

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
 H01M 8/02  
 H01M 8/10

(11) 공개번호 10-2005-0074615  
 (43) 공개일자 2005년07월18일

(21) 출원번호 10-2005-7008589  
 (22) 출원일자 2005년05월13일  
 번역문 제출일자 2005년05월13일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/029938  
 국제출원일자 2003년09월19일

(87) 국제공개번호 WO 2004/055932  
 국제공개일자 2004년07월01일

(30) 우선권주장 10/294,098 2002년11월14일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로페티즈 컴파니  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 데베 마크 케이.  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427  
 스타인바흐 앤드류 제이.  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 주성민  
 김영

**심사청구 : 없음**

**(54) 연료 전지 개스킷**

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 DOE에 의해 제정된 협정 DE-FC02-99EE50582 하에 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 특정 권리(특허권)를 갖는다.

본 발명은 밀폐 기포 발포 고무 개스킷을 포함하고 일반적으로 경질 정지층이 없는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체에 관한 것이다.

**배경기술**

미국특허출원 제2001/0,019,790호 및 제2001/0,019,791호는 중합 전해질 막으로 성형될 수 있는 다중 로우브(lobe)형 개스킷을 개시한다. 개스킷은 바람직하게는 실리콘 고무 또는 플루오로실리콘이다.

미국특허 제6,337,120호는 사출 성형에 의해 시트 재료의 홈으로 형성된 액상 고무로 이루어진 개스킷을 개시한다.

미국특허 제6,261,711호는 연료 전지 유동 판의 홈 내에 배치되는 개스킷과 대향하는 압축가능 막을 포함하는 연료 전지를 위한 밀봉부를 개시한다. 양자는 EPDM 또는 실리콘 중합체와 같이 중합체로 이루어질 수 있다.

미국특허 제6,159,628호는 열가소성 재료가 그 표면에 침투되는 다공성 기부를 포함하는 연료 전지를 개시한다.

미국특허 제6,080,503호는 MEA가 하나 이상의 분리기 판에 접착성으로 결합되는 연료 전지를 개시한다.

미국특허 제6,057,054호는 일 실시예에서 동일 공간에 걸쳐 있는 중합체 전해질 막과 다공성 전극 층으로 침투되는 실리콘과 같은 밀봉 재료를 가지는 다공성 전극 층을 구비하는 MEA를 개시한다. 본 참조 자료는 다른 실시예에서 그 다공성 전극 층으로 침투되는 밀봉 재료를 가지는 MEA를 개시하고 있으며, 여기에서 밀봉 재료는 MEA를 넘어서 연장한다.

미국특허 제5,928,807호는 탄성이 있고 성형 측면에서 변형 가능하고 전기적 측면에서 전도성이 그래파이트 밀봉부를 포함하는 중합체 전해질 연료 전지를 개시한다.

미국특허 제5,464,700호는 그 표면에 중합체 전해질 막 재료 대신에 개스킷 재료를 채택함으로써 연료 전지의 중합체 전해질 막 재료의 양을 최소화하도록 의도된 연료 전지 막 전극 조립체(MEA:Membrane Electrode Assembly)를 위한 개스킷 시스템을 개시한다. 개스킷 재료는 바람직하게는 비친수성의 열가소성 엘라스틱이다.

미국특허 제5,264,299호는 엘라스토머 재료, 바람직하게는 실리콘 고무로 채워진 표면부를 가지는 MEA에서 사용하기 위한 다공성 지지체를 개시한다.

미국특허 제4,721,555호는 전기 분해 전지의 전극 프레임 부재들의 사이에 개재되도록 고형 밀봉 수단을 개시한다. 참조 자료는 도17 및 도18에서 도시된 염소 알칼리 전지들과 같은 내부 분리기를 가지는 전해 전지와 염소산염 전지와 같은 내부 분리기가 없는 전해 전지를 개시한다.

### 발명의 상세한 설명

요약하면, 본 발명은 연료 전지 막 전극 조립체와 실리콘 밸포 고무와 같은 밀폐 기포 밸포 고무를 포함하는 개스킷을 포함하고 경질 정지층이 없는 개스킷식 연료 전지 막을 제공한다.

다른 태양에서, 본 발명은 표면 밀봉 영역을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체를 제공하며, 상기 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 이온 전도 막 또는 촉매 코팅 막, 실리콘 밸포 고무 개스킷과 같은 밀폐 기포 밸포 고무 개스킷, 선택적으로는 접착제로 이루어지고, 그리고, 전형적으로 경질 정지층이 없다.

종래 기술에서 기재되어 있지 않고 본 발명에 의해 제공되는 것은 밀폐 기포 밸포 고무 개스킷을 포함하고, 상세하게는 경질 정지층이 없는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체이다.

본 출원에서, "개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체"는 개스킷이 막 전극 조립체에 결합되는지 또는 단순히 기계적 힘에 의해 제 위치에 유지되는지에 관계없이 연관되는 하나 이상의 개스킷들을 가지는 연료 전지 막 전극 조립체를 의미하고, "밸포 고무"는 전형적인 천연 고무, 합성 고무, 폴리 우레탄, 플루오로실리콘 고무이거나 가장 전형적인 실리콘 고무인 탄성이 고신축성있는 중합체의 고형 밸포체를 의미하고, "경화 중지" 또는 "경질 정지층"은 이온 전도 막 층, 촉매 층, 가스 확산 층, 밀봉 또는 개스킷 층 또는 접착 층 이외에 고정된 두께 또는 변형률에서 MEA의 압축을 멈추게 하는 막 전극 조립체(MEA) 내의 층을 의미한다.

본 발명의 이점은 광 범위의 압축 조건에 걸쳐 밀봉하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체를 제공하는 것이다.

### 실시예

본 발명은 연료 전지 막 전극 조립체와 개스킷을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체를 제공하며, 여기에서, 개스킷은 전형적으로 실리콘 밸포 고무인 밀폐 기포 밸포 고무를 포함한다. 막 전극 조립체(MEA:Membrane Electrode Assembly)는 전형적으로 표면 밀봉 영역을 포함하며, 여기에서 막 전극 조립체는 주요한 이온 전도 막 층 또는 촉매 코팅 막과 선택적으로 접착체로 부착되는 밀폐 기포 밸포 고무 개스킷으로 주로 이루어진다. 전형적으로 본 발명에 따른 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 경질 정지층을 포함하지 않는다.

막 전극 조립체(MEA)는 수소 연료 전지와 같은 프로톤(proton) 교환 막 연료 전지의 주요 요소이다. 연료 전지는 수소와 같은 연료와 산소와 같은 산화물질의 촉매 작용에 의한 화합에 의해 사용가능한 전기를 발생하는 전기화학 전지이다. 전형적인 막 전극 조립체는 고형 전해질로서 작용하는 (프로톤 교환 막(PEM:Proton Exchange Membrane)으로 알려진) 이온 전도 막(ICM:Ion Conducting Membrane)을 포함한다. 이온 전도 막의 일측 면은 애노드 전극 층과 접촉하고 반대측 면은 캐소드 전극 층과 접촉한다. 각 전극 층은 전기화학 촉매를 포함하는데, 전형적으로는 플라티늄 금속을 포함한다.

가스 확산 층(GDL:Gas Diffusion Layer)은 애노드 및 캐소드 전극 재료와 출입하는 가스의 수송을 용이하게 하고 전류를 전도한다. 전형적인 프로톤 교환 막 연료 전지에서, 프로톤이 산화 수소를 통해 애노드에서 형성되고 산소와 반응하기 위해 캐소드로 수송되어, 전극을 연결하는 외부 회로에 전류가 흐르게 한다. 가스 확산 층은 또한 유체 수송 층(FTL:Fluid Transport Layer) 또는 확산기/전류 수집기(DCC: Diffuser/Current Collector)로 불리워질 수 있다. 애노드 및 캐소드 전극 층들은, 이들이 완성된 막 전극 조립체에서 이온 전도 막과 가스 확산 층의 사이에 배치되어 있는 한, 제조 중에 이온 전도 막 또는 가스 확산 층에 적용될 수 있다. 본 발명의 실시에 있어서, 임의의 적합한 막 전극 조립체가 사용될 수 있다.

임의의 적합한 이온 전도 막이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다. 이온 전도 막은 전형적으로 50  $\mu\text{m}$  미만의 두께를 가지며, 보다 상세하게는 40  $\mu\text{m}$  미만, 더욱 상세하게는 30  $\mu\text{m}$  미만 및 가장 상세하게는 약 25  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이온 전도 막은 전형적으로 나피온(엘라웨어주 월밍턴 듀폰화학사)과 플레미온(일본 동경 아사히 글라스사)과 같은 산 기능성 플루오로폴리머인 중합체 전해질로 이루어진다. 본 발명에서 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌과 하나 이상의 불소계 산 기능성 코모노머의 공중합체이다. 전형적으로 중합체 전해질은 술폰산염 기능성 그룹들을 함유한다. 가장 전형적으로 중합체 전해질은 나피온이다. 중합체 전해질은 전형적으로 1200 이하의 산 등가 중량을 가지며, 보다 상세하게는 1100 이하, 더욱 상세하게는 1050 이하 및 가장 상세하게는 약 1000의 산 등가 중량을 가진다.

임의의 적합한 가스 확산 층이 본 발명의 실시에 사용될 수 있다.

전형적으로 가스 확산 층은 카본 섬유들을 포함하는 시트 재료로 이루어진다. 전형적은 가스 확산 층은 직조 및 비직조 카본 섬유 구조들로부터 선택되는 카본 섬유 조직이다. 본 발명의 실시에 사용될 수 있는 카본 섬유 구조들은 토레이 카본 페이퍼, 스펙트라카브 카본 페이퍼, 에이에프엔 비직조 카본 직물, 줄텍 카본 직물 등을 포함할 수 있다. 가스 확산 층은 탄소 입자 코팅, 친수 처리 및 폴리테트라플루오로에틸렌의 코팅과 같은 공수 처리를 포함하여 다양한 재료로 코팅 및 침투될 수 있다.

임의의 적합한 촉매가 본 발명의 실시에서 사용될 수 있다.

전형적으로, 카본 지지 촉매 입자들이 사용된다. 전형적인 카본 지지 촉매 입자들은 중량으로 50 내지 90 %의 카본과 10 내지 50 %의 촉매 금속이며, 촉매 금속은 전형적으로 캐소드를 위한 백금과 애노드를 위한 2:1 중량비의 백금 및 루테늄을 포함한다. 전형적으로 촉매는 촉매 잉크의 형태로 이온 전도 막 또는 가스 확산 층에 인가된다. 촉매 잉크는 전형적으로 이온 전도 막을 포함하는 중합체 전해질 재료와 동일하거나 그렇지 않을 수 있는 중합체 전해질 재료를 포함한다.

중합체 전해질은 전형적으로 나피온(넬라웨어주 월밍턴 듀폰 화학사)과 플래미온(일본 동경 아사히 글라스사)과 같은 산기능성 플루오로폴리머이다. 본 발명에서 사용하기 위한 잉크에 있어서 유용한 중합체 전해질은 전형적으로 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌과 하나 이상의 불소계 산 기능성 코모노머의 공중합체이다. 전형적으로 중합체 전해질은 술폰산염 기능성 그룹들을 함유한다. 가장 전형적으로 중합체 전해질은 나피온이다. 중합체 전해질은 전형적으로 1200 이하의 등가 중량을 가지며, 보다 상세하게는 1100 이하, 더욱 상세하게는 1050 이하 및 가장 상세하게는 약 1000의 등가 중량을 가진다. 촉매 잉크는 전형적으로 중합체 전해질의 분산에서 촉매 입자들의 분산을 포함한다. 잉크는 전형적으로 5 내지 30 %의 고형체(즉, 중합체와 촉매), 보다 상세하게는 10 내지 20 %의 고형체를 함유한다. 전해질 분산은 전형적으로 수성 분산이고, 이는 부가적으로 글리세린 및 에틸렌 글리콜과 같은 알콜 및 폴리알콜을 함유할 수 있다. 물, 알콜 및 폴리알콜 성분은 잉크의 이론적 특성을 변경하도록 조절될 수 있다. 잉크는 예를 들어 0 내지 50 %의 알콜과 0 내지 20 %의 폴리알콜을 함유하며, 부가적으로 잉크는 0 내지 2 %의 적합한 분산제를 함유할 수 있다. 잉크는 전형적으로 가열 교반에 이어 코팅 가능한 농도로 희석화함으로써 제조된다.

촉매는 헨드 브러싱, 노치 바아(notch bar) 코팅, 유체 베어링 다이 코팅, 와이어 퀸션 로드 코팅, 유체 베어링 코팅, 슬롯 공급 나이프(slot-fed knife) 코팅, 3개 룰러 코팅 또는 전사 이송(decal transfer)을 포함하는 수동 및 기계 방법들을 포함하여 임의의 적합한 방법으로 이온 전도 막 또는 가스 확산 층에 인가될 수 있다. 코팅은 1회의 인가 또는 수회의 인가로 달성될 수 있다. 여기에서, 촉매 전극 재료는 이온 전도 막 상에 직접 코팅되고, 그 결과의 3개 층 구조는 촉매 코팅 막(CCM: Catalyst-Coated Membrane)이다. 5개 층 막 전극 조립체란 용어는 상세하게는 가스 확산 층이 부착되는 촉매 코팅 막을 기재한 것이다. 촉매 전극 층들은, 이들이 완성된 막 전극 조립체에서 이온 전도 막과 가스 확산 층의 사이에 배치되어 있는 한, 제조 중에 이온 전도 막 또는 가스 확산 층에 적용될 수 있어서, 결과물로서의 5개 층 막 전극은 순서대로 가스 확산 층, 촉매, 이온 전도 막, 촉매, 가스 확산 층을 포함하게 된다. 가스 확산 층은 가열 및/또는 압축 하에서의 적층화를 포함하여 임의의 적합한 방법으로 막 전극 조립체의 나머지 부분에 결합될 수 있다.

대안으로 촉매 코팅 막은 미국특허 제5,338,430호(고형 중합체 전해질에 매립되는 나노 구조의 전극) 또는 미국특허 제5,879,828호(나노 구조의 요소를 포함하는 전극 층들을 구비하는 막 전극 조립체)에 개시된 바와 같은 나노 구조의 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

전형적으로 촉매는 막 전극 조립체의 내측 활성 영역에 한정된다. 그러나, 나노 구조의 촉매가 사용되는 데에 있어서 촉매는 전형적으로 이온 전도 막의 에지로 연장한다. 전형적으로 가스 확산 층은 막 전극 조립체의 내측 영역으로 한정된다. 따라서, 막 전극 조립체는 개스킷 또는 밀봉 재료가 이온 전도 막 또는 촉매 코팅 막에 적용될 수 있는 표면 밀봉 영역을 포함할 수 있다. 개스킷 또는 밀봉부는 적절한 접착제에 의해 막 전극 조립체에 결합될 수 있거나 기계적 힘만으로 제 위치에 유지될 수 있다. 경질 정지층이 막 전극 조립체로 결합되는 데에 있어서 이는 전형적으로 개스킷 또는 밀봉부의 아래에 위치한다. 경질 정지층은 적절한 접착제에 의해 막 전극 조립체 및/또는 개스킷에 결합될 수 있거나 기계적 힘만으로 제 위치에 유지될 수 있다. 또한 막 전극 조립체의 표면은 막 전극 조립체를 통과하는 구멍들을 포함하며, 이들은 또한 임의의 개스킷 및/또는 임의의 경질 정지층도 통과할 수 있다. 이들 구멍들은 반응물 또는 생성물 유체나 냉각 유체를 위한 매니폴드로서 역할을 할 수 있으며, 이러한 경우에 개스킷은 막 전극 조립체의 활성 영역의 외측에지를 밀봉할 뿐만 아니라 매니폴드의 본래 형태를 보전하고 이를 활성 영역으로부터 분리하는 역할을 한다. 이러한 구멍들은 또한 예를 들어, 부착 또는 정합의 기계적 목적이나 다른 목적을 위해 역할을 할 수 있다.

본 발명에 따른 개스킷은 밀폐 기포 발포 고무로 이루어진다. 밀폐 기포 발포 고무는 천연 고무, 합성 고무, 폴리우레탄, 플루오로실리콘 고무 또는 가장 전형적인 실리콘 고무를 포함하는 임의의 적절한 탄성 및 신축성의 중합체로 이루어질 수 있다. 하나의 적절한 밀폐 기포 실리콘 발포 고무는 미국, 6007-6120 엘크 그로브 빌리지, III. 이스트 데본 애비뉴 2300, 로저스 코포레이션, 고성능 발포 디비전, 비스코 재료 유닛에서 제조되는 제품 HT800이고 미국 19316 웬실바니아주 필라델피아 탈봇 세인트 4749, 스톡웰 러버 컴퍼니로부터 입수가능하며, 이는 0.79 mm의 두께를 가지고 이하의 사양을 가진다.

압축력 편향률: 25% 편향률에서 55 MPa

70 °C에서의 컴프레션 세트(compression set): < 1 %

100 °C에서의 컴프레션 세트: < 5 %

밀도: 0.32 kg/liter

장력: 310 MPa

신장률: 80 %

체적 저항률:  $10^{14}$  ohm-cm

개스킷 재료는 전형적으로 25 %의 변형률(편향률)에서 180 MPa 미만, 보다 상세하게는 120 MPa 미만, 그리고 가장 상세하게는 60 MPa 미만의 압축력을 요구한다. 개스킷 재료은 전형적으로 70 °C에서 5 % 미만, 보다 바람직하게는 3 % 미만, 그리고, 가장 바람직하게는 1 % 미만의 컴프레션 세트를 나타낸다. 개스킷 재료는 전형적으로 전기적으로 비전도성이 있다.

개스킷은 사용시 밀봉할 수 있는 임의의 적절한 비압축 두께를 가질 수 있다. 전형적으로, 개스킷의 비압축 두께는 가스 확산 층의 비압축 두께의 50 %와 300 %의 사이에, 보다 상세하게는 가스 확산 층의 비압축 두께의 80 %와 200 %의 사이에, 그리고 가장 상세하게는 가스 확산 층의 비압축 두께의 100 %와 150 %의 사이에 있다.

본 발명에 따른 막 전극 조립체는 동일자로 함께 출원된 미국특허출원 제10/294,224호에 기재된 바와 같이 연료 전지 적층체에서 사용될 수 있다.

본 발명은 연료 전지 막 전극 조립체, 적층체 및 시스템의 설계 및 제조에 유용하다.

본 발명의 다양한 수정 및 변경이 본 발명의 범위와 원리로부터 일탈함이 없이 당업자에게 명료하며, 본 발명은 상술한 예시적 실시예에 과도하게 제한되지 않은 것으로 이해하여야 한다. 각각의 공보 또는 특허가 상세하게 그리고 개별적으로 참조로 결합되어 나타난 것처럼 모든 공보와 특허가 동일한 범위로서 참조로 본 명세서에 결합되어 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

연료 전지 막 전극 조립체와 밀폐 기포 발포 고무를 포함하는 개스킷을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 실리콘을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 본질적으로 실리콘으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 4.

제1항에 있어서, 경질 정지층을 포함하지 않는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 5.

제2항에 있어서, 경질 정지층을 포함하지 않는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 6.

제3항에 있어서, 경질 정지층을 포함하지 않는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

##### 청구항 7.

제1항에 있어서, 표면 밀봉 영역을 포함하고 상기 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 본질적으로 이온 전도 막과 밀폐 기포 발포 고무 개스킷으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 실리콘을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 본질적으로 실리콘으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 10.

제1항에 있어서, 표면 밀봉 영역을 포함하고 상기 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 본질적으로 이온 전도 막과 접착제와 밀폐 기포 발포 고무 개스킷으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 실리콘을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 본질적으로 실리콘으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 표면 밀봉 영역을 포함하고 상기 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 본질적으로 촉매 코팅 막과 밀폐 기포 발포 고무 개스킷으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 실리콘을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 15.

제13항에 있어서, 상기 밀폐 기포 고무는 실리콘으로 본질적으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 16.

제1항에 있어서, 표면 밀봉 영역을 포함하고 상기 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 본질적으로 촉매 코팅 막과 접착제와 밀폐 기포 발포 고무 개스킷으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 실리콘을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 밀폐 기포 발포 고무는 본질적으로 실리콘으로 이루어진 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체.

### 요약

연료 전지 막 전극 조립체와 개스킷을 포함하는 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체가 제공되며, 여기에서 개스킷은 전형적으로 실리콘 발포 고무인 밀폐 기포 발포 고무를 포함한다. 막 전극 조립체(MEA)는 전형적으로 표면 밀봉 영역을 포함하며, 여기에서 막 전극 조립체는 주요한 이온 전도 막 층 또는 촉매 코팅 막 층과 접체제로 선택적으로 부착되는 밀폐 기포 발포 고무 개스킷으로 주로 이루어진다. 전형적으로 본 발명에 따른 개스킷식 연료 전지 막 전극 조립체는 경질 정지층을 포함하지 않는다.

### 색인어

연료 전지, 막 전극 조립체, 개스킷, 이온 전도 막, 촉매 코팅 막