



등록특허 10-2473497



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월05일  
(11) 등록번호 10-2473497  
(24) 등록일자 2022년11월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 8/1044* (2016.01) *B01D 67/00* (2006.01)  
*B01D 69/02* (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)  
*B01D 71/32* (2006.01) *C25B 9/23* (2021.01)  
*H01M 8/1004* (2016.01) *H01M 8/1018* (2016.01)  
*H01M 8/1039* (2016.01) *H01M 8/106* (2016.01)  
*H01M 8/1062* (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 8/1044* (2013.01)  
*B01D 67/00* (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2017-7005672
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월04일  
 심사청구일자 2020년07월20일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월28일
- (65) 공개번호 10-2017-0038881
- (43) 공개일자 2017년04월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2015/052253
- (87) 국제공개번호 WO 2016/020668  
 국제공개일자 2016년02월11일
- (30) 우선권주장  
 1413794.7 2014년08월04일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100083994 A\*  
 JP2013503436 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

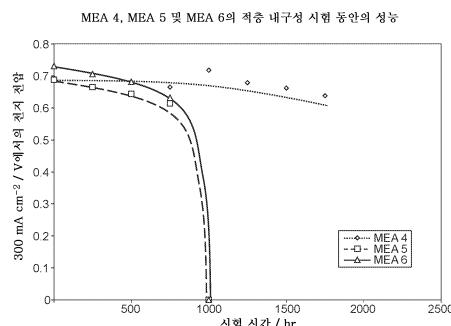
심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 막

**(57) 요 약**

(i) 염기성 관능기를 포함하고 유기 용매에서 가용성인 비이온적으로 전도성인 헤테로시클릭계 중합체로 이루어진 나노섬유의 다공성 매트; 및 (ii) 부분적- 또는 완전-플루오린화 술폰산 중합체인 이온-전도성 중합체를 포함하는 전해질 막으로서; 여기서 다공성 매트가 이온-전도성 중합체로 본질적으로 완전히 합침되고, 전해질 막에서

(뒷면에 계속)

**대 표 도 - 도7**

의 다공성 매트의 두께가 전해질 막의 두께의 적어도 80%에 걸쳐 분포된 것인 전해질 막을 개시한다. 이러한 막은 양성자 교환 막 연료 전지 또는 전해장치에서 사용된다.

(52) CPC특허분류

*B01D 69/02* (2022.08)

*B01D 69/12* (2022.08)

*B01D 71/32* (2013.01)

*C25B 9/23* (2022.01)

*H01M 8/1004* (2013.01)

*H01M 8/1039* (2013.01)

*H01M 8/106* (2013.01)

*H01M 8/1062* (2013.01)

*H01M 2008/1095* (2013.01)

(72) 발명자

**카발리에르 사라**

프랑스 에프-34090 몽펠리에 플라스 유진 바테일론  
2 유니베르시테 몽펠리에 2 인터페이스 앤드 머티  
리얼 포 에너지 레보러토리 애그리게이츠 인스티튜  
트 찰스 게르하르트 몽펠리에

**버튼 사라**

영국 알쥐17 8큐큐 옥스포드셔 엔알 형거포드 램번  
더 파크 5

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(i) 염기성 관능기를 포함하고 유기 용매에서 가용성인 비이온적으로 전도성인 헤테로시클릭계 중합체로 이루어진 엉킨 나노섬유로부터 형성된 다공성 매트로서, 여기서 헤�테로시클릭계 중합체가 폴리벤즈이미다졸, 폴리(페리딘), 폴리(페리미딘), 폴리벤즈티아졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀린, 폴리퀴녹살린, 폴리티아디아졸, 폴리트리아졸, 폴리옥사졸 및 폴리티아졸 및 그의 유도체의 군으로부터 선택된 것이고, 여기서 유기 용매가 N-메틸페롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 또는 디메틸솔록시드인 다공성 매트; 및

(ii) 부분적- 또는 완전-플루오린화 술폰산 중합체인 이온-전도성 중합체

를 포함하는 전해질 막이며, 여기서 다공성 매트가 이온-전도성 중합체로 본질적으로 완전히 함침되고, 전해질 막에서의 다공성 매트의 두께가 전해질 막의 두께의 적어도 80%에 걸쳐 분포된 것인 전해질 막.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 나노섬유가 100-400 nm의 평균 직경을 갖는 것인 전해질 막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 나노섬유가 방사된 나노섬유인 전해질 막.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 매트가 70-98% 범위의 다공률을 갖는 것인 전해질 막.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 매트가  $1.0 \text{ g/m}^2$  내지  $7 \text{ g/m}^2$  범위의 평균 기본 중량을 갖는 것인 전해질 막.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전해질 막에서의 이온-전도성 중합체:나노섬유의 비가 70:30 초과인 전해질 막.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 전해질 막 및 전해질 막의 제1 및/또는 제2 면 상의 촉매 층을 포함하는 촉매화 막.

#### 청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 전해질 막 및 전해질 막의 제1 및/또는 제2 면 상의 가스 확산 전극을 포함하는 막 전극 조립체.

#### 청구항 9

제7항에 따른 촉매화 막 및 촉매 층 상의 가스 확산 층을 포함하는 막 전극 조립체.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 전해질 막을 포함하는 연료 전지.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, PEMFC인 연료 전지.

### 청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 전해질 막을 포함하는 전해장치.

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전해질 막 및 전기화학적 소자에서의 그의 용도, 특히 양성자 교환 막 연료 전지에서의 그의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 연료 전지는 전해질에 의해 분리된 두 전극을 포함하는 전기화학적 전지이다. 연료, 예를 들어 수소, 알콜, 예컨대 메탄올 또는 에탄올, 또는 포름산이 애노드에 공급되고, 산화제, 예를 들어 산소 또는 공기가 캐소드에 공급된다. 전기화학적 반응이 전극에서 발생하고, 연료 및 산화제의 화학적 에너지가 전기적 에너지 및 열로 전환된다. 전극촉매가 애노드에서의 연료의 전기화학적 산화 및 캐소드에서의 산소의 전기화학적 환원을 촉진하기 위해 사용된다.

[0003] 연료 전지는 통상적으로 사용된 전해질의 성질에 따라 분류된다. 종종 전해질은 고체 중합체성 막이며, 여기서 막은 전자적으로 절연성이나 이온적으로 전도성이다. 양성자 교환 막 연료 전지 (PEMFC)에서, 막은 양성자 전도성이고, 애노드에서 생성된 양성자는 막을 가로질러 캐소드로 수송되며, 여기서 이들은 산소와 합쳐져 물을 형성한다.

[0004] PEMFC의 주요 부품은 막 전극 조립체 (MEA)이며, 이는 본질적으로 5 개의 층으로 이루어진다. 중앙 층은 중합체 이온-전도성 막이다. 이온-전도성 막의 양 측면 상에는 특이적 전해 반응을 위해 디자인된 전극촉매를 함유하는 전극촉매 층이 있다. 마지막으로, 각각의 전극촉매 층에 인접하여, 가스 확산 층이 존재하며, 이는 다공성이고 전기 전도성이고 반응물이 전극촉매 층에 도달하게 하고 전기화학적 반응에 의해 발생하는 전류를 전도한다.

[0005] PEMFC에서 사용되는 통상적인 이온-전도성 막은 일반적으로 술폰화 완전-플루오린화된 중합체성 물질 (종종 일반적으로 퍼플루오린화 술폰산 (PFSA) 이오노머로 지칭됨)로부터 형성된다. PFSA 유형 이오노머에 대한 대안으로서, 부분 플루오린화된 또는 비-플루오린화된 탄화수소 술폰화 또는 포스폰화 중합체를 기초로 하는 이온-전도성 막을 사용하는 것이 가능하다. PEMFC에서의 최근 개발은 수득되는 이점 (개선된 이온 전도성, 개선된 물 수송 등) 때문에 막이 더 얇아져야 할 필요가 있고 (<50  $\mu$ m) 더 높은 이온 교환 용량 (IEC) 또는 더 낮은 당량 (EW)의 막을 필요로 하고, 따라서 조기 과순에 대한 내성을 증가시키기 위해 요구되는 기계적 특성을 제공하기 위해, 강화재, 전형적으로 팽창된 폴리테트라플루오로에틸렌 (ePTFE)이 막 내에 매립된다.

[0006] 이러한 강화 막은 동일한 두께의 비강화 막과 비교할 경우 종종 더 낮은 양성자 전도성을 가지고, 기계적 특성에 있어서의 개선은 더 낮은 전기 저항의 더 얇은 막을 사용 가능하게 하였다.

[0007] 다른 유형의 강화재가, 예를 들어 WO2011/149732에 개시된 바와 같이 또한 제안되었다.

### 발명의 내용

[0008] 강화 막, 예컨대 상기 기재된 것들이 기계적 강도를 유지하면서 더 얇은 막을 사용 가능하게 하였으나, 결함이

여전히 존재한다. 특히, 습도의 조건이 짧은 기간에 걸쳐 비교적 높은 수준으로부터 (예컨대 냉간 조건으로부터 개시시) 막이 허용가능한 수준보다 더 높은 수준으로 분해될 수 있는 매우 건조한 수준으로 (최대 등급의 전력 밀도에서의 가동) 매우 유의하게 변화할 수 있는 실제 가동에서 제한이 보인다. 이러한 가동을 모방하고 가속화하도록 디자인된 가속화 응력 시험에서, 습윤/건조 사이클링 가속화 응력 시험은 이러한 막 분해 효과가 더 신속하게 관찰될 수 있도록 막의 팽윤/탈팽윤을 유도한다.

[0009] 본 발명의 목적은 적합하게는 PEMFC 및 PEM 전해장치에서 사용하기 위한 개선된 전해질 막을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명은

[0011] (i) 염기성 관능기를 포함하고 유기 용매에서 가용성인 비이온적으로 전도성인 헤테로시클릭계 중합체로 이루어진 나노섬유의 다공성 매트; 및

[0012] (ii) 부분적- 또는 완전-플루오린화 숤폰산 중합체인 이온-전도성 중합체

[0013] 를 포함하는 전해질 막을 제공하며, 여기서 다공성 매트는 이온-전도성 중합체로 본질적으로 완전히 함침되고, 전해질 막에서의 다공성 매트의 두께는 전해질 막의 두께의 적어도 80%에 걸쳐 분포된다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1: 본 발명의 전해질 막의 개략적 표현.

도 2: 전기방사된 폴리벤즈이미다졸 (PBI) 나노섬유 매트의 SEM 이미지 및 실시예의 섬유 크기 분포.

도 3: PBI 섬유 크기 분포에 대한 용매 시스의 사용의 영향.

도 4: 실시예 1의 막의 횡단 SEM.

도 5: 85°C, 13% RH에서 MEA 1 및 MEA 3 상에서의 OCV 유지 시험.

도 6: OCV에서 MEA 1, MEA 2 및 MEA 3 상에서의 습윤-건조 사이클링.

도 7: MEA 4, MEA 5 및 MEA 6의 적층 내구성 시험 동안의 성능.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 바람직한 및/또는 임의적인 특징을 이제 설명할 것이다. 본 발명의 임의의 측면은, 문맥이 달리 요구하지 않는 한 본 발명의 임의의 다른 측면과 조합될 수 있다. 임의의 측면의 임의의 바람직한 또는 임의적인 특징은, 문맥이 달리 요구하지 않는 한 단독으로 또는 본 발명의 임의의 측면과의 조합으로 조합될 수 있다.

[0016] 본 발명은 이온-전도성 중합체로 본질적으로 완전히 함침된 나노섬유의 다공성 매트를 포함하는 전해질 막을 제공한다.

[0017] 다공성 매트는 전해질 막에 기계적 강화를 제공한다.

[0018] 다공성 매트는 염기성 관능기를 포함하는 비이온적으로 전도성인 헤�테로시클릭계 중합체의 엉킨 나노섬유로부터 형성된다. 헤�테로시클릭계 중합체는 유기 용매에서 가용성이고, 특히 중합체는 N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸 포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc) 또는 디메틸су포시드 (DMSO), 적합하게는 DMAc 또는 DMSO, 바람직하게는 DMAc에서 가용성이다.

[0019] 나노섬유는 적합하게는 100-400 nm, 적합하게는 100-300 nm, 바람직하게는 150-250 nm의 평균 직경을 갖는다.

[0020] 나노섬유의 길이는 본 발명에 대해 중요하지 않으나, 각각의 나노섬유는 하나 이상의 다른 나노섬유와 또는 그 자체로 엉키기에 충분히 길어야 한다 (예를 들어 수 센티미터).

[0021] 나노섬유는 적합하게는 방사된 나노섬유이며, 즉 나노섬유는 방사 기법을 사용하여 형성된다. 적합하게는 방사 기법의 예는 전기방사 및 힘 방사를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0022] 헤�테로시클릭 중합체, 바람직하게는 염기성 헤�테로시클릭 중합체는 폴리벤즈이미다졸, 폴리(페리딘), 폴리(페리미딘), 폴리벤스티아졸, 폴리옥사디아졸, 폴리퀴놀린, 폴리퀴녹살린, 폴리티아디아졸, 폴리트리아졸, 폴리옥사졸 및 폴리티아졸 및 그의 유도체를 포함한다. 적합하게는, 중합체는 관능성 폴리아졸 또는 츠비터이온성 폴리아졸, 예컨대 폴리벤즈이미다졸, 폴리트리아졸, 폴리티아졸 및 폴리디티아졸 및 그의 유도체; 가장 적합하게는 폴리벤즈이미다졸이다.

- [0023] 적합하게는, 나노섬유는 단일 헤테로시클릭계 중합체로부터 형성되고 2종 이상의 헤테로시클릭계 중합체의 블렌드로부터 형성되지 않는다.
- [0024] 헤테로시클릭계 중합체는 또한 가교될 수 있는데; 즉 하나의 중합체 쇄는 또 다른 중합체 쇄에 결합된다. 가교는 전해질 막의 기계적 안정성을 개선할 수 있다.
- [0025] 헤�테로시클릭계 중합체는 또한 고유 라디칼 스캐빈징 특성을 가질 수 있다. 이러한 특성은 전해질 막에서 이로울 것이고 화학적 분해 메커니즘, 예컨대 퍼옥시 라디칼 종으로부터의 손상에 대한 보호를 제공한다. 이는 따라서 또한 더 내구성이 있는 막을 제공하는데 기여할 것이다. 이러한 특성을 갖는 헤�테로시클릭계 중합체를 사용하는 것은 또한 라디칼 스캐빈징 특성을 갖는 추가의 물질 또는 과산화수소 분해 촉매, 예컨대 세륨 양이온, 이산화세륨, 이산화망가니즈 또는 다른 첨가제를 전해질 막으로 첨가할 필요성을 제거할 것이며, 따라서 이러한 물질의 혼입의 관련된 단점을 피한다.
- [0026] 다공성 매트는 개방 구조 및 70-98%, 적합하게는 80-95%, 바람직하게는 90-95%의 범위의 다공률을 갖는다. 다공률은 그의 기하학적 치수 및 그의 질량으로부터 결정된 다공성 매트의 체적 질량 대 중합체의 공지된 밀도의 비로부터 결정된다.
- [0027] 다공성 매트는  $1 \text{ g/m}^2$  내지  $7 \text{ g/m}^2$ 의 범위, 적합하게는  $1.5 \text{ g/m}^2$  내지  $3 \text{ g/m}^2$ 의 범위의 평균 기본 중량을 갖는다.
- [0028] 전해질 막에서의 다공성 매트는 적합하게는  $5 \mu\text{m}$ ,  $30 \mu\text{m}$ , 적합하게는  $25 \mu\text{m}$ , 바람직하게는  $20 \mu\text{m}$ 의 최대 두께를 갖는다.
- [0029] 전해질 막에서의 다공성 매트는 적합하게는  $5 \mu\text{m}$ , 적합하게는  $10 \mu\text{m}$ 의 최소 두께를 갖는다.
- [0030] 다공성 매트를 형성하기 위해, 나노섬유는, 적합하게는 방사 기법에 의해, 적합한 기판 또는 표면 상에서 형성된다. 예를 들어, 나노섬유는 전기방사를 사용하여 형성될 수 있다: 적합한 용매 중에서 헤�테로시클릭계 중합체를 포함하는 전기방사 용액을 주사기 펌프를 사용하고 니들에 고전압을 적용하여 니들을 통해 밀어넣는다. 전기방사된 나노섬유의 매트는 니들로부터 특정한 거리에, 예컨대 니들로부터 대략 10-15 cm에 놓인 병진으로 그리고 회전으로 이동하는 분쇄 회전식 드럼 수집기 상에서 수집된다. 섬유 형태는 용액 변수, 예컨대 농도를 조절함으로써 수득되나, 매트 두께 및 균일성은 증착 시간 및 수집기 회전/병진 속도를 통해 조절된다.
- [0031] 다공성 매트에는 임의의 추가의 가공, 예를 들어 임의의 치밀화 공정, 예컨대 캘린더링, 또는 용접 등을 수행하지 않는다.
- [0032] 이온-전도성 중합체는 적합하게는 양성자-전도성 중합체, 특히 부분적- 또는 완전-플루오린화 술폰산 중합체이다. 적합한 양성자-전도성 중합체의 예는 퍼플루오로술폰산 이오노머 (예를 들어 나피온(Nafion)<sup>®</sup> (이.아이.듀폰 드 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours and Co.)), 아시플렉스(Aciplex)<sup>®</sup> (아사히 카세이(Asahi Kasei)), 아퀴비온(Aquivion)<sup>®</sup> (솔베이 스페셜티 폴리머(Solvay Specialty Polymer)), 플레미온(Flecion)<sup>®</sup> (아사히 글래스 컴퍼니(Asahi Glass Co.))을 포함한다.
- [0033] 다공성 매트는 이온-전도성 중합체로 본질적으로 완전히 함침되어 전해질 막을 형성한다. "본질적으로 완전히 함침된"은 다공성 매트의 공극의 적어도 80%, 적합하게는 적어도 90%, 적합하게는 적어도 95%, 이상적으로는 100%가 이온-전도성 중합체로 충전되는 것을 의미한다.
- [0034] 적합하게는, 과량의 이온-전도성 중합체가 전해질 막의 양 표면 상에 존재하여 촉매 층에 대한 접착을 보조한다.
- [0035] 다공성 매트는 다음의 방법에 의해 이온-전도성 중합체로 함침될 수 있다:
- [0036] 이온-전도성 중합체의 층 (용액/분산액 중)을 캐리어 물질 상으로 캐스트한다. 이온-전도성 중합체의 층이 여전히 습윤되어 있는 동안에, 다공성 나노섬유 매트를 습윤 층으로 놓고 이온-전도성 중합체를 다공성 매트의 한면으로 함침시킨다. 이온-전도성 중합체의 추가의 층을 다공성 매트의 제2 면에 적용하고 제2 면으로부터의 다공성 매트로 함침시킨다. 함침된 다공성 매트를 건조시키고 적합하게는 어닐링하여 전해질 막을 형성한다.
- [0037] 이온-전도성 중합체의 용액/분산액은 추가의 성분, 예를 들어 단 나노섬유, 예를 들어 1 내지  $50 \mu\text{m}$ 의 단 나노섬유를 포함할 수 있다.

- [0038] 다공성 매트를 이온-전도성 중합체로 함침시키기 위한 별법의 방법이 관련 기술분야에서의 통상의 기술자에게 공지될 것이다.
- [0039] 본 발명의 최종 전해질 막에서, 이온-전도성 중합체:나노섬유의 중량 비는 적합하게는 70:30 초과, 바람직하게는 90:10 초과이다. 적합하게는, 이온-전도성 중합체:나노섬유 비는 98:2 미만이다. 이러한 문맥에서, 나노섬유는 다공성 매트에서의 나노섬유를 지칭한다.
- [0040] 전해질 막에서의 다공성 매트의 두께는 적합하게는 최종 전해질 막의 두께의 적어도 80%, 적합하게는 적어도 85%, 가장 적합하게는 적어도 90%에 걸쳐 분포된다. 다공성 매트는, 전해질 막의 두께 및 다공성 매트의 두께가 본질적으로 동일하도록 막의 두께에 걸쳐 연장되나; 실제로, 다공성 매트의 두께가 전해질 막의 두께의 99% 이하, 예컨대 95%가 되도록 전해질 막의 두께가 다공성 매트의 두께보다 다소 더 두꺼울 수 있다.
- [0041] 전해질 막의 두께의 적어도 80%에 걸쳐 분포된 다공성 매트는 최종 전해질 막의 안정화 (기계적 및 화학적)를 증진시켰다.
- [0042] 본 발명의 전해질 막은 전해질 막의 두께의 적어도 80%에 걸쳐 분포된 하나 초과의 다공성 매트, 예를 들어 두 다공성 매트를 포함할 수 있다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 전해질 막의 개략적 표현을 나타낸다.
- [0044] 본 발명은 또한 촉매 층 및 본 발명의 전해질 막을 포함하는 촉매화 전해질 막을 제공한다.
- [0045] 촉매 층은 하나 이상의 전극촉매를 포함한다. 하나 이상의 전극촉매는 독립적으로 미분된 지지되지 않은 금속 분말, 또는 지지된 촉매이며, 여기서 작은 나노입자는 전기 전도성 미립자 탄소 지지체 상에 분산된다. 전극촉매 금속은 적합하게는
- [0046] (i) 백금 족 금속 (백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐 및 오스뮴),
- [0047] (ii) 금 또는 은,
- [0048] (iii) 비금속,
- [0049] 또는 이러한 금속 또는 그의 산화물 중 하나 이상을 포함하는 합금 또는 혼합물로부터 선택된다. 바람직한 전극촉매 금속은 다른 귀금속 또는 비금속과 합금될 수 있는 백금이다. 전극촉매가 지지된 촉매인 경우, 탄소 지지체 물질 상의 금속 입자의 하중은 적합하게는 생성된 전극촉매의 중량의 10-90 중량%, 바람직하게는 15-75 중량%의 범위이다.
- [0050] 사용된 정확한 전극촉매는 촉매화하도록 의도되는 반응에 좌우될 것이고 그의 선택은 통상의 기술자의 능력 내에 있다.
- [0051] 촉매 층은 적합하게는 전해질 막의 제1 및/또는 제2 면에, 유기 또는 수성 (그러나 바람직하게는 수성) 잉크로서 적용된다. 잉크는 적합하게는 층 내에서 이온 전도성을 개선하기 위해 포함되는 다른 성분, 예컨대 EP0731520에 기재된 바와 같은 이온-전도성 중합체를 포함할 수 있다. 별법으로, 촉매 층은 이전에 제조된 촉매 층의 전사 이동에 의해 적용될 수 있다.
- [0052] 촉매 층은 추가의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 추가의 성분은 산소 방출을 촉진시키고 따라서 전지 역전 상황 및 고전위 편위에서 유리할 것인 촉매, 또는 과산화수소 분해 촉매를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 촉매 및 촉매 층에 포함시키기에 적합한 임의의 다른 첨가제의 예는 관련 기술분야에서의 통상의 기술자에게 공지될 것이다.
- [0053] 본 발명은 본 발명의 전해질 막 및 전해질 막의 제1 및/또는 제2 면 상에서의 가스 확산 전극을 포함하는 막 전극 조립체를 추가로 제공한다.
- [0054] 본 발명은 본 발명의 촉매화 전해질 막 및 적어도 하나의 촉매 층 상에 존재하는 가스 확산 층을 포함하는 막 전극 조립체를 추가로 제공한다.
- [0055] 막 전극 조립체는
- [0056] (i) 본 발명의 전해질 막이 두 가스 확산 전극 (하나의 애노드 및 하나의 캐소드) 사이에 샌드위치될 수 있음;
- [0057] (ii) 한 측면 상에 촉매 층을 갖는 본 발명의 촉매화 전해질 막이 가스 확산 층과 가스 확산 전극 사이에 샌드

위칭될 수 있으며, 가스 확산 층은 촉매 성분을 갖는 촉매화 전해질 막의 측면과 접촉함, 또는;

[0058] (iii) 양 측면 상에 촉매 성분을 갖는 본 발명의 촉매화 전해질 막이 두 가스 확산 층 사이에 샌드위칭될 수 있음

[0059] 을 포함하나, 이에 제한되지 않는 다양한 방식으로 구성될 수 있다.

[0060] 애노드 및 캐소드 가스 확산 층은 적합하게는 통상적인 가스 확산 기판을 기초로 한다. 전형적인 기판은 부직 종이 또는 탄소 섬유의 네트워크를 포함하는 웹 및 열경화성 수지 결합제 (예를 들어 도레이 인더스트리즈 인크.(Toray Industries Inc.) (일본)로부터 입수 가능한 탄소 섬유 종이의 TGP-H 계열 또는 프로이덴베르크 (Freudenberg) FCCT KG (독일)로부터 입수 가능한 H2315 계열, 또는 SGL 테크놀로지스 게엠베하(SGL Technologies GmbH) (독일)로부터 입수 가능한 시그라세트(Sigracet)<sup>®</sup> 계열 또는 발라드 파워 시스템스 인크.(Ballard Power Systems Inc.)로부터의 아브카브(AvCarb)<sup>®</sup> 계열, 또는 제직 탄소 직물을 포함한다. 탄소 종이, 웹 또는 직물은MEA에 혼입되기 전에 추가의 처리가 제공되어 이것이 더 습윤성이 되게 (친수성)하거나 또는 더 내습성이 되게 (소수성) 할 수 있다. 임의의 처리의 성질은 연료 전지의 유형 및 사용될 가동 조건에 좌우될 것이다. 기판은 액체 혼탁액으로부터의 함침을 통해 무정형 카본 블랙과 같은 물질의 혼입에 의해 더 습윤성이 되게 할 수 있거나, 또는 기판의 공극 구조를 중합체, 예컨대 PTFE 또는 폴리플루오로에틸렌(FEP)의 콜로이드 혼탁액으로 함침시키고, 이어서 건조시키고 중합체의 융점 초과로 가열함으로써 더 소수성이 되게 할 수 있다. PEMFC와 같은 적용에 대해, 미다공성 층이 또한 전극촉매 층과 접촉할 면 상에서 가스 확산 기판에 적용될 수 있다. 미다공성 층은 전형적으로 카본 블랙 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 중합체의 혼합물을 포함한다.

[0061] 본 발명은 상기 기재된 바와 같은 전해질 막, 촉매화 전해질 막 또는 막 전극 조립체를 포함하는 연료 전지를 추가로 제공한다. 한 실시양태에서, 연료 전지는 PEMFC이다.

[0062] PEMFC에서 사용되는 것 이외에, 본 발명의 전해질 막은 이러한 이온-전도성 중합체 막을 필요로 하는 임의의 전기화학적 소자, 예를 들어 전해장치에서 용도를 발견할 것이다.

[0063] 본 발명은 본 발명을 예시하고 이를 제한하지 않는 다음의 실시예를 참조하여 추가로 기재될 것이다.

[0064] 실시예 1

[0065] 막 제작

[0066] PBI 퍼포먼스 프로덕츠 인크.(PBI Performance Products Inc.)로부터 수득된 폴리[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-비벤즈이미다졸] (PBI)을 다음의 변수를 사용하여 디메틸 아세트아미드 (DMAc) 중의 13% 용액으로부터 전기방사하였다: 15 kV 적용 전압, 0.12 mL/hr 유속; 10 cm의 니들 수집기 거리; 800 rpm의 드럼 수집기 회전 속도; 및 10 mm/s의 병진 속도. 전기방사된 매트를 드럼으로부터 제거하였다.

[0067] PBI 전기방사된 매트는 140 내지 280 nm의 비교적 좁은 섬유 직경 분포를 가지며, 200 nm의 평균 섬유 직경을 갖고, 길이에 있어서 수십 마이크로미터인 불규칙하게 배향된 나노섬유를 포함하였다. 도 2는 섬유가 불규칙하게 배향된 것을 보여주는 전기방사된 매트의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지를 제공한다. 또한 도 2에서 보이는 것은 섬유 직경 분포를 보여주는 그래프이다.

[0068] PBI 나노섬유의 두께는 공-축 니들 전기방사를 사용하여 추가로 조절할 수 있었다. 코어 용액은 PBI 용액이었고, 시스 용액은 DMAc였다. 용매 시스를 사용함으로써, 전기방사 동안 발생하는 섬유의 증발 및 건조가 지연되었으며, 이는 중합체 나노섬유의 더 큰 신장, 및 최종 전기방사된 매트에서의 더 얇은 나노섬유를 초래하였다. 2/1의 코어/시스 유속 비를 사용하여, 평균 섬유 직경은 120  $\mu$ m (범위 60-180 nm)였다 (도 3 참조).

[0069] 전기방사된 PBI 매트는 10  $\mu$ m의 두께, 83%의 다공률 및  $2.27 \text{ g/m}^2$ 의 기본 중량을 가졌다.

[0070] 솔베이 스페셜티 폴리머스로부터의 700 g/mol의 당량의 아크비온<sup>®</sup> PFSA의 분산액 (60/35/5의 H<sub>2</sub>O/1-프로판올/DMAc 중 13 중량/부피%)을 닥터 블레이드 방법을 사용하여 테플론 판 상으로 캐스트하였다. 이어서, PBI 전기방사된 매트를 캐스트 PFSA 분산액의 상부 상에 직접 위치시켰다. 캐스트 PFSA 분산액의 나노섬유 매트로의 함침을 시작적으로 확인하였고, PFSA 분산액의 제2 층을 이어서 PBI 전기방사된 매트의 상부 상으로 캐스트하였다. 전체 막 두께는 닥터 블레이드의 게이트 두께를 통해 조절하였다. 캐스트 전해질 막을 먼저 실

온에서, 이후 80°C에서 밤새 건조시켰고, 이어서 승온 (160°C)에서 열간 프레싱하였다 (25 kg/cm<sup>2</sup>).

[0071] 용매 제거 및 열간 프레싱 후, 전해질 막은 30 μm의 공칭 두께를 가졌고 전기방사된 PBI 매트는 전해질 막의 두께의 대략 85%에 걸쳐 연장되었다. 전해질 막에서의 PFSA:나노섬유의 중량 비는 90:10이었다.

[0072] 전해질 막의 SEM 이미지가 도 4에 주어져 있다. 액체 질소에서 샘플을 동결-파괴함으로써 횡단 SEM을 행하였다. 도 4는 전기방사된 매트가 함침 동안 섬유의 일부 변위를 가능하게 하였으며, 이는 전해질 막의 횡단에 걸쳐 섬유의 존재를 초래하였다는 것을 보여준다. 이는 전해질 막 내에 PFSA-결핍 영역이 존재하지 않기 때문에 양성자 전도에 대한 차단을 감소시킨다는 이점을 갖는다. 이는 또한 팽윤으로 인한 기계적 응력을 수용하기 위한 전해질 막과의 더 큰 가요성을 가능하게 한다. 동결-파괴 후 나노섬유와 PFSA 매트릭스 사이에 보이는 분리가 없었으며, 이는 전기방사된 매트와 PFSA 사이의 우수한 계면을 나타낸다. 전해질 막에서, 나노섬유는 PFSA에서 완전히 침지된 것으로 보이고 둘 사이의 계면은 뚜렷하지 않았으며, 이는 나노섬유의 표면에 대한 PFSA의 강한 부착을 나타낸다.

[0073] 실시예 2 (비교예)

[0074] DMAc/아세톤 중 20 중량%의 폴리에테르술폰 (PES)의 용액을 25°C에서 회전식 및 병진식 드럼 수집기 상으로 전기방사하였다. 나노섬유 매트를 수집하였고 140°C에서 프레싱하였다. 솔베이 스페셜티 폴리머스로부터의 700 g/mol 당량의 아퀴비온<sup>®</sup> PFSA의 분산액 (70/30의 H<sub>2</sub>O/1-프로판올 중 13 중량/부피%)을 닥터 블레이드 방법을 사용하여 텤플론 판 상으로 캐스트하였다. 이어서, PES 전기방사된 매트를 캐스트 PFSA 분산액의 상부 상에 직접 위치시켰다. PFSA 분산액의 제2 층을 이어서 PES 전기방사된 매트의 상부 상으로 캐스트하였다. 전체 막 두께는 닥터 블레이드의 케이트 두께를 통해 조절하였다. 캐스트 전해질 막을 50°C에서, 이어서 120°C에서, 그리고 이어서 145°C에서 건조시켰다.

[0075] 실시예 3 (비교예):

[0076] 30 μm 비강화 막을 790 g/mol의 당량 (EW 790)을 갖는 아퀴비온<sup>®</sup> PFSA로부터 제조하였다.

[0077] 실시예 4 (비교예)

[0078] 30 μm 비강화 막을 실시예 1에서 사용된 바와 같은 700 g/mol의 당량 (EW 700)을 갖는 아퀴비온<sup>®</sup> PFSA로부터 제조하였다.

[0079] 막의 팽윤, 물 흡수 및 양성자 전도성 측정을 80°C에서 측정하였다.

[0080] 베텍(Bekktech) 4-지점 프로브 설비 및 측정 전지를 사용하여 조절된 온도 및 상대 습도 (RH)로 약 25 x 5 mm의 치수의 샘플 상에서 평면내 양성자 전도성을 결정하였다. 80 및 110°C에서 50-95%의 RH 범위에 걸쳐 저항 측정을 수행하였다. 110°C에서의 측정을 206 kPa의 전지 압력에서 수행하였다. 결과는 세 측정의 평균으로서 표 1에 주어져 있다. 80°C에서 밤새 물에서 침지시키기 전 및 후에 치수 3 x 3 cm의 샘플 (템플레이트를 사용하여 절단함)을 침강함으로써 막 물 흡수를 결정하였다. 물에서의 침지 전 및 후에 샘플 치수를 측정함으로써 동일한 샘플 상에서 막 치수 팽윤을 결정하였다.

[0081] <표 1>

팽윤 (부피%)	질량 흡수 (%)	80 °C 및 95% RH에서의 양성자 전도성 (mS cm <sup>-1</sup> )
실시예 1	19	173
실시예 3	66	126
실시예 4	135	192

[0082]

[0083] 물에서의 백분율 팽윤은 실시예 3 및 4의 막에 비해 실시예 1의 막에 대해 크게 감소하였으며, 이는 전기방사된 PBI 매트와 PFSA 이오노머 사이의 이온성 상호작용으로 인한 것으로 여겨졌다. 실시예 1의 양성자 전도성은 실시예 3의 전도성보다 더 높았고 실시예 4의 전도성과 필적할만하였다.

[0084] 탄성을 및 파단 신율을 사용하여 기계적 인장 강도를 측정하였다. 조절된 습도/온도 챔버 및 테스트엑스퍼트 (TestXpert) V11.0 소프트웨어를 갖춘 200N 정 하중 전지를 갖는 쭈빅 룰(Zwick Roell) Z1.0 기기 상에서 기계적 인장 측정을 수행하였다. 1 mm/s의 연신율 및 10 mm의 클램프 거리를 사용하여 100 x 5 mm 스트립의 샘플 상에서 시험을 수행하였다. 승온/RH에서의 측정을 위해, 샘플을 요구되는 조건 하에 밤새 유지시켰고, 이어서 샘플 챔버에 장착시키고 1 시간 동안 평형시키고, 막의 임의의 팽윤을 고려하기 위해 측정 전에 미리 팽팽하게 하였다. 결과는 표 2에 주어져 있다.

[0085]

<표 2>

	조건	E (MPa)	파단 신율 (%)
실시예 1	주위, RT	539 ± 10	25 ± 5
	70 °C, 80% RH	145 ± 3	44 ± 20
실시예 3	주위, RT	149 ± 29	450
	70 °C, 80% RH	48 ± 5	557
실시예 4	주위, RT	182	313
	70 °C, 80% RH	40	315

[0086]

[0087] 탄성을 및 항복점은 모두 실시예 3 및 4의 막보다 실시예 1의 막에 대해 유의하게 더 높았으며, 이는 더 낮은 파단 신율을 갖는 실시예 1의 막이 더 강성이고 더 강하였다는 것을 나타낸다.

[0088]

MEA 제작

[0089] MEA 1: 실시예 1의 막 및 전극을 템플레이트를 사용하여 52x52 mm로 절단하였고, 서브가스켓을 사용하여 25cm<sup>2</sup>의 활성 면적을 한정하였다. 전극은 애노드에서 0.2 mg/cm<sup>2</sup> 및 캐소드에서 0.4 mg/cm<sup>2</sup>의 백금 촉매 하중을 갖는 표준 전극이었다. 150°C에서 5 분 동안 열간 프레싱함으로써 MEA를 제작하였다.

[0090]

MEA 2 (비교예): MEA 1에 대해 기재된 바와 같은 제작 방법에 따라 실시예 2의 막을 사용하여 MEA 2를 제조하였다.

[0091]

MEA 3 (비교예): MEA 1에 대해 기재된 바와 같은 제작 방법에 따라 실시예 3의 막을 사용하여 MEA 3을 제조하였다.

[0092]

MEA 4: 활성 면적이 45cm<sup>2</sup>였고 MEA를 170°C에서 2 분 동안 열간 프레싱함으로써 제작하였음을 제외하고는, 실시예 1의 막을 사용하여 MEA 1에 대해 상기 기재된 바와 유사한 방식으로 MEA 4를 제조하였다.

[0093]

MEA 5 (비교예): MEA 4에 대해 기재된 바와 같은 제작 방법에 따라 실시예 3의 막을 사용하여 MEA 5를 제조하였다.

[0094]

MEA 6 (비교예): MEA 4에 대해 기재된 바와 같은 제작 방법에 따라 실시예 4의 막을 사용하여 MEA 6을 제조하였다.

[0095]

내구성 시험

[0096]

개방 회로 전압 (OCV) 유지 가속화 응력 시험:

[0097]

막의 내구성을 평가하기 위해 다음의 조건 하에 OCV 유지 시험을 수행하였다: 막 전극 조립체를 85°C 및 13% RH에서 개방 회로 전압에서 유지하였고 전지 전압의 감소를 시간에 걸쳐 모니터링하였다. 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, MEA 3은 OCV에 있어서 유의한 강하를 보였으나, MEA 1은 OCV에 있어서 더 적은 감소를 보였다.

[0098]

습윤-건조 사이클링 가속화 응력 시험:

[0099]

수화/탈수에 의해 야기되는 체적 변화에 대한 막의 내구성을 추가로 평가하기 위해 0% RH (10 분)로부터 90°C 이슬점 (10 분)으로 사이클링함으로써 80°C에서 OCV에서 습윤-건조 사이클링 시험을 수행하였다. 도 6은 MEA 1이 MEA 2 및 MEA 3에 비해 매우 더 안정하였다는 것을 보여준다. 150 시간 후, MEA 2 및 MEA 3은 OCV 감쇠율에 있어서의 증가를 보였으나 MEA 1은 안정한 채로 유지되었고 MEA 2 및 MEA 3에 비해 유의하게 감소된 감쇠율을 보였으며, 이는 나노섬유 강화재가 수화 및 탈수시 체적 변화에 의해 야기되는 응력에 대한 기계적 강도 및

완전성을 제공하였으며, 이는 크게 개선된 안정성을 초래하였음을 보여준다.

[0100] 적층 내구성 시험:

[0101]  $45\text{cm}^2$ 의 활성 면적의 9 개의 MEA를 포함하는 단 연료 전지 적층을 3 개의 MEA, MEA 4, MEA 5 및 MEA 6 각각을 포함하도록 설치하였다. 적층은 실제 환경에서 연료 전지 가동을 위한 실제 하중 사이클링 조건을 복제하도록 디자인된 가속화 내구성 시험 프로토콜 하에 가동하였다. 시험 프로토콜은 일정한 고전류 가동의 반복된 기간, 이후 고전류와 저전류 조건 사이의 사이클링, 및 이어서 저전류 조건으로부터 운전정지로의 스위칭 및 저전류 조건으로의 개시 (즉, 반복된 온-오프 사이클링)를 포함하였다. 이러한 실제 가동 모드 사이의 급속한 사이클링은 더 짧은 시간에 걸쳐 가속화하도록 디자인되었으며, 수행은 수만 시간의 실제 수명 가동에 걸쳐 실제 연료 전지 가동에서 보일 것을 특징으로 하였다. 가속화 시험 사이클은 50kPag 유입구 압력 및 30% 유입구 상대 습도 (RH)에서  $80^\circ\text{C}$  적층 온도에서 수행하였다. 애노드에 대해  $1.5 \times$  화학량론 및 캐소드에 대해  $2.0 \times$  화학량론에서 가스를 공급하였다. 내구성 시험은 거의 2,000 시간 동안 작동하였다. 내구성 시험 프로토콜 동안 주기적으로 전류 대 전압 분극화를 작동함으로써 적층에서의 MEA의 성능을 측정하였다. 이러한 분극화 시험은  $70^\circ\text{C}$  적층 온도, 주위 압력, 100%RH에서 애노드 및 캐소드 모두 상에서 수행하였다. 수소/공기 상에서 가동되는 분극화 측정으로부터,  $0.3\text{Acm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 개개의 전지 전압 대 시간의 플롯을 작성하였다. MEA 각각, 유형 MEA 4, MEA 5 및 MEA 6으로부터의 전지 전압은 단 적층에 혼입된 각각의 유형의 3 개의 MEA로부터 평균내었다.

[0102] 3 개의 MEA에 대한 평균 MEA 전압 내구성은 도 7에 나타나 있다. 볼 수 있는 바와 같이, MEA 5 및 MEA 6은 각각 대략 750 시간에서 성능 (전지 전압)에 있어서 극적인 감소를 경험하였으나, MEA 4는 2000 시간의 시험에 걸쳐 매우 안정한 전지 전압을 유지하였다. 이러한 연료 전지 적층 내구성 시험은 비강화, 그러나 달리 유사한 막을 사용한 다른 MEA에 비해 본 발명의 강화 막을 사용한 MEA로부터 유도된 유의하게 증진된 내구성을 분명히 나타내었다.

[0103] 종합적으로, 시험 결과로부터, 본 발명의 MEA가 상응하는 비강화 막 또는 상이한 유형의 강화재를 사용한 막으로부터 나타나는 것을 넘어서 개선된 내구성을 나타낸 것을 볼 수 있었다.

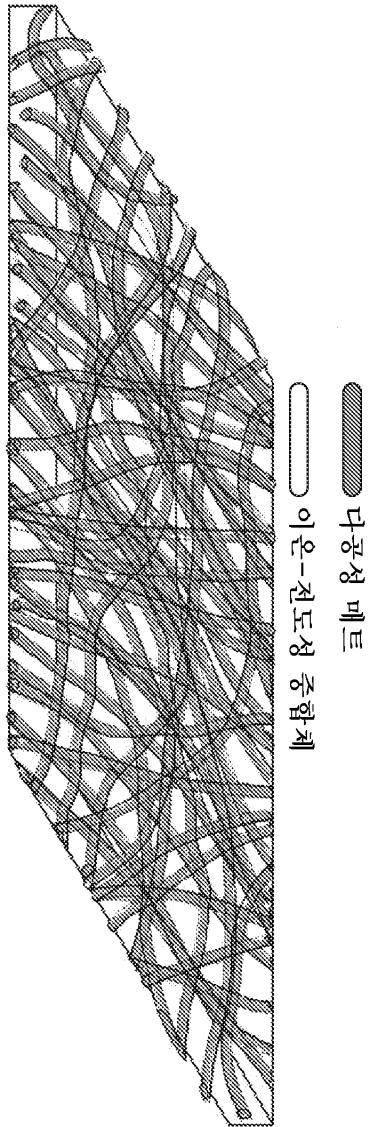
[0104] 이론에 얹매이고자 함 없이, 본 발명자들은 이것이 전기방사된 매트의 상 분리 및 지속성 및 이온-전도성 중합체와 전기방사된 웹에서의 나노섬유의 표면 사이의 이온성 가교 (산-염기 상호작용, 또는 수소 결합)로 인한 것일 수 있는 것으로 여긴다. 또한, 전기방사된 매트는, 섬유가 두께 방향에서 서로에 관해 이동할 수 있기 때문에 이러한 방향에서 더 큰 팽윤을 가능하게 하나, 섬유가 탄성이 아니기 때문에 평면내 방향에서의 팽윤은 제한한다.

[0105] 더욱이, 전기방사된 매트를 형성하기 위해 사용된 헤테로시클릭계 중합체는 산화방지제 특성을 갖고 손상을 가하는 중, 예컨대 페옥시 부재 라디칼을 스캐빈징함으로써 전해질 막의 안정성에 기여할 수 있다. 이러한 산화방지제 특성 때문에, 더이상 산화방지제 또는 과산화수소 분해 촉매, 예컨대 세리아를 막으로 혼입시킬 필요가 없을 수 있다.

[0106] 나노섬유와 이온-전도성 중합체 사이의 강한 비-공유결합성 상호작용이 가동 동안 경미한 손상, 예컨대 핀-홀 형성 후 전해질 막의 개질, 또는 자기-치유를 가능하게 할 수 있을 것으로 또한 생각된다. 이러한 개질 공정은 압력/온도 (가동 동안 연료 전지에 이미 존재하는 조건)의 적용에 의해 촉진될 것이다.

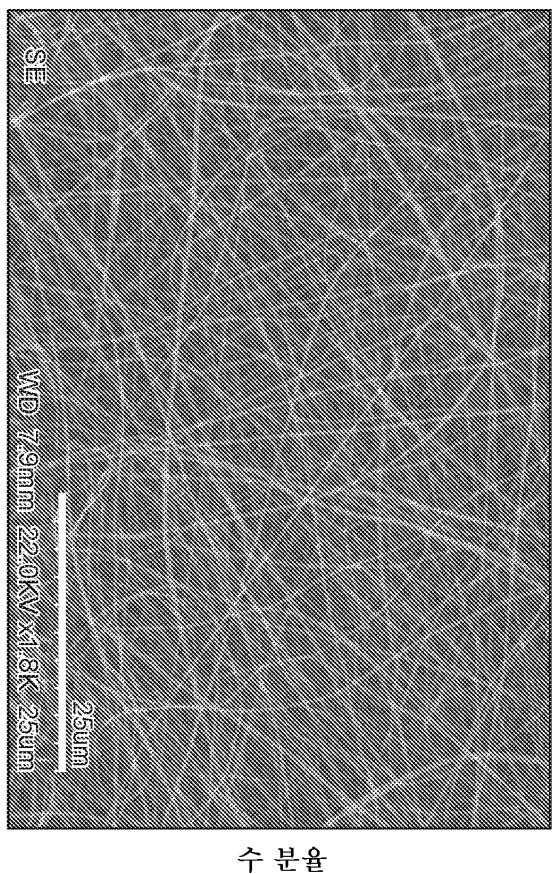
## 도면

## 도면1

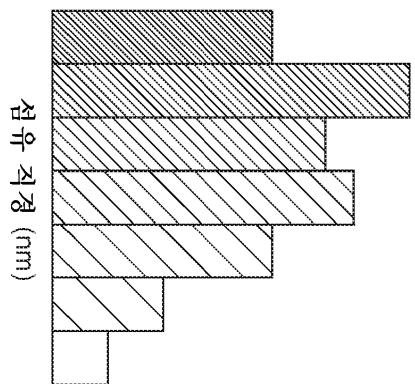


## 본 발명의 천혜질 막의 개략적 표현

도면2

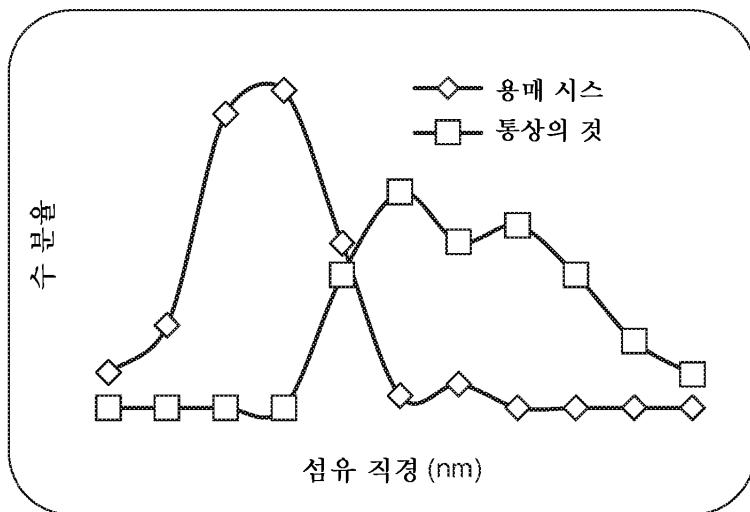


수분율



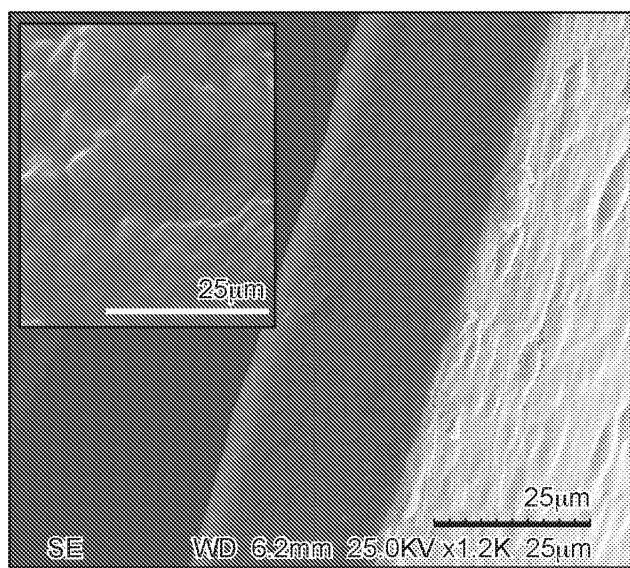
도면3

PBI 섬유 크기 분포에 대한 용매 시스의 사용의 효과



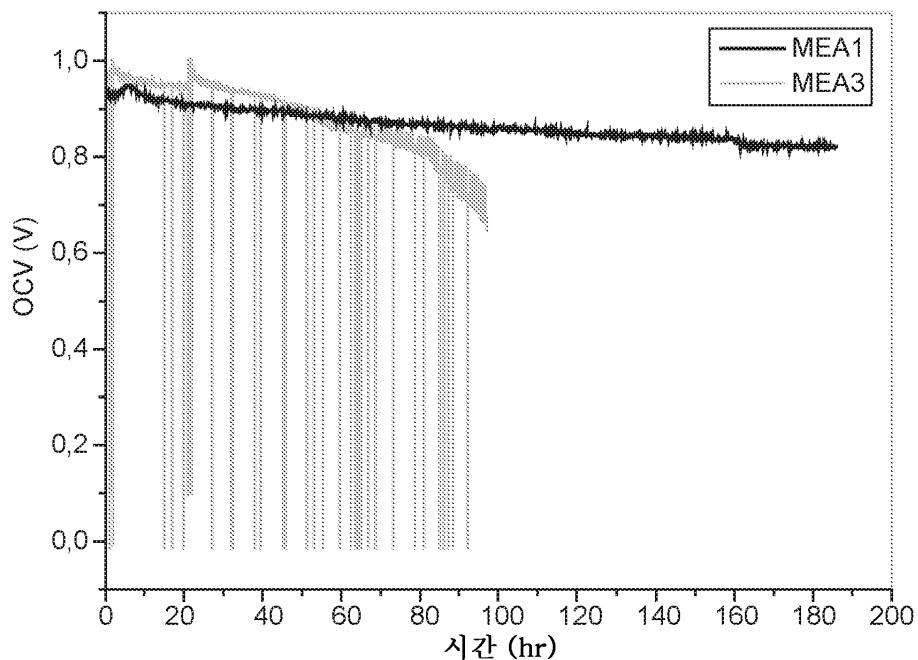
도면4

본 발명의 전해질 막의 횡단 SEM; 삽도: PBI 섬유가 파괴된 표면 상에서 노들로서 보이는 것인 확대도



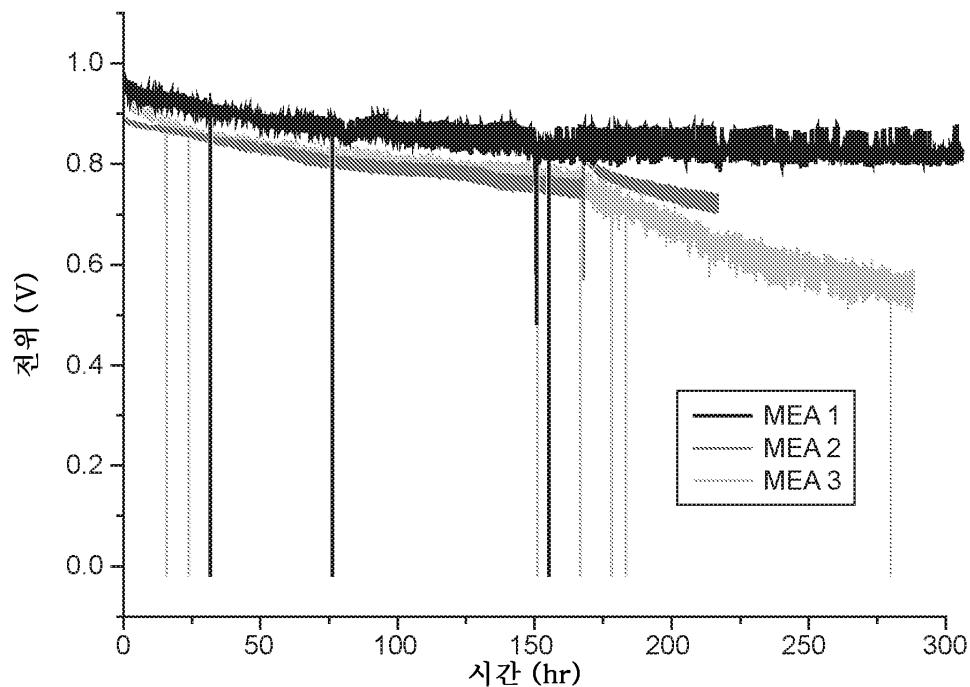
## 도면5

85 °C, 13% RH에서 MEA 1 및 MEA 3 상에서의 OCV 훌드 시험



## 도면6

OCV, 10 분 사이클, 전지 온도 80 °C에서 MEA 1, MEA 2 및  
MEA 3 상에서의 습윤-건조 사이클링



## 도면7

MEA 4, MEA 5 및 MEA 6의 적층 내구성 시험 동안의 성능

