(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
H01M 8/02

(11) 공개번호 특1999-0064016
(43) 공개일자 1999년07월26일

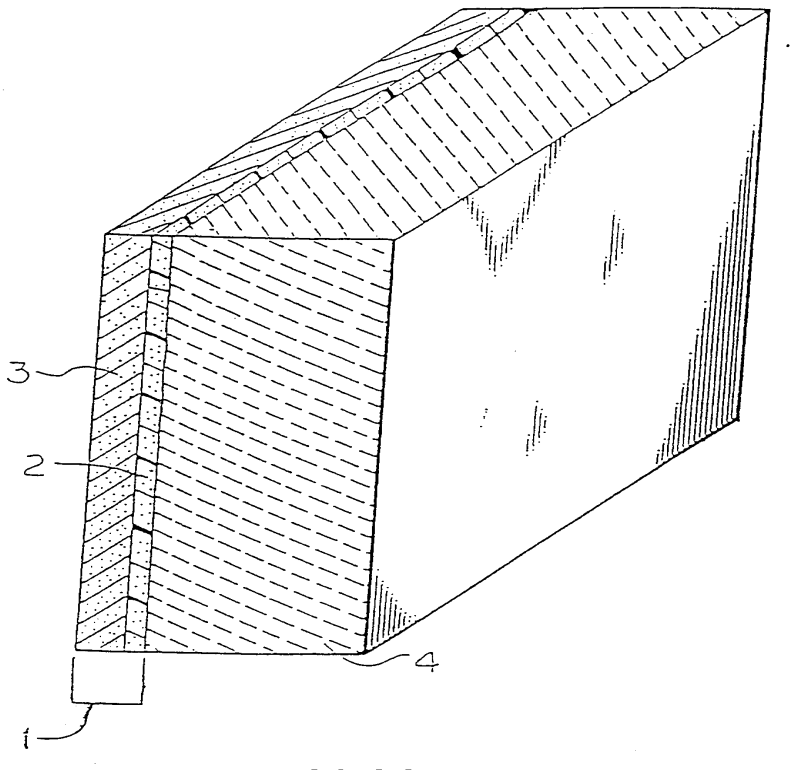
(21) 출원번호 10-1998-0702493
(22) 출원일자 1998년04월04일
번역문제출일자 1998년04월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/15893 (87) 국제공개번호 WO 1997/13287
(86) 국제출원출원일자 1996년10월04일 (87) 국제공개일자 1997년04월10일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼
국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코
(30) 우선권주장 8/540,105 1995년10월06일 미국(US)
8/554,066 1995년11월06일 미국(US)
60/013,050 1996년03월08일 미국(US)
8/554,066 1995년11월06일 미국(US)
60/013,050 1996년03월08일 미국(US)
(71) 출원인 더 다우 케미칼 캄파니 그레이스 스티븐 에스.
미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030
(72) 발명자 무셀 로버트 디.
미국 미시간주 48640 미들랜드 하스킨 드라이브 3800
바비넥 수잔 제이.
미국 미시간주 48640 미들랜드 웨스트 파크 1110
스코티치니 케리 엘.
미국 미시간주 48642 미들랜드 론데일 3609
플로우맨 키이스 알.
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 카디날 116
웹 스티븐 피.
미국 미시간주 48640 미들랜드 웨스트 서넷 로오드 2014
레그 티모시 제이.
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 레이크 로오드 110 아파트먼트 1128
(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 연료 전지의 막 전극 조립체용 유동 장 구조물

요약

본 발명은 막 전극 조립체(1) 및 이에 인접한 유동 장(4)[여기서, 유동 장은 다공률이 50% 이상이고 평균 기공 크기가 35㎛ 이상인 전기전도성인 다공성 물질을 포함한다]을 갖는 전기 화학적 연료 전지에 관한 것이다. 이러한 연료 전지는 감소된 기체 유동 속도에서 상대적으로 높은 전류 밀도와 상대적으로 높은 전압으로 작동될 수 있다.



명세서

본 발명은 전기 화학적 연료 전지(electrochemical fuel cell), 특히 연료 전지 막 전극 조립체(fuel cell membrane electrode assembly) 및 이에 인접한 유동 장 구조물(flow field structure)에 관한 것이다.

전기 화학적 연료 전지는 연료의 산화를 통해 전기 전류를 발생시킨다. 연료 전지의 하나의 유형은 막에 대한 전류의 방향에 따라 음극 면 및 양극 면을 갖는 막을 포함하는 막 전극 조립체('MEA')를 사용한다. 막 자체를 전해질로서 사용한다. 당해 전기 화학 반응에 적합한 촉매를 막에 적용하거나, 막이 제조되는 중합체성 조성물에 혼입한다. 또한, 촉매를 탄소 섬유지(carbon fiber paper)에 적용한 다음, 막으로 적층시켜 막 전극 조립체를 형성한다.

예를 들면, 미국 특허 제5,300,370호 및 제5,230,966호에 기술되어 있는 바와 같이, 전형적으로 기계 가공(machining)하여 표면에 일련의 채널(channel)을 제공하는 흑연판(graphite plate)으로 이루어진 유동 장은 MEA의 양 면에 위치한다. 채널은 연료를 음극 면으로, 산화제를 양극 면으로 이동시키고, 주로 양극 면으로부터의 반응 생성물을 이동시키고, 전형적으로 탄소 섬유지와 같은 다공성 탄소 물질의 박층에 의하여 막 전극 조립체로부터 분리된다.

도 1은 본 발명의 제1 양태의 막 전극 조립체 및 연료 전지의 유동 장의 한 가지 양태를 나타낸다. 도 2는 도 1에서 나타낸 막 전극 조립체 및 유동 장을 혼입시킨, 직렬로 배열된 다수의 연료 전지를 포함하는 연료 전지 적층물(stack)의 제조에 사용될 수 있는 반복 단위의 배치를 나타낸다. 도 3, 4 및 5는 실시예 1, 2 및 3에서 언급한 연료 전지의 성능을 나타낸다.

도 6은 막의 동일 면에 위치한 두 개의 활성 층을 갖는 막 전극 조립체를 나타낸다.

도 7은 실시예 4에서 기술한 바와 같이 제조한 막 전극 조립체의 성능을 나타낸다.

도 8은 다공성 층 및 이에 인접한 유동 장을 갖는 막 전극 조립체를 나타낸다.

도 9, 10, 11 및 12는 실시예에 기술한 바와 같이 다공성 층을 포함하는 연료 전지의 성능을 나타낸다.

도 13은 실시예 9에 기술한 막/전극 조립체의 성능을 나타낸다. 도 14는 실시예 10에 기술한 막/전극 조립체의 성능을 나타낸다.

하나의 양태에서, 본 발명은 다공률이 50% 이상이고 평균 기공 크기가 35㎛ 이상인 전기 전도성 다공성 물질을 포함하는 막 전극 조립체 및 이에 인접한 유동 장을 갖는 전기 화학적 연료 전지이다.

본 발명의 제1 양태의 연료 전지는 낮은 기체 유동 속도에서도 비교적 높은 전류 밀도 및 비교적 높은 전압에서 작동할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

전형적으로, 연료 전지에서, 막 및 금속 촉매적으로 활성인 입자(metal catalytically-active particle)('활성층')를 함유하는 중합체의 층을 충분히 이온 전도성으로 되도록 하기 위하여 수화시켜야 한다. 연료 전지가 작동하는 동안에, 물은 활성 층의 양극 면에서 형성되고, 이는 접한 유동 장 내에서는 응축한다. 물은 반응체 기체(reactant gas)의 하나 또는 둘 모두의 가습으로 인하여 존재할 수도 있다. 그러나, 너무 많은 물이 응축하거나 그렇지 않으면 활성 층에 인접한 부분에서 또는 활성 층 내에서 축적되는 경우, 연료 전지의 효율성은 감소하며, 이는 액상 물을 통한 기체의 확산이 수증기를 통한 이의

확산에 비하여 느리기 때문이다.

본 발명의 제1 양태의 연료 전지에서 유동 장의 다공성 및 기공 크기 특성은 질량 이동력을 개선시킨다고 여겨지며, 이로 인해 높은 전류 밀도에서 더 높은 전압이 발생한다. 어떤 특정한 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 상대적으로 높은 다공도 및 큰 기공은 함께 액상 물의 존재하에 효율적인 기체 이동을 유지한다고 여겨진다. 공급 기체 유동은 유동 장의 평면에 존재하고 사실상 활성 층에 평행하기 때문에, 액체는 기체 스트림(stream)에 의하여 활성 층으로부터 및 유동 장 밖으로 제거되고, 따라서 반응체 기체를 촉매적으로 활성인 입자에 효율적으로 운송하기 위하여 기공을 개방된 상태로 유지시킨다. 그러나, 유동 장이 상대적으로 두꺼운 경우 (예를 들면, 30psig에서 공기 공급이 화학량론 2에 대해 20mil 이상인 경우), 기체 속도는 기공에 물이 없도록 유지하기에 부적합해 진다. 이러한 경우, 유동 장의 습윤성이 증가되면 환상 유동(annular flow)으로 지칭될 수 있는 유동 상태의 하나의 유형을 촉진시키는 것으로 여겨지는데, 여기서 액체는 다공성 구조물의 고체 표면에 분산되어 큰 기공의 중심을 개방된 상태로 유지하며 효과적인 기체 운송에 이용할 수 있다.

제2 양태에서, 본 발명은 고형 중합체 전해질 및 막의 동일 면에 위치한 둘 이상의 활성 층[여기서, 활성층은 촉매적으로 활성인 입자 및 이오노머(ionomer)를 포함하고, 층 속의 이오노머의 평균 당량은 50 이상으로 상이하며, 막에 가장 근접하게 위치한 활성 층(이하, '제1' 활성 층이라고 한다)은 더 낮은 평균 당량을 갖는 이오노머를 함유한다]을 갖는 막 전극 조립체이다. '제2' 활성 층(막을 향한 면에 반대인 제1 활성 층의 면에 위치한 층)은 제1 활성 층에 인접하게 위치하고 접할 수 있거나, 하나 이상의 추가의 활성 층은 제1 활성 층과 제2 활성 층 사이에 위치할 수 있다.

제3 양태에서, 본 발명은 고체 중합체 전해질을 갖고, 막의 하나의 면에 위치한 하나 이상의 활성 층[여기서, 활성층은 촉매적으로 활성인 입자(a) 및 당량이 650 내지 950의 범위이고 100℃ 미만의 온도에서 물에 거의 불용성인 이오노머(b)를 포함한다]을 갖는 막 전극 조립체이다.

연료 전지에서 사용되는 경우 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태의 막 전극 조립체('MEA')는 주어진 전류 밀도 및 기체 유동 속도에서 비교적 높은 전압을 제공함이 밝혀졌다.

이오노머의 당량은 활성 층의 물 함량에 영향을 미친다고 여겨진다. 어떤 특정한 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 더 낮은 당량 이오노머는 낮은 전류 밀도에서 더 높은 물 함량을 유지한다고 여겨진다. 물 함량이 커지면 양성자 전도성 및 촉매적으로 활성인 입자의 접근 용이성이 개선되고, 이로써 전압을 증가시킨다. 그러나, 이러한 물 함량의 증가는 더 높은 전류 밀도에서 성능(전압)을 저하시킬 수 있다. 높은 전류 밀도와 낮은 전류 밀도 모두에서의 성능이 각각의 층에 상이한 당량의 이오노머를 갖는 다중층 활성 층을 사용함으로써 최적화될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 어떤 특정한 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 개선된 성능은 층들 사이의 친수성의 차이로부터 비롯된 것이라고 여겨진다. 막에 인접한 더 낮은 당량의 이오노머는 낮은 전류 밀도에서 더 우수한 성능을 위하여 물 함량이 높은 MEA 내부에 영역을 제공한다고 여겨지나, 덜 친수성인 더 높은 당량 이오노머는 더 높은 전류 밀도에서 막으로부터 떨어져 물을 이동시키는데 조력한다. 본 발명의 제3 양태에서, 상대적으로 낮은 당량 이오노머의 사용으로 더 낮은 전류 밀도에서 성능이 더욱 우수해진다.

제4 양태에서, 본 발명은 막 전극 조립체 및 평균 기공 크기가 상이한 2개 이상의 부분[여기서, 막 전극 조립체에 인접한 층의 첫 번째 부분의 다공률은 층의 반대 면에 접한 층의 두 번째 부분의 다공률 이하이고, 두 번째 부분의 다공률은 82% 이상이고, 두 번째 부분의 평균 기공 크기는 10μ 이상이며, 두 번째 부분의 평균 기공 크기의 10배 이상이다]을 갖는 막 전극 조립체에 인접한 전기적으로 전도성인 다공성 물질의 층을 갖는 전기 화학적 연료 전지이다.

제5 양태에서, 본 발명은 평균 기공 크기가 상이한 2개 이상의 부분[여기서, 막 전극 조립체에 인접한 층의 첫 번째 부분의 다공률은 층의 반대 면에 인접한 층의 두 번째 부분의 다공률 이하이고, 두 번째 부분의 다공률은 50% 이상이고, 두 번째 부분의 평균 기공 크기는 35μ 이상이며, 첫 번째 부분의 평균 기공 크기의 10배 이상이다]을 갖는 막 전극 조립체에 접한 전기적으로 전도성인 다공성 물질의 부직포 다공성 층을 갖는 전기 화학적 연료 전지이다.

제6 양태에서, 본 발명은 전도성 조성물의 층을 다공성 전도성 물질의 시트(sheet)의 한 면에 전도성 조성물의 다공성 고체 층을 형성하기에 충분한 조건하에 다공률이 82% 이상인 다공성 전도성 물질의 시트에 적용하고, 이로써 복합물을 형성하는 단계(a), 복합물을 막 전극 조립체에 위치시켜 전도성 조성물이 적용된 복합물의 면이 당해 조립체를 향하게하는 단계(b)를 포함하는 막 전극 조립체를 갖는 전기 화학적 연료 전지의 제조방법이다.

본 발명의 제4 양태 및 제5 양태의 연료 전지 및 본 발명의 제6 양태의 방법에 의해 제조된 연료 전지는 상대적으로 높은 전류에서도 높은 전류 밀도에서 작동할 수 있고, 상대적으로 높은 전력 밀도를 가지며, 상대적으로 낮은 기압하에서 작동하는 경우에도 높은 전력 밀도를 제공함이 밝혀졌다.

제7 양태에서, 본 발명은 촉매적으로 활성인 입자(a), pKa가 18 이상이고 염기도 파라미터(basicity parameter) β가 0.66 미만인 유기 화합물(b) 및 중합체성 결합제(c)를 포함하는 조성물이다.

제8 양태에서, 본 발명은 본 발명의 제1 양태의 조성물의 층을 고체 중합체 전해질, 탄소 섬유지, 또는 이형 지지체에 적용하는 단계(i), 조성물을 95% 이상의 성분(b)를 휘발시키는데 충분한 조건하에서 가열하는 단계(ii), 및 조성물을 고체 중합체 전해질에 직접 적용하지 않는 경우, 고체 중합체 전해질과 접하게 조성물을 위치시켜 이로써 막/전극 조립체를 형성하는 단계(iii)의 일련 단계를 포함하는 막/전극 조립체의 제조방법이다.

본 발명의 제7 양태 및 제8 양태의 조성물 및 방법은, 고체 중합체 전해질을 갖는 막 전극 조립체(MEA)를 제조하는데 사용하는 경우, 연료 전지에서 제공된 전류 밀도 및 기체 유동 속도에서 상대적으로 높은 전압을 제공하는 MEA를 제공함이 밝혀졌다. 어떤 특정한 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 개선된 성능은 유기 화합물이 가열되는 경우 용이하게 휘발하는 휘발력에 기인한다고 여겨지며, 이는 이온결합, 수소결합 또는 공유결합 또는 특히 결합제가 이온 형태인 경우, 유기 화합물과 중합체성 결합제 사이에서 형

성되는 부분 결합의 발생이 적기 때문이라고 여겨진다. 결합제와 결합하는 유기 화합물의 경향은 측정하기 힘들지만, 상기 요약에 언급한 유기 화합물의 특성은 이오노머 또는 극성 중합체와 결합하는 최소 경향 또는 존재하지 않는 경향을 갖는 화합물을 나타내는 것이라고 여겨지는 측정할 수 있는 특성이다. pKa 및 염기도 파라미터는 각각 화합물의 산도 및 염기도를 반영한다.

유기 화합물이 잉크로부터 제거될 수 있는 용이성은 수득한 활성 층의 기공 특성에 상당히 영향을 미친다고 여겨진다. 유기 화합물의 용이한 제거는 층에서 '형성' 효과를 촉진시킨다고 여겨지며, 이는 층의 기공의 다공률을 증가시킨다. 기공 특성은 층을 통한 물의 운송에 영향을 미치며, 이는 혼입되는 MEA의 성능에 상당히 영향을 미친다. 또한 본 발명의 제7 양태의 조성물(이하, '촉매 잉크')이 막에 직접 적용되는 경우, 유기 화합물이 막의 이오노머와 현저히 결합하지 않기 때문에 막을 과도하게 팽창시키지 않는다. 또한, 본 발명의 조성물은 촉매 잉크를 가열하여 유기 화합물을 휘발시키는 경우 이오노머가 현저히 분해되지 않고도 결합제로서 이오노머의 Na^+ 또는 H^+ 형태를 사용할 수 있고, 장기간 안정성이 우수한 활성 층을 제공한다.

본 발명의 이러한 장점 및 기타의 장점은 다음 설명으로 명확해진다.

이제, 도 1 및 도 8에 관하여, 본원에서 사용한 '막 전극 조립체'(1)라는 용어는 이러한 입자가 중합체의 이산 층(2)으로 혼입되었는지 및 막(3)의 표면에 적용되었는지 또는 적층되었는지, 또는 막 자체에 혼입되었는지의 여부에 상관없이, 연료 전지 조립체의 고형 중합체성 전해질(본원에서는 '막'이라고도 한다)과 촉매적으로 활성인 입자의 혼합물을 말한다. 이제 도 1에 관하여, 유동 장(4)는 기체 스트림 입구 및 이에 연결된 배출구를 갖는 전기 전도성 다공성 물질의 층이다. 유동 장은 다공성 탄소 물질을 포함한다. 본 발명의 제1 양태의 연료 전지는 바람직하게는 이의 전체 활성 면을 교차하여 배열된 조각된, 분쇄된 또는 형성된 유동 채널을 갖는 어떤 불투과성 유동 장 성분도 함유하지 않는다. 이들 채널은 미국 특허 제5,108,849호의 도 1 및 4에 나타낸 바와 같이, 기체를 활성 층을 지지하는 다공성 탄소 '백킹 층(backing layer)'을 통하여 활성 층으로 직접 전달한다. 그러나, 연료 전지에 대한 지지체로서 사용되고 다중 전지 배열에서 전지를 분리하는 유동 장, 양극성 판 및/또는 말단 판은 하나 이상의 관(duct)을 포함하여 본 발명의 제1 양태의 연료 전지의 유동 장으로 반응성 기체의 유량을 증가시킨다. 이러한 관의 예를 도 2에 나타낸다.

본 발명의 제1 양태에서 유동 장으로서 사용될 수 있는 적합한 다공성 탄소 물질의 예는 흑연지, 카본 펠트 또는 탄소를 20중량% 이상 포함하는 기타 탄소계 복합체를 포함한다. 유동 장은 얽힌 채널을 하나의 채널로 절단하여 반응성 기체로 도입된 압력 강하를 저하시킨다. 바람직한 경우, 다공성 탄소 물질은 퍼플루오로실란 또는 불소 조성물로 처리하여 이의 소수성을 증가시키거나, 친수성 물질로 산화시키거나, 설폰화시키거나, 피복시켜 이의 친수성을 증가시킬 수 있다. 유동 장의 두께가 20mil 이상인 경우, 이는 바람직하게는 상대적으로 습윤도가 높다. 유동 장의 습윤도는 다음 방법에 의해 실험적으로 측정할 수 있다: 유동 장의 3in×3in 샘플을 3/16in 깊이의 물을 함유한 팬에서 수직으로 유지한다. 두께가 20mil 이상인 유동 장은 바람직하게는 다공성 물질의 g 당 물 0.5g 이상, 더욱 바람직하게는 물 1g 이상을 흡수한다.

본 발명의 제1 양태에서 유동 장의 전도도는 바람직하게는 0.01Siemens/cm(S/cm) 이상, 보다 바람직하게는 0.1S/cm 이상, 가장 바람직하게는 0.2S/cm 이상이다. 유동 장의 바람직한 두께는 유동 장을 교차하는 최적 압력 강하에 좌우되나, 바람직하게는 1mil 이상, 더욱 바람직하게는 5mil 이상, 가장 바람직하게는 10mil 이상이지만, 바람직하게는 250mil 이하, 보다 바람직하게는 100mil 이하, 가장 바람직하게는 50mil 이하이다. 유동 장의 다공률은 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상이다. 유동 장의 평균 기공 크기는 바람직하게는 45μ 이상, 보다 바람직하게는 50μ 이상이지만, 바람직하게는 250μ 이하이다. 본원에서 사용한 '평균 기공 크기'라는 용어는 물질의 개방 용적 반은 평균 기공 크기보다 직경이 더 큰 기공에 함유되고, 반은 평균 기공 크기와 같거나 이보다 더 작은 기공에 함유됨을 의미한다. 평균 기공 크기는 수은 포로시메트리(porosimetry)와 같은 편리한 방법에 의해 측정할 수 있다. 당해 층의 평균 기공 크기 분포를 측정하는데 사용되는 장치[마이크로메리틱스(Micromeritics, Norcross, GA)에서 제조하여 시판중임]는 실리카/알루미나 검정 표준물을 사용하여 검정한다.

본원에서 기술된 모든 MEA는 다른 방법으로 기술되지 않는 한 어떠한 적합한 기술에 의해서도 제조할 수 있다. 한가지 기술에서, 촉매 '잉크'의 층은 우선 고형 중합체성 전해질, 탄소 섬유지, 또는 이형 지지체에 적용한다. 촉매 잉크는 전형적으로 촉매적으로 활성인 입자(예: 탄소에 지지된 백금), 결합제, 용매 또는 분산조제 및, 임의로 가소제를 포함한다. 바람직하게는, 잉크는 촉매적으로 활성인 입자 및 이오노머로서 작용하는 하나 이상의 화합물, 예를 들면 설폰산 그룹을 갖고 (산 그룹을 기준으로 한) 당량이 650 내지 1400의 범위인 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 포함한다. 잉크는 또한 바람직하게는 촉매/이오노머 혼합물의 얇은 균일한 층을 고체 중합체 전해질, 탄소 섬유지 또는 이형 지지체에 적용시키는 유기 용매 또는 분산 조제를 함유한다.

본 발명의 제2 양태의 MEA를 제조하기 위하여, 촉매 '잉크'의 층은 우선 고형 중합체성 전해질에 적용한 다음, 제2 및 제3 잉크의 층을 제1 활성 층의 반대편에 위치한 MEA의 부분 또는 이형 지지체, 또는 제1 활성 층의 상부에 적용한다. 본원에서 사용한 '활성 층'이란 용어는 이오노머 및 촉매적으로 활성인 입자의 혼합물을 포함하는 층을 말한다.

본 발명의 제1 양태의 연료 전지의 MEA는 어떤 적합한 방법에 의해서도 제조할 수 있지만, 바람직하게는 예를 들면, 미국 특허 제5,211,984호에 기술된 바와 같이 촉매 잉크(현탁액 또는 촉매적으로 활성인 입자의 분산액)를 직접 고형 중합체성 전해질에 적용함으로서 제조한다. 잉크는 막에 촉매적으로 활성인 입자의 목적하는 로딩(loading)을 제공하기에 충분한 하나 이상의 용도로 적용한다. 바람직하게는, 촉매적으로 활성인 입자의 층은 상이한 잉크의 층을 형성하는 개별적 단계에서 둘 이상의 잉크를 적용함으로써 제조하며, 가장 높은 당량의 결합제 잉크는 연료 전지의 유동 장에 인접하게 위치하도록 하는 방법으로 적용한다. 이러한 경우, 막 전극 조립체는 이의 한 면 이상에, 설폰산 측 그룹을 갖고 이의 당량이 50 이상으로 상이한 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 포함하고, 당량이 가장 높은 층은 유동 장에 인접하게 위치하는 촉매 잉크 둘 이상의 층을 갖는 고형 중합체성 막을 포함한다. 일단 제조되면, MEA는 연료

전지 조립체의 유동 장 다음에 위치한다.

본원에서 기술한 연료 전지는 직렬로 배열된 다수의 연료 전지를 포함하는 다중 전지 조립체 또는 '적층물'에 포함될 수 있다. 반복 단위의 예를 도 2에 나타내며, 이는 음극(anode) 유동 장(5), MEA(6), 양극(cathode) 유동 장(7) 및 이극(bipolar)성 격리판(8)을 나타낸다. 이극성 격리판은 반응물 및 반응 생성물을 유동 장으로 및 유동 장에서 이동시키는 관(9) 및 (10)을 갖고 있다. 이러한 배열에서, MEA는 반응성 기체가 외부로 새는 것을 방지하기 위하여, 불활성 물질을 경계 구역(도의 어두운 부분)에 함침시킨 두 다공성 유동 장 사이에 삽입한다. 모든 원소의 경계 구역의 홀(hole)은 원소들이 함께 모여 압축하에 놓이는 경우 함께 기체 분기관을 형성한다. 이극성 격리판을 제조하는데 사용되는 물질은 다양한 경질 또는 비경질 물질로부터 선택될 수 있고, 판은 기체 운반 관을 표면으로 성형시키거나 엠보싱(embossing)한다. 이들 관은 반응성 기체를 다공성 유동 장으로 운반하고 반응 생성물을 다공성 유동 장으로부터 제거한다. 또다른 양태에서, 기체 및 생성물은 분기관에 연결된 다공성 유동 장의 관 또는 개방 공간을 통하여 도입하거나 제거한다. 이극성 격리판은 냉각 유체를 회전시키는 내부 구조물을 가질 수도 있다.

제2 활성 층을 제조하는 잉크를 제1 활성 층의 상부에 적용하는 경우, 제1 활성 층은 바람직하게는 우선 제2 잉크의 적용 전에 충분히 건조시켜 잉크의 과도한 혼합을 방지한다. 그러나, 서로 접촉하는 점에서 잉크의 혼합의 작은 혼합도는 활성 층 사이에서 전기 전도성 및 이온 전도성을 촉진시키므로 바람직할 수 있다. 잉크를 적용한 후, 잉크는 바람직하게는 잉크에 존재하는 어떠한 유기 용매 또는 분산 조제도 95% 이상 휘발시키기에 충분한 조건하에 가열한다.

본원에서 사용한 '고체 중합체 전해질'이란 용어는 전도도가 연료 전지 또는 전해조의 작동 조건하에서 1×10^{-3} Siemens/cm(S/cm)이거나, 산 또는 염기와 반응하여 이러한 전도도를 갖는 다공성 층을 발생시키는 고체 중합체로 이루어진 다공성 층을 나타낸다. 바람직하게는, 고체 중합체 전해질은 설폰화 플루오로중합체의 필름, 또는 상이한 당량을 갖는 설폰화 플루오로중합체의 적층된 복합물을 포함한다.

고체 중합체 전해질에 촉매 잉크를 적용한 후, 잉크는 바람직하게는 충분한 양의 유기 용매 또는 분산 조제를 제거하기에 충분한 조건하에서 가열하여 활성층이 촉매 활성 입자와 이오노머의 혼합물을 99중량% 이상, 보다 바람직하게는 99.9중량% 이상 포함하도록 한다. 잉크는 혼합물의 층 두께가 1㎛, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상, 가장 바람직하게는 10㎛ 이상이 되기에 충분한 양으로 적용되지만, 바람직하게는 30㎛ 이하이다. 층의 다공률은 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이지만, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 60% 이하이다. 층의 평균 기공 크기는 바람직하게는 0.01㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.03㎛ 이상이지만, 바람직하게는 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.5㎛ 이하, 가장 바람직하게는 0.1㎛이다. 상술한 바와 같이 두께, 다공률 및 기공 크기 특징은 층에 함유된 이오노머(들)가 무수 양성자화 형태인 경우 측정된 수치이다.

이어서, 본 발명의 제2 양태와 제3 양태의 MEA의 성분들을 고체 중합체 전해질과 접하는 활성 층 중의 하나에 위치시킨 다음 제2 층과 제3 층을 위치시켜 제1 활성층과 다공성 탄소 재료 사이에 막/전극 조립체가 형성되도록 하는 방식으로 조립한다.

본원에서 사용한 '촉매적으로 활성인 입자'라는 용어는 연료 전지 내의 압력 및 온도 조건하에서 산소를 전기환원시키거나 수소 또는 메탄올을 전기산화시키는 촉매 작용을 하는 금속 또는 화합물 입자를 나타낸다. 유용한 이러한 입자의 예는 백금, 루테늄, 금, 팔라듐, 로듐 및 이리듐 입자, 이들의 전기환원성 산화물 및 환원된 산화물, 및 이들 상호간의 혼합물 또는 기타 전이 금속과의 혼합물 형태인 이들 재료의 합금을 포함한다. 입자는, 필요한 경우, 카본 블랙(carbon black)과 같은 적합한 물질 상에 지지될 수 있다. 바람직하게는, 촉매적으로 활성인 입자는 탄소 상에 지지된 백금 입자이고, 이는 바람직하게는 백금을 10 내지 30중량% 함유한다. 촉매적으로 활성인 입자의 크기(지지되지 않는 상태를 기준으로 함)는 바람직하게는 10Å 이상, 보다 바람직하게는 20Å 이상이지만, 바람직하게는 500Å 이하, 보다 바람직하게는 200Å 이하이다. 더 큰 입자 크기가 사용되거나 더 작은 입자의 응집에 의해 전지 작동 도중 형성될 수 있다. 그러나, 이러한 입자를 사용하면 전지의 성능이 감소될 수 있다.

촉매적으로 활성인 입자는 이들이 사용되는 전기화학적 장치의 작동 조건하에 최적의 촉매 효과를 제공하기에 충분한 양으로 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 이들 막의 양극 면의 로딩 양은 바람직하게는 0.05mg/cm^2 이상, 보다 바람직하게는 0.1mg/cm^2 이상, 가장 바람직하게는 0.15mg/cm^2 이상이지만, 바람직하게는 0.45mg/cm^2 이하, 보다 바람직하게는 0.35mg/cm^2 이하, 가장 바람직하게는 0.25mg/cm^2 이하이다. 막의 음극 면의 로딩 양은 하전 수준은 바람직하게는 0.01mg/cm^2 내지 0.15mg/cm^{2}이다. 그러나, 이오노머의 양과 비교하면 입자는 지지체가 존재하는 경우 이를 포함하여 촉매 입자의 중량을 기준으로 하여 입자 대 이오노머의 중량비가 2:1 이상이지만, 바람직하게는 5:1 이하이기에 충분한 양으로 잉크내에 존재하는 것이 바람직하다.

촉매 잉크의 제조에 사용되는 적합한 유기 화합물의 예(본 발명의 제7 양태의 잉크는 제외)는 글리세린 및 C_{1-6} 알콜와 같은 극성 용매와 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 에틸렌 카바메이트, 프로필렌 카바메이트, 부틸렌 카바메이트, 아세톤, 아세토니트릴, 디플루오로벤젠 및 설폴란과 같은 기타 화합물을 포함하지만, 프로필렌 카보네이트가 가장 바람직하다. 유기 화합물은 조성물의 중량을 기준으로 하여 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상, 가장 바람직하게는 30% 이상이지만, 바람직하게는 90% 이하가 바람직하다. 잉크에서 이러한 용매는 일차적으로 용매 또는 분산 조제로서 작용한다.

본원에서 기술되는 촉매 잉크의 제조시 사용되는 적합한 이오노머는 이온성 전도성(연료 전지 또는 전해 전지의 작동 조건하에서 측정)이 1x10^{-3}S/m 이상, 보다 바람직하게는 10^{-1}S/m 이상인 중합체 또는 올리고머를 포함하거나, 산 또는 염기와 반응하여 이온 전도성을 갖는 올리고머 또는 중합체를 생성시킬 수 있다.

적합한 이오노머의 예로는 양성자 또는 염 형태의 설폰산 그룹과 같은 측쇄 이온 교환 그룹을 갖는 플루오로중합체가 있다. 이의 예로는 플루오로중합체 주쇄에 탄소수 1 내지 5의 펜던트(pendant) 이온 교환 그룹이 부착되어 있고 말단에 설포닐 그룹이 위치하는 설폰산 플루오로중합체가 있으며, 이는 본 발명에

서 사용하기에 적합하다. 이러한 설폰산 이온 교환 그룹 플루오로중합체의 예는, 예를 들면, 미국 특허 제4,578,512호, 제4,554,112호, 제4,515,989호, 제4,478,695호, 제4,470,889호, 제4,462,877호, 제4,417,969호, 제4,358,545호, 제4,358,412호, 제4,337,211호, 제4,337,137호 및 제4,330,654호에 설명되어 있다.

바람직하게는, 이오노머는 실질적으로 불화된 중합체 주쇄와 화학식 I의 반복적인 펜던트 그룹을 갖는다.

화학식 I

$-O-(CFR)_a-(CFR')_b-SO_3M$

상기 화학식 I에서,

a 및 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이고,

a + b는 1 이상이고,

R 및 R'는 독립적으로 할로겐, 퍼플루오로알킬 및 플루오로클로로알킬로부터 선택되며,

M은 독립적으로 수소 및 알칼리 금속으로부터 선택된다.

두껍고 얇은 복합 막 층을 모두 형성하기에 유용한 기타 이오노머는 실질적으로 불화된 중합체 주쇄와 화학식 II의 반복 펜던트 그룹에 의해 특징지워진다.

화학식 II

$-O-(CFR)_a-(CFR')_b-O-(C_2F)_c-SO_3M$

상기 화학식 II에서,

a 및 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이고,

c는 1 내지 3의 정수이고,

a + b는 1 이상이고,

R 및 R'는 독립적으로 퍼플루오로알킬, 할로겐 및 플루오로클로로알킬로부터 선택되며,

M은 독립적으로 수소 및 알칼리 금속으로부터 선택된다.

상기 화학식 II를 갖는 이오노머는 미국 특허 제4,478,695호, 제4,417,969호, 제4,358,545호, 제4,940,525호, 제3,282,875호 및 제4,329,435호에 기재되어 있다. 이오노머는 바람직하게는, 조성물의 중량을 기준으로 하여 0.5% 이상이지만, 5% 미만의 양으로 존재한다. 이오노머는 양성자 형태 또는 상응하는 올리고머 또는 중합체의 염 형태와 같은 이온 형태로 사용될 수 있다. 염 형태의 예는 4급 암모늄, 나트륨, 리튬 및 칼륨을 포함한다.

본 발명의 제2 양태에 있어서, 잉크를 제조하는 데 사용되는 이오노머는, 분자당 펜던트 이온성 그룹의 수를 기준으로 한 당량은 바람직하게는 600 이상, 보다 바람직하게는 700 이상이고, 바람직하게는 1200 이하, 보다 바람직하게는 950 이하이다. 그러나, 이오노머는 또한 100℃ 미만의 온도에서 실질적으로 수 불용성(substantially insoluble in water)이어야 하므로, 특정 불화중합체에 대한 최소 당량은 이보다 높을 수 있다. 본원에서 사용한 '실질적으로 수 불용성'이란 용어는 이온 형태의 순수 이오노머의 75% 이상의 모든 농도에서 증류수에 용해되지 않음을 의미한다. MEA를 제조하는 데 사용되는 2개 이상의 잉크에서 이오노머의 당량 차이는 바람직하게는 50 이상, 보다 바람직하게는 100 이상, 가장 바람직하게는 300 이상이지만, 바람직하게는 800 이하, 보다 바람직하게는 600 이하, 가장 바람직하게는 400 이하이다. 본 발명의 제2 및 제3 양태에서, 잉크를 제조하는 데 사용되는 이오노머의 당량은 바람직하게는 650 이상, 보다 바람직하게는 700 이상, 가장 바람직하게는 770 이상이지만, 바람직하게는 950 이하, 보다 바람직하게는 900 이하, 가장 바람직하게는 840 이하이다. 이오노머의 당량은 미국 특허 제4,940,525호에 설명되어 있는 바와 같이 염기 적정과 같은 적합한 기술에 의해 결정될 수 있다.

본 발명의 제2 양태의 막 전극 조립체를 설명하는 도 6을 참조하면, 막의 양쪽에 두개의 활성 층이 위치하고 있는 막(11)이 도시되어 있다. 막(12, 13)에 가장 근접한 활성층은 이에 인접하여 위치한 활성층(14, 15)보다 평균 당량이 더 낮은 이오노머를 함유한다.

본 발명의 제4 및 제5 양태의 막 전극 조립체를 설명하는 도 6을 참조하면, 다공성 층(16)은 평균 기공 크기가 상이한 두개 이상의 부분을 갖는 전기전도성 다공성 재료 층으로서, 활성 층과 유동 장 사이에 위치한다. 유동 장(17)은 기계화된 흑연판을 포함하거나 보다 두꺼운 다공성 탄소 재료 층[참조: 미국 특허 제5,252,410호]을 주로 포함한다. 그러나, 다공성 층(16)은 활성 층에 통상적으로 존재하는 촉매(예: 백금)를 전혀 함유하지 않는다.

본 발명의 제4 및 제5 양태의 연료 전지는 평균 크기가 상이한 2개 이상의 부분을 갖는 막 전극 조립체에 접한 전기전도성 다공성 재료 층을 함유한다(이하, '중간 층'이라 지칭한다). 막 전극 조립체(18)에 접한 층 부분(이하, '작은 기공 영역'이라 지칭한다)은 층(19)의 반대 편에 접한 층 부분(이하, '큰 기공 영역'이라 지칭한다)보다 10배 이상 작은 평균 기공 크기를 갖는다. 중간 층의 제조에 사용하기 적합한 조성물은 유기 또는 무기 조성물을 포함하며, 상기와 같은 다공률 및 기공 크기 특징을 갖는 고체 층으로 제작될 수있으며, 또한 연료 전지의 작동 조건하에서 충분한 치수 안정성, 가수분해 안정성 및 산화 안정성을 갖는다. 비대칭적 기공 크기 특징을 갖는 중간 층을 제조하는 한 가지 방법은 상이한 평균 기공 크기를 갖는 2개 이상의 재료로부터 이러한 층을 제조하는 방법이다. 이러한 방법의 예는 우선 큰 기공 영역용으로 적합한 평균 기공 크기를 갖는 재료(이하, '큰 기공 재료'라 지칭한다)를 수득한 다음, 재료 일부의 다공률을 목적하는 최소 기공 크기를 수득하기에 충분한 정도로 감소시키는 조성물로 재료의 한쪽

면에 침투 및/또는 피복시키고/거나 목적하는 큰 기공 특징을 갖는 재료의 외부에 상기 조성물로 이루어진 별개 층을 형성시키는 방법이다.

통상적으로, 연료 전지에서 금속 촉매를 함유하는 중합체 층('활성 층')과 막이 충분한 이온전도성을 갖기 위하여 수화되어야 한다. 연료 전지의 작동 도중, 물이 활성층의 양극 면에 형성되어, 인접 유동 장 내에 응축된다. 물이 또한 반응 기체의 하나 또는 둘 다의 가습으로 인해 존재할 수 있다. 그러나, 너무 많은 물이 응축되거나, 물이 활성층에 인접하거나 활성 층 내에 축적되는 경우, 연료 전지의 효율이 감소되는 데, 이는 액상 물을 통한 기체의 확산이 수증기를 통한 확산에 비해 느리기 때문이다.

제한하려는 것은 아니지만, 층의 작은 기공 영역이 활성 층 내에서 생성되거나 활성 층과 유동 장 사이를 통과하는 반응 기체의 습화로 인해 존재하는 수증기를 허용하면서 활성 층 상의 물의 응축을 감소시키거나 억제하고 유동 장과 중간 층의 대형 기공 영역에 존재하는 액상 물이 작은 기공 영역을 통해 활성층으로 역류하는 것은 감소시키거나 억제하는 반투과성 층 또는 막으로서 작용하기 때문에, 이 영역은 활성 층 내의 또는 활성 층에 접한 과량의 액상 물의 축적을 감소시키는 것으로 여겨진다. 바람직하게는, 작은 기공 영역의 습윤성(이는, 기공 크기와 물-고체 접촉각에 의해 결정된다)은 기공의 충분히 많은 분획이 이들 기공 내로 액상 물을 가압하는 데 필요한 변위압이 연료 전지 내의 압도적인 압력 및 온도 조건하에서 유동 장 성분 내의 수력학적 압력 보다 크도록 설정된다.

대형 기공 재료를 준비하거나 침투시키는 데 사용될 수 있는 적합한 유기 조성물의 예로는 열가소성 또는 열경화성 중합체와 올리고머성 재료를 포함하며, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌[설폰산 그룹을 갖는 것 포함, 예: 듀퐁(DuPont)에서 시판하는 나피온(Nafion)™], 폴리(알킬렌 옥사이드), 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 벤조사이클로부탄, 퍼플루오로사이클로부탄, 폴리비닐 알콜, 및 폴리스티렌, 에폭시 수지, 퍼플루오로알킬/아크릴 공중합체, 폴리아닐린, 폴리피롤이 있으며, 이들의 혼합물이 있다.
바람직하게는, 상기 조성물은 폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬/아크릴 공중합체 또는 퍼플루오로사이클로부탄이고, 가장 바람직하게는 퍼플루오로사이클로부탄이다. 사용할 수 있는 적합한 무기 조성물의 예로는 점토, 실리케이트 및 티탄계 조성물이 있다.

중간 층의 작은 기공 영역을 제조하는 데 사용되는 조성물은 바람직하게는 중합체, 탄소 입자 및 적합한 캐리어를 함유한다. 대형 기공 재료의 표면 중에서 중합체 및 탄소 입자가 적용되는 표면(이는, 조성물에 함유된 입자의 다공률 및 크기에 따라 좌우된다) 바로 위 또는 가까이에 중합체 및 탄소 입자의 대부분이 집합함에도 불구하고, 캐리어는 통상적으로 대형 기공 재료 전체에 침투하여, 조성물이 적용되는 재료 쪽에 작은 기공 영역을 형성한다. 따라서, 상이한 평균 기공 크기를 갖는 중간층의 영역 또는 부분들은 두께가 1μ 이상인 제1의 작은 기공 영역과 두께가 50μ 이상인 제1의 큰 기공 영역이 필요한 기공 특징을 갖기만 한다면 반드시 별개의 층은 아니다(측정된 두께는 층에 수직인 방향으로 층의 표면으로부터 측정한 것이다).

중간 층은 또한 작은 기공 영역의 제조에 사용되는 조성물을 막 전극 조립체에 적용한 다음, 여기에 큰 기공 재료 층을 위치시키거나 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 작은 기공 영역의 제조에 사용되는 조성물의 필름은 통상적인 필름 제조 기술을 사용하여 개별적으로 제조한 다음 막 전극 조립체와 큰 기공 재료 사이에 위치시키거나 적층시킬 수 있다. 조성물을 MEA에 적용하는 경우, 이는 페인팅이나 실크스크리닝과 같은 적합한 피복 기술을 사용하여 적용할 수 있다.

중간 층의 작은 기공 영역은 적어도 활성 층 정도의 소수성이 바람직하다. 작은 기공 영역을 제조하는 데 사용되는 조성물은 바람직하게는 적용 후 고화될 수 있는 액체계 조성물이 바람직하다. 적용되는 조성물이 용매계인 경우, 충분한 정도의 용매를 제거하여 연료 전지를 조립하기 전에 재료의 고체층을 형성한다. 이러한 용매는 실온에서 또는 승온에서 제거할 수 있다. 필요한 경우, 조성물을 가열하여, 예를 들면, 가교결합하거나 분자량을 증가시키거나 라텍스 입자를 응집시킴으로써 이의 안정성 및 균일성을 증가시킨다.

작은 기공 영역을 제조하는 데 사용되는 조성물이 막 전극 조립체에 직접 적용되는 경우, 여기에 함유된 용해된 고체의 대부분(예: 중합체)은 친수성인 것이 바람직한데, 이는 막 및 활성 층이 일반적으로 친수성 조성물로부터 제조되고 주로 소수성인 용해된 고체의 용액을 적용하면 활성 층의 특성에 악영향을 미치는 것으로 예측되기 때문이다. 그러나, 작은 기공 영역의 제조에 사용되는 조성물은 경화 후에도 그대로 소수성인 것이 바람직하다.

실란계 및 불화계 조성물과 같은 소수성 조성물로 처리한 탄소 섬유 및/또는 분말과 같은 소수성 충전제는 작은 기공 영역을 제조하는데 사용되는 조성물에 사용되어 여기에 다소 소수성을 부여하면 기공의 습윤성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 고화된 조성물의 다공률 및 평균 기공 크기를 증가시킨다. 이러한 경우, 조성물에서 탄소 섬유 또는 분말 대 기타 성분의 중량비는 바람직하게는 1:1 이상, 보다 바람직하게는 3:1 이상이고, 바람직하게는 10:1 이하, 보다 바람직하게는 5:1 이하, 가장 바람직하게는 3:1 이하이다. 작은 기공 영역이 큰 기공 재료(예: 흑연지)에 조성물을 적용시킴으로서 제조되는 경우, 페이퍼의 비교적 미세한 기공 구조는 조성물에서 대부분의 충전재가 조성물이 적용되는 페이퍼의 표면에 인접하도록 돕는다. 또한, 조성물은 적용시에는 주로 친수성이다가 경화에 의해 소수성이 되는 것(예: 폴리테트라플루오로에틸렌 라텍스)일 수 있다. 큰 기공 영역이 친수성 조성물을 큰 기공 재료에 적용함으로써 제조되고, 듀퐁에서 시판하는 퍼플루오로알킬 아크릴 공중합체인 조닐(Zonyl™ 7040)과 같은 고도의 소수성 재료의 얇은 피복물을 MEA와 대면하는 작은 기공 영역의 표면에 적용하여 이의 소수성을 추가로 증가시킬 수 있다. 고도의 소수성 재료의 기타 예는 3엠(3M)에서 시판하는 플루오라드(Fluorad)™, FC 722 및 FC 724를 포함한다.

본발명의 제4 및 제5 양태의 MEA는 막에 직접 촉매 잉크(촉매 현탁액 또는 분산액)를 적용함으로써 제조[참조: 미국 특허 제5,211,984호]하는 것이 바람직하다. 촉매가 다공성 탄소 재료에 적용되는 경우, 작은 기공 영역을 제조하는 데 사용되는 조성물은 바람직하게는 우선 촉매 잉크를 적용하여, 침투된 다공성 탄소 재료가 촉매용 지지체 층으로서 뿐만 아니라 중간 층으로서 사용될 수 있도록 한다. 그러나, 이러한 방법 뿐만 아니라 중간 층용 별개 층을 제조해야 하는 모든 방법은 덜 바람직한데, 그 이유는 이러한

필름과 촉매 함유 구조물이 통상적으로 연료 전지의 조립을 위해 막 전극 조립체의 막 부분에 적층되어야 만 하기 때문이다. 열 및/또는 과도한 압력이 중간층에 적용되는 이러한 적층방법은 이의 기공 구조를 변형시키거나 손상시킨다.

또한, 중간 층의 조성물은 연료 전지가 소정의 전류 밀도에서 작동하는 최대 전압을 최적화하도록 제형화 될 수 있다. 보다 높은 전류 밀도에서 보다 높은 전압을 사용하면 작은 기공 영역이 더 낮은 전류 밀도에서보다 더 소수성이 된다. 예를 들면, 더 낮은 밀도에서 더 높은 전압이 바람직한 경우, 탄소/중합체 비가 더 높은 조성물(예: 5:1)이 작은 기공 영역의 제조에 사용하기 바람직한데, 이는 특히 다공률이 비교적 낮은 흑연지에 적용되는 경우이다. 마찬가지로, 보다 높은 전류 밀도에서 보다 높은 전압이 바람직한 경우, 낮은 탄소/중합체 비(예: 3;1)가 바람직하며, 특히 비교적 다공률이 높은 흑연지에 적용되는 경우이다.

작은 기공 영역의 두께(이는, 중간층에 수직인 방향으로 측정된 바와 같다) 는 바람직하게는 1 내지 150 μ의 범위이고, 바람직한 다공률 및 크기 특성을 갖는다. 보다 바람직하게는, 이 영역의 두께는 5 내지 25μ의 범위이다. 바람직하게는, MEA에 접한 영역 부분은 이 영역을 통해 수증기가 투과될 정도로 충분히 다공성이다. 이 영역 부분의 다공률은 바람직하게는 10% 이상이다. 작은 기공 영역의 평균 기공 크기는 바람직하게는 0.1μ 이상, 보다 바람직하게는 1μ 이상이지만, 바람직하게는 10μ 이하이다. 평균 기공 크기는 수은 다공률측정계와 같은 통상적인 방법에 의해 측정할 수 있다. 이러한 층의 평균 기공 크기 분포를 측정하는 데 사용되는 장치는 실리카/알루미나 직경 측정 표준장치(제조원: 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메트릭스에서 구입)를 사용하여 보정할 수 있다.

본원에서 사용한 '평균 기공 크기'란 용어는 재료의 개방 용적의 절반이 평균 기공 크기보다 직경이 더 큰 기공 속에 포함되고, 나머지 절반이 평균 기공 크기와 같거나 더 작음을 의미한다. 작은 기공 영역의 다공률은 바람직하게는 10% 이상이다. 전도성 충전제와 비전도성 불활성 또는 불안정 충전제가 조성물에 혼입되어 바람직한 기공 구조물을 제공한다. 도핑된 폴리아닐린 또는 폴리피롤과 같은 고유전도성 중합체이 조성물의 제조시 사용되어 전도성을 증진시킨다. 작은 기공 영역의 기공 구조물은 또한 특정 중합체를 선택하거나 올리고머 조성물을 사용함으로써 어느 정도까지 조절할 수 있다.

큰 기공 영역의 두께는 바람직하게는 2mil 이상, 보다 바람직하게는 6mil 이상이지만, 바람직하게는 50mil 이하이다. 이 영역의 다공률은 바람직하게는 82% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 가장 바람직하게는 87.5% 이상이다. 큰 기공 영역의 평균 기공 크기는 30μ 이상이 바람직하다. 상기 주어진 다공률 및 기공 크기의 수치는 제조방법과는 무관하게 MED에 접한 중간 층의 표면으로부터의 두께가 1μ 이상이고 중간 층의 맞은 편으로부터의 두께가 50μ 이상인 작은 기공 크기의 특징을 나타낸다.

큰 기공 재료로서 이용될 수 있는 적합한 다공성 탄소 재료의 예로는 카본지, 흑연지, 카본 펠트, 또는 탄소를 20중량% 이상 포함하는 기타 탄소계 복합체가 있다. 필요하다면, 다공성 탄소 재료를 퍼플루오로실란 또는 불소 조성물로 처리하여 이의 소수성을 증가시키거나, 산화, 설폰화 또는 친수성 재료로 피복처리하여 이의 친수성을 증가시킨다. 다공성 카본 재료가 유동 장과 큰 기공 재료 둘 다로서 사용하는 경우, 그 안에 깍지끼워진 채널을 절단하여 반응 기체 내로 도입되는 압력을 강하시킬 수 있다. 중간 층의 전도성은 바람직하게는 0.01시멘스/cm(S/m) 이상, 보다 바람직하게는 0.15S/cm 이상, 가장 바람직하게는 10S/cm 이상이다. 층의 전도성은 탄소 섬유 또는 입자와 같은 전도성 충전제를 부가하거나 전도성 염 또는 중합체를 혼입시킴으로써 증가시킬 수 있다.

본원에 사용한 '촉매적으로 활성인 입자'라는 용어는 연료 전지에서 압력과 온도 조건하에 산소의 전자환원 또는 수소나 메탄올의 전자산화에 대하여 촉매인 금속 또는 화합물의 입자를 나타낸다. 이러한 입자의 예로 유용한 것은 백금, 루테륨, 금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 입자, 이의 전기전도체 및 환원된 산화물 및 각각 다른 것과 결합되거나 다른 전이 금속과 결합된 그러한 물질의 합금이 있다. 바람직한 경우, 입자를 적합한 물질(예: 카본 블랙) 위에 지지할 수 있다. 바람직하게는 촉매적으로 활성인 입자는 탄소 위에 지지된 백금을 10 내지 30중량% 함유하는 백금 입자이다. 촉매 입자(지지되지 않은 기저 위에 있는)의 크기는 바람직하게는 10Å 이상, 보다 바람직하게는 20Å 이상이지만, 바람직하게는 500Å 이하,보다 바람직하게는 200Å 이하이다. 바람직하게는 입자는 이들이 사용된 전기 화학적 장치를 작동시키는 조건하에 최적의 촉매 효과를 제공하기 충분한 양을 사용한다. 그러나, 입자는 결합제의 양에 비례하여 이의 지지체를 포함하는 촉매 입자의 중량을 기준으로 하여, 존재하는 경우 성분(a):성분(c)의 질량 비가 2:1 이상이지만, 바람직하게는 5:1 이하의 양으로 존재한다.

적합한 유기 화합물은 pKa(화합물과 물 사이의 반응에 대하여 평형상수 K의 밑이 10인 음의 대수)가 18 이상이고 염기도 파라미터 β가 0.66 미만인 유기 화합물을 포함한다. 바람직하게는 pKa는 25 이상이다. 바람직하게는 β는 0.48 미만,보다 바람직하게는 0.40 미만이다. 많은 유기 화합물에 대한 염기도 파라미터 및 이를 결정하기 위한 참조 과정[참조: Kamlet et al., 'Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvochromatic Parameters, n*, ∝ and β, and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromatic Equation.' J. Org. Chem., Vol. 48, pp. 2877-2887(1983)]을 기술 하였다.

바람직하게는 화합물은 활성 층의 성능에 영향을 미칠 수 있는 현저한 분해없이 100 내지 250℃의 온도에서 휘발한다. 상대적으로 낮은 휘발 온도가 또한 바람직한 것은 층으로부터 제거되지 않은 유기 성분[성분(b)]이 MEA 성능을 불량하게 하는 전기 저항의 층에 첨가될 수 있기 때문이다. 이러한 특징은 결합제가 이의 양성자 형태로 사용될 때 특히 중요한 것은 결합제가 모든 잔사 유기 화합물의 분해를 더 촉진할 촉매로서 작용하기 때문이다. 그러나, 잉크 조성물에 존재하는 4급 암모늄 양이온은 제거하기가 어렵고 연료 전지 또는 연료 전지 적층이 처음부터 시작될 때 장기간의 '분해'에 기여하므로 결합제의 양성자 형태로 사용하는 것은 이롭다. 바람직하게는 용매의 비점은 100℃ 이상이기 때문에 잉크를 경화하면 잉크(통상적으로 이러한 화합물을 포함하는 시판되는 결합제의 방법으로 잉크에 도입함)에 존재할 수 있는 물 또는 저비점의 용매는 먼저 제거된다.

성분(b)로서 사용하기에 적합한 유기 용매의 예로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카바메이트, 부틸렌 카바메이트, 아세톤, 아세토니트릴, 디플루

오로벤젠 및 설폴란이 있지만, 가장 바람직한 것은 프로필렌 카보네이트이다. 유기 화합물은 조성물의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상, 가장 바람직하게는 30% 이상이지만, 바람직하게는 90%의 양으로 존재한다.

본 발명의 조성물의 제조에 사용하기에 적합한 중합체성 결합제는 1×10^{-3}S/㎝ 이상의 이온 전도도, 보다 바람직하게는 10^{-1}S/㎝ 이상의 이온 전도도(연료 전지의 작동 조건하에)를 갖는 중합체 또는 올리고머 또는 전해질 전지(electrolytic cell)를 포함하거나 올리고머 또는 중합체를 생성하기 위한 산 또는 염기와 함께 반응할 것이다. 결합제가 펜던트 이온 그룹을 가지는 경우, 바람직하게는 600 당량 이상, 보다 바람직하게는 700 당량 이상, 가장 바람직하게는 1200 당량 이상, 바람직하게는 950 당량 이하이다. 결합제의 당량은 염기로 적정하는 것과 같이 적합한 기술로 결정할 수 있는 분자당 펜던트 이온 그룹의 수를 기준으로 한다[참조: 미국 특허 제4,940,525호]. 적합한 결합제의 예로는 과불화된 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체 및 펜던트 설폰산 그룹을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체[예: 듀퐁에서 시판되는 나피온™]가 있다. 결합제는 조성물의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5% 이상이지만, 바람직하게는 5% 이하의 양으로 존재한다. 본 발명의 하나의 장점은 이오노머를 모든 이온 형태(예: 양성자 형태 또는 올리고머나 중합체의 염 형태)로 사용할 수 있다는 것이다. 염 형태의 예로는 4급 암모늄, 나트륨, 리튬 및 칼륨이 있다.

MEA를 본 발명의 제2 양태의 방법을 포함하여 모든 적합한 기술에 의하여 제조할 수 있다. 바람직하게는 MEA를 문헌[참조: 미국 특허 제5,211,984호]에 기술한 바와 같이 고체 중합체 전해질에 직접적으로 촉매 잉크를 하나 이상의 층에 적용시킴으로써 제조한다. 본원에서 사용한 '고체 중합체 전해질'이란 용어는 연료 전지 또는 전해 전지의 작동 조건하에 1×10^{-3}S/㎝의 전도도를 갖거나 전도도를 갖는 막을 생성하기 위한 산 또는 염기와 반응할 수 있는 고체 중합체를 포함하는 막을 나타낸다. 바람직하게는 고체 중합체 전해질은 설폰화한 플루오로중합체의 필름을 포함한다. 다른 방법은 분리 물질(예: 폴리테트라플루오로에틸렌이 피복된 지지체)에 촉매 잉크를 하나 이상의 층에 적용하여 잉크를 경화시킨 다음 경화된 물질을 막에 적층시키는 것을 포함한다. 세 번째 방법은 다공성의 카본 물질(예; 카본지 또는 흑연지)의 시이트의 하나의 면에 촉매 잉크를 하나 이상의 층에 적용한 다음 물질의 면을 막에 인접하게 첨가된 잉크에 두는 것을 포함한다. 그런후 잉크를 접한 막에 인접하게 두기 전에 경화되는 경우 바람직하게는 막에 적층되어 2개 사이에 좋은 접촉을 확실하게 한다.

잉크를 성분(b)의 95% 이상 및 잉크에 포함된 모든 다른 휘발성 유기 용매를 제거하기 위하여 감압하에 임의의 고온에서 가열시키는 것과 같은 모든 적합한 방법을 사용하여 경화시킬 수 있다. 바람직하게는 잉크를 성분(b)가 휘발하는 온도로 가열하지만 이의 비점보다 낮다. 하나 이상의 잉크가 MEA의 활성 층을 제조하기 위하여 사용되는 경우 잉크는 바람직하게는 결합제와 같은 펜던트에 술폰산 그룹은 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 포함하고 막에 가장 접한 잉크의 층은 그것과 접한 잉크 층에서 결합제의 당량인 50과 상이한 당량을 가진다. 또한, 가장 낮은 당량 겹합제를 갖는 층은 바람직하게는 고체 중합체 전해질에 위치한다.

잉크를 조건하에 가열하여 성분(b)의 제거는 바람직하게는 99% 이상, 보다 바람직하게는 99.9% 이상이다. 충분한 양의 잉크를 첨가하여 건조 및 양성자화 할 때 두께는 1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상, 가장 바람직하게는 10㎛ 이상이지만, 바람직하게는 30㎛ 이하이다. 층의 다공도는 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이지만, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 60% 이하이다. 층의 다공도 면은 바람직하게는 0.01㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.03㎛ 이상이지만, 바람직하게는 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.5㎛ 이하, 가장 바람직하게는 0.1㎛ 이하이다.

아래의 실시예는 본 발명을 설명하고 모든 방법에 이를 한정하여 설명하지 않을 것이다. 다른 언급이 없을 경우 모든 부와 %는 중량으로 주어진다.

실시예 1

막과 전극 구조물을 아래와 같이 제조한다: 당량이 800, 건조된 두께가 2.4mil(60㎛) 및 완전히 수화된 두께가 5mil(127㎛)인 퍼플루오로설폰산 이오노머[더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)에서 XUS 13204.20로 구입]로부터 제조한 이온 교환 막을 수득하여 11㎝×11㎝ 시이트로 절단하여 NaOH 욕에 두어 이를 Na^+ 형태로 전환시킨다. 전극 잉크를 상기 이오노머의 5.79중량% 용액(50:50 용적%의 에탄올/물 용액) 1.08g, 탄소 위의 20중량% 백금(메사츄세츠주 나틱 소재의 E-TEK에서 구입) 0.1875g, 메탄올 중의 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH, 가소제)의 1M 용액 0.114g 및 프로필렌 카보네이트 0.6g을 혼합시킴으로써 제조한다. 혼합물을 교반기로 밤새 교반하거나 혼합물이 균일하게 분산될 때까지 교반한다. 부가적으로 프로필렌 카보네이트 1.2g을 혼합물에 첨가한다.

촉매 잉크를 오븐 속에서 110℃에서 건조하고 예비 칭량한 청정한 9㎠의 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 유리섬유 블랭크[코넥티컷주 뉴헤이븐(New Haven) 소재의 CHR 인더스트리즈(Industries)에서 구입] 위에 페인팅한다. 블랭크를 촉매 잉크로 2회 페인팅한 다음, 두 번째 층을 적용하기 전에 완전히 건조한다. 음극 위의 Pt 로딩은 0.14㎎/㎠이고 양극 위의 Pt 로딩은 0.25㎎/㎠이다. MEA를 진공 테이블에서 건조한 이오노머 막의 각각의 면 위의 피복된 블랭크를 배열시킴으로써 형성한다. 블랭크 및 막을 압력하에 두는 동안 이들을 유지하기 위하여 스테인레스 강의 두 개의 조각 사이에 둔다. 조립체를 195℃에서 압력하에 두고 블랭크를 5분 동안 ㎠당 100파운드의 압력으로 압축한다. 압축 패키지를 개봉하기 전에 실온에서 냉각한다. 블랭크를 막의 표면에 흡착된 필름을 제거하면서 촉매적으로 활성인 입자를 포함하는 층으로부터 박리시킨다. 양극 유동 장은 다공률이 90%이고 두께가 24mil인 카본지[메사츄세츠주 로렌스(Lawrence) 소재의 스펙트라코오프(Spectrascorp)에서 구입한 스펙트라카브(Spectracarb)™ 지]이다. 종이의 습윤성은 1시간 동안 60℃에서 황산은 0.006M, 과황산나트륨 0.2M 및 황산 0.5M을 포함하는 매질 중에서 산화시킴으로써 증가시킨다. 이러한 방법으로 산화된 3×3 인치의 종이 샘플을 10초 동안 3/16 인치 깊이의 물을 포함하는 팬(pan) 중에 수직으로 유지할 때, 탄소의 그램 당 2.7g의 물을 흡수한다. 음극 유동 장은 다공도가 79%이고 두께가 14mil인 카본지이다.

막 전극 조립체 및 다공성 유동 장을 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드(Fuel Cell Technologies, Inc.)[뉴멕시코주 산타페(Santa Fe) 소재]에 의하여 제조된 시험 연료 전지로 시험한다. MEA 및 유동 장을 각각 이 단일 기체 이동 채널 및 단일 배출 채널을 갖는 두 개의 고체 흑연 블록 사이에 둔다. 전지를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드에서 제조한 단일 전지 시험 스탠드 위에 둔다. 유동 장의 성능을 상기의 표 1에서 정한 유동 조건하에 도 4 및 5에 설명한다. 표 1에서 다른 언급이 없는 경우 산소 기체를 공기로 사용한다.

[표 1]

실시예 #	산화 가습기 온도(℃)	입구 압력(psig)	출구 압력(psig)	압력 강하(psi)	$2Acm^{-2}$에서 산화제 화학양론
1	85	32.7	31.0	1.7	1.0
2a	90	32.9	31.0	1.9	1.0
2b	90	31.9	31.0	1.9	1.5
2c	90	32.9	31.0	2.9	2.0
2d	90	33.0	31.5	1.5	2.4*
3	85	32.3	31.0	1.3	1.0

*산화제로서 산소

실시예 2

MEA/전극 구조물은, 전극 잉크를 나피온™(듀퐁에서 구입한 황산 그룹을 갖는 1100 당량의 폴리테트라플루오로에틸렌)의 5% 용액 1g, 20중량%의 백금을 포함하는 탄소가 지지된 백금 0.130g, 메탄올 중의 테트라부틸암모늄 하이드옥사이드(TBAOH) 1M 용액 0.076g 및 프로필렌 카보네이트(분산 조제) 1.2g을 혼합시킴으로써 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술한 과정을 사용하여 제조한다. 연료 전지를 조립하고 실시예 1에 기술한 과정에 따라 시험한다. 유동 장의 성능을 상기의 표 1에서 정한 유동 조건하에 도 3, 4 및 5에서 설명한다. 실시예 2a에 대한 곡선의 철저한 조사는 곡선에서 명확한 질량 이동 한계는 유동 영역에서 액체의 존재 때문이 아니라 오히려 연료 전지에 공급된 공기 중의 산소가 모두 소모됨으로써 유발됨을 나타낸다. 한계 전류는 공기 화학양론이 2A/㎠에서 1배일 경우 단지 2A/㎠이다. 곡선은 연로 전지가 단지 근소한 1 이상의 화학양론을 가지고 2A/㎠에서 작동됨을 나타낸다. 이러한 연료 전지가 동력 생성 시스템의 일부로서 다중 전지 적층물 내부로 결합되는 경우 낮은 화학양론으로 작동하기 위한 능력은 기체 가압(gas pressurization)의 비용을 절감하는데 일조한다. 곡선 밖의 평평한 부분에서 유속이 증가하는 것은 성능이 전지 저항에 의하여 거의 대부분이 제한되고 또한 질량 전이 한계가 없을 때 확실함을 제안한다. 기체 공급원으로 순수한 산소를 사용하여 수득한 성능 곡선을 실시예 2d와 같이 도 3에 나타낸다.

실시예 3

MEA/전극 구조물을 실시예 1 및 2에 기술한 바와 같이 두 개의 전극 잉크를 개별적으로 제조하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술한 과정을 사용하여 제조한다. 실시예 2의 잉크를 막의 양극 면으로 사용되는 유리섬유 블랭크 위로 피복하고 완전히 건조하여 실시예 1에 기술한 잉크에 적용한다. 실시예 1에 기술한 잉크를 막의 음극 면으로 사용되어진 유리섬유 블랭크에 적용한다. 막의 양극 면의 백금 로딩은 0.14㎎/㎠이고 막의 양극 면에 백금 로딩은 0.25㎎/㎠이다. 연료 전지를 조립하여 실시예 1에 기술한 바와 같이 시험한다. 연료 전지의 성능을 상기의 표 1에 나타낸 유동 조건하에 도 4 및 5에서 설명한다.

실시예 4

막/전극 조립체를 아래와 같이 제조한다: 당량(EW)이 800, 건조된 두께가2.4mil(60㎛) 및 완전히 수화된 두께가 5mil(127㎛)인 퍼플루오로설폰산 이오노머를 11㎝×11㎝ 시이트로 절단하여 NaOH 욕에 두어 이를 Na^+ 형태로 전환시킨다. 전극 잉크를 당량(EW)이 770인 퍼플루오로설폰산 이오노머(50:50 용적%의 에탄올/물 용액 중)의 3.7중량% 용액 2.03g, 탄소 위의 20중량% 백금[메사츄세츠주 나틱(Natick) 소재의 E-TEK에서 구입] 0.1875g, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 0.105g 및 글리세린 0.6g을 포함하므로써 제조한다. 혼합물을 교반 바아(Stir bar)로 밤새 교반하거나 혼합물이 균일하게 분산될 때까지 교반한다. 그런후 추가로 글리세린 1.2g을 혼합물에 첨가한다.

촉매 잉크를 오븐에서 110℃에서 건조하고 예비 칭량한 청정한 9㎠의 폴리테트라플루오로에틸렌 피복 유리섬유 블랭크(코넥티컷주 뉴헤이븐 소재의 CHR 인더스트리스) 위에 피복한다. 블랭크를 촉매 잉크로 2회 페이팅한 다음 두 번째 층과 세 번째 층을 적용하기 전에 완전히 건조한다. MEA를 진공 테이블에서 건조된 이오노머 막의 각각의 면 위의 피복된 블랭크를 배열시킴으로써 형성한다. 블랭크 및 막을 195℃에서 압력하에 두고 블랭크를 5분 동안 ㎠당 100파운드의 압력으로 압축한다. 압축 패키지를 개봉하기 전에 실온으로 냉각한다. 블랭크를 막의 표면에 흡착된 필름을 제거하면서 촉매 층으로부터 박리시킨다. 막의 음극 면의 백금 로딩 및 촉매 층의 두께는 0.14㎎/㎠ 및 5㎛, 막의 양극 면의 백금 로딩 및 촉매 층의 두께는 0.25㎎/㎠ 및 8㎛이다.

탄소 및 폴리테르라플루오로데필렌 입자(메사츄세츠추 나틱 소재의 E-TEK 인코포레이티드에서 ELAT로 구입)의 혼합물로 함침된 흑연 천의 분리된 중간 층(MEA와 유동 장 사이)을 전지 조립체 중의 활성 층들에 접하게 두고 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 기체켓 및 전지 압출물에 접하게 둔다. 그런후 수득한 조립물을 퓨얼 셀 테크놀러지 인코포레이티드(뉴멕시코주 산타페 소재)에서 제조한 시험 연료 전지로 시험한

다. 유동 장은 기계 가공된 사문석(serpentine) 채널을 갖는 고체 흑연 블록으로 구성되어 있다.

전지를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드(뉴멕시코주 산타페 소재)에서 제조한 단일 전지 테스트 스탠드 위에 둔다. 음극(H_2) 및 양극(공기)의 유동을 고정시키고 전류 밀도로 고정한다. 주어진 시험을 위하여 사용된 유동 속도는 전류 밀도를 열거하므로써 정한다. 예를 들면 H_2의 음극 유동이 1.0Amps/㎠(A/㎠)에서 화학양론의 2배인 경우 유속은 1A/㎠의 전류 밀도를 유지하기 위하여 2배가 요구된다. 따라서, 전지가 0.5A/㎠에서 작동하는 경우 이의 동일한 유동은 전류 밀도를 유지하기 위하여 4배가 요구된다. 음극 및 양극의 압력을 각각 20 및 30psig로 유지한다. 출구 급습기를 음극에 대하여 100℃로 양극에 대하여 80℃로 정할 때 전지 온도는 80℃이다. 전지를 0.5V 부하에서 12시간 동안 예비 컨디셔닝한다. 전지의 성능을 도 7에 나타낸다. H_2의 음극 유속은 1.0A/㎠에서 화학양론의 2배이고 공기의 양극 유속은 1.0A/㎠에서 화학양론의 3배이다.

실시예 5

막과 전극 구조물을 아래와 같이 제조한다: 당량이 800, 건조된 두께가 2.4mil(60㎛) 및 완전히 수화된 두께가 5mil(127㎛)인 퍼플루오로설폰산 이오노머(더 다우 케미칼 캄파니에서 XUS 13204.20으로 구입)로부터 수득한 이온 교환 막을 수득하여 11㎝×11㎝ 시이트로 절단하여 NaOH 욕에 두어 이를 Na^+ 형태로 전환시킨다. 전극 잉크를 상기 이오노머(50:50 용적%의 에탄올/물 용액 중) 5.79중량% 용액 1.08g, 탄소 위의 20중량% 백금[E-TEK(메사츄세츠주 나틱 소재)에서 구입] 0.1875g, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 0.114g, 프로필렌 카보네이트(분산 조제) 0.6g을 혼합하므로써 제조한다. 혼합물을 교반기로 밤새 교반하거나 혼합물이 균일하게 분산될 때까지 교반한다. 그런후, 추가로 글리세린 1.2g을 혼합물에 첨가한다.

촉매 잉크를 오븐에서 110℃에서 건조하고 예비 칭량한 청정한 9㎠의 폴리테트라플루오로에틸렌 피복 유리섬유 블랭크(코넥티컷주 뉴헤이븐 소재의 CHR 인더스트리) 위에 피복한다. 블랭크를 촉매 잉크로 2회 페인팅한 다음 두 번째 층을 적용하기 전에 완전히 건조한다. 음극 위의 Pt 로딩은 0.14㎎/㎠이고 양극 위의 Pt 로딩은 0.25㎎/㎠이다. MEA를 진공 테이블에서 건조한 이오노머 막의 각각의 면 위의 피복된 블랭크를 배열시킴으로써 형성한다. 블랭크 및 막을 압력하에 두는 동안 이들을 유지하기 위하여 스테인레스 강의 두 개의 조각 사이에 둔다. 조립체를 195℃에서 압력하에 두고 블랭크를 5분 동안 ㎠ 당 100파운드의 압력으로 압축한다. 압출 패키지를 개시하기 전에 실온으로 냉각한다. 블랭크를 막의 표면에 흡착된 필름을 제거하면서 촉매 층으로부터 박리시킨다.

다른 MEA 샘플(MEA 2)을 이오노머 막의 표면에 직접적으로 촉매 잉크를 적용시킴으로써 제조한다. 운반된 잉크의 양은 병을 칭량하므로써 측정하고 잉크를 적용하기 전후에 닦는다. 연속적인 피복물을 적용물 사이에 완전히 건조시키지 않고 적용하는 이의 경우를 제외하고 다시 잉크를 다중 피복물에 적용한다. 막을 가열된 진공 복합 판의 미세 소결 스테인레스 강 프릿(frit)을 갖는 진공 테이블 위에 둔다. 진공 테이블을 잉크를 적용한 바와 같이 45 내지 60℃에서 작동시킨다. 막의 두 번째 면을 동일한 방법으로 피복한다. 그런후 이의 구조를 MEA 1에 대하여 기술한 바와 같이 압축한다.

막 및 양쪽 모두의 샘플의 이오노머 결합제를 30분 동안 1N 황산 중에 환류시켜 이전의 양성자 형태로 전환시킨다. MEA를 진공 테이블에서 다시 건조하고 사용할 때까지 건조한 환경에서 저장한다.

중간 층(IL 1)을 아래와 같이 제조한다: 잉크를 불칸(Vulcan)™ XC-72 탄소 3g, 50중량%의 퍼플루오로사이클로부탄 중합체[미국 특허 제5,037,917호에 기술된 바와 같이 제조하고 평균 분자량이 4,000 내지 8,000의 범위인 중합체를 제조하기 위하여 메시틸렌 중에서 B-단계화된 폴리(1,1,2-트리스(4-트리플루오로비닐옥시페닐)에탄)]의 용액 2g 및 메시틸렌 31g으로부터 제조한다. 잉크를 두 개의 적용으로 다공률이 87%이고 평균 기공 크기가 50㎛인 0.25g/㎠, 8mil 두께의 비가공 흑연지(메사츄세츠주 로렌스 소재의 스펙트라코오프)로 두 적용물 중에 적용하여 2㎎/㎠가 로딩된 중합체 및 탄소를 수득한다. 잉크를 적용물 사이에서 완전히 건조할 필요는 없다. 용매를 증발시키고 중합체를 1시간 동안 200℃에서 진공하에 완전히 경화시킨다. C/중합체 층을 전지 조립체 중의 활성 층에 접하게 두고 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 기체켓과 전지 압축물 옆에 둔다

다른 중간 층/MEA 샘플(IL 2)을 아래와 같은 방법으로서 제조한다: 피복 잉크를 불칸 XC-72R 탄소 분말과 2중량%의 분산제(듀퐁에서 구입한 트리톤 X-100)를 혼합하여 20% 고체 용액을 수득하여 밤새 교반한다. 그 다음, 6중량% 고체로 희석한 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 라텍스(듀퐁에서 구입한 T-30B)의 충분량을 첨가하여 3:1의 중량비를 갖는 C/PTFE를 수득하여 1 내지 2시간 동안 온화하게 혼합한다. 잉크를 #40 메이어 로드(Meyer Rod)를 사용하여 비가공 흑연지(여기서, 스펙트라코오프에서 구입한 흑연지는 두께가 9mil, 밀도가 0.25g/㎤, 다공률이 87% 및 평균 기공 크기가 50㎛이다)로 적용하여 공기로 건조한다. 그런후 샘플을 6시간 동안 340℃에서 불활성 대기 오븐 속에 두어 PTFE를 소결하여 이를 소수성이 되게 한다. 또한 이러한 과정으로 피복 중량을 2㎎/㎠으로 수득한다.

이어서, 막 전극 조립체를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드(뉴멕시코주 산타페 소재)에서 제조한 시험 연료 전지로 시험한다. 유동 장은 사문석 채널로 제조한 고체 흑연 블록으로 구성되어 있다. MEA를 각각의 면 위의 중간 층을 갖는 전지 사이에 둔다. 전지를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드에서 제조한 단일 전지 테스트 스탠드 위에 둔다. 음극(H_2) 및 양극(공기 또는 O_2) 유동을 고정시키고 전류 밀도로 고정한다. 주어진 시험을 위하여 사용된 유속은 전류 밀도를 열거함으로써 정하고 전류 밀도에 대하여 화학양론의 배수를 사용한다. 예를 들면 공기의 양극 유동을 1.0A/㎠에서 화학양론의 2배로 한정할 수 있다. 이러한 경우, 유속은 1A/㎠의 전류 밀도를 유지하기 위하여 2배가 요구된다. 따라서, 전지가 0.5A/㎠에서 작동할 때 이의 동일한 유동은 전류 밀도를 유지하기 위하여 4배가 요구된다. 음극 및 양극의 압력을 각각 20 및 30psig로 유지한다. 출구 가습기를 음극에 대하여 100℃로, 양극에 대하여 80℃로 정할 때 전지 온도는 80℃이다. 전지를 0.5V 부하에서 12시간 동안 예비 컨디셔닝한다.

도 9는 상기에 기술한 바와 같이 제조된 MEA 1 및 IL 1을 포함하는 연료 전지의 성능을 설명한다. 수소의 유동 속도는 동일한 화학양론으로 공기 또는 산소 유동과 같고 음극 및 양극에 대한 기체 압력은 각각

30psig 및 40psig이다. 도 10은 1.0Amp/㎠에서 2배의 유동 속도로 30psig의 수소압과 전체 곡선에 대하여 1.0A/㎠에서 3배의 유속으로 40psig의 공기압에서 이의 동일한 연료 전지의 성능을 나타낸다. 도 11은 도 10에 나타낸 실시예에서 사용된 바와 같이 동일한 유동 조건하에 상기에 기술한 바와 같이 MEA 1 및 IL 1을 포함하는 연료 전지의 작동을 설명한다.

실시예 6

MEA를 실시예 5(MEA 1)에 기술한 바와 같이 제조한다. 작은 기공 영역을 제조하기 위하여 사용된 잉크를 토레이(Toray)[도쿄(Tokyo), 일본]에서 구입한 다공률이 84.5%이고 두께가 9.0mil(225㎛)인 흑연지를 적용하는 것을 제외하고는, 실시예 5(IL 1)에 기술한 바와 같이 제조한다. 큰 기공의 흑연지는 중간 층의 부분과 단일 전지 테스트 스탠드의 유동 장에서와 같이 작용한다. 흑연지의 외부 가장자리는 기체 반응물이 새는 것을 방지하기 위하여 불활성 물질로 채운다. 그런후 이러한 단일 전지 시험에서 유동이 활성 촉매 층의 면에 평행 방향에서 흑연지의 면에 발생하는 방법으로 기체 반응물을 흑연지의 면에 적용한다. 기체를 단일 운반 및 배출 출구 채널[텍사스주 디케쳐(Decatur) 소재의 POCO 그라파이트(Graphite)에서 구입]을 갖는 열분해된 흑연 블록에 의해 다공성 흑연지로 운반된다. 도 12는 전체 곡선에 대한 20psig 수소압과 30psig 공기압하의 2.0A/cm^2에서의 2toich에서 수소 및 공기 유동에 대한 상기한(도 11에 대하여) MEA의 성능을 나타낸다.

실시예 7

MEA를 실시예 6(MEA 1)에 기술한 바와 같이 제조한다. 작은 기공 층의 제조에 사용된 흑연 섬유 및 탄소 분말을 소수성으로 되게 하기 위하여 80℃에서 3분 동안 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸-1-트리클로로실란의 1중량% 톨루엔 용액 중에 이들을 함침시킴으로써 예비 처리한다. 이후에, 섬유와 입자를 과량의 톨루엔 중에서 헹구고 실온에서 건조한다. 흑연 섬유를 0.25' 길이로 수득한다. 섬유를 와링 블렌더(Waring blender) 속에서 글리세롤 혼합물 중에 10분 동안 또는 바람직한 길이(1mm 미만)를 수득할 때까지 혼합한다. 섬유를 과량의 물로 헹구고 건조한다. 작은 기공 층을 촉매 층의 맨 위에 두 번째 잉크를 페인팅함으로써 형성한다. 잉크로 처리된 흑연 섬유[직경 7㎛, 포르타필(Fortafil)에서 구입] 0.05g, 카본 분말(불칸 XC-72) 0.05g, 5중량% 나피온™ 용액 1.0g, TBAOH 0.07g 및 프로필렌 카보네이트 1.2g을 혼합함으로써 제조한다.

이에 적용한 작은 기공 층이 적용된 MEA를 단일 시험 전지와 함께 다공성 흑연 유동 장[0.2g/㎠, 다공도가 약 90%인 스펙트라코오프로부터의 24mil(600㎛) 두께의 흑연지]을 갖는 단일 시험 전지 속에 위치시키고 실시예 6에 기술한 과정에 따라 시험한다. 도 12는 전체 곡선에 대한 20psig 수소압과 30psig 공기압하의 2.0A/㎠에서의 2stoich에서 수소 및 공기의 유동에 대한 상기한 MEA의 성능을 나타낸다.

실시예 8

막/전극 조립체를 아래와 같이 제조한다: 더 다우 케미칼 캄파니에서 구입한 당량(EW)이 800, 건조된 두께가 2.4mil, 완전히 수화된 두께가 5mil인 퍼플루오로설폰산 이오노머로부터 제조한 이온 교환 막을 수득하여 11㎝×11㎝ 시이트로 절단하여 NaOH 욕에 두어 이를 Na^+ 형태로 전환시킨다. 전극 잉크를 이오노머(50:50 용적%의 에탄올/물 용액 중)의 5.79중량% 용액 1.08g, 탄소 위의 20중량% 백금 0.1875g(메사츄세츠주 나틱 소재의 E-TEK에서 구입), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAOH) 0.114g 및 프로필렌 카보네이트 0.6g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합물을 교반 바아(stir bar)로 밤새 교반하거나 혼합물이 균일하게 분산될 때까지 교반한다. 이후에, 추가의 프로필렌 카보네이트 1.2g을 혼합물에 첨가한다.

촉매 잉크를 오븐 속에서 110℃에서 건조하고 예비 칭량한 9㎠의 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 유리 섬유 블랭크(코넥티컷주 뉴헤이븐 소재의 CHR 인더스트리스) 위에 페인팅한다. 블랭크를 촉매 잉크로 2회 페인팅한 다음, 두 번째 층을 적용하기 전에 완전히 건조한다. MEA를 진공 테이블에서 건조된 이오노머 막의 각각의 면 위의 피복된 블랭크를 배열시킴으로써 형성한다. 블랭크 및 막을 195℃에서 프레스(press) 속에 두고 블랭크를 5분 동안 ㎠당 100파운드의 압력으로 압축한다. 압출 패키지를 개방하기 전에 실온으로 냉각한다. 블랭크를 촉매 층으로부터 박리시켜 막의 표면에 부착된 필름을 제거한다. 막의 음극 면에 대한 백금 로딩 및 촉매 층 두께는 각각 0.14㎎/㎠ 및 10㎛이고, 막의 양극 면에 대한 백금 로딩 및 촉매 층 두께는 각각 0.25㎎/㎠ 및 17㎛이다.

탄소 입자와 폴리테르라플루오로에틸렌 입자(메사츄세츠주 나틱 소재의 E-TEK 인코포레이티드에서 ELAT로 구입)의 혼합물로 함침된 흑연 천의 분리된 중간 층(MEA와 유동 장 사이)을 전지 조립체 중의 활성 층들에 접하게 두고 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 기체켓 및 전지 압출물을 적소에 위치시킨다. 이후에, 수득한 조립체를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드(뉴멕시코주 산타페 소재)에서 제조한 시험 연료 전지로 시험한다. 유동 장은 기계 가공된 사문석 채널을 갖는 고체 흑연 블록으로 구성되어 있다.

전지를 퓨얼 셀 테크놀러지즈, 인코포레이티드(뉴멕시코주 산타페 소재)에서 제조한 단일 전지 테스트 스탠드 위에 둔다. 음극(H_2) 및 양극(공기) 유동을 고정시키고 전류 밀도는 변화시키지 않는다. 주어진 시험을 위한 유동 속도는 전류 밀도를 명시함으로써 정한다. 예를 들면, H_2의 음극 유동 속도가 1.0A/㎠에서 화학양론의 2배인 경우, 유동 속도는 1A/㎠의 전류 밀도를 유지하기 위하여 2배가 요구된다. 따라서, 전지가 0.5A/㎠에서 작동하는 경우, 이의 동일한 유동은 전류 밀도를 유지하기 위하여 4배가 요구된다. 음극 및 양극의 압력을 각각 30및 40psig로 유지한다. 외부 가습기를 음극에 대하여 100℃로 양극에 대하여 80℃로 설정할 때 전지 온도는 80℃이다. 전지를 0.5V 부하에서 12시간 동안 예비 컨디셔닝한다. 전지의 성능을 도 13에 나타내었다. H_2의 음극 유동 속도는 1.0A/㎠에서 화학양론의 2배이고 공기의 양극 유동 속도는 1.0A/㎠에서 화학양론의 3배이다.

실시예 9

막/전극 조립체를 TBAOH를 촉매 잉크에 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 8에 기술한 바와 같이 제조한다. 막의 음극 및 양극 면에 대한 백금 로딩 및 촉매 층의 두께는 각각 0.15㎎/㎠, 10㎛ 및 0.25㎎/

㎠, 16㎛이다.

중간 층은 다음과 같이 제조한다: 잉크를 불칸™ XC-72 탄소 3g, 50중량%의 퍼플루오로사이클로부탄 중합체[미국 특허 제5,037,917호에 기술된 바와 같이 제조하고 평균 분자량이 4,000 내지 8,000의 범위인 중합체를 제조하기 위하여 메시틸렌 중에서 B-단계화된 폴리(1,1,2-트리스(4-트리플루오로비닐옥시페닐)에탄)]의 용액 2g 및 메시틸렌 31g으로부터 제조한다. 잉크를 두 개의 적용으로 다공률이 87%이고 평균 기공 크기가 50㎛인 0.25g/㎠, 8mil 두께의 비가공 흑연지(메사츄세츠주 로렌스 소재의 스펙트라코오프)로 두 적용물 중에 적용하여 2mg/㎠가 로딩된 중합체 및 탄소를 수득한다. 잉크를 적용물 사이에 완전히 건조할 필요는 없다. 용매를 증발시키고 중합체를 1시간 동안 200℃에서 진공하에 완전히 경화시킨다. C/중합체 층을 전지 조립체 중의 활성 층에 접하게 두고 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 기체켓과 전지 압축물을 적소에 위치시킨다.

MEA 및 중간 층을 함께 조립하고 실시예 8에 기술한 바와 같이 연료 전지에서 시험한다. 전지를 12시간 동안 예비 컨디셔닝하면, 단지 1시간내에 이의 최고 성능에 도달한다. 성능 곡선을 도 14에 나타내었다. 유동 속도는 실시예 8에서와 동일하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

막 전극 조립체와 이에 접한 유동 장(flow field)을 갖는 전기화학적 연료 전지로서, 유동 장이 다공률(porosity) 50% 이상이고 평균 기공 크기가 35μ 이상인 전기전도성 다공성 물질을 포함하는 전기화학적 연료 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 물질의 두께가 20mil 이상이고, 물질의 3in × 3in 부분이, 수심이 3/16in인 물속에 수직으로 세울 경우, 10초 동안 물질 1g당 0.5g 이상의 물을 흡수할 수 있는 연료 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 다공성 물질의 두께가 20mil 이상이고 물질 1g당 1g 이상의 물을 흡수할 수 있는 연료 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 유동 장의 다공률이 75% 이상인 연료 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 유동 장의 다공률이 80% 이상인 연료 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 유동 장의 평균 기공 크기가 45μ 이상인 연료 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 유동 장의 평균 기공 크기가 50μ 이상인 연료 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 유동 장의 평균 기공 크기가 250μ 이하인 연료 전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 막 전극 조립체가 한 면 또는 양면에 2개 이상의 촉매 활성 입자 잉크 층을 갖는 고체 중합체 막을 포함하고, 2개 이상의 촉매 활성 입자 잉크 층이 펜던트(pendant) 설폰산 그룹을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 포함하며, 이들 층의 당량이 50 이상의 차이가 있고, 최고 당량을 갖는 층이 유동 장에 인접하게 위치하는 연료 전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 다공성 물질의 다공률이 80% 이상이고, 평균 기공 크기가 50μ 이상인 연료 전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 다공성 물질의 두께가 20mil 이상이고, 물질의 3in × 3in 부분이, 수심이 3/16in인 물속에 수직으로 세울 경우, 10초 동안 물질 1g당 1g 이상의 물을 흡수할 수 있는 연료 전지.

청구항 12

직렬로 배열된 제1항에 따르는 연료 전지를 3개 이상 포함하는 적층 조립체(stack assembly).

청구항 13

제12항에 있어서, 연료 전지의 반복 단위가 도 2에 제시되어 있는 바와 같은 조립체.

청구항 14

이온 교환 막과 이러한 막의 동일 면에 위치하는 2개 이상의 활성 층을 갖는 막 전극 조립체로서, 활성층이 촉매 활성 입자와 이오노머를 포함하고, 이들 층의 이오노머의 평균 당량이 50 이상의 차이가 있고, 막에 가장 근접하게 위치하는 활성층이, 평균 당량이 더 작은 이오노머를 함유하는 막 전극 조립체.

청구항 15

제14항에 있어서, 활성 층이 촉매 활성 입자와 이오노머와의 혼합물을 99중량% 이상 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 16

제14항에 있어서, 활성 층의 두께가 1㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 17

제14항에 있어서, 활성 층의 두께가 5㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 18

제14항에 있어서, 활성 층의 두께가 10㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 19

제14항에 있어서, 활성 층의 두께가 30㎛ 이하인 막 전극 조립체.

청구항 20

제14항에 있어서, 활성 층의 다공률이 30% 이상인 막 전극 조립체.

청구항 21

제14항에 있어서, 활성 층의 다공률이 50% 이상인 막 전극 조립체.

청구항 22

제14항에 있어서, 활성 층의 평균 기공 크기가 0.01 내지 10㎛의 범위인 막 전극 조립체.

청구항 23

제14항에 있어서, 활성 층의 평균 기공 크기가 0.03 내지 0.5㎛의 범위인 막 전극 조립체.

청구항 24

제14항에 있어서, 촉매 활성 입자가, 막의 양극 면의 로딩 양(loading level)을 0.05 내지 0.45㎎/㎠의 범위로 제공하고 막의 음극 면의 로딩 양을 0.01 내지 0.15㎎/㎠로 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 막 전극 조립체.

청구항 25

이온 교환 막과 이러한 막의 한 면에 위치하는 하나 이상의 활성 층을 갖는 막 전극 조립체로서, 활성 층이 촉매 활성 입자(a)와 당량이 650 내지 950의 범위이고 100℃ 미만의 온도에서 실질적으로 수 불용성인 이오노머(b)를 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 26

제25항에 있어서, 활성 층이 촉매 활성 입자와 이오노머와의 혼합물을 99중량% 이상 포함하는 막 전극 조립체.

청구항 27

제25항에 있어서, 활성 층의 두께가 1㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 28

제25항에 있어서, 활성 층의 두께가 5㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 29

제25항에 있어서, 활성 층의 두께가 10㎛ 이상인 막 전극 조립체.

청구항 30

제25항에 있어서, 활성 층의 두께가 30㎛ 이하인 막 전극 조립체.

청구항 31

제25항에 있어서, 활성 층의 다공률이 30% 이상인 막 전극 조립체.

청구항 32

제25항에 있어서, 활성 층의 다공률이 50% 이상인 막 전극 조립체.

청구항 33

제25항에 있어서, 활성 층의 평균 기공 크기가 0.01 내지 10㎛의 범위인 막 전극 조립체.

청구항 34

제25항에 있어서, 활성 층의 평균 기공 크기가 0.03 내지 0.5㎛의 범위인 막 전극 조립체.

청구항 35

제25항에 있어서, 촉매 활성 입자가, 막의 양극 면의 로딩 양을 0.05 내지 0.45mg/cm^2의 범위로 제공하고 막의 음극 면의 로딩 양을 0.01 내지 0.15mg/cm^2로 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 막 전극 조립체.

청구항 36

촉매 활성 입자(a), 유기 화합물(b) 및 당량이 650 내지 950의 범위이고 100℃ 미만의 온도에서 실질적으로 수 불용성인 이오노머(c)를 포함하는 조성물.

청구항 37

막 전극 조립체와 이에 인접하고 평균 기공 크기가 상이한 2개 이상의 부분을 갖는 전기전도성 다공성 물질 층을 갖는 전기화학적 연료 전지로서, 막 전극 조립체에 인접한 층의 첫 번째 부분이 층의 맞은 편에 인접한 층의 두 번째 부분보다 크지 않은 다공률을 갖고, 두 번째 부분의 다공률이 82% 이상이고, 두 번째 부분의 평균 기공 크기가 10μ 이상이며, 첫 번째 분획의 평균 기공 크기보다 10배 이상 큰 연료 전지.

청구항 38

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 소수성인 연료 전지.

청구항 39

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체인 연료 전지.

청구항 40

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 퍼플루오로알킬/아크릴 공중합체인 연료 전지.

청구항 41

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 퍼플루오로사이클로부탄 중합체인 연료 전지.

청구항 42

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분의 평균 기공 크기가 0.1μ 이상인 연료 전지.

청구항 43

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분의 평균 기공 크기가 1μ 이상인 연료 전지.

청구항 44

제37항에 있어서, 다공성 층의 두 번째 부분의 다공률이 82.5% 이상인 연료 전지.

청구항 45

제37항에 있어서, 다공성 층의 두 번째 부분의 다공률이 85% 이상인 연료 전지.

청구항 46

제37항에 있어서, 다공성 층의 두 번째 부분의 다공률이 87.5% 이상인 연료 전지.

청구항 47

제37항에 있어서, 다공성 층의 두 번째 부분이 첫 번째 부분보다 더 친수성인 연료 전지.

청구항 48

제37항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분의 평균 기공 크기가 30μ 이상인 연료 전지.

청구항 49

막 전극 조립체에 인접한 층의 첫 번째 부분의 다공률이 층의 반대 면에 인접한 층의 두 번째 부분의 다공률 이하이고, 두 번째 부분의 다공률이 50% 이상이며, 두 번째 부분의 평균 기공 크기가 35μ 이상이고 첫 번째 부분의 평균 기공 크기보다 10배 이상 큰, 평균 기공 크기가 상이한 2개 이상의 부분을 갖는 전기 전도성 다공성 물질의 부직포 다공성 층이 인접한, 막 전극 조립체를 갖는 전기 화학적 연료 전지.

청구항 50

제49항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 소수성인 연료 전지.

청구항 51

제49항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 포함하는 연료 전지.

청구항 52

제49항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 퍼플루오로알킬/아크릴 공중합체를 포함하는 연료 전지.

청구항 53

제49항에 있어서, 다공성 층의 첫 번째 부분이 퍼플루오로사이클로부탄 중합체를 포함하는 연료 전지.

청구항 54

전도성 조성물을 전도성 조성물의 다공성, 고체 층을 다공성의 전도성 물질의 시트의 한 면에 형성하기에 충분한 조건하에서 다공률이 82% 이상인 다공성의 전도성 물질의 시트에 적용함으로써 복합체를 형성하는 단계(a)와 막 전극 조립체에 인접한 복합체를 전도성 조성물이 적용된 복합체의 면이 조립체를 향하도록 위치시키는 단계(b)를 포함하는, 막 전극 조립체를 갖는 전기화학적 연료 전지의 제조방법.

청구항 55

제54항에 있어서, 전도성 조성물이 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체, 퍼플루오로알킬/아크릴 공중합체 또는 퍼플루오로사이클로부탄 중합체를 포함하는 방법.

청구항 56

제55항에 있어서, 전도성 조성물이 탄소 섬유 및/또는 분말을 추가로 포함하고 중합체에 대한 섬유 및/또는 분말의 중량비가 1:1 이상인 방법.

청구항 57

제55항에 있어서, 전도성 조성물이 탄소 섬유 및/또는 분말을 추가로 포함하고 중합체에 대한 섬유 및/또는 분말의 중량비가 3:1 이상인 방법.

청구항 58

제55항에 있어서, 전도성 조성물이 탄소 섬유 및/또는 분말을 추가로 포함하고 중합체에 대한 섬유 및/또는 분말의 중량비가 10:1 이하인 방법.

청구항 59

제55항에 있어서, 전도성 조성물이 탄소 섬유 및/또는 분말을 추가로 포함하고 중합체에 대한 섬유 및/또는 분말의 중량비가 5:1 이하인 방법.

청구항 60

촉매적으로 활성인 입자(a), pKa가 18 이상이고 염기도 파라미터 β가 0.66 미만인 유기 화합물(b) 및 중합체성 결합제(c)를 포함하는 조성물.

청구항 61

제60항에 있어서, 결합제가 양성자 형태의 이오노머인 조성물.

청구항 62

제60항에 있어서, 결합제의 당량이 600 내지 1200의 범위인 조성물.

청구항 63

제60항에 있어서, 결합제의 당량이 700 내지 950의 범위인 조성물.

청구항 64

촉매적으로 활성인 입자(a), 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 에틸렌 카바메이트, 프로필렌 카바메이트 및 부틸렌 카바메이트, 아세톤, 아세토니트릴, 디플루오로벤젠 및 설폴란으로부터 선택된 유기 화합물(b) 및 중합체성 결합제(c)를 포함하는 조성물.

청구항 65

촉매적으로 활성인 입자(a), 프로필렌 카보네이트(b) 및 중합체성 결합제(c)를 포함하는 조성물.

청구항 66

제1항의 조성물의 층을 고체 중합체 전해질, 탄소 섬유지 또는 이형 지지체에 적용하는 단계(i), 조성물을 성분(b)를 95% 이상 휘발시키기에 충분한 조건하에서 가열하는 단계(ii) 및 조성물이 고형 중합체 전해질에 직접 적용되지 않는 경우, 조성물을 고체 중합체 전해질과 접촉하도록 위치시키고, 이로써 막/전극 조립체를 형성시키는 단계(iii)의 연속 단계를 포함하는, 막/전극 조립제의 제조방법.

청구항 67

제66항에 있어서, 잉크가 건조되고 양성자화되는 경우, 두께가 10㎛ 이상인 조성물의 층을 제공하기에 충

분한 양으로 적용되는 방법.

청구항 68

제66항에 있어서, 잉크가 건조되고 양성자화되는 경우, 두께가 15㎛ 이상인 조성물의 층을 제공하기에 충분한 양으로 적용되는 방법.

청구항 69

제67항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 다공률이 30 내지 90%의 범위인 방법.

청구항 70

제67항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 다공률이 50 내지 90%의 범위인 방법.

청구항 71

제67항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 평균 기공 크기가 0.03 내지 0.5㎛의 범위인 방법.

청구항 72

제5항의 조성물의 층을 고체 중합체 전해질, 탄소 섬유지 또는 이형 지지체에 적용하는 단계(i), 성분(b)를 95% 이상 휘발시키기에 충분한 조건하에서 조성물을 가열하는 단계(ii) 및 조성물이 고체 중합체 전해질에 직접 적용되지 않는 경우, 조성물을 고체 중합체 전해질과 접촉하도록 위치시키고, 이로써 막/전극 조립체를 형성시키는 단계(iii)의 연속 단계를 포함하는, 막/전극 조립체의 제조방법.

청구항 73

제6항의 조성물의 층을 고체 중합체 전해질, 탄소 섬유지 또는 이형 지지체에 적용하는 단계(i), 성분(b)를 95% 이상 휘발시키기에 충분한 조건하에 조성물을 가열하는 단계(ii) 및 조성물이 고체 중합체 전해질에 직접 적용되지 않는 경우, 조성물을 고체 중합체 전해질과 접촉하도록 위치시키고, 이로써 막/전극 조립체를 형성시키는 단계(iii)의 연속 단계를 포함하는, 막/전극 조립체의 제조방법.

청구항 74

제73항에 있어서, 잉크가 건조되고 양성자화되는 경우 두께가 10㎛ 이상인 조성물의 층을 제공하기에 충분한 양으로 적용되는 방법.

청구항 75

제73항에 있어서, 잉크가 건조되고 양성자화되는 경우 두께가 15㎛ 이상인 조성물의 층을 제공하기에 충분한 양으로 적용되는 방법.

청구항 76

제74항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 다공률이 30 내지 90%의 범위인 방법.

청구항 77

제74항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 다공률이 50 내지 90%의 범위인 방법.

청구항 78

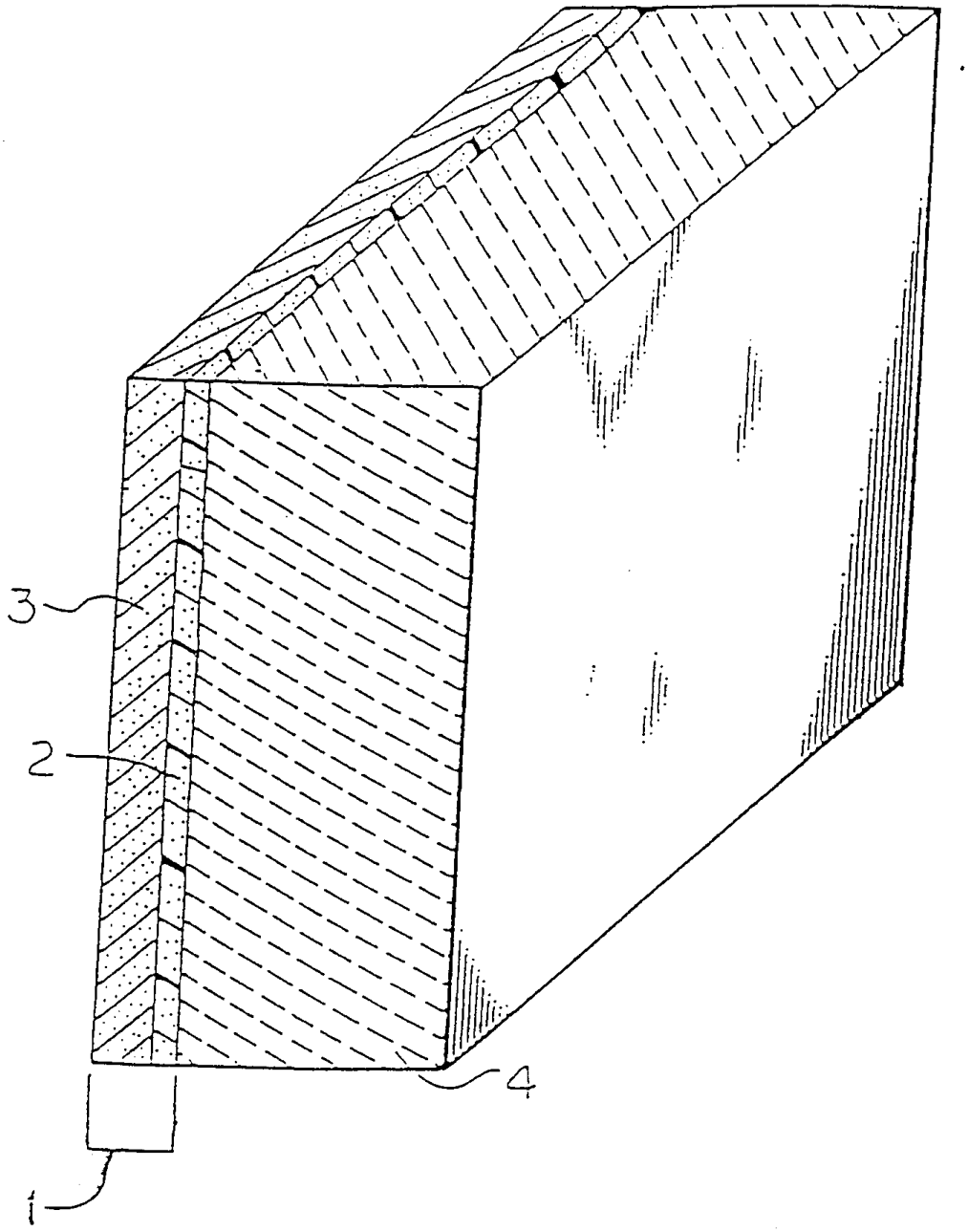
제74항에 있어서, 건조되고 양성자화된 층의 평균 기공 크기가 0.03 내지 0.5㎛의 범위인 방법.

청구항 79

제73항에 있어서, 펜던트 설폰산 그룹을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 중합체를 결합제로서 함유하고, 평균 중량이 각각의 조성물에 대하여 50 이상으로 변하는 제6항의 둘 이상의 상이한 조성물이 전해질, 종이 또는 지지체에 연속적으로 적용되고, 가장 낮은 평균 당량 결합제를 갖는 조성물이 고체 중합체 전해질에 인접하게 위치하는 방법.

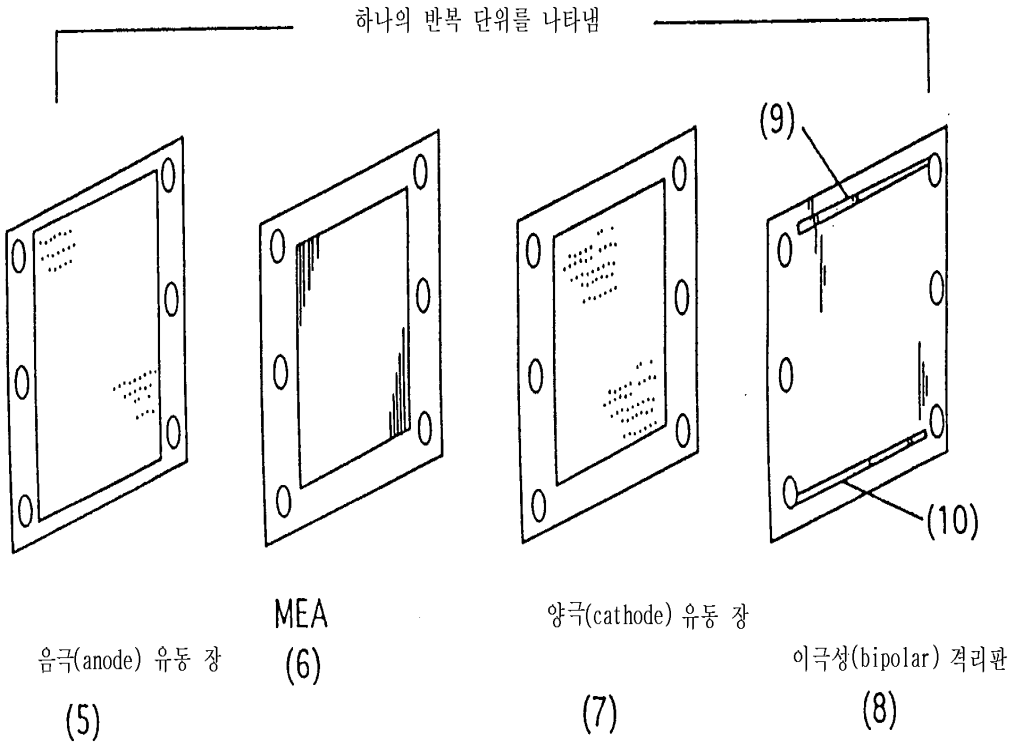
도면

도면1

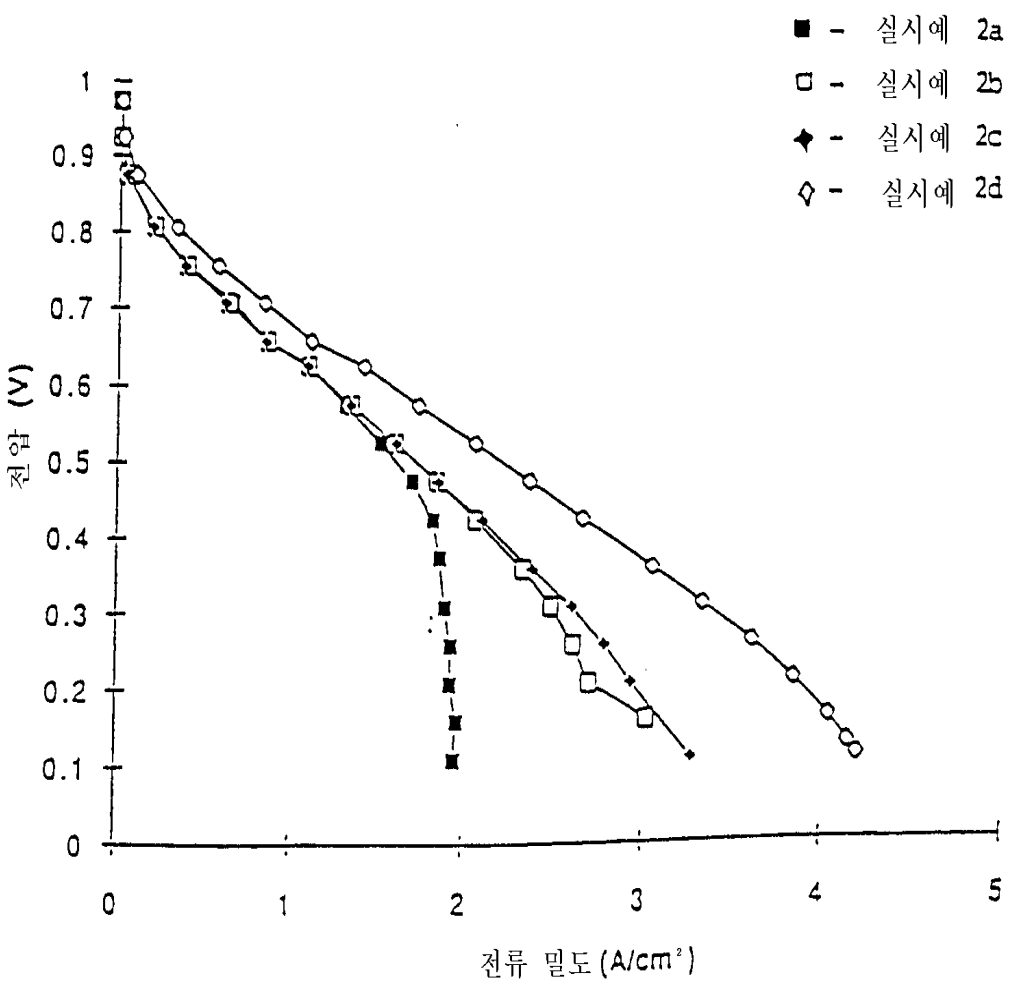


도면2

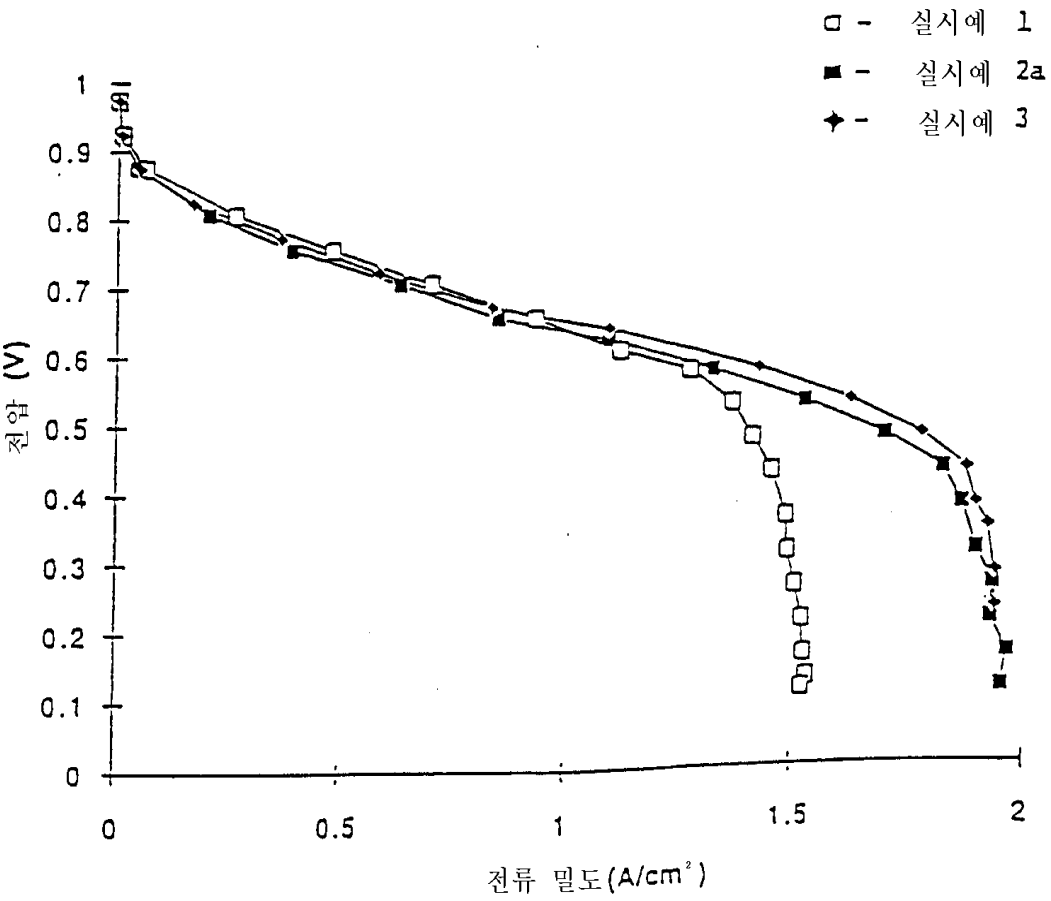
다공성 유동 장을 기본으로 하는 적층물 개념



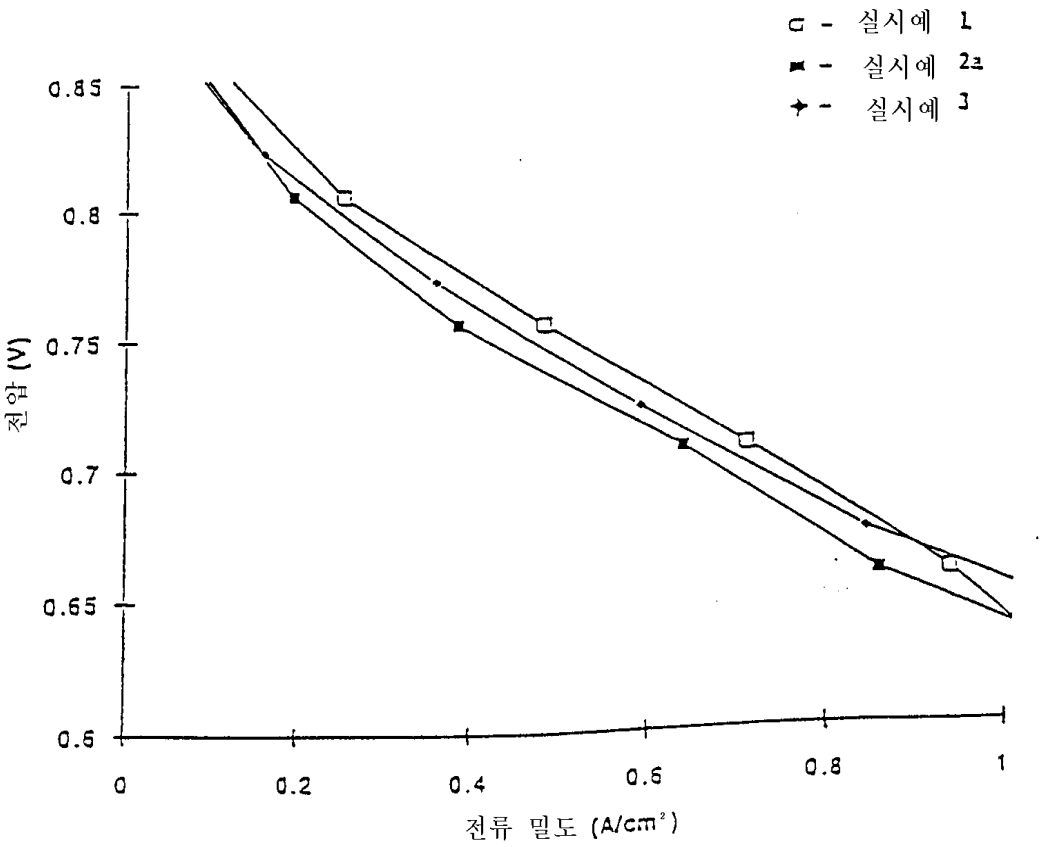
도면3


■ - 실시예 2a
□ - 실시예 2b
✦ - 실시예 2c
◇ - 실시예 2d
전압 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
1
2
3
4
5
전류 밀도 (A/cm²)

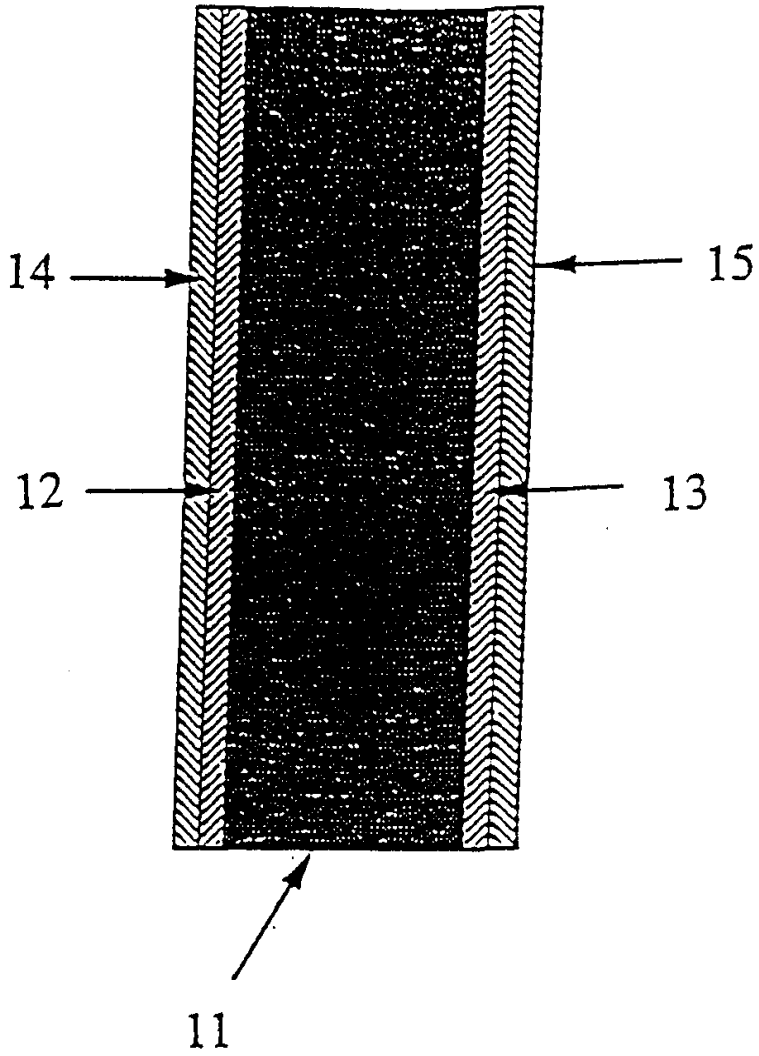
도면4


□ - 실시예 1
■ - 실시예 2a
✦ - 실시예 3
전압 (V)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0
0.5
1
1.5
2
전류 밀도(A/cm²)

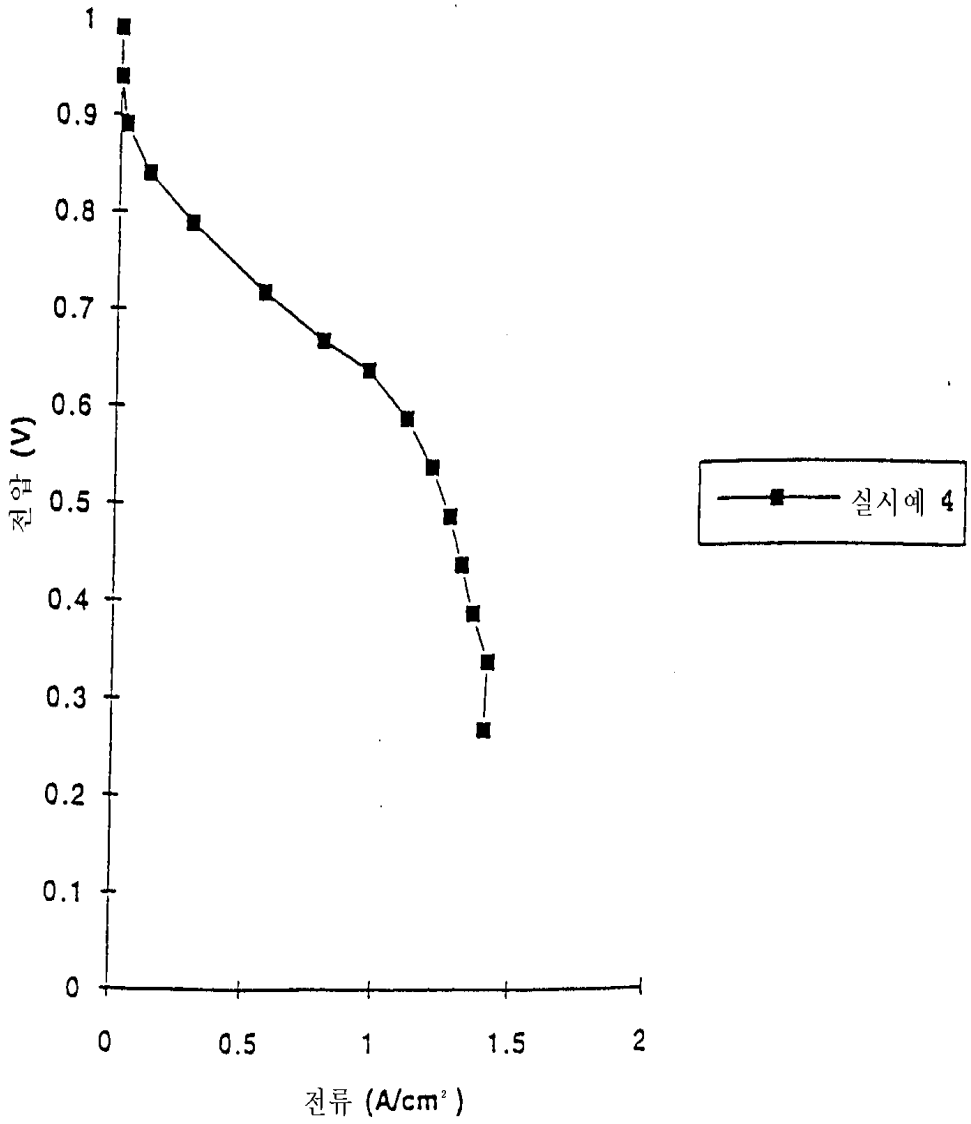
도면5



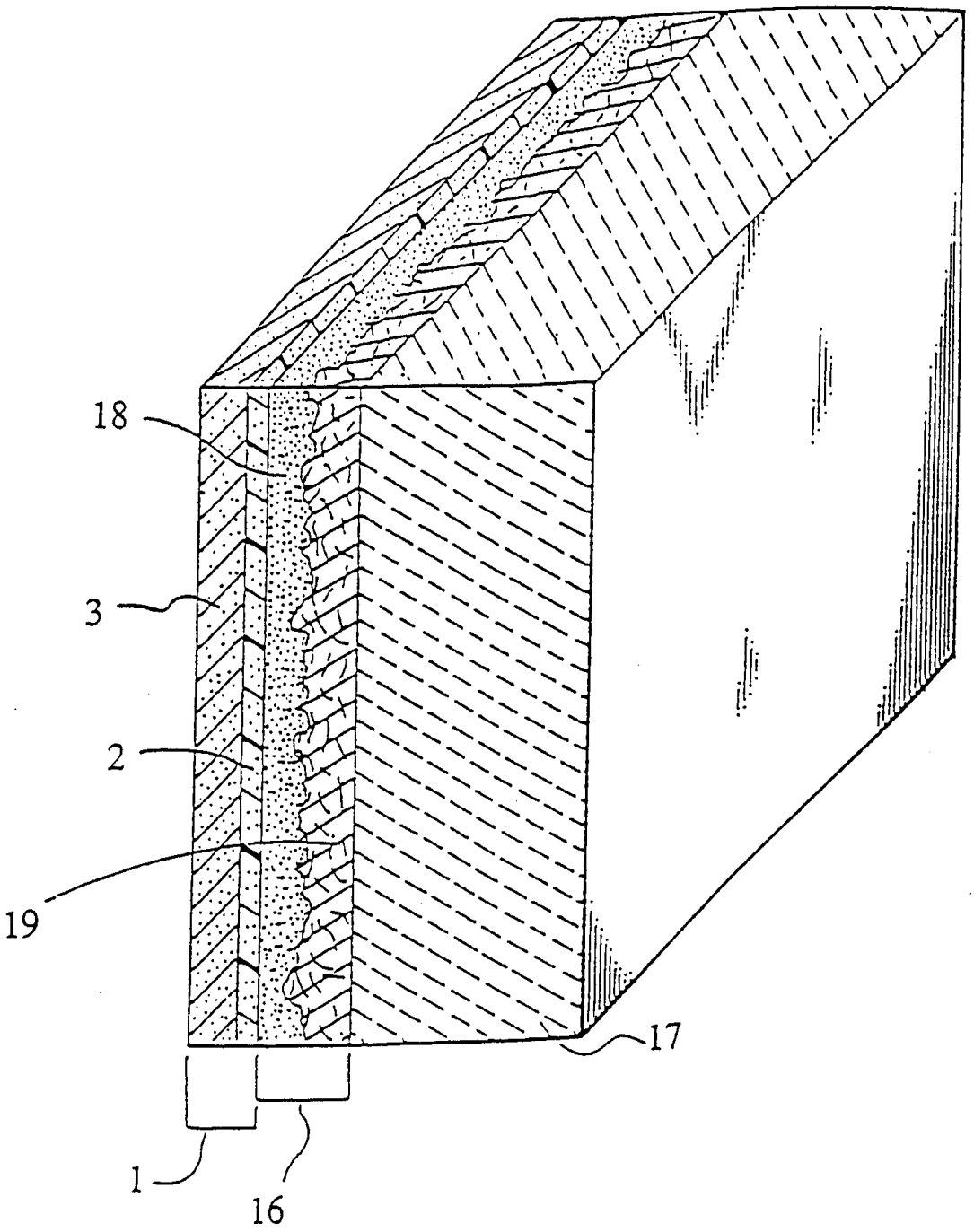
도면6



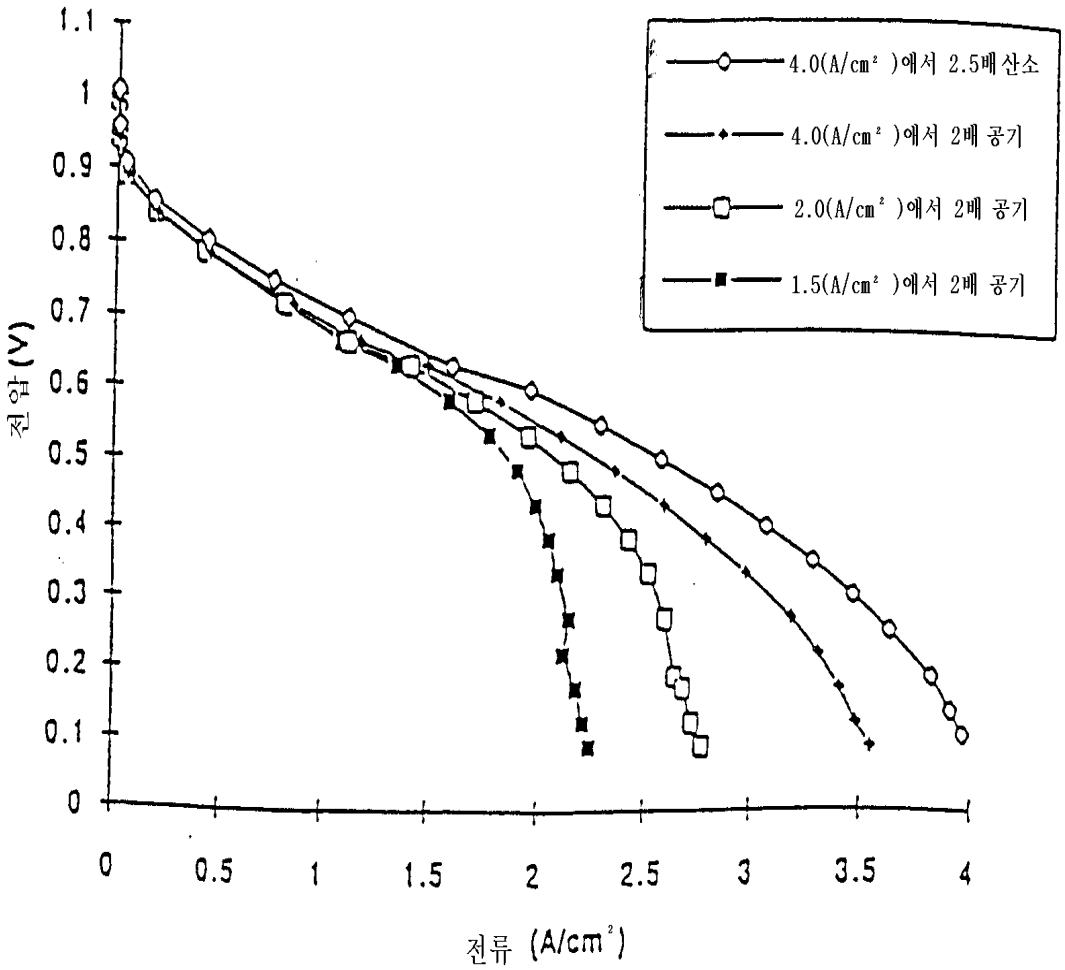
도면7



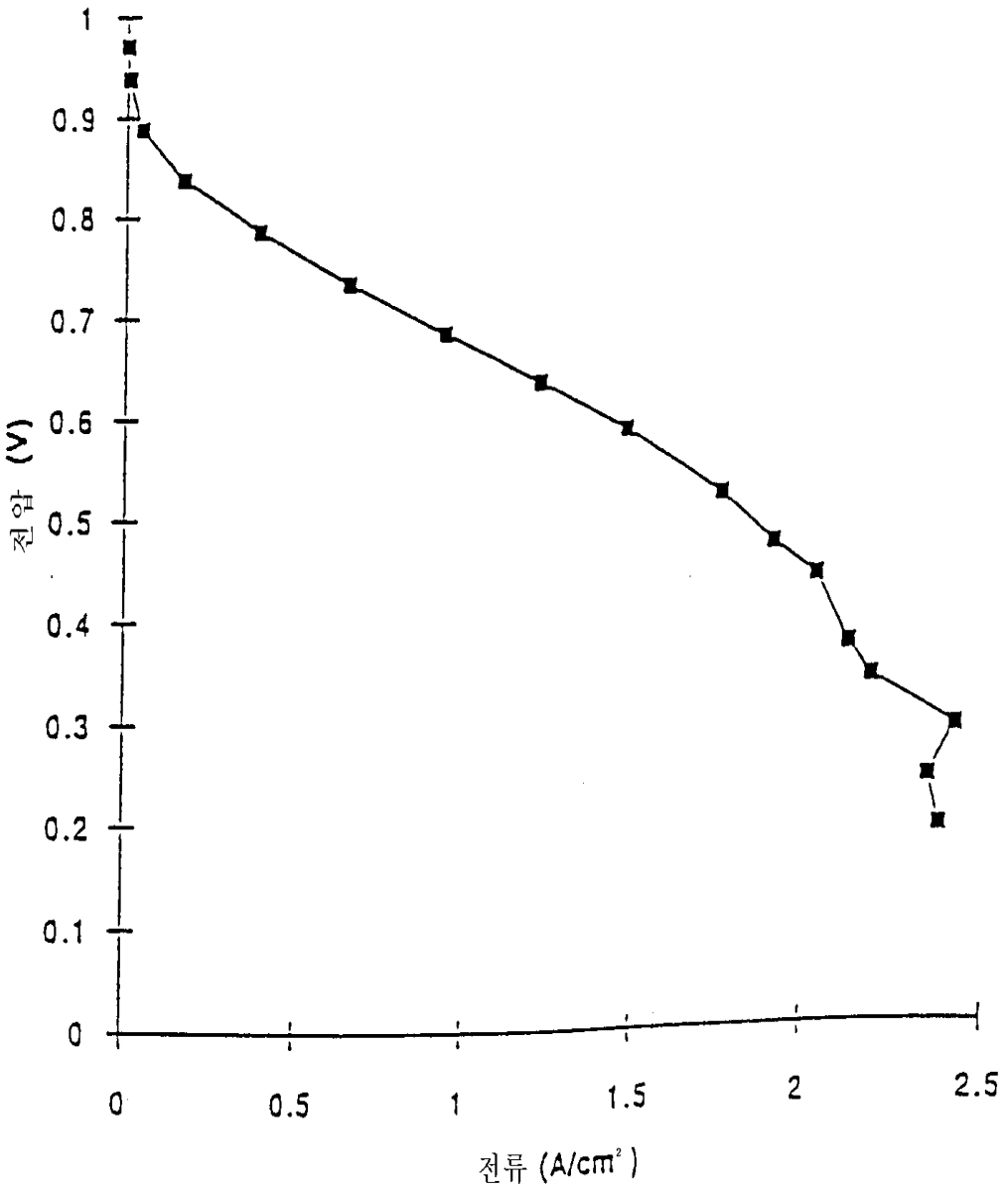
도면8



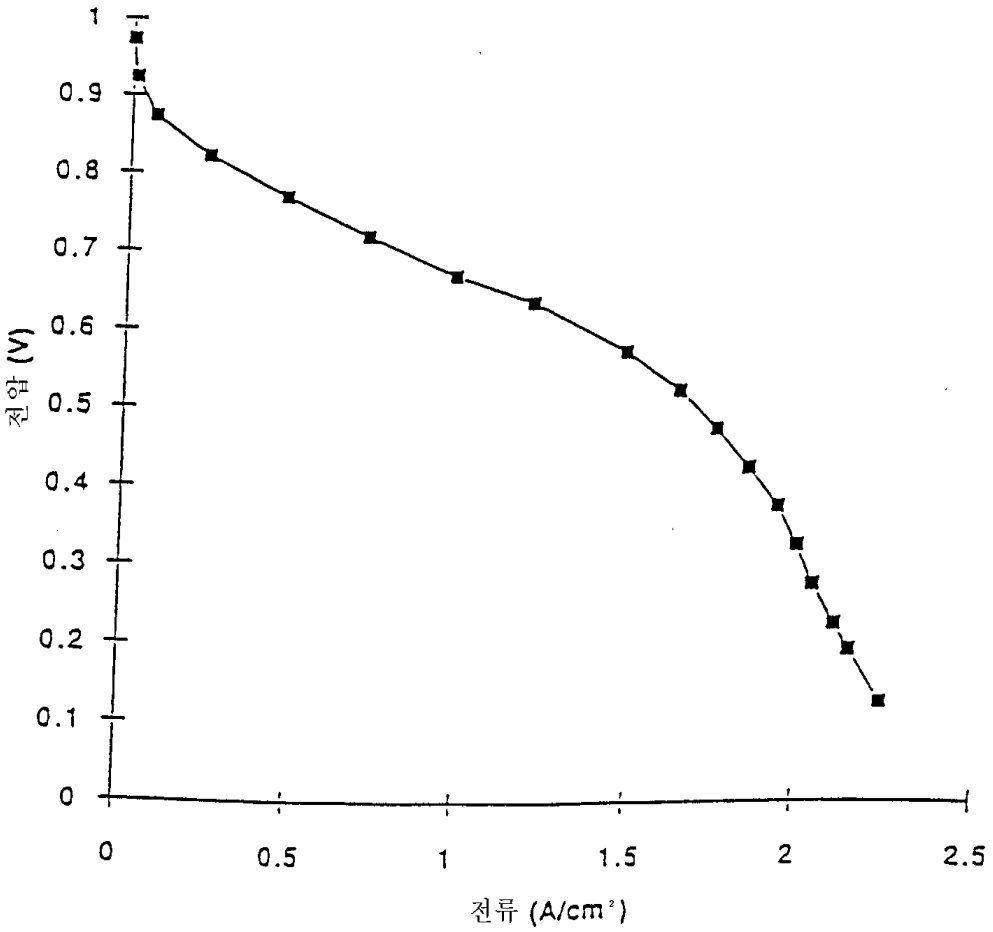
도면9


4.0(A/cm²)에서 2.5배 산소
4.0(A/cm²)에서 2배 공기
2.0(A/cm²)에서 2배 공기
1.5(A/cm²)에서 2배 공기
전압 (V)
전류 (A/cm²)
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

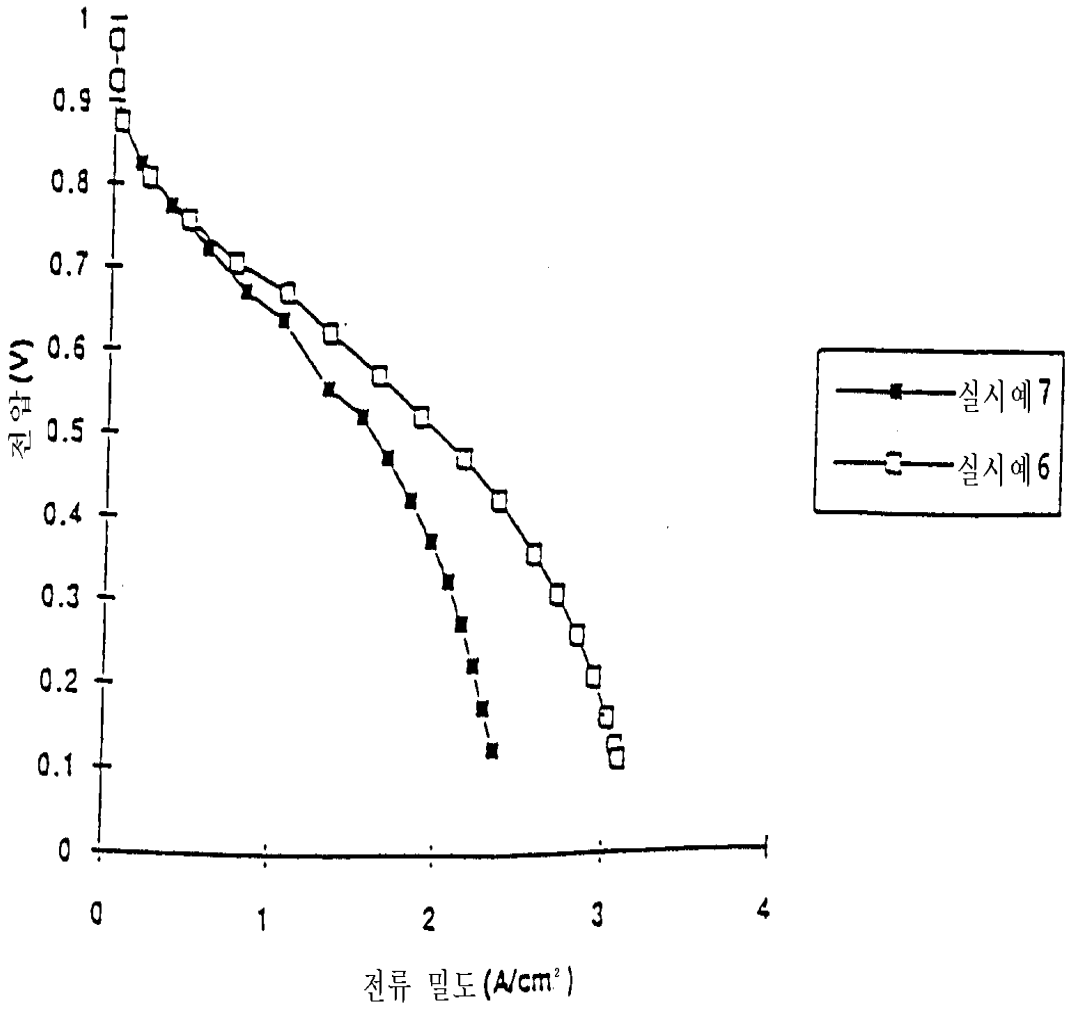
도면10



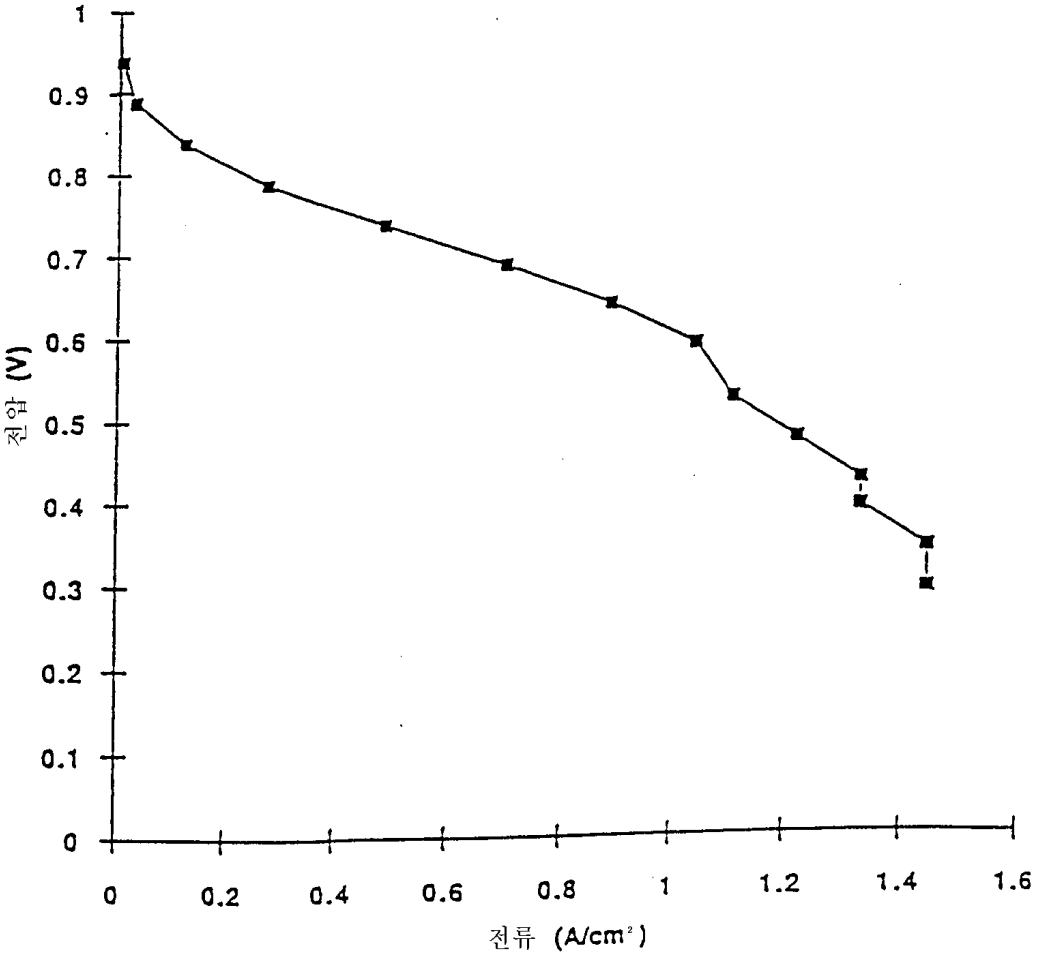
도면11



도면12



도면13



도면14

