



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월01일
(11) 등록번호 10-0891337
(24) 등록일자 2009년03월25일

- (51) Int. Cl.
H01M 8/10 (2006.01) *H01M 8/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7021385
(22) 출원일자 2006년10월13일
심사청구일자 2006년10월16일
번역문제출일자 2006년10월13일
- (65) 공개번호 10-2006-0125918
(43) 공개일자 2006년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008665
국제출원일자 2005년03월15일
(87) 국제공개번호 WO 2005/091416
국제공개일자 2005년09월29일
- (30) 우선권주장
60/553,413 2004년03월15일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020030086356 A*
WO2002084767 A3
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
캐보트 코포레이션
미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트 1300, 투 씨포트 라인
- (72) 발명자
햄프턴-스미스 마크 제이
미국 뉴멕시코 87107 엘부커크 파드레 로베르토노 스웨스트 5808
아타나쑤바 파올리나
미국 뉴멕시코 87123 엘부커크 티에라 세레나 플 레이스노스이스트 8309
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 신성

전체 청구항 수 : 총 13 항

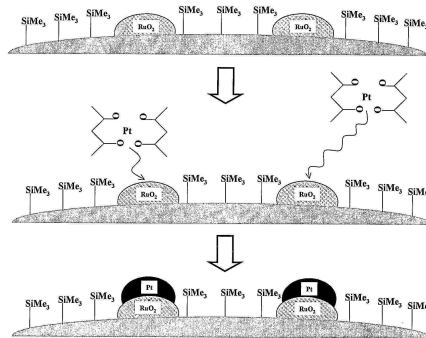
심사관 : 조준배

(54) 연료전지 및 유사 장치에 이용되는 변성 탄소 산물, 및 관련 방법

(57) 요약

변성 탄소 산물과 결합한 연료전지 구성요소. 변성 탄소 산물은 구성 요소의 특성을 유리하게 향상시켜 연료전지 내에서 좀더 효율적으로 만든다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

나폴리타노 폴

미국 뉴멕시코 87109 엘부커크 요크타운 노스이스
트 7304

바티아 립플

미국 뉴멕시코 87043 플라시타 씨엘로 그랜드 드라
이브01

라이스 고든 엘

미국 뉴멕시코 87111 엘부커크 #2936 유뱅크 블러
바드노스이스트 5800

카루소 제임스

미국 뉴멕시코 87122 엘부커크 시더 캐니언 코트노
스이스트 7721

브루스터 제임스

미국 뉴멕시코 87124 리오 란초 콘트레라스 로드노
스이스트 2204

구라우 보그단

미국 일리노이 61802 어배너 아파트먼트 209 이스
트 앰버레인 1908

(30) 우선권주장

60/553,611 2004년03월15일 미국(US)

60/553,612 2004년03월15일 미국(US)

60/553,672 2004년03월15일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 탄소 지지체를 제공하는 단계;
- b) 상기 탄소 지지체에 관능기를 공유적으로 결합시켜 변성 탄소 지지체 산물을 형성하는 단계; 및
- c) 상기 변성 탄소 지지체 산물에 활성종 상을 증착시켜 전자축매 파우더 배치를 형성하는 단계 - 여기에서, 활성종 상은 변성 탄소 지지체 산물 및 활성종 상에 대한 전구체를 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱함으로써 증착됨 - 를 포함하는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 2

- a) 탄소 지지체 상에 분산된 활성종 상을 포함하는 전자축매 입자를 스프레이 프로세싱에 의하여 제조하는 단계; 및
- b) 상기 탄소 지지체에 관능기를 공유적으로 결합시킴으로써 상기 탄소 지지체를 변성시켜 변성 탄소 지지체 산물을 형성하는 단계를 포함하는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 3

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 관능기는 알킬, 아릴, 할로젠화 알킬, 할로젠화 아릴, 치환 알킬, 치환 아릴, 폴리머 및 치환 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 연결기에 의하여 상기 탄소 지지체에 공유적으로 결합되는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 4

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 탄소 지지체에 관능기를 공유적으로 결합시키는 단계는 탄소 지지체를 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱하는 단계를 포함하는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 5

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 탄소 지지체에 관능기를 공유적으로 결합시키는 단계는 탄소 지지체 및 디아조늄염 또는 디아조늄염에 대한 전구체를 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱하는 단계를 포함하는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 6

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 전자 축매 파우더 배치는 적어도 0.5 μm 이며, 20 μm 이하인 부피 평균 입자 크기를 가지는 전자축매 파우더 배치의 제조방법.

청구항 7

- 전극을 포함하는 연료 전지로서,
상기 전극은 제1항 또는 제2항에 기재된 방법에 의하여 제조된 전자축매를 포함하는

연료 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 변성 탄소 지지체는 표면 관능기에 결합된 분자성 또는 이온성 금속종을 포함하는

연료 전지.

청구항 9

애노드(anode), 캐소드(cathode) 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 양성자 교환막을 포함하는 연료전지로서,

상기 애노드 및 대향하는 상기 양성자 교환막에 인접한 제1 기체/유체 확산층 및 상기 캐소드 및 대향하는 상기 양성자 교환막에 인접한 제2 기체/유체 확산층을 더 포함하며,

상기 애노드 및 상기 캐소드의 적어도 하나는 제1항 또는 제2항에 기재된 방법에 의하여 제조된 전자촉매를 포함하는

연료전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전자촉매 입자는 0.5 μm 내지 20 μm 의 평균 입자 크기를 가지는

연료 전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 적어도 하나의 기체 확산층은 5 vol% 내지 70 vol%의 변성 탄소 산물 입자를 포함하는

연료 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 변성 탄소 산물 입자는 포화 고리 화합물, 불포화 고리 화합물, 포화 지방족 화합물, 불포화 지방족 화합물 및 폴리머 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 소수성 관능기를 포함하는

연료 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 적어도 하나의 기체 확산층은 제1 면에 지배적으로 친수성인 변성 탄소 산물 입자를 포함하며, 상기 제1 면에 대향하는 제2 면에 지배적으로 소수성인 변성 탄소 산물 입자를 포함하는

연료 전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

- 청구항 16
삭제
- 청구항 17
삭제
- 청구항 18
삭제
- 청구항 19
삭제
- 청구항 20
삭제
- 청구항 21
삭제
- 청구항 22
삭제
- 청구항 23
삭제
- 청구항 24
삭제
- 청구항 25
삭제
- 청구항 26
삭제
- 청구항 27
삭제
- 청구항 28
삭제
- 청구항 29
삭제
- 청구항 30
삭제
- 청구항 31
삭제

- 청구항 32
삭제
- 청구항 33
삭제
- 청구항 34
삭제
- 청구항 35
삭제
- 청구항 36
삭제
- 청구항 37
삭제
- 청구항 38
삭제
- 청구항 39
삭제
- 청구항 40
삭제
- 청구항 41
삭제
- 청구항 42
삭제
- 청구항 43
삭제
- 청구항 44
삭제
- 청구항 45
삭제
- 청구항 46
삭제
- 청구항 47
삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

- 청구항 64
삭제
- 청구항 65
삭제
- 청구항 66
삭제
- 청구항 67
삭제
- 청구항 68
삭제
- 청구항 69
삭제
- 청구항 70
삭제
- 청구항 71
삭제
- 청구항 72
삭제
- 청구항 73
삭제
- 청구항 74
삭제
- 청구항 75
삭제
- 청구항 76
삭제
- 청구항 77
삭제
- 청구항 78
삭제
- 청구항 79
삭제

- 청구항 80
- 삭제
- 청구항 81
- 삭제
- 청구항 82
- 삭제
- 청구항 83
- 삭제
- 청구항 84
- 삭제
- 청구항 85
- 삭제
- 청구항 86
- 삭제
- 청구항 87
- 삭제
- 청구항 88
- 삭제
- 청구항 89
- 삭제
- 청구항 90
- 삭제
- 청구항 91
- 삭제
- 청구항 92
- 삭제
- 청구항 93
- 삭제
- 청구항 94
- 삭제
- 청구항 95
- 삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

명세서

기술분야

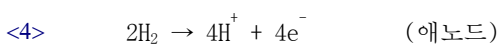
<1> 본 발명은 연료전지 구성요소 및 유사 장치의 변성 탄소 산물의 제조 및 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 변성 탄소 산물과 결합한 양성자 교환막, 전극, 기체 및 유체 확산층, 및 바이폴라 플레이트(bipolar plate)와 이러한 구성요소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 변성 탄소 산물은 양성자 교환막, 전극층, 기체 및 유체 확산층 또는 바이폴라 플레이트의 특성을 향상시키는데 이용될 수 있으며, 특히, 그러한 구성요소가 연료전지 및/또는 연료전지 스택(stack)의 막 전극 어셈블리(membrane electrode assembly, "MEA")에 이용되는 경우에 그러하다.

배경기술

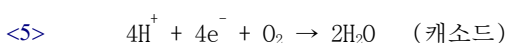
<2> 연료전지는 화학 반응의 에너지를 연소 및 실질적인 오염 발생 없이 전기 에너지로 변환시킬 수 있는 전기화학 적 장치이다. 연료전지는 화학 반응물이 연속적으로 연료전지로 전달되면서, 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환한다는 점에서 배터리와 다르다. 결과적으로, 연료전지는 연속적인 전기적인 에너지를 제공하는데 이용되며, 연소 엔진, 원자력 및 석탄 화력 발전소 등의 다른 형태의 연속적인 에너지 생산과 경합한다. 상이한 형태의 연료전지는 연료전지에 이용되는 전해질에 의하여 구분된다. 연료전지의 주요한 다섯 형태는 알칼린, 용융 카보네이트(molten carbonate), 인산, 고체 옥사이드 및 폴리머 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, "PEFC")로도 알려진 양성자 교환막(proton exchange membrane, "PEM")이다. 특히 유용한 연료전지의 하나는 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, "PEMFC").

<3> PEMFC는 일반적으로 각각 캐소드층(cathode layer)와 애노드층(anode layer)을 포함하는 10~100의 MEA를 포함한다. MEA의 일 형태를 도 1(a) 및 1(b)에 도시하였다. MEA의 캐소드 측의 일 형태를 도 2에 도시하였다. 도 1(a), 1(b) 및 2를 참조하면, 애노드 전자촉매층(104)과 캐소드 전자촉매층(106) 사이에 양성자 교환막(102)이 삽입되어 있다. 일부 경우에는, 결합된 막과 전극 층이 촉매 코팅 막(103)으로 나타내어진다. 연료(예, 수소 기체)가 애노드(104)에 공급되고, 산소(공기)가 캐소드(106)에 공급되면, 전력이 발생된다. 일반적으로 애노드(104)의 촉매층에서 플래티넘 기반의 촉매에 의해 촉진되는 반응에서, 수소는 양성자와 전자로 이온화된다. 양성자는 양성자 교환막(102)을 통하여 막의 대향하는 측(캐소드)으로 이동되며, 일반적으로 플래티넘 또는 플래티넘 합금인 다른 촉매가 산소-환원 반응을 촉진시켜, 물을 생성한다. 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다.

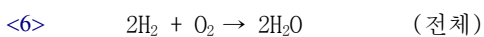
반응식 1



반응식 2



반응식 3



<7> 애노드 및 캐소드에서 생성된 전자는 전기회로에 연결된 바이폴라 플레이트(114)을 통하여 이동된다. 애노드

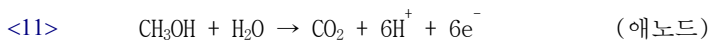
(104)와 캐소드(106)의 어느 한 측에 다공성 기체 확산층(108)이 있으며, 상기 층은 일반적으로 반응물(수소 기체가 연료인 경우, H₂ 및 O₂)을 애노드와 캐소드로 이동시키는데 도움이 되는 지지층(107) 및 미세다공성 층(109)을 포함한다. 애노드 측에, 연료의 이동을 위하여 연료 흐름 채널(110)이 형성되어도 되고, 캐소드 측에 산화제의 이동을 위하여 산화제 흐름 채널(112)이 형성되어도 된다. 이러한 채널은 바이폴라 플레이트(114)에 위치하여도 된다. 마지막으로, MEA/연료전지를 냉각시키기 위하여, 냉각수 통로(116)가 바이폴라 플레이트에 인접하여, 또는, 바이폴라 플레이트와 결합되어 형성될 수 있다.

<8> 간결한 구성, 전력 밀도, 효율 및 작동 온도에 의하여 특히 바람직한 휴대용 장치의 연료전지는 메탄올을 H₂로 변환하는 연료 개질기(fuel reformer)를 이용하지 않고, 메탄올(CH₃OH)을 직접 이용할 수 있는 PEMFC이다. 이러한 형태의 연료전지는 일반적으로 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, "DMFC")로 나타낸다. DMFC는 애노드가 메탄올을 직접 PEM을 통하여 캐소드로 전달될 수 있는 수소 이온으로 개질시키기 때문에, 상대적으로 저전력을 요하는 장치에 적합하다. 연료전지에 이용될 수 있는 다른 액체 연료는 포름산, 포름알데히드, 에탄올 및 에틸렌 글리콜을 포함한다.

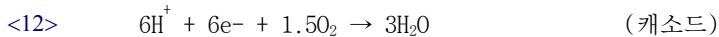
<9> PEMFC와 같이, DMFC도 복수의 막 전극 어셈블리(MEA)로 이루어진다. 일반적인 MEA의 단면도를 도 3에 도시하였다(비율이 일정하지 않음). MEA(300)는 PEM(302), 애노드 전자촉매층(304), 캐소드 전자촉매층(306), 유체 분배층(308) 및 바이폴라 플레이트(314)를 포함한다. 애노드 전자촉매층(304)과 캐소드 전자촉매층(306) 사이에 PEM(302)가 삽입되어 있고, 전자촉매층(304, 306)은 하기와 같이, 양성자 및 전자를 생성하는 반응을 촉진한다. 유체 확산층(308)은 전자촉매층(304, 306)에, 및 전자촉매층(304, 306)으로부터 반응물 및 생성물을 분배한다. 바이폴라 플레이트(314)는 연속하는 MEA 스택의 애노드와 캐소드 사이에 놓여지며, 전류 콜렉터(317), 유입되는 반응물 유체를 적절한 전극으로 향하게 하는 유체 흐름 채널(310) 및 산화제 흐름 채널(312)을 포함한다. 바이폴라 플레이트와 유사한 두 개의 엔드 플레이트(도시되지 않음)는 연료전지 스택을 완성하는데 이용된다.

<10> 수소 기체 대신에 메탄올이 애노드로 공급되는 것을 제외하고, DMFC의 작동은 수소 기체 기반 PEMFC와 유사하다. 메탄올은 바이폴라 플레이트(314)의 연료 흐름 채널(310)과 유체 분배층(308)을 통하여, 이산화탄소, 양성자 및 전자로 분해되는 애노드 전자촉매층(304)으로 흐른다. 산소는 바이폴라 플레이트(314)의 산화제 흐름 채널(312)과 유체 분배층(308)을 통하여, 이온화된 산소가 생성되는 캐소드 전자촉매층(306)으로 흐른다. 애노드로부터의 양성자는 PEM(302)를 통과하여, 전자 및 이온화된 산소와 재결합하여 물을 생성한다. 이산화탄소는 애노드(304)에서 생성되고, 전지의 소진을 통하여 제거된다. 전술한 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다.

반응식 4



반응식 5



반응식 6



<14>

<15> 효율적인 연료전지 작동을 위하여 요구되는 다수의 특성이 있다. 예를 들어, PEM은 양성자를 애노드로부터 캐소드로 효율적으로 이동시킬 수 있는 높은 양성자 전도도를 가져야 하며, 캐소드로의 전자 이동을 방지하도록 전기적으로 절연되어야 하며, 강한 물리적인 격리판으로서 작용해야 한다. 막은 또한 기체가 침투할 수 없어야 한다. 현재 사용되는 일반적인 양성자 교환 물질은 E.I. duPont deNemours, Wilmington, DE로부터 구입 가능한 퍼플루오로술폰산(perfluorosulfonic acid, "PFSA") 폴리머인 나피온(NAFION)이며, 이로부터 상이한 막 두께를 형성할 수 있다.

<16> 현재의 PEM의 단점은 막 내부의 양성자 교환 물질의 간헐적인 간격에 기인하여, 효율적으로 작동하기 위해서는

습식 연료(humid fuel)가 필요하다는 것이다. 따라서, 양성자 이동 장소 사이에 가교로서 작용하기 위하여 물이 반드시 존재하여야 한다. 전극으로 도입되는, 및/또는 전극에서 생성되는 물은 "플러딩(flooding)"으로 알려진 현상인 전극 세공의 막힘을 방지하기 위하여 제거되어야 한다.

- <17> 전극 작동을 위한 바람직한 일반적인 특성은 촉매의 고이용과 효과적인 물질 이동을 포함한다. 일반적으로, 전도성 지지체(예, 탄소) 상에 분산된 플래티늄(Pt) 등의 전자촉매 물질은 전극층에 이용되어, 전술한 반응을 촉진시킨다. 현재의 PEMFC는 일반적으로 애노드와 캐소드를 모두 포함하는 전극의 평방센티미터(cm^2) 당 1 mg의 플래티늄을 포함한다($1 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$). 평방센티미터당 0.42 와트(W)의 일반적인 전지 효율에 있어서, 킬로와트(kW)당 약 2.4 g의 플래티늄이 요구된다($1 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$ 나누기 $0.42 \text{ W}/\text{cm}^2$). 메탄올 등의 액체 연료의 경우, PtRu 등의 합금 촉매가 이용될 수 있다. 현재의 DMFC는 일반적으로 약 $8 \text{ mg(Pt+Ru)}/\text{cm}^2$ 의 PtRu 전자촉매를 포함하며, 이는 평방센티미터당 0.04 와트의 효율에서 kW당 약 200g의 귀금속과 동등시된다.
- <18> 플래티늄 금속은 매우 비싸며, 이는 종종 값비싼 연료전지 생산비용과 동등하게 여겨진다. 그러나, 향상된 전지 효율에 대한 강한 요구가 동등하게 존재하므로, 전극에서 촉매적 활성인 금속의 양을 감소시키는 것은 비용 절감을 위한 적절한 방법이 아니다. 또한, 과량의 플래티늄 금속은 기체/유체 분배 채널 및/또는 양성자 전도 자리로부터 떨어진 위치로 인하여 이용할 수 없거나, 이용이 저하되는 촉매 금속을 보상하는데 이용될 수 있다. 따라서, 더 적은 함량 정도로, 전극의 촉매 이용을 향상시켜 효율을 유지하는 것에 대한 요구가 있다.
- <19> 전극의 효율 향상과 관련된 다른 과제는 a) 연료전지의 작동 중에, 활성상 응집 및 촉매 활성 영역의 손실 방지; b) 양성자 전도 자리를 활성 촉매 자리에 인접하게 위치시킴; c) 막과 활성 자리의 활성을 없애는 불순물의 양을 최소화함으로써 전극 효율의 장기간 안정성 확보; d) 반응물과 생성물 이동을 위한 전극의 다공률 향상이다.
- <20> 일반적으로 수소 기체 기반 PEMFC의 기체 확산층(gas diffusion layer, "GDL")과 메탄올 연료 기반 DMFC의 유체 확산층으로 나타내지는 기체/유체 확산층은 연료전지에서 유체 분배 및 수투과성을 제어하는데 이용된다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 기체/유체 확산층이라는 용어는 기체 확산층, 기체 확산 매체, 기체 확산 전극 등을 포함하는 모든 구조를 포함한다.
- <21> 이상적으로, 기체/유체 분배층은 반응물을 전극으로 이동시킬 수 있어야 하고, 부산물을 전극으로부터 제거할 수 있어야 한다. 예를 들어, PEMFC에서, 기체/유체 확산층은 수소 기체를 애노드 내의 촉매로 효율적으로 이동시키고 분배할 수 있어야 한다. DMFC에서, 기체/유체 확산층은 액체 메탄올을 촉매로 효율적으로 이동시키고 분배할 수 있어야 하며, 애노드로부터 생성된 이산화탄소를 효율적으로 제거할 수 있어야 한다. PEMFC 및 DMFC에서, 기체/유체 분배층은 산소 함유 기체를 캐소드내의 촉매로 효율적으로 이동 및 분배시키고, 캐소드로부터 물을 효율적으로 제거할 수 있어야 한다.
- <22> 현재 기체/유체 분배 제어에 적용되는 기술은 기체/유체 분배층 내의 종래의 친수성 및/또는 소수성 물질의 결합을 포함한다. 그러나, 그러한 물질의 이용은 종종 기체/유체 확산층의 전기적 효율과 다공률을 감소시키는 결과를 초래한다.
- <23> 바이폴라 플레이트는 반응물을 공급하고, 생성물을 제거하며, 연료전기의 회로에 전자를 공급하는데 이용된다. 바이폴라 플레이트는 또한 인접한 MEA 간에 유체 교환을 방지하는데에도 이용된다. 연료전지에 이용되는 바이폴라 플레이트는 그 구성물질과 제조방법에 따라 분류되는 몇 가지 상이한 형태가 있다. 그 예는 1) 흑연 충전 폴리머(Graphite-filled Polymer) - 몰딩된 흑연 함유 폴리머/수지(molded graphite-loaded polymer/resin); 2) 인조 흑연(Machined Graphite) - 인조 흑연 단일편(machined single piece of graphite); 3) 발포포움(Expanded Foam) - 일반적으로 발포된 다공성 금속; 4) 스탬프드 금속(Stamped metal) - 스탬프드 금속판을 들 수 있다.
- <24> 바이폴라 플레이트는 미국특허공보 제5,776,624호 및 제6,255,012호에 상세히 기재되어 있으며, 그 각각은 완전히 참조로 본 명세서에 병합된다.
- <25> 바이폴라 플레이트 및 이와 유사한 구조는 플로우 필드 플레이트(flow field plate), 기체 분배 매니폴드(gas distribution manifold), 기체 유입 매니폴드(gas inlet manifold), 모노폴라 플레이트(monopolar plate), 콜렉터 플레이트(collector plate), 연료 매니폴드(fuel manifold) 등의 상이한 명칭으로 문헌에 나타나 있다. 여기서 사용된 바와 같이, 바이폴라 플레이트란 용어는 이러한 모든 구조를 포함한다.
- <26> 일부 바이폴라 플레이트는 수지 화합물로 제조되며, 이러한 수지 화합물이 몰딩되어 바이폴라 플레이트를 형성한다. 대부분의 수지 화합물은 전도성이 좋지 않으며, 바이폴라 플레이트의 전기 전도도를 감소시키는 경향이

있어, 연료전지의 효율을 저하시키게 된다. 이러한 수지 화합물에 탄소 물질 및 다른 첨가제를 가하여 전기 전도도를 향상시키기 위한 시도가 있었으나, 수지 화합물의 점도를 유용한 범위 이내로 유지하기 위하여 낮은 고체 첨가량이 요구된다. 또한, 이러한 탄소 물질의 결합은 바이폴라 플레이트의 취약성을 증가시킬 수 있다.

<27> 탄소는 연료전지 구조의 일부 구성요소에 종래부터 사용되었던 물질이다. 예를 들어, 미국특허공보 제 6,280,871호는 탄소 산물을 함유하는 기체 확산 전극을 개시하고 있다. 탄소 산물은 활성층 및/또는 차단층 등의 전극의 적어도 하나의 구성요소에 사용될 수 있다. 불소 함유 화합물의 양을 감소시키는 방법 뿐 아니라 전극의 내구연한을 확대시키는 방법도 개시되어 있다. 유사한 제품 및 방법이 미국특허공보 제6,399,202호에 기재되어 있다. 전술한 특허공보는 각각 완전히 참조로 본 명세서에 병합된다.

<28> 완전히 본 명세서에 참조로 병합되는 미국 공개특허공보 제2003/0017379호는 기체 확산 전극, 기체 확산 카운터 전극 및 상기 전극과 카운터 전극 사이에 위치하는 전해질 막을 포함하는 연료전지를 개시하고 있다. 전극, 카운터 전극 또는 양자는 적어도 하나의 탄소 산물을 함유한다. 전해질 막도 탄소 산물을 함유할 수 있다. 유사한 산물 및 방법이 완전히 참조문헌으로 병합되는 미국 공개특허공보 제2003/0022055호에 기재되어 있다.

<29> 완전히 본 명세서에 참조로 병합되는 미국 공개특허공보 제2003/0124414호는 전자 전도성 친수성 물질을 가지는 연료전지용 다공성 탄소체와 상기 탄소체 제조방법을 개시하고 있다. 다공성 탄소체는 탄소체 중량에 대하여 60-80 wt%인 전자 전도성 흑연 분말, 5-15 wt%인 탄소섬유, 6-18 wt%인 열경화성 결합제 및 전자적으로 생성된 변성 카본블랙을 포함한다. 상기 미국공개특허공보는 탄소체가 전기 전도도를 저하시키지 않고 젖음성(wettability)을 향상시키며, 흑연을 탄소체에 첨가하기 위한, 또는, 포스트 몰딩 친수성 물질을 탄소체의 세공에 결합시키기 위한 높은 온도 과정 없이 제조될 수 있음을 개시하고 있다.

<30> 강도가 증가된 복합막을 산업적 클로로-알칼리 전기분해 과정에 이용하기 위하여 연구가 있어왔다. 유사한 피브릴(fibril) 보강막은 PEMFC에의 용도로 제조되어왔다. 이러한 막은 얇고, 평탄하고, 기계적 강도가 강하고, 화학적으로 강한 기능을 가지며, 높은 수투과성 및 양성자 전도도를 가질 것 등의 특성을 목표로 한다. 이러한 막은 W. L. Gore 및 Associates and Asahi Glass Co., Ltd. 등의 회사에 의하여 개발되었으며, 모두 강화제로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 이용하고, 양성자 전도 자리로 작용하는 술폰화 폴리머 등의 이온 교환 물질을 이용한다. 다른 것은 5-70 wt%의 범위인 고체 함량을 가지는 실리카, 티타니아 또는 실리코텡스텐산 등의 무기 필러를 이용하였다.

발명의 상세한 설명

<31> 본 발명의 일 측면에 의하면, 변성 탄소 산물 및 폴리머를 포함하는 양성자 전도성 막을 제공한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 변성 카본블랙이다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 변성 탄소 섬유이다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 양성자 전도성 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 양성자 전도성 관능기는 SO₃H, CO₂H, PO₃H₂ 및 PO₃MH(상기 식에서, M은 1가 양이온)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 형태에서, 양성자 전도성 관능기는 카복시산, 술폰산, 포스포늄산 및 포스포늄산 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 형태에서, 폴리머는 술폰화 PTFE 및 퍼플루오로술폰화 PTFE로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 형태에서, 폴리머는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 산으로 도핑된 또는 유도된 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리아릴렌, 폴리에테르케톤, 폴리스ulfon, 포스파젠 및 폴리이미드 등의 탄화수소 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 폴리머 표면에 코팅된다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 폴리머 내에 분산된다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 물이 없이 양성자를 전도시킨다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 다른 수소 함유 액체 연료 존재하에, 양성자를 선택적으로 전도시킨다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 메탄올 또는 에탄올 존재하에 양성자를 선택적으로 전도시킨다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 양성자 전도도를 실질적으로 저하시키지 않고, 기계적 강도를 증가시킨다. 다른 형태에서, 양성자 전도성 막의 양성자 전도성 기의 농도는 밀리리터(ml) 당 적어도 약 5.0 mmol이며, 일부 경우에는, 밀리리터 당 적어도 5.4 mmol이다. 또 다른 형태에서, 양성자 전도성 막은 본질적으로 변성 탄소 산물로 이루어진다.

<32> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 양성자 전도성 막의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 복합 조성물을 생성하기 위하여 폴리머를 변성 탄소 산물에 혼합하는 단계 및 상기 혼합 조성물을 양성자 전도성 막으로 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 형성 단계는 혼합 조성물을 압출 성형하는 것을 포함한다. 다른 형태에서, 형성 단계는 혼합 조성물을 주조하는 것을 포함한다. 또 다른 형태에서, 형성 단계는 양성자 전도성 막은 양성자 전도성 기의 부피밀도가 적어도 약 5.0 mmol/ml 이다. 일 형태에서, 복합 조성물은 적어도 20 wt%의 변성 탄소 산물을 포함하며, 일부 경우에는, 적어도 약 40 wt%의 변성 탄소 산물을 포함한다. 일 형

태에서, 변성 탄소 산물은 카본블랙을 포함한다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 탄소 섬유를 포함한다.

<33> 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 양성자 전도성 막의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 변성 카본블랙 산물을 공급하는 단계 및 상기 카본블랙 산물을 박막으로 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 형성 단계는 아날로그 증착을 포함한다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 형성 단계는 디지털 증착을 포함한다. 또 다른 형태에서, 형성 단계는 변성 탄소 산물을 액체 운반체에 분산시키고, 변성 탄소 산물을 잉크젯 인쇄하는 것을 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기를 포함한다.

<34> 본 발명의 일 측면에 의하면, 전자촉매를 제공하는 것으로, 전자촉매는 탄소 지지체 구조 상에 분산된 활성종 상(phase)을 포함하며, 상기 탄소 지지체 구조는 변성 탄소 산물이다. 이러한 측면의 일 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기를 포함한다. 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 소수성 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 적어도 2종의 상이한 관능기를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 적어도 소수성 관능기와 친수성 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 양성자 전도성 관능기를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 폴리머 관능기를 포함한다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 탄소 산화를 감소시키는 관능기를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 활성종 상의 응집을 감소시키는 관능기를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 양성자 전도성 관능기 또는 폴리머 관능기의 군으로부터 선택된 적어도 2종의 관능기를 포함한다.

<35> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 전극을 포함하는 연료전지를 제공하는 것으로, 상기 전극을 전자촉매를 포함하며, 상기 전자촉매는 변성 탄소 산물인 탄소 지지체 구조 상에 분산된 활성종 상을 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 표면 관능기에 결합된 분자성 또는 이온성 금속종을 포함하여도 된다. 일 형태에서, 분자성 또는 이온성 금속종은 전극층 내에 있다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 폴리머 관능기를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 변성 탄소 산물은 탄소 산화를 감소시키는 관능기를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 변성 탄소 산물은 활성종 상의 응집을 감소시키는 관능기를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 변성 탄소 산물은 양성자 전도성 관능기 또는 폴리머 관능기의 군으로부터 선택된 적어도 2종의 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 인접하는 기체 확산층 또는 양성자 교환막의 적어도 하나와 전극과의 접촉성을 향상시킨다. 다른 형태에서, 전극은 폴리머 양성자 전도성 상을 실질적으로 포함하지 않는다.

<36> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 전자촉매의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 변성 탄소 지지체 산물을 형성하기 위하여 탄소 지지체를 제공하고, 관능기를 탄소 지지체에 공유적으로 부착시키는 단계 및 전자촉매를 형성하기 위하여 변성 탄소 지지체 산물 상에 활성종 상을 증착하는 단계를 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 부착 단계는 탄소 지지체 존재하에 디아조늄 염을 반응시키는 단계를 포함한다. 일 형태에서, 탄소 지지체는 카본블랙이다. 다른 형태에서, 탄소 지지체는 흑연질 탄소(graphitic carbon)이다. 또 다른 실시예에서, 증착 단계는 변성 탄소 지지체 산물 존재하에 활성종 상 전구체를 반응시키는 단계를 포함한다. 일 형태에서, 활성종 상 전구체는 선택적으로 관능기에 부착한다. 다른 형태에서, 활성종 상 전구체는 선택적으로 탄소 지지체 표면에 부착한다. 일 형태에서, 관능기는 소수성 기이다. 다른 형태에서, 관능기는 친수성 기이다. 또 다른 형태에서, 관능기는 양성자 전도성 기이다. 또 다른 형태에서, 관능기는 양성자 전도성 기이며, 상기 양성자 전도성 기는 카르복시산, 술폰산, 포스포늄산 및 포스포늄산 염의 군으로부터 선택된다. 일 형태에서, 관능기는 연결기(linking group)에 의해 탄소 지지체에 공유적으로 부착되며, 상기 연결기는 알킬, 아릴, 할로겐화 알킬, 할로겐화 아릴, 치환 알킬, 치환 아릴, 폴리머 및 치환 폴리머의 군으로부터 선택된다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄을 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄과 루테튬을 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 코발트를 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 니켈을 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄, 니켈 및 코발트를 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄, 크롬 및 코발트를 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 철을 포함한다. 일 형태에서, 활성종 상은 금속 산화물을 포함하며, 상기 금속 산화물은 Pt, Ag, Pd, Ru, Os, Ni, Rh, Ir, Co, Cr, Mo, W, V, Nb, Al, Ta, Ti, Zr, Hf, Zn, Fe, Cu, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, La 및 란타늄족 금속의 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 Ru, Os, Cr, Ni, Mn 및 Co의 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 금속과 Pt의 합금을 포함한다. 또 다른 형태에서, 공유적으로 부착하는 단계는 탄소 물질과 디아조늄 염을 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱하는 것을 포함한다. 다른 형태에서, 증착 단계는 활성종 상의 전구체를 더 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱하는 것을 포함한다. 일 형태에서, 활성종 상의 전구체는 플래티늄 화합물을 포함한다.

<37> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 전자촉매의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 탄소 지지체 상에 분산된 활성종 상을 포함하는 전자촉매 입자를 제공하는 단계 및 변성 탄소 지지체를 형성하기 위하여 관능기를 탄소

지지체에 공유적으로 부착시켜, 탄소 지지체를 변성시키는 단계를 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에 의하면, 변성 단계는 전자촉매 입자의 존재하에 디아조늄 염을 반응시키는 단계를 포함한다. 다른 형태에서, 탄소 지지체는 카본블랙을 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄을 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄과 루테튬을 포함한다. 일 형태에서, 관능기는 소수성 기이다. 다른 형태에서, 관능기는 친수성 기이다. 다른 형태에서, 활성종 상은 코발트를 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 니켈을 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄, 니켈 및 코발트를 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 플래티늄, 크롬 및 코발트를 포함한다. 다른 형태에서, 활성종 상은 철을 포함한다. 일 형태에서, 활성종 상은 금속 산화물을 포함하며, 상기 금속 산화물은 Pt, Ag, Pd, Ru, Os, Ni, Rh, Ir, Co, Cr, Mo, W, V, Nb, Al, Ta, Ti, Zr, Hf, Zn, Fe, Cu, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, La 및 란타늄족 금속의 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함한다. 또 다른 형태에서, 활성종 상은 Ru, Os, Cr, Ni, Mn 및 Co의 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 다른 금속과 Pt의 합금을 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 단계는 전자촉매 입자 및 디아조늄 염을 포함하는 전구체 용액을 스프레이 프로세싱하는 단계를 포함한다. 일 형태에서, 스프레이 프로세싱 단계는 스프레이 드라이어에서 스프레이 프로세싱하는 것을 포함한다.

<38> 본 발명의 일 측면에 의하면, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 양성자 교환막을 포함하는 연료전지를 제공하는 것으로, 연료전지는 애노드에 인접하고, 양성자 교환막에 대향하는 제1 기체/유체 확산층과 캐소드에 인접하고, 양성자 교환막에 대향하는 제2 기체/유체 확산층을 더 포함하며, 제1 및 제2 기체/유체 확산층의 적어도 하나는 변성 탄소 산물을 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 카본블랙을 포함한다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 탄소 섬유를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 흑연 섬유를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기로 변성된 흑연 섬유를 포함한다. 또 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 탄소 지지체 및 상기 탄소 지지체 상에 위치하는 미세다공성 층을 포함하며, 상기 미세다공성 층은 변성 탄소 산물을 포함한다. 일 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 평균 크기 약 100~500 nm인 세공을 가진다. 다른 형태에서, 미세다공성 층의 평균 두께는 약 2~20 마이크로미터이다. 또 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 내부에 변성 탄소 산물 입자가 분산되어 있는 탄소 지지체를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물 입자의 평균 입자 크기는 약 1~30 마이크로미터이다. 또 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 약 5~70 부피%의 변성 탄소 산물 입자를 포함한다. 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 변성 탄소 산물인 탄소 지지체를 포함한다. 일 형태에서, 제1 및 제2 기체/유체 확산층은 모두 변성 탄소 산물을 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기를 포함한다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 카르복시산, 카르복시산 염, 술폰산, 술폰산 염, 포스포늄산, 포스포늄산 염, 아민, 아민 염 및 알코올의 군으로부터 선택되는 친수성 관능기를 포함한다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 소수성 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 포화 고리 화합물, 불포화 고리 화합물, 포화 지방족 화합물, 불포화 지방족 화합물 및 폴리머 화합물의 군으로부터 선택된 소수성 관능기를 포함한다. 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기와 소수성 관능기를 모두 포함한다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 입체 저해 관능기(steric inhibiting functional group)를 포함한다. 일 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 제1 면에 지배적으로 친수성인 변성 탄소 산물을 포함하고, 제1 면에 대향하는 제2 면에 지배적으로 소수성인 변성 탄소 산물을 포함한다. 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 주평면(major planar surface)을 가지며, 상기 주평면에 수평인 화학적 경사를 포함한다. 다른 형태에서, 적어도 하나의 기체/유체 확산층은 주평면을 가지며, 상기 주평면에 수직인 화학적 경사를 포함한다.

<39> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 연료전지의 기체/유체 확산층의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 탄소 지지체를 제공하고, 제1 변성 탄소 산물을 포함하는 제1 잉크 조성물을 탄소 지지체 상에 증착시켜, 제1 서브층을 형성하고, 제2 변성 탄소 산물을 포함하는 제2 잉크 조성물을 제1 서브층 상에 증착시키는 것을 포함하며, 상기 제1 및 제2 변성 탄소 산물은 상이한 친수성 특성을 가진다. 이러한 측면의 일 형태에서, 증착 단계는 잉크젯 장치로 증착하는 것을 포함한다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 증착 단계는 스프레이, 아날로그 증착, 리소그래피(lithography), 플렉소그래픽 인쇄(flexographic printing), 슬롯-다이(slot-die), 롤-코팅, 제로그래피(xerography) 및 정전인쇄의 군으로부터 선택된 방법을 이용하여 증착하는 것을 포함한다. 일 형태에서, 제1 및 제2 변성 탄소 산물의 적어도 하나는 흑연을 포함한다. 다른 형태에서, 제1 및 제2 변성 탄소 산물의 적어도 하나는 카본블랙을 포함한다.

<40> 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 기체/유체 확산층의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 탄소 지지체를 제공하고, 탄소 지지체를 디아조늄 염과 접촉시키고, 디아조늄 염을 처리하여 관능기를 탄소 지지체에 공유 결합시켜, 변성 탄소 지지체 산물을 형성하는 것을 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 탄소 지지체는 탄소 직물을 포함한다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 탄소 지지체는 탄소종이를 포함한다. 일 형태에서, 관능기는

친수성 기이다. 다른 형태에서, 관능기는 소수성 기이다.

- <41> 본 발명의 일 측면에 의하면, 복수의 막전극 어셈블리 및 막전극 어셈블리를 분리하는 적어도 하나의 바이폴라 플레이트를 포함하는 연료 스택을 제공하는 것으로, 상기 바이폴라 플레이트는 적어도 제1 변성 탄소 산물을 포함한다. 이러한 측면의 일 형태에서, 제1 변성 탄소 산물은 친수성 관능기를 포함한다. 이러한 측면의 다른 형태에서, 제1 변성 탄소 산물은 소수성 관능기를 포함한다. 일 형태에서, 바이폴라 플레이트는 경사 친수성 구조(gradient hydrophilic structure)를 포함한다. 다른 형태에서, 바이폴라 플레이트는 바이폴라 플레이트의 주평면에 수직인 경사 친수성 구조를 포함한다. 또 다른 형태에서, 바이폴라 플레이트는 바이폴라 플레이트의 주평면에 수평인 경사 친수성 구조를 포함한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 일반식 $YR\equiv N^+X^-$ (상기 식에서, X는 음이온, R은 연결기, Y는 관능기이다) 을 가지는 디아조늄 염의 직접 반응에 의하여 표면 변성된다. 일 형태에서, Y는 친수성 관능기이다. 다른 형태에서, Y는 소수성 관능기이다. 일 형태에서, 바이폴라 플레이트는 변성 탄소 산물을 포함하는 인쇄 친수성 층을 포함한다. 다른 형태에서, 소수성 층은 직접 기록 툴(direct-write tool)로 인쇄된다. 일 형태에서, 소수성 층은 디지털 인쇄된다. 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 포화 및 불포화 고리 및 지방족 화합물로부터 선택된 표면 변성 기를 포함한다.
- <42> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 적어도 제1 탄소질(carbonaceous) 표면을 가지는 전류 콜렉터를 제1 표면의 소수성이 증가하도록 처리하는 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 표면 변성 기를 제1 탄소질 표면에 공유 결합시키는 단계를 포함한다.
- <43> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 적어도 제1 탄소질 표면을 가지는 전류 콜렉터를 제1 표면의 소수성이 감소하도록 처리하는 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 표면 변성 기를 제1 탄소질 표면에 공유 결합시키는 단계를 포함한다.
- <44> 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 적어도 제1 탄소질 표면을 가지는 기체 분배 시스템을 제1 탄소질 표면의 소수성이 증가하도록 처리하는 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 표면 변성 기를 제1 탄소질 표면에 공유 결합시키는 단계를 포함한다.
- <45> 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 적어도 제1 탄소질 표면을 가지는 가스 분배 시스템을 제1 탄소질 표면의 소수성이 감소하도록 처리하는 방법을 제공하는 것으로서, 상기 방법은 표면 변성 기를 제1 탄소질 표면에 공유 결합시키는 단계를 포함한다.
- <46> 발명의 상세한 설명
- <47> 본 발명은 변성 탄소 산물과 결합한 연료 전지 구성 요소에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 변성 탄소 산물과 결합하는 양성자 교환막, 전극층, 기체/유체 확산층, 및/또는 바이폴라 플레이트에 관한 것이다. 변성 탄소 산물의 이용은 특정 구성 요소에 적합화된 증강된 특성을 가지는 연료전지 구성요소의 제조를 가능하게 한다.
- <48> 예를 들어, 변성 탄소 산물은 양성자 교환막(PEM) 제조에 이용되어, 물리적 강도 뿐 아니라, 양성자 전도성 및 전기 절연 특성을 향상시킬 수 있다. 변성 탄소 산물은 전극(예, 애노드 및 캐소드)에 전자 촉매와 함께 이용되어 촉매 활성, 양성자 및 전극 전도성 및 물질 이동 특성을 향상시킬 수 있다. 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층에 이용되어, 물질 이동 특성, 전기 전도성 및 물리적 강도를 향상시킬 수 있다. 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트에 이용되어, 물질 이동 특성 및 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.
- <49> 본 명세서에 이용된 바와 같이, 변성 탄소 산물은 탄소 표면에 부착된 유기 기를 가지는 탄소 함유 물질을 나타낸다. 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 탄소 표면에 공유적으로 부착된 유기 기를 가지는 탄소 입자이다.
- <50> 자연적(변성되지 않은) 탄소 표면은 대부분의 유기 반응에 대하여 상대적으로 비활성이며, 높은 적용 범위로 특정 유기 기를 결합시키는 것이 어렵다. 그러나, 여기에 본 명세서에 완전히 참조로 병합되는 미국특허공보 제 5,900,029호(Belmont et al.)는 탄소 표면을 유기 기로 변성시키는 능력을 매우 향상시킨 방법(여기에서, Belmont 방법이라고 나타냄)을 기재하고 있다. Belmont 방법을 이용하면, 유기 기는 탄소 표면에 공유 결합되어, 매우 안정적이며, 탄소 표면으로부터 용이하게 제거되지 않게 된다.
- <51> 일반적으로, Belmont 방법은 예를 들어, 적어도 하나의 디아조늄 염을 양성자성 반응 매체 중의 카본블랙과 반응시키는 등의, 적어도 하나의 디아조늄 염을 탄소 물질과 반응시켜 디아조늄 염을 환원하는 것을 포함한다. 디아조늄 염은 탄소에 부착되는 유기 기를 포함한다. 유기 기는 지방족 기, 고리 유기 기 또는 지방족 부분과 고리 부분을 가지는 유기 화합물로부터 선택될 수 있다. 유기 기는 치환되거나 또는, 치환되지 않을 수 있으며, 분지쇄이거나 또는 직쇄일 수 있다. 또한, 탄소는 변성되어, 그의 표면 에너지, 매체 중의 분산성, 응

집 크기와 입도 분포, 분산 점도 및/또는 화학적 반응성 등의 특성이 변화될 수 있다.

<52> 변성 탄소 산물은 흑연 등의 탄소의 전기 전도성 결정 형태를 이용하여 제조할 수도 있으며, 또는 비정질 탄소 일 수도 있다. 결정질이거나 또는 비정질인 탄소는 카본블랙, 활성화 탄소, 탄소 섬유, 벌크 탄소, 탄소 직물, 탄소 나노튜브, 탄소 페이퍼, 탄소 플레이크 등을 포함하는 고체 탄소 형태일 수 있다.

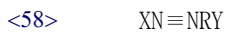
<53> 변성 탄소 산물 제조에 이용되는 탄소 물질은 탄소 물질이 이용되는 변성 탄소 산물의 특정 적용에 적합하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 흑연은 이방성 판 유사 구조 및 잘 정의된 결정 구조를 가지므로, 높은 전기 전도성을 나타낸다. 일 형태에서, 흑연을 포함하는 변성 탄소 산물은 연료전지 구성요소에 이용되어, 그의 전기 전도성을 증가 또는 증강시킨다.

<54> 탄소 섬유는 맴브레인을 물리적으로 보강시키고, 면방향(in-plain) 전기 전도성을 증가시키는데 유리한 길고, 가늘며, 막대기 형태의 구조이다. 일 형태에서, 변성 탄소 섬유는 연료전지 구성요소에 이용되어 그의 구조적 완전성을 증가 또는 유지시킨다.

<55> 카본블랙은 흑연의 동족이나, 일반적으로 상대적으로 낮은 전도성을 가지며, 형태가 등방성인 일차적으로 나노 크기인 입자의 부드러움, 유리된 응집체를 형성한다. 카본블랙 입자는 일반적으로 9~150 nm 범위의 평균 크기 및 약 20~1500 m²/g의 표면적을 가진다. 일 형태에서, 카본블랙을 포함하는 변성 탄소 산물은 연료전지 구성요소에 이용되어, 그의 전기 전도성을 감소시킨다. 다른 형태에서, 카본블랙을 포함하는 변성 탄소 산물은 그의 형태 및 작은 입자 크기에 의하여 액체에 분산되어 연료전지 구성요소 제조에 이용될 수 있는 변성 탄소 잉크를 제조한다.

<56> 일반적으로, 탄소 물질은 X-R-Y(식 중에서, X는 탄소 표면과 반응하며, R은 연결기이고, Y는 관능기이다) 인 기능화제를 통하여 Belmont 방법을 이용하여 변성된다.

<57> 관능기(Y) 및 연결기(R)는 적합한 디아조늄 염 전구체를 선택함으로써 다양하게 변화될 수 있다. 디아조늄 전구체는 하기 식을 가진다.



<59> [상기 식에서, N은 질소, X는 Cl⁻, Br⁻ 또는 F⁻ 등의 음이온, R은 연결기, Y는 관능기이다]

<60> 도 4는 Belmont 방법에 의한 탄소 물질의 표면 변성의 방법의 일례를 개략적으로 나타낸다. 탄소 물질(420)은 디아조늄염(422)과 접촉하여 변성 탄소 산물(424)을 제조한다. 얻어진 변성 탄소 산물(424)은 도 5(a) 및 (b)와 관련하여 하기 기재된 바와 같이, 연결기(R) 및 관능기(Y)를 포함하는 표면기를 포함한다.

<61> 도 5(a) 및 (b)는 탄소 물질에 결합된 관능기(Y) 및 연결기(R)를 포함하는 표면기를 가지는 변성 탄소 산물(524a 및 524b)의 상이한 형태를 나타낸다. 도 5(a)에서, 술폰산이 탄소 물질(520)에 결합되어 변성 탄소 산물(524a)을 제조한다. 도 5(b)에서, 폴리아민이 탄소 물질(520)에 결합되어 변성 탄소 산물(524b)을 제조한다.

<62> 본 발명에 의한 탄소 물질 변성에 이용될 수 있는 관능기(Y)의 예는 술포네이트, 카르복실레이트 및 3급 아민염 등의 충전된(정전기적) 관능기를 포함한다. 본 발명의 일 측면에 의한 연료전지 구성요소의 바람직한 관능기는 극성 유기기 및 3급 아민염 등의 염을 함유하는 기 등의 탄소 물질의 소수성/친수성 성질을 변화시키는 관능기를 포함한다. 특히 바람직한 친수성 관능기를 표 I에 나타내며, 특히 바람직한 소수성 관능기를 표 II에 나타낸다.

<63> [표 I]

<64>

친수성 관능기(Y)	예
카르복시산 및 염	(C ₆ H ₄)CO ₂ ⁻ K ⁺ , (C ₆ H ₄)CO ₂ H
술폰산 및 염	(C ₆ H ₄)CH ₂ SO ₃ H
포스포늄산 및 염	(C ₁₀ H ₆)PO ₃ H ₂
아민 및 아민염	(C ₆ H ₄)NH ₃ ⁺ Cl ⁻
알코올	(C ₆ H ₄)OH

<65> [표 II]

소수성 관능기(Y)	예
포화 및 불포화 고리 및 지방족 화합물	(CH ₂) ₃ CH ₃ , (C ₆ H ₄)CH ₃
할로젠화 포화 및 불포화 고리 및 지방족 화합물	(C ₆ H ₄)CF ₃ , (C ₆ H ₄)(CF ₂) ₇ CF ₃
폴리머 화합물	폴리스티렌 [CH ₂ CH(C ₆ H ₅)] _n

<67> 다른 측면에 의하면, 연료전지 구성요소에 바람직한 관능기는 SO₃H, PO₃H₂ 및 양성자 전도성이 우수한 것으로 알려진 것 등의 양성자 전도성을 증가시키는 관능기이다. 본 발명에 의한 특히 바람직한 양성자 전도성 관능기를 표 III에 나타낸다.

<68> [표 III]

양성자 전도성 기(Y)	예
카르복시산 및 염	(C ₆ H ₄)COOH, (C ₆ H ₄)COONa
술폰산 및 염	(C ₆ H ₄)SO ₃ H, (C ₆ H ₄)SO ₃ Na
포스포늄산 및 염	(C ₆ H ₄)PO ₃ H ₂ , (C ₆ H ₄)PO ₃ HNa

<70> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 연료전지 구성요소에 바람직한 관능기는 분지쇄 및 직쇄 폴리머 기 등의 입체 장애 및/또는 다른 물질 표면과의 물리적 상호작용을 증가시키는 관능기를 포함한다. 특히 바람직한 폴리머 기를 표 IV에 나타낸다.

<71> [표 IV]

폴리머 기(Y)	예
폴리아크릴레이트	폴리메틸메타크릴레이트 (C ₆ H ₄)[CH ₂ C(CH ₃)COOCH ₂] _n
폴리스티렌	(C ₆ H ₄)[CH(C ₆ H ₅)CH ₂] _n
폴리에틸렌 옥사이드(PEO)	(C ₆ H ₄)[OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂] _n
폴리에틸렌 글리콜(PEG)	(C ₆ H ₄)[CH ₂ CH ₂ O] _n
폴리프로필렌 옥사이드(PPO)	(C ₆ H ₄)[OCH(CH ₃)CH ₂] _n

<73> 변성 탄소 산물의 연결기(R)도 변화할 수 있다. 예를 들어, 연결기는 유연성 및 자유도를 가함으로써 관능기의 "도달 범위"를 증가시키도록 선택되어, 양성자 전도성, 입체 장애 및/또는 다른 물질과의 상호작용을 증강시킬 수 있다. 연결기는 분지쇄 또는 직쇄일 수 있다. 본 발명에 의한 특히 바람직한 연결기를 표 V에 나타낸다.

<74> [표 V]

연결기(R)	예
알킬 화합물	CH ₂ , C ₂ H ₄
아릴 화합물	C ₆ H ₄ , C ₆ H ₄ CH ₂
고리(시클릭) 화합물	C ₆ H ₁₀ , C ₅ H ₄
불포화 지방족 화합물	CH ₂ CH=CHCH ₂
예할로젠화 알킬, 아릴, 고리 및 불포화 지방족 화합물	C ₂ F ₄ , C ₆ H ₄ CF ₂ , C ₈ F ₁₀ , CF ₂ CH=CHCF ₂

<76> 일반적으로, 임의의 관능기(Y)도 임의의 연결기(R)와 함께 본 발명에 의한 변성 탄소 산물을 생성하는데 이용될 수 있다. 미국특허공보 제5,900,029호(Belmont et al.)에 기재된 다른 유기기도 본 발명에 이용될 수 있는 것

으로 인식된다.

- <77> 변성 탄소 산물은 상이한 양의 표면기를 포함할 수 있는 것으로 인식된다. 변성 탄소 산물의 표면기의 양은 일반적으로 중량 기준(예, 표면기의 mmol / 탄소의 g) 또는 표면적 기준(예, 탄소 물질 표면적 m² 당 표면기의 μmol)으로 표현된다. 후자의 경우, 탄소 지지 물질의 BET 표면적은 특정 형태의 탄소 당 표면 농도의 표준화에 이용된다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 약 0.1~6.0 μmol/m²의 표면기 농도를 가진다. 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 약 1.0~4.5 μmol/m²의 표면기 농도를 가지며, 더욱 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 약 1.5~3.0 μmol/m²의 표면기 농도를 가진다.
- <78> 변성 탄소 산물은 탄소 표면에 결합된 일 이상의 관능기 및/또는 연결기를 가질 수 있다. 본 발명의 그러한 측면에서, 변성 탄소 산물은 탄소 표면에 결합된 제2 관능기(Y')를 포함한다. 일 형태에서, 제2 관능기(Y')는 제1 관능기(Y)가 결합된 제1 연결기(R)를 통하여 탄소 표면에 결합된다. 다른 형태에서, 제2 관능기(Y')는 분리된 제2 연결기(R')를 통하여 탄소 표면에 결합된다. 그에 있어서는, 상기 기재된 유기기가 제1 및/또는 제2 유기 표면기로서 결합될 수 있으며, 조합되어 결합될 수도 있다.
- <79> 본 발명의 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 잘 제어된 입자 크기를 가지는 변성 탄소 산물 입자이다. 바람직하게는, 부피 평균 입자 크기는 약 100 μm를 넘지 않으며, 더욱 바람직하게는, 약 20 μm를 넘지 않으며, 더더욱 바람직하게는 약 10 μm를 넘지 않는다. 또한, 부피 평균 입자 크기는 적어도 약 0.1 μm이며, 바람직하게는 0.3 μm이며, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.5 μm이며, 더더욱 바람직하게는 적어도 약 1 μm이다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 평균 입자 크기는 중간 입자 크기(d₅₀)이다. 여기 개시된 바람직한 파라미터 내의 평균 입자 크기를 가지는 파우더 배치(powder batch)는 본 발명에 의한 연료 전지 등의 에너지 장치 제조에 유리한 얇은 층을 형성할 수 있다.
- <80> 특정 형태에서, 변성 탄소 산물 입자는 좁은 입자 크기 분포를 가진다. 예를 들어, 적어도 약 50 부피%의 입자가 부피 평균 입자 크기의 약 2배보다 크지 않은 크기를 가지는 것이 바람직하며, 적어도 약 75 부피%의 입자가 부피 평균 입자 크기의 약 2배보다 크지 않은 크기를 가지는 것이 더욱 바람직하다. 입자 크기 분포는 포장 밀도를 향상시키는데 편리한 바이모달(bimodal) 또는 트리모달(trimodal)일 수 있다.
- <81> 다른 형태에서, 변성 탄소 산물 입자는 실질적으로 구형이다. 즉, 입자가 바람직하게 들쭉날쭉하거나 불규칙한 형태가 아니다. 구형 입자는 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 직접 기록 증착(direct-write deposition)을 포함하는 각종 기술을 이용하여 편리하게 증착될 수 있으며, 얇고, 포장 밀도가 높은 층을 형성할 수 있다.
- <82> **변성 탄소 산물 입자의 제조**
- <83> 본 발명에 의한 변성 탄소 산물은 특히, Belmont 방법, 물리적 흡착, 표면 산화, 술폰화, 그래프팅, 프리델-크래프트형 반응 촉매 존재 하에 알킬화제 이용, 벤젠 및 카본블랙을 무수 조건 하에 루이스 산 촉매와 혼합한 후, 중합화, 디아조화 아민의 결합, 테트라조화 벤지딘의 일 분자 부분과 카본블랙 존재하에 아릴메틸 피라졸론(arylmethyl pyrazolone)의 이 분자 부분의 결합, 디아조늄염의 전기화학적 환원 이용 및 각각 본 명세서에 완전히 참조로 병합되는 하기 문헌: Tsubakowa in Polym. Sci., Vol. 17, pp 417-470, 1992, 미국특허공보 제 4,014,844(Vidal et al.), 제3,479,300호(Riven et al.), 제3,043,708(Watson et al.), 제3,025,259호(Watson et al.), 제3,335,020호(Borger et al.), 제2,502,254(Glassman), 제2,514,236호(Glassman), 국제공개공보 W092/13983(Centre National De La Recherche Scientifique) 및 Delmer et al., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5883-5884 에 기재된 방법을 포함하는 공지의 방법론을 이용하여 제조할 수 있다.
- <84> 본 발명에 의한 변성 탄소 산물 입자를 제조하는 특히 바람직한 방법은 스프레이 프로세싱, 스프레이 변환 및/또는 스프레이 열분해에 의하여 Belmont 방법을 수행하는 것을 포함하며, 상기 방법은 총괄하여 스프레이 프로세싱으로 나타내어진다. 이러한 성격의 스프레이 방법은 본 명세서에 참조로 완전히 병합되는 미국특허공보 제 6,660,680호(Hampden-Smith et al.)에 기재되어 있다.
- <85> 본 발명에 의한 스프레이 프로세싱은 일반적으로 탄소 물질 및 디아조늄염 또는 디아조늄염의 전구체를 포함하는 액체 전구체 현탁액을 제공하는 단계; 전구체를 원자화하여 분산된 액체 전구체 방울을 형성하는 단계; 분산된 액체 전구체 방울로부터 액체를 제거하여 변성 탄소 산물 입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- <86> 바람직하게는, 스프레이 프로세싱 방법은 디아조늄염과 탄소 함유 방울을 건조하는 것과 디아조늄 전구체 염을 탄소 표면에 공유 결합된 연결기와 관능기로 변환하는 것을 조합하여 이루어지며, 여기에서 용매 제거와 전구체의 변환은 실질적으로 동시에 일어난다. 상기 방법은 반응 시간이 짧으며, 탄소 표면에 결합된 연결기와 관능

기의 특성을 제어할 수 있다. 다른 형태에서, 스프레이 프로세싱 방법은 제1 단계에서, 방울을 건조시키고, 구분된 제2 단계에서, 디아조늄염을 연결기와 관능기로 변환한다. 반응 시간, 온도, 탄소 물질의 형태 및 전구체 형태를 변화시킴으로써, 스프레이 프로세싱에 의하여 향상된 성능을 나타내는, 맞춤형 형태와 구조를 가지는 변성 탄소 산물 입자를 제조할 수 있다.

- <87> 스프레이 프로세싱은 디아조늄염 상이 탄소 표면과 밀접하게 접촉하여, 디아조늄염이 탄소 표면에서 급속하게 반응하면서, 변성 탄소 산물 입자를 형성할 수 있다. 바람직하게, 디아조늄염은 약 600초 이하, 더욱 바람직하게는 약 100초 이하, 더욱더 바람직하게는 약 10초 이하의 시간 동안, 상승 반응 온도에 노출된다.
- <88> 스프레이 프로세싱은 또한, 응집 변성 탄소 산물 입자 구조를 형성할 수 있다. 응집 변성 탄소 산물 입자는 스프레이 프로세싱 중에 방울 형성과 건조에 의하여 형성되며, 구조의 특성은 탄소 입자의 입자 크기, 입자 크기 분포 및 표면적 등의 탄소 입자의 특성에 의하여 영향받는다.
- <89> 본 발명에 의한 변성 탄소 산물 입자 제조를 위한 스프레이 프로세싱 방법은 방법 수행에 이용되는 장치의 몇몇 상이한 특성에 의하여 분류될 수 있다. 그러한 특성으로는, 주 기체 흐름 방향(수직 또는 수평); 원자화기 형태(서브머지 초음파(submerged ultrasonic), 초음파 노즐, 2유체 노즐, 단일 노즐 가압 유체); 기체 흐름의 형태(예, 혼합되지 않은 얇은 층, 혼합되지 않은 교란된 형태, 방울과 뜨거운 기체의 공동 흐름, 방울과 기체의 반대 흐름 또는 혼합된 흐름); 가열 형태(예, 핫 월 시스템(hot wall system), 뜨거운 기체 도입, 뜨거운 기체와 핫 월, 플라즈마 또는 화염의 조합); 및 수집 시스템의 형태(예, 집진기(cyclone), 백하우스(bagg house), 정전기 또는 침강) 등을 들 수 있다.
- <90> 예를 들어, 변성 탄소 산물 입자는 양성자성 반응 매체(예, 수성 기반의 액체), 콜로이드 탄소 및 디아조늄염을 포함하는 전구체 액체로 출발함으로써 제조될 수 있다. 전구체 방울의 반응 온도는 디아조늄염이 반응하여 탄소는 본래 상태로 유지하면서, 표면은 기능화되도록 제어될 수 있다. 전구체 액체는 아세톤, 디메틸포름아미드, 디옥산 등의 비양성자성 반응 매체를 포함할 수도 있다.
- <91> 원자화 기술은 입자의 형성 속도 뿐 아니라, 입자 크기 분포(PSD)의 폭 등의 변성 탄소 산물 입자의 특성에 중요한 영향을 미친다. 극한의 경우에, 일부 기술은 중간의 탄소 입자 함량 또는 고점도를 가지는 전구체 조성을 원자화시킬 수 없다. 현탁된 탄소 미립자를 함유하는 전구체 조성을 원자화하는 몇몇 방법이 있다. 이러한 방법은 초음파 변환기(일반적으로 1~3 MHz의 주파수); 초음파 노즐(일반적으로 10~150 MHz의 주파수); 회전 원자화기; 2유체 노즐; 및 압력 원자화기를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <92> 초음파 변환기는 일반적으로 액체에 잠겨 있으며, 초음파 에너지가 액체 표면에 원자화된 방울을 생성한다. 2종의 기본적인 초음파 변환기 디스크 구성인 평면 소스 및 포인트 소스가 이용될 수 있다. 유체 높이가 깊은 경우에는, 에너지가 변환기 표면 위의 조금 떨어진 지점에 집중되므로, 포인트 소스 구성을 이용하여 원자화될 수 있다. 서브머지 초음파 변환기의 스케일업은 다수의 초음파 변환기를 어레이에 위치시킴으로써 이루어질 수 있다. 그러한 시스템은 본 명세서에 참조로 완전히 병합되는 미국특허공보 제6,103,393호(Kodas et al.) 및 제 6,338,809호(Hapden-Smith et al.)에 예시되어 있다.
- <93> 스프레이 노즐도 사용될 수 있으며, 노즐 시스템의 스케일업은 좀더 큰 용량의 노즐을 선택하거나, 또는, 동시에 이용되는 노즐의 수를 증가시킴으로써 이루어질 수 있다. 일반적으로, 노즐에 의하여 형성된 방울은 초음파 변환기에 의하여 형성된 것보다 크다. 또한, 입자 크기는 기체 흐름 속도에 의존한다. 고정된 액체 흐름 속도에 있어서, 증가된 공기 흐름은 평균 방울 크기를 감소시키며, 감소된 공기 흐름은 평균 방울 크기를 증가시킨다. 액체 또는 공기 흐름 속도를 변화시키지 않고 방울 크기를 변화시키는 것은 어렵다. 그러나, 2유체 노즐은 초음파 변환기보다 단위 시간당 더 많은 부피의 액체를 처리할 수 있다.
- <94> 초음파 스프레이 노즐은 고주파수 에너지를 이용하여 유체를 원자화하며, 단일 또는 2유체 흐름 노즐에 비하여, 노즐에서 나가는 스프레이의 낮은 속도 및 관련 기체 흐름이 없는 점 등의 이점을 가진다. 노즐은 다양한 오리피스 크기와 직경을 가질 수 있어서, 시스템을 원하는 제조 용량에 맞출 수 있도록 한다. 일반적으로, 고주파수 노즐은 더 낮은 주파수에서 작동하는 노즐에 비하여, 물리적으로 더 작으며, 더 작은 방울을 생산하고, 더 낮은 흐름 용량을 가진다. 초음파 노즐 시스템의 단점은 노즐 크기를 증가시킴으로써 프로세스의 스케일업을 이루면, 평균 입자 크기도 증가한다는 점이다. 특정 변성 탄소 산물 입자 크기가 요구되면, 노즐 당 최고 제조 속도가 정해진다. 원하는 제조 속도가 노즐의 최고 제조 속도를 넘으면, 원하는 제조 속도를 얻기 위하여 추가적인 노즐 또는 추가적인 제조 유닛이 요구된다.
- <95> 원자화 표면의 형태에 의하여 스프레이 패턴의 형태 및 폭이 결정된다. 원추형, 마이크로스프레이 및 평탄한

원자화 표면 형태가 가능하다. 원추형 원자화 표면은 최대의 원자화 용량을 얻을 수 있으며, 큰 스프레이 인벨로프를 가진다. 평탄한 원자화 표면은 원추형과 거의 같은 흐름을 얻을 수 있으나, 스프레이의 전체 직경이 제한된다. 마이크로스프레이 원자화 표면은 좁은 스프레이 패턴이 요구되는 경우에 매우 낮은 흐름 속도에 대하여 적용된다. 이러한 노즐은 방울과 관련하여 최소 기체 흐름이 요구되는 구성에 대하여 바람직하다.

<96> 미립자 현탁액은 원자화와 관련하여 일부 문제점이 존재한다. 예를 들어, 서버머지 초음파 원자화기는 발생 챔버에서 현탁액을 재순환시키며, 현탁액은 시간이 지남에 따라 농축된다. 또한, 액체의 일부 부분은 현탁된 탄소 미립자를 함유하지 않은 채 원자화된다. 서버머지 초음파 변환기를 이용하는 경우, 변환기 디스크는 시간이 지남에 따라 입자로 코팅될 수 있다. 또한, 초음파 변환기 디스크를 이용하면, 부분적으로 에너지가 현탁된 입자에 의하여 흡수되거나 또는 반사됨으로써, 미립자 현탁액의 생성 속도가 매우 낮다.

<97> 스프레이 건조에 있어서, 에어로졸은 3가지 기본적 방법을 이용하여 생성될 수 있다. 상기 방법은 액체 덩어리를 작은 방울로 깨뜨리는데 이용되는 에너지의 형태 측면에서 상이하다. 회전 원자화기(원심력 이용)는 회전 휠 또는 디스크의 액체 방울을 제거하는 것을 이용한다. 회전 원자화기는 직경이 20~150 μm 범위인 방울의 공동 흐름(co-current) 제조에 유용하다. 압력 노즐(압력 에너지 이용)은 고압력 하에서, 유체를 오리피스에 통과시킴으로써 방울을 생성한다. 이는 공동 흐름 및 혼합 흐름 반응기 구성에 대하여 모두 이용될 수 있으며, 일반적으로 50~300 μm 크기 범위의 방울을 제조한다. 2유체 노즐 등의 다중 유체 노즐은 유체 흐름을 상대적으로 빠르게 이동하는 기체 흐름으로 전단하면서, 상대적으로 느리게 이동하는 유체를 오리피스에 통과시킴으로써 방울을 생성한다. 압력 노즐과 같이, 다중 유체 노즐도 공동 흐름 및 혼합 흐름 스프레이 건조기 구성에 모두 이용될 수 있다. 이러한 형태의 노즐은 일반적으로 5~200 μm 범위의 방울을 생성할 수 있다.

<98> 예를 들어, 2유체 노즐은 많은 상업적 장치에서, 일반적으로 스프레이 건조 과정과 결합하여 에어로졸 스프레이 제조에 이용된다. 2유체 노즐에서, 저속 액체 흐름은 높은 전단력을 발생하는 고속 기체 흐름과 만나서 액체의 원자화를 이룬다. 이러한 상호작용의 직접적인 결과는 에어로졸의 방울 크기가 액체 전구체 및 노즐 기체 흐름의 상대적인 물질 흐름 속도에 의존한다는 것이다. 발생 구역으로부터 방출될 때의 방울의 속도는 충격에 기인하는 수용 불가능한 손실을 발생시킬 수 있을 정도로 매우 크다. 에어로졸은 특징적으로 패턴, 일반적으로는 평평한 환풍기 패턴으로 노즐로부터 방출되며, 이로 인하여 반응기 크기가 시스템의 벽에 원하지 않는 손실을 방지할 정도로 충분히 크도록 요구될 수 있다.

<99> 과정의 다음 단계는 방울을 가열하여 용매(일반적으로, 물)를 증발시키는 것을 포함하며, 이에 의하여 건조된 고체 및 염의 탄소 입자가 생성된다. 입자에 열을 전달하는 다수의 방법이 가능하다. 플라즈마, 화염 및 레이저 반응기 뿐 아니라, 수평 핫 월 연관식 반응기(horizontal hot-wall tubular reactor), 스프레이 드라이어 및 수직 연관식 반응기(vertical tubular reactor)가 이용될 수 있다. 탄소 입자가 고온 또는 특정 온도에서 오랜 시간 놓여지면, 디아조늄염이 반응한다. 바람직하게, 방울/입자가 놓여지는 온도 및 시간은 제어 가능하므로, 탄소 표면 상에 형성되는 연결기 및 관능기의 특성도 제어 가능하다.

<100> 예를 들어, 수평, 연관식 핫 월 반응기는 기체 흐름을 원하는 온도까지 가열하는데에 이용될 수 있다. 에너지는 반응기의 벽에 고정된 경계온도를 유지함으로써 시스템에 전달되며, 기체의 최고 온도는 벽 온도이다. 핫 월 반응기 내의 열 전달은 벌크 기체를 통하여 이루어지며, 수평 핫 월 반응기에서 자연적으로 발생하는 부력이 이러한 전달을 돕는다. 또한, 혼합도 기체 흐름의 방사상 균질성 향상을 돕는다. 기체의 수동적 또는 능동적 혼합은 열 전달 속도를 증가시킬 수 있다. 최고 온도 및 가열 속도는 체류 시간의 일부 변화와 함께 유입 흐름에 따라 제어 가능하다. 유입 흐름의 가열 속도는 멀티존 퍼니스(furnace)를 이용함으로써 제어 가능하다.

<101> 본 발명에 의한 수평 핫 월 반응기 이용은 약 5 μm 이하의 크기를 가지는 변성 탄소 산물 입자 제조에 바람직하다. 상기 반응기의 단점은 원자화에 서버머지 초음파 원자화기를 이용하는 경우에 탄소 입자를 원자화하는 능력이 떨어진다는 점이다.

<102> 또한, 수평 핫 월 반응기는 2유체 노즐과 함께 이용될 수 있다. 이 방법은 상대적으로 많은 양의 탄소를 함유하는 전구체 공급 흐름(precursor feed stream)에 바람직하다. 또한, 수평 핫 월 반응기는 초음파 노즐과 함께 이용될 수도 있으며, 이에 의하면 미립자 탄소를 함유하는 전구체의 원자화도 가능하다. 그러나, 큰 방울 크기는 반응기 벽과 다른 표면에 물질 손실을 초래할 수 있으며, 이에 의하여 변성 탄소 산물 입자 제조에 고비용인 방법이 될 수 있다.

<103> 수평 핫 월 반응기는 본 발명에 유용하며, 스프레이 건조기를 구성요소로 하는 스프레이 프로세싱 시스템은 일반적으로 많은 양의 변성 탄소 산물 입자의 제조 방법에 바람직하다. 스프레이 건조는 전구체를 원자화하여 방

울을 제조하고, 액체를 증발시켜, 일 또는 그 이상의 전구체(예, 탄소 및/또는 디아조늄염)의 열분해가 일어나 입자를 생성할 수 있는 드라이 에어로졸을 제조함으로써 입자를 제조하는 방법이다. 스프레이 건조기 내의 체류 시간은 방출 기체 조건을 이용하여, 용기 부피를 프로세스 기체 흐름으로 나누어 계산되는 바와 같이, 프로세스 기체가 건조 용기에서 보내는 평균 시간이다. 스프레이 건조기에서의 피크 편위 온도(peak excursion temperature, 즉 반응 온도)는 입자가 반응 및/또는 건조되는 동안 직경 전체에서 평균을 낸 입자의 최고 온도이다. 방울은 전가열된 운반 기체를 공급함으로써 가열된다.

- <104> 3가지 형태의 스프레이 건조기 시스템이 본 발명에 의한 변성 탄소 산물 입자를 형성하는 스프레이 건조에 유용하다. 열린 시스템(open system)은 공기를 에어로졸 운반 기체로, 수성 원료 용액을 전구체로 이용하여 변성 탄소 산물 입자를 형성하는 일반적인 스프레이 건조에 유용하다. 닫힌 시스템(closed system)은 공기 이외의 다른 에어로졸 운반 기체를 이용하여 변성 탄소 산물 입자를 형성하는 스프레이 건조에 유용하다. 또한, 닫힌 시스템은 전구체로서 비수성 또는 반-비수성(semi-non-aqueous)인 용액을 이용하는 경우에 유용하다. 자가 비활성화(self-inertizing) 시스템을 포함하는 반-닫힌 시스템(semi-closed system)은 비활성 분위기 및/또는 인화 가능성이 있는 전구체를 요구하는 변성 탄소 산물 입자를 형성하는 스프레이 건조에 유용하다.
- <105> 본 발명에 의한 변성 탄소 산물 입자 제조에는 2가지 스프레이 건조기 디자인이 특히 유용하다. 공동 흐름 스프레이 건조기(co-current spray dryer)는 고온 편위(예, 약 350℃ 이상)에 민감하거나, 또는 에어로졸을 생성하기 위하여 회전 원자화기를 필요로 하는 변성 탄소 산물 입자 제조에 유용하다. 혼합 흐름 스프레이 건조기(mixed-flow spray dryer)는 상대적으로 고온 편위(예, 약 350℃ 이상)를 요구하거나, 또는 교란 혼합력(turbulent mixing force)을 요구하는 변성 탄소 산물 입자 제조에 유용하다. 본 발명의 일 형태에 의하면, 공동 흐름 스프레이 건조가 변성 카본블랙을 포함하는 변성 탄소 산물 입자 제조에 바람직하다.
- <106> 공동 흐름 스프레이 건조에서, 전술한 원자화 기술에 의하여 방울이 생성되는 유닛의 상부에 뜨거운 기체가 도입된다. 일반적으로, 공동 흐름 스프레이 건조기에서 방울/입자가 노출되는 최고 온도는 건조기의 방출 온도이다. 일반적으로, 방출 온도는 일부 디자인에 의하면 더 높은 온도가 허용되지만, 약 200℃로 제한된다. 또한, 입자는 시간-온도 곡선의 시작 부분에서 온도가 가장 낮으며, 마지막 부분에서 온도가 가장 높기 때문에, 전구체 표면 확산 및 응집 가능성이 높다.
- <107> 혼합 흐름 스프레이 건조기에서, 전구체 방울은 하부 근처에서 윗 방향으로 생성되며, 뜨거운 기체는 유닛의 상부에 도입된다. 방울/입자는 유닛의 상부로 향하게 되고, 그 후 기체와 함께 아래쪽으로 되돌아 흘러, 스프레이 건조기에서의 체류 시간이 증가한다. 방울/입자의 온도는 공동 흐름 스프레이 건조기에 비하여 더 높다.
- <108> 이러한 조건은 탄소 상의 유기기 표면 농도가 6 μmol/m² 이상인 것을 포함하는 넓은 범위의 표면기 농도를 가지는 변성 탄소 산물 입자의 제조에 유리하다. 공동 흐름 스프레이 건조기에 있어서, 반응 온도는 디아조늄염이 반응할 수 있도록 충분히 높다(예, 25~100℃). 공동 흐름 건조기에서 최고 온도는 유입 온도(예, 180℃)이며, 방출 온도는 50℃로 낮다. 따라서, 탄소 입자와 표면기는 상대적으로 짧은 시간에 최고 온도에 도달하여, 표면기의 이동 또는 표면 확산이 감소된다. 이러한 급격한 고온 상승은 디아조늄염을 결합된 표면기로 신속하게 변화시킬 수 있으며, 최고 온도에 도달한 후, 스프레이 건조기 온도가 급속히 감소하므로, 이어서 온화하게 냉각시킨다(mild quench). 따라서, 급격 상승 유사 온도 프로파일(spike-like temperature profile)은 탄소 표면 상에 고분산된 표면기의 생성에 유리할 수 있다.
- <109> 변성 탄소 산물 입자 제조에 유용한 체류 시간의 범위는 스프레이 건조기 디자인 형태, 이용된 분위기, 노즐 구성, 원료 액체 유입 온도 및 잔류 습기량에 따라 달라진다. 일반적으로, 변성 탄소 산물 입자 제조에 있어서 체류 시간은 3초~5분의 범위이다.
- <110> 공동 흐름 스프레이 건조 구성에 있어서, 변성 탄소 산물 입자를 제조하는 유용한 유입 온도 범위는 고체 함량과 방울 크기, 이용된 분위기 및 디아조늄염의 건조 및/또는 반응 수행에 요구되는 에너지에 따라 달라진다. 유용한 유입 온도는 표면기의 표면 확산을 촉진하지 않고 디아조늄염의 건조 및/또는 반응을 수행할 수 있도록 충분히 높아야 한다.
- <111> 일반적으로, 스프레이 건조기의 방출 온도는 변성 탄소 산물 입자의 잔류 습기량을 결정한다. 예를 들어, 본 발명의 일 형태에 의한 공동 흐름 건조에 유용한 방출 온도는 약 50~80℃이다. 본 발명에 의한 유용한 유입 온도는 약 130~180℃이다. 탄소 고체(예, 미립자)의 함량은 약 50 wt% 까지이다.
- <112> 스프레이 건조기를 이용하여 변성 탄소 산물 입자를 제조하는 다른 장치는 열적 가열, 전기 전도성 가열, 대류 가열 및/또는 복사가열함으로써 기체를 직접 또는 간접으로 가열하는 히터를 포함한다. 집진기, 백/카트리지

필터, 정전기 침전기 및/또는 각종 습식 수집 장치 등의 수집 장치를 변성 탄소 산물 입자를 수집하는데 이용할 수 있다.

<113> 본 발명의 일 형태에서, 스프레이 건조가 응집 변성 탄소 산물 입자 형성에 이용되며, 응집체는 일 이상의 변성 탄소 산물 입자를 포함한다. 이에 관하여, 개별적인 변성 탄소 산물 입자는 모두 본질적으로 동일한 표면기를 가질 수 있으며, 또는, 다양한 형태의 변성 탄소 산물 입자가 표면기 혼합물과의 응집체를 얻는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 응집체 내의 제1 변성 탄소 산물 입자는 친수성 표면기를 가지고, 제2 변성 탄소 산물 입자는 소수성 표면기를 가질 수 있다.

<114> 일 측면에서, 제1 변성 탄소 산물 입자(예, 친수성 표면기를 가지는 변성 카본블랙 입자)와 제2 변성 탄소 산물 입자(예, 소수성 표면기를 가지는 변성 카본블랙 입자)는 수성 전구체 용액에 분산되며, 스프레이 건조되어 친수성 및 소수성 특성을 모두 갖는 응집 변성 탄소 산물 입자가 생성된다. 응집체는 나노 크기 입자에서 큰, 서브-마이크론 크기 입자까지의 다양한 입자 크기를 포함할 수 있다.

<115> 또한, 전자축매 물질에 관하여 후술하는 바와 같이, 응집 구조는 작은 일차(primary) 탄소 입자를 포함할 수 있으며, 2 또는 그 이상의 형태의 일차 입자를 혼합할 수 있다. 예를 들어, 2 또는 그 이상의 형태의 미립자 탄소(예, 비정질 및 흑연 탄소)가 응집체 내에 결합되어, 응집체를 요구되는 전기적 특성 및/또는 산화 방지 특성에 맞출 수 있다.

<116> 이에 대하여, 스프레이 건조 기술은 단순히 변성 탄소 산물 입자를 응집하거나, 또는 개별적인 변성 탄소 산물 입자의 구조에 부가적으로 변화를 일으키는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 분무 방법 기술은 높은 온도에서 수행되어, 분무 과정을 돕는데 이용되지만, 그 후에는 최종 생성물에 바람직하지 않은 표면기 등의 미리 부착된 표면기를 적어도 부분적으로 분해할 수 있다. 스프레이 건조 방법의 특정 온도는 목표로 하는 표면기의 형태 및 안정성의 기능, 최종 조성 및 처리 분포(treatment distribution) 등의 원하는 결과에 의하여 선택될 수 있다.

<117>

<118> **전자축매 물질**

<119> 전자축매는 원하는 반응을 용이하게 하기 위하여 연료 전지에 이용된다. 본 발명에 이용되는 특히 바람직한 전자축매는 탄소 물질 등의 지지체 상(support phase)에 분산된 금속 등의 활성종을 갖는 전자축매를 포함한다. 그러한 전자축매는 미국특허공보 제6,660,680호에 기재되어 있다. 여기에 사용된 바와 같이, "전자축매 물질", "전자축매 입자" 및/또는 "전자축매 분말" 등의 용어는 비변성 본래 상태의 전자축매 물질을 나타낸다.

<120> 전자축매 물질에 관하여, 분산된 활성종을 지지하는 분리된 탄소 입자의 결합으로부터 형성되는 큰 구조는 응집체(aggregate) 또는 응집 입자로 나타내어지며, 일반적으로 0.3~100 mm 범위의 크기를 가진다. 또한, 응집체는 더 큰 "집적체(agglomerates)"로 결합될 수 있다. 축매 효율에 영향을 미치는 특성은 전자축매 분말의 응집 형태, 응집 크기, 크기 분포 및 표면적이다. 응집 형태, 응집 크기 및 크기 분포에 의하여 포장 밀도가 결정되며, 표면적에 의하여 전자축매 합성 중에 활성종이 생성되는 표면 흡착 중심의 형태 및 수가 결정된다.

<121> 응집 구조는 지지체 상을 구성하는 작은 일차 탄소 입자를 포함할 수 있다. 2 또는 그 이상 형태의 일차 입자가 혼합되어 지지체 상을 형성할 수 있다. 예를 들어, 2 이상의 미립자 탄소(예, 비정질 및 흑연 탄소)가 결합되어 지지체 상을 형성할 수 있다. 2가지 형태의 미립자 탄소는 상이한 효율 특성을 가지며, 응집체 구조에 2가지 형태를 결합하는 것은 축매 효율을 향상시킬 수 있다.

<122> 탄소 지지체는 전자축매의 주요 구성요소이다. 활성 자리의 충분한 확산을 얻기 위하여, 탄소 지지체는 표면적 및 접근 가능한 다공성 표면적(약 2~50 mm의 세공 크기가 바람직함)이 커야 하며, 연료 전지의 장기간 작동 중에 멤브레인 또는 활성 자리를 오염시킬 수 있는 오염물이 적어야 하고, 연료 전지 작동 중에 산화에 대하여 안정성이 우수하여야 한다.

<123> 지지체 상에 이용될 수 있는 탄소 형태 중에서, 흑연 탄소가 산화 방지 능력을 가지므로, 연료 전지의 장기간 작동 안정성에 있어서 바람직하다. 비정질 탄소(예, 카본블랙)는 활성종 상을 지지하는데 작은 결정 크기가 요구되는 경우에 바람직하다. 탄소 지지체 입자는 일반적으로 탄소 물질의 성질에 따라, 약 10 nm ~ 5 μm의 범위의 크기를 가진다. 그러나, 25 μm 이상의 크기를 가지는 탄소 미립자도 이용될 수 있다.

<124> 응집체 입자의 조성과 비율은 독립적으로 변화할 수 있으며, 탄소, 금속, 금속 합금, 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 유기금속 화합물 및 그의 부분적인 열분해 산물의 다양한 조합이 이용될 수 있다. 전자축매 입자는 분

산된 활성종으로서 2종 이상의 상이한 물질을 포함할 수 있다. 예로서, 탄소 상에 분산된 Ag 및 MnO_x의 조합은 일부 전자촉매 장치에 유용하다. 다중 활성종의 다른 예로는 금속 포르피린(porphyrin), 부분적으로 분해된 금속 포르피린, Co 및 CoO의 혼합물이다.

<125> 지지된 전자촉매 입자는 적어도 약 1 wt%의 활성종 상, 바람직하게는 약 5 wt%의 활성종 상, 더욱 바람직하게는 적어도 약 10 wt%의 활성종 상을 가지는 탄소 지지체 상을 포함하는 것이 바람직하다. 일 형태에서, 입자는 지지체 상에 분산되 약 20~80 wt%의 활성종 상을 포함한다. 상기 조성 비율이, 많은 장치에서 가장 유리한 전자촉매 특성을 나타내는 것임을 알게 되었다. 그러나, 탄소 지지체 상에 지지된 활성종의 바람직한 비율은 탄소의 총표면적, 활성종 상의 형태 및 전자촉매의 이용에 따라 달라진다. 유사한 활성종 표면 농도를 얻기 위하여, 작은 표면적을 갖는 탄소 지지체는 큰 표면적 및 많은 활성종 함량을 가지는 지지체에 비하여, 표면 상의 활성종의 %가 더 작아야 한다.

<126> 금속-탄소 전자촉매 입자는 탄소 지지체 상에 분산된 적어도 제1 금속상의 촉매적으로 활성인 종을 포함한다. 금속 활성종은 모든 금속을 포함할 수 있으며, 특히 바람직한 금속은 분말의 이용에 따라 달라진다. 금속상은 제1 금속이 일 또는 그 이상의 합금 원소와 합금되는 금속 합금일 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 금속 합금이란 용어는 2종 이상 금속 사이의 금속간 화합물(intermetallic compound)을 포함한다. 예를 들어, 플래티넘 금속상이란 용어는 순수한 플래티넘 금속뿐 아니라, 플래티넘 합금 또는 플래티넘 함유 금속간 화합물을 나타낸다. 금속-탄소 전자촉매 분말은 분리된 활성종 상으로서 지지체 상에 분산된 2 또는 그 이상의 금속을 포함한다.

<127> 활성종으로 바람직한 금속은 플래티넘족 금속과 귀금속, 특히, Pt, Ag, Pd, Ru, Os 및 그의 합금을 포함한다. 금속상은 Ni, Rh, Ir, Co, Cr, Mo, W, V, Nb, Al, Ta, Ti, Zr, Hf, Zn, Fe, Cu, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, La, 란탄 계열 금속 및 그들 금속의 조합 또는 합금을 포함한다. 바람직한 금속 합금은 Pt와 Ru, Os, Cr, Ni, Mn 및 Co 등의 다른 금속의 합금을 포함한다. 이 중에서, Pt 또는 PtRu는 애노드에 이용되는데 특히 바람직하며, Pt, PtCrCo 또는 PtNiCo는 캐소드에 이용되는데 특히 바람직하다.

<128> 또한, 탄소 지지체 상에 분산된 금속 산화물 활성종을 포함하는 금속 산화물-탄소 전자촉매 입자를 이용할 수 있다. 금속 산화물은 전이 금속 산화물로부터 선택될 수 있으며, 바람직한 것은 가변 산화 상태의 산화물로 존재하는 것이며, 가장 바람직한 것은 결정 구조에 산소 부족을 가지는 것이다. 예를 들어, 금속 산화물 활성종은 Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Ru, Fe, Mn, Cr, Mo, Re, W, Ta, Nb, V, Hf, Zr, Ti 또는 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물일 수 있다. 특히 바람직한 금속 산화물 활성종은 망간 산화물(MnO_x, 식 중 X는 1 내지 2임)이다. 활성종은 상이한 산화물의 혼합물, 2종 이상의 상이한 금속 산화물 또는 이중산화물을 포함할 수 있다. 금속 산화물은 화학량적(stoichiometric)이거나 또는 비화학량적(non-stoichiometric)일 수 있으며, 상이한 산화 상태를 가지는 하나의 금속의 산화물의 혼합물일 수 있다. 금속 산화물은 비정질일 수 있다.

<129> 활성종의 평균 크기는 전자촉매 입자가 지지체상에 분산된 활성종의 작은 단일 결정 또는 미세결정 클러스터(crystallite cluster)(전체적으로, 클러스터로 나타냄)를 포함하는 크기인 것이 바람직하다. 바람직하게, 평균 활성종 클러스터 크기(직경)는 약 10 nm 이하, 더욱 바람직하게는 약 5 nm 이하, 더욱더 바람직하게는 약 3 nm 이하이다. 활성종의 평균 클러스터 크기는 약 0.5~5 nm 인 것이 바람직하다. 바람직하게는 적어도 약 50%의, 더욱 바람직하게는 약 60%의, 더욱더 바람직하게는 약 70%의 활성종 상 클러스터가 약 3 nm 이하의 크기를 가진다. 작은 미세결정 클러스터와 함께 분산된 활성종을 가지는 전자촉매 분말은 큰 클러스터를 가지는 활성종 상을 포함하는 분말에 비하여, 향상된 촉매 특성을 가진다.

<130> 바람직한 전자촉매 분말은 상이한 입자의 물리적 혼합물이 아니라, 분산된 활성종 상을 포함하는 지지체상 입자로 이루어진다. 바람직하게, 응집 전자촉매 입자의 조성은 균일하다. 즉, 전자촉매의 상이한 상은 단일 응집 입자 내에 잘 분산된다. 또한, 의도적으로 각각의 전자촉매 응집 입자 내에 조성물 경사를 제공할 수 있다. 예를 들어, 복합 입자에서 분산된 활성종 상의 농도는 중심 근처에 비하여, 제2 지지체의 표면에서 높거나 또는 낮으며, 10~100 wt%의 조성 변화에 상응하는 경사가 얻어질 수 있다. 응집 입자가 직접 기록 도구를 이용하여 증착되는 경우, 응집 입자는 그의 형태를 바람직하게 유지하므로, 조성 경사의 기능성을 장치에서 이용할 수 있다.

<131> 또한, 전자촉매 분말은 바람직하게는 적어도 약 25 m²/g의 표면적을 가지며, 더욱 바람직하게는 약 90 m²/g의 표면적을 가지며, 더욱더 바람직하게는 약 600 m²/g의 표면적을 가진다. 표면적은 일반적으로 입자 표면 상의

접근가능한 세공의 표면적을 포함하는, 분말의 표면적을 나타내는 BET 질소 흡착 방법을 이용하여 측정된다.

- <132> 또한, 변성 탄소 산물의 원하는 많은 특성은 전자촉매의 원하는 특성이어도 되며, 상기 기재된 변성 탄소 산물의 특성은 전자촉매 물질의 제조, 이용 및 적용에 유용한 것으로 인정될 수 있다. 예를 들어, 입자 크기, 크기 분포 및 구형 성질은 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 전자촉매 잉크에 전자촉매 물질을 이용하는 경우, 중요한 인자일 수 있다.
- <133> **전자촉매 물질의 제조**
- <134> 전자촉매 물질은 함침(impregnation) 및 공동 침전(co-precipitation)을 포함하는 각종 방법으로 제조될 수 있다. 미립자 전자촉매 물질을 제조하는 바람직한 방법의 하나는, 스프레이 프로세싱에 의하는 것으로, 그에 관하여 미국특허공보 제6,660,680호에 기재되어 있다.
- <135> 스프레이 프로세싱에 의한 전자촉매 물질의 제조는 일반적으로, 지지체상 또는 지지체상의 전구체(예, 탄소 함유 물질) 및 활성종의 전구체를 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계; 상기 전구체를 원자화하여 액체 전구체 방울의 현탁액을 형성하는 단계; 및 상기 액체 전구체 방울로부터 액체를 제거하여 분말을 형성하는 단계를 포함한다. 액체 전구체의 적어도 일 구성요소는 원하는 분말의 구성요소로 화학적으로 변환된다. 전구체의 건조와 촉매적으로 활성인 종으로의 변환은 일 단계로 결합될 수 있으며, 이 경우, 용매 제거와 활성종 전구체의 변환은 실질적으로 동시에 일어난다. 짧은 반응 시간과 결합하여, 지지체상의 활성종 분산, 활성종의 산화 상태 및 활성종의 결정도(crystallinity)를 제어할 수 있게 된다. 반응 시간, 온도 지지체 물질의 형태 및 전구체 형태를 변화시킴으로써, 잘 제어된 전자촉매 형태 및 활성종 구조를 갖는 전자촉매 물질을 제조할 수 있으며, 이 전자촉매 물질은 향상된 촉매 효율을 나타낸다.
- <136> 전구체 조성물은 상대적으로 낮은 분해 온도를 가지는 분자성 금속 전구체(molecular metal precursor) 등의 저온 전구체를 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 분자성 금속 전구체란 용어는 금속 원자를 포함하는 분자 화합물을 나타낸다. 예로는, 유기금속(탄소-금속 결합을 가지는 분자), 금속 유기물(산소, 질소 또는 황 등의 다른 형태의 원소와의 금속 결합을 가지는 유기 리간드를 함유하는 분자) 및 금속 질산염, 금속 할로겐화물 및 다른 금속염 등의 무기 화합물을 들 수 있다. 분자성 금속 전구체는 전구체 조성물에 가용성 또는 불용성일 수 있다.
- <137> 일반적으로, 금속으로의 변환시에 래디컬 매커니즘에 의하여 리간드를 제거하는 분자성 금속 전구체 화합물이 바람직하며, 특히, 생성된 종들이 안정한 래디컬이면, 상기 전구체 화합물의 분해온도를 낮춘다.
- <138> 또한, 전구체 변환시에 완전하게 제거되는 리간드를 함유하는 분자성 금속 전구체가 탄소 오염이나 질산염 등의 음이온성 종에 의하여 오염되기 쉽지 않기 때문에 바람직하다. 따라서, 바람직한 금속의 전구체는 카르복시산 무수물, 에테르 또는 에스테르 등의 작은 분자를 제거함으로써 금속, 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물로 변환하는 카르복실레이트, 알콕시드 또는 그의 조합을 포함한다.
- <139> 특히 바람직한 분자성 금속 전구체 화합물은 은, 니켈, 플래티넘, 금, 팔라듐, 구리, 루테튬, 코발트 및 크롬을 함유하는 금속 전구체 화합물이다. 본 발명의 바람직한 일 형태에서, 분자성 금속 전구체 화합물은 플래티넘을 포함한다.
- <140> 다양한 분자성 금속 전구체가 플래티넘 금속에 대하여 이용될 수 있다. 플래티넘에 대한 바람직한 분자 전구체는 나이트레이트, 카르복실레이트, 베타디케토네이트 및 금속-탄소 결합을 함유하는 화합물을 포함한다. 이가 플래티넘(II) 킴플렉스가 특히 바람직하다. 또한, 바람직한 분자 전구체는 암모늄 헥사클로로플래티네이트((NH₄)₂PtCl₆) 및 암모늄 테트라클로로플래티네이트((NH₄)₂PtCl₄) 등의 플래티네이트의 암모늄염; 포타슘 헥사클로로플래티네이트(K₂PtCl₆), 소듐 테트라클로로플래티네이트(Na₂PtCl₄), 포타슘 헥사브로모플래티네이트(K₂PtBr₆), 포타슘 테트라니트리로플래티네이트(K₂Pt(NO₂)₄) 등의 할로게노, 수도할로게노 또는 니트로 플래티네이트의 포타슘염; 헥사클로로플래티닌산(H₂PtCl₆), 헥사브로모플래티닌산(H₂PtBr₆), 디하이드로젠 헥사하이드록소 플래티네이트(H₂Pt(OH)₆) 등의 하이드록소 또는 할로게노 플래티네이트의 디하이드로젠염; 아민 플래티넘 클로라이드(Pt(NH₃)₂Cl₂), 테트라아민 플래티넘 클로라이드((Pt(NH₃)₄Cl₂), 테트라아민 플래티넘 하이드록사이드((Pt(NH₃)₄OH)₂), 테트라아민 플래티넘 나이트레이트((Pt(NH₃)₄(NO₂)₂), 테트라아민 플래티넘 나이트레이트((Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), 테트라아민 플래티넘 비카보네이트((Pt(NH₃)₄(HCO₃)₂), 테트라아민 플래티넘 테트라클로로플래티네이트(((Pt(NH₃)₄PtCl₄) 등의 디아민 및 테트라아민 플래티넘 화합물; 플래티넘(II) 2,4-벤탄디오네이트

(Pt(C₅H₇O₂)₂) 등의 플래티넘 디케토네이트; 질산으로 산성화된 디하이드로젠 헥사하이드록소 플래티네이트 (H₂Pt(OH)₆) 등의 플래티넘 나이트레이트; Pt-셀파이트 및 Pt-옥살레이트 등의 다른 플래티넘 염; 및 [Pt(CN)₆]₄⁺ 등의 다른 N-도너 리간드를 포함하는 플래티넘염을 포함한다.

<141> 변성 전자촉매 산물

<142> 본 발명의 일 형태에 의하면, 변성 전자촉매 산물은 전술한 변성 탄소 산물의 하위 분류이며, 본 명세서에 사용된 바와 같이, 변성 전자촉매 산물은 일반적으로 부착된 유기기를 가지는 전자촉매 물질을 나타낸다.

<143> 본 발명의 일 형태에서, 변성 전자촉매 산물은 활성종 상, 탄소 지지체 상, 및 상기 탄소 지지체 상에 공유 결합된 유기 표면기를 가진다.

<144> 바람직한 일 형태에서, 활성종 상은 플래티넘 등의 제1 금속을 포함한다. 활성종 상은 루테튬, 코발트, 크롬 또는 니켈 등의 제2 금속을 포함할 수 있다. 제1 및 제2 금속은 하기에 상세히 기재하는 바와 같이, 금속, 금속 산화물 또는 합금 형태일 수 있다. 다른 형태에서, 활성종은 적어도 3개의 금속(예, Pt, Ni 및 Co)을 포함한다. 활성종 상은 상기 기재된 금속 또는 상기 기재된 전자촉매 물질에 이용된 금속 산화물이어도 된다.

<145> 탄소 지지체 물질은 변성 탄소 산물 또는 전자촉매 물질에 이용된 상기 기재된 물질일 수 있다. 바람직한 일 형태에서, 탄소 지지체 물질은 카본블랙이다.

<146> 유기기는 지방족기, 고리 유기기 및 지방족 부분과 고리 부분을 가지는 유기 화합물을 포함할 수 있다. 유기기는 치환되거나, 또는 치환되지 않을 수 있으며, 분지쇄이거나 직쇄일 수 있다. 일반적으로, 상기한 바와 같이, 유기기는 더 일반적으로는 표면기로 알려진, 연결기(R) 및 관능기(Y)를 포함한다.

<147> 변성 탄소 산물 형성에 이용되는 상기 기재된 관능기(Y)는 술포네이트, 카르복실레이트 및 3급 아민염 등의 충전된(정전기의) 관능기를 포함하는 변성 전자촉매 산물 제조에 이용될 수 있다. 바람직한 관능기는 표 I 및 II에 기재된 것을 포함하는, 유기기 및 3급 아민염 등의 염을 함유하는 기 등의 탄소 물질의 소수성 또는 친수성 성질을 변경시키는 관능기를 포함한다. 특히 바람직한 다른 분류의 관능기는 표 III에 기재된 것을 포함하는, SO₃H, PO₃H₂ 등의 양성자 전도성을 증가시키는 관능기 및 양성자 전도성 막의 백본(backbone)의 일부가 되는 것으로 알려진 다른 관능기를 포함한다. 특히 바람직한 분류의 다른 관능기는 표 IV에 기재된 관능기 등의, 입체장애 및/또는 다른 물질 표면과의 물리적 상호작용을 증가시키는 화합물을 포함한다.

<148> 변성 탄소 산물 생성에 이용되는 연결기(R)는 유연성 및 자유도를 증가시킴으로써 관능기의 "도달 범위"를 증가시켜, 예를 들어, 양성자 전도성, 입체장애 및/또는 분지쇄 또는 직쇄 물질을 포함하는 다른 물질과의 물리적 상호작용을 증가시키는 것을 포함하는 변성 전자촉매 산물의 제조에도 이용될 수 있다. 특히 바람직한 연결기는 상기 표 V에 기재되어 있다.

<149> 관능기(Y)는 연결기와 결합하여 이용되어 본 발명에 의한 변성 전자촉매 산물을 생성하여, 연료전지 구성요소 내에 원하는 효과를 얻을 수 있는 것으로 인식된다. 미국특허공보 제5,900,029호에 기재된 유기기가 이용될 수 있는 것으로 인식된다.

<150> 전술한 바와 같이, 변성 전자촉매 산물은 변성 탄소 산물의 하위 분류이다. 따라서, 변성 탄소 산물의 많은 바람직한 특성은 변성 전자촉매 산물의 바람직한 특성이며, 변성 탄소 산물의 전술한 특성은 변성 전자촉매 산물의 제조, 이용 및 적용에 유용한 것으로 인정될 수 있다. 예를 들어, 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 입자 크기, 크기 분포 및 구형 성질은 변성 전자촉매 산물을 변성 탄소 잉크에 이용하는 경우에 중요한 인자가 될 수 있다. 또한, 전자촉매 물질의 많은 특성은 변성 전자촉매 산물의 바람직한 특성이며, 전자촉매 물질의 상기한 바람직한 특성은 변성 전자촉매 산물의 제조, 이용 및 적용에 유용한 것으로 인정될 수 있다. 예를 들어, 표면적, 평균 활성종 클러스터 크기 및 크기 분포, 활성종 상의 탄소 지지체 상에 대한 질량비 및 입자 응집은 촉매 활성의 중요한 인자이다. 다른 특성은 후술한다.

<151> 변성 전자촉매 산물은 약 0.1~6.0 μmol/m² 등의 다양한 농도의 관능기를 포함할 수 있다. 바람직한 형태에서, 변성 전자촉매 산물은 약 1.0~4.5 μmol/m², 더욱 바람직하게는 약 1.5~3.0 μmol/m²의 표면기 농도를 가진다.

<152> 변성 탄소 산물은 탄소 물질에 부착된 일 이상의 관능기 및/또는 연결기를 가질 수 있다. 본 발명의 일 측면에서, 변성 전자촉매 산물은 탄소 지지체에 부착된 제2 관능기(Y')를 가지는 제2 유기 표면기를 포함한다. 일 형태에서, 제2 관능기(Y')는 제1 관능기(Y)가 부착된 제1 연결기(R)를 통하여 탄소 지지체에 부착될 수 있다. 또

는, 제2 관능기(Y')는 분리된 제2 연결기(R')를 통하여 탄소 지지체 상에 부착될 수 있다. 이에 관하여, 상기 기재된 유기기는 제1 및/또는 제2 유기 표면기 및 어떠한 조합으로서도 부착될 수 있다.

<153> 특정 형태에서, 제1 유기 표면기는 설퍼릭기 및/또는 카르복시기 등의 제1 양성자 전도성 관능기를 포함하며, 제2 유기 표면기는 인산기 등의 제2 양성자 전도성 관능기를 포함한다. 동일한 탄소 물질 상의 2종의 상이한 양성자 전도성 관능기 이용은 하나의 양성자 전도성 기가 항상 기능적이도록 광범위한 작동 조건이 이용되는 경우에 유용하다. 이는 광범위한 작동 조건에서 양성자 전도의 상대적으로 고정된 속도를 가능케한다. 예를 들어, 황산은 약 100℃의 온도에서 불가능한 것으로 알려져 있다. 그러나, 인산은 약 100℃의 온도에서 양성자 전도가 가능하다. 따라서, 2종의 상이한 양성자 전도성 관능기를 가지는 변성 탄소 산물의 이용은 연료전지 구성요소에 다수의 종래 양성자 전도성 물질을 결합할 필요 없이, 광범위한 범위의 온도에서 양성자 전도를 가능하게 한다. 그러한 물질은 자동차 및 시동 조건에서 온도가 광범위하게 변화할 수 있는 다른 운송 장치에 이용되는 연료 전지에 특히 유용하다.

<154> 변성 전자촉매 산물의 제조 방법은 하기에 상세히 기재한다. 그러한 많은 방법이 부착된 제1 및 제2 유기 표면기를 가지는 변성 전자촉매 산물을 제조하는데 이용된다. 부착된 2종의 상이한 유기 표면기를 가지는 변성 전자촉매 산물(다중 변성 전자촉매 산물)의 바람직한 제조방법은 침지(immersion) 및 분사(spraying) 등의 스프레이 프로세싱 및 표면 접촉 기술을 포함한다.

<155> 일 형태에서, 제1 및 제2 유기 표면기를 가지는 다중 변성 전자촉매 산물은 디아조늄염 및 부착된 제1 유기 표면기를 가지는 변성 전자촉매 산물이 전구체 조성물에 포함되는 스프레이 프로세싱에 의하여 제조된다. 전구체 조성물은 이어서 스프레이 프로세싱되어, 제2 유기기를 탄소 지지체에 부착시켜, 다중 변성 전자촉매 산물을 제조한다. 다중 변성 전자촉매 산물은 연료 전기 구성요소의 제조에 이용될 수 있다.

<156> 다른 형태에서, 제1 및 제2 유기 표면기를 가지는 다중 변성 전자촉매 산물은 부착된 제1 유기 표면기를 가지는 변성 전자촉매 산물을 제2 유기기를 가지는 디아조늄염을 포함하는 용액에 넣음으로써 제조된다. 디아조늄염으로부터의 제2 유기기는 탄소 지지체에 부착되어, 다중 변성 전자촉매 산물을 제조한다. 다중 변성 전자촉매 산물은 연료 전기 구성요소 제조에 이용될 수 있다.

<157> 다중 변성 전자촉매 산물은, 다중 변성 전자촉매 산물이 연료 전지의 구성요소로 결합되기 이전에 또는 결합된 이후에, 제2 유기 표면기로 변성시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 변성 전자촉매 산물은 연료전지 구성요소의 제조에 이용될 수 있다. 이어서, 변성 전자촉매 산물은 디아조늄염에 의하여 접촉되어, 제2 유기 표면기를 부착시킨다.

<158> 특정 형태에서, 변성 전자촉매 산물은 전극 제조에 이용될 수 있다. 이어서, 전극은 침지 및/또는 분사 등에 의하여 제2 디아조늄염과 접촉되어, 제2 유기 표면기를 부착시킬 수 있다.

<159> **변성 전자촉매 산물의 제조**

<160> 본 발명에 의한 변성 전자촉매 산물은 함침, 공동 침전 및 지지된 전자촉매를 제조하는 기술분야에서 공지된 다른 방법을 포함하는 적절한 방법에 의하여 제조될 수 있다. 변성 전자촉매 산물을 제조하는 바람직한 방법의 하나는, 상기 변성 탄소 입자에 대하여 기재한 바와 같이, 스프레이 프로세싱이다.

<161> 비변성 탄소질 물질이 스프레이 프로세싱 전구체 조성물에 이용되는 경우, 계면활성제 등의 분산제가 탄소질 물질의 분산 및 함량 증가를 가능하게 하기 위하여 일반적으로 요구된다. 그러한 분산제는 얻어진 생성물로부터 제거가 용이하도록 일반적으로 고온 프로세싱이 요구된다. 또한, 전자촉매 물질의 제조에서, 제거되지 않은 분산제는 일반적으로 활성종을 오염시킨다.

<162> 그러나, 본 발명에 의하면, 전구체 액체 조성물의 극성 또는 비극성 특성에 맞는 표면기를 가지는 변성 탄소 산물이 이용될 수 있다. 변성 탄소 산물은 좀더 용이하게 전구체 조성물에 분산되므로, 그러한 변성 탄소 산물은 상기 분산제에 대한 요구를 감소시키거나, 도는 제거한다. 변성 탄소 산물의 이용은 스프레이 프로세싱 제조 온도를 저하시킬 수 있다. 낮은 온도에서의 프로세싱은 전자촉매의 활성종 결정 크기의 감소를 가능하게 한다.

<163> 활성종으로서 플래티넘, 탄소 물질로서 카본블랙에 대하여, 도 6에 개략적으로 도시한 바와 같이, 프로세싱 온도가 증가함에 따라, 도 6의 왼쪽에서 오른쪽으로 나타낸 바와 같이, 미세결정 크기가 증가한다. 환언하면, 온도가 감소함에 따라, 미세결정 크기도 감소한다. 낮은 온도에서 감소된 미세결정 크기는 제조 온도 중에, 활성종 상(예, 플래티넘)의 이동 능력 저하에 기인한 것으로도 증명된다.

<164> 전구체 조성물의 탄소 물질의 증가된 분산성은 이용될 수 있는 탄소 산물(예, 흑연) 및 금속 전구체의 범위를

확장시킬 수 있다. 전구체 조성물에 첨가될 수 있는 다른 물질은 이오노머(예, PTFE) 및 분자 중(예, 금속 포르핀) 등의, 프로세싱 중에 분해되지 않는 물질을 포함한다.

- <165> 따라서, 본 발명의 하나의 접근은 전구체 조성물의 변성 탄소 산물을 이용하는 스프레이 프로세싱에 의하여 변성 전자촉매 입자를 제조하는 것에 관한 것이다. 특정의 일 형태에 의하면, 변성 전자촉매 산물은, 전구체 조성물이 지지체 상으로서 변성 탄소 산물 입자 및 활성종의 전구체를 포함하는 스프레이 프로세싱을 이용하여 제조된다.
- <166> 이러한 측면에 의한 바람직한 변성 탄소 산물은 상기 표 I 및 III에 기재된 바와 같이 친수성 및/또는 양성자 전도성 관능기로 종결되는 기 등의 극성 표면을 가지는 것을 포함하는, 수성 전구체 조성물에 혼합가능한 것을 포함한다. 본 측면에 의한 바람직한 변성 탄소 산물은 상기 표 II에 기재된 바와 같이 소수성 관능기로 종결되는 기 등의 비극성 표면을 가지는 것을 포함하는, 비수성 전구체 조성물에 혼합가능한 것을 포함한다. 상기 측면에 의한 바람직한 변성 탄소 산물은 용이하게 원자화될 수 있어, 변성 탄소 산물을 포함하는 에어로졸을 제조한다.
- <167> 특히 바람직한 형태에서, 전구체 조성물에 이용되는 변성 탄소 산물은 친수성 표면기(예, 설퍼릭 말단 관능기 (sulfuric terminating functional group)를 가지는 저전도성 탄소 물질(예, 카본블랙)이다. 특정 형태에서, 전구체 용액은 약 5-15 wt%의 변성 탄소 산물을 포함한다.
- <168> 바람직한 활성종은 유기금속(탄소-금속 결합을 가지는 분자), 금속 유기물(산소, 질소 또는 황 등의 다른 형태의 원소와의 금속 결합을 가지는 유기 리간드를 함유하는 분자) 및 금속 질산염, 금속 할로겐화물 및 다른 금속 염 등의 무기 화합물을 포함하는, 비변성 전자촉매 물질의 제조에 대하여 상기 기재된 것을 포함한다. 분자성 금속 전구체는 전구체 용액에 가용성이거나 또는 불용성일 수 있다.
- <169> 특히 바람직한 분자성 금속 전구체 화합물은 니켈, 플래티넘, 루테튬, 코발트 및 크롬을 함유하는 금속 전구체 화합물이다. 본 발명의 바람직한 일 형태에서, 분자성 금속 전구체 화합물은 플래티넘을 포함한다.
- <170> 전자촉매 물질 제조에 이용된 분자성 금속 전구체에 관하여 상기 기재된 다양한 분자성 금속 전구체가 플래티넘 금속에 대하여 이용될 수 있다. 루테튬, 니켈, 코발트 및 크롬의 분자성 금속 전구체를 포함하는 공지된 분자성 금속 전구체는 다른 금속에 대하여도 이용될 수 있다. 루테튬에 대한 바람직한 전구체는 루테튬(III) 니트로실 나이트레이트[Ru(NO)NO₃] 및 루테튬 클로라이드 하이드레이트를 포함한다. 니켈에 대한 바람직한 전구체의 하나는 니켈 나이트레이트[(Ni(NO₃)₂)]이다. 코발트에 대한 바람직한 전구체의 하나는 코발트 나이트레이트[Co(NO₃)₂]이다. 크롬에 대한 바람직한 전구체의 하나는 크롬 나이트레이트[Cr(NO₃)₃]이다.
- <171> 상기 측면에 의하면, 저온 스프레이 프로세싱 조건이 변성 전자촉매 산물 제조에 이용될 수 있다. 스프레이 프로세서 내의 프로세싱 온도는 바람직하게는 500℃ 이하, 더욱 바람직하게는 400℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 300℃ 이하이다. 스프레이 프로세서 내의 잔류 시간은 바람직하게는 약 10초 이하, 더욱 바람직하게는 5초 이하, 더욱더 바람직하게는 3초 이하이다.
- <172> 다른 형태에서, 전구체 조성물은 전술한 바와 같이 미리 제조된 전자촉매 물질, 디아조늄염 또는 디아조늄염 전구체를 포함한다. 전술한 스프레이 프로세싱 방법은 이 전구체 조성물에 기초한 변성 전자촉매 산물의 제조에 이용될 수 있다.
- <173> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 스프레이 발생 방법은 변성 탄소 산물을 포함하는 전구체 조성물에 관련하여 이용되어, 스프레이 프로세싱 방법에 이용되는 에어로졸을 발생한다. 전술한 바와 같이, 계면활성제 등의 분산제는 종래부터 비변성 탄소 물질의 스프레이 프로세싱을 가능하게 하는데 이용되어 왔다. 계면활성제는 점도를 증가시키고, 표면 장력을 변화시켜, 초음파 분무(nebulzation) 등의 특정 발생 방법 이용을 불가능하게 한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 포함하는 전구체 조성물은 스프레이 프로세싱 방법에 이용되어, 변성 탄소 산물을 제조하며, 상기 전구체 조성물은 초음파 발생, 진동 오리피스 또는 스프레이 노즐을 이용하여 원자화된다.
- <174> **합금, 혼합 금속 및/또는 금속 산화물 변성 전자촉매 산물의 형성**
- <175> 본 발명의 다른 측면은 활성종으로서 합금 또는 혼합 금속/금속 산화물을 포함하는 변성 전자촉매 입자를 제조하는 변성 탄소 산물의 용도에 관한 것이다. 전통적으로, 플래티넘은 루테튬, 니켈, 코발트 또는 크롬 등의 다양한 원소와 합금된다.

- <176> 일반적으로, 합금은 탄소 표면 상에 2종 이상의 금속 또는 금속 산화물을 증착시킴으로써 제조된다. 이어서, 금속/금속 산화물은 환원성 대기에서 고온 포스트 프로세싱 단계에 놓여져서, 활성종을 합금한다. 이러한 포스트 프로세싱 단계는 금속 산화물을 환원시키고, 상이한 종을 표면으로 이동하게 하여 유착시켜, 합금을 형성한다.
- <177> 본 발명의 일 형태에서 의하면, 스프레이 프로세싱 기술은 작은 금속 또는 금속 산화물 미세결정 크기를 가지는 플래티넘 합금을 가지는 변성 전자촉매 산물을 제조하는데 이용된다. 금속이 표면기(예, 전자 공여 카르복시기 및/또는 아민 관능기)에 결합될 수 있으며, 표면기의 입체장애에 의하여 계속되는 금속 증착 단계 및/또는 포스트 프로세싱 또는 환원 단계 중에 큰 미소 결정 성장이 저해되므로, 작은 미세결정 크기가 가능하다. 본 형태에 의한 다른 전자 공여 표면기는 알코올, 에테르, 폴리알코올, 불포화 알킬 또는 아릴, 싸이올 및 아민을 포함한다.
- <178> 예로서, 카본블랙 등의 탄소 물질은 카르복시기 및 아민기(예, $(C_6H_4)CO_2H$ 및 $(C_6H_4)CH_2NH_2$)로 변성될 수 있다. 탄소 물질이 금속염(예, $RuCl_3$)으로 처리되면, 금속 중심은 탄소 표면 상의 아민 관능기에 결합한다. 이어서, 상기 물질이 제2 금속염($Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 또는 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$)에 노출되면, 탄소 표면의 카르복시기에 약하게 결합한다. 얻어진 다중 변성 탄소 산물이 온화한 환원 조건 하에서 가열되면, 잘 분산된 합금(예, 플래티넘 + 루테튬) 전자촉매가 제조된다.
- <179> 원자 수준에서 합금 구성요소(예, Pt 및 Ru)의 혼합은 합금 형성에 요구되는 포스트 프로세싱 조건의 격렬함을 감소시키거나, 그러한 조건을 제거하며, 차례로, 미세결정 소결을 감소시키고, 합금 미세결정 균질성을 향상시킨다. 일 형태에서, 금속 합금을 포함하는 변성 전자촉매 산물은 400°C 이하의 온도에서 제조된다. 프로세싱 중에, C_5H_4N , $(C_6H_4)NH_2$, C_6H_5 , $C_{10}H_7$ 또는 $(C_6H_4)CF_3$ 등의 화학적으로 비활성인 표면기를 가지는 것이 전구체염과 함께 pH 효과에 의하여 바람직하다. 또한, 양 금속이 부착된 표면에 대하여 동일한 친화도를 가지면, 상이한 금속종의 균일한 분포 부가에 의하여 탄소 표면 상의 고른 분포가 이루어진다. 그러한 접근은 탄소 표면에 고정되고 고르게 분포된 금속 중, 예를 들어 Pt 및 Ru의 원자 분포를 초래할 것이다. 이러한 고른 분포는 낮은 프로세싱 온도에서의 합금 형성을 가능하게 함으로써, 작은 합금 미세결정 크기, 향상된 촉매 효율을 가능하게 한다.
- <180> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 일 이상의 금속 또는 금속 산화물 전구체가 변성 탄소 산물에 증착될 수 있으며, 포스트 프로세싱 단계가 2개의 증착 단계 사이에 일어난다. 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 전구체는 변성되지 않은 탄소 표면이 선택적으로 전구체를 흡착하는 변성 탄소 지지체에 첨가되어, 포스트 프로세싱 분해 단계 이후에, 제1 금속 또는 금속 산화물 클러스터가 형성된다. 이어서, 제2 전구체가 분해되어, 이전에 형성된 제1 금속 또는 금속 산화물 클러스터의 표면에 선택적으로 흡착된다. 제2 분해 단계 이후에, 복합 클러스터가 형성된다(예, 제2 원소가 단일층으로서 또는 클러스터로서 제1 금속 클러스터의 표면에 증착된다)
- <181> 예로서, 도 7에 도시한 바와 같이, 활성종 상(예, $SiMe_3$)에 대하여 상대적으로 비활성인 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 합금 변성 전자촉매 산물을 선택적으로 제조하는데 이용될 수 있다. 제1 금속/금속 산화물(예, RuO_2)은 탄소 물질 표면 상의 표면기가 위치하지 않은 위치에 증착될 수 있다. 포스트 프로세싱 단계 후에, 제2 금속/금속 산화물(예, Pt)이 선택적으로 증착될 수 있으며, 제2 금속/금속 산화물은 선택적으로 제1 금속/금속 산화물 표면에 흡착되어 복합 활성종 상 클러스터 및/또는 얇은 표면 활성층을 형성하며, 이는 다른 증착 물질에 대한 지지체로서 이용될 수 있다.
- <182> 상기 기재된 일 이상의 금속 또는 금속 산화물이 액체상 흡착(상기 기재된 바와 같음), 스프레이-기반 프로세싱, 화학적 기상 증착, 저전위 증착(under potential deposition), 무전해 증착 또는 액체상 침전을 포함하는 공지된 방법에 의하여 증착될 수 있다. 그러한 경우에, 탄소는 변성될 수 있으며, 제2 증착 과정에서 금속/금속 산화물 전구체는 처음에 증착된 제1 금속/금속 산화물이 아닌 다른 것을 흡착하지 않으므로, 향상된 미세결정 분산, 합금 형성의 균일성 및 편석 현상의 제거가 가능해진다.
- <183> 전술한 바와 같이, 합금 전자촉매는 활성 자리의 장기간 안정성을 제공하는 적절한 정도의 합금을 이루기 위하여 일반적으로 포스트 프로세싱을 필요로 한다. 이러한 포스트 프로세싱 단계 중에, 합금 미세결정은 소결하는 경향이 있어, 미세결정 성장이 일어난다. 변성 탄소 산물은 이러한 영향을 최소화하는데 이용될 수 있다. 지지체 구조로서 변성 탄소가 결합되면, 표면 변성에 의하여 표면의 일부가 차단되고, 이동이 저해되므로, 금속/금속 산화물 분산이 매우 증가된다. 이는 환원/합금 단계 중에 표면 확산과 합금 클러스터의 응집화를 방해한다

다.

- <184> 예를 들어, 페닐(C₆H₅) 또는 나프틸(C₁₀H₇) 등의 열 안정성 입체기를 가지는 탄소 물질의 표면 변성은 탄소 표면을 가로지르는 금속 및 금속 산화물의 이동을 물리적으로 차단하도록 작용한다. 전자축매가 큰 금속/금속 산화물 분산(즉, 작은 미세결정 크기)을 갖도록 제조되는 경우, 합금되는 종(예, 혼합 금속/금속 산화물)은 합금 형성에 낮은 온도를 필요로 하며, 결정 성장이 감소하고, 합금 클러스터가 잘 분산된다. 감소된 결정 성장은 작은 합금 미세결정 크기, 증가된 촉매활성 및 향상된 귀금속 이용을 가져온다. 또한, 전술한 바와 같이, 포스트 프로세싱 과정 후에, 표면 변성기가 손상되지 않은 경우, 확산 경로를 차단함으로써 금속 미세결정의 성장을 입체적으로 방해할 수 있다.
- <185> **연료전지 구성요소의 제조**
- <186> 전술한 바와 같이, 변성 탄소 산물은 양성자 교환막, 전극, 기체/유체 확산층 및/또는 바이폴라 플레이트를 포함하는 다양한 연료전지 구성요소에 이용될 수 있다. 변성 탄소 산물 및/또는 디아조늄염을 이용한 이러한 각각의 연료전지 구성요소의 제조에 대하여 차례로 설명한다.
- <187> 변성 탄소 산물을 연료전지 구성요소에 병합하는데 다양한 방법이 이용될 수 있다. 일 방법은 탄소 물질을 디아조늄염과 접촉시켜 변성 탄소 산물을 형성하는 단계 및 상기 변성 탄소 산물을 연료전지 구성요소에 병합하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 탄소 물질 및/또는 디아조늄염이 이러한 측면에 이용되어, 복수의 변성 탄소 산물 및/또는 다중 변성 탄소 산물을 형성할 수 있는 것으로 인식된다.
- <188> 특정의 일 형태는 스프레이 프로세싱 기술을 이용하며, 탄소 물질 및 디아조늄염을 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계, 상기 전구체 조성물을 스프레이 프로세싱하여 변성 탄소 산물을 형성하는 단계 및 상기 변성 탄소 산물을 연료전지 구성요소에 병합하는 단계를 포함한다.
- <189> 특정의 다른 형태는 전자축매 물질 및 디아조늄염을 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계, 상기 전구체 조성물을 스프레이 프로세싱하여 변성 전자축매 산물을 형성하는 단계 및 상기 변성 전자축매 산물을 연료전지 구성요소에 병합하는 단계를 포함한다.
- <190> 또 다른 특정 형태는 존재하는 변성 탄소 산물과 활성종 전구체를 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계, 상기 전구체 조성물을 스프레이 프로세싱하여 변성 전자축매 산물을 형성하는 단계, 및 상기 변성 전자축매 산물을 연료전지 구성요소에 결합하는 단계를 포함한다.
- <191> 변성 탄소 산물을 연료전지 구성요소에 결합하는 다른 방법은, 변성 탄소 산물을 다른 물질(예, 제2 변성 탄소 산물, PEM 제조에 이용되는 종래 폴리머, 전자축매 물질, 종래 탄소 물질, 수지 및/또는 연료전지 구성요소 제조에 이용되는 다른 물질)과 혼합하여, 변성 탄소 함유 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 연료전지 구성요소에 결합하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 변성 탄소 산물 및 다른 물질이 혼합물을 형성하는 이 방법에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <192> 특정의 일 실시예에서, 변성 탄소 산물은 잉크에 분산되어, 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 아날로그 또는 디지털 인쇄 등에 의하여 연료전지 구성요소 제조에 이용될 수 있는 변성 탄소 잉크를 생성한다.
- <193> 또 다른 방법은 변성 탄소 산물 및/또는 종래 탄소 물질 등의 탄소성 물질을 연료전지 구성요소에 결합하는 단계 및 상기 탄소성 물질을 디아조늄염에 접촉시켜 연료전지 구성요소의 변성 탄소 산물을 형성하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 탄소성 물질(예, 변성 탄소 산물) 및/또는 디아조늄염이 복수의 변성 탄소 산물 및/또는 다중 변성 탄소 산물을 형성하는 본 방법에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <194> 본 발명의 다양한 측면, 접근 및/또는 형태를 우선 변성 탄소 산물에 대하여 하기에 기술한다. 그러나, 특별히 언급되지는 않더라도 적절한 상기 다수의 측면, 접근 및/또는 형태에서, 전자축매 물질이 변성 탄소 산물과 결합되어 이용될 수 있는 것으로 인식되며, 그러한 측면, 접근 및/또는 형태에서의 전자축매 물질의 이용은 명백하게 본 발명의 범위 및 사상 이내이다.
- <195> **변성 탄소 산물 및 양성자 교환막**
- <196> **양성자 전도도**
- <197> 전통적인 PEM에서, 양성자는 술폰화 폴리테트라플루오로에틸렌(술폰화 PTFE) 막과 같은 막을 통하여, 도 8에 도시된 바와 같이, 차례로 폴리머 골격에 부착되는 술폰산기에 수소 결합된 양성자화된 물(H₃O⁺)에 의하여 전도된

다. 이러한 PEM은 효율적인 양성자 전도도를 위하여 일반적으로 물이 존재하여야 한다.

- <198> 본 발명의 일 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 PEM 내의 양성자 전도 자리의 양을 증가시키는데 이용된다. 양성자 전도 자리의 농도를 증가시키는 것은 막을 가로지르는 양성자 이동의 증가 및 애노드 반응물을 공급받아야 하는 물의 양의 감소를 포함하는 몇 가지 이유에서 유익하다. 일부 경우에, 애노드 반응물을 공급받는 물을 제거하면, 연료 전지의 복잡성과 디자인을 대폭 간소화할 수 있다. 부가적인 이점은 양성자 전도성 관능기를 가지는 표면기가 또한 일반적으로 친수성이라는 점이다. 따라서, 양성자 전도성 물질의 양을 증가시키는 것은 또한 연료 전지의 물 보유 능력을 증가시켜서 급속한 "건조" 시작을 가능하게 한다.
- <199> 유사하게, 관능기는 K_a (양성자 공여 세기, 예, $K_a: -SO_3H > -CO_2H$)를 증가하여 더 나은 양성자 전도체를 형성하도록 맞추어 질 수 있다. 또한, 맞춤형 관능기는 예를 들어, 수소 결합의 강도를 증가시킴으로써, 변성 탄소 산물의 막 표면에 대한 결합 강도에 영향을 미칠 수 있는 상이한 화학적 반응성을 막에 도입하는데 이용될 수 있다.
- <200> 연결기도 변화될 수 있다. 특히 바람직한 분지쇄 및 직쇄 연결기를 표 V에 나타내었다. 양성자 전도성 관능기(Y)는 연결기(R)와 결합되어 이용되어 본 발명에 의한 변성 탄소 산물을 생성할 수 있는 것으로 인식된다. 특정한 접근에서, 연결기는 유연성과 자유도를 가함으로써 양성자 전도성 관능기의 "도달 범위"를 증가시켜서 양성자 전도를 증가시키도록 맞추어 질 수 있다. 바람직한 일 형태에 의하면, 연결기는, 관능기가 인접하는 관능기에 미치지지만, 실질적으로 넘어서지는 않도록 선택된다.
- <201> 맞춤형 연결기를 이용하는 증가된 양성자 전도도의 일례는 $(C_6H_4)(CH_2)_5SO_3H$ 관능기를 가지는 변성 카본블랙의 이용이다. 이 변성 탄소 산물은 막에 결합되어, 양성자 전도성 기의 증가된 효과적인 "도달 범위" 및 증가된 유연성을 제공할 수 있다. $(C_6H_4)(CH_2)_5SO_3H$ 변성 탄소 산물의 경우, 폐닐환에 결합된 포화 $(CH_2)_5$ 사슬이 길이를 현저하게 늘리고, 몇몇 C-C 단일 결합 주위의 회전 유연성 정도를 증가시켜, 원추각이 증가하게 된다. 이러한 경우에, 지방족 사슬은 특히 건조한 상태의 양성자 전도도를 증가시키고, 습도를 감소시키거나 또는 비젓음 상태(non-humidified condition)를 이룰 수 있다.
- <202> 변성 탄소 산물은 다양한 형태의 PEM과 결합되어 이용될 수 있다. 이는 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리아릴렌, 폴리에테르케톤, 폴리술폰, 포스파젠 및 폴리이미드 및 다른 유사한 막 등의 산-도핑된 또는 유도체화된 탄화수소 폴리머 뿐 아니라, 술폰화 PTFE, 퍼플루오로술폰화 PTFE, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 등의 불소화 PEM을 포함한다. 생성된 구조의 개략적 예시를 도 9에 나타내었다. 도 9에 도시된 바와 같이, RSO_3H (R=연결기) 변성 탄소 산물이 술폰화 PTFE 막에 첨가되어, 양성자 전도성 기의 농도가 증가된다.
- <203> PBI는 고온 PEMFC에 자주 이용되며, 일반적으로 고농도의 수소결합된 H_3PO_4 종을 포함하는 양성자 전도성 막이다. H_3PO_4 는 전자 삼투 끌림(electro-osmotic drag)에 의하여 막 표면으로 이동하고, 이어서 증발되기 때문에, 연료 전지 작동 중에 손실된다. 본 발명의 일 형태에서, 양성자 전도성 표면기(예, 설퍼릭기 및/또는 포스포닉기를 함유하는 기) 등의 양성자 전도성 변성 탄소 산물은 PBI 막에 결합되어, 양성자 전도성 자리의 농도 및 그에 따른 PBI 막의 양성자 전도도를 증가시킬 수 있다.
- <204> 특정의 바람직한 형태에서, 도 10에 도시된 바와 같이, 포스포닉기를 가지는 변성 탄소 산물은 PBI 막에 결합된다. 포스포닉기를 가지는 변성 탄소 산물을 PBI-기반의 막에 첨가하면, 양성자 전도성 자리가 증가하며, 막의 세공 내에 결합한 H_3PO_4 산과의 수소결합이 증가한다. 이에 의하여 PBI 막에서 시간이 경과하면서 H_3PO_4 손실되는 것을 방지한다.
- <205> 양성자 전도성 막의 증가된 양성자 전도성 물질 밀도에 의한 양성자 전도도 증가의 일례는 $(C_6H_5)SO_3H$ 표면기를 가지는 변성 카본블랙의 이용이다. 변성 카본블랙 상의 표면기의 농도는 바람직하게는 적어도 약 $3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이며, 더욱 바람직하게는 적어도 약 $5.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이다. 변성 카본블랙 상의 양성자 전도성 기의 부피밀도는 바람직하게는 적어도 약 $5.0 \text{mmol}/\text{ml}$ 이며, 더욱 바람직하게는 적어도 약 $5.4 \text{mmol}/\text{ml}$ 이다. 이 변성 카본블랙은 퍼플루오르화 술폰산(PFSA)(예, E I. duPont de Nemours, Wilmigton, DE로부터 구입가능한 나피온(NAFION))에 혼합되는 경우, 변성 양성자 교환막 제조에 이용될 수 있다. 일 형태에서, 생성된 막의 양성자 전도성 기의 부피밀도는 적어도 약 $5 \text{mmol}/\text{ml}$ (약 $2.7 \text{mmol}/\text{g}$)이다.
- <206> 양성자 전도성 변성 탄소 산물은 산-도핑 또는 유도체화되지 않은(non acid-doped or derivatized) PBI, 폴리이미드, 폴리술폰, 폴리포스파젠, 폴리에테르케톤(PEEK) 및 폴리실록산 등의 비-양성자 전도성 막에 유리하게

결합될 수 있다. 양성자 전도성이 없음에도 불구하고, 그러한 막은 화학적 강인성(robustness), 기계적 강도 및 우수한 전기 절연성을 나타낼 수 있다. 그러한 막을 양성자 전도성 변성 탄소 산물로 변성시킴으로써, 양성자 전도성을 가지는 변성 막을 형성할 수 있다. 이는, 비-양성자 전도성 "베이스" 막의 이용을 통해서만 얻을 수 있는 특성의 물리적 및/또는 화학적 특성이 요구되는 경우에 유리하게 이용될 수 있다. 또한, 변성 탄소 산물을 비-양성자 전도성 막에 결합함으로써, 최종 막의 양성자 전도도를 제조과정 중에 이용된 막 물질로부터 분리하는 것이 가능하다.

<207> 기계적 강도 증강

<208> 변성 탄소 산물은 본 발명에 의하여 이용되어 PEM의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 일 형태에서, 폴리머 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 막과의 물리적 및/또는 화학적 상호작용을 생성하는데 이용된다. 예를 들어, 지방족 표면기를 가지는 변성 탄소는 폴리머 막과 물질적으로 상호작용(예, 압힘)을 하여, 막의 강도를 증가시킬 수 있다. 본 발명에 의하여 유용한 표면기는 아크릴기, 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 및 폴리스티렌을 포함한다. 특히 바람직한 형태에서, 탄소 물질 상의 표면기의 농도는 약 0.1-5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이다.

<209> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 변성 술포네이트 양성자 교환막과 화학 결합을 형성하는 적어도 하나의 표면기를 가진다. 예를 들어, 아민-함유(NH_2) 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 PTFE 막 등의 양성자 교환막에 결합될 수 있다. NH_2 기는 산소 함유 술포네이트기와 수소결합하여, 막의 강도를 증가시킨다. 본 형태에 의한 유용한 다른 표면기는 SO_3H , PO_3H_2 및 CO_2H 기를 포함한다.

<210> 다른 형태에서, 표면 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 막 형성 이전에 폴리머 원료 물질에 결합되어, 막의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 아민 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 카르복실레이트-기반 PTFE 막에 첨가되어, 기계적으로 증강된 양성자 교환막을 생성하도록 처리될 수 있다. 이에 관하여, 폴리머 형성 중에 NH_2 기는 폴리머 상의 카르복실레이트기와 반응하여 RC(O)N(H)R 및 물 형태의 아미드를 형성한다.

<211> 다른 형태에서, 탄소 물질 상의 표면기는 가교 중합화(cross-polymerization) 또는 축합 등의 다수의 방법을 통하여 폴리머 골격에 공유결합하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 에틸렌-말단 변성 탄소 산물은 최종 막 형성 이전에 퍼플루오로술포화 PTFE 코모노머의 배치에 첨가될 수 있다. 중합화가 개시되고, 변성 탄소 산물은 (에틸렌 표면 관능기를 통하여) 코모노머와 공중합하여 폴리머에 공유 결합된 탄소를 포함하는 변성 조성물 막을 생성한다.

<212> 전술한 형태(예, 증가된 양성자 전도도 및 증가된 기계적 강도)는 서로 배타적이지 않은 것으로 인식된다. 변성 탄소 산물은, 얻어진 양성자 전도도는 변화없이 유지하는 반면에, 기계적 강도는 유리하게 증가시킬 수 있다. 또한, 양성자 전도성 변성 탄소 산물을 막에 첨가하면, 막의 기계적 강도 및 양성자 전도도를 모두 증가시킬 수 있다. 변성 탄소 산물은 긴 사슬 관능기 및 양성자 전도성 기로 공동 변성(co-modified) 된다. 즉, 탄소 입자는 일 이상의 형태의 표면 변성을 포함할 수 있다. 예를 들어, 카본블랙(예, VULCAN XC-72, Cabot Corp., Boston MA)은 1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 의 PEG 및 3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 의 $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$ 로 변성되어 다중 변성 탄소 산물을 제조할 수 있다. 이러한 다중 변성 탄소 산물이 폴리이미드 등의 실질적으로 비 양성자 전도성 막에 도입되는 경우, 생성된 막은 향상된 양성자 전도도 및 증가된 기계적 강도를 나타낸다. 2종의 상이한 변성 탄소가 2종의 상이한 관능기의 이점을 얻기 위하여 이용될 수 있다. 예를 들어, 폴리머 관능기(예, PEG)를 가지는 제1 변성 탄소 산물 및 양성자 전도성 관능기(예, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$)를 가지는 제2 변성 탄소 산물은 양성자 교환막 제조에 이용되어, 향상된 양성자 전도도 및 기계적 강도를 가지는 막을 제조할 수 있다.

<213> 본 발명에 의하면, 막의 열적 안정성이 향상될 수 있다. 탄소는 유기 폴리머에 비하여 열적으로 매우 안정하여, PEM 내의 탄소 함량을 증가시키면 막의 전체적인 열적 안정성이 향상된다. 열적으로 안정한 PEM은 열적으로 안정한 변성 탄소를 표준 PEM에 첨가시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, PEM은 비늘(acicular), 막대(rod) 또는 수염(whisker) 모양의 변성 탄소 산물의 첨가로 보장될 수 있다. 또는, 열적으로 안정한 PEM은 양성자 전도성 변성 탄소 산물을 예를 들어 폴리이미드 등의 비 양성자 전도성이지만 열적으로 안정한 막에 첨가함으로써 제조될 수 있다. 어떠한 경우에도, 막과 변성 탄소 산물, 또는 막과 2종의 상이한 변성 탄소 산물 또는 일 이상의 표면기로 변성된 탄소 물질 등의 2 이상의 구성요소를 혼합하여 특성의 특이한 조합을 얻을 수 있다.

<214> 물 및 연료 이동 제어, 가습(humidification) 및 다공률(porosity)

- <215> 물 이동은 PEM의 중요한 이슈이다. 본 발명에 의한 변성 PEM이 MEA 구조에 부여할 수 있는 하나의 특징은 단위 부피당 양성자 전도성 기의 증가된 농도에 기인하여 저하된 가습 정도(humidification level)에서 작동할 수 있는 능력이다. 이에 관하여, 본 발명의 일 측면은 양성자 전도성 관능기를 포함하는 변성 탄소 산물에 관한 것이다. 이는 증가된 이동성(도달 범위) 뿐 아니라 단위 부피당 양성자 전도성 자리의 농도를 전체적으로 매우 증가시켜서, 다리(bridge)로 작용하는 물 없이도 양성자가 막을 통하여 이동할 수 있게 한다. 또한, 양성자 교환막은 매우 낮은 가습 정도에서도 작동할 수 있다. 매우 미약하게 습한 조건 및/또는 건조한 조건에서 양성자 교환막을 작동할 수 있는 능력은, 막에 물을 첨가하는 것에 관련된 곤란성이 물의 증발 속도 상승에 의하여 높아지는, 특히 높은 온도에서 작동하는 연료 전지 디자인을 매우 단순화시킬 수 있다.
- <216> 변성 탄소 산물의 통합은 PEM을 이용하는 연료 전지 시스템에 있어서 가습 요건 및 물 이동에 현저하게 영향을 미칠 수 있다. 특정 형태에서, 복합 변성 탄소 산물/폴리머 막은 감소된 가습 정도에서 양성자 전도를 증가시키는데 이용된다. 또한, 변성 막이 완전한 건식 전도(dry conduction)에 충분한 높은 농도의 양성자 전도성 기를 가지지 않는 경우에도, SO₃H 등의 강한 친수성 기를 첨가하면, 필요한 물 증기압을 감소시켜서, 반응 기체의 상승 온도 및/또는 감소된 가습 정도에서 물-기반 양성자 이동이 가능하게 된다.
- <217> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 폴리머 막 내의 평균 세공 크기는 전술한 바와 같은 폴리머 표면기를 가지는 변성 탄소 산물의 이용을 통하여 감소되어, 투과성을 감소시키며, 이에 따른 막을 통한 물 또는 연료 이동의 가능성 또한 감소시킨다. 예를 들어, 부착된 친수성 및 긴 사슬 관능기를 가지는 변성 탄소 산물의 이용은 작은 평균 내부 세공 크기를 가지는 고밀도의 막을 형성하면서, 양성자 전도도를 증가시킨다.
- <218> PEM의 다공물은 적합한 탄소 물질, 연결기 및 관능기를 선택함으로써 맞추어 질 수 있다. 다공물은 막을 가로지르는 기체, 물 및/또는 연료 이동을 방지 및/또는 저하하도록 맞추어 질 수 있다. 일 형태에서, 다공물은 상대적으로 낮은 전기 전도도를 가지는 PEG 또는 PPO 등의 큰 폴리머 기로 공동 변성된 높은 밀도의 양성자 전도성 기를 가지는 카본블랙의 큰 표면적을 이용함으로써 맞추어 질 수 있다. 그러한 카본블랙의 하나는 KETJEN BLACK(Akzo Nobel로부터 구입가능)으로, 이는 약 1600 m²/g의 표면적과 약 500~1500 mΩ·cm의 전기 저항률을 가진다. 특정 형태에서, 카본블랙은 술포네이트 등의 양성자 전도성 기 및 긴 사슬 폴리머 기로 변성되어, 작은 세공 크기를 가지는 막으로 포물레이트 될 수 있다. 바람직한 일 형태에서, 막은 3 Å 미만의 평균 세공 크기를 가진다.
- <219> 작은 세공 크기는 탄소 표면에 매달려 있는 큰 입체적 벌크(bulk)를 가지는 폴리머 기(예, PEG)에 의하여 얻어진다. 다공물을 증강시키거나 맞추기 위하여, 탄소 물질 사이에서 바인더 및 "필러"로 작용하는 PEG 또는 PPO와 같은 큰 분자성 기를 이용하는 것이 중요하다. 그러한 입체적 저해제 첨가 없이, 연료 전지에서의 이용에 적합한 고밀도 막을 얻는 것은 어렵다. 양성자 전도성 관능기에 관한 연결기의 길이는 그 다음 양성자 전도성 관능기에 미치기는 하지만, 실질적으로 넘어서지는 않도록 되어야 한다. 극한 형태에서, 생성된 막은 필수적으로 변성 탄소 산물에 기초하며, 양성자 전도성을 가진다.
- <220> 양성자 전도성 관능기로서 술포산을 이용하는 접근의 한 형태를 도 11에 개략적으로 도시하였다. 변성 탄소 산물(1124)은 연결기(R)에 의하여 연장된 술포산 관능기(1150)을 통하여 양성자적으로 연결되어, 증가된 양성자 전도도 및 감소된 다공률을 가지는 막이 얻어진다.
- <221> 에탄올 등의 다른 수소 함유 액체 연료를 이용하는 연료 전지 뿐 아니라 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)도 양성자 전도성 막을 이용한다. DMFC에서, 막을 통한 메탄올 이동(즉, 메탄올 교차(cross-over))은 연료 전지 성능을 유지하기 위하여 방지되어야 한다. 메탄올 교차는 낮은 연료 이용 및 캐소드에서의 활성 촉매 자리 오염을 초래하여, 연료 전지의 효율성 및 성능을 현저하게 감소시킨다.
- <222> 본 발명에 의하면, 막을 통한 메탄올 교차는 막에 변성 탄소 산물을 첨가함으로써 감소될 수 있다. PEMFC에 있어서도, 양성자 전도성 자리의 밀도가 증가하면 물이 필요없이 양성자가 이동될 수 있다. 또한, 상기한 바와 같은 폴리머 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 이용하여 다공률을 감소하면, 메탄올 교차도 또한 감소될 수 있다.
- <223> 예로서, 카본블랙 등의 탄소 물질은 양성자 전도성 관능기 및 상당한 입체적 벌크(예, PEG)를 가지는 관능기 및/또는 연결기로 변성될 수 있다. 변성 탄소 산물은 양성자 전도성 관능기(예, (C₆H₄)SO₃H)를 가지는 다른 변성 탄소 산물과 혼합될 수 있다. 이러한 혼합물은 퍼플루오로술포네이트화 PTFE 폴리머 코모노머에 첨가되고, 주조되어, 증가된 양성자 전도도 및 감소된 다공률을 가지는 변성 막을 형성할 수 있어, 메탄올 교차 정도가 낮아지게 된다. 본 발명의 다른 형태는 물을 선택적으로 이동시키고, 메탄올 등의 다른 분자의 이동은 억제하는 막

의 내부 세공의 친수성/소수성을 맞추기 위하여 변성 탄소 산물을 이용한다.

<224> 변성 탄소 산물을 이용하는 PEM의 제조

<225> 변성 탄소 산물을 포함하는 PEM 제조에 관한 다수의 접근을 하기에 상세히 기재한다. 변성 전자촉매 산물을 포함하는 전술한 변성 탄소 산물 및/또는 전자촉매 물질은 양성자 교환 막을 제조 및/또는 변성하기 위한 후술하는 접근, 측면 및/또는 형태에 이용될 수 있는 것으로 인식된다. 막의 두께는 그 제조 과정에 상관없이 특정 연료 전지 어플리케이션에 적합하여야 한다. 생성된 양성자 교환막의 두께는 바람직하게는 약 25~250 마이크로미터이며, 더욱 바람직하게는 약 30~150 마이크로미터, 더욱더 바람직하게는 약 35~75 마이크로미터이다.

<226> 하나의 연구에서, 종래의 PEM은 디아조늄염에 접촉하여, 유기기를 내부에 함유된 탄소 물질에 부착시킴으로써 변성 탄소 산물을 포함하는 PEM을 생성할 수 있다. 하기에 언급된 증착 방법은 탄소질 표면을 직접적으로 변성시키기 위하여, 디아조늄염을 탄소질 표면에 직접 증착시키는데 이용될 수 있다. 또한, 그러한 증착 기술은 비 변성 탄소 물질, 전자촉매 물질, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 포함하는, PEM에 함유된 탄소질 물질을 변성하는데 이용될 수 있다. 그러한 증착 기술은 양성자 교환막의 표면 전체를 가로지르는 균일한 변성 탄소 층을 생성하는데 이용될 수 있으며, 또는 불연속 패턴(discrete pattern)으로 증착되어 패턴화(patterned) 변성 탄소 층을 제조할 수 있다.

<227> 다른 연구에서, 변성 탄소 산물은 압출성형 및 주조 방법에 이용되어 변성 탄소 PEM을 생성할 수 있다. 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 중합화 및 주조/압출성형 이전에 모노머에 혼합되어 변성 탄소 PEM을 형성한다. 다른 측면에서, 변성 탄소 산물은 주조/압출성형 이전에 폴리머에 혼합되어 PEM을 형성한다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 주조 및 압출성형 과정에 이용되는 유체(예, 모노머 또는 폴리머 함유 유체)에 포함되어 변성 탄소 양성자 교환막을 생성한다. 특정 형태에서, 변성 탄소 산물은 예를 들어 특정 관능기를 이용함으로써 유체에서의 용해도 및/또는 분산성을 증가시키도록 맞추어 질 수 있다. 유체 내에서의 증가된 용해도 및/또는 분산성은 변성 탄소 산물의 균일한 분산성을 가지는 복합체 PEM 형성을 가능하게 한다. 특정 형태에서, 변성 탄소 산물의 표면기는 친수성이며, 양성자 전도성을 가진다.

<228> 예로서, 양성자 전도성 관능기(예, 카본블랙에 부착된 $(C_6H_4)SO_3H$)를 포함하는 변성 탄소 산물은 PFSA를 포함하는 포플레이션에 첨가될 수 있다. 이 포플레이션은 주조 또는 압출성형에 의하여 막으로 제조될 수 있다. 일 형태에서, 포플레이션은 적어도 약 20 wt%, 바람직하게는 적어도 약 40~70 wt%의 다양한 양의 변성 탄소 산물을 포함한다. 제조 후에, PEM은 5~30 wt%의 변성 탄소 산물을 포함할 수 있다. 주조 또는 압출성형 후에 생성된 막은 전형적인 PTFE 형태의 가습 정도에서, 또는 그 이하에서 증가된 양성자 전도도를 나타낸다. 또한, 그러한 막은 이용된 변성 탄소 산물의 양과 형태에 따라 증가된 기계적 안정성을 나타낸다.

<229> 다른 예에서, 변성 탄소 산물은 비 양성자 전도성 막 물질과 혼합되어 복합 혼합물을 형성할 수 있다. 변성 탄소 산물은 건조 혼합물의 적어도 약 10~70 vol%를 구성하는 것이 바람직하다. 건조 혼합물은 용매에 첨가되어, 필요하면 볼 밀(ball mill)을 이용하여 혼합될 수 있다. 용매 시스템은 수성 용매, 비수성 용매 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 생성된 슬러리는 주조되고 건조되어 막을 형성할 수 있다. 건조되고 주조된 막은 가압되고(두께를 더 감소하도록) 및/또는 폴리머의 유리전이온도(Tg) 근처 또는 약간 높은 상승 온도로 가열될 수 있다.

<230> 다른 접근에서, 변성 탄소 산물은 종래의 PEM에 증착되거나 또는 함침될 수 있다. 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 하기에 상세히 설명하는 바와 같이, 변성 탄소 잉크를 이용하여 증착 또는 함침될 수 있다. 일 형태에서, 양성자 교환막은 침지(immersion) 또는 분사(spraying) 등에 의하여, 변성 탄소 산물을 막에 함침 및/또는 증착하는 변성 탄소 잉크에 의하여 접촉될 수 있다. 특정 형태에서, 변성 탄소 잉크는 직접 기록 톨을 이용하여 증착된다. 다른 형태에서, 변성 탄소 잉크는 막(예, 폴리벤즈이미다졸 막)에 분사되어 코팅된 막을 형성한다. 특정 형태에서, 코팅된 막은 양성자 전도성 물질 또는 폴리머 골격 물질 등의 부가적 물질을 함유하는 용액에 더 접촉될 수 있다. 특정 형태에서, 코팅된 폴리벤즈이미다졸 막은 인산(H_3PO_4) 용액에 침지되어, 막의 양성자 전도성 기의 양을 증가시킨다.

<231> 또 다른 접근에서, 양성자 전도성 막은 일 이상의 변성 탄소 산물로부터 직접 제조될 수 있다. 이러한 접근은 종래의 폴리머, 막 물질 및/또는 바인더 시스템에 대한 요구를 감소시며, PEM에 대한 그러한 물질의 악영향을 제거한다. 이에 관하여, 큰 사슬 폴리머 절연성 기가 탄소 물질에 부착되어, 상기 탄소 물질을 코팅하여, 전기적으로 절연성을 갖도록 할 수 있으며, 이에 따라 전술한 종래의 폴리머, 막 물질 및/또는 바인더 시스템 없이 PEM을 생산할 수 있도록 돕는다. 또한, 양성자 전도성 관능기, 연결기 및 탄소의 적절한 조합을 선택함으로써

원하는 특성을 가지는 PEM을 생성할 수 있다. 일 형태에서, 하기 상세히 설명하는 바와 같이, PEM은 변성 탄소 잉크의 증착에 의하여 제조된다.

<232> 변성 탄소 산물 및 전극

<233> 전술한 바와 같이, 연료 전지 MEA 내의 전극층의 성능은 촉매 활성, 전지 전도도, 양성자 전도도 및 다공률을 포함하는 많은 변수들의 기능이다. 전형적으로, PEMFC의 전극층은 탄소 지지체, 바인더 및 양성자 전도성 첨가제에 분산된 플래티넘, 플래티넘 합금 또는 혼합 금속/금속 산화물 클러스터 등의 촉매 물질을 포함한다. 전형적인 양성자 전도성 첨가제는 PFSA 등의 술폰화 폴리머이며, 이는 바인더 및 양성자 전도체로서 작용할 수 있다. 전술한 바와 같이, 지지체 상에 분산된 금속 또는 금속 산화물 클러스터는 MEA의 애노드 및 캐소드 층에서 각각 연료의 산화 반응 및 산소의 환원 반응을 돕는다. 폴리머 첨가제는 제조된 전극을 서로 결합하는 것을 돕고, 양성자 전도도를 돕고, 물을 형성하도록 양성자와 산소의 반응을 돕기 위하여 일반적으로 이용된다. 알칼린, 포스포릭(phosphoric) 또는 고온 산 연료 전지에 이용되는 것 등의 일부 전극은 바인더 및 소수성 변성제로서 퍼플루오로술폰화 PTFE 형태의 폴리머를 함유한다.

<234> 본 발명의 일 형태는 변성 탄소 산물의 전극층에의 사용에 관한 것이다. 변성 탄소 산물은 촉매 활성, 양성자 전도도, 전자 전도도, 물질 이동, 다공률, 가습 요구, 인접층에의 부착 및 전극의 신뢰성을 향상시키기 위하여 이용될 수 있다.

<235> 촉매 활성

<236> 본 발명의 일 형태에 의하면, 적합한 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 탄소 지지체 물질의 미세 다공률(microporosity) 및 중간 다공률(mesoporosity)을 맞추으로써 전극 내의 활성 자리의 위치를 맞추는데 이용될 수 있다. 전자촉매용 탄소 지지체 물질은 일반적으로 미세 다공성 영역과 중간 다공성 영역을 포함한다. 활성종 상을 탄소 지지체 상에, 또한 반응물이 좀더 용이하게 활성종 상에 접근할 수 있는 중간 다공성 영역 내에 분산시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 관능기는 미세 다공성 영역으로의 가능한 경로의 수를 증가시킴으로써, 및/또는 미세 다공성 영역에 부착시킴으로써 탄소 지지체의 미세 다공성 영역에 도달하는 활성종 상의 능력을 차단하도록 선택될 수 있다. 이어서, 활성종 상은 변성 탄소 산물에 분산될 수 있으며, 미세 다공성 영역의 감소된 유효성(availability)에 의하여 주로 중간 다공성 구역에 위치함으로써, 증가된 촉매 활성을 갖는 변성 전자촉매 산물을 생성할 수 있다.

<237> 예를 들어, 탄소 물질(예, 카본블랙)은 양성자 전도성 관능기(예, 카르복시기 또는 술폰네이트기)로 변성되어, 카본블랙 분말에 존재하는, 분말의 표면적을 감소시키는 미세 세공을 차단할 수 있다. 활성 자리로 이용할 수 있는 잔류 표면적은 적어도 약 1 nm의 크기를 가지는 세공을 포함하는 것이 바람직하다. 이 변성 탄소 산물이 Pt 클러스터 등의 활성 자리의 증착에 이용되는 경우, 활성 자리의 증착은 탄소 지지체의 미세 다공성 영역에서 감소되고, 중간 다공성 영역에서 선택적으로 일어남으로써, 반응물의 활성 자리로의 접근성이 높아진다. 또한, 카르복시기 및/또는 술폰네이트기 등의 친수성 관능기의 존재는 변성 전자촉매 산물의 액체에서의 분산성을 향상시킨다.

<238> 활성 자리가 촉매 성능에 직접적으로 관련되어 있으므로, 지지된 촉매 비활성화의 주요한 원인은 활성 자리의 응집이다. 본 발명의 일 형태에 의하면, 도 12에 도시한 바와 같이, 변성 탄소 산물은 Me/탄소 또는 MeOx/탄소 전자촉매(예, 여기서 Me는 Pt 또는 PtRu, Mn, PtNiCo 등의 활성종 상임)에 이용되며, 변성기는 활성종 클러스터의 분산을 향상시키고, 클러스터의 표면 이동을 제한함으로써 활성종의 응집을 감소시킨다. 도 12에 나타난 바와 같이, 표면 관능기(Y)는 Pt 미세결정(1240)의 이동/응집을 차단한다. 촉매 반응 중에 표면 변성을 유지하는 능력 및 Pt/C 또는 다른 Me/C 촉매에 표면 변성을 가하는 능력은 활성 자리의 반응 및 형성 중에 활성종 상의 이동 및 그에 따른 응집을 입체적으로 저해하는 기를 도입하는 다중 루트를 제공한다.

<239> 또한, 전술한 바와 같은 유사한 변성은 탄소 산화 정도를 제한함으로써 활성종 응집을 감소시킬 수 있다. 탄소 산화는 전형적인 연료 전기 작동 조건하에서 탄소 표면 상에서 일어나는 반응이며, 탄소의 표면 특성 및 형태학에 변화를 가져온다. 예를 들어, 탄소 산화는 활성종 표면에 더 많은 친수성 기의 형성 및/또는 탄소 표면의 부식을 일으킬 수 있으며, 이는 탄소 표면적 및/또는 활성종 상 클러스터의 응집에 변화를 가져올 수 있다. 표면 관능기의 존재는 탄소 산화 과정을 저해함으로써, 탄소 표면 특성 및 형태학 상의 변화를 제한하고, 일부 경우에는 방지할 수 있다. 그러한 관능기는 탄소 표면의 친수성 특성 및 활성상 분산의 변화를 방지함으로써, 표면 관능기로 제조되거나 또는 후처리된 전자촉매의 장기간 안정성을 향상시킨다.

<240> 활성종 분산을 향상시키고, 활성종 응집을 제한하는 다른 방법은 탄소에 플래티넘을 증착시키는 관능기를 사용

하는 것이다. 전술한 바와 같이, 표면기의 형태, 관능기의 표면 농도 및/또는 연결기의 사슬 길이를 변화시킴으로서, 흡착 특성, 소수성/친수성 특성 및 활성종 상 또는 다른 전구체 흡착의 표면 변성 흡착 매커니즘 등의 표면 성질에 영향을 미쳐서 탄소 지지체 표면 상의 활성 자리의 분산이 더 증가하게 된다.

- <241> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 촉매 활성은 탄소 지지체의 촉매 전구체를 부착하는 표면기를 이용함으로써 증가된다. 본 발명의 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 바인딩(binding) 표면 관능기의 이용을 통하여, 활성종 상(예, 플래티넘)의 분산을 증가시키는데 이용될 수 있다. 이 경우에, 전술한 바와 같이, 활성종 상에 선택적으로 결합할 수 있는 관능기가 이용된다.
- <242> 예를 들어, 플래티넘의 경우, 하나의 금속 원자가 하나의 관능기에 결합하여, 플래티넘의 분산이 증가하고, 플래티넘 입자 크기는 작아지게 된다. 전자촉매가 반응함에 따라, 관능기는 남아있는 작은 플래티넘 나노결정(nanocrystallite)을 분해시킨다.
- <243> 활성종 상 적용범위(coverage)는 탄소 표면의 일부를 차단함으로써 증가될 수 있으며, 이는 플래티넘 분포 및 입자 크기가 제어되는 직접 증착을 일으킨다. 변성 탄소 산물에 부착된 술포네이트기 등의 관능기는 플래티넘 나이트레이트 등의 기본 활성종 상 전구체 용액을 이용하여 환원될 수 있다. 건조된 산물의 환원에 의하여 촉매를 수득할 수 있다. 환원 후에, 관능기는 재생될 수 있으며, 중화 과정을 반복하여 탄소 지지체 상에 많이 분산된 활성종 상을 가지는 변성 전자촉매 산물을 형성할 수 있다. 이에 관하여, 플래티넘 함량은 탄소상에 지지된 0.5 wt% 내지 약 60 wt%의 플래티넘일 수 있다.
- <244> 본 발명의 다른 형태에서, 연결기(R)는 활성종 상의 이동 및 응집을 감소하거나 또는 방지하기 위하여 이용될 수 있다. 일반적으로, 연결기는 변성 탄소 산물 제조 중에, 실질적으로 손상 없이(예, 실질적으로 비활성임) 유지된다. 예를 들어, 변성 탄소 산물은 물 중의 분자성 금속 전구체를 포함하는 용액 등의 활성종 상 전구체를 포함하는 용액에 분산될 수 있다. 변성 탄소 산물 및 활성종 상을 포함하는 생성된 용액은 예를 들어 도 13에 나타낸 바와 같이 반응하여 연결기(예, 피리딘기)에 부착된 활성종 전구체를 분해시킴으로써, 잔류한 관능기 및/또는 연결기(예, 피리딘기 및 톨루엔기)에 의한 산화, 오염 및 응집으로부터 보호되는 탄소 표면 상의 작은 활성종 클러스터(예, 미세결정)를 생성한다.
- <245> 본 발명의 다른 형태는 활성종 상에 대한 결정핵형성(nucleation) 자리로서 작용하는 표면 관능기의 이용에 관한 것이다. 이 경우에, RCO₂H 등의 킬레이팅(chelating) 표면 관능기가 Ru 또는 Pt 등의 금속을 킬레이트화하여, 잘 분산된 작은 활성종 미세결정의 형성에 도움이 될 수 있다. 이용될 수 있는 다수의 킬레이팅d 또는 금속 바인딩 관능기가 있으며, 일부를 도 14에 나타낸다. 본 발명에 의한 바람직한 킬레이팅 리간드의 예는 폴리아민, 폴리포스핀, 폴리카르복실레이트, 아미노산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 등의 혼합된 관능기를 가지는 리간드 및 프로키랄(prochiral) 리간드를 포함한다.
- <246> 변성 탄소 산물의 유기기는 금속 활성종과 상호작용하여 본 명세서에 금속 기능화(metal-functionalized) 탄소 산물로 언급되는 것을 형성하는데 이용될 수 있다. 2개의 일반적 분류의 금속 기능화 탄소 산물이 있다. 제1 분류는 표면에 상대적으로 약하게 배위결합되는 금속 이온으로 기능화되는 탄소 산물이다. 이러한 금속 이온은 상대적으로 용이하게 교환되며, 금속에 이온 교환 기능성(ion-exchange functionality)을 부여한다. 금속 기능화 탄소 산물의 제2 분류는 좀더 공유결합적으로 배위결합되어 표면 결합 배위 복합체(surface bound coordination complex)를 형성하는 금속종을 포함한다. 이러한 금속은 전형적으로 덜 용이하게 교환가능하고, 좀더 단단한 리간드와 배위결합하며, 표면상의 특정 환경에 배위결합된 금속종을 가지는 것에 근거하는 기능성을 부여한다. 일 형태에서, 환원된 금속종, 전형적으로는 지지체 상의 표면에 분산된 금속 나노입자의 전구체로서 작용하며, Pt의 경우에 잘 분산된 Pt/C 전자촉매를 얻을 수 있다.
- <247> 결합되어야 하는 금속종이 이온 형태로 존재하여야 하는 본 발명의 일 형태에서, 표면 관능기는 일반적으로 용이하게 이온화될 수 있다. 이러한 말단기의 예에는 예를 들어 -SO₃⁻ 및 NH₃⁺ 등의 술포산이 포함된다. 금속종은 Li⁺, K⁺, Ca²⁺ 또는 Mg²⁺ 등의 분리된 또는 수화된 금속 이온의 형태일 수 있다. 금속이 공유 상태에서 결합되어 배위결합 화합물을 형성하는 경우, 표면 기능성 말단기는 바람직하게는 전자쌍 공여체이다. 이 경우에, 형성된 금속종은 표면 말단기가 중성(예, NR₂, SR) 또는 CO²⁻ 와 같이 하전될 것일 수도 있다. 질소 공여체(예, 아민), 인 공여체(예, 포스핀), 황 공여체(예, 티올), 알코올, 케톤 알데히드 및 카르복시산과 같은 산소 공여체 등의 종의 배위수를 만족시키기 위하여 다른 리간드가 금속 이온의 배위 구(coordination sphere)에 존재할 수 있다. 이러한 접근은 예를 들어 Pt(OH)₂(NR₃)₄ 등의 Pt 종의 결합을 가능하게 하며, 표면 관능기가, 분자성

Pt 중을 탄소 물질 상의 각각의 표면 자리에 고정시키는 NR₃ 등의 공여체 기(donor group)를 치환할 수 있다.

<248> 본 발명의 일 형태는 Pt 및 Au와 같은 금속에 대한 결정핵형성 자리로서 작용하는 변성 탄소 산물을 형성하기 위하여, 스프레이 기반 프로세싱(spray-based processing)에의 이용에 관한 것이다. 다른 형태는 이 방법을 용액 기반 침전 프로세싱(solution-based precipitation processing)에 이용하는 것에 관한 것이며, 또 다른 형태는 화학 기상 증착(CVD) 프로세싱, 에어로졸 어시스트 화학 기상 증착(aerosol-assisted CVD, "AACVD") 프로세싱 또는 기체-입자 전환(gas to particle conversion, "GPC") 프로세싱에 이 방법을 이용하는 것이다.

<249> 이러한 방법의 예는 미국 특허공보 제5,155,081호, 제5,569,635호, 제6,492,295호, 제6,066,410호, 제6,417,133호, 제6,194,338호, 제6,339,038호, 제5,110,779호 및 제6,284,213호에 기재되어 있으며, 각각은 완전히 참조로 본 명세서에 병합된다.

<250> **양성자 전도도**

<251> 전술한 바와 같이, 전극은 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 PEM 또는 기체/유체 확산층에 증착시킴으로써 형성될 수 있다. 이에 관하여, 전극층은 일반적으로 활성종 상 자리(예, Pt 클러스터의 위치)로부터 양성자 전도성 막으로, 및 그 역으로의 양성자 전도 경로(proton conductive pathway)를 제공하는 양성자 전도성 물질을 포함한다.

<252> 일반적으로, 양성자 전도 경로는 종래의 양성자 전도성 물질을 전자촉매 물질과 혼합함으로써 형성되었다. 그러한 양성자 전도성 물질은 일반적으로 크기가 몇 나노미터이며, 전극층 내의 비균일 증착, 일부 활성 자리(예, Pt 클러스터)의 차폐 및 비활성화, 층의 세공 내에 큰 클러스터의 증착, 및 다른 영역에 물질이 불충분하게 만드는 전극 내의 양성자 전도성 물질의 분리를 포함하는 다양한 면에서 프로세싱이 어렵다. 결과적으로, 촉매 자리에서 생성된 양성자가 양성자 교환막으로부터, 또는 양성자 교환막으로 효과적으로 이동되지 않기 때문에, 전극에서 활성종 이용은 일반적으로 감소된다. 다른 불리한 점은 촉매 이용을 증가시키기 위하여 더 많은 양의 폴리머가 요구된다는 점이다. 그러나, 이는 일반적으로 전극 세공의 감소를 초래하며, 기체 및 액체 반응물 및 산물의 물질 이동에 부정적으로 영향을 미친다. 양성자 전도 자리로부터 떨어진 위치로 인하여 이용되지 못하거나 또는 저이용되어지는 촉매 물질을 보상하기 위하여 종종 증가된 양의 활성종이 전극에 결합된다.

<253> 본 발명의 일 형태는 술포네이트기 및/또는 포스포닉기 등의 부착된 양성자 전도성 관능기를 가지는 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물의 이용에 관한 것이다. 특정 형태에서, 양성자 전도성 관능기는 증착 및/또는 이용 전에, 탄소 물질 및/또는 전자촉매 물질에 부착된다. 다른 형태에서, 양성자 전도성 관능기는 탄소 물질 및/또는 전자촉매 물질이 연료전지 구성요소에 결합된 후에 부착된다. 본 발명에 의한 바람직한 양성자 전도성 관능기를 상기 표 III에 나타낸다.

<254> 활성종 상 이용은 전극내에서의 효율적인 양성자 전도 경로를 생성함으로써 현저하게 증가된다. 양성자 전도성 관능기가 탄소 표면에 공유적으로 결합되기 때문에, 양성자 전도 경로의 균일성은 매우 향상된다. 관능기의 부피 및 양성자 전도 특성의 결과로서, 전극층에서의 활성종 이용이 40~100% 증가할 수 있다. 이용 %는 총 활성종 표면적(기체 흡수 방법에 의하여 엑스시츄(ex-situ)로 측정됨)에 의하여 표준화된(normalized) 활성종 표면적(단일 MEA에서 인시츄(in-situ)로 측정됨)으로 정의된다. 예로서 도 15에 도시한 바와 같이, 큰 원추각을 가지는 술포네이트기 등의 양성자 전도성 관능기는 적어도 하나의 활성 자리와 인접함을 확실히 하기 위하여 넓은 영역에 미칠 수 있어, 활성 자리로의 양성자 이동의 효율성이 증가하며, 이에 따라 반응 활성이 증가하게 된다.

<255> 종래의 양성자 전도성 물질과 변성 전자촉매 산물의 혼합물은 양성자 전도 경로를 제공하기 위하여 이용될 수 있다. 특정의 일 형태에서, 종래의 양성자 전도성 물질(예, 나피온)이 양성자 전도성 관능기(예, 설퍼릭 관능기(sulfuric functional group))를 가지는 변성 전자촉매 산물과 혼합되며, 이 혼합물은 전극내의 양성자 전도 경로를 제공하는데 이용(예, 잉크에서)될 수 있다. 이에 관하여, 변성 전자촉매 산물에 대한 종래의 양성자 전도성 물질의 질량비는 적어도 1:1~5:1이며, 바람직하게는 1.5:1~약 3.5:1이다.

<256> 관능기의 서브-나노미터 크기에 의하여 활성종 상 자리에 근접한 양성자 전도 경로의 생성이 가능해지고, 나아가 활성 자리의 차단과 전극 세공의 감소 없이 양성자의 효과적인 이동을 확실하게 한다.

<257> **전자 전도도**

<258> 본 발명의 다른 형태는 전극층의 전기 전도도를 증가시키기 위한 변성 탄소 산물의 이용에 관한 것이다. 이는 (1) 연료 전지 작동 중에 탄소 표면의 산화를 최소화함으로써; (2) 고전도도 탄소를 이용함으로써; (3) 전극층에서 양성자 전도성 폴리머의 양을 감소시킴으로써; (4) 탄소의 고체 함량을 증가시킴으로써; 및 (5) 더 큰 구

조의 탄소(예, 일차 탄소 입자가 응집체에 서로 연결된다)를 이용함으로써 얻어질 수 있다.

- <259> 연료 전지 작동 중의 탄소 산화의 감소는 일반적으로 탄소 표면의 산화에 관련된 전도도 손실을 감소시킨다. 이는 할로겐화 알킬 및 아릴 등의 비친수성/극성기를 첨가함으로써 이루어진다.
- <260> 상이한 탄소 표면을 예를 들어 친수성 관능기로 변성시키는 능력은 흑연성 탄소 등의 고전도도 탄소를 촉매 지지체로서 또는 전도도 증강 첨가제로서 전극에 이용할 수 있도록 한다. 흑연성 탄소는 더욱 전도성이며, 화학적으로 비활성이므로, 전극에의 이용에 바람직하지만, 일반적으로 큰 입자 크기를 가지며, 잉크 제제에 분산되는 것이 어렵다. 따라서, 친수성 관능기(수성 베이스 잉크용) 또는 소수성 관능기(유기 베이스 잉크용)를 가지는 흑연성 탄소의 표면 변성은 흑연성 탄소 이용을 가능하게 하며, 상응하는 전기 전도도도 증가시킬 수 있다. 또한, 흑연성 탄소는 카본블랙 등의 다른 탄소 물질보다 산화되기 쉽지 않으므로 MEA에서 장기간 안정성을 가진다.
- <261> 전극의 전기 전도도를 증가시키는 하나의 방법은 전극에 이용되는 종래의 양성자 전도성 폴리머의 양을 감소시키는 것이다. 양성자 전도성 폴리머는 일반적으로 전기 전도성이 아니므로, 관습적으로 이용되는 양성자 전도성 폴리머 물질의 전부 또는 일부를 전술한 바와 같은 양성자 전도성 변성 탄소 산물로 대체하는 것이 유리하다.
- <262> 예로서, 부착된 양성자 전도성 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 전극에 이용되어 양성자 전도성 기의 밀도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 종래의 양성자 전도성 물질의 양은 감소 및/또는 제거될 수 있어, 층의 양성자 전도도에 영향을 미치지 않으면서 증가된 전기 전도도를 가지는 전극을 형성할 수 있다.
- <263> 전극의 전기 전도도를 증가시키는 다른 방법은 전극에 이용되는 탄소 물질의 양을 증가시키는 것이다. 예를 들어, 친수성 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 물 등의 극성 용매와 결합되어 이용되어, 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 변성 탄소 잉크를 생성할 수 있다. 이어서, 변성 탄소 잉크는 증착되어 전극층을 형성할 수 있다. 탄소 산물을 포함하는 전통적인 용액과는 달리, 변성 탄소 산물의 친수성 성질은 용액에 이용될 수 있는 탄소의 양을 증가시키고, 전극층의 탄소의 양도 상응하게 증가시킨다.
- <264> 큰 구조를 가지는 탄소는 내부-침투/상호 연결 전극 구조(inter-penetrating/interconnected electrode structure)를 형성할 수 있다. 탄소/탄소 오버랩(overlap)에 의한 이러한 큰 구조는 전기 전도도를 증가시킬 수 있으며, 이는 많은 고체 함량에서 좀더 나타나게 된다. 또한, 기체/유체 확산층에서의 전극의 경계면(interface)에서, 상호 연결된 탄소 지지체(예, 변성 전자촉매 산물의 탄소 물질)는 기체/유체 확산층의 전도성 섬유(fiber)와의 접촉을 더 확실하게 하여, 낮은 접촉 저항(contact resistance)이 얻어질 수 있다. 특히, 카본블랙 등의 큰 구조를 갖는 탄소는 낮거나 또는 높은 고체 함량에서 전극에 첨가될 수 있는(촉매 지지체로서 및/또는 전도도 증강 첨가제로서) 변성 탄소 산물로 형성될 수 있다. 일 형태에서, 전극은 변성 및 비변성 탄소 산물을 포함하는 탄소를 약 70 wt% 이하로 함유한다.
- <265> **물질 이동, 다공률 및 가습**
- <266> 다른 접근에서, 친수성 관능기를 가지는 변성 탄소 산물은 애노드의 성능을 향상시키기 위하여 PEMFC 또는 DMFC의 애노드에 이용될 수 있다. 변성 탄소 산물의 친수성 특성은 애노드 측에 물 보유를 가능하게 하며, 이는 더 나은 물 관리(water management) 및/또는 감소된 가습 정도에서 작동하는 능력으로 변환된다.
- <267> 다른 예에서, 소수성 관능기(예, 불소화 기)의 도입은 물이 빠르게 흐르는 것을 방해하여, 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, "ORR")을 위한 소수성 세공을 생성시키고, 물이 캐소드로부터 빠져나가는 경로를 생성시킨다. 양성자 전도성 폴리머가 친수성이며, 그 단독 이용은 전극에 친수성 특성을 부여하여 물을 보유할 수 있게 하고, 흐름을 더 심하게 하기 때문에, 종종 전극의 소수성 처리가 필요하다. 전통적으로, 전극이 생성될 때, 소수성 물질이 전자촉매 물질로 이용된다. 전극은 상대적으로 높은 온도로 가열되어, 소수성 물질을 흘러 나오게 하여 전극 내에 분산시킨다. 프로세싱 온도에 기인하여 제조중이 아니라 그 다음에, 양성자 전도성 물질이 전극에 첨가된다. 이는 전극 내의 균일하지 않은 분산을 초래한다. 또한, 소수성 물질의 흐름은 종종 활성 자리의 일부를 덮는 소수성 물질을 초래하여, 전극 내의 활성 자리 이용을 감소시킨다.
- <268> 환언하면, 예를 들어 소수성 관능기를 갖는 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 이용함으로써 전극 내에 소수성 기의 분배를 제어하여, 활성 자리에 선택적으로 근접한 소수성 세공을 형성한다. 이러한 소수성 세공은 그의 물 배제 능력(water rejection capability)에 더하여, 물의 활성 자리 차단을 방해함으로써 기체 반응물의 촉매 자리로의 확산을 용이하게 한다. 결과적으로, 활성 자리 이용이 증가된다. 또한, 양성자 전도성 관능기의 선택적인 배치에 결합하여, 반응물이 활성 자리에 효율적으로 분배되고, 양성자 및/또는 물 등의

생성물이 효율적으로 활성 자리로부터 이동되는 편성된 3상 경계면(organized three-phase interface)(예, 활성 중 상, 양성자 전도상 및 소수성 상의 경계면)이 생성될 수 있다.

- <269> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 이용함으로써, 증가된 다공률 및 증가된 양성자 전도도를 가지는 전극층이 형성될 수 있다. 전술한 바와 같이, 적절한 정도의 다공률은 전극층 및/또는 전자촉매의 성능에 중요하다. 적합한 세공 형태, 세공 크기 및 세공 크기 분포를 가지는 전극은 우수한 기체 투과성 및 충분한 물 방출을 확실하게 한다. 본 발명에 의하면, 친수성 및/또는 소수성 기를 가지는 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물이 이용은 전극 내의 세공의 형태, 크기 및 크기 분포에 현저한 영향을 미친다.
- <270> 본 발명의 일 형태에 의하면, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물은 증가된 다공률과 함께 원하는 전자 및 양성자 전도도를 얻는데 이용된다. 전극을 형성하는 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물을 이용함으로써 폴리머 첨가제 양을 감소시키면, 전극 이동 특성에 유리한 높은 다공률을 가지는 전극이 얻어진다. 전극층에 종래의 폴리머 물질의 첨가는 전극층의 다공률을 낮추어서, 반응물 및 생성물의 물질 이동을 저해한다. 전술한 바와 같이, 적합한 변성 탄소 산물을 포함시키면, 이용되어야 하는 종래의 폴리머 첨가제의 양은 감소하며, 전극층 내의 다공률은 증가한다. 또한, 종래 양성자 전도성 물질에 일반적으로 결합되는 부풀음(swelling)은 관찰되지 않을 것이며, 이는 또한 전극 내의 증가된 반응에 기여할 것이다.
- <271> 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물의 이용하면, 전극 내의 더 나은 세공 크기 분포를 얻을 수 있다. 예로서, 큰 표면적 탄소가 양성자 전도성 관능기로 변성될 수 있다. 탄소 표면이 채워졌기 때문에, 미세 다공률과 관계되는 탄소의 BET 표면적은 매우 감소할 것이다. 그러나, 중간 다공률과 관계되는 T-면적(T-area)은 약간 감소할 것이다. 그러한 변성 탄소 산물을 이용하여 전극을 제조하면, 폴리머 물질로 포플레이트된 전극에 비하여, 증가된 양성자 전도도 및 전기 전도도를 가지는 전극을 얻을 수 있다. 따라서, 변성 탄소 산물의 이용은 전극의 BET 표면적을 바람직하게는 약 10~70% 감소시킬 수 있지만, DBP(디부틸-프탈레이트) 오일 흡착(ASTM D-2414)에 의하여 측정되는 바와 같이, 전극의 T-면적을 현저하게 감소시키지는 않는다.
- <272> 연료 전지, 특히 캐소드 내에서의 물 관리는 작동 중에 중요한 이동 및 옴 손실(ohmic loss)를 야기할 수 있는 이슈이다. 높은 전류 밀도에서 작동하는 동안, 캐소드는 인접한 탄소 및 양성자 전도성 물질의 친수성 성질에 기인하여 촉매적으로 활성인 자리에서 생성된 물에 의하여 플러딩(flooding)될 수 있다. 고압 조건에서 작동하는 연료 전지에서도, 플러딩은 이슈이며, 특히 전극이 크기가 몇 나노미터보다 작은 세공을 포함하는 경우에 그러하다.
- <273> 본 발명의 일 형태에 의하면, 전극 내의 물 관리는 일 이상의 변성 탄소 산물, 및/또는 친수성 관능기 대 소수성 관능기의 상이한 비율을 갖는 변성 탄소 산물을 이용하여 전극 내에 혼합 친수성/소수성 관능기를 결합함으로써, 매우 향상될 수 있다. 예를 들어, 친수성 및 소수성 세공 사이의 균형은 예를 들어 동일한 탄소 지지체에 술포네이트기 및 불소화기 양자를 이용하는 것과 같이, 친수성 및 소수성 관능기의 혼합물을 가지는 변성 탄소 산물을 이용함으로써 얻어질 수 있다. 다른 형태에서, 상이한 관능기를 가지는 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물은 미리 선택된(pre-selected) 비율로 혼합될 수 있다. 특정 형태에서, 부착된 친수성 및 소수성 관능기를 모두 가지는 변성 전자촉매 산물은 부착된 소수성 관능기만을 가지는 변성 탄소 산물과 혼합될 수 있다. 이러한 혼합물은 예를 들어 잉크를 이용하는 증착에 의하여 전극을 형성하는데 이용될 수 있다. 전극은 연속층을 포함할 수 있으며, 이는 기체/유체 확산층에 가장 근접한 층은 소수성기로 변성된 변성 탄소 산물만을 포함하고, 변성 탄소 산물 및 변성 전자촉매 산물 모두를 포함하는 층이 이어지며, 전극 내의 소수화도/친수화도의 상이한 정도를 얻기 위하여 양성자 전도성 기와 소수성 기의 비율이 변화하는 것이다.
- <274> 본 발명의 일 형태는 상대적으로 얇은 전극을 형성하기 위한 변성 탄소 산물의 이용에 관한 것이다. 얇은 전극은 옴 손실 및 이동 손실을 최소화함으로써 많은 촉매 이용을 가능하게 하며, 이에 의하여 비용이 낮아지고, 물질 이동을 높일 수 있다.
- <275> 전통적으로, 전자촉매 산물은 그러한 물질과 결합한 잉크에서 또는 전극 그 자체에서 잘 분산되지 않으므로, 전극층에서 기체 교차와 핀홀(pinhole)을 초래한다. 또한 물질은 종종 잘 상호연결되지 않으며, 높은 정도의 표면 거칠기를 가져, 전극층을 더 분해되기 쉽게 만든다.
- <276> 변성 탄소 산물 및 변성 전자촉매 산물은 촉매 함량 및 상호연결성(interconnectivity)를 증가시킬 수 있기 때문에 얇은 전극에 유리하다. 또한, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물은 잉크에 분산되기 위하여 매우 바람직한 특성인 작고, 구형이며, 응집되지 않은 입자로서 형성될 수 있다. 또한, 용매 매칭 관능기가 이용

되는 경우(예, 극성 수성 베이스 잉크에는 친수성 관능기 및 유기 베이스 잉크에는 소수성 관능기), 잉크 내의 분산은 증가될 수 있다. 그러한 잉크는 매우 얇은 전극층 생성에 이용될 수 있다. 또한, 작고, 구형이며, 응집되지 않은 입자는 전극에서 높은 포장 밀도(packing density)를 나타내며, 이는 전극 두께를 최소화하는데 도움을 준다.

<277> 인접 성분과의 경계면/부착

<278> 본 발명의 다른 형태는 인접한 연료전지 구성요소(예, PEM과 전극층, 전극층과 PEM 및/또는 기체/유체 확산층, 기체/유체 확산층과 전극층 및/또는 바이폴라 플레이트, 및 바이폴라 플레이트와 기체/유체 확산층) 사이의 경계면 접촉(interface contact)을 향상시키기 위한 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물의 결합에 관한 것이다. 이에 관하여, 변성기는 변성 전자촉매 산물의 향상된 분산성에 기인하여 PEM 또는 기체/유체 확산층과 물리적 또는 화학적 결합을 형성하여, 더 부드러운 표면을 형성하고, PEM 또는 기체/유체 확산층과의 접촉 면적이 증가한다.

<279> 예로서, 친수성 관능기로 전자촉매 물질을 변성하면, 균일하고, 낮은 점도의 수성 잉크를 얻을 수 있으며, 이는 부드럽고, 크랙이 없는 전극층으로 형성될 수 있다. 변성 전자촉매 산물의 친수성 관능기가 PEM 폴리머 골격에 공유결합된 인접한 양성자 전도성 폴리머 기에 수소결합되기 때문에, 층은 PEM과의 접촉을 증가시킨다. 이는 전극과 양성자 교환막 사이의 결합을 향상시키고, 접촉 저항을 감소시키며, 따라서, 음 손실이 최소화되고, 양성자 이동은 향상된다. 다른 이점은 연료전지의 장기간 작동 중에 박리(delamination) 및 구조적 약화가 감소되는 것이다.

<280> 본 발명의 다른 형태는 전극층의 기체/유체 확산층 및/또는 양성자 교환막에의 부착을 증가하기 위한 변성 탄소 산물의 이용에 관한 것이다. 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물로부터 제조된 전극은 기체/유체 확산층 또는 양성자 교환막과 물리적 연결(interlocking) 결합 또는 화학적 결합을 형성할 수 있다. 이에 관하여, 폴리머 관능기 및/또는 연결기는 전극층의 기체/유체 확산층 및/또는 양성자 교환막으로의 부착을 증가시키는데 이용될 수 있다. 그러한 폴리머 관능기는 기체/유체 확산층 및/또는 양성자 교환막의 표면과 물리적으로 얽힐 수 있어 부착을 증가시킨다. 다른 형태에서, 친수성 관능기는 전극층과 다른 표면 사이의 수소 결합을 증가시키는데 이용될 수 있다. 친수성 관능기 및/또는 폴리머 관능기 및/또는 연결기는 그러한 특성을 얻기 위하여 변성 탄소 산물 상에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.

<281> 장기간 신뢰도

<282> 본 발명의 다른 형태는 연료 전지의 장기간 신뢰도를 증가시키기 위한 변성 탄소 산물의 이용에 관한 것이다. 전형적으로, 전극의 성능은 탄소 산화 및 활성종 응집을 포함하는 몇 가지 원인에 의하여 시간이 지남에 따라 감소한다.

<283> 본 발명의 하나의 목적은 탄소 산화를 감소시키기 위하여 변성 탄소 산물을 이용함으로써 전극의 장기간 안정성을 증가시키는 것이다. 하나의 접근에서, 불소화 기 등의 소수성 및/또는 산소 반발 관능기(oxygen repellent functional group)가 탄소 산화를 감소시키기 위하여 이용된다. 이용될 수 있는 기는 포화 및 불포화 알킬, 아릴 및 할로젠화 종을 포함하는 소수성 표면 관능기 또는 소수성 및 양성자 전도성 친수성 표면 관능기의 혼합물이다. 다른 접근에서, 소수성 표면기 또는 친수성 말단기 또는 소수성 기 및 친수성 기로 공동 변성된 탄소 물질이 이용될 수 있다. 탄소 산화는 흑연 등의 내산화성을 가지는 탄소 물질을 이용함으로써 감소될 수 있다.

<284> 본 발명의 다른 형태는 활성종 응집을 감소시키기 위하여 변성 탄소 산물을 이용함으로써 전극의 장기간 신뢰도를 증가시키는 것에 관한다. 일반적으로, 연료 전지가 작동할 때, 활성종 상이 이동하여 큰 입자로 응집함으로써 전극 성능(전류 밀도 대 전압)의 저하를 초래한다. 탄소 물질의 표면을 변성시키는 폴리머 관능기 등의 큰 입체적 기의 이용은 활성종 상의 이동과 그에 따른 응집을 차단한다.

<285> 전극 및 전자촉매층의 형성

<286> 진술한 바와 같이, 전극에 변성 전자촉매 산물을 결합하는데에는 다양한 방법론이 이용될 수 있다. 도 16(a)에 도시된 바와 같이, 하나의 접근은 변성 탄소 산물 및 활성종 전구체를 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계, 상기 전구체 조성물을 스프레이 프로세싱하여 변성 전자촉매 산물을 형성하는 단계, 및 상기 전자촉매 산물을 전극에 결합하는 단계를 포함한다. 복수의 변성 전자촉매 산물 및/또는 다중 변성 전자촉매 산물을 형성하기 위하여 일 이상의 형태의 변성 탄소 산물 및/또는 활성종 전구체가 복수의 변성 전자촉매 산물 및/또는 다중 변성 전자촉매 산물을 형성하기 위하여 이 접근에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.

- <287> 도 16(b)에 도시된 바와 같이, 이에 관한 특정한 접근은 변성 전자촉매 산물을 형성하기 위하여 전자촉매 물질을 디아조늄염에 접촉하는 단계 및 상기 변성 전자촉매 산물을 전극으로 결합하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 전자촉매 물질 및/또는 디아조늄염이 복수의 변성 전자촉매 산물 및/또는 다중 변성 전자촉매 산물을 형성하기 위하여 이 접근에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <288> 도 16(c)에 도시된 바와 같이, 이에 관한 특정한 접근은 스프레이 프로세싱 기술을 이용하며, 전자촉매 물질 및 디아조늄염을 포함하는 전구체 조성물을 제공하는 단계, 상기 전구체 조성물을 스프레이 프로세싱하여 변성 전자촉매 산물을 형성하는 단계 및 상기 변성 전자촉매 산물을 전극에 결합하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 전자촉매 물질 및/또는 디아조늄염이 복수의 변성 전자촉매 산물 및/또는 다중 변성 전자촉매 산물을 형성하기 위하여 이 접근에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <289> 도 16(d)에 도시된 바와 같이, 또 다른 접근은 변성 탄소 산물을 전자촉매 물질 및/또는 변성 전자촉매 산물과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 혼합물을 전극에 결합하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 변성 탄소 산물 및/또는 전자촉매 물질 및/또는 변성 전자촉매 산물이 혼합물을 형성하기 위하여 이 접근에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <290> 도 16(e)에 도시된 바와 같이, 다른 접근은 변성 탄소 산물을 전극에 결합하는 단계 및 상기 변성 탄소 산물을 디아조늄염에 접촉시켜 전극에 변성 전자촉매 산물을 형성하는 단계를 포함한다. 일 이상의 형태의 변성 탄소 산물 및/또는 디아조늄염이 복수의 변성 전자촉매 산물 형태를 형성하기 위하여 이 접근에 이용될 수 있는 것으로 인식된다.
- <291> 특정의 일 실시예에서, 하기에 상세하게 기재된 바와 같이 변성 전자촉매 산물은 아날로그 또는 디지털 인쇄 등에 의하여 전자촉매층 제조를 위하여 잉크 내에 분산된다. 예를 들어, 도 17(a)를 참조하면, 전자촉매 물질은 도 16(b) 또는 16(c)에 나타난 바와 같이 디아조늄염에 의하여 접촉되어 변성 전자촉매 산물을 형성할 수 있다. 또는 도 16(a)에 나타난 바와 같이 변성 탄소 산물은 활성중 전구체로 스프레이 프로세싱되어 변성 전자촉매 산물을 형성한다. 이 변성 전자촉매 산물은 도 17(b)에 나타난 바와 같이 잉크에 분산되어, 전자촉매층 제조에 이용될 수 있다.
- <292> 다른 측면에서, 변성 탄소 산물은 전극 형성 이전에 직접적으로 전자촉매 물질과 혼합될 수 있다. 혼합물은 예를 들어 현탁액(suspension) 또는 잉크의 형태로 증착되어 전극을 생성할 수 있다. 하나의 접근에서, 전자촉매 물질은 귀금속을 포함하며, 변성 탄소 산물은 변성 카본블랙이다. 일 형태에서, 귀금속은 플래티넘이다.
- <293> 일 측면에서, 탄소질 물질을 포함하는 종래의 전극은 전술한 바와 같이 디아조늄염으로 표면 변성되어 표면 변성 전극층을 생성할 수 있다. 하나의 접근에서, 전극은 카본블랙을 포함할 수 있으며, 관능기는 부여되어야 하는 원하는 특성에 따라 적합하기만 하면 전술한 유기기의 어느 것을 포함하여도 된다.
- <294> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물은, 변성 탄소 산물 및/또는 변성 전자촉매 산물이 잉크에 이용되는 액체 등의 용매에 좀더 용이하게 분산될 수 있는 전극 제조 방법에 이용될 수 있다. 예를 들어, 친수성 관능기를 포함하는 변성 탄소 산물은 물 등의 극성 용매에 대한 변성 탄소 산물의 분산성을 증가시키기 위하여 이용될 수 있다. 바람직한 일 형태에서, 친수성 관능기는 술포네이트기 등의 양성자 전도성 기이다. 예를 들어, 플래티넘 등의 활성중 상을 포함하는 전자촉매 물질은 친수성 및/또는 양성자 전도성 관능기로 변성될 수 있으며, 이어서 잉크로 이용되는 수성 베이스 용매에 놓여질 수 있다. 생성된 잉크는 증착되어 전자촉매층을 제조할 수 있다.
- <295> 용매 중의 변성 탄소 산물 및 양성자 전도성 물질의 조합은 표면 및 벌크(이 경우, 벌크는 폴리머의 단일층 이상을 포함하는 나노크기 응집체로 정의된다) 양성자 전도성 경로들의 혼합을 제공하는 전극층 형성의 경우에 유용하다.
- <296> 예로서, 친수성 관능기를 포함하는 변성 전자촉매 산물은 다양한 양의 양성자 전도성 폴리머 용액과 혼합될 수 있다. 이 구성요소의 다양한 농도는, 순수하게 탄소 표면 결합 양성자 전도성 기반을 포함하는 전극으로부터 양성자 전도성 폴리머의 연결된 나노크기 클러스터만을 포함하는 전극까지의 양성자 전도성 경로 및 그 사이의 다수의 변경된 경로를 포함하는 광범위한 전극을 생성하기 위하여 이용될 수 있다. 바람직한 일 형태에서, 용액은 15 wt% 이하의, 바람직하게는 10 wt% 이하의, 더욱 바람직하게는 5 wt% 이하의 종래의 양성자 전도성 폴리머 물질(예, 나피온)을 함유한다.
- <297> 예로서, 부착된 소수성 관능기 및 양성자 전도성 관능기를 모두 갖는 변성 전자촉매 산물을 포함하는 잉크가 양

성자 교환막 및/또는 기체/유체 확산층에 증착되어 감소된 세공 크기를 가지는 전극층을 생성할 수 있다. 생성된 전극층은 친수성 부분과 소수성 부분의 직접 혼합물을 가지므로, 전자, 양성자, 기체 및 물의 효율적인 이동 경로가 가능하다.

<298> 다른 예에서, 소수성 관능기를 포함하는 변성 전자촉매 산물 및 양성자 전도성 관능기를 포함하는 변성 전자촉매 산물은 잉크로 혼합되고, 증착되어 원하는 친수성 및 소수성 특성을 가지는 전극층을 생성할 수 있다.

<299> 본 발명의 일 형태에 의하면, 전극은 각각의 서브층(sub-layer)이 상이한 변경 정도를 가지는 서브층을 포함하여, 선택적으로 제조된 전극의 경사를 생성한다. 예를 들어, 양성자 교환막에 근접한 층은 고농도의 양성자 전도성 표면기 및 저농도의 소수성 표면기를 가질 수 있다. 기체/유체 확산층에 근접한 층은 고농도의 소수성 표면기 및 저농도의 양성자 전도성 표면기를 가질 수 있다. 표면기의 경사는 전극의 일 측면으로부터 다른 측면까지의 거의 연속적인 성질(특정 기능성의 단계적인 증가 또는 감소)이거나 또는 층 사이의 특성이 갑자기 선택적으로 변화하도록 맞춰진 불연속적인 성질일 수 있다.

<300> **변성 탄소 산물 및 기체/유체 확산층**

<301> 본 발명은 기체/유체 확산층에서 변성 탄소 산물의 이용에 관한 것이다. 기체/유체 확산층은 기체 및/또는 액체 반응물을 전극층에 분배하는데 이용되어, 기체 생성물을 제거하고 전극층으로부터 바이폴라 플레이트로 전자를 전도시킬 수 있다. 반응물의 규칙적인 분배가 전극에서의 연료 이용 및 전자촉매 활성 자리의 이용을 최대화함으로써, 연료 전지의 효율성을 최대화하는데 바람직하다. 물 등의 반응 생성물의 효율적인 제거는 연료 전지 플러딩을 방지하고, 막힘(clogging)을 방지하는데 중요하다. 전자의 효율적인 전도가 연료 전지의 전기적 출력 효율(electrical output efficiency) 증가에 중요하다. 기체/유체 확산층의 다른 중요한 특성은 열 전도도 및 기계적 강도를 포함한다. 연료 전지 작동 중에 발생하는 열은 연료 전지의 가습 정도 및 시스템 효율을 위하여 제거되어야 한다.

<302> 전형적인 기체/유체 확산층은 일반적으로 바이폴라 플레이트에 전자를 전도하기 위한, 종이 또는 직물로 짜여지는 탄소 섬유 등의 다공성 탄소질 지지체 물질을 포함한다. 탄소 기반 섬유, 전형적으로 흑연은 일반적으로 전도성이며, 특히 이방성 형태에 의하여 "평면(in-plane)" 방향으로 전도성이다. 전형적인 기체/유체 확산층 탄소질 지지체 물질은 탄소 섬유의 간격에 의하여 약 70%의 다공률을 가진다.

<303> 일부 경우에, 기체/유체 확산층은 반응물을 전극에 분배하는 미세다공성 층을 포함한다. 전통적인 미세다공성 층은 일반적으로 PTFE 폴리머 등의 바인더와 탄소 베이스 입자의 혼합물을 포함한다. 이러한 물질은 기체/유체 확산층의 친수도와 세공 크기 정도를 변화시킨다. 이 혼합물이 기체/유체 확산층에 가해지는 경우, 종래의 폴리머 물질은 물 분배와 전지 내에서의 제거를 도우며, 또한 층의 다공률을 불리하게 감소시킨다.

<304> 변성 탄소 산물을 이용하는 본 발명의 목적은 기체/유체 확산층의 효율성을 향상시키기 위한 것이다. 변성 탄소 산물을 기체/유체 확산층에 결합시킬 수 있는 몇 가지 접근이 있다. 하나의 접근에서, 변성 탄소 산물은 존재하는 기체/유체 확산층 상에 층을 이루거나 및/또는 존재하는 기체/유체 확산층에 침지될 수 있다. 다른 접근에서, 존재하는 기체/유체 확산층은 디아조늄염으로 화학적으로 변성되어 표면기를 기체/유체 확산층에 첨가시킬 수 있다. 다른 접근에서, 변성 탄소 산물 및 종래의 물질(예, 폴리머 물질)의 혼합물이 기체/유체 확산층 변성 및 제조에 이용된다. 이러한 접근은 기체/유체 확산층의 다공률, 전자 전도도 및/또는 물질 이동 특성 등의 특성을 맞추기 위하여 이용될 수 있다. 이러한 접근은 단독으로 또는 다른 접근과 조합되어, 및 연속하여 또는 동시에 원하는 기능성을 얻기 위하여 이용될 수 있는 것으로 인식된다. 일 이상의 형태의 변성 탄소 산물이 이용될 수 있는 것으로 인식된다. 일 형태에서, 전술한 바와 같이 변성 탄소 산물은 동일한 탄소 입자 상에 2 이상의 상이한 관능기를 가진다. 다른 형태에서, 다양한 농도의 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층 내의 경사 등의 원하는 기능성을 제공하는데 이용된다.

<305> **변성 탄소 산물의 적층(layering)**

<306> 본 발명의 일 형태에 의하면, 변성 탄소 산물이 기체/유체 확산층의 표면에 적용되어 미세다공성 층을 제조한다. 후술하는 측면 및 형태가 기체/유체 확산층의 단일 측면에만 적용되는 것으로 기재되어 있지만, 변성 탄소 산물은 원하는 효과를 얻기 위하여 기체/유체 확산층의 양 측면에 모두 가해질 수 있는 것으로 인식된다.

<307> 특정 측면에서, 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층의 전극 면에 가해져서 맞춤 소수성 및/또는 친수성 특성과 다공률을 가지는 미세다공성 층을 형성한다. 이러한 측면에서, 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 친수성 및/또는 소수성 관능기를 포함하는 변성 탄소 산물과 같은, 친수성 및/또는 소수성 표면기를 이용하는 변성 탄소 산

물은 다양한 기술에 의하여 미세다공성 층을 제조하는데 이용될 수 있다. 바람직한 형태에서, 미세다공성 층은 연료 전지 밖으로의 물의 물질 이동을 증가시키기 위한 소수성 변성 탄소 산물을 포함한다. 다른 형태에서, 친수성 및/또는 소수성 및 친수성 변성 탄소 산물의 경사의 혼합물이 미세다공성 층을 완성하는데 이용될 수 있다. 이러한 측면에 의한 바람직한 소수성 관능기는 표 I에 나타내었고, 이 측면에 의한 바람직한 친수성 관능기는 표 II에 나타내었다.

- <308> 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 소수성 관능기를 포함한다. 그러한 변성 탄소 산물은 PTFE를 포함하는 용액 등의 비극성 용액에 결합될 수 있다. 얻어진 용액은 하기에 상세히 기재된 바와 같이 다양한 기술을 이용하여 맞춤형 소수성 및/또는 친수성 특성을 갖는 미세다공성 층을 제조하는데 이용될 수 있다. 제조된 미세다공성 층은 일반적으로 매우 작은 양의 종래의 소수성 이오노머(ionomer)를 포함하며, 기체/유체 확산층의 다공률이 증가하게 된다.
- <309> 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 관능기를 포함한다. 그러한 변성 탄소 산물은 PFSA를 포함하는 용액 등의 극성 용액에 결합될 수 있다. 얻어진 용액은 다양한 기술을 이용하여 맞춤형 친수성 및/또는 소수성 특성을 갖는 미세다공성 층을 제조하는데 이용될 수 있다. 제조된 미세다공성 층은 종래의 친수성 이오노머를 적게 포함하여, 기체/유체 확산층의 다공률이 증가하게 된다.
- <310> 도 18에 도시된 바와 같이, 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물(1824)은 종래의 폴리머 물질의 첨가 없이 미세다공성 층(1809)을 제조하는데 이용된다. 그러한 변성 탄소 산물(1824)은 미세다공성 층의 특성을 반응물 및/또는 생성물 이동에 맞도록 맞추기 위하여, 적용할 수 있다면, 친수성 관능기 및/또는 소수성 관능기(Y)를 포함하는 기 등의 친수성 및/또는 소수성 특성을 나타내는 표면기를 포함할 수 있다. 미세다공성 층(1809)은 종래의 폴리머 첨가제를 이용하는 전통적인 미세다공성 층보다 실질적으로 더 다공성이다.
- <311> 기체/유체 확산층의 다공률은 작은 평균 입자 크기 및/또는 좁은 입자 크기 분포를 가지는 잘 제어된 변성 탄소 산물을 이용함으로써 제어될 수 있다. 작은 입자 크기는 작은 세공 크기를 가지는 조밀하고 얇은 미세다공성 층의 형성을 가능하게 한다. 본 발명의 일 형태에서, 100~500 nm 범위의 세공 크기를 가지는 미세다공성 층은 변성 탄소 산물을 이용하여 제조될 수 있다. 일 형태에서, 미세다공성 층은 약 2~20 μm, 바람직하게는 약 4~12 μm의 두께를 가진다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 종래의 폴리머 물질과 결합하여 이용되어 맞춤형 다공률 및/또는 소수성/친수성 특성을 가지는 기체/유체 확산층을 생성한다. 특정 형태에서, 변성 탄소 산물은 소수성 이오노머 용액에 혼합되어 변성 탄소 잉크를 생성한 후, 증착되어 맞춤형 다공률 및 소수성 특성을 갖는 미세다공성 층을 제조한다.
- <312> 전술한 형태에서, 변성 탄소 산물은 변성 미세다공성 층을 제조하기 위하여 표면에 부착된 일 이상의 표면기를 포함한다. 예를 들어, 친수성 및 소수성 관능기를 모두 포함하는 변성 탄소 산물은 수성 용액에 분산될 수 있다. 용액은 기체/유체 확산층의 표면에 증착되어 감소된 세공 크기 및 친수성 및 소수성 부분의 직접 혼합물을 가지는 미세다공성 층을 형성한다.
- <313> **변성 탄소 산물의 기체/유체 확산층으로의 함침**
- <314> 전술한 바와 같이, 기체/유체 확산층은 다공성 탄소 페이퍼 또는 직물로 만들어진다. 본 발명의 다른 측면에 의하면, 변성 탄소 산물은 변성 탄소 산물을 기체/유체 확산층의 내부 세공에 함침함으로써 기체/유체 확산층의 친수성, 소수성 및/또는 침투성 특성을 변화시키는데 이용된다. 함침에 의하여 기체/유체 확산층의 특성을 변성시키는 것은 미세다공성 층에 대한 요구를 제거할 수 있어서, 비용과 제조 시간 감소 및 미세다공성 층과 관련된 관리 및 제조 과정의 생략을 포함하는 많은 이점을 가진다.
- <315> 기체/유체 확산층은 일반적으로 10~30 μm의 세공 크기를 가진다. 본 발명의 일 형태에서, 예를 들어 약 1~30 μm와 같이 약 30 μm를 넘지 않는 평균 입자 크기를 가지는 변성 탄소 산물 입자가 기체/유체 확산층 함침에 이용된다. 다른 형태에서, 기체/유체 확산층에서 변성 탄소 산물의 고체 함량은 바람직하게는 약 5~70 vol.%이다.
- <316> 도 19는 변성 탄소 산물(1924)이 다공성 기체/유체 확산층(1908)에 함침되어 있는 본 발명의 일 형태를 도시한다. 기체/유체 확산층(1908)은 다양한 기술에 의하여 함침될 수 있다. 일 형태에서, 기체/유체 확산층은 후술하는 바와 같이, 잉크젯 증착 등에 의하여 변성 탄소 산물(1924)을 기체/유체 확산층(1908) 상에 증착시킴으로써 함침한 후, 진공 여과 등에 의하여 상기 증착된 변성 탄소 산물을 기체/유체 확산층을 통하여 여과한다.
- <317> 다른 형태에서, 기체/유체 확산층 제조 과정 중에 변성 탄소 산물이 기체/유체 확산층에 함침된다. 탄소 페이퍼 제조에 관하여, 전형적인 제조 방법은 일련의 롤러를 통한 종이의 압출성형 및 프레싱을 수반하며, 이때 종

이는 다양한 수성 및/또는 비수성 용액에 노출된다. 이 형태에서, 변성 탄소 산물은 다양한 수성 및/또는 비수성 용액에 분산될 수 있다. 종이 제조될 때, 변성 탄소 산물은 다공성 종이 구조로 함침된다.

<318> 또 다른 형태에서, 결합된(예, 적층되거나 또는 함침된) 변성 탄소 산물은 중합화 또는 열적 분해 등의 추가적인 반응을 겪게 되는 표면을 포함한다. 예를 들어, 기체/유체 확산층은 카르복실레이트 관능기를 가지는 변성 탄소 산물을 결합시킬 수 있다. 예를 들어, 그 후 단계에서 기체/유체 확산층이 가열될 때, 친수성 CO₂H는 소수성 페닐기로 분해된다.

<319> **기체/유체 확산층에서의 탄소질 물질의 변성**

<320> 본 발명의 다른 측면은 미리 증착 및/또는 함침된 탄소 물질 및/또는 변성 탄소 산물 등의, 탄소질 지지체 구조(예, 탄소 페이퍼 및/또는 탄소 직물) 또는 함유되어 있는 다른 탄소질 물질의 변성과 같은, 기체/유체 확산층을 표면기로 변성하는 것에 관한다.

<321> 전술한 바와 같이, 기체/유체 확산층은 일반적으로 탄소 페이퍼 및/또는 탄소 직물 등의 탄소질 물질을 포함한다. 하나의 접근에서, 이 탄소질 물질은 전술한 유기 표면기 등의 유기기를 공유적으로 부착시키기 위하여 디아조늄염으로 변성된다. 다른 접근에서, 전술한 바와 같이, 비변성 탄소 물질 및/또는 변성 탄소 산물이 확산층에 적층되거나 및/또는 함침될 수 있다. 그러한 비변성 물질 및/또는 변성 탄소 산물은 디아조늄염으로 변성되어 변성 탄소 산물 및/또는 다중 변성 탄소 산물을 생성한다. 그러한 처리에 의하여 얻어진 변성 기체/유체 확산층을 도 20에 개략적으로 도시하였으며, 여기서 (Y)는 탄소 물질(2020)에 부착된 관능기이다.

<322> 일 형태에서, 기체/유체 확산층은 디아조늄염을 함유하는 용액에 침지된다. 다른 형태에서, 기체/유체 확산층은 아날로그 및/또는 디지털 인쇄 기술에 의하여 디아조늄염과 접촉된다. 디지털 인쇄의 이용은 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 기체/유체 확산층 상에 표면기의 불연속 패턴 제조를 가능하게 한다.

<323> 예로서, 카본블랙 등의 탄소 물질을 포함하는 용액은 스크린 인쇄 등에 의하여 기체/유체 확산층 표면에 증착될 수 있다. 그 후, 기체/유체 확산층은 건조되고, 예를 들어 디아조늄염 함유 용액을 기체/유체 확산층에 분무함으로써 디아조늄염으로 처리된다. 생성된 기체/유체 확산층은 부착된 표면기를 가지는 미세다공성 층을 포함하며, 소수성 또는 친수성 특성을 나타낼 수 있다.

<324> 전술한 바와 같이, 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층의 친수성/소수성 특성을 제어하는데 이용될 수 있다. 변성 탄소 산물은 전극의 기체/유체 분배를 균일하게 함으로써 선택적인 물질 이동을 용이하게 하도록 기체/유체 분배층의 세공 크기를 맞추는데 이용될 수 있다. 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 폴리머 기 등의 입체적 억제 관능기(steric inhibiting functional group)를 포함한다. 길이 및 가지의 질(branch quality) 등의 입체적 억제 관능기의 특성은 기체/유체 확산층의 물질 이동 특성을 맞추도록 선택될 수 있다.

<325> 친수성/소수성 관능기 및 입체적 표면기는 모두 기체/유체 확산층을 맞추기 위하여 이용될 수 있다. 일 형태에서, 친수성/소수성 기 및 입체적 기는 예를 들어 기체/유체 확산층을 2종 이상의 관능기에 상응하는 디아조늄염을 포함하는 용액에 침지시킴으로써 단일 단계(single step)에 첨가된다. 따라서, 하나의 화학적 처리로 기체/유체 확산층의 친수성 및/또는 소수성 성질과 다공률을 맞출 수 있다.

<326> 다른 형태에서, 2종의 상이한 표면기가 기체/유체 확산층의 분리된 부분에 가해질 수 있다. 예를 들어, 기체/유체 확산층은 예를 들어 친수성 관능기를 가지는 기 등의, 낮은 농도의 제1 표면기를 가지는 디아조늄염 용액과 접촉하도록 놓여질 수 있다. 이어지는 단계에서, 변성 탄소 산물 또는 디아조늄염을 포함하는 용액은 기체/유체 확산층의 일 측면 또는 일부에 증착될 수 있다. 이 형태에 의하면, 친수성 세공은 내부에 존재하며, 표면은 주로 소수성인, 기체/유체 확산층 내의 경사 형성이 가능하다. 이러한 순서는 바뀔 수 있어, 내부가 소수성이고, 표면이 친수성일 수도 있다.

<327> 일 형태에서, 변성 탄소 산물 또는 디아조늄염을 포함하는 용액은 기체/유체 확산층에 불연속 패턴으로 증착되어 기체/유체 확산층 상에 일 이상의 불연속 패턴을 형성할 수 있다. 이에 대하여, 도 21에 개략적으로 도시된 바와 같이, 그러한 패턴은 친수성 및/또는 소수성이어서 기체/유체 확산층을 통한 반응물 이동에 영향을 미칠 수 있다. 도시된 바와 같이, 제1 디아조늄염이 기체/유체 확산층(2108)과 접촉한 후에, 제2 디아조늄염이 기체/유체 확산층과 접촉한다. 바람직한 일 형태에서, 증착된 패턴은 기체/유체 확산층을 통한 물 제거를 위한 경로로 정의될 수 있다.

<328> **경사**

- <329> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층에 패턴을 형성하여, 기체/유체 확산층의 친수성/소수성 특성 및/또는 유체 침투성을 변화시키는 수평(lateral) 경사 또는 평면(in-plane) 경사를 형성한다. 하나의 접근에서, 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 변성 탄소 산물은 아날로그 및/또는 디지털 인쇄 수단을 이용하여 증착된다. 이 측면은 예를 들어, 정의된 물 심지(water wicking) 및 유체 분배 경로를 형성하는데 유용하며, 기체/유체 확산층의 물 막힘 가능성을 감소시키고, 반응물이 신속하게 전극에 도달할 수 있도록 하여 특히 고전류에서 연료 전지의 성능을 증가시킨다.
- <330> 일 형태에서, 다중층 변성 탄소 산물은 증착되어 평면을 통한(through-plane) 경사를 형성한다. 이러한 경사 구조는 매우 친수성인 것으로부터 소수성으로, 또는 그 역으로 전이될 수 있으며, 기체/유체 확산층의 일 측면으로부터 다른 측면으로 이동한다.
- <331> 다른 형태에 의하면, 도 22에 도시된 바와 같이 평면을 통한 경사 구조는 원래의 기체/유체 확산층을 디아조늄염으로 표면처리하거나 또는 디아조늄염에 의하여 증착된 탄소질 미립자 층을 표면처리하여 제조된다. 예로서, 기체/유체 확산층은 설포닉 디아조늄염으로 화학적으로 변성되어 친수성 표면기(X)를 부착시킬 수 있다. 이어서, 카복시기 등의 조금 덜 친수성인 관능기(Y)를 포함하는 변성 탄소 산물은 친수성 기체/유체 확산층에 증착되어 덜 친수성인 제1 층을 형성할 수 있다. 소수성 관능기(Z)를 포함하는 최종 변성 탄소 산물은 제1 층에 증착되어 소수성 층을 제조할 수 있다. 생성된 기체/유체 확산층은 소수성/친수성 특성에 대한 평면을 통한 경사를 가진다.
- <332> 다른 형태에 의하면, 평면의 또는 평면을 통한 경사 구조는 변성 탄소 산물이 동일한 표면기를 다른 농도로 포함하는, 변성 탄소 산물의 상이한 층을 포함한다.
- <333> 또 다른 형태에서, 다수의 층이 기체/유체 확산층에 증착되며, 다수의 층은 일 이상의 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 각각 이용하여, 표면기의 비율은 기체/유체 확산층의 성질을 맞추기 위하여 층마다 변화한다.
- <334> 예로서, 기체/유체 확산층의 제1 층은 탄소 페이퍼 또는 탄소 직물 등의 탄소질 지지체 물질일 수 있다. 제2 층은 탄소 지지체 상에 증착될 수 있으며, 제2 층은 소수성 표면기 및 친수성 표면기 등의 2종의 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물을 포함하며, 여기에서 친수성 표면기에 대한 소수성 표면기의 비율은 예를 들어 4:1로 상대적으로 높다. 제3 층은 제2 층 상에 형성될 수 있으며, 소수성 표면기 및 친수성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 포함하며, 친수성 표면기에 대한 소수성 표면기의 비율은 예를 들어 약 3:2로, 제2 층보다 낮다. 제4 층은 제3 층 상에 형성될 수 있으며, 제4 층은 소수성 표면기 및 친수성 표면기를 포함하며, 친수성 표면기에 대한 소수성 표면기의 비율은 예를 들어 2:3으로, 제3 층보다 더 낮다. 탑층이 제4 층 상에 형성될 수 있으며, 탑층은 친수성 표면기 또는 소수성 표면기 및 친수성 표면기 만을 포함하며, 친수성 표면기에 대한 소수성 표면기의 비율은 1:4 또는 그 이상으로, 제3 층보다 더 낮다.
- <335> 본 발명의 다른 형태에 의하면, 평면을 통한 경사 구조는 상이한 형태의 변성 탄소 산물(예, 친수성 기로 변성된 변성 탄소 산물과 소수성 기로 변성된 변성 탄소 산물)을 이용하여 제조될 수 있다. 상이한 변성 탄소 산물의 비율은 경사 구조를 얻기 위하여 층마다 변화될 수 있다.
- <336> 가장 친수성 층은 전극 측에, 가장 소수성 층은 기체/유체 확산층의 바이폴라 플레이트에 가깝게 형성되도록, 또는 그 역으로 형성되도록 층들이 제조될 수 있다. 특정의 일 형태에서, 친수성 층은 캐소드의 기체/유체 확산층의 전극 측에 형성된다.
- <337> **세공 크기**
- <338> 본 발명의 다른 측면에 의하면, 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층의 세공을 맞추기 위하여 이용된다. 이에 대하여, 표면기의 입체적 벌크가 기체/유체 확산층 내의 평균 세공 크기 및 세공 크기 분포를 제어(감소)하기 위하여 이용될 수 있다. 긴 사슬 폴리머 표면기는 내부 세공을 막고, 층 내에 친수성 또는 소수성 및 결합 가능성을 선택적으로 제공할 수 있다. 일 형태에서, 폴리머 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층의 다공물을 향상시키기 위하여 이용될 수 있다. 본 측면에 의한 특히 바람직한 긴 사슬 기에는 상기 표 IV에 기재된 폴리머 관능기가 포함된다. 폴리머 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 적층 및/또는 함침을 포함하는 유용한 수단에 의하여 기체/유체 확산층에 결합될 수 있는 것으로 인식된다.
- <339> 예로서, 부착된 폴리머 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 용매에 현탁될 수 있다. 설퍼릭 관능기를 포함하는 것 등의 친수성 표면기를 가지는 제2 변성 탄소 산물도 용매에 현탁될 수 있다. 얻어진 변성 탄소 용매 용액은 기체/유체 확산층에 증착되고, 건조되어 기체/유체 확산층 내의 향상된 다공률과 친수성을 얻을 수 있다.

- <340> **전기전도도**
- <341> 기체/유체 확산층은 상대적으로 전기 전도성이어서 전자를 바이폴라 플레이트에 전도시켜야 한다. 본 발명의 일 형태에서, 전기전도도성인 탄소를 가지는 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층 제조에 이용된다. 특정 형태에서, 미세다공성 층은 전도도를 증가시키기 위하여 흑연에 기초한 변성 탄소 산물을 이용하여 제조된다. 흑연 물질은 전형적으로 소수성이므로, 흑연 플레이크(flake)는 흑연 표면에 설퍼릭 기 등의 친수성 기를 첨가함으로써 친수성으로 만들어질 수 있다. 흑연 함유 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층에 증착되어 전기전도성 및/또는 친수성 미세다공성 층을 제조한다.
- <342> **기체/유체 확산층에서의 변성 탄소 산물의 다른 특성**
- <343> 탄소 산화는 연료전지에서 중요한 이슈이다. 기체/유체 확산층 내의 탄소는 산화되어, 기체/유체 확산층의 전도도 및 그에 상응하는 소수성 성질을 감소시킨다. 전통적으로, 흑연 등의 높은 결정도를 가지는 내산화성 탄소 물질은 그러한 산물을 연료전지에 결합하는 용이한 방법이 없기 때문에, 연료전지 구성요소에 이용되기가 어려우므로, 산화의 제어가 곤란하였다. 진술한 바와 같이, 종래의 흑연 물질은 소수성이 매우 강하여, 수성 베이스 용액에 분산되기가 어렵다. 따라서, 그러한 물질을 스프레이, 침지 및 연료전지 제조 분야에서 공지된 다른 증착 기술에 효율적, 효과적으로 이용하기가 어려웠다.
- <344> 본 발명의 일 형태에 의하면, 연료전지 내에서의 탄소 산화는 흑연 등의 고 결정성 탄소 및 친수성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 이용함으로써 감소/최소화된다. 흑연 및 친수성 표면기에 기초한 변성 탄소 산물의 이용은 흑연을 좀더 용이하게 수성 용액에 분산될 수 있게 한다. 따라서, 후술하는 바와 같이 변성 탄소 잉크 등의 수성 용액은 기체/유체 확산층 등의 흑연을 포함하는 연료전지 구성요소를 제조하는데 이용될 수 있다. 그러한 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층의 제조에 이용되어 기체/유체 확산층의 내산화성을 증가시킬 수 있다. 다른 측면에서, 탄소 산화는 탄소 물질의 표면에 부착된 표면기의 양을 증가시킴으로써 제어된다.
- <345> 기체/유체 확산층, 특히 미세다공성 층을 포함하는 기체/유체 확산층에 관련된 다른 이슈는 크래킹(cracking)이다. 크래킹은 기체/유체 확산층을 통한 유체 분포를 억제하기 때문에 문제가 된다. 크랙이 기체/유체 확산층에 존재하면, 유입 유체가 크랙을 통하여 흐를 수 있어(가장 저항이 작은 경로를 따라서), 전극층 내의 활성 자리로의 그들의 이동을 방해하거나 제거할 수 있다. 전형적으로, 건조 속도가 너무 빠른 경우 및/또는 균일하지 않은 경우에 크랙이 발생한다.
- <346> 따라서, 본 발명의 일 측면에 의하면, 변성 탄소 산물은 기체/유체 확산층에 이용되어 크래킹을 감소시키거나 또는 실질적으로 제거한다. 하나의 접근에서, 크래킹은 예를 들어, 미세다공성 층 형성에 이용된 용매와 일치하는 혼화성(miscibility) 특성을 가지는 변성 탄소 산물을 선택하는 것에 의하여 변성 탄소 산물의 친수성 또는 소수성 성질을 조정하여 층 형성 중에 건조 과정의 속도를 늦춤으로써 크래킹이 제어/제거된다. 그러한 접근을 정상적인 건조 과정과 비교하여 도 23에 도시한다. 도 23(a)에 도시된 바와 같이 표준 산물을 이용하는 정상적인 건조 과정은 크랙 및/또는 불연속 표면을 초래한다. 그러나, 도 23(b)에 도시된 바와 같이, 예를 들어 층 형성에 이용된 용매와 일치하는 혼화 특성을 가지는 긴 사슬 폴리머 기 및/또는 표면기를 포함하는 층 형성에 변성 탄소 산물을 이용하면, 액체 용매의 더 긴 보유 기간(retention period) 및 그에 따른 최소 표면 크랙을 가지는 좀더 균일한 표면이 얻어진다. 용매 보유 시간을 증가시키는 다른 방법은 변성 탄소 잉크에서 변성 탄소 산물의 고체 함량을 증가시키는 것이다. 바람직한 일 형태에서, 변성 탄소 잉크는 약 70 wt%까지의 고체 함량을 가진다. 변성 탄소 산물의 증가된 고체 함량은 건조 과정 중에 좀더 균일한 건조 및 제거되는 용매의 작은 부피 비율이 얻어진다.
- <347> 예를 들어, 설퍼릭 관능기를 가지는 것 등의 친수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물이 수성 베이스 용매 시스템에 이용될 수 있다. 수성 베이스 용매 시스템에 친수성 표면기를 이용하면, 물 분자와 친수성 기 사이의 수소 결합에 의하여 물 증발이 늦춰진다. 유사하게, 비극성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 유기 용매에 이용하면 유기 용매의 증발이 늦춰진다.
- <348> 다른 접근에서, 긴 사슬 폴리머 표면기(예, PEG 관능기)를 포함하는 변성 탄소 산물이 크래킹을 감소하기 위하여 이용된다. 그러한 폴리머 표면기는 농축/증발 중에 뒤엎힌다. 따라서, 표면기 및/또는 기체/유체 확산층 물질 사이의 가교 결합에 의하여 크래킹이 방지된다. 이 형태에 유용한 다른 표면기는 긴 사슬 분지쇄 및 직쇄 알킬, PPO, 폴리스티렌 및 폴리알코올 등의 폴리머를 포함한다.
- <349> 다른 형태에서, 멀티패스 인쇄(multipass printing)(예, 미세다공성 층의 동일 영역을 연속적으로 한 번 이상 인쇄하는 것)가 크랙 형성을 최소화하기 위하여 이용된다. 멀티패스 인쇄로, 후속되는 프린트가 이전의 건조

단계에서 생성된 크랙을 채워서, 실질적으로 크랙이 없는 층이 얻어진다. 특정의 일 형태에서, 다중 증착 층의 최종 증착 층은 다른 층보다 더 천천히 건조되어 비균일 건조를 제거한다.

<350> 또 다른 형태에서, 상대적으로 얇은 층의 변성 탄소 산물이 증착되어 크래킹을 제거한다. 더 얇은 층은 두꺼운 층에 비하여 작은 부피 변화 때문에, 일반적으로 좀더 크랙 없이 건조될 수 있다. 특정 형태에서, 증착된 층은 8~12 마이크로, 바람직하게는 2~8 마이크로미터의 두께를 가진다.

<351> 본 발명의 다른 형태는 변성 탄소 산물을 기체/유체 확산층에 첨가하기 위한, 건식 정전 인쇄(dry electrostatic printing) 등의 건식 코팅 기술 이용에 관한 것이다. 상기 형태는 건조 단계를 유리하게 제거하여, 차례로 크랙 형성 메커니즘을 제거한다. 상기 형태에서, 표면기는 정전(또는 제로그래픽(xerographic)) 인쇄 방법에 전형적으로 이용되는 전하 운반체 및 바인더 시스템으로서 작용하도록 선택된다. 특정 형태에서, 분산 목적으로 이용되는 친수성 관능기를 가지는 하나의 표면기 및 바인더와 전하 운반체로서 작용하는 폴리머 관능기를 가지는 다른 하나의 표면기 등의 2종의 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물이 이용된다. 이러한 특정 표면기는 동일 또는 상이한 탄소 물질에 첨가될 수 있는 것으로 인식된다.

<352> 본 발명의 다른 형태는 변성 탄소 산물을 반응물 스팀(steam) 중의 불순물 또는 황, 염소 이온 또는 나트륨 이온 등의 부식성 부산물에 대한 흡착제/트랩(sorbent/trap)으로서 이용하는 것에 관한다. 설퍼릭 관능기 및 카르복실 관능기를 포함하는 것과 같은 표면기가 나트륨 이온 등의 화학종을 결합하는데 이용될 수 있다. 이 형태에서, 그러한 화학종의 제거는 촉매 및 양성자 교환막의 오염과 분해를 최소화하는데 도움을 주어, MEA 수명과 연료 전지 신뢰성을 증가시킬 수 있다.

<353> **변성 탄소 산물 및 바이폴라 플레이트**

<354> 전술한 바와 같이, 바이폴라 플레이트는 반응물(예, 연료 및 산화제)을 공급하고, 생성물(예, 물)을 제거하고, 전자를 전도시키는데 일반적으로 이용된다. 또한, 바이폴라 플레이트는 MEA를 기계적으로 지지하고, 전지 밖으로 열을 전도시킨다. 본 발명에 의하면, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 채널 구조, 친수성/소수성 특성, 열전도도, 전기전도도, 물리적 화학적 완전성, 구조적 견고성 및 제조성을 맞추기 위하여 이용될 수 있다.

<355> 바이폴라 플레이트의 채널 구조는 형태가 전형적으로 구불구불하고, 반응물을 연료 전지 스택으로 도입할 수 있게 하여, 기체/유체 확산층으로 향하게 한다. 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 하기에 상세히 기재된 바와 같이, 반응물의 기체/유체 확산층으로의 효율적인 이동을 위하여 채널 구조의 특성을 맞추는데 이용된다.

<356> 바이폴라 플레이트의 친수성/소수성 특성은 MEA의 애노드 측 및 캐소드 측 모두에서 물 제거에 강한 영향을 미친다. 물은 일반적으로 연료 기체의 가습에 의하여 연료 전지에 도입된다. 캐소드 측에서, 생성된 물은 바이폴라 플레이트를 통하여 제거되어야 한다. 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 애노드 측에 습기 있는 및/또는 극성 연료의 효율적 도입을 가능하게 하고, 캐소드 측으로부터 물의 효율적 제거를 가능하게 하도록 바이폴라 플레이트의 특성을 맞추는데 이용된다.

<357> 높은 열전도도는 연료 전지 성능에 영향을 미치는, 연료 전지 스택에 의하여 생성되는 과량의 열을 제거하는데 중요하다. 따라서, 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 열전도도를 향상시키는데 이용된다.

<358> 우수한 전기전도도는 바람직하며, 생성된 전자를 외부 로드(external load)로 공급하는 능력에 영향을 미친다. 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 전기전도도를 증가 및/또는 유지시키는데 이용된다.

<359> 바이폴라 플레이트의 물리적 및 화학적 완전성은 바이폴라 플레이트의 친수성/소수성, 전기전도도 및 구조적 견고성 등의 바이폴라 플레이트의 특성을 장기간 제어 및/또는 유지하는데 중요하다. 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 물리적 및 화학적 완전성을 장기간 유지하는데 이용된다.

<360> 구조적 완전성은 인접한 MEA 및 연료 전지 스택을 지지하기 위하여 중요하다. 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 구조적 완전성을 증가시키는데 이용된다. 바이폴라 플레이트는 재생가능해야 하고, 신뢰성이 있어야 하고, 제조에 상대적으로 적은 비용이 들어야 한다. 바이폴라 플레이트 제조에 변성 탄소 산물을 이용하면, 제조 비용은 절감하면서, 재생 가능하고 신뢰할 수 있게 한다.

<361> 전술한 바와 같이, 변성 탄소 산물은 (a) 변성 탄소 산물을 바이폴라 플레이트 제조에 이용되는 폴리머/수지 화합물 등의 화합물에 결합함으로써; 또는 (b) 탄소질 바이폴라 플레이트를 직접 표면 변성시킴으로써 바이폴라 플레이트에 이용될 수 있다. 그러한 변성 탄소 산물은 원하는 효과를 얻기 위하여 필요한 바이폴라 플레이트의

특성을 향상시킬 수 있다.

<362> 탄소 충전 폴리머/수지 복합체(carbon-filled polymer/resin composite)를 몰딩 또는 압출성형함으로써 바이폴라 플레이트를 제조하는 것은 일반적이다. 본 발명의 일 형태에서, 변성 탄소 산물이 수지 화합물과 혼합된 후 바이폴라 플레이트로 몰딩되는 것을 나타내는 도 24에 개략적으로 도시된 바와 같이, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트 제조에 이용되는 폴리머/수지 베이스 화합물에 필러로서 이용된다. 이러한 접근은 바이폴라 플레이트에 다수의 독특한 특성을 부여할 수 있게 한다. 용어 "수지 화합물"은 예시 목적으로만 사용된 것이며, 바이폴라 플레이트 제조에 이용되는 어떠한 화합물도 본 발명에 의하여 이용될 수 있다.

<363> 본 접근에 의하면, 부착된 표면을 가질 수 있는 탄소 물질은 모두 이용될 수 있다. 일 형태에서, 전기전도성 결정질 탄소 물질이 이용된다. 다른 형태에서, 비정질 탄소 물질이 이용된다.

<364> 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 산물의 수지 화합물에서의 분산성을 증가시키는 표면기가 이용된다. 본 발명에 의한 바이폴라 플레이트를 채우는 탄소 폴리머/수지의 제조에 이용될 수 있는 폴리머를 표 VI에 나타낸다.

<365> [표 VI]

<366>

<367>

수지 화합물의 예
폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, "PVDF")
폴리페닐렌(Polyphenylene)
폴리프로필렌(Polypropylene)
폴리페닐렌 설파이드(Polyphenylene Sulfide)
페놀 수지(Phenolic Resin)
비닐 에스테르(Vinyl Ester)

<368>

<369> 본 형태에 이용되는 표면기는 상기 표 III 및 IV에 나타난 바와 같은 폴리머 관능기 및/또는 폴리머 연결기 등의, 상기 수지 화합물에 혼합될 수 있는 폴리머를 가지는 표면기를 포함한다. 특히, 바람직한 표면기는 PEG (폴리에틸렌 글리콜), PEO(폴리에틸렌 옥사이드), PPO(폴리프로필렌 옥사이드) 및 폴리스티렌 기를 가지는 표면기를 포함한다.

<370> 일반적으로, 수지 화합물은 고체 함량이 너무 높은 경우에 매우 점도가 높아진다. 점성이 있는 복합물은 몰드 내부를 완전히 충전하도록 흐르는 것이 어려워져 충전율(fill-factor)이 좋지 않기 때문에, 바이폴라 플레이트의 하류 프로세싱(예, 몰딩 또는 압출성형)을 복잡하게 만든다. 일반적으로, 탄소 물질은 그러한 수지 화합물에 혼합될 수 없으며, 따라서, 바이폴라 플레이트 제조에 효과적으로 이용될 수 없다.

<371> 본 발명에 의한, 변성 탄소 산물의 수지 화합물에서의 결합은 높은 고체 함량에서도 수지 화합물의 점도 변화를 감소시킬 수 있다. 높은 고체 함량에서 점도를 유지하면, 몰딩 과정의 충전율이 증가되며, 바이폴라 플레이트의 제조를 간소화하게 된다. 또한, 충전율 증가는 좁은, 더 가까이 이격된 채널 및 홈(groove)을 제조를 가능하게 하는 바이폴라 플레이트의 크기공차(dimensional tolerance)를 더 잘 제어할 수 있게 한다. 본 발명의 일 측면에 의하면, 수지 화합물에서 변성 탄소 산물의 고체 함량은 70 wt% 탄소 정도로 높다.

<372> 예로서, 자연 카본 블랙은 비극성 표면을 가진다. 카본 블랙 및 친수성 표면기(예, 설퍼릭 관능기를 가지는 것)를 포함하는 변성 탄소 산물은 극성 페놀 수지에 높은 함량 정도로 분산될 수 있다. 얻어진 변성 탄소 산물을 함유하는 수지는 비변성 카본 블랙과 결합하는 유사한 수지에 비교하여 낮은 점도를 가진다.

<373> 본 발명의 다른 측면에서, 수지 화합물의 점도는 제어된 변성 탄소 산물 입자 형태(예, 구형) 및 크기 분포와 같은, 잘 제어된 변성 탄소 산물 입자 및 크기 분포를 이용함으로써 제어될 수 있다. 고체 함량을 최대화하고, 점도를 감소시키기 위하여 필러의 입자 크기를 맞추는 것은 중요하다. 일 형태에서, 이어서 자연(비변성) 형태로 또는 바이폴라 플레이트 제조를 위한 수지 화합물의 변성 탄소 산물 입자로서 이용되는 구형의 비응집 탄소 베이스 미립자를 제조하는데에 스프레이 프로세싱 방법이 이용된다. 이에 관한 특징의 일 형태가 도 24에 도시되어 있으며, 여기서 변성 탄소 산물은 수지 화합물과 혼합된 후, 몰딩되어 표면 변성 바이폴라 플레이트를 생성한다.

<374> 예로서, 변성 탄소 산물(예, 친수성 표면기를 포함하는 카본블랙)은 좁은 모노모달(monomodal) 입자 크기 분포

(예, 2 μm)를 가지는 구형 응집 변성 탄소 산물 입자를 제조하기 위한 스프레이 프로세싱에 의하여 프로세싱될 수 있다. 이 변성 카본블랙 산물 입자는 페놀 수지에 첨가될 수 있으며, 얻어진 수지는 몰딩 및 경화되어 바이폴라 플레이트를 형성한다.

- <375> 자연 탄소 섬유는 일반적으로 소수성이다. 다른 예에서, 탄소 섬유에 부착된 친수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물은 높은 함량 정도로 페놀 수지에 분산될 수 있다. 이에 관하여, 섬유가 이방성이기 때문에, 바이폴라 플레이트에서 서로 중첩되는 경향이 있어, 도 25에 도시된 바와 같이, 잘 정의된(well-defined) 전자 전도 경로가 얻어진다.
- <376> 변성 탄소 산물은 수지 화합물에 이용되어, 단독으로 또는 다른 비변성 탄소 물질의 존재 하에 고체 함량을 증가시킬 수 있으며, 제어된 입자 크기 분포 및 모노-, 비- 및/또는 트리-모달 입자 크기 분포를 가지는 수지 화합물 필터 혼합물을 제공할 수 있다.
- <377> 예로서, 변성 탄소 산물(예, 친수성 표면기를 포함하는 카본블랙)은 스프레이 열분해 반응을 통하여 프로세싱되어 좁은 모노모달 입자 크기 분포(2 μm)를 가지는 구형 응집 변성 탄소 산물 입자를 제조한다. 이 변성 카본블랙 산물은 페놀 수지의 흑연 분말에 첨가될 수 있으며, 얻어진 혼합물은 몰딩 및 경화되어 바이폴라 플레이트를 형성한다.
- <378> 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 수지 화합물에 이용되어 바이폴라 플레이트의 구조적 완전성을 유지 및/또는 증가시킨다. 전통적으로, 수지 화합물의 높은 고체 함량은 전술한 바와 같이 점도를 증가시킬 뿐 아니라, 생성된 바이폴라 플레이트는 일반적으로 더 깨어지기 쉽고, 부숴지기 쉽다. 본 발명에 의한, 수지 화합물과 결합한 변성 탄소 산물의 이용은 바이폴라 플레이트의 물리적 및 화학적 특성을 유리하게 향상시켜, 그의 취성(brittleness) 및 깨지기 쉬운 특성(fragileness)을 감소시킬 수 있다.
- <379> 본 발명의 바람직한 형태에 의하면, 친수성 및/또는 긴 사슬 폴리머 관능기 및/또는 연결기 등의, 수지 자체와 화학적 또는 물리적으로 결합할 수 있는 표면기를 가지는 변성 탄소 산물이 바이폴라 플레이트의 기계적 강도를 증가시키는데 이용된다.
- <380> 예로서, PEG 등이 폴리머 표면기를 포함하는 변성 카본블랙 등의 변성 탄소 산물은 페놀 수지 등의 극성 수지 화합물에 혼합될 수 있다. 변성 탄소 산물 함유 수지 화합물을 이용하여 제조된 바이폴라 플레이트는 화학적 효과(예, 수소 결합) 및/또는 표면기와 수지와 물리적 상호작용(예, 표면기와 수지 물질의 물리적인 서로 얽힘)에 의하여 기계적 강도가 증가한다.
- <381> 또 다른 접근에서, 친수성 및/또는 소수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 물질 이동 특성을 맞추기 위하여 이용된다. 일반적으로, 바이폴라 플레이트는 소수성 특성을 나타내는 다공성 탄소질 산물이다. 본 발명에 의하여 변성 탄소 산물을 이용하면, 연료 전지의 전극으로 및 전극으로부터 반응물 및 생성물의 이동을 용이하게 하는 선택적인 맞춤 특성을 가지는 바이폴라 플레이트 제조가 가능하다.
- <382> 일 형태에서, 친수성 기를 포함하는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트에 이용되어 그의 친수성 특성을 증가시킨다. 물은 캐소드 측의 MEA 및 연료 전지 스택으로부터 물을 추출하는 수단으로서 친수성 변성 탄소 산물의 이용을 통하여 바이폴라 플레이트의 세공으로 끌려 당겨질 수 있다. 다공성 바이폴라 플레이트 내의 물 보유는 습윤 씼(wet seal)을 형성함으로써, 반응물 및/또는 생성물 기체가 바이폴라 플레이트를 통하여 이동하는 것을 실질적으로 방지한다.
- <383> 다른 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 표면 특성을 변화시키는데 이용된다. 바이폴라 플레이트가 상대적으로 적은 양의 고체를 포함하는 수지 화합물로 제조된 경우, 바이폴라 플레이트 표면의 성질은 폴리머/수지의 특성에 의하여 지배된다. 일반적으로, 수지 화합물의 고체 양이 증가함에 따라, 더 많은 %의 고체가 바이폴라 플레이트의 표면에 존재하게 된다. 따라서, 바이폴라 플레이트 표면의 친수성 및/또는 소수성 특성은 수지 화합물의 변성 탄소 산물의 양을 증가 또는 감소시킴으로써 제어될 수 있다.
- <384> 특정의 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 표면기를 포함하며, 이 변성 탄소 산물은 수지 화합물에 결합된다. 특정의 바람직한 형태에서, 수지 화합물의 변성 탄소 산물의 고체 함량은 약 50~85 wt%이다. 이러한 경우에, 바이폴라 플레이트 표면의 친수성 특성은 증가하게 된다. 특정의 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 친수성 표면기를 가지는 흑연 물질을 포함한다.
- <385> 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트에의 증착 및 접착을 용이하게 하는 표면기를 포함한다. 예를 들어, 변성 탄소 산물은 친수성 표면기 및 폴리머 관능기 및/또는 연결기를 가지는 표면기를 모두 포함한다.

다. 친수성 표면기의 이용은 변성 탄소 산물을 수성 용매에 좀더 용이하게 분산될 수 있게 하며, 일부 경우에는, 증착 후의 바이폴라 플레이트의 특성을 맞출 수 있게 한다. 폴리머 기의 이용은 바이폴라 플레이트의 다른 물질과의 물리적 및/또는 화학적 상호작용을 촉진함으로써 변성 탄소 산물의 바이폴라 플레이트로의 접착을 촉진시킨다. 바이폴라 플레이트 표면의 접착은 증착된 변성 탄소 산물을 가열하여, 폴리머 기를 바이폴라 플레이트 제조에 이용된 수지와 얽히게 함으로써 더 촉진될 수 있다. 바이폴라 플레이트에 변성 탄소 산물을 증착하는 방법은 하기에 상세히 기재하는 바와 같이 아날로그 및 디지털 인쇄 방법을 포함한다.

<386> 또 다른 형태에서, 친수성 표면기(예, 설퍼릭, 카르복실 또는 아민 관능기를 포함하는 것) 및 긴 사슬 표면기(PEG, PPO 및/또는 PEO 기 등의 폴리머 기를 포함하는 것)를 모두 포함하는 변성 탄소 산물이 바이폴라 플레이트 제조에 이용될 수 있다. 이에 관하여, 플레이트의 친수성 특성은 바이폴라 플레이트의 기계적 강도를 증가시키면서, 전술한 바와 같이, 친수성 표면기를 이용하여 맞춰질 수 있다.

<387> 본 발명의 다른 형태에서, 수지 화합물에 이용되는 변성 탄소 산물은 후처리되어(post-processed)(예, 열 및/또는 압력 처리됨) 복합 변성 탄소-수지 복합 산물(omposite modified carbon-resin composite product)을 제조한다. 이러한 복합물은 캐스팅 및 몰딩 등에 의하여 바이폴라 플레이트 제조에 이용된다.

<388> **경사**

<389> 다른 접근에서, 변성 탄소 산물은 평면을 통한 및/또는 평면에서와 같이, 바이폴라 플레이트의 경사 구조를 형성하는데 이용된다. 이러한 경사 구조는 변성 탄소 산물의 다양한 농도를 이용하여 별개의 순서로 부분을 적층하거나 몰딩함으로써 및/또는 수지 화합물에 상이한 변성 탄소 산물을 이용함으로써 제조될 수 있다.

<390> 일 형태에서, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트 구조에 평면을 통한 또는 평면에서의 친수성 및/또는 소수성 경사를 형성하는데 이용된다. 예를 들어, 제1 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 제1 수지 화합물에 이용되어 바이폴라 플레이트의 제1 부분을 생성할 수 있다. 제2 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 제1 수지 화합물 및/또는 분리된 제2 수지 화합물에 이용되어 바이폴라 플레이트의 제2 부분을 생성할 수 있다. 특히 바람직한 형태에서, 제1 표면기는 소수성 표면기이며, 제2 표면기는 친수성 표면기이다. 다른 특성의 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 흑연을 포함한다. 흑연은 그의 전도 성질과 인접하는 층에 융합하는 능력에 기인하여 바람직하다.

<391> 다른 형태에서, 변성 탄소 산물은 미리 존재하는 바이폴라 플레이트에 증착되어 경사 구조를 형성한다. 이에 관하여, 농도 및/또는 부착된 표면기가 다른 변성 탄소 산물이 증착에 이용되어 평면을 통한 경사 구조를 생성할 수 있다. 예를 들어, 제1 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 제1 부분에 증착될 수 있다. 제2 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 제2 부분 및/또는 제1 증착된 부분에 증착될 수 있다. 특성의 바람직한 형태에서, 제1 표면기는 소수성 표면기이며, 제2 표면기는 친수성 표면기이다. 다른 특성의 바람직한 형태에서, 변성 탄소 산물은 흑연을 포함한다.

<392> 다른 형태에서, 평면에서의 경사는 변성 탄소 산물을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 채널 및/또는 릿(rib)에 증착되어 그 위에 경사를 형성할 수 있다. 특정 형태에서, 친수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 채널에 증착된다. 소수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물은 바이폴라 플레이트의 다른 채널에 증착될 수 있다. 따라서, 바이폴라 플레이트의 채널은 원하는 반응물/생성물의 이동에 적합한 특성을 가지는 변성 탄소 산물의 증착에 의하여, 반응물/생성물의 이동을 향상시키도록 선택적으로 맞춰질 수 있다. 유리하게, 친수성 영역은 물의 존재에 의하여 기체가 실질적으로 투과할 수 없으며, 소수성 영역은 물이 존재하지 않으므로, 기체가 좀더 투과할 수 있는 선택적 습윤 쉘이 형성될 수 있다.

<393> **바이폴라 플레이트의 직접 표면 변성**

<394> 바이폴라 플레이트의 특성을 맞추기 위하여 변성 탄소 산물을 이용한다는 것을 제외하고, 디아조늄염은 바이폴라 플레이트 내의 탄소질 물질을 직접적으로 표면 변성시키는데 이용될 수 있다. 전술한 바와 같이, 바이폴라 플레이트는 그 구조의 전자 전도도를 증가시키기 위하여 꽤 많은 양의 탄소질 물질을 일반적으로 포함한다. 많은 경우에, 바이폴라 플레이트는 흑연을 포함한다.

<395> 본 발명의 일 측면에 의하면, 바이폴라 플레이트 내의 탄소질 물질은 디아조늄염을 이용하여 직접적으로 표면 변성된다. 바이폴라 플레이트의 직접 표면 변성은 친수성 특성 및 투과성 등의, 바이폴라 플레이트의 특성을 변성시키는 저비용의 간단한 수단이기 때문에 이롭다.

- <396> 이 측면의 일 형태를 도 26에 나타내었으며, 여기서 바이폴라 플레이트의 표면은 침지 등에 의하여 디아조늄염과 접촉된다. 이 측면의 다른 형태를 도 27 및 28에 나타내었으며, 여기서 바이폴라 플레이트 표면의 일 부분만이 하기에 상세히 설명되는 바와 같이 마스크를 이용함으로써(도 27) 또는 직접 기록 틀(도 28)에 의하여 표면기로 변성된다.
- <397> 일 형태에서, 마스크/배리어는 표면기의 부착을 막기 위하여 바이폴라 플레이트의 표면에 이용된다. 마스크/배리어는 예를 들어, 화학적 부착에 비활성인 필름(예, UV 경화성 필름)의 증착에 의하여 적용될 수 있다. 이어서, 디아조늄염은 바이폴라 플레이트 표면에 접촉하여, 표면기가 노출된 탄소 표면에 부착할 수 있게 된다. 그 후, 마스크/배리어는 물리적 및/또는 화학적으로 제거되어(예, 산에 의하여 벗겨짐) 패턴이 형성된 바이폴라 플레이트가 얻어진다. 이 방법은 딥 코팅(dip coating) 닥터 블레이딩(doctor blading) 또는 브러싱/페인팅(brushing/painting) 등의 아날로그 인쇄 방법이 이용되는 경우에 유용하다.
- <398> 다른 형태에서, 디아조늄염을 포함하는 용액이 바이폴라 플레이트의 분리된 부분에 선택적으로 증착되어 패턴이 형성된 바이폴라 플레이트 표면을 생성하거나 및/또는 바이폴라 플레이트의 특정 성분을 맞출 수 있다. 예를 들어, 직접 기록 증착 등의 디지털 인쇄 방법이 디아조늄염을 포함하는 잉크 용액을 바이폴라 플레이트의 채널 및/또는 립 등의 바이폴라 플레이트 표면의 선택 부분에 증착하는데 이용될 수 있다.
- <399> 특정의 바람직한 형태에서, 바이폴라 플레이트의 제1 부분은 제1 디아조늄염에 의하여 접촉되며, 바이폴라 플레이트의 제2 부분은 제2 디아조늄염에 의하여 접촉됨으로써, 바이폴라 플레이트의 분리된 표면에 부착된 상이한 표면기가 얻어진다. 예를 들어, 친수성 디아조늄염은 바이폴라 플레이트의 채널에 증착되어 이를 친수성으로 만들 수 있다. 소수성 디아조늄염은 바이폴라 플레이트의 립에 증착되어 이를 소수성으로 만들 수 있다. 생성된 바이폴라 플레이트는 신속한 물 제거를 가능하게 하는 경사 물 경로(gradient water pathway)를 포함한다.
- <400> 전술한 바와 같이, 디아조늄염을 증착하는 아날로그 방법은 바이폴라 플레이트 표면에 불연속 패턴을 형성하기 위하여 일반적으로 마스크 이용을 필요로 한다. 디지털 인쇄 방법은 일반적으로 그러한 마스크를 필요로 하지 않으므로 바이폴라 플레이트 표면에 불연속 패턴 생성이 요구되는 많은 어플리케이션에서 바람직하다.
- <401> 다른 형태에서, 바이폴라 플레이트 표면은 장기간 동안, 일부 경우에는 상대적으로 건조한 조건에서 물을 보유할 수 있도록 변성된다. 연료 전지의 애노드 측에서와 같은, 장기간 물 보유는 연료전지를 "건조" 스타트(dry start)로부터 작동이 시작되도록 하여, 애노드에서의 추가적인 물에 대한 요구를 제거 및/또는 최소화할 수 있다. 이에 관하여, 바이폴라 플레이트의 표면은 친수성이 강한 표면기로 변성될 수 있다. 또한, 바이폴라 플레이트 표면의 친수성 표면기의 농도는 증가될 수 있다. 전술한 방법에 의하여 바이폴라 플레이트 표면에 디아조늄염을 증착하는 것은 상기에 관하여 이용될 수 있다.
- <402> 전술한 접근, 측면 및 형태에 관하여, 디아조늄염은 바이폴라 플레이트의 특성을 맞추는 적합한 표면기를 형성시킬 수 있는 어떠한 염이어도 되는 것으로 인식된다. 소수성 및/또는 친수성 관능기를 포함하는 표면기 및/또는 폴리머 관능기 및/또는 연결기를 포함하는 표면기가 주로 바람직하다. 특히 바람직한 친수성 관능기, 소수성 관능기, 폴리머 관능기 및 연결기를 상기 표 II, III, IV 및 V에 나타낸다. 예를 들어, 바이폴라 플레이트는 불산염(fluoric salt) 등의 소수성 디아조늄염에 의하여 접촉되어, 바이폴라 플레이트 표면 상의 소수성 표면기를 형성할 수 있다. 바이폴라 플레이트는 황산염 등의 친수성 디아조늄염에 의하여 접촉되어, 바이폴라 플레이트 표면 상의 친수성 표면기를 형성할 수 있다.
- <403> 바이폴라 플레이트는 나트륨염 및/또는 칼륨염 등의 이온성 디아조늄염에 의하여 또한 접촉되어 또는 택일적으로 접촉되어 바이폴라 플레이트 표면 상의 이온성 표면기를 형성한다. 바이폴라 플레이트는 또한 바이폴라 플레이트 상에 비활성 표면을 형성하는 디아조늄염에 의하여 접촉될 수도 있다. 이에 관하여 유용한 비활성 표면기는 C_5H_4N , $(C_6H_4)NH_2$, C_6H_5 , $C_{10}H_5$ 및 $(C_6H_4)CF_3$ 를 포함한다. 바이폴라 플레이트는 일 이상의 디아조늄염과 다양한 횟수로 접촉되어 일 이상의 표면기로 바이폴라 플레이트를 부분적으로 또는 완전히 변성시킬 수 있다.
- <404> **다른 특징**
- <405> 금속 포움은 바이폴라 플레이트에 자주 이용되며, 일반적으로 소수성 성질을 가진다. 본 발명의 일 형태에 의하면, 변성 탄소 산물은 금속 포움의 세공에 함침되어 바이폴라 플레이트의 친수성 특성을 증가시킨다. 예를 들어, 친수성 표면기를 포함하는 변성 탄소 산물은 아크릴 폴리머 등의 수지 화합물에 혼합될 수 있으며, 변성 탄소 산물 함유 수지 화합물은 금속 포움과 접촉될 수 있다. 추출 및 경화 시에, 수지 화합물은 금속 구조에 접촉하고, 함유된 변성 탄소 산물은 금속 포움의 친수성 특성을 변성시킨다. 이에 관하여, 높은 고체 함량은 금속 포움에 부가되는 높은 정도의 친수성 특성을 초래하므로, 상기한 변성 탄소 산물의 분산 특성은 상기 형태

에 유용한 것이다.

- <406> 본 발명의 또 다른 형태에서, 변성 탄소 산물의 표면기 및/또는 바이폴라 플레이트에 부착된 표면기는 예를 들어 경화 단계 중에, 연속적인 반응을 겪는다. 예를 들어, 표면기는 수지 화합물을 경화시키는 온도 등의 선택된 온도에서 분해되거나 또는 부분적으로 분해되도록 선택될 수 있다. 예로서, 카르복실 관능기는 약간 친수성이다. 그러나, 높은 온도에서 카르복시기는 약간 소수성인 페닐기로 분해된다.
- <407> **변성 탄소 산물 및/또는 디아조늄염의 증착**
- <408> 변성 탄소 산물 및/또는 디아조늄염을 다양한 연료전지 구성요소의 특성을 제공 및/또는 변성하는데 이용하는 것을 전술하였다. 그러한 변성 탄소 산물 및/또는 디아조늄염을 포함하는 잉크를 이용하여 연료전지 구성요소를 제조하는 특정 기술을 하기에 기재한다.
- <409> 연료 전지의 비용은 그의 광범위한 상업화에 직면한 가장 중요한 이슈 중의 하나이며, 막은 MEA의 중요한 비용을 이루고 있다. 이 때문에, MEA의 막의 비용을 감소시키는 다른 프로세싱 및 제조 시나리오가 요구된다.
- <410> 본 발명의 일 측면에서, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 연료 전지의 다양한 성분을 제조 및/또는 변성시키는데 이용될 수 있다. 본 명세서에 언급된 "변성 탄소 잉크"는 일 이상의 전술한 변성 탄소 산물을 함유하고, 변성 전자촉매 산물의 서브분류를 포함하는, 잉크, 수지 또는 페이스트 등의 액체상 용액을 나타낸다. 본 명세서에 언급된 "전자촉매 잉크"는 일 이상의 전술한 전자촉매 물질을 포함하는, 잉크, 수지 또는 페이스트 등의 액체상 용액을 나타낸다.
- <411> 본 발명의 다양한 측면, 접근 및/또는 형태를 우선 변성 탄소 잉크에 대하여 하기에 기재한다. 그러나, 전자촉매 잉크는 변성 탄소 잉크와 결합하여 특별히 언급되지는 않더라도 적합한 그러한 측면, 접근 및/또는 형태에 이용될 수 있으며, 그러한 측면, 접근 및/또는 형태에 전자촉매 잉크를 이용하는 것은 명백하게 본 발명의 범위 및 사상 내에 속하는 것으로 인식된다.
- <412> 특정 형태에서, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 증착은 양성자 교환막 제조 및/또는 변성에 이용될 수 있다. 다른 특정 형태에서, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 증착은 기체/유체 확산층 등의 기체/유체 확산층 제조 및/또는 변성에 이용될 수 있다. 또 다른 특정 형태에서, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 전극 및/또는 전자촉매층 제조 및/또는 변성에 이용될 수 있다. 다른 특정 형태에서, 변성 탄소 잉크 증착은 바이폴라 플레이트 변성에 이용될 수 있다.
- <413> 변성 탄소 산물을 변성 탄소 잉크에 결합하면, 잉크 균일성, 균질성, 제조 용이성 및 사용 용이성이 매우 향상된다. 볼 밀링(ball milling) 및 초음파 처리 등의 다양한 방법 및 혼합 기술이 전자촉매, 탄소 및 폴리머 용액(예, PFSA 또는 PTFE) 및 그의 혼합물을 포함하는 잉크의 특성을 향상시키는데 이용된다. 분산되는 잉크의 용해도 요구조건과 일치하는 표면기를 가지는 변성 탄소 산물의 결합은 잉크 제조를 매우 단순화시킨다. 결과적으로, 잉크의 균질성 및 균일성, 이에 따른 증착된 층/성질의 균질성이 증가할 수 있다. 균질한 증착은 증착된 물질의 농도 및 건조 속도를 제어할 수 있게 한다. 예를 들어, 친수성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물은 변성 탄소 산물의 증가된 습윤성 및 분산성에 의하여, 탄소 베이스 물질의 수성 베이스 잉크에의 분산을 단순화시킨다. 유기 용액이 이용된 경우, 다른 표면 변성이 변성 탄소 산물의 습윤성 및 분산성을 향상시키기 위하여 선택될 수 있다.
- <414> 본 발명의 일 형태에서, 변성 탄소 산물이 PFSA 용액 및/또는 PTFE 현탁액에 이용되어 변성 탄소 산물 입자의 응집체 크기가 잉크 내의 가장 큰 입자의 크기보다 크지 않은, 변성 탄소 잉크를 생성한다.
- <415> 특정 형태에서, 2종의 상이한 표면기(예, 친수성 기 및 소수성 기)를 가지는 변성 탄소 산물이 PFSA 용액 및/또는 PTFE 현탁액에 이용되어, 변성 탄소 산물의 응집체 크기가 잉크 내의 가장 큰 입자의 크기보다 크지 않은, 변성 탄소 잉크를 생성한다.
- <416> 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 일 이상의 특성을 향상시키기 위하여 연료전지 구성요소를 바람직하게 생산 및/또는 변성시킨다. 예를 들어, PEM 제조 및/또는 변성에 이용되는 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 증착 및/또는 포스트 프로세싱 후에 양성자 전도도, 물리적 분리 및/또는 전기적 절연성을 향상시킬 수 있다. 전극/전자촉매층의 제조 및/또는 변성에 이용되는 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 증착 및/또는 포스트 프로세싱 후에 촉매 활성, 양성자 전기 전도도 및/또는 충분한 다공률을 향상시킬 수 있다. 기체/유체 확산층의 제조 및/또는 변성에 이용되는 변성 탄소 잉크는 증착 및/또는 포스트 프로세싱 후에 전기 전도도, 양성자 전도도 및 물리적 분리를 향상시킬 수 있다. 바이폴라 플레이트의 변성에 이용되는 변성 탄소 잉크는 예

를 들어, 바이폴라 플레이트의 친수성/소수성 성질을 맞춤으로써 액체 및/또는 기체 이동을 향상시킬 수 있다. 이에 관하여, 미국특허공보 제5,900,029호에 기재된 표면기의 어떠한 조합도 양성자 교환막, 전극 또는 전자촉매층, 기체/유체 확산층 및/또는 바이폴라 플레이트를 제조 및/또는 변성시키는 변성 탄소 잉크에 이용되는 어떠한 변성 탄소 산물과도 결합하여 이용될 수 있음을 주의하여야 한다. 바람직하게, 변성 탄소 잉크는 증착(예, 아날로그 또는 디지털 인쇄를 통하여)용으로 포블레이트되어 연료 전지의 각각의 성분부에 적합한 상기 언급된 특성을 보유하면서 낮은 제조비용을 유지한다.

<417> 본 발명에 의한 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 증착되어 다양한 도구와 방법을 이용하여 패턴이 형성된 층 또는 패턴이 형성되지 않은 층을 형성할 수 있다. 일 형태에서, 변성 탄소 잉크는 직접 기록 증착 툴을 이용하여 증착된다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 직접 기록 증착 툴은 표면과 직접 접촉하는 도구 없이 조성물을 오리피스(orifice)를 통하여 표면으로 배출함으로써 변성 탄소 잉크/전자촉매 잉크를 표면에 증착할 수 있는 장치이다. 직접 기록 증착 툴은 바람직하게는 X-Y 그리드에서 제어가능하다. 본 발명에 의한 바람직한 직접 기록 증착 툴의 하나는 잉크 젯 장치이다. 직접 기록 툴의 다른 예로는 Ohmcraft, Inc.(Honeoye Falls, N.Y.)로부터 구입가능한 MICROPEN 툴 등의 에어로졸 젯(aerosol jet) 및 자동 쉬린지(automated syringe)를 들 수 있다.

<418> 잉크젯 장치는 액체 현탁액의 방울을 발생시켜서 방울을 표면으로 향하게 함으로써 작동된다. 잉크젯 헤드의 위치는 조심스럽게 제어되며, 매우 자동화될 수 있어서 변성 탄소 잉크/전자촉매 잉크의 불연속 패턴이 표면에 적용될 수 있다. 잉크젯 프린터는 제트(jet) 당 1000 방울/초(drops per second) 또는 그 이상의 속도로 인쇄할 수 있으며, 10 cm/sec 또는 그 이상, 예를 들어 약 1000 cm/sec의 속도로 선형 모양을 우수한 선명도로 인쇄할 수 있다. 잉크젯 헤드에 의하여 발생하는 각각의 방울은 표면으로 전달되는 약 25~100 피코리터의 현탁액/잉크를 포함한다. 이러한 이유 및 다른 이유로, 잉크젯 장치는 물질을 표면에 증착하는 매우 바람직한 수단이다.

<419> 일반적으로, 잉크젯 장치는 직경이 100 μm를 넘지 않는, 예를 들어 약 50~75 μm인 일 이상의 오리피스를 구비한 잉크젯 헤드를 포함한다. 방울이 발생되어 오리피스를 통하여 인쇄될 표면으로 향하게 된다. 다른 것도 이용되기는 하지만, 잉크젯 프린터는 일반적으로 방울을 발생하기 위하여 압전 구동 시스템(piezoelectric driven system)을 이용한다. 잉크젯 장치는 예를 들어, 각각 완전히 참조로 본 명세서에 병합되는 미국특허공보 제 4,627,875호 및 제5,329,293호에 좀더 상세하게 기재되어 있다. 완전히 참조로 본 명세서에 병합되는 미국특허공보 제5,554,739호에, 기능화된 탄소 입자는 상대적으로 높은 탄소 함량의 잉크에서 안정적인 것으로 기재되어 있다. DMFC 제조용 잉크젯 인쇄는 완전히 본 명세서에 참조로 병합되는 공동 소유된 미국특허출원번호 제 10/417,417호(공개번호 제20040038808호)에 개시되어 있다.

<420> 산업적 잉크젯 장치의 이용을 가능하게 하기 위하여 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 표면장력과 점도를 동시에 제어하는 것이 중요하다. 바람직하게, 잉크의 표면장력은 약 10~50 dyne/cm이며, 예를 들어 약 20~40 dyne/cm이다. 잉크젯에 이용되기 위하여, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 점도는 바람직하게는 약 50 센티포이즈(centipoise(cp))이며, 예를 들어 약 10~40 cp의 범위이다. 자동 쉬린지는 약 5000 cp의 고점도를 가지는 조성물을 이용할 수 있다.

<421> 일 형태에 의하면, 변성 탄소 잉크에서 변성 탄소 산물의 고체 함량 및/또는 전자촉매 잉크에서 전자촉매 물질의 고체 함량은 조성물의 점도 또는 다른 요구되는 특성에 악영향 없이 가능한 높은 것이 바람직하다. 예를 들어, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 약 20 wt%까지의 고체 함량을 가진다. 일 형태에서, 고체 함량은 약 2~10 wt%이다. 다른 특정 형태에서, 고체 함량은 약 2~8 wt%이다. 전술한 바와 같이, 탄소 산물의 표면 변성은 탄소 산물의 분산을 유리하게 향상시킬 수 있으며, 높은 고체 함량을 가능하게 한다.

<422> 잉크젯 장치에 이용되는 변성 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크는 물 및/또는 알코올을 포함할 수 있다. 잉크에서 변성 탄소 산물을 유지하기 위하여 계면활성제가 이용될 수도 있다. 변성 탄소 잉크가 잉크젯 헤드의 오리피스에 굳어서 붙고, 막히는 것을 막기 위하여 습윤제(humectant)로 알려진 공동 용매가 이용될 수 있다. 바이오사이드가 시간이 지남에 따른 박테리아 성장을 방지하게 위하여 첨가될 수 있다. 잉크젯에 이용되는 액체 매체 조성물(liquid vehicle composition)의 예는 미국특허공보 제5,853,470호, 제5,679,724호, 제5,725,647호, 제4,877,451호, 제5,837,045호 및 제5,837,041호에 기재되어 있다. 전술한 미국특허공보 각각은 완전히 참조로서 본 명세서에 병합된다. 그러한 첨가제의 선택은 조성물의 원하는 특성에 기초하여 이루어진다. 필요하다면, 변성 탄소 산물은 밀(mill) 또는 예를 들어 초음파 처리기(ultrasonic processor)를 이용하여 액체 매체와 혼합될 수 있다. 이에 관하여, 상응하는 용매에 분산되는 변성 탄소 산물(예, 수성 용액 중의

친수성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물)은 상응하는 용매에서의 향상된 분산성에 기인하여 최소의 혼합이 필요하거나 또는 혼합할 필요가 없을 수 있다.

- <423> 본 발명에 의한 변성 탄소 잉크 및/또는 전자축매 잉크는 에어로졸 젯 증착(aerosol jet deposition)에 의하여 증착될 수 있다. 에어로졸 젯 증착에 의하면, 약 200 μm 를 넘지 않는, 100 μm 를 넘지 않는, 75 μm 를 넘지 않는, 및 50 μm 를 넘지 않는 형상 폭을 가지는 형상을 형성할 수 있다. 에어로졸 증착에서, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자축매 잉크가 방울로 에어로졸화되며, 방울은 흐름 채널(flow channel)을 통하여 흐름 기체에서 기관으로 이동된다. 일반적으로, 흐름 채널은 곧고, 상대적으로 짧다. 에어로졸 젯 증착에 이용되기 위하여, 잉크의 점도는 바람직하게는 약 20 cp를 넘지 않는다.
- <424> 에어로졸 젯에서 에어로졸은 초음파 원자화(ultrasonic atomization), 2유체 스프레이 헤드(two-fluid spray head), 압력 원자화 노즐(pressure atomizing nozzle) 등의 다수의 원자화 기술을 이용하여 생성될 수 있다. 초음파 원자화는 낮은 점도 및 낮은 표면장력을 가지는 조성물에 바람직하다. 2유체 및 압력 원자화기는 더 높은 점도 잉크에 바람직하다.
- <425> 에어로졸 방울의 크기는 원자화 기술에 따라 달라질 수 있다. 일 형태에서, 평균 방울 크기는 약 10 μm 를 넘지 않으며, 더욱 바람직하게는 약 5 μm 를 넘지 않는다. 큰 방울은 임팩터(impactor)를 이용하는 것 등에 의하여 에어로졸로부터 선택적으로 제거될 수 있다.
- <426> 낮은 에어로졸 농도는 큰 부피의 흐름 기체를 요구하고, 정교한 형상의 증착에 해로울 수 있다. 에어로졸 농도는 버추얼 임팩터(virtual impactor)를 이용하는 것 등에 의하여 선택적으로 증가될 수 있다. 에어로졸 농도는 약 10^6 방울/ cm^3 이상, 예를 들어 10^7 방울/ cm^3 이상일 수 있다. 에어로졸의 농도는 모니터링될 수 있으며, 정보가 미스트(mist) 농도를 예를 들어 시간 간격에 걸쳐 원하는 미스트 농도의 10% 내로 유지시키는데 이용될 수 있다.
- <427> 에어로졸 젯 증착을 이용하는 유체 증착용 틀과 방법의 예로는 미국특허공보 제6,251,488호, 제5,725,672호 및 제4,019,188호가 포함된다. 이들 특허 각각은 완전히 참조로 본 명세서에 병합된다.
- <428> 본 발명의 변성 탄소 잉크 및/또는 전자축매 잉크는 요판(intaglio), 롤 프린터, 스프레이, 딥 코팅, 스핀 코팅 및 유체의 불연속 유닛, 연속 젯 또는 연속 쉬트를 표면으로 향하게 하는 다른 기술을 포함하는 다양한 다른 기술에 의하여 증착될 수 있다. 다른 인쇄 방법은 리소그래픽(lithographic) 인쇄 및 그라비아(gravure) 인쇄를 포함한다.
- <429> 예를 들어, 그라비아 인쇄는 약 5000 cp까지의 점도를 가지는 변성 탄소 잉크 및/또는 전자축매 잉크에 이용될 수 있다. 그라비아 방법은 약 1~25 μm 의 평균 두께를 가지는 형상을 증착할 수 있으며, 예를 들어 약 700 m/min까지의 빠른 속도로 그러한 형상을 증착할 수 있다. 그라비아 방법은 표면에 직접 패턴 형성을 가능하게 한다.
- <430> 리소그래피 인쇄 방법도 이용될 수 있다. 리소그래피 방법에서, 잉크가 칠해진 인쇄 판(inked printing plate)은 패턴과 접촉하여 고무 블랭킷(rubber blanket)으로 이동시키고, 고무 블랭킷은 패턴과 접촉하여 인쇄될 표면으로 이동시킨다. 판 실린더(plate cylinder)는 수성 용액을 판의 친수성 비-이미지 영역으로 이동시키는 축입 롤러(dampening roller)와 우선 접촉하게 된다. 축축해진(dampened) 판은 잉킹 롤러(inking roller)와 접촉하며, 친유성 이미지 영역에만 잉크를 수용한다.
- <431> 전술한 증착/인쇄 기술은 화학적 또는 물리적 결합 형성을 유발하기 위하여 예를 들어 열적 복사, 자외선 복사 및/또는 적외선 복사에 의한 일 이상의 건조 및/또는 경화(예, 가열) 단계를 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 긴 사슬 불소 치환된 아릴(fluoric substituted aryl)이 이용되면, 생성된 증착층은 표면 치환된 아릴기를 통하여 인접한 변성 탄소 산물 사이에 이동도 및 물리적 결합 형성을 유발하기 위하여 건조(예, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서)되고, 가열(예, 350 $^{\circ}\text{C}$)될 수 있다.
- <432> 예시로서, 또한 기체/유체 확산층의 변성에 관하여, 소수성 표면기를 가지는 변성 탄소 산물을 포함하는 저점도 변성 탄소 잉크가 직접 기록 틀(예, 잉크젯 프린터)을 이용하여 기체/유체 확산층에 증착되어 기체/유체 확산층의 전극층에 소수성 층을 형성할 수 있다. 증착층이 건조(예, 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서)된 후, 일정 시간 동안(예, 30분) 가열(약 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서)하여 소수성기가 이동되어 동일 및 상이한 탄소 입자 상의 인접한 표면기와 얽힐 수 있어, 높은 정도의 구조적 완전성(structural integrity)을 가지는 소수성 층이 얻어진다.
- <433> 일 이상의 전술한 증착 기술을 이용하여, 변성 탄소 잉크 및/또는 전자축매 잉크를 표면(예, 막 표면)의 일 측

면 또는 양 측면 상에 증착시켜, 연료전지 구성요소(예, 양성자 교환막, 전자촉매층, 전극, 기체/유체 확산층 및/또는 바이폴라 플레이트)를 형성 및/또는 변형시킬 수 있다. 일 형태에 의하면, 그러한 증착 기술은 변형 양성자 교환막(예, 촉매 변형 양성자 교환막) 및/또는 변형 기체/유체 확산층(예 촉매 변형 기체/유체 확산층) 및/또는 바이폴라 플레이트 형성에 이용된다. 다른 형태에서, 그러한 증착 기술은 변형 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크를 바이폴라 플레이트, 양성자 교환막 및/또는 기체/유체 확산층 등의 MEA의 다른 구성요소에 증착함으로써 기체/유체 확산층, 전극층 및/또는 양성자 교환막 등의 구성요소를 직접 생성하는데 이용된다.

<434> 전술한 방법은 병렬로 또는 연속하여 동일 또는 상이한 변형 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 다중층을 표면에 증착하는데 이용될 수 있으며, 일 이상의 크기로, 또한 단일 또는 다중 증착 단계로 인쇄될 수 있는 것으로 인식될 것이다. 이에 관하여, 본 발명의 일 형태는 연료 전지의 일 이상의 구성요소에서 경사를 발생하는 변형 탄소 잉크 및/또는 전자촉매 잉크의 다중층 인쇄에 관한 것이다.

<435> 특정한 일 형태에서, 예를 들어, 다양한 농도의 표면기를 가지는 변형 탄소 산물 또는 변형 전자촉매 산물을 포함하는 복수의 층을 이용함으로써, 매우 친수성에서 매우 소수성으로 변화하는 물질 특성을 가지는 경사 구조가 제조될 수 있다. 이에 관하여, 제1 층은 예를 들어 표면에 결합된 친수성 말단 표면기(예, 설퍼리크)를 가지는 변형 탄소 산물 등의 매우 친수성인 변형 탄소 산물을 포함할 수 있다. 제1 층 상에, 예를 들어 약간 친수성 표면기(예, 카르복시기)를 가지는 변형 탄소 산물/변형 전자촉매 산물을 이용함으로써 약간 덜 친수성인 층이 형성될 수 있다. 제3 소수성 층이 소수성이 표면기를 가지는 소수성 변형 탄소 산물을 이용하여 제2 층 상에 형성될 수 있다. 이러한 층에서, 일 이상 형태의 표면기가 다양한 변형 탄소 산물에 이용될 수 있다.

<436> 특히 전극층에 관하여, 그러한 경사 구조는 물을 전극으로부터 제어된 방식으로 제거하는 신규한 물 제거 경로를 가능하게 할 수 있어서, 기체 차단과 그 후의 연료 전지 플로딩을 방지하게 된다. 전극 내의 소수성 변형 탄소 산물의 인접 혼합물(intimate mixture)은 낮은 압력에서 효과적인 물 배출을 제공할 수 있으며, 이는 낮은 압력(예, 상압 또는 상압보다 약간 높은 압력)에서 작동하는 연료 전지에 특히 유리하다. 친수성 변형 탄소 산물의 이용에 더하여, 전술한 바와 같이 미세다공성을 감소시킴으로써 물 제거 특성을 향상시킬 수 있다.

<437> 상기에 언급된 증착 방법은 예를 들어, 바이폴라 플레이트, 기체/유체 확산층, 전극층 및/또는 양성자 교환막의 표면 등의 탄소질 표면을 직접 변형시키는 목적으로 디아조늄염을 탄소질 표면에 직접 증착하는데 이용될 수 있다. 또한, 그러한 증착은 예를 들어, 양성자 교환막, 전극, 기체/유체 확산층 및/또는 바이폴라 플레이트에 함유된 것 등의 비변형 탄소 물질, 전자촉매 물질, 변형 탄소 산물 및/또는 전자촉매 산물을 포함하는 미리 증착된 탄소질 물질을 변형시키는데 이용될 수 있다. 그러한 증착 기술은 연료 전지 구성요소의 전체 표면을 가로지르는 균일한 변형 탄소 층을 생성하는데 이용될 수 있으며, 불연속 패턴으로 증착되어 패턴이 형성된 변형 탄소 층을 얻을 수 있는 것으로 인식된다. 상기 접근, 측면 및 형태에 관하여, 디아조늄염은 적합한 표면기 형성을 가능하게 하여 연료 전지 구성요소의 특성을 맞출 수 있는 어떠한 염이어도 되는 것으로 인식된다. 소수성 및/또는 친수성 표면기를 포함하는 표면기 및/또는 폴리머 관능기 및/또는 연결기를 포함하는 표면기가 주로 바람직하다. 특히 바람직한 친수성 기, 소수성 기 및 폴리머 관능기 및 연결기는 상기 표 II 내지 V에 기재되어 있다.

<438> 본 발명의 다양한 형태를 상세하게 기재하였으나, 그러한 형태의 변경 및 개조가 가능하다는 것은 당업자에게 자명하다. 그러한, 그러한 변경 및 개조는 하기 청구항에 기재된 바와 같이 본 발명의 범위 및 사상 이내임이 명백히 이해되어야 한다. 또한, 본 명세서에 기재된 어떠한 형태의 어떠한 특징도 다른 형태의 다른 특징과 어떠한 조합으로든 결합될 수 있음을 인식하여야 한다.

실시예

<468> A. PEG-VULCAN XC-72 보강 PFSA PEM의 제조

<469> 90 ml의 탈이온수, 26.5 g의 처리제(아미노페닐화 폴리에틸렌 글리콜 에테르, MW-2119, 화학식 (H₂N-C₆H₄-CO-[O-(C₂H₄O)_n-CH₃])) 및 2.25 g의 70 % 질산 수성 용액을 비이커에 가하고 천천히 혼합하였다. 핫 플레이트를 이용하여 온도는 서서히 40°C까지 올렸다. 온도가 40°C에 도달하였을 때, 10 g의 VULCAN XC-72 카본블랙을 가하여, 혼합물을 교반하고 50°C까지 가열하였다. 온도가 50°C에 도달하였을 때, 4.3 g의 20 wt%의 수성 질산나트륨 용액을 천천히 적하하여 가하였다. 그 후, 혼합물을 50°C에서 2시간 반응하도록 두었다. 반응이 실질적으로 완료되었을 때, 샘플을 10부피의 맑은 탈이온수를 이용하여 다이얼터(diafilter)하여 반응 부산물을 제거하였다. 생성된 PEG-변형 VULCAN XC-72 탄소를 PFSA 물/이소프로판올 용액에 가하여 55 wt%의 변형 탄소

고체 함량을 얻었다. 슬러리를 주조하고 하룻밤동안 80℃에서 건조하여 막을 형성하였다.

B. 증가된 양성자 전도도 복합 변성 막

실시예 B-1: 70wt% SO₃H 변성 카본블랙/PFSA 막의 주조

70 g의 (C₆H₄)SO₃H 변성 VULCAN XC-72(3 μmol/m²)에 2000 g의 5 wt% PFSA 이소프로판올/물 용액을 가하여 70 wt% 변성 카본블랙/PFSA 현탁액을 얻었다. 생성된 점성 현탁액을 몇 분간 혼합하고, 테플론나이즈드(Teflonized) 유리판에 부었다. 생성된 필름을 5밀(mils)의 두께(습윤(wet))로 닥터 블레이드(doctor blade)하였다. 생성된 필름을 상온에서 24시간 동안 공기 중에서 건조하였다.

실시예 B-2: 15wt% SO₃H 변성 카본블랙/PFSA 막의 주조

15 g의 (C₆H₄)SO₃H 변성 VULCAN XC-72(3 μmols/m²)에 2000 g의 5 wt% PFSA 이소프로판올/물 용액을 가하여 15 wt% 변성 카본블랙/PFSA 현탁액을 얻었다. 생성된 점성 현탁액을 몇 분간 혼합하고, 테플론나이즈드(Teflonized) 유리판에 부었다. 생성된 필름을 20밀(mils)의 두께(습윤)로 닥터 블레이드(doctor blade)하였다. 생성된 필름을 상온에서 24시간 동안 공기 중에서 건조하였다. 생성된 막은 낮은 가습 정도에서 증가된 기계적 안정성과 높은 양성자 전도도를 가졌다.

C. 직접 인쇄된 변성 탄소 산물/PFSA PEM

변성 카본블랙을 함유하는 변성 탄소 현탁액은 약 2~10 wt% 고체 함량의 카본블랙, 습윤제, 점도, 표면장력 보강제 및/또는 바이오사이드를 포함한다. CAB-O-JET 200(캐보트 코포레이션(Cabot Corporation, Boston, MA))은 물 중의 (C₆H₄)SO₃H로 변성된 20 wt% BLACKPEARLS 700의 분산액이다. 분산액은 75.5 dyne/cm의 표면장력과 3.8 cp의 점도를 가진다. 스펙트라 잉크젯 헤드(Sprectra ink-jet head)로 잉크젯팅(ink-jetting)하기 위한 허용가능한 점도는 약 12 cp이며, 표면 장력은 약 30 다인/cm이다.

표 VII은 저점도, 잉크젯 가능한 변성 카본블랙/PFSA 잉크 조성물의 예를 나타낸다.

[표 VII]

성분	wt%
변성 카본블랙	5.9
PFSA	52.4
이소프로필 알코올	12.6
물	29.1
합계	100

이 포블레이션을 스펙트라 잉크젯 헤드로 기체 확산 전극의 전극 측에 잉크젯 인쇄하였다. 잉크젯 헤드 온도를 30℃로, 파이어 펄스 폭(fire pulse width)을 8 μs로, 펄스 상승 및 하강 시간을 3 μs로, 파이어링 전압(firing voltage)를 120 V로 설정하였다. 10 인치/초(inches/sec)의 속도로 잉크젯 인쇄를 하였다. 인쇄된 필름을 80℃에서 3시간 동안 건조하였고, 인쇄 및 건조 과정을 추가로 2번씩 반복하였다.

D. 변성 폴리이미드-기반(based) PEM

(C₆H₄)SO₃H 표면 기능화 VULCAN XC-72의 혼합물을 정교하게 분리된 폴리이미드와 혼합하여 70 wt% 변성 카본블랙의 최종 조성물을 얻었다. 혼합물을 볼 밀(ball mill)에서 2시간 동안 혼합한 후, 물/에탄올 용매에 현탁시켜 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 주조하여 하룻밤동안 80℃에서 건조하였다. 생성된 필름을 0.12 mm 두께로 프레스하고, 2시간 동안 250℃까지 가열하였다. 생성된 변성 카본블랙 폴리이미드 복합체 막은 구조적 완전성과 강도를 가졌으며, 가습 또는 가습하지 않고 양성자를 전도하였다.

E. 인쇄된 변성 탄소 산물-기반 PEM

(C₆H₄)SO₃H로 변성된 VULCAN XC-72의 파우더 배치(powder batch)를 5 wt% 농도로 물에 현탁시켰다. 이 현탁액에 폴리에틸렌 글리콜(PEG)로 변성된 VULCAN XC-72를 첨가하였으며, (C₆H₄)SO₃H 변성 탄소에 대한 PEG 변성 탄소의 비율이 5:1이고, 총 잉크 고체 함량은 5 wt%이었다. 생성된 잉크를 기체/유체 확산층에 의하여 지지되는 전

극층(예, 기체 확산 전극)에 직접적으로 잉크젯 인쇄하였다. 그 후, 인쇄된 층을 건조하고 130℃에서 2시간 동안 가열하여 용매를 제거하고, PEG 표면 분자를 통하여 카본블랙 입자를 서로 결합시켰다. 인쇄, 건조 및 가열 과정을 추가로 2번씩 반복하였다.

<485> F. 잉크젯 인쇄된 변성 탄소 산-기반 PEM

<486> 5:1의 중량 비율인 PEG 및 (C₆H₄)SO₃H로 공동 변성된 VULCAN XC-72를 총 고체 함량이 5 wt%를 갖도록 이소프로판올/물 용매에 분산시켰다. 생성된 잉크를 압전, 드롭 온 디맨드 갤러시 잉크젯 헤드(piezoelectric, drop-on-demand GALAXY ink-jet head)(스펙트라 코포레이션(Spectra Corporation))에 의하여 3번의 패스로 인쇄하였다. 생성된 층을 120℃에서 30분 동안 가열하여 PEG 표면기를 얽히게 하고, 용매를 제거하였다.

<487> G. 잉크젯 인쇄된 변성 탄소 산물/테플론(TEFLON) PEM

<488> (C₆H₄)SO₃H 기로 변성된 VULCAN XC-72(3 μmol/m²)에 나피온(NAFION)/이소프로판올-물 용액을 가하여, 5 wt%의 탄소가 되며, 탄소:나피온의 중량비가 1:5인 잉크를 얻었다. 생성된 카본블랙/나피온 잉크를 압전 드롭 온 디맨드 갤러시 잉크젯 헤드(스펙트라 코포레이션)를 이용하여 촉매 코팅된 기체/유체 확산층의 전극 층에 잉크젯 인쇄하고, 이어서 25℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 인쇄 및 건조 과정을 추가로 2번씩 반복하였다.

<489> H. 변성 탄소 산물을 이용하여, 스프레이-기반 프로세싱에 의한 Pt 전자촉매의 제조

<490> 실시예 H-1: 50% Pt/C, 1g 배치

<491> 3.7 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15.5 g의 증류수에 분산된 0.77 g의 SO₃H-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500℃, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<492> 실시예 H-2: 60% Pt/C, 1g 배치

<493> 4.4 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15 g의 증류수에 분산된 0.61 g의 SO₃H-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500℃, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<494> 실시예 H-3: 60% Pt/C, 1g 배치

<495> 4.4 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 5 g의 증류수에 분산된 0.61 g의 SO₃H-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 생성된 10 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500℃, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<496> 실시예 H-4: 60% Pt/C, 1g 배치

<497> 3.7 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 35.6 g의 증류수에 분산된 0.76 g의 SO₃H-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 생성된 2.5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500℃, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<498> 실시예 H-5: 60% Pt/C, 1g 배치

<499> 4.4 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15 g의 증류수에 분산된 0.5 g의 CO₂H-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500℃, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<500> 실시예 H-6: 60% Pt/C, 1g 배치

<501> 4.4 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15 g의 증류수에 분산된 0.5 g의 CF₃-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다.

생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500°C, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<502> **실시예 H-7: 60% Pt/C, 1g 배치**

<503> 4.4 g의 13.6 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15 g의 증류수에 분산된 0.5 g의 SO₃H 및 CF₃-변성된 KETJEN BLACK 600에 가하였다. 출발 물질 탄소에서 SO₃H기: CF₃ 기의 비율은 2:1 이었다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단하고 난 후, 스프레이-열분해 시스템에 주입하였다. 열분해는 퍼니스(furnace) 온도 500°C, 운반기체로 5 SLPM의 공기를 갖춘 초음파 변환 시스템(ultrasonic transducer system)에서 수행하였다.

<504> **I. 2차 표면 변성 과정을 통하여 변성 탄소 산물을 이용하는 Pt/C 및 PtRu/C 전자촉매의 제조**

<505> **실시예 I-1**

<506> 지지된 60% Pt/C 및 60% PtRu/C를 탄소 표면에 SO₃H 기를 첨가함으로써 변성시켰다. 전자촉매 상의 처리 정도는 샘플의 표면적 및 샘플의 금속 함량 등의 다수 인자에 따라 달라졌다. 실험적으로 결정된 0.75 mmole/g 의 SO₃H 기를 Pt/C 전자촉매에 부착시켰고, 0.8 mmole/g의 SO₃H 기를 PtRu/C 전자촉매에 부착시켰다. 60% Pt 및 60% PtRu 변성 전자촉매의 표면적은 각각 260 m²/g, 205 m²/g으로 결정되었다. 작은 입자 크기 분포는 SO₃H 기로 표면 변성하였을 때 얻어졌다. 변성 Pt/C 전자촉매에 대하여 5~3 μm의 d₅₀ 감소가 있었고, 변성 PtRu/C 전자촉매에 대하여 9~4.5 마이크론의 d₅₀ 감소가 있었다. 2 μm를 넘는 입자 크기는 잉크젯 헤드의 막힘을 초래하기 때문에, 변성 전자촉매에 있어서 작은 PSD는 잉크젯팅에 있어서 장래성이 있으며, 바람직하다. 또한, 변성 전자촉매의 분산성이 전자촉매에 비하여 증가하였다.

<507> [표 VIII]

	60% Pt/C	변성 60% Pt/C	60% PtRu/C	변성 60% PtRu/C
BET 표면적	320 m ² /g	260 m ² /g	315 m ² /g	205 m ² /g
PSD	2.4, 5.3, 15.9	0.3, 3.4, 12.5	3.3, 9, 21	0.5, 4.5, 18.1
XRD 면적	80	50	120	115
EDS(S wt%)	0	1.35	0	1.9
TGA, % 금속	61	55	73	59

<509> **J. 2차 표면 변성 과정을 통하여 변성 탄소 산물을 이용하는 고온 어플리케이션용 Pt/C 전자촉매의 제조**

<510> **실시예 J-1**

<511> 20% Pt/VULCAN XC-72 촉매를 ArNH₂, NaNO₂ 및 HX(식 중, Ar=HO₃P-(C₆H₄)- 및 X=Cl)의 수성 용액에 분산시켜서, 디아조늄염 ArN⁺≡N⁻X⁻ 을 형성하고, 이를 전술한 촉매의 탄소 표면과 반응시켜서 탄소 표면이 -(C₆H₄)-PO₃H로 변성된 Pt/변성 탄소 산물 촉매를 형성하였다.

<512> Pt/변성 탄소 산물 촉매를 완전히 씻어내어 반응 부산물을 제거하고, 분리된 Pt/탄소 촉매를 4:1 이소프로판올/물 용액에 재분산시켜서 약 2 wt% 촉매용액을 얻었다. 용액에 약 0.2 wt% 테플론, Pt/변성 탄소 산물에 기초한 10%를 함유시켰다.

<513> 생성된 용액을 고온 PBI(폴리벤즈이미다졸) 막 또는 기체/유체 확산층에 스프레이하여 촉매 코팅된 막을 형성하였다. 촉매층을 약 1M의 H₃PO₄ /에탄올 용액과 접촉하도록 놓음으로써, 촉매층을 인산(H₃PO₄)으로 도핑하였다.

<514> -PO₃H 변성 탄소 산물은 연료 전지 작동 중에 증가된 수소결합을 통하여 촉매층으로부터 인산의 여과를 감소시킬 뿐 아니라, 촉매층의 양성자 전도도를 증가시켰다.

<515> **K. 증가된 양성자 전도도와 관련한 수소-공기 연료전지 전극에서 변성 탄소 산물의 예**

<516> **실시예 K-1**

<517> 스프레이 프로세싱 또는 다른 방법에 의하여 제조되며, SO₃H 또는 SO₃H/CF₃ 및 SO₃H/C₈F₁₈ 기(3:1의 몰비)가 탄소

지지체에 미리 형성되어, Pt 전구체의 변환 후에 전자촉매 형성 전과 동일한 양이거나 또는 감소된 양으로 전자촉매 표면에 존재하는 전자촉매를 전자촉매 잉크로 결합시켰으며, 이 경우 나피온(표준 나피온 현탁액으로서 도입됨)에 대한 전자촉매의 비율은 4:1에서 2:1까지 변화하였다.

<518> **실시예 K-2**

<519> 50 wt% PtRu/KETJEN BLACK 600 또는 50 wt% Pt/KETJEN BLACK 600 전자촉매를 각각 농도 0.15, 0.3 및 0.6 mmol/g 정도 처리로 SO₃H 후처리로 변성시켰으며, 전극층, 바람직하게는 DMFC의 애노드층 또는 수소-공기 연료 전지의 애노드층으로 결합시켰다.

<520> **실시예 K-3**

<521> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol/g 정도 처리로 SO₃H 후처리한 50 wt% PtRu/KETJEN BLACK을 전극층으로 결합시켰으며, 나피온에 대한 전자촉매의 비율은 8:1에서 2:1까지이었다.

<522> **실시예 K-4**

<523> 상이한 정도의 (C₆H₄)SO₃H 기(0.4 및 10.7 wt%)를 가지는 변성 카본블랙 또는 변성 전자촉매를 이용하여 전자촉매 잉크 현탁액을 형성하였으며, 이를 폴리카보네이트 필름 상에 핫프레스(hot-press)하였다 (폴리카보네이트는 비전도체이며, 촉매층 밖으로 전류 손실을 막기 때문에 나피온 대신으로 사용하였다). 이 어셈블리의 총 DC 저항은 실측에 대한 저주파수 절편(low frequency intercept)를 읽음으로써 임피던스 반응(impedance response)으로부터 결정하였다 (A.P. Saab, F.H. Garzon and T.A. Zawodzinski, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, (2) A214-A218, 2003). DC 극성화(polarization)를 이용하여 iV 반응(iV response)을 얻었고, 그로부터 전자저항(electronic resistance)을 얻었다. 총저항이 이온저항(ionic resistance) 및 전자저항의 병렬 결합(parallel combination)이라고 가정하면, 이온저항은 다음 식으로부터 계산될 수 있다.

수학식 1

$$\frac{1}{R_{DC\text{합계}}} = \frac{1}{R_{\text{이온}}} + \frac{1}{R_{\text{전자}}}$$

<524> R_{DC합계} 는 임피던스 스펙트럼으로부터 얻어진 총 DC 저항이다.

<525> R_{전자} 는 DC 극성화 실험으로부터 얻어진 전자저항이다.

<526> R_{이온} 는 어셈블리의 이온저항이다.

<527> 변성 탄소, 전자촉매 또는 전극의 이온저항은 처리 정도가 증가함에 따라 매우 감소하였다. 이온저항은 미처리 탄소에 있어서 245 ohm·cm로부터 4 wt% 처리 탄소에 있어서 110 ohm·cm로, 10.7 wt% 처리 탄소에 있어서 20 ohm·cm로 감소하였다. 전자저항은 미처리 탄소에 있어서 0.16 ohm·cm로부터 4 wt% 처리 탄소에 있어서 0.32 ohm·cm로, 10.7 wt% 처리 탄소에 있어서 9.9 ohm·cm로 감소하였다. 이러한 측정치는 부착된 (C₆H₄)SO₃H 기가 양성자 전도성임을 확인하는 것이었다.

<529> **실시예 K-5**

<530> 지지된 Pt 촉매, 예를 들어 VULCAN XC-72 상의 20%Pt를 하기 연료전지 캐소드 제조에 이용하였다.

<531> (1) 20% Pt/VXC-72를 PTFE 현탁액에 혼화한 후, 상업적으로 구입가능한 소수성 기체/유체 확산층(ELAT, ETEK에서 구입가능)에 증착시켰다. 얻어진 코팅된 GDL을 360°C에서 약 1시간 동안 열처리하여 촉매층 전체에 PTFE 흐름과 분산을 형성하였다. 나피온 이오노머를 촉매층에 첨가하지 않아, 전극 내에는 -SO₃H 기가 없었다.

<532> (2) 나피온을 생성된 촉매층에 분사시켜서 일정한(산출가능한) 함량의 -SO₃H 기를 도입한 것을 제외하고는 상기 (1)과 동일하였다.

<533> (3) 탄소 지지체, 전자촉매 또는 얻어진 전극을 디아조늄염 반응시켜 탄소 표면에 (C₆H₄)SO₃H 기를 결합시킨 것

을 제외하고는 상기 (1)과 동일하였다. 이에 의하여 -SO₃H 기를 도입하였다.

<534> 3종의 캐소드를 일반적인 애노드를 가지는 나피온 막에 프레스하였다. 인-시츄(in-situ)로 3종의 MEA를 테스트 하여, 캐소드(1)과 비교하여 캐소드(3)의 촉매층에 SO₃H 기를 도입하여 양성자 전도도를 가짐을 증명하였다. 캐소드(3)으로 만들어진 MEA의 성능은 캐소드(1)로 만들어진 MEA의 성능보다 현저하게 우수하였다. 캐소드(2)로 만들어진 MEA의 성능은 디아조늄염 반응을 통하여 첨가되어야 할 필요가 있는 -SO₃H 기의 양을 맞추기 위한 기준선으로서의 역할을 하였다.

<535> 최적 -SO₃H기 함량을 결정하기 위하여 다양한 처리 정도의 캐소드로 MEA를 테스트하는 것이 유리할 것이다. 캐소드(3)의 경우의 -SO₃H기 함량이 캐소드 (2)의 경우의 -SO₃H기 함량보다 작음에도 성능이 유사하다면, 캐소드 (2)의 경우의 -SO₃H기의 일부가 그 기능성을 발휘하지 못함을 의미한다.

<536> **L. 향상된 물 관리에 관한 수소-공기 연료전지 전극에서 변성 탄소 산물의 예**

<537> **실시예 L-1**

<538> 전술한 바와 같이, 촉매층에 -SO₃H 기의 도입은 전극에 친수성 특성을 부여한다. 수소-공기 연료전지의 캐소드 측에서 이러한 기의 도입은 물 플로딩을 막기 위하여 소수성 기의 도입과 균형을 맞춰야 한다. 그러나, 연료전지의 애노드에서의 일부 물 보유는 전극을 감소된 정도의 상대 습도에서 작동시키기 위하여 이롭다. 전술한 애노드의 잠재적 이점을 조사하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

<539> 전통적 캐소드를 가진 MEA(전술한 실시예 K의 캐소드(2)를 가지는 MEA 참조) 및 전술한 실험에서의 캐소드(3)과 동일하게 제조된 애노드를 준비하여, 애노드 가습 정도를 0~100% 상대습도에서 작동시켰다. 높은 전류, 감소된 가습 정도에서 연료전지 성능의 증가로부터(물 관리를 돕는 탄소 성능의 증가에 의하여) 변성이 성공적이었음이 증명되었다.

<540> **실시예 L-2**

<541> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총(total)/g 수준으로 CF₃ 및/또는 C₈F₁₈ 전처리된 BLACK PEARLS 700(카본블랙)을 잉크 포물레이션에 나피온이 첨가된 50 wt% Pt/KETJEN BLACK 600 표준 촉매와 조합하여 전극층에 가하였다.

<542> **실시예 L-3**

<543> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준으로 SO₃H 및/또는 C₈F₁₈ 변성(C₈F₁₈에 대한 SO₃H의 몰비는 1:1)으로 후처리된 40 wt%의 Pt/VULCAN XC-72를 나피온 현탁액을 포함하는 전자촉매 잉크의 SHAWINIGAN BLACK 또는 BLACK PEARLS 700 카본블랙과 혼합하였다. 카본블랙에 대한 전자촉매의 부피비율은 10:1에서 5:1까지 변화하였으며, 총 탄소양에 대한 나피온은 5:1에서 1:1로 변화하였다.

<544> **실시예 L-4**

<545> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 및/또는 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 최종 형태에 포함된, 스프레이 처리된 또는 다른 방법으로 제조된 20 wt% Pt/SHAWINIGAN BLACK 탄소를 테플론 및 나피온 첨가제와 함께 또는 테플론 및 나피온 첨가제 없이 전자촉매 잉크에 혼합하였다.

<546> **실시예 L-5**

<547> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 및/또는 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 후처리 50 wt% Pt/KETJEN BLACK 600을 전자촉매 잉크에 혼합하여, 막 또는 기체/유체 확산층 상에 인쇄하였으며, 이들로 이루어진 MEA는 반응 기체의 낮은 가습 정도에서 작동할 수 있었다.

<548> **실시예 L-6**

<549> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 또는 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 50 중량% Pt/KETJEN BLACK 600을 다양한 양의 나피온과 혼합하고, 막 또는 기체/유체 확산층에 인쇄하여, 낮은 압력 및 범위를 가지는 습도 조건에서 작동할 수 있는 MEA를 형성하였다.

<550> **실시예 L-7**

<551> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 및 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 50 중량% Pt/KETJEN BLACK 600을 이용하여 수직 소수성 경사 전극(vertical hydrophobicity gradient electrode)을 인쇄하였다.

<552> **실시예 L-8**

<553> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 및 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 50 중량% Pt/KETJEN BLACK 600을 이용하여 패턴의 특정 부분은 패턴의 다른 부분에 비하여 좀더 소수성인, 패턴이 형성된 소수성 전극을 인쇄하였다.

<554> **실시예 L-9**

<555> 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 3:1 및 2:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 또는 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 50 중량% Pt/KETJEN BLACK 600과 0.15, 0.3 및 0.6 mmol 총/g 처리 수준에서, 5:1 및 3:1 몰비의 SO₃H/CF₃ 또는 SO₃H/C₈F₁₈ 처리된 20 wt% Pt/SHAWINAGAN BLACK의 혼합물을 다양한 양의 나피온과 혼합하고, 막 또는 기체/유체 확산층에 인쇄하여 낮은 압력 및 범위를 가지는 습도 조건에서 작동할 수 있는 MEA를 형성하였다.

<556> **M. 증가된 양성자 촉매 이용에 관한 수소-공기 연료전지 전극에서 변성 탄소 산물의 예**

<557> **실시예 M-1**

<558> 변성 탄소 잉크 상의 지지된 촉매를 2 방법으로 얻을 수 있다.

<559> 1) 카본 변성 후에 촉매 첨가한다;

<560> 2) 상업적으로 구입가능(또는 실험적인) 촉매 상에 변성기를 첨가하며, Pt 이용은 하기 실험에 의하여 결정되었다.

<561> 생성된 파우더는 XRD 및 TEM에 의하여 촉매의 입자 크기를 결정하였다. 이를 비변성 촉매의 입자 크기와 비교하였다.

<562> 파우더를 엑스-시츄(ex-situ) 탄소 모노옥사이드 흡착 실험하여, 파우더가 MEA로 변환되기 전에 Pt의 표면적(A₁, m²/g)을 얻었다.

<563> 그 후, 파우더를 MEA로 변환시키고, 표면적을 CO 흡착 및 흡착된 CO의 애노딕 탈기(anodic stripping)에 의하여 결정하였다(A₂, m²/g)

<564> 촉매 이용은 하기 식으로 산출하였다.

수학식 2

$$\eta = \frac{A_2}{A_1} 100$$

<565>

<566> 이용값(η)을 전통적인 방법(나피온과 PTFE가 포함된)으로 제조된 전통적인 비변성 촉매에 대하여 얻어진 이용값과 비교하였다.

<567> **N. 합금 전자촉매의 제조**

<568> **실시예 N-1: 60% PtRu/변성 카본블랙 KB SO₃H, 1g 배치**

<569> 2.4 g의 13.7 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 15 g 증류수에 분산된 0.76 g의 SO₃H-변성 KB에 첨가한 후, 1.6 g의 10.7 wt% Ru(NO)(NO₃)₃ 용액을 가하였다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단한 후, 스프레이 열분해 시스템에 주입하였다. 스프레이 열분해는 퍼니스 온도 500℃, 5SLPM의 공기 운반 기체를 갖는 초음파 변환 시스템에서 수행하였다. 수집된 파우더는 형성 기체(forming gas) 하에서 2시간 동안 250℃에서 후처리하였다.

<570> 실시예 N-2: 20% PtNiCo/변성 카본블랙 VULCAN XC-72 SO₃H, 1g 배치

<571> 2.8 g의 13.7 wt% Pt(NO₃)₂ 용액을 8 g 증류수에 분산된 0.55 g의 SO₃H-변성 VULCAN XC-72에 가하였다. 0.3 g의 Ni((NO₃)₂)₆H₂O 및 0.3 g의 Co((NO₃)₂)₆H₂O를 각각 4 g의 증류수에 용해시켰다. 생성된 5 wt% 고체 분산액을 5분 동안 전단한 후 스프레이 열분해 시스템에 주입하였다. 스프레이 열분해는 퍼니스 온도 500℃, 5SLPM의 공기 운반 기체를 갖는 초음파 변환 시스템에서 수행하였다. 수집된 파우더는 형성 기체(forming gas) 하에서 2시간 동안 250℃에서 후처리하였다.

<572> O-1. 인쇄된 SO₃H 및 CF₃ 말단 VULCAN XC-72 미세다공성 층

<573> ArNH₂, NaNO₂ 및 HCl(식 중에서, Ar은 -C₆H₆-SO₃H)을 함유하는 용액을 비변성 VULCAN XC-72를 함유하는 용액에 가하여 디아조늄염, ArN≡N:⁺Cl⁻를 형성하였으며, 이를 차례로 VULCAN XC-72의 표면과 반응시켜 변성 카본블랙(MCB) 산물을 형성하였다. 형성된 디아조늄염의 양은 단지 일부 표면 적용범위, 0.4 μmol/m²을 제공하기에 충분하다. 생성된 MCB를 분리하여, 탈이온수에 재분산시켰다. 이 용액에, 추가의 ArNH₂, NaNO₂ 및 HCl을 가하였다. 그러나, 이 경우에는 Ar이 -C₆H₆-CF₃이었다. 반응에 의하여 0.4 μmol/m²의 SO₃기와 0.2 μmol/m²의 CF₃기를 함유하며, 총 MCB의 함량이 약 0.6 μmol/m²인 MCB 산물을 수득하였다. 생성된 MCB를 저점도 잉크에 분산하였다. 즉, 탈이온수에 분산시키고 탄소 직물 GDL의 표면에 분사하여 미세다공성 층을 형성하였다. 생성된 소수성/친수성 기 혼합물은 촉매로 향하는 O₂ 및 촉매로부터 나가는 H₂O 모두에 대한 삼투(percolation) 경로를 제공하였다.

<574> O-2. 인쇄된 PEG-VULCAN XC-72 미세다공성 층

<575> 90 ml의 탈이온수, 26.5 g의 처리제(분자량 MW ~2119 및 화학식 H₂N-C₆H₄-CO-[O-(C₂H₄O)_n-CH₃를 가지는 아미노페닐화 폴리에틸렌 글리콜 에테르) 및 2.25 g의 70% 질산 수성 용액을 비이커에 가하고 천천히 혼합하였다. 핫플레이트를 이용하여 온도를 서서히 40℃까지 올렸다. 온도가 40℃에 도달했을 때, 10 g의 VULCAN XC-72 카본블랙을 가하고, 혼합물을 교반하여 50℃로 가열하였다. 온도가 50℃에 도달하였을 때, 4.3 g의 20 wt% 수성 질산 나트륨 용액을 천천히 적하하여 가하였다. 그 후, 혼합물을 50℃에서, 2시간 동안 반응하도록 두었다. 반응이 완료되었을 때, 샘플을 10부피의 맑은 탈이온수를 이용하여 다이어필터하여 반응 부산물을 제거하였다. PEG-변성 VULCAN XC-72에 에틸렌 글리콜을 첨가하여 최종 고체 함량 40 vol%인 잉크로 포물레이트하였다. 잉크를 웹 드라이브(web drive) 상에 롤 코팅함으로써 습윤 두께 약 5 밀(125 μm)로 탄소 페이퍼 기체/유체 확산층에 인쇄한 후, 130℃에서 30분 동안 가열하였다.

<576> P-1. 카본블랙을 포함하는 잉크젯 가능한 미세다공성 층

<577> 잉크젯된 변성 카본블랙(MCB)의 전형적인 포물레이션은 2~10 wt% 고체 함량을 가진다. 잉크의 나머지 부분은 습윤제, 점도, 표면 장력 변성제 및/또는 바이오사이드이다. CAB-O-JET(캐보트 코포레이션)은 물 중의 20 wt%의 (C₆H₄)SO₃H 말단 Black Pearls 700의 분산액이다. 이 분산액은 3.8 cp의 점도와 75.5 dyne/cm의 표면장력을 가진다. 스펙트라 잉크젯 헤드로 잉크젯팅하기에 허용가능한 점도는 ~12 cp이며, 표면장력은 ~30 dyne/cm이다.

<578> 하기 표 IX 내지 XI는 저점도 잉크젯 가능한 변성 카본블랙 잉크의 예시이다.

<579> [표 IX]

<580>

포물레이션 1	중량%	21.4℃에서의 특성	
MCB	5.9		
DI H ₂ O	52.4		
IPA	12.6		
에틸렌 글리콜	29.1		
합계	100.0		
		점도	14.8 cp
		전단응력(shear stress)	19.6 dyne/cm ²

		전단율(shear rate)	132 s ⁻¹
		토크(torque)	19.6%
		표면장력	35.1 dyne/cm

<581> [표 X]

<582>

포물레이션 2	중량%	20.6℃에서의 특성	
MCB	5.5		
DI H ₂ O	40.0		
IPA	15.0		
에틸렌 글리콜	40.0		
합계	100.0		
		점도	14.4 cp
		전단응력	15.5 dyne/cm ²
		전단율	132 s ⁻¹
		토크	22.0%
		표면장력	30.8 dyne/cm

<583> [표 X I]

<584>

포물레이션 3	중량%	21.4℃에서의 특성	
MCB	5.5		
DI H ₂ O	57.8		
IPA	12.7		
에틸렌 글리콜	19.0		
합계	5.0		
	100.0	점도	12.5 cp
		전단응력	16.7 dyne/cm ²
		전단율	132 s ⁻¹
		토크	42.1%
		표면장력	34.3 dyne/cm

<585> 포물레이션 3은 5.5 wt% 변성 카본블랙 함량으로 제조하였다. 젯팅은 스펙트라 잉크젯 헤드로 수행하였다. 잉크젯 헤드 온도는 30℃, 파이어 펄스폭 8 μs, 펄스 상승 및 하강 시간 3 μs 및 파이어링 전압 120 V로 설정하였다. 잉크젯 인쇄는 10 inch/sec의 속도로 이루어졌다. 도 29(a) 및 (b)는 건식 잉크젯 인쇄된 포물레이션 (포물레이션 3)을 나타낸다. 단일 패스에서 코팅의 두께는 약 2 μm이었다.

<586> **Q-1. 친수성 변성기로 인조 흑연 바이폴라 플레이트의 표면 변성**

<587> 270 ml의 탈이온수, 6.48 g의 기능화(처리)제(H₂NC₆H₄SO₃H) 및 6.75 g의 70% 질산 수성 용액을 비이커에 가하고 천천히 혼합하였다. 핫플레이트를 이용하여 온도를 서서히 40℃까지 올렸다. 온도가 40℃에 도달하였을 때, 인조 흑연 바이폴라 플레이트를 용액에 침지시키고, 용액을 계속 교반하고 50℃까지 가열하였다. 온도가 50℃에 도달하였을 때, 12.9 g의 20 wt%의 질산나트륨 수성 용액을 천천히 적하하여 가하였다. 혼합물을 50℃에서 24시간 동안 반응하도록 두었다. 흑연 판을 제거하고, 탈이온수로 3번 세척하여 50℃에서 하룻밤 동안 건조시켰다.

<588> **Q-2. PEG 변성 탄소와 결합한 폴리머/수지 형태 바이폴라 플레이트**

<589> 90 ml의 탈이온수, 26.5 g의 처리제(아미노페닐화 폴리에틸렌 글리콜 에테르(분자량 MW 2119, 화학식 H₂N-C₆H₄-CO-[O-(C₂H₄O)_n-CH₃]) 및 2.25 g의 70% 질산 수성 용액을 비이커에 가하고 천천히 혼합하였다. 핫플레이트를 이

용하여 온도를 서서히 40℃까지 올렸다. 온도가 40℃에 도달했을 때, 10 g의 VULCAN XC-72 카본블랙을 가하고, 혼합물을 교반하여 50℃로 가열하였다. 온도가 50℃에 도달하였을 때, 4.3 g의 20 wt% 수성 질산나트륨 용액을 천천히 적하하여 가하였다. 그 후, 혼합물을 50℃에서, 2시간 동안 반응하도록 두었다. 반응이 완료되었을 때, 샘플을 10부피의 맑은 탈이온수를 이용하여 다이아필터하여 반응 부산물을 제거하였다. PEG-변성 VULCAN XC-72을 흑연 파우더(75%, TIMCAL COMPANY로부터 KS75), 22% 페놀성 열경화성 수지(DUREZ Company로부터 VARCUM 29302) 및 3%의 전술한 PEG-변성 VULCAN XC-72의 혼합물로 포몰레이트하였다. 혼합물을 몰드에 넣고 500 psi로, 30분 동안 400℃에서 프레스하였다.

산업상 이용 가능성

<590> 본 발명에 의하면 변성 탄소 산물과 결합한 양성자 교환막, 전극, 기체 및 유체 확산층, 및 바이폴라 플레이트(bipolar plate)와 이러한 구성요소를 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 변성 탄소 산물은 양성자 교환막, 전극층, 기체 및 유체 확산층 또는 바이폴라 플레이트의 특성을 향상시키는데 이용될 수 있으며, 특히, 그러한 구성요소가 연료전지(fuel cell) 및/또는 연료전지 스택(stack)의 막 전극 어셈블리(membrane electrode assembly, "MEA")에 이용되는 경우에 그러하다.

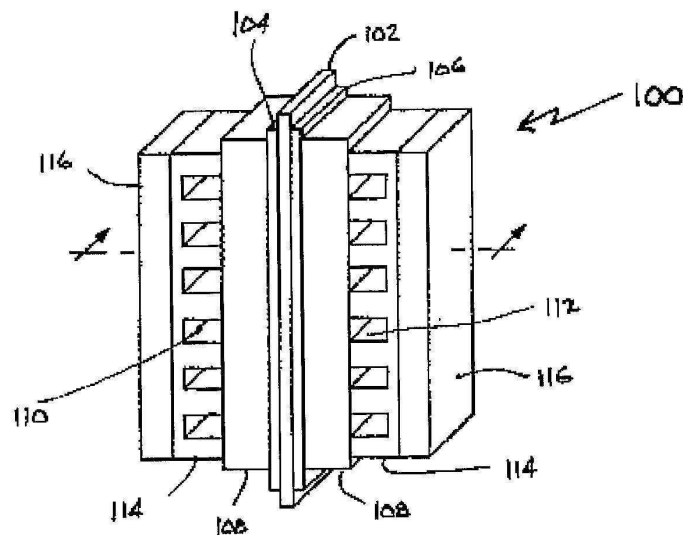
도면의 간단한 설명

- <439> 도 1(a) 및 (b)는 종래 기술에 의한 PEMFC MEA 및 바이폴라 플레이트 어셈블리의 개략적인 단면도이다.
- <440> 도 2는 종래 기술에 의한 막과 바이폴라 플레이트 및 O₂, H⁺ 및 H₂O의 이동을 나타내는 MEA의 캐소드 측 단면도이다.
- <441> 도 3은 종래 기술에 의한 직접 메탄올 연료 전지(DMFC)의 개략적인 단면도이다.
- <442> 도 4는 미국특허공보 제5,900,029호(Belmont et al.)에 의한 탄소 산물을 변성하여 변성 탄소를 형성하는 방법을 나타낸다.
- <443> 도 5는 본 발명에 의한, 디아조늄 염을 통하여 탄소 표면에 결합한 관능기를 나타낸다.
- <444> 도 6은 반응 온도가 증가함에 따른 활성종 상크기의 증가를 나타낸다.
- <445> 도 7은 본 발명에 의한, 변성 탄소 산물을 이용하여 플래티넘/메탈 옥사이드 활성 자리를 형성하는 방법을 나타낸다.
- <446> 도 8은 종래 기술에 의한 PEM에서의 양성자 전도 메커니즘을 나타낸다.
- <447> 도 9는 본 발명의 일 형태에 의한 PEM에서의 양성자 전도 메커니즘을 나타낸다.
- <448> 도 10은 본 발명의 일 형태에 의한 PBI 막으로 결합된 포스포늄 기를 나타낸다.
- <449> 도 11은 본 발명의 일 형태에 의한 술폰산의 양성자 전도성 관능기로의 용도를 나타낸다.
- <450> 도 12는 본 발명의 일 형태에 의한, 탄소 지지체 상의 활성종 응집을 감소하는 표면 관능기의 용도를 나타낸다.
- <451> 도 13은 본 발명의 일 형태에 의한 연결기에 결합된 활성종 전구체의 분해를 나타낸다.
- <452> 도 14는 본 발명의 일 형태에 의한, 유용한 킬레이팅 또는 금속 결합 관능기를 나타낸다.
- <453> 도 15는 본 발명의 일 형태에 의한, 빠른 양성자 전도가 가능하도록 관능기가 크게 각을 이루는 원뿔형인 탄소 표면에 결합된 양성자 전도성 관능기를 나타낸다.
- <454> 도 16(a) 내지 16(e)는 본 발명의 일 형태에 의한, 전극에 변성 탄소 산물을 결합하는 상이한 방법을 나타낸다.
- <455> 도 17은 본 발명의 일 형태에 의한, 전자 촉매 제품을 잉크에 분산시키는 것을 나타낸다.
- <456> 도 18은 본 발명의 일 형태에 의한, 기체/유체 확산층 위에 미세다공성 층을 형성하는데 이용되는 변성 탄소 산물을 나타낸다.
- <457> 도 19는 본 발명의 일 형태에 의한, 변성 탄소 산물을 다공성 기체/유체 확산층에 함침하는 것을 나타낸다.
- <458> 도 20은 본 발명의 일 형태에 의한, 변성 기체/유체 확산층을 나타낸다.

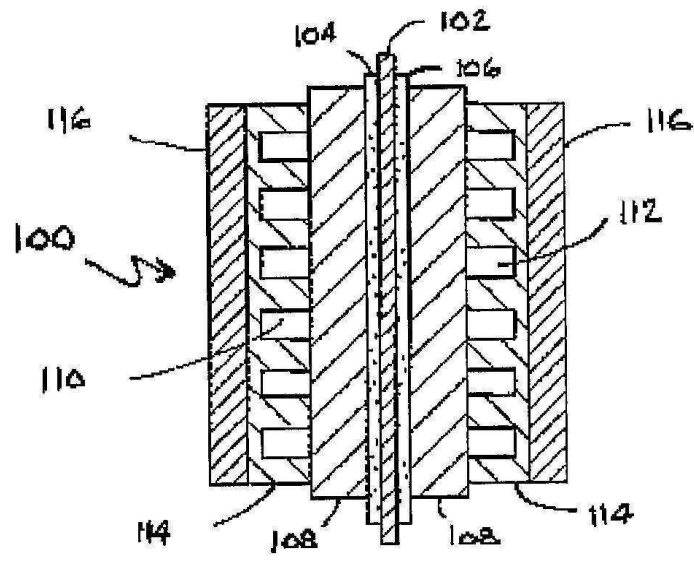
- <459> 도 21은 본 발명의 일 형태에 의한, 기체/유체 확산층을 제조하는 방법을 나타낸다.
- <460> 도 22는 본 발명의 일 형태에 의한, 평면을 통한 경사구조의 형성을 나타낸다.
- <461> 도 23은 종래 기술과 비교한, 본 발명의 일 형태에 의한, 건조 중에 크래킹을 감소하기 위한 변성 탄소 산물의 용도를 나타낸다.
- <462> 도 24는 본 발명의 일 형태에 의한, 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한, 변성 탄소 산물과 수지의 혼합을 나타낸다.
- <463> 도 25는 본 발명의 일 형태에 의한, 변성 탄소 산물 함유와 바이폴라 플레이트를 나타낸다.
- <464> 도 26은 본 발명의 일 형태에 의한, 바이폴라 플레이트의 표면 변성을 나타낸다.
- <465> 도 27은 본 발명의 일 형태에 의한, 바이폴라 플레이트의 표면 변성을 나타낸다.
- <466> 도 28은 본 발명의 일 형태에 의한, 바이폴라 플레이트의 표면 변성을 나타낸다.
- <467> 도 29(a) 및 (b)는 본 발명의 일 형태에 의한 변성 탄소 산물을 포함하는 인쇄 잉크 포물레이션의 SEM 사진이다.

도면

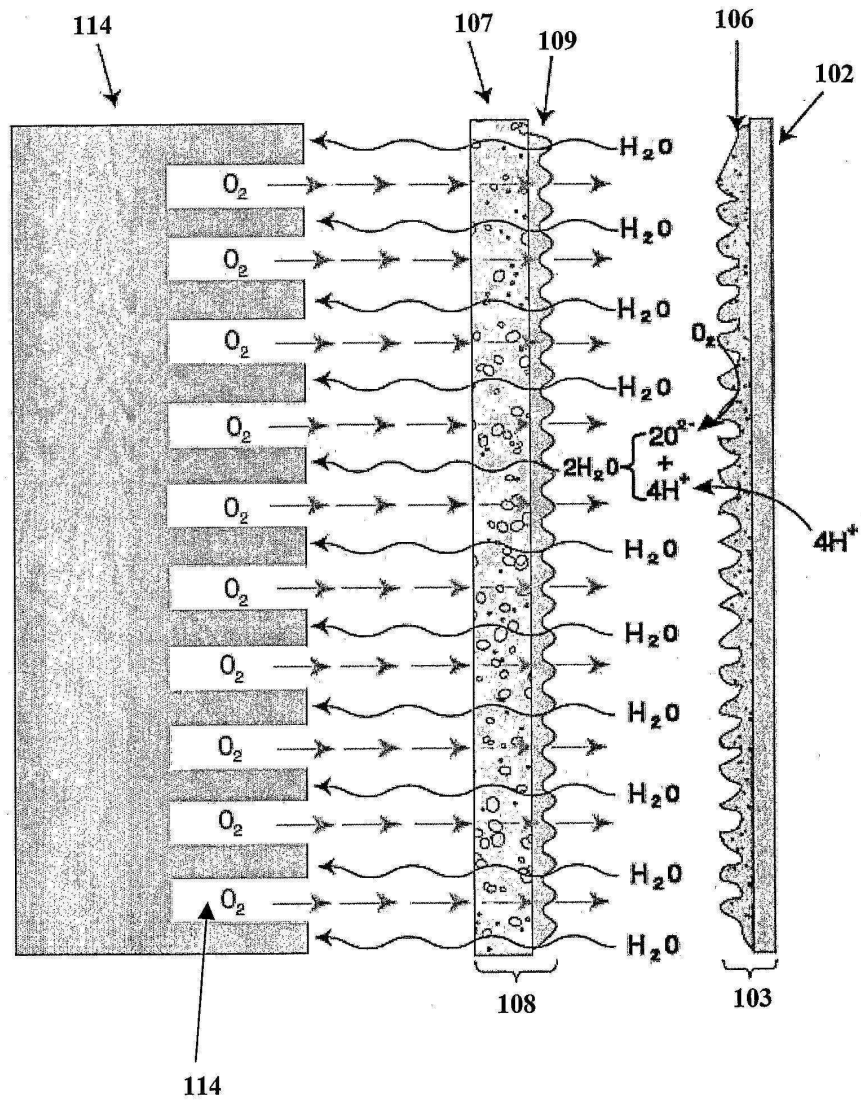
도면1a



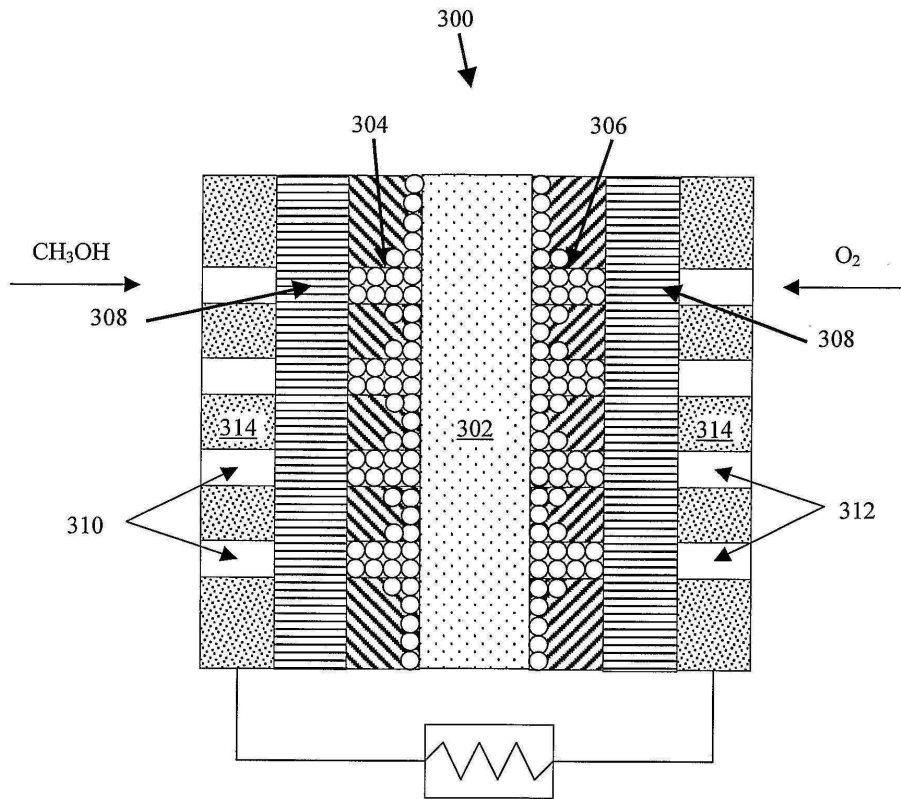
도면1b



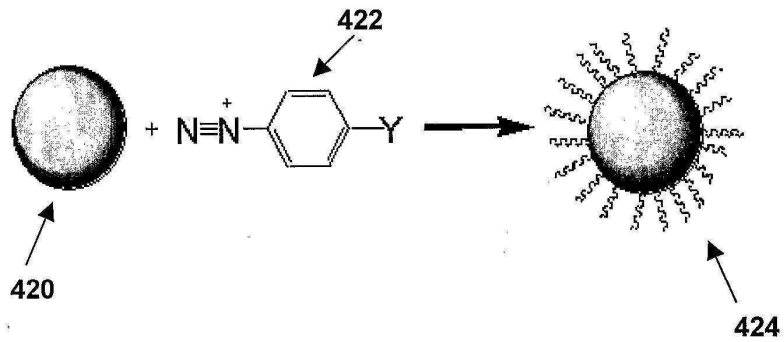
도면2



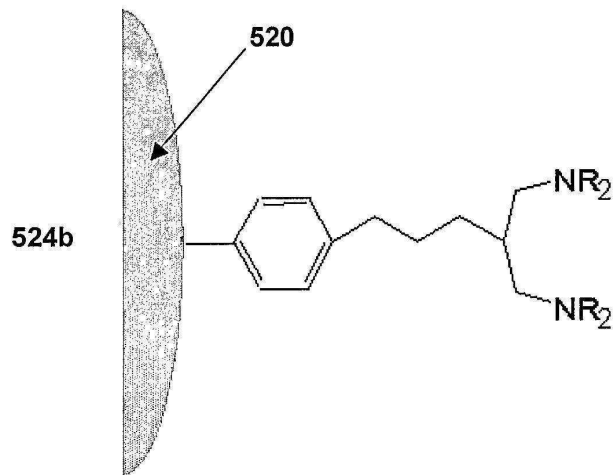
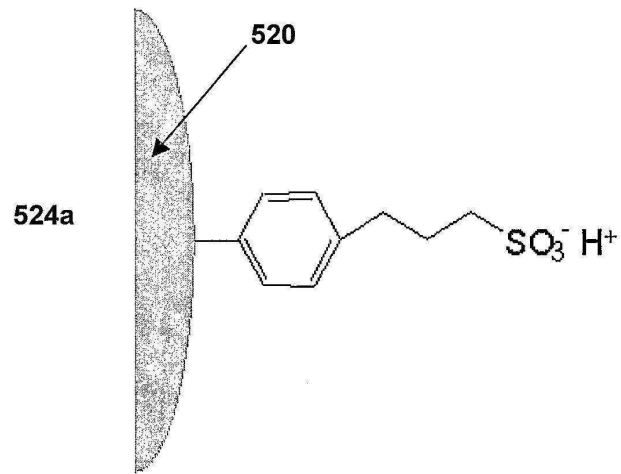
도면3



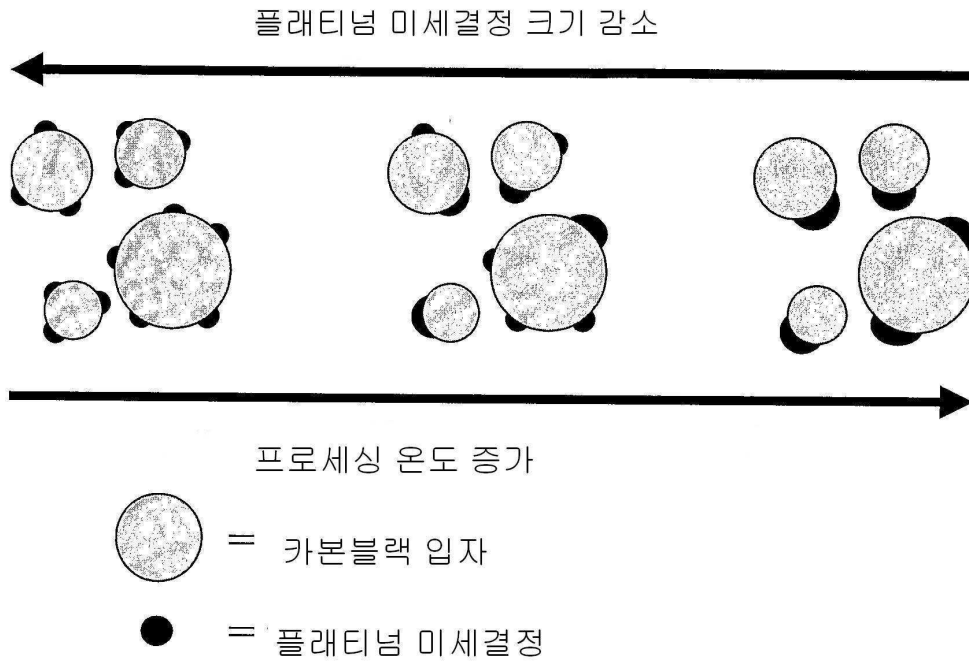
도면4



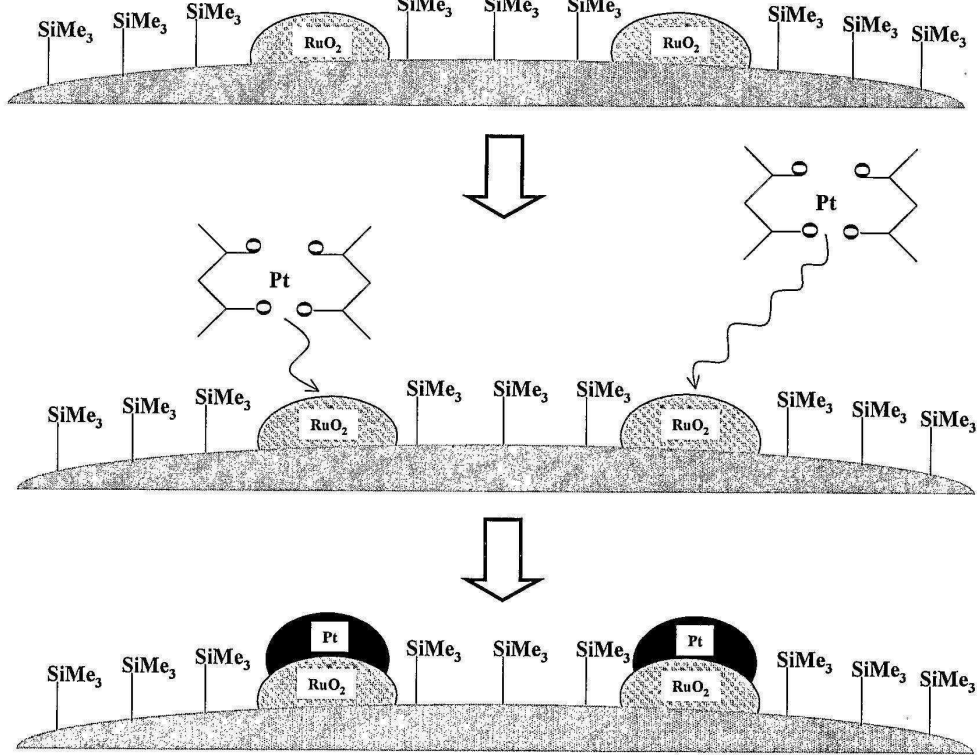
도면5



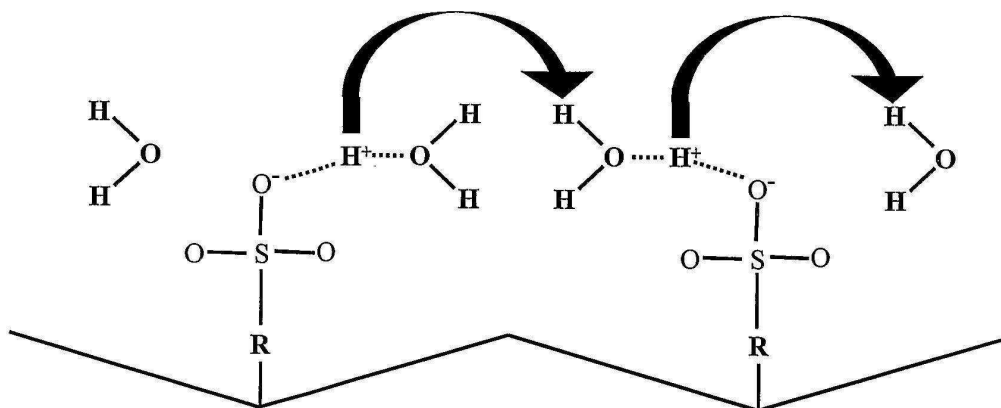
도면6



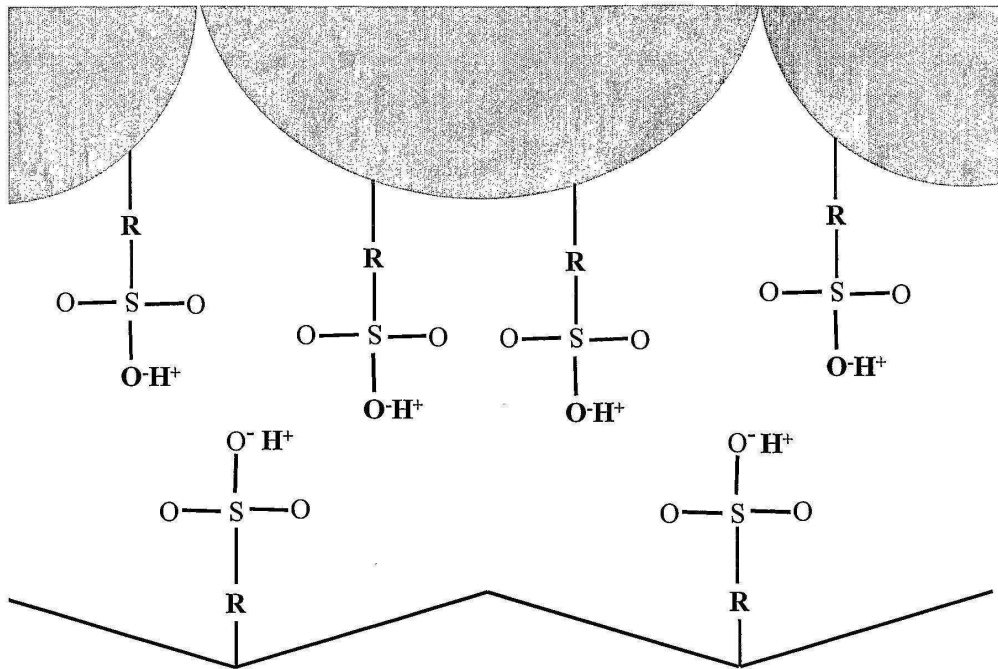
도면7



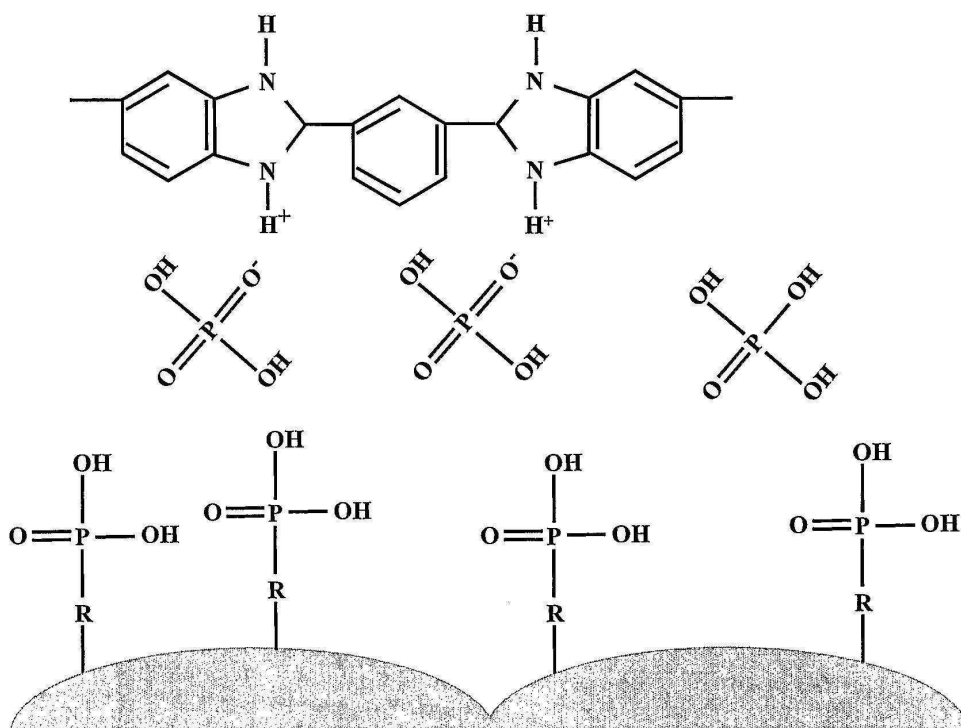
도면8



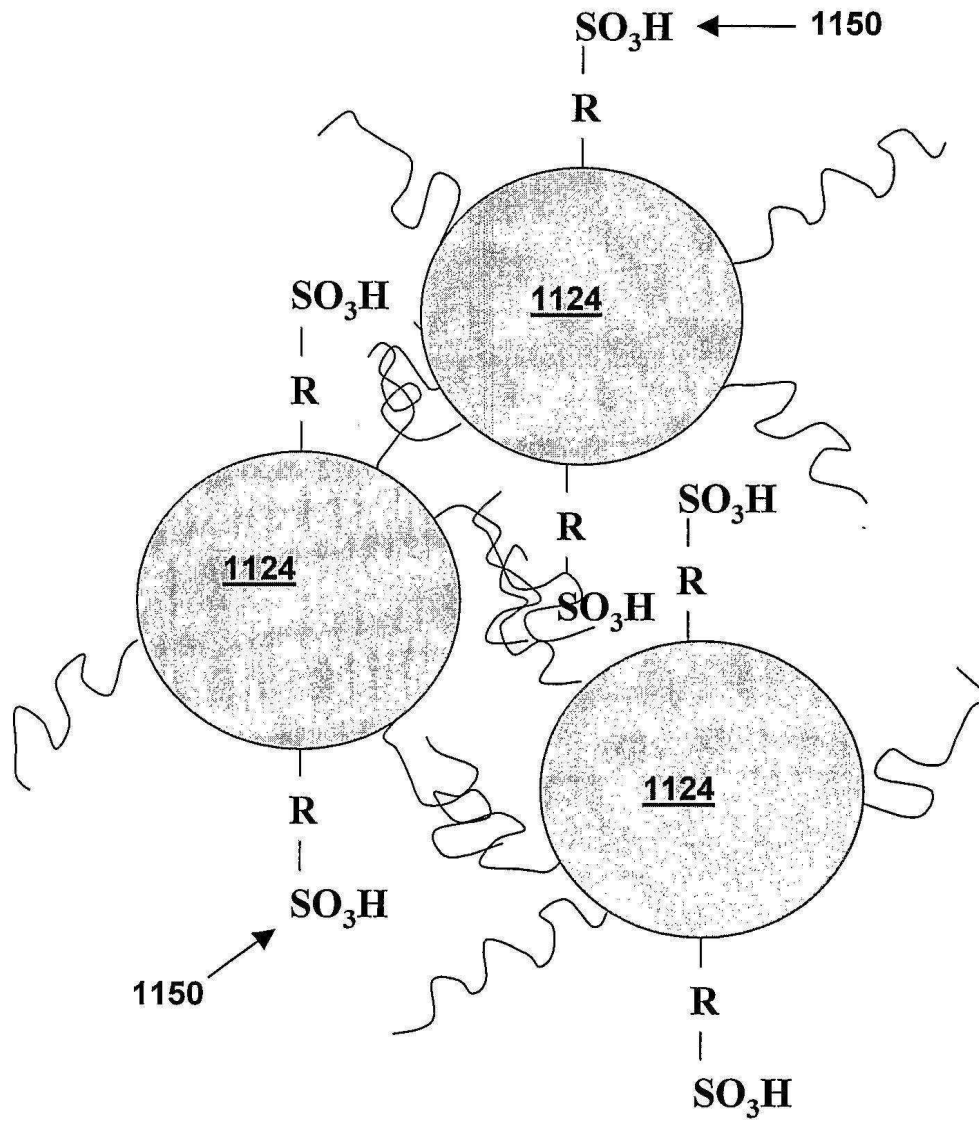
도면9



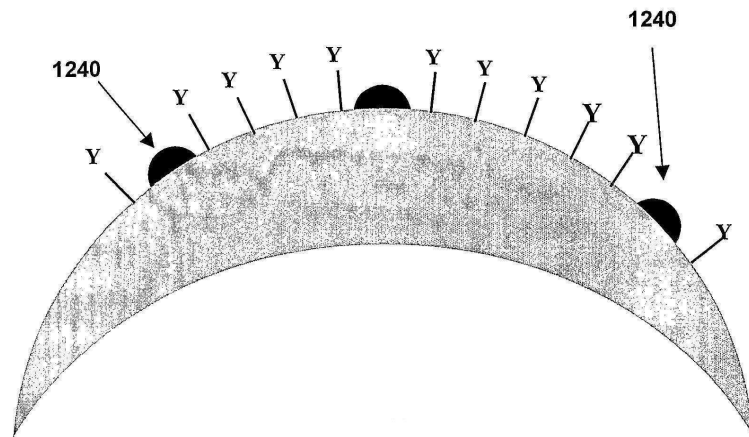
도면10



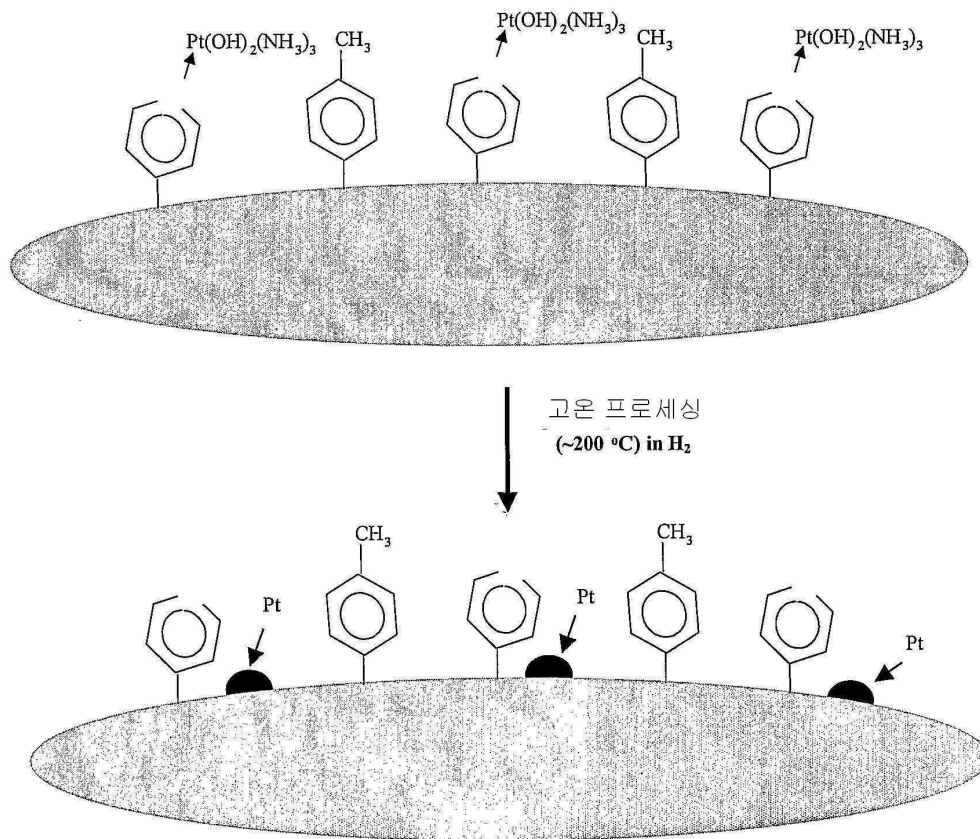
도면11



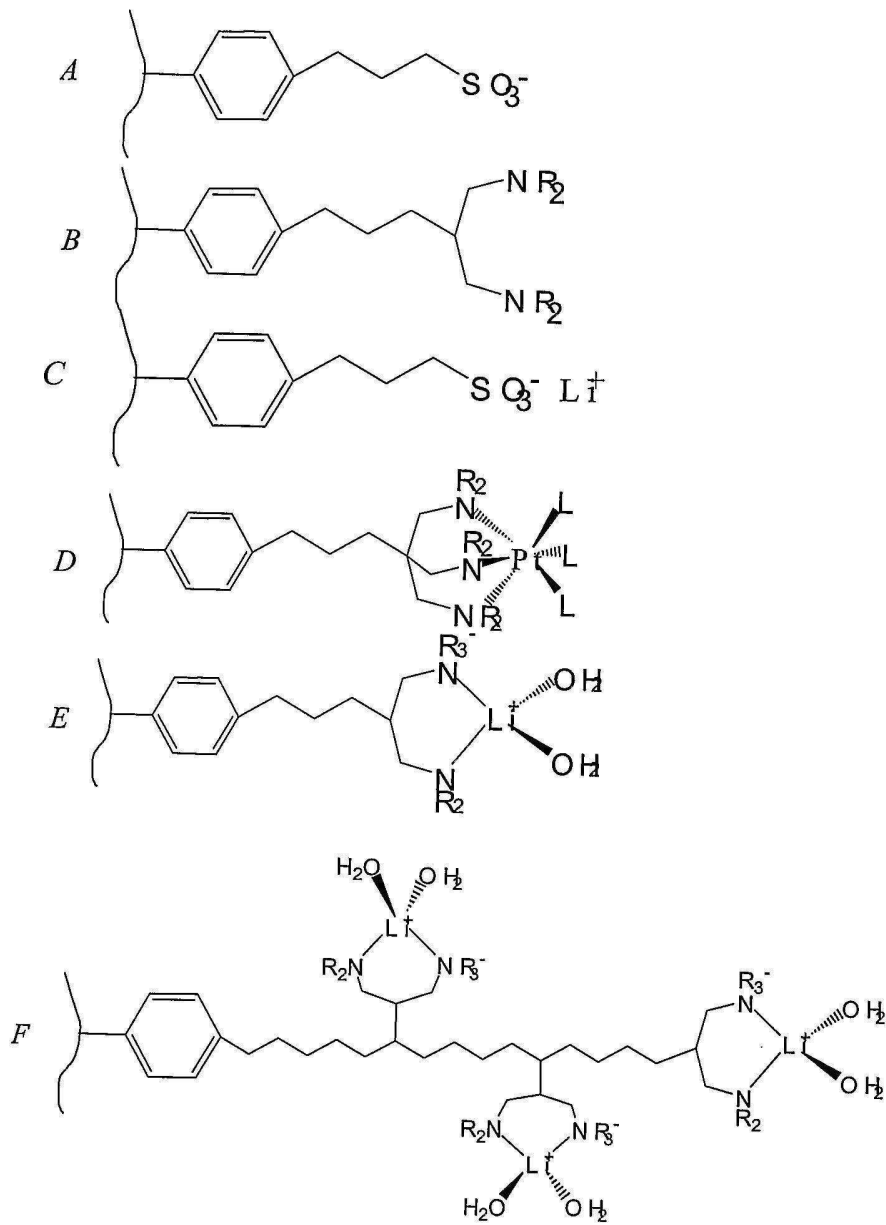
도면12



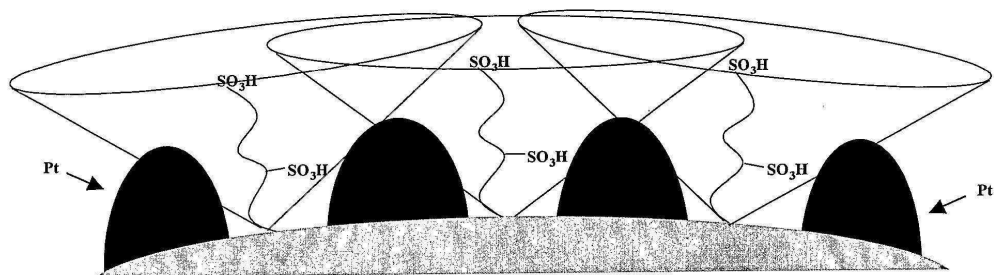
도면13



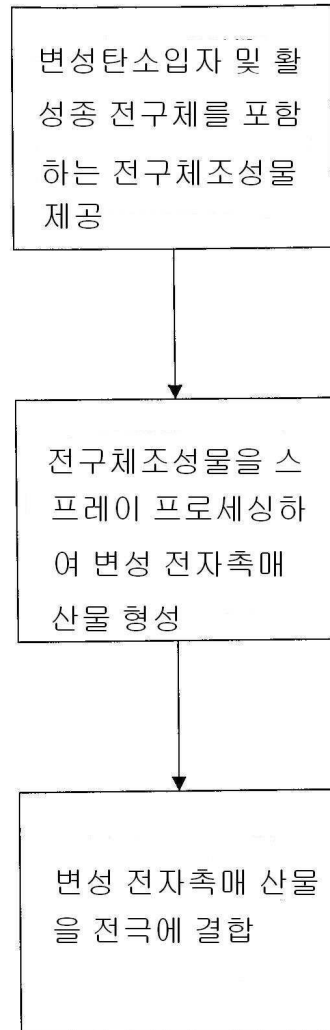
도면14



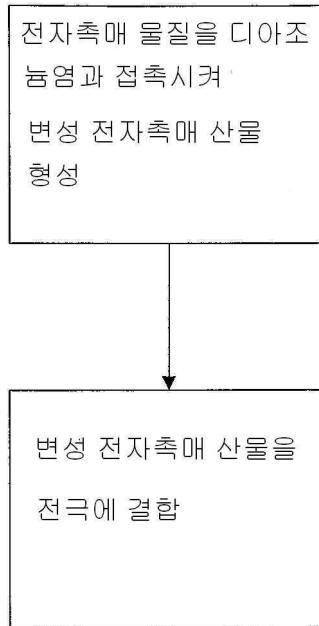
도면15



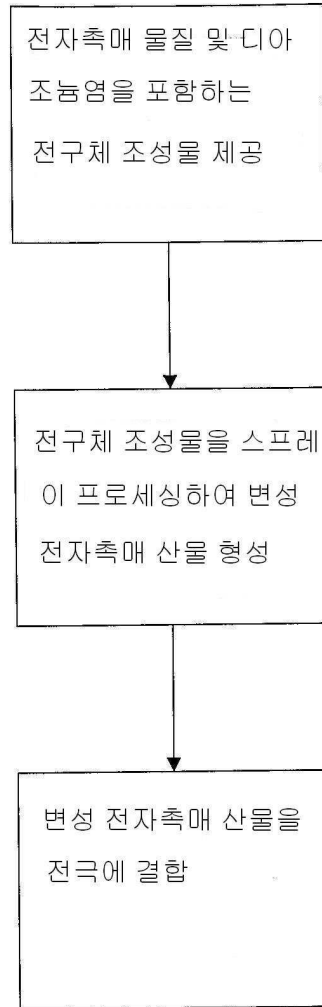
도면16a



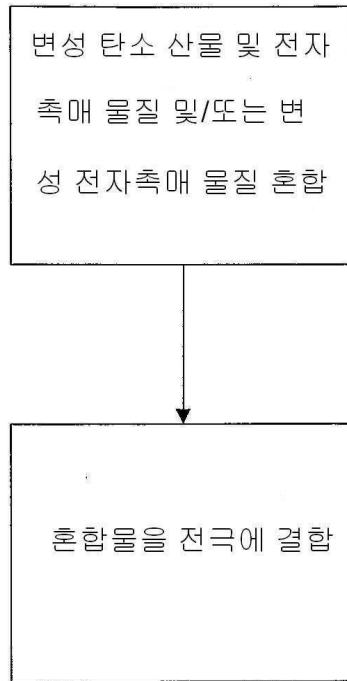
도면16b



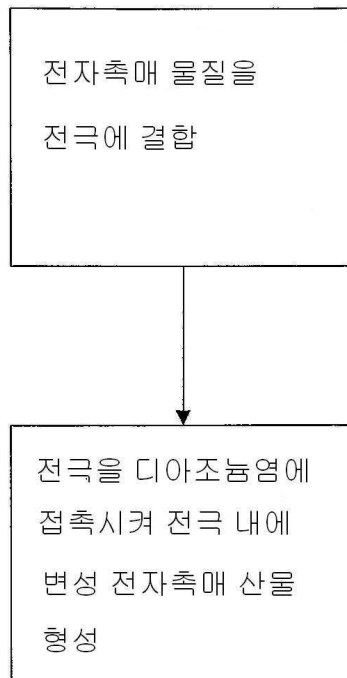
도면16c



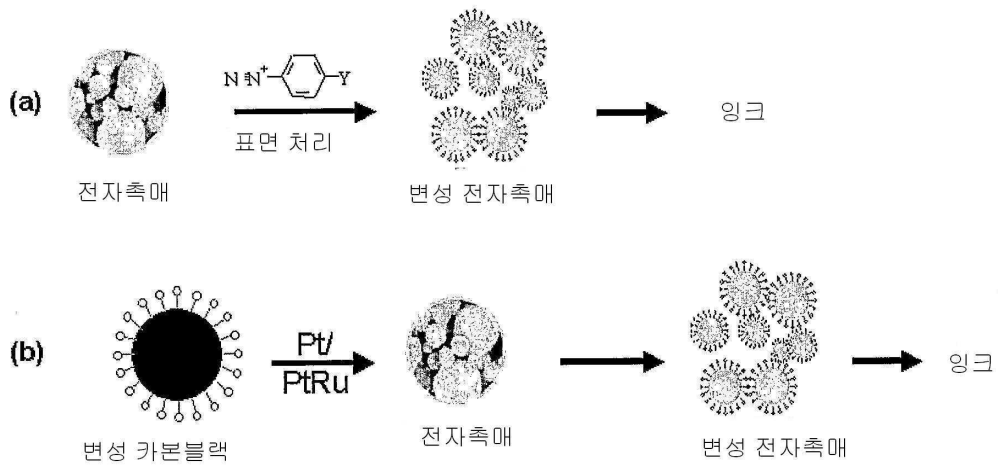
도면16d



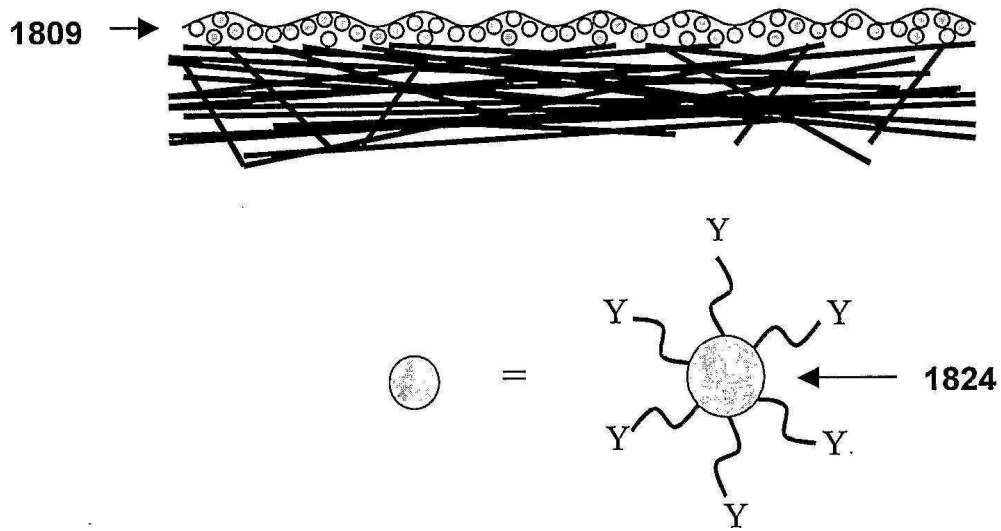
도면16e



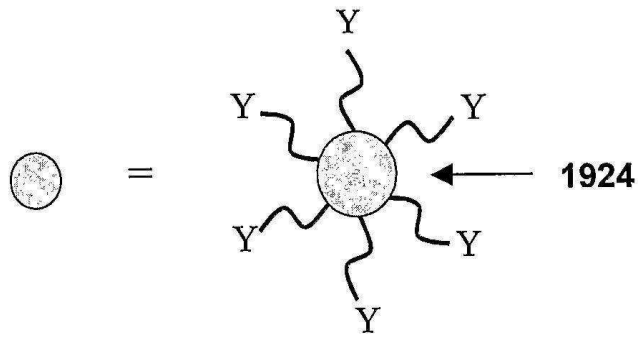
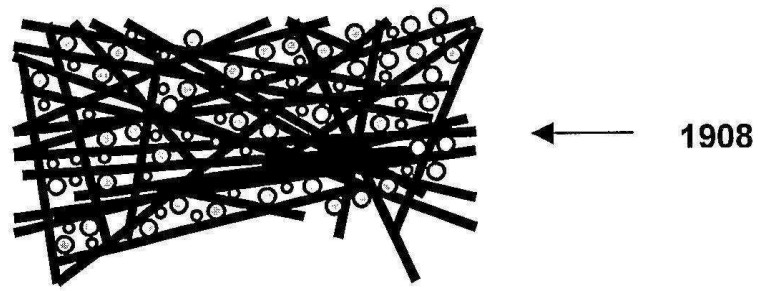
도면17



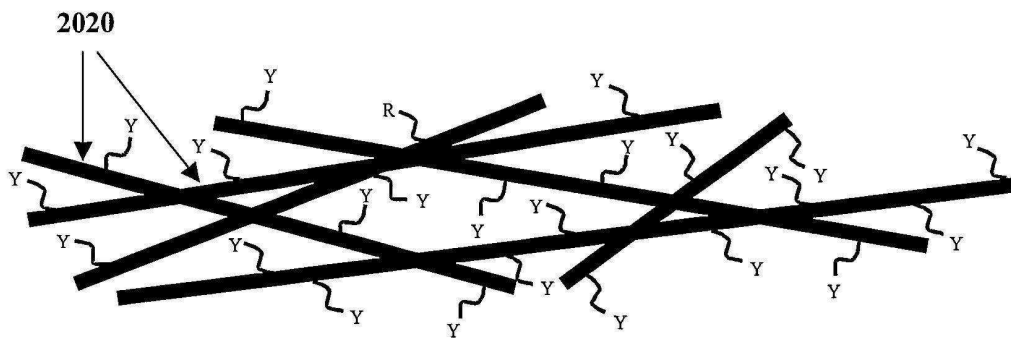
도면18



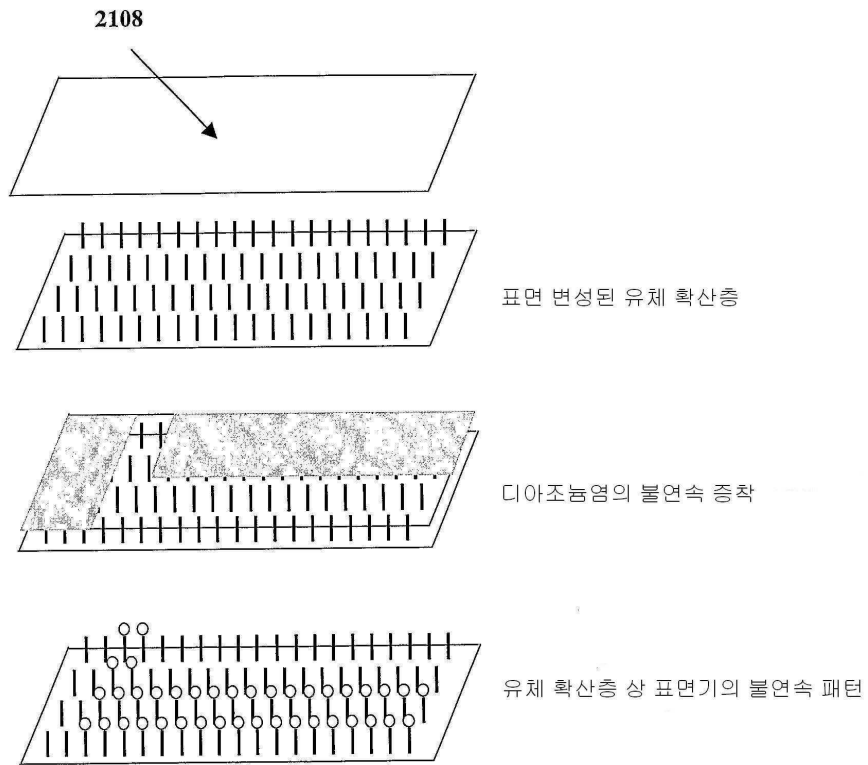
도면19



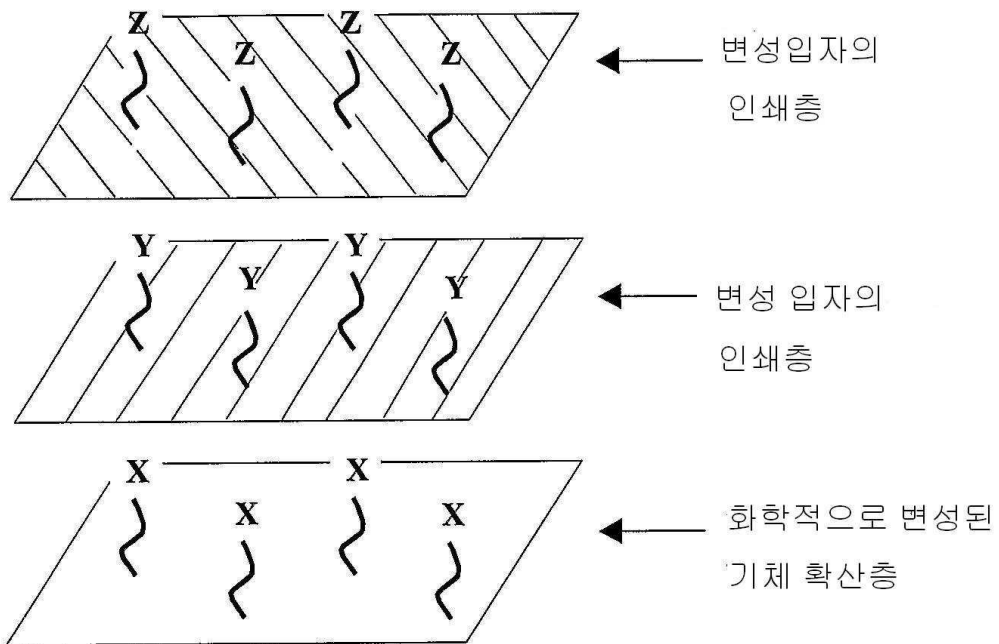
도면20



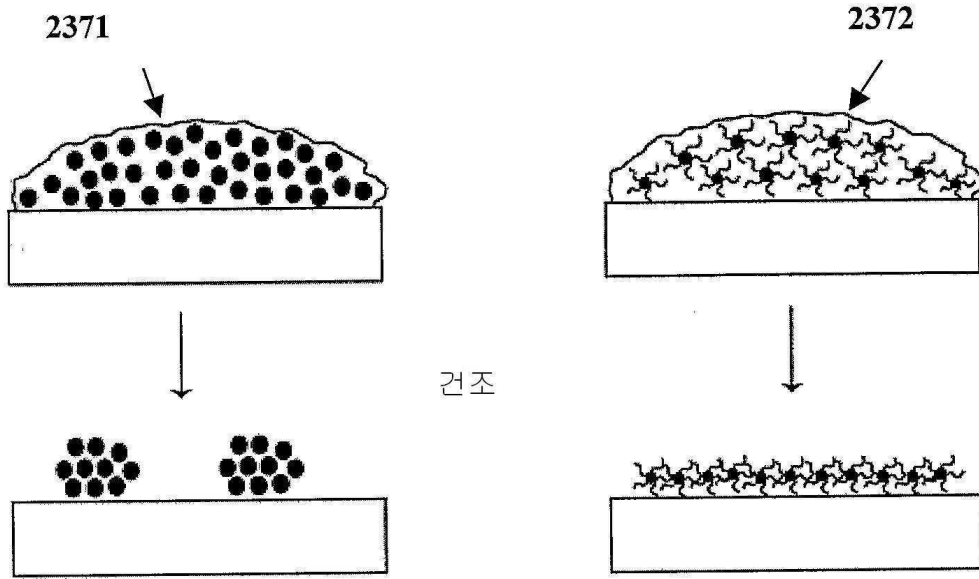
도면21



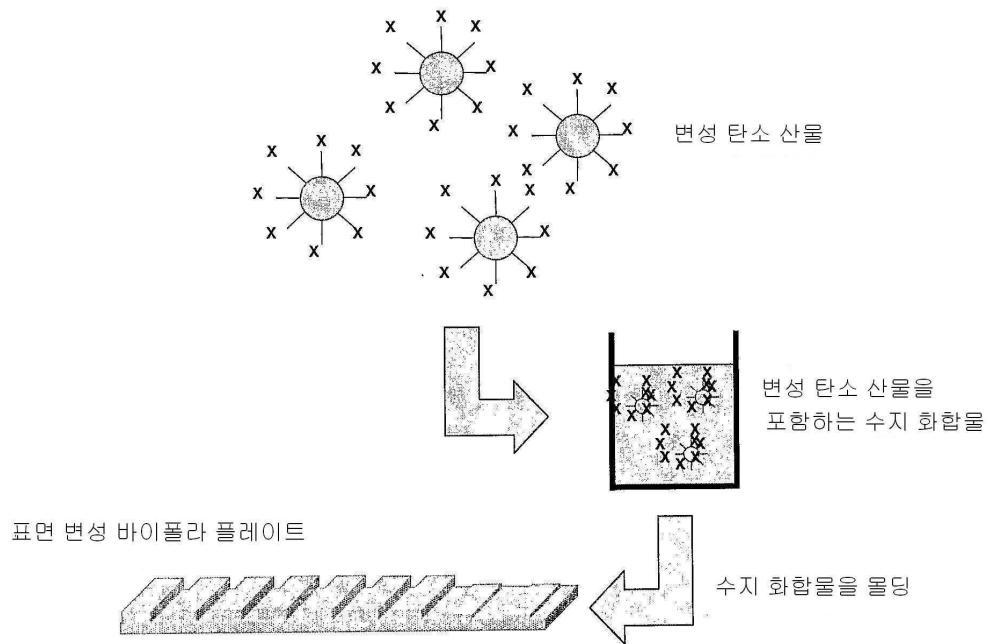
도면22



도면23



도면24



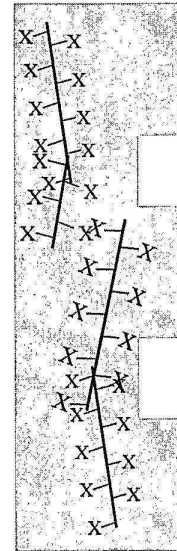
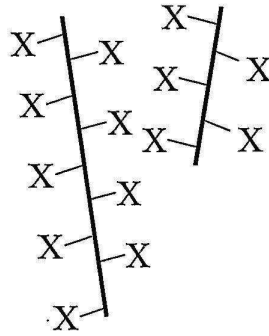
도면25

바이플라 플레이트에서의
변성 탄소 섬유

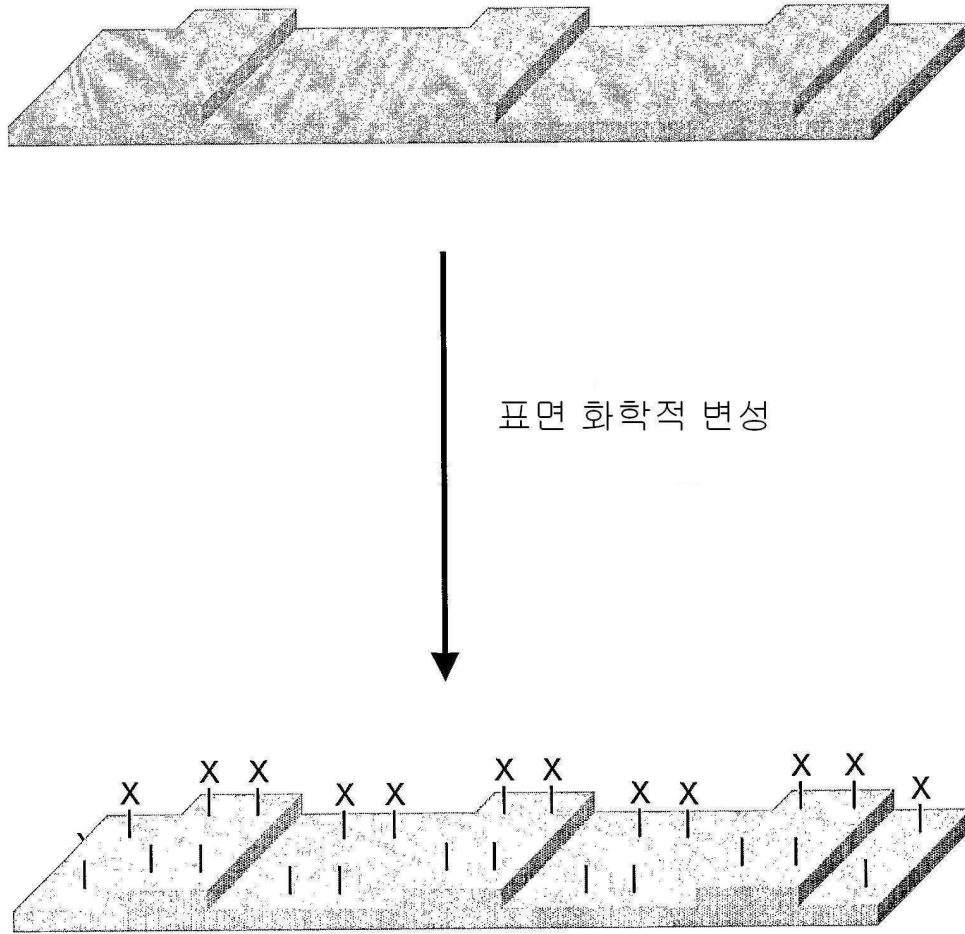
탄소 섬유



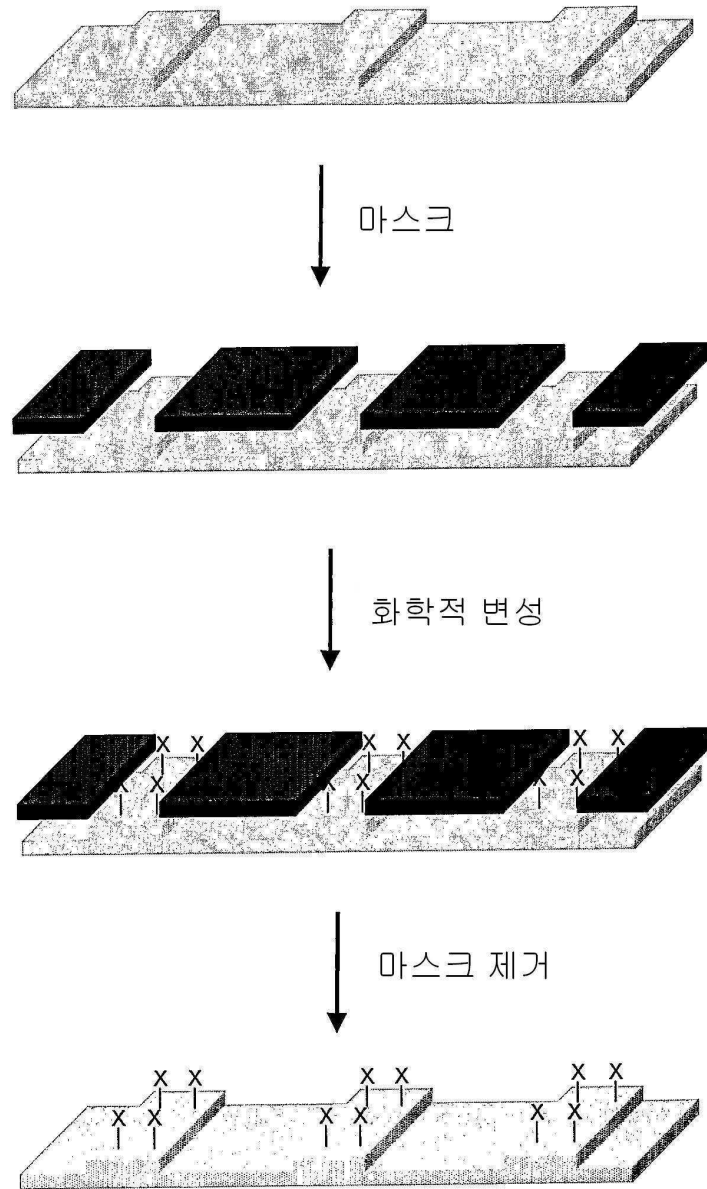
변성 탄소 섬유



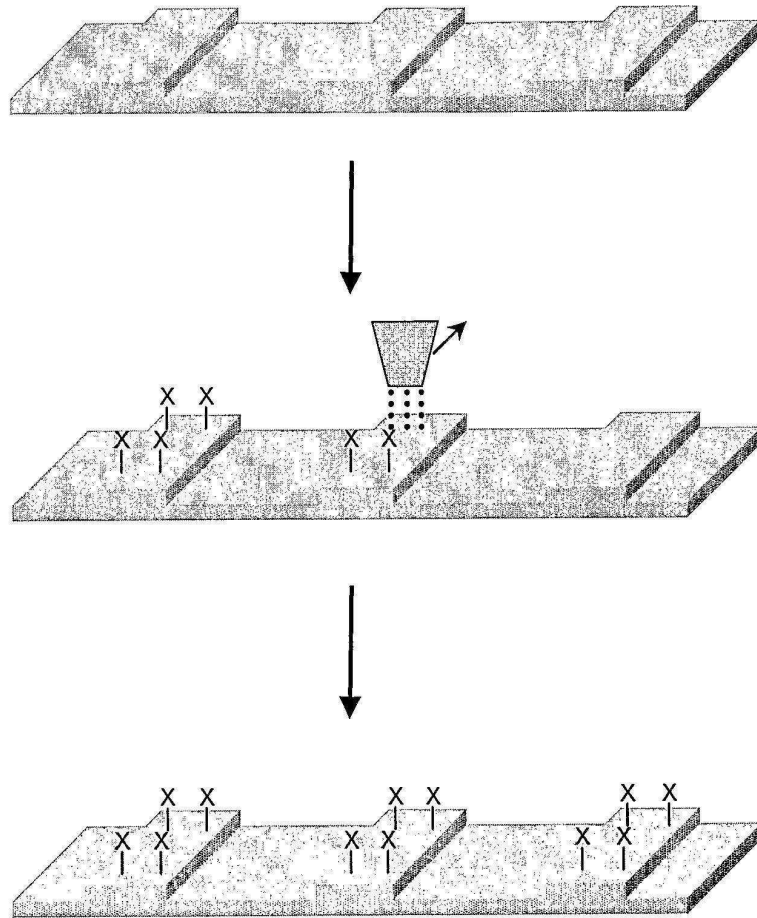
도면26



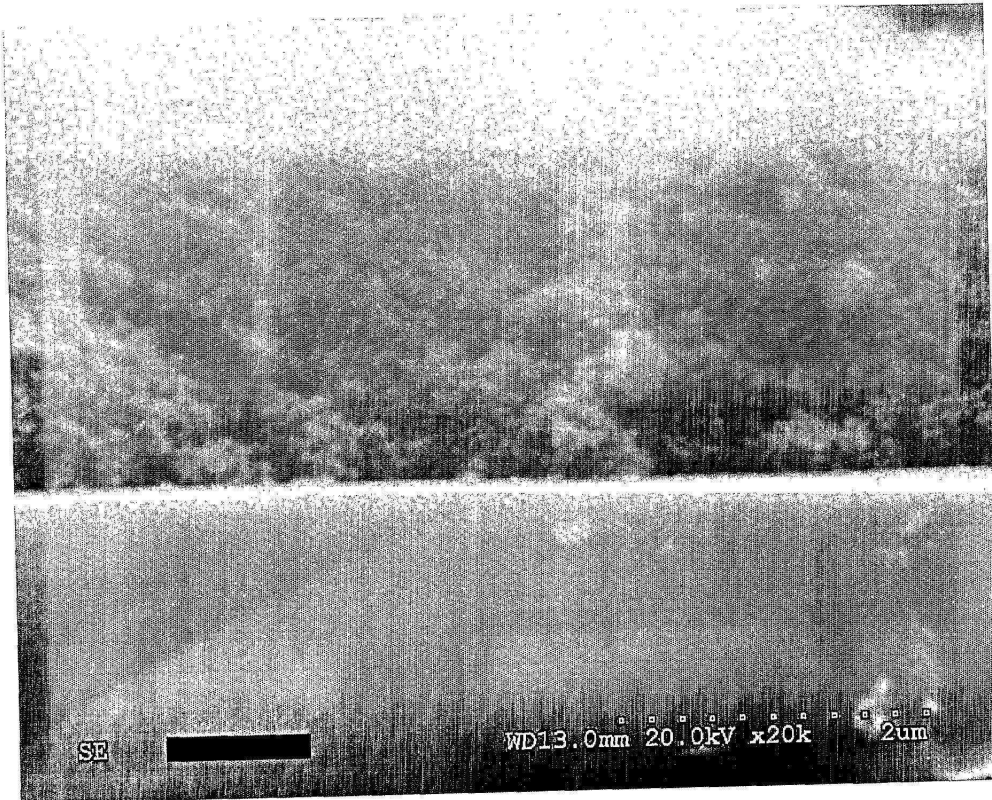
도면27



도면28



도면29a



도면29b

