(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0034189
(43) 공개일자 2008년04월18일

(51) Int. Cl.
C08J 5/22 (2006.01) *C08J 3/28* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7005334
(22) 출원일자 2008년03월04일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년03월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/030031
국제출원일자 2006년08월02일
(87) 국제공개번호 WO 2007/019157
국제공개일자 2007년02월15일
(30) 우선권주장
11/198,461 2005년08월05일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
라젠드란, 라이, 지.
미국 19707 델라웨어주 호케신 피어슨스 릿지 16
(74) 대리인
김영, 양영준

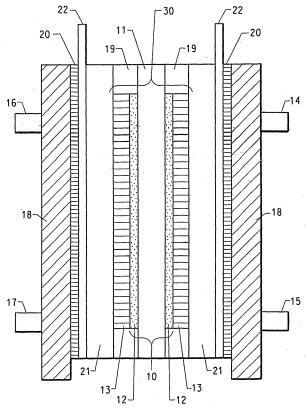
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 감소된 메탄올 투과성을 갖는 양이온 교환 막의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은, 폴리아민, 폴리비닐 아민, 및 그의 유도체들로 이루어진 군에서 선택된 고분자가 그 안에 흡입된 이오노머를 갖는 고체 고분자 전해질 막의 제조 방법을 제공하며, 여기서 상기 막은 함침 후 방사선조사된다. 본 발명은 또한 상기 고체 고분자 전해질 막을 갖는 촉매 코팅된 막 및 연료 전지를 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

a) 이오노머(ionomer)의 필름을, 폴리아민에 대한 용매에 용해된 폴리아민을 포함하는 용액으로 함침시키는 단계; 및

b) 상기 필름을 방사선조사시키는 단계

를 포함하는, 고체 고분자 전해질 막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 이오노머는 불소화된 이오노머인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리아민은 폴리비닐 아민, 아미드류, 이민, 및 이미드, 또는 그의 유도체인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 폴리아민은 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌이민인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 이오노머는 고도로 불소화된 술폰산 고분자인 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 고도로 불소화된 술폰산 고분자는 고도로 불소화된 탄소 골격, 및 식 $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$(식 중, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl, 또는 탄소수 1 내지 10의 과불소화된 알킬기에서 선택되고, a = 0, 1 또는 2임)로 표시되는 측쇄를 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 고도로 불소화된 술폰산 고분자는 퍼플루오로탄소 골격 및 식 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$로 표시되는 측쇄를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 이오노머는 단계 a)의 함침 전에 이온성 또는 산 형태인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 방사선 선량(radiation dose)은 약 1 내지 150kGy인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 폴리아민은, 단계 a) 후 필름의 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 단계 a)는 약 100℃의 온도에서 실행되는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 단계 a)는 실온에서 실행되는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 용매는 물 또는 물과 테트라히드로푸란의 혼합물인 방법.

청구항 14

제 1 항의 방법에 의해 제조된 막.

청구항 15

제 1 항의 방법에 의해 제조된 막의 표면에 형성된 전기적으로 전도성이고 촉매적으로 활성인 입자들을 함유하는 층을 포함하는 막 및 전극 어셈블리(assembly).

청구항 16

제 14 항에 있어서, 폴리아민은 폴리비닐 아민, 아미드, 이민, 또는 이미드, 또는 그의 유도체인 막.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 폴리아민은 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌이민인 막.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 이오노머는 고도로 불소화된 술폰산 고분자인 막.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 고도로 불소화된 술폰산 고분자는 고도로 불소화된 탄소 골격, 및 식 $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$(식 중, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl, 또는 탄소수 1 내지 10의 과불소화된 알킬기에서 선택되고, a = 0, 1 또는 2임)로 표시되는 측쇄를 포함하는 막.

청구항 20

제 18 항에 있어서, 고도로 불소화된 술폰산 고분자는 퍼플루오로탄소 골격 및 식 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$로 표시되는 측쇄를 포함하는 막.

청구항 21

제 14 항에 있어서, 이오노머가 가수분해 및 산 교환되는 막.

청구항 22

제 1 항의 방법에 의해 제조된 막을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 연료 전지인 전기화학 전지.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은, 고체 고분자 전해질 막을 이용하는 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cell)에 관한 것이며, 더욱 특히는 특정 고체 고분자 전해질 막 조성물들에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 애노드(anode)에 액체 또는 증기상 메탄올이 직접적으로 공급되는 연료 전지인 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)는, 상당한 기간의 시간 동안 개발되어 왔고 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Baldauf et al, J. Power Sources, vol. 84, (1999), 161-166쪽]를 참조하라. 직접 메탄올 연료 전지 또는 임의의 연료 전지에 있어, 한 필수적인 구성성분은 막 분리기이다.

<3> 이온적으로 전도성인 고분자 전해질 막 및 겔을, 이온성 펜던트(pendant) 기들을 함유하는 유기 고분자, 특히 불소화된 이오노머(ionomer), 예컨대 이. 아이. 듀퐁 드 네무아즈 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and

Company, Wilmington DE)로부터 입수가능한 나피온(Nafion)® 퍼플루오로이오노머 막으로부터 형성하는 것은 당업계에서 오랫동안 공지되어 왔다.

<4> 분리기로서 이오노머성 고분자 전해질 막을 이용하는 DMFC는 높은 메탄올 크로스오버(cross-over) (막을 통한 확산 및 전기-삼투 항력(drag)에 의한, 애노드에서 캐소드(cathode)로의 메탄올의 수송)을 나타내는 것으로 알려져 있다. 상기 메탄올 크로스오버는 연료 전지의 효율을 현저히 감소시키는 연료 누출을 본질적으로 나타낸다. 또한, 캐소드에서의 메탄올의 존재는, 메탄올 자체가 산화되면서, 캐소드 반응 키네틱(kinetic)에 간섭하고, 충분한 체적에서, 캐소드를 범람시켜 연료 전지를 전체적으로 폐쇄시킨다. 메탄올 크로스오버는, 당해 기술의 이오노머성 막에서 메탄올의 높은 용해도에 기인하여 주로 일어난다.

<5> 리 등(Li et al)의 WO 98/42037은, 배터리 내의 고분자 전해질 배합물을 개시한다. 나피온®을 갖는 폴리벤즈이미다졸류 및 기타 고분자들의 약 1:1의 농도 비율 배합물들이 개시되어 있다. 폴리벤즈이미다졸류 및 폴리아크릴아미드류의 배합물들이 바람직하다. 폴리비닐피롤리돈 및 폴리에틸렌이민이 또한 개시되어 있다.

<6> 하워드(Howard)의 WO03/034529는 폴리아민, 폴리비닐 아민, 및 그의 유도체들로 이루어진 군에서 선택된 비-불소화 비이오노머성 고분자가 내에 흡입된 불소화된 이오노머를 포함하는 고체 고분자 전해질 막을 제공한다. 하지만, 일부 경우들에서, 폴리아민은, 모체의 막 구조에 강하게 고정되어 있지 않은 경우, 막으로부터 침출(leach)될 수 있다.

<7> 문헌 [Pickup et al, Journal of the Electrochemical Society(2003), 150(10), C735-C739]은, 과산화수소 또는 철(Fe^{3+}) 산화제를 사용한 제 위치(in situ) 중합에 의해, 폴리피롤로 함침된 퍼플루오로술폰산 막을 개시한다. 상기 막은 직접 메탄올 연료 전지 내의 메탄올 크로스오버를 감소시킬 뿐 아니라, 또한 이온적 저항성도 증가시켰다.

<8> 전도성에 있어 가능한 한 적은 손실을 수반하면서, 이오노머성 막들에서의 메탄올 크로스오버를 감소시키는 수단들을 규명하는 것이 당업계에 있어 상당한 관심사이다.

발명의 상세한 설명

<9> 발명의 개요

<10> 본 발명은 이오노머의 필름을, 폴리아민에 대한 용매를 포함하는 용액으로 함침시키는 단계; 및 상기 필름을 방사선조사시키는 단계를 포함하는, 고체 고분자 전해질 막의 제조 방법에 관한 것이다.

<11> 본 발명의 한 양태에서, 이오노머는 불소화된 이오노머이다.

<12> 본 발명의 또 다른 양태는 상기된 방법에 의해 제조된 막이다.

<13> 본 발명의 기타 양태들은, 상기된 방법에 의해 제조된 막의 표면에 형성된 전기적으로 전도성이고 촉매적으로 활성인 입자들을 함유하는 층을 포함하는 막 및 전극 어셈블리(assembly), 상기된 방법에 의해 제조된 막을 포함하는 전기화학 전지, 및 상기된 방법에 의해 제조된 막을 포함하는 연료 전지를 포함한다.

실 시 예

<76> 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 정의된다. 이들 실시예들은, 본 발명의 바람직한 구현예들을 나타내지만, 단지 설명을 목적으로만 제시되는 것으로 이해되어야 한다. 상기 논의 및 이들 실시예들로부터, 당업자는 본 발명의 본질적 특성들을 명백히 할 수 있고, 본 발명의 취지 및 범주를 벗어남이 없이, 이들이 다양한 용도 및 조건들에 적응되도록 본 발명의 다양한 변경들 및 수정들이 이루어질 수 있다.

<77> 실시예 1

<78> 8"×8" 샘플의 7mil의 산 형태의 시판 나피온® 막(N117, H^+ 형태, 이. 아이. 듀퐁 드 네무아즈 앤드 컴퍼니, 윌밍튼, 델라웨어주)를 지퍼-록(zip-lock) 백에 위치시켰다. 87.7g의 물 및 87.7g의 테트라히드로푸란(THF)(알드리치 케미칼즈(Aldrich Chemicals))에 용해된 분자량이 1,300,000g인 폴리비닐피롤리돈(PVP)(알드리치 케미칼즈) 1.39g을 함유하는 혼합물을 제조하고, 상기 나피온® 막을 함유하는 지퍼-록에 부었다. 백의 지퍼를 채우고, 편평한 표면에 위치시키고, 상기 혼합물을 막에 균일하게 도포했다. 실온에서 2 시간 동안 막이 상기 혼합물과 접촉되도록 유지시켰다. 막이 혼합물과 확실히 접촉되도록 하기 위해, 매 30분 마다 백을 거꾸로 뒤

집고 평활하게 한다. 2시간 후, 막을 꺼내어 15분 동안 공기 건조시키고, 이어서 추가로 밤새 매달아 건조시켜, 잔류 용매를 퇴출시켰다. 다음날, 이를 70℃의 진공 오븐에서 약 1시간 동안 N_2 퍼지로 추가 건조시켰다. 건조된 샘플을, 4개의 조각들로 절단하고 이를 샘플 1, 2, 3, 및 4로 표지했다. 2개의 샘플은 각각 2개의 별도의 알루미늄 차폐 팩에 적재되어, 건조 상자에 위치되었다. 상기 차폐 팩들은 건조 상자에서 수 시간 동안 N_2로 추가적 퍼지되고, 최종적으로 백 봉합기(임펄스 실러(Impulse Sealer), 타입 AIE-300C, 아메리칸 인터내셔널 일렉트릭(American International Electric))를 사용하여 봉합되었다.

<79> 다음날, 봉합된 팩들을 건조 상자에서 제거하여 드라이 아이스로 채워진 컨테이너에 저장되었다. 상기 샘플들은 e-빔 공급원(4.5MV, 25㎃ 빔 전류)으로 보내졌다. 샘플 1 및 2를 함유하는 팩들은 총 20Kgy(10 KGy의 2회 통과)로 처리되고, 샘플 3 및 4를 함유하는 팩은 총 40Kgy(20 KGy의 2회 통과)로 처리되었다. 조사량은 장비 판매처(E-빔 서비시즈, 인코퍼레이티드, 크랜버리, 코네티컷(E-beam Services, Inc. Cranbury, CT))에서 필름 선량측정 기술에 의해 확인되었다. 가열 제어를 위해 e-빔 선량 동안, 샘플들을 드라이 아이스에 유지시켰다. Al 팩들 내에서 처리된 샘플들을 드라이 아이스로 채워진 컨테이너에서 밤새 저장하고, 다음날 70℃의 오븐에서 적어도 1시간 동안 가열했다. 이어서, Al 팩들을 개봉하여 샘플들을 꺼냈다. 이들을 15% KOH/물 혼합물에서 70℃에서 약 45분 동안 추가 처리하고, 물로 2회 헹구고, 이어서 10% HNO_3 혼합물에서 45분 동안 침지시켰다. K^+ 이온들이 막 내의 H^+로 모두 대체되는 것을 확실히 하기 위해 상기 단계를 2회 반복했다. 이들을 탈이온수를 사용하여 2회 추가적 헹굼하고, 물의 pH가 중성에 가까워짐을 나타낼 때까지 각각 45분 동안 물과 접촉시켰다. 촉매를 최종 막에 부착한 후, 연료 전지들 내에서 시험하였다.

<80> 2개의 대조군 샘플들을 또한 상기된 바와 같이 제조했다. 대조군 샘플 A는 e-빔 처리되지 않은 니트(neat) N117 막(무-PVP)이었다. 대조군 샘플 B는, 상기된 바와 같이 제조된, PVP를 가지나 e-빔 처리되지 않은 N117 막이었다.

<81> 최종 막들은 모두, 하기된 CCM(촉매 코팅된 막) 제작에 사용되고 연료 전지들에서 시험되었다.

<82> 촉매 코팅된 막(CCM) 제조 절차:

<83> 방사선조사 후, 촉매 층을 필름의 각 면에 적용하고, U.S. 특허 제5,330,860호에 기재된 방법들을 사용하여 가수분해하였다. 이들 막-전극 어셈블리들은 캐소드 및 애노드 면들 각각에 대략 4.0 mg Pt/㎠의 최종 촉매 적재량을 가졌다. 애노드 촉매는 Pt-Ru 블랙(black)이고, 캐소드 촉매는 Pt 블랙이며, 양 모두는 존슨 매티, 런던, 영국(Johnson Matthey, London, England)에서 구매되었다.

<84> 캐소드 촉매 분산액을, 80ml 1.0-1.25㎛ 지르코니아 연마 매질을 함유하는, 아이거 머쉬너리 인코퍼레이티드(Eiger Machinery Inc.), 그레이슬래이크(Grayslake), IL 60030 제조의, 아이거® 비드 밀(bead mill)에서 제조한다. 105g 백금 블랙 촉매 분말 및 336g의 3.5 중량% 나피온® 용액(상기 용액에 사용된 고분자 수지는 보통 930EW 고분자이고, 술포닐 플루오라이드 형태임)을 혼합하여 상기 밀로 충전하고, 2 시간 동안 분산시켰다. 재료를 밀로부터 인취하여, 입자 크기를 측정했다. 입자 크기가 1-2㎛ 하에 존재하고, %고형물이 26% 범위임을 보장하기 위해 잉크를 시험했다. 이. 아이. 듀퐁 드 네무아즈 앤드 컴퍼니, 윌밍튼, 델라웨어주가 제조한 3mil 두께 캅톤(Kapton)® 폴리이미드 필름의 10㎝×10㎝ 조각상에, 치수 5㎝×5㎝(25㎠의 총 면적이 되도록)로 촉매 잉크를 압출하여, 촉매 전사를 제조했다. 5mil(125㎛)의 습식 코팅 두께는 보통 4 내지 5mg Pt/㎠ 최종 CCM에 4 내지 5mg Pt/㎠ 촉매 적재량을 결과로 한다. 촉매 분산액에서, 백금 블랙 촉매가 1:1 원자 비 백금/루테늄 블랙 촉매 분말로 대체된 것을 제외하고는, 상기와 유사한 절차를 사용하여 애노드 전사가 제조되었다. CCM을 전사 이동 방법을 사용하여 제조했다. CCM 제조를 위해 H^+ 형태의 막들(4"×4")(10.16㎝×10.16㎝)을 사용했다. 상기 막을 애노드 촉매 코팅된 전사 및 캐소드 촉매 코팅된 전사 사이에 끼워넣었다. 두 전사들 상의 코팅들이 서로 기록되며 막을 향하게 위치되는 것을 보장하기 위해 주의를 기울였다. 전체 어셈블리는 두 개의 미리 가열된 액압 프레스(hydraulic press) 판들(160℃) 8"×8"(20.32㎝×20.32㎝) 사이에 도입되며, 상기 프레스 판들은 6000 lbs(41 MPa)의 압력에 도달할 때까지 재빨리 함께 다루어졌다. 샌드위치 어셈블리를 압력 하에 ~2분 동안 유지시키고, 이어서 상기 프레스를 동일한 압력 하에 ~2-3분 동안 냉각시켰다(즉, <60℃의 온도에 도달할 때까지). 이어서, 압력을 주변 조건들 하에 이완시키고, 어셈블리를 프레스로부터 제거하고, 캅톤® 필름들을, 촉매 코팅이 막으로 이동된 것을 나타내는 막의 상부로부터 서서히 벗겨내었다. CCM을 수-트레이(tray)에 침지시키고(막이 완전하게 습윤되는 것을 보장하기 위해), 저장 및 이후의 사용을 위해 지퍼 백으로

조심스럽게 옮겼다.

<85> CCM의 화학적 처리

<86> 촉매 층 내의 이오노머를 $-SO_2F$ 형태에서 양자 $-SO_3H$ 형태로 전환하기 위해, CCM들을 화학적으로 처리했다. 이는 가수분해 처리, 이어서 산 교환 절차를 필요로 한다. CCM들의 가수분해는 20 중량% NaOH 용액에서, 30분 동안 80℃에서 실행된다. 상기 CCM들을 듀퐁 제조의 테플론(Teflon)® 메쉬 사이에 배치하고, 용액에 위치시킨다. 상기 용액을 교반하여, 균일한 가수분해를 확실히 한다. 조(bath) 내에서 30분 후, CCM들을 제거하여, 신선한 탈이온(DI) 수로 완전히 헹구어 모든 NaOH를 제거했다.

<87> 이전 단계에서 가수분해된 CCM들의 산 교환이 45분 동안 65℃의 조 온도의 15 중량% 질산 용액에서 수행되었다. 용액을 교반하여, 균일한 산 교환을 확실히 한다. 상기 절차를 15 중량% 질산 용액을 함유하는 제 2의 조 내에서, 다시 45분 동안 65℃에서 반복했다.

<88> 이어서, CCM들을 흐르는 DI 수에서 15분 동안 실온에서 헹구어, 모든 잔류 산을 확실히 제거하고, 최종적으로 65℃의 수조에서 30분 동안 헹구었다. 이어서, 이들을 습식 포장하고 표지하였다. CCM은 미-처리 나피온® 117 또는 처리된 나피온® 과불소화된 이온 교환 막을 포함하고; 전극들은, 애노드 면 상의 백금/루테늄 블랙 촉매 및 나피온® 바인더 및 캐소드 면 상의 백금 블랙 촉매 및 나피온® 바인더로부터 제조된다.

<89> 표1에 열거된 처리 및 미-처리, 7mil 나피온® 막들을, 도 1에 묘사된 유형의 막 전극 어셈블리 30(MEA)을 이용하는 전지에서의 연료 전지 성능에 대해 평가했다. 상기된 바와 같이 제조된 촉매 코팅된 막 10(CCM)을 GDB 탄소 천들 13을 사용하여, 단일 전지 하드웨어(퓨얼 셀 테크놀로지스 인코퍼레이티드, 뉴멕시코(Fuel Cell Technologies Inc., NM)에서 구입)에 느슨하게 부착했다. 상기 탄소 천들은 미소공성 층들로 양면 코팅되며, 한 면이 다른 한 면보다 두껍게 코팅되고, 더욱 두껍게 코팅된 면이 Pt 블랙 전극을 향한다. 단일 전지 하드웨어의 활성 면적은 25㎠이었다. CCM 위의 촉매 코팅된 면적을 GDB가 확실히 커버하도록 주의를 기울였다.

<90> CCM 막의 노출 영역을 커버하는 모양으로 절단된, 유리 섬유 강화된 실리콘 고무 개스킷(19)(푸란(Furan)- 타입 1007, 스톡웰 러버 컴퍼니(Stockwell Rubber Company)에서 구입)을, CCM/GDB 어셈블리의 어느 한 면에 위치시키고, GDB 및 개스킷 재료의 중첩을 피하기 위해 주의를 기울였다. 전체 샌드위치 어셈블리는 25㎠ 표준 단일 전지 어셈블리(퓨얼 셀 테크놀로지스 인코퍼레이티드, 로스 알라모스, 뉴멕시코에서 구입)의 애노드 및 캐소드 흐름 장 흑연 판들(21) 사이에서 조립되었다. 도 1에 나타낸 단일 전지 어셈블리에는 또한 애노드 주입구(14), 애노드 배출구(15), 캐소드 기체 주입구(16), 캐소드 기체 배출구(17), 타이 로드(보이지 않음)들을 사용하여 함께 연결된 알루미늄 말단 블록들(18), 전기적 절연 층(20), 및 금 도금된 전류 집전체들(22)이 장착된다. 단일 전지 어셈블리의 외부 판들에서 볼트들(보이지 않음)은 1.5 ft.lb의 토크(torque)에 대한 토크 렌치(wrench)를 사용하여 조여졌다.

<91> 단일 전지 어셈블리(도 2에서 40으로 지정됨)는 이어서 연료 전지 시험 장치에 연결되며, 이의 도식적 설명은 도 2에 나타낸다. 시험 장치 내의 구성체들은 캐소드 기체로서 사용하기 위한 공기의 공급체(41); 연료 전지로부터의 전력 산출을 조절하기 위한 로드 박스(load box)(42); 공급 애놀라이트(anolyte) 용액을 보유하기 위한 MeOH 용액 탱크(43); MeOH 용액이 연료 전지로 진입하기 전에 이를 사전-가열하기 위한 히터(44); 원하는 유량으로 연료 전지에 애놀라이트 용액을 공급하기 위한 액체 펌프(45); 전지로부터의 애놀라이트 배출물을 실온으로 냉각시키기 위한 콘덴서(46), 사용된 애놀라이트 용액을 수집하기 위한 수집 병(47), 및 이를 통해 소모된 기체들 및 물이 제거되는 배기구(48)를 포함한다. 조립된 단일 전지를 아빈 인스트루먼츠(Arbin Instruments)에서 구입한 배터리 사이클러(battery cycler)(아빈 인스트루먼츠, 모델 BT 2000, 컬리지 스테이션(College Station), TX 77845)에 부착한다.

<92> 1M 메탄올의 수성 용액을 애노드 면으로 통과시키고, 주변압 건조 공기를 실온에서 캐소드 면으로, 4 및 3 메탄올 화학양론적 비로 각각 통과시켰다. 상기 전지를 70℃로 가열했다. 0 내지 315 mA/㎠의 전지 방전(전지로부터의 전류 인취)에 의해 연료 전지 성능을 측정하고, 전지 전압을 기록했다. 또 다른 성능 척도인, 전지 전력 밀도(W/㎠)를 방정식 전력 밀도=전지 전류 밀도×전지 전압으로부터 계산했다.

<93> 40 및 60℃에서 전지의 애노드 면에 1.55cc/분 1M MeOH/물 혼합물을 그리고 전지의 캐소드 면에 255cc/분 건조 질소를 공급함으로써, 문헌 [X. Ren et al(Methanol Cross-over in Direct Methanol Fuel Cells, The First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 1995: The Electrochemical Society

95-23: p.284-298)]에 의해 기술된 방법을 사용하여, 메탄올 크로스오버를 측정했다.

<94> 상기 시험 프로토콜을 사용하여 수득된 결과들의 요약은 표 1에 상세된다. e-빔 처리된 본 발명의 막들에 대한 평균 전력 밀도가, 양 모두의 대조군 막들에 대해, 0.4V에서 6.7% 감소되고, 0.45V에서 16.6% 증가되었음이 관찰될 수 있다. 본 발명의 막들에 대한 평균 메탄올 크로스오버가, 미-처리된 N117 막에 대해 40℃에서 67% 그리고 60℃에서 66% 감소되었고, 미-처리된 N117/PVP 막에 대해 40℃에서 40% 그리고 60℃에서 41% 감소되었음이 관찰될 수 있다.

표 1

<95>

전력 밀도 & 메탄올 크로스오버 자료						
샘플 #	막 설명	E-빔 조사량, KGy	70℃에서의 전력 밀도 (mW/㎠)		개방 회로 전압에서 MeOH 크로스오버 (mW/㎠)	
			@0.4V	@0.45V	@40℃	@60℃
대조군 A	N117-대조군	0	67.4	48	78.7	90.9
대조군 B	N117/PVP 미-처리	0	67.1	47	43.5	53
1	N117/PVP	40	58.9	48.7	32.9	39.7
2	N117/PVP	40	64.9	60.8	27.5	37.5
3	N117/PVP	20	72.8	66.1	22.6	26.2
4	N117/PVP	20	55.1	48.3	20.8	21.6

<96> 실시예 2

<97> 샘플 1, 2, 및 3 그리고 대조군 샘플 A 및 B를 사용하여 또 다른 세트의 연료 전지 자료를 생성하는데 상기된 것과 동일한 전지가 사용되었다. 이번에는, 전지를 60℃로 가열하고, 애노드에 1.55cc/분의 1M MeOH/물 혼합물을 공급하고, 캐소드에 255cc/분의 건조 공기를 공급했다. 3.75A의 전지 전류를 상기 전지로부터 인취하고, 전지 전압을 관찰했다. 메탄올 크로스오버는 대조군 A & 대조군 B 샘플과 교하여 각각 41% 및 25% 감소한 한편, 전력 밀도는 10% 및 8.2% 감소하였다.

도면의 간단한 설명

<14> 도 1은 단일 전지 어셈블리의 개략도이다.

<15> 도 2는 연료 전지 시험 장치의 개략도이다.

<16> 발명의 상세한 설명

<17> 본 발명은, 이오노머의 필름을 적합한 용매에 용해된 폴리아민을 포함하는 용액으로 함침시키는 단계; 및 상기 필름을 방사선조사시키는 단계를 포함하는, 고체 고분자 전해질 막의 제조 방법에 관한 것이다. 보통, 총 방사선 선량(radiation dose)은 1 내지 150 KGy의 범위이다. 상기 폴리아민은, 함침 이전이 아닌 함침 후, 막 내에 가능하게는 가교에 의해 고정됨으로써, 상기 폴리아민의 이오노머에 대한 보유를 개선한다. 상기 방법에 의해 제조된 막은 전기화학 전지들, 특히 연료 전지들에 유용하며, 존재하는 경우, 전도성 및 그에 따른 전력 밀도(power density)에서의 비교적 소규모의 손실로, 직접 메탄올 연료 전지에서의 메탄올 투과성 감소를 제공한다는 것이 밝혀졌다.

<18> 이오노머성 고분자 전해질 막을 갖는 유형의, 당업계에 공지된 임의의 직접 메탄올 연료 전지가 본 발명에서 이용될 수 있다. 해당 이오노머성 막을, 본 발명의 교시에 따라 제조된 이오노머를 포함하는 막으로 치환함으로써, 본 발명의 효용들이 실현된다.

<19> 당업자는 상기 필름 또는 시트 구조가, 다중층 필름 또는 시트 구조에 있어 접착 또는 기타 기능성 층으로서, 포장, 비-전기화학적 막 적용들에서 그리고 전기화학 밖의 고분자 필름들 및 시트들에 대한 기타 통상적인 적용들에서, 유용성을 가질 것임을 이해할 것이다. 연료 전지 분야에서 통상 사용되는 기술 용어인, 용어 "막"은, 동일한 물품들을 지칭하지만, 보다 범용되는 기술 용어들인 용어들 "필름" 또는 "시트"와 동의어이다.

<20> 폴리아민류

<21> 본 발명의 목적들에 대해, 용어 "폴리아민"은, 폴리알킬렌이민류에서와 같이 골격에, 또는 폴리비닐 아민류에서와 같이 펜던트 기에 혼입된, 단량체 단위체 내의 아민 관능성을 갖는 고분자들에 관한 것이다. 아민 관능성을 함유하는 펜던트 기는 선형 또는 환식일 수 있고, 기타 관능성들로 치환될 수 있다. 용어 "폴리아민"은 폴리아민류, 폴리아미드류, 폴리이민류, 폴리이미드류, 및 그의 유도체들, 및 폴리비닐 아민류, 아미드류, 이민류, 및 이미드류, 및 그의 유도체들로서 다양하게 공지된 고분자들을 포괄하는데 이용될 것이다. "그의 유도체들"이란, C-N(-R)-C를 의미하고, 여기서 R은 R'-C(=O)-; R'SO_2-이며; 여기서 R 또는 R'은 탄소수 1 내지 16, 더욱 전형적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬, 및 탄소수 6 내지 20, 더욱 전형적으로 탄소수 6 내지 8의 아릴이다. 본 발명의 한 구현예에서, 폴리아민은 폴리비닐피롤리돈(PVP) 또는 폴리에틸렌이민(PEI)이다. 저-분자량 올리고머류를 포함하는, 임의의 고분자 분자량이 본 발명에 사용될 수 있다. 한 구현예에서, 고분자는 적어도 2000의 분자량을 갖는다.

<22> 이오노머

<23> 당 기술의 실시에 따라, 본 발명에서, 용어 "이오노머"는 말단 이온성 기를 갖는 펜던트 기를 가지는 고분자성 재료를 지칭하는데 사용된다. 말단 이온성 기는, 연료 전지의 제작 또는 제조의 중간 단계에서 조우될 수 있는 산 또는 이의 염일 수 있다. 전기화학 전지의 적절한 작동은 이오노머가 산 형태일 것을 요구할 수도 있다. 고분자는 따라서 방사선조사 전 또는 후에, 가수분해 및 산 형태로 산 교환될 수 있다.

<24> 본 발명의 실시에 적절한 이오노머는, 막에 걸쳐 양자들을 수송할 수 있는 양이온 교환 기들을 갖는다. 양이온 교환 기들은 술폰, 카르복실, 보론, 포스폰, 이미드, 메타이드, 술폰이미드 및 술폰아미드 기들로 이루어진 군에서 선택될 수 있는 산들이다. 보통, 이오노머는 술폰산 및/또는 카르복실산 기들을 갖는다. 양이온 교환 기들이 도입된, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 스티렌-디비닐벤젠, 알파, 베타, 베타-트리플루오로스티렌 등의 이오노머성 유도체들을 포함하는, 다양한 공지의 양이온 교환 이오노머들이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시에 유용한 알파, 베타, 베타-트리플루오로스티렌 고분자들은 U.S. 특허 제5,422,411호에 개시되어 있다.

<25> 한 구현예에서, 이오노머는 불소화된다. 용어 "불소화된 이오노머"는, 말단 이온성 기, 바람직하게는 술폰산 또는 술포네이트 염을 갖는 불소화된 펜던트 기를 소유하는 단량체 단위체들을 적어도 8 몰%, 더욱 전형적으로 적어도 14 몰% 갖는 이오노머들을 의미한다. 본 발명의 사용에 적합한 이오노머에 대한 "고분자성 전구체"는, 당업계에 널리 공지된 방법들에 따라 알칼리 조건들 하에 가수분해 처리될 때, 술포네이트 염으로 전환되고, 술폰산으로 추가적 산 교환되는, 술포닐 플루오라이드 말단-기를 포함하는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에 적합하며 상업적으로 범용되는, 널리 공지된 소위 불소화된 이오노머 막들은, 이. 아이. 듀퐁 드 네무아즈 앤드 컴퍼니, 윌밍튼, 델라웨어주로부터 입수가능한 나피온® 퍼플루오로이오노머 막들이다. 나피온®은, U.S. 특허 3,282,875에 개시된 바와 같이, 테트라플루오로에틸렌(TFE)과 퍼플루오로(3,6-디옥사-4-메틸-7-옥텐 술포닐 플루오라이드)의 공중합에 의해 형성된다. 기타 널리 공지된 퍼플루오로이오노머 막들은, U.S. 특허 4,358,545에 개시된 바와 같이, TFE와 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐 술포닐 플루오라이드)의 공중합체들이다. 이렇게 형성된 공중합체들은, U.S. 특허 3,282,875에 개시된 바와 같이, 보통 적합한 수성 염기에의 노출에 의한, 가수분해에 의해, 이오노머성 형태로 전환된다. 리튬, 나트륨 및 칼륨은 모두 상기 인용된 이오노머들에 대한 적절한 양이온들로서 당업계에 널리 공지되어 있다.

<27> 본 발명에 적절한 당업계에 공지된 기타 불소화된 이오노머 막들은 WO 9952954, WO 0024709, WO 0077057, 및 U.S. 특허 6,025,092에 기재된 것들이다.

<28> 본 발명의 한 구현예에서, 불소화된 이오노머는 고도로 불소화된 술폰산 고분자이다. 용어 "고도로 불소화된"은 할로겐 및 수소 원자들의 전체 수의 적어도 90%가 불소 원자들임을 의미한다. 또 다른 구현예에서, 고분자는 과불소화되며, 이는, 골격 상에서, 할로겐 및 수소 원자들의 전체 수의 100%가 불소 원자들임을 의미한다.

<29> 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고도로 불소화된 술폰산 고분자는, 고분자 골격 및 상기 골격에 부착된 순환 측쇄들을 포함하며, 상기 측쇄들은 술포닐 플루오라이드 기들(-SO_2F)을 가진다. 예를 들어, 제 1 불소화 비닐 단량체 및 술포닐 플루오라이드 기를 갖는 제 2 불소화 비닐 단량체의 공중합체들을 사용하는 것이 바람직하다. 가능한 제 1 단량체들은 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리딘 플루

오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 가능한 제 2 단량체들은 술포닐 플루오라이드 기를 갖는 다양한 불소화 비닐 에테르류를 포함한다.

<30> 본 발명에의 사용을 위한 또 다른 구현예는, 고도로 불소화된 탄소 골격, 및 식 $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$(식 중, R_f 및 R'_f 는 독립적으로 F, Cl 또는 탄소수 1 내지 10의 과불소화된 알킬기에서 선택되고, a = 0, 1 또는 2임)로 표시되는 측쇄를 갖는 고도로 불소화된 고분자들을 포함한다. 기타 구현예들은, 예를 들어, U.S. 특허 4,358,545 및 4,940,525에 개시된 고분자들을 포함한다. 상기 고분자는 또한 퍼플루오로탄소 골격 및 식 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$로 표시되는 측쇄를 포함한다. 이러한 유형의 고분자들은 U.S. 특허 3,282,875에 개시된다.

<31> 술포닐 플루오라이드 형태의 고도로 불소화된 술폰산 고분자는 열가소성이며, 이는, 통상의 용융 압출 기법들에 의해 상기 방법에서의 사용을 위한 막 또는 필름을 제조하는데 유리하다. 적절한 용매들을 사용한 용액 필름 주조 기법들이 또한 사용될 수 있다.

<32> 원한다면, 상기 막은 2종의 고분자들, 예컨대 이온 교환 용량이 상이한 2종의 고도로 불소화된 고분자들의 적층체일 수 있다. 그러한 필름들은 2종의 막들을 적층시키거나, 2종의 고분자 층들을 사용하여 필름을 공-압출함으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 적층체 구성체들 중 하나 또는 양 모두는 용액 또는 분산액으로부터 주조될 수 있다. 막이 적층체인 경우, 추가적 양이온 교환 고분자 내의 단량체 단위체들의 화학적 본질은 독립적으로, 제 1 양이온 교환 고분자의 유사 단량체 단위체들의 본질과 동일하거나 상이할 수 있다.

<33> 막의 두께는 특별한 전기화학 전지 적용에 대해 필요에 따라 변경될 수 있다. 보통, 막의 두께는 약 250㎛ 미만, 더욱 전형적으로 약 25㎛ 내지 약 175㎛의 범위이다.

<34> 상기 막은 기계적 물성들의 개선 목적들을 위해, 비용 감소 및/또는 기타 이유들로 인하여, 다공성 지지체를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 막의 다공성 지지체는 광범위한 구성성분들로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 다공성 지지체는 탄화수소, 예컨대 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 상기 재료들의 공중합체들 등으로부터 제조될 수 있다. 과할로겐화 고분자들, 예컨대 폴리클로로트리플루오로에틸렌이 또한 사용될 수도 있다.

<35> 열적 및 화학적 분해에 대한 내성을 위해, 상기 지지체는 고도로 불소화된 고분자, 가장 바람직하게는 과불소화된 고분자로 제조되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 다공성 지지체를 위한 고분자는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 테트라플루오로에틸렌과 $CF_2=CFC_nF_{2n+1}$(n=1 내지 5) 또는 $(CF_2=CFO-(CF_2C(CF_3)FO)_mC_nF_{2n+1}$(m=0 내지 15, n=1 내지 15)의 공중합체의 미소공성(microporous) 필름일 수 있다.

<36> 지지체 층으로서 사용에 적절한 미소공성 PTFE 필름들 및 시트가 공지되어 있다. 예를 들어, U.S. 특허 3,664,915는 적어도 40% 공극들을 갖는 단축 연신된 필름을 개시한다. U.S. 특허 3,953,566, 3,962,153 및 4,187,390는 적어도 70% 공극들을 갖는 다공성 PTFE 필름들을 개시한다.

<37> 대안적으로, 다공성 지지체는 평직, 바스켓직(basket weave), 익조직(leno weave) 또는 기타 등과 같은 다양한 짜임들을 사용하여 제직된, 상기 논의된 고분자들의 섬유로부터 제조된 직물일 수 있다.

<38> 코팅이 지지체의 내부 세공들을 통해 분포될 뿐 아니라 외부 표면에도 존재하도록, 양이온 교환 고분자를 지지체에 코팅함으로써 다공성 지지체를 사용하여 필름이 제조될 수 있다. 이는, 함침 조건들 하에 지지체의 고분자에 유해하지 않으며 지지체 상에 얇고 균일한 양이온 교환 고분자 코팅을 형성시킬 수 있는 용매를 사용하여, 술포닐 플루오라이드 형태로 양이온 교환 고분자를 갖는 용액으로, 상기 다공성 지지체를 함침시킴으로써 달성될 수 있다. 함침에 대한 대안으로서 또는 이에 부가하여, 이온 교환 고분자의 얇은 필름들이 다공성 지지체의 한쪽 또는 양쪽 면에 적층될 수 있다. 다공성 지지체의 함침으로 제조된 필름의 경우, 얇은 필름의 적층은, 필름에 대규모의 세공들이 남아있는 경우 일어날 수 있는, 막을 통한 벌크 흐름을 방지하는데 유리하다.

<39> 방법의 상세 설명

<40> 적절한 용매 또는 용매들의 혼합물에 용해된 폴리아민의 용액으로 이오노머 필름을 함침시킴으로써 막을 제조한다. "폴리아민"이란 또한 1종 이상의 폴리아민의 혼합물을 의미한다. 폴리아민에 대한 용매는 그 안에 충분한 양의 폴리아민 또는 그의 유도체들이 용해될 수 있고, 폴리아민, 폴리비닐 아민, 또는 유도체들, 또는 불소화된 이오노머에 해롭지 않은 임의의 것이다. 용매는 단일 용매 또는 용매들의 혼합물일 수 있다. 한 구현예에서, 용매, 또는 혼합물 내의 용매들 중 하나는 또한 이오노머에 대한 팽윤제(swelling agent)로서 기능한다.

상기 용매는 보통 물, 알코올, 또는 에테르 중 하나 이상을 포함한다.

<41> 흡입 또는 흡수로서도 알려진 함침은 폴리아민의 일부가 이오노머 필름에 흡수되거나 이로 취하여지는 것을 의미한다. 함침은, 필름 내에 필요한 농도의 폴리아민이 축적되기에 충분한 시간의 기간 동안 폴리아민에 대한 용액에 필름을 침지시킴으로써 수행된다. 함침 후, 폴리아민은, 전형적으로 필름의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 25 중량%, 더욱 전형적으로 약 0.1 내지 약 10% 또는 약 0.1 내지 약 5%의 양으로 존재할 수 있다.

<42> 또 다른 구현예에서, 상기 고분자는, 이오노머 필름을 해당 단량체 또는 저-분자량 올리고머의 용액으로 함침시킴으로써 제 위치 형성될 수 있다. 중합은 방사선조사 단계의 이전 또는 도중에 일어날 수 있다.

<43> 한 구현예에서, 용매는 물 또는 테트라히드로푸란(THF)과 물의 혼합물이다. 폴리아민, 폴리비닐 아민, 또는 유도체를 THF/H_2O 혼합물에 용해시키고, 이어서 미리 형성된 이오노머의 막을 수 시간까지의 기간 동안 용액 내에 침지시켜, 이오노머 내의 폴리아민 고분자의 목적하는 수준을 달성한다.

<44> 함침이 수행되는 온도는 많은 요인들, 예컨대 이오노머 막의 두께, 상기 용액 혼합물 내에서 비-이오노머성 고분자의 목적하는 농도, 용매의 선택, 및 막 내의 비-이오노머성 고분자의 표적량에 따라 변할 수 있다. 상기 방법은 용매의 동결점 초과 그리고 전형적으로 100℃ 이하의 임의의 온도; 더욱 전형적으로 70℃ 이하에서 또는 실온에서 실행될 수 있다.

<45> 필름을 함침시킨 후, 상기 필름을 건조하고 방사선조사시킨다. "방사선조사"란, 상기 필름을, 이온화 방사선, 예컨대 이들에 한정되는 것은 아니지만, 감마 방사선, 전자 빔(electron beam) 방사선으로서도 알려진 베타 방사선, 및 x-선으로 처리하는 것을 의미한다.

<46> 바람직하게는, 스파크 비-생성 이온화 방사선의 공급원이 이용된다. 이러한 유형의 방사선의 공급원들은, 이들에 한정되는 것은 아니지만, (1) 감마 공급원들, 예컨대 Co-60 및 Cs-137, (2) 베타 공급원들(종종 전자 빔 가속기 또는 선형 가속기로서 언급됨), 및 (3) x-선들을 포함한다. 이온화 방사선은 방사선조사되는 재료에서 자유 라디칼을 생성한다. 생성되는 자유 라디칼의 거동은 흡수 매질의 성질에 의해 결정된다. 이들 3종의 공급원들 사이의 주요 차이점은 방사선이 방사선조사되는 재료를 통해 움직이는 방식이다.

<47> 감마 방사선의 가장 일반적인 공급원은 Co-60 및 Cs-137이다. Co-60은 비-방사성 Co를 로드(rod) 또는 막대(bar)로 예비 성형하고, 이어서 이들을 핵 발전소에서 생성되는 중성자들과 같은 중성자 공급원으로 처리함으로써 제조된다.

<48> 감마 방사선은 완전 구체로 방출되며, 방사선조사 전체가 이용되려면, 표적 재료가 공급원을 완전하게 둘러싸는 것을 요구한다. 감마 방사선은 재료 내에서 움질일 때 대수 기준으로 흡수된다. 재료 내에서 더욱 균일한 선량을 얻기 위해, 양면 노출이 사용될 수 있지만, 클로르알칼리 막과 같은 비교적 얇은 재료에 대해서는 필요하지 않다. 감마 선들은 보다 양호한 침투에 대한 주요 이점을 갖지만, 얇은 막들의 방사선조사시 이는 덜 중요하다.

<49> 방사성 공급원들의 주요 단점들은 (1) 높은 유지 비용(공급원 재료의 교환), (2) 극도의 안전 예방책에 대한 요구, (3) 비교적 낮은 선량 비율, 및 (4) 고도로 방사성인 물질들의 수송, 저장 및 폐기에 관련된 문제점들이다. 또한, 방사성 붕괴는 제어(개시 및 종결)될 수 없기 때문에, 시설은 높은 효율을 실현하기 위해 연속적으로 작동되어야 한다.

<50> 금속을 포격(bombard)하는데 고-에너지 전자들이 사용될 때, x-선이 생성된다. x-선 공급원의 효율은 표적의 분자 또는 원자량에 의해 그리고 전자들의 에너지(가속 전압)에 의해 결정된다. 표적 재료의 분자량이 높을수록, 효율이 극대화된다. 효율은 또한 가속 전압에 비례한다. x-선의 침투 특성들은 감마 선들의 것들보다 5-20% 크다.

<51> 베타 방사선의 공급원은 전자 빔 가속기이다. 전자들은 (1) 높은 DC 전압, (2) 전기적 펄스(pulse), (3) 자기적 펄스, 또는 (4) 이들 세 가지의 조합에 의해 가속화될 수 있다. 절연 코어(core), 공진 변압기인, 콕크로프트-월튼(COCKCROFT-WALTON), 다이나미트론(DYNAMITRON)(진동자에 결합된 한 벌의 캐스케이드 정류기들(cascade rectifier)에 의해 발생된 고-전압), 클리스트론(KLYSTRON)(진공된 전자 빔 발생기) 및 라이낙(linac)이, 고-전압의 생성 기법에 주어진 명칭들 중 일부이다. 재료 내의 고-에너지 전자들의 흡수는 빔 하의 단일 경로를 사용시 1.4의 최대 대 최소 선량 비에 대해, 90%의 빔 에너지가 사용될 수 있는 것이다.

<52> 전자 빔 가속기들의 주요 이점들은, (1) 고-전력 및 고-처리량, (2) 비교적 낮은 단위체 비용, (3) 고-선량 비

율, 및 (4) 내재적 안전성이다. 또한, 전자 가속기들의 작동을 멈출 수 있기 때문에, 시설을 연속적으로 가동시킬 필요가 없다. 전자 빔 가속기들의 주요 단점들은, 5 메가래드(megarad) 공급원에 대하여, 수중에서 약 2.1㎝인, 비교적 작은 침투이다. 이는, 얇은 막들의 방사선조사에 대해 중요한 단점은 아니다. 따라서, 본 발명에 대해, 전자 빔 가속기들은 바람직한 이온화 방사선 공급원이다.

<53> 방사선조사 방법에서, 막은 보통, 전형적으로 약 1 내지 150 KGy; 더욱 전형적으로 약 20-80KGy, 및 더 더욱 전형적으로 약 40-80 KGy의 총 방사선 선량으로, 방사선조사에 노출된다. 방사선의 총 조사량(dosage)은 각각의 노출 시간, 선량 비율, 및 노출 회수의 함수이다. 바람직하게는 노출 회수가 낮아야 하며, 가장 바람직하게는 1회이다. 선량 비율은 사용되는 방사선의 유형, 방사선 발생에 사용되는 기구, 방사선 공급원으로의 에너지 입력에 의존할 것이다. 주어진 선량 비율에 대해, 바람직한 총 조사량을 제공하기 위해 노출 시간은 변할 수 있다. 노출 시간 제어의 바람직한 방식은, 방사선조사 영역을 통과하도록 막을 이동시키는 컨베이어 시스템의 속도를 변화시키는 것이다.

<54> 방사선조사는 진공 하에 또는 대기 하에서 수행될 수 있다. 대기는 질소와 같은 비활성일 수 있거나, 더욱 전형적으로는 주변 공기일 수 있다.

<55> 막들은 또한 "차폐 팩(shield pack)" 또는 방사선에 의한 영향을 받지 않는 패키지 또는 컨테이너에서 방사선조사될 수 있다. 그러한 패키지 또는 컨테이너는 과도한 취급으로부터의 막에 대한 손상을 방지한다. 패키지는 방사선 수준에서 작업가능하지만 방사선을 차단하지는 않는 임의의 재료로부터 제조될 수 있다. 전형적으로, 상기 패키지는 금속, 예컨대 이에 한정되는 것은 아니지만 알루미늄으로부터 제조된다.

<56> 당업자는, 막이 폴리아민을 포함하는 본 발명의 고분자 전해질 막 조성물들이, 개질된 수소 연료 전지를 포함하는 수소 연료 전지에서, 및 직접 메탄올 연료 전지에서 유용성을 가질 것임을 인지할 것이다. 수소 연료 전지들은 당업계에 널리 공지되어 있다. 본 발명의 이오노머성 고분자 막의 사용은 임의의 또는 전체의 수소 연료 전지 고안들에서 고려된다. 수소 연료 전지들의 구체적인 고안 및 이에 적합한 재료들은, 직접 메탄올 연료 전지들에서 주로 목적되는 하기 논의에 의해 대부분 포괄된다. 즉, 수소 연료 전지는, 메탄올에 대한 수소 치환에 관하여 도 1에 지시된 바와 같이, 애노드, 캐소드, 분리기, 전해질, 수소 공급 및 산소 공급, 외부에 대한 연결을 위한 수단들, 및 기타 구성체들을 가져야 한다. 당업자는, 본 발명의 목적을 위해, 수소 연료 전지가 개질 수소 연료 전지를 포함한다는 것을 인지할 것이다.

<57> 막 전극 어셈블리들(MEAs) 및 전기화학 전지들

<58> 본 발명의 실시에 적절한 연료 전지의 한 구현예가 도 1에 제시된다. 묘사된 전지는 본원의 일부 결과들을 결정하는데 이용된 것과 같은 단일-전지 어셈블리를 나타내는 한편, 당업자는 직접 메탄올 연료 전지의 모든 필수적인 요소들이 도식적 형태로 그 안에 제시된다는 것을 이해할 것이다.

<59> 본 발명의 이오노머성 고분자 전해질 막 11은, 이를, 촉매, 예를 들어, 탄소 입자들 상에 지지되거나 비-지지된 백금, 바인더, 예컨대 나피온®을 포함하는 촉매 층 12, 및 기체 확산 뒷받침(backing) 13과 조합함으로써 막 전극 어셈블리 30(MEA)을 형성하는데 사용된다. 본 발명의 이오노머성 고분자 전해질 막 11과 촉매 층 12는 함께, 촉매 코팅된 막 10(CCM)을 형성한다. 기체 확산 뒷받침은 플루오로고분자로 처리될 수 있고/있거나 탄소 입자들 및 고분자성 바인더를 포함하는 기체 확산 층으로 코팅될 수 있는 탄소 종이를 포함하여, 막 전극 어셈블리(MEA)를 형성할 수 있다. 연료 전지에는, 액체 또는 기체성 알코올류, 예를 들어, 메탄올 및 에탄올; 또는 에테르류, 예컨대 디에틸 에테르, 등과 같은 연료에 대한 주입구 14, 애노드 배출구 15, 캐소드 기체 주입구 16, 캐소드 기체 배출구 17, 타이(tie) 로드(나타내지 않음)를 사용하여 함께 연결된, 알루미늄 말단 블록(block)들 18, 봉합을 위한 개스킷(gasket) 19, 전기적 절연 층 20, 및 기체 분배를 위한 흐름 장을 갖는 흑연 전류 집전체 블록들 21, 및 금 도금된 전류 집전체들 22가 추가로 제공된다.

<60> 연료 전지는 액체 또는 기체 상으로 존재할 수 있으며, 알코올 또는 에테르를 포함할 수 있는 연료 공급원을 이용한다. 전형적으로 메탄올/물 용액이 애노드 구획에 공급되며, 캐소드 구획에 공기 또는 산소가 공급된다. 이오노머성 고분자 전해질 막은 양자 교환용 전해질로서 기능하며, 애노드 구획을 캐소드 구획으로부터 분리시킨다. 다공성 애노드 전류 집전체, 및 다공성 캐소드 전류 집전체가 전지로부터의 전류를 전도하기 위해 제공된다. 캐소드로서 기능하는 촉매 층은, 막의 캐소드-방향 표면 및 캐소드 전류 집전체와 접촉하며, 이들 사이에 존재한다. 애노드로서 기능하는 촉매 층은, 막의 애노드-방향 표면 및 애노드 전류 집전체와 접촉하며, 이들 사이에 배치된다. 캐소드 전류 집전체는 양의 말단에 전기적으로 연결되고, 애노드 전류 집전체는 음의 말단에 전기적으로 연결된다.

<61> 촉매 층들은 널리 공지된 전기적으로 전도성이고, 촉매적으로 활성인 입자들 또는 재료들로부터 제조될 수 있고, 당업계에 널리 알려진 방법들에 의해 제조될 수 있다. 촉매 층은 촉매 입자들에 대한 바인더로서 기능하는 고분자의 필름으로서 형성될 수 있다. 바인더 고분자는 소수성 고분자, 친수성 고분자 또는 상기 고분자들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 바인더 고분자는 이오노머이고, 가장 바람직하게는 막에서와 동일한 이오노머이다.

<62> 예를 들어, 과불소화된 술폰산 고분자 막 및 백금 촉매를 사용한 촉매 층에서, 바인더 고분자는 또한 과불소화된 술폰산 고분자일 수도 있고 촉매는 탄소 입자들에 지지된 백금 촉매일 수 있다. 촉매 층들에서, 바람직하게는 고-체적 밀도에서, 균일하고 제어된 촉매의 심도를 유지하는 것을 보장하기 위해, 입자들은 보통 고분자 내에 균일하게 분산된다. 촉매 층을 통한 낮은 저항 전도성 경로를 형성하기 위해, 상기 입자들이 인접 입자들과 접촉하는 것이 전형적이다. 촉매 입자들의 연결성은 전자 전도에 대한 경로를 제공하며, 바인더 이오노머에 의해 형성되는 네트워크는 양자 전도에 대한 경로를 제공한다.

<63> 막에 형성되는 촉매 층들은, 이들이 전지 내에서 소모 및 생성되는 기체들/액체들에 대해 쉽게 투과성이 되도록 다공성이어야 한다. 평균 세공 직경은 약 0.01 내지 약 50㎛, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 30㎛의 범위인 것이 바람직하다. 다공도는 일반적으로 약 10 내지 약 99%, 바람직하게는 약 10 내지 약 60%의 범위이다.

<64> 촉매 층들은 "잉크", 즉, 바인더 고분자와 촉매 입자들의 용액을 사용하여 형성되는 것이 바람직하고, 이는 막에 코팅을 적용하는데 사용된다. 바인더 고분자는 이오노머성(양자) 형태 또는 술포닐 플루오라이드(전구체) 형태로 존재할 수 있다. 바인더 고분자가 양자 형태로 존재하는 경우, 바람직한 용매는 물 및 알코올의 혼합물이다. 바인더 고분자가 전구체 형태로 존재하는 경우, 바람직한 용매는 과불소화된 용매(예컨대 FC-40, 3M 제조)이다.

<65> 잉크의 점도(바인더가 양자 형태로 존재하는 경우)는, 1 내지 102 포이즈(poise)의 범위, 특히 인쇄 전 약 102 포아즈로 제어되는 것이 바람직하다. 점도는 하기에 의해 제어된다:

<66> (i) 입자 크기 선택,

<67> (ii) 촉매적으로 활성인 입자들 및 바인더의 조성,

<68> (iii) 물 함량의 조정(존재한다면), 또는

<69> (iv) 바람직하게는 점도 조절제, 예컨대 카르복시메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스, 및 셀룰로오스 및 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 폴리메틸 비닐 에테르의 혼입에 의해.

<70> 잉크로 코팅되는 막의 면적은 전체 면적이거나, 단지 막의 표면의 선택 부분일 수 있다. 촉매 잉크는 나이프 또는 블레이드를 사용한 도포, 브러싱(brushing), 붓기, 미터링(metering) 막대, 분무 등을 포함하는 임의의 적절한 기법들에 의해 막의 표면상에 침적될 수 있다. 촉매 층은 또한, 전사 이동(decal transfer), 스크린(screen) 인쇄, 패드 인쇄에 의해 또는 플렉소그래픽 인쇄용 판과 같은 인쇄용 판으로부터의 적용에 의해 적용될 수 있다.

<71> 필요한 경우, 반복적 적용에 의해 목적하는 두께로 코팅들을 쌓는다. 목적하는 막 상의 촉매 적재량(loading)이 미리 결정될 수 있고, 촉매 재료의 구체적인 양이, 과량의 촉매가 적용되지 않도록 막의 표면상에 침적될 수 있다. 상기 촉매 입자들은 막의 표면상에 약 0.2㎎/㎠ 내지 20㎎/㎠의 범위로 침적되는 것이 바람직하다.

<72> 보통, 스크린 인쇄 방법은, 약 10 내지 약 2400의 메쉬 번호(mesh number), 더욱 전형적으로 약 50 내지 약 1000의 메쉬 번호, 및 약 1 내지 약 500㎛ 범위의 두께를 갖는 스크린의 막에 촉매 층들을 적용하기 위해 사용된다. 스크린의 메쉬 및 두께, 그리고 잉크의 점도는, 약 1㎛ 내지 약 50㎛, 더욱 특히 약 5㎛ 내지 약 15㎛의 범위의 전극 두께를 부여하도록 선택된다. 상기 스크린 인쇄 방법은 원하는 두께를 적용하도록 필요에 따라 반복될 수 있다. 2회 내지 4회 통과, 보통 3회 통과가 최적 성능을 제공하는 것으로 관찰되었다. 상기 잉크의 각 적용 후, 상기 용매는 전극 층을 약 50℃ 내지 약 140℃, 바람직하게는 약 75℃로 가온함으로써 제거되는 것이 바람직하다. 이온 교환 막의 표면에 목적하는 크기 및 배열을 갖는 전극 층을 형성하기 위해 스크린 마스크가 사용된다. 상기 배열은 바람직하게는 전극의 배열에 부합하는 인쇄 패턴이다. 스크린 및 스크린 마스크에 대한 물질들은, 만족스러운 강도를 갖는 임의의 재료들, 예컨대 스크린에 대해서 스테인레스 스틸, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 나일론 그리고 스크린 마스크에 대해 에폭시 수지일 수 있다.

<73> 촉매 코팅 형성 후, 전극 층 및 양이온 교환 막의 강력하게 결합된 구조가 얻어질 수 있도록 막의 표면에 잉크

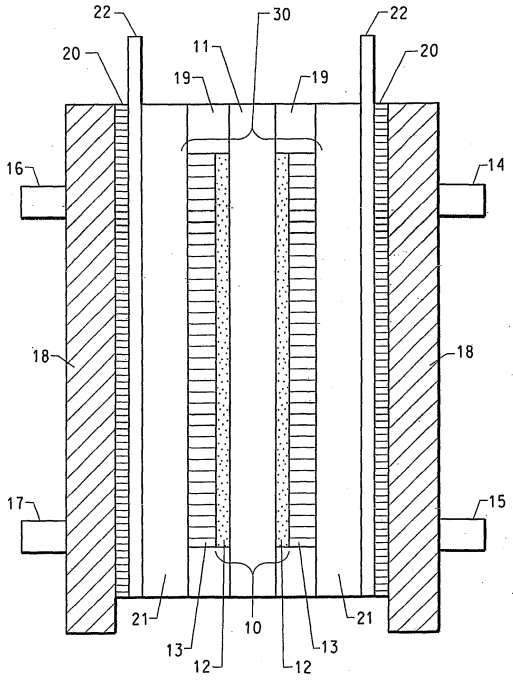
를 고정시키는 것이 바람직하다. 잉크는 압력, 열, 접착제, 바인더, 용매, 정전기 등 중 어느 하나 또는 이들의 조합에 의해 막의 표면에 고정될 수 있다. 보통, 잉크는 압력, 열 또는 압력 및 열의 조합을 사용함으로써 막의 표면에 고정된다. 전극 층은, 약 100℃ 내지 약 300℃, 가장 전형적으로는 약 150℃ 내지 약 280℃에서, 약 510 내지 약 51,000 kPa(약 5 내지 약 500 ATM), 가장 전형적으로는 약 1,015 내지 약 10,500 kPa(약 10 내지 약 100 ATM)의 압력 하에, 막의 표면상에 압착되는 것이 바람직하다.

<74> 막 위로 촉매 층을 직접적으로 적용하는 대안은 소위 "전사" 방법이다. 상기 방법에서, 촉매 잉크가 기판상에 코팅, 도장, 분무 또는 스크린 인쇄되고, 용매가 제거된다. 결과의 "전사"는 이어서 후속적으로 기판으로부터 막 표면으로 이동되고, 보통 열 및 압력의 적용에 의해 결합된다.

<75> 잉크 내의 바인더 고분자가 전구체(술포닐 플루오라이드) 형태인 경우, 촉매 코팅은, 직접 코팅에 의해 또는 전사 이동에 의해 막에 부착된 후, 바인더가 양자(또는 산) 형태로 전환되는 화학적 처리(가수분해 & 산 교환)를 거친다.

도면

도면1



도면2

