 세척하고, 100°C에서 건조시켰다.

<137> 3) 폴리(헥사플루오로프로필렌 옥시드 -co- 디플루오로메틸렌 옥시드) 알코올을 무수 테트라하이드로푸란 중에서 p-니트로페닐 이소시아네이트와 반응시켰다. 조 생성물을 촉매 (활성탄 상 팔라듐 5%) 존재하에 에탄을 중에서 수소화하였다. 여과에 의해 촉매를 분리하여 공칭 분자량이 약 850이고 구조가 하기와 같은 퍼플루오로에테르-아닐린을 제조하였다.



<138>

<139> 후속적으로 디아조화 반응에 의한 부착에 사용하기 위해 아닐린 6 g을 에탄을 18 g 중에 용해시켰다. 에탄을 24 g 중에 BP 700 카본 블랙 10 g으로 이루어진 페이스트상 슬러리가 형성되었다. 50°C에서 계속해서 교반되는 슬러리에 다음과 같은 화합물들을 차례로 첨가하였다: 물 32.4 g으로 희석된 70 중량% HNO_3 13 g, 아닐린 용액 및 물 20 g 중에 용해된 NaNO_2 5 g. NaNO_2 용액을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 더 교반한 후에 생성물 (PFX 5830)을 여과하고, 에탄올로 세척하고 최종적으로 건조시켰다.



<140> 3) 하기와 같은 구조를 갖고, 분자량이 약 1000 (Gelest, Inc.)인 구조

말단화 폴리디메틸 실록산 (PDMS)을 무수 테트라하이드로푸란 중에서 p-니트로페닐 이소시아네이트와 반응시켰다. 활성탄 상 팔라듐 5% 촉매를 사용하여 얻어진 생성물을 에탄을 중에서 수소화하였다. 여과에 의해 촉매를 제거하여 아닐린을 함유하는 PDMS 용액을 수득하였다. 에탄을 18 g 중에 용해된 아닐린 7.2 g을 에탄을 24 g 중에 슬러리화된 BP 700 카본 블랙 10 g에 가하였다. 이전 실시예와 동일한 절차를 사용하여 디아조화를 수행함으로써 소수성 생성물 PFX 5840를 수득하였다.

<141> 다양한 처리에 의해 생성되는 소수성의 정도는 샘플을 단지 적시는 정도에 요구되는 메탄올/물 용액 중에서 메탄올의 용적 분획을 측정함으로써 얻어진다. 소수성 정도는 함유된 메탄올의 용적 백분율이 점차 증가하는 수성 매질에서 다양한 물질의 샘플 0.1 g을 진탕시킴으로써 평가하였다.

촉매 제조

<143> 하드(Hards) 등의 문헌[유럽 특허 출원 제0 512 713 A1호]의 비교예 A의 방법을 사용하여 일련의 20% Pt 지지 촉매를 제조하였다. 사용된 지지체, Pt 침착전에 지지체 표면에 부착된 기 (존재하는 경우) 및 이들의 수치를 하기 표 5에 나타내었다. 지지체 0.8 g을 물 125 ml와 함께 냉각기 및 교반기가 장착된 500 ml 3구 플라스크에 두었다. 플라스크의 내용물을 60°C까지 가열하고 이 온도에서 유지하였다. 물 3 ml 중 중탄산나트륨 0.470 g 을 슬러리에 가하고, 이를 5분 동안 교반한 다음 30분 동안 100°C에서 가열하고 이 온도에서 유지하였다. 8% 염화백금산 용액 5.26 ml (백금 약 0.20 g 함유)를 약 12분에 걸쳐 슬러리에 가한 다음 이를 환류하면서 2시간 동안 비등시키고 교반하였다. 슬러리를 90°C로 냉각시키고, 1% 포름알데히드 용액 5.56 ml를 가하였다. 슬러리를 교반하고, 1시간 동안 더 비등시켰다. 이어서 3가지 단계가 생성물을 단리하는데 사용되었다. 미처리된 통상의 카본 블랙을 여과에 의해 단리한 후 여액에 클로라이드가 없어질 때까지 세척하였다. 케이크를 105°C에서 건조시켰다. 샘플 6386-xxx (-C₆H₄SO₃Na 기 0.4 mmol을 갖는 CSX 619의 사용을 기준으로 함)를 1 M 황산 (존재하는 임의의 -C₆H₄SO₃Na가 -C₆H₄SO₃H로 전환되도록 함)으로 여과시켜 세척한 다음 여액에 술페이트 및 클로라이드가 없어질 때까지 물로 세척하였다. 케이크를 105°C에서 건조시켰다. 잔여 샘플은 비교적 안정한 분산액을 형성시켰다. 이 경우에서, 분산액을 과량의 양이온과 음이온 교환 수지 (H⁺ 및 OH⁻ 형태)의 혼합물과 접촉시켜 오염물을 제거하였다. 스크리닝에 의해 분산액으로부터 수지를 분리하였다. 이후에, 분산액을 60°C에서 밤새 건조시켜 고체 촉매를 얻었다.

표 5

<144> 촉매 기질

표지	블랙 등급	부착기	수치, mmol/g (초기)
6386	VXC 72	없음	0
		-C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.13
		-C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.24
		-C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.31
		-C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.68
	CSX 619	없음	0
		-C ₆ H ₄ SO ₃ Na	0.4
6386	BP 2000	없음	0
		-C ₆ H ₄ SO ₃ H	1.33

이온 교환에 의한 촉매 제조

<146> 부착된 C₆H₄SO₃H 기 1.33 mmol/g을 갖는 BP 2000 카본 블랙 샘플 0.5 g에 다양한 분취량의 0.0774 몰 [Pt(NH₃)₄]Cl₂ 용액 (15.1 mg Pt/ml)을 가하였다. 생성된 분산액을 주변 온도에서 2시간 동안 진탕하고, 여과하고, 여액에서 Pt의 농도를 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy: 유도 커플링 플라즈마 분광계)로 측정하였다. 사용된 용액의 용적 및 용액으로부터 제거된 [Pt(NH₃)₄]²⁺ 캡체의 분획을 하기 표 6에 요약하였다.

표 6

<147> 양이온성 Pt(II) 캡체에 의한 이온 교환

샘플 번호	분취량 용적 (ml)	여액의 Pt 농도 (mg/ml)	교환된 Pt 분획
6386-43-2	8	5.7	0.62
6386-43-3	12	8.3	0.45
6386-43-4	15	9.8	0.35

<148> 상기 표의 결과는 실질적인 분획의 Pt가, 아마도 부착된 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 기에 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 반대이온 형태로 이온 교환에 의해 용액으로부터 제거되었음을 나타낸다. 환원제, 예를 들어, NaBH_4 용액에 의한 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 반대이온의 환원으로 미분된 Pt를 수득하였다. 환원 후에, 부착된 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 기는 H^+ 반대이온을 가질 수 있다. 이는 생성물을 산으로 세척한 후에 물로 세척하거나 H^+ 형태로 양이온 교환 수지를 함유하는 베드를 통해 분산액을 통과시킴으로써 수행될 수 있다.

<149> 실시예 2

<150> BLACK PEARLS 2000 카본 블랙 50 g을 술파닐산 (약 25 g)으로 디아조화시켜 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ 기가 높은 수준으로 부착되었다. 생성된 분산액을 투석여과하여 반응 부산물을 제거한 다음 수소 형태로 양이온 교환 컬럼을 통과시켜 부착된 Na^+ 를 H^+ 로 치환하였다 (즉, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기 형성). 분산액을 75°C에서 건조시킨 후 고체 생성물을 수득하였다. 처리된 블랙 (2 내지 5 g)의 수성 분산액에 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 또는 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 용액을 가하여 각각 처리된 블랙 약 1 mmol/g 또는 처리된 블랙 0.65 mmol/g의 Pt 로딩량을 달성하였다. 얻어진 생성물을 75°C에서 건조시켰다. 이어서 샘플을 튜브 퍼니스에 위치시키고, N_2 하에서 특정 온도 (105, 120 및 140°C)로 가열한 다음 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비를 다르게 하여 H_2 와 N_2 의 혼합물 스트림 중에서 환원시켰다. Pt 공급원으로서 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 를 사용한 환원 생성물이 아마도 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_4$ 로 존재할 것인 약간의 NH_3 로 오염된 것을 발견하였다. 환원 생성물을 양이온 교환 컬럼을 통과시켜 NH_4^+ 이온을 H^+ 이온으로 치환하였다. Pt 공급원으로서 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 를 사용한 경우에는 환원 생성물이 NH_4^+ 와 Cl^- 모두로 오염될 수 있다. 이러한 오염물은, 존재하는 경우에 환원 생성물의 분산액을 H^+ 및 OH^- 형태의 이온 교환 수지의 혼합 베드와 접촉시킴으로써 제거할 수 있다. 고체 생성물은 분산액을 75°C에서 건조시켜 회수하였다.

<151> 얻어진 생성물에서 Pt 입자 크기 및 Pt 분산의 균일성은 전자 투과 현미경 (TEM)에 의해 정성적으로 평가하였다. 몇몇 경우에서, Pt 입자 크기는 x-선 회절에 의해 측정하였다.

<152> Pt 접근성은 20 mV/s에서 순환 전압전류법을 사용하여 전기화학적 반-전지에서의 CO 산화에 의해 평가하였다. 이러한 목적을 위해, 처리된 블랙 상에 Pt 지지된 생성물의 수성 분산액을 메틸 비닐 피롤리돈에 용해된 다양한 양의 폴리비닐리텐 플루오라이드 (PVDF)와 혼합하였다. 생성된 분산액을 침량된 소수성 도레이 페이퍼 상에 분무하고, 건조시키고, 재침량하여 단위 면적당 침착된 Pt의 중량을 측정하였다. 이어서 Pt 표면적을 1 M H_2SO_4 중에서 CO 산화에 의해 평가하였다 (여기서의 양성자 전도도는 확인됨). 또한, 촉매/도레이 페이퍼 조합물을 5000 psi, 140°C에서 90초 동안 고온 압착하여 나피온 115 막에 부착시켰다. 촉매 층을 도레이 페이퍼와 막 사이에 샌드위치시켰다. 이후에, 촉매 층의 Pt 표면적을 가습 아르곤에 의한 CO 산화로 측정하였다. 이 경우에, 양성자 전도도는 탄소 지지체에 부착된 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기에 의해서만 제공된다. 따라서, H_2SO_4 와 가습 아르곤에서 평가된 Pt 표면적의 비교는 PEM 연료 전지에서 필요한 양성자 전도도를 제공하는데 있어서 처리의 유효성을 측정할 수 있도록 한다.

<153> H_2 와 N_2 의 스트림 (몰비 2:98)하의 2°C/분의 가열 속도에서의 순수한 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 화합물의 열중량 분석 (TGA)을 도 5에 나타내었다. 환원은 약 140°C에서 개시되었고, 약 180°C에서 완료되었다. 관찰되는 중량 손실 (약 36%)은 생성물이 이 온도 범위에서 Pt로 전환되었음을 나타낸다. 아마도, 기체에서 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비가 증가하면, 환원에 요구되는 온도도 증가될 것이다.

<154> 부착된 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기 약 1.6 mmol/g을 갖는 BP 2000 카본 블랙을 사용하여 초기 실험을 수행하였다. 상기 블랙의 분산액에 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 0.65 mmol을 가한 다음 건조된 물질을 다양한 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비의 분위기의 105 내지 140°C의 온도 범위에서 환원시켰다. 수득된 몇가지 전형적인 결과를 하기 표 7에 요약하였다. 일반적으로, 생성된 Pt 입자는 어느 정도 조약하고, 카본 블랙의 표면에 잘 분산되지 않았다. 이러한 결과는 불완전한 교환에 의해 Pt 분포가 불량해진다는 것을 시사한다. 또한, 클로라이드 이온의 존재는 Pt 입자의 성장을 가속화시킬 수 있

다.

표 7

<155> $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 를 사용한 결과

샘플 번호	온도 (°C)	$\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비	시간 (시간)	Pt 크기 (nm) (TEM으로부터)	^1XRD Pt 크기 (nm)
6529-48-1	140	5:95	4	~7	10.3
6529-87-2	120	100:0	1	~8	ND
6573-17-1	105	100:0	1	응집	9.6
6573-75-1	140	5:95	4	~6	ND

^1X -선 회절, ND = 측정되지 않음

<156> 이어서, 부착된 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기 2 mmol/g이 함유된 BP 2000 생성물에 의한 이온 교환 방법에서 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 의 사용을 연구하였다. Pt 입자 크기에 대한 환원 조건의 영향을 하기 표 8에 요약하였다. 결과는 Pt 입자 크기가 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비에 의존적이고, 5:95의 몰비에서 약 1 nm로부터 순수한 H_2 분위기에서 약 6 nm 내지 8 nm로 점차 증가하는 것을 나타낸다. 또한, Pt 분포가 상당히 일정하게 나타났다. 몇몇의 전형적인 TEM을 도 6 및 7에 나타내었다.

표 8

<157> $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 를 사용한 결과

샘플 번호	온도 (°C)	$\text{H}_2:\text{N}_2$ 몰비	시간 (시간)	PT 크기(nm) (TEM으로부터)	^1XRD Pt 크기 (nm)
6573-42-2	120	100:0	1	~6	ND
6573-48-1	140	5:95	4	~1	<1
6573-52-1	120	5:95	4	ND	<1
6573-86-1	140	50:50	4	~4	ND
6573-92-1	140	10:90	4	~1	ND
6573-98-1	140	30:70	4	~2	ND
8848-4-1a	140	5:95	5.5	~1	ND

<158> Pt 로딩량 (처리된 카본 블랙 약 1 mmol/g)이 약 15 중량%로 얻어졌다. 이러한 모습은 이온 교환/환원 과정 (NH_4^+ 제거후)을 2배 또는 심지어 3배로 반복함으로써 쉽게 증가되어 매우 높은 Pt 로딩량이 달성될 수 있다. 표에서의 결과는 환원 조건 (온도, 시간 및 특히 분위기)을 조절함으로써 임의의 목적하는 Pt 입자 크기가 약 1 nm 내지 6 nm 범위인 지지 촉매가 제조될 수 있음을 나타낸다. 또한, 140°C 온도의 H_2 분위기에서 샘플 6573-48-1 (Pt 입자 크기 ~ 1 nm)의 열 처리로 Pt 평균 입자 크기가 약 4 nm로 채워진다. 따라서, 1회 이상의 이온 교환 및 환원 사이클을 요구하는 높은 Pt 로딩량이 바람직한 경우, 낮은 함량의 H_2 분위기에서 모두 환원시켜 ~ 1 nm 크기의 입자를 형성하는 것이 바람직하다. 수소가 풍부한 분위기에서 후속되는 열 처리는 크기가 큰 입자를 형성시킨다.

<159> 마지막으로, 본 경우에서, 부착된 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기의 농도는 처리된 카본 블랙 30 중량%로 매우 크다는 것이 언급되어야 한다. 비처리를 기준으로, 단일 교환 및 환원 사이클 후에 Pt 로딩량은 약 28 중량%이었다. 따라서, 비처리를 기준으로, 2차 교환/환원에 의해 40 중량%를 초과하는 Pt 로딩량이 달성될 수 있다.

<160> 샘플 6573-42-2 (입자 ~6 nm)에서 접근가능한 Pt 표면적은 순환 전압전류법으로 측정하였다. 수득된 결과를 도 8에 나타내었으며, 이는 H_2SO_4 및 가습 아르곤에서의 CO 산화 정도가 비슷하다는 것을 나타낸다. 이는 부착된 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 기에 의해 제공되는 양성자 전도가 H^+ 이송을 더욱 적합하게 한다는 것을 의미한다. 그러나, 실제로 가능한 Pt 표면적 (약 20 m^2/g , 볼타모그램으로부터 계산됨)은 관찰된 Pt 입자 크기로부터 계산된 것의 절반 미

만이다. 이렇게 사용가능한 낮은 표면적은 매우 큰 결합제 수치 (PVDF의 35 중량%)의 사용 때문이다. 큰 결합제 수준은 수성 매질에서 촉매 층의 해교를 방지하는데 요구된다. 해교에 대한 경향이 높은 것은 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기의 농도가 높게 존재하는 것 때문이다. 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기의 농도가 높게 존재하는 것이 이온 교환 성능을 크게 하여 Pt 로딩량을 높게 할 수 있지만, Pt 접근성을 방해하는 결합제를 높은 수치로 사용할 필요가 있다는 것이 명백하다.

<161> 높은 이온 교환 성능과 증가된 해교 성향 사이의 교환은 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기의 큰 분획을 부착된 $-C_6H_4COOH$ 기로 대체함으로써 극복될 수 있다. 따라서, 처리된 생성물의 이온 교환 성능은 산성 조건 (부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기에 의해 제공)하에서 영향을 받아서는 안되며, 약산성인 부착된 $-C_6H_4COOH$ 기는 분리되지 않고 유지되어야 한다.

실시예 3

<163> BET 표면적이 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, t-면적이 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, DBP가 $100 \text{ cc}/100 \text{ g}$ 인 CSX 619 카본 블랙을 술파닐 산으로 디아조화하였다. 투석여과, 이온 교환 및 건조 후에 얻어진 생성물은 부착된 $-C_6H_4SO_3H$ 기 0.9 mmol/g을 함유하였다. 이어서 처리된 카본 블랙을 60 cc 브라벤더 (Brabender) 혼합기에서 LLDPE 중에 분산시켜 처리된 블랙 40 중량%를 수득하였다. 그 다음 얻어진 생성물의 샘플을 150°C 의 온도에서 30,000 lb의 압력으로 압착시켜 두께가 약 60 미크론인 막을 형성시켰다. 순수한 LLDPE의 샘플을 또한 압착시켜 유사한 두께 (63 미크론)의 막을 형성시켰다.

<164> 처리된 블랙이 로딩된 LLDPE 막을 2개의 수화된 나피온 112 막 사이에 샌드위치시킨 다음, 5000 psi, 140°C 에서 약 2분 동안 고온 압착에 의해 결합시켰다. 막 샌드위치의 두께는 124 미크론으로 측정되었다. 또한, 나피온 112의 4개 층으로 이루어진 복합 막을 비슷한 조건하에서 고온 압착에 의해 형성시켰다. 복합 막의 두께는 132 미크론이었다.

<165> 메탄을 투과에 대한 3개 막의 초기 저항값을 얻기 위해 사용된 장치를 도 9에 나타내었다. 위생적인 장치에서 o-링 클램프에 의해 단단하게 고정된 막에 의해 물 및 메탄을 약 10 cm^3 를 보유하는 구획을 서로 단리시켰다. 2 개의 구획을 분리하는 막 면적은 4.25 cm^2 이었다. 장치를 70°C 로 유지되는 오븐에 24시간 동안 방치한 후에 물 구획으로 전달된 메탄올의 양을 밀도 측정값으로부터 계산하였다.

<166> 도 9의 장치에서 수성 구획의 메탄을 함량은 동일한 조건 (24시간, 70°C)하에서 LLDPE, 샌드위치 및 복합 막에 대해 측정하였다. 막의 두께 및 수성 구획의 메탄을 함량을 하기 표 9에 요약하였다. 결과는 비교적 얇고 순수한 LLDPE 막을 통해 교차하는 메탄올이 비교적 적다는 것을 보여준다. 두께가 2배인 복합 나피온 막은 LLDPE 막보다 약 7배 이상 크다. 샌드위치 막을 통해 교차하는 메탄올은 복합 막에 비해 약 1/3이다.

표 9

<167> 메탄올 이송 정도

막	막 두께 (μm)	물 구획 중의 메탄올 중량%
LLDPE	63	5.9
샌드위치 (나피온/CB-LLDPE/나피온)	124	13
복합 (나피온)	132	45

<168> 본 발명의 다른 실시양태는 본원에 기재된 본 발명의 상세한 설명 및 실시를 고려하면 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서 및 실시예는 단지 예시를 위한 것으로 고려되며, 본 발명의 실제 범주 및 취지는 하기 청구범위 및 그의 등가물에 의해 제시된다.

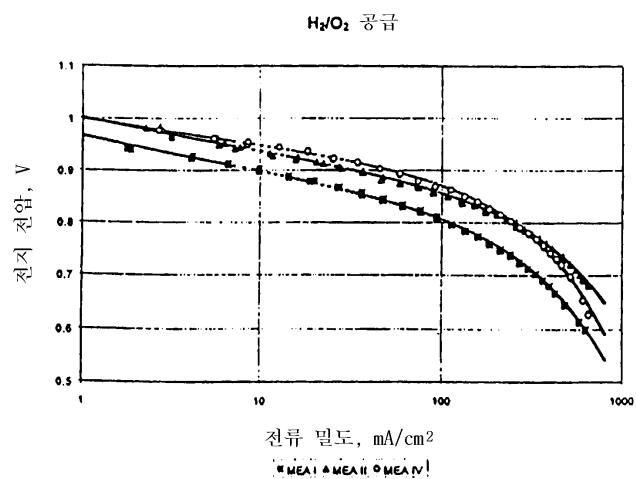
도면의 간단한 설명

<22> 도 1은 본 발명의 수가지 실시양태에 대한 $H_2/0_2$ 공급 비교를 도시하는 그래프이다.

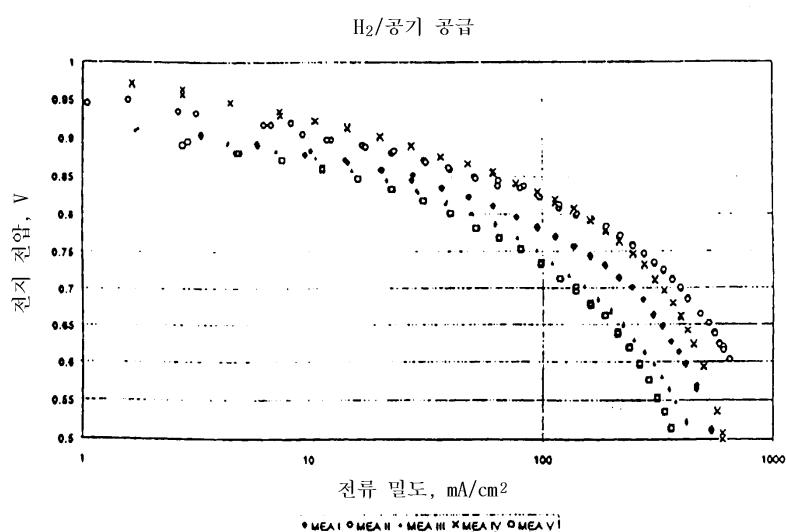
- <23> 도 2는 본 발명의 수가지 실시양태에 대한 H_2 /공기 공급 비교를 도시하는 그래프이다.
- <24> 도 3은 CO 산화 곡선의 여러 데이터를 제공하는 그래프이다.
- <25> 도 4는 본 발명에서 사용할 수 있는 연료 전지를 도시한다.
- <26> 도 5는 $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ 의 열 중량 분석을 도시하는 그래프이다.
- <27> 도 6 및 7은 Pt가 전체적으로 분포된 개질 탄소 생성물의 TEM 마이크로사진이다.
- <28> 도 8은 순환 전압전류법에 의해 접근 가능한 Pt 표면적을 도시하는 그래프이다.
- <29> 도 9는 메탄을 투과에 대한 막 저항 측정 장치를 도시한다.

도면

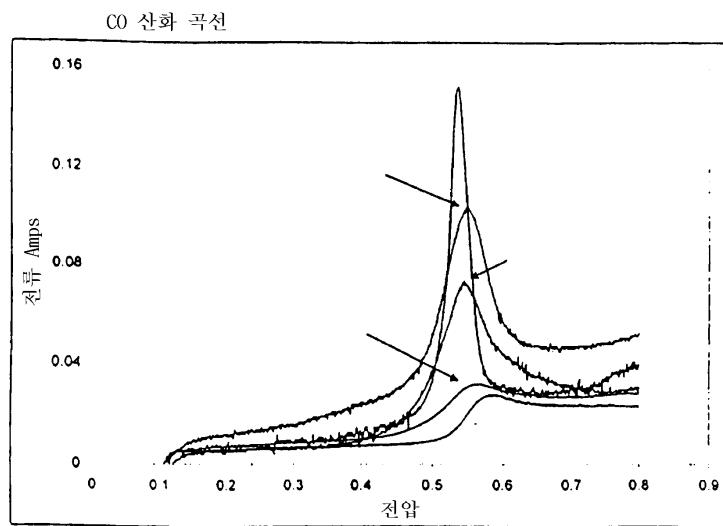
도면1



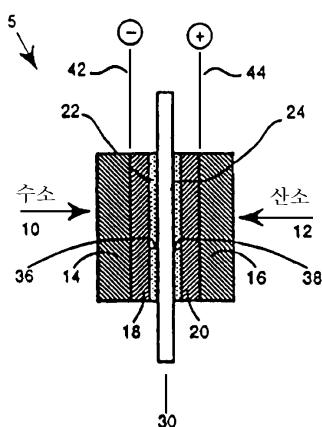
도면2



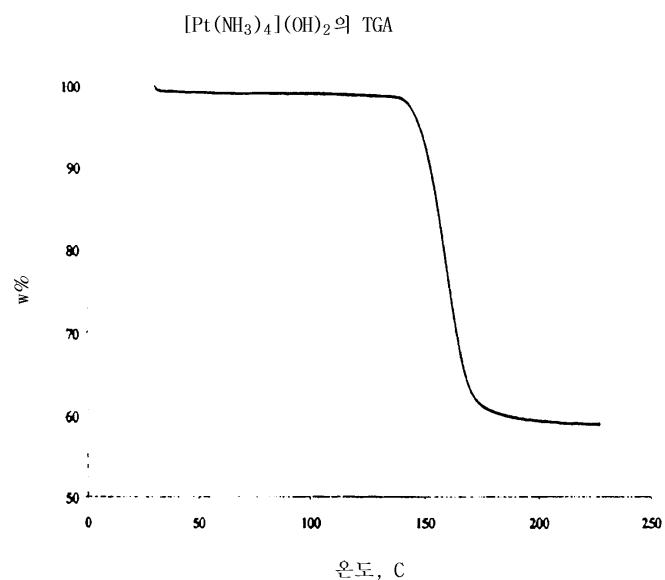
도면3



도면4



도면5



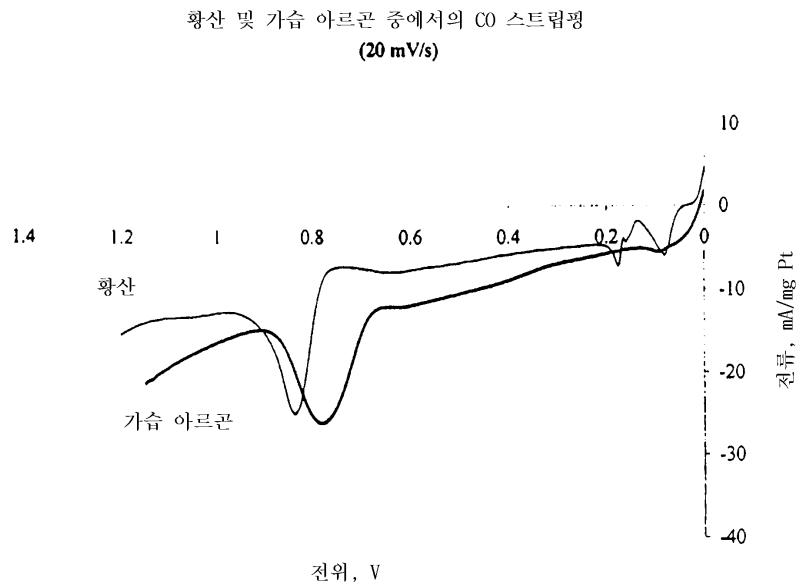
도면6



도면7



도면8



도면9

메탄을 투과에 대한 막 저항 측정에 사용되는 장치

